

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 9 日現在

機関番号：13901

研究種目：若手研究(A)

研究期間：2013～2015

課題番号：25709065

研究課題名(和文) オーステナイト系耐熱鋼の強度に及ぼす γ -Fe母相/Fe₂Nb強化相界面の役割研究課題名(英文) Role of interface between Fe₂Nb Laves phase and γ -Fe matrix in the strength of austenitic heat resistant steels

研究代表者

高田 尚記 (Takata, Naoki)

名古屋大学・工学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：70432523

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 10,000,000円

研究成果の概要(和文)：本研究は、オーステナイト系耐熱鋼における金属間化合物相による粒界析出強化機構の解明を見据え、Fe-20Cr-30Ni鋼(γ -Fe単相)及びFe-20Cr-30Ni-2Nb鋼(γ -Fe/Fe₂Nb-Laves相)の単一結晶粒界を有する微小な試験片を作製し、ナノインデントを用いた圧縮試験を行い、室温におけるオーステナイト系耐熱鋼の強度及び変形に及ぼす γ -Fe/Laves相界面の役割を検討した。その結果、 γ -Fe/Laves相異相界面は粒界近傍の γ -Fe相の加工硬化を促進する役割を担うことを明らかにした。

研究成果の概要(英文)：In order to understand a role of the interface between γ -Fe matrix and Fe₂Nb-Laves phase in the deformation of the austenitic heat resistant steels at ambient temperature, the compression response of γ -Fe bicrystal micropillars with diameters of 3~5 micrometer prepared from the γ -Fe single phase steel with a composition of Fe-20Cr-30Ni (at.%) and the two-phase steel (γ -Fe + Fe₂Nb Laves phase) with a composition of Fe-20Cr-30Ni-2Nb-0.03B (at.%) was examined using the nanoindenter equipped with a flat punch with a size of 20 micrometer. The present study demonstrate that the interface between γ -Fe matrix and Fe₂Nb-Laves phase substantially enhances the local strain hardening in γ -Fe matrix close to the grain boundary, which is likely due to its strong resistance to slip transfer at ambient temperature.

研究分野：材料組織学

キーワード：オーステナイト系耐熱鋼 金属間化合物 Laves相 結晶粒界 異相界面

1. 研究開始当初の背景

資源の乏しい日本が国際競争力を維持するため、エネルギーの安定供給は不可欠である。震災前の我国の総発電量の6割は火力、3割は原子力、残り1割はその他のエネルギーであったが、原子力発電が稼動しない現状では、総発電量の9割近くを火力が賄っている。火力発電は原子力発電のように放射性物質を放出することもなく安全、且つ、自然現象に左右されずエネルギーを安定供給出来る社会の安全装置であることは明白である。

一方、化石燃料を用いる火力発電は、地球温暖化の原因と信じられている二酸化炭素を排出する。日本の二酸化炭素の総排出量の3割は発電部門、その大半が火力発電である。地球環境の観点から低炭素化社会とエネルギー安定供給の観点から持続可能な社会を両立するためには、火力発電における発電効率の更なる向上が必須である。

日本の火力発電技術は世界最高水準を維持しており、蒸気温度は 620℃、発電効率は 43% に達している。現在、更なる発電効率向上に向けた 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が行われ、2008 年から経産省による「先進超々臨界圧火力発電実用化要素技術開発」国家プロジェクトが開始され、2025 年実現を目標としている。

