

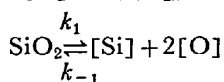
抄 録

—製 鉄—

シリカの還元反応速度について I

(M. G. EROHBERG and H. LEYGRAF: Arch. Eisenhüttenw., 41 (1970) 6, pp. 501~508)

固体の純 SiO₂ と炭素飽和のニッケル、銅および鉄の融体との反応に関する実験により、SiO₂ 還元機構の検討を行なった。実験温度は 1410~1710°C の範囲とし、反応速度の追跡は SiO₂ と炭素の反応により発生する CO ガス量の測定によった。熔融金属中の炭素と SiO₂ との反応の機構には熔融金属中に溶解している酸素 [O] の移動が重要な役割を果たすとの仮定をたて、[O] の移動距離を変える実験方法を考案した。具体的には固体 SiO₂ の形状を変えることにより、SiO₂-メタル界面とメタル-ガス界面の間に存在する熔融金属中の [O] 移動距離を変化させた。SiO₂ の還元反応では SiO₂ が熔融金属中の [Si] と熔融金属中の [O] とに解離する反応：



が SiO₂-メタル界面で起こることに注目し、次の反応速度式を導いた。すなわち、

$$v = k_1 \left(1 - \omega^2 \frac{C_{\text{Si}}}{(K)} \right)$$

ここに、 k_1 : 反応速度定数、 ω : SiO₂-メタル界面での酸素濃度、 C_{Si} : メタル中 Si 濃度、 (K) : k_1/k_{-1} 、である。

上の反応速度式から、SiO₂-メタル界面での [O] 濃度が増加すると逆反応の寄与が大きくなり SiO₂ 還元速度が低下することが明らかである。この SiO₂ メタル界面における [O] 濃度は熔融金属中の [O] 移動距離に依存し、移動距離が長くなるとその濃度は高くなる。[O] 移動距離が小さくなり [O] 移動の影響が無視できるようになると反応は化学反応律速となり、単位界面積あたりの反応速度は固体 SiO₂ の形状に無関係に一定値となることが明らかとなった。速度定数の温度依存性については $k_1 = 2 \cdot 2 \cdot 10^9 \exp(-92000/RT)$ を得た。そのほか熔融金属中の Si 濃度の影響およびガス圧力の影響についても検討した。(図 : 8, 表 : 5) (樋谷暢男)

シリカの還元反応速度について II

(M. G. FROHBERG, et al: Arch. Eisenhüttenw., 41 (1970) 6, pp. 209~513)

前報にひきつづき、本報では熔融スラグと炭素飽和溶鉄の反応による SiO₂ の還元速度を、反応の結果発生する CO ガス量の測定により検討した。スラグは CaO-Al₂O₃-SiO₂ 三元系で、SiO₂ 含有量は 35~65% の範囲である。溶鉄量は 15~20 g、スラグ量は 5~7 g とし、スラグ・溶鉄界面積は 2.2cm² である。温度水準は 1400~1630°C で、さらに、反応系のガス圧力を 0.1~400Torr の範囲で変化させ、ガス圧力の反応速度に対す

る影響も検討した。

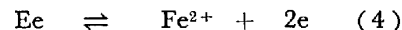
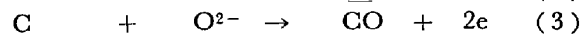
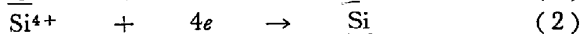
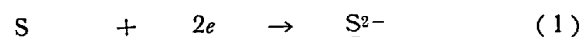
実験結果として 3 つの特徴が認められた。第一に、スラグ中の SiO₂ 含有量の増加とともに、反応速度は大きくなるが、SiO₂ 含有量がある値以上になると反応速度は低下する。第二に、ガス圧力の上昇に伴い反応速度は低下する。第三に、溶鉄中の Si 濃度の増加とともに反応速度は低下する。

以上の現象に関し以下の考察を行なった。すなわち、SiO₂ 還元速度はスラグ中の SiO₂ の活量のみではなく、粘性にも依存する。SiO₂ 含有量の高いスラグを用いた際の反応速度が小さい原因はスラグの高粘性にある。CO ガス圧力の上昇による反応速度の低下は、CO ガス圧力の上昇により平衡位置からの偏りの大きさが変化するためではなく、反応の結果生じた CO が気泡に成長しがたく、したがって、スラグや溶鉄の攪拌が弱まることに起因する。溶鉄中 Si 濃度の増加による反応速度の低下は、Si 濃度の増加が酸素濃度の低下をまねき、スラグ-メタル界面あるいはガスメタル界面での酸素濃度勾配が小さくなることに起因する。以上、SiO₂ 還元においては、とくに物質移動現象が重要な役割を果たしていると考えられる。なお、解析の結果得られた見かけの活性化エネルギーは 83~94 kcal/mol であった。(図 : 6, 表 : 1) (樋谷暢男)

炭素飽和溶鉄-溶滓間の S 移行に関する研究

(A. NILAS and M. G. FROHBERG: Arch. Eisenhüttenw., 41 (1970) 10, pp. 951~956)

脱硫反応に伴う S, Si, C, Fe などの動きは以下の式で表わされる。



(1), (2) のカソード反応は脱硫および SiO₂ の還元反応、(3) のアノード反応は CO ガスの発生反応を表わす。

(2) 以下の反応速度は (1) の反応にともなう生ずるメタルおよびスラグ間の電位差の影響を受けるという反応モデルと絶対反応速度論をもとに、前報 (同誌, 41 (1970) 5~10) で導出した速度式を、本報告で実験的に検討した。

CaO-Al₂O₃-(SiO₂) 系スラグと Fe-S-C 溶鉄間の S の移行過程を、スラグおよびメタル双方の元素分析、CO 発生量の測定重量変化の測定などにより追跡し、S の移行速度におよぼす C 濃度ならびに Si, Mn, Ti など酸素との親和力の強い元素の添加の影響を調べ反応モデルの妥当性を検討した。反応温度は熟天秤の実験で 1520°C、ほかは 1600°C であった。

本実験では脱硫反応はスラグ-メタル界面における電荷受授の電気化学反応律速と考えられる。SiO₂ の還元

反応が進行する場合は(1)の脱硫反応は遅くなる。Mnは1%程度の添加では影響があまりないが、3%添加すると、初期にMnのアノード反応が急速に進行し、(1)および(2)の反応速度は著しく加速される。(1)、(2)反応の進行およびMnのスラグへの蓄積量の増大の結果、次の段階でMnOの還元反応が始まり、(1)、(2)の速度は急激に低下する。Tiも2%程度の添加により(1)、(2)の反応を促進する。Tiの場合、アノードからカソード反応への逆転は起きていない。これらの反応過程はすべて提起された反応速度式により定性的に理解することができた。(徳田昌則)

高炉用熱風炉での脈動燃焼

(J. Dixon, et al.: JISI, 208 (1970) 11, pp. 978~981)

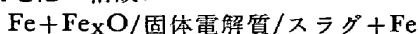
Appleby-Frodingham Steel 会社の高炉「Queen Victoria」の熱風炉は1966年12月の改修後に激しい脈動燃焼が生じた。その熱風炉の公称仕様は次のごとくである。全高29.8m、径6.89m、燃焼室径1.93m、燃料ガス流量11.8m³/sec 脈動燃焼の原因を解明するために、各部の圧力変動測定および模型実験を行なった。変動の大きさはガス管で3.89~9.83 KN/m² (1 KN/m²=4.57H₂O)、空気管は空気を遮断弁前で11.1 KN/m²、振動数は8.2 Hzであった。装置の共鳴振動数は計算値で燃焼室7.7 Hz、ガス管8.3 Hzである、¹/₂₀の環状ガーナー模型実験によつて燃焼状態を観察した結果、ガスと空気の混合条件により共鳴振動の発生が左右されることがわかった。結局、ガスと空気を燃焼室内部に至るまで分離して導入し、燃焼室内で混合させると火炎が安定し共鳴振動が生じないことが明らかになった。

実際の燃焼パーナーの改造は、まず、ガスと空気を迅速に混合させるべく、空気吹込管に渦巻翼を取付けたが、結果的には燃焼室内の圧力変動幅が22.4KN/m²と逆に増大し失敗であった。したがつて、つぎに、混合を緩慢に進行させるべく、空気吹込管を燃焼室内部まで導入し、先端を「えび管」として、燃焼室の軸方向に空気を吹込む方式にした。この結果、公称仕様の燃料ガス流量以上の13.4m³/secまでガス量を増量しても共鳴振動は発生しなかつた。「えび管」にはステンレスを使用することにより高炉1台を耐用できると考えている。なお、ドーム部でのガス分析によつて、このパーナー使用時には、ガスは燃焼室内で完全燃焼していることが確認された。さらに、その後、燃焼室内にレンガ積によるガスと空気の仕切壁を設置する方法や、前述の「えび管」の曲部に分流板を設ける方法などが考案され、後者はWorkington Iron & Steel Co. の熱風炉で採用され成功している。(田村栄)

濃淡電池による SiO₂-CaO-FeO 系の 700~1050°C における FeO の活量の測定

(B. INDYK and H. B. BALL: JISI, 208 (1970) 11, pp. 1015~1020)

酸素濃淡電池を利用して固体の SiO₂-CaO-FeO 中の FeO の活量を測定した。試料の組成範囲は SiO₂ 30~50%, CaO 0~70%, FeO 0~70% の範囲でメタシリケートとオルソシリケートの間に入る部分である。酸素濃淡電池の構成は



で、固体電解質は ZrO₂-MgO である。この電池の起電力から次の式で FeO の活量を計算する。

$\log_{10} a = -1.0082 \times 10^4 E / T$, ここで a は FeO の活量, E は起電力 (V), T は温度 (°K), である。

使用した試料は、所定組成のものを溶解して作成し、これを粉砕して鉄粉と混ぜてタブレットにしたものである。雰囲気は超高純度アルゴンであるが、アルゴンと試料の直接の接触をできるだけ避けるため、試料の不要な面は白金でカバーした。500~1050°C で実験を行なったが、700°C 以上でのみ安定したデータが得られた。

等活量線図から3元素状態図を作つたが1050°C で得られた結果は、一部をのぞいてすでに得られた状態図に一致した。従来の状態図と異なる点は、①オリビン固溶体、ウスタイト、Ca₂SiO₄ とウスタイトの固溶体、の3つの固溶体相が共存する S 点が少し位置をずらしたこと、②従来存在するといわれていた Wc 結合および BA 結合が観測されなかつたこと、③従来存在が不確実だつた化合物 CaO·FeO·SiO₂ の存在が観測されたことである。1000°C の状態図は1050°C と大差ない。950°C 以下の状態図は1000°C 以上の状態図と大きな差がある。すなわち、化合物 CaO·FeO·2SiO₂ および 2CaO·FeO·2SiO₂ があらわれる。この温度範囲での従来の状態図は、700°C におけるものが1例あるが、この状態図と本研究で作つた状態図はよい一致をしている。

(雀部実)

高炉プロセスの現況と発展の見通し

(Von G. HEYERT, et al.: Stahl u. Eisen, 90 (1970) 21, pp. 1137~1146)

