

抄 録

—原 料—

焼結鉍の生産性に及ぼすぬれの影響

(F. KRUSE and E. HOFMANN: Stahl u. Eisen, 91 (1971), 14, pp. 833~839)

焼結鉍の生産性に大きな影響を及ぼす焼結原料の造粒性を鉍石の水とのぬれ性の立場から調査した。

基礎試験として3種類の特徴的な粉鉍石について、粒子径と添加水のpH値のぬれ性への影響を調べた。粉鉍石は各粒度ごとに篩分けし、各粒度範囲ごとに最適水分値と最適炭素量を決定した。鉍石の種類によりこれらの値は異なるが、一般的に粒子径が小さくなるにつれて、水分と燃料量は増加する。添加水のpH値の異なる水を使用した場合の焼結鉍生産率はpH値が7の場合が低い値を示した。pH値のぬれへの影響を調べたが、pH=7の場合がぬれ性が最も悪いことがわかり、生産率低下の原因がぬれ性の低下にあることがわかった。時間経過のぬれへの影響を調べるために3種類の鉍石についてpH値の時間変化を調べた。pH値は0.5時間で本質的な変化が現れており、その後のそれ以上の変化はほとんど認められなかった。このことから、原料は造粒処理をする前に適した水分に前もって調節しておくべきだといえる。

基礎試験で得られた結果を確認するために、二種類の粒度の異なる原料について操業試験を行なった。試験はドラムミキサー内でのぬれの状態を変えるために、平常の状態から始めて、添加水の滴の表面積が拡大するように散水方法を変更したり、ミキサーの回転数を変えたりすることによって行なった。その結果生産率は初めの状態を6%上回った。これが原料のぬれ性の改善により、ミキサー内での造粒時間の増大によるものであることは、ミキサー内の長手方向各位置の原料の温度と水分を測定することにより証明された。また通気度測定より、生産率の増大が通気度の上昇値から計算できる量とほぼ一致した。

またミキサー排鉍部の煙突を給鉍部側に移設し、多少の設備改造によつて煙突への排出ダストを約85%減ずることができた。(谷中秀臣)

—耐 火 物—

部分安定化ジルコニアのイオン伝導

(A. KONLOPULOS and P. S. NICHOLSON: J. Amer. Ceram. Soc., 54(1971), 6, p. 317)

部分的に安定化されたジルコニア Partially Stabilized Zirconia, PSZ は急熱急冷によく耐えるといわれており、直径 5/16 in, 厚さ 1/4 in のペレットを作り、Open-Cell type で実験した。

PSZ は 3.6% CaO を含むものである。

Pt|Ni, NiO|PSZ|Co, CoO|Pt (1)

Pt|Co, CoO|PSZ|Fe, FeO|Pt (2)

Pt|Fe, FeO|PSZ|Cr, Cr₂O₃|Pt (3)

の3種で、電極は Ni : NiO = 1 : 1, Co : CoO = 1 : 1,

Fe : Fe₂O₃ = 1 : 1 (FeO の場合は Fe₂O₃ を酸化物として使用), Cr : Cr₂O₃ = 10 : 1 (重量比) の混合物を鋼鉄製の金型に入れて成形し、ペレットを 1000°C 12 時間真空焼結したものを使用した。

セル(1)は 700~1000°C, (2)は 850~1300°C まで起電力を昇温中、高温中 2 回測定し、起電力は各測定温度で安定であった。

FeO の場合、1050°C 以上で Fe イオンの透過が起るが、1250°C においても起電力測定に支障はなかった。

しかし、Cr, Cr₂O₃ のセル(3)は起電力が時間と共に変化するのでよくなかった。

これは PSZ は Fe, FeO の酸素平衡分圧 (例えば 1000°C で 10⁻¹⁶ 気圧) までは陰イオン伝導をよく満足させるが、Cr, Cr₂O₃ の平衡分圧 (1000°C で 10⁻²² 気圧) までは満足させない。この挙動は完全に安定化されたジルコニアと同じである。熱衝撃、電気伝導の点から、PSZ は酸素プローブとして完全に安定化されたジルコニアより良いと思う。(宗宮重行)

—製 鉄—

酸化鉄の還元における二領域説

(U. S. Ross, et al.: JISI, 209(1971), 7, pp. 541~545)

著者らは、酸化鉄の還元についての速度論的研究を続けているが、ある温度域で還元速度が最小となる現象がしばしば見られるため、その基礎的な過程を検討した。

実験的に、焼結したマグネタイトのブリケットの還元では上述の現象がおこるが、ヘマタイトの場合は認められない。この差は両者の気孔率の差によると考えられる。すなわち、マグネタイトブリケットは、ヘマタイト粉末を磁化焙焼して得るため、このとき焼結されて粒子が粗くなっているからである。従つてヘマタイトブリケットであつても、焼結の際、粒の成長をコントロールすることによつて還元速度が最小となる現象を呈することも実験的に確めた。実験後の試料をミクロ的に観察すると、程度の差はあるが一応トポケミカルに反応が進行していた。

ここでヘマタイト/マグネタイト、マグネタイト/ウスタタイトの境界はシャープであったが、ウスタタイト/金属鉄の境界は、ある程度の領域をもっている。この領域を第一の反応域と名づけた。次に個々のウスタタイトの結晶が金属鉄の域へ広がり、しだいにその大きさと数を減少する第二の反応域が存在する。ミクロ組織と還元速度データの関連から、第一の反応域では、相境界の化学反応が律速となり、第二の反応域では、個々のウスタタイト結晶を取り囲んでいる再結晶した金属鉄層を通しての拡散によつて律速されると考えられる。すなわち 700~800°C では、金属鉄の再結晶が起り、格子欠陥が急速に減少するため、拡散抵抗が増大し、速度が最小化することになる。(岸本純幸)

石灰添加ペレットの還元時の異常なふくれについて

(S. THOMALLA, et al.: Stahl u. Eisen, 91 (1971),

14, pp. 815~824)

石灰添加ペレットの還元時のふくれの原因について検討した。ペレットは、マグネタイト系とヘマタイト系の鉱石から作り6%までCaOを添加した。まずペレットを充填層あるいは単一な状態で、CO40-N₂70のガスを用い還元しふくれを観察した。その結果、焼成温度の低い(800~100°C)石灰添加ペレットを900°C付近で還元すると最もふくれが大きくなる。その場合、石灰添加量が0.5~1.0%で最大のふくれを示し、体積膨脹が300%、充填層の圧力損失が150 mm H₂O/cmに達した。つぎに環状炉を用い、900°CでCO/CO₂の比を変えながら、ヘマタイト→マグネタイト→ウスタイト→鉄の段階的な還元を行なった。その結果ウスタイトから鉄への変態時に異常なふくれが見られた。また還元ガス速度が大きいほど、さらにウスタイトまでの還元時間が長いほど、鉄への変態時のふくれは小さくなった。つぎにX線マイクロアナライザーによると、石灰添加ペレットのヘマタイト、マグネタイト中にはCaが固溶している。また還元により生成したウスタイトでは生成金属鉄相との境界においてCaが偏在している。さらに焼成温度が低く異常なふくれを示すペレットを、未還元状態で顕微鏡により観察すると、マグネタイトの(111)面にそつて針状のヘマタイトが見られる。これは、低い温度においてCa⁺⁺イオンがマグネタイト結晶格子の八面体部分に入りやすいためであり、酸化がその面にそつて進行したと考えられる。このように低い焼成温度では、酸化鉄中のCaの固溶は偏在しやすく、金属鉄の核生成と生長が、その部分で優先的に進行する。その結果いわゆるWhisker状の金属鉄が、ウスタイトから不均一に生成し異常なふくれになると考えられる。したがつて焼成温度が高いか、あるいは還元時においてもCaの拡散に有利な条件が与えられれば、Caの分布は均一になり異常なふくれはない。(佐々木晃)

