

抄 録

— 燃 料 —

コークス用炭とガス炭の混合物のコークス化性

C. Kröger, P. Kaunert und F. Kuthe, Brenn-Chem. 36, 142~151 (1955)

Augste Viktoria のコークス用炭 (脂肪炭) とガス炭および種々の割合に両者を配合したものについてそのコークス化性を実験室試験 (元素, 工業, 組織成分各分析, 乾溜生成物得率および押圧試験) ならびに罐焼コークス (1 罐 100 kg) のマイカム法ドラム強度試験 (DIN 51712, 罐焼コークスは本窯より約 3% 低い) と顕微鏡による組織構造分析によつて研究した。配合割合に対してコークス, ベンゾール, 生成水の各得率は直線的に変るが, タール得率, ガス得熱位および押圧は中だるみの曲線となる。マイカム強度 40mm 指数 (脂肪炭 82, ガス炭 65%) にも加成性がなく, ガス炭を 60% まで配合しても強度は十分 (78%) であるが, これ以上配合すると直線的に急落する。Rose 法によりコークス断面の研磨試料を作つて観察し 1 kg 当りの 10mm 以上の大きさの断片の個数を求めてこれを亀裂度とするとマイカム強度は亀裂度と比例関係を示し亀裂で支配されていることが明らかにされた。またコークスの微細構造を顕微鏡で調べた結果, 気孔壁平均厚みと粗密度 (Dichtigkeit) はガス炭 60% の場合最大であり気孔の平均直径とともに脂肪炭に近い値を示し, いずれも加成性を示さず, しかもマイカム 40mm 指数と同一の傾向を示した。一般的に炭種のちがつた多数の試験例についてこれらの顕微鏡的構造単位の大きさとマイカム強度の関係をみると上述のようなきれいな比例関係にならないが, これは原料炭の組織成分の違いの影響が大きいためである。また強度を実験室用小型ドラムで測定すると脂肪炭 79.0, ガス炭 78.6 でしかもガス炭 60% の場合最低の 75 を示し, マイカム 40mm 指数と全く違つた結果になる。これは小型ドラム強度では耐摩耗性が強くあらわれるため気孔壁厚みが大きな役割を演ずるからで, 気孔壁平均厚みと比例的関係を示すほか, マイカム法摩耗性指数 (<10mm 指数) とともに一致を示すことが明らかにされた。

(吉田雄次)

コークス炉におけるオレフィンとベンゼンの生成

Josef Ewers, Brenn-Chemie, 36, 33~37 (1955)

これまでガスとベンゼンの生産を増すには石炭に油を混じて乾溜する方法がとられて来たが, この方法では反応温度と原料油の滞留時間を撰択出来ないため油の最良の変換が行えない。これに反してコークス炉の集気室 (炉室頂部の空間) の温度は一般に高い芳香族収率を得るに適當であり, こゝへ油を吹き込む場合は油の吹込量を加減し又は不活性ガスを添加して滞留時間を適当に調節出来る。そこで炉団中の 3 炉をドライメンから切り離して別の捕集装置につなぎ, 上昇管と反対側の端の装炭口から乾溜ガスの発生が終つた炉へ鉱油を吹き込み, その分解試験を行つた。油としてはパラフィン性の高い

(H/C の大きい) もの程ベンゼン収率が高いが, こゝでは沸点範囲 209~423 (83%), H/C 比 0.1330 及び 0.1351 の 2 種を用い, また集気室温度は消火車側の第 2 番目及び抽出機側の第 1 番目 2 ヶ所の装炭口で測定した。この結果油の量が多すぎて滞留時間が短かすぎると芳香族化が低くオレフィンが多くなり, その逆では芳香族が炭素と水素に分解することが明らかとなり, 更に最高の芳香族収率を得るための各温度 (620~860°C) に対する最適の油吹込速度を求め, 両者の間に直線関係を得た。これによると最初上記 2 ヶ所の温度が共に 820°C であれば (168×2=) 336l/h の油を吹き込むのがよく, 吹込後 25 分で押出機側の温度は変わらず消火車側が 790°C に下れば (168+131=) 299l/h の油を吹き込むべきである。乾溜時間を延ばさずに適当な芳香族化を行える油の量は 1 炉の集気室当り 400~450l で, これは装炭量の 2.5~2.8 重量%に当る。最大の芳香族収率を得る場合の分解生成物としては鉱油 100kg についてガス 40kg (75m³), ベンゼン 10.3kg, 沸点 180°C 以上の溜分 10.4kg, タール 25kg が得られ損失 (コークス及び生成水) は 14.3kg である。(吉田雄次)

— 製 鉄 —

低温還元法の模型実験 (H. Maetz, H.-J. Engell: Arch. Eisenhüttenw., 25 (1954) 9/10, pp. 397~404)

すでに R. Durrer も指摘しているように, 低シャフト高炉によれば低品位の燃料と粉鉄鉱石とでも, かなりの還元速度をもつて比較的低温で処理できるものである。低シャフト高炉に関する研究を行う国際協会が, 1952年に Lüttich に建設された酸素を用うる低シャフト高炉について報告しているが, 荷の条件が燃料消費量鉄生産量及び鉄組成などに及ぼす影響はとも角として, 炉内の反応過程を調べることは困難であるから, Klöckner-Humboldt-Deutz AG. と協同の下に Max-Planck 鉄鋼研究所で本実験を行つたわけである。

まず横型のシリット電気炉内のシリマナイト管中に, ボートに載せた 2 個の団鉄をセットする。これは Büten 鉄 26.95%, Damm 鉄 12.67%, 無煙炭 (63.6% C) 54.20% 及びバインダーとしてのピッチ 6.18% から成つていて, これを臭素-アルコール法で分析すると, 金属鉄 3.0%, Fe²⁺ 5.7%, Fe³⁺ 91.3% (ただし Fe=100 に換算している) となつている。一方木炭層を加熱しておいて, この中に圧縮空気を通して (CO+CO₂) (ただし 1~2 vol.% 位の H₂ を含む) を作り, シャモット粉の層を経て前記の団鉄上に送り込む。還元温度は 550, 650, 875 及び 1100°C の 4 種類であり, スタートは何時も低シャフト高炉の炉頂温度にあわせて 250°C とし CO/CO₂=75/25 或は 87.5/12.5 のガスによつて還元した後, 上記の所要温度からたゞちに N₂ に切換えて冷却するか, 又はその温度に 2h 保持してから冷却する。

