

抄 録

— 製 銑 —

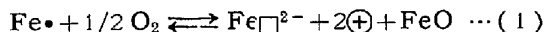
Wüstit の熱力学と組成に関する研究

(H. J. Engell: Arch. Eisen-hüttenwes. 28 (1957) Feb, S 109~115)

Fe-O 二元素の Wüstit の範囲に関する従来の研究結果はあまりよく一致していない。本研究は 650~1000°C の範囲で電気化学的方法を用いて Wüstit 範囲の測定を行い、更に熱力学的検討並びに Wüstit の熱力学的諸数値の算出を行った。

純 Fe の 3×3×20mm³ の小さい試料をつくり、酸素中で酸化する。酸化物層は 0.2~0.8mm の厚さである。酸化された試料に白金を接触させて酸性の 10% NaCl 溶液中で陽極として電解し Fe を分離させる。分離後の酸化物試片は次に H₂SO₄ 溶液中で陰極として溶解される。電流を調節して酸化物中の 3 価の Fe を還元し、その後分析によつて 3 価の Fe の量から Wüstit の全量が求められる。Wüstit (Fe_{1-y}O) 中では y に相当する数だけ Fe イオンに関する空格子状態にあり、この空格子附近の Fe イオンの一部は 3 価の状態になっている。Fe イオン空格子 1 個から Wüstit 中の 2 個の 3 価の Fe イオンが出来ているから 3 価の Fe イオンより Wüstit の y の量が求められる。酸化物試片の各部分の薄い層の溶解より y を求めると Fe/FeO 境界から試片の厚さの各部分迄の距離と y の関係から Wüstit の境界組成が得られる。Fe/Wüstit と magnetit/Wüstit 相境界の Wüstit の境界組成の測定結果は Marion の測定値とよく一致している。

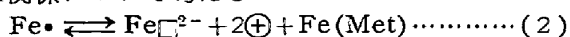
Wüstit 相範囲に関する熱力学的計算は Wüstit は Fe (II) の酸化物中に Fe イオン空格子と 3 価の Fe イオンに相当する p 電子が溶けた理想的固体溶液とする



Hauffe 等又は Birchenall 等による 700~1100°C の Wüstit 中の空格子濃度と酸素圧の測定値を用いて (1) 式の ΔH_{\square} と ΔS_{\square} を計算する。ここで Fe \bullet は Wüstit 中の 2 価の Fe イオン、Fe \square^{2-} は Fe イオン空格子、 \oplus は p 電子、 ΔH_{\square} 、 ΔS_{\square} は夫々空格子の生成エンタルピーと生成エントロピーを表わす。3 相平衡 Fe/Fe_{1-y}O/O₂ と Fe_{1-y}O/Fe₃O₄/O₂ の既知の酸素圧測定値と (1) 式の関係から計算した ΔH_{\square} と ΔS_{\square} の値より Fe 又は magnetit と平衡する Wüstit 中の空格子濃度が計算される。計算値と測定値はよく一致している。

Magnetit と平衡する Wüstit の空格子濃度とそれに相応する酸素圧から (1) 式によつて Wüstit の熱力学的数値を計算すると 625°C と 1025°C の間では $\Delta H_{\square} = -68.4 \text{ Kcal/mol}$ $\Delta S_{\square} = -21.3 \text{ Cal/}^{\circ}\text{C}\cdot\text{mol}$

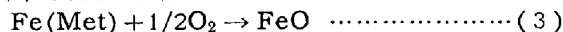
また Fe/Wüstit 相境界において (1) 式の外に次のような関係について考える。



ここで Fe(Met) は金属中の Fe 原子を表わす。Fe/Wüstit 相境界の y と 1/T の関係から (2) 式の $\Delta H_{\square}'$ と $\Delta S_{\square}'$ (それぞれ空格子の生成エンタルピーと生成エントロピー) を計算すれば 725° と 1025°C の間で、

$$\Delta H_{\square}' = -4.78 \text{ Kcal/mol}, \quad \Delta S_{\square}' = -5.2 \text{ Cal/}^{\circ}\text{C}\cdot\text{mol}$$

(1) (2) 両式を組合せると



$$\Delta H_{\text{FeO}} = -63.6 \text{ Kcal/mol},$$

$$\Delta S_{\text{FeO}} = -16.1 \text{ Kcal/}^{\circ}\text{C}\cdot\text{mol}$$

が得られ、これは従来の数値とよく近似している。また

(2) 式の反応に与る各成分のエントロピーに関して、いま $S_{\text{Fe}\square^{2-}} + 2S_{\oplus} = S_{\square x}$ とすると 800°C で

$$S_{\square x} + S_{\text{Fe}\bullet} = -15.6 \text{ Cal/}^{\circ}\text{C}\cdot\text{mol}$$

Wüstit の全エントロピーは 800°C で 30.3 Cal/°C.mol の既知の数値を用いると $S_{\text{Fe}\bullet} \approx 15 \text{ Cal/}^{\circ}\text{C}\cdot\text{mol}$ となり中性空格子のエントロピー $S_{\square x}$ はほとんど 0 に等しい。(岡嶋和久)

— 製 鋼 —

H₂ 分析のための溶鋼試料採取について

(J. G. Bassett, J. W. Dougherty and G. R. Fitterer: Open Hearth Proceedings, vol. 39(1956) 44~56)

最近の A.S.T.M. の Sub-Committee VII の共同研究 (1955) の結果より鋼中 H₂ 分析法としては高温抽出法、錫熔融法、および真空熔融法の 3 方法はよく一致し満足すべき分析方法であるとされている。

筆者等は H₂ 分析のための溶鋼試料採取法について、高温抽出法—質量分光器による H₂ 分析方法によつて、i) Carbometer 型の鑄型に鑄込む法。ii) スプーン汲出し吸引法である改良 Taylor 法。iii) 同じく Geffner 法。iv) 炉内鋼浴よりの直接採取する改良 Corfett 法の 4 つの方法を比較検討し、スプーン汲出しの過程を経る場合は汲出し、除滓、脱酸等の操作の間に、鑄型に鑄込む場合は凝固過程で、吸引法では吸引の際の減圧のために更に浸漬型では試料上部の真空の空間中へそれぞれ H₂ が逸出して何れの方法も完全でない。試料採取に当つては

