

抄

録

—原 料—

コークス工場におけるコークス水分の測定と管理について (T. E. REIM, D. H. KYLIN, and J. F. PERKO: Blast Furn. Steel Pl., (1969) 6, p. 465~471)

高炉操業において装入原料の品質向上に伴い、コークスの水分変動が炉況に影響することが重要視されるようになり、近時高炉側で水分を測定し装入コークス量を管理しているが、コークス工場でその変動の原因を知ることが必要と考え一連の実験を行なった。水分測定には中性子水分計を用い篩分け後のベルト上で 3/4" 以上のコークス 1 炉分を連続測定しその平均値を用いたが、比較試験で $\pm 1.0\%$ の精度を確認した。

水分変動を与える諸要因としては、消火車へのコークスの積み方、消火時間、消火用水温度、ワークでの放置時間、消火塔内での消火車の受水位置、消火水の化学成分、雰囲気温度、湿分、風向、コークスの寸法、気孔率、温度をとりそのおのおのについて影響を調べた。コークスの積み方では通常 16.5% の水分が、片側に多く積むと 8.3% に、消火用水温度 10°F の上昇により 1% 減少、消火位置の ± 1 フィートのずれで 0.6% の減少、ワークの置時間では最初の 8 min 間で 2%, 20 min 間で 4% の減少、消火時間 2 sec 間の延長で 1% の増加などの影響を認めた。その他の要因については不明ないし引続き調査中である。以上の結果により水分管理方法として積み方の変動は消火車速度を自動制御することにより、また撒水量は時間より水量を制御することにより、また消火水温度は蒸気吹込みにより調整することを計画し、水分計から撒水量を自動制御すること、およびベルトコンベヤー上の熱コークス検出装置による制御も考えられる。さらに消火方法として分割法を試験し通常 11.4% の水分を 8% に減少しえたが実施上問題があり今後の課題と考える。

結論として中性子水分計によりコークス水分変動の諸要因をよく把握できたが、この水分計がコークス水分管理用装置として活用できるものと考えた。(山根 孝)

還元過程における焼結鉱の強度変化

(D. J. BARRIE et al.: J. Iron Steel Inst., (1969) 5, p. 563~569)

Colvills 製鉄所においては、高炉の操業に際して、重大な支障をおよぼすといわれる焼結鉱の還元過程での強度変化について、次のような試験を行なった。この試験では焼結鉱の試料 850 g を反応管に入れ、還元ガス (CO 27~29%, $0.15 \text{ ft}^3/\text{min}$) を流しながら 600°C より $16^\circ\text{C}/\text{min}$ の速度で昇温し、還元する。排ガス分析により重量減を知り、所定の還元率に達したときに、還元を停止し、冷却後試料をドラム中で回転し、粒度分布を測定し、強度指数を算出する。

この還元性および還元後強度の試験を多くの焼結鉱試料について実施し、また化学成分、鉱物組織、気孔率などの測定結果との相関を求めた結果、次のことがわかつ

た。

(1) 焼結鉱の常温強度は造滓成分の量と関係があり 15~16% までは上昇するが、その後はあまり変化しない。

(2) 焼結鉱の還元過程における強度変化には一つの傾向があり、10~20%還元で強度が最低となり、その後やや恢復するが、最初の強度まではもどらない。ペレットは還元過程でやや強度低下が見られるだけで、還元初期における大幅な強度の低下はない。この粉化は hematite から magnetite への結晶構造の変化に起因すると考えられ、焼結鉱はペレットに比して、その構造がち密すぎるため、著しい粉化がおきるものと思われる。

(3) 焼結鉱の還元過程における強度は、最初の強度と相関があり、最初の強度が高い焼結鉱は還元の各段階においても概して高い傾向がある。

(4) 焼結鉱の組織については、ガラス状の珪酸塩は強度に悪い影響があるが、カルシウム、フェライトが存在すると強度を改善する。

(5) 最初の強度が高い焼結鉱を作ることは可能であるが、還元過程で異常に大きい強度低下を招くおそれがある。(山田幸夫)

—製 鉄—

炭素による酸化鉄の海綿鉄への還元におよぼす化学的機械的活性化の影響

(G. NAESER: Arch. Eisenhüttenw., 45 (1969) 4, p. 207~300)

鉄鉱石を回転炉で固体炭素により還元して海綿鉄を製造する場合、主反応としては炭素のガス化反応、 $\text{C} + \text{CO}_2 = 2\text{CO} \cdots (1)$ 、および、酸化鉄の還元反応、 $\text{FeO} + \text{CO} = \text{Fe} + \text{CO}_2 \cdots (2)$ が考えられる。これらの反応速度に対する活性化の影響を調べるため、本実験では固体を粉碎して機械的に活性化した場合、 K_2CO_3 を触媒として添加し化学的に活性化した場合、およびそれらを組み合わせた場合について実験を行なった。鉄鉱石がガス相を通して炭素により還元される場合は典型的な化学移動反応と考えられ、また(1)式のブドワー反応はガス相における拡散よりも、 1000°C 以下では炭素の表面における反応速度が律速となつているので、機械的な活性化は触媒添加と同じ効果を持つている。炭素の燃焼や金属酸化物の還元におよぼす触媒の影響については多数の報告があるが、本実験では、まず熱天秤を用いてコークス、鉄鉱石の混合粉の場合、固体を粉碎した場合、触媒 (K_2CO_3) を添加した場合について N_2 ふん囲気下で直接還元し両者の効果を調べた。次にコークスと鉄鉱石を別々のポートに入れ、 N_2 ふん囲気の環状炉で 1000°C までは昇温後 CO_2 ふん囲気に切換え、間接還元を行なわせ粉碎と触媒の影響を調べた。さらに熱天秤を用い石英容器中に鉱石とコークスを接触しないようにコランダムによつて層状にへだてて充填し、還元させ減量を連続記録して、粉碎と触媒の効果を調べた。その結果、酸化鉄粉

に粉碎されたコークスを添加すれば、反応速度は著しく増大することがわかり、特に鉄鉱石、コークスをともに粉碎し表面相を活性化して、さらに触媒として K_2CO_3 を2%添加した場合は、通常状態にくらべ $900^\circ C$ で約10倍、 $1000^\circ C$ で約80倍反応速度は増大した。また、この粉碎の影響は鉄鉱石よりもコークスのほうが大きく、結局、回転炉による鉄鉱石の還元を行なう場合、コークスの粉碎による活性化、および触媒の添加が非常に有効であるのがわかった。(菅原 実)

外燃式熱風炉の流体模型実験と操業実績との比較

(E. E. HOFMANN and A. KAPPELMAYER: Arch. Eisenhüttenw., 40 (1969) 4, p. 311~322)

これまでの熱風炉の模型実験は、炉内での気体の流れが炉型によつていかに変わるかを知るために行なわれたが、相似性の検討が不十分のため、流れと熱量を関連づけられなかつたが、今回模型による流量分布と炉内の熱交換の数式モデルとを結びつけて解析し操業実績と比較した。

模型実験は縮尺 1/15 のプラスチック製で行ない、蓄熱煉瓦は三角形と菱形の格子状のものをを用いた。断面の流量分布は、蓄熱室上部で入口の反対側で多いが、下方に行くにしたがつて平均化され、流速比で示すと中心部は0.75から0.9へ、入口側は1.0で変わらず、反対側は1.9から1.1となる。空気の流れは、蓄熱室下部で中心部が少いが上方に行くにしたがい平均化され、流速比で示すと、中心で0.5から1.0へ、入口側で1.05から1.0へ、反対側で1.5から1.0へ平均化される。

熱風炉の数式モデルは、熱交換の微分方程式を差分化して、1つのガス通路に着目してコンピュータにより解いた。計算仮定として熱伝達は煉瓦面に垂直におこり平行方向にはないとした。また他のガス通路からの影響はないとした。

燃焼ガスの流量分布は、温度分布に大きな影響をあたえ、とくに高温部で顕著である。したがって燃焼ガス流量が大きなガス通路は、燃焼ガス、煉瓦および空気ともに温度は高い。空気流量分布が均一な場合でもこの傾向は変わらず、空気温度の差は400 deg になる。

代表的な5つのガス通路について、流量分布をあたえて計算し、操業実績と比較すると、各温度は25 deg 以内で一致し効率もよく合った。操業実績で熱風温度最大 $1380^\circ C$ 、最小 $1330^\circ C$ 、排ガス温度最大 $140^\circ C$ 、最小 $113^\circ C$ 、効率 93.6%、計算ではそれぞれ $1404^\circ C$ 、 $1320^\circ C$ 、 $149.6^\circ C$ 、 $118^\circ C$ 、94.0% であつた。数式モデルによるシミュレーションは、流量分布を考慮すると操業実績とよく一致することがわかった。(篠原虔章)

$Fe_2O_3-Fe_3O_4$ 系の解離平衡

(N. G. SCHMAHL et al.: Arch. Eisenhüttenw., 40, (1969) 5, p. 375~379)

冶金的に重要な反応である $6\alpha-Fe_2O_3=4Fe_3O_4+O_2$ について、等温解離における平衡酸素圧を、今までの方法を改善することにより新たに測定し、各種の検討を行なっている。以前の測定では、実験においてアルミナボートを使用しているため、アルミナと酸化鉄の間に相互作用があり、真の平衡酸素圧は得られず、平衡領域において傾いた直線になつている、一方著者らは、白金ボ

ートを使用し平衡領域において一定の平衡酸素圧を得た。

マグネタイトを酸化する場合、酸化が始まる前に、酸素圧は平衡圧の2倍程度にまでなる。これは、ヘマタイトの核生成には大きな活性化エネルギーが必要なためであり、この過剰圧力から核生成エネルギーが得られる。

$1300^\circ C \sim 1400^\circ C$ の間では、ヘマタイト中へのマグネタイトの溶解度は、2~3 mol% である。この溶解度は、ヘマタイトの格子の乱れなどにより影響され、ヘマタイトを実験前に焼鈍しない場合、溶解度は大きく20 mol% になる。マグネタイト中へのヘマタイトの溶解度は、 $1300^\circ C$ では、20 mol% である。ヘマタイトは、マグネタイト中へ $\gamma-Fe_2O_3$ の形で固溶する。平衡酸素圧 P_{O_2} と温度の逆数 $1/T$ には明りような直線関係が見られ、その勾配から $\alpha-\Delta H=122.4$ kcal が得られる。

マグネタイトの活量を、Duen-Margules の定理から求めると、Rault 則より正の方向に大きくずれる。この活量を用い、新たに、より正確な $\alpha-\Delta H$ を求めると、 $\alpha-\Delta H_{1370}=103$ kcal となる。またヘマタイトを固溶しているマグネタイト単相領域において、 $6\gamma-Fe_2O_3=4Fe_3O_4+O_2$ の平衡が成立つていると考え、その領域の平衡酸素圧を用い $\gamma-\Delta H=50$ kcal を得た。この $\gamma-\Delta H$ と上記の $\alpha-\Delta H$ から $\alpha-Fe_2O_3 \rightarrow \gamma-Fe_2O_3$ の変態熱を求めると $1370 \sim 1430^\circ C$ の間で約9 kcal となる。(佐々木晃)

高炉における燃料置換率におよぼす操作変数の影響

(A. K. LAHILI and V. SESHADRI: J. Iron Steel Inst., 207 (1969) 5, p. 578~581)

羽口前で燃焼するコークス 1 kg 当たり発生する熱量および還元ガス量が増加するとき、コークス比は減少するという考えに基づいて、5つの仮定 (1) H_2 と CO の還元能力には互換性がある。(2) 単位銑鉄生成量当たりの所要熱量は、燃料吹き込みにより、変化することはない。(3) 燃料吹き込み以外の操業条件は一定である。(4) コークスのガス化反応と燃焼反応との間には、炉頂ガス量を一定にする関係が成立している。(5) H_2 、 CO の利用率は一定である。)のもとに、燃料の置換率におよぼす操作変数の影響について解析した。

熱損失はコークスの燃焼速度に逆比例し、固気間の伝熱速度はレースウェイでの火焰温度に比例すると考え、コークス節約量を次式で与える。

$$CS = \{ (a_1 - a_2)(H - EHL) - (b_1 + b_2)V \} / (1200/C^{\circ}\% + \alpha')$$

ここに、 $(a_1 - a_2)$ は過剰な 1 kcal の入熱による所要炭素の減少量、 $(b_1 + b_2)$ は過剰な 1 kg mol の還元ガスの生成による所要炭素の減少量、 H 、 V はそれぞれ、燃料吹き込み時と普通操業時における燃焼コークス 1 kg 当たりの還元ガスの熱容量、還元ガス量の差、 EHL は熱損失、 α' は燃料吹き込みに伴う過剰な伝熱量のコークス当量、 $C^{\circ}\%$ はコークス中の炭素含有量を示す。

しかし、ガス化するコークスの量は、操業度 (driving rate) により変化するので、コークスの節約量は CS と操業度との関数で表わされ、置換率は $RR_0/RR = \phi$ (driving rate) となる。この関係を LIEGE の低シャフト炉での試験操業および WOOLF らの操業データにより検討すると、置換率と操業度との間には直線関係が成立

つ。ついで、置換率におよぼすパラメータの影響について計算し、次の結果が得られた。(1) 燃料の吹き込み量を増すと、置換率は低下する。(2) 燃料吹き込みに伴い送風温度を上昇させると、(1)の傾向は、著しくなる。(3) 酸素富化は置換率を低下させる。(近藤幹夫)

炉床径 7.5m 高炉の耐火物ライニングの損耗について (H. WYSOCKI, K. MARKUS and U. PÜCKOFF: Stahl u. Eisen, 89 (1969) 7, p. 342~349)

高炉炉体レンガの損耗状況および損耗原因について、ウェストファーレン製鉄所第 7 高炉の実績から調査した。同高炉は炉床径 7.5m で 245 万 t 出鉄後 1966 年 10 月に吹卸された。高炉のレンガ構成は、炉胸上・中部がシャモット・レンガ、炉胸下部と朝顔上部がシリマナイト質レンガ、朝顔下部、湯溜および炉底がカーボンレンガ、また炉底カーボンレンガと基礎空冷設備との間はシャモットレンガであった。

