

令和元年6月10日現在

機関番号：11301

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16H04533

研究課題名(和文) 超フェライト耐熱鋼を創造するラーベス強化相の多成分デザイン

研究課題名(英文) Multi-element design of Laves reinforcement phase to create super ferritic heat-resistant steels

研究代表者

吉見 享祐 (Yoshimi, Kyosuke)

東北大学・工学研究科・教授

研究者番号：80230803

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,400,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、フェライト系耐熱鋼の高温強度を高めるための因子として、ラーベス相に着目した。鉄鋼中のラーベス相は、多成分系の中でフェライト母相と熱力学的に平衡しているため、複数の元素から構成されている。そのため、二元系 Fe_2M (M ：高融点金属) ラーベス相の特徴的な構造であるトポロジカルな稠密規則構造は、非化学量論性やAl, Cr, Bなど第3, 4, 5固溶元素の置換、さらにラーベス相形成元素であるNb, Wなどの高融点金属の濃度や配合比率によって変化する。その結果、熱力学的安定性が変化し、これによって析出サイズや分布、析出速度も大きく変化する。

研究成果の学術的意義や社会的意義

化石燃料の価格や採年数などの観点から、石炭火力発電は長期にわたって安定的に大規模発電を実現するのに適している。しかしその一方で、発電プラントはより一層大型化するため、高価なニッケル基合金ではなく、鉄基の耐熱合金(耐熱鋼)に対する依存度が高い。近年、石炭火力発電では、先進超々臨界圧(A-USC)発電技術の開発が国家プロジェクトとして推進されているが、主蒸気を発生させるボイラー等ではフェライト系耐熱鋼の需要が高い。しかし、従来のフェライト系耐熱鋼ではA-USC発電を長期間安定操業するのに十分な耐熱性が得られておらず、より耐熱性の優れた超フェライト系耐熱鋼の開発が切望されている。

研究成果の概要(英文)：In this research project, Laves phases are focused on as a factor to increase high temperature strength of ferritic heat-resistant steels. Since Laves phases in steels are thermodynamically in equilibrium with ferrite parent phase, they are composed of multiple elements. Hence, the topologically close-packed structure that is the characteristic crystal structure of binary Fe_2M Laves phases (M ：refractory metals) is changed by off-stoichiometry, third, fourth and fifth elements such as Al, Cr, B etc. and further the concentration and addition ratio of Laves formation refractory metals such as Nb and W. Moreover, due to change in thermodynamic stability, the precipitation size and distribution as well as the precipitation rate are also largely changed.

研究分野：耐熱材料

キーワード：フェライト鋼 ラーベス相 耐熱鋼 組織制御

様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

昨今、世界の二酸化炭素の総排出量の約 40% を発電・発熱分野が占めており、その中で石炭火力発電方式に由来する二酸化炭素排出量は約 70% を占める。地球温暖化と温室効果ガスの関係は依然諸説あるが、二酸化炭素排出量の多少は化石燃料消費量の多少であるから、化石燃料の枯渇の懸念が高まる中、火力発電の高効率化は全世界的に可及的速やかに推進すべき技術課題である。

化石燃料の価格や可採年数などの観点から、石炭火力発電は長期にわたって安定的に大規模発電を実現するのに適している。しかしその一方で、発電プラントはより一層大型化するため、高価なニッケル基合金ではなく、鉄基の耐熱合金(耐熱鋼)に対する依存度が高い。近年、石炭火力発電では、先進超々臨界圧(A-USC)発電技術の開発が国家プロジェクトとして推進されているが、主蒸気を発生させるボイラー等ではフェライト系耐熱鋼の需要が高い。しかし、従来のフェライト系耐熱鋼では A-USC 発電を長期間安定操業するのに十分な耐熱性が得られておらず、より耐熱性の優れた超フェライト系耐熱鋼の開発が切望されている。

2. 研究の目的

本研究では、フェライト鋼を 650°C 以上の高温で高強度化する因子として、ラーベス相に着目する。実はこれまで、鉄鋼材料の分野でも、また金属間化合物の分野でも、鋼中のラーベス相についてはほとんど調査が進んでいない。耐熱鋼中に存在するラーベス相は、多成分系中に熱力学的に平衡しているため複数の元素から構成されている。したがって、二元系 Fe_2M (M: 高融点金属) ラーベス相の特徴的な構造であるトポロジカルな稠密規則構造に対して、非化学量論性や第 3, 4 固溶元素の置換によるトポロジカル稠密構造の変化、さらには熱力学的相安定性の変化が起きている。このことによって、フェライト相に対するラーベス相の析出強化能は複雑な様相を呈するはずである。そこで本研究では、これまでの実験事実に基づいて、炭素をほとんど含まない鋼、すなわち炭化物の生成を抑制したモデル鋼を試作し、ラーベス相の析出強化能を検討する。