ウーグレーの試験高炉での焼結鉱の還元崩壊の発生と影響について

(K. GREBE and H. KISTER: Stahl u. Eisen, 91 (1971) 14, pp. 825~833)

ベルギーのウーグレー試験高炉において、各種の組成の焼結鉱による精錬実験が行なわれ、炉内サンプリングによるシャフト部での還元崩壊の確認、高炉の諸特性におよぼす還元崩壊の影響、焼結鉱以外の装入物の崩壊などが調査された。焼結鉱の還元強度(+6.3 mm%)が増加すると、コークス消費量(t/day)、装入物層の通気性、出鉄量(t/hr)が増加する。アルカリ無添加焼結鉱の場合、還元強度最大と最小の焼結鉱間では、20%以上の出鉄量差が生じた。ガス利用率や鉄組成などにおよぼす影響は明白でなく、また、被還元性とコークス消費量の間にも相関はなかつた。炉内試料は、羽口面上3.8 m, 2.9 m, 2.3 mの炉壁、炉心およびその中間で採取したが、炉頂と2.3 m面の間で粗粒の減少と微粒の増加が確認され、とくに、アルカリ添加焼結鉱の場合には著しかつた。多くの場合、炉頂と3.8 m面の間で微粒の増加が目立っている。炉内試料の微粒の増加傾向は、実験室的試験による還元強度の減少に対応している。また、炉内試料を顕微鏡で観察すると、亀裂の存在が確認

された。さらにコークスや石灰石が、機械的応力によつて破碎されることが確認され、とくに、コークスは炉頂付近での破碎が大きいことが認められた。焼結鉱とともに、ペレット(CaO+MgO/SiO₂=0.23)を装入したとき、焼結鉱のみの場合より微粒中塩基度が低下していることから、ペレットの還元崩壊も炉内の粉化に寄与していることが確認された。実験室での焼結鉱の還元崩壊性と高炉操業結果とがよく対応していることが確かめられた。(戸村寿孝)

—製 鋼—

非連続的、および連続的な製鋼法における物質移動について

(E. STEINMETZ and J. KASHN: Arch. Eisenhüttenw., 42(1971) 3, pp. 157~163)

連続製鋼に関しては反応容器を連続的に操業する方法、あるいは反応容器を直列に配置する方法、さらには対向流法などが提案されている。本報告ではスラッグメタル間における物質移動が非連続、および連続的反応器でどのように異なるかを数学的に説明する。(I)非連続的反器では、作業効率 $\omega_X = [X]_0/[X] = (1 + \eta^* \cdot Y) / \{1 + \eta^* \cdot Y \exp[-(1 + \eta^* \cdot Y)\varphi/\eta^* \cdot Y]\}$ であり、ここで $\eta^* = (X)^*/[X]^*$, $Y = m_S/m_M$ である。 φ は接触面に比例する反応指数 ($= x \cdot A/\dot{m}$) である。(II)連続的同向流反応器で、流れの方向で混合が生じない場合と生じる場合とがある。前者の場合は(I)の式が適用できる。後者の場合には攪拌された小反応器が1個の場合と複数個直列に配置される場合とに分けられる。小反応器が1個の場合には $\bar{\omega} = 1 + \eta^* \cdot Y \cdot \varphi / (\eta^* \cdot Y + \varphi)$ 。n個の小反応器を直列に配置した場合には $\bar{\omega} = (1 + \eta^* \cdot Y) / \{1 + \eta^* \cdot Y [1 + (1 + \eta^* \cdot Y \cdot \varphi_R) / \eta^* \cdot Y]^{-n}\}$ 。(III)対向流反器の場合にも、スラッグとメタルが完全にピストン流れの場合とback-mixingがある場合とに分れる。前者の場合には $\omega_X = [X]_0/[X] = \{1 - \eta^* \cdot Y \cdot \exp[-(1 - \eta^* \cdot Y) / \eta^* \cdot Y] \cdot \varphi\} / (-\eta^* \cdot Y)$ 。後者の場合には、

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

上式の中で、[X]、(X)は物質Xのメタル、およびスラッグ中濃度、 η^* は物理化学的分配定数、Yは単位メタル量に対するスラッグ量、 γ_M はback-mixingの度合をそれぞれ意味する。 $\eta^* \cdot Y = 10$ および2とし ω と φ との関係を図示すると、 $\gamma_M < 0.2$ の場合には、作業効率 ω は対向流法が最もすぐれている。 ω に大きく影響を与えるものとして小反応器の個数n、back-mixingの度合を示す γ_M があり、対向流法の場合には $\gamma_M = 0$ が望ましい。一般的に φ は接触面積に大きく影響され、メタルとスラッグがエマルジョンを形成する場合には大きくなる。トーマス転炉、あるいはLD-AC法の脱リン反応

においては、反応量から計算した接触面積は幾何学的接触面積の 300~500 倍である。(川和高穂)

ガス吹込み処理における物質移動について

(I. パラメーターの検討)

(K. OKOHIRA, et al.: Arch. Eisenhüttenw., 42 (1971) 5, pp. 311~317)

炭素、酸素、水素、窒素および(あるいは)硫黄を含む溶鋼と連続的に吹き込まれる気泡との間で生ずる物質移動に対し、吹き込む気泡の大きさ、溶鋼浴の深さ、溶鋼成分、外圧がどのように影響するかをモデル式を用いて検討している。連続して吹き込む気泡により溶鋼と気泡との間で移動する元素の濃度は時々刻々変化するが、当報告では計算上初期溶鋼濃度の 5% に相当する量が移動するまではその間の溶鋼濃度は一定であるものとして区分計算で求めている。浮上する気泡の形状および脱窒に対する硫黄および酸素の表面張力の低下の影響などについても考慮されている。

実際の製鋼条件に近い条件で計算してみると、CO および N_2 はかなり高い割合で除去できる。洗浄用吹込みガスの脱ガス効率は吹込みガス量が増すと低下するが、外圧を低くするかまたは吹込みガスの気泡径を小さくすることによりその効率は大幅に増大する。硫黄が存在すると溶鋼の表面張力を低下させるので、同じ脱ガス量に必要な吹込みガス量は多くなる。

吹込まれた気泡は吹込み開始時には溶鋼成分濃度に対し平衡以下であるが、その後平衡に近づく。CO ガスの吹込みでは脱窒、脱水素に効果がある。この効果は溶鋼中 C および O の濃度が増すと増大する。

