

## 抄 録

## —原 料—

## 脈石を含む焼成ペレットの還元過程におけるふくれ挙動

(K. GREBE, et al.: Stahl u. Eisen, 93 (1973) 11, pp. 472~479)

脈石を含む焼成ペレットの還元過程におけるふくれ挙動について調査した。

800°-1100°Cの温度範囲およびCO:40%, N<sub>2</sub>:60%の還元ガス中で還元実験を行なった。その結果、脈石成分の少ない試料は体積増加率が高く、1000°C付近で150%になった。脈石成分(SiO<sub>2</sub>:2.1~4.6%, CaO:0.1~5.5%)を含む焼成ペレットはヘマタイトからヴェスタイトへの還元段階で10~55%の体積増加を示し、ヴェスタイトから金属鉄への還元段階では、その値は一定であった。しかし脈石成分の少ないペレットはヴェスタイト→金属鉄の還元段階で100%体積増加を示した。

顕微鏡組織と圧潰強度との関係は脈石成分のスラグ組織が多くなるほど、ふくれは少なく圧潰強度は大きくなることが得られた。

初期30%気孔率のペレットの各還元段階での気孔率を調べた結果、マグネタイト段階では45.3%に、金属鉄段階では82.9%にそれぞれ気孔率が増大した。

したがって、初期還元段階では脈石とヘマタイトの結合組織が、最終還元段階では金属鉄相の異方成長が、ふくれおよび亀裂に起すると考えられる。(天辰正義)

## ペレットのふくれにおよぼす脈石の影響

(H. KORTMANN, et al.: Stahl u. Eisen, 93 (1973) 11, pp. 463~471)

高炉装入中の岩石成分を減らすために、高品位のペレットを作るような努力がされてきた。しかしペレット中の岩石成分が減るとふくれが増大する傾向がある。ペレットのふくれに対する岩石成分の影響に対する研究を行なった。

試料は高品位ブラジル鉱石やFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、試薬に媒溶剤を加え、岩石成分と塩基度の異なる種々のペレットを作り1300°Cおよび1340°Cで焼成した。還元は1000°Cで荷重還元試験とふくれ試験を行なった。まずSiO<sub>2</sub>0.6%一定とし、CaO%を変えていくと、CaO0.25%では荷重還元試験において還元率20%で通気抵抗が急上昇し、ふくれ指数は80%に達する。さらにCaOを0.6%以上にすると、ふくれ指数は20%以下で、通気抵抗の上昇もなく良い結果を示すようになる。つぎにSiO<sub>2</sub>4%にてCaOを変えたときも同様な結果を示す。

そこでCaO-FeO<sub>n</sub>-SiO<sub>2</sub>三元系においてふくれ指数をパラメーターとしてグラフを作ると、ふくれ指数20以上の範囲は塩基度0.2~0.5において岩石成分は10%に達するが、塩基度1では1.3%以内となる。

焼成温度1300°Cで還元温度を1100~900°Cに変えてもふくれの状況は変わらないが、焼成温度が1100~900°Cに低下すると還元温度の低い範囲でふくれを起こすようになる。

さらにふくれの起こった試料を顕微鏡およびXMAにより測定を行なった結果、olivene生成反応により酸化鉄粒子周辺部でほう解が起り、また酸化鉄ボンドが切断される。また酸化鉄のほう解にともなつて岩石成分の浸透が起りペレット全組織がほう解し、ポイドが増大してふくれが起ることがわかつた。(相馬胤和)

## —耐火物—

## 高炉用耐火物の改良—朝顔部とシャフト下部耐火ライニングについて

(G. W. HARDY: JISI, 211 (1973) 5, pp. 329~333)

最近、高炉の操業条件が一段ときびしくなり、英国でも耐火ライニングの損傷形態の再調査をせまられ、とりわけ、損耗が急速に進む朝顔部とシャフト下部に使用する耐火レンガ材質の改善に着手した。とくに真気孔率を15%以下に抑え、450°C、200hrの加熱処理で耐COガス性を有し、1410°Cまで2hr再加熱収縮を起ささない点などに改善の主題を置いている。china clayとFlint clayを骨材とするレンガにより、これらの改善が十分に達せられ、さらに天然産のシリマナイト系鉱物を原料とするアルミナ含有量58~63%のものと同焼結ムライトから合成されたアルミナ73%の耐火物の2種に努力が集中した。この2種類のレンガとFire clayとFlint clayを骨材とするレンガの実炉での比較試験が行なわれ、その優劣の評価がなされた。

炉床径5.03mを有するCleveland No 4 B.F.(フェロマンガンの製造)の朝顔部にアルミナ60%のシリマナイト系レンガが初めて使用された。朝顔下部の残厚は羽口との境界で229mm(原寸800mm)となつており相当侵食されていたが、上部へいくに従つて次第に厚みを増し、頂部ではわずかに229~305mm薄くなつただけである。また従来のFire clay(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>42%)を使用したときに比べ冷却板の交換も著しく少ないなど良好な結果が得られた。さらにタール含浸を施したシリマナイト系レンガを開発し、より性能の向上につとめている。

Cleveland No 1 B.F.(炉床径8.4m)ではムライト質レンガの使用が試みられた。3品質のムライト質レンガとFire clayならびにFlint clay brickの3種類のレンガ張りを施し同一操業条件下でその効果を調べた。アルカリ浸透深さならびに含有量は前者において25~31mm4~8%、後者では44mm、平均12%で、前者は後者に比べて耐アルカリ性に優れている。

