

研 技 材

1967

科学技術庁

ニ ュ ー ス

金属材料技術研究所

NO.3

アコースティックスペクトロメータ

金属における内部摩擦の利用は、炭素や窒素のような侵入型固溶元素の分析法として従来から研究されて来たが、最近金属内部のマイクロ組織や格子欠陥との相互作用が次第に明らかにされ、新しい研究手段として注目をあつめている。特に転位の擬弾性的挙動にもとづく Koster ピークや、FCC 金属の Peierls ポテンシャルに関係する Bordoni ピークなどが有名である。製造冶金研究部熱処理研究室では合金鋼の焼もどしに際し、析出する各種炭化物の形状や分布と機械的性質との関連について研究も進めているが、転位上への析出ならびにマトリクスと coherency をもつ析出が内部摩擦におよぼす差異についてしらべるため、米国 Nametre 社製アコースティックスペクトロメータを購入した。写真1に本装置の全景を示す。左側は本体で、オシレータ、ブラウン管、VT ボルトメータ、周波数標準、周波計が内蔵されている。手前にある金属筒は測定部で、筒の内部に試料を保持し、一端から周波数特性の良好な transducer を通じて電磁的に振動を導入し、他端からこれを取り出して記録するいわゆる共振型である。高温で測定する場合には、試料の node の位置を白金線などで吊り、測定部全体を真空ベルジャー中で加熱する。写真右側は X-Y レコーダで、試料の振動スペクトラムを周波数、温度、時間、対数時間の関数として記録する。チャートの右半分

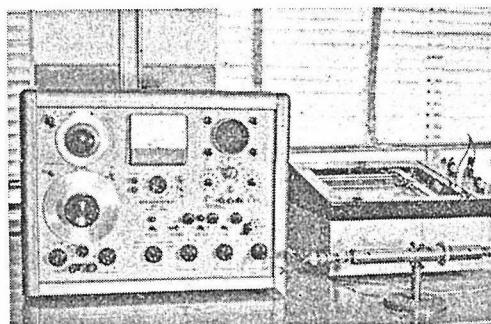


写真1 本装置の全景

れ、さらにパーニヤ式オートキャパシタにより、それらの一部が周波数の関数としてチャートの左半分に反復走査される。

なお超強力鋼などのように高い応力レベルで使用する材料の弾性係数を向上させる研究が要望されているが、本装置によれば、きわめて単時間に試料のヤング率、剛性率、体積弾性率など各種弾性係数やその温度依存性が自動的に測定出来るので、この方面の研究には極めて有力な研究手段である。

仕 様

周波数範囲	: 20~40,000サイクル
周波数反復走査範囲	: 15, 60, 125, 255, 430サイクル
周波数標準	: 1,000サイクル
周 波 計	: 計数型周波計
周波数精度	: $\pm 0.01\%$, 1時間当りの周波数特性 $\pm 0.01\%$

ガス浸炭窒化法の特徴について

現在自動車または機械工業においてガス浸炭法が広く利用され、技術的にもほぼ確立された段階にある。一方これらに利用されるプロパンまたはブタンを變成した浸炭ガスに 5~15% NH_3 の添加により、炭素と同時に窒素も拡散させることができる。これが浸炭窒化法(carbonitriding)である。原理が簡単であることが古くから知られていたが、我が国では殆んど実用化されず、最近表面硬化部品の使用条件が苛酷になり、同法の長所が再認識されてきた。製造冶金研究部加工冶金研究室では 150mm ϕ 管状ガス浸炭炉を用いて、浸炭窒化操作の問題点および硬化層の諸性質におよぼす少量の合金元素の影響を調べており、結果の二、三を報告する。

