

抄 録

—原 料—

還元過程におけるペレットの強度および体積変化

(A. N. SPEKTOR and A. N. PYRIKOV: Steel in the USSR, (1972) 1, pp. 4~5)

還元過程における鉄鉱石の挙動は高炉の操業度に大きな影響を及ぼす。本研究では、3種のペレット(粒径14~16mm)の還元過程における強度および体積変化を測定した。還元は一定温度、 H_2 および CO 気流中(流量2l/min)で行ない、重量変化を連続測定した。

試料の強度および体積変化と還元率との関係を求めた。その結果、強度は還元初期に著しく低下し、還元率45%において最小になる。これは wüstite の生成に対応している。さらに還元率を増すと強度は増した。強度変化にはペレット種および還元剤による差異が認められないが一方、ふくれ変化には CO および H_2 の還元によつて差異がある。すなわち、 CO ガス還元におけるふくれは H_2 におけるそれより3.5~5%大きい。

CO ガスによる45%還元ペレットの強度は、600°Cから低下し800°Cにおいて最小となり、900°C以上では増大する。ふくれは温度上昇に伴つて、ほぼ一様に減少する。600°Cから1000°Cの温度で速度は増すが、1000°C以上では速度は低下する。

800°C H_2 ガス還元において、100~25%の濃度範囲における還元速度は45%還元率で1.8から0.4%/minへと濃度に比例して低下し、強度は20から58kg/ペレットに増大した。またふくれは20から15%に減少した。これは還元に伴う試料の再結化速度に対応していると思われる。

600~1000°C, H_2 還元における見かけの活性化エネルギーは $(6.75\sim7.5)\times 10^3$ cal/mol であつた。

(天辰正義)

通常の焼結機による還元(金属化)焼結鉄生産の工業化試験について

(A. N. POKHVISNEV, et al.: Steel in the USSR, 2 (1972) 3, pp. 173~175)

酸化反応が主体と考えられていた焼結過程で、燃料の高配合によつて焼結鉄の金属化を起させる試験操業を行なつた。まず研究所で試験鍋により燃料配合で30~35%のとき70~80%の金属化率にもなることが確認された。なお生産性は30~40%低下した。次に堅型炉や工場での試験鍋による操業結果から実際の焼結機を用いて工業化試験を実施した。Cherepovets 工場で1回目は1基、2回目は2基の焼結機を使用した。原料はおのおの新原料中マグネタイト精鉄63.3%と62.0%、石灰石14.8と12.2、粉コークス21.9%、あるいは粉コークス17.4%に無煙炭8.4%を併せて使用、返鉄は2回のみ使用で26.38%として高塩基性・高燃料の原料配合となつた。水分は7.0~8.0%、嵩密度1.4~1.5t/m³、層厚280mm、点火炉温度1190°C、負圧1250~1400mmAq、焼結速度1.7m/minとした。その結果、

生産量はおのおの0.55と0.44t/m²/hr、10hr稼働で462tと2基×36hr稼働で2495tとなつた。焼結鉄の化学分析の結果では1回目は55.6% Fe_{tot} 、中17.0% Fe_{met} 、 CaO/SiO_2 1.36、4.4%Cで金属化率30.6%となり2回目は56.1% Fe_{tot} 、中14.27% Fe_{met} 、 CaO/SiO_2 1.22、6.1%Cで金属化率は25.6%となつた。

このときの試料中の金属鉄は急速に酸化しやすく鉱物学的分析ではおのおの29.8%と32.1% Fe_{met} で金属化率は53.7%と57.2%となつた。高炉での金属化焼結鉄の使用試験は1033m³の高炉で行ない、そのときの配合は25%と50%とした。送風量2030m³/min、送風圧2.75atm、温度1040°Cで羽口より天然ガス7000m³/hrを吹込み、炉頂圧1.7atmの操業条件での試験結果は1回目でコークス比が3.56%および7.15%の低下となつた。鉄中Siは0.4~0.5%から1.0~1.2%まで上昇した。2回目はコークス比で10~11%も低下して生産性も3~4%の増加となつた。これらの試験操業の結果から金属化焼結鉄を100%配合とした場合はコークス比で18~20%の低下が考えられ、とくに生産性の低い高炉でのコークス比の低下および生産性の増大には著しいものがあるものと予想される。

(田中邦男)

鉄石-石炭ペレットの金属化過程での液相の影響下の焼結と最終生成物の性質

(A. N. POKHVISNEV, et al.: Steel in the USSR, 2 (1972) 4, pp. 253~255)

鉄石-石炭ペレットの焼成を行なう際に、金属化ペレットを得ることを困難にしているおもな原因は、通例個々のペレット粒子が還元された鉄の酸化によつて塊状化することにある、とされている。そこで著者らは実験室のおよび半工業的条件下で、種々のプロセス変数を変化させて、液相の焼成化過程への影響とその最終生成物の性質とを調査した。

レトルト中での焼成の場合は層の上2/3以上でペレットの塊状化がみられた。金属化率は上層で32%、下層で24%であり、カーボンの利用率は上層で95~97%、下層で50~70%であつた。

試験焼成機での焼成結果は、ガスシールを行ない雰囲気中酸素がほとんどないにもかかわらず、塊状化した。塊状化を防止する方法は最低の層厚(50mm)で最高の焼成機速度(焼成時間5~6min)で高い粉コークス含量(17%)で焼成することであるが、この場合の金属化率は50%であり、7%の残留カーボンを示した。しかもこの条件は経済的でない。塊状化したペレットの液相のケーキの化学成分は特徴的である。ケーキの周辺では FeO が63.3%あるが中央部ではわずか19.3%であり、周辺の SiO_2 は中心のそれに比して約2%低いことがわかつた。すなわちペレットの塊状化は低融点のシリケート結合物あるいは再酸化によるウスタイトからなる液相が放出されておこることがわかつた。

