\*脚注に略歴

## 特別講演

□第173回春季講演大会学術功績賞受賞記念特別講演 (平成29年3月17日)

## 耐熱鋼・耐熱合金の基礎研究

Fundamental Study on Heat Resistant Steels and Alloys

村田純教 大学院工学研究科 Yoshinori Murata 教授

# し はじめに

このたび学術功績賞の栄誉にあずかり、これまでご支援頂 きました多くの方々の賜物と心より感謝申し上げます。博士 課程修了後の20代後半からニッケル系の耐熱合金の研究を 始め、さらにその後、今から25年ほど前から耐熱鋼、特に高 Cr (9~12% Cr) フェライト系 (マルテンサイト系) 耐熱鋼の 研究を始めました(以後、特に断らない限りマルテンサイト 系を慣例にならいフェライト系と呼び、組成をmass%で示 します)。この間、多くの企業との共同研究を通じて、いろい ろな事を学ばせて頂きました。特に、フェライト系耐熱鋼で は、ニッケル系の耐熱合金に比べてクリープ中のミクロ組織 変化が複雑で、時々刻々と強化因子が変化することもあり、 長時間クリープ強度が短時間クリープ強度からの外挿値より 大きく低下します。したがって、ミクロ組織の安定性をどう 考えるかという観点で研究を進めてきました。そのような経 緯の中で、これまで行ってきた耐熱鋼・耐熱合金の研究のう ち、ここではフェライト系耐熱鋼に絞り、(i) ミクロ組織の安 定性と強度、(ii) ラスマルテンサイト組織の形成、(iii) 高温 水蒸気酸化について述べさせて頂きます。

### **2**フェライト系耐熱鋼の ミクロ組織安定性と強度

フェライト系耐熱鋼では、旧オーステナイト粒の下部組織 としてパケット、ブロック、ラスといった階層構造が存在し、 ラス内には調質状態でもマルテンサイト変態によって導入さ れた10<sup>14</sup>/m<sup>2</sup>~10<sup>15</sup>/m<sup>2</sup>ほどの高密度の転位が存在します。ク リープ中にいかに長時間この階層構造を保つかが、フェライ ト系耐熱鋼の耐用温度を決定しています。当然ですが、熱力 学的にはマルテンサイト相ではなくフェライト相が安定相で あり、最終的には階層構造をもたないフェライト単相となり ます。

フェライト系耐熱鋼では、上述のミクロ組織変化を抑制す るために炭化物形成元素や耐火金属元素が添加されていま すが、温度が上昇しフェライト相の限界であるAc<sub>1</sub>温度に近 づくにつれ、クリープ中の組織変化が無視できないほど大き くなり、短時間側と長時間側で明らかに強化因子が変わり ます。一例として、図1に橋詰らによって示された650℃ク リープ破断試験の結果を示します<sup>1)</sup>。図中の鋼は0.1C-0.2Ni-Cr-0.1Mo-0.15V-0.06Nb-3.5W-3Co-B-N鋼で、Cr量のみを(C) 8.5%,(D) 9.0%,(E) 9.5%,(F) 10.0%,(G) 10.5%および (H) 11.5%と系統的に変化させた鋼です。Cr量の増加ととも に、明らかに短時間強度は向上するものの、数百時間から数



図1 3.5% Wを含む高Crフェライト系耐熱鋼の650℃におけるクリープ 破断曲線

<sup>\*</sup> 昭和55年3月名古屋大学大学院博士課程応用物理学専攻を修了後、日本学術振興会特別研究員、豊橋技術科学大学助手、バーミンガム大学客員研 究員、名古屋大学大学院准教授を経て、平成22年名古屋大学大学院マテリアル理工学専攻教授として現在に至る。

千時間以上でそれらの強度が逆転し、長時間側ではCr量の 少ない鋼ほどクリープ強度が高いことがわかります。これら の鋼の調質状態でのミクロ組織にほとんど違いがありません が、強度が逆転する時間前後では、Cr量の多い鋼ほど顕著に 組織回復が早く生じていることが明らかになっています<sup>1)</sup>。 図1に示した鋼で明確になっていることは、(i) クリープ材、 単純時効材にかかわらず、上述のCr量のみのわずかな変化 によって組織回復の状態が大きく変化すること、(ii) 調質時 のM<sub>22</sub>C<sub>6</sub>炭化物のサイズはCr量によらずほぼ同じであるが、 数千時間以上では10.5% Cr材におけるM23C6炭化物のサイ ズが9.0% Cr材のそれに比べて明らかに大きいこと、(iii) Cr 量の多い鋼ほど、マルテンサイト組織からサブグレイン組織 への回復が早いことです。これらのミクロ組織変化が長時間 強度の低下をもたらしていることは明らかですが、その組織 変化は結果であって図1の結果に対する直接的な因子ではあ りません。

