低 Cr 高 Al フェライト系耐熱鋼の開発

研究代表者 東北大学 金属材料研究所 附属研究施設大阪センター 助教 小林覚

1. 緒言

フェライト系ステンレス(耐熱)鋼は 11~25 wt.% の Cr を含み、耐熱性、耐食性が優れている。また、Ni 等の高価な元素を多量に含まないため、オーステナイト系ステンレス鋼に比べて安価なステンレス鋼として知られている。このため、化学プラントや原子力プラントをはじめ、自動車(特に排気系)、発電用タービン材、家庭電気製品、建築内装、厨房などの幅広い分野で使用されている。例えば、石油精製や石油化学工業では、高温における構造部材の耐食性及び強度が要求される水素化脱硫装置などの装置にフェライト系ステンレス鋼が適用されている。また、軽水炉プラントでは、高温における耐食性が求められる蒸気発生器などの部材にフェライト系ステンレス鋼が適用されている [1]。

しかし、フェライト系ステンレス鋼は、上述のような優れた特性をもち幅広い用途がある一方、 475° C 脆性をもつことが知られている。 475° C 脆性は、12%以上の Cr 含有鋼を $280 \sim 540^{\circ}$ C に長時間熱処理した場合に現れる脆化現象であり、上記温度領域内の温度で熱処理すると、常温での硬度、強度が上昇し、延性、靭性が低下する [1-4]。 475° C 脆性の発生メカニズムは、Fe-Cr2元系の 500° C 以下で生じるフェライト相の Fe リッチフェライト相と Cr リッチフェライト相への相分離に起因すると考えられている。

本研究では、475°C 脆性の原因となる Fe と Cr との相分離を低減する可能性のある元素としてフェライト系ステンレス鋼に多量に固溶する AI に着目し、475°C 脆性の組成依存性を実験的に調べた。フェライト系ステンレス鋼への AI の添加は一般的に耐酸化性を向上させる効果を有する一方で、材料を脆化させる効果も併せ持つことが知られている。そのため、フェライト系ステンレス鋼の延性を維持できる固溶 AI 量の限界値を知ることも本研究の目的とした。

2. 実験方法

2-1 バルクコンビナトリアル試料

475°C脆性のCrとAI濃度依存性を効率的に調べるため、バルク試料に連続的な組成傾斜を導入する手法(バルクコンビナトリアル法)を用いた [5-7]。Fig. 1にバルクコンビナトリアル法の原理と試料作製の概略を示す。本手法は、状態図において単相を示す組成範囲において2種類以上の溶質元素の連続的な濃度勾配をまず導入し(a)、その後低温側で熱処理することにより(b)、その組成範囲における時効現象をマッピングするものである。本研究では、フェライト相中にCrとAIの濃度勾配を導入するために、純Fe、Fe-30Cr2元合金及びFe-27AI2元合金をFig. 1(c)に示すような配置で拡散接合した。拡散接合する各試料はアーク溶解により溶製後、切断加工、機械研磨により作製した。接合熱処理条件は、真空雰囲気において1200°C、20hとした。その後、475°Cにおいて1000hの時効熱処理を大気中で行った。

時効熱処理前後の試料に対して組成分析を行い、バルクコンビナトリアル試料におけるCr及びAI 濃度の等高線マップを作製した。組成分析では、接合面に対して垂直に切断した断面を、エネルギー分散型X線分析装置(EDS)を用いて、接合の境界部分を含むようにして線分析を行った。各元素濃度の定量化においては、予め標準分析を行い、X線のカウント数と各元素の濃度を関係づける検量線を作成した。時効熱処理前後の試料において得られた等高線マップを参考にしてビッカース硬さ試験を行い、硬さ変化の値から各組成における475°C脆性の有無を判定した。ビッカース硬さ試験の条件は、荷重(試験力)50g(490mN)、保持時間は20sとした。

