

Fig. 5. Relation between  $\log K_{Si}$  and percent nickel.

らかにするための一助として Ni, Cr のモル比が 0.42 ( $N_{Ni}/N_{Cr}=0.42$ ) となる Ni-Cr 合金を溶製しこれを適時鉄で稀釈し Fe-Cr-Ni 合金における Si-O の平衡を調べた。この実測値と先に示した活量係数を用い、本系の平衡定数を計算した結果、10% Cr, 5% Ni までは実験誤差  $\pm 3\sigma=0.13$  の範囲で WAGNER の式により計算した値とほぼ一致するが、さらに合金濃度が高い範囲では大きく偏位した。

終りにあたり本実験にご協力下さった西坂博工学士に深謝の意を表します。

#### 文 献

- 1) J. E. ELLIOTT and M. GLEISER: Thermochemistry for Steelmaking, Vol. I p. 467, p.471, p.575
- 2) 三本木, 大森: 金属学会誌, 21 (1957), p. 269.
- 3) D. A. KAY and J. TAYLOR: Trans. Faraday Soc., 56 (1960), p. 1372
- 4) D. C. HILTY and W. CRAFTS: Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng., 188 (1950), p. 425
- 5) N. A. GOKCEN and J. CHIPMAN: ibid, 194 (1952), p. 171
- 6) 的場, 郡司, 桑名: 鉄と鋼, 45 (1959), p. 1328
- 7) 小島, 佐野: 鉄と鋼, 50 (1964), p. 880
- 8) 不破, 萬谷: 未発表
- 9) C. A. ZAPFFE and C. E. SIMS: Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng., 154 (1943), p. 192
- 10) 坂尾, 佐野: 金属学会誌, 23 (1959), p. 671
- 11) H. CHEN and J. CHIPMAN: Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng., 38(1947), p. 70
- 12) 的場, 桑名: 鉄と鋼, 51 (1965), p. 163
- 13) 坂尾, 佐野: 金属学会誌, 26 (1962), p. 236
- 14) J. CHIPMAN: Discuss. Faraday Soc., 23 (1948), No. 4
- 15) 坂尾, 佐野: 金属学会誌, 26 (1962), p. 31
- 16) 的場, 萬谷, 後藤: 鉄と鋼, 47 (1961), p. 1322

17) 的場, 桑名: 鉄と鋼, 47 (1961), p. 1326

18) H. A. WRIEDT and J. CHIPMAN: Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met. and Pet. Eng., 206 (1956), p. 1195

#### 一 討 論

【質問】 日本冶金 鴨田朝雄

Si 脱酸の生成物が、たとえば MgO ルツボの場合、ルツボ材質の影響を受けて pure な  $SiO_2$  でなくなるのはルツボの大きさがどの程度までと考えるべきか。

ルツボの大きさなどの程度以下であれば  $a_{SiO_2}$  が unity でなくなるのか。

【回答】

MgO 坩堝について考えると、本研究は内径 25 mm の坩堝に装入された 100 g の溶鋼に対し、0.5%Si を添加したものであり、脱酸生成物の観察は行なっていない。

Si 脱酸におよぼす坩堝材の影響については、FISCHER<sup>1)</sup>と川和ら<sup>2)</sup>による報告がある。FISCHER らは 4 kg の溶鋼に 0.3%Si を添加した結果、 $SiO_2$  坩堝の場合よりも濃度積は低くなることを示している。この場合には MgO 飽和の FeO スラグが存在しているため  $a_{SiO_2} < 1$  と考えられる。一方、川和らによれば、5 kg の溶鋼に対し、0.3%Si を添加したが、濃度積は  $SiO_2$  坩堝の場合に一致している。この場合には鋼浴上面には脱酸生成物しか存在していない。そのため  $a_{SiO_2}=1$  と考えられる。

このように溶解量が同程度であつても生成するスラグによつて脱酸生成物の活量は変化するため、 $a_{SiO_2}$  が unity であるかどうかは、坩堝の大きさよりも存在するスラグの組成と、溶鋼がその組成のスラグと平衡にあるかどうかによって依存するものと考えられる。

