



解説

研究会成果報告 - 35

高温材料の高強度化に関する現状と課題

Current Issues Related to Strengthening of Heat-resistant Materials

九州大学
大学院総合理工学研究院
准教授 光原昌寿
Masatoshi Mitsuahara

九州大学
大学院総合理工学研究院
教授 中島英治
Hideharu Nakashima

九州大学
大学院工学研究院
准教授 山崎重人
Shigeto Yamasaki

1 はじめに

日本鉄鋼協会のご支援により、2018年～2021年に「高温材料の高強度化」研究会（主査：中島英治 九州大学教授）の活動を行った。この3年間の中で、2050年カーボンニュートラル宣言やコロナ禍など、活動開始時点では想定外であった社会情勢変化に直撃したが、高温材料分野の既存学識と学術的未踏領域の共有化という本研究会の目標はぶれることなく、2018～2019年の膝を突き合わせた喧々譁々の勉強会と、2019年～2021年のオンラインでの白熱した討論によって、参画委員それぞれが知識を研鑽し、自身が抱える問題の解決や新規研究・技術開発テーマの設定へと繋がった。

本研究会では、活動開始に先駆けて、産学の関連研究者にお声掛けし、産業界より14名、学界より40名の方々にご参加いただいた（下記のアドバイザーを含む）。また、特に産業界においては、研究会に登録いただいた委員の他にも、委員と同じ活動グループ内から数多くの若手研究者の方々に積極的に研究会各回の討論にご参加いただいた。その背景には、本研究会が、ある具体的な研究テーマを設定して活動を実施するスタイルではなく、「高温材料の高強度化」に関連する学術・技術の現在までの到達点を理解し、同分野における未踏領域を共有することにより今後10年の研究開発指針を各委員の中で明確化することを目的としたことがある。また、このような目標の実現のため、本研究会では委員の他に、学界の著名な先生方にアドバイザーとして参画いただき、勉強会・討論会の中での議論の道筋を正す役割を担っていただいた。

この度、本誌において「高温材料の高強度化」研究会に関する記事を執筆させていただく機会を頂戴したので、研究会

設立の目的と活動内容（勉強会）、そこでの討論内容等を簡単にまとめた後、研究会での知識の共有から着想した研究例をご紹介します。

2 研究会設立の目的

高温材料の安全利用と特性改善は、現代のエネルギー依存型社会における文明・インフラ維持に重要な意味を持つ。それは、カーボンニュートラル社会の構築を目指す社会変革期の大きなうねりの中においても恒常的な価値を失わない。様々な外・内燃機関が省エネルギー性・高出力化を目指して使用環境を過酷化する中で、材料の信頼性向上と新素材設計への要求は高まるばかりである。このような社会背景の中で、日本鉄鋼協会において2008年に「高温材料のフィジカルメタラジー研究会」が起ち上げられ、42名の委員とともにフェライト系耐熱鋼、オーステナイト系耐熱鋼、ニッケル基超合金の高温強度を決定する材料学的背景の理論構築と、高性能化のための設計指導原理の構築を目指し、約3年の活動を行った。活発な研究会活動のもとで構築された学理、材料開発原理および研究者間連携は極めて有益であったことは、当時の委員の多くがその後の耐熱材料関連の大型プロジェクトに参与している事実に裏付けられる。一方で、2011年以降に起こったエネルギー情勢の変化は、耐熱材料の更なる高特性化と厳正なる安全利用の必要性をこれ以上ない程に世に訴えかけ、高温材料に関連する工学者が再び知恵と知識を結集し、材料強度に関する学理の深化と材料安全利用に対する信頼性向上を目指す機運を高めていた。

材料の安全利用を妨げる「高温材料強度の不確かさ」は、

材料設計と強度予測をデータの外挿に頼っているという現実から産み出される。例えば、材料試験データが豊富に存在する $10^{-5} \sim 10^{-8} \text{ s}^{-1}$ 程度の変形速度領域において得られた知識と技術を、実際に材料が使用される $10^{-9} \sim 10^{-11} \text{ s}^{-1}$ の領域へ外挿することによって生じる様々な現象のズレが、強度予測の不確かさに繋がる場合が多々ある。また、多くの高強度耐熱鋼において、高温力学特性の向上や靱性・加工性の確保を目的に、熱的に不安定な組織（マルテンサイト組織、準安定析出物等）を利用している現実がある。これには、溶接等の工業プロセスにより不可避に非平衡化される場合も含まれる。このような非平衡な材料の高温変形は、純金属または固溶体合金を基本として構築された「高温変形の学理」から乖離した様態を呈することが多く、実際の高温環境下での構造体は、大規模事故の引き金となる材料早期破壊のリスクを抱えた状態であるともいえる。

