

令和 2 年 6 月 4 日現在

機関番号：17102

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2017～2019

課題番号：17K06839

研究課題名(和文)高Crフェライト系耐熱鋼の粒界上炭化物制御に基づく高強度合金設計原理の構築

研究課題名(英文)High temperature strengthening design based on growth mechanism of grain boundary carbides in high-Cr ferritic heat-resistant steels

研究代表者

光原 昌寿(Mitsuhara, Masatoshi)

九州大学・総合理工学研究院・准教授

研究者番号：10514218

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,700,000円

研究成果の概要(和文)：高Crフェライト鋼の更なる高強度化に向けた大角粒界炭化物の制御方法の確立のため、本研究では、粒界上炭化物の生成・成長に対する粒界性格依存性の起源を解明することを目的とした。静的時効または応力負荷下での大角粒界上炭化物の成長挙動を調査し、その成長挙動には炭化物と母相間の結晶方位関係が強く影響していることを明らかにした。また、炭化物の主要構成元素であるCrの拡散挙動を調査し、大角粒界上の拡散挙動が偏析元素や粒界回転角に影響されないことを示した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

次世代火力発電プラントの実用化検討が進められている最中において、耐熱鋼・耐熱合金への社会ニーズや研究開発意欲は高い水準で維持されており、それら耐熱材料の性能向上は大きな社会的意義を持つ。本研究課題は、高Crフェライト鋼のクリープ強度の根幹を支える組織因子でありながらその役割を曖昧にされてきた粒界上炭化物の本質を理解し制御する新たな試みの一環で進められたものであり、中でも、大角粒界上での炭化物成長メカニズムを明らかにしたことは学術的な意義と発展性において高い価値を持つと考えられる。

研究成果の概要(英文)：In order to development the controlling method of large-angle grain boundary carbides for high temperature strengthening in high-Cr ferritic heat-resistant steel, this study aimed to reveal the origin of the grain boundary character dependence on the formation and growth of the carbides. The growth behaviors of carbides under aging with/without loading were investigated, and it was clarified that the crystallographic relationship between the carbides and matrix phase (BCC-Fe) influenced on the growth behavior. In addition, we investigated the diffusion behavior of Cr, which is the main element of the carbides, and showed that the diffusion behavior on large-angle grain boundaries was not affected by segregation elements or grain boundary rotation angles.

研究分野：材料工学

キーワード：高Crフェライト系耐熱鋼 クリープ変形 強化機構 ラスマルテンサイト 炭化物 結晶粒界 電子顕微鏡 結晶方位解析

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。

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

研究開始当初(2017年)の日本の総発電量に占める火力発電の比率は80%程度であり、2011年3月の震災前の比率である60%から20%も増加していた。これは、原子力発電の利用停止によるものであり、現状でも火力発電の高い比率は続いている(2019年度は約75%)。したがって、火力発電システムの長期的かつ高効率な運用が我が国のエネルギー問題において喫緊の課題である。これまでの火力発電技術の進歩には材料開発が大きく貢献してきた。現在、石炭火力発電では700°C級先進超々臨界圧プラントの実用化検討が進められており、その構造用耐熱材料の特性評価や要素技術開発が盛んに行われている。

本研究では、火力発電ボイラ用蒸気配管の主要鋼材である高Crフェライト系耐熱鋼(9~12%のCrを含むマルテンサイト鋼)に着目する。この鋼は、製造コストが安価で、熱膨張係数が小さく熱伝導度が高いという長所を活かし、主に主蒸気管や管寄せなどの大型の蒸気配管用部材として利用されている。一方で、“650°C、10万時間破断クリープ強度”は70MPa程度でしかなく、次世代プラントにおいて要求される“650°C、10万時間破断クリープ強度100MPa”には遠く及ばない。そのため、更なる耐熱性向上が重要な課題となっている。

