

抄 録

一 原 料 一

自溶性鉱石を使用したペレット操業

(A. BRAGARD and L. MATHIEU: Stahl u. Eisen, 92 (1972) 3, pp. 106~112)

ベルギーの Clabecq にあるペレット工場は、1969 年に操業を開始し、現在年 50 万トンのペレットを製造する。原料は、ミネット鉱石を主体に各種鉱石を混合して使用する。ミネット鉱石は低品位の褐鉄鉱で自溶性鉱石であり、工場建設に際し、原料に対する制限の少ないグレートキルン方式を採用した。鉱石は粉碎機内で粉碎と乾燥を同時に行ない、水分を 0.5~1% にする。造粒はディスクペレタイザーで行なう。グリーンペレットは、グレート上で 200~350°C で乾燥され、さらに 1000°C に予熱される。グレートの幅は 4.07m、有効長さは 26.2 m である。ペレットの層厚は 15~20 cm である。ロータリーキルンではオイルバーナーとクーラーからの加熱空気により、ペレットを再結晶温度まで加熱する。キルンの外径は 4.4m である。キルンを出たペレットは、クーラー内で 100~130°C に冷却される。クーラーのグレートの幅は 3.48m、長さは 21m である。クーラーから排出されたペレットは 5~50 mm に篩い分けられる。操業開始後 6 カ月のペレット工場の稼働率は 62% で、クーラーのトラブルが多かった。その後 12 カ月の稼働率は 71% で予熱グレートのトラブルが多かった。粉碎、成型の工程では問題がなかった。しかしミネット鉱の割合が増すと粉鉱の篩い分け、落差によるグリーンボールの破壊、ポーリングディスクの除じん面で問題が生じた。今後予熱グレートの稼働をさらに安定化する必要があるが、製品ペレットの強度、還元性は良好であり操業に大きな困難はない。ミネット鉱 40%、スエーデン鉱 60% を原料としたペレットを、炉床径 5 m の高炉に使用した。一カ月の操業でペレット配合率は 49% になり、ヨークス比は 671 から 569 kg/t-pig に減少した。炉頂ガス温度も低下しペレットの還元性がよいことを示した。また銑鉄成分の変動も少なく安定した操業ができた。(佐々木晃)

一 耐 火 物 一

ドイツおよびオランダにおける大型高炉ライニングの現状と動向について

(G. KAHLHÖFER and D. WINZER: Stahl u. Eisen, 92 (1972) 4, pp. 137~143)

本論文はドイツおよびオランダにおけるいくつかの新しい大型高炉(炉床径 9 m 以上のもの)の耐火ライニングとその冷却方式について記述している。たとえば Hamborn 9BF 炉底は大型カーボンブロックを採用し、炉底板を空冷している。また Schwelgern 1BF は上段がカーボンブロック、下段がグラファイトレンガからなり炉底水冷を行なっている。このような炉底ライニングと

冷却方式の採用により、溶銑の侵透を最少限に抑え、高炉の寿命を延長することが可能である。Rheinhausen 8BF ボッシュ部ライニングはシャモットレンガで、冷却箱による内部冷却と鉄皮散水による外部冷却を併用している。また Salzgitter 7BF ではカーボンレンガ積を施して冷却箱を使用し、Dortmund-Hörde 6BF ではとくに高密度のカーボンレンガを使用し鉄皮散水を採用している。しかしながら、このようなライニングと冷却方式ではその煉瓦積は約 1~2 年でほとんど損耗する。したがって準グラファイトレンガを使用し蒸発冷却を行なうと、より一層ライニングの延命につながり、すでにいくつかの高炉で使用され実績がある。切立部ライニングは従来高品位のシャモットレンガが使用されていたが、ボッシュ部と同様に約 1 年後にその大部分が崩壊する。従って切立部もボッシュ部と同じライニング、冷却方式を採用すべきである。この準グラファイトレンガは従来のカーボンレンガよりも約 10 倍高い熱伝導率を持ち、耐アルカリ性が高い。シャフト中~下部ライニングは 40% Al_2O_3 のシャモットレンガが使用されている。最近耐アルカリ性がより高いリン酸アルミ含浸のシャモットレンガも実炉に採用されている。その他 70% Al_2O_3 のムライト質レンガ、88% Al_2O_3 の焼成コランダム質レンガも使用されている。しかしながら、この部分のライニングは将来より高い熱伝導率を持つ準グラファイトレンガならびに炭化ケイ素質レンガに変わることが予想される。シャフト上部には低気孔率で強度の高い 30~40% Al_2O_3 のシャモットレンガが採用されている。(西 正明)

高炉用炭化ケイ素質レンガのスラグ反応に関する研究

(E. GUGEL, P. SCHUSTER, and G. SENFTLEBEN: Stahl u. Eisen, 92 (1972) 4, pp. 144~149)

従来、高炉の寿命は最も損傷の激しいボッシュ部でまるとされている。この部分にはシャモットレンガあるいはカーボンレンガが多く採用されているが、最近熱伝導率が高く冷却効果が一段と増す炭化ケイ素質レンガが使用され始めている。炭化ケイ素質レンガは常温で 36 kcal/mh°C 以上、1400°C で 13 kcal/mh°C の熱伝導率を有し、1000°C までは耐酸化性が強く、それ以上高温に曝されても酸化されて生じた SiO_2 を吸収してガラス化し SiC の表面を被覆する。また 9~10 モースの硬度を持ち、耐摩耗性が非常にすぐれているので機械的損耗は少ない。従来の使用状況から炭化ケイ素質レンガは機械的損傷よりも比較的化学的損傷のほうが主要な役割を果たしている。化学的侵食に対する抵抗性についての研究は少なく、最近粘土を結合材として用いた炭化ケイ素質レンガは耐スラグ性が弱いことが報告されているぐらいである。本論文は炭化ケイ素質レンガの熱伝導率、耐酸化性、耐摩耗性、耐スポーリング性に関する基礎データと 3 種類の炭化ケイ素質レンガの耐スラグ試験を基にしてボッシュ上部に使用できる可能性について論じて

いる。供試体は SiC 78%, 83%, 88% 炭化ケイ素質レンガならびにシャモットレンガで, [50%K, 10%Na, 3%(Fe₂O₃, CaO, SiO₂, MnO), 37%(CO₃, CN, Cl)] 組成のスラグを試験に供した。600~800°C, 80hr 処理ではシャモット粒子は著しく侵食されるが炭化ケイ素粒子はほとんど侵食されなかった。さらにレンガを片面加熱して外部冷却設備を取り付けたスラグ試験用装置を作製して実験した。その結果, 温度勾配とスラグ侵透深さは熱伝導率と SiC 容量によつて決まり, さらに炭化ケイ素粒子はほとんど侵食されず, その結合材が著しく侵食されることが判明した。すなわち, SiC 88% のケイ酸塩結合, SiC 83% の窒化ケイ素結合炭化ケイ素質レンガは耐スラグ性が弱く, 最もよい結果を得たのは SiC 78% の金属酸化物 (Al₂O₃, TiO₂ 等) 結合炭化ケイ素質レンガであつた。(西 正明)

熱風炉におけるケイ石レンガの熱機構挙動

(F. Tomšů et al.: Stahl u. Eisen, 92 (1972) 4, pp. 157~161)