3. 研究の方法

各種モデル鋼をラボ内のアーク溶解炉で作製し、種々の温度、時間で熱処理を施すことによって、鑄造ミクロ組織と熱処理ミクロ組織を解析する。モデル鋼の第 1 種は $Fe-9.0Cr-6.5Al-10(Nb, W)$ (at.%) 鋼で、Nb:W 比を連続的に変化させ、その効果を調査した。モデル鋼の第 2 種は、化学量論組成の Fe_2M (M = Nb もしくは W) に対して、Fe を置換するように Al もしくは Cr を添加したラーベス相単相とした。モデル鋼の第 3 種は、 $Fe-9Cr-6.5Al-(0.5, 1.0, 1.5)Nb$ or W (at.%) 鋼で、Nb ないしは W の添加量影響を調査した。また、高温までフェライト相が安定である $Fe-17Cr-(0$ or $6.5)Al-0.3Nb$ (at.%) 鋼を第 4 種として、ラーベス相の相安定性に対する Al の影響を調査した。第 5 種として、加工後の再結晶ならびにラーベス相の析出挙動に及ぼす B 添加の影響を明らかにする目的で、 $Fe-17Cr-(0, 0.5$ or $1)Nb-(0, 0.001, 0.01$ or $0.1)B$ (wt.%) 鋼を調査した。第 5 種のモデル鋼に対しては、加工組織を導入する目的で、室温もしくは 300°C で圧延を行った。各々の試料のミクロ組織は、光学顕微鏡、走査型・透過型電子顕微鏡等で観察した。構成相の組成は、走査型電子顕微鏡に設置されたエネルギー分散型 X 線分光装置、あるいは波長分散型 X 線分光装置を備えた電子線マイクロアナライザーで分析した。また、構成相の結晶構造や格子定数等は X 線回折法で決定するとともに、一部試料に対しては粉末試料を準備し、リートベルト法によって各構成元素の格子占有率等を解析した。磁気変態点や融点等の確認には、示差走査熱量測定を行ったほか、弾性定数の温度依存性や再結晶温度の定量化には熱機械分析による損失正接の測定を行った。機械的性質の評価には、ピッカース硬度測定のほか、引張試験、引張クリープ試験を実施した。モデル鋼の状態図は、Thermo-Calc を用いて計算状態図を作成し活用した。

4. 研究成果

(1) $Fe-9.0Cr-6.5Al-10(Nb, W)$ (at.%) 合金中の $Fe_2(Nb, W)$ ラーベス相の形成に及ぼす Nb と W の濃度比の影響について調査した。その結果、W を含まず Nb のみ含む試料は共晶組織に近い組織形態を有する一方、合金の Nb 濃度を減少させ、W 濃度を増加させると、初晶フェライト相と共晶組織からなる二相組織へと変化することがわかった。また、Nb を含まず W のみを含む試料においては、全体がフェライト母相と析出物による組織となることがわかった。合金中のラーベス相の体積率は、合金の W 濃度の増加に伴い減少した。これは、フェライト母相中への固溶度 Nb よりも W の方が大きく、またラーベス相が Nb-rich な組成から W-rich な組成へ変化することにより、ラーベス相の組成幅が減少したためであると考えられた。試料の Nb と W 濃度を変化させると、それに伴いフェライト、ラーベス各相の Nb と W

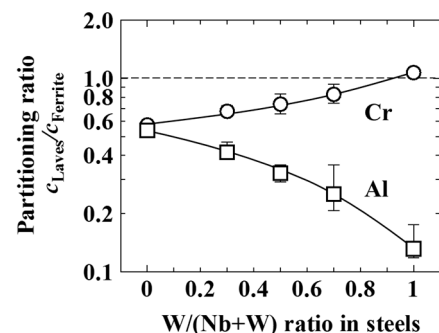


図1 Al 及び Cr のラーベス相とフェライト母相に対する分配係数の $W/(Nb+W)$ 比依存性。

濃度は連続的に変化することがわかった。ラーベス相中の Nb 濃度が減少し W 濃度が増加すると、ラーベス相中の Cr 濃度は単調に増加し、同時に Al 濃度は単調に減少した。それに伴い、 $W/(Nb+W)$ 比の値が 0 より増加するにつれて、Al の分配係数は減少し、Cr の分配係数は増加した(図 1)。このことより、Al は Fe_2Nb ラーベス相の安定化元素として作用し、Cr は Fe_2W ラーベス相の安定化元素として作用するものと考えられた。 $Fe_2(Nb, W)$ ラーベス相は、その形成初期において、 Fe_2Nb と Fe_2W の晶出速度の差に起因したコア・シェル構造を形成し、その後、溶質元素の相互拡散によって均質な組成となるものと考えられた。