1) 浸炭窒化雰囲気中の浸炭能と窒化能

浸炭窒化操作では鋼の表面炭素量または窒素量を管理することが最も重要な問題である。窒炭における表面炭素量は露点で管理するが、浸炭窒化では添加 NH_3 の分解による水素量の増加により、水性ガス反応が移衡し、露点が 4~8°C に上昇する。そのため wet な炉況での操作となり炉気の微調整が露点に敏感に表れない。筆者等は微量の CH_4 が鋼のオーステナイトの平衡炭素量に著しく変化を与えることから、ガスクロマトグラフにより炉気中の残留 CH_4 を分析し、浸炭能を管理した。一例として炉温 850°C、10% NH_3 添加では残留 CH_4 量 0.5~0.9% に対し、炭素量 0.6~1.0% の範囲で直線関係を示し、この方法はかなり効果的であった。次に浸炭窒化雰囲気における

窒化能は窒素ガスまたは NH_3 量によるが窒素ガスの窒化能は低いため、 $\text{NH}_{3(g)} = \text{N}_{(\text{in } \gamma\text{-Fe})} + 3/2$



が支配的である。雰囲気組成と表面窒素量の関係の一例を図 1 に示す。同図から $1/T$ と上式の平衡恒数 ($\ln N_{(\gamma)} \times P_{\text{H}_2}^{3/2}/$

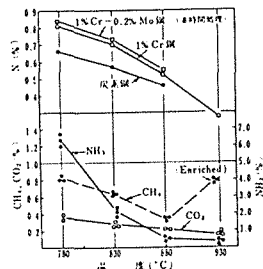


図1 10% NH_3 添加した浸炭窒化雰囲気のガス組成と丸棒(20mm ϕ)の表面窒化量(オーステナイト相)

P_{NH_3}) の関係を求めると、直線関係が得られ、表面窒素量は残留 NH_3 量により支配されることが明らかになった。しかし同一条件でも浸炭能が増加すると窒化能も上昇した結果もあり、両者の関係はかなり複雑である。また同時に処理した薄板の窒素量は丸棒表面のそれより約 0.1% 程高い値を示し、窒化能の測定および制御はかなり困難である。

2) 浸炭窒化層の機械的性質

浸炭層の表面炭素量は普通 0.8~1.0% を目標とするが、浸炭窒化ではさらに 0.2~0.8% N の附加ができ、さらに優れた性質が期待され、その効果は常温よりも昇温状態で性質を改善するようである。筆者等は耐熱鋼軸受研究委員会で創案した五球式高温ころがり疲れ試験機(材技研ニュース No. 8 (1965))を用い、浸炭層と浸炭窒化層の昇温ころがり疲れ寿命の比較を行い図 2 にその結果を示す。同図より浸炭窒化層は浸炭層にくらべかなり寿命時間が増加しており、周囲試験温度を 150°C、200°C と昇温させる程その効果は著しい。同時に各試料別に高温硬さを調べた結果、浸炭窒化層硬さは浸炭層に比較して、150°C~200°C の範囲では約 Hv100 程度高く、250°C 以上では約 Hv50 程高い値を示した。この原因はマルテンサイトの第一焼戻し段階で ϵ -carbonitride か α' -窒化物 (Fe_{16}N_2) のいずれかの析出によるものであるが、詳しいことは明らかでない。しかしながら浸炭窒化は昇温しやすい部品の硬化法とし優れていることは理解されるであろう。

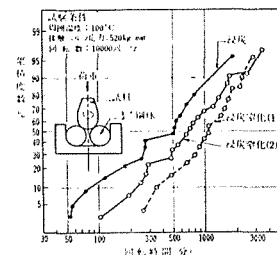


図2 浸炭または浸炭窒化した 1% Cr 鋼の昇温ころがり疲れ寿命

α 鉄 中 の S の 拡 散

鋼中に於ける硫黄の挙動と云う問題は冶金学上の一つの重要課題とされ、それに関連して鉄中の硫黄の拡散と固溶度を主題とする多くの研究がこれまでおこなわれて来た。

α 鉄中に於ける硫黄の固溶度は極めて低いため (193°C で 0.03 at. %), かかる研究に於ては放射性同位元素のみが唯一の利用しうる手段であると云えよう。

