

# フェライト系耐熱鋼の高温強度に及ぼす Laves 相の影響

Effect of Laves Phase on High Temperature Strength in Ferritic Heat Resistant Steels

美谷 章生\*<sup>1</sup> 妙瀬田 真理\*<sup>2</sup>

MITANI Akio and MIYOSETA Mari

Synopsis: Creep test for ferritic heat resistant steels was carried out to clarify the relationship between Laves precipitates and creep property as a new approach to develop heat resistant steels exposed to severe hot corrosion environment. Rupture time increased with the amount of Laves precipitated at 850°C, while creep life was degraded for the specimens with coarse Laves precipitates existing before rupture test. Coarse Laves precipitates tend to be diminished with the increase of solution treatment temperature. It was implied that dynamic recrystallization was suppressed because of Laves precipitated at grain boundary during creep test for the specimens without coarse Laves precipitates, which resulted in long creep life.

Keywords: intermetallic compounds; Laves; precipitates; creep rupture; ferritic heat resistant steel.

## 1. 緒言

地球規模で近年ますます高まっている環境保護志向の観点から、産業界をはじめあらゆる場面で省エネルギー化や燃料転換などを通じて低炭素、脱炭素社会化へ向けた取り組みが見られる。インフラや工業設備等に使用される材料では、高温環境下で耐え得る耐熱鋼が省エネルギー化に貢献している。昨今、エネルギー高効率化やCO<sub>2</sub>排出削減を目的に鋼材が使用される環境は一層過酷化しており、優れた高温強度や耐高温腐食特性などを有する高機能な材料が望まれている。

耐熱鋼の中でも、フェライト系やマルテンサイト系はオーステナイト系と比較して結晶構造の違いを理由に線膨張係数が小さく、また熱伝導率が大いことから、熱交換器などの部材に好適で広く使用されている。しかし、フェライト系やマルテンサイト系はオーステナイト系に比べて長時間使用する際のクリープ強度が低いいため、使用環境に限られる。フェライト系のクリープ強度向上には高温下での転位運動を抑制することが有効であり、合金添加による固溶強化および高温で長期間安定な炭化物や金属間化合物を析出させる析出強化を利用した材料強化が報告されている<sup>1,2)</sup>。

金属間化合物の中でもFe<sub>2</sub>NbやFe<sub>2</sub>Wなどに代表されるLaves相は、析出により靱性を低下させることから<sup>3-6)</sup>、従来積極的な活用例が少なかった。しかし粒界および粒内

に析出したLaves相が高温大気雰囲気中で酸素の拡散速度を低下させることで耐酸化性を向上させ<sup>7)</sup>、また常温強度も向上させ<sup>8)</sup>、さらにLaves相単独析出または炭化物析出との両立により800°Cまでの温度域でクリープ強度を向上させるといった<sup>9,10)</sup>、Laves相の析出による材料特性や機能の向上がフォーカスされ始めた。18mass%Crを含有したフェライト系耐熱鋼AISI441は、Fe<sub>2</sub>Nb-Laves相による材料強化を利用した実用例であり、排気システムに使用されている。しかしAISI441に析出するLaves相の固溶温度は約850°Cであるため、これ以上の高温環境下ではLaves相析出による材料強化が得られず<sup>11)</sup>、またCr含有量が低いこと等により耐高温腐食特性が要求される廃熱回収装置やごみ焼却施設などでは適用が難しい。このような用途で熱効率の向上による省エネルギー化と環境保護に貢献する材料には、各システムにおける操業温度上昇に耐えられる、高温強度と耐高温腐食特性の両立が求められる。

そこで本稿では、高温排ガスによる酸化と熔融塩腐食が生じる過酷な環境で使用される、廃熱回収装置の耐熱鋼材の高温強度に着目した。従来は高温腐食特性を重視した、23mass%CrにAlとSiを多く含有した耐熱鋼が使用されており、その固溶強化を利用した高温強度では鋼材の耐用温度向上が実現出来ない。一方、金属間化合物を利用し高温強度向上へアプローチした例は見当たらない。そこで上述の通りこれまでより高い850°Cの高温環境下で優れたクリープ強度と耐高温腐食特性を兼備する材料開発の指針を

