

抄 録

—耐火物—

粘土質耐火煉瓦用モルタルの試験と研究

(G. R. Eusner, J. R. Bachman: Bull. Amer. Cer. Soc. 37, No. 1 1958. p. 12~21)

試料として採用したモルタルはコランダム質 2 種ムライト質 10 種カイアナイト質 11 種粘土質 7 種珪石質 2 種合計 32 種であつた。熱硬化性のもの常温硬化性のものもあつた。試験項目は粒度分布、施工水量耐火性(単なる耐火度でない)加工性耐蝕性—酸化炭素による崩壊に対する抵抗性高温における強度結合力滲透性化学成分鉱物組成収縮の各方面に及んでいる。試験方法の中特に注目し値するものは Cup-joint slag test, Lap-joint strength test, refractoriness-pier test の三つでそ

れに就いて詳しく説明している。写真も多数ついている。モルタルで結合させた煉瓦は High duty (P.C.E. 31—32) と Superduty (P.C.E. 33) (蠟石のように一回焼いただけのものとシャモットにして更に焼いたものとの 2 種であつた。結果は相手にとつた煉瓦の種類嵩比重や気孔率温度等で大きく異なる訳であるから煉瓦について 32 種のモルタルを悉く使つてしかも更に各種の試験を根気よく実施した。その結果を概括すると (1) アルミナの高いのがよいともいえないシリカの多いのがよいとも断定できない。(2) 万能的に優れた結果を示したモルタルは M10, M18, M21 の 3 種にすぎなかつた。次に成績のよいのは M2, M8, M25 であつた。この試験研究によつて今後一層の進歩が期待される(三輪基治)

| Mark | Set | Al ₂ O ₃ | SiO ₂ | Fe ₂ O ₃ | TiO ₂ | Na ₂ O | Sol SiO ₂ | Mineral | Minor comp. | Water | Fines | |
|------|------|--------------------------------|------------------|--------------------------------|------------------|-------------------|----------------------|-----------------------|---|-------|----------|-------|
| | | | | | | | | | | | -35+150M | -150M |
| M 1 | Heat | 54.7 | 40.9 | 1.0 | 2.0 | 0.1 | — | Mullite | Raw kyanite clay β-Al ₂ O ₃ | 20% | 38.6% | 59.2% |
| M18 | Air | 48.7 | 46.2 | 1.1 | 1.1 | 2.6 | 5.0 | Raw & Calc kyanite | Quartz clay | 24% | 30.0 | 67.0 |
| M21 | Air | 43.9 | 50.2 | 1.4 | 1.3 | 2.3 | 8.0 | Raw kyanite | Quartz clay | 28% | 9.8 | 90.2 |
| M 2 | Heat | 74.8 | 17.5 | 2.6 | 3.7 | 0.2 | — | Cerundum | Mullite Clay quartz | 27% | 14.6 | 85.6 |
| M 8 | Heat | 56.7 | 37.8 | 1.2 | 2.4 | 0.1 | — | mullite | raw kyanite β-Al ₂ O ₃ | 27% | 36.6 | 59.0 |
| M25 | Air | 46.0 | 44.5 | 2.6 | 1.9 | 2.7 | 7.5 | Firebrick raw kyanite | Clay quartz | 30% | 25.3 | 73.2 |

橄欖石の利用方法—取鍋内張、鑄物砂として

(W. A. Snyder: Blast fce. Steel P. p. 858~78 Aug. 1957)

橄欖石が鑄物砂として用い得られることは古くから知られている。この報告は橄欖石が高 Mn 鋼低炭素鋼の鑄物砂取鍋内張用とし特に適している点を紹介したものである。使用法の実例を述べている。粘結材としては小型の場合には砂の 5% のフェノール樹脂がよく大型の場合には 3% 程度のベントナイト中子油がよい。また取鍋内張用としては水ガラスを混合して CO₂ を吹き込むと極めて迅速に硬化するので便利である。砂を何回も繰返し使用できる点、砂落しがほとんど不用できれいな鑄肌が得られる点、珪肺の危険がなくなる点、他の砂とまざつてもかまはぬ点が橄欖石鑄物砂の特長である。鍋用とした場合には仮に Skull ができて冷却後ただ吊り上げるだけで容易にこれを剥がすことができる点が利点である。今の処 1.8 t 位迄の鑄物の型砂とか 6 t 位迄の取鍋には成績が良好である。(三輪基治)

塩基性耐火煉瓦のバースティング (P. Bock, D. Harkort: Ber Deutsch Keram Ges:34 (1) p. 6~12, 1957)

試料とした煉瓦はつぎの三種類であるが数は非常に多い (1) クロム鉱/MgO. クリンカー=90/10~55/45 (2) リロム鉱に若干の Al₂O₃, Fe₂O₃, TiO₂ を添加したものの (3) 各種合成スピネル試験方法はつぎの通りである。

各試料を円筒形となしその上に Fe₂O₃ の一定量をのせ 1630~1640°C に一定時間加熱する。そして断面積の膨脹率を以てバースティング率とした。その結果はつぎの通りであつた。

