

抄 録

一耐火物—

製鋼用取鍋中の耐火物の消耗

(F. SAVIOLI: Trans. Brit. Ceram. Soc., 61 (1962) 6, p. 343~357)

取鍋の内張りには各種のレンガが用いられるが気孔率、通気率、密度、破壊強さ、耐火性、熱衝撃抵抗などの正確な値を知り使用することが必要でこれには実際の製鋼所において実験する方が良い。ここでは次の3種のレンガ①25% Al_2O_3 含有耐火物、②42~44% 含有、③珪酸質ランミングミックスを用い内張りの寿命についてなされた実験について述べている。

(1) 25%アルミナ含有耐火レンガの場合

下記のようなレンガが200t 平炉の取鍋につけられた。

乾燥圧縮レンガの平均性質A

化 学 成 分	SiO_2	68.87%
	$\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2$	25.92%
	Fe_2O_3	1.78
	CaO	0.61
	Na_2O	0.71
	K_2O	2.00
耐 火 度(°C)		1635
冷間破壊強さ (kg/cm²)		470
見掛気孔率%		15
通 気 率		0.28
荷重軟化温度(°C) (0.6%収縮)		1310

レンガの燃焼の程度により4種類に分けられ完全に混合され内張りされた。低炭素鋼の8回操業後それぞれの層から違った位置の9つの試料合計36個が集められた。

レンガの残りの厚さと気孔率には何の相関関係もなかった。スラッグと長く反応している2, 3番目の層は最も強く侵食され、炉が開けられた時鋼がつき当る所は平均より大きな消耗をしていた。また、スラッグはレンガ内に侵食していなかつた。これから取鍋レンガの消耗には取鍋における位置や鋼鉄製の型が大きな影響を与えることが分った。

(2) 40~44%アルミナ含有耐火レンガの場合

取鍋は35t で次の3種中の最も良い物を選ぶようラテン方格試験で行なわれた。取鍋を3つの扇形に分けそれぞれのレンガを内張りし使用後、それぞれの所より6個のレンガが無作為にどられ残りの厚さが測られた。品種BがC, Dより良い結果を示した。消耗は主にクラックをうけた層が落ちることによる。

(3) 硅酸質ランミングミックスの場合

塩基性ベッセマー製鋼所の30t の取鍋において天然のものと人工のものと2つが使用された。品種Eの方がより長い寿命を示した。気孔率は人工物が21.6%の連続孔を持ち天然のそれは26.1%であった。X線回折の研究より天然ミックスの消耗が大部分侵食によるものであり最初のミックスのあまり荒くない粒子が鉄中の非金属物介在の増加の原因になると思われる。人工ミックス

(2)

品種	B	C	D
化学成分	SiO_2	51.6	49.2
	$\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2$	44.2	43.7
	Fe_2O_3	2.2	3.9
	$n \cdot d$	2.0	3.2
耐火度(°C)		1730~1755	1730~1755
冷間破壊強さ (kg/cm²)	570	680	400
見掛け気孔率	15.1	18.2	15.6
荷重軟化温度(°C)	1495	1440	1410

(3)

化 学 成 分	品種E	F
SiO_2	84.5	87.9
$\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2$	12.3	8.1
Fe_2O_3	1.25	1.85
MgO	0.35	0.30
CaO	—	—
$\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$	1.60	1.85
燃焼損失 (%)	3.82	3.13
耐火度 (°C)	1515	1585~1605
鉱物組成	高石英質で少量の (X線回折データより)カオリンを含む	Eよりも多量 に石英を含む

のそれは前のより荒いが消耗は表面溶解によつて起つてゐる。

(4) 結論

取鍋耐火物の性質を研究するための最良の方法は取鍋で実際に操業してみることである。3種の消耗が取鍋内張りにみられ表面溶解侵食を伴う侵入溶解、亀裂などである。操業状態は取鍋内張りの消耗には変化を与える主要因と考えられる。

(沖川伸司)

硬焼耐火性ドロマイドの水和試験

(D. H. HUBBLE, W. J. LACKEY: Amer. Ceram. Soc. Bull., 41 (1962) 7, p. 442~446)

炉壁や炉底の材料として粒状硬焼耐火性ドロマイドが広く使われる。焼成ドロマイドは MgO , CaO などから成り普通焼結を促進させるため酸化鉄が添加される。ドロマイドは CaO のために水和作用に敏感であるが酸化鉄はドロマイド表面上にフェライト層を作る傾向があり水和作用を減少させる。焼成ドロマイドの水和作用は粗粒子の局部的分解からドロマイドの微粉末の生成に終るのである。この研究ではドロマイドの水和作用が蒸気湿度箱内で測定された。商業用焼成ドロマイドがテスト用に、また水和時間、温度、湿度の影響を評価するために使われた。新しい水和テストはドロマイドの粒の大きさ、カサ比重、熱処理の水和への影響を研究するために用いられた。

物質と実験方法

蒸気湿度箱は調節計により $\pm 2^\circ\text{F}$, $\pm 3\%$ の相対湿度に保たれ 100% までの湿度と 180°F までの温度がえられる。焼成ドロマイドの 500g の試料が取られ Rotor の上に 20mn 分間振るわれ、-35メッシュのものがすすぐられた。+35メッシュの採取分から4等分された 100g

の試料を箱内の $95 \times 20\text{mm}$ の皿の上に置かれた。水和後試料は 220°F (105°C) から 230°F (110°C) で乾燥され 20mn Rotor で振るわれ、 -35 メッシュの量を決めこれを水和作用の測定値とした。水和され篩わけられた試料は $2200^\circ\text{F} \pm 20^\circ\text{F}$ で 3h 加熱し、灼熱減量を求め、これを水和作用のもう一つの測定値とした。篩径、真の比重はそれぞれ ASTM C 92~46 と C 137~47 で測定され水銀置換で粒のカサ比重を求めた。

14種のドロマイトについての試験結果はつぎのとおりである。

水和作用における時間、温度、相対湿度の影響

-35 mesh 物質の増加として示される水和作用は時間、温度、相対湿度の増加と共に増加していく。

水和作用試験の再現性

上記試料の3回にわたる試験結果の差は小さい。また3つの実験室でえられた結果は満足すべき一致をみた。

水和試験結果を長時間貯蔵との相互関係

長時間貯蔵下で得られた水和作用結果と 85% 相対湿度、 160°F 24h 、定湿度箱で得られた水和結果は貯蔵時間が長くなるにつれ相関係数は 1 に近づいていく。

粒の大きさ、熱処理の水和作用における結果

粒の大きさが小さくなるにつれ、表面積が大きくなり焼成中酸化鉄によって完全にドロマイト粒がおおわれないので幾つか焼成ドロマイトの水和作用は増加する。また、焼成ドロマイトの水和作用における熱処理の時間の影響は、時間が増す程水和作用は起りにくくなる。

[討論] 焼成ドロマイトの水和速度はそれがうけた熱処理、添加された酸化鉄の量、その粒の大きさ、微粒子の数により影響され、水和作用は物理的化学的性質(表面積、カサ比重、化学組成など)に相互関係はない。水和試験は化学的成分が一定である生ドロマイトの焼成の均一性について迅速に品質検査ができる。(沖川伸司)