こゝでガス流量は一般に 2l/mn であるが、その影響をみるために 0.5, 2 及び 4l/mn と変えた実験も行った。更に団鉱の粒度は多く 3mm 以下であるが、これよりも荒いものも用いた。前者は 13°C/mn、後者は 19°C/mn 程度の加熱速度に調節し、低シャフト高炉の荷の降下速度に近づけている。このほか、還元ガスを流さないで単に団鉱を加熱したもの、N₂ 中で加熱したものと及び鉱石とコークスとの団鉱を単に加熱したものについても調べている。

かくして、加熱温度に対して金属鉄、Fe²⁺、Fe³⁺ の比率をプロットし、更に排ガスをオルザット法で分析して pCO₂/pCO を求めることによつて、還元進行の模様を研究することができた。これによると、低温度では固体炭素が主要な還元剤であり、Fe²⁺ まで還元されると共に 2CO ⇌ CO₂ + C が同時に平衡している。しかし 850°C 以上になると、気相が還元と与つて Fe が生成され、同時に CO₂ + C ⇌ 2CO が平衡している。この際 H₂ が或る役割を果すようでもあり、全然独立に非可逆熱力学の現象として取扱うこともできるが、この点に関しては結論を与えていない。(松下幸雄)

冶金炉スラッグの粘性の機構 (A. M. Chernyshev, L. M. Tsylev and A. V. Rudneva: Izvest. Akad. Nauk SSSR, Otdel. Tekh. Nauk, (1953) No. 7, 1044)

スラッグの粘性に関し最近 20 年間に主としてソ連に於いて行われた研究結果を総合し、粘性に及ぼす温度及び成分の影響をスラッグの構造論的見地から考察した。更に実際のスラッグに於いて、温度低下にともなう粘性増大はスラッグの結晶化温度とも密接な関係にあり、この点についても検討を加えた。

一般にスラッグの粘性は (a) 珪酸四面体群の大きさ及び (b) 陽イオンと陰イオンの間の相互作用の力の二つの因子に依つて支配されるが、液相線以上の温度に於いてはスラッグの粘性は主として珪酸四面体群の大きさに依つて決定される。後者の因子はスラッグの結晶化温度に大きな影響を持ち、この点を通じてスラッグの粘性に関係する。

例として溶鉱炉スラッグに酸化鉄を約 40% まで加えて行つた場合の粘性の変化を調べた。一般に酸化鉄は溶鉱炉スラッグの粘性及び結晶化温度を著しく低下させる。その中でスラッグの塩基度が小さいもの程酸化鉄添加に依る粘性低下作用が大である。酸化鉄を添加すると O/Si が大きくなり、従つて珪酸イオンの形が小さくなるために粘性が下る。O/Si が 4 以上ではもはや珪酸イオンの形に変化はなく、従つて最初のスラッグの塩基度が大きく、O/Si が 4 に近いもの或いは 4 以上のものでは酸化鉄添加の恩恵を受けることが少なく、それだけ粘性低下は少ないのである。

スラッグの結晶化温度はスラッグ全体としての構成粒子間の結合の強弱に依るものであるが、この場合の個々の成分の影響を示す陽イオンと酸素イオンとの結合の強弱は各成分酸化物の生成熱を夫々の陽イオンの配位数で割つたもので比較し得る。それに依ると、Ca⁺⁺-O⁻ 及び Mg⁺⁺-O⁻ などでは結合力は大きく、Fe⁺⁺-

O⁻ 及び Mn⁺⁺-O⁻ などでは弱い結合を示すのである。従つて FeO や MnO を加えるとスラッグの結晶温度が大きく低下する。

以上の一般論からスラッグの粘性及び結晶化温度に及ぼす影響に関して各酸化物は次のように分類される。

- (1) 液相線以上の温度に於いて粘性を増加させるもの
SiO₂, Al₂O₃, Cr₂O₃
- (2) 液相線以上の温度に於いて粘性を減少させるもの
CaO, MgO, MnO, FeO, Na₂O, K₂O, TiO₂
- (3) 結晶化温度を高くするもの
CaO, MgO, TiO₂
- (4) 結晶化温度を低くするもの
FeO, MnO, Na₂O, K₂O

CaO-SiO₂-Al₂O₃ 系に於いて SiO₂ 及び Al₂O₃ の増加が粘性増大をもたらす理由は明らかであるが、逆に塩基度を高くした場合にも粘性が高くなるのは CaO 増加に依つて結晶化温度が高くなる為である。

次に例えば CaO と MgO、或いは K₂O と Na₂O のように類似酸化物が同一の wt.% に於いてスラッグの粘性に異なる影響を持つのは、それら二つの mol% が異なり、粘性決定の主因をなす O/Si が異なることに依る。MgO はそれと同一 wt.% の CaO よりも 56/40 = 1.4 倍多い O⁻² を珪酸イオンに与えることになりそれだけ余計にスラッグの粘性低下に作用することになる。(森 一美)

メタルスラッグの界面張力と脱硫機構 (P. Kozakévitch, G. Urbain & M. Sage: Rev. Metall., 52 (1955) 2, pp. 161~172)

Derge, Philbrook 及び Goldman によると、Fe-C-S 合金の脱硫初期の段階はメタル/スラッグ界面をとおしての FeS の拡散である。このような分子の動きによつて界面張力が著しく減少し、FeS の吸着によつて拍車を掛けられることであろう。この実験は前回の表面張力測定 (同誌 pp. 139~160) に準じ、高炉スラッグ (CaO/SiO₂ = 1.35) におゝわれた Fe-C(3%)-S 合金の小滴の X 線透過像によつて、脱硫過程を研究している。黒鉛ルツボを 2 部に分け、下部ルツボの底にはめこんだシッター Al₂O₃ カプセルに小滴がのり、Ar で保護しておく。上部ルツボ底には円錐形の穴があり、黒鉛の柄で栓をし、こゝに溶かしたスラッグを適当な時に下に流出させる。100KV の X 線を 30~40 秒露出させて、充分鮮明な写真をとることができた。

