

耐熱鋼のクリープ強度設計のための実用温度における高信頼性データの確立

研究代表者 東北大学大学院工学研究科 助手 山崎仁丈

1. はじめに

火力発電の効率向上のため、高温強度の高い耐熱鋼が要求されている。耐熱鋼では Fe に Mo などの固溶強化元素を添加してクリープ強度を向上させている。クリープ速度と拡散係数は比例関係にあるため[1]、固溶強化効果は拡散係数からも予測できる。このため信頼できる拡散データの提供は実用耐熱鋼の評価およびその寿命予測に不可欠である。しかしながら、Mo を添加した Fe 基合金中の Mo や Fe の拡散係数については、現在驚くほど不十分な情報しかない[2 - 4]。実用温度（600℃）付近における拡散データは純鉄中の Fe[5]、Mo[6]、Cr[7]および Co[8]しかないのが現状である[9]。本研究では実用合金の基本的な系である Fe-Mo 合金において、実用温度を含む幅広い温度域における拡散データを高い信頼性で決定し、固溶強化元素である Mo の添加が拡散に及ぼす影響を調べた。

2. 実験方法

高純度電解鉄、高純度モリブデンおよび高純度タングステンを水冷銅のつぼに入れ、 10^{-5} Pa の高真空雰囲気下においてスカル溶解した。得られたインゴットを熱間鍛造、結晶粒粗大化焼鈍、表面研磨およびひずみ取り焼鈍などを行って拡散試料とした。熱間鍛造後のインゴットの化学分析によると Ni、W、Cr などの置換型不純物元素はそれぞれ 10ppm 以下である。また拡散試料の化学分析によると、ガス成分不純物元素は C : 0.5~1.0 ppm、N : 1~10 ppm、O : 1~10 ppm である。これらの値は拡散試料として現在最高純度のものである。

トレーサーは ^{99}Mo および ^{59}Fe を用いた。拡散試料の表面にトレーサーである放射性同位元素を電気めっきし、真空中にて拡散焼鈍した。拡散の実験で重要なことは拡散浸透曲線を精度良く得ることである。耐熱鋼の実用温度（600℃）において体拡散係数を決定するためには、スパッタセクションング装置を用いて拡散浸透プロファイルを得る必要がある。この装置を用いて微量セクションングすることによって、転位拡散の寄与を含まない体拡散係数を得ることができる。

3. 実験結果および考察

図1および図2は Fe-0.4at%Mo 合金中の Mo および Fe の拡散浸透曲線を表したものである。拡散浸透曲線において直線領域が得られた場合、フィックの第2法則の解を用いることによりその傾きから体拡散係数を決定することができる。図3は Fe-0.4at%Mo 合金中の Mo の拡散係数

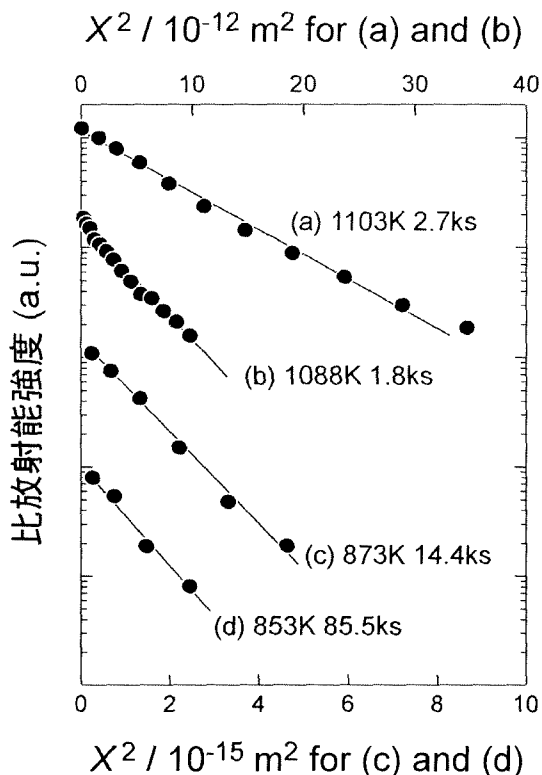


図1. Fe-0.4at%Mo合金中のMoの拡散浸透曲線.

