

抄 録

—原料—

焼結実操業における鉍石、混合原料の性質と粒度の影響

(Unterausschuß “Möllervorbereitung” des vereins Deutscher Eisenhüttenleute : Stahl u. Eisen, 89(1969), 22, p. 1191~1194)

本報告は、西ドイツ高炉各社の焼結に関する調果結果を、ドイツ鉄鋼協会の“Möllervorbereitung”小委員会においてまとめたものである。調査内容は、鉍石（造滓剤を含む）、配合原料、返鉍の粒度、化学成分、およびコークス配合量（装入高炉灰中のコークス分を含む）、生産率、焼結性状（粒度、強度、酸化度、塩基度）である。鉍石粒度は、 HS_{50} 値（篩分け試験で、篩下量が 50% になる粒度）で 0.2 mm~3 mm。配合原料粒度は、 HS_{50} 値で 0.3 mm~3 mm。コークス配合量は 3~6%（対配合原料）。返鉍配合量は、13~42%（対配合原料）。生産率は、27~38 t/m²·b であった。

鉍石、返鉍、焼結鉍のマグネタイト含有量と酸化度の間には比例関係がある。配合原料粒度は、鉍石粒度より粗い。これは返鉍配合の影響である。マグネタイト含有量の少ない配合原量は、粒度が細かく、また燃料使用量が多くなる。配合原料粒度が、 HS_{50} 値で 0.3~3 mm の範囲で粗くなる時、燃料使用量は増加する。燃料使用量の増加により返鉍発生量は減少する。配合原料粒度が HS_{50} 値で 0.75 mm~1.5 mm の範囲にあるとき、返鉍発生量は最低となる。燃料使用量の増加とともに、返鉍発生量が減少する間は、生産率、強度は燃料配合比の増加とともに向上する。燃料使用量の増加とともに、焼結鉍の酸化度は低下する。配合原料のマグネタイト含有量の高いほど、酸化度は低下する。しかし焼結鉍塩基度 ($CaO+MgO/SiO_2$) が 1.0~2.0 の範囲で異なっているため、すこしばらつきがある。（竹原亜生）

—燃料および熱—

ポット型ならびにベル型焼鈍炉における急速冷却
(V. JERZIC and G. WOELK: Stahl u. Eisen, 89 (1969) 22, p. 1222~1226)

冷延タイトコイルのバッチ焼鈍における冷却時間短縮のために焼鈍室の外側に水冷の熱交換器を取り付けて、冷却した保護ガスを循環させる急速冷却装置に関する実験を行なった。この急速冷却装置はポットデッキに取り付けた第 1 熱交換器と台車に設置した 2 個の第 2 熱交換器から成り、いずれも水冷されており、この中で高温ガスが冷却されて再び炉に供給される。焼鈍に際して冷却時間を短縮し、しかも冷却に要するコストを低くするために各種冷却条件を検討した。焼鈍ポットは 4 mm 厚の耐熱鋼製で、有効高さ 1 050 mm、直径 950 mm であり、通常の炉内循環送風機がついている。このファンの回転速度は 750, 1 450 および 250 rpm と 3 段に変えるこ

とができる。また急速冷却装置の循環ポンプの回転速度は 500~3 000 rpm まで無段変速が可能で、これに応じて冷却する保護ガスの流量は 150~800 Nm³/hr と変えることができる。これらによつてポット内の最適の保護ガス循環量を定めることができるし、また冷却器で冷却された保護ガスの供給量も変えることができる。実験に用いたコイルは内径 400 mm、外径 700 mm で板厚を 0.25~1.0 mm そして板幅を 90~360 mm の範囲で変えた。加熱はコイルの内外が均一に約 700°C になるまで続け、その後直ちに冷却を開始した。保護ガス組成は CO₂ 5.5%, CO 6.5%, H₂ 16% そして残りは N₂ である。ポット内の保護ガスの循環を行なつた場合その冷却効率は行なわない場合の約 2 倍となり、さらに冷却ガスの供給量を増加させると冷却効率は上昇して、冷却ガスの供給量が 15% の時効率は 2.5 倍となる。これによつて冷却時間は 65% 短縮できる。冷却時のコイル内外の温度降下は冷却ガス流量の増加とともに大きくなるがこの流量にはある限界がある。またこの冷却ガスの効果はコイルの平均温度が約 400°C 以下において顕著である。冷却時間の短縮はこのほかコイルの幅および厚みにも依存しており、薄いものほど巻数が多く、間隙が多いため空気による熱の絶縁効果が大きく、冷却効率は低い。板厚は小さいものほどスペーサーの数が多く、対流による熱伝導が有効に行なわれるために冷却効率が高い。本実験の急速冷却方式は通常のベル型炉においても使える。（渡辺忠雄）

—製鉄—

高炉での溶銑溶滓間の反応過程について

(K. GUDDA et al. : Arch. Eisenhüttenw., 40 (1969) 10, p. 751~757)

高炉の操業に関して、銑鉄中の Si に対する温度の影響がしばしば研究されているが、筆者は Si のほかに、銑鉄、スラグ成分と銑鉄温度、スラグ塩基度の関係について、2 基のトーマス銑吹製高炉と 1 基の製鋼用銑吹製高炉の実操業データを解析している。さらに操業条件の変更、特に、送風温度、コークス装入量の変更が銑鉄温度、および成分におよぼす影響についても調査している。

[Si] が 0.2% 以上では、 $\sqrt{[Si]}$ に対する (S)/[S] は直線関係がある。また分配係数 $K_{Si,S} = (S)/[Si]\sqrt{[Si]}$, $K_{Mn,Si} = (Mn)/[Mn]/\sqrt{[Si]}$ の銑鉄温度に対する関係も直線関係を得ている。さらに [Si], (S)/[S], (Mn)/[Mn] に対するアレニウスプロットより、各還元反応の活性化エネルギーを求めており、Si の場合は 45 kcal/mol, S, Mn は 55~75 kcal/mol となつた。次にスラグ塩基度で層別して、[Si], (S)/[S], (Mn)/[Mn], $K_{Si,S}$, $K_{Mn,Si}$ の銑鉄温度との相関関係を調べ、おのの相関係数を比較した結果、[Si], $K_{Si,S}$, $K_{Mn,Si}$ の温度依存性は、(S)/[S], (Mn)/[Mn] より弱く、また

塩基度の影響は、 $(S)/[S]$ 、 $(Mn)/[Mn]$ が最も強く、 $[Si]$ はほとんど影響されないことがわかった。このことは、 S 、 Mn は鉄温度と塩基度に対して似た挙動を示し、高炉内で Si とは異なつた領域での反応を示唆する。 Mn の還元、脱 S 反応は、炉床部で鉄の液滴ガスラゲ層を降下する間に進行するが、 Si の還元は炉腹または炉床の他の領域で進行すると考えた。

次に、実炉での操業結果を 3 例選び、時系列的に解析し、送風温度とコークス装入量の変更が、鉄温度、成分におよぼす影響を調べた。両者には明白な相関性が認められた。しかし単位変更量に対する影響の強さはまちまちであり、影響の現われる時間も 3 例とも異なっており、送風温度では 4~14 hr、コークス装入量では 6~8 hr であつた。これはおのおのの例において、他の操業条件が異なつていたためと考へている。(田中 周)

C 飽和鉄、 $CaO-SiO_2-Na_2O$ スラゲ間脱硫機構の調査
(H. SCHENCK et al.: Arch. Eisenhüttenw., 40(1969) 10, p. 759~765)

C 飽和鉄、 $CaO-SiO_2-Ma_2O$ スラゲを、タンマン管中で $1250^\circ C$ の下に反応させ、 S の移動機構を、元素濃度、スラゲ粘度、スラゲ、メタル間電位差の測定によつて調査した。鉄中 S 、スラゲ中濃度は相互に関連する特徴ある変化を示した。スラゲ粘度は断続的に振動し、鉄中 S 濃度に比例して明確に現われる。これはモデル実験から、 S の移動に伴う断続的な CO ガスの発生によるものと確認された。メタル相の電位は反応直後急激に低下し、ついで軽微な振動を伴いつつ上昇する。以上のことから、 S の移動過程は次のごとく説明される。反応開始時には、メタル、スラゲ界面両相間の個々の元素の濃度差のため分極が生じ、次いで $[S] + 2e = (S^{--}) \dots (1)$ により急速に脱硫反応が進行する。しかし $[S]$ 濃度が高い場合は、初期の境界層のメタルは主として Fe^{+++} として存在し、付随的に $Fe^{+++} + e = Fe^{++} \dots (2)$ の反応を伴い、(1) による S のスラゲへの移行は阻止され、(2) の反応速度が非常に大なるときは (1) の逆反応が起こる。すなわち反応開始直後の $[S]$ 濃度の低下に次ぐ上昇が現われる。この機構は、初期 $[S]$ 濃度が低い場合 $[S]$ の極小値が見られないことから裏付けられる。 $[S]$ 濃度の再度の低下は次のように説明される。 $(O^{--}) = [O] + 2e \dots (3)$ の反応は、(1)、(2) によるメタルの電位の上昇によつて促進され、 $\{CO\}$ の分離を伴う $[C]$ 、 $[O]$ 飽和状態となり気泡が生ずる。このため (3) の反応は不平衡となり、(3) および (1) は右に進行する。以上 CO ガスの断続的な分離によつて、電位差の変化、それに伴う個々の元素の移行が、スラゲ組成、粗度などに依存しつつ行なわれる。さらに $[S]$ 濃度は、スラゲ、メタル間電位差、個々の元素の化学ポテンシャルから数学的に導かれる。(角田健夫)

ドワイトロイド焼結の連続的な品質の制御

(P. COEUR: J. Iron Steel Inst., 207 (1969) 10, p. 1291~1297)

