

抄 録

—耐火材—

溶鋸炉用炭素煉瓦に及ぼす溶銑ならびに溶滓の影響

(W. Küntscher, J. Holzney: J. Iron & Steel Inst. 182 (1) (1955) p. 103)

実験室的試験の結果次の結論を得た。

①炭素煉瓦は 1300°C 以上で溶銑中に熔ける。

②溶銑中の Mn の%がますと炭素の溶解もます。

③溶銑中の Si の%がますと炭素の溶解はへる。

④溶銑中の FeO および MnO の%は 1600°C 以上では著しく減少する。この原因は炭素の溶解が著しくましその還元力がますからである。(三輪基治)

珪石煉瓦中の鉄の斑点と耐力の関係 (J. Laming, D. Mitchell, G. R. Rigby: Gas Council Research Communication G. C. 27, 1955 p. 33~46)

珪石煉瓦中の鉄の斑点は CO を分解し C を沈積する触媒作用をする。然し之は実際問題には関係ない。といふのはこの分解は 450°C 附近でおこるものであるがこの温度はレトルトの温度の外にあるからである。純粋なメタンの鉄による分解は 800°C で起るが市ガスの様な不純なガスの分解は 800°C でも起らない。結局珪石煉瓦中の鉄の斑点は炭素の沈積作用には全く無関係である。然し乍ら 1400°C では石炭灰に依つて浸蝕をうける。この浸蝕は予め煉瓦中に 4% の Fe₂O₃ を添加しておくことに依つて防止できる。(三輪基治)

歐洲における平炉と塩基性煉瓦の使用実績 (A. H. Sommer: Metal Progress. April (1956) p. 443~444)

著者が 1955 年の夏歐洲へ行つた報告である。英国の Steward Lloyed Co. の Bilston 工場の結果は天井の寿命にして 1107 回, 1423 回, 2205 回に達している。2205 回の間に於ける出鋼量は 12,200 t であつた。炉の能力は 60 t である。熱銑 60% を用いている。炉の構造は谷煉瓦を 4 環毎に 2 環のリップ (山) 煉瓦を置く。山煉瓦を 2 組づつ T 字形金物で吊る。この T 字形金物は円弧状支持金物に吊る。谷煉瓦は普通の張合アーチにつんでいゝ。山煉瓦の長さは 19³/₄" 谷煉瓦の長さは 11³/₄" になつてゐる。巾は 2³/₄" 厚み (底面における弧長) は 2³/₄" である。山煉瓦の最外側の厚みは 8" である。谷煉瓦を時々さしかへ修理をしている。使用煉瓦は焼成クロムマグネシアである。なお 1 回の作業時間は 7 時間が少しかける程度。独逸 Duisburg の Mannesman 会社の第 2 工場では {新設工場で 1 炉の能力 150 t} 現在天井には珪石を用いているがいつでも塩基性にかえられるようにしてある。第 1 工場は珪石天井をつかつてゐる炉と塩基性天井をつかつてゐる炉とあつた。能力は 85 t 珪石の場合 400 回塩基性で最高記録は 1490 回平均 900~1000 回という程度である。25% の Hot blown metal を用いる。作業時間は英国同様 7 時間足らずである。1490 回間の出鋼量 127,000 t であつた。チェッカーにも塩基性煉瓦を用いていた。

デンマークのデンマークローリングミル会社 (Fre-

derik svaerk) では 523 回しか天井がもたぬ。出鋼量 60,100 t にすぎぬ。しかしここは冷銑法で 17% 銑鉄とスクラップを原料としていた。作業時間 10¹/₂ 時間、突当り壁蓄熱室天井格子を塩基性にしてゐる。

一般に天井は焼成クロマグを用い登り突当りは不焼成もしくは焼成クロマグを用いているが珪石も用いられる。各国の様子を表示すると次の通りである。

	平炉 数	珪石 天井	塩基性 天井	スラッグ ポケット フアンテ エイル	塩基性 格子
ドイツ (西)	199	107	92	21	25
フランス	124	107	17	2	8
イタリア	64	54	10	6	—
ユーゴ	24	—	24	2	—
オーストリア	24	2	22	17	5
スエーデン	44	28	16	9	2
ベルギー	18	16	2	—	—
デンマーク	8	4	4	1	1
フィンランド	2	—	2	—	1
ギリシヤ	2	1	1	—	—
オランダ	10	2	8	1	—
ザール	12	6	6	2	—
トルコ	6	2	4	1	1
合計	537	329	208	65	43

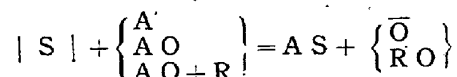
(三輪基治)

—製 鋼—

脱硫反応の系統的研究 (B. Marincek: Rev. Mét., 53 (1956) 1, pp. 67~75)

1953 年の世界の銑鉄生産量を 160×10⁶ t 以上と見積ると、約 1²/₃×10⁶ t の硫黄が取除かれたことになるが、新しい脱硫法も含め、系統的に脱硫というものをみてみる。

一般に脱硫は |S| + A = AS (|S| は鉄に溶解している硫黄) で表されるから、反応エンタルピー (自由エネルギーを指す)、|S| の活量、A および AS の活量によつて支配される。スラッグの生成されるときは、|S| + AO = AS + O あるいは |S| + (AO) + |R| = (AS) + (RO) (R は還元剤である) となり、後者は |S| + A = AS, AO = A + O, R + O = RO に分解できる。以上をまとめると、

そこで Fe 中の S の挙動を考え、その活量係数におよぼす共存元素の影響を整理している。次に $xA + S_2 = A_xS_2$ に従つて、13 種の硫化物について安定性を論じ、とくに SiS₂ は不安定ではあるが昇華点 (~1200°C) の大変低いことを指摘した。また $R_xO_2 = xR + O_2$ によつて、20 種の酸化物につい

