

令和 5 年 6 月 26 日現在

機関番号：11301

研究種目：基盤研究(A) (一般)

研究期間：2020～2022

課題番号：20H00298

研究課題名(和文)超高温域の状態図研究と高比強度クロム基耐熱材料の創製

研究課題名(英文)Phase diagrams at ultra-high temperatures and high specific strength chromium-based heat-resistant materials

研究代表者

大森 俊洋(Omori, Toshihiro)

東北大学・工学研究科・教授

研究者番号：60451530

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 35,300,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、Cr系耐熱材料の開発を目指し、Cr系状態図の実験による決定、及び、CALPHAD法による熱力学データベース構築を行った。さらに、状態図を用いて合金設計を行い、ミクロ組織制御と高温材料としての可能性を明らかにすることに取り組んだ。高温域における状態図決定手法を検討し、純Crの融点や、Cr-Si二元系、Cr-Ta二元系状態図を実験により決定することができた。また、Cr-Si-Ta三元系のCr側における状態図を決定することができた。熱力学解析を行って状態図計算ができる基盤を構築した。Cr-Si-Ta系の組織制御や高温圧縮試験を通し、靱性と耐酸化性を有する高温材料になり得る可能性を示した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究ではCr合金を用いて高温の状態図を決定する手法を検討し、Cr-Si系をはじめとして複数の合金系の状態図を決定することができた。高融点金属の状態図は正確な情報が少なく、今後、実験状態図や熱力学データベースの構築が進展することが期待できる。また、高融点利用の一例として、Cr系耐熱材料の開発に取り組んだ。耐熱材料の耐用温度向上は発電の高効率化に寄与することができる。

研究成果の概要(英文)：In this study, for development of Cr-based heat-resistant materials, the Cr-based phase diagrams were experimentally determined, and a thermodynamic database using the CALPHAD method was constructed. Furthermore, we designed alloys using the phase diagram and clarified their potential as high-temperature materials. The melting point of pure Cr, the phase diagrams of the Cr-Si and Cr-Ta binary systems were determined experimentally. The phase diagram of the Cr side of the Cr-Si-Ta ternary system was also determined. Through microstructural control and high-temperature compression tests of the Cr-Si-Ta system, we have shown that it has the potential to become a high-temperature material with toughness and oxidation resistance.

研究分野：金属材料学

キーワード：状態図 相平衡 Cr合金 耐熱材料 高温材料

1. 研究開始当初の背景

全世界的な地球温暖化対策としてカーボンニュートラルの実現に向けた取り組みがされており、その中でも重要な位置づけを占める発電では、太陽光や水力発電などの再生可能エネルギーの利用も推進されている。しかし、安定的な電力供給のためには、石炭、LNG、水素、アンモニア等の燃料の種類は異なっても、タービン発電は必要不可欠となる。

運転温度を上昇させれば熱効率が向上するため、耐用温度の高い耐熱材料が求められる。現在、最も高温に曝される部材にはNi基超合金が用いられているが、その耐用温度は融点に近づきつつあるため、耐用温度向上の余地は大きくはない。そこで、更なるエネルギー高効率化のためには高融点の次世代耐熱材料の開発が必要と言える。その候補として、Nb基合金やMo基合金などが世界的に研究されているが、本研究では、Cr基合金に着目した。

NbやMoの融点はNiの1453に対して1000以上高く、高い強度、低い拡散係数など、高温材料としては好ましい一方、製造プロセスに困難が伴うことが予想される。一方、Crの融点は約1890で、融点においてNiとNb、Moのギャップを埋める存在である。また、Crには低比重である点も有利な点として挙げられる。これまでに、我々は、Cr-Si合金がNi基超合金MarM247を越える高温強度を示すことを確認した。また、Siの添加はCrの耐酸化性を向上させることも分かっている。そのため、Cr合金は新たな耐熱材料になる可能性を有している。

