

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 24年 6月 5日現在

機関番号：12608

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2010年度～2011年度

課題番号：22760535

研究課題名（和文）次世代火力発電プラント使用条件下におけるオーステナイト系耐熱鋼の変形機構

研究課題名（英文）Deformation of novel austenitic heat resistant steels under extreme environments for thermal power plants

研究代表者 高田 尚記（TAKATA NAOKI）

東京工業大学・大学院理工学研究科・助教

研究者番号：70432523

研究成果の概要（和文）：次世代火力発電（A-USC）プラント用に開発された新規オーステナイト系耐熱鋼の強化相である Laves 相の役割を調べた。本研究では A-USC プラントに適用可能な Fe-20Cr-30Ni-2Nb 鋼を用いて、Fe₂Nb Laves 相の粒界被覆率を 0%～90% に変化させた鋼の機械的性質を調べた。破壊をもたらすき裂は粒界 Laves 相や Laves 相/γ-Fe 母相界面を伝播せず、使用条件である 700℃ だけでなく液体窒素温度においても同様である。また、オーステナイト母相と平衡する Laves 相は室温において塑性変形する。したがって、オーステナイト系耐熱鋼の強化相である Laves 相は塑性変形能を有し、高温だけでなく室温においても鋼を脆化させないことが明らかとなった。

研究成果の概要（英文）：We examined a role of grain boundary Fe₂Nb Laves phase in strengthening novel austenitic heat resistant steels for Advanced Ultra-Super Critical (A-USC) thermal power plants. The impact tests for Fe-20Cr-30Ni-2Nb steels with different area fractions of Laves phase on grain boundary (0-89%) revealed that cracks mainly propagate within grain interior of γ-Fe matrix rather than interfaces between Laves phase and γ-Fe matrix or within Laves phase. The nano-indentation tests for Laves phase in γ-Fe matrix shows that plastic deformation by basal slip would occur at even room temperature. Thus, Laves phase has been believed brittle until now, that never reduce the ductility of steels and is promising strengthener for austenitic heat resistant steels.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	1,300,000	390,000	1,690,000
2011年度	1,800,000	540,000	2,340,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,100,000	930,000	4,030,000

研究分野：金属工学

科研費の分科・細目：材料工学・構造・機能材料
キーワード：耐熱材料，結晶粒界，Laves 相，粒界析出強化

1. 研究開始当初の背景

2009 年気候変動サミット（米ニューヨーク）において，日本は温室効果ガス排出量を 2020 年までに 1990 年比で 25%削減することを明言し，温室効果ガス大幅削減に積極的に貢献していく必要がある．2001 年における発電分野の温室効果ガスの総排出量は産業全体の 34%と他の分野に比べて圧倒的に多く，今後の総発電量は中国やインドの経済発展により現状の 3 倍近く増大すると見込まれており，発電分野における温暖化ガスの排出削減は喫緊の課題である．その一つの方策として，水素を利用したクリーンエネルギーの実用化が挙げられているが，現実的には火力発電プラントの技術革新による発電効率の向上は直近の最も重要な課題といえる．

図 1 に，我が国における蒸気タービンの蒸気条件の変遷について示す．現在，火力発電プラントの蒸気条件は 600 / 31MPa であるが，更なる高効率化を目指し 700 / 35MPa とする先進超々臨界圧（Advanced Ultra-Super Critical: A-USC）発電プラントの開発が進行中である．この実現により発電効率は現状の 42%から 50%近くまで向上し，年間 60 万トンの削減が可能となる．その実現には，700 / 10 万時間（11.5 年）もの長時間クリープ破断強度 100MPa 以上の鍛造可能な材料が要求される．それに適応する新たな Ni-Fe 基合金やオーステナイト系耐熱鋼に関する基礎と応用研究が進行中である．

