

のセッションで‘Zn-Ni合金めっきの結晶成長機構’につき2件の講演を行った。同セッションでは、英国パーク大学のH. Yanとカナダマックギル大学のF. CzerwinskiとのZn合金めっきの結晶成長に関する講演があった。

催し物は初日の10月9日にはGet togetherが当ホテルのプールサイドで行われた。ここで学会に誰が来ているか探す訳である。コーヒーのみでビールは有料。但し、南国の星空の下で行われたのは印象深い。続いて10月10日には、Evening Mixerが開催された。こちらは、ビールは無料。ポスターセッションが同じ会場で開催され、ビール片手に熱心に説明に聞き入る。また、会期中の昼休みには、Luncheons meetingが催されそこでセッションごとの学会賞受賞者の紹介と本年の会計報告が行われる。15ドル払えば

参加は自由である。

参加させていただいて感じたことは、学会の運営の一つにProceedingsの発行を行いそこから収入を得ていることである。また会場も日本の大学の古びた教室とは異なり、ホテル全体を貸し切る習慣は、うらやましい限りである。ECSは分野の幅が広すぎて発散しがちだとの意見も聞かれるが、電気化学と応用物理とをカバーする懐の深さには感心した。参加者総数も近年増大しており、特に、西海岸・ハワイ大会では日本からの参加者も多い。次回の平成7年春はネバダ州リノ市で開催される。

最後に、第21回日向方学術振興交付金の援助をいただき学会に参加できましたこと、日本鉄鋼協会ならびに関係者各位に深く感謝致します。(平成6年10月26日受付)

TiO_x系スラグの熱力学に関する研究

(平成3年度石原・浅田研究助成金交付に対する報告書)

田辺 潤 (東北大学素材工学研究所)

極低酸素、窒素の鋼の溶製におけるTi脱酸では溶鉄中のTi濃度に対応して、平衡酸化物相(TiO_x)が変化する。平衡酸素濃度は [% Ti]=1.0で0.001%程度と低く、雰囲気酸素分圧制御、溶鋼からの試料採取、分析などの実験技術上の問題点が多い。またFe-Ti-N系の平衡関係は、製鋼反応の解析によって重要な知見を与える。

本研究では、極低酸素分圧下でN₂-H₂-H₂O混合ガススラグ-溶銅間の平衡実験を行い、TiO_x系スラグ中のTiN溶解度、ナイトライドキャパシティ (C_(N)=(mass%N)・P_{O₂}^{3/4}/P_{N₂}^{1/2}) 値のスラグ組成および温度依存性、スラグ-メタル間の窒素分配比、スラグ中の(Ti³⁺/Ti⁴⁺)濃度比、TiNの活量係数、TiO_xの活量、Cu中への窒素およびチタンの溶解の自由エネルギー変化を求め、熱力学的検討を行った。

実験方法

Moるつばを用いてCaO-TiO_x、BaO-TiO_x系スラグをそれぞれ2g、Cuを10g溶解し、1823~1923Kで6~24h、90vol% N₂-10vol% H₂混合ガスと平衡させた。気相中の極低酸素分圧の制御は60~80mass% H₂SO₄を用いて水蒸気分圧を制御することにより行い、測定はZrO₂-9mol% MgO固体電解質により行った。窒素分析は水蒸気蒸留-イオンクロマトグラフィ法¹⁾、Cu中のTi分析はジアンチピリルメタン吸光光度法²⁾、スラグ中のTi³⁺分析は重クロム酸滴法²⁾、その他はICP発光分光分析法により行った。

実験結果および考察

1) スラグ中の窒素濃度の酸素分圧依存性

一定窒素分圧下 (P_{N₂}=0.9atm) でのCaO-TiO_x系スラグ²⁾の窒素濃度の酸素分圧依存性をFig. 1に示す。低酸素分圧側の実験においてTiNの析出が観察された。これらの実験点を黒印で示す。また、TiNが析出していない実験点を白印または半黒印で示す。