(1) クロム鉱 (すなわち FeO·Cr₂O₃ または MgO Cr₂O₃ の如きクロムスピネル) はバースティングが甚しい。(2) MgO Al₂O₃ は軽微 MgO·Fe₂O₃ は全然バースティングせず。(3) クロムマグネシアの場合にはクロム鉱/MgO クリンカーが 90/10 のときバースティングが最大で 53% に達する。55/45 のとき最小で 7%。(4) クロム鉱に対し 20% の Olivin, Zircon, ZrO₂ を加えたものも成績がよくバースティングは 3.5% にすぎぬ。(5) クロム鉱に Al₂O₃ を加えたものも成績がよく Al₂O₃ 5~35% でバースティングは 9.5%~1.8% に変化する。このものを X 線解析をしてみると α-Fe₂O₃·Al₂O₃+5%Al₂O₃ の混合物をつくつている。(7) TiO₂ も Al₂O₃ と同様な作用をなす。(8) クロム鉱単味のものに Fe₂O₃ を 20% 加えたものはバースティングは 9% にすぎない。(8) クロム中 MgO を MgO Fe₂O₃ または FeO Fe₂O₃ で 10~20% の範囲でおきかえた場合は何れもバースティングの傾向が減少した。(9) 最後にバースティング傾向をへらすには成型圧を 300~900kg/cm² にした位ではほとんど認められるような効果がない事が判つた。Olivin, Zircon Zirconia を若干添加することはすこぶる効果があることが判つた。然し耐火度

が下る欠点がある。(三輪基治)

塩基性蓄熱室格子 (J. Mackenzie: Refractories Jour. p. 100 March 1957)

蓄熱室格子には従来珪石または粘土質煉瓦が用いられてきた。しかし最上層の温度が 1550°C にも達するようになった今日ではこれでは侵蝕に耐えられなくなった。著者は世界各国の実例ならびに実験室の結果を引用してつぎのように結論している。①クロマグやマグクロでは細かく崩壊する。②マグネシア単味もしくはフォルステライトは安定でスラッグの侵蝕にもよくなる。しかしこれらの塩基性格子は他の煉瓦では損耗が甚しくて困るという条件の場合に限って使用され得る。またこの種煉瓦は原料の粒子配合をして充分焼成しなければならぬので値段が高くつく。(三輪基治)

—製 鉄—

H-Iron Process で製造した鉄粉

(J. F. Kuzmick, K. W. Bruland: Metal Progress 73 (1958) No. 3, 92)

Alan Wood Steel Co. では多年鉄粉に関心を寄せて来たが、1929 年以來操業している Dover N. J. の Scrub Oaks Mine の 28% Fe を含む Ore を 1/8in に砕き、これを選鉱して 67% Fe の通常品位の精鉱を得た。近年 30 mesh 以下に不純分の少いことを発見したので、これから 71% Fe の高品位精鉱を得た。更に研究の結果 100 mesh 以下のものから不純分を除去して 72% Fe の最高品位の精鉱が得られた。

約 6 年前からこれら高品位精鉱あるいは最高品位の精鉱から良質の鉄粉を製造する研究を開始した。試験工場に続いて 1956 年 3 月 25t/day の能力の工場を建設したが、偶々この頃 Hydrocarbon Research Corp. と Bethlehem Steel Co. との協力で“H-iron”法なるものが研究されていることを知りこの方法を検討した。

“H-iron”法の概要は精鉱を回転炉で約 900°F に加熱し、不活性ガスで装入ホッパーに導き、これに 500~100 psi の H₂ ガスを通ずる。ホッパーから導管を通して還元装置に導き、こゝで上から順次 3 段の還元を受ける。H₂ ガスは乾燥され、純度 97%、1000°F のものを下部より 400 psi の圧力で通ずる。酸化鉄は完全に還元され鉄となり、導管を通して dump hopper に送られる。残留 H₂ ガスは炉頂から回収装置に送られる。全工程中温度は 1000°F 以下であるから焼結は起らない。赤鉄鉱、磁鉄鉱いずれもこの方法で還元でき、100 mesh の場合その 2/3 を還元するのに 2h を要する。

Alan Wood Steel Co. は高品位または最高品位の精鉱を数 t 試験していずれも成功した。えられた鉄粉はさらに爾後処理として常圧の保護雰囲気中で還元温度以上に加熱される。後続試験も満足すべき結果がえられたので現在 50t/day の工場を設計中である。経済性の裏付けも確認された。なお現在製造中の“H-iron”は平炉の屑鉄の代替試験に供され、一部は特殊合金溶解用粉末冶金用等として市販される筈である。(牛島清人)

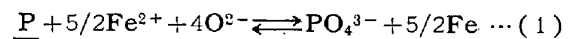
—製 鋼—

脱磷反応の熱力学的研究 (Iu. Kozhevnikov & L.

A. Shvartsman: Doklady Akad. Nauk, S.S.S.R., 113 (1957) 373

従来、熔鋼—熔滓間の P の分配平衡に関して多くの報告があるが、実験の困難性から脱磷反応の正確な熱力学函数が与えられていない。著者らは熔融金属とスラッグ間の元素の分配平衡を測定する場合、精度をあげるため新しい分配係数測定法を試みた。すなわち P³² を含む FeO 滓を中性雰囲気中鋼浴に少量ずつ添加する。その大部は溶解増塊のマグネシヤ壁を通して逃げるが一部は鋼浴中に移行する。分配平衡は鉄滓の添加毎に採取した鋼試料の放射活性の変化により決定される。

