

## 抄 録

## —原 料—

## ウスタイトの電気伝導度

(D. NEUSCHÜTZ, et al.: Arch. Eisenhüttenw., 41 (1970) 4, pp. 303~307)

非化学量論的な組成を持つウスタイトの電気伝導は、正孔 (Defektelektron) の移動によるものである。正孔濃度  $x_{\oplus}$  と空孔濃度  $x$  との間には  $x_{\oplus}=2x$  なる関係があり電気伝導度は欠陥濃度に直線的に依存することが期待された。しかし、欠陥濃度が高くなると直線関係からはずれ、従来それを説明するため、いくつかのモデルが提唱されている。この文献では上記の直線関係からのずれを説明するため、ウスタイトの電気伝導度の、一定温度における空孔濃度依存性、および一定空孔濃度における温度依存性を検討している。ウスタイトは、純鉄板を CO-CO<sub>2</sub> 混合ガスにより酸化したものを使用した。その結果、ウスタイトの電気伝導度は、つぎのように表わされる。

$$1/R(T, x) = 1/R_0(T) \cdot 2x \{1 - n(T) x\}$$

ここで、 $1/R_0$ 、および係数  $n$  は温度だけの関数である。 $1/R_0$  を  $1/T$  に対してプロットすると、活性化エネルギーは、測定温度範囲 700°C ~ 1200°C において 2.3 kcal/mol となる。係数  $n$  は  $0 \leq n \leq 3$  になるが、800°C で 0.5 であり、1220°C では 2.5 に上昇する。この測定結果は、つぎのように説明される。 $1/R_0$  が温度に対し正の依存性を持つことなどから、ウスタイトの電気伝導は熱的に活性化された正孔の拡散によると考えられる。もし存在する正孔が、すべて電導に関与するならば、電気伝導度は Fe<sup>++</sup> イオンと Fe<sup>++</sup> イオンがとなり合つて存在する確率に比例し、 $1/R \sim 2x(1-3x)$  となる。しかし、熱的に活性化された正孔だけが、エネルギー barrier を越えて Fe<sup>++</sup> イオンから Fe<sup>++</sup> イオンに移動し電導に関与すると考え、その割合を  $\alpha$  とすると

$$1/R = 1/R_0 \cdot 2x \{1 - (1-\alpha)2x - x\}$$

$$= 1/R_0 \cdot 2x \{1 - (1-\alpha)(3-2\alpha)x\}$$

となり、 $n = (1-\alpha)(3-2\alpha)$  とおくと実験式に一致する。(佐々木晃)

## 場内発生粉の利用について

(N. J. CAVAGHAN and F. B. TRAICE: J. Iron Steel Inst., 208 (1970) 6, pp. 538~542)

高炉ダスト、平転炉ダスト、ミルスケールなど場内発生粉の、製鉄および製鋼工程への回収について、概説している。場内発生粉回収法として、すでに実施中、およびパイロットプラントにて試験中の 22 種類の方法にふれており、そのうち、英国鉄鋼公社の Redborn および Dillinger Hütte において実施しているスラリー利用法が、もつとも容易で経済的であるとしている。すなわち湿式集塵によつて回収したスラリーをシクナーで濃度調整後 (スラリー比重 1.2)、焼結工場のバッファータンクにパイプ輸送し、さらに、これをミキシングドラムに散布する。この方法により、脱水工程を省くことによつ

て、建設費および作業費の低減を図っている。

また、ダスト中の Zn 除去の興味ある試みとして、Samuel Fox 法を紹介している。これは電気炉発生粉に粉コークスを添加し、造粒後、電気炉に戻す方法で、このリサイクルにより、Fe の回収とダスト中の Zn (外販) の濃縮を図っている。この Zn 濃縮時の問題点として、Zn, Pb の人体への影響および電気集塵機の電極への ZnO 付着による集塵効率の低下を指適している。そのほか、ダスト中の Zn 除去に関して、Oberhausen の塩化焙焼法およびパイロットプラント規模の直接還元法について述べている。塩化法は、成品の品質の点ですぐれているが、処理量の点で、直接還元法同様、経済性に乏しいとしている。(大島位至)

**Hoogovens, IJmuiden におけるコークス炉の操業実績** (J. J. DEBOER, et al.: J. Iron Steel Inst., 208 (1970) 6, pp. 547~552)

Hoogovens では、1924 年第 1 コークス炉が操業を開始した後これまでに 8 炉団 259 門が建設された。第 1, 2 炉再建後炉は全部高さ 4 m、長さ 11.72 m のアンダージェット複式となつた。第 3 炉はotto 式、第 4 炉はウィルプット式でその他はコッパー式である。炉幅は第 3 炉が 420、第 4 炉が 457 でその他は全部 460 mm である。

石炭処理量は 170 万 t/年で装入炭品位は水分 7%、揮発分 24%、灰分 5.5%、硫黄分 0.79% でそれに 0.04 の油を添加している。塊コークス (20~70 mm) 生産量は約 3400 t/日であるが、高炉使用量の約 2/3 であり、品位は水分 4.5%、灰分 7.6%、硫黄分 0.75%、M<sub>40</sub> 87%、M<sub>10</sub> 6% である。

コークス工業では、労働生産性の向上と労働環境の改善が重要な問題であるが、これには (1) 新しい装置の開発、(2) 現有設備の改良の 2 つの方向がある。われわれは (2) の方向を選び作業人員の再編成を行ない新しい機械を投入した。

8 炉団は 1 列に配置され石炭塔、消火塔、ワーク共それぞれ 2 カ所しかないので 259 門を 2 分割し、2 チームで押出すことにした。機械を単純で確実なものとし、1964 年には 1 チームで 8 hr に 62 本の押し実績をあげた。これは 1 日 1 人当たり 74 t の石炭処理量となる。

1968 年には大気汚染を防止し、作業環境をよくするため新しい機械を投入したが、故障が多く生産が低下した。その機械はボタン操作で半自動的に作動し、ドア掃除機、電磁装入孔蓋取機、燃焼式集塵器などを装備している。今後機械関係では既設のものを確実なものとすると共に、フレーム掃除機、上昇管掃除機、各機械の集塵装置などの設置を研究する必要がある。

また石炭の配合では米炭の使用率を 50% から 80% 以上に変更しつつあり、さらに蒙州炭の利用なども考えられる。その上炭種別粉砕、経済的配合、偏析防止などの問題の研究も必要である。(山根 孝)

## — 製 銑 —

## 高炉羽口の高速度冷却

(W. A. SLAGLEY and L. G. MALONEY: Blast Furn. Steel Pl., 58 (1970) 6, pp. 395~400)

Inland Steel 社の炉床径 7950 mm  $\phi$  の高炉で用いられた高流速羽口の構造, 使用試験結果, 問題点とその改造の変遷, 効果などについて報告している。高流速羽口の構造は, 当初, 複雑な中子型による鑄造体物であったが, 鑄物の欠陥が生じやすいこと, 水路部分の内部検査が困難であること, 重量が重すぎることなどの理由で, 外筒の水路部分と内筒を別個に作り溶接する方式に改造した。冷却水は羽口根から供給され約 4.5m の蛇管形式の水路を通って排出される。このため懸念される水流の圧損増大は給水・排水パイプをそれぞれ 1 $\frac{1}{4}$  インチ・2 インチと太くすることにより解決した。水路での流速は, 給水量 190 l/min で 3m/sec 以上となり通常羽口に比べ約 20 倍で, 境膜熱伝達係数も約 23 倍以上に向上している。1968 年 11 月から 1970 年 1 月までの 413 日間の, 同一高炉における高流速および通常羽口の使用状況を比較し報告している。これによると, 通常羽口の約 70% 程度の使用水量にもかかわらず, 高流速羽口は約 2 倍の耐用寿命がある。破損した高流速羽口の半数は水路パイプの破損であるが, 他の半数は羽口先端での内筒と水路部との溶接部に水漏れ箇所が生じたものであり, 構造上の改善を行えば寿命はさらに延長できることがわかった。高流速羽口にステンレス製内筒を使用することにより, 銅よりも大きな熱膨張性のため羽口先端の溶接部の密着性がよくなり, この部分からの漏水がなくなった。また, 熱伝導性の差により, 銅製内筒羽口に比べて, 羽口部での送風頭熱損失が約 20% 少なくなりコークス比低減にも効果がある。ステンレス製内筒の高流速羽口の耐用寿命については, まだ使用試験期間が短く, 不明であるが, 現在使用中のものでは何ら問題が生じていない。(田村 栄)

## 鉄鉱石焼結体の還元に伴う圧壊強度・体積の変化

(M. D. PEPPER and B. L. DANIELL: J. Iron Steel Inst., 208 (1970) 6, pp. 553~559)

3 種の高品位鉱石および 1 種の低品位鉱石を微粉碎して作った焼結体を,  $H_2-H_2O$  ガスによりマグネタイト, ウスタイト, 鉄の各段階に還元し高温における圧壊強度・体積変化を測定した。ヘマタイトからなる三種の高品位鉱石は, いずれも各還元段階で体積膨張を示す。そのうちで焼結体がスラグ結合になる鉱石は, マグネタイトの段階で最も膨張が大きく, また膨張量は温度に依存し, 800~900°C で最低になる。一方, ヘマタイト結合になる鉱石は, ウスタイト段階のほうが膨張が大きい。これら高品位鉱石の還元強度の低下は, いずれもマグネタイト段階で最も著しく, その温度依存性を見ると膨張の最も少ない温度で強度は極大を示し, 高温では軟化により急激に強度が低下する。ウスタイトへの還元段階では, スラグ結合の場合, 膨張が少なく 800°C 以下でマグネタイトよりも強度が大であるが, それ以上の温度ではウスタイトが軟化するためマグネタイトよりも低くなる。またヘマタイト結合の場合, ウスタイト段階で膨張が大

きいため強度は非常に小さくなる。つぎに鉄への還元においてはウスタイト段階よりも膨張が少ないが, 鉄が比較的低温でも軟化するため, いずれも強度は最も低い。Ca-フェライトの形で鉄分を含む低品位鉱石では, すべての還元段階で逆に体積収縮を示す。還元強度は, ヘマタイト→マグネタイトの還元段階がないこと, 多量のスラグが存在すること, また体積収縮のためにクラックが少ないことなどにより上記ヘマタイト鉱石に比べ高い値を示す。還元前の強度は, いずれの鉱石においても 900~1000°C で構成組織が軟下し急速に強度が低下する。以上, ヘマタイト→マグネタイトの還元段階で強度が著しく低下すること, また還元強度は常温強度に必ずしも依存しないことが明らかにされた。(佐々木晃)

## ヘマタイトペレットの体積膨脹および割れに対する還元速度の影響

(N. SURTEES, H.E.N. STONE, and B. L. DANIEL: J. Iron Steel Inst., 208 (1970) 7, pp. 669~674)

ペレットの高炉内での物理的性質を調査するため, 4 種類のヘマタイトペレットについて, 還元温度 550°C, 750°C, 900°C で  $H_2-H_2O$  (1~20%  $H_2$ ) による等温還元を行なった。この実験では, ヘマタイト ( $Fe_2O_3$ ) からマグネタイト ( $Fe_3O_4$ ) に還元するときの物理的変化の原因を調査するため,  $Fe_3O_4$  域まで還元し, 確認試験により 95~100%  $Fe_3O_4$  に還元しているのを確認した。

還元過程における体積膨脹と  $H_2$  分圧との関係は, 還元温度, ペレットの種類により変化し, また等  $H_2$  分圧の下での体積膨脹と温度との関係も,  $H_2$  分圧, ペレットの種類により異なつた傾向を示す。表面割れについては  $H_2$  分圧が低下するほど, 少なくなる傾向が認められた。

これらペレットの顕微鏡観察の結果, 還元前では  $Fe_2O_3$  の細かな組織で, 焼成状態によつてポーラスあるいはコンパクトになつている。また中心に  $Fe_3O_4$  が残留しているかあるいは  $Fe_2O_3$  が粒成長している部分もある。

還元後ではもとのペレットの種類と還元条件に応じて完全に  $Fe_3O_4$  まで還元されているか,  $Fe_3O_4$  の中に  $Fe_2O_3$  が未還元のまま残留している。しかし, いずれの場合でも生成された  $Fe_3O_4$  はポーラスで,  $Fe_2O_3$  と  $Fe_3O_4$  の境界および元の  $Fe_2O_3$  の粒界に沿つて割れが発生している。結局, 還元過程での体積膨脹と割れは  $Fe_2O_3$  が  $Fe_3O_4$  に相変換するさいの体積差による粒子間結合の崩壊, 気孔の発生および割れの発生によると思われる。(菅原 実)

## ミネット鉱を使用した焼結のパレット速度と燃料消費に対する自動制御について

(J. LANG et al.: Stahl u. Eisen, 90 (1970) 8, pp. 398~404)

本報文は焼結プロセスのパレット速度の制御方法を中心に考察し, これに関連してコークス切出量の制御方法について記している。従来のパレット速度制御方法は, 焼結機の排鉱部側の 3 コのウィンドボックス (WB No 13, 14, 15) の排ガス温度からその最高点位置を求め, これとあらかじめ設定した位置との偏差信号に基づいた

調節動作より、別のウィンドボックス（たとえば WB No 10）の温度の設定値を与え、WB No 10 の温度が設定値になるようにバレット速度を調整するものであった。WB No 10 の温度と最高点位置の関係はコークス量が増えると変わるが、WB No 12 と WB No 10 の温度差 ( $\Delta t_{12-10}$ ) と最高点位置の関係はコークス量にかんがわらず一定であることがわかった。そこで WB No 10 の温度のかわりに  $\Delta t_{12-10}$  を使った。焼結機の排鉱部側の 3 コのウィンドボックス (WB No 13, 14, 15) の温度の合計値と最高点位置の間には放物線状の関係が存在する。放物線の頂点に相当する温度 ( $T_R$ ) と焼結鉱中の  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FeO}$  の間には負の直線関係が成立する。 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FeO}$  の値はコークスの使用量によつて変化するため、WB No 13, 14, 15 の温度から  $t_R$  を求めて、 $t_R$  が変動しないようにコークス切出量を調整すればバレット速度制御とともに焼結操業の安定化を計ることができる。(前田政和)

### 高炉羽口の破損について 1. 羽口破損の原因

(H. BECHMANN et al.: Stahl u. Eisen, 90 (1970)

10, pp. 508~515)

