

抄 録

— 原 料 —

焼結の際の酸素富化について

(E. MAZANEK and M. WYDERKO: Stahl u. Eisen, 89 (1969), p. 863~866)

この論文は、試験鍋を用いて酸素富化焼結試験を行ない、生産性、強度、還元性、鉱物組織におよぼす影響を述べたものである。酸素富化をしないで製造した焼結鉱中の FeO 含有量が、12% (A) と 21% (B) なる場合につき、酸素濃度は 21% から 26% まで富化した。酸素を 1% 富化することにより生産性は、4% 増加した。強度は、(B) の焼結鉱が高く、また酸素富化をすることにより増加する。FeO 含有量は、酸素富化により減少し、低いほど還元性は良好になる。酸素富化により焼結雰囲気は、低還元性になり、焼結鉱中のヘマタイト含有量は、10~15% 増加する。2次ヘマタイトは、酸素 23% 富化の焼結鉱で 2~3%、26% 富化で 6~7% 形成される。2次ヘマタイトは、マグネタイトの酸化、または溶融物からの晶出により形成される。マグネタイトの酸化は、マグネタイト粒子および空孔の回りでおこり、マグネタイト粒子の破断面およびへき開面にそつて成長する。2CaO·Fe₂O₃ は石灰粒子の回りに形成される。3CaO·FeO·7Fe₂O₃ はカルシウムマグネタイト粒の回りおよびガラス質の内部に形成される。シリケート相はガラス、Ca₂SiO₄, (Ca_xFe_{1-x})₂·(SiO₄), CaO·FeO·2SiO₂ で構成され、半結晶構造である。酸素富化により (Ca_xFe_{1-x})₂·(SiO₄) は分解する。シリケート相は、酸素富化によりおよび FeO 含有量の低いほどガラス化する。ガラスの存在にもかかわらず、酸素富化により強度が増加するのは、酸化鉄・カルシウムフェライトが微細な結晶構造となり、粒子間のガラス質は均一で、粗大化しないためである。(竹原亜生)

— 製 鉄 —

ウスタイト平衡領域内の酸化還元速度

(E. RIECKE and K. BOHNENKAMP: Arch. Eisenhüttenw., 40 (1969) 9, p. 717~725)

ウスタイト平衡領域内での酸化、還元速度の温度および酸素活動度による依存性を、H₂O-H₂ ガス、CO₂-CO ガスを用い 800°C~1100°C で求めた。H₂O-H₂ ガスの場合、反応速度は次式で与えられる。

$$RG \equiv (1/F) (dm/dt) k(T, a_0=1) \{a_0^n \cdot P_{H_2O} - a_0^{1+n} \cdot P_{H_2}\}$$

ここで酸素活動度は $a_0 = (P_{H_2O}/P_{H_2})^{G1}$ であり、ウスタイト組成と平衡する H₂O-H₂ ガスの比で表わされる。

実験試料は、シリンダー状の純鉄を鉄/ウスタイト境界近くの組成に調整したものをを用いた。酸化速度は、ウスタイト/マグネタイト境界近くのウスタイトと平衡する組成のガスにより測定し、ひきつづいてガス組成を鉄/ウスタイト近くのものに戻し還元速度を測定した。得られた酸化、還元速度 (RG)^{ox}, (RG)^{re} から酸化速度定数 $k_1 = k(T, a_0=1) \cdot a_0^n = k\{P_{H_2O}/P_{H_2}\}^{G1}$ を求め a_0

と k_1 の関係から k, n を決定した。その結果、800°C~1100°C の温度範囲において、 $k(T, a_0=1) = 1.8 \times 10^{-2} \exp\{-24.9 \text{ kcal}/RT \text{ mol}\}$ となった。 n は、1100°C では -0.8, 800°C では -0.33 である。なお a_0 と格子欠陥濃度との関係は各温度について次式で与えられた。

$$a_0 = A\{y^3/(1-3y)^2\} + B$$

定数 A と B は、 $y^3/(1-3y)^2$ と $(P_{H_2O}/P_{H_2})^{G1}$ との関係から各温度について求めた。

CO₂-CO ガスの場合も、同じく反応速度は次のように与えられる。

$$RG = k'(T, a'_0=1) \{a'_0{}^{n'} \cdot P_{CO_2} - a'_0{}^{1+n'} \cdot P_{CO}\}$$

ここで $a'_0 = (P_{CO_2}/P_{CO})^{G1}$ である。実験により 800~1100°C では、 $k'(T, a'_0=1) = 3 \times 10^{-3} \exp\{-28.1 \text{ kcal}/RT \text{ mol}\}$ である。

n' は、1100°C において -0.7, 800°C において -0.33 であつた。H₂O-H₂ ガスの場合の $k(T, a_0=1)$ は CO₂-CO ガスの場合の $k'(T, a'_0=1)$ の約 20 倍である。 n, n' の値は、ばらつきが大きく研究者により異なつた値が報告されているが、いずれのガスにおいても温度が低くなるにつれ、絶対値は小さくなる傾向を示す。

(佐々木 晃)

低品位酸化鉄鉱石処理の経済的評価について

(R. M. HAYS: Blast Furn. Steel Pl., 57 (1969) 8, p. 652~659)

スペリオル湖地方に存在する低品位鉄の処理については長い間研究されてきたが、将来の需要に応ずるためには選鉱し、Fe 65% 以上、SiO₂ 5% 以下のペレットにしなければならない。この低品位鉄の選鉱については現在のところ次のような方式が考えられている。

(1) 磁選, (2) 還元焙焼-磁選-浮選, (3) 陰イオン浮選, (4) 選択凝集-浮選, (5) 高磁力磁選-浮選。そこでこれらの選鉱方式を用いて、低品位鉄であるミネソタ産のマグネタイト系タコナイト、セミタコナイトおよびミシガン産のジャスパーを処理した場合の経済的評価を行なつた。評価方法は採掘した低品位鉄を選鉱し、その精鉱から年産 200 万 t 規模の工場を製造した場合の生産費である。ここで、電力費は 3.60 円/kWh, 燃料費は 0.60 円/10³ kcal, また償却費は採鉱設備が 7.5 年, 他の設備は 20 年で償却すると仮定した。

そこでペレットの生産費を計算した結果、最も経済的なのはマグネタイト系タコナイトを磁選処理した場合で 3670 円/t となるが、セミタコナイトでは陰イオン浮選、あるいは高磁力磁選-浮選の場合が 3710 円/t と安価であり、またジャスパーでは高磁力磁選-浮選の場合が 3740 円/t と安価であることがわかつた。しかし、還元焙焼工場の建設費が年間 1080 円/t, 電力費が 2.52 円/kWh, そして燃料費が 0.36 円/10³ kcal に低下したとすれば、セミタコナイトを還元焙焼-磁選-浮選処理した場合が 3470 円/t と最も安価となる。次はマグネタイト系タコナイトを磁選した場合で 3530 円/t, そして 3 番目はセミタコナイトを高磁力磁選-浮選した場合

で 3540 円/t となる。将来、燃料および電力費の低下が期待されることを考えれば、低品位鉱の選鉱方式としては還元焙焼-磁選-浮選および高磁力磁選-浮選が有利となる。

しかし、これらの方式にはまだ問題点がみられるので今後さらに研究、開発を強力に進めるべきである。

(篠崎佳二)

ヘマタイト・ブリケットの水素還元反応速度

(B. B. L. SETH: J. Iron Steel Inst., 207 (1969) 8, p. 1104~1109)

試薬から焼成した純ヘマタイト・ブリケットを水素ガスで還元し、反応の速度式を導いた。ブリケットは、直径と高さが等しい円柱形で、粒径が 6.90, 9.23, 11.68 および 13.97 mm, 密度が 5.00 g/cm³, 気孔率が 4% のものである。還元温度は 800°, 850°, 900° および 950°C で、還元率が 90% 以上になるまで還元した。還元ガス流量は、ブリケット粒子周囲のガス膜内拡散を無視できる流量とした。実験から次の結果が得られた。まず、一定温度で、一定還元率に到達するまでの還元時間は、ブリケット粒径に依存するが、測定した還元時間は粒径 r_0 、あるいは粒径の二乗 r_0^2 には比例せず、 r_0^n ($1 < n < 2$) に比例した。また、還元時間と $1 - (1 - R)^{1/3}$ (R : 還元率) との間、および還元時間と $1/2 - R/3 - (1 - R)^{2/3}$ との間には直線関係が認められず、還元時間と $Br_0[1 - (1 - R)^{1/3}] + r_0^2[1/2 - R/3 - (1 - R)^{2/3}/2]$ (B : 定数) との間には直線関係が認められた。以上から、本実験条件範囲内では、ヘマタイト・ブリケットの水素ガスによる還元反応速度は、金属鉄-酸化鉄界面の界面化学反応、あるいは還元生成物としての金属鉄層内のガス拡散のどちらか一方のみによつて律速されるのではなく、両者の影響が同時に現われる混合律速になると結論した。したがって、還元時間と還元率の関係は次式で表わされる。

$$At = Br_0[1 - (1 - R)^{1/3}] + r_0^2 \left[\frac{1}{2} - \frac{R}{3} - \frac{(1 - R)^{2/3}}{2} \right]$$

A, B : 定数, t : 時間, R : 還元率, r_0 : 粒径

さらに、界面化学反応速度定数、有効拡散係数および迷宮度因子などを計算し、界面化学反応の活性化エネルギーとして 17610 cal/mol を得た。

また、金属層内のガス拡散が反応に寄与する割合は、ブリケット粒径、還元率および還元温度が増大するほど大きくなることを明らかにした。(植谷暢男)

高炉内のスラグ・メタル S 間分配

(A. S. VENKATRAJ and H. B. BELL: J. Iron Steel Inst., 207 (1969) 8, p. 1110~1113)

高炉内でのスラグ-メタル間脱硫反応を熱力学的に考察する際スラグ-メタル系の酸素ポテンシャルを知る必要がある。ここではそのもつともよい指標となるスラグ中 FeO の活量を実測した。すなわち FeO, 鉄中 S を所定の水準にたもつために、C ルツボの代わりに MgO ルツボを使用し、1550°C, アルゴン雰囲気下で FeS メタル, FeO, CaO, MgO, SiO₂, Al₂O₃ などスラグ間の平衡実験をおこなった。その結果種々のスラグ組成に対して 5 wt% 以下の FeO の活量は FeO のモル濃度で代用できることが明らかになった。S 分配率は熱力学

的に次の 2 式で表わされる。

$$\begin{aligned} \log(\% S)/[a_S] &= (5.55 - 724/T) \\ &+ \log C_S + \log a_C/P_{CO} \\ &= (5.543/T - 1.43) + \log C_S + \log a_{Fe}/a_{FeO} \end{aligned}$$

以上の式に HATCH, CHIPMAN らの FeO 実測値, CHERMAN, CHIPMAN のメタル中 S の活量および $a_C=1$, $P_{CO}=1$ atm を適用して求めた S 分配率は HATCH, CHIPMAN らの実測値とよい一致をみた。FeO の精度よい測定値は得にくいので CO 分圧を用いた高炉内の S の分配率の計算値と 6 基の高炉の実績値を比較した。 $P_{CO}=2$ atm, $a_C=0.8$ の場合比較的よく一致した。

しかし酸素ポテンシャルの指標として CO 分圧を用いて脱硫反応に対する操業変数の効果を評価することは実際的でなく、スラグおよびメタル組成、特に分析前のスラグの磁選処理などによる FeO 含有量の精度よりデータが必要である。(角田健夫)

製鋼用鉄の生産におよぼす焼結鉱とスラグの塩基度および焼結鉱整粒の影響

(D. SCHULZ et al.: Stahl u. Eisen., 84 (1969) 17, p. 905~917)