て熱力学的数値を挙げ、硫化物の ΔG° を縦軸に、酸化物の ΔG° を横軸に取つて (1500°C), Fe, Mn, Mg の作る直線にはほぼ回帰されること、Ca は上、Al は下方に偏ることを示した。還元力の強いほど、浴を酸化から守つて脱硫にはたらく。

次にスラッグを作らない脱硫を論じ、とくに Si については鉄鉄の真空溶融による脱硫と結びつけた。スラッグによる脱硫として第1に塩基性スラッグでは、生成される硫化物の安定性、スラッグ塩基度、浴の a_{Si} (活量)、温度などと共に、とくに還元条件 (浴とスラッグの酸素の分圧が決定的な因子であることを示し、高炉が脱硫にとつて効率のよいことを説明している。第2に酸性スラッグでは、 $|S| + (SiO_2) + 2C = SiS(g) + CO$ に従つて脱硫されるとし、シリケート濃度が高くて流れのよいこと、温度の高いこと、浴の Si の高いことおよび外圧のできるだけ低いことが有利であり、真空冶金に欠くことのできない反応としている。(松下幸雄)

塩基性転炉の脱流 (J. Wampach, A. Decker: Rev. Mét., 52 (1955) 11, pp. 887~894)

鉄鉄中の S は 0.025~0.080% であり、高炉操業、ミクスー前後の脱硫で異なる。この他 S は、転炉では石灰、石灰石、ライニング・タールのような鉱物質、更にスクラップその他の差物から入ってくる。ことに石灰の S は全体の22~36%を占めるから少いほどよい。石灰石を高炉ガスで焼くか、石灰を 3mm 以下に篩別ける。この後者では SiO_2 も下がる。破碎篩別けの石灰と然らざるものにつき、鉄鉄中 S を 0.05% にそろえ、Mn% と脱硫率の年間平均 (1944~1954 年) を調べると、前者では脱硫率が同一 Mn% に対し約 12% 増し、3mm に篩別けることは Mn 0.1% 増に当る。(ただしいずれも遊離 CaO は 14~16% である)

次にトーマス法の初期脱硫については、転炉々口から 1~2% のソーダを投入しておき、溶銑を入れて約 1mm 吹いた後ノロ掻きして石灰を装入する。工業用純 N_2 で吹くこともできるが、43~50% の S が除去される。ノロ出しに手間が掛る。トーマス操業中の脱硫については次のような各因子に別けて考えることができる。

1. 鉄鉄の S 含有量: HADIR の 1953 年前期 6 カ月のデータによると、Mn 0.33%, 遊離 CaO 14~16%, 石灰はサイジングしたものについて、鉄鉄 S と脱、復硫率の関係を調べると、丁度 $0.035 \pm 0.004\%$ のところで脱硫率が零になる。これは 1939 年の Mn 0.42%, 遊離 CaO 14~16%, サイジングしない石灰という条件より脱硫良好である。ただ石灰のサイジングによつて強塩基性スラッグができ易くなるので、石灰中 S のみによつては説明できない。2. 転炉スラッグ中の遊離 CaO: これは全 $CaO-CaO_2CaO-SiO_2-CaO_3CaO \cdot P_2O_5$ から求め、フェライトは無視しているが、Mn 0.35%, S 0.035% (石灰はサイジングせず) で遊離 CaO と脱、復硫率を調べると、15.2% のところで脱硫率が零になつている。3. 鉄鉄中 Mn: Mn のたかいほどよく脱硫され、Mn 0.8~1% のようにたかいと著しい差はでてこないが、Mn, S とともに低いと敏感である。成品が S 0.040% 程度でよく、鉄鉄 S も 0.06% を越えなければ、Mn

0.33% でよく、何も 0.4% にする必要はない。4. 送風: O_2 富化にしても O_2 -水蒸気にしても大差ない。5. 脱硫の程度: 仕上 P の低いほど、初期 S からの脱硫がよい。6. 温度: 1640°C 上下の 2 グループを較べたが、高い方がややよいぐらいで大差はない。7. スラッグ Fe 分: これの多いほど温度もたかく流れがよいから脱硫し易くなる。(J. Welter とは逆の結果であるが)

最後に操業末期後の脱硫として、溶鋼 t 当り 5~10 kg のソーダで第2ソーダスラッグを作ること、あるいはキルド鋼にするため、第2転炉に石灰、螢石、Fe-Si, Al の混合物を入れておき、第1転炉排滓後の溶湯を注入して短時間吹くと S も 0.03~0.04% から 0.01% に低下することが述べられている。(松下幸雄)

スラッグとの混和による脱硫 (R. Perrin: Rev. Mét., 52 (1955) 6, pp. 473~476)

鋼中の S の有害の度合を考察し、脱硫法全般についての見解を述べている。ただし含 Mn 鉄の硫化物介在物のデカンテーション分離とか、平炉内の脱硫。ソーダ類による溶銑脱硫には精しく触れず、人工スラッグと溶銑または溶鋼との混和エマルジョンによる脱硫を説明している。しかし約 35% 酸化鉄の酸性スラッグによる混和脱硫も、実用上は 0.025% 以下にはならないので、両者の反応は一般に複雑であるからまず固体スラッグの利用から考えている。これではスラッグ成分を粉体としても、それが相互に結合して溶融後反応するだけの時間がないので、結局スラッグが必要となる。鋼を冷やさないように過熱しておき、鋼にも一度に入れず段々投入することにする。

第2に $CaO-CaF_2$ 系スラッグによる脱硫がある。丁度アルミナを氷晶石に溶かして溶融点を下げないように、80% 螢石、20% 石灰で実験すると良好な脱硫が得られる。ただ螢石には珪酸分の少いほどよいわけだが、値段の高くなることも考えて一番経済的な組成をきめることになる。