高Crフェライト鋼では、MoやWなどによる固溶強化、MX型炭窒化物による粒内析出強化、 $M_{23}C_6$ 炭化物による粒界析出強化および転位下部組織による強化(以下では転位強化と記述)を複合的に利用して耐熱性を向上させている。経験的に、これらの強化機構は、それ単独で利用するより複合して用いた場合に強化能が高まることが知られている。特に転位強化は、析出強化と組み合わせることで強化能が飛躍的に向上する。したがって、鋼の耐熱性を向上させるためには、各強化機構の相乗効果を高めるような合金・組織設計を行うことが基本方針となる。しかし一方で、強度の根幹ともいえるこの相乗効果の発現メカニズムは完全には理解されていない。その要因として、転位強化のメカニズム、すなわち主たる転位下部組織であるラス境界(マルテンサイト組織中の亜粒界)が変形中の転位運動をどのようにして抑制するのかについて長らく不明であったことが挙げられる。そこで我々は、平成24~25年度の科研費若手研究(B)において、高温変形中の転位とラス境界の相互作用をTEM(透過型電子顕微鏡)内高温その場引張試験により直接観察し、その結果から転位強化機構をモデル化しラス境界の運動転位に対する抵抗力を定量化することに成功した。さらに、高温変形中にラス組織が粗大化を起し、抵抗力が変形前の半分程度にまで減少することも明らかにした。これらの研究成果から見出した重要な結論は、高温変形中のラス組織の粗大化を抑制すれば高Crフェライト鋼の高強度化が達成できるということである。このことから、我々は、粒界上析出物によりラス組織の熱的安定性が高められることこそ、転位強化と析出強化を掛け合わせたときに得られる相乗効果の主因であるとの着想に至った。そこで我々は、平成26~27年度の科研費若手研究(B)において、マルテンサイト組織中に存在する粒界上炭化物(主に $M_{23}C_6$ 炭化物)分散状態とクリープ変形に伴う成長挙動を定量評価した。図1は、焼きならし・焼き戻し処理した高Crフェライト鋼の組織写真であり、図中の黒色の塊状析出物が $M_{23}C_6$ である。その9割以上が各種粒界・境界上に分布しており、大角粒界(図1中の太矢印で示した粒界で旧オーステナイト( $\gamma$ )粒界と呼ばれる)が $M_{23}C_6$ によって占められる割合(被覆率と呼ぶ)は約70%である。一方で、ラス境界(細矢印)の被覆率はわずか30%程度である。すなわち、 $M_{23}C_6$ による粒界・境界移動の抑制効果はそれぞれで大きく異なる。さらに、クリープ変形中の $M_{23}C_6$ の成長挙動に対しても極めて強い粒界性格依存性があり、大角粒界ではラス境界に比べて急速に粗大化を生じることがも判明した。これまでに、高温変形中に生じる組織劣化・強度低下と $M_{23}C_6$ の粗大化を関連付けた研究は数多く報告されている。しかし実際には、 $M_{23}C_6$ の粗大化が顕著に起こるのはラス境界上ではなく大角粒界上である。これらの研究成果より、我々は「大角粒界上(特に旧 $\gamma$ 粒界)に存在する $M_{23}C_6$ 炭化物こそがラス組織の熱的安定性を支配するキーファクターである」という知見を得るに至った。

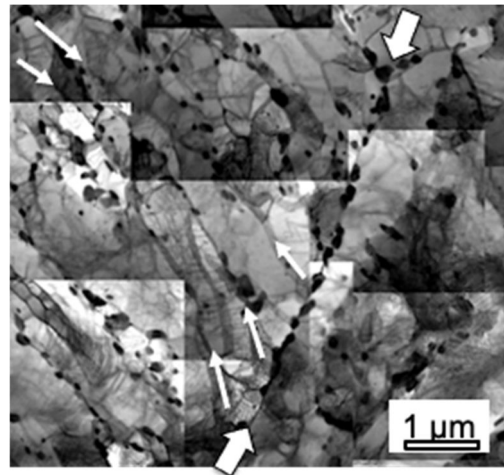


図1 焼きならし・焼き戻し処理した高Crフェライト系耐熱鋼の組織

### 2. 研究の目的

高Crフェライト鋼の更なる高強度化には大角粒界上の $M_{23}C_6$ の制御が必須であるとの考えに至り、高Crフェライト鋼の高強度化に向けた新たな設計指針を構築するべく、本研究では、 $M_{23}C_6$ の生成・成長に対する粒界性格依存性の起源を解明することを目的とした。そのために、(1)静的時効または応力負荷下での大角粒界上 $M_{23}C_6$ の成長挙動(2)粒界上でのM元素(Cr)の拡散挙動をそれぞれ精緻に検討し、大角粒界上 $M_{23}C_6$ の成長機構に関する学理構築を目指した。

