

抄 録

— 原 料 —

回転ドラム内の装入原料の運動について

(V. I. KOROTICH: Stal, (1961) No. 8, 680~686)

原料処理工場では各種の用途に回転ドラムが使用されているが、それらは必ずしも最適条件で稼働しているとはいえない。回転ドラムのおもなパラメーター（直径、充填度、および回転速度）の変化に伴い、処理される原料の運動方式は、転落運動、滝状運動および循環運動の3種に分類される。

回転しつつあるドラム内の粒子は、最初摩擦力によってドラム内面に附着して運動し、最高点に達して摩擦力、重力、遠心力のバランスが崩れてある離脱角をもつて投出されるが、この離脱点が上記3方式の境界になるわけでそれはドラムの角速度とその半径だけで決定され物質の量には関係しない。また各回転速度に対して臨界充填度が存在し、その値を越えると各エレメント層の弾道が交叉し、十分な回転が行なわれなくなる。しかしてこの場合充填度と回転速度の間には一定の理論的關係が成立する。

これらの理論的観点をチェックするとともに、焼結原料の処理に最も関係のある転落方式における運動特性の研究を行なうためにモデル実験を行なった。使用せるドラムは直径0.3m、長さ150mmのガラス製で直流モーターによりその回転数を10~65rpmの広い範囲に変更できる。これに2~1mmの石英と2~3mmの焼結鉄を各50%混合したものを、その全容積に対する種々の充填度でもつて装入し、その充填度と回転速度を変化させて各場合の運動状況を高速度写真に撮った。それによると滝状運動や循環運動は大体において理論を実証されたが、転落方式は極めて複雑で数学的処理が困難であることが判った。しかしこの実験によつて転落方式が原料巻込みの頻度によりさらに2型式に分類されること、この方式では原料がある固定点の回転中心を有することなど、この方式をさらに深く検討することが出来た。

一方焼結原料の混合の最適のプロセスは原料の性状により異なるはずであるが、実際にはいずれも全く同じ方式で行なつており、転落方式に相当する回転速度を使用している。これは偏析その他により合理的とはいえない。また循環方式もこの場合妥当でなく、結局滝状方式が最適であると考えられる。すなわちこの方式では粒度偏析がなく、その軌道の形、大きさは粒度、重量などの影響を受けない。例えば直径3mのドラムでは充填度30~40%で13~15rpmの回転数が最適である。

またペレットのボーリングでは最適の回転速度は転落方式にあたる9~8rpmである。すなわちそれ以下ではボーリングが困難であり、それ以上では出来たボールの破壊や不均一なボールの形成などがおこる。したがつてこの場合テーブル式の採用が合理的である。(長井 保)

— 製 銑 —

高炉々床に液体燃料を吹込んだ場合における炉内プロ

セスの研究 (Iu. & Borissov and A. A. FOFANOV: Stal, (1961) No. 6, 492~498)

高炉における鉄鉱石の H_2 による還元は周知のごとく、CやCOの場合よりも激しくかつ消費熱量が少い。したがつて炉内ガスの H_2 濃度を高めることはコークス比を低下させ、鉄石の充填度を増すとともに、ガスの利用を改善しプロセスの経済性を高めることになる。

クズネツ冶金コンビナートおよびシビルスキー冶金研究所では、この H_2 源としてコークスガスを利用することに着目し、実験室研究ならびに工業試験を行なった。実験室では6~8mmの粒度の鉄石または焼結鉄100gをとり、これにボッシュガスとコークスガスを種々の割合に混じた混合ガスを通して、各温度におけるその重量損失を測定した。その結果によるとコークスガスの濃度上昇にともない混合ガスの還元能力は増大し、この場合温度の影響が著しい。

つぎにKMKの高炉で実験操作を行なったが、その設備としては容量100m³/mnの2段式コンプレッサーにより、コークスガスを6kg/cm²まで昇圧して羽口の周りの特設環状管に供給し、それから分岐して各羽口に達する。各羽口では羽口冷却函内に鑄込まれた2コの特種ノズルを通して炉内に吹込まれる。最初の試験では配管の故障で炉の一方側のみから吹込むことになつたが、その結果炉内の H_2 分布は不均一となり、吹込側が高くそこでは $CO_2\%$ が低下した。こうした悪条件にも拘わらず炉床の平均温度は上昇し、コークス比は5.2%低下しore/cokeは2.55から2.74まで増大した。

1958年装置の改造後再び試験を行なつて、ore/cokeを3.14まで増量することが出来た。この試験によると3.5%のコークスガス吹込によりコークス比は5.2~7.6%低下し、生産量は大体3%増加することが判つた。

結局、試験期間が短いためこの新技術のすべての優越性を究明するにいたらなかつたがコークスガス添加により生産量を有効に上げるためにはガス圧の上昇もしくは O_2 富化が必要であると思われる。(長井 保)

