

抄 録

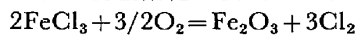
— 原 料 —

塩化鉄から塩素と酸化鉄の回収

(J. I. PAIGE, et al.: J. Metals, 27 (1975) 11, pp. 13~16)

イルメナイトを直接塩素と反応させ、チタニアを製造する方法が 1950 年代後半にデュポン社で開発された。しかし副産物の塩化鉄は汚染問題から塩素と酸化鉄を回収する必要がある。

塩化第二鉄の脱塩素化は次式のように行なわれる。



この研究は FeCl_3 の塩素と酸化鉄への変換を最大にする条件と、イルメナイトの塩素化に適した塩素と使用可能な酸化鉄を回収する方法に関するものである。

試験装置はヒーターをつけた小型のニッケル製流動床反応炉を中心として酸素供給装置、塩化鉄フィーダー、サイクロン、水スタラパー、 Na_2CO_3 を充填したスクラパー、酸化鉄取出口などから成っている。炉の上端から発生ガスを取り出して紫外線吸収法で塩素を測定し、反応を制御した。

予備試験後に 100% FeCl_3 で行なつたところ、100g/min 以上の高供給速度で FeCl_3 のもち出しと供給管の閉塞などの問題が生じた。次にバルク密度 1.1~1.3 g/cm³ で FeCl_3 75%- Fe_2O_3 25% の比で供給すると反応炉の操業と脱塩素化反応は安定した。これは NaCl を触媒として Fe_2O_3 を処理すると、新鮮で大きな表面積をもつた Fe_2O_3 が得られ、これが塩素の収率を高めたものと考えられる。

酸素の供給を 17.1 l/min, 28.3 l/min に固定し、バルク密度をかえて供給速度と塩素の濃度の関係をしらべると、低供給速度、高バルク密度側で理論値とのずれが大きく、 FeCl_3 の炉床への蓄積やガスへのもち出し、炉壁への付着、熱損などが生じた。以上の結果から FeCl_3 の供給を 75 g/min, 酸素流量 17.1 l/min, バルク密度 1.2 g/cm³ で 30hr の長期試験を行なつたところ、塩素の平均濃度 76% で FeCl_3 の交換率は 100% に近い値が得られた。酸化鉄の回収率は 95% で、可溶性塩は 1.5% 含んでいるが、洗浄すると製鋼や高炉の原料として十分適していることがわかつた。(玉井敬三)

— 製 鋼 —

スラグの溶解平衡を決める簡単な方法

(R. KNÜPPEL, et al.: Arch. Eisenhüttenw., 46 (1975) 9, pp. 549~554)

回転円板を用いて、耐火物の製鋼スラグへの溶損機構を調べる際に、1400°C における $\text{CaO-FeO}_n\text{-SiO}_2\text{-MgO}$ 4 元スラグ中の各固相の飽和面の位置を知る必要がある。

まず、上記と関連する三元系の 1400°C における等温図を集め、 $\text{SiO}_2\text{-CaO-FeO}_n$ を底面とし MgO を頂点とする正四面体を作る。次に、相律を考慮し、またミッシ

ビリティーギャップのようなものはないと仮定して、三元系等温図の各固相の飽和線の終点同志を結ぶことによつて、立体的な飽和面が定性的に見積られる。この立体図をもとに、固-液共存領域と考えられる組成のスラグを配合し、鉄ルツボに入れて、窒素雰囲気中で 1450~1500°C で溶解する。ついで、1400°C まで冷却して 40 min 保持後、急冷して固-液平衡を常温までもち来たす。1400°C で固相であつた部分は大きな結晶として、また液相であつた部分はガラス状、または、微小な結晶として観察された。各相の組成を定量的に決めるために、凝固試料の EPMA 分析を行なつた。分析に際しては、マトリックス効果を除くために、均質な組成のスラグを数種用意して、それを標準試料とし、凝固試料中の各元素に対する測定強度と標準試料のそれとの比をとることによつて組成を決定した。有効な 13 個の凝固試料の分析より、1400°C における $\text{CaO-FeO}_n\text{-SiO}_2\text{-MgO}$ 系内の、tridymite (SiO_2), pseudo-wollastonite ($\alpha\text{-CaOSiO}_2$), rancinite ($3\text{CaO}\cdot 2\text{SiO}_2$), melilite ($2\text{CaO}\cdot [\text{Mg}\cdot \text{Fe}]\text{O}\cdot 2\text{SiO}_2$), olivine ($2[\text{Mg}, \text{Ca}, \text{Fe}]\text{O}\cdot \text{SiO}_2$), pyroxene ($[\text{Mg}, \text{Ca}, \text{Fe}]\text{O}\cdot \text{SiO}_2$), $2\text{CaO}\cdot \text{SiO}_2$, $3\text{CaO}\cdot \text{SiO}_2$, lime などの飽和面の位置を定量的に決定した。それらの位置は、最初に見積られた 4 元系の立体モデルとよく一致した。(川上正博)

低シリカのリン酸石灰融体からの酸化鉄リン灰石の析出について

(W. FIX, et al.: Arch. Eisenhüttenw., 46 (1975) 9, pp. 555~559)