\*1 研究・開発センター 新商品・技術開発室 商品開発2グループ

\*2 品質保証部 試験・研究課

得るため、Laves相析出型の23mass%Cr含有フェライト系耐熱鋼における、組成と固溶温度が異なるLaves相とクリープ破断特性の関係を調査した。

## 2. 実験方法

### 2.1 供試材

供試材の化学成分はC:0.02mass% (以降は%と表記する)、Si:0.5~1.3%、Cr:23%、Al:1.2~1.4%、W:0~2.5%、Nb:0~1.0%、Ti:0.3~0.6%である。安定な不動態皮膜を形成し優れた耐高温腐食特性が得られるCr、Al、Si量を含むフェライト系耐熱鋼を供試材として選択し、さらにLaves相の析出を目的に、W、Nb、Tiを添加した。Laves相は、その化学組成により固溶温度が異なるため<sup>12)</sup>、鋼材中に存在するLaves相の量とサイズを変化させることを目的として、供試材におけるW、Nb、Tiの添加量を変化させた。これら化学成分のインゴットを真空誘導溶解炉にて溶製した。さらにφ15mmの丸棒に熱間鍛伸した後、種々温度下で溶体化処理を施し供試材を得た。ま

た、各供試材におけるLaves相の固溶温度は、統合型熱力学計算ソフトウェアであるThermo-Calc.<sup>®</sup>を使用して求めた。固溶温度の計算結果をTable 1に示す。

### 2.2 クリープ破断試験

上記手順により作製した供試材から、機械加工により平行部φ6mm、標点距離30mmの丸棒試験片を得た。試験温度は850℃で、種々試験応力下におけるクリープ破断試験を行った。

### 2.3 クリープ破断試験における析出量の予測

クリープ破断試験温度850℃は、Steel Aを除きLaves相固溶温度以下である。すなわち溶体化処理後の供試材ではSteel Aを除き、クリープ破断試験中にLaves相が析出する。一方、固溶温度未満で溶体化処理を行った場合、クリープ破断試験前にLaves相が一定量存在する。そこでThermo-Calc.<sup>®</sup>を用い、溶体化処理温度とクリープ破断試験温度の各平衡状態におけるLaves相の析出量を求め、この差分をクリープ破断試験におけるLaves相の析出量とした。

### 2.4 組織観察

各種熱履歴の試験片を王水系腐食液でエッチングした後、光学顕微鏡により観察を行った。

Table 1 Calculated solvus temperature of Laves phase.

Grade	Solvus temperature of Laves phase
Steel A	662°C
Steel B	1093°C
Steel C	1126°C
Steel D	1191°C
Steel E	1084°C