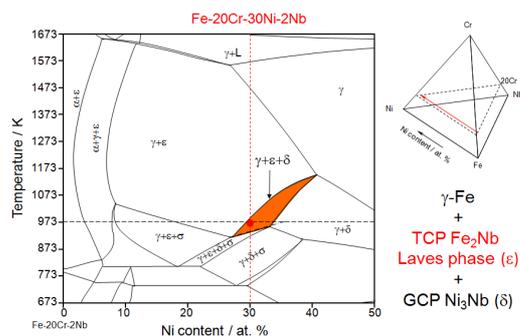


図 1 Fe-Cr-Ni-Nb 4 元系状態図における等 20at%Cr, 2at%Nb 断面図と γ -Fe/TCP/GCP 3 相共存領域。

現在、我々のグループでは、更に上をゆく 800 級火力発電プラントを見据えて、そのボイラー及びタービン部材に使用可能な耐熱材料を、クリープ強度及び水蒸気酸化特性両面から、鉄基合金にて実現させるための設計指導原理の構築を試みている (先端的低炭素化技術開発 (ALCA)「革新的 800 級火力発電プラント用超耐熱鋼の設計原理」)。我々は平衡相である金属間化合物 TCP (Topologically Close-Packed) 相及び GCP (Geometrically Close-Packed) 相を強化相とした 700 級オーステナイト系耐熱鋼を目指し、実験状態図が基の熱力学的データベースから、 γ -Fe/TCP(Fe_2Nb - ϵ)/GCP(Ni_3Nb - δ) 700 における 3 相共存領域を同定し (図 1)、Fe-20Cr-30Ni-2Nb 鋼を設計した。図 2 に本鋼の組織を示す。 γ -Fe 母相の粒界に TCP 相、粒

内に GCP 相が微細均一に析出する。プラント使用条件である 10 万時間以上を見据えた長時間クリープ破断強度には TCP 相による粒界析出強化が重要な役割を果たす。

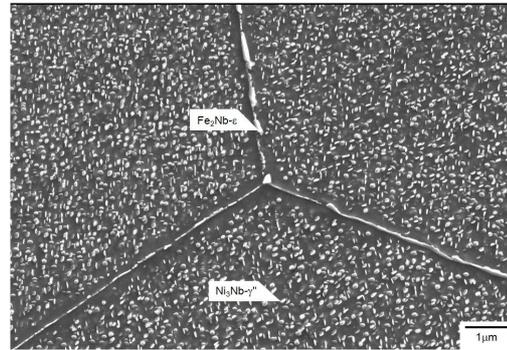


図 2 Fe-20Cr-30Ni-2Nb 鋼の 700℃ における組織

800℃ を超える過酷な環境に耐えうる新たなオーステナイト系耐熱鋼の強度には、粒界 TCP 相の役割が重要となる。これまで Fe_2Nb Laves 相に代表される TCP 相はその脆性的な性質から、鋼を脆化させる有害相と一般に信じられている。(例えば, "Laves phase embrittlement of the ferritic stainless steel" Mater. Sci. Eng. A527(2010), 5194.) しかし、Laves 相の粒界被覆率 (Laves 相が覆う粒界の面積率: ρ) を意図的に変化させた鋼の 700℃ におけるクリープ試験を行った結果、粒界 Laves 相はクリープ抵抗を増大させ、延性を損なわないことを明らかにした。更に低温、高ひずみ速度の試験においても、粒界に析出した Laves 相は破壊の起点と成らず、低温靱性低下の原因とならないことを明らかとした。

この優れた粒界 Laves 相の強化相としての役割は、 γ -Fe/Laves 相界面の高い強度に依存すると予想される。界面強度が低ければ、その異相界面が破壊の起点となり、延・靱性を低下させる。また、この高い界面強度は高温においても維持されていると考えられ、粒界 Laves 相によるクリープ抵抗の増大 (粒界析出強化) に大きく関与すると推察される。

したがって、 γ -Fe/Laves 相界面の強度を室温から約 800℃ の高温まで系統的に調べることは、 γ -Fe/Laves 相近傍の変形及び破壊機構の解明だけでなく、高温における粒界析出強化機構の理解に発展する。

本研究の長期的な目的は、高温における粒界 TCP 相による粒界析出強化機構を明らかにすることである。本申請研究期間は、その研究基盤構築を目的とし、オーステナイト系耐熱鋼の室温における強度及び変形に及ぼす γ -Fe/Laves 相界面の役割を検討する。

2. 研究の目的

本研究は、オーステナイト系耐熱鋼における TCP 相による粒界析出強化機構の解明を見据え、Fe-20Cr-30Ni 鋼 (γ -Fe 単相) 及び Fe-20Cr-30Ni-2Nb 鋼 (γ -Fe/ Laves 相) の単一

結晶粒界を有する微小な試験片を作製し、ナノインデントを用いた圧縮試験を行い、(1) γ -Fe/Laves 相界面構造、(2) γ -Fe/Laves 相界面近傍の変形挙動を調べ、室温におけるオーステナイト系耐熱鋼の強度及び変形に及ぼす γ -Fe/Laves 相界面の役割を検討する。