Salzgitter の炉床径 7.5m, 有効内容積 1131m³ の高炉での実操業データを用いて、高炉の通気性、被還元性、コークス消費量、生産性、鉄鉄コストにおよぼす焼結鉱とスラグの塩基度および焼結鉱の整粒の影響を調査した。調査期間は 1964 年から 1969 年までで、その間の焼結鉱配合率は 80~90% である。焼結鉱の整粒のため 1966 年に再篩装置と破碎装置を設置して、装入焼結鉱の粒度範囲は 5~40 mm に改善された。

焼結鉱塩基度 CaO/SiO₂ は約 0.7~1.0, スラグ塩基度 (CaO+0.7 MgO)/SiO₂ は 0.9~1.4 の間で変化した。この間に、生産性はスラグ塩基度の低下や、焼結鉱の整粒によつて 0.9 から 1.6 t/m²·hr に上昇した。

次に各因子の影響について概要を示す。

(1) 焼結鉱塩基度が 0.7~1.0 の範囲では塩基度が高いほど炉内通気抵抗が大きくなるが、これに反して、被還元性が向上し、炉内ガス利用率が上昇するので、コークス消費量が減少し生産性は若干上昇する。コスト的に有利なのは焼結鉱塩基度 0.85 での酸性操業か、または高塩基度焼結鉱による塩基性操業の場合である。

(2) 焼結鉱の整粒によつて、焼結鉱塩基度 0.75~0.9, 送風量 70000 Nm³/hr のときの送風圧は約 2/3 まで低下し、増風が可能となり生産性が飛躍的に向上した。スラグ塩基度 1.0 の酸性操業での鉄鉄コストは整粒により 6.1 マルク/t 節減した。

(3) スラグ塩基度の低下により石灰石およびドロマイト所要量が減少して、コークス消費量が低下した。スラグ塩基度 1.45 を 1.0 に焼結鉱塩基度 1.45 を 0.85 にそれぞれ低下させた場合には、生産性は約 15% 上昇し炉外脱硫をリーダー灰で行なうものとすれば、鉄鉄コストは約 3 マルク/t 安くなる。(田村 栄)

計算機による高炉の熱的状態の制御

(B. A. XPOMOV et al.: Stal, (1969) 7, p. 588~593)

高炉の熱的状態の安定化は、一般に ore/coke の調整ないしは送風パラメーターの制御によつて行なわれている。著者らは ore/coke の変化のみで炉の熱的状態を制

御することが目的になつており、高炉の熱的狀態を管理するアルゴリズムの研究を行ない、実際高炉への適用性を明らかにした。

それは、乾燥炉頂ガスの炭素 1 kg 当たりについての熱バランスを計算し、それから以下に示す熱的不均衡の式を誘導し、この不均衡熱を相殺するのに必要な 1 チャージ当たりのコークスおよび鉬石量を算定する式を導き、それによつて炉の熱的制御をはかろうとするものである。

著者らは 1 チャージのサイクル内に発生する熱的不均衡として次式を提示した。

$$\Delta Q = \frac{Q_{\text{port}} - Q_{\text{ost}}}{Q_{\text{ost}}} \cdot 100$$

ここで、 Q_{port} —乾燥炉頂ガスの炭素 1 kg 当たり銑鉄生成のための所要熱量 kcal/kgC, Q_{ost} —乾燥炉頂ガスの炭素 1 kg 当たり炉内に残存する熱量 kcal/kgC.

この熱を相殺するのに必要なコークスおよび鉬石量はそれぞれ次式によつて与えられる。

$$\Delta K = 0.01 \cdot \eta_c \cdot K \cdot \Delta Q$$

$$\Delta P = -(P_1 + P_2 + P_3) \cdot \Delta Q \cdot 0.01$$

ここで、 ΔK —不均衡熱を相殺するのに必要なコークス t/チャージ, η_c —補正係数, K —前装入のコークス量 t/チャージ, ΔP —不均衡熱を相殺するのに必要な鉬石 t/チャージ, $P_1 \sim P_3$ —装入鉬石の種類でいずれも前装入の鉬石量 t/チャージ。

したがつて、次の装入で熱的均衡状態を実現するために必要な 1 チャージ当たりの装入コークスあるいは鉬石量は、それぞれ $K + \Delta K$ および $P + \Delta P$ (ただし $P = P_1 + P_2 + P_3$) となる。

上述の関係式による実際炉の熱的状態の制御は「アゾフスターリー」工場の高炉で検証され、その有効性が確認された。またこれによる炉の熱的状態の安定化の結果 1.8% の生産性の増大と 3.5~4.0% のコークス比の低下が認められた。(鈴木吉哉)

充填層におけるガス流れ

(V. P. PUZANOV: Izvestiya Vusshi, (1969), p.48~53)

多孔物質の充填層におけるガスの流れの評価は流動性抗係数 $\lambda = f(Re)$ により行なわれている。ここでは λ の関係式の改善を試みる。ガス流れのパラメーターが同一のとき $Re = d_e W (1 - \epsilon) \cdot \nu \dots \textcircled{1}$, $\lambda = (2d_e/h) (\epsilon^3 / (1 - \epsilon)) (\Delta P / \rho W^2) \dots \textcircled{2}$, W はガス流速, ν はガスの動粘性, ρ はガス密度, d_e は粒子の相当径, ϵ は層の空間率, h は層高, ΔP は圧損。 $\lambda = f(Re)$ とする限り Re はガス流を一意的に特徴づける指数ではない。また $Re/d_e = W/\nu$ で評価するのも不正確。なぜなら層のパラメーターを含んでいないから。多孔物質とガス流れの相互作用の特性(すべての相互作用因子を考慮しガスの流れ様式を一意的に規定する)のより一般的な指標は $\Delta P = A_0 h W^n \dots \textcircled{3}$ における n である。 $n=1$ のとき層流, 2 のとき乱流, $1 < n < 2$ のとき遷移領域。しかし $\textcircled{3}$ は $\lambda = A_1 / Re^m$ とおいて $\textcircled{2}$ から得たものなので Re により m は変わり $n=2-m$ により結局 n は Re により変化する。 n は実験的に定まる。

他方 $\Delta P = k_1 h \rho \nu W + k_2 h \rho W^2 \dots \textcircled{4}$ を用いれば $k_2 W /$

$k_1 \nu = Z \dots \textcircled{5}$ で d_e, ϵ にかかわらず圧損を評価することができる。 k_1, k_2 は抵抗係数。 $\textcircled{1}$ と $\textcircled{5}$ を比べると Z は Re と同じ内容だとわかる。両者の間の実験的關係から $k_2/k_1 = d_e B / (1 - \epsilon) \cdot A \dots \textcircled{6}$. d_e は粒子の気体力学的性質をある程度表わしているが充填層の性質を表わしていない。 Z は Re に比例するので $Z = R_e (k_2/k_1) (1 - \epsilon) / d_e$, $\textcircled{6}$ を考慮して $Z = R_e A / B$. k_2/k_1 はそれ自身に d_e, ϵ を含み層の性質を含んでいる。よつて Z はガス流れのより一般的な指標になり、ガスの流れ様式の変化を一意的に特徴づける。 $\textcircled{2}$ に $\textcircled{6}$ を代入すれば $\Delta P = \lambda' h \rho W^2 / (k_2/k_1) \dots \textcircled{7}$, $\lambda' = \lambda B / 2A \epsilon^3$. 文献によれば $\lambda = A / R_e + B$ であるが、この場合は $\lambda = B(1/Z + 1)$, $\lambda' = C(1/Z + 1)$, $C = B^2 / 2A \epsilon^3 \dots \textcircled{8}$. $\textcircled{4}$ と $\textcircled{7}$ から $\lambda' k_2 (\nu / W + k_2/k_1) \dots \textcircled{9}$. $\textcircled{8}$, $\textcircled{9}$ から $C = k_2^2/k_1$. C は層の性質にのみ関係し乱流における抵抗係数 λ' に等しいことがわかる。 λ', Z はそれぞれ λ, R_e に比例するので $\lambda' = f'(Z)$ とおける。 $\lambda = f(R_e)$ では d_e, ϵ, A, B の 4 つの未知のパラメーターを含むが、 $\lambda' = f'(Z)$ では k_1, k_2 を知ればよいだけとなる。(小林三郎)

— 製 鋼 —

鋼の凝固過程における冶金学的考察

(F. OETERS et al.: Arch. Eisenhüttenw., 40 (1969) 8, p. 603~613)

溶鋼の凝固について理論的解析を行ない、実際の凝固過程における溶質元素 C, O, Si および Mn の挙動について検討を加えた。凝固前線に新しい相の生成を伴わない場合、静止溶鋼中では凝固面より距離 ξ にある溶質の濃度は $C = C_0 (1 - L) e^{-v/D\xi/L} + C_0 \dots (1)$ で示される。(C_0 : 溶質初期濃度, L : 偏析係数, v : 凝固速度) 一方相の生成を伴う場合、この相の濃度を C_{Ph} とすれば、 $C_{Ph} = (C_l - C^* L / L \delta) / (1 - e^{-v/\delta D} + v L / \beta L \delta) D^*$: 平衡濃度, β : 移行係数, δ : 相の厚さ) となり、静止溶鋼中では簡単に $C_{Ph} = (C_l - LC^*) / (1 + v L / \beta) \dots (2)$ となる。 [C] および [O] について実例との比較を行なつた結果 (2) 式がほぼ成立しており、かつ鑄型の角のごとき凝固速度の大きいときには $C_{Ph} = C_l - C^* L$ と近似しうることが明らかとなつた。 [H], [N] についても [O] の有無、すなわちリムド、キルドの鋼種の差によつて分類し凝固速度と濃度の関係を考察した。 [C], [O] さらに [Si] が存在する場合には、濃縮量 $[O]_{Ph} = [O]_{SiO_2} + [O]_{CO}$ から次の (5) 式により CO および SiO_2 中の [O] 量を決定できる。

$$[O]^* \cdot [C]^* = K_{CO} \cdot P_{CO}, [O]^* \cdot [Si]^* = K_{SiO_2},$$

$$[O]_{Ph} = ([O]_2 / L_O - [O]^*) / \left(\frac{1}{L_O} + \frac{v}{\beta_{CO} + \beta_{SiO_2}} \right),$$

$$[O]_{SiO_2} = 2M_O / M_{Si} \cdot ([Si]_l / L_{Si} - [Si]^*)$$

$$\left/ \left(\frac{1}{L_{Si}} + \frac{v}{\beta_{SiO_2}} \right) \right.,$$

$$[O]_{CO} = M_O / M_C \cdot ([C]_l / L_C - [C]^*) / \left(\frac{1}{L_{CO}} + \frac{v}{\beta_{CO}} \right).$$

上式の値を現場操業のデータと比較すれば、種々の濃度範囲でよく一致する。さらに Mn が加わつた場合にも同様の取扱いができるが、[Si] が 0.03% 以上では計算値との間にずれを生じた。上述の議論は、主としてキルドおよびセミキルド鋼の場合についてのものであるが、

攪拌の強いリムド鋼についてもあてはまる。

(中野昭三郎)

製鋼の滓化過程の基礎としての CaO-FeO 系

(K. HEINZ et al.: Arch. Eisenhüttenw., 40 (1969) 8, p. 615~617)

製鋼過程で固体 CaO の溶解速度は造滓に対して大きな役割を果たす。この反応速度、機構はまだほとんど明らかでないが、これを CaO-FeO 系状態図から説明している。FeO の融点は 1370°C、CaO の融点は 2570°C である。26%CaO, 1130°C に共晶点があり、2CaO-Fe₂O₃, 1160°C に包析点が存在する。これより、FeO の融点は 26% CaO までは CaO が多いほど低下する。一方共晶点で FeO に対する固体 CaO の固溶度は 18% であり、固体 CaO に対する FeO の固溶度は低温ほど 6.1% (1700°C) から 11.9% (1160°C) に増加し、一方常温になると 2.5% と減少する。

