

## 抄録

## —製 鋼—

## 液体金属の表面張力

(E. N. VIROL et al.: Russian Metallurgy (1984) 4, pp. 34~40)

液体金属の表面張力の温度依存性を説明する新しいモデルが提案されている。このモデルはラングミュア理論に基づいたものであるが、吸着の概念に液体金属のバルク中と表面の空孔濃度を導入して構築されたものであり、さらに空孔を一種の不純物とみなすことにより、表面張力の不純物濃度依存性を説明することにある程度成功している。

ラングミュア理論と同様、単原子吸着であることと吸着原子間には相互作用がないという仮定を行い、液体金属からの蒸発機構を吸着層から蒸気相への解離とその逆反応、および表面の空孔のバルク中への移動とその逆反応の2段階から成ると考える。これら二つの化学反応式に質量作用の法則を適用し、空孔によつて占有されている表面の割合を求めると、空孔の割合は表面張力の減少とともに増大することが見出せる。別の見方をすれば、表面張力は温度上昇とともに低下するといえる。

不純物を空孔とみなして、このモデルを Fe-S, Fe-O 系融体に応用し、それらの系の表面張力を温度と不純物濃度の関数として求めた。Fe-O 系の場合、 $[O]=0.006\%$  以下では表面張力は温度上昇とともに低下するが、 $[O]=0.1\%$  では表面張力はある温度までは高くなるが、その後低下するという結果になった。これは Fe-S 系についても同様である。また温度を  $1550^{\circ}\text{C}$  と一定にした場合、Fe-S 系の表面張力の S 濃度依存性には、 $[S]=0.034\%$  以上の領域で計算値と実験値の間に顕著な相違が現れた。これは、このモデルには考慮しなかつた不純物間の相互作用が影響しているためである。

以上の考え方は、Fe-H, Fe-C, Fe-N および Fe-P 系融体にも適用でき、実験結果とよく一致する。表面張力の計算に必要なパラメーターである  $Ka/Kd$  の計算式は、Fe-O, -S, -H, -C, -N, -P の系すべてについて掲載されている。(須佐匡裕)

## 新しい高温熱量計を用いて決定した Fe-Sn 液体合金の混合エンタルピー

(R. LÜCK and B. PREDEL: Z. Metallkd., 76 (1985) 10, pp. 684~686)

約  $1200^{\circ}\text{C}$  以上の温度範囲で液体状態の金属の混合エンタルピーはほとんど測定されていない。そのため遷移金属の熱量測定データが不足している。特にこのようなデータは状態図の評価のさいに必要である。また信頼できるデータがあれば熱力学的関数における原子の大きさが異なることによる影響を研究することがずつと容易になる。また混合エンタルピーの温度依存性は溶融物の短距離秩序の情報を直接支配する。この量は広い温度範囲のデータがあればずつと容易に決定できる。

そこで  $1900\text{K}$  まで液体金属の混合エンタルピーを決めることができる新しい高温熱量計を製作した。従来の

ものは PREDEL と MOHS により考案されたタイプの装置を用いているが、この装置では1回の実験で一つの混合過程だけしかおこなえなかつた。しかし今回の熱量計の特徴は一つの系で異なつた濃度の一連のデータが1回の実験で得られることである。また、試料を挿入して校正していた目盛を電氣的に行えるようにした。

この熱量計を用いて、Fe-Sn 合金の混合エンタルピーを  $23\text{at}\%$  Sn までの範囲で温度  $1820\text{K}$  で直接決定することに初めて成功した。その測定値は正の値をとつた。この結果から溶融金属中では、原子間の反発の相互作用が支配的であることが推察される。また同じことが溶融金属中の混和性ギャップの存在から結論づけられる。その混合エンタルピーの値は原子の大きさの違いを考慮に入れた正則溶液に対して有効な式でうまく説明されると思われる。(霜田 徹)

## 希薄鉄溶液中の元素の化学ポテンシャル

A. HAUCK et al.: Steel Research, 56 (1985) 10, pp. 501~506)

現在二つの熱化学データ系が存在している。一つは LEWIS によつて決められた等温量の系で、あらゆる温度範囲で元素それ自体に依存する系である。もう一つの系は MASSIEU, GIBBS, PLANK によつて作られた物質の関数による系である。両系とも同じ結果を与える。またデータは相互に変換が可能である。どちらの系を使うかは習慣の問題である。

今までの熱化学標準データは鉄中に溶解している元素で定義されている。理想希薄溶液の標準部分エンタルピー  $hi^{\infty}$  と標準自由エントロピー  $So^{\infty}$  は簡単な温度の関数として下の式のように記述できる。

$$hi^{\infty} = ai + Ci^{\infty}T : Si^{\infty} = bi + Ci^{\infty}\ln T$$

$ai, bi, ci^{\infty}$  は部分モル熱容量を示す。こうした値はある温度範囲で定数であると考えられる。 $hi^{\infty}$  と  $Si^{\infty}$  からさらに一歩進んだ関数、たとえば、習慣的な標準化ポテンシャル  $\mu_i^{\infty}$  や修正されたプランク関数  $\beta_i$ 、などが導びかれる。定数  $ai, bi, ci^{\infty}$  は実験データが有効なものでありさえすれば、液体状態の鉄と同様に  $\alpha-, \gamma-, \zeta-$ 鉄に対しても計算することができる。

