

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 5 年 6 月 26 日現在

機関番号：14301

研究種目：若手研究

研究期間：2021～2022

課題番号：21K14546

研究課題名（和文） / '二相組織を有するFe基超合金の開発-耐熱鋼を超える新規高温構造材料

研究課題名（英文）On the development of novel gamma/gamma' two phase Fe-base superalloys - A novel high-temperature structural material beyond heat-resistant steel

研究代表者

陳 正昊 (Chen, Zhenghao)

京都大学・工学研究科・助教

研究者番号：20889109

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,600,000円

研究成果の概要（和文）：本研究はL12-(Fe,Ni)₃Geを強化相とする鉄基超合金の合金組成および熱処理方法を提案し、Fe-Ni-Ge三元系およびその合金化組成においてNi基超合金に真に類似する / '二相組織を有する新規超合金に設計に成功した。さらに、合金の耐酸化性と力学特性に及ぼす合金化元素Cr, Si, Al, W, Moなどの影響を明らかにし、耐酸化性と高温強度両立の合金組成を提案するとともに、高価な元素Geの使用量を削減する方法を確立した。

一方、合金の高温強度、特に750℃以上の強度は / '体積分率低下に制約されるため、未だに予想どおりのパフォーマンスが得られておらず、今後の課題となる。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究は人類試料で最も汎用且つ廉価な構造材料「鉄」をベースに、高温構造材料として大成功を収めたNi基超合金の微細構造を再現させることで、廉価で高強度の新規高温構造材料の可能性を提示した。本研究で開発したプロトタイプ合金は、700℃の高温でも室温と同レベルの強度を有し、使用温度700℃、即ち火力発電の超超臨界(A-USC)条件を満たす可能性が現れた。学術的には、Ni基、Co基のほかに / '二相超合金を設計しうる新規の合金系を提案するとともに、社会的には、新規材料により現行する耐熱鋼を代替し、火力発電の効率向上および温室ガスの排出削減に貢献すると予測する。

研究成果の概要（英文）：In the present study, we proposed a practical approach to design a novel Fe-base superalloy strengthened by L12-(Fe,Ni)₃Ge in Fe-Ni-Ge and its alloyed multi-component system. The novel Fe-base superalloy exhibits a truly Ni-base superalloy-like gamma/gamma' two phase microstructure and is thus excepted for high-temperature structural use. We investigated the effects of alloying addition of Cr, Si, Al, W, Mo on the mechanical properties as well as the oxidation resistance of the alloy. We also found a way to reduce the use of the expensive metal Ge by substituting part of the Ge with Si.

On the other hand, however, the high-temperature strength, in particular higher than 750°C is still a issue to be resolved, due to the decreasing of the gamma' strengthening phase at high temperatures.