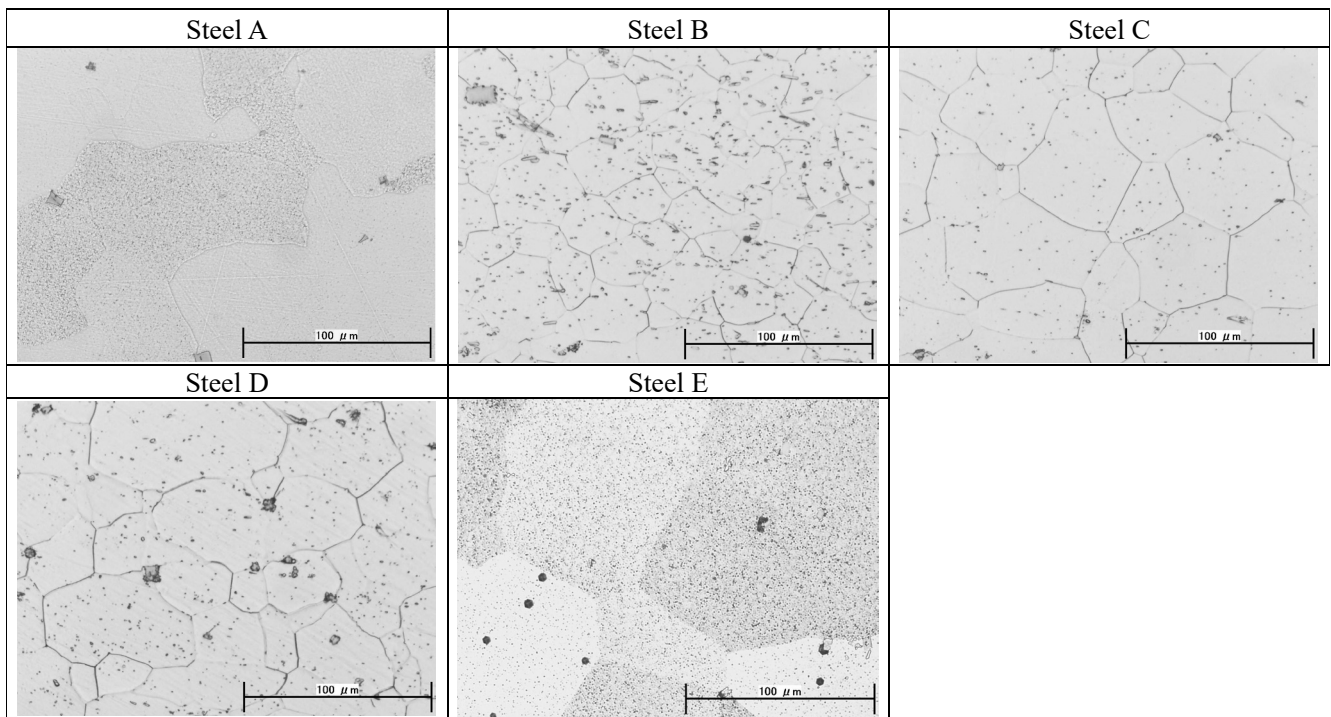


Fig. 1 Microstructures of each steel after solution treatment.

### 3. 結果と考察

#### 3.1 溶体化処理後の組織

溶体化処理後のミクロ組織をFig. 1に示す。Steel Aでは炭窒化物が見られたが、Laves相は見られなかった。Steel B～Eでは同様に炭窒化物が見られ、またフェライト結晶粒内にLaves相も見られた。特に供試材の中で最もLaves相固溶温度が高いSteel Dは、他供試材に比べて粗大なLaves相となっていた。

#### 3.2 クリープ破断時間に及ぼすLaves相析出量の影響

溶体化処理後の供試材を用い、クリープ破断試験を行った結果をFig. 2に示す。クリープ破断試験温度においてLaves相が析出しないバルク組成であるSteel Aは、供試材のうち最も短時間で破断した。一方、溶体化処理後に未固溶のLaves相があり、かつ850℃のクリープ破断試験中にLaves相が析出するSteel B～Eは、より長時間で破断した。

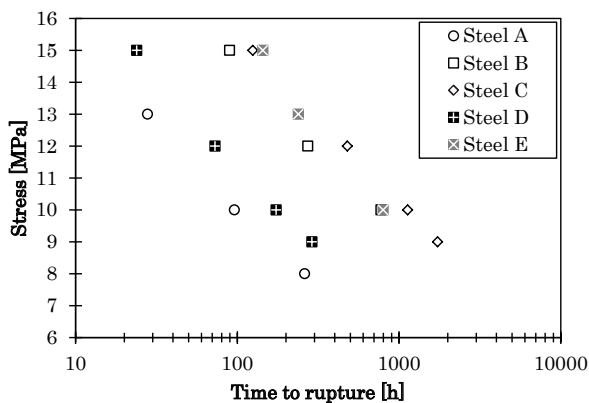


Fig. 2 Applied stress versus rupture time for each steel tested at 850°C.