今回の報告では鉄中に溶解している元素の習慣的な部分関数を定義し、理想希薄溶液の標準状態について、編集した。さらに、 $1873\text{K}$  で液体鉄中に溶けている元素にたいする第一次相互作用係数を修正し、表にしてまとめた。また、同じ温度での液体鉄に対する標準部分自由エントロピーを標準部分エンタルピーにたいしてプロットした図を載せた。それによると非金属の P と O の標準部分エンタルピーは大きな負の値をとる。これは大きな発熱量をもつ溶液であることを示している。(霜田 徹)

## —加 工—

## レーザー溶解・遠心噴霧によるチタニウム合金粉末製造法

(T. C. PENG et al.: Metall. Trans., 16A (1985) 10, pp. 1897~1900)

$\beta$  チタニウム合金, Ti-15V-3Al-3Sn-SCr と希土類添加チタニウム合金, Ti-1.0Y の急冷凝固粉末をレー

ザー溶解・遠心噴霧法を用いて製造した。同製造法は不活性ガス中においてチタニウム合金棒を回転させ、それに  $\text{CO}_2$  レーザービームを棒の外側表面に連続して照射し、粉末を製造するものである。ガス圧及び合金棒の回転速度を変化させることにより異なつた形状の粉末を製造し、粉末製造過程と粉末直径との関係及び冷却速度の粉末直径依存性を調べ、以下のような結論を得た。

1) 不活性ガス (He) 圧が 140~180 kPa のとき、回転中の合金棒より溶け出たチタニウム合金の滴は 24 cm 隔てた容器の壁に到達する前に凝固した。

2) 回転数 8000 rpm~15000 rpm の時、製造した粉末のうち 90% が球形をしていた。22000 rpm~29000 rpm では 80% が球形であつた。観察された粉末の直径は Schmitt の式と良く一致した。

3) Ti-15V-3Al-3Sn-3Cr のデンドライトアーム間隔 (DAS) と粉末直径との関係を明らかにし、この DAS より異なる形状の粉末の冷却速度を求めた。これにより、レーザー溶解・遠心噴霧法による Ti-15V-3Al-3Sn-3Cr の冷却速度は  $10^3$  K/s 以上であり、冷却速度が  $10^6$  K/s に達した時の粉末直径は約 30  $\mu\text{m}$  であつた。

4) 従来のアーク放電などの冷却速度の遅い粉末製造法及び上述の急冷凝固法による Ti-1.0Y 粉末の微細組織を比較した。従来法による合金粉末は粗い分散粒子 (直径 1  $\mu\text{m}$  以上) を含むのに対し、急冷凝固法による合金粉末は微細な分散粒子 (直径 0.1  $\mu\text{m}$  以下) を含んでいた。急冷凝固による分散粒子の微細化は分散強化型チタニウム合金の材料設計に大変有用であろう。

(岸本 哲)

## 一 性 質

### SA333 配管鋼の切欠部からの疲労き裂発生

(L. F. COFFIN: Mat. Sci. Technol., 1 (1985) 9, pp. 691~699)

本報では、高温水中下の疲労き裂モニタリングのため新たに開発した直流反転電位差法を用いて切欠底からの疲労き裂の発生に関する二つの報告を行つた。第1の報告では、SA 333 Grade 6 の CT 試験片を用いて、種々の環境下での疲労き裂の発生 (切欠底で 0.076 mm のき裂成長を発生と定義) について調べた。切欠底の力学条件については、Neuber-切欠法により解析し、ASME Boiler & Pressure Vessel Code Sec. III の平滑材の疲労寿命データと、同じく Sec. XI の疲労き裂伝ばデータとを総合的に比較検討した。第2の報告では、上記の直流反転電位差法を用いて、さらに切欠底からの疲労き裂の発生と表面き裂の初期成長についても検討した。得られた結果は以下のようである。

すべての試験環境において、き裂発生までの時間に影響を与えないような切欠底半径  $\rho$  の最大限界値  $\bar{\rho}$  が存在し通常の切欠底半径  $\rho$  に対して  $\rho < \bar{\rho}$  の関係がある。

環境加速雰囲気での  $da/dN$ - $\Delta K$  線図における疲労き裂伝ばデータから、仮想応力-繰返し数の疲労寿命曲線において、き裂発生時のき裂伝ば速度、繰返し速度効果、及び下限界応力拡大係数幅によつて定まる三つの限界値によつて囲まれた疲労き裂発生領域が存在すること

が明らかになつた。

疲労き裂発生までの時間は、切欠底半径が 0.051 mm のとき、試験温度 288°C、溶存酸素濃度 8 ppm、繰返し速度 0.00021 Hz の場合に最も短くなつた。149°C の結果にはこのような環境効果は認められなかつた。288°C において溶存酸素濃度を 8 ppm から 0.2 ppm に下げると、き裂発生までの時間はしだいに伸びてきたが、繰返し速度効果はやはり認められた。