リンを多量に含む銑鉄を製錬したとき生ずるスラグはリン酸肥料として高く評価されている。LD-AC 転炉による製錬の終点では、スラグは 10~20% FeO_n と 20~30% P_2O_5 を含んでいる。このスラグの組織観察によれば、リン酸は、クエン酸に可溶性のリン酸 4 カルシウムやシリコフオスフェイト、あるいは、不溶性の酸化鉄リン灰石の形で存在している。これまでの研究では、 $\text{Fe-FeO}_n\text{-CaO-P}_2\text{O}_5$ 系については、1500°C 以下ではライムといろいろなリン酸塩が結晶し、残りの融体の中には FeO が 70~90% まで濃縮されることが明らかにされているが、シリカの入つたスラグについては 1600°C における等温図が示されているに過ぎない。そこで本研究では、残りの融体からの不溶性酸化鉄リン灰石の結晶化を調べるために、 $\text{Fe-FeO}_n\text{-CaO-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ 系の 1400°C における状態図を作製した。まず、文献により上記 4 元系のもとなる 3 元系をまとめ、それにもついで 4 元系の立体見取り図を推定する。その見取り図より、各固相と飽和すると予想される組成の融体を作り、その凝固後の顕微鏡観察により飽和状態を調べた。約 90 の検鏡により、定量的に飽和面を決定した。上記の目的より、高酸化鉄の範囲に注目し、 CaO , $4\text{CaO}\cdot \text{P}_2\text{O}_5$, シリコフェイト、酸化鉄リン灰石と飽和する P_2O_5 と CaO 含有量の間の関係や、各相と飽和する SiO_2 と FeO_n 含有量の間の関係などを求めた。その結果より、 SiO_2 が

1~2% 含まれた高酸化鉄融体中には、クエン酸に不溶の酸化リン灰石は析出しないことがわかった。また、易溶性スラグを得るためには、初期スラグ中の SiO_2 を適正にする必要のあることがわかった。(川上正博)

Peine-Salzgitter AG のショートダミーバー付きのスラブ連続設備

(G. BÖCHER and W. RESCH: Stahl u. Eisen, 95 (1975) 21, pp. 982~987)

Peine-Salzgitter AG では、1973年にショート・ダミーバー・システムで、ローラー・エプロンに駆動ロールの付いた2-ストランド連続製造設備を発売し、17ヶ月後の1974年9月から稼動した。製鋼能力は27万t/月で、転炉の炉容は210t、製鋼時間は32minである。スラブの厚みは210mm、幅は1000mmから2000mmで、鑄造機械は曲率10.5mの円弧形である。設備全体の中での連続機械の位置と新たに開発したシステムの特徴を述べた。連続設備の稼動率を高めるためには、必要な準備時間を最小にすることである。この目的のため、計画の時点では、若干の危険があつたけれども、技術的に新しい形式を採用した。ショート・ダミーバーは、8.1mの長さで、ローラ・エプロンの駆動ロールで鑄型に上から入れ、先端を分離後、鑄造床のダミーバー車にのせ、次の鑄造の際に再び鑄型へ入れるシステムによつて運用する。幅の調節に要する準備時間は30min以下である。ダミーバーは1回の鑄造で機械を通過するのは1度だけなので、ロールやベアリングの磨耗が小さい。1.50m/min以上の鑄造速度では、多くの制限(鑄造温度範囲、鋼種、鑄型とロール・アライメントの精度など)があり、そのために多大の労力を必要とする。これに対して、ショート・ダミーバーシステムによる準備時間の短縮は、明らかに有利である。ローラーシステムのデザイン、バーナー切断機械の特徴、水バランス、品質についても述べた。75万tの生産を達成したのち、設備の改良を行ない、準備時間と生産プロセスの改善、構造用、ボイラー用、造船用、パイプ用鋼、特に薄板の品質レベルと歩留の向上が期待される。次の目標は、溶鋼の適切な運用により、10万t/月以上の生産を行なうことである。(小松政美)

製鋼工場のための新しいサンプリング法の開発

(R. BAUM, et al.: Stahl u. Eisen, 95 (1975) 23, pp. 1130~1135)

特殊鋼メーカーにおける溶鋼の分析試料採取用鑄型およびディスクピンサンプラーが紹介されている。

この製鋼工場では、1972年までは溶鋼をスプーンですくい、銅鑄型等に鑄込んで円錐台の形をした分析用試料をつくつていた。1972年4月にディスクピンサンプラーを使つて溶鋼流から直接サンプリングを行なつた結果前者のものと同成分の分析値はよい一致を示したので、この直接法に切り替えた。しかしながら、溶鋼のサンプリングは、凝固時に試料内部に空洞が形成されるなど、鋼成分、溶鋼温度、スラグ流動性などにより採取試料の性状が大きく左右されて非常に困難であつた。また試料の研磨も分析精度を高める上で重要な因子であつた。この結果、1974年5月から8月の間にジューメンス・マルチン炉と電気炉での採取試料のうち分光分析法で0.7~

1.4%が分析不可、3.1~9.4が分析しても無意味と判定された。

これも新しいサンプラーの開発により克服され、試料性状は飛躍的に改善された。これは、石英製の吸込管を45°の角度で溶鋼流に差込むもので、この結果このディスクサンプラー中に直径35mm、厚み12mmの試料が採取されることになる。また従来サンプリングから3分まで5min 10secかかっていたのを2分間短縮できた。

また、炉中および取鍋中のサンプリングには浸漬形式のサンプラーが好成績をおさめている。(高橋謙治)

—加工—

表面の硬化および合金化への工業レーザーの利用

(F. D. SEAMAN and D. S. GNANAMUTHU: Metal Progress, 108 (1975) 8, pp. 67~74)

レーザービームを熱源として用いた場合、金属の表面に次の2通りの影響を与えることができる。すなわち、1) 表面をとかしたり、著しく荒らしたりすることなく、変態にもとづく硬化を起こす、または2) 表面を薄い、均一な膜状にとかす。このうち第2の方法は多くの母材上にほとんどあらゆる合金の層を簡単に作つたり、あるいは粉末焼結部品や鑄造品の表面欠陥を除いてやつたりするのに用いうる。