第3に溶銑の単一スラッグによる同時脱珪、脱硫については、IRSID で研究されている酸素吹精による脱珪と Bo Kalling 法 (廻転炉における固体石灰による脱硫) との組合せに代つて、 Fe_2O_3 48%, Al_2O_3 8%, CaO 33%, MgO 11% といどのスラッグと含 Si 溶銑とを混和して Fe_2O_3 の大部分を還元し、 SiO_2 34%, Al_2O_3 10%, CaO 41%, MgO 12% の組成になると共に脱硫力を持たせるという方法を提唱している。たとえば実験によると、処理前 Si 0.90, S 0.09% のものが処理後に Si 0.50%, S 0.04% となり、他の例では Si 0.85, S 0.08% のものが Si 0.48%, S 0.03% となつている。ここで Fe または Mn も回収できる利点があり、高炉で Mn を節約して酸性操業を行つて生産量を上げることができ、低 Si になれば僅かなスラッグで平炉脱硫ができるという間接的な利点も考えてよかるう。

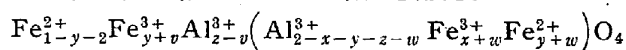
(松下幸雄)

スピネル $FeO \cdot Al_2O_3$ およびスピネルと Fe_3O_4 ならびに Al_2O_3 との固溶体生成 (A. Hoffmann, W. A. Fischer: Z. Physik. Chemie, 7 (1956) 1/2, 80) 試料として、Wüstite はメルクの Fe_2O_3 を 1400~

1450°C でアームコ鉄ルツボ中に溶かし、銅金型に鑄込んだ。Fe 含有量は化学量論的な 77.73% に対し、76.70~76.80%，格子常数は 4.309~4.311 Å である。Al₂O₃ としては、γ-AlOOH を 1200 および 1500°C で 24 h 焼いた α-Al₂O₃/1 と α-Al₂O₃/2，電溶コランダム α-Al₂O₃/3，および水酸化アルミニウムを 830°C で 24 h 焼いた γ-Al₂O₃ を用いた。いずれも粒子は 0.06 mm 以下である。これ等の混合物を 5~10 g，Degussit (電溶アルミナ) ルツボに取り、気密管中でアルゴン雰囲気の下に 600~1800°C の加熱を行つた。これ等の試料は CoK_α 線を使う粉末法で、格子常数の決定に供した。

スピネル FeO·Al₂O₃ の生成が X 線的に検知される温度は、Al₂O₃ の調製温度とともに増し、50 h 加熱のとき、γ-Al₂O₃、α-Al₂O₃/1, 2, 3 に対しそれぞれ 650, 680, 750, 790°C である。スピネルの格子常数と加熱温度との関係を調べると、650~800°C では 8.164~8.187 Å，800°C 以上では緩やかに減少して 1500°C で 8.150 Å となる。それ以上は急に減少して 1800°C では 8.100 Å となる。スピネル生成の初期には格子が乱れている。使用した Al₂O₃ にもとずく差異は明らかでない。

Wüstite と Fe₂O₃、Al₂O₃ とを混ぜ、1400~1600°C でアルミナ・ルツボ中に少くとも 30mn 大気中加熱をすると、スピネルと Fe₃O₄ との固溶体が生成し、格子常数と Fe₃O₄ Mo 1% との関係は、0~5% 間と 15~100% 間が線型で、それぞれ正規格子、逆格子に対応し、その中間は遷移状態である。これは Fe²⁺Al₂³⁺_uFe_v³⁺O₄ 型で一般に下記のように表わされ、(1) 正規格子、(2) 遷移状態、(3) 逆格子に対する条件を附記すると



$$(1) \quad 0 \leq u \leq 0.10, \quad 0 \leq x \leq 0.10, \quad y = z = v = w = 0$$

$$(2) \quad 0.10 \leq u \leq 0.30, \quad x = 0.10, \quad 0 \leq y \leq 0.20, \\ 0 \leq z \leq 0.80, \quad v = w = 0$$

$$(3) \quad 0.30 \leq u \leq 2.00, \quad z = 0.80, \quad 0 \leq v \leq 0.80, \\ 0 \leq w \leq 0.90 (v > w < 0.80)$$

更にスピネルは 0~21.2 Mo 1% Al₂O₃ の範囲で固溶体を生成し、空隙を□で表わすと、Al₂O₃ は Al_{8/9}³⁺□_{1/9}(Al_{16/9}³⁺□_{2/9})O₄ のようになっていて、固溶体は Fe_{1-b}²⁺Al_{8b/9}³⁺□_{b/9}(Al_{16-2b/9}³⁺□_{2b/9})O₄、0 ≤ b ≤ 0.168 である。(松下幸雄)

FeO-Al₂O₃ 系の平衡状態図 (W. A. Fischer, A. Hoffmann: Arch. Eisenh., 27 (1956) 5, 343)

FeO と耐火材との高温反応に関する知識を深めるには、FeO と他の酸化物との 2 元状態図が基になる。ところが、FeO は 570~1370°C 間で Fe_{1-x}O (0.05 ≤ x ≤ 0.13) すなわち Wüstite であり、1370°C で溶けはじめ、1600°C で化学量論的な FeO となる。このような FeO と Fe₃O₄ との固溶体生成の度合いは Fe²⁺+Fe³⁺/Fe²⁺ で表わされ、温度、酸素分圧および共存酸化物に影響されるが、SiO₂ 添加とともに小さく近づき、CaO 添加とともに大きくなる。この 3 価の Fe の存在を考慮に入れて平衡状態図を作製した。

試料の FeO は、酸化鉄をアームコ鉄ルツボ中に 1400°C で溶かし、銅金型に急冷した。含有 Fe は 76.70~

76.80% (化学量論的には 77.73%) であつた。Al₂O₃ は水酸化アルミニウムを 1500°C×24 h の条件で焼き、α-Al₂O₃ として用いた。粒度はいずれも 0.06 mm 以下である。熱分析を行うには、シリマナイトまたはアルミナ管中をアルゴン・ガスで洗いながら、組成に応じて鉄またはアルミナ・ルツボを用いた。加熱炉はタンマン電気炉、ロジウムまたはモリブデン炉である。1500°C 以上の測温には、とくに PtRh-18 熱電対を使つた。凝固試料は、化学分析、顕微鏡試験、X 線廻折 (CoK_α 線) などによつて調べた。