以上のような背景から、「高温材料の高強度化」研究会では、次世代の高温材料の創製と材料の安全利用技術の確立のための基礎的知見とすべく、「高温材料の高強度化」に関連する知識と技術の到達点を見極め、人類未踏の学術分野である「低～極低速変形領域（実使用環境下）」での「不安定（非平衡）な組織」を有する材料の高温変形・強化の学理構築に資する先端的知見の共有化を目指して活動を開始した。

3 具体的な研究会活動

2018年～2021年に6回の勉強会（全体研究会）と3回の企画シンポジウム（春季または秋季講演大会との併催）を開催した。6回の勉強会の参加者はのべ280名、3回のシンポジウムの参加者はのべ409名であり、高温材料分野の社会的ニーズの高さを表している。

6回の勉強会では、

第1回：耐熱金属材料の設計・強度評価・強度予測とその学術背景に関する現状

第2回：高温変形理論の未踏領域/結晶粒界と高温強度

第3回：実用耐熱材料のクリープは教科書的にどこまで説明できるか？/高温破壊現象と添加元素の効果

第4回：高温材料とその関連材料における最新研究

第5回：組織と変形の材料計算科学最前線

第6回：溶接が関わる材料のクリープ/加速クリープと

クリープ損傷に関する現状の理解と問題点

と、各回のテーマを明確に設定して徹底的な討論を行った。その中で、研究会設立の目的において触れた (i) 低速～極低速変形領域における高温変形・強化・破壊機構解明への挑戦、(ii) 不安定（非平衡）組織と高温力学特性、(iii) 次世代高温材料創製と材料安全利用のための設計理論構築に関連した議

論の内容をそれぞれ抜き出して簡単にまとめる。

(i) 低速～極低速変形領域における高温変形・強化・破壊機構解明への挑戦

勉強会各回で実施した調査研究の結果から、高温変形時のひずみ速度が理論から定量的に予測可能となるのは、特定条件下で変形する固溶体合金のみであることが顕在化した。また、Ni基合金では固溶強化と分散強化の加算則が成立するが、高転位密度のフェライト系耐熱鋼では成立しないことが明らかとなり、「材料によってクリープ強化に関する結果とその解釈が異なっている」ことが深刻な問題提起として委員内に共有された。このことを受けて、固溶体合金で確立された理論を実用耐熱合金に適用するための新たな研究シーズとして、「種々の強化（または弱化）の影響を独立して分離測定する実験・解析技術の確立」と「最小ひずみ速度時点などの高温変形中の代表点だけでなく、その瞬間・瞬間における微視的強化因子と変形律速過程を定量評価する技術の確立」が、今後の高温変形学の深化には必須であるとの結論に達した。

(ii) 不安定（非平衡）組織と高温力学特性

上記の結論である「強化の定量的な分離測定」と「各クリープ段階での組織・変形評価」を達成する可能性のある実験方法として「多角的な手法を用いたその場計測」が有効との共通認識を得た。具体的には従来の研究の多くが採用してきた「クリープ中断・破断材の電子顕微鏡観察による組織観察」に加えて、近年、高温その場測定も可能となってきた「量子ビームによる微細構造評価」「デジタル画像相関法による不均一クリープ変形評価」や「計算科学による組織変化シミュレーション」といった先進的測定技術と計算科学手法の併用が期待される。

(iii) 次世代高温材料の創製と材料安全利用のための設計理論の構築

フェライト系耐熱鋼の高温強度を向上させる観点からは、従来のマルテンサイト母相よりもフェライト母相を採用すべきであると結論された。ただし、この場合には耐酸化性と靱性の低下が予想されることから、次世代の組織設計として、一部に軟質なマルテンサイト組織を含めると同時に、窒化・浸炭などにより材料表面のみをマルテンサイト組織とした複合・傾斜組織鋼の可能性も示された。

