

抄 録

— 製 鉄 —

高炉の脱硫に関する Mn の影響について

(E. SCHURMANN et al.: Arch. Eisenhüttenw., 42 (1971), 3, pp. 147~155)

本論文は実験室での測定によつて還元雰囲気下でのスラグによる脱硫に関する Mn の作用を詳細に検討したものである。スラグ中に含まれる Mn, Fe を酸素および硫黄と結合する部分, $(\text{Mn})_O$, $(\text{Mn})_S$, $(\text{Fe})_O$, $(\text{Fe})_S$ に分け, 以下の関係を用いて熱力学的に導出し, Fe, Mn と結合しているスラグ中の硫黄濃度 $(S)_{Fe}$, $(S)_{Mn}$ と溶鉄中の Mn 濃度の関係を求めた。

$$\Sigma(\text{Fe}) = (\text{Fe})_O + (\text{Fe})_S,$$

$$\Sigma(\text{Mn}) = (\text{Mn})_O + (\text{Mn})_S$$

$$(\text{Fe})_O = K'_{\text{Fe,Si}} / \sqrt{f_{\text{Si}} \cdot [\text{Si}]},$$

$$(\text{Fe})_S = [\text{S}] \cdot L_{\text{FeS}}$$

$$(\text{Mn})_O = K'_{\text{Mn,Si}} \cdot [\text{Mn}] / \sqrt{f_{\text{Si}} \cdot [\text{Si}] \cdot f_{\text{MnO}}},$$

$$(\text{Mn})_S = (S)_{\text{Mn}} \cdot 54 \cdot 94 / 32 \cdot 06$$

$$(S)_{\text{Mn}} = K_{\text{MnS}} \cdot [\text{S}] \cdot [\text{Mn}],$$

$$L_{\text{FeS}} = (S)_{\text{Fe}} / [\text{S}]$$

ここで $K'_{\text{Fe,Si}}$ は $(\text{FeO}) + 1/2[\text{Si}] = 1/2(\text{SiO}_2) + [\text{Fe}]$ のみかけの平衡定数 ($= (\text{Fe})_O \cdot \sqrt{f_{\text{Si}} \cdot [\text{Si}]}$), $K'_{\text{Mn,Si}}$ は反応 $(\text{MnO}) + 1/2[\text{Si}] = 1/2(\text{SiO}_2) + [\text{Mn}]$ のみかけの平衡定数 ($= (\text{Mn})_O \cdot \sqrt{[\text{Si}] \cdot f_{\text{MnO}} \cdot \sqrt{f_{\text{Si}} / [\text{Mn}]}$), K_{MnS} は $[\text{S}] + [\text{Mn}] = (\text{MnS})$ の平衡定数, また f_{Si} は溶鉄中の Si の活量係数, f_{MnO} はスラグ中の MnO の活量係数である。

測定は 1550°C, 黒鉛るつぼ中でスラグと溶鉄を平衡させ, Mn, S を含まない系より順次 Mn, S を添加し, $K'_{\text{Fe,Si}}$, $K'_{\text{Mn,Si}}$, L_{FeS} を種々の塩基度で求め, これらの値を使用して $(S)_{\text{Fe}}$, $(S)_{\text{Mn}}$, $\Sigma(S)$ と [%Mn] の関係を塩基度 0.72 と 1.29 について図示した。

この結果より酸性スラグの場合には, [%Mn] が増加するに従い $(S)_{\text{Mn}}$ は大きく増加し, また $(S)_{\text{Mn}}$ は Ca と結合する硫黄量より多く, Mn は大きな脱硫作用をもつが, 塩基性スラグでは $(S)_{\text{Mn}}$, $(S)_{\text{Fe}}$ の量はわずかで, 大部分の硫黄は Ca と結合していると考えられ, 脱硫に関する Mn の作用は無視しうることが示された。

(荒谷復夫)

溶鉄中の Al と酸素の平衡に関する新しい研究

(Von L. E. ROHDE, et al.: Arch. Eisenhüttenw., 42(1971) 3, pp. 165~174)

溶鉄中の脱酸平衡については, 従来から多くの報告があるが, 必ずしも一致していない。実際の操業現場における値と実験室規模での値とに差があり, また実験者によつても差がある。この差はおもに, 脱酸反応における介在物生成時の過飽和現象と生成介在物の浮上現象の取り扱いに起因するものと考えられる。本研究では, 溶鉄の精製に $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ スラグを用いた, 生成した介在物の浮上を助けるために高純度 Ar ガスを吹き込んでアルミニウムによる酸素を含んだ溶鉄の脱酸平衡の実験を

実験室規模で行なつたものである。実験結果によれば, $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ スラグを用いた場合には, 1600°C における溶鉄中のアルミニウムと酸素の溶解度積 $K_{\text{Al}} = \%[\text{Al}]^2 \times \%[\text{O}]^3 = 7.1 \times 10^{-14}$ を得た。また, スラグを使用しない場合には K_{Al} は 10^{-11} 程度に大きくなつた。これらの結果から, 従来からの実験値と計算値の間の差は, 準安定な過飽和現象よりはむしろ, 微細な酸化物の浮遊に起因することを明らかにした。また, アルミニウムの酸素に対する相互作用母係数 e_{O}^{Al} を 1600, 1650, 1700°C で求め, それぞれ -1.17 , -0.83 , -0.72 を得た。この値から $\langle \text{Al}_2\text{O}_3 \rangle = 2[\text{Al}] + 3[\text{O}]$ の反応の平衡定数 K と温度の関係を求め, $\log K = 64000/T + 20.57$ を得たが, これは従来の熱力学的計算結果と一致した。電子顕微鏡を用いて, 介在物の大きさ, 拡散による成長速度を検討した結果, 脱酸において微細介在物が必ず生じることを確認し, このことから計算値との誤差を生じる原因を明らかにした。また, 鉄中の合金元素 Si, Mn の脱酸に及ぼす影響を検討したが, 0.5% までは脱酸平衡定数には影響がなくむしろ合金元素は脱酸生成物の形成において, 生成物の凝集, 分離などの実際的意味を有することがわかつた。

(世良田勝彦)

高炉のコークス比に及ぼす装入物の最適化の影響

(M. MEYER, et al.: Arch. Eisenhüttenw., 42(1971) 4, pp. 229~232)

高炉の装入物の鉱石や添加物の組み合わせの最適値を計算するのに, LP法が用いられているが, この論文は装入物の最適値に対するコークス比の影響を求めている。いま, x_1, x_2 なる生産量が与えられるとき, 各製造価格を C_1, C_2 とすると, 全製造価格を最低にする目的関数は, $C_1x_1 + C_2x_2 \rightarrow \min$ で与えられる。 C_1, C_2 をエネルギー費 C_{1e}, C_{2e} と原料費 C_{1r}, C_{2r} に分けると $(C_{1r} + C_{1e}) \cdot x_1 + (C_{2r} + C_{2e}) \cdot x_2 \rightarrow \min$ となる。さらにエネルギー価格に附加要素が加わると, $(C_{1r} + \lambda C_{1e}) \cdot x_1 + (C_{2r} + \lambda C_{2e}) \cdot x_2 \rightarrow \min, 1 \leq \lambda \leq 2$ となる。いま λ を上式の意味とは別に, 小きざみに変化させる値とすると, 最適値を求めるパラメータ変動式の LP法となる。いま高炉の操業データ (36カ月間) からコークス比などを示す近似式を用いて, 原料価格を示す目的関数 $Z = \sum_{j=1}^n (C_j + \lambda C_j^*) x_j \rightarrow \min$ をたてる。ここで C_j : j 鉱石の価格, C_j^* : j 鉱石の焼結, 高炉内での歩留, λ : 操業データから求められるパラメータ, である。いま λ を定めると原料の混合状態 (たとえば原料中鉄分割合) によつてコークス比が定まる。操業状態などを選択し最適な価格を得る計算を IBM 7094 を用い約 31 sec の計算時間で行なつた。結果は十分に実用に耐えるものであつた。

(岡部俵児)

高炉の設計および操業形態の羽口破損頻度におよぼす影響について

(G. ESFELD, et al.: Stahl u. Eisen, 91 (1971) 10, pp. 541~546)

西独の12の製鉄工場の43の高炉について、装入物、操業方法、炉体構造を調査し、6カ月間のデータから、これらの因子の羽口破損頻度への影響を調べた。装入物については、トーマス銑用焼結鉱の増大に伴い羽口破損は減少したが、製鋼用銑鉄のため焼結鉱の場合は大きな変化は認められなかった。装入物中のアルカリ成分、Pb, Znの装入量の増大に伴う羽口破損の増加も、ある高炉では認められた。コークス比の増大に伴い、羽口破損は減少している。炉床径8.5~9.5mの高炉では、スラグ塩基度の上昇に伴い、羽口破損は増大している。以上の要因にもまして、アンザツの形成が羽口破損の大きな原因となつている。操業度の上昇に伴い、炉床を通過する溶融物の量が増大し、羽口破損が増加する。この程度を示す因子としては、炉床面積当たりの溶融物量よりは、羽口当たりの溶融物量のほうが、より強い相関がある。

