

平成 28 年 6 月 20 日現在

機関番号：17401

研究種目：基盤研究(A) (一般)

研究期間：2012～2015

課題番号：24246125

研究課題名(和文) 粒界工学による超環境耐久性フェライト系耐熱鋼の開発 - 粒界工学の新たな挑戦

研究課題名(英文) New challenge of grain boundary engineering for development of ferritic/martensitic heat-resistant steels with superior environmental durability

研究代表者

連川 貞弘 (Tsurekawa, Sadahiro)

熊本大学・自然科学研究科・教授

研究者番号：40227484

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 35,500,000円

研究成果の概要(和文)：本研究課題では、優れた環境耐久性を有するフェライト系耐熱鋼の開発を行うことを目的として、ラスマルテンサイト組織を有する9-12Cr系耐熱鋼の粒界制御を試みた。ラスマルテンサイト鋼における特性劣化の優先的なサイトとなる旧オーステナイト粒界の対応粒界頻度を飛躍的に高めることができた。また、粒界制御熱処理によりサブブロック組織が微細化し、その後の焼戻し処理により、M<sub>23</sub>C<sub>6</sub>炭化物が微細に分散することを見出した。このような粒界制御材料に対して、高温クリープ試験、高温水蒸気酸化試験、液体金属腐食試験を行ったところ、いずれの特性も粒界制御により著しく向上することが明らかとなった。

研究成果の概要(英文)：Grain boundary engineering (GBE) was applied to 9-12Cr heat-resistant ferritic steels with lath-martensite for achieving enhanced environmental durability. We could observably increase the fraction of coincidence site lattice (CSL) boundaries along the prior austenitic boundaries in martensite through a new processing route with a combination of thermomechanical treatment and martensitic transformation. In addition, the GBE could introduce a high density of subblock structure in martensite, which resulted in a homogeneous distribution of fine M<sub>23</sub>C<sub>6</sub> precipitates in tempered martensite. These GBEed ferritic steels showed superior resistances against high temperature creep, steam oxidation and liquid metal corrosion.

研究分野：材料界面物性学

キーワード：粒界工学 粒界性格分布 フェライト系耐熱鋼 ラスマルテンサイト 高温クリープ 高温水蒸気酸化  
液体金属脆化

### 1. 研究開始当初の背景

温室効果ガスの排出を削減し、低炭素社会実現のためには、高効率太陽光発電や燃料電池など環境に優しい持続可能な自然エネルギー技術の新規開拓は中長期的に重要な課題である。一方、短期的には、現在の主力エネルギー源である火力発電の効率向上が不可欠である。東日本大震災による福島第一原子力発電所の事故により、原子力発電が難しい状況にあり、安定な電力確保とCO<sub>2</sub>排出削減の両立のために火力発電の効率向上がますます重要な課題となっている。火力発電効率の向上には、蒸気温度の高温化が必要であり、現在最も多く稼働している火力発電所の運転温度である538から700への高温化が達成されれば、推定で約30%のCO<sub>2</sub>削減が可能であると試算されている(経済産業省資源エネルギー庁試算)。これを実現するためには、より高温強度に優れた耐熱材料の開発が必須である。火力発電用のボイラやタービン用材料としては、熱膨張率が小さく熱伝導率が大きい発生する熱応力が小さい、安価である等の理由から、フェライト系耐熱鋼の研究開発が国内外において精力的に行なわれてきた。従来材料開発においては、さまざまな元素の添加による合金開発が中心に行なわれ、フェライト系耐熱鋼の高温強度の向上が図られてきたが、従来技術による耐熱温度の向上には限界がきており、ブレークスルーするためには、これまでとは異なる発想による材料開発が必要である。

### 2. 研究の目的

本研究開発課題では、「粒界工学」に基づいた精密な粒界微細組織制御により、超環境耐久性を有する超々臨界圧発電用フェライト系耐熱鋼の開発を行ない、温室効果ガスの排出削減による低炭素社会の構築に寄与する技術を確立することを目的としている。低炭素社会実現のためには火力発電所の発電効率の向上が不可欠であり、蒸気温度の高温化が必要である。そのためには従来技術で開発された材料の特性を凌駕する革新的なフェライト系耐熱材料の開発が極めて重要である。本研究では、『粒界工学』に基づいた精密な粒界微細組織制御により、超環境耐久性を有する材料の開発を行なうことを目的として行われた。

