

## 抄 録

## —製 鉄—

## 焼結鉄のブロック組織についての研究

(E. F. VEGMAN and L. N. KRAKHT : Steel USSR, 13 (1983) 9, pp. 375~378)

焼結鉄はブロックが集合したものであり、1つのブロックは、1~40 mm の大きさであり、形も不規則である。

焼結鉄のブロック組織は、コークス粒子を含む原料を焼成することにより得られ、ブロックはコークス粒子のまわりに形成される。このことは、コークスを使用しないガス焼成焼結鉄では、ブロック組織が認められないことから明らかである。ブロックが形成される過程を簡単に述べると、まず、融液がコークス粒子の表面で生成され、毛管現象により周囲の鉄石粒子間に浸透し、鉄石粒子を溶解する。次に、融液の凝固がブロックの周辺部で始まり、最初にマグネタイトの結晶が析出される。より高温となる中心部では、非晶質が凝固し、シリカ系の領域を形成する。ブロックはこのようにして形成されるが、ブロックが形成されるためには、不均一な温度分布が存在する必要がある。

焼結鉄の性質は、ブロックの大きさと組織により変化する。焼結鉄に荷重をかけると、焼結鉄はまず個々のブロックに分解され、さらに荷重をかけると、ブロック自体が壊れ始め、クラックがシリカ系領域に沿って発生する。ブロックが全く存在しなくても、またブロックがあまりに大きすぎても焼結鉄の強度は低下する。焼結鉄の強度が最大となるのは、1~2 mm のコークスで焼成され、かつ 18.5~19.5 mm のブロックで構成されている場合である。コークス粒子があまりに小さすぎる (-0.15 mm) 場合は、燃焼速度が速すぎるため、ブロックは形成されない。

焼結鉄を還元雰囲気中で昇温した時の崩壊現象は、“ブロック・シェーリング”と呼ばれ、ブロックの周辺部が中心部から剝離する現象であり、前述の崩壊現象と若干異なっている。この剝離する現象は、ブロックの周辺部に残存するヘマタイトに起因するものである。

(中島一磨)

## スラグからのカリウムの蒸発

H. A. FRIEDRICH, et al. : Arch. Eisenhüttenwes., 55 (1984) 4, pp. 137~142)

高炉内循環物質特にアルカリについて、高炉の低温帯での挙動は広く研究されているが、その供給源である高温帯でのスラグからの蒸発機構は明らかではない。本報では、合成高炉スラグからのカリウムの蒸発機構を検討し、実操業におけるスラグ管理のための有効な手段を提言した。

合成高炉スラグ (塩基度 (CaO/SiO<sub>2</sub>) = 0.8-1.2, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 10-19%, TiO<sub>2</sub> = 0-3%, K<sub>2</sub>O = 4%) からのカリウム蒸発の律速過程を検討した。グラファイトるつぼ中の試料 1.4 cm<sup>3</sup> を 1300-1500°C の温度で、CO/Ar 混合ガス流 (2.2 l/min) 中に放置し、所定時間後急冷した試料中の残留カリウム濃度を重量変化と湿式化学分

析により測定した。蒸発種は主として K<sub>2</sub>O であった。その試料中濃度の減少速度は、ガス混合比に影響されず、塩基度の増加にしたがい増加し、一方両性酸化物 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> と TiO<sub>2</sub> の濃度増加にしたがい減少した。得られた濃度-時間曲線から、カリウム蒸発の律速過程を 1) 試料内拡散, 2) 境界層内拡散, 3) 一次の表面反応の3段階について解析し、カリウムの蒸発が 3) により律速されるとした。このとき反応速度定数の頻度因子と活性化エネルギーはそれぞれ、塩基度 0.8 の場合 90.5 × 10<sup>3</sup> cm/s, 298 kJ/mol, 塩基度 1.0 の場合 10.6 × 10<sup>3</sup> cm/s, 261 kJ/mol, 塩基度 1.2 の場合 0.45 × 10<sup>3</sup> cm/s, 205 kJ/mol であった。

スラグ組成によるカリウム蒸発速度の変化についてはシリケートの網目構造から検討した。すなわち、塩基度の増加により網目構造が破断するとともに、架橋していた K<sup>+</sup> がイオン半径の小さい Ca<sup>++</sup> により結合を解かれ、一方両性酸化物は塩基性雰囲気では酸性酸化物として網目構造をつくり、K<sub>2</sub>O を固着するとした。

結論として、ガス中アルカリ濃度の低減手段として、スラグへの両性酸化物の添加、小イオン半径の塩基性物質の濃度低減とスラグ温度の低下をあげた。

(小林陸弘)

## —製 鋼—

## ブルームおよびビレット連続製造設備の2次冷却帯における電磁攪拌

(R. JAUCH, et al. : Stahl Eisen, 104 (1984) 9, pp. 429~434)