我々のグループは既存の炭化物相を強化相とする耐熱鋼の強度不足が炭化物の粗大化による組織不安定性に起因することを指摘し，Fe-Ni-M 3 元系（M：遷移金属元素）状態図の系統的な研究から，平衡相である金属間化合物相を強化相とする新たなオーステナイト系耐熱鋼 Fe-20Cr-30Ni-2Nb (at.%) を提案した．この鋼の 700 / 240h 時効後の組織を，図 2 に示す．この鋼の特徴は，母相（fcc）と結晶構造が類似した Ni₃Nb 型の GCP

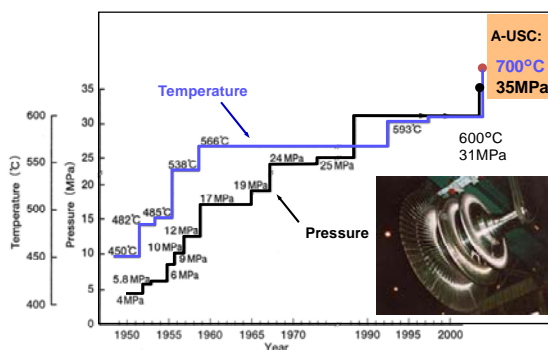


図 1 我が国における蒸気タービンの蒸気条件の変遷

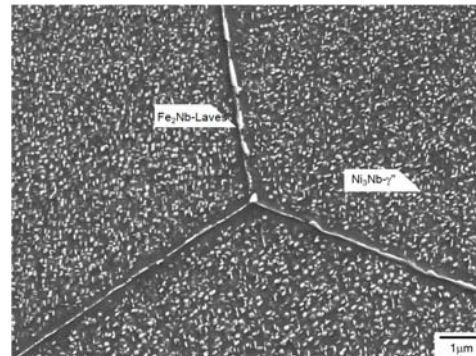


図 2 粒界 Fe₂Nb Laves 相を強化相とする Fe-20Cr-30Ni-2Nb 鋼の組織

（Geometrically close-packed）相と Frank-Kasper 型の TCP（Topologically close-packed）相である Fe₂Nb Laves 相⁹⁾の 2 種類の化合物相を利用する点にある．すなわち，前者は比較的早期に粒内に析出し，短時間強度の向上に有効に働く．一方，後者は長時間に渡って粒界に析出し，長時間側の強度の向上に有効に働く．我々は，この新しい鋼が A-USC の適用に課せられた強度条件をほぼ満足することを実証し，その優れた長時間クリープ強度は Laves 相による粒界析出強化に起因することを明らかにした．

しかしながら，従来粒界に析出した Laves 相は一般的に硬くて脆く，室温において脆化を招くと考えられている．しかし，提案した鋼は粒界の 9 割が Laves 相で覆われても 70%以上のクリープ破断延性を示し，脆化の原因にはならないことを示した．本鋼を A-USC プラントに適用するためには，実機使用温度である 700 だけでなく室温における鋼の機械的性質に及ぼす Laves 相の影響を明らかにする必要がある．

2. 研究の目的

先進超々臨界圧（Advanced Ultra-Super Critical: A-USC）発電プラント実機使用条件である温度 700 ，応力 100 MPa に適用可能なオーステナイト系耐熱鋼の機械的性質に及ぼす結晶粒界及び強化相である粒界 Laves 相の役割を検討する．

3. 研究の方法

Fe-20Cr-30Ni-2Nb (at.%) を基本組成とする鋼（Base 鋼）を用いて，機械的性質に及ぼす Laves 相の影響を調べた．供試鋼は Base 鋼及び，これに Laves 相の粒界被覆率を向上

させる目的で、析出を促す効果を有する B を 0.03% 添加した B 添加鋼及び粒内 Ni_3Nb - γ 相 (DO_{22} 型構造) の析出形態の微細均一化と安定化を促す Zr を 0.1% 添加した Zr 添加鋼である。これらの鋼は真空高周波炉にて約 7 kg のインゴットに溶製した後、1200 ~ 1250 において $\phi 12$ mm の丸棒に熱間鍛伸した。この棒材に 1523 K / 1 h (Base 鋼) および 1473 K / 2 h (B, Zr 添加鋼) の溶体化処理を施し、結晶粒径を約 150 μm とした。これらの鋼には Fe_2Nb Laves 相のみが析出する 1073 K および Laves 相に加えて粒内に Ni_3Nb (γ) 相も析出する 973 K において最長 1200 h の時効を施し、意図的に Laves 相の粒界被覆率 (ρ) を 0 ~ 90 % に制御した。

