

令和 2 年 6 月 22 日現在

機関番号：82108

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2017～2019

課題番号：17K06851

研究課題名(和文)析出制御による700 超級フェライト耐熱鋼のクリープ強度向上

研究課題名(英文)Improvement in creep strength of over 700 C grade ferritic heat-resistant steels by control of precipitation

研究代表者

戸田 佳明(TODA, Yoshiaki)

国立研究開発法人物質・材料研究機構・構造材料研究拠点・主幹研究員

研究者番号：60343878

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,800,000円

研究成果の概要(和文)：フェライト母相を炭窒化物やラーベス相で析出強化した新しい耐熱鋼の高温クリープ強度を向上させるため、炭素と窒素の添加量を変化させた供試鋼の700℃でのクリープ強度を測定した。窒素は0.02%以上の添加が必要で、窒素添加量の増加に伴い、固溶強化とZ相の析出によりクリープ強度が上昇した。一方、0.05%炭素添加鋼は、粒界上の炭化物と母相の界面にボイドが形成され、長時間域のクリープ強度が低下した。0.02C-0.03N鋼のクリープ応力-破断時間曲線の傾きが小さく、新しいフェライト耐熱鋼の700℃クリープ強度を向上させるための最適炭素・窒素添加量であることを明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

発電・化学プラントの高温構造部材に使用されている既存の高クロムフェライト耐熱鋼の重要な析出強化因子である炭化物が、開発鋼では母相との低い整合性からクリープ破断の原因になり得ること、既存鋼では有害相とされている窒化物が、開発鋼における安定な析出強化因子であることが分かり、700℃以上のクリープ強度を向上させるための新しい耐熱材料設計指針を示すことができた。これにより、700℃級先進超々臨界圧火力発電や超臨界地熱発電、次世代核融合炉、固体酸化物型燃料電池等に安価で熱的性質の優れたフェライト開発鋼を応用でき、高効率なエネルギー変換機器により、今までよりも進んだ低炭素化社会を築くことができる。

研究成果の概要(英文)：In order to improve in the high-temperature creep strength of new heat-resistant steels the ferritic parent phase of which is precipitation-strengthened by carbonitrides and Laves phase, the creep strength at 700 C of the steels with various carbon and nitrogen contents was investigated. 0.02% or more of nitrogen is necessary, and the creep strength was improved with increase in the nitrogen content by the solute strengthening and precipitation of Z phase. The long-term creep strength of the steels with 0.05% carbon content was decreased, because voids were formed at the interfaces between the parent phase and the carbide on the grain boundaries. The slopes of creep stress vs. time to rupture curves of 0.02C-0.03N steel was low, then it was found that they were optimum contents for improving in the creep strength at 700 C of the new ferritic heat-resistant steels.

研究分野：高温材料設計

キーワード：クリープ 析出 炭化物 炭素 窒素 フェライト鋼 ラーベス相 Z相

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

エネルギー資源の節約や二酸化炭素排出量の削減を図るには、発電タービンを回す蒸気条件をより高温高圧化し、火力発電プラントのエネルギー効率を高めることが必要である。科学技術イノベーション総合戦略では、2020年代までに温度700℃・圧力35MPaで操業する先進超々臨界圧火力発電の実現を目指す。既存火力発電プラントの高温構造部材に使用されている耐熱鋼の高温強度が不足しているため、今のままで蒸気条件の向上は不可能である。700℃超級火力発電の実現には、高温強度を高めた新しい耐熱材料の開発が急務である。

既存の火力発電プラントに使用されている9~12クロムフェライト系(体心立方構造)耐熱鋼は、焼戻しマルテンサイト組織の微細なラス構造や転位組織と、炭窒化物の析出強化で強度が保たれている。しかし、長時間使用中にラス組織の回復や析出物の粗大化等の材質劣化が生じ、マルテンサイト変態時に導入された可動転位がクリープ変形を担い、クリープ強度が急激に減少することが問題となっている。そのため、焼戻しマルテンサイト組織を用いた既存フェライト耐熱鋼の対応温度は620℃が限界であると言われている。また、より高温クリープ強度の優れたオーステナイト系(面心立方構造)耐熱鋼やニッケル基超合金の適用も検討されているが、低い熱伝導度・高い熱膨張係数・高コストが原因で、実用には至っていない。