羽口当たりの衝風力の大きさと羽口破損の間には正の相関が認められる。この相関関係において、コークス比500 kg/tを境にして、破損頻度にあきらかな差がある。同様の傾向は、スラグ比についても認められ、スラグ比の高いほうが破損頻度は小さい。

炉床が有効に利用されていると仮定して、溶銑レベルと羽口間の距離と破損頻度の関係を調べたが、明らかな傾向は認められなかった。距離よりは、羽口下面にアンザツが生成し、ここに沈積した溶融物が、衝風の吸引作用によつて引き込まれ、羽口を破損する原因となる。羽口間隔の小さいほうが、破損頻度が大きい。これは間隔が小さいとレースウェイが交叉して、溶融物の降下が阻害されるためである。冷却水の温度、不純物量、冷却条件も、重要である。

破損場所によつて分類すると、約50%は羽口下部、20%は上部である。上部の破損の主因は、シャフトのアンザツ形式である。(丸島弘也)

大型高炉の設計における変化

(W. E. GLOVER: Iron Steel Eng., 48 (1971)6, pp. 56~61)

鉄鋼設備の中でも高炉における近年の進歩はめざましいものがある。これは操業面と設備面の進歩からなつている。

15年前までの高炉の建設はメーカーまかせの状態であつたが、これはいろいろの面で進歩をさまたげた。最近ではユーザーで試験・研究が進められ詳細な仕様が出されるようになった。こうして米国の高炉は進歩した。また、日本の高炉大型化なども大きな刺激となつた。この15年間で、炉容は2.2倍、生産性は4倍になつた。これは、高温送風・高圧操業と原料予備処理などがあいまつて達成されたものである。

高炉の大型化に伴い、プロフィールその他も改善されている。レンガ積みについても、炉底・湯溜・朝顔にカーボンが使われるようになり、朝顔上部にはカーボンに替つて電鍍アルミナも使われ始めた。冷却については炉底は空冷・湯溜・朝顔は散水冷却、羽口廻りはチャンネル冷却、シャフトは冷却函を密に入れるようになってきている。

炉体支持は、炉廻りに移動機械を入れるためや羽口数

の増加のため、その構造が検討され、テンションリング付4本柱支持などの方式が考えられている。装入装置も大気汚染を少なくすることも考慮に入れて検討されている。鑄床では移動機械の採用が進められ、大量出銑に対しては、2出銑口、2鑄床、樋の改善、スラグピットなどが採用されてきている。

巻上室は一新されコントロールセンターになつてきている。巻上設備は、1964年では3000 t/dayが最大であつたが、スキップ方式で8000 t/dayが考えられている。しかし、スキップでは8000 t/dayが経済的にみて限界であり、それ以上に対してはコンベヤー方式を考えるべきである。切出装置は自動化の可能性はあるが、まだスケールカーを全面的になくすまでになつていない。

ガス清浄は熱風炉から要求される清浄度0.012g/Nm³を維持できる設備をつけている。この汚水は水質規制から、循環式にする必要がある。熱風炉では、高温送風のための火炎温度の上昇対策、各部の熱膨脹の問題を解決する必要がある。(佐藤武夫)

ガス-固体反応の研究：(I) 還元ガスと多孔質酸化物の反応についての構造モデル

(J. SZEKELY and J. W. EVANS: Met. Trans., 2 (1971) 6, pp. 1691~1698)

核モデルには構造のパラメータは入つておらず、また仮定される明瞭な反応界面の存在は実験の観察ではしばしば否定される。このモデルはペレットは多数の小粒子の集合体であり、ペレットの反応速度は個々の小粒子の寄与の合計として計算されるという考え方に基つており、構造パラメータとして粒子径や気孔率(細孔径分布)などを組み入れている。数式化に際して次の仮定をする。①初期の物理的構造は反応中維持される。②小粒子の反応は反応界面が球対称を保つて外側から中心へと進行する。③ガスと固体の反応は1次可逆反応とする。④小粒子の還元生成層中の拡散抵抗は無視する。小粒子中の反応界面の移行について、 $dr/dt = -(k/\rho_m)(C_A - C_B/K_E) \dots (1)$, 還元ガスの物質収支から、 $(D_A'/R^2) \partial(R^2 \partial C_A / \partial R) / \partial R - 3(1-P)(r^2/r_S^3) k(C_A - C_B/K_E) = 0 \dots (2)$, 還元生成ガスの物質収支から、 $(D_B'/R^2) \partial(R^2 \partial C_B / \partial R) / \partial R + 3(1-P) \times (r^2/r_S^3) k(C_A - C_B/K_E) = 0 \dots (3)$, ペレットの熱収支から、 $dT/dt = -(H/C_p) \times (d\varepsilon/dt) - \{3/[R_0(1-P)\rho_m C_p]\} [h_t(T - T_E) + e\sigma(T^4 - T_E^4)] \dots (4)$, 境界条件として、すべてのRについて $t=0$ のとき $r=r_S \dots (5)$, $R=0$ において $\partial C_A / \partial R = 0$, $\partial C_B / \partial R = 0 \dots (6)$, $R=R_0$ において $D_A' \partial C_A / \partial R = h(C_{A_0} - C_A)$, $D_B' \partial C_B / \partial R = h(C_{B_0} - C_B) \dots (7)$, $t=0$ のとき $T=T_E \dots (8)$, ここで C_A , C_B : 気孔中の還元ガスと生成ガスのモル濃度, C_{A_0} , C_{B_0} : ガス流中の濃度, C_p : ペレットのモル比熱, D_A' , D_B' : ペレット中の還元ガスと生成ガスの有効拡散係数, e : 放射率, H : 反応熱, h : 物質移動係数, h_t : 熱伝達係数, k : 化学反応速度定数, K_E : 平衡定数, P : 気孔率, R : ペレットの半径座標, R_0 : ペレットの半径, r : 小粒子中の反応界面半径, r_S : 小粒子半径, T : ペレットの温度, T_E : 雰囲気温度, t : 時間, ρ_m : 固体反応物のモル密度, σ : ステファンボルツマン定数である。任意時刻のペレット全体の反応率 ε は次式で与えられる。

$$\epsilon = (3/R_0^3) \int_0^{R_0} R^2 [1 - r^3/r_s^3] dR \dots (9). \quad (1) \sim (9) \text{ 式}$$

を用いて数値計算をする。計算方法が詳述されている。

(小笠原武司)

ガス-固体反応の研究：(II) 水素によるニッケル酸化物の還元の実験的研究

(J. SZEKELY and J. W. EVANS: Met. Trans., 2 (1971) 6, pp. 1699~1710)

本報は Part I で展開した構造モデルによる予測値と実験値との比較を述べている。試料は1段階の反応でありよく研究されていることおよび反応熱が小さいことなどからニッケル酸化物を用いた。酸化物粉を 30 000 psi で球形に成型した。ほとんどの試料はこのまま使用したが一部は 30 min で 1 500°C まであげ真空中で 90 min 保持し 30 min で冷却する処理をした。気孔率の高いペレットは炭酸アンモニウム粉を混合して球とし 80°C に 48hr 保持して作った。小粒子の大きさは X 線回折法と電子顕微鏡によって測定した。細孔径分布の測定には水銀ポシメータを用いた。有効拡散係数は計算値を常温での測定値と比較検討した。水素による還元は 200~900°C でおこなった。ペレット断面を観察したところ温度が高くなるにつれて反応帯が狭くなり 900°C では明りょうな反応界面となつた。ペレット径と初期の気孔率の影響および温度の影響について実験し計算値と比較するとほぼよい一致を示したが、高温ではあまり一致しなかつた。これは小粒子の大きさの測定上の誤差によるものと思われる。50%の還元率に達するまでの時間と温度との関係を求めると 350°C 近傍で不連続な関係となつたがこれは α -Ni から β -Ni への相変態の領域と符合する。このモデルの化学反応速度定数と有効拡散係数は構造のパラメータによつて変わらないので独立に測定ができ、核モデルにおけるようにパラメータが変るごとに異なる値を用いる必要がない。このモデルの今後の課題は小粒子の大きさ(形も考慮)の影響が大きいため種々の温度における有効拡散係数も含めてこれらの測定技術を確立することが必要である。また反応や焼結による構造上の変化をも考慮したモデルとするためには動力学的な実験的研究も必要である。さらに1次反応と仮定したことも問題で化学反応のメカニズムをよく知る必要がある。

(小笠原武司)

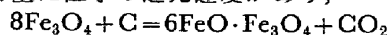
炭素による酸化鉄還元の熱重量法

(N. van KHYEN, et al.: Izv. VUZov, Cher. Met., 14(1971) 5, pp. 5~8)

示差熱分析法により、 Fe_2O_3 および FeO と煤の混合物の還元過程を研究した。

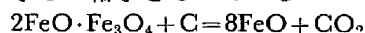
Fe_2O_3 と煤の反応では示差熱分析曲線に3つのピークが現れた。第一のピークは 675~680°C にあり、 α - Fe_2O_3 から β - Fe_2O_3 へ変態、第2のピークは 755~775°C にあり Fe_2O_3 から Fe_3O_4 への還元、第3のピークは 880~895°C にあり Fe_3O_4 の還元反応を示す。

