

抄 錄

一耐火物一

MgO-Cr₂O₃-Fe₂O₃
(G. C. ULMER and W. J. SMOTHERS: J. Amer.

Ceram. Soc., 51 (1968) 6, p. 315~319)

MgO-Cr₂O₃-Fe₂O₃ 系の 1300°C の空気中における結晶相の相平衡、共軸線、スピネルの結晶化学について研究した。最低 24 時間以上 1300°C に保持したペレット試料の落下急冷法による研究結果は、(1)三二酸化物、(2)スピネル、(3)ペリクレースに固溶体の存在を示している。

MgFe₂O₄-MgCr₂O₄ 系には完全固溶体が成立している。MgO 中には 2.5 wt% の Cr₂O₃, 9 wt% の Fe₂O₃ が固溶する。MgFe₂O₄ は 1300°C 空気中で解離し、FeO を 1.04 wt% 含有するようになるので、MgO-Cr₂O₃-Fe₂O₃ 系は MgO-Cr₂O₃-Fe₂O₃-FeO 系の 4 成分系となる。

MgCr₂O₄-MgFe₂O₄ 系のスピネル固溶体は格子定数、陽イオンの配位などで直線性がない。50 wt% MgFe₂O₄ で格子定数一組成の曲線は折り曲り、50 wt% 以下、50 wt% 以上でそれぞれ直線性が成立する。スピネル固溶体は MgFe₂O₄-MgCr₂O₄ の結合線の他に Cr₂O₃-Fe₂O₃ 側にスピネル領域が広がっており、これは Mg²⁺ が Fe²⁺ に置換し、また陽イオンの欠陥のあるスピネルが生成する。

三二酸化物固溶体—スピネル固溶体、スピネル固溶体—ペリクレース固溶体との共軸線は X 線回折法によつて決定した。

MgCr₂O₄-MgFe₂O₄ 系の結晶化学は、スピネルの (400)/(422)/(220)/(440) の X 線回折線の強さの比によつて推論され 50 wt% MgFe₂O₄ により大きな変化が認められる。すなわち (Fe³⁺)^{IV}(Mg²⁺+Fe³⁺)^{VII}O₄ に Cr³⁺ が添加されるにつれて、(Fe³⁺)^{IV}(Mg²⁺+Cr_x³⁺Fe_{1-x})^{VII}O₄ に連続的に変化し、x=1 に近づく。更に Cr³⁺ が添加されると (Mg²⁺)^{IV}(Fe³⁺Cr_{2-x})^{VII}O₄ と正規型になり、Cr³⁺ が容易に (Fe³⁺)^{IV} と置換しなくなる。MgCr₂O₄-MgFe₂O₄ 系で x または y が一致 50.98 wt% MgFe₂O₄ である。

(宗宮重行)

MgCr₂O₄-MgFe₂O₄ 系

(W. C. ALLEN: J. Amer. Ceram. Soc., 51 (1968) 9, p. 485~490)

MgCr₂O₄-MgFe₂O₄ 系スピネルの特徴がいろいろ研究された。MgCr₂O₄ の結晶構造は本質的に正規型をとり、その結晶格子定数は 8.344 Å であつて、その値は急冷温度によつて変化しない。MgFe₂O₄ の格子定数、その他の物理的性質は 350°~950°C の間で温度により変化する。

MgFe₂O₄ の高温における変化は固溶体にも効果を与える、正規性の度合—モル組成との曲線は高温型で直線であるが、45~100 モル% MgFe₂O₄ では低温度と高温型

との直線に分裂する。

格子定数と組成の関係は直線的でない。 $a_0 = 8.334 + 0.09 A - \frac{I+I^2+I^3}{45} X$ = MgFe₂O₄ のモル分率、I=(1-N)=逆型構造の分率であり、計算値、測定値はともによく一致する。

MgCr₂O₄ には 1% 以内の Mg₂SiO₄ が固溶し、スピネルの格子定数は 8.329 Å と減少する。

1400°C 以下においては MgFe₂O₄ の解離は小さく、1400°C 以下ではこの系は 2 成分系と考えてよい。1400~1600°C では MgFe₂O₄ の部分解離がおこつて FeO に一部変化する。1600°C で 6% FeO である。

(宗宮重行)

一製鋼一

電気アーク炉における直接製鋼法

(H. A. TUCKER, et al.: Blast Furn. Steel pl., (1968) 12, p. 1070~1084)

本報告は電気弧光炉を使用し前処理された鉄鉱石を連続装入した場合と全量屑鉄を間けつ装入した場合とで、エネルギー特性、時間、Fe 量、スラグ特性、鋼の成分、および電極、耐火物の消耗などについて比較検討している。従来直接製鋼法は実用的ではなかつたが、従来の間けつ操業を連続操業におきかえ、操業時には比較的高いエネルギー出力を維持し精錬帯を短くすることにより実用の可能性があるであろうとの結論で試験に入つた。

試験は AISI 1006 および 1030 鋼の試験溶解とし、装入物は 75% の前処理鉱と 25% の屑鉄または銑鉄とし同時に全量屑鉄の場合も行ない、また前処理鉱ブリケットを間けつ装入溶解した場合と前処理鉱の粉を連続装入溶解した場合とに分け共に 1 トン電気弧光炉を用いて延べ 35 回の溶解試験を行なつた。その結果①ブリケット状あるいは粉状のいずれにおいても前処理された鉄鉱石は電気弧光炉で良質鋼に溶解精錬することが可能である。② 2.8% 以上の石灰が前処理鉱の粉に混合していても銑浴中に添加される場合安全である。③連続装入された粉を溶かすに必要なエネルギーと時間は間けつ操業と比べ非常に少ない。④ Fe 分の高い 75% 前処理鉱ブリケットの場合、屑鉄単味装入のときよりもエネルギーおよび時間的にすぐれしており、鉱石中の Fe 分の減少につれて劣る。⑤前処理鉱の残留酸化物は全量スクラップのときと比較して還元されやすく、その際多量の CO₂ が生成し弧光を安定させ、エネルギー出力割合を調整し熱的によい影響を与える。⑥前処理鉱の残留脈石の成分は容易にスラグ化し銑中に含まれる成分は良質のスクラップの場合と比較して差はない。⑦エネルギー出力の割合は、粉末の前処理鉱を連続的に添加する時点では増加するがこれは CO₂ の発生量によるものと思われる。⑧電極および耐火物は多くの条件に左右されるが試験のときはスクラップを使用した場合よりも消耗は少なかつた。