レーザービームを小さな面積に集中させれば切断や溶接に使用されるが、その径を拡げ、焦点の深度を増してやることにより、熱処理にも使用しうようになる。その特長は、ビーム出力、ビーム太さ、処理速度などの容易に制御しうるパラメータのみによつて、上記の硬化、溶融、あるいは表面処理層の厚さの加減などが定まってくることであり、また不規則な表面や径の異なつた品物などに適用する際の「柔軟性」を持つている点である。

この柔軟性を与えるための最たるものとして、ビームに二方向性の振動を与え、それらの振動数と振幅とをそれぞれ独立に変化させるものとした。この型の光学系によつて0.13~2.03mmの間の深さの熱処理が可能である。

この熱処理法を現行の高周波焼入、浸炭、窒化、火焰硬化法などと比べても独自の長所を有している。表面の合金化を目指す場合は硬化にくらべて、単位面積当たりの出力は約3倍を必要とする。このように強化化しても上記のビームの振動システムにより、滑らかな溶融帯を得る。一例としてAISI 1018を用い、レーザー出力10kW、処理速度48mm²/secとした場合、約1mm厚さの合金層を作りうる。この方法で耐摩耗、耐食、耐酸化などの面で経済的に魅力ある材料を得ることもできるし他の利点としては合金化を必要な部分のみに制限して行なえることである。(鈴木正敏)

—性質—

低合金鋼の過熱特性におよぼす化学組成および熱処理の影響 (D. R. GLUE, et al.: Metals Technology, 2 (1975) 9, pp. 416~421)

過熱により衝撃試験などで延性限界破面が現われ、延性、靱性の低下をひきおこすことがある。これは加熱の際にMnSの一部が固溶し、冷却時にこれがオーステナイト粒界に再板出するためによると考えられてきた。近

年真空アーク溶解, エレクトロスラグ溶解によつて, 低 S 鋼が供給できるようになったが, 同時に過熱の開始温度が同組成のものでも大気溶解材にくらべて 100°C も低下するという問題がおり, 過熱の研究が再燃してきた。

ここでは市販鋼も含めた数種の低合金鋼 (2~4%Ni, 0.6~3.0%Cr, 0.25~0.56%Mo, 0.14~0.36%C) において, 過熱特性に対する冷却速度の影響, 希土類金属添加の影響などについて調べた。使用したミッシュメタルの主成分は 52%Ce, 25%La, 12%Nd である。過熱処理は 1100~1400°C 加熱後, 炉冷から水冷にいたるまでの冷却速度で冷却するようにした。この熱処理後, 通常の 900°C からの油焼入れ, 600°C 焼もどしを行なった。実験の結果, 次のようなことが明らかになった。

(1) 電子線回析などで過熱の原因が前オーステナイト粒界に析出する α -Mn 粒子によるものであることが確認された。(2) 破面観察で, 過熱の時の破面は α -MnS 粒子を核とする粒界延性破面であることが認められた。(3) 冷却速度は介在物の大きさ, 分布に大きな影響を持ち, 10°C~400°C/min の範囲の冷却速度で最も脆化した。冷却速度が大きくなるにつれて, 介在物の平均粒径, 破面上の体積率は小さくなるが, 冷却速度に対応して平均粒径が 1~2 μm の時最も脆化し, それより大きくても小さくても, 靱性, 延性を向上させる。(4) Ce/S 比が大体 2:1 以上で安全に硫化物が, 複合希土類金属硫化物になる。(5) 希土類金属添加鋼は 1400°C オーステナイト化処理でも粒界破面が現われなかつた。希土類金属添加によつて, 分在物は微細化し, かつより多量に析出したが, 希土類金属添加をしない鋼より, 同種のもので衝撃吸収エネルギーの増加がはつきりと認められた。

(長井 寿)

鉄-炭素合金のマルテンサイト変態にともなう体積膨張 (J. M. MOYER and G. S. ANSELL: Met. Trans., 6A (1975) 9, pp. 1785~1790)

マルテンサイト変態にともなう体積膨張はよく知られているが, 膨張におよぼす合金元素の影響についての体系づけられた研究はほとんどないので, 炭素の影響について調べた。

真空溶解した 0.19%~1.01%C のインゴットより長さ 2.6 cm, 内径 1.3 cm, 厚み 0.076 cm の円筒を作成し, 高純度アルゴン中で, 982°C, 1.5hr オーステナイト化し, 水焼入れしたのち, 液体窒素中で 15 min 保持し, 酸で表面の脱炭, 酸化層を除き, 端面を平滑に仕上げて試料とした。熱膨張計は通常の差動トランス型で, 変位伝達棒にシリカを用いた。試料をアルゴン中, 982°C まで 7°C/min で昇温し, 15 min 保持したのち, 7°C/min でフェライト/パーライト変態が始まるまで冷却し, 試料の長さとの関係の求め, オーステナイト領域の長さの温度勾配を室温まで外挿してオーステナイト試料の長さとした。一方焼入れしたままの試料をアセトン中で -90°C から 32°C まで 1°C/min で加熱, 冷却し, 同様に温度と長さの関係を求め, 温度勾配を室温以上に外挿してマルテンサイト試料の長さとした。2 本の外挿線より温度 (T) における体積膨張 $(\Delta V_{T-\alpha}/V_T)T$ を次式より求めた。

$$\left(\frac{\Delta V_{T-\alpha}}{V_T}\right)_T = 3\left(\frac{\Delta L_T}{L_T}\right) + 3\left(\frac{\Delta L_T}{L_T}\right)^2 + \left(\frac{\Delta L_T}{L_T}\right)^3$$