図1に示すような現象を生じる要因としてFe-Cr相互拡 散のCr濃度依存性が考えられます<sup>2)</sup>。この観点から、Fe-Cr 二元系合金についてフェライト単相領域(800℃)で行った 拡散実験で得られた相互拡散係数のCr濃度依存性を図2に 示します。試料IはFe/Fe-30mol%Cr拡散対、試料IIはFe/ Fe-15mol%Cr拡散対の結果です。ここで、図2の濃度表記は mol%ですが、Fe-Cr二元系合金の場合、Fe-9.0mass%Crは Fe-9.6mol%Crであり、それほど大きく異なりません。図2 から、一般的なフェライト系耐熱鋼における9~12%Crの濃 度領域では、Cr量の増加と共に相互拡散係数が大きくなるこ とがわかります。この結果は、Cr量によってミクロ組織変化 の速度に相違がでることを直接的に示しています。この結果 を基に、9%Cr合金と12%Cr合金について650℃の1万時間 後の平均拡散距離の差を見積ったところ、約1.5µm程度と



図2 800℃における Fe-Cr 合金の相互拡散係数

なりました<sup>3)</sup>。この値は上述のCr量の相違による組織回復の 差を与えるのに十分な距離です。

ここで、図2に示した相互拡散係数のCr濃度依存性はキュ リー温度の濃度依存性とは一致せず、Feでよく知られてい る磁気変態の拡散係数への効果とは別ものです。さらに、相 互拡散係数が自由エネルギーの濃度の二階微分と関連する ことが知られていますが<sup>4</sup>、熱力学データベースを用いた Fe-Cr二元系における自由エネルギー関数を濃度で二階微分 した値の濃度依存性と、上述の相互拡散係数の濃度依存性は 一致しません。したがって、ミクロ組織変化をもたらす要因 として速度論的に拡散係数が影響していることは疑いありま せんが、拡散係数がなぜ16~17mol% Crで極大を示すかに ついては現時点では明らかになっていません。

### 3. ラスマルテンサイトの形成

フェライト系耐熱鋼の炭素量は0.1%程度と比較的低いた め、その組織は双晶を含まず高い転位密度のラスマルテン サイトです。耐熱鋼のマルテンサイト相はパケット、ブロッ ク、ラスという階層構造を示しますが、パケット、ブロック の形成については、オーステナイト相とマルテンサイト相の 結晶関係でよく理解されています<sup>5)</sup>。しかしながら、ブロッ ク中になぜ複数のラスが存在するのか、ブロック中に複数存 在するラス間の結晶方位差は数度以内とごくわずかであるの はなぜか、それらはどのように形成されるのか、等について 明確な理解はされていませんでした。この点に関し、著者ら は近年、オーステナイト相からマルテンサイト相への変態に よって生じる格子ひずみを二種類の独立したすべり系で緩和 するモデル (TTSD モデル)<sup>6)</sup>を提唱し、ラスの特徴 (数度の 結晶方位差、高い転位密度) とその形成機構を合理的に説明 できることを示しました。さらに、このモデルができたこと により、ラスマルテンサイトの形態形成の時間発展をシミュ レートすることができました。図3はTTSDモデルに基づく フェーズフィールドシミュレーションの結果の一例です<sup>7.9)</sup>。 図3は、マルテンサイト相の24バリアントのうち、同じCP グループ<sup>4)</sup>に属する6つのバリアント (V1~V6) に関するシ ミュレーション結果ですが、この結果には、ラスマルテンサ イトにおける階層構造の形成過程や、V1とV4、V2とV5、V3 とV6がそれぞれ隣接するというサブブロック形成<sup>10)</sup>の形態 的特徴が表われています。

以上のように、TTSDモデルにより、ラスマルテンサイト における(1)階層構造の形成の必然性、(2)サブブロック形 成の必然性、(3)ブロック中に存在するラス形成の意味と必 然性、さらには(4)ラス中の高い転位密度といった諸現象を すべて無理なく合理的に説明できました<sup>11)</sup>。



