

## 抄 録

## —原 料—

## 焼成および還元ペレットのマイクロアナライザーによる研究

(P. HALBACH, et al.: Arch. Eisenhüttenw., 45 (1974) 4, pp. 219~225)

鉄鉱石ペレットの生産および消費量は増加しているが、高炉において使用する場合、低脈石ペレットでは、還元過程でスエリングが起こり問題となつている。

スエリングの原因として、最近酸化鉄相と脈石相の相互作用が注目されてきており、この論文では、この相互作用の様子をマイクロアナライザーを用いて研究した。試験ペレットとしては1300°Cで焼成した下記の3種類のペレットを用い、還元は40% CO, 60% N<sub>2</sub> ガス中で1000°Cで行なつた。

I 強いスエリングを起こす低脈石ペレット (40%の体積膨張, 96.9% FeO<sub>n</sub>, 2.3% SiO<sub>2</sub>, 0.3% CaO)

II あまりスエリングを起こさない高脈石ペレット (10%の体積膨張, 89.6% FeO<sub>n</sub>, 4.9% SiO<sub>2</sub>, 4.9% CaO)

III IIのペレットにアルカリ金属を添加することにより強いスエリングを起こすペレット (94.0%の体積膨張, 89.5% FeO<sub>n</sub>, 4.9% CaO, 0.2% NaO, 0.2% K<sub>2</sub>O)

これらの試料につき、マイクロアナライザーによる点分析、表面の二次電子像、線分析を行なつた。

焼成ペレットにおいて、脈石相は CaO·SiO<sub>2</sub>, 3CaO·2SiO<sub>2</sub> の中間組成中に約3%のFeを含んでいた。IIIの試料において、Na, Kの存在は明確でなかつた。どのペレットにおいても酸化鉄相と脈石相の反応は見あたらなかつた。

還元ペレットにおいて、脈石相は粒子としてではなく、酸化鉄粒子の囲りや劈開に沿って存在しており、酸化鉄と固溶したり、酸化鉄粒子を分離していた。IIの試料において酸化鉄と脈石の反応相は25% FeO, 25% SiO<sub>2</sub>, 50% CaOであつた。IIIの試料では反応相に1~2%のKが存在していた。このように酸化鉄と脈石の境界の状況が異つていた。結論として、スエリングの原因は、赤鉄鉱から磁鉄鉱への還元の異方性、金属鉄が晶出すること、ならびに還元過程でオリビン系反応相を形成し、更に反応が進行するとペレット中の結合を破壊するため、気孔体積が非常に増大すると考えている。(小松 修)

## —製 鉄—

## ローレンス焼結鉱を向流還元する時の還元ガス中の水素含有量の影響

(A. RIST et al.: Circulaire d'Informations Techniques du C.D.S. (1974) 5 pp. 1181~1195, Rapport IRSID p. 197, avril 1973)

高炉への重油吹込み技術の発達によつて還元ガス中の水素は重要な役割を果すようになってきた。高炉操業で燃料吹込みの行われない場合、ポッシュ部で還元ガス中

のH<sub>2</sub>/CO+H<sub>2</sub>の比は2%であるが、鉄鉄t当り100kgの燃料吹込みを行なう場合には、20%に達する。IRSIDで過去の文献を調査したが、酸化鉄を種々の還元ガス(一酸化炭素、水素、その混合ガス)で還元した結果を比較した例は殆んどない。当試験は窒素を60%とし還元ガス中の水素の割合 $\eta = \text{H}_2/\text{CO} + \text{H}_2$ を0から1に変えて、IRSIDの向流還元装置で実験を行つた結果を示す。

IRSIDの向流還元設備は、高さ800mmの管状電気炉を長さ3500mm、内径45mm、のパイプ(鉱石を填充)に沿つて垂直に降下させ、高炉の状態を再現しようとしたもので、還元ガスは上記のパイプの上から入り鉱石層を通つて、下にぬける。

今回の実験に使用したローレンス焼結鉱は、二種のロットからサンプリングしその化学分析値おのおのは T.Fe (%) 41.1, 42.6; Fe<sup>++</sup> (%) 8.7, 9.8; CaO (%) 17.9, 16.75; SiO<sub>2</sub> (%) 12.7, 12.45; である。

試験結果は、IRSIDのRIST-線図によつて解析され、この線図より平均還元速度が計算された。950°Cで還元した場合、還元ガス成分を $\eta = 0$ から $\eta = 0.5$ に移行すると、平均還元速度は、1.6%倍となる。この値は従来発表された論文の2.5~45倍より大分低くなつている。この理由はいわゆる古典的な静置還元法においては、ガスの流量が多く、ガスの酸化度が反応の進行と無関係でありRIST-線図の直線がY軸に平行となり水素含有量と無関係になつてしまうためである。IRSIDの向流還元試験装置を使用し、RIST-線図で解析を行うことにより、従来の論文が水素の挙動を不当に評価していたことが判つた。(満岡正彦)

## ドファスコ製鉄所におけるアルカリコントロール

(J. D. ASHTON, et al.: Journal of Metals, 26 (1974) 4, pp. 47~54)

近年、高炉では、K<sub>2</sub>O, Na<sub>2</sub>Oといったアルカリ酸化物の影響に関心が持たれるようになってきた。これらは、高塩基度のスラグ、高炉熱での操業によつて、炉内に急速に蓄積される結果、柵つり、熱風圧損大、壁付き、コークスの劣化を招き、耐火物の消耗を促進させる。そのため、ドファスコ製鉄所の3基の高炉(内径18~28 feet)で、その影響を調査した。鉱石は焼結を行わずに用い、アルカリは3~8lls/熔鉄tを装入した。これは一般の操業と同程度であるが、熔鉄中のイオウを0.025%以下に抑えるために高塩基度、高炉熱での操業を目指したので、必然的にアルカリの蓄積を起こし、操業に支障をきたした。そして、その影響の顕著になるアルカリ装入量は6lls/熔鉄t付近にあることが分つた。

その後、周期的に変調をきたす高炉の謎を解明するため、次のような方針でより詳細な調査を行つた。1) 高炉の全装入物と排出物を分析して、毎日のアルカリバランスを定量する。2) 熔鉄とスラグの組成とアルカリ蓄積量の相関を求める。3) 高アルカリ装入が避けられな

い場合には、アルカリ除去の方針を取る。4) アルカリ除去に  $\text{CaCl}_2$  を用いる。5)  $\text{K}_2\text{O}$  か  $\text{Na}_2\text{O}$  か、どちらがアルカリの指標として有効か調べる。

その結果、操業に悪影響を及ぼすアルカリは  $\text{K}_2\text{O}$  が主流であり、その上  $\text{K}_2\text{O}$  は蛍光X線により迅速分析が可能なので、指標として有利であることが分つた。アルカリの対策は次のようにまとめられる。1) 選鉱時に極力アルカリの混入を防ぐ。(3.5 t/熔銑 t 以下) 2) 操業中は、塩基度調整と装入調整でアルカリの蓄積が起こらない状態にする。3) 危険なレベルに達すると、装入鉱石を 10~15 チャージ省略して、強制的に炉を洗浄する。なお、 $\text{CaCl}_2$  によるアルカリ除去は、この実験では明白な効果は見い出されなかつた。(妹尾義和)

#### ペレットの異常ふくれ現象の機構

(W. K. Lu: Scand. J. Met., 3 (1974) 2, pp. 49~55)

鉄鉱石ペレットの CO 還元において、FeO から Fe への還元変態時に見られる異常ふくれ現象の解明を行った。現在までで、ふくれ現象と密接な関係のある事実は次のようである。1) トポケミカル反応の結果とは考えられず、核生成あるいは金属相生成時(ひげの成長)の特殊条件を考慮しなければならない。2)  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  と  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  の共存ペレットの還元によつてふくれが起こる。3) アルカリ酸化物、 $\text{CaO}$ 、 $\text{ZnO}$  がペレットに混入している。4) ペレットの塩基度 0.5~1.0 にふくれの最大値がある。5)  $\text{CO}/\text{CO}_2/\text{N}_2$  系の還元ガスを用いた場合に起こり、ペレット粒内拡散などによる還元ポテンシャルの変化が、ひげの成長に影響すると考えられる。6) 800~1100°C の還元温度でふくれは起こり、例外は報告されていない。

