

## 抄 録

## —製 鉄—

焼結鉄分析上の諸問題 (J. A. Berger, S. H. Klinvex; Blast Furnace and Steel Plant, Vol. 46, No. 7 (1958) 698~704)

鉄鉱石の焼結鉄は近年ますますその重要性を増して来たが、それに伴い、その品位の正確な決定ということも重要となつて来ている。焼結鉄は Fe-O 系の各種化合物それに脈石の関与する化合物よりなり、組織上の問題としては (1) T.Fe 中の M.Fe, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> あるいは FeOx のおのおのの分配, (2) Fe はどのようにして焼結鉄中に結合存在しているか, (3) これがファイヤライトとして、またはその他の脈石類とどれだけ結合しているか等が検討の対象となる。これらは周知の X線廻折法光学顕微鏡試験でも判定できるが、通常の化学分析による決定が有効であるし、一般的である。本報はこの化学分析法に関する米国における協同研究の結果を述べたもので、まず、使用者(溶鉄炉技術者)側からの分析精度に対する要求としては、T.Fe: ±0.01%, SiO<sub>2</sub>: ±0.5% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: ±0.1%, CaO: ±0.25%, MgO: ±0.05%, C: ±0.1%, FeO: ±0.5%, P: ±0.005%, S: ±0.002%, MnO: ±0.01% である。これに対し米国主要製鉄会社の9箇所の研究所で、綿密に調整された4グループの共通試料による化学分析結果は、T.Fe の分析値では、範囲として 1.50~2.70% のバラツキがあり、FeO では 1.15~2.15%, P では 0.013~0.054%, S では 0.004~0.020%, MnO では 0.02~0.43%, SiO<sub>2</sub> では 0.45~1.27%, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> では 0.33~1.52%, CaO では 0.23~1.46%, MgO では 0.12~0.41%, C では 0.02~0.44% というところであり、試料の種類(高品位、低品位)によつてもかなり変動するが、FeO の分析にはなお多くの検討を要する。低品位鉄における P の分析も問題。所要精度のきびしい S の分析も問題である。MnO は他の精度と比較してやや良好である。CaO, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO も今後十分な研究を必要とする。これらの解決策としては、委員会活動によつて、研究、討論を続けることであり、着々その方向に向つている。

(日立, 安来, 中村信夫)

## —製 鋼—

純酸素および石灰粉による高燐鉄の吹精法(新しい) IRSID 法 (B. Trentini, M. Allard: Rev. Mét., 55 (1958) 1, 67~74)

従来の高燐鉄吹精法を展望した後、3t 転炉による新しい吹精法を述べている。

この転炉の内容積は 0.5m<sup>3</sup>/t でやや小さく、鉄浴の水準から炉口まで 1.40m, ライニングはドロマイトである。ランスは浴面上に垂直に支え上下動できるが、20 m<sup>3</sup>/h で水冷している。酸素の純度は 99.5%, 圧力は 15kg/cm<sup>2</sup> である。石灰は約 400kg 使用するが、鉄組成と吹精時期に応じて供給量が任意に変えられる。

0.008~0.020% S の低硫トーマス鉄や IRSID 法(石灰吹込による予備脱硫鉄では、コークス焼きでなくガス焼きの石灰 (<1mm) を使用する。鉄鉄は C 3.0~3.9% Si 0.15~1% (平均 0.45%), Mn 0.3~0.7%, P 1.7~2%, S 0.008~0.120% である。また、催冷用鉄鉄石は、Fe 57%, CaO 2%, SiO<sub>2</sub> 10% で、初装入は <1mm, 吹精中は >20mm の粒度とする。

つぎに操業法は、まず始めに溶鉄につづいて鉄鉄石を装入するが、この量は鉄鉄組成、温度およびライニングの温度によつて変える。ここでは、石灰は全く装入しない。第1期は 12~15mn で、酸素および石灰の約 2/3 を使用する。石灰使用量は鉄鉄の Si% に応じて変えるが、スラグの噴出は全くない。ここで C 1~1.5%, P 0.2~0.4% に低下し、温度は約 1600°C, スラグの Fe は約 5%, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> は 20% 以上でクエン酸溶解性である。これを除去して第2期に移り 10mn ていど吹精する。小型炉の熱損失の制約から最終温度は 1650°C ていどにするから、スラグの Fe は約 20% である。P を 0.025% 以下にすることに困難はない。

