

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 4 日現在

機関番号：82108

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2011～2013

課題番号：23560850

研究課題名(和文)カルファド法による耐熱鋼中の化合物相の熱力学解析

研究課題名(英文)Thermodynamic analysis of the compounds in heat resistant steels based on the CALPHAD method

研究代表者

阿部 太一 (ABE, Taichi)

独立行政法人物質・材料研究機構・先進高温材料ユニット・主幹研究員

研究者番号：50354155

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,200,000円、(間接経費) 1,260,000円

研究成果の概要(和文)：高Crフェライト鋼は長時間域でのクリープ強度低下の因であるMX相の消失とZ相の析出予測のために必要なギブスエネルギーを第一原理計算とカルファド法を用いて解析を行った。3a - 2b族の遷移金属元素とNから成る全ての組み合わせについてMX相、Z相の生成エンタルピーの第一原理計算を行った結果、Ta族、Sc族、Ti族のZ相が特に安定であることが明らかになった。これらはMXに代わって強化因子としてZ相を積極的に利用できる可能性を強く示唆するものである。ここで構築したデータベースを用いた計算結果は、既存合金T91における実験結果とよい一致を示した。データベースはウェブサイトを通じて広く公開した。

研究成果の概要(英文)：The Gibbs energy functions of the phases in the high-Cr ferritic steels have been assessed thermodynamically using the CALPHAD method. Formation enthalpy of the MX and Z phases at the ground state were estimated from ab initio calculations in various combinations of transition elements from 3a to 3b groups. Of the combinations, the Z phase with Ta-, Sc-, V- group elements exhibited very low formation enthalpy. This suggests that they are significantly stable; thus these Z phases can be used as a strengthening factor of the high-Cr ferritic steels instead of the fine dispersed MX phases. The calculated phase equilibria are in good agreement with experimental data of the commercial alloy (T91). The assessed Gibbs energy functions of the phases have been opened for public through the website named "NIMS thermodynamic database". From the website, the database files can be downloaded and reproduce the present results.

研究分野：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：カルファド法 耐熱鋼 複合窒化物

1. 研究開始当初の背景

クロム(Cr)を9~12重量%含む高Crフェライト鋼は、火力発電用ボイラー材料として1950年代から開発が進められており、現在ではT91やT92として規格化されている。これらの鋼の使用条件は蒸気温度が550~600程度(超超臨界圧ボイラー)であり発電効率向上のためさらなる特性向上が望まれている(~700)。そのための問題点としては、高Crフェライト鋼は長時間(~10万時間)域でのクリープ強度低下が著しい点が上げられ、その主因は図1に示すような、ミクロ組織変化であると考えられている。ここで生じている主要な組織変化は以下5つである。

- 1) 微細な複合炭窒化物(MX相)の消失
- 2) 複合窒化物(Z相)の析出
- 3) 転位回復の促進
- 4) 金属間化合物の析出
- 5) 炭化物の粗大化

