

連携記事

超高純度鉄基耐熱合金の開発

Development of Ultra-High Purity Iron-Base Heat Resistant Alloys

東北大学
未来科学技術共同研究センター
シニアリサーチフェロー (名誉教授) 庄子哲雄
Tetsuo Shoji

東北大学
未来科学技術共同研究センター
博士研究員
現) Pratt & Whitney Canada Fethi Hamdani

1 はじめに

人類が鉄を手に入れて以来、超高純度金属の開発は長い歴史を有しているが、現在種々の産業分野において高純度金属が有するあるいはその可能性が期待される多様な革新的機能へ新たな関心が寄せられてきている。超高純度金属については、特に鉄について米国のアームコ鉄が代表的な純鉄であったが、安彦らは、1960年代後半から、電解鉄を用いて、より純度の高い高純度鉄を試作し、不純物元素の析出に関する速度論的研究を行い、それを機に、その後、一連の鉄の高純度化並びに鉄中の不純物元素の多様な研究行っている。当時の研究としては、(1) 鉄などの金属の高純度化、(2) 超高純度金属に含まれる不純物元素のごく微量定量、(3) 超高純度金属の性質及び不純物元素の効果の解明、の観点から進められていた¹⁾。

現在、超高純度金属に新たな関心が払われているのは、超高純度化によって得られる性質 (性能) と共に、計算科学の飛躍的発展と共にマテリアルインフォマティクスあるいはマテリアルゲノムとして多様なデータを踏まえて、計算機援用合金設計並びに合金の平衡状態図や相変化、さらには速度論的な考察が飛躍的に発展し、理論的な合金設計が可能となってきたことに一因がある。すなわち、合金設計は、基本的に純金属を組み合わせるに添加物として微量元素を加えて行くことで行われる場合が多く、その成否を実験的に調査するには理論に近い超高純度金属を出発材料として試作を行い、理論的な予測との比較を行うことに依り、本質を見誤らないで合金設計の最適化を図る事が可能であるからである。今後さらにAI等の導入により、理論に立脚してビッグデータを活用し、より実用的な合金設計並びに開発が期待されることより、超高純度金属を出発材料として合金試作を行い、合金設計より期待される性能との比較により、合目的な合金設計並びに試作が可能となる事が期待される。

本稿では、これまでの超高純度金属研究の歴史に触れながら、特に超純度鉄を出発材料として行ったNEDOエネルギー・環境新技術先導プログラムとして実施されたA-USCボイラー用高強度高耐食性Ni基合金相当の超高純度鉄基耐熱合金の開発の経緯並びにその成果について紹介する。

2 超高純度金属研究の歴史

超高純度金属に関する研究は、日本が先導的な役割を果たしてきており、文献¹⁾によれば、1986年に日本金属学会「超高純度金属研究会」が発足し、その成果は「超高純度金属の研究」に関する論文集^{2,4)}や「まてりあ」解説特集^{5,6)}などに引き上げられている。その後、超高純度金属に関する研究は、国家プロジェクトとして15年間にわたり推進されてきている。その成果は、超高純度ベースメタル国際会議を活性化し、一気に国際的な関心が向けられる事となった。歴史的に超高純度金属研究の大きな流れは、まさに超高純度化そのものに向けられた時期があり、安彦らは、電解鉄の超高純度化を進め、各年代で表1¹⁾に示すような高純度電解鉄の量産化に成功している。その後、超高真空技術を駆使し、超高純度電解鉄を水冷銅坩堝で溶解精錬し、64種の不純物元素について定量下限0.1ppm以下という極微量定量により、その純度決定を行い、表2¹⁾に示す99.9996%の標準物質としてドイツ⁷⁾並びに日本⁸⁾において登録されている。

表1 電解鉄の超高純度化 (単位はmass%、純度3Nは99.9mass%、4.5Nは99.995mass%)

高純度電解鉄 [純度]	C%	N%	S%	O%	P%
1970年頃 [3 N 級]	0.003	0.003	0.003	0.030	0.002
1984年開発 [4 N 級]	0.002	0.0005	0.001	0.002	0.0001
1993年開発 [4.5 N 級]	≤0.0005	≤0.0005	≤0.0001	≤0.0005	≤0.0001

表2 超高純度鉄の純度と不純物

純度99.9996%, 不確かさ±0.0003%, 定量元素64種, 不純物元素総量 3.822 mass ppm					
0.1 mass ppm 以上含む不純 物元素量	O: 1.5±0.5 C: 0.2±0.1	H: 0.4±0.3 Si: 0.21±0.01	N: 0.3±0.1 B: 0.2±0.1	S: 0.3±0.1 As: 0.2未満	

表3 各種金属の純度例

金属	Si	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Zr
純度	5N	4N5 5N 5N5	4N	4N	4N 5N	5N	5N	5N 5N5	6N 9N	6N	4N 4N5
Nb	Mo	Ru	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	Hf	Ta	W
5N	6N	5N	6N	6N	6N 7N	6N	5N	6N	5N 6N	4N5 6N	5N 6N