シャルピー衝撃試験は、ノッチ深さ 2 mm、ノッチ径 1 mm の U ノッチサブサイズ試験片 (JIS-Z2202) を用い、投入エネルギーを 300 J にて行った。なお、試験機にはひずみゲージを設けて、変形中の荷重-変位曲線が計測できるよう計装化した。

また、Fe-15at%Nb-(0, 20, 40) at%Ni 合金における Laves 相の機械的性質を調べた。これらの合金に Ar 雰囲気中 1200 $^{\circ}\text{C}$ / 240 h の平衡化熱処理を施し、その後速やかに水冷した。Laves 相の結晶方位は EBSD 法により解析した。ナノインデンテーション (Hysitron 社 TI 900 TriboIndenter) を用いて、Ni 濃度の異なる試料における各方位の Laves 相の硬さ及び弾性率を測定した。これらの組織観察及び圧痕周辺のすべり線観察には SEM 及び FE-SEM を用いた。

4. 研究成果

(1) 延性・靱性に及ぼす粒界 Laves 相の影響

図 3 に、室温シャルピー衝撃試験に供した Fe-20Cr-30Ni-2Nb 鋼の組織を示す。ST 材では析出相は粒界、粒内ともに全く認められない (図 3(a))。Zr 添加鋼の 700 / 1200 h 時効材 (図 3(b)) は、粒界 Laves 相の被覆率は $\rho=36\%$ と低いものの、粒内には直径約 100 nm のディスク状の γ 相が非常に微細均一に認められる。B 添加鋼の 800 / 240h 時効材 (図 3(c)) では、粒界 Laves 相の被覆率は高く $\rho=80\%$ となる。一方、粒内 Laves 相の析出密度は Zr 添加鋼に比べて非常に低い。B 添加鋼を 1200 h まで時効すると (図 3(d))、 $\rho=90\%$ となるが、粒内の析出密度はさらに減少する。

図 4 に 800 時効による $\rho=80\%$ 材及び $\rho=89\%$ 材 (B 添加鋼) の荷重-変位曲線を Base 鋼の ST 材と併せて示す。ST 材の荷重は変位 2 mm まで直線的に増加し、5 kN に達した後、塑性変形を示す。その後、荷重は変位 12 mm で最大荷重 7 kN に達し、急激に減少する。この吸収エネルギーは 211 J / cm^2 である。なお、いずれの鋼の ST 材もほぼ同じ吸収エネルギー