高炉におけるコークスガスの使用

(B. N. ZHEREBIN, et alii: Stal, (1961) No. 8 673~679)

高炉の衝風中に液体燃料、とくに重油を添加することによつて炉内ガスの還元力を増大し、冶金用コークスの一部に代用することが出来る。理論的にいえば羽口帯における重油1kgの燃焼により水素富化された燃焼ガス3.9m³が形成され、同時にCの理論燃焼温度は送風1m³あたり重油1gに対して3~4°C低下する。これらの結論を評価するため1960年以降各種の実験を行なった。試験を行なった高炉は内容積で278m³ヴァナジウム銑を吹製していた。

実験の結果によると77~98kg/t pigの重油吹込により、37~50°Cの送風温度の上昇、4~5g/Nm³の送風湿分の減少をともなつて鉄石対コークスの比は2.18

から2.5~2.61まで増量されさらにスリップ棚吊りが減少して炉の運行は著しく改善された。結局87~95kg/t pigの重油吹込によりコークス比は14.2~15.7%低下し、生産量は6.1~8.8%増大するということになる。また原価的には重油系統への投資が僅か数カ月で回収される。

以上をさらに詳細に検討すると炉床では普通操業時における酸化帯の長さ600mmが重油吹込により900mmまで延長されO₂分布曲線上に極大値が現われる。要するに羽口前における活性部分が著しく拡大される。一方炉口部断面におけるガス分布の調査によれば重油吹込により炉心部のCO₂含量の低下炉壁部の上昇が認められ、原料柱の中心部が活性化される傾向が明かで、このことは羽口前の状況と対応する。また炉の高さ方向についての全圧力降下は増大するが、シャフト下半部ではむしろ圧力損失の減少がみられる。

炉内ガスの分析によるとH₂は相当量還元消費される。普通操業と重油吹込期間との間における物質ならびに熱バランスの比較は熱の利用率が76.3%から77.3%に増大するが、Cの利用率は若干低下することを示している。

結論的に重油吹込によるコークス比低下の原因として次のことが考えられる。

1. Cの代替
2. 間接還元の増大による熱の経済
3. 送風温度上昇

今後の課題としてはSの高い重油の使用とその利用率に対する供給方法の影響の検討であろう。(長井 保)

— 製 鋼 —

溶融鉄、ニッケル、コバルト合金中の水素および窒素溶解度 (T. Busch and R. A. Dodd: Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng., 218 (1960) No. 3, 488~490)

Fe-Ni, Fe-Co, Ni-Co 溶融合合金中のH₂およびN₂の溶解度について実験を行なった。実験は融体成分の蒸気圧が低い場合に有利とされている。Sieverts法を用い、ルツボはアルミナルツボを使用した。得られた実験結果はつぎの通りである。

Fe-Ni 合金中のH₂, N₂の溶解度

1600°C, 1 atm. ガス圧における純金属中のこれらガスの溶解度はつぎの通りである。

	Wt. pct. H ₂	Wt. pct. N ₂
Fe	2.68×10 ⁻³	39.5×10 ⁻³
Ni	3.82×10 ⁻³	0
	cc H ₂ per 100 g	cc N ₂ per 100 g
Fe	29.8	31.6
Ni	42.5	0

Fe-Ni 合金中のH₂の溶解度は、Niの増加にしたがって曲線的に増大していくが、Niが90%以上では組成にほとんど無関係となる。N₂の飽和値はNiの増加にともない抛物線的に減少し、80% Ni以上ではほとんど溶解しない。

Fe-Co 合金中のH₂, N₂の溶解度

1600°C, 1 atm. ガス圧における純Co中のH₂の

溶解度は23.2 cc/100 g (2.09×10⁻³ wt.%)である。H₂溶解度は50 at. % Co附近に顕著な極少値を示す。これはFeCoの組成において起ると知られている原子配列の規則性によるものと考えられ、Fe-Si系においても同様の現象がLIANG, et al. によって観察されている。溶解度に極少値が表われることはFe₃Coの超格子組成に関係があることも考えられる。N₂は純Co中には溶解せず、Fe中にCoが含まれることによる溶解度の減少はほぼ直線的である。

Ni-Co 合金中のN₂, H₂の溶解度

H₂の溶解度はNi₃Coの組成のところで極少値を示す。X線回折要因がNiとCoでは類似しているため、超格子を観察することはできなかつたが、格子常数の測定値が変異していることからNi₃Coが規則-不規則変態に関係していることは事実である。

溶融金属中の各元素の相互作用係数は、大谷, GOKCEN によつて示された、相互作用係数と原子番号との周期的関係によく一致している (小泉秀雄)

溶融 Fe-Mn 合金の窒素溶解度 (R. A. Dodd and N. A. GOKCEN: Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng., 221 (1961) No. 2, 233~236)