キャスタブル耐火物の熱伝導率

(E. RUH and A. L. RENKEY: J. Amer. Ceram. Soc., 46 (1963) 2, p. 89~92)

キャスタブル耐火物としては、粘土質、特殊粘土質、超強力粘土質、 2200°F 断熱質、 2600°F 断熱質・ 3300°F 断熱質、アルミニン酸石灰で結合させた粒状アルミナ、高アルミナ質、クロム質、など市販されているものがあり、測定した平均温度は 200° から 2000°F である。

キャスタブル耐火物の熱伝導率は、ASTM C 201~47 の改良法による装置によつた。

キャスタブル耐火物の熱伝導率は、試料の熱履歴その他によつて非常に異なる。 230°F で 16h 乾燥した試料の熱伝導率は試料中に含まれる水分のため始め大きいが、加熱されるに従つて水分が減少し、熱伝導率も小さくなる。然しほらミックボンドの発生、発展につれて熱伝導率は再び大きくなる。冷却過程中には熱伝導率は小さくなる。 230°F で乾燥した試料の測定結果は表の通りである。

キャスタブル耐 火物の材質	比重 (pcf)	平均温度 (°F)	熱伝導率 (Btu hr ⁻¹ ft ⁻² °F ⁻¹ in)
3300°F 断熱質	93	285	12.5
		988	5.9
		1713	5.4

2800°F 断熱質	96	289	6.0
		878	4.0
		1710	3.5
2200°F 断熱質	57	259	3.1
		924	1.9
		1165	1.9
2200°F 断熱質 (低 鉄 分)	52	255	2.2
		822	1.9
		1080	2.1
2200°F 断熱質	39	252	1.7
		939	1.3
断熱質、超強力	79	257	2.9
		964	2.4
粘 土 質	133	1243	2.5
		302	10.3
		1067	6.8
		1820	6.6
粘土質、超強力	124	305	5.3
		1041	4.4
		1794	5.1
高アルミナ質	135	292	8.9
		1003	5.3
		1796	5.9
粒状アルミナ (ア ルミニン酸石灰で結 合したもの)	157	274	21.2
		1074	8.5
		1865	8.4
ク ロ ム 質	168	278	9.2
		1091	5.8
		1852	6.5

(宗宮重行)

一製 鋼

オーストラリヤ B.H.P 製鉄所でのリムド鋼製造作業
(MARTIN RAMSAY et alii: Open Hearth Proc.
(1962) p. 302~305)

Broken Hill Proprietary 会社の New Castle 製鋼所は、140万t の年産能力を持つ。主な製品は $0.03\% \text{C}$ の ingot iron から $1.5\% \text{C}$ のヤスリ鋼にわたる炭素鋼である。150t 平炉を 14 基備えているが、その中 1 基は 224t の LD 転炉を設置するためにとりこわされた。

リムド鋼製造法は次のように行なわれる。

溶銑配合率は通常 55% であるがその上限下限は $33\sim 75\%$ である。溶銑成分は Si 1.00% , S 0.04% , Mn 1.00% , P 0.120% である。

受銑後 $3\sim 3.5\text{h}$ で炭素量を分析し温度を測定する。これは出鋼まで 30mn 間隔で引つき行われる。S は出鋼までに 0.024 以下となるように石灰が加えられ、滓塙基度は 2.4 とする。スラグ調製には肉眼判定と viscosimeter が使われる。滓基度は philbrook の方法に近い方法がとられる。また出鋼前のスラグ中の FeO が測定される。鋼浴温度は Pt-PtRh の熱電対を用いるが、温度は鍋付 (skull) がつかない程度を目標としている。

出鋼に際してはワイヤミル、パテンライジング炉からの純粋なミルスケールが鍋内に投入される。その成分は、 $\text{Fe}_3\text{O}_4 98.8\%$, Mn 0.60% , S 0.020% , P 0.033% , $\text{SiO}_2 0.18\%$, $\text{Al}_2\text{O}_3 0.08\%$ で出鋼前 FeO に対応して投入量を変える。 $(\text{C}=0.10\sim 0.15\%)$

$\text{C} < 0.08\%$ ではスケールの投入は行なわれない。

鍋ノズルはインチの径を有し、 5.5t の鋼塊を $55\sim 68$ 秒で注入終了する。

最終スラグ中 FeO	t 当りオンス
10	28
12	23
14	17
16	11
18	6
20	0

鋳型は、直接高炉銑製でサイズは 23×19.5 インチが標準であるが別に 22×27 インチの鋳型もありコーナーの R は 2 インチである。鋳型は 8~10 h の休憩が可能であるが使用前に 150°F 以下となるように散水されることもある。リムド鋼にはタールもピッチも塗布されない。

12 インチの高さのスプラッシュカンが使用され通常アルミニウムでリミングアクションが調節されるが、リミングアクションが弱くて膨脹して来る場合は、法人流に O_2 を吹きつける。また NaF も使われる。約 15mn 間のリミングアクションの後 $1/2$ インチ厚さの鉄板が頭部に置かれ散水される。40mn 後にはその板は取除かれ、注入後 2 h 注入ピットに置かれたのち型抜きされ、3 h の均熱後 1120°C で分塊圧延される。(河野拓夫)

DH 脱ガス、合金法による鋼の品質向上

(C. D. PREVSCH et alii: Open Hearth Pro., (1962) p. 306~326)

米国 Crucible Steel 社の 165 t DH 脱ガス装置を使って行なわれた数百溶解の試験結果について述べてある。

原理および設備についての記述はよく知られているので省略する。

脱酸剤歩留

Si の歩留は全ヒートについて 100% であった。Mn の歩留ロスは 0.04% で Cr のロスは蒸発する分も含めて取るに足らないものであった。Al の使用は grain size の調節用であるが、従来法の $1/2 \sim 1/3$ の使用量で充分であった。

Flake

大型合金鍛造品は水素に起因すると思われる flake 痕の発生が多かつたが、これが解決され、短時間焼鉄が可能となつた。特に AISI 4145, 4340 において効果は大きかつた。

圧延歩留 向上したが統計的には明らかでない。

Magnaflux 不良発生頻度グラフで見ると明らかに向上している。

清浄度 ASTM 法で明らかに向上している。特に B タイプの減少が著しい。

ガス含有量 N の減少は目立たない。O の減少は明らかで 55.90% が除去されている。水素の除去は言うまでもなく顕著で平均 4.8 ppm のものが 1.8 ppm に下つている。

介在物電解抽出 平均 0.006% の介在物で通常鋼に比べ B, C, D, タイプの介在物が約 $1/2$ に減少している。介在物を X 線、ペトログラフ、スペクトログラフ化學分析などで調べた所 $\text{SiO}_2, \text{Al}_2\text{O}_3$ が殆んどであつた。(河野拓夫)

溶融 Fe-Cr-Ni 合金中の窒素溶解度

(J. C. HUMBERT and J. F. ELLIOTT: Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng., 218(1961) 6, p. 1076~1088)

