

「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、鉄をはじめとするベースメタル、特に、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、浮遊帯溶融装置、超高純度金属試験片を汚染させずに熱処理する超高真空熱処理装置および汚染を受けない状態で試験を行う高温疲労試験装置の導入
- (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、従来の研究の延長線上では想像できない性質を示すことが明らかになってきた。特に、純鉄は、99.995%以上に高純度化すると、機械的性質、化学的性質、結晶組織、相変態等が、常識とされていたものとは全く異なることが判明した。また、高純度金属が軟質であることを利用して、従来は加工が困難であった高合金を製造し、新しい物性を見出そうという研究も進めてきた。その典型例が50~70%Cr-Fe合金で、機械加工が可能で、高温強度、耐食性等に優れた性質を示し、学問の分野だけでなく、新しい合金として産業界からも注目されている。

### 2. 研究実施内容

平成11年度に実施した主な研究とその成果ならびに新しい知見は次のとおりである。

#### 2.1 超高純度化の研究

- (1) 次の金属について超高真空コールドクルーシブル溶解装置を使用し高純度化の研究を行った。

A. Ti-50%Al合金(超高真空雰囲気溶解); 酸素は93ppmが35ppmに、トータル

のガス成分は半減、ただし、Cuの汚染が認められた。

B．純Ti（超高真空雰囲気溶解）；約300ppmの酸素が増加も減少もしなかった。

C．高純度鉄（A-Iron）（超高真空雰囲気溶解）；99.995%以上に高純度化することに成功した。

D．Cr合金（Arガス雰囲気溶解）；炭素の精製効果が認められた。

## 2.2 微量不純物定量分析の研究

- (1) 高純度鉄中に極微量含まれる炭素と硫黄の定量精度、感度を上げるため、燃焼赤外線吸収法の測定ブランク値を下げる研究を行い、従来の定量下限値が1 ppmであったものを一桁下げることができた。
- (2) 高純度鉄及び鋼、合金中に極微量含まれるガス成分の定量に際し、黒鉛炉原子吸光法における高感度、高精度定量法を研究し、タングステンとスズの添加最適量を明らかにし、1 ppmのものが定量できるようになった。
- (3) 高純度鉄及び鋼、合金中に微量含まれるホウ素の主成分元素からの分離方法を検討し、分析時間が従来の1/5でできるようになった。

## 2.3 本性の解明研究

- (1) 高純度鉄を 域で熱延後空冷すると圧延方向と垂直に巨大柱状晶が形成する機構を解明するため、EBSD法による結晶方位解析を行った。高純度化によって、鉄の 変態の伝播速度、粒成長開始温度の低下および 粒成長速度の増加などをもたらし、これらが柱状晶の発達を促すことを明らかにした。
- (2) 超高純度鉄の酸中における腐食挙動を明らかにするため、王水等に浸漬した超高純度鉄の腐食組織における結晶粒の面指数をラウエ法で調べた。最も腐食されにくい結晶粒の面指数は{113}近傍であり、腐食されやすいそれは{110}や{111}近傍であることが明らかになった。
- (3) 鉄の純度と腐食の関係を知るため、純度4N、3N、2N鉄の10ヶ月の暴露試験を行ない、腐食減量の測定、X線回折測定、AESによる酸化皮膜の膜厚測定、ESCAによる表面酸素の結合状態等を調べた。4N鉄は高い耐食性を示すが、これは表面に形成される、緻密で安定的な酸化皮膜のためであることが明らかになった。
- (4) 鉄の変形挙動および機械的性質におよぼす純度の影響を知るため、種々の純度の鉄を熱処理し、再結晶の組織的挙動の違いを調査するとともに、粒径を揃えて引張試験を行った。99.9988%の純鉄は、純度99.6%のものと同様に再結晶温度が300Kも低くなること、高純度になるほど、延びと絞りが大きくなること判明した。
- (5) 熱間鍛造した純鉄の加工組織におよぼす純度と冷却速度の影響を知るため、99.993%と99.981%の純鉄を 変態温度以上で鍛造し、5種類のパター

ンで冷却し、光学顕微鏡による組織観察とEBSDによる結晶方位解析を行った。いずれの冷却速度でも、前者は鍛造方向に平行な柱状晶となったが、後者は全て等軸晶となった。またそれぞれ観察された柱状晶、等軸晶は冷却速度が遅くなるにしたがって大きくなった。