Arbed, Krupp, Thyssen では、ブルームおよびビレット連続製造の電磁攪拌の試験を行い、攪拌方法および攪拌位置について検討した。攪拌方法は回転攪拌型 (水平およびらせん) と上下攪拌型の3種類について検討し、攪拌位置は、二次冷却帯の中で、モールド直下、中間部および最終凝固位置近傍について検討した。

二次冷却帯中間部での攪拌では、等軸晶組織は得られたが、強攪拌にもかかわらず中心欠陥を十分防止できず、ホワイトバンドが発生した。最終凝固位置近傍での攪拌は、ホワイトバンドが生成したが、凝固組織を変えるには到らなかった。一方、モールド直下の攪拌は、弱い攪拌でホワイトバンドを抑制しつつ等軸晶域を大幅に拡大することができ、中心部のポロシティやザクを十分に改善することができた。

電磁攪拌による凝固組織の等軸晶化の偏析改善効果を分光分析で調査した結果、攪拌材では中心部軸方向の濃度分布が著しく均一化することを確認した。

等軸晶化に対する炭素含有量の影響は大きく、0.1% C および 0.5% C 近傍で等軸晶率が著しく低下する。この濃度域は、包晶反応濃度域の両端に対応しており、等軸晶化に包晶反応が寄与していることが推定される。

攪拌方法の偏析改善効果に対する影響はみられず、上記3種類の方法いづれについても同様の結果が得られた。

これらの電磁攪拌の中心偏析軽減効果は、鋳造速度や鋳込温度に対する制限の緩和を可能とした。以上の結果をもとに、上記3社では、水平回転攪拌型を中心とした電磁攪拌の設置を進めた。

(磯部浩一)

## 一 加 工

## レーザー溶融表面の機械的性質

M. R. JAMES, et al.: Scr. Metall., 18 (1984) 4, pp. 357~361)

レーザー照射によつて、急速溶融・凝固した鋼板表面の組織変化、硬度および残留応力変化等について調べた。供試材は AISI 1018 と 4140 鋼板である。用いたレーザーは連続発振の CO<sub>2</sub> レーザーであり、出力 5 kW、ビーム径 2 mm でパワー密度は  $1.6 \times 10^5$  W/cm<sup>2</sup> である。ビームの走査速度は 20 mm/s~100 mm/s であり、また、ヘリウムをシールドガスとして用いて、表面の酸化を極力押えた。

ビーム走査速度 42.3 mm/s、パス間隔 1.25 mm、パス数 18 で 4140 鋼板にレーザー照射をした場合、ビード幅は約 1.9 mm、溶け込み深さは約 0.4 mm であつた。この場合の硬度変化をみると、母材部に比し、溶融部と熱影響部の硬度は高くなつており、最終の 18 パス部の表面近傍は特に高い硬度を示した。また、残留オーステナイト量および炭化物の析出状態を X 線回折で調べた結果、レーザー照射することによつて、残留オーステナイトは増加するが、炭化物の析出は押えられることが判明した。

ビークシフト X 線回折法によつて、残留応力の測定を行つた。X 線ビームの大きさは 0.75 × 0.75 mm の小ビームと 2 × 3 mm の大ビームの二種類とし、小ビームを用いて、各レーザーパス部の残留応力も測定した。両供試鋼とも、そのレーザー溶融表面には引張応力が残留した。引張残留応力の発生機構に対して、局部降伏の考え方をうけて模式的に説明がなされた。4140 鋼について、小ビームを用いた残留応力の測定で、最終の 18 パス部に圧縮応力が残留することが判明したことから、この鋼に対しては、レーザービームのパス間隔をうまく調整し、次のパスの熱によつて局部降伏が生じないようにすれば、溶融表面での残留応力を圧縮にできる可能性のあることが示唆された。(渡辺健彦)

## 一 性 質

## オーステナイトにおける Nb 炭化物の溶解度積

(V. K. LAKSHMANAN and J. S. KIRKALDY: Metall. Trans., 15A (1984) 3, pp. 541~544)

ガス平衡の実験により、オーステナイトにおける固溶 NbC<sub>0.87</sub> を決定し、NbC<sub>0.87</sub> の溶解度に関する実験式を導出した。更に、Nb 添加鋼から抽出した析出物を分析し、その組成を決定した。

ガス平衡用試料は、高純度電解 Fe-C 合金 (C: 0.1~0.4 wt%) と Fe-Nb (Nb: 0.012~0.605 wt%) をアルゴン雰囲気中で溶融して作成した。ガス平衡は、高純度 H<sub>2</sub> を使用し、平衡温度範囲は 1000°C~1250°C とした。析出物の同定は、化学及び電気化学的分離方法で行つた。この分析では、高真空中で溶融した 2 種類の鋼 (0.180%Nb 及び 0.026Nb) を使用した。これらの試料は、最初 1200°C と 1300°C で固溶処理した後、塩水中に焼入れされた。これらの試料はさらに 1000°C で 2 週間等温処理されたのち再び焼入れされた。等温処理