その他、朝顔部にFlint clayのかわりにムライト質レンガを使用した結果、高炉寿命が3倍強に延びた実績もある。このように高アルミナ質レンガは低アルミナ質に比べてすぐれた性質を有しているが、その品質を向上させる上で、タールならびにリン酸塩含浸物の開発、物理的性質とくに、気孔性、通気性、熱間強度の改良研究が望まれる。(西 正明)

混鉄炉に使用した高アルミナ質耐火物の化学と鉱物学  
(B.C.M. BULTER: JISI, 211 (1973) 5, pp. 375~363)

混銑炉に使用した焼成およびリン酸結合の高アルミナ質耐火物について、化学分析、蛍光X線分析、密度測定顕微鏡観察などの手法により侵食の機構を検討した。

溶銑あるいは雰囲気のみ接触する炉底と天井では耐火物の侵食が少ないのに対し、溶銑、溶融スラグ、雰囲気交互に接触する領域で侵食が激しくなっている。

成分的な変化は加熱面背後 60 mm の位置から加熱面にかけて認められ、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  は減少、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{MgO}$  はそれぞれ増加の傾向を示し、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  は不規則に変化している。 $\text{TiO}_2$  と  $\text{P}_2\text{O}_5$  は加熱面から 10~40 mm の位置で一旦高い値を示すが、加熱面では再び低くなっている。

成分的な変化とともに緻密化が進み、加熱面背後 10~40 mm の位置では密度が原耐火物の 2.85 から 3.26 へと約 15% 上昇している。

原耐火物はコランダム粒、焼成ボーキサイト粒、シャモット粒、マトリックス、少量の含鉄鉱物で構成されているが、成分的な変化に対応して灰長石がその量を増し、トタン鉄鉱、ヘルシン石を生成し、加熱面の近くでは透輝石も出現する。変質層の気孔中には Fe の粒子が存在し、その周縁は酸化している。加熱面では、大量のスピネル、Mg、Fe に富む珪酸塩の存在することが特徴になっている。

焼成およびリン酸結合耐火物の間には、P を含む相が存在することを除けば化学的、組織的、鉱物学的に顕著な差は認められず、P は加熱面背後 10~40 mm の領域に  $\text{ALPO}_4$  の形で濃集している。

これらの結果から、混銑炉における高アルミナ質耐火物の変質は、溶銑の侵入とスラグ成分の拡散によつて進むことが明らかになった。

なお、内張りの中間材に高アルミナ質耐火物を使用すると、粘土質耐火物に比べて熱伝導度が大きいので内張り内部に大きな温度勾配を与えることになり、変質の防止、内張り寿命延長に有効である。(川上辰男)

#### 高温送風の高炉熱風炉の鉄皮とレンガの温度

(A. A. TARNOPOL'SKII and E. M. GOL'DFARB: Steel in the USSR, (1972), pp. 429~431)

1969 年に、1200°C の送風温度を目的として設計された実験用熱風炉が、Dzerzhinskii 工場と Krivoi Rog 工場に建設され、1969 年~1970 年にかけて鉄皮表面とレンガの各層の温度測定が行なわれた。この熱風炉は、高温帯にディナス煉瓦を使用し、鉄皮材質は 10G2SI である。また、ドームをささえるブラケットは、実験のため水冷部分と非水冷部分に分けられた。この実験の結果、以下のことが判明した。

1. ドームのマンホール近くの鉄皮温度は、操業後、290~350 日で、200~250°C に達したのでこの付近の絶縁方法を改良する必要がある。

2. ブラケットの温度は、290 日後で水冷式は 50°C 非水冷式は 100°C であつたので、ブラケットの水冷は不要である。

3. 周壁レンガの径方向の温度を計算値と測定値と比較すると、熱風炉昇温末期において、とくにその中間部で計算値は測定値の 3 倍近くなつたが、操業に入るとほぼ一致した。

4. 周壁レンガの円周方向の温度分布は、昇温時には不均一であつたが、操業に入るとほぼ均一となり、高温帯における温度差は約 100°C であつた。

5. ドーム温度 1250~1300°C の安定した温度管理のもとでは、ディナス煉瓦とカオリン煉瓦の境界温度は 750°C 以下にはならなかつた。このことは、ディナス煉瓦が使用されている範囲が適正であつたことを示している。(炭竈隆志)

#### — 製 銑 —

##### マグネタイト上への鉄成長の直接観察

(W. PLUSCHKELL, et al.: Arch. Eisenhüttenw., 44 (1973) 3, pp. 161~166)

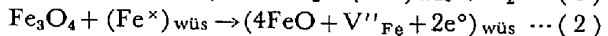
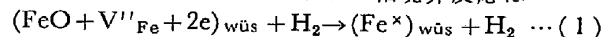
CO および  $\text{H}_2$  を含んだガスでの、マグネタイトから鉄への還元プロセスは顕著な変則を示す。還元速度は、昇温により増加するが、600°C 以上では低減し、700~750°C で最小値をとる。

この実験では、マグネタイト試験片を、温度範囲 300~950°C で、 $\text{H}_2\text{-N}_2$  ガス ( $\text{H}_2$  分圧は 98 Torr.) により還元している。とくに、特殊構造の急冷試片は走査電顕で観察した。

還元温度 520°C 以下では、放射の状亀裂を生じ、それにそつて成長する。またその周囲に、少なくとも  $0.1\mu$  の孔径をもつ macro-pore を認める。500°C でのマグネタイト上の鉄相成長は、あらゆる方向に等速に進行し、成長速度は一定である。