適当な焼成条件により試験焼成機で得られた塊状ペレ

ットは良好な冶金学的性質を示した。金属化率は40%であり、空隙率は40~50%であり、ドラム強度、落下強度ともに良好であった。被還元性は焼結鉱とペレットの中間にあり、還元後強度は焼結鉱およびペレットよりも良好であった。(谷中秀臣)

— 製 鉄 —

鉄鉱石の加圧 DL 焼結法

(P. HEINRICH, G. SCHWABE, and F.-R. BLOCK: Arch. Eisenhüttenw., 43, (1972) 8, pp. 591~596)

加圧焼結法の新しい設計および操業法が提案されている。これにより、電力消費量を減じ、しかも生産能力を増加することが可能となっている。

加圧焼結機の構造はできる限り在来型に近い構造となっているが、建屋の代わりに、気密なハウジングで焼結機全体をおおい、送風機により内圧を1200~1600 mmAqに保つ。塵ガスは従来型のように風箱、ダクト、集塵器を通り煙突へ抜ける。気密を維持する場合、原料の供給とホット焼結鉱の搬出が問題となるが、これは、上下にゲート・バルブを有する、貯蔵用および排出用ホッパーによつて解決している。ハウジング内にデッキがあり、作業員はハウジング内で保守を行なうが健康を害するようことはない。

設備費としては、負圧型に対して、新しく追加するのは、供給と排出ゲート付ホッパーを有する圧力ハウジング、ゲートの自動制御のための調整装置、照明と監視装置であり、不用になるものは、建屋(この代わりに圧力ハウジングが用いられる)、焼結送風機の容量(低温高圧の空気であるので容量は減少する)、集塵機の強度、工場内空気の除塵、などがあり、同じ生産高の場合、総額の約1%の節約が見られる。

生産性の向上については、ペレット試験によつて、理論上予測されたとおりであり、負圧型焼結機から、加圧型焼結機への移行によつて、圧力差が800~1500 mmAqの場合には約7~10%の増産が得られ、この際にコークス消費量および焼結鉱の質に変化はなかつた。

送風機の電力消費量の減少は大きく、焼結加熱面積400 m²で圧力差1500 mmAqの場合を想定するとき、年間約3.0 mill. DM(2億7千万円)の節約が生じ、これは操業コストの8%におよぶ。

以上のとおり、加圧焼結法は生産性の向上と操業経費の削減を同時に達成する有力な方法であることが明らかにされた。(斉藤正紀)

組合せ制御系による高炉プロセス

(M. M. MILICEVIC and M. G. FROBERG: Arch. Eisenhüttenw., 43 (1972) 10, pp. 729~736)

従来の高炉操業には所定条件下で安定操業(開ループ制御)する方法と経験から得られた高炉の代表値である指数(CO₂/CO, 間接還元率および直接還元率)を基準として操業条件にフィードバックする操業(閉ループ制御)方法とがある。その指数は送風・装入条件および炉頂ガスなどからの物質バランスに基づいて算出される。

高炉操業の最適制御には従来の制御モデルのみでは不十分であるが、両制御モデルを組み合わせることによつて可能になる。

本論文において、装入・送風条件と炉頂ガス分析ならびに出鉄成分とから物質バランス式を導いた。これらの物質バランス式を用いて最適操業の操作量を3次元要素で表わした。すなわち、それぞれの状態量をガス化炭素当たりの必要酸素量 Z₁, ガス化炭素当たりの鉄石酸素量 Z₂ および熱的状态量 Z₃ で表わした。最適操業条件は各状態量の最適値 Z_{opt} が構成する3次元空間にある。

両モデルを結合するために比較器を設け、操業の実測とプロセスシミュレーションの計算結果とを比較して、操作量として高炉にフィードバックされる。この制御系の回路図を示した。

本論文では、各状態量の最適値から高炉操業の制御方式を述べているが、詳細な結果は投稿中である。

(天辰正義)

熔融酸化物から鉄へのガス還元熱力学

(N. I. KRASAVTSEV, et al.: Steel in the USSR, (1972) 2, pp. 94~95)

熔融酸化物から鉄へのガス還元に関して、物質および熱バランスを計算する際に、プロセスのガス生成物の組成および定量的データが必要である。排ガス組成を決定するにあたり、炭化水素の酸素リフォーミング生成物による鉄還元式を、 $Fe_xO + kn_T[C_0H_m + \alpha(l+m/4)O_2 + \alpha(l+m/4)(100/4-1)N_2] = XFe + n'CO_2 + n'CO + n'H_2O + n'H_2 + \alpha n_T k(l+m/4)(100/A-1)N_2$ とする。(α; 酸化剤過度, $k=n_p/n_T$, n_p ; 真のプロセス中の還元ガス混合量, n_T ; 還元ガスの必要最小量, n_1' ; 排ガス成分 i のモル数) 酸素, 水素, 炭素バランス式と反応 $CO_2 + H_2 \rightleftharpoons H_2O + CO$ の平衡定数 K_p より排ガス平衡組成が求まる。

本研究では計算機は Minsh-22 を使用し、熔融ヴェスタイトの、天然ガスの酸素リフォーミング生成物による還元における排ガス平衡組成を、1860°K, A=98% で求めた。

また 0.947 Fe-O-H₂ と 0.947 Fe-O-CO 系での平衡排ガス中の CO, H₂% を 2300°K までの温度範囲で計算・比較した。この場合、特異点が相転移温度(1184, 1650, 1665, 1809°K)で見られる。ヴェスタイトの熔融点(1650°K)以上でのヴェスタイトの水素還元は発熱となる。一方、平衡系は両者とも昇温とともに H₂, CO% が大きくなる。

熔融酸化鉄の還元においては、還元ガスの利用率は相対的に低いが、排ガスは power-process cycle における燃料として使用可能である。

結果として、上述の熱力学的解析法は、また他の還元プロセスの計算に使えるであろう。(高橋謙治)

