

## 抄 録

## —耐火物—

Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> で安定化されたジルコニアの製法

(G. GELTMAN: Ceram. Age, (1965) 1, p.58~60)

Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> は ZrO<sub>2</sub> の安定化に CaO と共に極めて有効な酸化物であり、CaOで安定化されたZrO<sub>2</sub>よりも、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>で安定化されたZrO<sub>2</sub>の方が電気伝導性、強さ、熱衝撃性、固溶体生成域の広大性などで優秀であり、かかる観点から Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を 8.8~40 モル%, (15~55 wt%) 含有する ZrO<sub>2</sub> 耐火物を製造し、良質な製品を得た。

成形法は乾式法と鑄込法の両者で実施した。成形圧は 700 kg/cm<sup>2</sup> で結合剤は Polyvinyl alcohol の 3wt% 溶液 3 滴を乾燥調合物に添加し、成形後 950°C で 12hr 乾燥仮焼している。鑄込法の場合には ZrO<sub>2</sub> と Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の調合物を 1300°C に仮焼し 16hr 粉碎し、16 hr 静置し、上澄液を採取する。

泥漿は比重 1.3 g/cc pH 6.5~7.0 (30 wt% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の場合)、比重 2.4~2.8 pH 5~7 で壁の厚さを 0.2mm 程度にすることができる。

焼結は① SiC 発熱体電気炉を使用し 1520°C で 16hr ② 酸素—プロパン炉を使用し 1900°C に 6hr、③ 高周波電気炉による加熱を実施した。

焼結体は半透明なクリーム色を呈し、微結晶質からなり、室温で He や水蒸気に対する通気性を示さない。体積収縮率は 20~45%、理論密度値の 90% 程度の密度を有する。

1500~1900°C の焼結により Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> が蒸発すること、すなわち加熱により ZrO<sub>2</sub>:Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の比が変化することは注意すべきことである。はじめ 50 wt% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 存在していたものが 1500°C の加熱により 47.8 wt% に、1900°C の加熱により 40.2% にと変化している。

(宗宮重行)

## —製 鋼—

## IRSID 粉末吹精技術の電気製鋼作業への応用

(Bernard TRENTINI et alii, Proc. Electr. Furn., 21 (1963), p. 28~42)

電気炉への添加物を粉末化し、ガスとともに、圧力をかけて装入する技術が開発されている。IRSIDでは 6t 実験用炉および 4~80t 工業的規模の炉を使つて実験している。この粉末吹精により、脱燐、脱硫、復炭および添加剤の急速でかつ正確な溶解が可能であり、またこの方法は製鋼作業の自動化に貢献するであろう。

〔装置〕 粉末調剤は底部が円錐状になつた容器で行なう。添加物はこの容器でガスを加えて流体化し、パイプを通したのちランスより炉中へ吹きこむ。この量および速度は自動的に調節できる。ランスは浸漬するかまたは浸漬しない方法でもよい。このランスはドアのマンホールを通すかまたはドアを開けて炉中へ入れる。浸漬ランスは軟鋼製でそのままかまたはアスベストで被覆して用

いる。浸漬しないランスは循環水によつて冷却する。

〔操作〕 ① 脱燐は CaO と螢石の混合物を酸素ガスとともに、浸漬しないランスを使つて吹きこむ。② 脱硫は Mg を混ぜた CaO をアルゴンガス、N<sub>2</sub> または空気とともにランスを浸漬して吹きこむ。③ 復炭は黒鉛、無煙炭またはコークスを空気とともに、ランスを浸漬して吹きこむ。④ 合金添加は Fe 合金および Mg を N<sub>2</sub> または空気とともに浸漬しないランスまたは浸漬したランスを使つて吹きこむ。⑤ あらかじめ還元した鉄鉱石に使用する場合、その直接還元したものを流体化し、N<sub>2</sub> か空気とともにランスを浸漬するかまたはそのまま吹きこむ。以上いづれも粉末は微細で、復炭の場合の黒鉛は、半分が 60μ 以下の粒度である。

〔脱燐〕 溶け落ちと同時に進行する。ランスを鋼浴の真上におくと脱炭が制限され、鉄酸化物に富んだ CaO スラグを生じる。生じたスラグは直ちに除去する。CaO トン当り 14~31 kg、螢石 0~7 kg、O<sub>2</sub> 3~4.9 Nm<sup>3</sup>/t を 6t 炉で 6min、80t 炉で 12min 吹きこむと、最終 P量は 0.005% 以下になる。CaO 3 に対し螢石 1 の割合の場合、脱燐率は約 80% で、同時に脱硫率も 33% となつた。

〔脱硫〕 最終 S 量は  $\log S = \log S_0 - k_d$  で表わされる。(S<sub>0</sub>, S は吹きこみ前後の S 量, q は吹きこみ量) CaO には僅かの結合水が含まれているので、鋼中水素量が吹きこみ後で約 2 倍に増加した。

〔拡散〕 添加物の溶解および均一化は短時間である。① 復炭—C% が 0~3% の鉄鋼を目的とする場合、歩留は約 100% である。しかし C が飽和値に近づくにつれて歩留は減少してくる。② Mn—6t 炉に高炭素 Fe—Mn (Mn77%) を t 当り 9.8 kg, 1min 55sec 吹きこむと Mn は 0.05% から 0.80% に増加し歩留は 98% である。③ Cr—6t 炉に Fe—Cr (Cr67%) を t 当り 14kg 3min 25sec 吹きこむと Cr は 0 から 0.93% に増加し、歩留は 99% であつた。(上正原和典)

