

## 抄 録

## —製 鉄—

**N<sub>2</sub> 冷却高炉での装入物の軟化挙動とコークス比の推定**

(K. GREBE and H. de HAAS: Stahl Eisen, 106 (1986) 5, pp. 217~223)

高炉装入物性状において、炉内での軟化融着性状が重要視されている。N<sub>2</sub> 冷却後解体したマンネスマン5高炉でのバスケット試験で、装入物の種類によりその軟化挙動に大きな差があることが確認されている。たとえば、5高炉の装入原料(76% 焼結鉱、13% ペレット、13% 塊鉱石)は72%の間接還元を受け融着帯を形成しているのに対し、塊鉱石サンプルは30%の還元率で融着帯上方2メートルの位置から軟化始めている。このような軟化挙動の差がもたらすコークス比への影響を調査するために以下の実験を行った。

実験方法は次の三つの段階から構成され、最終的に第3段階での各種原料サンプルの還元性を調査した。

第1段階: 850°Cでの還元率30%までの予備還元

第2段階: 1100°C, N<sub>2</sub>下でのサンプルの圧縮

第3段階: 950°Cでのガス還元

第3段階では各種のサンプルを比較基準とする焼結鉱サンプルと共にアルミナ充填層内に置き、サンプルの通気性に応じて還元ガスがサンプル内を流れるようにした。このようにして、焼結鉱の還元率が72%になる時点での各種サンプルの還元率を比較調査した。この実験から、塊鉱石、ペレットは焼結鉱に比較して還元率が小さい。したがって、焼結鉱に比べより多くの還元コークスを必要とする。また、混合物については、各種単体の原料サンプルの還元率から計算される値に比べ、混合原料サンプルの還元率が高いことがわかった。

これらの各種サンプルと焼結鉱サンプルとの還元率の差に基づき、装入原料の焼結鉱を塊鉱石、ペレットに10%置換する場合のコークス比の増加量を計算・推定した。

(i) 塊鉱石: 2~6 kg/t.p のコークス比増加

(ii) 酸性ペレット: 0~3 kg/t.p のコークス比増加

このように、本実験で得た各種装入原料に関するデータは、装入原料を直接的に比較評価する上で有用であり、実炉への装入原料の選択の際にも有効となる。

(野村 真)

## —製 鋼—

**金属蒸気との飽和平衡—活量測定法の比較**

(T. POMIANEK et al.: Z. Metall., 77 (1986) 2, pp. 112~115)

高温における金属溶質の活量測定法の代表的な方法(蒸気圧測定法, 輸送法, 露点法, 等圧法, ラングミュア法, クヌードセン法, 質量分析法, ガルバニ電池による起電力測定法)の紹介を行い、それぞれの方法を高温測定に適用した場合の欠点や誤差要因についての批判を行っている。

上記のような背景を鑑みて、POMIANEKらは特に高温での活量測定法として金属蒸気で平衡飽和させる方法を提案している。

本方法は一種の等圧法である。まず、試料溶液と基準溶液を密閉したるつぼ内に保持し、気相-液相間の熱力学的平衡が得られるまで待つ。平衡状態では揮発性の金属の蒸気圧は、両方の溶液に関して同じ値となる。これは、両方の溶液中のその成分の活量が等しいということである。すなわち、両溶液の平衡組成と同時に基準溶液中の活量の組成依存性がわかつておれば、試料溶液中の成分の活量を容易に計算することができる。

POMIANEKらは、この方法を用いて、Cu-Pb-X(X=Fe, Sn, Ge)系の活量を測定した。また、10成分を含むNi合金やNi-Pb-X(X=Cu, Ce, B, C, Cr)系中のPbの活量の測定にうまく応用している。本文中には、Cu-Pb-X系の計算された活量係数と相互作用パラメーターが表にされて掲載されている。

(須佐匡裕)

**特殊合金鋼の水平連続鑄造技術**

(P. MACHNER et al.: Iron Steelmaker, 13 (1986) 4, pp. 15~18)