を示す。一方、 $\rho=80\%$ 材の荷重は、ST 材よりも大きな傾きをもって増加し、変位 1 mm

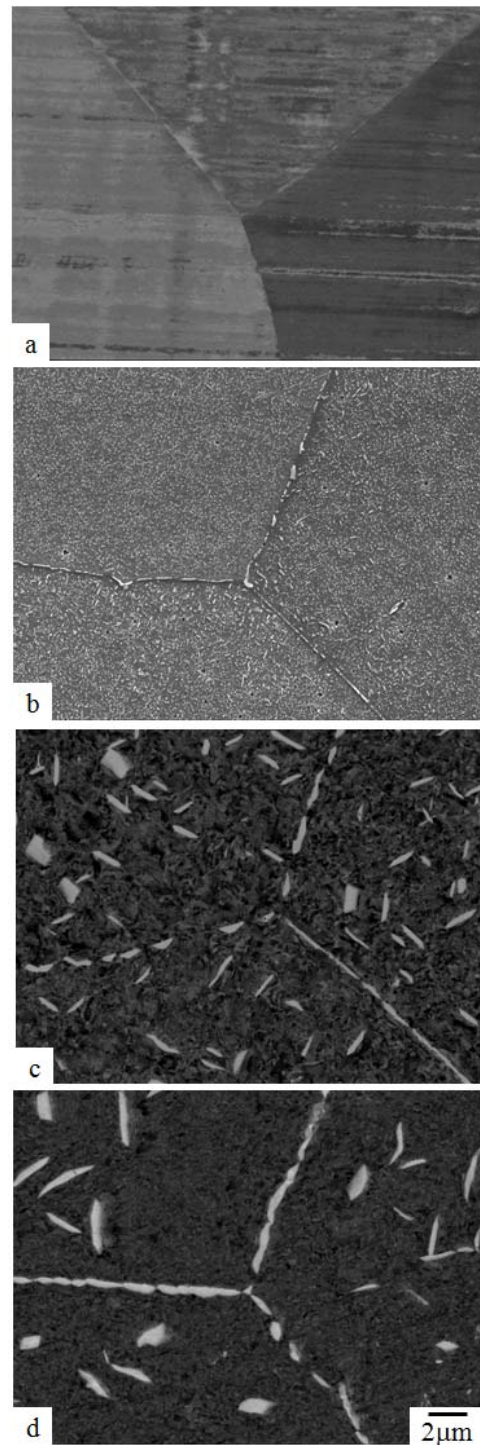


図 3 Fe-20Cr-30Ni-2Nb 鋼の組織: (a) Base ST ($\rho=0\%$), (b) Zr 添加鋼 240h ($\rho=36\%$), (c) B 添加鋼 240h ($\rho=80\%$), (d) B 添加鋼 1200h ($\rho=89\%$) .

にて 5 kN に達した後、塑性変形する。その後、荷重は変位 3 mm にて ST 材と等しい最大値 7 kN に達し、急激に減少する。この試料の吸収エネルギーは 53 J / cm^2 である。一方、 $\rho=89\%$ 材の荷重は $\rho=80\%$ 材と同様な傾きを

もって 5 kN まで増加した後、塑性変形するが、最大荷重は 6 kN に減少し、吸収エネルギー

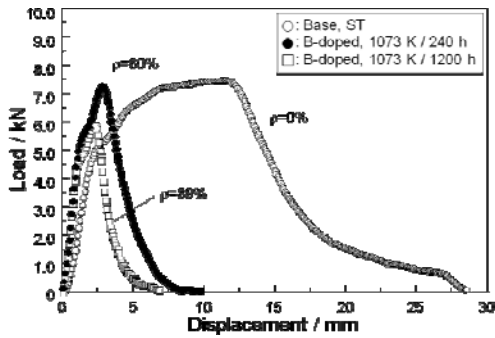


図 4 Base 鋼及び B 添加鋼 800 時効材の荷重変位曲線

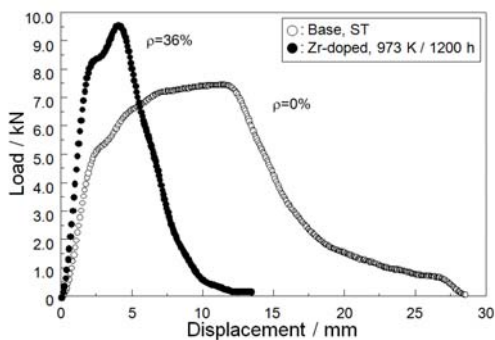


図 5 Base 鋼及び Zr 添加鋼 700 / 1200h 時効材の荷重変位曲線

ギーは $31 \text{ J} / \text{cm}^2$ となる。

図 5 に 973 K 時効し、 $\rho = 36\%$ であるが粒内・"相の析出密度が最も高い試料 (Zr 添加鋼材) の荷重-変位曲線を Base 鋼 ST 材と併せて示す。 $\rho = 36\%$ 材の荷重は図 11 に示す $\rho = 80\%$ 及び $\rho = 89\%$ 材と同様の傾きをもって増加するが、塑性変形を起こすまでの荷重は約 7.5 kN まで増加する。また、最大荷重も 9.5 kN に増加する。この試料の吸収エネルギーは $106 \text{ J} / \text{cm}^2$ である。なお、この値は既存のオーステナイト系耐熱鋼 SUS347 (973 K/ 4000 h 時効後) の $100 \text{ J} / \text{cm}^2$ に相当する。