操業中のレンガ損耗状況は炉胸下部と朝顔上部に 10 mC の ^{60}Co を埋設し、放射線量の推移を測定することにより監視した。朝顔部では始めの 3 カ月間 6 mm/day の速度で損耗 4 カ月目は 2 mm/day となつた。炉胸下部では 4 mm/day でありいずれも 15 カ月後に平衡状態に達した。炉底については熱電対温度計を挿入、6 カ月後最高 380°C となり、その後落着いた。炉底冷却は熱伝導の悪いシャモットレンガには有効でないと思われる。レンガ損耗原因については炉体各部より、レンガをサンプリングし、化学的および鉱物学的に検討した。シリマナイト質レンガは、当初 SiO_2 33%, Al_2O_3 65% であり、吹卸し後のサンプルでは特に高温側でそれらの成分は低下し、アルカリ化合物、亜鉛化合物、鉛化合物や炭素が増加している。シリマナイト質レンガの損耗は主としてこれら異物質の浸透、および特にアルカリ物質との化学反応による体積変化が原因である。また炭素や亜鉛はレンガの組織に入り込みレンガ崩壊の原因となる。カーボンレンガは当初炭素 90% であつたものが、特に高温側で著しく炭素割合が減少し、アルカリ化合物、亜鉛化合物、鉛化合物が多くなっている。また CaO 、リン酸塩、硫黄分、鉄分が局部的に極度に高くなっている。カーボンレンガの損耗は結合材組織中に存在する気孔にそれら異物質が浸入し、一部化学変化し、体積変化することが主因で、また無煙炭組織の亀裂にカリウム化合物などの浸透もその一因であることがわかつた。

(高橋洋光)

充填層のガス透過性について

(V. N. KOVSHOV and I. I. KOROBov: Izvestiya vussshi., (1969) 2, p. 30~35)

充填層における圧損は $\Delta P = \lambda(H/d_e)(W^2 r/2g) \dots (1)$ で与えられる。 λ は無次元抵抗係数、 H は層高、 d_e は粒子の相当径、 W は空隙中でのガスの線速度、 r はガス密度、 W, d_e は測定法に依存して変わるので (1) をそのまま使用するのはいさぎよくない。そこで実用上便利な ΔP の算出法について考察する。

1) 粒子の形状係数 k の求め方: 幾何学的平均径 d なる粒子群の既知量を水に浸漬し水の体積増 V_0 から体積係数 $y = V_0/d^3$ を求める。この粒子群を特殊なバンドに並べ一定時間乾燥した後の重量と水に浸漬する前の重量

との差から水の吸着量を知る。他方同物質の径既知の球形粒子に上記と同じ条件で水を吸着させその吸着量と表面積とから吸着膜の厚さを知る。この吸着膜厚さとさきの不規則形状粒子群の吸着量から表面積 S_0 を求め表面係数 $x = S_0/d^2$ を求める。形状係数は $k = x/y$ で与えられる。

2) ΔP の決定法: 高炉中ではガスと粒子の表面との摩擦による圧損は非常に小さく約 2% といわれている。そこで粒子の相当径の代わりに層のチャンネルの平均長 C を用いて十分である。層の平均自由断面積は空間率に等しい。チャンネルの断面積は $F_c = \varepsilon/a$, a は単位面積当たりの粒子量で $a = 5(1-\varepsilon)/2yd^2$, y は面積係数で体積係数に等しい。一般的には $F_c = ZC^2$, $Z = 1-y$ 以上の式から $C = 0.633\varepsilon^{0.5}y^{0.5}d/(1-y)^{0.5}(1-\varepsilon)^{0.5}$ を得る。よつて (1) より $\Delta P = \lambda(2r/g)\{HQ^2(1-\varepsilon)^{0.5}(1-y)^{0.5}/F^2\varepsilon^{2.5}y^{0.5}d \cdot 0.633\} \dots (2)$ を得る。 Q は単位時間当たりのガス流量(容)、 F は自由断面積、 ε は層の空間率: レイノルズ数 $Re = 0.633y^{0.5}dQ/(1-\varepsilon)^{0.5}\varepsilon^{0.5}(1-y)^{0.5}F\nu$, ν はガスの動粘性係数。(2)からの λ と Re との関係を実験で求めたところ $\lambda = 4.8/Re^{0.2}$ を得た。用いた粒子径は 2~3, 3~6, 5~10, 10~15, 15~20, 20~25 mm である。

(小林三郎)

— 製 鋼 —

Al, Si および Ti による析出脱酸時における脱酸生成物の一次核生成について

(H. U. HOPP: Arch. Eisenhüttenw., 40 (1969) 4, p. 265~269)

脱酸剤として Al, Si, Ti を用い、鋼浴が振動しないような特殊な装置により溶鋼中に脱酸剤を拡散させて、その際に生ずる一次酸化物の核の近傍における脱酸成分をマイクロソンドにより分析した。この装置では等質核か異質核かの区別ができる。実験温度は 1580°C で試料は 10 sec 以内に冷却できる。脱酸剤として Al を用いた場合、脱酸生成物の等質核が生ずるのは鋼中の Al 溶解度が $0.1\% < [\text{Al}] < 0.3\%$ の範囲においてであつた。これは 0.3% Al で酸素溶解度が最低値を示すという多くの実験結果に一致する。0.3% 以上 Al が鋼中に入ると Al_2O_3 核が再び鋼中に溶ける。一方酸化物核近傍の脱酸成分の過飽和度 α は、脱酸成分の平衡濃度 K_T と生成核の成分濃度 K_{Ta} の比から求まる。従来の Al_2O_3 核生成に関して $\alpha \approx 10^{14}$ と非常に高い値が報告されているが、等質核生成にはあまりに高すぎる。本実験では $3 \cdot 10^{-7} > K_{Ta} > 3 \cdot 10^{-8}$ が得られた。また K_T は $10^{-11} > K_T > 10^{-14}$ となり、したがつて Al_2O_3 の等質核が生成するに要する α は $10^4 < \alpha < 10^7$ の範囲である。

中程度に強力な脱酸力を持つ Si では酸化物の等質核生成は認められなかつた。これは $K_{Ta} \approx 10^3$ および $K_T \approx 10^{-5}$ と考えられ、したがつてその過飽和度は $\alpha \approx 10^2$ である。この程度の α では等質核の生成は不可能と考えられる。

脱酸能力としては Al と Si の中間にある Ti の場合には Ti(IV) 酸化物の等質核が観察された。しかし、その際の α は等質核の生成するに要する臨界値に近いものと思われる。すなわち、 $K_{Ta} \approx 10^{-4}$ であり、一方 $K_{Ta} \approx$

10^{-7} と考えられるので、 $\alpha \approx 10^3$ となる。(吉越英之)

Ca-Si-Al および Mg-Si-Al 合金による鋼の脱酸

(P. H. LINDON and J. C. BILLINGTON: J. Iron Steel Inst., 207 (1969) 4, p. 340~347)

近年、鋼の品質向上に対する要求が強くなり気泡や非金属介在物を少なくするために特殊な製鋼技術の開発が盛んとなってきた。鋼中のマイクロ介在物の 80~90% は脱酸生成物が鋼中に捕捉されたものであることが知られている。

本報では酸化物の融点が低く、しかもそれぞれの脱酸力の強い複合脱酸剤 Ca-Si-Al, Mg-Si-Al を用いて鋼の脱酸を行ない、Si, Al, Si-Al などと比較して Ca, Mg の効果、脱酸剤組成と生成介在物組成の関係、静止浴における介在物の分離速度などについて検討している。

Si-Al 合金による脱酸ではほぼ平衡値に近い残留酸素量を得られたが、Ca-Si-Al, Mg-Si-Al 合金では Ca や Mg の蒸発性がよいために平衡値を得ることはできなかった。

脱酸剤を溶鉄に添加すると同時に Ca および Mg は非常に急速に沸騰してとび散る。しかし、金属蒸気と溶解酸素の反応により形成されたと考えられるそれらの酸化物は X 線マイクロアナライザーで調べた結果、脱酸初期生成物中に CaO, MgO としてかなりの量存在することがわかった。

Ca や Mg は溶鉄に対して直接の作用をもつというよりはむしろ、これらの生成した CaO や MgO がシリカの活量を低下させるために、溶鋼中の平衡酸素量を低くするのに役立つと考えられる。

$\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{MgO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 系介在物中のアルミナの量は (4%O/Al 添加量%) が化学量論比よりも小さくなるにつれ増加し純アルミナに近づく。

静止鉄浴における脱酸生成物の分離速度は介在物粒子と溶鉄の界面張力が増すにつれ増大することがわかった。しかし Ca や Mg が存在しても脱酸生成物の分離速はほとんど影響を受けず、 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 比が大きいほど大となることがわかった。(渡辺靖夫)

キルド鋼塊の凝固、冷却および均熱炉における加熱の際の温度推移

(K. MÜLLER, P. HAMMERSCHMID and P. FUNKE Jr., Stahl u. Eisen, 89 (1969) 8, p. 404~411)

鋳型内で鋼塊が凝固する際の温度分布、冷却速度、さらに均熱炉で再加熱したときの鋼塊の温度と炉内温度の関係などについて調べた。実験には 6.4 t の鋼塊を用い熱電対で鋼塊の表面と中心部で温度を測定した。溶鋼の鋳型 (下注) 内での冷却速度は鋼塊表面では鋳込み終了と同時にほぼ一定速度で冷却するが、中心部では凝固するまでの約 100 sec まで温度降下が認められず、それ以後急激に降下する。鋼塊の断面方向の凝固に関して $D = k\sqrt{t}$ の関係が成立つことが認められた。ここで D : 凝固層の厚さ、 k : 凝固定数、 t : 凝固時間である。凝固に要する時間は鋳込時間が長いほど短い傾向がある。鋳型中に鋼塊を置いたときと空气中に置いたときの比較でたとえば 2 hr 鋳型に保持すると鋼塊の温度は空气中に

1 hr 保持したものと同程度の降下が認められた。上部加熱式の均熱炉に鋼塊を装入した場合、炉の温度変化は装入物温度、装入前の炉の温度、加熱焔の状態、炉内圧力などによつて異なる。この実験に用いた均熱炉の温度は下部よりも上部、バーナー側よりもその反対側のほうが温度が高く、炉内の圧力も同じ傾向にある。炉内の温度表示として廃ガス温度を用い、これが所定の温度 (1150°~1250°C) になるまでの所要時間は装入物の温度により著しく変化することが確かめられた。各廃ガス温度における炉壁の温度を、焔の温度 1200°~1400°C の範囲で変化させて測定したが、一定廃ガス温度でも炉壁では約 200°C の差があつた。その他、加熱時間とガスおよび空気消費量、廃ガス温度と鋼塊の温度分布、鋼塊内温度差などについて調べ、さらに 1205°~1305°C の範囲で加熱した鋼塊の圧延抵抗も測定した。その結果、化学成分加熱温度により圧延抵抗は著しく異なつた。

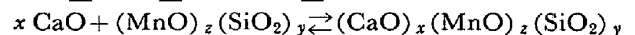
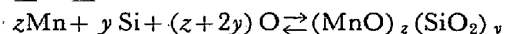
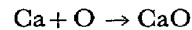
(吉越英之)

溶鋼中の溶解酸素量におよぼすカルシウムシリコン添加の影響

(R. K. LYENGAR and G. C. DUDERSTADT: Trans. AIME, 245 (1969) 4, p. 807~813)

連続鋳造によるピュレットなどの製造にともない、脱酸を目的としたカルシウムを含む合金の使用が注目されるようになってきた。通常のインゴット鋳込における以上に、連続鋳造では鋼中の全酸素と溶解酸素のコントロールが重要であり、製品品質に影響してくることが知られている。本報では Si, Mn による脱酸と比較しながら、溶鋼中の溶解酸素量におよぼす Ca-Si 添加の効果調べ報告している。

Si あるいは Mn で脱酸した場合、8~12 min で平衡に到達し、溶鋼中の酸素量は同組成の鋼について従来報告されている値とよく一致している。Ca-Si で脱酸した場合、Si-Mn 脱酸で得られたよりも溶解酸素量は減少し、Al-Si 脱酸とほぼ同等の値が得られた。これは溶鋼中で Ca が蒸発するときに、内圧が 20~30 psia の微細な気泡を形成し、接触している溶鉄中の溶解酸素と結合して CaO を形成し、次式に示したようにマンガンシリケートを溶解して脱酸生成物の活量を下げるためであると考えられる。



カルシウムシリケート介在物は浮上性が悪いが、これはその成長速度が遅いためである。Ca-Si 添加に先立つて Al (残留量 0.005% 以下) を添加すると脱酸生成物の除去が促進され、到達酸素量も低くなることがわかった。

とりべ脱酸を行なう場合には、鋼中に Ca が広がり溶解しやすくなるように適当な条件を与えることが必要である。この目的で最も容易な方法はとりべ内を適当に攪拌することであり、介在物の凝集を促進する点からも好ましく、溶解酸素が減少するのみでなく、介在物の少ない清浄な鋼を得ることができる。(渡辺靖夫)

真空溶解のための合金添加剤

(C. M. BROWN and J. R. VOGT: Elec. Furn. Steel

Conf., 25 (1967), p. 124~130)

真空溶解用の合金添加剤は平炉および電炉の場合よりもガス含有量および不純物が少ないことが要求される。真空溶解用の高純度かつ急速に溶解しうる合金添加剤についてのべる。

(Cr) 真空中で製造した高純度 Cr はガス含有量および S, P が電解 Cr に比べて低くなる。有害元素である O, H, N, S, P 量は電解 Cr 中にはそれぞれ 0.45, 0.005, 0.035, 0.025, 0.002% 含まれるが真空中で製造した Cr 中ではそれぞれ 0.04, 0.001, 0.015, 0.012, 0.001% といずれも低下している。

(W) 化学塩を原料として高純度の W 添加剤がえられた。1020 鋼を溶解し、1593°C の溶湯中に W の目標値が 1% になるように合金剤を添加したとき、高純度の W 添加剤の場合の溶解度は通常の ferro-W 添加の場合 2 倍であった。

(Cb) 溶媒抽出法により Cb_2O_5 と Ta_2O_5 とを作り、これより高純度の Cb 添加剤ができる。通常の 11:1 ferro-Cb および 30:1 ferro-Cb において Si, Mn, S がそれぞれ 2.5, 1.5, 0.01% および 4.00, 0.50, 0.04% であるが高純度の ferro-Cb および Ni-Cb では Si, Mn, S がそれぞれ 0.35, 0.09, 0.006% および 0.15, 0.03, 0.004% といずれも減少している。1593°C の 1020 鋼に目標値が 1% になるように Cb 添加剤を加えるとき高純度 Cb 添加剤の溶解速度は通常の ferro-Cb に比較して約 5 倍となった。