縦型の連続鑄造は、炭素鋼・低合金鋼等を大量かつ経済的に製造するのに有利であるが、少量の複合金鋼製造には、品質・コスト面で水平連続鑄造プロセスが有利である。ここでは、西ドイツのKapfenbergのVereinigte-Edelstahlwerkeにおいて、水平連続鑄造を超合金鋼等に適用した結果を記述する。以下にこの水平連続鑄造機の特徴を示す。

① タンディッシュ(以下TDと略す)容量は3tであり溶鋼温度均一性確保のため、誘導加熱とAr攪拌装置が設置されている。

② モールド(以下MDと略す)とTDは直結される。

③ MDサイズは106mm角で200mm長さである。

④ 引抜きは、駆動ロール方式であり、前後へのストローク調整が可能である。

⑤ MD系後方には、特殊な6極の電磁攪拌装置が設置され、攪拌パターン変更可能である。

⑥ 最大鑄造速度は3t/min(=15t/h)である。

以上の設備により鑄造したピレット品質結果を示す。

① 表面品質;スーパーヒート25~30°C, 鑄度速度2.5m/minの条件での適切な品種ごとの引抜きストロークは、18-8ステンレスで22mm前後, Cr系ステンレスで13.5mm, 低合金鋼で25mm, 工具鋼で20mmであつた。

② 中心偏析;中心偏析軽減には、2段電磁攪拌による一方向攪拌が有利である。これら電磁攪拌装置の設置間隔は、鑄造速度を考慮して決定すべきであるが、最初の攪拌ゾーンでは、ホワイトバンド形成防止のため0.03~0.04tの攪拌強度で十分であり、2段目攪拌ゾーンでは、シェル厚みと溶鋼粘性低下を考慮し、0.05~0.06tに調整するのが望ましい。(松倉 貢)

## —性 質—

**21/4%Cr-1%Mo鋼の微細組織及びクリープ性質に**

### 及ぼす P の影響

(R.A. STEVENS and P.E.J. FLEWITT: Acta Metall., 34 (1986) 5, pp.849~866)

高温用 2<sup>1</sup>/<sub>4</sub>%Cr-1%Mo 鋼を対象とし、焼もどし脆化だけでなく、クリープ強度のばらつきのおもな原因ともなる不純物としての P の影響について組織学的観点から解析した。

供試材の 2<sup>1</sup>/<sub>4</sub>%Cr-1%Mo 鋼として、P を 0.005, 0.02, 0.04 及び 0.08% 添加した 4 種類を溶製した。熱処理は通常のベイナイト+マルテンサイトの細粒組織となる 950°C×1h→O. Q., 650°C×1h 焼もどしの通常熱処理材と溶接熱影響部と類似の焼もどしベイナイトの粗粒組織となる 1150°C×2h→F. C., 950°C×1/2h→A. C., 710°C×16h 時効の過時効処理材の 2 種類とした。クリープ試験条件は、610°C, 90 MPa と 550°C, 140 MPa で行い、クリープ中に析出する炭化物の形態等はエネルギー分散 X 線分析装置付 STEM により、また各炭化物の wt% は電解抽出残渣の X 線回折分析により定量的に求めた。

得られたおもな結果を以下に示す。

1) クリープ破壊は粒界キャビティの形跡がほとんどみられないネッキングによる延性破壊であつた。また P 濃度の増加に伴い、クリープ速度の増加及び破断寿命の減少がみられた。

2) 通常熱処理材は Mo<sub>2</sub>C の析出密度が高く、550°C におけるクリープ速度は主として Mo<sub>2</sub>C の析出物量によつて支配される。それに対し、過時効処理材では Mo<sub>2</sub>C の析出数は少なく、Mo の固溶強化がクリープ強度をおもにならう。

3) P は M<sub>6</sub>C 炭化物の析出・成長を促進し、また安定化させる。このことは Mo<sub>2</sub>C の析出密度あるいは固溶 Mo 量の減少を招き、1) の P のクリープ性質への影響をもたらすと考えられる。