のアレニウスプロットを示したものである。図中の点線は純鉄中のMoの拡散係数[6]である。耐熱鋼の実用温度（600℃）におけるFe-0.4at%Mo合金中のMoの拡散係数は純鉄のものより小さい。常磁性温度域においてアレニウスプロットは直線で表されるが、キュリー温度以下において下方に折れ曲がっている。これは磁気変態の影響によるものである。

MoおよびFeの拡散係数のモリブデン濃度依存性を示したものが図4および図5である。Moの拡散係数 D_{Mo} はモリブデン濃度の増加に伴い若干減少している。Moの原子サイズはFe原子より約10%大きいので、モリブデン濃度が増加するほどMo原子は移動しにくくなり、その結果 D_{Mo} が減少するものと考えられる。一方、図5に示される

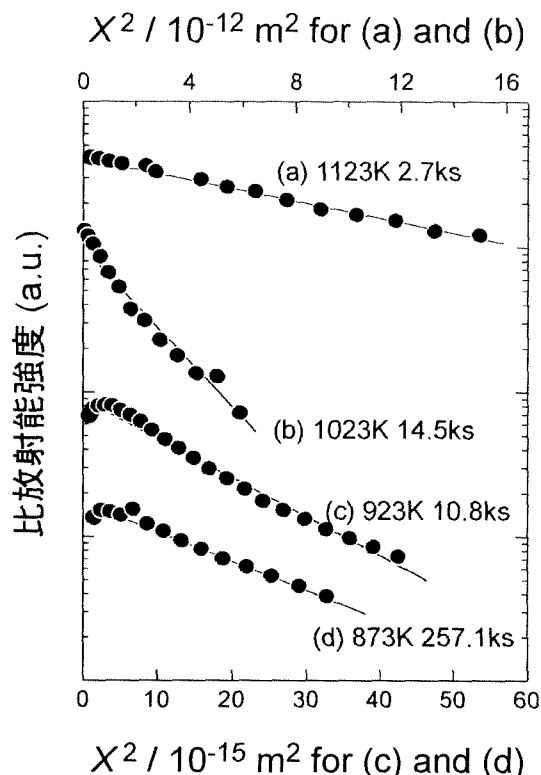


図2. Fe-0.4at%Mo合金中のFeの拡散浸透曲線.

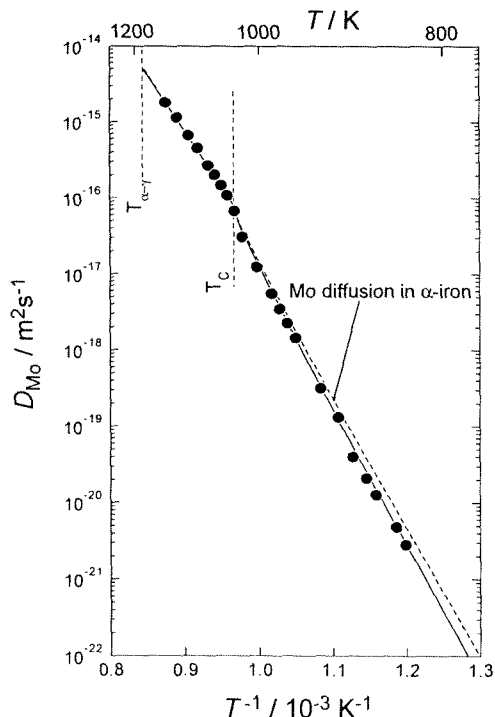


図3. Fe-0.4at%Mo合金におけるMoの拡散係数のアレニウスプロット.

ように、Fe の拡散係数はモリブデン濃度の増加に伴い増加している。この理由については LeClaire によって提唱された bcc 希薄固溶体中におけるジャンプ頻度モデル[10]を用いて検討した。

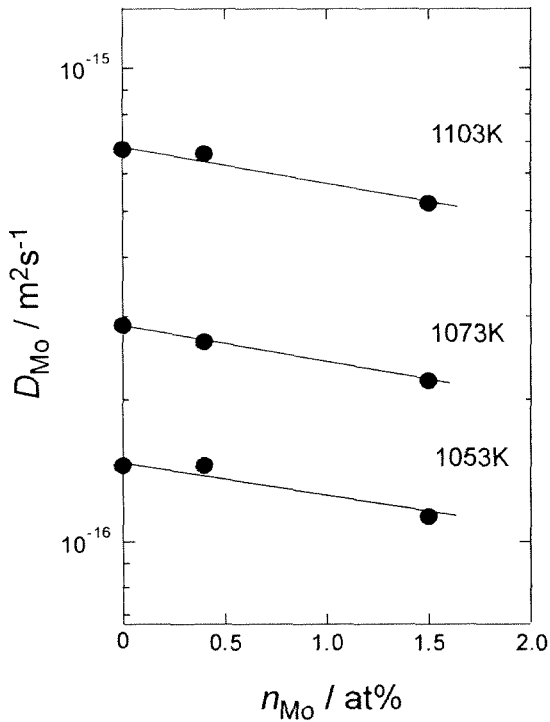


図4. Fe-Mo 合金における Mo の拡散係数のモリブデン濃度依存性.