(Ta) 高純度の Ni-Ta 中の O, H, N はそれぞれ 0.08, 0.001, 0.04% であった。

(V) 高純度の V 酸化物を用いて 40%V-Al, 85%V-Al 合金を製造した。製造工程において、紫外線および X 線蛍光を用いて製品検査を行なった。(上正原和典)

電気炉鋼の製造における自動車屑と直接還元鉄の利用に関する最近の報告

(W. L. HUNTER and G. W. ELGER: Elec. Furn. Steel Conf., 25 (1967), p. 161~164)

電気炉において自動車屑からなる溶鋼に還元鉄を連続的に装入することによる炭素鋼の製造には通常の冷材のバッチ式装入法に比べて次のような利点がある。溶解時間が短縮される。電気エネルギー消費量が少なくなる。連続装入中のエネルギー入力率が向上する。さらに鋼塊中の有害元素が減少するなどである。

実験炉は容量 1 t で連続装入はベルトフィーダーを利用して電極のデルタ域に装入した。おもな鉄源は自動車屑 No 2 bundle, 自動車屑を再溶解して作った銑鉄、切りきざんだ自動車屑および還元鉄粉などである。連続装入には還元鉄および約 5 cm の篩を通った自動車屑を用いた。

エネルギー消費量は、装入物として切りきざんだ自動車屑のみを用い、連続に装入する割合を全装入量の 50% および 75% としたとき、約 680 および 610 kWh/t となった。切りきざんだ自動車屑に還元鉄ブリケット、還元鉄粉、還元鉄ペレットをそれぞれ加えて脈石量が増加するにつれてエネルギー消費量は増加した。また鋼屑と還元鉄との比が 1:1 よりも 1:3 のときのほうが鋼 1 t 当たりのエネルギー消費量は大きくなった。溶解時間

は連続装入を行なったほうがバッチ式の場合の約半分ですんだ。自動車屑中の Cu 量は還元鉄により希釈され、たいていの鋼種の規格範囲にまで低下した。P は高 P 還元鉄粉を用いたとき塩基性の 1 回スラグ法で鋼中に 0.062% あつたが 2 回スラグ法では 0.047% となった。一方低 P 還元鉄粉の場合は 2 回スラグ法で P は 0.032% となった。鋼中の S は平均 0.013% であつた。

(上正原和典)

Fe-Cr, Fe-Mn, Fe-Cr-Mn 系における窒素の溶解度 (V. P. NEMCHENKO, et al.: Izvestiya Vusshi, (1968) 12, p. 5~8)

合金元素は 46% まで含む溶融 Fe-Cr-Mn 系における窒素の吸収について研究した。溶融 Fe-Cr-Mn 60 kg に 7.6%N を含む母合金を 1% になるよう添加して 20 min 放置した後試料を採取した。これ以上放置しても [N] は変わらず。温度は 1550°C, 雰囲気は $P_{N_2}=1$, 0.78 atm であつた。溶体に quasi-lattice モデルを適用し金属元素は置換型に、窒素は侵入型に合金するとする。k 元素における成分 l の活量係数 f_l は $\ln f_l = \frac{l-1}{l} \sum_{i=1}^{l-1} x_i Q_{il} + \sum_{i=l+1}^k x_i Q_{il} - \sum_{i=1}^{k-1} \sum_{j=i+1}^k x_i x_j Q_{ij} / RT \dots (1)$ で

表わされる。 Q_{il} は成分 i と l の交換エネルギー、 x_i は原子分率。Fe-Cr-Mn-N 系に関しては 6 つの Q が既知でなければならない。そのうち $Q_{\text{Fe-Cr}} = Q_{\text{Fe-Mn}} = 0$, $Q_{\text{Fe-N}} = \Delta H / (1-x_N)^2 \approx \Delta H = 1200 \text{ cal/mol}$ 。i) Fe-Cr-N 3 元系について: $1-x_N \approx 1$, $x_{\text{Fe}} \approx 1-x_{\text{Cr}}$, $x_{\text{Fe}} \approx 1-x_{\text{Mn}}$ であることを考慮して(1)式を適用すると $\ln f_N = (Q_{\text{Cr-N}} - Q_{\text{Fe-N}})x_{\text{Cr}}/RT + Q_{\text{Fe-N}}/RT$, $\ln f_N = (Q_{\text{Mn-N}} - Q_{\text{Fe-N}})x_{\text{Mn}}/RT + Q_{\text{Fe-N}}/RT$ をえる。過去のデータを用いて $\lg f_N - x_{\text{Cr}}$, $\lg f_N - x_{\text{Mn}}$ 線図を描けばその勾配から $Q_{\text{Cr-N}} = -30000 \text{ cal}$, $Q_{\text{Mn-N}} = -16000 \text{ cal}$ を得る。これらの値に比べて $Q_{\text{Fe-N}}$ は無視し得る。よつて Fe-Cr-N, Fe-Mn-N 系に対してはそれぞれ $\ln f_N = -30000x_{\text{Cr}}/RT$, $\ln f_N = -16000x_{\text{Mn}}/RT$ を得る。 $P_{N_2}=1$, $[\% \text{Cr}] \leq 35$, $[\% \text{Mn}] \leq 50$ においてこれらの式は実測値をよく満足する。ii) Fe-Cr-Mn-N 4 元系について: Fe-Cr-Mn は全組成で理想溶液に近いので $Q_{\text{Cr-Mn}} = 0$ とおける。よつて $\ln f_N = -(30000x_{\text{Cr}} + 16000x_{\text{Mn}})/RT$ を得る。また 1 気圧の大気圧の下では $[\% \text{N}] = 0.048\sqrt{0.78/f_N}$ である。0.048 は $P_{N_2}=1$ のときの純鉄の窒素溶解度である。相対誤差 10.5% を越えない範囲で計算値と実測値は一致する。ただし $[\% \text{Cr}] \leq 26$, $[\% \text{Mn}] \leq 20$ である。(小林三郎)

エレクトロスラグ製錬における非金属介在物の除去におよぼすスラグ粘性の影響

(V. V. KLUINOV, et al.: Izvestiya Vusshi, (1968) 12, p. 9~13)

エレクトロスラグ製錬のとき電極の溶解は比較的遅いのでその表面に薄い溶鉄膜の流れが生ずる。このとき溶鉄中の非金属介在物の大部分はスラグに吸収される。溶鉄膜における速度分布は介在物の溶鉄-スラグ界面への移行に影響する。溶鉄膜流の線速度を v , 膜の厚さを h , 電極上の溶鉄の環の長さを l , 溶鉄の流量を Q とすればレイノルズ数 $Re = Q/\nu l$, ν は溶鉄の動粘性。 Q は小さく l は大きいので $Re < 1$ 。この場合ナビヤーストックス

の式は $\partial^2 v / \partial y^2 = g\rho / \eta_M \cdots (1)$ とかける。 η は粘性、 y は膜表面に垂直な座標。溶鉄膜は固体電極と溶融スラグにはさまれており $y=0$ で $v=0$ であるスラグ界面に関してつぎの両極端の場合を考える i) 界面は自由表面: $y=h$; $\partial v / \partial y=0$ ii) スラグは固体: $y=h$; $v=0$. i) ii) の場合の (1) の解はそれぞれ $v_1 = g\rho y(h-y)/\eta_M \cdots (2)$, $v_2 = g\rho y(h-y)/\eta_M \cdots (3)$ 実際の溶鉄の速度 v は $\eta_S = 0$ のとき $v=v_1$, $\eta_S = \infty$ のとき $v=v_2$ となるように v_1 と v_2 を一次に結合して $v = \eta_S v_2 / (\eta_S + \eta_M) + \eta_M v_1 / (\eta_S + \eta_M) = \rho g [y(h-y)\eta_S + y(h-y/2)\eta_M] / \eta_M (\eta_S + \eta_M) \cdots (4)$ と考える。 η_S (スラグの粘性) が小さいとき $y=h$ 近傍の v は大きく、したがって介在物のスラグへの吸収は良好になると考えられるがこのことは以下のような実験で確かめられた。二種類のスラグ: $\eta_S = 0.10 \sim 0.15P$ (CaF₂多) $\cdots$ ④, $\eta_S = 1.00P$ (Al₂O₃多) $\cdots$ ⑤を用いた。1) スラグ⑤を用いたときのほうが④を用いたときより鋼塊中の介在物量は若干多い。2) スラグ⑤を用いて電圧を上げていくと酸化物、窒化物系介在物量は著しく低下する。これは電圧上昇によりスラグの温度が上昇しその結果スラグの粘性が低下するためと考えられる。3) スラグ④を用いてスラグ量を変えても鋼塊中の介在物量はほとんど変化しない。これは 1500~1700°C においてはこのスラグの粘性はほとんど変わらないためと考えられる。(小林三郎)

溶鉄中における非金属介在物の浮上速度

(D. Y. POVULOTSKII and V. E. ROSHITIN: Izvestiya Vusshi, (1968) 12, p. 42~46)

鉄と Al または Si を入れた直径 12~16 mm の一端封じの石英管を 1600°C の鉄浴に浸漬して介在物が均一分散した棒状試料を得、これを 4.5 mm ϕ に削り実験素材とした。素材を内径 5 mm の Al₂O₃ 管に入れてタンマン炉中で 1200~1300°C に予熱した後 1600°C の鉄浴漬して適当な時間静置保持した後引き出し急冷する。これを検鏡または分析に供して介在物の浮上状況を調べた。i) SiO₂ 系介在物: 素材中の介在物粒は球状で大きさは均一であつた。粒径が 2.0~3.5, 3.5~5.0, 5~7, 7~9, 9~11, 11~14 μ のものについて調べた。その結果ストークスの法則にしたがつて浮上することが確認された。ii) Al₂O₃ 系介在物: 素材中の介在物の粒径は 3~5 μ であつた。静置直後においては介在物の位置分布の変化は少なく、他方介在物の結晶成長が見られた。30 min 以後には下部に清浄層が現われたがその境界は明確なものではない。そこで介在物の初期濃度が保持されている最下端を清浄層の上限とした。3~5 μ の Al₂O₃ 粒子のストークス速度は 1.2~3.3 mm/min であるが実測では 0.2~0.4 mm/min. Al₂O₃ 管径を変えても同じ結果を得た。これは Al₂O₃ 粒子の不規則な形状により溶鉄の抗力が大きくなるためと考えられる。清浄層上限の上昇は時間に比例しない。これは粒子の形状方向が浮上中に変化しそのため抗力が変化するためと考えられる。粒子の浮上中に管内たて方向に生ずる介在物の濃度勾配は浮上粒子のフラックスに比例するとして $h = k\sqrt{t}$ なる関係を得た。 h (mm) は時間 t (min) における清浄層の高さ。実測はこの式をよく満足し、 $t = 36 \sim 120$ min において $k = 2.27 \sim 2.41$ となる。浮上につれて都合の

よい形状方向は静置初期であることがこの関係式からわかるが、この関係式を $t = 1$ min にまで外挿すると浮上速度 2.4 mm/min を得る。これはストークス速度に合致する。他方実際の操業においては介在物の浮上はもつと速やかであるので介在物の浮上分離は溶鉄の流れによる輸送によるものと考えられる。(小林三郎)

化学反応を伴う 2 成分系 embryo 生成の熱力学報告-2

(D. M. LAPTEV: Izvestiya Vusshi, (1969) 2, p. 5 ~10)

報告 1 (鉄と鋼, 1968, p. 1196) に続き生成物 A_{v_1} , B_{v_2} , $B_{v_3}C_{v_4}$ が理想溶体を構成する場合 (報告 1 の抄録で両生成物が溶体を構成しないとなつてゐるのは誤り) について考察を進める。この場合 $a_i = x_i$, $\bar{V}_i = V_{oi}$ (V_{oi} は i 成分の分子容) なので (抄録報告 1 を参照)。

$\Delta G = -n_1 RT \ln \xi_1/x_1 - n_2 RT \ln \xi_2/x_2 + (36\pi\alpha^3)^{1/3} [(u_1 + u_2) V_m]^{2/3} \cdots (1)$ $-(n_1 + n_2)^{1/3} RT \ln \xi_1/x_1 + \alpha V_{oi} (32\pi/3 V_m)^{1/3} + (36\pi V_m^2)^{1/3} (n_1 + n_2) \partial \alpha / \partial n_1 = 0 \cdots (2)$ $-(n_1 + n_2)^{1/3} RT \ln \xi_2/x_2 + \alpha V_{o2} (32\pi/3 V_m)^{1/3} + (36\pi V_m^2)^{1/3} (n_1 + n_2) \partial \alpha / \partial n_2 = 0 \cdots (3)$ i) $\alpha_1 = \alpha_2 = \alpha$, $V_{o1} = V_{o2} = V_o$ の場合: $\partial \alpha / \partial n_i = 0$, $V_m = V_o$ なので (2) (3) はそれぞれ $-(n_1 + n_2)^{1/3} RT \ln \xi_1/x_1 + \alpha (32\pi V_o^2/3)^{1/3} = 0$, $-(n_1 + n_2)^{1/3} RT \ln \xi_2/x_2 + \alpha (32\pi V_o^2/3)^{1/3} = 0$ これらの