- i) 少くとも 2 個の分析試料が得られる適當の大きさの試料がとれなければならない。
 - ii) 採取器は軽量で操作が容易である。
 - iii) 試料中へスラグが混入しないような装備を有する。
 - iv) 試料が急速に凝固し、又試料外の空間を出来るだけ小さくし H₂ の逸出を抑制する。
 - v) 試料が採取器より簡単に取れ直ちに焼入れが可能なこと。
 - vi) 試料表面が滑らかで機械削り仕上げをしなくても良いこと。
- 等の条件が必要であるとしこの条件を満足する炉内の

鋼浴中より直接採取する方法を考案した。即ち内径 1/4 in の一端をねぢで封じた肉厚の銅パイプ中へ脱酸用の Al 線を入れこの銅型を先端を薄くし内部を排気した Pyrex ガラス管中に納め吸引管とし黒鉛の筒中へ入れ黒鉛筒の入口を Slag 防浸用の鉄板で覆う、これを炉内鋼浴中に浸漬し黒鉛筒内の吸引管の先端を鉄板と一緒に鋼浴中へ押し出し先端を熔鋼に接触せしめるガラスの薄い部分は熔鋼と接触して他の部分よりはやくとけて熔鋼がその管内に吸引採取される。これを炉外に取出し水中へ急冷し分析までは液体 N₂ 中に保存する。この方法によれば上述の諸欠陥はすべて除去され満足すべき分析試料が得られる。(下田秀夫)

塩基性平炉鋼中の水素の根源と除去法

(W. L. Kerlie and J. H. Richards: J. Metals 9 (1957) Dec., pp. 1541~1548)

まず通常の塩基性平炉操業における熔鋼および鋼滓中の H 量の変化を調べると精錬期に H 量が極大を示し、そのうち減少する傾向が認められる。その増加率は 0.8~1.3 ppm/h で減少率は 0.02~0.70 ppm/h である。

脱 C 速度は H の増加率とは無関係のようであるが、H の極大値は脱 C 速度が大なるほど小となり、4 ppm に次第に近づくようである。H が極大値に向つて増加するのは石灰が滓化する時期であろう。精錬末期の H 量も脱 C 速度と同様な関係があり、脱 C 速度が 0 になると H は 7 ppm 程度になると推定される。炉内雰囲気中の H₂O% と H との関係は燃料の種類が異なつても H / (H₂O%)^{1/2} が 1.3±0.3 程度ではほぼ一定であり、雰囲気中の H₂O が大なる影響をおよぼすことがわかる。ブロックして O 量が減少すると H 量は増加する。H の原因として添加剤中の H 含有量を調べた。混鉄炉熔鉄の H は 2.5~4.5 ppm で L.C. Fe-Cr が 96 ppm, Ca-Si, Fe-V が約 30 ppm であつたが添加剤による H の増加量を計算すると無視できることがわかつた。石灰と鉄鉍石中の結合水も H を増加させるであろうがしかし 100~150 lb の H₂O が 1 分間に炉内を通過するのであるから添加剤中の水分による H の増加は疑がわしい。そこで燃料として、1) 重油 ⊕ タール、2) 100% タール、アトマイズとして、3) 水蒸気 4) 空気の 4 種の組合せについて溶解試験を行つた。出鋼直前の H 量と雰囲気中の H₂O% の平方根との間には明らかに比例関係が成立する。塩基度を $\beta = (\text{CaO} + 0.39 \text{MnO}) / (0.93 \text{SiO}_2 + 1.18 \text{P}_2\text{O}_5)$ で計算し、鋼滓から鋼浴に移り得る O を Darken の与えた O_a で表わすと $H(O_a)^{1/2} / (\text{H}_2\text{O}\%)^{1/2} = 0.03\beta + 0.19$ なる関係があり、O_a は (FeO)t と塩基度によつて決定されるので O_a の代わりに (FeO)t を用いると $\log\{H(\text{FeO})^{1/2}t / (\text{H}_2\text{O}\%)^{1/2}\} = 0.58 \log \beta + 0.49$ で示される。したがつてブロック前の H 量は $H^2 = 10\beta (\text{H}_2\text{O}\%) / (\text{FeO})t$ によつて近似計算できる。脱 C 速度の影響については精錬期の H 極大値およびブロック前 H 量は脱 C 速度が大なるにつれて低下する傾向があるが、試験溶解のデータが示すとおり H, H / (H₂O%)^{1/2}, H(O_a)^{1/2} / (H₂O%)^{1/2} と脱 C 速度との間には相関性がない。この点についてはさらに研究を要する。鋼滓中の H 量と H 量との間には正相関が認められ Walsh 等の結果に一致する。本実験の結果から

炉内雰囲気中の水分量が H の主要原因であり、アトマイズを水蒸気から空気に切替るとかなり H 量を低下 (4ppm 以下) さすことができる。(盛利貞)

熔鉄中の酸素の活量、溶解度に及ぼすマンガンの影響 (B. B. Averin, R. A. Karasev, A. U. Polyakov and A. M. Samarin: Izvestiya Akadmii Nauk SSSR (1956) No. 11 p. 52~57)

純鉄 50~70 g を溶解し、H₂ ガスで O を除去したのち PH₂O/PH₂ 一定の混合ガスを流し、一定量の金属 Mn を投入して O 量を測定した。保持時間は 20~30mn で、これより長くすると Mn が蒸発し測温不能となる。1600 °C における Fe-Mn-O 溶体中における O の活量係数 f_O と Mn % との関係は Fig. 1 のとおりである。

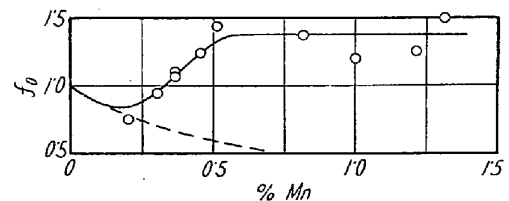


Fig. 1. Fe-Mn-O 溶体中の O の活量係数に及ぼす Mn の影響 (1600°C)

A ガス中で Fe-Mn 溶体を一定温度に保持すると、Mn O 量は次第に減少する。すなわち雰囲気中の O₂ のポテンシャルを極度に低下させても Mn 量は次第に減少して酸化マンガンの昇華物を生成する。

