

### 炭化チタン分散強化型鑄造耐熱合金

Fe合金にTiCを分散させると、クリープ破断強さが著しく上昇することが、当所における研究の結果認められた。そこで鉄鋼材料研究部では、前に行った研究において1000℃で素地合金として最も高いクリープ破断強さを示したFe-20Cr-35Ni合金に、TiCを分散させて性能をさらに向上させることを試みた。TiC分散合金の製造法は簡単で、多量のCを含む溶湯にTiを添加し一定温度にした後、ロストワックス鑄型その他に鑄込めばよい。

化学量論的にTiCを作るTiとCとの重量比は約4:1であるので、その値を中心としてFe-Ti-C系について予備実験を行った結果、やはり4:1でもっとも優れた性能を示した。またTiCの量としては8.1%が最も良かった。したがって、Fe-20Cr-35Ni合金に対してもTi:C=4:1とし、TiCについては8.1%を中心に溶解を行った結果、TC-5(Ti6.5%, C1.6%)とTC-6(Ti8%, C2%)合金が最も優れた性能を示した。鑄造し試験片を1000℃でクリープ破断試験した結果を、応力-破断時間曲線で整理したものを図に示した。図中に付記したHK40合金は、当所クリープ試験部で行った試験の平均値をとったものである。TC-5、TC-6合金とも1000℃-2kg

/mm<sup>2</sup>で、実用鉄基鑄造合金中最強グループの一つであるHK40合金の10倍以上の破断時間を持ち、1000℃-10,000時間の破断応力は2倍以上となっている。ロストワックス鑄型に鑄造したTC-5合金の組織は、写真の(A)に示したようにその炭化物のほとんどがTiCであるが、それを1000℃-2kg/mm<sup>2</sup>でクリープ試験し約11,000時間で破断したものの組織を示した写真の(B)からわかるように、長時間クリープさせることによってTiCの一部はM<sub>23</sub>C<sub>6</sub>に変化するが、素地の過飽和のCがM<sub>23</sub>C<sub>6</sub>として析出する。この変化はクリープの進行とともに増加するが、原子拡散を活発化させ、クリープ速度を増加させるものと思われる。そこで今後の課題としてはTiCを安定化し、M<sub>23</sub>C<sub>6</sub>への変化をおさえることが重要であるとともに、素地合金をFe基より強いCo基やNi基におきかえ、さらに素地強化元素を添加するなどして、高効率ガスタービン(ムーンライト計画)用の強力な超耐熱合金の開発を目指している。

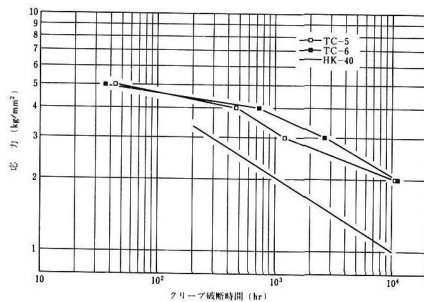
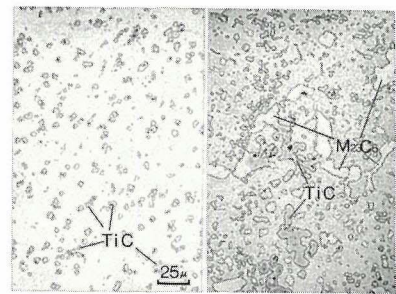


図 TC-5、TC-6 及びHK40合金の1000℃における応力-破断時間曲線



(A) 鑄造し (B) 1000℃-2kg/mm<sup>2</sup>

写真 TC-5合金の組織写真

## ぜい性材料の延性遷移

石やガラスのように極めてもろい材料でも、温度を上げていくとその融点に達する以前にいずれ何らかの形で塑性変形ができるようになり、この現象はぜい性—延性遷移と呼ばれている。ぜい性材料の塑性加工を考える上でこれは重要な現象であるが、加工の面からは材料が延性になると同時に、通常よく見られるような結晶粒界での破壊を防止することが必要である。

金属加工研究部ではぜい性材料の高温高压を利用した塑性加工法についての研究を行っているが、その一部としてガスを圧力媒体に用いるぜい性—延性遷移現象及び粒界破壊におよぼす周囲圧力の影響を調べている。図はその結果の一部である。一般にぜい性材料が温度の上昇と共に延性に移行していく過程は、破壊の機構から図中にA～Dの順に示したように考えられているが、図はこれらが周囲圧力を付加することによってどのように変化するかを模型的に示したものである。通常ぜい性—延性遷移と呼ばれているのは図のcあるいはdの境界を指している。この図から特に塑性加工にとって興味ある結果はa境界の存在と、e境界の圧力依存性であろう。

a境界より低温側ではまったく巨視的な塑性変形は生じないが、実験結果によるとこの境界は一般に圧力軸に平行に近い。このことは圧力媒体にガスを用いる場合には通常考えられているような、

