

報告番号 ※<sup>乙</sup> 伊 第 3454 号

## 主論文の要旨

題名 Cr-NiおよびFe-Cr-Ni系合金の  
組織と相安定性に関する研究

氏名 江崎尚和

# 主論文の要旨

4-1

報告番号	※ <sup>△</sup> 第 号	氏名	江崎 尚和
<p>Fe-Cr-Ni系合金は、各種ステンレス鋼および耐熱鋼の基礎となる実用上重要な合金系である。しかし、本系状態図や相変態に関しては不明な点が多く、さらに実用上重要な諸特性を支配する相安定性についても経験的な知見しかない状態であった。そこで、本研究はそれら諸問題につき、実験および理論の両面から解明することを企図して行ったものである。</p>			
<p>まず、序論においてFe-Cr-Ni構成2元系および3元系に関する従来の研究について整理し、問題点を明らかにするとともに、本研究の目的および本論文の概説を行った。</p>			
<p>Fe-Cr-Ni系の組織および状態図に関しては、実用上問題となる極く狭い組成および温度範囲については実験データもかなり蓄積されているものの、それ以外の構成2元系においては多くの不明な点が残されている。例えば、Fe-Cr系における748K(475℃)脆性もそのひとつである。また、Cr-Ni系においては、σ相をはじめ各種高温相の存在を提唱するいくつかの報告があり、これらはいずれも未解明のまま残されている。さらに、Fe-Cr-Ni系実用合金組成範囲についても、σ相脆化など、オーステナイト相の相安定性に起因する問題が残されており、合金設計上も重要な問題となっていることを指摘した。本論文はFe-Cr-Ni系合金で、このように未解明のまま残されている諸問題を3種に分類して、実験および理論的検討を行い、それらの結果を第1、第2および第3編としてまとめたものである。</p>			
<p>第1編では、Cr-Ni2元系合金の組織およびその状態図について検討を加えた。本系の状態図に関しては、現在、Crの固溶体αとNiの固溶体γの単純共晶型であるとされているが、Crの同素体(δ:A15、β:fcc、δ:hcpなど)および約30wt%Niの高Cr合金でσ(tetragonal)相などが存在するという報告もあり、状態図としては十分確立していない。また、高Cr合金を高温より急冷した場合、ピッカース硬度が1000以上となり、異常な硬化を示すが、その原因等についてもよくわかっていない。ここでは、これら2つの課題について、組織学的検討とともに各種熱物性測定などを行い、以下に要約する結果を得た。</p>			
<p>Cr-30at%Ni合金を1573Kより水冷した場合、その組織は顕微鏡観察では単相組織が認められるだけで、異常硬化の原因と結びつくような組織的要因は認められない。このような組織について透過型電顕観察を行った結果、bcc構造の母相中に微細に分散する析出物の存在を認めた。さらに電子線回折よりそれらがhexagonal</p>			

報告番号	※ <del>第</del> 号	氏名	江崎 尚和
<p>構造の<math>\omega</math>相とh c p相の複相組織よりなることを明らかにした。<math>\omega</math>相については、これまで多くのTiおよびZr合金などでその存在が報告されており、その生成には硬さの上昇がともなうことがよく知られている。すなわち、急冷したCr-Ni合金においてもTiおよびZr合金と同様、これら非平衡相の存在が異常硬化の原因になっていることを明らかにした。このような本系合金の急冷組織の解明は、異常硬化の組織的要因の解明以外にも重要な意味をもつ。特に<math>\omega</math>相については、マルテンサイト変態と並び称されるオメガ変態を新しい合金系で発見したものであり、オメガ変態を理解する上でその学問的意義は大きい。本研究の結果を踏まえて、bcc合金においてオメガ変態を起こす合金系の基本条件を検討し、“size因子”および“electronic因子”の2つがその変態を起こさせるのに重要な因子となることを解明し、Appendix I にその詳細を示した。</p>			
<p>さらに非平衡相の生成について、その生成条件および生成組成範囲等を検討した。その結果、<math>\omega</math>およびh c p相のいずれもCr-24~34at%Niの範囲に現れ、両相は必ず母相中に共存した状態で生成することを示した。この理由として、両相の生成機構上の類似性が原因しているものと推定した。さらに<math>\omega</math>相については、水冷時に生成しない場合でもその後の低温時効(623K)により生成することを明らかにした。また、これら非平衡相は、急冷時の冷却速度が遅い油冷あるいは空冷のような場合、大きく成長し、Widmanstätten 状の組織となることなどを示した。</p>			
<p>このような非平衡相の生成に起因する金属組織学的知見より、本系で提唱されている各種状態図の多くが、それぞれの研究者の急冷組織の解釈の誤りに起因するものであることを指摘した。一方、急冷組織中にはその存在は確認されなかったものの、湯川らの<math>\sigma</math>相の存在を示す高温X線回折データは打ち消し難いものがある。本研究においても、各種熱物性測定で高温に何らかの変化点を認めるなど、その有無を含めた詳細についてはさらに今後の検討が必要であることを示した。</p>			
<p>第2編では、前編で得られた結果に基づき、Fe-Cr-Ni 3元系の組織および状態図に注目した。Cr-Ni 2元系で認められた異常硬化の原因となる<math>\omega</math>相およびh c p相は当然Cr-Ni側からFe側へとその生成範囲を広げていると予想される。また、Cr-Ni側で提唱されている<math>\sigma</math>相がもし存在するとすれば、Fe-Cr側に生成する<math>\sigma</math>相との間で連続固溶体を形成する可能性も考えられる。そこで本編では、上記の2点に注目し、広い組成範囲にわたるFe-Cr-Ni合金について各温度が</p>			