### 3. 研究の方法

#### (1) フェライト系耐熱鋼に対する粒界制御方法の基本的な考え方

フェライト系耐熱鋼の粒界制御には、これまでオーステナイト系材料において行なわれてきた焼鈍双晶形成を利用した方法がそのままでは適用できない。しかしながら、フェライト系材料も高温では積層欠陥エネルギーの低いオーステナイト相(相)に相変態することから、相においては高頻度に焼鈍双晶を導入し、対応粒界頻度を高めること

が可能である。また、マルテンサイト相(M相)と母相相とは結晶学的な方位関係を有するため、相中の双晶界面や対応粒界は、マルテンサイト変態の後も整合性の良い対応粒界になる頻度が高くなる可能性が高い。したがって、高温相である相の対応粒界頻度を高めることにより、マルテンサイト相における対応粒界頻度を高めることができると期待される。

#### (2) 期間内において、取組んだ研究課題

- ▶ フェライト/マルテンサイト系耐熱材料に対する粒界制御方法の指導原理の確立と制御条件の最適化
- ▶ 粒界制御材料に対する最適焼き戻し条件の探索(炭化物の微細分散と粗大化抑制)
- ▶ 粒界制御された材料の環境耐久性評価(高温クリープ、高温水蒸気酸化)
- ▶ 溶接熱影響部における微細組織劣化に対する粒界制御の効果の検証
- ▶ Pb-Bi 液体金属脆化抑制に対する粒界制御の有効性の検証
- ▶ 粒界制御フェライト/マルテンサイト鋼の照射誘起微細組織変化

### 4. 研究成果

本研究課題では、今日でもほとんど行われていない積層欠陥エネルギーの高いbcc系材料に対する粒界工学の新しい挑戦として、相変態と加工熱処理を組み合わせた独自のアプローチによりラスマルテンサイト組織を有する9-12Cr系耐熱鋼の粒界制御を試みた。その結果、ラスマルテンサイト鋼における特性劣化の優先的なサイトとなる旧オーステナイト粒界の対応粒界頻度を飛躍的に高めることができた。また、粒界制御熱処理によりサブブロック組織が微細化し、その後の焼戻し処理により、M<sub>23</sub>C<sub>6</sub>炭化物が微細に分散することを見出した。その結果、例えば、粒界制御9-12Cr鋼(T91鋼)を温度750、応力100MPaの条件でクリープ試験を行ったところ、粒界制御材は粒界非制御材に比べ、最小クリープ速度が約3桁小さくなるとともに、破壊寿命が約1桁長くなることが確認され、当初目標であった、最小クリープ速度1/10を大幅にクリアすることができた。このように、フェライト/マルテンサイト鋼の高温クリープ寿命の向上に粒界制御が有効であることが実証された。以下に、本研究において得られた主な成果について概説する。

#### (1) フェライト/マルテンサイト(F/M)系耐熱材料に対する粒界制御

図1は、(a)粒界非制御および(b)粒界制御10CrSUH3鋼のIPF(Inverse Pole Figure)マップである。熱間圧延とその場焼鈍を組合せた粒界工学手法により、オーステナイト相に高頻度の焼鈍双晶(3粒界)を導入することによって相変態後の旧オーステナイト粒界の対応粒界頻度を著しく高めることがで

きることを明らかにした(図2)。また,見出された傾向は,少なくとも図2に示した4種類のF/M系鋼に共通することから,本粒界制御手法は,特定の鋼種に限定されず多くのF/M系鋼に適用可能であると考えられる。さらに,図1からわかるように,粒界制御により,マルテンサイト相のサブブロック組織が微細化することを見出した。このような粒界制御により,旧オーステナイト粒界の対応粒界頻度を高め,サブブロックを微細化することにより,焼き戻し熱処理により析出する $M_{23}C_3$ 炭化物がサブブロック上に微細に分散されるとともに,旧オーステナイト粒界上の炭化物の粗大化が抑制されることを明らかにした。