### 3. 研究の方法

#### (1) 静的時効または応力負荷下での大角粒界上 $M_{23}C_6$ の成長挙動

本研究項目の供試材には ASME Gr.91 鋼を用いた。1050°C、1.5 h での焼ならし処理の後、600°C、700°C および 800°C で最長 1000 h の静的時効処理を施した。また、焼戻し処理後の試料をクリープ試験に供し、応力下での成長挙動を調査した。クリープ試験条件は、温度 600°C、120 MPa とした。各種熱処理後またはクリープ試験後の試料について、走査電子顕微鏡 (SEM) 観察とエネルギー分散型 X 線分光 (EDS) による元素分析を行った。また、母相と  $M_{23}C_6$  の結晶学的な方位関係を調べるため後方散乱電子回折 (EBSD) 法による結晶方位解析を行った。

#### (2) 粒界上での M 元素 (Cr) の拡散挙動

本研究項目の供試材には、純 Fe、Fe-0.0075%B 合金および Fe-0.11%P 合金を用いた。各試料を 850°C、5 h の熱処理によって粗大なフェライト組織に調整した。湿式研磨とコロイダルシリカ研磨により鏡面とし、SEM/EBSD 法により結晶方位情報を得た。その後、鏡面にした試料表面に電気めっきにて Cr を付着させ、石英管内に真空封入 (~10<sup>-4</sup> Torr) し、純 Fe においては拡散温度 600°C、700°C および 800°C で 300 s 熱処理し、その他の試料においては 700°C で 300 s または 600 s 熱処理をした。それぞれの試料から、SEM/集束イオンビーム (FIB) 法により、1 つの粒界のみを含んだ薄膜試料を作製し、走査透過電子顕微鏡 (STEM) による組織観察と EDS を用いて Cr 拡散状態を評価した。

### 4. 研究成果

#### (1) 静的時効または応力負荷下での大角粒界上 $M_{23}C_6$ の成長挙動

図 2 に、静的時効した試料の SEM 低エネルギー二次電子像を示す。600°C では、5 h 時効後にすでに粒界上に微細粒子が緻密に分散している。EDS の結果より、この粒界上の粒子は  $M_{23}C_6$  であると確かめられた。ほとんどの  $M_{23}C_6$  は、旧オーステナイト粒界上、パケット、ブロックおよびラスの各境界上に位置しており、粒界または境界に沿って伸長した形状を示す。800°C で 500 h の時効を施すと、 $M_{23}C_6$  は成長し、その形状のアスペクト比が小さくなる傾向を示した。図 3 に、 $M_{23}C_6$  の平均直径と静的時効時間の関係を示す。興味深いことに、800°C、10 h 以上の条件を除くと、粒子成長の温度依存性は極めて小さい。各 SEM 像より  $M_{23}C_6$  の面積率を求めた結果、600°C では 50 h、700°C では 5 h、800°C では 1 h ですでに、熱平衡計算から見積もられる相分率に到達していた。すなわち、図 3 に示した平均直径の時間変化曲線は図中の黒矢印を境に析出過程と粗大化過程の 2 つに分けられるが、特に 600°C と 700°C の粗大化過程において  $M_{23}C_6$  は長時間の時効中にほとんど成長していない。図 4 に、600°C、50 h 静的時効材の微細組織を示す。図の中心にある三角形の粒子が  $M_{23}C_6$  である。結晶方位解析の結果、 $M_{23}C_6$  と左側の鉄母相との間にはそれぞれの結晶構造における最密面が平行かつ最密方向が平行となるような結晶方位関係 (K-S の関係) を持つことがわかった。一方で、 $M_{23}C_6$  と右側の鉄母相との間に K-S の関係はなかった。注目すべきは粒子形状と結晶方位関係との相関である。図 4 に示すとおり、K-S 関係の界面では粒子成長が抑制されて比較的平坦に保たれる一方、non K-S 関係の界面には張り出すようにして成長が起こっている。このような粒子形状と方位の関係は 600°C と 700°C で静的時効された試料中の多くの粒子で認められた。一方で、図 2 の 800°C、500 h の組織写真に示した粗大な  $M_{23}C_6$  では周囲の鉄母相とも K-S の関係は満足していなかった。以上のことから、 $M_{23}C_6$  と鉄母相が