熱風温度の上昇に伴つて, 熱風炉用耐火物として, 珪石レンガがますます利用されるようになってきた。珪石レンガは高温の荷重下でもその容積変化が非常に小さく 600°C 以上の温度での良好な耐熱スポーリング性をもっているからである。熱風炉用耐火物として要求される種々の熱的・機械的性質が 2 種の試料 (試料 A : 比重 2.32, B : 2.39) を用いて実験的に測定された。試料は純粋な結晶性珪岩から作られた。0.2N/mm² の荷重および無荷重で, 5°C/min の加熱速度下での膨脹試験および 1600°C でのクリープ試験が行なわれた。その結果, 最初に残留石英の変態に基づく急激な膨脹があり, 1000~1400°C では負の膨脹係数をもつていた。また 1600°C での変形速度は測定できないほど小さかつた。これらのことからレンガ積みにおいては工事の際に生じる応力を緩和するためにも十分な膨脹しろを見込んでおくことが大切である。

耐熱スポーリング性は剛性率と熱伝導率に比例し, 弾性率と熱膨脹係数に反比例する。この値は, 珪石レンガでは 600°C 以上で大きくなる。残留石英の少ない試料 A は, 1000~1500°C でも大きな値をもつが, 残留石英の多い試料 B は 1300°C 以上で小さくなる。

加熱によつて積まれたレンガおよび鉄皮の各層に温度勾配が生じ, 炉の円周, 長手, および直径の各方向に膨脹が起る。もし膨脹しろの見積りが適切でなかつたら鉄皮が傷められたり, レンガが大きくなりすぎる。この際にレンガ積みには作用するあらゆる内外力, 応力および変位の方向とその釣合の様子が図示され, 釣合の式が導かれている。

実験によつて得られたデータとレンガ積みにおける変位と力の図的表現から, 熱風炉用耐火物としては比重の小さい, 残留石英の少ない珪石レンガが適している。

(木谷福一)

— 製 鉄 —

高炉のモデルのための鉍石の還元反応の数式化

(FÖRSTER, et al.: Arch. Eisenhüttenw., 43 (1972) 1, pp. 15~22)

高炉内の現象を予見するため, 反応動力学に基礎をおいた, 高炉の数学モデルが研究されている。モデルを立てるためには, 炉内の反応を数学的に把握する必要がある。ここでは, 鉍石の還元反応の数式化について研究している。鉍石の還元反応は, 反応ガスについて一次の反応であるとする。反応速度は, 還元率, 鉍石の大きさ, 温度の関数であり, 定量的な値は, 各鉍石ごとに実験室で還元試験を行なつて定める。このとき速度式に現われる平衡ガス組成は, 個々の還元段階に応じた, みかけの平衡値 (effektiver gleichgewichtsgehalt) を用いる必要があると考え, 未知数として取り扱い, 実験により定めている。還元速度と平衡値が, 還元率, 鉍石の大きさ, 温度のうち 2 つを変化量として 3 次元で図示されている。測定結果は, BOGDANDY らが熱力学的に内挿法で平衡値を与えて得た結果と傾向は一致するが, 値は明らかに異なる。

高炉内の還元ガスは CO と H₂ であり, 鉍石の還元で生成した H₂O は, 水性ガス反応により再び H₂ となる。この反応は還元反応とは無関係におこり, 炉内での反応を詳細に調査する必要がある。H₂ を考慮した還元速度は, H₂, H₂O, 還元率, 鉍石の大きさ, 温度の関数となり, 反応ガスについて一次の反応であることと水性ガス反応の平衡が成立することを仮定すれば実験により求められる。炉内からのガス分析結果によると, 水性ガス反応の平衡は 800°C 以下では成立しないが, 炉内のこの温度範囲では, 反応量が少ないので誤差は小さい。CO と H₂ の混合ガスによる還元速度は, CO と H₂ の一成分による還元速度と異なるので, 混合ガスによる還元試験を行なう必要がある。(稲谷稔宏)

ち密な固体とガスの不均一反応における熱, 物質移動の影響の研究

(R. JESCHAR: Arch. Eisenhüttenw., 43 (1972) 2, pp. 109~114)

球状のち密な固体とガスの反応について境界内ガス拡散, 気孔内ガス拡散, 化学反応速度を含む物質移動にもとづく反応速度式と境界内熱移動と固相内熱伝導にもとづく反応速度式から物質移動と熱移動の影響を同時に含む総括反応速度式を求めた。反応率を A , 速度定数 K , 雰囲気平衡ガス分圧, 反応ガス分圧を P_{glu} , P_u として反応速度が $dA/dt = K \cdot (P_{glu} - P_u)$ で示されるとすると K は次式で示される。

$$\frac{1}{K} = \frac{1}{3} \cdot K_0 \cdot R \cdot T \left(\sum R_S + \frac{dh}{R \cdot T} \cdot \sum R_W \cdot \frac{P_{glu} - P_{gl}}{T_u - T_{gl}} \right)$$

ここで K_0 は反応物質の容積濃度, R はガス定数, T は絶対温度, $\sum R_S$ は物質移動抵抗の総和, dh は反応エンタルピー, $\sum R_W$ は熱移動抵抗の総和, T_u は雰囲気温度, P_{gl} , T_{gl} は反応界面の平衡ガス分圧, 温度である。

雰囲気ガスの組成が平衡に近いと仮定すれば, $(P_{glu} - P_{gl}) / (T_u - T_{gl}) \approx dP_{gl} / dT_{gl}$ において, 反応界面の温度とガス分圧を含まないように K の式を単純化できるので, 各部分過程 (境界内物質移動, 固相内熱伝導など) の抵抗を反応過程を計算することなしに求められる。一定量の反応率を得るに必要な時間は各部分過程の所要時間の和として示されるので, 全過程に占める部分

過程の抵抗の割合は、ある瞬間における一定量の反応率を得るに必要な時間に対する各部分過程が占める時間の割合（微分時間率）あるいは一定の反応率を得るまでに必要な時間に対する部分過程の時間の割合（積分時間率）として示される。

部分過程の抵抗の大きさを評価する一例として、化学反応速度が十分速くこの抵抗を無視できる場合について境膜内の熱と物質移動の微分時間率、積分時間率（境膜抵抗と略す）に及ぼす種々の要因について考察した。

境膜抵抗は、反応開始時に最も大きく、全反応を境膜抵抗が支配しているが、反応率の増加と共に急速に低下して反応終了時には0になる。また、境膜抵抗はヌッセルト数が小さいほど、反応エンタルピーが大きいほど、反応生成層の気孔がガスを通しやすいほど大きくなる。

(福武 剛)

— 製 鋼 —

溶鉄と溶鋼の輸送、処理および制御への電磁場応用の可能性

(L. COCHET, R. HEINTZ, D. JORRE and R. MICHAUX: *Revue de Métallurgie*, (1972) 1, pp. 55~68)

La place の法則を製鋼に応用する試みはかなり古くからあつたが、とくに 1960 年以降、ソ連、ドイツのフェデラルおよびフランスで研究が行なわれてきた。フランスでは 1964~68 年の間 IRSID で理論計算から始められ、次いで Metz のパイロット工場で 2 つの製鉄用装置の原型が作られ実験が行なわれた。この報告はその研究の詳細と結果の要点を紹介したものである。