図 6 に $\rho = 0\%$ (ST 材), 80%材及び 89%材のシャルピー衝撃試験後の破面を示す。ST 材の破面 (図 6(a,b)) は全面にディンプルを有する延性破面を示す。一方、 $\rho = 80\%$ 材の破面 (図 6(c,d)) は、ディンプルを有する延性破面とともに大きさ約 $150 \mu\text{m}$ のへき開面が認められる。また、 $\rho = 89\%$ 材 (図 6(e,f)) においてもディンプルを有する延性破面とともにへき開面が認められ、へき開面率は ρ が高いほど大きい。

図 7 にそれぞれ $\rho = 0\%$ (ST 材), 80%材及び 89%材の破面断面の BEI を示す。いずれの試料においても亀裂は粒内を伝播する。したがって、このことからシャルピー衝撃試験においても粒界破壊は一切認められず、粒界

Laves 相は衝撃靱性低下の原因ではないことは明らかである。

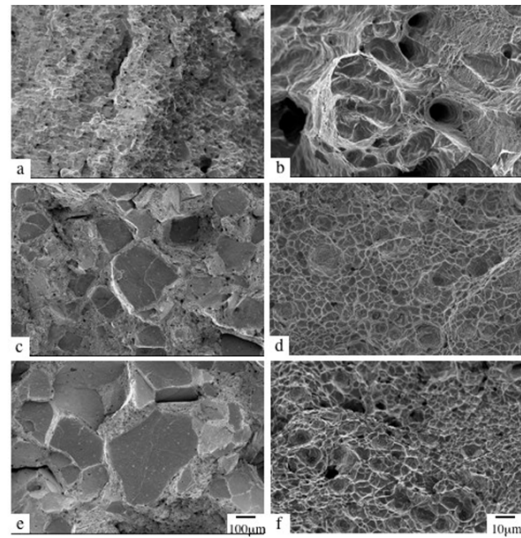


図 6 Base 鋼 ST 材及び B 添加鋼 1073K 時効材の破面 : (a, b) Base ST, (c, d) $\rho=80\%$, (e, f) $\rho=89\%$.

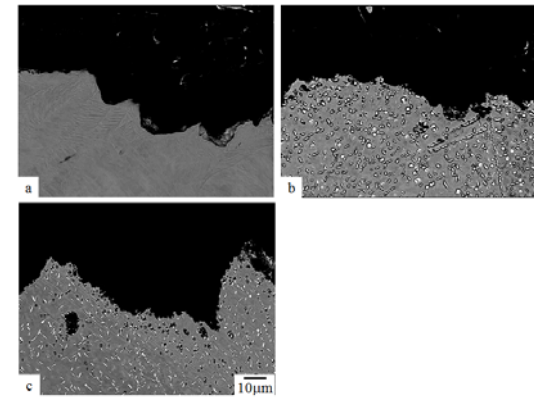


図 7 Base 鋼及び B 添加鋼 1073K 時効材の破面 : (a) Base ST $\rho=80\%$, (b) B 添加鋼 $\rho=80\%$, (c) B 添加鋼 $\rho=89\%$

図 8 及び図 9 に、引張延性と同様、吸収エネルギーを粒界被覆率・及び ΔH_v で整理した結果を示す。吸収エネルギーは ρ の増加に伴って $220 \text{ J} / \text{cm}^2$ ($\rho=0\%$) から $40 \text{ J} / \text{cm}^2$ ($\rho=90\% \sim 90\%$) まで単調に減少し、両者は比較的良好な相関を示す。一方、硬さとの関係を見ると、吸収エネルギーは ΔH_v が約 0.4 GPa で一旦大きく下がるものの、 $\Delta H_v = 0.7 \text{ GPa}$ 以上では硬さに依らず約 $90 \text{ J} / \text{cm}^2$ で一定となる。これらの結果から、衝撃靱性の著しい減少は粒界 Laves 相の存在に起因すると解釈されるが、破面観察から粒界破壊は一切認められない。したがって、粒界 Laves 相はき裂の起点ではない。むしろ、靱性の低下は、粒内へき開破壊と密接に関係する。図 9 において、 ΔH_v が 0.4 GPa と小さい試料、すなわち粒内析出密度の低い試料は、吸収エネルギー