式と $x_1 + x_2 = 1$ とから $x_1 = \xi_1/(\xi_1 + \xi_2)$, $x_2 = \xi_2/(\xi_1 + \xi_2)$ したがって成分 embryo の臨界大きさは $(n_1 + n_2)_{Cr} = 32 V_o^2 \alpha^3 / 3 [RT \ln (\xi_1 + \xi_2)]^3$ で 1 成分 embryo のそれは $u_i^{Cr} = 32\pi V_o^2 \alpha^3 / 3 RT \ln \xi_i$ によつて両 embryo の臨界値の比 $\theta = n_i^{Cr} / (n_1 + n_2)_{Cr} = \{\lg (\xi_1 + \xi_2) / \lg \xi_i\}^3$, embryo の臨界値と発生確率の間に関係がなければ 2 成分 embryo とし成分 embryo の発生確率 w を求めることでできる。 $w = A \exp (-\Delta G/kT)$ で $\Delta G_{Cr} = 16 V_o^2 \alpha^3 / 3 [RT \ln (\xi_1 + \xi_2)]^2$, $\Delta G_i^{Cr} = 16\pi V_o^2 \alpha^3 / 3 (RT \ln \xi_i)^2$ であるから $w_{Cr} / w_i^{Cr} = \exp \{16\pi V_o^2 \alpha^3 / 3 k R^2 T^3\} [-1/\ln^2 (\xi_1 + \xi_2) + 1/\ln^2 \xi_i]$ を得る。ロ) $\alpha = \alpha_1 x_1 + \alpha_2 x_2$, $V_{o1} = V_{o2} = V_o$ の場合: (2) (3) は $-(n_1 + n_2)^{1/3} RT \ln \xi_1/x_1 + [3\alpha_1 - (\alpha_1 x_1 + \alpha_2 x_2)] (4\pi V_o^2/3)^{1/3} = 0$, $-(n_1 + n_2)^{1/3} RT \ln \xi_2/x_2 + [3\alpha_2 - (\alpha_1 x_1 + \alpha_2 x_2)] (4\pi V_o^2/3)^{1/3} = 0$, となる。これらの式から $\ln x_1/x_2 = \ln \xi_1/\xi_2 + 3(\alpha_2 - \alpha_1) \times (4\pi V_o^2/3)^{1/3} / RT (n_1 + n_2)^{1/3}$ を得る。最初の (2) 式から $\{3\alpha_1 - \alpha_2 + (\alpha_2 - \alpha_1)x_1\} / \lg \xi_1/x_1 = \{2\alpha_2 + (\alpha_2 - \alpha_1)x_1\} / \lg \xi_2/(1-x_1) = \phi$ を得るが $(n_1 + n_2)_{Cr} = 4\pi V_o^2 \phi^3 / 3 (2.3 RT)^3$, $\Delta G_{Cr} = (4\pi V_o^2/3) (\phi/2.3 RT)^2 (\alpha_1 x_1 + \alpha_2 x_2)$ が以上の式から求まる。FeO-MnO の場合についてこれらの結果を適用した。

ハ) $\alpha = \alpha_1 x_1 + \alpha_2 x_2$, $V_m = x_1 V_{o1} + x_2 V_{o2}$ の場合: (2) (3) から $-(n_1 + n_2)^{1/3} RT \ln \xi_1/x_1 + (4\pi/3 V_m)^{1/3} [2\alpha V_{o1} + 3V_m(\alpha_1 - \alpha_2)x_2] = 0$, $-(n_1 + n_2)^{1/3} RT \ln \xi_2/x_2 + (4\pi/3 V_m)^{1/3} [2\alpha V_{o2} + 3V_m(\alpha_2 - \alpha_1)x_1] = 0$ これらの式から $\{2\alpha V_{o1} + 3V_m(\alpha_1 - \alpha_2)x_2\} / \lg \xi_1/x_1 = \{2\alpha V_{o2} + 3V_m(\alpha_2 - \alpha_1)x_1\} / \lg \xi_2/x_2 = \psi$ を得る。さきと同様にして $(u_1 + u_2)_{Cr} = (4\pi/3 V_m) (\psi/2.3 RT)^3$, $\Delta G_{Cr} = (4\pi/3) (\psi/2.3 RT)^2 (\alpha_1 x_1 + \alpha_2 x_2)$ を得る。FeO-MnO の場合についてこれらの結果を適用した。(小林三郎)

Al キャップド鋼における偏析

(G. M. KOVALEV et al.: Izvestiya Vusshi, (1969) 2, p. 41~44)

下注ぎ Al ケミカルキャップド鋼塊 (8 t) の不純物の

偏析についての研究。鋼塊からの試料採取は軸に沿つてと鋼塊上面から 20, 25, 30, 40, 60, 80% の高さにおける径方向である。リミング層とキリング層が区別されるが前者に関しては Al 添加が鋼塊全体については同時ではなくサンプリング量も不十分だったので偏析特性は明らかにできず、しかしキャッピングが遅いときは早いときに比べて負偏析が著しいことは指摘できる。以下はキリング層に関する考察である。鋼塊側面から軸方向への距離を x , 不純物濃度を C_s とすると実験式 $C_s = b_0 + b_1x - b_2x^2 + b_3x^3 \dots (1)$ を得る。凝固中の溶鉄 bulk の濃度 C_l は $\int_{x_1}^R C_s dV = \int_{x_1}^x C_s dV + C_l V_l$ により (1) を用いれば容易に求まる。 R は鋼塊の厚さの 1/2, x_1 はキリング層の開始点。実際の鋼塊に関する分配係数 w に対しては実験式 $w = 1 - n_2(R-x) + n_2(R-x)^2 - n_3(R-x)^3 \dots (2)$ を得た。固体中の拡散を無視すれば $dC_l = (1-w)C_l dV/V_l$ が成り立つ。他方一方凝固で凝固面が単純平面である場合は $C_l = kC_l/k_0$, $k_0 = k + (1-k)e^{-v\delta/D}$ である。 C_l^0 は凝固前面における溶鉄中の不純物濃度, k, k_0 はそれぞれ実効分配係数, 平衡分配係数, v は凝固速度 δ は拡散層厚, D は拡散速度。実際の場合の分配係数 w と上記モデルの場合の分配係数 k とは異なることを強調しておく。前者の場合は凝固面には凹凸があり溶質のトラップもある。トラップ効果を考慮に入れると, $C_s = C_{s,T} + \varepsilon(C_l - C_{s,T})$, $\varepsilon = (w-k)/(1-k) \dots (3)$ となる。 $C_{s,T}$ はトラップなしの場合の理論濃度, ε はトラップ率。 (3) は供用には便利であるが厳密には $C_s = C_{s,T} + \varepsilon^*(C_l^0 - C_{s,T})$, $\varepsilon^* = (w-k)k_0/(1-k_0)k$ である。 (3) を用いて, S, Mn に対して $e^{-v\delta/D} = 0.6$, $\varepsilon = 1 - \varphi(R-x)$, $\varphi = 0.004$ を得た。

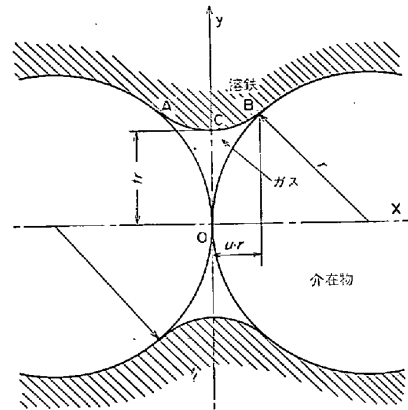
固体非金属介在物の凝集

(V. I. BAPTIZMANSKII et al.: Izvestiya Vusshi, (1969) 3, p. 42~45)

溶鉄中での固体介在物の凝集過程について研究した。溶鉄による濡れの悪い 2 つの球形固体介在物が衝突するとき毛管現象によつて接触部分に空隙ができるが、溶鉄中に含有されているガスが析出しその空隙を満たす (図)。このときの表面エネルギー変化 ΔA_a は $\Delta A_a = \Delta F_{M-S} \cdot \sigma_{M-S} - \Delta F_{M-G} \cdot \sigma_{M-G} - F_{S-G} \cdot \sigma_{S-G}$ で与えられる。 ΔF は相界面積の変化量, σ は界面張力。溶鉄の圧力 P_h に抗して析出ガスが膨張するときの仕事は $\Delta A_p = \Delta V(P_h - P_i)$ で与えられる。 ΔV はガス体積の変化量, P_i はガス圧。平衡状態では $\Delta A_a = 0$, しかも ΔA_p は気液界面に蓄積されるから $\Delta V(P_h - P_i) = \Delta F_{M-S} \cdot \sigma_{M-S} - \Delta F_{S-G} \cdot \sigma_{S-G} \dots (1)$ $\Delta F_{M-S} = \Delta F_{S-G}$, $\sigma_{S-G} = \sigma_{S-M} + \sigma_{M-G} \cos \theta$ を考慮すれば (1) は $\Delta V(P_h - P_i) = -\sigma_{M-G}(\Delta F_{M-S} \cos \theta + \Delta F_{M-G}) \dots (2)$ となる。 θ は溶鉄と介在物の接触角。図の曲線 ACB を $y = c \cdot \cos hx/c \dots (3)$ で表わす。対象性から第 1 象限だけを取り上げればよい。図から ΔF_{M-S} , ΔF_{M-G} , ΔV を計算し $y = \sqrt{r^2 - (x-r)^2}$, $u = x/r^2$, $t = c/r$ において (2) と (3) を連立で解けば $t = 2 \cos \theta - (r/\sigma_{M-G}) (t^2/2 + (t^3/4u) \sin h(2u/t) + u^3/3 - u) (P_h - P_i) - (t^2/2u) \sin h(2u/t)$ $u = 1 - \sqrt{1 - t^2 \cos^2 h(u/t)} \dots (4)$ を得る。 $r, \theta, P_h - P_i$ に種々の値を与えて u, t を算出した。2 つの粒子の凝集力 f は

$f = 2\pi\sigma_{M-G} \cdot t \cdot r$ で与えられる。溶鉄の深さ $h = 0.3, 1.0, 1.875m$ における f と θ の関係を $r = 20, 50, 100 \mu$ の場合についてそれぞれ図示した (図略)。 f は θ とともに増大することがわかる。また r が減少するとともに h が増大するとともに f は低下することがわかる。たとえば Al_2O_3 ($\theta = 138 \sim 141^\circ$) の場合の f は SiO_2 ($\theta = 109 \sim 115^\circ$) のそれより約 2 倍大きい。 $\theta < 100^\circ$ では f は小さく凝集は不可能と考えられる。Al 脱酸の清浄性がよいのは f が大きく凝集性がよいこともその 1 つの理由と考えられる。

(小林三郎)



酸素転炉における鋼浴の混合

(V. I. YAVOISKY et al.: Izvestiya Akademii Nauk USSR, (1968) 6, p. 19~27)

酸素転炉における酸素ジェットからえられる浴の混合エネルギー E はノズルから噴出されたときのガスの断熱膨張によるもの GL_{ad} , ジェットのアルキメデス力によるもの $GL_{ar} (= GRT_0 \ln(1 + h\rho g/P_0))$, ジェットを下方に噴出するに要するもの GL , ノズル-浴面間で周囲のガスとの混合により失われるもの GAL とすれば $E = G(L_{ad} + L_{ar} - L - AL) \dots (1)$ G はガス量 h はジェットの浴中浸透深さ, ρ は密度, P_0 は気圧, 脚号 0 はガスについて, ついていないものは鋼浴についての量を表わす。他方浴の混合運動速度 w_i は平均流速 $\bar{w}$ と乱れ w' から成りエネルギー的には $w_i^2/2 = \bar{w}^2/2 + (w')^2/2$ である。 $\bar{w}^2/2 = E_1$ は浴の循環に, $(w')^2/2 = E_2$ は乱れ発生に消費されるエネルギー。吹錬の混合効率を $\eta = E/E_{ad} = E_1/E_{ad} + E_2/E_{ad} = \eta_1 + \eta_2$ と定義。 $\eta_1 = m\bar{w}^2/2 / (m_0 w_0^2/2) = \bar{I}\bar{w}/I_0 w_0 \dots (2)$ I は運動量。 $I = nI_0$ であるから (2) は $\eta_1 = n\bar{w}/w_0$ いま $\bar{w}$ は反応域から溶鋼が押出される平均速度 w に等しいと仮定する。 $I_0 = \rho_0 w_0^2 F_0$ ($F_0 = \pi \alpha_0^2/4$), $I = \rho w^2 F$ ($F = \pi \alpha^2/4$) であるから $w = \sqrt{I/F\rho} = \sqrt{nI_0/F\rho} = \sqrt{n(\rho_0/\rho)w_0^2 d_0^2/d^2}$, 他方以前に求めた関係 $d/d_0 = n^{1/3}(\rho_0 w_0^2/\rho g d_0)^{1/3} = (nA_{r0})^{1/3}$ を用いると $w = n^{1/6}(g d_0)^{1/2}$ となる。よつて $\eta_1 = n\bar{w}/w_0 = n^{7/6} K^{1/2}/A_{r0}^{1/3}$ ($K = \rho_0/\rho$), $A_{r0} = \rho w_0^2/\rho g d_0$. η は (1) を用いて得られるので $\eta_2 = \eta - \eta_1$ も求まる。 η , 循環と乱れ混合との関係, および循環強度におよぼす諸パラメーターの影響を考察した: 1) $d_0, A_{r0} = \text{const}$: ノズルと浴面間距離 H の増大は η_1 の増大 (n が 1 に近づく), η の低下をもたらす。よつて η_2 は減少, η_1/η_2 は増大。2) $d_0, Hd_0 = \text{const}$: A_{r0} の増大は η_1 を減少させる。 η は A_{r0} には依存しないの

η_2 では増大. よつて η_1/η_2 は減少. 3) $\eta_1 = \eta \exp 2 \cdot 3 a / (1 + \exp 2 \cdot 3 a)$, $\eta_2 = \eta / (1 + \exp 2 \cdot 3 a)$, $a = \lg \eta_1 / \eta_2 = f(A_{ro}, H/d_0)$ 図略. 4) 単位時間の浴の循環量 q は $q = \rho \omega F = \eta^{5/6} A_{ro}^{5/6} \rho F_0 (g d_0)^{1/2}$. (小林三郎)

— 鑄 造 —

ワイドスラブの連続鑄造

(H. SOHREWE: Iron Steel Engr., 46 (1969) 3, p. 93 ~97)

これは Mannesmann A. G. が開発し, 現在稼動している彎曲型連続鑄造機の機構および能力に関する報告でまず初めに Mannesmann における連続鑄造法の開発の経過を述べている. この連続鑄造機は2つのストランドを持ち, 現在2台が稼動しており月産 70,000 t のスラブを生産している. 1工程の鑄込量は 225 t で, 1日に 13~15 回の工程を処理できる. 1工程に要する時間は 1.7hr であるが, 実際の注湯時間は 55~60 min である. 将来は 2 hr 連続注湯し, 1ストランド当たり月産 100,000 t も可能である. 現在1ストランド当たり 1.7~2.4 t/min の鑄込速度で, これは寸法や品質により異なる. 1つのタンディツシュが2つのストランド(5.6m 間隔)に連結されており, タンディツシュの容量は 15 t である. これは前もつて約 1000°C に加熱されており, 溶鋼の鑄込速度 (600~950 mm/min) は空冷ストッパーで制御される. 溶鋼の酸化を防ぐためにスラグで大気としゃ断されている. 水冷銅鑄型に鑄込まれて凝固したスラブはピンチロールで下方の彎曲部へ送られる. この際に鑄型はつねに振動しており, スラブが定位置からずれないようにロールは鑄型に接して取付けられてある. 彎曲部を通つたスラブは水平部へ送られここで矯正され, さらに切断部へ送られて所定の長さ(最大 12m)にトーチで切断される. これらの工程はすべて自動的に操作される. なお鑄型の冷却に要する水量は 5.5 m³/min である. この連続鑄造機の特徴は鑄型の幅を次の工程の圧延機に合わせて変えられることで, さらにスラブの厚さも短時間で変えられる. ローラーエプロンの修理も機械の外側でできる. スラブ表面の仕上がりも良好であつた. (吉越英之)

— 加 工 —

ビレット表面手入れに見られる最新の方法

(C. BOWMAN and R. I. GEARY: Blast Furn. Steel Pl., 57 (1969) 5, p. 374~379)

ビレットの表面性状の手入れ方法には, 機械的ホットスカーフィング, 冷間スキンスカーフィング, および冷間スポットスカーフィングがあり, 他の方法としてグライディングがある. ハンドチップリングは時間を費やし高炭素, 合金鋼には困難であり, スポットスカーフおよびマシンチップリングは除去すべき欠陥を発見することがビレット表面状態によつては全く困難である. そこでビレットに電流を流し水溶性の蛍光性磁気微粒子を散布し, 磁界を誘引しビレットを紫外線の下に移送し, 欠陥部を着色させる方式をとつた. スポットスカーフィング痕の焼付, 溶着残は製品欠陥に成長することがある. スカーフ後の焼付などをハンドグランドするよりも, 欠陥を完全に除去できるグラインダーを設置した. グラ

インダー手入れによるビレット面は非常に滑らかで付着する金属類もなく, 高炭素, 合金鋼でも予熱の必要がない. 低炭素鋼 1008 から高炭素鋼 A4161 の範囲にわたり実施している.