溶融純鉄、クローム、ニッケル、および Fe-Ni, Fe-Cr, Ni-Cr, Fe-Ni-Cr 系合金中の窒素の溶解度を SIEVERTS 法により $1500^{\circ}\text{C} \sim 1800^{\circ}\text{C}$ の範囲において測定し、活量係数、溶解熱などを求めた。実験誤差の主なる原因として、1. 温度の測定、2. ガス容積の測定、3. 高温容積の決定、4. 試料および雰囲気の不純の 4 つを上げ、それらについて検討を加え、これを考慮に入れて実験を行なつた。得られた結果は大略次の通りである。純成分中の窒素の溶解度は 1600°C 1 気圧で次の通りである。Fe: 0.0438 ± 0.0007 wt%, Cr: 6.5 wt% (過冷融体), Ni: 0.001 ± 0.001 wt%, Fe-Cr, Ni-Cr Fe-Ni の二元素および Fe-Ni-Cr の三元素についての実験結果は、組成と溶解度との関係をグラフによつて示した。窒素は 57% Cr まではすべての合金について実験誤差の範囲内で SIEVERTS の法則が成立するが、61% Cr 以上では成立しない。純鉄中の溶解度の温度係数は $7.7 \times 10^{-6} / ^{\circ}\text{C}$ である。Ni については溶解度が極めて小さいため温度の影響は認められない。純鉄中の窒素の溶解熱は $\Delta H_1^{\circ} = 1,200 \pm 400 \text{ cal/g-atm}$ 、自由エネルギー変化は、 $\Delta F_1^{\circ} = 1,200 + 5.56T \pm 200 \text{ cal/g-atm}$ である。Cr については Varit Hoff の関係式から一定窒素量で次のように求められた。 $\Delta H_1^{\circ}(\text{Pure Cr}) = -26,000 \pm 4,000 \text{ cal/g-atm}$ 。Fe-Ni, Fe-Cr の二元系について従来の結果と比較を行なつた。

鉄ニッケル系

15% Ni までの組成における窒素の溶解度はひきづいて行なわれた PEHLKE & ELLIOTT の結果と一致している。サンプリング法による Schenck, Frohberg および Graf の結果は著者の曲線より約 $0.004 \sim 0.001\%$ 低い。斎藤の結果は Schenck らの結果と著者の結果の中間に位する。

鉄クローム系

結果は PEHLKE & ELLIOTT の結果と良く一致する。0~20% Cr までは、すべての実験者の結果は一般によく一致する。約 50% Cr までにおいては Kootz の曲線と一致しているが、WENTRUP & REIF の値はやや低い。

測定結果から活量係数、相互作用係数を計算により求めた。各元素と窒素との相互作用係数を表に示した。

1600°C における Fe-Cr-Ni 系の相互作用係数

Solvent	$e_N^{(\text{N})}$	$e_N^{(\text{Fe})}$	$e_N^{(\text{Cr})}$	$e_N^{(\text{Ni})}$
Fe	0.0	—	-0.045	0.011
Cr	0.10	-0.003(?)	—	-0.010(?)
Ni	0.0(?)	-0.015	-0.13	—

(小泉秀雄)

溶融鉄合金中の窒素溶解度. 1 热力学

(R. D. PEHLKE and J. F. ELLIOTT: Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng., 218(1961) 6, p. 1088~1101)

溶融純鉄中の窒素の溶解度を測定し、圧力および温度

の関数として求めた結果、1気圧までの圧力範囲において Sieverts の法則が成立すること、溶解度の温度係数は $8 \times 10^{-6} \text{%/}^{\circ}\text{C}$ であることを得た。各種の二元系鉄合金中の窒素の溶解度を測定し、それらの元素と窒素との相互作用係数を求めた。測定方法は各元素の性質に応じて SIEVERTS 法およびサンプリング法を用いた。SIEVERTS 法における実験方法は HUMBERT and ELLIOTT の用いたものとほぼ同様である。溶解試料は約 100 g で高純度のアルミナるつぼを使用した。温度の測定は光高温計を用いて行ない、純鉄の融点を 1536°C として補正を行なつた。反応室に導かれるガスの容積は、補正したビューレットを恒温に保持して測定した。系内の圧力は水銀マノメーターを使用して測定し、測定値を大気圧に換算した。SIEVERTS 法においては融体成分の蒸発、凝縮による困難がさけられない。この傾向は Cu, Mn などに著しく、特に Mn の場合は最も大きい。この影響を防止するため、真空中に保持する時間を極度に短縮し、さらに、排気は一度試料を凝固させて行ない、窒素を導入した後、再び溶解した。かかる方法をとることにより蒸発および凝縮による困難はほとんど完全に防止された。

Fe-C, Fe-O 系においては、るつぼとの反応があるためサンプリング法を使用した。Fe-C 系では Al_2O_3 るつぼと炭素との反応があるため MgO るつぼを用いた。Fe-O 系においては 0.07% O 以上で $\text{FeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 化合物を作る。この系の実験における酸素ポテンシャルは水素一水蒸気混合ガスを用いて得た。

Fe-N 系における実験結果は大略次の通りである。 1600°C , 1 atm における溶解度: $0.0451 \pm 0.0006 \text{ wt. \%, Sieverts の法則は } 0.045\% \text{ N すなわち } 1 \text{ atm } \text{N}_2$ まで成立する。従つて $e_N^{(N)} = e_N^{(N)} = 0$ である。

$\% \text{N} = KV \sqrt{p_{\text{N}_2}}$ における $K = 0.0451$ から標準自由エネルギー変化は、 $\Delta F_1^{\circ}(1600^{\circ}\text{C}, 1 \text{ atm}) = 11,550 \pm 60 \text{ cal/g-atm}$ 。溶解度の温度係数は $8 \times 10^{-6} \text{ N}/^{\circ}\text{C}$ である。Varit Hoff の関係式 $\log K_1 = \Delta H^{\circ}/4 + 5.761 + \text{const.}$ により $1536^{\circ}\text{C} \sim 1775^{\circ}\text{C}$ において $\Delta H = 860 \pm 400 \text{ cal/g-atm}$ が求められる。従つて前記の自由エネルギーの関係は次の如くなる。 $\Delta F_1^{\circ} = 860 \pm 5.71 T \pm 100 \text{ cal/g-atm}$ 。

合金元素と窒素との相互作用係数を次に示す。なお Sieverts の法則は実験されたすべての合金についても成立する。

合金元素	$e_N^{(j)}$	合金元素	$e_N^{(j)}$
Al	0.0025	O	0.05
C	0.25	Si	0.047
Cb	-0.067	Sn	0.007
Co	0.011	Ta	-0.034
Cr	-0.045	V	-0.010
Cu	0.009	W	-0.002
Mn	-0.02		
Mo	-0.011		
Ni	0.010		

(小泉秀雄)

溶融鉄合金中の水素の溶解度

(MARTIN WEINSTEIN and JOHN F. ELLIOTT:
Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met. & Pet.