## Gero 式による鋼塊流滴脱ガス法

(A. E. NEHRENBURG & D. L. CLARK: Proc. Electr. Furn., 21 (1963), p. 73~87)

Gero 式は流滴脱ガス法の一つで、溶鋼が鑄型へ落下するとき脱ガスが完了する。この方法の特徴は、鑄型自身が真空室となることで、多量の鋼塊にも、種々の型の鋼塊にも利用できる。装置は安価でかつ簡単である。

〔操作〕 装置は鑄型、真空フード、注入箱およびポンプ系からなる。通常の鑄型の頭部に溝をつけ、この溝に真空フードをはめこみ、充填剤でシールする。鑄型には通常の耐火粘土で押湯杓をつける。フードの頭部に Al 製の皿をのせる。またフードに排気ポンプの先端にある蛇腹を連結する。排気ポンプは 3 段メカニカルポンプで 25~450μ の気圧で 7500 ft<sup>3</sup>/min の能力をもっている。フードの上部に注入箱を置き、溶鋼はここを通り Al 製の皿を溶かしながら真空鑄型に入る。注入箱および排気系

は簡単に着脱で、きさらに移動されうる。最初の鑄型への注入後から次の鑄型への注入開始までの経過時間は30~40secである。真空フードの内側には16ゲージのパイプを吊り溶鋼が落下するとき押湯棒へ当るのを防いでいる。注入速度は大気注入の場合と同様である。

〔鋼への影響〕 処理された溶鋼は大気および耐火物との接触がなくなるので、非金属介在物は減少する。弁用鋼の段割り試験では、真空処理材の示度が大気造塊のその1/3であつた。合金キルド鋼において、除去される酸素量は脱ガス時期の存在量に関係があり、15~75 ppmの初期酸素量に対して、酸素減少量は20~30%となる。圧力は1000 $\mu$ 以下にする必要があり、750~400 $\mu$ に減ずると鋼中酸素量はかなり低下する。

未脱酸鋼にこのGero式を適用する場合、酸素量は70~90%低くなるが、炉内脱酸鋼と真空処理の併合でえられる最終酸素量よりはもはや低減されない。

鋼中水素量は合金鋼において、2ppmまたはそれ以下であつた。

鋼中窒素量はほとんど変化がなかつた。

(上正原和典)

#### LD法の発展および海綿鉄などの利用

(Dipl. Ing. Gerald KASPAR: Blast Furn. & Steel Plant, 53 (1965) 1, p. 25~28)

LD法でクルップレン法によるルッペ、海綿鉄などの12mmまでのものが原料に使用されるようになった。これらを使用するためには、特に熱を加えねばならず、ユニバーサルノズルが開発された。このノズルは三重構造で中心が燃料、中間が固体添加用、外周が酸素供給管である。海綿鉄などを多量にシュートなどで装入し、加熱精錬用ノズルを使用しても、多孔質で熱伝導度の悪いことにより旨く行かない。スクラップ代替に使用する場合、リングノズルを用い、炉内高湿部に装入するのが良い。ルッペ、ペレットの利用は下記の利点がある。

1. 装入の自動化、機械化、2. スクラップ処理費、起重機作業が不要、3. 装入時間、操業時間の短縮、4. 成分制御が容易、5. 温度制御が容易、6. 循環屑を一定とし、溶銑成分、温度の変化をルッペ、ペレット添加量で補償できる。

LD法は溶銑精錬用に開発されたが、最近では多量のスクラップ、冷銑装入操業が目標とされ、多量の熱量を与えうるノズルが開発されている。中央に固体添加用パイプを有するノズル、燃料油添加ノズル、加熱精錬用ノズルなどである。

溶銑供給設備が高価で容易には拡張できないため、安価な原料の利用の点で、冷材装入量の増加は重要である。冷材装入量を増加する場合には熱量の供給増加が必要となるが、大型炉は小型炉に比し少量で済み、30t炉は5t炉の半分でよい。また大型炉では冷材の割合をふやすことが可能で、30t炉では22%までのものが100t炉では30%まで可能となる。冷材中のスクラップの割合が増加した時には加炭の必要も生ずる。

鋼屑装入量を増加するにつれ、燃料、酸素消費量が増加するが、特に燃料消費量の増加が急激である。全冷材操業時には、C%の高い材料を中央最下部に、ついで大型スクラップ、最後に軽量屑の順に装入すると良い。

最近 VÖEST では円筒状の炉体を採用している。この炉体には、1. 同じ形状の煉瓦のみで築炉可能、2. 取はずし可能な炉蓋を有し、修理が容易、3. タップホールは炉蓋にあり、出鋼位置での鋼浴深さを大きくし、鋼滓分離試料採取、測湿などが容易であるなどの利点がある。(河合重徳)

溶融 Fe-C-Si 合金中の Si の活量係数におよぼす炭素の影響 (D. SCHROEDER & J. CHIPMAN: Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng., 230 (1964) 7, p. 1492~1494)

