

抄 録

— 耐 火 物 —

**CaO-SiO<sub>2</sub> 系中の 12CaO·7Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 相**

(R. W. NURSE, J. H. WELCH and A. J. MAJUNDER: Trans. Brit. Ceram. Soc., 64 (1965) 6, p. 323~332)

CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系の状態図はアルミナセメント, キャスタブルなどにおいてきわめて重要なものである。

12CaO·7Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> をつぎの 2 種の方法で作製した。すなわち①ガラスを空気中で作製し, 1000°C において過熱水蒸気存在下に焼鈍し, 室温まで冷却する。②すべての操作を酸素のない窒素中で実施する。Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaCO<sub>3</sub> はそれぞれ 1600°C, 450°C に仮焼して使用した。合成物の性質は表 1 のようである。

C<sub>12</sub>A<sub>7</sub> (C: CaO, A: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の略号) は水酸基の型で水分を吸収し, Ca<sub>12</sub>Al<sub>14</sub>O<sub>32</sub>(OH)<sub>2</sub> となる。

C<sub>12</sub>A<sub>7</sub> は CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系内の安定結晶相として存在せず, C<sub>3</sub>A-CA の共融点が 50.7 wt% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> で 1361°C にある。(図 1, 文献 15)

表 1 12CaO·7Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の物理的性質

	試料 A	試料 B
製 法	1500°C で溶融, 1000°C で焼鈍, 湿気のない N <sub>2</sub> 中で実験	溶融, 焼鈍, 過熱水蒸気を 1000°C で通過させつぎに室温まで冷却
密 度	2.68	2.73
屈折率	1.609±0.001	1.619±0.001
格子定数	11.9880 ±0.0002Å	11.9747±0.0002
950°C 空気中の重量増加	~1.3%	
950°C~1350°C 間の重量減少	~0.8%	~0.8%
水酸基の存在	正に検出できる量	明確に存在
化学成分	Ca <sub>12</sub> Al <sub>14</sub> O <sub>33</sub> に近い	Ca <sub>12</sub> Al <sub>14</sub> O <sub>32</sub> (OH) <sub>2</sub>

(宗宮重行)

**湿気のない雰囲気中の CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系**

(R. W. NURSE, J. H. WELCH and A. J. MAJUMDAR: Trans. Brit. Ceram. Soc., 64 (1965) 9, p. 409~418)

CaCO<sub>3</sub>(99.9%), Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(99.8%) で混合物を調製し, 高温顕微鏡を利用して高温下の CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系の液相線, 固相線を決定した。使用雰囲気は Mg(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> で湿気を除去した N<sub>2</sub>, Ar 雰囲気である。加熱は高温加熱顕微鏡用の熱電対ヒーターを使用して実施したが, ヒーター材質は①~1800°C までは ±3°C の精度で 95% Pt, 5% Rh-80% Pt, 20% Rh, ② 1800°C~1860°C では 80% Pt, 20% Rh-60% Pt, 40% Rh, ③ ~2000°C までは ±15°C の精度で Ir-60% Ir, 40% Rh の 3 種を使用した。

CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系の共融点は C<sub>3</sub>A-CA 系で CaO 49.35 wt%, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 50.65 wt%, 1360±5°C である。この系に CA<sub>6</sub>, CA<sub>2</sub>, CA, C<sub>3</sub>A, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO の 6 固相が存在する。(C: CaO, A: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の略号)

C<sub>3</sub>A は 1539±5°C で分解溶融し CaO と液相 (CaO 57.2 wt%, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 42.8 wt%) になる。CA は 1602±5°C で分解溶融し CA<sub>2</sub> と液相 (CaO 36 wt%, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 64 wt%) になる。CA<sub>2</sub> は 1762±5°C で分解溶融し, CA<sub>6</sub> と液相 (CaO 22 wt%, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 78 wt%) になる。CA<sub>6</sub> は 1830±15°C で分解し, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> と液相 (CaO 16 wt%, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 84 wt%) になる。

C<sub>12</sub>A<sub>7</sub> は 空気中 1392°C で Congruently に溶融し, また乾燥した空気中では 1374°C にて分解溶融し CA と液相になる。C<sub>12</sub>A<sub>7</sub> は 930~1350°C の間で炉内雰囲気中の水分と平衡する。赤外吸収によると 950°C で H<sub>2</sub>O の収着は最大になり, Ca<sub>12</sub>Al<sub>14</sub>O<sub>32</sub>(OH)<sub>2</sub> となる。一般の湿気存在下において CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系は 2 成分系でない。(表 2, 図 1, 文献 34)

(宗宮重行)

— 燃 料 お よ び 熱 —

**ナフサ吹込みによる高炉ガス富化**

(H. B. LLOYD, et al.: J. Iron and Steel Inst., (U. K.) (1966) March, p. 203~207)

最近の目覚ましい製鉄技術の進歩によりガスバランス上に大きな問題を生じてきた。これは高炉における着実な C.R. の低減の結果 B ガス自体の熱量が低下したこと, および逆に高温送風, 鋼塊の長時間均熱などにより燃料ガスがさらに多量に必要となつてきたためである。重油は以前からボイラー, 均熱炉などで使用されてはいるが, 現在のガス需給の逼迫は重油のみでは補い切れず, 石油生成物, 特に低温で蒸溜されるナフサを B ガス中に混合し, その熱量を上昇させようとするものである。ナフサは石油蒸溜の際に低温度 (115°C 以下) で得られるものであり, 扱いはガソリン並みで, B ガス流中に入れると完全にガス化するが, 大量吸込みには凝縮の問題がある。またコストは税金次第であり, 税が軽減されればガス不足時には十分有効な燃料となり得る。論文の内容はナフサの特性, とくにその物理性に関すること, 税率の問題, 石油工場から貯蔵タンク (450 t) までの輸送について, 貯蔵タンクの構造, 貯蔵タンクから B ガス本管までの配管, 吸込み装置, 吸込み制御装置, 吹込み手順などについて詳しく記述している。試験の結果, 吹き込み開始直後はノズルの詰りにより多少のトラブルはあつたが圧力の上昇, 制御方法の変更, ノズルサイズの改良などによりトラブルも解消し 5→10→15 Btu/ft<sup>3</sup> (=8.9 kcal/m<sup>3</sup>) と次第に富化率を上げて操業できるようになつた。結局ナフサの B ガス中への吹き込みによりガスカロリーが上昇し所期の目的であるガスバランスが保たれるに至つた。(塩原勝明)

— 製 銑 —

**黒鉛による酸化鉄還元の動力学について**

(H. K. KOHL and B. MARINÉEK: Arch. Eisenhüt-

ttenw., 36 (1965) 12, p. 851~859)

固体炭素による酸化鉄還元の動力学を、固体間の反応と、気相-固相間の不均一反応との両面から、包括的に解明することを目的とし、還元率の変化を、秤量による重量変化の把握と、反応生成物である  $\text{CO}_2$  ガスをマンメトリックに定量する方法とから追跡し、Boudouard 反応と還元反応との関連性を明らかにした。

実験は黒鉛ルツボに、黒鉛粒と Wüstite ( $\text{Fe}_{0.9}\text{O}$ ) 粒の混合物を充填し、窒素ガスを送りながら行ない、酸化鉄の薄片の場合は黒鉛粒の層内に埋め、 $\text{CO-CO}_2$  混合ガス雰囲気で行なわれる。実験温度範囲は  $1000^\circ\text{C}\sim 1200^\circ\text{C}$  である。

酸化鉄粒子の酸素と固体炭素との反応は、接触点で始まり、 $\text{CO}$  と  $\text{CO}_2$  から成る気相が形成される。還元反応の進行により、多孔質還元鉄相が Wüstite から分離し黒鉛と酸化鉄の接触は中断されて、双方の固体表面で不均一反応が進行する。その際、金属鉄の触媒作用により Boudouard 反応は促進され、還元速度は飛躍的に増大する。

