

ターとを比較検討した結果、還元速度とスラグ中の Fe^{3+} と Fe^{2+} イオン濃度比の間には非常によい相関があることが明らかとなり、この関係を用いて広い条件で成立する実験式として次式を提案した。

$$k_a = (N_{\text{Fe}^{3+}}^2 / N_{\text{Fe}^{2+}}^3)^{1/3} \exp(-33000 / RT + 2.86) \quad (\text{g} / \text{cm}^2 \text{s atm}) \quad \dots \dots \dots (3)$$

ただし、本研究で対象とした添加酸化物において、 P_2O_5 は唯一例外的な存在であった。すなわち、スラグ中へ P_2O_5 を添加すると還元速度は著しく小さくなるために P_2O_5 を含む系には(3)式を適用することはできない。これは P_2O_5 が表面活性剤として作用し、溶融酸化鉄表面に強く吸着するためであると推定された。

さらに、スラグ中に CaF_2 や CaCl_2 , FeS 等を添加し、還元速度に及ぼす陰イオン種の影響について研究したが、還元速度を支配するのは主として陽イオン種であり、共存陰イオン種の影響は小さいことが明らかとなった。

文 献

- 1) 萬谷志郎, 井口泰孝, 長坂徹也: 鉄と鋼, 70 (1984), p. 1689
- 2) 長坂徹也, 井口泰孝, 萬谷志郎: 鉄と鋼, 71 (1985), p. 204

鋼の δ - γ 変態過程

大 笹 憲一 (北海道大学工学部)

1. 目的

鋼の包晶反応とその後の δ - γ 変態過程は、溶質の再分配を伴うので偏析の生成に大きく関与し、さらにその変態歪みが連铸等における凝固割れの要因となり、また铸型への熱伝達等にも影響を与えるので、その変態過程の把握が工学上重要となつてきている。本研究では、Fe-C 二元系合金および実用鋼を試料として、炭素鋼の包晶反応温度上下の所定の温度からの急冷実験を行い、試料の組織形態と EPMA で測定した試料内の炭素濃度分布とに基づいて、包晶反応とその後の δ - γ 変態過程を検討した。

2. 実験方法

Fe-C 二元合金の実験試料として、電解鉄および電極用黒鉛を所定の炭素濃度になるように配合し、これに dendrite 組織の顕出を容易にするためにりん化鉄を加えて P 濃度を 0.02 mass% になるように調整したものをを用いた。試料は 7×10^{-3} kg を内径 12 mm ϕ , 高さ 105 mm のアルミナるつば内に入れ、ケラマックス炉内でアルゴン雰囲気下で溶解し、所定温度で急冷した。炭素濃度は 0.29 mass% とし、急冷までの冷却速度を変

化させることにより、 δ - γ 変態の進行状況を調査した。試料を溶解後 1850 K で約 900 s 温度保持を行った後 0.05 K/s の冷却速度で冷却し、Fe-C 二元平衡包晶反応温度 (1767 K) 直上の、初晶 δ 晶と液相とが共存する 1771 K で 1 h 保持して、一つの試料はその状態から直ちに急冷した。この温度保持の目的は、初晶 δ 晶の粗大化および結晶内の溶質濃度の均一化を促し、急冷後の試料内において、 δ 晶であつた領域の判定およびその炭素濃度分布の測定を容易にするためである。他の試料は保持後、3.8 K/s から 0.06 K/s までの 5 段階の冷却速度で包晶反応温度を通過させた後、Fe-C 二元平衡状態図上では完全に γ 相となる 1713 K で急冷を行った。

3. 結果

保持温度 1771 K から直ちに急冷した試料の場合には、急冷前に固相であつた部分である粗大な dendrite と、液相であつた領域での急冷時に生じた微細な dendrite とが観察され、両者を明確に識別することができた。EPMA により炭素濃度分布を測定した結果では、Fe-C 二元平衡状態図より求めた包晶反応時の液相 (0.51 mass%), および δ 晶 (0.10 mass%) の炭素濃度と、試料の液相と固相領域それぞれでの平均炭素濃度とはほぼ対応していた。また、液相と接していた固相界面の近傍には、包晶反応で生成した 0.18 mass% の γ 相をもととして、急冷時に液相側に幾分成長したと思われる濃度勾配の急な領域が観察された。

保持温度 1771 K から、0.15 K/s より大きい冷却速度で冷却し、1713 K で急冷した試料の場合では、結晶中央部に平均炭素濃度が包晶反応時の δ 晶の濃度にはほぼ対応する低炭素濃度領域が観察され、急冷時にまだ未変態 δ 相が残留していたことを示した。また、その低炭素濃度領域の大きさは、急冷までの冷却速度が小さくなると共に減少しているのが認められた。保持温度 1771 K より、本実験において最も小さい 0.06 K/s の冷却速度で冷却し、1713 K で急冷した試料の場合には、結晶中央部はほぼ初期炭素濃度に対応した均一な炭素濃度分布となつており、この段階では、急冷時に未変態 δ 相は完全に消失して単一 γ 相になつていたと考えられる。従つて、冷却速度がかなり小さくならない限り、包晶反応温度よりかなり低い温度まで未変態 δ 相が残留すると考えられる。

0.28 mass% C の実用鋼を、1773 K から 5 K/s の冷却速度で連続冷却し、その連続冷却過程で包晶温度より 3 K 上および 5 K と 9 K 下の各温度で急冷した実験においても、試料内には未変態 δ 層に対応する低炭素濃度値が検出され、さらに急冷温度が低下すると共にその検出頻度が減少するのが認められた。