この結果、次のようなことが分つた。FeO はスピネル (FeO·Al₂O₃) と共晶を作り、それは ~5% Al₂O₃、1330°C である。スピネルの溶融点は 1780°C であり、Al₂O₃ とともに 1500~1750°C で固溶体を作り、1750°C では 64.2% Al₂O₃ となる。更にそれは Al₂O₃ と共晶を作り、それは 65.0% Al₂O₃、1750°C である。Al₂O₃ は FeO を固溶することができるが、1500°C で 1.5%、1750°C で 6.5% である。これは菱面体格子で、飽和点において a=5.135~5.140±0.002 Å，α=55°17'±1' となるから、純 α-Al₂O₃ より a が大きい。約 25% Al₂O₃ を境とし、それ以下で金属 Fe、それ以上ではスピネルと Fe₃O₄ との固溶体 (マイクロ硬度を測つてたしかめた) が第 3 相として存在する。これは微量の Fe³⁺ が残存するからである。(松下幸雄)

溶融 Fe-Si ならびに Fe-C-Si 合金中の Si の活量 (J. Chipman, J. C. Fulton, N. Gokcen and G. R. Caskey, Jr.: Acta Metallurgica, 2 (1954), May, p. 439~450)

Fe-C-Si 系は鉄冶金に於ける最も重要な系の一つであるが、従来固体状態の研究は進んでいるが、溶融状態の研究は殆んどない現況である。ためにこの空白を埋めるべく表題の如き系の Si の活量を測定した。

まづ Fe-C-Si 系の C 飽和溶解度を Si 高濃度域まで延長、実測し βSiC と黒鉛の共存する平衡組成を各温度につき次表の如く求めた。

Temp. (°C)	Mol fraction		Weight per cent	
	C	Si	C	Si
1690	0.0184	0.377	0.49	23.7
1600	0.0155	0.370	0.41	23.1
1490	0.0123	0.361	0.33	22.4
1420	0.0105	0.355	0.28	21.9
1290	0.0075	0.342	0.20	20.9
1200	0.0058	0.332	0.15	20.2

黒鉛と βSiC が共存する場合は一定温度で、上記組成の Si, C の値で常に一定組成を示す。この Si 濃度以上の溶解度に関する若干の実験を行つたが、明確な結果は得られず今後の研究が俟たれる所である。

さて Fe-Si, Fe-C-Si 系の Si の活量測定は溶銀—溶鉄の分配平衡を用いる慣用方法によつた。石英坩堝に 10~11 g の銀と 9~10 g の合金をとかし、Ar ガス気流中、1420±5°C 約 40 分保持した後、急冷し分析試料をとる。

かくして得た実験結果ならびに曾て著者らにより行わ

れた実験結果などを適時参照して、Fe-Si 系の稀薄溶液における Si の活量係数の温度函数として次式を与えている。

$$\log r_{Si}^0 = -6,100/T + 1.21$$

1,420°C で $\log r_{Si}^0 = -2.40$ となるが、この導出に用いた式の誤差を考慮に入れて $\log r_{Si}^0 = -2.40 \pm 0.27$ という値で誤差範囲を示している。

引続き Fe-C-Si 系に拡張し Si の活量係数に及ぼす C の影響を調べた。この影響は次の相互作用係数で表わされる。すなわち

$$r_{Si}^{(C)} = r_{Si}^0 / r_{Si}^0$$

こゝに r_{Si}^0 , r_{Si} はそれぞれ Fe-Si 二元系, Fe-C-Si 三元系の Si 活量係数である。 $\log r_{Si}^{(C)} - N_C$ の関係を求めると Si 濃度 (0.17~0.36, モル分率) に依存せず直線関係が得られ次の式で与えられる。

$$\log r_{Si}^{(C)} = 5.5 N_C$$

この係数を interaction parameter と呼称しているが、曾て Körber & Oelsen により測定された結果を再計算すれば、パラメーターは 4.4 となる。この実験温度は 1,600°C であり、温度差を考慮するならばかなりよい一致を示していると述べている。この値から推察される様に正の値を示している事から Si の活量ないし活量係数は C 元素の添加によつてかなり著しい増大を示す事を知る。

さらに計算により 1,500~1,700°C の範囲に亘り Si の活量係数を求め、C 飽和 Fe-C-Si 三元系の Si の活量に関し次式を与えた。

$$\log a_{Si}(\text{sat.}) = -5,330/T + 1.81$$

最後に Gibbs-Duhem 式より Fe の活量, 活量係数を算出している。

なお実験は 1,420°C のみであるが、従来までの既知データと組合せ縦横な計算を行い、結果の検討、補正に役立っている点参考になる所が多い。(大谷正康)

熔融 Ag-Al, Fe-Al, Fe-Al-C, ならびに Fe-Al-C-Si 合金中の Al の活量 (J. Chipman & T. P. Floridis: Acta Metallurgica, 3 (1955), Sep., p.456~459)

溶融金属内の諸反応を研究するにあたり、溶質元素の活量が不明確のために正確な考察が出来ない事が多い。例えば Al による溶鋼の脱酸平衡を求める場合にも、溶鋼中の Al の活量が従来までは信頼する値がなく、正しい結果を出す事は困難である。溶鉄中の Al の活量を求めるためには従来は溶鉄-溶銀の分配平衡から求めたものであるが、この場合溶銀中の Al 活量はそのモル分率に等しいものと見做したため、かなりの誤差の原因となつている。そのため溶鉄中の Al の活量も必然的に不正確な値となつていたが、Ag-Al 系の新しい測定結果を検討し、同一の分配実験を行い、上記鉄合金中の Al の挙動に関し、新しい知見を提供した論文である。