還元速度は酸化鉄の表面積と、気相の  $\text{CO}_2$  濃度の平衡値との差に比例すると考え、速度定数の温度関数から活性化エネルギーは、還元初期で、 $81\pm 10$  kcal/mol、金属鉄の触媒効果の現れる還元曲線の急勾配な部分で、 $73\pm 5$  kcal/mol と求められ、Boudouard 反応に関する文献の報告と一致することから、還元反応は Boudouard 反応により律速されると思われる。

一方、 $\text{CO-CO}_2$  混合ガスによる Wüstite 薄片の還元においては、還元率は還元時間に関して、直線性を示し、還元率 70% の点から、反応表面積の減少、あるいは還元鉄層内の拡散過程の影響が現われ始め、還元速度は低下する。活性化エネルギーの値は、 $16\pm 4$  kcal/mol となり、Wüstite/ガス界面での化学反応が律速段階であると推定される。最後に、固溶体の共析反応の動力学モデルを利用して、海綿鉄生成の機構を説明している。(図15, 文献15) (近藤幹夫)

#### 高炉操業におけるコークス粒度の影響

(R. H. WHITE: Blast Furn. & Steel Plant, 54(1966) 3, p. 241~245)

充填層の通気性とガス分布は装入物の粒度範囲を小さくすれば改善されることは、ずい分以前に実験されているが、従来高炉では  $1/2$  in 以下の細かいコークスが有害であるとされている以外には、コークス粒度の影響を究明する研究がほとんどなかつた。これは主として、不整粒鉄石を使つてしかも通風性を確保するために大粒コークスを使わざるを得なかつたためといえる。近年の鉄石整粒技術の進歩に伴ない、事情は変わつてきた。最近、整粒鉄石を用いたときのコークスの最適サイズを調べる操業試験が U.S. Steel その他で行なわれた。

1961 年の Fairless 工場での試験は短期間ではあつたが、結果としてつぎのような効果が傾向的に認められた。(1) 均一に整粒された小粒コークス ( $3/4$  in  $\times$   $2$  in) の使用により、生産性もコークス比も改善される。(2) このような整粒小コークスの炉内圧への悪影響はほとんどない。(3) 小さく整粒された鉄石とともにこのようなコークスを使うと湯溜温度を管理しやすくなる。

1963 年 Gary 工場では、焼結鉄配合率 60~100% でコークスを従前の  $3/4$  in  $\times$   $4$  in から  $3/4$  in  $\times$   $2\frac{1}{2}$  in とし、試験した結果も同様であつた。

1965 年 Fairless 工場では粉コークスから篩分けた  $5/16$  in  $\times$   $3/4$  in の小粒コークスを一定周期で使うことを始めたが、半年後に月間コークス比最低を記録した。この月の操業諸元をそれまでの最低コークス比の月のそれと較べると、熱風温度は低く、天然ガス使用量は少なく、スラグ量は多かつた。にもかかわらずコークス比が下つたことが注目される。炉頂温度はこの月の方が相当低く、気相と固相の接触が良好であつたことがわかる。約 3% の小粒コークスの使用のみがコークス比低下の唯一の理由とはいへないが、好影響を与えたことは事実である。

1961 年 Fairless 工場で行なわれた試験では、整粒小コークスを使つても、鉄石の粒度範囲が大きいと生産性はかえつて低下することが示された。すなわち、すべての装入物の粒度範囲を狭くしてはじめて、個々の装入物の粒度の改善の効果が出るといえる。鉄石・焼結鉄・コークスをそれぞれ 2 つの粒度範囲にわけて、そのおのの最大最小粒度比を小さくし、これを同一高炉に装別装入する試験、粒度の大きいものと小さいものを別の高炉で使いわけの試験などを現在計画中であるが、その結果により最適原料サイズについての指針が得られることが期待される。(中野勝利)

#### 高炉のプログラム制御

(M. J. GREAVES: Iron and Steel Eng., (1966) Jan. p. 123~128)

高炉の大型化、高操業率化に伴ない、原料装入設備の制御方法も改良されてきた。1950 年にはコークス装入系統の自動制御が実用化されたが、鉄石に関しては、当時の制御機器であつた、継電路の接触部の耐性の点で問題があつたため、秤量車による切り出しを行なつていた。

原料装入全系統のプログラム制御は、半導体を利用した無接点論理素子の出現により可能となつた。素子を組み合わせ、論理回路、入力信号回路、記憶回路、出力信号回路に代表される諸回路を作り、さらにその回路の組み合わせにより、原料選択、荷重選択、炉頂装入制御、水分調節その他、すべての装入系統制御シーケンスを構成するものである。特に回路の標準化により、低価格でしかも互換が可能となり、現在多くの工場で同方法による自動制御を実施している。

プログラミングの方法にも幾通りかがあるが、まず、選択スイッチ方式の場合は、選択変更が容易に、確実にできる点で最も一般的であるが、選択範囲が限られるという欠点がある。1 サイクルあたり 10 回の装入選択が実用限度である。その点、原料選択をコーディングしたテープを用いるテーププログラミングの場合、設備増加をすることなく、選択回数を増やすことが可能であり、現在、1 サイクルあたり 200 回の装入制御を行なつている例もある。ただ、テープの作成、読取りを事前に行なう必要がある。カードプログラミングの場合、テープに比べ簡単であるが、カードの制御能力を増加するため、指示はすべてオンオフだけであることから、運転者にとつてその読み取りが難しく、現在あまり使用されていない。

以上のような、無接点論理素子回路の保全に関しては真空管式電圧計、オシロスコープ、モジュールテスターなど、特殊の器具が開発されており、また故障は大部分が機械部分に起こるのが通例であり、とくに保全上困難な点はない。その他、影響の大きい電気的外乱についてもシールド線などを使用することにより完全に防御できる。

以上に述べたごとく、高炉装入の自動制御化により、記録の収集整理、装入物の均一化、遠隔制御による高炉全系統の一元化などが可能となる。さらに将来、装入重量の増加が要求された場合、スキップに換え、コンベヤーベルトによる連続装入を行なう必要があるであろう。またその時点において、フィードバックを含めた完全自動制御も可能となろう。

#### 高炉におけるペレットおよび焼結鉱の比較操業試験

(Herbert POHL, et al.: Stahl u. Eisen, 86 (1966) 2, p. 65~76)

この報告では2つの問題、すなわち、a) 焼結鉱のペレットに対する比較評価、b) 個々の焼結鉱、ペレット間の比較評価、の2点を解明する目的で3種の焼結鉱と6種のペレットを用いた高炉での比較操業試験結果についてのべている。試験用高炉は2基で、それぞれ炉床径は7.5mと6.2m、羽口数は14本と12本、羽口径は150mmと180mm、有効内容積は910m<sup>3</sup>と663m<sup>3</sup>であつて、炉床負荷は2基とも700(kg・コークス/m<sup>2</sup>・hr)に限定された。装入割合はペレット、焼結鉱ともに全装入物中鉄分の50%を占めるよう一定に保たれた。約1年間操業した結果、装入物粒度構成の炉操業に対する影響の大きい点が判明し、特にコークス比について次の点が明らかにされた。すなわち、ペレットに関しては、物理的、化学的諸性状が一定であれば粒径の増大に伴つてコークス比は上昇することが確認され、焼結鉱については篩分けが不完全な場合はペレットよりも高いコークス比となるが十分篩分けを行なつた焼結鉱では最も良好なペレットにほとんど一致するコークス比に低下することが判明した。さらに粒径の低いペレットを用い、その装入割合を増した増産試験を行なつた結果、出鉄量は増大したが炉床負荷の上昇とともにコークス比が増加することが確認され、焼結鉱の場合の増産試験では炉況不調を起こし試験は中断されている。