*HFZr 除き Zr:Hf 除き Nb:Ta 除き

*全ての金属は、ガス成分(O, C, N, H, S)除き

3 これまでの超高純度金属の実用化 研究開発動向

超高純度金属の実用化研究は、多くは機能性材料の開発において進められて来た。特に電磁気材料や半導体、メッキ素材あるいは電子材料としての薄膜を対象として多くの金属の高純度化が進められてきており、従来にない特異な物性が得られている。表3⁹⁾にその高純度金属の例を示す。また物性への影響については、純銅の比抵抗率並びに耐食性に及ぼす純度の影響、無酸素銅の薄膜の電気抵抗の経時的安定性、Tiの機械的特性に及ぼす純度の影響等が報告されている⁹⁾。

鉄の高純度あるいは超高純度化については、前節ですでに紹介しているが、ここでは、実用化の観点から振り返ってみる。超高純度鉄の実用化における大きな隘路は、先ずコストであろう。この視点より平成17年度～22年度に推進されたNEDOエネルギーイノベーションプログラム ナノテク・部材イノベーションプログラム「発電プラント用超高純度金属材料の開発」においては、超高純度金属材料の低コスト・量産化製造技術の開発を目指して ①新規高耐久ルツボの開発、②溶解量100kg 級の高真空誘導溶解炉及び精錬技術の開発が目指された。同プロジェクトでは、短中長期実用化に向けてそれぞれ火力発電プラントの煙突ライナー・煙道、廃棄物発電プラントの過熱器管並びに700℃級先進超々臨界圧火力発電プラントの過熱器管に適用を目指した鉄-クロム系合金の開発がすすめられ、高真空100Kg 溶解炉による鉄-高クロム合金の試作に成功しているが、実用化にはいくつかの課題が残された。

4 耐熱合金開発の動向と 超高純度鉄基耐熱合金の開発研究

東日本大震災による福島第一原子力発電所の事故以降、火力発電への依存度が大きくなってきている。一方、パリ協定により温暖化対策の国際協定が採択され炭酸ガス排出抑制の要求が高まり、火力発電プラントの高効率化が強く求められて来ており、蒸気温度を700℃あるいはそれ以上の温度を目指した先進超々臨界圧(A-USC) 発電プラントの研究並びに開発が進められている^{10,11)}。このようなプラントの実現に

は、先ず第一に高温強度の優れた耐熱材料の開発が不可欠であると共に、超々臨界圧条件水蒸気環境下での耐食性が求められる。これまでもより優れた耐熱性を有する材料開発に関する研究が行われてきており、例えば、文献¹²⁻¹⁴⁾などを挙げる事が出来よう。A-USC用耐熱材料の開発は、鍛造Ni基合金を対象として進められているが、文献¹⁴⁾は、オーステナイト系耐熱鋼の可能性を追求している。筆者らは、同様に鉄基合金としてA-USC用耐熱鋼の可能性を追求してきており、特に材料開発に導入されてきている計算材料科学の手法を取り入れ、耐熱性の高温クリープ強度発現は微細な金属間化合物により、耐水蒸気耐性の発現はDFTあるいは第一原理計算に基づく最適添加元素の探索により合金設計を行ってきた。

以下に示す最近の著者らの成果は、平成26年度～27年度の2年間に於いてNEDO「エネルギー・環境新技術先導プログラム」にて実施された内容であり、すべての超高純度耐熱合金インゴットは、超高真空コールドクルーシブル溶解装置(8Kg及び3Kg溶製材)にて溶製されたものである。一部さらなる高純度化を目指して水素プラズマアーク溶解による溶製も行ったが、50gのボタンアーク溶解であり、通常の試験片の作製は不可能であるので、別途の工程で鍛錬を行い、微小試験片法(スモールパンチクリープ試験に供したが、紙面の都合上ここでは触れない)。主たる使用原料である鉄は、本プログラムの共同実施者である東邦亜鉛株式会社より提供されており、4N upの高純度であることより、溶融精製は、合金添加元素中に含まれる不純物の除去である。2年間の先導研究であり、網羅的な試験マトリックスを組んでの取り組みは出来ないため、山登り法的手法により、A-USCとして有すべきクリープ強度と水蒸気酸化耐性を満たす合金開発を行った。以下に開発の経緯と得られた成果について紹介する。合計7組成の合金の溶製を行い、それぞれについて異なる熱加工履歴を与える事により、当初の目標である、クリープ強度として温度700℃、応力150MPaにて破断時間がA-USC用に開発されたNi基耐熱合金HR6W相当であることと、700℃での高圧水蒸気酸化耐性がSUS310S同等の性能を達成することができた。各組成の溶製材、CCM-1からCCM-8について、それぞれの加工熱処理条件とクリープ試験結果を表4に示す。こ

表4 各組成の溶製材の、それぞれの加工熱処理条件とクリープ試験結果

Material	Grain Size (μm)	Treatment after SA	Hardness	Creep-rupture life
CCM1	68	As solution annealed	140	24h
		Ag850°C-5h + 30% pre-strain	257	180h
CCM2	16	20%CW + Ag750°C-24h + 15% pre-strain	Grip 209	300h
		30%CW + Ag750°C-24h + 7% pre-strain	Grip 220	450h
CCM3	90	30%CW + Ag780°C-24h	275	560h
		30%CW + Ag750°C-50h	276	470h
		30%CW + Ag750°C-50h + 10% pre-strain	Grip 256	400h
		30%CW + Ag780°C-24h + 10% pre-strain	Grip 348	750h
CCM4	75	25%CW + Ag800°C-24h	307	140h
		30%CW + Ag800°C-24h	320	190h
CCM5	350	12%CW + Ag800°C-20h	254	75h
		27%CW + Ag800°C-20h	290	465h
		27%CW + Ag780°C-20h + 10% pre-strain	Grip 294	600h
CCM6	320	Hot-rolled-850°C + 10%CW + Ag780°C -24h	350	365h
		Hot-rolled-850°C + 10%CW + Ag780°C -24h	360	335h
CCM7	127	30%CW + Ag780°C-50h	324	385h
		(prior TMT*) 30%CW + Ag780°C-20h	340	70h