#### 文 献

- 1) W. A. FISCHER and M. WAHLSTER: Archiv. Eisenhüttenw., 28 (1957), p. 601
- 2) 川和, 大久保, 笹島, 郡司: 鉄と鋼, 51(1965), p. 774

### (91) 鉄鋼の 1100°C から溶融点に至る温度範囲におけるクリープの測定

横浜国立大学工学部

工博○沖 進・佐藤 一雄

Determination of Creep Rate of Iron and Steel at Temperatures above 1100°C to the Melting Point

Dr. Susumu OKI and Kazuo SATO

#### 1. 緒 言

鉄鋼の 1200°C 付近までの高温における応力、ひずみおよびひずみ速度の間の関係は高温塑性加工における変形抵抗を知るためにかなり研究されている<sup>1)~3)</sup>。しかし鑄造や溶接における高温割れや寸法不良発生の機構を知るためには融点付近をも含む高温での応力、ひずみおよびひずみ速度の関係を研究することが必要である。この場合には塑性加工の場合に比して、ひずみおよびひずみ速度は幾ケタも小さく、クリープが対象となる。鉄鋼の 1100°C 以上でのクリープデータはほとんど発表さ

れていないことから、著者らは高温クリープ試験装置を設計製作し、種々の鋼の定荷重圧縮クリープ試験を1100°C以上の温度域 $10^{-3}$  mmHgで行なった。金属の高温でのクリープはなかば実験的なかば理論的な式、 $\dot{\epsilon}_s = K\sigma^m \exp(-Q_c/RT)$ にしたがう。ここで $\dot{\epsilon}_s$ は定常クリープ速度、 $K$ は温度応力によらない値、 $\sigma$ は応力、 $m$ は応力指数、 $Q_c$ はクリープの活性化エネルギーで自己拡散の活性化エネルギーに等しいとされている。 $R$ 、 $T$ はそれぞれガス定数、絶対温度である。実験データをこの式にしたがって整理した。

2. 実験方法

2.1 実験装置

装置の模式図を Fig. 1 に示す。高温で強度を受け持つ部分は黒鉛で作り試験片は焼結アルミナを介して圧縮力を受ける。加熱には黒鉛発熱体を用い、温度調節器、電磁開閉器および抵抗箱を組み合わせた on-off 制御により試験中の温度幅を5°C以内に抑えることができる。空実験により装置のクリープひずみはまったくないことを確かめた。試料温度と指示温度との差は7°C以内であることを、純Cuおよび純Ni試料を挿入しての溶解により確かめた。試料の長さ変化は抵抗線式変位トランスデューサと自動平衡式記録計とを用いて記録した。

2.2 試料

試料はS20C、電解鉄、S55C、4%珪素鉄の4種で、電解鉄、4%珪素鉄は大気中溶解後、鍛造、焼鈍の後 $11.5\phi \times 30$  mmの圧縮試験片に機械加工した。高温でのクリープ試験であることから試験片の加工履歴は問題とならないとの考えからS20C、S55Cは市販の鋼材をそのまま機械加工し試験片とした。

2.3 実験方法

基底応力 $0.006$  kg/mm<sup>2</sup>をかけたまま試料加熱を開始し、約40 minで試験温度の5°C以内に達し、それから30 minの後、低応力から順次負荷する。クリープ曲線は負荷開始後ある時間(多くは15 min間程度)クリープ速度の漸減する遷移部分を示した後一定のクリープ速度を示す。この速度はその後5hrの後も変わらない。本実験ではこの速度を定常クリープ速度として扱った。同一試験片でいくつかの応力で実験した場合が多いが、その場合実験手順として段階的に逐次応力を増す方法をとった。なお荷重負荷手順をいろいろと変えて実験を行なった結果、逐次応力を増す限りにおいて定常クリープ速度におよぼすひずみ履歴の影響は認められず、速度は温度と応力とのみに依存した。

3. 実験結果

定常クリープ速度と圧縮応力との関係を Fig. 2, Fig. 3 に示す。同一温度での両者の対数はわずかのばらつきで良い直線関係を示す。直線の傾きから求めた応力指数 $m$ 値は2.2~3.4の範囲にあり、この範囲でいくらかの温度依存性が認められた。

