

Fig. 2. Effect of 923 K annealing time on isothermal martensitic transformation at room temperature in a 16Cr-9Ni-0.1C steel.

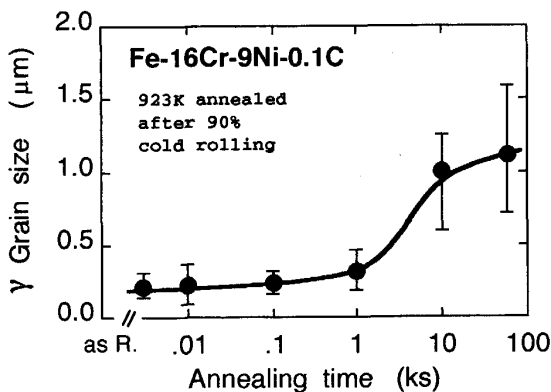


Fig. 3. Changes in grain size of reversed austenite during 923 K isothermal annealing in a 16Cr-9Ni-0.1C steel.

やすい条件が整っているため、本鋼では、炭化物の近傍ではこのような拡散型逆変態、そしてそれ以外の基地中では拡散を伴わない剪断型逆変態が起こっていることが確認された。逆変態は、0.6 ks 焼鈍の条件では、Fig. 1 に示すように 800 K 以上の温度で起こり 900 K 以上の焼鈍温度ではオーステナイト単相となる。ここで注目すべき点は、900 から 1050 K の温度で焼鈍した試料について、室温で保持している間に等温マルテンサイト変態が進行することであり、室温で 60 ks 時効処理すると図中に示すようにマルテンサイト量が増加する。焼鈍温度が 1050 K 以上になると、0.1% の C は完全にオーステナイト中に固溶してしまって組織が安定化するので等温マルテンサイト変態は起こらない。Fig. 2 は、等温マルテンサイト変態挙動に及ぼす 923 K での焼鈍時間の影響を示している。焼鈍時間が短い場合、室温で 60 ks 時効してもマルテンサイトは全く形成されず、焼鈍時間が長いほど等温変態で形成されるマルテンサイトの量が増大する傾向にある。一般に、マルテンサイト変態開始温度； $M_s$  は合金の成分だけでなく、オーステナイ

トの結晶粒径の影響も受け、粒が細くなるほど変態が抑制される。等温変態についても変態が起こりうる上限の温度が存在し、同様に結晶粒径の影響を受けるものと思われる。Fig. 3 は、923 K での焼鈍時間とオーステナイト粒径の関係を示す。1 ks までの焼鈍材では基地中の炭化物は比較的小さく、これらのピンニング効果により結晶粒は 0.3  $\mu\text{m}$  以下の大きさに保たれているが、それ以降炭化物の粗大化が進むにつれて粒も急激に大きくなっている。Fig. 2 と Fig. 3 を比較すると、1 ks 以上の焼鈍で結晶粒が粗大化する過程とオーステナイトが不安定化して等温マルテンサイト変態が起こりやすくなる過程と非常によく一致していることがわかる。つまり、900 から 1050 K での焼鈍で等温マルテンサイト変態が起こりやすくなるのは、1050 K 以下では炭化物が未固溶の状態に残存しているため、オーステナイト基地中の炭素濃度が低く組成的な不安定化が起こっていることと、これに加えて長時間の焼鈍で結晶粒が粗大化すると、微細粒効果で抑制されていた等温マルテンサイト変態が起こりやすくなる、という二つの条件が重なったためである。