図3 ラスマルテンサイトの6つのバリアント (V1~V6)形成の時間
発展を示すシミュレーション結果。(a) ~ (d) は (100)<sub>y</sub> 断面、
(e) は (111)<sub>y</sub> 断面、(f) は 3Dの外観



発電プラント等で用いられる耐熱鋼において、耐高温水蒸 気酸化性はクリープ強度とともに重要な特性です。700℃以 上で使用されるオーステナイト系では、CrとNiを多く含む 鋼種が存在し、価格の問題はあるものの耐高温水蒸気酸化は それほど問題になりません。しかしながら、9~12% Crフェ ライト系耐熱鋼では、使用温度の上昇とともに耐高温水蒸気 酸化性を考慮する必要が生じます。

まず高温水蒸気酸化の現象を整理してみます。これまで、 純鉄の高温酸化速度に対して水蒸気の有無はほとんど影響を 及ぼさないことが酸化重量増加の実験によって示されてい ます<sup>12)</sup>。一方、Fe-13% Cr合金の高温酸化による重量増加量 に対する水蒸気分圧依存性を調べた結果では、その重量増加 量は水蒸気分圧が高いほど大きくなることが報告されてい ます<sup>13)</sup>。さらに、Nakagawaらは、水素を流した高Crフェラ イト鋼管では、管外周の大気中高温酸化スケールが水蒸気酸 化で形成されるスケール構造と同様な形態を示すことを報 告しています<sup>14,15</sup>。これは管内部を流れる水素が管外側へ拡 散し、外周の大気中酸化に影響を及ぼしたことを示していま す。以上の実験事実は、いずれも高温水蒸気酸化では水素(プ ロトン)が重要な役割を果たすこと、およびCrを含む鋼でそ の影響が顕著なことを示すものです。

図4は、Cr量を変えたFe-Cr二元系合金について、650℃の飽和水蒸気中と大気中でそれぞれ100hの酸化試験を行っ



図4 純鉄、Fe-Cr 二元合金および Fe-Cr-C 三元系鋼の650℃の大気 中および飽和水蒸気中で100h 保持した後の断面 SEM 写真

た試料の断面です<sup>16)</sup>。酸化皮膜は外側からFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>、 (Fe,Cr)<sub>3</sub>O<sub>4</sub>、FeO (純鉄の場合) の順で層をなしています。酸 化皮膜全体の厚さは、純鉄の場合を除いて、大気中と水蒸気 中で大きく異なることがわかります。ここで着目すべきこと は、大気中酸化でできるスケール厚さと水蒸気酸化でできる スケール厚さの差がCr量の増加とともに大きくなることで す。もちろん純鉄とFe-Cr合金を同じ環境で比べればFe-Cr 合金の方が酸化皮膜は薄くなっていますが、ここで強調した いことは、環境の違いにおける同じ材料どうしの酸化皮膜厚 さの差です。図4の結果は、Cr量の増加とともに高温水蒸気 酸化における上述の水素 (プロトン)の効果が顕著になると いうことを示しています。なお、図4の最下段に示したFe-10Cr-0.08C鋼の大気中酸化では、酸化スケールがほとんど観 察されません。これは、この鋼ではマルテンサイト組織が形 成されたことによりパケット、ブロック、ラスといった階層 構造の各境界が粒界と同様に高速原子拡散の経路となり、Cr の拡散が格段に助長され、結果として耐酸化性が格段に向上 したことによります<sup>16)</sup>。一方、Fe-10Cr二元合金はマルテン サイト組織ではなく粒径の比較的大きなフェライト組織で す。

さて、Cr含有の鉄あるいは鋼で高温水蒸気酸化を助長さ せるメカニズムはどのようなものでしょうか。これに関連 し、Nakaiらは高温水蒸気酸化によってCr鋼中に侵入する水 素は酸化皮膜にトラップされており、鋼の母相にはほとんど