以上の事実から、2, 3 モデルが提案されるに至つたが、現象をよく説明するものとは言えなかつた。そこで次の4つの条件を想定してモデルを作つた。a) ペレットは porous である。b) 不純物として  $\text{CaO}$  を含む。c)  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  matrix に細かい  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  粒がある。d) 還元ガスは CO である。モデルを説明すると以下ようになる。 $\text{CaO}$  は  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  にはよく固溶するが、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  にはあまり固溶しない。そのため、FeO までの還元段階で、 $\text{CaO}$  の濃度分布が生じる。 $\text{CaO}$  の少ない部分の還元進行が速く、鉄核を生成する。次に、生成層内拡散律速によつて、反応が  $\text{FeO} + \text{CaO}$  相に起こる。還元された  $\text{Fe}^{++}$  は不純物  $\text{Ca}^{++}$  の存在により、固相拡散して鉄核まで至り、鉄核をひげとして pore 中に押し出す。以上がモデルの概要であり、上記の 1)~6) の事実をよく説明する。(妹尾義和)

#### 高炉の羽口先におけるレースウェイの形式と挙動に関するモデル実験

(R. JESCHAR, et al.: Stahl u. Eisen, 94 (1974) 12, pp. 525~532)

二次元モデルを用いて高炉羽口先のレースウェイの形成に関して、その大きさに影響をおよぼす因子間の関係を求めるとともに形成状況を観察した結果を述べている。

モデルは長さ  $l$  を 100~500 mm、幅  $b$  を 80~300 mm の範囲で変えられる。高さ 1 m の箱と、その上のホッパーから成つている。これに 7~30 mm 径のコークスを充

填し、一度フラッディング状態にして粒子を浮き上がらせた後、レースウェイが陥没する直前まで送風量を低下させて、設定した大きさのレースウェイを形成させた時の送風条件を測定している。その結果をフルード数  $F_{r,w}$  を用いてまとめると無次元長さ  $l/D$  と  $F_{r,w} = (W_{wD}^2/g \cdot d) \cdot (\rho_G/\rho_S - \rho_G)$  の間に  $l/b$  をパラメータとして両対数プロットすると直線関係があることが示されている。なお  $l$ ,  $b$ : レースウェイ長さおよび幅,  $D$ : ノズル直径,  $W_{wD}$ : ノズル内風速,  $d$ : コークス径,  $\rho$ : 密度,  $g$ : 重力加速度である。さらに実高炉の測定結果とこの結果を比較するために、高炉は ① 燃焼によるガスの体積増加と ② レースウェイ内ではガスの温度が送風温度より高くなる点でモデルと異なることに着目し、①については送風速度の 1.21 倍②については等価羽口直径  $D_a = D\sqrt{\rho_w/\rho_G}$  (レースウェイ内ガスがその温度で吹き込まれた時と等しい撃力のジェットを生ずる羽口直径) を導入して計算すると、実高炉とモデル実験結果がよく一致することを見出している。

また常温で昇華するパラディクロールベンゼン粒子を用いて、粒子の昇華に伴つてレースウェイの成長と崩壊が繰返されることや、レースウェイ内で旋回運動を続け小粒化した粒子が、ガス流により炉芯部に吹き集められ、その通気性を低下させることなどを観察している。このレースウェイの成長と崩壊は、ガスの圧力と粒子間の噛み合い力の和と重力に関係するものと推察している。

(鴨志田友男)

#### エンドスコープによる高炉の羽口先における運動現象の調査

(M. GREUEL, et al.: Stahl u. Eisen, 94 (1974) 12, pp. 533~539)

高炉の羽口先燃焼帯に関する知見を深めるために、20~90° の視野を持つ Endoscope を開発し、実高炉の羽口に挿入して観察した。

得られた結果の特徴的なことは次のとおりである。

(1) コークス粒子は羽口ノズルの直前に降下して来て、前方に吹き飛ばされる。(2) このコークス粒子は、レースウェイ空間の先端付近で上方に吹き上げられるが、この粒子が再び戻ってくるのは見られない。(3) レースウェイ空間の上面・両側は、コークス粒子による壁ができていて、ここから空間内に落ち込むコークスは見られない。

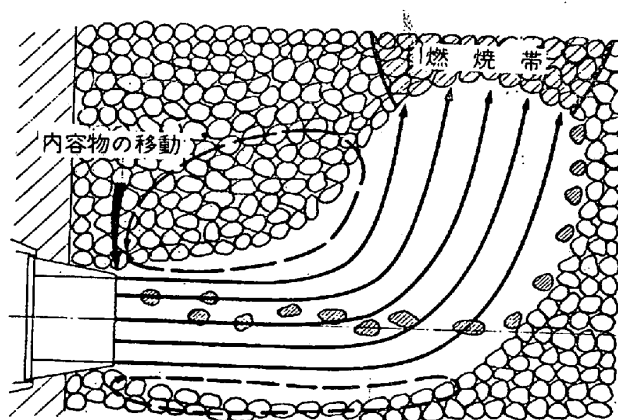


Fig. 1. 燃焼帯内におけるコークスの挙動

このコークスの挙動、観察結果に基づくコークス粒子径 30~40 mm  $\phi$ 、空間の中央付近に 30個/sec の割合でコークスが入つて来ること、さらに、ガス流速から算出したコークス粒子の滞留時間: 0.07~0.14 sec、および、拡散律速として導き出したコークスのガス化速度: 6~10 $\cdot$ 10 $^{-2}$  mol/sec (ガス速度: 100~2.00m/sec, 温度: 1200~2000 $^{\circ}$ C) などを用いてレースウェイ空間内で消費される酸素量を算出すると、送風酸素量に較べ 1/100 以上少ない結果となつた。すなわち、空間から上昇するガスはまだ酸素を含み、コークス充填層内に燃焼帯が続いていると考えられ Fig. 1 に示すモデルを提案した。(福島 勤)

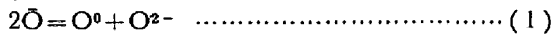
### — 製 鋼 —

#### 溶融シリケート系の熱力学的数値と構造の関係

(M. L. KAPOOR, et al.: Arch. Eisenhüttenw., 45 (1974) 4, pd. 213~218)

統計熱力学を基礎として、シリケート融体の熱力学的特性を示す数式モデルを導出している。

ケイ酸と塩基性酸化物との結合は、ケイ酸のネットワークを切断する。F. D. RICHARDSON は、この反応を



とした。ここで、 $\bar{O}$ 、 $O^0$  は各々ケイ酸中の単結合、二重結合酸素イオン、 $O^{2-}$  は遊離酸素イオンである。

融体中には、 $Si_xO_{3x+1}$  の形で酸素イオンと陰イオンが存在しており、重合反応 ( $Si_xO_{3x+1} + Si_yO_{3y+1} \rightarrow Si_{x+y}O_{3(x+y)+1} + O^{2-}$ )、二つの重合体のイオン分率の関係、シリケート重合体の鎖の平均長とともに、混合自由エネルギー ( $\Delta G_M$ ) が本論文で導出されている。ここでは、シリケートを単純な鎖状重合体、非線形な鎖状重合体の二つの場合に区別して取扱っている。このモデルは二成分系であるが、多成分系の場合にも敷衍可能であるとしている。

さらに、このモデルと G. W. TROOP & C. S. SAMIC のモデルなど、他の数種類のモデルとの比較・検討を加えている。すなわち、本論文のモデルでは、

$$\begin{aligned} \Delta G_M/RT = & (1-2N_S) \ln(1-2N_S) - 3N_S \ln 3N_S \\ & + (1-N_S) [\ln \{N_S + N_O(1-2N_S)\}] \\ & - 2 \ln \{1 - N_S + N_O(1-2N_S)\} + \ln N_O + 2 \ln 2 \\ & + N_S [\ln \{N_S + N_O(1-2N_S)\} + \ln \{1 - N_O(1-2N_S)\}] \\ & + 2 \ln \{3N_S - 1 + N_O(1-2N_S)\} \\ & - \ln(1-N_O) \end{aligned}$$

(ただし、 $N_S$ : シリカのモル分率、 $N_O$ : 遊離酸素イオン分率) であるのに対して、G. W. TROOP たちのモデルは、 $\Delta G_M = RT \cdot n_0 / 2 \ln K$  (ただし、 $n_0$  は遊離酸素イオン数) で示されて、配置エントロピーが無視されているため、(1)式の平衡定数  $K$  が小さい場合は一致するが、 $K$  が大きくなると不都合であるとしている。(高橋謙治)