いくらもろい材料でも十分大きな周囲圧力を加えれば変形が可能になるであろうという推論が成り立たないことを示している。いいかえれば周囲圧力の効果が期待できるための臨界温度が存在する。

これに関してもう一つ興味ある現象は、ある圧力以上になるとAの型の破壊から突然大変形が得られるEの状態へ遷移するということである。B～Dの破壊の機構はいずれも材料の内部に空隙を作るものであるが、高压下では周囲から押しつぶされてこのような空隙は作りにくくなるためAからEへの遷移が生ずるものと考えられる。高温変形における粒界破壊もこれによって防止される。e境界は上記の大変形を得るに必要な周囲圧力の値が高温では低くてもよいことを示している。

テープレコーダーのヘッドチップに用いられるFe-6%Al-10%Si合金は極めてもろく、通常の方法では塑性加工を行うことはできないが、このような材料でもa、e境界より高温高压側では非常に大きな延性が得られる。この材料のa境界はおよそ1000Kでありまたe境界は1000Kで約800MPa、1100Kで約500MPaの程度である。同様にもろい数種の材料についての実験結果によればこのe境界の値はおよそ材料のその温度における変形応力の程度であるから、材料への適当な負荷様式を考案すれば実現も可能であり、事実前記Fe-Al-Si合金の押し出し加工も可能であることをたしかめている。

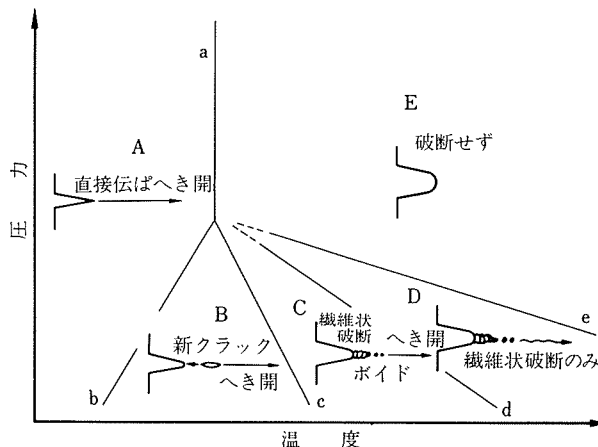


図 温度・圧力による破壊様式の変化の模型図

## 冷延鋼板表面上の炭素の析出と硫黄の偏析

冷延鋼板は自動車用の薄板や亜鉛鉄板、ブリキなどの、各種表面処理鋼板に広く用いられている。冷延鋼板の製造時の焼なまし工程(900K~1000K)の際に、焼なまし雰囲気によっては炭素が内部から拡散してきて、黒鉛の形で析出することがある。表面に析出した黒鉛は除去が困難で塗料のハジキなどの原因となり、表面処理工程の際に大きな問題となっている。現在までのところ、黒鉛の析出に関して雰囲気および鋼中に含まれる不純物元素が、どのような影響を与えるかは明らかになっていない。腐食防食研究部では、市販の冷延鋼板を真空中で加熱しながら、オージェ電子分光装置を用いて不純物が表面に偏析する様子を観察し、表面への黒鉛の析出が鋼板の成分によりいかに影響を受けるかを調べた。

図1に市販のアルミキルド冷延鋼板を真空中、893K(620℃)で86.4ks(24h)加熱したときのオージェチャートを示す。図1の著しく大きい炭素のピークの形は黒鉛であり、他には小さな鉄のピークが見られる。したがってこの温度では表面は黒鉛で覆われている。一方同じ試料を1043K(770℃)で86.4ks加熱したときのオージェチャートを図2