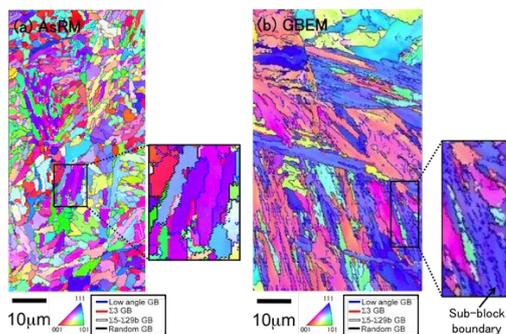


図1 (a)粒界非制御, (b)粒界制御 10Cr SUH3 鋼のSEM/EBSD IPF マップ

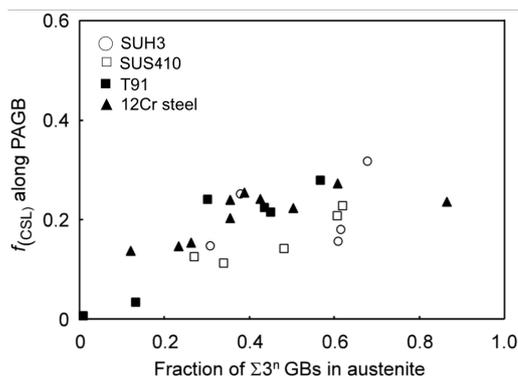


図2 オーステナイト相における  $3^n$  粒界の頻度と旧オーステナイト粒界に沿った対応粒界頻度との関係

## (2) 粒界制御フェライト/マルテンサイト鋼 SUH3 の耐高温水蒸気酸化特性

粒界制御 10Cr フェライト/マルテンサイト鋼 SUH3 に対して,高温水蒸気酸化試験を行ったところ,耐水蒸気酸化特性が著しく向上することが明らかとなった。図3は,100%水蒸気中,温度 973K にて 24 時間,高温水蒸気酸化試験を行った後の断面 SEM 写真である。(a)は粒界非制御材,(b)は粒界制御材である。試料表面には  $Fe_3O_4$  からなるアウトースケールと  $Fe_3O_4+FeCr_2O_4$  からなるインナースケールが形成されているが,これらの酸化層の形成が粒界制御により著しく抑制されていることがわかる。EPMA 分析の結果,粒界制御材の

インナースケールと母材との界面には,Cr と Si が濃化しており,これらが耐水蒸気酸化性の向上に寄与していると推察される。上述したように,粒界制御材では,旧オーステナイト粒界に沿った対応粒界頻度が高くなるとともに,サブブロック境界(低角粒界)が高頻度に導入される。これらのサブブロック境界が短回路拡散の経路として作用し,Cr や Si がインナースケールと母材との界面に酸化の初期段階で濃化し,母材の耐酸化性を高めたものと考えられる。

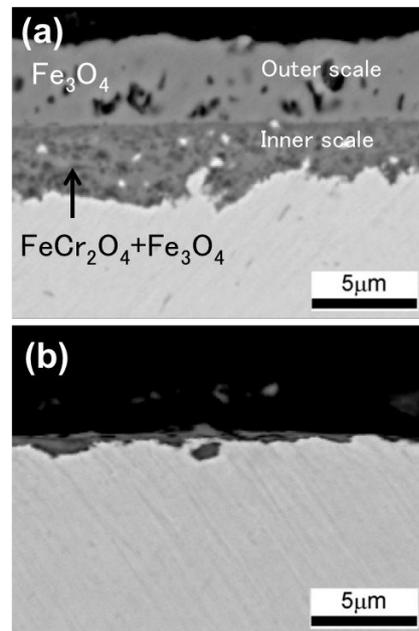


図3 10Cr フェライト/マルテンサイト鋼(SUH3)の高温水蒸気試験(100% $H_2O$ , 873K, 24h)後の試料断面SEM写真:(a)粒界非制御材,(b)粒界制御材