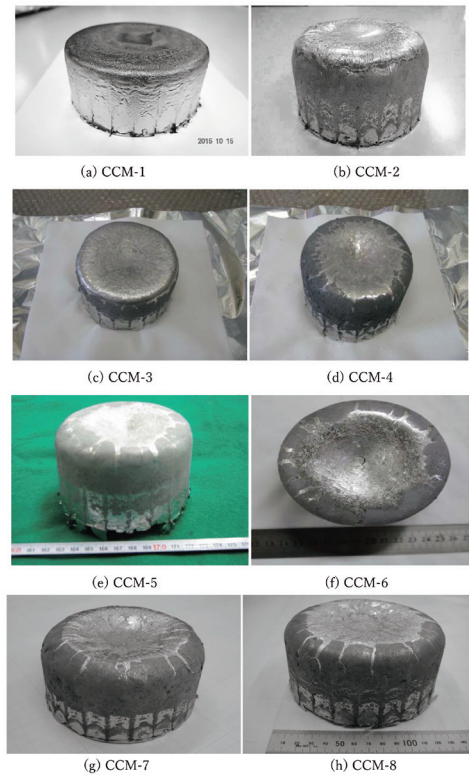


図1 CCM 溶解インゴット

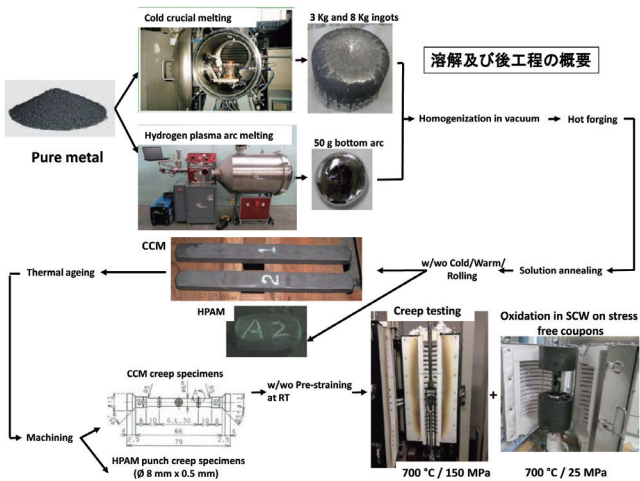


図2 溶解並びに後工程の概要

層部並びに中央部の組成を比較した結果は、大きな組成的差はなく、均一に溶製が行われたことを示している。また図2には、出発材料が粉末として示されているが実際には板材も用いられている。図中に示されている工程は、すべてより均質で、かつ大きな晶出物を分散させ、かつ高温強度に寄与する析出物の微細分散あるいはクリープ試験中の析出を促進するためのものであり、その条件並びに実施の時期に相違がある。インゴット材は、その半割分としておおよ幅50mm×板厚15mm×長さ500mmの板材に仕上げられ、試験片作製、そして試験に供された。

CCM-1及びCCM-2は、合金歩留まり、超高真空溶解による不純物の削減並びに加工熱処理工程における不純物の混入の

程度の調査、さらにはその後の鍛錬・熱処理工程の基礎データを取得する目的で溶製されたものであり、出発成分としてCCM-1は、最近の水蒸気酸化試験の成果を踏まえFe-23Cr-23Niを合金探索開始基礎組成とし、それにMoとNbを添加し、CCM-2は、MoをZrに置換した組成である。表5並びに表6に、それぞれCCM-1及びCCM-2の合金主成分の添加期待値と実際の材料中に含まれている実測値との差、並びにいくつかの工程後の材料中のガス不純物及び微量不純物の変化を、素材である電解鉄及び同時に実施した水素プラズマアーク溶解の結果と合わせて示す。これらの表の結果は、合金設計に合わせて添加した通りの組成の合金を、不純物の大きな増加なしに実現出来ることを示しており、以降、溶製材CCM-3からCCM-8において具体的合金設計及び試作を行った。

CCM-3～CCM-8における合金設計は、高温クリープ強度に加えてA-USC条件蒸気環境下での耐食性にも重点を置いている事より、著者らのこれまでの研究により水蒸気の構成元素である酸素並びに水素による酸化現象（水素加速酸化現象）に着目して進めた。すなわち、主に密度汎関数法を用いてFe-X組成系についてコンビナトリアル計算化学手法により鉄中の酸素の拡散性、酸化物の安定性、水素の拡散性、水素の固着性を考慮した酸化抑制添加元素X_iの探索調査並びに水素との相互作用が強く示唆されている空孔の影響評価も勘案して探索した。具体的には、X_iとして可能性が期待さ