複合送風操業時の酸化帯および羽口間領域におけるガス組成の研究

(K. I. KOTOV, et al.: Steel in the USSR, (1972) 4, pp. 258~261)

高炉々床における酸化帯の大きさ、形状、その位置は高炉横断面方向での原料の挙動、ガス流分布さらに物理的・化学的過程(燃焼, 酸化, 還元, 熔融, 熱交換など)に強い影響をおよぼし、ひいては高炉操業の技術的・経済的な成績にまで影響してくる。このため Petrovskii 工場では有効内容積 1033 m³ 高炉の改修時に羽口の横とその

上部に燃焼帯よりガスサンプルの採取が可能な2カ所の測定口を設置した。測定口は8・9号羽口の間やや8号寄り垂直に並んでおり、下部は羽口レベルに、上部はこれより500mm上で、いずれも8号羽口と平行な位置に設置してある(したがって9号羽口から炉の中心に向かった線と交差することになる)。ガスサンプルの採取は外径61mmの水冷パイプで行ない、これをVTI-2型ガス分析装置で分析した。調査期間中この高炉(炉床径7.2m、羽口数14本)は製鋼用銑を生産しており、天然ガス吹込み量は送風量の約4.2%であった。得られたおもな結果は次のとおりである。

(1) 酸化帯は下部測定口より800mm地点すなわち9号羽口の先端から395mm深さで始まっており、その横幅は調査期間中の送風条件では1460mmである。

(2) 羽口間領域のうち還元帯でのCO含有量が高いため、かなりの直接還元が行なわれている。

(3) 酸化帯および羽口間領域でのガス組成から判断すると隣接する8号羽口の燃焼帯はこの送風条件、羽口間距離では接していない。

(4) 天然ガスを羽口頂部より吹込むと酸化帯内部での燃焼、分解ガスの分布が不均一になる結果、高炉の断面方向でもその分布は不均一になり、ガス流で行なわれる還元作用もかなり阻害される。これは衝風と天然ガスの運動量と運動エネルギーとの間に大きな差があるため、羽口を通過する際の衝風によつて天然ガスは圧縮され羽口上部に移動するためである。

以上のように羽口帯の幅と長さについて得られた実験データは羽口径と羽口本数を決める際に役立たせることができる。(坂本 登)

— 製 鋼 —

溶融金属の急速凝固……ハンマークエンチ装置の製作とこれによる溶融金属の凝固について

(E. BLANK: Arch. Eisenhüttenw., 43 (1972) 8, pp. 649~655)

本論文はハンマークエンチ装置の改良ならびに急冷試料の凝固状況に関するものである。浮揚溶解装置用急冷方式としては炉上部のHeガス噴出孔および試料の圧縮部に試料を射出する“ガン・クエンチ法”と落下する試料に水平方向に移動するハンマーを同期させ、冷し金とハンマー間で急冷、圧縮するハンマークエンチ法があるが、前者では試料が小滴状に分散しやすく、電頭以外の物理的、機械的性質の測定には適さず、後者では適正な冷却状況ならびに形状の試料を得るのが困難であるなどの欠点があった。そのため、後者について、試料の垂直軸下方に60mmφの銅板を置き、融滴がこれに落下した直後、斜め上方より最大 3×10^3 cm/secの速度で空気圧により回転してくる圧縮板が融滴をたたく方式の装置を製作した。この方式により、厚さ20μ、50mmφ程度の薄片状急冷試料が得られるが、適正な試料の採取には圧縮板の回転精度、同期方式、同期時間が非常に重要であり、これについて検討した。十分な条件下では、試料内の凝固組織が外表面から判別可能なほどの再現性を得られ、“ガン・クエンチ法”と同程度の冷却速度($10^7 \sim 10^8$ °C/sec)となる。

さらにAl-Fe (2 at%)合金につき、本法により作成した20μ厚の試料について調査を行ない、結晶成長速度が圧縮板あるいは冷却板と接する個所で 3×10^3 cm/sec、厚み中心で3cm/sec、平均値 10^2 cm/secであることを示し、急冷部分に認められる均一相の発達条件について論じた。

最後にハンマークエンチ法の発展方向などについて示唆した。(鈴木健一郎)

垂直および湾曲鋳型連鋳機の鋳片品質におよぼす影響の比較

(H. VOM ENDE, et al.: JISI, 210 (1972) 12, pp. 889~894)

本論文は今月までに開発された各種の連続鋳造設備における鋳造時の観測結果と種々の鋼種にわたる鋳片についての冶金学的調査の結果にもとづき、鋳片の表面および内部における欠陥の発生機構を機種別に比較した結果を報告するものである。まず、垂直形連鋳機においては鋳片を曲げたり矯正したりしないので機種に依存する欠陥、すなわち、表面割れ、内部割れはほとんど発生しない。また、鋳造作業を適切に行なえば比較的均質な鋳片が得られる。ただし、周知のとおり建家高さが高く、鋳片断面積、特に鋳造速度に対する制約が大きい。湾曲形連鋳機においては鋳片上面側における介在物の集積と矯正帯において発生する内部割れの問題がある。しかし、前者は入念な製鋼作業と特殊な鋳造方を適用することにより、後者は各鋼種、鋳造半径、鋳片厚さに対して凝固前面に沿った伸びについての許容値を保証する鋳造速度を採用することにより防止できる。垂直-曲げ形連鋳機では垂直部分が小さいと湾曲形にみられるような介在物の鋳片上面側集積が発生する。垂直部が比較的長いと上部曲げ点において表面横割れが発生する傾向が強まり、鋳片断面積が大きい場合には内部割れも発生する。また同時に鋳片の断面形状が変形しやすい。垂直部長さが溶鋼貫流深さ以上であれば鋳片内部は均質である。プログレッシブベンド形は垂直部からの曲げを数段に分けて行ない内部割れを防止すると云われているが、計算結果はそのような条件が実在しないことを示している。