それに対し応募者らは、焼戻しマルテンサイト組織を使わずに、高温まで安定な低転位密度のフェライト母相を、拡散速度の遅い元素で構成された金属間化合物の均一微細析出で強化する新しい耐熱材料設計指針を提案した。そして、高温まで母相を安定にフェライト相にし、かつ耐酸化性を改善するためにクロムを15mass%まで増量し、タングステンを6mass%添加してフェライト母相をラーベス相(Fe₂W)で析出強化した『析出強化型15クロムフェライト耐熱鋼』を開発し、650~750℃における高温クリープ強度を既存9クロムフェライト鋼の約2倍、クリープ破断寿命を10~100倍に延長させることに成功した。

ところで最近、モデル合金を用いて析出物とクリープ強度の関係を調べたところ、ラーベス相と炭化物が析出したFe-C-Cr-W四元系合金よりも、ラーベス相のみが析出したFe-Cr-W三元系合金のクリープ強度が高くなる結果を得た。しかも、四元系合金のクリープ破断の原因と思われるポイドが、粒界上に析出した炭化物近辺のみで観察されたことから、フェライト母相を用いた材料では、炭化物が析出強化因子として働かず、クリープ破断の原因になると考えられる。よって、開発鋼の炭素添加量をできるだけ少なくし、炭化物の析出を抑制すれば、高温クリープ強度をさらに向上させられる可能性がある。

2. 研究の目的

そこで本研究では、析出強化型15クロムフェライト耐熱鋼の炭素添加量が高温クリープ強度に及ぼす影響を調査した。同時に進入型元素として炭素と同じ役割を果たすと考えられる窒素の影響についても調べた。炭素と窒素添加量を変化させた15クロムフェライト鋼の、700℃におけるクリープ変形挙動・破断強度を計測した。破断材の組織観察を行い、炭素・窒素添加量の違いに伴う析出形態の変化や、クリープ破断の要因を調査した。これより、炭化物や窒化物が700℃以上の高温で開発鋼のクリープ強度に及ぼす効果や、クリープ強度をさらに向上させるための最適な炭素・窒素添加量を明らかにする。

3. 研究の方法

炭素と窒素が無添加のFe-0.2Si-0.5Mn-15Cr-1Mo-6W-0.2V-0.05Nb-3Co(0C-0N)を基本組成として、それに炭素と窒素添加量を図1のように変化させた8種類の供試鋼のクリープ強度を測定した。以後、炭素と窒素の重量濃度を100倍して試料名称とする(例えば0.05mass%Cと0.03mass%N添加鋼を「5C-3N」鋼と呼ぶ)。

供試鋼を高周波真空溶解にて20kg溶製し、1000℃近辺で熱間鍛造および熱間圧延により、一辺20mmの角棒(または直径20mmの丸棒)にし、1200℃で0.5時間の溶体化熱処理後、水冷した。

得られた供試材から、直径6mm、標点距離30mmのつば付き丸棒クリープ試験片を切削加工により作製した。そして、単式クリープ試験機を用いて、700℃で80、100、120、140、200MPaの温度・応力条件でクリープ試験を行った。試験中は、試験片に接触して取り付けられた2本の熱電対により温度を一定に保ち、試験片のつば部分に取り付けた伸び計を通して、炉外に設置したリニアゲージにより1μm単位で試験片伸びを一定期間毎に記録し、クリープ変形挙動を測定した。一部の試験片については、700℃で高温引張試験を行った。クロスヘッドの変位速度制御により、耐力まで0.00005s⁻¹、耐力後は0.00125s⁻¹の引張速度を用いた。

