

氏 名	Chen 陳	Tian 添	Fu 福
授与学位	工 学 博 士		
学位授与年月日	平成 2 年 3 月 28 日		
学位授与の根拠法規	学位規則第 5 条第 1 項		
研究科, 専攻の名称	東北大学大学院工学研究科 (博士課程) 材料物性学専攻		
学位論文題目	Ni 基耐熱合金における Cr の拡散に関する研究		
指導教官	東北大学教授 平野 賢一		
論文審査委員	東北大学教授 平野 賢一 東北大学教授 及川 洪 東北大学教授 渡辺 龍三		

論 文 内 容 要 旨

第 1 章 序 論

Ni 基耐熱合金は高温強度や耐酸化性に優れ、原子炉構造材料や各種化学プラントなどにおいて広く使用されているが、応力腐食割れおよび粒界腐食割れによる事故がしばしば報告されており、解決すべき緊急課題となっている。Ni 基耐熱合金の腐食割れの主要な原因は粒界における Cr 欠乏層の形成であるので、これを防止するための基礎的な研究の一環として、実用温度領域における Cr の拡散挙動を調べることが要求されている。本研究は最近開発された高周波スパッタ・マイクロショニング法を用い、放射性同位元素 ^{51}Cr によって従来不可能であった実用温度に近い低温度までの 3 種の Ni 基耐熱合金における体拡散および粒界拡散の係数を決定し、基礎的拡散データを確定すると共にそれらと合金組成、特に炭素濃度との関係を明らかにするために行ったものである。

第 2 章 本研究の理論的背景

従来の拡散理論を展望し、本研究の背景を論じたもので、Fick の法則による体拡散の解析法と Fisher, Whipple および Suzuoka の粒界拡散に関する解析法や、Borisov らならびに Guiraldenq らによって提唱された拡散係数と粒界エネルギーの関係についての理論的検討を行なっている。

第 3 章 実験方法

Ni 基耐熱合金の丸棒インゴット (10mm ϕ × 100mm) を精密切断によって 8 mm ϕ × 3 mm の円形試料

に切り出した。得られた試料の端面を機械および電解研磨によって鏡面に仕上げし、放射性同位元素 ^{51}Cr を試料端面に電気めっきした。それから、試料を 873K より 1073K までの温度範囲にわたって 300 秒ないし 33 日間拡散焼鈍を行った。Ni 基耐熱合金は酸素との親和力が大きいので、拡散焼鈍中の合金の酸化を防止するために、試料をスポンジ Ti と共に U 字型石英管に真空封入して拡散熱処理する方法を考案し、さらに同一試料から体拡散係数および粒界拡散係数を求めるため、2 段階スパッタ・セクションングによって、 ^{51}Cr トレーサの濃度分布を測定した。スパッタ・セクションング後、各セクションの γ 線強度の測定を Well 型 NaI (T1) シンチレーションカウンターおよびマルチチャンネル波高分析器によって行った。得られた濃度 - (距離の 2 乗) の浸透曲線の直線部分の勾配から体拡散係数を求め、また、濃度 - (距離の 5 分の 6 乗) の浸透曲線における直線部分から粒界拡散係数を求めた。

第 4 章 実験結果

3 種のインコネル系 Ni 基耐熱合金について、Cr の体拡散係数を 894K から 1424K までの温度範囲で測定し、また、粒界拡散係数を 894K から 1303K までの温度範囲で測定した。このように極めて低い温度領域での拡散係数の測定に成功したのは本研究が初めてである。これらの体拡散係数および粒界拡散係数のアレニウス・プロットの関係から Table 1 に示すような体拡散および粒界拡散の振動数項と活性化エネルギーおよび Fig. 1 に示すような粒界エネルギーを決定した。

Table 1 に示されたように、炭素含有量の増加と共に体拡散の活性化エネルギーの値がわずかに増大するが、粒界拡散の活性化エネルギーの値は顕著に増大する。Fig.1 にみえるように、各合金中の粒界エネルギーは温度の上昇に

Table 1 Diffusion Parameters for Volume and Grain Boundary diffusion of Cr in Inconel-600

	C mass %	Volume		GB	
		D_v^0 m^2/s	Q_v KJ/mol	$56 D_{gb}^0$ m^3/s	Q_{gb} KJ/mol
H	0.070	$(1.8 \pm 0.6) \times 10^{-2}$	340 ± 5.4	$(8.2 \pm 6.5) \times 10^{-8}$	335 ± 9.6
A	0.015	$(1.0 \pm 0.5) \times 10^{-3}$	300 ± 4.8	$(1.9 \pm 1.2) \times 10^{-9}$	277 ± 8.8
B	0.004	$(5.1 \pm 1.8) \times 10^{-4}$	286 ± 4.1	$(4.8 \pm 2.1) \times 10^{-12}$	203 ± 5.2

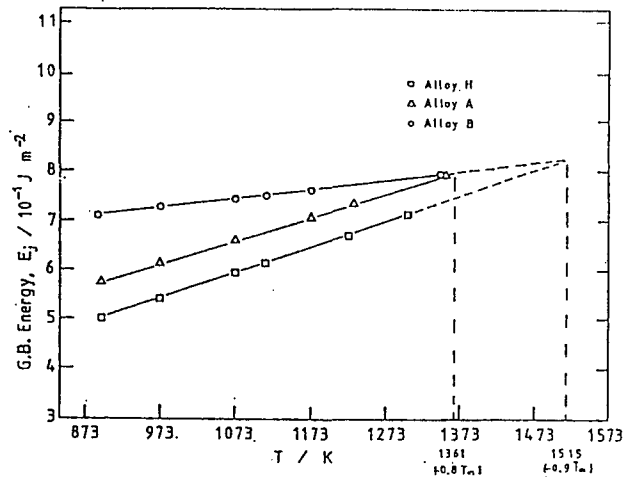


Fig. 1 Temperature Dependence of Grain Boundary Energy

つれて増大し、1361K 近傍で、合金Bの粒界エネルギー値と合金Aのそれが等しくなり、さらに、1515Kの温度では、合金Bと合金Hの粒界エネルギー値が等しくなる。