還元速度と酸素含有量の関係から、26.4~27.2%の酸素含有量に極小の還元速度があり、



なる反応の存在が確認された。化学分析からこの $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_3\text{O}_4$ は 75.6% Fe_{total} , 31.6% Fe^{2+} の組成であることがわかつた。またこの化合物は 8.22 Å のパラメータ

をもつたスピネル型格子であり、8.39 Å のマグネサイトより小さい格子をもっている。



なる反応のピークは 1 020°C に現われた。

FeO と煤の混合物では4つのピークが現われた。第1のピークは 320~350°C にありウスタイトの分解、第2のピークは 570~605°C にあり Fe_3O_4 と Fe からの FeO の生成反応を示す。第3のピークは 950~975°C にありウスタイトの酸素が Fe-O 状態図の左側の線まで還元される反応を示す。第4のピークは 1 040~1 100°C にあり金属鉄への還元反応を示す。

Fe_3O_4 と Fe からの FeO の生成反応および Fe_3O_4 から $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_3\text{O}_4$ のへ還元反応の熱効果を計算した。

(郡司好喜)

一製 鋼一

酸素上吹転炉法の反応速度論について

(K. W. LANGE: Arch. Eisenhüttenw., 42(1971) 4, pp. 233~241)

従来報告されている酸素上吹転炉の速度論の結果から炉内における動的挙動を詳細に分析した。ノズルから噴出した酸素はその衝撃力で溶湯を小粒子として飛散させガスとの混合作用をする。このことは反応界面の増大および物質の移動程過の短縮をもたらす反応速度を著しく高める。したがってガス-金属-固体粒子-スラグの4相を飛散する酸素供給量が精錬反応を律速する。この気体ジェットの特性は流体力学的データから計算により求めることができ、ジェットと湯との状態を制御することができる。さらに溶湯がジェットにより小粒子として飛散した場合、酸素の小粒子金属への拡散として計算すると粒子径による反応速度の依存性はきわめて大きい。一方、実操業における脱炭反応は酸素の供給量との間に直線則の成立が証明されており、この関係は化学量論的に求めることができる。実操業における酸素供給は多量であり、脱炭反応はきわめて早い、実際にはこれを制御できず多くのエネルギーを無駄にしている。さらに Mn との P 物質移動係数 β を計算から求め、約 4×10^{-4} cm/sec を得た。この値を用いて実操業における飛散ガス中の金属の界面 F , 金属量 V から速度定数 k を求めると $k = \beta F/V = 0.084/\text{min}$ となつた。この値は浮滓を形成する場合の実測値 $k_P = 0.135/\text{min}$, $k_{Mn} = 0.162/\text{min}$ と比較しうる値である。以上の結果から酸素上吹転炉における高い反応速度は大きな反応面に起因していることが明らかとなつた。すなわち酸素ジェットによる物質の飛散が反応面の拡大をもたらしている。しかし、高速反応にともなつて莫大な廃ガスを発生しており、今後はジェットによる金属の飛散を速に行なわせ高速反応の開始を早めると同時に、操業効率を下げることなく廃ガスの処理を克服することが課題となる。

(吉越英之)

溶鉄からの脱炭過程の電気化学的測定

(W. A. FISCHER and D. JANKE: Arch. Eisenhüttenw., 42(1971) 4, pp. 249~255)

Pt-Rh, 空気 || 固体電解質 || FeC , Pt-Rh の電池を構成し、その起電力から溶鉄中の酸素活量を測定することができる。O活量がわかればこれと共存するCを知ることが可能となり電気化学的方法により溶鉄からの脱炭過

程を追跡できる。本実験では 10 kg の銑鉄を MgO ルツボで誘導炉により溶解し、固体電解質をルツボの底に固定した。固体電解質には $ZrO_2 + CaO$ とムライト + SiO_2 の二種を用いたが起電力はよく一致した。溶鉄中の \underline{C} と \underline{O} は化学分析により測定した。起電力 E と \underline{O} 活量の関係は $E = -\Delta G_O / 2F - RT / 2F \ln f_O \cdot \%O / P_{O_2}^{1/2}$ (空気) であらわせるので E と $\%O$ から f_O を求めることができる。ここで ΔG_O : 酸素の鉄への溶解自由エネルギー変化, F : ファラデー定数, R : 気体定数, T : 温度, f_O : 相互作用係数である。 \underline{C} が 0~1% の範囲では $\log f_O$ と $\%C$ は直線関係になりたち、その勾配から相互作用助係数 $e_O^C = -0.35$ が求められた。 \underline{C} が 1% 以上になると $\log f_O - \%C$ 関数の勾配は減少する。この原因は高 $\%C$ 領域では電子伝導が E に関与してくるためと考えられ、固体電解質による測定は適当ではない。一方 \underline{O} と \underline{C} の分析値から $\%O \times \%C$ を求めると、 \underline{C} が 0.03~0.1% の範囲では 0.0021 となり、この値は $\log K_{C,O} = 2.678$ に等しい。さらに \underline{C} が 0.1% 以上では $e_O^C = 0.19$, $e_O^C = -0.37$ が得られ、 E から求めた $e_O^C = -0.35$ とほぼ一致した。そこで $e_O^C = -0.36$ として前出の式から E と $\%C$, $\%O$ の関係は、 $E = 0.571 - 0.186\%O + 0.067\%C$ となる。さらに所定の仮定のもとに E を \underline{C} の関数としてあらわすと $E = 1.067 + 0.035\%C + 0.186 \log \%C$ の関係が $\underline{C} = 0.01 \sim 1\%$ の範囲で成立し、 E により溶鉄からの脱炭過程を連続的に測定することができる。なおわずかの P が存在すると脱炭過程における E のばらつきが少ない。 P の脱炭過程での変化は見られなかった。

(吉越英之)

真空採取法における純鉄および Fe-C-Si 合金の放出水素量

(H. FEICHTINGER and B. MARINCEK: Arch. Eisenhüttenw., 42 (1971) 4, pp. 273~275)

溶鉄中の水素定量を行なう場合、真空採取法と通常の鑄型鑄込法を比較すると必ず真空採取法による分析値の方が高くしかも水素含有量が大きほどその差が大きな傾向がある。これはサンプルが凝固する際多量の水素が放出されるのが原因とされている。この放出水素に関して考察するためつぎのような実験を行なった。

5 kg 誘導加熱炉で純鉄および Fe-2.53~2.75% C-0.17~1.63% Si 合金をおのおの 1600°C および 1480°C に保持し、溶鉄中の水素溶解量をアルゴン、大気、水素などの雰囲気により約 1~21 ppm に変化させた後、真空サンプラーで水素サンプル (6~7φ×55 mm) を採取した。30 min 放置後、放出水素はガスクロ法、残留水素は真空抽出法 (800°C) で定量した。

全水素量 (放出水素+残留水素) に対する放出水素量の割合は純鉄、Fe-C-Si 合金のいずれにおいても水素含有量に無関係にほぼ一定で、純鉄が約 50%、Fe-C-Si 合金は約 12% を示した。

放出水素量が液体と固体との急激な溶解度変化のみに依存するならば、溶鉄の水素溶解量が多いほど、放出される水素の割合が大きくなるはずである。今回の実験結果は放出水素が急冷によりサンプル内部に閉じ込められた後表面へ拡散していき外部に放出されるという過程をとるためたとえ固体鉄中の水素拡散速度が異なつた場

合、放出水素量に差が生じ、また水素含有量に関係なく一定割合の水素が放出されることを示している。純鉄が Fe-C-Si 合金より放出水素の割合が多いのは水素拡散係数が大きいことから説明される。放出水素は初期の 3~5 min 分で大部分出てしまうので鋼種ごとに放出水素量の割合を求めておけば通常の鑄込法によつても鋼種ごとに一定の補正值を加えることで全水素量が推定できる。

(垣生泰弘)

ポーラスプラグによるアルゴン吹込み

(B. A. STRATHDEE and D. M. McFARLANE: Iron Steel Eng., 48 (1971) 6, pp. 82~87)

取鍋への Ar ガス吹込みは Gazal process として 10 年以上前から知られているが、真空脱ガスに比べて水素、酸素、窒素の除去の効果が劣るために普及しなかったが、最近再認識されている。

カナダの Dofasco では取鍋底部にポーラスプラグを設置して Ar 吹込みを広く活用している。Ar は自社の酸素工場の副産物である。Ar の圧力は 100 psi に保持され、取鍋には余分の free board をとつてある。受鋼前より Ar を流しておき、受鋼中は 400~600 ft³/hr 流して攪拌が行なわれ、この時期に合金剤の添加が行なわれる。受鋼が終ると流量は若干減少させる。

ポーラスプラグは 85% アルミナシリカの組成のもので、平均寿命は 20 回である。使用後薄い skull がつくが、再び溶鋼に接触するとガスの流通に問題はない。