結局、最良の品質を有する鋳片を得るためには、曲げ帯における凝固前面に沿った伸びと鋳片表面温度の許容値から、鋳片寸法および鋳造速度に対してそれぞれの連鋳機種種の適用範囲が決められるわけで、すべての条件を満足する万能型連鋳機は存在しない。(江島彬夫)

電気アーク炉における黒鉛電極の消耗機構

(W. E. SCHWABE: J. Metals, 24 (1972) 11, pp. 65~71)

電気アーク炉の黒鉛電極消耗機構は、漸増型消耗と突発型消耗に大別される。前者は、電極先端でのアーク作用によるもの、メタルやスラグによる侵食および電極側壁の酸化によるものを含み、後者は、機械的および熱的衝撃による電極柱の亀裂、破損、保持具のゆるみや相回転の不良によるスタブ損失を含む。線型に増加する消耗のおもなものは、アークスポット付近で通電開始時に起こり、消耗速度は電流、電圧の増加に伴い増加し、電極先端断面積に逆比例する。電極側壁での酸化は、電極が

高温に加熱される限り起こり、電極の品質、電極表面温度、雰囲気ガスの流速、乱れおよび酸素濃度に依存する。空気流速および表面温度の増加は酸化速度を増大させ、高温保持時間の増加は電極を先細りにする。通常、酸化消耗は漸増型消耗のほぼ 50% を占め、酸化雰囲気にさらされる電極柱の高さ（通常、天井からアーク端まで）、保持時間、酸化速度および黒鉛の品質に依存する。ちなみに、24 inφ 電極では、酸化速度が 25% 増加すると漸増型消耗は 7.2 in/hr から 8 in/hr まで 11% 増加し、25% 減少すると 12% 低下する結果が得られた。突発型消耗の主な原因は、スクラップ装入時に生ずる電極片持ちによるトップジョイントの破損である。電極消耗におよぼす炉操業要因の影響は次式で表わされる。 $C=K \cdot J \cdot T$ 。ここで C は電極消耗 (lb/t)、 K は操業特性に関係する定数、 J は溶落中の電流 (kA)、 T は tap-to-tap 時間 (hr) である。操業時間が長くなると、電極消耗は増し、たとえば、65 t 炉においては、tap-to-tap 時間の 1 hr 短縮は 3.9 lb/t の電極消耗減をもたらし、65 MVA 変圧器、20 inφ 電極を有する 77 t UHP 炉では、40 kA から 50~55 kA に電流が増加すると電極消耗は 10%、生産能率 (t/hr) は 23.5% 増加した。

(戸村寿孝)

不活性ガス吹込みによる溶鋼からの介在物の除去

(V. P. NEMCHENKO, et al.: Izv. VUZov, Cher. Met., (1972) 10, pp. 8~13)

溶鋼の脱ガスと非金属介在物の分離を促進するために利用される不活性ガス吹込みのプロセスを物理化学的に検討した。

溶鋼中の気泡に析出する介在物の割合を示す析出係数を E とし、最初の気泡数 n_0 としたときに介在物含有量を k 倍減少させるに必要な気泡数 N_k として次式を導いた。

$$n_0[1 - (1 - E)^{N_k}] = n_0 - \frac{n_0}{k}$$

$$N_k = \frac{-\log k}{\log(1 - E)}$$

析出係数 E は介在物粒子と気泡の大きさおよび流体の運動に関連するものである。ストークス規範で決まる気泡の周りの流れの偏差に関連した係数 E_{in} 、気泡と介在物粒子の大きさで決まる捕係数 E_z 、拡散折出を示す析出係数 E_{dir} 、溶鋼の流速に関連した E_T を介在物の大きさ ($10^{-2} \sim 10^{-5}$ cm) と気泡の大きさ ($0.1 \sim 3.2$ cm) について比較した。計算の結果、実際のとりべに吹込まれているガス量はガスが均一に分布しているとすれば介在物を 2 倍あるいはそれ以上に減少させるに十分であることがあきらかにされた。

溶鋼の運動によつて介在物の凝集は促進されるが、溶鋼の速度勾配から凝集時間 τ_g を次のように導いた。

$$\tau_g = \frac{2.44 \times 10^{-4}}{n_0 r^3} \frac{R}{q \left(1 - \frac{1}{\sqrt[3]{1 + \frac{u}{q}}} \right)}$$

ここで r は介在物の半径、 R は気泡の半径、 u は速度、 q は単位面積当たりのガス消費量を示す。

この式を用いた計算から、ガス吹込みによつて介在物

の凝集が促進され介在物の除去効率がいちじるしく向上することがわかった。

(郡司好喜)

溶融 Fe-C 合金への鋼の拡散溶融

(V. I. BAPTIZMANSKII, et al.: Izv. VUZov, Cher. Met., (1972) 10, pp. 48~51)

溶融 Fe-C 合金中での鋼 (0.12% C) の円柱の溶解速度を研究した。直径 20~51 mm の試料を 2.4~3.5% C の溶融 Fe-C 合金中にて回転 (0~1700 rpm) し、1300~1460°C の温度範囲における溶解速度を測定した。

溶解速度 w は溶鉄の温度上昇、溶鉄の炭素含有量の増加とともに増大した。また回転速度が 1 m/sec までは w が増加しそれ以上の回転速度では減少した。

固体および液体側に C の拡散層を仮定したモデルにより、溶解速度を示す次式を導いた。

$$w = \beta \frac{C_M - C_1}{C_1 - C_s} = \beta_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \frac{C_M - C_1}{C_1 - C_s}$$

ここで C_1 と C_s は液相線と固相線に相当する炭素濃度、 C_M は溶鉄の炭素濃度、 E は活性化エネルギー、 β は物質移動係数を示す。

実験値から活性化エネルギーは 20600 cal/mol となり、試料と溶鉄の相対運動速度 v (m/sec) と v と w の間に次の関係式が得られた。

$v < 0.05$ m/sec;

$$w = 0.028 \left(\frac{C_M - C_1}{C_1 - C_s} \right) \exp\left(-\frac{20600}{RT}\right)$$