第5章 考 察

本研究で得られた実験結果および従来の研究による実験結果を考察し、また比較した結果を述べている。本研究で用いた3種の合金では、体拡散の振動数項および活性化エネルギーが炭素含有量の増加と共に増大するが、従来の研究では、体拡散の振動数項および活性化エネルギーが炭素含有量に依存しないこと、また、本研究の合金での粒界拡散

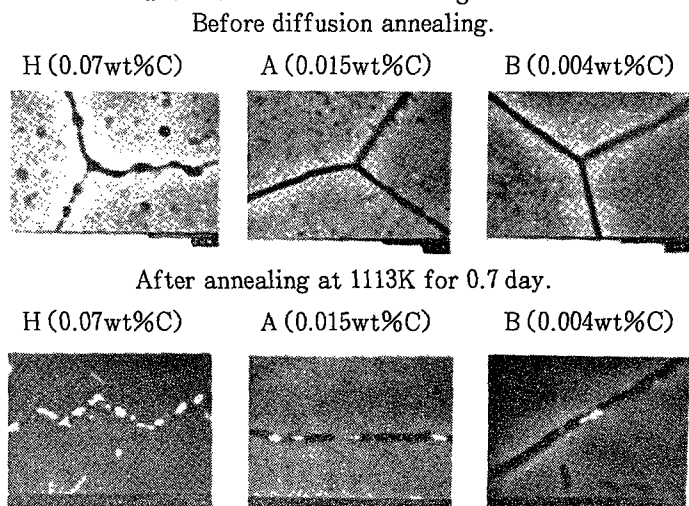
の振動数項および活性化エネルギーは、従来の研究の合金でのそれらよりも炭素含有量に対する依存性が強いことを粒内および粒界に析出する炭化物の寄与を考慮して論じている。(Fig.2)

第6章 結 論

本研究で得られた成果を要約し、本研究の意義を明らかにした。

以上要するに本論文は、放射性同位元素⁵¹Crを用いてインコネル系Ni基耐熱合金中の体拡散係数および粒界拡散係数を決定して、拡散の基礎データを提供すると共に、これら合金中のCrの挙動を明らかにすることによって、粒界腐食割れにおよぼす組成や熱処理の影響など実用にかかわる問題を解決するための有用な指針を与えたものである。

Fig. 2 The microstructures of the specimens before and after diffusion annealing.



審 査 結 果 の 要 旨

Ni 基耐熱合金の腐食割れの主要な原因は粒界における Cr 欠乏層の形成である。これを防止するための基礎的な研究の一環として、実用温度領域における Cr の拡散挙動を調べることが要求されている。本研究は放射性同位元素 ^{51}Cr を用いて 3 種のインコネル系 Ni 基耐熱合金における体拡散係数ならびに粒界拡散係数を決定し、基礎的拡散データを確定すると共にそれらと合金組成、特に炭素濃度との関係を明らかにするために行ったものである。本論文はその成果をまとめたもので、全編 6 章よりなる。

第 1 章は緒論であり、本研究し背景と目的ならびに意義を述べている。

第 2 章は本研究の理論的背景を論じたものであり、体拡散および粒界拡散の解析法や拡散係数と粒界エネルギーの間の関係についての理論的検討を行なっている。

第 3 章は実験方法を述べたものである。Ni 基耐熱合金は酸素との親和力が大きいので、拡散焼鈍中の合金の酸化を防止するために、試料をスポンジ Ti と共に U 字型石英管に真空封入して拡散熱処理をする方法を考案し、さらに同一試料から体拡散係数および粒界拡散係数を求めるため、2 段階スパッタ・セクションングによって、 ^{51}Cr トレーサの濃度分布を測定した。

第 4 章は実験結果を述べたものである。3 種のインコネル系 Ni 基耐熱合金について、Cr の体拡散係数を 894K から 1424K までの温度範囲で測定し、また、粒界拡散係数を 894K から 1303K までの温度範囲で測定した。このように極めて低い温度領域での拡散係数を測定したのは本研究が初めてである。これらの結果から体拡散および粒界拡散の振動数項、活性化エネルギーおよび粒界エネルギーを決定した。

第 5 章は本研究で得られた実験結果を詳しく考察した結果を述べたものである。インコネル系 Ni 基耐熱合金の体拡散および粒界拡散の活性化エネルギーが共に炭素含有量の増加と共に増大するのに対して、粒界エネルギーが炭素含有量の増加によって減少すること、などの新しい知見を粒内および粒界に析出する炭化物の影響を考慮して論じている。

第 6 章は結論である。

以上要するに本論文は、放射性同位元素 ^{51}Cr を用いて Ni 基耐熱合金中の体拡散および粒界拡散係数を決定して拡散の基礎データを提供すると共に、これらの合金中の Cr の挙動を明らかにすることによって、腐食割れにおよぼす組成や熱処理の影響など実用に関わる問題を解決するための有用な指針を与えたものであり、材料物性学の発展に寄与するところ少なくない。

よって、本論文は工学博士の学位論文として合格と認める。