

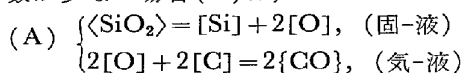
抄 録

—製 鉄—

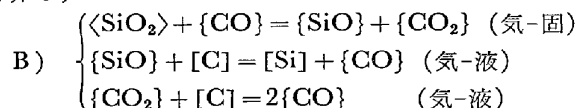
溶鉄中炭素によるシリカ還元速度について

(H. ABRATIS: Arch. Eisenhüttenw., 43 (1972)4, pp. 277~282)

溶鉄中炭素による純シリカの還元反応速度を 1450°C から 1680°C の温度範囲で測定し、とくにシリカ表面構造の影響について検討した。シリカとしては焼結石英と石英ガラスの2種類を用い、試料の大きさは直径20 mm, 高さ 50 mm とした。測定はアルミナあるいはグラファイトルツボ中の重量 600 g の溶鉄中に試料を 40 mm の深さに浸漬してアルゴン雰囲気中で行なった。なめらかな表面をもつ石英ガラスの還元反応速度は粗い表面をもつ焼結石英の場合の約 1/2 であるが、石英ガラスの表面に切り込み線を入れると、その数に応じて反応速度が変化する。表面積に対して占める切り込み線の割合が増加するにつれて反応速度は増加するが、その割合が 0.1~0.3 で極大値に達し、以後は減少して一定値に収束する傾向を示す。切り込み線の数がある値になると反応速度が低下する原因は、シリカ還元の結果生成した CO ガスがシリカ表面をおおい、シリカと溶鉄の直接接触を妨げるためと考えられる。したがって、全反応を $\langle \text{SiO}_2 \rangle + 2[\text{C}] = [\text{Si}] + 2(\text{CO})$ と考えれば、素反応は、切り込み線の数が多い場合(A)は、



であるが、切り込み線の数が増加すると(B), SiO ガスを介し、



となると考えられる。反応(B)の律速段階は試料回転速度を増すと反応速度が促進されることからガス境膜内の CO₂ の移動とみなし、速度式として下式を導入した。

$$\frac{d[\text{Si}]}{dt} = \frac{D_{\text{CO}_2} \cdot \varepsilon}{\delta} \cdot \frac{F}{\rho \cdot V} \cdot \frac{M_{\text{Si}}^2}{M_{\text{CO}_2}} \cdot \frac{p^0_{\text{CO}_2} - p^*_{\text{CO}_2}}{RT} \cdot 100$$

ここに、 ε : ガスの表面被覆率、 δ : ガス境膜の厚さ、 F : 浸漬面積、 ρ : 溶鉄密度、 V : 溶鉄体積、 M : 分子量、 $p^0_{\text{CO}_2}$, $p^*_{\text{CO}_2}$: それぞれ気-固、気-液界面の CO₂ 平衡分圧。(樋谷暢男)

反応 $\text{CaO} + 3\text{C} = \text{CaC}_2 + \text{CO}$ と $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-CaF}_2$ 系中の CaO の活量

(D. M. EDMUNDS and J. TAYLOR: JISI, 210(1972)4, pp. 280~283)

CaO-Al₂O₃-SiO₂ 三元系溶融スラグとグラファイト間の反応において、SiO₂-C 反応が進行する。さらに、現在一般的になっている熱力学的データによる計算から不可能と思われる条件の下で、CaO-C 反応が活発に進

行することが実験により明白になったので、既成のデータに疑問を持ち、CaO-C 反応の平衡について実験をした。実験は、ジーベルト型の装置を使用して、平衡圧 p_{CO} を測定し、CaO-C 反応の ΔG° において約 18 kcal だけ既成のデータから計算されたものより大きな値を得た。また CaO-Al₂O₃ 系スラグ、CaO-CaF₂-系スラグ、CaO-Al₂O₃-CaF₂ 系スラグ、おのおのの中の溶質の平衡圧を測定し、CaO の活量を導いた。その結果を図示するとともに、関連する他の研究者による結果を紹介し、その実験条件ならびに実験方法に検討を加えながら、既成のデータの不確かさを指摘している。CaO-C 反応において、とくに問題となっているのは、 $\text{CaO}(s) + 3\text{C}(s) = \text{CaC}_2(s) + \text{CO}$ とともにわずかに生じる反応 $\text{CaO}(s) + \text{C}(s) = \text{Ca}(g) + \text{CO}$ の影響をいかにして、小さくし、無視できるようにするかであった。