## (3) 粒界制御 9Cr フェライト/マルテンサイト耐熱鋼 T91 の高温変形特性

粒界制御 T91 鋼について,大気中,温度 873K-973K,初ひずみ速度  $1.1 \times 10^{-5} - 5.4 \times 10^{-3} s^{-1}$  の条件で高温引張試験を行った。図4は降伏応力(0.2%耐力)と塑性ひずみ速度を両対数プロットしたものである。比較のために市販の受入まま材(粒界非制御)のデータも示している。いずれの試料も応力指数が 12-16 と非常に大きく,分散強化合金の特徴的な挙動を示している。高応力側の一定応力で比較した場合,粒界制御材の方が受入まま材に比べ,塑性ひずみ速が 1-2 桁低下することが見出された。また,受入まま材では,しきい応力以下の低応力域において応力指数が約 2 まで小さくなる領域が観察され,変形中に粒界すべりが生じている可能性が高い。これに対して,粒界制御材では,このような応力指数が小さくなる変形領域は観察されなかった。さらに,高温変形後の組織観察において,粒界制御材は受入まま材に比べ,旧

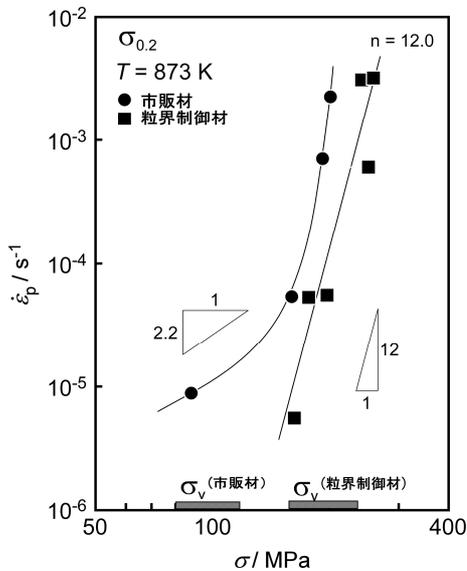


図4 873 Kにおける粒界制御材と市販の受入まま材の歪み速度の応力依存性 (T91 鋼)。図中の  $\sigma_v$  は析出物の分散度から計算されたポイド強化応力 (しきい応力)。

オーステナイト粒界上の析出物の凝集粗大化が抑制されていることが見出された。

(4) 粒界制御 9Cr フェライト/マルテンサイト系耐熱鋼 T91 の高温クリープ変形特性

粒界制御および粒界非制御 T91 鋼の高温クリープ試験を温度 923 K, 応力 100 MPa の条件で行った。得られたクリープ曲線を図 5 に示す。粒界制御材は粒界非制御材に比べ、最小クリープ速度が約 3 桁小さくなり、破断寿命が約 1 桁長くなることが確認され、フェライト系耐熱鋼の高温クリープ寿命の向上に粒界制御が有効であることが実証された。(1)で述べたように、粒界制御熱処理により、旧オーステナイト粒界に沿った対応粒界頻度が高くなるとともに、サブブロックが微細化され、焼戻しによる  $M_{23}C_6$  炭化物が微細に分散することから、最小クリープ速度の低下は、分散強化の効果が高くなることに起因し、クリープ寿命の長寿命化は旧オーステナイト

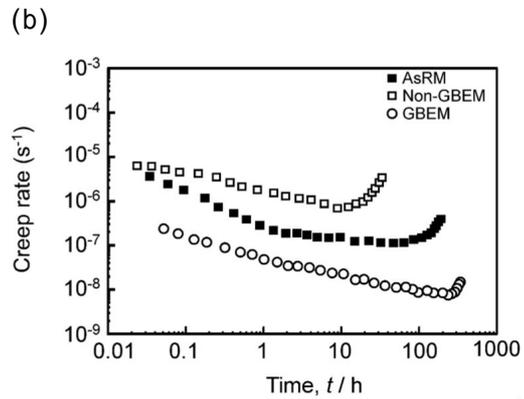
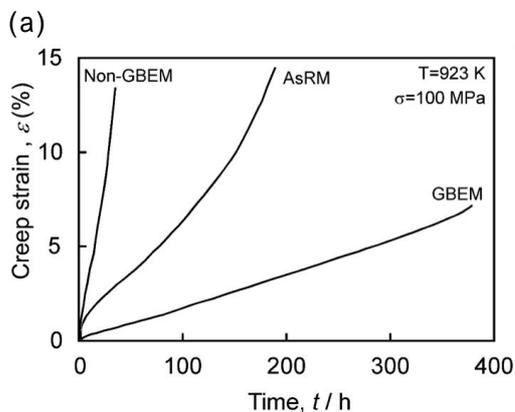