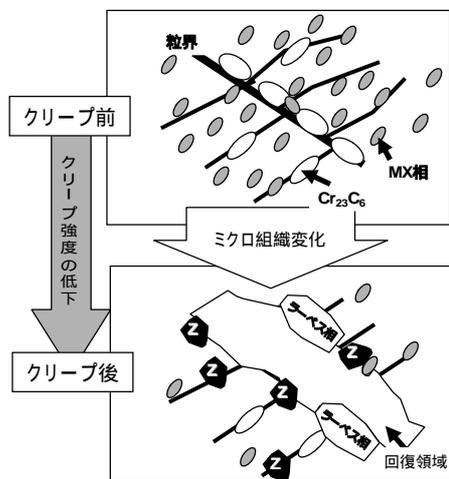


図1 クリープ前後のミクロ組織の変化。MX相が消えてZ相が現れる。

これらの中で特に重要な組織変化はクリープ強化因子であるB1型結晶構造を持つ複合炭窒化物MX相(M=遷移金属元素、X=C、N)の消失(項目1))であり、MX粒がなくなった領域で生じる転位の回復・再結晶の促進である(項目3))。最近の研究では、MX相の消失とZ相の出現には密接な関係があり、実験において、ある温度域ではMX相よりもZ相が安定になり、MX粒を結晶核としてZ相が成長していることが明らかになっている。さらに、一部の实用合金においては、Z相の析出までの時間やその組成変化も実験的に調べられているが、多元素からなる实用鋼の限られた組成範囲での実験がほとんどで、関与する化合物間の相平衡などの基礎的知見を含む系統的な解析はまだなく、化合物相の再溶解や析出を議論するための基礎となるギブスエネルギーも十分に求められていない。既存の熱力学データベースを用いて相平衡の推定もある程度は可能であるが、考慮でき

る元素数が少ないなど、必要な精度の計算ができない。さらに、組織変化とクリープ特性の関連を検討するためには、MX相やZ相だけではなく、項目4)、5)も合わせて考慮すべきであるが、複雑な結晶構造を持つ炭化物相や金属間化合物相の相安定性に関する実験データは大変限られているため、それら相のギブスエネルギーは精度よく与えられていない。

近年の材料開発では、実験的手法だけでなく計算科学的な手法の併用が進められており、効率的材料開発と物理的・基礎的知見の蓄積が進められている。先に述べた高Crフェライト鋼のクリープ中の組織変化の動的シミュレーションをおこなうためには、第一に基礎データとなる関連各相のギブスエネルギーを精密に決定することが必要であり、現在それが強く求められている。このギブスエネルギーを決定する手法はカルファド法と呼ばれており、化合物各相のギブスエネルギーを決定するに当たって重要になるのは以下の3点である。

- 1) MX相とZ相の副格子モデル
- 2) 他化合物の相安定性
- 3) 準安定相のギブスエネルギー

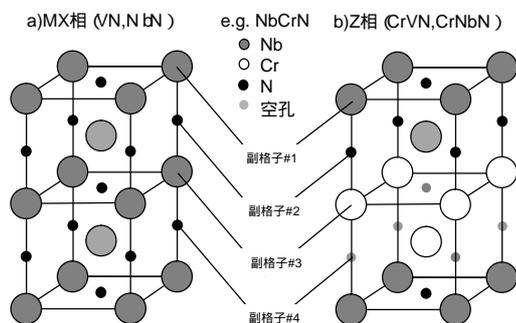


図2 a)MX相とb)Z相の結晶構造と副格子(4副格子)。それにより、より精密なギブスエネルギーを与えることができる

ここで図2にMX相とZ相の結晶構造とその組成を示す(共に体心正方晶(bcc)であり組成も近い)。MX相の実験データは多いため、それを比較として用いながらZ相のギブスエネルギーを決定できると考えられる。そのためには図2に示したように4つ副格子分けが必要であり、準安定または不安定な化合物(準安定のため実験データが得られない構造)の熱力学量が必要となるが、実験により測定できない。したがって、これらの準安定相を含むZ相のギブスエネルギーを求めるために必要となる全ての化合物組成のギブスエネルギーを求めるためには、カルファド法と合わせて、第一原理手法の援用が必須となる。

2. 研究の目的

高Crフェライト鋼の強化因子である微細析出したMX炭窒化物は、クリープ中に徐々に再溶解し、代わってZ相と呼ばれる複合炭化物が現れる。この組織変化と長時間クリー

強度低下は強く関連しており、長時間域における機械的特性改善のためには組織制御が重要である。現在、MX相とZ相に関する実験データは徐々に蓄積されつつあるがまだ断片的である。さらに組織制御には特に熱力学的な相安定性の検討が必要であるが、既存の熱力学解析結果に含まれている関連する各相のギブスエネルギーは実用鋼における析出相の解析には不十分である。

