

1. 研究テーマ名： 高延性クロム合金の開発

(平成 11 年度研究基盤施設活用型先導的基礎研究調査事業に係る委託調査研究)

2. 目的

エネルギー利用の高効率化・省資源の観点から、高温耐食材料に対する強いニーズがあり、その候補材料としてクロム及びクロム合金が期待されている。クロムは高融点金属であり、自己修復性のある酸化皮膜 Cr_2O_3 を形成するので、耐酸化性や耐食性に優れており、高温クリープ特性も優れていることが知られている。しかも、クロムは資源的に比較的豊富であるにもかかわらず、量産されている金属中で唯一の未開拓金属である。クロムを構造材料として実用化するための障害は、常温延性に乏しく、加工が難しい点にある。本研究では、このようなクロムの「常温での脆さ」を克服するための方策を研究することを目的に実施した。

3. 成果概要

高純度クロム粉末(99.99%)を用いて、表 1 の 6 種類のクロム及びクロム合金を HIP 焼結法(1300 × 196MPa × 2h)と熱加工(鍛造等)を用いて試作した。また、市販の高純度焼結クロム、及び溶解・一方向凝固の純クロムも実験に供した。

(1) 試作クロム及びクロム合金の機械的特性・耐酸化性等の評価

常温及び 1000 ℃ 圧縮試験：純 Cr, Cr-0.5at%V, Cr-0.5at%Nb は、いずれも常温で 40%以上の圧縮歪みを付与しても、脆性破壊しなかった。

クリープ試験(1000 ℃、大気中、負荷応力 39 ~ 70MPa)：

Cr-0.5at%V は、クリープ破断寿命が純 Cr 対比で大幅に改善された。

圧延加工性試験：Cr-0.5at%V は、700 ℃において圧下率 85%まで良好に圧延できた。

耐酸化性・耐食性試験：熱天秤による純 Cr, Cr-0.5at%V, Cr-0.6wt%YOの大気中での酸化試験(1300 ℃ × 24h)では、Cr-0.6wt%YO₃の酸化増量は他の 2 合金の 1/3 ~ 1/4 と著しく低かった。

しかし、ごみ焼却灰を塗布した高温腐食試験(1300 ℃ × 48h)では、いずれの合金も著しく腐食された。

(2) 一方向凝固 - 純クロムを用いた引張試験

一方向凝固 Cr から平板試験材(ゲージ部：1 × 1 × 5mm)のゲージ部が単結晶のもの、及び 1 個の横粒界が有る双結晶(バイクリスタル)のものを切り出して、常温での引張試験を行った。

図 1 に示すように、単結晶 Cr は室温で 50%以上の破断伸びを示し、他の金属と同様な延性を示した。すべり線をトレース解析した結果、すべり面は {211} であることが判明した。

一方、1 個の横粒界がある双結晶 Cr も 40%以上の破断伸びを示し、しかも、図 2 に示すように破断は粒界以外の部分で起こった。従来、クロムの常温脆性の原因は粒界が弱いためであると言われていたが、図 2 から粒界構造によっては粒界破壊を起こさない場合のあることが明らかとなった。

(3) 市販の高純度焼結クロム多結晶体の対応粒界の測定

市販の高純度 Cr を用いて、加工熱処理をした A, B 2 試料を作製した。A 試料は、1パス当り 10%の圧延を繰返し、最終的に 85%まで圧延したものである。一方、B 試料は 1パス当り 10%圧延、圧延後、1000 ℃ × 30min 水素中焼鈍をし、以下 と の処理を繰返して、最終的に 85%まで圧延したものである。

A 試料は延性 - 脆性遷移温度(DBTT)が 314 ℃前後で加工熱処理前品と殆ど同じであったが、B 試料の DBTT は 122 ℃と約 200 ℃も低下していた。このような違いの原因を明らかにするために、対応粒界の分布状態を測定した。

その結果、B 試料の 3 の対応粒界が A 試料と比較して約 2 倍に増加していることが認められた。即ち、対応粒界 3 の多い B 試料で、DBTT が低く、延性が高いことがわかった。