熔滓の組成によるイオンの変化を考慮しなければ脱磷反応は (1) 式



で示され、その平衡恒数 Ka は次の一般式

$$Ka = L_p \varphi(\Sigma C_i) f(\Sigma \gamma_i) \dots (2)$$

で表わされる。ここに $\varphi(\Sigma C_i)$ は P 以外の反応成分の平衡濃度比、 $f(\Sigma \gamma_i)$ は各反応成分の活量係数比を示す。これらの函数の形は不明であるが本実験条件 (純 FeO 滓による脱磷) では $\varphi(\Sigma C_i)$ は温度に無関係故

$$\frac{d \ln Ka}{dT} = \frac{d \ln L_p}{dT} + \frac{d \ln(\Sigma \gamma_i)}{dT} \dots (3)$$

$$\text{ゆえに} \quad \frac{d \ln L_p}{dT} = - \frac{\Delta H^0 - \Delta H_{mix}}{RT^2} = \frac{\Delta H}{RT^2} \dots (4)$$

$$\therefore \log L_p = - \frac{\Delta H}{4 \cdot 573 T} \dots (5)$$

(5) 式の ΔH は純物質間の熱効果 ΔH^0 と混合熱 $\Sigma \Delta H_{mix}$ の和で表わされる。標準状態として 1% P を含む熔鋼、熔滓をとれば $B = \Delta S^0 / 4 \cdot 573$ となり、 ΔS^0 は熔鋼中 1% の P が 1% P を含む熔滓に移行する際のエントロピー変化を示す。実験結果より、FeO 滓による脱磷は (6) 式

$$\log L_p = 10900/T - 6 \cdot 41 \dots (6)$$

で表わされ、熱効果は -50 Kcal/gr-atom となる。本実験条件では (2) 式は $Ka = AL_p \gamma_{PO_4^{3-}} / \gamma_P$ (ここに A は重量百分率より分子率への変換係数を表わす) で表わされる故、 Ka の温度函数より

$$\Delta H^0 = \Delta H + \Delta H_{max}^{PO_4^{3-}} - \Delta H_{max}^P \text{ となり、熔鋼の P 濃}$$

度は低く ΔH_{max}^P は一定と見做しうる故 ΔH の変化は種々の熔滓内の P₂O₅ の混合熱の変化に対応する。FeO 滓へ CaO, SrO, BaO の形でイオン半径が Fe²⁺ より大なる Ca²⁺, Sr²⁺, Ba²⁺ を添加すれば (1) 式の ΔH はそれぞれ 14 Kcal/gr-atom (Ca²⁺), 9 Kcal/gr-atom (Sr²⁺ および Ba²⁺) 増大する。CaO-FeO 滓の ΔH が最も高いのは Fe²⁺, Ca²⁺, PO₄³⁻ を含む熔滓の微視的範囲に擬結晶構造が存在するためと思われる。擬結晶構造は存在する陽イオン半径と陰イオンの半径の比 R_{cation}/R_{anion} によつて支配され、 $R_{cation}/R_{anion} < 0 \cdot 414$ のときその存在が認められ、この構造内では陽イオンの静電引力は減少し PO₄³⁻ イオン中の P-O の共有結晶を増大せしめる結果 ΔH は増大する。一方 Ba²⁺ および Sr²⁺ の場合は R_{cation}/R_{anion} それぞれ 0 \cdot 465

0.523 で擬結晶構造は消失し、陽イオンおよび陰イオン同士の反発力が增大し系のエネルギーが増大し、陽イオンと陰イオン間の比較的弱い吸引力によるエネルギー利得を減殺する。一方 (1) 式の ΔS は陽イオン半径の増大と共に規則的に増加する。これは陽イオン半径の増大により熔滓構造が弛緩され、 PO_4^{3-} の占める自由容積が増大するためである。脱燐分配比はこの熱効果とエントロピー変化の相対的影響で表わされ、陽イオン半径と共に増大する。

FeO 滓に SiO_2 , P_2O_5 を添加した場合 (1) 式の ΔH ΔS に本質的影響を与え、FeO-CaO 滓 ($N_{Ca^{2+}} > 0.181$) に SiO_2 , P_2O_5 が添加されれば ΔH はそれぞれ 35Kcal/gr-atom 42kcal/gr-atom 増大し ΔS は急激に減少する。これは PO_4^{3-} が SiO_4^{4-} ないしさらに複雑な珪酸燐酸錯イオンと重合することを示す。

Al_2O_3 の添加は ΔH をほとんど変化せしめず、 ΔS はわずかに減少することから本系に対しては弱酸として作用することを示す。(大森康男)

真空冶金 (真空熔解炉における脱酸と脱硫)