図5 粒界制御および粒界非制御 T91 鋼の高温クリープ曲線 (温度 923 K, 応力 100 MPa) : (a) クリープひずみ vs 時間, (b) クリープ速度 vs 時間

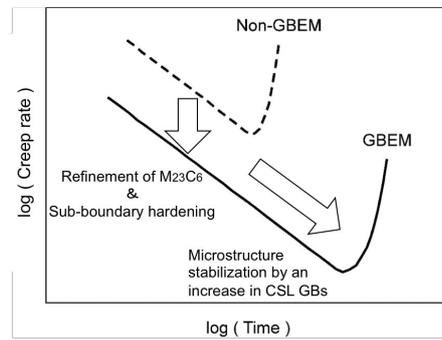


図6 フェライト/マルテンサイト鋼の耐高温クリープ特性向上に対する粒界制御の効果

粒界に沿った対応粒界頻度の上昇とともに  $M_{23}C_6$  炭化物の粗大化が抑制されたことに起因すると推察される (図 6)。

(5) 粒界制御 9Cr フェライト/マルテンサイト鋼 T91 の Pb-Bi 液体金属脆化挙動

次世代原子炉 (鉛合金冷却高速炉) 用構造材料として期待されている 9-12Cr フェライト/マルテンサイト鋼 T91 について, Pb-Bi 共

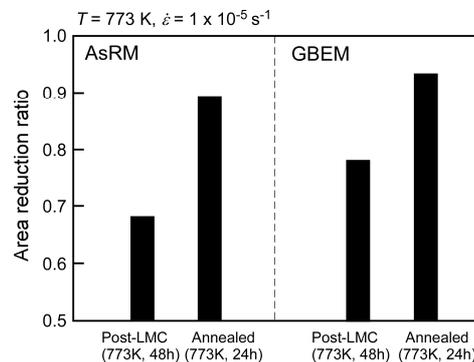


図7 9Cr フェライト/マルテンサイト鋼 T91 の Pb-Bi 共晶合金を用いた液体金属腐食試験後の引張試験による断面減少率の変化。比較のために液体金属腐食試験と同じ熱履歴を受けた試料の断面減少率を併記

晶合金を用いて液体金属腐食試験を行った。腐食試験後に液体金属と接触した表面付近で硬度試験を行ったところ、市販の受入まま材では、表面近傍で著しい硬度低下が起こるのに対し、粒界制御材では受入まま材のような硬度低下は観察されなかった。

図7は、液体金属腐食試験を行った試料および液体金属と接触させずに同じ熱履歴で焼鈍した試料に対して引張試験を行った後、破断面の断面収縮率を測定した結果である。粒界制御材の方が受入まま材に比べて液体金属腐食試験に供したことによる断面減少率の低下が抑制されることが見出された。これらの結果から、液体金属脆化の抑制に粒界制御が有効であることが明らかとなった。

#### (6) 粒界制御 9Cr フェライト/マルテンサイト鋼 T91 の照射誘起微細組織変化

粒界制御および粒界非制御フェライト/マルテンサイト鋼 T91 に対してナノ秒パルスレーザー (Nd:YAG レーザー) を用いてパルス幅 5-6ns、波長:532nm、繰り返し周波数:2Hz、レーザー強度:48mJ/cm<sup>2</sup>・pulse にて大気中で 60 分間、最大 7200 パルスまで照射した。照射前後の表面を FE-SEM で観察すると共に EBSD/Wilkinson 法 (解析ソフトウェア: CrossCourt3) を用いて照射前後での残留弾性歪みを評価した。