Fe-Mn 溶体を 10⁻⁴ mmHg の真空中において、一定温度に保持すると蒸発するガス中の Mn % は Mn 量が増加するほど大となり、かつ Mn 量に応じてほぼ一定である。Mn < 0.2% の場合は蒸発ガスは Fe が Mn より多いが、Mn > 0.5% になると蒸発ガスはほとんど Mn のみとなる。このように Mn は鉄浴上に Mn 原子の多いガスを生成し、ガス層からの O₂ の移行を妨げるため鉄浴表面直上の O₂ ポテンシャルを下げる。Mn < 0.2% の場合はこの影響は少ないのでこの場合にのみ O の活量におよぼす真の Mn の影響が示されるが、Mn > 0.2% の場合は上述の理由によつて f_O > 1 となるのであろう。

つぎに Fe-Mn-O 系スラッグを生成させた場合の Mn と O との関係を求めたがその結果は Hilty および Crafts の測定値に最もよく一致した。この値からみれば Mn の脱酸力は弱い。Mn 蒸気が鋼浴上をおおい、ガス中の O₂ ポテンシャルを低下する特異な作用があるので、製鋼作業においては溶鋼がおおいにガスと接触する場合に Mn の効果が発揮されるであろう。(盛利貞)

酸素製鋼法 (F. W. Luerssen, J. W. Halley and M. Tennenbaum: J. Metals 9 (1957) Dec., pp. 1533~1540)

1) P < 1% を含む熔鉄を原料とし 2) C 量を任意に調整することができ 3) 加炭剤を使用せず 4) N 量が低く 5) P 量は塩基性平炉と同程度で 6) 脱 C 前に脱 P が可能であり 7) 精錬に外部加熱を必要としないことを目的として 750 lb 容量の横吹転炉による純 O₂ (99.5%) 吹製試験 61 溶解、および 125 t 塩基性平炉による O₂ (95%) 吹製試験 4 溶解を行つた。

転炉は塩基性で径 16", 深さ約 50" であり炉床から 15 1/2" の箇所から 12" x 12" 角の窓をあけ、1/4" φ のランスを挿入する。O₂ 圧力は 55 psig である。石灰石 (6%), 焼結鉄 (6%), 鋼スクラップ (25 lb) をまず装入し、ついで 750 lb の熔鉄を注入して吹製を行う。約 5~10 分後に除滓し、焼石灰 (3~5%) と螢石を添加して吹製をつづける。C が所期の含有量になれば取鍋に出鋼し Fe-Mn および Al を添加した。吹製時間は約 30~35 分である。この間の熔鉄の成分変化が図示されているが、P は 10 数分で除去され充分高 C の湯が得られ最終の P 量は 0.008~0.016% であつた。S は吹製初期に急減し以後は漸減し、脱 S 率は 53~64% であり、N は tr.~0.003% で平炉鋼より低値を示した。

つぎに 175 t 塩基性平炉に出滓口を 2 箇所開口し、ランス 3 本を使用して、125 t 熔鉄の吹製試験を行つた。装入物は転炉の場合と同様で、浸漬熱電対で測温した。吹製時間は 3~5 h で O₂ 1980 cfm の割合で吹製すると補助加熱を必要としない。P, S, N 量は平炉鋼と同程度であつた。この間の脱 P, 脱 C の傾向は前記転炉の場合とまったく同様で脱 P が先行する。脱 P を $\log \frac{(PO_4^{3-})}{[\%P] \cdot (Fe^{+2})^{5/2} \cdot (O^{2-})^{1/4}}$ と $(Ca^{+2}) + (Mg^{+2})$ との関係図で示すと平炉法とはほぼ一致した直線で表わすことができ、脱 S については $(S)/[\%S]$ と塩基度との関係図で示せば本法は平炉法に劣るが、 $a[\%O]$ を考慮した Turkdogan の方法によつて $\{(S) \cdot a[\%O]\} / a[\%S]$ と $-\log\{(SiO_2) + 3/2(Al_2O_3) + 3/2(P_2O_5)\}$ との関係図で示せば両者の間に差異は認められない。以上の結果から米国で得られる通常の製鋼用熔鉄を平炉型の炉で補助燃料なしに O₂ 吹製して塩基性平炉鋼に匹敵する鋼を製造することができると考えられる。(盛 利貞)

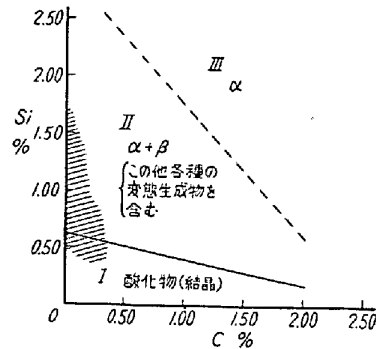
フェロクロムの介在物について

(R. Zoja: R. Mét., 54 (1957) 8, 617~622)

1951 年以来数次にわたつて発表したが、ここに新しいデータを挙げてそれに説明を与えたものである。すなわち、介在物の外殻 α は SiO₂ に富む珪酸塩であつて、反射光では濃い灰色(黒色に近い)、円錐光では不透明または一部ガラス状である。また、介在物の心 β は SiO₂ が少なく、クロム、鉄、マンガン(硫化物も含む)であつて、反射光では灰色、円錐光では黒色である。これらは均一溶体の分解によつて生じ、冷却中に発生するが、生成温度は約 1500°C であつて、このまま常温に達するか、冷却中に変態する。

実験としては、タンマン電気炉で約 80 g のフェロクロムを溶かし 10mn 放置し、電断後小円筒状試料を凝固させてルツボから取り出し、ソルトバス、マッフル炉、管状炉などで、700~1300°C において恒温変態を行なわせた。ただし、この再溶融によつて化学成分は変わらず介在物も製造時のものと同一である。また、短時間恒温変態および 850°C 以下の実験では、試料を約 25 g としている。なお、化学成分は、C 0.50%, Si 1.09%, Mn 0.11%, S tr., P 0.010%, Al tr., Cr 59.7% である。変態後水冷して検鏡し、β の含まれる比率 P (5, 50, 95%) につき、時間(対数スケール)、温度の曲線を作ると、オーステナイトの TTT 曲線に類似したものができる。1300°C 以上ではきわめて変態がおそい。また、

試験に当つて、再溶解後の試料を水冷(20°C)後再加熱した場合には、上記の曲線が約 850°C から左方に移動し、フェロクロムの製造条件に近いように、再溶解後の試料を緩冷してから再加熱すると、その曲線がさらに左方に移る。これを連続冷却曲線と較べ、化学組成も考慮すると図のような 3 区割が得られるが、線影のところは



転移状態であつて、明るいオレンジ系の黄色ないし明るい緑色である。その他、製造時スラグにもとづく外的な介在物もある。(松下幸雄)