なお鋼種による $m$ 値の変化は同一鋼種内の变化より大きくはなかつた。Fig. 4はFig. 2, 3の結果を横軸を絶対温度の逆数とし整理しなおしたもので、直線は等応力線である。等応力線は、応力に依存しない傾きをもつものとして求めた。直線の傾きからクリープの活性化エネルギーが求められ、S20C、電解鉄、S55C、4%珪素鉄においてそれぞれ81.8kcal/mol, 73.0kcal/mol, 76.0kcal/mol, 77.9kcal/molの値となつた。

4. 実験結果の検討

4.1 定常クリープ速度と応力との関係

4%珪素鉄と他の3つの鋼種とで同じクリープ速度に対するクリープ抵抗に大きな差が認められるがこの温度

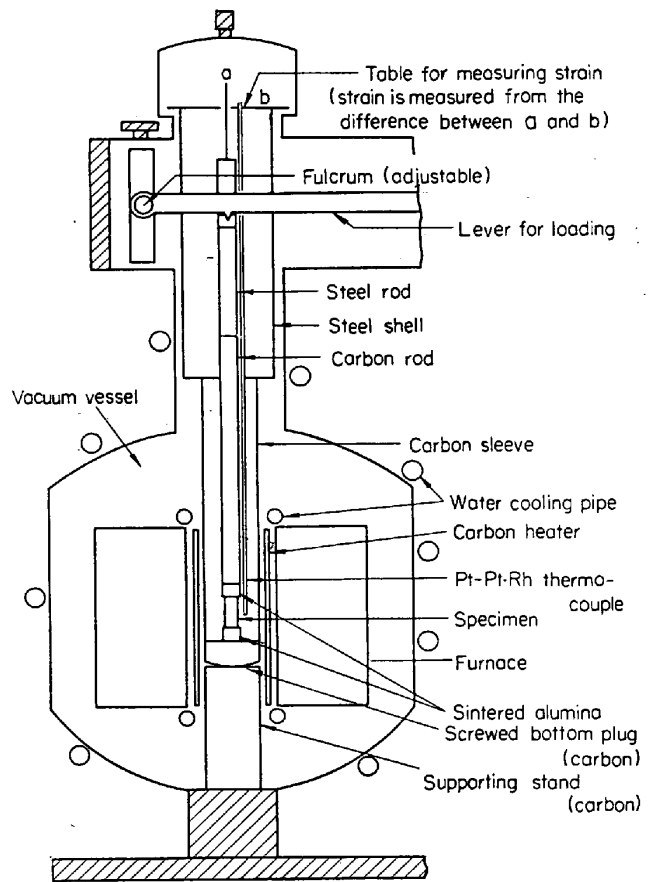


Fig. 1. Schema of testing apparatus.

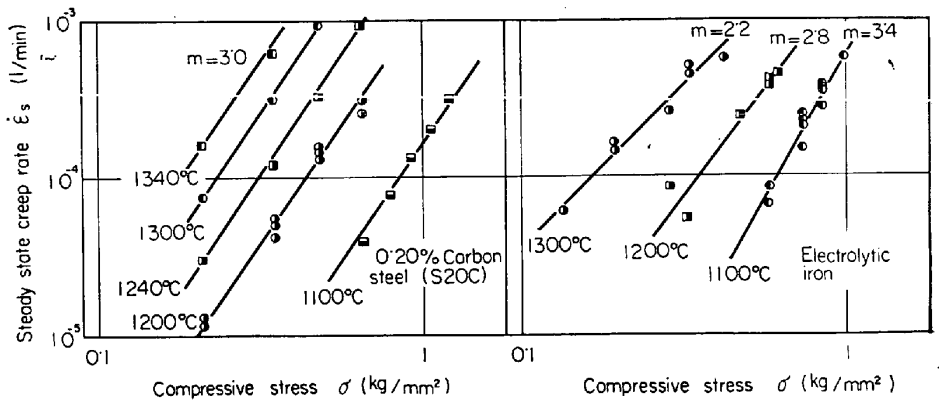


Fig. 2. Correlation of steady state creep rate and compressive stress.