操業結果と実験室的に得られた鉱石諸性状を比較した結果、ペレットと焼結鉱に対する必要条件として次の諸点が要求されている。焼結鉱については、(1) ホット・スクリーニングを行なうこと、(2) 焼結工場内での破碎と冷間スクリーニングにより焼結鉱を安定化させること、(3) 高炉前前でスクリーニングを行なうこと。ペレットについては、(1) 粒径を10~15mmのできる限りせまい粒度範囲にすること、(2) 耐圧強度は最低250kg/ペレット)であること、(3) タンブラー強度は少なくとも95%であること、(4) 還元速度は40% CO, 60% N<sub>2</sub>, 900°Cで還元した場合、少なくとも0.5(%/min)であること、(5) 5mm以下の微分部分は最高5%であること、(6) 以上のペレットに対する必要条件は本質的に貯鉱によつて左右されないこと。以上が指摘されている。

(植谷暢男)

## — 製 鋼 —

### 溶鉄中における酸化物系介在物の核生成

(M. L. TURPIN and J. F. ELLIOTT: J. Iron & Steel Inst. (U.K.), 204 (1966) Part 3, p. 217~225)

溶鉄中の非金属相が核生成し、成長する過程については、まだ十分研究されていない。しかも一般の脱酸剤添加法では鋼中酸素量や添加脱酸剤が溶鉄中でどのように変化しているかを確かむことが困難である。そこで、本研究においては、溶鉄温度と組成を厳密に管理した上で鋼中において酸化物が形成される過程を検討した。まず従来の核生成理論を検討し、ついで実験データと理論値との比較を行なつた。

以前から用いられている球形核生成のための仕事についての式はつぎのごとくである。

$$W = 4\pi\gamma^2\sigma + 4/3\pi\gamma^3(\Delta G/v)$$

ここで $\sigma$ は地と新しい相の間の界面張力、 $\gamma$ は粒子の半径、 $\Delta G$ は地と新しい相の間のギブスの自由エネルギーの差、 $v$ は新しい相のモル体積である。

用いた合金はその熱力学的性質のよく知られているFe-O-Al系とFe-O-Si系とした。溶鉄を金属珪素、アルミニウムで脱酸した場合、理論値とよく一致する。また溶鉄の冷却凝固に際しての酸化物核形成にも適応できることがわかつた。

実験結果と理論とを比較する場合、最も問題となるのは酸化物と溶鉄の間の界面張力の値である。酸化物と溶鉄間の界面張力の値は $\sigma_{\text{SiO}_2-\text{Fe}} \sim 1200-1300 \text{ ergs/cm}^2$ ,  $\sigma_{\text{FeO}-\text{Fe}} \sim 200-300 \text{ ergs/cm}^2$ ,  $\sigma_{\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Fe}} \sim 2400 \text{ ergs/cm}^2$ ,  $\sigma_{\text{FeC}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Fe}} \sim 1600-1800 \text{ ergs/cm}^2$ である。

形成される介在物の核はFe-O-Si系においては、0.2% Si以下ではSiO<sub>2</sub>の少ない鉄シリケートから成る均質核であり、0.3% Si以上ではSiO<sub>2</sub>が形成されることがわかつた。一方、Fe-O-Al系においては、均質核はAl約0.01%以下ではAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の少ない鉄-アルミ酸化物から成り、Al 0.03%以上ではAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を形成し、その中間ではこの両者およびFeO・Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(ハースナイト)から成るものと考えられる。

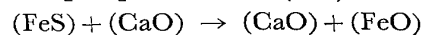
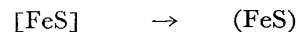
(渡辺靖夫)

### 脱硫速度におよぼすカルシウムカーバイドの影響

(P. A. HITCHCOCK and A. MITCHELL: J. Iron & Steel Inst.(U.K.), 204 (1966) Part 3, p. 226~229)

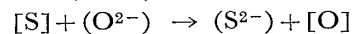
炭素飽和溶鉄ならびに炭素を含有しない溶鉄におけるカルシウム・カーバイドの脱硫速度を、種々の温度において検討している。合成スラグとしてAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 31.2%-CaO 39.8%-SiO<sub>2</sub> 28.9%が用いられている。

スラグと溶鉄の間の硫黄の分配はつぎの2段階の機構であらわされる。



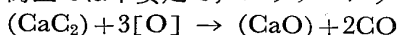
この3段階の占める割合は、スラグの組成、酸素ポテンシャル、物理的条件によつて変化する。

高シリカスラグの場合、脱硫のエンタルピーの値は低シリカにくらべて大きいものが得られているが、これは



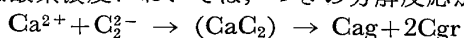
なる反応において、珪素と酸素の結合がとけることが律速段階になつてきていることで説明されている。

溶解は高周波誘導炉にて行なわれ、所定温度より急冷し、各元素の化学分析を行ない保持時間と反応速度の関係を求めている。その結果、カルシウム・カーバイドは脱硫速度にいちじるしい影響をおよぼすが、珪素の移動速度にはほとんど効果がないことがわかった。また、カルシウムカーバイドによる脱硫は、低炭素系の場合には高炭素系の場合ほど大きい効果はみられない。これは界面の酸素ポテンシャルに関係している。カルシウム・カーバイドは高温では不安定で、スラグ-メタル界面で



なる反応により容易に酸化されるものと考えられる。高シリカ、低炭素の場合は、いずれも上の反応を助成するため、脱硫の効果がなくなることになる。

低酸素濃度においては、つぎの分解反応が生じる。



そしてスラグ-メタル界面では



なる直接反応によりカルシウムポテンシャルを高めることになる。

カルシウムは溶鉄中に僅かしか溶解しないので、硫黄ポテンシャルが高い場合、反応は界面だけに限定される。このようにカルシウム・カーバイドによる脱硫反応においては界面への拡散が律速段階となっており、活性化のエンタルピーが小さい値を示すことが説明されている。

(渡辺靖夫)

## — 鑄 造 —

### 連続鑄造による中空鋼管の製造

(R. TARMANN and W. POPPMEIER: J. of Metals, 18 (1966) 4, p. 453~457)

連続鑄造の初期においては、最終製品の形状になるべく近い断面をもつように鑄造方案が考えられた。中空鋼管の連続鑄造法には大別して2通りある。その1はマンドレルあるいは芯金を用いるもので、鑄型中に水冷した心棒をおき、鑄型と心棒の間のリング状の空間に鑄込みその空間で外径と内径を決定するものである。その2は芯金を使わない方法である。これは溶鉄が凝固する際に外周部から凝固が進み、固体殻が生じた時に内部の溶鉄を流出させれば、一定厚さの殻が得られることから発展したものである。

本法においては、ピュレットを弓形に180°の弧に沿って彎曲させ、液体の芯の部分の鑄型内の溶鉄面と同じ高さになるようにして、一端上り引き抜き、連続した凝固殻を得るようにした。パイロットプラントとして外径150mm半径3mの弧のピュレットを作り、切断後矯正を行なっている。

とくに半径の小さい彎曲鑄型を除き、凝固方式は普通のものと同じ。冷却速度、肉厚は2次冷却装置によつて支配される。殻の生長は鑄型内の溶鉄面と同じ高さで停止するため、冷却条件、引抜き速度を適当にコントロールすれば、内径の様な管ができる。中央に溶鉄が常に存在するため、巣や偏析は生じない。

0.10~0.25% Cの炭素鋼、1% C 1.5% Crのボール

ベアリング鋼、18-8ステンレス鋼などについて試験鑄造した結果、均一な肉厚の管が得られた。横断面の組織をみると、ボールベアリング鋼では樹枝状晶が突き出して凹凸のはげしい表面が観察されたが、これは回転磁場をかけることにより防ぐことができた。

以上のように適当な冷却条件と鑄込み速度を選べば、任意の径の鋼管を製することができる。肉厚断面の大きいものは内部応力の除去に注意を払う必要がある。

(渡辺靖夫)

### リムド鋼およびセミキルド鋼中の酸化物系介在物の抽出について

(G. HOLEC and W. KOCH: Arch. Eisenhüttenw., 37 (1966) 2, p. 133~143)