研究分野：材料工学

キーワード：高温構造材料 二相超合金 力学特性 環境耐性 Co₂削減

様式 C-19, F-19-1, Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

わが国の火力発電蒸気タービンプラントでは、世界最高水準の発電効率43%を蒸気温度620℃、30MPaで達成している。しかし、わが国のCO₂ガス排出量の約3分の1が火力発電からの排出であることに鑑み、更に発電効率を高めるべく、700℃級A-USC(先進超々臨界)プラントの開発研究が行われている。これを実現するためには、700℃でクリープ破断強度が100MPa以上の材料が必要であり、従来のフェライト(BCC)系やオーステナイト(FCC)系耐熱鋼では達成できない。Ni基超合金の耐熱性はこの条件を満たすもののコストが高すぎ、鋼をベースとした新たな耐熱材料の開発が待ち望まれている。Ni基超合金の優れた耐熱性はFCC構造を基礎としたL1₂-Ni₃Al(γ')規則相がFCC-Ni(γ)相にCube-On-Cube方位関係で整合析出した2相組織に起因すると考えられている。このような2相Cuboidal組織をFe基合金で実現すれば、耐熱鋼の耐用温度の飛躍的増大が期待できるが、このような2相組織がFeを主成分とする耐熱鋼で実現されたことはない。これは、Ni-Al 2元系のように、FCC-Feと平衡共存するL1₂-Fe₃X(γ')相が存在しないためと考えられている。また、Ni基超合金と同様に高温材料として使用されるオーステナイト系ステンレス鋼はFe-Cr-Niを主成分とするが、これにL1₂(γ')規則相析出させるべくTi, Alを添加しても、個々のL1₂(γ')規則相析出物は非常に小さく、体積分率も10%を越えることはできない。このような中、同じL1₂構造を持つFe₃GeとNi₃Geがその擬2元系で全率L1₂固溶体を形成することを見出し、このL1₂-(Fe,Ni)₃Ge固溶体相とFCC-(Fe,Ni)相の相平衡を調べるうちに、この2相はかなりFe-rich組成(最大でFe/Ni=3.53)まで共存することができ、2相領域も広く(Ge濃度で14~19 at.%)その体積分率を容易に変えることができることを見出した。驚愕に値するのは、適切に熱処理をすれば、Cube-On-Cube方位関係で整合析出した γ - γ' 2相組織を所望の体積分率で容易に形成できることである。すなわち、この γ - γ' 2相組織がNi基超合金と同様に耐熱性・高温強度に直結するならば、 γ' 相で強化したFe基超合金の開発に繋がる発見と言える。

2. 研究の目的

Fe基(あるいはFe-Ni基)超合金と呼ばれる合金はこれまでも開発されている。Ni₃(Ti,Al)で強化されたA286鋼(Fe-15Cr-25Ni-2Al-3Ti(wt.%))がその代表例である。しかし、この強化相である γ' 相は準安定相であると言われ、もともと10%以上に相分率を上げることはできず、Ti量あるいは熱処理温度の増加により安定な η 相に変態するといわれている(例えば、T. Sourmail, Mater. Sci. Tech., 17(2001)1)。このような γ' 相の相安定性の低さもあり、耐熱性があまり高くないため、A286鋼は高温構造材料として広汎には使われていない。また、Co-Al 2元系には存在しないL1₂(γ')相がCo-Al-W 3元系で発見されFCC-Co相と2相平衡することが報告されて(J. Sato et al., Science 312(2006)90)以来、集約的に研究されたCo基超合金でも、期待されるほどの高温強度特性は報告されていない。これも3元系L1₂-Co₃(Al,W)相の相安定性が低く、 γ' 相の高温強度が相安定性に大きく依存すると申請者は考えている。(Z. Chen et al. Acta Mater. 238(2022)118224)。それ故、相安定性が高く且つ母相に整合析出可能な γ' 強化相が γ - γ' 2相超合金設計の要である。本Fe基 γ - γ' 2相合金(800℃で γ' 相が50%に調整)は、700℃でも450MPaを非常に高い圧縮強度を示し、 γ' 相の相安定性が従来のFe基超合金(A286鋼)を遙かに高いと予測させる。

本合金の最も期待される実用は、火力発電蒸気タービンプラントのボイラー材と考えられ、耐高温腐食・酸化性向上のためにCr添加が必須であり、更に材料コスト削減のために高価なGeをSiで置換する必要があると考えられる。 γ - γ' 2相組織を維持しつつ、これらの元素添加に伴う γ' 相の相安定性の変化と高温力学特性の相関を調査し、「 γ - γ' 2相Cuboidal組織の(長時間)高温強度は γ' 相の相安定性が重要な決定因子となる」との仮説を検証しつつ、700℃以上の耐熱性を持つ、 γ' 相で強化したFe基超合金を開発することが本研究の終極の目的である。

3. 研究の方法

本研究では、以下の実験項目に従い、Cr, Al, Siなどを添加したFe-Ni-Ge基合金を作製し、 γ - γ' 2相Cuboidal組織を示す化学組成、熱処理条件を探索し、その高温強度特性を測定して、 γ' 相の相安定性と高温強度特性の構造物性の確立を目指す。