Ca 蒸気の平衡は、非常に小さく、測定される全圧値にはそれほど影響を与えなかつたが、小さなランダムな変動を生じさせた。これは固体-固体間反応の場合のように、反応速度が非常に遅く、圧変化が小さい場合、平衡に到達しているかどうかを決定することが困難となり再現性のよい結果が得られなかつた。(南雲 博)

ウーグレー試験高炉で用いた種々の耐火物の調査結果 (K. KONOPICKY: Stahl u. Eisen, 92 (1972)11, pp. 481~487)

ウーグレー試験高炉のシャフト下部とボッシュ部の炉壁に、種々の耐火物を用いて、その浸食状態を調査した。使用した耐火物は、シャモット、黒鉛、マグネシヤ、電鍍アルミナ、カーボランダムレンガなどである。シャフト下部とボッシュ部の耐火物に要求される性質は、1) 耐まもう性、2) アルカリやスラグの浸食に対する安定性、3) 冷却効果を上げるため熱伝導性が良好なことである。

シャモットレンガのアルミナ含量を増加させても耐久性はよくなり、全気孔率が 20% を越えることは望ましくない。

黒鉛レンガの重要な性質は、アルカリやアルカリ化合物の浸食に対して安定なことである。使用後の調査によると、灰分の少ない、熱伝導度の大きいものは浸食が少ないが、クラックの入っているものであつた。炉内側の高温度で使用した黒鉛レンガ中の Si は、グラファイト粒や無定形炭素中には、ほとんどなく、クラックや気孔中にある。K は無定形炭素や気孔中に、かなりあるが、グラファイト粒中にはない。大きな気孔には、アルカリ珪酸塩がある。無定形炭素から製造したレンガでは、高温度で使用した際、グラファイトが生成していた。

ピッチを浸透したマグネシヤレンガは、ほとんど浸食されていながつたが、大きなクラックが入つて、操業期間中に、交換したことがしばしばあつた。

電鍍アルミナレンガは、K や K₂O 蒸気などのため、大量のアルカリを吸収し、構造が破壊された。

カーボランダムレンガは、アルカリ蒸気による浸食が一番少なかったが、高温部では、ひどく破壊されていた。

ウーグレー試験高炉での研究結果は、実際高炉での以前からの知見と十分一致するが、研究室での耐火物試験の結果とはちがいのことが確かめられた。

(稲谷稔宏)

熱返鉄の再篩分の効果

(K. D. HAVERKAMP and P. D. HARNICKELL: Stahl u. Eisen, 92(1972)13, pp. 609~613)

焼結において、整粒過程で発生する返鉄は焼結原料として再使用される。Rheinstahl の Henrichshütte の 60 m² の焼結工場では返鉄量が全原料の 50~60% の高い割合になり、返鉄量を少なくする検討をした。冷間篩が 4 mm の網目であるのに対し、熱間篩は 8 mm × 20 mm の網目であるため熱返鉄中には、+4 mm の成品サイズの焼結鉄が入っている。熱間篩の網目を小さくする方法は、網の加工や目詰りの防止のため網の板厚を薄くする必要があり、網の寿命が問題である。6~7 mm の網目の鑄鋼製網を用いたが、熱返鉄中に +4 mm の粒度の焼結鉄が入っており、網のコストも従来の 3 倍になった。熱間篩は従来通りで、熱返鉄を 4 mm の網で再篩を行なった。再篩は、1.4 m × 3 m の大きさで熱返鉄槽の後に設置し、篩下は原料に戻し、篩上は冷却機の次の工程に送られる。熱返鉄を再篩した場合、熱間篩の篩下割合を 25% とすると、返鉄量は全原料の 24% と減少し、生産性は 18%、生産率で 5.1 t/m² · 24hr 向上した。また熱返鉄は再篩されるので熱間篩の網の保守が容易になった。熱間篩の網の寿命が 3~4 カ月であるのに対し、再篩は 2 カ月である。再篩の効果は、再篩の網の摩耗により小さくなるため、篩を 2 台設置し篩網の交換を操業中に短時間でできるようにした。710 m³ の高炉で 4~50 mm に整粒された焼結鉄を 85% 使用している。出鉄比 1.99 t/m³ · day, コークス比 452 kg/t-pig, 重油比 71 kg/t-pig, ダスト比 19 kg/t-pig, ガス利用率 η_{CO} 0.40. 銑鉄中 S 0.030% の安定した操業を行なっている。