利用目的の一つは冷却であり、吹込みなしでは 1°F/min 以下の温度降下に対して 3~7°F/min の降下が吹込みによつて得られ、しかも取鍋内温度分布の均一化がなされ、とくに連続鑄造の break out 防止には不可欠である。

今一つの目的は攪拌にあり、成分調整および介在物の除去に効果がある。珪素鋼の製造において従来鋼塊間の Si のバラツキが 0.3% あつたのがせいぜい 0.05% に減少した。深絞り用 Al キルド鋼の Al 含有量の調整は重要かつ困難な問題であるが、Ar 吹込みを行ないつつ取鍋試料を分析して Al を再調整することができる。そのほかセミキルド鋼の脱酸調整も酸素を測定することにより脱酸の再調整が行なわれる。

(大井 浩)

10 t 酸素転炉における高炭素フェロクロームを利用したステンレス鋼の工業的溶製試験

(A. Yu. POLYAKOV, et al.: Stal, (1971) 5, pp. 403~406)

10 t LD 転炉を用い、13%Cr 鋼、18%Cr-9%Ni-Ti 鋼の溶製試験を行なった。原料として 3.8~4.2% C, 0.58%~1.5% Mn, 0.67~0.9% Si の溶鉄、7.37% C, 1.12% Si, 68.91% Cr の高炭素 Fe-Cr を用い、Cr の補正のために低炭素 Fe-Cr (0.13% C, 1.8% Si, 71.87% Cr) を使用した。精錬は、第 1 酸化期、第 2 酸化期、還元期の 3 期に分けて行なった。

第 1 酸化期は Ni の添加、銑鉄の脱磷、脱硫および脱炭を目的とし、ランスを溶鋼面から 1700 mm の高さに置いて吹錬し、吹錬後できるだけ完全に排滓した。排滓前の溶鋼温度は 1700~1750°C となつた。

第 2 酸化期は Cr の合金化と Fe-Cr に含まれる C の酸化を目的とし、Fe-Cr, CaO および Fe-45% Si を添加し

て吹錬した。ランス高さを 700 mm とし、注意深く吹錬したあとで溶鋼は 0.04~0.08% C, 9~11.5% Cr となり、温度は 1815~1845°C に上昇した。またスラグは高塩基度で Cr 含有量がいちじるしく増加した。

還元期ではスラグ中の Cr を還元するために Fe-75% Si および Ca-Si を添加して反応させた。これによつて溶鋼温度は 1850°C になるが、スラグの粘度は高くその Cr 含有量も 19.5~30.6% Cr₂O₃ と割合に高かった。Cr 量を補正するために低炭素 Fe-Cr と Fe-75% Si 合金を添加して吹錬した。

溶製された溶鋼中の N は電気炉溶製鋼より相当低かった。吹錬時間は約 1.5 hr であり、酸素の使用量は炭素鋼の吹錬に要するその 1.85 であった。スラグ中への Cr の損失は、溶鋼中の C が 0.06% 以下になるといちじるしく増加した。(郡司好喜)

スラグの生成により複雑になつた反応における溶融金属の脱炭速度

(S. I. FILIPPOV, et al.: *Izv. VUZov, Cher. Met.*, 14 (1971) 5, pp. 13~18)

高周波炉で溶融した Fe-C-合金に毎分 400cc 以下の O₂ あるいは O₂+N₂ 混合ガスを送つて脱炭速度を測定した。溶鉄には 20% 以下の Cr および 50% 以下の Ni を加え、スラグ発生と脱炭機構の関係を検討した。

Cr の添加によつて酸化膜が発生し、0.25~0.3% の [C] で脱炭速度が低下することもあつた。酸化膜の発生によつて酸化膜を通しての酸素の供給がおくれ、反応は内部拡散によつて左右されるようになる。酸化膜下で起こる反応領域は、溶融金属中にスラグ生成元素の存在すること、温度の低下および酸化性ガスの供給を強化によつて拡大される。

log [C] と時間 τ の間には $\log [C] = f(\tau)$ なる曲線関係が認められたが、Fe-C 合金の場合と同じように、C_K, C_{II}, C_{IV} に相当する折点が明らかに観測された。C_{II} 以下の [C] ではガス相の影響はなく、合金元素の影響が認められた。C_{II} および C の最終濃度は Ni の増加とともに直線的に低下した。さらに Ni は Cr の酸化にも影響し、Cr の初期濃度 C_{rH} と最終濃度 C_{rK} の比 $\Delta Cr\% = (C_{rH} - C_{rK}) \times 100 / C_{rH}$ は Ni の増加とともにほぼ直線的に低下した。Cr は、溶鉄中の C の活量の低下および酸化膜生成による酸化性ガスの供給の妨害によつて脱炭速度を低下させると推測された。

O₂ の流量を一定にして反応させた場合よりも、最初流量を高くしその後流量を下げる場合のほうが ΔCr は小さいことから、反応生成物である CO の挙動の重要なことが指摘された。また O₂ に N₂ を添加することにより、Cr の酸化損失を少なくしたまま、脱炭速度を増加させることができた。(郡司好喜)

— 鑄 造 —

アルミキルド鋼の連続鑄造の新しいプロセス

(T. R. MEADOWCROFT and R. J. MILBOURNE: *J. Metals*, 23 (1971) 6, pp. 11~17)

コールド・ヘッドイング用鋼材は鋼塊から製造するとよい製鋼条件の下でも構造用ボルトの最終検査で約 10% の不合格品が発生する。一般にこの種の材料は Si キル

ドでは表面にピンホールが発生が多いので Al や Zr または mish metal などの強脱酸剤による完全脱酸鋼が望ましい。

そこで連続鑄造で Al キルド鋼を製造する方法を開発した。従来 Al キルド鋼は連続鑄造の際にノズル内面にアルミナが次第に付着して口径をせばめるために注入速度が低下して表面性状を劣化させる傾向が強いため製造困難とされていた。この難点を取除くことのできる新しいノズルが Hilton Work で開発された。これはノズル煉瓦の本体に孔をあけてこの孔から不活性ガスを吹込みノズル内面をガスで flush する方法である。不活性ガスの通過をよくするために煉瓦の気孔率を高くし、ノズル内面以外は釉薬でガスシールが行なわれた。実際には最適の不活性ガス流量があり、ガス流量が少ないと閉塞をおこし、大きいとメタルの飛散が生じた。

ノズル外周には出口に向けてテーパをつけて、その下に注入管を浸漬し、酸化防止用粉末を使用する。シリカの多い高融点 (2330°F) のものとシリカの少なく螢石を配合した低融点 (2080°F) のものを比較した結果、高融点の粉末の方が好成績を示した。注入したピレットの寸法は主として 5⁵/₈ インチ、ノズルの内径は 5/8 インチである。(大井 浩)

— 加 工 —

直火式焼鈍炉と放射管式焼鈍炉との比較

(G. W. BAGGLEY: *Iron Steel Eng.*, 48 (1971) 6, pp. 75~77)

Jones & Laughlin Steel Corp., Pittsburgh 工場の焼鈍炉は外径 72 in, 内径 24 in のコイルを最大高さ 160 in まで積み重ね普通のオン・オフコントロールで天然ガスを燃焼する。1965 年 4 スタックベースに急速冷却方式を採用し新たに 3 基の直火式炉をつけ加えたがもともと放射管式炉が 6 基あつたのでこれを機会にこれら両方式の比較を行なつてみた。

燃料入力いづれも 9 000 000~10 000 000 Btu/hr であり受台には 15 hp 循環式ファンが設置されているが直火式パッチ炉は 24 コのサイドバーナーを、放射管式のそれは 20 コの U チューブをもつ。結果は「直火式パッチ焼鈍炉は放射管式のそれよりもすぐれている、資本費が少いうえに保守費、運転費少なく、世話もかからないし撥能もよい」であつてこの事実は Hennepin 工場が外径 90 in, 内径 24 in, コイル積み高さ最大 180 in の炉に直火式炉を採用した理由ともなつている。

均熱温度を 1 230~1 300°F とし炉が約 1 600°F をセットポイントとして運転される、装入重量を 50~250 t としたときの装入重量対加熱速度、燃料消費量、t 当たり燃料消費量、均熱サイクルの燃料入力本報に図表化されているがそれを読むとつぎのようになる。

- (1) 加熱速度は直火式炉の方が放射管式炉よりも 1/2~1 t/hr 大きい。
- (2) 燃料消費量は直火式炉のほうが放射管式炉よりも 120 t 装入の場合 150×100 万 Btu 少なく、装入量大きくなるとともにその差大きくなり 230 t 装入においてその差 200×100 万 Btu となる。
- (3) t 当たり燃料消費量は直火式炉の方が放射管式

炉よりも 0.5×100 万 Btu 少ない。

(4) 均熱サイクル中の燃料入力直火式炉のほうが放射管式炉よりも 1×100 万 Btu/hr 少ない。(図 5)

(内藤弥太郎)

薄鋼板の使用技術-鋼材と工程の両面を考慮せよ

(D. R. NERUDA: Metal Prog., 99 (1971) 5, pp. 54~56)

