

## 抄 録

## —耐火物—

1800°CにおけるMgO中のCaOの溶解性とCaO-MgO-SiO<sub>2</sub>系におよぼす効果

(D. R. F. SPENCER, T. W. BEAMOND, and D. S. COLEMAN: Trans. and J. Brit. Ceram. Soc., 70 (1971) 1, pp. 31~33)

Monticellite (CaO·MgO·SiO<sub>2</sub>), Merwinite (3CaO·MgO·2SiO<sub>2</sub>), 2CaO·SiO<sub>2</sub>, 3CaO·SiO<sub>2</sub> と MgO の混合物で SiO<sub>2</sub> 量が 0.73wt%, 1.42wt% 含む試料を 99.97% の Mg A. R. CaCO<sub>3</sub>, 99.9% の SiO<sub>2</sub> から作成し, 1800°C に 4 時間加熱後に急冷した。

急冷後試料の染子定数を NaCl を内部標準物質として最小二乗法によつて求めた。EPMA は CaO·MgO·SiO<sub>2</sub> を標準物質として固溶を測定した。CaO·MgO·SiO<sub>2</sub> は CaO, MgO, SiO<sub>2</sub> が 1:1:1 モルと同じモルを含むので標準物質としてよい。

結果は表のとおりで MgO 中に CaO がかなり固溶している。

MgO 固溶体中の CaO を EPMA で測定した値

記号	添加物 モル%	組成 wt%			固溶体中の CaO量wt%
		CaO	MgO	SiO <sub>2</sub>	
1	0.5 CMS	0.69	98.58	0.73	0.10
2	0.25C <sub>3</sub> MS <sub>2</sub>	1.03	98.24	0.73	0.22
3	0.5 C <sub>3</sub> S	1.37	97.90	0.73	0.30
4	0.5 C <sub>3</sub> S	2.04	97.23	0.73	0.75
5	1.0 CMS	1.35	97.23	1.42	0.10
6	0.5 C <sub>3</sub> MS <sub>2</sub>	2.01	96.57	1.42	0.30
7	1.0 C <sub>3</sub> S	2.69	95.89	1.42	0.52
8	1.0 C <sub>3</sub> S	3.98	94.60	1.42	1.46

(宗宮重行)

B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含有マグネシア耐火物に適切な CaO-MgO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> 系断面の相関性

(M. I. TAYLOR, W. F. FORD and J. White: Trans. and Journ. Brit. Ceram. Soc., 70 (1971) 2, pp. 51~56)

CaO-MgO-SiO<sub>2</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系内の MgO-2CaO·SiO<sub>2</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO-2CaO·SiO<sub>2</sub>-CaO·2B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO-2CaO·SiO<sub>2</sub>-CaO·B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO-2CaO·SiO<sub>2</sub>-2CaO·B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO-2CaO·SiO<sub>2</sub>-2CaO·B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> などの 1550°C における固相-液相の相関係を急冷法より研究した。

出発物質は 99.97% の金属マグネシウムからつくった水酸化物, A. R. CaCO<sub>3</sub>, 酸洗いしたガラス製造用シリカ, 無水硼酸で 300メッシュ全通物を使用した。ペレットを 1550°C, 2 時間以内の加熱により平衡に達せしめ空気を急冷し, 試料中に存在する相の同定をした。

1550°C 加熱時の結果は下記のようなものである。

① MgO-C<sub>2</sub>S 系混合物は B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> が存在しなくても液相が 1550°C で存在する。

② CaO/SiO<sub>2</sub> のモル比が 2 前後で一定で, SiO<sub>2</sub> 量

が減少し, MgO の純度が上昇するとき, 液相生成温度, 熱間強度は低下の傾向がある。

③ B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> が存在すればするほど液相量を増加させる。

④ MgO-C<sub>2</sub>S-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系において生成する液相のペリクレス粒間に滲入する能力は高く, ペリクレス粒と C<sub>2</sub>S 粒との間に滲入する能力は比較的 low, また CaO/B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 比が大きくなるにつれてますます低下する。

⑤ 1550°C 2 時間の加熱により B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の蒸発は 20% にも達することがわかった。(宗宮重行)

## —燃料および熱—

## コークス炉におけるアンモニア処理

(H. A. GROSICK: Blast Furn. Steel Pl., 59 (1971) 4, pp. 217~221)

コークス工場のアンモニアを焼却分解することが, コークス関係者の中で興味を持たれている。しかしこの方法は新しいテーマではなく, Koppers Co. はすでに 1956 年頃ボイラーで実際にやつたことがある。コークス工場で硫酸を生産する場合の赤字が硫酸当たり 10~30 ドルになり, 石炭 t 当たり換算で 10~30 セントになる。かくて非回収方式が取上げられるにいたつた。

本方式はガス中のアンモニアを水で捕集し, それを蒸留して燃焼できる程度のアンモニア蒸気とし, 炉で燃焼させ煙突から大気に放散する。この装置をうまく運転するためには次のようないくつかの管理ポイントがある。

(1) ナフタリン洗滌塔に入る前にタール除去を十分に行なう必要がある。

(2) アンモニア洗滌塔の前でナフタリンをなるべくよく除去しておいたほうがよい。

(3) アンモニア除去効率は, 吸収液の温度によるので, 液温はできれば 75°F 以下がよい。

アンモニア分解による汚染物質の排出問題がある。すなわち, アンモニア吸収と同時に H<sub>2</sub>S, HCN, CO<sub>2</sub> が吸収され, 特に H<sub>2</sub>S は燃焼されて SO<sub>2</sub> となり大気汚染の原因となる。対策としては,

(1) アンモニアスチルの前に予熱器を設け H<sub>2</sub>S を除去。

(2) 燃焼ガスをコークス炉の煙突に入れ稀釈する。

(3) 燃焼ガスをプライマリ・クーラーの前に戻し循環。

(4) アンモニアスチルの蒸気を, 硫黄回収装置で処理。

(5) 水洗滌の代わりに, 燐酸アンモニウム液を利用。これによつて H<sub>2</sub>S の吸収は少なくなる。ただし設備費は高い。

窒素酸化物の発生が心配されているが, 実際にはあまり多くはない。濃度に影響する要因には, a) 燃焼温度, b) 過剰空気量, c) 燃焼ガスの冷却速度, などがある。

水汚染についても問題がある。従来粗安水中のアンモニアは蒸留して回収していたが, 採算上中止し, 普通には消火塔で使用されている。これがまた大気汚染の問題に

なり、やがて規制を受けるだろう。われわれが推薦できるのは、アンモニアをストリップしてから活性汚泥で処理することである。(島田源嗣)

### 冷風キューボラにおけるコークスの部分置換のためのガスの使用

(Northern Gas Board: The Brit. Foundryman, 59 (1971) 2, pp. 72~76)

John Vickers and Sons 社に新設された内径 24 in のキューボラにガス燃焼装置を設置し、コークスの一部をガスで置換する試験が、Northern Gas Board と共同で行なわれた。

キューボラは羽口中心から装入ドアまで 10ft 8 in であり装入ドアから下ガスパーナーまで 6ft 8 in である。ガスパーナーの位置は最適と考えられるコークスベッドの上端より 6 in 上である。