3. 研究の方法

3.1 γ -Fe/Laves 相界面構造解析

供試鋼は、Fe-20Cr-30Ni-2Nb (at. %) を化学組成とする鋼に 0.03at.% の B を添加した B 添加鋼である。これらの鋼は真空高周波炉にて約 7 kg のインゴットに溶製した後、1473 ~ 1553 K において ϕ 12 mm の丸棒に熱間鍛伸した。この棒材に 1473 K/2 h の溶体化処理を施し、結晶粒径を約 150 μm とした。また、各々の溶体化材に Fe_2Nb 相のみが析出する 1073 K において 240 h の時効を施し、意図的に Laves 相の平均粒界被覆率 (ρ) を 80% とした。

これらの組織観察用試料はエメリー研磨、バフ研磨により準備し、光学顕微鏡 (OM) および電界放出型走査型電子顕微鏡 (FE-SEM) により観察した。また、同試料において電子線後方散乱 (EBSD) 法を用いて結晶方位解析を行った。

3.2 γ -Fe/Laves 相界面近傍の変形挙動

Fe-20Cr-30Ni (at. %) の組成を持つ γ -Fe 単相鋼に 1173 K / 1 h の熱処理を施し、粒径を約 200 μm に調整した。方位解析は EBSD を用いた。本研究では直径 (ϕ) 1~10 μm 、高さ約 7 μm の円柱型のオーステナイト (γ -Fe) 単結晶マイクロピラーを収束イオンビーム (FIB) を用いて加速電圧 30 kV の条件にて作製した。試験片の周囲を 30 nA で粗加工し、試験片表面を 500 pA にて仕上げ加工を行った。圧縮軸は EBSD 解析を用いて同定し、単一すべり系が活動すると予測される [123] 方位とした。圧縮試験は直径 20 μm の平面圧子を装着させた荷重制御型ナノインデントを用いた。本試験のひずみ速度は一定でなく、初期ひずみ速度は 1.0×10^{-2} である。変形後のマイクロピラーを FE-SEM で観察した。

また γ -Fe 単相鋼及び 3.1 で用いた B 添加鋼から双晶境界を含む γ -Fe 双結晶マイクロピラーを FIB を用いて作製した。これらの方位は同様に EBSD 解析を用いて同定した。単結晶と同じ条件にて、圧縮試験を行った。

4. 研究成果

4.1 γ -Fe/Laves 相界面構造解析

図 3 に、1073K/240h 時効を施した B 添加鋼の双晶境界の SEM 像及び同領域の EBSD 解析結果を示す。双晶境界を挟む γ -Fe 母相の両結晶粒の 111 極点図より、双晶面は (111) 面であることがわかる (図 3(a))。また EBSD 解析より、SEM 像における明るいコントラストの領域が Fe_2Nb Laves 相 (六方晶 C14 構造)、暗い領域が γ -Fe 母相 (fcc 構造) に対応するこ