高炉製鉄法の発展はその向流原理にもとづく炉内反応の優位性をより高めていくことによつて得られるが、装入物品質と炉の形状寸法の点から律速になる点を考察した。向流反応の度合い、あるいは炉の出鉄能力は単位炉床面積当りの燃料消費量で表わされる。単位炉床面積当りの出鉄能力は現在の最大値 68 t/day, m² から近い将来 85 t/day, m² になることが予想される。燃料比は 470 kg/t, pig が妥当な値として予想され、液体またはガス燃料の吹込添加によりコークス比は 400kg/t, pig くらいに下がる。このような状況では 14~15m の炉床径をもつ高炉で、日産 15000 t の鉄生産が期待できる。

操業および設備設計の進歩によつて、近い将来大型高炉で風熱 1350°C、酸素富化 30%、炉頂圧 1.5 気圧の操業条件が具体化されるだろう。

高炉プロセスの経済性は鉄生産コスト、とくに設備投資額と燃料コストに支配されるが両者とも情勢は厳しくなつてきている。石炭業界ではあらゆる合理化案を具体化して、コスト低下を図らねばならない、新しい炭鉱開発によつて出炭量を増加させることも、その際きわめて効果的であろう。大型化による高炉の生産コストの低下は魅力的で、炉床径を 9 m から 14 m に大きくすることによつて 23~28% の低下が可能である。また初期設備投資額も 20~30% (鉄鉄トン、年当たり) 低下する。

コークスと液体や気体燃料の価格差が著しい場合には直接還元プロセスが成立することも十分考えられる。また酸素設備をもつ高炉設備のコンビナートの一貫として、一定の条件下で直接製鉄と電気炉の組み合わせが普

及することも考えられる。

(平谷達雄)

重油吹込量および送風温度のステップ入力に対する高炉の動的挙動

(D. BÜLTER and MATTHEIS: Stahl u. Eisen, 90 (1970) 22, pp. 1189~1196)

炉床径 6.5 m, 内容積 880 m³ という。比較的小型の高炉で、重油吹込量と送風温度変化に対する過渡応答を、知るために、これらの送風条件に、ステップ変化を与えた後の高炉の熱の熱的挙動を追跡した。

この高炉は、通常、焼結鉄 95%, 送風温度 1250°C, 重油比 60~70 kg/t, スラグ比 900 kg/t で操業されており、トーマス鉄を吹製している。試験操業において、送風温度は 1120°C から 1260°C, また重油吹込量は 25 g/Nm³ から 42 g/Nm³ へと変化させた。これらの変化が、溶鉄および溶滓に影響を与えるのは、非常に遅く、送風温度上昇後 5 hr を経て、溶鉄および溶滓は加熱され始め、Si, Mn の還元が促進される。そして、16 hr 後に、新しい定常状態に達する。重油増量の場合にも、5 hr 後に、Si, Mn は上昇し始め、定常値に達するのに、24 hr を要した。

物質バランスによれば、過渡状態において、炉内の炭素/酸素は、反応生成物の炭素/酸素より高く、炭素の蓄積を示し、また、送風条件変更により増加した熱エネルギーの供給は、炉下部の加熱に、有効に作用し、溶鉄および溶滓の加熱、Si, Mn の還元を容易ならしめている。しかし、Si 濃度の増加量を等しく考えた場合、溶鉄の温度上昇は、送風温度上昇によるよりも、重油増量によるほうが、はるかに著しい。溶融帯が上方へ移動し、その部分に、かつて存在した焼結鉄がコークスに置換される現象は同様に起こるが、シャフト部に設置された 2 本の水平ゾンデの実測によれば、重油増量の場合には、還元域は上方へ移動するが、送風温度上昇の場合には、ウスタイトの還元域が、ほぼ固定されている。したがって、前者の方が、炉内温度分布は、より高温側に移動しており、上記の差異を生じる原因となっている。

(近藤幹夫)

高炉充填層を通る流れについて

(J. RADESTOCK and R. JESCHAR: Stahl u. Eisen, 90 (1970) 22, pp. 1249~1255)

高炉を充填層とみなし、充填層内のガスの流れを数式化し、この数式を解いて高炉内の圧力分布、ガス流速分布に及ぼすレイノルズ数、装入物の粒度分布などの影響を調査した。

充填層内の流れでは、ガス流の慣性力は、圧力、摩擦力に比べて無視しうるほど小さいので、ガスの運動方程式は、圧力と摩擦力の平衡から得られる。摩擦力は、S. ERGUN の示した充填層における圧力損失の式から求めた。この運動方程式をガス流速について解き、得られたガス流速を連続の式に代入して充填層内の流れの方程式を求めた。

FORTRAN による計算プログラムを作成してこの方程式を解き次の点を明らかにした。

- (1) 流れは羽口より上シャフト半径の高さでほぼ垂直な平行流になる。
- (2) 非圧縮性流体で粒度分布のない均一な充填層に

ついて、羽口直前の部分を基準としたレイノルズ数 (Re) が著しく小さい場合 ($Re=10$) と大きい場合 ($Re=10000$) を比較すると、後者のほうが全圧力損失に占める羽口付近の圧力損失の割合が大きくなる。

(3) 圧縮性流体で均一な充填層の大きい Re の場合には、入口圧力と出口圧力の比が変わっても層内の流線は変化せず、また羽口付近の圧力勾配は、非圧縮性流体の場合より小さい。

(4) 層内に装入物の粒度分布が存在する場合には、その粒度分布に応じて流線が均一な場合から片寄る。この片寄り Re の小さい場合のほうが大きい。

(5) 充填層内に高炉内と同様な V 字形の周期的な粒度分布がある場合には、この粒度分布と同じ周期で流線がうねりを示す。

(6) 羽口前にレースウェイが存在するとき、境界条件が同じならば圧縮性の高 Re 流れとポテンシャル流れはほぼ一致し、後者は前者の有効な近似となる。

(福武 剛)

スラグ中の FeO の還元速度とその機構

(F. FUN: Met. Trans., 1(1970) 9, pp. 2537~2541)

本研究は、1650°C にて FeO 濃度の高い塩基性スラグをグラファイトで還元したときの還元速度を検討したものである。スラグの組成は $CaO/SiO_2=1.2\pm 0.3$, Al_2O_3 2% 以下、FeO は Fe 換算で 10~40% である。スラグをマグネシアルツボ中で溶解し、これに黒鉛棒を浸漬して還元を行なった。溶鉄上にスラグを置いて実験したので、ウスタイトの組成は $Fe_{0.98}O$ である。したがって、反応式は、 $Fe_{0.98}O + C = 0.98Fe + CO$ で示される。

鉄の生成速度 Q は FeO の減少速度に比例するので、スラグ中に残留する FeO 濃度 (C) を時間ごとに分析し、 $Q=8.25 \times 10^{-6} C^{1.77}$ (g-aton/min·cm²) の式を用いて計算した。本研究よりも低い温度で行なわれている他の研究者の研究結果も利用することにより、スラグ中の Fe 濃度と反応次数の関係を計算すると次のとおりである。

$$\begin{aligned} C < 1.5\% \text{ のとき,} & \quad Q \propto C \\ 1.5\% < C < 10\% \text{ のとき} & \quad Q \propto C^2 \\ 10\% < C < 50\% \text{ のとき} & \quad Q \propto C^{1.77} \end{aligned}$$

還元速度の律速段階をスラグ中の分子拡散と仮定して計算すると、計算による反応速度は実測値よりも数桁小さな値となる。一方 $FeO + C = Fe + CO$ の反応により生成した CO の気泡がスラグと $FeO + CO = Fe + CO_2$ の反応を生じ、さらに CO_2 がグラファイト壁で $C + CO_2 = 2COFeO$ の反応を生ずるとした場合の CO_2 がグラファイトと反応する反応速度を律速段階と仮定して計算した反応速度は、全実験範囲にわたり実測値より数桁大きい。この化学反応律速を仮定して計算された反応速度は、きわめて高い FeO 濃度のところでは実測値に近づく傾向にあるが、反応次数が異なる。いずれの仮定も反応機構を説明できないが、SHAVZIN らが FeO 濃度の高いスラグでは気泡の発生が著しいことを報告していることから、気泡の発生と移動に伴う反応物質、生成物質、熱の対流などによる移動が重要な因子であると考えられる。

(雀部 実)

高炉付属機器の設計上の改善について

(I. M. ELINSON and A. E. SUKHORUKOV: *Stal in Eng.*, (1970) 5, pp. 346~350)

高炉付属の各種機器について、ソ連邦で実施している研究、実験結果を報告する。炉頂装入機構としては、従来の二重ベル機構を改善し、材質の熱的歪を防ぐために水冷のベル・ホッパーを考案した。ベルによる装入実験の結果、十分に事前処理された装入物の場合必要最小限のベルストロークは 550 mm であり、この結果ベルストロークを 750 mm から 600 mm に変更した。ストロークの減少により、装入物分布の制御が容易になりベルのゆれによる変形が防止でき、ガスシールも完全となった。ベル駆動機構の容量も減少可能となった。また駆動機構としてチェーンなどの網状の機構がないほうがすぐれている。熱風炉の送風弁に 300~400 mm φ のパイプを取り付けることにより、熱風炉切替時の冷風圧変化を小さくした。熱風の温度制御を正確に行なうためには混合冷風弁の直径を小さくする。1600 mm φ の送風弁を取り付けることにより、圧力損失を小さくすることができる。熱風弁の改良点としては、冷却水の給水取付口をフレキシブルにし、弁板の厚さを増し、かつ弁座と弁板の接触面を広くして、シールと耐応力を完全にした。給水管と弁箱の継ぎ目は二重のシールを行ない、かつ不活性ガスで冷却した。羽口送風管の機構については、ブローパイプなしのツワイヤーストックを作り、羽口交換の機械化を試みた。この場合、交換作業は単なる往復運動となる。摺合せ部分は水冷した。熱膨張を吸収する伸縮管も効果がある。鑄床作業の機械化の方法として、炉体の円周方向および半径方向に移動可能な高架クレーンを設置した。排銹滓処理機器としては、高さの小さいマッドガン、電気駆動方式の開孔機の試作がなされた。溶銹樋の改良は、振り樋、傾注樋などについてなされている。(丸島弘也)

実操業高炉において装入物の還元中に生じる相変化

(V. N. MURAV'EV, et al: *Stal'*, (1970) 8, pp. 683~687)

高炉を直接冷却して採取した試料について還元反応により生じる鉱物相の変化が調べられた。対象とした試料は種々の焼結鉱、ペレット、鉱石であり高炉における装入物のおかれた物理的状況に応じて3つのゾーン(A: 固体状態にある装入物 B: 軟化した装入物と第1期スラグ生成 B: 独立した液相)に分類して検討されている。

装入物が固体状態にあるところでは鉱石のウスタイトおよび金属鉄の還元は固相のまま進行する。そしてシャフトの軟化帯においてようやく溶融鉄として終了する。装入物中の酸化鉄の還元過程はヘマタイト→マグネタイト→ウスタイト→金属鉄の段階で進行するが、気孔の発達した焼結鉱やペレットは塊の全体積にわたって一時にウスタイトまで還元され(いわゆる均一反応モデル)、きわめて緻密な鉱石では周囲から中心に向かつてトポケミカルな進行を示している。石英を多く含むような鉱石では還元過程はヘマタイト→マグネタイト→ウスタイト→金属鉄→鉄の珪酸塩→マグネタイト→ウスタイト→金属鉄のように進行する。

