

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 γ' (Ni_3Al 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 M_{23}C_6 炭化物に相変化することが知られている。この M_{23}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 γ 相、 γ +MC 共晶、 γ + γ' 共晶、 γ' 析出の順で生じる¹⁾。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¹⁾。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¹⁾。加えて、これら元素の添加合金では金属間化合物として Ni_7Zr_2 や Ni_7Hf_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 Ni_7Zr_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 Ni_7Hf_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

いるが、Hf は Zr に比べ幾分固溶しやすい。このことが化合物の量の差に現れたと考えられる。

MC 炭化物組成が IN-100 のそれと変わらない Ti, V, Cr, Mo および W 添加合金では、MC の相安定性は IN-100 のそれと変わらず、1255 K の保持によつて急激に $M_{23}C_6$ へ変化し、 3.6×10^5 s ではほぼ 80% が $M_{23}C_6$ となった。これに対して Nb, Ta 添加合金では、保持時間と共に MC はわずかに $M_{23}C_6$ へ変化したが、 3.6×10^5 s 後も 80% ほど MC が残存した。この傾向は従来の報告と一致する。種々の組成の MC 炭化物の相安定性を検討した結果、Ni 基合金中では格子定数の大きい MC 炭化物ほどその相安定性がよいことがわかった²⁾。

一方、Fig. 1 に示したように、Zr 添加合金では Ti に富む MC は時間とともに急激に減少し、ZrC が増加することが認められた。これは Ti に富む MC の分解によつて生じた炭素原子と Ni_7Zr_2 相の Zr 原子が $Ni_7Zr_2 + (Ti, Mo)C \rightarrow ZrC + Ni, Mo, Ti$ の反応により、新たに、ZrC 炭化物が生成されることを意味している³⁾。組織観察の結果、この反応によつて生じた ZrC はたいへん微細で 1~3 μm 程度であった。この合金では 1.8×10^6 s 保持後も $M_{23}C_6$ がほとんど認められず、MC は極めて安定であった³⁾。同様な現象は Hf 添加合金にも観察さ

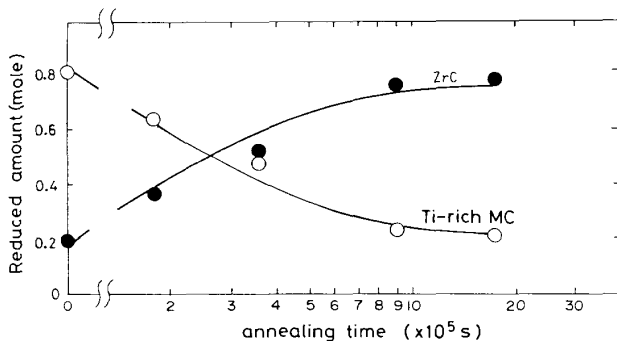


Fig. 1. Change in the amounts of ZrC and Ti-rich monocarbides with annealing at 1255 K.

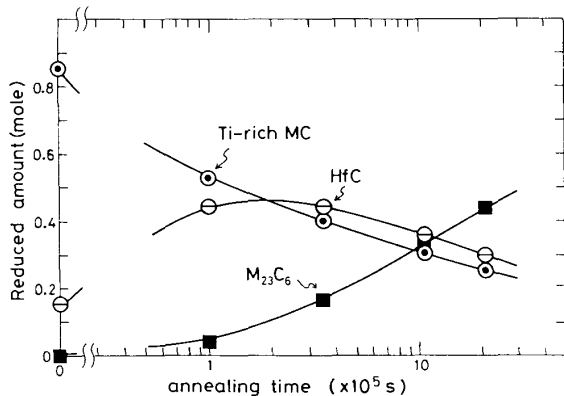


Fig. 2. Change in the amount of carbides with annealing at 1255 K.

れた。Fig. 2 に示すように、時効時間と共に (Ti, Mo) C は減少し、HfC が増加する。この HfC は $Ni_7Hf_2 + (Ti, Mo)C \rightarrow HfC + Ni, Mo, Ti$ の反応によつて形成される⁴⁾。ただ、この合金では、HfC は 2×10^5 s 後から減少しはじめ、それにともない急激に $M_{23}C_6$ が増加し、HfC が $M_{23}C_6$ へ変化することがわかる。Zr と Hf は同族元素であり原子サイズも似ているにもかかわらず合金中の ZrC と HfC の挙動に大きな差があることがわかった。これについては今後の課題である。

MC 炭化物形態を考慮して Ni 基超耐熱合金の機械的性質を検討した結果、Ta は Ti に富む MC 炭化物の組成を大きく変えその形態を変えるために、結果として IN-100 の機械的性質を 20% 程度改良できることがわかった⁵⁾。これに対して Zr は極めて固溶しにくく、0.8 at% の微量添加で Ni_7Zr_2 化合物を生成するが、その後の熱処理によつて ZrC を微細に安定に分散させることができ、Ta 添加合金以上に機械的性質を改善できる可能性があるとして示唆された。

文 献

- 1) Y. MURATA, K. SUGA and N. YUKAWA: J. Mater. Sci., 21 (1986), p. 3653
 - 2) Y. MURATA, R. NINOMIYA and N. YUKAWA: J. Mater. Sci., 23 (1988) 3, in press
 - 3) Y. MURATA and N. YUKAWA: Scr. Metall., 20 (1986), p. 693
 - 4) Y. MURATA, R. NINOMIYA and N. YUKAWA: Scr. Metall., 22 (1988), p. 21
 - 5) Y. MURATA, N. YUKAWA and K. SUGA: Microstructure and Mechanical Behaviour of Materials, ed. by G. HAICHENG and H. JIAWEN, London (1986), p. 483 [Chameleon Press Ltd.]
- (2) および 4) は本助成金の援助を受けた論文.)

高純度鉄-炭素合金の加工硬化

鈴木 茂 (東北大学金属材料研究所)

1. 目的

純金属の加工硬化挙動は、多結晶や単結晶を用いて広く研究されている。金属の変形は転位の運動によつて担われ、そして溶質原子は、大なり小なり転位と相互作用を持っている。そこで、本来このような研究には高純度金属を用いなければならないことになる。また、問題を簡略化するためにも単結晶を用いるのが望ましい。

fcc 金属はその精製が容易なこともあつて極めて精密な結果が得られている。ところが、bcc 金属は精製が困難であり fcc 金属ほど正確な結果が得られているとは言えない。鉄に関しては、かなり系統だつた結果はあるが純度の点で十分でない。更には、高純度鉄を用いて、加工硬化に対する合金元素の影響までも調べた研究はほと