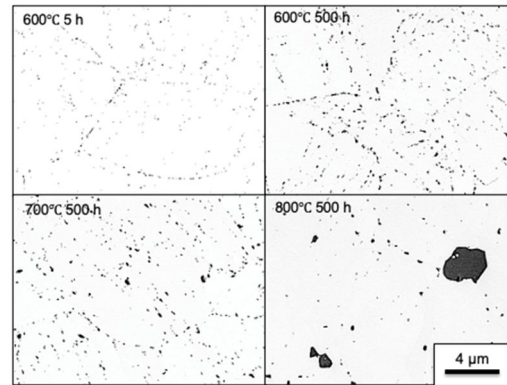


図 2 静的時効を施した試料の SEM 低エネルギー二次電子像

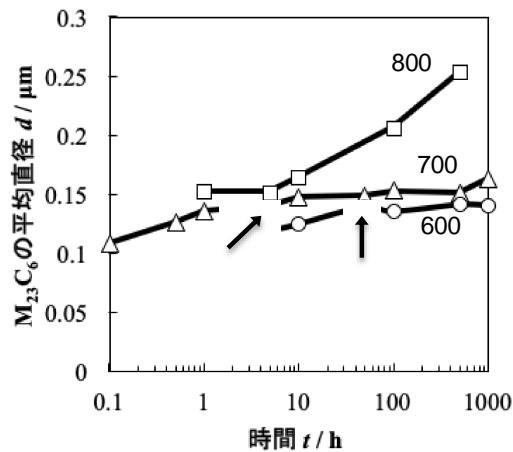


図 3  $M_{23}C_6$  の平均直径と静的時効時間の関係

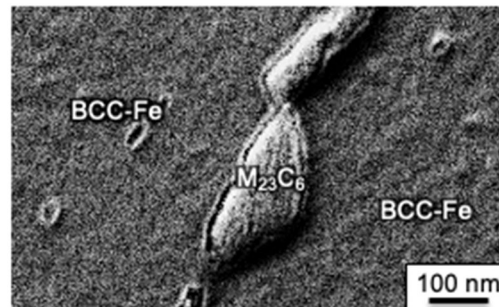


図 4 600°C、50 h 静的時効材における  $M_{23}C_6$  の形態

持つ特有の方位関係が 600°C と 700°C での  $M_{23}C_6$  の成長を抑制する要因であることが推察される。そこで次に、試料にクリープ変形を加えて  $M_{23}C_6$  と母相の方位関係を早期に失わせた場合での  $M_{23}C_6$  の成長挙動に着目する。図 5 は、 $M_{23}C_6$  の平均直径の変化を、温度補償時間の一つであるラーソンミラーパラメータで整理したものである。600°C、700°C、800°C の静的時効を施した試料の各プロットは図 3 に示したデータと同じであるが、ラーソンミラーパラメータを用いることで温度の違いを考慮せずそれらを一律に扱うことができる。これらのプロットから  $L = 22 \times 10^3$  程度まで  $M_{23}C_6$  の成長が著しく抑制されていることが明確に理解できる。一方で同図中には、600°C、120 MPa で最長 10365 h のクリープ試験を行った試料において測定した  $M_{23}C_6$  の平均直径も併記している。なお、これらのクリープ試験材は、試験前に 780°C で 1 h の焼き戻し処理を行っており、その熱処理もラーソンミラーパラメータに含めている。図より、クリープ試験中では  $M_{23}C_6$  の粗大化がより小さなラーソンミラーパラメータ、すなわち短時間側で起こり始めることは明白である。これは、クリープ試験中に母相に加えられたひずみが  $M_{23}C_6$  と母相の方位関係を失わせた結果として引き起こされたものであると考えられる。

