



躍動

若手研究者・技術者の取り組みと将来の夢

高温から超高温へ

From High Temperature to Ultra-high Temperature and Beyond

井田駿太郎

Shuntaro Ida

東北大学大学院 工学研究科
智能デバイス材料学専攻

助教

1 はじめに

著者は、東京工業大学大学院、理工学研究科、材料工学専攻、鉄鋼材料学講座にて竹山雅夫教授、小林覚准教授のもと、博士号を取得した。博士論文研究では、 Ni_3Al - γ' 相に頼らないNi基合金の組織設計として、金属間化合物により粒界を被覆する組織設計を目指し、金属間化合物の粒界析出に関する研究を行った。この研究では、 Ni-Nb-Co 三元系状態図¹⁾の作製や状態図を元にした金属間化合物の粒界析出挙動の解明^{2,3)}といった平衡論、速度論を用いた研究を行っていた。また、研究の目標温度は700–1200°Cの高温であった。

現在は東北大学大学院、工学研究科、智能デバイス材料学専攻、ナノ材料物性学講座にて吉見享祐教授、関戸信彰准教授のもと、高温材料だけでなく、1500°Cを超える超高温材料の研究も行っている。学生時代に学んだ高温材料の知見を活かしつつ、超高温材料の研究にも取り組んでいるが、まだまだ学ばなければならないことが沢山あることを痛感する日々である。本稿では、著者の近年の研究と今後の展望について紹介する。

2 耐熱鋼の研究

現在、高温材料として主に取り組んでいるのは、改良型9Cr-1Mo (Gr. 91) 鋼である。本鋼は火力発電プラントのボイラ伝熱管等に広く使用されているが、火力発電の使用条件の高温化への対応や次世代原子力リアクターへの適用に向けて^{4,6)}、高温だけでなく、300–500°C程度の比較的低温における機械的性質の改善と耐環境性の向上が求められている。そこで、本鋼の特性の向上に向けて、様々なプロセスの改良が検討されている。著者らはこれまで、Gr. 91鋼の低温焼き戻しによる炭化物の析出に伴う室温強度の変化を調べた^{7,8)}。その結果、300–400°Cの低温焼戻しにより Fe_3C 相、 $h\text{P}8$ 型 Fe_3C

相および $o\text{P}16$ 型 Fe_3C 相が析出することを明らかにした。特に、 Fe_3C 相はこれまでに報告のない新たな相として同定した。これら炭化物による析出強化は硬さの上昇には有効である一方で、引張強度の向上には寄与しなかった(図1)。これは、炭化物 / 母相界面において形成するマイクロボイドが有効断面積を減少させるためと推察している。

そこで、析出強化だけでなく固溶強化も利用するため、固相窒素吸収法に着目している。本手法では高温の窒素雰囲気中で鋼を熱処理することにより、鋼表面が窒素ガスと平衡し、窒素が鋼表面から導入される。その結果、導入された窒素の固溶と窒化物の析出の両者を利用した強度や耐環境性の向上が期待される。本研究に関しては、金属学会若手研究会にて同世代の研究者と共同研究を進めており、今後の展開を非常に期待している。

3 Mo基合金やTiCを中心とした超高温材料の研究

著者の所属する研究室では吉見享祐教授を中心に超高温材料の MoSiBTiC 合金の研究を精力的に進めている。本合金は Mo-Si-B 合金にTiCを添加しており、 Mo-Si-B 三元系合金よりも優れた強度と靱性を兼ね備えている。本合金の大きな課題の一つが耐酸化性であるが、TiやCrの添加^{9,10)}、組織の微細化^{11,12)}により改善することが分かってきた。著者は MoSiBTiC 合金をブレイクダウンした、 Mo-Si-B 三元系合金やTiCの凝固組織形成と材料特性の研究を主に行っている。

Mo固溶体には MoSiBTiC 合金の構成元素のうちTi以外はほとんど固溶できないため、析出を利用した組織設計は困難である(図2)^{13,14)}。また、各相の融点も非常に高いため、熱処理による組織変化も生じにくい。すなわち、凝固組織がMo基合金の組織設計のために重要となる。そこで、液相面投影図を含めた凝固過程の理解に関する研究を精力的に行っ