(竹原亜生)

高炉の最適操業の考察

(D. SCHULZ, et al.: Stahl u. Eisen, 92 (1972) 13, pp. 629~637)

高炉へ供給されるエネルギーの利用度は、熱エネルギーで約 90%、還元ガスのエネルギーで約 50% である。エネルギー利用度を高めるには、熱の形の供給を増せばよい。この関係を 900°C 以上の熱エネルギーの還元剤に対する比 (熱効力 (Wärme wertigkeit)) であらわす。最適なエネルギー利用度と操業度は、高炉の還元過程の熱交換の 2 つの条件で決まり、比較的高い熱効力のときに達成される。送風温度は 1300° 以上が望ましい。

コークスの代替品の使用により、低いコストで銑鉄生産がなされているが、実操業のコークス比は、不十分な送風温度や還元条件などの原因で、予想最適値より約 30 kg/t 高い。重油比 100 kg/t で、コークス比 350 kg/t を達成でき重油比の上昇に伴って、コークスの節約は可能であるが、現在は重油のガス化について技術的な困難がある。補助還元前の熱効力からその有効性を比較すると、石炭、重油、天然ガス、コークス炉ガスの順であ

る。石炭は価格と吹込費が高いので広まらず、もつぱら重油吹込が行なわれているが、天然ガスも低価格のため利用されている。補助燃料の使用と共に、発生ガス量原単位が増大し、操業度は減少するので、経済性だけの判断は妥当でない。次に予備還元鉄の装入により、炉下部の直接還元は減少し、これに消費される熱量が熱交換に使われるので、ガスの熱効力の上昇の効果がある。コストの比較では予備還元鉄の装入は必ずしも有効ではないが、他の地域で安価なエネルギーが入手できる場合や、高炉の生産性を高める必要がある場合は有効である。還元率を 10% あげると生産性は 8% 増大し、重油比 80 kg/t では還元率 10% あがるごとに、22 kg/t のコークスが節約される。還元率 40% のときはコークス比 260 kg/t が得られる。

(丸島弘也)

— 製 鋼 —

連続溶解法の開発

(H. J. LANGHAMMER, et al.: Stahl u. Eisen, 92 (1972) 11, pp. 501~518)

高い火焰温度が得られるオイル/酸素トロイダルバーナーによるスクラップの溶解法を 1 回に溶解して検討した。溶解容器は 60 t 製鋼鍋を用い、バーナーはオイル 100~800 kg/hr (4~6 atm), 酸素 0~2000 Nm³/hr (5~6 atm) である。平衡論的計算によつて酸素によるオイル燃焼の基礎資料として燃焼生成ガスの温度、O₂% と燃焼率、所要酸素量、利用し得る熱量との関係および燃焼生成ガスとスクラップ鉄の反応について排ガス温度と排ガス組成、酸素分配との関係を検討した。また燃焼生成ガスとスラグを含めた溶解鉄とが平衡する場合の理論的酸素バランス物質バランス、熱バランスについてスクラップ溶解と銑鉄溶解のときの計算例を示した。試験した溶解方法は (a) 閉じた容器内で上部から溶解する、(b) 出鋼口を開けておいてバッチ式に溶解する、(c) スクラップを分割装入して連続溶解する、(d) 向流式に連続溶解する方法で、燃料と酸素消費量、溶解能力、鉄のスラグ化からみて向流式連続溶解法が最良であつた。酸素過剰率は 1.1~1.2 が最良であつた。向流式溶解法ではガスの顕熱はよく利用されるが潜熱量が多いので装入物の予熱に利用することが考えられる。入熱に対する溶融物に与えられた熱量の比率は 65~80% で従来の電気炉なみの値であつた。耐火物はマグネサイトまたはマグネサイト-クロム煉瓦がよかつた。銑鉄または固体カーボンを添加することによつて鉄のスラグ化は低減される。ほとんどカーボンのない鉄の加炭は可能であるが多量の添加物装入と還元性溶解のため大きな溶解能力低下になるので好ましくない。溶鋼の成分調整や鉄酸化物を還元して鉄のスラグ化の低減を行なう場合、溶解した鉄の受鍋中に前もつて銑鉄や固体カーボンを入れておくとか、アーク炉を用いる方法など種々の組み合わせが考えられる。