[1] Cr, Al, Siを添加したFe-Ni-Ge系合金試料作製:

Fe-Ni-Cr 3元系状態図の先行研究からCrはFe-Ni系 γ 相に相当量固溶することが知られているため、 γ - γ' 2相Fe-Ni-Ge基合金の γ 相に優先的に分配されると予測している。ステンレス鋼の耐高温腐食・酸化性を本質的に向上させるには12wt.%以上のCr添加が必要とされているため、Cr添加量については12wt.%以上を目指す。Al, Siは、 γ - γ' 2相Fe-Ni-Ge基合金の γ' -(Fe,Ni)₃Ge相のGeサイトを優先的に置換し、 γ' 相の相安定性を変化させると期待しているが、 γ 相への固溶も考えられ、数~10at.%程度の添加を行う。更に、Ni基の γ' 相の相安定性を向上させることが知られているMo, Wなどの添加についても本研究中盤以降に計画する。 γ - γ' 2相組織が得られる化学組成と熱処理(溶体化・時効)条件を確立する。

[2] 相安定性(格子定数, γ' ソルバス温度)評価:

上記で γ - γ' 2相組織形成が確かめられた試料につき、X線回折(装置現有)により格子定数を評価するとともに、熱膨張係数測定(装置現有)により γ' ソルバス温度を評価する。 γ' ソルバス温度は γ' 相が γ 相に固溶する温度で相安定性の直接の指標であるが、格子定数も γ' 相の原子間結合の強さを反映し相安定性の指標となると考えられ、次項目の第一原理計算結果と照合できるパラメータになると予測している。

[3] 高温力学特性評価:

γ - γ' 2相Cuboidal組織をもつ試料について、通常の引張/圧縮試験（歪速度： 10^{-4} s $^{-1}$ 程度）により降伏強度などの強度の温度依存性を求める。特に、600 以上で高い強度を示した合金については、クリープ試験を行い、長時間高温強度を評価して、 γ - γ' 2相Cuboidal組織の（長時間）高温強度と γ' 相の相安定性の相関の確立を目指す。本研究で開発された合金が、従来材を越える高温強度特性を持つかに着目し、クリープ試験は650~750 ，50~150MPaの温度、応力範囲で行う。

[4] 耐酸化性評価：

耐酸化性元素添加した試料について、800 /大気中の条件で酸化試験を行い、合金の耐酸化性に及ぼす元素添加(Cr, Si, Al)の影響を評価する。さらに、走査電子顕微鏡法により酸化膜の微細組織を解析し、酸化のプロセスを理解するとともに、耐酸化性に必要な合金元素の添加量を提案する。本研究では、合金の実用化に向け、高温強度と耐酸化性の両立に着眼し合金設計を行う。

4．研究成果

Fe-Ni-Ge3元系合金で、同じL1₂構造を持つFe₃GeとNi₃Geがその擬2元系で全率L1₂固溶体を形成し、このL1₂-(Fe,Ni)₃Ge固溶体相とFCC-(Fe,Ni)相の相平衡を調べた結果、この2相はかなりFe-rich組成（最大でFe/Ni=3.53）まで共存でき、2相領域も広く（Ge濃度で14~19 at.%）その体積分率を容易に変えることができることが明らかとなった（図1）。適切に熱処理をすれば、Cube-On-Cube方位関係で整合析出した γ - γ' 2相組織を所望の体積分率で容易に形成できることも明らかとなった（図1(b),(c)）。 γ - γ' 2相Cuboidal組織が最適組織であるが、溶体化処理温度で γ 単相とならなければ最適組織を得ることができない。 γ' 相体積を大きくしようとGe濃度を高めると、初晶の γ' 相あるいはDO₃相が晶出し、溶体化で γ 単相とすることができない。このような限界のGe濃度をFe/Ni組成比の関数として決定した。最もFe/Ni組成比の大きい組成で決定した化学組成では、1000 の溶体化で γ 単相となり、800 の時効で γ' 相の体積分率を50%にすることができる（図1(b),(c)）。