4"×4"~6"×6" 範囲のビレットを使つて 10" ミルグラインダーとハンドチップおよびスポットスカーフ法を比較した結果, (100 を指数として) 生産性でハンドチップ法は極端に低く(10), スポットスカーフ(100)はグラインダー(90)よりもわずかによく, コスト面ではグラインダー(35), はスポットスカーフ(30)と同等だがハンドチップ(110)は明らかに高い. 等価のコストで生産性が高くとも, 最終的に高品質のものを生産できるか否かで決定すべきである. 地肌が全面に粗い場合, 徐去の仕方によつて工具痕が残存するなどの理由で, 大きなビレットの手入れには機械チップリングは不適である. 14" ミルグラインダーを使用した場合, 生産性においてグラインダー手入れ(100)はスポットスカーフ(55)およびマシンチップ(55)より有利である. 同時にコストのデーターでもグラインダー(70)はマシンチップリング(100)あるいはスカーフィング(90)よりもよい. 10" および 14" ミルグラインダーの諸元を示すと, 水圧チェイン駆動, ビレット上の移動速度は 120 f/min 軸なしホイールを使つてスピンドルの回転ギヤーに直結する. 2600~3600 rpm において4段階に増減できグラインダーはビレット表面に 45° 角度で作用し, 7 段階の接触動作が可能である. (大森敏愛)

— 性 質 —

高力鋼の靱性試験方法概観

(A. RANDAK and K. VETTER: Arch. Eisenhüttenw., 40 (1969) 4, p. 285~295)

強度の秀れた材料を得ようとする要求は鋼の領域でも種々の改良によつて満たされつつあるが, 高力鋼や超高力鋼では特に靱性が重要であり, もし脆性破壊を起こすとしたらその材料の安全性に関して十分な信頼をおき難い. この脆性による悪影響の評価は, 通常の靱性試験では限定された事柄しか得られないので, 高力鋼や超高力鋼に対して適用できる試験方法を提起しようというのがこの論文の主旨であり, このことは破壊機構そのものに関する知識を得るといふ観点から見ても重要である.

第一に, 切欠引張試験については, すでにこの方法を用いたデータが多く出されているが, ここでは切欠の付け方に工夫をこらし, (1)平板試片の平行部の両側にある角度の切欠を付ける方法, (2)平板試験片の平行部の内部に穴をあけておく方法, (3)棒状試片の平行部の円周に沿つて切欠を入れる方法などを挙げている. これらの方法においては, 2つの欠点, すなわち切欠が鋭くなく, 薄い板の場合には伸びが弾性限を越え, 切欠底部に塑性流動が起こつて切欠引張強度が実際より高く測定される点, および定性的な考察しかできないという点が指摘できよう.

第二に, 切欠の底部からさらに亀裂をあらかじめ生ぜしめた試片による曲げ試験を提起している. この方法は試片作成や実験方法が容易なので, すでに利用されつつあり, 加えた力-曲げ量のグラフや切欠形状の変化など

を採用してその評価能力を改善している。第3は切欠を入れない試片の曲げ試験で、これは材料の亀裂形成を対象とする測定の方が亀裂伝播のそれより確実であるという考えに基づくもので試片を2点で支持し、その中点を棒で押しつけて曲げを与える方法である。また最近では平行部の片側だけに切欠を入れた平板試片による静的曲げ試験や引張が考えられている。(中村皓一)

工具鋼における炭化物の量およびそのサイズ分布の定量テレビジョン顕微鏡による測定

(A. ROSE et al.: Arch. Eisenhüttenw., 40 (1969) 4 p. 323~331)

定量テレビジョン顕微鏡を用いて鋼中に含まれる炭化物微粒子の径およびその量の分布の様子を求める方法についての考察が本報告の内容である。使用した試料は、炭素工具鋼 (1.3% C), S 18-0-1 型高速度鋼 (約 0.75% C, 4% Cr, 1.0% V, 18.0% W), および冷間加工鋼 X40Cr13 (約 0.4% C, 0.4% Si, 0.3% Mn, 13.0% Cr) で、単に炭化物粒子の径や量の分布を測定するのみならず、試片に異なつたオーステナイト化条件を与え、それらの条件下での測定も行なつた。炭化物の量の分布は通常の写真撮影法による方法からも求められるが、定量テレビジョン顕微鏡で調べたほうが粒子径-粒子数曲線が円滑になることがわかつた。

炭素工具鋼 (1.3% C) について前述のようにいろいろなオーステナイト化条件 (たとえば保持時間を一定にして、温度を 850°C, 975°C, 1050°C と変化させる) によつて異なつた炭化物量を生ぜしめ、それらの粒子径-粒子数曲線から炭化物の体積や体積分布を計算した。その結果、いかなるオーステナイト化条件に対しても、大きな径の炭化物は小さな径のそれよりも溶解させる場合の溶解速度が速いことがわかつた。この事実は炭素工具鋼の炭化物 Fe_3C に対してだけでなく、S 18-0-1 型高速度鋼の炭化物 M_6C や冷間加工鋼 X40Cr13 の炭化物に対しても成立する。このことから、この現象は炭化物の組織や構造によるのではなく、炭化物からの C 原子の拡散速度に関係するもので、小さな炭化物の周囲では表面エネルギーが大きいので、大きな炭化物よりも結晶の飽和濃度が高いために起こると考えられる。

(中村皓一)

X5CrNiMo17 13鋼の析出挙動への窒素の影響

(H. THIER and A. BÄUMEL: Arch. Eisenhüttenw., 40 (1969) 4, p. 333~339)

本報告は 0.039%, 0.069%, 0.145% および 0.247% の窒素を含有する4種の X5CrNiMo17 13 鋼 (0.05% C, 0.50% Si, 0.70% Mn, 17% Cr, 13% Ni, 5% Mo) における析出現象への窒素の影響について調べたもので各鋼種について金属組織学的考察を加え、かつ析出の状態図を作成するために析出物の電解抽出を行ない、その析出物の化学分析およびX線解析を行なつた。以下に得られた結果をまとめる。

まず通常の窒素含有量の鋼では常に δ フェライトが存在し、これを加熱すると σ 相に変化する。この σ 相は不安定で、550°C ~ 800°C の温度範囲にまで加熱すると M_6C とオーステナイトとに分解し、もし 800°C ~ 1000°C の間にまで加熱すると、 ϵ 相は λ 相に変化し、この

とき同時に Laves 相 Fe_2Mo を生ずる。次に窒素を 0.15% またはそれ以上含む場合には、 δ フェライトは前述のような変化は見せない。すなわち析出相のうちで窒素を含まないもの、たとえば $M_{23}C_6$, λ 相, Laves 相 Fe_2Mo では窒素が存在することによつてそれらが析出するまでに要する加熱時間が長くなり、一方窒素を含む炭化物 M_6C の析出は鋼中の窒素量が増加するにつれて早くなる傾向がある。また 0.247% の窒素を含む鋼では Cr_2N が付加的に析出することがわかつた。以上のうちで工業的な応用という見地からみれば、0.145% の窒素を含有する鋼が秀れている。なぜなら、炭化物 $M_{23}C_6$ の析出の開始が、窒素含有量の増加により、750°C で 3 min が 30 min へと遅れ、同時に Cr の拡散が早まるので、粒界腐食に対する抵抗力が強化されるからである。また、この種の鋼は完全にオーステナイト組織で、熱割れを起こさない。(中村皓一)

鋼材における内部応力生成の変態図による説明

(H. BÜHLER and A. ROSE: Arch. Eisenhüttenw., 40 (1969) 5, p. 411~423)

変態挙動の異なる 10 種類の鋼について 10~100 mm ϕ の丸棒を水冷および油冷したときの内部応力分布を測定し、その材料の冷却過程および変態過程との関係を明らかにした。そして各冷却において材料の大きさと変態挙動から内部応力の分布状況を推定できることを示した。

熱処理の際に生じる内部応力は熱応力と変態応力とにわけられる。熱応力は収縮にもとづくので高温では表面で引張、中心で圧縮応力であるが、温度の低下にしたがつて約 450°C で反転し、冷却後には表面で圧縮、中心で引張応力となる。変態応力は膨張にもとづくので熱応力とは逆の作用をするが、変態のおこる時期によつて複雑な影響をおよぼす。変態が熱応力の反転前 (約 450°C 以上) に中心部で、または反転後 (約 450°C 以下) に表面部でおこると熱応力を増大させる。逆に反転前に表面部で、または反転後に中心部でおこると熱応力を減少させる。とくに反転後の中心部における変態が決定的な影響をおよぼし、この変態量が多いほど変態応力は大きくなる。そして熱応力をこえれば表面で引張、中心で圧縮応力になる。これらの変態量は連続冷却変態図にそれぞれの冷却曲線に対応させることによつて求めることができる。内部応力の分布状況は熱応力型から変態応力型まで5つのグループに分けられる。そして、熱応力は材料の大きさによつて、変態応力は変態挙動によつてもつとも大きな影響をうけるので、水冷および油冷において丸棒の直径および中心部における 450°C 以下での変態量がわかればどのグループの内部応力分布が現われるかを求めることができる。内部応力分布は、直径が大きいほどそして 450°C 以下の変態量が少ない。すなわち焼きの入りが悪いほど熱応力型になる。逆に直径が小さいほどそして焼きの入りがよいほど変態応力型になる。そして中間の直径と変態量とにおいて熱応力と変態応力とが平均化し内部応力が非常に小さくなる。また、水冷では熱応力型、油冷では変態応力型の応力分布が現われやすい。(中島宏興)

熱処理研究への変形熱からの寄与

(H. BORCHERS et al.: Arch. Eisenhüttenw., 40 (1969) 5, p. 437~444)

本論文は高温加工中のオーステナイトの再結晶挙動とパーライトおよびベイナイト段階における熱処理鋼の変態に及ぼすオーステナイト組織の影響について調べたものである。使用した試料は、(a) 42MnV7, (b) C45, (c) 30CrNiMo8, (d) 34Cr4 (いずれも約 0.30~0.44% の C を含む) で、再結晶実験には (a)~(c), 変態実験には (a)(d), 靱性測定には (a) を供した。再結晶実験では、試料を 850°C~1200°C で 20 min~30 min オーステナイト化処理し、次に 850°C~1050°C の間で 0~70% 変形させ、さらにその温度で 10 sec~1 hr 加熱していろいろな結晶粒度を与えた。このように異なつた高温加工処理によつていろいろな再結晶粒度が得られるのは、それが再結晶部分の核の数、すなわち粒の大きさに直接関係するからである。すなわち粒度の異なるオーステナイト部分を変形させると、それによつて異なつた強化作用が働き、これがそのまま種々の再結晶粒度につながるものである。加える変形量はわずかでよかつたが、これは変形度が増すにつれて、その結晶粒度への影響が低下するからである。変態に関する実験でも、試料にいろいろな条件の高温加工処理を施して、その効果を調べた。その結果、オーステナイト粒の粗大化によつて起こる変態の遅れは、パーライト段階におけるほうがベイナイト段階におけるよりも著しいので、この場合にはオーステナイトの均質性を受け、強いオーステナイト化を施すと粒が普通の熱処理のときよりかなり粗大化するために、変態が一層遅れることがわかつた。次に靱性試験からは、オーステナイト粗の大きさと遷移温度との間に直線関係があるという結果が得られたが、これは他の実験者の結果と比較してみると、一般化することはできないと思われる。(中村皓一)

16Ni-16Cr 鋼における Fe_2Nb の析出、および Mn, Si 添加の影響

(A. W. DENHAM and J. M. SILCOCK: J. Iron Steel Inst., 207 (1969) 5, p. 585~592)

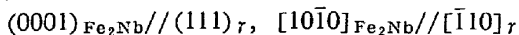
オーステナイト鋼における Laves 相の析出機構について明らかにするため、16Ni-16Cr を基本組成とし、Nb, Si, Mn を種々添加した高純度合金について時効試験、薄膜観察、抽出レプリカ観察および引張試験を行ない、 Fe_2Nb の析出機構と、それに及ぼす Si, Mn の効果を検討した結果、次の結論を得た。

低炭素の 16Ni-16Cr 系オーステナイト鋼における Nb の固溶量は 1250°C において約 2.4% であり、Si を添加することにより 0.9% に低下する。また Si の添加は Fe_2Nb の核発生を促進し、生長速度をわずかに低下させる。

Fe_2Nb の核発生は困難であるが、生長速度は急速である。

2%Nb を含む鉄合金では時効中にピッカース硬さで約 50 (30%) 上昇する。

一般に Laves 相 Fe_2Nb は



の方位関係をもつ。

Mn は Fe_2Nb の析出に極めてわずかな効果しか示さない。また格子定数 $11.26 \sim 11.37 \text{\AA}$ をもつ M_6C も析出し、その量は Nb, Si 量の増加とともに増す。Si は積層欠陥エネルギーを低下させ、NbC の析出を促進する。

