

抄 録

— 製 鉄 —

コークス-CO₂ 反応における触媒前駆体としての KCN

(M. ALAN et al.: Ironmaking Steelmaking, 12 (1985) 5, pp. 203~208)

装入物中の不純物として K, Na は高炉内で作業上の様々な問題を起す。特に北米産の鉍石は K 含量が高いので、本研究では高炉内の Boudouard 反応にどんな影響を及ぼすかを研究した。

コークス内に存在する KCN は K-C-O-N 融液になつており、冷却後には KCN, KCNO, K₂CO₃ になる。このような化学的变化が起こつても KCN 共存の場合 C-CO₂ 反応が促進された。K はかなりの量がコークス内に残存したが KCN の気化による K の濃度減少があつた。

この反応は、(1)~(3)の反応式によつて説明している。

- (1) $CN^-(melt) + CO_2(g) = CON^-(melt) + CO(g)$
 $CON^-(melt) + C = CN^-(melt) + CO(g)$
 $C + CO_2 = 2CO(g)$
- (2) $2CN^-(melt) + 4CO_2(g) = CO_3^{2-}(melt) + 5CO(g) + N_2(g)$
 $CO_3^{2-}(melt) + C = 2CO(g) + O^{2-}(melt)$
 $CO_2(g) + O^{2-}(melt) = CO_3^{2-}(melt)$
 $C + CO_2(g) = 2CO(g)$
- (3) $K_2CO_3(s) + 2C(s) = 2K(g) + 3CO(g)$
 $2K(g) + CO_2(g) = K_2O(s) + CO(g)$
 $K_2O(s) + CO_2(g) = K_2CO_3(s)$
 $2C + 2CO_2(g) = 4CO(g)$

以上の反応式を考慮して、CO, CO₂ 分圧の影響を説明した。

一方、コークス内に KCN があるときにはコークスの比表面積が減少したが同時に反応速度が速くなつた。すなわち、本実験の C-CO₂ 反応では比表面積より触媒の影響が強かつた。(韓 基珪)

— 製 鋼 —

溶融鉄-硫黄合金と窒素の反応速度

(P. C. GLAWS et al.: Metall. Trans., 16B (1985) 3, pp. 551~559)

溶融鉄-硫黄合金への窒素ガスの吸収機構の提案は従来、溶鉄側の物質移動律速と界面化学反応律速がある。本研究では同じ実験装置を用いて、ジーベルツ法とアイソトープ法で反応速度を測定し、両者を比較した。ジーベルツ法では窒素の吸収速度の律速は界面化学反応のほか、溶鉄側の物質移動が考えられるが、アイソトープ法の利点は界面近傍での気相、界面、溶鉄間を平衡にした上で窒素と溶鉄の反応速度を測定できるので、溶鉄側の物質移動の影響を受けないという点である。

実験は高周波炉で行い、実験温度は 1600°C である。溶鉄は約 25 g で、硫黄濃度は 0.45~0.05% である。

ジーベルツ法では密閉した反応容器中に N₂ ガスを置換し全圧の変化を高精度の圧力トランスデューサで測定した。アイソトープ法では 10% の H₂-H₂S ガスを含む N₂ ガス中で試料を溶解し、平衡させた後、約 1% の ³⁰N₂ を含む N₂ ガスに置換し、ガス中の ³⁰N₂/²⁸N₂ 比の変化を質量分析装置で測定した。

ジーベルツ法とアイソトープ法による結果は良く一致し、N₂ 分子が溶鉄表面で解離する反応が N₂ ガス吸収速度の律速段階であることがわかつた。この吸収速度定数は溶鉄中の硫黄濃度の逆数に比例した。このことは窒素の吸収速度が、溶鉄表面に吸着した硫黄原子が表面を被り面積比に反比例するとする従来の考え方を支持する。一方、高硫黄濃度側では上述の関係からずれ、1/S% = 0 での切片が零にならない。この濃度では窒素の吸収速度は溶鉄中の硫黄と平衡する N₂ 分圧とガス中の N₂ 分圧との差、いわゆる駆動力と比例関係にあつた。ずれの理由として溶鉄表面の更新や硫黄原子上での吸収速度の低下が提案されているが明確ではない。溶鉄中炭素の窒素吸収速度に与える影響はほとんどなかつた。(永田和宏)

Fe-Ca-Xi 溶液中のカルシウムの溶解度

(M. KOHLER et al.: Steel Research, 56 (1985) 8, pp. 419~423)

鋼の性質を改善するためには、混入している微量な金属元素、非金属元素の制御が非常に重要である。アルカリ土類金属や希土類金属を溶解させると、鋼の機械的性質は大いに改善される。特に Ca は脱酸による鋼の高純度化や脱硫による鋼の異方性の減少に重要である。今回は緻密な CaO りつぼを高周波炉の中に入れ、高圧にしたうえで、Fe-Ca-Xi 溶融合金の平衡実験をおこなつた。CaO と平衡する鉄中の Ca の溶解度は、圧力が 10 バールの Ar ガス中では、温度の関数として表すことができた。また 1600°C における純鉄中の Ca の最大溶解度は 0.03 wt% であるが、合金元素として Si, Al, Ni を添加すると鉄への Ca の溶解度は著しく増加する。また Mn を加えた場合には、溶解度はほとんど増加せず、その増分は無視できる程度である。一方、合金元素に Cr を用いたときには、Ca の溶解度は非常に減少する。18-8 鋼を用いたときには、Cr と Ni の Ca の溶解度にたいする相反する効果は相殺される。Ca の溶解度にたいする各添加元素の影響を定量的に表すためにラウール基準状態にもとづいた相互作用パラメータ ϵ_{Ca}^{Xa} を用いると、次のようになつた。