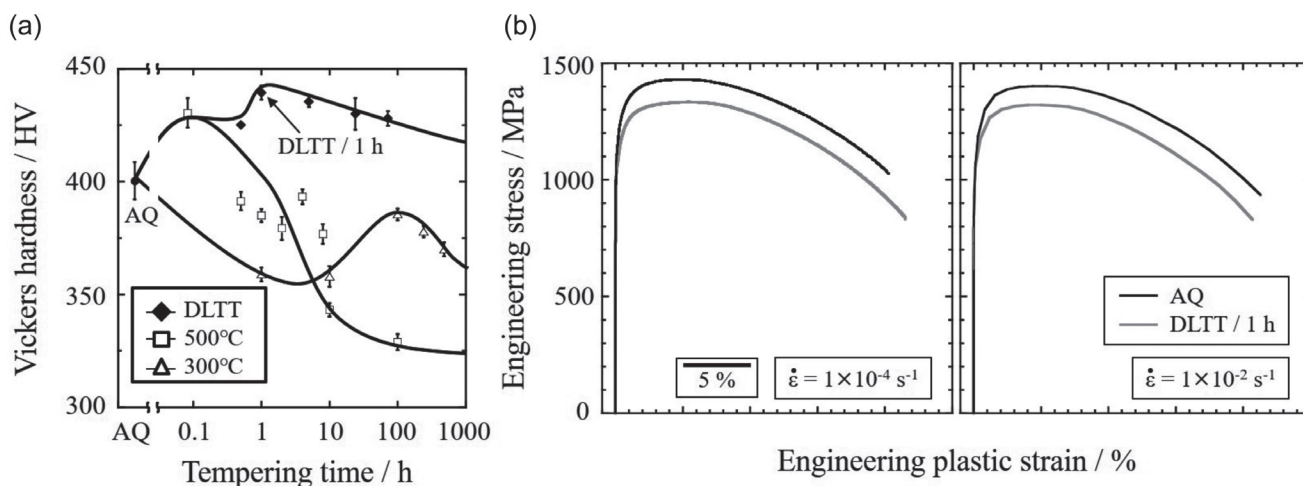


図1 300-500°Cの焼き戻しおよび二段階低温焼き戻し (DLTT) を施したGr.91 鋼の機械的性質：
(a) 焼き戻しに伴う硬さ変化 (b) 焼き入れまま (AQ) 材および DLTT 材の室温公称応力-公称組成ひずみ曲線^{7,8)}

