

抄

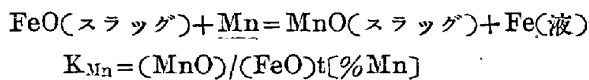
録

製 鋼

單純酸化物スラッグ下の平衡について

J. Chipman, J. B. Gero & J. B. Winkler, Journal of Metals. 188 (1950) 2, 341/345

FeO-MnO スラッグ下の Mn 平衡は古來, Körber & Oelsen 等若干の研究者によつて報告され, 鹽基性平爐に於ける浴の Mn と滓の鐵酸化物の反應平衡がほぼ完成されていることと結んで重要な反應の一つである。



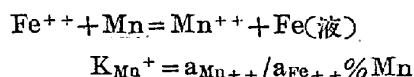
ここに Mn は溶鐵中の Mn, () はモル分率であるが, この系では活量に等しいとしてよい。(FeO)t は FeO のモル分率 + Fe₂O₃ のモル分率 × 2 である。MgO 裏張の誘導爐に 65 ポンドのアームコ鐵を溶かし N₂ 雰囲気中で實驗した。

log K_{Mn} 對 1/T の関係はかつての Körber & Oelsen の結果と可成り異なつていた。最も新しいデータを組合せて上記平衡の熱力學計算を行つた。

$$\log K_{\text{Mn}}(\text{計}) = 6,440/T - 2.82$$

$$\Delta F^\circ(\text{計}) = -29,470 + 12.87T$$

これは實驗による log K_{Mn}(實驗) = 6,440/T - 2.95 にほぼ近い。更にこの反應をイオンの扱つた。



この計算には Chipman & Chang の求めた, Fe(液) + O = Fe⁺⁺ + O⁻⁻; log a_{Fe⁺⁺} · a_{O⁻⁻} / %O = 6,000/T - 2.57 を用いて行い, log K_{Mn[±]}(計) = 6,760/T - 2.98, ΔF°(計) = -30,920 + 13.63T を得た。これは實驗による log K_{Mn[±]}(實驗) = 6,760/T - 3.09 とよく一致している。更に酸素の分配率が Mn% の影響を受けないこと, 並びにそれを L₀ とすれば

$$\% \text{O} = L_0 / (1 + K_{\text{Mn}}[\% \text{Mn}])$$

となり, 滓に平衡する極大溶解酸素量が求められると述べ, %O 對 Mn 圖を各温度について求めている。

(松下 幸雄)

小型轉爐に於ける酸素及び水蒸氣を含む衝風による實驗 H. Kosmider, P. E. Hardt. Stahl und Eisen 1950 年 4 月 13 日 70 Heft 303~321

トーマス鋼は加工又は時効により脆性を示し, これは N₂ の量が多いためと考えられ, また P の量もこれに關係する。著者等は Hüttenwerk Haspe A.-G. のトーマス製鋼所に於いて轉爐で製鋼した鋼の品質を改良する目的で廣汎な實驗を行つた。第一の實驗は種々の割合で酸素と水蒸氣を混合した衝風を用いた。この實驗は從來まで殆んど行われたことは無かつた。第二の實驗は炭素燃焼期には酸素のみの衝風を行い, 水蒸氣は磷の燃焼の直前にだけ酸素に混合した。第三の實驗では水蒸氣を用いず, 酸素 35, 55 又は 92% の衝風を用いて製鋼を行つた。

この結果によると, 92% 酸素 1~2.5 容と水蒸氣 1 容の割合で含む混合衝風によりトーマス銑を吹くと, 窒素 0.003~0.004% を含み, 衝撃値が脱磷の方法に従つて 8~12kg/cm となるトーマス軟鋼を得る。もし混合衝風中の酸素と水蒸氣の比を増すか又は純度の低い酸素を用いると, 鋼の窒素含有量が増加する。

普通のトーマス鋼を酸素富化した衝風で吹いても窒素量の少ない鋼を得ることは出来なかつたが, この製鋼で溶かし得る屑鐵の量は衝風中の窒素量の減少に相當する熱量から計算した量よりも大きく, その差は酸素量が多い程大きかつた。銑鐵 t 當り 500kg の屑鐵を溶かすことが出来た。

