

京都大学	博士 (工学)	氏名	小林 祐 介
論文題目	Fe-Cr-Ni-Mo-Cu 合金における固液間溶質分配係数およびマイクロ偏析予測に関する研究		
(論文内容の要旨)			
<p>優れた耐食性を有し、海水、塩酸、硫酸などに曝される過酷な腐食環境で用いられる Fe-Cr-Ni-Mo-Cu 系オーステナイトステンレス鋼を製造する鑄造工程では、マイクロ偏析と呼ばれるデンドライトスケールの濃度の不均一が鑄造組織に発生し、加工過程で不良を生じさせたり、製品の耐食性を低下させたりする。そのため、マイクロ偏析の正確な予測とその制御が工業的に求められてきた。本論文は、マイクロ偏析の予測に必要な固液界面での溶質平衡分配係数の定量的検討結果、放射光を利用した蛍光 X 線のその場測定による Fe-Cr-Ni-Mo-Cu 系合金の溶質分配係数の系統的な測定結果、高精度な溶質分配係数の汎用測定方法の開発をまとめた論文である。本論文は 6 章から構成されている。</p> <p>第 1 章は序論であり、Fe-Cr-Ni-Mo-Cu 系オーステナイトステンレス鋼の鑄造工程で生じるマイクロ偏析の予測に関する課題や最近開発された X 線イメージングを利用した凝固界面での蛍光 X 線その場測定について述べている。Fe-Cr-Ni-Mo-Cu 系における固液界面での溶質分配係数は特定の組成のみで報告されていること、これまでの研究に基づいてマイクロ偏析の予測における課題を明確にしている。</p> <p>第 2 章では、Fe-Cr-Ni-Mo-Cu 系オーステナイトステンレス鋼合金のマイクロ偏析のモデル計算を行い、マイクロ偏析の予測の課題を明らかにしている。</p> <p>既報の分配係数を用いたマイクロ偏析の計算値と実際に鑄片で測定された値を比較している。固相と液相間の分配がほぼ等しい、すなわち、分配係数が 1 に近い Cr, Ni では凝固末期でも 5 % 以内の精度でマイクロ偏析が予測できるが、マイクロ偏析が顕在化する Mo では計算値と実験値の一致は低く、凝固末期では 20 % を越える誤差が生じることを示している。また、Cu についても凝固末期で 10 % 程度の誤差が生じることを示している。計算値と実験値の違いが生じる原因を詳細に検討し、溶質分配係数の精度を向上させること、固相内拡散を適切に考慮すること、マイクロ偏析モデルにおける凝固空間を適切に設定することがマイクロ偏析予測の向上に必要であることを明らかにしている。特に、特定の組成だけでなく、系統的に凝固パスに沿った液相組成に対して 10% 以内の精度で測定された分配係数が必須であることを明らかにしている。</p> <p>第 3 章では、透過 X 線イメージングと蛍光 X 線分析を組み合わせたその場測定手法を用いて、Fe-Cr-Ni-Mo-Cu 系合金の溶質分配係数を系統的に測定した結果を報告している。</p> <p>Fe-Cr-Ni-Mo-Cu 系合金の凝固過程での液相濃度の変化に対応できるように、凝固パスに沿って、18~28%Cr, 24~35%Ni, 5~16%Mo, 0.7~7%Cu の濃度範囲の 56 組成について、Fe-Cr-Ni-Mo-Cu 系合金の分配係数の測定に成功している。基準とした組成</p>			

Fe-20%Cr25%Ni-4.5%Mo-1.5%Cu では, Cr, Ni, Mo, Cu の分配係数は, それぞれ 0.96, 0.97, 0.70, 0.86 であることを明らかにしている. さらに, 系統的な測定から凝固の進行にともない液相の Mo 濃度が 4.7 % から 7.5 % に変化すると Mo の分配係数は 0.70 から 0.65 まで低下するといった凝固過程における分配係数の変化を評価できる関係式も導いている. 液相組成を変数とした重回帰分析などを用いて, 分配係数の誤差は 10 % 以内であると結論づけている.

第 4 章では, 一方向凝固過程で急冷した試料を用いたランダムサンプリング法による溶質分配係数の測定手法を報告している.