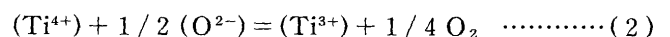
TiNが析出していない酸素分圧の範囲では(1)式の関係が成立する。

$$\log(\text{mass}\%N) = -3/4 \log P_{O_2} + \log(C_{(N)} \cdot P_{N_2}^{1/2}) \quad (1)$$

TiO_xスラグでは、酸素分圧を変化させることにより、Tiの価数は変化する。白印または半黒印で示した実験点では、(Ti³⁺/Ti⁴⁺)比が変化しているにもかかわらず、-3/4の直線関係が成立していることにより、C_(N)値におよぼす(Ti³⁺/Ti⁴⁺)比の影響がないことがわかる。TiNが析出した実験点と析出していないTiNの溶解度を求め、この溶解度からTiNが生成する臨界の酸素分圧を求めた。その値を+印で示す。

2) スラグ中の(Ti³⁺/Ti⁴⁺)比の酸素分圧依存性

TiO_xスラグ中のTiの酸化還元平衡式は



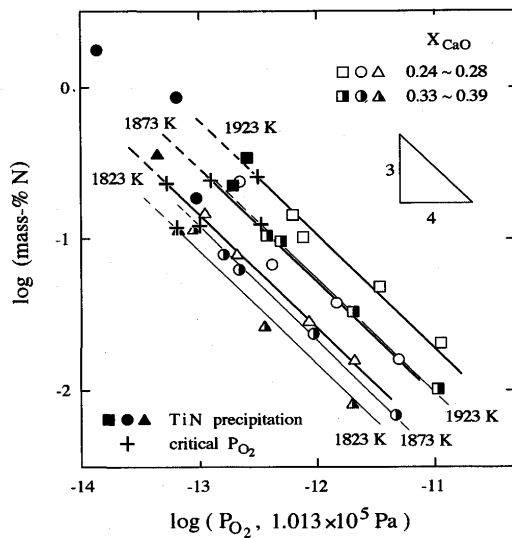


Fig.1. Nitrogen contents in CaO-TiO_x slags plotted against P_{O₂} in logarithmic form.

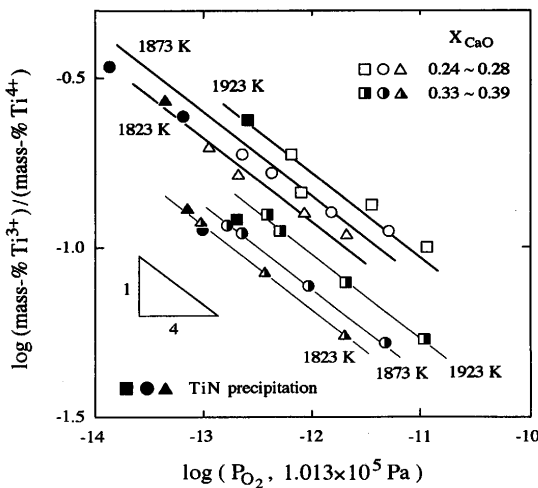


Fig.2. Variation of redox ratio, (mass% Ti³⁺)/ (mass% Ti⁴⁺) with oxygen partial pressure as a function of temperature.

(2) 式の平衡定数 K₂ を用いて, (Ti³⁺/Ti⁴⁺) 比は次のように表される。

$$\log (\text{mass\% Ti}^{3+}) / (\text{mass\% Ti}^{4+}) = -1/4 \log P_{O_2} + \log \{K_2 \cdot (a_{O^{2-}})^{1/2} \cdot (\gamma_{Ti^{4+}} / \gamma_{Ti^{3+}})\} \dots \dots (3)$$

ここで, a_{O²⁻} はスラグ中の O²⁻ の活量, γ は活量係数である。log (mass% Ti³⁺)/ (mass% Ti⁴⁺) は log P_{O₂} の -1/4 乗に比例する。Fig. 2 に CaO-TiO_x 系スラグ²⁾ (X_{CaO} = 0.24~0.26 および 0.33~0.39) の (Ti³⁺/Ti⁴⁺) 比の酸素分圧依存性を示す。log (mass% Ti³⁺)/ (mass% Ti⁴⁺) は log P_{O₂} の -1/4 乗に比例している。このことは log {K₂ · (a_{O²⁻})^{1/2} · (γ_{Ti⁴⁺}/γ_{Ti³⁺})} が一定値を示すことを意味している。