は、高真空中に排気した後、アルゴンガスを満した石英カプセルに封入し、1 atm のアルゴンガスを通した炉内で行われた。残留物の X 線回折は、試料に He ガスを流しながら行われた。

ガス平衡の実験では、1000°C~1250°C の温度範囲で、オーステナイトにおける Nb と C の固溶限から、 $\gamma/\gamma + \text{NbC}_x$  相平衡点が決定された。この結果は、熱化学的データから計算した  $\gamma/\gamma + \text{NbC}_x$  相境界とよく一致した。また、本実験で得たデータから、平均溶解度積は、 $\log_{10}[\% \text{Nb}][\% \text{C}]^{0.87} = 3.4 - 792/T$  で表わされることがわかつた。この実験式は、経験的及び熱力学的に導出した式  $\log_{10}[\% \text{Nb}][\% \text{C}]^{0.87} = 2.81 - 7019.5/T$  と比較しうるものである。Nb 添加鋼から抽出した炭化物の化学及び X 線回折の分析から、N を含まない鋼に析出した炭化物は、NbC<sub>0.9</sub> であり、N を含有した鋼の析出炭化物は、NbC<sub>0.91</sub>N<sub>0.04</sub> になることがわかつた。

(矢萩正人)

## 炭素鋼におけるメタン気泡成長の速度論

(B. PANDA and P. SHEWMON: Metall. Trans., 15A (1984) 3, pp. 487~494)

水素侵食により発生するメタン気泡の形態と成長速度が、理論から予測されるようなメタン圧と温度に対する変化を示すかどうかを調べるために、また成長速度に関する観察結果をすでに提案されている気泡成長モデルと比較するために以下の実験を行つた。

形態の異なる気泡が観察されているアルミキルド鋼を水素圧と温度の異なる三組の曝露条件、すなわち、高圧・低温、中間の圧力と温度および低圧・高温の中におき、膨張計により膨張量を圧力と温度を変えて測定した。そして膨張の割合  $\Delta l/l$  の変化速度  $\Delta l/l/t = \dot{\epsilon}$  の対数  $\ln \dot{\epsilon}$  を、水素圧から算出した気泡内のメタン圧の対数  $\ln P_{\text{CH}_4}$  および絶対温度の逆数  $1/T$  の関数としてプロットした。そしてそれぞれの勾配から、気泡の成長速度を表わす経験式  $\dot{\epsilon} = A \exp(-Q/RT) (P_{\text{CH}_4})^n$  の中のメタン圧  $P_{\text{CH}_4}$  の項のべき指数  $n$  および活性化エネルギー  $Q$  を求めた。また曝露処理後の組織観察を光顕および走査電顕により行つた。

それによると、気泡の形態はメタン圧の増加に伴い球状からき裂状へ遷移するのが確かめられ、理論的予測と一致した。一方  $n$  と  $Q$  の値にも曝露処理に応じた変化が現われた。まず高圧・低温の場合、 $n$  は 3.3 で  $Q$  は 125 kJ/mol となり、成長速度は  $\dot{\epsilon} \propto \exp(-125 \text{ kJ}/RT) (P_{\text{CH}_4})^3$  の形で表わされる。この  $Q$  の値は、鉄の表面自己拡散の活性化エネルギーに近い。気泡成長モデルによると、これはき裂状の気泡が表面拡散に律速されて成長する段階に相当している。しかし成長の後期においては、 $n$  は 3.3 から 9.8 に変化する。これは気泡が転位運動によるクリープに律速される成長に移つたことを示している。次に中間の圧力と温度域では、 $Q$  が 250 kJ/mol という大きな値になり、また  $n$  は 1.7 と小さくなつた。これは気泡の成長が粒界拡散とクリープの混合した形で進んでいることを示唆している。低圧・高温の場合にもこれと同じ傾向がみられ、気泡の成長は粒界拡散と累乗則クリープの機構が重畳していると推定される。

(宮地博文)

### MAR-M002 Ni 基超合金のミクロ組織、特性に及ぼす窒素と Si の効果

(G. L. R. DURBER, et al. : Met. Technol., 11 (1984) 4, pp. 129~137)

Ni 基の超合金は、ガスタービンの静翼や動翼として精密鑄造で製造される。複雑な形状では、生産量は 20% 以下、平均的な形状でも約 40% を占める。したがって多量の戻り屑 (revert) を使用しなければならない。しかし revert 材は、新材 (virgin) に比較し、マイクロポロシティや熱間き裂を生じやすいという欠点がある。本報では MAR-M002Ni 基超合金に少量の窒素と Si を添加した時、ミクロ組織、引張強さ、クリープ特性に及ぼす効果について研究した。