本実験では、1400°C で溶解 FeO に固体 CaO を添加し、3sec 間接触平衡させ、その FeO-CaO 界面の濃度分布を EPMA で定量した。その結果両相間には、厚さ約 6μm の固溶体領域があり、おのおのの界面は、固体 CaO 側で 9% FeO、溶解 FeO 側で 30% CaO の組成を示し、これは状態図にある平衡組成と一致するので、この固体 CaO の溶解過程は、その平衡組成域が相当広がっている。

さらにこの結果と LD 転炉の操業スラグを比較した。LD 転炉スラグの試料断面を光学顕微鏡で観察すると、未溶解 CaO とスラグ (FeO) との間には、二層が存在することがわかる。さらに EPMA で特性 X 線を用いて各元素の走査像を観察した結果、CaO 側では、FeO-CaO-MnO なる固溶体、FeO 側では 2CaO·SiO₂-3CaO·P₂O₅ なる複雑な固溶体であることがわかった。また、CaO 固溶体に対して Fe は 3.1±0.2% とけ込むはずであるが、LD 転炉スラグで測定すると、3.5% である。これから CaO はスラグに飽和していると思われ、現場のスラグに対しても、二元系 CaO-FeO と同様な結論に達する。

(高橋博保)

脱酸法の相違による鋼中の酸素含有量と介在物形態について

(A. G. FRANKLIN, G. RULE, and R. WIDDOWSON: J. Iron Steel Inst., 207 (1969) 9, p. 208~218)

この研究は脱酸法の相違と鋼中酸素含有量および脱酸生成物としての介在物形態に関するものである。

溶解は 1 t 塩基性電炉を使用し、単滓法 (一溶解は複滓法) により 0.2% C 鋼を 25 溶解行ない供試材とした。鑄型は鑄 1 t 型で下注ぎである。目標化学成分は次のとおり。C 0.15~0.25%, Si 0.05~0.35%, Mn 0.6~1.0%, P, S 0.05% 以下。

取鍋と炉中における脱酸は、フェロシリコン、フェロマンガ、フェロアルミニウム、シリコンマンガおよびアルミニウムを用いた。溶鋼サンプルは炉中、取鍋、鑄型頭部よりアルゴン吸引法で採取し、酸素量は真空溶解、介在物は EPMA にて定量分析した。

種々検討した結果次の結論を得た。

(1) 脱酸前鋼浴の酸素量は約 250 ppm であり酸素量と炭素量の積は、炭素 0.2%, 酸素 250 ppm すなわち 0.005 となるまで減少する。

(2) 脱酸法で最も効率が悪いのは取鍋中においてシリコン、マンガにて行なうものであり、酸素量は取鍋中では 40 ppm 鑄型中で 50 ppm しか減少せず鋼塊分析値では平均 150 ppm となつた。同じシリコン、マンガ脱酸でも炉中に行なうと 150 ppm 減少し取鍋中で 100 ppm 鋼塊においては平均 80 ppm となる。

(3) 最も効率のよい脱酸法はアルミ脱酸であり、炉中、取鍋中を問わず添加後 1~2 min で 100 ppm 減少し、鋼塊酸素含有量の平均は 30 ppm となる。

(4) 脱酸された鋼中の介在物系態は添加される合金に左右される。1.8% Al のフェロシリコンを用いると 40% Al₂O₃ からなる酸化物が生成され CaO, TiO₂ はフェロシリコン中の Ca, フェロシリコンとシリコンマンガ中の Ti から生成される。

(5) 添加されるアルミニウムはアルミ単体あるいは合金中から入る場合を問わず、常に介在物の主要因となる。介在物の組成範囲は純アルミナと融点の低い Al₂O₃-SiO₂-MnO 系との間に存在する。(花田祐司)

酸素上吹転炉による鋼板用低炭素鋼の製造について

(G. BAUER, J. KOENITZER, and K. A. ZIMMERMANN: Stahl u. Eisen, 89 (1969) 16, p. 853~859)

500 t/hr の熱間ストリップミルの導入により、従来の LD 転炉 (265 t) および鑄造工程の生産性向上が必要となつた。そのために従来の生産工程の改良がなされた。25 t までの大型の熱間広板鋼の圧延には大量のリムド鋼の鋼塊が必要となり、それに見合う LD 転炉での短時間の大量製鋼が要求される。LD 転炉における短時間の精錬には単位時間当たり多量の酸素を吹くことが必要となる。それに伴い激しい鋼の沸騰や飛沫が生じる。そこでランスのノズルの穴を 3~7 個にふやし 500~1000 Nm³/min の酸素を鋼浴面に分散させて吹くことによりこの欠点は防げる。しかも大量の酸素の吹精により、後吹きを省略でき、1 回の精錬時間が 30 min に短縮できた。ただしその際にランスの消耗が多いので溶鋼とランスの間隔の制御と厳密に処理された半仮焼の石灰および螢石の装入が操業上重要な条件となる。

製造工程の高効率化には鑄込時間を短縮することが必要となり、それには鑄鍋の鑄込口の直径を従来より 40 mm 大きくし、120~1400 mm にした。このような高速鑄込により 9 つの鑄鍋を用いて月産 330000 t の鋼塊が製造できた。強力吹精により製造した鋼中の成分は平均で P: ~0.013%, S: ~0.019%, N₂: ~0.0023% である。ただし脱硫に要する石庄の歩留りはやや悪くなる。高磷銑の LD 転炉による強力吹精の結果、従来 2 回廃滓を必要としていたものが 1 回の廃滓でしかも従来の方法よりも 1~2 min 吹精時間を短縮できた。さらに強力吹精に適する鑄込工程の改良により 500000 t までの増産を目標にしている。

(吉越英之)

高能率電弧炉における鋼の製造

(W. E. SCHWABE: Stahl u. Eisen, 89 (1969) 17, p. 927~937)

近年、鋼の製造に大きな影響を及ぼしている高能率電弧炉 (UPH) による低炭素鋼の製造に関する報告である。装入物として屑鉄を用いたが、銑鉄または半還元ペレットを用いることもできる。この方法では装入物を溶解後、炉内で他の反応容量にうつして精錬を行なう。こ

の二段階操業のために大容量の変圧器が必要になるが、精錬時間は著しく短縮され、従来の約半分の時間で完了する。高能率操業で最も重要なのは電弧をできるだけ短くし、それによつて熱エネルギーを装入物の底部につたえ、熱損失を少なくするとともに、耐火物の損失を軽減できることである。これは装入物が溶銑である場合に特に重要である。この炉の性能は溶解量 100 t 以上の場合に 300~400 kW/t で、炉が小さくなるほどこの値は大きくなる。また全通電時間に対する操業時間の比で表わされる時間有効度 Tu は $Tu \geq 0.7$ となつた。さらに溶解時における平均消費電力と最大消費電力の比などの値から最良の操業条件が算定でき、さらに改良されている。

高能率操業による操業時間は約 27 t 容量の炉における低炭素鋼の製造の場合に約 2 hr で、このうち屑鉄の溶解時間が 70~90 min、精錬時間は 30~40 min である。140 t の炉では現在の操業時間は約 2.5 hr であるが、これは 2 hr 程度に短縮できる。今までに 20 t、25 t、50 t、140 t の炉が高能率操業により低炭素鋼の生産がなされ、それぞれ次第に改良がなされている。操業の自動化、予備還元ペレットを装入することによる生産性の向上、さらに特殊鋼の製造が今後の課題である。

(吉越英之)

(CaO)-(SiO₂)-(FeO) 凝三元系スラグにおける脱磷能と組成の関係および低磷銑吹錬における最適スラグ組成について

(F. BARDENHEUER et al.: Stahl u. Eisen, 89 (1969) 18, p. 988~994)

本論文の目的は、脱磷反応において平衡論的に最も望ましいスラグ組成を見いだすことである。スラグは副成分 20% を含む (CaO)-(SiO₂)-(FeO) 凝三元系スラグで、1570~1735°C で平衡脱磷比を測定した。スラグの脱磷能の評価は $(P)/[P]^2$ で行ない、等脱磷能曲線を状態図上に求めている。スラグの脱磷能は 2CaO·SiO₂ 飽和領域、3CaO·SiO₂ 飽和領域、CaO 飽和領域の 3 つの部分に分けられる。2CaO·SiO₂ 飽和領域では飽和面の "nose" 付近の不均一領域に、3CaO·SiO₂ 飽和領域では CaO との二重飽和点に最大脱磷能を有する組成が存在する。また 2CaO·SiO₂ と 3CaO·SiO₂ の二重飽和点は脱磷能の極少値を示し、CaO と 3CaO·SiO₂ の二重飽和点で脱磷能の急激な低下が起こる。CaO 飽和面では脱磷能は低い。

スラグ組成の変化は脱磷に大きく影響し、特に SiO₂ 濃度の影響は顕著である。

鋼中の残留磷含量との関係は実測ならびに計算より求めているが前述のスラグの脱磷能曲線とよく一致している。

以上の結果より転炉操業における最適スラグ組成を推定し原料の配合計算を行なっているがこの場合 FeO 含有量の変動は大きな問題ではない。また経済的な考察も行なっているが、実際のスラグ組成の決定にあつては脱硫との関連を考慮する必要を指摘している。

(荒谷復夫)

脱炭速度におよぼす Si, V の影響

(Y. G. MEDVEDEVSKICH et al.: Izvestiya Vusshi, (1969) 5, p. 20~25)

[C]=1.3~4.4%, [Si]=0~2.95%, [V]=0~1.89%, [S]=0.05~0.06% の溶鋼表面に N₂-CO₂ を 0.1~0.8 l/min 吹き付ける。P_{CO₂}=1.7~7.8×10⁻² atm, 1400~1600°C, ノズル溶鋼表面間距離は 5~6 mm であつた。Si, V, S とも酸化されず。Si, V は脱炭速度 ω_C を低めるばかりでなく、 ω_C -P_{CO₂} 直線性をも複雑な曲線にする。V, Si の C の活量におよぼす影響は逆なので C の活量変化により説明不能。Si, V の表面活性は小さく、S も C の表面濃度を 3~4% 低めるだけなので C の表面からの排除による説明も不能。そこで SiO, VO 型の表面活性複合体による溶鋼表面の毒作用を考える。

$\pi_{ad} + CO_{2ad} \xrightarrow{k_1} \pi O_{ad} + CO_{ad}$ (I), ここで π は Si or V とする。 π だけでは表面活性は小さくとも πO となれば活性が大なることを考えた。P-O 酸化物が現にそうであるといわれている。 $\pi O_{ad} + C_{ad} \xrightleftharpoons[k_3]{k_2} CO_{ad} + \pi_{ad}$ (II)

これだけでは平衡状態になつて ω_C は O に近づくので $CO_2 \xrightleftharpoons[k_5]{k_4} CO_{2ad}$ (III), $CO_{2ad} + C_{ad} \xrightarrow{k_c} CO_{ad} + CO$ (IV)

$CO \xrightleftharpoons[k_7]{k_6} CO_{ad}$ (V), $N_2 \xrightleftharpoons[k_9]{k_8} 2N_{ad}$ (VI) を考える。定常

状態では $d\theta_{CO_2}/d\tau = d\theta_{CO}/d\tau = d\theta_{\pi O}/d\tau = d\theta_N/d\tau = d\theta_O/d\tau = 0$ 。よつて $k_1 P_{CO} \theta_O = k_C N_C \omega_{CO_2} + k_1 N_{\pi} \omega_{CO_2} + k_3 \theta_{CO_2}$

① $k_6 P_{CO} \theta_O + k_C N_C \omega_{CO_2} + k_2 N_C \omega_{\pi O} = k_7 \theta_{CO} + k_3 N_{\pi} \omega_{CO}$ ② $k_1 N_{\pi} \omega_{CO_2} + k_3 N_{\pi} \omega_{CO} = k_2 N_C \omega_{\pi O}$ ③