まず予備的考察として Ag-Al 系の Al の活量に関し、Hillert により行われた電気化学的実験結果を参照し、溶銀中の Al の活量に評価し、次に溶銀-溶鉄間の Al 分配実験を行った。

実験装置は簡単でアランダム坩堝 (C 飽和系では黒鉛

坩堝) に 50g の金属を入れ、密閉容器, Ar ガス気流中で溶解し、1600±10°C で 45 分間保持したのち、石英細管で試料を採取する。Fe-Al 系の実験結果 (溶解数 8 ケ) より本系の Al の活量係数は次式で示される。

$$\log r_{Al}^0 = -1.51 \pm 2.60 N_{Al}$$

無限稀薄に於ける活量係数 $r_{Al}^0 = 0.031^*$ となる。引続き Fe-Al-C (15 例), Fe-Al-C-Si (4 例) 系につき同様分配実験を行い Al の活量係数に及ぼす C, Si の影響を調べた。この結果によると Al の活量或は活量係数は C, Si の共存によつて増大し、 $\log r_{Al}^{(C-C)}$, $\log r_{Al}^{(Si-Si)}$ (共に atom fraction) の関係は類似の傾向を有し、略々直線に近い関係を示すが、C, Si の濃度が濃くなるにつれて下方に彎曲している。

相互作用係数として一括すれば下表の通り。

$$\epsilon_{Al}^{(Al)} = \partial \ln r_{Al} / \partial N_{Al} = +6.0$$

$$\epsilon_{Al}^{(C)} = \partial \ln r_{Al} / \partial N_C = +6.7$$

$$\epsilon_{Al}^{(Si)} = \partial \ln r_{Al} / \partial N_{Si} = +6.9$$

本表より稀薄系に於ける各溶質元素の Al に及ぼす影響の程度を知る事が出来る。

更に Fe-Al-C 三元系の C 飽和溶解度を同時に測定し、1600°C で次の関係が成立する。

$$\log N_C = -0.68 - 1.17 N_{Al} \quad (N_{Al} = 0.36 \text{ まで})$$

この結果によれば Al の添加により C の飽和溶解度は減少する事を知るが、この点からも C の活量に及ぼす Al の影響を求める事が出来る。即ち $\partial \ln r_C / \partial N_{Al} = +2.7$ ($0 < N_{Al} < 0.36$) なる正の値を示し、C の活量係数は増大する事を知る。

* 訳者註: 曾て報告された値は $r_{Al}^0 = 0.043$ で大体低い値に訂正されている。(大谷正康)

— 鑄 造 —

マンガン鑄鋼 (I) (E. Piwowarsky and H. L. Roes: Foundry Trade Journal, 100 (1956) 2060, pp. 141~149)

本論文はマンガン鑄鋼 (11.57~13.41% Mn) における燐の影響、肉厚と鑄込温度と組織 (結晶粒の大きさと炭化物の析出) の間の関係及び熱処理に関する実験について述べたものである。

P を 0.04% 以上連続的に加えると、撓み及び曲げの強さは初め少し増加した後著しく減少した。これらの試験では常に新溶解の試験片の値は再溶解のそれよりも高かつた。P の含有量が増加すると、結晶粒の内部及び境界に析出する Fe-Mn-P 化合物が次第に無秩序に分布した。

試験片は (a) 新溶解, (b) 二重溶解及び (c) 再溶解の三種類の溶解で作つた。(a) は普通鋼の鋼屑と押湯を塩基性炉で約 1400°C に溶解し、酸素ガスを 10 気圧で 3 分間吹込み、1500~1600°C に上昇させると熔湯は沸騰して C は 0.10% 残して酸化した。次に石灰を加えて脱 P し、更にフェロマンガ及びフェロシリコンを加えた。加熱時間は 3.5~4 時間であつた。(b) は鋼屑

とへマタイト銑をキューボラで溶解し、次にベッセマー転炉で吹いて Si, Mn を除去し、C は 0.50% 迄減少させ、更に電気炉で 0.30% C まで脱炭してから鉬石を加えて 0.10% C 迄脱炭した。これ以後の処理は (a) と同様で、全加熱時間は約 2.5 時間であつた。(c) は主として Mn 鋼屑を使用して熔解した。(c) は (a) よりも C 及び Mn の含炭量が高く、熔融点が低いので、熔解時間は短く 2.5~3 時間であつた。これらの三種類の試験片の組成は 1.10~1.26% C, 0.39~0.77% Si, 11.57~13.41% Mn, 0.034~0.072% P, 0.008~0.030% S であつた。

次に、一次組織に対する鑄込温度と肉厚の関係を測定するために、直径 10, 20, 30, 40, 60, 80 及び 100mm の試験棒を (a) 及び (b) の熔解で 1460~1700°C の鑄込温度で鑄込んだ。温度測定には Biopix 高温計を使用した。破面検査では何れの場合も 1530~1550°C の鑄込温度の時に結晶粒内に著しい変化が生じた。即ち細かい結晶粒をした鈍い破面は明るい銀鼠色の粗大な結晶粒に変化した。顕微鏡組織ではこれは結晶粒の著しい成長と形状の変化となつて現れた。又横鑄込みでは直径 60mm 以上の試験棒はその下半分よりも上半分の方が粗大な結晶粒を示した。これは静圧の不足によるのであつて縦鑄込みではこの現象はなかつた。試験棒と湯道の顕微鏡組織を比較すると、炭化物の析出量は湯道の方が多かつた。この理由は湯道は熔鋼が通過するので砂が加熱される為に冷却速度が遅くなるからである。(平野見明)

マンガン鑄鋼 (II) (E. Piwowarsky and H. L. Roes: Foundry Trade Journal, 100 (1956), 2061, pp. 177~181)