報告番号	※ <sup>乙</sup> 第 号	氏名	江崎 尚和
<p>ら急冷した後の硬度測定ならびに組織学的検討を行い、以下に要約する結果を得た。</p> <p>Fe-Cr-Ni 3元合金を1523Kより水冷した場合、Cr-Ni 2元系に起因して生ずるHv900以上の硬化領域が、Cr-Ni側から10%Feを添加した付近まで広がることを等硬度線図上で示した。電子線回折より、この領域の水冷組織中に<math>\omega</math>およびhcp相が生成していることを確認した。これ以上Feを含む合金では非平衡相は生成せず、硬化領域とそれらの生成組成範囲がよく対応していることを示した。また、各非平衡相は2元系の場合と同様に3元系においても、一方のみが生成することはなく、両相は共存した複相組織となることなどを明らかにした。</p> <p>このような際立った硬化領域は加熱温度が低くなると消失するが、1203K以下ではFe-Cr側で新たに硬化領域が現れることを示し、組織観察よりこれが<math>\sigma</math>相の生成によるものであることを明らかにした。各温度に加熱後水冷した合金の組織観察の結果を等温断面状態図および各<math>\sigma</math>相の組成を結ぶ切断状態図として示し、本系における<math>\sigma</math>相の生成挙動を検討した。その結果、Fe-Cr側で生成するFe-Cr-Ni 3元系<math>\sigma</math>相は、2元系の生成上限温度より100K程Cr-Ni側高温域に向かって生成温度を上昇させているが、これまでも報告されているように、それ以上の温度では消失することを再確認した。これらの組織学的検討より、もしCr-Ni 2元系高温域に<math>\sigma</math>相の生成領域が存在したとしても、両者が3元系内において連続固溶体を形成することはないと推論した。</p> <p>第3編では、Fe-Cr-Ni系合金における実用上の組織に関する問題点として、オーステナイト鋼の<math>\sigma</math>相脆化に対する相安定性問題を取り上げた。これまで、本系合金の相安定性については定性的な情報は十分蓄積されているものの、これを定量的に取り扱えるような手法は確立されていない。従来の研究で、電子空孔濃度N<sub>v</sub>を用いた例もあるが、満足した結果は得られておらず、合金開発上もその確立が望まれている。そこで本研究は、最近著者らによって開発された新しい合金理論に基づくオーステナイト合金の相安定性予測法をFe-Cr-Ni系合金の<math>\sigma</math>相生成予測に適用し、その有効性について検討した。</p> <p>本編ではまず、ここで用いた合金理論の基礎となるオーステナイト合金の電子構造計算法(DV-X<math>\alpha</math>クラスター法)についてその概略を述べ、そこで得られるパラメーターにつき若干の説明を加えた。これらのうち、オーステナイト中の合金元素(M)のd軌道エネルギーレベルを表すM<sub>d</sub>は金属半径および電気陰性度と相関があり、相</p>			

報告番号	乙 ※甲第 号	氏名	江崎 尚和
<p>安定性予測に適したパラメーターであることを示した。さらに実際の相安定性予測への適用例として、Niを基とする3元系状態図中の<math>\gamma/\gamma+\sigma</math>相境界および実用合金の脆化相生成が、合金の組成平均で定義される<math>\overline{Md}</math>により整理されることを示した。この他、各種3元系状態図中の相境界の評価よりその有効性を確認し、その結果の詳細をAppendix II に集録した。</p> <p>本合金理論に基づく相安定性予測法をオーステナイト鋼に適用するにあたり、基本となる3元系状態図およびこれまでに報告されている各種Fe-Cr-Ni系の実験合金および実用合金の<math>\sigma</math>相生成に関するデータを本法により評価した。</p> <p>その結果、3元系状態図中の<math>\gamma/\gamma+\sigma</math>相境界、および実験合金の<math>\sigma</math>相生成が<math>\overline{Md}</math>によりよく整理されることを明らかにした。この場合、Siを多く含む合金では<math>\sigma</math>相以外にSi化合物が生成する可能性のあることを本法より示唆した。この点につき、HK40 (Fe-25Cr-20Ni-C)を基本組成とする実験合金に生成した析出物の詳細な検討より実際にその存在を確認し、本予測法の有効性をさらに裏付けた。また本方法が、実用に供されたHK40の<math>\sigma</math>相生成の評価にも適用できることを示し、<math>\overline{Md}</math>を用いる本相安定性予測法が実用的にも十分有効であることを明らかにした。この他、<math>\gamma'</math>析出強化型のFe基合金の相安定性予測にも適用し、本方法の幅広い鋼種への適用性を示した。</p> <p>また、相安定性と密接に関連した合金の諸特性として、Fe-Cr-Ni系合金の積層欠陥エネルギー、あるいは照射損傷などの評価にもMdパラメーターが利用できることを示した。</p> <p>本編で示した結果は、これまで組織情報の定量化が困難であるとされていたFe-Cr-Ni系合金に対して、初めてそれを可能にしたものであり実用上その意義は大きい。今後の本系合金の開発および改良のための設計手法あるいは指針としてその積極的な利用を提案した。</p> <p>最後に、以上の3編に示したFe-Cr-Ni系の組織および相安定性に関する研究結果をまとめて本論文の総括とした。</p>			