焼結プロセスを制御し焼結鉱の品質を一定に保つために、焼結鉱の特性をより早く明確にする必要がある。C NRM は焼結鉱の品質を連続的に測る独創的な方法を開発した。この装置は "Permagnag" と呼ばれ、コイルを含む磁気回路で構成されている。このコイルの中を通過

する焼結鉱中の 2 価の鉄 (マグネタイト含有率) と、磁気回路の共振周波数を変換した電気信号の強さとの間に相関関係が成立する。焼結鉱の特性として 2 価の鉄のみを考えるのは不十分であるため、X線回折分析を行つた結果、焼結鉱中の鉱物相として、 FeO 、 Fe_2O_3 、 Fe_3O_4 、および脈石を含む Fe -ゲーレンナイト (GH)、カルシウムとアルミニウムのシリコフェライト (SFCA) が存在することがわかつた。ヘマタイト、マグネタイトのほかに GH を含む焼結鉱については、ヘマタイトおよびマグネタイト含有率がマイカム強度に関係し、短期間ではヘマタイトとマグネタイト含有率の間には負の直線関係が成立する。したがつて X線回折分析によつて定期的にこの直線関係を求めれば、Permagnag によるマグネタイト含有率の測定値を用いて焼結鉱の品質 (強度) の連続測定が可能となる。ヘマタイトおよびマグネタイトのほかに SFCA を含む焼結鉱についての実験の結果、コークス使用量、SFCA 含有率、マグネタイト含有率、およびマイカム強度の間の関係が明白になり、SFCA が最大のときマイカム強度が最大になることがわかつた。したがつて X線回折分析を定期的に行ない、Permagnag の信号を校正して SFCA 最大に対応する信号の値をチェックすれば、焼結プロセスの制御ができる。以上述べた 2 つの測定装置を用いることにより、焼結鉱品質の連続的な制御を達成できる。(前田政和)

電磁誘導向流湯道におけるトーマス鉄とソーダスラゲ間の脱硫反応

(H. SCHENCK, E. STEINMETZ, and J. KUHN: Stahl u. Eisen, 89 (1969) 22, p. 1185~1190)

メタル・スラゲ間反応に電磁誘導装置を応用し、その反応性を向上させることはすでに知られている。ここでは高炉から出鉄したトーマス鉄を流れてくる過程で、勾配をつけた湯道に誘導コイルを装置し、ソーダスラゲを出鉄口の反対側から湯面に装入して脱硫反応を試みた。用いたスラゲの主成分は $Na_2O: 23.8\%$ 、 $SiO_2: 5.8\%$ 、 $S: 2.5\%$ で鉄量 $700 \sim 2000 \text{ kg/min}$ の際の脱硫効率 w_s (鉄の初期の $[S]_0$ に対する脱硫後の $[S]$ の比) は約 2 となつた。スラゲとメタル量の間には、多量のメタル量の場合にはスラゲの脱硫能は十分に発揮されないが、メタルが少ない場合には有効に作用することがわかつた。なお w_s とメタル量 M の間には次の関係がある。 $w_s = \exp(\alpha b \cdot l / M)$ ここで α は s の移動係数、 $b \cdot l$ はそれぞれスラゲとメタルの接触面の幅と長さである。電磁誘導においては原理的に湯道のヘリの部分に、湯流れに対し磁力作用をせずに逆流する部分が生じる。したがつてここではスラゲとメタルが向流に接触せず、平行流となり反応性が低下する。実際の脱硫効率 w_s は向流部と平行流部の w_s の和として表わされ、それは次式のようになる

$$W_s = \frac{1 - \frac{\eta^* Y}{1 + 2\gamma_M} \exp\left[-\varphi \left(\frac{1}{\eta^* Y} - \frac{1}{1 + 2\gamma_M}\right)\right]}{1 - \frac{\eta^* Y}{1 + 2\gamma_M}} - \frac{1 + \frac{\eta^* Y}{1 + 2\gamma_M} \exp\left[-\varphi \left(\frac{1}{\eta^* Y} + \frac{1}{1 + 2\gamma_M}\right)\right]}{1 + \frac{\eta^* Y}{1 + 2\gamma_M}}$$

ここで η^* は分配定数, Y は比スラグ量, γ_M は混合数, φ は Umsatzzahl である. この式から混合数をパラメーターとして w_s と φ の関係を求めると φ が大きくなるに従い w_s は向上するが, γ_M が小さい場合に特に著しい効果がある. 本実験では γ_M が常に低い値であつたが, 湯道が勾配を持たない場合にはスラグとメタル間には激しい混合作用を起し向流反応が抑制されるので脱硫反応には望ましくない. メタル量を 310 kg/min でソーダスラグ 5.8 kg/t iron で脱硫させた場合に初期の $[S]$ が 0.098% から 0.019% まで落ちた. 従来の方法ではせいぜい 0.045% までしか下がらず, 向流反応の有効性が示された. しかし混合のない理想的な状態であれば理論的には 0.007% まで下がるはずである. (吉越英之)

熔融スラグとの炭素による還元反応

(B. A. KUKTIN et al.: Izvestiya Vusshi, (1969) 8, p. 19~23)

熔融スラグの炭素による還元, $C + O^{2-} - 2e = CO_g \dots$
 ① は $xC + O^{2-} - 2e = C_x[O]_{ad} \dots$ ② と $C_x[O]_{ad} = CO_g + (x-1)C \dots$ ③ とから成る. スラグに $CaO-SiO_2-Al_2O_3-MgO$ を用いた場合のアノードにおける物質移動について研究した. まず低周波交流を用いて $\log i = \log i_0 + \alpha ZF\eta/2.3RT$ により交換電流 i_0 と移動係数 α を求め活性化エネルギーを E_3 算出したその結果 i_0 はスラグ組成には依存しないで電極が黒鉛や木炭かにより異なつた. 黒鉛, 木炭に対する E_3 は 427, 285 kcal/mol で α は黒鉛のほうが大きい. よつて還元過程の速度に影響するのはアノードの材質の吸着, 反応能力であつてスラグ組成の影響は認められないことがわかる. 反応②の速度を知るために緩和法を用いた. アノードには木炭, 黒鉛, $Fe-C_{sat}$ (液) を用いて分極 η の変化を測定した. $d\eta/d\tau - \eta$ 曲線から $Cd\eta/d\tau = i - i_\phi$ を用いて C を算出すると C は温度上昇とともに増大する. i は電極を流れた直流電流密度, i_ϕ は電極表面上での電気化学反応速度で $t_{O_2}ZF\eta/RT$ に等しい. C は二重層の容量. 算出した O^{2-} の放電に対する交換電流 i_{C_2} は②に強く依存している. 交換電流の温度依存性から算出した活性化エネルギー E_2 はアノードの材質だけでなくスラグ組成にも影響される. i_{O_2} は i_0 より 6~10 倍大きいことがわかつた. よつて③は①の律速段階である. 温度上昇とともに②, ③の交換電流は接近する. $Fe-C_{sat}$ の場合も固体炭素の場合と同様で反応生成物の放出に関する③が律速である. これは銑鉄表面における炭素原子の黒鉛化によると思われる. (小林三郎)

酸化鉄還元における触媒作用-I

(V. G. BELICHENKO, et al.: Izvestiya Vusshi, (1969) 9, p. 9~13)

金属酸化物の還元においてアルカリ金属塩は触媒作用を有する. Fe_2O_3 と Fe_3O_4 の水素還元に対する Li, Na, K, Rb の炭素酸塩の触媒作用を研究した. 酸化鉄粉 4g と塩 0.5~5% をよく混合し, 500, 700°C において還元を行なつた. Fe_2O_3 の還元: 還元率 ~11, と 30% において還元速度は極小値をとつた. これは $Fe_2O_3 \rightarrow Fe_3O_4 \rightarrow Fe_{1-x}O \rightarrow Fe$ を意味し, 570°C 以下でも wustite が出現することがわかる. $LiCO_3$ の場合, とくに第二段階における触媒作用は大きい $Fe_{1-x}O \rightarrow Fe$ の段階にも若干効果が認められる. 還元が試料の深部に進むに

従い塩の添加量の大きなるほど還元速度が小さくなる. $LiCO_3$ の場合 3~5% のとき還元率 ~90% において零に近い. 要するに還元の第一, 第二段階は塩の含有量が大きいほど加速されるが第三段階は逆に遅くなる. いずれの塩についても同様であつた. 100% 還元時間を短縮するには塩は 0.5% 程度がよい. 以上のことは 500, 700°C においていえる. Fe_3O_4 の還元: この場合は Fe_2O_3 の場合のような遅滞現象は見られずすべての段階で加速される. たとえば 700°C, K_2CO_3 0.5% の場合 100% 還元時間は炭酸塩を添加しないときの 1/7.3 に短縮される.

Fe_2O_3 の場合 $Me_2CO_3 + Fe_2O_3 \rightarrow 2MeFeO_2 + CO_2$ により生成した $MeFeO_2$ が還元の最終段階に遅滞現象をもたらすと考えられる. Fe_3O_4 の場合は $Me_2O \cdot Fe_2O_3$ の生成はないので遅滞現象はない.