$k_8 P_{N_2} \theta_O^2 = k_9 \theta_{N_2}$ ④ $\theta_O + \theta_{CO_2} + \theta_{CO} + \theta_N + \theta_{\pi O} = 1$ ⑤

P_i は反応ゾーンにおけるガス i の分圧, θ_i は成分 i の表面吸着率, θ_0 は未吸着率。実験事実は (I) と (IV) が律速段階と考えると説明される。

$k_C N_C \omega_{CO_2}$, $k_1 N_{\pi} \omega_{CO_2}$ は無規し, (III)(II)(V)(VI) は平衡と見なす。①~⑤から θ_{CO_2} について解きそれを $\omega_C = k_C N_C \omega_{CO_2} + k_1 N_{\pi} \omega_{CO_2}$ に代入すると

$\omega_C (k_C N_C \omega + k_1 N_{\pi} \omega) \times a_{CO_2} P_{CO_2} / (1 + a_{CO_2} P_{CO_2} + a_{CO} P_{CO} + a_{N_2} P_{N_2} + K_p N_{\pi} P_{CO} / N_C \omega)$ ⑥

ここで $a_{CO_2} = k_4/k_5$, $a_{CO} = k_6/k_7$, $a_{N_2} = (k_8/k_9)^{0.5}$, $K_p = (\theta_{\pi O}/\theta_{CO}) / (N_{\pi} \omega / N_C \omega)$ 。 $N_{\pi} \omega < N_C \omega$ のとき⑥の分子の第項は無規できる。⑥は簡単に $\omega_C = K_C N_C P_{CO_2} / (1 + bP + K_{\pi} N_{\pi} P_{CO} / N_C)$ ⑦

$K_C = k_C F_C a_{CO_2} / 2.35 = 3.3 \times 10^2 \exp(-172000/8.3(T))$ g·atm·c/cm²·sec. $K_{\pi} = k_p (F_{\pi}/F_C)$

$(a_{CO}/2.35)$, $b = 2a_{CO}/2.35 = 12.5 \text{ atm}^{-1}$, ただし $N_C \omega =$

$F_C N_C / (1 + \sum_{i=1}^n (F_i - 1) N_i)$ である。反応ゾーンでは $P_{CO} \approx 2(P - P_{CO_2})$ 。 $N_{\pi} = 0$ のとき $\omega_C = c$, $N_{\pi} < 0$ のとき $\omega_C = \pi$ とすると⑦から $\omega_C = c / \omega_C = 1 + K_{\pi} (N_{\pi} / N_C) (P_{CO} / (1 + bP))$ ⑧

実測点は⑧を満足した。ただし $K_{Si} = 9.5 \times 10^{-9} \exp(358000/8.3(T))$, $K_V = 5.9 \exp(76500/8.3(T))$ を用いた。また $VO_{ad} + Si_{ad} = SiO_{ad} + V_{ad}$ の平衡定数 $K_{Si-V} = (\theta_{SiO}/\theta_{VO}) (N_V \omega / N_{Si} \omega) = K_V / K_{Si}$ と与えられる。一般式は $\omega_C = K_C N_C P_{CO_2} / (1 + bP + \sum K_{\pi i} (N_{\pi i} / N_C) P_{CO})$ と書ける。(小林三郎)

不活性ガスによる脱ガス

(G. N. OIKS et al.: Izvestiya Vusshi, (1969) 5, p. 47~53)

中性ガスの吹き込みは溶鋼の温度、組成の均一、非金属介在物の除去、脱ガスをもたらす。ここでは脱ガス効

果について検討。外圧、温度=一定とすると脱ガス成分の量は $dn=(P/RT)(p-p_0)dV$, dn は吹き込み中性ガス中のガス成分のモル数変化, p_0 は中性ガス中に最初から含まれているガス成分の分圧, p は溶鋼を離れるときのガス成分の分圧, P は溶鋼中のガス圧. $M_g dn + \theta dc = 0$ より $-(\theta/M_g)dc = (P/RT)(p-p_0)dV$ or $-d[C]/dt = (100M_g P/RT)q(p-p_0)G \dots \textcircled{1}$, ここで c , $[c]$ は溶鋼中の脱ガス成分の濃度 g/cm^3 , $\%$, M_g はガス成分の分子量, θ は溶鋼容積 cm^3 , $q=dV/dt$ は吹き込みガス量 cm^3/sec , G は溶鋼重さ g , ガス吹き込み強さを W とし, $P_0=1 \text{ atm}$, $T^0=273^\circ K$ とすると $W=(q/G)(T^0/T)(P/P_0)$, 脱ガス効率の最もよいのはガスと溶鋼が平衡したときである. 中性ガスの効率を $\eta=(p-p_0)/(p_e-p_0)$ で定義. $\textcircled{1}$ は $-d[c]/dt=M_g \eta W(p_e-p_0)/224 \dots \textcircled{2}$ 平衡状態では $p_e=K_e a c^n$; p_e は平衡分圧. $\textcircled{2}$ は $-d[c] dt=M_g \eta W([C]^n - [C_0]^n)/224$. ここで $K=K_e f$ で f は活量係数である. 互いに i 個の独立な吹き込みを行なう場合全体としては $-d[C]/dt = \sum_i (\partial[C]/\partial V_i) q_i = M_g \sum_i (p-p_{0,i}) W_i/224 = M_g K \sum_i \eta_i [C_i]^{n_i}$

$[C_{i,0}]^{n_i} W_i/224$ である. $n_i=n_g=\text{const}$ とすると $-d[C]/dt = M_g K W_e [C]^n - [C]^n - [C_e]^n/224$, $W_e = \sum_i \eta_i W_i$, $[C_e] = \sum_i \eta_i W_i [C_{i,0}]^n / \sum_i \eta_i W_i$ である. η_i は i 番

目の吹き込みガスの効率, $[C_e]$ はガス成分の溶鋼中等価濃度. 脱ガスにより吹き込みガスの容積が変化する場合は $q=q_0(P_0-P_0')/(P-P')$ を $\textcircled{1}$ に代入すれば $-d[C]/dt = M_g W(1-p_0)(p-p_0)/(1-p) \cdot 224 \dots \textcircled{3}$. P_0 は吹き込みガス圧, P_0' はこの中の脱ガス成分の圧, q_0 は P_0 下での供給量, P' は溶鋼を出ていくガス中のガス成分圧. $\eta=(p-p_0)/(p_e-p_0)$. $p_e=K[C]^n$, $1/(1-p) = \sum_{m=0}^{\infty} p^m$ であることを考慮すると $\textcircled{3}$ は $-d[C]/dt = M_g W K \eta [C]^n - [C_0]^n (1-K[C_0]^n \sum_{m=0}^{\infty} \{\eta K[C]^n + (1-\eta)[C_0]^n\} m/224$ となる. H, N の場合 $-d[C]/dt = M_g W K \eta [C]^2/224$, ただし $p_0=0$, $W=\text{const}$. $n=2$ とした. η と q との関係は複雑である. 吹き込みガスが柱状になれば $\eta=\exp(-Bq)$ なる関係がある. B は装置構造, 吹き込み方, 溶鋼高さなどにより決まる定数. (小林三郎)

粒子の浮上速度におよぼす濡れの影響

(Y. G. GUREVICH: Izvestiya Vussh., (1969) 6, p. 27~30)

溶鋼中を浮上する非金属介在物の浮上速度におよぼす介在物の溶鋼による濡れの影響に関する問題が最近提起されているが, 浮上速度の解析からこれを論ずるのは興味あることである. 溶媒としては Sn ($320^\circ C$) を用い, Sn 浴中における Al_2O_3 と Cu_2O 粒子の浮上速度を沈降天秤法により測定した. Sn 浴を選んだのは密度が $6.98 g/cm^3$, 粘性係数が 0.0163 poise で, $1600^\circ C$ における溶鉄の密度 $7.0 g/cm^3$, 粘性係数 0.0244 poise に近いからである. また溶融 Sn との接触角が Al_2O_3 の場合 155° , Cu_2O の場合 65° で, 濡れの浮上速度におよぼす影響を調べるのにちょうど適している.

まず $1000 g$ の Sn 浴に Al_2O_3 または Cu_2O 粒子

を $200\sim 700 mg$ 入れて $1.5\sim 4.0 \text{ hr}$ 十分に攪拌したのち急冷して粒子が Sn 中に均一に分散した試料を得た. 検鏡により粒度分布を測定しておく. Sn 浴中における粒子の浮上速度を測定する装置は高さが $25 cm$, 直径が $3.4 cm$ で秤量皿は直径 $2.5 cm$, で $92\% Ni$, $3\% Mo$, $5\% W$ の合金である. 秤量感度は $\pm 1.5 mg$ である.

あらかじめ得ておいた Sn 試料を高さが $20\sim 22 cm$ になるように測定容器に入れ急速に $320^\circ C$ に加熱する. 深さ $7\sim 9 cm$ の位置に秤量皿を沈め粒子の浮上速度を行なう. その結果 Al_2O_3 , Cu_2O 粒子の浮上速度はストークスの法則に従うことが確認された. したがって静止浴中における Al_2O_3 , Cu_2O 粒子の浮上速度は溶媒液による濡れによつて影響を受けることはないことが実証されたわけである. なお用いた Al_2O_3 , Cu_2O 粒子の粒度分布はそれぞれ約 10μ , および約 7μ (半径) に最大頻度をもつものであつた. (小林三郎)

転炉における液滴と気泡

(Z. V. VEITSMAN and L. M. MARIENBACH: Izvestiya Akademii Nauk USSR, (1969) 3, p. 27~30)

表面活性物質を含む液体中を液滴または気泡が運動するとき $R_e < 1$ ならば活性物質の界面吸着量は $\Gamma = -(C/RT) \partial \sigma / \partial C$ で与えられるが $R_e \gg 1$ ならば活性物質は界面から剝離する. $R_e \gg 1$ において乱流中を運動する液滴の最大速度は $U_m \approx (1/\sqrt{3})(V/S)^{1/3}(\rho/\rho_0)^{1/3}(\epsilon/\rho_0)^{1/3}(2/k_f)^{1/3}$; $\rho \gg \rho_0$, ρ , ρ_0 は液滴, 媒体の密度, V , S は液滴の容積, 表面積, $\epsilon = \rho_0 \Delta U^3/L = \text{const}$. L は乱流脈動の最大スケール, ΔU は距離 L における U の変化量, k_f は液滴運動の抗力係数である. 乱流における抵抗 $F = k_f \cdot S \rho_0 U^2/2$ を用いると $U_m \approx (2/3)^{1/2} \{(\rho_0 - \rho)/(2\rho + \rho_0)\}^{1/2} (V/S)^{1/3} \{2\rho + \rho_0/\rho_0\}^{1/3} (\epsilon/\rho_0)^{1/3} (2/k_f)^{1/3} \dots \textcircled{1}$. 転炉浴中における溶融スラグ滴の運動の場合: L はランス半径に近似できる. 浴の乱流は気泡の上昇により起こるので ΔU は気泡浮上速度 ($1\sim 11 \text{ m/sec}$) のオーダーである. そこで $\Delta U = 2 \text{ m/sec}$, $L = 7 \text{ mm}$, $\rho_0 = 7 \text{ g/cm}^3$, $\rho = 3.6 \text{ g/cm}^3$ (スラグ), とおくと U_m と $R_e = Ua/\nu$ はスラグ液滴の半径 a で決まる. $\nu = 0.003 \text{ cm}^2/\text{sec}$ として U_m , R_e を計算すると, $R_e \gg 1$ となるのは $2a = 1\sim 0.1 \text{ mm}$ のときで, $2a \approx 1 \mu$ の場合は $R_e < 1$. つぎに気泡の場合, その最大速度は $U_m \approx (\rho_0/\rho)(U^{3/2} a/\sqrt{L\nu})$. 乱流における抵抗を考慮すると $U_m \approx (1/3\sqrt{2}) \Delta U^{3/2} \cdot a/\sqrt{L\nu}$ この式は液中に活性物質が存在しないか, 気泡の尾部分の表面積 (S_1) の 3% 以上にわたつて規則的な吸着率一層が存在しない場合に成立する. S_1 が全表面積の 3% ないしそれ以上ならば $\rho_0 \ll \rho$, $S = S_1$ として $\textcircled{1}$ から $U_m \approx (2/3)^{1/2} (V/S_1)^{1/3} (\epsilon/\rho_0)^{1/3} (2/k_f)^{1/3}$. 転炉では最小気泡半径は 20μ といわれる. S_1 が 5% とすると $U_m \approx 1 \text{ m/sec}$, $R_e \approx 70$, また転炉の気泡は $7\sim 8 \text{ cm } \phi$ と云われるがこの場合は $R_e = 44000$ (単純浮上) となる. 以上のように転炉の場合スラグ液滴, 気泡の界面における活性粒量の吸着はほとんどないと考えられ, 実際の吸着量は $\Gamma' < \Gamma$ or $\Gamma' \ll \Gamma$ であろう. (小林三郎)