一方、還元が進み、また装入物が高温部に移動してくると焼結鉱やペレット中のシリケート・ボンドが軟化し、酸化鉄以外の鉱物相も変化してくる。シリケート・ボンドの構成鉱物-フェロ・モンテセライト-は軟化のさい鉄を含んだガラスとヴォラステナイトに分解し、ガラス質のシリケート・ボンドは酸化第1鉄の含有量を増してくる。還元時に変化しないダイカルシウム・シリケートはそのまま溶融物に移行することがわかった。(図2, 写真3)

(嶋村鏝郎)

高炉送風羽口の気密性の自動監視システム

(K. I. Korov, et al.: *Stal'*, (1970) 9, pp. 777~779)

Petrovsk 名称工場では、高炉送風羽口の焼損を発見するための自動監視システムの開発を行なってきたが、本論文はその開発装置について述べてある。

これまでに提案された高炉送風羽口の気密性の監視装置ならびにその方法は、構造上の欠陥と大きな時間遅れをもつもので、かつ連続的な監視を保障するものではなかった。

Petrovsk 名称工場で開発した装置は、検出器を高炉の羽口近傍取に付けられる比較的小型のもので、その検出器は共通の底を有する径 159 mm の円筒形の内部ケースと半円形の外部ケースを組み合わせた容器から成っている。これらのケースの中に仕切壁が置かれ、2室に分割されている。外側のケースの上面は開放状態で、底部には溝孔が設けてある。内側のケースの上面は蓋で覆われ、その下方側面に羽口と連結する 39 mm 径の接続管が取付けてある。羽口冷却水は全部この検出器の容器内を通過するようになっており、その際、検出器の内部ケース内の上部が、流水の作用で真空状態になるよう工夫されている。

羽口の焼損時には、検出器を通過する流水中にガスが存在し、検出器 ガスキャンパーの真空度が変化するので、その真空度の変化から羽口焼損の状況が推測できる。この圧力変化は付属する気体力学的パルス信号を電気的パルス信号に変える変換器を介して、記録計に連続的に自動記録される。この自動監視システムには冷却水の測温系も含まれており、個々の羽口の熱的状態の監視も出来るようになってきている。このシステムは実際の使用結果から、-30~100°C の範囲の周囲媒体温度の影響を受けないことが確認されている。

最近では、Ukraina の高炉 28 基がこのシステムを羽口に装備し、操業を行なっている。なおこのシステム全体の価格は 35 000 ルーブル以下であるが、これを装備した炉の経済的効果は、1 炉あたり 50 000 でルーブルに達している。(鈴木吉哉)

— 製 鋼 —

溶融鉄マンガン合金中でのシリカおよびシリカを含む酸化物の還元反応

(H. ABRATIS: *Arch. Eisenhüttenw.*, 41 (1970) pp. 909~915)

Quarz と Schamotte (20 mm φ × 60 mm) の試料を、0.5~2.0% の Mn を含む溶鉄 (600 g) 中に温度 1550~1680°C で 40 mm 浸漬して、溶鉄中の合金成分 (Si

と Mn) の時間変化から、シリカとシリカを含む酸化物の溶融鉄合金によるシリカの還元反応速度を研究した。実験温度と試料の回転速度範囲 (0~570 rpm) 内では、Mn の初期濃度によつてシリカの還元反応速度が変化した。2種類 (Quartz と Schamotte) の酸化物において、この還元反応速度は、次式のように時間と直線関係を示した。 $\log(C_s^1 - C)/(C_s^1 - C^0) = 1/2 \cdot 3 \cdot K_{\text{eff}} \cdot A/V \cdot t$, C_s^1 : Si (or Mn) の平衡濃度, C : Si (or Mn) の bulk の濃度, C^0 : Si (or Mn) の初期濃度, K_{eff} : 有効反応速度定数, A : 反応界面積, V : 溶鉄の体積, t : 時間

また、反応速度は試料の回転速度約 10cm/sec までには変化がなく、それ以上の回転速度では回転数の対数と直線関係を示し、Quartz と Schamotte で等しい反応速度定数を示した。したがつて、溶鉄流速と反応速度との関係から、反応の速度は相境界の反応ではなく、物質移動が支配的であると考えられる。反応の活性化エネルギーとして、実験範囲内で最大値 18kcal/mol を得たが、この値は Quartz と Schamotte の還元反応が溶鉄層の拡散律速であることを裏付けると考えられる。もし反応の進行に伴つて生成する溶融珪酸塩層の拡散律速であるとするならば、反応の活性化エネルギーは 40~90 kcal/mol となるはずである。その上、後者の場合には、生成する珪酸塩の様々な構造特性のために物質移動係数が種々異なつてくると考えられる。ここでは、実験より求めた物質移動係数から溶鉄側の境膜の厚さを算出した。また、一応用例として、同様の推論を行なつて溶融鉄を鑄込む際の Schamotte 製耐火物の消耗速度を算出した。1%Mn の溶鉄では、この理論から消耗速度が 6 mm/min となるが、この値は実際の鉄鋼生産現場の値と一致する。(世良田勝彦)

溶鉄および溶融 Ni のプラントル数

(K. W. LANGE: Arch. Eisenhüttenw., 41 (1970) 10, pp. 965~967)

自然対流または強制対流のある状態における溶融金属の熱伝導の研究に無次元数としてのプラントル数を求めることはきわめて重要である。著者は多くの文献から計算によつて溶鉄については溶融点~2000°C、溶融 Ni については溶融点におけるプラントル数 Pr を導出した。溶融金属で Pr は 0.005~0.05 の間にあるとされ、溶鉄の Pr は 0.01 以上であるといわれるが基礎的研究は見当たらない。

Pr は動粘度係数 ν と熱拡散率 a の比で求められる。熱拡散率 a は熱伝導率 λ と溶融金属の密度 ρ と溶融金属の比熱 C_p の比として $a = \lambda/(\rho \cdot C_p)$ で示される。

溶鉄の比熱 C_p については比較的多くの測定例があり最高 2000°C までの 11 の報告された値を検討した結果 1536°C および 2027°C で 10.5 および 10.70 cal/(g-atom deg) が採用された。

同様にして熱伝導率 λ は 1536°C および 2027°C で 0.097 および 0.105 cal/(s·cm·deg) が採用された。

粘性については通常粘性係数 η が測定され $\eta = \rho \cdot \nu$ の関係にあり $Pr = \eta \cdot C_p / \lambda$ で求められる。粘性係数は 13 の測定者の結果を検討した結果 1536°C および 2027°C で 5.51 および 5.87 c·poise が採用されこのときの粘性の活性化エネルギーは 10.5 kcal/g-atom で

ある。

このようにして得られた Pr は 1536°C, 1600°C および 2000°C でそれぞれ 0.107, 0.095 および 0.055 である。

鉄と週期的に同族である Co, Ni についても同様の取扱いが可能のはずであるが残念ながら熱伝導率または熱拡散率の測定値が見当たらない。ただ Ni については 1500°C における λ が得られているので溶鉄との関係から外挿して溶融点における λ を求め、溶融点における Ni の Pr として 0.03 が得られた。(大井 浩)

交流エレクトロスラグ溶解中の硫黄の挙動

(C. K. COOPER and D. A. R. KAY: JISI, 208 (1970) 9, pp. 856~859)

最近真空アーク溶解に代わる溶解法であるエレクトロスラグ溶解に関する研究が盛んになつてきたが、本研究は初期スラグ組成および溶解雰囲気がエレクトロスラグ溶解における脱硫に及ぼす影響について考察したものである。

電極としては 0.13 S, 0.14 C, 1.34 Mn, 0.18 Si, <0.005 Al を含む快削鋼 (EN 7 a) を使用し、これを 20V で 450A の電流で溶解して溶解後のスラグ中、インゴット中の S 量を分析することによつて S の挙動を調べた。初期スラグの組成は CaF₂-CaO で、CaO の量は 0, 10, 20, 30 wt% に変化させた。また、溶解雰囲気は大気中、アルゴン ($P_{O_2} \approx 0.1 \text{ KNm}^{-2}$) 中、99:1 CO/CO₂ 中の 3 種類である。

溶解雰囲気の違いによる影響は次のごとくである。すなわち、アルゴン中溶解は大気中溶解とは大差なかつたが、99:1 CO/CO₂ 雰囲気では電極の酸化とスラグ中の鉄酸化物の蓄積が起つた。

初期スラグの塩基度は脱硫作用に影響を与え、塩基度が高くなるにしたがつて脱硫が促進された。ここで次式

$$\Delta S = S_T - (S)_C - (S)_S - [S]_T$$

ΔS : 雰囲気中への S 損失, S_T : 全 S 量,

$(S)_C$: slag cap 中の S, $(S)_S$: slag skin 中の S,

$[S]_T$: インゴット中の全 S 量

によつて雰囲気中への S 損失を求めると、酸素分圧が低い CO/CO₂ 雰囲気中ではほぼゼロであるのに対し、大気中ではスラグの塩基度が高くなるにしたがつて S の損失 (おそらく SO₂ としてであろう) が顕著になる。また熱力学的データと平衡定数を導入して 1700°C と 1500°C における $C_s^1 = (\text{wt}\% S)(P_{O_2}/P_{S_2})^{1/2}$ を調べたところ、1700°C での C_s^1 は同温度における平衡条件から予想される値の $1/2 \sim 1/6$ であり、これらの値は 1500°C の場合の平衡条件と一致した。このことからスラグ・金属の有効界面での温度は、スラグの温度を測定して得られた値よりかなり低いことが予想される。

(中村皓一)

酸化性ガスによる溶融 Fe-C の脱炭機構

(D. N. GHOSH and P. K. SEN: JISI, 208 (1970) 10, pp. 911~916)

本研究の目的は、酸化性ガスによる溶融 Fe-C の脱炭速度を測定し、その機構を解明することである。試料重量は 500 g, ルツボは内径 4 cm ϕ のマグネシア製である。炉の発熱体は黒鉛で測温は光高温計で行なつた。実

験温度は 1550°C ~ 1700°C である。ガスは浴表面上 10 cm の高さから 1 l/min の流量で吹付けた。試料は所定温度まで A 雰囲気中に保持され、所定温度到達後 A-O₂ あるいは N₂-O₂ 混合ガスを吹込み、10 min 隔でサンプリングを行ない、浴内の組成変化をしらべた。炭素は燃焼法で、酸素は真空溶融法で分析した。実験結果は次のとおりである。①すべての測定を通じ 1.3~0.3% の炭素濃度範囲で C% は時間に対し直線的に減少した。②その速度定数は温度とともに増加し、10% O₂-90% A 混合ガスによる場合、見かけの活性化エネルギーは 29.4 kcal/mol であった。③浴内の酸素濃度は炭素との平衡値より常に一定量だけ高く、それは温度によらない。④ 10% O₂-90% N₂ 混合ガスの脱炭速度は O₂-A 混合ガスにくらべて小さく、活性化エネルギーは 36.7 kcal/mol であった。⑤脱炭速度は P_{O₂} に依存するが、その関係は直線にはならない。反応機構の解析は次の通りである。①脱炭速度が炭素濃度に対して 0 次であることとガスの種類を変えると脱炭速度が変わることから、浴内の炭素の移動は、律速過程ではない。②実測値より計算される物質移動係数がガスの線速度にくらべて小さいので、ガス相内の O₂ の移動は律速過程ではない。③脱炭速度 = $K_1 P_{O_2}^{1/2} / (1 + k_2 P_{O_2}^{1/2})$ の式がよく成り立つ。この式は吸着酸素と炭素との反応速度式である。また、この式で O₂-A 混合ガスと O₂-N₂ 混合ガスの脱炭速度の差も説明できる。したがって、脱炭反応の律速段階は表面における化学反応速度である。(雀部 実)