Cr-Si合金はCr固溶体相とCr₃Si相の二相組織を基本としており、組成に応じて相分率や共晶組織が変化する。そのため、状態図を利用した合金設計が重要である。しかし、高融点材料は、その融点の高さのために高温域での相平衡実験が必要であり、Fe系、Ni系、Al系などに比べて正確な実験データの報告は少なく、状態図が十分に整備されているとは言えない。Cr合金についても同様の状況であり、純Crの融点ですら議論がなされている。また、多元系状態図を実験的に決定することは膨大な実験が必要であり、現実的に不可能であることから、2元系、3元系を主とする状態図や熱力学量のデータに基づいて熱力学解析を行い、決定された熱力学データベースを使った計算状態図が有効である。正確な実験データが不足する合金系については、計算状態図のための熱力学データベースも不十分となる。

2. 研究の目的

本研究では、Cr系耐熱材料の開発に向け、Cr-Si系状態図を実験的に決定し、熱力学解析を行うことで計算状態図を可能にする基盤を構築することを目的に行った。また、得られた状態図から合金設計を行い、高温強度を評価して耐熱材料としての可能性を明らかにすることに取り組んだ。

3. 研究の方法

(1) 試料作製

Cr-Si、Cr-Ta、Cr-Si-Ta合金は、各純元素を用いてArガス雰囲気中でアーク溶解により作製した。均一に溶解するために、ポタンインゴットを反転させて溶解する手順を7回繰り返した。以降、試料組成はat%で示す。不純物濃度の測定は、ICP-AES、He搬送融解-熱伝導度法を用いた。

(2) 熱処理

1400以下の熱処理は、石英管にArガスを充てんさせて封入し、抵抗加熱式炉で行った。熱処理後は氷水に水冷した。1500以上の熱処理は、高周波誘導加熱式炉を用いてArガスフロー下で行った。温度計測には二色放射温度計を用いた。二色放射温度計は、対象とする材料の放射率の情報を必要とせず温度計測ができる特徴を有する。構成を図1の模式図に示す。タングステン容器を高周波加熱することで試料の熱処理を行う方式である。試料とW容器の反応を防ぐために、Al₂O₃あるいはY₂O₃などの粉末を敷き、その上に試料を置いた。温度計測用にタングステンディスクも試料同様の配置で置いた。超高温域における相平衡実験のため、誘導加熱式超高温炉の熱処理手法の検討を行った。温度精度を確認するために、様々な純金属元素を融解するまで加熱した。タングステンディスクも同時に加熱した。純元素試料の加熱曲線から検出される融解反応温度と、タングステンディスクの測定温度を比較することで、温度精度を確認した。タングステンディスクを温度測定に利用する理由は、熱処理に対して酸化や揮発が少なく、表面状態も安定なためである。この検証の結果、温度計測の誤差は±20以内であり、高温域の熱処理としては十分な精度を有していると言える。

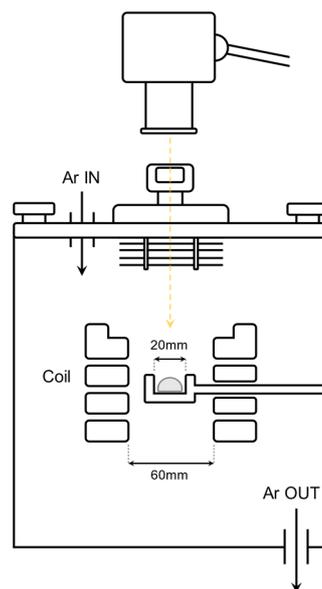


図 1. 高周波誘導加熱炉の模式図

(3) 熱分析

相変態温度は DTA 及び DSC を用いて測定した。昇温速度は 10 /min とし、昇温速度の影響を調査するために 2, 5, 10 /min の比較も行った。DTA は He 雰囲気、DSC は Ar フロー下で測定した。いずれも各種純金属を用いた温度較正を行った。

(4) 組成分析

平衡化熱処理した試料の各相の組成を、電界放出型電子線マイクロアナライザー (FE-EPMA) で測定した。平衡組成は 10 点の平均値とした。

(5) 機械試験

高温圧縮試験には熱間加工再現装置 Thermec Mastor-Z を用いた。6mm×高さ 9mm 程度の円柱状試料を切り出し、所定の熱処理を行って試験片とした。高温圧縮試験は真空雰囲気下で行った。