4. 拡散律速との比較

従来、包晶反応後の δ - γ 変態過程は、炭素の拡散律速による解析が主として行われている。そこでこの実験

結果を拡散律速機構で検討してみた。デンドライトの断面を円形と見なして、円筒座標のもとでデンドライト内に解析のための体積要素を想定し、炭素の拡散律速による δ - γ 変態過程の計算を行つた。その結果では、Fe-C 二元系試料の急冷温度 1713 K ではどの冷却速度の条件でも δ 相は完全に消失し、また、冷却速度が最も大きい 3.8 K/s の場合には幾分の濃度勾配を有するが、それ以下の冷却速度では、急冷時において均一な炭素濃度分布の γ 相のみとなる結果が得られた。このように、本実験条件での δ - γ 変態過程は、拡散律速だけでは説明できないことが示された。液相と初晶 δ 晶との界面で包晶反応により γ 相が生成した後の未変態 δ 相の γ 相への変態は、 δ 相から γ 相が直接析出することにより進行していると推察された。

鉄-ニッケル合金の双結晶を用いた 粒界選択酸化

草間 清志 (富山大学工学部)

Fe-Ni 合金は高温酸化時に粒界選択酸化を起こす典型的な合金である。本合金の粒界選択酸化の機構を解明し、これを制御する目的で、これまで多結晶を用いて酸化挙動の解明が図られてきた。しかし、多結晶を用いた研究では、巨視的な酸化挙動に関する情報は得られるが、酸化機構を精緻に解明するには多くの障害を伴い、研究の進展を困難なものにしている。

本研究ではこの欠点をできるだけ排除するため、Fe-Ni 合金の双結晶を作成し、これを試料として用いることにより、高温の酸化雰囲気での粒界酸化を精確にとらえ、しかも単純化した 2 次元の取扱いで酸素の浸透と鉄の排出に関するスケール生成の速度論的な解析を可能にすることを試みた。

まず、Fe-Ni 合金の双結晶試料の作成方法を検討した。Fe-36%Ni 合金を対象に歪み焼鈍法により、最高 1500 K まで昇温可能な水平横型移動式電気炉を作成し、双結晶の作成条件を調査した。その結果、加熱前の歪み量、加熱温度、保持時間として、4%、1323 K、180 ks 程度が最適条件であることが判明した。なお、本合金の場合、結晶粒粗大化は単一の熱処理のみでは不可能であり、加歪み-加熱-粒成長を複数回繰り返す必要がある。ただし、上記の方法でも双結晶に至るまでに結晶粒を粗大化させることは極めて困難であつた。なお、使用する合金成分の変化を避けるため、CHALMER らが行つたような融体から成長させる方法は取らなかつたが、今後

検討の必要がある。

本研究では下記の方法に従つて、Fe-Ni 合金の高温酸化挙動に関する研究を実施した。

(1) 実験方法

使用した合金は Fe-9, 36%Ni 合金である。本合金の熱延板を Ar ガス中、1500 K で 10.8 ks 間加熱して結晶粒度を粒度番号 3 (ASTM) に調整した。これを、所定の寸法に切断し、鏡面研磨、脱脂、洗浄後、試料とした。

本研究では Ar-1, 5, 10% H_2O 雰囲気、1000~1400 K における最大 180 ks の酸化挙動を主に光学顕微鏡および EPMA を用いて系統的に調査して、酸化生成物の種類、形態、ならびに成長速度を解析した。

(2) 結果と考察

2.1 スケールの形態

スケールはいずれも FeO から成る表層スケールとサブスケール (粒界酸化部+粒内酸化部) から構成され、高温ほど、また酸化時間が長いほど大きく成長した。Fe-9%Ni 合金ではいずれの酸化条件でも、粒内酸化部は粒界酸化部に比較して遅れて進行するものの、比較的速く、両者の成長速度の差は顕著でなかつた。一方、Fe-36%Ni 合金では酸化時間の経過に伴い、粒界酸化が著しく先行し、粒内での酸化は遅れて進行する傾向が顕著であつた。

生成したサブスケールの形態は Fe-36%Ni 合金 (1100 K 以上) の粒内酸化部で酸化物が孤立した形態を示した以外はいずれも 3 次元的にある程度連続した成長形態を示した。

2.2 サブスケールの成長速度と活性化エネルギー

高温酸化に及ぼす H_2O 分圧の影響を検討したところ、いずれの合金においても、Ar-1~10% H_2O の範囲ではサブスケールの成長速度および形態には影響しないことが確認された。

一般に Ni 含有量が高いほど、全体的な酸化を抑制する反面、サブスケールの厚さ方向の成長を助長する傾向が顕著であつた。しかも酸化温度が高いほど、粒界酸化が顕著に現れた。

従来より、Fe-Ni 合金の酸化速度は放物線則に従つて進行することが報告されてきたが、本研究でも同様の傾向を示すことが確認された。サブスケールおよび粒内酸化部の成長が拡散律速を示唆する放物線則に従うことより、各温度における成長速度定数を求め、Arrhenius プロットして、成長速度の見掛けの活性化エネルギーを求めた。

Fe-9%Ni (1100 K 以上) および Fe-36%Ni 合金のサブスケールの成長速度の見掛けの活性化エネルギーはそれぞれ 129, 111 kJ/mol であつたが、この値は FeO 中の Fe の拡散の活性化エネルギー、124 kJ/mol に近いことから、サブスケールの成長は FeO 中の Fe の拡散が