ガス吹込みによる脱ガス効果で最も大きく影響する要因は外圧を低くすることである。例えば 50% の脱ガス率にするために必要な吹込み量を外圧 1atm と 0.1atm で比例すると前者は後者の約 10 倍に相当する。N の除去率は N 濃度が高いほど効果があり、また N の除去率へ及ぼす S の影響は N 濃度の低いほど少ない。

(川和高穂)

ガス吹込み処理における物質移動について

(II. 総括)

(K. OKOHIRA, et al.: Arch. Eisenhüttenw., 42 (1971) 5, pp. 319~323)

前報でガス吹込みによつて起こる C, O, H, N などの脱ガス効果について、吹込みガスの気泡径、鋼浴の深さ、鋼浴成分(特に S および O については溶鋼の表面張力を低下させるので、それによる物質移動係数への影響も考慮されている)および外圧をパラメーターとして検討したが、ここではそれらの総括と、過去の文献で報告されている別の研究者の実測値との比較とを行なっている。

総括としては、水素および窒素の除去率を 50% の場合と 90% の場合に必要 Ar 吹込み量を [C], [O], 外圧吹込みガスの大きさを要因として計算し図示してある。この中で最も顕著に吹込みガス必要量に影響しているものは外圧であつて、ここに示した例では 90% 脱水素の場合に 1 気圧の外圧のもとで必要な Ar ガス量は約 $10 \text{ Nm}^3 \text{ Ar/t steel}$ であるのに対し 0.1 気圧では約 $0.9 \text{ Nm}^3 \text{ Ar/t steel}$ である。これに対し、それ以外の要因はほとんど影響せず、ただ 50% 脱水素の場合に溶鋼の炭素濃度と酸素濃度が若干影響するだけである。従つて必要

なガス吹込み量はほぼ外圧に比例するものと近似的にいうことができる。ここに示された例によると、脱 N と脱 H とを除去率 90% で比較すると脱 N には脱 H の約 10 倍以上の Ar 吹込み量が必要で、脱 N は脱 H に比較して起こりにくい。さらに脱 N についてはいろいろな [N], [S] に対し除去率と Ar 吹込み量との関係も計算し示されている。

LD 転炉で実測された脱炭量と脱窒量の結果とこのモデル式で計算された値がよい一致を示していることを確認し、さらに吹込みガスによる脱窒素を実測した W. GELLER の値とも比較し、このモデルの妥当性を示している。

最後にこのモデルを用い転炉で水蒸気を含む酸素で吹錬した場合の脱効果を計算し、効果のあがることを示している。(川和高穂)

自由落下粒鉄の酸化速度

(S. K. VIG and W. K. LU: JISI, 209 (1971) 8, pp. 630~634)

製鋼における重要な反応の一つである酸化性ガスと溶鉄との反応を浮遊帯域溶解法を用いて、自由落下粒鉄の酸素吸収として研究を行なつた。実験は 10 kW, 450K Hz の誘導加熱装置を用い、Armco 鉄約 1g を浮遊溶解した。高さ 6.5~32 in の反応室を設け、 $O_2 + He$ などの混合ガスを $550 \text{ cm}^3/\text{min}$ の流量で流す。溶鉄は 5 min 間 H_2 ガスにて脱酸した後電源を切つて反応室を落下させ、底部のシリコン油にて急冷した。急冷された粒鉄について酸素分析を行なつた。

実験温度は 1580~1755°C 間の 4 温度をえらんだ。酸素吸収速度は 1755°C の場合の方が他の温度におけるよりも初期の吸収速度が小さい傾向にあつた。混合ガス中を占める O_2 量の影響は 10, 20 および 30% O_2 について行なわれ、 $O_2\%$ の増加とともに酸素吸収量は増加している。空気と 20% $O_2 + 80\%$ Argon について比較したが、酸化速度に差がなかつた。0.87~1.45 g の粒鉄(直径 6.21~7.37 mm)の間にて粒子サイズの小さい方が大きい方より酸化速度は大であつた。HAMIELEC によるガス側の物質移動律速モデルで酸化速度を計算してみると、10% O_2 では実測値と計算値の一致がよかつたが、20 および 30% O_2 では実測値の方がかなり低く、溶鉄側の O の移動過程が問題であると予想された。

N の吸収量は 1638°C で 0.004%, 1755°C で 0.015% とかなりの差が認められた。温度が低いと Fe の蒸発速度が小さく、溶鉄粒の O の吸収が大で、このため N の吸収が減少する。一方高温では Fe の蒸発速度が大なので O の flux の溶鉄への到達が少なくなり、O の吸収が小さいため N の増加が少ないと考えられた。(大井浩)

異相冶金反応における動的な界面張力の測定

(Y. A. MINAEV, et al.: Izv. VUZov, Cher. Met., 14 (1971) 7, pp. 12~14)

熔融金属とスラグ相の間の不均一反応過程における界面張力の変化を坩堝回転法によつて研究した。回転している坩堝中の熔融金属の拋物面上における熔融スラグ滴のパラメーターによる界面張力 σ_{MF} 変化を測定した。

次元解析により変数間の関係を検討したが関係する独立変数は、熔融金属表面における熔融スラグ滴の拡がり

速度を高速度カメラによつて撮影し予備的に決めた。粘度は一定の σ_{MF} においてはスラグ滴の機械的な拡がりに影響しないと考えた。したがつてスラグ滴の直径 d は

$$d = \varphi(\Delta\rho, v, g\sigma_{MF})$$

と表わされる。ここで $\Delta\rho$ は金属とスラグの密度差、 v は坩堝の回転速度、 g は重力の加速度である。得られた関係は $Fr = kWe^n$ なる形をもっている。

測定は直径 40 mm の黒鉛およびマグネシア坩堝を 175 rpm の速度で回転し、150 g の金属を用いて行なつた。スラグとして $CaO-Al_2O_3-SiO_2$ 系を用いた。1400 °C で得られた測定値から、理論的に予測されたように $1/d$ と $\sigma_{MF}/d\Delta\rho$ の間に直線関係が得られ、しかも $n = 1$ であることが明らかになつた。

得られたグラフをスラグ滴によつて鉄と脱炭する過程および電気製鋼のカーバイトスラグ中に溶鉄粒が沈降する過程における動的界面張力 σ_{MF} を決めるのに用いられた。脱炭過程においては、静的な界面張力 $650 MJ/m^2$ に較べて最小 $450 MJ/m^2$ となつた。カーバイトスラグへの沈降過程においては、静的な値 $730 MJ/m^2$ に比べて $620 MJ/m^2$ に減少した。(郡司好喜)

溶鋼の酸化度を連続測定するための起電力法の利用

(V. I. YAVOISKII, et al.: Izv. VUZov, Cher. Met., 14(1971) 7, pp. 33~36)

溶鉄中の酸素含有量を連続的に測定するため、酸化物の団体電解質により起電力を測定する方法が用いられている。従来の測定素子を用いると、測定の初期では起電力がいちじるしく高く、この時期を過ぎると起電力がゆっくりと低下する。この最初の時期は固体電解質の防護層の焼結によるものであり、安定した第2期の起電力が真の酸素ポテンシャルを示す。