700°C で引張試験した試料は粒界破断を示し、破断伸びは小さい。これは粒界への Fe_2Nb の析出が延性を低下させるためであろう。オーステナイト鋼では Fe_2Nb の固溶限を低下させるため、未固溶の Fe_2Nb ができ、これが鋼の衝撃特性を低下させる。(山田武海)

Fe-Mn-Nb オーステナイト合金における Laves 相の析出

(M. C. CHATURVEDI and R.W.K. HONEYCOMBE: J. Iron Steel Inst., 207 (1969) 5, p. 593~597)

Cr-Ni オーステナイト合金においては、NaCl 型炭化物が積層欠陥上に析出するといわれている。同様な現象が Nb と C を含む Fe-Mn オーステナイト合金でも観察されている。C を含まない Fe-Mn-Nb オーステナイト合金に Fe_2Nb や Mn_2Nb のような稠密六方格子の Laves 相が析出すると考えられるが、その析出過程の詳細な研究はいまだ行なわれていない。本研究は高純度 Fe-Mn オーステナイト合金の中間相析出モデルと、析出による強化機構を研究したものである。

Nb, Ni の Laves 相析出に及ぼす影響を検討するため 25Mn-5Cr 合金を基本組成とし、Ni, Nb 量を種々変えた 5 種類の合金を 1250°C で溶体化処理し、600~800°C で時効試験をした。組織観察は電子顕微鏡、X 線回折装置を用いて行ない、強度の変化はピッカース硬さを測定して調べた。無炭素 Fe-Mn-Nb オーステナイト合金に現われる Laves 相について検討した結果、次の結論を得た。

Nb を含む無炭素 Fe-Mn オーステナイト合金において析出した Laves 相は Fe_2Nb と Mn_2Nb の混合した稠密六方格子の $(\text{FeMn})_2\text{Nb}$ である。

Laves 相が析出すると、オーステナイト素地かをなり強化し、2%Nb を添加したものの硬さは 0.5%Nb, 0.05% C を添加したものの硬さとほぼ同じになる。

Ni 量を 5% から 15% に増加しても、析出の機構および析出相の性質には変化がない。(山田武海)

Al と N を含む鋼の粗粒化におよぼす熱間圧延の影響

(M. J. MORGAN et al.: J. Iron Steel Inst., 207 (1969) 5, p. 598~606)

Al 処理鋼のオーステナイト結晶粒成長の抑制は、AlN 析出粒子の作用に起因するとされているが、ここでは Al と N を含む鋼のオーステナイト結晶粒の粗大化におよぼす熱間圧延の影響について論じている。熱間圧延されたもののほうが錆ばなしのものより粗粒化温度 (一定時間で粒子を完全に粗大化しうる最低温度) が低い。これは圧延温度で AlN 析出粒子の溶解、集積が起こるとともに圧延加工されることによつて AlN 粒子の形態に変化を与え、その集積を容易にするためである。

この研究は AlN 粒子の形態と鋼の粗粒化温度についての圧延温度での熱処理と熱間圧延との相互影響をはつきりさせるために行なわれたものである。実験は真空溶解した C が 0.41~0.49% で Al×N(wt%) が 3.30×

$10^{-5} \sim 1.70 \times 10^{-3}$ と異なる鋼で行なつた。試験片は 20 lb の鋼塊の中心からとり A_3 変態温度と鑄ばなしでの粗粒化温度との間で 1 hr 予熱した。熱間圧延中は厳密に A_3 点以上に保ち、圧延後空冷した。圧延温度での単独の影響を確認するために他の試験片を圧延作業の間中同じ温度でオーステナイト化した。その結果、鋼のオーステナイト結晶粒の粗大化は AlN の影響つまり AlN 析出粒子の溶解集積によることがわかつた。その場合粗粒化におよぼす前熱処理の影響としては AlN 析出粒子の溶解が大きく、その集積はあまり大きくない。しかるに熱間圧延においては前熱処理の影響とともに加工により析出粒子の形態と分布状態に変化を与えるために粗粒化をさらに容易にしている。したがって鋼の粗粒化温度は熱処理したものの方が鑄ばなしのものより低く、熱間圧延したものはさらに低くなっている。(堀 忠夫)

Al キルド軟鋼を再酸化した鋼塊の特性および降伏、衝撃

(G. BIRKBECK and N. J. PETCH: J. Iron Steel Inst., 207 (1969) 5, p. 607~609)

Al で脱酸すると遷移温度を低めるということは長い間認められてきたが、これは結晶粒微細化ばかりによるものではない。同一粒度でも Al で脱酸したもののほうが遷移温度が低い。この理由は固溶 N を Al で AlN として固定させることにある。本実験はアルミキルド鋼のすぐれた性質をそこなわずに歩留りを向上させる目的で行なつた。Al で脱酸した湯を鑄込むとき鑄型内にあらかじめ酸化鉄を入れておき再度酸化させ CO ガスを発生させる。そうすれば凝固中若干の気泡を生じ、凝固収縮を補いパイプの発生による歩留りの低下を防げるという考えを実験室で試み、0.1% Al で鎮静した低炭素の溶湯に Fe_2O_3 を添加した結果 0.5 wt% の Fe_2O_3 量でセミキルド鋼に似た鋼塊組織を得た。再酸化中平衡状態が達せられるならば Al は酸化され AlN を形成するのに役立たない。とは言つてもアルミキルド鋼に似た性質が保たれるのではないかと期待して機械的性質を調べてみた。そのおもな結論と考察は次のとおりである。降伏について PETCH の式 $\sigma_y = \sigma_0 + k_y d^{-1/2}$ (σ_y : 降伏応力, σ_0 : 転位の運動に対する摩擦力, d : 結晶粒の平均直径, k_y : 定数) に従い調べたが、 k_y については再酸化鋼の値はセミキルドより低くキルド鋼と近似の値でありアルミキルド鋼の特性を残している。 σ_0 については再酸化鋼はキルド鋼、セミキルド鋼より大きい値をとる。これはおそらく再酸化鋼中の酸素含有量が高いためである。衝撃については遷移温度で検討したが同一粒度のとき再酸化鋼のそれはキルド鋼より約 14°C 高くセミキルド鋼より約 6°C 低いだけであつた。理由は σ_0 が高いこと試験材間の Mn% が違うためであろう。

k_y がアルミキルド鋼と同じであること、さらに歪時効を調べた結果アルミキルド鋼と似た歪時効曲線が得られたことは AlN の形成を暗示するものであり、事実再酸化鋼よりレプリカ法で針状 AlN が検出された。

(中島俊雄)

高速度鋼の焼なまし

(A. OMSÉN: J. Iron Steel Inst., 207 (1969) 5, p. 610~620)

0.76% C, 19.3% W, 4.3% Cr, 1.1% V の 18-4-1 型高速度鋼の熱間加工材について、(1) 変態焼なまし (以下 T.A. 処理とよぶ); 890°C × 1~96hr オーステナイト化後 10°C/hr で 700°C まで連続冷却あるいは、690~785°C で恒温保持、(2) サブ臨界焼なまし (以下 S.C.A. 処理とよぶ); 790°C × 10 min~96hr 恒温保持、(3) T.A. あるいは S.C.A. 処理後さらに焼入れ焼もどし、の熱処理を行ない、 A_1 , A_3 温度、析出炭化物の組成、大きさ、分布、また回復、硬さ、曲げ応力などを定量的に調べた。得られた結果はつぎのとおりである。

(1) 熱間加工材は 18 ± 2 vol% の炭化物を含み、その内 17 vol% が $(Fe_{2.5-3.0}Cr_{0.3-0.4}W_{2.4-2.6}V_{0.1-0.2})C$ の M_6C で残りが VC である。また A_1 は $822 \pm 2^\circ C$, A_3 は $862 \pm 3^\circ C$ である。

(2) T.A. 処理後は 27 ± 2 vol% の炭化物を含み 21~22 vol% が $(Fe_{2.8-3.0}Cr_{0.4-0.5}W_{2.3-2.6}Mo_{0-0.1})C$, 4.0~4.5 vol% が $(Fe_{9-11}Cr_{10-12}W_{1-2}V_{0-1})C_6$, 残り VC で、フェライトは約 1% W, 2~3% Cr を含み、これは S.C.A. 処理後も同じである。また硬さ、最小炭化物数は恒温保持温度の低下とともに増加した。これらの結果はすべてオーステナイト化時間とは無関係である。

(3) S.C.A. 処理後は 26 ± 5 vol% の炭化物を含み 20~21 vol% が $(Fe_{2.7-3.0}Cr_{0.4-0.5}W_{2.4-2.7}Mo_{0-0.1}V_{0-0.2})C$, 約 4 vol% が $(Fe_{9-11}Cr_{10-12}W_{1-2}V_{0-1})C$, 残り VC である。また硬さは保持時間の増加とともに減少する。回復温度は 700~750°C でこれより高温での焼なましで炭化物は incoherent になる。

(4) S.C.A. 処理後のほうが T.A. 処理後よりも硬さは高く、延性は低い。また析出炭化物数も多い。

(5) (4) の差は Orowan 機構による incoherent 炭化物による分散硬化で説明できる。

(6) 焼入れ焼もどし後の性質は T.A. 処理, S.C.A. 処理に影響されない。(稲 茂則)

クロム鋼の 700°C における炭化物の粗大化挙動

(T. MUKHERJEE et al.: J. Iron Steel Inst., 207 (1969) 5, p. 521~631)

クロム鋼における炭化物の相変態に関する研究はいくつかあり、クロム炭化物の生長速度が他の炭化物に比べ比較的速いことを定性的に述べているが、炭化物の生長速度に関する定量的データは全くない。

そこで本研究では 0.2% 炭素鋼と、0.87~11.7% Cr の 6 種類のクロム鋼について、700°C で 1~1500hr までは焼もどした場合の炭化物 (Fe_3C , M_3C , M_7C_3 , $M_{23}C_6$ など) の粗大化挙動を抽出レプリカにより析出物の大きさを測定し、さらに炭化物を X 線回折により解析し、薄膜により組織の観察をして検討した。一方焼もどしによる機械的性質の変化はピッカース硬さを測定することにより調べた。以上の方法により本研究で得られた結論は次のようである。

一般に焼もどした場合の炭化物の生長速度は Fe_3C , M_3C , $M_{23}C_6$, M_7C_3 の順に低下する。再結晶した試料の炭化物の粗大化挙動は拡散に支配される。 M_3C と M_7C_3 の粗大化は Cr の拡散に支配されるが、 Fe_3C の生長速度は M_3C よりはるかに大きく、鉄の自己拡散または空格子と炭素の拡散より推測される速度とは一致し

ない。マトリックスの構造は生長速度を決定する重要な因子であり、焼もどした試料では、微細結晶粒およびマルテンサイト生成時にできた転位が炭化物の生長速度を著しく増加させ、特に組織が不安定な場合顕著である。焼もどし硬さの変化はマトリックス構造と炭化物の大きさに依存する。

(山田武海)

熱間成形による結晶粒の微細化

(R. WERNER: Stahl u. Eisen, 89 (1969) 7, 364~373)

熱間成形の際の結晶粒の微細化は以前から知られているが、近年の鋼の製造技術の中では特殊なものと思われており、また不明な点も多い。本研究では実際の操業に関連して熱間成形によるオーステナイト結晶粒の変化とこれに伴う再結晶挙動について実験を行なった。供試材は 42MnV 7 鋼 (0.4% C, 1.8% Mn, 0.1% V) で、これを直径 10 mm, 長さ 11.5 mm の円柱状の試片にして用いた。これを炉中で焼鈍温度まで加熱し、さらに加工温度まで冷却したのち一段ならびに多段圧縮試験を行なった。焼鈍温度は 1200°C および 950°C, 加工度は 0.5~8.5%, 変形速度は 0.0031 s⁻¹~268 s⁻¹ として加工温度は 750°C~1150°C であった。

同様の試験を別の鋼種についても行なった。また特別な実験として加工中に温度が定常的に降下する場合の挙動を調べるために棒鋼の熱間圧延についても一連の試験を行なった。加工後すべての試片は水焼入れしたのち、500°C で 6hr の焼戻しを行なつて結晶粒の観察を行なった。

これらの試験の結果熱間加工後の結晶粒は一般に加工度の増加とともに微細化し、次式が成立することがわかった。すなわち、結晶粒の大きさ (μm^2) = $A \cdot V^{-b}$ ここで A と b は鋼種と加工条件に依る定数で、 V は加工量である。この結果を一般的な“結晶粒微細化状態図”として示した。熱間加工後の結晶粒に影響をおよぼす要因は上述の加工度のほか、加工速度、加工法、加工温度ならびに変形後の鋼が加工温度があるいは少し低い温度で保持された時間などである。結局結晶粒の微細化の条件は次のとおりである。(1) 加工度と加工速度を大きくする。(2) 多段変形の場合にはその段数を減少させる。(3) 加工後その温度で保持する時間を短縮する。加工温度自体は結晶粒の大きさに直接影響をおよぼさないが再結晶速度に影響をおよぼすことによつて結晶粒の大きさを変化させる。したがって加工による温度上昇は粗粒化をもなうものである。

(渡辺忠雄)

鋼の腐食に関する知識の現状

(W. SCHWENK: Stahl u. Eisen, 89 (1969) 10, p. 535~547)

鋼を含むすべての金属は腐食に対し絶対的な安定性を持たないので、耐食材料は使用目的、要求とならんで、腐食反応の難易、およびその進行速度の実用上許容される程度によつて分けられている。また腐食反応は電気化学的であり、それが全面であれ、局部的であれ、腐食速度、形態は金属と腐食媒体の間の電位差に依存する。著者はこのような立場から腐食の熱力学、速度論的な基礎としての PH-電位、電流-電位曲線、および自然環境における炭素、低合金鋼の腐食、高 Cr, Ni-Cr 鋼の一般

的な腐食、局部腐食の成因とその条件、防食法、高温腐食の研究についての調査を行なった。

PH-電位曲線は熱力学的に安定な金属、不動態、水の領域を明確に示すので、電気化学的防食、局部腐食の成因を究明に有効であり、また電流-電位曲線によつて腐食現象を速度論的に取扱うことができる。低合金鋼の空気中における腐食は気相-固相の結合体よりなる薄層を通じての電気化学反応であるが、水、地中においては保護層の形成はおこらず、弱い腐食環境では陰極反応が、強い腐食環境では陽極反応が優先し、不動態化や抑制剤が腐食に有効な作用をする。Fe の不動態域は Cr の合金化で PH, 電位の低い方へ拡張し、Ni の添加は活性化域を狭くし、Mo と同じように腐食速度を小さくする。局部腐食として不動態膜の不完全さによる炭素、低合金鋼の食孔炭化物による Ni-Cr 鋼の粒界腐食、非合金、高合金鋼の粒内、および粒界応力腐食割れ、疲労割れ腐食などが上げられ、これらの原因や防止について多くの研究がなされている。実際の防食において、電気化学的根拠に基づいた管や板材の被覆防食を行ない、また高合金鋼では水素脆性や不動態化の可能性を考慮した腐食媒体と適合するような活性化、不動態化防食を行なう必要がある。高温腐食は表面の酸化物層を通してのイオンと電子の交換反応で、その速度は酸化物層の厚みや電導性に依存する。