還元開始温度は Fe_2O_3 の場合 300°C, Li_2CO_3 を加えると 340°C, Na_2CO_3 を加えると 400°C となるが Fe_3O_4 の場合は 440°C, Li_2CO_3 , Rb_2CO_3 , K_2CO_3 を加えた場合はそれぞれ 390°, 350°C, 310°C と Fe_2O_3 の場合とは逆の傾向になる. (小林三郎)

溶鉄への酸素の吸収

(F. N. STRELITZOV: Izvestiya Akademii Nauk, (1969) 4, p. 70~75)

反応 $CO_2 \rightarrow CO + [O] \dots$ ① における酸素の溶鉄表面での溶解化学反応速度定数 k を表面活性物質を用いて間接的に求める. ①の全抵抗はガス側における物質移動, 表面における酸素の溶解化学反応および溶鉄中における物質移動の抵抗の総和である. この中最後の項の抵抗が無規できる場合には総括物質移動係数 ϵ は $\epsilon = 1/(\beta^{-1} + k^{-1}) \dots$ ② である. β , k はそれぞれガス側の物質移動係数, 酸素の溶解化学反応速度定数である. そこでつば底に黒鉛円板をおいた溶鉄を $CO-CO_2$ で脱炭し, りつば全量の重量減少から量論的に酸素の溶解量を求める実験を行なつた. 溶鉄中での酸素と炭素の反応は迅速なのでこの場合の ϵ は②で表わされる. 表面活性物質としては S を用いたが実験中 $[S]$ はほとんど変化しなかつた. 脱炭速度は CO_2 濃度に依存して直線的に変化し, $[S]$ の増大とともに低下し, 温度上昇とともに $[S]$ の脱炭速度 W_c におよぼす影響は低下した. ガスの流量を q , 酸素圧を p_0 , 反応界面積を A とすると $\epsilon_0 = \alpha(q + \alpha)/A(qp_0 - \alpha)$ また $\epsilon_0 = 1/(\beta_0^{-1} + k_0^{-1})$ である. $\alpha = (22.4/12)(T_0/273)W_c$ は温度 T_0 における溶鉄による CO_2 吸収速度. 脚号 0 は温度 T_0 を表わす. 溶鉄温度を T , ガスのよみ層における平均温度を \bar{T} とすると $\beta_0 = \beta T_0/\bar{T}$, $k_0 = kT_0/T_0$ である. ϵ_0 , β_0 は実験から求まるので k_0 を算出できる. k_0 の $[S]$ への依存関係を $[S] = 0$ に外挿すれば結局 $k = 2.64 \times 10^6 T \exp\{-57000/RT\}$ [cm/sec] を得る. 他方 Heltzknudsen の式により表面反応速度を計算すると $k = \sqrt{M_{CO_2}/2\pi RT} \times \exp(-57000/RT)$ となるがこれから得られる活性化エネルギーは本実験のそれよりオーダーも小さい. よつて CO_2 の化学吸着は問題にならない. 結局 CO_2 が溶鉄に吸着されると過渡的な $Fe-O$ 複合体が生成し, これらの複合体の分解速度を特徴づけるものが実験で得られた表面溶解反応速度定数だと考えられる. (小林三郎)

— 製 鋼 —

新電気炉工場の企画と稼働開始

(R. L. SHONER: Blast Furn. Steel Pl., 57(1969) 10, p. 858~861)

Continental Steel 社は線材向け全屑鉄装入 155 t 平炉 5 基に加えて、150 t 電気炉 2 基を増設した。平炉操業を干渉しない条件下で 1 年 7 カ月後の 1967 年 11 月稼働した。

市・国家の要請による収塵設備と電力会社の要請による調相機は総建設費のおおの約 10% を占めた。

建物：建物面積 3 900m²、装入クレーンスパン 28m、注入ヤードスパン 18m。電気炉：6.6m 高さ炉頂装入式 Swindell-Dressler 製、Prodac 50 計算機制御タップ切替装置と 50MVA 変圧器、電極 590 mm φ。配電：電圧 14 kV、調相機 50 MVAR、負荷時電圧調整器 33 タップで最高 525 V 時 60KA。装入系統：80m³ 底開きバケットに 135 t クレーン使用、45 t クレーン併用、原料取扱い系統：コンベアで供給するコークス・石灰・石灰石炭などの 7 貯蔵槽。収塵系統：500HP ファン 2 台で良塊 1 t 当たり 13~18 kg 収塵。冷却水系統：23m³/min 能力の循環水。合金鉄添加系統：必要セット切出し、取鍋添加速度制御可能、非常用合金鉄入りホッパー設置。操業床装入機：ライニング補修用兼スクラップ装入用。注入：平炉ピット用バギー使用、型抜・型整備は平炉ピットで実施、取鍋補修用 2 ピット。

稼働開始状況：1 号炉初溶解時制御用配線の耐熱保護不良で炉傾動の故障が発生したが、その後それほどの困難も発生してない。レンガ寿命：側壁 100~120 回、天井 63~110 回。生産性：平均 20~25 t/hr、装入~出鋼 47 t/hr。

鋼塊の経済的な製造およびその配分に関するプランニング (W. MARTIN, A. F. OBERHOFER, and R. RUPP: Stahl u. Eisen, 89 (1969), 21, p. 1159~1164)

製鋼工場において一つの半製品に対し、いくつかの製造工程が考えられ、製品の成分や規模によりそれに適した溶解、造塊、加熱、圧延工程が選ばなければならない。ここで対象とした 2 つの製鋼工場はそれぞれ 59km ほどはなされており、両工場にある各製造工程を製品によりコンピューターで経済的な配分を計画させた。

製造工程のプログラミングに製品の成分、鋼塊の大きさなどにより分類し、さらに製品の値段や装置の補修費も考慮されなければならない。そこで最高の操業条件とそれに対する注引量や装置の能力による限界条件が製造量と直線関数で表わせれば、Simplex 法で有効な製造工程の配分が得られる。もしプログラムの関数が直線関数でない場合、たとえば操業率に対する原価が直線関数にならない場合には補助関数を組み込むことにより補正できる。製造工程の配分に関してはもちろん、製鋼、均熱炉、圧延機の特徴が計算機に組み込まれている。一方将来の製品需要量の変動に対しては最高操業条件から弾力的に操業条件を変えることができる。この場合各装置における製造特性や製品の品質の限界をプログラムしておかなければならない。これらのプログラムは製品と寸法により分類し実際に現場に応用され、製造工程における半製品の配分がかなり改善された。半製品の配分のコン

ピューターによる操作は本実験のような特殊条件のみでなく、一般の製鋼工場に応用しても有効である。

(吉越英之)

超高電力 (UHP) 電弧炉

(W. E. SCHWABE: Iron Steel Engr., 9(1969), p.132~137)

UHP は電炉製鋼に新気運をもたらし、将来鋼の製造は転炉と二分するともいわれている。また、鉄鉱石還元の発達と金属鉄 85~95% のペレットの利用は、電炉操業に自動化の動きをもたらし、これが転炉操業にも影響を与えている。電炉の長所は、酸素上吹き転炉にくらべ設備投資の小さいこと、操業コストの小さいことなどであるが、UHP により、時間的短縮がなされ、生産性を著しく向上することが可能となつた。本報は、この UHP 操業に関して、実際の操業例をあげて、総括的な取り扱いをしたものである。

UHP の初めは、大型炉で開発されたのであるが、以後中、小型炉にも適用され良好な成績をあげている。特に低炭素鋼の生産においては、さまざまなサイズの炉に UHP を利用できることは、大きな意味をもつと考えられる。

UHP では、大容量変圧器を十分に活用し、溶解と精錬を別々に行なうが、これにより tap-to-tap time を約 1/2 に短縮することができた。また従来の操業に比して、高電力密度で操業することも、UHP の特長であるが、次式であらわされる C₂ および Tu が大きいことも注目すべきことである

$$C_2 = \frac{P_1 t_1 + P_2 t_2 + \dots + P_n t_n}{P_{\max}(t_1 + t_2 + \dots + t_n)} \geq 0.7,$$

$$Tu = \frac{t_1 + t_2 + \dots + t_n}{T_0 T_1} \geq 0.7,$$

P₁, P₂, … : charge から charge の間の平均電力、

P_{max} : 電力最高値

t₁, t₂, … : charge-to-charge (or refining) time

T₀T₁ : tap-to-tap time

UHP 操業で重要なことは、挿入物への熱伝導を上げ屈折損失、熱損失を少なくするために、できるかぎり短い電弧で操業することである。屈折損失の測定により、短い電弧の操業技術は長足の進歩をとげ、特に大型炉の UHP 操業では欠かせぬものとなつている。本報では、これらの基本的な概念をふまえて、従来型の電炉への UHO 適用の問題点の検討、および大中小型での UHP 操業実績の検討から、将来の展望を述べてみた。

(世良田勝彦)

溶解操作の機械的性質に対する関連性

(M. C. STEPHENS and D. J. GENUNG: Elec. Furn. Steel Conf. Proc., 25 (1967), p. 31~33)

溶解における酸化、還元および脱酸操作が Mn-Ni-Cr-Mo 鋼 (商品名 Dynalastic) の機械的性質に及ぼす影響を調査し、酸化要因、OF = (S₁ - S₂)/S₁, (S₁: 装入材中の Si 量, 酸化終了時の浴中の Si 量), 還元要因, RF = {S₄ - (S₃ + S₂)} / S₄, (S₄: 最終 Si 量, S₃: 酸化後に添加した Si 量) および引張特性, P 値 = (6 000RA + TS) / 5 000, (RA: 通常は断面収縮率であるがここでは伸び, TS: 引張り強さ psi) などにより結果をまとめた。

実験に用いた溶解炉は容量 5 t の酸性電炉で 234 溶解を調査した。主原料は返り屑、購入鋼屑である。酸素吹きで溶解し、Mn で鎮静後 Ca-Si および Al により脱酸した。供試材は 899°C より水焼入れし、HRC 22~30 に焼もどした。

酸化、還元および脱酸操作は互いに関連しあい、酸化要因が高い場合は浴中の酸素量が増加するので還元要因は高く、かつ脱酸量も高くなければならない。酸化要因が高いときは脱酸量が適度ならば衝撃特性はよくなるが引張り特性の P 値は低くなる。酸化要因が 70~80 と高いときは還元要因が 35~45 と高いほうが衝撃特性はよくなるが、一方 P 値は低くなる。酸化要因 60~70、還元要因 25~35 の場合に P 値 48.5 と最も高い値がえられた。(上正原和典)