#### カルシウム化合物の溶鉄への吹込みによる脱酸、脱硫および厚板の機械特性値に及ぼすその影響について

(E. FÖRSTES, et al.: Arch. Eisenhüttenw., 94(1974) 11, pp. 474~485)

本論文では Ca による溶鋼の脱酸、脱硫および厚板の介在物形状制御、機械的特性値の問題を論じている。

取鍋中の溶鋼への Ca の添加方法は新しく開発された

ものであり、Ar をキャリアーガスとして浸漬ランスから溶鋼へ Ca 化合物を吹込む方法である。ランス浸漬深さは Ca の有効利用率を高く保つために約 3m 必要としている。Ca 化合物には 89%  $CaC_2$ -15%CaO のカルシウムカーバイドを利用し、約 1 kg/T.S. を 8~10 min で取鍋中へ吹込む。カルシウムカーバイドの粒径は 0.3~1.0 mm であるが、その粒径の大小は脱硫反応に影響しない。

取鍋レンガの材質の違いは脱硫反応に大きく影響する。例えば 0.7 kgCa/T.S. の吹込量の場合、脱硫率はシャモットレンガ鍋では 50% であるのに対して、ドロマイトレンガ鍋では 80% に達する。

脱硫反応の再現性は鋼中の溶解酸素 [O] が 20ppm 以下では良く、20ppm 以上では悪くなる。

本法では脱硫だけでなく脱酸も同時に進行する。鋼中 [O]、[S] は共に 0.005% 以下にし得る。

また、本法における添加 Ca の有効利用率は従来の方法と比較して高く、優れている。

本法の処理により MnS 介在物が大幅に減少し、かつ  $Al_2O_3$  介在物は球状の CaO- $Al_2O_3$  介在物に変化する。

本法の脱硫、脱酸介在物変化などの作用で厚板の靱性は大幅に改善され、かつ異方性は大幅に減少する。鋼板の機械特性値に及ぼす本法の影響は、脱硫効果だけから予想されるより大きい。従つて単なる脱硫より介在物形状制御の方が鋼板特性値向上には有効であると推定している。(山田健三)

#### 酸素転炉の反応域における物質交換におよぼす送風条件の影響

(V. P. POLETAEV, et al.: Izv. Akad. Nauk SSSR Metally, (1974) 3, pp. 33~38)

酸素転炉の吹錬過程をステントン数によつて検討した。物質移動係数と線速度の比であるステントン数  $S_l$  は

$$S_l = \frac{K_d F_{G.P.}}{S_{r.Z}}$$

と表わされる。ここで  $K_d = G_k/G_a$ 、 $G_k$  は単位時間に鋼浴に吸収される酸素ジェット中の酸素量、 $G_a$  は単位時間にランスより送られる酸素量、 $F_{G.P.}$  は酸素ジェットと鋼浴の接触面積(火点の面積)、 $S_{r.Z}$  は相の接触表面を示す。アルキメデン数  $Ar_x$  を導入すると

$$S_{r.Z} = 0.805 F_{G.P.} Ar_x^{0.6} (Ar_x^{-0.672} + 0.417)$$

また交差するジェットでは

$$K_d = 0.976 Ar_x^{0.1} \left( \frac{\sin \beta}{b} \right)^{0.125} - 0.450$$

交差しないジェットでは

$$K_d = 0.976 Ar_x^{0.1} - 0.450$$

なる関係が得られる。ここで  $\beta = 360/2m$ 、 $m$  はランスにあるノズル数を示す。

いろいろなランスをもつた 3 工場にある 6 個の転炉のデータを解析し次の結果が得られた。

酸素の比消費量と  $K_d$  の間には直線関係があり、比消費量の増加とともに  $K_d$  は減少した。炭系の酸化に利用される酸素は  $S_l$  が 0.44 までは増加するが、それ以上の  $S_l$  ではほぼ一定となつた。

スラグ中の (FeO) は反応域と鋼浴面積の比、ジェットの運動と装入量の比、鋼浴面でのジェット中の酸素含

有量および銑鉄成分の函数として表された。また溶鋼の歩留も同じようなパラメーターの函数で表された。

(郡司好喜)

#### 固体の鋼と非金属介在物の化学反応

(V. I. YAVORSKI, et al.: Izv. Akad. Nauk SSSR Metally, (1974) 3, pp. 39~45)

いろいろな組成の FeO-MnO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> スラグをタンマン炉中で溶融し、その中に Mn(0.13~6.3%) と Si(0.068~0.19%) を含む固体の鉄を沈めて 1.5~6 hr 保持した。

1100~1350°C の温度範囲で反応した試料のスラグ-メタル界面近傍における介在物の顕微鏡観察および XMA 分析を行った。

生成した介在物は MnO の高いマンガン・シリケートであり、界面から離れるとともに介在物中の MnO が増加し、FeO と SiO<sub>2</sub> は減少した。介在物が生成するメタル層の厚さ  $\delta$  はスラグ中の  $a_{FeO}$  の増加とともにまた Fe 中の Mn の増加とともに増大した。また  $\delta$  は  $a_{FeO}$  一定のときは保持時間の増加とともに増加した。メタル中の Mn は界面から次第に増加して初期値に達したが、Si は減少して初期値に達した。

スラグ中の酸素が固体鉄中に拡散し、脱酸元素と反応して FeO-MnO-SiO<sub>2</sub> 系介在物を生成すると仮定し、非定常拡散方程式を解いて介在物を生成する層の厚さ  $\delta$  と酸素の拡散係数  $D_0$  を求めた。

$$\delta^2 = 2\tau D_0 \frac{\Delta a^0}{\bar{\gamma} \cdot \Delta a^{Mn}}$$

ここで  $\Delta a^0$  と  $\Delta a^{Mn}$  はスラグ-メタル界面と拡散層の末端における酸素およびマンガンの活量の差を示し、 $\tau$  は時間、 $\bar{\gamma}$  は非化学量論係数を示す。

$\gamma$ -Fe 中の酸素の拡散係数は

$$D = 0.21 \exp\left(-\frac{40600}{T}\right) \text{ (cm}^2/\text{sec)}$$

と計算された。

#### 鋼を再溶融精錬するときの非金属介在物の除去

(D. Ya. POVOLOTSUKII, et al.: Izv. Akad. Nauk SSSR Metally, (1974) 3, pp. 46~50)

エレクトロスラグ再溶融法や真空アーク再溶融法における融滴生成時の介在物の挙動を研究した。Al および Si で脱酸した純鉄の丸棒をタンマン炉内で溶融し、一端を水冷したアルミナるつばの中に融滴を滴下させた。比較のためにリムド鋼と低炭素鋼も同じ方法で溶融した。落下した融滴は初期には瞬間的に凝固するが、凝固層が増加すると溶融金属が残って柱状晶凝固となつた。介在物の分布は融滴のある元の金属および凝固インゴットの顕微鏡観察で測定し、XMA によつて介在物の組成を決定した。

同じような研究は鋳型直径 130 mm の真空アーク炉で行われたが、この時は短時間の通電で溶融した融滴を定盤の上に固定した。

測定の結果から再溶融するときの介在物の挙動は次のように考えられた。融滴生成域では 0 から 130~170  $\mu$  の薄膜が固体鉄の先端に生成し、大型の介在物は固体鉄から試料の周辺および薄膜の表面に分離する。

大きくない介在物は表面に分離せず溶融金属と一緒に

固体鉄-溶融薄膜界面に沿つて運動する。金属中の介在物が表面に分離する程度は介在物と金属の界面張力、溶融金属の運動、介在物が会合する確率などで決まる。

融滴は溶融金属のプールの中にくら沈むので、融点表面にある介在物はプールの表面に浮遊するが融滴の中にある介在物はプールの中に入つてから浮上分離するようになる。

いろいろな測定から、Si 脱酸した鉄の介在物は Al 脱酸した鉄の介在物よりも多くプールの中に捕捉されることがあきらかにされた。

(郡司好喜)

#### 球状アルミナが溶鋼に生成する問題について

(A. G. GABICIANI, et al.: Izv. Akad. Nauk SSSR Metally, (1974) 3, pp. 51~56)

0.14% の酸素を含むアームコ鉄 50 kg を高周波溶融し脱酸剤を添加して温度変化を測定した。Al および Fe-Al-Si で脱酸したときに約 100°C、Fe-Si で脱酸したときに約 70°C の温度上昇が見られた。