極厚鋼板の RH 法による真空脱ガス

(J. R. MIDDLETON and A. R. KAY: JISI, 203 (1970) 11, pp. 989~997)

Appleby-Frodingham 工場では極厚鋼板を取鍋で RH 脱ガス処理して製造している。製鋼炉は 200 および 300 t 平炉で、溶銑と 25% のスクラップを使用する。出鋼時に 100 t 取鍋に分注し、スチームエゼクター (4 段) を排気系とする RH 脱ガス装置で 20 min 前後処理した後、25~38 mm φ のノズルより 10~15 t 鋼塊を大気中で上注ぎする。鋼塊は 1.14 m の可逆 2 段圧延機で分塊し、スラブ手入れを行なつてから 3.66 m の 4 段圧延機で仕上げ圧延をする。製品寸法は厚さ 64~254 mm、最大幅 3.66 m、最大長さ 12.2 m である。

製品の超音波探傷成績には脱ガス後の溶鋼中酸素含有量と脱ガス終了時の溶鋼温度の影響が大であった。O は 30~20 ppm では合格率 83% に対し 90~110 ppm では 65% と O の増加に逆比例して合格率が低下する。溶鋼温度は高くなるほど合格率は大になつている。

最終段階の O を下げるには鋼浴および脱ガス前取鍋内の O を下げなければならない。鋼浴の O を低くするには規格の許容範囲内で C 含有量を大にするのが最も有効であった。脱ガス後の O を低くする処理条件では脱ガス前の O を低くすることおよび脱ガス処理時間をできるだけ長くするべきである。3 および 4 段目のスチームエゼクターを止めて脱ガス処理してみたが最終の O は通常の操業の場合と差がなく、処理圧力の影響は小さいようであった。これは介在物からの O の物質移動速度に帰因するものと思われる。

実際には出鋼時の C% に対する最適の脱ガス処理時間

を定めて管理を行なつている。

(大井 浩)

鋼浴温度の連続測定のための“VP”法の基礎

(Von M. TRUPPE: Stahl u. Eisen, 90 (1970) 23, pp. 1315~1321)

酸素上吹転炉の吹錬中の鋼浴温度を連続的に測定するため、水冷ゾンデの先端部約 300 mm を耐火物製のスリーブで覆い、その先端に長さ約 50 mm の保護管を取り付けた装置を開発した。この装置は上下に稼動でき、任意の時間、任意の位置の測温が可能である。熱伝対は PtRh 18 を用い、温度測定の見誤差は、熱伝対、測定部および記録部分のすべてを合わせても ±10°C 以下である。この装置を一定温度の鋼浴に浸漬した場合、正確な温度指示をするまでの時間は 70 sec であり、鋼浴温度が変動する場合における温度指示の遅れは約 12 sec である。

この装置を用いて 5 t の試験転炉の鋼浴内の深さおよび炉壁からの距離を変えた 4 カ所の位置における吹錬中の温度分散を調査した。その結果吹錬時間の 95% 位までは、炉内の温度は均一であるが、最後 5% の時間では脱炭反応が減少して炉内の攪拌が不十分になるため、鋼浴表面から 100 mm と 300 mm の位置では、前者は後者よりも約 10°C 高い温度を示す。また吹錬が終了してからの温度上昇は反対に湯面から深い位置のほうが大きい。また同じ転炉において、冷却材の影響を調査するため、溶銑に 0.5% の Cu を添加し、スクラップは 3.3% の Ni を含み 1 個の重量が 30~50 kg の平板状のものを 12~15% 装入して吹錬し、鋼浴温度の測定を行なうとともに吹錬中に炉内からサンプルを採取し、Ni および Cu の含有量の変化からスクラップの溶解率および溶鋼重量を計算した。その結果、スクラップの溶解は吹錬時間の 15% 経過付近から始まり、60% 経過のときには 90%、75% 経過の時点では 100% 溶解しており、この間鋼浴温度は一定の速度で上昇することが明らかになった。なおこの測定装置は 50 t 転炉ですでに 2 年間使用している。(岡野 忍)

Fe-Si-O 合金の凝固の際のシリカおよび珪酸塩の生成

(G. FORWARD et al: Met. Trans., 1 (1970) 10, pp. 2889~2898)

誘導加熱炉を用いて 0.002~0.7% Si を含む Fe-Si-O 合金 35 g を純シリカにつぼにて溶解し、1550° または 1650°C に 1 hr 保持した後、種々の冷却速度で凝固させて試料中の酸化物の性状を調査した。冷却方法としては Cu プラグによる急冷、ルツボを迅速に下降させて H₂ ガスジェットによる急冷、炉内で電源を切つて H₂ 気流中で冷却するものおよび加熱電力の漸次切り下げによる徐冷の 4 種類を使用した。Cu プラグでは dendrite spacing が 1~60 μ 凝固時間が 0.1~3 sec、H₂ ジェットでは同様に 25~100 μ および 1~10 sec である。

0.011% Si 以下では酸化物は不透明灰色球状で大きさは 2 種類あり直径約 10 μ の大粒子は不規則に分布し、一方約 1 μ の小粒子は線状または網目状に配列している。

0.011% Si 以上では酸化物は透明球状で偏光をあて

ると緑、褐色、または赤などに着色してみえる。大きさは約 10μ のものと 1μ 以下の小粒子の2種類よりなっている。

大粒子は急冷試料では不規則に分布し徐冷試料では上部に偏析しており、分布は生成の問題ではなくて凝固の問題であることが示された。

0.04% Si 以上の溶鉄から出発するとシリカのみが生成し Si が富化して行く。0.04% Si 以下から出発すると O が富化し脱酸生成物は高い酸素ポテンシャルの方向に組成変化し鉄硅酸塩や酸化鉄が生成する。酸化物相を調べたところ脱酸反応の平衡状態に近づいて酸化物が生成するのではなくて Si と O が偏析によつて残留液相中で濃化して生成するものとみられた。

多成分系における溶質元素の分配比と再分配に関する計算を Appendix に示した (大井 浩)

拡散条件下での多元反応の速度式

(V. N. BORONENKOV and O. A. ESIN: Izv. VUZov, Cher. Met., (1970) pp. 17~20)

本報告は、拡散条件下での不均一な多元反応の速度式について論じたものである。

$$m_1 A_1 + m_2 A_2 + \dots + m_R A_R = n_1 B_1 + \dots + n_l B_l \quad \dots (1)$$

(1) の反応が拡散二重層を介して行なわれるとすると、反応速度 I (mol/cm²·sec) は成分濃度と成分相互の物質移動で表わされるが、静止条件下ではおのおのの物質の拡散流は次式で表わされる。

$$I_i = \pm K_i^0 (C_i^w - C_i) = \pm D_i / \delta_i (C_i^w - C_i) \quad \dots (2)$$

K_i^0 : 定数, D_i : 拡散係数, δ_i : 拡散層の厚さ, C_i^w : 界面の物質濃度, ここで限界電流 $I_i^\pi = K_i^0 C_i$ を使えば (2) 式から

$$C_i^w = C_i (1 \pm I_i / I_i^\pi) \quad \dots (3)$$

となる。静止条件下では

$$I_{A_1} / m_1 = \dots = I_{A_R} / m_R = I_{B_1} / n_1 = \dots = I_{B_l} / n_l = I \quad (4)$$

(3), (4) 式から C_i は次式で表わすことができる。

$$\frac{1}{k} \frac{\pi (1 + n_i I / I_{B_i}^\pi)^{m_i}}{\pi (1 + m_i I / I_{A_i}^\pi)^{m_i}} = K_p \left(\frac{\pi \gamma_{A_i}^{m_i}}{\pi \gamma_{B_i}^{n_i}} \right) \cdot \frac{\pi C_{A_i}^{m_i}}{\pi C_{B_i}^{n_i}} \\ = K_p \frac{\pi C_{A_i}^{m_i}}{\pi C_{B_i}^{n_i}} \quad \dots (5)$$

K_p : 活量表示の平衡定数, K_b : 濃度表示の平衡定数, γ_i : i 成分の界面近傍の活量係数。

ところで対流を伴う物質移動に際して、次式の成立することがすでに報告されている。

$$I_i^\pi = \beta D_i^{1-n} C_i \quad \dots (6)$$

β はすべての物質に一様な定数で、運動する液体(ガス)の粘性と運動速度に依存する。また2液相間の相互作用では、 $\alpha = 1 - n = 0.5$ であり、固液界面での相互作用においては、 $\alpha \approx 2/3$ である。このようにして(5), (6)式より I/β と濃度の関係を求めることができる。実際に

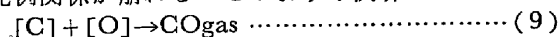
$$A_1 + A_2 = B_1 + B_2 \quad \dots (7)$$

を考へて $D_{A_1} = D_{A_2} = D_{B_1} = D_{B_2}$, $C_{B_1} = C_{B_2}$ とすると (5), (6) 式より次式をうる。

$$(C_B + 1/\beta D^\alpha)^2 = K_p (C_{A_1} - 1/\beta D^\alpha) (C_{A_2} - 1/\beta D^\alpha) \quad \dots (8)$$

(8) 式からえられる $1/\beta D^\alpha - C_{A_1}$ の関係から、 I は

C_B よりも C_{A_1} に大きく依存することがわかる。 C_{A_1} が小さいとき C_{A_1} と I は比例するが、 C_{A_1} が大きくなると比例関係が崩れる。このような関係は



の反応においてみる事ができる。(9)式は(5), (6)

式から $(1 - I/\beta D_{[C]}^\alpha \cdot C_{[C]}) \cdot (1 - I/\beta D_{[O]}^\alpha \cdot C_{[O]}) = m/[O][C]$ となる。1600°Cにおいて $m = 0.0025$, $D_{[C]} = 3.3 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{sec}$, $D_{[O]} = 1.3 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{sec}$, $v = I/\beta d \cdot 10^5$ (d : 金属の密度) とすると、最終的には $([O] - 1.4v)([C] - 0.66v) = 0.0025$ となり、これより得られた $v - [C]$ の関係は実験値とよく一致した。

(世良田勝彦)

非金属介在物の浮上速度におよぼす酸化物と鉄の界面特性の影響について

(V. V. KHIVNOV and V. I. ISHIMOV: Izv. VUZov, Cher. Met., 13 (1970) 10, pp. 10~14)

ヘリウム気流中で溶融した溶鉄粒の上に Al_2O_3 および SiO_2 の板をのせ、板を押し付けたり引上げたりしたときの接触角を測定した。さらに溶鉄の上に $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-FeO-SiO}_2$ 系のスラグをのせているいろいろな接触角、表面張力界面張力粘着力を測定した。

