



近未来の 鉄鋼材料を知る

高温・高圧用耐熱鋼 耐海水性耐食鋼



Presented By
独立行政法人 物質・材料研究機構

この小冊子編集の狙い

最新成果を迅速に伝えたい!

平成13年(2001年)に発足した独立行政法人の物質・材料研究機構は、我が国の材料研究開発の拠点の一つです。大規模な研究開発プロジェクトの一つとして、「超鉄鋼材料」研究開発プロジェクトに取り組んでいます。鉄鋼材料を根底から解明し直す戦略的なプロジェクトです。平成9年(1997年)から始めた同プロジェクトは、既にいろいろな研究成果を生み出しています。従来の鉄鋼材料の教科書を書き直す契機となる研究成果も含まれています。

本小冊子は、大学・大学院などで材料を学んでいる学生の方々に、最新成果をいち早くお届けする狙いで編集しました。現在の文明を支える鉄鋼材料の根幹のメカニズムを、未来の研究者・技術者と一緒に考え、解き明かしていきたいと願っているからです。

21世紀のニーズにこたえる超鉄鋼材料プロジェクト

独立行政法人の物質・材料研究機構は、「新世紀構造材料」の基盤開発を目指し、「超鉄鋼材料」の研究開発を進めてきました。現時点で鉄鋼材料は構造材料の主役です。21世紀でも引き続き、構造材料の主役の座を保つとの見解のもとに、「超鉄鋼材料」プロジェクトの研究開発指針が立てられ、21世紀のニーズにこたえる鉄鋼材料をつくり出すとの姿勢で推進しています。

平成9年から始まった超鉄鋼材料の第1期研究開発プロジェクトは、材料研究所に設けられた構造材料研究センターが推進しました(平成14年度(2002年度)から超鉄鋼研究センターに組織が変わりました)。研究開発課題は大別すると、「高強度化」と「長寿命化」の二つです。本小冊子で解説する長寿命化の開発テーマは、現在使われている耐熱鋼と耐食鋼の実用寿命を2倍に延ばすといふかなり挑戦的な内容です。

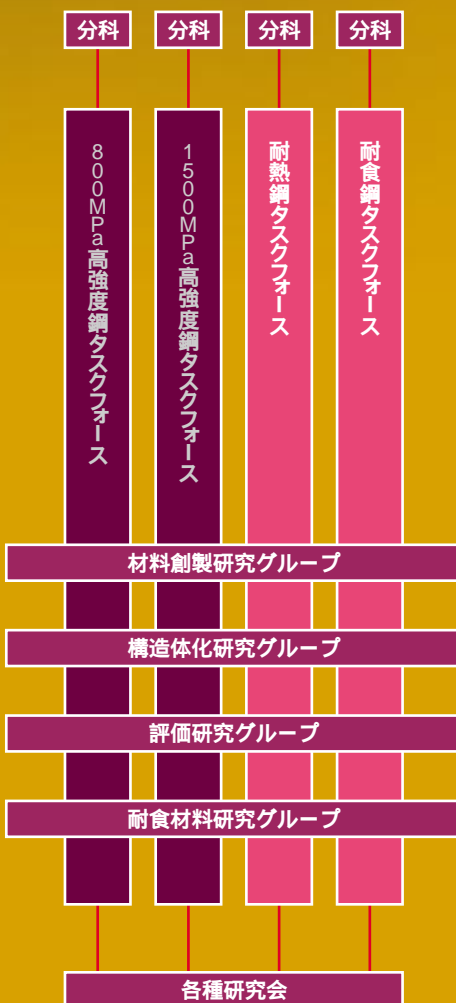
第一のテーマは耐熱鋼です。火力発電所の高温・高圧環境で使う耐熱鋼を、現在の高温・高圧より一層厳しい高温・高圧650・31MPaで使えるフェライト相系耐熱鋼を開発し、火力発電所の高効率化を図り、CO₂(二酸化炭素)排出量を大幅に削減するのが狙いです。高温・高圧に耐える長寿命化が開発のカギになっています。

