

やま うら しん いち

氏 名 山 浦 真 一

授 与 学 位 博士 (工学)

学位授与年月日 平成11年3月25日

学位授与の根拠法規 学位規則第4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) 精密工学専攻

学 位 論 文 題 目 Ni基合金の粒界酸化と粒界工学的手法にもとづく酸化脆性制御

指 導 教 官 東北大学教授 渡邊 忠雄

論 文 審 査 委 員 主査 東北大学教授 渡邊 忠雄 東北大学教授 庄子 哲雄
東北大学教授 江刺 正喜 東北大学助教授 連川 貞弘

論 文 内 容 要 旨

第1章 緒論

高温で優れた機械的特性を持つ高温材料の開発は、高性能の航空機エンジン、化学プラント、核融合炉などの開発に不可欠である。高温材料構造物はしばしば腐食性ガスの厳しい環境に曝されるため、酸化・硫化をはじめとする材料の腐食が応力下で起こり、材料の機械的特性を劣化させ、時には重大な事故を起こし、実用上の大きな問題となっている。一般に高温材料は多結晶材料であり、結晶粒界は材料の諸特性に大きな影響を与える最も重要な材料組織の要素と言える。特に高温酸化においては結晶粒界で優先的に内部酸化が生じ、それが高温酸化脆性の原因となって材料の寿命を著しく短くすることが知られている。

材料の高温酸化現象およびこれに起因する機械特性劣化の問題は、材料研究の重要な課題としてこれまで多くの研究がなされており、その酸化形態との関連で粒界酸化はしばしば注目されてきている。最近、いくつかの文献から粒界酸化の度合いが粒界によって異なることが報告されているが、これまでは粒界の性質・挙動がどの粒界においても同様と見なされるなどの過度の単純化が行われ、個々の粒界の酸化挙動についての系統的な調査・研究はほとんど見られない。個々の粒界の酸化特性に違いが存在するのであれば、微細組織制御によって耐酸化性の強い粒界を材料中に多く導入することによって材料全体としての耐酸化性を向上させることが可能であると期待される。さらに、得られた知見を多層膜材料や複合材料における異相界面の耐酸化性の向上のために適用すれば、内部酸化の積極的導入による合金強化や傾斜機能材料への応用などの道が拓けてくると思われる。粒界酸化に対する粒界性格・構造の影響を考慮した研究例は未だ見あらず、粒界性格・構造を考慮した高温材料における粒界酸化現象の原因、機構の解明は学問的に新たな知見を加えるだけでなく、工業的にも今後の先端材料開発において重要な社会的意義を持つものと考えられる。

最近の高温先端材料開発において、結晶粒界のような界面の設計・制御が新たな方法として注目されてきており、従って、本研究は高温酸化研究に粒界工学的手法を応用した全く新しいアプローチである。

本研究は多結晶材料の高温酸化に必然的に関係している粒界に注目し、高温材料の酸化脆性に深く係わる粒界酸化現象の原因・機構に関する基礎的知見を得、さらに粒界工学的手法により新しく導入された微細組織因子の「粒界性格分布」と「粒界連結性」の制御にもとづき、高温材料の耐酸化性向上・酸化脆化制御の基本原理を確立することを目的に行われた。

第2章 実験方法および結晶粒界のキャラクタリゼーション

結晶粒界のキャラクタリゼーションとしては、多結晶試料中の各結晶粒の方位をチャンネルングパターンECPあるいはEBSPから決定し、粒界を挟む2つの結晶粒の相対方位関係（性格）から、いわゆる低角度粒界、対応粒界、ランダム粒界を分類した。本研究ではECPを用いてより高精度なキャラクタリゼーションを行うため、従来のSEM-ECP法に改良を加え、本章で粒界相対方位関係の計算法を詳述した。

また、本研究では高温材料として最も広く使われているニッケル基合金に注目し、Ni-40at%Fe合金を真空熔解鑄造法を用いて作製、実験に用いた。本章に本研究で使用した供試材の詳細と各章の実験方法をまとめて記載した。

