

4 元系を考える。ここで、水素ガスの溶解度の実測値から求めた水素の自由エネルギーの値を用いて、3 元系合金の過剰モル自由エネルギーの積分量を求める方法を考案した。

その結果、3 元系合金の熱力学的変数  $\Delta G^{E.M}$  を水素のモル分率のパラメータ ( $f$ ,  $\beta$ ) の関数として得た。

得られた式を用いて、以前の研究で実験により求めた水素溶解度から溶融鉄-コバルト-シリコン 3 元系の過剰モル自由エネルギーの積分量を計算した。3 つの温度 (1 823, 1 873, 1 923 K) ですべての負の値をとり、温度が下がるにつれわずかではあるがより小さな値となる。また、過剰モル自由エネルギーの値は溶融鉄-コバルト 2 元系ではわずかに負の値をとり、溶融鉄-シリコン 2 元系、溶融シリコン-コバルト 2 元系では大きく負の値をとる。

これら得られた値を文献値と比較した結果、比較的良い一致を示した。そこでコンピュータを用いて 1 873 K における過剰モル自由エネルギー等温面を、組成の関数で三次元透視図として表示した。

本研究では温度も 3 点で水素溶解度測定も 37 点しかなく正確さを欠くが、より多くの温度で正確な水素溶解度の測定を数多く行い統計数学的手法を用いれば、熱力学的変数の温度依存性について、より正確な表示ができるであろう。(近藤伸彦)

## 一性 質一

### 不純物による粒界脆化に及ぼす合金元素の影響

(D. Y. LEE et al.: Metall. Trans., 15A (1984) 7, pp. 1415~1430)

不純物の粒界偏析が粒界結合エネルギーに及ぼす影響を示す非平衡熱力学モデルに、粒界の合金元素の影響を加え、Fe, 不純物及び合金元素の 3 元系にも適用できるよう拡張した。この拡張した非平衡熱力学モデルの妥当性を調べるため、高純度の Fe-P, Fe-P-Mn, Fe-P-Mo 及び Fe-P-W 合金を用い、時効処理後、オージェ電子分光器測定, SEM 観察, 4 点曲げ試験, 引張試験を行つた。その結果は次のとおりである。

1) 拡張した非平衡熱力学モデルは、粒界に偏析する合金元素が生じる粒界結合エネルギー変化を求めることにより、不純物による粒界脆化に対する合金元素の効果を予測する。すなわち W, Zr 及び Mo は粒界脆化の著しい抑制, また V, Ti 及び Ni は若干の抑制が期待されるが, Mn 及び Cr は逆に脆化を助長すると予測される。2) Fe-P 系に合金元素添加の影響を調べた実験結果は、P の粒界偏析量を一定としたときの粒界の強さが Mn 量の増加とともに低下することを、また Mo 及び W 量の増加とともに上昇することを示している。これらはモデルの予測と一致する。3) Fe-P 合金においては、P の粒界偏析量の増加とともに粒界の強さは低下する。他の 3 種の 3 元系合金においても、Mn, Mo 及び W の粒界偏析量が一定の場合は P の偏析量とともに粒界の強さは低下する。4) P の粒界偏析は Mo, Mn 及び W に影響されない。一方、Mo, Mn 及び W の粒界偏析は P の粒界偏析と同時に生じるが、P の挙動に影響されない。5) 時効時間を 300 時間と一定にした場合、P,

Mo 及び W の粒界偏析量は 500°C で最大値を示したが、Mn では 550°C で最大値を示した。6) 時効処理の初期段階では、Mn, Mo 及び W の粒界偏析は P よりも遅い。7) Fe-P 及び Fe-P-Mn 合金の粒界の強さは 500°C での時効時間の増加とともに低下するが、Fe-P-Mo 及び Fe-P-W 合金ではいつたん低下し、その後上昇する。これは Mo と W の粒界偏析による効果である。(岸本 哲)

### 17Cr-8Ni-2Mo 系溶接金属を用いた 316 ステンレス鋼/2.25Cr-1Mo 鋼異材溶接部のクリープ変形とひずみの局所的な分布

(I. J. CHILTON et al.: Met. Technol., 11 (1984) 9, pp. 383~390)

標記の異材溶接部を含む高温構造物では、供用中、フェライト鋼側のボンドから 75-150  $\mu\text{m}$  離れた熱影響部に粒界割れが生じ、破壊に至ることがある。本論文はこのような破壊の様式を単軸のクリープ試験で再現し、その機構を明らかにしようとするものである。

クリープ試験は、試験片をその長手方向がボンドに直交するように切り出し、その標点間にアルミナのマイクログリッドを付着させたもの (異材溶接部試験片)、熱影響部のマイクロ組織を油焼入れにより再現した Cr-Mo 鋼の試験片 (再現熱影響部試験片) 及び Cr-Mo 鋼母材について行つた。

