

高温変形損傷を受けた材料の磁場作用を利用した治癒・機能再生

研究代表者 東北大学大学院工学研究科 助教授 連川貞弘

1. はじめに

火力発電,原子力発電等の高温プラントおよび航空機エンジン用ガスタービンなどの過酷な環境下で使用される材料は,高効率稼動にともなう使用環境の激化から,クリープ損傷や酸化脆化などの度合いも激しくなり,その老朽化が人命を左右する大事故に発展する可能性をはらんだ重要かつ早期解決が望まれる問題となりつつある.また,従来,火力発電プラントの発電用ボイラーの耐用年数は30年と設計されてきたが,現在,運転年数が10年を超えるものが全体の70%,15年を超えるものが50%にも及んでおり,これらの高温機器を安全にかつできるだけ長く寿命の限界まで使用したいというニーズが産業界で高まっている.このような背景の下に,高温破壊(クリープ破壊)に対する予寿命予測が盛んに行われてきている.一方,巨視的な破壊を向かえる前の微視的な破壊初期段階で,積極的に損傷を除去し,材料の再生・治癒(rejuvenation)を行う試みが1960年代半ばに英国のP.W.Daviesらのグループで行われ[1,2],その後,Stevensら[3,4],Martinez[5],がキャビティの焼結処理を試みている.日本においては,旧金属材料研究所の新谷らのグループにおいて1990年代半ばにクリープ破壊の原因となる粒界キャビティを静水圧下における焼鈍でクリープキャビティを焼結しようとする研究が行われている[6,7].しかしながら,このような材料の再生・治癒に関する研究は,上記のグループ以外ではほとんど行われていない.

ところで,最近,強磁場作用が金属学的現象にさまざまな影響を及ぼすことが明らかとなってきている[8-10].著者らのグループでは,これまでに磁場作用を利用した多結晶材料の粒界微細組織制御に関する研究を行ってきた[8,11,12].その一連の研究の中で,純鉄圧粉体の焼結時に磁場を作用させると,Fig.1に示したように,磁場強度が高くなるほど緻密化が促進されることを見出している[13].このことは,磁場の印加により焼結時のポアの消滅が促進されることを示している.この結果は,高温変形損傷,特に粒界キャビティ損傷を受けた材料の損傷回

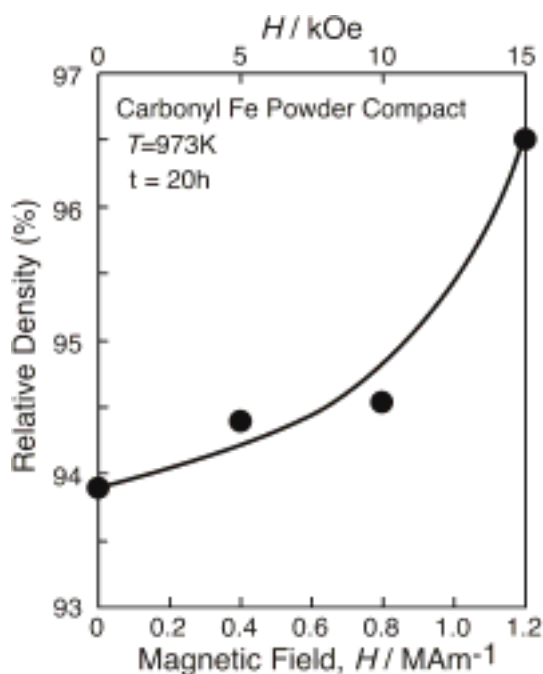


Fig.1 Magnetic field strength dependence of the relative density of iron powder compacts magnetically sintered at 973K for 20h[13].

復(キャビティの収縮・消滅)の促進に磁場作用が有効に働きうることを期待させる。そこで、本研究は、「磁場作用」を利用して、高温変形損傷を受けた多結晶材料の機能・性能を回復させ、材料特性の再生を図るための損傷修復のための基礎的原理の確立を目的として行われた。