G. A. Garnuk & A. M. Samarin: Izvest. Akad. Nauk, S.S.S.R., O.T.N. 1957, No. 5

容量 20kg の実験室的高周波真空炉における変圧器用鋼の熔解法の脱酸、脱硫の好適条件として、著者らは地金(アームコ鉄)の熔解は造滓材 (CaO 60% CaF_2 40%) 700~800g およびボルカリク (CaO 2kg, Al 粉 4kg 水 3l) を添加して大気中でおこない、熔解後廃気して 20~25mm 間真空処理後、真空中で Fe-Si を投入する。その後約 10mn 間保持し、真空中で造塊する方法を挙げている。かかる熔解方法によつては S, P, C, O が低い良質変圧器用鋼がえられたのでエレクトロスターリ工場で容量 150kg の高周波真空炉で工業的規模の試験をおこなつた。この際ポンプは VN-4 型ポンプ 2基を使用した。検討した熔解方法は次の 2 系列である。すなわち第 1 法は地金の熔解は真空中で鉄鉱石、造滓材を添加せずにおこなうもので、第 2 法は鉄鉱石造滓材添加のもとに大気中でおこなうもので以後の真空処理はほぼ同一方法であり、Fe-Si は真空中で投入し、造塊は大気中で行う。第 1 法の炉内の真空度は廃気開始後、かなり短時間で 1mmHg に達し、地金の熔落迄この真空度を維持する。熔落と同時に真空度は 7.5mmHg 迄急激に低下し、脱炭が進行する。約 20mn 後再び 1mmHg 迄上昇するが Fe-Si を添加した時、再び真空度の低下が認められた。第 2 法では熔落後廃気するが除滓の為、いつたん空気を入れた。第 1 法、第 2 法の処理鋼の組成を示せば下記の通りである。

| | C | O | S | P | Mn | Si |
|-------|--------|---------|--------|--------|-------|-------|
| 第 1 法 | 0.017 | 0.0075 | 0.011 | 0.013 | 0.02 | 3.16 |
| 2 法 | ~0.029 | ~0.0135 | ~0.017 | ~0.018 | ~0.09 | ~3.94 |
| 第 2 法 | 0.008 | 0.0013 | 0.005 | 0.008 | 0.05 | 3.61 |
| 2 法 | ~0.027 | ~0.0043 | ~0.010 | ~0.017 | ~0.14 | ~5.41 |

すなわち、第 2 法により C, O, S, P の低い鋼がえられ脱炭速度は増大し、従つて C の脱酸力も増大した。20kg 容量の実験室的真空炉と第 2 法に基づく 150kg 容量の真空炉において、熔落 [%C] を初 [C] 濃度として脱炭速度を求めた結果、脱炭速度は初 [C] 濃度および炉の

容量に支配されることを認めた。前者より脱炭反応の律速段階が大気中の熔解と同一であることが想像され、後者は鋼浴の静圧により支配されることを物語る。実際容量が 20kg より 150kg に増大すれば脱炭速度は 1/2 となり、真空炉の設計に留意する必要がある。一方脱酸速度も初 [O] 濃度に支配され、その関係はほぼ直線で表わしうる。C と O の原子量の近いことより脱炭速度と脱酸速度はほぼ等しい筈であるが、実験結果は脱酸速度が脱炭速度より数倍大きいことを示した。明らかに酸素の一部は S ないし Si と結合して除去されるが、 CO_2 の形で脱酸されることが考えられる。

C の脱酸力は [%C]/[%O] 積より判断しうるが、好適条件ではこの値は 1600°C, 1mmHg で 0.00002~0.00008 の範囲でバラツキが少なく、1600°C, $P_{CO} = 1$ atm における [%C][%O] = 0.0020~0.0025 と比較すれば、C の脱酸力が約 100 倍増大したことを示す。

150kg 容量の真空炉による第 1 法(造滓材の添加なし)においても、真空処理により脱 S が進行することから熔鋼より S が O と結合した形ないし S 蒸気として除去されることが考えられる。真空処理前後の [%S]/[%O] の比較から [O] の低下と共に脱 S が進行することが明らかにされ、真空処理後の [%S]/[%O] は Fischer & Cohen (Archiv Eisenhüttenw. 21 (1950) 353~366) の与えた 4 に近い。Fischer & Cohen は同時に [%C][%S] 積に 0.011 を与えているが著者らの結果は 0.00023~0.00009 の間にあり、熔鋼の脱硫は C の脱酸力の増大によつて本質的な影響をうけると考えられる。

(大森康男)

出鋼及び造塊過程における酸化介在物による鋼汚染の根源

(E. I. Malinovskii & A. N. Morozov: Izvest. Akad. Nauk, S.S.S.R., O.T.N., 1957, No. 8, 102

ボールベアリング鋼の酸化介在物による汚染根源を放射性標識子を利用して研究した。熔解は 40t 弧光電気炉でカーバイトスラッグによる拡散脱酸後、Fe-Si 粉末 Al (400g/t) で最終脱酸し、下注ぎ法で 2.65t 鋼塊をつくつた。取鍋煉瓦および湯道の熔損による介在物汚染の調査は Ca^{45} を CaO として使用した標識耐火物を用いたが、鋼塊中の放射性介在物の量は全介在物の 5% 以下で取鍋煉瓦および湯道の熔損による鋼汚染は少ないことを確認した。つぎに熔鋼の二次酸化の影響を調査するため、ボールベアリング鋼の Al の挙動 (残留 Al と平衡する [%O]、脱酸生成物は微細な固体粒) に類似する Zr^{95} および Fe, Mn の挙動 (脱酸力が弱く、熔融脱酸生成物を形成) に類似する Ta^{182} を炉内で Al 脱酸後添加した。添加量は Zr^{95} の場合約 0.1g/t でこの Zr と平衡する [%O] はこの鋼種の残留 Al 量 (約 0.02%) と平衡する [%O] = 0.001% にほぼ等しい。鋼浴内への R. I. の均一分布を確認後、直ちに出鋼し、取鍋中に 10mn 保持後、取鍋内熔鋼、熔滓試料を採取し、造塊する。下注ぎ過程においては鋳型底部より湯が頂部迄充滿する間を 4 つの高さにわち、各点より熔鋼およびその上に生成したスカム試料を採取する。各鋼試料は厳密の寸法に鍛造仕上げを行い、全放射能強度の測定および鋼の陽極分離による介在物の放射能強度を測定し

