

NO.1

研技

1967

科学技術庁

ニュース

金属材料技術研究所

年頭の御挨拶

所長 理博 橋本 宇一

謹んで新年の賀詞を申し述べます。昨年は本研にとり誠に意義ある年で第一次計画も人員を除いては略完成に近づき、材料試験部の計画も着々実施に移されるとともに、昭和41年7月1日には本研創立十周年の式典をもつことができました。

その際に欧米から一流の科学者、技術者を迎え、国内各界代表者と共に立派な講演をしていたことは、わが国材料界のために意義ある一頁を画したことと思う。また所員としても58の代表的研究発表を致したことは漸く地についての研究ができるようになったことを意味するものであって所長としては誠に喜ばしい。

この様にしてわれわれは、昭和42年を迎えたが、材料界にも丁度約10年前にLD上吹転炉の発明と技術導入等があり、わが国鉄鋼生産の画期的伸長に大きい役割を果たした様に、来るべき十年の間には、新しい材料と共に新しい生産方式の発展する公算が大きい。英、仏、ソ、米、日等が実施している直接製鋼の問題等はその一例であって従来の方法の改善、又は自動化等と共に考慮を払うべき問題の解決をはかって、出来るだけ早く軌道に乗せる必要がある。この様な将来の発展を考えたものと共に学術振興会で採り上げている本研として協力しなければならない基本的な問題も多い。こうした協力の積み上げこそわが国材料界の進展に大きい果実をもたらす基となると考えるも

のであり、それらの研究にも大いに協力して行きたい。

研究の進歩に伴って本研で、研究発表



と特許申請等の増加することは喜ばしいことで、十年の間に固めた地歩を、次の十年にはより発展的な研究に実を結ぶことを期待して基礎研究と応用研究との緊密な連繫にしっかりふまえた合目的研究を実施して行きたいと考えており、画期的な発展を遂げようとしている本研の研究を世界の場で一層気をはく状態にもって行きたい。

特に述べたいことは昨年発足した材料試験部は昭和42年度中にクリープ試験機が700台を越す予定であり、依頼試験とデータシートの作製も本格的となってくるであろう。要は、これが有効適切に、しかも定常的に使用されなければ意味がないことであって、一般の各位には本研の現状を御理解願ひ、本研を一層御活用願ひたいと考える。

一方基礎的設備としても50万ボルトの電子顕微鏡等が研究の推進に大いに役立つ道具となると共にヘゼレット連続鑄造機、プラネクターミルの様なものが連続製鋼と一貫して大きいプロジェクトリサーチとして脚光をあびようとしている。新しい十年計画の踏み出しの年を迎えるに当り一般の御理解と御後援を願って新年の御挨拶とする。

鑄包み加工被覆した W のクリープ・ラプチャー強さについて

Mo を空气中高温高圧力下で使用するために、各種の耐熱合金で鑄包む場合の条件とその高温加工試料の諸性質についてはすでに述べた（材技研ニュース、1964、No. 5～9）そこで耐熱合金研究室では被覆合金としてこれ迄に好結果の得られた Ni 基の Nimonic 90 合金と Co 基の S-816 合金とを用い、芯材を市販純 W 棒とした場合の試料についてそのクリープ・ラプチャー強さを検討してみた。

鑄包みの方法は Mo の場合と同様に行ったが W は Mo よりかなり融点が高いために鑄込温度を 100°C 高くし 1,600°C で行った。高温加工温度は Mo 鑄包みの場合と同様 1,150°C とし、1 パス当りの落しを Mo の場合の半分にして 6 パスで鑄包み試料に加工度 36% を与えた。写真 1 (a), (b) は S-816 で W を鑄包んだ試料の鑄造状態と加工状態の

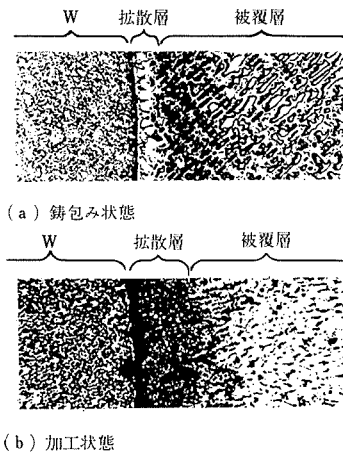


写真 1 S-816合金で鑄包み加工被覆した W 料試の横断面の顕微鏡組織 (×50)