第二のテーマは耐食鋼です。耐海水性に優れたオーステナイト相系ステンレス鋼の実用化を目指しました。耐食性向上に効果のあるN(窒素)を大量添加する技術を開発、高強度・高延性の新型ステンレス鋼の開発に力をつけました。現行鋼に比べて、耐食性を高め寿命2倍を狙っています。

長寿命化の第一テーマの耐熱鋼も第二テーマの耐食鋼も基盤研究の段階で、コストや生産性などの検討は今後の課題になっています。元々、目標設定をかなり高く置き、革新的な研究成果を求めたからです。このため、精力的な研究開発から、新しい知見が次々と発見されています。

「超鉄鋼材料」プロジェクトは、平成9年から10年程度の開発目的達成型の基礎研究として企画されました。社会基盤や地球環境を十分考慮し、強度2倍・寿命2倍を目標に、5年間の第1期の研究開発を進めてきました。平成14年度から実用化を目指した第2期に入りました。

(注)「超鉄鋼材料」プロジェクトという名称は、正式には「新世紀構造材料」プロジェクト(略称は「STX-21」と呼ばれています)。



高温・高圧で使えるフェライト相耐熱鋼 高効率発電プラント用に開発

物質・材料研究機構の材料研究所は「超鉄鋼材料」の研究開発プロジェクトを平成9年度から13年度（1997年度～2001年度）の5年間にわたって推進してきた。本解説は、「長寿命化」研究課題の一つである「650℃用フェライト相系耐熱鋼」テーマの研究開発過程で見いだされた新しい知見を分かりやすく紹介する目的で書かれたもの。フェライト相系耐熱鋼を高温・高圧で長時間使えるようにするために、クリープ強さに優れたフェライト相鋼の開発を目指した。フェライト相鋼にB（ホウ素あるいはボロン）を添加すると、結晶粒内と同程度まで結晶粒界を安定させることを発見し、フェライト相鋼を高温の650℃で長時間使えるようにできる指針を見いだした。さらに、700℃以上と一段と高い高温域でも使える鋼をつくる強化相として、高温で不安定になりやすい炭化物の代わりに微細な金属間化合物を析出・分散させる指針を見いだした。長時間にわたるクリープ強さを持つ画期的な耐熱鋼を開発する可能性が高まっている。

地球温暖化を防ぐため、CO₂（二酸化炭素）排出量を減らす対策がいろいろ提案されている。その主な対策の一つが火力発電所の発電プラントを高効率化し、CO₂排出量を減らすことだ。資源エネルギー庁総合資源エネルギー調査会の総合部会は、1999年度の部門別CO₂排出量の調査結果から、「試算CO₂排出量の大きい火力発電の発電効率を5%向上させると、日本のCO₂の排出量を3%削減できる」と分析する。

火力発電の発電効率は、発電用の蒸気タービンを回す蒸気の温度と圧力が高いほど高い。現在、効率が最も高い

大型火力発電プラントは、蒸気のタービン入り口温度が600℃で圧力が31MPa（315気圧）である。既に蒸気の臨界条件*をはるかに超えているので、「超超臨界圧プラント」と呼ばれている。

650℃の高温への挑戦

発電プラントの発電効率を高めるには、蒸気の温度・圧力を一層高める必要がある。ところが、この過酷な条件に対応できる鋼が実質的にはこれまで無かった。このため、高温・高圧環境で長時間使える高温向けの耐熱鋼が必要となった。高温・高圧の目標値を、

温度650℃、圧力34.3MPa（350気圧）とし、この環境で長時間使える耐熱鋼の開発に着手した。

大型火力発電所のボイラーなどの高温で使われる耐熱鋼は空気中で高温にさらされると、鉄原子が酸素原子と結びつき、鉄酸化物となる。この鉄酸化物は強さや靱性（じんせい）が低いいため、鋼の強さは表面にできた酸化物層の分だけ、鋼が薄くなったことになる。鋼にかかる外力は変わらないので単位肉厚当たりの応力が増え、部材が変形しやすくなってしまふ。見かけは同じでも、鋼製の部材は弱くなっている。