(宮本 章)

硫化物系介在物の形態に及ぼす冷却速度の影響

(P. P. MOHLA and J. BEECH: J. Iron Steel Inst., 207 (1969) 2, p. 177~181)

鋳造のままの鋼の硫化物系介在物は、その形態によつて球状介在物は Type 1, 共晶介在物は Type 2, 角状介在物は Type 3 に分類される。これらは α -MnS からなることが判明した。SIMS らは介在物の形態は使用された脱酸剤の種類と量によつて変わることを発見した。そしてこれら介在物の形成機構を説明するのに種々の理論が確立した。Type 1 から Type 2 への変化は鋼中酸素量を 100 ppm に低下させることによりもたらせられる。Type 3 への変化は酸素量だけを少なくするだけでは行なえない。Dahle は C, Si, そして P の添加によつて鉄中 S の活量を上げることが必要なことを示した。今まで硫化物系介在物の形態に及ぼす冷却速度の影響は系統的に研究されなかつた。しかしながら著者らの観察によるとこれがかなり重要であることを示した。それゆえこの論文は鋳造鋼に存在する硫化物系介在物の Type に及ぼす 0.6~340°C/sec の範囲の冷却速度に関して検討した。

本研究では、Type 2 から 3 へ徐々に変化するように計画された組織を持つ合金がつくられた。まず Fe-Mn-S-C-Al 合金で C% を種々に変化させた。Type 3 の介在物は、0.14~0.18% Al を含み 1% C 以上で、1°C/sec 以下の冷却速度で形成される。Type 2 介在物は、これより低 C%, 高冷却速度でみられる。次に Fe-Mn-S-Si-Al 合金で Si% を変化させた。0.16~0.18% Al を含んでも Type 3 の形成には 3.0% 以上の Si の存在と遅い冷却速度が必要である。最後に Fe-Mn-S-Si-C-Al 合金で Al% を変えることにより検討が行なわれた。Type 3 の形成には 0.10% 以上の Al が必要であつた。

凝固組織に関する介在物の位置を示すのにミクロ・ラジオグラフが使われた。Type 2 の共晶組織は粒界フィルムに存在し、ミクロ・ラジオグラフに溶けにくいで Type 2 と 3 の区別ができる。また Type 2 および 3 の形成機構について状態図より検討された。(堀口義弘)

次代の製鋼法—II

(M. W. THRING: Iron Steel (U.K.), 42 (1969) 1, p. 35~40)

この報告書は連続製鋼法について、すでに行なわれた実験例および次代の製鋼プラントの工場実験の提案について、報告したものである。スクラップの連続溶解は、1954 年 THRING が発表したが、Sheffield 大学では English Steel その他と協力してシャフト加熱方式によるスクラップ溶解炉を開発して実験を行なつたが、100% pig 装入溶解の場合は問題はないが、スクラップ配合割合が 50% 以上になると酸化および棚吊りの問題を生じた。酸素だけを用いた連続製鋼については、BISRA で開発されたスプレイ精錬があるが、この方法は溶銑をタンディッシュから落下させ一方のノズルからは石灰、溶剤が粉末の流れとなつて落下流し、また他方のノズルからは超音速ジェットとなつた酸素が供給され、これら 2 つのノズルは溶銑の落下流に対してわずかな角度をもつて突き当たるような装置で精錬するという方法である。また IRSID でも鋼の連続精錬について研究されており、こ

れは溶銑を浸漬管で炉の底に入れて LD 法のように水冷酸素ランスによつて、上部から吹精する方法で粉末石灰造漬剤も連続的に供給されるものである。CNRM では LD・AC 法の修正について、研究されているが、これは石灰、造漬剤を連続的に供給除去する方法である。H. K. WORNER は溶銑をキュボラから連続的に炉の一端から注入し、スラグ分離をするために障壁の下を通過させ酸素ランスを使用し精錬するという方法で実験した。また東京大学と共同で富士製鉄は環状連続精錬炉による方法を発表した。

また flame を使用して連続精錬する方法として、炉の一端から pig を装入し他端から油一酸素バーナを使用して精錬する方法として、Sheffield 大学が ESC 工場で行なつた実験について述べてある。(西川敏秀)

ステンレス鋼製造における Furnace Recycling— その 1 Sharon steel 社における

(T. F. UNICK: Elec. Furn. Steel Conf. Proc., 25 (1967), p. 100~101)

ステンレス鋼溶製の還元期において、溶滓と溶鋼との界面の Cr が増加するときに溶湯を攪拌することは Cr の歩留をよくするために有効である。Sharon Steel 社では溶湯をいつたん取鍋に移し、再び炉にもどす Furnace Recycling という方法を行なつた。取鍋の容量は 135 t で 2 つの出鋼口を有し、焼成耐火レンガ内張りし、底の厚さは 17.8cm であり、寿命は 10 溶解である。まず炉の溶滓を取鍋に注ぎ、それを通して溶鋼を入れる。このとき溶鋼の温度は 1760°C をこえない。つぎに排滓したあと鋼浴の重量を計測し、再び炉に溶鋼をもどして出鋼する。

Cr 歩留のチェックとして(装入した Cr 量)/(鎮静後の溶鋼中の Cr 量)と鋼滓の分析の 2 つの方法があり、後者はつぎの 3 段階で分析を行なう。(1)酸素吹精直後。(2)recycling 前。(3)recycling 中の取鍋。たとえばステンレス鋼を 430 溶製したとき(1)段階で Cr 39.7%, Fe 19%, (2)段階で Cr 11.7%, Fe 4.4% となり Cr および Fe はそれぞれ 70 および 75% と還元された。(3)段階では Cr は 5.9% 以下、Fe は 2.4% 以下となり、recycling によって Cr の歩留は 90~95% となつた。

この recycling 法は Cr 歩留の向上のほかに過熱した鋼浴の冷却、耐火物の一時的な冷却および溶滓線の調節が可能になるなどの利点がある。また正確な重量計測が可能になつたため 16.5~17% Cr の 430 系ステンレス鋼の溶製数の 60% が最終 Cr 含有量が 16.5~16.8% となつた。また 430 チャージのうち 90% が S 含有量 0.008% 以下であつた。(上正原和典)

ステンレス鋼製造における Furnace Recycling— その 2 Washington Steel 社における

(S. E. WOLOSIN: Elec. Furn. Steel Conf. Proc., 25 (1967), p. 101~103)

