

抄 録

—製 銑—

浮遊溶融鉄とガスとの反応速度論-高圧下における
CO/CO₂混合ガス雰囲気中の溶融鉄の浸炭と脱炭

(N. H. EL-KADDAH and D. G. C. ROBERTSON: Met. Trans., 9B (1978) 2, pp. 191~199)

本研究の目的は、酸化物形成に必要な酸素ポテンシャル以下の CO/CO₂ 混合ガスを用いて高圧下における浮遊滴の脱炭及び浸炭に関する反応速度を調べることである。40気圧という高圧を選んだ理由は、第一に混合ガス中の CO₂ 濃度を極端に低くしなくても約 2 wt% の妥当な炭素濃度を実現できること。第二に溶融滴周囲の著しい強制対流によつて容易に 1650°C の実験温度が得られること。第三にガス側の物質移動速度を高くできるから一連の律速段階の中で、別の律速過程を取り出して測定できる見通しがあつたからである。実験装置は、外径 17.5 mm 内径 12.5 mm のアルミナ製反応管、浮遊用コイル、反応管支持台から成つている。試料は、浸炭用純鉄、脱炭用 5% C と 5.5% C の炭素鋼を使つた。反応ガスとして CO/CO₂ ガスを用い、CO₂ 組成が 1.1% と 2.15% を使つた。反応管内に 1 g の試料を浮遊させ、1Nl/min のガスを反応管下部から上部に流した。種々の反応ステップで試料を急冷し滴中炭素濃度と時間との関係を求めた。脱炭反応結果を説明するため、滴中炭素濃度に関する速度式を出した。実験値を使つてカーブフィッティングした結果、1.1% CO₂ ガス組成を用いた場合のガス側物質移動係数として、 $4.5 \times 10^{-3} \text{ k mol/m}^2 \cdot \text{s}$ を得た。2.15% CO₂ ガスを用いた場合にも同じ値を適用した結果、炭素濃度が 3% 以上では実験値と良い一致を示した。が、3% 以下では、計算値に比べて実験値の方に脱炭速度の遅滞が見られた。浸炭反応結果を説明するため、浮遊滴を静止滴とみなして滴中炭素濃度に関する球状の非定常拡散方程式を出した。これを CRANK と NICHOLSON の有限差分法を用いて解いた結果、1.1% CO₂ ガス組成の場合には実験値と非常に良い一致を示した。2.15% CO₂ ガス組成の場合には、計算値の方が実験よりも、炭素濃度は、若干低く出た。(小林一彦)

加圧下で鉄鉱石ペレットを焼成する熱技術的特性の解析 (B. SH. STATNIKOV, et al.: Stal, (1978) 6, pp. 487~492)

鉄鉱石ペレットを加圧の下で焼成した時の試料の容積収縮率 $\Delta V/V(\%)$ は、理論解析と実験値から

$$\Delta V/V = \exp[13.8 + 11.3188 P_{ex}^{0.4913} - (20000 + 18197 P_{ex}^{0.4417}/t)] \tau^{[0.23 + P_{ex}^{0.2333}(3.8019 - 2.3714t)]}$$

なる関係で示された。ここで P_{ex} は過剰圧力(at), t は温度(K), τ は時間(sec)を示す。

さらに、ガスおよび材料の熱容量、熱伝導度、密度、温度、粘度、圧力などからなる微分方程式を解いて各パラメーター間の関係を検討した。その結果、全圧力を増加するとペレットの焼成過程のみならずガスと材料間の熱交換過程も強化されることがわかつた。

種々の要因の効果を計算した結果、加圧の効果は複雑

に現れたが、容積収縮率は P_{ex} の増加とともに増加した。2気圧までの過剰圧力の増加によつて、焼結鉄の品質の 1.7 倍の向上と約 20% の燃料消費の減少のもとで焼成過程における生産性は 2.25 倍も増加できることがわかつた。しかし、加圧の下で生産性を増すとペレットの加熱層の深さが減少し、加熱ガスの温度が低下した。加熱ガスの温度が低下すると、加熱期の生産性は減少し冷却期の生産性は増加するが全体として生産性は減少した。