蒸発しやすい金属、合金中のガス吸収量をいわゆるSieverts methodで測定することは、いろいろの点で正確なデータが得られない。そこで著者らはFe-Mn溶液中の窒素の飽和溶解度測定にあたりsampled methodを採用し、1550°C P_{N₂}=1 atm. 全域にわたつて測定を行なつた。

φ 1 1/2", h 4 1/4" の黒鉛棒に3カ所孔を穿ち、1つは約7/8" 他は1/4" の小孔で、前者にはAl₂O₃ ルツボを入れここに溶解試料を装入する。小孔の1つにはPt-Pt+10%Rh 熱電対をAl₂O₃ 細管に入れて挿入する。残りの小孔は随時光高温計を用いて測温の補助的役目をさせる。黒鉛部分は粒状アルミナで覆い露出をさける。全体は不透明石英管に入れ、上部は蓋をし、その蓋に3カ所孔をあけ、窒素ガス、熱電対、試料採取口とする。試料は石英細管で吸引する。

1550°C で得た結果を次表に示す。1550°C 純鉄の窒素飽和溶解度は0.040% で従来の諸家の研究結果と一致している。表に示す結果より、相互作用母係数を求めるとつぎの通り。

$$e_N^{(Mn)} = -3.0_{Mn \rightarrow 0}$$

No.	% Mn	% N	-log f _N
1	0	0.040	0
2	3.42	0.041	0.01
3	8.4	0.051	0.11
4	18.3	0.101	0.40
5	32.5	0.140	0.54
6	49.3	0.334	0.93
7	76.2	0.62	1.19
8	85.3	1.05	1.42
9	100	1.41	1.55

$$e_N^{(Fe)} = 3.0_{Fe \rightarrow 0}$$

この $\epsilon_N^{(Mn)}$ は斎藤, WENTRUP & REIT らの測定結果あるいは OHTANI & GOKCEN によつて表わされた原子番号と相互作用母係数の間の規則性によく合致している。

GOKCEN が熱力学的に導いた次式と測定結果の関連性

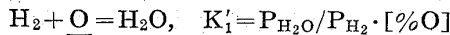
$$\log f_N/\gamma_{Fe} = AX_{Mn} + BX^2_{Mn}$$

ここに X_{Mn} は Mn のモル分率

をのべ, Fe-Mn 溶液中の f_N は全域にわたり直線関係では示されず, Fe rich 側 (0~10%Mn), Mn rich 側 (0~50%Fe) では上記相互作用係数で示した傾斜をもつ直線で表わされる。(大谷正康)

溶鉄中の Cb-O 平衡 (M. ELLE and J. CHIPMAN: Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng., 221 (1961) No. 4, 701~703)

Cb(Nb) は鋼の添加剤として使用が増大しているが, データが少ないので, Cb 0.2~2.4%, 1600°C における脱酸平衡の決定, 生成する酸化物の種類, Cb-O の相互作用などを決定する目的で本実験を遂行した。測定は慣行の方法, すなわち水素-水蒸気混合ガスを使用する。



酸化物の溶解度は溶鉄表面にスカムができたか否かの肉眼判定による。使用するルツボは MgO, Al₂O₃, SiO₂ の各種を検討した結果, SiO₂ が満足できることがわかり, 純鉄を SiO₂ ルツボで溶解した実験結果から % Si = 0.026~0.067 の範囲内の $\log K_1$ を 0.58 として測定結果を解析している。

No.	Time (h)	P _{H₂O} /P _{H₂}	%O	log K ₁	%Si
30	1.50	0.0605	0.0160	0.578	0.059
31	4.00	0.1046	0.0282	0.569	0.016
38	3.00	0.0612	0.0147	0.619	0.067
50	4.10	0.0873	0.0243	0.556	0.026

$$\text{Mean } \log K_1 = 0.58$$

$$\log K_1 = \log K'_1 - \log f_0^O - \log f_0^{Si} - \log f_0^{Cb}$$

の関係式に下記

$$\log f_0^O = -0.20[\%O] \quad (\text{FLORIDIS の値})$$

$$\log f_0^{Si} = -0.14[\%Si] \quad (\text{的場, 郡司, 桑名の値})$$

の既報の値, 測定した K_1 , K'_1 を代入すれば, $\log f_0^{Cb}$ が求められる。1600°C の結果はつぎの通りで,

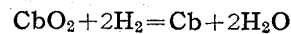
$$e_0^{(Cb)} = \partial \log f_0^{Cb} / \partial [\%Cb] = -0.14$$

$$\epsilon_0^{(Cb)} = \partial \ln f_0^{Cb} / \partial N_{Cb} = -54$$

DASTUR & CHIPMAN により測定された V の相互作用係数 $\epsilon_0^{(V)} = -57$, CHIPMAN による Ti の値 $\epsilon_0^{(Ti)} = -37$ に較べると脱酸力としては V に近いものであることが判る。