2. 実験方法

2.1 試料作製方法

本研究で用いた Fe - 2.9at%Co(Fe-3mass%Co)引張試験片の作製手順を以下に示す。溶存酸素不純物除去のために水素還元処理された真空溶解電解鉄(純度 99.9%)とコバルトペレット(純度 99.5%)をアルミナるつぼに入れ、真空溶解(6.5×10^{-4} Torr)により Fe - 3mass%Co のインゴットを得た。その後、873 ~ 1073K で熱間鍛造により厚さ 10mm、幅 50mm の板状に加工、さらに熱間圧延を行い、厚さ 1mm の板状試料とした。この板状試料より幅 5mm、ゲージ長さ 13mm、厚さ 1mm の板状引張試験片を切り出した。つづいて酸化層除去及び、試験片両面の平行を出すため、耐水研磨紙 # 320 ~ # 1200 までの両面機械研磨を行った。さらに粒径 $3\mu\text{m}$ のアルミナ砥粒を用いてバフ研磨を行った。その後真空度 2×10^{-5} Torr、温度 1173K、の条件下で 3h の焼鈍を行った。この焼鈍によって得られた多結晶体の平均粒径は $59.3\mu\text{m}$ であった。Table1 に試験片の化学組成、磁気変態温度、焼鈍条件を示した。

Table 1 Chemical composition(mass%), the Curie temperature, annealing condition and the average grain size of samples used in this study.

Materials	Si	Mn	P	S	Cr	Co	N	C	Curie temp. T _c /K	Annealing condition. Temp./K,Time./h	Grain size, d/ μm
Fe-3mass%Co	0.003	0.001	0.008	n.b.a	n.b.a	3.01	0.002	0.006	1083	1173K, 3h	59.3

n.b.a : not be analyzed

2.2 高温引張り試験

高温変形損傷導入のための高温引張試験は、大気中、ひずみ速度 $3 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ で、試験温度は、Fe-2.9at%Co のキュリー温度(1083K)以下の 1023K とした。試験温度までの昇温速度は 23K/min で行い、目的温度到達後、試験片及び引張試験治具の熱膨張の影響を取り除くために 60min 間保持を行ってから引張試験を開始した。ひずみ量とキャビティの発生形態との関係を調査するために、所定のひずみ($\epsilon = 0.03, 0.06, 0.1, 0.2$)に達したところで試験を停止、徐荷し、プロアーで急冷することによって組織を凍結した。本研究で行った引張試験の雰囲気は大気中であり、Fe-2.9at%Co は高温での酸化の進行が著しいため、その酸化の進行を最小限に抑えるべく、試験片のゲージ部にセラミックス接着剤(セラマボンド 569)を塗布した。さらに割型管状炉の昇温開始と共にアルゴンガス

を 1.5kg/cm^2 の圧力でフローさせた。

2.3 磁場中損傷回復処理

本研究では、高温変形損傷を受けた Fe - 2.9at%Co 引張試験片から、ゲージ平行部を放電加工機により切出し、Fig.2 に示した超電導磁場中熱処理システムを用いて変形損傷の治癒・再生を試みた。本研究で用いたヘリウムフリー型超電導磁場装置（住友重機械工業）は、最高磁場強度 6T まで励磁可能である。また、強磁場用電気炉には、発熱体として Mo 板ヒーターを用いており、最高温度 1773K まで昇温可能で、PID 制御により熱処理中の温度変化を $\pm 1\text{K}$ に抑えている。再生熱処理用試験片を磁場の印加方向と引張軸とを平行にカーボン製ホルダーに挿入し損傷回復熱処理を行った。この際、試験片とカーボンホルダーとの接触による浸炭を防ぐために、試験片とホルダーの間に雲母板を挿入した。損傷回復熱処理は、 2×10^{-5} Torr の真空下、温度 1023K(キュリー温度 1083K)において強度 0, 3 T, 6T の磁場を印加し、20h および 50h 行った。

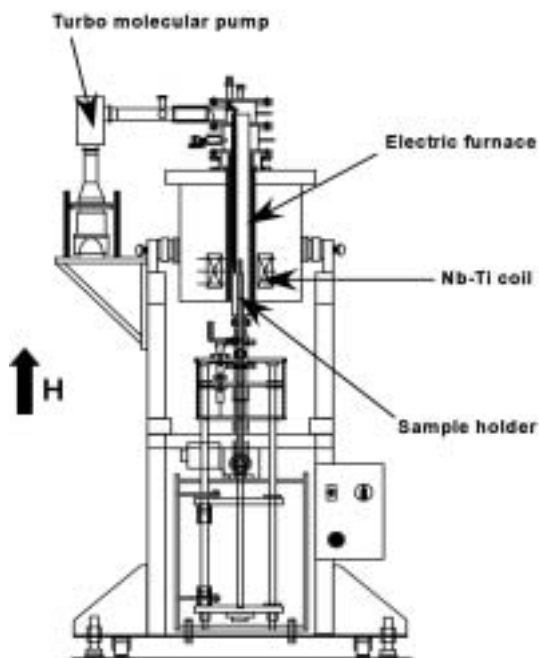


Fig.2 Illustration of superconducting magnetic field heat treatment system.