これ等をまとめると次のようになる。

- (1) 前報のように S は溶鉄の表面張力 (γ) を著しく下げるが、スラッグの表面張力 (γ') にはほとんど影響がない。
- (2) 1% S での比較的 S の少ないスラッグを 3% C, 0.7% S の金属滴に流しこむと FeS + CaO = CaS + FeO, FeO + C = Fe + CO が引続いて起るのでなく、まずスラッグ中への FeS の移動から始まる。
- (3) この際 2 相は平衡していないわけであるが、dynamic な界面張力の値 (γ'') が 5 dyne/cm⁻¹ をこえることはない。こゝで γ = 620, γ' = 573 として、濡れの係数 F = γ - γ' - γ'' = 42 > 0. となるからスラッグが

メタルを濡らしている。

(4) 攪拌とか流下とかの機械の仕事によつて大きな滴は容易に細かくこわれ、 r'' が低いので2相界面積も大きく脱硫がすすむ。

(5) スラッグにSが移るにつれて r'' が大きくなり滴のSが0.01%になると $r''=798$, $r=1140$ であるから $F=-231<0$ となり、スラッグはもはやメタルを濡らすことがない。

(6) 固体Cがない時は上式による FeO 還元は非常におくれ、ほとんど脱硫されてからゆつくり進む。しかし3% SのようにSの高いスラッグで実験すると、Sの移動がおくれるためにCO生成に伴う泡立ちによつて滴もこわされる。

(7) これらの知識を高炉羽口水準以下のメタル、スラッグの反応に適用し、固体コークス塊表面でスラッグに包まれながらメタル滴が生成されるものと考えておくと、スラッグにまきこまれて混在する金属性の小粒の生因を説明することがきる。(松下幸雄)

— 製 鋼 —

塩基性電弧炉における酸素の推移 (S. Piérard, P. Flament: Revue de Métall., 52 (1955) 1, pp. 5~27

Allard 製鋼工場(ベルギー)で行つた 3.5t の塩基性電弧炉による試験溶解について述べている。第1回の試験は、C 0.2, Si 0.2~0.5, Mn 0.9~1.2% ていどの6溶解、第2回は C 0.25~0.40, Si 0.3, Mn 1% ていどの前者より硬い鋼の6溶解である。まず前者ではスクラップの溶解促進のため数分間ポンベ酸素(6kg/cm²)を吹込み、酸化期末に鋼浴とスラッグの試料を取る。ついで除滓後還元期に移つて3回ほど試料を採取する。後者では、とくに還元期をよく調べるように4回ほどに別けて試料の組を取る。

分析については、[C]は酸素で燃焼させ、SO₂とSO₃を重クロム酸カリで落した後、水分とCO₂を凝縮縮し再びCO₂だけを気化させて定量する。又[O]は真空溶融法又はブロム—醋酸メチール法によるAl₂O₃定量方式によつている。

これらの結果をまとめると次のようになる。

(1) スラッグにコークスを撒布してもOを充分下げることができず、0.010% ていどの析である。

(2) そのコークスが過剰にあれば、かなり高い温度でCa珪酸塩が還元してSiが増す。

(3) CaOは酸性成分を固定するのみで脱酸には与らず、Si, Mn, Oの関係はWentrupによるFe-Mn-Si-O図(FeO-MnO-SiO₂系スラッグと平衡)中にきれいに表わされる。

(4) この系では%Mnがたかく温度の低いほど脱酸に好都合であり、1% ていどMnを含む時は最終のFe-Si添加前に百分の数%ほどのSiを残す方がよい。

(5) 差物の歩留はよく、Fe-Mnの溶解はかんまんであるが、Fe-Siは早く溶けるし発熱である。

(6) 一層完全に脱酸するには、AlとかSi-Alによる。

(7) 塩基性スラッグの下でも溶鉄相は酸性系のよう

に振舞い、鋼浴自体は脱酸できるけれども、スラッグを還元してCaO飽和(2CaO·SiO₂飽和)系に関するOまで下げることにはできない。たとえば酸化性スラッグ下でFe-Mnの投入が都合よく行われるのもこの理由による。

次に第3回の試験溶解は、C 0.2, Si 0.3, Mn 0.9~1.3% ていどの6溶解で、酸化期末からはじめて5回ほど試料の組を取る。これより判つたことは。

(1) すでに確めたように、CaOは酸性の脱酸生成物を固定するだけで、物理化学的な脱酸機能はない。

(2) Siが微量の場合、スラッグが還元性であるほどAl脱酸がよく行われる。

(3) 百分の数%ていどSiの残つている方が脱酸生成物を分離し易い。

(4) これらはZapffeのFe-Al-O図(Al₂O₃系スラッグと平衡)に打点できるが、Fe-Si-Al-O図はできていないので判らない。Alの歩留を調べることはできなかつたが、%Siの少ないFe-Alの方が一層確実である。

次にこの第3回目のAlを含む試料について、抗張試験、Jominyテスト、-60°C~40°C間の衝撃値測定などを行い、窒素をAlNとして固定するのに充分なAlを含み、%Mn/%C \geq 5であれば耐衝撃性を必要とする溶接構造材、鋳鋼部品として安全であることが判つた。(討論がついている)(松下幸雄)

平炉NTM3の自動化の状況 (I. N. Mikhailov: Stal, 1955, 5, 417~425)

Novo-Tagilskii 冶金工場の平炉の自動化の状況を燃焼の自働調整、炉内圧力の自働調整、ガス及び空気蓄熱室間の燃焼産物の自働的分配、変更弁の自働開閉の各項目別に述べ将来改良すべき点を指摘している。この工場の平炉は燃料として高炉ガス及びコークス炉ガスをを用い熔解期及び仕上げ期に鋼t当り8kg程度のタールを併用する。

燃焼調節に関して温度、圧力、流量を同時に調節する複雑な方式と流量と空気の混合比だけを調節する簡単な方式による成績を比較すると、後者の方が信頼性があり操作も簡単で故障が少い。