存在しないことを明らかにしています<sup>17)</sup>。さらに、図4に示 した層状構造をもつ酸化皮膜のうち、水素 (プロトン) はど の層に含まれるかをFe-10Cr合金で調べた実験結果を図5に 示します<sup>18)</sup>。図4にも示しましたように、Fe-10Cr合金に生 成する酸化皮膜は外側からFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>、(Fe,Cr)<sub>3</sub>O<sub>4</sub>の順で 層をなしていますが、図5は、750℃の高温飽和水蒸気中で 100h保持して高温水蒸気酸化試験をおこなった後、(a) その ままの試料、(b) 水蒸気酸化試験後Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>層のみ除去した試 料、(c)水蒸気酸化試験後Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>およびFe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>層を除去して (Fe,Cr)<sub>3</sub>O<sub>4</sub>のみを残した試料、(d) 酸化スケールをすべて除 去した試料、について昇温脱離試験を行った結果です。図5 の上段には、(a) ~ (d)の試料断面を示しています。下段の 昇温脱離試験のスペクトルを見ますと、(a) ~ (c)の試料で は水素放出スペクトルがほとんど同じであることがわかり、 これはFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>およびFe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>層にはほとんど水素 (プロトン)が 含まれないことを示しています。これに対し、(d)の酸化ス ケールをすべて除去した試料では、220℃および380℃付近に みられた水素放出スペクトルが観察されなくなり、水素 (プ ロトン)を含んでいないことがわかります。なお、(d) で観察 される温度上昇にともなう水素放出量の単調な増加は、合金 母相の酸化にともなうもので、ここでの議論とは本質的に異 なるものです<sup>18)</sup>。図5に示した一連の実験から、高温水蒸気 酸化試験後の試料には、水素(プロトン)は(Fe,Cr)<sub>3</sub>O<sub>4</sub>スピ ネルの層にのみ含まれ、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>および金属中にトラッ



 図5 (上図)(a) 750℃の飽和水蒸気中で100h保持したFe-10Cr二元 合金の酸化スケール断面SEM像、(b) Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 層除去後の断面、 (c) Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>およびFe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>相除去後の断面、(d) すべての酸化ス ケールを除去した断面。(下図) 上図の(a) ~ (d) に相当する 試料により測定した昇温脱離水素放出スペクトル

プされていないということが直接的に明らかになりました。

以上の実験事実から、純鉄では存在しない (Fe,Cr)<sub>3</sub>O<sub>4</sub>スピ ネル層の存在が水蒸気酸化と大気酸化の速度差を生じる要因 であり、純鉄では大気中酸化と高温水蒸気中酸化で重量変化 が変わらないというこれまでの報告や、図4の結果と一致し ます。(Fe,Cr)<sub>3</sub>O<sub>4</sub>スピネル層中ではFeイオンの拡散はCrイ オンに比べて3桁ほど大きいことが知られていますが、水素 (プロトン)がFeの外方拡散をさらに助長しているといえま す。これに関連して、Fe-10Cr合金上の (Fe,Cr)<sub>3</sub>O<sub>4</sub>スピネル とCoOにより拡散対を作製し、高温水蒸気雰囲気とアルゴ ン雰囲気でそれぞれ行った拡散実験では<sup>18)</sup>、水蒸気雰囲気で はアルゴン雰囲気での拡散対に比べ、より多くのFe原子が CoO層中に侵入していることが明らかとなりました<sup>18)</sup>。すな わち、水素が存在する場合、(Fe,Cr)<sub>3</sub>O<sub>4</sub>スピネル層中のFeの 拡散が助長されることが直接的に示されました。

ところで、Ni基の耐熱合金では水蒸気酸化はほとんど問題 になっていません。これは、高温水蒸気酸化で生成するスピ ネル層がFe-Cr系合金では (Fe,Cr)<sub>3</sub>O<sub>4</sub>であり、Ni-Cr系合金 ではわずかに固溶範囲はあるもののほぼNiCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>19</sup>の化学量 論比となることに関連していると考えられます。 すなわち、 (Fe,Cr)<sub>3</sub>O<sub>4</sub>スピネルでは、Fe<sup>2+</sup>と(Fe<sup>3+</sup>,Cr<sup>3+</sup>)が混在しFe イオン濃度の調整によって価数の自由度が大きいのに対し、 NiCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>スピネルではNiとCrの組成はほぼ化学量論的に決 まり、NiとCrの組成に自由度はほとんどありません。この ため、(Fe,Cr)<sub>3</sub>O<sub>4</sub>スピネルではチャージバランスを崩すこと なく水素 (プロトン) が多く固溶できるのではないかと考え られます。これに対し、NiCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>スピネルではほとんど水素 (プロトン)が固溶できないことになります。実際、著者らの 実験では、Ni-Cr系の超合金を800℃で高温水蒸気酸化試験 後、水素昇温脱離試験をした結果、水素放出スペクトルはほ とんど認められませんでした。この結果から推察されること は、Niを多く含むオーステナイト系合金でも、高温水蒸気酸 化によって形成される酸化皮膜が (Fe,Cr)<sub>3</sub>O<sub>4</sub>スピネルでは なくNiCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>スピネルであれば、耐高温水蒸気酸化に問題が 生じないと考えられます。