(小笠原武司)

— 性 質 —

鉄合金のマルテンサイト温度に関する考察

(E. HORNBOGEN: Arch. Eisenhüttenw., 43 (1972) 4, pp. 307~313)

マルテンサイト変態において平衡温度 (T_0) 以下マル

テンサイト変態開始温度 (M_S) への過冷却 ($\Delta T = T_0 - M_S$) に影響を及ぼすと考えられる因子を検討し次式を得た。

$$M_S = T_0 - \Delta T_K - \Delta T_A \quad (\Delta T_A > \Delta T_B)$$

$$M_S = T_0 - \Delta T_K - \Delta T_B \quad (\Delta T_A < \Delta T_B)$$

ここに $\Delta T_K = \Delta T_V + \Delta T_G$, ΔT_V は核芽の体積変化に関する過冷却度, ΔT_G は核芽の界面エネルギーに関する過冷却度である。また ΔT_A は変態転位の分解に必要な過冷却度, ΔT_B は変態転位の運動に必要な過冷却度である。 ΔT を化学剪断応力 τ_C と等価とみなして, 塑性変形, 照射損傷および析出粒子が M_S に与える影響を考察した。そして $\Delta T_B > \Delta T_A$ で ΔT_K が小さい (核生成エネルギーが小さい) 場合, $\Delta T \approx \Delta T_B = \tau_S C'$ であることを証明した。ただし τ_S は臨界剪断り応力, C' は定数である。さらにこの考察から外部剪断応力 τ_a の作用を説明した。 $\Delta T_B < \Delta T_A$ となるのは高炭素鋼などにおいて核生成場所が炭素原子の偏析により固着されるような場合である。

鉄合金においては $\alpha \rightarrow \gamma$ 変態と $\gamma \rightarrow \alpha$ 変態のヒステリシスは $400 \sim 500^\circ\text{C}$ に達する。一方ある種の非鉄合金においてはこのヒステリシスはきわめて小さい。このようなヒステリシスは格子不変変形の存在を仮定することにより解釈可能なことを示した。

以上の考察結果を基にして鋼の強化や物理的性質の改善に関していくつかの結論を導いた。(和田 仁)

室温におけるオーステナイト鋼平滑疲れ試験片表面のり線と初期クラック

(M. HEMPEL: Arch. Eisenhüttenw., 43 (1972) 4, pp. 329~336)

Cr-Ni オーステナイト鋼 ($\times 8\text{CrNiMoNb}16\cdot 16$, $\times 5\text{CrNi}18\cdot 9$) と Mn-Cr オーステナイト鋼 ($\times 40\text{MnCr}18$, $\times 40\text{MnCr}23$) の平滑 (両振り) 疲れ試験片の表面を研磨し, 種々の荷重条件に対して生ずる組織変化を光学顕微鏡明視野および位相差法によつて検討した。

S-N 曲線および最初のり線発生が認められる境界線を決定した。最初のり線が発生する時点は荷重の減少とともに長時間側に移った。

S-N 曲線付近の種々の荷重条件において結晶表面あるいは粒界にり線が現われた。その数と大きさは荷重時間とともに増加し, 高荷重状態ではほとんど全部の結晶に及んだ。疲れ強さ以下でも若干の結晶中にり線が存在することが4試料のいずれにおいても確認された。

疲れ試験中の変形により優先的に単純り線が起り, 研磨面に直線状のり線が発生した。まれに交叉したり線が観察されたが, これは種々の方向において多重り線が作用したことを示す。隣接する結晶中のり線の状況は, それらの方位の違いに影響を受けている。

次にり線の発生とクラック形成の関連を検討した。試験片断面の観察から, り線が通過している結晶領域ではすでに試験片の内部に達する種々の長さのクラックが生じていることが明らかになった。疲れ試験の様々な段階において試験片表面を観察し, ミクロクラックがり線帯中に生成することを示した。しかしミクロクラックとマクロ・クラックはり線が通過している結晶領域を常に通過しているのではない。これはクラックの進行が

り線の方向, 介在物および粒界によつて妨げられたためと考えられる。さらに電子顕微鏡観察により光学顕微鏡観察結果を補足した。(和田 仁)