ここで ΔL_T は T におけるマルテンサイト試料とオーステナイト試料の長さの差, V_T はオーステナイトの比体積, L_T はオーステナイト試料の長さである。

このようにして求めたマルテンサイト変態温度における体積膨張は 0.19%C で 2.0%, 1.01%C で 3.1% と炭素量に対し直線的に増加する。これは炭素量が増すと変態温度が 0.19%C で 479°C, 1.01%C で 202°C と低下し, 膨張がより大きくなるのと, 炭素の固溶によりオーステナイト, マルテンサイトの格子定数が変化するためである。

(小池一幸)

Fe-3% Si における吸着, 表面エネルギーと結晶成長 (W. L. ELBAN, et. al.: Met. Trans., 6A (1975) 10, pp. 1925~1936)

Fe-Si 合金の薄板は, 清浄表面の場合には {119} <uvw> 集合組織を形成するが, イオウ (そして多分酸素でも) の吸着のある場合には, 表面エネルギーにより誘起された二次再結晶により {100} <uvw> 集合組織が発達する。この論文は, イオウの放射性同位元結を用いて Fe-3% Si の {100}, {110} 面への S の高温での吸着量を求めるとともに, これら両面の接した粒界の動きを観察し, {100}, {110} 面の表面エネルギーの大小関係に及ぼす S 吸着の影響を調べたものである。H₂S を数 ppm 含んだ H₂ 雰囲気中で試料を 1200°C または 1300°C で加熱すると {100} 面が拡がるように粒界が動く。乾燥 H₂ 中では粒界は逆方向に動き, この粒界の動きは雰囲気により可逆である。S の等温吸着量は Langmuir, Temkin, Freundlich のいずれの吸着式とも安全には一致しない。これは多分, 表面の不均一性および吸着 S 原子の相互作用によるものであろう。S の吸着量から Gibbs の等温吸着を用いて表面エネルギー (γ) の減少を計算すると, 少量の S 吸着で {100} 面の表面エネルギー $\gamma_{\{100\}}$ の減少は大きい。このため吸着のない場合, $\gamma_{\{100\}} > \gamma_{\{110\}}$ であつたのが, 吸着により $\gamma_{\{100\}} < \gamma_{\{110\}}$ と逆転する。これは S 吸着がある場合に {100} 面をもつた結晶粒が成長することと一致する。しかし {110} 面の S の飽和吸着量は大きいので, S 吸着の大きい領域では再び $\gamma_{\{100\}} > \gamma_{\{110\}}$ となる。しかしこの場合には表面エネルギー誘起による {110} 面の成長は認められなかつた。これは S が粒界に吸着することによりその移動を妨げているためと考えられる。以上の結果に対して O 吸着の影響も考慮する必要があるが, この実験条件下では S 吸着が最大の因子であると考えられた。

(新居和嘉)

結晶成長に及ぼす第 2 相粒子の影響

(P. HELLMAN and M. HILLERT: Scand J. Met., 4 (1975) 5, pp. 211~219)

結晶成長に及ぼす第 2 相粒子の影響の機構はゼーナーによつて初めて半定量的な方法によつて詳細に検討された。本報では, このゼーナーモデルを結晶成長に応用する場合の多くの複雑な問題について考察し, 予測を実験的に実証しようとした過去の試みについて述べ, 新たな実験研究の結果を示して考察した。

粒程が均一である場合の第 2 相粒子の結晶成長に及ぼすゼーナー効果は理論的に $z=3\beta f/4r$ によつて評価で

きる。ただし z は結晶粒に対する拘束力、 r は粒程、 f は体積分率、 β は一般には 1 である補正係数である。体積分率が 10% 以上のとき β は多少小さい。粒径が不均一である場合は $z=3/4 \Sigma \beta_i f_i / r_i$ で評価される。概算の場合は $z=\pi \Sigma r$ によつて求められ、この場合 Σ の項は材料断面単位面積当たりに観察される粒子断面から求められる。理論的には正常な結晶成長は結晶粒径が $R_0=1/3 z$ のときに第 2 相粒子によつて止められ異常結晶粒成長は結晶粒径が $R_0 < 1/z$ の場合のみ発生する。異常結晶粒成長は結晶粒が十分に大きい場合、これらの範囲内で発生する。正常結晶粒成長が止まり、最大の正常結晶粒がどのような条件下で存在し、そして異常成長を起こすのに十分な大きさかについては明らかではない。

オーステナイト中での抑制された結晶成長に関するいくつかの実験データでは $R_0=4r/9\beta f$ で表わされ、他のいくつかのデータでは β は 3 よりも小さい。

セメント粒子を含むフェライト中での結晶粒成長についてのいくつかの新しい資料では数の係数は 4/9 前後の値を持ち、体積分率が 10% を超えて増加すると β は急速に減少するという理論的予測は実験的に確かめられたと考えられる。とりわけ脱炭によつて形成された大きな結晶粒は低炭素鋼よりも高炭素鋼中で非常にゆつくりと成長し、このことは高炭素量の場合 β が小さい値をとるのであるなら理論的に説明できる。(盛山博一)

Ni-Cr-Mo-V 鋼の諸性質におよぼす化学成分、熱処理、組織の影響

(K. H. PIEHL: Stahl und Eisen, 95 (1975) 18, pp. 837~846)

近年火力発電用タービン車軸の機械的性質に対する要求が高まってきたため Ni-Cr-Mo-V 鋼について総合的な研究が行なわれている。1969 年までは 2%Ni を含有する 2.8NiCrMoV85 鋼で要求を満たしてきたが、最近では 3.5%Ni を含有する 26NiCrMoV145 鋼が使用されている。このような発展のために、Ni, Cr, Mo 量と組織および機械的性質の関係を系統的に研究する必要性が生じてきた。