鉄鋼製錬において Fe-C-Si 系の熱力学的性質は非常に重要であり、Fe-C, Fe-Si 系二元素のデータはすでに確立されている。しかし、Fe-C-Si 三元素における C と Si の間の相互作用に関して、研究結果は必ずしもよい一致を示していない。

従来研究者のなかで CHIPMAN らは Ag および Fe-Si-C の合金の Si の分配から Si の C の活量におよぼす影響を評価しているが、この場合にはサンプリングおよび Ag 中の Si の分析法に難点がある。これらの誤差を誘発する要因を除くために、本報告ではアルミナをつば中の溶融銀にアルミナ管を2本挿入し、この保護管内で4.5gの Fe-Si および Fe-C-Si 合金を溶融し、これを100gの Ag と接触させ Fe-Si 合金と Ag および Fe-C-Si 合金と Ag, したがって Fe-Si 合金と Fe-C-Si 合金を平衡させる方法を採用した。また平衡を容易に達成させるために、Fe-Si, Fe-C-Si 合金を保持するアルミナ管を固定したままで、アルミナをつばおよびその中の溶融銀を20~30 rpm の速度で回転させた。この場合、平衡温度および時間はそれぞれアルゴン雰囲気中で1420°C, 16hr であり、その後アルゴンガス気流中で急冷して Fe-C, Fe-C-Si 合金および Ag 中の C, Si の分析に供した。

実験結果を用いて、ヨコ軸に  $N_C$ , タテ軸に  $\log N_{Si}$  をとり、同図中で Si の等活量線を求めると直線関係がえられ、 $N_C=0$  における  $\log N_{Si}$  と直線の傾き  $(\delta \log N_{Si} / \delta N_C)_{a_{Si}}$  および CHIPMAN らによる値  $(\delta \ln \gamma_{Si} / \delta N_C)_{N_C=0}=13$  および FUWA らによる次式を用いて

$$\epsilon_{Si}^{(C)} (\delta \ln \gamma_{Si} / \delta N_C) N_{Si} = -[1 + N_{Si} (\delta \ln \gamma_{Si} / \delta N_C)_{N_C=0}] (\delta \ln N_{Si} / \delta N_C)_{a_{Si}}$$

$\epsilon_{Si}^{(C)}$  の値として  $N_{Si}=0.15 \sim 0.25$  で15.0をえた。ただし、ここで  $N_C, N_{Si}, a_{Si}, \gamma_{Si}$  はそれぞれ C, Si のモル分率、Si の活量および活量係数、 $\epsilon_{Si}^{(C)}$  は Si の活量におよぼす C の影響を示す相互作用母係数である。

(鈴木健一郎)

溶融 Fe-C 合金の表面張力および表面吸着現象: Fe-C-Ni, Fe-C-Co 系 (S. M. KAUFMAN & T. J. WHALEM: Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng., 230 (1964) 4, p. 791~795)

溶融 Fe-C 三元素における表面吸着現象は第三元素のバルク層中の炭素の活量に対する影響と関連し、この吸着現象の程度により表面張力が左右されると考えられるが、著者らは固体状態において著しく炭素の活量を増加させる Ni, Co を第三元素とする Fe-C-Ni, Fe-C-Co 系をとりあげ、その表面張力の測炭値を表面吸着現

象を考慮して解析した、

表面張力および密度の測定はセシル・ドロップ法によつて行ない、数値解析は Bashforth; Adams の方法を用いている。測定に用いた試料はスタビライズト  $ZrO_2$  るつばおよび鋼製鑄型による真空溶解鑄造後、鑄塊を平底半球状に切削加工した Fe-C-Co, Fe-C-Ni 合金で、これを真空誘導炉中の BeO プレート上で  $10^{-4} \sim 10^{-5}$  mmHg の高真空下あるいは He,  $H_2$  混合ガス下で溶融し、溶融点直上の  $1350^\circ C$  あるいは  $1425^\circ C$  に保持して溶融滴の形状を撮影して以後の数値解析に供した。この結果、Co, Ni は濃度が高い場合には同様の挙動を示すが、低い場合には Co の方が表面活性であり、12 wt % Co の組成で表面張力は最小値  $1640 \text{ dyne}\cdot\text{cm}^{-1}$  ( $1425^\circ C$ ) をとる。また著者らは密度も測定しており、これらの測定における誤差は表面張力で  $\pm 3\%$ 、密度で  $1\%$  と評価している。著者らはこれらのデータを (1) 式であたえられる Gibbs の吸着等温式により説明している。

$$d\sigma = -(\Gamma_{Fe} \cdot d\mu_{Fe} + \Gamma_C \cdot d\mu_C + \Gamma_X d\mu_X) \dots (1)$$