熱間加工の中断時におけるオーステナイトの静的再結晶 ((R. A. P. DJAIC and J. J. JONAS: JISI, 210 (1972) 4, pp. 256~261)

炭素鋼 (0.14, 0.42 および 0.68% C) のオーステナイト状態における加工とそれに続く軟化過程を次のような方法で調べた。(1) 677°C から 915°C までの温度で円筒状試料に一定のひずみ速度の圧縮荷重を加える。(2) 所定のひずみ量のところで一定時間加工を中断する。(3) 再び荷重を加えたときの降伏応力により軟化度を評価する。その結果を要約すると,

(1) 熱間加工後の軟化度は加工中断時までに受けた試料のひずみ量に依存する。ひずみが増すと軟化するまでの時間は減少する。0.68% C 鋼の場合, 915°C で50%軟化するまでの時間は, ひずみが加工硬化域にあるときは60 sec であるが, 定常状態の開始点では1 sec に減少する。また定常状態域ではひずみ量が増加しても効果がない。

(2) 軟化度はオーステナイト域での試験温度が高くなると急速に増加する。 915°C では, 50%軟化するまでの時間は, 0.42 および 0.68% C 鋼ではそれぞれ 0.22 および 1.2 sec である。したがって工業的な熱間圧延条件では圧延パスの間に軟化しうることがわかる。

(3) 軟化度は C および不純物濃度に影響され, 温度, ひずみ速度および中断時までのひずみ量が同じときには50%軟化するまでの時間は, 0.42% C 鋼では 3.5 sec, 0.68% C 鋼では 22 sec であつた。

(4) 0.14, 0.42 および 0.68% C 鋼の軟化曲線によると, 高温では static recovery, classical recrystallization および metadynamic (post-dynamic) recrystallization の3つの軟化過程があり, classical recrystallization の潜伏期は 1~5 sec であるが, metadynamic recrystallization では潜伏期がなく, 加工中に核生成の起こっていることがわかる。(宮地博文)

Nb/C の異なる 20%Cr-25%Ni オーステナイト鋼の三次クリープ過程

(J. M. ADAMSON and J. W. MARTIN: JISI, 210 (1972) 4, pp. 271~275)

本研究は異なる Nb/C 比をもつ 20%Cr-25%Ni オーステナイト系ステンレス鋼の三次クリープ過程を調べるためのものである。2つの炭素量 (0.05, 0.1 wt%) に対して Nb/C 比が異なる6種類の鋼を真空アーク溶解し, 鑄塊を熱間圧延したのち, 冷間圧延と焼き戻しを繰返し仕上げた。アルゴン雰囲気中で $1150^\circ\text{C} - 1\text{ hr/WQ}$ の溶体化処理をし, 750°C で 100, 500, 1000hr 時効した。 750°C 大気中でクリープ試験を行ない, クリープ伸びを差動トランスを用いて測定した。クリープ試験結果をデジタルコンピューターを用いて解析した。

本研究で用いた材料では応力の増加ともないクリープ破断機構が粒界破断から粒内破断に移行する。粒内クラックによるクリープ伸びの増加速度は粒界クラックの場合に比べ著しく大きい。クリープ寿命におよぼす時効の効果は時効時間の増加ともないクリープ破断寿命を

減少し、三次クリープに費やされる時間の全寿命に対する割合を増す。時効時間の増加にともない三次クリープの増加速度を減少させる。三次クリープの時間指数は Nb/C が 7~8 のとき最小値を示す。これは粒界に存在する末固溶 NbC がクラックの連結を妨げ、三次クリープの増加速度を減少させるためである。クリープ試験中の析出もまた大きな効果を示す。最高のクリープ破断特性は三重点に析出して空洞の核生成を困難にする $M_{23}C_6$ の構造に依存し、粒界に沿って存在する NbC 粒子もまた粒界クラックの成長を妨げる効果をもつ。

(山田武海)

ボロン含有量と 316 オーステナイト鋼のクリープ破断特性の関係

(T. M. WILLIAMS et al.: JISI, 210 (1972) 5, pp. 351~358)

