

「極限環境状態における現象」

平成7年度採択研究代表者

安彦 兼次

(東北大学金属材料研究所 助教授)

## 「超高純度ベースメタルの科学」

### 1. 研究実施の概要

本研究のねらいは、ベースメタルを超高純度化し、ベースメタルが持つ真の性質を解明することである。

この目的に沿って、平成8年度より、主として純鉄および高 Cr -Fe 合金を対象に、

- (1) 超高純度化を目的としたコールドクルーシブル溶解装置の導入と完成、
- (2) 超高真空技術を応用した超高純度化の研究、
- (3) 含有する微量ガス成分不純物元素の定量分析の研究、
- (4) 本性の解明研究

に取り組んできた。

その結果、これらのベースメタルは、超高純度化することにより、常識とされていたものとはかなり異なる機械的性質、化学的性質を示すことが判明した。特に、Fe-50%Cr 合金は、通常の純度では脆く試験片すら作るができなかったが、超純度化すれば機械加工が可能となり、高温での強度が高く、耐腐食性にも優れた合金であることが明らかとなった。この事実は、従来、研究の対象にもなっていなかった高クロム合金が、耐熱・耐腐蝕合金として非常に有望であることを示唆している。本年度以降は、研究の対象をさらに Fe-60~70%Cr 合金や高クロムニッケル合金にも広げる計画である。本研究の成果である超高純度ベースメタルに関する新しい知見から、今まで手が付けられていなかった合金設計ができるようになり、新しいコンセプトの特徴あるクロム基合金が開発される可能性が出てきた。

### 2. 研究実施方法

#### 2-1 研究方法

ベースメタルの本性を解明するためには、ベースメタル中の不純物元素を極限状態まで除去し、極微量含まれる不純物元素を定量した試験片を汚染させない状態で物性値測定や本性解明を行わなければならない。この目的に沿って、平成10年度は次の方法で研究を進めた。

### (1) 超高純度化

ベースメタルの性質は、炭素、窒素、硫黄、酸素、水素などのガス成分元素の影響を大きく受けることが知られている。しかし、従来、ベースメタルは化学精製法や物理精製法、あるいはこれらの組合せで高純度化を計っているため、残存するガス成分元素は、総量で数百 ppm からせいぜい数十 ppm まで除去するのが限度であった。本研究では、このガス成分を 10ppm 未満にするため、平成 8, 9 年度に設計、導入した溶解時の真空度が  $10^{-8}$ Torr より良いまったく新しいタイプのコールドクルーシブル溶解炉と浮遊帯熔融装置を使用し、超高真空を利用したベースメタルの超高純度化に取り組んだ。

### (2) 微量不純物元素の定量分析

ベースメタルの超高純度化を進めるためにも、また、本性を解明するためにも超高純度ベースメタル中に含まれる微量不純物元素の定量は必要不可欠である。しかし、極微量分析用の超高純度試料がなかったこともあり、ガス成分元素の定量下限値は数十 ppm からせいぜい数 ppm であった。本研究では、定量下限値の目標を 1 ppm 以下とし、平成 8、9 年度に引き続き、分析前処理について重点的に研究を行った。

### (3) 本性の解明

本来、ベースメタルの性質はガス成分元素の影響を受けるにもかかわらず、高純度化したベースメタル中のガス成分に留意した本性解明研究は少ない。本研究では、不純物元素を極限まで低減した試験片を作製し、物理的、化学的性質を測定する方法でベースメタルの本性解明に取り組んだ。

## 2-2 実施内容

平成 10 年度に実施した主な内容は以下のとおりである。

(1) 2 種類（容量：鉄換算で 10Kg と 3Kg）の超高真空コールドクルーシブル溶解炉を使用し、次の金属の超高純度化およびインゴット溶製を行った。

- A. 純鉄
- B. Fe-50%Cr 合金
- C. Fe-60%Cr 合金
- D. Fe-70%Cr 合金
- E. 純クロム
- F. Ni-50%Cr 合金

(2) 超高真空浮遊帯熔融装置を使用し、Ti-50%Al 合金中のガス成分を低減させる実験を行った。

(3) 高純度鉄中に微量含まれるガス成分元素の定量精度、感度を上げるため、試料の化学研磨等の前処理方法について民間企業 3 社と共同実験を繰り返し行った。

- (4) 純鉄について、再結晶挙動と耐腐食性に対する純度の影響を調べた。
- (5) 高純度 Fe-50%Cr 合金について、機械的性質、暴露試験による耐食性、再結晶挙動などを調べた。
- (6) 高純度 Fe-60%Cr 合金について、グリーンブルテストや鍛造加工、圧延加工、機械加工などを行った。
- (7) 高温顕微鏡を使用し、高純度 Fe-Ni 合金について、昇温速度を変化させながら、相変態組織の“その場”連続観察と変態温度の測定を行った。
- (8) 高純度 Ni-50%Cr 合金について、加工性に関する予備実験を行った。
- (9) 雰囲気からの汚染を防止しながら超高純度の試験片を熱処理する超清浄雰囲気熱処理炉の基本設計を行い、年度末に導入を完了した。
- (10) 雰囲気からの汚染を防止しながら高温で超高純度試験片の疲労試験を行う装置の基本設計を行い、発注した（入荷予定は平成12年7月末）。