さらに加圧下で焼結層の高さを増すと生産性と容積収縮率は増加するが、熱の消費率は減少した。一方層内の圧力消失を 2 気圧まで変化すると、生産性は約 5.5 倍にまで増加することが明らかにされた。(郡司好喜)

—製 鋼—

溶鉄の電解脱酸

(D. JANKE: Arch. Eisenhüttenw, 49 (1978) 5, pp. 217~224)

本報告はジルコニア・ライムあるいはトリア・イットリアの固体電解質を用いて溶鉄の電解脱酸を行つた研究に関する文献調査である。

電解脱酸速度は電解質中のイオンの輸率が 1 のときには、 $dn/dt = 1/(2F R_{ion}) [U + \Delta G_0^0/2F + (RT/2F) \ln a_0 - (RT/4F) \ln P_{O_2}(R)]$, となる。ここで R_{ion} は電解質のイオン電流に対する抵抗, U は電解電圧, ΔG_0^0 は溶鉄中へ酸素ガスが溶解するときの標準生成自由エネルギー変化, a_0 は溶鉄中の酸素の活量, $P_{O_2}(R)$ は標準極の酸素分圧, である。溶鉄中の酸素活量の変化速度は、 $da_0/dt = I_{ion} M_0 \cdot 100 / (2F \rho)$ となる。ここで I_{ion} はイオン電導による電流, M_0 は酸素の原子量, ρ は鉄の密度である。

1600°C, 酸素濃度 0.050~0.00002% の範囲, の実験結果では、酸素濃度の高いところでは FARADAY の法則に従つた。脱酸速度は、電流が大、酸素の活量が小、溶鉄の攪拌速度が大、のときに大きくなる。

脱酸限界はるつばの材質によつて異なる。アルミナるつばでは溶鉄の酸素含有量が 0.03% 以下になると FARADAY の法則からはずれてきた。これはアルミナが分解することによつて溶鉄中に酸素が供給されるためである。トリア・イットリアるつばを使用した場合には酸素濃度が 0.008% 以下になると FARADAY の法則からはずれてくる。この付近での Th の分析値と a_0 から、 $\text{Th} + 2\text{O} = \text{ThO}_2(\text{固})$, の反応の平衡定数 K の逆数は、 $K^{-1} = \% \text{Th} \cdot a_0^2 = 1.68 \times 10^{-12}$ となつた。トリア・イットリアるつばを使用すると 0.0016~0.0040% の ThO_2 が溶鉄中に懸濁する。

0.040% O の溶鉄 0.5 kg をトリア・イットリアるつばに入れ、1600°C にてトリア・イットリア電解質を用いて電解脱酸を行つたところ、25 min で 0.0001% O まで下げることができた。(雀部 実)

各種脱硫剤による高炭素フェロクロムの脱硫

(B. METCALFE and D. SLATTER: Ironmaking and Steelmaking, 5 (1978) 3, pp. 103~106)

低炭素クロム鋼やステンレス鋼の製造には炭素除去の困難さから、従来はコストの高い低炭素フェロクロムが必要であった。しかし AOD に代表される最新のステンレス製鋼法の導入により、低価格の高炭素フェロクロム（以下 FCrH と略す）の使用が可能になって来た。FCrH を使う場合、最終製品の鋼中 S 分が高くなる欠点がある。この S 源は FCrH 製造時の還元剤に使われるコークスや木炭である。鋼製品における S の害は機械的性質の劣化を招くことから、FCrH の S 規制の重要性が認知され、脱硫処理が注目されて来た。

そこで、本論文では FCrH の脱硫剤を見出すべく種々の可能性のある試薬について実験を行っている。著者らは実験の脱硫剤として次の 9 種を選んだ；CaO, MgO, Al, CaO/Mg(4:1), Na₂CO₃, CaCN₂, CaO (商用), CaC₂ および SrCO₃ である。実験はアルミナルツボに 1.5 g の脱硫剤を入れ、その上に砕いた 150 g の FCrH を装入する。このルツボを Mo 抵抗炉中 7.5°C/min の昇熱速度で昇温させ 1600°C 到達後 15 min の保持を行い炉冷する。冷却後 FCrH 中の S 分析を行う。