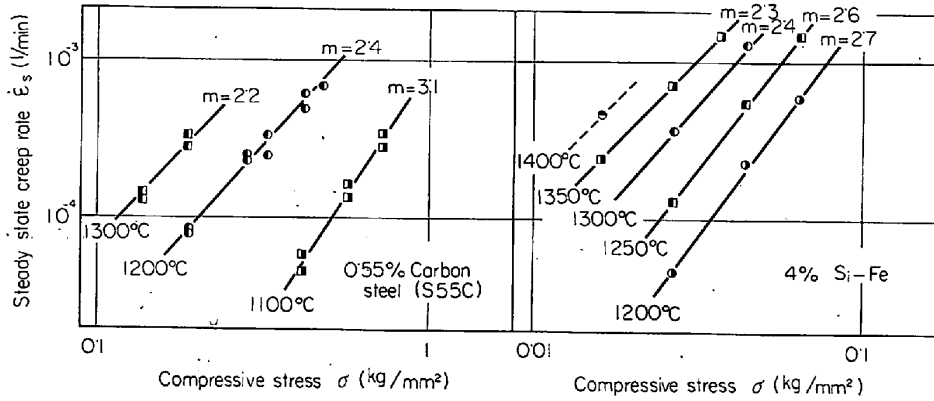


Fig. 3. Correlation of steady state creep rate and compressive stress.

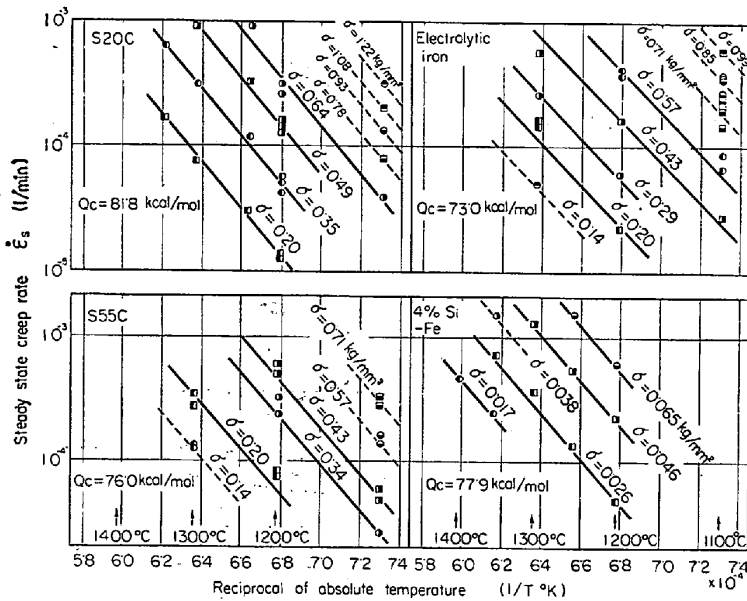


Fig. 4. Correlation of steady state creep rate and absolute temperature.

域で珪素鉄は $\alpha$ 固溶体、その他の鋼種は $\gamma$ 固溶体であることによる拡散係数の違いがその最大の理由である。99.99%鉄に関して  $A_3$  変態点の上下で  $\dot{\epsilon}_\alpha/\dot{\epsilon}_\gamma=200$  という報告<sup>4)</sup>もある。1100°Cを越える高温度でのクリープ速度について比較すべき従来の実験値は見あたらないが1100°Cでの本実験結果は Fig. 5 に示すように4%珪素鉄および炭素鋼とも ROSSARD と BLAIN による振り試験の結果<sup>3)</sup>と互に外挿によつて合致することが認められ、また低炭素鋼では寺井<sup>5)</sup>の1000°Cの実験結果からの推定値とほぼ一致した。

4.2 m 値

WEERTMANの転位上昇によるクリープ理論<sup>6)</sup>によれば、 $m$ は4でなければならないが、従来の多くの実験報告によれば $m$ はかなり広範囲に変化している。ROSSARDら<sup>3)</sup>は0.25%炭素鋼の $m$ を900°Cで10、1000°Cで5.9、1200°Cで5.2と得、アームコ鉄、0.85%炭素鋼についても1100°Cでほぼ同じ $m$ 値を得ている。いつぼう寺井<sup>5)</sup>は低炭素鋼の1000°Cの $m$ 値を3.3と得ている。ひずみ速度が $10^{-1}\sim 10^3$  1/min の高速の範囲についてまとめたデータ<sup>1)</sup>によれば、軟鋼の $m$ 値は1200°Cで

