

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  $\delta$ - $\gamma$  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  $\delta$  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  $\gamma$  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  $\delta$ - $\gamma$  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  $\delta$  晶との界面で包晶反応により  $\gamma$  相が生成した後の未変態  $\delta$  相の  $\gamma$  相への変態は、 $\delta$  相から  $\gamma$  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

律速しているものと推定される。しかも粒界酸化物が連続した形態を取っていることから、連続した FeO 粒界酸化物を経由した Fe の拡散が律速しているものと考えられる。

粒内酸化部の成長については、Fe-9, 36%Ni 合金でそれぞれ、261, 254 kJ/mol が得られたが、Fe あるいは Ni 中の Fe の拡散の活性化エネルギーが 253~284 kJ/mol であることから、成長速度は Ni 富化層内の Fe の拡散が律速していると推定される。この場合、酸化物への Fe の供給が比較的容易であるため、生成する粒内酸化物は連続した形態を示したものと考えられることと矛盾しない。なお、活性化エネルギーには明瞭な違いは現れなかったが、Fe-36%Ni 合金 (1 100 K 以上) の場合には、酸化物は孤立した形態を示したことから、この場合には Ni 富化層の形成が早期に起こり、Fe の供給が困難になるに伴い、O が合金の内側に拡散して初めて、FeO の核生成、成長が起こったものと推察され、この場合には Ni 富化層中の O の拡散が律速していることが考えられる。Ni 中の O の拡散の活性化エネルギーは 311 kJ/mol と報告しており、Fe の共存する Ni 富化層中ではこの値はいく分小さくなることが予想されることを考慮すると活性化エネルギーの観点からは矛盾はない。

なお、表層スケールとサブスケールの生成量を比較したところ、酸化初期においては前者は極めて大きな割合を示すが、酸化の進行に伴い、後者の割合は増加し、最終的にその比率は 65:35 の一定値に達する結果が得られた。

Fe-Ni 合金の場合、著者らが既に Fe-9%Cr 合金で確認したような周期的多層構造のスケール形態は観察されなかった。

## 「耐食・耐熱合金の凝固挙動とその組織に及ぼすマイクロアロイングの効果」研究報告

村田 純教 (豊橋技術科学大学)

### 1. 緒言

耐食耐熱合金、特に Ni 基合金は一般に数種から十数種の元素から成り、複数の遷移金属元素を含んでいる。これら遷移金属は Ni 基合金中の強化相である  $\gamma'$  ( $\text{Ni}_3\text{Al}$  型) 相を形成するとともに、粒界強化相として遷移金属炭化物を形成する。炭化物のうち、NaCl 型の MC 炭化物は 1 000~1 300 K の温度範囲で合金地相と

反応し  $\text{M}_{23}\text{C}_6$  炭化物に相変化することが知られている。この  $\text{M}_{23}\text{C}_6$  は MC より微細であるがそれ自体は脆く、合金の靱性の面から問題があると言われている。

本研究では、IVa~VIa 族の第 3~第 5 周期の遷移金属元素が Ni 基超耐熱合金の一つである IN-100 の炭化物の生成挙動、形態、相安定性に及ぼす影響を調べた。

### 2. 方法

IN-100 合金を母合金とし、これに 9 種の遷移金属を 0.8 at% づつそれぞれ単独添加した合金をアーク溶解によつて得た。これらの合金から切り出した約 0.2 g の試片についてメルトから 5 K/min の速度で徐冷し示差熱分析を行い、凝固反応を調べるとともに、分析後の凝固組織を母合金のそれと比較した。この徐冷後の試料から塩酸メタノール溶液を用いて炭化物を電解抽出し、その炭化物の組成を EPMA で測定するとともに、存在する炭化物の種類を X 線回折によつて調べた。ついで、炭化物の相安定性を調べるために 1 255 K で種々の時間保持した合金から同様な方法で炭化物を抽出し、X 線回折の内部標準法で各炭化物の量を定量的に決定した。

### 3. 結果および考察

IN-100 合金の凝固反応は初晶  $\gamma$  相、 $\gamma + \text{MC}$  共晶、 $\gamma + \gamma'$  共晶、 $\gamma'$  析出の順で生じる<sup>1)</sup>。この合金では凝固によつて生成される炭化物は NaCl 型 MC 炭化物で、Ti に富む (Ti, Mo)C である<sup>1)</sup>。その凝固挙動は Zr, Hf 以外の遷移金属を各単独添加した場合でも本質的な変化は見られなかったが、MC 炭化物の生成挙動には変化が認められた。遷移金属のうち Ti と原子サイズが似ている Va 族の Nb, Ta VIa 族の Mo, W を添加した場合、その Ti に富む MC の構成金属元素中にこれら添加元素が 10~40% はいる。これにともない炭化物反応温度は数 K~数十 K 変化した。一方、原子サイズの異なる Cr, V を添加した場合、MC 組成はほとんど変化せず、凝固挙動も IN-100 と同様であった。これに対して、原子サイズが Ti と大きく異なるとともに MC 炭化物形成傾向が強い IVa 族の Zr や Hf を添加した合金では、Ti に富む MC の組成は変化せず、この MC とは別に ZrC や HfC が生成され、合金中に二種類の組成の MC が存在した<sup>1)</sup>。加えて、これら元素の添加合金では金属間化合物として  $\text{Ni}_7\text{Zr}_2$  や  $\text{Ni}_7\text{Hf}_2$  の生成が認められ、その量は Hf 添加合金より Zr 添加合金の方が多かった。これに対応して、Zr 添加合金の示差熱分析冷却曲線には 1 420 K 近傍に発熱反応が認められた。このことはこの  $\text{Ni}_7\text{Zr}_2$  相自体は高融点のモノクリニック化合物であるが、合金中で生成される場合 1 420 K 近傍の低融点共晶化合物として生成されることを示している。Hf 添加合金にはこの種の発熱反応は見られなかったが、これは  $\text{Ni}_7\text{Hf}_2$  相の量が少なかったことによる。Zr, Hf の原子サイズは合金の主元素である Ni と比べて大きく異なるため Ni 基合金中にほとんど固溶しないことが知られて