表5 CCM-1 及び CCM-2 の主成分元素の期待値に対する分析値比

試料名	Cr	Ni	X ₁	X ₂
CCM-1	インゴット	-	-	-
	鍛造材	0.970	0.974	1.045
		0.974	0.978	1.045
CCM-2	インゴット	0.965	0.970	1.015
		0.965	0.965	1.017
	加工熱処理材	0.970	0.970	1.010
		0.965	0.965	1.008

表6 ガス不純物元素 (mass ppm)

		C	S	O	N	Si	P	B	AL
合金	CCM-1	14	5	28	3	1.6	<1	0.61	<6
	鍛造、熱処理後	13	4	27	3	1.3	<1	0.63	<6
	CCM-2	9.5	3.5	1.6	0.3	N.A			
	鍛造インゴット	9.9	3.1	1.5	0.7				
	CCM-2	10.4	4.5	1.4	0.4	1.1	1.5	0.55	<1
	30 %圧延材	11.2	3.4	1.8	0.2	0.8	1.2	0.52	<1
電解鉄	HPAM 溶解まま	3	3	15	5	N.A			
	マイロン SHP	9	1	1	5				
	HPAM (10 分溶解)	3	<1	<1	2				
	HPAM (20 分溶解)	2	<1	<1	1				
	HPAM (60 分溶解)	2	2	<1	<1				

CC: Cold Crucible, 超高温真空コールドクルーシブル溶解

HPAM: Hydrogen Plasma Arc Melting, 水素プラズマアーク溶解(次項で説明)

れる元素を数種抽出するとともに、CalPhadによる期待される平衡論的組織と観察組織との比較を行った。そのために超高純度組成のCalPhad結果と等価な組成として不純物元素としての上記不純物の低減に加えてC, B, Si, Pを排除している。炭化物や窒化物析出による耐熱性の向上には長時間クリープ試験によりその限界が明らかになっている事に鑑み、固溶強化並びに金属間化合物析出強化の最適組み合わせによるクリープ強度並びに耐蒸気酸化性を満たす最適合金組成を探索した。また実質添加可能な量を踏まえ、析出物の評価を含めて添加元素の最適化を行い、金属間化合物を形成する可能性の高い元素として複合添加を含めて添加元素の検討を進め、最終的にはFe-Cr-Ni-X₁X₂X₃X₄系合金として探索した。表7に示すように、CCM-3～CCM-8のガス成分についてもCCM-1及びCCM-2同様、超高純度鉄基合金である事を確認している。ガス成分の中で、炭素は試作材に依存して4.9 ppm～21.4 ppmと変化している。一方窒素は、0.3 ppm～3.5 ppmと炭素より大よそ一桁低い。また硫黄は、1.5 ppm～5.8 ppmであり、試作材組成にあまり依存していない。酸素は、最初の溶解試作材において少し高めの値を、28 ppmを示しているが、そのほかの試作材では1.1 ppm～2 ppm程度

表7 鉄基合金中ガス成分元素の分析結果、[単位：ppm = μg g⁻¹]

試料名	C ^{*1)}	S ^{*1)}	O ^{*2)}	N ^{*3)}
CCM-1 鍛造材	14	5	28	3
	13	4	27	3
平均	14	5	28	3
CCM-2 インゴット	9.5	3.5	1.6	0.3
	9.9	3.1	1.5	0.7
平均	9.7	3.3	1.6	0.5
CCM-2 30 %圧延	10.4	4.5	1.4	0.4
	11.2	3.4	1.8	0.2
平均	10.8	4.0	1.6	0.3
CCM-3 インゴット	-	6.3	2.1	1.3
	9.5	6.4	2.3	0.6
	5.7	6.4	2.0	1.0
	4.1	4.1	1.7	1.4
平均	6.4	5.8	2.0	1.1
CCM-4 インゴット	4.2	5.0	1.3	0.8
	-	4.5	1.4	-
	5.0	5.1	1.3	-
	6.0	4.8	1.4	0.9
平均	5.1	4.9	1.4	0.9
CCM-5 鍛造材	5.0	2.1	1.9	1.2
	4.4	2.6	1.2	0.2
	-	-	1.2	-
平均	4.7	2.4	1.4	0.7
CCM-6 鍛造材	5.0	1.7	1.4	0.8
	4.8	1.2	1.8	3.9
	-	-	1.5	-
平均	4.9	1.5	1.6	2.4
CCM-7 インゴット	16.8	2.6	1.4	2.1
	16.5	1.5	1.1	1.6
	-	-	1.9	-
平均	16.7	2.1	1.5	1.9
CCM-7-1 鍛造材	20.9	2.1	1.5	1.4
	19.0	2.1	1.3	2.5
	-	-	1.6	-
平均	20.0	2.1	1.5	2.0
CCM-8 インゴット	21.8	2.2	1.1	3.0
	20.9	2.0	1.0	4.0
	-	-	1.3	-
平均	21.4	2.1	1.1	3.5

*1): 燃焼-赤外線吸収法

*2): ヘリウム搬送融解-赤外線吸収法

*3): ヘリウム搬送融解-熱伝導度法

であり、低く抑えられている。このように多くのガス成分の不純物も低い値に抑えられていることは、合金設計上重要であり、添加元素の析出物への歩留まりにも影響してくる。すなわち、このようなガス成分が多い場合には、析出物形成を期待して添加された元素がこれらのガス成分と反応物を形成し、期待している析出物の析出量低下をもたらす、高温クリープ強度あるいは耐水蒸気耐性の改善が低下する可能性が想定される。表7の結果は、ガス不純物がある量以内に抑制されていることより、超高純度鉄基合金の特性を発揮できる基盤が示されている。