## (2) 粒界上での M 元素の拡散挙動

図 6 に、600°C、700°C、800°C で 300 s 拡散させた純 Fe の HAADF 像と Cr 元素マッピング像を示す。700°C と 800°C の試料では、600°C の試料よりも試料深部へ Cr が浸透していることが認められる。700°C の試料では Cr の拡散はほぼ粒界上でのみ観察されるのに対し、800°C の試料では粒内拡散が著しいことがわかる。各試料中の Cr の体拡散係数を半無限固体の解を用いて求めたところ、700°C と 800°C での体拡散係数は過去の文献値とデータと良く一致したが、600°C におけるそれは不一致であった。このことから、比較的低温での短時間拡散の場合、Cr の試料内部への浸透距離が短く、EDS を用いた拡散評価は困難であるとわかった。図 7 には、拡散温度 700°C における各試料中の Cr の粒界拡散能  $s\delta D_{gb}$  と粒界回転角の関係を示す。 $\delta$  は粒界の幅、 $s$  は Fe 中の Cr の偏析因子、 $D_{gb}$  は粒界拡散係数である。一般に、方位差が 15° より大きい粒界は大角粒界、方位差 15° 以下の粒界は小角粒界と定義される。どの試料においても Cr の粒界拡散能  $s\delta D_{gb}$  は小角粒界に比べ大角粒界の方が大きい値を示した。これは、粒界がよりランダムになるほど、粒界エネルギーが増大するためと考えられる。小角粒界では、Cr の粒界拡散能の大きさは Fe-0.11%P 合金 < 純 Fe < Fe-0.0075%B 合金である。一方、大角粒界領域において、粒界拡散能  $s\delta D_{gb}$  は試料の種類や粒界での回転角に依存せず、ほぼ一定値を示すことがわかった。

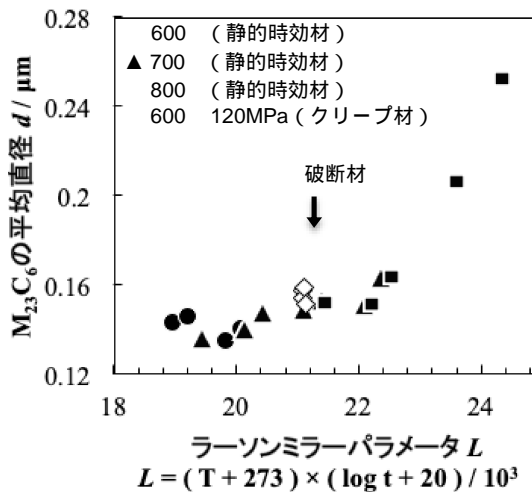


図 5 ラーソンミラーパラメータを用いて整理した  $M_{23}C_6$  の平均直径の変化

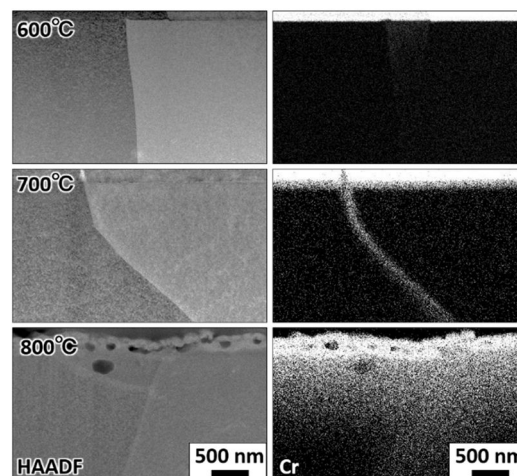


図 6 Cr の拡散熱処理を施した純 Fe における HAADF 像と Cr 元素マッピング像

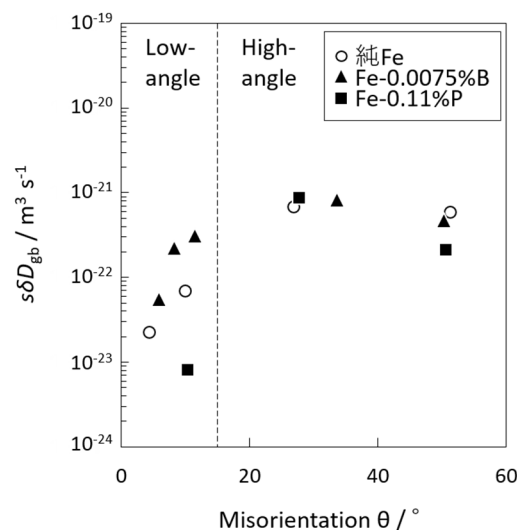


図 7 700°C における各試料中の Cr の粒界拡散能  $s\delta D_{gb}$  と粒界回転角の関係

以上の 2 つの研究項目における実験成果から、大角上  $M_{23}C_6$  の成長挙動が旧オーステナイト粒界やパケット境界などの粒界性格に関連した Cr 拡散能の変化に依存するとは考えにくく、(1)