まず磁極間隙の大きい電磁装置に関する理論計算および電磁装置の基礎設計を行ない、これをもとに電磁ポンプ模型を作り水銀模型による特性試験の結果より量、金属流体厚さなどが理論計算と一致することをたしかめた。

これらの結果をもとに溶鉄または溶鋼の流量を調節しうる電磁ノズルおよび溶鉄水準より高い水準に溶鉄を引き上げ同時にスラグを除去する連続除滓湯道の原型装置を作成した。電磁ノズルの主要特性は周波数：500 Hz、極対数：4、極ピッチ：16.66 cm、樋の中：6.5 cm、樋の厚さ：6 cm、金属流厚さ：1 cm、有効磁界長：33.4 cm、有効出力：1 KVAR、液体出力：0.2 kW である。

電磁湯道はまず水銀模型によつて予備実験を行ない次いで溶鉄用原型を作つた。この主要特性は周波数：50 Hz、電極対数：6、磁極ピッチ：42.75 cm、湯道幅：25 cm、溶鉄流厚さ：0.9 cm、有効長：2.565 m、全長：3 m、有効出力：522 kW、最大傾斜：16°、高低差：86 cm、消費電力は 16° 傾斜で 1 kWh/t.m であつた。

以上の結果から近い将来製鉄所において金属-スラグ逆流反応による処理、高炉の流孔の閉塞機または金属浴回収用ポンプに関し電磁場装置を設置しうるかという問題に対し十分可能性はあるがまだ危険もあり経済的利益もまだ明らかでないので断言はできないと結論している。(岩尾暢彦)

Rotovert 製鋼法

(A. RAMACCIOTTI, et al.: *Iron Steel*, 44 (1972) 6, pp. 440~444)

Rotovert 製鋼法は 1968 年にイタリーとスウェーデンの協力の下に 6 t のパイロットプラントで約 120 ヒートの試験が行なわれた。この炉の形状は LD 転炉に類似したもので、内径 1 m、高さ 2.75 m、内容積 1.82 m³ であり、炉の中心軸に対して水平に 85 rpm で回転させるのが特徴である。回転を与えることにより浴面は放物線状を呈し、浴表面積が LD の 2.5 倍に増加し、したがつて溶鋼が炉内面を LD より上部まで広くおおうために、過熱を防ぎ耐火物が保護される。回転方向を逆転することも可能で、メタルとスラグのよい接触が得られる。

酸素ランスは数種試験した。1 本ランスの場合はスロッピングが激しいのと底部耐火物の局部的摩耗がおこり問題であつたが、ランスを 20% 偏心させることによつて改善された。つぎに炉口近くに補助ランスをそなえた 2 本ランスは CO の燃焼が行なえるのでスクラップ使用量が 13% から 25% に増加できた。スロッピングの発生は 4 孔ランスを用いて解決した。さらにダブルフローランスを開発した。これは 1 本のランスに多孔ノズルを浴面および炉口近くに設けたもので、スクラップ使用量は 30% まで増加した。同じサイズで行なつた試験では LD で 12%、Kaldo で 30% であり、Kaldo 法と同程度のスクラップの使用が可能である。

補助ランスの使用により蛍石やフラックスを使用しなくても滓化は良好で、脆 P、脆 S は満足できた。これは CO の燃焼焓がスラグに当たり温度を上昇させるためで反面溶鋼が保護していない炉口近くの耐火物の浸食がみられた。製鋼時間は回転開始と停止に 2~4 min かかる以外は LD と同程度であつた。(大井 浩)

溶鉄のバルクに存在する酸化物-溶鉄界面における CO 気泡の核生成速度

(R. S. KAPLAN and W. O. PHILBROOK: *Met. Trans.*, 3 (1972), pp. 483~487)

レピテーションによる溶鉄の脱炭反応を観測し、He-O₂ 雰囲気中で 1850~2050°C の温度範囲では脱炭量と時間が比例することをすでに報告した。脱炭反応が進行し炭素量が約 0.2% 以下となると溶鉄はコイルから落下した。一方、JENKINS らは 1660°C で数種の ρ_{O_2} 雰囲気中の脱炭実験を行ない、約 0.8% C で溶鉄の爆発があると報告している。これら二つの異なる現象を説明するために、著者らは先にレピテーションによる脱炭反応の機構を提案した。提案によれば、酸素は熱と拡散の境膜を通して溶鉄面に到達する。同時に、ガス-溶鉄界面で $C + CO_2(g) = 2CO(g)$ (1)

の反応が進行する。発生した CO ガスは境膜を通して溶鉄面から運ばれ、雰囲気酸素と結合して CO₂ となり、一部はガス-溶鉄界面に運ばれ、(1) 式の反応に関与する。ところで、SWISHER, TURKDOGAN らによれば $C < 1$ では (1) 式の反応は 1580°C で化学反応律速である。したがつて著者らは 1660°C では C 約 1% 前後で脱炭反応の律速段階が気相中の物質移動から化学反応律速に変わると考える。そのため化学反応律速領域で、OC ガス発生速度が C の減少に伴つて減少し、ガス-溶鉄界面の酸素ポテンシャルが高くなつて酸化物が生じ、溶鉄の強制攪拌のため酸化物は溶鉄内部に巻き込まれることが考えられる。溶鉄内部に生じた溶鉄-酸化物界面は CO

気泡の核生成を容易とする。JENKINS らの報告にある 1660°C の溶鉄の爆発はこたのためであり、1850°C では (1) 式の反応速度が十分速いために爆発がないと考えられる。これらの推論を明らかにするため、1900°K と 2200°K の 2 水準の温度につき CO 気泡の均一核生成速度と溶鉄-鉄酸化物界面での不均一核生成速度を計算した。結果は不均一核生成速度が均一核生成速度に比して大きな値を得、またいずれも温度が低いほど大きい。実質的には共に零に近い。従つて当初の推論が現象の説明とはならないことが明らかとなつた。他方、JENKINS らは空隙の溶鉄中への巻き込みを考えているが、律速段階の変化を説明することはむずかしい。むしろ SWISHER, TURKDOGAN らの研究を高温で再試することが望まれる。

(世良田勝彦)

炭素の臨界濃度におよぼす温度およびガスの酸素ポテンシャルの影響について

(K. M. SHAKIROV, et al.: Izv. VUZov, Cher. Met.: 15 (1972) 2, pp. 12~14)

溶融 Fe-C 合金の表面に酸化性ガスを吹きつけて脱炭するときの脱炭速度 v_C と酸素の供給速度 v_O との間に

$$v_C = \alpha_C v_O \dots \dots \dots (1)$$

なる関係がある。 α_C は反応の平衡恒数、濃度および毛管活量によつて決まるが、炭素が臨界濃度 C_{Cr}^C 以下になると 1 より小さくなる。 C_{Cr}^C は

$$C_{Cr}^C = \frac{\alpha_{Cr}^C C_{Fe}}{1 - \alpha_{Cr}^C} \varphi_{Cr}^{Fe} \dots \dots \dots (2)$$

と表される。ここで C_{Fe} は鉄の濃度、 φ_{Cr}^{Fe} は平衡恒数および毛管活量で決まり

$$\varphi_{Cr}^{Fe} = \varphi_0 \exp \left\{ \frac{E_{Cr}^{Fe}}{RT} \right\} \dots \dots \dots (3)$$