ここで  $\sigma$  は表面張力、 $\mu_i$ ,  $\Gamma_i$  は  $i$  原子の化学ポテンシャルおよび表面過剰量であり、本系では  $\Gamma_{Fe} = 0$  とおくことができ、その条件のもとで (1) 式をとき (2) 式をうる。

$$\Gamma_C \approx \beta_{CX} \cdot \alpha_X / (1 - \beta_{CX} \cdot \beta_{XC}),$$

$$\Gamma_X \approx \alpha_X / (1 - \beta_{CX} \cdot \beta_{XC}) \dots (2)$$

ここで  $\alpha_X = -(\partial\sigma/\partial\mu_X)_{n_C, n_{Fe}}$ ,  $\beta_{CX} = (\partial n_C/\partial n_X)_{\mu_C, n_{Fe}}$ ,  $\beta_{XC} = (\partial n_X/\partial n_C)_{\mu_X, n_{Fe}}$ , ただし  $n_i$  は  $i$  原子のモル分率であり、(2) 式を導くにあたって  $\alpha_X$  と同様の項  $\alpha_C$  を無視した。

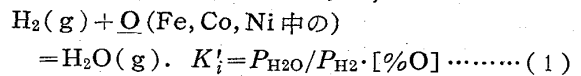
表面における溶質原子の挙動は  $\beta_{ij}$  の符号から予知することができる。すなわち  $\alpha_j$  が負の場合、 $\beta_{ij}$  が負であれば、 $i$ ,  $j$  原子のうちいずれかが表面過剰になり、 $\beta_{ij}$  が正であれば  $i$ ,  $j$  原子いずれも表面過剰となる。このような考察と継続、拡張して Fe-C-Ni, FeC-Co 系は  $\alpha_j$ ,  $\beta_{ij}$  いずれも負の場合であり、第三元素として Fe 原子とはほぼ同じ原子半径を有し置換型合金を形成する Cr, Mn, Si をとりあげる場合にも同様の挙動が予想されることを示した。(鈴木健一郎)

溶融 Fe, Ni, Co への酸素の溶解度および活量について (E. S. TANKINS & N. A. GOKCEN: Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng., 230, (1964) 4, p. 820~827)

溶鉄中の酸素の挙動については従来より多くの研究が行なわれているが、必ずしもよい一致がえられておらず、溶鉄中の酸素の活量の Henry の法則からの偏移についても正確な知見がえられていないため、著者らは溶鉄中の酸素の活量に関する付加的なデータをえ、これを溶融 Ni, Co 系に拡張した。実験は  $Al_2O_3$ , MgO るつば中の 10g の溶融 Fe, Co, Ni と組成が既知である  $H_2$ ,  $H_2O$ , Ar 混合ガスを  $1475 \sim 1700^\circ C$  の一定温度に 3hr 保持して平衡を達成させ、その後 Ar ガスにより急冷して、試料中の酸素を真空溶融法により分析することにより行なわれており、本実験で使用した Fe, Co, Ni はそれぞれ 90~150, 50, 50 ppm の初期酸素量を有する。また水蒸気分圧を調整する恒温槽の温度は水銀

温度計を用いて  $\pm 0.05^\circ C$  までコントロールされ、溶融金属の温度は帯溶融純鉄の凝固点を  $1536^\circ C$  として補正された光高温計により測定した。所定の  $H_2$ ,  $H_2O$ , Ar 混合下で溶融した Fe, Co, Ni を一定温度に保持し、ついでガス導入管を溶融金属と平衡させてガスメタル間の平衡達成を促進させるが、 $1550^\circ C$  において溶融鉄が  $0.13\%$  以上の酸素を含有し  $FeO \cdot Al_2O_3$  系のスカムが生じる場合には  $Al_2O_3$  るつばの代りに MgO るつばを用い、ガス導入管を金属と接触させることは避けた。また酸素分析の精度はカプセル中に封入した酸化物およびガス分析用の標準試料を用いて、十分であることを確認している。

本実験において検討した反応式およびその平衡定数  $K_i^{\ddagger}$  は金属中の酸素濃度 [%O] およびガス分圧比  $P_{H_2O}/P_{H_2}$  に対して (1) 式であたえられ、



$1550^\circ C$  の実験結果を酸素濃度について解析した結果、(2), (3), (4) 式がえられた。

$$\log K_{Fe}^{\ddagger} = 0.617(\pm 0.003) - 0.055(\pm 0.022) \cdot [\%O] \dots (2)$$

$$\log K_{Co}^{\ddagger} = 1.904(\pm 0.001) - 0.030(\pm 0.009) \cdot [\%O] \dots (3)$$

$$\log K_{Ni}^{\ddagger} = 2.253(\pm 0.001) - 0.010(\pm 0.004) \cdot [\%O] \dots (4)$$

また  $K_i^{\ddagger}$  の温度依存性については (5), (6), (7) 式がえられ、本系における溶解酸素は実験誤差の範囲内で Henry の法則に従うと考えてよいことがわかった。

$$\log K_{Fe} = 6.817(\pm 72)/T - 3.13(\pm 0.039) \dots (5)$$

$$\log K_{Co} = 10.526(\pm 48)/T - 3.52(\pm 0.026) \dots (6)$$

$$\log K_{Ni} = 9.913(\pm 63)/T - 3.53(\pm 0.034) \dots (7)$$

(鈴木健一郎)

溶鉄中への Ca の溶解度および溶解度に対する第三元素の影響 (D. L. SPONSEUER & R. A. FLINN: Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng., 230 (1964) 4, p. 876~888)