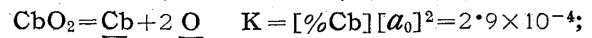
酸化物の形態は 0.76~1.61% Cb 範囲で CbO₂ が diffraction および Debye-Scherrer powder pattern より確認された。

測定結果, 従来の報告値と組合せ算出された諸熱力学数値の主なるものはつぎの通り。



$$\log K (P_{H_2O}^2 \cdot Cb / P_{H_2}^2) = -2.38;$$

$$\Delta F^0 = +20,400 \pm 600 \text{ cal (at } 1600^\circ\text{C)}$$

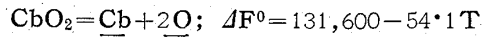


$$\Delta F^0 = +30,300 \text{ cal}$$

$$Cb(l) = Cb(\%); \quad \Delta F^0 = 4.575T \log (0.00602\gamma^0) \\ = 4.575T \log \gamma^0 - 10.16T$$

$$\gamma_{1873}^0 = -0.20$$

$$\text{したがつて } \Delta F^0 = -5900 - 10.16T$$



$$\log [\%Cb][f_0 \cdot \%O]^2 = -28,780/T + 11.83$$

(大谷正康)

平炉製鋼法における酸素 (W. KIRKPATRICK: Blast Furn. & Steel Plant, 49 (1961) No. 7, 621~632)

平炉製鋼法は, 1868 年に最初の炉が建設されて以来, 最も主要な製鋼法として現在にいたつているが, 最近では塩基性酸素製鋼法の占める比重が次第に増加してきている。一方平炉製鋼法においても, 酸素の大量使用により生産性を向上し, 操業コストを低減し, 平炉の利点を維持する各種の試みが行なわれている。

平炉に対して酸素を使用する方法は非常に古くから研究されているが, 特に戦後における発展が顕著であつて各所で実用化されている。現在用いられている方法は, 燃焼速度を上げるために助燃用に酸素を使用する方法, 天井からランスを下げ酸素を吹付ける方法および最近開発されたランスから酸素と燃料ガスを吹込む方法などの 3通りがある。本稿は以上について概説したのち, Youngstown Sheet & Tube Co. における現況を述べている。

天井ランス法の採用により, 生産速度が非常に増大し, 所要熱量が減少する。たとえば装入一出鋼時間あたり生産量は従来 43.80 t であつたものが 82.28 t に増大し所要熱量は 2.40 MM Btu から 1.29 MM Btu に低下した。標準的な操業方法は, 装入原材料として, 1. 300,000 lb のスクラップ, 2. 420,000 lb の溶銑, 3. 10~12,000 lb の焼石灰, 4. 20~25,000 lb の鉄鉱石を使用し, 冷材料装入終了まで通常の燃料燃焼速度で加熱を行なう。溶銑はその直後に装入し, 直ちに酸素ランスを下降して酸素を吹込む。ランスの位置は初期に生成した鋼滓層で, 精錬中この位置に保持する。精錬時には絶えず温度を測定し, 規定温度に保たれるように鉱石投入, 燃焼制御などにより調整する。

Campbel 工場では, 酸素と同時に水分を添加吹込む実験を試みているが, この結果も非常に興味深いものである。この方法はまだ開発の段階で, 経済的検討はまだ完了していない。天井ランス法による熱効率は通常の平炉操業に比して非常に高い。この方法の経済性について検討する場合には, 造塊能力と加工工程の能力により各種の状況を生じ, かつ付属酸素工場からの酸素の価格により大きな影響のあることに注意しなければならない。必要な各種のデータを集めれば, 適当なモデルを仮定して, コストの比較を計算により行ないうる。今後酸素の使用はますます増大する一方, 炉の構造, 耐火物などにも変化を生ずるであろうと考えられる。(河合重徳)

出鋼と注入の間の溶鋼温度低下の諸要因

(N. L. SAMWAY & T. E. DANCY: Proc. Electr. Furn., 17 (1959), 268~283)

溶鋼を鑄型に注入する際の温度は鋼塊の性質に大きな影響を与えるが、出鋼温度のみで調整するのは困難である。筆者らは精錬末期の鋼浴温度、鋼浴中の C, Mn, O 量、出鋼に要する時間、出鋼流の状況、炉・取鍋中への添加剤、取鍋内張耐火材の温度、取鍋中保持時間、注入時温度とそれに要する時間などを要因とし、285 t 平炉による 73 溶解 (リムド鋼 47, セミキルド鋼 8, キルド鋼 18) ならびに塩基性酸素吹転炉による 25 溶解 (全部リムド鋼) を基とした統計的解析、あるいは熱の発生・吸収・伝導・輻射などの理論的解析を行なつてかなり精度の高い調整が可能であると報じている。