その結果、異材溶接部の試験では、565-625°C の範囲で低い応力により供用時の破壊の様式を再現しうる。また、この場合、ボンドより 75-150  $\mu\text{m}$  の範囲にクリープひずみが集中しており、その集中の度合は「Cr-Mo 鋼母材の破断寿命に対する異材溶接部試験片の破断寿命の比」が減るほど (応力を低下させて試験時間を長くするほど) 著しくなることがわかつた。一方、高い応力のもとでは、熱影響部の外側の母材原質部に延性に富む破壊が生じ、加速試験によつては供用時の現象を再現し得なかつた。

再現熱影響部試験片及び Cr-Mo 鋼母材の試験結果を比較すると、低い応力のもとでは再現熱影響部試験片の最小クリープ速度が速く、応力が高くなると母材のそれが速くなつていた。この結果は、異材溶接部の試験において、低い応力のもとではクリープひずみが熱影響部に、高くなると母材原質部に集中することと符合している。

すなわち、供用中の異材溶接部に生ずる破壊の機構はこれを構成する各部分のクリープ速度の相違によつて説明しうる。ただし、上記の現象の経時変化については、オーステナイト/フェライト鋼間の元素の拡散、特に、フェライト鋼側の脱炭を考慮する必要がある。(衣川純一)

## 一非鉄金属一

### チタン製造用非金紅石原料

(J. A. KAHN: J. Met., 36 (1984) 7, pp. 33~38)

チタン製造に用いられる原料は金紅石である。しかし金紅石が減少するに従い、ますます採鉱費用が高くなつてきている。そこで豊富に存在する他のチタン鉱石であるイルメナイト ( $\text{FeTiO}_3$ ) や含チタン磁鉄鉱が様々な技術によりチタン製造に適した原料として品位向上が計ら

れている。ここではそれらの技術のいくつかを紹介している。

チタンは閉回路のプラントシステムで作られる。金紅石とコークスを混合し、塩素と反応させて  $\text{TiCl}_4$  を生成させ、それを  $\text{Mg}$  で還元してスポンジチタンを製造する。還元工程で生成した  $\text{MgCl}_2$  は電解により  $\text{Mg}$  と  $\text{Cl}_2$  に分解され、再び工程に戻される。

イルメナイトをこのプロセスに用いると、 $\text{TiCl}_4$  の他、大量の  $\text{FeCl}_3$  や揮発性の塩化物、酸塩化物、 $\text{CaCl}_2$ 、 $\text{MgCl}_2$  を生ずる。そこで  $\text{TiCl}_4$  は選択的な蒸留で分離する。

イルメナイトの処理法として部分還元法と完全還元法がある。部分還元法はイルメナイトを還元した  $\text{Fe}^{2+}$  の状態にすると酸に溶けやすくなることを原理としている。重油と共にイルメナイトを  $900^\circ\text{C}$  で加熱還元した

後、温塩酸中で鉄イオンを浸出させると  $\text{TiO}_2$  が残る。使用した酸は分解して  $\text{HCl}$  ガスと  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  に分離し、 $\text{HCl}$  ガスは水に吸収させて再利用する。酸として硫酸を用いる方法もある。

完全還元法は、まずイルメナイトを  $1000^\circ\text{C}$  で酸化させ  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{TiO}_2$  と  $\text{TiO}_2$  に変化させた後、 $1200^\circ\text{C}$  でれき青炭により金属鉄にまで還元する。酸化の過程でクラックの発生や格子の膨脹を生じ還元を促進する。冷却後磁選し、攪拌器中で塩化アンモニウムを触媒として大量の空気にさらすと、酸化鉄が  $\text{TiO}_2$  と分離析出する。これを湿式サイクロンで分離する。 $\text{FeCl}_3$  溶液で金属鉄を  $\text{FeCl}_2$  として浸出させる方法もある。

以上の方法により 93 から 94%  $\text{TiO}_2$  を含む人工金紅石が得られている。(永田和宏)

## 編集後記

創立 70 周年記念行事並びに第 109 回講演大会が東京工業大学のお世話で盛況のうちに終わった。今大会中は例年になく肌寒く、大学名物の桜が見られず、会場内でふるえながらの聴講であった。講演数は討論テーマを含めると 800 余件の多きに達し、各会場で活発な議論がなされたことは喜ばしい限りである。ただ、研究の目的、結果、研究手段などいずれをとつても何ら新規性がなく、過去の研究のトレースに終わっている報告が散見され、講演数の多さをもつて本大会の活性化の指標とするには疑問が残る。

今日ほど先端技術に係る先端材料・新素材の重要性

が叫ばれている時代はなく、産学ともこの分野への関心と開発志向が極めて旺盛である。日本鉄鋼協会においても、このような時代の流れに対応した処置として、“萌芽・境界技術”部門が設けられ、今大会ではチタン合金および複合材料に関するセッションが組まれて 70 件に及ぶ発表がなされ活況を呈した。

創立 70 周年を迎えたことを機に、熟成した鉄鋼分野で更に新しい技術・材料・現象の研究に精力を注入するという固い意志と新分野にも乗り出す積極性を具体的に示した点において、今大会の意義は大きかった。(K.H.)