本報は羽口破損を 3 つの破損型式、すなわち「亀裂」「(全面的) 損耗」および「(局部的) 溶損」に分類し、熱負荷冷却条件、高炉の操業条件および羽口の材質と製造時の欠陥が、羽口寿命におよぼす影響について論じたものである。

「亀裂」は設計、材質あるいは製作上の欠陥により生じる。「損耗」は主として、羽口前で旋回している物質による物理的な摩滅作用にもよるが、羽口の冷却面に熱伝導率の悪い推積物が生じ、冷却効果が阻害された場合にみられる。実験によれば、炉内温度  $1400^\circ\text{C}$  で熱伝導率  $\lambda=0.1 \text{ kcal/hr}\cdot\text{m}\cdot\text{deg}$  の推積物の厚さが 8 mm に達すると厚さ 13 mm の冷却銅板は溶融点以上に加熱され、一様に溶損した。

羽口先端に局部的にみられる「溶損」は、不適当な高炉の操業条件により、羽口下方にアンザッツが生成し溶銑が強く羽口を侵食したものである。羽口下部のアンザッツの顕微鏡観察では、鋼組織も認められたが、これは溶銑粒により形成されたメタルパスにおいて酸素富化された熱風による脱炭反応の結果生じたものである。

破損の進行は、まずスラグの存在により所々に銅羽口の溶解がひきおこされ表面の酸化銅を溶解してしまう。また金属銅の一部は合金となり失われる。このような反応の結果、羽口は溶損する。

このように悪影響を及ぼすアンザッツは高炉の周辺流が強い場合、羽口周辺のスラグの加熱が十分でなく、羽口下部に生成する。羽口径  $155\sim 165 \text{ mm } \phi$  の羽口を使用した場合は、周辺流は緩和されて羽口破損は減少した。アンザッツ生成の対策としては、そのほかに短い羽口の使用、装入物の粒度の改良による均一な降下とガス分布が有効であった。(奥村和男)

### II. 羽口損傷の減少方法

(G. SCHNEGLSBERG et al.: Stahl u. Eisen, 90 (1970)

10, pp. 515~522)

送風羽口の溶損や亀裂発生機構を沸騰曲線を用いて説明している。1 気圧での核沸騰では、被冷却体の壁温

が飽和点より約  $45^\circ\text{C}$  の温度上昇になり熱伝達係数もそれまでの  $25000 \text{ kcal/m}\cdot\text{hr}\cdot^\circ\text{C}$  から  $40000 \text{ kcal/m}\cdot\text{hr}\cdot^\circ\text{C}$  まで急上昇する。そして、臨界熱流束密度を越えると膜沸騰となり突発的な加熱を惹起し、場合によつては羽口の焼損をまねく。

臨界熱流束密度は、羽口形状、冷却表面状況、冷却水の流速および流束分布、水質などに依存する。したがつて、従来より羽口の冷却改善には、冷却水の固形沈殿物の除去、pH 調整、硬度調整、有機リン酸塩などの溶蝕抑制化合物の添加などの水処理のほか、冷却水の強制循環、高流速で流束分布のよい羽口形状などの密閉型循環方式の改善が行なわれてきた。通常の構造の羽口に対する冷却水の循環については、特に熱負荷の大きい羽口先端部での流速を  $1.8 \text{ m/sec}$  まで上げるように努めてきたが、それは、冷却水の流束分布の不良あるいは沈殿物の発生という点で不十分である。さらに高流速を得るために羽口内部に蛇管や流束分布調整の中子型などを採用し、強制循環を行なう羽口が種々試みられているが効果はなかつた。

羽口の寿命延長のためには、冷却面の平滑化、高流速による熱伝達係数の増大、核沸騰による熱流束密度の上昇などが考えられるが、溶銑接触による溶損についてはこれらの処置では避けられない。羽口表面への  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , などのセラミック・コーティング、Ni 合金の溶着、グラファイト・キャップなどの各種保護膜の形成で溶銑接触による溶損の防止を図っているが、いまだ有効な方法は開発されていない。羽口の製造工程で発生する肉厚偏差、巣、介在物などの欠陥は非破壊検査で簡単に除かれる。(田村 栄)

### 高炉における銅製冷却装置への非破壊試験の適用性

(J. KÜGLER et al.: Stahl u. Eisen, 90 (1970) 10,

pp. 522~526)

高炉における銅製冷却装置すなわち送風羽口、熱風弁冷却函などには従来よりもつばら水圧試験が採用されてきた。しかしこの方法では鑄物内部の欠陥は把握できない。高炉冷却装置の破損原因の 1 つとしてこれら内部欠陥を有する装置の使用がかなりの部分を占めているものと思われる。したがつて、特に鑄物内部の巣、気孔、割れ、溶接部分の欠陥、冷却函内面の欠陥など製造過程で発生する欠陥を事前に掌握し、使用を避けうるか否かは円滑な操業を行なう上で非常に重要な問題となつてくる。著者らは各種冷却装置に対して、X 線試験、超音波試験、放射線照射試験、表面腐食試験などの非破壊試験を試みその欠陥存在部分を写真にて示しつつこの新しい検査方法を採用すべきことを強調している。特にこれら内部欠陥が冷却装置の局部的過熱、溶損をひき起こす原因となつており(写真掲示)、同時に冷却効果上昇のために要求される冷却装置の壁厚を薄くすること、刻み目を入れること(表面積を大きくすること)などの技術的進歩をも制約していることを指摘している。また経済性の問題については、非破壊試験の費用がおおよそ検査製品価格の 10% 程度であり、不良品使用による冷却装置破損高炉稼働率の低下を考えれば費用は微少なものであり今後の方向としてやはりこの検査方法の採用が望まれるとしている。これらの点から著者らは各目的に応じて次のような検査方法を推奨している。

1. 放射線照射試験: リブ, パイプなどの内面, 鑄物内部の仕切り, 内表面欠陥, 巣, 気孔など.

2. 割れ深さの電氣的測定: 目視できるような割れの表面からの電氣的深度測定.

3. 表面腐食試験: 溶接部の検査.

4. 超音波試験: 厚みの変化測定. (芹沢保文)

### 焼結鉍の品質におよぼすマグネタイト系鉍石およびヘマタイト系鉍石の粒度の研究

(O. BURGHARDT and H. KORTMANN: Stahl u. Eisen, 90 (1970) 15, pp. 805~811)

粒度の異なるマグネタイト鉍石(A)とヘマタイト鉍石(B)を用いて焼結鍋試験を行なった. 粒度構成は正規分布になるようにし,  $HS_{50}$  値(篩分け試験で, 篩下量が50%になる粒度)を0.16mm~1.6mmに配合した. 返鉍の使用量は40%一定とした. コークス量は, 返鉍の使用と発生のバランスを保つように調整した. 通気性と生産性は, 原料粒度の上昇とともに向上する. 鉍石の種類による影響は, 粒度の細い範囲では, 通気性, 生産性共にB鉍石が良好である. これは粘着性があり造粒性がよいためと考えられる. 60%焼結後の通気性は点火前より低下し, 特にA鉍石のほうが低下が著しい. A鉍石は鍋の下部において水分で凝縮し疑似粒子が破壊されやすいためと考えられる. コークス量は原料粒度により変化し, 配合原料粒度で  $HS_{50}$  値0.6~0.7mmで最小値がある. またA鉍石は, B鉍石よりも1~2% コークス量が少ない. 焼結鉍の粒度構成は原料粒度が細かいほど+25mm%は増加する. またA鉍石のほうが+25mm%は多い. タンブラー強度は, -0.5mm指数でA鉍石が8.0~6.4%, B鉍石が7.6~5.3%であり, 原料粒度が大きくなると低下する傾向がある. +6.3mm指数でA鉍石は41~53%, B鉍石は46~58%であった. 回転還元強度-0.5mm指数は, 原料粒度の向上, 焼結鉍中FeO%の増加により減少する. しかし鉍石の種類による違いは見られない. 配化度は, コークス量が減少すると向上する. A鉍石はB鉍石よりコークス量が1.5~2%少ないが, 酸化度は同じ値である. 還元性は, 焼結鉍中のFeO%の増加とともに低下する.(竹原亜生)

### 高炉大ベルのシール面が高炉操業におよぼす影響

(M. S. KUDYAROV et al.: Stal in Eng., (1970) 1, pp. 10~13)

傾斜角53°, ホッパーとの接触面角度60°の通常型の大ベルと接触面が曲率2520mmφの球面となつている球状面型の大ベルとの使用結果を報告している. これらの大ベルは, 通常型のベルは1960年から, 球状面型のベルは1967年から, Kuznetsk工場の炉床径8510および8560mmφの高炉で使用されたものである. 通常型大ベル使用時には外部操業となりやすく, シャフトの冷却盤が破損し, コークス比も高かつた. このため, COCO↓, OCOC↓の装入サイクルの採用, 送風羽口の突出部の450mmから550mmへの延長などにより改善を図つてきた.

一方, ベルとホッパー間のガス漏れを防止するために球状接触面をもつ大ベルが考案された. 大ベル接触面の形状が装入物分布におよぼす影響を調べるために, 通常型ベルと球状面型ベルの1/25の大きさのモデルで実験が行なわれた. この実験により装入物の降下軌跡, 炉口

への衝突位置, ストック・ライン形状などが調査され, その結果にもとづき球状面型大ベルが実炉に適用された. 球状面型大ベルを使用することによつて, 装入物の降下軌跡が急勾配となり, 炉口アーミングへの衝突位置は通常型ベルにくらべて300~320mm低い位置となつた. また, ストック・ライン表面の傾斜は小さくなり, 炉芯側の凹部は450mm浅くなつた. しかし, 最初のスキップの装入物が炉壁側に偏析しやすい傾向があるため, COCO↓の装入システムが有効であることがわかつた. 球状面型の大ベルでは, ストック・ライン・レベルを変化させることにより周辺流の強さを調節し, 薄壁式の高炉に付着しやすいアンザツの厚さを変えることができる. 球状面型大ベルを使用することによつて, 周辺流を抑え, 通常型大ベル使用時に比べ, コークス比で2.2~2.6%低下, 出鉄量で2.6~4.0%増加の効果を実績で示している. 球状面型大ベルの接触面は17カ月間使用後の現在も, ガス漏れなく良好な状態で稼働している. (田村 栄)

## — 製 鋼 —

### 低燐鉄を純酸素により吹錬する際のスラグ成分に依存した脱硫

(F. BARDENHEUER and P. G. OBERHÄUSER: Arch. Eisenhüttenw., 41 (1970) 3, pp. 221~225)

平衡実験により,  $(CaO)'-(SiO_2)'-(FeO)'$  擬三元系における等脱硫比線を求めた.

スラグ組成は, 実際のLD転炉のスラグの平均組成に似せて決定した. 主成分である(CaO),  $(SiO_2)$ , (FeO)は, 総和が約80%で, ほかに $(MnO)=10%$ ,  $(P_2O_5)=3.8%$ ,  $(MgO)=3%$ ,  $(Al_2O_3)=2%$ ,  $(Cr_2O_3)=1%$ ,  $(S)=0.2%$ を含んでいる.

実験温度は, 1570~1680°Cを選んだ.

溶解ルツボは,  $2CaO \cdot SiO_2$ ,  $3CaO \cdot SiO_2$ , CaO 3種を使用し, 等脱硫比線は, これら3成分のいずれかの飽和範囲で求めた.

脱硫能は, シリケート範囲では, スラグ塩基度の増大とともに大きくなり,  $(3CaO \cdot SiO_2)$  と (CaO) の飽和二重点で最大値となる.

LD転炉における脱硫は, 吹錬末期において, 平衡状態にはなく, おもに鉄鉄, スクラップ, 石灰からの持ち込み硫黄と密接な関係があり,  $(2CaO \cdot SiO_2)$  領域での最適脱燐濃度範囲において, 溶鉄中の硫黄は, 次式により表わされる.

$$[S] = \frac{7.5[S]_{\text{溶鉄}} + 2.5[S]_{\text{スクラップ}} + 0.6(S)_{\text{石灰}} \cdot [Si]_{\text{溶鉄}}}{9 + 7.3[Si]_{\text{溶鉄}}}$$

LD転炉における最適スラグ組成の選択には, 望ましい脱硫を行なわせるばかりでなく, 石灰のコスト, 鉄の燃焼, 脱燐の問題が重要な役割をもつ. (石黒守幸)

### CaF<sub>2</sub>-CaO系スラグによる高炭素溶鉄の脱硫と炭素および窒素の吸収

(W. OELSEN et al: Arch. Eisenhüttenw., 31 (1970) 3, pp. 237~242)

黒鉛ルツボ中で, 約100gの溶鉄と約60gのCaF<sub>2</sub>, CaF<sub>2</sub>-CaO系スラグを溶解し, 脱硫に関する実験を行ない次の結論を得た.