これまでに報告された多くの実験結果から、次の諸点が指摘される。

1) α および γ 鉄中の硫黄の体積拡散についての多くの測定をまとめると、それらは温度の関数として、G. Seibel による次式のごとく表わされる。 $D_v = 1.35 \exp. (-48400/RT) \text{ cm}^2/\text{sec}$ 。

2) 硫黄の固溶度は鉄の多結晶体中では単結晶中よりも高く、平衡状態に於て硫黄は結晶粒界に偏析する強い傾向を有している。

3) α 領域の全温度に対して硫黄が結晶粒界に強力に選択的に拡散することは、すべての実験結果が証明している。Seibelによれば、この粒界拡散はα鉄中の体積拡散の精密な測定を全く不可能にしてしまう程強いと云う。

鉄鋼材料研究部鉄鋼研究室ではα鉄中に於ける硫黄の粒界拡散係数を精度良く求め、上記三点に関連させてその結果を論じる目的で次の実験をおこなった。

電解鉄を溶製して作った試片は950°Cで1時間加熱して均質化した後急冷した(結晶粒の大きさは約 100 μ)。放射性トレーサーとしては ^{35}S (β線エネルギー $E_{\max} = 0.167 \text{ MeV}$) を用い、これを多結晶鉄の表面に蒸着させ、次でα鉄の温度範囲内で拡散焼鈍をおこなった。拡散表面から順次研削をおこなって試料の残留表面放射能をそれぞれの位置で 2π ガスフローカウンタを用いて測定し、曲線 $\log C = f(x^2) \dots (1)$ と $\log C = f(x^{6/5}) \dots (2)$ とをプロットする (C は濃度)。これら両曲線が直線をなす部分の勾配からそれぞれ体積拡散係数 D_v と粒界拡散係数項 $D_{gb}\delta$ (δ は粒界の幅) とを計算することが出来る。本実験では拡散時間を短かくして体積拡散の侵入深さを小さくし、 D_v

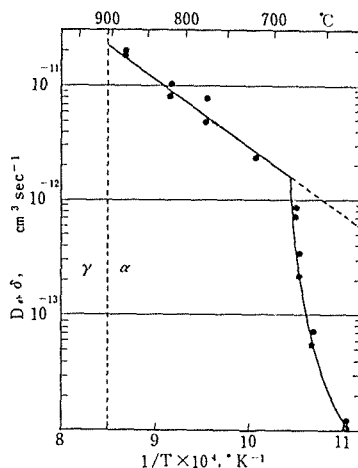


図1 鉄中の硫黄の粒界拡散係数 $D_{gb}\delta$ の温度依存性

の値は上記 Seibel の式から計算することとして、粒界拡散を主とした考察をおこなった。

粒界拡散係数項は曲線(2)の勾配、拡散時間および D_v から計算し得る。 $D_{gb}\delta$ を $1/T$ に対してプロットすると、図1に示すごとく690°C以上ではアレニウスの式に従うため、

$D_{gb}\delta = 2.2 \times 10^{-6} \exp. (-27000/RT) \text{ cm}^3/\text{sec}$ として表わすことが出来、粒界拡散の活性化エネルギー $Q_{gb} = 27000 \text{ cal/mol}$ は体積拡散に対する $Q_v = 48400 \text{ cal/mol}$ に比して著しく小さいことが明らかで、粒界拡散が顕著に認められる。このことはオートラジオグラフによっても明らかである。一方、690°C以下においては、計算された粒界拡散係数項 $D_{gb}\delta$ は急激に低下しはじめる。この現象は温度の低下につれて鉄中への硫黄の固溶限が急激に減少し、ある臨界温度で粒界に於ける硫黄の濃度が固溶限より高いものとなることによる。このため見掛け上の拡散係数項の測定値がかかる二次的な現象のために真の物理的数値より低いものとなる。これと同様な現象は侵入深さ曲線(1)の表面近傍においても観察された。