(A) 試作された材料の組織並びに付与された熱処理並びにクリープ強度特性

CCM法により試作された超高純度鉄基合金8種について、CCM-8を除く7種について溶解後、熱間鍛造、溶体化処理をはじめ異なる加工熱処理工程を付与して、最終的に丸棒や平板を作製し、塑性加工性の確認を行った。その概要は、図2に示した通りである。

一部の試作材については、室温並びに700℃での引張り試験により、引張り特性を評価し、合わせて各条件での硬さ測定による軟化、硬化に及ぼす各処理の影響を把握した。またこれらの試作材より、複数のクリープ試験片並びに水蒸気酸化クーボン試験片を試作し、700℃におけるクリープ試験と、700℃・常圧及び高温の水蒸気環境中における耐酸化性評価試験に供した。それぞれの試作材について付加した熱処理並びに得られた結晶粒径並びにクリープ試験結果は、すでに表4に示した通りである。

試作溶製材の量が制限されていることより、クリープ試験は温度700℃、応力150MPaの一条件で実施した。図3に示した結果からも分かるように、本超高純度鉄基耐熱合金は、適

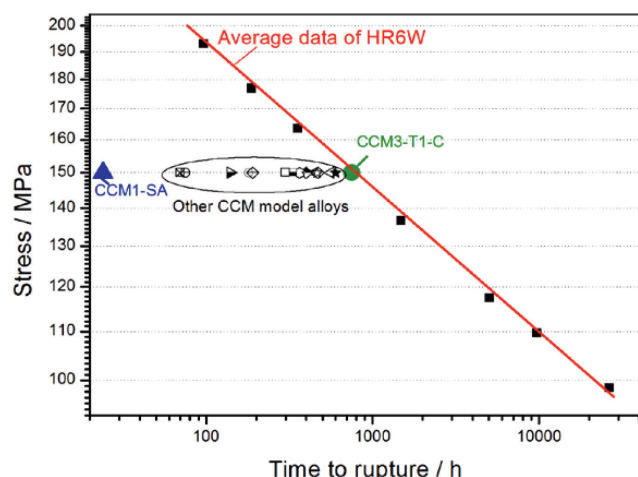


図3 試作された鉄基耐熱合金のクリープ強度とNi基耐熱合金HR6Wとの比較

切な化学組成並びに後工程を最適化することにより、ニッケル基合金HR6W相当のクリープ強度（温度700℃、応力150MPaにおける平均クリープ寿命）を示す事が分かる。特にCCM-3及びCCM-5は、他に比して良い特性を示した。結晶粒径とクリープ破断時間には特に強い相関が認められていないが、クリープ強度に及ぼす他の要因が大きく関わっている。すなわち、機械的特性並びにクリープ試験中の析出挙動並びに溶解後の粗大晶出物が、その後の鍛錬によりどの程度分散微細化されるかが大きな要因となる。特に今回のような小型溶解炉において溶製されたインゴットでは、その後の熱間鍛造において、大きな鍛造比をとることは困難であり、晶出物の微細化が必ずしも十分でないことから、大型溶解材を得ることが出来れば、より良い特性が期待される。

図4にCCM-1, CCM-2, CCM-3, CCM-5, CCM-7及び比較材のSUS310Sについて10%シュウ酸腐食により得られた組織の一例を示す。各試作材毎に結晶粒の大きさは異なり、数10μm程度から数100μm程度である。熱処理は、クリープ強度を発現するために必要な析出強化を目的としているが、クリープ試験中の析出強化機構も想定した加工・熱処理が好ましい。

クリープ初期の一次クリープ並びに中期定常クリープ抵抗を想定すれば、初期強度、すなわち初期強度とクリープ試験中の析出強化も必要である。表4に示した熱処理条件は、そのような視点から、熱処理温度と時間を定めたものである。高純度鉄基合金の設計思想は、超高純度化により、長時間運用によっても経年劣化が生じにくい材料開発を目指しており、炭化物、窒化物に依らない金属間化合物による強化を目指して合金設計がなされており、ここでもその検証のための透過型電子顕微鏡による析出物の観察と同定を行った。結果を図5、図6、図7及び図8に示す。

これらの観察によれば、CCM-3合金は、クリープ試験中に微細な金属間化合物の析出が認められ、クリープ特性に寄与したことが窺われる。また、つかみ部において観察された金属間化合物は試験部の析出物に比して縦横比が大きく、