3~50 ppm のボロンを含有する 316 オーステナイト鋼の "as-recieved" 状態 (1050°C 溶体化処理後空冷) のクリープ破断試験を行ない、光学、電子顕微鏡、電子線回折、X線回折、ボロンオートラジオグラフィック法により、"as-recieved" 状態とクリープ破断後の組織を調べた。

BL (3 ppm ボロン), AL (10 ppm ボロン), AN (30 ppm) の 316 鋼では "as-recieved" 状態でボロンはおもに粒界に原子の形で偏析している。しかし AM (50 ppm ボロン) 鋼ではボロンは末固溶粒子 (ボライドもしくは B_4C) として存在している。AM 鋼では最初ボロンが固溶していないため、700°C 以下の温度の高応力試験では、比較的 low ボロンの AL 鋼と比べ破断寿命が劣る。しかしながらボロンに富む末固溶粒子の分解、ボロンの再固溶が 700°C、低応力の破断試験中に生じ、AM 鋼の寿命は AL 鋼のそれをうわまわる。700°C で 8 と 4.5 tonf·in⁻² の応力で試験したすべての鋼の粒界、粒内に、 $M_{23}(CB)_6$ が析出する。粒界、 σ 相とオーステナイトの界面でボロンの偏析は認められなかった。700°C 8 tonf·in⁻² で試験したとき、高ボロン鋼 (AN, AM) のクリープ破断寿命と延性が低ボロン鋼 (BL, AL) と比べずれているのは粒界破断に対する抵抗をボロンが増すことによる。このボロンの効果は AN, AM 鋼においてボロン/カーボン比の高い $M_{23}(CB)_6$ が粒界に析出し W-型クラックや空洞の生成を妨げるためである。700°C、4.5 tonf in⁻² で試験したときの BL, AL, AN 鋼の比較的短い破断寿命と大規模な粒界破断は粒界への σ 相の析出と関係がある。AM 鋼の高い延性と粒間クラックの不在はボロン/カーボン比が高いため粒界の $M_{23}(CB)_6$ が安定になり、 σ 相の生成を抑制したためである。

(山田武海)

5種の合金鋼の室温強度と延性におよぼす高歪速度の影響 (J. HARDING: JISI, 210 (1972) 6, pp. 425~432)

鉄や低炭素鋼を中心に歪速度と強度の関係が調べられてきたが、高硬度鋼に関するかぎり信頼できる結果は少ない。また軟鋼に見いだされた熱活性化過程と粘性抵抗機構 (viscous-damped mechanism) による変形様式が高強度材にも関与しているかどうかは不明である。本実験では種々の強度水準の鋼種を 5 つ選んだ (BS 968, UX

W, QS 35, HY 80, HZ 100; 降伏応力: 51 000~119 000 lb/in²). 歪速度を 10⁻³~3 000 S⁻¹ の範囲で引張試験を行ない、上降伏点、2¹/₂% 歪の流動応力と歪速度の効果を検討した。歪速度が 100 S⁻¹ 以上では上降伏点は弾性歪速度と直線関係にある。この関係は FITZATRICK が同一の鋼で見出した結果と一致する。しかし本実験の上降伏点は後の測定値より 40% 大きい。このことは上降伏点での塑性歪速度が弾性歪速度よりも二桁大きいこと、すなわち転位運動に対する粘性抵抗を考慮に入れば説明できる。2¹/₂% 塑性歪の活動応力は塑性歪速度に依存しない領域 (10 S⁻¹以下) と歪速度とともに急激に増加する領域とに分けられる。BS 968, UXW および QT 35 の低強度鋼では、歪速度の対数と流動応力は近似的に直線関係にある。このことは活性化体積が 8~14 b³ の熱活性化過程に対応する。一方、HY80 と HY 100 は歪速度と流動応力が直線関係にあり、変形の律速過程として粘性抵抗機構の挙動を示す。この両者の粘性係数はそれぞれ 15 および 8 lb/in である。熱活性化過程から粘性抵抗機構への遷移は転位の平均運動速度に依存する。HY80 と HY100 の転位速度はより高いと考えられる。

ここで検討した 5 鋼種の延性は歪速度に依存しない。
(浜野隆一)

—物理冶金—

固体および溶融鉄中の C, O, H, N および S の拡散における相関について

(H. BESTER and K. W. LANGE: Arch. Eisenhüttenw., 43 (1972) 4, pp. 283~289)