4) 2<sup>1</sup>/<sub>4</sub>%Cr-1%Mo 鋼の高温部材は使用期間中に上述と同様の微細組織変化とクリープ強度の低下が関連して生じることが予測される。(京野純郎)

### 304 ステンレス鋼のクリープキャビテーションと粒界構造

(J. DON and S. MAJUMDAR: Acta Metall., 34 (1986) 5, pp.961~967)

304 ステンレス鋼のクリープ中の粒界キャビテーションと粒界構造との関係について調べた。供試材は 1093°C, 0.5 h 固溶化処理後、粒界炭化物を安定化させるために 593°C, 1000 h の時効を行つた。結晶粒径は約 100 μm であり、粒界炭化物は直径が約 0.4 μm で粒子間隔は約 0.3 μm であつた。クリープ試験は 593°C, 172 MPa の条件下で、破断寿命の 25, 50, 70 及び 100% まで行い、試験後、超高压電顕、透過電顕及び走査電顕観察を行つた。薄膜は 30% 硝酸-メタノール溶液を用い、20 V, 液温 -15°C の条件にて電解研磨により作製し、また走査電顕観察は液体窒素温度下の脆性的な破壊により得た粒界破面について実施した。ミスオリエンテーション測定は菊池パターンでのコンピューター解析により行つた。得られた結果を以下に要約する。

1) オーステナイトステンレス鋼の粒界キャビテーシ

ョンは粒界構造に大きな影響を受ける。すなわち、応力軸に対してほぼ同じ方位を持ち、また炭化物の分布や溶質元素の偏析量もほぼ同様な粒界においても、キャビティの生成状況が著しく異なり、キャビティ生成が著しい粒界はランダムな大傾角境界であり、またほとんど生成していないのは CSL (Coincident Site Lattice) ミスオリエンテーションからのずれの小さな対応粒界(ずれ角  $\Delta\theta \leq 15^\circ \Sigma^{-1/2}$ ) である。

2) キャビティの生成していない粒界としては、稠密原子面が互いに平行で一致している PM (Plane Matching) 粒界においても確認されたが、そのほとんどは CSL 粒界であつた。これは、CSL 粒界には内在的 (Intrinsic) な粒界転位が観察されており、空孔の発生に有効な格子転位の分解により生じる外来 (Extrinsic) の粒界転位が PM 粒界に比べ生じにくいと考えられた。

3) 対応粒界に交差した双晶境界に挟まれた粒界面では、粒界によるキャビティの有無の差が著しい。この原因は、2本の対応粒界の交差により生じた第3の粒界では、対応粒界とランダム粒界の両者をとりうるという CSL 理論により説明できる。(田中秀雄)

### 圧力容器鋼のへき開破壊に及ぼす微細組織の影響

(P. BOWEN et al.: Acta metall., 34 (1986) 6, pp.1121~1131)

圧力容器用鋼材 ASTM-A533B の微細組織と破壊靱性値  $K_{IC}$  および GRIFFITH の理論による脆性破壊応力  $\sigma^*_{F}$  との関係調べた。

供試材のオーステナイト化温度を 900°C および 1250°C の 2 温度とし、旧オーステナイト結晶粒の平均径を 8 および 130 μm とした。オーステナイト化後の冷却過程および焼もどし処理を変えることにより焼もどしマルテンサイト、上部および下部ベイナイトそしてフェライト・パーライトの組織とした。 $K_{IC}$  の測定は片側に予き裂を入れた試験片を用い、4点曲げ試験より求め、破断した片方を加工して引張試験を行つた。これらの試験は -196°C~+20°C において行つた。また片側切欠き試験片を用い、-196°C~-100°C において曲げ試験を行い  $\sigma^*_{F}$  を求めた。微細組織は光顕、SEM および TEM により、破面及び破面近傍は光顕および SEM により観察した。主要な結論は以下のとおりである。

1)  $K_{IC}$  および  $\sigma^*_{F}$  は炭化物サイズの分布に支配される。特に、最も大きい炭化物がこれらの靱性値を著しく低下させる要因となる。