(小池一幸)

3.1% Si-Fe における窒素の挙動

(H. C. FRIEDLER: Trans. AIME, 245 (1969) 5, p. 941~945)

Si-Fe 中の窒素の溶解度の研究から、ある温度領域において Si_3N_4 が認められ、これが Al, V の窒化物と同様に通常の粒成長を抑え二次再結晶を促進するといわれている。本研究は高純度 3.1% Si-Fe 中における窒素の挙動と二次再結晶との関係について調べたものである。

試料は Fe-3.1% Si を真空溶解後、0~7 kg/cm² の窒素雰囲気中で鑄込み、N が 0.0003~0.0295% になるように調整し、1325°C に加熱した後、迅速にロールで 3 回パスを行ない、最終パスの速度はロールによる焼入効果を出すため小さくして、2.0 mm の厚さに圧延した。熱間圧延のままのものと、それを水素雰囲気中で 900°C × 2 min 加熱したものの 2 種を冷延によつて、0.6 mm にし、さらに水素雰囲気中で 900°C × 2 min 加熱後、0.3 mm まで冷間圧延した。これらの材料を窒素雰囲気中で 960°C × 2hr 処理した場合、0.0003% N の試料は通常の結晶成長、0.0093% N の試料は二次再結晶と通常の粒成と混合したもの、0.0184% N の試料は二次再結晶のみ、0.0295% N の試料は不完全な二次再結晶となつた。窒素量が少ない場合は、通常の粒成長を抑制するには Si_3N_4 粒が少なすぎ、また窒素量が多すぎると Si_3N_4 が多すぎて完全な二次再結晶にならない。1 気圧の窒素中で Si_3N_4 は 900°C で安定であるが、950°C で分解し始める。高窒素試料の 1000°C における二次再結晶の発達が弱いのは Si_3N_4 の分解と関係がある。窒素の溶解度は 900°C で 0.001%, 1200°C で 0.003% に増加する。熱間圧延後 900°C に加熱することによつて、 Si_3N_4 が粒界に大きい粒子として析出し、その後の処理

でも均一分散しないので二次再結晶の能力を低下せしめる。熱延後加熱しない場合は、冷延後 900°C の加熱で Si_3N_4 が均一に析出し二次再結晶が促進される。AIN は Si_3N_4 と異なり、熱延組織の粒内に容易に析出して、熱延後焼鈍を行なっても、二次再結晶の能力に影響を与えない。(野北楷夫)

316 型ステンレス鋼の高温での酸素圧に対する疲労亀裂成長速度

(H. H. SMITH et al.: Trans. Met. Soc. AIME, 245 (1969) 5, p. 947~953)

疲労限におよぼすガス圧の影響については多くの研究があり、また現象を説明するモデルも多く提出されている。しかし高温におけるデータは少ない。この報告は 316 型ステンレス鋼について 500°C と 800°C で酸素圧の亀裂伝播速度におよぼす影響を研究したものである。

高温における亀裂深さの測定には亀裂成長にともない共鳴振動数が減少することを利用した間接法を用い、この関係を顕微鏡観察で補正した。試料は切欠をつけた板を 1066°C と 871°C で真空焼鈍したものである。曲げ歪は 500°C では 0.141%, 800°C では 0.062% である。振動周波数は一応 10 cps とし、0.6 cps の減少を破断点とした。

亀裂長さと周波数変化の関係について 10^{-5} ~810 torr と空気中で 0.055~0.141% の歪の範囲でしらべ、500°C と 800°C では位置と傾斜は異なるが、ほぼ一直線上にあり、亀裂長さは周波数変化の平方根に比例することがわかった。サイクル数と 1 mm 以下の亀裂の関係をとり終末の段階で成長速度が大きくなることがわかる。亀裂は長いものほど成長速度が大きく、500°C でも 800°C でも 1 torr 以上の群と 10^{-2} torr 以下の群に分かれる。焼鈍温度が変われば疲労試験中の歪硬化量は異なるが、亀裂成長速度にほとんど影響しなかつた。亀裂成長速度と酸素圧の関係は疲労限と酸素圧の関係と著しく類似しており、500°C では 10^{-3} ~ 10^{-1} torr, 800°C では 10^{-2} ~1 torr に著しいステップがあり、たとえば 10^{-6} torr は 1 torr とくらべ 100 倍の寿命と 1/100 の成長速度をもっている。500°C では表面曝露時間 t が x/v に等しい (x は原子間距離, v は亀裂成長速度) という関係から導いた計算法の使用で観測圧と予想圧の間の合致の程度を知ることができる。800°C での酸素圧の亀裂成長速度におよぼす影響は 500°C よりも小さい。これは酸化が 1 つの因子となり、酸化による強化が酸素の亀裂促進効果を減ずるため、単純な吸着理論では取り扱うことができない。(斧田一郎)

軟鋼のすべりにより誘起された割れの形成

(A. R. ROSENFELD et al.: Trans. Amer. Soc. Metals, 61 (1968) 4, p. 807~815)

鋼の組織と延性—脆性遷移との関係は議論的であるが、主として 3 つの立場に分類できる。すなわち、フェライト粒に重点を置く考え方、粒界上の炭化物に重点を置く考え方、および両者を組合せた考え方である。本研究の目的は次のようである。(1) パーライトの微少亀裂が破壊過程でどのような役割を果たすのか。(2) 劈開破壊を起こしやすい現象が金相学的に導かれるか。(3) すべり帯が炭素のない結晶粒界と交わるとどのようなこと

が起こるのか。供試材は压力容器と鋼管で代表的な化学組成は C 0.26%, Mn 1.15%, Si 0.03% である。組織は主として 2 段レプリカを用い、補足的に走査型電顕を使用した。フェライト粒度は 12μ , 粒界上のセメンタイトの厚さは $0.042\sim0.35\mu$, パーライト量は 39% であり、層状パーライト中のセメンタイトの厚さは $0.03\sim0.24\mu$; 同じくフェライトの厚さは $0.06\sim0.25\mu$ であつた。遷移温度は -196°C ($\dot{\epsilon}=10\text{sec}^{-1}$) であつた。その結果、細粒のフェライト—パーライト組織の劈開破壊の形成はいくつの段階に分類できる。すなわち、フェライト粒内のすべりは炭化物層の割れを引起し、フェライトの剪断変形と炭化物の劈開とを繰返ししながら、割れが伝播し、層状パーライト内の割れが拡大して周囲のフェライト粒に割れを引起す。(2) 引張応力軸と平行な層状パーライトは、同一大きさの孤立している粒界上のセメンタイトよりも劈開の源となりやすい。しかしながらも粒界上の炭化物が層状パーライトよりも厚ければより危険であり、結局粒界上のすべての炭化物を除去することが劈開破壊の開始を困難にする。(浜野隆一)

鉄—ニッケルマッシュマルテンサイトの形態学

(J. M. MARDER and A. R. MARDER: Trans. Amer. Soc. Metals, 62 (1969) 1, p. 1~10)

酸性亜硫酸ナトリウムを用いた光学顕微鏡試料の新しい腐食技術と透過電顕および高温顕微鏡を併用して、15, 20, 25wt% Ni 鋼のマッシュマルテンサイト組織の特徴を調べた。新しい腐食技術とは、注意深く機械的に研磨し、25% 硝酸アルコール溶液で腐食したのち酸性亜硫酸ナトリウム (NaHSO_3) または亜ニチオン酸ナトリウム (次亜硫酸ナトリウム ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$)) の 35% 水溶液で最終腐食するものである。この腐食によつて、マッシュマルテンサイトの packet の中の細かい組織を現わすことができた。

Fe-Ni 合金のマッシュマルテンサイトの packet は異なる方位を有する平行ないくつかのブロックから成り立っていた。このブロック間は大傾角境界でありたぶん双晶関係にある。ブロック内の下部構造は、大体同じ方位にありお互いに小傾角境界で別れているラス (lath) のマトリクスと、このマトリクスの中でそれと大傾角境界 (マトリクスとたぶん双晶関係にある) で分離している他のラスの組からなっている。

高温顕微鏡内の変態を 16 ミリシネカメラで撮影し解析した結果、マッシュマルテンサイトの athermal な形成は突発的に不連続に生じていた。このことは一つの packet 内に異なつた方位でいくつかのブロックが存在することの原因であろう。剪断で生ずる小板の長手方向の成長速度の下限は $72\mu/\text{sec}$ で、上限は $400\mu/\text{sec}$ 以上であつた。この小板の γ 中への発達にともなつて、 γ の分割が生じたが、針状マルテンサイトが低温で生ずる場合と異なつて、この場合平行な板状に変態しつづけた。(金尾正雄)

HP 9-4-45 下部ベイナイトと焼もどしマルテンサイトにおける微細組織と靱性の関係

(Y. H. LIU: Trans. Amer. Soc. Metals, 62 (1969) 1, p. 55~63)

9Ni-4Co-0.45C 鋼の下部ベイナイトと焼もどしマル

テンサイト組織の靱性と微細組織の関係を、ミクロフラクトグラフィと透過電子顕微鏡によつて研究した。

下部ベイナイトは焼もどしマルテンサイトよりも、同じ降伏強さで比較して全般的に高い衝撃値を示した。たとえば、降伏強さ 155 kg/mm^2 における 21°C のシャルピー衝撃値は、下部ベイナイトで 5.9 kgm 、焼もどしマルテンサイトが 3.3 kgm であった。ベイナイト組織の破面は、大小の dimple の混在を示したが、焼もどしマルテンサイトでは、ベイナイトよりも大きくて浅い dimple と、疑へき開と思われる比較的平滑な部分が混在しているのが観察された。ベイナイトは、板状フェライトの内部に板の長手方向と 60° の角度で炭化物が均一に分布した組織を示し、ベイナイト板の境界にはほとんど炭化物は見られなかつた。マルテンサイトは、高転位密度のラスマルテンサイトと、内部双晶マルテンサイトの混合したもので、これを 316°C で $2+2\text{hr}$ 焼もどすと、ラスマルテンサイトの部分ではウィドマンステッテン状に、双晶マルテンサイトの部分では双晶境界にそつて炭化物が析出し、さらにマルテンサイト板境界にもあきらかな析出が見られた。破面プロフィルの観察結果と合わせて考えると、下部ベイナイトの良好な靱性は、炭化物の均一な分布と、内部双晶とベイナイト板境界の炭化物のないことにもとづくものと思われる。これに反し焼もどしマルテンサイトでは、dimple 部と疑へき開部の比が約 $7:3$ で、これはラスマルテンサイトと双晶マルテンサイトの比に相当し、双晶境界にそつて破壊が進行することが観察された。これらの結果から、焼もどしマルテンサイトの靱性の低いのは、炭化物の不均一な分布、内部双晶、および双晶関係を有するマルテンサイト板境界のような組織的な不均質性にもとづくものと思われる。(青木孝夫)

300 級 (210kg/mm^2) マルエージ鋼におけるマルテンサイト形成の形態学

(A. GOLDBERG: Trans. Amer. Soc. Metals, 62 (1969) 1, p. 219~229)

300 ksi 級、すなわち引張強さ 210 kg/mm^2 級の 18 Ni マルエージ鋼は焼入処理の際に不均一な寸法変化を生じる場合が多い。その原因は変態歪の異方性によるものと思われ、その本質を解明するため、マルテンサイト形成の際の形態におよぼす均質化焼鈍の影響を検討した。この均質化焼鈍は変態歪の異方性を解消するために行なっている。

均質化焼鈍を行なわない試料では、マルテンサイト変態後強い腐食を行なうと、しま状組織の生成が認められる。このしま状組織は完全なマルテンサイト単一相の組織中で認められ、残留オーステナイトによるものではない。そのため種々の温度でオーステナイト-マルテンサイト変態を中断させ、変態の進行状況を調べた。マルテンサイトの成長はオーステナイト母相の特定の層間でマルテンサイトユニット (unit) の集合体 (cluster) が優先的に形成することにより進行している。そして、そのマルテンサイト層の変態の進行とともに厚く成長していく。この層状にマルテンサイトが形成されることが変態歪の異方性の成因であり、そしてこれは 2, 3 の微量不純元素の偏析に起因するものと思われる。そして、この層状

組織は圧延方向と平行な方向に生成している。

1200°C で均質化焼鈍を行なつていくと、変態中の層形成は徐々に消失し、マルテンサイトユニットの集合体は不均一な形状のバンド (band) ないしはウェブ (web-like) 状のストリンガー (stringer) のマルテンサイトで置換えられていく。それとともに異方的な変態歪は消失する。さらに均質化焼鈍によりオーステナイト粒は大きくなり、そのためマルテンサイトの形態は著しく変化する。細粒材では典型的な塊状 (blocky) マルテンサイトであるのに対し、粗粒材では数多くの小さなマルテンサイトユニットからなる長い不均一なストリンガーを含んだ組織である。このマルテンサイトユニットはお互に平行であるが端部が若干彎曲し、お互に連なつた形態をしている。粒度によるこのような形態の相違は粒界での変態歪の拘束の程度によるものと思われる。(河部義邦)

—物理冶金—

ステンレス鋼における δ フェライト相からの σ 相の形成 (F. R. BECKITT: J. Iron Steel Inst., 207 (1969) 5, p. 632~638)

本研究は二相ステンレス鋼中における δ フェライト相からの σ 相の形成について検討したものである。試料は $0.1\% \text{ C}$, $25\% \text{ Cr}$, $8\% \text{ Ni}$ の化学成分を有し、 1250°C 溶体化処理状態で 40% の δ フェライト、残りオーステナイトの二相組織である。この試料を 600°C から 900°C の各温度で 500hr まで時効し、おもに透過電顕法により組織変化を調べた。