た。この両者の差は鋼中に残留する Zr⁹⁵, Ta 量を与える。この他各鋼試料より鋼中酸素および残留 Al 量を求めた。二次酸化の挙動は取鍋および注入過程で採取した試料の全比放射能強度 I_t と出鋼前の試料の全比放射能強度 I₀ の比, I_t/I₀ の変化および同様な残留比放射能強度の比, I_R/I_{0R} の変化より知ることができる。Zr⁹⁵ の場合, I_t/I₀ の変化は注入過程より取鍋中保持期間の方が急激に減少するが, I_R/I_{0R} は注入過程においても, 取鍋保持期間中と同様に急激に減少する。従つて, 両者の比較より Zr⁹⁵ は Al と同様に熔鋼内に微細な固体脱酸生成物を形成するにも拘らず取鍋内で浮上分離しやすいが, 鑄型内では浮上分離しにくく, 酸化介在物として鋼を汚染することが認められる。一方 Ta¹⁸² の場合は脱酸力がかなり弱いので Zr と挙動が本質的に異り, I_t/I₀ および I_R/I_{0R} の変化は全く類似しており, 取鍋保持期間中はほとんど酸化されず, 注入過程において浮上分離することから, 明らかに二次酸化による酸化生成物は熔融状態であることが確認された。二次酸化の挙動はまた取鍋スラッグおよび鑄型内のスカムの放射能強度より知りうる。すなわち取鍋スラッグはその保持期間中に取鍋煉瓦熔損により稀釈されるにも拘らず, 放射能強度は次第に増加する。スカムの放射能強度も次第に増加するが, この場合はスカム下の熔鋼量に影響されるため真の二次酸化の挙動は示されない。一方また二次酸化の挙動は残留 Al 量の変化より知りうるが Zr と同様, 取鍋保持期間中に減少し, 注入過程ではほとんど一定値を示す。熔鋼の二次酸化の進行に伴つて, 鋼中酸素はつぎの如く変化する。すなわち出鋼前には 0.002%迄低下する。出鋼後取鍋内の二次酸化により増加し, 鋼中介在物および残留酸素量も増加する。酸化介在物は保持期間中に浮上分離する。一方取鍋保持および注入過程の熔鋼温度の低下によつて [%O]_t は減少する。本研究による凝固鋼塊の酸素量は取鍋中酸素量より若干低い。

本研究によつて酸化介在物による鋼の汚染は主に造塊過程の強脱酸剤の二次酸化によるのでその防止のためには真空鑄造ないしは不活性雰囲気中の造塊が望ましい。

(大森康男)

熔鋼—熔滓間の S 分配

I. A. Tomilin & L. A. Shvartsman: Izvest Akad Nauk, S.S.S.R., O.T.N. 1956, No. 10, 122~125

放射性同位元素 S³⁵ を用いた新しい分配係数測定法によつて, FeO 滓による脱硫平衡を研究した。すなわち S³⁵ を含む FeO 滓を中性雰囲気中で鋼浴表面に少量づゝ添加する。スラッグの大部は熔解するつば壁を通して逃げるが, 一部は鋼浴中に移行する。平衡達成はスラッグの添加毎に採取した鋼試料の放射能の変化より決定したが, 一定放射能に達するには熔鋼量とはほぼ同程度のスラッグ量を必要とする。実験結果は極めて精度よく分配比の温度函数として (1) 式

$$\log Ks = 2.620/T - 0.827 \dots\dots\dots (1)$$

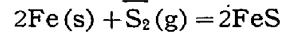
を与えている。従つて

$$\underline{S} \rightleftharpoons (S) \quad \Delta F_1^0 = -11990 + 3.78T \dots\dots\dots (2)$$

(2) 式より S の稀薄熔鋼より FeO 滓への脱硫の熱効果は約 12 Kcal/g-atom となる。従来の熱力学函数よ

り,

$$\frac{1}{2}S_2(g) = \underline{S} \quad \Delta F_2^0 = -31520 + 5.27T \dots\dots\dots (3)$$



$$\Delta F_3^0 = -71500 + 25.25T \dots\dots\dots (4)$$

(3), (4) 両式より

$$FeS(s) = Fe(S) + \underline{S} \quad \Delta F_4^0 = 4230 - 7.35T \dots\dots (5)$$

鉄の融解熱 3650 cal, 融点 1539°C を用い, 熔融に際して鉄の比熱が変化しないと仮定すれば, (6) 式がえられる。

$$Fe(s) = Fe(l) \quad \Delta F_{fuse}^0 = 3650 - 2.01T \dots\dots (6)$$

(5), (6) 両式より

$$FeS(s) = \underline{S} \quad \Delta F_5^0 = 7880 - 1.36T \dots\dots\dots (7)$$

(2) 式と (7) 式より FeO 滓への FeS の溶解の遊離エネルギー変化を求めうる。

$$FeS(s) = (S) \quad \Delta F_6^0 = -4110 - 5.58T \dots\dots\dots (8)$$

(8) 式は発熱反応であり FeS-FeO 系が理想溶液より負偏倚を示すことを物語る。一方著者らが FeO-SiO₂ 滓について求めた。

$$\log Ks = 5500/T - 3.284 \dots\dots\dots (9)$$

より酸性滓への FeS の溶解の遊離エネルギー変化は

$$(10) \text{ 式 } \Delta F_7^0 = -17290 + 5.67T \text{ となる。 (大森康男)}$$

熔鉄—酸性スラッグ間の S 分配平衡に及ぼす CaO, Na₂O の影響 (I. A. Tomilin, S. F. Hohlov and L. A. Shvartsman: Izvest. Akad. Nauk, S.S.S.R., O.T.N., 1957, No. 4, 152