融着部附近の断面顕微鏡組織であり、図 1 はその硬度分布をマイクロ・ヴィッカースで測定した結果である。Mo を鑄

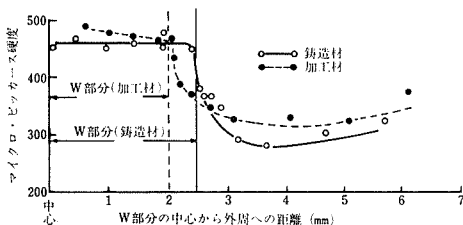


図 1 S-816合金でWを鑄包んだ場合とそれを加工で処理した場合の試料横断面の硬度分布

に加工試料から製作したクリープ・ラプチャー試験片を大気中 1,000°C および 1,050°C で試験した結果を図 2 に示す。1,000°C の強さは Nimonic 90 あるいは S-816 で鑄包んだ場合も殆んど変わらないが 1,050°C では Nimonic 90 で鑄包んだ場合の方が強い。また図中×印のデータは Nimonic 90 で Mo を鑄包んだ試料のものであるが、芯材を Mo から W に変えることによりかなりクリープ・ラプチャー強さが改善されたことがわかる。図 3 は 1,000°C—5 kg/mm² で大気中 2,680 hr 耐えた試料横断面の硬度分布で、クリープ・ラプチャー試験前にくらべてかなり低下していることが知られる。

ところで被覆合金素材の 1,000°C 以上のクリープ・ラプチャー・ライフは鑄包み加工試料のライフにくらべると無視出来る程小さい(例えば 1,000°C—5 kg/mm² で 1 hr 程度)。したがってクリープ・ラプチャー試験において試験片にかかる荷重はすべて試料断面内の W 部分にかかるものと考え、この場合の鑄包み加工試料のクリープ・ラプチャー強さは真空中の純 W 試料についての試験結果と大差ない値を示すことが知られた。この事実は耐熱合金による W の鑄包み法が、Mo の場合と同様に W を高温空气中の酸化から完全に防止できるものであることを示している。

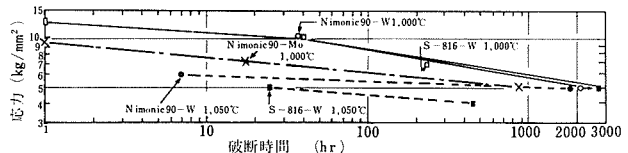


図 2 耐熱合金で鑄包み加工被覆した W の大気中 1,000°C と 1,050°C でのクリープ・ラプチャー強さ

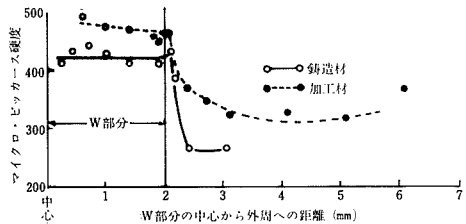


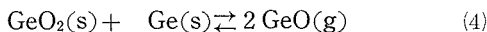
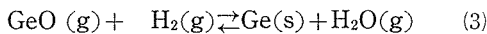
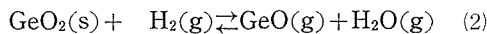
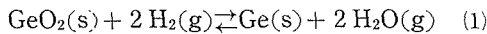
図 3 S-816合金で鑄包み加工被覆した W のクリープ・ラプチャー試験 (大気中 1,050°C—5 kg/mm² で 2,680hr) 前後の試料横断面の硬度分布の比較

二酸化ゲルマニウムの水素還元

金属ゲルマニウムは、亜鉛鋳やスクラップより酸溶抽出した GeCl_4 を加水分解して $\text{Ge}(\text{OH})_4$ となし、これをか焼して GeO_2 にかえ、最後にこの酸化物を水素で還元する方法により作られる。ところで、速度論的な取扱いについては、試料の製法の相違、熱履歴、粒度の違い、あるいは不純物の影響などに由来する構造敏感性のために複雑な因子が交錯し、充分には体系化されておらず、 GeO_2 の水素還元についても従来の報告は平衡論ないしは熱化学的なものが多い。そこで、乾式製錬研究室では熱天秤装置を用いて前者の立場から若干の検討を行なった。