鍛造車軸の中心部が高性能であることが重要になり、大型車軸の中心における焼もどしベイナイトの化学成分を最上の成分にするためには、車軸の外周部の焼入、焼もどしマルテンサイトの組織を研究すると同じように行なう必要がある。一方焼入硬化と焼もどしは、Ni, Cr, Mo, C 量を増加させることにより、あらゆる冷却速度でも行なうことができるが、車軸の外周部と中心部の強度と靱性に対するこれらの元素の影響はいちじるしい相違があるので注意しなければならない。切欠靱性の遷移温度は Ni, Cr 量を増加させることにより特に中心部において改善できるが、0.2% 降伏強さは低下する。一方 Mo は強度を上昇させるが、0.3% 以上加えると靱性は低下する。

また焼入硬化と焼もどしおよび靱性に対してすぐれた効果を示す Ni, Cr も Ni-Cr-Mo-V 鋼の焼もどし脆性を高める不利な点がある。この脆性現象は P と Sn に原因しているが、Si, Mn によつても助長される。しかし Mo はベイナイトに対しては 0.3%、マルテンサイトに対しては 0.5% 添加することにより焼もどし脆性をおさえることができる。また切欠靱性に対して下部ベ

ナイトの焼もどし組織は上部ベイナイトのそれに対してすぐれている。

タービン車軸を改善させるためのもう 1 つの鍵は最も適切な熱処理を行なうことである。特に結晶粒の粗大化はさげなければならない。少なくともパーライト段階における部分変態は十分把握しておくべきである。高靱性で必要な高降伏強さを保持するためには、最適の焼もどし温度で処理することが必要である。(土山友博)

圧力容器用鋼の高温疲労

(A. W. PENSE and R. D. STOUT: Welding J., 54 (1975) 8, pp. 247 S~252 S.)

米国の圧力容器研究委員会は過去 10 年間にわたつて圧力容器の高温疲労挙動について多くの研究も行なってきた。これらの研究内容は高温工業用装置の設計に対して重要なものである。これらは破壊までの全寿命の疲労挙動と亀裂成長速度の 2 つについて研究している。

試料は A212 Grade B (炭素鋼) と A517 Type-F (低合金鋼) の 2 種類である。これらの試料について、全寿命試験については、室温から 900F までの温度において 3.3~0.003 Hz の周波数で行なつた。一方亀裂成長速度試験は室温から 950F までの温度において 10~0.002 Hz の周波数で行なつた。これらの結果をまとめると次のごとくである。

(1) 2 鋼種とも、5000 サイクルから 100000 サイクルまでの許容歪範囲と亀裂成長速度は室温から 600F までは温度によつてほとんど影響をうけない。この温度をこえると破壊までの歪は 5% 減少し、亀裂成長速度は 50% 増加する。

(2) 900~950F における 5000 サイクルの歪は通常の値より 25% 減少する。一方 100000 サイクルのときは、それほど減少しないで平均すると 5% ぐらい減少する。亀裂成長速度は 10Hz のとき、同じ温度範囲では 4 倍になる。

(3) 3.3~0.01 Hz の 3 種類の周波数の影響は室温のとき、破壊までの全歪に対してはほとんど影響を受けない。しかし高温においては 5000 サイクルで 15%、100000 サイクルで 20% 破壊までの全歪が減少する。

一方、亀裂成長速度は同じ周波数範囲では 950F においても 1.5 倍しか増加しない。

(4) 800F~900F における 0.003 と 0.002 Hz の最低周波数において、5000 サイクルの破壊までの金歪量は、10Hz のときの値よりも 35% 増加する。一方亀裂成長速度は高い ΔK (破壊力学パラメーター) 水準で 10Hz のとき 10 倍にもなる。この現象はこれらの条件のもとで亀裂成長は早められるが、亀裂発生開始時期が抑制されるためと考えられる。(土山友博)

—物理冶金—

Fe-20%Co-5%Mo 合金の破壊におよぼす残留元素の影響 (C. MUSIOL and R. BROOK: Acta Metallurgica, 23 (1975) 10, pp. 1247~1253)

b.c.c. 金属の脆性破壊におよぼす残留微量元素の影響としては、酸素の粒界脆化作用と炭化物粒子のへき開破壊の促進が問題である。

本研究では 2 種類の Fe-20%Co-5%Mo 合金、すなわ

ち高酸素材 (0.005% C-300 ppm O) と低酸素材 (0.01% C-15 ppm O) に対し, 1150°C (1hr) 溶体化後, 炉冷 (2°C/min), 空冷 (10°C/min), 急冷 (10⁴°C/min) の 3 種類の冷却処理を施し, 残留酸素および微視組織が衝撃靱性や他の機械的性質におよぼす影響について検討した.

炉冷したものは両材とも等軸フェライト組織であるが, Fe₂Mo の析出のために 300°C までの試験温度領域ではへき開破壊を呈していた. 高酸素材ではさらに 20% 程度の粒界破壊が混在していた. 空冷した材料の遷移温度は約 260°C であり, 完全な dimple 破面を呈する高酸素材のシェルフエネルギーは, 50% のへき開破面を含む低酸素材のそれよりもかなり高い. 急冷すると両材ともマルテンサイト組織となり, 同時に最適靱性が得られた. この場合の低酸素材の遷移温度は空冷した場合とほぼ等しいが, シェルフエネルギーは増加する. 一方高酸素材ではシェルフエネルギーは変わらないが, 遷移温度は低下する.