したがって、本研究では第一原理計算とカルファド法を用いた熱力学解析を行い、高Crフェライト系耐熱鋼の長時間強度に影響を及ぼす種々の析出相の相安定性に関して、組織設計の基礎的なデータとなるギブスエネルギーを得ることを目的とする。

### 3. 研究の方法

第一原理手法を用いたMX相、Z相の熱力学量の理論計算により基底状態 ( $T=0K$ ) における各相の相安定性と安定組成について検討をおこなう。さらに、それら計算結果を用いて、カルファド法による熱力学計算を行い各相のギブスエネルギーを求める。特にタンタル (Ta) を含むZ相、MX相が近年注目されており、既存材料中に現れるのニオブ系 (NbCrN) やバナジウム系 (VCrN) のZ相だけでなく、Taを含め広く遷移金属を対象に相安定性の検討をおこなう。得られた生成エネルギーから、副格子モデルを用いたカルファド法による精密な熱力学アセスメントを行い、実際にそれら化合物の消滅・析出が問題となる温度域におけるギブスエネルギーを決定する。合わせて、熱力学データの少ない化合物相に関しても生成エネルギーの理論計算をおこなう。実験データと得られたギブスエネルギー関数による相平衡、熱力学量、析出相予測の結果を比較するため、熱力学アセスメントにより得られた各相のギブスエネルギーを統合し、Fe基多元系熱力学データベースの構築をおこなう。

### 4. 研究成果

第一原理手法を用いてMX相、Z相の熱力学量の理論計算により基底状態 ( $T=0K$ ) における各相の相安定性と安定組成について検討した。計算にはVASPコードを用いた。図3は種々のZ相の生成エンタルピーの計算結果である。Z相の構成元素としては、ランタノイドとアクチノイド元素を除いた3a, 4a, 5a, 6a, 8, 1b, 2b族元素の遷移金属元素と窒素 (N) から成る全ての組合せについて計算を行った (TM1TM2N, TMは遷移金属元素である)。

計算の結果、これまで実験から予測されていた用に、種々のZ相の中でも、Ta系、Sc系、Ti系のZ相の生成エンタルピーが特に負で大きい値を持つことが明らかになった (図中の円内)。生成エンタルピーは負で大きいほどその組合せによる化合物が安定であることを意味しているため、これらの元素を

含むZ相は既存のNb系やV系のZ相よりも安定であり、Fe基合金中の弱化因子としてのZ相ではなく、MX相に代わる強化因子 (安定化合物) としてZ相を積極的に利用できる可能性を強く示唆するものである。この図から最も生成エンタルピーが負で大きいのはSc系とY系のZ相であるが、エリンガム図から考えると (平衡酸素分圧が大変低い)、これら元素は酸化傾向が大変大きいので、Nとの化合物ではなく、微量な酸素と結合してしまうだろう予想される。したがって実際に組織制御に利用するのは困難だろう。したがって、Ti族やV族が有望であると考えられる。

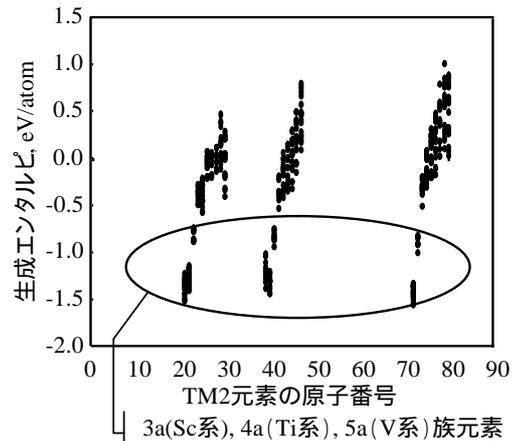


図3 TM1TM2N化合物の生成エンタルピーの第一原理計算結果。

現在は特にTaを含むZ相、MX相が注目されているため、次にこれらの計算結果の中から、Ta系のZ相の相安定性の検討をおこなった。図4はMN型化合物とMVa (Vaは空孔でNサイトからNが全て抜けた状態。Mは遷移金属元素であるため純金属に相当する) との安定性比較である。折れ線が下に凸の場合、Z相が安定に存在できると期待され、上に凸の場合には不安定 (Z相ではなくMNを形成する) であることを示唆している。Z相の生成エンタルピーが負で大きい系はMNも同様に安定する傾向が見られるが、TM1TaN系のZ相のいくつかは下に凸になる組合せが