0.1% の酸素を含む溶鉄を Al で脱酸すると 0.21 g の Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> が生成し、 $Q = (0.1 \times 288400)/48 = 600$  cal の反応熱を発生する。0.21 g の Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を 1873°K から融点 (2323°K) まで加熱するのに必要な熱量は

$$H_T - H_{298} = 27.49T - 1.41 \times 10^{-3}T^2 + 8.38 \times 10^5 T^{-1} - 11132$$

なる関係を利用すると 14950 cal/mole となる。

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の溶融熱 ( $\Delta H_{pl}$ ) は 26000 cal/mole なので Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を 2323°K まで加熱し、溶融させるに必要な熱量は  $\Sigma \Delta H = 14950 + 26000 = 40950$  cal となる。したがつて 0.21 g の Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を溶融するには

$$\frac{0.21 \times 40950}{120} = 80 \text{ cal}$$

の熱量があれば十分である。このように 600 cal の反応熱に比較すると少ない熱量で Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> は溶融できるので、脱酸のときの局所的な発熱により溶融した球状 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> が生成する可能性が十分ある。

実際に見られた介在物の中には 20~50  $\mu$  の球状 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> があつた。16  $\mu$  以下の小さい Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の中には介在物が小さくなるとともに Fe の含有量が多くなつたが、これは XMA 分析の際のマトリックス中の Fe と考えられた。

溶融状態で生成する Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粒子の量は Al が十分あれば溶鉄中の酸素量に依存し、溶鉄中の炭素量が増すと球状の Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の量およびその大きさは減少する。

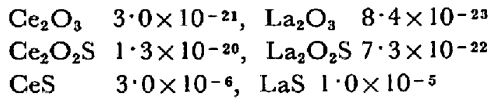
(郡司好喜)

#### 熱力学及び相平衡による希土類元素 (REM) の鋼中における挙動の推測

(W. G. WILSON, et al.: J. Metals, 26(1974) 5, pp. 14~23)

溶鋼中における REM と S, O, C, N および Pb などの不純物との反応を熱力学データおよび相平衡に関する知見を用いて推測している。用いた熱力学データは、酸化物、オキシサルファイド、硫化物、炭化物、窒化物 REM と Pb, As, Sb, Sn, B 化合物の  $\Delta G^\circ$  の温度変化として表示されている。また、REM の溶鋼中への溶解反応の  $\Delta G^\circ$  は REM-Fe 系状態図より評価した。主として、これらの  $\Delta G^\circ$  を組み合わせて、溶鋼中の REM

と不純物元素の反応の平衡を推定した。1900°K における平衡定数の推定値はつぎのとおりである。



また、 $CeO_2$ ,  $Ce_2S_3$  は通常の製鋼条件では出現しないこと、希土類元素をシッシュメタルの形で用いる場合にはオキシサルファイド中へ La が硫化物中へ Ce が濃化することを示唆し、実用鋼中の介在物を調べてこれを確認している。

さらに Ce-O-S 3 元素について、 $Ce$ ,  $O$ ,  $S$  の活量と  $Ce_2O_3$ ,  $Ce_2O_2S$ ,  $CeS$  などの析出物種との関係を半定性的に推定し、たとえば、 $O > 0.0047$ ,  $S < 0.020\%$  の溶鋼へ多量の Ce を添加した場合には、 $Ce_2O_3$ ,  $Ce_2O_2S$ ,  $CeS$  の順に析出が起ると予測している。

また、Ce-Pb 系状態図より REM 添加を行なえば、鋼中の Pb はたとえば金属間化合物、 $Ce_3Pb$  (融点 1380°C) となり、Pb に起因する熱間脆性の改善が予測されること、REM 炭化物、窒化物の生成は熱力学的にも、鋼中非金属介在物の調査結果からも可能性が乏しいこと、などを示した。(鈴木健一郎)

ステンレス鋼の脱炭—実験室規模の結果に対する計算モデル

(S. ASAI and J. SIEKELY: Met. Trans., 5 (1974) 5, pp. 651~657)

新しいステンレス鋼の精錬法として、高い Cr 収率を維持しつつ、C を低レベルにまで脱炭する  $O_2$ -Ar 法や Witten 法に多くの関心がよせられている。しかしこれらのプロセスに必要な Cr-C-Fe 合金の脱炭反応の十分な速度論的把握がなされていないので、酸素製鋼の脱炭反応モデルをもとに、実験室規模での Cr-C-Fe 合金の脱炭についてモデル計算を行なった。

時間  $\theta$  後における酸素収支(1)と溶鋼中の C, Cr の平衡関係(2), (3)から、CO 分圧 ( $p_{CO}$ ) に適当な推定値を用いて、各元素の平衡濃度  $C_{O^*}$ ,  $C_C^*$ ,  $C_{Cr^*}$  を求め、濃度微分式(4)~(6)に代入すると脱炭時における C および Cr 濃度が計算できる。

$$\int_0^\theta \frac{S}{W} d\theta = (C_{iO} - C_O) + \frac{M_O}{M_C} (C_{iC} - C_C) + \frac{3}{2} \frac{M_O}{M_{Cr}} (C_{iCr} - C_{Cr}) \dots\dots\dots (1)$$

(S : 酸素送給速度, W : 溶鋼量,  $C_O$ ,  $C_C$ ,  $C_{Cr}$  : 各元素の濃度,  $C_{iO}$ ,  $C_{iC}$ ,  $C_{iCr}$  : 初期濃度,  $M_O$ ,  $M_C$ ,  $M_{Cr}$  : 分子量)

$$K_1 = p_{CO} / a_O \cdot a_C \dots\dots\dots (2)$$

$$K_2 = a_{Cr_2O_3} / a_{O^3} \cdot a_{Cr^2} \dots\dots\dots (3)$$

$$dC_O / d\theta = I(C_{O^*} - C_O) + S/W \dots\dots\dots (4)$$

$$dC_C / d\theta = I(C_C^* - C) \dots\dots\dots (5)$$

$$dC_{Cr} / d\theta = I(C_{Cr^*} - C) \dots\dots\dots (6)$$

(I : 移動抵抗の逆数)

さらに C, Cr の計算値から(7)の  $N_{CO}$ ,  $N_{O_2 \cdot Cr}$  を求めることにより、逆に  $p_{CO}$  を算出できる。そして  $p_{CO}$  の計算値と最初の推定値の差が 0.005 atm 以下になるまで、新たな  $p_{CO}$  推定値を代入して計算をくり返し、最終的に C, Cr 濃度を求める。

$$p_{CO} = N_{CO} \cdot p_t / (N_{O_2} + \frac{1}{2} N_{CO} + N_g - N_{O_2 \cdot Cr}) \dots (7)$$

( $p_t$  : 全圧,  $N_{O_2}$  :  $O_2$  ガス流量,  $N_g$  : キャリヤーガス流量,  $N_{CO}$  : 脱炭生成ガス流量,  $N_{O_2 \cdot Cr}$  : Cr の酸化のための  $O_2$  流量)

これらの計算値は F. BARNEHALD が 0~21% Cr, 0.3~0.6% C を含む 1.2~1.5 kg, 1600°C の溶鋼で純酸素吹き込み, Ar による希釈, 空気の上吹き, および下吹きの種々の雰囲気中で測定した値とすべての条件で良く一致する。(小池一幸)

電気炉における還元鉄ブリケットおよびペレットの使用について

(L. SZÖKE: Neue Hütte, 19 (1974) 3, pp. 132~136)

電気炉における還元鉄の使用が生産性および材質にどのような影響を与えるかを調べるため計 27 チャージの試験を行なった。還元鉄としては金属鉄分 79.8% の還元ブリケット (Vaskut-LKM-Brikatts) と金属鉄分 86.0% の還元ペレット (Purofer-Pellets) の 2 種類を用い、生産性を調べたため電力容量比 (kW/t) の異なる 3 つの電気炉 (2.5 t 炉, 11 t 炉, 65 t 炉) を用いて調べた。また還元鉄の使用量は全装入量の 15% から 50% まで変化させて調べた。試験結果をまとめると次の通りである。