第3章 粒界酸化の粒界性格依存性

Ni-40at%Fe合金試験片を1000°C, 5時間, 1気圧純酸素雰囲気中あるいは希薄酸素雰囲気中(Ar+O₂(25.9ppm))にて酸化熱処理し、各粒界の酸化の程度と粒界性格との関連を調べ、以下の結果を得た。
(1)粒界酸化には粒界の性格・構造に対する依存性が見られ、対応粒界はランダム粒界よりも酸化し難い傾向が見られた。

(2)純酸素雰囲気中の酸化では、個々の粒界の酸化挙動は粒界の性格(相対方位関係)によって整理できることが分かった。さらに希薄酸素雰囲気中で酸化すると粒界酸化の粒界性格依存性がより顕著に見られ、粒界酸化に対する粒界性格・構造の影響の度合いが酸化雰囲気に依存することが明らかにされた。

(3)粒界酸化の粒界性格依存性の観察結果は、D.A.Smithによって計算された対応粒界の粒界エネルギーの Σ 値依存性と良く一致し、面心立方金属の構造的特徴により、特に粒界エネルギーの低い特殊対応粒界 $\Sigma 3, \Sigma 11, \Sigma 19, \Sigma 27$ では高い耐酸化性を示した。また、面一致粒界のような対応粒界以外の特殊粒界も強い酸化耐性を持ち得ることが分かった。

本研究では、粒界酸化が粒界性格・構造に対して強い依存性を持ち、粒界エネルギーの低い特殊粒界が高い耐酸化性を有することを世界で初めて明らかにした。

第4章 粒界酸化の粒界面方位依存性

Ni-40at%Fe合金粗大粒試験片を1000°C, 5時間, 希薄酸素雰囲気中(Ar+O₂(25.9ppm))で酸化熱処理し、粒界性格の決定と同時にセクションング法によって粒界面方位を決定し、各粒界の酸化の程度と粒界

面方位を結び付け、以下の結果を得た。

- (1) 相対方位関係が一定の場合、ねじれ成分の大きい粒界と傾角成分の大きい粒界では、傾角成分の大きい粒界の方が酸化され易い傾向があった。これは、傾角粒界を構成する刃状転位の転位芯による粒界拡散が粒界酸化の一端を担っているためと考えられる。
- (2) 相対方位関係が一定の場合、粒界面間隔が大きい粒界面の方が酸化され易い傾向が見られた。これは粒界面間隔の値が大きい方が酸素の格子間拡散に有利に働くからであると考えられる。
- (3) 新しい幾何学パラメーターを導入し、値の大小によって一本の粒界に沿った局所的な粒界酸化のし易さの度合いを定性的に整理することが出来た。

第5章 粒界工学的手法による酸化脆性制御

比較的容易に粒界微細組織を変え得ると予想される急冷凝固法を用いて Ni-40at%Fe 合金薄帯を作製し、凝固条件と熱処理条件による粒界微細組織の変化を調べた。得られた知見をもとに粒界性格分布や粒界密度などの粒界微細組織を制御する、いわゆる粒界工学的手法にもとづく酸化脆性制御の方法を試み、以下の結果を得た。

- (1) 急冷凝固法による Ni-40at%Fe の急冷凝固薄帯の作製において、凝固条件と熱処理条件によって粒界微細組織が変化し、特に、凝固速度(ロール回転数)を遅くすると材料中の粒界密度が減少(平均粒径が増大)し、作製後の熱処理によって対応粒界($\Sigma 1 + \Sigma 3$)の出現頻度が上昇することが見出された。
- (2) 粒界酸化脆性には粒界性格分布と粒界密度に対する依存性が見られ、粒界酸化の進行には粒界の連結性が関連していることが明らかにされた。粒界酸化に粒界性格に対する依存性が存在することから、耐酸化性の高い粒界の存在頻度を高め粒界密度と粒界幾何学配置を制御することにより粒界酸化脆性を抑制できることが実験的に確かめられた。
- (3) 粒界工学的手法による粒界酸化脆性の制御には、粒界性格分布と粒界密度の最適値が存在し、多結晶材料の高温酸化脆性制御に少なくとも粒界性格分布と粒界密度の最適設計が不可欠であることが明らかにされ、Ni-40at%Fe 合金において実証された。