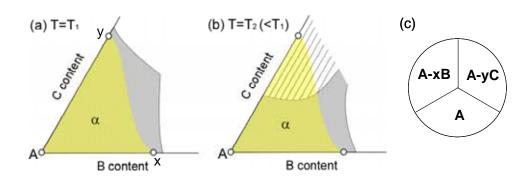


Fig. 1 バルクコンビナトリアル法と試料の概略図

2-2 バルク試料

475°C熱処理前後の試料のTEM観察及び引張試験を行うため、バルク試料を作製した。Table 1 にバルク試料の合金組成を示す。バルク試料はアーク溶解により溶製した。インゴットを温間加工により1mmの板材とした後に真空雰囲気において900°C、15minの熱処理を施した。その後、475°Cにおいて1000hの時効熱処理を大気中で行った。475°C /1000hの時効熱処理前後の試料において、TEM観察及び引張試験を行った。TEM観察用試料は熱処理材の表面因子(S=0)の場所から圧延面と平行に切り出し、機械研磨した後にツインジェット電解研磨法により作製した。電解研磨は、酢酸93%、過塩素酸7%の混合溶液を用いて、室温において電圧25Vの条件で行った。引張試験は圧延方向と平行方向に対して、室温、大気、初期歪み速度 1.7 x 10⁻⁴ s⁻¹ の条件で行った。各試料につき2回以上の試験を行った。

Table 1 本研究で作製したバルク試料の合金組成

Alloy designation	Alloy composition / at.%			
	Cr	Αl	Ti	Fe
Fe-17Cr	17	-	0.05	Bal.
Fe-17Cr-8Al	17	8	0.05	Bal.
Fe-17Cr-14Al	17	14	0.05	Bal.
Fe-17Cr-20Al	17	20	0.05	Bal.

3. 結果及び考察

3-1 バルクコンビナトリアル試料の組織と組成分布

Fig. 2に1200°C/20h熱処理後のバルクコンビナトリアル試料の断面を撮影した光学顕微鏡写真を示す。純鉄(図面下部)、Fe-27Al(左上部)及びFe-30Cr(右上部)の接合面(破線)を結晶粒が横切っていることから、熱処理により接合が成功していることが分る。また、矢印で示す場所に明瞭に認められる界面は、Fe-Cr-Al3元系状態図によると、熱処理温度において存在したフェライト(上部)/オーステナイト(下部)界面であると推察される。フェライト領域においては粒径が非常に大きく、析出物は認められない。

接合3重点付近の場所においてEDS線分析をFig. 2の水平方向に行い、得られた濃度プロファイルに基いて求めた拡散パスをFe-Cr-Al3元系の三角図表上に描いた(Fig. 3)。接合3重点から上部に十分離れた場所では、拡散パスは Z型の曲線を示し、フェライト中のAlの拡散がCrの拡散に比べて速いことを示唆している。一方、3重点近傍では、CrとAlが純鉄側に拡散した結果、拡散パスはC型の曲線を示す。このような拡散パスの表現により、接合3重点付近において、Fe-Cr2元系組成とFe-Al2元系組成の間を埋めるように、CrとAlの連続的な濃度勾配が形成されていることが理解できる。

得られた複数の濃度プロファイルに基づき、Cr濃度とAl濃度の等高線マップを試料断面写真上に描いてFig. 4に示す。接合されたFe-27Al合金から他の材料との接合の境界部分に向かって、Al濃度が連続的に変化していることがわかる。また、Fe-Cr合金についても同様にCr濃度が連続的に変化していることが理解できる。以上のような組成分析を 475°C/1000h 熱処理材においても行い、Fig. 4同様の濃度の等高線マップを作製した。