組織観察の結果では、700 以下では γ' 相の体積分率に変化はないが、それ以上の温度で温度上昇とともに体積分率は減少する。これに対応して圧縮強度は室温から700 まであまり変化することなく450MPaを越える非常に高い値を示し（図2）、 γ' 相の相安定性の高さとともに高い高温クリープ特性を予測させる結果である。この合金は、多結晶でも室温で50%以上の伸びを示し、靱性（延性）にも富んでいる。また、単結晶作製が可能であることも明らかとなった。

Fe-Ni-Ge3元系合金で最適組織制御プロセスの開発とそれによって作製された合金の高温力学特性の解明を完了し、強化相としてのL1₂-(Fe,Ni)₃Ge (γ')相の相安定性を高めるべく、実用に必要と考えられる合金元素（Cr, Al, Siなど）を更に添加し、相平衡関係を調査するとともに、単結晶化の可否に加え、その力学特性の調査を行った。Al, SiなどはGeを置換する形で固溶させることができるが、固溶量は極めて小さく、2~4%のオーダーである。特に、Alはこれ以上添加すると γ' 相の相安定性を阻害し、DO₃相の析出を引き起こす。一方、Crは10%程度固溶させることができるが、Cr添加量の増加とともに γ' 相の相分率は低下してしまう。Crは耐酸化性向上に非常に有効でCr添加量の増加とともに耐酸化性は向上する。しかし、この耐酸化性の向上は添加量の少ないときに劇的に生じ、Cr添加量増加に伴う γ' 相の相分率の低下を考えれば、2~4%のオーダーの添加で十分である（図3）。Cr添加に伴う γ' 相の相分率の低下はGe量の調整により補うことができる。Ge置換によるSi添加は耐酸化性を向上させる効果があり、耐酸化性に必要なCr添加をより少量に抑えることが出来る。一方、Al添加は合金の耐酸化性を劣化させる傾向が見られる。高温強度は、Al, Siの添加では大きな影響はないが、Cr添加量増加に伴い γ' 相の相分率が低下するため減少する。耐酸化性と高温強度両立の観点からは、1Si+2Cr(at.%)オーダーの複合添加がもっとも望ましい。上記の合金の内、 γ - γ' 2相組織が形成される組成では、ブリッジマン法による単結晶化が可能であった。多くのFCC基合金と同様に<001>を優先成長方向とする傾向が高い。これらの合金は室温で50%以上の伸びを示し、靱性（延性）にも

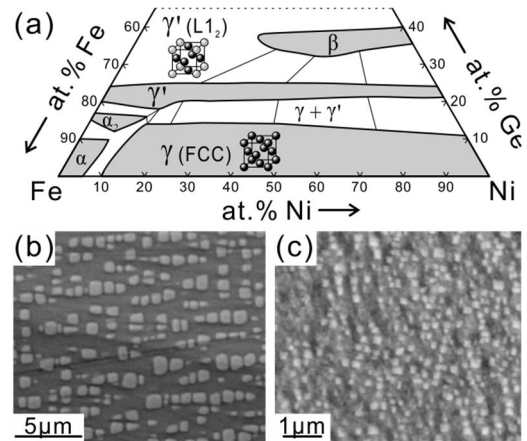


図 1. (a) Fe-Ni-Ge 3 元系部分状態図 (800 等温断面)と熱処理後の γ - γ' 2 相 Cuboidal 組織; (b)Fe-40Ni-20Ge, (c) Fe-18Ni-17Ge.