薄鋼板を加工する際、不良品が出ると、需要家はただちに材料のせいにするが、必ずしもそうとは限らない。むしろ工程がその材料に合わない場合のほうが多い。いま、鋼板を曲げ加工したら、たまたま割れが発生したとする。すると、材料には実際上欠陥はないにもかかわらず加工業者は、従来この工程で割れが出なかつたのだから、という理由で材料にクレームを付ける。しかしながらたとえば、リレー用接極子の端部曲げ加工における割れ発生についての事例(著者は Western Electric Co. の上級技師である)を次に述べると、この用途の素材である低炭素鋼板のメーカーの保証は、「板厚と同値の半径での 90° 曲げに耐える」ことになっているのに対し、加工者は、従来これを板厚の $1/3$ の半径で曲げるというシビアな加工を行なつていたのである。したがって、それまでは、たまたま割れなかつたにすぎないということになる。

そこで、加工担当者と材料技術者とが、それぞれの偏見を捨てて不良の発生要因について検討を加えてみるとその原因は各種の因子の組み合わせによるものであることが明らかとなる。すなわち、まず問題になるのは工具の設計である。たとえば打抜いた板を曲げ加工する場合、返りが大きいと加工性が悪くなるのが普通である。また、ダイスの深さ、表面粗度、ポンチ・ダイスの芯出し、クリアランス、さらには潤滑なども重要であるのはいままでもない。次に材料面では、機械的性質として基本となるものは硬度であり、さらに冶金的には粒度、方向性および非金属介在物がおもな因子である。とくに粒度については、極細粒、粗大粒、あるいは混粒ともそれぞれ問題があり、加工性の面からは ASTM の 8 番程度の粒度が適当である。また、成分の面からはとくに偏析について留意が必要である。その他、板の表面疵、長手方向の板厚偏差などは、いずれも加工性を阻害する原因として注意が常に払われなければならない。

結論として、材料面と工程面でのこれらの諸因子をすべて考慮することにより、良好な薄鋼板の加工が行なわれる。(図 4) (志村一輝)

一 性 質

新しい内部応力測定法(リング・コア法)と大型シャフトにおけるその応用

(H. WOLF and W. BÖHN: Arch. Eisenhüttenw., 42 (1971) 3, pp. 195~200)

タービンや発電機の軸のように大応力下で使用される構造部品の強度を論じる場合には、その内部応力に関する知識が要求される。本研究では、表面層の一軸あるいは二軸内部応力の大きさと分布を迅速かつ簡単に精度よく測定する新しい方法(リング・コア ring-core 法)についてその理論的説明と実験方法、装置さらに応用例を

示している。

仮想的な一軸の表面内部応力の場合、円板の縁にある間隔で 2 本の溝をほりつけて、その間の部分における伸びを溝の深さの関数として測定することを考える。

二軸の表面層内部応力を測定する場合には、空間的な大きさを持つ部品の表面にリング状の溝をほる(リング・コア)。そしてこの溝に囲まれた部分において伸びを三方向で溝の深さの関数として測定し、内部応力およびその分布関数を決定する。任意の大きさの構造部品においてこのリング・コア法を利用しようとする場合には、正確なリング状の溝をほることが重要である。その目的で開発した装置を示した。

この新しい表面内部応力測定法を直径 1700 mm の発電機の軸に応用した。リング・コア内の歪の変化は溝の深さ 0.5 mm ごとに測定した。その結果は表面内部応力がいずれも圧縮応力であること、接線応力と軸方向応力が主応力にほぼ等しいことを示した。溝の深さが 2.5 mm 以上の場合接線応力と軸方向応力はそれぞれ -43 ± 5 N/mm² と -54 ± 5 N/mm² であった。この値は符号大きさとも従来の方法による結果と一致している。

(和田 仁)

クリープ破断試験中の耐熱鋼におけるクロムとモリブデンの相互作用

(A. H. KRISCH, et al.: Arch. Eisenhüttenw., 42 (1971) 5, pp. 353~357)

$400 \sim 600^\circ\text{C}$ における耐熱材料としては一般にフェライト系のモリブデン鋼およびクロム・モリブデン鋼が使用される。その場合モリブデンの作用が最も強い。しかし高温側で長時間のクリープに対しては、モリブデンのみを含む鋼よりもクロム・モリブデン鋼の方が優れた性質を示すことが知られている。この事実からクロムも強度に寄与していると考えられる。そこで本研究では 3 つのグループ(0%Cr, $0 \sim 1.1\%$ Mo: 1.1% Cr, $0 \sim 1.0\%$ Mo: 2.4% Cr, $0 \sim 1.0\%$ Mo) から成る 12 鋼種についてクリープ試験と硬さ試験を行ない、クロムとモリブデンの相互作用を検討した。

試料はすべて 900°C で 15 min 間加熱してオーステナイト化した後空冷した。 1.1% Cr と 2.4% Cr を含むグループについてはさらに $700 \sim 740^\circ\text{C}$ において焼戻しを 1 hr 行ない空冷した。クリープ試験はいずれも 550°C で行ない 16000hr までのクリープ曲線を求めた。

モリブデンのみを含む鋼の歪速度が最も小さく、クリープ抵抗が最大であった。 1.1% Cr を含むクロム・モリブデン鋼と 2.4% Cr を含むクロム・モリブデン鋼がこれに続き、モリブデンを含まないクロム鋼とモリブデンもクロムも含まない鋼のクリープ抵抗が最小であった。また 2.4% Cr のクリープ強度に対する効果は 0.35% Mo よりも小さい。1000hr 時間における 1% クリープ伸び限界およびクリープ強度も事実上この順序にしたがつた。しかしながらモリブデン鋼は粒界破断の傾向が強くなり破断伸びと絞りが急速に減少するため、10000hr では 1.1% Cr を含むクロム・モリブデン鋼のクリープ強度がモリブデン鋼を上回る。 2.4% Cr を含むクロム・モリブデン鋼の場合はモリブデン鋼とほぼ同じ値を示す。

1.1% Mo を含むモリブデン鋼を除くとクリープ試験

中の硬さの変化はいずれも同様の傾向を示し、時間の進行とともに低下した。(和田 仁)

低炭素鉄の電解水素チャージ中におけるへき開クラック生成の電子顕微鏡観察と磁気測定

(H. HIEBER and F. ERDMANN-JESNITZER: Arch. Eisenhüttenw., 42 (1971) 5, pp. 359~364)

本研究では低炭素鉄 (C: 0.002~0.09%, Si: 0.002~0.15%, Mn: 0.002~0.28%, P: 0.005~0.04%, S: 0.0026~0.04%, N: ~0.002%, Mg: ~0.003%) に水素を電解チャージして、へき開クラックの伝播機構の幾何学的解析および転位の移動を透過電子顕微鏡による薄膜観察から検討した。さらに抗磁場強さと初期磁化率を測定して、水素へき開クラックの発生の時間的経過と空間的分布を推論した。

800枚以上のへき開クラックの電子顕微鏡写真から、クラックの仕様面として {110} すべり面が主要であることを確認した。水素チャージを行なうと転位の配列が影響を受けることが明らかになった。これは薄膜中に過飽和に固溶して存在している水素の影響によって転位の集積が起こるのであると考えられる。

磁気測定の場合は特別な形状の試験片を機械加工して真空 ($<10^{-3}$ torr) 中 850°C において再結晶焼なましを行なった。抗磁場強さを水素チャージ時間の関数として測定し、158の曲線を検討した結果、これらの曲線が次の2つの型にわけられることを認めた。

(1) 抗磁場強さの増加が Austin-Rickett の自己触媒反応に相当する関数によって記述される。

(2) 曲線の最初の部分では抗磁場強さが直線的に増加し、その後は(1)の曲線に近い変化を示す。

(1)は反応速度が時間的に変化する場合の曲線であり、(2)は複数の過程を含む場合の曲線である。いずれの曲線も本研究で使用したような低炭素鉄の水素チャージ中における損傷速度の時間的変化が、Matano-Boltsinann による Fick の第二拡散方程式の解に対応する指数関数 $1-\exp(-t/\tau)$ のような飽和関数ではないことを間接的に示している。(和田 仁)

引抜き減面率が各種安定度のオーステナイト系ステンレスばね鋼線の機械的・物理的特性に及ぼす影響

(P. FUNKE and K. H. KAYSER: Stahl u. Eisen, 91 (1971) 11, pp. 605~613)

安定オーステナイトの X5CrMo1810 (No 1), 準安定オーステナイトの X12CrNi 177 (7.3%Ni, No 2) および X12CrNi 177 (9.0%Ni, No 3) を対象鋼種とした。鋼線は 5 mm ϕ 線材を6回の引抜きで 2.8 mm ϕ にし、1050°C で溶体化後急冷、次に 2.15 mm ϕ ($\epsilon_F=0.41$) ~0.80 mm ϕ ($\epsilon_F=0.92$) まで7段階に引抜いた。(ϵ_F =引抜きによる断面積減少/原断面積)