本論文は前号に引続いて実験結果を記したものである。肉厚の組織への影響は次の如くである。前号の (a), (b) 及び (c) の何れにおいても肉厚が厚くなるにつれて結晶粒の大きさは急速に大きくなつた。又約 1550°C の鑄込温度で肉厚に無関係に、結晶粒の形状が球状から樹枝状へ、或は微細から粗大へと突然変化した。その樹枝状組織でも結晶粒の成長が見られたが、この成長は一様ではなかつた。しかし (a) は樹枝状品を呈する傾向が少く、1650°C でも球状の結晶粒を呈することがあつた。肉厚が厚くなるにつれて炭化物の析出量は増加したが、鑄込温度が高くなるにつれてこの傾向は次第に肉厚が薄くても著しくなつた。これらの理由から鑄込温度は出来るだけ長く流動性を保つような最低の温度を使用するように努力すべきである。

熱処理の影響を調べるために、1500°C で一緒に鑄込み、(1) 鑄造のまま、(2) 1050°C に 1.5 時間保持後に水焼入、(3) 前記 (2) と同様な熱処理後に 1200°C に 1 時間加熱の三種類の試験片で行つた試験の結果は (1) 撓み量 4mm で横断強さ 52 t/in²; (2) 55mm で 94 t/in², (3) 11mm で 45 t/in² であつた。又焼鈍時間が長すぎたり、加熱温度が高すぎることは結晶粒の成長の原因になる。即ち 1050°C で 1.5 時間迄は結晶粒の改良を示したが、それ以上の温度及び時間では結晶粒の成長を示した。

結晶粒の数の測定は 30 個の結晶粒の占める面積を

100cm² に対する百分率で示した。(b) の熔解で鑄込温度が 1450°C と 1520°C の場合には、肉厚が厚くなるにつれてこの百分率は初め徐々に上昇するが、炭化物の析出の為に直径 60mm の附近で少し減少し、それから再び結晶粒の著しい成長のためにこの百分率は急激に増大した。(a) の場合も (b) と概して一致した。表面積/容積と結晶粒数の百分率とは略々反比例の関係にあつた。これらの結果は結晶粒の大きさが鑄込温度と肉厚によつて決まる事を示している。そして肉厚及び結晶粒の大きさが与えられると何度で鑄込めばよいかという事がわかることになる。(平野見明)

—加工—

熱間ストリップミルロール温度の研究 (A. M. Belansky, C. F. Peck: Iron and Steel Engineer, Mar. (1956) p. 62)

ブラシ式熱電対を使用してストリップミルロールの表面温度を圧延中に測定した結果の報告であつて、ロール折損の原因を調べる計画の一部である。この研究は 1954 年 Bethlehem Steel Co. で始められ、使用した熱電対はこの会社の研究所で作られたものであつて、鉄線とコンスタンタン線から出来た 2 つのブラシから出来ており、ロールの表面上に 3/4" の間隔で保持する。ロールとコンスタンタン線のブラシの接触点が測温点で鉄ブラシは回路を作るために使用される。

この熱電対の補正は回転する合金鑄鉄製円板の一方の側面にブラシ式熱電対を接触させ、この表面に設置した普通の熱電対と比較して行い、円板の反対側をトーチランプで加熱した。1) 表面速度、2) 接触圧力、3) 接触面、4) 表面状態、5) 表面の潤滑の条件をかえて補正したが、その補正曲線は ±20°F の範囲内で同じ傾向を示した。ロールスタンド No. 6 及び No. 9 の 27" のワークロールへの圧延物の入口及び出口に出来るだけ近くに熱電対をおいたが、熱電対のとりつけ装置、スプレイング、スラブガイド、バックアップロール等によりある程度の制限をうけた。

測定温度の記録には連続式記録計を使用した。

圧延物がロールに接した直後にロールの温度は急に上るが次第にゆるやかになり、圧延物の後端が通過する時に最高温度となり、その後急に下る。

この測定された表面温度はワークロールの温度分布を計算するための仮定位に近いことが確認された。

(安原四郎)

—性質—

低炭素マルテンサイト (R. H. Aborn: Trans. A. S. M. 48 (1956) pp. 51~85)

本稿は 1955 年の Edward Demille Campbell 記念講義である。最大 0.2% 以下の C 鋼のマルテンサイトは強度、靱性、成形性、熔接性においてすぐれた性質を有するので注目されるに到つた。又、このような低炭素焼入焼戻鋼は著しい良好な靱性のため高压容器の材料として最近使用されるに到つた。一般にこの種の鋼に対して低炭素マルテンサイトという名が付けられている。本講義では低炭素マルテンサイトの基本的性質と内部構造に

ついて文献をまとめて報告している。

この低炭素鋼は、焼入中 Ms (マルテンサイト生成温度) が高いために焼戻を受ける。この現象を Q-tempering と呼んでいる。この Q-tempering 中に“ストロー”型のセメントタイトが形成される。そしてこの“ストロー”型のセメントタイトは焼戻中に生長する。1/32" の寸法の 10 13 鋼の Q-tempering 中に形成した“ストロー”型セメントタイトの大きさは巾 $3.5 \times 10^{-3} \mu$ 、長さ $16 \times 13^{-3} \mu$ 程度のものである。

低炭素マルテンサイトの文献をまとめてみると、3つの特徴があることが明らかである。

(1) 低炭素マルテンサイトの Ms 温度は比較的に高いので焼入中に焼戻を受ける。それで残留応力、残留オーステナイトが少なく、かつまた時効硬化による応力増加の心配がない。

(2) Q-tempering 中に生ずる“ストロー”型セメントタイトは焼戻によつて生ずる炭化物と同じものである。

(3) 高炭素マルテンサイトが第1段の焼戻で低炭素マルテンサイトと ϵ -炭化物に分解するような現象は低炭素マルテンサイトの焼戻中ではあらわれない。第1段の焼戻では Q-tempering で生じた“ストロー”型セメントタイトの生長と“ストロー”型セメントタイトの新しい層の生成とが行われる。(上野 学)

鋼の疲労限と振り試験の性質との間の関係について (S. T. Ross, R. P. Sernka & W. E. Jominy: Trans. A.S.M. 48 (1956) pp. 119~148)