圧力の調節に関しては烟道の抵抗を少なくするか煙突を高くするかして吸引力に余裕を持たせる事、操作容易な烟道ダンパーを使用する事、調節装置の作働の確実性の向上が必要である。

燃焼産物の自働分配は中間ダンパーによつて行つてゐるがやはり煙突の吸引力の余裕が必要である。

変更弁の開閉は大体うまく行つてゐる。同時にタールのバーナーの切換も行うが、之には栓式のコックより皿型膜式コックがまさつてゐる。

最後に解決を要する問題としてタールの消費計の問題天井温度の測定器の問題がある。(安倍浩二)

二、三の合金鉄の熔融温度範囲の決定 (H. Brendecke u. F. Pawlek, Arch. Eisenhüttenwes. 26 (1955) 125

特殊鋼の生産に用いられる合金鉄は坩堝との反応などのためにその熔融温度範囲が確実に測定されていなかつ

Table 1. 合金鉄の熔融温度範囲

合金鉄	供試材の化学組成%					熔融温度範囲 °C
	C	Si	Cr	Ti	Al	
6~8% C Fe-Cr	7.0	1.5	65.0	—	—	1600~1270
半製品 Fe-Cr	6.5	7.0	62.0	—	—	1550~1390
1% C Fe-Cr	0.9	1.3	68.0	—	—	1550~1370
0.1% C Fe-Gr	0.08	1.3	69.0	—	—	1625
シリクロム	0.1	42.0	37.0	—	—	1407~1385
30% Ti-Fe	0.4	3.2	—	29.5	4.3	1493~1437
40% Ti-Fe	—	4.7	—	39.8	5.3	1500~1440
80% V-Fe Fe-Nb-Ta	81.8% V, 1.4% Al, 0.08% As 65.70% Nb, 6.05% Ta					1710~1685 1675

た。著者は異物の影響を注意深く避けて、フェロクロム、フェロチタン、フェロバナジウム、及びフェロ・ニオブ・タンタルの熔融範囲を調べた。アルミナ坩堝を用い保護ガスとして 99.99% アルゴン気圏中で熱分析によつて測定した。温度測定には 1630°C までは Pt-Pt-Rh (10%) ($\pm 7^\circ$), 1630°C 以上は Pt-Pt-Rh (18%) ($\pm 16^\circ$) を使用した。試料は工業用に生産されたもので平衡状態になつていないが、反復熔融することによつて上部及び下部停止点のはつきり現われるようになった。測定結果を分析値と共に Table 1 に示した。尙測定後の試料の外観及び検鏡観察の所見についても簡単に述べている。

(田中良平)

—鉄鋼の性質・物理冶金—

常温及び高温におけるモリブデン鋼の機械的性質

(S. F. Reiter, W. R. Hibbard Jr.: Journal of Metals, 7 (1955), 655)

焼入及び焼戻を行つた 0~15.9% Mo, 0.001~0.006% C の組成範囲のモリブデン鋼についてロックウェル硬度、抗張力、クリーブ特性の測定を行つた。

各試料を 1150°C で 16 時間水素中で加熱してから水中に焼入れ次に之等を 315~1090°C の温度で水素中で 2 時間時効熱処理を行つてから再び水中に焼入れ、常温でロックウェル A 硬度を測定した。その結果は Fe-Mo 系状態図から期待される通りで、例えば Mo > 8.75% の場合には約 590°C 以上の温度で時効させる場合 ϵ 相の析出による硬化が起り、Mo < 2.06% の場合には γ - α 変態による硬化が認められた。

又 1150°C より焼入れた各試片の応力-歪曲線を常温乃至 980°C の各温度で変形速度 0.09/mn 一定として測定した。抗張力の変化は硬度の場合と同様状態図によつて説明できる傾向を示し、2.06% Mo 附近の組成では焼入硬化により 15.9% Mo 附近の組成では析出硬化による抗張力の増大が認められる。真の応力 σ と真の変形量 ϵ との関係は Hollomon-Lubahn の指数函数式即ち $\sigma = K_1 \epsilon^m$ で示され又 σ と変形速度 $\dot{\epsilon}$ との間には $\sigma = K_2 \dot{\epsilon}^n$ の関係式が成立する。その m 及び n の値とモリブデン含有量との関係を種々の熱処理を行つた場合についてグラフを描き、定性的討論を行つた。又各試片を 650°C で一定荷重のクリーブ破断試験を行つた。初期応力 S と一定量のクリーブを起す時間 t との間には、 $t =$

$K_3 S^{n'}$ の関係が成立し、 n' の Mo% との関係及び n' のクリーブ変形量による変化を求めその定性的討論を行つた。高温部において $\log \sigma$, m , n 等は絶対温度と直線的関係にある。

クリーブ強度と Fe₇Mo₆ 相の析出量との関係を求め、転位論から求められた Fisher-Hart-Pry の式と比較した。(阿部秀夫)

鋼のセメンタイトに及ぼす冷間加工の影響

(D. V. Wilson: Trans A.S.M. 47 (1955) 321~350)

鋼中のセメンタイトに及ぼす冷間加工の影響が、磁気分析と X 線廻折によつて、研究され本稿に報告されている。炭素鋼は塑性変形されると、Fe₃C のキウリー点が増加する。この増加の程度は鋼のマイクロ組織と加えられた変形量に強く依存する。冷間加工した鋼を 200°C ~ 500°C の温度範囲で加熱すると、キウリー点が漸次回復する。磁気の強さと温度との関係から変形を受けない Fe₃C と非常に強く変形を受けた Fe₃C の中間的な炭化物の構造を持つものが存在することが明らかとなつた。Fe₃C のキウリー点の移動は機械的に可逆的であつて、このキウリー点は Fe₃C の弾性歪によつて直接的に影響される。

冷間加工は磁気の僅かな増加の原因となる、そしてこの磁気の増加は 500°C までの温度まで続くのである。この変化の特徴は冷間加工した鋼の Fe₃C の分解の可能性に関係して考えられる。