4 研究会活動に着想を得た研究例

ここでは、本研究会活動から着想を得て実施した2つの研究例を紹介させていただく。

4.1 極低速クリープ変形データ取得のための試験法の開発

発電用高温機器に実用される耐熱鋼の実用条件 (10^{-10} s^{-1} オーダーの極低速クリープ変形) を考慮すれば、特に低応力

域でのクリープ変形機構の理解が重要になる。一方で、低応力域では最小ひずみ速度に達するまでに例えば数十年を要す。そのため、最小ひずみ速度に基づく変形機構のための多数のデータ取得は現実的ではなく、また、長時間高温保持による微細組織変化の影響とクリープ変形機構そのものを切り離して考えることができない。したがって、微細組織変化の影響が比較的小さい短時間でのクリープ試験を用いて、変形機構のみを評価する方法を確立することが望まれる。しかし、一般的なクリープ試験では、使用される変位計の変位分解能の不足と、電気炉中に設置されたクリープ試験片の微小な温度変動に起因する熱膨張・収縮の影響のために、特に低応力域におけるクリープ変形を短時間試験で測定することは困難である。そこで本研究では、上記の問題点を改善した高ひずみ分解能単軸クリープ試験法を考案し、各応力域のクリープ変形機構を評価することを目的とした。

実用耐熱合金鋼として用いられるASME規格 Grade 91鋼に対し、試験温度650℃、試験時間 2.7×10^5 s、試験応力30 MPa ~ 110 MPaで単軸引張クリープ試験を実施した。ここで先に述べた問題点を解決するために考案した新規装置について説明する。まず、変位分解能の問題を解決するため、変位計を従来使用していたリニアゲージ（変位分解能1 μm ）から分光干渉レーザ変位計（変位分解能10 nm）に変更した。さらに、熱膨張・収縮の影響を低減するため、本実験では試験毎に2本の板状試験片を準備して、それぞれを密着させた状態で、片側の試験片にのみ負荷をかける装置構成を考案した。これにより、一方の試験片にはクリープ変形と熱膨張・収縮による変形、もう一方の試験片には熱膨張・収縮による変形のみが生じるため、その差分を測定することで、純粋なクリープ変形のみが取得可能となる。

図1に、従来のクリープ試験機と開発したクリープ試験機

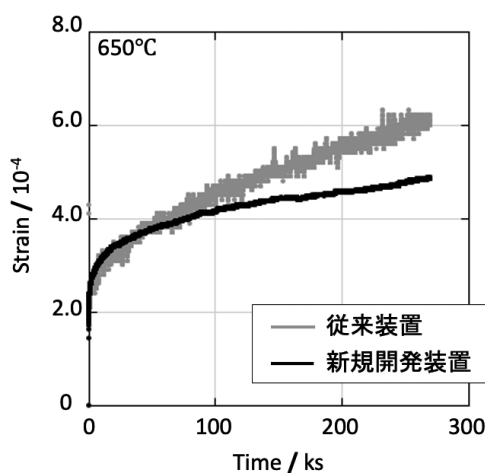


図1 従来装置と新規開発装置を用いたクリープ曲線の比較

による650℃-30 MPaでのクリープ変形のひずみ-時間曲線の違いを示す。従来の試験機では変位分解能の低さに加えて、熱膨張・収縮の影響を受けてひずみが変動している。ひずみ速度はひずみ-時間曲線の時間微分値であるため、このデータから正確なひずみ速度を評価することは困難である。一方で、開発試験機では、従来機に比べて非常に滑らかなクリープ曲線が得られている。この曲線からひずみ速度の定量評価が可能となり、試験中断時点 (2.7×10^2 ks) におけるひずみ速度は $2.9 \times 10^{-10} \text{ s}^{-1}$ であった。このように、開発機を用いることで、先に述べたような 10^{-10} s^{-1} オーダーの極低速クリープ変形の挙動を短時間試験で評価することに成功した。この開発試験機を用いて、650℃-30, 50, 70, 90および110 MPaの条件でひずみ-時間曲線を取得し、試験中断時点 (2.7×10^2 ks) におけるひずみ速度の応力依存性を評価した結果を、図2に示す。図2では、ひずみ速度の応力依存性が、低応力域と高応力域で明確に異なる傾向を示していることがわかる。ここで、本研究でのクリープ試験時間は、一般的な長時間クリープ試験と比較して非常に短時間であり、試験中の微細組織変化は無視できるほどに小さい。したがって、図2に示したひずみ速度の応力依存性の変化は、低応力域と高応力域での変形機構そのものの違いによると判断できる。現在は、これら変形機構の詳細を明らかにするための研究活動を継続中である。