Washington Steel 社では Houston にステンレス溶解工場を新設する際に、Cr 歩留、耐火物の維持と損傷、溶鋼の過熱防止、サンプリング、成分調節および溶解時間などを考慮して、誘導攪拌よりも溶鋼をいつたん取鍋に移し、再び炉にもどすといういわゆるリレードリング

(reladling) 法を採用することにした。

溶解炉は炉蓋直径 4·27m, 能力 35t のダイレクトアーク炉である。還元期において投入した冷却用鋼屑, ferro-Cr-Si, 低 C-ferro-Cr および石灰石が溶けたあと溶湯を取鍋に入れる。この取鍋の能力は 42t で横断面は楕円形を呈し, 2つの注入口を有している。ライニングは 70% Al₂O₃ からなり厚さは約 34·8cm, 寿命は平均 56 溶解である。ライニングしたあとは 16hr ガスで乾燥し, 使用前は予熱を施さない。

リレードリング法としては, まず溶滓を取鍋へ徐々に注ぎ, それを通して溶鋼を入れる。このときの溶鋼の温度は 1760°C をこえない。鋼滓は鋼の重量の 15~22% になり, 含有する Cr₂O₃ は 5% 以下, FeO は 2% 以下となり, 塩基度は 1·7:1 となる。つぎに取鍋を傾斜させて鋼滓を流し出したあと鋼浴の重量を床に埋めた計量器で測定する。からになつた炉内の耐火物を検査し, 損傷があれば補修を施して溶鋼を再び炉にもどす。

リレードリング法の利点は(1)タップから炉へ移しかえる時間が平均 13 min である。(2)Cr の歩留が 90% 以上になる。(3)正確な重量測定ができる。(4)鋼浴の過熱が防止される。(5)炉内耐火物が一時的に冷却される。(6)脱硫が促進される。(7)均一なサンプルがえられる。

(上正原和典)

ステンレス鋼製造における誘導攪拌の役割

(C. R. ELIASON and U. KALLING: Elec. Furn. Steel Conf. Proc., 25 (1967), p. 104~109)

誘導攪拌装置は誘導電動機のステーターの一部のようなもので溶湯が磁場の働きによって動く回転子の役を果たす。攪拌力はコイルへの入力と炉底の厚さで変化する。入力 250A のとき厚さ 5cm および 37cm 付近で攪拌力はそれぞれ 70% および 25% のものが入力 500A ではそれぞれ 270% および 100% と約 4 倍増加する。

ステンレス鋼製造における誘導攪拌についてスウェーデンなどでの実例を示す。誘導攪拌により合金元素の均質化とともに Cr の歩留が向上し, さらに鋼滓反応も促進されて脱硫, 脱酸の時間が短縮される。排滓操作がたやすくになると同時に添加される合金が鋼滓と接触しないように鋼滓を移動させることができる。15t 以上の炉では溶湯温度の平衡化に効果があり, ときに酸素吹精の際に溶湯の過熱をさけることができる。全溶解時間が約 0·5 ~ 1hr 短縮された例もあり, 約半年間における Ni の節約だけでこの装置の設備費をまかなつた工場もある。この装置は溶け落ちの少し前から全工程を出力いっぱいに使用される工場もあり, 排滓のときだけ全出力を出し, あとは出力を減少させて使われる場合もある。

誘導攪拌をリレードリング (reladling) 法に比べると(1)溶け落ちおよび精錬期に要する時間がそれぞれ 11·3%, 29·3% と減少し, 全溶解時間は 19·6% 減少した。(2)酸素吹精は時間がやや短くてすむ。(3)Cr 還元に要する時間は少し減少する。(4)Cr の歩留はほぼ同じである。(5)鋼中の酸素含有量はかなり減少することなどがいえる。

(上正原和典)

ステンレス鋼製造のための各種の装入物に関する経済的考慮

(D. C. HILTY and T. F. KAVENNEY: Elec. Furn.

Steel. Conf. Proc., 25 (1967), p. 110~122)

ステンレス鋼を溶製するときの酸化期, 還元期および仕上げ期の条件をいろいろ想定し, 装入物および添加物の価格の計算を電子計算機を用いて行なつた。基本式は酸化期の熱精算式, $58·3R_5 + 34R_2 + 34R_3 + 66·7W_3 - 34x = R_{17}[58·3t_c + U_1U_5 + 0·70m + U_2(T_2 - T_1)/100] + B_0(U_3 + 0·063U_4)/100(U_4 + r) - (U_1 - 34)(R_2 + R_3 - x)$ である。ここで R_2 =装入物中の Cr 重量, R_3 =装入物中の Mn 重量, R_5 =装入物中の C 重量, R_{17} =酸素吹精前の浴重量, W_3 =吹精前の浴中の Si 重量, t_c =吹精後の浴中の C 重量の逆数, U_1 =Cr と Fe の酸化熱の和, U_2 =炉と装入物のみかけの熱容量, U_3 =炉の熱損失率, U_4 =吹精時の空気からの酸素の浸透率, U_5 =吹精後の浴の %Cr と %Mn の和, r =酸素吹精率, B_0 =吹精酸素の体積, x =溶け落ちの際に空気とか装入物中の NiO などによつて酸化される Cr および Mn の重量。

計算機にかけるデータは鋼種を 304 型とし, 目標値は 0·07% C, 1·75% Mn, 0·40% Si, 18·25% Cr および 9·25% Ni である。炉の大きさは 90t と 15t の 2 とおりで吹精率は 90t 炉の場合 19·3 m³/t, 56 m³/t, また 15t 炉の場合 28 m³/t, 70 m³/t のおのおの 2 とおりである。吹精開始時の浴温は両炉とも 1593°C および 1454°C の 2 とおり, 吹精末期の溶鋼中の C 含有量は 0·04%, 0·05% および 0·06% の 3 とおりまた浴温は 1815 1870°C とする。還元期の鋼滓の塩基度は (%CaO + %MgO) / %SiO₂ = 1·5 とし, 浴温は 1700°C とする。最終添加は Cr, Ni, Mn がそれぞれ 1%, 0·25%, 0·25% の量である。Mn の歩留は還元期添加の場合が 70%, 仕上げ期では 95% とする。材料の価格はピッズバーグ地方のものを使つた。酸素吹精期の Cr と Mn の関係式は (吹精後の Cr/Mn) = 1·52 (吹精前の Cr/Mn) を用いる。また溶解時間を価格に換算すると, 90t 炉で 360 ドル/hr, 15t 炉で 105 ドル/hr である。