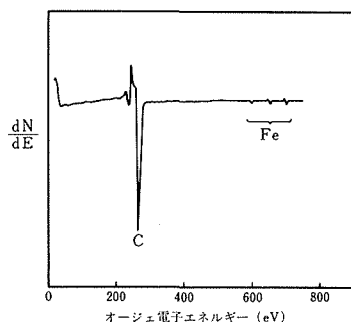


図1 893 Kにおけるアルミキルド鋼のオージェチャート

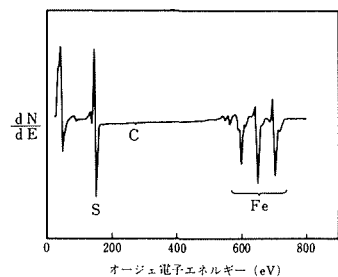


図2 1043 Kにおけるアルミキルド鋼のオージェチャート

に示す。図2は図1とは異なり黒鉛は表面からなくなり、代りに硫黄が偏析している。以上の結果より表面には主として黒鉛が析出する温度領域と、硫黄が偏析する温度領域があることがわかった。そこで843K(570℃)と1043Kの間で温度を段階的に変化させ、各温度に86.4ks保持した後表面組成を観測した。その結果を図3に示す。約950 K以下では表面に黒鉛が析出するがそれ以上では黒鉛は鋼内部に溶け込み、表面には硫黄が偏析する。表面に偏析した硫黄の濃度は温度を変えても変化せず、表面層は硫黄と鉄の2次元化合物になっている。冷延鋼板は約0.05%の炭素を含み、約1000 KにA<sub>1</sub>点が存在する。鋼板内部の場合、A<sub>1</sub>点以下では炭素はFe<sub>3</sub>Cとして析出するが、鋼板表面では約950 K以下で黒鉛として析出している。Fe<sub>3</sub>Cは不安定で鉄と炭素に分解するが、この反応は体積膨張を伴うので表面でおこりやすく、表面に析出した炭素は黒鉛として成長する。冷延鋼板に多く含まれるマンガンはFe<sub>3</sub>Cを安定化する元素として知られている。また表面に偏析した硫黄もFe<sub>3</sub>Cの分解を妨げる。表面における黒鉛の析出温度がA<sub>1</sub>点よりもかなり低くなっているのは、これらのFe<sub>3</sub>C安定化効果によるものと考えられる。

別に実験室でマンガン量を変えた低炭素鋼を溶製して同様の実験を行った結果、表面に偏析する硫黄と鋼内部に含まれるマンガンにより、低炭素鋼の表面への黒鉛の析出温度が低温側に移行することが確認された。したがって鋼中のマンガン量や硫黄量を調整することにより、表面への黒鉛の析出を防ぐことが可能であろう。

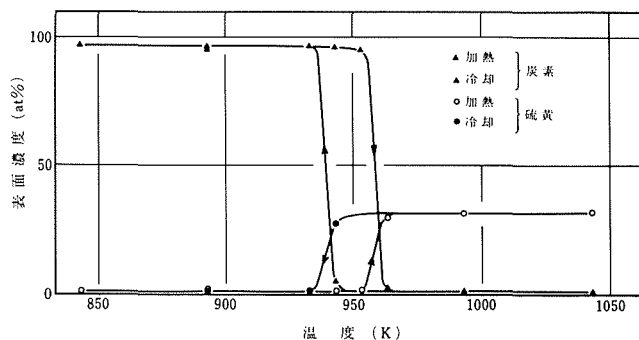


図3 温度を段階的に変化させたときのアルミキルド鋼の表面組成

# 研究成果の発表

## 1. 国際会議 (○印は発表者を示す)

第4回3元及び多元化合物に関する国際会議 (昭和55年8月27日～8月29日, 日本・東京)

- 1) Influence of Nonstoichiometry on the Properties of Undoped  $\text{CdCr}_2\text{Se}_4$   
○A. Kiyosawa and K. Masumoto
- 2) Electrical Properties of the N-type Ferromagnetic Semiconductor  $\text{HgCr}_{1.9}\text{In}_{0.1}\text{Se}_4/\text{Ag}$  Schottky-Barrier Diode.  
○N. Koguchi and K. Masumoto.
- 3) Properties of  $\text{CuInSe}_2$  Thin Film Semiconductors.  
○I. Nakatani, K. Masumoto and S. Isomura.

強磁場物性国際会議 (昭和55年9月10日～9月13日, 日本・箱根)

- 1) Recent Developments in High-field Superconductors.  
○K. Tachikawa.

応用超電導国際会議 (昭和55年9月29日～10月2日, アメリカ・サンタフェ)

- 1) Studies on the Composite-Processed Nb-Hf/Cu-Sn-Ga High-Field Superconductors.  
H. Sekine, T. Takeuchi and ○K. Tachikawa.
- 2) Superconducting Properties of Ti-Nb-Hf Alloys.  
H. Wada, ○K. Tachikawa and T. Kato.
- 3) Studies on "in situ" processed  $\text{V}_3\text{Ga}$  Composite Superconductors.  
K. Togano, H. Kumakura and ○K. Tachikawa.