連続製造鋼における脱酸操作と介在物の調整

(W. F. PONTIUS and C. R. TAYLOR: Elec. Furn. Steel Conf. 25 (1967), p. 40~44)

オーステナイトステンレス鋼の連铸材と通常の鋼塊材とにおけるシリケート介在物について調査した。

熱間圧延後の鋼帯の前部と後部より大きさ 7.6×61 cm を切断し、表面欠陥を除去するために厚さの約 5% を両側より研削し試料とした。試料は磷酸 45%、硫酸 45%、エチレングリコール 10% 中で電流密度 $0.16 \sim 0.23$ A/cm²、1~2hr の条件で電解研摩した後、ひも状シリケートの数を肉眼で測定し、 6.45 cm² 当たり換算した介在物数を求め、品質の判定規準とした。

品質に及ぼす出鋼温度、取鍋中における保持時間および取鍋の耐火物の影響をみると、保持時間が 15 min の場合は出鋼温度の上昇とともに品質が向上したが保持時間が 5 min と短い場合は出鋼温度の影響を明確にすることができなかつた。取鍋の耐火物を焼成粘土質、ジルコニア質および 50% アルミナ質と変化させても品質に優劣の差は認められなかつた。また連铸材および通常の鋼塊材ともに Si 量が増加するにつれてシリケート介在物が増加した。これらのことより、耐火物よりも脱酸操作のほうがシリケート介在物に影響を与えるようである。さらに連铸の鑄型壁の潤滑剤として用いていた菜種油を 50~60% 減少させると熱間圧延後の鋼帯の表面にみられていた長いラミネーション欠陥がほとんど減少した。

連铸材と通常鋼塊材において介在物の点で不合格となつた製品は通常の鋼塊材の場合を 1 とすると真空脱ガス鋼塊材が 0.66、真空脱ガス連铸材が 0.55 という割合となつた。(上正原和典)

石灰による溶鉄の不純物除去速度

(G. V. SEROV and S. I. PHILIPOV: Izvestiya Vusshi, (1969) 7, p. 11~17)

溶鋼を適当な大きさの粒子から成る石灰層を通して $[P]$ 、 $[S]$ を除去する場合の除去速度の研究。溶鉄と石灰層との間における P の物質移動に関しては、 $N_u = k R_e^{0.6} S_c^{1/3}$ 、 $N_u = \beta d/D$ から $\beta = 1.26 \times 10^{-3} \sim 4.74$ cm/sec を得る。 β は P の物質移動係数、 d は粒子の直径、 D は $[P]$ の拡散係数である。他方 $B_i = \beta R/D_{solid}$ において $D_{solid} = 10^{-7}$ cm²/sec ($D = 10^{-4}$) とおくと $B_i = 3.78 \times 10^3 \sim 14.2 \times 10^3$ を得る。 R は粒子の半径、 D_{solid} は石灰粒中における P の拡散係数、熱移動の理論におい

ては $B_i \rightarrow \infty$ 、実際には $B_i > 100$ ならば固体を囲む媒体中における温度と濃度は急速に均一になるといわれている。よつて本研究の場合は脱りんの律速段階は石灰中におけるりんの拡散であるといえる。 S の場合も P と同様であることがわかる。粒子中での拡散前面が浅い場合は $\partial c/\partial \tau = D_e \partial^2 c/\partial x^2$ を境界初期条件 $C(0, \tau) = c_1$ 、 $c(x, 0) = c(x, \tau) = c$ で解くと結局 $G = aV = \int_0^\tau (Dc_1 S/\sqrt{D_e \tau \pi}) dt = 2DC_1 S \sqrt{\tau}/\sqrt{\pi D_e}$ を得る。 S は粒子の表面積、 V は粒子の容積、 a は時間 τ までに粒子の単位容積当たりの不純物の吸収量 (%/cm³) である。 $c_1 = a_\infty/\Gamma$ 、 $D_e = D/\Gamma$ を用いて $\gamma = a/a_\infty = (2S/V)\sqrt{D_e \tau/\pi} \dots \textcircled{1}$ とおく。 a_∞ は飽和吸収量、 Γ は Henry 係数。脱りんの場合実測値と理論式 $\textcircled{1}$ とは 0.5 min まで一致するがその後は実測による γ は理論のそれより低く偏倚する。このことは吸収過程の遅れを意味している。各時間帯に分けて実測の γ を用いて $\textcircled{1}$ から D_e を求めると時間の経過とともに D_e は小さくなる ($10^{-4} \sim 10^{-8}$)。脱硫の場合も同様である。いずれにおいても初期において D_e はが大きく溶鉄中の拡散係数に近い値をとるのは石灰の pore や毛管中への溶鉄の浸透による影響と考えられる。石灰表面を反応生成物がおおつてしまえば D_e は固体中における拡散係数に近づく。脱りんの場合は複りんが見られるが、固体中での P の拡散が非常に遅いため生成物が逆反応するためであろう。(小林三郎)

溶鉄中における窒化物の浮上

(U. G. GUREVITCH and E. P. PERETIKIN: Izvestiya Vusshi, (1969) 8, p. 24~26)

Ti 窒化物粒子の浮上速度を知るために誘導炉を用いて Ti 窒化物粒子の sedimentation を行なつた。軟鋼を溶解して Al で脱酸したのちフェロチタンと含窒フェロクロムを添加して Ti 窒化物を作つた。Ti 窒化物は 1570°C で生成し、形状は cubic である。介在物の大きさと量は検鏡によつた。

通常の誘導炉中で sedimentation を行なつたところ、Ti 窒化物の浮上速度が小さい (溶鉄、窒化物の密度はそれぞれ 6.9 g/cm³、 5.2 g/cm³) こと、浴の誘導対流のために垂直方向の粒子の分布を把握することができなかつた。そこでルツボを水平に回転して遠心力を利用して粒子の運動速度を 40~90 倍にした。鋼塊は 12~15 kg、高さ 25 cm、平均径 8 cm であつた。るつぼの回転速度は 300 rd/min が最もよかつた。鋼塊表面には深さ 1 cm ほどの膜が生ずるがこの中に含まれている介在物量を初期濃度とする。るつぼ中の適当なレベルでの時間 t における介在物量は凝固した鋼塊からとり出した試料から決定する。

溶鋼の高さを h_m 、その表面から回転軸までの距離を x とすると、半径 r の粒子が h の距離を浮上するに要する時間 t は $t = \{k \ln(h+x)/x\}/r_2$ 、最大浮上距離 H を浮上するに要する時間 τ は $\tau = t \ln(H+x)/\ln(h+x)/x$ で与えられる。 $h+x = H+x = 38$ cm。時間 t における h での介在物量を P とすると時間 τ 、高さ H におけるそれ P' は $P' = (H/h)P$ で与えられる。これらの関係を用いて実測値を計算すると Ti 窒化物の固体粒子は少なくとも $2 \sim 14 \mu \phi$ の大きさのものは Stokes の法則に従うことがわかつた。(小林三郎)

Al, Zr, Ti による脱酸

(D. J. Povolotski et al.: Izvestiya Akademii Nauk, (1969) 4, p. 11~17)

Al, Ti, Zr による脱酸において層状微細介在物がよく見られるが、これは強力な脱酸剤を大きな過飽和で添加したときに現われる現象である。4~5 mm φ のアルミナ管中で脱酸を行なう。初期酸素量は 0.1~0.13%、温度は 1600°C。Al 脱酸：脱酸剤-溶鉄接触面直下に微細な無方向性 Al₂O₃、介在物の存在しない層をはさんでつぎに [Al] の拡散方向と一致した成長方向をもつデンドライト層が現われる。Ti, Zr の場合も同様の層分布であった。Zr 脱酸：デンドライト層 (複数) の境界は明りよう。下層部分におけるデンドライトの組成変化は著しい。この部分の上部ではデンドライトは灰色、下部では暗くなる。脱酸されている部分には巨大な (50 μ) 球形介在物が見られるが下方にいくに従い構造は不均質になる。Ti 脱酸：接触面で介在物ルチルの集積が見られる。デンドライト層 (複数) が存在する。100 μ またはそれ以上の巨大な球形介在物が多量に見られる。形と分布からこれらの介在物は液状であつて静置時間に下部から浮上したことがわかる。浮上の進行に従い還元されるのがその色調変化からはつきりわかる。[Ti] が高い部分では Ti 酸化物に完全に還元されている。1 個の球形介在物の構造も不均質で中心では 40% Ti まで下がっている巨大介在物もある。このような大きな浮上速度をもつ介在物の発生はデンドライト層を破壊するのでデンドライト層の境界は不規則な形状をしている。FeO-TiO₂ においては TiO₂ 含有量が相当高い状態まで液体であるので巨大球形介在物ができやすいことは Al, Zr の場合と異なる。いずれの脱酸剤においてもデンドライト生成には純粋な酸化物形成に必要な過飽和度を必ずしも要せず固体生成物が析出するのを保障する拡散供給速度で十分である。

(小林三郎)

— 鑄 造 —

米国鉄鋼界の c.c.c. への脱皮

(A. V. Wiebel: Blast Furn. Steel Pl., 57 (1969) 9, p. 741~755)

本報告書は 1959 年以降の米国鉄鋼業における連続した長期間の調査研究の方法、および c.c.c. 発展の過程を述べている。

1959 年に世界で稼動していた c.c.c. 機は 23 基あつたが年間能力 10 万トンを最高に生産量はわずかであり、品質的にはまだ問題があつた。当時のアメリカ鉄鋼界はこの分野でたち遅れていたが、1960年に c.c.c. の利点、欠点を徹底的に評価するために c.c.c. 実験設備を作り、この製鋼工程の革新的進歩に参与した。