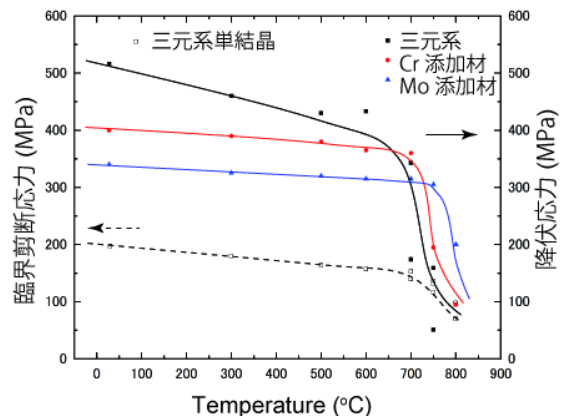


図 2. 三元系組成, 4Cr 添加材, 0.5Mo 添加多結晶材の降伏応力の温度依存性及び三元系単結晶材の臨界分解剪断応力の温度依存性.

富んでいる。750°Cで γ' 相が体積率で50%以上になるよう組成調整した合金では700°Cでも500MPaを越える非常に高い高温圧縮強度を示し、 γ' 相の相安定性の高さとともに高い高温強度を示すことが明らかとなった。L1₂-(Fe,Ni)₃Ge (γ') 相の相安定性をさらに高め、高温強度を向上させるために、Ti, Ta, Nb, Hf, V, W, Mo計7種類の元素添加の相平衡及び力学特性に与える影響も調査した。Ni基およびCo基超合金の γ' 相安定性を大幅に向上させるTi, Ta, Nb, HfのFe-Ni-Ge三元系における固溶量は極めて限られており、いずれも添加量が0.2at%の時に γ' 相以外の析出相が確認され、有効な添加量は0.1%オーダーと推測される。加えて、添加材の γ' 相の体積分率に明瞭な増加が見られていないことから、上記4種の元素添加はFe基超合金の高温強度向上に有効ではないと判断した。一方、Vは合金組成を適切に調節することで、2%オーダー添加することが出来る。しかし、V添加はD0₃相の析出を促進し、均一な γ - γ' 二相組織を保つには、一部のFeをNiで置換する必要がある。また、Fe-Ni-Ge三元系組成と比べ、V添加材の γ' 相の体積分率が減少することから、V添加もFe基超合金の特性向上には有効ではないと考えられる。W及びMoは、Fe-Ni-Ge三元系の組成を適切に調節することで、少量に(0.5%オーダー)添加することが出来る。三元系組成と比べ、W, Mo添加が γ' 相の体積分率に明確な影響は見られていないものの、高温力学特性をある程度改善すると考えられる。多結晶材による高温圧縮試験では、W添加材は800℃までの0.2%耐力が同温度における三元系組成より数十MPa高くなっており、Mo添加材においては、高温で降伏強度が低下し始める温度が三元系組成の700℃近傍から約50℃高温側にシフトしていることが明らかになった。特に0.5Mo(at%)添加材は、750℃において、設計した合金の中で一番高い高温強度を示す。WとMoを有効に添加することで、合金の使用温度をさらに高くすることが可能と考えられる。

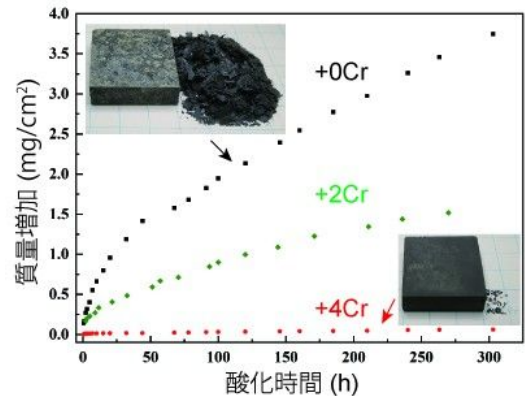


図 3.800 800℃, 大気中での繰返し酸化による三元系および Cr 添加材の質量増加曲線と 300時間酸化後の試料外観。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計4件（うち査読付論文 4件/うち国際共著 4件/うちオープンアクセス 4件）