鋼線は引抜きあるいは焼戻しをし、鋼棒は矯正あるいは矯正-焼戻しをしたものについて引張り強さ、弾性係数、絞り、飽和磁化および繰返し曲げ数を測定した。

飽和磁化は減面率に比例し、 $\epsilon_F=0.8$ で No 1 は 165 G, No 2 は 3850 G, No 3 は 10400 G を有するがこれから組織は次のように推定される。すなわち No 1 は非常に高い減面率でもマルテンサイトは形成されず、No 2 は変態オーステナイト-マルテンサイト組織、No 3 は $\epsilon_F=0.85$ でほとんどマルテンサイト組織である。

引張り強さは減面率、準安定オーステナイト量に比例する。コイルから真直に矯正すると引張り強さは低下するがその程度は No 3 が最も少ない。

剪断降伏点は No 1, No 2 では減面率が増してもほとんど変化せず 700~900 N/mm² の範囲であるが、No 3 はそれより高く、しかも $\epsilon_F=0.77$ 以上でさらに急上昇している。

縦弾性係数は減面率の増加とともに一たん下つた後上昇する傾向を示しているが No 3 は No 1, No 2 より高い値を示している。

引抜き鋼線と矯正鋼線についての横弾性係数は減面率に比例して一たん下つた後上昇する。また横弾性係数は焼戻しにより上昇する。引抜き、矯正、矯正-焼戻しの順に高く、この場合も No 3 が最も高い。(三橋多美子)

加工熱処理による圧延ロール寿命の向上

(O. I. SHAVRIN and L. T. KREKNIN: Stal', (1971) 5, pp. 442~445)

Cr 鋼 (9, 15%Cr) を 850~1000°C に誘導加熱し、外径 21 mm に引き抜き加工と同時にねじりを加える複合変形加工熱処理を行ない、曲げ転動摩耗疲労限度 σ_K に対する全体焼入れ(A), および高周波焼入れ(B)の効果, 加工率 λ (0~20%), 引き抜き速度 v (0.25~0.75 m/min), 焼もどし温度 t_0 (100~180°C), 曲げ強さ, 残留オーステナイト量と試料の寸法変化などの調査を行なった。

曲げ強さは実質的には v に影響されず、A 処理の場合 λ の増加 (0~20%) につれ 290 kg/mm² から 540 kg/mm² に増加した。従来の方法および本法で加工された 20 段冷間圧延機用の外径 20 mm, 長さ 400 mm のロールから幅 5 mm の試片を切り出し、曲げ転動摩耗疲労試験を実施した。A 処理 ($t_0=140^\circ\text{C}$) で σ_K (5×10^7 回繰返し) は本法で $v=0.25$ m/min のとき、従来の方法が 120 kg/mm² に対し 131 kg/mm² に、また寿命は 3~4 倍に向上した。 $v=0.5$ m/min のとき同様に 150 kg/mm² であつた。また B 処理 ($t_0=140^\circ\text{C}$) では 115 kg/mm² に対し本法で $v=0.5$ m/min のとき 176 kg/mm² に、また寿命は 10 倍と最大の効果が得られた。最大の σ_K は A 処理では高い加工率 ($\lambda=20\%$) で、B 処理では低い加工率 (10%) で得られた。最大の σ_K は $t_0=100^\circ\text{C}$ で得られるが、加工熱処理に起因する残留オーステナイト量の増加 ($\lambda=20\%$, A 処理で 22%, B 処理で 17%) のため、疲労試験中に試料の寸法変化(外径で最大 17~26 μ) がおこる。この傾向は t_0 が低いほど強いため $t_0=140^\circ\text{C}$ (寸法変化 -2~8 μ) を採用した。

本法により鋼は 120 kg/mm² に達する高い表面圧縮残留応力と高温での強度の加工をうけ、強度、硬さ、塑性が増大し、硬さ HRC 66~68 (従来の方法では HRC 62~65) で最大の σ_K が得られた。また結晶格子欠陥の減少、組織の微細化により実際の冷間圧延ロールで寿命が 3.5 倍に増大された。本法は外径 50~60 mm までの円筒状部品の強度を高めるのに応用される。

(本多徹郎)

柱状結晶粒をもつ Ni 基超合金の機械的性質におよぼす Hf 添加の効果

(D. N. DUHL and G. P. SULLIVAN: J. Metals, 23

(1971) 7, pp. 38~40)

Ni 基耐熱合金のクリープ破断は応力に垂直な粒界に沿う割れによつて起こる。粒界を強化するために、Bを $\sim 0.01\%$ 、あるいはCe, Mg, Zrを 0.1% 添加することが行なわれている。また一方向性凝固させて、応力に垂直な粒界をなくす方法も開発された。しかし、一方向凝固試料も凝固方向に垂直な応力に対しては、多結晶試料と同じ特性をもっている。このため、一方向性凝固試料でも粒界を強化することが必要となる。

本研究では、粒界強化作用のあるHfを 2% 添加したMAR-M200の一方向性凝固試料の縦方向（凝固方向に平行）および横方向（凝固方向に垂直）の機械的性質を調べた。

MAR-M200の組成は重量%で次のようなものである。 0.15C , 9.0Cr , 10.0Co , 5.0Al , 2.0Ti , 12.5W , 1.0Nb , 0.015B , 0.05Zr 。試験片は 0.254cm 厚さの板で、 1204°C , 2hr; 1080°C , 4hr; 871°C , 32hrの熱処理で十分焼なました後、試験を行なった。

Hfを 2% 添加すると、横方向のクリープ破断時間、クリープ伸びともに著しく増大する。一例をあげると、 871°C , 42kg/mm^2 の試験では破断時間は $15 \rightarrow 120\text{hr}$ 、伸びは $1.6 \rightarrow 9.8\%$ となる。(矢印の前の数字はHfを添加しない試料) Hf添加の効果は、 760°C , 871°C , 982°C の試験温度範囲では、低温ほど大きい。縦方向の性質は、Hfの添加の有無によつて変わらない。なおHfの添加量は $1.5 \sim 3.5\%$ の範囲が有効で、これ以下でもこれ以上でも効果は認められない。

Hfを添加しない試料は、粒界破断をするが、Hfを添加すると粒内の結晶面に沿つた破断が認められるようになる。これはHf添加によつて粒界が強化されたためと考えられるが、その機構の詳細は現在までのところわかっていない。(菊池 実)

爆発衝撃負荷、円筒(爆発)膨脹、および冷間圧下による変形を受けたインコネル600における残留欠陥構造と硬さの比較

(L. E. MURR and G. I. WONG: Mat. Sci. Eng., 7 (1971) 5, pp. 278~285)

爆発成形、高エネルギー成形あるいは高速鍛造などの技術は近年高まってきているが、これらにより動的に変形された金属の残留構造および性質はほとんど知られていない。とくに爆発変形された金属や合金の構造と、冷間圧延のような通常の静的変形されたものとの比較は、わずかしか試みられていない。本研究は、通常の低速変形として冷間圧下、またほとんど無視しうる程度のひずみしか生じない高速変形として爆発衝撃負荷について、インコネル600 ($76\%\text{Ni}$, $16\%\text{Cr}$, $7\%\text{Fe}$)の残留欠陥構造におよぼす高速変形の影響を系統的に調べたものである。インコネル600は、特殊な析出現象がなく、また変形中の相変態も予想されないために選ばれた。

爆発変形により円筒試料を膨脹させたインコネル600の挙動および構造的性質は、それと当量のひずみ量の冷間圧下を受けたものと著しくは異ならない。また爆発膨脹されたインコネルの性質が冷間圧延されたものに対して低下することは認められない。爆発衝撃負荷されたインコネル600の性質は、爆発成形されたあるいは冷間圧延されたものと多くの点で等しい。しかし 240kbar 以

上の衝撃圧力を加えた場合には変形双晶が観察された。この変形双晶は爆発成形された場合には認められず、とくに高い積層欠陥エネルギー ($>25\text{ ergs/cm}^2$)の金属には生成されないが、これは転位極-双晶源 (dislocation pole-twin sources) を活性化させる二次すべり面上の長いジョグの生成が起こらないためと考えられる。

(淀川正進)

—物理冶金—

過共析軸受鋼のレデライト状炭化物の加熱による溶解と粒界上の網状セメンタイトの析出

(F. VODOPivec: Arch. Eisenhüttenw., 42 (1971) 4, pp. 283~286)

鑄造状態の過共析軸受鋼は一般にレデライト状炭化物に代表される強い偏析を示す。この炭化物は熱間加工中に溶解し、その後の冷却中に粒界上に網状のセメンタイトとして析出するが、これらの炭化物の処理は製鋼技術上の重大関心事となつている。この論文では約 $0.98\%\text{C}$, $1.55\%\text{Cr}$ の軸受鋼について 1140°C 中32hrまでの加熱によつて鑄造時のレデライト状炭化物がどのような速度で溶解していくか、また均一化処理後のオーステナイトから $650 \sim 850^\circ\text{C}$, 2hrまでの恒温保持中にどのように網状セメンタイトが析出してくるかを光学顕微鏡の組織観察によつて調べている。著者による結論はおおよそ以下のとおりである。