(1) 高硫の炭素飽和溶鉄と  $\text{CaF}_2$  スラグとを、 $1500^\circ\text{C}$  で、30 min 保持しても、脱硫は起こらない。

(2) 低硫の炭素飽和溶鉄と  $\text{CaF}_2$ - $\text{CaS}$  スラグとを保持しても、溶鉄中の  $[\text{S}]$  は増加しない。

この際、 $\text{CaF}_2$ - $\text{CaS}$  相中の硫黄濃度が  $0.5\% \sim 17\%$  と大幅に変化しても、溶鉄中の  $[\text{S}]$  は  $0.010\% \leq [\text{S}] \leq 0.020\%$  の低濃度のままである。

(3)  $\text{CaF}_2$ - $\text{CaS}$  相に石灰を添加することにより、溶鉄中の  $[\text{S}]$  は著しく減少し、 $1.5\%$   $\text{CaO}$  の添加により、 $[\text{S}]$  は  $0.002\%$  以下となり、さらに石灰を添加し、 $\text{CaO} = 56\%$ ,  $\text{CaS} = 7\%$ ,  $\text{CaF}_2 = 35\%$  とした場合、30 min の処理により、ほとんど、 $[\text{S}]$  は  $0.0005\%$  以下にまで減少する。

(4) 硫黄初濃度が  $1.98\%$  の溶鉄は、 $\text{CaF}_2$ - $\text{CaO}$  スラグにより、 $\text{CaO}$  濃度の増加により急激に脱硫が進行するが  $\text{CaO}$  濃度を一定にして、 $\text{FeS}$  を増加すると  $[\text{S}]$  は、増加する。

(5) 当実験では、 $\text{CaO}$  は、炭素により還元される条件にあり、 $\text{CaO}$  が、 $\text{FeS}$  を  $\text{CaS}$  としたとする量より多い場合には、この過剰  $\text{CaO}$  は、炭素により還元され  $\text{CaC}_2$  となる。同時に、空気中の窒素と反応し、 $\text{Ca}$  の窒化物をも形成する。 $\text{CaF}_2$ - $\text{CaS}$ - $\text{CaO}$  系スラグによる炭素飽和溶鉄の脱硫は、黒鉛ルツボからの炭素の吸収およびガス相からの窒素の吸収と密接な関係にあり、スラグ中の  $(\Delta\text{C})$ ,  $(\text{N})$ ,  $(\text{CN})$  含量は、炭素による還元速度を示す尺度とみなすことができる。(石黒守幸)

#### 自然対流下での気液間の物質移動

#### II. 実験による理論の再確認に結論

(K. W. LANGE: Arch. Eisenhüttenw., 41 (1970) 4, pp. 315~319)

前報で述べた溶融体表面近傍のガスの物質移動係数に対する理論式の検討を、溶鉄-水素、窒素、溶融銀-酸素系について行なった。

$$Sh = 1.64(G_r' \cdot Pr)^{1/4} \cdot (Le)^{1/4} \dots\dots\dots (1a)$$

$$\beta = 2(D/\pi)^{1/2}(t_\lambda')^{-1/2} \dots\dots\dots (1b)$$

$$t_\lambda' = 0.61(G_r' \cdot Pr)^{1/8}(\nu \rho C_p / g \alpha q_m)^{1/2} \dots\dots\dots (1b)'$$

ここで、 $Sh$ : シャーウッド数、 $G_r'$ : グラッホフ数、 $Pr$ : プラントル数、 $Le$ : レウス数、 $\beta$ : 物質移動係数、 $D$ : 拡散係数、 $t_\lambda'$ : 接触時間、 $\nu$ : 動粘性係数、 $\rho$ : 密度、 $C_p$ : 比熱、 $g$ : 重力加速度、 $\alpha$ : 熱拡散係数、 $q_m$ : 熱流束、 $\delta_T'$ : 温度境界層厚さ。物質移動係数  $\beta$ , 熱流束  $q_m$  および  $\delta_T'/\lambda'$  の値が得られれば (1b), (1b)' 式によつて拡散係数が算出でき、実測値との比較が可能となる。鉄-水素系では、誘導加熱式ジーベルと装置を使用して、 $\beta = (50 \sim 60) \cdot 10^{-3} \text{cm}^2/\text{sec}$  の値を得た。伝熱計算から熱流束  $q_m$  を求め、 $\delta_T'/\lambda' = 0.5$  の仮定のもとに (1b)' 式によつて  $t_\lambda' = 0.25 \text{sec}$  の値を得た。以上の数値を用いて、(1b) 式から  $D_{\text{HFe}} 1600^\circ\text{C} = (5 \sim 7.2) \cdot 10^{-4} \text{cm}^2/\text{sec}$  の計算値が得られた。N. M. EL-TAYEB ら、および、O. NYQVIST による拡散係数の測定結果は、 $D_{\text{HFe}} = (13.2 \pm 8.2) \cdot 10^{-4}$ ,  $(15 \pm 2) \cdot 10^{-4} \text{cm}^2/\text{sec}$  であり、計算値は実験値の約  $1/2$  であった。理論式から算出される拡散係数と実測による拡散係数との比較を、溶鉄-窒素、溶融銀-酸素系に対して、同様な方法で行なった。溶鉄-窒素系では R. D. PEHLKE らの実験で得られた物質

移動係数に基づいて  $D_{\text{NFe}} 1606^\circ\text{C} = (7.8 \sim 18.3) \cdot 10^{-5} \text{cm}^2/\text{sec}$  の値を算出し、K. SCHWERDTFEGER らの測定値  $D_{\text{NFe}} = (5 \sim 13) \cdot 10^{-5} \text{cm}^2/\text{sec}$  と比較してほぼ妥当なことがわかった。溶融銀-酸素系では、M. T. UTINO らの物質移動係数の測定値に基づいて、 $D_{\text{O Ag}} 1000^\circ\text{C} = 8.8 \cdot 10^{-5} \text{cm}^2/\text{sec}$  の計算結果を得たが、この値は、文献に見られる拡散係数の測定値とほぼ一致する。以上から前述の理論式は、溶融物中のガスの拡散係数の整理に有効なことがわかった。なお、これらの理論式は、溶融体側の物質移動が律速段階であり、温度差による自然対流のもとでは物質移動の場合にのみ有効である。

(藤井徹也)

#### 溶鉄中を浮上する半球状気泡への溶解元素の移動

(K. W. LANGE, et al.: Arch. Eisenhüttenw., 41 (1970) 4, pp. 321~331)

筆者らはさきに溶鉄中を浮上する球形気泡中への炭素、水素、酸素、窒素の逃出速度を HIGBIE の境膜理論を用いて解析した。(Arch. Eisenhüttenw., Feb. '69) 今回は浮上速度が小さい半球形気泡への逃出を界面活性元素の影響を考慮して解析した。

半球形気泡の浮上速度は、TAYLOR の式  $v = 1.02(g \cdot r_{\text{eq}})^{1/2}$  で求めた。ガス液相間の物質移動は、 $dn_i/dt = F \cdot k_i(C'_{i,0} - C'_i)$  で表わした。半球表面と底面での物質移動量を別々に求めて合算するものとし、浴内のある位置  $x$  での 1 個の気泡内に逃出した  $i$  成分のモル数の変化を  $dn_i/dx = 1/1.02 \cdot (3RT/4\pi g)^{1/2}(n_g/P_A + \rho gh - \rho g x) \cdot (11.68k_{i,K} + 9.59k_{i,B})(C'_{i,0} - C'_i)$

で表わした。ここに  $n$  はモル数、 $k_{i,K}$  と  $k_{i,B}$  はそれぞれ半球面と底面の物質移動係数、 $C'_{i,0}$  は初期濃度、 $C'_i$  は気泡内の分圧との平衡濃度、 $r_{\text{eq}}$  は気泡の等価半径である。この微分方程式を差分法で数値計算し、気泡の大きさ、浴の深さ、濃度、圧力などの影響を調べた。

溶存酸素は窒素と炭素の移動を著しく妨げるが、水素にはまったく影響しない。CO 気泡が生成すると、水素や窒素は気泡内の分圧の相対的低下により、一層逃出しやすい。同様な理由で真空脱ガス時、微細な気泡を多数液相内に拡散させれば、脱水素と脱窒素はより効果的に行なえる。浴の深さを増せば、浮上所要時間が増大するし、また成分の過飽和度が高いほど移動の駆動力が大であるから、逃分量は増大する。

外圧が 1 気圧以上では浮上の初期に最大の逃出速度を示すが、減圧下では、浮上中に大部分の逃出が行なわれ浮上完了直前に飽和に達する。(関根稔弘)

#### LD 転炉への特殊石灰の使用による吹錬時間の短縮

(K. H. OBST et al.: J. Iron Steel Inst., 208 (1970) 5, pp. 450~455)

LD 炉において軽焼石灰が有効であることは文献に見られるが実験炉および LD 炉での試験によれば軽焼石灰がスラグに溶解する前に硬焼されてしまい効果が表われない。これを避けるために粉石灰と媒溶剤から作ったブリケット、ペレットを使用したところ初期造滓が可能になり吹錬時間の短縮がなされた。著者は軽焼石灰の効果を見るため試験炉でこれを焼いたところ焼なましによる粒度成長を伴った再結晶現象が見られ反応度が減ずることを確認した。 $1600^\circ\text{C}$  で 15 min 焼成すると結晶粒が

1 $\mu$ →10 $\mu$  に成長し反応度が 1/4 に減少したがこれは実炉でも確認された。従来軽焼石灰を用いて大きな効果の上つている A 工場と効果の見られなかつた B 工場に 10~30 mm の軽焼石灰を使用する試験を行なつた。その結果確かに A 工場ではスラグの生成が良好に行なわれたが、これは溶製鋼種の差による吹錬中の溶鋼温度履歴の差によることが明らかになつた。すなわち A 工場では吹錬中温度が低いため軽焼石灰の再結晶現象が見られずシリケートスラグと石灰の反応が促進されたことがわかり、一方 B 工場では吹錬途中における温度が高いため石灰は溶解する前に硬焼されてしまい軽焼の効果が表われなかつた。石灰塊の溶解に関する石灰塊の影響を更に次のようにして追究した。通常石灰を粉砕し螢石、ボーキサイド、ミルスケールをブリケットにし 6 トン LD 炉で同一吹錬条件のもとで試験した。その結果石灰粉とボーキサイドをブリケットにした特殊石灰を吹錬初期に用いると速かに脱磷が行なわれた。石灰と媒溶剤の適切な混合によつて初期造滓が促進されることがわかり、B 工場で実用試験を行なつたところ使用媒溶剤量が減少し吹錬時間の短縮がもたらされた。このようにスラグ生成を速める特殊石灰を使用することによつて吹錬時間の短縮が可能となつた。(尾関昭矢)

#### 鋼のマイクロ偏析

(E. T. TURKDOGAN and R. A. GRANGE: J. Iron Steel Inst., 208 (1970) 5, pp. 482~494)

鋼が凝固するときには樹枝状晶が晶出し、そのためマイクロ偏析が生じ、凝固後の鋼塊にブローホールや酸化物系または硫化物系の非金属介在物が生成する。

0.7%Mn, 70~120 ppm O, 0.01~0.03%Si, 0.03~0.10%C の組成の 100 lb 鋼塊をいくつか溶製し、その断面におけるブローホールの発生状況を調査した。その結果ブローホールの発生を防止するためには、O, Mn の含有量が同じであれば C の含有量が多くなるほど Si の含有量を多くする必要があり、著者らが前に提出した凝固時のマイクロ偏析によるブローホール生成の理論と同じ結果が得られた。

Fe-C-Mn および Fe-C-Mn-S 系合金における C, Mn, S のマイクロ偏析に関する理論式を導き、0.25%C-1.5%Mn 鋼ならびに 0.25%C-1.5%Mn-0.05% S 鋼について計算すると、前者では凝固率 80% 以上になると Mn の偏析が急激に大きくなり、後者では凝固率 80% 以上になると MnS が析出しはじめる。

これらの組成を持つ鋼の鑄込みのままおよび 900°C で焼鈍した後の凝固組織を調査し、(1) 樹枝状晶の間隙はオートラジオグラフィによつて測定した Mn の偏析部と一致していること、(2) MnS は網状または共晶状に析出し、その付近には収縮孔が共存することなどから前記の計算結果が妥当であることがわかつた。また (3) MnS は  $\gamma$  から  $\alpha$  へ変態するときの核になること、(4) 網目状に析出した MnS は加熱時における  $\gamma$  結晶粒の成長を阻止する働きがある。

樹枝状晶の形態を詳細に観察すると、柱状晶部では樹枝状晶の幹または枝の切れている部分がかかなりあり、等軸晶部においてはセル(樹枝状晶の断面)の形が不規則である。これらは凝固時に樹枝状晶の再溶解が起こつて

いるためと考えられる。

なおこれらのマイクロ偏析のある試料を熱間圧延し、その組織を調査したところ、いずれも帯状組織を示した。

(岡野 忍)

#### 電気炉製鋼における還元粒鉄の利用

(N. J. CAVAGHAN and T. H. HARRIS: J. Iron Steel Inst., 208 (1970) 7, pp. 529~537)

5 トン電弧炉を用いてスクラップの代わりに還元粒鉄を利用する試験を行なつた。還元粒鉄は南アフリカの Palabora 磁鉄鉱をドイツの Lurgi および Krupp で還元したものと、オーストラリア北西の Hamersley の高品位の赤鉄鉱を Lurgi で還元したものを使用した。前者のおもな化学成分は、金属鉄 83%, %S ≤ 0.02, %P ≈ 0.065, %TiO<sub>2</sub> ≈ 1.93, 後者は金属鉄 87%, %S ≤ 0.03, %P ≤ 0.03, %TiO<sub>2</sub> ≈ 0.09 で、嵩比重は前者が 1.11, 後者が 1.60 g/cm<sup>3</sup>, 気孔率は共に 70% である。

試験ヒート数は 17 で、還元粒鉄使用量は Palabora 粒鉄が 67 トン、Hamersley 粒鉄が 20 トンである。またヒート当たりの使用量は全装入量に対して 50, 75% で前装入のスクラップあるいはスクラップ還元粒鉄が溶解した後、電弧炉天井中心に設けられた装入口より連続的に装入した。本試験においては還元粒鉄の装入量、装入速度に対する製鋼時間、電力原単位、鉄源歩留り、鋼中化学成分、スラグ生成量、浴温度、などの変化について調査した。試験鋼種はおもに 0.08%~0.12% 炭素鋼で 0.30~0.35% 鋼が一部含まれている。

試験結果の概略は次のとおりである。

還元粒鉄の使用により製鋼時間は短縮せず、逆に電力原単位は 582~884 kWh/t で比較材の 500 kWh/t より高い。装入速度は 59.0~81.8 kg/min の範囲で、13.6 kg/t 増すと電力原単位が 100 kWh/t 減少する。また、81.8 kg/min までは鋼浴温度に影響をおよぼさない。

鉄源歩留りは比較材 94.3% に対し試験材は 87.5~93.2% で、やや低い値を示した。

化学成分について、まず S は還元粒鉄の含有量が低いにもかかわらず single slag 法で低 S 鋼を製鋼することが困難であつた。特に Palabora 粒鉄は TiO<sub>2</sub> 含有量が高く生成スラグの脱硫力が低い。P については問題はない。Ni, Mo, Cu および Sn などの含有量はすべて比較材より明らかに低い値を示した。

そのほかに還元粒鉄の連続装入期間中は、比較材より電圧変動が少なく、力率がよい傾向が認められた。

(江島彬夫)

#### 送酸速度を高くした酸素転炉の吹錬過程の研究

(M. И. КЫМКО et al.: Stal', (1970) 6, pp. 499~502)

10 t の試験炉によつて、単孔および 3 孔ランスを用いて 7, 9, 11, および 7+4 m<sup>3</sup>/t·min なる送酸速度による吹錬を行なつた。このうち復合送風は 3 孔ランスのみに行ない、最初から 3~5 min を 7 m<sup>3</sup>/t·min, そのあとは 4 m<sup>3</sup>/t·min で吹錬したものである。