- 1) 300 kW/t 以上のトランス容量の炉では還元鉄の使用 (15~50%) により溶解時間の短縮ができる。さらに連続装入を行なえば一層短縮が可能である。
- 2) 小さい比容量トランス (kW/t) の炉で還元ペレットとスクラップを層状に装入する溶解方法は溶解効率を低下し、時には溶解末に急激なポイリングを起し、最も悪い使用方法である。
- 3) 還元ペレット 20% 以上の使用は脱炭期の省略が可能である。
- 4) 還元鉄の使用は特別な冶金的問題をなら起さない。
- 5) 脱炭期の省略により生産性は 12 から 28% の向上ができた。
- 6) 還元ブリケットおよび還元ペレットのいずれの場合も 15% から 45% の使用範囲では成品の材質に及ぼす悪影響は全く見られず、むしろ有害トランプエレメントの低減には非常に役立つ。(梶井 明)

—加 工—

ベツレームスティール社のバーンズハーバーに設置された 4n 単板圧延機用厚みゲージ

(E. L. MANGAN, et al.: Iron Steel Eng., 51 (1974) 5, pp. 57~61)

ベツレームスティール社は最近長さ約 4m の可逆単板圧延機用のゲージを開発した。従来単板圧延機用ゲージにストリップミル用のものを応用していたが、単板圧延機では板厚の変動を一枚ごとにチェックしなくてはならない。そのためパスの前後の厚さを圧延機の設定値と等しくすることにより厚さをコントロールする必要がある。またゲージに板が当り損傷しやすいという問題がある。

設計の基準は、設定値に比較して広範囲の値を直接判

読する必要性、および板の打撃からの保守の二点におかれた。その結果オフラインで板厚を直接判読し板の一端のみを測定するゲージが開発された。ゲージによる厚さの測定は放射線を用いた自動平衡回路で行なわれ、測定された情報は表示回路で厚さに変換される。またゲージは急速に加減速する台車に装着され、0.5秒以内で厚さを測定できるようになっている。

ゲージは1971年10月から現在に至るまで順調に稼働している。多方面にわたる試験からゲージの優れた性能が確認され、作業者はこのゲージにすぐ慣れて圧延機のごく当りまえな部分となつてきている。操業上の大きな変更をすることなく産出額は徐々に増加し、格外品の量もそれにつれて減少している。

ゲージの信頼性が高まるにつれて作業者は圧延の正確な情報原としてゲージを利用するようになり、それにもなつて厚さの正確なデータが大量に集積された。これらのデータはプロセスコントロールコンピュータの導入、およびその試験の際には役に立つであろう。また現在までの実績から、このゲージを連続使用することにより、競合価格で合格品の産出額を高めるのに役立つものと思われる。(松井建造)

#### Fe-Si合金の塑性変形

(G. E. LAKSO and M. J. MARCINKOWSKI: Met. Trans., 5 (1974) 4, pp. 839~845)

この論文は、純鉄から化学量論的化合物  $\text{Fe}_3\text{Si}$  (25 at% Si) の範囲での原子の規則配列が変形におよぼす影響を調べたものである。

試料は純度 99.90 wt% 以上の純鉄と、99.99 wt% 以上の Si を、種々の割合で合金化し、焼鈍処理を行なった多結晶体である。インストロン型引張試験機を用いて応力-歪曲線を求め、また電子顕微鏡観察も行なった。

この合金の短範囲規則化から長範囲規則化への境界は 10 at% Si 前後であり、高温では B2 型、低温では  $\text{DO}_3$  型であることがわかった。

ほとんど長範囲規則格子である Si 25 at% 合金での温度の応力-歪曲線への影響及び温度と長範囲規則 Fe-Si 合金の降伏応力の関係を調べた結果、低温では 2 つの転位から成る不完全超転位が生成され、高温では、完全超転位が生成され、降伏応力は温度とともに下がることがわかり、電顕観察の結果と一致した。さらに高温では完全転位の上昇運動と拡散により、降伏応力は極大値を示した。低温側の不完全超転位による降伏応力は、理論値と実験値がよい一致をみた。

次に室温で、種々の組成での応力-歪曲線への影響を調べた結果、Si 量の減少にしたがい降伏応力は完全超転位から不完全超転位に変化し、加工硬化は不完全超転位の相互作用によることがわかった。10 at% Si 以下では降伏過程の後には、加工硬化が 0 になる第三段階の過程を示す。

次に Si 量と降伏応力の関係を調べた結果、短範囲と長範囲の境界組成付近で、降伏応力の不連続がみられ、両範囲にわたつて、Si 量の増加とともに降伏応力の増加がみられた。この降伏応力の増加は規則度の理論式から求められるものと定性的に一致した。また液体窒素温度での 10 at% Si 以下の降伏応力と組成の関係から、短範囲

では双晶変形が生じ、Si 量の増加にともない積層欠陥エネルギーが減少することがわかった。(玉井啓三)

#### 機械的合金化により製作した Fe-Cr 基分散硬化合金の強化と耐酸化についての観察

(I. G. WRIGHT and B. A. WILCOX: Met. Trans., 5 (1974) 10, pp. 957~960)

酸化物で分散硬化した鉄合金の研究は十分ではないが強化の可能性は残されている。この研究は機械的に製造した Fe-16 wt%Cr-1.71 wt% $\text{Y}_2\text{O}_3$  合金について降伏強度、等温及びくりかえし高温酸化を調べたものである。

試料の製法は、鉄とクロムの粉末と  $\text{Y}_2\text{O}_3$  の粒子を混合し鉄酸化物を除くために 900°C で 1 hr 水素焼鈍を行なった。Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の生成を避けるためヘリウムガス中で粉砕し、粉末を棒状に押し出し加工した。1080°C と 650°C で全断面積減少率が 92% になるまでスエージングを行なった。この棒をアルゴン雰囲気中 1200°C で焼鈍し方向性の粒生長による再結晶された粒組織を得ようとしたが再結晶は起こらず回復したのみで 1350°C では  $\text{Y}_2\text{O}_3$  の粗大化が生じた。

透過顕微鏡による観察により、粒の縦横比は 4 で  $\text{Y}_2\text{O}_3$  粒は非常に均一に分散されていた。室温での耐力は、TD ニッケルや TDNiCr 合金の 1.4 倍であるが展延性は劣る。室温での破面は分散合金特有の延性破壊でありトリエーテッド 316 ステンレス鋼に酷似している。高温における Fe-16wt%Cr-1.71wt% $\text{Y}_2\text{O}_3$  合金の耐力は減少し TDNiCr や TD ニッケル合金よりも低い。

100 torr 酸素中、1100°C で 50hr までの等温酸化速度は、TDNiCr 合金と同じ程度であり、1100°C での繰り返し酸化試験も 30 min ずつ 60 サイクル行なったが、やはり TDNiCr 合金と同様の結果が得られた。Fe-16 wt%Cr-1.71wt%  $\text{Y}_2\text{O}_3$  合金の表面酸化物は密着性にすぐれ単層で薄く、鉄をほとんど含まないクロム酸化物で不連続的な Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の団塊を含んでいた。表面層生成に及ぼす表面仕上げの影響について調べたところ、TD Ni Cr 合金の場合と異なり Fe-16wt%Cr-1.71wt% $\text{Y}_2\text{O}_3$  合金ではクロムの拡散速度を増加させる安定化された微細粒のため、表面仕上げは大きな影響をもたないことがわかった。(矢崎勝仁)

#### 不均一研磨後の鋼の残留応力分布

(L. E. LARSSON: Scand. J. Met., 3 (1974) 2, pp. 89~93)

表面研磨により金属表面近傍の不均一な塑性変形で生ずる残留応力を X 線回折によつて測定した。用いた試料の大きさは 25×25×5 mm で 1% C, 1.5% Cr, 0.3% Mn, 0.3% Si の組成の焼入れした熱延鋼板で、その硬さを焼鈍で RC 64, 58.5, 32 に調整した。研磨は板の片面を圧延方向に対し直角に行ない、研磨速度は 12, 36 m/min, 砥石切込量は 2, 4, 8, 10 μm/pass である。応力は  $\text{Sin}^3\psi-d_{\psi\psi}$  線図の勾配 ( $\psi$ : 反射面の法線と試料表面の角度,  $d_{\psi\psi}$ : 応力のある場合の格子面間隔) より求め、X 線は  $\text{CrK}_\alpha$  線で {211} 面の回折線を用い、ピーク位置  $d$  は三点抛物線法により求めた。 $\text{Sin}^2\psi-d_{\psi\psi}$  のプロットは研磨方向との角度 ( $\varphi$ ) 90° のときは直線になるが、0°, 180° の時は直線にならず、それぞれ凸状に上向き、凹状に下向きの曲線になる。しかし 0° 方向