ガスパーナーは、都市ガスまたは、天然ガス燃焼用の nozzle-mix パーナーで、燃焼管の内径は 6 in 長さは 2 ft であり、4 本のパーナーが設置された。

ガスは昇圧ポンプにより元圧 7~8 in w. g. から 10 in w. g. だけ昇圧し、パーナーレベルのキューボラ炉内圧を用いて back loaded governor により流量制御された。ガスと燃焼用空気の配管には、安全のため逆止弁としや断弁が取り付けられた。

試験はガスを吹込まない通常操業から開始し、ガスを燃焼して溶銑温度が上昇してからコークス装入量を低下させるという方法でガス燃焼量を徐々に増していった。

最大でコークスの 45% がガスにより置換された。この最大値はキューボラの廃ガス温度の上昇により制限された。もし装入ドアを 4~5 ft 上昇できれば、置換率 60% が可能と推定された。

ガス燃焼をしない通常操業時では約 1.8 t/hr の金属装入で coke/metal は 12.9% であつた。置換率 45% のときは金属装入は約 2.32 t/hr となりこれは約 25% の増産に相当する。置換率 22, 40, 45% に相当するときのガス流量は、それぞれ 19.55, 26.25, 27.05 t/hr であつた。

キューボラの耐火物の損耗はガス燃焼により増加しなかつた。(福武 剛)

## — 製 鉄 —

### 羽口設計の基本的考え方

(R. J. GLENDENAN: Blast Furn. Steel Pl., 59 (1971) 4, pp. 205~210)

羽口を設計するための基本的考え方について記す。

羽口の向きは下部の溶損を避けるため下向きにするとよい。

燃料吹き込みパイプは、冷却水流を乱さず完全燃焼できるように位置に取り付けねばならない。

羽口破損機構として溶損と亀裂が考えられる。溶損は高熱負荷の溶融物が羽口に接したときに生じる。亀裂による破損は結晶粒界の酸素の挙動と疲労との相互作用による。亀裂はおもに先端部内側曲面に発生するが、そこには鑄物の欠陥が生じやすいため集中応力がかかりやすく、また酸素の拡散が手伝うためである。

摩耗は先端上部で激しく、浸蝕も同様である。先端上

部では冷却水が気化し、冷却がよくできないためと考えられる。疲労も同様に冷却が不均一なため、冷却水を高速にするとよい。また材質的には熱伝導から高純度無酸素銅がよい。

硬水を用いると“水あかが”沈着し、熱伝導を悪化させる。このため羽口下部に水あか抜き排水孔を設けるとよい。

一方、羽口冷却水による熱損は高炉冷却水による全熱損の 41.8% を占めると考えられ、コークス比低減のため減らさねばならない。その方法として先端部突出面積を減らし、胴部の冷却水量をできる限り減らす方法と、耐火物をコーティングする方法が考えられる。

水圧を高くすると破損時に溶融物が羽口内に入らないため、大事故にならない。また沸点を上げるため、破損、亀裂の確率も少なくなる。

高速流にすると熱伝導がよくなる。しかし破損時に多量の水が炉内に流入する。

羽口内冷却水の流れは、入口から出口へと最短水路を通ることから、水路についても研究する必要がある。

羽口製作方法として鑄造と溶接等による組立て方法とがあるが、おのおのの特徴を考え、熱損、信頼性、安全、流速、値段等を兼案し決定しなければならない。

(中部皓一朗)

### 日産 6000 t 高炉

(A. J. BURGESS: JISI, 209 (1971) 4, pp. 272~281)

Bisra の製鉄部門は、高炉設計グループを作り、高炉の諸元、生産能力、鉱石事前処理、付帯設備、コスト等を詳細に検討し、BSC に対し、その将来プラントとして勧告した。以下その概要である。

高炉の生産性、高炉一代の高累計出銑量の確保のためには、とりわけ炉の操業の安定が必要であり、そのためには、よい設計、よい設備であることのほかに、十分よく事前処理された装入物の使用が必要である。

高炉は 6000 t/dcy の生産規模とし、炉床径 38 ft、有効内容積 2654 m<sup>3</sup>、送風羽口 32 ケ、出銑口 3 ケ、出滓口 1 ケとする。炉体は 4 本の支柱で支持される。炉底および炉床壁は、大型 C-ブロックでライニングされ、前者は下部空冷、後者は鉄取撤水冷却で保護される。朝顔および炉胸下部は、ハイアルミナ、レンガと冷却盤の組み合わせである。炉口には Krupp のムーヴァブル・アーマーを、また、炉頂装入装置は IHI とし、最高 25 lb/in<sup>2</sup> の炉頂圧とする。装入物はそれぞれ炉前節を経て、装入ベルト・コンベアで炉頂へ運ばれる。鑄床は 2 面でそれぞれ 3000 t のスラグピットを 2 面持ち、溶銑鍋容量は 250 t 以上とする。羽口取替機等の機械化も考慮する。熱風炉は加熱面積 375 000 ft<sup>2</sup> のもの 4 基を持ち、スタッガード・パラレル送風で、200 000 ft<sup>3</sup>/min、1350 °C の熱風を得られるものとする。ガス清浄設備には湿式オリフィス・スクラバーを 2 基直列に配する。送風機は可変翼とし、250 000 ft<sup>3</sup>/min、65 lb/m<sup>2</sup> の容量とする。焼結機は 50 000 t/week の生産規模とし、高炉の焼結鉄配合率 75% は確保する。グレート面積は 3000 ft<sup>2</sup>、幅は 12 ft とする。点火炉は 40 ft 長で、その後半 20 ft は予熱あるいは 2 次点火いずれにも使用できる。ホット・スクリーンなどを経て最終製品は 6~50 mm の大き

さを得るものとする。排風機は 542 000 ft<sup>3</sup>/min (150°C), 50 inwg の容量とする。(高橋洋光)

## —製 鋼—

### 酸素転炉における諸問題

(V. I. BAPTIZMANSKI: Stal, (1971) 4, pp. 312~316)

転炉の諸反応は界面、内部物質移動からなる複雑な過程である。スラグによる耐火物の消耗量はスラグの運動速度  $v_s < 0.05$  m/sec においては  $v_s$  とともに増大するが、 $v_s > 0.05$  では  $v_s$  に無関係で吹錬強度  $J_{O_2}$  に依存し、耐火物の消耗量  $a$  (kg/steel t) は  $a \approx K_1 \tau \approx K_2 / J_{O_2} \dots (1)$  で与えられる。 $\tau$  は吹錬時間 (min)。基本的には石灰の滓化速度に依存するスラグ生成速度は浴の物質移動、ガスジェットの拡がり、液相の運動特性、温度、スラグ組成などに依存する。浴中の物質移動係数  $\beta$  は  $\beta \approx K_1 (TVc)^a \approx K_2 J_{O_2}^a \dots (2)$  で与えられる。 $a$  は 0.7~0.8,  $T$  は絶対温度。単に  $J_{O_2}$  を増大させて  $\beta$  を大きくするだけでは石灰とスラグ  $a$  の接触時間が減少する。多孔ノズルを用いれば石灰の塊状化を妨げ吹錬強度を上げて石灰の滓化時間を短縮しうる。静止状態における浴の高さ  $H_0$  と吹錬中の高さ  $H$  は  $(H-H_0)/H_0 \approx K_1 V_c^a \approx K_2 J_{O_2}^a \dots (3)$  で与えられる。 $V_c$  は脱炭速度で  $a$  は 0.7。ノズルの孔の数  $n$  に関しては  $(H-H_0)/H_0 = \eta(n) \approx K_3/n^b \dots (4)$   $b$  は 0.5~0.8 である。