メタル重量の 1% の脱硫剤を添加しその脱硫能をみると、MgO, Al, SrCO₃, Na₂CO₃ は脱硫率 18~33% と低く不相当であった。CaO, CaC₂, CaCN₂ は 50~65% の脱硫率を示し良好であった。Ca 系が脱硫剤に適することを標準生成熱との関連で説明している。さらに Ca 系の脱硫剤の添加量と脱硫率の関係を求め、添加量 0.5% 以下では CaC₂ の脱硫率が CaO や CaCN₂ より劣るが、1% 添加では三者の脱硫能はほとんど等価になることを示している。

著者らはマイクロアナライザーにより FCrH 中の S の形態を調査し、Cr と Mn の両方と結合した不連続の介在物として存在していることと、Cr との結合状態に関しては Cr₂S₃ であろうと熱力学データから推察している。（野崎 努）

真空中で溶鋼にアルゴンを吹込む時の物質交換の過程
(V. I. DYAKONOV, et al.: Izv. Akad. Nauk SSSR, Metallo, (1978) 3, pp. 14~21)

とりべ中の溶鋼にポーラス・プラグにより不活性ガスを吹込みながら真空脱ガスする過程を低温モデルにより研究した。モデルには CO₂ を溶解したジブチルフラレートを用い、N₂ を溶解した溶鋼とフルード数 (Fr), ウェーバー数 (We), ヌッセル数 (Nu), レイノルズ数 (Re), ブランドル数 (Pr), 圧力、濃度および H₀ を相似させた。

減圧下で不活性ガス (Ar) を種々の速度で吹込んだ結果、液体中の CO₂ の初期濃度 [CO₂]₀ と τ 時間後の濃度 [CO₂]_τ の間に一次反応の式

$$\log \frac{[\text{CO}_2]_\tau}{[\text{CO}_2]_0} = -K_{\text{off}} \tau$$

が得られた。

Ar の吹込み速度を変えると液体中でのガスの流出特性が変化した。4Ncm³/min までの吹込み速度では、プラグから液体へのガス流出は細かい気泡となり、それによつて K_{eff} は極大値となった。吹込み速度を 4 から 5.6 Ncm³/min に増すと気泡の直径が増大して気泡の数が減少し、気泡-液体界面が少なくなるために K_{eff} の低

下する原因となった。それ以上に吹込み速度を増すと、液体の混合と液体の露出表面の更新が増加するので K_{eff} は増加した。

このモデルにより得られた結果は 0.8 t の真空誘導炉での実験結果とよく一致した。不活性ガスの最適吹込み速度は 16~22 Nl/min であり、それによつて液体の飛散なしに気泡の発生条件は最適となり K_{eff} は最大となった。またこの条件で上昇する気泡により 68% まで脱ガスされた。（郡司好喜）

—性 質—

新および慣用の整形手術用移植材料の耐孔食性

—冶金学的条件の影響—

(B. C. SYRETT and S. S. WING: Corrosion, 34(1978) 4, pp. 138~145)

