

抄 録

— 製 銑 —

鉄精鉱と石炭混合物の還元現象

(C. BRYK et al.: Ironmaking Steelmaking, 13 (1986) 2, pp. 70~75)

この論文は、石炭利用新製銑法の実現性評価のため、石炭と鉄鉱石との混合物の炭化と還元が同時に起こる際の物理的・化学的現象の定量化を目的とする。

北オンタリオ産の磁鉄鉱精鉱 2 種と 3 種類の高輝発分炭が原料であり、石炭のみ粒度調整したものを混合し、3 種の鋼製円筒形つぼに充填し、予熱等の予備処理なしにアルゴンまたは空気雰囲気下で試験炉に装入し、所定時間 (15 min 標準) 反応させ、炉外冷却し、試片断面の検鏡・分析等を行う。

試験は、(i) 炉温 (900~1300°C) と伝熱速度、(ii) 石炭粒度 ($\leq 75 \sim 1400 \mu\text{m}$)、(iii) 石炭：鉄石比 (19.3 : 80.7~30 : 70)、(iv) 還元剤 (黒鉛との差) の影響を調査した。その主要結果は以下のとおりである。(i) 炉温が高いほど金属化率は高くなり、試片中の残留炭素量は低くなる (1150°C での一例：90% と 4%)。金属化率は炉温同様伝熱速度に試片が大きくなれば特に依存することが、海綿鉄中心部の測温・径方向分析結果等からも確認された。(ii) 75~150 μm までの石炭粒径の影響は小さく、600 μm 以上では金属化率が低下し、残留炭素量は増加する。(iii) 混合比の金属化率と還元生成物性状に与える影響は小さい。(iv) 黒鉛では金属化が停滞 (1150°C で石炭の 1/4) し、試片の収縮率も小さく、海綿鉄の熔融温度も低下すること等が判明した。

さらに、反応中に発生するガス (主として CO と H₂) が生成海綿鉄の再酸化を防止し、プロセス上の所要熱を供給するため反応側近傍で燃焼も可能としており、金属化の高速化とそれに伴う生成物の収縮は、鉄鉱石と石炭の混合物から鉄を製造する際に一つの非常に効率的なプロセス設計を可能にすると結論づけている。

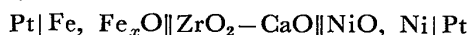
(中村文夫)

— 製 鋼 —

ウスタイト生成のギブスの自由エネルギー

(O. SjöDÉN et al.: Metall. Trans. 17B (1986) 1, pp. 179~184)

ウスタイト生成反応におけるギブスの標準自由エネルギー変化の測定は、この系が標準電極となり得るために広く行われているにもかかわらず、鉄の α - γ 変態 (1184 K) 及び磁気変態 (1043 K) を厳密に表すものではなかった。そこで著者等は固体電解質を用いたガルバニ電池法によつて、鉄の α - γ 変態を考慮した非直線の ΔG° 式を感度良く求めた。使用した電池は次のとおりである。



測定は三度繰り返され、得られた“起電力-温度”のグラフは、1184 K で分けられる傾きの異なつた二つの線

で表された。更に最小二乗法によつて導き出した等式は

$$E[\text{V}] = 0.09239 + 5.3371 \times 10^{-4}T - 5.2788 \times 10^{-5}T \ln T \pm 0.00025 \quad (866 < T < 1184 \text{ K})$$

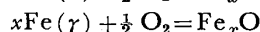
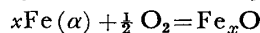
$$E[\text{V}] = 0.27256 - 5.0020 \times 10^{-4}T + 7.1812 \times 10^{-5}T \ln T \pm 0.00025 \quad (1184 < T < 1340 \text{ K})$$

となり、よつて $\text{NiO} + x\text{Fe} = \text{Ni} + \text{Fe}_x\text{O}$ の ΔG° 値は

$$\Delta G^\circ [\text{J/mol}] = -17829 - 102.993T + 10.187T \ln T \quad (866 < T < 1184 \text{ K})$$

$$\Delta G^\circ [\text{J/mol}] = -52597 + 96.526T - 13.858T \ln T \quad (1184 < T < 1340 \text{ K})$$