4.2 粒界拡散能評価法の確立

4.1で紹介した耐熱鋼の母相は焼き戻しラスマルテンサイト組織を有し、複数の種類の析出物を含む。焼き戻しを施しているとはいえ、マルテンサイト組織内の転位密度は高く、また、ラス境界はクリープ変形中に、温度または応力の影響を受けて粗大化・回復を起こす。そのような不安定（非平衡）な組織の変化を抑制し、マルテンサイト組織の中に内包され

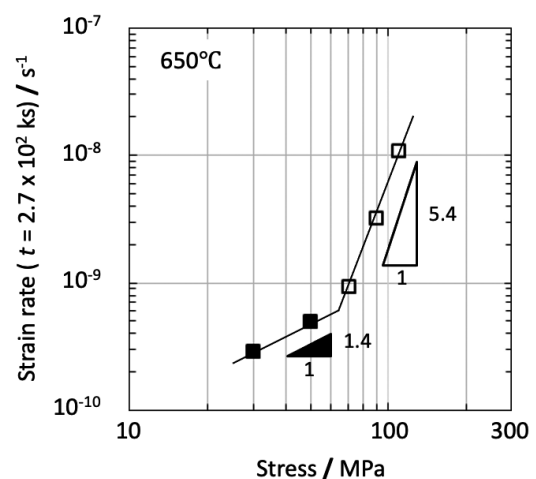


図2 新規開発装置にて取得した応力とひずみ速度の関係

る組織的強化因子を長時間保持する役割を担うのが、マルテンサイトの結晶粒界・境界上の析出物である。すなわち、析出物はそれ自身が強化因子であるのに加えて、他の強化因子の安定性にも関わる。したがって、析出物の成長挙動は、耐熱鋼のクリープ変形を理解する上で最も重要である。

代表的な実用耐熱鋼である高Crフェライト系耐熱鋼は9～12%のCrを含み、 Cr_2O_3 を主成分とする不働態皮膜の生成と M_{23}C_6 (M=Fe, Cr) 炭化物の形成により、優れた耐酸化性と耐熱性を実現させている。すなわち、耐熱鋼において最も基本的な性質といえる耐酸化性と耐熱性は、Crの拡散に支配されている。母相であるマルテンサイト組織中には多種多様な結晶粒界があり、それらがCrの拡散経路となっているだろうことは容易に想定される。そこで本研究では、比較的簡便な実験手法で、Crの粒界拡散現象に関する調査を実施した。

本研究の供試材には、議論を単純化するために、実用耐熱鋼そのものではなく、純Feと、Fe-0.0075% B合金ならびにFe-0.11% P合金を用いた。それらを、 $850^\circ\text{C} \times 18 \text{ ks}$ の熱処理によってフェライト組織とし、電気めっきにより試料表面にCrを付着させた。その後、石英管内に真空封入し、 600°C 、 700°C または 800°C で300 sの熱処理を施すことでCrを母相中へ拡散させた。熱処理後に、それぞれの試料の表面近傍から、1つの粒界のみを含んだ薄膜試料を集束イオンビーム加