この c.c.c. 実験設備で得られた技術・手法は次々に応用、改良された。すなわち、鑄込機に必要な鋼を供給するために有利な電気アーク炉の使用。(後に塩基性酸素工程炉: BOP として補強された) 新しい付属器機の使用、調整方法の自動化、注入機構のスライディングゲートの採用、鑄込速度範囲の拡大、振動効果、真空脱ガス法の採用などである。

その結果 c.c.c. は従来の鋼塊による製鋼法と比較して多くの利点を持つている。すなわち工程の省略によつて時

間の短縮がなされ、電力、燃料、移送費が大幅に減り、c.c.c. に対する設備費、敷地面積は従来のものと比較してかなり少なくすむ。

またこのようにして作られた c.c.c. 鋼は高速鑄込のため表面的にはブローホールが少なくこのため再熱時間を減らし、圧延製品としての適用範囲を拡げ、内部的には均一組織となつて偏析が少なくなりステンレス鋼、高張力低合金鋼、などあらゆる材質のものが鑄込可能となつた。

このように連続的な研究と蓄積された操業実験は c.c.c. 工程に対し一層貢献するであろうし、また世界の製鋼界における重要性を増すであろう。

(宮本章)

— 性 質 —

18%Ni マルエージ鋼におけるオーステナイト形成

(R. C. Hall et al.: J. Iron Steel Inst., 207 (1969) 10, p. 1310~1313)

18 Ni 300 マルエージ商用鋼に形成されるオーステナイト (γ) 量に対する熱処理の効果を調べた。試料の化学成分は C 0.019, Ni 18.53, Mo 5.07, Co 8.86, Ti 0.55, Al 0.053% である。時効した試料の降伏強さに対する時効前の焼なまし温度が 705°C の場合、残留 γ 量が多いので σ_{0.2} は著しく低く、また焼なまし温度が 925°C 以上では結晶粒の粗大化のため再び低下した。

γ reversion 温度に加熱したのち室温で残留 γ を測定すると、620~650°C に熱処理した試料に最高の約 60% の γ が存在し、480°C 以下および 760°C 以上の加熱後では存在しなかつた。これらの試料に 480°C × 3 hr の時効をほどこすと 595°C ~ 760°C で熱処理した試料は時効前より残留 γ が増加した。これは二相温度領域で加熱されたことにより生じたマイクロ偏析の存在のため時効中に γ の生成が促進されたためである。

高温 X 線カメラを用いて γ 量を測定した結果、変態温度は約 480°C ~ 760°C であつたが、595°C 以下で生じた γ は冷却後すべて残留した。Ni が γ 中に拡散して十分にマイクロ偏析が生じ、Ms 点を室温以下に下げたためである。595°C ~ 760°C に加熱した試料は室温の残留 γ 量は次第に減少したが多量の γ が高温で生じ、γ へ偏析する Ni が少なくなり、Ms 点が上昇したためである。

(金尾正雄)

Fe-Mn 合金のマルテンサイトの組織機械的性質に及ぼすオーステナイト化処理の影響

(J. D. Bolton et al.: J. Iron Steel Inst., 207 (1969) 10, p. 1314~1318)

Fe-Mn 系合金研究の一環として、ここでは完全に lath マルテンサイトに変態する 10% Mn を含有する Fe-Mn 合金について、オーステナイト化処理の時間や温度の影響をマルテンサイトの Ms 点、硬度、組織などについて考察している。

供試材の組成は、0.01% C, 10.00% Mn, 0.09% S, 0.005% P, 0.003% Si, 0.2% (Cr, Ni, Mo など) であり、これをインゴットのまま 1000°C で 24hr、さらに試験台にしてから 1000°C で 1 hr 焼鈍した。オーステナイト化処理は時間を一定 (1 min) にして、温度を変化させる (600~1200°C) 方法、および逆に温度を一定 (700°C, 940°C) にし、時間を変化させる (30 min まで)

方法で行なった。

オーステナイト化処理時間や温度は、 $\alpha' \rightarrow \gamma$ の逆変態によつてオーステナイト中にできる転位の性質や密度を支配し、さらにこの転位が続いて冷却してできるマルテンサイトの Ms 点、硬度、組織に次のような影響を与える。

(1) 初めからオーステナイト中に存在していた転位は、pile up してマルテンサイト変態を促進させる。

(2) オーステナイト化温度や時間を増加すると、熱的活性による上昇運動や交又すべりが起こり、オーステナイト中にセル状の転位配列ができる。このような転位配列によつて Ms 点の降下、組織の微細化、硬度の上昇が起こる。

(3) 高温に保持してオーステナイトを再結晶させると、Ms 点は再び上昇してもとの値に復し、一方、硬度は下がり、微細組織の粗大化がみられる。

以上のような挙動は Fe-Ni 合金の場合とは異なるが、これはオーステナイト中の積層欠陥エネルギーの相違に起因する。

(中村皓一)

工業的に熱間圧延された低炭素鋼板の集合組織

(P. N. RICHARDS: J. Iron Steel Inst., 207 (1969) 10, p. 1333~1339)

本研究は、工業的に生産された低炭素鋼の熱間圧延板の集合組織を、板厚方向の深さを種々変えて調べたものである。ここで用いた試料は、リムド鋼、キャプト鋼、セミキルド鋼、アルミキルド鋼 (K83, K85), 1.5% けい素鋼, 3% けい素鋼それにほうろう用鉄で、おのおの 830~960°C で熱延し、580~670°C で巻き取つたものである。

得られた結果をまとめると、つぎのとおりである。これらの熱延板の集合組織は、最終パスの熱延がオーステナイト領域でおこなわれたか、フェライト領域あるいはこれらの混合している領域でおこなわれたかによつて、2つのグループに分かれた。すなわち、オーステナイト領域で熱延されたリムド鋼、キャプト鋼、セミキルド鋼それにアルミキルド鋼 (K83) は、フェライトの等軸晶とこまかいパーライトからなり、その集合組織は、板面法線のまわりに広がつた (110) [110] がわずかにみられる程度のほとんどランダム方位であつた。これに対しておもにフェライト領域で熱延された 1.5% けい素鋼と 3% けい素鋼はかなり強い集合組織をもち、しかも表面から中心面にかけて大きく変化していた。すなわち、表面近傍では、フェライトの等軸晶であり、その集合組織はやや弱い、(211) [111], (110) [011] または、(110) [110] を含んでいた。一方、中心面近傍では冷延集合組織に近い {100} <011> が非常に強く、長く引き伸ばされたフェライト粒からなつていた。この組織はかなり回復しており、適当な焼鈍をおこなつてみたが再結晶がおこりにくいものであつた。これは、ポリゴン化と多少のサブ組織の成長がおこつていたためである。仕上げ温度が低い (830°C) ほうろう用鉄と、多少のフェライトが存在する程度の仕上げ温度 (855°C) で熱延したアルミキルド鋼 (K85) の集合組織も上記のけい素鋼と同様であつた。

(大久保透)

脱炭鋼と鉄の異常な再結晶性質と延性の低下現象

(W. H. McFARLAND: J. Iron Steel Inst., 207 (1969) 10, p. 1340~1346)

鉄珪瑯をつくる時歪とり焼鈍を行なうため素地の脱炭、結晶粒の粗大化、脆化現象が問題となる。(以下ここでは Mn 0.2% 以下を鉄珪瑯, Mn 0.2% 以上を鋼珪瑯と呼ぶ。) その機構を知る目的で加湿 H₂-N₂ ガス気流中で 0.01% C 以下に脱炭された鋼の再結晶に及ぼす合金元素の影響を調べてみた。0.04~0.10% Mn の鉄珪瑯に 0.03% の V か Al を添加した後珪瑯物質をつくる時を模して歪とり焼鈍したが強度低下に非常に抵抗力をもつことがわかつた。

これとほぼ同じ性質をもつ材料が Mn 0.19% 鉄を脱炭前適切な熱処理を施すことにより得られた。

鉄珪瑯に V か Al を添加すると再結晶が緩慢になる。この異常な再結晶特性と上記ガス中で脱炭するともろくなる現象との間には何か関係があるようである。おそらく N がこの現象に関与しているように思われる。脱炭された鉄の脆化現象を説明するために分析をしたが鉄珪瑯の異常な再結晶性質に及ぼす要因の完全な記述は容易でない。

低 Mn 鉄の延性の低下の究明は WERT, ROSENTHAL によつて焼戻し脆性の研究において開発されたものに類似した分析に基づいて進めていくことができる。いまも C, N が一緒に Mn を含む鋼中にあると最低のエネルギーで C 原子は転位のところに落ちつき N は転位からかなりはなれたところの Fe-Mn 間隙に位置する。すなわち Fe-Mn の間隙よりむしろ Fe-Mn の間隙におさまる方が自由エネルギーが少なくすむ。N が最低の自由エネルギーならば N 原子が転位線内にはいる。したがつて脱炭現象は N 原子を Fe-Mn の間隙から転位へ移動させることによりはじまる。もし HESLOP, PETCH らが指摘するように C の固定が N の固定より弱いともつと強い結合が脱炭によつて行なわれるだろう。Mn 量の増大による Fe-Mn の間隙の減少はたくさんの N 原子を転位に集まらせる。脱炭後の転位の固定は非常に強く室温で延性の低下をひきおこすということが考えられる。

(中島俊雄)

蒸気タービンケーシング用 Cr-Mo-V 鋼の組織とクリープおよびクリープ破断特性

(M. C. MURPHY and G. D. BRANCH: J. Iron Steel Inst., 207 (1969) 10, p. 1347~1364)