- (6) 高純度Fe-50Cr(-C)合金の引張特性に及ぼす時効熱処理の影響を明らかにするため、炭素を160ppm添加した高純度Fe-50Cr合金を573および773Kで時効熱処理し、その後 $4.2 \times 10^{-4}$ sで室内引張試験を行った。その結果、高純度Fe-50Cr合金では、時効熱処理による降伏応力の上昇と破断伸びの減少等が認められた。
- (7) 高純度60%Cr-Fe合金の機械的性質に及ぼすタングステンの効果を調べるため、60%Cr-Fe-4%W合金を溶製し、1000 ~ 1300 でグリーンブル試験を行い、引張強さと断面収縮率を測定した。4%のタングステン添加は1000 で20%、1300 で18%の高温強度の向上に効果があることが分かった。
- (8) 高純度70%Cr-Fe合金について1000 ~ 1300 でグリーンブル試験を行い、引張強さと断面収縮率を測定し、50%Cr-Fe、60%Cr-Fe、Inconel-718と比較した。高純度70%Cr-Fe合金の強度は、1200 で180MPa、1300 で123MPaとCr量の増加に伴い強度の向上が見られ、また、Inconel-718より優れていた。断面収縮率は、1200 で95%、1300 で98%と大きく、可塑性にも優れていることが分かった。
- (9) Fe-0.2%C合金の機械的性質におよぼす純度の影響を調べるため、純度の異なる試験片を準備し、引張試験を行った。コールドクルーシブル炉で溶製した超高純度Fe-0.2%C合金の室温における伸びと最大応力はそれぞれ69%、60MPaであったのに対して、市販鋼のそれは43%、190MPaであった。
- (10) 高純度Fe-50,60Cr合金における体拡散と粒界拡散の研究を行った。
- (11) 高純度の高クロムFe-Cr合金の照射効果の研究を行った。
- (12) Fe-20%Ni合金の相変態挙動の"その場"観察を行ない、種々の熱処理プログラムでの引張試験を行い、力学的特性の解明を行った。

### 3 . 主な研究成果の発表 (論文発表: Materials Transactions, JIM vo1.41 No.1 January 2000 に掲載の16件)

Seichi Takaki and Kenji Abiko; Ultra-Purification of Electrolytic Iron by Cold-Crucible Induction Melting and Induction-Heating Floating-Zone Melting in Ultra-High Vacuum, p2-6

Tadahiro Nakajima, Yukitoshi Morimoto, Seiichi Takaki and Kenji Abiko; Purification of Ti-Al Alloys by Induction-Heating Floating-Zone Melting and Cold-Crucible Melting in Ultra-High Vacuum, p22-27

Tetuya Ashino, Kunio Takda, Yukitoshi Morimoto, Hisao Yasuhara, Mayuko Kurosaki and Kenji Abiko; Determination of Trace Amounts of Carbon in High-Purity Iron by

Infrared Absorption after Combustion: Pretreatment of Reaction Accelerator and Ceramic Crucible, p47-52

Kunio Takada, Tetuya Ashino, Yukitoshi Morimoto, Hisao Yasuhara, Mayuko Kurosaki and Kenji Abiko; Determination of Trace Amounts of Sulfur in High-Purity Iron by Infrared Absorption after Combustion: Removal of Sulfur Blank, p53-56

Ikuo Takahashi, Mikio Ishikuro, Kunio Takada, Kenji Abiko and Kouzou Tsunoyama; Spectrophotometric Determination of Trace Amounts of Boron in High-Purity Iron and Ferroalloy after Chemical Separation, p57-60

Atushi Kinomura, Seiichi Takaki, Yukihiro Nakano, Yoshihiko Hayashi, Yuji Horino and Kenji Abiko; Neutron Activation Analysis of High-Purity Iron in Comparison with Chemical Analysis, p61-66

Motohide Sugihara, Yoshihiro Yamazaki, Seiichi Takaki, Kenji Abiko and Yoshiaki Iijima; Self-Diffusion in High Purity Fe-50mass%Cr Alloy, p87-90

Toshihumi Ogawa, Nobuyuki Harima, Seiichi Takaki and Kenji Abiko; Influence of Purity and Temperature on the Microstructure of High-Purity Iron, p95-101

Kenji Abiko, Seiichi Takaki, Takeshi Yokota and Susumu Satoh; Formation of Giant Columnar Grains in High-Purity Iron by Hot-Rolling, p102-108

Takeshi Hidaka and Kenji Abiko; In-Situ Observation of Transformation Behavior in High-Purity Fe-Ni Alloys, p116-121

Koji Yano and Kenji Abiko; Role of Carbon on the Transformation of the Phase in Highly Purified Fe-50mass%Cr Alloys, p122-129

Eiichi Wakai, Akimichi Hishinuma, Yukio Miwa, Asao Ouchi, Seiichi Isozaki, Seiichi Takaki and Kenji Abiko; Effects of Neutron Irradiation on Tensile Properties in High - Purity Fe-(9-50)Cr and Fe-50Cr-xW Alloys, p1306-140

Minoru Asahina, Nobuyuki Harima, Seiichi Takaki and Kenji Abiko; High-Temperature Mechanical Properties of a High-Purity Cr-Ni Alloy, p178-183

Kenji Kako, Seiichi Takaki and Kenji Abiko; Effect of Grain Size on the Deformation Properties of a High -Purity Fe-50Cr Alloy at 293 and 773 K, p184-193

Seiichi Isozaki and Kenji Abiko; Role of Tungsten in the Mechanical Properties of a High-Purity Fe-50mass%Cr Alloy at 293 - 773 K, p194-196

Gaku Kanou, Nobuyuki Harima, Seiichi Takaki and Kenji Abiko; Mechanical Properties of a High-Purity 60mass%Cr-Fe Alloy, p197-202