◇短 信◇

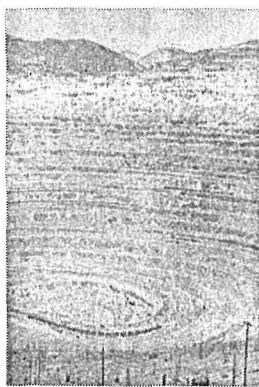
3月10日に二階堂科学技術庁長官、随員5名の来所があり、橋本所長の案内で当所の現況を視察された。

帰朝報告

特殊金属材料研究部 武内 丈 児

筆者は昭和40年11月から41年10月まで長期在外研究員として米国 Utah 州の州都 Salt Lake city にある University of Utah (略して U. of U. という) に留学する機会を得た。1850年創立の U. of U. は Missouri 川以西では最も古い州立大学で (Utah State University というのが別にある), 市の東端 Wasatch Range のふもとの高台に位置しており, 正門からは downtown の向うに Great Salt Lake (塩分濃度が海水の6倍で死海について第2位) が眺められる。U. of U. は理工学, 文学, 社会学をはじめ医学, 軍事学, 芸術に至るまで, ありとあらゆる学科を持つ総合大学で, “The Theory of Rate Process” で有名な Dr. Henry Eyring が Graduate School の dean をしている。Department of Metallurgy and Metallurgical Engineering には米国における湿式冶金の第1人者といわれる Dr. M. E. Wadsworth がおり, 研究, 指導の中心となって活躍している。最近では thoria gel の sintering に関する Metal 研究を数人の学生にやらせている。(J. of the Oct. 1966 に Dept. of Metallurgy の紹介記事が出ているので参照されたい) この学科には3人の中国人学生, 2人の韓国人学生, それにインド, イランの学生もあり, 非常に国際色豊かな教室風景である。また Utah には戦争中日本人の収容所があったので戦後そのまま住み着いた人達も非常に多く, 黄色人種に対する差別は全然感じられなかった。

Utah を語る際に忘れることのできないものは Salt Lake City に総本山を持つ Mormon 教である。その昔東部から追われた Mormon 教徒がこのあたりに定着するようになったもので, 現在 Utah の総人口約100万人の60%が Mormon であるといわれている。したがって州内の主要企業はすべて Mormon の支配下にあり, ここで成功



世界最大の露天掘り銅鉱山
(Bingham Canyon, Utah)

しようと思えば Mormon にならなければならないとまでいわれるほどである。勿論大学も例外ではなく教授などはほとんどすべて

Marmon である。Mormon の教会は東京では広尾にあり, 宣教師として日本に行っていたことがあるという学生も何人かいた。そして彼等の日本語の上手なのに驚かされた。(U. of U. にも日本語の講座があり, Ph. D. の語学の試験には日本語を選択することもできる)

Utah で Mormon とともに忘れることのできないものは豊富な地下資源のことであろう。Au, Ag, Cu, Pb, Zn をはじめ Fe, Mn, Hg の鉱石から石炭, 石油など非常に多様である。なかでも有名なのが Cu で, 全米の30%を産出している。しかもそのほとんどが Bingham Canyon のたった1つの鉱山から産出されるのだから驚きである。この鉱山は Kennecott Copper Corp. の Utah Copper Division に属し, Salt Lake City の西南約 50km に位置する世界最大の露天掘り銅鉱山で, 直径約3000m, 深さ約700m の巨大なスリパチの底からは昼夜の別なく鉱石が掘り出され, Gerfield にある製錬所へと運ばれている。ここでは転炉の操業をすべて電子計算機で制御している。ただし筆者の訪れた40年12月には残念ながらまだ電子計算機は動いておらず, 2~3ヶ月後に動き出すとのことであった。

U. of U. における筆者の研究テーマは「希土類・トリウムの分離・精製」ということで, 実際に実施したのはその中のごく一部であり, しかも, なおかなりの追加実験が必要のために, いまだ発表の段階に至らないのは残念である。

(通巻第99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)