1Cr-1Mo-1/4V 鋼 5 溶解 (C: 0.11~0.13%), 1/4 Cr-1/2Mo-1/4V 鋼 2 溶解 (C: 0.11, 0.17%) について 3 種の焼準し処理をし、690°C~700°C で焼戻しを行なつたものを 575°C で約 40 000 時間に達するクリープおよびクリープ破断試験を行ない、組織の変化などを観察した。

1Cr-1Mo-1/4V 鋼のクリープおよびクリープ破断強さは溶解、熱処理により異なり、ばらついているが、破断伸びの差は少なくいずれも長時間側で著しく低下している。10 000 時間の 0.2% クリープ応力と破断応力とはほぼ直線関係であつた。フェライトとベイナイトの割合は熱処理により広く変わり、クリープ破断強さはベイナイト量に比例して強くなつていく。ベイナイト域は

V_4C_3 の細かい析出物が密に分散していることと転位密度が高いことにより強化されている。

1/4Cr-1/2Mo-1/4V 鋳鋼のクリープ破断強さは 1Cr-1Mo-1/4V 鋳鋼のパラッキ内に入るが、0.2% クリープ強さはパラッキの下限にある。破断伸びは 950°C から焼準したものが比較的高かつた。フェライトとパーライトとの割合はほぼ一定で、熱処理による変化は少なく、クリープおよびクリープ破断強さのパラッキが少ないのはこのためである。試験の経過とともにパーライト域の M_3C は分解し球状化して、マトリックスは再結晶する。このため結晶粒界の空洞による破壊は抑制され、破断伸びの低下が防がれる。この効果は 950°C で焼準したものが最も顕著であつた。

したがって 1/4Cr-1Mo-1/4V 鋳鋼の 950°C から焼準し、700°C で 12hr 焼き戻したものが、0.2% クリープ強さはやや弱い、クリープ破断強さと延性の点からは最もよい。(新谷紀雄)

水素の溶解度と拡散係数に及ぼす鋼の炭素含量と組織の影響

(J. F. NEWMAN and L. L. SHRIV: J. Iron Steel Inst., 207 (1969) 10, p. 1369~1372)

鋼中の水素溶解度と拡散係数を調べるのに次の材料が使われた。(i) 0.16, 0.22, 0.99% C の純 Fe-C 合金、(ii) カーボニル鉄パウダーからつくられた 0.95% と 0.65% C の Fe-C 合金、(iii) En6 (0.4% C), En8 (0.45% C), En42 (0.8% C)。次に試料は 0.5 $\mu\text{g/ml}$ As を含む 0.1N NaOH 中に 0.5 mA/cm² で陰極負荷された。負荷は約 24hr 試料が水素で飽和されるまで行なわれた。溶解と拡散の測定は真空装置を使つて行なわれた。水素の発生による圧力は、Pirani 圧力ゲージレコーダーで調べられる。拡散係数は JOHNSON and HILL によつて提案された方法を使つて計画された。全ての試料は脱脂され、900°C でアルゴン中で焼鈍され水冷された。その後真空炉で種々の温度について 1hr 焼戻された。

焼戻温度と水素溶解度の関係をみるとマルテンサイト組織が最も低い溶解度を示す。溶解度は焼戻温度とともに増加し 300°C で最大となる。それ以後温度の増加とともに減少する。また Fe-C 合金などについて焼戻温度と拡散係数の関係は焼戻温度で変化し 300°C で最大になり溶解度の関係と逆になる。さらに C% と $[H]_{300^\circ\text{C}} - [H]_0$ (as quench) の関係が調べられ、C% の増加するにつれ増大することがわかつた。

マルテンサイトの形の鋼は温度が上昇して焼戻されると顕微鏡組織が変化すると考えるのが適切である。低温度 (80~160°C) でマルテンサイトが分解し始める。そして ϵ -炭化物粒子の形の C が固溶体から析出する。高温度 (160~260°C) では ϵ -炭化物として析出し続ける。しかしその後セメントタイトの不完全な形に変わる。この段階で炭化物粒子の表面面積は析出により増加し、これが 260~360°C で完成する。この温度範囲で C は非常に大きな表面面積を持つ正常なセメントタイト粒子になる。さらに温度が上昇するにつれセメントタイトは大粒子になりその結果界面面積が減少する。それゆえ水素吸収と温度との曲線、そして焼戻温度と炭化物粒子の関係は同じ形になり、300°C での最大点は最大界面面積に一致する。

合金の C% の増加は炭化物の量が増し、その結果水素溶解度が増加するわけである。また拡散係数の最低点は溶解度の最大点に一致するが、これは溶解度が増すために吸収位置の数が最低になるためである。(堀口義弘)

鋼の脆性破壊調査のための 400 t 試験機

(A. KOCHENDÖRFER et al.: Stahl u. Eisen, 89 (1969) 21, p. 1156~1158)

小試料で脆性破壊感受性を調査することと同時に、工場規模に近い条件で調査試験することも重要になつてきた。一例として Robertson 法 (J. Iron Steel Inst., 175 (1953), p. 361~374) があるが、クラックの発生と伝播を調査するための当試験法を実施できる荷重を持つ試験機が西ドイツになかつた。このたびドイツ鉄鋼協会の援助を得て、Robertson 法とこれに類似した試験法とが実施できる試験機をわれわれマックスプランク鉄鋼研究所で設計し、ゲッチンゲンにあるマックスプランク協会の中央作業所で製作した。試験機は最大油圧 450 気圧、最大荷重 400 t で、1) 試片を液体窒素で冷却中 (約 30 min) 荷重が一定である、2) クラック発生時の突発的荷重変化に耐える、3) クラック制止時に生じるたわみ、およびクラック貫通時の弾性エネルギーに耐えるように配慮した。試片を引裂いたときに起こる衝撃を極力吸収できるように、この試験機は 2 つの水平に相対して移動できる部分から構成されており、試片はその中間に挿入される。試験の際は、1 個のクラック誘発穴のある試片を降伏応力の約 60% で引張るが、その応力は油圧シリンダーに直結した圧縮力測定用セル (約 $\pm 2\%$ 精度) で検出される。試片は 30 mm 厚以上でも支持片と溶接して試験できる。

機械の性能調査として 40 mm 厚試片を使用して、静的引張り試験、温度傾斜 Robertson 法試験、等温 Robertson 法試験を実施したが、いずれも好成績であつた。(事務局)

パーライトの少ない Al キルド鋼の組織と性質におよぼす Nb と V の影響

(L. MEYER et al.: Stahl u. Eisen, 89 (1969) 22, p. 1235~1249)

200 t 転炉で溶製した約 0.07% C の Al キルド鋼を使用して、Mn, Si 量を 3 水準に変えて、鋳型に 0~0.12% Nb, 0~0.16% V, 24~227 ppm N を添加して 20 種類の鋼を調製した。この鋼塊を仕上温度 830~860°C、巻取温度 595~640°C の条件で熱延して 6.3~10 mm 厚の鋼帯をつくつた。この鋼帯を使用して、原板のまま、焼ならし 900°C \times 1 hr, 時効処理 1300°C \times 0.5hr + 600°C \times 1 hr の 3 条件について機械的性質・組織・溶接性・炭化窒化物生成におよぼす Nb, V の影響・窒化物におよぼす Al の影響を調査した。

特に Nb の効果が著しく、0.04% 添加すると圧延状態のまま (1) 降伏強度が約 30 より 50 kg/mm² 以上に向上、(2) 伸びが 34 から約 20% に低下、(3) 衝撃強さの遷移温度は -40 から -60°C に低下する。1300°C \times 1 hr 溶体化処理後、各温度で 1hr 保持して析出処理を実施したが、炭化窒化物として Nb は 800~1000°C で最大 80%、V は 700~800°C で最大 50% 析出し Nb の場合 C 量が多く V の場合 N 量がむしろ多かつた。

Nb は V より微細粒にする傾向があり、時効硬化も著しく、切欠き衝撃強さの遷移温度も下げる。これらの現象はすべて析出分散相で説明できる。N の添加は V を含む鋼の場合のみ結晶粒を微細にして、さらに時効硬化を促進させ、Mn, Si 量が増加すると物理的性質が改善され、Nb, V による時効硬化をも促進させ、C 量が少ないと熱延板での物理的性質や靱性が優れ、溶接性も改善される。(事務局)

鋼の性質におよぼす非金属介在物の影響

(R. KIESSLING: J. Metals, 21 (1961) 10, p. 48~54)

鋼中の非金属介在物は製鋼時の種々の現象あるいは反応の結果として形成される。一般に溶鉄あるいは凝固しつつある鋼中から化学反応により生じた内生介在物および耐火物などの機械的混入によつて生じた外来介在物に分類されている。以前は鋼中の介在物はすべて鋼の性質に有害であると考えられていた。しかし、最近では介在物も鋼の組織成分の一つとみなし、その生成過程、組成性質を調べることが行なわれている。

完全に清浄な鋼を得ることは技術的に困難である。普通炭素鋼 1 t 当たり $10^{12} \sim 10^{13}$ 個の酸化物介在物が含まれており、それらの 98% は $0.2 \mu\text{m}$ より小さく、ほんの 1~2% が顕微鏡下で観察されるだけであると考えられる。

介在物を組成で分類すると、酸化物としては MnO_2 - SiO_2 - Al_2O_3 系が重要であるが、おもなものとしては Si, Al, Ca, Cr, Fe, Mg および Mn の酸化物である。硫化物は FeS, MnS および (Mn, Fe) S が主である。一般に鋼の機械的性質に影響するのは、介在物の組成よりもむしろその大きさ、形状、位置であり臨界の大きさを知ることが重要である。

介在物の性質としては加工による変形度、熱膨張、電気伝導度などを種々の介在物について知る必要がある。

以上の観点から介在物の完全除去を目的にするよりも鋼材の用途に応じた利用を考えるべきであることがわかる。本報では例として切削性と疲労におよぼす影響について述べている。