発電プラントのような高温・高圧の水蒸気にさらされる構造物向けでは、耐酸化性が重要な課題になる。火力発電用のボイラーチューブは外面を火に、内面を高温の水蒸気に直接さらされるという使用条件で用いられる。

現在、薄肉のボイラーチューブは、通常オーステナイト相系*のステンレス耐熱鋼のSUS316などが使用されている。オーステナイト相系のステンレス耐熱鋼は、コスト面では高価ではあるが普通の構造用炭素鋼と違って、結晶構造が高温で変形しにくいFCC（面心立方晶）であり、かつクロムを多く含んでいて鋼表面に緻密な酸化層皮膜をつくり、鋼の酸化を防ぐ性質を持っているためである。

一方、主蒸気管や管寄せなどの厚肉で直径が大きい大型部材（図1）は、フェライト相系*耐熱鋼（例えばFe-9Cr系）が用いられている。その理由は、フェライト相系耐熱鋼が安いという経済的な利点と同時に、フェライト相系耐熱鋼はオーステナイト相系耐熱鋼に



主蒸気管



管寄せ

図1 厚肉で直径が大きい大型部材の主蒸気管や管寄せなど。発電プラントの主要な構造物（写真：三菱重工業）

* オーステナイト相：鉄は910 から1400 までの温度範囲では、結晶構造が面心立方格子 (FCC) となっており、「鉄」と呼んでいる。

この鉄にC(炭素)などの元素が固溶した鋼を「オーステナイト相」と呼ぶ。オーステナイト相は、Cを最大2質量%程度まで固溶する。

* フェライト相：鉄は低温から910 までの温度範囲では、結晶構造が体心立方格子 (BCC) となっており、「鉄」と呼んでいる。この鉄にC(炭素)などの元素が固溶した鋼を「フェライト相」と呼ぶ。

おり、「鉄」と呼んでいる。この鉄にC(炭素)などの元素が固溶した鋼を「フェライト相」と呼ぶ。

寿命2倍を狙う長寿命化

比べて熱伝導度が約1.3倍高く、かつ熱膨張率が約30%小さいという熱的性質を重視した判断である。大型火力発電は昼間運転・夜間停止の運転モードを毎日繰り返すため、室温と650の間で繰り返し加熱・冷却される。この温度差によって厚肉部材は熱応力を受ける。フェライト相系耐熱鋼は熱伝導率が高く、熱膨張係数が小さいことから、オーステナイト相系ステンレス鋼に比べて熱応力が低く、熱疲労に有利になる。

熱伝導率が高いフェライト相系耐熱鋼は、650以上の高温向けの耐熱鋼としてはそれほど利用されていない。その理由は、フェライト相系耐熱鋼がオーステナイト相系鋼に比べて合金元素の添加量が少なく、結晶構造がBCC(体心立方晶)であるためである。結晶構造がFCCのオーステナイト相系よりも、BCCでは鉄やクロムなどの構成原子の自己拡散係数が大きく、結晶格子間の原子の移動が容易なため、高温では鋼の組織が変化しやすいからである。

この結果、フェライト相系耐熱鋼を650というかなりの高温で使うには、

高温で長時間、十分な強さなどの機械的性質を維持するためのさまざまな工夫が求められる。これまでのフェライト相系耐熱鋼は、耐酸化性の点からクロムを添加し、高温強さの点からモリブデン(Mo)を添加したクロム・モリブデン鋼(CrMo鋼)が使用されてきた。

クリープ強さが評価尺度

650で使えるフェライト相系耐熱鋼を開発するための主な課題は、クリープ現象*である。鋼の場合、クリープ現象は450以上になるとみられる現象で、耐力(降伏強さ)よりもはるかに小さい応力(荷重)であっても、長い時間にわたって荷重をかけ続けると、ゆっくりと塑性変形し始め、ついには破断してしまう。高温の環境で長い年月稼働する発電プラントで使用される耐熱鋼は、クリープ強さが高温での強さの評価尺度となる。クリープ強さは、クリープ試験の破断強さである。