供試材は、10 kg の revert 材をマグネシヤるつぼに装入し 4Pa の真空中、1470°C の温度、~10 min で再溶解し、窒素や Si を添加の上 2 min 保持後 950°C に加熱したモールドに溶製した。インゴットは 870°C × 16 h 加熱後空冷し  $\gamma'$  粒を適切に分布させた。ミクロ組織は顕微鏡と EPMA で調査し、エネルギー非分散型か波長非分散型の X 線により同定した。引張試験は、ゲージ長さ 5D,  $D=5.64 \text{ mm}\phi$ , 歪み速度  $2 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ , クリープラプチャー試験は、ゲージ長さ 5D,  $D=4.51 \text{ mm}\phi$ , 大気中で 760, 980°C ± 2K で一定荷重を負荷した。

ミクロ組織は、ベース材 ( $\text{N}_2=5 \text{ ppm}$ ) に比較し、 $\text{N}_2$  が 24 ppm ではマイクロポロシティの形成に与える影響は小さいが、 $\text{N}_2$  が 50 ppm ではベース材に比較しマイクロポロシティの面積が 4 倍増加する。また炭化物の形状は窒素の増加により Chinese-script 型から角型になる。この炭化物の中心には Ti が存在する。 $\text{N}_2$  の検出は認められないが検出精度以下と見られ、溶解中の Ti(C,N) を核として  $\text{MC}_1$  (Ti, Ta 系の炭化物) が成長したものであろう。一方 Si は、0.05% から 0.16% に増加させても、結晶粒やデンドライトのアームスペーシングは、ほとんど変化しないが、金属間化合物が  $\gamma$ - $\gamma'$  共晶域に増加する。またマイクロポロシティが少なくなる。これは Si 添加により融点の低い Ni-Hf (多分  $\text{Ni}_5\text{Hf}$ ) の金属間化合物が析出しマイクロポロシティの部分を給湯するためであろう。

これらの現象が、クリープラプチャーの 760°C, 695 MN/m<sup>2</sup> 下でのラプチャー時間の長さとはばらつきが大き

さについて説明を与える。すなわち、 $\text{N}_2$  の量が増えるるとマイクロポロシティがクリープラプチャーの起点となり剪断破壊しやすくなる。Si はマイクロポロシティが少なく影響は小さい。(望月俊男)

### 小角中性子散乱による粒界ポイド成長理論の検証

(M. S. YANG, et al. : Scr. Metall., 18 (1984) 5, pp. 543~548)

中性子小角散乱 (SANS) は非破壊的に数 mm 程度の厚さの試料中の析出物やキャビティの連続的なサイズ分布及びその数密度を精密に測定することができる。本研究においては、クリープ変形させた純銅中のキャビティの分布を SANS を用いて解析することにより、従来から提唱されてきたクリープキャビティの成長理論の検証を行った。

試料は、粒径が 30  $\mu\text{m}$  の純銅を用い、負荷温度 (405°C, 455°C) 及び負荷時間 ( $\leq 1.6 \times 10^5 \text{ s}$ ) によるクリープキャビティの分布の変化を、Institut Laue-Langevin の小角散乱装置 (D11) を用いて測定した。測定には波長 1 nm の中性子線を用い、 $0.012 < q < 0.842 \text{ nm}^{-1}$  ( $q$ : 散乱ベクトル) のレンジにおける中性子散乱断面積を求めた。これを解析することにより、キャビティのサイズ分布及び数密度分布を得た。この方法によれば数 nm 以上のキャビティを、体積比が  $10^{-6}$  以下の場合でも検出することができる。

SANS の測定により得られた純銅中のクリープキャビティは、いずれの負荷温度でも最小半径が約 120 nm で、平均半径は負荷時間の増加とともに 150 nm から 300 nm へと増加した。サイズ分布に及ぼす負荷温度の影響はほとんど見られなかつたが、キャビティの全数密度は、455°C の方が大きくなつた。

SANS で得られた結果との比較には、SPEIGHT らの粒界拡散モデルと、CHEN らの粒界拡散にクリープ変形の効果が加わつた複合モデルの 2 つの成長理論を用いた。その結果、複合モデルではキャビティの成長率が過大評価してしまうために、サイズ分布が実験結果とは合わなかつたが、粒界拡散モデルによる計算結果とは、 $1.6 \times 10^5 \text{ s}$  の長時間のデータを除いて、いずれもよい一致をみた。以上のことから、この負荷条件下においては、粒界拡散モデルによる成長理論がクリープキャビティの挙動をよく説明できることが分つた。(長谷川晃)