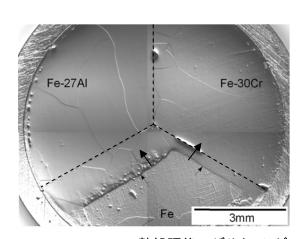


Fig. 2 1200°C/20h熱処理後のバルクコンビナトリアル試料断面の光学顕微鏡写真。破線は各材料の接合面の位置を示す。

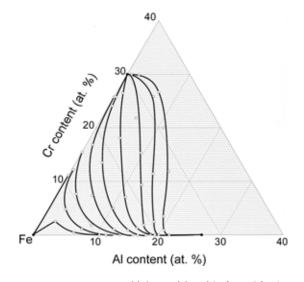


Fig. 3 1200°C/20h熱処理材の接合面付近の線分析によって得られた拡散パス 白丸は濃度プロファイル上で読み取った組成を示す。

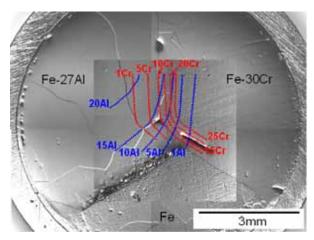


Fig. 4 1200°C/20h熱処理後のバルクコンビナトリアル試料断面の光学顕微鏡写真上に描いたCrとAl濃度の等高線マップ

3-2 475°C熱処理による硬さ変化

組成分析により作製した濃度の等高線マップを参照しながら、試料の複数個所においてビッカース硬さ試験を行った。 475° C/1000h熱処理前後におけるビッカース硬さの変動を解析することにより、 475° C/能性を評価した。 475° C/1000h熱処理前後の試料において得られた硬さの値をFe-Cr-Al三角図表上にプロットしてFig. 5に示す。 475° Cの上記熱処理により、ビッカース硬さが変動し 475° C能性を示す領域が多いことがわかる。一方、Crを比較的多く含有しているにもかかわらず、ビッカース硬さがほとんど変動せず 475° C能性を示さない領域が図の中央付近にあることもわかる。Fig. 6及びFig. 7にFig. 5の硬さ変化を解析した結果を示す。

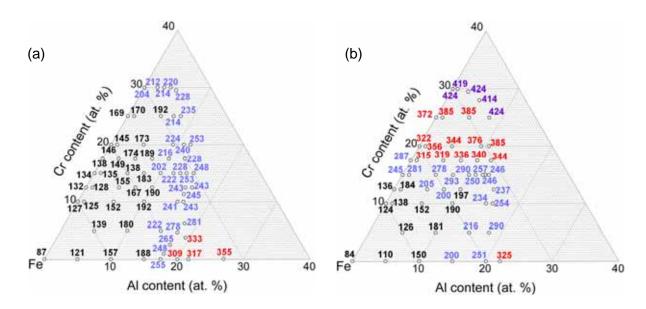
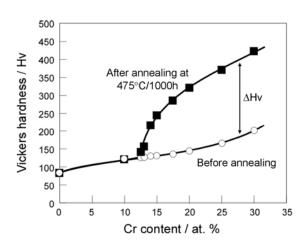


Fig. 5 Fe-Cr-AI三角図表にプロットした硬さ:(a) 475°C/1000h熱処理前、(b) 475°C/1000h熱処理後硬さの値によって色分けしている(黒<199、200<青<299、300<赤<399、400<紫)。

Fig. 7は上記熱処理によるビッカース硬さの増分 (ΔHv)に及ぼすAI濃度の効果を種々のCr濃度の合金において示したものである。いずれのCr濃度の場合においても少量のAIの固溶によりΔHvが増加する傾向が認められる。すなわち、少量のAIの固溶により475°C脆性が促進されることが分る。しかし、AIの固溶量の増加に伴いΔHvが減少する傾向が認められ、Cr濃度が12.5(15.0) at.%の場合には、AI濃度が10(11) at.%以上になるとほとんど硬さの変化が認められなくなることがわかる。つまり、AIの多量の固溶によりFe-Cr合金における475°C脆性が抑えられていることが理解できる。また、Cr濃度が17.5 at.%以上の場合には、AIを12 at.%まで固溶してもΔHvの急激な低下は認められず、475 脆性が抑えられていないことも理解できる。

250



Fe-25Cr

Fe-20Cr

Fe-17.5Cr

Fe-17.5Cr

Fe-15Cr

Fe-15Cr

Fe-17.5Cr

Fe-15Cr

Fig. 6 Fe-Cr2元合金における475°C/1000h熱 処理による硬さ変動に及ぼすCr濃度の効果 (ΔHv: 熱処理に伴う硬さの増分)