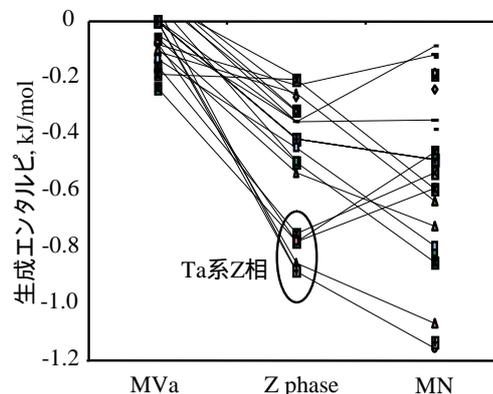


図4 Z相とMX相の相安定性比較

あり、これら Z 相は MN や MVa に対して安定に存在できると推定される。

次にこれらの生成エンタルピーの値と Z 相の実験データを用いて、カルファド法による熱力学解析により Z 相のギブスエネルギーを決定した。ギブスエネルギーを求めるにあたっては、副格子上的原子の混合による過剰ギブスエネルギーは、原子サイズの違いに起因するミスフィットとの相関から推定した。

実際の合金における相平衡計算のためには、析出物相に加えて母相のギブスエネルギーも精査しておかなければならない。この場合には、フェライト相 (bcc 結晶) とオーステナイト相 (fcc 結晶) である。Fe 基合金は、1980 年代から多くの熱力学解析が行われているが、使われている熱力学モデルやモデルのパラメーター値が大きく異なっている場合がある。年代を追うごとにギブスエネルギーとそれによる相平衡計算の精度が向上していると考えられるが、本研究ではこれまでの多くのアセスメントを精査し、異なる熱力学モデルの整合性を測ったうえで、多元系熱力学データベースとして統合した。この点については後節で改めて取り上げる。

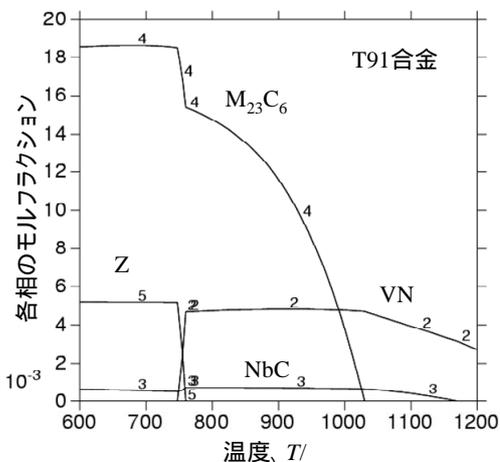


図5 実用材料T91合金におけるZ相を含む相平衡計算。低温域でMXからZ相へと平衡相が変化している。

ここで得られた母相と化合物相のギブスエネルギーを用いて実用合金である T91 合金 (Fe - 0.09C - 8.7Cr - 0.22V - 0.072Nb - 0.044N、単位は重量%) における相平衡計算を行った。図5はフェライト母相と平衡する析出物相のモルフラクションの温度変化である。この相平衡計算では、Z相が取り入れられているのに加え、既存のデータベースでは考慮されていないMX (NbC と VN) の溶解度ギャップが考慮されている。この計算結果から、MX型の炭窒化物は高温域でのみ安定であり低温域ではZ相がより安定となるため、実際の使用温度である600度付近では、初期組織に微細に析出していたMX相はそのほとんどが消失し、代わってZ相の析出が進行することが明らかとなった。これはクリーブ試験片