介在物が溶鋼中を運動するときの抵抗力 F は

$$F = 6 \pi a \eta v \{ (2\eta + ka) / (3\eta + ka) \}$$

で表わされ、こり摩擦係数 k

$$k = \eta / \epsilon$$

ϵ は

$$\epsilon = \delta (u_{gr} / u - 1)$$

で表わされることがわかっている。ここで v : 半径 r なる球の運動する速度, η : 液体の粘度, f : 摩擦応力, v_0 : こり速度, δ : 原子間距離, u_{gr} , u : 界面およびバルク内での原子のモビリティを表わす。

これらの関係式と実験値からいろいろな表面張力および接触角についてのストークスの法則の補正項を計算した。

その計算結果から、介在物と溶鋼の界面でのこりは非常に小さい介在物 (10^{-6} cm 以下) の運動の抵抗になるだけであり、それ以上の大きい介在物粒子 ($10^{-5} \sim 10^{-3} \text{ cm}$) の運動はストークスの法則に従うことがわかった。

したがって普通の溶製条件や真空アーク溶解などにおいて Al_2O_3 介在物の分離速度が大きいのは、浮上速度が大きいためではなく、固体の Al_2O_3 介在物に接触している金属の薄層の抵抗が溶融珪酸のそれよりも小さいことによると考えられた。(郡司好喜)

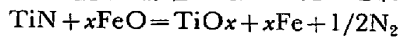
溶融スラグと窒化チタンおよび窒化アルミニウムの相互反応の速度

(Yu. G. GUREVICH, et al: Izv. VUZov, Cher. Met., 13 (1970) 10, pp. 15~17)

TiN および AlN を 5 t/cm^2 の圧力で成形 ($28 \times 2 \times 10 \text{ mm}$ のタブレットとし、 $1600 \sim 1700^\circ\text{C}$ で溶融したスラグ中にて回転し、その減量を測定してスラグとの反応速度を研究した。

60% CaO, 3~4% SiO_2 , 10% CaF₂, 22~27% Al_2O_3 , 0.6~5% FeO なる組成のスラグでは、温度および FeO の変化によつて TiN の溶解速度は $0.15 \sim 2.3 \text{ mg/cm}^2 \cdot \text{sec}$ の範囲に変動した。しかし試料の回転

速度は溶解速度に影響しなかつた。これは



なる反応で N_2 ガスが発生し、これがスラグを攪拌するためである。またこの反応によつて Fe , TiO , Ti_2O_3 あるいは $\text{FeO} \cdot \text{Ti}_2\text{O}_3$ が生成することが確かめられた。

NnO を含むスラグにも TiN は溶解したが、激しいガスの発生は見られなかつた。溶解速度は回転速度の平方根 $\sqrt{\omega}$ に比例して増加したが、これは反応の律速段階が反応表面への MnO の拡散であることを示している。 MnO や FeO を含まぬスラグには TiN は溶解しなかつたが、10% MnO のスラグでは 1680~1700°C で 0.6 mg/(cm²·sec) の溶解速度に達した。

同じような傾向は 30% SiO_2 を含む 50% CaO , 20% Al_2O_3 のスラグに AlN が溶解する過程においても認められた。

これらの溶解過程における活性化エネルギーは、10% MnO を含むスラグに TiN が溶解する場合に 21 900 cal/mol, 3% MnO を含むスラグに TiN が溶解する場合に 31 800 cal/mol 30% SiO_2 を含むスラグに AlN が溶解する場合に 25 000 cal/mol と得られた。

(郡司好喜)

—加工—

半製品ピレットの一角隅部を含む渦電流検査

(J. M. MANDULA: Iron Steel Eng., 47 (1970) 9, pp. 85~92)

古くから広く行なわれている肉眼による半製品ピレットの疵検査は、個人差があり、時間がかかり、また不正確である。同じ目的で使われる蛍光磁気粉末法や磁気テープ法にも実用上はいろいろの難点がある。しかし本文で紹介する新しい渦電流式疵試験装置は、角ピレットの角隅部を含む全表面を自動的かつ正確に検査することができる。

渦電流を用いる丸鋼の自動疵検出器は、1950代に初めて Republic 社のシカゴ工場稼働した。この成功のもとついで角ピレット検査装置の開発計画が樹てられ、1959年にはそのプロトタイプ装置が試作されたが、材料の平坦部しか検査できなかつた。その後種々研究の末、検出部がローラチェーンの中央ロールの位置にくるよう配置され、ロールも検出部もスプリングによつてピレットに押しつけられる仕組みになつた検出装置の開発によつて、角隅部の連続測定が可能になつた。この装置の主要部分は特殊チタン合金よりなり、ロールはタングステン・カーバイトでできている。80~140 fpm の速度で検出感度が最大となるが、実際には 25~75 fpm で動いている。検出装置がとりつけられたドラムが回転するが、その回転速度は例えだ 10cm ピレットの場合 65 rpm である。検査精度を上げるためピレット表面のスケールを落すグリット・ブラッシング装置が付属している。またスプレー・マーカによつて欠陥部の標識が自動的に行なわれる。

(望田昌弘)

揺動型による鋼材料の冷間鍛造

(Z. MARCINIAK and A. CHODAKOWSKI: Stahl u. Eisen, 90 (1970) 20, pp. 1077~1080)

従来の冷間鍛造法は、厚さ/直径比が比較的大きい小型の製品にのみ適用されている。この2つの制約は、荷重の大きい高価なプレスを必要とすることと、高い圧力が型を破損する恐れがあるためである。この2つの困難は材料と工具との接触面積を小さくすることによつて軽減できるが、接触面積をあまり小さくすると、力のかかる付近の上部に変形帯が限られるので圧下作用が弱まる。

この難点は本文で紹介する上型を揺動させる新しい加工法によつて解決された。この新しい方法では、部品の上面の中心点の周りで特殊な揺動運動が行なわれながら、部品は上下の型の間で変形をうける。上型の周期的に繰返す偏角運動によつて、圧力は限られた部分に集中しながら、部品の全面に及んで部品全体の変形が行なわれる上型の運動としては、1) 円運動 2) スパイラル運動 3) 一平面上の振り運動 4) 運動面の回転を伴つた振り運動の4種が採用される。必要な面圧は材料、部品の形状、上型の運動法、傾き角とその大きさなどに依存する。そして接触面積も面圧も従来の鍛造法にくらべてはるかに小さいので、荷重は 1/5~1/30 ですむ。部品の完全な変形は、10~40 サイクル (6~24 sec) で十分に行なわれる。本方式による最新の機械は荷重 100 t で 80~100 mm 直径の鋼部品を毎時 100~180 個生産する能力がある。これを従来の方法で作るには 600~2 000 t の荷重必要とする。

厚さ不均等の円板、あらゆる種類のリング、高さの低い歯車、かさ車、カップリングなど従来の方法では不可能か、またはかなりの苦心を要した形状の部品を、この機械によつて容易に作ることが可能となつた。

(周藤悦郎)

連铸材よりの各種圧延製品の製造

(Yu. M. CHIZHIKOV: Stal in Eng., (1970) pp. 458~461)

従来、生産性向上のため鋼塊の大型化、および工場間の圧延融通性をよくするため、鋼塊寸法の標準化が行なわれてきた。しかし近年連続鑄造が導入されると、冷却速度などの関係から、鑄造ピレットやブルームの寸法は最大 320×320 mm 程度となり、寸法を大きくして生産性を高めるためには幅方向を拡げるほかにないわけである。これはスラブ鑄片としてももちろん板材の製造にはそのまま使用出来るが、これをブルームピレットに転用するには幅方向から 80% 近くも一方向的に圧縮せねばならない。所で、従来、幅対厚み比が 1.5~2 以上のものは幅方向からの圧延は不可能とされていた。しかるに、この文献の著者が所属する T_sNiChM では、このほど、前論の比が 2.5 以上のスラブ鑄片について幅方向から圧延する技術を開発し、ソ連国内の各地の工場で実験が実施された。その一例を上げると、前記の比が 4 ないし 5.3 にもおよぶスラブ鑄片を用いて、線材、鋼管、軌条などを圧延することに成功した。この方法の利点として、次の 6 点が上げられている。

1. まず、寸法の標準化が可能となる。すなわち、2 種類程度の鑄片寸法で、すべての鋼材が圧延できることになり、さらに、連铸機も 1 種類あれば十分で、鑄片の相互委託圧延も可能になり、はなはだ経済的である。

2. 次に、この方法により大容量の生産が可能になる。すなわち、大きな鋳片を製造することにより生産性が増大する。

3. さらに、寸法が一定となると、鋳型の組み替えをしばしば行なう必要がなくなり、生産が安定し、自動化の可能性も出てくる。

4. 成品鋼材の寸法範囲が非常に広がる。

5. 品質が向上する。

6. 計算したところ、この方法は、かなりの経費節減になることが示された。(図4, 表2, 参5)

(志村一輝)

冷延変圧器鋼板の組織と磁性とにおよぼすセリウム、ランタン、チタンおよびリチウムの影響

(V. A. SALAUTIN, et al.: *Stal in Eng.*, (1970)

6, pp. 478~480)

冷延変圧器鋼板の磁性に対する特殊元素の影響について検討する目的で、50 kg 溶解量の高周波炉を用い、アームコ鉄などを原料として溶製を行ない、成分調整後、出鋼直前に表題に示した希土類を含む各種元素をそれぞれ添加したチャージ数本ずつを調製した。これらは出鋼温度 1620°C から 1640°C で、断面寸法 20×220 mm の鋳型に造塊された。なお、比較用として、前記元素を添加しない試験材も準備した。これらの鋼塊は、いずれも通常の工程により最終的に板厚 0.35 mm の冷延材に仕上げられた。これらの試験材の工程における脱炭、脱硫、脱窒状況について調査を行なつたところ、次のことが明らかとなつた。まず脱炭については、Ti添加材で若干の困難が認められ、脱硫については Ce, La, および Ti 添加材では高温焼鈍で殆んど脱硫が行なわれないことが明らかとなつた。また脱窒については、Ti を含有する場合むしろ出鋼時と較べて最終窒素量が高くなつた。次に、結晶粒については、前記各元素を添加した材料はいずれも混粒を示した。一方、特殊元素を添加しなかつた比較材については、とくに出鋼前に Ca-Si で予備脱酸を行なつたものが、工程中での有害諸元素の除去も順調に行なわれ、結晶粒も整粒となつた。これらの結果、成品の磁性を比較した所、特殊元素を添加した試験材は、いずれも無添加材に劣る特性を示した。結論として、Ce, La, Ti, Li の添加は望ましくないことが明らかとなつた。なお、本文献ではこのほか、非金属介在物の発生状況などについても検討が加えられている。(図1, 表4, 参5)

(志村一輝)

一 性 質

過共析クロム鋼の変態挙動におよぼす炭素量およびクロム量の影響

(H. BRANDIS and K. WIEFKING: *Arch. Eisenhüttenw.*, 41 (1970) 7, pp. 605~611)

過共析 Cr 鋼の変態挙動および焼入性におよぼす炭素量および Cr 量の影響を調べた。用いた試料の化学成分は、炭素量が 0.7~1.2% で量 Cr が約 1.0% および 1.5% である。

変態挙動の研究は連続冷却変態図の作成によつて行ない、 K_M , K_{P0} , K_{P100} (K_M は完全にマルテンサイトになるときの最大の、 K_{P0} はパーライト組織の現われ始める