と 180° 方向の平均値 ( $d_{0/180}$ ) は直線になるのでこの勾配から研磨方向の残留応力を算出した。その結果残留応力は切込量を増加しても応力の状態やその大きさは変化しないが研磨速度が増加するとすべての試料は圧縮応力から引張応力に変化する。H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 液で電解研磨して板厚方向の応力分布を測定すると研磨速度の遅い場合は圧縮、速くなると引張応力になり研磨で発生する熱と関係がある。

次に低い研磨速度の場合にははじめ応力のなかつたときの格子面間隔  $d^*$  は残留応力の対応した変化によつては変わらない。これは応力分布の方向性とあいまつて  $\sin^2\phi$  におよぼす  $d$  の非線型性の原因となり、マトリックス中における若干の正方晶性によると考えられる。高い研磨速度では残留応力は試料の硬さや  $d^*$  にも関係ない。回折線ピーク広がり幅は硬い試料ほど大きく、これは結晶粒の微細化によるものと考えられる。(石川 準)

**熱伝播とアーク安定性に対するスラグ組成の影響について** (B. M. PATCHETT: Welding J., 53 (1974) 5, pp. 203 S ~ 210 S)

軟鋼板を用いてそれぞれ非消耗および消耗電極を用いたアーク溶接において、単純組成系フラックスのアーク安定性および熱伝播に及ぼす影響について検討が行なわれた。この検討の目的は、非常に単純組成のスラグを用いることにより、できるだけ溶接の際の要因を少なくして、スラグの存在下における溶接アークの挙動を知ることにある。したがって用いられたフラックスは1成分系または2成分系のものであり、単一系のものとしてはアルカリ土類金属のふつ化合物を、また複合系のものとしては、酸化物として MgO または BaO と、弗化物として MgF<sub>2</sub>, BaF<sub>2</sub> または NaF のうち、いずれかの酸化物と弗化物の組合わせのものが用いられた。これらの原料は凝集や溶融によつて組成変化を起させないように、固態のまま焼結によりフラックスとして調製した。なお、酸化物を添加した場合は、その添加量は30 mol%程度とした。非消耗電極としてはタングステン、消耗電極としては軟鋼線が用いられ、消耗電極を用いた場合には潜弧溶接方式が採用されたが、いずれの場合にもアルゴン15 l/min の被包下で溶接が行なわれた。実験に際してはアークの安定性および熱伝播の判定基準として溶け込み深さ及びビードの表面性状の比較を行ない、フラックスの作業性については、フラックスを全然用いない単純アルゴン被包による溶接部との比較により判定を行なつた。電源としては直流を用い、特に潜弧方式の場合には正極性及び逆極性の両者について実験が行なわれた。これらの実験の結果、それぞれの化学的組成物およびその組合わせにより、アークの安定性と熱伝播に大きな影響を及ぼし、かつこれらの特性はそれぞれの化学的組成物の物理的、化学的諸性質、電極の極性、及び電極材料の物理的性質により大いに支配されることが明らかとなつた。たとえばフラックスの組成如何によつては、アークの不安定化が著しく極端な場合には溶接ビードが全く形成されず、単なる溶滴の連続したものとなる場合も生じた。著者はこれらの現象について種々考察を行なつてい

ている旨述べている。(図12, 表5, 参14)(志村一輝)  
**溶接された ASTM A537 鋼における準限界割れ成長特性について**

(D. F. SOCIE and S. D. ANTOLOVICH: Welding J., 53 (1974) 6, pp. 267 S ~ 271 S)

近年、船舶をはじめ、橋梁、海上油井など多くの大型鉄鋼構造物が溶接により構築されているが最も一般的な破壊の態様の1つとして、微細な割れまたは欠陥が発生した後、これが限界的な割れの大きさへと成長して行き、ついに壊滅的な破壊へと発展する場合がある。著者らは压力容器用 QT 鋼板であつて ASTM A537 鋼として規格化されている Si-Mn 鋼板を 927°C で1時間オーステナイト化したのち水スプレー焼入れを行ない、次いで 593°C で 30 min 調質したものについて、種々の入熱量で溶接した際の母材および溶接熱影響部 (HAZ) の靱性、疲労強度、応力腐蝕ならびに腐蝕疲労の問題について検討を行なつた。すべての機械試験は ASTM 規格 E 399-72 号に準拠して行なわれた。溶接材料としては Armco W-18 ワイヤならびに Linde 709-5 フラックスを用い、潜弧溶接法により「K」開先継手の溶接を行ない、割れの発生が常に HAZ 部に起こるようにした。入熱量としては 25, 50, および 75 KJ/in. の3種類が選ばれた。なお、腐蝕関係の試験には 3.5% 濃度の NaCl 水溶液が用いられた。これらの試験の結果、次のような結果を得た。

1. この鋼種が使用される板厚範囲内 (たとえば 0.5 in., 2.0 in.) では、靱性と試料板厚との相関はあまり見られなかつた。
2. 疲労割れ成長速度は入熱量及び割れ発生位置 (すなわち母材または HAZ 部) には無関係であつた。
3. 3.5% NaCl 水溶液中での割れ成長速度は温度依存性が大きいことが判つた。すなわち、試験温度を 24°C から -1°C に下げると前記速度が一桁近く下ることが明らかとなつた。
4. 結論として、この鋼は充分な信頼性をもつて海洋構造物に適用できるといえる。すなわち、溶接入熱量がかなりの幅で変化しても、母材に比べて HAZ 部の破壊特性がそれ程劣化しないからである。

なお、割れ成長機構に関しては、Paris, Pellini, らが提唱した概念により説明が可能であり、さらに、応力解析をうまく行なうことにより、割れのある構造物の破壊に至るまでの寿命を計算で求めることも可能とした。

(図8, 表3, 参6)

(志村一輝)

## 一性 質一

**オーステナイトステンレス鋼の苛性応力腐食割れに及ぼす合金組織、水酸化物濃度および温度の影響**

(I. L. WILSON, et al.: Corrosion 30 (1974) 4, pp. 139~149)

アルカリ応力腐食割れは技術的に重要な問題であり、また広汎に起こっている現象であるにも拘らず、他の型のもの、たとえば Cl<sup>-</sup> イオン中のオーステナイトステンレス鋼などにくらべると検討が極めて不十分である。この研究はこの問題に関する一層の知見を提供することを目的としており、特に Na 冷却型高速増殖炉用の標準材料



に留意しておこなった。

試験材料は市販ステンレス鋼の 304, 304L, 316, 316 L 型のものの 3mm 厚, および USS 18-18-2 の 1.5mm 厚の圧延板を用い, 熱処理は鋭敏化処理, 結晶粒度の相違の影響を見るためのもの他, 大型部品にマッチさせるために応力除去焼鈍後炉冷の処理をシミュレートしたものを行なった。その他, 冷間加工の影響も検討した。

試片は 12.5×100mm の形に切り出し, 圧延方向を長軸とした。これらを 25mm のマンドレル上で曲げ, U ベンドの両脚は平行になるようにボルト止めした。オートクレーブは二重構造で内部に NaOH 溶液を入れる Ni 容器, その外側に水を入れる 316 型ステンレス鋼容器を有する。溶液中の NaOH 濃度は 50% でこれを 371°, 316°, 約 149°C (大気圧下沸点) の三条件, および 10%, 316°C を加えた。

50% 溶液中の 304, 304L の破断は粒内型で, 温度上昇につれ短時間でおこる。10%, 316°C ではこれらの割れは粒界型である。ある種の鋭敏化処理のみが 10% 溶液中での破断を妨げるが, シュトラウス試験における挙動との関連は認められない。他の熱処理は割れの発生やその形とかには何等影響を与えない。すべての条件下で 316 と 316L とは粒内型に破断し, 熱処理は破断時間に何等影響しない。50%, 約 149°C の結果では受入れのままの Mo を含む鋼 (316 と 316L) は 304 より割れ感受性大である。304 と 304L, 316 と 316L とが似た挙動をすることは, C 量が割れ感受性に殆んど影響しないことを示す。粒界炭化物自体は 316 以外の鋼の粒界割れ感受性を引き起こさない。(鈴木正敏)

石油の水素化脱硫法における H<sub>2</sub>S による高温下腐食速度 (J. D. McCoy: Mat. Perform. 13 (1974) 5, pp. 19~25)