水蒸氣と酸素の混合衝風による鋼中の窒素含有量の減少はガス中の N₂ の分壓の低いためであることが確められた。ソーダ滓又は石灰ソーダ滓の下で精鍊すると, 脱磷を強行しても鋼滓中の Fe の量は多くなならない。鋼の歩留は從來の方法より悪く, また爐底の侵蝕を防ぐには鋼管をドロマイトで包んで好結果を得た。この實驗の委員長は, 平爐鋼と同じ性質を有し, N₂ の少ないトーマス鋼を製造するには從來の方法を捨て, O₂ 及び他のガスの多量混合した衝風を使う方向に向わなければならぬだろうと述べている。(牧野 昇)

鑄 造

Investment Casting に於て考慮すべき諸因子 R. L. Wood, D. V. Ludwig, Iron Age 166, (1950) (1), 88, 1950 166, (3) 92

Investment casting はここ 10 年位の間に從來不可

能視されていた幾つかの設計又は材料の問題を解決する有力な手段となつた。この方法は蠟型法又は精密鑄造とも云はれる。その製品の公差は、低融非鐵合金で 0.002in 鐵又は高融非鐵合金では 0.005in である。この方法で鑄物をつくるには三行程の異なつた型即ち母型、製品型及び Investment を必要とする。母型は鋼、亜鉛合金又は軟合金 (Pb, Sn, Bi, Sb など) でつくられる。これは極めて精確であることが必要で、この設計にはあらゆる收縮因子を考慮に入れなければならぬ。廣く用いられるものに Cerro-tru と云はれる Pb-Sn-Bi 合金がある。次に製品型の材料としては種々の蠟化合物、ポリスチレン樹脂及び低融合金が用いられるが、蠟型が最も多い。水銀を用いる方法も實驗室的に行はれ、將來有望視されている。製品型の精度に影響を及ぼす諸因子としては、型を作る際の温度壓力、除去時間、冷却中の變形、清淨處理や框取りの時の歪、押湯などの附屬部分や型の方向などが考慮される。次に Investment としてはそれぞれの鑄込み温度により異なるが、低融合金には石膏を粘結劑として石英、磷珪石、珪砂などの混合の鑄型を用い、鐵及び高融合金には鑄型主體と金屬との間を dip coat による被覆層を作り保護する。

鑄造合金の化學組成は製品の精度に影響大きく、組成は狭い範圍に限定される。Cu 又は Al 合金に Pb を含むことは鑄型に望ましくなく、またこの鑄造方法は切削が殆んど無用なので切削性を改良すべく Pb を添加することは無用である。炭素鋼は合金鋼に比較すると鑄造性悪く、かぶせ鑄造に對し最も適當な鐵合金は 18-8 不銹鋼である。熔解には Al, Mg 又は Cu 合金は通常ガス又は油加熱坩堝爐、鐵合金などの高融合金は炭素電弧爐が用いられる。かぶせ鑄造方法としては大體、壓力鑄造、遠心鑄造、真空又は吸引鑄造、普通の靜的鑄造の四つの方法が用いられ、それぞれ特徴を有している。最後に製品の鑄型からの除去、鑄物の清淨處理及び整直作業、表面仕上げ、検査などに就き述べられているが、この方法は切削加工その他の仕上げ行程が簡單で經費が少くしかも精密なのが特徴である。(牧野 昇)

性 質

過熱された鋼の粒界現象 T. Ko and D. Hanson, Iron and Steel, May 11, 1950 208~215

鋼の過熱現象はその鋼に固有な或一定温度を境として起り、過熱に依り結晶粒界に何等かの變化が生じ、その後の熱處理に依ても容易には恢復しないことが従來の研

究に依て知られている。著者等は過熱に伴う粒界の現象を研究した。その方法は豫めノッチを入れた試料をアルゴン氣流中で 950° に豫熱し、次にその爐内の 1300° 内外の過熱帯に移し、再び 950° の部分に移してから水焼入したものを破斷し、破斷面のオーステナイト粒界を直接顯微鏡で觀察した。過熱温度に伴う粒界表面の變化は次の三段階から成る。

(1) 950° では粒界表面はきれいであるが、温度が上昇すると共に極めて微少な介在物が出現し次第に數と大きさを増す。高温度から急冷すると析出介在物の數が減少する。これは析出が冷却中に行われることを示している。