となる温度依存性がある。ここで φ_0 は温度に依存しない係数、 E_{Cr}^{Fe} は $C_{ads} + (FeO) = CO + [Fe]$ なる反応の標準自由エネルギー変化と金属バルクから表面に C と Fe を運ぶ仕事の差を加えたものである。 $E_{Cr}^{Fe} = 64 \text{ kJ/mol}$, $\varphi_0 = 1.82 \cdot 10^{-6}$, $\alpha_{Cr}^C = 0.95 C_{Cr} = 100\%$ とすると

$$C_{Cr}^C = 3.47 \cdot 10^{-3} \exp \left\{ \frac{7700}{T} \right\} \dots \dots \dots (4)$$

(4) 式によつて計算した C_{Cr}^C は実験値とよく一致することがわかつた。Fe の酸化物が Fe_2O_3 あるいは FeO になるときの生成エネルギーには相当の差はあるが、 C_{Cr}^C の測定値には大きな差が見られない (郡司好喜)

金属の循環流における非金属介在物の挙動

(A. I. STROGANOV, et al.: Izv. VUZov, Cher. Met.: 15 (1972) 2, pp. 64~67)

溶鉄中にある非金属介在物の浮上はストークスの法則による浮上力の他に金属の対流などの影響をうける。直径 d なる介在物が半径 R_M^O なる金属の循環流の中にあるとき受ける力を解析した結果、垂直方向の浮上速度 v'_{inc} は

$$v'_{inc} = \frac{d^2(\rho_M - \rho_{inc})}{18\eta k} \left(g \sin \alpha - \left(\frac{v_M^2}{R_M} \right) \right) \dots \dots (1)$$

また金属の流れを受けた介在物の距離の偏位 ΔR は

$$\Delta R = \frac{d^2(\rho_M - \rho_{inc})}{18\eta k} \left(g \frac{R_M^O}{v_M} - \frac{\pi}{2} v_M \right) \dots \dots (2)$$

と得られた。ここで ρ_M と ρ_{inc} は金属と介在物の密

度、 η は動粘度係数、 v_M は金属の流速、 g は重力加速度、 k は介在物の形状係数を示す。(2) 式から金属流の速度が大きいほどまた介在物が軽いほど循環流の中心に引込まれ易いことがわかる。 10μ 以下の Al_2O_3 および SiO_2 が溶鉄流の中にある場合についてこの関係をたしかめた。

硝子管の中を流れる水の中に空気の気泡、キシレン滴およびコルク粒を入れたモデルによつて ΔR と v_M の関係を測定した。 $v_M < 0.25 \text{ m/sec}$ の範囲では気泡が優先的に押出され、 $0.25 \sim 0.51 \text{ m/sec}$ の範囲ではキシレン滴が、 $v_M < 0.51 \text{ m/sec}$ の範囲ではコルク粒が優先的に押出されることを明らかにした。さらに v_M が 100 および 175 cm/sec におけるキシレンの除去速度を比較したが、これらの速度は鑄型内にある溶鋼の上に 2.24 および 3.92 m/sec の速度で落下する金属の速度に相当する。キシレンの除去速度から溶鋼中の介在物の除去速度を推定した。(郡司好喜)

一性 質

孔食と非金属介在物との関係

(G. EKLUND: Jernkont. Ann., 155 (1971) 9, pp. 637~642)

ステンレス鋼中の非金属介在物が孔食の核になりうるかどうかを確認するための研究を行なつた。

供試材としてはつぎのような化学組成を有する快削ステンレス鋼を用いた。 $0.096\%C$, $0.34\%Si$, $1.62\%Mn$, $0.027\%P$, $0.25\%S$, $17.4\%Cr$, $9.4\%Ni$, $0.52\%Mo$, $0.34\%Cu$, $0.037\%N$ 。顕微鏡検査の結果、3種類の介在物、すなわち酸化物、酸化物-硫化物の複合相および単相の硫化物の介在物が観察された。室温の $0.1MNaCl$ 水溶液中で定電流法および自然腐食によつて孔食を発生し成長させた。定電流法による試験は $0.1, 1, 10 \text{ mA/cm}^2$ のおのおのの電流密度で、総電流量 400 mAs/cm^2 で行なつた。

不規則な格子状の外観を有する食孔が 1 および 10 mA/cm^2 の定電流法により試験した試片ならびに定電位法により試験を行なつた試片において観察され、低電流密度 (0.1 mA/cm^2) または自然腐食させた試片には観察されなかつた。自然腐食を行なつた試片の観察から、硫化物相が選択的に溶解していることがわかつた。また食孔はもつばら硫化物相のところで発生し、とくに酸化物-硫化物複合相において著しく発生していた。そこで硫化物の組成が孔食成長に重要な役割を演ずるものと考えられる。硫化物相は金属地に対してアノードとして作用し選択的に溶解する。その結果、新たに活性な金属面が溶液中に暴露されるが、直ちに不動態化する。溶解が進むにしたがつて溶液は局部的に硫化物イオンが高くなり、ある溶液組成になると活性な金属面の不動態化は生じなくなり、腐食がおこる。(石原只雄)

繰返し押し込み荷重による鋼板の疲労損傷

(P. R. V. EVANS, et al.: JISI, 210 (1972) 3, pp. 189~198)

レールの疲労現象を模型的に研究する目的で、焼入れ鋼製のシリンダーを中炭素の鋼板に対して、最大約 70 kg/mm^2 の接触圧で繰返し押しつける実験を行ない、

以下のような結論を得た。1) ごく初期のサイクルではシリンダーと鋼板とは点接触を繰返し、徐々に溝が形成されていく。この溝の幅は徐々に増加するが、 2×10^6 サイクル以上で急速に増加し、その後再び増加は緩慢となる。2) 溝のわきの非接触部分にはすべり帯による凹凸が生じ、細かい割れへと成長する。しかしながら最大 80×10^6 までの繰返しでは貝殻状の割れは認められない。3) 接触面の下の部分には硬化した領域が形成されるが 2×10^6 サイクルまででは、深さ方向には最大剪断応力を示す位置の約 3 倍の深さまで、また横方向には溝の幅の約 1.4 倍の位置までかなりの硬化を示す領域が広がる。この硬化域では転位密度の顕著な増加があり、ループ状、ダイポール状、網状やからみ合った形状などを示す。また最大剪断応力を示す位置のまわりや、試片の表面近くではセル構造の転位が認められる。4) 2×10^6 以上のサイクルで、溝が十分広がり、シリンダーとの接触面が広がった後では、応力の分布はさらに広がり、最大剪断応力を示す位置もさらに深くなる。硬化域も広がるが、初期に最大の硬化を示した最大応力域付近の部分は逆に軟化を起こす。これは応力分布が変わったことによりセル構造が解かれたためと考えられる。しかしながら接触面直下の部分は塑性変形が常に加わるために硬化を続けセルの大きさはさらに小さくなり、一般の強加工組織に近づく。5) パーライト中の層状フェライトの中にも転位は増加するが、その度合は初析フェライト中よりも少ない。(藤平昭男)

窒化物強化細粒鋼製耐寒鋼管の試作

(E. C. KALINNIKOV, et al.: *Stal'*, (1971) 12, pp. 1115~1118)