この方法の特徴は、(1) C をいちじるしく低下させなくとも低 P にし得ること(第1期スラグの排滓で P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> を大部分除去すると、最終 P が低くなつて温度の影響が緩和される)、(2) 任意の C% で低 P の鋼を製造し得ること、たとえば次表のように硬鋼でも低 P にすることができる。

C%	P%	仕上温度(°C)
0.73	0.020	1535
0.37	0.027	1650
0.36	0.010	1625
0.23	0.020	1680
0.20	0.027	1615

また、N は約 0.001% で、温度、酸素濃度の影響は不明である。脱硫率も 70% ほど達成される。その他、鉄損失、ドロマイト使用量もあるていど評価し、鋼の材質試験も示している。(東大生産技術研究所・松下幸雄)

## 熔鉄からの一次脱酸生成物の分離速度

(W. A. Fischer, M. Wahlster; Archiv. Eisenhüttenwes 28 (1957), 601~609)

各種の大きさの中周波炉で種々の lining のもとで熔鉄から Si による脱酸生成物の分離速度を求めた。試料は瑞典鉄鉄又は電解鉄を SiO<sub>2</sub>, MgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> および CaO lining の坩堝で溶解、1530~1700°C で Si 0.05 1.5% 添加により脱酸し、時間毎に 6~8mm の石英管で吸上げ水中急冷した。

酸性坩堝における Si の脱酸: Si を添加後時間とともに  $\frac{Si}{O}$ ,  $\frac{O}{Si}$  および  $K'Si = \frac{[Si]}{[O]^2}$  をプロットする。一般に  $\frac{Si}{O}$  は添加直後上昇しついで次第に低下し、 $\frac{O}{Si}$  は一旦減少してまた上昇して元の戻に近づく。 $K'Si'$  の値は Gokcen, Chipman の平衡値を基準にと

つた。この値に到達したとき、一次脱酸生成物は分離し終つたものと見做す。

1600~1630°C では Si 添加量の多い程  $K_s'$  に到達するのはおそく、つまり脱酸生成物の分離速度は添加 Si 量により影響される。4 kg の熔鉄の場合 Si 0.05~0.6% で 5~15 分を要するが 1.5% Si ではこの時間内には到達しきれなかつた。分離速度におよぼす温度の影響を 12 kg 熔鉄、0.15% Si 添加についてみると 1650°C で 2 分、1550°C で 10 分を要し、高温程早いことになる。炉の大きさの影響を 4, 50, 300 kg 容量について比較したが、1580~1610°C, 0.15% Si 添加の例をみるとこの影響は比較的小さい。

以上の結果は何れも誘導電流による湯の動揺の影響が入っているが、かような動きが分離速度にどの位影響をおよぼすかを知るため、電流を切断して温度を平均 1600°C に保ち、静止状態で比較した。Si 0.15% 添加のとき 50 kg 熔鉄で湯の動きがあるときは 2 分で分離が終るにもかかわらず、静止状態では 11 分でなお終らない。また 300 kg のとき前者では 5 分で終るが後者では 12 分内ではほとんど分離が起つていない。かくのごとく脱酸生成物の分離速度におよぼす熔鉄の動揺の影響はきわめて大きいことに注目すべきである。したがって実際操業にあつては、取鍋中では機械的あるいは電磁氣的に積極的に湯の動揺を計ることがよい。しかし 350 kg 鍋中で 0.2% Si による脱酸の例では、鍋中への注入による激しい動揺攪拌はかえつて害があり、10 分以内では分離できなかつた。

その他の坩堝中での Si の脱酸: MgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 坩堝で 1600°C 4 kg の熔鉄につき、0.3% Si 脱酸の例をみると、分離に要する時間はいずれも SiO<sub>2</sub> 坩堝の場合 6~7 分に対して 3~4 分で分離速度は速い。また CaO, CaO-CaF<sub>2</sub> 坩堝でも同様に分離速度は SiO<sub>2</sub> にくらべてきわめて速い。0.6% Si 添加の場合、SiO<sub>2</sub> のとき 16~18 分を要したものが CaO 坩堝で 3~4 分、CaO-CaF<sub>2</sub> 坩堝では 1~2 分にすぎない。これは脱酸生成物としての SiO<sub>2</sub> 介在物が直ちに basic な CaO, CaO-CaF<sub>2</sub> lining ときわめて分離浮上しやすい介在物となつて生ずるからである。(名大・井上道雄)