ーは著しく小さい。しかし ΔH_v が増加する、すなわち粒内析出密度が増大するとへき開破面率は減少し、吸収エネルギーは増加する。これは、粒内析出相がき裂の伝播抵抗として作用することを示唆する。したがって、粒界

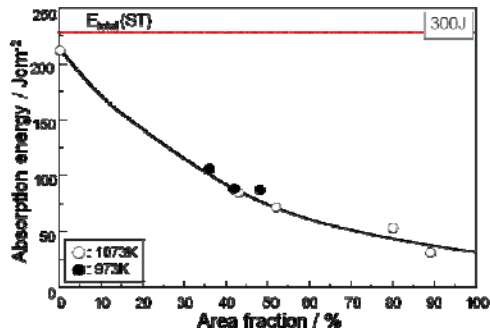


図 8 吸収エネルギーと粒界被覆率の関係

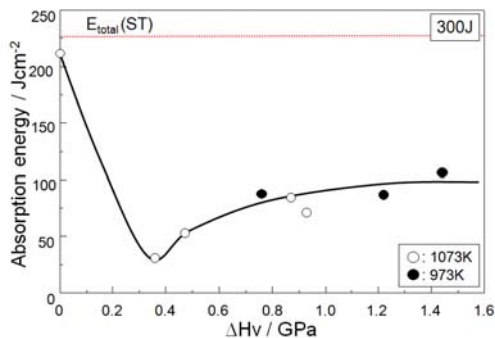


図 9 吸収エネルギーと硬さ（粒内析出密度）の関係

被覆率の高い $p = 80\%$ 及び 90% の試料における靱性の低下は粒内析出密度の低下に起因し、粒界 Laves 相には起因しない。

以上の結果から室温における延性及び靱性の低下は、粒界 Laves 相に起因するのではなく、粒内析出相の析出形態と密接に関係すると結論される。

(2) Laves 相の機械的性質

これまで C14 構造を有する Laves 相はすべり面 (0001)、すべり方向 $1/3\langle 11-20 \rangle$ の synchro shear 転位(完全転位)が提案され、実際の転位は $1/3[10-10]$ と $1/3[01-10]$ の二つの部分転位に分解することが明らかとなっている (M. F. Chisholm, S. Kumar, P. Hazzledine, Science 307 (2005), 701.)。そこで本研究では、(0001) $\langle 10-10 \rangle$ すべりに着目した。

図 10 に、(0001) $\langle 10-10 \rangle$ すべりのシュミットファクター S. F. (圧子圧入を単軸圧縮と仮定する) に伴う二元系 Laves (Fe-27Nb) 及び 33 at%Ni を固溶した Laves (Fe-26Nb-33Ni) の硬さを示す。二元系 Laves は約 14 GPa の硬さを示し、硬さの結晶方位依存性はほとんどない。一方、Ni を固溶した Laves の硬さは S. F. の増加に伴い最大 20% 低下する。図

11 に、異なる方位を持つ Fe-27Nb (図 11 (a,b)) および Fe-26Nb-33Ni Laves (図 11 (c,d)) の圧痕周辺の SEM 像を示す。高 S. F. の方位を持つ Ni を固溶した Laves の圧痕周り (図 5 (c)) のみ、多くのすべり線が認められ、その多数は (0001) 面のトレース線と一