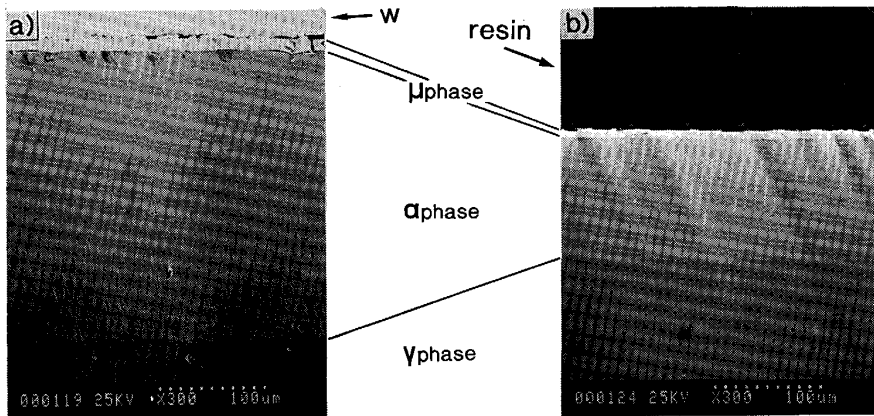
等温マルテンサイト変態が起こらないような条件で焼鈍処理した試料については、0.3  $\mu\text{m}$  以下の超微細粒組織を有すること、微細に分散した炭化物による析出強化、炭素による固溶強化、などの強化機構の複合効果によって、0.2% 耐力は 0.7 GPa 以上、引張強さは 1.1 GPa 以上にまで高められる。一方、等温マルテンサイト変態が起こるような不安定な試料では、組織が不安定になりすぎているため、0.2% 耐力や引張強さ、伸びなどの機械的性質はすべて低下することが判明した。

## 高圧力下の Fe-W 系の反応拡散と状態図

南埜 宜俊 (大阪大学工学部)

### 1. 目 的

新材料の開発には従来の方法とは異なった手法が必要であり、その一つの方法として高圧力の利用がある。高圧力により材料物性を大きく変化させることは常圧力下では得難い材料の合成と新材料の発見という可能性をもち期待される。高圧力下での物質合成では、物質間の反応が生じ(反応拡散)、非平衡または平衡状態(状態図)に到達し合成が終了する。それゆえ、物質合成の基礎として反応拡散と状態図の研究は重要であり、材料開発の指針としての役目を果たすといえる。本研究では、Fe-W 系を研究対象とし、純鉄(Fe)とタングステン(W)間の反応性と状態図に及ぼす高圧力の影響について研究を行った。



a) 0 GPa b) 2.2 GPa  
図 1 生成相の SEM 写真

## 2. 方 法

99.9% 以上の純度の Fe と 99.98% 以上の純度の W 材を用いて拡散対を作製した。それらを常圧力 (0 GPa) と高圧力 (2.2 GPa) 下で反応拡散焼鈍 (1 223~1 623 K, 3.6~345.6 ks) を行った。高圧力下での拡散焼鈍については、拡散対を高圧セル内に挿入した後、その高圧力セルを超高圧発生装置で 2.2 GPa まで加圧した。高圧力セルに通電し、拡散対を高圧力下で拡散焼鈍した。温度はセル内に組み込んだ熱電対で測定した。所定の温度まで約 1 min で到達し、その温度を保持した後、約 30 s で室温まで冷却した。冷却の初期は約 70 K/s 程度である。拡散焼鈍後、拡散対を樹脂に埋め込み拡散方向と平行に研磨した。拡散対中に生じた拡散による濃度分布を得るために、EPMA により W の特性 X 線を測定した。その強度を ZAF 法により濃度に変換した。得られた濃度分布曲線から得られた相境界濃度より状態図を決定した。その組織は SEM 観察を行った。

## 3. 結果と考察

例として、Fe と W と反応により生成した相の SEM 写真を図 1 に示す。Fe 側から  $\gamma$ -Fe 相、そして反応相として幅の広い  $\alpha$ -Fe 相と幅の狭い  $\mu$  相が生成し、W 相が存在している。低温度側ではそれらに加えて  $\lambda$  相が生成される。0 GPa と 2.2 GPa の圧力下での反応性を比較すると、 $\alpha$ -Fe 相と  $\mu$  相は 2.2 GPa の高圧力により層成長が抑制されているのが分かる。0 と 2.2 GPa の圧力下での層成長は共に、 $W = kt^{0.5}$  の放物線則に従っていた。ここで、 $k$  は層成長速度、 $t$  は拡散時間である。相成長が放物線則に従っていることから、高圧力により層成長が抑制されたのは拡散が高圧力で抑制されたためであるといえる。高温部の層成長はアレニウス式を満足しているが、低温側では粒界拡散による層成長の促進がみられる。高温部でのアレニウス式を以下に示す。

