

フェライト系耐熱鋼における Fe-Pd 基 $L1_0$ 型規則相の 相安定性に及ぼす Ni の効果の現象論的計算

学位論文内容の要旨

近年、資源の有効利用、地球環境保護等の観点から、火力発電プラントの高効率化が求められており、高温で長時間使用可能なフェライト系耐熱鋼の開発が進められている。最近になって、フェライト系耐熱鋼に Pd を添加すると、正方晶ひずみを伴った Fe-Pd 基 $L1_0$ 型規則相が新規な析出強化相として強化に寄与し、フェライト系耐熱鋼の性能が飛躍的に向上することが見出された。しかしながら、Pd が極めて高価な元素であることが問題となっており、安価な代替元素の探索が急務となっている。本研究では、理論計算によって Pd に代わる安価な代替元素を探索することを目指し、代替元素の候補として、周期律表上で Pd の直上に位置する Ni に着目した。本研究の目的は、クラスター変分法(CVM)に基づく現象論的計算によって、正方晶ひずみの影響を考慮した、Fe-Pd-Ni 3 元系の $L1_0$ 型規則相に関する計算を行って、相平衡・相安定性の観点から、Ni による Fe-Pd 基 $L1_0$ 型規則相における Pd 代替の可能性を検討することである。しかしながら、Fe-Pd 基 $L1_0$ 型規則相に関する多元系の状態図はほとんどなく、また、Fe-Pd 2 元系においても、十分な熱力学データベースが存在しない。そこで本研究では、Fe-Pd-Ni 3 元系の計算に先立って、Fe-Pd 2 元系及び Fe-Ni 2 元系の計算を行い、計算に必要な熱力学パラメータを導出した。また、2 元系の平衡状態図の計算結果を実験状態図と比較して、決定した熱力学パラメータ及び計算手法の妥当性を検証した。その後、Fe-Pd-Ni 3 元系に計算を拡張して、相平衡・相安定性の観点から、Fe-Pd 基 $L1_0$ 型規則相への Ni の添加効果を検討した。さらに、得られた Fe-Pd-Ni 3 元系の Fe-Pd 基 $L1_0$ 型規則相に関する計算結果を実験的に検証するために、モデル合金を作製し、Fe-Pd 基 $L1_0$ 型規則相を分析・評価して、本手法の有用性を確認した。本論文は以下の 7 章で構成されている。

第 1 章では、本研究の社会的背景及び Pd 添加フェライト系耐熱鋼の優れた特性と問題点、本研究に用いた計算手法の特徴と本研究の目的について記述した。

第 2 章では本研究で採用した CVM に基づく現象論的計算の計算理論についてまとめて記述した。

第 3 章では Fe-Pd 2 元系における Lennard-Jones 型ポテンシャルの決定方法と、得られたポテンシャル曲線について記述した。次に 1565K における混合熱を計算したところ、計算結果は実験結果を比較的良好に再現した。また、FePd $L1_0$ 型規則相の相安定性に与える正方晶ひずみの影響を検討し、基底状態における正方晶ひずみの値は、本研究では実験結果よりも過大となることを明らかにした。さらに、

L1₀-disorder 平衡状態図の計算を行い、L1₀ 型規則相の正方晶ひずみを考慮することにより、変態温度の計算結果は実験状態図を比較的良好に再現するが、L1₀-disorder 変態温度の最高点が 1:1 組成から大きく高 Pd 側にシフトするという実験結果は、本研究による計算では再現されないことを確認した。最後に、FePd L1₀ 型規則相の原子配列に関する詳細な情報の調査を行い、本計算結果から原子配列に関する詳細な情報を得られることを記述した。また、本計算手法により FePd L1₀ 型規則相の相平衡、相安定性の議論が十分可能であることを明らかにした。