2.3 キャビテーションおよび治癒・再生効果の定量的評価

高温変形により生じるキャビテーションおよび磁場中損傷治癒・再生効果を定量的に評価するために、(1)SEM 観察に基づいて粒界キャビティーのサイズ分布および面積分布の測定、および(2)アルキメデス法による密度測定を行った。(1)の組織学的評価においては、200 以上の粒界キャビティーについて測定を行った。

3. 実験結果および考察

3.1 高温変形によるキャビテーションの発生

3.1.1 粒界キャビティーの発生に及ぼす粒界微細組織の影響

大気中、ひずみ速度 $3 \times 10^{-4} \text{s}^{-1}$ 、温度 1023K の条件において高温引張試験を行い、ひずみ量 0.1, 0.2 および破断時($\epsilon_f = 0.4$)でそれぞれ試験を中断、徐荷した試験片内に確認されたキャビティーの SEM 観察写真を Fig.3 に示す。Fig.3 において”R”と表示された粒界ランダム粒界であることを表している。なお、これらの粒界性格は、SEM-EBSP 法を用

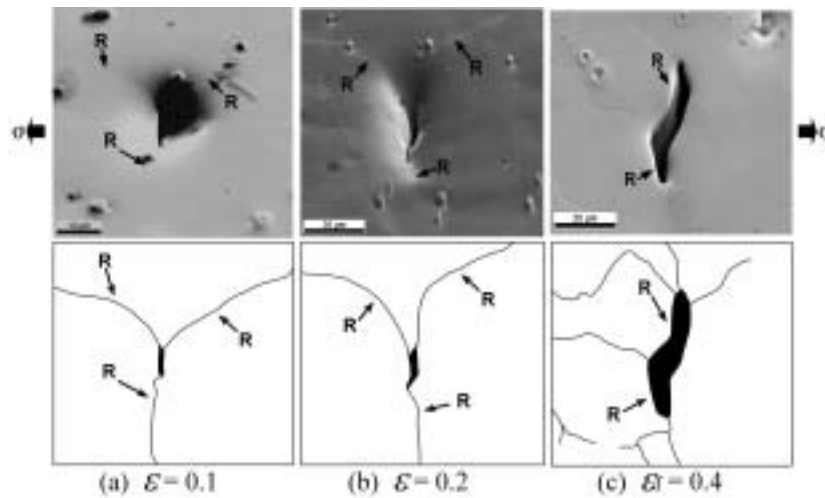


Fig. 3 SEM micrographs showing cavities at grain boundaries.

いて決定された。ひずみ量 $\varepsilon = 0.1$ におけるキャビティーは、比較的等方的で球状に近い形状をしているが、ひずみ量が増加するにしたがって、その形状は粒界に沿って成長し、破断時 ($\varepsilon_f = 0.4$) においてはクラック状になっている。このようにキャビティーはひずみの増加にしたがい粒界に沿って成長し、隣接するキャビティーと互いに合体し、クラック状になっていく。

キャビティーの発生形態に着目すると、キャビティーは引張軸と垂直方向の粒界上に数多く観察され、特に粒界三重点上に核形成する傾向が見られた。また、キャビティーが発生した粒界三重点における粒界連結性[14]を評価すると、その 88% ~ 94% がランダム粒界が 2 つ以上連結した粒界三重点であることが明らかとなった。このことは、ランダム粒界を多く含む粒界三重点は優先的にキャビティー核形成のサイトになりやすいという、従来の研究例[15, 16]の結果と一致している。