$(H-H_0)/H_0$  を一定とするための操業条件は (3), (4) 式から  $(H-H_0)/H_0 \approx K_5 J_{O_2}^a / n^b = \text{const}$ , とおけば、 $(n_1/n_2)^b \approx (J_{O_2}(1)/J_{O_2}(2))^a \dots (5)$  により定めることができる。屑鉄を投入する場合、屑鉄の溶解速度  $V_{Fe}$  は  $V_{Fe} = \partial Q / \partial \tau \approx S \beta \Delta T \approx K_1 Q \beta \Delta T / R \dots (6)$  で与えられる。ここで  $Q$  は屑鉄量、 $\tau$  は時間、 $S$  は浴と接触する屑鉄の全表面積、 $\beta$  は熱物質移動係数、 $R$  は屑鉄の平均寸法、 $\Delta T$  は屑鉄と浴間の温度 (炭素濃度) 勾配、吹錬時間  $\tau_m$  は  $\tau_m \approx K_2 / J_{O_2}$ , 屑鉄の溶解速度は  $v_{Fe} \approx K_3 / \tau_m \approx K_4 J_{O_2}$  であるから (2) 式を考慮すると  $R \approx K_5 \Delta T / J_{O_2}^{1-a}$  で与えられる。鋼浴の過酸化量  $\Delta[O]$  は脱炭速度  $v_c$ ,  $J_{O_2}$  に関係し、結局  $\Delta[O] \approx K_{d4} / v_c^d \approx K_5 / J_{O_2}^d \approx K_5 / J_{O_2}^{2/3+a-1}$  で与えられる。 $a=0.75, 0.5$  のとき  $d=0.42, 0.17$  である。(小林三郎)

### 塩基性スラグ中 MnO の溶鉄中 C による還元反応速度

(W. L. DAINES and R. D. PEHLKE: Met. Trans., (1971) 4, pp. 1203~1211)

塩基性スラグ中の MnO を溶鉄中の C で還元する反応の律速段階を検討した。

実験は抵抗炉の Ar ガス雰囲気下で内径 2.25 in の黒鉛あるいはジルコニア・ルツポを使用し、メタル系は鉄 200~800 g, 黒鉛粉末 4~15.3 g, スラグ系は CaO 45~180g, SiO<sub>2</sub> 0~140g, MgO 0~40g, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0~60g, MnO 1~20 g の範囲で調合し 1500~1600°C で実験した。一部は攪拌の影響をみるため先端を平らに加工した 0.375 in 直径の黒鉛棒を浸漬し可変速モーターで回転させた。

MnO の還元速度はさきに筆者らが実験したスラグ中 MnO の溶鉄中 Si による還元速度に比してきわめて小さく、ほぼ平衡に達するのに 20hr 要した。

反応の律速段階として 1) 物質移動律速—メタル中の Mn の拡散, C の拡散, O の拡散, またはスラグ中の Mn の拡散 2) 化学反応律速—MnO の分解, または  $O^{2-} \rightarrow O + 2e^-$  反応 を考え検討した。

いずれのモデルの速度式でも実験データはうまく整理されるが、反応速度が攪拌の影響をほとんど受けず、温度の影響がきわめて大きいことに加えてスラグ/メタル比や MnO および C の濃度を変化させた場合の各モデルの速度定数のバラツキを考慮した結果、 $O^{2-} \rightarrow O + 2e^-$  反応が律速段階であると判断された。この場合の反応速度定数は 1550°C で  $1.28 \times 10^{-5}$  mol/cm<sup>2</sup>·min, 活性化エネルギーは  $25 \pm 6.5$  kcal/mol である。

(垣生泰弘)

### WORCRA 製鋼炉における滞留時間分布の測定

(T. A. ENGH, et al.: Jernkont. Ann., 155 (1971) 2, pp. 93~99)

WORCRA 連続製鋼プロセスは、アーク炉、精錬槽、および、スラグ分離槽の 3 部分からなる。精錬槽では溶鋼とスラグが向流接触し、3 本の酸素ランスが取り付けられているが、この部分の溶鋼の流動、混合状況を求めるために <sup>198</sup>Au をトレーサーとして溶鋼の滞留時間分布を測定した。トレーサー実験から得られた滞留時間分布の測定値と、混合モデルによる滞留時間分布の計算値とを比較し、精錬槽内の溶鋼の流動、混合状況を推定した。

精錬槽入口で、粒状の <sup>198</sup>Au を約 20mC 溶鋼中に投入し、精錬槽出口で、シンチレーションカウンターにてその応答を検出し、精錬槽内での溶鋼の滞留時間分布を測定した。溶鋼の混合モデルとして、完全混合槽列モデルを採用した。直列に連結されたそれぞれの完全混合槽 (以後 PM と略称す) するには、スラグ層または停滞部に相当する PM が 1 個ずつ付属し、直列に並ぶ PM を流通していく溶鋼の一部は、並列的に付属する PM に流入、流出すると考えた。以上のモデルに従って、滞留時間分布関数を導出した。モデルのパラメータは、 $N$ ,  $V_m / (V_m + V_c)$ , および、 $KA/Q_m$  の 3 個で、測定値とモデルによる計算値が一致するようにこれらの値を決定した。ここで、 $N$ : 直列に連結されている PM の個数、 $V_m$ ,  $V_c$ : 直列に連結された PM, および、この PM に並列に付属する PM の体積、 $K: V_m$  と  $V_c$  間の単位接触面当たりの溶鋼の交換流量、 $A: V_m$  と  $V_c$  間の接触面積、 $Q_m$ : 溶鋼流量。この結果、 $N=6 \sim 10$ ,  $V_m / (V_m + V_c) = 0.53 \sim 0.68$ ,  $KA/Q_m = 0.052 \sim 0.158$  なる値が得られ、これらの値に基づいて精錬槽内の溶鋼の流動、混合状況を推察すると、溶鋼流はピストン流れに近く、30~50% の停滞部 (スラグ層に巻き込まれた溶鋼、および、耐火物壁近傍の流速の遅い部分) が存在することが明らかとなった。(藤井徹也)

### 酸素転炉吹錬条件における脱炭反応の流体力学的解析

(K. M. SHAKIROV, et al.: Izv. VUZov Cher. Met, 14 (1971) 4, pp. 5~8)