$$K^2(0 \text{ GPa}) = 2.35 \times 10^{-3} \exp[-350(\text{kJmol}^{-1})/RT]$$

$$K^2(2.2 \text{ GPa}) =$$

$$3.70 \times 10^{-4} \exp[-348(\text{kJmol}^{-1})/RT]$$

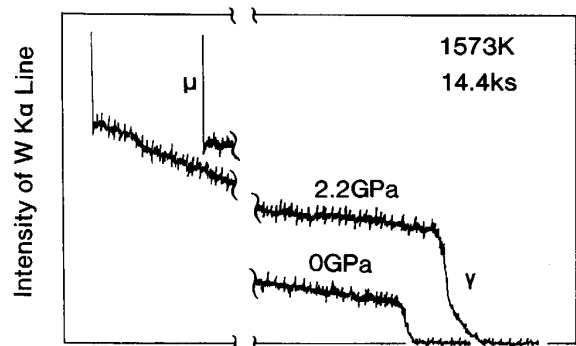


図 2  $\alpha$ -Fe 相近傍の濃度分布曲線

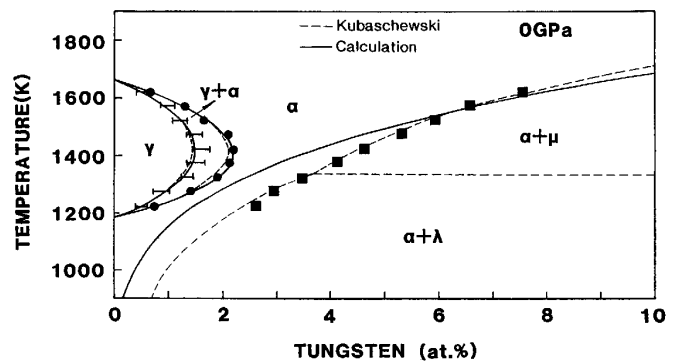


図 3 0 GPa 下での Fe-W 系状態図

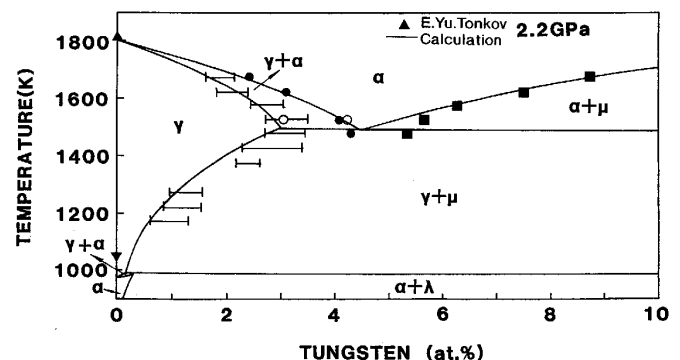


図 4 2.2 GPa 下での Fe-W 系状態図

図 2 に 1573 K で焼鈍した拡散対の  $\alpha$ -Fe 相近傍の濃度分布曲線を示す。その曲線からわかるように、0 GPa の  $\alpha$ -Fe 相の存在濃度範囲は広いが、2.2 GPa の  $\alpha$ -Fe 相の存在濃度範囲は 0 GPa に比べて狭くなっている。すなわち、高圧力により  $\alpha$ -Fe 相の存在範囲は縮小し、一方  $\gamma$ -Fe 相は存在範囲を高圧力により拡大している。更に、低温度の 1423 K では、2.2 GPa の濃度分布曲線から  $\alpha$ -Fe 相が消失し、 $\mu$  相と  $\gamma$ -Fe 相が互いに平衡している結果が得られた。これらの結果を図 3 と 4 の 0 GPa と 2.2 GPa 下の状態図に示す。破線は KUBASCHEWSKI の状態図より引用したものである。状態図計算は、0 GPa と 2.2 GPa の圧力下における各相の平衡を熱力学を基礎として行ったものであり実線で示す。本研究の 0 GPa でのデータは KUBASCHEWSKI の状態図とよく一致しているのがわかる。0 GPa 下では  $\gamma$ -Fe 相が約 1200 K~1650 K、0~1.5 at% W の範囲に存在しそのまわりを  $\alpha$ -Fe 相が存在している。一方、2.2 GPa の圧力下では  $\gamma$ -Fe 相は高圧力により存在範囲を広げたために、約 3 at% W というように 0 GPa の約 2 倍の濃度範囲まで存在している。また温度範囲については、0 GPa では 1200 K~1650 K の温度範囲が高圧力により約 1000~1800 K へと拡大している。0 GPa 下では  $\gamma$ -Fe 相は  $\gamma$ -ループ型の存在状態を示すが、2.2 GPa では約 1000~1450 K の温度範囲で  $\gamma$ -Fe 相は  $\mu$  相と平衡している。すなわち 0 GPa 下の  $\gamma$ -ループは 2.2 GPa 下では  $\gamma$ -Fe 相が圧力により広がり  $\gamma$  縮小型に変化している。