620°C 以上では、同心孔系が形成され、レンズ状の還元領域とマグネタイト部分の間にヴェスタイト層が形成される。

マグネタイトとヴェスタイトの相境界反応は



が進行する (ただし、 $\text{V}''_{\text{Fe}}$  は空孔、 $(\text{Fe}^x)_{\text{wüs}}$  はヴェスタイト中の鉄二価イオン)。反応 (2) は (1) の反応や、散プロセスよりも速い。また、マグネタイト-ヴェスタイト相境界では熱力学的平衡が成立し、空孔のモル分率  $\gamma_{\text{FeO}/\text{Fe}_3\text{O}_4}$  は、マグネタイトが存在する限り、還元の進行中、変化しない。ヴェスタイト面では、ヴェスタイトと鉄の平衡値  $\gamma_{\text{FeO}/\text{Fe}}$  以下になると、鉄層が形成され、安定状態となる。こうして、酸化物と金属相の境界中に空孔の蓄積や、亀裂形成により、酸素離脱は緩慢となり 750°C で還元速度は最小値となる。

また 520~620°C の温度域では、酸化物と金属間の体積差は micro-pore に吸収される。(高橋謙治)

##### スラグ生成の混合粉末の脱燐能の研究

(M. Ya. MODZHIBOZHSHKII, et al.: Izv. Akad. Nauk SSSR, (1973) 3, pp. 28~31)

小型アーク炉 (30 kg) の中に P の高い銑鉄 (3.0~3.5% C, 1.0~1.2% Mn, 1.2~1.4% P) を溶融し、粉末のスラグ材を銑鉄中に吹き込んで脱燐した。銑鉄中に 50~70 mm 挿入した内径 4~5 mm の石英管を用い、金属の 10~15% に相当する ( $\text{CaO} + \text{Fe}_2\text{O}_3$ ) 混合粉末を空気によつて吹き込んだ。

粉末の組成および量の最適値を決める計算を行なつた結果、 $3\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$  とするためには 63.6%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 36.4%  $\text{CaO}$  が最適とわかつた。

粉末の脱磷効率は  $k = d[\%P]/1\%$  粉末として表わした。ここで  $d[\%P]$  は処理によつて減少した P の含有量を示す。

実験の結果から、最終の [P] が 0.05% まで除去されたときの脱磷効率は  $Fe_2O_3$  の増加とともに増加し、 $Fe_2O_3$  が約 70% で  $k=0.084$  の最大値となつた。それ以上の  $Fe_2O_3$  では  $k$  は低下し、最終の [P] が 0.05% 以上では  $k$  の値は小さく 0.025 以下となつた。また混合粉末の使用量の増加とともに [P] は直線的に減少したが、[P] < 0.1% では脱磷効率はいちじるしく低下した。

測定値から脱磷過程の律速段階は溶融金属中の P の拡散あるいはスラグ中の  $P_2O_5$  の拡散であろうと推定し、それぞれの脱磷速度式を導いた。

$Fe_2O_3$  の高い粉末の脱磷効率はよいのはスラグの酸化性が強いことによるばかりでなく、スラグ-メタル反応を促進するような活性の高いスラグが生成することにもよると考えられた。またスラグ中に 20% の  $CaF_2$  を添加すると脱磷効率はいちじるしく向上することがわかつた。

(郡司好喜)

#### 還元中ヘマタイトの膨張に及ぼす Na の影響

(W. K. Lu: Scand. J. Met. 2 (1973) 2, pp. 65~67)

一般に鉄酸化物の還元の際、ヘマタイトからマグネタイトへの変態では、ふくれは小さく、ヴェスタイトから鉄への変態では異常ふくれが起こることが知られている。ここでは Na の異常ふくれへの影響を考察している。

装置は Pt をまいた小型炉と、カメラのついた望遠鏡からなり、ふくれは等方的として、還元前後の試料を平面に投影し、体積変化を観察する。還元ガスは、鉄酸化物との平衡組成により分類し  $N_2$ -CO-CO<sub>2</sub> 系である。ヘマタイト試薬を蒸留水、あるいは  $Na_2CO_3$  溶液で固めることにより、三種の Na 含有率 (0.054, 0.078, 0.83%Na) をもつ試料ペレットを作製した。それをさらに、高温処理、予備還元などを行ない、還元実験に使用した。

Na を含まぬ生ペレットは、900°C での還元では、多孔質のため縮退するが、高温処理 (30 min, 1000°C あるいは、1300°C で空気中で加熱) を行なつたものは体積変化はあつてもごくわずかである。また Na を含有したヘマタイトの高温処理は、還元時の亀裂やふくれを促進する。

Na-rich の試料では、異常ふくれは、還元ガスの導入直後に亀裂が形成されてから起こる。

還元温度の低下、ヴェスタイトへの予備還元などにより、還元中の亀裂形成は劣勢となるが異常ふくれは伴う。

またマグネタイトに予備還元された試料では、初期亀裂は完全に除かれるが、ふくれ現象はあらわれる。また含有 Na 量の減少は、ふくれの程度に影響を与えるだけで、その存在だけで異常ふくれがおこるとはいえない。

(高橋謙治)

### — 製 鋼 —

#### 溶融鉄合金の窒素の拡散におよぼす Cr, Mn, Co, Ni, Mo および W の影響

(Hans-Dieter KUNZE: Arch. Eisenhüttenw., 44 (1973) 2, pp. 71~80)