転炉の吹錬過程における炭素の酸化反応を物理化学的に解析した。炭素および酸素の物質移動過程を次のように分けて検討した

1) ガスジェットの軸に沿った単位面積当たりの酸素

の供給速度  $j_1$  は近似的には  $j_1 = CW$  と表わされる。ここで  $C$  はジェット中の酸素濃度、 $W$  はガスの流速である。

2) ジェットより離れている溶鉄表面への酸素の供給速度  $j_2$  は  $j_2 = 0.1CW$  と表わされる。

3) ガス中に混入した溶鉄粒への酸素の拡散流  $j_3$  は  $j_3 = 2.6 \times 10^{-6} (1 + 0.276R_g^{1/2}) x/r$  で表わされる。ここで  $r$  は溶鉄粒の半径、 $x$  はガス相中の酸素のモル分率を示す。

4) スラグ中にある溶鉄粒への酸素イオンの流束  $j_4$  は  $j_4 = \sqrt{DV/r} (\Delta C)$  で表わされる。ここで  $D$  は拡散係数、 $V$  は相対速度を示す。

5) 金属中にあるガス気泡への炭素の流束  $j_5$  は  $j_5 = D\Delta C/\delta$  で表わされる。

6) 泡立っている金属中での炭素の流束  $j_6$  は  $j_6 = 60 V_c \Delta C$  で表わされる。ここで  $V_c$  は脱炭速度である。これら結果と実際の脱炭速度を比較し、次のような結論が得られた。

a) ジェットが金属に衝突する反応域では、普通の吹錬パラメーターの時には脱炭反応のための拡散は困難でない。

b) ジェットの軸から遠い溶鉄面および 0.5 cm 以上の半径の溶鉄粒への酸素流束は実際に近い。

c) 溶鉄とスラグの界面における炭素の酸化反応は、動力学的条件に近い条件にある。(郡司好喜)

#### 脱炭による溶鉄の沸騰におよぼすけい素の影響

(A. A. TRAVIN, et al.: Izv. VUZov Cher. Met., 14 (1971) 4, pp. 9~12)

伸び計を用いて酸素ガスによる溶鉄の脱炭速度と沸騰の強さを連続的に測定し、沸騰におよぼす Si の影響を研究した。一般的な傾向は Si を含まない溶鉄と同じく、沸騰の強さに 2 つの極大値が現われた。

表面の脱炭速度は、Si の増加とともに減少したが、その時の Si の酸化速度は一定であった。また表面脱炭速度は温度上昇とともに増大したが、Si の酸化速度は温度によつて変化しなかつた。酸素を溶鉄表面に吹付けると表面は  $\text{SiO}_2$  の薄膜に掩われ、そのために C の酸化反応はおくれるものと考えられた。

Fe-C-Si 合金の Si 最大酸化速度は、Si 0.6% 以上では Si の濃度に関係なく、それ以下の濃度では Si の減少とともにその酸化速度が低下した。Si 含有量の高い溶鉄では酸素の供給速度によつて、酸化速度が支配され、Si 濃度が低下する Si との表面への拡散が律速となる。

表面沸騰を示す沸騰の第 1 極値は、[Si] の増加とともに [C] の低いほうに移動したが、これは Si があるために薄い酸化膜を生じ、それによつて表面沸騰が起こるのに必要な酸素の飽和が高くなるためと考えられた。これに反し内部沸騰の極大値は Si を含まないときより多少高い [C] の所に現れた。

沸騰の強さも [Si] によつて変化し、表面沸騰の第 1 極値  $I_1$  は [Si] の増加とともに減少するに反し、内部沸騰の第 2 極大値は [Si] の増加とともに増大した。[Si] の増加による内部沸騰の強化は、Si が C の活量を増加するためと考えられた。(郡司好喜)

#### 転炉における石灰の滓化速度

(B. M. BOICHENKO, et al.: Izv. VUZov, Cher. Met., 14 (1971) 3, pp. 34~38)

転炉吹錬の各時期におけるスラグの組成と粘性が石灰の滓化速度におよぼす影響を調べた。CaO, FeO,  $\text{SiO}_2$ , MnO, MgO,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  の粉を調合して、窒化アルミ-窒化ボロン製のつぼ中に溶解し、中性雰囲気下で、厚さ、半径がともに 10 mm の石灰タブレットを浮かせ、タブレットを回転する。タブレットの重量減から石灰の滓化速度を測定した。温度は 1400, 1500, 1580°C であった。スラグと石灰の相互作用は、固、液相において進行する 2 つの過程の総和である。スラグ中の FeO, MnO 濃度の増大は石灰の滓化を促進するが、これは融点が低く粘性の低い FeO-MnO-CaO が生成することとスラグが石灰中に浸透しやすいためだろう。MnO の効果は FeO ほどではない。スラグ中の CaO 濃度とともに滓化速度は一たん増大するが、のち減少する。 $\text{SiO}_2$  濃度の増大とともに滓化速度は一たん増大するがのち減少する。この減少はカルシウムオルソシリケート生成と  $\text{SiO}_2$  増大による粘性の増大によると考えられる。CaO,  $\text{SiO}_2$  濃度に対する滓化速度の極大値はスラグの粘性の極小値と対応しており、石灰の滓化速度がスラグの粘性に強く関係していることがわかる。実際の転炉のスラグの組成変化は、石灰の滓化しにくい領域を経過するが、吹錬初期においてはとくに滓化が遅れる。本実験からスラグの最適組成変化を推定することができた。また石灰の滓化速度  $I$  (kg/sec·m<sup>2</sup>) は  $I = K(\text{CaO} + \text{MgO} - 1.09 \text{SiO}_2 + 2.75 \text{FeO} + 1.9 \text{MnO} - 40.5)$  で総括することができる。各成分はスラグ中の重量%。K は定数。

(小林三郎)

#### — 鑄 造 —

##### 管用鋼の連続鑄造

(S. M. GORLOV and O. V. MARTYNOV: Stal in Eng. (1970) 9, pp. 683~687)

ソ連の Novo Tula 製鉄所では、各種管用鋼の丸ピレットの連続鑄造が行なわれているが、本報文はその材質向上に関する検討結果をまとめたものである。

製鋼は 10 t 平炉、10 t 転炉、および 5 t 電気炉で行なわれ、一部のヒートは取鍋内で脱ガスを行なつた。特に炭素鉄は脱酸剤を全く用いず、真空処理による炭素脱酸のみによつた結果、介在物の量が著しく減少した。また含有酸素の 75%、窒素の 40%、水素の 35% がこの処理により除去された。鑄込みに際しては浸漬ノズル付タンディッシュを用い、鑄型内湯面には発熱性フラックスを散布した。

前記製鉄所で製造する丸ピレットの寸法は 275~365 mm の直径のもので、これらの検討を行なうに当たり最初の鑄型形状としては、長さ 1200 mm の一体物の円筒形鋼鑄型で内壁の平滑なものを使用した。結果はあまりよくなかつた。そこで丸ピレットの凝固機構をはじめとする基礎的な調査を行なうこととし、熱電対による鑄型内金属の温度分布の調査とともに、溶鋼を流出させるなどして凝固殻の厚みを測定した。その結果、鑄型全金属の温度分布が凝固初期においてすでに不均一であり、凝固殻の収縮が均一でなくなるため、鑄型と鑄片との間