0.17% C, 1.3% Mn, 0.5% Si, 0.1% Cr, 0.1% Ni を含む鋼に 0.01~0.02% N を添加した鋼からつくられた電綫鋼管は、極地用として従来のものより高い性能をもつ。

供試鋼は 100 t 塩基性平炉にて窒化 Mn を添加して溶製し、下注ぎで 14 t 鋼塊をつくり鋼片とした後 $12.5 \times 1880 \times 12100$ mm の鋼板に圧延した。鋼は 0.08% Al 添加(A), 0.035% Al と 0.07% V の添加(B)とし、比較として、従来法溶解(C), 市販鋼で微細化処理したものの(D), 0.05~0.1% V で微細化したもの(E)を用いた。鋼管は外径 1220 mm の電綫鋼管である。

酸化法による結晶粒度番号は、A, B : 9~10, E : 9, D : 8~9, C : 8 で板周辺部と中心部で差はなかつた。また、板の周辺と中心部からそれぞれ L 方向と T 方向の試験片を採り、引張および衝撃試験 (20, -40, -60°C) を行なった。その結果 A, B は C, D ことに E よりは、著しく優れた値は得られなかつた。この場合等価係数 $K = [C] + 0.25[Mn] + 0.1[Si]$ は、B, D, E は $K = 0.53$ くらいと同程度だが、V の添加が高い衝撃値を保持し、N の添加は強度を高め、低温における衝撃値を高める。亀裂発生抵抗は -20°C において B, A, E, D, C の順に高い。また溶接部の粒界割れ発生傾向、脆化感受性、接手部引張などの試験を行ない、A, B は D とほぼ同様の結果を得た。すなわち -40~-60°C において過熱域の衝撃値や粒界割れ発生抵抗の点で C を上まわつたが、溶着金属の衝撃値は下まわつた。

A 鋼製実物大鋼管の水圧試験結果は 134 気圧で破壊し管周囲の伸びは 7.7% を示し、C 鋼製の 3.5~4.2% を上まわつた。最適条件で製造した A, B 鋼製鋼管は、引張強さ 55 kg/cm², -60°C における衝撃値 4.5 kgm/cm² を示し最大の亀裂発生抵抗と高い変形能力をもち、極地用幹線ガスパイプライン用鋼管として最適である。

(本多徹郎)

Nb, V, Ti を少量添加した低合金鋼の性質と強化方法 (V. S. SHCHERBAKOVA, et al.: *Steel in the USSR*, 1(1971) 6, pp. 471~475)

ガスおよび油パイプ用低合金鋼の強度と靱性を改善するために Nb, V, Ti などの強力な炭化物、窒化物生成元素を少量添加することが近年さかんに行なわれている。

著者らは C 0.24%, Mn 1.47%, Nb 0.047% を含む鋼について Nb の炭窒化物のフェライトにおける析出機構を強度変化から間接的にしらべ、組織や析出硬化の役割、熱間圧延や焼準の効果をしらべた。また Nb+V, Nb+V+Ti などの複合添加した鋼における強度と靱性のよい組み合わせの得られる熱間圧延と焼準条件を検討した。

Nb その他の炭化物を十分固溶させるために 1250°C でオーステナイト化し 500~900°C の浴に 0.5~16hr 保持して水冷し 300°C で焼もどした。引張り強さを測定した結果、フェライト域で保持した場合は Nb の炭化物の析出によつて引張り強さは 70 kg/mm² 以上となり強化された。しかし 900°C に冷却して 3hr 保持しさらに 500°C, 600°C で保持しても強さの増加はなく、NbC のオーステナイトでの析出は強さ、衝撃強さ、遷移温度には影響しないことが知られた。

0.07% Nb 鋼を 1250°C から熱間圧延し、850~1000°C で仕上げ、900~1100°C で焼準して引張り性質をしらべた結果 Nb 添加鋼は普通鋼にくらべて常に強度は高かつた。600°C で 1hr 焼もどしを行なつたが、時効はなく、NbC の析出は圧延中および圧延のおわりまでに完了することが知られた。

析出した炭窒化物は再結晶を阻止し、熱延による加工硬化の維持をもたらす。衝撃強さは圧延仕上温度が低くなるほど増加し、また焼準温度が増加すると脆性破壊を受けやすくなつた。

約 0.04% の Nb を含有した鋼にさらに V (0.14%) と V (0.11%) + Ti (0.035%) を添加した場合の効果について、熱延仕上温度を 900°C, 焼準を 900°C, 950°C とししらべたところ 950°C で焼準した場合に強度と靱性のよい組み合わせが得られた。たとえば Nb+V+Ti 鋼では焼準後に引張り強さ 63.5 kg/mm, 伸び 30%, -40°C での衝撃強さ 12~13.6 kgm/cm であつた。

(峯尾平治)

鋼の機械的性質におよぼす高温加工熱処理の影響

(M. L. BERNSTEIN and K. G. SMOLYAKOV: *Steel in the USSR*, 1 (1971) 7, pp. 564~565)

Si を含む炭素鋼の機械的性質におよぼす高温加工熱処理の影響について調べた。

試料は炭素量がそれぞれ 0.2, 0.4, 0.6, 0.8% で、Si が 0.2% のもの、および 2% のものの 2 グループであ

る。高温加工熱処理法すなわち TMT を行なう温度は炭素量に応じて 990°C から 870°C とし、加工後 0.6C までのものは水冷、0.8C のものは油冷とした。通常焼入試料では、焼入温度を TMT のものより 80~100°C 低くしたが、高温から焼入れることはむしろ機械的性質に不利であることが確認されている。試料は引張試験の前にいずれも 200°C で焼もどしを行なった。焼入後一部の試料は冷間加工を行なった。

TMT およびそれにさらに冷間加工を施した試料でも硬さは通常焼入鋼とほとんど変わらなかつた。以下引張試験について述べる。

0.2C 鋼は加工温度が高いために、高加工度の所で再結晶を避けることができなかつた。すなわち 0.2C, 0.2Si 鋼では加工度が 20% 以上で、また 0.2C2Si 鋼は 40% 以上で再結晶を起こし、加工によつて発生したサブ組織が消滅することにより強さ靱性ともに低下した。引張強さと耐力は、0.2Si 鋼で 35~40%、2Si 鋼では 20~25% 増加し、また絞りはそれぞれ 2.5 倍および 3.5 倍となつた。0.4C 鋼では、とくに 2Si 鋼における機械的性質の改善が著しかつた。これは明らかに、Si 入りのマルテンサイトが焼もどしに対してより安定なためである。0.6C2Si 鋼は 60% の加工度でもつとも良好な性質の組み合わせ、すなわち $\sigma_B \approx 255 \text{ kg/mm}^2$, $\sigma_{0.2} \approx 200 \text{ kg/mm}^2$, $\delta \approx 7\%$, $\psi = 40\%$ を示した。0.8C 鋼では TMT の効果は強さの増加にのみ有効であり、靱性は低値にとどまつた。(渡辺 敏)

焼入時の寸法変化におよぼす諸因子の関係

(Yu. A. GELLER and V. P. BRIMENE: Steel in the USSR, 1 (1971) 7, pp. 566~567)