#### Si による脱酸における介在物の生成

(W. A. Fischer, M. Wahlster; Archiv. Eisenhüttenwes. 29 (1958), 1~9)

Si による脱酸生成物すなわち珪酸系介在物の生成状態を顕微鏡ならびに電解分離分析により研究した。瑞典鍊鉄 4 kg を SiO<sub>2</sub>, CaO, MgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 等の坩堝で熔融、空气中で酸素を飽和せしめ、ついで Si を投入して脱酸生成物をつくつた。一定温度で Si 添加後、時間とともに石英管で吸上げ水中急冷して試料採取する。介在物は顕微鏡試験とともに、Klinger-Koch の方法で電解分離し、化学分析、X 線分析を行つた。

Si 添加前の介在物: MgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO 等の坩堝で熔解した試料では介在物組織はほとんど一様で wüstite が主成分である。これに対し SiO<sub>2</sub> 坩堝で熔解したものは介在物は単一相を示さない。1700°C 近い高温になると大きく不均一な介在物が見られ、介在物中の SiO<sub>2</sub> が高くなるが、温度が低いときは介在物も小さく SiO<sub>2</sub>

もまたほとんど少い。wüstite 介在物は焼鈍により magnetite が出るが、これは wüstite が 480°C でかなり速やかに magnetite と Fe に分解するからである。

Si 添加後の介在物: Si 添加後はもちろん SiO<sub>2</sub> の高い介在物ができる。これは FeO-SiO<sub>2</sub> 系の melt の範囲で生成したもので 1600°C で 0.15% Si 添加の例をみると、多数の介在物の融合による大きな介在物が見られ、glass 状でかなり透明である。さらに SiO<sub>2</sub> が高いときは純 SiO<sub>2</sub> から成る介在物が熔融 silicate により囲まれて出るが、かような SiO<sub>2</sub> の高いものは viscosity が大きいので、二つ以上ぶつかり合つても完全に融合せず、くつつき合つた形になつて残ることが多い。

以上の一次生成介在物が析出した後はもはや長時間高温に保持しても徐冷してもかような形の介在物は析出しない。時々一次介在物が分離した後、主として小さな球状の単一 silicate として二次介在物の生成が見られる。これは 0.2~1 μ 程度の小さいもので、高周波誘導による湯の動きのある場合にのみ析出する。

電解分離による介在物の分析結果から見ると、Si 添加後の glass 状の silicate 介在物の場合を例にとるとかかる分析値から計算した熔鉄中の酸素の値は高温抽出法のそれとよく一致した。しかし介在物中の FeO が高い場合は、電解分離処理における損失があるため両者は一致し難い。(名大・井上道雄)

#### 熔鉄中における Ce と S との平衡

(F. C. Langenberg and J. Chipman; Trans. Metallurgical Soc. AIME 212 (1985) No. 3 pp. 290-293)

CeS, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO の 3 種類のるつばを用い、アルゴン雰囲気中で純鉄および Cr-Ni 合金を熔解し  $Ce + S = CeS(s)$  の平衡を測定した。熔解装置は 30 kw 火花間隙式コンバーターを用いた高周波炉で、下端を封じた 130 φ の石英管内に熱絶縁管、Mo 管、るつばが 3 重に入れられ、石英管の上端は真鍮製キャップをかぶせる。このキャップの中心に約 25 φ の真鍮管を取り付け、その上端からステンレス管をさし込み、ステンレス管の下端には試料採取用石英管が連結されている。真鍮管の中途にバルブを設け、試料採取器交換の場合に空気が反応炉内に入らない構造となつている。真鍮管の横にやや傾斜したステンレス管を取り付け、排気、ガス導入および測温に使用する。るつばの大きさは 36 φ (または 76 φ)、高さ 115 mm である。実験に用いた原料は電解鉄、98.2% Ce, 純 FeS および Cr-Ni 合金で導入したアルゴンガスは 600°C に加熱した Ca の削屑で脱酸した。ガスの清浄が不十分であると Mo 管が変色するから、これによつて確認できる。装入試料は約 225 g で、60 分間排気したの加熱熔解し、1600°C 一定となつてからアルゴンを 1 atm よりやや高めに導入し、ガス導入口を閉じ静止ガス雰囲気中で実験を行つた。試料採取にはテイラー試料採取器も使用してみたが操作上不都合であつた。Ce あるいは FeS を添加する場合は、ステンレス管に小さなガラス製フラスコをつけて添加した。測温は光高温計を用い、その補正は  $1/T_0 - 1/T_T = K$  によつた。ただし  $T_0$  は実測値、 $T_T$  は真の温度で補正