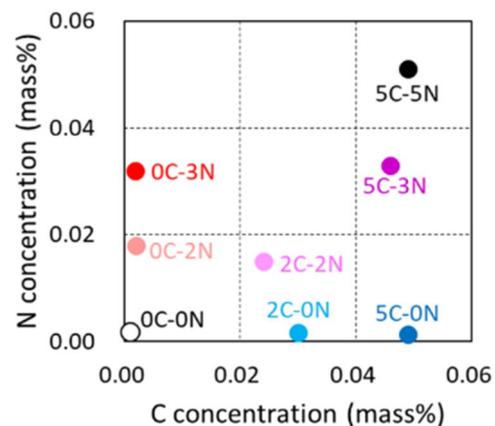


図1 供試鋼の炭素・窒素添加量の関係。

クリープ破断剤を走査型電子顕微鏡 (SEM) で観察し、附属のエネルギー分散型 X 線分析 (EDX) 装置を用いて組成分析・析出物同定を行った。

4. 研究成果

図 2 に供試鋼と既存 9 クロムフェライト耐熱鋼 (T92) の 700 におけるクリープ破断強度を示す。0C-0N 鋼と 2C-0N 鋼は、80 MPa のクリープ試験で負荷中に破断したため、700 引張破断強度を示した。この二つの窒素無添加鋼を除く他の供試鋼のクリープ強度は、いずれも既存鋼のクリープ強度を上回った。

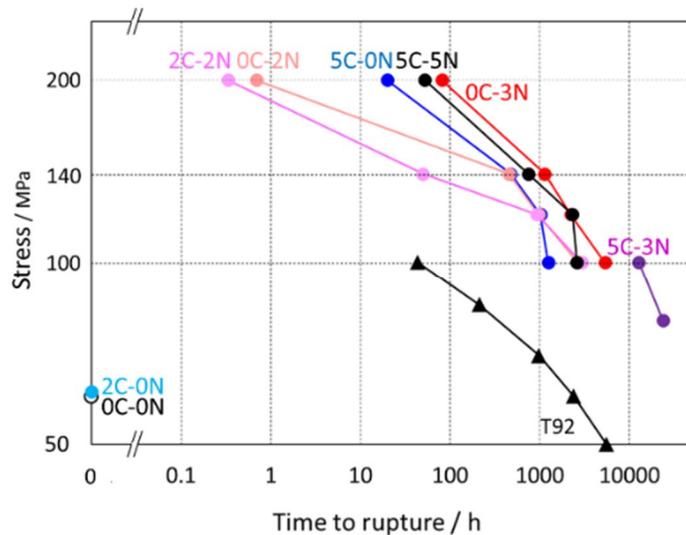


図 2 供試鋼と既存 9 クロムフェライト耐熱鋼 (T92) の 700 クリープ破断強度 (0C-0N 鋼と 2C-0N 鋼は 700 引張破断強度を示す)

(1) 炭素添加の影響

窒素を添加した炭素無添加鋼および 0.02 %炭素添加鋼 (0C-2N, 0C-3N, 2C-2N) と、0.05 %炭素添加鋼 (5C-0N, 5C-3N, 5C-5N) のクリープ応力 - 破断時間曲線を比較すると、後者は曲線の傾きが大きく、特に 120 MPa 以下では破断時間の応力依存性がなくなるほどに傾きが大きくなる。一方前者は、低応力域でも傾きは変わらず、応力の低下に伴い破断時間は延長した。

図 3 は 5C-3N 鋼の 80 MPa 破断材 (破断時間: 23 592.0 時間) の粒界近傍の SEM 反射電子像を示す。粒界には明るい灰色と白色のコントラストで、それぞれ、 $M_{23}C_6$ 炭化物と金属間化合物のラーベス相が観察され、さらに、 $M_{23}C_6$ 炭化物とフェライト母相の界面にはき裂が存在した。このき裂が、応力 - 破断時間曲線の傾きの増大の原因と考えられる。一方、ラーベス相とフェライト母相の界面にき裂は観察されなかった。