2) ベイナイトおよびマルテンサイト組織のものは、炭化物サイズが減少すると 0.2% 耐力が増加するにもかかわらず、 $K_{IC}$  および  $\sigma^*_{F}$  は増加する。

3) フェライトおよびベイナイト組織における  $\sigma^*_{F}$  の炭化物サイズに対する変化は GRIFFITH のエネルギーバランスの理論をわずかに修正したモデルで表すことができる。しかし、炭化物サイズが 110 nm 以下になると  $\sigma^*_{F}$  の炭化物サイズ依存性が小さくなり、GRIFFITH の理論とは合わなくなる。

4) フェライト、ベイナイトおよびマルテンサイトのいずれの組織においても  $\sigma^*_{F}$  は試験温度に依存していない。このことは、へき開破壊は負荷応力の臨界値によ

つて支配されることを示唆している。(岸本 哲)

### —非鉄金属—

#### 微細二相組織の Ti-6Al-4V 合金の超塑性変形特性

(M. T. COPE and N. RIDLEY: Mater. Sci Technol., 2 (1986) 2, pp.140~145)

Ti-6Al-4V 合金の超塑性加工は一般的に 900~950°C で実施されるが、材料の汚染や結晶粒の成長が超塑性現象を妨げるものとして問題になる。低温での超塑性挙動を改善するために数多くの実験が従来試みられ、そのうちの一つには熱間加工プロセスまたは希土類酸化物の添加などが行われている。しかし 850°C 以下の報告が少なく、この温度域では Cavitation damage を受けやすい。本研究は 760~940°C 間での機械的性質及びマイクロ組成の観察を行った。試験は 0.8 mm の板より幅 5 mm × 10 mm の標点間距離の引張試験片にて  $2.3 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  の歪み速度で、30 K 間隔アルゴン雰囲気下で実験し、 $\log \sigma - \log \dot{\epsilon}$  及び  $m$  と  $\log \dot{\epsilon}$  (ただし  $\sigma$ : 引張強さ,  $\dot{\epsilon}$ : 歪み速度,  $m$ : 歪み速度感受性指数) の関係を求めた。試験結果を要約すると次のとおりである。

(1) 最適変形温度は 880°C, 最大伸びは 1050% が観察された。760°C では  $m$  値は 0.5 以下, 伸びは 450%, また 880°C 以上では超塑性現象は結晶粒の粗大化により減少する。(2)  $\alpha + \beta$  相における最適な変形温度における  $\beta$  相の割合は 0.4 であった。(3) 超塑性変形中の組織の微細化または粗大化は歪み時効現象を伴っている。これは、組織の微細化は  $\alpha$  相中の転位の活量に関係するからである。(4)  $\alpha/\alpha$ ,  $\alpha/\beta$  粒界に見られる Cavitation が 850°C 以下で起こることは、拡散係数の低下と、変形しやすい  $\beta$  相の混合比が減少するからである。形成された Cavitation の総量は少なく、引張試験片の破面の挙動に顕著に影響せず、すべて先端のとがった形状、あるいは Chisel-edge 状に伸ばされた。

(花村 暁)

#### 微生物による水溶液からの金属の選択抽出

(M. Tsezos: Can. Metall. Quarterly, 24 (1985) 2, pp.141~144)

U, Th, Ra などウラン製錬工業で重要な成分の効率的かつ選択的な吸着剤として、不活性な(死んだ)微生物によるバイオマスを利用している。用いたバイオマスの型は専ら醗酵や廃水処理工程からの工業副産物から得たものであり、混合微生物と同様、純粋な微生物を培養している。

それぞれのバイオマスの吸着能力は等温吸着平衡、吸着速度、放出平衡特性から決定した。等温吸着平衡ではどれも金属の吸着が水溶液の pH と型に影響を受ける。U と Th に最適な pH は弱酸の範囲であり、Ra は中性からアルカリの範囲である。ある種の型のバイオマスは溶解した金属イオンに対して選択性を示す。U はアルカリ土類、重金属、 $\text{Cl}^-$  や  $\text{NO}_3^-$  より優先的に吸着されるが、 $\text{CO}_3^{2-}$  により阻害される。

