

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 22 日現在

機関番号：12608

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2013～2014

課題番号：25630300

研究課題名(和文) オーステナイト系耐熱鋼における 相の析出制御

研究課題名(英文) Precipitation Control of Sigma Phase in Austenitic Heat-resistant Steels

研究代表者

竹山 雅夫 (Takeyama, Masao)

東京工業大学・理工学研究科・教授

研究者番号：30251622

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：オーステナイト系耐熱鋼において、これまで有害相と見なされてきた 相の強化相としての可能性を探ることを目的に、Fe-Cr-Ni 3 元系及びこれにMo及びMnを添加し、 γ -Feと平衡する 相の相平衡、相安定性、析出挙動及び構造を調べた。相の相安定性は、両元素の添加によって向上し、特にMo の固溶より約300K向上する。また、新たに構築した熱力学的DB を用いて提案した鋼は、長時間時効後に結晶粒界の9割が 相で被覆され、相が低応力・長時間クリープ破断強度を向上させる粒界析出強化相としての可能性を見出した。また、相の硬さ元素の固溶により軟化し、その性質を変化させることが出来ることを示した。

研究成果の概要(英文)：Phase stability, phase equilibria and the precipitation behavior of σ phase, which has been considered as a detrimental phase, in carbon free Fe-Cr-Ni austenitic heat resistant steels have been examined, in order to seek its new possibilities as a strengthening spices. The stability of the σ phase in Fe-Cr-Ni ternary system increases by the addition of Mo and Mn. Especially, the thermodynamically stable σ phase increase by 300K by Mo addition. Proposed steels designed by newly created database revealed a unique microstructure having 90 % of the grain boundaries of the total grain boundaries are covered by the σ phase after prolonged aging at 1073 K. This result shows a possibility to have a excellent creep rupture strength of the steels by grain-boundary precipitation strengthening. In addition, the σ phase shows solid solution softening by the elements in solution, indicating that alloying can change the nature of σ phase.

研究分野：構造材料設計学

キーワード：相平衡 粒界析出 tP30 相安定性 Fe-Ni-Cr-Mo Fe-Ni-Cr-Mn 合金設計 固溶軟化

1. 研究開始当初の背景

現在、日米欧において蒸気温度を現状の 600 から 700 に上げ、発電効率を大幅に向上させる 700 級火力発電プラント(A-USC: 先進超々臨界圧発電)の実現に向けた材料開発への取組みが行われている。我国では経産省の国家プロジェクト、「鉄鋼材料の革新的高強度・高機能化基盤研究開発」(H19-H23 年度)において 700 級の材料開発の基礎研究が、また、「先進超々臨界圧火力発電実用化要素技術開発」(H20-H28 年度)では、2025 年を目標に 700 超 A-USC プラントを実現するための要素技術研究開発が推進されている。さらに、文科省(JST)においても、戦略的創造研究推進事業「先端的低炭素化技術開発(ALCA)」において、申請者が代表研究者となり「革新的 800 級火力発電プラント用超耐熱鋼の設計原理」(H23-H27 年度)に取組み、世界に先駆けて 800 級の火力発電に向けた材料開発の基礎研究が行われている。これらは言うまでも無く、蒸気温度を高めて発電効率を現状の約 40%から 50%以上にまで引上げ、エネルギーの安定供給と低炭素化社会の実現に貢献するためである。

2. 研究の目的

研究課題「オーステナイト系耐熱鋼における相の析出制御」の目的は一点、は本当に有害相なのか？ 強化相としての可能性はあるか？を明らかにすることである。

本研究は、我々が取り組んでいる「金属間化合物強化型オーステナイト系耐熱鋼の開発」というこれまで誰もチャレンジしてこなかった全体構想の中にあり、現在我国の総発電量の 80%以上を担っている火力発電プラントの蒸気温度の高温化による発電効率の向上を、欧米で開発された高価な Ni 基に頼らず Fe 基で実現させる材料設計に資する重要な基礎研究である。