とが検証された。双晶面上に析出する Laves 相は板状の形状を有し、その ρ はほぼ 100% である (図 3(a))。

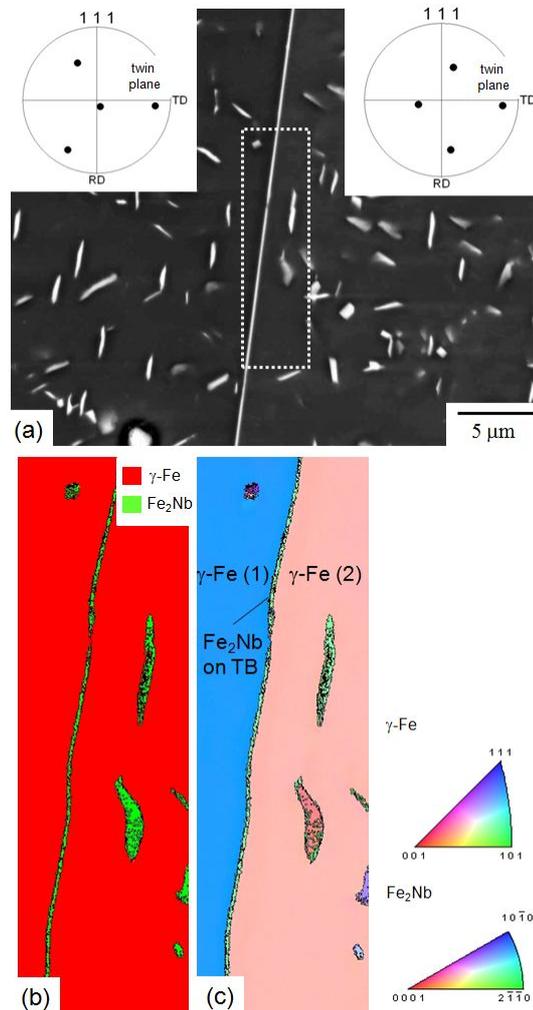


図 3 1073K/240h 時効を施した B 添加鋼における双晶境界の (a) 反射電子像及び同領域の EBSD 解析によって得られた (b) 相分布図と (c) 結晶方位分布図。

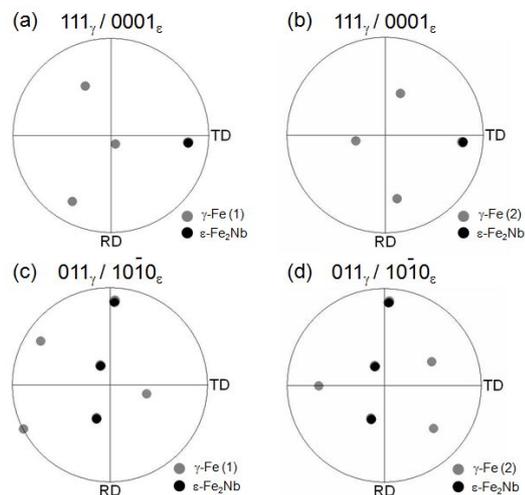


図 4 EBSD 解析によって得られた結晶方位分布図 (図 3(c) 中に示された γ -Fe 母相の両結晶粒 (γ -Fe(1), γ -Fe(2)) 及び Laves 相の極点図。

図4に、図3(c)の結晶方位分布図中に示された γ -Fe 母相の両結晶粒及び Laves 相の極点図を示す。これらの極点図は双晶境界に析出した Laves 相 (ϵ -Fe₂Nb) は、 γ -Fe 母相の隣合う両結晶粒と $(111)_\gamma // (0001)_\epsilon$, $[01-1]_\gamma // [10-10]_\epsilon$ の方位関係を持つことを示す。これは、 γ -Fe 粒内に析出する Laves 相と同じ結晶学的関係である。

図5に、1073K/240h 時効を施した B 添加鋼の大角粒界 (方位差 53°) の SEM 像及び同領域の EBSD 解析結果を示す。その ρ は約 80% である。EBSD 解析より、SEM 像における明るいコントラストの領域が Fe₂Nb Laves 相 (C14 構造)、暗い領域が γ -Fe 母相に対応することがわかる。大角粒界上に析出した Laves 相は粒状を呈し、片側の結晶粒のみに平坦な界面を有する傾向がある。

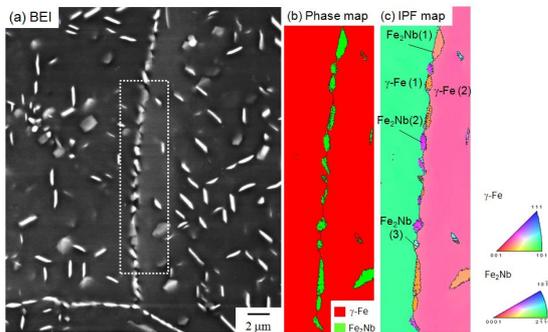


図5 1073K/240h 時効を施した B 添加鋼における大角粒界 (方位差 53°) の (a) 反射電子像及び同領域の EBSD 解析によって得られた (b) 相分布図と (c) 結晶方位分布図。

