

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 2 日現在

機関番号：12608

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2013～2014

課題番号：25820360

研究課題名(和文)フェライト系耐熱鋼へのラーベス相の微細分散析出： + ラーベス型分解反応の利用

研究課題名(英文) Fine Dispersion of Laves Phase Precipitation in Heat Resistant Ferritic Steels: Use in the reaction path from delta ferrite to austenite+Laves

研究代表者

小林 覚 (Kobayashi, Satoru)

東京工業大学・理工学研究科・講師

研究者番号：60455847

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：当該研究ではフェライト系耐熱鋼の新たな組織制御法の確立を目指し、 δ -Fe₂M(-Fe+Fe₂M(Laves)型)の分解反応によるLaves相の析出過程について調べ、(1)その析出過程には相界面析出型とパーライト型の2種類が存在すること、(2)相界面析出型の析出は高温極短時間側で生じるため現実のプロセスにおいて利用するにはその速度を遅滞させる必要があること、(3)一方、パーライト型の析出は前者に比べて3桁ほど長時間側で生じるため、組織制御性が高いことを明らかにした。

研究成果の概要(英文)：In the present study we investigated precipitation of Fe₂M (Laves) phase along a eutectoid-type transformation pathway from delta ferrite to austenite + Laves to aim at establishing a new microstructure controlling method in heat resistant ferritic steels. The main results are: (1) There are two types of precipitation sequences: interphase precipitation and pearlite type reaction. (2) The interphase precipitation takes place only in a very short time period at high temperatures, which indicates that it is necessary to slow down the reaction to use it in practice. (3) Pearlite type reaction is about 3 orders of magnitude slower than the interphase precipitation, which can be easily applied into practical thermomechanical processing.

研究分野：金属組織学 耐熱材料 耐熱鋼

キーワード：組織制御 析出 状態図

1. 研究開始当初の背景

フェライト系耐熱鋼は、火力発電の発電効率を左右するボイラーやタービン等の高温高圧部材に使用されている。現在最高のクリープ強度を有するフェライト系耐熱鋼では、9~12重量%のCrを含む焼戻しマルテンサイト素地を微細なM₂₃C₆型炭化物とMX型炭窒化物により分散析出強化する設計手法が取られている。しかし、炭窒化物は、10万時間を超える高温での使用により凝集・粗大化し、同耐熱鋼のクリープ寿命が低下する問題が生じている。火力発電は今後も電力の主力を担うことが確実視され、フェライト系耐熱鋼の長寿命化は今後のエネルギー問題において非常に重要な課題である。しかし、炭窒化物で強化する従来の設計手法ではクリープ特性の大きな飛躍は期待できない。

最近では、金属間化合物が炭窒化物よりも長時間クリープ強度に対して有効であることが示されているが、それを微細分散させる技術はこれまで存在しなかった。しかし、代表申請者は、最近の研究において、 δ フェライト $\rightarrow\gamma$ オーステナイト+Laves型の相界面析出反応と $\gamma\rightarrow\alpha$ フェライト変態を介して、フェライト母相中にLaves相を均一に微細分散する新手法を見出し、特許出願した。

2. 研究の目的

当該研究では、フェライト系耐熱鋼におけるLaves相の微細析出制御技術の構築を目的とし、具体的には以下の研究項目を実施する：(1) $\delta\rightarrow\gamma$ +Laves型の分解反応によるLaves相の析出過程の理解、(2) 同分解反応によるLaves相の析出機構に及ぼす合金元素の効果の解明、(3) 同分解反応により形成されるLaves相の微細分散状態の高温での安定性評価

3. 研究の方法

(1) $\delta\rightarrow\gamma$ +Laves型の分解反応によるLaves相の析出機構の解明では、Laves相の微細分散を可能とする相界面析出反応がどのような温度、時間条件で生じるのかを明らかにすることを目的に、 $\delta\rightarrow\gamma$ +Laves型の分解反応経路におけるTTT(恒温変態線)図及びCCT(連続冷却変態)図を調べる。

(2) 同分解反応によるLaves相の析出機構に及ぼす合金元素の効果の解明では、 $\delta\rightarrow\gamma$ +Laves型の分解反応によるLaves相の析出機構に及ぼす合金元素の効果明らかにすることを目的に、同分解反応が存在するFe-Cr-Nb及びFe-Cr-Ta 3元系において、TTT図を製作する。

(3) 同分解反応により析出したLaves相の微細分散状態の高温での安定性評価では、 $\delta\rightarrow\gamma$ +Laves型の分解反応により形成されたLaves相析出粒子の高温での安定性を明らかにすることを目的に、本研究で種々の合金で