$$Si: \epsilon_{Ca}^{Si} = -10.5 \pm 0.5; Al: \epsilon_{Ca}^{Al} = -5.5 \pm 0.5$$

$$Ni: \epsilon_{Ca}^{Ni} = -10.5 \pm 0.5; Mn: \epsilon_{Ca}^{Mn} = -1.5 \pm 0.5$$

$$Cr: \epsilon_{Ca}^{Cr} = +3 \pm 0.5$$

今回の実験では溶融純鉄中の Ca の活量は Si, Ni の添加によつて一定範囲内でかなり減らすことができ、Al の添加によつても少し減少させることができることが示された。また Mn による Ca の活量の減少の効果は無視できるほど小さく、Cr を添加したときには Ca の活量が増加することがわかつた。(霜田 徹)

— 性 質 —

定置ガスタービンブレード再生の試み

— タービン製造者の見解 —

(K. SCHNEIDER et al.: Mater. Sci. Technol., 1 (1985) 8, pp. 613~619)

現在、経済的な見地より、一度使用したタービンブレードを再生して使用する要求が強くなっている。タービンブレード再生方法の必要条件として1) 修理に要する期間が短いこと、2) メンテナンスインターバルが可能な限り長いこと、そして3) 不測の停止の可能性が極めて少ないこと、があげられる。このような可能性を持った種々のガスタービンブレード再生処理法について調査し、それらの有効性を評価した。

まず、コーティング膜の再生が必要であるが、そのためには旧コーティング膜及び酸化層特に硫化物を完全に除去することが肝要である。再熱処理による組織再生の効果は、腐食生成物の除去とコーティング膜再生とを組みあわせればかなり有効である。HIP 処理はさらに内部欠陥を消滅させ、クリープや疲れ特性を著しく改善する。ただし、表面に生じたき裂を消滅させることはできない。

機械研磨による表面クラックや酸化層の除去は、幾何学的形状を変化させ、また表面からのき裂の発生を誘発する恐れがあるため、非破壊的検査を特に必要とする。変形したブレードの矯正を冷間で行うと、キャビティ生成を促進し、クリープ破壊強度を著しく低下させるので、適正な高温条件下で行う必要がある。

ほかに、表面き裂に対してはろう付けによる補修溶接、より大きなき裂や内部欠陥を削除した部分に対しては、TIC 及び電子ビーム溶接がある。さらに、拡散ろう付け、液相拡散焼結、プラズマ溶射法などの方法が適用可能である。しかし、これらの方法の使用には、まだ多くの問題が残されているため、重度の損傷を受けたブレードを再利用するなどの特別なケースのみに用いられる。

上述した再生処理法のほとんどはブレードの性能を未使用状態まで回復させられないが、HIP 処理を含めた再生熱処理法とコーティング膜の再生は、損傷がある限界値を越えない限り、使用前の性能近くまで回復可能である。(岸本 哲)

再生されたタービンブレードの信頼性及び寿命の改善
(J. WORTMAN: Mater. Sci. Technol., 1 (1985) 8, pp. 644~650)

航空機用ガスタービンエンジンのタービンブレードは、高温環境下で遠心力を受けるため、その寿命はおもにクリープにより消費される。また、このクリープ寿命は粒界に生成するクリープポイドに依存する。このような前提を基に、クリープ損傷により寿命を消費したブレード材の hiping (hot isostatic pressing) 処理などによる再生を図り、寿命及び信頼性の改善を行った。

ブレード材は Ni 基合金の Nimonic 108 で、1150°C、4h の固溶化処理後、1030°C 及び 700°C で2段の時効硬化処理を施し、さらに表面を Al 拡散コーティングにより保護している。実験は前クリープ損傷を与えた試験片、過度のクリープポイドの生成した長時間使用ブレード、及びホットガス試験装置によりクリープ損傷を与えたブレードについて、無応力下の固溶化焼なまし (1150°C、2h) あるいは hiping 処理 (おもに 1065°C、1400 bar、1h) を施した後、時効硬化熱処理を行い、クリープポイドの消滅状況及び微細組織などを調べ、さらに 890°C、200 及び 190 MN/m²にてクリープ破断試験を行い、寿命の回復程度を調べた。得られた結果を以下に要約する。

1) 適切な hiping 処理を施すことにより、クリープポイドは完全に消滅し、寿命を延長 (バーজন材の少なくとも 75%) させることができる。ただし、表面にながったクラック及びポイドのクラスターはその限りではない。

2) 再生前後の最小クリープ速度に大きな差がみられないことから、hiping 処理により組織が使用前の状態に回復することが示唆される。

3) クリープポイドは無応力下の等温焼なましによっても焼結可能である。しかし、その温度は γ' 相の固溶化温度以上にしなければならず、高温 (1150°C) での焼なましは、粒界移動などによるポイドの残存、結晶粒の粗大化、さらには拡散及び脆化相の形成による表面コーティング膜の損傷が生じる。(田中秀雄)