スラグ中の (FeO) は 20% を超えることはなく、一般に 0.5~1% [C] で最低となつたが、11 および 7+4 m<sup>3</sup>/t·min の送酸速度の場合はこの領域で逆に高くなつた。また同じ送酸速度では単孔ランスを用いた吹錬のほ

うが (FeO) が高かった。

脱炭速度は一般に送酸速度とともに増加したが、最高脱炭速度は3孔ランスで  $9\text{m}^3/\text{t}\cdot\text{min}$  の送酸速度を用いた場合で、 $v_{\text{C}}^{\text{max}}=0.98\%/ \text{min}$  となった。平均脱炭速度  $v_{\text{C}}^{\text{P}}$  と最高脱炭速度  $v_{\text{C}}^{\text{max}}$  の比  $v_{\text{C}}^{\text{max}}/v_{\text{C}}^{\text{P}}$  は、単孔ランスの場合は送酸速度とともに減少するが、3孔ランスの場合にはほとんど変化しなかつた。

吹錬によつて発生するガス量  $G\text{m}^3/\text{hr}$  の値は、脱炭速度と転炉の容量から計算され、10, 100, 250 t の転炉について送酸速度、脱炭速度、吹錬時間との関係が得られた。またガス中のダスト量は、複合送風の場合にいちじるしく減少した。

溶鋼中の  $\Delta[\text{O}]$  は3孔ランスにより9および  $7+4\text{m}^3/\text{t}\cdot\text{min}$  で吹錬した場合にもつとも低く、同じ3孔ランスで  $7\text{m}^3/\text{t}\cdot\text{min}$  の場合にもつとも高かつた。そしてこれらの値はスラグの酸素ポテンシャルとの平衡値に近かつた。

溶鋼の温度は吹錬途中で  $100^\circ\text{C}$  程度の差が見られるのみで最終的にはほとんど差がなく、送酸速度との関係は不明であつた。

これらの結果から、現存の転炉において最初の30%に相当する時間に送酸速度を増し、その後普通の吹錬をすることで生産性は15%程度向上することがわかつた。

(郡司好喜)

#### アルゴン-酸素製鋼の顕著な進歩

(C. J. LABEE: Iron Steel Engr., 47 (1970) 6, pp. 112~114)

アルゴン-酸素製鋼法は低炭素ステンレス鋼の脱炭に使用される新しく開発されたプロセスであり、生産設備としては Joslyn Stainless Steel にはじめて設置された。当初は炉容は12 t であつたが次第に大型化し50 t の設備も建設中である。

この製鋼法の容器はトラニオンリングで支持された、ベッセマー転炉に類似した形状のもので、底および側壁の羽口からアルゴンと酸素の混合ガスを吹込む。ガスの混合比は精錬の進行とともに段階的に変化させるが、標準は65% Ar, 35%  $\text{O}_2$  である。電気炉2基に対して本設備1基の配置が合理的であり、ライニングの寿命は約40ヒートである。

従来ステンレス鋼の脱炭には炉中に純酸素を吹込み、 $0.05\% \text{C}$  を得るには  $3300^\circ\text{F}$  ( $1816^\circ\text{C}$ ) にする必要があつた。これは Cr-C の平衡関係にもとづくもので、温度が低い領域では平衡 Cr 量が減少し、過剰の Cr は酸化を受け Cr のロスが大になるためであつた。

アルゴン-酸素の混合ガスを使用すると、接触する雰囲気中の CO 分圧を下げ、アルゴンは鋼浴を攪拌して反応を促進するので、平衡 C 量が下がり、脱炭が進行し  $3100^\circ\text{F}$  ( $1704^\circ\text{C}$ ) において  $0.02\% \text{C}$  が得られる。

このような溶鋼温度の引き下げが行なわれると、煉瓦の溶損量の軽減が大きく、脱炭能力が大きいために価格の高い低炭素 Ferro-Cr の使用が不要になること、クロムの酸化ロスが2%以下になるといつた利点があり、ステンレス製鋼において酸素吹錬以来の最大の改良であるとみられる。

(大井 浩)

#### 雰囲気調整タンディッシュの形状と操業

(D. I. BROWN and G. HARRY: J. Metals, 22 (1970) 6, pp. 29~35)

Jones & Laughlin Steel Corp. の6ストランド・ピレット連鑄機用タンディッシュの形状と操業実績について説明している。

タンディッシュの設計にあつては、溶鋼の温度降下と酸化の防止に重点をおき、かつ取鍋からの注入口および取鍋のストッパー開放時の溢口についても、とくに注意が払われている。

タンディッシュの形状は注入口が中央部で分岐した。長さ  $30\text{ft}\times\text{幅}3\text{ft}$  の細長いT字形をしている。このため注入流の乱れは注入口に近い中央のノズルにおいてのみ発生しその程度は小さい。内側は丸底で、手前の壁はやや傾斜し、反対側の壁はほぼ垂直になつている。注入ノズルは3ft 間隔で6カ所にある。アーチ形の天井蓋が気密に接合されていることが特徴で、天井には注入ノズルの中間にあたる5カ所の位置に予熱および注入中の補熱用バーナーが取付けられている。予熱は内張りレンガの表面温度が約  $1200^\circ\text{C}$  に達するまで  $400000\sim700000\text{BTU/hr}$  で  $1.5\sim4\text{hr}$  加熱する。注入中も  $400000\sim600000\text{BTU/hr}$  で加熱し溶鋼の温度降下を少なくする。取鍋とタンディッシュ間の温度降下は注入開始3 min および13 min 後で平均  $39^\circ\text{C}$  および  $40^\circ\text{C}$  で、また中央ノズル部と外側ノズル部との温度差は、初期で  $18^\circ\text{C}$  末期で  $11^\circ\text{C}$  程度である。これらの値は、取鍋温度が  $1588^\circ\text{C}\sim1638^\circ\text{C}$  の範囲では取鍋温度に依存しない。

バーナー加熱時のタンディッシュ雰囲気中の  $\text{O}_2$  はできるだけ少なくし、かつ  $\text{H}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}$  などの可燃性ガスを2%以上にし、溶鋼の酸化防止に努めている。その結果、スカムやスラグは、ほとんど発生せず、またオープン・タンディッシュに比して Al キルド鋼製造時にノズル詰まりが起きにくく、したがって大きな速度で長時間注入できる。高品質を要求される場合は、さらに浸漬ノズルを併用している。なお取鍋のストッパー開放にそなえてタンディッシュの一端に溢口用の小さい室をもうけ、ここに燃焼排ガスを通してたえず溢口を加熱し溶鋼が滑かに溝をつたつて非常鍋に流れ込むようにしている。

(垣生泰弘)

#### スラグ中へのメタルの懸濁の安定性

(R. C. URQUHART and W. G. DAVENPORT: J. Metals, 22 (1970) 6, pp. 36~39)

最近の研究によれば酸素製鋼においてスラグ中に鉄粒子が安定に懸濁することによつて反応界面積が増大し、脱炭反応速度が著しく大になることが示されている。このような現象は水が油の中に懸濁する場合と類似点が多い。スラグは油と同様に鎖状構造をもち、電気伝導度が小さく、短範囲の covalent order を有することなどから、水が油へ懸濁する際の知識を基礎にして類推を行なつた。

一般に珪酸塩スラグが鉄粒子を付着させる機構は鎖状構造の端の酸素と鉄粒子が界面において化学反応をおこす(化学吸着)ことにある。粒子と鎖の結合は負の荷電をもつ。スラグに  $\text{Fe}^{2+}$  または  $\text{Fe}^{3+}$  が含まれているとこれらのイオンは上記の負の荷電をもつ結合に吸着され

て荷電をもたないきわめて安定なエマルジョンを生成する。

また、スラグの塩基度が減少するほど陰イオンの大きさが増し、イオン当たりの平均 Si 個数は増加する。イオンが大型化すると易動度は減少し、粘性は増加し、メタル粒子の分離が困難になり懸濁は安定化する方向に進む。

磷酸塩を含むスラグは強い表面活性を示す。PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> は SiO<sub>4</sub><sup>4-</sup> と異なり、結合していない過剰の電子を有し、この電子が強い化学結合を生成する。このため磷酸塩を含むスラグは非常に安定したエマルジョンをつくる。

そのほかに懸濁が安定化する条件として、界面に細かく分散した固体が存在すること、あるいはスピネルや Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> のような不溶性酸化物が界面に存在すること、およびスラグの温度が低く粘性が増加することがあげられる。(大井 浩)

消耗電極溶解スラブのコンピューター・シミュレーション (W. B. EISEN and A. CAMPAGNA: Metallurg. Trans., 1 (1970), pp. 849~856)

真空アーク溶解により製造されるインゴットの組織と凝固条件の関係、特に結晶粒度とデンドライト側枝間隔を定める局所凝固速度が冷却条件によつてどのような影響を受けるかを知るために、数学的なモデルにより凝固過程のシミュレーションをおこなつた。モデルとしては実際の円柱状インゴットのかわりに2次元のスラブを考え、凝固潜熱を顕熱として液体側に与えることにより、インゴット全体を均一相として取り扱つた。物性値は温度によらない一定値とし、オーステナイト系ステンレス鋼に相当する値を用いた。計算は2次元の非定常熱伝導方程式を差分法し、クランク-ニコルソンの方法で積分することによりおこなつたが、解を2つの一次元問題の解の積として表わすことにより計算時間とメモリーの節約をはかつた。局所凝固速度は、その場所が液相線温度 (1320°C) と固相線温度 (1200°C) の間にある時間、すなわち局所凝固時間で代表させた。

計算の結果によれば局所凝固時間に大きな影響を与えるパラメータは、スラグ厚さとインゴット-鑄型間の熱伝達係数の2つである。たとえばスラブ厚さが30cmの場合、局所凝固時間は中心部(底部から26cmの高さ)で約220secであるが、スラブ厚さが40cmではこれが340secになる。また鑄型への熱伝達係数が0.02と0.05 cal/cm<sup>2</sup>sec °C では、前者の局所凝固時間が約50sec長い。熱伝達係数の効果は飽和する傾向を有しており、0.05と0.12 cal/cm<sup>2</sup>sec °C では局所凝固時間の差はわずかである。

局所凝固時間に対するその他の要因の効果はほとんど無視できる。たとえば電極の溶解速度を上げて、溶鋼の供給速度を増しても、プールが深くなるだけで凝固速度は変わらない。

局所凝固時間は高さ方向の位置によつても異なり中心部で比較すると底部から12cmと50cmの位置では約40secの差があるが50cm以上の高さではほとんど差がなくなる。(松野淳一)

#### 細孔ガス攪拌の応用と結果のまとめ

(E. SPIRE and J. STRAUSS: Elec. Furn. Steel Conf. Proc., 26 (1968), pp. 104~108)

取鍋中の溶鋼にアルゴンを吹き込み、その攪拌作用により鋼の清浄度を向上させる方法のうちフランスにおける Gazal 法と Gazid 法の応用例についてまとめている。Gazal 法は取鍋の底部の多孔質の高純度耐火物プラグにより溶鋼中にガスを吹き込む方法であり、Gazid 法は真空脱ガスとガス吹き込みとを組み合わせた方法である。

[Gazal 法] SAFE 製鋼所では能力45tの取鍋中で溶鋼にアルゴンを50~245 l/t, 時間2.5~10 min 吹き込み、鋼中の全酸素量を30%以上減少させた。

[Gazid 法] SCHNEIDER & CIE の Creusot 工場では真空脱ガスとガス吹き込みとを組み合わせで行なつた。真空容器の大きさは直径5m, 高さ4.8m, 体積100m<sup>3</sup>であり、ポンプの排気能力は1mmHgの空気で300kg/hrである。アルゴンの吹き込み量は150 l, 時間は15 minである。溶鋼中の脱ガス前の水素含有量が4×10<sup>-4</sup>%のときそのうち約62%が除去された。

Usinon の Thionville 工場の場合は真空容器の大きさは内容積60m<sup>3</sup>, 処理能力55tであり、排気能力は1mmHgの空気で80kg/hrである。清浄度を10cm平方当たりの介在物の総和で表示すると、Alキルド鋼(0.10%C, 0.50%Mn, 0.75%Si)は通常の清浄度が5~15mmであつたが真空処理とアルゴン吹き込みを行なうと清浄度は0~1.4mmと著しく向上した。

真空処理を施さずに溶鋼の表面を窒素雰囲気中で保護すると保護なしに比較して清浄度が向上する。また吹き込むアルゴンの量が0, 0.2および0.3m<sup>3</sup>/tと増加するにつれて清浄度は12, 4および0mmとそれぞれ向上している。(内堀勝之)

### — 純 鉄 —

多結晶帯精製鉄の128°~300°Kにおける降伏および流れ応力におよぼす格子間窒素の影響

(B. W. CHRIST and G. V. SMITH, with an appendix by B. W. CHRIST: Metallurg. Trans., 1 (1970)4, pp. 827~833)

0.18 at% までの固溶窒素を含む鉄の1) 流れ応力, 2) セレクション, 3) 伸び, 4) 初期降伏応力について定性的に論じている。

300°Kにおいては、0.11 at% の固溶窒素を含むことによつて降伏応力および流れ応力は10~18 kg/mm<sup>2</sup>高くなつた。

128°Kにおいては1.5~11 kg/mm<sup>2</sup>低下した。

このような固溶硬化および固溶軟化は可動転位の移動度と侵入型原子の移動度の相対的な速さによつて定められる。ある臨界温度  $T_c$  があり、 $T > T_c$  の場合は転位より侵入型原子のほうが早く動くため固溶硬化をおこし、 $T < T_c$  の場合は転位にくらべ侵入型原子の動きが遅く事実上侵入型原子は静止しているものと見なせる。この場合不動窒素原子はダブルキングの形成およびパイエルズ障壁を乗り越える過程を促し、交差すべりを容易にし固溶軟化をもたらす。

300°Kで静的に引張つた場合、 $N < 0.04$  at% の試片の応力-歪曲線にはセレクションはみられなかつた。しかし0.11~0.18 at%Nのものにはセレクションがみられ、N量が多いほど顕著なセレクションを示した。

(坂木庸晃)



## 一 鑄 造 一

### 鋼の連続鑄造と管用ピレットの圧延の結合

(H. V. Молочников et al.: Stal' (1970) 5, pp. 408~412)

断面積  $45\text{cm}^2$  と  $105\text{cm}^2$  の三角形断面のピレットを連続鑄造し、切断することなく管用ピレットに圧延する設備を開発し、試験した。湾曲型の連鑄機を出たピレットは高周波によつて均一に加熱され、4段連続圧延機で圧延された。