3.1.2 粒界キャビティ密度に及ぼす塑性ひずみの影響

Fig.4 および Fig.5 は、それぞれ粒界キャビティの平均面積および高温変形された試料の相対密度を塑性ひずみ量に対してプロットしたものである。Fig.4 に示したキャビティの平均面積を見ると、変形初期においてはキャビティの成長はゆるやかに進行し、ひずみが約 0.1 を越えると急激にキャビティの成長が起こることがわかる。一方、Fig.5 に示したバルクの相対密度を見ると、 $\varepsilon = 0.1$ 程度までは相対密度が 2 ~ 3% 低下し、 $\varepsilon = 0.2 \sim 0.3$ において相対密度の急激な低下が観察される。相対密度の急激な低下が起こるひずみは、温度 1023K、応力 14MPa における本合金 (Fe-3at%Co) の三次クリープが開始するひずみとほぼ一致する[17]。相対密度の急激な減少は、粒界三重点に形成された孤立したキャビティがランダム粒界に沿ってしだいに成長し、隣り合わせるキャビティ同士が合体・成長することに起因すると考えられる。

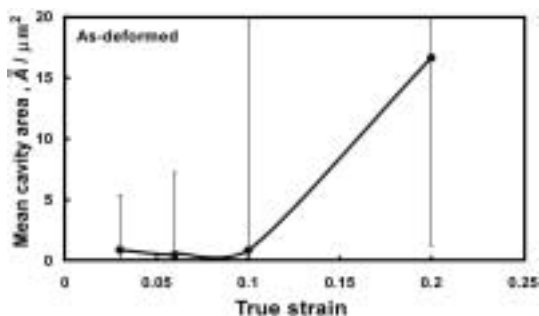


Fig.4 Strain dependence of mean cavity area obtained from tensile test at 1023K.

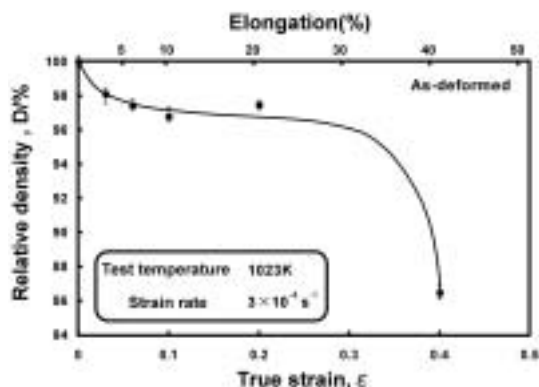


Fig.5 Relationship between relative density and true strain for Fe-3%Co alloy deformed at 1023K.

3.2 高温変形損傷の磁場中損傷回復処理

3.2.1 磁場中焼鈍後のキャビティの観察

高温変形によりキャビティ損傷を受けた試料を磁場中焼鈍 ($T=1023\text{K}$, $t=50\text{h}$, $H=6\text{T}$) した後の SEM 像を Fig.6 に示す .Fig.6 には比較のために磁場中焼鈍前の SEM 像も示した .磁場中焼鈍前には粒界上に多数の粒界キャビティが観察される .これに対して ,磁場中焼鈍後には ,粒界上のキャビティの密度は減少し ,粒界三重点にわずかに観察されるのみであった .

Fig.7 は , $\epsilon = 0.03, 0.06$ および 0.1 まで変形された試料を 1023K において 50h 磁場中焼鈍した後に観察されたキャビティの平均面積の磁場強度依存性について示したものである .キャビティの平均面積は , $H=3\text{T}$ までは磁場強度の増加とともに急激に減少し , $H=3\text{T}$ 以上ではある一定レベルに近づくことがわかる .また ,最終的に到達するキャビティ面積は ,磁場中焼鈍前のひずみ量にはほとんど依存しない .

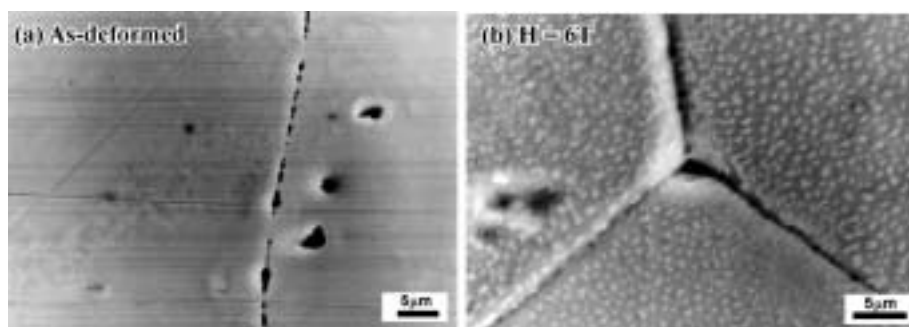


Fig. 6 SEM micrographs showing cavities before annealing and after 50h annealing at 1023K in a magnetic field ($H=6\text{T}$).