鋼材の切削時にはすくい面は 800°C 以上の温度に達し、圧力も 100 kp/mm^2 以上になり、工具表面と被削材の間に拡散が生じ切削性が悪くなる。しかし、鋼中に MnS など適当な介在物が存在するときは工具と切くずの間に $10 \sim 20 \mu\text{m}$ の流動層が形成され被削性が向上することが知られている。また、疲労においても非金属介在物は応力集中場となり欠陥の源と考えられるが、適当な種類・大きさを選べば害を最少にできる。たとえばペアリング鋼中の硫化物のように複合介在物を生成させることにより疲労に正の影響をおよぼすものもある。

(渡辺靖夫)

マルエージ鋼の強化過程におよぼす前加工の影響

(J. A. ROBERSON and A. M. ADAIR: Trans. Met. Soc. AIME, 254 (1969) 9, p. 1937~1941)

本研究は、 $250 K_{\text{Si}}$ 級 (175 kg/mm^2) 18Ni マルエージ鋼の引張性質および微細組織におよぼす冷間加工の影響を調べ、その強化過程を検討したものである。試料は細粒の均一な組織を得るため、 $1150^\circ\text{C} \times 1 \text{ hr}$ の均質化処理後、66% の冷間加工を与え、その後 $815^\circ\text{C} \times 1 \text{ hr}$ の溶体化処理(再結晶処理をも兼ねる)を行なった。その

試料に 10% から 90% の冷間圧延を行ない、加工度の関数として引張および 0.2% 耐力を調べた。

溶体化処理状態の強度は加工度とともに増加し、その傾向は 40% 以上の加工度の場合いくらか大きくなる。この加工材に 480°C , 3 hr の時効処理を行なうと、加工度にかかわらず約 70 kg/mm^2 の強度増加が認められる。この事実は、冷間加工による転位密度の増加と析出による強化の過程が相互に独立した過程であるかのように考えられる。しかし、透過電顕法で組織を詳細に検討すると、加工度が大きいほど転位は密にからみ合った状態で分布し、そのため時効初期の転位の再配列が抑制され、かつ転位の交さ部を核として析出物は均一に分布している。この結果は、 480°C で 3 hr 時効した場合の強度増加と一致しない。そのため、さらに時効時間の影響を検討した。 480°C , 1 hr の時効の場合には、加工度が大きいほど強度増加も大きい。すなわち、加工度が大きくなると析出速度が加速され、通常の 480°C , 3 hr の時効では加工度 40% 以上ですでに過時効状態に達しているものと思われる。結局、冷間加工による強度増加は、転位密度の増加と、転位と析出物の相互作用により析出物の分布、形態が変化することに起因するものである。(河部義邦)

3%Si-Fe 結晶の再結晶と結晶粒成長におよぼす硫化物と炭化物の析出物の影響

(M. F. LITTMANN: Trans. Met. Soc. AIME, 245 (1969) 10, p. 2217~2220)

3% Si 鉄単結晶の変形と再結晶集合組織について多くの研究が行なわれているが、再結晶と集合組織におよぼす介在物の影響に関する研究は AIN を除いてほとんど行なわれていない。この研究は圧延した 3% Si 鉄単結晶の再結晶と結晶粒成長におよぼす MnS と Fe_3C 析出物の影響について調べたものである。

試料は Si-Fe 合金を二次再結晶させ、大きく成長した結晶粒を含んでいる板から採取した。これらの試料は 0.07~0.10% の Mn を含み、Mn を MnS とするために 0.25% の H_2S を含む水素雰囲気中で $1200^\circ\text{C} \times 2 \text{ hr}$ 加熱した。浸炭はメチルアルコールを分解したガス雰囲気中で $770^\circ\text{C} \times 18 \text{ hr}$ 加熱して行なった。この Fe_3C は非常に微細であり、これを時効処理によつてレンズ状の Fe_3C にした試料も作った。試料は 25 mm 幅で、0.25~0.59 mm 厚である。58% 圧延した (110)[001] 結晶では MnS の少ない試料の $815^\circ\text{C} \times 5 \text{ min}$ 焼鈍後の結晶粒は MnS の多い試料の $895^\circ\text{C} \times 10 \text{ min}$ 焼鈍後のそれよりも大きく、MnS は一次再結晶の成長を阻止する効果がある。二次再結晶においては 1200°C で焼鈍の場合 MnS を含む試料は含まない試料よりも結晶粒が 10 倍も大きかった。しかし最終集合組織は MnS の多少によつてほとんど変わらなかつた。58% 圧延した (111)[112] 結晶は MnS が多い場合は 815°C で 50% しか再結晶せず、MnS を含まない場合は 630°C ですでに 50% 再結晶し、MnS は一次再結晶温度を下げるのがわかつた。二次再結晶では MnS に関係なく同じように成長し集合組織も再試料ともほとんど同じであつた。67% 圧延した (100)[011] 結晶については Fe_3C 粒が微細な試料と低 C 試料は 1095°C でも再結晶しないが、62% 圧延したレンズ状の Fe_3C を含む試料は 925°C 以下で完全に

再結晶した。しかし二次再結晶集合組織はいずれもほとんど同じであった。48%圧延した(100)[001]結晶ではレンズ状の Fe_3C を含む試料は660°Cで、低C試料は735°Cで再結晶が始まった。これはレンズ状の析出物のまわりの複雑な金属の流動によつて冷間加工中に高いエネルギーが蓄積された結果であると思われる。

(石川 準)

Augerエレクトロンエミッション分光による低合金鋼の焼もどしぜい化の研究

(D. F. STEIN et al.: Trans. Amer. Soc. Metals, 62 (1969) 3, p. 776~783)

ある種の合金鋼を350~525°Cで焼もどすか、またはその温度域を徐冷した場合に生ずるいわゆる可逆的な焼もどしぜい性はある種の元素の粒界偏析によると考えられるが確証がない。それで本研究はエレクトロンエミッション分光によつてその粒界偏析を直接検出しようとしたものである。

固体を電子線で照射すると固体中の電子は励起されて高エネルギー準位に移るが、それが再び低エネルギー準位に落ちる際にそのエネルギー差に応じたX線、あるいはAuger電子を放出する。この電子のエネルギーは小さいので表面の極く薄い領域($\approx 15\text{\AA}$)のみからの情報を得ることができる。放出された電子のエネルギー(E)は元素に特有であるからそのエネルギーの所で d^2N/dE^2 (N は電子数)はピークを示す。またその高さは元素量に比例する。したがつてピークの位置、高さから存在する元素量を評価できる。

試料は0.4C-3.5Ni-1.7CrをベースとしてSb, Si, Mn, Beを添加した6鋼種で、ぜい化は593~315°C間の階段冷却で、また靱化は625°C×1hr後水冷によつて行なつた。それらの試料を高真空(10^{-9} torr)に保つたベルジャー内で破壊し、その粒界破壊破面からそのままエレクトロンエミッションスペクトルを得た。結果は次のようである。

Sbは添加量が620 ppmの試料ではぜい化状態で粒界に強く偏析していたが、90 ppmの試料では検出されなかつた。またSbが偏析している場合はNiは多量にそしてCrも偏析していた。Si, Mnを含む試料はぜい化が大きいかかわらずそれらの粒界偏析は検出されなかつた。しかしぜい化状態ではやはり多量のNi, Crが偏析していた。したがつてSi, MnはNi, Crの粒界偏析を促進するものと思われる。なお、低合金鋼の焼もどしぜい性に対するBeの減少効果は非常にわずかであった。

(舘 茂則)

焼入性の再調査

(A. D. HOPKINS and D. RILEY: Iron Steel (U.K.) 42 (1969) 10, p. 287~296)

約30年前に発表された、熱処理作業で焼入硬化の深さを予知するGrossmannの近似式の原理を再調査した。

Grossmannの近似式が発表されて以来、これを上回る定量的な予知方法が発表されていない。経験に基づいてGrossmannは熱伝達方程式の解を導いたが、熱伝導理論を無視した仮定が使われている。すなわち、

(1) 物体の熱放出(または吸収)速度は物体表面温度とその周囲温度との差に比例する。

(2) 鋼の物理的性質、特に温度拡散率 $a=K/cp$ が

冷却過程において一定である。

(3) 鋼の変態熱が冷却過程の影響を受けない。

(4) 鋼の組成と組織とが一定で、しかも均質である。の4項目を仮定しているが、いずれも誤まつた事柄といえる。したがつてGrossmannの近似式は十分でないことがわかる。今後は複雑な熱伝達方程式の完全解の算出とか、より定量的な研究が期待される。そのために次のテーマを含む長期計画が必要である。

(1) 焼入硬化と焼入性との基礎を十分理解する。

(2) たとえば、オーステナイトの安定化、変態動力学におよぼす応力の影響、熱の流れ理論の発展などを考慮する。

(3) 焼入性におよぼす未知因子を見つけ出し、減少さす。

(4) 厳密な焼入性を仕様書に取り入れる。

(事務局)

—物理冶金—

Fe-Ti-C三元系や Fe_2Ti 金属間化合物についての知識への貢献

(W. JELLINGHAUS: Arch Eisenhüttenwes, 40(1969) 10, p.843~850)

Fe-Ti-C三元系の固溶体中の反応パターン、固液界面、相平衡や金属間化合物 Fe_2Ti の性質を検討するため約40 At-%までのTi、約42 At-%までのCを含む39種類の試料を粉末冶金法により作製し試験に供した。原料としてのカーボニール鉄の粉末、2%Crの安定剤を含むセメンタイトの粉末、H. C. STARCKのチタンカーバイド、粉末にした約65%のTiを含むFe-Ti合金を用いた。焼結は温合した粉末に5 t/cm²の圧力をかけ、真空中で溶解温度付近(700~1600°C)、15 min~20hrのいろいろな条件で行なつた。さらに焼結した試料は1100~1600°Cもしくはそれ以上の温度で均一化焼なましを行なつた。このような試料の組織観察、X線解析、硬さ測定、磁化の測定など種々の検討を行なつた結果は次のようである。