$v = 0.05 \sim 1$ m/sec;

$$w = kv^n \left(\frac{C_M - C_1}{C_1 - C_s} \right) \exp\left(-\frac{20600}{RT}\right)$$

$v > 1$ m/sec;

$$w = k \left(\frac{C_M - C_1}{C_1 - C_s} \right) \exp\left(-\frac{20600}{RT}\right)$$

ここで k と n は温度で決まる恒数を示す。

(郡司好喜)

—加工—

焼結体のすえ込みにおける塑性不安定および破壊

(H. L. GAIGHER, et al.: Met. Trans., 3 (1972) 9, pp. 2539~2542)

KUHN と LEE は軸方向の圧縮時の破壊に先行する塑性不安定を定量的に行なう試みを発表している。この報告は彼らの試みを粉末焼結体の破壊に先行する塑性不安定の検出に適用したものである。焼結体の場合にも、鋳鉄や鋼の場合と同様に破壊に対する限界ひずみの存在が明らかになった。

実験は 2 種の市販粉末、MH 100 鉄粉、F 210 ニッケル粉を用い、直径 25 mm、高さ 13 mm の円柱で真密度の 85~88% の範囲の圧粉体を用いた。焼結は水素中で 1038°C × 1hr 行なつた。試料の円柱側面に 0.76 mm の標点を付け、荷重を増加しながらこの標点の変化を工具顕微鏡により測定した。これより軸方向のひずみ ϵ_z を求め、円周方向のひずみ ϵ_θ は円柱の外径を測定することにより求めた。また半径方向のひずみ ϵ_r は、体積一定条件を用い $\epsilon_r = -\epsilon_\theta - \epsilon_z$ より算出した。このようにして ϵ_z 、 ϵ_θ を測定しながら破壊まで荷重を増加した。

結果を ϵ_θ を横軸に、 ϵ_z 、 ϵ_r を縦軸としグラフに表わ

すと鉄粉の場合には ϵ_0 が 0.15 になるまで ϵ_z , ϵ_r は ϵ_0 に比例して増加し, $\epsilon_z \cong 0.32$ まで増加が続く. しかし ϵ_0 が 0.15~0.22 まで変化しても ϵ_z はほぼ 0.32 を保つ. 一方 ϵ_r は $-\epsilon_0$ に比例して減少する. これは体積一定条件で ϵ_z が一定の場合, ϵ_r が $-\epsilon_0$ に比例することと一致している. Ni 粉の場合は鉄粉とは異なり ϵ_0 と ϵ_z の関係を示すグラフで ϵ_z が一定となる現象はみられなかった.

円柱体の切断面で光学顕微鏡によりクラックの発生, 伝播の様子を観察した. 鉄粉の場合, クラックは軸方向と 45° 方向に伝播するが, Ni 粉の場合は破断時に大きい縦方向のクラックと微細な水平方向のクラックが同時に発生するが縦クラックがより速い速度で伝播する. 発生したクラックは鉄粉の場合粒内を通って半径方向に伝播するが, Ni 粉の場合発生したクラックは粒界に沿って大きな空孔をぬいながら半径方向に伝播する.

(河村次男)

化学腐食液による鋼の残留応力の測定

(D. K. BENSON: Met. Trans., 3 (1972) 9, pp. 2547~2550)

金属の加工歪を検出するために多くの腐食液が考案されており, 通常鋼には塩化第二銅の酸性溶液であるフライ試薬がよく使用されている. この場合歪模様を現出させるには歪を与えてから時効する必要があるが, 著者はこの方法を変えて時効せずに超高張力鋼の表面の引張り弾性歪領域を腐食しその応力を求めた. 原理はフライ試薬で腐食すると表面の引張り応力と垂直方向に溝を生じ, この溝の間隔は応力の大きさに依存することを利用したものである. 用いた試薬の組成は $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 30 g, HCl 35 ml, 無水アルコール 120 ml, 水 30 ml で, 4340 鋼 (0.37% C, 0.72% Mn, 0.24% Si, 1.81% Ni, 0.78% Cr, 0.26% Mo, 降伏強度 125 kg/mm²), D6-AC 鋼 (0.47% C, 0.75% Mn, 0.22% Si, 0.55% Ni, 0.105% Cr, 0.10% Mo, 降伏強度 168 kg/mm²) と 1045 鋼 (0.47% C, 0.75% Mn, 降伏強度 70 kg/mm²) の 3 鋼種について, 棒状試料の一端を固定し, 他端に荷重をかけて歪を与え, その大きさを歪ゲージで測定し, 歪と腐食溝の間隔の関係を示す検量線を作成した. また腐食溝の分布は脆性皮膜の破壊に類似しており, その理論式は引張り表面歪 ϵ とクラック間隔 d との間に $\log \epsilon = c + g/d$ なる関係があり, これに弾性歪と腐食溝間隔との関係を適用すると, c と g の定数は 4340 鋼で $c = -7.27$, $g = 0.018 \text{ cm}$, D6-AC 鋼で -7.16 , 0.0079 cm , 1045 鋼で -5.98 , 0.0049 cm になり応力は ϵE (E : 弾性率) で表わされる. 実測例として 4340 鋼の切欠き加工先端部での残留応力は 77 kg/mm², また同鋼種の疲労クラック先端では 42 kg/mm² であつた.

この方法は特殊な表面処理を必要とせず, 機械加工したままでも腐食溝を観察でき, 時効処理も必要ないので非常に簡便で, 疲労クラックの伝播, 破壊靱性におよぼす予歪の効果などの研究, および橋梁構造物の天災による基盤の変位で生ずる負荷や構築中に生ずる残留応力などの測定にはとくに有効である. (小池一幸)

一 性 質

Fe-Mn, Mo, Cr 合金のクリープ強度

(J. D. BAIRD and A. JAMIESON: JISI, 210 (1972) 11, pp. 847~856)

純 Fe, Fe-N, Fe-Mn, Fe-Cr, Fe-Mo, Fe-Mo-X, Fe-Cr-X (X は C または N を表わす) について 450~550°C におけるクリープ挙動を調査し, 次の結果をえた.