(2) 或温度以上になると Mn に富む硫化物の微細な介在物が多量に析出する。その大きさは第一段階と同じく 0.5μ 程度である。この段階に達すると試料を研磨して 10% 硝酸、10% 硫酸水溶液でエッチすると粒界が黒く侵され過熱組織を現はす。

(3) 更に高温に加熱されて固相線を越へ可謂 Burning の状態になつたものは Mn 及び Fe に富む硫化物が球狀及び共晶狀羊齒形に析出しているのが見られる。焼入焼戻した試料を磨いて 2.5% 硝酸アルコール液でエッチすると粒界が白く残る。又硝酸アンモン液で電解エッチすると過熱状態のときは反對に粒界の網目が黒く侵される。即ち Burning した鋼では隣も粒界に偏析している。

以上三段階の温度は次の如くである。

試料	第一段階	第二段階	第三段階
T (0.85% 炭素鋼)	1150 ~1300°	1300 ~1350°	1350° 以上
S (0.47% 炭素鋼)	1250 ~1350°	1350 ~1420°	1420° 以上
VB (Cr-Mo 鋼)	1300 ~1400°	1400 ~1430°	1430° 以上

その他著者等は高温加熱に依る鋼の焼入状態に於ける機械的性質の變化を調べ、過熱温度域以下での高温加熱によるオーステナイト粒成長に基因する靱性の低下は回復し得るが、過熱温度域に達したものは一回の焼準操作で回復せぬが過熱温度範圍を徐冷するか、過熱温度直下で長時間焼鈍すると粒界に析出した介在物が減少し、過熱の影響を除かれることを知つた。(芥川 武)

焼戻鋼の應力一伸び曲線に於ける所謂「踊り場」の機構に就いて C. Boulanger; Comptes Rendus, 230 (1950), 11, 1074~76

著者は前報告に於いて、鐵に含まれる C, N₂ 又は O₂ が引張應力一伸び曲線の上に現われる鋭い降伏點、即ち

所謂「踊り場」の原因であり、時効がこれに關聯していることを示した。この報告は轉位論の立場から、この現象を解明したものである。焼戻鋼の場合も $\gamma \rightarrow \alpha$ 變態により生ずる體積變化の機械的効果とそれに伴い冷却過程中に起る時効を考えに入れると歪時効した鋼の一般的な場合と同じに論ぜられることを示している。

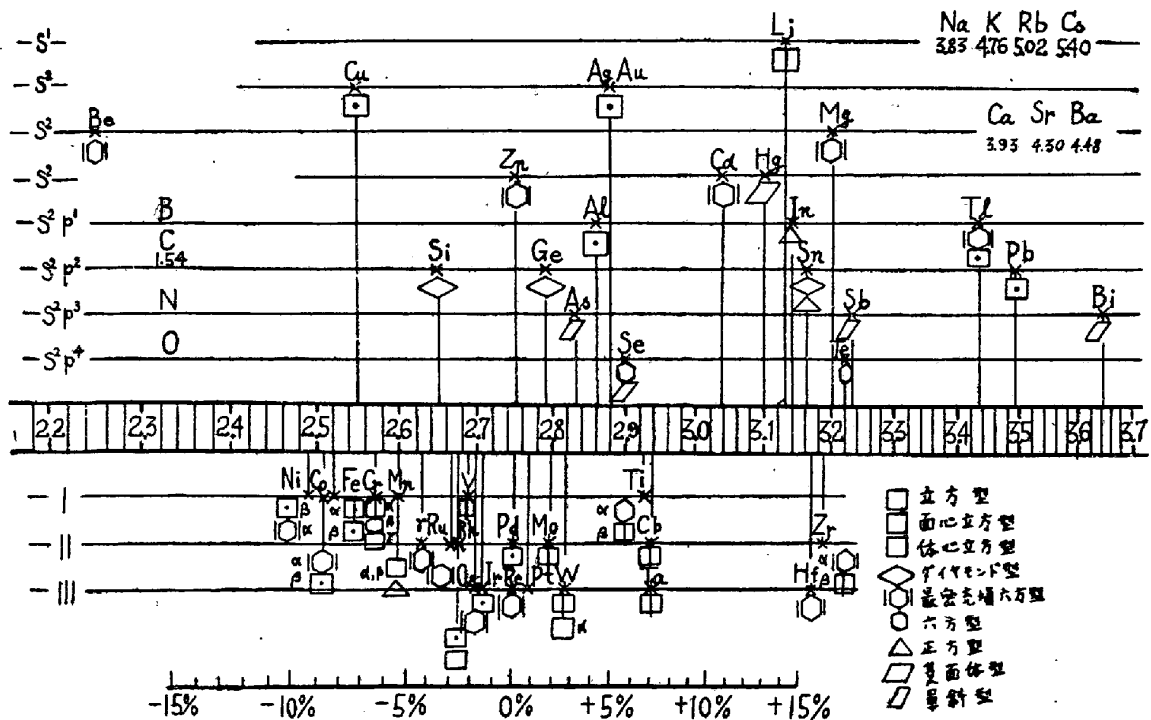
「踊り場」の生ずる原因は、組織の缺陷の周りにある原子の再排列が起り、完全な再結晶によらなければ消失しない安定な核が生成するためである。鐵又は鋼に於いては Ac_3 點以上に焼鈍しても一般には「踊り場」を消失させることが出来ない。これは $\gamma \rightarrow \alpha$ 變態による一種の機械的加工により、歪時効した鋼と本質的に同じ様に考えられるからである。