3t 電気炉で溶製された溶鋼は 3t のとりべにとられて Fe-Si および Ca-Si で脱酸され、 $1490\sim 1515^\circ\text{C}$  で鑄込まれた。断面積  $105\text{cm}^2$  のピレットの鑄込み速度は  $1.7\sim 2.5\text{m}/\text{min}$  であり、鑄型での冷却水使用量は  $80\sim 100\text{m}^3/\text{hr}$ 、二次冷却水使用量は鋼種によつて変化した。

断面積  $105\text{cm}^2$  のピレットから直径 74 mm のピレットに圧延するときの各スタンドのパラメーターは

	I	II	III	IV
$\epsilon, \%$	28	14.6	28.7	4.0
$\lambda$	1.37	1.16	1.38	1.04

鑄込み速度と圧延速度は自動的に制御されるようになっている。

高周波による加熱はピレットの表面温度によつて調節したが、加熱されたあとで  $1050\sim 1200^\circ\text{C}$  に保つことができた。

鑄込んだままのピレットの中心部の密度は  $7.611\sim 7.743\text{g}/\text{cm}^3$  であったが、圧延後のピレットの平均密度は  $7.838\text{g}/\text{cm}^3$  となった。 $\sigma_B, \sigma_S, \delta$  および  $\phi$  の値は鑄造後で中心部と周辺部に大きな差が見られたが、圧延後は  $\phi$  を除いてほとんど差がなくなつた。

連続鑄造と圧延を結合して 2.5 倍の圧縮を加えることにより、中心部の密度がいちじるしく改善されたばかりでなく、ピレットの生産性は 2~2.5 倍に増加し、連続鑄造の信頼性を向上した。これによつて、管用ピレットの製造原価は、普通の連続鑄造にくらべて 13% 低下することが明らかにされた。(郡司好喜)

### 圧力注入による低炭素リムド鋼スラブの製造

(R. K. MATUSCHKOVITZ and R. A. SCHWARZE: Elec. Furn. Steel Conf. Proc., 26 (1968), pp. 98~103)

溶鋼の鑄型への注入時に圧力を付加し、強制的に注入することによつて鑄肌が滑らかな低炭素 ( $0.04\sim 0.09\%$  C) リムド鋼スラブを製造した。排滓後の溶鋼 10 t を  $1693^\circ\text{C}$  で出鋼し、取鍋で電解 Mn を 0.25% 添加して脱酸した。出鋼後の取鍋を注入ピットに置き、ピットを注入カバーで覆った。注入カバーに付属した注入管を取鍋中の溶鋼に浸漬し、溶鋼に圧力を加えて鑄型まで押し上げた。注入速度は加える圧力を調整して行なつた。スラグの大きさは厚さ 17.8 cm, 幅 406 cm, 高さ 101.6 cm である。鑄型は黒鉛鑄型で上部には厚さ 17.8 cm, 幅 27.9 cm のガス抜きを備え、溶鋼は下から注入した。注入温度は  $1593\sim 1604^\circ\text{C}$ 、注入時間は 7~8 min である。

鑄込後のスラブの断面には幅 50 cm くらいの健全なスキンがみられ、表面から深さ 6.5 mm まで 4 段階の深さ

で研磨したがブローホールはみられなかつた。C と S との分布状況は表面から中心部に行くにつれて、C は 0.05% から 0.08% へ、また S は 0.016% から 0.038% へとそれぞれ増加した。スラブの凝固速度は体積のわりには大きい、しかしあまり大きすぎると表面近くにブローホールを生じやすい。鑄型には厚いコーティングを施した。凝固時間は 12 min が適当であり、通常の鋼塊に比較して短い。注入温度を  $1593^\circ\text{C}$  以下にすると鑄肌が荒れた。

リミング反応において、CO ガス発生圧  $P_{\text{CO}}$  は平衡状態で  $24\times 10^{-4}\text{atm}$  であるが 42 溶解中に出鋼前の  $P_{\text{CO}}$  は  $36\sim 56\times 10^{-4}\text{atm}$ 、平均  $44\times 10^{-4}\text{atm}$  であった。リム促進剤は不要であり、もし使用すると鑄肌が不良になる。スラブを圧延した結果は一般的に良好であった。(内堀勝之)

## 一 加 工 一

### 厚、中板圧延機のプロセス制御の新しい結果

(G. WIETHOFF, et al.: Stahl u. Eisen, 90 (1970) 14, pp. 760~774)

Hoesch Hütten werke AG の厚、中板圧延機は、粗および仕上圧延機から成り、これの自動化が行なわれた。自動化システムは、PRODAC-550 計算機が中心であり、スラブ検出用に 41 台のフォトセルをラインに設置し、またデスクケーリング前に光学的厚み計、粗圧延機出側に幅、長さ計、仕上圧延機前に幅計、放射線厚み計を設置している。また温度計は 2 色温度計が 5 台設置されている。このシステムにより、スラグデータの読込みスラブトラッキング、データロギングおよびパススケジュール計算と圧延機の自動設定を実施し生産率および厚み精度の向上を期している。

仕上圧延機自動化のこれまでの結果では、自動圧延使用率は、厚み別で 3~4 mm で 30~40%、4~20 mm (全生産量の 85% を占める) では、85~90%、20 mm 以上では、70% である。また自動圧延は、圧延機の容量を限界まで活用する結果、手動圧延に比べて、平均 1, 4 パス節減される。また圧延時間も、5~8 mm の板で平均 2~17 sec 短縮される。

圧延材の目標厚みは、計算機で、規格、公差および板のクラウンを考慮して決定させる。クラウンは、自動厚み制御により、 $1\sigma$  で 0.1 mm に制御され、計算クラウンが小さすぎて板のエッジが過薄になる危険性は 3% である。また厚み精度は、 $1\sigma$  で 0.15 mm 以内に達しており、手動に比べて約 40% 小さくなっている。なお自動圧延の使用率および厚み精度は、計算センターで常時監視されており、長期にわたつて厚み精度を 0.15 mm に保証している。

さらに幅制御の精度は  $1\sigma$  で 30 mm であるが、粗圧延機自動化完成時にはさらに向上し、耳切代が 1~2% 削減されることが期待される。また粗、仕上圧延機の最適負荷配分も今後に残された問題である。

(片岡健二)

### 冷延鋼帯における表面粗度について

(L. I. BUTYLKINA, et al.: Stal in Eng., (1970) 2, pp. 128~130)

冷延鋼帯の表面粗度に関して、冷延および調質圧延の

際にこれに影響をおよぼすおもな因子についての調査を行なった。試料は、2~4 mm 厚のホットコイルから4スタンドミルで0.5~2.0 mm に冷延された低炭素鋼の生産ロットから400個所をえらび、またロール表面については100個所をえらび、それぞれの個所についての粗度は、10測定値の平均から得られた。表面粗度の測定には、プロファイルメータを用い、また、ロール面調整の際のショットブラストで生じた凹凸の状況を単位 mm<sup>2</sup> 当たりの“山”の数で表わすことによつて粗度を判定することも行なった。

ロール面の調整は、第1、第4スタンドおよび調質圧延機のワークロールはショットブラストされ、冷延第2第3スタンドの分は研磨により行なわれた。ブラスト用のショットは0.3~1.2 mm 径の鉄ショットを用い、ノズル出側の Air 圧力は2~5 気圧、ノズルパスは4~10回、ノズル径は11~15 mm、ロール回転速度は20~25回/min、ノズル移動速度はロール胴長に沿つて0.6 m/min、という条件でショットブラストを実施した。

調査の結果、①第4スタンドで加える圧力が増したときは、ショットブラストロールで圧延すると鋼帯粗度が増し、スムースロールで圧延すると粗度は減少する。いずれにせよ鋼帯粗度は圧力増加とともにロール粗度に近づく。②圧延速度が増すと鋼帯粗度が減る。③第4スタンドと捲取機との間の張力を増すと鋼帯粗度が減る。④ショットブラストしたロール面粗度は短時間の“run-in”ですぐ安定し、また最初の粗度が大なるほど、より安定なロール粗度が得られ、またその安定粗度も大となる。などが明らかとなつた。

そこで鋼帯表面に GOST 2789-59 の7~8番つや消し仕上げを施すには、ロールを0.5~0.3 mm 径のショットで、ノズルパス6~8回、ノズル出口圧力を3~5気圧とすべきであり、また最終成品の冷延鋼帯にロール研磨疵がプリントされぬよう、特に第4スタンドのロールは、最初8~9番仕上げまで研磨したのち、0.5~1.0 mm 径のショットを用い、5気圧の圧力で、6パスでショットブラストすべきである、などの結論を得た。

(図5、参5)

(志村一輝)

## 一 性 質

### 変圧器用鋼板の Si を Al, Ti, V および Sn で置き換える場合の問題点

(F. PAWLEK and K. PAWLEK: Arch. Eisenhüttenw., 41 (1970) 4, pp. 385~390)

低炭素珪鋼はその誕生いらい休みなく改良されてきた。その発展には2つの要因がある。1つは製鋼技術の進歩により純粋な鋼ができるようになったことで、いま1つはよい磁気特性を示す集合組織が理解されたことである。

珪素鋼の製造技術は現在ほとんどその限界まで発達しているため、これまでどおり鉄-珪素合金に固執すると将来大きな改良は望めない。そこで Si を Al, Ti, V および Sn で置き換えられるかどうかを調べた。

この実験に用いた試料の組成は、二元合金としてそれぞれ 3.3%Si, 1.5%Ti, 6.0%V, 1.0%Sn まで含むものであり、三元合金としてはそれぞれ 3.0%Si-1.0%Ti 3.0%Si-5.0%V, 2.2%Al-4.3%V, 5.4%Al-1.0%Ti,

1.0%Ti-5.3%V まで含むものである。高純度の添加元素を使用し、るつぽを使わない電子ビーム溶解炉で作つたので不純物は少ない。したがって固有抵抗、磁気ひずみ、ヒステリシス曲線、硬さなどの測定値は合金の組成そのものの性質を示している。

無方向性材料の場合、三元合金よりも珪素鋼のほうが磁気特性はすぐれている。方向性材料については、微細な窒化物は一次粒の成長を抑制するが、この実験の添加元素は濃度が高いうえに窒素との親和力が大きいため微細な窒化物にならず抑制作用が不十分でガス方位がでない。磁場冷却したものはしないものより磁気特性はすぐれている。しかしこの場合も三元合金より比較材の珪素鋼のほうがすぐれている。

いままでのべたことからわかるように、Si, Al, V, Ti, および Sn との三元合金は珪素鋼より磁気特性は悪い。(光法弘視)

### 市販低炭素含銅鋼の微細組織と機械的性質

(M. R. KRISHNADEV and I. LEMAY: J. Iron Steel Inst., 208 (1970) 5, pp. 458~462)

最近銅による強化を利用した鋼が多く開発され、市販されているが、マルテンサイトを素地とする含銅鋼の微細組織と機械的性質に関する文献は比較的少ない。本論文ではこの見地から、市販の銅を含む低炭素リムド鋼(C 0.05%, Mn 0.43%, Ni 1.45%, Cu 2.14%)について微細組織と機械的性質の関連性を調べた。

水冷によつて生じた組織は針状と塊状のマルテンサイトが混在し、少量の初析フェライトを含む。冷却速度を上げるべく氷水中に焼入れた場合はほとんど針状のマルテンサイトのみとなる。この水冷機を425~700°Cの温度域で100hrまでの時効をおこなつた結果、銅の析出は転位上析出と均一析出の形で認められた。

これらの時効処理に伴う機械的性質の変化は、一定時効温度では、時効時間の増加に伴つて硬化し、最大硬さを示したのち、過時効軟化する。この最大硬さは時効温度の上昇により低くなり、かつ短時間側に移行する。この時効による硬化は銅の析出(ε相)によつて生ずると考えられるが、最大硬さ付近における微細組織は、全面的な析出が起こる直前の状態に対応することから、最大硬さは銅原子によるクラスターの形成によるものと考えられる。

以上の結果、得られた最大の強度は0.2%耐力で90 kg/mm<sup>2</sup>以上で、しかも伸び15%以上に示されるかなりの靱性をもそなえている。またさらに靱性が要求されるときは、耐力を77 kg/mm<sup>2</sup>程度に下げることによつて遷移温度-70°C以下、伸び20%、衝撃吸収エネルギー17 kgmの高い靱性が容易に得られることが判明した。(藤平昭男)

### マルエージング鋼における疲れ亀裂成長の破面観察

(C. M. CARMAN and M. F. SCHULER: J. Iron Steel 208 (1970) 5, pp. 463~468)

最近の機械部品の軽量化の要求により、降伏点が140 kg/mm<sup>2</sup>以上の超強力銅が使われるようになり、その疲れ亀裂成長が一般鋼の場合より問題となつている。ここでは250級、300級のマルエージング鋼の疲れ亀裂伝播速度を、応力と垂直方向に中央亀裂のある板状試片

に引張繰返し応力を加えて測定した。疲れ試験は(a)一定応力および(b)一定応力強度 $K$ で行なわれた。あらかじめ疲れ試片を用い、Boyle SULLIVAN らによる方法で破壊靱性  $K_{IC}$  および  $K_C$  値を測定した。一定応力強度試験は比較的高い応力強度 ( $>0.7K_C$ ) で行なわれ、一定応力試験は低い応力強度で行なわれた。トラベリングマイクロスコープで 3 min ごとに亀裂長さを測定しながら荷重を補正する方法で一定応力強度試験は行なわれた。この2つの荷重方法より得られた疲れ亀裂伝播速度は  $da/dN = (\Delta K)^4/M$  なる応力強度の4乗則に依存することが明らかになった。

破面の凹凸はセルローズアセテートを用いて転写された。この転写されたレプリカは中心より 1/2", 9/16", 5/8", 11/16" の距離で採取された。これらのレプリカには疲労ストライエーションがみとめられ、このストライエーションの間隔から測定したマイクロな疲れ亀裂伝播速度は前述の巨視的な伝播速度によく一致した。破面レプリカの電子顕微鏡写真にはストライエーションのほか(1)すべり帯亀裂、(2)タイヤトラック模様、(3)へき開破壊した析出物などの特徴が認められた。BEACHAMによつて最大繰返し応力面に発生するといわれているすべり帯亀裂は300級マルエージング鋼にはみられなかつた。Ⅱ型のタイヤトラックが250級および300級のマルエージング鋼にみられた。Ⅲ型のタイヤトラックは250級にあらわれた。しかし靱性が劣る300級にはあらわれなかつた。