時効の進行とともに、まず γ と δ フェライト相との界面上に γ と M_{23}C_6 の粒界反応型の析出が生じる。さらに特定な方位の他の界面上にラス状 (lath) の γ 相が生成し、 δ フェライト相中へ成長していく。このラス状の γ 相は δ フェライト相と K-S の方位関係を有している。 σ 相は Cr 濃度の高い δ フェライト相から直接形成される。その場合、 σ 相は隣接する新しい γ 相と $(111)_\gamma // (001)_\sigma$, $[\bar{1}10]_\gamma // [\bar{1}10]_\sigma$ の方位関係を有している。この δ フェライト相からの σ 相の析出は 600°C から 800°C の温度範囲で生じ、析出速度は 725°C で最大になる。また析出の C 曲線から推定すると、 σ 相析出の上限温度は約 830°C であると思われる。 σ 相形成温度範囲以上で時効した場合にも、 γ と M_{23}C_6 の粒界反応型の析出は生じ、さらにラス状の γ 相の析出は認められる。しかし、時効が進行し、凝集と粒界移動の過程が著しくなるとともにラス状の γ 相の析出は消失していく傾向にある。さらに、 σ 相および旧 δ フェライト相中での γ 相の凝集機構についても考察した。(河部義邦)

鉄-0.05% 炭素合金における転位と格子間原子の相互作用 (J. H. HUMPHREYS et al.: Acta Met. 17 (1969) 6, p. 775~781)

炭素鋼のように、格子間原子を含む合金を塑性変形して放置すると、変形によつて導入された多くの転位が、格子間原子によつてくぎづけされ、時効現象が生ずる。炭素鋼の場合、この時効現象の起きる機構について 3 つの説がある。すなわち、らせん転位のまわりでの侵入型炭素原子の再配列で説明する SCHOECK と SEEGER の説、転位へのバルクからの炭素原子の拡散とする COTTELL

と BILBY の説、および転位への鉄炭化物の析出説である。これらはまだ議論の段階で、転位のくぎづけがおきる機構はまだ完全に明らかとなっていない。そこで本研究は 0.05% 炭素鋼について、塑性変形後の時効過程を調べ、その機構の考察を行なった。転位のくぎづけの進行は、それにともなう内部摩擦の変化を 5MHz の超音波減衰測定によつて測定した。試験温度は $77^\circ\text{K}\sim 300^\circ\text{K}$ の範囲で行なつた。

試験温度 180°K 以下では超音波減衰量の変化はなく、格子間原子による転位のくぎづけは無視しうることがわかつた。 180°K 以上で試験した結果を GRANATO, HIRAKATA と LÜCKE による時効時間と超音波減衰量の関係を示す式を用いて解析した。この式は時効時間がたつにつれ転位のくぎづけが進み、超音波に対し振動する転位ループの長さが変わるので、超音波減衰量が変化することから求めたものだが、この式中、時効時間の累乗の項があるが、その乗数を実験結果を用いて解析すると、時効にともない 2 段階の値をとることがわかつた。すなわち時効過程は、2 段階の機構からなっており、第 1 段階では乗数は $2/3$ 、第 2 段階では $1/2$ であつた。活性化エネルギーを計算し、侵入型炭素原子の拡散に要する活性化エネルギーと比較検討した結果、第 1 段階は SCHOECK と SEEGER の説、第 2 段階は, COTTRELL と BILBY の説に従う機構で時効が進行するものと考えられる。

(大内啓史)

$\alpha\text{-Fe}$ の高温クリープ

(J. CADEK et al.: Acta Met., 17 (1969) 6, p. 803 ~810)

脱炭したアームコ鉄の定常クリープ速度を、 $820\sim 1170^\circ\text{K}$ の温度範囲で、等温法によつて測定し、みかけの活性化エネルギー Q_C とクリープ速度の応力依存則のべき指数 n を求めた。 $820\sim 920^\circ\text{K}$ では、 Q_C は温度に無関係で応力にのみ依存する。すなわち $Q_C = H_0 - B\sigma$ と表わせる。ここで $H_0 = 105.0 \pm 1.9 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$, $B = 3.24 \pm 0.29 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{mm}^2$ であつて、 H_0 は鉄の自己拡散の活性化エンタルピー $H_{SD} = 60 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ よりも大きい。 920°K からキュリー温度 (1042°K) の範囲でも、 $H_0 > H_{SD}$ でしかも応力と温度に依存する。キュリー点以上では、同じく応力と温度に依存するが、その値は小さい。 820°K からキュリー点までの温度範囲における定常クリープのプロセスは、ラセン転位上のジョグが非保存運動するためと考えるとよく説明できる。 $H_0 > H_{SD}$ となる理由としては、1 原子間かくをジョグが非保存的に動くとき m の空孔を放出または吸収するためと考えている。すなわち $H_0 = m \cdot H_{SD}$ である。このモデルにしたがえば、定常クリープのひずみ速度式と拡散定数の表示を組み合わせて、 $Q_C = m \cdot H_{SD} - B\sigma$ の関係が得られ、実験式と一致する。さらに 820°K からキュリー点の範囲で、 m が一定と考えて H_{SD} を求め、これまで直接的に求められた H_{SD} の値と比較すると、この温度域でよく一致し、このモデルの妥当性が確かめられた。これに対して、クリープ速度が応力の n 乗に比例すると考え、データを解析すると、 n は応力と温度に依存することが判明した。 n の応力依存性は、一定温度において応力の増加とともに急激に減少し最小値に達した後徐々に

増加する傾向がみとめられた。これはジョグの非保存運動のクリープ・モデルにおいて、 Q_C の応力依存性にもとづく項 n_Q と、動きうるラセン転位密度の応力依存性にもとづく項 n_P の和が n であるとして説明できる。キュリー温度以上での Q_C または H_0 の温度と応力依存性は、サブバウンダリの移動などを考慮する必要がある。(橋田 坦)

一分 析

水素中の加熱抽出法によるアルミニウムキルド低炭素鋼中の遊離窒素の定量

(T. R. DULSKI and R. M. RAYBECK: Anal. Chem. 41 (1969) 8, p. 1025~1029)

アルミニウムキルド低炭素鋼中の遊離窒素を定量する目的で、水素ガス流通のもとで加熱抽出する。いわゆる熱拡散法を研究した。この結果本法により正確度が高くかつ再現性のある値の得られることが確認された。操作法はつぎのごとくである。

試料を入れた燃焼ボートを燃焼管へ挿入する。15min Ar ガスを通し空気を置換したのち H ガスを通し、その 5 min 後燃焼ボートの部分を $550\sim 600^\circ\text{C}$ で加熱し、遊離 N を抽出する。生成した NH_3 ガスは pH 6~7 の蒸留水に吸収させる。約 10 min 加熱して遊離 N が完全に抽出し終つたならば、ふたたび Ar ガスに切換え 15 min Ar ガスを通し H を除去する。抽出した NH_3 はネスラー試薬を用い吸光光度法で定量する。

遊離 N の回収率に対する試料の粒度の影響を $>20\sim <80$ メッシュの範囲で調べた結果、 <80 メッシュの場合が最も良好な成績が得られ、この粒度ならば 10 min の加熱で完全に抽出しうることがわかつた。

H ガスの流量は少なくとも 100 ml/min が必要であつた。加熱温度は鋼において AlN の析出する付近の $500\sim 600^\circ\text{C}$ 範囲が適当であつた。これらの結果から H ガスの流量は 130 ml/min 、加熱温度は $550\sim 600^\circ\text{C}$ と決定した。

従来のハロゲン-エステル法で、遊離 N 抽出前と本法による抽出後の試料について、化合 N の総量を定量した結果、両者の値に差異は認められなかつた。この事実から本法によつて遊離 N のみが抽出され、化合 N には作用しないことが証明される。

本法における誤差範囲は $\pm 2\sim \pm 4 \text{ ppm}$ で、これはハロゲン-エステル法の $\pm 3\sim \pm 8 \text{ ppm}$ よりもすぐれている。なお、ケルダール法による全 N 定量の場合は $\pm 4 \text{ ppm}$ である。

本法とハロゲン-エステル法を比較した結果、焼なまししないアルミニウムキルド鋼、電解鉄および NBS106a 試料ではほぼ一致した値が得られたが、焼なましした鋼では常に後者が高値を得た。これは焼なまし鋼ではごく微粒の AlN が析出し、ハロゲン-エステル法ではこの一部が分解されるためと思われる。(若松茂雄)

一そ の 他

鉄鋼の接着剤による接合

(A. J. DUKE: J. Iron Steel Inst., 207 (1969) 5, p. 570~577)

最近有機物質を接着剤とした接合方法が鉄あるいは鋼の結合に行なわれるようになってきた。この場合遷移荷重の危険域の違いが問題であり、応力集中は荷重下の微細歪として発生成長する。この集中応力が接点亀裂の原因となるが、有機接着剤の場合、ハンダや白鉛の場合と比べて応力集中度が大きかった。接着された鋼の降伏現象が接合物の最大応力の亀裂に発達するとき接着部の破壊が現われる。接着剤の能力は接合される鋼の降伏点を考慮して、接合部の安全率を見積もらねばならない。しかし数種の接着剤では鋼が降伏現象をおこし、亀裂を生じ、破壊するまで接着性を持続することができるものもある。以上接着剤は構造上の継手として一般化し、機械的継手あるいはスポット溶接にみられる疲労破壊の改善にも役立ち、さらに Al や Mn 系特殊鋼などの非金属による溶着性の悪い合金の接合にも利用されている。

初期の接着とその耐久性は、接合表面や接合方法によ

って変化し、接着の失敗は弱い境界層に基因する。この現象を少なくするために表面の予備処理が行なわれる。表面を調整するには、表面層をできるだけ passive にする必要がある。鋼の場合、蒸気脱脂や、アルカリ・クリナーが使われ、100/80 Al_2O_3 が最適である。また軟鋼やステンレス鋼には多くの化学的腐食方法が行なわれている。しかしながら酸性腐食の場合水素脆性を考慮せねばならない。有機接着剤は高温に敏感であり、酸素の存在のもとでは特別である。ために最適の使用温度は制限されており、普通の市販タイプのものでは、100~150°C 以上では耐えない。しかしたとえば polyimide や polybenzimidazole そしてセラミック接着剤は 200~300°C で使用され、短期ならそれ以上でもよい。

最後に非構造材の接着剤使用についても簡単に考察されている。(花田祐司)

(特許記事 1106 ページよりつづく)

冷間圧延鋼板の製造法

特公・昭44—17268 (公告・昭44—7—30) 特願：昭41—3029, 出願：昭41—1—21, 発明：松藤和雄, 橋本幸雄, 室賀脩, 出願：日本鋼管(株)。

圧延機スタンド

特公・昭44—17271 (公告・昭44—7—30) 特願：昭41—41663, 出願：昭41—6—28, 発明：アーサー・ディーン・スミス, 出願：カイザー・アルミニウム・アンド・ケミカル・コーポレーション

連続鑄造材料を冷却する方法および装置

特公・昭44—17365 (公告・昭44—7—31) 特願：昭42—34792, 出願：昭42—5—31, 発明：マックス・ブルクハルト, アルフレート・ツエーンドル, 出願：コンカスト・アクチェンゲゼルシャフト

圧延線材の直接熱処理装置

特公・昭44—18051 (公告・昭44—8—8) 特願：昭42—50123, 出願：昭42—8—5, 発明：原田利夫, 出願：八幡製鉄(株)

快削鋼製造用 Fe-S 合金鉄の製造法

特公・昭44—18059 (公告・昭44—8—8) 特願：昭41—25469, 出願：昭41—4—21, 発明：桐山静男, 古賀敬造, 平山俊三, 出願：住友金属工業(株)

耐応力腐食ステンレス鋼

特公・昭44—18061 (公告・昭44—8—8) 特願：昭40—59626, 出願：昭40—9—27, 発明：水野誠, 中島康治, 鈴木隆志, 長谷川博一, 出願：日本金属工業(株)

溶鉄の脱硫剤

特公・昭44—18062 (公告・昭44—8—8) 特願：昭40—45367, 出願：昭40—7—28, 発明：佐藤利雄, 高島愈, 出願：住友金属工業(株)

低合金高張力鋼

特公・昭44—18063 (公告・昭44—8—8) 特願：昭40—68095, 出願：昭40—11—8, 発明：久保田広行, 田中淳一, 辻本嘉伸, 太田正矩, 出願：日本鋼管(株)

時効性のすぐれた精密成形用冷延鋼板

特公・昭44—18064 (公告・昭44—8—8) 特願：昭41—2097, 出願：昭41—1—14, 発明：長島晋一, 関野昌蔵,

藤島敏行, 出願：八幡製鉄(株)

プレス成形性の優れた冷延鋼板の製造法

特公・昭44—18066 (公告・昭44—8—8) 特願：昭41—9115, 出願：昭41—2—17, 発明：清水峯男, 松田亀松, 定村祐三, 高橋延幸, 河原田実, 出願：八幡製鉄(株)

圧延用ロールの組立法

特公・昭44—18184 (公告・昭44—8—9) 特願：昭41—54837, 出願：昭41—8—22, 発明：福島正武, 出願：(株)日立製作所

厚み制御装置

特公・昭44—18185 (公告・昭44—8—9) 特願：昭41—57059, 出願：昭41—8—31, 発明：ジョン・ダブリュー・ウォレス, 出願：ウェスチングハウス・エレクトリック・コーポレーション

鋼片並列圧延用操作装置

特公・昭44—18186 (公告・昭44—8—9) 特願：昭41—71859, 出願：昭41—10—31, 発明：安東孝光, 梅本純生, 出願：川崎製鉄(株)

溶鋳炉の羽口

特公・昭44—19007 (公告・昭44—8—18) 特願：昭40—22277, 出願：昭40—4—15, 発明出願：堺千代次

受鉄移動樋をもつ混鉄炉

特公・昭44—19009 (公告・昭44—8—18) 特願：昭42—45965, 出願：昭42—7—17, 発明：関雅彦, 出願：八幡製鉄(株)

圧延線材の直接熱処理装置

特公・昭44—19018 (公告・昭44—8—18) 特願：昭41—68487, 出願：昭41—10—17, 発明：西郷吉郎, 出願：八幡製鉄(株)

ストリップの連続酸洗装置

特公・昭44—19122 (公告・昭44—8—20) 特願：昭40—71236, 出願：昭40—11—19, 発明：西郷吉郎, 出願：八幡製鉄(株)

熱間圧延機における粗圧延機出側温度制御方法

特公・昭44—19139 (公告・昭44—8—20) 特願：昭41—5614, 出願：昭41—2—2, 発明：平川克己, 北之園英博, 中西博, 出願：(株)日立製作所