まずレデライト状炭化物の溶解状況を加熱時間に対する炭化物の個数、面積率、大きさの変化として調べた結果、1) レデライト状炭化物の溶解速度は比較的早く、たとえばわずか4minの加熱で炭化物粒の個数は加熱前のおよそ50分の1にまで減少すること、2) 炭化物粒の平均断面積は加熱時間に対してほぼ直線的に減少しこのことから炭化物の全体としての溶解の律速過程は、CやCr原子の拡散による均一化過程ではなく、炭化物とオーステナイトとの界面における炭化物の溶解の界面反応過程であること、などが判明した。

次に熱間圧延によつて十分に偏析を取り除いた鋼について 1170°C からの恒温変態処理を行なった結果、1) 網状セメンタイトの形成速度は網状セメンタイトの形成される下限の温度、 660°C で最も早く5min以下で析出しつくすが、この量は比較的少ないこと、2) 最も析出量が多いのは 710°C でありここでは約60%の粒界上に網状セメンタイトが見られ、その厚さも厚いこと、3) 830°C 以上の恒温保持では事実上網状セメンタイトは形成されないこと、などが判明した。(藤平昭男)

パーライトの核生成におよぼす合金元素の影響

(H. I. MALIK: Arch. Eisenhüttenw., 42 (1971) 4, pp. 287~291)

$0.8 \sim 0.9\%\text{C}$ の鋼およびこれに $2.0\%\text{Si}$, $2.15\%\text{Co}$, $1.15\%\text{Cr}$ および $0.33\%\text{Mn}$ を添加した5種類の鋼を用いて、パーライト変態における核生成速度におよぼす合金元素の影響が統計を用いた定量金属組織学的方法により調べられた。

各試料をアルゴン雰囲気中で 1000°C , 30min間オーステナイト化した後、各温度に設定した鉛浴中へすばやく移し、各時間保持した後、塩水中へ焼入れた。各試料

のパーライト反応に対する TTT 曲線が点算法により求められた。また研磨面上で測定した粒径の値から、コンピュータを使って核の3次元的分布が統計的な手法で調べられた。

核生成速度を求めるために以下の3つの方法が用いられた。第1は任意に指定した d_i よりも大きい径の粒子の総和 $\sum_{d>d_i} N_v(d_i)$ と時間との関係を $d_i=0$ に外挿することにより、このときの核の総数を求め、この値と時間との関係を示す。曲線の勾配から核生成速度を求めるものである。第2は、粒径を一定のある値に固定させ、各時間までにこの値よりも大きくなった粒子の総和を求め、これと時間との関係曲線の勾配から核生成速度を求める。ここで基準粒径として $d=5 \cdot 10^{-2}$ mm が使われた。第3は Johnson-Mehl の式を利用したものであるが、この方法はあまりにも近似的なものでこれについての詳細は省略されたが、先の2つの方法とよく一致した結果をもたらした。

以上のような実験結果から反応速度は保持温度と A_1 点からの過冷度に依存することが示され、以下の結論が導かれた。1. コパルト添加は A_1 点を上げ、パーライト形成領域も短時間側に移し、核生成速度を上げる。2. シリコンは A_1 点を著しく上げ、核生成速度を下げる。3. クロムは A_1 点を上げ、反応速度を下げ、また核生成速度も下げる。4. モリブデンは A_1 点には影響を与えないが、反応速度を下げ、核生成速度もかなり減少させる。

(脇田三郎)

Cr-Mn 鋼中の炭化物とフェライトへの Cr 分布におよぼす Mn および Mn 分布におよぼす Cr の影響についての実験

(H. KELLER, et al.: Arch. Eisenhüttenw., 42(1971) 4, pp. 293~297)

Cr-Mn 鋼では焼なましによりフェライトと炭化物中の Cr や Mn の濃度が変化することは不均一交換反応として知られている。この交換反応におよぼす組織の影響、Cr や Mn のフェライトおよび炭化物への分布におよぼす共存元素の影響および交換反応の平衡定数やエンタルピーにおよぼす共存元素の影響について調べた。

供試鋼として 0.45% C-0.81% Mn-3.32% Cr 鋼を用いて、1050°C でオーステナイト化後、一方は 675°C でパーライト組織に、他方はマルテンサイト組織にしてこれらを 675°C で 5~1000hr 焼なましした。各試料のフェライト中および炭化物中の Fe, Cr および Mn 分布は残渣の化学分析およびマイクロアナライザーで決定した。炭化物中の Fe 濃度は焼鈍時間とともに減少し、Cr と Mn は増加する。逆にフェライト中では Cr と Mn の濃度が減少する傾向にある。残渣の Debye-Scherrer 法解析により炭化物は焼鈍時間が長くなると Fe_3C から Cr_7C_3 へと変化することがわかる。

交換反応におよぼす組織の影響は、たとえばマルテンサイトでは反応が約 15hr で平衡に達するのにパーライトでは約 10 倍の 140hr を要する。これは焼もどしマルテンサイトの炭化物が微細なために拡散パスが短いことによると考えられる。

Cr および Mn の 550°C~700°C での交換反応の平衡定数を前報の Cr 鋼および Mn 鋼と比較すると Cr お

よび Mn とも、Cr-Mn 鋼での平衡定数のほうが多少高い。しかしこの差は顕著ではない。この平衡定数を絶対温度の逆数に対してプロットした直線の傾きがこの反応のエンタルピーであるが、Cr については 7.0~7.5 kcal/GA (抄録者註: GA は gr-atom のことと思われる)。Mn については 10.5~11.5 kcal/GA であり、これは Mn や Cr の共存により本質的な影響がないことを示している。

(石井友之)

鉄系マルテンサイトの組織、変形様式およびその強さについて

(C. L. MAGEE and R. G. DAVIES: Acta Met., 19(1971) 4, pp. 345~354)

鉄合金におけるマルテンサイトの組織、変形様式ならびにその強さは、合金の組成により、大きく変化することが知られている。本研究においては、これらの挙動を広い組成範囲にわたる一連の Fe-Ni-C 合金を用いて観察し、次のような結論を得た。

(1) 焼入マルテンサイトの組織は、その合金の炭素含有量が

$$C \leq 0.60 - 0.02Ni$$

(C および Ni はそれぞれ炭素およびニッケルの重量パーセント)

で与えられるときには立方晶の packet マルテンサイトになり、

$$C \geq 1.05 - 0.04Ni$$

の場合には正方晶のレンズ状マルテンサイトになる。また、これらの中間の炭素含有量のものについては、それらの組織の混合したものになる。

(2) 0.3 wt% 以上の炭素を含有するレンズ状マルテンサイトを室温で加工すると双晶が著しく生成する。一方、packet マルテンサイトにおいては炭素含有量が 0.55 wt% であつても変形双晶は観察されなかつた。

(3) すべり変形する場合の強さは炭素含有量に直線的に比例し、組織には事実上無関係である。

(4) レンズ状マルテンサイトが双晶によつて変形する場合の強さは炭素含有量にあまり依存しない。したがつて packet およびレンズ状マルテンサイトの強さは、炭素含有量が 0.3 wt% 以上になると、その差が顕著になつてくる。

(5) 高炭素 packet マルテンサイトは多数の侵入型炭素原子を含んでおり、このため、いずれの variant の双晶面ができるにしても多数の炭素原子を高エネルギーサイトに運ばなければならず、これが双晶生成の困難な原因になつている。

(宮地博文)

共析鋼中のセメントタイトの歪を加えながら球状化した場合の kinetics

(M. J. HARRIGAN and O. R. SHERBY: Materials Sci. & Eng., 7 (1971) 4, pp. 177~189)

工具鋼あるいは高炭素鋼はその製造工程中で塑性加工あるいは切削加工の容易な球状セメントタイト組織を得る必要があるが、この組織を得る工程が長時間の加熱処理を要することに大きな問題点を持つ。この論文では、この球状化工程の促進方法としての歪を加えながらの時効をとり上げ、球状化過程の促進の様相と球状化反応の律速過程とを、約 0.8% C の高純度の共析鋼について、主