ガスジェットによる鋼浴の窪み深さ

(G. A. DOROFEEV et al.: Izvestiya Akademii Nauk USSR, (1969) 4, p. 25~34)

転炉における O_2 ジェットによる溶鋼の窪み深さ h と

ランス高さ H の関係に関する研究. I). 等温モデル: 窪み最深点における O_2 の密度を ρ_h , 速度を W_h , 溶鉄の密度を ρ とすると $\rho_h W_h^2/2 = \rho gh = \rho \dots$ ①. 溶鋼の反応ゾーン表面におけるジェット軸方向の圧を P_x とすると $P = n_0 P_x \dots$ ②, O_2 の 1 sec 当たりの運動量を I_x とすると $P_x = I_x / (\pi d_x^2/4) \dots$ ③, d_x は反応ゾーンの直径. ジェットの軸方向の運動量は保存されるからランス出口におけるそれを I_0 とすると $I_x = I_0 = \rho_0 \omega_0^2 (\pi d_0^2/4) \dots$ ④. 以上の関係から $h/d_0 = n_0 (\rho_0/\rho) (\omega_0^2/gd_0) (d_0/d_x)^2 \dots$ ⑤ を得る. n_0 は定数, Ar はアルキメデス数. ⑤は温度に関して何の制限も加えていないので等温, 非等温にかかわらず成り立つ. ④から $d_x - \omega_0 (\omega_x) d_0 (\rho_0/\rho_x)^{1/2} \dots$ ⑥ 等温条件であるから $d_x = (\omega_0/\omega_x) d_0$ 他方ジェットのたて方向の速度変化は $(\omega_x/\omega_0) (H/d_0) = \beta \dots$ ⑦ で表わされ $\beta = (0.106/\varepsilon) \sqrt{I_0/\rho_0}$. ε は乱流粘性係数で β はジェットの乱流構造を表わすパラメータ. よつて⑤は $h/d_0 = n_0 Ar_0 (\beta d_0/H)^2 \dots$ ⑧ モデル実験によれば $Ar_x > 10$ のとき, $H/d_0 = 0$ のとき $h/d_0 = Ar_0^{1/2} \dots$ ⑨, $H/d_0 > 0$ のとき $h/d_0 = Ar_0^{1/2} (\beta d_0/H)^2 \dots$ ⑩. ただし $Ar_x = Ar_0 (\beta d_0/H)^3$, $n_0 = 1/\sqrt{Ar_x}$, $H/d_0 > 0$ のとき H による h の変化は著しい. ガス吸収がある場合でも⑨, ⑩は成り立つことが実験的に確認された. II) 非等温モデル: ジェット温度が変化する場合 $\rho_0 \neq \rho_x$. ⑥を⑧に代入すると $h/d_0 = n_0 Ar_0 (\omega_x/\omega_0)^2 (\rho_x/\rho_0) \dots$ ⑪. ジェット周囲の温度を T' とすると $(T' - T_x)/(T' - T_0) = 0.747 \omega_x/\omega_0$, $(\omega_x/\omega_0) (H/d_0) = \beta / (T_0/T')^{0.6}$ が成り立つといわれているのでこれらと $\rho_x = \rho_0 / (1 + \beta (T_x - 273))$ を⑪に代入すれば $h/d_0 = n_0 Ar_0 (\beta d_0/H)^2 (\rho_x/\rho_0) (T'/T_0)^{1.2} \dots$ ⑫ を得る. $Ar_x > 10$ ならば $h/d_0 = Ar_0^{1/2} (\beta d_0/H)^{1/2} (T'/T_0)^{0.30} (\rho_x/\rho_0)^{0.25} \dots$ ⑬を得る. $T' = 1850^\circ K$, $T_0 = 273^\circ K$, $T_0/T' = 0.15$ のとき⑬を計算すると等温モデルの場合に比べて H に対する h の値は大きい. H をずつと大きくしていくと H に対する h の変化率は等温モデルの場合に近づくがこれは H の増大によりジェット温度が周囲の温度に近づき等温の場合に近づくためと考えられる.

(小林三郎)

— 鑄 造 —

低合金鋼の均質化

(F. WEINBERG and R. K. BUHR: J. Iron Steel Inst., 207 (1969) 8, p.1114~1121)

少量の放射性 P^{32} を含む AISI 4340 鋼を銅チルを用いて方向凝固させ, デンドライト部の P, Ni, Cr のマイクロ偏析を測定し, その均質化速度におよぼす均質化処理温度 ($1120^\circ \sim 1315^\circ C$) 時間 (8~72hr) の影響を定量的に調べ, さらに圧延, 熱間鍛造の影響を定性的に調べた. P のマイクロ偏析はオートラジオグラフィで, また Ni, Cr のそれは EPMA で測定した. なお試料のデンドライト間隔は 170, 400, 700 μ である.

鑄込んだままの試料では C_{max}/C_{min} (C は各溶質濃度) の値は P ではデンドライト間隔が増すにつれて大きくなるが Ni, Cr ではあまり変化しない.

均質化処理にともなう C_{max} , C_{min} の値の変化のしかたは Ni, Cr ではデンドライト間隔と元素自身に大きく依存する. 鑄込みの状態の溶質元素の分布を正弦分布と仮定して, 均質化速度の理論値と実測値を比較した.

P では均質化速度は理論値より遅くこれはデンドライト間隔が小さいほど著しい. Ni ではデンドライト間隔, 温度により変化する. Cr でも理論値より遅いがこれは温度が高いほど著しい. このように一般に理論値と実測値の一致は悪く, これは正弦分布の仮定が適当でないためと思われる.

これに対して C_{max}/C_{min} の実測値と C_S/KC_0 (C_S , C_0 はそれぞれ固体中, 液体中の溶質濃度, K は偏析係数) の計算値は比較的対応がよく, C_S/KC_0 の計算値は鑄物中の溶質元素の相対的偏析に近似されるものと思われる.

均質化処理前の圧延, 熱間鍛造は偏析パターンには機械的変形は与えたが均質化速度にはほとんど影響がなかった. (齋 茂則)

— 加 工 —

スラブならびにインゴット用の新しい非接触厚み計

(A. C. SHARP: Iron and Steel Eng., 46 (1969) 8, p. 59~64)

近来インゴットならびにスラブの圧延に自動制御を採用し, 全工程を電算機で制御しようとする動きがある. このために新しい非接触厚み計がますます必要となつてきている. ここに述べる厚み計は赤外線を使用した走査法によるもので, その適用できる例を示すと, 1) デスケーリング装置の自動調整. 2) 圧下率の自動調整そして 3) 運ばれた材料が圧延計画に該当するか否かの判定と方向の確認, などである. このような厚み計の使用によつてロールの破損や他の圧延設備の損傷の減少にともなうコストの低下, 時間短縮による能率の向上, インゴット先端の潰れ減少による歩留の向上そしてデスケーリングの改善による品質の向上などが期待できる. 厚み計の設計にあたっては精度, 速度ならびに信頼性ということに重点を置いた. 精度の基準を ± 5 mm とし, 最高応答時間は 1/2 sec とした. そして測定できるインゴットの最高厚さは 1016 mm を目標とした. また多数の走査を行なつて, これを平均して厚さの読みを得る方法を採用して精度の向上をはかつた. インゴットのテーパの影響と先端の不規則な形状の影響は加熱材探知機を組み合わせるによつてなくすることが可能であり, 材料のわん曲の影響は 76 mm 以上の厚さのスラブではほとんど問題にならない. しかし表面のスケールが材料の厚みの読みに含まれてしまう問題がある. この厚み計は走査装置, 電子装置そして表示盤とから成り, ほこりと湿気の多い場所に設置するため丈夫な鋼製の密封容器に入っており, その機構は簡単でしかも取付けは容易である. このことは現在使用されている 2 台の装置で確認された. そして現在なお精度, 速度ならびに信頼性の改善やコストの低下などが研究されている. まだ使用できる温度範囲を広げることも課題の一つである.

(渡辺忠雄)

— 性 質 —

α 鉄固溶体とセメンタイト間の置換反応に関連する組織ならびにその変化

(J. PHILIPP et al.: Arch. Eisenhüttenw., 40 (1969) 8, p. 641~646)

従来セメンタイトの形状変化の過程は熱力学的に説明され、高いポテンシャルの状態からできるだけエネルギーの低い組織、すなわち球状組織に移行するものとされてきた。これは非合金鋼では一応適切であるが、合金鋼の場合は合金元素の置換反応にもとづくその移動が組織変化に重要な役割りを演じている。

本研究は、それぞれ 0.5% の炭素を含む 4%Mn 鋼、0.3%Mn 鋼、3%Ni 鋼、3%Co 鋼および 1%Si 鋼を 950°C で 0.5hr 固溶化処理し、700~600°C の間で 25°C おきの温度に保持して等温変態させた場合の焼もどしの進行に伴う組織変化を光学ならびに電子顕微鏡で観察し、過冷オーステナイトのパーライトへの変態過程が合金元素によつていかに異なる理由について考察したものである。

4%Mn 鋼では層状パーライトへの変態がおくれるが、それは Mn によつて炭素の易動度がさまたげられるからである。発生した層状組織は長時間の保持後に微細な球状セメンタイトに変化するが、これは層状セメンタイトの固溶に伴つて一時的にフェライト中に Mn の富化領域を生じ、これが第 2 の炭化物の芽を形成する際その数をいかに高めるためである。この炭化物は数が多いので小さな粒子に成長するだけであり、400hr 以上になつてやつと粗大化とそれに対応する数の減少が認められた。

Ni, Co および Si 鋼は短時間で初析フェライトとパーライトへの変態が起こり、また炭化物の成長は速やかである。たとえば Ni 鋼の場合、初め層状パーライト的な析出ののち、引続きセメンタイトはほとんどフェライト粒界上に析出していわゆる“縮退組織”を呈した。Ni や Co の富化は炭素に対する親和力の関係によつて芽の形成を強くさまたげるので、新しい炭化物の形成に好都合な条件は既存の炭化物から遠くはなれた所、たとえば上述の粒界上に存在する。そこでは拡散過程はあまり妨害されず、それに伴つて合金元素の置換がもつとも容易に生じうる。(渡辺 敏)

オーステナイト鋼の粒間腐食と疲労クラックによる腐食の進行と、クリープ特性におよぼすその効果に関する研究

(H. WIEGAND and H. SPECKHARDT: Arch. Eisenhüttenw., 40 (1969) 9, p. 685~692)