高温の H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>S ガス流のもとで, 炭素鋼 Cr-Mo 鋼, およびオーステナイトステンレス鋼の中から 8 種類のもの腐食速度を実験的に求めた。実験条件はガス中の H<sub>2</sub>S 濃度 0.03~10.6 mol%, 温度 260~480°C, 圧力 0.10~13.9 MPa で, 312~2515hr の時間おこなった。試片は 50×6×3mm の大いさで, 重量減の測定から腐食速度を求めた。実際の計算にあたっては, 腐食に伴うばくろ面積の減少を補正したコンピュータプログラムを用いた。これら 5 種類の変化量が腐食速度に及ぼす影響を評価するため, 1400 回以上の測定をおこなった。

これらのうち, H<sub>2</sub>S による侵食速度にもつとも著しい影響を有するものを 3 つ挙げると, (1) 温度, (2) H<sub>2</sub>S 濃度, 及び (3) 全圧力であることが認められた。一例として, 0~5%Cr, 9%Cr, および 11~13%Cr の各種の鋼の 370°C, 3.4 MPa での腐食速度は H<sub>2</sub>S 量が 1 mol% までは急速に増加するが, それ以上では H<sub>2</sub>S 量が増加しても僅かな影響しか与えない。

圧力の影響も, 最近の重油水素化脱硫装置の操業ではこの実験で行なった最高値の程度まで上昇する。H<sub>2</sub> 中に存在する H<sub>2</sub>S による 260°C 以上での侵食は, H<sub>2</sub>S の分圧が低い場合は圧力と温度との両者に依存するが, この分圧がある値以上ならば温度のみに影響される。

石油精製の場合, 多くは H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S に炭化水素が混在

するが, この混在は腐食速度を小さくする傾向を示す。

アルミニウム化した 9Cr-1Mo の鋼は 480°C 以下では H<sub>2</sub>S による侵食に対し, ほとんど完全に抵抗を有する。

3~5%Al を含むオーステナイトステンレス鋼は他の報告でも一層高い温度範囲ですぐれた抵抗を示すと云われている。2<sup>1</sup>/<sub>4</sub>Cr-1Mo 鋼も Al 被覆をしないと侵食が著しいが, 被覆材では重量減少を示さない。しかし炭素鋼では, 被覆面に水素侵食による割れやふくれを生じてくる。(鈴木正敏)

### 316 ステンレス鋼の低サイクル疲労と保持時間の関係に及ぼす照射効果

(C. R. BRINKMAN and G. E. KORTH: Met. Trans., 5 (1974) 3, pp. 792~794)

低サイクル疲労において, 保持時間の影響に関する研究が多数行なわれてきたが, 中性子線照射の影響については, データが極めて少ないのでこの研究を行なった。

実験方法: 試験材料は 316 鋼で, 照射は EBR-II 炉で行なった。照射条件は, 中性子線量 1~2.5×10<sup>26</sup> n/m<sup>2</sup>, E>0.1 MeV, 照射温度, 853~883°K であった。比較材として, 照射材の熱履歴を模擬したコントロール材 (5040hr, 866°K) と溶体化焼鈍材を用いた。疲労試験はすべて空気中で行ない, 試験法は歪制御, てい形波歪速度 4×10<sup>-3</sup>/sec, 温度 866°K であった。歪は一周期間に完全に逆転するようにした。所期の歪振幅をかけたところで, 一定歪になるように保持し, 保持時間は 0~5hr にわたる。さらに引張歪時と圧縮歪時においてそれぞれ保持し, 違いを調べた。

実験結果: コントロール材においては, 保持時間を長くしても破断までの繰返し数はさほど影響を受けない。照射材に関するおもな結果は, 非照射材の破断までの繰返し数 (N<sub>f,U</sub>) に対する照射材のそれ (N<sub>f,I</sub>) の比, N<sub>f,U</sub>/N<sub>f,I</sub> で寿命減少係数を定義すると, 1) 寿命減少係数は照射によつて 1 より大きくなる。2) 保持時間ゼロの場合, 全歪振幅 0.5~2% の範囲で, 歪振幅の小なるほど寿命減少係数は大きくなる。3) 引張時保持試験では, 一定歪振幅のレベルで比較すると, 保持時間の異なる場合ほど, 寿命減少係数は大きくなる。照射による劣化がもつともきびしい場合, 上記係数は 33.0 に達した。4) 圧縮時保持試験では, 劣化は軽微であった。

劣化の機構については, 高温における照射損傷機構がきわめて複雑である以上, 確定的なことはいえないが, (n, α) 反応によつて生成したヘリウムが粒界へ拡散してそこに集まり, 粒界の凝集力を弱め, 粒界クラックの発生を促進させると考えるのが有力であろうとしている。(白石春樹)

### オーステナイトステンレス鋼の疲労クラック伝播に及ぼす時効の影響

(L. A. JAMES: Met. Trans., 5 (1974) 4, pp. 831~838)

オーステナイト鋼を高温で使用すると炭化物や金属間化合物が析出して, これらが鋼の諸特性に影響を与える。本報告は疲労き裂伝播速度に, 鋼の時効がどのような影響を及ぼすかについて, いくつかのオーステナイト鋼を用いて調べたものである。

用いた素材は, 固溶化した 304, 304L および 316,



20%冷間加工した 316, および溶接棒として 308 を用いた 304 の溶接部である。試料は試験前に 538° および 649°C で 1500 から 6000hr 時効した。対照試料として時効しない試料の試験も行なった。試験中の形状は厚さ 12.7 mm の板で, 大部分の試験は 538°C, 40 cpm で行なった。

20%冷間加工した 316 の場合は時効による影響が認められなかったが, 他の鋼では時効すると高温疲労のき裂伝播速度が遅くなり, 疲労寿命が長くなる。これは炭化物や金属間化合物の析出によるものであり, 1つの考えられる機構は, これらの析出物がき裂を止め, さらにき裂が伝播するためには, 新しくき裂を生成することが必要となるというものである。

304 と 304L とを比較すると炭素量が多い方が時効による改良が著しい。また, 304, 316 では 649°C で時効した方が 538°C で時効したものより伝播速度はやや遅くなる。しかし, 時効時間の差はほとんど伝播速度の差異を生じない。

常温の試験では時効すると 304 のき裂伝播速度は, とくに高応力側で著しく速くなる。これは脆い炭化物や金属間化合物が母相に加えられた塑性歪を調整できずに, 割れが入り, この割れを伝わってき裂が伝播するためであるとされている。常温での上述の過程は高温では起こらず, 逆にき裂伝播速度は遅くなるが, 試験温度が何度になると時効の影響が伝播速度を加速する条件から減速する条件になるかが残された問題である。(菊池 実)

#### Fe-Ni-Co-Cr-Mo 合金における加工強化

(H. T. MICHELS and R. M. F. JONES: Met. Trans., 5 (1974) 4, pp. 847~851)

強力 fcc Fe-25Ni-21Co-20Cr-8Mo 合金の機械的性質と微細構造におよぼす冷間加工の効果について議論した。20% (引張伸び) まで加工した試料における強化は粒内の転位密度の増加に起因している。電子顕微鏡で組織を観察するとプラナー状転位の列が形成されており, 加工量とともに転位密度は増加する。冷間線引きを施すことによつて得た 48%, 75% 加工材では粒内に多数の微細な変形双晶が形成され, その密度は加工量とともに増加する。この変形双晶は結晶粒微細化の役割をはたし転位の運動に対する障害となる。この合金において微細な変形双晶が得られる要因として, 比較的低い積層欠陥エネルギー (~18 ergs/cm<sup>2</sup>) と, 様々な置換型合金元素による固溶強化の二つが挙げられる。75%加工材では変形双晶の形成に起因する高い降伏強度 154 kg/mm<sup>2</sup> (0.2%耐力) が得られた。この変形双晶の形成による強化機構は同様の組織を持つ fcc Co-35Ni-20Cr-10Mo 合金で報告されている強化機構とは異なる。Co-35Ni-20Cr-10Mo 合金では, 冷間加工の結果, 粒内に形成される微細な hcp ε 相によつて強化される。変形双晶と hcp ε 相はともに応力によつて均一に形成され, それ以上の塑性変形に対する障害として働くという共通点を持ち, 部分転位の伝播および相互作用から考察すると類似した起源を持っている。両者の相違点は原子の積み重ね順序の違いにある。また fcc Co-Ni-Cr-Mo 合金において, fcc → hcp 変態は拡散をとらなわず, その変態速度は遅い。さらに Ms 点は室温以下であり, Ni 濃度の増加とともに低下することが報告されている。一方, Fe-25Ni-21Co-