すなわち、取鍋中の添加元素の損失が鋼液中 FeO との反応によつて生じ、熱はすべて溶鋼に伝わりとの仮定の下で、平炉については、

$$\Delta T - T_a = 42 \cdot 59 - 0 \cdot 24 t_b + 2 \cdot 35 t_t + 1 \cdot 64 t_h + 0 \cdot 16 t_p$$

[標準誤差 = 18 \cdot 9^\circ F]

また転炉については、

$$\Delta T - T_a = 6 \cdot 55 + 0 \cdot 97 t_b + (3 \cdot 52 t_t + 0 \cdot 93 t_h + 0 \cdot 54 t_p) \times 10^{-3} (T_s - T_o) \quad [\text{標準誤差} = 25 \cdot 7^\circ F]$$

を得ている。ここで ΔT = 出鋼から注入までの温度差 ($^\circ F$)、 T_a = 取鍋中添加剤による温度変化 ($^\circ F$)、 t_b = 鋼浴测温から出鋼までの時間 (mn)、 t_t = 出鋼に要する時間 (mn)、 t_h = 取鍋中保持時間 (mn)、 t_p = 注入に要する時間 (mn)、 T_s = 鋼浴の初期温度 ($^\circ F$)、 T_o = 取鍋耐火材の初期温度 ($^\circ F$)。

添加剤については Al—効率 50%, Fe—Si (Si 48%, Fe 52%)—効率 100%, Mn (電解 Mn—Mn 100%; Fe—Mn—Mn 75%, C 6 \cdot 25%, Si 1 \cdot 25%, Fe 残余)—効率 50, 75, 100%, C (Carbo coke—C 98 \cdot 9%)—効率 50, 75, 100% による脱酸の際の温度変化、合金としての反応による温度変化などを図から直ちに求められるようにしている。以上の結果は電炉に対しても応用可能である。(上正原和典)

ジェットによる電炉出鋼口の開孔

(H. L. SCHAAP: Proc. Electr. Furn., 17 (1959), 345~352)

バズーカ砲の原理を応用したジェット開孔法は1950年頃から平炉に用いられ、今日まで約5億tもの鋼がこれにより出鋼されてきたが、300万回中たった1回小さな事故があつただけである。1958年にいたつてCrucible Steel Co. of America は生産量の増大、炉底出鋼による利点などを目的として電炉に対する出鋼口プラグの採用ならびにジェットによるその開孔を計画・実験した。

ジェット・タッパーは雷管・プラスチックの容器に入れられた火薬・火薬の先端部に置かれた前方に向つて開いている円錐殻状の銅製ライナー・これらをすつぱり包む外殻・装入のためのボール紙製棒などからなる。雷管は電気点火式で高度の耐熱性を有する。主火薬は1 1/2 oz の強力なもので、25,000 fps 以上の爆発速度が出るが衝撃・摩擦・熱などに対しては高度の安全性を有する。銅製ライナーはジェット・タッパーの最も重要な部品で

円錐の開き角度・殻の厚さ・対称性などの形状・寸法公差、化学成分・冶金的性質などの厳重な要求を満たしていなければ、効果的で充分な貫通力を発揮するジェット流を得ることは困難である。外皮は 1/2 in 厚のアスベスト系材料から成り、弾頭形をしている。外皮は火薬の温度を点火するまではなるべく低く保持すると共に、先端内部を空腔にしておいて対象物と銅製ライナーとの間に一定の距離を保つ目的を有する。すなわち約 4 in のとき貫通力が最大になる。ジェットの原理は爆発による熱・エネルギーを丁度レンズで光を収斂させるように絞ることにある。火薬が爆発すると高圧衝撃波はライナーを手前の尖頭部から前方の裾の部分に向つて順次崩壊させてゆくが、この時はプラスチックの容器・外殻などは吹き飛ばされ、挿入棒もはじき出されている。円錐ライナーの崩壊につれて銅のジェットが円錐殻内面から前方に向つて最高 30,000 fps の速度で噴出し、出鋼口のプラグには丸く深い孔が穿たれる。この際のジェットによる圧力は 4,500,000 psi 程度である、ジェットによる穿孔は 15~20 \times 10^{-6} s で完了し、またジェットの直径は 1/10 in ではあるが厚さ 6 in の鋼材に 3/8 in の孔を、鋼材の温度が 750^\circ F ならば 1 1/4 in の孔を穿つことが出来る。

ジェット・タッパー利用の効果は①安全性—40ft も離れて実施出来るので危険が少なく、酸素による穿孔よりも遥かに安全・確実である。②ジェットの作用が直線的で、しかも目標物に確実に狙いをつけることが出来るので、出鋼孔の保守が容易である。③プラグを頑丈で完全にすることが出来る。④出鋼時間・湯温などの管理が完璧に出来るなどである。(上正原和典)