1) 純 Fe に N を添加しても 450, 500°C クリープ強度は増加しない.

2) 純 Fe に 1 wt% の Mn, Cr, Mo を添加すると 450, 550°C のクリープ強度は多少増加するが, 実用鋼に対する効果に比べて非常に低い.

3) 上記の置換型 2 元合金に ~0.01% の C あるいは N を添加すると初期クリープ強度は非常に上昇するが, これは交互作用固溶体強化 (侵入型固溶原子と置換型固溶原子との間の交互作用による) に基づく.

4) 3 元系侵入型—置換型合金はクリープ中において転位上および粒界に炭化物および窒化物が析出して固溶体中の侵入型原子が少なくなり, このため交互作用固溶体強化の大きさは減少する. この合金の長期におけるクリープ強度が高いのはクリープ中に発生した転位上への微細析出粒子あるいは転位下部組織に基因する.

5) 3 元系置換型合金のクリープ曲線の形から初期クリープにおいて強化機構の変化が推測される. すなわち, 置換型—侵入型原子のクラスターが転位の周囲に発生し, 転位の運動を妨害し, 転位上への析出, 対数クリープ期間の発生につながっている. (上正原和典)

鋼の酸化被膜の水素拡散

(M. R. PIGGOT and A. C. SIARKAVSKI: JISI, 210 (1972) 12, pp. 901~905)

金属への水素の拡散係数は酸化物が表面に形成されると減少する. 本研究は 302, 347 ステンレス鋼の素地と酸化物のおのおのについて水素の拡散係数を求め上記の現象を定量的に解明したものである. $10 \times 20 \times 0.25 \sim 0.53 \text{ mm}$ の試料を用い, 素地の水素の拡散係数 D は, 0.1M NaOH の電解による水素を 72 hr チャージし飽和させたときの水量含量を Q_∞ , t 時間チャージした場合の水素含量を Q_t , 厚さを $2L$ とするとき, $Q_\infty/Q_t - Q_t = \pi^2/8 \exp(\pi^2 Dt/4L)$ から求めた. 302, 347 の D はそれぞれ $9 \times 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{sec}$, $6.5 \times 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{sec}$ である. また両鋼の種々の厚さの酸化物, 純鉄, 純クロムの酸化物の D を求めた. 酸化物の厚さは $W^2 = At$ (W , 酸化増量, t , 加熱時間, A , 定数) から, また酸化物の D は $l^{1/2}$ に比例する初期の水素吸収速度を m_1 , その後の t に比例する水素吸収速度を m_2 , 酸化物の厚さを l とし, $D = (1.128 l m_2/m_1)^2$ から求めた. $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, Cr_2O_3 の D はそれぞれ $0.1 \times 10^{-17} \text{ cm}^2/\text{sec}$, $92 \times 10^{-17} \text{ cm}^2/\text{sec}$ で両鋼とも酸化物の厚さが増大すると D が増すが, これは初期に生成する酸化物は主として Fe_2O_3 であり, その後は Cr_2O_3 の生成が著しく Fe_2O_3 の量が相対的に減少するからである. 酸化物の厚さが 1000 \AA 以上では水素がかえって拡散しやすくなるが, これはクラックの生成によるものと考えられる. 素地と酸化物の結

晶粒度は水素拡散に影響を与えず、引張歪は拡散速度を増大させる。(吉田平太郎)

Fe-C ラスマルテンサイトの焼もどし

(R. N. CARON and G. KRAUSS: Met. Trans., 3 (1972) 9, pp. 2381~2389)

Fe-0.2% C 合金のラスマルテンサイト組織を 400°~700°C の温度範囲で焼もどしたときの組織変化を調べた。ラスマルテンサイトから等軸フェライトへのマトリクスの変化を追跡するため、定量組織分析手法によつて単位体積当たりの粒界面積を測定した。

焼入れ状態のマルテンサイトは、硬さが 504 Khn (Rc 47) で、単位体積当たりの粒界面積は 50 800 cm⁻¹ であったが、高温で焼もどすと秒の単位で急激に両者とも減少し、ついで比較的ゆっくり減少する定常的な段階がみられた。最初の段階は小傾角境界成分、つぎの定常的な段階は大傾角境界成分の変化に対応する。焼もどしによつて微細なマルテンサイト組織は粗大化した。等軸フェライトがしだいに生成するにつれ、あとの段階までバケットラス形態は残存した。セメンタイト粒子は非常に短時間の焼もどしでラスの境界と内部とに存在し、境界のセメンタイトはオストワルド成長によつてラス内部のセメンタイトを消費して粗大化する。結論的に低炭素マルテンサイトの焼もどしはつぎのような三段階よりなる。

(a) 焼入れマルテンサイトの小傾角境界成分を急激に減少させる、回復と呼ばれる初期段階、(b) 炭化物粒子によつて粒界がピンニングされ再結晶がおさえられて、ポリゴニゼーションによつて回復が促進される中間段階、(c) 初期段階で残存した粗大化ラス組織を再結晶によつて等軸フェライトに変化させる最終段階。炭化物のオストワルド成長による粗大化は最終段階の大傾角境界の再配列を可能にする。(青木孝夫)

強化機構としての動的ひずみ時効

(K. J. LLOYD and K. TANGRI: Mat. Sci. and Eng., 10 (1972) 2, pp. 75~80)