これらの結果から以下のような結論を得た.

1) 300ppm の残留酸素は溶質状態で粒界破壊の原因となり, また酸化物として延性破壊の dimple 核となつてシェルフエネルギーを支配し, それぞれ靱性に影響をおよぼす.

2) オーステナイトからの急冷は, Fe₂Mo の析出を減じ, マトリクス組織を等軸フェライトから針状マルテンサイトに変える. この針状組織は遷移温度を低下せるとともに降伏応力をも増加させる. このオーステナイトから針状組織への変態と降伏応力の上昇は, 炭素量が 100 ppm 以下でもその量の変化に敏感である. (堀部 進)

前歪を与えた軟鋼のへき開破壊

(J.D.G. GROOM and J. F. KNOTT: Metal Sci. J., 9 (1975) 8, pp. 390~400)

軟鋼においてへき開破壊の開始と伝播におよぼす圧縮による前歪の効果を調べた. 曲げ試験片の V ノッチの角度, 試験温度を変えて破壊が降伏と同時に生じる温度 T_{CY} における破壊応力 σ_F (ノッチ下の降伏域での最大引張応力) を求めると, 試験温度によりほとんど変化しなかつた. 前歪量を変えて T_{CY} , σ_F を測定すると, 前歪量の増加にともない T_{CY} , ρ_F (したがって有効表面エネルギー γ_{eff}) が上昇した. T_{CY} の上昇は前歪により材料が格化したことを示し, σ_F の上昇は前歪により破壊に対する抵抗が増加したことを示す. 組織観察からは, 前歪により微小き裂の数は増えないが低温における双晶変形が抑制されることがわかつた. 前歪を与えた試験片でわん曲した破面が見られたが, これらは主き裂の通過後延性変形により生じたもので前歪による γ_{eff} の上昇を説明し得ない. またこの場合, 密度, 不規則度が增加するリバー模様の効果も小さいものと考えられる. 一方, 破面近傍では 2 つまたはそれ以上のフェライト粒にまたがるき裂の数は少なく, これは本鋼種のへき開破壊が粒界炭化物からフェライトへの伝播により生じるのではないことを示唆する. しかし, 破壊が転位の反応によつて形成される核から生じるとすると, σ_F はペッチの式の比列定数を含むことになり異なる K_Y^s の材料で σ_F に差が生じるはずであるが, そのようなことは認められなかつた. またフェライト粒径あるいは炭化物の大きさ

を長さにもつき裂先端における変位を計算すると前歪の量によらず一定となつた. 以上の結果から, 組織観察と矛盾するが, 前歪による σ_F , γ_{eff} の上昇は粒界炭化物のき裂先端の変位がある臨界の大きさに達した時フェライト幅の核が成長すると考えると説明できる. 強加工により前歪を与えたものでは粒界が弱体化し通常と異なる破壊様式を示したが, この擬へき開破壊は前歪の残留応力により促進されることがわかつた. (柴田浩司)

種々の転位密度を有する細粒オーステナイトステンレス鋼における Cr の低温拡散

(A. F. SMITH: Metal Sci. J., 9 (1975) 9, pp. 425~429)

SMITH らは, 750°C 以下で 20%Cr, 25%Ni, Nb 安定化オーステナイトステンレス鋼における格子拡散係数 (D_L) が増大することを Hart モデルによる転位寄与のため提案した. これが正しいとすると転位密度の増大がさらに D_L の値を大きくするはずである. しかし彼らの研究では粒界拡散の意味ある寄与が見られるが, それらの格子拡散への修正は概略的である.

この研究では, 粒界拡散を正確に評価しても D_L の増大が得られるが, 転位密度を増すとき予期の D_L の増加があるかを調べることを目的とした.

20Cr-25Ni-Nb 鋼を 40% 冷間圧延後, 所定の温度で転位再配列の完了まで焼なましし, それぞれピッカーズ硬さ 130 (転位密度 $\sim 10^8$ cm/cm³), 170 (4×10^{10} cm/cm³), 220 (10^{11-12} cm/cm³) のものを得て, 試片の一端に放射性 Cr⁵¹ を置いて, 600~850°C で $10^4 \sim 2 \times 10^7$ 秒間拡散焼なまししたのから Cr⁵¹ の濃度分布を測定した. その結果以下のことがわかつた.

700°C までは, 格子および粒界拡散で説明されるが, 700°C 以下では転位パイプ拡散も考慮する必要がある. しかし軽位密度による系統的な影響は得られなかつた. 転位要素が支配的となるのは焼なまし時間の短時間の場合で, この時は明らかに D_L を増大させる. Hart モデルによつて転位が低温での D_L を増大させるということは, この研究では高転位密度の場合でも観察されなかつた. このことは一般に受け入れられている転位パイプの直径の値 (10^{-7} cm) を用いれば, この研究における D_P/D_L 比 (D_P : 転位パイプ拡散係数) が 10^3 以下と低い値になっていることを示している.