3.2.2 損傷回復度の評価

損傷回復の程度を定量的に評価するために、次式で定義される損傷回復度 $D.R.$ というパラメータを導入した。

$$D.R. = \frac{D_{Mag.} - D_p}{D_o - D_p} \times 100 \quad (1)$$

ここで、 $D_{Mag.}$ 、 D_p 、 D_o はそれぞれ、変形・磁場中焼鈍後の試料密度、変形後の密度および変形前の密度である。

Fig.8 に損傷回復度 $D.R.$ の焼鈍時間依存性を示す。磁場強度が 3T および 6T の場合には、焼鈍時間の増加とともに損傷回復度は高くなり、ある一定値に飽和する傾向にある。これに対し、無磁場焼鈍では、焼鈍時間 20h までは損傷回復度は高くなるが、50h においては 20h の焼鈍よりも低下した。50h の無磁場焼鈍において損傷回復度が低下した理由については不明である。また、Fig.9 はひずみ量の異なる試料について 1023K、50h 焼鈍における損傷回復度の磁場強度依存性を示したものである。ひずみ量の大小にかかわらず磁場強度が高くなるにつれて損傷回復度が高くなるのがわかる。

3.3 磁場中損傷回復処理におけるキャビティ収縮のモデリング

焼鈍中に外部磁場を印加することによって、キャビティの収縮が促進されることが明らかとなった。見出された磁場効果の起源として、キャビティ内部と結晶粒内の体積磁気自由エネルギー差が考えられる。一般に、外部磁場作用下における単位体積あたりの体積磁気自由エネルギーは、強磁性材料および常磁性または反磁性材料に対して、それぞれ式(2)および式(3)で与えられる。

$$U_m = -\mu_o M_S H, \quad (2)$$

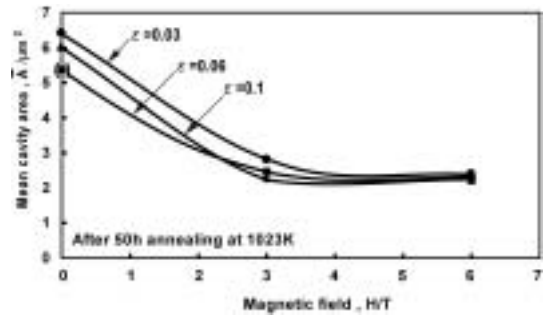


Fig. 7 Magnetic field dependence of mean cavity area in the specimens deformed to different plastic strains and annealed at 1023K for 50h.

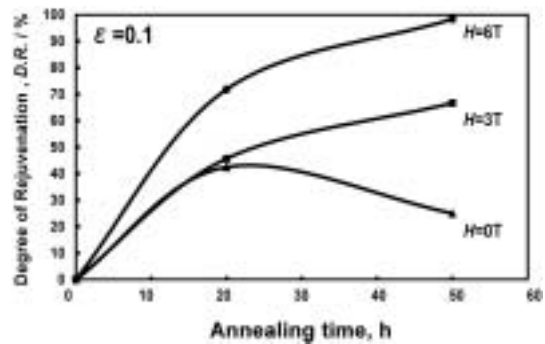


Fig.8 Degree of rejuvenation as a function of annealing time for the specimens strained to 0.1 and annealed at 1023K.

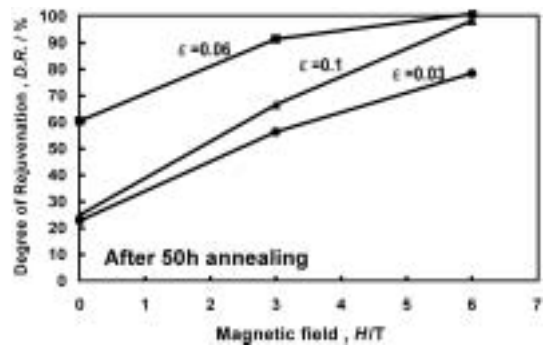


Fig.9 Magnetic field dependence of the degree of rejuvenation, $D.R.$, for the specimens deformed to different strains and annealed at 1023K.