恒数Kは純鉄の熔融点を測定して決定した。その他の温度は浸漬式 Pt-Pt-Rh 熱電対と比較したが、測温の正確度は  $\pm 15^{\circ}\text{C}$  である。分析方法は Ce 0.25% 以下の場合には第一セリウムのオキシン 錯塩の赤色を比色し、0.25% 以上の場合には重量法によつた。分析精度はそれぞれ  $\pm 0.003\%$  および  $0.03\%$  である。S の分析は燃焼法で、分析精度は  $\pm 0.0003\%$  である。CeS るつばを用い、Ce も FeS も添加しない場合は  $1550\sim 1700^{\circ}\text{C}$  の温度範囲で、るつばからの Ce または S の熔解はきわめてわずかで、3h 以内では Ce と S とは平衡値に達しない。Ce を添加し 30 分間保持してほぼ平衡に達したと思われるものが 10 熔解得られたがこのうち 4 熔解は 17 Cr-9 Ni 合金に関する値である。また  $\text{Al}_2\text{O}_3$  るつばによる 2 熔解、MgO るつばによる 11 熔解の結果から、 $1600^{\circ}\text{C}$  においては、Ce 0.007 $\sim$ 1.63%、S 0.0013 $\sim$ 0.41% の範囲で  $[\% \text{Ce}][\% \text{S}] = (1.5 \pm 0.5) \times 10^{-3}$  を得た。この値は純鉄においても、また Cr-Ni 合金においても実験誤差の範囲で一致する。Ce の脱硫力は C の脱酸力に比肩し得るもので、きわめて強大である。

(京大・盛 利貞)

純鉄の熔解条件 (L. Bogdandy, R. Schmolke und G. Winzer; Arch. Eisenhüttenw., 29 (1958) s. 231 $\sim$ 234)

るつば用耐火物からの O 吸収速度を純鉄の表面張力を測定して求めている。耐火物としては MgO (メルク)、CaO (メルク)、ドロマイト、 $\text{ZrO}_2$  (デグッサ)、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  (デグッサ) を選んだ。ドロマイトは  $0.003\text{mm}$  以下の MgO と  $0.03\text{mm}$  以下の CaO とを等量配合した。これらを  $2.6\text{t/cm}^2$  の圧力でプレスし、 $20\text{mm}\phi$  の円板を作り焼結した。つぎに  $25\phi \times 300\text{mm}$  の Mo 加熱管に焼結した板を入れ、その上に  $1.2\text{g}$  の純鉄を乗せ、 $\text{H}_2$  ガス雰囲気中で  $1550^{\circ}\text{C}$  に加熱熔解し、アルゴンで置換し、炉の一端から光高温計で測温 ( $\pm 5^{\circ}\text{C}$ ) し他端から熔鉄滴の形状を写真撮影し、その形状と次式とから表

$$\sigma = gdb^2/\beta \quad (\text{dyne/cm})$$

面張力  $\sigma$  を計算した。ただし  $g$  は重力加速度  $\text{cm/sec}^2$ ,  $d$  は測定温度における熔鉄の密度  $\text{g/cm}^3$ ,  $b$  は熔鉄滴の頂部における曲率半径  $\text{cm}$ ,  $\beta$  は無次元のパラメーターで Bashforth und Adams の表から求められる。d としては 86 回の測定結果から  $7.185\text{g/cm}^3$  を得た。 $\sigma$  の測定精度は  $\pm 65\text{dyne/cm}$  であるが、保持時間 50 分では  $\sigma$  の減少は認められなかつた。測定結果は第 1 表のとおりで、Esche und Peter の求めた値と一致している。