(6) 熱力学解析

実験で決定した状態図を基に、CALPHAD 法により熱力学解析を行った。ギブスエネルギーの記述は、液相と BCC 相は正則溶体モデルを、金属間化合物相は副格子モデルを用いた。パラメータの最適化には Thermo-Calc ソフトウェアを用いた。また、第一原理計算を行って金属間化合物の生成エンタルピーを計算し、パラメータ最適化の際の初期値として利用した。第一原理計算は VASP を使用し、カットオフエネルギーは 400eV とし、Cr, Si, Cr₃Si は 15×15×15、Ta は 14×14×14、Cr₅Si₃ は 5×8×8、Cr₂Ta は 8×8×4 の k 点で計算した。

4. 研究成果

(1) 状態図の実験的決定

純 Cr

はじめに、純 Cr の融点の測定を行った。これまでに報告されている Cr の融点は、大別すると ~1930、~1895、~1850 の温度域で様々である。SGTE (Scientific Group Thermodata Europe) では 1907 を採用している。しかし、Fe-Cr 二元系から純 Cr へ外挿する融点はより低温であることなどから、その正確性は疑問視されていた。本研究では、DTA を用いて純 Cr の融点測定を行った。昇温速度 2 /min、5 /min、10 /min の時の DTA 加熱曲線を図 2 に示す。昇温速度の影響は少なく、いずれも融点は 1853 近傍であった。同一サンプルを 2 回測定すると、二回目では O や N 濃度が上昇していた (約 0.06mass%)。O + N 濃度と測定された融点の図において、O + N 濃度が 0 に外挿すると 1861 であった。したがって、本研究では Cr の融点を 1861 と決定した。

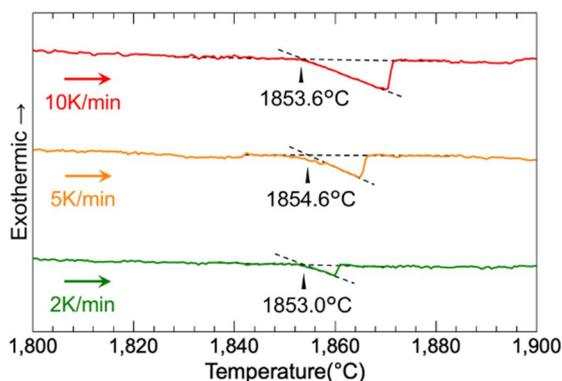


図 2. 異なる加熱速度に対する純 Cr の DTA 曲線。

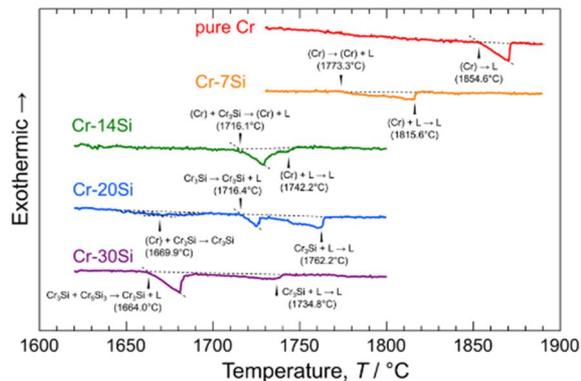


図 3. Cr-Si 合金の DTA 曲線。

Cr-Si, Cr-Ta 二元系と Cr-Si-Ta 三元系

Cr-Si 二元系状態図を決定するために、様々な組成の試料を DTA や DSC で測定した。その温度範囲から、Cr 側は DTA を用い、Si 側は DSC を用いた。図 3 に Cr 側の合金の DTA 加熱曲線を示す。

高周波誘導加熱炉や抵抗加熱炉を用いて様々な組成の試料の平衡化熱処理を行い、FE-EPMA を用いて各相の組成分析を行った。一例を図 4 に示した。Cr 固溶体相と Cr₃Si の二相組織、Cr₃Si と Cr₅Si₃ の二相組織が観察され、EPMA で分析可能な組織サイズになっていた。