蒸気温度が 700 以上になると、従来の高クロムフェライト系耐熱鋼は利用できない。現在我国の候補材料はすべて高価な Ni 基合金である。それも欧米の開発合金の改良ものである。何故欧米の後追をするような陳腐な発想しか思い浮かばないのであろうか Ni 基と同じ fcc 母相を有するオーステナイト系耐熱鋼を何故利用しないのか！事実、既存のオーステナイト系耐熱鋼はどれ一つ要求される特性(700、10 万時間クリープ破断強度 100MPa 以上)を満たさない。その理由は相の生成にあるとされている。しかし、我々の発想は全く違う。答えは組織の不安定性にある。オーステナイト系耐熱鋼の主強化相は炭化物であり、これが時間とともに遷移する。すなわち使用中に組織が変わり、その結果相が生成する。壊れた材料を見てそこに相があったからそれを弱さの原因とするのは短絡的、時間軸が考慮されていない。

そこで我々は、全く新しい発想の元、平衡相である金属間化合物を強化相とする新たな炭素

無添加のオーステナイト系耐熱鋼の設計指導原理を相平衡及び相変態をベースに構築し、要求条件を満足する鋼の開発に成功した。この鋼の優れた強度は結晶粒界の大半を Fe_3M (M: 遷移金属元素) Laves 相により被覆させる組織制御にあり、その強化機構は「**粒界析出強化**」であることを見出した^(1,2)。この Laves 相もこれまでは有害相として避けられてきたものである。

相は長時間側で生成する相、すなわち、Fe-Ni-Cr 系においては平衡相である。したがって、本研究では、炭素無添加の Fe-Ni-Cr 系のモデル鋼を用いて、相の相安定性及びその生成過程を調べるとともにその機械的性質を評価して、相が有害相ではなく、強化相として利用可能であることを実証する。

3. 研究の方法

本研究では以下の 3 点に絞って研究を遂行した：

(1) Fe-Cr-Ni 3 元系における相の析出とその形態の定量的評価(速度論)
(2) Fe-Ni-Cr-M (M: Mo, Mn) 4 元系における γ/σ 相間の相平衡と相安定性(平衡論)

(3) 機械的性質の評価

(1) では、過飽和度の制御による相の析出の TTP 図の構築と析出機構を(2)は、3 元系にそれぞれ α -Fe (bcc) 及び γ -Fe 安定化元素の Mo と Mn を単独添加した 4 元系合金を用いて、相の相安定性を調べ、相の析出のノーズを制御する指針を得る。(3)では、(1)、(2)で用いた合金に加えて、Fe-Cr 2 元系において生成する σ 相も含めて、相に固溶する元素の機械的性質に及ぼす効果を評価する。以上の結果を総括して、相の強化相となり得ること、及びそれを利用した組織設計原理を構築する。

4. 研究成果

(1) Fe-Cr-Ni 3 元系における相の析出
実用オーステナイト系ステンレス鋼 SUS310S を参照に、この合金の 800 における γ/σ 2 相 tie-line 上にあり、相の析出に対する Cr の過飽和度を 0.5at.% から約 4.0at.% まで高めた炭素無添加鋼 Fe-29Cr-20Ni を用いて、相の生成機構と形態を調べた。Fig. 1 にその合金の相析出の TTP 図を、参照合金(SUS310S)と併せて示す。過飽和度の小さい参照合金の相の析出開始のノーズ温度は約 700 に位置し、その核生成は時効後約 10^3 h 後となる。これに対して、過飽和度を増大させた Base 鋼のそれはそれぞれ 800、1h と、高温短時間側に变化する。

その生成過程は、先ず粒界に不規則 bcc の α -Cr 相が塊状に生成し、それが時効に伴って包析反応によって σ 相へと变化する。また、相はその後の時効により粒内にも析出し、その方位関係は $\{111\}_{\gamma} // (001)_{\sigma}$ 。

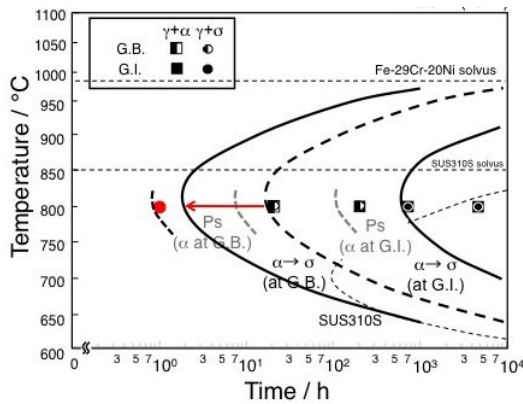


Fig. 1 Fe-29Cr-20Ni 鋼 (Base 鋼) の TTP 図

$\langle 110 \rangle_{\gamma} // \langle 140 \rangle_{\sigma}$ となる。また、Base 鋼の相による粒界被覆率 (ρ) は時効に伴い増加するが、その値は約 60% で飽和する傾向を示す。