— 鑄 造 —

高強力鼠鑄鉄の接種 (N. C. McClure, A. U. Khan, D. D. McGrady and H. L. Womochel: Foundry Trade J., 103 (1957) Oct. 17, 453~460)

鑄鉄の物理的並びに機械的性質を改良するための接種処理については古くから知られているが、各種接種剤の相対的な比較検討が未だ充分でないので、本論文は Al および Ca 含量の異なる Fe-Si, Ca-Si を始め、Si 含量も種々異なる Si-Mn-Zr, Si-Mn 合金並びに金属 Si, Ca, Al による接種の相対的な効果を比較し、その作用を論じたものである。

C 2.8~3.0%, Si 2% 前後, Mn 0.8~1.0%, P 0.1~0.18%, S 0.05% 程度の熔湯を 250 lb のアーク炉にて熔製し、接種後、1.2 in φ の乾燥砂型、楔型のチル試片および 3/4 x 2 1/2 x 3 7/8 in のチルブロックに鑄造し、これら試料について検鏡、チル深さおよび曲げ試験を行つた。

純 Si を始め、Ca や Al を含有しないフェロシリコンおよび Si-Mn 合金にて接種せしめるのは機械的性質の向上なく、接種剤としての効果がみられないが、Ca および Al を含むフェロシリコンでの接種ではこれに含有される Ca や Al 量の増加と共にその効果大である。また Ca 2.19%, Si 62.79%, Zr 5.45%, Ti 0.19%, Al 1.50%, Mn 6.45% を含む Si-Mn-Zr 合金と Al 1.68%, Ca 0.25%, Si 92.73% 組成のフェロシリコンについて 0.3 および 0.6 Si% の接種を行つた場合、Si-Mn-Zr 合金による接種の方がより効果が大きい。Si 63.92%, Ca 31.72%, Fe 1.70%, Zn 0.08%, Ti 0.16%, Al 1.09% の Ca-Si 合金にて Si 0.35 および 0.70% の接種を行つたものは他のいずれの合金接種の場合より効果大で、最も機械的性質の向上がいちじるしかった。以上の結果から Ca および Al 元素が接種剤としての効果を示すもので Si は接種剤としての効果

がないと推論している。

つぎに Ca と Al ではいずれが好影響を示すかについて検討するために金属 Ca と Al 添加の実験を行った。金属 Ca 添加は添加の際反応がはげしく熔湯の温度低下も大であるが、Ca 0.1, 0.75 および 1.00% の添加接種を行つたものは処理せざるものに較べて横破断強度約 800~1000 lb 増加し、機械的性質の向上大で、組織としては Cell size を小さくし A 型 (ASF-ASTM による) の均一な片状黒鉛の均等分布を示す。さらに Ca 接種によりチルが減じかつ溶解度の低いカルシウムカーバイドの生成が明瞭にみられ、熔湯の C 含量が減ずることを確認している。脱 S は少なく Ca 1.0% 添加で約 0.01% 程度の S が減ずるにすぎない。

金属 Al を 0.07 および 0.05% 添加した場合、いずれもチルの減少は顕著であつたが、機械的性質の改良はほとんど認められなかつた。組織としては多量のフェライトの析出が認められたが黒鉛の A 型分布の促進は認められず Cell size も余り変化を示さなかつた。これから Al は接種剤として効果少なく、チル減少作用は必ずしも黒鉛の分布状態の改良に結びつけられるものではないと述べ、結局 Ca が接種効果を示す最良の元素であることを提示している。(鳥取友治郎)

—加工—

軟鋼の溶接の際の微小割れの機構 (K. Winterton, *Welding Journal*, 36 No. 10 (1957) p. 449)

軟鋼の溶接の際にみられる微小割れの現象については既に U. S. A. およびヨーロッパ数カ国で研究、報告されているが、ここではその概要を列挙し、さらにカナダでよく用いられている数種類の溶接電極棒について行つた結果を報告する。溶接する鋼には 0.21% C, 0.55% Mn, 0.164% Si, 0.011% S, 0.021% P および 0.26% C, 0.050% Mn, 0.098% Si, 0.014% S, 0.026% P の組成をもつ 2 種類の軟鋼を用いた。試験方法としては、鋼のブロックに溶接棒で小さいビードを作り、直ぐに水中冷却し、これをグリセリンのタンクに移して水素の拡散試験を行い、また微小割れを調べるために、まず鋼のブロックを予め 0°C に予備冷却しておいて、それに小さいビードを作り、ビードの中央部を切り出してその水平方向の溶接面を用いた。その断面を研磨し、Noren の試薬で腐蝕して観察した。その結果は溶接部の長さ in 当りの微小割れの数としてあらわした。以下に観察結果をまとめると

(1) 適当な冷却速度においては、水素含有量の低い塩基性被覆の電極棒を用いた時でさえも微小割れが観察された。が、その程度は他の種類の電極棒を用いた場合よりも僅かであつた。

(2) 機械的研磨した試料の中にある微小割れを観察するためには、侵蝕性の強い腐蝕液を用いる必要がある。

(3) 一般に、ビードを作つた場合、最初と最後の部分の近くに微小割れが多くあらわれる傾向が僅かに認められる。これは冷却速度の影響と考える。

(4) 20°C から 0°C に鋼板の温度が変わると微小割れの程度が増大し、著しい影響を与える。これは、含有している水素量を調節する低温冷却速度が変わるため

ある。

(5) 溶接した場合の硬度と微小割れの密度との間には、相互関係はみとめられなかつた。

(6) 種々の残留応力によつてあらかじめ生じた“きず”(flaw) に水素が蓄積されるといふ言葉で微小割れは説明し得る。そして、その水素の蓄積する“きず”には、(a) 介在物の境界にある間隙、(b) 介在物内にある割れ、(c) 介在物の存在する粒界の交叉点における熱的な割れ、(d) 結晶粒界にある初期に生じた熱的割れがある。

(7) 軟鋼の溶接で見られた非金属介在物は、5 種類に分類し得る。すなわち A 型は恐らく SiO_2 をもつた rhodonite ($\text{MnFeO} \cdot \text{SiO}_2$)、B 型は多分 titania を含んだ A 型の変型で ($\text{MnFeO} \cdot (\text{Ti})\text{O}_2$)、C 型は非常に透明なガラス状 Silica、D 型は CaFe_2 と思われ、これは水素量の低い塩基性被覆の棒を用いた時のみにみられる。E 型は恐らく種々の型をもつ細い粒子で解析するには小さ過ぎる。が、多分 MnS を含み、また他の型のものがあることは間違いない。いずれにせよ、これらの介在物は、いずれも微小割れと関連性を持つている。その中で最も重要なのは Silica を含んだ rhodonite であると考えられる。(内山 郁)