熱分析や組成分析の結果と、これから決

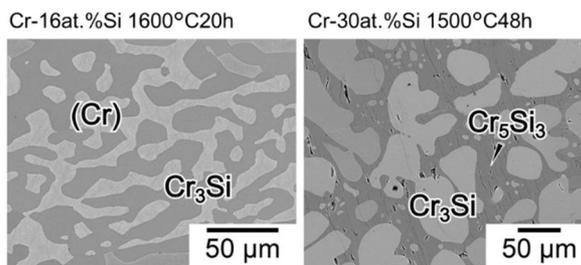


図 3. 平衡化熱処理を施した Cr-Si 合金の BSE 像。

定された状態図を図5に示す。1200以上の温度で全組成域に対して状態図を決定することができた。L+Cr₅Si₃⇄CrSiの包晶温度は従来の報告よりも高いことがわかった。Cr₅Si₃相は、従来報告されていた包晶型でなく、L⇄Cr₃Si+Cr₅Si₃の共晶型であることがわかった。また、Cr固溶体相に対するSiの固溶度は従来の報告よりも低いこともわかった。金属間化合物相の固溶幅も新たに決定することができた。

Cr-Ta系はCr系においても比較的韌性に優れており、耐熱材料として有効な合金系であると考えられる。そこで、Cr-Siと同様にしてCr-Ta二元系の状態図を実験により決定した。Cr-Taは、高周波誘導加熱炉を使った熱処理において試料下に置いたAl₂O₃との反応が起こってしまったため、Y₂O₃を用いた点がCr-Siと異なる。熱分析と組成分析により、CrとTaの固溶体相に対する固溶度、Cr₂Taの組成域、Taが50%以下での固液相線を決定することができた。Cr₂Ta相の相変態は1600~1800の間に存在する可能性が高いこともわかった。

また、Cr-Si-Taの1400と1600におけるCr側の等温断面図を決定した。Cr固溶体相、Cr₃Si相、Cr₂Si相間の相平衡実験を行い、Cr₃Si相に対するTaの固溶度は小さいこと、Cr₂Ta相は主にCrを置換する形でSiが雇用することがわかった。特にCr固溶体相/Cr₃Si相/Cr₂Si相の三相三角形を決定することができ、材料設計に有用な知見が得られた。

(2) 熱力学解析

状態図計算のため、上記で決定したCr-Si系状態図を用いてCALPHAD法により熱力学解析を行った。本研究では、SGTEが採用しているCrの融点は50程度高いことがわかった。そこで、CrのラティスマスタビリティはSGTEの熱力学パラメータに定数項を調整することで融点を再現した。比熱やエントロピーには影響が無く、融解熱は報告されている値と比較しても大きな影響はない範囲である。熱力学解析では、実験により決定した相平衡データを主に使用し、液相の混合エンタルピー、化合物相の生成エンタルピー、化学ポテンシャルなどの熱力学量に関する報告値との一致も確認した。その結果、図6に示すように実験状態図を良く再現できた。

さらに、Cr-Ta二元系の全組成域とCr-Si-Ta三元系のCr側におけるCr固溶体相/Cr₃Si相/Cr₂Si相を含む状態図を熱力学解析し、再現することができた。

(3) ミクロ組織制御と高温強度

Cr-Si合金は高い高温強度と耐酸化性を有するが、延性の改善にはTaの添加が有効であると考えられる。Cr-Ta合金は比較的韌性が高いことがわかっているが、耐酸化性に乏しい。そこで、Cr-Si-Ta系合金が機械的性質と耐酸化性を両立する可能性を有する。

Cr-Si系は液相Cr固溶体+Cr₃Siの共晶系であり、Cr-Ta系は液相Cr固溶体+Cr₂Taの共晶系である。相分率とミクロ組織が強度に関係していると考えられるため、はじめにミクロ組織の調査を行った。一例として、Cr-7Si-3Ta、Cr-16Si-3Ta合金の鋳造後のミクロ組織を図7に示す。Cr-7Si-3Taは初晶がCr固溶体相、Cr-16Si-3Taは初晶がCr₃Si相になっており、三元系状態図から予測される結果と一致していた。また、Cr-15Si-5.5Ta付近が三元共晶であることも確認できた。Ta量が高くなるとCr₂Taを含む二相組織、三相組織が観察され、状態図から予想される相構成が得られた。また、組成と共晶組織の関係も明らかにすることができた。

さらに、実験及び計算状態図を利用し、Cr固溶体にCr₃SiやCr₂Taが強化相として存在する二相や三相合金の相分率、共晶割合を考慮した合金設計を行い、1000における高温圧縮試験を行った。Cr₃Si相は強化相として高い高温強度に寄与するが、延性の点ではCr₂Ta相の利用がより優れていることがわかり、適切な相の割合とミクロ組織により高い韌性が得られることがわか