で明らかになった炭化物/母相間の結晶方位関係とその変化が支配的因子であろうとの結論に至った。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計13件（うち招待講演 7件 / うち国際学会 4件）

1. 発表者名 光原昌寿
2. 発表標題 高温変形の教科書的理解
3. 学会等名 日本鉄鋼協会秋季講演大会シンポジウム（招待講演）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 山崎重人、光原昌寿、中島英治
2. 発表標題 フェライト系耐熱鋼の実用ひずみ速度域でのクリープ変形
3. 学会等名 日本鉄鋼協会秋季講演大会シンポジウム（招待講演）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 M. Mitsuahara, S. Yamasaki, R. Arakane, R. Takao, H. Nakashima
2. 発表標題 Growth behavior of M23C6 carbides in high-Cr ferritic heat-resistant steels
3. 学会等名 EPRI-123 HiMAT International Conference on Advances in High Temperature Materials（国際学会）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 S. Yamasaki, M. Mitsuahara, H. Nakashima
2. 発表標題 Creep behavior of ferritic heat resistant steel added with nitrogen
3. 学会等名 EPRI-123 HiMAT International Conference on Advances in High Temperature Materials（国際学会）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 光原昌寿
2. 発表標題 マルテンサイト系耐熱鋼の高温強度に関する金相学的解釈
3. 学会等名 日本鉄鋼協会中国四国支部第134回金属物性研究会（招待講演）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 M. Mitsuhashi, S. Yamasaki, R. Arakane, H. Nakashima, K. Nomura, K. Kubushiro
2. 発表標題 Growth behavior of intergranular carbides in martensitic heat-resistant steel
3. 学会等名 日本金属学会2020年春期（第167回）講演大会シンポジウム, International workshop of young researchers for steel metallurgy（国際学会）
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 光原昌寿
2. 発表標題 窒素含有フェライト系耐熱鋼の創製とその特性
3. 学会等名 平成30年度 日本金属学会・日本鉄鋼協会 九州支部 秋季講演会（招待講演）
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 光原昌寿
2. 発表標題 BCC系耐熱鋼における高温強度と組織の考え方
3. 学会等名 日本金属学会「鉄鋼メタラジー研究グループ」第2回若手勉強会（招待講演）
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 光原昌寿、山崎重人、中島英治
2. 発表標題 窒素添加新規フェライト系耐熱鋼の組織とクリープ特性
3. 学会等名 日本鉄鋼協会176回秋季講演大会 シンポジウム「高温材料の高強度化」(招待講演)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 荒金遼河、山崎重人、光原昌寿、中島英治、澤田浩太、木村一弘
2. 発表標題 焼きならし処理のみを施したGr.91鋼における静的時効中のM23C6炭化物成長挙動
3. 学会等名 日本鉄鋼協会176回秋季講演大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 佐々木王城、山崎重人、光原昌寿、中島英治、澤田浩太、久布白圭司
2. 発表標題 高Crフェライト系耐熱鋼溶接熱影響部再現組織への前焼き戻し処理の影響
3. 学会等名 日本鉄鋼協会176回秋季講演大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 光原昌寿
2. 発表標題 金属材料における転位の3次元観察技術
3. 学会等名 日本顕微鏡学会第61回シンポジウム(招待講演)
4. 発表年 2018年



1. 発表者名 M. Mitsuhashi, S. Yamasaki, R. Arakane, R. Takao, H. Nakashima
2. 発表標題 Growth behavior of M <sub>23</sub> C <sub>6</sub> carbides in high-Cr ferritic heat-resistant steels
3. 学会等名 EPRI-123 HiMAT International Conference on Advances in High Temperature Materials (国際学会)
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----