$$U_C = -\frac{\mu_o \chi H^2}{2}, \quad (3)$$

ここで, μ_o , M_s , χ , H はそれぞれ, 透磁率, 飽和磁化, 磁化率, 磁場強度である. なお, 式(2)(3)において反磁場に関する項は省略した. キャビティ内部は真空に近い状態であると考えられるため, キャビティの磁化自由エネルギーは式(3)にしたがうと仮定しする. いま, キャビティにより強磁性相の一部が置き換わったとすると, 式(2)(3)より, 粒界キャビティ発生前後において単位体積あたり次の磁気自由エネルギー差が生じ, これが拡散の駆動力として作用すると考えられる.

$$\Delta U = -\frac{\mu_o \chi H^2}{2} - (-\mu_o M_s H) = \mu_o H \left(M_s - \frac{\chi H}{2} \right) \quad (4)$$

したがって, 磁場作用下における粒界キャビティの収縮にともなう原子流速 J は次式で与えられる.

$$J = -\frac{D_g}{kTa} \left(\frac{2\gamma_s}{r} + \Delta U \right), \quad (5)$$

ここで, D_g , k , T , a , γ_s および r はそれぞれ, 粒界拡散係数, ボルツマン定数, 焼鈍温度, キャビティ間隔, キャビティ表面のエネルギー, キャビティ直径である. 式(5)にもとづいて計算された原子流速 J とキャビティ半径 r および磁場強度 H との関係を Fig.10 に示す. なお, 計算に用いられたそれぞれのパラメータの値を Table 2 に示した. 計算結果は, 比較のために示した実験結果より求められた原子流速の値と 2~3 倍程度の相違で一致している. キャビティ収縮に関する原子流速は, キャビティ半径が小さいほど大きくなることからわかる. またキャビティ半径が一定条件で比較すると, 磁場強度が高くなるほど原子流速が大きくなる, すなわち, キャビティ収縮が促進されることがわかる. さらに, 無磁場の場合には, キャビティ半径が大きくなると原子流速がしだいに小さくなるのに対し, 外部磁場作用下では, 原子流速の低下の程度が小さく, キャビティ半径が大きくなっても比較的大きな原子流速が保たれる. このことは, 磁場作用下においては, 大きく成長したキャビティ損傷の回復も可能であることを示している.

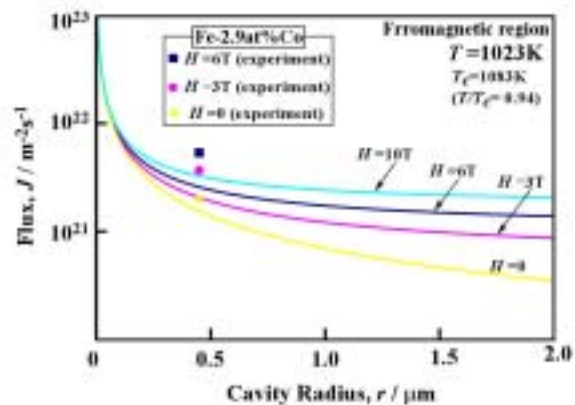


Fig.10 Theoretically calculated atomic flux associated with cavity shrinkage as a function of the cavity radius under various magnetic field strength.

3.4 力学特性に及ぼす損傷回復処理の効果

材料の引張り変形特性に及ぼす損傷回復処理の効果を明らかにするために、高温引張試験をひずみ 3% になるまで行い、その段階で試験を中断、荷重を除荷し、 $H=6T$ 、 $T=1023K(T_c=1083K)$ 、の条件下で 50 時間損傷回復熱処理を行った後、引張試験を再開することによって、最終的な破断伸びひずみがどのように変化するかを調べた。その結果を Fig.11 に示す。損傷回復処理を行わない試料は、 $\epsilon=0.4$ 程度で破断に至っているのに対し、途中で損傷回復熱処理を行った試料は、 $\epsilon=0.6$ 近くまで破断に至らず、破断伸びひずみが 50% 増加した。このように、磁場中回復熱処理が材料の延性回復（機能回復）に有効であることが示された。

4. 結論

高温変形損傷を受けた Fe-Co 合金の磁場中焼鈍による損傷・機能回復に関する研究により次の結果が得られた。

- (1) 高温変形において形成されるキャビティはランダム粒界が 2 つ以上連結した粒界三重点において優先的に形成される。
- (2) 損傷回復率 $D.R.$ は焼鈍時間、磁場強度の増加とともに高くなることが明らかとなった。
- (3) 粒界キャビティの収縮に関連する原子流速のモデリングを行った結果、外部磁場作用下では、キャビティ半径が大きくなっても比較的大きな原子流速が保たれることが明らかとなった。
- (4) 高温変形途上において損傷回復熱処理を行うことにより材料の延性が改善されるということが明らかとなった。
- (5) 以上のこのことから、磁場中焼鈍がキャビティ損傷の回復・機能再生に有効であることが結論される。

Table 2 Values used for the atomic flux calculation showing in Fig. 10.