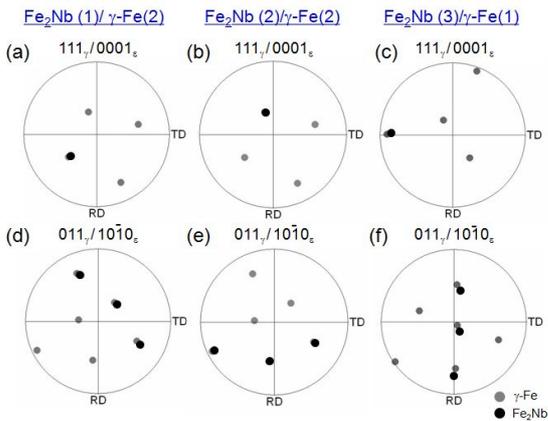


図6 EBSD 解析によって得られた結晶方位分布図 (図5(c)中に示された γ -Fe 母相の両結晶粒 (γ -Fe(1), γ -Fe(2)) 及び Laves 相 ($\text{Fe}_2\text{Nb}(1)$, $\text{Fe}_2\text{Nb}(2)$, $\text{Fe}_2\text{Nb}(3)$) の極点図。

図6に、図5(c)の結晶方位分布図中に示された γ -Fe 母相の両結晶粒及び Laves 相の極点図を示す。図中の結晶粒 (γ -Fe(1), γ -Fe(2)) 及び Laves 相 ($\text{Fe}_2\text{Nb}(1)$, $\text{Fe}_2\text{Nb}(2)$, $\text{Fe}_2\text{Nb}(3)$) は、図5(c)のものに対応する。極点図を用いた解析から、大角粒界に析出した Laves 相 (ϵ -Fe₂Nb) は、 γ -Fe 母相の隣合う両結晶粒の片側のものと $(111)_\gamma // (0001)_\epsilon$, $[01-1]_\gamma // [10-10]_\epsilon$ の方位関係を持つことが明らかとな

った。また、数度の方位関係のずれがあることがわかった。

4.2 γ -Fe/Laves 相界面近傍の変形挙動

図7に、 γ -Fe 単結晶マイクロピラーの作製工程を示す。 γ -Fe 単相鋼 (Fe-20Cr-30Ni 鋼) を EBSD 解析に供し、それぞれの結晶粒の方位を同定した。その後、選択した方位を持つ結晶粒から異なる直径 ϕ (およそ 1~10 μm) を持つ γ -Fe 単結晶マイクロピラーを作製した。

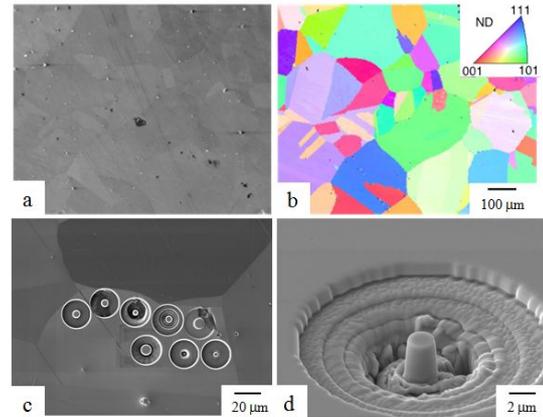


図7 粒径約 200 μm の γ -Fe 単相鋼の組織の (a) 反射電子像と (b) 同領域の EBSD 解析によって得られた結晶方位分布図及び (c,d) 本研究で作製した γ -Fe 単結晶マイクロピラー。

図8に直径 (ϕ) の異なるマイクロピラーの応力-ひずみ曲線を、引張試験によって得られた同鋼 ($\phi = 6 \text{ mm}$) の結果と併せて示す。すべての試験片は 140 MPa ~ 190 MPa にて降伏し、一定応力のひずみ増大 (加工硬化率 0) を周期的に示す。この傾向は直径の減少に伴い顕著になり、応力は増大する傾向にある。バルク材 ($\phi = 6 \text{ mm}$) の応力-ひずみ曲線はマイクロピラーのものによく似た形状を示すが、応力は約 2 割低い。