應力の影響により鐵の中に固溶した C 又は N 原子は内部摩擦の異常を示す様に擴散する傾向を持ち、應力が不均一である程大きくなる。或る應力がかかると C と N は最も荷重のかかつた核より追出され、滑り線が最大剪斷面に沿つて現われ、次第に波及して、次から次へと擴がる。しかしこれは孤立した原子よりも遙かに安定な核に關係しているため、この核を分解するには應力の大きな不均一がなければならず、そのため塑性變形は波及しない。鋼に認められる應力-歪曲線の特異性はこれにより生ずる。もし大結晶であれば、 $\gamma \rightarrow \alpha$ 變態の張力が少なく、滑りも容易なため、第一次引張り曲線では曲線の異常は生じない。また變態を有しないモリブデン及び珪素鋼板は充分高温に焼鈍すれば「踊り場」は消失す

る。オーステナイトより充分急速に冷却し、時効を抑えれば、踊り場は消失する。(牧野 昇)

粉末冶金による Fe-C 合金 (J.A. Judd: "Symposium on Powder Metallurgy" Iron and Steel Inst. London, Special Rept. 38, 1947, 117~22)

粉末冶金で製造されるこの合金の状態には次の2種類がある。(a) 粗鬆な製品で、容積で約 20~30% まで内部に空隙を持つているもの、(b) 緻密な製品で、正常の製造法で製せられた平衡態の物質の 90% 以上の密度を持つているものである。製造法としては次の3種類が採用し得る。(1) 豫め合金した鋼又は鑄鐵粉末による法、(2) 純又は軟鐵粉末と黒鉛粉末を混合する法で、これにより製造中 Fe_3C を生成する、(3) 純又は軟鐵粉末と Fe_3C を含む少量の合金とを混合する方法等である。出来るだけ密度の高い製品を造るためには、基礎的及び經濟的な考慮が成されねばならないが、このため制約される條件は壓力及び温度で、即ち最高 50tons/in² 及び 1150°C である。高炭素鋼(超共析及び含黒鉛鋼)に對しては、Fe 粉末に Fe_3C 及び黒鉛粉末を混合する方法が優れている。と云ふのは處理温度では Fe_3C は消滅しこのために結着性は強固になり、又物理的性質も改良されるからである。この方法による材料は航空機のピストンリング材に利用されている。この材料の彈性率は密度と殆ど直線的函數であるに反し、最終的な強度は高密度範圍で急激に増大するであろう。(長谷川正義)



基 礎

金屬元素の原子直径 P. Duwez: Metal Progress, 57—3, March, 1950, 348

合金の研究に於て、原子直径、合金原子價、結晶形等が重要な因子であることは W. Hume—Rothery の研究以後明らかであるが、著者は之等を示す圖(前頁参照)を提出した。直径の値は Mn 以外は Hume—Rothery の著書“金屬及び合金の構造”より採つたものである。なほ L. Pauling の原子直径に関する論文が J. Am. Chem. Soc. 69, 1947, p 542 に載つて居り之も参照した。