Eng., 227 (1963) 2, p. 382~393)

Sieverts 法により溶融純鉄および各種二元系溶融鉄合金中の水素の溶解度を測定した。反応管は水素溶解度の測定に適するよう特別な配慮をしたもので、その hot volume は約 60cc である。坩堝は溶融アルミニナ質のものを用いた。試料純鉄および坩堝は 1400°C で 28 h 水素気流中で加熱してから実験に使用した。

実験結果は次の通りである。純鉄系: 1atm H_2 , 1592°C における溶解度の値の平均値は 24.47 ppm で標準偏差は 0.24 ppm である。 1592°C における溶解度の水素圧による変化を $\text{cc}(\text{S.T.P.})/100 \text{ g 鉄} \times (P_{\text{H}_2})^{1/2} - \text{atm}^{1/2}$ との関係で図示した。結果は Sieverts の法則に従う。1atm H_2 における溶解度の温度係数について、従来発表されている諸家のデータと本実験の結果を総合すると $\partial H/\partial T$ は $1535 \sim 1820^{\circ}\text{C}$ の範囲で $3.085 \text{ ppm}/100^{\circ}\text{C}$ となる。この結果から 1600°C における水素溶解の標準自由エネルギー変化は $\Delta F^{\circ}(\text{ppm}) = -11,950 \pm 110 \text{ cal/g atm}$ と計算される。また 1600°C , 1atm H_2 における溶解度は 24.72 ppm である。

二元素: 各種の合金元素を含んだ二元素鉄合金についても 1atm H_2 , 1592°C の条件で測定を行ない、結果は各元素についてその wt% と水素溶解度との関係を図示し、 $\log f_{\text{H}}^{(j)}$ と合金元素量との関係式を附記した。相互作用助係数 $e_{\text{H}}^{(j)} = \partial \log f_{\text{H}} / \partial [\% j]$ および相互作用母係数 $\epsilon_{\text{H}}^{(j)} = \partial \ln f_{\text{H}} / \partial X$ の値を他の研究者の測定結果とともに表示したが、本実験の $e_{\text{H}}^{(j)}$ の値を示すと次の通りである。

合金元素	A1	B	C
$e_{\text{H}}^{(j)}$	+0.013	+0.050	+0.060
Cb	Co	Cr	
-0.0023	+0.0018	-0.0022	
Cu	Ge	Mn	
+0.0005	+0.010	-0.0014	
Mo	Ni	P	
-	(-0.000)	+0.011	
S	Si	Sn	Ta Ti
+0.008	-	+0.0053	-

(小泉秀雄)

溶融 Fe-Si-C 合金中のケイ素の活量

JOHN CHIPMAN and ROBERT BASCHWITZ: Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng., 227 (1963) 2, p. 473~478)

無限希薄状態における溶鉄中ケイ素の Raoult 基準活量係数 γ_{Si}^0 の値は、溶鉄と固体 SiO_2 との平衡反応から求め得ることが従来諸家により発表されている。その計算は SiO_2 の生成熱など種々な物理化学的性質を用いて行なう証で、この SiO_2 の生成熱の値が従来のものとなり異なる値が求められており、したがつて γ_{Si}^0 の再計算が必要とされ、この計算を行なうことおよび溶融鉄-銀間のケイ素の分配を実際に測定することにより Fe-Si-C 系融体の γ_{Si} を求めることがこの報告の目的である。

γ_{Si}^0 について、 $\text{Si}(l)+\text{O}_2(g)=\text{SiO}_2(\text{crist})$, $\text{O}_2(g)=2\text{O}$, $\text{Si}(l)=\text{Si}(\%)$ などの反応に対する $\Delta^\circ F$ が実測値あるいは他の反応式の値から計算により求めることができ、これらと $[\% \text{Si}] \times [\% \text{O}]^2$ に対する実測値を用いて計算された $\log \gamma_{\text{Si}}^0$ の値は1420, 1530, 1600°Cでそれぞれ-3.25, -3.02, -2.90である。

次にFe-Si-C系の γ_{Si} については主に炭素飽和の融体と溶銀との間のケイ素の分配を大気中またはアルゴン雰囲気中で測定した。銀中のケイ素の活量係数 $\gamma_{\text{Si}}^{\text{Ag}}$ はHagerの計算値を使用した。1420°Cおよび1530°Cにおける測定結果を用いて計算により得られた値を $\log \gamma_{\text{Si}}$ と $N_{\text{Si}+\text{C}}$ との関係で図示した結果は高ケイ素領域においては従来の結果とよく一致しているが、低ケイ素高炭素領域ではやや異っている。炭素が存在しないFe-Si系についても測定を行なつており、 γ_{Si} の値が求められ、

$\log \gamma_{\text{Si}} = \log \gamma'_{\text{Si}} + \log \gamma''_{\text{Si}}$ なる関係から $\log \gamma''_{\text{Si}}$ を求めて N_c との関係を図示した。ケイ素の活量におよぼす炭素の影響は平均するとケイ素とほぼ同じであるが、 $N_{\text{Si}}=0.26$ または $N_c=0.12$ までの組成ではやや小さい。鉄とケイ素の混合熱 \bar{L}_{Si} の値を用い、 $d \ln \gamma_{\text{Si}} / dT = -\bar{L}_{\text{Si}} / RT^2$ なる関係式からFe-Si系の γ_{Si} の1600°Cに対する値を計算して求め、これを図示した。低濃度における勾配から相互作用母係数 $e_{\text{Si}}^{\text{Si}}=13$ を得た。

(小泉秀雄)

溶融ケイ酸塩中への水蒸気の溶解度におよぼす塩基度の影響 (J. M. Uys and T. B. King: Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng., 227 (1963) 2, p. 492~500)

題目に示すことについて次のような方法によつて実験を行なつた。恒温槽により一定温度に保持された水蒸気飽和器にキャリアーガスを通じて、一定水蒸気分圧を有する混合ガスをつくる。この混合ガスと試料融体を平衡させた後、水中、水銀中またはヘリウムガス中に急冷して水素分析を行ない、その値から水蒸気量を換算して求めた。実験は大部分、水蒸気分圧146mmHgと一定の条件で、また坩堝は容量10ccの白金坩堝を使用した。

得られた結果は大略次の通りで、各系について水蒸気量ppmと塩基性成分モル%との関係を図示した。 $\text{CaO}-\text{SiO}_2$ 系(1400°C): この系については測定の範囲が限られているが、WALSH et alの結果と同様、 CaO の増加にともない水蒸気溶解度はわずかに増大する結果を得た。 $\text{CaO}-\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ 系(1300°C, 1400°C): ほぼ一定 Li_2O 量において測定し、 $(\text{Li}_2\text{O}+\text{CaO})$ 量を横軸にとって示した。オルソミリケート組成までは塩基度の影響をほとんど受けないが、それ以上では溶解度は急増する。この系については塩基性側と酸性側においてそれぞれ一つの組成をとつて、水蒸気分圧を変化させて測定を行ない、その影響を検討した。これにより塩基性側と酸性側の水蒸気溶解度の差が大きいことを確認でき、また塩基性融体に対しても酸性と同様にSievertsの法則が成立することが認められた。 $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ 系: 結果は $\text{CaO}-\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ 系とほぼ同様である。また温度を1405~1652°Cの範囲で変えて測定したが、その影響はほと