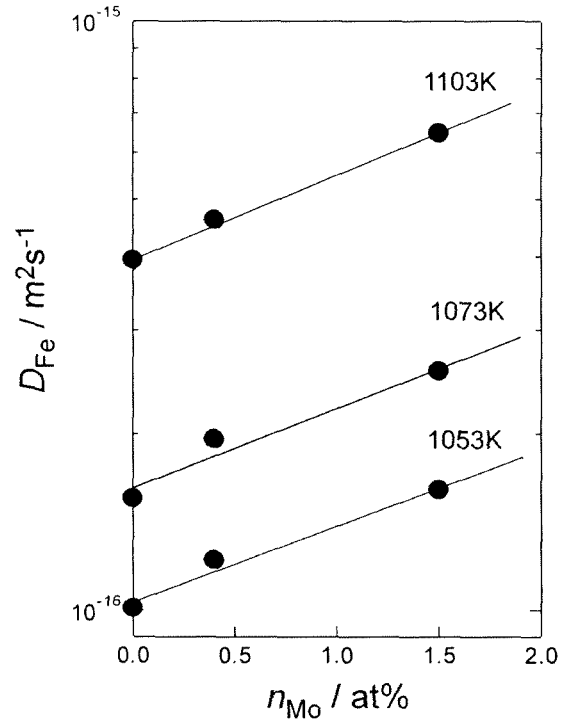


図5. Fe-Mo 合金における Fe の拡散係数のモリブデン濃度依存性.

bcc 構造の二つの単位胞中に一つの溶質原子があり、その第一隣接位置に空孔が存在する場合の模式的に示したものが図6である。ここで溶質原子である Mo は黒丸、Fe は白抜き丸で示している。白抜き丸の中に記入されている番号は Mo 原子から何番目の隣接位置であることを示しており、例えば1は Mo の第一隣接位置であることを意味する。 ω はジャンプ頻度を表しており、その添え字はある位置からある位置へのジャンプを区別するためにつけられている。このモデルを用い、溶媒

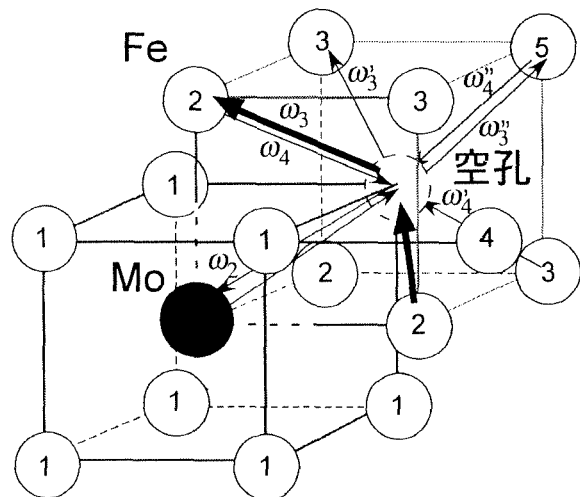


図6. bcc 希薄固溶体の模式図[10].

原子の拡散係数の溶質濃度依存性（図5）からジャンプ頻度を計算したところ、空孔が第2隣接位置へ移動する頻度 ω_3 は空孔が第3隣接位置に移動(ω'_3)したり Mo と位置交換する場合(ω_2)の10-20倍であることがわかった。これは、空孔が Mo 原子の周りを移動して Fe 原子と位置交換する確率が非常に高いことを意味する。このためモリブデン濃度の増加に伴って Fe 原子の拡散係数が上昇したものと考えられる。耐熱鋼のクリープ変形を担う重要な因子に転位の上昇運動とすべり運動があるが、前者が変形の担い手となる比較的高い温度では溶媒原子の拡散が重要であり、また後者が律速過程となる比較的低い温度では溶質原子の拡散が重要になる[1]。クリープ変形強度を評価する際には転位の運動機構の違いによって参照する拡散係数が溶質のものか溶媒のものかに注意する必要がある。