高強度と靱性を有する TRIP ステンレス鋼は耐食性が良好ならばそれを用いることによつて体内移植器を小型に改良できる可能性がある。そこで、従来材の 316L 及び鍛造合金 Vitallium (Co-Cr-Mo 合金) とともに耐食性に及ぼす加工などの冶金学的条件による影響を求めた。TRIP 鋼として Mo を 3~5% 含む 4 種類を試験に用いた。耐食性を比較する一つの方法としてサイクリック分極法がある。これは WILDE らによつて提唱された方法で電位を孔食電位 (E_b) 以上に高めたのち、電位を再び逆に掃引して再不動態化が起る保護電位 (E_{prot}) をもとめるものであるが、再不動態化するまでに孔食の成長が著しく実用状態と合わないため著者らは PPR 法なるものを試みた。すなわち、孔食を発生するまで電位を高めたのち、電位を段階的に下げ、あらかじめ決めた電位水準にもどす。このように求めた最終電流値を孔食伝播速度 (PPR) と定義し速度が 0 になる電位を E_{prot} とする方法である。これら二つの電気化学的方法と自然電位をモニターしながら長期間 (9 ケ月) 動脈血液をシミュレートした塩水中で浸漬試験を行った結果と比較した。サイクリック分極では Vitallium は常に E_b が自然電位より高く局部腐食に強いという実際の経験とも一致した。316L は焼鈍によつて E_{prot} は高くなったが E_b は低くなった。TRIP 鋼に対しては冷間加工の影響があらわれ、4%Mo TRIP, 316L 加工材は自然電位が E_{prot} より高い場合もあり孔食感受性を示した。PPR 法では 316L はサイクリック法と変らなかつたが、TRIP では E_{prot} が PPR 法の方が高い電位を与えた。冷間加工は 316L の耐孔食性に悪影響を及ぼすのに対し、TRIP 合金には有効であるという結果をえた。PPR 法の方がサイクリック法より信頼がおけるかさらに検討の必要がある。（藤井哲雄）

304 ステンレス鋼ショットピーニング材の高温水環境における定歪速度試験による研究

(M. J. POVICH: Corrosion, 34 (1978) 5, pp. 162~169)

本研究は高温純水中における 304 ステンレス鋼の粒界応力腐食割れ (IGSCC) に及ぼすショットピーニングの効果を、定歪速度試験 (CERT) により検討したものである。

標点距離 1.5 インチ、直径 0.25 インチの丸棒の引張試験片に、サイズ 550, セラミックショットにより標点

間の部分に対して、カバレッジ 200%, アルメン強度 0.024A のショットピーニングを施した。試験片の鋭敏化熱処理は真空中で 600°C, 20h 行つたが、いくつかの試験片はショットピーニング後に鋭敏化処理を行つた。

定歪速度試験は、電導率 0.8~1.0 $\mu\text{mho/cm}$ の空気飽和の純水を 1 l のオートクレープに 12cc/min のリフレッシュの条件で通水しながら、試験温度 289°C, 引張速度 2×10^{-4} inch/min (ひずみ速度 1.33×10^{-4} /min) で行つた。

ショットピーニングにより、丸棒試験片の表面層は冷間加工されて著しく延性を低下した。室温の空気中での定歪速度試験の結果では、比較的低いひずみ (3%ひずみ以下) において表面層に割れを発生した。ショットピーニングは機械加工のまま、あるいは鋭敏化処理のいずれの試験片においても、高温水中での応力腐食割れを加速することがわかつた。またショットピーニングを鋭敏化処理の前あるいは後に行つても、IGSCC の防止には効果はなかつた。CERT 期間中に、表面加工層における機械的な割れが、加工層の下の方の粒界のカーバイドの連続したネットワーク内に侵入すれば、粒界腐食防止に対するショットピーニングの効果はなくなるであろう。したがってショットピーニングは割れ発生の限界ひずみ以下に保持するような試験条件においてのみ割れ防止に有効と思われる。CERT は過度の応力とひずみを付与する SCC の加速試験法であり、そこで得られた結果を実地に適用するに際しては十分注意すべきである。

(石原只雄)

鋼へのレア・アース添加

(P. E. WAUDBY: International Metals Reviews, 23 (1978) 2, pp. 74~99)