鋼製品の焼入ひずみ (寸法増加) は焼入組織中の残留オーステナイトの増加により消失することが知られている。しかし寸法変化に影響を及ぼす要因としてマルテンサイト中の炭素濃度を考慮せねばならないことが明らかにされた。たとえば過共析鋼のように焼入温度の上昇と共にセメンタイト型のカーボンリッチな炭化物の付加的な固溶をおこすものにおいては、残留オーステナイトの増加による長さの減少よりもマルテンサイト中の炭素の濃縮による長さの増加の影響が大きく、焼入れにより長さの増加をおこす。逆に広範囲の高合金鋼においては焼入温度の上昇とともにマルテンサイト中の炭素の増加に比べ残留オーステナイトの増加が強くなり、その結果長さの増加が少なくなり、ことに高温からの焼入後にはもとの長さよりも小さくなる現象が観察された。したがってマルテンサイト中の炭素の量と組織中の残留オーステナイトの量がある比率になると両者の影響が相殺して長さの変化がなくなる。

これらの特性を定量的に調べるため炭素工具鋼、合金工具鋼、析出硬化型高速度鋼を用い、マルテンサイト中の炭素濃度と残留オーステナイト量を測定し、前者を縦軸とし後者を横軸とし図示すると、焼入れひずみのない合金工具鋼 Kh12M, 7KhG2VM では一直線上にある。この直線が原点を通ることは 0.01%C のマルエージング鋼や 0.02%C の高速度鋼の実験からも確かめられた。この直線より上方に位置する鋼の長さは増加し、下方に位置する鋼の長さは減少する。これらのことも前者は

0.90~1.10C の合金鋼により、後者は 0.3~0.4%C のダイス鋼の結果より確かめられた。また長さの変化は直線から上方にはなれるほど大きくなり、炭素工具鋼 U8 の結果がこれを支持している。

しかし、この関係は析出した炭化物量が多い高速度鋼などには、その焼入ひずみの異方性のため十分に適用できない。(河村次男)

鋼における急速破壊と停止の機構

(R. G. HOAGLAND, et al.: Met. Trans., 3 (1972) 1, pp. 123~136)

クラックの伝播の開始と停止時の靱性を比較して伝播におけるエネルギー消費率を求めて、クラックの伝播抵抗について研究した。

圧縮荷重を受ける 2 つのはりの間にクサビを押し込む 2 重片持ばり試験により不安定破壊および安定破壊を得た。クラックの開口変位を測定して応力拡大係数 K を求めた。クラックの伝播開始時の応力拡大係数 K_Q と伝播の停止時の応力拡大係数 K_a との差が大であるほど不安定破壊であり、 K_Q と K_a がほぼ等しいとき安定破壊となる。 K_Q はあらかじめつけられた切欠穴の根元の径の大小によつて変化させた。クラックの伝播時の平均エネルギー消費率 \bar{R} は式 $E\bar{R} = K_Q^2/3[(K_a/K_Q)^{1/2} + K_a/K_Q + (K_a/K_Q)^{3/2}]$ (E はヤング率) により求めた。試料は AISI 4340 の水焼入れ材、ASTM A-517 の焼入れ焼もどし材、0.22%C 軟鋼および Fe-3Si (0.018%C, 0.001% N, 0.0065% O, 3.5% Si) の 4 鋼種である。

実験結果によると、 K_a は材料特性ではなくて、試料に蓄えられた歪エネルギーに依存し、クラックの伝播の際の平均エネルギー消費率は $2/3 G_{IC} \leq \bar{R} \leq G_{IC}$ (G_{IC} はクラックの伸展開始時のエネルギー消費値) または $(E\bar{R})^{1/2} \approx 0.8K_{IC}$ (K_{IC} は平面歪靱性値) である。クラックの伝播径路をミクロ的に観察すると、劈開破面の場合にはクラックは未破壊領域すなわち靱性帯 (ligaments) を無秩序に残して伝播しているように見える。Fe-3Si の場合、クラックの伝播のエネルギーは主にこの未破壊の靱性帯の変形と破壊に消費されているものと考えられる。(内藤勝之)

Fe-Ni-Cr-C 系における加工誘発マルテンサイト変態

(F. LECROISEY and A. PINEAU: Met. Trans., 3 (1972) 2, pp. 387~396)

Fe-Ni-Cr-C 系において塑性変形により誘発されるマルテンサイト変態を研究した。使用した合金の組成は Fe-30%Ni, Fe-20%Ni-7%Cr および Fe-16%Cr-13%Ni の 3 つのグループに大略分類される。それらの合金に関して M_s 点と M_d 点の間の温度領域で引張試験を行ない、機械的性質を調べた。また M_s 点以下に冷却したときに得られる構造および M_s 点以上のさまざまな温度において塑性変形を与えたとき得られる構造を比較検討した。さらに node 法によりオーステナイトの intrinsic な積層欠陥エネルギーを温度と組成の関数として測定した。以下に得られた結果を列記する。

1) Fe-Ni-Cr-C 系における準安定オーステナイト相の機械的挙動は温度および組成のいずれに対しても非常に敏感である。伸びの値は M_s 点と M_d 点の間で明りようなピークを示す: ピークの高さと幅は炭素の添加あ

るいはニッケルをクロムで置換することにより増加する。

2) 塑性変形により生成した α' マルテンサイトの形態と下部構造は、冷却によつて生ずる場合と著しく異なると思われる。しかし方位関係は影響を受けない。

3) intrinsic な積層欠陥エネルギー, extrinsic な積層欠陥エネルギーおよび fcc \rightarrow hcp 変態に伴う収縮を用いると変形双晶と小板状 ϵ 相が有する外観を説明することができる。変形様式に対して温度が強い影響を示すのは、積層欠陥エネルギーが温度により著しく変化するためである。

4) 塑性変形によつて誘起される fcc \rightarrow bcc 変態の核生成機構は、冷却による変態に関与する機構とは非常に異なると考えられる。塑性誘起変態を材料の1つの変形様式と考えると、変態に関連した変形を変態転位を用いてうまく解析することができる。さらに、Fe-20%Ni-7%Cr と Fe-11%Cr-13%Ni のグループの合金において観察される典型的なラスマルテンサイトの形態を説明しこれら2つのグループの合金と Fe-30%Ni グループの合金の (M_d-M_s) の値の大きな差を解釈することが可能である。

(和田 仁)

水素脆性に対する新しい考え方

(C. D. BEACHEM: Met. Trans., 3 (1972) 2, pp. 437~451)

HAC (水素脆性) および SCC (応力腐食割れ) におけるクラック先端でのミクロ的な塑性流動によるクラックの伝播過程の破面を観察することにより、HAC は水素が変形しつつあるクラック先端の直前の格子に拡散し、マトリックスの変形を援助することによつて生じるといふ主に塑性に関連した新しい考え方を提出した。

試料は AISI 4300 系の C 量を変化させた 0.15% C と 0.28% C 鋼の焼入れ焼もどし材である。一辺に約 10 mm の小さい穴をあけた大きさ 25.4 mm 角 \times 板厚 3.2 mm の試料に同じ材料のクサビを打込んでクラックを生じさせた。この場合、試料は蓄えられた弾性エネルギーによつてクラックを伝播させるので応力、拡大係数 K はクラックの成長とともに減少する。SCC は 3.5% NaCl 水溶液中でまた HAC は 3.5% NaCl 水溶液中で Mg 陽極を用いてクラックを進行させた後、液体窒素中でそれぞれを急速破壊し、破壊形態を観察した。つぎに水素をチャージした AISI 1020 の鋼管の振り試験を行ない、流動応力の低下より、水素が変形により捕集され、格子中に分解するものと判断した。