FE-SEM 観察より非粒界制御材では照射前後で結晶粒が成長している傾向にあるのに対し、粒界制御材では表面組織に大きな変化は見られなかった。これは非粒界制御材が加工によって蓄積された歪みが大きく、レーザーの熱によってそれが駆動力となり再結晶して粒成長したと考えられる。一方、粒界性制御材は粒界制御熱処理によって旧オーステナイト粒界に蓄積された歪みが減少したためレーザー照射の影響が少なかったと推察される。残留弾性歪みに関しては、粒界制御の有無にかかわらず場所によって圧縮が引張に、引張が圧縮に変化するという現象が見られた。

### 5. 主な発表論文等

#### [雑誌論文] (計 30 件)

Y. Morizono, T. Yamaguchi, S. Tsurekawa, Aluminizing of High-carbon steel by Explosive Welding and Subsequent Heat Treatment, *ISIJ Intern.*, 55, 272-277, (2015), 査読有。  
DOI: <http://doi.org/10.2355/isijinternational.55.272>

K. Hirayama, Y. Yoshii, Y. Morizono, S. Tsurekawa, Y. Hidaka, Grain Boundary Engineering of 10% Cr Ferritic - Martensitic Steel SUH3, *ISIJ Intern.*, 55, 1973-1979, (2015), 査読有。

DOI: <http://doi.org/10.2355/isijinternational.ISIJINT-2015-057>

S. Tsurekawa, Y. Chihara, K. Tashima, S. Ii, P. Lejček, Local plastic deformation in the vicinity of grain boundaries in Fe-3 mass% Si alloy bicrystals and tricrystal, *J. Mater. Sci.*, 49, 4698-4704, (2014), 査読有。  
DOI: 10.1007/s10853-014-8150-2

S. Kobayashi, T. Maruyama, S. Sato, S. Tsurekawa, T. Watanabe, In situ observation of crack propagation and role of grain boundary microstructure in nickel embrittled by sulfur, *J. Mater. Sci.*, 49, 4007-4017, (2014), 査読有。  
DOI: 10.1007/s10853-014-8056-z

森園靖浩, 連川貞弘, 山室賢輝, 鉄粉を利用した新しい表面改質技術, 耐火物, 66, 542-546, (2014), 査読有。  
<http://www.tarj.org/bblvw2m7k-164/>

G. Yamada, H. Kokawa, Y. Yasuda, S. Tokita, T. Yokoyama, Y. S. Sato, H. T. Fujii, S. Tsurekawa, Effect of post-GBE strain-sensitisation on corrosion resistance of grain boundary engineered 304 austenitic stainless steel, *Phil. Mag.*, 93, 1443-1453, (2013), 査読有。  
DOI: 10.1080/14786435.2012.762467

S. Kobayashi, T. Maruyama, S. Tsurekawa, T. Watanabe, Grain boundary engineering based on fractal analysis for control of segregation-induced intergranular brittle fracture in polycrystalline nickel, *Acta Mater.*, 60, 6200-6212, (2012), 査読有。  
DOI: 10.1016/j.actamat.2012.07.065

P. Lejček, P. Šedá, Y. Kinoshita, V. Yardley, A. Jäger, S. Tsurekawa, Grain boundary plane reorientation: model experiments on bi- and tricrystals, *J. Mater. Sci.*, 47, 5106-5113, (2012), 査読有。DOI: 10.1007/s10853-012-6384-4

#### [学会発表] (計 61 件)

楓杏子, 多久島睦子, 山室賢輝, Ales Jäger, 連川貞弘, 液体Pb-Bi腐食された粒界制御フェライト系耐熱鋼T91のマイクロピラー圧縮試験, 日本金属学会九州支部・日本鉄鋼協会九州支部・軽金属学会九州支部合同学術講演大会, 2016.6.11, 九州大学筑紫キャンパス

石井椋太, 山口将司, 森園靖浩, 連川貞弘, 山室賢輝, 日本鉄鋼協会第169回春季講演

大会, 2015.3.18-3.20, 東京大学駒場キャンパス

A. Jinno, Y. Zhanbing, K. Nakajima, T. Shibayama, S. Yatsu, S. Watanabe, The behaviors of lattice defects in fcc crystalline under nano second pulsed laser and/or electron irradiation, 10<sup>th</sup> Japanese-Polish Joint Seminar on Micro and Nano Analysis, 2014. 10. 25, Hokkaido University, Japan