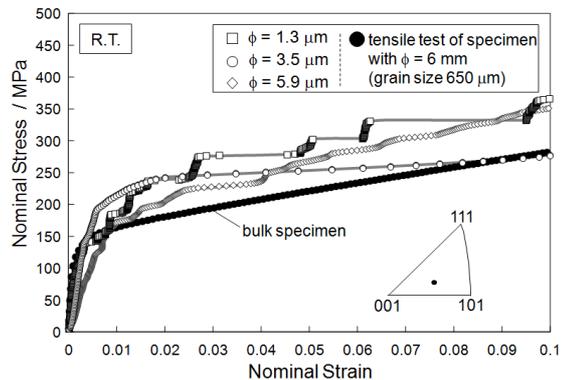


図8 直径 (ϕ) の異なる γ -Fe 単結晶マイクロピラーの応力-ひずみ曲線。

圧縮試験前後マイクロピラーの観察を行った。圧縮試験前後の、試験片の表面には単一すべりによる平行な段差及びすべり線が多数認められ、これは直径の異なる試験片にも認められる。一方、単一すべりによる顕著な段差は直径 3 μm 以上の試験片では認めら

れない。したがって、500 pA の FIB 加工にて作製した ϕ 3~5 μm のマイクロピラーの変形特性はバルク材のものと比較的良く対応する。以上の結果から、本装置を用いた試験片作製条件においては異相界面を含んだ ϕ = 3 ~ 5 μm のマイクロピラーを製作すべきであることが見出された。

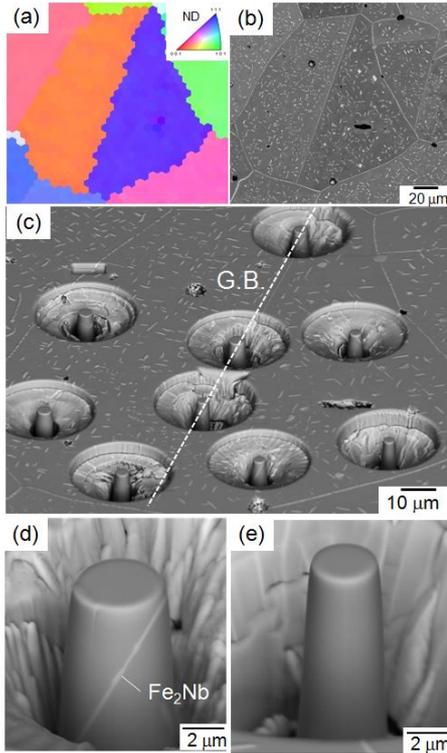


図 9 B 添加鋼の 1073K/240h 時効材の(a) 結晶方位分布図と(b) 反射電子像, (c-e) 本研究で作製した γ -Fe 双結晶及び単結晶マイクロピラー。

図 9 に、 γ -Fe 双結晶マイクロピラーの作製工程を示す。 γ -Fe 単相鋼 (Fe-20Cr-30Ni 鋼) 及び γ -Fe + Laves 相二相鋼 (B 添加鋼 1073K/240h 時効材) を EBSD 解析に供し、それぞれの結晶粒の方位を同定した (図 9 (a,b))。その後、双晶を含む 2 つの結晶粒から直径 ϕ (約 3 μm) を持つ γ -Fe 双結晶マイクロピラーを作製した。(図 9 (c)) また、比較のため単結晶マイクロピラーも作製した (図 9 (e))。B 添加鋼 1073K/240h 時効材における双晶境界にはほぼ 100% Laves 相が被覆されている (図 3) ため、本試料から作製した γ -Fe 双結晶マイクロピラーは、 γ -Fe/ γ -Fe の結晶粒界ではなく γ -Fe/Laves 相の異相界面を含む (図 9 (d))。

図 10 に双結晶マイクロピラーの応力-ひずみ曲線をそれぞれの粒の単結晶の結果と併せて示す。 γ -Fe 単相鋼から作製した双結晶マイクロピラー ($\rho=0\%$) は約 160 MPa にて降伏し、加工硬化によってひずみ 10 % にて約 300 MPa の応力を示す (図 10 (a))。これは、単結晶の降伏応力に比べ 3 割以上高く、全ひずみにおいて単結晶より高い応力を示す。一方、 γ -Fe + Laves 相二相鋼 (B 添加鋼 1073K/240h 時効材) から作製した双結晶マイクロピラー ($\rho=100\%$) は顕著な加工硬化を