こうした不安定な初期の時間を短くするため新しい構造の測定素子を工夫し、3~5 min で不安定期を終るようにした。

固体電解質として用いられている $ZrO_2 \cdot CaO, Al_2O_3, MgO$ のうち、純粋な Al_2O_3 あるいは ZrO_2 を加えたが連続測定に適する十分な耐熱性を有することが明らかにされた。 Al_2O_3 系の固体電解質の再現性を確かめるために、2個の電解質により同時測定を行なつた結果純 Al_2O_3 の測定素子が良い結果を示した。 ZrO_2 を加えた Al_2O_3 の再現性はよくなかつた。

初期の不安定な時間の長い電解質を用いたときの再現性は、不安定期が 3~4 min の短い電解質よりいちじるしく悪い。さらに、 MgO や ZrO_2 のような酸化物の耐熱性は良くないので、實際上連続測定には適さない。

純 Al_2O_3 あるいは ZrO_2 を添加した Al_2O_3 で造つたキャップを用いると、3 hr 以上の連続測定が可能となつた。

また [O] と [C] の平衡関係から、 $[C] < 0.40\%$ 以下においては $\gamma_K = 0.86$ の精度で [C] を決めることができた。(郡司好喜)

—加工—

鋼中の炭化物相の挙動におよぼす加工熱処理の影響

(M. L. BERNSTEIN, et al.: Steel in the USSR, 1(1971) 1, pp. 73~74)

熱処理の前にあらかじめ冷間加工することによつて、鋼は硬化するが、この硬化は多くの因子に起因する。これらの因子の一つは加工することによる炭化物相の挙動が変化することにある。そこで 0.6% 炭素鋼、0.6% 炭素鋼に 0.5% Nb を添加したものおよび 2% Co を添加した鋼を使用して、炭化物相の加工による挙動の影響を検討した。

加工熱処理は、2.5 mm 厚さまで 20, 40, 60, 80% の冷間加工を行ない、820°C の塩浴に 2 min 間加熱し、15% 食塩水に急冷 2~3 sec 後に液体窒素に 1 hr 保持の処理を行なつた。機械試験はその後 300°C で 1 hr の焼戻しをして行なつた。急冷した試料について、炭化物粒子の数、量、大きさおよび炭化物中の鉄濃度を観察した。加工度により、未溶解 Fe_3C の量が増加し、 Fe_3C のオーステナイトの溶解速度の遅れが観察された。一方 Nb 炭化物は加工度により、未溶解粒子の量は減少し、その粒子は大きくなる、このことから、高転位密度の影響で、Nb の拡散が加速され、そして炭化物の凝集が起つたと考えられる。また付加的な実験として、加工による侵入型元素の拡散に対する影響を調べるために、加工後滲炭、脱炭、窒化を行ない、その結果飽和している層の厚さは加工度とともに減少することが認められた。また、オーステナイト範囲の加熱においても加工による転位が残っており、この転位が侵入型元素の拡散速度を遅らせる。 Fe_3C の溶解速度の遅れはマルテンサイト中の炭素濃度に変化を与え、X線回折によると、正方性の大きなものと立方晶に近い2種類のマルテンサイトが観察された。

加工により伸びを変化しないで 30~15 kg/mm² の強度の増加が起るのは、結晶粒の細粒化が認められないことから、加工によつて、転位密度が増加すること、2種類のマルテンサイトの形成、炭化物相の量、組成の変化による。炭化物相の変化は、加工による置換型元素の拡散速度の増加、侵入型元素の拡散速度の減少による。

(藤田充苗)

遊星圧延機による高変形抵抗の鋼および合金の圧延

(G. S. NIKITIN, et al.: Steel in the USSR, 1(1971) 2, pp. 128~129)

遊星圧延機における材料の送り速度は 2.0~3.5 m/min であり、連続鑄造における出口速度とほぼ同程度であることから、最も理想的な加工プロセスとして、連続鑄造機と遊星圧延機を結びつけたものが考えられる。そして従来のプロセスにくらべ工程が単純になり、設置面積が小さくなるばかりでなく、再加熱が干要となり、熱損失および材料損失も少なくすることができる。

現在稼動している遊星圧延機はすべて板材圧延用のものであるが、VNIIMETMASH で開発された遊星圧延機は棒材圧延用であり、互いに直角に配列された4軸の遊星ロール部と送りロールからなるものである。これを連続鑄造機と組み合わせ、さらにライニングシャーおよび2連圧延スタンドを後置した線材加工プロセスを試作した。連続鑄造機によるピレットは 53×45 mm の菱形をしており、遊星圧延機で 8~12 mm の角材に圧延され、さらに 6~8 mm の線材に仕上げられる。これにより 35 L, 50 L (炭素鋼) の加工を行なつたところ十分満足すべき結果が得られた。

この圧延機の最適圧延条件をつかむためと、さらに生産規模の圧延機を設計するために必要なデータを得る目的で、各種材料について試圧延を行なった。共試材は、連続鍛造で得られた 35L, 50L, U7 (炭素工具鋼), Kh20N80 (20%Cr, 80%Ni 合金) など、および圧延により前加工をした Kh20N80, R18(18-4-1 高速度鋼) などを用い、900~1200°C の温度範囲で圧延を行なった。その結果、圧延条件と圧延圧力およびトルクとの関係を得ることができた。たとえばトルクはワークロール当たりの送り量と比例関係にあることがわかった。また圧延された材料の材質について試験を行なったところ、通常のプロセスによるものに劣らない品質のものが得られることが確かめられた。(由頭 扶)

Cr-Ni-Fe 系の高クロム合金の微細組織と超塑性

(N. A. KARPOV, et al.: Steel in the USSR, 1 (1971) 2, pp. 150~152)

Cr-Ni-Fe 系の 3 つの二相 ($\alpha + \gamma$) 合金 (Cr 40%, Ni 30~40%, Ti あるいは Nb 約 1%, N 0.06%, C 0.02%) の微細組織と伸びの挙動を研究した。引張試験は 600~1250°C の温度範囲で引張速度を 1.5 mm/min として行なった。

3 合金は試験温度に対していずれも同じ型の伸びの変化を示した。すなわち伸びは試験温度の上昇とともに増加して 1100~1200°C で著しい超塑性現象を呈して最大となり、それ以上の温度では減少した。Ti を含む合金の伸びの最大値が 400~450% であつたのに対して、Nb を含む合金の伸びは最高 220% にしか達しなかつた。これは Nb の窒化物が 1150~1200°C でほぼ完全に固溶して固溶体中の N の濃度が高まり、その N が転位の運動を阻止するためであると思われる。Ti を含む合金においては N は Ti の窒化物として固定されている。

800~1250°C に 5~60 min 保持した各合金の試料を水焼入れした後、顕微鏡および X 線の観察した。合金の組織はいずれも ($\alpha + \gamma$) 二相混合型であり、明りような相境界面と粒界面を持つて分散している。 α 相は Cr, γ 相は Ni を相対的に多く含み、Fe はほぼ同量含んでいた。試料を加熱あるいは冷却すると $\alpha \leftrightarrow \gamma$ 変態が起こつて、 α 相に γ 相の相比率および各相に含まれる元素の量が変化した。