となつた。このことから上記の反応は



の二つから成り立ち、それぞれの ΔG° 値が

$$\Delta G^\circ(\alpha) [\text{J/mol}] = -251480 - 18.100T + 10.187T \ln T \pm 210 \quad (866 < T < 1184 \text{ K})$$

$$\Delta G^\circ(\gamma) [\text{J/mol}] = -286248 + 181.419T - 13.858T \ln T \pm 210 \quad (1184 < T < 1340 \text{ K})$$

となることが分かる。

また、上記二式のグラフは変態点より高温部で線の傾きが大きく、 α - γ 変態に伴う ΔS が正であることを示すが、本実験では ΔS , ΔH を算出する程の精度には至っていない。(樋口裕子)

電子ビーム溶解とプラズマ溶解

(D. APELIAN et al.: Int. Met. Rev., 31 (1986) 2, pp. 77~90)

この報告の目的は電子ビーム (EB) 溶解とプラズマ溶解プロセスの基礎的な知識を与えることとそれらの方法の類似点と相違点を強調することである。

EB および熱プラズマの発展の歴史がまず概観され、続いて EB と熱プラズマの発生原理が説明されている。発生方法は異なっているが、両者とも高エネルギーを供給できるので、溶解・再溶解、凝固および casting 過程に有用なプロセス技術となつている。次に EB ガンと熱プラズマのプロセス操作と特徴が論じられているが、二つの異なつた技術の間には、相違点と同様に非常に多くの類似点があることがわかる。EB 溶解の最大の利点は不純物の少ない高水準の熔融精錬ができることである。介在物は密度の高・低に関係なく選別されるし、高真空中でのプロセスなので融体中に溶け込むガスも無視できるくらいに少ない。一方熱プラズマでは、高真空は不必要なので、反応容器内の雰囲気は不活性ガスあるいは還元性ガスと自由に選ぶことができるし、操作方法も簡単である。熱プラズマのもう一つの利点は、初めに必要な資本投資が同じサイズの EB 溶解設備よりも低くてすむということである。

最後に EB とプラズマ溶解の商業的な応用について述べられている。プラズマ設備は、日本、ソ連、西および東ヨーロッパで溶解・再溶解と制御 casting に広く用いられている。これらのプロセスについては図解をまじえて説明されている。また EB もプラズマもチタンの生産に利用されているが、そのプロセス上の概念は全く同じである。チタンの溶解と casting を例にとつて、USA で用いられている EB 法と日本で用いられているプラズマ法を比較・検討し、おのこの利点が論じられている。

(須佐匡裕)

—性 質—

酸化物分散強化合金の長手方向クリープ変形により拘束されたキャビティ成長モデル

(J. J. STEPHENS and W. D. Nix: Metall. Trans., 17A (1986) 2, pp. 281~293)

酸化物分散強化 (ODS) 合金 INCONEL MA754 の高温におけるクリープ破壊は、高応力下では粒内破壊となり、その強度は酸化物粒子の分布密度に依存するが、低応力下ではクリープキャビティによる粒界破壊となり、破断寿命はキャビティの成長に支配されると考えられる。しかし、この合金のキャビティ成長は隣接する結晶粒に拘束を受けるため、破断寿命は古典的な拡散支配型の成長モデルでは予測が困難である。

そこで本論文では、結晶粒形態の異なる 2 ヒートの ODS 合金を用い、それらに適應する 2 種の拘束されたキャビティ成長モデルを提案し、結晶粒形態の違いと長時間クリープ挙動との関連について検討した。