従つて転位パイプ拡散係数は一般にいわれているように粒界拡散係数と同程度の値をとるのではなく, むしろそれに比べて数オーダー小さいということが示唆される. (長井 寿)

水素雰囲気中における強力鋼の引張延性

(P. BOWKEN and D. HARDIE: Metal Sci. J., 9 (1975) 9, pp. 432~436)

水素雰囲気による脆化現象を熱間工具鋼 (0.37C, 1.0 Si, 5.0Cr, 1.1V, 1.35Mo) において調べた. 試験には切欠きのない引張試験片を用いたがこれは脆化程度の比較が切欠きを入れたものより容易なものである. 試験片を 1.5 min から 40 min の間 150 torr の水素中に保つたのち歪速度 $1.1 \times 10^{-3} S^{-1}$ で引強つても保持時間により脆化の程度は変化しなかつた. オーステナイト化, 焼もどしによる酸化皮膜を取除いても同様であつた. また

試験片を 100torr の水素中に 5 min 間保つたのち真空中にして引張つても、真空中で伸びが 13% になるまで引張つたのち 100torr の水素中に 3 min 間保ち再び真空中で引張つても脆化しなかつた。しかし 13% 引張つたのち 100torr の水素中で引張ると脆化した。同様の引張中断試験をすべて真空中で行なうと延性に変化が見られない。水素中で引張る場合ラッカーを用い平行部における水素との接触面積を除々にふやして行くと延性は減少し、その時の水素圧に固有な一定の延性値に飽和した。その値は水素圧が高いほど小さかつた。水素圧を 150torr にして歪速度を $3.3 \times 10^{-2} S^{-1}$ から $3.6 \times 10^{-5} S^{-1}$ へ減少させると断面減少率は歪速度が約 $10^{-2} S^{-1}$ から急激に低下しあとはほとんど変化しない。伸びについては $8 \times 10^{-1} S^{-1}$ から徐々に低下する。水素圧を高くして行くとまず断面減少率が急激に低下し、ついで伸びがゆつくり低下した。その延性・脆性遷移点を様々な歪速度、水素圧について求めると、歪速度 ($\dot{\epsilon}$) が $1.3 \times 10^{-3} S^{-1}$ 以下では 2torr, それ以上では $7.25 \times 10^{-4} \dot{\epsilon}^{1.28}$ torr となつた。試験温度を $140^\circ C$ から $-196^\circ C$ に変えて試験すると $-70^\circ C$ 付近で脆化程度が最大となり、さらに温度を下げると少し延性が回復し、材料本来の遷移温度 (約 $-130^\circ C$) になると再び脆化した。以上の全ての結果は水素ガスの純度によらなかつた。これらの結果を考察すると、水素中での脆化には塑性変化によつて生じたきれいな金属表面上に水素ガスが吸着することが必要で、この表面上を水素が移動して脆化クラックの初期成長に要する水素が補充されるという機構が考えられる。試験温度が高いと吸着量が減り、試験温度が低いと移動速度が低下して延性が増加する。切欠き感受性の高いこの種の鋼ではこうして成長した初期クラックは臨界の大きさに達すると水素の助けを受けず急激に不安定成長する。

(柴田浩司)

延性破壊の発生と伝播におよぼすサイドグループの影響 (G. GREEN and J. K. KNOTT: Metals Technology, 2 (1975) 9, pp. 422~427)

小型切欠曲げ試験片で COD 値を決定するさいのサイドグループ (side groove) の利用法について検討するとともに、破壊におよぼすサイドグループの影響を説明するための物理的モデルを提示した。

試料としては主として軟鋼 (0.15% C) を用い、このサイドグループ法の妥当性の確認のため、他に C-Mn 鋼 (0.10% C-1.38% Mn) と Ducol W30A をも供試材とした。一連の試料はそのサイドグループの形状や深さを変えて試験を行ない、それらの結果の比較を行なつた。得られた主な結論に次のとおりである。

(1) サイドグループは、試験片が薄すぎるために観察されにくい平面歪挙動を促進する傾向を有する。(2) サイドグループの深さが増加するに従つて、き裂前面は円弧状から直線状に変わる。サイドグループが十分深いならば、最大荷重が破壊の発生と一致し、このときの COD 値 δ_{max} は δ_i (ある程度破壊を進行させた後、液体窒素中で破壊させ、測定した繊維状き裂長さを零に外挿して得た破壊発生の COD 値) と一致する。(3) 破壊発生の不安定状態は、平面歪 2 重グループ引張試験片として挙動するサイドリガメント (side ligament) のためである。(4) 厚さ方向全域にわたつて平面歪状態を現出す

べくサイドグループの臨界深さは、サイドグループ形状に比較的鈍感である。(5) 適当なサイドグループを施した試験片を用いることは、 δ_i を求めるための信頼できる有効な方法である。(堀部 進)

高温における低合金鋼の機械的性質の計測

(D. A. WOODFORD: Metallurgical Transaction A, 6A (1975) 9, pp. 1693~1697)

HART が応力緩和試験を精密に行なうことにより、比較的少量の塑性歪のもとで、広範囲にわたる応力-歪速度曲線を得ることができていることを示して以来、材料の機械的性質を明らかにする手段として、応力緩和試験は多大の注目を求めている。

高純度 Al を用いた実験では、(1) 特有の応力-歪速度曲線が得られ、臨界量以下の加工では繰返し試験をしても同じ曲線が得られる。(2) 強加工された場合の曲線も、単純な目盛の移動で、前述の曲線上にのせることができ、こうして歪速度が 10^{10} にわたる応力-歪速度曲線を得ることができ、などが報告されており、ステンレス鋼, Ni, Pb をはじめ数種の bcc 金属についても同様の報告がなされている。

著者は 1Cr-1Mo-1/4V 耐熱鋼について $700 \sim 811 K$ で実験を行ない以下の結論を得た。(1) 応力緩和試験の結果から本供試鋼特有の応力-歪曲線を得た。これらの曲線は同温で繰返し実験を行なうと、初め硬化した後、非弾性歪の蓄積にともなつて軟化する、といった変形の履歴に敏感である。従つてある状態にさらされた後、別の状況で一連の実験を行なつた際の変形挙動を予想するのに役立ち、実用面では、ある使用条件の材料の機械的性質の予測に利用できる。(2) 異なる温度下での実験結果も歪速度の目盛を適当に移動することにより、同一曲線上にのせることができ、歪速度の範囲が 10^{12} にわたる応力歪曲線を得ることができた。この曲線により、実験のデータの範囲外、特に低温での挙動を予想することができる。(佐藤隆樹)