ロッドの熱間圧延とパテンチングの組合せ

(D. Lewis: *Wire and Wire Products*, 32 (1957) No. 10, p. 1179)

1854 年に J. Horsfall がピアノ線の製造工程で特許をとつて以来、かれによつて考案された工程がパテンチングと呼ばれることになつた。元来パテンチングは熱間圧延とは別の作業であるが、ここでは熱間圧延と組合されたパテンチングについて述べる。1949 年に J. H. Corson は Morgan の水冷法を延長することによつてロッドが熱間圧延中にパテンチングができると考え、著者らによつて受けつがれた。実験は Morgan の連続線材圧延機で行われたが、この圧延機は 2"×2" のピレットを 20 回圧延で径 0.187", 18 回圧延で 0.218" のロッドに圧延する。最終スタンドと巻枠の間隔は約 25' でこの半分は冷却水であり、巻枠に到達するまでに 1800°F から 1500°F に冷却する。Corson は最終速度を低くし冷却水の圧力を上げることによつてロッド温度を黒色になるまで下げることができ、ロッドの中心で微細なパーライト組織をうるように冷却すると表面は過冷却されてペーナイトか焼戻マルテンサイトになることを発見した。水冷されたロッドの表面と中心の温度差は 700°F あるいはそれ以上である。この大きい温度差をなくするために最終ロールと巻枠の間隔を広げ水冷を 4 段に分けることが考えられる。Paschkis の実験室ではこのような設計に対する計算を行い温度分布を求めている。そして 1951 年に 4 段の水冷に適するように最終ロールと巻枠の距離を 110' に広げた。熱間圧延ロッドで十分にパテンチングされた組織をうるためには 1325~1225°F の間は急冷して粗いパーライトの析出をさけ 1025~1225°F で 10s 保持して炭化物を析出させればよい。そこで冷却は Paschkis の計算に従つて設計されロッドが巻枠に到達した時の温度が 1025~1225°F に

なるようにしてあり、冷却時間は 1.6 s、最終スタンドと巻枠との間隔は 110' である。巻枠の底板および誘導ピンに接触する部分のロッドはより早く冷却されて焼戻マルテンサイトになる危険があるので巻枠は 1150°F 以下にならないようにする。4つの冷却装置の内第1の冷却装置は4箇、第2は2箇第3、第4は各1箇のノズルをもちこのノズルはロッドと大体同じ速度でロッドの進行方向に水を流す。そして各冷却装置の間の乾燥したガイドパイプでロッドの表面と中心の温度ができるだけ均一にされる。ロッドの温度は均一ではなく終端は常に高温である。従つて自動温度調節が必要で冷却水のバルブを調節することによつて温度の調節が行われる。径 1/8" の面で有効な輻射高温計と適当なロッドガイドによつて 4000 ft/mn で走っている 3/16" 径のロッドの温度を測定することが可能であり、第4の冷却装置の前に設置されている。この高温計で示される温度は巻取温度の調節に使われるが、ずつと前のロールと彎曲盤 (looping table) の間にもう1つの輻射高温計があり、これはロッド全体の温度を均一に保つために使われる。線材圧延機でパテンチングされたロッドは顕微鏡組織がよいのみならずスケールも少ない。従来の熱間圧延ロッドではほとんどのスケールが巻きとつた後に生ずる。最後のロールから巻取までの時間が非常に短かく、またロッドがガイドパイプおよび冷却水で外気から断たれているので巻取温度が低いほどスケールは少ない。巻取温度が 1200°F では重量比で僅か 0.4% のスケールがつく。

(中島宏興)

— 性 質 —

三種類の船舶用鋼の顕微鏡組織とシャルピー衝撃性との関係 (W. S. Owen, D. H. Whitmore, Morris Cohen, and B. L. Averbach: The Welding Journal 36, No. 11 (1957) p. 503~511 s)

この研究では、3種類の船舶用鋼すなわちキルド鋼 (ABS Class C)、セミキルド鋼 (ABS Class B) およびリムド鋼 (Project E) の脆性と光学顕微鏡で観察した主な顕微鏡的変数との関係を示した。方法としてはフェライト—パーライトの量を焼鈍および焼準処理によつて系統的に変え、その顕微鏡的変数とシャルピー V ノッチ遷移温度との相関性を得たが、その関係は組成と冷却速度が限定された時にのみ存在することがわかつた。顕微鏡的変数として α_1 , α_2 および β をとり、これはハルバットカウンターで測定して得たものでそれぞれつぎの如き値である。

$$\alpha_1 = L_F / N_F, \quad \alpha_2 = L_F / N_P, \quad \beta = L_P / N_P$$

α_1 はフェライト—フェライト境界あるいはフェライト—パーライト境界のいづれかによつて測られた平均フェライト粒の距離。

α_2 は後者のみから測られたフェライト粒の平均値を示す。

ここで L_F : フェライトを横切つた線分の総計 (mm)

L_P : パーライトを横切つた線分の総計 (mm)

N_F : 横切つたフェライト粒の数

N_P : 横切つたパーライト "Patch" の数

である。

つぎに結果をまとめる。

(1) 焼鈍組織においては、フェライト粒度が遷移温度を調べる主要な顕微鏡的変数であつて、フェライト変数 α_1 とパーライト変数 β は第二次的な影響をもつと考えられる。

(2) 焼鈍組織では、帯状をなしている (banding) フェライトとパーライトは破壊性質の重要な役割をなしていない。

(3) オーステナイト粒度およびフェライト粒度と焼鈍試料の遷移温度との関係は、共に同じような傾向すなわち粒度の増加に従つて、遷移温度が上昇する傾向を示した。しかしオーステナイト粒度との相関性は、値のバラツキが大きいので大した意味をもたない。

(4) もしもフェライト組織が圧延方向に余り延びていない場合、同じ粒度の試料と比較すると、炉冷から空冷まで冷却速度が増すほど遷移温度は低くなる。

(5) 空冷によつてウィッドマンステッテン組織を生ずる場合は、それに相当する粒度の炉冷試料よりも遷移温度は高くなる。

(6) 冷却速度を変えることによつて生ずる影響は、顕微鏡で調べるのには小さすぎて、部分的にしか説明できず、新しい試験方法の発展に待たねばならない。

(7) キルド C 鋼とセミキルド B 鋼のシャルピー遷移性の差は根本的に存在する。何故ならば、最高温度を粗大化温度以下にしたすべての処理により C 鋼の方がより細かい組織を生ずるからである。リムド E 鋼は、すべての熱処理状態においてかなり脆くなる傾向をもつ。しかし同じ粒度の他の鋼と比較する時は、850°~950°C から空冷した場合に他との差が最小となる。