以上の結果を Kingery and Halden の求めた表面張力と O との関係図と比較すると、本実験の O 吸収量は  $0.005\%$  以下であり、また Esche und Peter の関係図と比較すると O 吸収量は  $0.002\%$  以下となる。熔鉄滴と耐火物との接触面積から計算すると、前者の場合  $1.5 \times 10^{-4}\text{g/h}\cdot\text{cm}^2$  の O 吸収に相当し、7kg の熔鉄に換算すると、接触面積を  $500\text{cm}^2$  として、熔鉄は最大  $7.5 \times 10^{-2}\text{g/h}$  の O を吸収することになるが、これは 1h 当り  $0.001\%$  O の増加に相当し、これらの耐火物ではるつばからの O 吸収はほとんど問題にならないことが判る。そこで MgO をスタンプした、るつばを  $2000^{\circ}\text{C}$  で焼成し、 $10^{-3}\text{mmHg}$  のもとで純鉄を真空熔解した。ただし MgO 粉の粒度配合は Köthemann, Treppsch und Fischer のそれと同一としてある。この真空熔解によつて得た鋼塊の成分は  $0.0015\%$  C,  $0.010\sim 0.011\%$  Si,  $0.0007\sim 0.0011\%$  Mn,  $0.002\%$  P,  $0.005\sim 0.008\%$  S,  $0.002\%$  As,  $0.001\%$  N,  $0.001\sim 0.002\%$  O,  $0.000\%$  Sn,  $0.8\text{cm}^3\text{H}/100\text{gFe}$  で、るつばによる熔湯の酸化は認められなかつた(京大・盛 利貞)

### 一 性 質

窒化ケイ素 (W. D. Forgeng and B. F. Decker; Trans. Metallurgical Soc. AIME 212 (1958) No. 3 pp. 343 $\sim$ 348)

最初に窒化ケイ素に関する従来の研究を概説し、つぎに窒化ケイ素の化学的性質を述べている。窒化ケイ素は通常の温度では  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{S}_2$  を含むガスに侵されず、熔融金属に侵されにくいから耐火物として有効である。硬さは SiC と同等で約  $1900^{\circ}\text{C}$  で分解する。

$\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  は高純度の粉末を  $1200\sim 1300^{\circ}\text{C}$  で窒化すると生成する。窒化炉壁に附着したものは羊毛状白色または黄白色の扁平な針状晶である。その光学的性質から一方向に長い菱面体であることが判る。X線解析の結果は六方晶系で  $a_0 = 7.758 \pm 0.005\text{\AA}$ ,  $c_0 = 5.623 \pm 0.005\text{\AA}$ ,  $c/a = 0.725$  を得た。空間群は  $D_{3d}^2\text{-P}\bar{3}1\text{c}$ , 密度  $3.16$  で単位格子は  $3.98\text{Si}_3\text{N}_4$  となる。

$\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  は約  $3\mu$  の Si 粉末を  $1450^{\circ}\text{C}$  で  $\text{N}_2$  ガス中で窒化すると得られる緻密な灰白色の粉末で、またこれは  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  を  $1550^{\circ}\text{C}$  に加熱するか、あるいは  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  を  $1850^{\circ}\text{C}$  以上に加熱分解すると生成する。したがって  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  は  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  の高温における同質多像である。 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  を  $1500^{\circ}\text{C}$  以下の温度に長時間加熱して  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  を得ようとしたが成功しなかつた。X線解析の結果はこれも六方晶系で  $a_0 = 7.603 \pm 0.005\text{\AA}$ ,

第 1 表  $1550^{\circ}\text{C}$ , アルゴン雰囲気中の純鉄の表面張力

耐火物	焼 結 方 法	表面張力 dyne/cm
$\text{ZrO}_2$	受入れのまま	1642
$\text{ZrO}_2$	$1800^{\circ}\text{C} \times 60\text{mn}$ , 空气中焼結	1650
$\text{ZrO}_2$	$2350^{\circ}\text{C} \times 60\text{mn}$ , $10^{-4}\text{mmHg}$ 焼結	1680
$\text{Al}_2\text{O}_3$	受入れのまま	1680
CaO	$1950^{\circ}\text{C} \times 60\text{mn}$ , 空气中焼結	1665
MgO	$2200^{\circ}\text{C} \times 60\text{mn}$ , " "	1670
MgO-CaO	$2000^{\circ}\text{C} \times 90\text{mn}$ , " "	1685

$c_0 = 2.909 \pm 0.003 \text{ \AA}$ ,  $c/a = 0.383$  であり, 空間群は恐らく  $C_{6h}^2 - P63/m$  である. 密度は  $3.15$  で単位格子は  $1.98 \text{ Si}_3\text{N}_4$  となる.