ときの、 K_{P100} は 100%パーライトになるときの、最小のそれぞれ 800~500°C の冷却に要する時間) と合金元素量との関係を求めた。 K_M および K_P は同一の Cr 量では炭素量の増加とともに減少し、同一の炭素量では Cr 量の増加とともに増加した。

焼入性は一端焼入試験によつて測定し焼入深さ ($H_{RC} 54$ になる距離を用いた) によつて表わした。焼入深さは焼入温度の上昇および Cr 量の増加とともに増加し、炭素量の増加とともに減少した。また焼入温度のこの効果は、炭素量が低いほど大きかつた。

同一の炭素量で Cr 量が増加すると、オーステナイト化温度が同一の場合には、オーステナイト中に固溶する Cr 量は増加し炭素量は減少する。また、Cr 量が同一で炭素量が増加すると、固溶する Cr 量は減少し炭素量は増加する。そして変態特性値および焼入深さを、固溶した炭素および Cr 量に対してプロットした結果によると、変態挙動および焼入性には、オーステナイト中に固溶した炭素および Cr 量だけでなく未溶解炭化物の量、分布、組成も影響をおよぼすと考えられる。

つぎに 0.90~1.05% C, 0.15~0.40% Mn, 1.40~1.60% Cr の規格成分をもつ 100Cr6 鋼の 135 溶解について、焼入性におよぼす化学成分のバラツキの影響を調べた。その結果によると、焼入深さは炭素量の増加とともに減少し Mn および Cr 量の増加とともに増加した。(中島宏興)

準安定オーステナイトの繰返し降伏

(J. L. WILSON and N. RIDLEY: *JISI*, 208 (1970) 10, pp. 929~934)

炭化物生成元素を含む Cu-Si 鋼を準安定オーステナイト域で引張ると、その応力-歪線図に繰返し降伏によるセレーションが現われるが、本研究は、実験よりその機構について検討を加えたものである。

供試材として、Mn, Cr, Mo, V, W などの強炭化物生成元素を含む Cu-Si 鋼 10 種と、13 Cr 鋼 2 種を用い、それらは熱間圧延後、橋点距離 1 in 直径 0.125 in の引張試験片に加工した。

実験には、高温試験用のインストロンを用い、試料への直接通電により 1050°C で 30 min オーステナイト化し窒素ガスの衝風冷却により 5 min 以内に所定の加工温度まで下げ、引張り試験を行なつた。その際、加工温度は 475~625°C、歪速度は 0.08~0.008 min⁻¹ の範囲で変化させた。

引張り試験の結果、応力-歪線図に現われるセレーションのパターンにより、比較的低温、高歪速度時に現われるタイプと、高温、低歪速度時に現われるタイプに大別され、後者についてはその機構は不明であるが、前者については、その現象が、Fe との原子直径の misfit が大きい Mo, W などの元素を含んだ鋼種に顕著に見られ、また、炭化物生成元素の固溶濃度、加工温度、歪速度に依存していることから、炭素および炭化物生成元素と転位との相互作用によるものと考えられ、PORTEVIN-LE CHATELIER 効果に対して COTTRELL が提唱した歪誘起拡散モデルが適用できると思われる。そこでこのモデルに基づき、セレーションの最初の降伏が起こる歪と、加工温度、歪速度の関係から活性化エネルギーを求

めると、固溶元素、およびその濃度の相異によらず約 40 kcal/mol の値が得られた。この値はオーステナイト中の炭素および置換型原子の拡散に対する値としてはいく分大きすぎるが、このことは、原子が置換型-侵入型原子対、あるいはクラスターとして運動することによるものと思われる。

(田頭 扶)

大径歯車の表面硬化

(W. T. CHESTERS: JISI, 208 (1970) 11, pp. 982~987)

大径歯車の接触疲労と曲げ疲労に対する抵抗性を増加させる方法としての表面硬化の意味についてまず述べ、種々の表面硬化法の利点、欠点の紹介、今後利用される可能性のある材料の紹介を行なう。材質の引張強さの増加は一般に疲労に対する抵抗性を増加させる傾向をもつが、疲労試験の結果ではこの傾向は接触疲労と曲げ疲労に対して同じではなく、接触疲労に対する抵抗性は広範囲にわたって引張強さの 2 乗に比例して増加するのに対し、曲げ疲労では 45 kg/mm² まで抵抗性は直線的に増加するがそれ以上では切欠敏感性の増加によってむしろ低下する。このため接触疲労の抵抗性の増加は比較的容易であるが、曲げ疲労の抵抗性は表面層に適当な残留応力が存在し、これが切欠敏感性の増加とつり合うときにのみ最大値が得られる。このような意味からの歯車の表面硬化法としては浸炭焼入れ法が一般に行なわれるが、この方法は小径の高荷重歯車には適切であるが、大径の歯車では熱処理歪みが大きく、その修正のための余分な研磨工程が必要になる。この熱処理歪みを少なくし、ある程度荷重伝達力を犠牲にした方法として浸窒法、高周波焼入れ法、回転火焰焼入れ法などが開発されている。しかしながらこれらの方法で必要とする疲労の抵抗性を得てかつ歪みを少なくするためには事実上多くの経験と厳密な歯車自身や硬化装置の設計が必要となってくる。他方、材料の面から考えてみるとまず浸炭焼入れ法において変態歪の少ない材質の開発が望まれる。しかしながら、たとえば 9%Ni 鋼を厳密な条件下浸炭して適当な炭素濃度勾配を与え、焼入れ後、表面に残留オーステナイトが残るようにして、歪除友工程を容易にすることや、窒化法において Nitralloy N などの析出硬化性の鋼を用いて硬化深さを大きくすることなどは利用価値の大きな材質面での改良であると考えられる。

(藤平昭男)

570~800°C 温度域において鉄鋼の表面上に形成される酸化物の成長および機械的安定性に及ぼす試片形状の影響

(D. BRUCE and P. HANCOCK: JISI, 208 (1970) 11, pp. 1021~1024)

鉄鋼の酸化挙動は試片形状の影響を受け、円柱試片は試料の直径によって酸化物の厚さの安定性がきまる。

直径 5.08 mm, 長さ 25.4 mm の円柱状のフェライトと 0.2% C 鋼を 850°C で真空焼鈍し、熱天秤で 570~800°C, 1~190 hr 加熱後急冷して酸化物被膜を作成させた。

酸化物の機械的強度として酸化物が剝離するまでの試料の歪を従来の実験値より求め、剝離が開始するまでの酸化物の厚さを y とすると直径 d の試料の酸化物の安

定性は $y = d \cdot \epsilon(T) \cdot \rho_m \cdot (56 + 16x) / 112 \rho_0$, (ただし $\epsilon(T)$: 各温度での酸化物が剝離するまでの歪, ρ_m : マトリックスの密度, x : 酸化物の組成 FeO_x , ρ_0 : 酸化物の平均密度) より求められる。いま, $x = 1.02$, (95 FeO : 4 Fe₃O₄ : 1 FeO), $\rho_0 = 5.67 \text{ g/cm}^3$, (95% FeO, 5% Fe₃O₄ としたときの FeO と Fe₃O₄ の密度をそれぞれ 5.7, 5.18 g/cm³ とする) と仮定すると 0.1 mm の酸化膜が 800°C で安定な試片の直径は最低 14 mm となり、試片の直径が 5.08 mm の場合は安定な酸化物の最大厚さは 800°C で $4 \times 10^{-3} \text{ mm}$, 500°C では $1 \times 10^{-3} \text{ mm}$ である。円柱状試片の酸化物剝離後の直径と酸化による重量増加量との間の関係はフェライト, 0.20% C 鋼とも同じ勾配の直線関係となり、実験中に酸化物の組成があまり変化しないことを示した。生じた酸化物の平均組成 FeO_z は $z = 55.85(D) / \rho_m(t)$, (D, t はそれぞれ単位表面積当たりの重量増加と減少したマトリックスの厚さ) より求められる。本実験では $z = 1.22 (1 \pm 0.04)$ となり、酸化物の組成を FeO と Fe₃O₄ とからなるものとするれば 34% FeO, 66% Fe₃O₄ という値を示し、円柱試片の酸化膜は密着性がよくないため FeO の酸化が進むものと思われる。

(内堀勝之)

0.05 C と 1.0 Cu-1.0 Ni-0.05 C 鋼のひずみ硬化性質

(H. J. KLEEMOLA: JISI, 208 (1970) 11, pp. 1025~1029)

軟鋼のひずみ硬化指数 n が、フェライト結晶粒度や Cu の析出という因子によつてどのように変化するかを引張試験によつて調べた。結晶粒度は、1 200°C のオーステナイト化時間と圧延終了温度を変化させて調整した。Cu 鋼は 300~600°C の温度範囲で各 1 hr 時効したが、結晶粒度の影響を調べる実験の場合は、最大降伏強さが得られる 500°C, 800 min の処理を行なった。引張試験は、直径 6 mm, 標点距離 30 mm の試験片を用い、降伏点までは 0.2 mm/min, それ以後は 1 mm/min のクロスヘッド速度で行なった。

試験した 2 鋼種において、指数法則 $\sigma = K \epsilon^n$ が成立したが、熱間圧延材と焼ならし材においては、いわゆる“double n ”挙動を示し、直ひずみ真応力の log-log プロットが、 $\epsilon = 0.09$ を境として 2 つの直線で表わされた。これは K と n がそれぞれ異なる値をもつことを示すものであるが、この挙動はフェライト域で焼もどすと消失し、一様伸びの全域にわたって 1 つの指数関係式が成立する。

2 つの鋼のひずみ硬化指数は、結晶粒度に対して依存性は認められなかったが、Cu の析出によつて減少することが示された。また Cu, Mn, および Ni がフェライト中に固溶すると小さくなった。0.05% C 鋼の n の値は、 $\delta = 0.09$ を境にしてそれぞれ 0.299 と 0.244 で Cu 鋼の時効前は 0.198 を示した。Cu 鋼を時効した場合、析出硬化が生ずると同時に n が急激に低下し、500°C 80 min で 0.140 に低下したが、過時効状態になつてもなお低下する傾向がみられた。

定数 K は結晶粒度に対して直線的な依存性を示し、0.05% C 鋼の真ひずみ-真応力曲線の塑性領域においてつぎの関係式が導かれる

$$\text{真応力} = (77.5 - 125 \cdot 0d) \varepsilon^{0.290} \quad (\varepsilon < 0.09)$$

$$\text{真応力} = (69.0 - 87.5d) \varepsilon^{0.244} \quad (\varepsilon > 0.09)$$

ここで真応力は KP/mm^2 , 粒径 d は μm である。
また n と降伏比の間に直線関係が認められ, 成形性と n の大体の評価を降伏比でもつて行なうことができる。
(青木孝夫)

4340 の曲げ試験片の破壊挙動と焼もどしマルテンサイトの脆化との関連性

(T. M. F. RONALD: Met. Trans., 1 (1970) 9, pp. 2583~2592)

各種のサイズのシャルピー試片の V ノッチままのものと疲労クラックを与えたものについて静的曲げおよび衝撃曲げ試験を行ない, 焼もどしマルテンサイト脆化と試験方法, 試片のサイズとの関連性を調査した。