(8) リムド E 鋼の悪い性質は、フェライトおよびパーライト変数では証明できない。

(9) 化学的な変化に対する影響は、恐らく顕微鏡で見られる範囲以下のものであるが、その状態は、リムド E 鋼中に針状窒化物が存在することにより複雑となる。何故ならば、窒化物は顕微鏡で見得る程度あるいはそれ以下の影響を量的に算定できないようにするからである。(内山 郁)

高温冶金の将来 (L. P. Johnke: Metal Progress 70 (1957) 113~118)

何事でも進歩し完成するためには、1. 想像、2. 現在認められている自然法則に矛盾しないこと、3. 実用化に対する刺激、この3点が必要である。この考えにもとづいて、現状、現在の限界、完全な金属組織、純粋性の各項につき考え、将来の耐熱合金の予想をする。

現状——荷重 10,000 psi., 100 時間以上の強度を許容強度とすると、基本金属について最上のものでは、絶対 (温度での) 融点の 75~80% までの温度において、許容強度が得られている。80% 以上にあげるためには、2つの可能性がある。

現在の限界——純金属の高温 (使用上) 可能性の第一の限界は、再結晶温度である。融点と最低再結晶温度とは大体一次の関係がある。純金属元素の許容温度限界は、絶対融点の 35~40% である。これらは、皆、融点によつて制限されているが、絶対融点を 70~80% までの温度で許容強度 (10,000 psi. 100 時間以上) をもたせる

のは、転位や粒界の運動を阻止する微細な硬化粒子を分散させてやることで、うまく行える。Fe合金の許容強度は、絶対融点の56~63%以上にならなかつたため、Ni, Co系に移つた。CbとMoはNi, Coについての経験法則をもとにして、早くから研究されている。また、Wについては、研究の初期であるが、期待されている。Tiは添加することにより、基本金属の許容温度を上げることができる。SAP(焼結Al粉)は、アルミナの微細な不溶解粒子でうまく組織中に分散するから、いちじるしい高温強度を出すことができ、将来の進歩にとって重要な希望の一つとなつている。

完全な金属組織——材質の純粋性、組織の純粋性がほとんど完全な、すなわち、欠陥のない単結晶の、非常に細い純銅(直径0.0025mm)は、50,000psi以上の降伏点を出した。市販鋼の6倍である。同様な、細いFe線は、2,000,000psiの抗張力が出た。このように、結晶内の転位が除去されたら、低温でも、高温でも、非常に強度が得られるだろう。

純粋性——Ti, Mo, Cb, W等は、OやNと反応しやすく、大気中で簡単に溶解できなかつたが、ここ5年間では、ほとんど高温合金を真空中で溶解したが、大気中溶解に比べて非常に純粋な溶解ができ、また再現性がよい。純粋な合金を作る方法には、1. 真空溶解(誘導と電弧)、2. Zone melting, 3. Levitation melting, 4. Electron-Bombardment melting, があるが、2. の実用化は来年、4. については、数十年かかるように思われる。また、Ti, W, Cr, Mo, Cb等の活性元素の鍛造も、不活性雰囲気内で遠隔制御できるように、大きな部屋を建設している所もある。

予想——進歩の方向は、1. Cb, Mo, W合金に向い、2. 純粋性を制御する溶解法と、製造法などの改善、3. 安定な強化粒子の量、大きさをうまく制御すること、この3つを組合せると、1960年代では、Cb基で、約3,000°Fで、許容強度が得られ、1970年頃、Mo基、約3,500°Fで、許容強度、1980年頃、W基、約4,500°Fで、許容強度が得られると、予想される。融点の80%以上の温度における許容強度に達するのは、1980~1985年位で発展の終局に近づく。うまくいけば、Wの融点5,500°Fの近くで許容強度が得られるのは、A. D. 2,000年頃であろう。21世紀になると、問題は融点を上げることである。高温、高圧で人工ダイヤモンドを作るという技術を、金属に適用すると、原子結合がずつと強くなる新しい格子構造になつて、融点を増加することができよう。数百年先では、原子核結合力を強めていくと、融点という限界がなくなろう。

以上のような、将来の進歩は、しつかりと基礎研究をした人と、洞察力のある人によつて、推進されるであろう。(山下静夫)

B処理せる低炭素鋼の歪時効 (E. R. Morgan & J. G. Shyne: Iron & Steel, vol. 30, No. 7, 1957, 269~271)

市販の低炭素鋼から歪時効を除去する実用的方法は、まだ完成されておらない。というのは、従来行われている方法は、いずれも価格の面で引合なくなつてしまふからである。歪時効の理論は侵入型原子が移行して自由

転位を行うというCottrellの説が最も満足なものと考えられ、 α -Feの歪時効に対する活動エネルギーはCとNの拡散エネルギーに相当し、歪時効は侵入型原子の移行状態で調節されるものと見られている。

それで、本誌の研究目的は、市販の低炭素鋼から歪素歪時効の除去をB添加によつて試みることであつた。

試料はHeおよびN気中で、市販の低炭素リムド鋼を、安定なZr坩堝で熔製し、その一般的不純物は：P 0.009%, S 0.024%, Si 0.01%, Cu 0.06%, Ni 0.05%, Cr 0.06%, Mo 0.01%, Sn 0.1%, Al 0.01%の程度であつた。黒鉛、Fe-Mnが必要量のCおよびMnを保つために添加され、NおよびBは試料の種類により、つぎの範囲をとつた。

H種：0.005~0.006%N, 0.000~0.030%B, L種：0.003~0.004%N, 0.000~0.012%B, E種(単独の不純物が0.001%を超えない電気鉄を原料とす); 0.004~0.006%N,

これらの合金は2 $\frac{1}{2}$ in直径の金型に鑄造され、982°Cで7/8inの棒材に圧延後0.250inのA.S.T.M.引張試験片に機械加工を施し、705°CのHe気中で15h箱焼鈍を行つた。

顕微鏡試験の結果では、Bの添加は鉄硼化物を析出することなく、カーバイド量を増し、結晶粒度(試料結晶粒度：A.S.T.M.で7~8)にも影響をもたないことがわかつた。