X 線廻折によると、冷間加工の結果としてフェライトとセメンタイトの間に生ずる繊維応力系は Fe₃C 粒に著しい弾性歪を生じせしめる。これらの繊維応力は機械的性質に重要な影響を及ぼす。(上野 学)

最近の不銹鋼の発達に就て (J. I. Morley: Iron & Steel, vol. 28 (1955), No. 4 No. 5, p.143~146, p.183~188)

最近の不銹鋼は抗張力の高いものが要求され、著者は高抗張力不銹鋼の要求を充たす三つの方法として次のものをあげている。即ち①マルテンサイト変態によるもの、②析出硬化によるもの、③冷間圧延及び引抜によるもの。

①の方法によつたマルテン 448 鋼は 11~13% Cr 鋼を適当に熱処理して耐蝕性、歪、延性等の性質を向上させたもので、高速度航空機に使用され、特に Mo, V, 及び Nb を少量添加したものは低膨脹、耐匍匐鋼として

ジェットエンジンの構造に使用される迄発展したものである。例えば 0.10~0.12 C, 10.5~11.0 Cr, 0.75 Mo 0.15 V, 0.50 Nb の成分のものは 550~600°C の高い温度の使用に耐えている。耐蝕性と熔接性の点では低 C のものが推奨されている。又 0.1% C, 13% Cr 鋼は δ -ferrite が存在し、之によつて 800~500°C の冷却中予備マルテンを生じ焼入性を減少させる傾向があるので時には Cr, C を減少させることによつて δ -ferrite を最小にすることも必要である。尙 δ -ferrite をおさえる間接の効果は別として、C の極く少量の増加はマルテン硬度を増加する。又熔接に際しては硬化層の部分軟化に対して 600°C, 全軟化に対して 750°C に加熱することが望ましいとされている。

②の析出硬化によるものは 17% Cr, 7% Ni 鋼の成分を基礎とするものである。アメリカのステンレス W は 17% Cr, 7% Ni 鋼に Ti と Al を添加したもので 120°C と室温との間でマルテン変態を行い残留 C と N を安定化するための過剰の Ti と Al は 350~500°C の再加熱温度で析出硬化させる能力を授ける。Ti は C と N を安定化するが Al は有効でない。17 Cr, 7 Ni, 0.7 Ti, 0.2 Al の析出硬化鋼の機械的性質は 18/8 ステンレスと異り compression と Tension に対し同じ様な弾性率と歪を持つので航空機設計の見地から魅力ある性質とされている。マルテンの析出硬化への方法には次の三つがあげられている。

(a) 1, 2h 600~800°C に再加熱しカーバイドを析出させ、残留オーステナイトの C を不安定にする方法。

(b) -70°C で 2h サブゼロ冷却を行い附加マルテンを増加させる方法。

(c) 冷間加工により残留オーステナイトを減じ附加マルテンを生ずる方法。

尙、ステンレス W 型 Ti ベアリング鋼は 500°C のピーク温度で焼入しても結晶粒界腐蝕は起きないが 17/7 Al 鋼は 550°C 硬化させても結晶粒界腐蝕を起す。

要するに、この析出硬化鋼が工業的に応用されるためには、その冶金的特性に深い理解を置きその熱処理のコントロールに熱中しなければならぬとすることである。

最後に③の冷間加工による方法であるが、之は高抗張力不銹鋼を用意する最も簡単な方法である。勿論これは新しい発展ではなく、冷間加工された 18/8 (D. T. D. 166 B) は、かなり以前から航空機に使用されて来た。冷間加工の最高程度を表わす降伏点と抗張力の比を単位にとれば三つの鋼に就ては次の如くである。

18/8 Ti.....65t/in²

17/783t/in²

Cr/Mn/Ni/N...89t/in²

結論として以上の高抗張力不銹鋼は何れも将来運輸関係の工業に大いなる期待がかけられている様である。製鋼にたずさわるものには過去 20 年間に考えられていた以上に厳格な成分が要求される様になるであろう。

(谷 昌博)

窒素を含有したオーステナイト系 Cr-Mn-Ni 不銹鋼 (Russell Franks, W. Q. Binder & James Thompson: Trans. A.S.M. 47 (1955) 231~266)

高 Mn 不銹鋼の研究を目標として、N を含有する

Cr-Mn-Ni 不銹鋼の構造を広範囲に亘つて研究した結果が本稿に記載されている。N=0.15%, C≐1%, Cr=12, 14, 15, 16, 17%, Mn=0~22%, Ni=0~14% の範囲の Cr-Mn-Ni 鋼についてオーステナイトの生成に及ぼす Cr, Mn, Ni の影響を求めている。

Cr 含有量を増すと、オーステナイト領域を著しくせばめるが、Ni 量を増加させると、逆にオーステナイト領域を拡くする。15% 以上 Cr を含有する鋼に 8% 以上 Mn を加えると、 δ -フェライト-オーステナイト領域が拡くなる。15% Cr 量は Mn のみの添加でオーステナイト構造になる最大の Cr 含有量である。15% 或は 15% 以上 Cr を含有する鋼において Mn を増加させるとオーステナイトの安定性は増加する。然し、期待した程 Mn によるオーステナイト形成の能力は強くない。N と C は上記範囲の不銹鋼の場合オーステナイト領域を拡げる。この点では N と C は Ni よりも強い元素である。C は N よりも少し拡げる能力が強い。

上記組成の鋼を鑄造状態でオーステナイト構造にするためには、熱間加工状態におけるよりも Ni と N の量を多くする必要がある。 δ -フェライトが沢山存在すると熱間加工性を害するから、鋼の組成を調節して鑄造状態でオーステナイト構造にすべきである。16~17.5% Cr, 3.5~4.5% Ni, 7~9% Mn, 0.06~0.10% C, 0.12~0.18% N, なる組成の鋼は約 1225°C で非常に熱間加工性が良好である。又、この鋼は熱間加工状態及び固溶化処理状態で非常に機械的性質が良好であり、1075°C の固溶化温度は延性と靱性とを与える。この固溶化処理した鋼の機械的性質は Cr-Ni オーステナイト鋼に匹敵する。この Cr-Mn-Ni-N 鋼の加工性は 17 Cr-7 Ni 鋼, 18 Cr-9 Ni 鋼の中間的性質を示す。この鋼は又熔接性が良好であり、熔着金属は常温及び低温にて充分なる靱性を有する。Mn のオーステナイトの安定化に及ぼす影響が低温における切欠脆性の阻止に特に有効である。酸化性溶液やその雰囲気中におけるこの不銹鋼の腐蝕抵抗は 17 Cr-7 Ni 鋼に比肩する。この不銹鋼は、また、0.08% C までは粒間腐蝕に対して他の不銹鋼に比して良好である。(上野 学)