GeO_2 試料は市販の半導体原料級 GeO_2 の微粉末（六方晶形，325 ムッシュ under）を 600°C で3時間、加熱処理して用いた。また、測定はガス流量などによる動力学的影響のできるだけ少ない条件を選んで行った。

還元開始温度は、 450°C で、還元温度が 550°C 以上になると化学量論比から計算される減量をわずかに上回る減量を示し、試料皿および反応管空冷部に Ge の沈着が認められた。また、かかる温度領域における Ge の蒸気圧、 GeO_2 の解り圧が非常に小さい事、また水素化物の生成しにくい事を考えれば、高温になるに従い揮発性低級酸化物の生成が容易になり、系外での還元や分解がおこったものと推定される。かかる低級酸化物は固相では存在し難いが、気相については GeO_2 の飽和蒸気中に $(\text{GeO})_n$ $n=1, 2, 3$ の存在することが、Seminov, Davydov らにより質量分析で確認されている。従って GeO_2 の還元反応式としては、次の4つが考えられる。



反応(4)は固相反応で緩慢であるとみなされるから 550°C 以下では主として反応(1)で起り、 550°C 以上では反応(1)の他に(2)(3)が並発して起るものと推定される。

次に $450^\circ\text{C} \sim 600^\circ\text{C}$ の種々なる温度での還元曲線を検討した。還元曲線は sigmoid 型を示し、CuO

や NiO の場合と同様に自融型の反応であった。誘導期は高温になるに従い短縮されるが、試料の前処理の違いや水素分圧の違いによっても著しく異なり、また t^3 または t^4 則 (t : 還元時間) の適応性は認められなかった。還元率が $30 \sim 75\%$ の主反応期については、界面反応律速である場合の総括速度式(5)が成立した。図1に $\log K'$ と $1/T$ の関係

$$\{1 - (1 - R)^{1/2}\} = \frac{K}{r_0 d_0} t = K' t \quad (5)$$

r_0 氧化物粒子の粒径、 d_0 同密度、 R 還元率を示した。 GeO の影響が無視されうる $450^\circ \sim 550^\circ\text{C}$ での活性化エネルギー E_A は 18.3 kcal/mol であった。また、反応後期では Yander の拡散律速の式が一応あてはまるが、活性化エネルギーは主反応期と大差ないものであった。

主反応期の反応速度は近似的に水素分圧の一次に比例し、広義の化学反応律速である。そこで、Eyring の方法に従えば次の不均一反応速度式が成立する。

$$V = C_S \frac{\sigma_{\text{H}_2}}{\sigma^*} \cdot \frac{P_{\text{H}_2} \cdot h^4}{(8\pi^2 I_{\text{H}_2} kT)(2\pi m_{\text{H}_2} kT)^{3/2}} e^{-E_0/RT} \quad (6)$$

C_S 反応界面に於ける単位面積あたりの $\text{O}^=$ の数、 σ_{H_2} , σ^* 水素分子および活性錯合体の対称数 P_{H_2} 水素圧 m_{H_2} , I_{H_2} 水素1分子あたりの質量および慣性能率 $E_0 = E_A + \frac{5}{2}R$

BET 法による表面積の測定を行い、球状粒子を仮定して求めた単位 cm^2 あたりの比速度と、上式による計算値を比較したところ、良好な結果をみた。

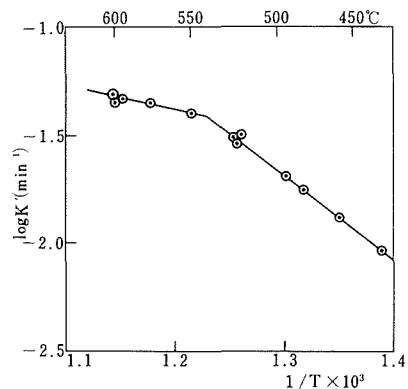


図 Arrhenius plot

高速中性子放射化分析による還元率の測定

鉄鉱石の還元率は実験室的には熱天秤を用いて還元過程の重量減を測定したり、発生水蒸気を捕集してその重量を測定することにより容易に求められるが大量に処理した試料あるいは抽出試料の還元率は通常全鉄、FeO、金属鉄の化学分析値から、あるいは試料を加熱再酸化させてその重量増から求めなければならない。これらはいずれもかなり長時間を要し、あるいは複雑な処理を必要とするため連続還元操業の管理分析などには不適當であった。