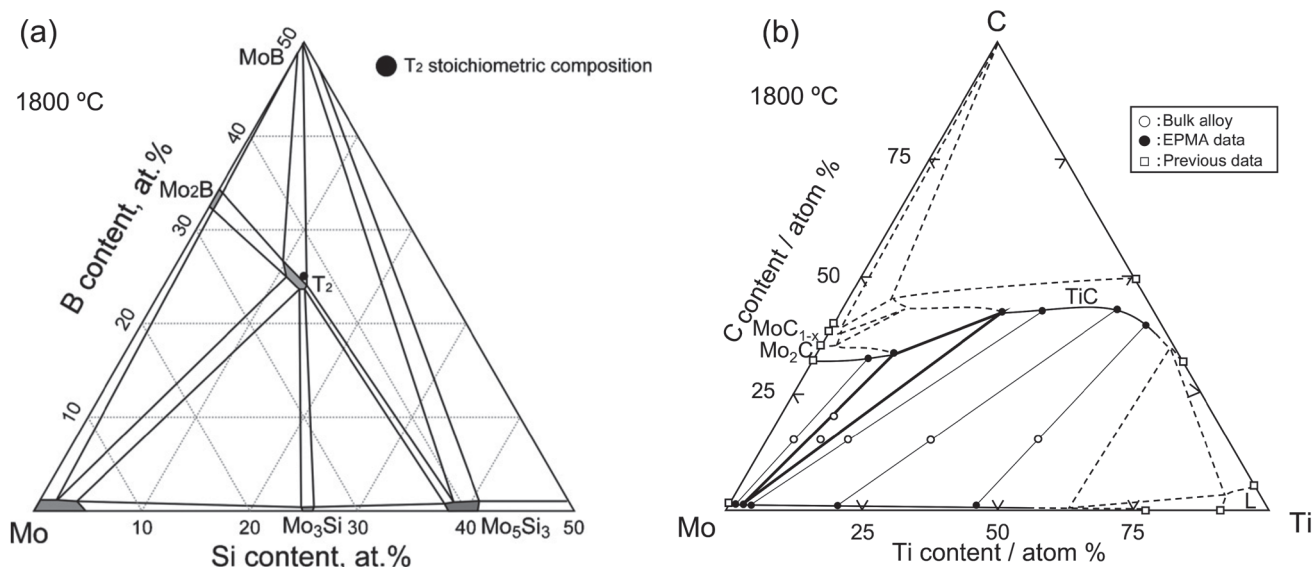


図2 1800°Cにおける等温断面図：(a) Mo-Si-B三元系, (b) Mo-Ti-C三元系^{13,14)}

てきた (図3)^{14,15)}。特にMo-Si-B三元系に関しては、Mo固溶体/Mo₅SiB₂/Mo₃Si三相共晶合金の一方凝固材の組織形成過程をIn-situで解析し、その各相の界面構造を透過型電子顕微鏡等で解明した^{16,17)}。これらはドイツのOtto-von-Guericke University MagdeburgのManja Krüger教授のグループと共同で行った成果であり、国際共同研究の経験や海外のグループとの交流の機会として著者の貴重な財産となっている。他のプロジェクトも共同で進めており、今後もさらに発展させたいと考えている。

一方で、TiCは大きな非化学量論性を持つ場合がある。例えば、Mo-Ti-C三元系では、金属相 (Mo相) と平衡するTiCの組成は高Mo側だけでなく、低C側にも大きく拡大してい

る (図2 (b))¹⁴⁾。前者はTiサイトにおけるMoの置換、後者はCサイトにおける空孔の形成に対応しており、この非化学量論性がTiCの組織形成や材料特性に影響すると考えられる。そこで、まずは金属相と平衡するTiCが非化学量論性をほとんど持たないFe-Ti-C三元系を用い、TiCの凝固組織形成過程を調べた¹⁸⁾。その結果、凝固初期に形成されたTiCはデンドライト状を呈していたが、その後TiCの形態は{001}_{TiC}の晶癖面を持つ立方体状TiC、{011}_{TiC}の晶癖面を持つ板状TiC、<001>_{TiC}の優先成長方向を持つ針状TiCへ変化することなどが分かった (図4)。

TiCの大きな課題の一つは脆さである。この課題解決にも非化学量論性が有効と予想される。Fe-Ti-C三元系合金にお

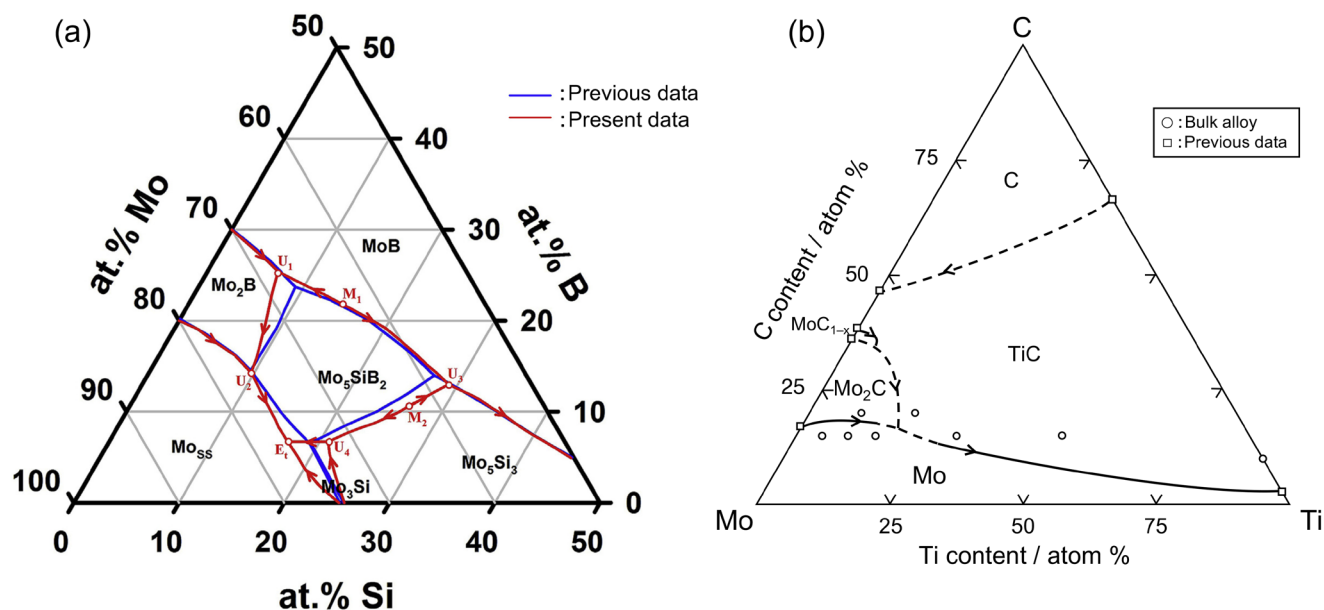


図3 液相面投影図: (a) Mo-Si-B三元系, (b) Mo-Ti-C三元系^{14,15)} (Online version in color.)