実際には、使用温度における10万時間(11年強に相当)のクリープ強さに基づいて、チューブの厚さなどの設計

の許容応力を決めている。鋼のクリープ強さは温度が高くなるほど低くなり、また、水蒸気中での酸化されやすさも温度の上昇とともに激しくなる(図2)。特に、温度が600を超えると、酸化されやすさが一段と激しくなる。従来のフェライト相系耐熱鋼は、実質的な使用温度は620~630が上限であると考えられていた。

現在使われているフェライト相系耐熱鋼の中で、高温強さが最も高い鋼である改良Fe-9Cr-1Mo-V-Nb鋼(T91鋼)についてみると、温度が高くなり経過時間が増すほど、クリープ強さは一貫してゆるやかに低下する。温度が600、時間が1万時間を超えると、それより低温・短時間側のデータから予測されるクリープ強さよりも実際には強さの低下が大きい(図3の□部分)。この強さの低下は、温度範囲600~650で最も顕著に起こる。また時間が経つほど激しくなる。鋼は、まるで加速されているように急激に軟化してしまう。

この加速的な強さ低下は、高強度鋼ほど著しいことも明らかになった。こ

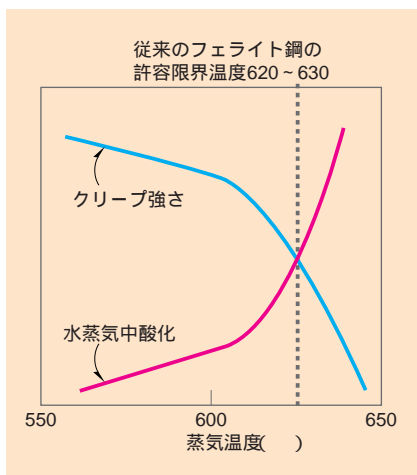


図2 フェライト相系耐熱鋼の温度上昇によるクリープ強さと鋼表面の酸化量の変化

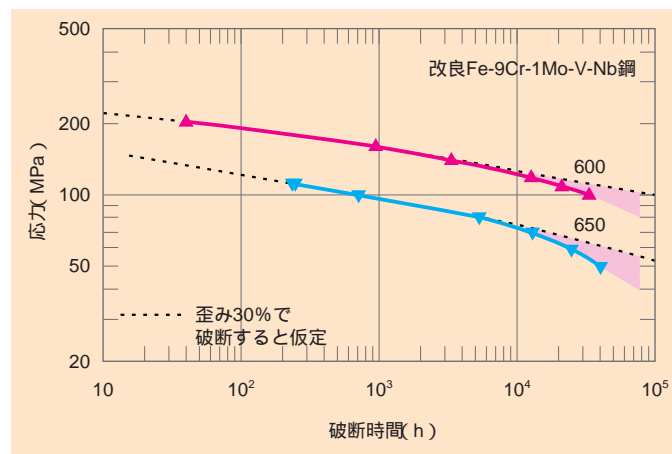


図3 改良Fe-9Cr-1Mo-V-Nb鋼のクリープ破断強さ・時間曲線

このことは、鋼の合金元素の添加量を増やすなどの一般的な強化方法によって、低温・短時間領域でのクリープ強さをいくら上昇させても、高温・長時間領域では、その分だけクリープ強さが低下する幅が大きくな

*クリープ：材料に加えられた応力（あるいは荷重）が小さくても、その材料が高温に置かれると、時間が経つに従ってゆっくりと変形する現象。材

料のクリープ特性を測るには、内部を一定温度に保った電気炉内に材料を置き、この材料に小さな一定荷重をかけながら長時間保持し、一定時間ご

との歪み（伸び）を測定する。材料がクリープ現象で破断するまでの時間をクリープの「破断時間」という。

ってしまうことを意味する。この加速的な強さ低下を克服することができなければ、650 で10万時間を超える高温・長時間領域で十分なクリープ強さを持つフェライト相系耐熱鋼は開発できないことが明らかになった。