すでに報告されている 2024-T6 アルミ合金とマルエージング鋼は類似した疲れ亀裂伝播法則にしたがうことを実験結果は示している。また疲れ破面の特徴も 2024-T6 の場合と同一で、両者の挙動の同一性の根拠を与えている。(布村成具)

#### 低炭素系快削鋼の被削性

(G. J. MARSTON and J. D. MURRAY: J. Iron Steel Inst., 208 (1970) 6, pp. 568~575)

低炭素快削鋼の被削性に影響を与える要因について調べるため、以下のような実験を行なつた。

##### (1) 被削性試験

5インチの径、2インチの厚さの板の中心部に1インチの孔をあけたものを試験片とし、中心部の孔をクロス送り込み速度、スピンドル速度一定の条件下で切削してゆき、切削工具破損に至る切削速度をもつて被削性の関数とした。

##### (2) 組織観察

定量テレビジョン顕微鏡(QTM)を用いて、A/P値(A:硫化物の占める面積、P:その projection)によつて、MnS 介在物の形、大きさを示した。

試料としては、Mn, Si, Al で脱酸した多数の低炭素鋼を使用し、切削試験前に 880°C で 1 hr 焼ならしを行なつた。

以下に得られた結果を示す。

(1) 活性酸素の量が多くなると、硫化物介在物が大きくなり ( $>15\mu\text{m}$ )、被削性が向上する。

(2) Si, Al などの脱酸剤は低炭素快削鋼の被削性を低下させる。また、Mn も程度こそ少ないが同様の影響を示すため、これらの脱酸剤の添加は必要最小限にとどめるべきである。

(3) 試料作成の際の凝固速度は MnS の大きさに影響を及ぼし、冷却速度が大きいと、介在物が小さくなつて被削性が低下する。

(4) 活性酸素量が多いとき、MnS 中に MnO, 未溶解酸素が存在すると、MnS の変形量が制限される。

(中村皓一)

#### Co を含有する鉄基合金の析出

(D. J. ABSON and J. A. WHITEMAN: J. Iron Steel Inst., 208 (1970) 6, pp. 594~600)

本論文は金属間化合物の析出によるフェライトおよびマルテンサイト系合金の強化機構を調べ、特に最高硬さを示す析出相を明らかにしたものである。試験に用いた合金は Fe-Co 系を基本合金としたもので、実用マルエージング鋼や高力鋼と対称しうる化学組成で合金元素を変化させた比較的単純な三元および四元合金である。これらの合金における Co の効果は球状で coherent のある析出物を増加させることと微細に分布させることである。供試材のいくつかはこれまでの研究で不明の相があるので選んだ。おのおのの合金はアルゴン封入し適当な温度 (1275~1325°C で 12hr 溶体化処理し、500~800°C の温度範囲で 1hr, 10hr, 100hr 時効処理し、いくつかは 400, 450°C で 1000hr 時効した。時効試片の硬さ測定および抽出レプリカ観察を行なつた。

本研究においては bcc 析出物がフェライト系合金の低温時効したときの最高硬さの近傍に生じ、Fe-Co-Mo 合金においては Mo-rich の固溶体で Fe-Co-Cr 合金においては Cr-rich の固溶体であると思われる。同様な析出物がマルテンサイト系合金においても低温時効で生じ 400°C で時効した Fe-Co-Ni-Mo 系では Mo-rich の固溶体析出物で Fe-Co-Cr, Fe-Co-Cr-Ti 系では Cr-rich の析出物であろう。高温時効で生成される析出物は一般に比較的複雑な構造をもち、単純な素地との格子関係は示されない。bcc 構造でない析出物は低温時効したマルテンサイト系合金のいくつかに認められ、450, 500°C で時効した Fe-Co-Ni-Mo, Fe-20Co-8Mo 合金で生じた析出物は多分 P-Fe-Mo-Ni であろう。また  $\text{Ni}_3\text{Ti}$  が Fe-Co-Ni-Ti 合金に認められる。時効速度は合金元素と素地構造の両方に支配され、マルテンサイト系合金はフェライト系合金よりも早く時効する。Fe-Cr, Fe-Mo 二元合金に Co を添加すると bcc 析出物の強固な相粒界を生ずる。(山田武海)

焼入れ、焼戻しを施したマルテンサイト系鋼板の性質と組織 (D. E. DALTON and S. GARBER: J. Iron Steel Inst., 208 (1970) 7, pp. 633~642)

本研究は低炭素系リムド鋼板を加熱後急冷し、それに続いて短時間焼戻しを施した際の組織、硬度、強度の変化を知り、それに基づいて機械的諸性質を向上させようという目的で行なつたものである。

試料の組成は、ほぼ 0.06C, 0.30Mn, 0.03S, 0.02P, 0.0035N である。

実験の内容は、主として以下の(1)~(4)である。

(1) 750~1100°C の間の温度に 20 sec 加熱後、塩水中に急冷し、焼入れ温度の硬度、強度への影響を調べる。

(2) (1)で得られた焼入試片を 50~650°C の間の

温度で 30 sec 焼戻し、塩水中に冷却して、焼戻し温度にともなう硬度、強度の変化を求める。

(3) 900, 1100, 1100°C で 20 sec 間加熱後焼入れしたものを恒温時効させて、硬度変化を知る。

(4) 以上の試料の組織観察

その結果、次のような結論が得られた。すなわち、焼入温度の影響は顕著に見られ、焼入温度が低い試料は、室温においても不安定であり、特に焼戻し温度が 250°C 以上の場合には機械的性質が著しく悪化する。組織観察の結果と照合することにより、これはフェライト相が焼入特効を起こすためであることがわかった。これに対して、焼入温度が高い場合には 350°C くらいまでは比較的安定であり、これ以上の温度に焼戻してはじめて強度、硬度が低下し、靱性が大になる。この挙動はマルテンサイト組織の回復と再結晶によるものである。(中村皓一)

#### 直接焼入れ焼もどし構造用鋼板の性質

(G. TITHER and J. KEWELL: J. Iron Steel Inst., 208 (1970) 7, pp. 686~694)

本論文は焼入れ焼もどした 1 in の鋼板の機械的性質を調べたもので、仕上げ品の性質におよぼす非金属介在物の影響を調べるため大気溶解材と真空溶解材について比較検討している。供試材は真空溶解した Nb 鋼, Nb-V 鋼, V-N 鋼, と大気溶解した Nb 鋼, V 鋼で、50lb 4 in<sup>2</sup> 鋼塊に溶製し、1250°C, 1hr 加熱後、仕上げ温度 950°C で 1 in 鋼板に一定条件で圧延した。鋼板は焼入れ装置に直ちに置いて焼入れを行ない、600°C 675°C で 1hr 焼もどし、引張試験, Vノッチシャルピー衝撃試験, 光学顕微鏡ならびに電子顕微鏡観察を行なった。

真空溶解した Nb 鋼では 36 t.f/in<sup>2</sup> 以上の耐力もしくは降伏強さを示し、これは焼もどしによる Nb 炭化物の微細な分布によるものである。600°C から 675°C に焼もどし温度を上げると降伏強さはほとんど変化しないが、衝撃値は Nb 炭化物の粗大化のため低下する。N は AlN を生成し衝撃特性を著しく改善する。また Nb 鋼に Al を添加すると高温焼もどし材の衝撃特性を改善する。固溶体硬化のために Nb-Al 鋼に添加した Si は窒化物の生成により強度の低下を防ぐ。

低炭素 V 鋼は 3~35 t.f/in<sup>2</sup> の降伏強さを示すが、これに Si を添加すると降伏強さは 2~3 t.f/in<sup>2</sup> 上昇し、一方焼入速度の機械的性質におよぼす効果はほとんどない。C 量を増すと組織の微細化により降伏強さは 5 t.f/in<sup>2</sup> 上昇し、600°C から 675°C に焼もどし温度をあげると V 炭窒化物の過時効と素地の回復により約 3 t.f/in<sup>2</sup> 低下する。Si 量を 0.45% から 0.69% に増加すると降伏強さおよび衝撃遷移温度は低下する。V-Si 鋼の機械的性質におよぼす Al 添加の影響は焼入速度に依存する。大気溶解した Nb-V 鋼の降伏強さは一般に真空溶解したものより高いが、衝撃特性は著しく劣る。

(山田武海)

#### 水焼入れ高張力溶接構造用鋼の機械的性質におよぼす添加元素の影響

(W. DAHL, et al.: Stahl u. Eisen, 90 (1970) 13, pp. 698~702)

最適添加元素により下部ペーナイトを変化させずに炭

化物の析出により焼戻し後の降伏点が 50~75 kg/mm<sup>2</sup> になる。St 52-3 (0.15~0.18%C, 1.57~1.73%Mn, 0.13~0.27Si, 0.21~0.25%N, 0.10~0.20%V) に B, Cr, Mo, Ni, V, Zr を組み合わせる添加し Si と Al で十分脱酸する。950°C で 12 mm の板厚に圧延後 920°C × 1hr 水焼入れ、600~680°C × 2~5hr で空冷の焼戻しを施す。Mo を添加せずに V を 0.1 と 0.2% とした Mn-V-N 鋼, Mo を添加し V が 0.1 と 0.2% の Mn-Mo-V-N 鋼, Ni と Mo 添加し V が 0.1 と 0.2% の Mn-Mo-Ni-V-N 鋼, さらに B 添加の Ni-Cr-Mo-V-B 鋼, 高 Si の Cr-Mo-Zr 鋼, 高 Ni で V なしの Ni-Cr-Mo 鋼と, St 52-3 に Ni 1.53~1.57% 添加したものに炭素含有量 0.12, 0.16, 0.18% の 3 種, 計 12 種鋼の引張試験および切欠き衝撃試験を行なった。

Mo 添加鋼はいずれも焼戻し温度 600°C で降伏点 100 110 kg/mm<sup>2</sup>, 引張り強さ 130~140 kg/mm<sup>2</sup> であり、0.1 および 0.2% V 含有 Mn-Mo-Ni-V-N 鋼の切欠き衝撃値は焼戻し温度 680°C で 19 kgm/cm<sup>2</sup>, 14 kgm/cm<sup>2</sup> となり、Mo 無添加鋼は焼戻し温度 620°C で降伏点 75 kg/mm<sup>2</sup>。Ni-Mo-Zr 鋼は焼戻し脆性が生ぜず、かつ Ni-Cr-Mo-V-B 鋼, Cr-Mo-Zr 鋼と同じ降伏点を持ち、切欠き衝撃値は -60°C くらいまでほとんど変化がなく高い値を示す。炭素含有量の違いによる降伏点, 引張強さの差は焼戻し温度 600°C でほとんどなくなる。しかし切欠き衝撃値でいずれの焼戻し温度においても長手方向では炭素含有量の少ない鋼ほど高い値を示す。

Mn-Mo-V-N 鋼で炭素含有量約 0.16% は降伏点で最低 70 kg/mm<sup>2</sup> が得られるとともに高い靱性を持ち、さらに Ni を 1.5% まで添加することによってその値はもつと向上する。(上正原和典)

#### マルテンサイト変形による構造用鋼の強化

(A. Г. Васильева, et al.: Stal', (1970) 6, pp. 542~545)

0.26, 0.37, 0.42%C の構造用合金鋼 X2HГCM に A: 焼入れ-200°C 焼戻し-変形-焼戻し, B: 焼入れ-変形-焼戻し, C: 焼入れ-焼戻しの処理を加え強化と C 量との関連を調査した。試料を 5~15% の圧下率で圧延し、200~500°C × 4hr の最終焼戻しを施した。後  $\sigma_B$ ,  $\sigma_{0.2}$ , 伸び, 衝撃値を測定した。

いずれの C% においても  $\sigma_B$ ,  $\sigma_{0.2}$  の強化率は 5% 圧延で最高を示し、B 処理における  $\sigma_B$  と  $\sigma_{0.2}$  はどの圧下率においても A 処理より高かった。0.26% C 鋼に 200°C 焼戻しの A, B 処理をしたものは  $\sigma_B$ ,  $\sigma_{0.2}$  において最大の強化を示した。中間焼戻しを含む A 処理をしたものはほかのものにくらべ強化の開始は早くかつその程度は著しい。A, B 処理で最終焼戻しをしない試料についての X線構造解析の結果、5% 圧延で (211) のバンド幅の著しい減少を示し特に 0.42% C 鋼で顕著であった。比抵抗  $\rho$  は A, B 処理において 5~15% 圧延後低下したが、転位密度の増加が原因と推定される。強度を要求される薄板の場合の特性を調査するため、1.5 × 70 × 70 mm の試料を用い静水圧法による 2 軸引張試験を実施した。その結果 0.37, 0.42% C 鋼では初期塑性が低いので強化の可能性はマルテンサイト状態に限定される。

以上の結果、26X3ГCM 鋼のマルテンサイト変形による強化は極めて有効であり、通常の焼入れ手段による特性を越えた性能が得られた。(上正原和典)

**Astroloy の機械的性質におよぼす温間加工と時効の影響** (R. K. HÖTZLER, et al.: Metallurg. Trans., 1 (1970) 4, pp. 963~967)

高温用 Ni 基合金 Astroloy の機械的性質改善の目的で、熱間圧延材に温間加工を施し、それに直接続く時効によつて機械的性質にどのような影響をおよぼすかを調べた。

室温における機械的性質を調べた結果、温間加工温度は 844°C~871°C の場合に靱性を保ちつつ強度が改善されること、加工度は圧延率 20% で最大強度を示すこと、温間加工に続く時効は 816°C 16hr あるいは 871°C 8 hr で強度と靱性のつり合いのとれた性質が得られることが判明した。これらの結果、機械的性質の改善された代表的処理は、844°C で 20% 圧延後 871°C 8 hr 時効であり、引張り強さ 175 kg/mm<sup>2</sup>, 0.2% 耐力 140 kg/mm<sup>2</sup>, 伸び 8.5% が得られた。この値は標準熱処理(溶体化とそれに続く3段の時効処理)による引張り強さ約 100 kg/mm<sup>2</sup>, 伸び約 7% に比較して十分改善されたと考えられる。