以上のように高圧力は Fe と W 間の反応性を抑制し、Fe-W 系状態図を大きく変化させることが判明した。このような高圧力による状態図の変化は Fe-Mo 系でも報告している<sup>1)</sup>。

## 文 献

- 1) 南埜宜俊他: 鉄と鋼, 74 (1988), p. 733

### 球カプセルを使用した高温ガス (200~1000°C) の潜熱蓄熱によるエネルギー変換

秋山 友宏 (東北大学選鉱製錬研究所)

## 1. 緒 言

化学工業プロセスにおいては連続的あるいは周期的に高温排熱が放出されている。熱回収技術はオイルショッ

クを契機に大幅に改善されたがいまだ完全ではなく、技術的に困難な高温の排熱回収が残されている。熱貯蔵技術としては、従来、顕熱、潜熱、化学反応等を利用する方法が提案されているが、潜熱を利用する蓄熱法は 1) 単位体積、単位重量当たりのエネルギー密度が高いこと、2) 一定温度の熱が取り出せること、3) 反復使用に適していること、4) 顕熱法にくらべ熱損失量が小さいこと、などの点から注目されている。とくに、高温排熱に対しては、変態温度が高い物質を選ぶことにより排出温度レベルを高くすることが可能で、エクセルギーの観点から有利であるといえる。蓄熱装置の形状としては熱効率の良さから球カプセル充填層型蓄熱システムが有望で、低温域においてはすでに空調用として実用化されている。相変化物質 (PCM) は種々提案されているが、工業排熱を対象とした 500 K 以上温度域での研究は比較的少ない。本研究では、金属系と無機塩系の 6 種類の PCM の伝熱特性に関する比較検討を行った。すなわち、このシステムの高温への適用の可能性を探るために基礎研究として、高融点 PCM を封入した単一球カプセルの非定常伝熱実験をおこなうとともに、数学的モデルによるシミュレーション解析をおこなった。

## 2. 理 論

単一球カプセルの基礎式はエンタルピー法を採用して以下の仮定に基づき展開した。

(1) PCM の熱伝導は同心球的に起こり、PCM の表面は対流伝熱および放射伝熱により支配される。

(2) 相変化時の PCM の体積変化は無視できる。

(3) 初期条件として PCM 内の温度は均一である。

(4) 潜熱は変態温度の前後の微小温度区間  $\theta$  の範囲内で生じる。導出した基礎式は次のとおりで、(2)~(4) 式の条件のもとに数値計算を行った。

$$\rho \partial H(T) / \partial t = (1/r^2) \partial / \partial r (kr^2 \partial T / \partial r) \dots \dots \dots (1)$$

$$T = T_0 \text{ at } t = 0 \dots \dots \dots (2)$$

$$K \partial T / \partial r = h_p (T_g - T_s) + \epsilon \sigma (T_w^4 - T_s^4) \text{ at } r = R \dots \dots \dots (3)$$

$$K \partial T / \partial r = 0 \text{ at } r = 0 \dots \dots \dots (4)$$

## 3. 実験および考察

実験はステンレス製単一球カプセル内に PCM を封入し窒素ガスによる加熱・冷却により蓄熱・放熱実験を行った。蓄熱充填層内の気固間の伝熱機構は対流伝熱が支配的であるため、本実験装置<sup>1)</sup>も放射伝熱を抑え対流伝熱が支配的となるように設計した。壁面およびカプセル表面は放射率の温度依存性が既知の高温用ペイントを塗っ

Table 1. Phase change materials used.

PCM	KNO <sub>3</sub> -47 mol%NaNO <sub>3</sub>	Pb	Al-12.6 mass%Si	Al-25.1 mass%Si	Al	NaCl
Melting point (K)	495	601	850	850	933	1073
Latent heat (kJkg <sup>-1</sup> )	94	23	516	441*	397	482

\* Estimated value