最近、ODING らは bcc 金属の新しい強化法として、多重加工熱処理 (以後、略して mmtt と記す) を発表した。これは、リュウダースひずみの終端まで予備ひずみを与えた後、侵入原子が転位まで拡散できる温度でひずみ時効し、さらにこの操作を数回繰返す処理である。一方、この外にもう一つのすぐれた強化法がある。これは動的ひずみ時効が起こる温度で予備ひずみも与える処理 (以後、略して dsat と記す) である。本研究では、C 0.03 wt% のアームコ鉄から標点距離 2 cm、断面積 0.6 × 0.1 cm の試験片を加工し、アルゴン雰囲気中で 750°C、1 hr の焼戻しを行なった後、上に述べた加工熱処理を行ない、室温引張試験を行なつて mmtt と dsat の強化能の差異を検討した。mmtt では、室温でリュウダース伸びの終端までひずみを与え、100、150 および 200°C で 1 hr 時効し、これを 6 回繰返した。dsat では、室温で約 0.5% の塑性ひずみを与えてから 100、150 および 200°C で 5~20% のひずみを与え、空冷した。

mmtt および dsat とも予備ひずみ量とともに大きな室温強度の上昇を示したが、上部および下部降伏点の上昇度では dsat が勝ることが明らかにされた。また mmtt

では時効温度による強化度の差異は認められないのに対し、dsat では 150°C における処理で最大の強化度を示した。この dsat による室温強度の上昇は予備ひずみ処理温度での応力-ひずみ曲線における高い加工硬化率を反映したものと考えられる。mmtt および dsat ともその強化因子は、本質的には、転位の均一分布および高い密度、そしてこれによるセル形成すなわち動的回復の遅れであると思われるが、このことは透過電子顕微鏡による転位組織の観察により確認された。すなわち、予備ひずみ量とともに転位密度は増加し、その分布はより均一化するとともにセル構造は不完全になり、また同じひずみ量では mmtt よりも dsat でこの傾向が顕著であった。

以上のように dsat は mmtt に比べ、脆化の傾向はあるが、より高い強化能を有し、連続操作が可能でかつ操作が簡単であるという長所を持つと結論している。

(脇田三郎)

1% 炭素鋼の疲れ亀裂伝ばにおよぼす応力強度と組織の影響

(P. T. HEALD, et al.: Mat. Sci. and Eng., 10 (1972) 4, pp. 235~240)

1% 炭素鋼の疲れ亀裂伝播におよぼす変動応力強度 (ΔK) と最大応力強度 (K_{max}) および組織の影響について調べた。パーライト組織と球状化組織を比較すると前者中での疲れ亀裂伝播速度は後者よりかなり速い。これは亀裂生長の機構の相違によると考えられる。WEERTMAN の亀裂伝播速度と破壊靱性値 (K_{IC}) の考え

方より著者らは次の疲れ亀裂伝播式を導いた。

$$\frac{dc}{dn} = A \left\{ \frac{(\Delta K)^4}{\sigma_1^2 (K_{IC}^2 - K_{max}^2)} \right\}^m$$

ここで dc/dn は疲れ亀裂伝播速度、 σ_1 は材料の強さを表わす値、また A および m は定数である。1 種の球状化組織および 2 種のパーライト組織の試験片の疲れ亀裂伝播速度の測定を行なった。上式において σ_1 を引張強さ、 K_{IC} の代わりに平面応力における K_C 値を用いたところ実験値と計算値はよく一致した。予想されたように K_C 値の大きい球状化組織においては K_{max} を変えたときの亀裂伝播速度の変化はほとんどなく、これに対して K_C 値の比較的小さいパーライト組織においては亀裂伝播速度は K_{max} 値に大きく影響された。走査電顕を用い両組織の破面観察を行なった。球状化組織ではすべての試験条件下で疲れ亀裂の進行のみが観察された。球状炭化物の破壊や空孔の凝集はみられなかった。疲れ亀裂は析出物のまわりを通過するため、ストライエーションは低炭素鋼などに比較して整っていない。パーライト組織においては上式より疲れ亀裂の進行中に破壊が期待され、破面の断面観察によれば疲れ亀裂は炭化物層を破壊しながらパーライト中を伝播する。破面において微小へき開が認められるが、これは粒界の粗大炭化物の破壊によるものであろう。(布村成具)

低圧法による鋼の炭化ニオブ被覆

(A. N. MINKEVICH, et al.: Steel in the USSR, 2 (1972) 3, pp. 234~235)

著者らは塩化ニオブとプロパンの混合ガスから炭化ニオブを被覆する方法を報告したが、本研究は低圧状態で

プロパンに比べ炭化水素の濃度を広い範囲にわたって変化でき、またススの発生の少ないメタンと塩化ニオブの混合ガスを使用し、アームコ鉄と U7 鋼に炭化ニオブを被覆し、これら被覆処理におよぼす CH_4 と NbCl_5 の量、ガス圧力、温度の影響などについて研究した。

試料は $10 \times 10 \times 3 \text{ mm}$ のアームコ鉄と U7 鋼でガス流速は $2 \cdot 1 \text{ l/hr}$ 、温度は $900 \sim 1000^\circ\text{C}$ 、時間は 4 hr まで、圧力は $1 \sim 20 \text{ mmHg}$ の範囲で検討し、生成した炭化ニオブは X 線回折、微小硬度などにより検討した。