71,000°Cではさらに大きい。これらの結果を総括していえることは、 $m$ 値は温度が高いほど小さいことで、本実験結果もそれを示している。また SHERBY ら<sup>4)</sup>によれば、同一温度では応力が高い。したがつてひずみ速度が大きいほど $m$ 値は大きい。このことは $10^{-8}\sim 10^{-5}$  1/minのクリープで得られた寺井の $m$ 値が、 $10^{-1}\sim 10^3$  1/minの高速で得られた ROSSARDら、その他の多くの人の $m$ 値よりも著しく小さいことにも示されている。本実験で得られた $m$ 値が寺井の値よりもさらに低いことは温度およびクリープ速度から考えて不思議ではない。

4.3 活性化エネルギー

従来、高温における鉄のクリープの活性化エネルギーは自己拡散のそれに等しいとされ、その値として $\alpha$ 鉄、 $\gamma$ 鉄に関して70~80kcal/molの範囲でいくつかの値が報告されている<sup>7,8)</sup>が本実験による活性化エネルギーもほぼこの範囲内で求められた。

5. 総 括

本実験の結果を総括すれば次のとおりである。

- (1) 低炭素鋼(S20C)、電解鉄、高炭素鋼(S55C)および4%珪素鉄の定常圧縮クリープ速度と温度、応力との関係は Fig. 2, 3 および Fig. 4 に示すとおりである。
- (2) この温度範囲でこのひずみ速度範囲での鉄鋼のクリープのデータは従来まだ知られていないようであるが、本実験の結果は従来の実験範囲のクリープ性質とよく連続している。
- (3) 同一の相にある鋼は炭素量の高低によらず、ほぼ等しいクリープ速度を示す。相が $\alpha$ であるか $\gamma$ であるかによるクリープ速度の差は、すでに知られているが、本実験によつてもあきらかに示された。
- (4) 応力指数 $m$ の値は転位上昇による理論値4よりやや低く、2.2~3.4の範囲に得られた。
- (5) クリープの活性化エネルギーは各鋼種とも、従来得られている自己拡散の活性化エネルギーの範囲に得られた。

(本研究の遂行にあつて、三原金吾教授のご激励をいただき、佐藤進助手をはじめ当金属科職員諸氏の熱心

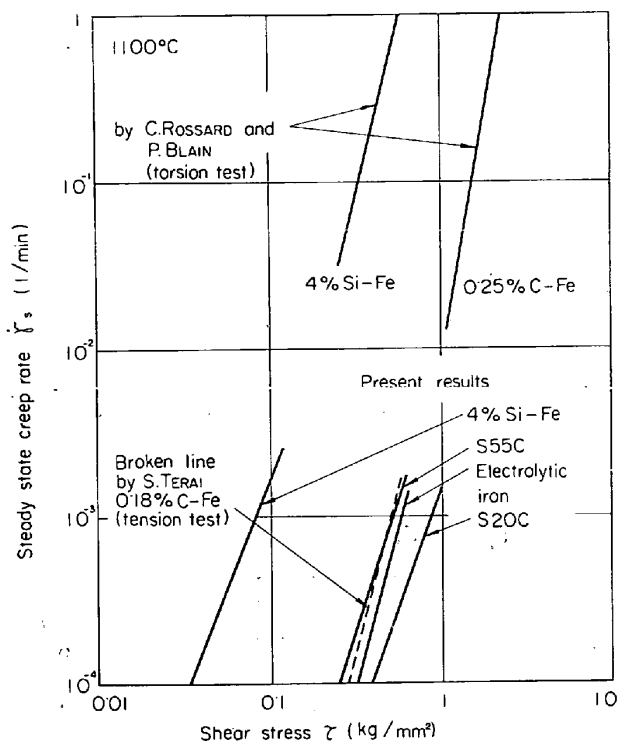


Fig. 5. Correlation of steady state creep rate and shear stress. Present results are compared with preceding ones.