溶鉄中の窒素の拡散係数を算出するため、溶鉄に接している吸管内の窒素ガスの容積変化を炉外にひいたピュレットにより測定した。この測定値をもとに 3 つの解法によつて拡散係数を求める方法を開発した。まず、定常法として FICK の第 1 式を解いてピュレットの容積  $V_{abs}$  と時間  $t$  の比に拡散係数  $D$  が比例関係にあるとした。つぎに、非定常法として FICK の第 2 式を半無限体の境界条件を使い、 $D$  と  $(V_{abs}/\sqrt{t})^2$  が直線関係にあるとした。さらに、以上の 2 つの方法を結びつけた '結合' 法からも  $D$  を求める式を開発した。この方法によると、前 2 者の方法が  $D$  を求めるために溶液の密度ならびに初期条件としてガスの飽和溶解度の値が必要であるのに対し、 $\sqrt{D}$  が  $(V_{abs}/t)$  と  $(V_{abs}/\sqrt{t})$  の比により与えられるため、拡散係数から未知の溶融鉄合金の密度やガスの飽和溶解度を算出する可能性がある。

溶融鉄合金中の窒素の吸着と脱離に関する実験を 1550~1700°C の温度範囲で行ない、この反応の律速段階がともに窒素原子の拡散であることが証明された。純溶鉄中の窒素の相互拡散係数  $D_N$  を測定し、3 つの方法で求めた結果、 $D_N$  は測定誤差範囲内で一致した。その一例を示すと、1600°C では  $D_N = 14.9 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$  であつた。同様に添加元素として Cr, Mn, Co, Ni, Mo, および W を 30wt% まで添加した溶融鉄合金中の窒素の拡散係数を測定した。その結果、Ni, Co は  $D_N$  を高め W, Mo, Mn, Cr は  $D_N$  を低下させた。溶鉄中の酸素溶解度 0.025% までは窒素の拡散係数に影響をおよぼさないことが判明した。

窒素の拡散係数  $D_N$  におよぼす温度の影響を検討し、アレニウスの式から活性化エネルギーを求め、さらに活性化エネルギーにおよぼす添加元素の組成の影響も調べた。

(笹田隆志)

#### エレクトロスラグ再溶解における硫黄の挙動について

(H. Miska: Arch. Eisenhüttenw., 44 (1973) 2, pp. 81~85)

エレクトロスラグ再溶解における硫黄の挙動を、低合金鋼の試験プラントによる再溶解により研究した。

再溶解鋼中の硫黄含有量は、スラグ組成、鑄型内空気対流状況に独立に塩基度 2.5 以上ではほぼ一定になり、また、塩基度 2.5 以下では大きな値になつた。

スラグと再溶解鋼との硫黄の分配比 (S)/[S] は、スラグ中の CaO 含有量に比例して増加し、また、 $Al_2O_3$ ,  $FeO$ ,  $CaF_2$ ,  $SiO_2$  添加により減少した。 $Al_2O_3$  を含むスラグにおいては、この硫黄の分配比は、スラグ中の総鉄含有量と無関係であつた。

$CaO/SiO_2 > 1.5$  の場合、スラグ組成、スラグ上の気流状況およびスラグ中の硫黄濃度は脱硫率に影響を及ぼさなかつた。この現象を、スラグの脱硫速度が鋼中と気相中の硫黄の活量の差に依存するとして説明した。またこの場合、電極母材中の硫黄含量に比例して気相への脱硫はまし、スラグ中および鋼中の硫黄含量は、電極母材中の硫黄含量に独立であつた。この結果は、以前に得られている  $CaF_2$  を含まないスラグによる気相への脱硫実験結果と一致している。

以上の実験結果を考察した結果、スラグ-メタル界面におけるスラグ側およびメタル側の硫黄の移動速度の比の見積り、およびスラグメタル反応界面積がエレクトロスラグ溶解においては大きくあることなどを考慮して、スラグ中の硫黄が飽和溶解度をこえない範囲では、脱炭反応の律速段階はスラグ-メタル界面におけるスラグ側界面の硫黄の移動であるという結論を得た。(伊丹俊夫)

#### 転炉鋼浴の酸化ポテンシャルの研究

(G. N. GONCHAPENKO, et al.: Izv. Akad. Nauk SSSR, (1973) 3, pp. 17~23)

ZrB<sub>2</sub> を固体電解質として転炉内のメタル、スラブおよびガス相の酸素ポテンシャルを連続測定した。

ZrB<sub>2</sub> の熱起電力は転炉の温度付近では 10~12mV であり、測定起電力に比し非常に小さかった。溶鉄内に浸漬した ZrB<sub>2</sub> の表面に生成した層の EPMA 分析から、この層は酸化物相であり、その中の ZrO<sub>2</sub> がイオン電導体として動作することが確かめられた。

12mmφ の ZrB<sub>2</sub> を小型転炉の耐火物にセットし、溶鉄中の a<sub>O</sub> による起電力を測定した結果、起電力 E は

$$E = \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{[O]Fe}}{a_{[O]ZrB_2}} = 0.0001 \log \frac{a_{[O]Fe}}{1.8 \times 10^{-3}} \text{ volt}$$

で表わされることがわかった。ここで a<sub>[O]Fe</sub> は溶鉄中の酸素の活量、a<sub>[O]ZrB<sub>2</sub></sub> は ZrB<sub>2</sub> の酸素の活量を示す。

つぎに 50 t 転炉内におけるメタル、スラグおよびガス相に相当する部分に ZrB<sub>2</sub> をセットし酸素ポテンシャルを連続測定した。吹錬初期ではガス相の酸素ポテンシャルがもつとも高く 350~400mV に達し、メタルの酸素ポテンシャルがもつとも低かった。しかし吹錬の進行とともにガスとスラグの酸素ポテンシャルが低下し、メタルのそれは増加してそれらの差は減少する傾向を示した。メタルの深さ方向における酸素ポテンシャルには差があり、メタルの混合の不完全なことが明らかになった。