(2) 溶体化・時効熱処理を施した前出の Fe-Cr-Al-Nb-W 合金中に析出した $Fe_2(Nb, W)$ ラーベス相とフェライト相間の結晶方位関係を調査し、また析出ラーベス相によるフェライト相の微小硬さ変化を調査した。その結果、フェライト-ラーベス相間の結晶方位は、合金組成、すなわちフェライト相とラーベス相の組成によって変化することがわかった。溶体化-時効熱処理によって析出したラーベス相は、Nb:W を 1:1 で添加した合金で最も微細であり、その数密度も最大であった(図 2)。その値より算出した室温におけるオロワン応力も、この合金において最大となった。フェライト相-ラーベス相間の格子ミスフィットは、合金の W 濃度が増加するにつれて減少した。また、フェライト相の[1 1 3]方向の格子ひずみは、Nb, W のバランスによってゼロとなることがわかった。そのため、合金の Nb, W 濃度の最適化によって、整合性の高いフェライト-ラーベス相異相界面を構築できる可能性が見出された。

(3) C14 型 Fe_2Nb ラーベス相に対し、Fe 原子を置換するように Al と Cr を添加した合金を作製し、各元素の置換挙動を粉末 X 線回折法のリートベルト法を用いて解析した。その結果、粉末 X 線回折プロファイルより、測定した試料中におけるラーベス相は完全な単相ではなく、格子欠陥や、それに対する元素偏析に由来した、格子定数がわずかに異なる領域が存在することがわかった。 Fe_2Nb ラーベス相に対し Al を添加した場合、Al 原子は不正位置 Fe 原子を置換するように $4f$ サイトに存在する(図 3)。一方、Cr を添加した場合、Cr 原子は $4f$ サイトにおいて一部の不正位置 Fe 原子を置換して存在するが、その濃度は Al と比較して低い値となることがわかった。Al, Cr 共に、Fe サイトにおいて優先置換サイトは存在せず、 $6h$ サイト、 $2a$ サイトの双方を置換することができる。また、元素置換によるラーベス相の格子定数は、添加元素に依らず増加するが、軸比 c/a の値は Al の添加によって減少し、Cr の添加によって増加することが明らかとなった。

(4) Nb 濃度もしくは W 濃度の異なるフェライト鋼(Fe-9Cr-6.5Al-(0.5, 1.0, 1.5)Nb or W (at.%)) 中における Fe_2Nb と Fe_2W の析出挙動の差異、さらにフェライト系ステンレス鋼 (Fe-17Cr-(0