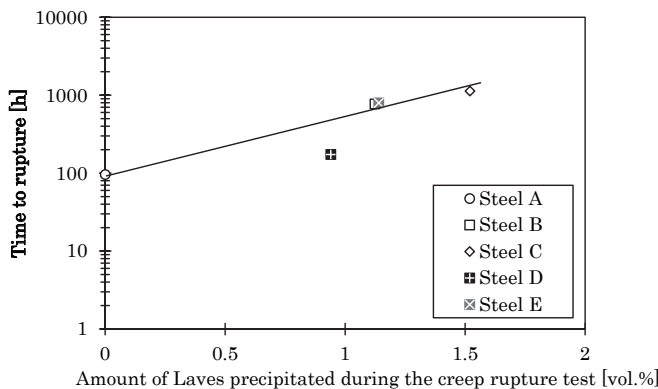


Fig. 3 Relationship between rupture time and the amount of Laves precipitated in tested steels subjected to a creep test under 10 MPa at 850°C.

Steel B～Eの長寿命化の原因を明らかにするため、クリープ破断試験中に析出したLaves相量と、クリープ破断時間の関係を整理した。その結果をFig. 3に示す。クリープ破断試験中のLaves相の析出量増加に伴い、クリープ破断時間が増加する傾向が見られた。一方、Steel Dはクリープ破断時間とLaves相析出量の相関関係から外れていた。この原因は明らかではないが、Steel DはTable 1で示した通りLaves相の固溶温度が1191℃で他供試材より高いため、クリープ破断試験前に粒内および粒界強化に機能しない比較的粗大な未固溶Laves相が観察されており、この粗大なLaves相の存在が影響を及ぼしていると考えられた。

850℃のクリープ破断試験中に析出したLaves相の存在<sup>10)</sup>およびその析出量の増加によって、クリープ破断時間が延長したと推定された。次にLaves相の析出とクリープ破断特性への影響を調査するため、溶体化処理温度を変えた供試材についてクリープ破断試験を行った結果を次節に示す。

#### 3.3 クリープ破断時間におよぼす溶体化処理の影響

Laves相の固溶温度が比較的低いSteel Eを用い、1000～1150℃で15分保持の溶体化処理を施した供試材について、負荷応力15 MPaでクリープ破断試験を行った結果をFig. 4に示す。溶体化処理温度1000℃から1075℃までの範囲では、温度上昇に伴うクリープ破断時間の増加は僅かであったが、1100℃以上で破断時間は著しい増加を示した。溶体化処理後の組織を光学顕微鏡で観察すると、Fig. 5に示す通り溶体化処理温度が1075℃以下ではLaves相が残存し、本供試材のLaves固溶温度を超える1100℃以上ではLaves相はほぼ固溶していた。試験前にLaves相を固溶させておくことが破断時間の延長に寄与したものと考えられる。すなわち試験前の未固溶Laves相を低減し、クリープ破断試験中のLaves相の析出を増加

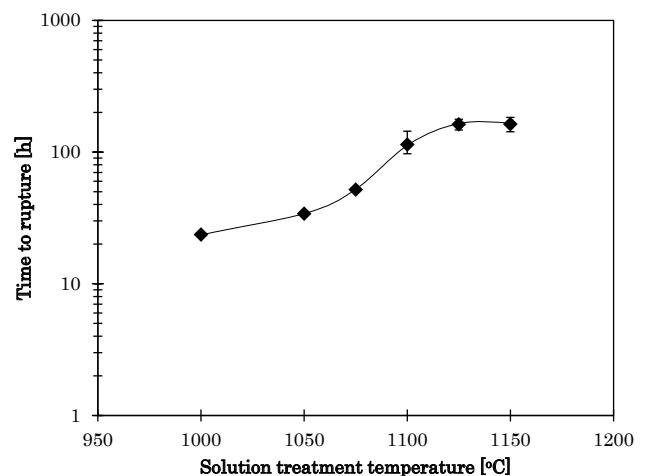


Fig. 4 Rupture time under 15MPa at 850°C for the Steel E as a function of solution treatment temperature.