高温・長時間での組織変化

高温・長時間領域で、クリープ強さが急激に低下する原因をはっきりさせることが必要になった。鋼の組織を電子顕微鏡で調べてみると、600 以上、1万時間以上の試験領域では、結晶粒の粒界* 付近の微細組織が粒内の微細組織と明らかに違ってきていることが判明した。一例として、蒸気温度が600 程度の発電プラントに用いられている改良Fe-9Cr-1Mo-V-Nb 鋼（T91 鋼）について調べてみた。この鋼は、焼きならし・焼き戻し熱処理によって焼き戻しマルテンサイト組織の状態に調整されて使用される。温度と応力が600 ・100 MPa でクリープ試験を行い、3万4141時間で破断した組織を図4に示す。

この電子顕微鏡写真から分かるように、粒内の微細組織はマルテンサイト

組織* のラスが緩やかに回復した状態にあるが、旧オーステナイト相の粒界付近（白い帯状の部分）は粒内の部分とまったく様相が異なり、微細析出物や転位が非常に少ない、回復が極端に進んだ組織となっている。

クリープ試験での組織の変化を、応力・破断時間の関係に対応させて模式的に示すと図5のようになる。この粒界近傍が優先的に回復した不均質組織が応力を受けると、粒内のラス組織は変形しないような低い応力でも、旧オーステナイト相の粒界付近では非常に軟らかくなっているため、この軟化した部分で局部的に塑性変形を起こし、伸びて引きちぎられるように破断してしまう。予想よりも低い応力で破断するのである。

高温・長時間域で、クリープ強さが加速的に低下する理由は、粒界近傍で優先的な組織回復による局所的な軟化が生じ、この部分だけが集中的に塑性変形してしまうことが主な原因であると解釈している。この粒界付近の優先的な組織回復を防ぐことができれば、高温・長時間域でのクリープ強さの加速

的な低下を避けることが可能になる。これが実現できれば、625 の壁を破って650 でのクリープ強さを実現できると考えられた。

粒界付近組織の長時間安定化

粒界付近の優先的な組織回復はなぜ起こるのであろうか。一般に粒界付近は結晶構造が乱れており、このため結晶中の原子の移動が粒内に比べて、格段に容易になっている。このことは、合金元素の鋼中の拡散係数が粒界では

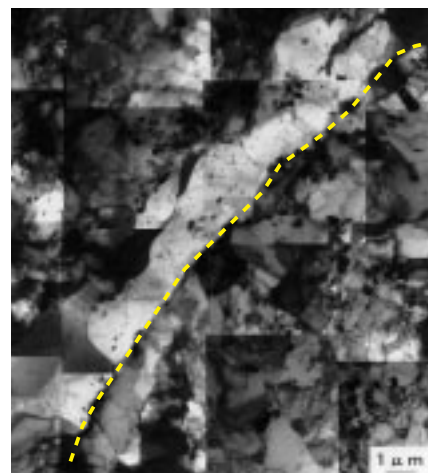


図4 改良Fe-9Cr-1Mo-V-Nb 鋼がクリープ破断した時の組織。600 、100MPaのクリープ試験で、3万4141時間で破断。黄色い破線は旧オーステナイト相の粒界