以上より、Fe-Cr 2 元系に Ni を添加すると、熱力学的安定な相の上限温度は 830 から約 900 以上まで増加する、したがって、Ni は安定化元素であると同時に、相に対して σ 相の相安定性を向上させる効果を持つ。また、過飽和度の増加によりそのノーズ温度は約 100 増加するが、その析出形態は塊状である。

(2) Fe-Ni-Cr-M (M : Mo, Mn) 4 元系における γ/σ 相間の相平衡

ここでは、(1) にて用いた Base 鋼における相の相安定性をさらに向上させるため、Fe-Mo 2 元系及び Cr-Mn 2 元系においてそれぞれ 1250 以上及び 1000 以上に存在する高温相を利用することを試み、Fe-Cr-Ni 3 元系に Mo 及び Mn を添加した 4 元系合金を溶製して、 γ 相と平衡する相の相安定性を平衡論の観点から調べた。また、それらの実験結果から、各 4 元系の状態図を再現する熱力学的データベース (DB) の構築を行った。なお Mo 及び Mn はそれぞれ γ -Fe 及び α -Fe 安定化元素である。その結果、何れの系においても、Fe-Cr 2 元系に存在する相領域は Fe-Mo 及び Cr-Mn 2 元系に存在する高温相領域と連続相領域を形成する。

Fig. 2 に、Base 鋼に Mo を添加した 4 元系の計算によって求めた縦断面図を、実験結果により得られた相領域を併せて示す。Mo の添加は Base 鋼における $\gamma+\sigma$ 2 相領域の上限温度 (約 900) を約 300 以上と著しく増加させる。また、Mo の添加による σ 相の相安定性は、Cr と置きかえることによって γ 相の相安定性を損なうことなく向上させることが可能であることを明らかにした。

Fig. 3 に、Base 鋼に Mn を添加した 4 元系の実験状態図を、既存の DB を用いて計

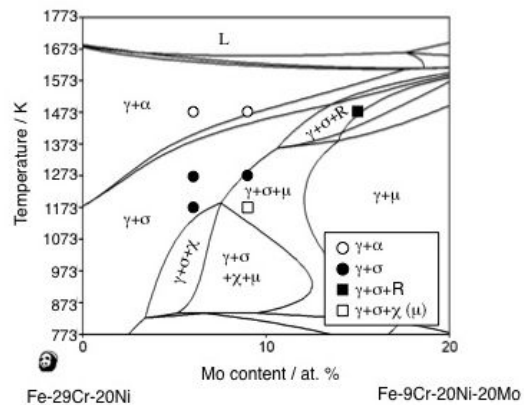


Fig. 2 Fe-Ni-Cr-Mo 4 元系における Base 鋼の Mo 添加による縦断面図

算した相境界線と併せて示す。なお、横軸は Fe-(29-x)Cr-(20-2x)Ni-7xMn (at. %) にて変化する。Mn の添加により、 $\gamma+\sigma$ 2 相領域は、その添加量が少ない場合 (< 7 at. %) には一旦低温側に縮小するが、さらに Mn を添加すると高温側に拡大し、約 1373 K まで安定に存在する。この $\gamma+\sigma$ 相領域は既存の DB を用いて計算した結果 (図中の細線) と著しく異なる。すなわち既存の DB を用いた場合、4 元系の計算による再現は不可能であり、それを再現すべく DB を構築している。

以上、何れの元素を添加しても γ 相と平衡する σ 相の相安定性は向上するが、その効果は、Mo の方が大きい。

これらの知見から、相の相安定を高め、且つ、相が粒界に優先的に析出することを利用して、粒界被覆率 (ρ) を向上させる prototype 合金を提案した。その鋼の 800 , 3600 h 時効後の組織を Fig. 4 に示す。9 割以上の粒界が長時間時効後も比較的粒状の相によって覆われている。また、粒内には母相を一定の方位関係をもつ