鋼へのレア・アース (以下 RE とする) 添加の理論と実際について詳細に述べている。まず熱力学的データから RE の働きについて分析している。RE は極めて強い脱酸剤であり、脱 S 剤ともなりうる。鋼中では酸化物、酸化硫化物、硫化物の順で生成しやすいが、炭化物、窒化物は生成しない。RE 量が充分であれば、MnS は消滅する。高融点 (RE)-Pb 化合物が生成する可能性がある。これらは実験室的にも工場的にも確かめられている。次に介在物の種類、形状について詳しく述べている。観察されるのは、 $(\text{RE})_2\text{O}_3\text{S}$, $(\text{RE})_x\text{S}_y$, $(\text{RE})\text{AlO}_3$, $(\text{RE})\text{Al}_{11}\text{O}_{18}$ など、(RE)S は RE が比較的高濃度でなくては生成しない。RE の添加方法についてもまとめており、その中で収率の良いのはカプセル装入で投入する方法である。また安定性の高い MgO などの耐火物を使用すると効率が悪くなる。適当な量の RE 添加は鋼の機械的性質を向上させる。具体的には、T 方向の衝撃特性を L 方向と同程度にまで高める。厚み方向の延性や、曲げ特性も改善する。溶接物の HAZ でのビード下割れの発生を抑える。低 S 鋼の過熱温度を高融点の硫化物、酸化硫化物の生成で上昇させる。強力鋼の Pb による脆性をなくするなどである。これらの改善は RE の以下のような働きによるものである。酸素含有量を極度の低水準に減少させる、S 量を減少させる、RE/S 比が 4 以上のとき、可塑的な MnS の生成を抑え、かわりに熱間加工

によつても伸長しない硬い、変形しない酸化物、酸化硫化物を生成させることなどである。最後に今後の研究の方向についても言及しており、連铸の際の添加方法の検討などを挙げている。(長井 寿)

W, Mo 鋼の焼もどし過程に生成する炭化物の定量分析 (R. J. JUNNEY, et al.: Metal Science, 12 (1978) 6, pp. 271~276)

従来焼もどし過程での組織変化は抽出炭化物全体を X 線及び化学分析法で調べていたが、電子顕微鏡の発達により微細組織を観察でき、これと電子線回折法を組み合わせる合金鋼中の析出反応についてかなり有益な理解が得られるようになった。本実験では W, Mo を含む中炭素鋼の 700°C での焼もどし過程の組織変化 (主に炭化物反応) を X 線ディフракトメータ及び電子顕微鏡 EM MA-4 を併用して調べている。試料は Er40C (0.4C-3Cr/1 $\frac{1}{2}$ Mo-0.3V 鋼) を基本とし、Mo を 2, 4, 6, 8% W で置換した 5 鋼種を 1200°C, 45 min で溶体化後水冷し 700°C で 1h~100h まで焼もどした。

以下その結果である。(1) En40C では、球状 M_7C_3 ($\text{Cr}_{3.8}\text{Fe}_{2.6}\text{V}_{0.4}\text{Mo}_{0.2}\text{C}_3$) が主にマルテンサイトラス境界に析出し焼もどしとともに著しく粗大化する。ラス内部では微細な Mo 富化炭化物が析出し焼もどし抵抗に寄与しているが次第に成長し多角形になる。(2) 2%, 4%W 鋼では、 M_7C_3 の組成が $\text{Cr}_{4.2}\text{Fe}_{2.3}\text{V}_{0.4}\text{W}_{0.1}\text{C}_3$ になるが形態は (1) と同じであり、ラス内部では W 富化炭化物が微細析出し成長は Mo よりもかなり遅れる。焼もどしの後期に M_6C , M_{23}C_6 の析出も起きている。(3) 6%W 鋼では、W 炭化物 M_2C ($\text{Cr}_{0.8}\text{Fe}_{0.4}\text{V}_{0.2}\text{W}_{0.6}\text{C}$) が針状にマルテンサイトラス中に析出し、初期に析出した Fe_3C の再固溶とともに多くの集団状の M_2C が微細に次々と析出する。ラス境界中では M_{23}C_6 ($\text{FeCr}_{21}\text{W}_2\text{C}_6$) と M_6C ($\text{Cr}_{0.8}\text{Fe}_{3.4}\text{V}_{0.2}\text{W}_{1.6}\text{C}$) が混合して塊状に析出し、次第に M_6C のみの粗大炭化物に成長する。(4) 8%W 鋼では (3) の析出形態とほとんど同じであるが、 M_{23}C_6 はみられず M_6C のみがラス境界に析出成長していく。 Fe_3C の再固溶により M_6C 中の Fe はかなり富化されるが焼もどしの進行にともないこの成分変動はほとんどなくなつてゆく。(山下幸介)

—物理冶金—

Fe-C-Ni-Cr 合金における非熱的マルテンサイト変態速度 (R. PRADHAN and G. S. ANSELL: Met. Trans., 9A (1978) 6, pp. 793~801)