一方、高温引張試験でも、上記の温間加工と時効は、649~982°C の温度域において標準処理材よりも高い強度を示したが、靱性に関しては時効温度の影響が大きく 871°C 8 hr 時効材が標準処理材よりも高い靱性を示した。また高温材料としては当然クリープ強度が要求されるので、この傾向を見る意味から予備的に 816°C 38.6 kg/mm<sup>2</sup> の破断時間を求めたところ 871°C 8 hr 時効材はわずか 8 hr で、標準処理材の 60hr に比較してかなり劣ることが判明した。この原因については、圧延材をそのまま温間加工ならびに時効処理をおこなつたために、結晶粒度が小さいこと、粒界に金属間化合物が残存していることなどが影響していると考えられる。

(藤平昭男)

### Fe-Ni マルテンサイトの水素脆性

(M. L. WAYMAN and G. C. SMITH: Metallurg. Trans., 1 (1970) 5, pp. 1189~1193)

水素雰囲気中 1000°C 1 hr の水素吸収処理によつて 100 g 中 3~4cc の水素を含む 20% と 30% Ni 鋼の水素脆性を調べる目的で、低歪速度の引張試験を行なつた。20% Ni 鋼は 1000°C からの冷却によつて塊状のマルテンサイト組織を示し、引張試験の結果明白な水素脆性を示したが、この度合は試験温度 20°C においてのほうが -196°C においてよりも顕著であつた。一方、針状マルテンサイト組織を示す 30% Ni 鋼では 20°C においてのみ水素脆性が認められた。この水素脆化の機構は冷却の途中のマルテンサイト化に際して、旧オーステナイト粒界付近へ水素が濃縮され、粒界付近での水素圧を増し、われの表面エネルギーを下げることで、マルテンサイト化に伴つて生じた粒界付近の格子の乱れによつて応力集中を起こすこととの両方の作用によつて、われが発生し、成長するためと考えられる。事実、引張試験後の試片の微細組織の観察によつて、旧オーステナイト粒界に沿つた多数のわれが認められ、これが脆性破壊の原

因となつている。この見地から、水素脆化の度合が温度によつて異なる現象については、われの発生と成長が水素原子の拡散によつて生じると考えると、高温ではより水素原子の拡散が速いことから容易に理解される。また Ni 含有量の影響については、水素原子の拡散速度が高 Ni において小であることによる説明のほか、旧オーステナイト粒界への水素の濃縮の仕方に関する説明が可能である。すなわち、水素原子はマルテンサイト中よりもオーステナイト中に固溶しやすいために、マルテンサイトの形成に伴つて水素原子は残存するオーステナイト、すなわち最終的には旧オーステナイト粒界付近に、より濃縮される傾向をもつ。このとき、低 Ni 鋼では、高 Ni 鋼よりもマルテンサイト化温度が高く、マルテンサイト化に際しての水素原子の移動はより容易であり、また低 Ni 鋼に生じる塊状マルテンサイトの成長速度は針状マルテンサイトの成長速度よりも遅いため水素原子の移動は一層高 Ni 鋼より容易で、結局、低 Ni 鋼のほうが旧オーステナイト粒界への水素原子の濃縮が大になる。

(藤平昭男)

### ヤング率による低炭素鋼薄板の塑性歪比の予測

(C. A. STICKELS and P. R. MOULD: Metallurg. Trans., 1 (1970) 5, pp. 1303~1312)

低炭素鋼板のヤング率と塑性歪比との関連性について述べている。試料はリムド鋼およびキルド鋼を加工率 20~90% により冷間圧延し、板厚 0.25~1.95 mm にしたものである。塑性歪比 ( $R$ ) は引張試験で求めた。用いた式は  $R = \ln(W_0/W_f) / \ln(W_f l_f / W_0 f_0)$  である。 $W_0$  は引張前の幅、 $W_f$  は最大荷重時の幅、 $l_0$  は引張前の長さ、 $l_f$  は最大荷重時の長さである。ヤング率 ( $E$ ) は超音波を利用して式  $E = \rho(2Lf)^2$  により求めた。 $\rho$  は密度、 $L$  は試片の長さ、 $f$  は共振周波数である。限界絞り比 ( $LDR$ ) は標準スウィフトカップ試験で求めた。

$R$  と  $E$  との関係には実験式  $X(\phi) = A_0^X + A_1^X \cos 2\phi + A_2^X \cos 4\phi$  を用いる。 $X$  は  $E$  か  $R$  であり、 $A_0^X$ ,  $A_1^X$ ,  $A_2^X$  は圧延方向に対する角度  $\phi = 0^\circ, 45^\circ, 90^\circ$  での  $X$  の値を示し、 $A_0^X = 1/4[X(0) + 2 \times (45) + X(90)]$ ,  $A_1^X = 1/2[X(0) - X(90)]$ ,  $A_2^X = 1/4[X(0) - 2 \times (45) + X(90)]$  である。 $r = R/(R+1)$  とすると  $A_0^E$  すなわち平均ヤング率 ( $\bar{E}$ ) と  $A_0^r$  すなわち平均塑性歪比 ( $\bar{r}$ ) との間には式  $A_0^r = 1.0282 \times 10^{-7} A_0^E - 2.7011$  がえられる。 $A_2^E$  と  $A_2^r$  および  $A_1^E$  と  $A_1^r$  との間にはそれぞれ式  $A_2^r = 5.6779 \times 10^{-8} A_2^E + 2.3342 \times 10^{-3}$  および  $A_1^r = 5.5757 \times 10^{-8} A_1^E + 1.7383 \times 10^{-3}$  が存在する。スウィフトカップ試験の結果、平均塑性歪比 ( $\bar{R}$ ) と  $LDR$  とは直線関係で表わされ、 $\bar{R} = 1.0$  のとき  $LDR = 2.30$ ,  $\bar{R} = 1.5$  のとき  $LDR = 2.40$  となる。また  $\bar{E}$  と  $LDR$  との間にも直線関係がえられ、 $\bar{E} = 2.13 \times 10^4$  kg/mm<sup>2</sup> のとき、 $LDR = 2.30$ ,  $\bar{E} = 2.24 \times 10^4$  kg/mm<sup>2</sup> のとき  $LDR = 2.40$  となる。

鉄単結晶の場合は  $\bar{E}$  と  $\bar{r}$  との間に明確な関係はえられなかつたが、 $\bar{E}_{(111)} > \bar{E}_{(110)} > \bar{E}_{(112)} > \bar{E}_{(100)}$  および  $\bar{r}_{(111)} > \bar{r}_{(110)} > \bar{r}_{(112)} > \bar{r}_{(100)}$  という方向性が存在した。

(内堀勝之)

### Ni-Cu-Cb 鋼の微細組織と機械的性質におよぼす圧延温度の影響

(E. SNAPE: Metallurg. Trans., 1 (1970) 5, pp. 1375~1382)

Ni-Cu-Cb 鋼 (C 0.05%, Ni 0.85%, Cu 1.10%, Cb 0.025%) の機械的性質と微細組織におよぼす圧延方法の影響が調べられた。圧延開始温度は 1205~815°C 間の種々の温度にとり、66.6% の圧延の後、平均して 120°C 程度の温度降下を伴い、最終温度が 1070~700°C になるような条件で行なわれた。微細組織は最終温度が下がり、 $A_{r_3}$  (798°C) に近づくと変化を示し、フェライト結晶粒の顕著な微細化と Cb 炭化物の微細析出が認められはじめる。さらに最終温度が下がるとフェライト中にもつれた転位が多数観察されるようになる。一方、機械的性質の変化も、この微細組織の変化に対応して起こり、 $A_{r_3}$  に近づくと引張強さの増加と、衝撃吸収エネルギーの顕著な増加が認められ、さらに最終温度が下がると、引張強さ、吸収エネルギーとも減少する。以上の結果得られた最良の機械的性質の組み合わせは、圧延開始温度 899°C、最終温度 749°C の場合であり引張強さ 58 kg/mm<sup>2</sup>、-45°C での衝撃吸収エネルギー 22.6 kgm であった。ここに得られた機械的性質をさらに向上させるために、圧延後の空冷を水冷に変えること、時効を加えること、温間加工を加えることなどを試みた。この結果、冷却方法を水冷にすることにより、引張強さは 65 kg/mm<sup>2</sup> に増加し衝撃吸収エネルギーも少し増加すること、圧延後 565°C における時効を加えることによつて、引張強さは 66 kg/mm<sup>2</sup> に増加するが、衝撃吸収エネルギーは 17.7 kgm に下がること、さらに圧延後の温間加工温度は 649°C 付近が最も適当で、この温度における 50% の圧延により引張強さ 81 kg/mm<sup>2</sup> 衝撃吸収エネルギーが -20.4 kgm 得られることなどが判明した。(藤平昭男)

### 鉄の強度と靱性におよぼす冷間加工と回復の影響

(M. J. ROBERTS and W. JOLLEY: Metallurg. Trans., 1 (1970) 5, pp. 1389~1398)

冷間加工後の鉄に回復処理を施して微細な亜結晶粒を作成することにより靱性を損なわずに強度を上昇させた。

試料は化学成分 0.003%C, 0.01%Mn, 0.003%P, 0.005%S, 0.018% Al の真空溶解鉄である。厚さ 6.35 mm の薄板材に 2.5~3% の歪を与え、温度勾配のある炉 (最高 871°C) で約 5 mm/hr の移動速度で加熱することにより長さ 203 mm の鉄単結晶を作成した。また多結晶材としては 7.6 mm 厚さまで熱間圧延したものを加工度 15% の冷間圧延し、899°C × 16hr 加熱して再結晶させ、粒径を 0.07 mm に揃えたものを素材とした。単結晶材、多結晶材ともに加工度 75% の冷間圧延ならびに 5% の引張歪を与えた後 316~593°C で回復させ試片とした。引張試片の標点距離は単結晶材が 12.7 mm、多結晶材が 25.4 mm である。多結晶材の衝撃試片は加工方向に対して長手方向、横方向および 45° 方向に切り出し、板幅 1.5 mm の V ノッチ試片とした。

単結晶、多結晶ともに冷間圧延後回復処理を施した場合の降伏応力は  $d^{-1/2}$  ( $d$ : 亜結晶粒径) に比例して直

線的に増加し、たとえば 75% 冷間圧延した多結晶鉄は  $d^{-1/2}=0.75$  のとき降伏応力 21 kg/mm<sup>2</sup> のものが  $d^{-1/2}=1.6$  と粒径が小さくなると降伏応力は 38.5 kg/mm<sup>2</sup> と増加する。一方、冷間加工および回復処理を施した多結晶鉄の遷移温度はいずれの試料も長手方向は -134~-129°C とほぼ同じ温度である。横方向の遷移温度は長手方向より上昇し、45° 方向はそれらの中間位の温度である。これは冷間圧延により粒形が変化し、いわゆる有効結晶粒径が異なるためである。(内堀勝之)

## —物理冶金—

### Cr, Mn, Ni-N 系溶融ステンレス鋼の原子構造

(D. COSMA: Arch. Eisenhüttenw., 41 (1970) 4, pp. 309~313)

溶融金属では、原子の熱振動が激しいため、固体のような長範囲規則性は保てないが、一個の原子に着目するとその近傍では、原子がかなり規則的に配列していると考えられる。しかし、その原子構造については、完全なモデルが求められていないのが現状である。本報告では 0.07%C, 0.40%Si, 9.50%Mn, 17.50%Cr, 4.50%Ni, 0.30%N の溶融ステンレス鋼を用い、活量係数、相互作用母係数、物質移動係数、表面張力を実験により求めることにより、その原子構造を考察している。得られた結果を次に示す。

N の活量係数を下げる効果を持つ Cr, Mn は N 原子周囲に濃化し平衡に達しており、一方、Ni, C は逆の傾向を示してくる。鉄より原子番号の小さい遷移元素である Cr, Mn は  $\epsilon_N^X$  が負になるため、N 溶解度を増し、その結果、MxN 化合物を形成しやすくなる。鉄より大きい原子番号を持つ Ni および、正の  $\epsilon_N^X$  を持つ C は N 溶解度を下げる結果、N は融体中で均一に分布するようになる。N の物質移動係数  $D/\delta$  に及ぼす合金元素の影響についても同様な結論が得られた。 $D/\delta$  は (1) 式で与えられる。

$$D/\delta = -V/0.1/\tau \ln C_e/C_o \dots\dots\dots (1)$$

すなわち、低 Mn 濃度範囲内では、Cr 原子の影響により、N 原子周囲に Cr が優先的に濃化され、Cr<sub>x</sub>N を形成するため、N の配位数は増し、その結果  $D/\delta$  の値は低下する。

また、液滴法により表面張力  $\gamma$  を求め (2) 式を得た。

$$\gamma = 733(\%[N])^2 - 704\%[N] + 1371 \dots\dots\dots (2)$$

一方、融体表面における N の最大吸収濃度  $C_{N \max}$  は GIBES の吸着式を解くことにより得られた。

$$C_{N \max} = \frac{1}{RT} \cdot \frac{d\gamma}{d \ln (f_N \cdot \%[N])} \dots\dots\dots (3)$$

(2), (3) 式と著者らがすでに発表している合金元素の N の活量係数に及ぼす実験式から、 $C_{N \max}$  を計算し  $4.3271 \times 10^{-19}/\text{cm}^2$  を求め、融体表面において N 原子一個の占める最小面積を計算したところ、1500°C において  $38.3 \text{ \AA}^2$  を得た。(宮原 忍)

オーステナイトの格子定数におよぼす合金元素添加の影響 (D. J. DYSON and B. HOLMES: J. Iron Steel Inst., 208 (1970) 5, pp. 469~474)

オーステナイト鋼の格子定数に合金元素がどのような影響をあたえるかを調べるために、16~20 wt%Cr, 8~25 wt%Ni を含むオーステナイト鋼に合金元素として

Al, Co, Mo, Si, V, W, Nb, Ti, Mn, Cu, C, N を単独および複合添加した 86 種類の試料を溶製し、それらの格子定数を X 線回折法によつて決めている。格子定数はディフラクトメーターを使つて求めているが、NELSON-RILEY 関数による外挿法により、その精度は  $\pm 0.0005 \text{ \AA}$  である。

調べた組成範囲では格子定数は合金元素濃度に対してほぼ直線的に変化する。格子定数の回帰式は合金濃度を wt% で表わすと次式のようになり、

$$a_0(\pm 0.0016) = 3.5780 + 0.0330C + 0.00095Mn \\ - 0.0002Ni + 0.0006Cr + 0.0220N \\ + 0.0056Al - 0.0004Co + 0.0015Cu \\ + 0.0031Mo + 0.0051Nb + 0.0039Ti \\ + 0.0018V + 0.0018W (\text{ \AA})$$