の組織観察結果において得られている傾向と一致している。

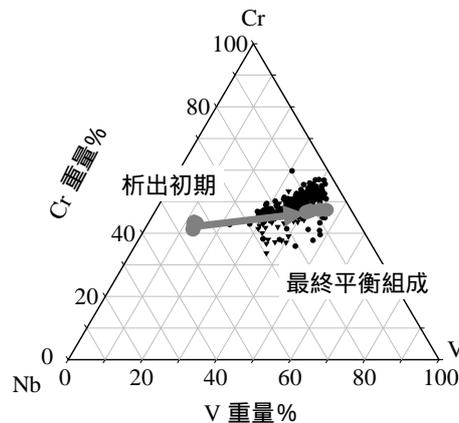


図6 実用材料におけるZ相の組成(黒)と計算結果(グレー)の比較。

次に実験で得られているZ相の組成と計算結果の比較を図6に示す。黒丸は澤田らによる実験値であり、種々の温度でクリーブ破断した試験片中のZ相の組成をCr-V-Nb面にプロットしたものである。組成はここではNを除いた置換型元素のみの濃度へ変換している。計算では、初析Z相の組成と最終的に母相などと平衡する時のZ相の組成を求むことができ、その両者をプロットしている(グレーのプロット)。すなわち、矢印で示した用にZ相は析出初期のNb-rich組成から徐々にV-rich組成へと変化してゆくことが計算から予測されるが、実験で得られたZ相の組成分布はその矢印にほぼ沿った領域に現れており、実験において得られているZ相の組成分布がZ相の析出と成長にともなうものであり、本データベースを用いた相平衡計算によってZ相の組成変化をよく説明できることが明らかとなった。

また、Z相中にはFeが固溶することが知られている。上述のT91合金におけるZ相中のFe量は、実験では5.1~6.2重量%Feと報告されているのに対して、本計算では平衡Z相中で5.6重量%Feとなり、両者は良い一致を示している。したがって、これら一連の計算結果は、本研究で得られたギブスエネルギーがZ相やMX相の相平衡をよく再現できること、そして析出挙動などのさらなる動力学的解析への基礎的熱力学データとしての十分な精度を有していることを示唆していると考えられる。

これらの実用合金との比較において、本データベースを用いた相平衡計算結果が良い一致を示したことから、次のステップとして計算の対象となる合金系の拡張、含まれる化合物相の拡張を行った。Fe基合金においては多くの化合物相が現れるが、ここでは特に熱力学データの少ないM<sub>6</sub>C型化合物物について、Z相と同様に第一原理計算をおこない、生成エンタルピーを求めた。M<sub>6</sub>CはMoやWの添加により現れる化合物であり、それらの元

素を主成分とする Laves 相により合金の強化をする場合には平衡相として現れると考えられるがほとんど実験データが得られていない化合物である。

図7に各化合物構成に対する生成エンタルピーを示す。実験的には $Fe_3Mo_3C$ や $Fe_3W_3C$ が知られているが、理論計算においてもそれらの組成域で生成エンタルピーが負で大きくなっており、それら組成が安定となることがわかる。また Mo 系よりも W 系の  $M_6C$  相の方がより負で大きいことから、より安定であることがわかる。これまでは相平衡が報告されていたが、しかしこれら生成エンタルピーの推定値を用いることで、カルファド法によるギブスエネルギーの評価が可能となり、Mo や W 添加材における相平衡計算の精度の向上につながると考えられる。