装入物の価格が最低になる操業条件を求める。(1)目標の Cr 量の 50% を鋼屑でまかうとき, (2)処女材を用いるとき, および(3)目標の Cr 量の 33% を鋼屑でまかうときのいずれの場合も, 90t 炉では吹精末期 C の含有量のいかんにかかわらず, 吹精率が 56 m³/t で吹精開始時の浴温および溶解率がそれぞれ 1454°C および 75% のときに最低価格がえられる。15t 炉では(1), (2), (3)の場合ともに, 吹精末期の C 含有量のいかんにかかわらず, 吹精率が 70 m³/t と大きく, かつ吹精開始時の浴温が 1454°C, 溶解率が 75% といずれも低いときに最低の装入物価格がえられる。

(上正原和典)

— 鋳 造 —

ラジオアイソトープ使用による鋼塊凝固の研究

(C. R. GOMER and K. W. ANDREWS: J. Iron Steel Inst., 207 (1969) 1, p. 26~35)

鋼塊, 鋳物, または G.C. ピレットなどの凝固の進展を研究するのに, 多くの技術 (たとえば鋼塊の倒置方法や熱伝対などによる方法, etc) があるが本論文は R.I. を使用しそれによる等凝固線の検討から凝固速度を調査している。R.I. としては放射化した Fe₃P に相当する瞬化鉄を使用した。³²P は β 線エネルギーが 1·7 MeV max. で, 半減期が 14·2 days である。鋼塊の研究の場合こ

の放射化した合金鉄をカプセルに包み鋼棒で、注入の始めから4~6回に分けて、前もつて決定された間隔で添加する。鋼塊は上注ホット・トップのものである。凝固インゴットは縦断面および水平面ともオートラジオ・グラフによつて検出される。C.C. ビレットの場合、4in ϕ 以内では上記添加方法でよいが、9in ϕ プルームのものはR.I. が薄まつて検出不可能になる。そこで3mm ϕ ×3mm の寸法で、試験の始めに8MC の放射能を持つタングステンペレットを使用した。

鋼塊は5cwt 小型鋼塊で始め調査され、その後15t 鋼塊3本、4t 鋼塊3本について行なわれ、鋼塊凝固の最も一般的な式 $D=K\sqrt{t}$ (または $D=K\sqrt{t}-C$) について検討が行なわれ常数 K は種々の文献に報告されている値とほとんど同じ大きさであつた。また得られた値は凝固時間と他のパラメーターの評価をする熱移行による計算とよく一致している。なおこの試験に際して使用された鋳型は、コーナー方向の凝固速度と側壁中央部のそれとあまり異なるように設計されたものである。

C.C. に関しては実験プラントにおいて行なわれ、2~4in ϕ 5本 9in ϕ 11本について行なわれた。C.C. 凝固の場合、凝固の最初は直線の法則 $x=Kt$ が相当し、その後 $x=K\sqrt{t}$ の放物線関係が認められると TORMAN と FORSTNER が推測しているように C.C. 凝固では上記2式の中間に存在するものと思われる。また SAVAGE によって定義づけられた $R=KP t/\text{hr}$ の関係についても検討した。

最後にマクロ組織の詳細について鋼塊および C.C. ビレットについて検討が行なわれた。 (堀口義弘)

一加 工一

熱間圧延ミルにおける冷却工程との関連からみた熱圧板のスケール生成と酸洗特性

(P. FUNKE and E. F. WEND: Stahl u. Eisen, 89, (1969) 3, p. 101~114)

ホットコイルに生成したスケールは、コイルの酸洗特性に影響する。それゆえ、連続ホットストリップミルの圧延計画をたてるために、最終圧延温度、コイル巻取温度などコイルの冷却条件と、コイルに生成するスケールの量や構造との関連を明らかにすることが必要とされている。そこで、広幅のホットストリップミル1基、中幅のホットストリップミル3基を用いて、各ミルごとに温度条件、冷却条件、コイルの幅と厚さを変えて種々のホットコイルを圧延し、スケール生産量やコイルの酸洗特性を調べた。材料はUSt 12を用いた。最終圧延温度は830°C~910°C、コイル巻取温度は550°C~700°Cの範囲で変化させた。スケール生産量は硫酸および塩酸によるピーカー酸洗テスト、MPI テストなど計4種の測定法により測定した。なお最終圧延後、巻取までの間ににおけるコイルの冷却は、水冷と空冷の2種行なつた。

スケール生産量は、コイル幅方向についてみると、かなり変化があるが、長手方向ではあまり変化がない。水冷と空冷の別では、空冷のほうがスケール生産量は多く、また空冷の場合はコイル幅方向にみた場合、コイル中央部が周辺部よりもスケール生産量が大であり、水冷では逆の傾向である。これはコイルの酸化過程から説明される。コイル巻取温度の影響は、コイル巻取温度が上昇す

るにともない、スケール生産量はやや増加する。最終圧延温度についても同様の傾向である。酸洗テストにおいては、必要とみなされるある一定量の重量減少を生ずるに要する時間を測定し、これを酸洗時間とした。スケール生産量と酸洗時間の関係を測定したところ、酸洗液によつてかなり異なることがわかつた。すなわち、硫酸酸洗では酸洗時間はスケール生産量に対し直線関係で増加し、塩酸酸洗では指數函数に従つて増加する。曲線の勾配は酸洗浴濃度、酸洗浴の流動状態、およびスケール層の構造によつて変化するものと思われる。

(大内啓史)

一性 質一

フェライト・パーライト鋼の靭性破壊抵抗

(J. H. BUCHER et al.: J. Iron Steel Inst., 207 (1969) 2, p. 225~229)