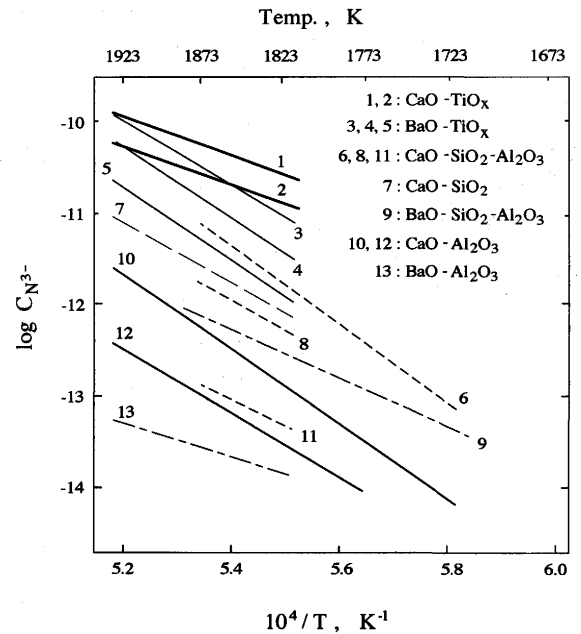


Fig.3. Nitride capacities in various slag system obtained by a gas-slag equilibration technique.

1. X_{TiO₂+TiO_{1.5}} = 0.72~0.76 (Mo crucible),
2. X_{TiO₂+TiO_{1.5}} = 0.61~0.69 (Mo crucible),
3. X_{TiO₂+TiO_{1.5}} = 0.79~0.80 (Mo crucible),
4. X_{TiO₂+TiO_{1.5}} = 0.68~0.69 (Mo crucible),
5. X_{TiO₂+TiO_{1.5}} = 0.57~0.60 (Mo crucible),
6. X_{CaO}/X_{SiO₂} = 0.57~0.60 (Al₂O₃ crucible),
7. X_{SiO₂} = 0.38~0.42 (CaO crucible),
8. X_{CaO}/X_{SiO₂} = 1.96~2.03 (Al₂O₃ crucible),
9. X_{BaO}/X_{SiO₂} = 0.96~1.13 (Al₂O₃ crucible),
10. X_{Al₂O₃} = 0.40~0.54 (Al₂O₃ crucible),
11. X_{Al₂O₃}/X_{SiO₂} = 1.92 (Mo crucible),
12. X_{Al₂O₃} = 0.30 (Mo crucible),
13. X_{Al₂O₃} = 0.25~0.31 (Al₂O₃ crucible)

3) ナイトライドキャパシティ値の温度依存性

Fig. 3 にガス-スラグ間平衡実験で求められている C_(N) 値の温度依存性^{2)~6)}を示す。Fig. 3 より CaO-TiO_x 系スラグが最も高い C_(N) 値を示している。

結言

CaO-TiO_x, BaO-TiO_x 系スラグのガス-スラグ-溶銅間の平衡実験を行い, 以下の結論を得た。

1) 各スラグ系において, 一定のスラグ組成, 温度, 窒素分圧下で, スラグ中の窒素濃度の対数と酸素分圧の対数との間に -3/4 の傾きの直線関係が得られた。

2) スラグ中の (Ti³⁺/Ti⁴⁺) 比の対数は酸素分圧の対数に対して -1/4 の直線関係になった。

3) TiN の溶解度, TiN の活量係数, Cu 中への窒素およびチタンの溶解の自由エネルギー変化を求めた。

文 献

- 1) 井上 亮, 小園琢磨, 後藤良三, 水渡英昭: 日本金属学会誌,

- 55 (1991), p. 304
 2) J. Tanabe and H. Suito: steel res., **63** (1992), 12, p. 1
 3) K. Tomioka and H. Suito: Metal. Trans. B, **24** (1993), p. 131
 4) K. Tomioka and H. Suito: ISIJ Int., **31** (1991), p. 1316