## **5** おわりに

これまで耐熱鋼・耐熱合金に現れるいろいろな現象を発現 させている要因を明らかにしたいとの観点から実験およびシ ミュレーションを行ってきました。ここで紹介させて頂いた 内容はその一部ですが、その姿勢が伝われば幸いです。

フェライト系耐熱鋼は、鉄および構成元素の原子拡散が活 発な温度領域で使用されるので、当然ですが、そのミクロ組 織変化は人間の寿命に比べてたいへん早くなります。この点 が室温で利用される構造材料と大きく異なる点です。このミ クロ組織変化は強度特性と密接にからむため、その組織変化 が強度特性の要因と考えられがちですが、組織変化も強度変 化もともに結果です。したがって、これらミクロ組織変化を もたらす根源にあるものは何かという視点で研究を行ってき たつもりですが、図1の結果一つをとっても本当の意味での 根源的な要因までたどり着いていないのが現状です。今後、 より根源的なものを明らかにすべく研究を進めていければと 考えています。その意味で、この拙文がこれらの分野に携わ る若い方々の参考になれば望外の喜びです。

冒頭にも記しましたように、これまでの研究では大変多く の方々のご支援を頂くとともに、学生諸君の多大なる協力を 得ました。ここに改めて感謝申し上げます。

#### 参考文献

- 1)橋詰良吉,田村理,三木一宏,東司,石黒徹,村田純教, 森永正彦:鉄と鋼,95 (2009),176.
- 2) 岩下和尋,山下浩司,村田純教,森永正彦,原徹,三木一 宏,東司,橋詰良吉:材料とプロセス,21 (2008),1353.
- 3)勝谷尭明,桂川直也,三木一宏,村田純教:材料とプロセス,29 (2016),680.
- 4) Y.Murata, S.Sakurai, E.Mabruri, T.Koyama and M.Morinaga : Defect and Diffusion Forum, (2008), 419, 273.
- 5) 宮本吾郎, 金下武士, 知場三周, 古原忠:日本金属学会誌, 79 (2015), 339.
- 6) K.Iwashita, Y.Murata, Y.Tsukada and T.Koyama : Philos.Mag., 91 (2011), 4495.

- 7) Z.Cong, Y.Murata, Y.Tsukada and T.Koyama : Mater. Transactions, 53 (2012), 1598.
- Z.Cong, Y.Murata, Y.Tsukada and T.Koyama : Mater. Transactions, 53 (2012), 1822.
- 9) Z.Cong, Y.Murata, Y.Tsukada and T.Koyama : Philos. Mag., 93 (2013), 1739.
- S.Morito, H.Tanaka, R.Konishi, T.Furuhara and T.Maki : Acta Materialia, 51 (2003), 1789.
- 11) 村田純教:日本金属学会誌, 80 (2016), 669.
- C.W.Tuck, M.Odgers and K.Sachs : Werkst.Korros., 17 (1966), 34.
- I.Kvernes, M.Oliveira and P.Kofstad : Corros.Sci., 17 (1977), 237.
- 14) K.Nakagawa, Y.Matsunaga and T.Yanagisawa : Mater. High Temp., 18 (2001), 51.
- 15) K.Nakagawa, Y.Matsunaga and T.Yanagisawa : Mater. High Temp., 18 (2003), 67.
- 16) 村田純教,長井健介,仲井正昭,國枝知徳,森永正彦:日 本金属学会誌,71 (2007),68.
- M.Nakai, N.Nagai, Y.Murata and M.Morinaga Corros. Sci., 48 (2006), 3869.
- 18) Y.Murata, H.Minai, K.Nagai, A.Shiraki and M.Morinaga i ISIJ Int., 48 (2008), 1434.
- R.S.Roth : "Phase Equilibria Diagrams", Vol. XIII, NIST, The American Ceramic Soc., (2001), 18.

(2017年4月28日受付)