させることでクリープ破断時間が延長したものと考えられた。次に、クリープ破断試験中に析出するLaves相がクリープ破断時間にどのように影響したかを明らかにするため、破断後の組織観察を行った結果を示す。

### 3.4 クリープ破断試験後の組織

前節で述べたクリープ破断試験後のSteel Eについて、破断部近傍の光学顕微鏡観察を行った。その結果をFig. 6に示す。クリープ破断試験前に粒内に粗大なLaves相が見られた1075℃溶体化処理材では、クリープ破断試験後の状態でも粒内に粗大なLaves相が見られた一方、粒界にはLaves相がほとんど見られなかった。また、試験前に未固溶Laves相が存在している溶体化処理温度1075℃以下の試料では、試験中に粒界がひずみ誘起粒界移動により張出す、いわゆるバルジング機構による動的再結晶が生じていた。一方、クリープ破断試験前にLaves相が固溶していた1100℃溶体化処理材では再結晶は見られず、試験前に認められなかったLaves相の析出が粒界に見られた。Table 2にクリープ破断試験後の破断伸びを示す。Laves相が残存していた溶体化処理温度

1100℃未満の試験片では、Laves相が固溶していた試験片に比べ伸びが増加する傾向にあった。これらのことから、試験前にLaves相が残存していた試料では動的再結晶に伴うクリープ抵抗の減少により変形が促進されてポイド発生と成長が早期に生じ、一方で試験前にLaves相が固溶していた試料ではクリープ中にLaves相が粒界に析出することで動的再結晶が抑制され、破断時間が延長したと推察される。

Table 2 Creep elongation for the Steel E after creep test at 850℃.

Solution treatment temperature[°C]	Creep elongation[%]
1000	96
1050	95
1075	103
1100	77
1125	69
1150	69