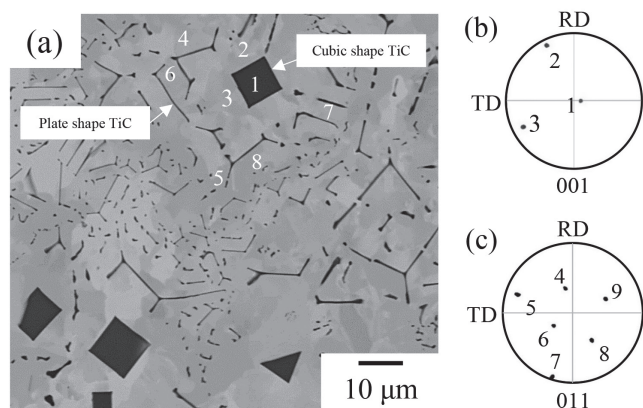


図4 Fe-5 at% Ti-5 at% C合金の凝固まま材の組織: (a) 反射電子像, (b) Cubic shape TiCの正極点図, (c) plate shape TiCの正極点図¹⁸⁾

いて、非化学量論性をほとんど持たないTiCの体積率の増加に伴い、塑性ひずみ量は小さくなり、10%ほどで塑性変形できなくなった。一方で、MoSiBTiC合金の破壊靱性値はTiCの体積率の増加に伴い上昇する¹⁹⁾。また、MoSiBTiC合金中のTiCは上述した大きな非化学量論性を有している²⁰⁾。したがって、この非化学量論性がTiCの材料特性や金属相との界面構造等を変化させ、靱性を改善している可能性がある。そこで、TiCの非化学量論性にともなう物性の変化を実験と第一原理計算の両面から調べている。その結果、第一原理計算と実験で得られる弾性率がおおよそ一致すること、空孔の形成が弾性率に大きく影響することなどがわかった²¹⁾。現在はTiCのTiサイトとCサイトに元素や空孔を系統的に置換させ、これに伴う弾性率の変化を調べることで、弾性率を

支配する因子の特定を進めている²²⁾。さらに、Mo-Ti-C三元系状態図を基に、金属相 / TiC二相域における同じタイライン上の複数の合金を作製することにより、金属相やTiCの組成を固定し、TiCの体積率を変えた合金の破壊靱性値を含めた機械的性質を調べている。その一方で、金属相 / TiC二相合金のターミナル組成を持つTiCに対し、マイクロカンチレバー試験やマイクロピラー試験等を行うことにより、非化学量論性を持ったTiCの靱性を直接調べることも検討している。これらの実験から機械的性質に及ぼす非化学量論性を持つTiCの効果の解明を目指している。TiCの研究の現状の目標はTiCの靱性を支配する因子を解明し、強度と靱性に優れたTiCを超高温材料の設計に組み込むことである。

また、MoSiBTiC合金の研究に関し、著者の所属する研究室は宇宙航空研究開発機構 (JAXA) との共同研究を進めている。宇宙市場は近年飛躍的に拡大しており、これに対応する新たな宇宙輸送機が必要となるはずである。その次世代宇宙輸送機として繰り返し利用可能な宇宙往還機が挙げられる。この実現には大気圏再突入時の超高温に繰り返し耐えられる新規超高温材料が必要である。その候補材としてMoSiBTiC合金が挙げられている。著者らが研究した超高温材料が宇宙に飛び立つかもしれない、そのような超高温材料への期待感を持ちながら日々研究に向き合っている。

4 おわりに

本稿を執筆するにあたって、これまでの研究を俯瞰して見ることができた。研究は一人でできないこと、いろんな方に

支えられていただいていることを再認識した。これまで著者と研究していただいた方々に改めて御礼申し上げます。また今後は、著者が引っ張っていく、そういった気概を持って研究活動に邁進します。