本研究の目的は、マルテンサイト (α') の生成速度 m' (α' 生成量対温度曲線にあらわれる直線部の勾配) を支配する因子が何であることを明らかにすることで、用いた合金は 5 個の Fe-C-Ni-Cr 合金と 1 個の Fe-C-Ni 合金である。Ms 点および温度に対する α' 量の測定は、急速冷却の可能な磁気測定装置を用いた。マルテンサイト変態にともなう体積変化および剪断変形が、オーステナイト (γ) 中で緩和されると仮定したときの Ms 点における歪エネルギーを、それぞれ ΔF_V^{γ} , ΔF_S^{γ} とすると、 ΔF_V^{γ} は熱膨張測定によりマルテンサイト変態にともなう体積変化 ΔV を知り、 $\Delta F_V^{\gamma} = P(\Delta V)$ なる式より求めた。ここで P は変態にともなう体膨張を拘束する静水圧

で、 γ の弾性定数、降伏応力(Y)、加工硬化係数(H')より計算できる。 Y および H' は2個の低い歪速度で γ 領域の試料を引張試験して求め、実際のマルテンサイト変態時の歪速度である $10^2/\text{min}$ に対応する Y は、歪速度感受性指数が一定であるとして外挿した。なおそれらの値は $\sigma(\text{poly.})=3.1\tau(\text{single})$, $\gamma(\text{single})=3.1\epsilon(\text{poly.})$ なる式を用いて、単結晶の値に変換した。 ΔF_D^S は τ 対 γ 曲線が囲む剪断歪 $\gamma=0.19$ までの面積から計算し、化学的自由エネルギー変化 $\Delta F_C^{\gamma \rightarrow \alpha'}$ はKAUFMANおよびRAOらの解析結果を用いて求めた。その結果 m' , $\Delta V/V$, ΔF_D^V , $\Delta F_C^{\gamma \rightarrow \alpha'}$ はともにMs点が高いほど大きくなるが、 ΔF_D^S はその傾向が小さい。全非化学的自由エネルギー

変化 $\Delta F_{NC}^{\gamma \rightarrow \alpha'} (= -\Delta F_C)$ に対する全歪エネルギー $\Delta F_D (= \Delta F_D^V + \Delta F_D^S)$ の割合は、Ms点が高くなる程低下する。したがって ΔF_{NC} に対する ΔF_V の割合は、合金系(ΔF_{NC} 対Ms点曲線の位置および勾配を変化させる)および合金組成(Ms点および ΔF_D^V を変化させる)により異なる。 m' は $m' = 1.738 \times 10^{-3} \Delta F_D^{1.08} [d\Delta F_C^{\gamma \rightarrow \alpha'}/dT]$ なる式でよく表わせることがわかった。 ΔF_D が大きくなる程 m' が大きくなるのは、本合金系では変態による歪が γ を加工硬化して変態を抑制するよりも、核生成に有利な欠陥を生成して変態を促進することによると考えられる。(柴田浩司)

書 評

工業炉ハンドブック

1973のオイルショックを境にして各産業界において省エネルギーに対する努力がなされてきた。特に工業炉に対する設備および技術の開発、改善へ努力は著しく、それなりの効果を上げてきている。しかし今後ともなお化石燃料の高価格化、量的制約が続くことが予想されます。省エネルギーへの努力が必要とされる。

本書はそのような目的のためによくまとめられ、利用するのに手ごろな参考書である。第1編には工業炉での基本的な概念についてまとめられ、炉での伝熱を理解するためにも十分利用できると思われる。第2編には各種工業炉を製造システム別に整理、解説し、従来の機種別のものと構成を変えて利用しやすい形式に工夫されている。また主要付帯設備についてもくわしくまとめて記載し、利用しやすくできている。

一方、現在なお話題の多い環境、安全についても触れ、また誘導加熱についても述べている。このように本書はタイミングとしてもよく、大いに利用が期待できる。

(国岡 計夫)

発行年月日 昭和53年7月20日
 発行所 株式会社東京テクノセンター
 定 価 15000円