### 2-3 研究成果

- (1) 純鉄および Fe-50%Cr 合金の超高真空および制御された雰囲気下における溶解は、ガス成分元素 (C,N,O,S) の低減に有効であることが実証された。
- (2) 超高真空浮遊帯溶融精製が、Ti-Al 合金の酸素含有量を大幅に低減するのに有効であることが実証された。
- (3) 高純度鉄中に含まれる 1massppm 程度の酸素、炭素および硫黄については、再現性良く定量できるようになった。この研究によって、従来の定量下限値をおよそ1桁下げることができた。
- (4) 純鉄の再結晶挙動は、通常純度鉄と超高純度鉄では大きな差のあることが判明した。また、王水中および塩酸中では、高純度鉄の腐食速度は市販鉄と比較して2桁小さいことが明らかになった。
- (5) 高純度 Fe-50%Cr 合金について、次のことが明らかになった。
  - ① 室温から 800℃において、降伏応力、引張強さ、断面収縮率、伸びを測定した結果、強度、延性に優れている。
  - ② 市販のステンレス鋼と比較し、格段に耐腐食性に優れている。
  - ③ 再結晶挙動は、超高純度化および超高速変形によって、通常の場合と全く異なる。
- (6) 高純度 Fe-60%Cr 合金については、引張強度がステンレス 304 の約2倍、1100℃以上の断面収縮率は90%以上あり、高純度 Fe-50%Cr 合金のそれより10%程度大きく、変形抵抗および加工性に富んだ優れた耐熱合金の性質を備えていることが分かった。
- (7) 高純度 Ni-50%Cr 合金の溶製に成功し、予備実験により加工可能な材料であることが明らかとなった。

3. 研究成果の発表 (論文発表)

①Phys. Stat. Sol.(a), 167(1998), N0.2      9 件

- K. Abiko and K. Sadamori; The Role of Carbon in High Purity Iron on  $\alpha \rightarrow \gamma$  Transformation Behaviour, p275-288.
- K. Abiko, T. Nakajima, N. Harima and S. Takaki; Preparation of 10Kg Ingot of Ultra Pure Iron, p.347-356.
- K. Takada, Y. Morimoto, K. Yoshioka, Y. Murai and K. Abiko; Determination of Trace Amounts of Gaseous Elements(C,O) in a High-Purity Iron, p.389-398.
- K. Takada M.Ishiguro K Tozawa, M. Hosoya and K. Abiko; Determination of Trace Amounts of Metalloide Elements in a High-Purity Iron by Chemical Separation--Spectrophotometry, p.399-404.
- T. Nakajima, Y. Morimoto, S. Takaki and K. Abiko; Preparation of Ultra-Pure Ti-Al Alloys, p.411-418.
- K. Abiko and Y Kato; Properties of a High Purity Fe 50mass%Cr Alloy, p.449-462.
- S. Isozaki and K Abiko; High Temperature Deformation Mechanism of a High-Purity Fe-50mass%Cr Alloy, p.471-480.
- K. Kako, S. Isozaki, S. Takaki and K. Abiko; Deformation Mechanism of High-Purity Fe-50Cr(-50W) Alloys at elevated Temperature, p.481-494.
- T. Yokota, S. Satoh, Y. Kato and K. Abiko; Corrosion Resistance of a High-Purity Fe-50mass%Cr Alloy, p.495-502.

②Proceedings of UHPM-98      13 件

- T.Ogawa, N.Harima, S.Takaki and K.Abiko; Microstructure of forged high-purity iron, p.11-16.
- T.Hidaka and K.Abiko; In-Situ Observation of Transformation Behavior in High-Purity Alloys, p.17-25.
- E.Wakai, A.Hishinuma, S.Takaki and K.Abiko; Phase Transformation of High-Purity Fe-50Cr-xW Alloys during  $Fe^+$  Ion Irradiation, p.35-45.
- K.Abiko, T.Yokota and S.Sato; Recrystallization Behavior during Hot-Rolling of Ultra-High-Purity-Iron, p.47-48.
- K.Kako, S.Takaki and K.Abiko; Effects of grain size on the deformation property of a high-purity Fe-50Cr alloy at 293 and 773K, p.93-96.
- K.Abiko; Development of Iron and Fe-Cr Alloy by Ultra Purification, p.97.
- T.Kumei S.Takaki and K.Abiko; Effects of Purity on Corrosion Behavior of

- Iron in Aqua Regia, p.129-136.
- S.Isozaki and K.Abiko; Role of Tungsten for the Mechanical Properties of a High-Purity Fe-50mass%Cr Alloy at 293-773K, p.137-142.
  - G.Kano, N.Harima, S.Takaki and K.Abiko; Preparation and High-Temperature Properties of a High-Purity 60mass%Cr-Fe alloy, p.143-149.
  - K.Abiko and Y.Ishiwata; Role of Grain Boundaries on Yield Stress of High-Purity Iron, p.159.
  - T.Nakajima, Y.Morimoto, S.Takaki and K.Abiko; Purification of Ti-Al Alloys by High Frequency Floating-Zone Melting in Ultra-High Vacuum, p.175-179.
  - S.Takaki and K.Abiko; Ultra-Purification of Electrolytic Iron by Cold-Crucible Induction Melting and Induction-Heating Floating-Zone Melting, p.187-193.
  - K.Takada, Y.Morimoto, T.Ashino, H.Yasuhara, M.Kurosaki and K.Abiko; Method for Determination of Micro Amounts of Sulfur in High Purity Iron by Infrared Absorption Method of Sulfur Dioxide after Combustion, p.215-223.