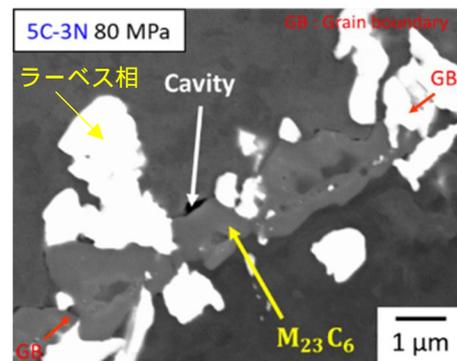


図 3 5C-3N 鋼の 80 MPa 破断材の粒界近傍の SEM 反射電子像

(2) 窒素添加の影響

図 2 に示した通り、窒素無添加の 0C-0N 鋼と 2C-0N 鋼は、700 の引張破断強度が 60 MPa 程度であった。それに対し、窒素を 0.02 mass% 添加した 0C-2N 鋼と 2C-2N 鋼は、100 MPa のクリープ破断寿命が 2 500 時間以上に、0.03 mass% 添加した 0C-3N 鋼では 5 000 時間以上に急激に延長した。

図 4 は、2C-2N 鋼の 100 MPa 破断材 (破断時間: 2 947.9 時間) の粒界近傍の SEM 反射電子像と、タンゲステン、バナジウム、クロムの元素マッピング像である。これらの像から粒界上には、主にタンゲステンで構成される金属間化合物のラーベス相とクロムで構成される $M_{23}C_6$ 炭化物の他に、バナジウムとクロムで構成されている窒化物の Z 相 (CrVNb) が形成されているのが分かった。これらより、窒素添加に伴うクリープ破断寿命の延長は、窒素の固溶強化と Z 相窒化物の粒界強化が原因と考えられる。

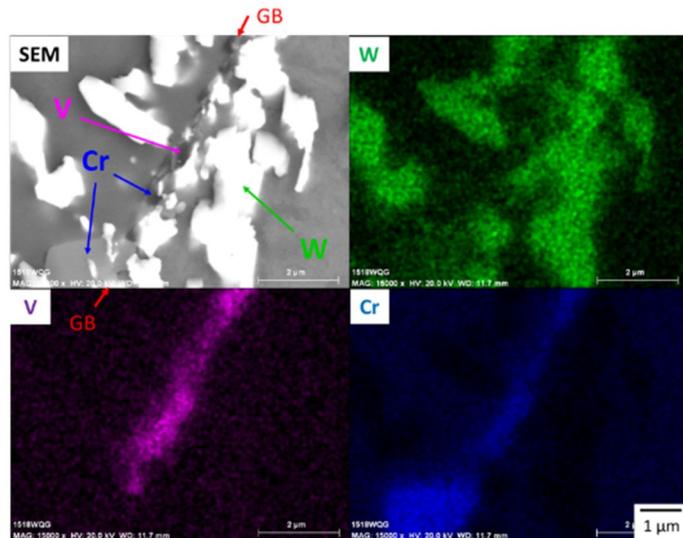


図 4 2C-2N 鋼の 100 MPa 破断材の粒界近傍の SEM 反射電子像とタンゲステン、バナジウム、クロムの元素マッピング像

(3) 母相の影響

本研究で用いた供試鋼は、容体化熱処理によりフェライト母相にしてクリープ試験を行う。しかし、図5のSEM反射電子像に示した通り、5C-5N鋼の100MPa破断材にはフェライト母相中に焼戻しマルテンサイト相が観察された。この供試鋼ではオーステナイト生成元素である炭素と窒素の添加量が多いため、1200の容体化熱処理温度でフェライト相とオーステナイト相の二相になり、オーステナイト相部分が水冷によりマルテンサイト変態し、クリープ試験により焼戻しマルテンサイト相になったと考えられる。焼戻しマルテンサイト相では、フェライト母相よりも析出物が大きく粗に形成されていた。そのため析出強化が小さくなり、図2に示すように、5C-5N鋼は窒素添加量に見合ったクリープ強度が得られていない。これより、析出強化型15クロムフェライト耐熱鋼のクリープ強度向上のためには、容体化熱処理によりフェライト母相にする必要がある。