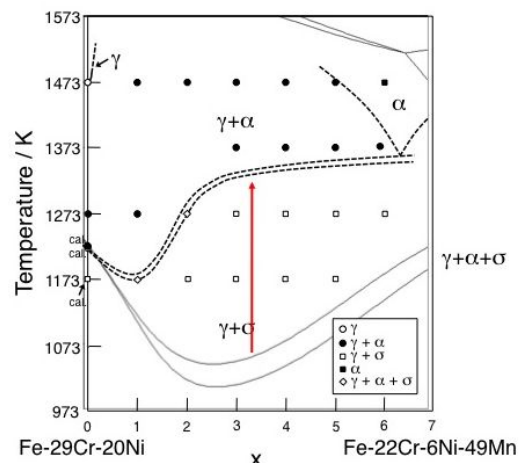


Fig. 3 Fe-Cr-Ni-Mn 4 元系における Base 鋼の Mn 添加による縦断面図

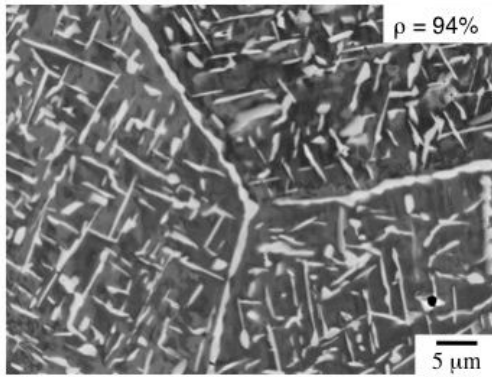


Fig. 4 本研究結果から提案した σ 相の粒界析出強化が期待出来る合金の800, 3600 h 時効材の組織.

た板状の相が析出している.

(3) 機械的性質の評価

Fig. 5 に提案鋼の時効に伴う硬さの変化を、Base 鋼の結果と併せて示す. Fe-Cr-Ni 3 元系において過飽和度を増大させた Base 鋼の相の析出による硬さは1000 h 時効後から増加し始め、3600h 後に約 2.2 GPa となる、その時の ρ の値は前述したように約 60% である、一方、提案鋼の硬さは約 10 h 後から増大し、約 100 h 後には約 3.0 GPa に達し、その時の ρ は約 90%となる.

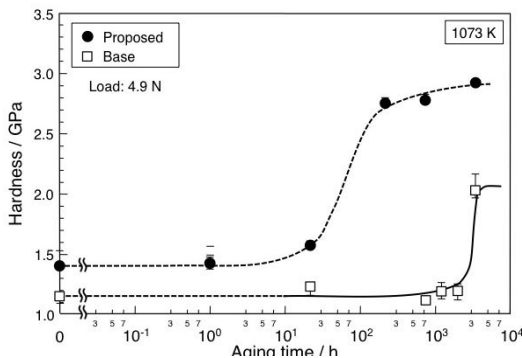


Fig. 5 Base 鋼と提案鋼の 1073 K での時効に伴う硬さ変化

Fig. 6 に、Fe-Cr 2 元系合金を含む本研究において溶製した種々の合金の溶体化/時効後に析出した相の硬さを示す. Fe-Cr 2 元系における σ 相の硬さは、 α -Fe と平衡する Fe-rich 側及び化学両論組成 (Fe-50at.% Cr) によらず、約 13 GPa である. これに Ni を添加した Fe-Cr-Ni 3 元系において γ 相と平衡する σ 相の硬さも若干軟らかくなる傾向を示すが、約 12 GPa と大きな変化はない. 一方、これに Mo 及び Mn を添加した 4 元系における σ 相の硬さは明確に減少し、それぞれ Mo 及

び Mn の固溶により約 8 GPa, 10.5 GPa となり、Mo が固溶するとその軟化の効果は大きい. これらの知見から、Fe-Cr 2 元系における σ 相の硬さを基準に考えると、何れの元素が固溶しても σ 相の硬さは減少傾向を示すが、その効果は、オーステナイト安定化元素に比べてフェライト安定化元素で大きい. なお、母相の硬さは、 α -Fe, γ -Fe によらず約 2 GPa である.