第3回フェライト国際会議 (昭和55年9月29日～10月2日, 日本・京都)

- 1) Tsuya-Wangness' Formula in Amorphous Ferrimagnetic Thin Films.  
○H. Nosé.

大気腐食に関する国際シンポジウム (昭和55年10月6日～10月10日, アメリカ・フロリダ)

- 1) Atmospheric Corrosion Testing in Japan.  
○T. Fukushima, N. Sato, Y. Hisamatsu, I. Matsushima and Y. Aoyama.

第10回金属表面技術国際会議 (昭和55年10月12日～10月17日, 日本・京都)

- 1) Prevention of Atmospheric Corrosion of Painted Steels by Various Pretreatments.  
○K. Kurosawa, T. Fukushima and M. Suzuki.

国際溶接技術会議 (昭和55年10月27日～10月29日, 日本・大阪)

- 1) Feedback Control of Welding Parameters for Improvement of Electron Beam Weld.  
○H. Irie, S. Tsukamoto, M. Inagaki and T. Hashimoto.

## 2. 秋期学・協会発表 (口頭)

学・協会名	発表期日	発表題目	担当研究部
日本機械学会	8.22～8.23	1. 浸炭材の疲れ強さに関する一実験	疲 れ
		2. 食塩水中高張力鋼における疲労き裂成長速度の繰返し速度・印加電圧依存性	"
		3. A7076-T6 合金の軸荷重並びに組合せ荷重疲労特性	"
		4. SUS316 鋼の高温低サイクル疲労における変形挙動	"
		5. 溶接継手の疲れ特性に与える周期的単一過大荷重の影響(第2報)	"
		6. 疲れき裂伝播が急速破壊に移行する条件について (第3報SCM435の場合)	"
分析化学会	9.11～9.13	1. ZAF補正法とその適用性	金属化学
第17回X線分析討論会	9.17～9.19	1. PVD-SiC皮膜のH <sup>+</sup> イオン照射による特性変化	原子炉材料
日本原子力学会		2. Mo上に被覆したCVD-SiC皮膜の重水素イオン照射	"
溶接学会FS委員会	9.19	1. 各種アーク溶接継手の疲れき裂伝ば特性	疲 れ
電気化学協会	10.1～10.2	1. 活性化イオンプレーティングによるMoの窒化アルミニウムコーティングについて	原子炉材料
日本物理学会	10.1～10.4	1. CoAl規則合金の電荷移動	金属物理
		2. Mg-Y合金のド・ハースファンアルフェン効果	"
溶接学会	10.2～10.4	1. 鉄鋼電子ビーム溶接金属の気孔生成におよぼす炭素・酸素の影響	金属化学
		2. 構造用鋼溶接継手の溶込み不良の検出と品質評価	溶 接
		3. 電子ビーム溶接におけるビーム特性と溶込み形状	"
		4. 電子ビーム溶接におけるハンピングビード形成現象 (第3報) —ビーム電流の影響—	"
		5. テイグ溶接熱影響部の組織変化におよぼすウィーピングの影響	"
		6. 溶接低温割れの破面観察による発生伝ば経路について	"
		7. 鋼板Z方向再現試験片の溶接熱サイクル最高加熱温度と水素による遅れ割れ感受性について	"
		8. 溶接継手におけるボンド部の冷却過程の検討 (第一報) 一点熱源の場合—	"
		9. 溶接継手におけるボンド部の冷却過程の検討 (第2報) 一分布熱源の場合—	"