非金属介在物の大きさ、形、分布などは靭性破壊強度に非常に強い影響をおよぼすが、パーライト量も1つの因子と考えられる。本研究では靭性衝撃抵抗と組織との関係を定量的に明らかにするとともにZrの硫化物系非金属介在物の形に及ぼす効果についても着目した。Alキルド鋼を実験室的に溶解して試料とした。硫黄含有量は0.004~0.0038%，非金属介在物の形を変えるためにZrを1~3lb/t 添加した。シャルピーVノッチ衝撃試験、引張試験を行なつた。靭性破壊抵抗を最大衝撃エネルギー(C_v)_{max} であらわした。得られたデーターを化学成分、組織学的因子などの一次式として整理すると (C_v)_{max}(ft lb) = 83.8 - 0.43(LYS) - 526(%S) - 41.9(%Al) - 0.66(%Pe) + 78.0(%Zr)，フェライト・パーライト・バンド因子 = -10.2(ft lb) 95%信頼度。(C_v)_{max}(ft lb) = 74.4 - 0.14(d^{1/2}) - 583(%S) - 42.7(%Al) - 0.70(%Pe) + 95.2(%Zr)，フェライト・パーライト・バンド因子 = -7.3 ft lb 95%信頼度。ここに(LYS)は下降伏点、%Peはパーライトの体積百分率、dは結晶粒の大きさ。フェライト・パーライト・バンド因子の評価はむずかしいが明らかに、靭性破壊抵抗を著しく低下させる。降伏強度も(C_v)_{max}を下げる。強度レベルを一定にして考えると、Al酸化物の影響は比較的小さいが硫化物系介在物は大きく影響する。Zr添加により(C_v)_{max}が改善されるのは、Zrが硫介在物を球状化し、圧延で変形しにくくするためと考えられる。したがつて靭性破壊抵抗を改善するためには脱硫、Zr添加により非金属介在物の形を変えること、フェライト・パーライト・バンドの生成を押さえよう熱処理を行うこと、パーライト量を少なくすることが考えられる。

(浜野隆一)

調質用鋼の表面脱炭に及ぼす熱処理雰囲気の種々の露点の影響 (H. W. GRABHOFF et al.: Stahl u. Eisen, 89 (1969) 3, p. 119~128)

調質用鋼の55SiCr7(0.55%C, 1.7%Si, 0.2%Cr), SAE 5160(0.6%C, 0.75%Cr), 50CrV4(0.5%C, 1%Cr, 0.1%V), 51MnV7(0.5%C, 1.7%Mn, 0.1%V), CK53(0.5%C, 1.2%Mn), (後の工業用炉での実験ではCK67(0.7%C, 0.2%Cr), 42CrMo4(0.42%C, 1.1%Cr, 0.2%Mo), C100W2(1%C, 0.14%Cr)などを追加使用した.)を用いて700~850°Cの温度範囲で、種々の露点を有する熱処理雰囲気下において、1~5hrの加

熱処理を行なつた。その際の脱炭量の測定を行なつて、 $-25^{\circ}\text{C} \sim 30^{\circ}\text{C}$ の露点を有する熱処理雰囲気下では、試験片はかなりの脱炭を受けており、一方 50°C 以上の露点を有する雰囲気下では、試験片表面の炭素濃度が増加するのが認められた。 800°C 以上の温度範囲で 2 hr 以上の加熱を行なうと、高露点雰囲気下でも表面層の脱炭が認められる。しかし 700°C 程度の加熱温度で、高露点雰囲気の場合には 5 hr 以上加熱しても試験片表面層の炭素濃度は増加していた。

実験結果の解釈を行なうにあたつて、地鉄と酸化により生ずる Wüstite との間に、主として Fe, Si, Crあるいは Mn などの酸化物と考えられる「中間層」が生じ、これが地鉄に密着しているために、特異な作用を及ぼすものと考えた。この中間層はおそらく亀裂や毛孔を通してあるいは拡散によつて、ち密な Wüstite だけの層よりも、炭素やその酸化物を通過させやすいものと思われる。したがつて、非合金鋼では、低合金鋼に比較して試験片表面にかなりの炭素の濃化が認められる。

スケールの厚さが増加すると、毛孔や亀裂を生じて、それらを通して炭素は気体状態で逃げる。雰囲気の水蒸気含有量が増加すると毛孔の生長を助長し、同時に「中間層」中の Wüstite 含有量が増加するために、脱炭は困難となり試験片の表面層炭素濃度が増加する。

さらに、このような実験室的な実験結果を実際に、操業条件に適応させてかなりよく一致することが認められた。(斎藤鉄哉)

(225), (259) マルテンサイト変態の形状歪測定

(D. P. DUNNE and J. S. BOWLES: Acta Met., 17 (1969) 3, p. 201~212)

$(225)_F$ と $(259)_F$ オーステナイトのマルテンサイト変態にともなう結晶学的な関係を明らかにするため、均一形状歪の測定を行なつた。 $(225)_F$ に近い晶界面をもつ合金として Fe-1.2% C, Fe-6.14% Mn-0.95% C 合金を $(259)_F$ については Fe-21.89% Ni-0.82% C 合金を用いた。測定に使われる表面の平行でないいく組かの規準線をつけるためオーステナイト合金はダイヤ粉で軽くこすり、10% のマルテンサイトが得られるよう深冷処理を行なつた。Fe-C 合金は 1000°C で傷をつけ、ガス焼入れを行なつた。こゝに痕跡や熱的な腐食線も規準線として使つた。これらの試料表面の晶界面の痕跡と変態前後の規準線の方向とがなす角を測定し、最小二乗法によつて不変の面歪の方向 (d), 大きさ (m), 膨張パラメータ (δ) を計算し, $[d_1 d_2 d_3]_J$ を求めて考察した。

6 種の Fe-Ni-C 合金で得られた d と晶界面の値をステレオ投影すると d はすべて 6° の直径の円錐上にあり現象学的な理論とよく一致していた。 m と δ はそれぞれ $0.178 \sim 0.217$, $0.998 \sim 1.005$ で 1 から大きくずれていな。

5 種の Fe-Mn-C 合金では晶界面は $(111)_F$ から約 21° の位置にあり、すべて $(hh\bar{l})_F$ であらわせる。 d は約 30° にわたつてばらつき、各マルテンサイト板でかなり異なる。 m と δ はそれぞれ $0.163 \sim 0.196$, $1.006 \sim 1.008$ で誤差は小さい。

9 種の Fe-C 合金では d はばらついているが, $[1\bar{1}0]_F$ 帯の同一側にプロットすると、ばらつきはかなり減少す

る。この合金は強い選択方位を持ち、表面は常に $\{100\}_F$ と約 20° 以内にある晶界面の痕跡は $\langle 113 \rangle_F$ におよそ平行であつた。 m と δ は Fe-Mn-C 合金より低く、誤差も大きかつた。

$\delta = 1$ として結果を解釈すると d は $[1\bar{1}0]_F$ を含む面にあり、 $[1\bar{1}0]_F$ は変化せず、 $(111)_F$ は正確な方位測定によつて予想される方向に回転しており、以前の結果とは反対側であつた。(斧田一郎)