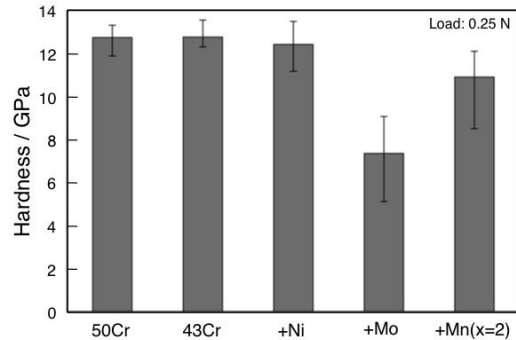


Fig. 6 本研究に用いた合金において生成した σ 相及び母相 (γ, α) の硬さ

ここで、 σ 相は、5 つの副格子からなり、単位胞に原子が 30 個含まれる体心正方晶 ($tP30$) 構造を持つ TCP (Topologically close-packed) 相である. Fe-Cr 2 元系における σ 相の構造解析の結果、化学量論組成のものに比べて、Fe-rich 側の σ 相では、その構造における(410)面の面間隔が減少し、面の非平滑性が緩和されたことを明らかにした. これは、余剰の Fe 原子が相のある副格子に優先的に占有するためである. したがって、元素の固溶により、その元素がどの副格子を占有するかによって、相の性質 (nature) が大きく変化することを示唆するものである.

以上の結果から、相はこれまで硬く、脆く、有害相と見なされてきたが、その硬さは、既存のオーステナイト系耐熱鋼の主強化種である遷移金属炭化物 $M_{23}C_6$ 及び (約 15 GPa) び MC (約 23.5 GPa) に比べて硬いとは言えず、また、元素の固溶によってその性質を大きく変化させることが可能である.

本研究結果から、相は、Laves 相と同様、粒界析出強化により低応力・長時間側のクリープ強度を向上させる強化因子をして働く可能性が充分示唆され、今後の研究の展開が注目されず金属間化合物である.

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 1 件)

1. 広澤拓,高田尚記,竹山雅夫:
Fe-Cr-Ni-Mo 4 元系における 1073K 以上における / 相間の相平衡, 学振 123 委研究報告, 55[1], pp.1-12, 2014 年, 査読無

(3)連携研究者
なし

[学会発表](計 8 件)

1. 丸山蒼太,竹山雅夫: Fe-Cr 系合金における 相(σ 相)の構造解析~ 副格子への元素分配挙動~, 日本鉄鋼協会第 169 回秋期講演大会, 2015 年 3 月 19 日, 東京大学
2. Masao Takeyama, Taku Hirose, Yoshiki Kumagai and Naoki Takata: Sigma Phase as a Potential Strengthener at Elevated Temperatures in Fe-Ni-Cr Systems, MS&T 2014, Oct. 13, 2014, Pittsburgh, PA, USA.
3. 熊谷祥希,高田尚記,竹山雅夫:
Fe-Cr-Ni-Mn 4 元系の高温における / / 相間の相平衡, 日本鉄鋼協会第 168 回秋期講演大会, 2014 年 9 月 24 日, 名古屋大学
4. 熊谷祥希,高田尚記,竹山雅夫:
Fe-Cr-Ni オーステナイト系耐熱鋼における 相の相安定性に及ぼす Mn 添加の影響, 日本鉄鋼協会第 167 回春季講演大会, 2014 年 3 月 22 日, 東京工業大学
5. 広澤拓,高田尚記,竹山雅夫:
Fe-Cr-Ni-Mo 4 元系における 1073K 以上における / 相間の相平衡, 学振 123 委研究報告会, 2014 年 3 月 3 日, 東京工業大学
6. T.Hirose, N.Takata, M.Takeyama:
Possibility of σ phase as a Strengthener for Austenitic Heat Resistant Steels, The 2nd International Education Forum on Environment and Energy Science, 2013 年 12 月 14 日, Huntington Beach, CA, USA
7. Masao Takeyama: A Thought on Sigma Phase as Potential Strengthener in Austenitic Heat Resistant Steels, Intermetallics 2013, 2013 年 10 月 4 日, Kloster Banz, Germany
8. 広澤拓,高田尚記,竹山雅夫: Fe-Cr-Ni 鋼における 相の相安定性に及ぼす Mo 添加の影響, 日本金属学会第 153 回秋期講演大会, 2013 年 9 月 17 日, 金沢大学

6. 研究組織

(1)研究代表者

竹山 雅夫 (TAKEYAMA MASAO)

東京工業大学・大学院理工学研究科・教授

研究者番号: 30251622

(2)研究分担者

なし