X 線回折の結果生成する炭化物は NbC であつた。炭化物成長速度はメタンガスが $0 \cdot 75 \text{ l/hr}$ 以上では一定で NbCl_5 の濃度には結びついていない。また試料上に炭化ニオブが形成した後はガス相からの炭素だけによつて炭化物層が形成されるために炭化物層は時間に対して直線的に増加した。炭化物形成初期には試料中の炭素が反応に寄与し、炭素量の多い U7 鋼のほうがアームコ鉄よりわずかに早く、多く成長する。また試料中の炭素が反応に寄与する生成初期では成長速度が速かつた。圧力を 1 mmHg から 12 mmHg に増加すると成長速度は増加し、 12 mmHg から 20 mmHg の間では一定であり大気圧とくらべ数倍の成長速度であつた。たとえば $\text{CH}_4/\text{NbCl}_5$ を 1 とし 1000°C 1 hr 処理した U7 鋼の場合、 15 mmHg では $7 \cdot 2 \times 10^{-3} \text{ (g/cm}^2 \text{ hr)}$ で 760 mmHg では $3 \cdot 1 \times 10^{-3} \text{ (g/cm}^2 \text{ hr)}$ であつた。厚さ 4μ 以上の炭化物皮膜は高い密度を有し、微細組織であり $15 \sim 20 \mu$ の皮膜をもつ U7 鋼を約 800°C の塩浴から水焼入れしても皮膜は剝離しなかつた。皮膜の厚さはほとんどすべての処理条件のもとで平均厚さの 10% 以内の均一性があつた。

炭化ニオブ層の微小硬さは炭化ニオブ層の炭素量と格子定数が増すと減少し、 $\text{CH}_4/\text{NbCl}_5$ が 0.5 のとき格子定数 $4 \cdot 446 \text{ \AA}$ 、微小硬度 2900 kg/mm^2 で 2.0 のときはそれぞれ $4 \cdot 469 \text{ \AA}$ 、 1700 kg/mm^2 であつた。

(石川 準)

窒化した鉄クロム合金の拡散層の組織と性質

(V. G. PERMYAKOV, et al.: Steel in the USSR, 2 (1972) 4, pp. 328~329)

クロムは特殊鋼や合金の添加元素のうちでもひろく使用されている。しかし鉄合金の窒化層の組織と性質におよぼす影響は十分研究されているとは言えない。

0.98%, 1.7%, 3.5%, 5%, 13% のクロムを含む鉄合金を $400 \sim 1000^\circ\text{C}$ の範囲で 50°C おきに 1, 2, 3, 6, 12hr 窒化し、硬さと組織をしらべ、一層ずつ X 線回折を行なつた。

使用したどの合金でも $400 \sim 500^\circ\text{C}$ では $\alpha \rightarrow \alpha_N \rightarrow \gamma' \rightarrow \epsilon$ の順に窒化物が生成する。クロムは α 固溶体の窒素の溶解度を非常に増すことがわかつた。アームコ鉄の窒素固溶限は 0.11% であるが、5%Cr 合金では 1.7% に達する。

合金のクロム量と窒素の固溶限の関係について、Grigorovich は合金が格子中のイオンの電場によつて金属化状態にかかわることが必要条件であると述べている。この変態は八面体位置にあるポアの中心での格子のイオン化電位に依存する。鉄にクロムを添加するとこのイオン化電位は急激に増加し、0.98%Cr 合金と 13%Cr 合金

では後者が 50% も大きく、それぞれ 264 eV/\AA 、 413 eV/\AA である。

クロム添加による窒素固溶限の増加の第 2 の因子は八面体位置のポアの大きさがクロム添加でわずかに増加することである。しかし鉄とクロムの原子半径の差は小さく、約 $0 \cdot 007 \text{ \AA}$ であり、固溶限には大きな影響をもたない。

$500 \sim 600^\circ\text{C}$ で窒化した 3.5%Cr 合金では拡散層に黒く腐食される相があり、これは α 固溶体と窒化物の混合物であることがわかつた。窒化温度と保持時間の増加はこの層の深さを増すが、クロム量が増すと拡散層の大部分がこの二相混合物で占められ、その全深さは小さくなる。

窒化後の α 固溶体の最高硬さはクロムの添加によつて増加する。たとえば 0.98%Cr 合金では 600 daN/mm^2 であるが、5%Cr 合金では 1400 daN/mm^2 にも達する。クロムは窒化温度での窒素固溶限を増し、また高温と低温での溶解度の差は大きくなり、冷却時に固溶体は過飽和となり、マトリックスは時効して硬化することがわかつた。

(斧田一郎)

一合 金一

スピノーダル Fe-Cu-Ni 合金のマルテンサイト変態による強化

(G. THOMAS and C. VERCAMER: Met. Trans., 3 (1972) 9, pp. 2501~2506)

近年スピノーダル変態は注目を集めているが、その組織と機械的性質についての報告は少ない。著者らは、61 at. Fe-20 at. Ni-19 at. Cu 合金について、スピノーダル分解したのちに焼入れて、Fe-Ni に富んだ相にマルテンサイト変態を生成させ、合金の強化の可能性を、微小組織の関係とともに検討した。

高純度の銅、ニッケル、鉄を真空溶解して試料を作成し、小片を切り出し、均熱後 850°C で 3 min~20 hr の時効を行ない、スピノーダル変態を起こしてから焼き入れとサブゼロ処理でマルテンサイトを生成させた。

850°C で生成する相の波長 λ の時効時間 0~20 hr に対する変化は $150 \sim 1930 \text{ \AA}$ であり、時間とともに粗大化した。 λ の変化は初めの数分間を除いて(時効時間)^{1/3} でよくあらわされる。時効を行なわない場合の M_s 点は -137°C であり、短時間の時効によつて -50°C に上昇し、時効時間が増加しても一定であつた。マルテンサイト板の大きさは λ よりも大きく、マルテンサイト亜結晶は双晶と転位の混合物である。水焼入れを行なつた試料の硬さは波長が 900 \AA に達するまでほとんど変化せず、その後やや減少するのに対し、液体窒素に焼き入れたものは水焼入れ材より若干高く、短時間の時効によつて急激に増大し、時効時間が増加するにしたがつてゆるやかに減少する。

時効過程は、① 2 相分離し平衡に達する (M_s 点の変化はこの組成の変化を示している)。② 一定の組成で大きな粒子が小さな粒子を消費することによつて粗大化が始まる (λ はマルテンサイトの形態に影響をおよぼし、 λ の増大とともにマルテンサイトの界面は広がるように

(以下 542 ページへつづく)