上記(1)~(3)の結果より、粒界構造の制御及び V 等の微量合金元素の添加により、クロムの機械

的特性が著しく向上する可能性のあることが明らかとなった。

表 1 試作クロム合金の種類と試験項目

合金	組成	製造履歴	硬さ HmV	圧縮 試験	クリープ 試験	酸化 腐食	その他
1	純 Cr(99.99%)	HIP 焼結 鍛造	133				
2	Cr-0.5at%V	1h 混合 HIP 鍛造 圧延	135				
3	Cr-0.6wt%Y ₂ O ₃	1h 混合 HIP 鍛造	148	-	-		
4	純 Cr(99.99%)	24h ミリング HIP 鍛造	264	-	-	-	
5	Cr-0.01wt%BaO	1h 混合 HIP 鍛造 圧延	139	-	-	-	
6	Cr-0.5at%Nb	1h 混合 HIP 鍛造	135		-	-	-

[備考] (1)HIP 焼結条件：1300 × 196MPa × 2h

(2)鍛造条件：1300 (加熱) ~ 1050 (終止)、5mm / 回のタップ鍛造

(3)圧延条件：700 加熱、圧下率 10% / パス、中間焼鈍無し

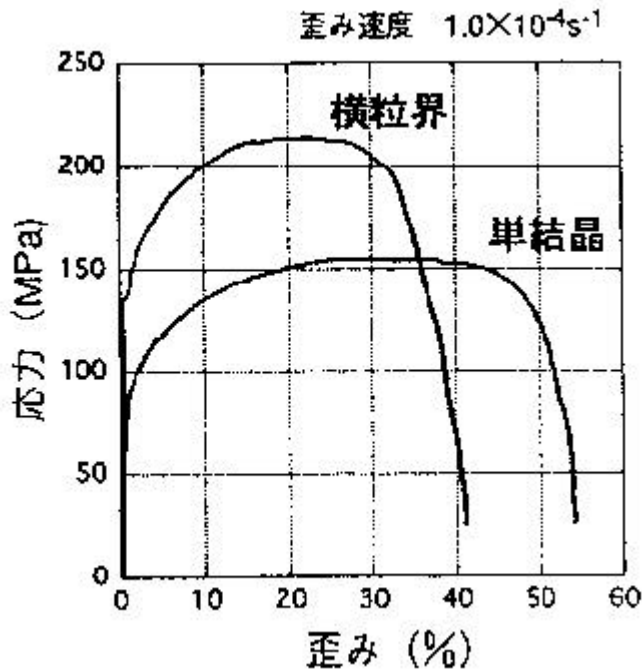


図 1 純 Cr の単結晶品及び横粒界を持つ双結晶品の応力 - 歪曲線

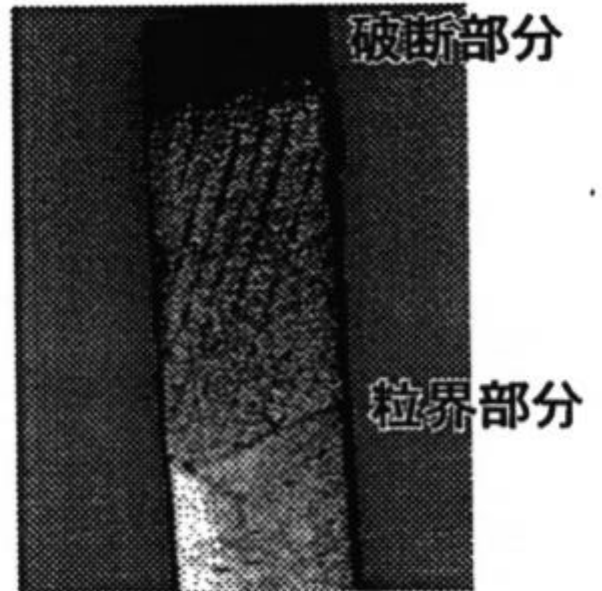


図 2 横粒界を持つ純 Cr 双結晶品の破断写真