液相、固相であるセメンタイトおよびチタンカーバイドの三相平衡の状態があるように思われる。多くの研究者により仮定された相 Fe_3Ti は Fe_2Ti によつて代用されるものであろう。おそらく Fe_2Ti とTiCの間の部分は準二元系であろう。 γ - α 変態の最初の状態、あるいは最終的段階においてさえも組織は α -Fe+ Fe_3C +TiCまたは α -Fe+ Fe_2Ti +TiCの三相領域により決定される。

金属間化合物 Fe_2Ti はFeとTiの粉末の温混合物から1200°C以上の強力な発熱反応により発生する。この金属間化合物はフェライトの分解により種類の異なる二元のFe-Ti合金から析出しうる。この金属間化合物は強磁性を示し、そのキューリー点は約+170°Cである。磁化は20°Cで40 Gaus·cm³/gで、-110°Cで60 Gaus·cm³/gである。焼結試料の Fe_2Ti について20°Cで測定された磁化は放物線に似た磁界依存性を示す。 Fe_2Ti の熱膨張はキューリー点以下でセメンタイトの膨張が低下するのに似ている。

(山田武海)

不安定なオーステナイト系ステンレス鋼における $M_{23}C_6$ の析出

(C. DACASA et al.: J. Iron Steel Inst., 207 (1969) 10, p. 1325~1332)

不安定な 18-8 ステンレス鋼において析出する $M_{23}C_6$ 炭化物の形状分布、化学組成、結晶構造を研究するため実用鋼と高純度鋼を用意した。すべての試料は 1150°C -1hr の溶体化処理後、水焼入れした。実用鋼は 700°C , 750°C , 800°C で 5 min, 30 min, 1hr, 2hr, 5hr, 25hr, 300hr の時効処理を行ない、さらに 750°C で 500hr の時効を行なった。一方高純度鋼について 700°C で 5 min ~500hr の間で実用鋼と同様な時効処理を行なった。 $M_{23}C_6$ の析出機構を抽出レプリカの電子顕微鏡観察、電子線回折 EPM により研究した。

析出はひずんだ格子、実際には $M_{23}C_6$ 構造として形成されるようであり、格子のひずみ量は 3% まで達し、炭化物の Cr; Fe の比、形状分布とは無関係である。このような初期段階 (700°C または 750°C で 1 hr 以内) では、 $Cr_{23}C_6$ の Cr の最大平衡濃度より多い Fe (約 40%) により格子を形成している。薄い板状炭化物は歪んでおらず、その格子定数は実用鋼においては $a=10.62 \pm 0.01 \text{ \AA}$ 、高純度鋼においては $a=10.61 \pm 0.01 \text{ \AA}$ でありこれらの値は GOLDSMIDT の値とよく一致する。炭化物が成長すると Cr は格子中の Fe と連続的に入れ代わり、この移動速度は時効温度の上昇とともに増し、飽和現象は 500hr までのどの温度でも認められなかった。ゆえに平衡な Cr: Fe の比も温度の上昇とともに増すであろう。異なる形状の炭化物の間で Cr: Fe の比のいかなる相違も認めることはできなかった。樹枝状炭化物は高純度鋼においては認められなかった。これは化学成分の効果によるものであると思われる。この観察は幾何学的形状から樹枝状炭化物への変化が析出の生ずる粒界の傾角に関係するという仮説では容易に説明しえない。

(山田武海)

鉄中の水素と転位との相互作用

(C. M. STURGES and A. P. Miodownik: Acta Met., 17 (1969) 9, p. 1197~1207)

水素が鉄の内部摩擦に影響を及ぼし、Snoek ピークとともに冷間加工ピークや Koster ピークを生ぜしめることはよく知られている。この実験では、変形させた鉄線からの水素の流出を冷間加工ピークの低温内部摩擦測定と熱サイクル法を組み合わせることによつて測定し、種々の物理的性質を調べた。

試料としては BISRA 純鉄線を採用し、不活性雰囲気中で $900^\circ\text{C} \times 3 \text{ hr}$ 焼鈍して室温に徐冷し、さらに 16% の断面減少率を与えるようにスエージングして実験に供した。

実験結果とその考察から次のような事実を確認できた。水素の拡散が加熱速度一定の温度範囲にわたつて起こるといふ条件で、Armstrong による方法を修正して拡散定数を計算し、これから $200 \sim 300^\circ\text{K}$ における水素流出の活性化エネルギーを求めたところ、 $7 \sim 8 \text{ kcal/g} \cdot \text{mol}$ となり、他の実験者がこれと異なる方法で求めた結果とよく一致した。

冷間加工ピークは鉄中の水素含量とともに直線的に変化するの、この場合の試験片のように変形度が不十分

で、内部空隙が形成されず、水素量が少ない ($\sim 1 \text{ ppm}$) ときは、転位がおもなトラップの場所となると考えられる。ここに水素の格子拡散を考慮すれば、その結合エネルギーは $4 \sim 6 \text{ kcal/g} \cdot \text{mol}$ となるが、この値は水素の部分モル体積を約 $2 \text{ cc/g} \cdot \text{mol}$ と仮定した弾性相互作用エネルギーモデルと矛盾せず、八面体空隙の中に水素が存在していることを示している。また、転位の結合エネルギーと自由表面での吸着に伴うエネルギーとはほぼ等しいので、このことから内部空隙と高い転位密度を持つ合金中の水素の所在に関する疑問を解明できるかもしれない。

(中村皓一)

析出強化鋼のクリープ

(K. E. AMIN et al.: Acta Met., 17 (1969) 12, p. 1429~1434)

純金属や固溶体のクリープ挙動はよく研究されているが、析出強化金属のそれはあまり研究されていない。とくに、クリープの活性化エネルギーの測定値がこの種合金では純金属の場合とちがっており、クリープの機構が拡散支配ではないという可能性もある。これは、キュリー変態点近傍での活性化エネルギーを測定することで確かめられるので、この温度域でのクリープ挙動を調べ、析出強化金属におけるクリープの特徴を考察した。

試料は Mo 4% C 0.19% の Mo-C 鋼を用い、鋼塊を熱間加工後、 1200°C にてオーステナイト化処理して焼入れし、液体窒素中でマルテンサイト変態を行なわせこれを $800^\circ\text{C} \times 24 \text{ hr}$ 球状化焼鈍を行ない、 Mo_2C の分散組織としたこれを用い、Ar 雰囲気中で、温度、圧力をかえてクリープ試験を行なった。温度は、球状化焼鈍温度以下で行なうことにより、クリープ試験前後での組織の変化がないようにした。

活性化エネルギーは、クリープの段階によつて変化せず、また応力の大きさにも依存しない。また、キュリー変態点付近で、 αFe の場合の山と全く同様の山を示し、これよりこの金属のクリープは、やはり拡散支配の機構であることがわかった。定常クリープ段階でのクリープ速度の応力依存性を調べたところ、クリープ速度は応力の 6.8 乗に従つて増加することがわかった。これも αFe の場合の関係と非常によく一致している。このことはこの種合金においてもクリープは、転位の上昇機構で支配されていることを示している。Mo-C 鋼と αFe のクリープにおける唯一の違いは、Mo-C 鋼の場合の活性化エネルギーが αFe のそれよりも 11000 cal/mol だけ高いことである。これは、活性化エネルギーを求める式中にエンタルピー項 H_c を導入することにより、Mo-C 鋼では $H_c=11000 \text{ cal/mol}$ 、 αFe では $H_c=0 \text{ cal/mol}$ と考えることにより説明される。

(大内啓史)

一分 析

溶鋼中の酸素量の熱分析による迅速定量法

(G. MAHN and B. C. MAHANTY: Stahl u. Eisen, (1969) 23, p. 1314~1315)

従来、鋼中の酸素含有量の測定にはガスキャリアー法が採用されているが、本報では、熱分析を応用した現場的な溶鋼中の酸素量の迅速定量法について、原理、装置、測定方法を報告している。測定原理は鉄の液相線温度が

炭素、マンガン、リン、硫黄などによるばかりでなく酸素によっても降下することを応用している。

測定方法は、底部に石英管で保護された Pt-PtRh 熱電対を設置した測定用鑄型（セラミック製）に鋼浴よりサンプリングした試料を鑄込み、スラグを取り除いた後、液相線温度を測定する。次に同様な方法で試料をアルミニウム（0.2%）を用いて脱酸した後、液相線温度を測定する。

得られた液相線温度差は直接溶鋼中酸素量に比例する。ここでアルミニウムで脱酸を行なう理由は過剰のアルミニウムが鉄の液相線温度降下にほとんど影響を与えないことによる。ガスキャリアー法によつて酸素量を確かめた後、液相線温度差との較正曲線を求める。その結果次のような回帰直線としての較正曲線の方程式を得た。

$\%O = 0.00648 + 0.01302\Delta C^{\circ}(\text{Liquidus})$ この場合、安全率を 95% に取り、回帰直線の信頼範囲も求めた。

上記の方程式により、液相線温度差が 5°C の場合、酸素量は $0.072\% \pm 0.005\%$ と求めることができる。

この測定法による試料採取から酸素量読み取りまでの所要時間は約 1.5~2 min であり、製鋼作業中に酸素量を知ることができる。また得られた酸素量の測定精度は鋼の脱酸を行なうにあつては十分満足すべきものであつた。

また従来のガスキャリアー法に比べて、測定精度にやや問題があるが溶解という困難な操作がないので現場においては有効な分析手段である。測定装置に関しても、今日一般に使用されている熱分析による炭素量測定装置を使用することが可能である。 (山上 諄)