先に、Fe 中の C, O, H, N および S の拡散値について従来の報告を総括し、最も妥当と思われる値を報告した。本報ではこれら成分の拡散値の間に一定の相関があることを報告した。上記成分は Fe 中でイオンとして存在すると考えられる。この溶質成分粒子の半径を有効半径 r とすると、 δ -Fe、溶鉄における有効半径の大きさの順序は $r_S > r_N > r_O > r_C > r_H$ 、 γ -Fe では $r_S > r_N > r_C > r_O > r_H$ となる。この結果から溶質成分の拡散係数の大きさは有効半径の小さい成分ほど大きくなることと一致した。各鉄相における拡散係数 D は $D = \text{const. } r^m$ の形で表わせる。溶鉄中の物質の拡散は溶質粒子半径が溶媒粒子半径より著しく大きければストークス・アインシュタイン式 ($D = kT/6\pi\eta \cdot r_D^{-1}$, k : ボルツマン定数, T : 温度, η : 粘性, r_D : 溶質粒子半径) で表わせる。 $D = \text{const. } r^m$ がストークス・アインシュタイン式に対応すれば指数 m は -1 でなければならないが、得られた m の絶対値は 1 より大きい。この結果から溶質粒子と溶媒粒子半径は比較しうる大きさであると考えられる。拡散の活性化エネルギー \bar{Q} は、体心立方鉄では H, N, C, O, S の順に大きくなり、面心立方鉄では H, C, N, O, S の順に大きくなる。 \bar{Q} の大きさと Fe 格子中の溶質粒子の幾何学的位置の間には相関があり、これらの成分の拡散機構と密接に関係している。頻度因子 \bar{D}_0 は γ -Fe 中では H, C, N, O の順に増加し、体心立方鉄では H, N, C, O の順に増加する。この順序は各鉄相の活性化エネルギーの順序に一致する。一方 D_0 は理論式 $D_0 = n \cdot a \cdot a^2 \cdot \nu \cdot$

$\exp(4S/R)$ から計算できるが、体心立方鉄中の H, C, N, O の D_0 の計算値は実験値に一致した。ここで n : 定数, α : 格子点の幾何学的係数, a : 格子定数, ν : 振動数, $4S$: 活性化エントロピー, R : 気体定数である。 γ -Fe については補正項を導入することにより一致した。しかし S に関しては他の成分とは異つた挙動を示した。

(吉越英之)

電気化学的測定による溶鉄中の酸素の拡散

(K. E. ÖBERG et al.: JISI, 210 (1972)5, pp. 359~362)

溶融状態における諸元素の拡散係数測定法として、従来よく用いられているキャピラリ・リザーバ法、拡散対法あるいはプレーンソース法などは、試料を凝固させた後化学分析などにより拡散現象を追跡するため、ある時間での任意の拡散の様子を調べることができなかつた。

また拡散開始時に伴う初期濃度の設定などの不確定な要素を避けることができないといった欠点を有する。これに対して電気化学的方法は、前述の欠点を補う有力な測定法であるが、目的にみあう電解質や金属を選択する上で制限があり、高温の実験に適用した研究は少ない。

本研究は次のようなタイプのセルを使用して両極間の電位を一定に保ち、電流の時間変化を測定し、これより拡散係数を導出する定電位法を用いて、溶鉄中の酸素の拡散係数を求め、従来の報告結果と比較検討したものである。

metal (l) | Zr·O₂+CaO | Pt-air (P_{O₂}=0.21 atm)
+ Q | solid electrode | reference electrode

測定は一端を封じた、外径 3/8 in (≒0.95 cm), 内径 9/32 in (≒0.71 cm), 長さ 12 in (≒30.5 cm) の ZrO₂ (CaO) を電解浴、溶鉄との接触電極としてタングステン線を使用し、測定系全体を高純度アルゴンガス雰囲気にして行なつた。