酸素ポテンシャル曲線に現われる屈曲点から、Si の酸化期、脱炭期、Fe の酸化期を明りように区別することができた。ガスおよびスラグの酸素ポテンシャルは、2~2.2 sec の間隔で大きく変動したが、これはスラグ・メタルエマルジョン内における脱炭反応の変動によるものと推定された。(郡司好喜)

製鋼と連続鑄造のマッチングの可能性に関するコメント (U. PETERSON: Rev. Met., 70 (1973) 2, pp. 128~142)

LD 転炉に接続された連続鑄造機の操業に関する技術的諸問題について、マンネスマン社における経験に基づいて論じた。

まず転炉製鋼法の利点について述べ、マンネスマン社(以後、M社と略記する)における転炉鋼の生産量とその割合について図示した。ついで、M社における連続鑄造機の開発過程と現状を概説した。転炉と連続鑄造機の連係操業時の問題点について述べ、とくに両装置間のマッチングの問題についてモノグラフを使用して説明した。これらのモノグラフによれば、転炉の生産能力に対応した連続鑄造機の処理能力と操業条件が簡便に決定できる。転炉と連続鑄造機を能率よく稼働させるためには、普通造塊法の場合と比較して溶鋼の温度と成分をより厳密にコントロール

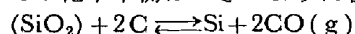
する必要がある。M社では取鍋における溶鋼の Ar ガス攪拌によつて合金成分と温度の調節を行ない、タンデッシュ内溶鋼温度を目標値の ±8°C 以内でコントロールしている。連続鑄造機の稼働率の低下原因の一つにモールドサイズの変更がある。この問題に対してM社では、モールド幅が短時間で変更可能なモールド (adjustable mould) の採用によつて対処している。また一個の広幅モールド内に仕切りを入れることによつて2本のスラブを作る twin slab 法の採用も稼働率の向上に寄与している。連続鑄造機によつて製造可能な鋼種についてM社の実績を DIN, ASTM, ABS, および, API 規格に基づいて表に示した。また、連続鑄造機によつて製造された鋼の材質の一例としてアルミキルド冷延鋼板の材料試験結果を表に示した。最後に、連続鑄造機の長所について詳説し、今後の発展分野について例示した。(藤井徹也)

#### 1550°C における CaF<sub>2</sub>-CaO-SiO<sub>2</sub> 3 元系スラグの SiO<sub>2</sub> の活量測定

(Ingmar ISAKSSON and Karl-Erik ÖBERG: Scand. J. Mett. 2 (1973) 1, pp. 1~4)

従来、CaF<sub>2</sub>-CaO-SiO<sub>2</sub> 系のシリカの活量 a<sub>SiO<sub>2</sub></sub> の測定は 1500°C 以下でなされ、製鋼温度での a<sub>SiO<sub>2</sub></sub> のデータはなかつた。そこで、本実験では 1550°C での a<sub>SiO<sub>2</sub></sub> を求め、溶鋼中の Si の脱炭力を考察することを目的とした。高温では雰囲気の水蒸気により CaF<sub>2</sub> が CaO に変化することによるスラグ組成の変化を防ぐため、スラグは 1000°C で 10hr 予熱したものをを用い、炉内を十分乾燥した高周波真空炉で雰囲気を p<sub>CO</sub> = 1.1 atm 一定として平衡実験を行なつた。温度は 1550 ± 10°C に保ち、真の平衡に達するようにどの実験も 5 hr 要した。真の平衡状態を定めるためにスラグ側とメタル側の両方から平衡実験を行ない、スラグ中の (%SiO<sub>2</sub>) とメタル中の [%Si] を測定した。

炭素飽和溶鉄と CaF<sub>2</sub>-CaO-SiO<sub>2</sub> 系スラグの CO 雰囲気下での化学平衡はつぎのように書かれる。



この反応の標準自由エネルギー変化を熱力的データ (OG° = 170 300 - 87.9T cal/mol) から求め、1550°C での平衡定数が決まる。炭素飽和であるから a<sub>C</sub> = 1, p<sub>CO</sub> を一定とすればスラグ中の SiO<sub>2</sub> の活量はつぎの式から求めることができる

$$a_{\text{SiO}_2} = a_{\text{Si}} \cdot p_{\text{CO}}^2 / K$$

本実験では炭素飽和の Fe-Si-C 合金の 1550°C における Si の活量係数 γ<sub>Si</sub> の値は CHIPMAN らの測定値を使用した。

スラグ組成、(%CaF<sub>2</sub>)/(CaO) = 1, 0 と 2, 3 について a<sub>SiO<sub>2</sub></sub> を測定した結果、スラグ中の (%SiO<sub>2</sub>) = 10 のときそれぞれ 4.0 · 10<sup>-4</sup>, 1.0 · 10<sup>-3</sup> であつた。また、両方の組成についてスラグ中の SiO<sub>2</sub> の量がふえると a<sub>SiO<sub>2</sub></sub> が急激にふえることが明らかとなつた。(笹田隆志)

#### — 鑄 造 —

##### 鋼の凝固時における炭素、酸素のデンドライト間の濃化の計算

(C. Yun KEN: Arch. Eisenhüttenw., 44 (1973) 4, pp. 243~250)