$\text{Si}_2\text{ON}$  は  $\text{Si}$  窒化炉に空気が入ると生成する. その化学組成は  $\text{Si}_2\text{O}$  と推定される. これは  $\text{Si}_3\text{N}_4$  を  $\text{O}_2$  ガス中で  $1700^\circ\text{C}$  以上に加熱しても生成する.  $\text{Si}_2\text{ON}$  と  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ,  $\text{Si}$ ,  $\text{SiC}$  の混合物は  $500 \sim 600^\circ\text{C}$  で塩化すると  $\text{Si}_2\text{ON}$  を分離することができる.  $\text{Si}_2\text{ON}$  は白色粉末で X線解析の結果は斜方晶系で  $a_0 = 5.498 \pm 0.005 \text{ \AA}$ ,  $b_0 = 8.877 \pm 0.005 \text{ \AA}$ ,  $c = 4.853 \pm 0.005 \text{ \AA}$  である.

工業的に製造されている窒化ケイ素は  $\alpha$  が主成分で  $\beta$  が少量混在している. これをアルゴンガス中でアーク溶解すると熔融物が得られた. その組成は決定できなかったが, 低級窒化物で  $\text{SixN}$  として表わす. これは六方晶系で  $a_0 = 4.534 \pm 0.004 \text{ \AA}$ ,  $c_0 = 4.556 \pm 0.004 \text{ \AA}$ ,  $c/a = 1.005$  である. Leslie, Carrol and Fisher が報告した  $\text{Si}_3\text{N}_4$  は  $\alpha$  と  $\beta$  の混合物であり, 同氏等は  $\text{Ge}_3\text{N}_4$  と比較しているが, Juza and Hahn が報告した  $\text{Ge}_3\text{N}_4$  とはややことなっていることから判断すると,  $\text{Ge}_3\text{N}_4$  も  $\text{Si}_3\text{N}_4$  と同様に  $\alpha$ ,  $\beta$  の2種類があり, Juza 等の  $\text{Ge}_3\text{N}_4$  は  $\beta$  で, Leslie 等のそれは  $\alpha$ ,  $\beta$  の混合物と推定される. 以上の窒化ケイ素および  $\text{Ge}_3\text{N}_4$  に関する面指数, 格子面間隔,  $\sin^2 \theta$ , 回折強度が表示されている.

(京大・盛 利貞)

#### 鋼中の硫黄の拡散に関する研究 (A. Kohn: Rev de Met. 55, Mar. (1958) 265~274)

著者は  $\text{S}^{35}$  を用いて少量の  $\text{S}$  を含む  $\text{Fe-S}$  合金の  $\text{S}$  の拡散現象についてオートラジオグラフを用いて  $\text{S}$  の細かい分析や細かい介在物の状態の観察によつて考察した.

約  $250 \text{ g}$  の3種類の  $\text{S}^{35}$  を含んだ試料を  $900 \sim 1,300^\circ\text{C}$  に純アルゴン気流中にて加熱した. 試料は  $0.003\% \text{ S}$  および  $0.007\% \text{ S}$  の純  $\text{Fe-S}$  合金と  $\text{C} = 0.30\%$ ,  $\text{Mn} = 0.28\%$ ,  $\text{S} = 0.007 \sim 0.012\%$  のものである.

$0.007\% \text{ S}$  のものはオーステナイトに完全に溶解するがこれを滲炭すると粒界に  $\text{S}$  の析出が認められた. しかし  $0.003\% \text{ S}$  のものでは  $\text{S}$  の析出は認められなかった. すなわち  $\text{Fe}$  中の  $\text{S}$  の溶解度は  $\text{C}$  の存在によつていちじるしく減少する.

$\text{C} = 0.30\%$ ,  $\text{Mn} = 0.28\%$ ,  $\text{S} = 0.007\%$  の徐冷された試料では工業用鋼における  $\text{S}$  の介在物生成と同じ理由によつて凝固時に介在物となつて別相として  $\text{S}$  が析出しているのが認められる. ところが樹枝状に偏析している  $\text{S}$  の1部が凝固時に固溶体となつていていることが認められた. またオーステナイト粒界に  $\text{S}$  の高い部分が析出していることも観察された.