さまざまな焼鈍処理を与えて結晶粒度と伸びの関係を検討した。組織が粗大化すると伸びは著しく減少した。1100°C 以上における伸びの低下もこの粗大化に関係している。さらに引張試験中の析出反応が重要であると考えられる。(和田 仁)

一 性 質

高強度マルエージ型 Ni-Co-Mo 鋼の破壊挙動

(E. SCHMEER, J. KÖHLER, and H. KLINGLE: Arch. Eisenhüttenw., 42(1971) 7, pp. 489)

高強度マルエージ鋼の破壊挙動におよぼす各種熱処理と応力状態の影響を明らかにするため、走査型電子顕微鏡を用いて詳細な破断面観察を行ない、破断機構を考察した。実験に用いた試料は、0.015%C, 0.1%Si, 0.1%Mn, 0.01%P, 0.01%S, 0.15%Al, 12.5%Co, 3.75%Mo, 17.5%Ni, 1.7%Ti の降伏強さ 240 kg/mm² 目標の鋼である。試料は 820°C から焼入れ後、400°C × 3hr,

490°C × 3~6hr, 670°C × 20 min の各熱処理を与えた。また、種々の応力状態を与えるため、平滑引張、シャルピー、切欠引張試験および強い多軸応力が発生する構造物の破壊試験を行なった。

単軸応力下では一般にじん性に富む粒内ディンプル破壊である。しかし、強度水準の増加にともない、粒界のディンプル破壊になる傾向がある。多軸応力成分の増加にともない、破壊は脆性的になり、凝へき開と粒界破壊の様相を混在するようになる。とくに、強い多軸応力が発生する構造物の破壊においては、著しい粒界の脆性破壊が生じるようになる。この粒界破壊は粒界上に Ti 炭化物や逆変態 γ 相が析出すると、著しく促進される。

結局、強度水準、ひずみ速度、多軸応力成分の増加また粒界脆化を促進する組織変化にともない、破壊の様相は、粒内ディンプル破壊、粒界ディンプル破壊、凝へき開破壊、粒界脆性破壊の順に変化する。したがって、この高強度マルエージ鋼の場合には、多軸応力が作用する条件下で粒界脆性破壊が生じやすい点が最大の問題であり、それを防止するには、焼入温度からの徐冷を防ぐとともに逆変態 γ 相が析出する領域で時効しないことが必要である。(河部義邦)

欧州における最近の高速度鋼の進歩

(A. FÜSSL: JISI, 209(1971) 7, pp. 505~512)

西ドイツ高速度鋼規格, Stahl-Eisen Werkstoffblatt 320 の新版 (69 年以来編まれつつある版, 69 年版と以下呼ぶ) に盛られつつある最近の欧州における高速度鋼の組成の進歩、あるいは変遷について報告し、これに伴う高速度鋼の諸性質の変化、問題点を論じ、かつ製造上の技術の進歩、話題などについても述べている。

まず組成に関して 69 年版を現行の 63 年、あるいはそれ以前の版と比較して、多くの普通用途の鋼が削られとくに現在でもかなりの需要を持ついわゆる 18-4-1 型 (18W, OMo, (4Cr,) 1V, OCo の意味から S18-0-1(-0) などと呼ぶ) が姿を消す一方、S6-5-2-5 などの最高級用途の鋼は大部分が 63 年版のまま残されている傾向を指摘している。この他に組成に関しての変化としては、従来の規格の鋼も一般に炭素濃度が上り、かつ高炭素の新鋼種が開発されたことが挙げられる。この高炭素化の傾向は一つには米国の M2 型鋼 (1.5W-9.5Mo-3.75Cr-1.15V-8.0Co) が 1.08% の高炭素化で 69~70HRC の高い硬度を得られたことに刺戟されたものであり、他方ではすでに定められた W, Mo, V などの量から期待されうる最適の硬度を得るように炭素濃度を修正したことに由来している。しかしながらこの炭素量の増加は、同時にオーステナイト熱の粗大化による靱性の低下の傾向があることや、熱間鍛造性が劣化するなどの問題点を持つことも指摘されている。

この他、最近開拓されつつある高速度鋼の用途としての冷間押出しに関して、靱性向上の見地から焼入れ温度を低下させる問題や、鋼の被削性に関しての S 添加とそれに伴う熱間鍛造性の劣化の問題などが 69 年版に関連して述べられている。

最近の製造技術上の進歩としては、適量の TiN による接種が組織の均一化に効果があるが、過量はむしろ有害であること、真空消耗電極再溶解またはエレクトロス

ラグ法は鋼の清浄度にのみ有効で全体としては値が小さいことなどについても言及している。(藤平昭男)

SO₂ を含む雰囲気中の鉄の酸化

(T. FLATLEY and N. BIRKS: JISI, 209(1971), 7, pp. 523~533)

SO₂ を含む雰囲気中での鉄の酸化機構と速度に関しては多くの研究があるが、主として測定方法のまずさから、満足すべき解析は行なわれなかつた。本実験では純鉄(0.007% C)を試料とし、500-1000°CにおけるAr-SO₂混合ガス中での鉄の酸化速度が自動記録バランス計を用いて、スケール形成による重量増加を連続測定することにより調べられた。また組織観察、X線回折とEPMAによる形成相の同定を行ない、あわせて反応機構に関する詳細な熱力学的考察がなされた。

実験は主として800°Cで行なわれた。800°Cで、SO₂ガスの分圧 P_{SO_2} が 7.5×10^{-3} atmにおける酸化の進行は、反応初期は一定の速度定数 K_L で直線的に進むことが明らかにされた。その後は速度低下が起こり、従来見出されている放物線速度定数 K_P に従いスケールの成長が進行する。同様な効果は700, 900°Cでも観察された。 P_{SO_2} が増加すると K_L , K_P は増加するが、 2×10^{-2} atm以上になると減少し、 2×10^{-1} atm以上では K_P は一定になる。

反応初期はスケール表面のガス境界層を通過するSO₂分子の拡散が律速過程とみなされ、その速度は次式に対応する。 $j = -[(P_{SO_2}^0 - P_{SO_2}^+) / \delta] \cdot D_{SO_2} \dots (1)$ ここで D_{SO_2} は境界層中でのSO₂の拡散係数、 δ は層の厚さ、 $P_{SO_2}^0$ は混合ガス中の分圧、 $P_{SO_2}^+$ はスケール表面での分圧である。 $P_{SO_2}^+$ の値はオーダとして、Hertz-Kundsen-Langmuir式 $j = \alpha P_{SO_2}^+ / (2\pi MRT)^{1/2}$ を用いて、 $\alpha = 1$, M; SO₂の分子量、 $j = K_L = 1.11 \times 10^{-5}$ g cm⁻² S⁻¹, $P_{SO_2} = 7.5 \times 10^{-3}$ atmを代入して求めると、 10^{-6} atmとなる。この値は $3Fe + SO_2(g) = FeS + 2FeO$ $\Delta G^0 = -73390 + 25.15T$ cal $\dots (2)$ の反応式から求められる 4×10^{-10} atmよりも高く、したがってFeSがFeOとともに形成される。実際この条件では、酸化物と硫化鉄とのlamellar組織が現われた。