供試鋼は電炉で大気溶解し, 真空脱ガス処理を施した AISI 4340 で, 板厚 15.3 mm の熱間圧延材である。試材は 899°C × 1 hr 焼ならし, 843°C × 1 hr 油焼入れ後 149~482°C × 2 hr 焼もどした。試片の幅は 0.76~10 mm の各種とし, V ノッチままのものおよび V ノッチ作成後疲労クラックを与えた予クラック材について静的および衝撃曲げ試験を行ない, 吸収エネルギーを求めた。静的曲げ試験の荷重速度は 2.54 mm/min, 衝撃試験機の容量は 3.32, 36.5 kg·m の 2 種であつた。

V ノッチままの静的曲げ試験の荷重-変位曲線において最高荷重点から弾性荷重線に平行に荷重零まで直線を引いて描かれる面積をクラックの発生エネルギーとし, また予クラック材の静的曲げ試験におけるエネルギーをクラックの伝播エネルギーとして, これらの発生と伝播のエネルギーの和を実測したエネルギー値に対する修正値とすると, 修正値と焼もどし温度との間で描かれる曲線の形状は試片の幅によつて異なり, 試片の幅が小さいときは V ノッチままと予クラック材の衝撃および V ノッチままの静的曲げにおける実測値と同様に焼もどし脆化域で谷を有する曲線となるが, 試片の幅が大きくなると修正値は脆化域での谷がなくなり, 焼もどし温度の低下とともにエネルギーが小さくなる。またクラックの発生のエネルギーは試片の幅の大きさにかかわらず焼もどし脆化域で谷を有する曲線となつた。(内藤勝之)

高力マルチンサイト不銹鋼 AFC 77 の応力腐食抵抗と疲労亀裂成長速度

(D WEBSTER: Met. Trans. 1 (1970) 10, pp. 2919~2925)

高力マルテンサイト不銹鋼 AFC 77 の破壊靱性を改良する方法として, 残留オーステナイト量の調整, 歪時効およびオースフォーミングの 3 つが考えられることを, 著者は以前に報告している。この 3 方法のうち最初の 2 つを用いて作られた材料について, 乾燥空気 (相対湿度 10 % 以下) および 3.5% 食塩水中での静的および疲労荷重による亀裂成長速度の研究を行なつた。

AFC 77 の応力腐食により安定亀裂の成長が起こらずに維持されるとき最大の応力強度因子 K_{ISCC} は, 焼もどし温度, 残留オーステナイト量および歪時効の程度に強く依存する。3.5% 食塩水中での K_{ISCC} は焼もどし温度が高いほど減少するが, その最高値は 260°C 焼もどしで 363 $\text{kg}/\text{mm}^2 \cdot \sqrt{\text{mm}}$ であり, 最低値は 593°C

焼もどしで 36 $\text{kg}/\text{mm}^2 \cdot \sqrt{\text{mm}}$ である。このとき破壊の様子は焼もどし温度が高くなるとともに, ディンプル (dimpled) 破壊から擬へき開破壊へ, さらに粒界破壊へと変化する。いくつかの熱処理条件では平面歪臨界応力強度因子 K_{IC} よりも非常に高い応力腐食により不安定亀裂伝播の生じるときの応力強度因子 K_{I0} が得られたが, これは応力腐食亀裂は K_{IC} 測定に用いられる疲労亀裂よりも著しく鋭くないことを示す。この原因としては, 腐食による亀裂の鈍化 (blunting) および応力腐食割れの分岐 (branching) が考えられるが, 本実験の場合は後者であると認められる。残留オーステナイトはオーステナイトが維持されうる最高温度の 538°C までの焼もどし温度で K_{ISCC} を上昇させる。乾燥空気中および 3.5% 食塩水中での疲労亀裂速度はいずれも 371°C 焼もどし材が最高である。測定された応力強度の範囲では, 残留オーステナイトは食塩水中では疲労亀裂成長速度を下げ, また乾燥空気中では増加させる。残留オーステナイトを含む組織の疲労亀裂成長速度は環境を乾燥空気から 3.5% 食塩水に変えてもわずかに増加するだけであるが, 残留オーステナイトを含まない組織では顕著に増加する。(淀川正進)

—物理冶金—

316 型ステンレス鋼中の $M_{23}C_6$ の固溶度

(M. Deighton: JISI, 208 (1970) 11, pp. 1012~1014)

16.9%Cr, 14%Ni および 2.7%Mo の組成の 316 型ステンレス鋼にアーク溶解によつて 50 から 2000 ppm の C を含有させた試料について, $M_{23}C_6$ の固溶度を時効とその後の透過電顕観察によつて決定する。炭化物析出のための時効は 50 % 冷間圧延後の約 0.3 mm 厚の試片について, 750 から 1100°C の温度範囲において行ない, この時効によつて炭化物は粒内に均一に析出し, 再結晶後生じた新しい結晶粒界や双晶境界とは無関係な位置を占める。1000°C 1 hr 時効した 1350 ppm C の試料について炭化物を電解抽出し, X 線回折を行なつた結果格子定数 10.68 Å の面心立方格子を示し, $h^2+k^2+l^2$ が 20 以下の回折線が欠けていることから, 析出した炭化物は $M_{23}C_6$ 中に Fe, Cr, Mo を固溶した (Fe, Cr, Mo) $_{23}C_6$ であると同定された。一方, 薄膜の電子回折の結果からは格子定数 10.6 Å が得られ, 炭化物の格子は一般に母相の格子と平行ではないことが判明した。また, 再結晶によつて生じた結晶粒界上には上記 $M_{23}C_6$ より大きな析出物が認められ, これは格子定数 8.89~9.67 Å の体心立方格子をもつ λ -相であると同定された。 $M_{23}C_6$ の有無を透過電顕で観察して求めた溶解度曲線から最少 2 乗法によつて, 信頼限界 95 % で $\log[C_{\text{ppm}}] = 7.771 - 6272/T^\circ\text{K}$ が得られ, $M_{23}C_6$ の固溶エンタルピー ΔH として 170 ± 25 kcal/mol が得られた。この ΔH の値は従来の研究者による $M_{23}C_6$ の形成エンタルピー, オーステナイト中の C, Fe, Cr, の固溶のエンタルピーの値から求めた理論値と非常によく一致した。また上述の λ -相は炭素量が 50 から 1000 ppm に増すとこの相の存在できる最高温度が 900 から 1000°C に上昇す傾向を示すが, その存在量が少ないた

めに $M_{23}C_6$ の固溶曲線には影響をもたないようである。
(藤平昭男)

Fe-8 Cr-1 C 合金における板状マルテンサイト片のオーステナイト積層欠陥との関係

(K. SHIMIZU, and M. OKA, and C. M. WAYMAN: Acta Met., 18 (1970) 9, pp. 1005~1011)

近年マルテンサイト変態機構を明らかにするため電子顕微鏡観察がさかんに行なわれているが、それらの多くは十分に成長したマルテンサイトプレートの形態と結晶学についてなされたものである。それによるとマルテンサイト結晶内には双晶欠陥、積層欠陥あるいは多数の転位などの格子欠陥が含まれており、これらの欠陥は変態にあたって格子不変剪断変形が起こるために生ずるものであると考えられている。しかしながら、これらの欠陥がマルテンサイトの成長過程で生ずるものかあるいは核形成過程で生ずるものかという点についてはまだわかっていない。そこでマルテンサイトの核形成過程における欠陥の役割を調べるために Fe-8 Cr-1 C 合金を用い、マルテンサイト板の成長の初期段階を電子顕微鏡を用いて観察した。

その結果、非常に薄い板状マルテンサイト片はオーステナイト積層欠陥と密接な関係を有していることがわかった。またこのマルテンサイト片の晶癖面は十分に成長した厚いマルテンサイト板の晶癖面と同一であつた。さらに小片内には $[101]_A$ 方向に平行なすじが観察された。電子回折によるとこのすじは非常に小さな双晶であり、このことから板状マルテンサイト片は成長の初期段階においても格子不変剪断変形を受けるとことが推察される。

電子顕微鏡観察によるとオーステナイトの $(111)_A$ 面上にある積層欠陥と関係しているマルテンサイトは、これとそれぞれ 25° の角度をなしている $(252)_A$, $(225)_A$ および $(225)_A$ の晶癖面を有する3種類のマルテンサイトのみであり、それ以外のマルテンサイトは認められないことがわかった。したがって板状マルテンサイト片の形成にあたっては、オーステナイト中の特定の $\{111\}_A$ 面上での $\langle 110 \rangle_A$ もしくは $\langle 112 \rangle_A$ 方向に沿った3通りの剪断変形と $\{225\}_A$ 晶癖面を有するマルテンサイトのうち、この特定の $\{111\}_A$ 面と 25° の角度をなしている3種類の板状マルテンサイト片とが密接な関係を有しているものと考えられる。
(宮地博文)

300 ksi 級マルエージング鋼の組織形態におよぼす粒度と応力の影響

(P. C. MAXWELL, et al.: Met. Trans., 1 (1970) 10, pp. 2759~2766)

300 ksi (210 kg/mm²) 級の 18%Ni マルエージング鋼のマルテンサイト生成の組織形態におよぼすオーステナイト粒度および外部応力の影響について、粒度を ASTM 14~5 の範囲で変化させ、またマルテンサイトの一部のみを時効させる選択的な時効処理により研究を行なった。

細粒オーステナイトから変態したマルテンサイトはマルテンサイトユニット (unit) の束から成る塊状 (blocky) 構造であり、粗粒オーステナイトから変態したものはマルテンサイトユニットの並んだストリンガー (stringer)

構造である。マルテンサイトユニットの大きさは粒度に無関係にほぼ同様でありユニットの長さは細粒材の双晶粒界あるいは結晶粒界の間隔にほぼ等しい。2つの異なる形態を導く成長過程の相違は、結晶粒界間の間隔とマルテンサイトユニットの大きさとの関係によることを提案した。この大きさの間隔に対する比が1に近いと、ユニットは粒界間を順次逆方向にほぼ平行に成長する。粒度が大きくこの比が比較的小さいと、多くの平行なユニットが粒界に出会うまで同じ方向に連続して成長する。前者の場合には粒界に比較的高い逆向きの応力が生じ、すでに核生成している領域の変態を急速に促すと考えられるが、粗粒材ではこれはストリンガーに沿うところでは起こらない。外部応力が存在する場合には、 $\langle 112 \rangle$ $\{111\}$ 剪断のうち最大剪断応力を有するもつとも好都合な方向のオーステナイトに変態が優先的に促進されると考えられる。荷重を加えなかつた細粒材においてもこのマルテンサイト変態の差が観察されたが、この荷重を加えた細粒材と加えなかつたものとの類似性は、粒界に変態により生じる比較的高い逆向きの応力が存在するためと認められる。機械的性質は粒度に無関係にいずれも類似していたが、これは粒度が異なつてもマルテンサイトユニットの大きさがほぼ等しいためである。
(淀川正進)

体心立方鉄合金中の拡散

(A. W. BOWEN and G. M. LEAK: Met. Trans., 1 (1970) 10, pp. 2767~2773)

放射性同位元素 Cr^{51} , V^{48} , Fe^{59} を用いて 0~20 wt %Cr, 0~20%V および 0~6%Ti を含む2元系体心立方鉄合金中の体拡散をそれぞれ 797~1402°C, 1004~1450°C および 1007~1403°C の温度範囲で測定した。得られた拡散係数 D の対数と絶対温度 T の逆数 $1/T$ とはきれいな直線関係を示し、拡散の活性化