Fe-Cr 系における相平衡と変態におよぼす圧力の影響

(J. S. PASCOVER and S. V. RADCLIFFE: Acta Met., 17 (1969) 3, p. 321~338)

Cr 約 30% までの高純度 Fe-Cr 二元系合金の相平衡と急冷組織におよぼす 40kb までの圧力の影響を調査し高圧下の相境界の観察と、相平衡の圧力依存性についての熱力学による計算とを比較し、その計算の妥当性を検討した。また Cr 含有量の相異による急冷組織の変化を最近のマルテンサイト変態の考え方に関連づけて検討した。

相平衡は顕微鏡組織観察と拡散対の X 線マイクロアナライザによる解析から決定した。変態生成物の組織は薄膜の電子顕微鏡観察により行ない、高圧の発生にはペルト型の装置を使用した。

おもな結果と結論は次のとくである。アループの境界値におよぼす圧力の影響の測定結果と、一気圧下の Fe-Cr 系の熱力学を基にしたモデルによる計算とはかなり良好な一致を示した。また 40kb での Ms 点の濃度依存性を予想した値と実験値との間にもよい一致が認められた。次に急冷組織について、25kb ではアループ内から焼入によつて変態するすべての合金の組織は equiaxed alpha が観察された。これは原子の移動性におよぼす圧力の影響が圧力下で得られる 200°C/sec の冷却速度ではマルテンサイト変態を起こさせるのに不十分なためである。40kb のもとでは純鉄は完全に lath マルテンサイト組織に変態し、アループ内の合金(23% Cr までの)は今までに観察された組織とは非常に異なつた 2 種類の組織を示す。

圧力下の相平衡の予想が測定値と一致しているということは、この計算に使用されたモデルの仮定がそれほど誤つていなかつたことを示すが、急冷組織の変化はこのモデルの精度では明らかにできない。Fe-Cr 置換型合金に形成するマルテンサイトは Fe-Ni, Fe-C などの系に観察される組織とは異なつており、双晶型マルテンサイトは認められず、Cr は Ni, C とは組織に対して異なる影響を示すことが認められた。(藤田充苗)

一溶接一

高周波溶接による構造用型材の製造

(C. N. HUBBARD: Iron Steel Engr., 46 (1969) 2, p. 49~58)

高周波溶接は高周波電流のスキン効果と近接効果を利用したもので、溶接によるパイプの製造に応用されている。この溶接法の特徴は金属表面の酸化物が電流の障害とならないために前処理が不要であること、熱影響部が非常に狭いことそして溶接強度が母材と同等があるいはむしろ強いことなどである。高周波電流は大容量の真空

管式発振機から取り出し、現在 60~560kW 出力のものが使用されている。高周波溶接の別の大きな利点は異種の金属から成るもの、ウェブとフランジの厚みが著しく異なるものおよび非対称形状の構造用型材で圧延ではできないものを製造することができる。従来 I 型、H 型および T 型などの構造材はブルームの熱延によつて製造されているが、これらの型材のうち特殊な構造材は高周波溶接によるのが有利である。この溶接法の基本的な技法は T 型構造材の製造にあり、普通の溶接によるパイプの製造と大きく異なる点は熱平衡と熱集中の問題があることである。すなわちウェブの縁よりもフランジの表面に電気エネルギーをより多く与えなければならない。このために高周波電力のかけ方を調整することが重要となる。T 型の溶接は原理的にはどんな金属でも 25~200 fpm の速度で実施することができる。溶接部の機械的性質の試験によれば圧延によつて製造されたものと比較して、引張、圧縮ならびに疲労強度などの点で決して劣るものではない。この高周波溶接の操業規模は 20000~70000 t/year で、設備費は 100 万ドル~500 万ドル必要である。そして単位時間当たりの生産性は圧延による方法と同等である。現在ビーム高さ 96~432 mm、ウェブ厚 9 mm(最大)の型材用の溶接機が販売されている。この高周波溶接による型材の製造法は圧延による方法とつて代わるものではないが、圧延法を補うものとして大きな利点を有している。

(渡辺忠雄)

一物理冶金

キルド鋼の凝固時におけるガスの移動と放出

(W. VOLKER: Stahl u. Eisen, 88 (1968) 26, p. 1455~1463)

キルド鋼の凝固過程におけるガスの挙動とプローホールの形成機構については今まで多くの報告がなされているが、本試験では、低、中、高炭素鋼の試験鋼塊および大形実用鋼塊から、次の項目について調査した。

1. キルド鋼の凝固とプローホール形成のプロセス
2. プローホールの添少対策
3. 凝固過程のガス分析
4. プローホールの形成と核との関係およびプローホール阻止の可能性について

種々試験調査を行なつた結果次ることが判明した。

すなわち、キルド鋼の鉄込みと凝固の調査からプローホールは一酸化炭素の発生に起因していることが明らかであり、おそらく一酸化炭素のほかに遊離水素、窒素も関係しているものと考えられる。遊離ガスの量は凝固速度により変化し、速度が大きくなるほど増加する。プローホールは、その形成核が存在するか、鋳型の接触面で捕捉される場合は気泡となつて鋼中に残存する。核の存在はプローホールを生長させるが、鋳型と溶融鋼との間に酸化物あるいは介在物の層が存在するとプローホールは壁面で捕捉されにくい。この場合遊離ガスは可視的なプローホールとなつて鋼中に残存することはないといえる。

普通鋼でプローホールが多量に発生するのは、その酸化作用により介在物を形成しうる珪素の含有量が不十分な場合であり、そのような鋼では珪素系介在物を増加さ

せることにより表面層の著しいプローホールの発生を阻止することが可能である。

しかしながら、鎮静のための脱ガス法、鋼の化学組成とガス組成との関係あるいは凝固プロセス、凝固温度、凝固速度、鋼塊重量との関係、また凝固開始時における表面層の酸化物あるいは介在物の膜形成の化学反応、铸造時の介在物や急冷域の影響など今後の研究課題として未解決の問題が多く残つた。

(花田裕司)

鋳造用大鋼塊およびスラブ用鋳型におけるキルド鋼の凝固中の酸素、水素、窒素の挙動

(M. WAHLSTER and A. CHAUDHURY: Stahl u. Eisen, 89 (1969) 2, p. 78~84)

本論文は、凝固した鋼塊および厚板から穿孔によるサンプル採取を行ない、また特殊な装置を製作して、凝固中の鋼塊各部から連続的にサンプリングを行なつて、溶鋼中の酸素、水素、窒素の濃度変化を調べ、介在物の生成挙動を研究したものである。おもな結論は次のとおり。