に生ずるギャップが鑄型内の位置によつて異なり、これにより鑄型周辺部による奪熱が不均一となり、さらに凝固が進行すると丸ピレットの断面が楕円形に変形してくるため、ますますこれらの傾向がはげしくなることを見出した。そこで温度分布を均一に保つために、奪熱制御方式の鑄型(抄録者注:この鑄型の形状その他についての詳記はない)を使用したところ、周辺部のギャップは減り、凝固前面の位置も均一となり、鑄片の材質が向上した。さらに引抜速度も速くすることが可能となり、鑄型銅の損耗量も従来の半分以下となつた。このようにして得られた鑄片は、材質、外見いずれもよく、穿孔後の内壁も無欠陥であり、その他の不良率も下注ぎによる普通造塊材と比べてはるかに少なく、歩留も向上し、機械的性質も満足なものであつた。(図5, 表4, 参1)

(志村一輝)

## 一加工

### 低炭素鋼ストリップの再結晶制動(部分焼鈍)

(C. J. ADAMS and W. M. WILLIAMS: Blast Furn. Steel Pl., 59 (1971) 4, pp. 211~216)

最近ブリキ析をより薄くしてその他包装用材料に対抗せしめようとする傾向がきわめて強い。強くて薄い材料をつくりあげる一つのプロセスが2重圧延のそれであり2重圧延された材料はソフトドリンクやビール用圧力パックに広く用いられているが、このようなストリップは極度に強いが延性がない。したがって塑性変形最小のところにか用いられない。さらに従来の調質圧延機では大きい圧下がかげられない。というような不都合からその代案が追求されるようになってきた。

大きい延性と高い強度をもつストリップ製造の一つの方法は焼鈍サイクルの時間と温度をコントロールして再結晶の完成を途中でとめることである。最初の80~90%圧下冷延歪硬化による材料の高強度はこのような部分焼鈍によつてのみ保持されうるしこのプロセスはとくに、連続焼鈍を慣行しているブリキ板生産に適用されうる。

本報は大きく冷延しつぎに部分焼鈍した普通工業用ストリップの機械的特性を、2重冷延プロセスでつくられるような冷間圧延焼鈍ストリップのそれと比較検討したもので、82%圧下で冷延したブリキ材料を460~620°Cで部分焼鈍したものと、圧下量を変えて相当強さを出したものとにつき、

- 1) 引張強さ対一様伸び, 全伸び
- 2) 降伏強さ対一様伸び, 全伸び
- 3) 硬さ対一様伸び, 全伸び
- 4) 引張強さ対降伏比

の相異を図示して「部分焼鈍材の延性はどの強さレベルにおいても実質的に冷延材のそれよりもすぐれている」というほか顕微鏡組織の相異を示し、Youngstown Sheet and Tube Company による部分焼鈍の研究を引用紹介してそのプラントスケールでの適用可能性を論じている。(図13, 表1) (内藤弥太郎)

### 形鋼の液圧押し出しに関する技術

(V. I. URALSKII, et al: Stal in Eng., (1970) 9, pp. 706~708)

ウラル鉄鋼研究所ではここ数年来、形鋼の液圧押し出し

に関する生産技術的な開発研究を行なつてきている。

研究の結果、生産規模の高圧発生用動力源としては、長いストロークを持つ堅型の油圧プレスを用いるのが最も合理的である。製作した装置は600tの油圧プレスに装着されるもので、プランジャにより高圧を発生させる垂直のコンテナと、末端にダイス部を持ち、押し出し材が入る水平のコンテナが、直接結合されている。液圧は最高2万気圧に達し、長さ2~5m, 直径40~50mmの材料が押し出し可能である。コンテナはともに高張力鋼製で3層からなる耐圧設計となつている。また背圧用のアダプタも簡単に取付けられる。プランジャの材質は5千~1万気圧まではShKh 15(1.5% Cr軸受鋼)を、1万気圧以上では3Kh 2V 8(0.3% C, 2% Cr, 8% W)を用い、高圧によりパレル形になるため、先端部50~60mmのみを精合に仕上げている。ダイスは3Kh 2V 8鋼あるいはVK 8V(超硬合金)を用い、ダイス半角は20~25°である。シールには固定部に低炭素鋼、可動部にはポリフルオエチレンを用いている。圧力媒体としては、4~5千気圧ではトランス油あるいはマシン油、1万気圧までは30%ケロシン-70%マシン油、それ以上では、グリセリン混入のエチレングリコールが適当である。潤滑は圧力媒体の液だけでは不十分で2硫化モリブデン、黒鉛を添加するとよく、また材料の表面に燐酸塩皮膜、銅、ニッケルその他のコーティングをほどこすとさらに効果的である。

炭素鋼および合金鋼(10, 20, 45, ShKh 15)は加工度40~70%で押し出しを行ない、十分満足すべき結果が得られた。この際、材料には銅をコーティングし、媒液にはトランス油、エチレングリコール+グリセリンを用いた。Kh18N10T(18 Cr, 10 Ni, Ti)ステンレス鋼の押し出しでは、燐酸塩皮膜処理を行ない、エチレングリコール液を用い、加工度40~50%まで良好な結果が得られた。厚肉円筒の押し出しでは、一端を封じ内圧をかけると径の減少とともに肉厚も減少した、異形断面の押し出しでは、適当な表面処理をした炭素鋼(20, 45)について加工度50~65%まで可能であつたが、高いフィンのあるアングルなどは不完全であつた。(田頭一扶)

## 一性質

### 集合組織を持つオーステナイト系ステンレス鋼の機械的挙動

(D. GOODCHILD, et al.: JISI, 209 (1971) 4, pp. 283~290)

著者らは前報(GOODCHILD et al.: Acta Met., 18 (1970), p. 1137)において集合組織を持つオーステナイト系ステンレス鋼の引張変形と相変態の関連を研究し、とくに負荷応力の結晶学的方位の影響を検討、解析した。本報告では再結晶集合組織を持つ301オーステナイト系ステンレス鋼板を用いて、加工誘発変態が起こる不安定な状態(室温)と変態が起こらない安定な状態(100~150°C)で引張試験および成形性試験を行なつて次の結果を得ている。

1) 安定な状態では立方体組織の鋼板の塑性の異方性は、同様な集合組織を持ち積層欠陥エネルギーは相当異なる他の面心立方晶の材料と定性的に類似している。

2)  $\epsilon$  および  $\alpha$  マルテンサイトの加工誘発変態はともに方位に依存する。

3) 引張試験中に  $\epsilon$  マルテンサイト変態が生ずると流動応力のレベルが若干増加する。 $\alpha$  マルテンサイトが生成すると流動応力および加工硬化速度がともに著しく増大する。

4) 加工誘発  $\alpha$  マルテンサイト変態が生ずる歪レベルは破断までの伸びの大きさに強く影響する。この歪レベルと方位関係が適当な場合約 100% の伸びが得られる。このような性質を非対称プレス加工に利用する可能性が考えられるが、その場合には精確なプロセス制御が必要であろう。

5) 二軸のストレッチ成形をした鋼板では通常立方体組織において観察される特徴的な破断の様式が変態により抑制された。本実験の鋼板中では不安定な立方体組織のものが他よりもやや大きなバルジ高さを示した。