リムド鋼およびセミキルド鋼については、介在物として生ずるヴスタイト固溶体 (Fe, Mn)O や [Fe, MnO]<sub>2</sub> SiO<sub>2</sub> などが化学的に不安定なために、ガス分析から得られる酸素量と抽出介在物から得られる酸素量との比較は良好な一致を示さない。

本実験では、これらの介在物の化学的または電気化学的抽出に関して検討を行なつた。まず純粋のヴスタイトの電極を溶製して、これについて化学的および電気化学的溶解挙動を追求し α-マトリックスからの Mn を含むヴスタイトの抽出についても考察を行なつた。さらに、このようにして抽出される介在物について、熱処理による相変化、酸素含有量、塩素処理による炭化物、硫化物の分離、塩素処理の酸化物におよぼす影響などを実験し、最後にヴスタイトだけでなくシリケート介在物をも含む鋼について若干の実験を行なつた。

これらの結果を要約すると;

リムド鋼または不完全キルド鋼で最も重要な酸化物系介在物として生ずるヴスタイトは化学的に不安定である。電解抽出のさいには不働態化する。したがつて中性 (PH=7.5) または弱塩基性 (PH=11) の電解液を用いて、適切な条件下で、短時間で電解を行えば、ほぼ完全にヴスタイトを抽出することができる。

一般にこのようにして抽出された残渣中には、ヴスタイトの他に、炭化物や硫化物などを含んでいるのでヴスタイトだけを取り出さなくてはならない。(ただし、本実験では、C, Sは少量であつて、焼鈍で鋼中に固溶されるので実際には問題ではない。) しかしこの操作は困難であり、普通用いられる塩素処理法では、ヴスタイトの構造は塩素の影響を受けて変化する。そこで、酢酸エステルとヨードトリクロライドの溶液を用いた。それによつてセメントイトはかなり速かに溶け去りまたヴスタイトもかなりおかされるが構造変化は生じない。

また、実験で用いたリムド鋼およびセミキルド鋼中のヴスタイトおよびシリケートは、800~1200°Cで200~2000時間の長時間焼鈍によつて顕微鏡的にも多少の変化を生ずる。すなわち、ヴスタイトや非晶質は消失して、結晶性介在物に変わる。X線回析によると、きわめて大きい変化をうけており、ヴスタイトは、800°C程度で固体反応によりオルソシリケートに変化し、さらにこれは、より高温での焼鈍によつて、メタシリケートに変態する。

(斎藤鉄哉)

## — 加 工 —

## 鋼のひずみ時効と脱窒

(J. F. ENRIETTO: J. Iron & Steel Inst. (U.K.), 204 (1966) 3, p. 252~258)

低炭素リムド鋼のひずみ時効現象はよく知られている。これらについては多数の実験と考察がなされており、鋼中に固溶している炭素と窒素に起因するものといわれている。本文は鋼を乾燥水素中で焼なますことにより、炭素量を変化させずに、窒素のみを鋼からひずみ時効が生じない濃度まで除去することができることを実験的に示し、さらに脱窒に要する臨界焼なまし温度についての理論的モデルを提出し考察を加えたものである。

試料は、C 0.08%, Mn 0.36%, P 0.010%, S 0.020%, Cu 0.040%, Ni 0.02%, Cr 0.02%, Mo 0.01%, N 0.004% のリムド鋼を 0.036 in に圧延したのを用い、ひずみ時効を定量的に表現するため、12%の予備ひずみを与えたのち、100°C で 1 hr 時効した試料としない試料の流れ応力 (flow stress) の差を時効指数として用いた。

針金を用いた予備実験の結果から、時効指数と窒素含有量の間に明らかな相関性が認められ、600°C で 1hr 水素中で焼なますと窒素は 0.0001% に低下し、非時効性となることが示された。さらに薄板材によつて同様な実験を行ない、時効指数と機械的性質の関係を求めた。

ついでこの脱窒現象の熱力学的検討を行なつた。N + 3/2H<sub>2</sub> ⇌ NH<sub>3</sub> の反応で脱窒が進行すると考えてその平衡定数を求め、α鉄中の窒素の拡散定数とその温度依存性を比較すると、たがいに逆であり、脱窒に最適な臨界温度が存在する。さらに窒素含有量、焼なまし温度、水素流量、ストリップ厚さ、時間の項を含む微分方程式を解き図示した。これらの理論的モデルにもとづいて、実験室的とオープンコイル法による工業的試験を行なつたが、いずれも理論値と良い一致を示した。

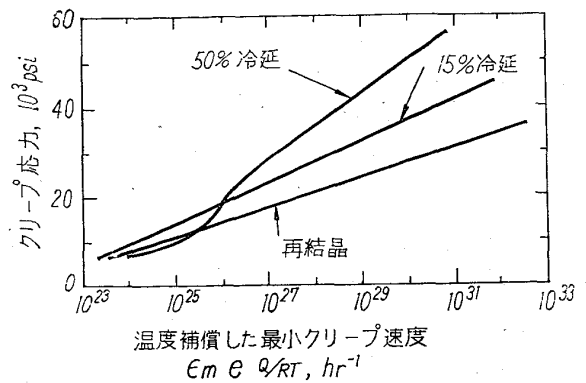
以上の結果から、臨界焼なまし温度は、試料の厚さを減らし、鋼の量を増し、アンモニアの除去速度を減らすと下げることができ、脱窒効率、試料を薄くし、鋼の量を増し、アンモニア除去速度を増すと高くなると結論された。(青木秀夫)

## 0.05% C 鋼のクリープ抵抗と顕微鏡組織におよぼす冷間加工の影響

(Alfred GOLDBERG: J. Iron & Steel Inst. (U.K.), 204 (1966) 3, p. 268~277)

0.05% C アルミキルド鋼の再結晶試料、15%冷延および 50% 冷延試料のクリープ諸性質を、応力 5.3~42 kg/mm<sup>2</sup> (7500~60000 p.s.i.)、温度 446°~597°C で求めた。試験条件のうちには、クリープ試験中に再結晶が起こるような試験温度も含まれている。第 1 図は ORR らが提出した関係を用いて温度補償をした最小クリープ速度と応力との関係であつて、最高のクリープ抵抗を有する試験片条件がわかる。

ふつうの焼鈍で再結晶が起こらないような温度では、冷延試料は最小クリープ速度で表わされるクリープ抵抗の改良が顕著であるが、その度合は応力減少とともに落



第 1 図 種試料のクリープ応力最小クリープ速度曲線の比較

ちる。再結晶が起こる高い温度では、過度の冷延は高い応力でのみ有効で、応力が下がると、50%冷延試料のクリープ抵抗は急減して、15%冷延および再結晶試料より低下する。しかし延性は低い応力のクリープではかなり高い。クリープ中に再結晶が起こる場合には、冷延試料のクリープ抵抗は再結晶試料に劣る。これは冷延試料のクリープ中における再結晶およびポリゴニゼーション反応で説明できる。すなわち、低応力のクリープでは、冷延試料は再結晶を起こし、そのとき生じる再結晶粒の大きさは、再結晶試料に生じる亜結晶と等しくなり、生じた大傾角結晶粒境界は亜結晶粒境界に比べて粒界せん断が大きくなるためである。いつばう高い応力のクリープではポリゴニゼーションが生じやすく、クリープ抵抗の改良となる。

ポリゴニゼーションの観察結果では、3 試料についてのその程度の相異は応力減少とともに少なくなる。またポリゴニゼーションによる亜結晶粒の大きさは応力増加とともに減じ、冷延状態および試験温度に依存しない。

50%冷延試料を低い応力でクリープしたときの、低いクリープ抵抗と高い延性は、微細な再結晶の粒界せん断が全体の変形を大きくするためと考えられる。

1) R. L. ORR, et al.: Trans. Amer. Soc. Metals, 54 (1961), p. 331

(大宝雄蔵)

## 液圧前方押し出し

(E. ONDRAČEK and E. PELAR: Metal Treatment, 33 (1966) 246, p. 91~100)