表 1

	Q , cal/mol	D_0 , cm ² /sec
Cr in Fe-2%Cr	58 400 (±1 200)	3.21 $\begin{pmatrix} +0.83 \\ -0.66 \end{pmatrix}$
Fe-6%Cr	56 700 (±2 400)	1.21 $\begin{pmatrix} +0.73 \\ -0.46 \end{pmatrix}$
Fe-13%Cr	52 100 (± 900)	0.46 $\begin{pmatrix} \pm 0.07 \end{pmatrix}$
Fe-16%Cr	52 100 (± 900)	0.19 $\begin{pmatrix} +0.03 \\ -0.02 \end{pmatrix}$
Fe-19%Cr	51 800 (±1 400)	0.18 $\begin{pmatrix} +0.05 \\ -0.02 \end{pmatrix}$
V in Fe-2%V	57 600 (±1 300)	3.92 $\begin{pmatrix} +0.82 \\ -0.68 \end{pmatrix}$
Fe-5%V	57 000 (±1 000)	3.00 $\begin{pmatrix} +0.49 \\ -0.42 \end{pmatrix}$
Fe-9%V	56 400 (±1 100)	2.28 $\begin{pmatrix} +0.40 \\ -0.32 \end{pmatrix}$
Fe-14%V	56 500 (± 700)	2.21 $\begin{pmatrix} +0.25 \\ -0.22 \end{pmatrix}$
Fe-19%V	55 900 (±1 800)	1.66 $\begin{pmatrix} +0.49 \\ -0.38 \end{pmatrix}$
Fe in Fe-2%Ti	51 700 (±1 500)	0.56 $\begin{pmatrix} +0.14 \\ -0.12 \end{pmatrix}$
Fe-4%Ti	48 900 (±1 000)	0.27 $\begin{pmatrix} +0.04 \\ -0.03 \end{pmatrix}$
Fe-6%Ti	49 900 (±5 600)	0.40 $\begin{pmatrix} +0.5 \\ -0.2 \end{pmatrix}$

エネルギー Q , 振動数因子 D_0 が容易に算出された。ここに得られた Q, D_0 を表 1 に示す。 Q, D_0 とともに溶質濃度の増加とともに減少する傾向を示し、この傾向は従来の他の研究者による値の傾向と一致している。またこの実験値を Q, D_0 , エントロピー変化 ΔS および溶融温度 T_s との間の種々の関係式を用いて得られた理論値とも比較した。
(藤平昭男)

オーステナイトの強磁性とマルテンサイトの組織形態 (R. G. DAVIES and C. L. MAGEE: Met. Trans., 1 (1970) 10, pp. 2927~2931)

鉄合金マルテンサイトの組織形態はレンズ状マルテンサイトと packet マルテンサイトとに明確に区別される。この組織形態の差異を決める要因にオーステナイトの磁性状態があげられる。すなわち炭素を含まない Fe-Ni 合金では常磁性オーステナイトからは packet マルテンサイトが強磁性オーステナイトからはレンズ状マルテンサイトが形成されるということが指摘されていた。このオーステナイトの磁性と M_s 点がマルテンサイトの形態にどのような関係をもつかを検討するために、 M_s 点と θ_c 点 (キュリー温度) を同時に高める合金元素である Co を Fe-Ni 合金に添加し、Ni 含有量を変化させた一連の Fe-Ni-10 Co (26~30 Ni) 6 鋼種、Fe-Ni-30Co (20~23Ni) 4 鋼種の合金を用いて研究した。

M_s 点が 210°C の Fe-21Ni-30Co 合金でレンズ状マルテンサイトが形成される。このことから M_s 点が常温以下であること、あるいは Ni 含有量が十分高いことなどは、レンズ状マルテンサイト形成のための必要条件ではないことがわかる。レンズ状マルテンサイトが形成されたすべての合金系でオーステナイトは変態前に強磁性になつていて、レンズ状マルテンサイトが形成されるに必要な温度差 ($\theta_c - M_s$) は M_s が高いものほど大きい。強磁性オーステナイトの流れ応力は常磁性のそれより大きく、いちじるしい温度依存性を示すことが知られているが、packet マルテンサイトの形成にはオーステナイト中のすべりが重要な役割をはたして、強磁性オーステナイト中でこのすべりが困難になるとすべり機構を必要としないレンズ状マルテンサイトの形成がエネルギー的に優位となると考えることで上の事実は説明できる。
(菊池 実)

— 合 金 —

Mechanical alloying により分散強化した超耐熱合金

(J. S. BENJAMIN: Met. Trans., 1 (1970) 9, pp.2843~2951)

本論文の目的は Ni 基超耐熱合金における酸化物の分散強化と γ' 析出硬化の複合効果を可能にする mechanical alloying 技術を開発することである。原料として 4~7 μ のカーボニルニッケル粉末、200 メッシュの Cr 粉末、100~500Å の ThO₂ と Y₂O₃, 200 メッシュの Ni-Al-Ti 母合金を用いた。

表面活性化元素を添加しないで高エネルギーボール圧搾機による mechanical alloying は比較的粗大で、有害な汚染をすることもなく、均一な複合粉末粒子を造ることができる。この行程はボール面に粉末粒子を繰り返し

冷間溶接することと、すべての複合粒子がよく分散しおのおの粉末粒子の間に一様に分布するまで複合集合体の偶々まで分散させることである。mechanical alloying 行程に 40hr もしくはそれ以上費すと、適度に均一な粉末を得ることができる。この mechanical alloying は Ni 基超耐熱合金における時効硬化と微細粒子の分散強化を結合するのに応用することができる。カン詰したものを押し出し、熱処理してできた製品は 1900°F では Th の酸化物を分散させた Ni 基合金の強さおよび安定性、1400°F では γ' の析出硬化による超耐熱合金の非常にすぐれた破断強さを兼ねそなえることができる。同時にこの製品は同様な組成の超耐熱合金と同等もしくはよりすぐれた耐硫化性と耐酸化性を有する。Y の酸化物は Ni 基合金において Th の酸化物を分散させた場合と同様に有効であり、Y の酸化物を分散させる Th との酸化物を分散させたときに生ずる放射能に関する問題を排除することができる。低温、高ひずみ速度 (低破断寿命) の場合は γ' の析出硬化が支配的であり、高温、低ひずみ速度 (高破断寿命) は分散強化が支配的である。

(山田武海)

— そ の 他 —

酸洗廃液からの酸回収

(D. BROWN: Iron Steel Eng., 47 (1970) 9, pp. 68~73)

Interlake 社および Dupont 社の考案した塩酸酸洗廃液処理法は、塩化第一鉄からなる酸性廃液を反応器中で空気と蒸気を吹き込みながら、スラリー状の石灰と混合し、生成した塩化カルシウム液から酸化鉄を遠心分離する方法である。しかし塩化カルシウム液の処分は塩の濃度が高いためにそれ自身で公害問題をひき起こすおそれがある。本研究の目的は廃塩化カルシウム液から再使用できる塩酸の回収と完全な処理システムを確立することである。

塩化カルシウム液の処理は濃硫酸を添加してカルシウムを硫酸塩として沈殿させ、塩酸は 15% 以上の再使用できる濃度で回収する方法をとつた。試験の結果 Ca, SO₄, Cl の材料バランスは ±4% 以内におさまり、次のことが明らかになつた。1) Ca⁺⁺ と SO₄⁻⁻ イオンの間の反応はほとんど瞬間的で完全に行なわれる。2) 沈殿を少量の水で洗滌すれば Cl イオンの収率は 100% となる。3) 沈殿は CaSO₄, CaSO₄·2H₂O の混合物である。4) 35~50 wt% の CaCl₂ と濃硫酸を反応させるとかなり発熱し、塩酸の 1/3 はガス状となるため濃塩化カルシウム液から直接塩酸を回収することはできない。

以上の結果から塩化カルシウム液処理のための 3 つの異なつた方法を設計し、それぞれについて経済性評価を行なつた。第 1 の方法は 21% の CaCl₂ 液と濃硫酸を反応させ、真空ドラムフィルターで石唇を別して 15% の塩酸を回収する。この方法はシステム中に水を加えることはできない。鋼板 150 t/hr の酸洗能力をもつプラントでは 37 t/day の石唇が得られる。第 2 の方法は 13% の CaCl₂ 液と抽出蒸溜塔から得られる 45% の硫酸を反応させて 9% の塩酸を回収し、部分蒸溜と抽出

蒸溜によつて 28 %の塩酸とする。第 3 の方法は過剰の水を三重効用蒸発塔で蒸発させ 21 %の CaCl_2 液とし、第 1 の方法と同様のプロセスで 15 %塩酸を回収する。この方法は酸洗槽や Interlake 法の設備を改造しないで

使用できるので最もすすめられる。第 1, 第 3 の方法は酸回収によつて Interlake 法でかかる費用が相殺されるが、第 2 の方法は新酸を購入する場合にくらべても利益がない。(斧田一郎)

書 評

「日本古代製鉄史」

(たたら研究会創立十周年記念論文集)

たたら研究会編

本書は昭和 45 年 9 月, “たたら研究会” が創立 10 周年を記念して発刊した, わが国古代製鉄についての研究の異色ある貴重な論文集。

たたら研究会はわが国の古代製鉄史に深い関心と愛着をよせて, その研究を続け互いに協力し合う, 特異なグループで広島大学文学部内を母体として誕生した。

その研究結果は, 年 1 回発行の機関誌 “たたら研究” に, また毎年開催される大会で発表されてきた。史学, 文学, 経済, 地質, そして冶金などの各部門にわたる会員諸氏は, それぞれ専門の立場から, さらにそこから進展して調査対象範囲を拡げて活躍しその成果は高く評価され, 業績は史的諸研究のうちで立ち遅れの感があつた古代製鉄史の体系づくりに, 中核的な役割を果たしてきた。ここに会は 10 周年を迎えた。

この記念論文集は会員諸氏の研究の総まとめというよりも, 幅広く深く把握された研究の結実の一部発表といつたほうがよいかもしれない。本書の内容を見よう。

たたららの起原にふれ, ふいごのふるさとを尋ねる。古代製鉄技術の探求に考古学的, 冶金学的な究明を行なう。その根源を求めて中国, 朝鮮半島における製鉄法, 製品に考察を加え, わが国への伝播の様相を推論する。弥生時代の鉄にめぐる諸問題を取りあげる。降つては古文書を探して, 中世の千草鋼と日本刀の関係を求め, 近世の鉄の流通, 市場構造を調べ, 新旧製鉄法交替期の広島官営鉄山の経営を語る。

ここに取りあげられたものは多岐多彩。製鉄史上の重要な問題の追求, 提起が行なわれている。

本書は製鉄史研究家にとつて貴重な参考書であることはもちろん, 古代製鉄に興味を持つ一般の人々にも, 恰好な読物だ。昨日がすぐ遠い過去になつてしまいそうな進歩のはげしい現代の製鉄人は, 前に目を向けているばかりではなく, ときには後の方もふり返つて古い昔に想いを馳せることも必要。

古代製鉄の解明には最新の理化学, 冶金学的な知識と示唆によらなければならぬことが多い。あえて製鉄技術者研究者, 各位に本書の閲読を奨めたい。(芹沢正雄)

(B 5 版, 355 ページ 定価 1500 円, たたら研究会)