溶体化処理状態 (1 050°C/W) と鋭敏化処理状態 (1 050°C/W+10hr 650°C/L) のオーステナイト鋼×12CrNi18.8(0.07% C, 17.8% Cr, 0.45% Mo, 8.7% Ni) の繰返し曲げ試験を大気中と硝酸中で行ない、粒間腐食と疲労腐食の機構を調査した。腐食方法として 10% 硝酸水溶液を用いた。約 +50~+1 100 mV (標準水素電極に対して) の電圧範囲では不動態においてわずかな疲労腐食しか生じないが、高電圧では顕著な粒間腐食を示した。強制電流と強制電位差の電気的條件により試供材の粒間腐食条件が調査された。電流-電位差曲線および電位差や腐食電流の測定から不動態の疲労腐食以上の範囲においてのみ粒間腐食が現われることが明らかとなつた。2つの熱処理状態における挙動の本質的な相違は確認されなかつた。安定な溶体化処理鋼すなわち約 0.6% の Nb を含む×10CrNiNb 18.9 でさえほとんど同様な

試験結果を示し、変化は認められない。粒間腐食と疲労腐食の進行による劣化機構は次のような機構によるものと考えられる。結晶粒界は粒間腐食により疲労し、疲労のために特定の場所を優先腐食する。それが原因で破断後の亀裂は初めのうち粒間を伝播するが、結晶粒の状態により結晶粒を横切つて伝播する。大きな粒間割れほど多くの亀裂を発生させる。すなわちこの場合の破断の状態は受動的状態の空気中における疲労破壊もしくは疲労クラック腐食とわずかに異なる。粒間クラックは機械的応力の繰返しにより発生し、この亀裂は粒間クラックの伝播や、表面に存在する欠陥などの初期のクラックに影響を及ぼす。(山田武海)

疲労クラックの伝播による腐食に起因する Knochennagel の破壊

最大 0.07% C, 約 18% Cr, 2% Mo, 10~14% Ni のオーステナイト鋼の Knochennagel は比較的低い腐食疲労強さを示した。それは状況により長時間挿入しているとき、特に顕著な動的条件下では疲労亀裂腐食もしくは腐食疲労を生ずるようになる。Knochennagel の断面積を増すと抵抗モーメントが増大し、機械的応力を減少させ、更に挿入時間を長びかせる。むしろそれと同時に、Nagel の厚さを増すことにより Knochennagel の弾力性は減少し、この Nagel の厚さの増大はただ単に抵抗モーメントを増加するだけである。これに反して Nagel の直径を増すと抵抗モーメントは約 3 乗増すようである。大きな横断面を持つ Nagel の穴あけや挿入に対する対策は首髄管の穴あけに適当な機械の意のままであるがすべてに十分というわけではない。

明らかに挿入時間は純粋なオーステナイト組織のとき高い腐食疲労強さを示す近年開発された窒素を含む鋼、×2CrNiMoN 18.14 の使用により延長されるようである。

組織の安定性、Kallubildung、摩擦、第 2 相組織、種々の機械的性質の影響は本研究では考慮できない。

それにもかかわらず窒素を含む鋼は組織的にも、電気化学的反応においても、またそれらと同時に作用する応力の繰返しに際してもオーステナイト鋼と区別することができないので、材料の変化は Nagel の製造行程の変化を意味するものでも、Marknagelung の変化を意味するものでもない。(山田武海)

18Cr-9Ni ステンレス鋼の炭素活量と固溶限

(H. TUMA et al.: Arch. Eisenhüttenw., 40 (1969) 9, p. 727~731)

炭素の平衡状態を調査するため、多くの実験により認められている方法を用いた。反応容器として相互に連結している 3 個の反応容器を用い、調査する試料と比較試料を両側の容器に入れ、中間の小さな容器に算定する多量の炭素を収容した。最高 0.2 mm の薄板試料の入つた管は真空にし、水素を 150~200 トル入れ、高温における炭素と水素の反応によりメタンを作り、試料の炭素量を算出するのに用いた。平衡試験は 950°, 1 000°, 1 100, 1 200°C まで行ない、平衡状態は 2~20 日中に現われた。また炭化物の同定は X 線回析により、炭化物は 5% 塩酸アルコール溶液の電解分離により抽出した。

水素とメタンの混合ガス中で 18Cr-9Ni ステンレス鋼の試料と、比較材として純鉄における炭素の平衡濃度を

調査し、850°~1200°C の温度範囲における試供材の固溶体における炭素の固溶限と $M_{23}C_6$, M_7C_3 炭化物の析出のエントロピーを決定した結果を以下に示す。

試験結果をもとに炭素の固溶限は次の方程式により表現される。

$$\log N_C = -6120/T + 2.363$$

$Cr_{16.4}Fe_{6.6}C_6$ 炭化物の自由エントロピーは試験温度範囲において次の方程式により表示される。

$$\Delta G^\circ = -27780 + 5.77T$$

以上の試験結果から試験した鋼における炭素の固溶限とクロム炭化物の析出範囲についての平衡状態図を完全にするための提案がなされた。(山田武海)

ステンレス鋼の再加熱の影響について

(A. M. EDWARDS and A. NICHOLSON: J. Iron Steel Inst., 207 (1969) 8, p. 1067~1081)

302, 321, 316, 310 型の 4 種類のオーステナイト系ステンレス鋼の高温における挙動と使用限度に関するデータを求めることを目的として、650°~875°C の範囲で 1 万 hr までの各時間加熱した後に、耐酸化性試験、機械的試験、組織観察などを行ない、温度、時間、雰囲気、鋼質との関連を調べている。酸化処理は 1000°~1250°C の間の温度で 1~3 hr 行ない、雰囲気としては酸素、窒素、炭酸ガス、一酸化炭素、亜硫酸ガスを適当に混合したものを用いている。

650°C と 700°C の加熱後の酸化試験では 4 鋼種とも酸化はほとんど起こらないが、800°C 以上に加熱した後の試験では酸化がかなり起こっている。この酸化量が最も少ないのは 310 型で、これは Cr と Ni の含有量が多いことによる。302, 321 型は同じ位の酸化量で粒内酸化を示し、750°C 以上への加熱後は特に顕著になる。316 型は最も耐酸化性が悪く、750°C 以上への加熱後は比較的深いピットの形をしたものが多くなるため、使用限度は限られている。

機械的性質に対する再加熱の影響に関する結果としてまず衝撃値については 302 型のみが脆化を示さず、他の鋼種は衝撃値の低下をきたし、その量は再加熱の時間と温度に依存する。この脆化は主として脆性の強い Cr-rich の相、すなわち 321 と 310 型では σ 相、316 型では λ 相に起因する。再加熱による耐力の変化はほぼ $3t/in^2$ 以下であり、高い耐力値から低い値への遷移は、321 と 310 型では 750°~800°C の間で起こるが、この効果は 302 型では不明りようであり、316 型ではまったく見られない。

以上のような再加熱温度の影響は σ 相や λ 相の形成が最も顕著にみられる温度に近いので、炭化物の析出や球状化はほぼこの温度で起こっているといつてよいだろう。(中村皓一)

316 ステンレス鋼のヘリウム脆性

(D. KRAMER et al.: J. Iron Steel Inst., 207 (1969) 8, p. 1141~1146)

316 ステンレス鋼に 50% 冷間加工→1hr, 980°C→8hr, 760°C (処理 6) と 30 min, 1120°C→25% 冷間加工→24hr, 480°C→144hr, 750°C (処理 13) の熱処理を施した標点距離 0.50in, 断面 0.009 in の引張試験片サイクロトロンによる α 粒子線の照射によりヘリウムを注

入した。照射した引張試験片のヘリウム濃度は $4 \pm 0.3 \times 10^{-5}$ 原子分率で、引張試験は照射したものとしないものについて 540°~815°C の温度範囲で、真空中で行なわれ、試験片は負荷前に試験温度に 1 hr 保持された。

処理 6 を施した試料では粒界析出が認められ、薄膜の電子線回折の結果これらは $M_{23}C_6$ と同定され、 σ 相は検出されなかつた。一方処理 13 を施したものではすべり帯や粒界などへの優先析出が観察され、電子線回折により $M_{23}C_6$ と σ 相であることが判明し、更に ϵ -マルテンサイトも若干認められた。

ヘリウムは耐力にも引張強さにも顕著な影響をおよぼさないが、溶体化後時効処理した (処理 6) 試料では 540°C 以上の試験温度で、一方冷間加工後時効処理した (処理 13) 試料では 650°C 以上で延性の低下を生ずる。 α 粒子線照射による格子欠陥などは比較的低温度の焼鈍で消滅するように思われる。砂断伸びの測定から推察される延性の低下はおそらく引張試験中に生ずる粒界すべりにより粒界炭化物の近傍に発生する粒間クラックの急激な伝播と関係があるだろう。ヘリウムは炭化物粒の周囲に bubble を形成するために粒界クックの伝播を促進し、したがって空孔を形成するために必要な粒界すべり量を著しく減少させる。 σ 相の析出粒子が微細に分布すると、それらがヘリウム bubble を捕捉するため、粒界でのヘリウム bubble の集積を遅らせ、延性の低下が現われる温度を上昇させる。(山田武海)

-196°~+800°C の温度範囲におけるオーステナイト系ステンレス鋼の機械的性質

(S. P. SANDERSON and D. T. LLEWELLYN: J. Iron Steel Inst., 207 (1969) 8, p. 1129~1140)

おもなオーステナイト系ステンレス鋼について -196°~800°C の温度範囲で引張および衝撃試験を行なった。アイゾットとシャルピー試験において衝撃値の相違が認められたが、これはそれぞれの試験機のハンマーの速度の関係により説明される。-196°~200°C の温度範囲で引張試験結果の比較的详细な検討がなされた。この温度範囲では引張強さ、耐力、伸びの顕著な変化は合金の組成の相違により生ずる。引張強さの温度依存性はオーステナイト素地の安定性と密接な関係がある。合金元素の低下はオーステナイトの安定性を減じ、高い引張強さは加工マルテンサイトの生成により生ずる。耐力もまたオーステナイトの安定性に依存する。25%Cr-20%Ni のような安定組成では耐力は温度の低下とともに増大し、18%Cr-9%Ni のような不安定組成では耐力の顕著な増加は低加工によるマルテンサイト生成のパラメーターによりあまり生じない。これらの鋼の延性は比較的複雑で、-196°~100°C の温度範囲で最大伸びを示す。低合金、18%Cr-9%Ni のような不安定組成は約 20°C で最大伸びを示す。18%Cr-12%Ni のような比較的安定な組成では約 -50°C で最大の延性を示し、一方安定な 25%Cr-20%Ni 合金は -196°C に至るまで伸びが連続的に増加する。観測された最大伸びは加工硬化速度と flow stress のバランスに関係する。安定な鋼において加工硬化速度は温度の低下にともない flow stress よりも急速に増し、その結果比較的低温で大きな伸びを示す。不安定な鋼においてはマルテンサイト生成によりこの 2 つのパラメー

ターの温度依存性が逆転し、温度の低下とともに伸びが減少する。比較的安定な鋼において最大伸びは上述のオーステナイトの安定性の両極端の中間的効果により生ずる。高い強度を示す窒素添加材や熱間加工材についても試験した。前者では高い安定性がよりよい強さと延性のコンビネーションを生じ、この効果は低温における挙動により言及されるべきである。(山田武海)

マルテンサイト型 12%Cr 鋼の組織とクリープ

(A. HEDÉ and B. ARONSSON: J. Iron Steel Inst., 207 (1969) 9, p. 1241~1251)

