

氏名	たか さわ こう いち 高 澤 孝 一
授与学位	博士(工学)
学位授与年月日	平成17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)材料物性学専攻
学位論文題目	高純度 Cr-Fe および Cr-Fe-W 合金における体拡散ならびに 粒界拡散に関する研究
指導教員	東北大学教授 小池 淳一
論文審査委員	主査 東北大学教授 小池 淳一 東北大学教授 丸山 公一 東北大学教授 粉川 博之 岩手大学教授 飯島 嘉明

論文内容要旨

第1章 序論

地球規模の環境問題の一つとなっている地球温暖化に対処するため、近年、世界各国は CO₂ 排出量の削減策に取り組んでいる。現在、日本国内における CO₂ 総排出量のうち、約 30% がエネルギー変換によるものであり、その中で火力発電が 98% を排出している。これを削減するためには、発電効率を向上させることが重要である。そのためには、ボイラなどの部材はより高温・高圧の蒸気に耐えうることが要求される。したがって、発電関連の CO₂ 排出量の削減にはより高性能の耐熱材料が必要である。

現在、発電プラント用耐熱材料として様々なステンレス鋼が用いられている。中でも Cr-Fe 合金(フェライト系ステンレス鋼)は Cr-Fe-Ni 合金より熱応力が発生しにくく、かつ廉価であることなどから注目されており、優れた高温強度や加工性を持つ Cr-Fe 合金の開発が現在進められている。

Cr-Fe 合金の高温強度を高めるには高 Cr 化が有効であるが、同時に σ 脆化による加工性の低下が生じる。そのため、現在用いられている Cr-Fe 合金の Cr 含有量は約 30mass% が上限とされている。近年、安彦らは超高純度化した Fe および Cr を合金化することによって、Cr 量が 50mass% を超える高純度 Cr-Fe 合金の作製に成功した。この合金は高純度化によって σ 相の形成が極端に抑制されており、高 Cr 含有量にもかかわらず加工性に優れ、かつ耐高温酸化性、高温強度にも優れている。また同合金に W を添加することにより高温強度がさらに増大することも明らかにされている。そのため高純度 Cr-Fe および Cr-Fe-W 合金は新しい耐熱材料として期待されている。

ところで耐熱材料で問題となるクリープ変形には合金中の体拡散および粒界拡散が深く関連しており、その機構解明ならびに耐クリープ特性向上には拡散に関する知見が必須である。しかし、従来の Cr-Fe 合金における拡散研究は低 Cr 合金にて行われたものが多い。また、特に高 Cr 合金については σ 相の形成による脆化を懸念して高温域でしか実験が行われていない。粒界拡散については研究例が極めて少なく、しかも実験温度および組成範囲がともに狭いため、拡散性はほとんどわかっていない。

本研究は、高純度 Cr-Fe 合金および Cr-Fe-W 合金を耐熱材料として利用するにあたり体拡散や粒界拡散に関する知見は不可欠であるという見地にに基づき、従来の Cr-Fe 合金における拡散研究よりも広い温度・高 Cr 組成範囲、ならびに高精度の実験手法を採用することによって Cr-Fe (-W) 合金の原子拡散性の詳細を明らかにする。さらには、本研究結果を以って同合金の実用化に貢献し、将来的により高性能な耐熱材料の設計、開発、あるいは使用に際した寿命予測などに対する指針を与えることを目的とする。

第2章 実験方法

本研究で用いた高純度 Cr-Fe 合金および高純度 Cr-Fe-W 合金は、東北大学金属材料研究所の安彦兼次教授の研究グループおよびその協力企業により作製された。本研究では、素材となる高純度の電解鉄（純度 99.995%）、クロム（99.98%）およびタングステン（99.999%）を水冷銅るつぼを備えた超高真空高周波溶解炉にて高純度アルゴン雰囲気下で溶解、もしくは CaO るつぼを用いた真空溶解炉で溶解し、高純度 35mass%Cr-Fe、50mass%Cr-Fe、60mass%Cr-Fe、35mass%Cr-Fe-5mass%W、50mass%Cr-Fe-8mass%W の各組成の合金を作製した。以降 mass%表記を省略し、35Cr-Fe 合金などと表記する。各組成の試料棒に適切な熱処理を施し結晶粒を粗大化させた後、試料表面を研磨して鏡面とし拡散実験用試料とした。