H, LおよびE種の試験結果では、B添加によつて、これらの時効指数は減少し、その最大の効果は0.007~0.025%Bの範囲であつた。また、BとAlの添加も時効指数を敏感に減少させた。要するに合理的なBの添加を行えば、市販の低炭素鋼から歪時効を除去する事が出来、延性の非常な損失と関係のある過時効の影響もB添加によつて除かれるので、Bの添加は延性を増大することもできるわけである。それで0.007~0.02%B含有の市販鋼は長期貯蔵後も無時効の状態を保つことができる。

最後に、実際にB添加を調節する、さらに重大なことは、熔鋼中でのBとOとの反応である。B 0.02%は僅か0.022%のOと熔鋼中で平衡関係を持つ、そしてこの酸素含有では活発なリーミングは起らない。C 0.06%の普通鋼では、約0.045%以上の自由Oを含む時、はじめて満足なリーミングを行う。この場合の酸素量は僅か0.007%Bと熔鋼中で平衡状態にある。この理由で、平炉鋼でのB添加の望ましい量は約0.007%を限度としている。(谷昌博)

新材料試験法を示唆せる造船用鋼板の脆性欠陥

(S. A. Main: Iron & Steel, Vol. 30, No. 8, July 1957, 365~367)

造船用鋼板の脆性欠陥の問題については、非常に広範な研究が実施されてきたが、なお未解決な点が残されている。この報告は、この未解決な問題への新鮮な研究を示唆せるものである。

この問題には2つの主因子が考えられ、一つは構造上に起る応力に関することで、他は鋼の品質に帰因する問題である。造船用鋼板の品質に関して、英国では有益な

手段が採られ(製造, 成分に関し), 特に Mn の充分な含有量に対しては確実な実行がなされてきた。

しかし, ここで注意したいことは, 脆性強度に対する充分な試験が欠けていたことである。鋼板を使用中, 脆性破断を起す応力の危険が存在する時, その鋼に残された唯一の手段はその結晶粒内の凝集力で, この力が高ければ高い程, 脆性割れを作る, どんな応力の組合せにも抵抗することが可能になるわけである。しかし, この力を測定する試験法は慥かに存在するものと考えられるのである。

脆性強度の概念を最初に与えた Davidenkov (1936年) は延性に加えて, 応力一歪, 曲線の認識を提唱した。それ以来, 脆性強度と延性強度の二性質が理論的に演繹されるようになった。しかしながら, その測定方法の研究には全然努力が向けられなかつたことは, むしろ意外といふべきである。

従来, 英米の両国では, 脆性欠陥に対しシャルピー V 型切込衝撃試験のみが, 不充分とは認められながら採用されてきた。蓋し, 切込効果は, 鋼板の欠陥に導く唯一の因子ではない。というのは, 鋼板には内部応力が存在し, これは全く避けることはできない。しかしその応力の強度と方向性はその場その場で変化するものである。鋼に延性が働くことを阻止するような切込効果によつて生じた結果は, 当然潜在する内部応力によつて軽減されることも影響されることも考えられるわけである。しかも試験温度を変化させればなおさらのことである。

造船の設計と建造が如何に理想的に行われ, 最上の鋼材が使用されても, 割れの防止に対しては完璧を期することとはできない。アメリカの造船局は, この防止の意味でリベット締めを採用しているような状態である。

ここで提唱する改良型脆性試験法は, 切込衝撃曲げ試験より遥かに積極的で, 任意性の少ないものは限定する必要がある。そしてその基礎的主旨は, 脆性割れに影響する方法として優に3倍の抗張応力を使用することである。この試験は, 恐らく割れの開始に対する種々の理論についての長所を, より量的に, より差別的に判断できるようにするであろう。著者の示唆せる試験機は脆性強度に対し, 従来の不足を補い, かつ実現可能ないわゆる静的抗張試験機を目標とするものであるが, 実験目的には衝撃抗張試験機として充分適用されるものであることが望ましい。(谷 昌博)

Fe-C マルテンサイト結晶の焼戻について

(F. E. Werner, B. L. Averbach & Morris Cohen: Trans. A.S.M. Vol. 49 (1957) 823~841)

Fe-C 系と Fe-C-Ni 系の鋼の焼戻マルテンサイトの構造が単結晶 X 線廻折法の手段によつて研究され本稿に報告されている。この単結晶 X 線廻折法によると結晶の部分的歪と sub-grain の粒度の決定が可能である。研究の結果をまとめるとつぎのようになる。

(1) C 含有量が約 0.3% まで低下しても, 焼戻マルテンサイトの c/a の軸比は高炭素鋼で測定した値から直線的外挿法により求められる。

(2) 第1段階の焼戻温度では, ϵ -炭化物と約 0.3% C 含有の低炭素マルテンサイトを形成し, 第1段階の焼戻反応は不連続に進行する。

(3) 第1段階の終期における基底の C 量は約 0.3% 程度である。そしてこの値は C 含有量と焼戻温度には無関係である。

(4) ϵ -炭化物が消失して, Fe_3C が析出する第3段階の焼戻では, 基底よりの C が漸次排出されて, 第3段階の焼戻反応が進行する。

(5) 内部歪と小さな結晶粒は焼戻して低温度で焼戻した鋼の X 線廻折線の巾を拓げる。この内部歪と結晶粒度は C 量によつて変るとは考えられない。そしてこれらは第1段階の反応が完了する温度に無関係である。

(6) 結晶粒度による廻折線の拡りは, 第3段階の焼戻中には消失するが, 内部歪による拡りはさらに高温まで残存する。歪の除去の現象は冷間加工した金属の回復現象に類似した特徴を持つように思われる。(上野 学)

研磨作業に基因する残留応力の短時間焼鈍除去法

(H. R. Letner & A. B. Sauvageot: Metal Progress, 72, No. 3, 1957, 79~82)

金属を切削する場合には, 仕上面並びにその近傍にある種の残留応力を必らず発生するものであるが, 特に硬い工具鋼等を経済的に切削する研磨作業では, 残留応力に起因して発生する諸種の現象が基底の高硬度のために誇張され独特な様相を呈し注意を要する。研磨作業は一般に物体の表面に引張応力を発生し亀裂の原因となるが条件によつては表面に圧縮応力を発生し, 疲労限を高め好結果を与えることもある。しかしながら斯様な圧縮応力を常に得られる研磨条件はまだなお不明であり, この条件から少しでも外れると却つて悪影響を与えることがある。すなわち現段階では研磨作業後残留応力を除去してから実用に供した方が無難である。この残留応力を効果的に除去せんが為につぎの如き実験を行つた。