Fe GB Self Diffusion Coefficient	D_d	3.77×10^{-11}	m^2 / s
Cavity Distance	a	1.5×10^{-6}	m
Boltzman Constant	k	1.38×10^{-23}	J / K
Temperature	T	1023	K
Atomic Volume	Ω	6.63×10^{-29}	m^3
Cavity Surface Energy	γ_s	1.95	J / m^2
Magnetic Permeability	μ_0	$4\pi \times 10^{-7}$	H / m
Magnetic Field	H	0, 3, 6, 10	T
Magnetic Susceptibility	χ	10^{-3}	
Saturation Magnetization	M_s	9.678×10^5	A / m

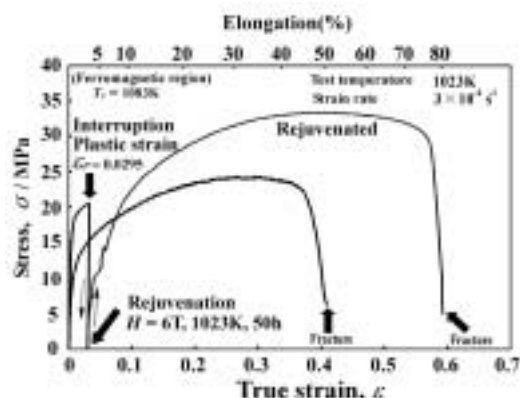


Fig.11 Stress-strain curves for Fe-2.9 at%Co alloy deformed at 1023K, $3 \times 10^{-4} s^{-1}$ in air, showing the beneficial effect of rejuvenation by magnetic annealing ($H=6T$, $T=1023K$, $t=50h$) at plastic strain of 0.03.

参考文献

- [1] P. W. Davies, J. P. Dennison and H. E. Evans, *J. Inst. Met.*, **95** (1967), 231.
- [2] H. E. Evans and J. S. Waddington, *J. Nucl. Mat.*, **30** (1969), 337.
- [3] R. S. Stevens and P. E. J. Flewitt, *Acta Metall.*, **27** (1978), 67.
- [4] R. S. Stevens and P. E. J. Flewitt, *Metall. Trans.*, 14A (1983), 679.
- [5] L. Martinez, J. Fuentes and V. H. Tapia, *Acta Metall.*, **35** (1987), 1543.
- [6] M. Murata, H. Tanaka N. Shinya and R. Horiuchi, *J. Soc. Mat. Sci., Japan*, **39**(1989)489.
- [7] M. Murata, H. Tanaka and N. Shinya, *J. Soc. Mat. Sci., Japan*, **43**(1994)652.
- [8] T. Watanabe, S. Tsurekawa, X. Zhao, L. Zuo, *Scripta Mater.* 54 (2006), 969.
- [9] 小特集「強磁場による固相変態の組織・機能制御」, *まてりあ*, **40** (2001), 543.
- [10] ミニ特集「強磁場中相変態を利用した組織制御・機能制御」, *ふえらむ*, **8** (2003), 139.
- [11] 連川貞弘, 川原浩一, 松崎 隆, 渡邊忠雄, *まてりあ*, **40** (2001), 573.
- [12] 連川貞弘, 川原浩一, 渡邊忠雄, *ふえらむ*, **8** (2003), 152.
- [13] S. Tsurekawa, K. Harada, T. Sakaki, T. Matsuzaki and T. Watanabe, *Mater. Trans., JIM*, **41** (2000), 991.
- [14] P. Fortier, W. A. Miller and K. T. Aust, *Acta Mater* **45** (1997), 3459.
- [15] V. Randle: *Acta Metall. Mater.* **43** (1995) 1741.
- [16] S. Kobayashi, T. Yoshimura, S. Tsurekawa, T. Watanabe and J. Cui, *Mater Trans JIM* **44** (2003), 1469.
- [17] S. Karashima, H. Oikawa and T. Watanabe, *Trans. Met. Soc. AIME*, **242** (1968), 1703.