液圧押し出しの一般的解説および著者らの実験について述べたものである。

高圧の液体中における引張り試験などにより、多軸応力下では材料の塑性変形能が向上することが認められている。この性質を実際の加工に応用すれば、より大きな変形の加工や、あるいは普通の条件では加工不可能な柔らかい材料の加工が可能となる。かかる理由から前方押し出し加工を高圧の液体中に行なうことが試みられている。液圧押し出しでは圧力媒体である液体がピレットとコンテナあるいはダイスとの間に存在するため、普通の押し出しにくらべ外部摩擦が著しく減少する。その結果押し出し

に要する力は小さくなり、かつ押出されたものは均一な変形分布を有し、表面状態も良好となる。このように液圧押出しでは材料の変形能向上と同時に外部摩擦の減少も可能となる。したがって、もろい材料の押出しでは逆圧力（ダイスの出口側にかかる圧力）が必要であり、主として外部摩擦の減少だけを望むような材料に対しては逆圧力は不要である。

加工機としては基本的には、外部の加圧装置より圧力媒体の供給を受けるタイプ、直接コンテナ中で圧力媒体を加圧するタイプの2つがある。前者は構造が複雑で高価であるが逆圧力を与えることができ、後者は逆圧力は与えられないが構造が簡単で普通のプレスを利用することができる。著者らの実験で用いた加工機は後者のタイプに属し、チェコスロバキアの Žďar で設計したもので、最大圧力約 200 kg/mm<sup>2</sup>、コンテナ径 36 mm φ で 100 mm の長さのピレットを押出す能力をもつ。

実験は Zn/Al 合金、低炭素鋼、アルミニウム、Al Mg5 合金、チタン、チタン合金を押出し比 2~8 の範囲で押出した。圧力媒体としてステアリン酸、パルミチン酸、マイクロワックス、油、エマルジョン（水+5%油）を使用した。

その結果、圧力媒体は押出されたものの表面状態の良否を左右し、材料と圧力媒体の組合せによつては Pitting や圧力媒体の封じ込められた圧痕がその表面に現われる。しかしながら、圧力媒体の適当な選択により非常に良好な加工表面と均一な変形が得られ、押出しに要する力も普通の押出しに較べ小さくなる。この押出し力の減少効果は大きな押出し比において著しい。（田頭 扶）

#### フラットロールによる圧延品の欠陥管理

(C. J. MCLEAN: Blast Furn & Steel Plant, 54 (1966) 3, p. 231~240)

熱間冷間におけるストリップミルの鋼板製造工程で製品の表面品質を高めるには、単に製品検査だけでは達成されず、製鋼から出荷に到る生産の全工程についてそれぞれ細かな管理がなされねばならない。製鋼炉中における炭素量と温度の関係は出鋼段階では厳密に調整されねばならず、適度なりミングアクションにより内部性状の良好な鋼塊を製造する最適条件は炭素量 0.06%、出鋼温度 1580°C でこの場合注入温度は 1520°C となる。高炭素フェロマンガンの使用は中炭素フェロマンガンに比べて価格も安くリミングアクションを改善するため鋼塊の表面直下に介在する不純物を減少せしめ圧延製品の線状疵を減少する。マシンスカパーで取りきれないような大きな鋼塊表面欠陥は注入初期の溶鋼の乱流によるもので、長尺の鋼管または耐火紙製のモールドライナーを使用して乱流が直接鑄型に接触しないようにすれば防止できる。鋼塊のアバタ疵は注入初期の定盤からのスプラッシュもしくは注入途中の2次スプラッシュによつて生ずるもので一般にはマシンスカパーで完全に除去され得る程度のものである。分解圧延における鋼塊温度は明らかにスラブの表面品質に影響をおよぼしその最終温度をリムド鋼では 1140°C 以上、特殊キルド鋼では 1150°C 以上に規制すればアバタ疵、ワレ疵の発生率を減少せしめ最終の製品検査結果を著しく向上せしめる。

スラブ表面のスカーフ縞の発達にはスカーフヘッドと防焰壁の間の酸素の噴流によるもので、酸素の圧力によつて変化し 22 psig 程度の低圧の場合に有害な凹凸が最少となる。ホットストリップミルの加熱炉の操作はスケールによつてスラブ表面に残存する軽度の欠陥を除去するため僅かに酸化性の雰囲気とすべきである。しかし生成したスケールが水圧スプレーで容易に除去できる程度にしなければならぬ。水圧ディスクケーリング装置は粗圧延機の前と最終移送装置の前に必要で特に後者のスプレーは最低圧力 1800 psig が必要である。定常検査は Band 作業が終つてロールから外された直後に行なうことが望ましく、もしミルラインで疵が発生した場合ただちに是正処置をとり欠陥品の生産を最少にすべきである。その後の工程における主な危険は、酸洗ライン、冷間圧延機、temper roll などにおける掻き疵および絞り込みであるがこれらは通常設計の装置または少しの改良で大部分が除去され得る。（桐林武彦）

### — 性 質 —

#### 種々の溶解法で得た軸受鋼 100 Cr 6 の疲労挙動

(M. HEMPEL and E. HILLNHAGEN: Arch. Eisenhüttenw., 36 (1965) 12, p. 877~885)

大気および真空溶解した 1%C, 1.5%Cr 軸受鋼について回転曲げ疲労試験と引張圧縮疲労試験を行ない、溶解法と疲労強さとの関連性を調査した試験片の熱処理条件は 880°C × 1/2hr 油冷, 200°C × 1/2hr 空冷, 熱処理後の硬さは約 60 HRC である。

いずれの試験によつても真空溶解材の疲労強さは切欠の有無に関係なく大気溶解材の値よりも大きい。回転曲げ疲労試験による疲労強さは、溶解法、切欠の有無とは関係なく引張圧縮疲労試験で得た値にくらべて大きい。疲労破壊を起すのに要する繰返し回数の最大値は試験の種類によつて異なり、前者の場合は 200~300 × 10<sup>6</sup> であるが、後者の場合は一部の例外を除いて 100 × 10<sup>6</sup> 程度である。切欠の影響は大気溶解材の場合試験の種類によつて異なり、引張圧縮疲労試験で求めた fatigue notch factor (切欠のない場合の疲労強さ/切欠疲労強さ) β<sub>K</sub> は比較的大きな値をとるが、真空溶解材の β<sub>K</sub> はいずれの試験においても同様な値をとる。

X線回折で残留オーステナイトを定量した結果によると、試験前における残留オーステナイト量は 15~20% であるが、荷重の繰返し回数が多くなるにしたがつて順次減少し、破壊の際には試験前の値の約 50% になる。

従来の文献を参照して種々の鋼について抗張力と回転曲げ疲労強さとの関係を調べ、大気溶解材の場合には抗張力が 180~200kg/mm<sup>2</sup> 以上に増加すると疲労強さはむしろ減少すること、真空溶解材の場合には抗張力が 200kg/mm<sup>2</sup> 以上であつても抗張力が大きいほど疲労強さは大きいこと、大気および真空溶解材の切欠感受性は互いにほぼ等しいこと、などを明らかにしている。

(村田威雄)

#### オーステナイトでの NbC 析出の動力学

(J. BARFORD: J. Iron & Steel Inst. (U.K.), 204 (1966) 2, p. 134~141)



C, N を十分固定するに必要な Nb を添加したオーステナイト鋼の過飽和固溶体からの NbC の析出の動力学を熱膨脹法により研究した。

4×1×0.05 cm のシート状の試験片を 1300°C×1hr の溶体化処理後、685~850°C で時効した。この時効温度範囲は析出がほとんど転位上に生ずる場合(高温側)とおもに積層欠陥上に生ずる場合(低温側)とを含んでいる。