本稿においては、焼戻した低合金鋼の最大疲労限が振り降伏強度から近似的に概算し得ることを疲労限と振り試験の性質の関連から明らかにしている。これらの実験結果を総括すれば、

(1) 実験に供した SAE 2340, 4052, 4063, 4140, 4340, 5150 鋼においては、振り降伏強度と或るロックウェル硬度値までの硬度との間には直線的関係がある。そしてこれは先に報告した上記合金の疲労と硬度との関係によく似ている。

(2) 疲労と硬度との関係において直線関係よりはずれる点は振り降伏強度と硬度の関係の場合よりもロックウェル硬度で 5.5~5.7 だけ低いところより始まる。

(3) 電子顕微鏡によると、振り降伏強度と硬度との関係にて直線関係よりはずれる範囲の高硬度焼戻したマルテンサイト中には微細に点在した“percarbide”が存在する。

(4) 電子顕微鏡によると、200~350°F で1時間以上焼戻したマルテンサイト葉の周囲に“percarbide”のフィルムが形成されている。

(5) 振り試験した試験片を電子顕微鏡で調べても、マルテンサイト中には網状の“Subgrain”の存在がみとめられなかつた。

(6) 同じ条件で焼戻した各種の鋼を電子顕微鏡でも、微細構造上の差異はみとめられない。

(7) 振り試験の結果3種の破断の形の存在が明らかになった。即ち (イ) 試験片の軸に垂直な面における剪断破断面と (ロ) 試験片の軸に平行な面における剪断と引張

の両方の破断面と (ハ) 試験片の軸に 45° の螺旋状面における引張破断面との3つである。

(8) 硬度と振り降伏強度との間が直線関係を示している範囲の試験片は普通の剪断破断面で破断している。硬度を非常に高くすると、試料は引張応力が最大である軸に 45° の螺旋状面で破断する。(上野 学)

高強度鋼の機械的性質に及ぼす Si の影響 (C. H. Shih, B. L. Averbach & Morris Cohen: Trans. A.M.S. 48 (1956) pp. 86~118)

本稿においては、4340 鋼と 4325 鋼に及ぼす Si の影響とこれらの鋼の焼戻中の挙動について研究した結果が報告されている。焼戻による軟化傾向は Si の添加により阻止される。そして Si の添加は延性とシャルピー衝撃抵抗を害することなく、幾分強度を高めるように思われる。

Si の添加は最大弾性限には何等の影響をも及ぼさない。高強度の場合、Si の添加は幾つかの有効な影響を及ぼすが、焼戻脆性による好ましくない衝撃値の低下を生ずる。残留オーステナイト量は焼入温度からの冷却速度の函数として表わされる。そして実際に残留オーステナイト量は冷却速度が遅くなればなる程増加する。又、疲労限と弾性限に関係があるようである。(上野 学)

高強度鋼の静的疲労について (R. H. Raring & J. A. Rinebolt: Trans. A.S.M. 48 (1956) pp. 193~212)

熱処理でもつて 125 kg/mm² 以上の強度にした鋼でもつて組立た構造物、特に航空機の構造物において問題となつて来た脆性破断現象がある。これは一般の疲労試験よりもはるかに繰返し回数が少なくて起り、かつまた降伏強度よりも可成り低い応力を受けたときにも起る。そしてこの現象は一般の疲労試験のそれよりも異なっている。これは屢々静的疲労 (Static Fatigue) と呼ばれている。

熱処理により 160 kg/mm² と 195 kg/mm² の強度にした 4340 鋼とこれにメッキした後に焼鈍した 4340 鋼との静的疲労の感受性に及ぼす真空熔解、アルゴン熔解、空気熔解の影響が本稿に報告されている。静的疲労に対する抵抗は切欠け引張試験片に荷重を加えて破断にいたる時間でもつて評価している。この実験結果を総括すれば、

(1) 真空やアルゴン雰囲気中の熔解は静的疲労に対する抵抗には何等の重要な影響を及ぼさない。

(2) 熱処理で 160 kg/mm² の強度にした 4340 鋼の静的疲労に対する感受性は殆んど無視されるが、195 kg/mm² 強度の 4340 鋼では破断強度の約 83% の荷重でもつて短時間に静的疲労破壊を受ける。

(3) カドミウム・メッキは破断強度を低下させ、静的疲労に対する感受性を増加させる。

(4) カドミウム・メッキ後 350°F で 1.5 h 焼鈍しても、短時間の破断強度を僅か 2% 程度しか回復し得ない。そして静的疲労に対する抵抗に殆んど効果がない。焼鈍後でも破断強度の 50% 程度の荷重で短時間で静的疲労破断が起る。

(5) 短時間試験における荷重よりも低い荷重を加えて、次に短時間試験で破断させると、破断強度の 27% 程度の強度の低下を生ずる。顕微鏡検査によると、強度

の低下は割れが緩くりと生長することに帰因する。そしてこの割れの生長が静的疲労破壊の機構である。

(上野 学)

深絞用極軟冷延帯鋼の降伏点に及ぼす、僅かな加工率の影響について (F. Fischer, M. Nacken und V. Seul: Stahl u. Eisen, 76 (1956) 2, 82~93)

極軟深絞用帯鋼について、僅かの加工率が降伏点に及ぼす影響を研究した。供試試料は製鋼法別に平炉リムド鋼と転炉リムド鋼の2種、成分別に各々 0.030% C と 0.085% C の2種、計4種類である。試験は Firma Krupp の調質圧延機に依り、230mm巾、0.5mm厚の帯鋼を用いて行つた。