1620°C について行なわれた 7 回の実測値より導出された溶鉄中の酸素の拡散係数 ($D_{O_2}^{Fe}$) は $(1.5 \pm 0.1) \times 10^{-4}$ cm²/sec であつた。この値はキャピラリ・リザーバ法を用いた Schwerdtfeger による $D_{O_2}^{Fe} = 1.20 (\pm 0.3) \times 10^{-4}$ cm²/sec ならびにシリカ製回転円板の溶解速度より導出した Novokhatskiy-Ershov による $D_{O_2}^{Fe} = 1.22 \times 10^{-4}$ cm²/sec という報告値とよい対応を示している。しかしながら McCARRON-BELTON は初期濃度を H₂O/H₂ 混合ガスにより設定したキャピラリ・リザーバ法を用いて、1560°C について $D_{O_2}^{Fe} = 2.3 (\pm 0.3) \times 10^{-5}$ cm²/sec, という 1 ケタ大きい値を報告しており、溶鉄中の酸素の拡散係数決定には、電気化学的測定法における副反応の制御の問題を含めて、若干の追実験が必要と考えられる。

(早稲田嘉夫)

一 合 金

Fe-Cr-C 系状態図とフェライト-特殊炭化物における Cr の分配

(W. JELLINGHAUS and H. KELLER: Arch. Eisenhüttenw., 43 (1972) 4, pp. 319~328)

粉末冶金法により作製した試験片を用いて、Fe-Cr-C 3 元系平衡状態図の Fe-Cr 側からセメンタイトおよび Cr₇C₃ 系炭化物までの範囲にわたつて融解開始温度および融液の凝固過程において析出する初品を顕微鏡的に決

定した。また 700°C 以下で均質化焼鈍を行なつたときの平衡組織についても調べたが、とくに新相は見い出されなかつた。

Cr₇C₃ および Cr₂₃C₆ 中の Cr が Fe によつて広汎に置換される現象は、鋼および鑄造合金ではすでに観察されているが、焼結炭化物においてもこれが確認された。これらの炭化物は非常に硬く、1200°C で焼結して得られた炭化物の圧縮試験によると、高温でも硬さがほとんど変化しなかつた。しかし数パーセントのフェライトを含むときは、温間での強さが著しく低下した。

また σ 相は C を含む Fe-Cr-C 3 元系合金においても形成されるが、その生成速度はおそい。すなわち 1400°C から 600°C までの温度範囲を 3°C/min あるいはそれ以上の速さで冷却した試料中には σ 相は生成しないが 700°C 前後で長時間焼鈍した試料中には σ 相が認められた。

また 700°C におけるフェライトと炭化物の相境界を 18% Cr までの組成について調べた。その結果、Fe₃C および M₇C₃ の近傍で存在するフェライト中には 0.79% の Cr が認められ、 α -Fe+M₇C₃ 領域においては、これが 5.0% まで増加した。 α -Fe+M₂₃C₆ の二相領域におけるフェライト中の Cr 量はさらに増加し、同時に M₂₃C₆ 中の Cr 量も増加した。

(宮地博文)

— そ の 他 —

現在および将来の輸送機関について

(E. BAHKE: Stahl u. Eisen, 92 (1972) 8, pp. 357~364)

Rotterdam より Duisburg に至る今後の輸送機関として、内陸運航、鉄道、パイプラインおよび長距離コンベヤーについての適性と限界を検討し、上記輸送機関を組み合わせた統合輸送方式の有利性を論じている。

1990 年の Rotterdam での荷の積み換え量は 20 億 t に達すると推定される。この量は舳 150 万隻の積載量に相当し、内陸運航能力の限界を越える。また、鉄道輸送は工場地帯の鉄道網の過密化により、すでに限界に達している。一方、輸送工程の中央制御化により、長距離コンベヤーの応用領域は広まっている。たとえば、来年、Marokko で、100km におよぶ磷酸塩の輸送が開始される。これは、単一長さが 8 から 12km の 11 連で、輸送能力は 2000 t/hr である。スラリー輸送は輸送物質に制限 (-10% 以下など) はあるが、通常の輸送 (山一貨車一港一船一工場) に比べ、輸送費は約半分になっている。

以上の判断のもとに、今後の輸送手段としてコンベヤー、スラリー輸送を組み合わせた新方式を提案している。すなわち、支柱の上に大径のパイプを梁とし、左右にコンテナ輸送用の軌条を設け、パイプの中にコンベヤー、パイプライン、移動可能な監視室を設置している。上記区間に 210km 敷設し、おのおのの輸送能力を 36 百万 t/年とすれば、合計の輸送能力は 1970 年の Rotterdam における鉱石積み換え量の 4 倍になり、2000 年の推定量をも凌駕する。また、輸送費はスラリー輸送とほぼ同一であり、他の輸送機関より低額であるとしている。(大島位至)