示し、ひずみの増大とともに単結晶との変形応力の差は増大する (図 10(b))。

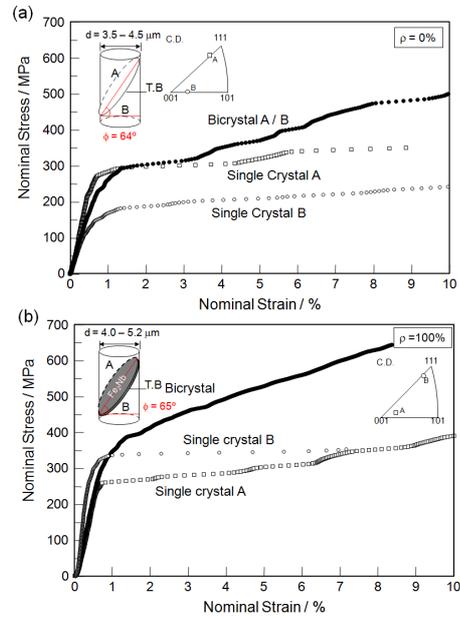


図 10 双結晶マイクロピラーの応力-ひずみ曲線: (a) $\rho=0\%$, (b) $\rho=100\%$ 。

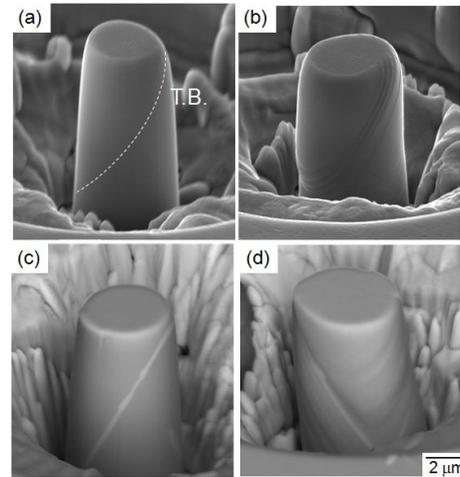


図 11 (a,b) $\rho=0\%$ 及び(c, d) $\rho=100\%$ の γ -Fe 双結晶マイクロピラーの圧縮試験前後の 2 次電子像。

図 11 に双結晶および単結晶マイクロピラーの圧縮前後の SEM 像を示す。変形後の双結晶試験片 ($\rho=0\%$) には、粒 A, B の粒界面と平行な主すべり線が認められる。また、粒界面と平行でないすべり線が若干認められる (図 11(b))。単結晶試験片においても主すべり系だけでなく、二次すべり系の活動が認められた。したがって、双結晶の高い流動応力は、粒界が粒界面と平行でない(111)面上のすべり変形の抵抗として作用するためと考えられる。一方、変形後の双結晶試験片 ($\rho=100\%$) 表面にはより顕著なすべり線が認められ、圧縮によって試験片の形状がやや湾曲している。これは、粒界に被覆した Laves 相が大きな変形抵抗として作用したことを示し、応力-ひずみ曲線で認められた顕著な加工

硬化によく対応する。したがって、 γ -Fe/Laves 相の異相界面は γ -Feの結晶粒界より大きな変形抵抗として作用することがわかった。

以上の結果より、室温におけるオーステナイト系耐熱鋼における γ -Fe/Laves 相異相界面は、粒界近傍の γ -Fe相の加工硬化を促進する役割を担うと考えられる。

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8件)

高田 尚記, 環野 直也, 竹山 雅夫, Laves相により粒界強化したFe-20Cr-30Ni-2Nbオーステナイト系耐熱鋼の室温近傍での衝撃変形挙動、耐熱金属材料123委員会研究報告、査読無、54巻、2号、2013、73-84.

N. Takata, H. Ghassemi Armaki, Y. Terada, M. Takeyama and K. S. Kumar, Plastic deformation of the C14 Laves phase (Fe,Ni)₂Nb, Scripta Materialia, 査読有、Vol. 68, No. 8, 2013, 615-618.

DOI: 10.1016/j.scriptamat.2012.12.019

木村 亮弘, 高田 尚記, 竹山 雅夫, Laves相により粒界強化したFe-Cr-Ni-Nbオーステナイト系耐熱鋼のクリープ加速と粒界近傍の組織変化、耐熱金属材料123委員会研究報告、査読無、55巻、3号、2015、217-226.