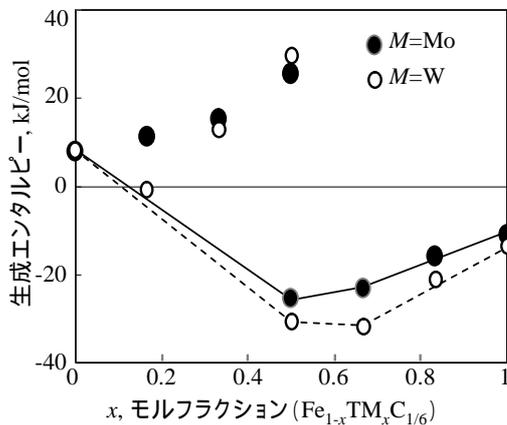


図7  $M_6C$ の生成エンタルピー (M=Mo, W)

これらの理論計算結果を実用材における相平衡の推定へ広く適用してゆくためには、各相のギブスエネルギーの統合、すなわち熱力学データベースの構築が必須である。しかしデータベースの構築にはいくつかの困難な点が残されている。その困難さを克服するため、ここでは多元系合金状態図データベースを構築するための要素技術の検討をおこなった。最も大きな困難さの一つは、熱力学モデルの整合性である。これまで、CやNなどの侵入型元素を含む相は、いくつかの異なる熱力学モデルを用いてギブスエネルギーが評価されてきた。すなわち、C原子がbcc結晶中の八面体サイトを占める場合には、置換型元素サイトと侵入型元素サイトのモル比は1:3となるが、四面体サイトであれば1:6である。通常、bcc結晶中の侵入型固溶原子は、その大きな弾性相互作用のため八面体サイト上の最近接位置を占めることができない(固溶により格子が大きくひずむため)。この場合、その制約を考慮して1:1のモデルが用いられている場合もある。また、Bのように母格子を構成する元素によって侵入型固溶となったり、置換型固溶となる場合

もある。この問題は、bcc結晶だけではなく、fcc構、hcp構造における侵入型固溶元素でも同様の問題が発生する。多元系合金状態図データベースではこれらの異なる熱力学モデルによるギブスエネルギーを統合しなければならないが、モデルが異なったままでは、同じ相として統合できない(異なる相と定義される)。これらを統合するためには既に得られているギブスエネルギーをもう一度、別の熱力学モデルで書き直す作業、すなわち熱力学アセスメントが必要となるが、パラメータの最適化作業は簡単ではない。この点は、侵入型元素を含む多元系において合金元素をさらに拡張してゆく時の大きな障害となっており、この問題を乗り越えるため、本研究では、異なる熱力学モデル間のパラメータ変換について、すなわち、置換型 侵入型、侵入型(1:x) 侵入型(1:y)の各熱力学モデル間の変換式の導出を行った(x, yは侵入型副格子のサイト数)。これにより、今後の熱力学データベースのさらなる拡張への道筋がついたことになる。

さらにデータベースの多元化へ向けて、その基礎データとなる既存のFe-X二元系の状態図計算データベースを解析・収集を広く進めた。現在では18種のFe-X二元系を収録しており、それらは無償でダウンロードが可能である。図8にデータベースを公開しているウェブサイトを示す(NIMS熱力学データベース)。太字になっている元素がデータ収録のある元素であり、多くの元素の状態図データの収録があることがわかるだろう。本研究で熱力学解析を行ったZ相とMX相を含むデータベースファイルも、このウェブサイトを通じて順次公開を行った。引き続きデータベースのさらなるアップデートを進め、逐次公開を行う予定である。ここからダウンロードできるデータベースファイルは、現在市販されているほとんどの熱力学計算ソフトウェアで実行可能な形式(TDB形式)である。ま