1. 著者名 Kishida Kyosuke, Chen Zhenghao, Matsunoshita Hirota, Maruyama Takuto, Fukuyama Takayoshi, Sasai Yuta, Inui Haruyuki, Heilmaier Martin	4. 巻 in press
2. 論文標題 Plastic deformation of bulk and micropillar single crystals of Mo ₅ Si ₃ with the tetragonal D8 structure	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 International Journal of Plasticity	6. 最初と最後の頁 103339 ~ 103339
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.ijplas.2022.103339	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 該当する
1. 著者名 Fan Zhongding, Li Le, Chen Zhenghao, Asakura Makoto, Zhang Chi, Yang Zhigang, Inui Haruyuki, George Easo P.	4. 巻 246
2. 論文標題 Temperature-dependent yield stress of single crystals of non-equiatomic Cr-Mn-Fe-Co-Ni high-entropy alloys in the temperature range 10-1173 K	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Acta Materialia	6. 最初と最後の頁 118712 ~ 118712
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.actamat.2023.118712	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 該当する
1. 著者名 Wang Zhi, Li Le, Chen Zhenghao, Yuge Koretaka, Kishida Kyosuke, Inui Haruyuki, Heilmaier Martin	4. 巻 959
2. 論文標題 A new route to achieve high strength and high ductility compositions in Cr-Co-Ni-based medium-entropy alloys: A predictive model connecting theoretical calculations and experimental measurements	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Journal of Alloys and Compounds	6. 最初と最後の頁 170555 ~ 170555
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.jallcom.2023.170555	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 該当する
1. 著者名 Chen Zhenghao, Kishida Kyosuke, Inui Haruyuki, Heilmaier Martin, Glatzel Uwe, Eggeler Gunther	4. 巻 238
2. 論文標題 Improving the intermediate- and high-temperature strength of L1 ₂ -Co ₃ (Al,W) by Ni and Ta additions	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Acta Materialia	6. 最初と最後の頁 118224 ~ 118224
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.actamat.2022.118224	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 該当する

〔学会発表〕 計5件（うち招待講演 1件 / うち国際学会 2件）

1. 発表者名 陳 正昊, YAO Hongwei, 乾 晴行
2. 発表標題 / '二相組織を有するFe-Ni-Ge系ハイエントロピー超合金への挑戦
3. 学会等名 日本金属学会2021年秋期大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 陳 正昊, 岸田 恭輔, 乾 晴行
2. 発表標題 L12-Co3(Al,W)の降伏応力の逆温度依存性に及ぼす添加元素の影響
3. 学会等名 日本金属学会2022年春期大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Chen zhenghao, Inui haruyuki
2. 発表標題 A novel Fe-Ge-Ni / ' two phase high-entropy superalloy strengthened by Fe3Ge with L12 structure
3. 学会等名 2022 MRS Spring Meetings (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 陳 正昊, 乾 晴行
2. 発表標題 耐熱鋼を代替する新規 / 'ハイエントロピー超合金の可能性
3. 学会等名 日本金属学会2022秋季講演大会 (招待講演)
4. 発表年 2022年 ~ 2023年

1. 発表者名 Chen Zhenghao, Inui Haruyuki
2. 発表標題 On the possibility of the yield stress anomalous increase in L12-Fe3Ge
3. 学会等名 2023 MRS fall meetings (国際学会)
4. 発表年 2022年～2023年

〔図書〕 計0件

〔出願〕 計1件

産業財産権の名称 合金およびその製造方法	発明者 乾 晴行, アフィン ディ アマハド, 陳 正昊, 新津 甲大,	権利者 同左
産業財産権の種類、番号 特許、2020-134115	出願年 2021年	国内・外国の別 国内

〔取得〕 計0件

〔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

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関