オーステナイト不銹鋼におけるマルテンサイト変態に及ぼす変形加工の影響 (H. C. Fiedler, B. L. Averbach & Morris Cohen: Trans. A.S.M. 47 (1955) 267~290)

4つの高純度の 18 Cr-8 Ni 不銹鋼と市販の 304 ELC 不銹鋼とにおける冷却と加工中におこるマルテンサイト変態について研究した結果が本稿に記載されている。上記高純度の 18-8 不銹鋼の C 量は 0.006% C~0.127% C の範囲のものである。その結果を列挙すると次の如くである。

1) Ms 点は C 量に対して非常に敏感である。0.01% C の増加は Ms 点を約 10°C だけ低下させる。0.127% C と 304 ELC 不銹鋼の Ms 点は -195°C 以下である。

2) C 量が低くなるにつれて、等温変態で形成されるマルテンサイトの量は多くなり、最初の変態速度は速くなる。いづれの場合でも等温変態速度は -195°C で最

も早い。

3) 塑性変形による引張歪によつて生成するマルテンサイト量は、変形温度が低下するにつれ且又変形量が増加するにつれて増加する。

4) 僅かな量の塑性歪は冷却中における変態を刺戟する影響を持つている。この影響は2~4%の伸びをあたえたとき最大である。

5) 大きな伸びをあたえると冷却中の変態は完全に阻止される。即ち機械的に安定化される。C量が減少するにつれて、機械的安定化を得るために、変形量を増加させる必要がある。この安定化の影響はマルテンサイトの生長を阻止する変形したオーステナイトの歪んだ“Sub-grain structure”に帰因するのである(上野 学)

低炭素マルテンサイトの引張と衝撃の性質について
(C. C. Busby, M.F. Hawkes & H.W. Paxton: Trans. A.S.M. 47 (1955) 135~156)

本稿には38種の低炭素のマルテンサイト(0.11~0.28%C)の焼入状態と焼戻状態(100°Cにてすべて焼戻す)における機械的性質について報告されている。機械的性質としては引張強さと衝撃強さとを実験的に求めている。その結果を総括すると次の如くなる。

(1) 塩水に焼入した状態では、0.16~0.28%Cを含有する低炭素鋼は、引張試験の結果では、殆んど延性を有しない。然し0.15%C以下の鋼では焼入状態で可成りの延性を有する。

(2) 100°Cで焼戻すると、すべての機械的性質は向上する。延性の程度は、0.3~0.5%C鋼を焼入焼戻して同じ引張り強さとした場合の延性に比して、可成優秀である。然しながら降伏応力は引張強さ程は良くなる。それで降伏応力と引張強さの比は低くて、約0.70程度である。

(3) 研究した添加量の範囲では合金元素の量と種類は引張り強さには殆んど影響しない。

(4) 焼戻する前に液体窒素中に深冷処理しても引張り強さには殆んど影響しないように思われる。

(5) 0.18%C以上の鋼を油焼入すると、焼入のままでも殆んど延性を有しないが、0.18%C以下の鋼では可成の程度の延性を有する。

(6) 油焼入後100°Cで焼戻すると、すべての機械的性質は良くなる。そしてこの場合延性と、降伏応力と引張強さの比などは塩水焼入の場合に比して僅かに良くなる程度である。

(7) 降伏応力を除外すれば、100°Cで焼戻した0.15~0.28%C鋼の引張強さの性質は、0.505inの直径までの試料では、寸法の大きさには無関係である。然しながら、降伏応力は試料の直径の増加により減少する。

(8) 焼入して100°Cで焼戻した低炭素鋼は、0.3~0.5%C鋼を焼入焼戻して同じ硬度にした時の常温の衝撃強さに比較して、可成り良好であると云える。

(9) 100°Cで焼戻すると少し衝撃強さが上り、そして遷移温度が低下する。

(10) C量が増加すると遷移温度が高くなる傾向がある。

(11) Niは遷移温度を低下させるに有効な元素であ

る。Crは2%まではともかく遷移温度を低下させるが0.8~1.5% Mn 或はそれ以上のMnは著しく遷移温度を高くする。且又或る程度衝撃強さを低下させる。

(12) 研究したこれらの鋼は焼入したまま又は焼入焼戻した状態で歪時効の性質を示す。その量は変形と時効温度の増加と共に増加する。

(13) 歪時効は衝撃強さを低下させて、非常に僅か遷移温度を高める。(上野 学)

脆性破断の試験方法並びにその理論的考察

(T. S. Robertson: Iron & Steel, 28 (1955), No. 5, pp. 161~166)

80年近く前 Nathaniel Barnalyが、ベツセマー鋼材に起る予期せぬ脆性を報告し、その後 Kirk氏がこの欠陥に関する注意を喚起したけれども、遂に長い間顧みられずに来た。一方、1884年以来鋼材の屈曲試験に就いては Tunnerをはじめ Barba, Fremont, Russel等が種々の考案を重ねて来た。

1901年にかの Charpy が振り衝撃試験機を考案し、之と殆んど同じ頃に英国の Izod がやはり振り型の衝撃試験機を考案した。この両者の試験機の根本的な相違は試片の切込の形に在つたが、今日では所謂 Izod notch の厳密な型が Charpy にも使用されている。第一次世界大戦迄はこの二つの試験機で大部分衝撃試験の要求が満足されたが、1920年に Greeves と Moor が脆い材料は切込の形に敏感である事を発見し1928年に Docherty が最初に韌性から脆性へ転移する材料の性質に就ての考え方を導き出したのと前後して、アメリカでは糖密タンクやガス貯蔵器が所謂“低温脆性”のために崩壊する惨事を惹起し、第二次世界大戦中には米国の輸送船(特に油送船)がこの脆性欠陥をもたらししたので、漸く脆性破断に就ての研究は活潑に行われるようになった。併し従来の試験方法では韌性から脆性へ転移する温度範囲を予測することは簡単には出来なかつた。

