## 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 ~ 540°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-Cr 2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 Al 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 Al 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 Al 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Al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Alの濃度勾 配を導入するために、純Fe、Fe-30Cr2元合金及びFe-27Al2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<sup>-4</sup> s<sup>-1</sup>の条件で行った。各試料 につき2回以上の試験を行った。

Alloy designation	Alloy composition / at %			
	Cr	Al	Ti	Fe
Fe-17Cr	17	-	0.05	Bal,
Fe-17Cr-8Al	17	8	0.05	Bal,
Fe-17Cr-14Al	17	1 <b>4</b>	0.05	Bal,
Fe-17Cr-20Al	17	20	0.05	Bal.

Table 1 本研究で作製したバルク試料の合金組成

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-27A1(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-A13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-AI3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AI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AI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-AI2元系組成の間を埋めるように、CrとAI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AI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-27AI合金から他の材料との接合の境界部分に向かって、AI 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脆性を評価した。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-A1三角 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脆性 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脆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-Al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. 6は475°C/1000h熱処理による硬さ変動に及ぼすCr濃度の効果をAIを含有しない組成にお いて示したものである。Cr含有量が12.0 at.%より少ない場合、475°Cの上記熱処理によってビッカー ス硬さがほとんど変動しないことがわかる。つまり、この場合におけるFe-Cr合金は475°C脆性を示さ ないことがわかる。一方、Cr含有量が12.0 at.%より多くなると、ビッカース硬さが変動し、この場合の Fe-Cr合金は475°C脆性を示すことがわかる。475°C脆性はFe濃度が高いフェライト相(α相)とCr濃 度が高いフェライト相(α'相)に2相分離することに起因すると従来考えられているため、この結果はこ の考えと一致する。

**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。



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く観察されなかった。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、14AI添加合金の475°C/1000h熱処理材では、AI無添加材のような明瞭なコントラストは認められない(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( $\Delta$ Hv)をFe-Cr-A13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  $\alpha$ 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Al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Al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Al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、Al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Al量の限界値を調べた。Fig. 10にFe-17Cr-xAl3 元合金における室温大気中の引張特性に及ぼす固溶Al濃度の効果を示す。Al濃度が0~14%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-14Al3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、Al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Al側でAl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。



800 600 Stress / MPa 40 200 UTS Before 475°C/1000h -6-After 475°C/1000h 0 Before 475°C/1000h After 475°C/1000h 40 Elongation / % 30 20 10 0 0 10 25 5 15 20 Al content / at.%

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Al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) A1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.