図6は、汎用平衡状態図計算ソフトウェア”Thermo-Calc”より計算した1200におけるオーステナイト相の体積分率と炭素・窒素添加量の関係を示している。オーステナイト相の体積分率を1%以下にするには、炭素添加量を0.02mass%以下にする必要がある。

(4) まとめ

析出強化型15クロムフェライト耐熱鋼のクリープ強度を向上させるためには、4.(1)と(3)から、粒界上の粗大な炭化物と焼戻しマルテンサイト相の生成抑制のため、炭素添加量は0.02mass%以下に、4.(2)から、窒素の固溶強化とZ相窒化物の粒界析出強化を促進するため、窒素添加量を0.03mass%以上にする必要がある。

従来の高クロムフェライト耐熱鋼は、焼戻しマルテンサイト相の微細なラス構造と高密度の転位、微小な炭化物で高温強度を発現し、Z相窒化物はクリープ強度を低下させる要因であった。しかし、新しい材料設計指針に基づく析出強化型15クロムフェライト耐熱鋼では、既存鋼と真逆のクリープ強度発現機構と弱化因子を有しており、これまでにない新しい知見を得ることができた。

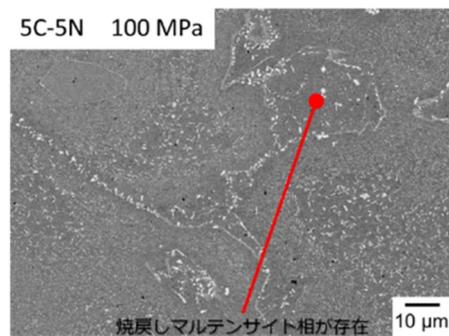


図5 5C-5N鋼の100MPa破断材のSEM反射電子像

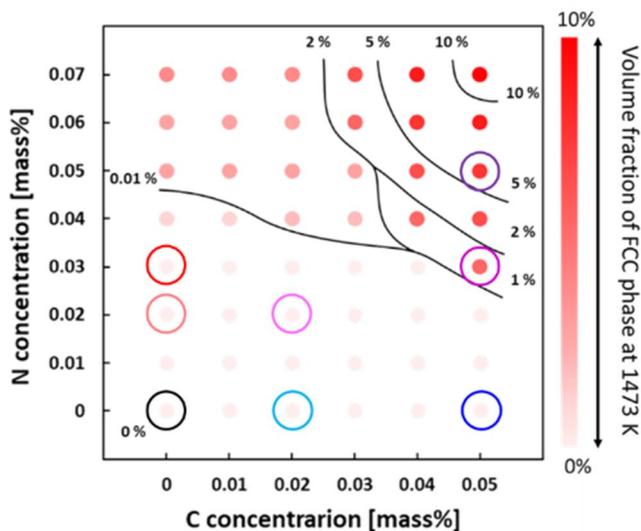


図6 Thermo-Calcより計算した1200におけるオーステナイト相の体積分率と炭素・窒素添加量の関係

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 0件／うち国際共著 0件／うちオープンアクセス 0件）

| | |
|---|-----------------------|
| 1. 著者名 Y. Toda, M. Auchi, Y. Yamabe-Mitarai | 4. 巻 - |
| 2. 論文標題 Steam Oxidation and Creep Resistant Performances of Precipitation Strengthened Ferritic Steels | 5. 発行年 2018年 |
| 3. 雑誌名 Proceedings of the International Symposium on High-temperature Oxidation and Corrosion 2018 | 6. 最初と最後の頁 240-243 |
| 掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし | 査読の有無 無 |
| オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難 | 国際共著 - |

| | |
|---|-------------------|
| 1. 著者名 戸田佳明、加瀬谷彰宏、原田直道、中村優樹、御手洗容子、梅澤修 | 4. 巻 60 |
| 2. 論文標題 Fe-C-15Cr-W合金における金属間化合物と炭化物による析出強化 | 5. 発行年 2019年 |
| 3. 雑誌名 日本学術振興会耐熱金属材料第123委員会報告書 | 6. 最初と最後の頁 1-8 |
| 掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし | 査読の有無 無 |
| オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難 | 国際共著 - |