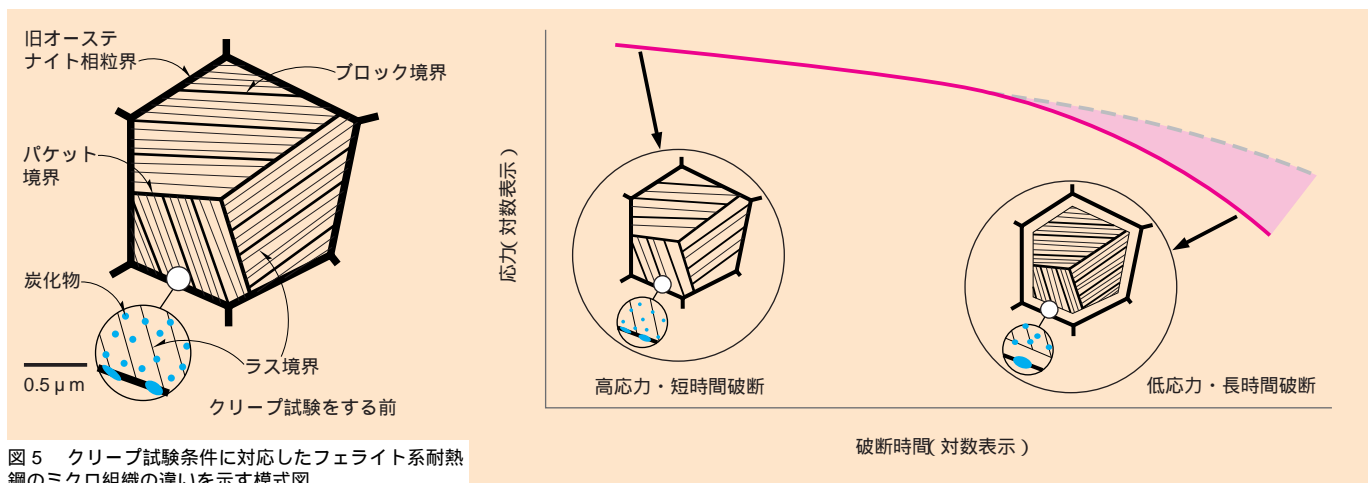


図5 クリープ試験条件に対応したフェライト系耐熱鋼のミクロ組織の違いを示す模式図

* マルテンサイト相：炭素を含む炭素鋼は、高温相のオーステナイト相から水焼き入れなどの急冷処理を受けると、炭素を過飽和に固溶したままの

状態で体心立方格子（BCC）あるいは体心正方格子（BCT）に一瞬に相変態する。この相変態は原子の拡散を伴わない。この相変態を「マルテンサ

イト相変態」、できた相を「マルテンサイト相」と呼ぶ。マルテンサイト相は内部に転位や双晶などの構造欠陥を多く含んでいる。

寿命2倍を狙う長寿命化

粒内より極めて大きい事実からも分かる。粒界付近でのこの活発な原子の拡散によって、改良Fe-9Cr-1Mo-V-Nb鋼では長時間経過後に粒界近傍に「Z相」と呼ばれるCr-Nb-V複合窒化物が析出する。この析出の際に、周囲に析出している微細MX相（M = V、Nbなどの金属元素、X = 炭素あるいは窒素）を消滅させながら急速に成長する。MXの構成元素を奪いながら複合窒化物ができていくのである。実は、微細MX相析出物はクリープ強さを高めるクリープ強化相になっている。粒界付近でクリープ強化相である微細な複合窒化物の析出物が消失すると、転位が動きやすくなり、解消しやすくなる。この結果、転位密度も大幅に少なくなり、回復が十分に進んだ軟らかい組織となると考えられている。

このような粒界付近特有の組織の不安定さを改善する手段としては、鋼の粒界に偏析しやすいBに着目した。Bが粒界に偏析する効果によって粒界付近

の組織を安定にすることができるのではないかと考えた。

B添加の効果を確認する試験として、Fe-9Cr-3W-3Co-V-Nb系を基本鋼とし、これにBを0.0139%添加した開発鋼を作製した。従来、Bは鋼の焼き入れ性を向上させる目的で、微量添加されることが多かった。一方、Bを多量に添加すると、鋼の熱間加工性は著しく損なわれる。このため、Bの添加量は50ppmが上限になっている。