Fig. 7 Fe-Cr-Al3元合金の475°C/1000h熱処理による硬さ変動に及ぼすAl濃度の効果 (ΔHv: 熱処理に伴う硬さの増分)

3-3 475°C熱処理後の微細組織

Fig. 8(a)にAI無添加合金バルク試料の 475° C/1000h熱処理材のTEM像を示す。粒内全面において数nmオーダーの微細な縞状のコントラストが認められた。制限視野回折パターンは不規則bcc構造の斑点を示し、ストリークやスポットのずれは全〈観察されなかった。Feリッチフェライト(α)の格子定数 (0.28665 nm [8]) がCrリッチフェライト(α)の場合(0.2884 nm [8]) と非常に近いことを考慮すると、TEM像において認められた縞状のコントラストは、 α/α '相界面における整合歪みに起因するものと推測される。このような微細縞状組織は、低温で長時間熱処理したFe-21%Cフェライト系合金 [2] や17-4PH(析出硬化型)鋼[9] においても観察されている。この縞状コントラストは熱処理前には観

察されないため、この合金では475°C/1000h熱処理により $\alpha \rightarrow \alpha + \alpha$ 'への相分離が生じていると考えられる。

一方、14A1添加合金の475°C/1000h熱処理材では、A1無添加材のような明瞭なコントラストは認められなN(Fig.~8(b))。また、制限視野回折パターンも不規則bcc構造の斑点のみを示し、ストリークやスポットのずれは全く観察されなかった。従って、この合金においては $\alpha \rightarrow \alpha + \alpha'$ への相分離が生じていないと考えられる。

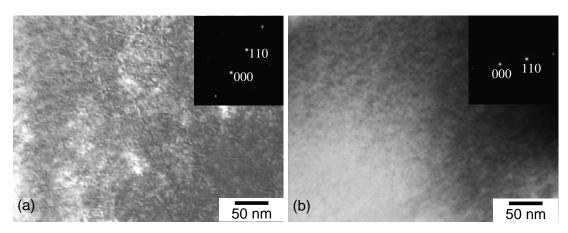


Fig. 8 475°C /1000h熱処理したバルク試料のTEM明視野像と制限視野回折パターン: (a) Fe-17Cr、(b) Fe-17Cr-14Al 逆格子ベクトルg=110の2beamの条件で撮影した。

3-4 475°C脆性に及ぼすAl添加の影響

Fig. 9は475°C/1000h熱処理に伴う硬さの変動値(Δ Hv)をFe-Cr-Al3元系の三角図表上に示したものである。また、硬さの変動値が50Hvとなる点を結んだ軌跡もあわせて示す。この軌跡は、TEM観察により示唆された $\alpha \rightarrow \alpha + \alpha$ 'への相分離の有無を考慮すると、 $\alpha + \alpha$ '2相領域と α 単相領域の相境界にほぼ相当すると考えられる。Capdevilaら[10、 11]は、酸化物分散強化型のFe-20Cr-6Al(wt.%)合金(PM2000)を475°Cにおいて3600h熱処理した際に得られた相分離組織をアトムプローブにより分析した結果、Feリッチフェライトの組成はFe-17.0Cr-12.3Al (at.%) となることを報告している。この組成(Fig. 9 黒丸)は硬さ変化から描いた軌跡上にほぼ乗るため、それを相境界とする仮定を裏付けている。以上より、Fe-Cr2元系へのAlの添加は $\alpha + \alpha$ '2相領域を縮小し、相分離傾向を低減する効果を持つと結論される。

少量のAIが固溶した場合に熱処理による硬さ変化が促進された結果について考察する。 Akuezueら[12]によると、Fe-Cr合金の相互拡散係数はAIの添加により増加することが報告されている。本研究においても、拡散パスの形状から同様のAIの効果が認められた。従って、少量のAlの固溶による 475° C脆性の促進は、AIの添加により拡散速度が増加し、 α '相の形態が変化したことに起因すると予想される。

3-5 脆性を生じないフェライト系ステンレス鋼の組成範囲

以上より、Fe-Cr2元系へのAlの多量添加により、 $\alpha \rightarrow \alpha + \alpha$ への相分離傾向が抑えられ475°C脆性が低減することが分った。しかし、多量のAlの添加は材料を脆化させる危険性も有する。そこで、