現在、溶解金属に対する添加元素の溶解度を左右する因子については十分な知見がえられておらず、この知見をうることは溶融金属中の不純物濃度と関連して極めて重要である。このような観点から著者らは溶質原子として化学的に活性な Ca をとりあげ、その溶融鉄中への溶解度および溶解度におよぼす Al, C, Au, Ni, Si の影響を調べた。実験温度  $2925^\circ F$  においては Ca の蒸気圧はかなり大きくなるため、実験はすべて圧力容器で行なわれ、圧力 200 psig の Ar ガスにより Ca の沸騰を防いだ。また Ca の化学的に活性な点を考慮して、 $ThO_2$ , BN, MgO,  $ZrO_2$ ,  $Al_2O_3$ , HfC,  $ZrBr_2$ ,  $Si_3N_4$  など種々のるつば材料について予備実験を行なった結果使用に耐えうるのは  $Ti_3N_4$  のみであった。この  $Ti_3N_4$  るつばは  $Ti_3N_4$  と  $TiH_4$  をプレス、成形し  $2950 \sim 3350^\circ F$  で焼成し  $2300^\circ F$  で窒化したもので、この中で純鉄ホイル中の Ca と真空溶解純鉄および合金元素を溶解

し、Fe-Ca合金とCaの2相を5min間2925°Fに保持して平衡を達成させ、遠隔操作によりArガスを吹きつけながらFe-Ca合金より試料を採取しCaの分析に供した。この結果、2925°Fにおける純鉄中へのCaの溶解度は0.032 wt%で、溶解度に対するAl, Ni, Si, C, Auの影響はつぎの通りである。Al, Ni, SiはCaの溶解度を大巾に増大させ、その程度は10.6% Al, 19.7% Ni, 10.5% Siにおいてそれぞれ0.15, 0.21, 0.36% Caであり、Auは逆に溶解度を急激に減少させる。これに対してCは0.87%までは溶解度を増大させるが、0.87%でCaC<sub>2</sub>を生成し、以後溶解度を減少させる。著者はこれらの結果から、主として高圧下における不純物除去元素としてのCaの挙動を考察している。すなわちCaは溶鉄中への溶解度が小さいという欠点と同時に、不純物除去元素として使用した場合に鉄中にさほど残存しないという長所があり、この点では例えば脱離元素としては有利である。またCaの溶解度を増大させる第3元素を共存させることにより鉄浴を通してのCaの拡散を速やかにすることができ、このような観点から著者はCa-Si-Fe合金の実用性を示唆している。つぎに著者は実験結果からCaの活量係数におよぼす第3元素の影響を表わす相互作用母係数 $\epsilon_{Ca}^{(X)}$ をCa相におけるCaの活量はそのモル分率と等しいと仮定し、第3元素がCa相およびFe相に等しく分配する場合およびCa相には溶解しない場合の平均値として求めており、これを以下に示す。 $\epsilon_{Ca}^{(Al)} = -7.5 \pm 1.0$ ,  $\epsilon_{Ca}^{(C)} = -15.8 \pm 2.0$ ,  $\epsilon_{Ca}^{(Ni)} = -10.7 \pm 1.0$ ,  $\epsilon_{Ca}^{(Si)} = -10.7 \pm 1.0$

(鈴木健一郎)

## — 鑄 造 —

### 彎曲鑄型連続鑄造法

(Frederick T. MODELL: Blast Furn. & Steel Plant, 53 (1965) 1, p. 45~48)

連続鑄造法は、オーストリア、ドイツ、英国、カナダなどで数年前から実用化されているが、アメリカではごく最近になるまで採用されず、種々の検討が加えられた。連続鑄造の利点は、歩留の向上、製品品質の向上、工程の簡略化、工数の低減、設備費の割安なことなどである。最近彎曲した鑄型を用いる新しい方法が開発され、従来の設備が60~100 ftを必要とするのに対し、高さ18 ftで非常にコンパクトになった。鑄造床は15~30 ftの高さにあり、受鋼後の取鍋はこの上に運ばれ、溶鋼はタンディッシュを経て彎曲鑄型に注入される。鑄型は水冷、振動式で、表面に凝固層が形成された状態で下部の彎曲冷却室、矯正装置を経て水平方面に引き出され切断される。この設備にはピンチロール、曲げローラーなどはない。

この設備は、鑄造速度の早いこと、駆動系が簡略なこと、歩留が高い(96%)こと、品質が優れていること、通常の連続鑄造法より適用鋼種の多いこと、自動化が容易なこと、2 in角~84 in×12 inスラブまで鑄造できること、高さが低いので既設建屋内に設置でき、設備費が大巾に低減できること、など多くの利点がある。

鑄造ビレットの品質は、通常の鋼塊と同等以上であるといわれているが、温度および速度の影響が大きく、十

分な調整を必要とする。低温ではノズルの閉塞を生じ、高温ではノズルの侵食を生じ制御が困難となる。鑄込速度は、溶鋼静圧、引出力、内部応力などに十分耐えられるだけの凝固層が鑄型内で形成されるものでなければならない。鑄造状態の組織は鋼塊と同様なもので、鍛造比4~8程度の加工により、この組織を破壊することが必要で、この状態での機械的性質は通常のものと同じである。