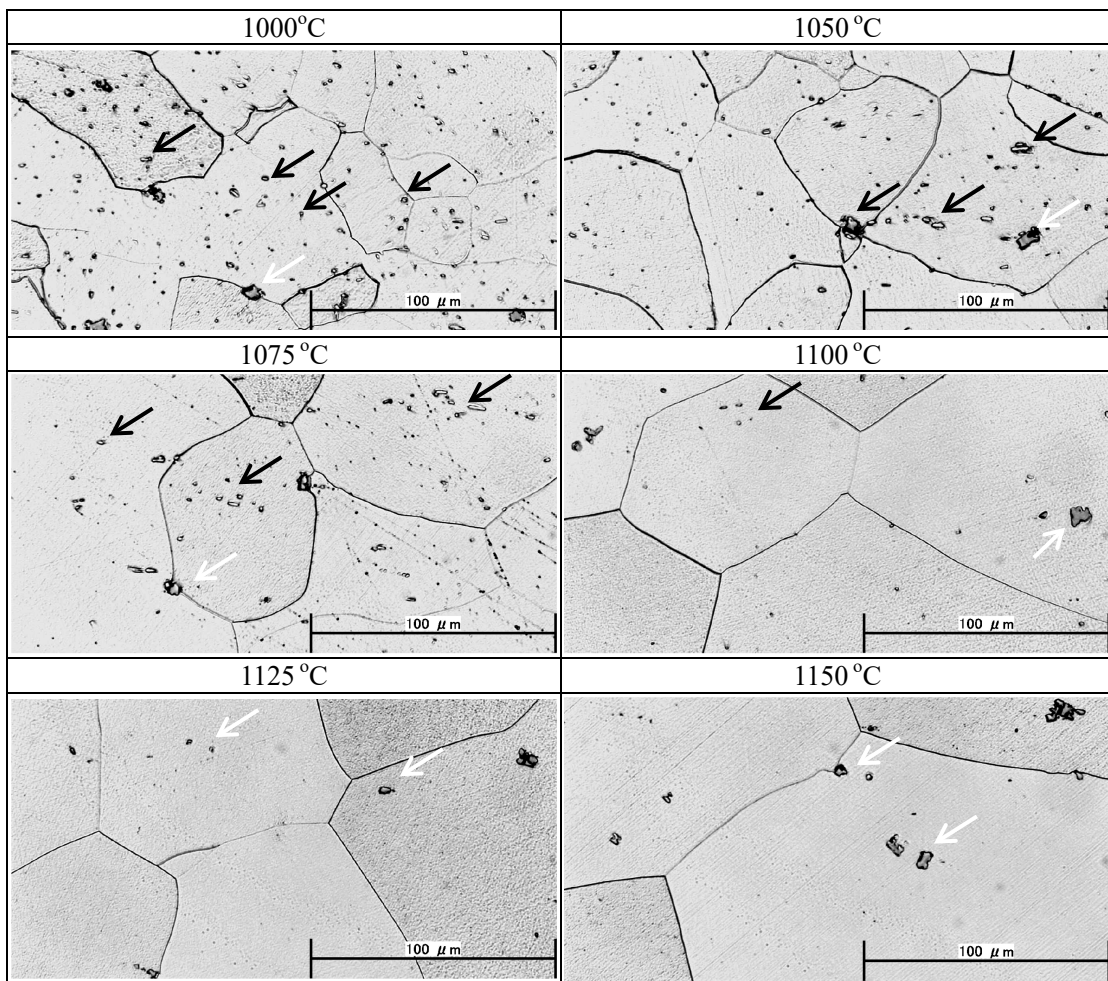


Fig. 5 Microstructures of the Steel E after solution treatment at various temperatures. Black and white arrows represent Laves phase and nitrides, respectively.