最近の研究によつて所謂脆性破断の阻止温度と屈曲歪とは試片の品質と厚さによつて異なることが分り、脆性破断の機構を示すに必要なこの停止温度と屈曲歪の関係から破断には二つの機構が可能なが確認された。即ち熱処理条件ではノルマライズしたものが低温脆性の起きる温度が最低で結晶粒度の点では、粗粒のものが細粒のものより臨界強度(Critical strength)が大きいことであつた。1945年に Mott は理論的数式に基いて臨界強度と結晶粒度との間に存在する物理的法則を示した。即ち f_c を臨界強度、 λ を結晶粒度のサイズとする時、 $f_c \lambda^{-1/2} = \text{const.}$ の関係である。更に結晶粒内の脆性強度は温度の上昇と共に増大し、破断の阻止温度に達すると割れの先行する材料にはたわみを生ずること、そして之が起きた時、割れに供給した材料の歪は降伏歪に留まり阻止温度は屈曲歪が著しく増大しても一定に保たれることを説明した。

Mott 氏の考を更にすすめると、破断阻止温度に伴う結晶粒度の減少は降伏歪を増大すると言う結論が得られ之によつて、より小さな結晶粒度はそれだけ低い遷移温度と臨界強度を与える結果になることが説明出来ることになる。臨界遷移温度以下で既知の結晶粒度に就て降伏

強度を試験した結果、温度降下と共に、降伏強度は直線的に上り、結晶粒度は逆に下ることが仮定された。従つて普通軟鋼の場合降伏強度が温度と共に急激に上昇し、細粒鋼の場合は、ゆるやかなカーブを示すことが説明出来るわけである。(谷 昌博)

B.S.A. 法による精密鑄造合金鋼 (Iron & Steel: 28 (1955), No. 4, p. 135~137)

嘗ては鑄造によるミリングカッターなどは思いも及ばなかつたのであるが、1954年遂に B.S.A. 会社がミリングカッターの精密鑄造法を完成した。これは冶金的組織も又機械的性質も高速度鋼に類似したものである。精密鑄造法による利点は製作費の安価なこと(20%減少)、W や Mo の代りに Cr を主なる合金元素として使用出来ること等である。波形の刃を持ったカッターが真直な刃のものと同様に容易に鑄造出来る様になつたことはたしかに大なる魅力である。

鑄造カッターの成功が非常に早かつたので、その着想は直ぐに他の鍛造圧延品をはじめダイス等の一般工業品の精密鑄造に迄拡大され、そして時間と価格の節約がかなり広い分野に亘つて利益となることが出来た。P.A.C. の精密鑄造方式を正しく理解するためには、先づ従来の“鑄物”の組織や成分の制限を一応離れて考える必要がある。

精密鑄造では、どんな工具もダイスも最終の形に最も接近して鑄入することが出来る。只、最終加工の為に僅かの加工代を残すことが必要である。そのため、粗機械加工は全然はぶかれていたので、機械加工2時間とそれに使用される工具とが著しく節減出来るわけである。従つて機械加工の再配置により能率は増加され、熟練仕上工員の集中化による製品の向上が期待される。更に P.A.C. 鑄物は特に Al, Cu 等の圧出ダイスの場合その命数が在来のものよりも遙かによい結果を示している。

鍛造品は其の“流れ”の方向に於ける性質は秀れているがそれに交叉する方向の性質は非常に劣り、特に高温度に於てこの性質は著しい。所が鑄物になるとこの方向性は無く各方向に対して同程度の性質を有するのである。更に P.A.C. 鑄物の重要な特徴は従来の熱処理によつて、要求する機械的性質を与えることが出来ることである。従つてその応用範囲は益々拡張され、ジグ、工具ダイス等に満足な製品を提供し、しかもその製造費には著しい経済的効果をあげている。

斯様に精密鑄造合金鋼は広大な可能性を持ち無制限な応用の分野にあるわけであるがその技術的進歩はこの過程の範囲を更に拡大するであろう。只、一つ実際に使用する場合に決定因子となるものは、設計者と鑄物師との完全な理解と、それに基いて創られる合作の程度である。

設計者が鑄物師の直面する特別な困難を充分理解出来るならば、設計に就ての修正を出来る限り自由に許すことが出来る様になり完全な意味の合作が行われることになる。そうなれば設計者は第1級の製品を確保し、過程全般の発展に一大貢献することが出来るであろう。なお航空機工業へも努力は払はれつつあるが、もしこの分野でも或程度成功を収めれば、その時は更に多くの困難を打

破している時であろう。(谷 昌博)

精密鑄造高温合金の匍匐及び疲労の統計的研究

(G.T. Harris & H.C. Child: Iron & Steel, 28 (1955), No. 6, pp. 252~255)

著者は次の成分を持つ精密鑄造合金(G. 34)一特にタービンブレードとして発展した材料一の匍匐及び疲労性質の統計的研究を扱つた。C 8%, Mn 1.0%, Si 0.5%, Ni 12%, Co 4.5%, Cr 20.0%, V 2.8%, Mo 2.0%, Nb 1.2%, Fe 15%: 試験試料は Havilland 航空会社で製作され、注入温度は 1,500°C, 鑄型の温度は 1,000°C で行われた。何れも機械加工前レントゲン試験を行つた。

匍匐試験は 700°C, 750°C, 800°C, 850°C で行われ熱間疲労試験は匍匐試験と同じ温度で 500r.p.m. で行われた。試験の再現性に就ては 750°C, $\pm 15t/in^2$ で行われた。G. 34 の計算された匍匐性質の統計的 parameter を次表に示す。[750°C, 15t/in²] に於て