フェライト系ステンレス鋼の延性を維持できる固溶AI量の限界値を調べた。**Fig. 10**にFe-17Cr-xAI3元合金における室温大気中の引張特性に及ぼす固溶AI濃度の効果を示す。AI濃度が $0 \sim 14\%$ までの範囲では475°C/1000hの熱処理前において、耐力と引張伸びは単調に増加するが、伸びの低下は顕著ではない。Fe-17Cr-14AI3元合金では、475°C/1000hの熱処理前後共に30%程度の高い伸びを示しており、Fe-17Cr合金の熱処理後の伸び(22%)よりも明らかに高い値を示す。一方、AIを20%添加した合金では、弾性域で破断した。以上の結果より、475°C脆性を示さず、かつ、延性を有するフェライト系ステンレス鋼は、Fig. 9で示された曲線より高AI側でAI濃度が20%以下の組成領域に存在することが明らかになった。

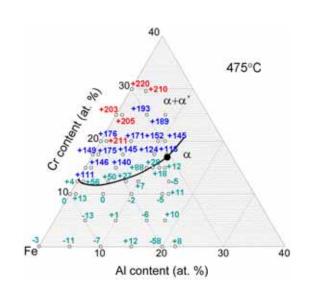


Fig. 9 475°C/1000h熱処理に伴う硬さの変動値 (ΔHv)と硬さの変動値が50Hvとなる点を結んだ 軌跡

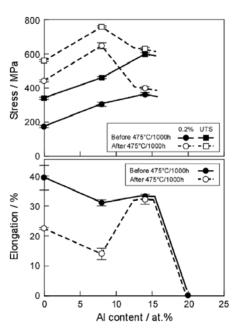


Fig. 10 Fe-17Cr-xAl合金の室温大気中における引張強度、耐力および塑性伸びに及ぼす固溶Al量の効果

4.まとめ

本研究では、フェライト系ステンレス鋼の475°C脆性に及ぼすAI濃度依存性を実験的に調べた。その結果、以下の結論を得た。

- (1) Fe-Cr2元合金における475°C脆性は、Alを少量添加すると促進されるが、多量に添加すると抑制される。
- (2) Alの多量添加による475°C脆性の抑制は、フェライト相のFeリッチフェライトとCrリッチフェライトへの相分離の抑制に起因する。
- (3) 475°C脆性を示さず、かつ、Alの添加による脆性も生じない組成範囲がFe-Cr-Al3元系において存在する。

謝辞

本研究は、(財)JFE21世紀財団2007年度技術研究助成の支援のもとで行った。ここに感謝の意を表する。

参考文献

- [1] ステンレス協会編:ステンレス鋼便覧第3版、日刊工業新聞社
- [2] Blackburn MJ, Nutting J. J Iron Steel Inst 1964;202:610.
- [3] Grobner PJ. Met Trans 1973;4:251.
- [4] Sahu JK, Krupp U, Ghosh RN, Christ H-J. Mat Sci Eng 2009;A508:1.
- [5] Kobayashi S, Zaefferer S. J Alloy Comp 452;2008:67.
- [6] Kobayashi S, Zaefferer S. J Phase Equi Diff 2008;29:231.
- [7] Kobayashi S, Tsukamoto Y, Takasugi T, Chinen H, Omori T, Ishida K, Zaefferer S. Intermetallics 2009;17:1085.
- [8] Petzow G, Effenberg G, editors. Ternary alloys, vol. 8. Germany: VCH Verlagsgesellschaft; 1993 p. 324.
- [9] Wang J, Zou H, Li C, Qiu S, Shen B. Mat Characterization 2008;59:587.
- [10] Capdevila C, Miller MK, Russel KF, Chao J, González-Carrasco JL. Mat Sci Eng 2008;A490:277.
- [11] Capdevila C, Miller MK, Russel KF. J Mater Sci 2008;43:3889.
- [12] Akuezue HC, Stringer J. Met Trans 1989;20A:2767.