従来手法の一つであるランダムサンプリング法は, 簡便に分配係数を評価できる点 が長所であるが, 測定精度が低い点が短所であった. そのため, 本論文で目的とした高精度な分配係数の測定には利用できなかった. 本論文では, 一方向凝固過程で急冷した試料の凝固組織に注目し, 急冷直前の固相率をパラメータとしてランダムサンプリング法からマイクロ偏析の濃度プロファイルを測定している. 急冷直前の固相率に依存した濃度プロファイルが得られたが, 固相率が 0.9~1.0 の領域の濃度プロファイルはマイクロ偏析モデルの一つであるシャイルのモデルと良く一致すること, さらにこの領域で評価した分配係数が第 3 章で決定した分配係数とよく一致することを明らかにした. 固相率が 0.9~1.0 の領域の濃度プロファイルがシャイルのモデルと一致する原因を考察し, この手法は置換型合金に対して分配係数を高い精度で測定できると結論づけている. これらの検討に基づいて, 汎用機器を用いた一方向凝固過程で急冷した試料を用いたランダムサンプリング法を高精度測定手法として提案している.

第 5 章では, 第 3 章と第 4 章で測定した Fe-Cr-Ni-Mo-Cu 系合金の分配係数を用いて, ミクロ偏析の予測精度の検証を行っている.

第 3 章と第 4 章で測定した Fe-Cr-Ni-Mo-Cu 系合金の分配係数を用いて, 凝固空間のスケールと固相内の拡散を考慮したモデルによりマイクロ偏析を計算し, 鋳片のマイクロ偏析と比較している. デンドライトの 1 次アーム間隔を凝固空間に設定すると, 計算値は実験値と一致すること, さらに, 1 次アーム間隔のスケールの領域では凝固空間がマイクロ偏析の計算精度に及ぼす影響が少ないことを明らかにしている. ミクロ偏析の予測精度は, 凝固初期ではいずれの元素も 3 % 以内であり, 凝固末期でも Cr, Ni では 2 % 以内, Cu では 10 % 以内, Mo では 20 % 以内で予測できることを明らかにしている. 凝固温度範囲での固相内の拡散係数の測定により, さらに精度の向上が期待されることを明らかにしている. ミクロ偏析の高精度予測を通じて, Fe-Cr-Ni-Mo-Cu 系オーステナイトステンレス鋼の品質および生産性の向上に貢献できる成果である.

第 6 は総括であり, 本論文で得られた成果について要約している.

## (論文審査の結果の要旨)

本論文は、放射光を利用した蛍光 X 線スペクトルのその場測定を用いた Fe-Cr-Ni-Mo-Cu 系オーステナイトステンレス鋼の固液界面における溶質分配係数の系統的測定、汎用機器を利用した高精度な分配係数の測定手法の開発、マイクロ偏析の予測精度の定量的評価を行っており、得られた主な成果は、次の通りである。

1. Fe-Cr-Ni-Mo-Cu 系オーステナイトステンレス鋼において、18~28%Cr, 24~35%Ni, 5~16%Mo, 0.7~7%Cu の濃度範囲で 50 以上の組成について Cr, Ni, Mo, Cu の分配係数を蛍光 X 線スペクトルのその場測定により明らかにしている。基準組成 Fe-20%Cr-25%Ni-4.5%Mo-1.5%Cu における Cr, Ni, Mo, Cu の分配係数は、それぞれ 0.96, 0.97, 0.70, 0.86 であり、10 %以内の精度でそれぞれの分配係数を液相組成の関数として求めることに成功している。
2. 一方向凝固過程で急冷した試料の凝固組織に注目し、急冷時の固相率が 0.9~1.0 の領域を対象にランダムサンプリング法を適用することで、放射光を用いた蛍光 X 線のその場測定手法と同程度の精度で分配係数を測定できる手法の開発に成功している。さらに、この手法が、ステンレス鋼だけでなく置換型合金系に広く適用できる汎用性のある手法であることを明らかにしている。
3. 本論文で測定した Fe-Cr-Ni-Mo-Cu 系合金の分配係数を使って、凝固空間、固相内の拡散を考慮したモデルによりマイクロ偏析の計算結果と実験結果を比較し、適切な凝固空間の設定、固相内拡散の影響を明らかにしている。さらに、本論文の測定データを用いることで Fe-Cr-Ni-Mo-Cu 系オーステナイトステンレス鋼のマイクロ偏析の予測精度が向上することを実証している。

本論文は、Fe-Cr-Ni-Mo-Cu 系オーステナイトステンレス鋼のマイクロ偏析の予測やそれを通じた铸造欠陥抑制に寄与する成果である。本論文の内容は、学術上だけでなく、實際上寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士（工学）の学位論文として価値あるものと認める。また、令和 3 年 2 月 22 日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行って、申請者が博士後期課程学位取得基準を満たしていることを確認し、合格と認めた。

なお、本論文は、京都大学学位規程第 14 条第 2 項に該当するものと判断し、公表に際しては、当該論文の全文に代えてその内容を要約したものとすることを認める。