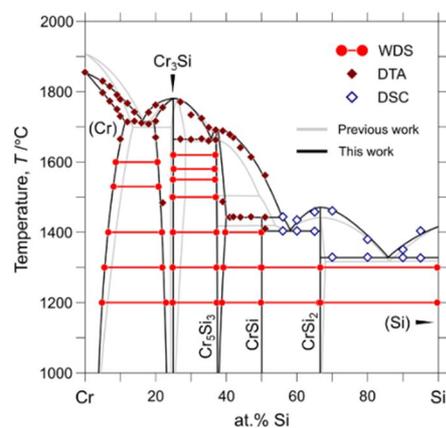


図5. 実験で決定したCr-Si二元系状態図。

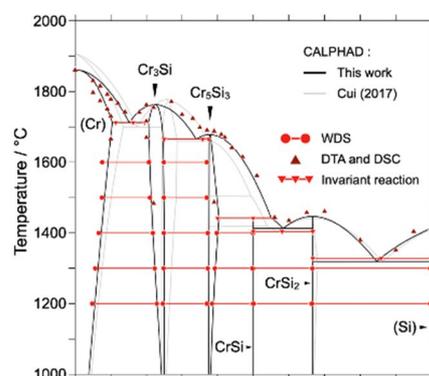


図6. Cr-Si二元系の計算状態図。

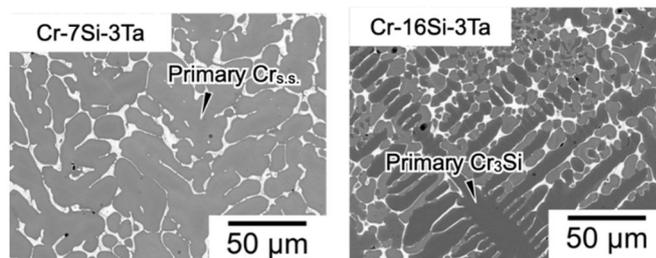


図7. Cr-7Si-3Ta、Cr-16Si-3Ta合金の鋳造後のミクロ組織。

った。以上より、状態図を基に Cr-Si-Ta 系耐熱材料の合金設計が可能となり、新規耐熱材料開発の可能性が見出された。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

| | |
|---|-----------------------|
| 1. 著者名 Kazushige Ioroi, Yuki Aono, Xiao Xu, Toshihiro Omori, Ryosuke Kainuma | 4. 巻 43 |
| 2. 論文標題 Melting Point of Pure Cr and Phase Equilibria in the Cr-Si Binary System | 5. 発行年 2022年 |
| 3. 雑誌名 Journal of Phase Equilibria and Diffusion | 6. 最初と最後の頁 229-242 |
| 掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1007/s11669-022-00954-9 | 査読の有無 有 |
| オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難 | 国際共著 - |

〔学会発表〕 計3件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 1件）

| |
|------------------------------------|
| 1. 発表者名 五百蔵一成, 青野友紀, 大森俊洋, 貝沼亮介 |
| 2. 発表標題 Cr-Si二元系状態図の実験的決定 |
| 3. 学会等名 日本金属学会状態図・計算力学研究会第1回研究会 |
| 4. 発表年 2021年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 K. Ioroi, Y. Aono, T. Omori, R. Kainuma |
| 2. 発表標題 Experimental Determination of Phase Diagram in the Cr-Si Binary System |
| 3. 学会等名 CALPHAD GLOBAL 2021 (国際学会) |
| 4. 発表年 2021年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 Kazushige Ioroi, Yuki Aono, Xiao Xu, Toshihiro Omori, Ryosuke Kainuma |
| 2. 発表標題 Experimental investigation and thermodynamic assessment of the Cr-Si binary system |
| 3. 学会等名 TMS 152th Annual Meeting |
| 4. 発表年 2023年 |

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

| | 氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号) | 所属研究機関・部局・職 (機関番号) | 備考 |
|---------------|--|---|----|
| 研究 分担 者 | 大沼 郁雄 (Ohnuma Ikuo) (20250714) | 国立研究開発法人物質・材料研究機構・構造材料研究拠点・ 上席研究員 (82108) | |

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

| 共同研究相手国 | 相手方研究機関 |
|---------|---------|
|---------|---------|