んど認められなかつた。 $\text{ZnO}-\text{SiO}_2$ 系(1523~1652°C): ZnO 量の増加にともない溶解度はわずかに減少する。 $\text{FeO}-\text{SiO}_2$ 系(1400°C): アームコ鉄の坩堝を用いて測定し、オルソシリケートまでは溶解度は減少するが、それ以上ではわずかに増大する結果を得た。その他に $\text{CoO}-\text{SiO}_2$ 系に対する測定もある。以上の結果から水蒸気の溶解度は塩基成分の金属イオン-酸素イオン間の引力に基づくことが考えられ、Paulingによる $I=2Z^+/a^2$ の値と水蒸気溶解度との関係を表示した。ここで Z^+ は金属イオンの原子価、 a は金属イオンと酸素イオンの核間隔である。温度の影響について水蒸気量ppmと $10^4/T$ との関係を示した。(小泉秀雄)

金属-スラグ平衡への質量作用の法則の適用

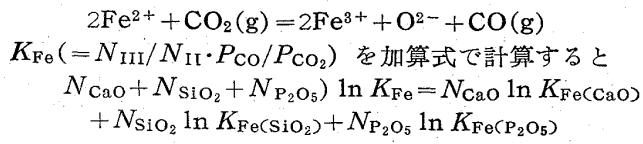
(H. FLOOD and J. M. TOGURI: Trans. Met. Soc. Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng., 227 (1963) 2, p. 525~529)

金属-スラグ平衡に質量作用の法則を適用する際に、2つの方法、すなわち酸化物交換反応、イオン交換反応を用いた方法が多くの研究者によって採用されている。金属-スラグ平衡に質量作用の法則を適用する最も合理的な方法に関するこれらの意見の対立は、理論化学冶金の取扱いや理解において、根本的に重要である。従つて、著者達は1例として溶鉄-スラグ間の鉄、マンガンの分配を考え、2つの方法を整理している。

1) 酸化物交換反応: 普通のスラグ組成において、 Mn の分配平衡を計算するために、スラグ組成による酸化物の活量係数の変化を知ることは必要であり、これまでに種々の価値ある研究がなされているが、スラグはフッ化物や硫化物のように種々の酸化物を含んでいためこれが最も簡単な熱力学的解析かどうかは疑わしい。すなわち、酸性酸化物をもつ溶液における塩基性酸化物の活量係数は酸-塩基の比の複雑な関数であり、また、実際のスラグ組成が酸化物よりも、むしろオルソ、メタ珪酸塩のような溶融塩に相当する場合には酸化物成分で分配平衡を論ずることはむつかしい。

2) イオン交換反応: 最初Herasymenkoによつて提案された溶鉄中の金属原子とスラグ中のイオン間の交換反応と考えられた。これは更に、FloodとMuanによつて定量的な取扱いに発展し、後にFloodとGrjothemによって鉄-スラグ平衡に適用された。 n_0 モルの酸化物と n_{SiO_2} モルのオルソ珪酸塩からなるスラグの $\text{Fe}-\text{Mn}$ 平衡 $\text{Fe} + \text{Mn}_{(\text{O},\text{SiO}_4)} = \text{Fe}_{(\text{O},\text{SiO}_4)} + \text{Mn}$ は、混合したアニオン中の活量係数の比 $\ln \gamma_{\text{FeX}} / \gamma_{\text{MnX}}$ が、純粋な O^{2-} と SiO_4^{4-} 系におけるそれの平均であると仮定すると、 $\ln K$ の加算式 $\ln K_{(\text{O},\text{SiO}_4)} = N_0 \ln K_0 +$

$N'_{\text{SiO}_4} \ln K_{\text{SiO}_4}$ であらわされる。これはかなりよい第一近似で、Bromide-Chlonde系でも満足した結果が得られているし、FloodとGrjothemによつて溶鉄中のSとPとの分配平衡にも適用されている。更にアルカリ、アルカリ塩化物中の $\text{Ti}_{(\text{m})}-\text{Ti}^{\text{II}}-\text{Ti}^{\text{III}}$ の塩化物に適用したが、チタン塩化物が、最少成分混合したときだけ成功している。更に、TurkdoganとBillは $\ln K$ の加算式を用いて、 $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$ などを含むスラグの $\text{Fe}^{\text{II}}-\text{Fe}^{\text{III}}-\text{O}$ の平衡を計算しようと試みた。



(1)式は P_2O_5 を含まない $\text{CaO}-\text{SiO}_2$ を含むスラグにはよくあてはまる。従つて次のように書くとよく理解できる。すなわち $2\text{FeO} + 1/2\text{O}_2 = 2\text{FeO}_{1.5}$ この平衡は、 $\text{FeO}, \text{FeO}_{1.5}, \text{CaO}, \text{SiO}_2, \text{P}_2\text{O}_5$ などの溶融状態で成り立ち $\text{Fe} (\text{SiO}_2, \text{CaO}, \text{P}_2\text{O}_5)$ の混合は、 $\text{FeO} (\text{CaO})$ など成分に分解し、 $\text{FeO}_{1.5}\text{CaO}$ 成分は $\text{FeO}_{1.5} (\text{CaO}, \text{SiO}_2, \text{P}_2\text{O}_5)$ 相に混合する。この場合次の条件が必要である。

1. $[(\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5)\text{FeO}]$ 系の混合の自由エネルギーは、 $[(\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5)\text{FeO}_{1.5}]$ 系と同じである。が、この場合、強酸と強塩基との反応がある。従つてその時の ΔG は酸化物反応の ΔG よりも大きいかも知れない。この条件は $\text{Fe}-\text{酸化物}$ のきわめて希薄な範囲でだけあてはまる。2. スラグの $\gamma_{\text{FeO}}/\gamma_{\text{FeO}_{1.5}}$ の比は次式の適当な成分系から計算できる。 $\ln(\gamma_{\text{FeO}}/\gamma_{\text{FeO}_{1.5}})_{\text{slag}} = N_{\text{CaO}} \ln(\gamma_{\text{FeO}}/\gamma_{\text{FeO}_{1.5}})_{\text{CaO}} + N_{\text{SiO}_2} \ln(\gamma_{\text{FeO}}/\gamma_{\text{FeO}_{1.5}})_{\text{SiO}_2} + \dots$ FeO は Fe_2O_3 よりもかなり塩基性の強い酸化物であるので、 $\gamma_{\text{FeO}}/\gamma_{\text{FeO}_{1.5}}$ の比は、 $\text{CaO}, \text{SiO}_2, \text{P}_2\text{O}_5$ 系で本質的に異なるので第2の仮定は疑わしい。これらの欠点があるにも拘らず Turkdogan and Bill の計算は、重要な問題を解決する方向を示す興味ある研究である。

附 錄

3) イオン交換平衡の方法を用いて三元イオン系および多元イオン系の活量の推定

前に概観した研究を多元イオン系の活量にも適用することができる。その一例として、 A^+ , B^+ の cation の存在の下に次の平衡 $\text{S}_2\text{O}_7^{2-} = \text{SiO}_4^{2-} + \text{SO}_3(\text{g})$ をあげて説明しているし、同様に混合した Cation の Surrounding から Silicate, Borate, Halide 系での酸塩基と錯塩をつくる平衡で SiO_2 の活量を、 $\text{MgCl}_2-\text{KCl}-\text{NaCl}$ 系の MgCl_2 の活量にも応用できると説明している。