6) 立方体組織の鋼板の深絞り加工中に変態による硬化が起こると、結果的に深絞り性が劣化する。

7) 本実験の範囲内では  $\alpha$  マルテンサイト変態が  $r$  値と深絞り中の耳の発生に及ぼす影響は小さい。

8) ストレッチおよび深絞り加工した鋼板において観察される変態のパターンは、引張試験から予想される変態の挙動と一致している。(和田 仁)

#### フェライトの再結晶におよぼす炭化物と窒化物の影響

(T. GLADMAN, et al.: JISI, 209 (1971) 4, pp. 380~390)

bcc 金属に強度と靱性を与える方法として実用的にも細粒化処理は非常に重要である。再結晶機構と得られる組織に及ぼす炭化物、窒化物析出物の効果を検討する必要がある。供試材は 0.06~0.68% C を有する炭素鋼と 0.10% C 鋼に細粒化元素として、0.08% Nb, 0.10% V および 0.06% Al をそれぞれ添加した鋼である。N 含有量はいずれの鋼種とも 0.007~0.016% の範囲に押えてある。再結晶処理(冷間圧延と焼なまし)に先立つて、析出粒子の大きさ、形および体積率を広い範囲に変えるために、各鋼種に適応した熱処理を施した。低炭素鋼では焼準組織、高炭素鋼では球状化処理をして、粒子の大きさを変えた。V-鋼では焼準後、700°C×100 hr, Al 鋼では 1250°C 空冷後 600°C×1 hr 焼もどした。冷間圧延率は 12~90%、焼鈍温度は炭素鋼では 440°C~620°C、細粒化鋼では 620°C に限定し、再結晶の進行状況は光学(電子)顕微鏡と硬度測定により検討した。再結晶挙動におよぼす第 2 相粒子の効果は次のようにまとめられる。(1) 粗な粒子(1/2~20 $\mu$ )は再結晶核発生を促進し(核発生場所は析出粒子と地鉄との境界)その結果、微細なフェライト結晶粒が得られる。(2) 非常に、細かい第 2 相粒子(~50Å)は体積率が~0.05~0.10%存在するときには、再結晶を押える。Nb は V や Al よりもその傾向は顕著である。Nb(CN) は  $V_4C_3$  よりも安定で粗大化しにくい分散粒子のためである。これらの合金では、再結晶の核発生速度が低いために、粗なフェライト結晶粒が得られる。(3) ~200Å 粒径の分散粒子をわずかに加えても、再結晶速度には効果がないが、結晶粒の生長を押える傾向は見られる。未溶解金属 Al も再結晶を遅くする傾向にある。(浜野隆一)

#### 高温表面加工熱処理による 9X エレクトロスラグ鋼製ロールの疲労強度の向上

(M. Ya. BEDKIN: Stal', (1971) 3, pp. 260~262)

9X 鋼(9% Cr)を電気炉およびエレクトロスラグ法により溶製し、従来の高周波熱処理と高温表面加工熱処理による影響を調査した。

エレクトロスラグ鋼は電気炉鋼より酸化物、硫化物の数はそれぞれ 23.9%、体積含有率は 66.24% 低かった。

試片が 2500 Hz の高周波加熱装置を 180 mm/min で通過しつつロール転動法で表面層の塑性加工をうけ、加工終了後 5 sec 以内に油焼入れされる高温表面加工熱処理を研究した。連続焼入れ用 3 段圧延機に直径 120 mm、断面半径 18 mm の加工用ロールを装着し最適圧下力 65 kg で両鋼よりつくった外径 39 mm、幅 10.2 mm、内径 15.5 mm の円筒状試片を加工、焼入れ後 180°C×2 hr 油冷し外径 38 mm に研磨後転動疲労試験を行なった。接触応力 200 kg/mm<sup>2</sup> にて電気炉鋼は 2.05×10<sup>6</sup> 回(高周波熱処理の 5.5 倍)、エレクトロスラグ鋼は 3.17×10<sup>6</sup> 回(1.58 倍)を示した。また同一処理した 40 mm $\phi$ ×400 mm の試片の両振曲げ疲労試験で 5×10<sup>6</sup> 回繰り返しで電気炉鋼は 46 kg/mm<sup>2</sup>、エレクトロスラグ鋼は 52 kg/mm<sup>2</sup> の疲労限度を示した。

実用試験として両鋼から直径 160 および 38 mm のロールをつくり、4 段 12 ロール圧延機で真ちゆう帯を圧延してロールの耐久性を調査した。高周波熱処理を施した電気炉鋼、エレクトロスラグ鋼は重量で 24.3 t, 29.2 t (電気炉鋼の 1.2 倍)、高温表面加工熱処理を施したエレクトロスラグ鋼は 154.2 t (6.3 倍)を圧延できさ。

(本多徹郎)

#### —物理冶金—

#### オーステナイト鋼中の $M_{23}C_6$ 炭化物の析出におよぼす欠陥構造の影響

(L. K. SINGHAL: Met. Trans., 2 (1971) 4, pp. 1267~1271)

結晶内の格子欠陥は析出(核形成および成長)過程に影響を与え、析出物の形態をいろいろに変えることはよく知られている。オーステナイト鋼中に析出する  $M_{23}C_6$  炭化物の形態と析出位置の関係について、現在までに得られた結果は次のように要約できる。

析出位置	$M_{23}C_6$ 析出の性質	析出物の形態	格子欠陥
粒内	点状粒子:<110> 方向に帯状に成長	4つの{111}面で囲まれる	究孔
整合双晶面	転位上に核形成し成長して連なる	双晶面に平行な(111)面上の板	集積転位
非整合	非整合双晶から	整合双晶面に	ショックレー転位
双晶面	発生した不連続的な薄板	平行な(111)面上の板	
粒界	粒界移動にともなう析出	のこぎり歯状形態	可動粒界
粒界近傍	じゆうず状析出	個々の粒子: 4つの{111}と 2つの{110}で囲まれる	パンチアウトされた転位

本報告は、このうち整合双晶面および粒界近傍での析出の観察を述べたものである。

本研究に用いた2種類の合金の化学組成を次に示す。

	Cr	Ni	Ti	C	N	Si	Mn
A	24.8	24.6	—	0.024	0.012	0.30	0.03
B	25.5	24.1	0.27	0.034	0.027	0.23	0.02

試料は 15 cm Hg のアルゴン中で 1150°C, 3 hr 固溶化処理を行なった。その後シリカ・チューブ中に封入した試料を 650°C と 750°C で時効し、薄膜を作製し透過電子顕微鏡法で観察した。

整合双晶面上への析出: B では整合双晶面上への析出はほとんど認められないが, A では長時間時効後には双晶面に沿って薄い  $M_{23}C_6$  が観察される。この析出過程は次のように考えられる。まず  $M_{23}C_6$  が双晶面上の転位上に析出し、時効が進むと双晶面に平行に薄板として成長し、別々に核生成した炭化物は全体として連なつた一枚の板となる。