析出速度は全温度範囲内で正確に  $W=1-\exp[-(t/\tau)^n]$  の式で表わされ ( $W$ : 析出した溶質元素の割合,  $t$ : 時効時間,  $n$ ,  $\tau$ : 常数), 時間指数定数  $n$  は時効初期段階では 0.75, 後期段階では 1.0 である。また, 常数  $\tau$  は反応の温度依存性を含むことから, 析出の活性化エネルギーを求めると, 約 760°C 以上では  $W=0.05$  で 50 kcal/mol,  $W=0.50$  で 70.0 kcal/mol である。750°C 以下では  $W$  の値にかかわらず一定で 70 kcal/mol である。そして, この活性化エネルギー 50 kcal/mol, 70.0 kcal/mol はそれぞれオーステナイト中での matrix の自己拡散, Nb の拡散の活性化エネルギーとほぼ一致している。これらのことから, 高温での NbC の析出の初期段階は matrix の自己拡散により matrix の応力が除去される速度に支配され, 後期段階は Nb の拡散速度に支配される。低温では全期間を通して, Nb の拡散速度に支配される。

また, NbC の析出がほとんど転位上に生ずる場合とおもに積層欠陥上に生ずる場合とで本質的な差異がないことをも考察した。

さらに, 積層欠陥上での NbC の析出がある臨界温度以上では生じない理由を検討し, 高温では核生成が困難であり, また温度によつて matrix の自己拡散と Nb の拡散の相対速度が異なることがその原因であろうと考察した。(河部義邦)

#### 数種の純鉄の再結晶挙動

(J. D. BAIRD and J. M. ARROWSMITH: J. Iron & Steel Inst. (U. K.), 204 (1966) 3, p. 240~247)

20%以上の冷間加工を与えた低炭素鋼は 600~700°C で急速に再結晶するが, ある種の純鉄は再結晶がはるかに遅いことが知られている。この場合の 1 つの特徴は冷間加工前の加熱温度が 815~950°C のときに再結晶が最も早くなつて, 1010~1260°C では再結晶が再び遅くなることである。第 2 の特徴は Mn 量を約 0.2% まで高めると再結晶速度が非常に増加することである。このような特異な現象の原因を追求するために以下の実験を行なつた。

6 種の 13/16 in 熱間圧延丸棒純鉄を 40% 引抜き後再結晶挙動を調べた。それらの成分は S 0.005~0.0065%, N ≤ 0.004%, Si ≤ 0.01%, P ≤ 0.004%, Mn 0.005~0.02% の範囲にあり, O 0.0027~0.0052%, 0.0097~0.015%, 0.08~0.10%, C 0.005~0.007%, 0.025%, 0.08% の 3 レベルにした。

前加熱を行わずに冷間加工し, 750°C×1/2hr の焼鈍後, 引張試験を行なつた。その結果から求めた下降伏点と(平均粒径)<sup>-1/2</sup> の関係と X 線による試験から C と O いずれも低いレベルの試料は再結晶していないことが判明した。この低 C 低 O 鉄について冷間加工前の加熱の影響

を 800~1200°C×1hr の処理で調べ, 冷間加工後 650~750°C×1/2 hr 焼鈍では再結晶せず, 前加熱を同温度範囲で 24hr 行なつた結果, 800°C では完全に再結晶し, 850, 900°C では再結晶粒数が減り, 950°C で再び増加する。さらに 1000°C まで上げると減少することがわかつた。これより再結晶を遅らせる原因となつている元素は  $\alpha$  域の高温側で十分に固溶し,  $\gamma$  域の低温側では溶解度が減少すると考えられる。

光学顕微鏡検査で高 O 鉄は前加熱条件にかかわらず完全に再結晶するが, 真空中で 1360°C に加熱すると表面は球状酸化物が消失するため再結晶していないことがわかつた。酸化物が 1~2 $\mu$  の清浄な低 O 鉄では再結晶しにくい, 炭化物や 2~10 $\mu$  の酸化物が存在する試料では容易であることがわかつた。

電顕によつて焼鈍後の低 C 低 O 鉄について前加熱と最終焼鈍後の分散粒子の関係を調べた。前加熱しない場合は 20~40Å の粒子が亜粒界に存在し, 800, 850°C では約 250Å の粒子と等軸の 500~1000Å の粒子と 3000 以下の針状粒子が混在する。950, 1000, 900°C ではこの順序で粗大な粒子数が減少する。

以上からこの試料で再結晶が抑制されるのは, 焼鈍中に転位亜組織上に非常に微細に分散して析出する固溶元素によることがわかつた。電子線回折の結果この析出物は 5.24~5.25Å の格子常数をもつ (Mn, Fe)S であることがわかつた。

以上ある種の純鉄の再結晶遅滞の主な原因は再結晶の核として騰用する粗大な炭化物, 酸化粒子が存在しないことであり, 第 2 の因子は冷間加工前に固溶 S の存在することである。したがつて  $\alpha$  低温域, または  $\gamma$  低温域で前加熱して固溶を減少せしめれば再結晶が促進される。(斧田一郎)

#### オーステナイト鋼の機械的性質におよぼす積層欠陥上析出の影響

(H. J. HARDING and R. W. K. HONEYCOMBE: J. Iron & Steel Inst. (U.K.), 204 (1966) 3, p. 259~267)

Ti, Nb, V, U を添加した種々の組成の 18Cr-10~12 Ni 系, 15Cr-35Ni 系の高純度オーステナイト鋼を積層欠陥に関係した析出または転位上に析出する条件で熱処理し, それらの析出形態の常温および高温機械的性質におよぼす影響を検討した。

V は積層欠陥に関係しない全面析出を促進するため, U は積層欠陥エネルギーを下げるために添加した。試料は 1300°C で溶体化処理後, 積層欠陥上の析出が最もさかんな 700°C で 1000hr まで時効して, 常温および高温引張試験を行なつた。また組織を電顕直接観察法によつてしらべた。

常温強度は, 700°C での時効により積層欠陥上の析出が増加すると韌性を大きくそこなうことなくかなり増加する。また, a) 時効処理に先だち常温で軽く塑性加工する, b) U (0.5 wt%) を少量添加する, と強度はさらに増加する。この 2 つの方法は結局は 650~800°C での時効に際して, 積層欠陥密度を増加させることである。そして, その強化機構として, 積層欠陥にそつた細かい炭化物の分散による強化と積層欠陥そのものの存在によ

る強化の2つの機構を考察した。

高温強度は全面析出よりも積層欠陥上の析出によるほうが大きく増加する。また、積層欠陥上の析出は熱的に安定で、700~800°Cでの軟化傾向が小さい。さらに、溶体化処理材を650~800°Cで低歪速度( $2.5 \times 10^{-8} \text{S}^{-1}$ )で引張ると引張試験中に積層欠陥上の析出が生じ強化される。これらのことから、実際にはクリープ試験を行なつてはいないが、積層欠陥エネルギーを下げるように成分を選定し、積層欠陥密度を増加させる方法をこうじると高温強度を高められるであろうと考察した。

また、500~800°Cの高温引張試験でノコギリ状の応力-歪曲線を示すのは析出物により転位がピーニングされるためであるとも考察した。(河部義邦)

#### 普通鋼のクリープ挙動とクリープ破断強度におよぼすNの影響

(H. FABRITIUS and E. BAERLECKEN: Stahl u. Eisen, 86 (1966) 6, p. 354~363)

平炉、酸素上吹転炉およびトーマス転炉で製造された化学成分、0.07~0.18% C, ~0.27% Si, 0.38~0.60% Mn, 0.011~0.067% P, 0.011~0.057% S, 0.002~0.033% Al tot の Al キルド鋼, Si キルド鋼およびリムド鋼の400°Cでのクリープおよびクリープ破断強度におよぼす0.005~0.014%のN量の影響を検討した。また、クリープ試験に先だち、種々の熱処理を行なうことによりNを窒化物として析出させ、そのNの存在形態がクリープ強度にどのように影響するかをも検討した。