S. Tsurekawa, Y. Chihara, K. Tashima, S. Ii, P. Lejček, Nanoindentation study of incipient plasticity in the vicinity of grain boundaries in Fe-3 mass% Si alloy bicrystals and tricrystal, 13<sup>th</sup> International Symposium on Physics of Materials (ISPM 13), 2014. 8.31-9.4, Prague, Czech Republic

連川貞弘, 鉄鋼材料における粒界工学, 日本鉄鋼協会第167回春季講演大会 鉄鋼材料結晶界面物性とその制御フォーラム「鉄鋼材料における結晶界面研究の現状理解」, 2014.3.21-3.23, 東京工業大学大岡山キャンパス

中園亮, 吹野達也, 連川貞弘, 森園靖浩, 高Crフェライト系耐熱鋼T91における相変態挙動のSEM/EBSDその場観察, 第55回日本顕微鏡学会九州支部総会・学術講演会, 2013.12.14, 九州大学伊都キャンパス

S. Tsurekawa, T. Watanabe, State-of-the-art grain boundary engineering towards development of new materials, Intern. Conf. on Processing & Manufacturing of Advanced Materials (THERMEC 2013), 2013. 12.02-12.06, Rio Hotel, Las Vegas, USA

S. Ii, S. Tsurekawa, K. Tsuchiya, Quantitative analyses by transmission electron microscopy and those application to the grain boundary phenomena, Intern. Conf. on Processing & Manufacturing of Advanced Materials (THERMEC 2013), 2013. 12.02-12.06, Rio Hotel, Las Vegas, USA

山口将司, 連川貞弘, 森園靖浩, 粒界制御したフェライト系耐熱鋼T91の高温変形挙動, 日本鉄鋼協会第166回秋季講演大会, 2013.9.17-9.19, 金沢大学角間キャンパス

S. Tsurekawa, Y. Kinoshita, Y. Yoshii, Y. Morizono, V. Yardley, S. Watanabe, Grain boundary engineering for high Cr ferritic steels, The 8<sup>th</sup> Pacific Rim

International Congress on Advanced Materials and Processing (PRICM 8), 2013, 8.04-8.09, Waikoloa, Hawaii, USA

S. Tsurekawa, The Hall-Petch relation depending on grain boundary character distribution, International Symposium on Strength of Fine Grained Materials - 60 years of Hall-Petch, 2013.07.16 - 07.18, Tokyo, Japan

〔図書〕(計2件)

連川貞弘, 池田賢一, 中島英治, 粒界構造とモビリティ, 新版 鉄鋼材料と合金元素:第3章 回復と粒成長に及ぼす合金元素の効果, 日本鉄鋼協会, (2015), pp. 127-136.

〔産業財産権〕

出願状況(計4件)

名称: 金属材料の表面処理法

発明者: 森園靖浩, 連川貞弘, 松田尚久, 大西昌澄

権利者: 国立大学法人 熊本大学

種類: 特許

番号: 特願 2014-20986

出願年月日: 2014年2月6日

国内外の別: 国内

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.msre.kumamoto-u.ac.jp/~mice/>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

連川 貞弘 ( TSUREKAWA, Sadahiro )  
熊本大学・大学院自然科学研究科・教授  
研究者番号: 40227484

### (2) 研究分担者

渡辺 精一 ( WATANABE, Seiichi )  
北海道大学・大学院工学研究院・教授  
研究者番号: 60241353  
( H24: 研究分担者 )

柴山 環樹 ( SIBAYAMA, Tamaki )  
北海道大学・大学院工学研究院・教授  
研究者番号: 10241564  
( H25 H27: 研究分担者 )

森園 靖浩 ( MORIZONO, Yasuhiro )  
熊本大学・大学院自然科学研究科・准教授  
研究者番号: 70274694

### (3) 研究協力者

山室 賢輝 ( YAMAMURO, Takateru )  
熊本大学・工学部・技術専門職員  
研究者番号: 30747407