参考文献

- 1) S.Ida, R.Yamagata, H.Nakashima, S.Kobayashi and M.Takeyama : Journal Phase Equilibria and Diffusion, 40 (2019), 570.
- 2) S.Ida, S.Kobayashi and M.Takeyama : Journal Alloys and Compounds, 764 (2018), 1033.
- 3) S.Ida, R.Yamagata, H.Nakashima, S.Kobayashi and M.Takeyama : Metals, 12, (2022), 1817.
- 4) R.L.Klueh and A.T.Nelson : J. Nucl. Mater., 371 (2007), 37.
- 5) C.Fazio, A.Alamo, A.Almazouzi, S.De Grandis, D.Gomez-Briceno, J.Henry, L.Malerba and M.Rieth : J. Nucl. Mater., 392 (2009) 316.
- 6) S.Konishi and M.Enoda : J. At. Energy Soc. Jpn., 47 (2005), 488.
- 7) 渡邊憲郷, 井田駿太郎, 吉見享祐 : 鉄と鋼, 107 (2021), 825.
- 8) K.Watanabe, S.Ida and K.Yoshimi : ISIJ Int., 62 (2022), 2389.
- 9) T.Hatakeyama, S.Ida, N.Sekido and K.Yoshimi : Corrosion Science, 176 (2020), 108937.
- 10) X.Nan, T.Hatakeyama, S.Ida, N.Sekido and K.Yoshimi : High Temperature Materials and Processes, 40 (2021), 204.
- 11) 南茜, 井田駿太郎, 関戸信彰, 吉見享祐 : 日本学術振興会耐熱金属材料第123委員会研究報告, 62, (2021) 3, 159.
- 12) 井田駿太郎, 梅田晃平, 南茜, 関戸信彰, 吉見享祐, 日本学術振興会耐熱金属材料第123委員会研究報告, 63 (2022), 167.
- 13) S.-H.Ha, K.Yoshimi, K.Maruyama, R.Tu and T.Goto : Materials Science and Engineering A, 552 (2012), 179.
- 14) S.Ida, N.Sekido and K.Yoshimi : High Temperature Material and Processes, 39 (2020), 164.
- 15) G.Hasemann, S.Ida, T.Iizawa, K.Yoshimi and M.Krüger : Materials & Design, 185 (2020), 108233.
- 16) L.Zhu, S.Ida, G.Hasemann, M.Krüger and K.Yoshimi : Intermetallics, 132 (2021), 107131.
- 17) G.Hasemann, L.Zhu, K.Hauschildt, M.Blankenbun, S.Ida, F.Pyczak, K.Yoshimi and M.Krüger : Advanced Engineering Materials, (2021), 2100111.
- 18) 井田駿太郎, 渡邊憲郷, 吉見享祐 : 鉄と鋼, 109 (2022), 224.
- 19) T.Moriyama, K.Yoshimi, M.Zhao, T.Masnou, T.Yokoyama, J.Nakamura, H.Katsui and T.Goto : Intermetallics, 84 (2017), 92.
- 20) 上村宗二郎, 山室賢輝, 金正旭, 森園靖浩, 連川貞弘, 吉見享祐 : 日本金属学会誌, 80 (2016) 8, 529.
- 21) 井田駿太郎, 渡邊憲郷, 関戸信彰, 吉見享祐 : 日本学術振興会耐熱金属材料第123委員会研究報告, 62 (2021), 105.
- 22) 星崎航太郎, 金子昂弘, 井田駿太郎, 吉見享祐 : 日本学術振興会耐熱金属材料第123委員会研究報告, 63 (2022), 293.

(2023年1月10日受付)

先輩研究者・技術者からのエール

北海道大学 大学院工学研究院 材料科学部門 教授

林 重成

付き合いが難しそうな学生だな。そう感じたのが私の井田君の第一印象でした。しかし、何となくそう感じた第一印象は完全に外れ、研究室では、明るく、感情が豊かな学生でした。学生時代に、心が折れそうになった時もあったようですが、それを乗り越えて、今では、東北大学の助教として頑張っておられます。その井田先生へのエールを送る大役を頂いたことを嬉しく思います。

私は東工大、竹山雅夫先生の研究室に3年間お世話になることとなり、着任時の歓迎会の席で井田君と初めてお会いしました。井田君とは、彼の修士課程1年間と博士課程2年間を同じ研究室で過ごしましたので、井田君の学生時代に関するエピソードは、博士課程での出来事がその殆どを占めていますが、あまり“冒険”をしない学生だったという印象が強く残っています。自分のしたいことをとても我慢しているように見えた井田君をけしかけたことがあります。それに乗せられた井田君が、冒険しすぎて竹山先生に叱られていたのを思い出します（ごめんなさい）。