まず、Nの存在形態、特にmatrixに固溶しているN量におよぼす各熱処理の影響を検討するため、種々の熱処理をほどこした試料を20°Cと200°Cで引張試験した。このことは、matrixに固溶しているN量が多いほど、時効感受性は大きく、そして時効感受性があれば200°Cの引張強さは20°Cでの引張強さより大きくなるはずであるとする考えに基づく。その結果、Alキルド鋼では900°Cで焼準した状態ではNはほとんどAINとして析出しており、1100°C焼準状態では多くのAINはmatrixに固溶する。Siキルド鋼では900°C焼準状態でNはほとんどmatrixに固溶しているが、さらに600°Cで1000hr時効するとSi窒化物として析出してくる。リムド鋼では900°C焼準状態、600°C 100hr時効状態ともNはほとんどmatrixに固溶している。そしてこれらのNの存在形態は一部化学分析によつても確認された。

matrixに固溶しているN量は普通鋼の400°Cでのクリープおよびクリープ破断強度に著しい関連性があり、matrixに固溶しているN量が多いほど、直線的にクリープおよびクリープ破断強度は増加する。そのさい、他の共存元素、とくにMnの共存による効果もあるとは考えられるが、本実験では確かめられてない。NをAINとして固定すると高温強度は著しく低下し、1000°Cから焼準し、AINを固溶させると改善される。また、Siキルド鋼を600°Cで長時間時効してSi窒化物として析出させても高温強度は低下する。(河部義邦)

#### 高温用高クロム鉄

(J. W. BOYES: Iron & Steel, 39 (1966) 3, p. 102~109)

本論文は、耐熱性、高温耐食性または耐摩耗性の高クロム鉄の中で一般的な12~38% Cr, 1.0~3.0% Cの成分のものに関して高温における組織、諸性質を調べたBCIRAの研究である。主な結果はつぎのようである。

【組織】 Fe-Cr-C合金の状態図は研究者により異なるが、BungardのCに関する縦断面状態図は $\gamma$ 領域について本研究と一致した。高クロム鉄は、化学成分により変態の有無を生じ、基地組織、炭化物の析出状態も広範囲にかわる。Siは、組織の安定化・耐酸化性の向上に推奨されるが、本研究では $\sigma$ 相化を助長することがわかつた。

【高温安定性】 25% Cr鉄は高温長時間保持により3種の脆化が現われる。1は最も有害な $\sigma$ 相化で、これはAl添加で抑制できる。2は475°C脆性であるが、通常は実用的に問題ない。3は800°C以上の脆化で、これは析出に関連した時効現象と考えられる。

【室温および短時間高温性質】 高温でオーステナイト化する合金は、強度・延性が大きいが不安定なため高温用には不適である。Niを含むオーステナイト型は、高温で安定であるが、フェライト型に較べて強度・延性がやや向上するだけで価格の点から実用化はむずかしい。

【耐熱サイクル性】 高クロム鉄は、物理定数・機械的性質からみて苛酷な熱衝撃に弱い。他の耐熱性合金などに較べると熱疲労に強い。熱亀裂の発生は、C, Si量-特にC量の増加とともに促進されるが、共析炭化物の分布を適当にすることによつて制御できる。

【高温耐摩耗性】 各種高クロム鉄の高温硬さ試験結果より、マルテンサイト系合金は500°C以上で高硬度長所を失うが他の合金より高温耐摩耗性にすぐれている。

【今後の高クロム合金】 化学成分 Cr 0.28~0.30, C 0.9~1.1, Si 0.5 max, Mn 0.5 max, S 0.05 max, P 0.05 maxの高クロム合金は、高温で延性は小さいが強度が大きいので今後広範囲に使用されるであろう。

(高梨安弘)

#### オーステナイト粒度の細粒化による強化鋼

(R. A. GRANGE: Trans. Amer. Soc. Metals, 59 (1966) 1, p. 26)

非調質鋼においては、その降伏応力と結晶粒の直径とはHall-Petchの関係式に従うことが知られている。

調質鋼の場合通常得られる粒度の範囲(前オーステナイト粒度A.S.T.M 5~10)では、強度におよぼす粒度の影響はあまりはつきりあられない。

著者は新開発の熱処理法により多くの鋼種において非常に細かいオーステナイト粒度を得て、その強度・靱性への寄与を明らかにした。

この超細粒化(A.S.T.M 13~15)は、安定なオーステナイト温度の下限に近い温度で加工を与え、後再結晶をおこなわせる方法および短時間の周期でオーステナイト化を反覆せしめる方法、あるいはその両方を組合せたもので達成される。供試材は、AISI 1045, 8640, 8650, 4340, 4310, 302などで主としてAISI 8640について種々の熱処理をほどこして前オーステナイト粒度の強度・靱性、熱処理特性におよぼす影響を調べた。

恒温変態、焼準焼戻、焼入焼戻をおこなつた場合共通



して指摘されることは、前オーステナイト粒度の細粒化は引張強さよりは降伏応力にたいして、より大きな効果を持つということとその寄与は低温焼戻マルテンサイト組織のものが最大でベーナイト組織のものが最少であった。引張強さ、伸びは変態組織の種類によつて左右される度合いが強く、例えば 1200°F 恒温変態では、細粒になるほどパーライト段階が短時間側へ移項することに關連して初析フェライト量に依存する。

超高張力の実用調質鋼 (AISI 4310, 4340, 8650) について降伏応力におよぼす超細粒の影響を調べた結果、各鋼種について実質的にその寄与率は等しく、オーステナイト粒の平均直径  $d_T$  と降伏応力  $\sigma_{ys}$  との間に

$$\sigma_{ys} = \sigma_0 + 3000d_T^{-1/2} \quad (<400^\circ\text{F})$$

の關係が得られた。

このように焼戻マルテンサイトの強化は、前オーステナイトの超細粒化による粒界の障壁効果によつてなされていることが上記式より示唆された。このさい大きな粒度のものにくらべてその靱性の減少はあまり小さくなく、超高張力鋼の強化が靱性の損失なしにおこなわれるといえる。

(吉松史朗)

#### Fe-Ni-Co 合金の時効硬化と組織

(J. R. MIHAUSIN: Trans. Amer. Soc. Metals, 59 (1966) 1, p. 60)

マルエージング鋼として用いられる Fe-Co-Ni-Mo 系よりも単純な、Fe-Ni-Co 系の時効硬化機構を調べるために、硬さと組織を關連させて研究した。

アルゴン雰囲気高周波炉で、おのおの 100 g 溶解し、脱酸剤として Ti を 0.2% 添加した。これらの合金の組成は 30~95% Fe-0~40% Ni-0~65% Co である。2, 100°F 4hr 溶体化処理した試料と、さらに 900°F 3 hr 時効した試料の硬さを測定し、その差を時効硬化能として、3 元状態図上に示した。Fe に Ni および Co を添加するにつれて、フェライト→massite+オーステナイト→マルテンサイト+オーステナイトと組織が変化する。massite は、Fe-Ni 系にみられるような bcc 構造の massive transformation によつて生じた組織をいう。組織は、光学および電子顕微鏡、X線回折により調べた。強い時効性は 19~28% Ni-18~32% Co の組成範囲で生じ、時効後には組織はマルテンサイト+オーステナイトになる。

時効硬化機構を追求するため、上の種々の合金のうち時効性の強い 2 種の合金を選び、大気溶解し、10ポンドのインゴットに鑄造した。この合金について、X線回折中性子回折、光学および電子顕微鏡観察などを行なつた。中性子回折には圧延した板を用い、アルミ薄にはさんだ Fe 粉末を比較材とした。合金の組成は、Fe-22.7% Ni-19.3% Co および Fe-19.0% Ni-28.5% Co である。X線回折によつて、前者のオーステナイトの体積比を測定した。時効前はわずかであるが、時効によつて、15% に増し硬さは最高となつた。時効時間が増すとさらに増えるが凝集し、硬さは減少した。またこの試料を 24hr 時効すると X線回折では現われない規則格子線が中性子回折によつて観察され、B 2 型に一致した。しかしこのほかに、付加的な回折線があるため、B 2 型の変形であると思われる。B 2 型を修正して計算すると一致したが逆