焼入れ焼戻しを行なった数種の 12%Cr-0.2%C 鋼の組織とクリープの関連について、抽出レプリカおよび薄膜の電顕観察で調べた。用いた試料は純 12%Cr 鋼 (A 鋼)、12%Cr-0.5%Mo 鋼 (B 鋼) および実用鋼として 12%Cr-Mo-V-Nb 鋼 (F 鋼) などで、A および B 鋼は Ar 雰囲気中で溶製した。まず、全試料を 1150°C から焼入し、500~700°C で約 1000 hr までの焼戻しによつて現われる析出物を観察した。粒内では、いずれの試料でも始めセメントイトが析出してきたが、A および B 鋼ではこのセメントイトが固溶後、 M_7C_3 と針状 M_2N (Cr_2N 型) が現われ、長時間ではこの M_2N のみが残った。針状 M_2N は $t^{1/4}$ 則で成長するが、球状化は見られなかった。針状 M_2N の方向は $Mo_2C(\langle 100 \rangle_a)$ の場合と違い $\langle 311 \rangle_a$ であった。F 鋼ではこのような M_2N でなく、 $Nb(C_{1-x}N_x)_y$ ($x \leq 0.25$, $y = 0.9$) の組成と思われる MX 型の微細な析出物 (700°C, 2hr の焼戻しで直径約 150Å) が認められた。

粒界では、各試料ともまずセメントイトが析出するが長時間側ではいずれも $M_{23}C_6$ になる。 $M_{23}C_6$ はオーステナイト粒界には不規則な粒状に、マルテンサイト粒界やサブ粒界には針状に析出した。転位密度の減少から推定すると純 12%Cr 鋼と実用鋼とでは約 100°C の焼戻温度差に相当する回復速度の違いがあり、最小クリープ速度も 500:1 位になった。500~600°C で最高のクリープ強度を得るためには 650~700°C で数時間の焼戻しを行なつて、MX 型の微細な析出物と転位網との強い相互作用を得るようにすればよく、実用鋼で 600°C 長時間に認められるクリープ強度の急激な低下はこの微細な析出物の凝集によることが確かめられた。(門馬義雄)

バナジウムを含む微細粒組織の構造用鋼の機械的性質におよぼす焼ならし温度と冷却速度の影響について

(W. DAHL et al.: Stahl u. Eisen, 89 (1969) 19, p. 1062~1069)

DIN 17 100 規格による St 52-3 鋼に近い基本組成をもつ微細組織の構造用鋼の降伏点におよぼす化学組成や熱処理の変化 (特に 900°C または 960°C での焼ならし後の冷却速度) の影響を調べることを目的として、Mn, N, Al, Mo, V 量の異なる 16 種の鋼 (0.16~0.20% C, 0.20~0.40% Si, 1.30~1.50% Mn, 0.010~0.014% N, 0.020~0.40% Al, 0.15~0.25% Mo, 約 0.10% V) について引張試験や組織観察を行なつている。

焼ならし温度 (900°C) からの冷却をかなり遅くすると、共析前フェライトとパーライトの近傍に小さなマルテンサイトが形成され、降伏点が下がる。変態を遅らせる元素 Mo, Mn などの量が多いほど、降伏点低下は遅い冷却速度側で起こる。

V に関していえば、細かく分散した V 窒化物や V 炭化物の析出によつて降伏点がやや上昇する。そのためには Al 量をできるだけ低くする必要があり、0.01% 以下のときは冷却速度に無関係に高い降伏点の値が得られる。焼ならし温度を 900°C から 960°C にまで上げて同様の効果を示す。一方 Al 量が多いときは望ましくない組織状態を避けるため、冷却速度を遅くするとよく、また変態を遅らせる元素を減らすことも有効である。以上の理由から 1.4% 以上の Mn 量は極力避けるべきであり、特に高温での強度特性が望まれるときは Mo を添加すればよい。(中村皓一)

製造法の異なる低炭素鋼板の非金属相

(M. TENENBAUM: Trans. AIME, 245 (1969) 8, p. 1675~1698)

本論文は低炭素鋼板の性質におよぼす非金属介在物の影響、その生因条件についての研究のために、種々の精錬、脱酸、鋳込み方法で製造した低炭素鋼板の介在物量分布、サイズ、性質について調べたものである。

材料の組成は C 0.08~0.05%, Mn 0.30~0.34%, P 0.005~0.010%, S 0.015~0.030%, Al 0.030~0.049% (キルド鋼) で、精錬は転炉、平炉、電気炉で行ない、リムド、およびキルド鋼について、インゴットから圧延したものと、スラブ形状に鋳込んだものと 2 種類のスラブ (厚み 178 mm) を作成した。その後スラブを 1260°C で 2.54 mm まで熱間圧延し、酸洗後 0.86 mm に冷間圧延し 678~733°C で焼鈍して、テンパーを行ない、それぞれの工程でサンプリングをし、介在物の量、形状、分布、サイズ、組成を測定した。

精錬方法は介在物の量、形状、サイズ、組成にあまり影響しないが、介在物量 V_f (介在物体積比) はリムド鋼で 0.36%, キルド鋼で 0.05% と脱酸法によつて異なる。介在物の分布は鋳込み方法で異なり、インゴットにした場合よりもスラブ形に鋳込んだほうが均一になる。また熱間圧延で V_f はリムド鋼で 0.5% から 0.34%, キルド鋼で 0.27% から 0.06% と著しく減少するが、冷間圧延後ではリムド鋼 0.21%, キルド鋼で 0.04% となり、熱間圧延板とあまり変わらない。さらに介在物のサイズ分布は鋼種、鋳込み方法、また圧延によつても変化なく、ほとんどが 30 μ 以下で 1~5 μ のものが最も多い。マイクロアナライザーの分析結果によれば、リムド鋼の介在物はおもに球状の Mn-Fe 酸化物 (Mn/Fe = 5~10) で、中心部には約 0.01~0.05% くらいの Cr を含んでいる。一方キルド鋼の介在物は角形、もしくは微細粒子よりなるクラスター状をなしたアルミ酸化物である。Mn および炉材より混入した Ca の硫化物は両鋼種に認められ、それらは単独か、または大きい酸化物粒子のヘリや周囲にリム状に存在している。(小池一幸)

快削鋼中の硫化物

(D. B. CLAYTON and J. R. BROWN: Iron Steel (U.K.), 42 (1969) 4, p. 219~226)

2 つの異なる製鋼工場で製造した Enla の型硫黄快削鋼 (I: Si 0.003~0.005%, II: Si 0.017~0.024%) の溶解材を研究した。両方の溶解材は平炉法で溶製しおもな相違は I は下広の鋳型に直接鋳込み、II は上広の鋳型に下注した。おのおの溶解材からのピレット、磨き

棒の分析値は同一限界内にあり、酸素分析値は I は II よりも高い。各溶解材から 3 鋼塊を選び頭部、中央部、底部の位置のピレットと棒試料の角部、中間部、中心部の MnS の数、長さおよび幅を測定し、その平均頻度、幅に対する長さの比 (L/W)、および大きさの分析ならびに各溶解材中の 1 鋼塊についてその再加熱ピレット中の MnS の頻度、 L/W 比および大きさの分布を調べ、MnS の形態、大きさおよび分布とピレット、棒試料各部および再加熱ピレットとの関連について調べている。暗視野照明下で観察すると糸状硫化物は緑色、球状硫化物は赤色にみえた。

また EPMA により各溶解材のブルーム、ピレット、再加熱したピレットおよび冷間引抜棒のおおの試料で球状および糸状硫化物を分析した。その結果 Si は硫化物中に検出されなかつたが硫化物と結合した尾状物の分析から Si は緑色硫化物の尾状物中にかなりの量、赤色硫化物の尾状物中には少量存在した。その組成中には酸化物が存在すると思われ、I は MnS がオキシ硫化物溶液から析出するが、II では MnS が珪酸質の液体から析出したと思われる。高 Si 含有量は珪酸質液体の存在から MnS の大きな伸びの原因になることを考察し、さらにこれと関連して硫化物の形成を溶鋼の冷却過程における $[Mn] + [S] = (Mn \cdot Fe)S$ 反応に基づいて考察している。また低炭素快削鋼の凝固過程における酸化物の析出を Si、S の存在しない場合と存在する場合についておもに状態図的に考察し、そして快削鋼中の Si の起源は鉄合金中の不純物および溶鋼と耐火物の反応であることを被覆耐火物を用いた実験で確かめたが硫化物形態におよぼす Si の影響は明らかでない。(平井春彦)

—物理冶金—

高純度ニッケル共析鋼のパーライト反応の機構

(B. BROWN and N. REDLEY: J. Iron Steel Inst., 207 (1969) 9, p. 1232~1240)

オーステナイトが恒温的に分解してパーライトになるときの置換型合金元素の影響は、従来から広く研究されてきたが、それらの研究の多くは通常の純度の鋼に関するものである。ここでは高純度の炭素鋼 (約 0.8% C)、2% および 3% Ni 共析鋼を使つて、粒子径の分析などからパーライトの核生成、成長速度を温度、時間の関数として示している。試料は 3 鋼種とも 1000°C で 30 min オーステナイト化処理し、Ni 共析鋼についてはさらに乾燥した Ar 中で 1200°C で 12hr 均一化処理した。以下に得られた結論を列記する。

(1) Ni はその量に対応して共析温度を下げ、また同時に反応速度を低下させる。(2) パーライトの成長速度は過冷却度が増加するにつれて上昇し、また Ni 量に比例して減少し、Ni 量がかなり多くなるとゼロに近づく傾向にある。(3) パーライトの核生成速度は過冷却度が増すにつれて上昇し、Ni 量には無関係である。(4) 核生成速度は反応の初期においては、広い温度範囲にわたって時間の経過とともに急激に増加する。(5) 3 鋼種ともパーライトの層間隔は過冷却度が大きいほど狭い。(5) 炭素鋼については、パーライトの層間隔と過冷却度を両対数表示すると、その傾きは約 -1 となり、また層間隔の逆数は過冷却度がゼロになると同じくゼロになる

傾向にある。(7) Ni は上述の曲線の傾きを増すが濃度にはよらない。(8) 高純度炭素鋼の成長過程の見かけの活性化エネルギーは、 Ae_1 点より 10°C 位低い温度では 24.6 kcal/mol であり、3% Ni 鋼では同温度で 24.3 kcal/mol であつた。(9) 界面付近において C 濃度が増えている領域の幅は過冷却度が増すと減少し、また Ni はこの領域の幅を狭くすることが計算から得られた。(10) 実験で得たパーライトの成長、層間隔のデータから C の見かけの拡散度を温度の関数として表わすと、オーステナイト中の C の体積拡散がパーライト反応の律速機構ではないことがわかる。(中村皓一)

—分 析—

溶鋼中の酸素および窒素量の現場分析

(P. KÖNIG et al.: Arch. Eisenhüttenw., 40 (1969) 9, p. 681~684)

試料採取用に考案された沈積鑄型を用いて、溶鋼中の酸素量および窒素量の迅速分析を行なつた。従来のようにシリカチューブを用いると、チューブが破損しやすく試料表面が酸化しやすい欠点などがあつたが、沈積鑄型を用いれば、鑄型の砂損がなく、試料採取が非常に迅速に行なうことができる。本実験では鋼浴用とモールド用の 2 種類の採取用鑄型を用いた。最低壁厚は溶着しないように 16 mm ϕ 程度のものを用いる。

鋼浴用は直接溶鋼につけるので、高温となり、綿密にアスベスト・水ガラス、マグネシア混合物を使用して、被膜を作り、湯道付近は特に厚くする。鋼浴中につけるときは、鑄型が自動的に棒を滑り落ちるようになっており、採取後型抜して、白熱試料を分析室に送る。モールド用はこれより少し大きく、温度が比較的低いので、被膜は水ガラスのみとした。操作はやはり同様である。いずれも型抜きまでの時間は、試料中に不純物 (特に被膜中の水分) が入らない程度にする。

本実験で得られた円板状試料と、シリカチューブを用いて得られた針状試料を比較すると、試料内部の酸素量窒素量の均一さは同程度である。ガス分析法は、アーク真空溶解によるガス抽出法を用いた。この装置における種々の難点を改良して実験し、相当長期間にわたり、現場で求めた分析値は再現性がよく、 $(0 \sim 4) \times 10^{-4}\%$ であり、その精度は通常の分析操作で確認されるものと、同程度である。さらに従来の経験から分析装置に本質的な改善をほどこし、試料採取から、分析結果を出すまでに要する総時間は 4, 5 min ~ 3, 4 min に短縮することができた。(高橋博保)