$1,100 \sim 1,200^\circ\text{C}$  に数時間加熱し徐冷された試料ではあらかじめ別相となつて析出していた  $\text{S}$  の1部がオーステナイトに溶解し, 新しいオーステナイト粒界に濃化しており,  $1,300^\circ\text{C}$  に加熱後十分徐冷した試料では古いオーステナイト粒界に析出していた  $\text{S}$  はすべてオーステナイトに溶解し新しい粒界に析出しているのが観察された. オーステナイト中の  $\text{S}$  の溶解度は温度に影響されることが大きい.

あらかじめ鋼全体に分布していた  $\text{S}$  の介在物の一部は加熱によつてオーステナイト相に溶解し, 冷却中低温に至つてオーステナイト粒界に  $\text{S}$  が濃化するため過熱脆性が起ると説明している. また  $\text{S}$  の拡散速度は普通考えられているより非常に速く  $\text{C}$  と同じ位であると指摘されている. (富士, 広畑・高橋愛和)

#### 熱塩化物水溶液中におけるオーステナイト系不銹鋼の応力腐蝕機構 (K. W. Leu and J. N. Helle; Corrosion, 14 (1958) p. 249~254)

耐蝕材料の発達により, 化学工業の腐蝕問題は大巾に減少してきた. しかし応力腐蝕に関してはまだ明らかな解決を見ていない. そこでオーステナイト系不銹鋼の熱塩化物溶液中での結晶貫通応力腐蝕について研究した.

試料は  $120 \times 8 \times 2 \text{ mm}$  の 18-8 および 25-18  $\text{Cr-Ni}$  鋼で, 初め普通の微細結晶粒のものを用いたが, 観察が思うようにゆかないため,  $1250 \sim 1300^\circ\text{C}$  で再結晶させ徐冷したものを用いた. それを試験前  $900^\circ\text{C}$  で 30 分焼鈍空冷して応力を除き, 酸洗で酸化膜除去, 無水のクロム酸溶液中で電解研磨を行つた. この試料を  $2 \sim 4 \text{ mm}$  撓みを与えて応力を加え,  $42\% \text{ MgCl}_2$  あるいは  $6\% \text{ NaCl} + 1.5\% \text{ Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  の沸騰腐蝕液中に浸漬した後  $1,000$  倍の顕微鏡で亀裂発生の有無を観察した. その結果腐蝕の機構としては, まず鋼に応力を加えると変形が起り, じり帯を生ずる. その部分は表面の酸化膜が壊され, 腐蝕され易くなる. 塩化物溶液のような腐蝕液に浸漬されると, そこにピットを生じ, 機械的な力によつてそのピットは亀裂へと発達する.

なお応力腐蝕を左右する条件としては鋼表面の不働態膜, 生じたピットの形状, 鋼中の不純物等がある. 鋼上に初めから存在していたかあるいは液に浸漬中出来たところの不働態膜は亀裂に大きい影響を与える. すなわち不働態化後応力を加え腐蝕液中に浸すと, 最初の不働態膜は破壊されているので非常に弱く, 15分後に亀裂を生じた. しかし不働態化させ応力を加えた後さらに不働態化させた試料は2時間後に亀裂の発生を見た. またピットの長さ, 鋭さも大きい因子で, 低い応力では先ず長い鋭いピットが亀裂の原因となり, 応力を強くするにつれて, 小さいピットへと波及してゆく. 鋼の組成の影響は大きいものではないが,  $\text{Si}$  含有量の増加は亀裂の数を増加させるようである.

腐蝕液中に  $\text{SnCl}_2$  あるいは金属  $\text{Mg}$  等を添加すると応力腐蝕は多少減少する. しかし金属は  $\text{Zn}$  効果が認められない. また初期の腐蝕には, 変形によつて生じた  $\alpha$ -フェライトは関係がないことを確めた.