SCC と HAC における破壊形態は同じであり、とくに HAC は水素分子が変形しつつあるクラック先端で分離し、分離した原子またはイオンが格子に吸収されてマトリックスの変形を援助することによつて生じるので水素脆性 (Hydrogen Embrittlement) という言葉より (Hydrogen-Assisted Cracking) という言葉のほうがより適切である。HAC の破壊の形態は鋼の化学成分、熱処理、クラック先端の応力拡大係数、クラック先端への水素の補給速度の相違によつて MVC (マイクロボイドの合体)、QC (擬劈開) および IG (粒界) の破壊形態を示す。

(内堀勝之)

マルテンサイトの強化

I.-L. CHENG and G. THOMAS: Met. Trans., 3(1972) 2, pp. 503~516)

本研究は、転位を含むマルテンサイト (dislocated martensite) について、マルテンサイト変態する前のオーステナイト中に析出物を分散させ、その引張性質を改善しようとしたものである。供試材は、オースフォーミングと時効により Mo_2C が析出する Fe-22Ni-4Mo-0.28C 合金およびオースエージングにより整合性を有する fcc γ' (Ni_3Ti) 規則相の得られる Fe28Ni-2Ti 合金の2種である。両合金を析出分散処理後、液体窒素中へ焼入れてマルテンサイト変態させ、その諸性質をオーステナイト中に析出物を含まない通常の熱処理によるマルテンサイトのそれと比較した。

オースフォームしたオーステナイトは焼なましとともに軟化するが、それをマルテンサイトに変態させると強さは逆に増加する。これは変態中に転位と析出粒子が相互作用を起こし転位密度が増大するためであり、適当なオースフォーミングと時効によりオーステナイト中に分散する粒子の大きさと間隔を調節し、変態により生じる転位の密度を増加させ、マルテンサイトの強度を上げることができる。マルテンサイト変態中に粒子が母相とともに変形されても強化効果はあるが、変形されない粒子の方が効果的である。オースフォームしたマルテンサイトは良好な靱性を示すが、これは転位の均一分布、粒径の微細化、および Mo_2C として炭素が除去されてマルテンサイト格子が立方晶に近づくためである。一方オースエージした合金では Ni_3Ti を含むオーステナイトの M_s 点が低下するが、これは析出物を変形させるために駆動力が増加するためと考えられる。またオーステナイトとマルテンサイトの混合組織を有する合金の強度については、複合材料で認められる混合則が成立する。

(淀川正進)

高速度鋼の誘導加熱によるオーステナイト化プロセス

(U. THIEME: Neue Hütte, 16 (1971) 12, pp. 748~752)

鋼を焼入れる手段としての誘導加熱は硬化プロセスを機械的製造工程に組入れる可能性をもたらしまた他にも様々な利点を有する結果、工場の大規模な合理化計画の一端として注目を浴びている。現時点でこの加熱方法は実際には耐摩耗鋼や低合金工具鋼にのみ応用されており、高合金高速度鋼に対して試みた報告例はきわめて少ない。

本報では高速度鋼 $\times 82\text{WMo}6.5$ と $\times 85\text{WMoCo}6.5.5$ に関して誘導加熱によるオーステナイト化プロセスの基礎研究を行ない、誘導加熱を利用した焼入れが有望であることを明らかにした。試験片は直径 20 mm と 10 mm の円柱状試験片を使用した。前者に対しては中周波誘導加熱 ($125\text{kW}/2400\text{Hz}$)、後者に対しては高周波誘導加熱 ($30\text{kW}/350\sim 450\text{Hz}$) を行なった。

必要な二次硬化を得るためには、 A_3 点以上 $850^\circ\text{C}\sim 1300^\circ\text{C}$ の温度範囲における加熱速度の上限は $50^\circ\text{C}/\text{sec}$ であつた。この加熱条件により2種類の試験片はいづれも十分均熱することができた。しかし通常の高速度鋼の焼入れ状態において観察される組織は、誘導加熱速度

が 15°C/sec 以下の場合にのみ得られた。熔融を避けた場合、加熱が急速であるとオーステナイトが不均一性を有するので焼入組織中にパーライト領域の変態生成物が現われた。

×82WMo6.5 に比べて ×85WMoCo6.5.5 のオーステナイト化挙動が優れていたことから、Co は炭化物の分解を助長すると思われる。圧延あるいは鍛造した高速度鋼の通常の加熱保持時間とオーステナイト化作用との関係は明らかでなかつた。しかしながら誘導加熱法は加熱速度が増大すると融点過熱が小さく加熱時間が短いという特徴を持つことを考えると、オーステナイト化プロセスを加速するためには二次炭化物をできるだけ細かく一様に分布させなければならない。(和田 仁)

繊維状破断

(L. KOSEC, et al.: Z. Metallkde., 63 (1972) 1, pp. 28~32)

一般に熱間加工した鋼の機械的性質の異方性の原因は、偏析と加工方向に長く伸びた非金属介在物とから生ずる鋼の繊維的性質と列状組織であると考えられている。この異方性は破断伸び、破断絞り、切欠き衝撃靱性およびその他若干の工学的性質に現われるが、引張強さや耐力には差が認められない。異方性の明りような巨視的特徴は、加工方向に対して直角にとつた試験片に現われるいわゆる繊維状破断である。本報では切欠き衝撃曲げ試験片、引張試験片、曲げ試験片の破壊を検討した。試料は 0.45% C を含む炭素鋼で、強鍛造し長さ方向と直角方向とから試験片を作製した。顕微鏡およびマイクロ・フラクトグラフィーにより繊維状破断の微視的特徴を研究し、繊維状破断の発生機構を考察した。

本研究で使用した鋼の組織は幅の広い長く伸びたフェライト粒の列を含む列状組織で、フェライトの列の大きさと密度は不均一であつた。非金属介在物はフェライト中に、加工方向に伸びた形で入っており、フェライトの軸に沿って不均一に分布していた。EPMA により介在物はすべて Mn あるいは Fe の硫化物であり、Mn がフェライト列間のパーライト中に 2 倍以上偏析していることが明らかとなつた。破断面は山脈状に平行に走る微小隆起から構成されている。隆起の頂上および谷底の部分で外部応力の方向に対して直角になつているところは法線応力の作用により破壊が伝播する。隆起の側壁の部分は外部応力に平行であるので、剪断応力の作用によつて破壊している。顕微鏡写真を検討した結果、フェライト中の破断は主として隆起の頂上の平らな部分か谷底の部分に発生しており、ディンプルの中には常に非金属介在物の痕跡が認められた。隆起の側壁では破断はフェライト粒とパーライト粒を通つて進行している。このような組織と破断面構成要素との関係から、繊維状破断の発生と伝播に対して単純なモデルを図示した。

(和田 仁)

—合金—

Fe Cr Nb 擬二元系共晶合金

(D. JAFFREY and S. MARICH: Met. Trans., 3(1972) pp. 551~558)