—合 金—

溶融 Fe-Cr-Cu 合金の等温拡散に関する研究

(Y. WANIBE, et al.: Arch. Eisenhüttw., 46 (1975) 9, pp. 561~565)

溶鉄中の多元拡散過程を調べるために、 $1550^\circ C$ において拡散対法により、Fe-Cr-Cu 合金の拡散実験を行なつた。カップリング現象を考慮すると、三元系の一次元拡散に対し、フィクの第二法則に対応する式は次のように与えられる。

$$\frac{\partial C_1}{\partial t} = D_{11} \frac{\partial^2 C_1}{\partial x^2} + D_{12} \frac{\partial^2 C_2}{\partial x^2}$$

$$\frac{\partial C_2}{\partial t} = D_{21} \frac{\partial^2 C_1}{\partial x^2} + D_{22} \frac{\partial^2 C_2}{\partial x^2}$$

これを、 $C_i(x, D) = (C_i)_A$, ($0 < x < l$, $t = 0$); $C_i(x, 0) = (C_i)_B$, ($-l < x < 0$, $t = 0$); $\frac{\partial C_i}{\partial x} = 0$, ($x = \pm l$, $t = 0$): なる初期および境界条件のもとに解いて、 D_{ij} の値を決定した。その方法は、まず $\Delta D_i^0 = [(C_i)_A - (C_i)_B] /$ を一定とした拡散対を数本作り、拡散時間を変化させてベネレーションカーブを求める。境界面より $\pm \xi$ の位置における C_i の差 ΔC_i を拡散時間に対しプロットする。それより I_i^0

$= \int_0^{\infty} \Delta C_i(\xi, t) dt$ なる 0 次モーメントを求める。これと ΔC_i^0 の間には $I_1^{(0)}/(2l\xi - \xi^2) = 1/2(H\Delta C_1^0 - F\Delta C_2^0)$, $I_2^{(0)}/[2l\xi - \xi^2] = 1/2(E\Delta C_2^0 - G\Delta C_1^0)$ なる関係がある。したがって, ΔC_i^0 をいろいろ変えた拡散対で同様の測定を行なえば, E, F, G, H という係数を決められる。これらの係数より, D_{ij} は次のようにして求められる。 $D_{11} = E/(EH - FG)$, $D_{12} = F/(EH - FG)$, $D_{21} = G/(EH - FG)$, $D_{22} = H/(EH - FG)$, この方法により, Fe-Cr-Cu 系について

$$D_{CrCr} = (3.1 \pm 0.2) \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec}$$

$$D_{CrCu} = (2.5 \pm 0.8) \times 10^{-5} \quad "$$

at 1550°C

$$D_{CuCr} = (-0.1 \pm 0.03) \times 10^{-5} \quad "$$

$$D_{CuCu} = (5.5 \pm 0.1) 10^{-5} \quad "$$

と求まった。厳密な比較はできないが, D_{CrCr} は炭素飽和鉄中の Cr の拡散係数として報告されている値とかなりよく一致していた。(川上正博)

二種の WC-(Ti, W, Ta, Nb)C-Co 硬質合金結合相の組成

(H. JONSSON: Scand. J. Met., 4 (1975) 5, pp. 220~224)

Co を結合金属とする硬質合金において, 焼結中に Co は溶融し, 化学反応が生ずる。これは焼結し室温に冷却後結合相中に W や C などの合金元素が含まれていることから明らかである。この研究は, W, Co, C に加えて Ti, Ta, Nb を含む場合の結合相の組成を調べたものである。

供試材は, 市販の Co, WC 粉末に (Ta, Nb)C や (Ti, W)C などの複炭化物を添加し, それぞれの含有量の異なつた 2 種の WC-(Ti, W, Ta, Nb)C-Co 硬質合金を, 真空中 1400°C ~ 1500°C で焼結し 150°C/hr の徐冷を行なつて作製し, 結晶構造と組織を比較し化学分析により結合相の組成を求めた。

自動滴定電量計によつて求めた炭素含有量の差違から硬質合金は, η -M₆C 相 (M は多種の金属混合物), WC 相, γ -(T, W, Ta, Nb)C 相, Co 相, 結合相, 遊離炭素に区分される。X線回析から, 結合相は W, Ti, Ta, Nb, C を固溶した Co に富む面心立方固溶体であつた。格子定数は合金中の全炭素量の増加につれて変化し, η 相から遊離炭素への変化が認められた。全炭素量の変化と結合相中の各合金元素含有量の関係は, 化学分析から求めた。結合相中の各合金元素は沸騰した HCl 溶液中に選択的に溶出することが, 予備実験から確認された。蛍光 X線分析と原子吸光光度計を用い溶出量を求めた所結合相中の Ti, Ta と Nb の含有量は低く 0.2wt% 以下で, 合金中の炭素量によつて変化をうけないが, W の含有量は合金中の炭素含有量によつて 1~16% と変化する。また透過電子顕微鏡の観察により, 結合相中に Ti, Ta, Nb の析出はみられず, 焼結と冷却の間に金属間化合物あるいは炭化物粒子となつて分散し, γ 相や結合相以外の相には存在しない。このことは, さらに均熱処理後急冷された試料の化学分析により, γ 相や結合相以外の相に Ti, Ta 或いは Nb がほとんど存在しないことから裏づけられる。(矢崎勝仁)