一性 質一

Ni—Mo—V 鍛造鋼の脆性破壊におよぼす鋭いクラックの影響 (E. T. WESSEL: Trans. Amer. Soc. Metals, 52 (1960), 277~306)

最近の 20 年間に脆性破壊については多くの研究がなされているが、まだまだ残された問題は多い。この論文は、鋭い切欠が脆性破壊の挙動にどのような影響を与えるかについて述べたものである。

供試材は真空鑄造した大型鍛造品 (3'径 \times 30'長さ) でその化学組成 (%) は、C 0 \cdot 25, Mn 0 \cdot 61, P 0 \cdot 010, S 0 \cdot 022, Si 0 \cdot 28, Ni 3 \cdot 27, Cr 0 \cdot 20, Mo 0 \cdot 53, V 0 \cdot 08, Cu 0 \cdot 08 である。これから、(1) 小さい普通の引張試験片 (1/4"径, 測定長さ 1"), (2) 機械的な切欠を入れた小さい円形引張試験片 (主部分の径 0 \cdot 357", 切欠の底部分の径 0 \cdot 252" で切欠は角度 60^\circ, 底の半径 0 \cdot 001"), (3) 大きい平板状の引張試験片 (長さ 16", 有効巾 4", 厚さ 5/8" で試験片の一端に亀裂型のクラックを入れ、反対端に底の半径 0 \cdot 004" で適当な深さだけ鋸で切欠を入れる) の 3 種類を用意した。衝撃試験は "low-blow" および "drop-weight" シャルピー試験を行なつた。これら一連の実験から得られた結論を要約するとつぎのようになる。

普通の引張り、機械的な切欠のある引張り、クラック切欠のある引張りの順に試験条件が厳しくなるにつれて、脆性破壊は次第に高温および低応力で起るようになる。鋭いクラックが存在する場合の破断強さは温度に大

大きく影響され、ある温度範囲より低くなるとその値は急激に低下する。しかもその値は、普通の場合に測定される降伏強さ以下になる。この遷移は、破壊の開始が靱性的な変形破壊(shear)から脆性的な亀裂破壊(cleavage)へと変化することを示している。本実験で用いられたクラック切欠の条件では、この鋼種の実際に使用される応力および温度範囲ですでに脆性破壊が起るのである。

クラックの存在する場合に、脆性破壊の始まる臨界的な応力および温度は幾何学的な条件にも影響される。一定の断面積でクラックの大きさが増加すると、破断強さはクラックの長さの逆平方根に比例して減少する。したがって、これらの種類のデータを実際にあてはめるには、クラックおよび断面積の大きさを考慮に入れなければならない。

HARTBOWER および PUZAK がそれぞれ修正した“low-blow” および “drop-weight” 方式のシャルピー試験によつて得られた遷移温度は、クラック切欠-引張試験において破壊の始まる様式が変化し、破断強さが急激な低下を示す温度範囲とよく一致する。

(中島宏興)

析出硬化型ステンレス鋼の残留オーステナイト

(G. KRAUSS, JR., B. L. AVERBACH: Trans. Amer. Soc. Metals, 52 (1960), 434~450)

析出硬化型ステンレス鋼の主な硬化機構はオーステナイトのマルテンサイトへの変態であるが、本質的な硬度の増加は引続いて行われるマルテンサイトの時効によつて得られる。本論文は 17Cr-7Ni-1Al および 17Cr-4Ni-3Mo ステンレス鋼の硬化および析出反応における残留オーステナイトの役割を明らかにしたものである。残留オーステナイト量の測定には X 線回折法を用いた。

17Cr-7Ni-1Al 鋼は 3/4" 径棒材、17Cr-4Ni-3Mo 鋼は 5/8" 径棒材および 1/16" 鋼線である。試料は Vycor カプセルに真空封入し 17Cr-7Ni-1Al 鋼は 954°C、17Cr-4Ni-3Mo 鋼は 1010°C で溶体化処理し水焼入れする。焼入れの際直ちにカプセルはこわされる。一般にこれらの合金鋼には二つの硬化処理が用いられる。その一つは中間変態処理 (intermediate transformation treatment) と呼ばれるもので、溶体化処理後 Al 鋼は 774°C、Mo 鋼は 732°C に加熱する。そうするとオーステナイトから炭化物が析出し、室温への冷却によつてマルテンサイトに変態する。他の一つは、溶体化処理後 -73°C に深冷処理してオーステナイトをマルテンサイトに変態させる。さらに両処理後 371~538°C で時効も行なつた。溶体化処理後のマルテンサイト量は Al 鋼で 30%、Mo 鋼で 4% で、残留オーステナイト量はそれぞれ 59 および 82% である。残留オーステナイト量は Al 鋼では中間処理によつて 7% に減少するが、Mo 鋼は中間処理で 19% に、深冷処理で 9% になる。17Cr-7Ni-1Al 鋼は中間処理後 510°C で時効した場合に、残留オーステナイト量はほとんど変化しないが (両者とも 7%) 硬度は HRC 29 が HRC 44 に増加する。つまりこの場合の硬度の増加は、時効温度から冷却の際にマルテンサイトが生ずることによるものではない。一方深冷処理後時効を行うと、残留オーステナイト量は 13% から 18% へと増加する。そしてこの場合にも硬度は HRC 31