同一溶鋼を同一条件で同様な鋳型に注入しても、鋼中の非金属介在物は必ずしも同じでなく、溶鋼中の酸素分析値と鋼塊内の非金属介在物の間にはあまり相関性は認められない。また、レードル酸素および酸化物の含有量から、鋼塊の超音波探傷結果を推定することはできない。

溶解した脱酸金属の種類・量と鋼中に残留した介在物の間には、何らかの関係があると考えられていたが、実験では否定された。凝固中の鋼塊の下 1/3 から採取した介在物に関しても、鋼中のアルミ含有量にはほとんど無関係に、異状に高いアルミナ含有量が認められた。

超音波探傷で検出される大きな特に有害と考えられる介在物を系統的に同定した結果、70%以上が外因性によるものであることが判明した。すなわち、これらは、脱酸によるものではなく、溶鋼とレードル耐火物またはスラグとの反応によつて生じたものである。

溶鋼注入終了後、酸素含有量は、初めは凝固時間の経過とともに添少するが、その後は不規則ではあるが、平均的に増加する。鋳型中の酸素含有量は、鋼塊頭部と底部ではばらつきがかなり大きいが、中央部は少ない。

水素は、約 $3 \times 10^{-4} \%$ 含有量までは、凝固中偏析のものとなる濃度変化はないが、これより含有量が高いと、凝固中濃度変化が不規則になる。

窒素は、鋼塊の位置、大きさに無関係に凝固中含有量が直線的に増加し、正の偏析をする。溶解した窒素または窒化物が、凝固中の正の偏析にどのように関与するか不明であるが、実験では、溶鋼中の窒素は完全に溶解しているという結論が得られた。

(高梨安弘)

一分析

非金属介在物測定の際の顕微鏡定量法と化学的方法との比較

(A. G. FRANKLIN: J. Iron Steel Inst., 207 (1969) 2, p. 181~186)

本報告は、QTM(Quantitative Television Microscope)を用いて介在物の面積率その他を測定する際の性能、問題点などを種々の角度から調べ考察したものである。それに先立ち、光学顕微鏡的方法で介在物などを測定した際、その大きさ、量、種類によつて若干異なるが、介在物量が underestimate されがちであることを顕微鏡の解

像力、介在物の透明度(または反射率)などの観点から定量的に考察した。さらに、SiおよびMnで脱酸した1t鋼塊4本を溶製し、その高さ方向の10レベルの位置から各6個の試料を採取、そのおののおのを2分して、1方は化学分析(酸素量は真空溶融法、S量は真空分光分析)として介在物量を算出し、他の1方はQTMを用いて測定、それらの値を比較検討した。その結果は、次のとおりである。

1. QTMによる酸化物測定からの換算値と真空溶融法による酸素分析値は、介在物の中の65%ものが同一組成のものと仮定すると±30 ppm以内でよく一致した。もちろん、試料の採取法、測定視野数などが考慮されなければならない。

2. QTMを用いた際、操作者のthreshold levelの設定のしかた、採取試料の大きさ、介在物組成の相異など、測定値の誤差としてあらわれるので、化学分析値との比較に当たつて考慮しなければならないが、その誤差は従来の顕微鏡法に比べわめて小さい。

3. 化学分析法による場合、分析値の再現性を得るにはより多くの試料採取が必要であるが、QTMの場合に要求される測定視野数の増加は試料移動を自動化する(自動移動試料台の使用)によって解決される。

4. QTMを介在物測定に使用する場合、手動で試料移動を行なつたときには有力な情報が得られるけれども作業時間その他を含めたコストを考えるとその有効性はない。

5. QTMを自動操作させた場合、データーの再現性、作業時間などの点で、その利点があらわれることを実際データーで示し、品質管理にもその定量的な情報が提供でき、経済的にも引き合う。(内山 郁)

冶金反応の監視と制御のための赤外ガス分析装置の適合性 (E. LATRELL: Stahl u. Eisen, 89 (1969) 4, p. 172~177)

高炉操業の自動化のためには精度の高い、再現性のある炉頂ガス分析による熱収支計算が必要で、このためには従来のガス分析装置の精度±2 vol%よりもはるかに高い、少なくとも±0.2 vol%の精度が要求される。著者はドイツ鉄鋼協会の援助で、既知組成のCO(20~40 vol%, CO₂(10~20 vol%), H₂(0~10 vol%))の混合ガスを用いて、現在市販されている赤外ガス分析器(名称Caldos, Cal 4 Inframeter, Unor 2, Ura 1, Ura 2)とこれにガスクロマトグラフィーを併用した装置について、高い分析精度を得るために評価を行なつた。

赤外ガス分析の結果は測定室の温度や圧力によって影響を受け、温度の変動はサーモスタットや補正回路の設置が防げるが、大気圧、およびガス洗滌による圧力変化の影響は大きく、たとえば760 mmHgを基準にした場合、±20 mmHgの変化により、15% CO₂で±1.8~4.4%, 30% COで±5.5%の相対誤差を生ずる。また12日間の気圧変動(756~768 mmHg)に対する誤差はCO 21.6%で-0.2~+0.2%, CO₂ 11.0%で+0.05~0.4%, CO 39.2%で-0.3~0.2%, CO₂ 18.5%で-3.5~0.05%である。測定ガス圧の変動は単にガス流圧調整だけでは不十分で、ガス圧過剰のときはガス量調節で、減圧のときは測定の初点と終点近傍の2点で、大気圧との自動平衡を行なうとよい。さらに計算機を導入

することにより、自動平衡の問題は解決できるし、圧力補正も行なえる。赤外分析では共存する他のガスによって誤差を生じ、その大きさは共存ガス量が増すとともに増加し、たとえばCO₂ 20%でCOの誤差は0.2%である。しかしこれはガス採取装置を改良することにより小さくできる。またH₂ガスの変動は汚染によって生ずるので、自動調節の必要はない。

結論として、いずれの装置でも±0.1 vol%の分析精度は可能で、高炉の自動化に必要な精度内にある。さらにガス採取に自動切換や変調の信号化装置をつけて、測定の中止を防ぎ、安全率を高くする必要がある。

(小池一幸)

一そ の 他

鉄鋼業における一貫自動操作についての考察

(V. K. LOSKE: Stahl u. Eisen, 89 (1969) 4, p. 153~159)