得られると予想されるLaves相の微細分散状態の長時間熱処理による安定性を調べ、従来のフェライト系耐熱鋼に析出した炭窒化物の安定性との相対評価を併せて行う。

4. 研究成果

(1) $\delta\rightarrow\gamma$ +Laves型の分解反応によるLaves相の析出機構の解明

上記の分解反応が1000℃以上の高温において極短時間側で生じることが予想されたため、高温短時間側での温度制御が可能な赤外線集光型の熱処理炉を作製した。また、試料形状は3mmφx10mmの円柱型とし、測温用に円柱高さ方向に端から5mmの深さまで2mmφの穴をあけた。Fe-Cr-Hf 3元系における9wt.%Cr等濃度縦断面状態図を調べた結果、Feリッチ側の高温側では δ 、 γ 及びLaves相が共析型で平衡し、共析反応($\delta\rightarrow\gamma$ +Laves)組成が0.3wt.%Hf/1160℃付近に存在することが分かった(図1)。そこで、共析反応組成に近いFe-9Cr-0.33Hf合金の δ 相の分解による析出反応を調べた結果、微細なLaves粒子が点列状に配列する相界面析出は、 δ 母相からのLaves相の析出及び $\delta\rightarrow\gamma$ 変態と γ 母相からのLaves相の析出反応と競合することが分かった(図2)。クリープ強度の向上に有効と思われる相界面析出の析出開始のノーズは1100℃/3s付近に存在し、他の反応に比べて比較的高温かつ短時間側に位置することが分かった。従って、この相界面反応を実際のプロセスにおいて利用するためには、相安定性や変態速度の制御により析出開始のノーズを長時間側に移行させ、かつ、析出のウィンドウを広げる必要がある。

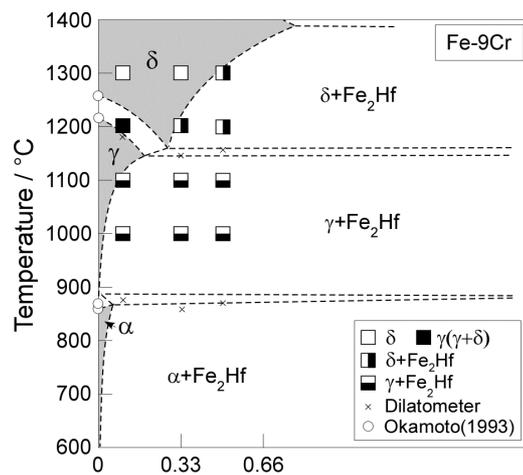


図1 Fe-Cr-Hf 3元系合金における9Cr等濃度縦断面状態図

(2) 同分解反応によるLaves相の析出機構に及ぼす合金元素の効果の解明

Fe-Cr-Ta及びFe-Cr-Nb 3元系において上記反応経路による組織変化を調べ、Fe-Cr-Hf系において認められた相界面析出組織(図3

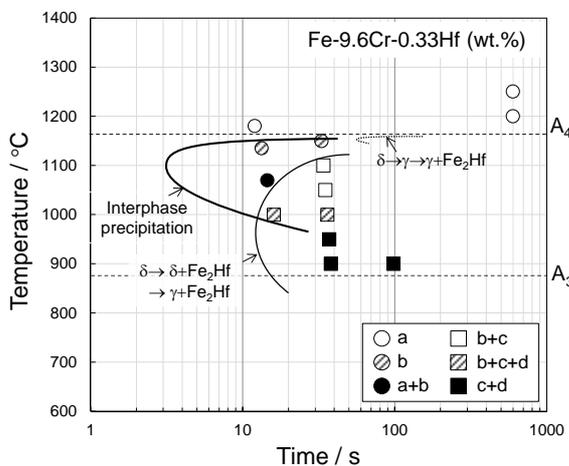


図2 Fe-9.6Cr-0.33Hf鋼の $\delta \rightarrow \gamma + \text{Laves}$ 共析反応経路における析出挙動 (TTT図)

(a)ではなく、パーライト型の反応により γ/Laves 相の層状組織が形成されることを明らかにした(図3(b))。

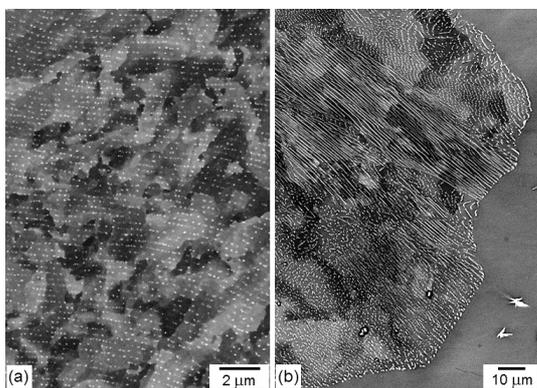


図3 (a) Fe_2Hf -Laves 粒子の相界面析出(微細点列状)組織及び (b) Fe_2Ta -Laves 粒子のパーライト析出(層状)組織

また、Fe-Cr-Ta 3元系において等温変態線図を実験的に調べ、パーライト型反応の析出開始線のノーズは $1000^\circ\text{C}/0.5\text{h}$ 程度に存在し、そのノーズが極短時間側に存在する相界面析出反応に比べて組織制御性が高いことを示した。