(井上博文)

一 性 質

亜鉛メッキ鋼板の諸性質（その1）

(E. P. BEACHUM: Blast Furn. & Steel Plant, 51 (1963) 3, p. 210~221)

亜鉛メッキ方法として最も古いものは、焼鈍後の鋼板を酸洗いし、熱亜鉛浴に浸漬する方法で、メッキ層は比較的不均一で生産速度も遅かつた。その後、冷圧、焼鈍スキンパスしたコイルを連続酸洗、フラックス処理し、 850°F の亜鉛浴を 3~20 秒で通過させる方法および、冷圧鋼板を連続的に酸化炉、還元炉を通して焼準または焼鈍し、フラックスを用いない亜鉛浴に浸漬する方法が、開発された。亜鉛メッキ後に種々の後処理を行なう方法、電気メッキ方法なども実用化されている。メッキ層の厚さ、合金層の厚さなどは熱浴温度、不純物量、冷却方法、熱処理などにより影響され、これらはまたメッキ層付着力にも関係する。耐食性はメッキ厚さ、表面で

の反応性により影響を受けるので、メッキ層の均一性、メッキ後の焼鈍、磷酸塩処理などが検討されている。溶接は不可能ではないが、注意が必要である。

機械的性質、時効現象などは製造方法による影響が大きい。結晶粒度、成分と機械的性質、熱間圧延組織、冷間圧下率、焼鈍方法と結晶粒度の関係などが明かにされている。焼入時効、歪時効は連続焼鈍亜鉛メッキ鋼板で顕著であり、C, N の影響、焼鈍方法、矯正方法などの影響が認められている。

亜鉛メッキ鋼板は用途により種々の方法で加工されるので、加工性に対する色々の試験方法が検討されている。曲げの場合、内面に圧縮、中央では中抜がり、外面では引張が作用し、中心では非常に大きな変形が必要である。深絞時には伸延性 (stretchability) と方向性が問題となるが、これらに関係する性質が製造方法により大きく変化し、各種の試験すべてに対し最良の成績を与えるものはない。加工に応じた試験を行なう必要がある。

亜鉛メッキ鋼板の韌性に対しては組織、冷圧率、焼鈍温度、冷却方法が影響する。冷間圧延により強度が上昇し、設計上有利で、軽量形鋼はこの一例である。

亜鉛メッキ鋼板はストレインマークeringが出易い。これは降伏点伸に関係し、結晶粒度、C, N の影響、小径ロールによる矯正、スキンロールの効果などが知られている。

(河合重徳)

— 物理冶金 —

珪素鋼板の立方体方位の生成に関する研究

(V. P. VARLAKOV and V. M. ROMASHOV: The Physics of Metals and Metallography, 13 (1962) 5, p. 34~37)

珪素鋼板の立方体方位を持つ集合組織の生成の機構を研究した。熱間圧延した厚み 2.5mm の平炉溶解の 3% 硅素鋼を 3 回圧延、3 回焼鈍して、各段階における集合組織を極点図によつて決定した。

第1回冷間圧延は 76% であり、集合組織は通常の冷間圧延のものである。これを乾燥水素中で $1100^\circ\text{C} \times 4\text{ h}$ 烧鈍するとゴス方位の鋭い集合組織となつた。

第2回冷間圧延は 67% であり、集合組織の主方位は (111)[112] である。これを乾燥水素中で $850^\circ\text{C} \times 4\text{ h}$ 烧鈍すると (120)[001] (強) から (110)[001] (弱) に至る分散方位を持つ集合組織となつた。

第3回冷間圧延は 50% と 75% の2種であり、最終厚みは前者では 0.1mm 後者では 0.05mm である。集合組織の主方位は (111)[112] であり、他に (111)[011] を含む。これを $800^\circ\text{C} \times 3\text{ min}$ 烧鈍すると (110)[001] (強) から (100)[001] (弱) に至る分散方位を持つ集合組織となる。0.05mm の板の方が 0.1mm の板よりも (100)[001] 成分が強い。これを 10^{-2} mmHg の真空中で $1150^\circ\text{C} \times 4\text{ h}$ 烧鈍すると二次再結晶によつて、(100)[001] 方位を持つ粗大粒が発達した。0.05mm の板では全体積の約 90% が粗大粒となり、0.1mm の板では 40~50% であつた。

この結果から、立方体方位を持つ集合組織はゴス方位を持つ集合組織を 2 回圧延、2 回焼鈍することによつて作り得ることが明らかとなつた。

このとき立方体方位の成分は中間焼鈍後の(210)[001]成分に由来し、最終の真空焼鈍中にゴス方位のマトリックスを食つて二次再結晶粒として成長するのである。

(伊藤邦夫)

鉄の降伏点の温度依存性

(N. BROWN & R. A. EKVALL: *Acta Met.*, 10 (1962) 11, p. 1101~1107)

現在高融点 B.C.C 金属の降伏点の温度依存性が顕著である原因に関して一致した見解はない。基本的には次のような4つの異なる考えがある。(1) 不純物、(2) Peierls-Nabarro 力、(3) 熱的活性による交叉すべり(4) ジョグ。

この実験では Peierls-Nabarro 力の温度依存性を転位の最初の移動が認められる応力を測定するより直接的方法を用い、更に転位が固着されないような状態の高純度鉄を用いて不純物の影響を調べた。

実際には高感度伸長計によつて不純物量 0.0014 と 0.012% の多結晶体鉄について 90°~300°K の温度範囲で弾性限、比例限を測定した。

弾性限 σ_E は温度にはよらないが、純度による。無負荷から σ_E は完全に弾性的であり、 σ_E で刃状転位が非弾性的に動き始める。比例限は温度と不純物量に依存するが、不純物量が少なくなると共に温度依存性の減ることから極純鉄は高感度伸長計で測定した時、比例限の温度依存性がないと考えられる。比例限 σ_A でラセン転位が動き出す。ラセン転位は不純物と強い相互作用があるので、不純物が存在する時にのみ温度によつて σ_A が変化する。すなわち不純物の存在しない場合、鉄中の転位を動かす応力は温度に依存しないと結論でき、これより鉄中では、温度依存性のある Peierls-Nabarro 力が律速機構と考えられない。

降伏点を巨視的に測定した場合、顕著な温度依存性が認められるのは、比例限と巨視的降伏点の範囲での加工硬化度と関連していることがわかつた。またこの範囲での加工硬化度は温度が低くなると共に著しく増加する。この範囲ではラセン転位は交叉すべりを行ない、加工硬化が起る。高温では交叉すべりが容易に起り(内部応力場を解消して)加工硬化度は減る。低温では交叉すべりは起りにくく、加工硬化度が大きい。従つて不純物が完全にない場合、熱的活性化された交叉すべりによつて巨視的な降伏点の温度依存性が支配されるのであると結論される。

(松尾宗次)

軟鋼溶接金属の降伏強度を支配する顕微鏡組織的要素

(J. M. WHEATLY and R. G. BAKER: *British Welding J.*, 10 (1963) 1, p. 23~28)