第 4 章では Fe-Ni 2 元系における Lennard-Jones 型ポテンシャルの決定方法と、得られたポテンシャル曲線について記述した。次に、L1₂-disorder 平衡状態図の計算を行い、実験状態図と比較した。L1₂-disorder 平衡状態図の計算結果は、変態温度の最高点が 1:3 組成よりもわずかに高 Fe 側にシフトするという傾向も含めて、実験結果を極めて高い精度で再現した。また、L1₀-disorder 平衡状態図の計算を行い、従来の実験状態図には報告例のない FeNi L1₀ 型規則相が安定相として計算されることを明らかにした。さらに、FeNi L1₀ 型規則相の相安定性に与える正方晶ひずみの影響の検討を行った。Fe-Ni 2 元系においては、Fe-Pd 2 元系と比較して各原子対の平衡原子間距離が極めて近いために、L1₀ 型規則相の相安定性に及ぼす正方晶ひずみの影響は非常に小さいことを確認した。

第 5 章では Fe-Pd-Ni 3 元系における Lennard-Jones 型ポテンシャルの決定方法と、得られたポテンシャル曲線について記述した。次に、Fe-Pd 基 L1₀-disorder 平衡状態図の計算と、その相安定性に与える正方晶ひずみの影響の検討を行った。L1₀ 型規則相の正方晶ひずみを考慮することにより、Ni を固溶した Fe-Pd 基 L1₀ 型規則相は、Pd 添加フェライト系耐熱鋼の使用目標温度である 923K においても安定相として存在するという計算結果が得られた。また、得られた Fe-Pd 基 L1₀-disorder 相境界線の形状は、Fe-Ni 及び Ni-Pd 2 元系における平衡状態図の傾向を正しく反映していることを確認した。さらに、Fe-Pd 基 L1₀ 型規則相への Ni の置換挙動の調査を行い、Fe-Pd 基 L1₀ 型規則相に固溶した Ni は、Fe-Pd 基 L1₀ 型規則相の全組成範囲において、FePd L1₀ 型規則相の Pd サイトに優先的に置換することを示した。また、これを原子間相互作用力の関係から説明した。従って、Ni は Fe-Pd 基 L1₀ 型規則相における Pd 代替元素として有望であると結論した。

第 6 章では Fe-Pd 2 元系及び Fe-Pd-Ni 3 元系のモデル合金の作製方法及び熱処理方法、実験条件等について記述した。次に、実験的に得られた Fe-Pd 基 L1₀ 型規則相の組織形態や組成等を詳細に分析・評価した。Fe-Pd 基 L1₀ 型規則相の各元素濃度は、析出位置や大きさ・形状によらず、それぞれのモデル合金においてほぼ同一の値を示すことを確認した。本研究の計算結果を実験結果と比較したところ、計算で予測した通りに Ni は L1₀ 型規則相に濃縮しており、Ni 濃度の分析値も計算結果と非常によく一致していることを確認した。さらに、Fe-Pd 基 L1₀ 型規則相に固溶した Ni は、FePd L1₀ 型規則相の Pd サイトに優先的に置換するという、本研究の計算の結果得られた傾向が実験的にも確認された。従って、本研究の計算手法によって、高い精度で実験事実を予見することが可能であると結論した。

第 7 章では本論文を総括し、本計算手法が Fe-Pd 基 L1₀ 型規則相における Pd 代替元素の探索を効率よく進めるための有効な手段であると結論した。また、本研究において確立した計算手法を Ni 以外の元素に対して適用していくことによって、Pd 添加フェライト系耐熱鋼の実用化に向けた開発が加速されることが期待できることを述べた。さらに、本研究の計算手法の課題及び今後の展望について記述した。