放射性同位元素 S³⁵ を用いた分配係数測定法によつて SiO₂ 飽和 FeO-SiO₂ 滓に CaO, Na₂O を添加した際の S 分配平衡を測定した。スラッグ試料は予め石英るつば中で熔解した鋼浴上で所定組成に混合した SiO₂, Fe-oxide と CaCO₃ あるいは Na₂CO₃ を挿入して熔製しておく。このスラッグに S³⁵ を添加して試料に供した。スラッグ組成の変化に伴う自己吸収曲線を求めた結果, Fe-oxide 以外に Na, Si の如き軽い元素を含むスラッグの自己吸収はほとんど FeO-滓と同一であり, 実験精度範囲内では計数率がスラッグ組成に無関係であることを確認した。

CaO 10, 20% 添加の際の S 分配係数の温度函数はそれぞれ (1), (2) 式で与えられる。

$$\log Ks = 3880/T - 2.64 \dots\dots\dots (1)$$

$$\log Ks = 2960/T - 2.36 \dots\dots\dots (2)$$

先に著者らが SiO₂ 飽和 FeO 滓の (3) 式

$$\log Ks = 5500/T - 3.28 \dots\dots\dots (3)$$

と比較すれば, 酸性滓に CaO が添加されれば S 分配比が低下することがわかる。この低下は熱効果の減少に基き, (3), (1), (2) 各式の熱効果はそれぞれ 25 Kcal/g-atom, 19 Kcal/g-atom, 13 Kcal/g-atom となり, CaO 20% 添加ではほとんど純 FeO 滓の値に等しい。

一方 ΔS は CaO の添加により若干増加するが ΔH の減少に比し, S 分配比にはほとんど影響をおよぼさない。脱硫を促進せしめると考えられる CaO の添加により, S 分配比が減少する特異性は熔滓の微視的不均一性により説明しうる。FeO-SiO₂ 滓に CaO が添加されれば FeS の溶解度が減少することが認められている。これは FeS が優先的に FeO の富化された微視的構造

囲に入るため CaO の増加はこの範囲を減少させ、従つて FeS の溶解度は減少する。著者らの行つた S 分配平衡に関する一連の研究結果より、純 FeO 滓では S^{2-} と O^{2-} の間には強い斥力が作用する。一方酸性滓では O 原子は強く Si 原子に配位される結果、 O^{2-} と S^{2-} 間の静電的斥力は減少し、 S^{2-} と Fe^{2+} 間の引力は増大する。酸性滓に CaO が添加されれば熔滓中における陽イオンの不均一分配を惹起せしめ、珪酸 network 中の Fe^{2+} は Ca^{2+} で駆逐され、優先的に O^{2-} に配位するため、 S^{2-} と Fe^{2+} 間の引力はほとんど純 FeO 滓の場合と等しくなる。

Na_2O 添加の場合も Na_2O の増加と共に熱効果は減少し、純 FeO 滓の値迄低下する。 Na^+ が Ca^{2+} より更に電気化学的に卑なることを考慮すれば、その挙動は Ca^{2+} と同様に説明しうる。 Na_2O 、 CaO を同一モル添加した際 Na_2O 添加の S 分配比が大なることは Na_2O 1 モルが 2g-ion の Na^+ を与える結果、 Fe^{2+} のイオン分率は減少し、従つて FeS の活量を減少せしめるためである。また Na_2O 添加の場合 FeS の ΔS 増加は CaO より大で熱効果の減少に伴う S 分配比の低下を補償する。(大森康男)

熔鋼の脱硫と脱酸 (Z. Bujek & A. M. Samarin: Izvest. Akada. Nauk, S.S.S.R., O.T.N. 1957, No. 9)

Al, Si, C は熔鋼中の S の活量を増大せしめ、B, Ti は熔滓による熔鋼の脱硫速度を促進せしめる。これらの元素はすべて脱酸元素であることを考慮すれば熔鋼中の酸素は脱硫速度を支配すると考えられる。著者らは 40 kg 容量の高周波炉を用い、熔滓を黒鉛電極で加熱して Si および Al で強制脱酸を行つた際の脱硫速度を検討した。まずアームコ鉄 35 kg を熔解後、地金の 8% のスラッグ (15% Al_2O_3 , 45% CaO , 40% SiO_2) を添加し、スラッグの熔融後 1 時間保持して、脱酸剤 (Fe ないし Al) を鋼浴底部に挿入し、一定時間毎に熔鋼、熔滓試料を採取した。Al, Si いずれの添加の場合も添加後 10mn 間の平均脱硫速度 V_s も平均脱酸速度 V_a も増大し、この反応が同時に進行することが認められた。地金の 0.1% に相当する Al を添加した際、一定初 [S] 濃度 (脱酸剤添加直前の [%S]) で 1590°C, 1610°C における V_s は 1540°C のそれぞれ 3 倍, 5 倍となる。一方 0.5% Si 添加の場合、35°C の温度上昇で V_s は約 1.5 倍増大する。 V_s に対する Al, Si の影響を検討するには脱酸力が当量である添加量で比較するのが便利で、一定温度において、同一初 [S] 濃度の V_s を Al 0.1% と Si 0.5% で比較した結果、Si 添加の場合 Al の場合の約 2 倍となり、脱酸力が Al 0.1% より低い 0.2% Si のときですら、Al の場合の 1.5 倍となつた。