鋼の凝固時の C, O のミクロ偏析についての新しい計

算方法を示した。

マイクロ偏析の計算は M. C. FLEMING らによつて展開されている。デンドライト 2 次アーム間における物質収支と拡散の基礎式をシュミット法によつて差分方程式に近似し数値計算を行なう彼らの方法は、固体中の拡散係数が小さい元素に対して有効である。しかし、C, O のように固体中の拡散係数が比較的大きな元素の場合には、数値計算の際に時間方向の差分間隔を非常に小さくしないと安定な数値計算が不可能で、そのために、多量の計算時間が必要となり、また、計算誤差も大きくなる。そこで、上述の欠点を解決できる新しい計算方法を示した。計算には M. C. FLEMING らのモデルを用いた。すなわち、1) 凝固中は系内および系外への物質の流入、流出はない。2) 平板状のデンドライト 2 次アームを考える。3) 液相中には濃度分布はなく完全混合とする。4) 固液界面には過冷却はなく平衡状態に保たれる。以上のモデルに基づき、FLEMING らと同様な基礎式を導出した。グリーン関数を用いてこれらの基礎式を解き、また、比較のために差分方程式による数値計算を行なつた。計算は、E. T. TURKDOGAN が報告している。0.6% の C を含有する 1 t 鋼塊の条件を用い、C, O を対象として行なつた。その結果、鋼塊表面から種々の位置におけるデンドライトアーム間の残存溶鋼中の濃度の経時変化、および、凝固完了時の固相中の濃度分布が求められた。C についての結果は、鋼塊表面と固相率が 0.95 以上の領域を除くと、状態図から求まる平衡凝固の場合とほぼ一致する。一方、O については、その分配係数が小であるために平衡凝固の場合とは異なる。グリーン関数を用いた本計算方法は、従来の差分方程式による数値計算と比較して計算所要時間が小で計算精度のよいことを確認した。(藤井徹也)

#### 連続鑄造用 Flo-Con スライディングゲート方式

(K. K. KAPPMAYER, et al.: Iron and Steel Engineer, 50 (1973) 1, pp. 65~72)

US スチールが連鑄タンディッシュおよび取鍋用に開発した外装式 Flo-Con スライディングゲートの機構と開発経過について紹介する。

数多くの予備試験結果から、直通型 (straight-through) と可逆型 (reversible) を発展させた。両方式とも基本的には静止板 (トッププレート) と滑動板 (ゲート) から成る。

直通型は鑄込時のノズル径の変更、流量調節、開閉が容易でありタンディッシュに用いられる。また、空気や不活性ガス吹き込み用通気性ゲート、酸素ランス用ゲートならびに浸漬ノズルの使用も可能である。ゲートとトッププレートの材質には耐火粘土質、高アルミナ質 ( $Al_2O_3=85\%$ ) を使い分ける。ジルコニア製の特殊内装物を用いることもできる。ゲートとノズル径の大きさは 4 種あり、 $1/2\sim 5\frac{1}{2}t/min$  の鑄込みが可能である。この方式によれば、多連鑄が行なえ、ノズルが詰まりかけたり、溶損しはじめたときでも一定の鑄込速度を保持することや逆に鑄込速度を急激に変化することもできる。さらに非常時の閉塞も迅速である。ゲート事故の年間発生率は 0.1% 以下である。一方、取鍋には溶鋼を長時間保持でき、連鑄時の連続的な流量調節と開閉頻度の多

い普通造塊のいずれにも耐え、かつ使用の容易さと経済性を考慮して可逆型を用いる。タンディッシュの場合より水圧シリンダーの移動速度を遅くし流れの調節を行なう。材質は高アルミナ質 ( $Al_2O_3=85\sim 90\%$ )、ノズル径は  $1\frac{1}{2}\sim 4\frac{1}{2}in.$  の 4 種があり、 $1\frac{1}{4}\sim 12t/min$  の広範囲な鑄込みが行なえる。取鍋用のこの方式は現在 18 カ所のプラントで使用されているが、290 t の鑄込みも行なわれ、出鋼から鑄込完了まで  $2\frac{1}{2}hr$  を越えた例もいくつかある。

US スチールの Fairless 工場に新設される電炉-連鑄設備の取鍋はすべて、この方式が採用される予定である。(田中 参)

#### Italsider Taranto 工場の連続鑄造機における高降伏点-高靱性用鋼の鑄造

(M. Civallero: Rev. Met., 70 (1973) 2, pp. 161~174)

Italsider Taranto 工場の半径 10.5m 湾曲型連鑄機における、規格が API-X60 級以上の高降伏点-高靱性鋼の製造と品質について記述している。

スラブの製造; 成分は  $C=0.10\sim 0.18\%$ ,  $Mn=1.00\sim 1.60\%$  および Nb を含有する Si-Al キルドで、転炉出鋼温度は分塊工程ヒートより約  $30^\circ C$  高くする。出鋼後、成分と温度の均一化ならびに介在物浮上促進の目的で取鍋底 2 カ所からアルゴンガスを導入し、10 min 前後溶鋼を攪拌する。さらに脱硫ならびに硫化物形態調整のため、アルゴン・バブリング中にミッシュ・メタルを添加する。Ce の歩留りは約 40%、添加後の鋼中の Ce および S 量は、一例を示せば、 $Ce=0.027\%$ ,  $S=0.006\%$  である。鑄造条件は、品質に大きな影響をおよぼすのは鑄込温度と鑄込速度の二つで、冷却条件などの影響は小さい。タンディッシュ溶鋼温度は  $1520\sim 1535^\circ C$  (液相推定温度約  $1509^\circ C$ )、これに対応して、鑄込速度を  $0.7\sim 0.8m/min$  の範囲で制御する。また P, S などはなるべく低くする。かかる条件下においては、スラブの表面割れおよび内部の酸化物系介在物、成分偏析などに関しては、とくに問題のない品質が得られる。