合金元素濃度を at% で表わした式もあたえられている。

一方、0.2% 耐力について合金元素添加の影響を表わす同様な回帰式は濃度を wt% で表わすと次式のようになる。

$$0.2\% \text{ 耐力} (\pm 1.8) = 2.4 + 17C + 1.4Si + 0.39Cr \\ + 36N + 0.94Mo + 0.99V + 0.43W \\ + 2.8Nb + 1.5Ti + 0.88Al + 0.16\delta \\ + 0.27\delta^{-1/2} (\text{PS}),$$

ここで  $\delta$  はデルタフェライト量を % で表わし、 $d$  はオーステナイト粒径を表わす。

添加元素を bcc 構造をとる元素と最密充填構造をとる元素とに分類すると、おのおの場合に添加元素による格子定数の増加率と原子半径との間にはほぼ直線関係が成り立ち、原子半径の大きな元素ほど格子定数を大きく変化させるが、同じ原子半径をもつ bcc 構造の元素と最密充填構造の元素では、その効果は bcc 構造をとる元素のほうが大きい。

フェライト安定化元素の 0.2% 耐力に対する寄与は格子定数の増加率すなわち原子半径と密接な関係があり、大きな原子ほど耐力を増加させる。置換型オーステナイト安定元素は耐力の増加にはほとんどあずからない。しかし侵入型元素である炭素と窒素は耐力を増加させ、窒素はその効果がとくに著しい。(菊池 実)

#### 炭の分配率の新たな解析

(G. W. HEALY: J. Iron Steel Inst., 208 (1970) 7, pp. 664~668)

CaO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 系スラグに関する熱力学的諸数値を、あまり大きな誤差を伴わずに、一般の製鋼スラグに対して拡張適用することができた。その拡張にあたっては、FLOOD-GRJOTHEIM のイオン説を利用した。彼らを用いた電荷当量イオン分率を負イオンにも適用して表現した化学反応式に、既知の熱力学的数値や諸実験者の測定値から導びかれる経験式を組みあわせた結果、

$$K_4 = a_{P_2O_5} / [P]^2 \cdot a_{FeO}^5$$

なる平衡定数から出発して、 $a_{CaO} \geq 0.1$  に対し

$$\log \{ (\%P_{slag}) / [\%P_{metal}] \} = 22350/T \\ - 23.7 + 7 \log \%CaO + 2.5 \log \%Fe_{total}$$

なる関係式を導いた。

この式による  $\log \{ (P) / [P] \}$  の計算値と実測値とを比較すると、(CaO)  $\geq 24\%$  では実測値のほうが平均約

0.3 小さいだけでほぼ一致したが、(CaO) がより低い場合には CaO 以外の成分も  $a_{P_2O_5}$  に影響をおよぼすので実測値と計算値が一致しない。

実測値を再検討した結果、上記推定式中の  $7 \log \%CaO$  のかわりに、 $7.7 + 0.08 \times \%CaO$  を用いると、 $a_{CaO} = 0 \sim 1$  の全域にわたるよい推定値が得られることがわかつた。新しい推定式は下記のようになる。

$$\log \{ (\%P_{slag}) / [\%P_{metal}] \} = 22350/T - 16.0 \\ + 2.5 \log \%Fe_{total} + 0.08 \times \%CaO \pm 0.4$$

L D 転炉の操業実績から求めた (P) / [P] の実測値は、石灰の滓化を促進するような操業条件下では上式による推定値にかなり近い値を示した。

CaO-FeO<sub>total</sub>-SiO<sub>2</sub> 系スラグにおいて、 $a_{CaO}$  が CaO 濃度の 1 乗でなく 3.8 乗に比例することがわかつたのは大きな収穫であつた。(深山三郎)

#### Fe-W-C および Co-W-C 系の $\eta$ -炭化物

(C. B. POLLOCK and H. H. STADELMAIER: Metallurg. Trans., 1 (1970) 4, pp. 767~770)

典型的な多元系炭化物の一つであり、鋼中での析出炭化物としても重要である  $\eta$ -炭化物の種類とその組成については多くの報告があるが、報告者によつて結果はまちまちである。この不一致の原因を検討するために、STADELMAIER らは系統的に炭素を含む三元系の平衡状態を研究している。

本報告は Fe-W-C 系および Co-W-C 系について光学顕微鏡による組織観察と X 線回折法を用いて、主として 1000°C の平衡状態を研究したものである。Fe-W-C 系については炭素濃度 25 at% 以下の組成領域を 56 種類の異なる組成について、Co-W-C 系については炭素濃度 20 at% 以下の組成領域を 44 種類の異なる組成について調べた。

Fe-W-C 系のこの組成領域には、1000°C で 3 種類の 3 元炭化物、 $\eta$ -M<sub>12</sub>C、 $\eta$ -M<sub>6</sub>C、六方晶 FeW<sub>3</sub>C が存在するが、析出炭化物として存在が知られている Fe<sub>21</sub>W<sub>2</sub>C<sub>6</sub> は認められなかつた。 $\eta$ -M<sub>12</sub>C の組成は Fe<sub>6</sub>W<sub>6</sub>C であり、その格子定数は  $a = 10.956 \sim 10.958 \text{ \AA}$  である。一方  $\eta$ -M<sub>6</sub>C の組成は Fe<sub>3</sub>W<sub>3</sub>C を中心にわずかながら広がりがあり、その格子定数は  $a = 11.102 \sim 11.146 \text{ \AA}$  で W 濃度が増すと格子定数は大きくなる。六方晶 FeW<sub>3</sub>C はこの研究ではじめて見いだされた炭化物で、SCHÖNBERG が Co-W-C 系で報告した CoW<sub>3</sub>C<sub>4</sub> の組成をもつ  $\kappa$ -炭化物と同じ構造であると考えられ、その格子定数は  $a = c = 7.806 \sim 7.810 \text{ \AA}$  で軸比は  $c/a = 1.000$  である。

Co-W-C 系にも  $\eta$ -M<sub>12</sub>C、 $\eta$ -M<sub>6</sub>C、 $\kappa$ -CoW<sub>3</sub>C の 3 種の 3 元炭化物が存在する。 $\eta$ -M<sub>12</sub>C の組成は Co<sub>6</sub>W<sub>6</sub>C であり、その格子定数は  $a = 10.894 \sim 10.902 \text{ \AA}$  である。 $\eta$ -M<sub>6</sub>C の組成は 1400°C ではほぼ Co<sub>3</sub>W<sub>3</sub>C から Co<sub>2</sub>W<sub>4</sub>C の範囲にわたつていいるが、1000°C では Co<sub>2</sub>W<sub>4</sub>C を中心とする狭い範囲に限られる。その格子定数は  $a = 11.006$  から  $a = 11.251$  まで変化し W 濃度が増すと格子定数は大きくなる。(菊池 実)

#### 双晶マルテンサイト中の $\epsilon$ -炭化物の析出

(S. MURPHY and J. A. WHITEMAN: Metallurg. Trans., 1 (1970) 4, pp. 843~848)

焼入した鋼を焼戻すとき、セメントタイトの析出に先行し

ていわゆる  $\epsilon$ -炭化物が析出する過程は焼戻しの第1段階と呼ばれ、 $\epsilon$ -炭化物の析出にともなっているいろいろな物理的性質が変化することは知られているが、透過電子顕微鏡による観察では  $\epsilon$ -炭化物の存在の決定的証拠を得ることはむずかしい。高炭素濃度の双晶マルテンサイトを低温で焼戻して透過電子顕微鏡法で観察すると、析出物によると考えられるいわゆる格子縞(cross-hatched)模様が認められる。本報告はこの格子縞模様に関係した析出炭化物の形態を制限視野回折法を併用した明視野による電子顕微鏡法によって研究した。

使用した試料は 0.8 wt% C の高純度炭素鋼, 19.1 wt% Ni-0.52 wt% C のニッケル鋼, 3.88 wt% Si-0.49 wt% C の珪素鋼の3種類である。

125°C, 1 hr 焼戻した高純度炭素鋼および 135°C, 1 hr 焼戻したニッケル鋼の (100) $_{\alpha}$  および (110) $_{\alpha}$  方位の薄膜には JACK の方位関係: (011) $_{\alpha}$ ' // (00.1) $_{\epsilon}$ , (211) $_{\alpha}$ ' // (10.0) $_{\epsilon}$ , をとつた  $\epsilon$ -炭化物の回折像が明確に認められた。

珪素鋼の焼戻し過程は磁気天秤を用いて調べ、520°C 10 min の焼戻し条件の試料を観察した。この条件では 250°C にキューリー点をもつ炭化物が存在することは確実である。電子顕微鏡法によると炭化物の形状は針状であつて、その大きさは径 20~1000 Å, 長さ 250~2000 Å であり、その成長方向はほとんどの場合、 $\epsilon$ -炭化物の [10.0] $_{\epsilon}$  方向が正方晶マルテンサイトの [211] $_{\alpha}$ ' 方向に沿っているとして解釈できる。(211) $_{\alpha}$ ' 面と (10.0) $_{\epsilon}$  面との不整合度は 1% 以下であり、析出物と母相との間の界面エネルギーを小さくするように、整合性のよい方向に針状に成長するものであると考えられる。(菊池 実)

#### 高速度鋼の高温度における変態

(P. LECKIE-EWING and W. A. JACOBSEN: Metallurg. Trans., 1 (1970) 5, pp. 1427~1435)

高速度鋼の焼戻し硬さが空中放冷したものでは、油焼入れあるいは塩浴焼入れしたものより低い値を示すことはよく知られた現象であつたが、近年の雰囲気加熱炉あるいは真空加熱炉の発達にともなうガス焼入れ法の採用によつて焼戻し硬さの冷却速度依存性の原因の解明が求められることになつた。本報告は硬さの測定と組織観察からこの原因を考察することを試みたものである。

用いた試料は下に示す4種類の組成のもので、

試料 記号	C	Si	Mn	S	P	W	Cr	V	Mo
M1	0.84	0.36	0.26	0.011	0.014	1.67	3.78	1.06	8.54
M2	0.97	0.28	0.29	0.133	0.019	6.10	4.10	1.88	4.95
M3	1.22	0.24	0.25	0.095	0.019	6.00	4.00	3.22	6.10
M4	0.98	0.28	0.24	0.006	0.015	1.63	3.69	2.00	8.57

M1, M7 は 1190°C, 3 $\frac{1}{2}$  min, M2, M3 は 1205°C, 3 $\frac{1}{2}$  min オーステナイト化後 816-1093°C の恒温変態温度に 10sec-60 min 保持後水焼入れし、焼入れたままの試料とこれをさらに 550°C, 2+2hr 二度焼戻した試料のロックウェル硬さ HRC の測定と組織の観察を行なつた。

恒温変態温度に保持した後焼入れたままの試料の硬さは、保持時間が 5 min までは変化しないが、それ以上長くなると低下し、M7 で 927°C 1 hr のものは HRC

で 6 低下する。2 度焼戻した試料の硬さについては TTT 曲線があたえられている。この曲線は C 曲線となつていて硬さは恒温変態温度での保持時間が長くなると低下する。この C 曲線の鼻にあたる温度で反応させた後焼入れたままの試料の組織を光学顕微鏡および表面レプリカ法による電子顕微鏡で観察して、恒温変態時間が長くなつて針状の析出物が粒内に析出、成長することがわかつた。M1 を 871°C 2 min 反応させた試料の析出物は抽出レプリカ法で抽出し電子線回折法で調べた結果、Mo<sub>2</sub>C と MoC であることがわかつた。M3, M7 の残留オーステナイト量は恒温変態時間が長くなると減ずる。このことから硬さの低下は残留オーステナイト量の増加によるものではないことが明らかになつた。以上の観察から硬さの低下は 815-1093°C でモリブデン炭化物が析出して、母相のマルテンサイト中の炭素濃度が低下するためである。(菊池 実)

#### 超共析鉄-炭素合金の“逆”ベイナイト反応

(K. R. KINSMAN and H. I. AARONSON: Metallurg. Trans., 1 (1970) 5, pp. 1485~1488)

超共析鋼のベイナイトとして“逆”ベイナイト (inverse bainite) と呼ばれる。薄板状の初析セメンタイトを背首としてこれを囲むフェライトからなる組織が現われる。この組織の生成核はセメンタイトであるから、亜共析鋼の“正常”ベイナイト (normal bainite) が母相オーステナイトよりも炭素濃度の低いフェライトを生成核としているのとは生成機構が異なる。

オーステナイトとこれと炭素濃度の等しい過飽和フェライトとが平衡する温度  $T_0$  と逆ベイナイトの生成との関係を検討するために、0.41, 0.81, 1.09, 1.34, 1.64 wt% C の 5 種類の炭素鋼のベイナイト組織を表面レプリカ法を用いて電子顕微鏡で観察した。試料は厚さ 0.008 cm の薄板で、1200°C, 15 min オーステナイト化した後、Ms 点直上の温度に保持したウッド合金浴中に焼入れ 3 sec 保持後、225~700°C でベイナイト反応を進行させ水焼入れした。

一定組成のオーステナイトを分解させたとき光学顕微鏡の分解能の範囲でベイナイト組織が現われる最高の反応温度を  $B_s$  とすると超共析組成では  $B_s$  は  $T_0$  よりも高い。分解能の高い電子顕微鏡を用いた場合はすべての組成について  $B_s$  よりも低い温度領域ばかりでなく、 $B_s$  よりも 25°C 高い温度でも正常ベイナイトが観察された。逆ベイナイトは超共析組成で  $B_s$  の上下の温度領域で観察されたが、この組織が全体に占める割合は非常にわずかで、通常 1% 以下である。 $B_s$  より低い温度では正常ベイナイトは逆ベイナイトからも生成するが、大部分は正常ベイナイトとして独立に生成する。このことから  $T_0$  より高い温度でもフェライトを生成核とする正常ベイナイトは逆ベイナイトをへずに生成することが結論される。オーステナイトの分解生成物がいかなる組織となるかは、パーライト、ベイナイトおよび逆ベイナイト反応の競合で決まるが、原理的には  $B_s$  は亜共析組成では共析温度、超共析組成では  $\gamma/\gamma+\alpha$  境界の延長上であり、 $IB_s$  (逆ベイナイトに対する  $B_s$ ) は亜共析組成では  $\gamma/\gamma+\theta$  境界の延長上にあり、超共析組成では共析温度であると考えられる。(菊池 実)