0.0%~3.0% の範囲内では、加工率が増すに従つて、降伏点は最低値を通つて上昇し、之に伴つて「降伏点伸び」は漸減して消滅する。「降伏点伸び」の消滅に必要な加工度は、製鋼法及び化学成分によつて異なる。即ち C-量の少い方が小さい加工率で「降伏点伸び」が消滅し、又平炉鋼は転炉鋼よりも小さい加工率で「降伏点伸び」が消滅する様である。此の実験に於ては、降伏点の他に抗張力、破断、伸び、深絞り性並びに硬度を測定し、各々僅かな冷間加工及び時効との関係を試験した。

調質圧延後の機械的性質に及ぼす熱処理及び経過時間の影響を測定したが、供試の加工率により得られたデータからは、何等明確な結論を得る事は出来なかつた。

最後に、調質圧延の後の、降伏点現象について、転位論により考察を加えており、特にこの考察に於て、熱処理或いは経過時間が冷間加工に関連して及ぼす影響について詳述して居る。

(財前 孝)

一分 析

水銀陰極による電解分析 (Iron & Steel, 29 (1956), No. 2, 61)

この論文は、英国鉄鋼協会分析法研究会の高級合金鋼及び鉄合金鋼分科会で数年間研究された B.T.L. 水銀陰極電解分析に就ての概要である。この分科会で採り上げた研究目的の一つは相当量の鉄鋼試料の分析に水銀陰極電解技術の方法と装置とを発達させる事にあつた。

先ずこの水銀陰極電解では金属沈澱の効率に陰極表面の電流比が重大な影響をもたらす事である。電流密度が低ければ沈澱の割合は減少するものであるし、沈澱中電池間の電位は漸次低下するに対応して、その電流は上昇するものである。

電解電流を適当に保つこと (15~20 Amps) は電解温度の調節上必要で、電解温度の徒らな上昇は Cr の沈澱効果に悪影響を与えるので温度は 40°C 以下に保つのがよい。之がためには螺旋状の硝子管を水銀表面上に設置し、且つ之によつて白金陽極を支え、硝子管内に冷却水を通して目的を達している。陽極は実験の結果、大きな表面積をもち、水平に支えられなければならないものである事が分つた。最良の陽極は逆電流線で締められた白金線のリングの列で出来たもので之は成極による沈澱の遅れなどが起る危険はない。

鉄鋼試料を溶かす酸は規定のものより幾分高濃度のものを用う方が電解の最初の段階で加水分解の危険がなくてよい。酸に不溶の残渣は炭酸ナトリウムで溶かし、主

溶液に加えられておるが、電解に与える結果は必ずしも良好でない。

注意すべき各種金属の干渉中、Cr は最も沈澱を困難にするもので、所謂 Cr black の生成は、炭酸アルカリや重硫酸塩より、アンモニヤ塩の存在がそれを助長する様に考えられている。又、Mo の存在は Cr 除去を遅らせる効果有りと言われている。

要するに、B. S. 1121 C : 1955 に述べられた電解法は、炭素鋼、Ni 鋼 (Ni 5% 以内)、Ni-Cr 鋼、Ni-Mo 鋼、Ni-Cr-Mo-V 鋼、不銹鋼、低炭素オーステナイト鋼に使用され 10g の試料が 2h で電解されている。又 30% Cr の高合金鋼でも 3h の電解で分析が行われている。この技術は特に純鉄の分析に有用で、最近では 4g の純鉄試料で 0.0001% 程度の P の分析に水銀陰極電解が用いられているとの事である。

尚、水銀の清浄、回収には焼結硝子漏斗での吸込濾過後、鉄の蒸溜器によつて残留アマルガムを蒸溜する方法が、最終的に決定された様である。

(谷 昌博)

鋼中水素の定量—500~1100°C の真空加熱抽出ガスの分析 (J. Marot: Rev. Mét., 52 (1955) 12, pp. 943~960)

鋼中の微量ガス定量の物理的な相対法では、窒素および一酸化炭素の 650°C の α 鉄中における拡散恒数が、水素に較べそれぞれ 1000, 185 倍も小さいから、Newell は 0.3% C, 3.5% Ni 鋼で 600~650°C、著者は先にそれより軟い鋼で 600°C 加熱を提唱したが、Yeller, Moore, Uhlig 等は 1000°C 以上としている。そこで水素抽出の一番早い、一番完全な温度を調べようとした。装置の原理は高周波誘導加熱方式で、真空で抽出されたガスは既知容積の容器に入り、CO₂ と H₂O は液体酸素で凝縮した後ふたたび昇華して MacLeod 真空計で圧力を測る。ガスは真空系内を循環するようになってから、H₂ と CO は 500°C の酸化銅炉で H₂O, CO₂ とし、各 -115, -180°C で捕え、前容器で昇華して同様に圧力を測る。なお装置の検定として、容器の容積を v とすると、 $v \cdot 273/760 = v_0 T/p = k$ からきめられる。ただし v_0 : CO, H₂, CO₂ 等を入れたカプセルの容積, T, p : カプセルをこわして容積 v の容器にガスを導いたときの温度と圧力である。従つて T', p' を各実験ごとに測れば、測定ガスの容積 V は kp'/T' となる。ここで v_0 はカプセルに水銀をつめて有効容積をきめる。

次に抽出炉、酸化銅炉、アナライザー附属のメタル製拡散ポンプについてブランクを取つた後、溶接ビード材 3種、Ni-Cr 鋼、Si-Mn 鋼、Mn 鋼、Cr-Mo 鋼 3種および酸素、水蒸気吹製のトーマス鋼について分析した。ことに脱ガス曲線を詳しく調べ、H₂ の cm³/100g の自然対数と抽出時間は直線関係となるが、この第1型の他に 25mm の位置に不連続点のせる型を見出した。かくして水素の多い鋼や作業中の溶鋼試料では 600°C で充分だが、水素の少ないものでは、ブランクが小さく揃つていゝとして 900~1000°C がよい。600 あるいは 1000°C では 20mm 以下で水素の 95% 以上がでることが分つたが、一旦抽出後長期間放置すると 10% 以上も水素がでてくるので、拡散に難易の差がある水素原子が考えられるが確認はできない。

(松下幸雄)