スケールの厚さが増してくると、スケール/ガス界面の鉄の活動度が低下し、鉄の拡散が、SO₂のそれに近くなるとlamellarの成長方向が表面に垂直になり、その結果、表面が粗くなる。この時期になると界面での P_{O_2} が増加しFe₃O₄が生成し始める。さらに鉄の拡散が律速となり、放物線則が実現する。一方スケールと金属の離奪が起こりこれにより見かけ上、拡散支配の速度に類似した反応速度が得られる。この傾向は低温度ほど著しく、また P_{SO_2} が増加すると、スケールと金属の離奪が短時間側で始まりしたがって放物線的なスケール成長の開始が早まると結論される。(脇田三郎)

無水亜硫酸雰囲気中の鉄-クロム合金の酸化

(R. P. SALISBURY and N. BIRKS: JISI, 209(1971), 7, pp. 534~540)

鉄-クロム合金の酸化の問題は現在ではかなりの点まで理解されるようになった。クロム添加合金は一般にその添加量、温度、時間に応じて種々な酸化挙動を示す。本実験はAr-SO₂の混合ガス中のFe-Cr合金をCr量

を変えて調べるとともに、同じ合金を酸素中で酸化し、前者との比較検討を行なった。

試料として、純鉄およびクロム含有量が0.52, 1.07, 3.01, 4.95, 10.9, 15.0 wt-%CrのFe-Cr合金を用い、800°Cと992°Cで酸化させた。酸化速度はスケールの生成にともなう重量増加をバネの伸びより算出して求められた。混合ガスの流速は6 l/h。酸化後の試料は組織観察、X線およびEPMAによる解析を行ない、スケール構成相の同定、分布形態が調べられた。

Fe-Cr合金の酸化曲線におよぼすCr添加量の影響はAr-SO₂雰囲気中の場合と酸素雰囲気中の場合とでほとんど同じであつた。すなわちFe-0.5%Crを除けば、放物線速度定数は高クロム合金ほど減少する。Ar-SO₂雰囲気中の鉄クロム合金の酸化挙動は、酸素ガス中の鉄クロム合金の酸化の様子とAr-SO₂雰囲気中での純鉄の酸化の様子を結びつけることによつて説明される。

SO₂の存在する場合、鉄-クロム合金の耐酸化性が低下することが示されたが、これはスケール/合金界面にクロム硫化物が形成され、その近傍の母相中でクロムが枯渇するためであり、また低クロム合金の場合には、FeSの形成により、鉄イオンの輸送速度が増加するためであると結論される。

純鉄の場合のように、SO₂の酸化の効果は P_{SO_2} の上昇とともに減少するが、 P_{SO_2} が低くかつガスの流速が小さい場合は、スケール/ガス界面にガスの流れがない境界層が生じ、この境界層を通過するSO₂分子の拡散が困難になり、酸化は低下する。(脇田三郎)

2.25CrMo鋼のクリープラプチャー試験中の金相学的変化

(M. C. MURPHY and G. D. BRANCH: JISI, 209(1971), 7, pp. 546~561)

焼鈍処理または焼準と焼戻し処理を行なった一連の2.25CrMo鋼について566と593°Cで50000hrまでのクリープラプチャー試験を行ない、組織変化と硬さ変化を調べる。焼鈍または焼準焼戻し処理によつて組織は種々の量のフェライトとベイナイトを含むものとなり、この組織の相異はクリープラプチャー挙動に対して短時間、低温側では顕著に影響するが、高温長時間側ではその影響は小さい。フェライト素地の試料はフェライト-ベイナイト共存組織の試料よりも短時間側では弱く、他方ベイナイトの多い試料は短時間側では強いが、時間が増すとすぐに最も弱い試料になってしまう。各試料の硬さは、試験前ではフェライトとベイナイトの量、言い換えれば、オーステナイト状態からの冷却速度に依存し、このベイナイト相は焼戻しによつて、その量に関係のない一定の硬さを持っている。この各相のクリープ中の硬さの変化が、クリープの挙動に密接な関係を持っている。まずベイナイトはクリープ中に急速に軟化し、事実上フェライトと等しい硬さにまで下るが、他方フェライトはむしろ多少硬化の傾向を示す。この硬さの変化は組織変化と対応していて、ベイナイト中では焼戻しの際生じた微細なM₂X型炭化物はすぐに溶解し、粗大なM₆C型炭化物に変化し、素地は回復、再結晶によつて軟化する。他方フェライト中には試験前から少量の炭化物が存在し、M₂X型炭化物は試験中に粗大化するためベイナ

イト中よりも長時間存在しつづけることになり、この間再結晶は起こらない。しかしながらこの M_2X 型炭化物も 50 000hr 593°C のようなきびしい条件下では M_6C に変化し、事実上両相のどちらも硬さの相違はなくなり、ラプチャー強度にも差は少なくなる。試料の酸化がラプチャー挙動に及ぼす影響は 566°C ではほとんど無視できるが、593°C 50 000hr ではクラック発生に寄与したと思われる局部的酸化が見られるが、ラプチャー寿命にはほとんど影響はないと思われる。(藤平昭男)

製造者の立場から見た高速度鋼の技術

(F. A. KIRK, et al.: JISI, 209(1971), 8, pp. 606~619)

この報告は「金属切削用材料」に関して、BISRA などの主催で 1970 年 4 月に行なわれた会議に提出された掘告の中の一編である。

自動制御工作機械の出力増加、および切削すべき材料の多様化に即応するために、多数の高速度鋼が開発されてきている。合金組成の点では、切削効率をあげるためには Co が添加され、摩耗抵抗を増すためには V と炭素の添加量がひきあげられる。

高速度鋼の選択に当たっては、まず耐摩耗、性高温硬さ、靱性を考慮する必要がある。これらの性質は実験的に得られる、次のような性質にそれぞれ対応しているものとして評価が可能である。すなわち耐摩耗性は、調質状態での常温硬さにバナジウム炭化物量を加味したものの、高温硬さは 650°C に焼戻した後の常温硬さ、靱性は切り込みのない試片に対するアイゾット試験結果である。4 等級にわたる 10 鋼種について得られた上記の試験結果に比較検討を加え、これらが材料選定規準として有用であるばかりでなく、材料の熱処理条件の決定にも利用できることを示した。

製造上では、炭化物の偏析を少なくすることに努力が注がれている。鑄造工程では、鑄造条件を制御して樹枝状晶の形成を抑え、初晶結晶粒を微細化し、炭化物偏析を最小にする可能性が、鑄型の設計、結晶核の種づけ、凝固時の溶湯の攪拌などの方法が試みられ、追求されている。7.62cm 程度までの大きさの物では、大きな鍛造比をとれば、炭化物の細目状および巨視的なすじ状分布の存在は除去できるが、微視的な帯状分布は残る。この帯状分布評価は VDE 試験によるのがよい。