(3) 同分解反応により析出したLaves相の微細分散状態の高温での安定性評価

Fe-Cr-Hf系で作った相界面析出組織に対して $700^\circ\text{C}/2000\text{h}$ までの等温時効による組織安定性を調べ、相界面析出粒子(Fe_2Hf -Laves相)はフェライト粒内ではその数密度の変化は認められない一方で、フェライト粒界では凝集・粗大化が進行することが分った。しかし、その粗大化速度は拡散速度を低下させるMoやWが添加されている既存のフェライト系耐熱鋼における炭化物粒子と同程度であることを明らかにし、Laves相粒子が優れた高温安定性を有することを定性的に示した。今後は $\delta\text{-Fe} \rightarrow \gamma\text{-Fe} + \text{Fe}_2\text{M}$ 型

の分解反応により作りこんだ組織の高温クリープ強度並びにクリープ変形中の特に結晶粒界近傍における組織変化の評価を行い、本分解反応を利用したフェライト系耐熱鋼の組織制御法の有用性をさらに検討する。

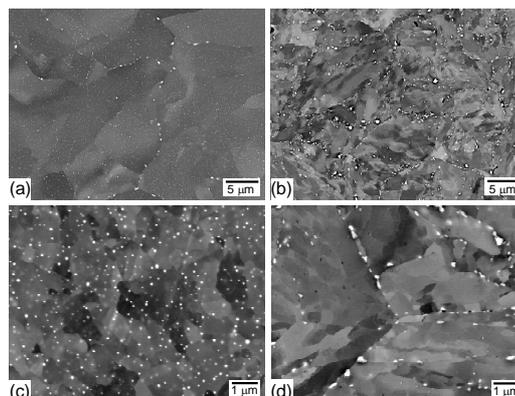


図4 Fe-Cr-Hf鋼の相界面析出組織(a, c)及び既存の高Crフェライト系耐熱鋼Gr.91(b, d)組織の高温における安定性

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計3件)

(1) Formation of the Fe_2Hf Laves Phase Along the Eutectoid-type Reaction Path of $\delta\text{-Fe} \rightarrow \gamma\text{-Fe} + \text{Fe}_2\text{Hf}$ in an Fe-9Cr Based Alloy: Kobayashi S, Hibiru T, ISIJ International, vol. 55, pp. 293-299, 2015. DOI: <http://dx.doi.org/10.2355/isijinternational.55.293> (査読有)

(2) Interphase precipitation of Fe_2Hf Laves phase in a Fe-9Cr/Fe-9Cr-Hf diffusion couple: Kobayashi S, Kimura K, Tsuzaki K, Intermetallics, vol. 46, pp. 80-84, 2014. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.intermet.2013.10.017> (査読有)

(3) Formation of the Fe_2Hf Laves Phase through Eutectoid Type Reaction of $\delta \rightarrow \gamma + \text{Fe}_2\text{Hf}$ in Ferritic Heat Resistant Steels: Kobayashi S, Proceedings of MRS Fall Meeting 2014 Online available. DOI: <http://dx.doi.org/10.1557/opl.2015.207> (査読有)

〔学会発表〕(計7件)

(1) 小林覚、檜原高明、木村一弘：フェライト系耐熱鋼の $\delta \rightarrow \gamma + \text{Fe}_2\text{Hf}$ 共析型反応経路における組織形成 日本学術振興会 耐熱金属材料第123委員会研究会 平成27年3月5日 東京工業大学(東京)

(2) Satoru Kobayashi: Formation of the Fe_2Hf Laves Phase through Eutectoid Type Reaction of $\delta \rightarrow \gamma + \text{Fe}_2\text{Hf}$ in Ferritic Heat Resistant Steels, MRS Fall Meeting 2014 H26/12/01 Boston Convention center,

Massachusetts (USA).

(3) Satoru Kobayashi, Kazuhiro Kimura, Kaneaki Tsuzaki: New Strategy for Controlling Laves Phase Precipitation for Further Improvement in Creep Strength of Ferritic Steels. 10th Liege conference on materials for advanced power engineering H26/09/15 Palais des Congres Liege, Liege (Belgium).

(4) Satoru Kobayashi: New strategy for controlling Laves phase precipitation for further improving long term creep strength of ferritic steels ISMEN2014 H26/09/03 National Cheng Kung University Tainan (Taiwan)

(5) 小林覚、木村一弘、津崎兼彰：フェライト系耐熱鋼の更なる長寿命化に向けたラーベス相の微細析出制御 日本金属学会春季講演大会 平成 26 年 3 月 22 日 東京工業大学 (東京)

(6) 小林覚、木村一弘、津崎兼彰：フェライト系耐熱鋼における微細 Fe₂Hf ラーベス粒子の形成 日本学術振興会 耐熱金属材料第 123 委員会研究会 平成 25 年 7 月 9 日 東京工業大学 (東京)

(7) 小林覚、木村一弘、津崎兼彰：フェライト系耐熱鋼における微細 Fe₂Hf ラーベス粒子の形成 第 165 回日本鉄鋼協会春期講演大会 平成 25 年 3 月 28 日 東京電機大学 (東京)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

小林 覚

(東京工業大学・大学院理工学研究科・講師)

研究者番号：6 0 4 5 5 8 4 7