第 1 のモデルは、結晶粒が繊維状を呈しており、粒径がそろっている場合 (ヒート 1) で、長手方向 (応力方向) の粒界はすべることができず、キャビティ成長は、隣接する結晶粒の累乗則クリープにより拘束を受けるとし、また第 2 のモデルは、結晶粒の形状や大きさがふざろいであり、細粒の集まった層が長手方向に形成している場合 (ヒート 2) で、この細粒層の変形により長手方向の粒界がすべることができ、垂直方向の粒界へのキャビテーションは粒界すべりに支配されるとする。

第 1 モデルにおいては、粒内破壊からキャビテーションクリープ破壊へ変化する応力域では低応力指数を、この応力以下では高応力指数を予測するが、このモデル予測とヒート 1 の 1000 及び 1093°C におけるクリープデータ間により一致がみられた。またクリープ破断強度は、結晶粒のアスペクト比に依存し、アスペクト比が大きくなるほど高くなり、約 10 で平衡に達する。

第 2 モデルにおいては、細粒層の存在により第 1 モデルより低破断強度を予測する。また最小クリープ速度は、ヒート 2 のクリープデータに比べ、約 1 桁大きな値を予測する。この違いは、モデル予測では細粒層が 1 結晶粒ごとに存在すると仮定しているのに対し、実際には細粒層は全境界の約 10 分の 1 しか存在していないためと考えられた。

(田中秀雄)

—非鉄金属—

Ti-6%Al-4%V 合金の超塑性変形に及ぼす合金添加の影響

(J. R. LEADER et al.: Metall. Trans., 17A (1986) 1, pp. 93~106)

1967 年に、LEE, BACKOFEN により Ti-6%Al-4%V 合金の超塑性現象が発見されたが、本研究は、微量元素の添加によりこの超塑性特性の改善を目的としたものである。供試材は、本合金に Ni, Co をそれぞれ 1/4%, 1/2%, 1% 及び 2% 添加して 150 g のぼたん状の铸塊を 100 mm φ × L に圧延し、700°C × 2 h の焼鈍を行った。その時の α 粒径は、6~12 μm であった。実験は、インストロン試験機を用いて、750~950°C の温度域で、クロスヘッドの速度を 0.02~20 mm/min に変えて行った。

超塑性は拡散係数の増大により変形速度が大きくなることが知られている。1000 K 以下の Co, Ni の拡散係数は、Ti のそれよりも 2 桁オーダーが大きく、低温、低歪み速度で流動応力が減少し、*m* 値 (歪み速度感受性指数) は増加する。Ti-6%Al-4%V と Co, Ni などの添加された合金の流動応力比 ($\sigma_{Ti-6\%Al-4\%V} / \sigma_{alloy}$) は、有効拡散係数の比 ($D_{alloy} / D_{Ti-6\%Al-4\%V}$) と等しい。有効拡散係数は、一定歪み速度モデルと一定応力モデルが考えられる。一定歪み速度モデルから予測される流動応力比は高温でよく一致するが、低温になるに従って一致しなくなる。重要なことは、この応力比が小さくなることである。一方、一定応力モデルでは、予測された応力比は低温ほど増加するが、すべての場合に実測された応力比よりも小さい。この応力比が β 相の体積率 V_β と β 相中の Co, Ni の拡散係数に依存するという結果を導き出している。

すなわち、

$$D_{alloy} = D_{av} \times V_\beta = [D_{Ti(\beta)}^{Ti} \times x_{Ti} + D_{V(\beta)}^{Co, Ni} \times x(Co, Ni)] \times V_\beta$$

(ただし、 D_{av} : 平均拡散係数、 $D_{Ti(\beta)}^{Ti}$: β 相中の Ti の拡散係数、 $D_{V(\beta)}^{Co, Ni}$: β 相中の Co, Ni の拡散係数、 $x_{Ti}: V_\beta$ 中の Ti の原子%, $x(Co, Ni): V_\beta$ 中の Co, Ni の原子%) で表される。

これらの式より求めた応力比が、特に低温で食い違うのは、粒界の拡散、しきい値の応力あるいは内部応力などが考慮されていないからであろう。(花村 暁)