- 5) K. Tomioka and H. Suito: steel res., **63** (1992), 1, p.1
 6) T. Kozono and H. Suito: Ironmak. Steelmak., **19** (1992), 2, p. 145

(平成6年6月30日受付)

アーク放電を用いた固体金属の電磁粉霧化

(平成3年度石原・浅田研究助成金交付に対する報告書)

薩田 寿隆 名古屋大学工学部 (現:(株)日立製作所日立研究所)

動機と目的

近年、過酷な環境下での使用に耐え得る材料の開発が活発になされている。化学的活性な金属材料や高融点金属材料はその代表例であるが、これらの材料は一般に難加工性である。また、数種類の元素を添加することで材料特性の向上を図る試みもなされているが、溶質成分数が増加すると凝固時に偏析が生じ易くなるという問題点がある。これらの問題を克服するために、粉末冶金法が成形方法として広く採用されている。粉末冶金法による成形体の材料特性は粉末の粒径分布や形状に大きく左右される。そこで、粉末の粒径分布や形状を制御できる粉末製造プロセスの開発が重要となる。さらに、機械的特性などの材料特性向上には母粉末の粒径減少が必要となり、これも重要な課題となっている。

本研究では、上述の問題点を克服すべく、アーク放電と静磁場の相互作用により生ずる電磁気力を利用した新しい粉末製造プロセスを提案する。次に、本プロセスを用いてチタンの粉末を製造すると共に、そのプロセス特性を明らかにする。

原理

非消耗電極棒を陰極に用い、噴霧化を図る金属棒を陽極に用いる。電極間に直流電場を印加することでアークを点弧させ、陽極金属棒を溶融させる。このとき、溶融金属内を流れる電流に直交する方向に磁場を印加し、生ずる電磁気力により溶融金属を飛散噴霧させることで粉末を製造する。

実験

粉末製造装置を試作し、代表的な活性金属であるチタンの噴霧を行いプロセスの特性について調べた。

非消耗電極である陰極にはタングステンの棒を、噴霧化

される陽極にはチタン棒を用いた。電流を10~200A、磁束密度を最大1.1Tと変化させ、アルゴン大気圧雰囲気で行った。

まずはじめに、安定操作領域について調べた。次に、その領域内にてチタン棒の噴霧を行い電流および磁束密度が粒子径に及ぼす影響および粒子形状を調べた。さらに、粒子飛散現象の解明を行った。

得られた成果

1) 安定操作領域

安定操作領域は電流と磁束密度で規定され、それらの値にはしきい値があることが分かった。

2) 粒径分布に及ぼす電流および磁束密度の影響

安定操作領域内で、電流および磁束密度が粒子の重量積算分布に及ぼす影響を調べた。その結果、電流が平均粒子径に及ぼす影響はほとんどないが、これに対し、磁束密度の影響は顕著であり、平均粒子径は磁束密度(B)が大きくなるにつれ、 $B^{-0.46}$ に比例して小さくなることが分かった。

3) 粒子形状

得られた粉末の粒子形状を走査型電子顕微鏡を用いて調べた。形状はいずれの大きさにおいても球状であった。

4) 粒子飛散現象

粒子飛散現象を高速ビデオを用いて観察した。その結果、粒子飛散過程は次のようであると推察される。電極間に電圧を印加した状態で陽極と陰極が接すると、電極間に短絡電流が流れる。この短絡電流により陽極の一部が溶融する。短絡電流と印加磁場によって生ずる電磁気力により溶融金属が飛散され、電極間にアークが点弧する。アークは電磁気力により変形しつつ移動を開始するとともに、陽極を溶融し、アーク電流と印加磁場による電磁気力によって溶融金属は飛散する。そして、最終的にはアークは電極間よりはじき出されて消弧する。このような一連の過程が繰り返されることにより粉末が製造されるものと思われる。

(平成6年6月30日受付)