| | |
|--|----------------------|
| 1. 著者名 Y. Toda, A. Kaseya, Y. Yamabe-Mitarai, O. Umezawa | 4. 巻 - |
| 2. 論文標題 Improvement in Creep and Steam Oxidation Resistance of Precipitation Strengthened Ferritic Steels | 5. 発行年 2019年 |
| 3. 雑誌名 Proceedings of the Joint EPRI-123HiMAT Conference on Advances in High Temperature Materials | 6. 最初と最後の頁 96-103 |
| 掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし | 査読の有無 無 |
| オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難 | 国際共著 - |

〔学会発表〕 計9件（うち招待講演 3件／うち国際学会 1件）

| |
|--|
| 1. 発表者名 戸田佳明 |
| 2. 発表標題 高温構造材料設計 |
| 3. 学会等名 明治大学理工学部機械情報工学科「機械情報工学」授業（招待講演） |
| 4. 発表年 2018年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 Y. Toda, M. Auchi, Y. Yamabe-Mitarai |
| 2. 発表標題 Steam Oxidation and Creep Resistant Performances of Precipitation Strengthened Ferritic Steels |
| 3. 学会等名 International Symposium on High-temperature Oxidation and Corrosion 2018 (国際学会) |
| 4. 発表年 2018年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 戸田佳明、加瀬谷彰宏、原田直道、中村優樹、御手洗容子、梅澤修 |
| 2. 発表標題 Fe-C-15Cr-W合金における金属間化合物と炭化物による析出強化 |
| 3. 学会等名 日本学術振興会耐熱金属材料第123委員会研究会(2018年3月期) |
| 4. 発表年 2019年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 戸田佳明、加瀬谷彰宏、御手洗容子、梅澤修 |
| 2. 発表標題 析出強化型15Cr鋼の700 クリープ強度に及ぼす炭素・窒素添加量の影響 |
| 3. 学会等名 日本鉄鋼協会第177回春季講演大会 |
| 4. 発表年 2019年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 加瀬谷彰宏、中村優樹、戸田佳明、御手洗容子、梅澤修 |
| 2. 発表標題 析出強化型15Crフェライト鋼の高温クリープ強度に及ぼす炭素・窒素添加量の影響 |
| 3. 学会等名 日本鉄鋼協会第175回春季講演大会 |
| 4. 発表年 2018年 |

| |
|-------------------------------------|
| 1. 発表者名 戸田佳明、原田直道、中村優樹、御手洗容子、梅澤修 |
| 2. 発表標題 Fe-C-15Cr-W合金の組織とクリープ強度 |
| 3. 学会等名 日本鉄鋼協会第174回秋季講演大会 |
| 4. 発表年 2017年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 戸田佳明 |
| 2. 発表標題 教科書にないフェライト耐熱鋼のクリープ強化機構 ~析出強化型15Crフェライト耐熱鋼の開発を通して~ |
| 3. 学会等名 日本鉄鋼協会第3回高温材料の高強度化研究会（招待講演） |
| 4. 発表年 2019年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 戸田佳明、御手洗容子 |
| 2. 発表標題 教科書にないフェライト耐熱鋼のクリープ強化機構 |
| 3. 学会等名 高温材料の高強度化研究会「高温材料の高強度化II」（招待講演） |
| 4. 発表年 2019年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 Y. Toda, A. Kaseya, Y. Yamabe-Mitarai, O. Umezawa |
| 2. 発表標題 Improvement in Creep and Steam Oxidation Resistance of Precipitation Strengthened Ferritic Steels |
| 3. 学会等名 Joint EPRI-123HiMAT Conference on Advances in High Temperature Materials |
| 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 |
|--|---------------------------|-----------------------|----|
|--|---------------------------|-----------------------|----|