溶鋼を鑄型へ注湯してからは熱の除去が最も重要なポイントとなる。鑄型内では十分強固な凝固殻を形成せしめ、鑄型下部では水冷により中心部まで凝固させる。その下では輻射、対流による冷却であるが、ピンチロールに到達する前に完全に凝固した状態にする必要があり、さもなければ鑄造組織に重大な欠陥が形成される。

彎曲鑄型法の開発により連続鑄造の適応性は一段と増加した。現在、計算機との連動、連続鑄設備内での型鋼への成形など12の新しい問題が検討されている。

(河合重徳)

## — 加 工 —

### 溶接金属の凝固機構

(W. F. SAVAE et alii: Welding J., 44 (1965) 4, p. 175~181)

一般の金属の凝固過程は、核発生とその成長であるが、溶融溶接では、固相-液相境界の非溶融母材の結晶軸からそのまま成長が起こることが考えられる(Epitaxial Growth)。

溶接の場合には凝固時の過冷が、固相-液相境界において高温ワレ、合金の偏析等の不都合な原因となり、また結晶の成長に大きな影響を与える。TillerとRutterはこれらの要素をまとめて凝固模様との関係づけを行なっている。すなわち $G/\sqrt{R}$ (Gは液相中の温度勾配、Rは結晶の成長速度)が小さいと過冷の傾向を増して樹枝状晶となり、大きい場合は柱状晶となる。Epitaxial Growthはインコネルのシーム溶接の場合に著しく、この場合には母材中の双晶が溶融層にまで存続している。タングステンアーク溶接したシリコン鉄立方晶の稜に向つてもこのような成長がみられる。母材と溶融層の境界で、溶接金属が母材結晶軸から成長しているので、このシリコン鉄の凝固機構の研究により凝固模様におよぼす母材の結晶方位の影響を知ることができる。シリコン鉄について調べた結果、Epitaxial Growthは母材面の<100>方向に生じ易いことがわかった。さらに溶接中の動的な凝固過程を検討するために、突然アークを切つた時のクレータの凝固について調べた。この場合 $G/\sqrt{R}$ が小さくなり樹枝状晶となるが、シリコン鉄のクレータは放射状の等軸樹枝状成長を呈した。これはアークが突然切れた時に起こるクレータの高温ワレの原因になるものと考えられる。スポット溶接では、溶接部が比較的小さく電極を水冷しているので溶融池の凝固が速いが、ハステロイ“N”では、溶接部の外周がほぼ完全な柱状晶、中央部が樹枝状晶となり $G/\sqrt{R}$ の関係に従つて変化している。モネルも大体同じ様相であるが、一部等軸樹枝状晶が存在している。これは高合金や厚板のスポット溶接部に現われ、過冷による温度勾配の減少とそれによる過冷液相中の核発生によつて起こる。以上は変

態しない材料であるが、冷却中に2回固相変態する自動車体用鋼でも明らかに柱状樹枝状晶が生じている。最後に、同素変態する材料としてHY-80のガスタングステンアーク溶接の例でも、薄板で高電流低速溶接すると粗大柱状樹枝状晶を生じてワレを起こさせたが、高速溶接や厚板溶接では結晶粒が小さくなり、ワレも発生しなかつた。(石崎敬二)

— 性 質 —

マルエージング鋼の評価

(John B. DABNEY & Hngo R. LARSON: Proc. Electr. Furn., 21 (1963), p: 174~192)

18% Ni マルエージング鋼の種々の性質について調査した。試料の化学成分は Ni 16.60~17.75%, Co 約 10.5%, Mo 約 4.7%, Ti 約 0.3%, C 0.03%, Zr 0.02%。溶解は 295 kg 真空誘導溶解炉を用いた。25.4 mm厚さの鑄造片を 1149°C, 4hr 加熱後室温まで空冷後、482°C, 3hr 保持した後空冷する。そのときの引張強さ約 183 kg/mm<sup>2</sup>, 0.2% 耐力約 169 kg/mm<sup>2</sup>, 伸び 4~10%, 絞り 10~40%, Vノッチ (ノッチ角60°) シャルピー衝撃値は室温で 1.4~2.8 kg·m, -40°C で 1.1~2.5 kg·m。このように引張強さと強靱さに秀れた性質を示した。高温引張試験では 371°C で、引張強さ 162 kg/mm<sup>2</sup>, 0.2% 耐力 141 kg/mm<sup>2</sup>, これは常温におけるよりやや落ちているが、伸び 6%, 絞り 25% で常温とはほぼ同じである。371°C をこえると引張強さの低下は急激となり、伸び、絞りは増加する。12.7mm φ の回転曲げ疲れ限度は 35 kg/mm<sup>2</sup> で、4340 鋼, H-11 鋼よりやや低い値となつた。引張強さにおいて、切欠のある場合の切欠の無い場合に対する強さの比は 1.1~1.3 である。X線透過撮影によつても軽微の収縮がみられるにすぎなかつた。

一方、50.8mm および 76.2mm 厚さの鑄造片の機械的性質は25.4mm厚さの鑄造片の場合より半減した。これはおそらく偏析のためと考えられるが、正確な原因は判明しなかつた。しかし拡散焼鈍時間を 8~12 hr に増加すると性質が著しく改善された。(上正原和典)

— 物理冶金 —

γFe-Co 合金中の炭素の拡散

(R. P. SMITH: Jraus. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng., 230(1964) 3, p. 476~480)