さきの報告で、軟钢板上におかれた溶接金属組織の、カーボンレプリカによる電子顕微鏡的観察から、溶接のままの溶接金属が、同一成分の鍛鋼に比し、降伏点および降伏比の高い理由を、鉱晶粒が微細であることによつて説明した。

溶接金属は溶接のままで、フェライト粒が微細で、その粒界には炭化物や残留オーステナイトが現われ、これを再加熱すればオーステナイトは分解して粒界に更に炭化物を析出する。溶接金属の場合は 700°C, 5h の再加熱でも降伏点は殆んど低下しない。その原因是粒界炭

化物によつて、フェライトの再結晶と成長が妨げられるためであるとの結論を得ている。しかし強度の高いのはレプリカの写真には現われない安定した Sub-Structure の存在によるとも考えられるので、本報告では、溶接金属から箔をつくり、直接電子顕微鏡による観察を試みた。

径 2.1mm の被覆溶接棒を用いて、軟钢板上に単層ビードを置き、それから 2×2×1/25 in の試料をとり電解加工機で約 1mm にした後、電解研磨装置により仕上げて箔をつくりた。

溶接のまま、650°C, 5h 加熱、700°C, 5h 加熱および母材の試料から、直接透過写真およびカーボンレプリカによる写真を 10,000~80,000 倍で撮影した。掲載された12葉の写真是いずれも鮮明に、転移の状態、Sub-Structure および残留オーステナイトの存在と変遷を示している。

直接透過による溶接のままの写真をみると、細長いフェライト粒内には、転移密度の高い Sub-Structure が認められ、またレプリカではこれは現われなかつたが、顕著な残留オーステナイトが認められた。

溶接棒の太さを径 2.1mm の代りに径 5.9mm とした場合は、前記フェライト粒の幅は広くなり、転移密度も幾分低くなり、その硬さは前者は 270DPN であるに比し後者は 210DPN と、転移密度に關係する値を示している。

溶接金属を 650°C, 5h 再加熱しても、フェライトの再結晶もフェライト内の転移密度にも変化が認められなかつた。また 700°C, 5h の再加熱でもなお著しい変化が起らなかつた。しかしレプリカの写真によると、650°C 5h で粒界に炭化物の析出が認められた。

すなわち溶接金属の降伏強度などを高めるのは、微細結晶粒と、フェライト中の高転移密度によるもので、これは共析温度以下で 5h 以内の加熱では、降伏強度にあまり影響しない。またこれら再加熱中の組織の安定性は粒界に存在する炭化物が、再結晶と成長を妨げるためであると結論している。

(石崎敬三)

鋼の熱影響部顕微鏡組織と水素脆化の關係

(F. WATKINSON et alii: *British Welding J.*, 10 (1963) 2, p. 54~62)

溶接に際しての母材熱影響部の水素脆化は重要な問題である。この報告では成分の異なる14種の軟鋼および低合金鋼について、特別な小型引張り試験片(中央部両側に切欠きを付したものも含む)を製作し、アルゴンならびに H₂ガス中で 950°C, 30mn 加熱した後アルゴン吹きつけによる焼入れを行なつた。この場合の冷却速度は、板厚 1 in の場合の CTS 試験とほぼ同じである。

引張り試験における歪速度は極めて小さく 0.1in/mn または 0.25in/mn であつた。

引張り試験後、これらの試験片について、拡散性水素および残留水素ならびに顕微鏡組織を調べ、つぎのことがわかつた。

(1) 低速引張り試験は種々の鋼の水素脆化感受性を比較するのに有効である。

(2) 実験の範囲内では、一般に水素脆化感受性は、その顕微鏡的組織に關係する。すなわち

a) マルテンサイトは、水素脆化感受性が極めて大き

い。

b) ベイナイトを含むものは、完全マルテンサイトのものより感受性が低い。

c) 完全ベイナイトおよび他のマルテンサイトを含まない組織は両試験(切欠きあり、切欠きなし)とも強度上にあまり影響しない。

d) 中炭素低合金鋼は、かなりの双晶を含むマルテンサイトを形成し、著しい脆化を示すが、低炭素低合金鋼のマルテンサイトは、ワレ感受性が低く、組織中には双晶はない。

(3) En 27 鋼(0.34C, 0.29Si, 0.66Mn, 0.88Cr, 3.23Ni, 0.34Mo)の場合についていえば、水素脆化による強度の低下は顕著であつたが、試験片を放置(30°C)してその全水素量が2ml/100g以下になると強度の回復がはじまることがわかつた。

(4) 中炭素低合金鋼または、他の双晶、マルテンサイトを含む組織の場合は、熱影響部のワレの問題は低水素系溶接棒だけに頼ることができない。大気温度まで冷却する前にマルテンサイトをなくさなければならない。

(5) 低炭素低合金鋼の場合は、残留応力の大きさにもよるが多少水素が存在してもかまわない場合がある。この場合は低水素系溶接棒は有効である。(石崎敬三)

一そ の 他

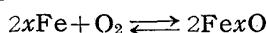
酸化モリブデンの生成自由エネルギーについて

(ROBERT A. RAPP: Trans. Met. Soc. Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng., 227 (1963) 2, p. 371~374)

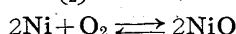
これまでに発表されている2酸化モリブデンの標準生成自由エネルギー $\Delta F^{\circ}_{\text{MoO}_2}$ の値が926°Cから1068°Cの範囲で約700calだけCalorimetricによつて求めた値とCO/CO₂平衡測定からの値と異なる。本研究は、この差異を解決するために行なわれたもので、それによつてMo+MoO₂2相の混合を高温でGalvanic cellを応用するために酸素分圧既知の電極として確立するためである。電解質としてZr_{0.85}Ca_{0.15}O_{1.85}を用いた。この電解質は、本実験における酸素分圧と高温では、イオン伝導という説と、かなり低い酸素分圧では電子伝導が著しいという説とがある。イオン伝導のもとでは電解質Zr_{0.85}Ca_{0.15}O_{1.85}を用いたGalvanic cellの起電力Eは次式で示される。

$$\mu_{\text{O}_2'} - \mu_{\text{O}_2''} = 4EF$$

$\mu_{\text{O}_2'}$ と $\mu_{\text{O}_2''}$ はそれぞれアノード、カソードの酸素の化学ポテンシャルである。2相混合Fe+FeO, Ni+NiOの酸素の化学ポテンシャルは既知であり、その各々が基準電極として用いられ、次のChipmanの式を用いた。

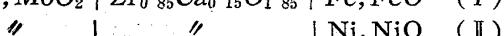
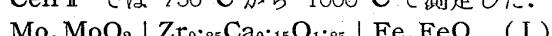


$$\Delta F^{\circ}_{(2)} = -126,400 + 31.2T \pm 200\text{cal}$$



$$\Delta F^{\circ}_{(3)} = -112,000 + 40.6T \pm 200\text{cal}$$

本実験では、Cell Iのポテンシャルは750°Cから1050°CでCell IIでは750°Cから1000°Cで測定した。



Fe, FeO | " | Ni, NiO (III)