耐熱鋼の実用温度（600℃）は強磁性温度域であるため、磁気変態が拡散に及ぼす影響を調べた。磁気変態の影響を考慮した拡散のアレニウス式は

$$D = D_0^p \exp\left[-\frac{Q^p(1 + \alpha s^2)}{RT}\right] \quad (1)$$

で表される。 D_0^p と Q^p は常磁性温度域における前指数項と活性化エネルギーである。 s は0Kにおける自発磁化率に対するTKのその比である。定数 α は

$$\alpha = (\alpha_f + \alpha_m) / Q^p \quad (2)$$

と表され、 α_f および α_m はそれぞれ空孔の形成エネルギーおよび移動の活性化エネルギーの磁気変態による増分を表す。 α は後で述べるように実験的に決定できる。したがって、強磁性温度域のある温度における活性化エネルギーの増分は $\alpha s^2 Q^p$ で表される。これが下方への折れ曲がりの度合いを示している。

式(1)は次のように変形できる。

$$T \ln[D(T)/D_0^p] = -Q^p/R - [-\alpha Q^p/R]s^2$$

したがって、 D_0^p と Q^p が得られていれば、強磁性温度域における左辺の値を計算し、 s^2 に対してプロットすることにより、その傾きから α の値を得ることができる。図7は式(3)の左辺 $T \ln[D(T)/D_0^p]$ を s^2 に対してプロットしたものである。この傾きから決定した α をモリブデン濃度に対してプロットしたものが図8である。Feの拡散ではモリブデン濃度の増加に伴い α は若干減少している。これはMo添加によって磁気モーメントが減少したためと考えられる。一方、Moの拡散において α はFeの拡散のもの

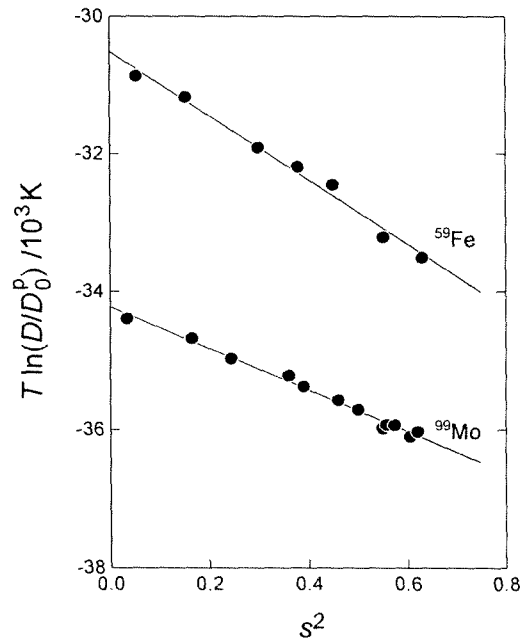


図7. $T \ln(D/D_0^p) - s^2$ プロット.

より小さい。これは溶質原子の存在による第一、第二隣接セルの磁化の変化によって説明できる。また α は 0.5–1at% 付近で極大をとるが、これは Mo の拡散に影響を及ぼす他の Mo 原子の数が増えたことによるものと思われる。

最後に試料純度が拡散に及ぼす影響を述べる。図 9 は用いた原料素材および溶解法の異なる 3 種類の Fe-Mo 合金中のモリブデンの拡散係数を示したものである。横軸はモリブデン濃度である。MM 試料は前述した通りの作製方法である。AM 試料は MM 試料と電解鉄の種類が異なり、また KM 試料は MM 試料と溶解法および電解モリブデンの純度が異なる。同じモリブデン濃度であっても試料の作製方法や純度が異なると拡散係数の大きさは約 1.5 倍も大きくなる。AM および KM 試料ではモリブデン濃度依存性を決めることはできない。このように試料によっては全く異なる実験結果を得ることになる。材料の純度がいかに重要であることを示しており、耐熱鋼の寿命予測をする場合などには注意が必要である。

4. まとめ

本研究では高純度 Fe-Mo 合金を作製し、耐熱鋼の実用温度域 (600℃) を含む幅広い温度範囲にて拡散係数を決定した。Fe にモリブデンを添加すると Mo の拡散係数は小さくなり、一方 Fe の拡散係数は大きくなる。モリブデン添加による Fe の拡散係数の増加は、Mo 原子の周りの Fe 原子と空孔のジャンプ頻度が増大したためと考えられる。耐熱鋼の寿命予測において拡散係数を利用する際には、材料純度にも注意を払う必要がある。