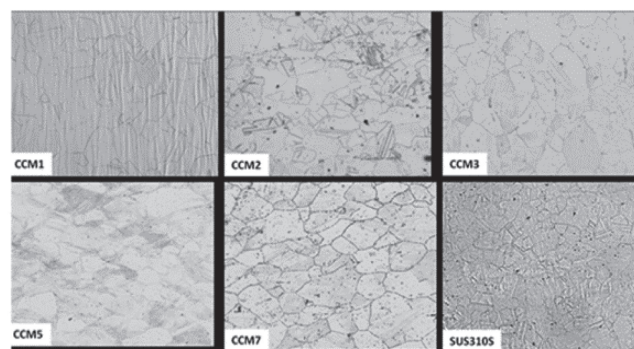
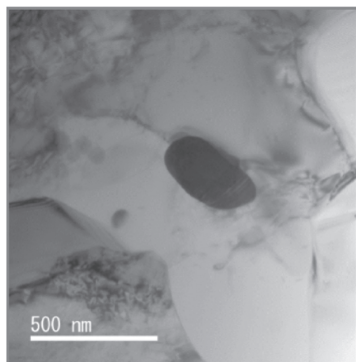
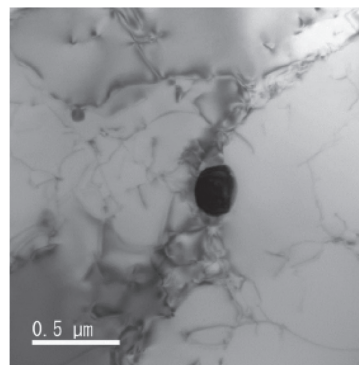


図4 CCM-1, CCM-2, CCM-3, CCM-5, CCM-7 及び SUS310S の10%シュウ酸腐食後の組織写真



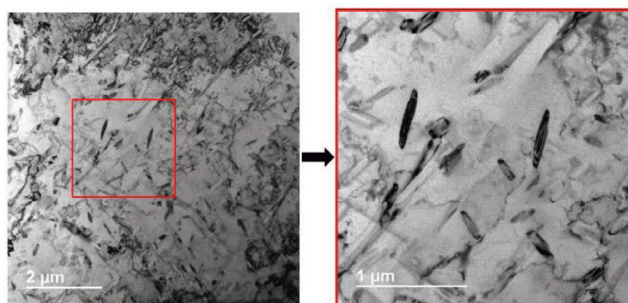
TEM investigations on the gage of crept CCM3-Aged-C, showing the precipitation of nano-sized intermetallic compounds.

図5 CCM-3の微細金属間化合物析出物 Ni_7Zr_2 (試験部)



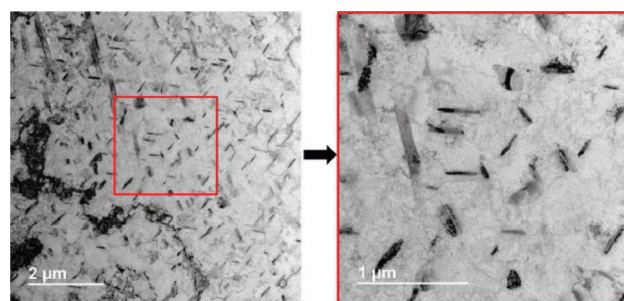
TEM investigations on the gage of crept of CCM5-Aged-E, showing the precipitation nano-sized intermetallic compounds.

図7 CCM-5の微細金属間化合物析出物 (Fe,Cr,Ni) (Nb,Zr) Laves相 (掴み部)



TEM investigations on the grip of crept of CCM3-Aged-C, showing the precipitation nano-sized intermetallic compounds.

図6 CCM-3の微細金属間化合物析出物 (Fe,Cr,Ni) (Nb,Zr) Laves相 (掴み部)



TEM investigations on as-proceeded CCM6-Aged-C, showing the precipitation nano-sized intermetallic compounds.

図8 CCM-6の微細金属間化合物析出物 (Fe,Cr,Ni) (Nb,W,Zr) Laves相

また長寸も大きいものもあるが、ある程度、特定の結晶面に析出していると判断される。このような微細組織を有するCCM-3は、HR6W相当のクリープ特性を示した。CCM-5の試験部において観察された球形の金属間化合物は微細で粒界に析出しているように思われる。CCM-6の微細な析出は、特定の結晶面に生じている事は明瞭であり、それぞれの微細針状析出物は、ほぼ120度の角度で交差している。いずれにしても、これらの材料は、鉄基合金ではあるが、HR6Wのクリープ破断データの下限值内には収まるクリープ寿命を有しており、これらの金属間化合物の微細な析出が大きな役割を果たしている可能性が大きい。今後これらの析出物については、詳細な電子線回折並びにTEM-EDXにより、組成並びに結晶構造を明らかにすることが重要である。合金設計時にCalPhadにより想定された金属間化合物の析出に加えて、複数の複合金属間化合物の析出が認められている。高純度鉄基合金であることより、ほとんど炭化物、窒化物は認められていない。これらの結果と表4の結果を比較すれば、これらの微細金属間化合物が鉄基合金のクリープ強度を高めたことが推定され、設計通りの合金が作製されたと考えてよ