α鉄中の溶質原子の拡散については、とくにキュリー点付近の温度で問題があり、著者らは炭素の拡散とキュリー点との関係を、キュリー点をγ領域内の実験が行ないやすい温度範囲に有する 80~1000% Co-Fe-C 合金の CO-CO<sub>2</sub> 混合ガスを用いた脱炭反応により検討している。

拡散実験は真空溶解し、少量の炭素を添加して脱酸した Co-Fe 合金より作成した径 0.76cm, 長さ 6.3cm の円筒状試料を用いて行なつており、この試料は H<sub>2</sub>-3% H<sub>2</sub>O 気流中で一定量になるまで加炭され、Co-Fe 合金中の炭素含量は試料重量の変化により求めた。Co-Fe 合金中の炭素の拡散係数は 852~1112°C の範囲内の一定温度、H<sub>2</sub>-3% H<sub>2</sub>O 混合ガス中で t 秒間脱炭したときの脱炭率と、Dt/a<sup>2</sup> と脱炭率との関係から決定した(こ

こで a は試料の径, D は拡散係数)。本法は極めて簡便であるが、決定される拡散係数は試料内の平均的炭素含量に対応するもので、初期の炭素量が低い場合には誤差が大きい上、試料表面の炭素濃度がゼロであると仮定する必要があるなどの問題点があるため、γ鉄中の炭素の拡散係数を本法、溶接法、定常拡散法により求め、この三方法の結果がよく一致すること、および 0.182% C-Co 合金の 952°C における適度の脱炭後の試料内の炭素濃度分布から表面の炭素濃度がゼロであると仮定してよいことを確認した上で本実験を行なつた。実験結果は純 Co, 89.7% Co, 79.3% Co-Fe 合金に対してそれぞれ (1), (2), (3) 式であたえられ、

$$D_{0.1\%C}^{Co} = 1.765 e^{-41,500/RT} \dots\dots\dots (1)$$

$$D_{0.1\%C}^{89.7\%Co} = 0.442 e^{-37,500/RT} \dots\dots\dots (2)$$

$$D_{0.1\%C}^{79.3\%Co} = 0.472 e^{-37,500/RT} \dots\dots\dots (3)$$

89.7% Co, 79.3% Co-Fe 合金のキュリー点はそれぞれ約 1100, 900°C であり、拡散係数および活性化エネルギーはほぼ等しく、拡散係数と温度の逆数との関係はキュリー点以下でもほとんど変化しないことから、キュリー点付近の炭素の拡散に異常があつたとしてもその程度は極めて小さいと考えられる。また置換原子のキュリー点付近における拡散が Arrhenius の式に従わないという実験事実は温度降下に伴う空孔濃度の減少および弾性率の変化により説明されていたが、これを裏づけるデータはえられなかつた。(鈴木健一郎)

Fe-Si 系のγループの形状におよぼす圧力の影響

(M. SCHATZ & L. KAUFMAN: Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng., 230(1964) 7, p. 1564~1567)

著者らは純鉄および鉄合金の高圧下における平衡状態図に関する研究の一環として、本報告において Fe-Si 系合金におけるγループをとりあげ、実験結果と 1 気圧における熱力学的なデータから予測できるγループの形状の比較検討を行なつている。

実験に用いた Fe-Si 合金は真空溶解純鉄および高純度 Si をアルゴン雰囲気中で溶解、鑄造し、直径 0.5 インチの丸棒に熱延後、真空中 1000°C で 24hr 焼鈍し水中に急冷したものから切出した直径および長さ 0.1 インチの丸棒で顕微鏡観察により粗粒のフェライトからなることを確認しており、これらの試料の Si 濃度はモル分率で 0.075, 0.11, 0.139 である。試料の加圧、昇温過程は 1) ピストンによる 42 キロバールまでの加圧, 2) 目的温度までのすみやかな昇温, 3) その点における 15 min 間の保持, 4) 100°C までの急冷, 5) 25°C までの除冷, 6) 42 キロバールから 1 気圧までの減圧の各過程からなり、この後試料の顕微鏡観察および微少硬度の測定により α, γ 相を同定した。この結果γループ内の Si 濃度の最大値はモル分率で 1 気圧の 0.04 から 42 キロバールの 0.10 まで増加することがわかつた。

つきにこのγループの形状を(1)式にもとづいて計算した。ただし、ここで x<sub>0</sub> は絶対温度 T, 圧力 P (単位キロバール) における α→γ の変態点における Si のモル分率, ΔF<sub>α→γ</sub>, ΔF<sub>Fe</sub><sup>α→γ</sup> は Fe-Si 合金および純鉄

の  $\alpha \rightarrow \gamma$  変態の自由エネルギー変化,  $\Delta V$  は変態にともなう容積変化,  $\Delta H_{Si}$  は Si の Fe-Si 合金への溶解に要するエンタルピー変化である。

$$\Delta F^{\alpha \rightarrow \gamma}[x_0, T, P] = 0 = (1-x_0) \cdot \Delta F_{Fe}^{\alpha \rightarrow \gamma}[T] x_0 \cdot \Delta H_{Si} + 23 \cdot 9 \cdot P \Delta V^{\alpha \rightarrow \gamma}[x_0, T] \text{ cal/mol} \dots \dots \dots (1)$$