粒界近傍の析出: 短時間時効では、粒界近傍には析出物のない領域が認められる。これは空孔が枯渇したことによると考えられる。すなわち、長時間時効すると、この領域にじゅうず状析出物が、母相の  $\langle 110 \rangle$  方向に連なつて現われる。これは粒界あるいは粒内の析出物からパンチ・アウトされた転位上に析出したものと考えられる。

(菊池 実)

#### 高合金鑄鉄における黒鉛の直接、間接形成

(H. FREDRIKSSON and M. HILLERT: The British Foundryman, 64 (1971) 2, pp. 54~59)

鑄鉄中の黒鉛が溶融状態から直接晶出するのか、あるいは凝固後に間接的に析出するのかの問題を取り扱っている。ある冷却速度以上の冷却速度では白鑄鉄化し、それ以下の速度ではまだら鑄鉄化する合金組成 (3.35% C, 0.80% Si, 1.85% Cr, 4.80% Ni, 0.35% Mo) の鑄鉄を用いて、溶融状態から任意の冷却速度を与えた後、任意の時期に氷水中に急冷できる RAO の方法によつて粗い既晶出部分と非常に細かい未晶出部分とを、おもに光学顕微鏡によつて区別し、黒鉛が晶出するか析出するかを判定しようとする。著者らによる結論はおおよそ以下のとおりである。まずまだら鑄鉄化するような冷却速度においては初晶オーステナイト、次いで柱状の白鑄鉄部分が晶出し、黒鉛を含む灰鑄鉄部分はこの柱状白鑄鉄部分のすき間に晶出する。この場合に EPMA を用いた分析によると黒鉛安定化元素の Ni, Si はこのすき間に偏析し、他方セメント安定化元素の Cr は白鑄鉄部分に偏析する。この偏析はすき間部分を灰鑄鉄化する傾向を持ち、この結果としてすき間部分は灰鑄鉄化する。次に、より冷却速度が大で全体が、白鑄鉄化する場合を考えると、この場合も Ni, Si などの偏析が同様に生じ、その結果として一旦凝固したすき間部分は冷却途中で黒鉛化を開始し、このすき間部分には空けきが生じやすいことも相まつて、結局外見上は徐冷の場合の灰鑄鉄部分と同様の組織が得られるとしている。論文中の組織写真、とくに未凝固部分から晶出した灰鑄鉄部分が冷却の進行に伴つて周囲の白鑄鉄部分中に成長していく過程を示す写真や片波黒鉛がセメント中に成長していく過程を示す写真などは興味深いものであり、黒鉛や灰鑄鉄部分

の形状からだけでは黒鉛が晶出するか析出するかを判断できないことも明白に理解しうる。しかしながら黒鉛核が晶出するか析出するかについての判断には直接的な実験事実が欠けていると思われる。(藤平昭界)

### —非鉄金属—

#### Ca-Si 系の平衡

(J. R. WYNNYCKYJ and L. M. PIDGEON: Metallurg Trans., 2 (1971) 4, pp. 975~978)

1000°C 以上では CaO と Si の反応により Ca-Si 融体が生ずる。この反応は、ドロマイトを Si で還元し Mg を得る過程での中間段階の反応として重要である。本報文は、Knudsen 法により Ca の蒸気圧を測定し Ca-Si 融体の Ca, Si の活量を求めている。Si の蒸気圧は、Ca の蒸気圧 ( $2 \times 10^{-4} \sim 2 \times 10^{-1}$  torr) に比べ無視できるため、Ca の蒸気圧のみを測定し Ca の活量を求めた。Si の活量は、Ca の活量から Gibbs-Duhem の式により求めている。融体は  $ThO_2$  のるつぽに入れ Ti のセル内に収め、熱天秤につるす。Ca 蒸気がセル内で飽和するオリフィス径を選び、重量減より蒸発速度を測定した。蒸気圧  $P_{Ca}$  は次式により得られる。

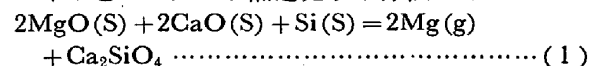
$$P_{Ca}(\text{torr}) = 4.50 \times 10^{-5} G T^{-1/2} / F A$$

ここで、 $G$  は蒸発速度 (mg/min),  $A$  はオリフィスの面積 ( $cm^2$ )  $F$  はオリフィスの厚さと径により決まる係数である。融体成分は、50~70atm% Si, 測定温度は 1000°C ~ 1200°C の範囲で測定した。その結果、 $P_{Ca}$  と  $T$  の間に Van't Hoff のプロットを行なうと、 $\log P_{Ca} = A/T + B$  なる直線関係が得られ、勾配  $A$  は液相領域内で一定の値を示した。また固液共存領域では直線は曲がり、状態図の液相線とよく一致した。Ca の活量  $a_{Ca}$  は、 $a_{Ca} = P_{Ca} / P_{Ca}^0$  であり標準状態は文献に計算されている溶融純 Ca の蒸気圧を用いている。 $a_{Ca}$  と  $a_{Si}$  から各組成の Ca-Si 融体の生成自由エネルギーが求められたが、たとえば  $CaSi_2$  組成の融体では  $-8.7 \text{ kcal/g} \cdot \text{atom}$ ,  $CaSi$  組成では  $-11 \text{ kcal/g} \cdot \text{atom}$  であつた。活量係数  $\gamma_{Ca} = a_{Ca} / x_{Ca}$  は  $4.2 \times 10^{-4} \sim 7.4 \times 10^{-2}$  の小さな値であり Ca-Si 融体は他のシリケートと同じように原子間の親和力は大きい。(佐々木晃)

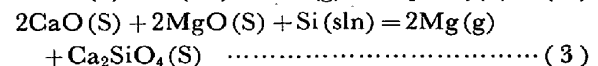
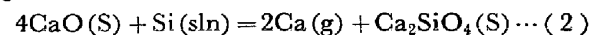
#### 仮焼ドロマイトの Si による熱還元平衡

(J. R. WYNNYCKYJ and L. M. PIDGEON: Metallurg. Trans., 2 (1971) 4, pp. 979~985)

Mg の製造法の一つとして、つぎの反応式により仮焼ドロマイトを Si により熱還元する方法がある。



その際 Ca-Si 融体が生じ MgO の還元を促進する。本報文では Ca-Si 融体系の熱力学データと (1) の Mg 生成反応との関連を見るため、つぎの2つの平衡反応について  $P_{Ca}$  (KNUDSEN 法),  $P_{Mg}$  (流動法) の測定を行なつた。