大阪 太郎, Imanuel Tarigan, 高田 尚記, 竹山 雅夫, 粒界Laves相により強化したオーステナイト系耐熱鋼のクリープ中の転位下部組織変化、耐熱金属材料123委員会研究報告、査読無、56巻、1号、2015、47-57.

Naoki Takata, Hassan Ghassemi-Armaki, Masao Takeyama, Sharvan Kumar, Nanoindentation study on solid solution softening of Fe-rich Fe₂Nb Laves phase by Ni in Fe-Nb-Ni ternary alloys, 査読有、Intermetallics, Vol. 70, 2016, 7-16.

DOI: 10.1016/j.intermet.2015.11.003

塚原 齊史, 高田 尚記, 小林 覚, 竹山 雅夫, 金属間化合物Fe₂Al₃相およびFeAl₃相の室温における機械的性質、査読有、鉄と鋼、102巻、2号、2016、89-95.

DOI: 10.2355/tetsutohagane.TETSU-2015-063

Naoya Kanno, Kazuhiro Yoshimura, Naoki Takata, Imanuel Tarigan, Masao Takeyama, Mechanical properties of austenitic heat-resistant Fe-20Cr-30Ni-2Nb steel at ambient temperature, 査読有、Materials Science and Engineering A, Vol. 662, 2016, 551-563.

DOI: 10.1016/j.msea.2016.03.038

Naoki Takata, Naoya Kanno, Masao Takeyama, Tensile properties of austenitic heat resistant steel of Fe-20Cr-30Ni-2Nb at ambient temperature, 査読有、Proceedings of Advanced High-Temperature Materials Technology for Sustainable and Reliable Power Engineering

(123HiMAT-2015)、2016、in press.

〔学会発表〕(計7件)

高田 尚記, 環野 直也, 竹山 雅夫, Laves相により粒界強化したFe-20Cr-30Ni-2Nbオーステナイト系耐熱鋼の室温近傍での衝撃変形挙動、耐熱金属材料123委員会研究会、東京工業大学、2013年7月9日.

吉原 菜里, 高田 尚記, 竹山 雅夫, Laves相により粒界を被覆した化合物強化型オーステナイト系耐熱鋼の室温引張変形の様子観察、日本鉄鋼協会第166回秋季講演大会、金沢大学、2013年9月18日.

高田 尚記, Imanuel Tarigan, 竹山 雅夫, fcc母相を有する耐熱材料の高温強度に及ぼす結晶粒界の役割(招待講演)第62期第2回高温強度部門委員会「耐熱材料の変形・組織・強度—材料屋の視点から」、東北大学東京分室、2013年10月4日.

Naoki Takata, Grain Boundary Precipitation of Fe₂Nb Laves Phase in Austenitic Heat Resistant Steel of Fe-20Cr-30Ni-2Nb (invited), THERMEC 2013, Las Vegas, USA, Dec. 4, 2013.

Kumpyo Kwak, 高田 尚記, 竹山 雅夫, Fe-20Cr-30Ni オーステナイト系耐熱鋼のマイクロピラー試験による変形特性、日本鉄鋼協会第169回春季講演大会、東京大学、2015年3月19日.

Naoki Takata, Naoya Kanno, Masao Takeyama, Tensile Properties of Austenitic Heat Resistant Steel of Fe-20Cr-30Ni-2Nb at Ambient Temperature, Advanced High-Temperature Materials Technology for Sustainable and Reliable Power Engineering (123HiMAT-2015), Sapporo (Japan), July 1, 2015.

Kumpyo Kwak, 高田 尚記, 竹山 雅夫, オーステナイト系耐熱鋼から作製した γ -Fe双結晶マイクロピラーの室温圧縮、日本鉄鋼協会第170回秋季講演大会、九州大学、2015年9月19日.

〔図書〕(計0件)

特になし

〔産業財産権〕

出願状況(計0件)

特になし

取得状況(計0件)

特になし

〔その他〕

特になし

6. 研究組織

(1)研究代表者

高田 尚記 (TAKATA, Naoki)

名古屋大学・大学院工学研究科・准教授
研究者番号: 70432523