拡散実験法としては放射性同位元素である ^{51}Cr と ^{59}Fe を用いた放射性トレーサー法を採用した。放射性同位元素を拡散試料表面に電気めっきした後、カンタル捲線管状電気炉および超高真空熱処理装置にて拡散熱処理を行った。拡散熱処理後、拡散条件に適切なセクションング法を用いてシリアルセクションングを行った。シリアルセクションングによって得られた各セクションにおける ^{51}Cr および ^{59}Fe の γ 線強度を計測し、各セクションにおける γ 線強度を縦軸にとり、スパッタ距離を横軸にとって拡散浸透プロファイルを作成した。作成した拡散浸透プロファイルより、体拡散には Fick の第 2 法則の解を適用して各拡散係数を得た。また type-B の条件下の粒界拡散には鈴岡の解を、type-C の条件下の粒界拡散には Fick の第 2 法則の解を適用して各拡散係数を得た。特に、本研究では Cr-Fe ならびに Cr-Fe-W 合金の粒界拡散研究において初めて type-C の条件下での粒界拡散実験を行なって粒界拡散係数を直接得ており、画期的な実験方法を採用した。

第3章 高純度 Cr-Fe 合金における体拡散

高純度 35Cr-Fe、50Cr-Fe および 60Cr-Fe 合金における Cr と Fe の体拡散係数 D_{Cr} および D_{Fe} は、その比が 2 倍よりも小さく、拡散係数の差は小さい。 D_{Cr} および D_{Fe} は Cr 量の増大とともに減少する。また各合金の D_{Cr} および D_{Fe} のアレニウスプロットは 1000~1100K を境に折れ曲がり認められたので、高温側と低温側のそれぞれの直線領域で体拡散の活性化エネルギーと前指数項を求めた。Cr と Fe の体拡散の活性化エネルギー Q_{Cr} および Q_{Fe} は、ともに合金の Cr 量が増大するのに伴って増大する。

アレニウスプロットの湾曲は低温における相分離の影響に起因している可能性があるため、電子顕微

鏡や X 線回折で調べたが検出できなかった。しかし微量の相分離によって体拡散係数が促進されているものと思われる。

第 4 章 高純度 Cr-Fe-W 合金における体拡散

高純度 35Cr-Fe-5W および 50Cr-Fe-8W 合金における D_{Cr} と D_{Fe} は、両合金ともに D_{Fe}/D_{Cr} の値が 1.3 程度であり、W 添加によっても Cr と Fe の拡散性の差は小さい。35Cr-Fe-5W 合金における D_{Cr} および D_{Fe} の値は、873K 以上では 35Cr-Fe 合金のそれらよりも低い。また 50Cr-Fe-8W 合金における D_{Cr} および D_{Fe} の値は、1023K 以上で 50Cr-Fe 合金のそれらよりも低い。これは W 添加は Cr-Fe 合金中の Cr と Fe の体拡散を遅延させることに有効であることを示している。各合金における体拡散係数のアレニウスプロットの折れ曲がり W 添加によってさらに明瞭に認められ、高温側と低温側のそれぞれの直線領域で体拡散の活性化エネルギーと前指数項を算出した。

高温域における 35Cr-Fe-5W 合金の Q_{Cr} および Q_{Fe} の値は 35Cr-Fe 合金のそれらに比べて 40~60kJmol⁻¹ 大きい。すなわち W を添加することによって体拡散の活性化エネルギーの増大がみられる。しかしながら 50Cr-Fe-8W 合金では 50Cr-Fe 合金と比較して体拡散の活性化エネルギーに変化は認められなかった。

第 5 章 高純度 Cr-Fe 合金における粒界拡散

高純度 35Cr-Fe、50Cr-Fe および 60Cr-Fe 合金における Cr と Fe の粒界拡散係数 D_{gbCr} および D_{gbFe} は、体拡散係数と同様に合金の Cr 量が増大するに伴い減少する傾向がみられる。 D_{gbCr} および D_{gbFe} の値は、過去の高純度 50Cr-Fe 合金の粒界拡散研究による値よりも著しく大きい。これは過去の研究よりも表面から深い拡散浸透を調べることによって、拡散の最も速いランダム粒界の粒界拡散を測定したことによるものである。

さらに、粒界拡散の活性化エネルギーは各合金ともに体拡散の活性化エネルギーの 0.3 倍から 0.5 倍弱であった。粒界拡散の活性化エネルギーは従来の研究における値より著しく小さい。これは金属中の粒界拡散の活性化エネルギーは体拡散のその半分程度であるという従来の知見を覆す新知見である。本研究で得られた粒界拡散の活性化エネルギーは、 Q_{gbCr} および Q_{gbFe} ともに Cr 量が増大するに伴って増大する傾向が見られる。

第 6 章 高純度 Cr-Fe-W 合金における粒界拡散

高純度 35Cr-Fe-5W 合金における Cr と Fe の粒界拡散係数は 35Cr-Fe 合金のものよりも小さくなり、W を添加することによって 35Cr-Fe 合金の粒界拡散が遅くなることが示された。一方、50Cr-Fe-8W 合金における Cr と Fe の粒界拡散係数は 50Cr-Fe 合金とほぼ同じであり、W を添加しても粒界拡散の大きさに影響は見られない。Cr-Fe 合金の粒界拡散実験と同様に、表面から深い領域における拡散浸透を調べ、拡散の最も速いランダム粒界の粒界拡散を測定した。