ここで  $\Delta H_{Si} = 525 \text{ cal/mol}$  および (2) 式を用いて (3) 式をえた。

$$\Delta V^{\alpha \rightarrow \gamma}[x, T] \approx -0.268 + 1.62 \times 10^{-4} \cdot T + 0.139 x \text{ cm}^3/\text{mol} \dots \dots \dots (2)$$

$$x_0[T, P=42 \text{ kbar}] = (\Delta F_{Fe}^{\alpha \rightarrow \gamma}[T] - 269 + 0.162T) / (\Delta F_{Fe}^{\alpha \rightarrow \gamma}[T] - 665) \dots \dots \dots (3)$$

(3) 式および  $\Delta F_{Fe}^{\alpha \rightarrow \gamma}[T]$  に関する著者らの結果を用いて  $x_0$  を求め, ついで 2, 3 の仮定を行なつて  $\alpha + \gamma$  領域と  $\alpha$  領域および  $\gamma$  領域の境界における Si の濃度を求めた結果, 実験結果とほぼ一致することがわかった。また加圧下における急冷により Fe-Si 合金の靱性が幾分改善されることを実験により定性的に示した。

(鈴木健一郎)

## 一 分 析

### 窒素の分析法と Fe-Si 合金への窒素の溶解度

(M. L. PEARCE: Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng., 227(1963) 6, p. 1393~1400)

鉄合金中の窒素の鋼の機械的性質に対する影響は大きく, 窒素に関する研究は詳細にわたつて行なわれているが, 窒素の分析法はいまだに確立されていないといつてよく, 鋼中の窒素が  $Si_3N_4$  として存在する場合, 全窒素量が少ない場合にはとくに真空溶解法がキールタール法にまさるとされている。著者は Fe-Si 合金中の窒素

の分析法として前記二方法と同位元素希釈法を比較検討し, ついで 700~1200°C における Fe-Si 合金中への窒素の溶解度を同位元素希釈法により決定した。分析法の検討は  $\alpha$  および  $\beta$   $Si_3N_4$  の分析結果について行なわれており, 同位元素希釈法は脱ガスしたグラファイトるつぼ中で鉄カプセルに封入された  $Si_3N_4$  を 1600°C において溶融し, 既知量の  $N^{15}$  と押し出した  $N^{14}$  の量を質量分光分析により求め  $N^{14}$  を決定し, これより鉄カプセル中の窒素量を差し引く方法をと, 真空溶解法, キールタール法は一般的な方法を採用した。

この結果  $Si_3N_4$  の同位元素希釈法, キールタール法, 真空溶解法による抽出率はそれぞれ 97~100%, 3~4%, 84~88% であり同位元素希釈法が精度, 再現性の点できわめてすぐれていることが確認された。

つぎに 0.008 インチのホイル状の 3.06%Si-Fe 合金を 700~1200°C の温度範囲で 95% $N_2$ -5% $H_2$  混合ガス気流中において 48hr 以上保持して平衡させ, これを水中に急冷した。前記三方法により急冷試料中の窒素を分析した結果, 真空溶解法, キールタール法は同位元素希釈法よりも低値を示した。また比較のために行なつた腐食法による分析結果は同位元素希釈法とよく一致する。

同位元素希釈法の分析結果を用いて (1) 式であたえられる窒素の溶解反応の平衡定数を解析して (2) 式をあたえた。

$$N_2 = \frac{N}{3.06\% \text{ Si-Fe 合金中へ}} \dots \dots \dots (1)$$

$$\log K = \log [\%N] / P_{N_2} =$$

$$-3.330/T + 0.001 (1473 > T > 1043^\circ K)$$

また 600, 700, 100°C における窒素の活量係数におよぼす Si の影響を求めた。

(鈴木健一郎)

(抄録 2288ページからつづく)

#### 日新製鋼技報, 12 (1965)

焼結鉄の組織について. 檜木兼俊, 他...p. 1

低炭素リムド鋼のスラブ割れについて.

中田静夫, 他...p. 11

#### 日曹製鋼技報, 4 (1964) 1

揺動取鍋中の流動に関する 2, 3 の考察.

田伏敬三, 他...p. 1

シャフト炉による海綿鉄製造のガスおよび熱の所要量について. 佐藤良吉, 他...p. 9

高クロム鋳鋼におよぼす窒素の影響について.

高橋博彦, 他...p. 29

純酸素転炉による高炭素鋼の溶製. 木村 皓...p. 69

#### 日特技報, 1 (1965) 1

エレクトロスラグ法による高合金鋼の溶解.

吉村誠恒, 他...p. 2

Udimet 500 合金の高温特性におよぼす炭素および熱処理の影響. 沢 繁樹, 他...p. 9

新析出硬化型ステンレス鋼 "St-154PH" に関する研究. 沢 繁樹, 他...p. 16

鍛造用型鋼の焼もどし挙動について.

西村富隆, 他... p. 24

#### 電気製鋼, 36 (1965) 2

17-7PH 鋼の機械的性質について. 小畑英一, 他...p. 61

蛍光 X 線による鉄鋼分析 (4)

(吸収励起効果の補正係数の変動). 足立敏夫, 他...p. 68