井田君は、学生時代に耐熱合金の組織制御、特に粒界析出型の金属間化合物の研究を進められていました。金属間化合物の複雑な結晶構造を理解するとともに、金属材料組織のデザインに必須となる状態図の理解と作成に時間をかけ、それを基本として母材の結晶粒界を金属間化合物で被覆し、優れた高温クリープ強度を発現させることを目的とし、さらに結晶学、相平衡と速度論を用いてそ

の組織形成機構の原理を明らかにする研究です。井田君の学位論文公聴会には残念ながら案内を頂けませんでしたので（嫌味です）、その研究がどの様に花開いたのかは明らかではありませんが、学位取得後に東北大学で助教として着任されたという話をお聞きして、「やっぱり井田はその道を選んだのね」と思ったことを記憶しています。

現在、井田先生が進めておられる超高温材料は、1500℃を越える温度で使用が可能な材料です。超高温で使用される材料は金属だけではなく炭化物やホウ化物等の化合物を積極的に使用する必要があるようですが、学生時代に身に付けた状態図や組織制御の基礎原理を基軸とした組織デザインに加え、各化合物に特有の特性を合金系に最適化することにより、優れた超高温材料を開発する研究を進めておられます。今後、様々な材料を取り扱い、研究することで、沢山の知識と経験を積み重ねて行かれると思いますが、それらの先に、井田先生が理想とする組織を持った高温・超高温材料が提案され、その発表を学会等で聴講させていただくことが楽しみです。助教という学生を世の中に送り出す責任を持つ立場では、学生時代とは異なった様々な悩みや難しさがあると思いますが、学生に教え、教えられながら進むことで、今後の金属材料分野を担う素晴らしい先生になられることを大いに期待しています。既存の枠からどんどん飛び出して冒険してください。Be ambitious!

JFEスチール(株) スチール研究所 鋼材研究部 主任研究員

柚賀 正雄

井田先生は、東京工業大学での博士後期課程在籍時から、現在は東北大学にて、高温材料の組織設計を中心に精力的な研究を進めています。私は企業で高温材料の開発に携わる立場として、先生が東京工業大学の学生の頃からのお付き合いで、東北大学の助教になられてからも議論を通して、私自身が勉強させていただいている関係です。大学と企業では、研究の進め方や役割が異なる部分は多くありますが、高温材料が今後の社会で果たすべき役割、直面している環境問題への課題などに関しては、共有され解決していくべきものと思っています。

先生の研究は、高温・長時間おける特性を追求するものであり、未踏の領域を切り拓いていく姿を感じています。それ故に、未知の合金系の状態図の作成から始まり、平衡論、速度論を用いてミクロ組織・成分設計に繋げるという、原理に基づいた着実な研究が遂行されていることに敬意を表するとともに、材料の可能性を感じさせてくれるものです。これらの材料開発は、カーボンニュートラル化などの環境問題と深く関係するものであり、新たなエネルギーへの転換後の社会において、材料に対する厳しい要求への課題解決に必要な技術であると信じています。また、MoSiBTiC合金に関する研究は、宇宙開発

など地球の未来に期待される技術であると思います。一方で近年は、多くの火力発電プラントのボイラ用途に適用されている既存の9Cr鋼などにも目を向け、析出物制御や固溶強化元素活用などにより、火力発電プラントの高効率化や過酷な運転条件への変更による環境負荷の低減、原子力発電用途への適用など、来るべくエネルギーのトランジション段階で求められる技術開発にも取り組まれています。

今回の「躍動」の執筆により「これまでの研究を俯瞰してみる」ことができたのは、今後の研究生活において有意義な機会と思います。高温材料を軸とする研究活動で、実用鋼から未来の材料に至る広い分野を扱っていますが、対象の材料によって、想定される使用環境や時間軸など、研究への取組みには違いがあるため、広い視野を持ち、社会の状況なども踏まえた研究を進めていくことが必要と思います。その中で、「高温から超高温へ」という文字通り、これまでの研究成果を活用することで、さらなる未踏の領域において、井田先生ならではの独創的な研究によって「引っ張っていく」姿を期待しています。今後のますますのご活躍とご発展をお祈り申し上げます。