650℃で長時間使えるフェライト相系耐熱鋼を目指すには、高温・長時間にわたって粒界組織を安定化させるために、B添加量を多くすることでブレークスルーを狙うことにした。熱間加工性が悪くなる原因は、結晶粒界にBの窒化物であるBNが析出するため、粒界にBNが析出しなければ熱間加工性に差し障りが無いと予測した。N量を0.002質量%まで低下させることで、従来の添加量に比べて3倍程度多いB添加を試みた試作鋼は、熱間加工性に問題

はなく、普通に圧延できた。

画期的なBの粒界安定効果

Bを多量添加した試作鋼と、実用フェライト相系耐熱鋼でクリープ強さが最も高い9Cr系の「T91」「P92」の2鋼種を650℃でクリープ試験し、比較した（図6）。既存の2鋼種は650℃では数1000時間の領域で早くもクリープ強さの加速的低下が始まる。これに対して、B添加鋼は1万時間を超えても加速的なクリープ強さの低下が見られなかった。この結果をクリープ速度の面で分析してみると、B添加鋼はB無添加鋼に比べて、遷移クリープ域（初期にクリープ速度が一貫して低下して行く領域）が長時間まで持続し、加速クリープ域（クリープ速度が時間の経過とともに急激に増加する後半の領域）への移行が遅れる。この結果、最小クリープ速度が、B無添加鋼に比べて1桁程度（応力110MPaの場合）小さくなり、破断寿命は飛躍的に長くなる（図7）。