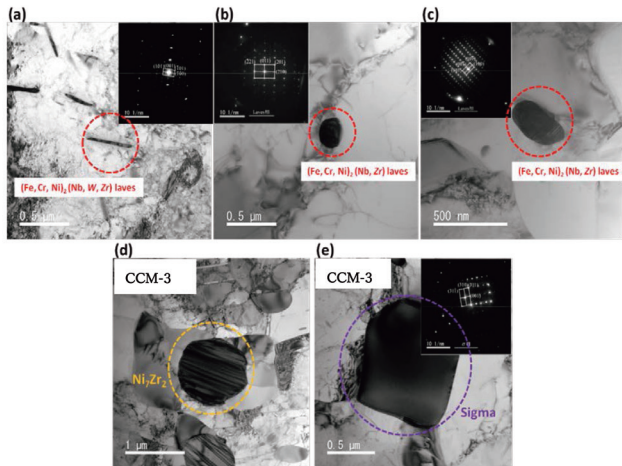
い。CCM-3, CCM-5及びCCM-6について同定された微細析出物を図9に示す。多様な金属間化合物が微細に析出しており、高温強度発現の役割を果たしていると思われる。微細な σ 相も強化析出物となりえる事を示唆している。CCM-3及びCCM-4の現状での解釈を模式的に図9に示す。微細な複合析出物が結晶粒内並びに粒界に観察されており、 Ni_7Zr_2 及び(Fe,Cr,Ni) (Nb,Zr) Laves相等の微細析出が確認できる。

(B) 水蒸気酸化特性評価

過熱水蒸気並びに超臨界水による酸化の挙動

試作されたCCM-1, -3, -4, -5, -7及び参照材としてのSUS310Sについての試験結果を比較したものを図11に示す。

一般的な現象として水蒸気酸化あるいは高温水環境下で形成される酸化皮膜は、2層構造を有することが知られている。すなわち、酸素の内方拡散により金属/酸化物界面で生ずる酸化と、金属イオンがカチオンとして外方拡散し、環境/酸化物界面で生ずる酸化であり、この異なる酸化により、前者は緻密な保護性のある酸化層が形成され、後者は欠陥を多く含む保護性のない酸化層である。図11においても、2層構造



(a) CCM-6 における (Fe,Cr,Ni) (Nb,W,Zr) Laves 相
(b) CCM-5 における (Fe,Cr,Ni) (Nb,Zr) Laves 相
(c) (d) (e) CCM-3 における (Fe,Cr,Ni) (Nb,Zr) Laves 相、Ni₇Zr₂ 及び微細の相

図9 各合金における微細析出物の同定

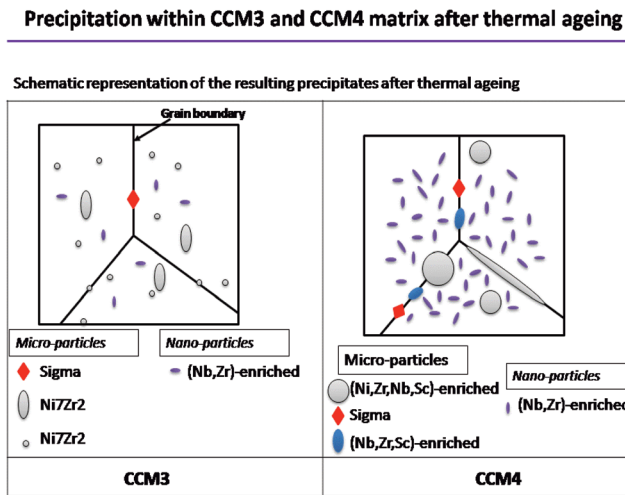
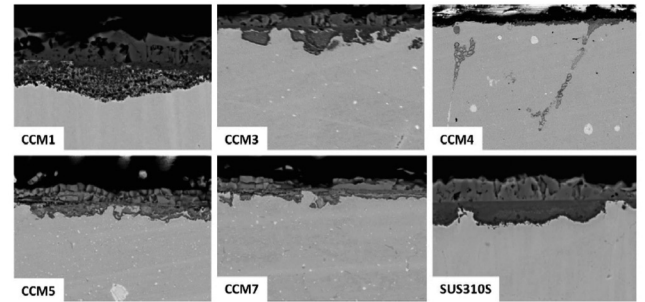


図10 CCM-3 及びCCM-4 における析出強化金属間化合物の模式図

が認められるが、CCM-1を除けば、ベンチマークのSUS310Sの場合に比してその2層構造は明瞭ではない。特にCCM-4及びCCM-7の酸化層厚みは他に比して著しく薄い、すなわち保護性の高い酸化膜が形成されていると思われる。しかしながらCCM-4においては、表面の酸化層の厚みは極めて薄い、粒界と思われるところに明瞭な粒界酸化が認められる。酸化層厚みは、酸化膜の保護性の一つの尺度にはなるが、金属イオンが溶出してしまった場合には必ずしも酸化層厚みだけではその評価が不十分であり、すべてを網羅した、重量増減も評価する事が重要である。図12に耐酸化性を試験前後の重量増で評価したものを示す。図11と比較してみると、酸化層厚さが薄いCCM-4が必ずしも酸化増量が少ない訳でもなく、CCM-7が最も少ない酸化増量を示している。今回の



SEM/BSE cross-sectional views of oxidized CCM model alloys and SUS310S in SCW (700°C and 25 MPa) for 100 hours.