工業生産は人、機械、材料、情報の4つが系統的に結びついてなされる。オートメーションは生産工程の管理、処理、制御をする。オートメーションシステムはいろいろの段階があるが、大別すると管理的なものと操業的なものにわけられる。製鉄所での生産技術の特徴は、①作業がパッチ的である。②製品が多種多様である。③重量運搬が多い。④計測が困難なプロセスが多いことである。近年計測と制御の出費は増大しているが、データ処理の出費は飛躍的に増大して計測制御の出費と同額になろうとしている。製鉄所の自動化は、製品の品質向上設備の効率向上、工程間の調整、人件費低減、受注の合理化を目的としている。

次に各ラインでの問題を挙げる。製銑部門では計測の困難なことがモデル開発の障害になつていている。操業技術の向上も重要である。製鋼部門では、計測の困難さと計測の時間遅れがある。連続铸造はまだ機器の点で問題がある。圧延部門は圧延だけでなく精整、検査、出荷までの自動化に注目しなければならない。動力、運輸では、まだ計算機制御は少ない。経営情報システムでは、ファイドバックループを作れることが重要である。

自動化計画の実行は基礎データの収集に時間と労力を要し、操業、冶金、計測、制御などの知識を必要とする。プロジェクトチームは大きな決定権を持ち、スタッフは全力を尽くして仕事に当たらなければならぬ。管理的なシステムでは、人や組織の問題が多く、操業的なシステムでは、システム組織や機器の技術の問題が多い。計測技術は操業と自動化の基礎である。システム設計者も機器の製作者もシステムの機器の規格統一、互換性、融通性に留意しなければならぬ。複雑なシステムでは故障の発見が容易なように、見通しのよいシステムを作り、計算機は故障発見テストプログラムを準備する必要がある。

(田原紘一)

惑星圧延機 Krupp/Platzer

(C. MÜNKER, F. FISCHER and P. FINK: Iron Steel (U.K.) 42 (1969) 1, p. 25~34)

本報告は惑星ミルの発展、理論、操業結果および鉄、非鉄に対する将来性について述べたものである。惑星ミルの発展は、技術的には連続圧延での連続操業の問題を

解決し簡素化したのみでなく、発展を促進させた最大の理由は経済的因素にある。すなわちホットストリップミルに比べてわずかの面積で、しかも安い設備費用ですみ低い生産比率でも十分操業がされることを可能とした。

1938年 PLATZER 氏が最初に惑星ミルをモデル化し、1965年 Krupp 社によつて最初の商業的惑星ミルを建設操業に入つた。理論的には固定されたバックアップピームの周りに回転する中間ロールがありその外側に作用ロールがある。惑星ミルの前にフィードロールがありスラブを押え、むらなくミルに噛込むようにする。ミルにスラブが噛込むとスラブの2つの層でおののの作用ロールが圧下するため製品は波打がなく厚みのはらつきもない。スラブの噛込時に作用ロールの同時性が問題となるがこれはピニオンスタンドを通して上下の惑星ロール

を運転することで安定する。

最初の惑星ミルの操作は 20 t /hr スラブ 400 幅×90 厚 mm 製品最小幅は 150 mm, 厚み 1.5~8 mm で圧延中のスラブの均一温度を目的に加熱スピードは圧延スピードに合わせている。ロールミルに比べトン当たり電力消耗が低く、98%の圧下も可能であり、圧延スピードも早い。これは圧延時の温度上昇によるものである。理論的には 250°C であるが実際はミルロールを冷却しているため 90~120°C の温度上昇に留まる。惑星ミルの将来性については少量および多量生産、鉄、非鉄にかかわらず適用されるであろうし、理論的には冷間圧延も可能である。また平鋼のみでなく各種の形鋼にも適用されるであろう。

(宮本 章)

(特許記事 756 ページよりつづく)

形鋼ロールの成形法

特公・昭44-9812 (公告・昭44-5-8) 特願: 昭40-13452, 出願: 昭40-3-10, 発明: 羽室晴男, 出願: 住友金属工業(株)

高炉の羽口取換機

特公・昭44-9963 (公告・昭44-5-9) 特願: 昭41-25638, 出願: 昭41-4-22, 発明: 寒河江誠, 出願: 石川島播磨重工業(株)

放電焼結装置

特公・昭44-9966 (公告・昭44-5-9) 特願: 昭41-9004, 出願: 昭41-2-14, 発明: 石山正明, 戎章夫, 出願: ジャパックス(株)

焼結金属の水素雰囲気焼結法

特公・昭44-9967 (公告・昭44-5-9) 特願: 昭41-29351, 出願: 昭41-5-11, 発明: 金本埋成, 岡安真也, 太田幸雄, 出願: 日立金属工業(株)

通電焼結方法

特公・昭44-9968 (公告・昭44-5-9) 特願: 昭41-34242, 出願: 昭41-5-30, 発明: 佐藤登, 出願: 東京芝浦電気(株)

均熱炉の均熱制御方法

特公・昭44-9975 (公告・昭44-5-9) 特願: 昭41-66249, 出願: 昭41-10-7, 発明: 中川勝, 古川良治, 工藤孝之, 伊藤芳久, 出願: 住友金属工業(株)

金属加熱炉

特公・昭44-9976 (公告・昭44-5-9) 特願: 昭41-49862, 出願: 昭41-7-29, 発明: ジョーゼフ・ジェー・チップマン, 出願: ロフタス・エンジニアリング・コーポレーション

圧延材の冷却方法およびその装置

特公・昭44-9978 (公告・昭44-5-9) 特願: 昭41-24568, 出願: 昭41-4-20, 発明: 川江信治, 南徹, 出願: 八幡製鉄(株)

加熱炉

特公・昭44-9979 (公告・昭44-5-9) 特願: 昭41-71500, 出願: 昭41-10-31, 発明: 坂本秀里, 出願: 三栄興産(株)

圧延材の冷却装置

特公・昭44-9980 (公告・昭44-5-9) 特願: 昭41-24567, 出願: 昭41-4-20, 発明: 川江信治, 出願: 八幡製鉄(株)

鉄鋼用低融点ニオブ母合金

特公・昭44-9983 (公告・昭44-5-9) 特願: 昭41-19920, 出願: 昭41-4-1, 発明: 今井勇之進, 大石進, 鎌田稔, 出願: 金属材料研究所長

鋳塊の内質を改善する鋳造法

特公・昭44-10242 (公告・昭44-5-13) 特願: 昭41-49328, 出願: 昭41-7-29, 発明: 門瀬益雄, 出願: (株)日立製作所