から HRC 42 へと増加するので、この場合の硬度の増加はマルテンサイト中での析出反応ということになる。

一方 17Cr-4Ni-3Mo 鋼の残留オーステナイト量は、中間処理後は 19% であるが 454°C で時効すると 11% とかなり減少する。そして硬度は中間処理後は HRC 37 であるが時効によつて HRC 42 になり、この硬度の増加は残留オーステナイトの減少と関係がある。このことは深冷処理後に時効した場合の残留オーステナイト量は 9% から 11% とほとんど変化せず、硬度も HRC 44 から HRC 45 と同様にほとんど変化しないことによつても立証される。

このように両鋼の硬化機構はやや異なつている。すなわち 17Cr-7Ni-1Al 鋼は、オーステナイト→マルテンサイト変態によつて幾らか硬化するが主な硬化は時効の際の析出反応による。17Cr-4Ni-3Mo 鋼の硬化は完全にマルテンサイトの生成により、析出現象の影響は無視できる。(中島宏興)

一分 析一

ケイ酸塩岩石中のチタンの吸光光度定量

(T. RIGG and H. A. WAGENBAUER: Anal. Chem., 33 (1961), No. 10, 1347~1349)

1. 分析操作の概要

80~100 メッシュの試料 0.4g を白金ルツボに採り HF 15ml および H₂SO₄ 5ml で分解する。HNO₃ 1ml を加え加熱 H₂SO₄ 白煙を強く発生させ HF を駆除する。100~150ml の水で塩類をビーカーに移し、加熱して約 50ml に濃縮する。もしこの間沈殿を生じたならば濾過する。溶液を 100ml メスフラスコに移し標線まで水を加える。この内から 5ml を 50ml メスフラスコへ分取し、緩衝液 (1M 酢酸ナトリウム溶液 1l と氷酢酸 390ml を混合したもの) 25ml、タイロン (Disodium 1,2-dihydroxybenzene-3,5-disulfonate) 5% 水溶液 5ml およびチオグリコール酸 (20%) 2ml を加え、さらに水を標線まで加える。1h 放置後波長 380 mμ における吸光度を測定し、予め作製してある検量線より Ti 量を求める。検量線は標準 TiO₂ を H₂SO₄ に溶解して得た Ti 標準液の種々な量を本文の操作に準じて処理し、吸光度を測定し作製する。

2. 検討

Ti とタイロンと反応して生成する黄色錯塩の吸収スペクトルにおいて、波長 380mμ に吸収極大のあることはすでに知られている。この波長の下で 50ml 中 200μg までの TiO₂ が pH 3.8 の場合 Beer の法則にしたがう。上記の操作の場合緩衝液 25ml を加えれば pH は 3.8 となる。本法では Fe³⁺ が大なる妨害となるが、これはチオグリコール酸でマスクする。チオグリコール酸はこの波長では吸収を示さない、試薬添加後、最高の吸収に達するまで 1h を要するが、それ以後 25h は吸光度に変化がない。

本法では Cr₂O₃ 0.84%、V₂O₅ 0.13%、CuO 0.06%、WO₃ 0.19%、MoO₃ 0.01%、U₃O₈ 0.60% までの共存は妨害とならない。しかし、普通ケイ酸塩岩石中これらの成分をこれ以上含むことは少ないので、大部分の試料は支障がない。その他妨害となる多量の CaO、F、Ba、Pb、Sr 等は H₂SO₄ 白煙処理によつて揮散、あるいは

沈殿し除去される。

3. 結果

N・B・S 試料を用い従来の方法と本法によつて TiO_2 を定量し、結果を比較したところ、正確度、精度とも遜色なく良好な結果の得られることが認められた。

(若松茂雄)

鉱石、焼結鉱および鉱滓中の Al, Ca および Mg の迅速定量 (L. L. LEWIS, et alii: Anal. Chem., 33 (1961) No. 10, 1351~1355)