脱酸剤添加の瞬間に [S] の減少が認められることよりこの反応は比較的遅い熔滓—熔鋼間の脱硫反応機構と區別して考えるべきで、脱酸剤添加による [O] の減少と共に熔鋼中に溶解度をもたぬ脱硫生成物の形成を考慮せねばならない。この場合は Fischer & Cohen (Archiv Eisenhüttenw 21 (1950) 353~366) の与えた $[\%C][S]=0.011$, $[\%C]/[\%O]=0.0025$, $[\%S]\approx 4$

$[\%O]$ で示す如き [O] 量のみで支配されるのではなく、[S], [O] と脱酸元素の相乗的影響による。すなわち脱酸剤の添加によつて [O] は急激に減少する。この際 [S] は $[\%S]\approx 4[\%O]$ で規制される。一方脱酸元素は [O] の活量を低下せしめると同時に [S] の活量を増大せしめ、脱酸生成物と共に熔鋼中に溶解度をもたぬ脱硫生成物を形成する。この際生成した脱酸および脱硫生成物は微細粒でその移行速度は遅く、この凝集はその生成物の融点、粘性、鋼浴の攪拌状態、生成物と熔鋼間の界面張力等の因子で支配される。Si 添加の場合に Al より脱硫が進行するのは単に熔鋼中の S の活量係数におよぼす影響の相違のみでなく、Al は微細な Al_2O_3 結晶粒を生成するのに対し、Si の場合、 $[\%Si]<0.3\%$ では SiO_2 の代りに優先的に熔融状態の FeO-珪酸塩が生成し、これが核となつて脱 S 生成物が凝集するためと思われる。(大森康男)

一性 質一

高温用合金のボロン、チルコン添加による改善

(W. J. Pennington: Metal Progress 73 (1958) 82~86)

ガスタービンバケットの運転温度が 1950 年には最高 860°C に上つてくると共に、硬化成分を増加した新合金の発展や、溶解ならびに製造工程の改善でクリーブ破断強度を高めてきたが、試験結果のバラツキはそれだけではほとんど減少しなかつた。高周波真空溶解で行うと、大気中溶解の場合よりバラツキは非常に少なくなつたが更に包括的な研究の結果、B と Zr のごく少量の含有で高温のクリーブ破断時間と伸を非常に変えること、B, Zr は原料やルツボから入つていたことを発見した。真空溶解—M 252, J 1570, Waspaloy, Nimonic 90 を高周波真空溶解をし、それぞれ B, Zr を添加しない鋼塊、0.05~0.01% B 添加、0.05~0.10% Zr 添加、B と Zr を共に添加した鋼塊を溶製し鑄込みのまゝで引張試験片を作製、1038, 1093, 1149, 1204°C の各温度で試験して、鍛造性を調査した。またクリーブ破断試験および 732°C (Nimonic 90 のみ 816°C) で、引張り試験を行つた。

大気中溶解——大気中溶解で製造した A 286 はバラツキが大きく、切欠に対して脆弱であつたが、品質管理的に包括的研究の結果、B の少量添加が、切欠付の場合の破断強度を上げるのに有力であることがわかつたので 6 溶解は B なし、7 溶解は 0.0037~0.009% B 添加して大気中電弧炉で溶解を行い、切欠付ならびに平滑試験片で 649°C, 43.9 kg/mm² でクリーブ破断試験を行つた。なお、ごく少量の B 量の決定方法も研究された。

考察——Ni 基, Co 基合金の試験結果をまとめてクリーブ曲線を画くと、B, Zr を共に添加した場合ではクリーブ速度、破断時間、伸のような高温性質に最も有利になることがわかつた。具体的には、クリーブ速度が半分になり、破断時間が 2 倍になつた。高温引張り強度には B, Zr の影響はなかつたが、引張り塑性は増加した。

研究された Ni 基, Co 基合金に B あるいは Zr の少量添加を行うと、鍛造性にいちじるしい影響を示し

た。1038°C, 1204°C 間では B と Zr の少量添加で引張り靱性に影響を与えた。また一般に B+Zr 量が増加すると最大靱性の生ずる温度が下る。B と Zr 含有の Nimonic 90 では 1093°C 附近の狭い温度範囲でのみ、最大靱性を有することがわかった。

少量の B 添加の A 286 では 649°C, 43.9 kg/mm² のクリーブ破断試験の結果、切欠付試験片に対する平均破断時間は、平滑試験片の破断時間よりも約 5 倍も長く従来の結果とは逆に切欠強化を示した。

結論——B と Zr の少量添加は真空溶解の Ni 基と Co 基合金 M 252, J 1570, Nimonic 90, Waspaloy のクリーブ破断時間と靱性を非常に改善し、また平均破断時間を全体的に長くした。大気中溶解鉄基オーステナイト合金 A 286 に少量の B を添加すると、切欠付試験片のクリーブ破断強度を大いに改善した。(山下静夫)