共晶合金は一般にガスタービンブレードのような高温

度、高圧下で使用される部品に対する有能な材料としての魅力的な特徴を持っているが、それはおもに ductile な母相中に 20%(体積率)以上の第 2 相が強い fiber として分散することと並んで高温下での耐酸化性に優れ、しかも組織変化が起こらないという性質による。Fe-Cr-Nb 系ではこれらの点が満たされることはすでに予備的研究で確認されている。本論文はこの系の合金のより有能な性質を明らかにするために行なわれた実験結果を述べたものである。

試料は 99.6 および 99.9% の純度の異なる 2 種類の合金を用い、一方向凝固したものについて走査型電子顕微鏡観察による組織観察および引張試験などを行なつた。また共晶相の同定とその格子定数を決定するため X 線回折も行なつた。

この合金の共晶組織は $13.3 \pm 1.5\%$ Nb, $23 \pm 1.5\%$ Cr で共晶点は $1275 \pm 10^\circ\text{C}$ と決定された。この合金は鉄-クロム固溶体中に 22% の金属間化合物を含む擬二元系形態を示す。共晶組織は凝固方向に沿つてセル構造が形成されるもので、セルの内部は金属間化合物の fiber が棒状に晶出しているがセル境界では層状の形態を示す。また棒状 fiber は高倍率で観察すると少なくとも 3 つの facet が認められた。凝固速度の違いによる機械的性質の差異はあまり認められなかつた。引張強さおよびじん性の温度依存性は著しく認められ、引張強さは 600°C 以上で急激に減少し、逆にじん性は上昇する。破壊面は温度が高くなるにつれなめらかなものから粗いものに変化する。破壊はまず fiber に crack が発生し、母相中に伝播することにより起こることが示された。低温度では塑性変形なしに破壊が生ずる。1100° および 1200°C の焼もどしでは共晶組織は粗大化するが 1000°C 以下では 550hr でも組織変化は起こらない。また 1000°C では酸化は著しくなく、1200°C で酸化膜の成長が認められる程度である。結論として、本合金は熱安定、耐酸化性にすぐれているが、機械的性質は Fe-Cr 合金のそれに類似しており、強度的には fiber の寄与は存在しない。

(脇田三郎)

—その他—

起電力法によるガス相中の酸素量の測定

(T. H. ETSSELL and S. N. FLENGAS: Met. Trans., 3 (1972) pp. 27~36)

固体電解質を用いた電池によるガス相の酸素量を正確に測定する際、重要な点として系の温度ならびに流速があげられる。本研究は $\text{ZrO}_2 + 10\%$ CaO 電解質を用い $500^\circ\text{C} \sim 1100^\circ\text{C}$ の温度領域、 $\text{Ar-O}_2 (1 \sim 10^{-6} \text{ atm})$, $\text{CO-CO}_2 (10^{-6} \sim 10^{-8} \text{ atm}, 1000^\circ\text{C})$ の広い酸素分圧の範囲で、起電力のガス流速ならびに温度依存性について検討しつぎの知見を得た。

1) 温度の影響について

Ar-O_2 混合ガスの測定精度は $1 \sim 10^{-2} \text{ atm}$ で $\pm 0.4\%$, $10^{-4} \sim 10^{-5} \text{ atm}$ で $\pm 4\%$ であつた。また 700°C 以上の温度で 10^{-6} atm より高い酸素分圧、 500°C で 10^{-3} atm より高い酸素分圧で測定可能である。 CO-CO_2 系については $500^\circ\text{C} \sim 1100^\circ\text{C}$ の温度まで測定可能であり、0.1% CO から C deposition が起こる領域ま

で $\pm 8\%$ (600°C) および $\pm 5.5\%$ (1000°C) の CO の精度で測定しうる。

2) 流速の影響について

Ar-O₂ 系に関しては、基準側には常温での線速度にして 2cm/sec の 1 atm の酸素を流し、被検側の流速の影響を調べたところ酸素濃度の減少とともに流速は大きくなり、起電力が流速に影響しなくなる流速は 35, 47, ~ 1 ppm の酸素濃度のとき、それぞれ 35, 70, 100cm/sec であった。また流速の影響は温度の上昇と共に著しく、起電力が温度に依存しなくなる流速は 5.6%酸素濃度において、700°, 1000°, 1100°C ではそれぞれ 0.1, 0.15, 0.20cm/sec であった。CO-CO₂ に関

しても同様に、低流速の領域では流速の増大とともに起電力が上昇し一定値に到達し、流速ゼロのときには時間の経過とともに起電力は減少する。また CO 量の増加とともに流速は小さくなる。以上の結果から $\log p_{\text{O}_2}$ - \log (ガス流速) の間に直線関係が成立することを見出した。Ar-O₂ および CO-CO₂ の系において酸素濃度および CO が少なくなるにつれてガス流速を増大させなければならない理由としては、電極-電解質界面での酸素の活量に影響を与える電解質を通しての酸素の拡散や電極面での不可逆性などの因子がガス流速を増大させることによつて取り除かれるためであるとしている。

(井上博文)

書 評

冶金反応工学

鞭 巖, 森山 昭 共著

著者らは序で、本書は「金属製錬プロセスに固有な反応工学的諸問題に関する新しい工学的手法」の「最初の体系化」の試みと述べているが、その意図はこれまで「製錬学の分野で散見される工学的解析手法」を然るべく位置づけつつ、製錬プロセスへのオーソドックスな反応工学的アプローチの方向と可能性とを示そうとすることにあるように思われる。

この意図に沿つて、まず「基礎編」である第1～6章では、それが可能かつ適切である限り、冶金反応と関連させつつ、反応工学的手法の概要、その重要な構成要素としての工業反応速度論、代表的な反応装置（とくに不均一反応操作のそれ）の特性と操作の解析、流通反応装置における混合の問題、最適化と安定性の問題などが解説される。これらの諸章には練習問題もそえられ、「反応工学をはじめて学ぶ読者」が反応工学の一般的手法を身につけるよう配慮されている。

ついで「応用編」である第7～11章では、焼結、高炉、転炉、脱ガス、造塊（連鑄）などの各プロセスが論ぜられるが、これらの諸章では、数学的モデルの展開、それによる「思考実験」結果の紹介ならびに実績との対比にさきだつて、各プロセスの概要とそれらに関する多数の試験・研究の簡潔なレビューを配するという当をえたスタイルが採用されている。

こうして著者らの意図は本書全体を貫いているが、その迫力は何よりもまず、著者らの指導のもとに多数の研究者と協力者が行なつた研究の成果が重要な構成部分をなしている点にあると思われる。これらの研究はもちろん個別的には発表済みのものであるが、それが系統的に配置されることによつて、全体として「反応工学的」アプローチのあり方を具体的に示すことになつており、それこそこの方面を指向する技術者・研究者が本書から学びとるべきものであろう。

ただ著者らも指摘しているように、金属製錬プロセスには、出発原料の複雑さ、関係物質の物性の不分明、不均一高温反応という性格など、実験に基づく速度論的取扱を困難にしている諸特徴があり、それが「経験的にえられた技術的方法論」への強い依存性、さらには先行技術への冶金学の追従の背景をなしている。この事情のふまえ方によつて冶金反応工学のイメージが異なるということは大いにありそうである。いずれにしても、本書を一読して、技術的に確立したプロセスの定量的解析の方法とならんで、新しいプロセスを創造するための原理の探求が、いよいよ重大になつたという感を深めた。（館充）

(養賢堂 A5版 391 ページ 定価 2000 円)