に光学顕微鏡の組織観察と硬さの測定から調べている。歪を加えながらの時効は、500~700°C の温度範囲で、直径約 6 mm、長さ約 10 mm 円柱状のパーライト組織を持つ試片について、歪速度 ($\dot{\epsilon}$) 0.03~0.0003 sec⁻¹, 歪 (ϵ) 1 までの圧縮変形によつて行なわれ、比較としての無歪時効も行なわれた。得られているおもな結果は以下のとおりである。1) 歪を加えながらの時効によつて球状化反応は顕著に促進され、たとえば 700°C, $\dot{\epsilon}=0.0003$ sec⁻¹, $\epsilon=1$ の約 30 min の時効によつては、無歪、700°C の約 10hr の時効とほぼ等しい球状化組織が得られ約 20 倍の促進効果がある。2) 球状化の度合を示す値としてセメントイト粒間距離 λ をとり、種々の $\dot{\epsilon}$ について同一の温度 T と ϵ で比較すると、 $\dot{\epsilon}$ が小なほど λ は大で球状化の進行が大きいことがわかり、 λ は $\dot{\epsilon}$ と T との函数 $\lambda = -f\{\dot{\epsilon} \exp(Q/RT)\}$ で整理される。3) 一定の λ に対する $\dot{\epsilon}$ と T から反応の活性化エネルギー Q を求めると約 42 kcal/mol の値が得られ、この値から歪を加えた場合の反応の律速過程は Fe 原子の粒界などでのいわゆる短絡拡散であろうと考えられる。4) 歪を加えない場合は λ の測定が困難なため、球状化の度合を示す値として硬さ R_b をとると、 R_b は T と時効時 t 間との函数 $R_b = f\{t \exp(-Q/RT)\}$ の形で整理される。一定の R_b に対する t と T から Q は約 41.6 kcal/mol となり、この値から歪を加えない場合の律速過程もやはり原子の短絡拡散であると結論される。5) 律速過程が歪の有無にかかわらず同じであり、かつ反応速度に大きな相違を見せる理由は、歪が加わることによつて鋼中には無歪の場合よりも多量の原子空孔や転位が導入され、サブ粒界などを増加し、これらが短絡拡散の径路の数を増大させるためと思われる。(藤平昭男)

一合 金一

原子間相互作用エネルギーの濃度依存性

(D. M. LAPCHEV: Izv. VUZov, Cher. Met., (1971) 6, pp. 20~22)

正規溶液においては相互作用エネルギー、交換エネルギー $Q = ZN_0\{U_{12} - (U_{11} + U_{22})/2\}$ は組成に無関係と仮定されているが、この仮定が成立するのは熱力学的諸性質が原子分率 $N=0.5$ に関して対称である少数の溶液だけである。そこでまず直接交換エネルギーの濃度依存性を 1-2-2, 1-1-2 などの三原子対を考えて求める。この場合 $Q = \bar{X}'q_1/(\bar{X}' + \bar{Y}') + \bar{Y}'q_2/(\bar{X}' + \bar{Y}')$ と与えられる。 \bar{X}' , \bar{Y}' は 1-2-2, 1-1-2 タイプの原子対の数, q_1 , q_2 は組成の函数のパラメータ。 \bar{X}' , \bar{Y}' は零次近似では $N_1^2N_2$, $N_1N_2^2$ とおけるから $Q = q_1N_1 + q_2N_2$ 。つぎに $H_m = N_1\bar{H}_1 + N_2\bar{H}_2$ の部分モルエンタルピーを展開すると $\bar{H}_1 = H_1^0 + (\partial\bar{H}_1/\partial N_2)N_2 + 1/2(\partial^2\bar{H}_1/\partial N_2^2)N_2^2 \dots$ (5), $\bar{H}_2 = H_2^0 + (\partial\bar{H}_2/\partial N_1)N_1 \dots$ (6) を得る。他方すでに得られている式 $H_m = N_1H_1^0 + N_2H_2^0 + q_1N_1N_2 + q_2N_1N_2^2 \dots$ (7) と比較して $Q = q_1 + q_2N_1$, $q_1 = \partial\bar{H}_1/\partial N_2 + \partial\bar{H}_2/\partial N_1$, $q_2 = 1/2\partial^2\bar{H}_1/\partial N_2^2$ を得る。しかしこのような方法は正しくない。理由は 1) (7) から得られる \bar{H}_1 , \bar{H}_2 は (5)(6) と一致しない, 2) (5)(6) は GIBBS-DUHEM の式を満足しない, 3) (5)(6) は変数が零のときの展開式であるが、このときは $(\partial\bar{H}_1/\partial N_2)_{N_2=0} = 0$, $(\partial\bar{H}_2/\partial N_1)_{N_1=0} = 0$, したがって $q_1=0$ となる。し

たがって Q の濃度依存性は相互作用エネルギー U_{11} , U_{22} , U_{12} の濃度依存性の結果として現わされるべきである。 U_{11} は成分 1 の純粋状態における $U_{11}^{(1)}$ から無限希釈状態における $U_{11}^{(2)}$ まで変化する。 U_{22} , U_{12} も同様。ここでアプリアリに $U_{11} = N_1U_{11}^{(1)} + N_2U_{11}^{(2)}$, $U_{22} = N_1U_{22}^{(1)} + N_2U_{22}^{(2)}$, $U_{12} = N_1U_{12}^{(1)} + N_2U_{12}^{(2)}$ とおき、これらを二元溶液のモルエンタルピー式 $H_m = ZN_0N_1U_{11}/2 + ZN_0N_2U_{22}/2 + ZN_0N_1N_2(U_{12} - U_{11} + U_{22}/2)$ に代入すると、 $H_m = N_1H_1^0 + N_2H_2^0 + q_1N_1^2N_2 + q_2N_1N_2^2 \dots$ (10), ここで $q_1 = ZN_0[U_{11}^{(2)} - U_{11}^{(1)} + U_{12}^{(1)} - U_{12}^{(2)} + U_{12}^{(1)} - U_{11}^{(1)} + U_{22}^{(2)}/2]$, $q_2 = ZN_0[U_{11}^{(2)} - U_{11}^{(1)} + U_{22}^{(1)} - U_{22}^{(2)} + U_{12}^{(2)} - U_{11}^{(2)} + U_{22}^{(2)}/2]$ (10) から $Q = q_1N_1 + q_2N_2$ が得られる。かくして三原子対の結合エネルギーの非加算性とその線型濃度依存性が Q の濃度依存性が求まった。

Au-Cu 固溶体に適用してみると、 $q_1=11800$, $q_2=29300$ joule のとき、 ΔH , $\Delta\bar{H}_{Au}$, $\Delta\bar{H}_{Cu}$ の実測値と理論値はよく一致した。ただ $N_C^n=0.8\sim 1.0$ では一致しなかつたが、これは U_{Au-Cu} の濃度依存性が、この領域では線型でないためと思われる。(小林三郎)

—その他—

英国における発電用材料技術

(L. M. WYATT: Mat. Sci. & Eng., 7 (1971) pp. 237~267)

英国の原子力発電はガス冷却炉が中心である。マグノックス炉の燃料は金属 U を使うが、これは結晶粒を細粒にする必要があり、Al, Fe を合金化すると効果がある。Al, Fe はさらにスウェリングを防ぐ効果もある。燃料被覆材の Mg 合金は、Pu の拡散を防ぐために 0.5% の Al を加える。新型転換炉の燃料被覆材にはステンレスを用いるが、Cr を 20% に上げ、Ni を 25% に上げる必要がある。高温の CO₂ の酸化に対しては 9%Cr 以下の合金鋼では Si が効果的である。He を使う高温ガス炉は、ステンレスの粒界の急速な酸化、He 中でのクリープ強度の低下が問題となる。

ボイラ用材料として、給水加熱器管にはキュープロニッケルが使われていたが、超臨界圧ボイラでは炭素鋼のほうがよい。しかし、条件によつてはこれでは不足で、溶接性のよい合金鋼が開発されつつある。耐食性と高い高温強度が要求される部分には、オーステナイトステンレス鋼が使用されるが、応力腐食が問題となる。Ni の添加は、S を含む雰囲気の高温腐食に不利で、ときには 18-8 ステンレスが 2 $\frac{1}{4}$ Cr-1Mo 鋼より劣ることがある。高温強度の点ではボイラ鋼管材料に 1Cr- $\frac{1}{2}$ Mo 鋼が広く使われていたが、高温部では 2 $\frac{1}{4}$ Cr-1Mo, 9Cr-1Mo, 12Cr あるいはオーステナイト系の AISI 316, Esshete 1250 などにとつて代られる傾向にある。溶接の点では厚肉材料に問題が多い。失敗例として、たとえば Ducol W30 製のボイラドラムが応力除去焼鈍時に見えないところに割れを生じ、そのため最終の水圧試験で破壊したことがある。主蒸気管材料には強度が高く経済的な $\frac{1}{2}$ Cr- $\frac{1}{2}$ Mo- $\frac{1}{4}$ V 鋼が広く使われている。しかし、この材料の溶接はクリープ強度が低い 2 $\frac{1}{4}$ Cr-1Mo 鋼を使わざるをえない。Rex 500 の場合も溶接棒に 2 $\frac{1}{4}$ Cr-1Mo 鋼を使うが、母材と溶接金属の境界で割れを生ずることがある。さらに高いクリープ強度が要求される場合はオース

テナイト鋼を使うが、フェライト鋼との異材継手におけるCの移動を防ぐために $2\frac{1}{4}$ Cr-1Mo-Nb 鋼で防止層を作り、溶接棒としてはフェライト量を調整した Mo 入りオーステナイト鋼を使っている。

タービン用の大型鍛造材には化学成分とともに真空溶

解などの溶解法が重要であり、エレクトロスラグ再溶解法も有望である。コンデンサー管材料としては水質汚染のため最もきびしい条件では Ti がよい結果を示し、ステンレスも有望だと思われるが、英国ではまだ成功していない。
(木下和久)