エレクトロ・スラグ精製法は、炭化物の巨視的な偏析を防ぐ有力な製造法である。しかし、この方法の実用化は、要求される材質と経費との兼ねいで決まるもので、とくに 7.62cm 以上の大物の製造に有用である新しい製法として今後の発展が期待されている。(菊池 実)

常温態におよぼす熱間加工で生成したサブ組織の影響

(O. KOSIK, et al.: JISI, 209(1971), 8, pp. 624~629)

すでに、著者らは、常温強度におよぼす熱間加工の際のサブ組織の影響を、硬さのデータを相当する flow stress に変換することによつて調べ、いわゆる Hall-Petch の式に合うことを示した。今回は、圧縮試験で、この関係をさらに広範囲に調べ、熱間加工条件との関係を求めるとともに、前報の硬さ試験による結果の検討も行なつた。

常温圧縮試験に供した試料は、前報で使用したアームコ鉄、2.7%Si 鋼および Al でこのうち、アームコ鉄と Si 鋼については、サブ粒径の範囲をさらに広げるために、加工温度 600°C と 850°C の熱間圧縮 ($\dot{\epsilon}=1.11\sim 7.4\times 10^{-5} s^{-1}$, $\epsilon=0.15\sim 0.4$) を行ないサブ粒径が $1.9\sim 10.2\mu$ までの試料とした。Al は前報での 255~616°C の押し出し加工 ($\dot{\epsilon}=0.1\sim 10 s^{-1}$, 押し出し比 40:1) によるものである。得られた主な結果はつぎのとおりである。

(1) 熱間加工で生成したサブ組織の存在により、アームコ鉄、Si 鋼および Al とも常温強度の増加がみられ、強度 σ は、サブ粒径 d と $\sigma=\sigma_0+KD^{-1/2}+kd^{-1}$ なる関係を有する。ここに K と k は定数で、 σ_0 は Hall-Petch の式の摩擦応力、 D は粒径である。そして、この式は、 $D\gg d$ の場合ならば、 d が広範囲にわたる場合でも適用できた。また、サブ組織による強度の増加は、熱間加工中の温度補正歪速度 $Z=\dot{\epsilon}\exp(Q/RT)$ のべきに比例していることがわかつた。(2) サブ粒径の減少による強度の増加は、アームコ鉄と Si 鋼では約 25 kg/mm²、Al では約 6 kg/mm² であり、また、得られた最大強度はそれぞれ 35, 59 および 9.7 kg/mm² で、各々のサブ粒径が 1.9, 2.0 および 2.5 μ の場合であつた。

(3) つぎに、前報での硬さのデータと降伏強度との比を求めると、アームコ鉄、Si 鋼および Al に対して、それぞれ 5.5, 4.8 および 3.6 であつた。また、7.4% 圧縮の際の変形応力と硬さとの比はそれぞれ 3.5, 3.1 および 2.5 で Tabor の 2.9~3.0 とくらべるといくぶん異なつていた。(大久保透)

普通鋼板の再結晶挙動の研究

(P. FUNKE, et al.: Stahl u. Eisen, 91(1971), 16, pp. 924~928)

化学組成および脱酸処理方法の異なる 3 種類の普通鋼板に等量の冷間加工を与えて、その再結晶挙動を焼鈍曲線と組織観察から検討した。

試料としてはリムド鋼(0.04%C)、アルミニウム・キルド鋼(0.045%C) およびシリコン・キルド鋼(0.5%C) を使用し、70% の冷間圧延で幅 100 mm 厚さ 0.5 mm として室温で約 2 カ月保持した後試験した。300~700°C の温度範囲で 600 秒間の等時焼なましを行なつて焼鈍条件を決定した。等温焼なまし試験は 500~700°C の温度範囲で 10~10 000 秒間行ない、ピッカーカたさを測定した。

組織観察とかたさ測定の結果を比較すると、かたさと再結晶の比率が必ずしも一致しないことが明らかとなつた。すなわち一次再結晶の開始に対する活性化エネルギーを決定するためにはかたさ曲線だけでは十分でなく、顕微鏡による組織の確認が必要である。

再結晶化開始時間についてアレニウス・プロットをとると、いずれの鋼種についても低温側と高温側で異なる値の活性化エネルギーが得られた。低温側では潜伏期中に析出する粒子が再結晶の開始を遅らせる。活性化エネルギーの値は大きい (74~79 kcal/mol) が、鋼種による差は小さい。高温側の活性化エネルギーについては比較的小さな値 (11~30 kcal/mol) が得られた。リムド鋼の活性化エネルギーの値はキルド鋼の値の約 2 倍とな

つたが、アルミニウム・キルド鋼とシリコン・キルド鋼の活性化エネルギーの値の差は小さく炭素含有量の影響を確認することはできなかった。

本研究の結果からこのような鋼種に含まれる析出物の実験を行なった温度領域における挙動に関して情報が不足していると思われる。(和田 仁)

ばね鋼の脱炭防止と疲労強度におよぼす熱処理の影響
(K. D. LOTEMKIN, et al.: *Stal*², (1971), 7, pp. 642~644)

1.8%Si ばね鋼に脱炭防止を施して熱処理し、試験片と実物ばねの疲労試験を行ない効果を調査した。

断面寸法 100×100 mm のピレットより 9.5×75 mm に通常の方法で(A), また圧延最終段直前にホットスカーフして(B) 圧延し空冷した。脱炭深さ δ mm ははじめ 1.08~1.32 mm だったが圧延のための加熱により 1.29~1.3 mm になった。圧延するとAは 0.09~0.18 mm に、Bは実質的に脱炭はなく熱影響、ヘアクラック、めくれもなかった。

A, Bに熱処理(870°C 油焼入れ, 460°C 焼戻し)すると機械的性質は σ_B , $\sigma_{0.2}$ は 155~157.5, 146~148 kg/mm² で、伸び、絞り は 5.5~6.7, 27.5~36.5%, 熱処理前後の H_B くぼみ径は 3.4~3.5, 2.8 mm ϕ となり差はなかった。

黒皮の 350 mm 長の A, B 試験片を曲げ疲労試験したが、疲労限度(500 万回繰返し)は 47.5 kg/mm² で差がなかった。これは熱処理の際の加熱で δ が A では 0.18 が 0.24 mm に、B では 0 が 0.15 mm に増加したためと思われる。

Bを 960°C 塩浴から焼入れ従来連続炉で焼戻したものの(B'), 同様に 10 μ の銅メッキをしてから熱処理したものの(B'') では δ は 0.1~0.18 mm で脱炭防止効果はなく、曲げ疲労限度も 41, 44 kg/mm² と低かった。試験片両面を 0.25 mm 研磨し熱処理による脱炭層を除いたものの曲げ疲労限度は 65 kg/mm² と高い値を示した。

トラックリヤースプリング(親子ばね)を A, B, B'' 材から製作し、油圧試験機により実車条件で 154 回/min の速度で疲労試験し、はじめの 1 個所破断までの繰返し数を測定した。A, B 材 ($\delta=0.11\sim0.18$ mm) は 65.6, 62.6 万回と実質的に等しい寿命を示した。また B'' 材は A, B 材より 15% 低い 55.4 万回を示したがこれは銅の影響によると思われる。(本多徹郎)