粒界拡散の活性化エネルギーは各合金、および各拡散成分ともに体拡散係数の 0.3~0.5 倍であった。

また W 添加によって粒界拡散の活性化エネルギーは増大するが、W1at.%当たりの増分は 35Cr-Fe 合金において 3.3~4.6 kJmol⁻¹であるのに対し、50Cr-Fe 合金では 0.6~1.4 kJmol⁻¹と見積られた。W 添加による活性化エネルギーの増加は合金組成によって異なり、最適な W 添加量が存在するものと思われる。

第7章 結論

本研究の最大の特徴は、高純度の Cr-Fe 合金および W を添加した Cr-Fe-W 合金を用いて、従来の研究を凌ぐ極めて信頼性の高い拡散データを得たことにある。これは金属の高純度化研究の著しい進展により、従来作製が困難であった高 Cr 量の Cr-Fe 合金および Cr-Fe-W 合金を作製することが可能になったことと、拡散実験として現時点で最高精度の実験方法を採用したことによる。

体拡散では、10⁻²²m²s⁻¹から 10⁻¹¹m²s⁻¹に及ぶ広範囲の体拡散係数を決定した。体拡散係数のアレニウスプロットには折れ曲がり認められた。これは従来までの Cr-Fe 合金の体拡散研究からは明らかにされていなかったことであり、従来の拡散データを低温まで外挿して用いることは危険であること示唆している。さらに W を添加することによって体拡散係数のアレニウスプロットの折れ曲がり明瞭になることを見出した。

一方、粒界拡散においては type-C 条件下の粒界拡散実験を行い、Cr-Fe 合金および Cr-Fe-W 合金における粒界拡散係数を直接算出したことは特筆すべき点である。本研究では同合金におけるランダム粒界の粒界拡散係数を初めて実測した。従来、粒界拡散係数と考えられていたデータは拡散の遅い小傾角粒界の粒界拡散によるものであり、ランダム粒界における粒界拡散係数は小傾角粒界よりも最大で約 5 桁も大きいことが示された。それゆえ、これらの合金を耐熱材料として利用する際には小傾角粒界よりもランダム粒界における拡散に十分配慮する必要があることが示された。

論文審査結果の要旨

高純度 Cr-Fe および Cr-Fe-W 合金は従来の Cr-Fe 合金に比較して高温強度等に優れることから耐熱材料として期待されている合金であり、同合金の高温物性を理解する上で拡散に関する知見は不可欠である。本論文は、高純度 Cr-Fe および Cr-Fe-W 合金における Cr と Fe の体拡散ならびに粒界拡散に関する実験を行い、拡散挙動を議論したものである。本論文は全 7 章で構成される。

第 1 章では Cr-Fe 合金における従来の拡散研究等を集録、整理し、本研究の研究目的を述べている。

第 2 章では実験方法および実験データの解析方法を述べている。高純度試料と高精度の拡散実験法を採用し、得られた拡散データが従来研究よりも高い信頼性を有することを示している。

第 3 章では高純度 Cr-Fe 合金における体拡散挙動を議論している。体拡散係数の温度、組成依存性、ならびに体拡散の活性化エネルギーの組成依存性を明らかにした。また Cr-Fe 合金の体拡散係数の温度依存性は広い温度範囲にわたって湾曲することを見出し、Cr-Fe 合金の体拡散挙動に関する新しい知見を得た。

第 4 章では高純度 Cr-Fe-W 合金の体拡散挙動を議論し、Cr-Fe 合金の体拡散挙動に関する W 添加の影響をまとめている。Cr-Fe-W 合金でも体拡散係数の温度依存性が湾曲し、特に Cr-Fe 合金における結果よりも大きく湾曲することを見出した。この結果は拡散研究の見地から W 添加による合金設計に指針を与えるものである。

第 5 章は高純度 Cr-Fe 合金における粒界拡散挙動を議論している。Cr-Fe 合金のランダム粒界における粒界拡散挙動が初めて明らかにした。従来の粒界拡散研究に比べ大きい粒界拡散係数と小さい粒界拡散の活性化エネルギーが得られ、合金設計における粒界拡散の寄与を考慮する際にはランダム粒界の粒界拡散挙動を勘案すべきことを示している。

第 6 章は高純度 Cr-Fe-W 合金の粒界拡散挙動を議論している。Cr-Fe-W 合金における粒界拡散の活性化エネルギーは Cr-Fe 合金のそれより大きくなるなど、粒界拡散挙動に対する W 添加の影響を明らかにしている。

第 7 章は結論である。

以上要するに、本論文は高純度 Cr-Fe および Cr-Fe-W 合金について、従来研究よりも信頼性の高い体拡散および粒界拡散データを提供し、同合金の設計、使用に対して拡散研究の見地から指針を提案した点で工学的に評価されるものである。また体拡散係数の温度依存性の湾曲といった新知見を明らかにした点で材料物性学への学術的貢献は大きい。

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。