Parameter	Mean	No. of observations	Standard Dev.	Standard error of mean
Log fracture time, hr	2.585	46	0.236	0.038
Log time for 2% creep strain, hr. Log min.	2.858	44	0.239	0.036
creep rate $\times 10^3$ per hr.	0.812	45	0.280	0.042
Elongation %	6.95	40	2.69	0.42

以上の試験の結果、全体の 98% は完全に均一な材料の平均結果にあることが示されている。

又、Larson と Miller の匍匐条件下では $T(C + \log t) = P$ が成立する。ここで T は絶対温度 °K, t は破壊時間で hr, C は常数で通常 20, P は parameter [一定歪 S に関して一定]

$\log S$ と $T(20 + \log t)$ 間の関係を研究した結果、二つの変数間には相関係数 r が存在し $r = 0.983$ なることが分つた。従つて $T(20 + \log t) \times 10^{-3} = 33.76 - 6.17 \log S$ に於て、 $S = 15t/in^2$ の時、 $T(20 + \log t) = 23.01 \times 10^{-3}$ なる関係が得られた。

Larson と Miller の技術を種々の歪と温度に適用すると、裂開強度 (rupture strength) のバラツキの min. が決定される。鑄物 (G. 34) の条件は高温の方がバラツキが少いことが実験された。

疲労性質の試験は $750^\circ C \pm 15t/in^2$ で実施され、総計 23 回行われた結果、破壊強度の逆対数は耐久強度に比例することが考えられた。

次に歪 S と破壊強度の逆対数の関係式は次の様に計算された。

$\log R = 17.16 - 0.65 S$, ここに R は破壊強度の逆数, S は $\pm 15t/in^2$ の時, $\log R = 7.41$ に等しい値を与える。

耐久限度に於て G. 34 鑄物の強度のバラツキは 29%, 鑄物の不均一によるバラツキは略 $\pm \sqrt{29^2 - 18^2} = \pm 22\%$ であつた。

Wöhler 方式による疲労試験は延性な材料より比較的

脆性のものが大きなバラツキを示した。

最後に G.34 は $42t/in^2$ の平均最高歪と 2% の最低延びを有することを示している。(谷 昌博)

鑄鉄のチル性質を支配する因子

(W. J. Williams: Metallurgia, 51 (1955), No. 308, June, pp. 273~279)

鑄鉄のチル性質は化学成分のみならず、装入材の品質、熔解条件、熔解温度、鑄込温度等の因子によつて支配されることは周知のことではあるが、之等は調節が困難なので結局に於て、チルテストは単なるガイドではあるが定量的な規準としては、之以外には見当らないので最終テストとして現場では利用されているのである。

著者は、英国鑄物研究所に於て T. C. 3.2%, Si 0.9%, Mn 0.35%, S 0.10%, P < 0.1% の成分の鑄鉄を使用し、このチルテストによりチル生成に及ぼす諸因子の研究を行つた。その結果は次に示す如きものである。

(1) 溶解温度を夫々 1350°C, 1380°C, 1410°C, 1440°C, 1470°C, 1500°C とし、夫々の場合の鑄込温度を 1320°C としてチルテストを行つた結果 1350°C~1440°C 迄はその深度を漸増し 1470°C, 1500°C で著しい増加が見られた。

(2) 1500°C に過熱せるものを 1320°C に鑄込んだものと、1500°C で過熱後 1350°C に冷却し 15mn 間保持して 1320°C に鑄込んだものとチルテストの結果は同じ深度を示した。

(3) 1350°C, 1420°C, 1500°C の各段階に過熱し 1320°C に鑄込んだチルテストの結果と之等の試料を夫々同じ温度に加熱した後、Fe-Si (80%) 5% で inoculate して 1320°C に鑄込んだチルテストの結果とを比較した所、チル深度は過熱温度に比例して減少したの

みで inoculation によつても過熱の影響は除去されなかつた。

(4) 黒鉛により inoculation を行つると、1390°C に加熱せる場合も 1500°C に過熱せる場合も、チルテストの結果では、過熱温度の影響は一様に消失した。

(5) 鑄込温度を夫々 1420°C, 1390°C, 1360°C, 1330°C, 1330°C, 1270°C としてチルテストを行つた所一般の熱現象の期待に反し、チル深度は鑄込温度の減少に伴つて減じた。之は凝固温度迄の冷却中、熔鉄内に起る化学的、物理的变化によるものと思われる。

(6) 120lb と 20lb の取鍋を使用し、夫々熔鉄を受けてから 1300°C 迄冷却してチルテストを行い、再び同じ取鍋に夫々同温度の同じ湯を受けて 1300°C 迄冷却チルテストを行つた所、期待に反し、120lb 取鍋の場合にはチル深度に影響なく、20lb 取鍋の場合に変化があつた。

(7) 同じ熔解の湯を金型と砂型に鑄造して得た白鑄鉄と灰鑄鉄を夫々再熔解して同じ熔解温度と鑄込温度でチルテストを行つた所、白鑄鉄の方がチル深度が深く、灰鑄鉄の方が黒鉛化能力が大であつた。

(8) 鑄鉄中の酸素は硫化マンガンの介在物の型で存在し、1400°C 以下の加熱では角型の介在物を示し、1400°C 以上に過熱されたものは伸された錨型を示した。又、鑄込直前に Al, Fe-Si, Ca-Si 等で inoculation を施せるものは小さな粒状介在物となつた。

(9) Al, Fe-Si, Ca-Si の少量添加は脱酸効果により黒鉛化効果を来し、チルテストの結果は何れも深度を増している。勿論之等の大量添加はチル深度を減ずる。

(谷 昌博)

追加訂正

“鋼中に含有される非金属介在物に関する熱力学的研究 (I) —その1”

30年10月号 1087頁 左下 11行 目標記論文第3節「Ⅱ. 熔鋼および鋼材中に生成する窒化物について」の項において「 Si_3N_4 はいまだ確認されていない」と記したがこれが鋼中に生成することがほぼ確認されていることがその後判明した(下記文献参照)ので追加訂正する。(盛)

W. C. Leslie, K. G. Carroll and R. M. Fisher; J. Metals 4 (1952) Feb. p.p. 204/206.