生物吸着速度は非常に速く、バイオマスと溶液を接触させて 2~3s で平衡に達する。

U と Th の生物吸着機構は菌性のバイオマスの細胞壁が見かけの金属吸着の原因となっており、特にキチン

が最も重要な細胞壁成分である。これらの機構は EDAX, EPR, 質量分析, 遠, 近赤外分光で解析された。

水溶液に他のイオンが存在すると U の生物吸着が低下し、逆に U の回収に利用できる。特に  $\text{Fe}^{2+}$  は表面に析出し、U の吸着を低下させる。Ra<sup>226</sup> のバイオマスによる選択吸着は、Mg や Ba と共に Ca の存在が影響する。

U はバイオマスから効率的に回収されるが、そのバイオマスは最初の U 吸着能力の 90% 近くを維持しており、多段の生物吸着-放出サイクルに利用できる。回収された U の濃度は条件にも依るが数千  $\text{mg l}^{-1}$  になる。

微生物によるバイオマスを吸着剤として効率的に用いるには、適当な大きさや機械的性質を持つペレットにすると良い。これにより生物吸着が影響を受けることはない。(永田和宏)

### —そ の 他—

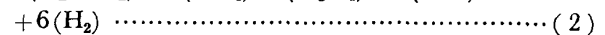
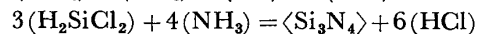
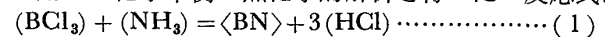
#### 化学気相成長法による窒化けい素及び窒化ほう素の複合コーティング作成の熱力学的解析

(T. M. BESTIMANN: J. Am. ceram. Soc., 69 (1986) 1, pp.69~74)

最近、複合セラミックスに対する関心が高くなってきた。それに伴い、コーティングも複合化する方向へ向かっている。化学気相成長法による  $\langle \text{Si}_3\text{N}_4 \rangle - \langle \text{BN} \rangle$  の複合コーティングの研究もあるがどんな条件でどんなものができるかすなわち、析出相の関係を表すモデルに関する研究は従来、報告されていない。このモデルは理想的には、

- (i) 実験パラメーター (温度, 分圧, 系の形態)
- (ii) 系の化学 (化学種, 相組成, 熱力学及び速度論的性質)
- (iii) 移動特性 (拡散, 熱的及び強制対流)
- (iv) 流動挙動 (流体流れの性質, 流れ形態, 粘度, 速度) の関係を考慮して考えねばならない。

しかし、今まではこれらの因子を全部包含するモデルは不可能であった。それゆえ、化学気相成長法の過程を記述するための最初の段階で、 $(\text{H}_2\text{SiCl}_2)$ ,  $(\text{BCl}_3)$  及び  $(\text{NH}_3)$ , すなわち,  $\{\text{H-B-Si-Ni-Cl}\}$  系を反応ガスとして用いて化学平衡の熱力学的解析を行った。反応式は



計算は ERISSEON らが開発した SOLGASMIX-PV の電子計算機プログラムを用いて行つて、温度, 系の全圧,  $B/(Si+B)$  及び  $N/(Cl+N)$  の関数として B-Si-N 系の凝縮相析出の平衡条件を決定した。その結果から化学気相成長法の状態図, ガス種の平衡分圧及び理論析出効率を得た。

この熱力学的研究の結果、 $\langle \text{Si}_3\text{N}_4 \rangle - \langle \text{BN} \rangle$  の析出は (i) 温度, 圧力,  $B/(Si+B)$  及び  $N/(Cl+N)$  が広い範囲で同時析出可能で、(ii) 理論析出効率は 1600 K までは両相とも高く、(iii) 相が形成される条件下でガス種は  $(\text{HCl})$ ,  $(\text{N}_2)$ ,  $(\text{H}_2)$  及び  $(\text{SiCl}_2)$  で (iv)  $(\text{SiCl}_2)$  と  $(\text{SiCl}_4)$  の濃度は温度に依存することを明らかにしている。(韓 基 玟)