学・協会名	発表期日	発表題目	担当研究部
溶接学会	10.2~10.4	10. 中央き裂付溶接疲れ試験片の残留応力分布と疲れき裂伝ば特性の関係	疲 れ
		11. SM50B 鋼サブマージーク突合せ溶接継手の疲れき裂伝ば特性	"
日本分析化学会	10.11~10.13	12. HT 80 突合せ溶接継手の疲れ強さに及ぼす溶接施工法の影響	"
		1. 14MeV中性子放射化分析の再現性に及ぼす試料形状、重陽子ビーム集束の影響	金属化学
		2. 定時間積分一発光分光分析法による工具鋼と高速度鋼の同時定量	"
		3. 塩粉末スパークイオン源質量分析法によるニッケル基、鉄基耐熱合金の分析	"
高圧討論会 日本材料学会 高温強度シンポジウム	10.15~10.17	1. 芳香族ポリアミド繊維(Kevlar49)の加圧下の熱分解	非鉄金属材料
	10.16~10.17	1. Ni-TiC 系合金の組織	材料強さ
米国真空協会シンポジウム 応用物理学会 日本金属学会	10.13~10.17 10.17~10.19 10.18~10.20	2. 耐熱鋼SUH660-Bの低サイクル疲れ特性の温度、ひずみ速度依存性	疲 れ
		3. SUS316 鋼におけるクリープ疲労相互作用下の破壊形態	"
		4. S45C, SCM435 鋼の高温高サイクル疲れ特性	"
		5. 19Cr-9Ni-1.4Mo-1.4W-Nb 鋼の応力ラクセーションに及ぼす再負荷の影響	クリープ
		1. 核融合炉第一壁用のMoのSi-C-Al-O 複合被覆	原子炉材料
		1. n型HgCr <sub>2-3</sub> I <sub>n</sub> Se <sub>4</sub> (x=0.100)単結晶の電気輸送特性	物 理
		1. 転位の弾性歪にもとづく水素軟化機構	金属物理
		2. FeSi <sub>2</sub> 熱電変換素子の熱処理	"
		3. CaNi <sub>5</sub> 水素化合物の結晶構造	"
		4. Mg-Y 合金の電子状態	"
		5. 非化学量 Mg <sub>2</sub> Ni 合金における水素化合物	非鉄金属材料
		6. 酸化物相を含むFeTiの水素化過程	"
		7. 鉄単結晶の低サイクル疲労中の転位組織変化	"
		8. 13Ni-15Co-10Mo マルエージ鋼の時効組織の電子顕微鏡観察	"
		9. Fe-Ni-C 合金の $\gamma/\alpha'$ 相境界における転位及び逆変態した $\gamma$ 相中の転位構造の観察	"
		10. マルテンサイトの逆変態によって生じる転位の生成機構	"
		11. Nb-Ti-Hf 系超電導合金材の研究	電気磁気材料
		12. Nb <sub>3</sub> Sn 複合加工超電導線材に対する添加元素の効果(第4報)	"
		13. 外部拡散法で作製したin situ線材の超電導および機械的特性	"
		14. 高保磁力CoおよびCo-Ni 薄膜の新しい作製法	"
		15. 高温ガス炉近似He雰囲気中における耐熱合金の酸化	原子炉材料
		16. 高温低酸素雰囲気中でのMoの脆化挙動におよぼすCおよびB添加の影響	"
		17. インコネル617の不純ヘリウム中における脱炭および浸炭	"
		18. He注入した析出強化型Fe-Ni-Cr合金の時効挙動	"
		19. Ni基耐熱合金における表面生成物の水素透過	"
		20. 低サイクル疲労から見たモリブデンの延性ぜい性遷移挙動	"
		21. 超強力マルエージ鋼の水素ガス脆性	強力材料
		22. TM系合金中の $\gamma'$ 相の図形処理による定量	金属化学
		23. TM系合金中の $\gamma'$ 相の定量的抽出	"
		24. 標準試料を用いないNi基合金中のHf, Taなど重元素のけい光X線分析	"
		25. エアタイト窓を有するX線管による超軽元素のけい光X線分析	"
		26. ニッケル融解浴を用いるインパルス融解法によるジルコニウム、ジルコニウム合金及びチタン中の酸素の定量	"
		27. 直接黒鉛炉加熱原子吸光法による鉄鋼中のスズの定量	"
		28. 硫化スカンジウムの製法とその電気伝導度	製 錬
29. 硫化マグネシウムの製法とその電気伝導度	"		
30. B, N添加18-8ステンレス鋼の表面へのBNの析出	腐食防食		
31. Ni基合金の高温水中応力腐食割れに及ぼす材料因子の影響	"		
32. Ni基耐熱合金上のAlおよびCrの拡散浸透被覆層の耐食性	"		
日本鉄鋼協会	10.18~10.20	1. インコネル617合金の大気中における高温長時間クリープ破断特性	鉄鋼材料
		2. $\gamma'$ 析出強化型Ni基耐熱製造合金の有害相(合金設計によるニッケル基耐熱合金...5)	"
		3. マルテンサイト相を混在させた鋼の被削性について	"
		4. インコネル617の真空中クリープ破断特性	原子炉材料
		5. 100kgf/mm <sup>2</sup> 級高張力鋼の海中における疲れき裂伝播速度への応力比の影響	強力材料