製品の品質: 板厚は 20mm までであるが、その機械的性質は、降伏点  $42 kg/mm^2$  以上、引張強さ  $58 kg/mm^2$  以上、 $40^\circ C$  までの C 方向シャルピー値が約  $8 kg/cm^2$  と、パイプ材として十分のものが得られる。これらの特性はスラブ (200mm と 240mm 厚) からのコントロール圧延法によりもたらされる。クロス圧延をしなくても L 方向と C 方向の特性にほとんど差がなく、したがって分塊材に比して、C 方向の特性、とくに衝撃値が良いという長所を有する。これは鋼中の硫化物の (長さ/厚さ) 比が、分塊材の  $1/2$  と小さいためである。一般に、パイプ材として重要な衝撃特性は S の低下とともに急激に良好となるが、Ce 添加材は低 S 値に加えて、硫化物の形態調整効果により、一段とすぐれている。

(垣生泰弘)

#### —性 質—

#### Cr を約 1% 含む Cr-Mo-V 鑄鋼のクリープ強度と延性

(A. D. BATTE and M. C. MURPHY: Arch. Eisenhüttenw., 44 (1973) 3, pp. 219~226)

熱処理がクリープの際の組織ならびに破断挙動に与える影響を調べ従来の研究結果と比較するために7種類のCr-Mo-V 鋼 (化学組成はいずれも 0.12%Cr, 0.8%Cr, 0.8%Mo, 0.3%V 付近) のクリープ破断試験を550°C および 600°C においておこなった。熱処理として1000~1050°C において焼準し, 700°C あるいは740°C で焼戻した。なお試験は60000h 以上までおこなった。

この試験によりクリープ破断強さと中間段階組織の量との間に明瞭な相関が存在することがあきらかとなった。一方クリープ破断伸びは焼戻し温度に依存した。700°C において焼戻すとクリープ破断伸びは, 約1000h においてすでに10% 以下に減少した。これに対して740°C で焼戻した場合にはこのような伸びの低下は20000h 以上を経過した後に現われた。また非常に長時間側における伸びの量の再増加は観察されなかった。

本研究で使用した試料の組織は比較的安定であり, 試験時間内で伸びは大きく変化するのに比べて炭化物の粗大化はゆるやかであった。

クリープ破断伸びの減少が早期に生じた試料に対してさらに高温側での焼戻し処理を追加して延性の改善を試みた。しかしその効果は本実験の場合不純物元素による影響で相殺されている可能性がある。

クリープの損傷が激しい試験片破断部の破断挙動を検討するために, 試験片の一方を室温および-196°C において再び破断された。クリープ破断伸びが小さい場合には破断時間には関係なく顕著な空孔形成が観察された。室温において作った破面には破断伸びには無関係に, クリープ試験の時間が長くなるにつれて, 脆性破断から延性破断への遷移が認められた。(和田 仁)

#### 酸化セシウムによる304ステンレス鋼の粒界腐食

(P. S. MAIYA and D. E. BUSCH: Met. Trans., 4 (1973) 3, pp. 663~666)

高速増殖炉においてU-Puの混合炭化物燃料の被覆材としてオーステナイトステンレス鋼が選ばれているが, 上記燃料の燃焼期間においてセシウムとモリブデンが核分裂生成物として生成する。これらの生成物は450~650°C の温度範囲で酸素の存在下で300シリーズのオーステナイトステンレス鋼の粒界を選択的に侵食し, クリープ, 疲れのような機械的性質を劣化させる。そこで, 本報では450~690°C の温度範囲における酸化セシウムによる304SSの粒界腐食の速度についてしらべ, あわせて粒界腐食機構について考察を行なった。

粒界腐食試験には直径4.3mm, 長さ18.4mmの304ステンレス鋼を酸化セシウムを入れた同じ組成のステンレス鋼チューブ内で酸化セシウムと接するように設置した。粒界腐食深さは酸化セシウムに暴露された試料表面から垂直に円周全体について測定を行ない。その平均深さをとった。600°C と690°C についての粒界腐食深さと暴露時間とのlog-logプロットでは, 腐食深さ( $\lambda$ )は時間( $t$ )とともに直線的に変化した。 $(\lambda = kt, k$ は速度定数)。また速度定数( $k$ )の温度依存性( $k = k_0 \exp(-Q/RT)$ ,  $Q$ は活性化エネルギー)を450°C から690°C の範囲についてしらべ, アレニウスプロットにより $Q$ を求めた結果,  $19 \pm 1$  kcal/mol であつた。一方, 粒界腐

食速度は粒界での炭化物析出, 炭化物の組成およびそれらの形態には依存しないことがわかつた。酸化セシウムによる304ステンレス鋼の粒界腐食は両者の界面での反応, すなわちセシウムとステンレス鋼の成分からなる複雑な化合物の形成によつて制御されると考えられる。本実験で得られた粒界腐食速度は高速炉において304ステンレス鋼被覆材に観察された速度よりも約1桁大きかつた。(石原只雄)

#### AISI 316 ステンレス鋼中にクリープによつて導入された下部組織の定量的観察

(K. D. CHALLENGER and J. MOTEFF: Met. Trans., 4 (1973) 3, pp. 749~755)