工法により取り出し、走査透過電子顕微鏡 (STEM) による微細組織観察とエネルギー分散型X線分析 (EDS) によるCr濃度の測定を行った。

図3に、 600°C 、 700°C 、 800°C で300 s拡散させた純Feの高角度環状暗視野 (HAADF)-STEM像とCrのEDS元素マッピング像を示す。それぞれの像の上部が、電気メッキにより付着させたCr層である。 700°C と 800°C では、 600°C に比較して、試料深部へCrが拡散している。 700°C ではCrの拡散はほぼ粒界上に限定されているのに対し、 800°C 試料では粒内での拡散が著しいことがわかる。図4では、本研究で実測したCrの体拡散係数 D_v を黒塗りのマークで示している。また、図中には、Leeら¹⁾の結果を白塗りのマークで併せて示している。 700°C と 800°C での体拡散係数 D_v はLeeらのデータと良く一致したが、 600°C におけるデータの不一致は大きい。この結果より、比較的高温での拡散実験に限れば、EDSを用いたCr拡散能の評価は可能であることがわかる。図5は、拡散温度 700°C における各試料中のCrの粒界拡散能 $s\delta D_{gb}$ を、粒界の方位差でまとめたものである。ここで、 s は粒界偏析因子、 δ は粒界の幅、 D_{gb} は粒界拡散係数である。一般に、方位差が 15° より大きい粒界は大角粒界、方位差 15° 以下の粒界は小角粒界と定義される。いずれの試料においても、Crの粒界拡散能は、小角粒界に比べ大角粒界の方が大きい値を示

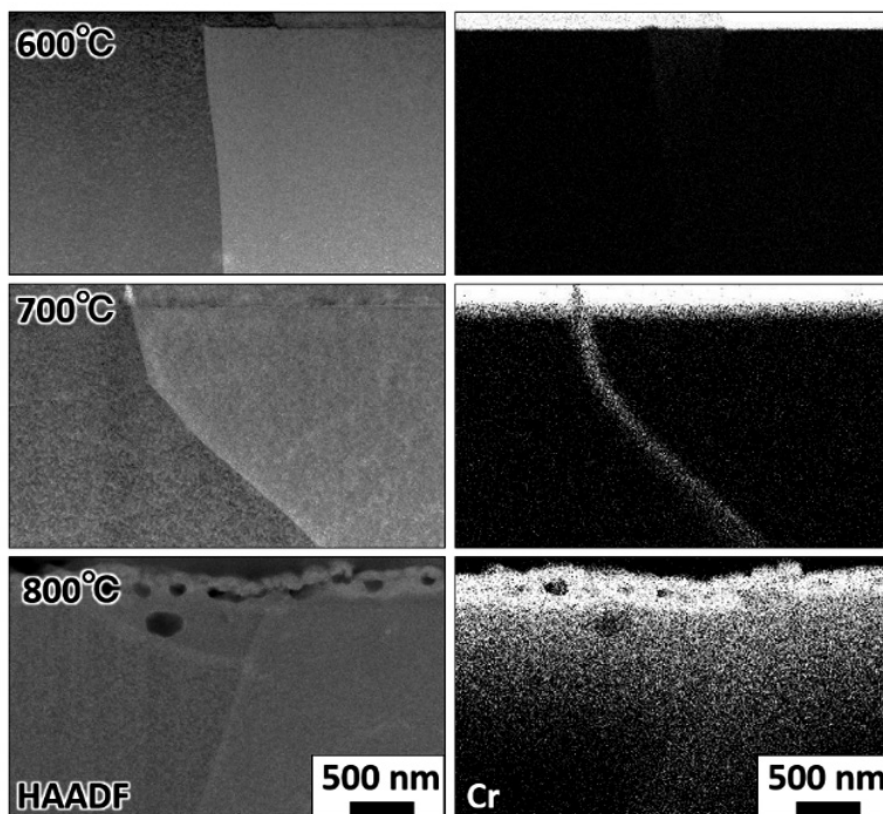


図3 Crを拡散させた純FeのHAADF-STEM像 (左) とCrの元素マッピング (右)