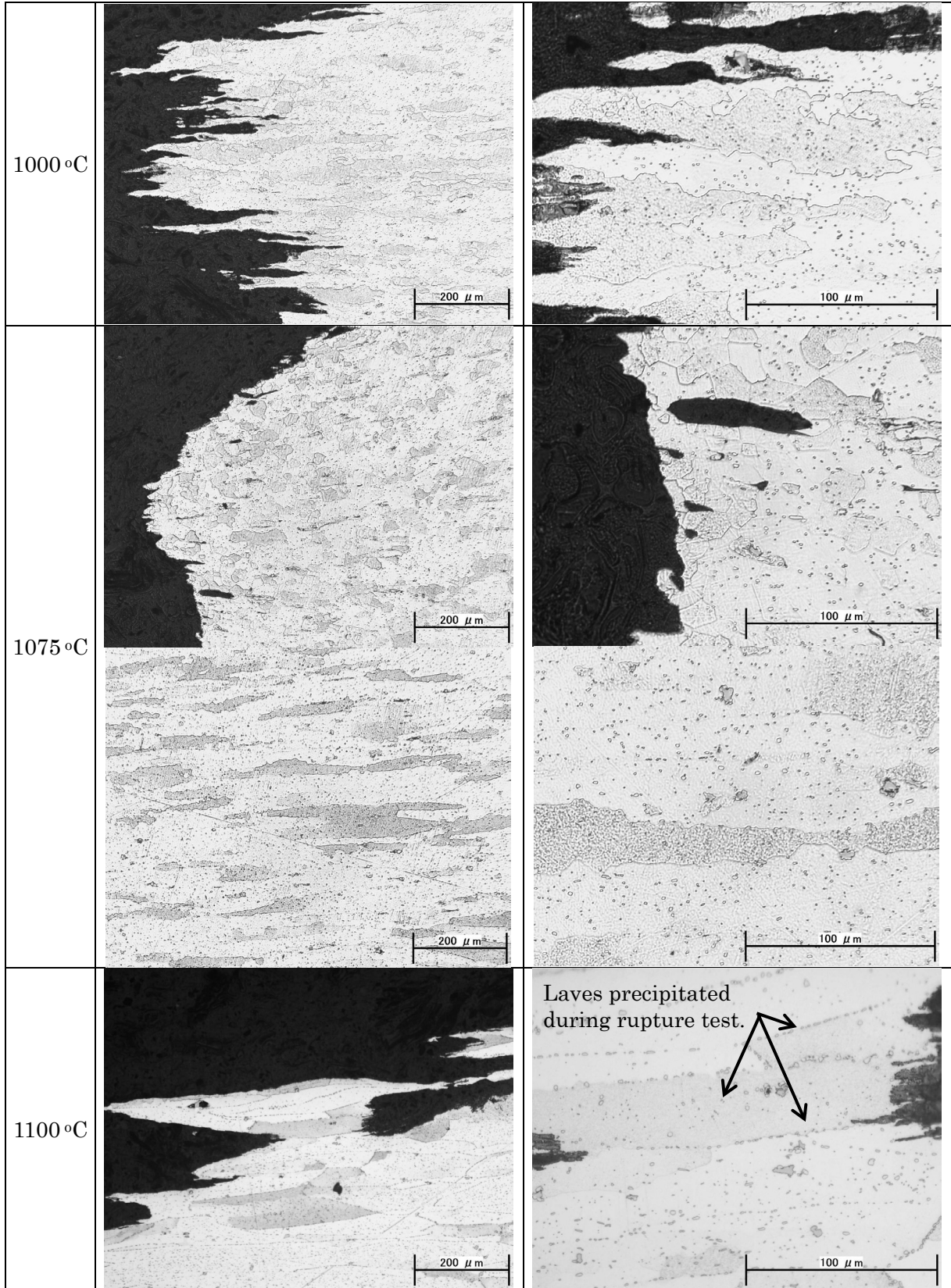


Fig. 6 Microstructures of the Steel E after creep rupture test at 850°C and 10MPa.

## 4. 結言

耐高温腐食特性の高い23mass%Cr含有フェライト系耐熱鋼における、高温強度向上に向けた新たなアプローチとして金属間化合物Laves相の利用に着目し、固溶温度が異なる種々組成のLaves相の析出量とクリープ破断特性の関係を調査した。クリープ破断試験中のLaves相の析出により破断時間が延長した。また、クリープ破断試験前の粗大な未固溶Laves相の減少でも同様にクリープ破断時間が延長した。試験中に析出するLaves相量が増加したこと、および粒界に析出するLaves相が動的再結晶を抑制したことで、クリープ破断寿命が向上したと推察された。

### 参考文献

- 1) K. Kurata, N. Takata, T. Matsuo and M. Takeyama : Rep. 123rd Committee on Heat-Resisting Mater. Alloys Jpn. Soc. Promotion Sci.,49 (2008), 379.
- 2) N. Takata, T. Matsuo and M. Takeyama : Rep. 123rd Comm. HeatResisting Mater. Alloys Jpn. Soc. Promot. Sci., 50 (2009), 389.
- 3) 澤谷精, 南野繁, 森川博文: 鉄と鋼, 65 (1979) 8, 1194.
- 4) 乙黒靖男, 橋本勝邦, 小野山征生, 樺沢彌, 小川忠男, 財前孝, 藤田利夫: 製鉄研究(1983) 311, 54.
- 5) M. TAMURA, H. HAYAKAWA, A. YOSHITAKE, A. HISHINUMA and T. KONDO : J. Nucl. Mater.,155-157 (1988), 620.
- 6) 九津見啓之, 千野淳, 石橋耀一: 鉄と鋼, 4 (1992), 594-600.
- 7) Shinsuke Ide, Yoshimasa Funakawa, Yasushi Kato, Osamu Furukim : Materials Science Forum, Vol. 539-543 (2007) 4887-4890.
- 8) Atsushi Miyazaki, Kenji Takao, Osamu Furukimi : ISIJ international, Vol.42 (2002) No.8, 916-920.
- 9) 味噌作裕, Imanuel Tarigan, 木村堯弘, 高田尚記, 上田光敏, 丸山俊夫, 竹山雅夫: 鉄と鋼, 100 (2014) 9, 1158-1164.
- 10) Chiu Yung-Tang, Lin Chih-Kuang, : Journal of Power Sources, Vol.198, (2012) No.15, 149-157.
- 11) M. P. Sello, W. E. Stumpf : Materials Science and Engineering, A 528 (2011) 1840-1847.
- 12) Y. Murata, M. Kamiya, T. Kunieda, A. M. Abdel-Daiem, T. Koyama, M. Morinaga and R. Hashizume : ISIJ international, Vol.45 (2005) No.1, 101-106.

### ■ 著者



美谷 章生



妙瀬田 真理