試料として用いた工具鋼の公称成分は, 0.90% C, 1.25% Mn, 0.50% W, 0.50% Cr で試料の大きさは厚み 0.200 吋, 縦横おのおの 2 吋の薄板とし, これを 24 個準備した。つぎに全試料を 1450°F の NaCl-KCl 塩浴中で 15 分間オーステナイト化後 70°F の焼入油中に焼入れ硬度 HRC 64 を得た。焼入後 12 個の試料にのみ 420°F の $NaNO_2$ - KNO_3 塩浴中で 1 時間焼戻を行い硬度 HRC 59 を得た。つぎに全試料を同時に水平研磨機で 1 回の送りを 0.001 吋として 10 回研磨し, 表面に主として引張応力を発生せしめた。残留応力の値は, 研磨後表面層を腐蝕して残留応力の影響を受けている薄層を除去し, 腐蝕前後の試片の反りの測定結果から計算によつて求めた。主応力の中, 研磨方向に平行な応力を σ_1 直角方向の応力を σ_2 とすれば, 研磨直後はそれぞれ σ_1 68,000 psi, σ_2 20,000 psi であつた。表面層の腐蝕液には, 腐蝕の程度に応じて 10% nital または 10% 硝酸水溶液を用いた。残留応力除去焼鈍の加熱には 50% $NaNO_2$ +50% KNO_3 の塩浴を用いた。HRC 64 の未焼戻試料を 1260°F に瞬間的に加熱後 70°F の油中に焼入した場合は, 全く硬度も低下せず残留応力も除去されなかつた。同試料を沸騰水中で 1 時間加熱後水冷した場合も同様に効果はなかつた。また同試料を 420°F に 5 分間加熱した場合は最も効果的で残留応力は 1/3 となり硬度は HRC 61 で, 同温度に 1 時間加熱した場合と応力除去の効果は同じで硬度低下は少なかつた。実際作業で

はほとんど焼入焼戻後研磨する機会が多いので、これに即応する HRC 59 に焼戻した 12 個の試片に就いて実験した結果をつぎに示す。試料を 420°F に 5 分間加熱後空冷した場合には、応力除去並びに硬度に対する効果はほとんどなかった。ただし焼戻後水冷すると表面近傍の σ_1 , σ_2 は幾分低下した。つぎに 600°F に 5 分間加熱後水冷すると硬度は HRC 56 に低下するが、 σ_1 は 17,000 psi, σ_2 は 6,000 psi と残留応力も急激に低下する。また試料の表面温度は、塩浴中にて 90 秒加熱すると塩浴温度になるので、600°F に 90 秒加熱後水冷してみると、硬度は HRC 58.5 ではほとんど低下せず、 σ_1 は 20,000 psi に、また σ_2 は 1/2 となつて甚だ効果的であつた。この場合冷却方法を油冷または空冷とすると、応力除去効果は水冷の場合と同様であるが、硬度低下は大であり HRC 57.5~58 となる。つぎに各温度に 90 秒加熱後水冷した場合の残留応力の変化の状況を示す。

焼鈍温度	σ_{1max}	σ_{2max}	硬度低下
500°F	36,000	20,000	なし
550°F	30,000	9,000	なし
600°F	20,000	8,000	HRC 0.6
650°F	10,000	6,000	HRC 2.3

すなわち 650°F 焼鈍では応力除去効果は大であるが硬度低下も大であり、実用上は、550~600°F 焼鈍が硬度低下少なく、かつ応力除去効果は σ_1 を約 65% 減じ σ_2 をいずれも圧縮応力に変せしめ最も良好である。また 550~600°F 焼鈍で応力除去効果に大差がないことは焼鈍作業の許容温度範囲が広いことを示している。つぎに本実験の実用性を検討する為に、小試料から直径 2 吋の大試料に至るまで種々実験した結果、塩浴の容量を大とし、かつこれを良く攪拌すれば、全試料の表面温度は常に 90 秒で塩浴温度と一致し、応力除去の効果には何等差異のないことを確めた。(吉田勝彦)

ソ連科学情報研究所の冶金抄録雑誌刊行

モスコウ所在ソ連国立学士院所属科学情報研究所 (Institute of Scientific Information) では最近、「科学抄録雑誌」を各部門別に刊行した。その「冶金部門」(Metallurgical Essays) (レフェラーティブニイ・ジュルナル・メタルルギア・レフェラーティ) の雑誌 1957 年 10 月号が見本として当協会に到着したのでその内容を紹介しますと次の通りである。

10 月号は 323 頁で次の 24 節に互つてソ連及び各国の冶金記事抄録を収めている。

(1) 一般的諸問題, 会議, 企業, 統計, 歴史, 方法論等, (2) 鉱石およびその処理, (3) 冶金燃料, (4) 耐火物, (5) 冶金設備, (6) 冶金工場のエネルギー経済, 管理, オートメーション等, (7) 鉄鋼冶金, (8) 非鉄金属, 稀金属冶金, (9) 粉末冶金, (10) 半導体の冶金学, (11) 圧延鍛造等, (12) 鑄造, (13) 熔接, 熔断ロー付け, (14) 熱処理等, (15) 表面処理, (16) 腐蝕および防蝕, (17) 金属物理, 結晶学, (18) 金相学と各種性質, (19) 研究法, 実験設備, (20) 欠陥発見, (21) 分析, (22) 安全技術, (23) 著者名索引, (24) 特許権者索引。

この雑誌の体裁は、大体、米国 Chemical Abstracts に近似しており、二段 72 行組で、日本記事は著者及び表題が日本語で印刷されている。同様に各国の記事も表題のみはソ連文と共に各国原文が記されている。1 冊の価格は 37 ルーブル 50 カペク (現在の相場で 4567.4 円) であるから個人購入としては高価にすぎようである。

当協会は、この刊行者からの申込に従い、協会誌と交換することになりました。今後毎月到着の分は協会に保管致しますので閲覧御希望の方は協会まで御足労願います。

なお、近着英国鉄鋼協会誌の報道によると、Acta Metallurgia (カナダ Toronto) 誌はこの抄録誌の冶金部門の英訳を計画中で、その初号が近く刊行されることになつている。予約値段年間 \$ 20。

(Journal of Iron and Steel Institute, Jan. (1958) p. 66 記事参照)