MoO₂の標準分子自由エネルギーを求めるこの実験の妥当性をE(II)-E(I)の差がE(III)に等しいことから確認したが、KUIKKOLA and WAGNERの値と誤差の範囲内でよく一致する。また、 $\Delta F^{\circ}_{\text{MoO}_2}(\text{I})$ と $\Delta F^{\circ}_{\text{MoO}_2}(\text{II})$ の値は非常によく一致し、本実験の $\Delta F^{\circ}_{\text{MoO}_2}$ に比しCalorimetricのそれの方がより低い値であるが、GLEISER and CHIPMANのそれときわめてよく一致し、次式であらわされる。

$$\Delta F^{\circ}_{\text{MoO}_2} = -137,500 + 40.0T \text{ (°K)}$$

また、電池IIは長時間一定温度(950°C 1h, 800°C 12h)で維持された後、連続的に電圧降下が起つた。従つて1050°Cでの平衡電池のポテンシャルの測定は不可能であった。それは多分、電解質/電極の界面に酸素イオンが移動できない薄い層が形成されると思われるZr_{0.85}Ca_{0.15}O_{1.85}の酸素イオンの輸率は1に等しいが、電極の酸素ポテンシャルが低い場合には、きわめて僅かながら、電子伝導が関与してくる。電解質と電池電圧における電子伝導度に従つて、酸素イオンはアノードからカソードへopen回路の状態で運ばれる。電極Mo+MoO₂がかなり低い酸素ポテンシャルをあらわし、電池電圧がかなり高い(~285mV)電池IIではMoと平衡することができないMoO₂の薄い層が形成されるのかも知れない。未知の電極よりも、ポテンシャルの近い基準電極を選定することにより、次の利点がある。

a) Open回路のものとでは、酸素イオンは電解質を通して殆んど僅かしか運ばれない。b) 不活性ガスの流れを調節して、両側の反応を最小にPo₂することが可能である。c) 若じ酸素イオンの輸率が1よりも小さい(非常に低いPo₂)ならば、低い電池電圧の方が、高い電池電圧よりも未知の電極に対して、より真に近い熱力学的なMo₂を生ぜしめることになる。(井上博文)

CaO-ZnO-Al₂O₃-SiO₂4成分系の3面について

(E. R. SEGNIT: J. Amer. Ceram. Soc. 45(1962) 12, p. 600)

CaO-ZnO-Al₂O₃-SiO₂系内の8wt%Al₂O₃, 10wt%Al₂O₃, 15wt%Al₂O₃を含む3面の相平衡と、上記4成分系の不变点について、普通の急冷法によつて研究した。

Starting materialsとしては試薬のCaCO₃, ZnO, Al₂O₃と酸で洗滌した粉碎石英を使用した。熱電対の温度検定は、K₂SO₄(1069°C), Li₂SiO₃(1202°C), CaMgSi₂O₆(1395°C)の融点で実施するが、標準熱電対と比較して決定した。

この系の最低溶融点は1030±5°Cで組成は、18.5%CaO, 22.5%ZnO, 8.2%Al₂O₃, 50.8%SiO₂であり、共存する相は、tridymite, willemite(Zn₂SiO₄), melillite(Ca₂(Zn, Al)(Si, Al)₂O₇), anorthite(CaAl₂Si₂O₈), 液相, 気相である。不变点として6点あり、A: 1030°C CaO 18.5%, ZnO 22.5%, Al₂O₃ 8.2%, SiO₂ 50.8%. B: 1055°C, CaO 22.5%, ZnO 12.5%, Al₂O₃ 10.3%, SiO₂ 55.5%. C: 1105°C, CaO 12.5% ZnO 24.0%, Al₂O₃ 12.3%, SiO₂ 51.5%. D: 1105°C, CaO 18.0%, ZnO 29.8%, Al₂O₃ 10.3%, SiO₂

42.0%. E: 1215°C, CaO 18.3%, ZnO 47.5%, Al₂O₃ 4.7%, SiO₂ 29.5%. F: 1285°C, CaO 36.0% ZnO 29.0%, Al₂O₃ 10.8%, SiO₂ 25.0%.

である。相平衡結果の Pb, Zn などの製錬工業、窯業、地質学への応用について論じた。
(宗宮重行)

(参考文献 1134 ページよりつづく)

溶接学会誌 32 (1963) 6

高張力鋼の溶接熱影響部におよぼす冷却途中の加工の影響(第1報). 金沢正午, 他…495

防蝕技術 12 (1963) 6

マルテンサイト系ならびにフェライト系ステンレス鋼の硫化物腐食割れについて(その1). 篠田一暉, 他…272

潤滑 8 (1963) 3

モーメント荷重に対する軸受の剛性. 沢本毅, 他…158

ころがり接触における軸受鋼のフレッチング(3). 青木三策, 他…165

分析化学 12 (1963) 6

ケイ光X線分析法によるステンレス鋼の炉前分析. 杉本正勝…539

日本機械学会誌 66 (1963) 534

ホットストリップミルにおける連続圧延の理論とその応用. 今井一郎…938

—研究機関誌—

金属材料技術研究所研究報告 6 (1963) 1

2H-Super および 2H-Ultra 鋼の溶接用 SH-CCT.

図. 稲垣道夫, 他…32

17-10P ステンレス鋼の高温強度におよぼす熱処理の影響. 山崎道夫…69

金属材料技術研究所研究報告 6 (1963) 2

真空溶解した軸受鋼について. 中島宏興, 他…77

準安定オーステナイト域における塑性加工が13クロム鋼の耐食性におよぼす影響について. 細井祐三…83. クロム・ニッケルステンレス鋼の耐食性におよぼす成分および組織の影響. 中川龍一, 他…89

低マンガンステンレス鋼の諸性質の研究. 渡辺敏, 他…95

N-155 合金の高温特性におよぼすマンガンの影響について. 依田連平, 他…102

—会社刊行誌—

日立評論 45 (1963) 6

ふん囲気調節式連続焼鈍炉により熱処理した高力可鍛鉄の機械的性質. 正本進二郎, 他…989

日立マレブル(黒心可鍛鉄)特集

正誤表

- 「鉄と鋼」第49年(1963)第6号掲載 英国鉄鋼視察団記事 954ページ
写真: 「東洋鋼板下松工場見学中のB班一行」とあるのは、「日本製鋼所室蘭製作所見学中のA班一行」と訂正いたします。
- 「鉄と鋼」第49年(1963)第7号掲載 特別講演(西郷吉郎) 1023ページ中下記のごとく訂正いたします。
 - 文中左段上から9行目
誤) 1959年に最初の1基が建設されているが, これが光製鉄所の.....
正) 1960年に3基建設されているが, その中1基が光製鉄所の.....
 - 第4表「世界の大型スラブ用連続鋳造設備一覧」

	国名	設置工場名	稼働開始	型式	鋼種	ストラップ数	最大鋳造寸法(mm)	炉	取鍋	切断搬出
(誤)	日本	八幡製鐵(株) 光製作所	1959	Rossi	ステンレス鋼	1	1250×150	50t E F	ストッパー式	垂直切断
(正)	日本	八幡製鐵(株) 光製鐵所	1960	Rossi	ステンレス鋼	1	1250×100	50t E F	ストッパー式	垂直切断