(東洋鋼板・安藤卓雄)

#### 高温度になる機体構造材用 PH 不銹鋼

(R. W. White: Metal Progress 73 (1958) No. 6 74~78)

航空機やミサイルの速度が速くなると, 空気による摩擦熱と, エンジン加熱による熱の問題がますます増加してきた. 航空機用材質に要求される事項は, 第一に, 使用温度で高い強度対重量比を有すること. 第二には, 厚さ, 大きさ等のある制限内で, 必要な構造上の完全性す

なわち、常温における強度、硬度、靱性、疲労強度、一様性を満足し、使用温度での強度、クリープ、変形、応力破断、疲労、安定性に対して優れ、また耐蝕性、耐摩耗性が充分でなければならないことである。実際製造上からは、製造の容易なこと、溶接性、成型性が要求される。

これらの要求を考慮して航空機材の各種合金を見ると Al 基や、Mg 基合金は、最大使用温度が 200°C 程度で、低く、低合金鋼は、高温からの急冷による歪、耐蝕性、硬化されると溶接と機械加工性に問題があり、標準の Cr-Ni 不銹鋼は、冷間加工で抗張力が高くなるので造形性に問題があり、マルテンサイト不銹鋼では、熱処理中の歪、脱炭、機械加工と溶接の困難と、製造上に問題がある。その外、熱間加工工具鋼や超合金にもそれぞれ難点があるが、PH不銹鋼（成分第1表の通り）は耐

蝕性が少し悪いが、切欠感受性、耐久性、衝撃強度、溶接性、成型性、機械加工性に関しては、要求に十分合うものであり、200°C～430°C 附近までの温度で、長時間おかれた時にも、高温強度をよく保つ析出硬化型不銹鋼である。

第1表中、AM型不銹鋼は析出硬化型ではないが、熱処理で硬化したり、軟化したりする硬化型鋼である。これらPH不銹鋼およびAM型不銹鋼のための熱処理と常温引張強度は第2表のとおりである。

PH不銹鋼材料のおもな使用先は、F-86 Sabre ジェット機の構造材であつたが、近年、他の高速航空機 F-100, F-102, F-104, F-105 戦闘機や、B-52, B-58 爆撃機に使用されている。なお、製造工程の詳細についても、のべられている。

(第2表中、psi を kg/mm<sup>2</sup> に、°F を °C に換算した。)

第2表 Precipitation hardening stainless steels.

Steel	Composition							
	C	Mn	Si	Ni	Cr	Mo	Al	N
17-7 PH (Armco)	0.07	0.60	0.40	7.0	17.0	—	1.15	—
PH 55-7 Mo (Armco)	0.07	0.60	0.40	7.0	15.0	2.25	1.15	—
AM-350 (Allegheny Ludlum)	0.10	0.90	0.40	4.0	17.0	2.75	—	0.10
AM-355 (Allegheny Ludlum)	0.13	0.95	0.50	4.0	15.0	2.75	—	0.10

第2表 Heat Treatment procedures for precipitation hardenable steels.

17.7 PH and PH 15-7 Mo (Mill Annealed at 1066°C)				
Subzero cooling treatment (RH 950)		Double aging treatment (TH 1050)		
1. Heat to 954°C, 10mn 2. Cool to -73°C, held for 8h 3. Heat to 510°C, for 1h 4. Air cool		1. Heat to 760°C, for 90mn 2. Cool to 15.6°C, within 1h 3. Heat to 566°C, for 90mn 4. Air cool		
Typical Properties	RH 950		TH 1050	
	PH 15-7 Mo	17-7 PH	PH 15-7 Mo	17-7 PH
Ultimate strength, kg/mm <sup>2</sup>	168.7	165.2	147.6	140.6
Yield strength (0.2% offset)	151.1	154.7	140.6	130.1
Elongation in 2 in	6%	6%	7%	9%
AM-350 and AM-355 (Mill annealed at 1066°C)				
Subzero cooling treatment (SCT)		Double aging treatment (DA)		
1. Heat to 932°C 2. Cool to -73°C, 3h mn 3. Heat to 454°C, 3h mn 4. Air cool		1. Heat to 746°C 2. Air cool 3. Heat to 454°C 4. Air cool		
Typical properties	Subzero cooling treatment		Double aged	
	AM-355	AM-350	AM-355	AM-350
Ultimate tensile strength kg/mm <sup>2</sup>	151.1	140.6	133.6	137.1
Yield strength (0.2% offset)	137.1	123.0	119.5	109.0
Elongation in 2in	12%	13%	12%	10%

住友金属・製鋼所 (山下静男)