クリープ中に生じる下部組織を定量的に把握することがクリープ機構解明に必須であるとの見地から, この論文では実用鋼である316ステンレス鋼を用い, 593~816°C, 5.6~25 kg/mm<sup>2</sup> の範囲内でのクリープ試験中に導入された下部組織について, 主として可動転位密度とsubgrainの大きさを透過電顕観察によつて定量的に測定し, クリープ機構についての考察をも加えている。主な結論は以下の通りである。

(1) subgrain は316ステンレス鋼では704°C (~0.5Tm) 以上のクリープによつて形成される。

(2) 650°C 以下のクリープでは比較的均一な転位の配列と, 温度の低下に伴つて面すべり化の傾向が増大することが特徴的である。これらの傾向は, この温度範囲で転位上に多くの $M_{23}C_6$  が存在することに起因していると思われる。

(3) subgrain の形成の機構は, 交差するすべり面上にある転位同志の一種の相互作用であり, 転位密度がある臨界量以上ありかつ三次元的な可動性が十分のときには, より低いエネルギー状態であるsubgrainの状態に再配列をおこす。

(4) subgrain の大きさ $d$ は応力に強く依存するが, 温度, 定常クリープ速度には影響されず, 705~816°C の温度域では引張応力 $\sigma$ との間に $d = A\sigma^{-1}$ の関係が成り立つ。

(5) 可動転位密度 $\rho$ は剪断応力 $\tau$ との間に $\tau = -1.4 + 1.5Gb\sqrt{\rho}$ の関係を持ち, 定数-1.4が負の値であることは, 一次クリープの期間中に転位密度が急増したことによると思われる。

(6) subgrain 境界は良く発達したtwist境界から成り, subgrain 同志の傾きは0.1~1°の値を示すが, この値は応力などほかのパラメーターとの間には何らの関連性も見られない。

(7) 700°C 以上でのクリープは, 引き合う転位同志の結合が破られる機構によるものと思われる。

(藤平昭男)

#### —物理冶金—

#### 純鉄およびCr-Ni オーステナイト鋼中の窒素の溶解度について

H. ZITTER and L. HABEL: Arch. Eisenhüttenw., 44 (1973) 3, pp. 181~188)

窒素はオーステナイトを安定化する元素としてNiおよびMnの代用としてCr-NiあるいはCr-Mn鋼に

において使用されているが、それらの鋼における窒素の溶解度に関する研究はほとんどなされていないのが現状である。本報告は、純鉄中の窒素の溶解度および $\gamma$ -鉄中の窒素の溶解度におよぼす Ni および Mn の影響を調べるとともに、Cr および Cr-Ni 鋼中の窒素の溶解度を窒素ガスとしての溶解と固溶窒素の窒化物としての析出の両面から実験的に求めた結果を述べたものである。

試料は純鉄 22%Mn 鋼, 40.7%Ni 鋼, 13.6%Cr 鋼, 17%Cr 鋼, 18%Cr-10%Ni 鋼および 18.5%Cr-10%Ni 鋼を用い、窒素雰囲気中で各温度に加熱し、試料中の窒素はキュルダール法で分析した。

$\alpha$  および  $\gamma$ -鉄の窒素溶解度は  $P_{N_2} = 1 \text{ atm}$  ではそれぞれ  $\log \%[N] = -1.520/T - 1.04 \dots (1)$ ,  $\log \%[N] = 525/T - 1.974 \dots (2)$ , と求められた。これらの値はこれまでの文献データよりも大きな値を示した。 $\gamma$ -鉄中の窒素の溶解度におよぼす Ni および Mn の影響を調べた結果はほぼこれまでの文献データと一致した。

1 000, 1 100 および 1 200°C における Cr-Ni オーステナイト鋼中の窒素の溶解度は  $P_{N_2} = 1 \text{ atm}$  における窒素ガスの溶解に対しては  $\log \%[N] = 2 \log \%[Cr] + 1.760/t - 4.26 \dots (3)$ , また窒化物  $Cr_2N$  の析出に対しては、 $\log \%[N] = -2 \log \%[Cr] - 2.170/t + 4.19 \dots (4)$ , と求められた。ただし  $t$  は摂氏温度を示す。ここで (3) 式には  $K = [N]^2 P_{N_2} \cdot [Cr]^4$  が、(4) 式には溶解度積  $L = [N] \cdot [Cr]^2$  が成立するものとする。(3) 式と (4) 式を各 Cr 量に対して温度の関数として描いた直線の交点から各 Cr 量の鋼の一定圧力下での窒素の最大溶解度が決定された。この値は Cr 量にはほとんど影響されないが Cr 量が増加するのに応じて最大溶解度を示す温度は高温側へ移行する。

高濃度窒素を含む Cr および Cr-Ni 鋼の製造および熱処理は本質的にこの最大溶解度の温度依存性を念頭において行なわれなければならないと結論している。

(脇田三郎)

基共研シンポジウム予稿  
集合組織解析法—標準化と三次元表示 (1973)  
頒布のお知らせ

鉄鋼基礎共同研究会再結晶部会では去る 6 月 22 日集合組織解析法—標準化と三次元表示をテーマにシンポジウムを開催いたしました。本シンポジウムのテキストを下記により頒布いたしますので、希望の方はお申し込み下さい。

1. 書名 集合組織解析法—標準化と三次元表示
2. 内容 集合組織標準化委員会最終報告  
三次元表示法  
三次元表示法の応用  
三次元表示の信頼性評価  
集合組織をもつ材料の相定量法
3. 頒価 250 円 送料 55 円
4. 申込先 上記料金を添え、日本鉄鋼協会技術部宛  
100 東京都千代田区大手町 1-9-4 経団連会館 3 階 Tel. 03-279-6021