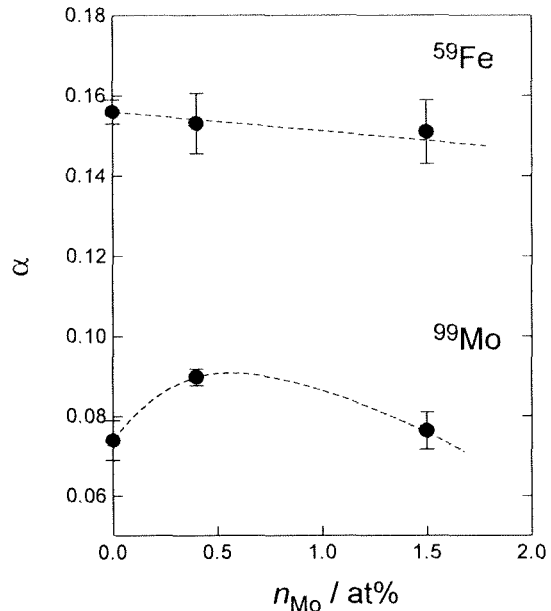


図 8. 拡散に対する磁気変態の影響の大きさを表すパラメータ α のモリブデン濃度依存性.

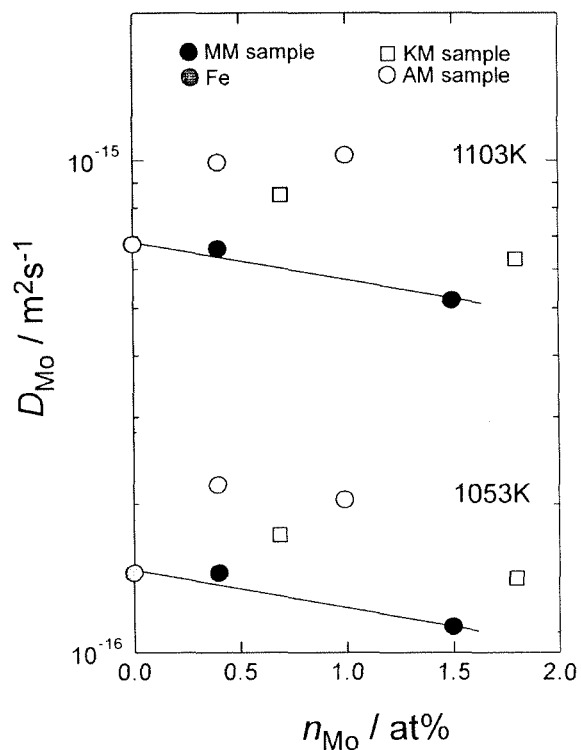


図 9. Fe-Mo 合金試料の純度が Mo の拡散に及ぼす影響.

謝辞

本研究は多くの研究協力者によってなされたものであります。記して謝意を表します。また本研究を支援して頂いた財団法人 J F E 21 世紀財団に深謝いたします。

投稿論文

1. Diffusion of Molybdenum in High-Purity Iron-Molybdenum Alloys, H. Nitta, K. Miura, M. Mizouchi, S. Takemoto, S. Ogu, Y. Yamazaki & Y. Iijima, *Matériaux & Techniques*, (2003), 86-90.

参考文献

1. 丸山公一、中嶋英治、高温強度の材料科学、内田老鶴圃(1997).
2. K. Nohara and K. Hirano, *Jpn. Inst. Met.*, 40(1976), 407.
3. B. Million and J. Kučera, *Kov. Mater.*, 22(1984), 372.
4. 新田広行、*金属*, 74(2004), 882-886.
5. Y. Iijima, K. Kimura and K. Hirano, *Acta Metall.*, 36(1988), 2811.
6. H. Nitta, T. Yamamoto, R. Kanno, K. Takasawa, T. Iida, Y. Yamazaki, S. Ogu and Y. Iijima, *Acta Mater.*, 50(2002), 4117-4125.
7. C.G. Lee, Y. Iijima, T. Hiratani and K. Hirano, *Mater. Trans. JIM*, 31(1990), 255.
8. Y. Iijima, K. Kimura, C.G. Lee and K. Hirano, *Mater. Trans. JIM*, 34(1993), 20.
9. 飯島嘉明、*金属*, 74(2004), 877-881.
10. M. Jones and A.D. LeClaire, *Phil. Mag.*, 26(1972), 1191.