本法ではまず陰イオン交換樹脂によつて妨害成分の分離を行う。すなわち、試料 0.3g を HCl 20ml および HClO_4 10ml で分解し、白煙が発生するまで加熱する。冷後水 50ml で塩類を溶解し濾紙を用いて濾過し水で洗う。濾液を乾固近くまで煮沸、HCl 1~2ml を加え、200~400 メッシュの Dowex 1-X10 を詰めた樹脂柱を通す。容器を少量の HCl で数回洗い樹脂柱を通す。濾紙上の残渣は白金ルツボへ入れ乾燥強熱後 HF で SiO_2 を揮散除去し、0.2~0.5g の Na_2CO_3 , $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 混合溶液で溶解する。冷後 HCl (1+1) 10ml を加え低温で加熱し溶解する。乾固近くまで蒸発したのち、前記と同様に樹脂柱を通し HCl で洗う。両者の HCl の合計が 20ml を超えてはならない。樹脂柱に含まれている試料溶液は 10M HCl 80ml で流出させる。流出液を集め乾固近くまで加熱蒸発し 250ml メスフラスコへ入れ、水を標線まで入れ希釈する。

この陰イオン交換樹脂による分離により、 PO_4 を除き Fe, Ti, Mn などの妨害成分が除去される。ただし、試料溶液を少量の濃 HCl 溶液として樹脂柱を通さないと Mn の分離は完全に行われない。

このあとそれぞれ別個に溶液を分取しキレート滴定法によつて Ca, Mg+Ca および Al の定量を行う。すなわち Ca は溶液 50ml を分取し、トリエタノールアミン 0.1ml および KOH 溶液を加え pH を 12.5 とし Ca-Red を指示薬として EDTA 標準液で滴定する。Mg+Ca は分取した 50ml の溶液に塩酸ヒドロキシルアミン 0.3g, トリエタノールアミン 1ml および $\text{NH}_4\text{Cl-NH}_4\text{OH}$ 溶液を加え pH を 10 とし、EBT を指示薬として EDTA 標準液で滴定する。Al は 50ml の分取溶液に過剰の EDTA 標準液および緩衝液を加え pH を 4.5 に調節したのち、2mn 煮沸し、PAN を指示薬として過剰の EDTA を Cu 標準液で逆滴定する。

Ca および Mg+Ca の滴定においてトリエタノールアミンの存在は Al および PO_4 の影響を防止する。Mg+Ca の滴定においてヒドロキシルアミンを使用したのは微量に共存する重金属の影響をさけるためである。

本法によつて石灰石、苦灰石、ペレット、焼結鉱、鉱滓、セメントなどのなかの Al_2O_3 , CaO および MgO を定量し良好な結果が得られた。迅速性、正確度とも従来の方法に勝っている。

(若松茂雄)

容量法による Ni-W 合金中の W の定量

(C. L. LUKE: Anal. Chem., 33 (1961) No. 10, 1365~1368)

この新しい W の容量分析法では、6 価の W を NH_4Cl を含む強 HCl 溶液中において粒状鉛とともに煮沸し、さらにその後鉛還元器を通し 3 価に還元する。この還元された W の溶液を過剰の Fe^{3+} 溶液に入れ、W と当量の Fe^{2+} を生成させる。この Fe^{2+} をジフェニールアミンを指示薬として $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 標準液で滴定し、間接的に W を定量する。

この方法では還元および滴定のさい V, Mo, Cr, Fe, Ti, Cu などが存在すると妨害する。Ni-W 合金中には前 2 者はほとんど存在しないが、その他の成分は普通少量ずつ存在するから、試料分解後あらかじめ Ni とともにこれらの成分を 16~50 メッシュの Amberlite IR-120 (H) で分離しておく。なおこのさい W は HF を加えて可溶性錯塩とし沈殿を防止する。イオン交換樹脂で分離後、残余の成分は KOH で溶液を微アルカリ性とし沈殿させ分離する。

金属鉛は元来弱い還元剤であるが、HCl の共存のもとでは還元力は増大する。さらに NH_4Cl , KCl, KBr のような塩類を添加すると一層強大になる。本法では 5~8g の NH_4Cl を加えたのち溶液を強 HCl 酸性とし最初 10g の粒状鉛と共に 2mn 煮沸し、つぎに鉛還元器 (Jones 還元器に粒状鉛を詰めたもの) を通し W を還元する。これによつて 25~50mg の W の 99% が還元できる。

還元器を通過した溶液はあらかじめ水 500ml, H_3PO_4 25ml, 過剰の Fe^{3+} 溶液、数滴のジフェニールアミン指示薬を入れたフラスコに受け、 N_2 気流中で $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 標準液で滴定する。

普通 Ni-W 合金中に含まれる共存成分のほとんどすべてはイオン交換樹脂と KOH による分離により除去され、本法の障害とならないが、Cr だけが 0.1mg 以上存在すると低値を得る。そして、これを完全に除去する方法はない。しかし、一般にこの合金中に Cr が痕跡以上存在することはまれである。

本法は Ni-W 合金中の 0.5~5% の W の定量に利用できる。合成試料および実際試料について上記の範囲の W を定量した結果良好な成績が得られた。

(若松茂雄)