圖に於て、横軸に原子直径を取り、原子の最外電子の状態を示す各横線の上に直径値に應じ各金屬元素を示した。1番上の線は1箇の s 電子を持ち、d 電子を持たぬ週期率表 I-A 屬を示す。第2の線は1箇の s 電子と飽和した d 殻を持つ I-B 屬である。第3, 第4の線は前と同様に d 殻を持つものと持たぬもので、何れも2箇の s 電子を持つ II-A 及び II-B 屬である。その次の4本の線は2箇の s 電子と 1, 2, 3 及び 4 箇の p 電子をそれぞれ持つ III-B, IV-B, V-B 及び VI-B 屬を示す。原子直径軸の下に遷移元素を3つの系に分けて示した。

圖に於て縦の配列、即ち各横線は Hume-Rothery の所謂合金の原子價を示して居り、原子價は電子の状態から直ぐ分子様になつて居る。但し原子直径軸の下の各遷移元素は0價である。又可動尺度と云ふのは、或る2元素間の原子直径の差を%で表はす尺度であつて、この尺度の目盛と原子直径軸の目盛とは特別に目盛つてあるから、之を利用すれば容易に双方の原子の相對的な大きさの割合が%で判る。なほ結晶形をも示した。

(長谷川正義)

Fe に対する各元素の溶解度の系統化 III

固溶限のある場合 I. I. Kornilov, Izvest. Akad. Nauk. S. S. S. R., Otdel. Khim. Nauk, 1948, 369~76

α -Fe を基とする 3, 4 及び 5 元の或る程度溶解度を持つた合金系を、Fe と各添加元素の原子直径の差に基づいて、一般的に行われている方法に従つて系統化した。Fe と各元素の2元合金状態圖に於て、固溶限は周知の

様に金屬間化合物の形成によつて阻止されるが、これ等化合物の温度に對する安定度は、双方の原子直径の差が大きい程増大する。即ち、直径の差が 8% を越えると化合物の熔融點が高目になる。第 I 報に於て述べた様に原子直径の差が 8~15% の範圍にある 11 元素及び C 及び B は Fe との2元合金に於て固溶限を持つて居るが、3元及びそれ以上の固溶限のある合金は以上の條件の外、Cr や V が存在する場合にもその可能性があるもので、その數は2元系と同じ條件により組合される數よりも更に多い。3元合金で或る程度の固溶限を持つ系はその α -Fe 固溶體の形状から次の3種類に分けることが出来る。(1) 濃度3角形の Fe 隅に閉じた頂點を持つ固溶體を生ずる場合 (78 種の系にその可能性がある。); (2) Fe 隅に一方の開いた固溶體を生ずる場合 (可能性のある系 2); (3) 3つの頂點を圍む固溶體の生ずる場合。(可能性のある系 6)。又固溶限のある α 固溶體を持つ4元系も次の3系統に分けられる。(1) 濃度4面體が Fe 隅に於て閉じた立體的な頂點の固溶體を持つ場合 (可能性ある系 286); (2) 縁の開いた固溶體を生ずる場合。(可能性ある系 156); (3) 開いた面の固溶體を持つ場合 (可能性ある系 13)。更に以上の各系統の状態圖の典型的な例を示してある。(長谷川正義)

Fe に対する各元素の溶解度の系統化 IV

限定されたオーステナイト固溶體 (I. I. Kornilov; Akad. Sci., U. S. S. R., Izvest. Akad. Nauk S. S. S. R. Otdel. Khim. Nauk 1949, 449-59.) 3元及び4元平衡状態圖中の、室温に於けるオーステナイト範圍の一般的性質を、Fe に対する各元素の相對的な原子直径及び結晶構造に基いて豫測した。各型の例として Fe-Ni-P, Fe-Ni-Al, Fe-Ni-Cr, Fe-Ni-C-Be, Fe-Ni-Cr-C, Fe-Ni-Cr-Co, 及び Fe-Ni-Co-C 等の系を擧げた。P は α Fe 中で 1% 以下の溶解度、又面心立方格子の金屬(例へば Ni, Co) 中でも限られた溶解度を持つた元素の例である。Al は Fe 中で溶解度が 1% より大きい、これを除けば P と類似の舉動をする元素の例である。Cr (及び V) は α Fe 中に完全に溶解し得る元素である。なお、本文には新しい實驗値は何等擧げられていない。(長谷川正義)