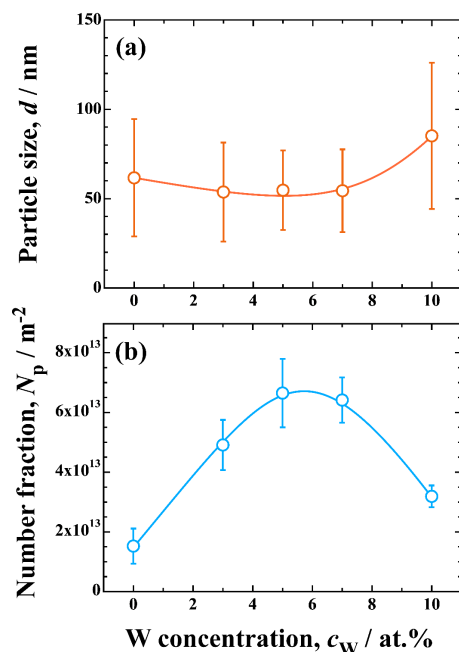


図 2 析出ラーベス相粒子の数密度ならびに粒子径の W 濃度依存性。

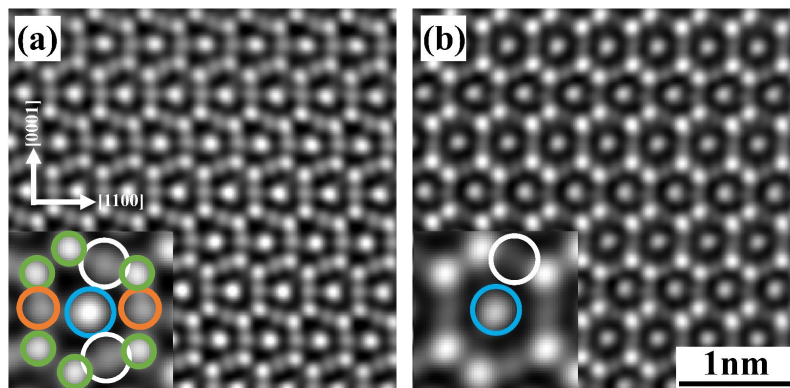


図 3 [11 $\bar{2}$ 0]方向を電子線入射方向として観察した C14 型 Fe_2Nb ラーベス相の HAADF-STEM 像。青丸は $6h$ サイト-2 (Fe サイトで単位コラム当たり Fe 原子 2 つを含む)、橙丸は $6h$ サイト-1 (Fe サイトで単位コラム当たり Fe 原子 1 つを含む)、白丸は Fe サイトである $2a$ サイト、緑丸が Nb サイトである $4f$ サイトを各々示す。(a)化学量論組成の Fe_2Nb 。 $6h$ サイト-2 のコラム強度は $4f$ サイトよりも明るい。(b)Fe-33.3Nb-16.67Al (at.%)。最も輝度の高いコラムは $4f$ サイトである。このことは、Al は $2a$ サイトのみならず、 $6h$ サイトも置換することを意味する。

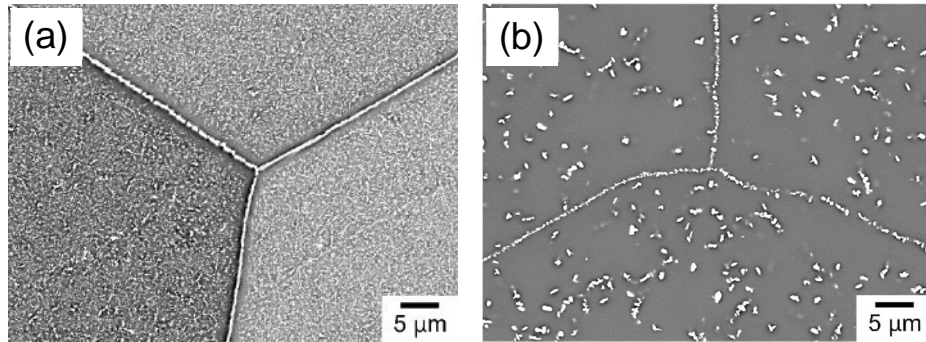


図4 700°C, 100 時間時効したフェライト系耐熱鋼中のラーベス相の析出挙動。(a) Fe-9Cr-6.5Al-1.5Nb (at.%)。 (b) Fe-9Cr-6.5Al-1.5W (at.%)。

or 6.5)Al-0.3Nb (at.%)) 中の Fe_2Nb の析出に及ぼす Al 添加の効果をより詳細に調査した。その結果, 700°C 時効熱処理において, W 添加材と比較して Nb 添加材では微細な Fe_2Nb が高密度に析出することがわかった (図4)。またその析出速度は, Fe_2W と比較して Fe_2Nb の方が速かった。500 時間時効材におけるラーベス相の形状も異なり, Fe_2W は楕円形であるのに対して Fe_2Nb は棒状であった。700°C 時効熱処理に伴う Vickers 硬さの変化については, 500 時間時効材と溶体化材の Vickers 硬さは W 添加材では同程度であったが, Nb 添加材は 500 時間時効材の方が高かった。このことから, ラーベス相を析出強化相として利用する場合, Fe_2Nb の方が効果的であることが示唆された。Thermo-Calc により作成された計算縦断面図は, Fe-Cr-Al-W 四元系では実験結果とフェライト相中の Nb 濃度について明瞭な誤差が生じていることがわかった。また, Thermo-Calc による計算では Fe_2Nb への Al の固溶は考慮されていないことがわかった。0Al と 6.5Al のマイクロ組織観察から, 0Al と比較して 6.5Al では Fe_2Nb の析出ノーズは短時間側にシフトしていた。これは, Al 添加に伴い Fe_2Nb の分解温度が上昇することによる析出の駆動力の増大, 及び Al による Nb サイトの置換による拡散の促進に起因すると考えられる。