学・協会名	発表期日	発 表 題 目	担当研究部		
日本鉄鋼協会	10.18～10.20	6. 18Ni(200)マレージング鋼の疲れき裂伝播における破壊機構図	強力材料		
		7. 280kgf/mm <sup>2</sup> 級マルエージ鋼の引張性質の歪速度依存性	"		
		8. 1.5～5%Ni 系高強度鋼の溶接高温割れ挙動	"		
		9. 還元過程における生成鉄層の焼結性について	製 錬		
		10. 連続製鋼法における粉体吹込みの効果について	工 業 化		
		11. G. P. レーザー発光分光分析における空間分解によるS/N比の向上について	"		
		12. 疲れき裂伝ばの下限界値 $\Delta K_{th}$ と金属学的組織の関連	疲 れ		
		13. 機械構造用 Mn 鋼の低サイクル疲れ特性	"		
		14. 鋼の疲れき裂伝ばにおける破壊機構	"		
		15. SCM435 鋼の高温高サイクル疲れ強さ	"		
		16. 炭素鋼及び Mo 鋼のクリープ破断強さの要因解析	ク リ ー プ		
		17. 炭素鋼及び Mo 鋼の10万～30万時間破断強さの推定値と安全係数	"		
		18. 308溶接金属のクリープおよびクリープ破断性質	"		
		19. TTP法によるステンレス鋼の破断データのあてはめと外挿の精度	"		
		20. SUS304 ステンレス鋼のクリープ破壊機構領域図	"		
		日本分析化学会 (応用スペクトロメトリー)	10.22～10.24	1. Fundamental Parameter 法による補正係数の計算とその応用	金 属 化 学
		日本非破壊検査協会	10.23～10.24	1. 超音波点集束探触子の弾塑性破壊靱性試験への適用	材 料 強 さ
				2. 斜角探触子の入射点に及ぼす音速異方性の影響に関する一数值実験	"
				3. 矩形辺接触形コイルを用いたうず電流法による電磁的方向性の検出	"
				4. 超音波点集束探触子の弾塑性破壊靱性試験への適用	"
腐食防食協会討論会	10.29～10.31	1. 304ステンレス鋼の高温水中応力腐食割れに及ぼす繰返し荷重及び環境条件の影響	腐 食 防 食		
		2. Ni基耐熱合金上のAlおよびCrの拡散浸透被覆層の構造と耐食性	"		
計測自動制御学会 シンポジウム	10.29～10.31	1. ポジティブフィードバック機構を用いたニューマチック位相制御整流装置	金 属 物 理		
日本材料学会疲労 シンポジウム	11.11～11.12	1. 各種アーク溶接継手の疲れき裂伝播特性	疲 れ		
日本結晶学会	11.13～11.15	1. 分数次反射間の相対強度を利用した表面超格子の構造解析法	腐 食 防 食		
日本自動制御協会	11.20～11.22	1. 走査透過電子顕微鏡像の画像解析	非鉄金属材料		

◆短 信◆

●海外出張

渡辺健彦 溶接研究部主任研究官

溶接部の水素による割れの金属学的研究のため、昭和55年9月1日から昭和56年8月31日までの予定でアメリカ合衆国レンスラー工業大学へ出張した。

四竈樹男 原子炉材料研究部研究員

核融合炉用低原子番号物質被覆材の表面放射線損傷特性研究のため、昭和55年9月3日から昭和56年9月2日までの予定で英国ハウエル原子力研究所へ出張した。

●人事異動 昭和55年10月1日付

昇 任 坂内富士男 (管理部企画課長) 科学技術庁原子力局核燃料課長  
昇 任 管理部企画課長 吉沢慎介 (科学技術庁原子力安全局原子炉規制課長補佐)  
併任解除 金属加工研究部長 中川龍一 (工業化研究部長)  
配 置 換 金属加工研究部長 中川龍一 (工業化研究部長)  
昇 任 工業化研究部長 吉松史朗 (工業化研究部第1研究室長)

通巻 第262号

編集兼発行人 吉 沢 慎 介  
印 刷 株式会社三 興 印 刷  
東京 都 新宿 区 信 濃 町 1 2  
電話 東京(03)359-3811(代表)

発 行 所 科学技術庁金属材料技術研究所

東京都目黒区中目黒2丁目3番12号  
電話 東京(03)719-2271(代表)  
郵便番号 153