—物理冶金—

高温における鉄およびニッケルの動的粘塑性挙動

(T. MULLER: *Acta Met.*, 19(1971), 7, pp. 691~699)

高速変形に対する金属の応答が粘性的特性をもつことが明らかにされてきている。このような変形速度域では転位とフォノンおよび電子との相互作用に由来する、転位の運動に対する摩擦抵抗が変形を支配する。本研究は純鉄および純ニッケルについて、高速変形時の粘性的挙動を観察し、結果と摩擦抵抗と関係づけて考察したものである。

実験に使用した鉄およびニッケルの純度は、いずれも

99.95% である。試験片の大きさは径 10 mm, 長さ 5~20 mm である。試料の結晶粒径は 90~70 μ であつた。試験は圧縮で行ない、歪速度は $5\times 10^2\sim 10^4$ sec⁻¹, 温度は 20~500°C の範囲で行なつた。

流れ応力 σ は歪速度 $\dot{\gamma}$ が増すと大きくなるが、静的試験での 2×10^{-3} sec⁻¹ から 5×10^2 sec⁻¹ へ $\dot{\gamma}$ を 5 桁増加したときの σ の増加と、さらに 1 桁 $\dot{\gamma}$ を増加して 6×10^3 sec⁻¹ としたときの σ の増加は大体等しい。このことから高速変形挙動が低速のそれと異なることが知れる。

σ は温度が上昇すると減ずるが、温度が一定のときは、 σ は $\dot{\gamma}$ が 2×10^3 sec⁻¹ 以上では、 $\dot{\gamma}$ の増加とともに直線的に増加する。この直線の勾配と直線を外挿して得られた $\dot{\gamma}=0$ の応力から、可動転位密度 ρ_m と全転位密度 ρ をそれぞれ求めた。 ρ は歪量 η が増加すると増加し、温度が上昇すると減少するが、 ρ_m は η が増加しても単調には増加せず、温度が上昇すると ρ とは逆に減少する。可動密度密度の全転位密度に対する比、 $f=\rho_m/\rho$ は温度が上昇すると増大し、 $\ln f$ と $1/T$ との間には直線関係が成り立つ。 f は鉄では常温で 10^{-5} , 500°C では 5×10^{-4} であり、ニッケルでは $10^{-3}\sim 5\times 10^{-2}$ と非常に小さい値となる。

この小さな値は、不均一な転位分布のためであるとして説明できる。(菊池 実)

鉄-炭素系固溶体の熱力学

(R. B. McLELLAN and P. CHRASKA: *Mat. Sci. and Eng.*, 7(1971), 6, pp. 305~317)

鉄-炭素系固溶体の熱力学的資料と拡散定数について、筆者の立場からの検討を加えつつ集録している。

A, フェライト-炭素系の 1, 二元系の熱力学では、Swartz による理論から、固溶限測定法は固相-固相平衡よりも固相-気相平衡による方が信頼できることなど、2, 三元系の熱力学では炭素活量が Si, Co の存在下では増加し、Cr, Mn の存在下では減少する傾向があることなど、3, 理論的モデルでは、フェライト中の炭素濃度が低いために炭素原子同志の相互作用エネルギーの影響が小さく、単純な混合エントロピー項を含むポテンシャル式がよい近似を与えることなど、4, 炭素原子の拡散では内耗測定可能な 450°C 以下の温度域では拡散の活性化エネルギー 19.3 kcal/mol による Arrhenius プロットが良い直線性を示すが、それ以上の温度では拡散定数は大きい値側にずれ、この原因として、炭素原子が八面体の位置の他に四面体位置にも入る可能性があるためと考えられること、などについて述べている。

B, オーステナイト-炭素系の 1, 二元系の熱力学では、炭素濃度 7 at% までの固溶体で、炭素活量が Henry 則から増加方向へずれることが問題にされ、2, 理論的モデルではこの原因を、主に固溶炭素原子がその周辺の侵入位置を使用不能にすることが混合エントロピーを変化させるためとする block モデルと、主に炭素原子同志の相互作用エネルギー $\Delta\epsilon$ によることとする quasi-chemical モデルとがあり、筆者はこの $\Delta\epsilon$ に適当な値をとることによつて後者のモデルで測定値を矛盾なく説明できるとしている。3, 炭素原子拡散では炭素濃度増加による拡散定数が増加する現象について、前述の活量増加の作用の他に $\Delta\epsilon$ が易動度に影響を持つこと、4, 三元系の熱

力学では炭素活量が Si によつて大きく増加するが、そのほかに周期律表上で Fe の右側の遷移元素 Ni, Co は活量増加, 左側の Cr, Mn は減少の傾向を持つことを示し、5, 理論的モデルではこれらの影響を Δe , および第三元素と炭素元素との相互作用エネルギーから説明しようとしている。文献 112, 図 6, 表 4.

(藤平昭男)

— そ の 他 —

酸洗廃液処理における電解の役割についての展望

(A. T. KUHN: Iron Steel, 44(1971), 3, pp. 173~176)

鉄鋼産業において酸洗廃液処理は数十年來の問題であり、これに関連した多くの特許、論文が発表されている。本論文は電解廃液処理法について、主として英米で行なわれている研究や特許を紹介したものである。

電解によつて廃酸中の鉄分を除去し、酸を回収する研究のほとんどが、隔膜かイオン交換膜で仕切つた電解槽を使用しているが、イオン交換膜の方が多様性を持っている。陰イオン交換膜で仕切つた 2 室電解槽で、陰極室に廃酸を入れ鉄を析出させ、陽極室で酸を回収するのが通常の方法であるが、2 枚の陰イオン交換膜で 3 室に分

け、中間室に廃酸を入れ、陽極室で酸回収、陰極室で水素を発生させ、水酸化イオンを中間室に移行させ、鉄を水酸化物として除く方法や陽イオン交換膜を使用し、陽極室に廃酸を入れ、鉄イオンを陰極室に移行させ、芒硝と反応させて水酸化物として除く方法も考えられている。交換膜を使用した場合、高浴電圧と膜の交換経費のため操業費は高くなる。一例として、月 1000 t の廃酸処理で、操業費は約 60 万円/月で、電力は硫酸 1 kg 当たり、4.5~5.0 kwh 必要であると算出されている。また pH の低い廃酸より効率よく鉄を析出させるために、陰極に Hg を用いる研究もなされ、この場合電力は析出鉄 1 kg に対し 12.5~13.5 kwh で、そのコストを 43.5 円と計算している。この他の電気化学的な処理法として、交流による廃酸の電解酸化法、塩酸を吹き込んで塩化鉄を晶出させ、塩化鉄を電解して鉄と塩酸を得る方法、陽極で発生する酸素で MnO_2 を製造する方法、活性鉛による置換法、塩化鉄から鉄粉と塩素を得る電解法などの特許も発表されている。

しかしこれらの電解廃酸処理法は研究所やパイロットプラントの段階でとどまつており、その成功は安い電力と性能のすぐれた交換膜や電解槽構造材に負うところが大きいことはいうまでもない。(小池一幸)