第6章 結論

本論文は、粒界酸化と個々の粒界の性格・構造との関連に着目し、酸化し易い粒界と酸化し難い粒界が存在すること、特に粒界エネルギーの低い対応粒界が高い耐酸化性を示すことを初めて明らかにした。さらに、耐酸化性の高い低エネルギー対応粒界の頻度および密度、連結性を制御することにより粒界酸化に起因する多結晶材料の酸化脆性を制御することが可能であることを実験的に示し、粒界工学的手法による高温酸化脆性制御の基本原理を確立した。

審査結果の要旨

高温において優れた機械的特性をもつ高温材料の開発は、高性能の航空機エンジン、化学プラント、核融合炉などの開発に不可欠である。高温機械構造物は、しばしば酸化環境に曝されるため酸化が応力下で起こり、機械構造物を構成する材料の機械的特性を劣化させ、時には重大な事故を引き起こし実用上大きな問題となっており解決が強く望まれてきた。一般に高温材料は多結晶体であり、高温では内部酸化が粒界で優先的に起こり、粒界酸化に起因した高温酸化脆性のために材料の寿命が著しく短くなる。したがって優れた機械的特性と耐酸化特性もった高温材料を開発するためには、粒界酸化及び酸化脆性の制御に関する基礎的知見が必要とされるが、この種の研究はあまりなされてきていない。

本論文は、一般に粒界現象が粒界の性格に強く依存することに着目し、粒界酸化に対する粒界性格の影響を調べ、さらに粒界工学的手法すなわち粒界性格分布および粒界密度の制御により、高温材料の粒界酸化および酸化脆性を制御する基礎的原理を確立することを目的として行われ、全編6章よりなる。

第1章は緒論である。

第2章では、多結晶材料中に存在する個々の粒界の性格を決定する方法、粒界酸化及び酸化脆化制御実験に用いた試料の作製方法、急冷凝固および焼鈍による粒界制御の方法について述べている。

第3章では、粒界酸化の粒界性格依存性を、Ni-40at%Fe合金を用いて1000℃、1気圧純酸素雰囲気中あるいは希薄酸素雰囲気中 ($\text{Ar}+\text{O}_2(25.9\text{ppm})$) 5時間の高温酸化処理後に、個々の粒界に対して粒界酸化の度合いと粒界性格との関連を調べた結果、粒界酸化が粒界の性格に強く依存し、特殊対応粒界が一般ランダム粒界にくらべ酸化し難いこと、粒界酸化の度合いが粒界エネルギーと密接に関連していること、希薄酸素雰囲気中粒界性格依存性がより顕著になることを初めてあきらかにし、粒界酸化制御の手懸りとなる重要な知見を得た。

第4章では、粒界酸化に対する粒界面方位の影響を調べ、傾角成分の大きな粒界で酸化され易い傾向のあることを明らかにした。

第5章では、特殊低エネルギー粒界の対応粒界がとくに酸化し難いことから、急冷凝固法で作製されたNi-40at%Fe合金薄帯を焼鈍し、粒界性格分布および粒界密度が凝固および焼鈍条件によってどのように変化するかをSEM-EBSP法を用いて調べ、凝固速度、熱処理条件を適切に選ぶことにより、低エネルギー対応粒界の存在頻度、粒界密度などの粒界微細組織の制御が可能であることを明らかにした。さらに粒界酸化脆性が粒界性格分布と粒界密度に依存することから、粒界工学的手法により耐酸化性の高い低エネルギー対応粒界の存在頻度を高め粒界密度と粒界幾何学配置を制御することにより、粒界酸化脆性を制御できることを初めて実証し、高温材料の耐酸化脆性の向上の新たな方策を提案した。

第6章は結論である。

以上要するに本論文は、粒界工学的手法により耐酸化性の大きな低エネルギー対応粒界を高頻度で材料中に導入し粒界密度と粒界連結性を制御することによって、高温材料の粒界酸化および酸化脆性を制御しうることを実証し、耐酸化脆性に優れた高温材料の開発の基本的原理を確立したもので、機械工学とくに機械材料設計学、粒界制御工学の発展に寄与するところが少なくない。

よって、本論文は博士（工学）の学位論文として合格と認める。