1s 周期の直流反転電位差法を用いて  $10^6$  回までの平均化処理を行うと、き裂長さ検出の分解能は  $2.5 \times 10^{-4}$  ~  $2.5 \times 10^{-5}$  mm であり、切欠底の表面き裂のモニターが可能である。

(片田康行)

### 窒素強化オーステナイトステンレス鋼の時効中の相変化

(A. M. RITTER and M. F. HENRY: Metall. Trans., 16A (1985) 10, pp. 1759~1771)

約 0.3% の N を添加したオーステナイトステンレス鋼の NITRONIC 50 は、304 及び 316 ステンレス鋼に比べ、N を始め、Cr, Ni, 及び Mo 含有量を高め、さらに Nb 及び V を微量添加し、溶接性、強度、延性、及び耐粒界腐食性を向上させた鋼である。本論文は、このような特性を示す鋼について、これまでにあまり明確にされていない長時間にわたる微細組織変化に着目し、溶接時の HAZ 温度に近い 675°C における長時間時効に伴う析出物の形態変化を詳細に調べたものである。時効は、1121°C、20 min の固溶化焼なまし処理後、675°C において 2, 24, 336, 及び 1008 h の各時間にて実施した。析出物の同定及び成分分析は電子線回折、抽出残渣の X 線回折、及び分析電顕により行つた。以下に得られた結果を列挙する。

(1) 675°C において粒界に最初に析出するのは Cr リッチな炭化物  $\text{M}_{23}\text{C}_6$  であり、24 h 後に粒界占拠率が最大となる。また  $\text{M}_{23}\text{C}_6$  の一部は  $\text{M}_6\text{C}$  ( $\text{Cr}_3\text{Ni}_2\text{SiC}$ ) 炭化物に相変化するが、 $\text{M}_6\text{C}$  の析出量は N 含有量の増加とともに増加する。この相変化に伴い、粒界ではマトリックスに比べ Cr 濃度が高く、また Ni 濃度が低くなる。

(2) 粒内への析出相は、Cr 及び Nb リッチな窒化物 Z 相と主成分が Fe, Mo, 及び Cr で微量の Ni, Mn, 及び Si を含む炭化物  $\text{M}_7\text{C}_3$  であり、 $\text{M}_7\text{C}_3$  は Z 相とマトリックスの界面に核生成する。また  $\text{M}_{23}\text{C}_6$  の不整合双晶境界への析出も認められた。

(3)  $\alpha$  相は主成分が Fe, Cr, 及び Mo で微量の Mn, Ni, 及び Si を含有し、24 h の時効後に粒界への析出が最初に観察され、時効時間の経過に伴つて析出数が増大する。この  $\alpha$  相の成長は炭化物の溶け込みと関係することが示唆された。

(田中秀雄)

### 微量合金元素添加鋼における複雑な炭化物及び窒化物の化学的性質及び安定性について

(J. STRID and K. E. EASTERLING: Acta Metall., 33 (1985) 11, pp. 2057~2074)

Ti を主に Al, Nb, 及び V を単独あるいは複合添加し、さらに N レベルを変化 (C 量は一定) させた数種の低合金鋼に析出する複雑な炭化物や窒化物について、受入れまま及び種々の溶接熱サイクリング処理後の析出粒子の大きさや化学成分の変化を調べ、析出変化の平衡熱

力学及び拡散速度論的検討を加えた。析出物の観察、同定、及び成分分析は光顕、電顕、及び分析電顕 (STEM-EDX) を用いて行つた。また、析出変化に伴うシャルピー衝撃特性も合わせて調べた。以下に得られた結果を記す。

(1) Ti を含有した低合金鋼の析出物の平均粒子径は、V, Nb, 及び Al のような窒化物生成元素を添加することによつて増加し、一方N量の増加によつては減少する。また、平均粒子径は溶接熱サイクリング処理により増加する。

(2) 受入れまま条件下の析出粒子の化学成分は粒子径に依存する。すなわち、粒子中の Ti 量は、粒子径の増加に伴つて、Ti 及びV複合添加鋼では増加し、Ti 及び Nb 複合添加鋼では減少する傾向を示す。一方、溶接熱サイクリング処理を行うと、いずれの大きさの粒子

も Ti 量が多くなり、化学成分の粒子径依存性は減少する。

(3) 析出粒子の化学成分の変化は、固溶熱力学モデルを用いて精度よく予測できる。特に、Ti-V-C-Fe 系合金において熱力学モデルと実験結果とに非常によい一致がみられる。

(4) 析出粒子のマトリックス中への溶け込みの速度論的モデルを開発し、これにより粒子成分の平衡からのずれを定性的に把握できる。

(5) 高温で安定な TiN 粒子は、溶接熱サイクリングに伴う結晶粒の粗大化を抑制する効果を持つ。Ti 以外の窒化物生成元素の添加は複雑な炭・窒化物を形成させ、この効果を減少させる。また、安定な窒化物を生成させるのに有効なNの減少は、炭化物の析出を増加させ、じん性の低下を招く。

(田中秀雄)