溶融鉄、ニッケル、コバルト及びその合金の酸素溶解度並びにその活量 (V. V. Averin, A. W. Poliakov, A. M. Samarin: Izvest. Akad. Nauk S.S.S.R., O.T.N. No. 8, 1957, pp. 120~122)

著者等は先に、溶融純鉄中の酸素の活量に関して画期的な論文を発表したが、更にこの論文では、溶融ニッケル、コバルトおよび鉄、ニッケル、コバルトからなる溶融二元合金中の酸素の溶解度および活量の測定結果について報告している。ニッケルおよびコバルトの酸化物はアルミナルツボを蝕すので、この場合には、ジルコニアルツボが使用された。酸化ポテンシャルを有するガスとして、PH₂O/PH₂ の比が 0.1~200 なる範囲の水素—水蒸気混合ガスが使用された。

ニッケルの酸素溶解度は Wriedt-Chipman の測定した結果と良く一致している。またコバルトの酸素溶解度は、鉄の酸素溶解度に非常に近い。しかして、溶融コバルトの酸素飽和溶解度と温度との間には次式の関係が成立する。

$$\log[\%O]_{Co} = -9090/T + 4.208$$

また、H₂(g) + [O]Me = H₂O(g) の反応の平衡恒数として、鉄、ニッケル、コバルトの場合においてそれぞれ次式を与えている。

$$\log K_{Fe} = 9440/T - 4.536$$

$$\log K_{Ni} = 9440/T - 2.95$$

$$\log K_{Co} = 9850/T - 3.45$$

こゝで鉄の場合の平衡恒数は先の研究において与えられたものである。

ニッケルおよびコバルト中の酸素の活量は鉄の場合とは異つて、広い濃度範囲にわたつて Henry の法則に従うということが述べられている。(著者等は先に、溶鉄中の酸素の活量は Henry の法則に従わないという報告を出している。)

著者等の求めた所の鉄、ニッケル、コバルト中の酸素が飽和値に達する際の PH₂O/PH₂ の値はそれぞれ、0.65, 19, 200 であり、Kubashevski & Evance のデータから計算した所のこれらの酸化物の分解圧に相当する PH₂O/PH₂ の値と良く一致している。

更にまた、Fe-Co および Ni-Co 系の溶融合金の酸素溶解度を測定し、Fe-Co 系合金の場合には、酸素の飽和溶解度は Wriedt-Chipman の測定した Fe-Ni 合

金の酸素の飽和溶解度と大体同様な傾向を示し、コバルト約 80% の附近に最少点が存在する。Co-Ni 系の場合には、Fe-Ni 系および Fe-Co 系の場合とは異つて Ni 含有量が約 50% 迄は酸素の飽和溶解度は徐々に増加し、50% 以上では急激に増加する傾向を示す。著者等はこの原因として、この溶液を構成する金属原子および酸素原子間の相互作用の複雑性を挙げている。

(笠松 裕)

滲炭窒化鋼の表面疲労 (G. W. Powell, M. B. Bever, C. F. Floe: Metall Progress. 73, 1958, No. 3, March 67)

滲炭窒化鋼の硬化層深さならびにそこに存在する残留オーステナイトが表面疲労に対して如何なる影響をおよぼすかにつき実験的に調べた。こゝにいう表面疲労とは繰返し荷重によつて表面層に生ずるピッチング、すなわちギヤ、カム、転がり軸受などの表面に生ずるいわゆる磨耗疲労現象と同様のものである。実験方法は 2 カの円板状ロールをバネで相互に一定の荷重で押し付けて回転しピッチングを生ずるまでの回転数を測定する方法である。この 2 カのロールの中、標準体は 2 1/2" φ × 1 1/4" で、実験試料も同一寸法であるが接触面の巾が 1/4" になるよう傘型に仕上げて荷重を集中するようにしてある。標準体の方を 1 週間に 10⁸ 回転の割合で駆動し、試料表面にピッチングを生ずると自動的に止まる装置になつている。試料は A~D の 4 種類の滲炭窒化処理を行つた。その処理温度、保持時間、および硬化層の深さはそれぞれ A: 1600°F × 4h, 0.030", B: 1600°C × 4h, 深冷処理 (-108°F × 30mn) および応力除去処理 (375°F × 90mn) 実施, 0.030", C: 1600°F × 6h, B と同一処理, 0.037", D: 1600°F × 8h, B と同一処理, 0.042" である。深冷処理は大部分の残留オーステナイトを除く目的で行つたものでこれにより硬度が Rc 57 から 62 に上つた。また応力除去処理により硬度はほとんど低下しなかつた。負荷応力の範囲は 250~350 × 10³ psi で A~D の試料別に応力—回転数の関係をプロットして比較すると A が最も早くピッチングを発生しついで B, C, D の順に成績良好となる。例えば 30~31 × 10³ psi 程度の応力では A は 2 × 10⁶ 回転以下、B は約 9 × 10⁶ 回転、C は約 2 × 10⁷ 回転でピッチングを発生するが、D は約 3 × 10⁷ 回転でも発生していない。この結果は残留オーステナイトの存在は表面疲労に対して不利となり、滲炭窒化層を深くすることは有利なることを示すものである。(田坂鋼二)