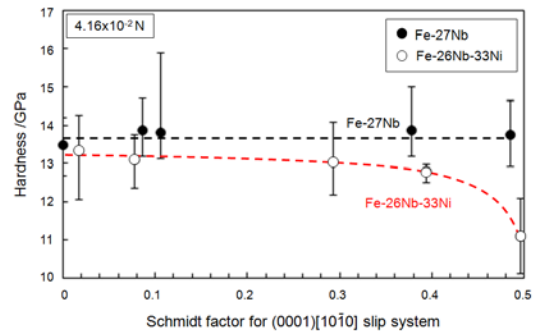


図 10 Laves 相の硬さと (0001) $\langle 10-10 \rangle$ すべりのシュミットファクターの関係

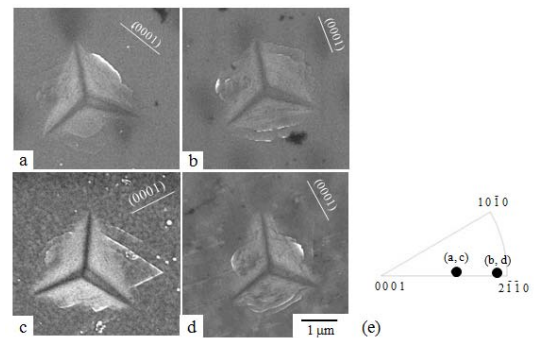


図 11 (a, b) Fe-27Nb 及び (c, d) Fe-26Nb-33Ni Laves 相の圧痕周辺の SEM 像及び (e) 各方位を示す逆極点図。

致した。以上より、Laves の硬度低下は (0001) 面すべりによる塑性変形に起因することは明らかである。したがって、オーステナイト系耐熱鋼に析出する Ni を固溶した Fe₂Nb Laves は室温において (0001) すべり変形が発生することが明らかとなった。

以上の結果より、脆いと信じられてきた Laves 相は室温においても塑性変形することができ、オーステナイト系耐熱鋼の延・靱性を阻害しない有望な強化相であることが明らかとなった。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 2 件)

- (1) 環野直也, 高田尚記, 竹山雅夫:
“Fe-20Cr-30Ni-2Nb オーステナイト系耐熱鋼の室温における引張及び衝撃特性”
耐熱金属材料 123 委員会研究報告 Vol. 52, pp. 235-246, (2011).

(2) Imanuel Tarigan, Keiichi Kurata, Naoki Takata, Takashi Matsuo, Masao Takeyama: “ Novel Concept of Creep Strengthening Mechanism using Grain Boundary Fe_2Nb Laves Phase in Austenitic Heat Resistant Steel ” Mater. Res. Soc. Symp. Proc. Vol.1295, pp.317-322, (2010).

[学会発表](計4件)

(4) Naoki Takata, Takashi Matsuo, Masao Takeyama: “ Formation of planar faults in Fe_2Nb Laves phase with Ni in solution ” 2010 MRS fall meeting, Boston, Dec. 6, 2010.

(3) 環野直也, 高田尚記, 竹山雅夫: “ Fe-20Cr-30Ni-2Nb オーステナイト系耐熱鋼の室温における機械的性質 ” 鉄鋼協会秋季講演大会, 大阪大学, 2011年9月24日.

(2) 環野直也, 高田尚記, 竹山雅夫: “ Fe-20Cr-30Ni-2Nb オーステナイト系耐熱鋼の室温における引張及び衝撃特性 ” 耐熱金属材料123委員会講演大会, 東京工業大学, 2011年11月18日.

(1) 高田尚記, 竹山雅夫, Hassan Ghassemi Armaki, Sharvan Kumar: “ オーステナイト系耐熱鋼における強化相 Fe_2Nb Laves相の機械的性質 ” 日本金属学会春期講演大会, 横浜国立大学, 2012年3月28日.

[図書](計1件)

高田尚記, 松尾孝, 竹山雅夫: “ fcc を母相とする高温材料の強度に及ぼす結晶粒界の役割 ” 高温材料のフィジカル・メタラジー 講演集, (社)日本鉄鋼協会 材料の組織と特性部会, pp. 85-90, (2010).

6. 研究組織

(1)研究代表者

高田尚記 (Takata Naoki)

東京工業大学・大学院理工学研究科・助教

研究者番号: 70432523