に余分の線が算出される。これはオーステナイトの析出を考慮しなかつたためであろう。以上のことからこれは DO<sub>3</sub> 型の変形である Fe<sub>2</sub>NiCo の構造の規則格子であると推定される。また溶体化処理のみでも弱い線が出ており、規則格子が少量存在すると思われる。もう 1 つの合金には、時効前後ともに 25% のマルテンサイトが含まれる。レプリカ観察では、時効前に析出物はなく、時効後にあらい繊維状および細かい針状の析出物がみられる。制限視野回折により、これがオーステナイトであることがわかつた。

時効硬化は、オーステナイトの析出、規則格子化によると結論される。

(沼田英夫)

#### マルエージング鋼の Ni の 1 部を Mn でおきかえた合金について

(W. R. PATTERSON, et al. Trans. Amer. Soc. Metals, 59 (1966) 1, p. 71~84)

マルエージング鋼には多量の Ni が用いられている。一方 Fe-Ni と Fe-Mn 合金系の平衡や相変態の挙動には類似性があり、Ni と Mn のおきかえはステンレス鋼では行なわれている。しかしマルエージング鋼の Ni を Mn でおきかえる可能性については今までに示されていない。Mn の添加は合金を脆化させるので望ましくないという DECKER らの報告があるが、この研究は Fe-Ni-Mn 合金の一般的研究の 1 部として 18Ni マルエージング鋼の Ni の一部分を Mn でおきかえ、その影響について研究したものである。

Ni, Mn, Co などの含有量を変えた試料をタングステンアーク溶解炉 (60 g) と高周波溶解炉 (15lb) により主としてアルゴン雰囲気中で溶解した。前者の試料は硬度測定、後者の試料は機械的性質の測定に用いた。機械的性質は平滑引張試験片と切欠引張試験片によつて行なつた。平滑試験片は直径 6.4 mm, ゲージ長さ 50.8 mm のもので、切欠試験片は直径 6.4 mm のものに角度 60° で切欠底部直径 4.5 mm の切欠を入れ、その切欠半径を 0.015~0.025 mm としたものである。この場合応力集中係数は約 10 である。

硬度測定の結果、18Ni マルエージング鋼の Ni は Ni 3 に対し、Mn 1 の割合でおきかえることができ、Ni の 1 部を Mn でおきかえても時効後同等の高強度のものが得られることがわかつた。そして機械的性質の最もよい組合せは Fe-12.5Ni-2Mn 鋼で得られ、その性質は伸び 6~7%, 絞り 53~60%, 降伏強さ 150~158 kg/mm<sup>2</sup>, 引張強さ 160~166 kg/mm<sup>2</sup>, 切欠引張強さ 242~251 kg/mm<sup>2</sup>, NTS/TS 比 1.50~1.53 であつた。引張強さは Mn と Co が增加するにしたがつて増加するが、切欠強さは Mn と Co の組合せに關係があり、ある値で最大値を生じる。Mn が 2.25% 以上の場合には Ti (0.4% 以上のとき) と Co は切欠強さと靱性を低下させる。

0.1~0.5% の V は附加的な強化元素として、また Ti とおきかえる元素として有効である。また V を添加すると、切欠強さを低下させないで 3% まで Mn を増加させることができる。3% Mn と 0.2% V を含むものは約 190 kg/mm<sup>2</sup> 以上の引張強さと約 260 kg/mm<sup>2</sup> 以上の切欠強さをもつ。

なお高い切欠強さを保つためには Ti (V を含まない場合) Al, Si および C はそれぞれ 0.4%, 0.20%, 0.15%, 0.03% 以下にすべきである。(安中 嵩)

### — 物理冶金 —

#### bcc 多結晶における摩擦応力の決定

(M. HOLZMANN and J. MAN: J. Iron & Steel Inst. (U.K.), 204 (1966) 3, p. 230~234)

低炭素鋼の摩擦応力(friction stress)を求める方法として、一般につきの2つが知られている。1つは Petch-Cottrell の式,  $\sigma_{Lys} = \sigma_i + K_y D^{-1/2}$  から  $D^{-1/2} \rightarrow 0$  となる点, すなわち,  $\sigma_{Lys}$  対  $D^{-1/2}$  のグラフの応力軸から求める方法, 他は結晶粒度一定の材料の応力-ひずみ線図のリュウダースひずみを越える部分を対数座標にプロットし, 弾性線に直線的に外挿する方法である。しかしこの2つの方法から得られた摩擦応力の値は一般には異なり, 外挿法の値には結晶粒度の影響が含まれることが示された。そこでリュウダースひずみを越えた flow stress の結晶度依存性から, 摩擦応力を求める方法を提出して比較検討した。

実験材料として 0.07% C を含む鋼を用い, 引張ひずみを与えたのち 750°C で 10hr 再結晶させるか, 920°C からの冷却速度を変えて焼なまし, 結晶粒度の異なる材料を造った。引張試験は精密電子管式引張試験機で行ない, 応力-ひずみ線図から上述の方法で摩擦応力を決定

して解析した。得られた結果はつぎの通りである。

1) 異つた方法で得られた摩擦応力  $\sigma_i$  の値は, それぞれ異なつた値を示した。

2) 真空応力  $\sigma_f$  と真ひずみ  $\epsilon$  が,  $\sigma_f = K\epsilon^n$  の形で示される関係を用いる外挿法は, 低ひずみ領域で上式からのずれが大きくなり最も不適当であつた。同時にこの方法で求めた  $\sigma_i$  は結晶粒度によつて異なる値を示した。

3) 長範囲応力場に基因する応力  $\sigma_\mu$  が,  $\sigma_\mu = \alpha_1 \epsilon_p^n$  (ここで  $\epsilon_p$  は塑性ひずみ) の関係で表わすことができるならば, flow stress  $\sigma_f = \sigma_0' + \alpha_1 \epsilon_p^n$  ( $\sigma_0' = \sigma_i' + K_f D^{-1/2}$ ) の関係が成立し, リュウダースひずみを越えた変形プロセスから  $\sigma_0'$  を決定することができる。この  $\sigma_0'$  は摩擦応力  $\sigma_i'$  と  $K_f D^{-1/2}$  の成分を含み, これによつて粒度の影響が表わされる。したがつて, 1つの結晶粒度についての引張線図から摩擦応力を決定することはできない。

4)  $\sigma_0'$  を求める2つの方法を示したが, この値は係数  $n$  を定める精度に大きく影響される。

5)  $\sigma_0'$  の値を  $D^{-1/2}$  に対してプロットし, 応力軸の切片から求めた  $\sigma_i'$  の値は, Petch-Cottrell の関係から求めた値より低かつた。この相違は, リュウダース帯の先端におけるひずみ速度が, flow stress 領域におけるよりも高いという理由によるものであろう。

(青木秀夫)

## 英国鉄鋼協会 World Calendar のお知らせ

### — Word Calendar of Forthcoming meetings : metallurgical and related field —

英国鉄鋼協会では上記の World Calendar を発行しており, 広く各国の鉄鋼関係者に利用されています。

この World Calendar は鉄, 非鉄, 生産, 加工, 各種金属の特性を工学的, 技術的, 使用目的方面から追究し開催される世界中の会議の情報を伝えています。

本協会会員各位にも有効にご利用いただきたく下記のとおりお知らせいたします。

#### 記

- |                 |                  |
|-----------------|------------------|
| 記載内容: 1) 日付     | 6) 申込方法          |
| 2) 場所           | 7) 参加料           |
| 3) 会議のテーマあるいは題目 | 8) 使用国語          |
| 4) 主催団体名        | 9) 前刷や議事録の手配について |
| 5) 問い合わせ先住所     |                  |

発行回数: 年間 6回

記載形式: 会議は年月日順に記されており, 1回の発行ごとに2年先までの会議が 1) テーマ別 2) 開催場所別 3) 主催団体別の3種類の索引によつて整理掲載されます。

会 費: 1年間(1月~12月) — £ 5.5s (船便送料含む)

申 込 先: The Iron and Steel Institute,  
(World Calendar of Forthcoming meetings),  
4 Grosvenor Gardens, London, S. W. I.