学位論文審査の要旨

主 査 教 授 毛 利 哲 夫

副 査 教 授 石 井 邦 宜

副 査 教 授 大 貫 惣 明

副 査 助 教 授 三 浦 誠 司

学 位 論 文 題 名

フェライト系耐熱鋼における Fe-Pd 基 L_{10} 型規則相の 相安定性に及ぼす Ni の効果の現象論的計算

近年、資源の有効利用、地球環境保護等の観点から、火力発電プラントの高効率化が求められており、高温で長時間使用可能なフェライト系耐熱鋼の開発が進められている。最近になって、フェライト系耐熱鋼に Pd を添加すると、正方晶ひずみを伴った Fe-Pd 基 L_{10} 型規則相が新規な析出強化相として強化に寄与し、フェライト系耐熱鋼の性能が飛躍的に向上することが見出された。しかしながら、Pd が極めて高価な元素であることが問題となっており、安価な代替元素の探索が急務となっている。本研究では、理論計算によって Pd に代わる代替元素を探索することを目指し、周期律表上で Pd の直上に位置する Ni に着目して、クラスター変分法(CVM)に基づく現象論的計算によって、相平衡・相安定性の観点から、Fe-Pd 基 L_{10} 型規則相への Ni の添加効果を検討している。本論文は以下の 7 章で構成されており、概要は以下の通りである。

第 1 章では、本研究の社会的背景及び Pd 添加フェライト系耐熱鋼の優れた特性と問題点、本研究に用いた計算手法の特徴と本研究の目的について述べている。

第 2 章では、本研究で採用したクラスター変分法(CVM)に基づく現象論的計算の計算理論について紹介している。

第 3 章では Fe-Pd 2 元系における Lennard-Jones 型ポテンシャルの決定方法と、得られたポテンシャル曲線について詳述している。1565K における混合熱の計算結果が実験結果を比較的よく再現することを示し、次に、相安定性に与える正方晶ひずみの影響を検討している。基底状態における正方晶ひずみの値は、実験結果よりも過大となるものの、 L_{10} -disorder 平衡状態図の計算では、正方晶ひずみを考慮することにより、変態温度の計算結果が実験状態図をよく再現することを明らかにしている。但し、変態温度の最高点が 1:1 組成から高 Pd 側にシフトすると

いう実験結果は、本計算では再現されないことを指摘した。最後に、本現象論的計算から、FePd L1₀型規則相の原子配列に関する詳細な情報が得られることを明らかにしている。

第4章ではFe-Ni 2元系におけるLennard-Jones型ポテンシャルの決定方法と、得られたポテンシャル曲線について記述している。L1₂-disorder 平衡状態図の計算を行い、実験結果を高い精度で再現することに成功した。また、L1₀-disorder 平衡状態図の計算を行い、従来の実験状態図には報告例のないFeNi L1₀型規則相が安定相として存在し得ることを明らかにしている。

第5章ではFe-Pd-Ni 3元系におけるLennard-Jones型ポテンシャルの決定方法と、得られたポテンシャル曲線について詳述している。Fe-Pd基L1₀-disorder 平衡状態図の計算と、その相安定性に与える正方晶ひずみの影響の検討を行い、正方晶ひずみを考慮することにより、Niを固溶したFe-Pd基L1₀型規則相は、Pd添加フェライト系耐熱鋼の使用目標温度である923Kにおいても安定相として存在するという結果を示した。さらに、L1₀型規則相へのNiの置換挙動の計算を行い、L1₀型規則相に固溶したNiは、規則相の全組成範囲において、Pdサイトに優先的に置換することを示し、これを原子間相互作用力の観点から説明している。これより、NiがFe-Pd基L1₀型規則相におけるPd代替元素として有望であると結論している。

第6章では、得られた計算結果を確認する為の実験手法と実験結果について詳述している。計算で予測した通り、NiはL1₀型規則相に濃縮しており、Ni濃度の分析値も計算結果と非常によく一致していることを確認した。さらに、Fe-Pd基L1₀型規則相に固溶したNiは、規則相のPdサイトに優先的に置換するという、本研究の計算結果を実験的に確認している。

第7章は本論文のまとめであり、本研究で得られた結果を総括した。

これを要するに、著者はクラスター変分法に基づく現象論的計算により、Fe-Pd基L1₀型規則相の相安定性・相平衡に及ぼすNiの効果を明らかにし、代替元素の探索手法に対して新たな知見を得たものであり、材料科学と材料物性工学に対して貢献するところ大なるものがある。よって著者は、北海道大学博士(工学)の学位を授与される資格あるものと認める。