な協力を得たことに対し深甚の謝意を表す。) )

文 献

- 1) 鉄鋼技術共同研究会編: 圧延理論と変形抵抗 (1960), p. 160 [誠文堂新光社]
- 2) 井上: 鉄と鋼, 48 (1962) 5, p. 704
- 3) C. ROSSARD and P. BLAIN: Rev. Met., 55 (1958) 6, p. 573
- 4) O. D. SHERBY and J. L. LYTTON: Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng., 206 (1956) 8, p. 928
- 5) 寺井: 住友金属, 8 (1956) 4, p. 221
- 6) J. WEERTMAN: J. Appl. Phys., 26 (1955) 10, p. 1213
- 7) O. D. SHERBY, R. L. ORR and J. E. DORN: Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng., 200 (1954) 1, p. 71
- 8) National Phys. Labo.: Creep and Fracture of Metals at High Temperatures, (1957) p. 117 [Philosophical Library, New York]

(92) H<sub>2</sub>O-Ar 雰囲気による溶鉄の脱炭反応にともなう珪素酸化除去について

名古屋大学工学部

理博 佐野幸吉・工博 伊藤公允・○有野俊介

The Removal of Silicon during the Decarburization of Molten Iron with H<sub>2</sub>O-Ar Mixtures

Dr. Kōkichi SANO, Dr. Kōin ITO

Shunsuke ARINO

1. 結 言

転炉製鋼におけるガス・溶鉄間反応を調べるための基礎実験として、ガスによる脱炭反応中の珪素の挙動を調べた。送入ガスには比較的酸化力の弱い H<sub>2</sub>O-Ar 混合ガスを使用し、脱炭反応中の溶鉄表面の酸化物の生成と水蒸気分圧、炭素濃度、珪素濃度および酸素濃度との関係を求めた。またこれらの結果を転炉製鋼の場合と比較検討した。

2. 実 験

実験装置はこれまでガス・溶鉄間反応速度の測定に用いてきたものをそのまま用いた<sup>1)</sup>。実験方法は前報<sup>2)</sup>と同様に、十分に還元した溶鉄約 300 g に所定量のグラフアイトと珪素とを添加し、1600°C において H<sub>2</sub>O-Ar 混合ガス (Ar 流速 1700 cc/min) により脱炭して反応中の各成分の濃度変化を同じ方法で追跡した。

3. 結 果

珪素を加えない溶鉄および 0.1% Si の溶鉄を種々の水蒸気分圧 P<sub>H<sub>2</sub>O</sub> の H<sub>2</sub>O-Ar 混合ガスにより脱炭した。反応中の炭素濃度 [C] の変化と珪素濃度 [Si] の変化を Fig. 1 に示す。図において実線は溶鉄面には何ら変化が認められず、ほぼ一定速度で脱炭が進行した範囲を示す。点線は溶鉄表面の一部に酸化物が生じ始め溶鉄面上を広がっていた範囲を、一点鎖線は酸化物が溶鉄面全体をおおってしまった範囲を示す。溶鉄中の Si は酸化

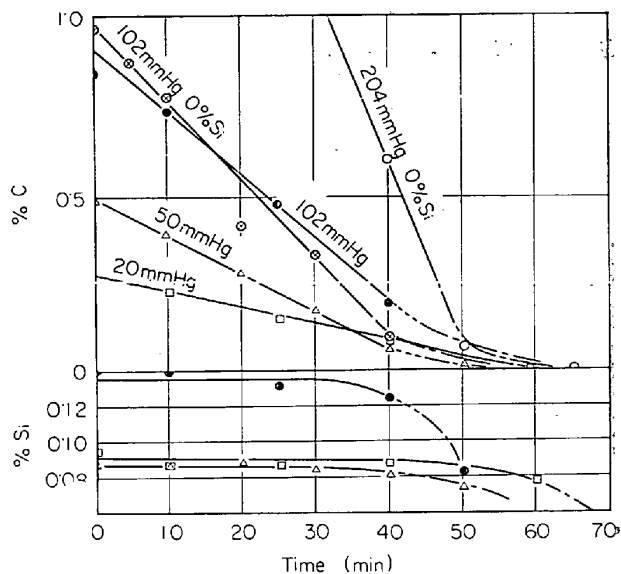


Fig. 1. Decarburization curves and variations of silicon contents.