ここで Si(sln) は融体中の Si を示す。

(2) 式の反応において、 $P_{Ca}$  は 1290~1500°K の範

圃で  $\log P_{Ca} = -14160/T + 8.411$  で表わされる。前報で測定した Ca-Si 融体の  $P_{Ca}$  と  $a_{Si}$  から、(2)式と平衡する Ca-Si 融体中の Si は、1050~1200°C で 68% の一定値になる。また、その時の  $a_{Si}$  は 0.71 (1050°C) ~ 0.40 (1200°C) である。(3)式の  $P_{Mg}$  の測定値は、上記の温度範囲で 5~30 torr 程度であり他の研究者の報告とよく一致した。また  $P_{Ca}$  と  $P_{Mg}$  を熱力学データから計算すると実験誤差内で測定値と一致し(2)、(3)は正しい反応機構を表わしている。(3)式と平衡する融体中には Mg は 2.4% しか含れず  $a_{Si}$  は(2)式の場合と同じと考えてよい。さらに(3)式の反応中 Ca 蒸気の凝縮があるが、そのときの  $P_{Ca}$  は(2)式の  $P_{Ca}$  と一致した。したがって Mg 生成反応の平衡は、(2)式の Ca-Si 系融体の平衡により支配されると考えられる。これらの結果から  $Ca_2SiO_4$  の標準自由エネルギーは、1400°K で -33400 cal/mol 程度が正しい値と思われる。(佐々木晃)

### 一 合 金 一

#### TDNiC(Ni-20Cr-2vol% ThO<sub>2</sub>) の 900~1200°C での酸化

(C. S. GIGGINS and F. S. PETTIT: Met. Trans., 2 (1971) 4, pp. 1071~1078)

TDNiC (Ni-20Cr-2vol% ThO<sub>2</sub>) は Ni-Cr 固溶体中に ThO<sub>2</sub> 粒子を均一に分散させた高温強化型の実用材料で、TDNi と同様に高温における機械的性質にすぐれており、さらに耐酸化性の点では TDNi よりも優秀であるとする報告もある。本論文は TDiNiC の酸化挙動を 0.1 気圧の酸素雰囲気中で、900~1200°C の温度において調べた結果について述べたものである。酸化速度は重量変化の測定により決定された。試料表面の形状をあらかじめ知るため、表非レプリカ観察が行なわれた。電解抽出残査の X線回折により、酸化物スケールはおもに Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> と ThO<sub>2</sub> から成ることが確認された。TDNiC の酸化に対して得られた重量変化曲線は一般には放物線則に従わなかった。これは Cr の選択的な酸化以外に、生成された酸化物 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> が CrO<sub>3</sub> ガスとなり蒸発することによる重量減少をともなうためである。一方、重量変化に対する定式化がなされ、その総量は(1)式で表わ

$$\Delta M/A = (\Delta M/A)_O + (\Delta M/A)'_{Cr} = (\Delta M/A)_O - \beta k_v t \quad \dots\dots\dots (1)$$

された。ここで  $(\Delta M/A)_O$  は酸素獲得による重量増加を、 $(\Delta M/A)'_{Cr}$  は CrO<sub>3</sub> ガスの蒸発による重量減少を表わしている。 $\beta$  は Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 中の Cr の重量率、 $k_v$  は CrO<sub>3</sub> ガス蒸発の速度定数である。TDNiC の酸化速度は初期には Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> スケール中の拡散に支配されるが、それ以後は蒸発過程の速度に対応する。この酸化曲線の直線部分の勾配から(1)式に従い  $k_v$  の値が  $2.2 \times 10^{-9}$  g/cm<sup>2</sup>·t と求められた。この値は HAGEL が Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> と O<sub>2</sub> の反応から求めた値とよく一致した。一方、TEDMON が CrO<sub>3</sub> ガス形成をともなう Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 成長に対して導いた(2)式

$$t = \frac{k_p/2}{\alpha^2 k_v^2} \left[ -\frac{\alpha k_v (\Delta M/A)_O}{k_p/2} - \ln \left( 1 - \frac{\alpha k_v (\Delta M/A)_O}{k_p/2} \right) \right] \quad \dots\dots\dots (2)$$

と  $t$ ,  $k_v$ ,  $\Delta M/A$  の値から Parabolic な速度定数  $k_p$  の値が得られた。(2)式の  $\alpha$  は Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 中の酸素の重量率である。このようにして求められた  $k_p$  の値は Ni-Cr 合金の場合の Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 成長に対する速度定数よりも1ケタ小さい。さらに、TDNiC と Ni-Cr 合金の酸化機構を比較するため、白金目印法が行なわれた。TDNiC の場合は、合金中に分散している ThO<sub>2</sub> 粒子の存在により Cr 原子の表面に向かう拡散が著しく起こりにくくなり、反面、酸化物中の酸素の活動度が高まり、酸素イオンが ThO<sub>2</sub> 中を拡散し、合金中の Cr と結合するため酸化物スケールの成長はおもに内側に向かうと結論される。このように、TDNiC 中に分散された ThO<sub>2</sub> が Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> スケールの成長速度を減少させることによりこの合金の耐酸化特性が良好であることが示された。

(脇田三郎)

#### 725°C までの球状黒鉛オーステナイト鑄鉄のクリープラプチャー性質と耐熱性

(G. J. Cox: The British Foundryman, 64 (1971) 1, pp. 13~26)

球状黒鉛を含む Ni-Si-Cr 系オーステナイト鑄鉄は高温での使用に耐える有用な材料であるが、現在までには短時間でのクリープラプチャーの結果しか報告されていない。この見地から本論文では 550~725°C, 10000hr までの長時間クリープ性質を中心として高温酸化、時効後の機械的性質などを報告している。用いた試料は 2.7% C, 2% Si, 20% Ni, 2.8% Cr を基本組成とし、添加元素の影響を調べるためにこれにさらに Mo, Cr, Si, Ni, を添加した計6種類のフェロシリコン接種による球状黒鉛を含むオーステナイト系鑄鉄である。得られたおもな結論は以下のとおりである。(1)クリープ性質は1%の Mo 添加によつて顕著に改善される(650°C 10000 hr ラプチャー強度 6.6 kg/mm<sup>2</sup>) が、高濃度の Si 添加(4.5%) はむしろ強度を下げ(4.2 kg/mm<sup>2</sup>)、Ni (20~30%) や Cr (2.8~3.6%) の添加量の変化では強度の大きな変化は認められない(約 4.7 kg/mm<sup>2</sup>)。

(2) Mo のクリープ性質改善の作用は、細かい安定な M<sub>23</sub>C<sub>6</sub> の形成によると思われるが、高 Si による劣化は粗い M<sub>7</sub>C<sub>3</sub> の形成によると思われる。(3)高 Si の添加によつて Si 化合物が (Fe, Ni)<sub>3</sub>Si が 650°C を中心にして形成されるが、この存在はクリープ性質には大きな影響を持たない。(4)鑄造状態で存在する炭化物の量は Cr 濃度に依存し、この炭化物量の増加は室温における靱性の低下を招くが、Ni, Si は過剰の炭化物を適当に抑制する作用を持つ。Si はこのほかにも室温の機械的性質には説明のできない大きな好影響を与え、Si 化合物が形成されないかぎり時効後もこの作用は持続される。(5)耐酸化性は Si 添加によつて大きく改善され、Ni, Cr も好影響を持つ。Mo の添加は耐酸化性の低下が心配されるが、少なくとも 650°C までは大して有害ではない。また鑄鉄の加熱時に生じるいわゆる「成長」はどの鑄鉄においても大きくはなかつた。(6)以上のことから 700°C 程度まででクリープ性質の高いものが望まれる場合は 1% Mo 添加が、またクリープ性質よりも耐酸化性が望まれる場合には高濃度の Si の添加が有効であることが判明した。(藤平昭男)