NIMS Thermodynamic Database

| 1  | 2  | 3           | 4  | 5  | 6  | 7  | 8  | 1  | 2  | 3  | 4  | 5  | 6  | 7  | 8  | 0  |
|----|----|-------------|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|
| H  |    |             |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    | He |
| Li | Be |             |    |    |    |    |    | B  | C  | N  | O  | F  |    |    |    | Ne |
| Na | Mg |             |    |    |    |    |    | Al | Si | P  | S  | Cl |    |    |    | Ar |
| K  | Ca | Sc          | Ti | V  | Cr | Mn | Fe | Co | Ni | Cu | Zn | Ga | Ge | As | Se | Kr |
| Rb | Sr | Y           | Zr | Nb | Mo | Tc | Ru | Rh | Pd | Au | Hg | Tl | Pb | Bi | Po | Xe |
| Cs | Ba | Lanthanides | Hf | Ta | W  | Re | Os | Ir | Pt | Au | Hg | Tl | Pb | Bi | Po | Rn |
| Fr | Ra | Actinides   | Rf | Db | Sg | Bh | Hs | Mt | Ds | Rg |    |    |    |    |    |    |
|    |    |             | La | Ce | Pr | Nd | Pm | Sm | Eu | Gd | Tb | Dy | Ho | Er | Tm | Lu |
|    |    |             | Ac | Th | Pa | U  | Np | Pu | Am | Cm | Bk | Cf | Es | Fm | Md | No |
|    |    |             |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |

図8 NIMS熱力学データベース

た、それらソフトウェアを持っていないくても、近年では状態図計算フリーウェア

(Open-Calphad code)が利用できる。まだ開発途上にあり同ソフトウェアには十分なユーザーマニュアルが整備されていない。そのため本研究では、研究成果を広く普及させることを目的として、同フリーウェアのユーザーマニュアルを作成し無償で公開している。したがって、Open-Calphad (または市販のソフトウェア)を用いることで本研究成果をすぐに利用可能であり、迅速な成果の波及が期待される。

#### 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 3件)

阿部太二、橋本清、CALPHAD法における異なる副格子モデル間のパラメータ変換、日本金属学会誌、査読有、78巻、2014。(In press)

T. Abe, M. Shimono, A description of the effect of short-range ordering in BCC phases with four sublattices, Calphad-Comput. Coupling Ph. Diagrams Thermochem, Reviewed, Vol.45, 2014, pp. 40-48,

DOI:10.1016/j.calphad.2013.11.006

T. Abe, K. Hashimoto, Y. Sawada, C. Kocer, K. Shobu, M. Palumbo, S. G. Fries, M. Shimono, K. Tsuzaki, Improvements in the thermodynamic descriptions of the Fe-based systems, Proceedings of the 3rd International symposium on steel science, Reviewed, Vol.3, 2013, pp. 239-242.

〔学会発表〕(計 4件)

阿部太一、橋本清、佐原亮二、C. Kocer、侵入型副固溶体における副格子変換、学振第172委員会第27回研究会、2014.5.22、東京。

T. Abe, K. Hashimoto, Y. Sawada, C. Kocer, M. Palumbo, S. G. Fries, M. Shimono, K. Tsuzaki, NIMS thermodynamic database of the Fe-based systems, NIMS conference, 2012.6.4-6, Tsukuba.

T. Abe, K. Hashimoto, Y. Sawada, C. Kocer, K. Shobu, M. Palumbo, S. G. Fries, M. Shimono, K. Tsuzaki, Improvements in the thermodynamic descriptions of the Fe-based systems, The 3rd International Symposium on Steel Science (ISSS2012), 2012.5.27-30, Kyoto.

阿部太一、C. Kocer、片岡公太、津崎兼彰、M<sub>6</sub>C炭化物の熱力学解析、日本金属学会講演大会、2012.3.28-30、東京。

〔図書〕(計 0件)

〔産業財産権〕

出願状況(計 0件)

取得状況(計 0件)

〔その他〕

ホームページ等

NIMS 熱力学データベース：  
<http://www.nims.go.jp/cmssc/pst/database/periodic.htm>

阿部太一、橋本清、Open-Calphad ソフトウェアユーザーマニュアル、2014.

<http://www.nims.go.jp/cmssc/pst/database/OpenCalphad/opencalphad.htm>

#### 6. 研究組織

(1)研究代表者

阿部 太一 (ABE, Taichi)

独)物質・材料研究機構・先進高温材料ユニット・主幹研究員

研究者番号：50354155