図11 CCM 試作材の700°C、25MPa 超臨界水環境下における酸化特性比較

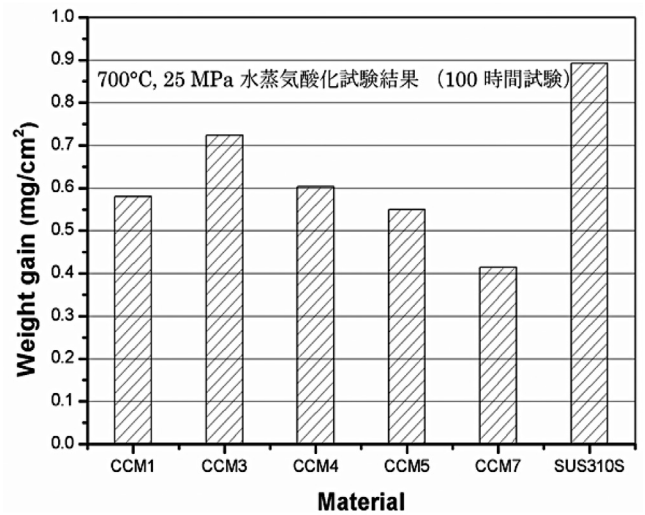


図12 超臨界水環境下の耐酸化性比較 (重量増)

評価の中では実施していないが、より実環境に近い試験として超臨界水蒸気環境下でのクリープ試験が重要であると思われるが、この耐水蒸気酸化特性と高温材料特性の相互作用により実クリープ寿命が定まるものと想定され、従来、高温クリープ強度にのみ重点が置かれてきた高温材料開発は、必ずしも得た開発とはなっていない可能性も危惧される。過去の環境誘起劣化による構造物の経年劣化、事故、失敗にもっと学ぶべき事が多くある。クリープ特性の評価と同様に、高圧水蒸気酸化特性に対する配慮がより強く望まれる。

5 超高純度鉄基耐熱合金の実用化への期待

超高純度鉄を出発材料として、A-USC 蒸気条件下の発電設備に適用可能な鉄基耐熱合金の開発を行い、金属間化合物の微細分散析出により1条件ではあるが、Ni基耐熱合金相当のクリープ強度を達成する事が出来、また高圧水蒸気酸化耐性

もSUS310Sを凌ぐ特性を得た。今後、本来の高温強度強化機構並びに高耐食性機構を維持したうえで、不純物量の許容限度を明らかにし、高純度材料の大きな課題であるコストの低減に向けた工夫が必要となる。出来るだけ合金設計思想を堅持しつつ、より実用化に向けた研究が望まれる。高温強度並びに高耐食性発現の機序については大きな方向性が見出されており、その性能を維持しつつ純度を何処まで低減できるかに向けての体系的な研究が必要である。

6 おわりに

超高純度鉄基耐熱合金の開発の現状について、主に、筆者らが実施したNEDOエネルギー・環境新技術先導プログラムの成果を中心に取りまとめた。得られた成果は、少量溶解材によるものであり、実用化に向けてはまだ多くの課題が残されている。特に大型溶解材による組織のさらなる鍛錬・熱処理による組織の改善、特に大型品出物の微細化・分散が実現できれば、特性の大幅な改善が期待される。許容不純物限度と合わせて、今後の開発が期待される。

謝辞

ここで紹介した研究成果の多くは、平成26年度～28年度NEDO「エネルギー・環境新技術先導プログラム」によって実施されたものである。同プログラムを推進するにあたり、種々アドバイスを頂いた安彦兼次（元東北大学客員教授）、超高純度鉄基合金の一部溶製をご担当頂いた東北大学NICHe高木清一研究員（当時）並びに微量不純物分析を御担当頂いた同高田九二雄研究員（当時）、HPAMを担当された東北大学多元研打越雅仁准教授並びに本学金属材料研究所材料分析研究コアの各位、超高純度鉄のコスト低減を担当された東邦亜鉛（株）に衷心より感謝する。尚、本稿で紹介した成果の一部は特許申請済み（特願2017-048031）だが未公開である事を付記する。

参考文献

- 1) 安彦兼次：まてりあ, 52 (2013) 6, 259.
- 2) K.Abiko, K.Hirokawa and S.Takaki : Ultra High Purity Base Metals, Proceeding of the First International Conference on Ultra-High Purity Base Metals (UP-1994), The Japan Institute of Metals, (1995)
- 3) K.Abiko, H.Hino, A.Hishinuma and Y.Iijima : Special Issue of Mater. Trans., JIM, 41 (2000), 2.
- 4) K.Abiko, Y.Iijima and S.Takaki : Special Issue of Mater. Trans., JIM, 43 (2002), 90.
- 5) 安彦兼次：まてりあ, 33 (1994) 1, 11.
- 6) 大長利和, 安彦兼次：まてりあ, 34 (1995) 3, 279.
- 7) BAM (Germany) COMAR Certificate for Primary Reference Material, ABIKO NanoMrtal-A001 ultrahigh purity iron (UHP Fe-01)
- 8) NITE (Japan) RMinfo Certificate for Primary Reference Material, ABIKO NanoMrtal-A001 ultrahigh purity iron (UHP Fe-01)
- 9) 新藤裕一郎：表面技術, 65 (2014) 3, 140.
- 10) 吉岡洋明：検査技術, (2009) 7.
- 11) 福田雅文：日本機械学会誌, 114 (2011) 4, 22.
- 12) 竹山雅夫：電気製鋼, 83 (2012) 1, 27.
- 13) 仙波潤之, 岡田浩一, 浜口友彰, 石川茂浩, 吉澤満：新日鉄住金技報, (2013) 397, 71.
- 14) 味噌作裕, I.Tarigan, 木村亮弘, 高田尚記, 上田光敏, 丸山俊夫, 竹山雅夫：鉄と鋼, 100 (2014) 9.

(2018年6月4日受付)