圧延中の冷圧潤滑油の変化

(J. R. LUDWIG: Blast Furn. Steel Pl., 57 (1969) 8, p. 641~651)

潤滑油の再循環方式を用いる近代的高速タンデムミルにおいては、潤滑油の変化が圧延性能におよぼす影響は大である。そこで、後の 4 基に対し再循環方式をとる 5 基冷間圧延機を用いて、潤滑油の圧延中における成分変化を分析し、その理由について検討を行なつた。潤滑油は普通の獣脂油を用いた。新しい油の添加、スキミングは適宜行なつた。採取した潤滑油は、不溶性無機物、水溶液、油の 3 相に分離し、発光分光分析、ガスクロマトグラフィーによつて分析した。

不溶性無機物の分析では、鉄が最も多く、銅、珪素、炭素の順であつた。これらの混入原因は、黄銅製ガイドの摩耗、洗浄水からの汚染、ロールかみこみ部での油の加熱などが考えられる。水溶液相の分析で、塩化物と硫酸塩の量は、コイルの酸洗条件によつて変化し、塩酸酸洗の場合塩化物が多い。この場合、塩化鉄の水溶性は硫酸鉄より大なので、溶性鉄量も増加しそうであるが、分析値に変化はなかつた。これは溶解した鉄が遊離脂肪酸と反応し、石けんとなり、これは水よりも油に溶けこむためである。水溶性物質中、最も多いのは金属石けんで Mg, Na の塩が多く、大部分は 2 価カルボン酸との塩である。潤滑油中のグリセリドは 1 価カルボン酸主体なので、これは圧延中、ロールかみこみ部での温度上昇などによつてカルボン酸に変化を生じたためと考えられる。油相の分析から、油相中の金属石けんには鉄、銅の塩が多いことがわかつた。また、遊離脂肪酸の量は潤滑油の使用にともない漸減し一定値となる。不飽和脂肪酸は、使用にともないかなり減少し、2 塩基酸、低級脂肪酸の増加が顕著である。圧延中に生ずる酸化作用によるものと考えられる。このほかにも蒸発して逃げた低分子量物質が生成したものと思われる。このような潤滑油の変化は、その安定性、潤滑性に影響するが、有害か有益かは分析に加えてさらに検討を要することである。

(大内啓史)

溶鋼中酸素の定量における固体電池の改善

(R. J. FRUEHAN et al.: Trans. AIME, 245 (1969), p. 1501~1509)

最近の研究から明らかなように溶鋼中の酸素の定量には固体電解質を用いた測定法がかなり有力であるが従来のタイプのセルは種々の点での改良が必要である。従来のセルの欠点として、1) リジルコニア管は thermal shock に弱い、2) 管に存在する細かい孔と microcrack のためにガス極を用いるときには有害である。3) 空気または CO/CO₂ 極は EMF 値が高くなるので鋼中の酸素量はより不正確となる。精度をあげるためには基準極の酸素分圧は鋼の酸素量と同じ程度にすべきである、4) 管中のガス流速が小さいと炉ガスが洩れ oxygen potential の低い値を測定することになり、流速があまり多すぎると管の内側と外側の温度が異なり熱起電力が生ずるので適当な流速を流すことは困難である、5) 管の内側に白金線をうまく接触させることが困難である。また 6) 実験室的に用いたジルコニア管は無駄が多い、などがあげられる。そこで FITTERER による oxygen probe を改良し電解質の形状を thermal shock に強く、製鋼温度に溶けなくて溶鋼中の酸素量に近い oxygen potential を有しかつ熱電対と反応しない Cr+Cr₂O₃ 電極を採用した。実験に用いた電解質は ZrO₂(4 pct CaO), ThO₂(7 pct Y₂O₃) で棒状のものから φ5 mm×3 mm 厚のペレットを切り出し外径 7 mm の vitreous silica tube に溶着した。このとき電解質を酸-水素炎に触れず cherry-red に空冷した後急冷することが大切である。管に 98 pct Cr 2 pct Cr₂O₃ の粉をつめその中に pt-10 pct Rh の熱電対の先端を裸にしてさし込み測温と同時に pt/10 pct Rh を一方のリードとする。他のリードには市販の Mo-cermet (80 pct Mo, 20 pct Al₂O₃) を用いた。Mo の溶鉄への溶解度は 0.01 wt pct 以下で

あり容易に溶けない利点がある。また pt/10 pct Rh の熱起電力は 0.1 mV 内である。測定には Fe-O 系、Fe-X-O 系 (X=Si, Al, Cr, V etc.) 溶液を用いた。酸素分析値と EMF からの計算値は ±0.0015 wt pct O の精度であつた。Fe-Si-O 系で溶解度積 K' を計算した結果従来のデータとよく一致したので、oxygen probe の信頼性は十分保証された。製鋼温度で ZrO₂(CaO) の輸率が 1 である oxygen potential は本実験によれば 10ppm (≡2.9×10⁻³ atm O₂) である。これは FISCHER & JANKE による t_i=0.92 を用いた計算値は分析値より高い値を示すが、t_i=1 として計算した値ならびに ThO₂(Y₂O₃) による EMF 値は分析値と一致することにより証明された。1600°C, 10.1 wt pct Si を含む溶鉄 (0.001 pct O 以下) における EMF の経時変化では oxygen probe 浸漬後 ThO₂(Y₂O₃) では EMF が一定となり ZrO₂(CaO) では 10~30 sec で ThO₂(Y₂O₃) のときの値に達した後減少する。以上のことから本実験のセルは溶鋼中の酸素量の測定に安定しており、現在いくつかの工場で採用している (井上博文)

— その他 —

溶融鉄鉄の長距離輸送

(M. GERARD, J. M. NIZET, and J. LECOMTE: J. Iron Steel Inst., 207 (1969) 8, p. 1097~1103)

本報告はベルギーにおいて国営鉄道 (SNCB) を利用し、溶融鉄鉄を長距離輸送 (距離: 22 km, 所要往復時間: 3 hr) したときの実績データと考察について述べたものである。溶融鉄鉄の長距離輸送の考えは新しいものではないが、両工場の二重投資をさけること、生産の合理化、鉄鉱石輸送を溶融鉄鉄輸送におきかえること、などによりコスト低減が可能である。輸送条件としては SNCB の条件を満たすものでしかも最大鉄鉄輸送重量最小温度降下、最小所要時間などについて検討された。ミキサー車は常時使用が 12 台であり、他に内張りや電気、機械の修理のため予備として 2 台がある。耐火物の内張りは厚み 260 mm の Si-Al 系レンザ (42% Al₂O₃ または 65% Al₂O₃) であり、そのうしろに鉄鉄の熱損失を防ぐこと、と衝撃に備えて 110 mm の安全層と 40 mm の外層がある。輸送される鉄鉄の [P] 成分は 1.6~1.9% であり、温度は 1250~1300°C である。

輸送能力…1 台の理論能力は鉄鉄で 150 t であるが実際には 125~130 t であり、現状での最大理論能力は 5000 t/day となる。

温度降下…理論計算では 6°C/hr の最大温度降下であるが実際は溶融鉄鉄充滿前の内張りの温度、内張りの厚さ、耐用 t 数、外気の温度条件、などで 4~9°C にばらついている。

メンテナンス…チルチング機構の整備については何ら問題が起こっていない。車輛の首髄は 4 年ごとのチェックが義務づけられているほかに 3 ヶ月ごとに徹底的に検査をしている。耐火内張りはシリマナイト: 65% Al₂O₃ の新材質の採用、耐火物コンクリートの吹射による直接整備の採用、などにより寿命が伸びた。

偶然の事故…衝突による重大事故が 1 件あり一台が脱線により流れ出た。

経済性…SNCB の支払い、内張整備費、電気整備、そ

の他を合わせて 1.75ドル/tとなる。(宮本 章)

エレクトロスラグ精製のその後の発展

(Iron. Steel(U.K.) 42 (1969) 4, p. 252~254)

本報告はエレクトロスラグ精製における最近の発達状況を 375 kVA プラント, プラズマ技術, モールド冷却などの観点から述べている。

BISRA 社に設置された 375 kVA という新しい大形エレクトロスラグ設備は直径: 15', 長さの: 10ft ものを溶解可能とし, 短い電極を連続タンデムに供給し溶解するのが特徴である。これに先立ち 160 kVA プラントで数年間実績を作り現在では世界に 54 ケが据付けられ最近では直径: 30' のものまでを目標としている。原理的には, 初期のスラグ溶解は主電源から得たアークの発生で行なうがスラグが十分溶解するとアークは消えその後はスラグの抵抗熱で電極が融ける。電極の位置きめは 25ft/min と早く, 溶解スピードは 3~0.1in/min の範囲で調整でき, 電圧は 55~25 ボルトの間で無限に調整

可能である。

プラズマ技術…無損耗電極としてプラズマの採用を導入し, 多くの可能性を提した。従来電極は不純物がスラグ浴に入つたとしても危険でないもののみ使用されてきたが, この困難性を克服するためにプラズマ接触法が発達した。不活性ガスはアークが消えたときに通すのに対し, イオン化したガスは接触時から投射し, 後者の場合, スラグ浴に対し高電流を流すのに用いられる。

モールドの冷却…モールドを水で冷却した場合, ある雰囲気では爆発危険を含んでおりその解決策としては冷却の媒体である解熱ガスが循環する銅ブロックのモールドを使用することである。冷却能力およびモールド壁の厚みはスラグ溶解中にはモールド壁温度が 200~600°C になるように設計されモールドが過熱したときでも何ら害はない。その他として溶解スラグ表面を不活性ガスで覆い雰囲気中の不純物の侵入を防ぐことである。この方法は超合金で一部実行に移されている。(宮本 章)

書 評

鉄鋼材料強度学

— 強靱化と加工熱処理 —

田 村 今 男 著

アポロ計画は遂に人間を月の世界へ送り込むことに成功したが, こうした宇宙開発を始めとする科学技術の進歩に刺戟されて, 金属材料の強化機構, とくに鉄鋼の強靱化に関する研究は急速な発展を遂げつつある。強靱鋼という言葉は古くから用いられ, 主として合金元素を調整し焼入焼もどしなどの熱処理によつてその強靱性を発揮させるものであるが, いわゆるオースフォーミング処理の開発を契機として熱処理に塑性加工を有機的に組合せ, さらに高い強度を得ようとする研究が注目を浴びてきた。著者はこのような加工と熱処理の組合せに対して「加工熱処理」という新語を用いて詳細な解説を行なつた最初の研究者であるが, 以来, 日本におけるこの方面の基礎的研究を推進してきた数少ない先駆者の一人でもある。

本書はその著者がもつとも得意とする鉄鋼の強化, 靱化の問題を中心として, その工学的基礎と応用面までを網羅して物理冶金学的な立場から整理し, 平易に説明したまことにタイムリーな好著である。1章ではまず实用鋼の強度や強靱化鋼の必要性を説き, つぎの合金元素の章では状態図の形や炭化物生成傾向のほかオーステナイトの積層欠陥エネルギーにも触れ, 3章の変態と析出ではスピノーダル分解や超塑性を含め最近の研究をよく整理して紹介している。4章と5章では組織と塑性および強靱化機構について基礎的な考察を行ない, ついで实用鋼の組織と機械的性質(6章)から高張力鋼と超強靱鋼(7章), 加工熱処理とオースフォーミング(8章), その他の加工熱処理(9章)へと実用的な問題を整理して説明している。

金属材料に関する一応の知識を修めた大学院生や若い研究者, 技術者の参考書として好適であるが, 初学者にとつても十分興味のもてる好著といえよう。(田中良平)

(A 5 版, 275 ページ, 定価 1800 円, 日刊工業新聞社)