20Cr-8Mo 合金を室温で加工した本研究では非常に多数の微細な変形双晶組織が観察され, hcp ε 相の存在は見出せなかったが, 室温以下で加工すれば Fe-25Ni-21Co-20Cr-8Mo 合金においても hcp ε 相が形成されることが十分考えられる。

(関田貴司)

#### 3種のニッケル基鍛造合金の低サイクル疲労

(H. F. MERRICK: Met. Trans., 5 (1974) 4, pp. 891~897)

ニッケル基高合金の低サイクル疲労は実用的にも重要であり, タービンエンジン中に用いられるこの合金の最も問題となる点である。本実験は鍛造して Waspaloy, 901 合金および 718 合金の 3 種のニッケル基合金の室温および 811°K における低サイクル疲労挙動について調べたものである。

各合金は素材 35 mm φ のものを熱間圧延により 15.5 mm 角の棒材とし適当な溶体化処理条件を選んで種々の粒径, すなわち種々の引張強度をもつ試料を得た。疲労試験は砂時計型の試片を用いてインストロン試験機により定みずみ下で行なった。また光学顕微鏡および薄膜透過電顕により疲労き裂の発生および伝播を検討した。この結果次のことがわかった。

- 1) 3種の合金の低サイクル疲労挙動は全ひずみ振幅と破断までのサイクル数を関係づける Manson-Coffin タイプの式によつて表現されるものと一致した。
- 2) これらの合金の 811°K における疲労寿命は室温における値よりも低い。
- 3) 低サイクル疲労寿命は粒径の小さいものほど大きい。
- 4) 電顕観察によれば室温における疲労き裂進行によつて γ' (あるいは γ'') の剪断とおそらくは固溶もおこる。
- 5) 疲労き裂の発生は主に試料表面でおこり, 次に活性なすべり面に沿つて伝播する。また都合のよい方位の双晶境界におけるき裂の発生もみられた。
- 6) き裂の伝播は粒内型と粒界型の混合であつた。

(三島正直)

#### かたい分散粒子を含む Fe および Ni 多結晶における加工硬化の観察

(R. H. Jones: Met. Trans., 5 (1974) 4, pp. 970~971)

十分にかたい分散粒子を含んだ単結晶の加工硬化モデルとし ASHBY は次式を提案した。

$$\tau = \tau_y + CG(bf\gamma/\bar{D})^{1/2} \dots \dots \dots (1)$$

τ: 流動応力, τ<sub>y</sub>: 2 相合金の降伏応力, G: マトリックスの剛性率, C: 定数, b: マトリックスのパーガースベクトル, f: 粒子の体積率, γ: せん断歪み,  $\bar{D}$ : 粒子の平均直径。EBELING と ASHBY はこのモデルの妥当性を SiO<sub>2</sub> の分散粒子を含む Cu 単結晶を用いて実証した。一方 JONES はこのモデルを多結晶に適用し, かたい分散粒子 Fe<sub>2</sub>Ta を含む α 鉄の多結晶にもこのモデルを適用できることを示した。

本報告では多結晶におけるこのモデルの有効性をさらに検討するために Fe-ThO<sub>2</sub> および Ni-ThO<sub>2</sub> 合金を用いて応力-歪み挙動を調べた。その結果,

- (1) Fe-ThO<sub>2</sub> および Ni-ThO<sub>2</sub> 合金はいずれも放

物線形硬化の関係にしたがい、Fe-Ta合金の場合と類似しているが、この関係からずれる歪み ( $\epsilon^{1/2}$ ) の値が両者で異なっている。すなわち Fe-Ta 合金では放物線形硬化の関係からずれる位置と加工硬化に分散粒子の寄与する限界の値とが一致しているが、Fe-ThO<sub>2</sub>および Ni-ThO<sub>2</sub> 合金の場合はこれらがずれている。

(2) 応力-歪み曲線の直線部分の勾配から求めた定数 C の値は、分散粒子を含んだ bcc 多結晶金属では 0.35~0.45 であり、SFE の高い fcc 金属ではほぼ 0.6 であった。

(3) Fe-Ta および Ni-ThO<sub>2</sub> 合金における定数 C の計算値は粒子の体積率が增加すると減少した。

(4) Fe-ThO<sub>2</sub> 合金における定数 C には温度依存性があり、温度が高くなると C は増加し、その関係は次式で与えられる。

$$C(T) = 0.05 + 0.001 T / K \dots \dots \dots (2)$$

(5) 引張試験中に回復が起こる温度では(1)式は成立しない。  
(宮地博文)

**イットリウムあるいは希土類元素と添加した鉄-クロム合金の 900° から 1200°C における酸化挙動**

(Y. NAKAMURA: Met. Trans., 5 (1974) 4, pp. 909~913)

イットリウムや希土類元素、R.E. を添加すると、高温における Fe 基および Ni 基合金の耐酸化性が改良されることが知られている。本報告は Al を含まない Fe-15%Cr 合金に Y, La および Ce をそれぞれ 0.04, 0.04 および 0.06% 添加した合金の大気中における 900° から 1200°C の温度範囲の酸化挙動を研究したものである。

形状が直径 4mm、厚さ 2mm の試片の酸化に伴う重量増加を 200 min まで熱天秤で測定した。また、直径 10mm、厚さ 5mm の試片を 30 min および 1 hr 酸化し、空冷した試料について酸化皮膜の組織観察および E.P.M.A 観察を行なった。

酸化増量の時間依存性は低い温度範囲および高温でも酸化初期では放物線則にしたがわないが、高温では数十分後にはこの法則に一致するようになる。特徴的なことは、Y あるいは R.E. を添加した合金は添加しない合金と比べると、初期の酸化速度が大きいことである。

酸化皮膜は 2 層となっており、外層は大きなキャピテイのあるヘマタイト、内層はマグネタイトと Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の混合物からなっている。Y および La を添加した合金では、これらの元素が富化している領域が酸化皮膜と合金

部との境界近傍に認められる。この部分は、例えば、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> となつていて考えられる。合金中の Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の周辺部には Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> が Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を核とするように生成している様子がしばしば観察された。このことから、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> が Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の核生成位置となり、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の保護皮膜形成を助長していると推察される。このようにして形成された Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> が保護皮膜として有効であることは、Y あるいは R.E. を添加した合金では、添加しない合金に比べて内層の皮膜の厚さがかなり薄いことからわかる。

(菊池 実)

#### アーク炉における集塵

(J. H. FLUX: Iron Steel Int., 47 (1974) 3, pp. 185~192)

アーク炉の排ガス捕集方法には小型炉に適当なフード方式と大型炉に採用される直接吸引方式および炉天井とダクトの間に隙間を設けた半直接吸引方式がある。直接吸引方式では排ガス体積は小さいが炉内圧調整装置、ガス燃焼室が必要である。半直接吸引方式ではこれらの装置は不要であるが排ガスの体積が増加するので以後の集塵装置を大きくしなければならない。炉から出るヒュームの 95~97% は上記の操置で捕集されるが環境汚染に対する厳しい規制 (英国では 115mg/m<sup>3</sup>) のために、残りのヒュームを屋上換気口からバグフィルターで集めなければならない。集塵には大型炉では一般に乾式電気集塵装置、とくにフッ素を含む排ガスの場合には湿式電気集塵装置が適当で、これより小型の炉ではベンチュリスクラバーやバグフィルターを用いる。乾式電気集塵装置では排ガス温度を 50°C 以下または 250°C 以上、湿度を 12.5~20% とする。湿式電気集塵装置の場合はヒュームを完全に捕えるために帯電粒子の電極間移動速度を 7~9 cm/sec に抑えるのが経験的によい。大型炉への適用例ではコロナ電流は 200mA 程度に制限され、そのために電圧調整器を使い、またヒュームの集積に応じて各段ごとに最適印加電圧をかけられるように電気系統を独立させておくと、洗浄や故障の際にも有利である。ベンチュリスクラバーは圧力損失と、ガス流量の大きい型が適当である。バグフィルターはガス温度の制限が重要であり、最近のシリカファイバー製でも 315°C 以下でなければならない。集めたヒュームは湿式の場合は沈殿槽で沈殿させて分離し、乾式の場合は飛散しないように固める。これらはスラグ成分や tramp element を多く含むので製鋼サイクルでの再利用は望めず、今後問題がある。  
(矢野修也)