(5) 微量 B は耐熱鋼のクリープ強度を向上させることがすでに知られているが, フェライト系ステンレス鋼中における Laves 相の析出挙動と B 添加の関係性については明らかとなっていない。良好な強度および耐食性を得るためには強化相である Laves 相の微細分散が望まれる。加工領域等の高転位密度領域においては析出物の微細化が促進されるが, 高温においてはラーベス相の析出と加工組織の回復・再結晶が競合する。そこで, 加工後の再結晶ならびにラーベス相の析出挙動に及ぼす B 添加の影響を明らかにする目的で, Fe-17Cr-(0, 0.5 or 1)Nb-(0, 0.001, 0.01 or 0.1)B (wt.%) 鋼を調査した。その結果, 等時時効材のビッカース硬さ試験から, Nb 添加材では 500°C および 600°C で時効硬化が見られることがわかった。これはラーベス相の析出に伴う析出硬化であると考えられた。0.5Nb 添加材の STEM-EDX による分析から, 600°C 時効材では Nb が粒界上に濃化しており, これが微細 Laves 相として析出強化をしていると考えられた。また, B を添加することによって粒界上の Nb 濃化が抑えられることから, B 添加はラーベス相の析出を遅延することが示唆された。時効硬化が最も顕著にみられた 600°C 等時時効材をさらに 750°C で等温時効し, ラーベス相の成長挙動を調査した。Laves 相の体積分率の変化は JMAK の式を用いて整理した (図5)。B 添加によるラーベス相の成長遅延効果は, Nb 添加量が少ない場合にのみ発現することがわかった。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計2件)

中村徹之, 石川伸, 吉見享祐, 高耐熱フェライト系ステンレス鋼 SUS444 の熱疲労挙動に及ぼす塑性ひずみと回復速度の影響, 鉄と鋼, 査読有, 104 巻, 2018, 517-523

DOI: 10.2355/tetsutohagane.TETSU-2018-017

山形遼介, 吉見享祐, Fe-Cr-Al-Nb-W 合金中の $Fe_2(Nb, W)$ Laves 相形成に対する Nb/W 比の影響, 日本金属学会誌, 査読有, 80 巻, 2016, 646-654

DOI: 10.2320/jinstmet.J2016027

〔学会発表〕(計4件)

小齋達也, 吉見享祐, 井田駿太郎, Al 含有フェライ

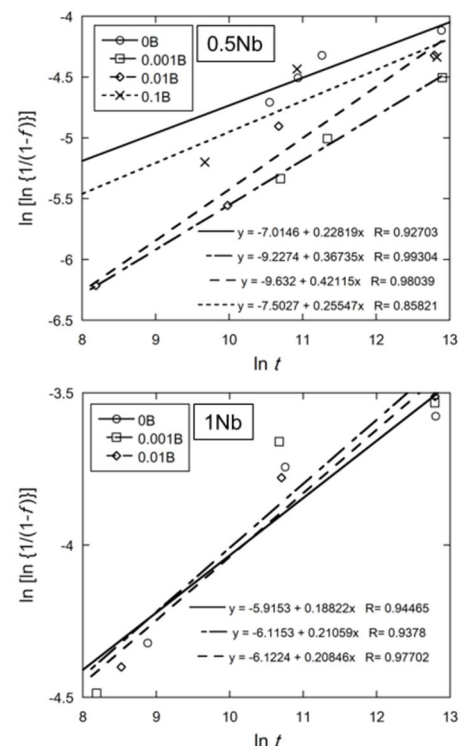


図5 析出ラーベス相のJMAKプロット(750°C)。

ト系耐熱鋼における Laves 相の析出挙動，日本金属学会，2018
小山拓弥，吉見享祐，Nb 添加フェライト系ステンレス鋼の再結晶および Laves 相析出挙動
に及ぼす B 添加の効果，日本鉄鋼協会，2017
小山拓弥，Nb 添加ステンレス鋼の圧延・再結晶挙動，日本金属学会第 4 回グリーンエネル
ギー材料のマルチスケール創製研究会，2016
山形遼介，中村純也，関戸信彰，吉見享祐，フェライト-Fe₂(Nb, W) Laves 相間の結晶方位
関係に対する合金元素の影響，日本金属学会，2016

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況 (計 0 件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年：
国内外の別：

取得状況 (計 0 件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
取得年：
国内外の別：

〔その他〕

ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究分担者

研究分担者氏名：

ローマ字氏名：

所属研究機関名：

部局名：

職名：

研究者番号 (8 桁)：

(2) 研究協力者

研究協力者氏名：

ローマ字氏名：

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。