製鉄研究室と化学第3研究室は迅速分析法として能率のよい高速中性子放射化分析法を応用し、鉄鉱石の還元率の測定を行うことを検討した。

実験に用いた中性子発生装置は既に材技研ニュースで紹介された東芝NT-200型で、測定装置はTMC-404型超多重波高分析器である。測定条件は照射時間約30秒、測定時間30秒で discriminator を用いて 4 MeV 以上の γ 線を計測した。

酸素の放射化によって生ずる ^{16}N の主要な γ 線は 6.13 MeV であり、5.11 および 5.62 MeV に pair peak を示す。鉄鉱石還元試料の酸素分析において問題となる共存元素は Fe, Si, Al などであるがいずれも放射化によって低エネルギーの γ 線を発生する。図1に酸素標準試料とインド産赤鉄鉱の放射化試料の波高スペクトルを示したが、これ

から明かなように 4 MeV 以上をとれば両者のスペクトルは殆ど一致する。更に discriminator の準位を変えて崩壊曲線をとってみると、例えば不純物の多い砂鉄の場合でも図2に示すように3~4 MeV 以上では酸素の崩壊曲線と一致する。以上から 4 MeV 以上の γ 線を計測することにより共存元素の影響を除き得ることがわかる。

試薬酸化第2鉄およびインド産赤鉄鉱を水素還元した試料の酸素/全鉄を放射化分析および化学分析によって求めて比較してみると図3のようになる。試薬酸化第2鉄還元試料については両者はかなり良い一致を示して居り、インド鉄石については SiO_2 , Al_2O_3 などの脈石類の酸素/全鉄がこの場合一定と考えられるから、この値3.31%を加えて比例直線を引くと実験値はほぼこの直線上にのる。同様に還元砂鉄試料についても SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 などの酸素/全鉄=12.9%を考慮すると両者はかなり良い対応をみせた。

以上、放射化分析では測定値が全酸素であることから鉄以外の酸化物を多く含む場合はその取扱いに注意を要するが純度の高い酸化鉄の比較的高還元率における測定値は精度が高く、測定操作の迅速さと相まって十分な実用性があることがわかった。

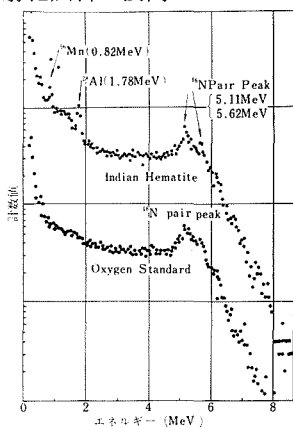


図1 酸素標準およびインド産赤鉄鉱試料の波高スペクトル

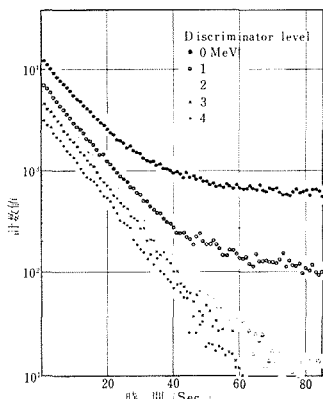


図2 放射化した砂鉄試料の崩壊曲線

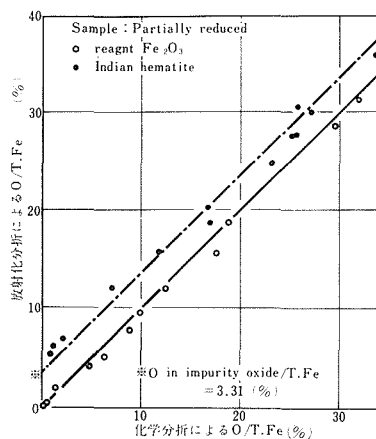


図3 放射化分析および化学分析によるO/T·Feの比較

(通巻 第97号)

編集兼発行人 吉村浩
印刷 奥村印刷株式会社
東京都千代田区西神田1の10

発行所 科学技術庁金属材料技術研究所

東京都目黒区中目黒2丁目300番地
電話 目黒(712)3181(代表)