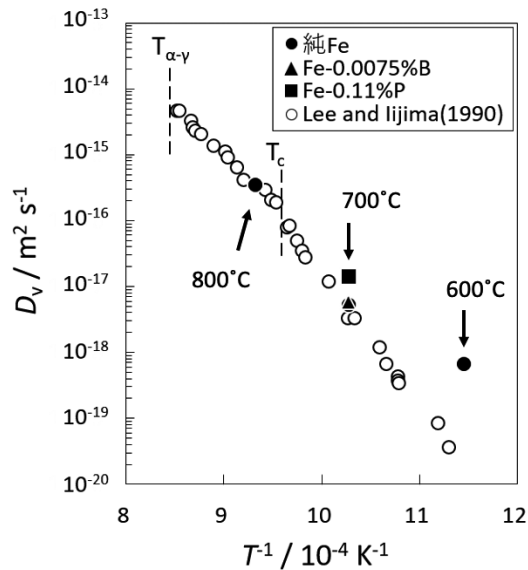


図4 Crの体拡散係数のアレニウスプロット

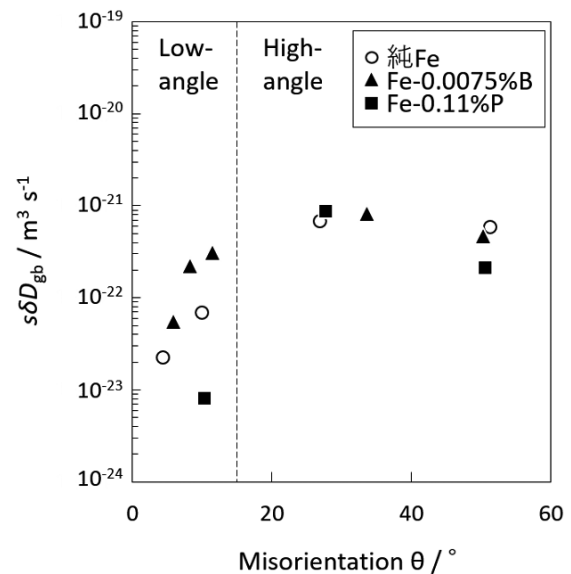


図5 Crの粒界拡散能と粒界方位差の関係

す。すなわち、大角粒界の方がCrの拡散が早い。マルテンサイト組織に置き換えて考えるならば、ラス境界よりもパケット境界や旧オーステナイト粒界上の炭化物の方が、その成長が早いことを意味する。BとPの粒界偏析が拡散に与える影響に着目すると、大角粒界ではそれほど顕著ではなく、小角粒界においてはその粒界拡散能を変化させることがわかる。興味深いことに、純Feのデータと比較して、Pの偏析はCrの粒界拡散能を減ずる一方で、Bの偏析は拡散能を増加させる。Pの偏析は粒界エネルギーを低下させる²⁾ことで粒界の自由体積の減少に繋がる³⁾。このことが、粒界拡散を遅くする要因として挙げられる。Bも、Pと同様に、偏析により粒界エネルギーを低下させるが、その一方で、空孔と結合することにより偏析部分の空孔密度を増加させる場合があると指摘されている⁴⁾。本研究の実験条件においては、後者の効果により、B偏析によって粒界拡散能が増加したと推察される。

以上のような粒界拡散に関する粒界性格や微量元素の効果は、粒界上の析出物の成長に影響を及ぼすことはもちろんのこと、拡散現象が変形に直接的に寄与するクリープにおいても大変重要な知見である。これまでに行われてきた放射性同位元素をトレーサーとして利用した方法^{1,2)}に比べると、本稿で紹介したEDS法による方法は取り扱いが簡便であり、今後、様々な条件下での拡散現象を定量的に比較検討する予定である。

5 おわりに

本稿では、研究会活動の中で議論された一部の内容をご紹介し、また、研究会活動から着想を得て著者らが実際に取り

組んだ研究例を示させていただいた。最初に述べたとおり、本研究会では、具体的な材料や現象にフォーカスするのではなく、耐熱材料の組織・変形・破壊に関する学識の共有を主目的として活動した。そのため、本研究会の真の成果は、勉強会等で得られた知識を応用して参画委員が将来的に確立する学理や技術、開発される新素材として結実するだろう。このような趣旨での活動をお認めいただいた日本鉄鋼協会に深く感謝いたします。

謝辞

研究会の活動を支えていただきました産学の委員の皆様、特に、幹事の皆様に心からお礼申し上げます。また、本稿に掲載した研究のデータ取得を行っていただいた加藤由輝氏、高尾亮太氏に深く感謝いたします。

参考文献

- 1) C.G.Lee, Y.Iijima, T.Hiratani and K.Hirano : Mater. Trans., 31 (1990), 255.
- 2) H.Hansel, L.Stratmann, H.Keller and H.J.Grabke : Acta Metall., 33 (1985), 659.
- 3) D.Wolf : Scr. Metall., 23 (1989), 1913.
- 4) X.L.He, Y.Y.Chu and J.J.Jonas : Acta Metall., 37 (1989), 147.

(2022年4月11日受付)