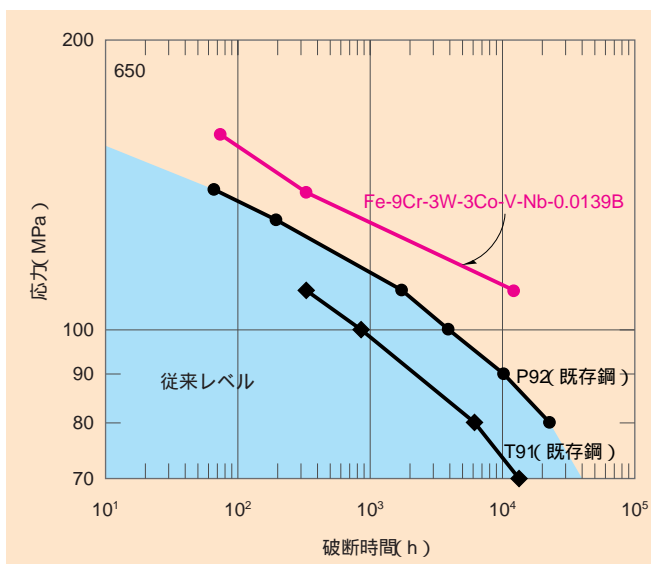


図6 B添加鋼（Fe-9Cr-3W-3Co-V-Nb-0.0139B）と従来鋼（T91、P92）のクリープ破断強さの比較（650℃で）

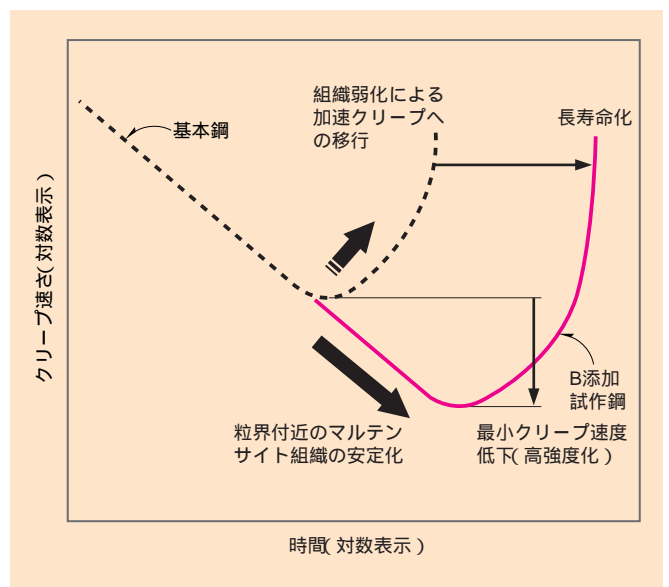


図7 B添加によるクリープ強化機構の模式図

* 結晶粒界 (grain boundary) : 金属は多数の結晶粒が集まってできている。結晶粒は原子配列がほぼ規則正しく並んだ単結晶となっている。各結

晶粒の向きはあまりそろっていないため、結晶粒同士の境では向きの異なる結晶粒同士が向かい合うことになる。この結晶粒同士が向かい合う境を

結晶粒界と呼ぶ。結晶粒界は、隣り合う結晶粒同士の結晶の向きが異なる面状格子欠陥である。転位や双晶などの構造欠陥を多く含んでいる。

試作鋼のクリープ強さが優れている理由が、粒界近傍組織の長時間域での安定化によるものかどうかを確認するため、650 ・ 1万300時間経過後の微細組織を電子顕微鏡で観察した。クリープ中に新しい種類の相が析出するわけではないのに、粒界付近での析出物の粗大化やラス組織が優先的に回復する現象が見当たらず、粒界付近の組織は粒内組織と見分けのつかないほど安定していることが分かった (図8)。

B添加によってなぜ粒界近傍組織が長時間にわたって安定するのか、そのメカニズムの本格的説明は今後の課題である。しかし、現在分かっていることは、粒界近傍に析出している $M_{23}C_6$ 炭化物中のBの濃度が粒界に近いほど上昇している事実である (図9)。このことから、Bによって粒界近傍組織が安定するのは、粒界近傍の $M_{23}C_6$ 炭化物の中にBが濃縮することで、 $M_{23}C_6$ 炭化物自体が安定化し、その急激な成長が抑制される結果と考えている。この結果、拡散が激しく起こる粒界近傍で

も、粒内と同程度の微細組織が維持されるためではないかと考察している。

B添加による強化機構は、これ以外にもいろいろ提案されているが、いずれも現段階では推測の域を出ない。今後ナノオーダーレベルでの組織解析を強力に推進し、メカニズムを明らかにする必要がある。この試作鋼については、引き続き10万時間に向けてクリープ試験が続けられている。

これまでに得られたデータから、650 ・ 10万時間のクリープ破断強度は90MPa程度と推定している。既に開発されたフェライト相系耐熱鋼の中で強度が最も高いFe-9Cr-0.5Mo-1.8W-V-Nb鋼 (P92鋼) と比べても、650 ・ 10万時間のクリープ破断強さで1.5倍程度、クリープ寿命は10倍程度の値が得られることになる。当初は不可能とも思えたこのプロジェクトの目標達成が現実のものとなってきた。

700 以上の耐熱鋼も目標に

650 の高温で応力が長時間かかる場

合の課題だった粒界組織の不安定化を克服する手段が見出された。このことから一歩先の高温目標として700 が浮上してきた。工夫をさらに凝らせば、低温・短時間領域で有効であったさまざまな粒内組織の強化法が、700 の高温でも有効に働く可能性を検討した。

この考えに基づいて探索した結果、いくつかの試作鋼で予想をはるかに上回る成果が得られた。その一例は、常温での超高張力鋼として開発されたマルエージ鋼の強化メカニズムに着目したものである。マルエージ鋼は極低炭素のマルテンサイト中に析出する微細な金属間化合物*の析出強化を利用して高い強さを実現する。今回の検討に用いたのはFe-12Ni-9Co-5Mo-TiAl系の成分にBを添加した鋼である。700 においてもオーステナイト相系耐熱鋼のSUS316H鋼をはるかにしのぐ優れたクリープ強さを示すことが見出された (図10)。この鋼はマルエージ鋼タイプであるため、オーステナイト相温度域で溶体化処理した後、冷却中にマルテ

ンサイト相変態させ、時効・析出処理をしないままにクリープ試験に供された。クリープ強さの向上に有効な Fe_2Mo (ラーベス相) や μ 相などの金属間化合物の微細析出物は、クリープ試験中に析出してくる。図11の微細組織が示すように粒界・

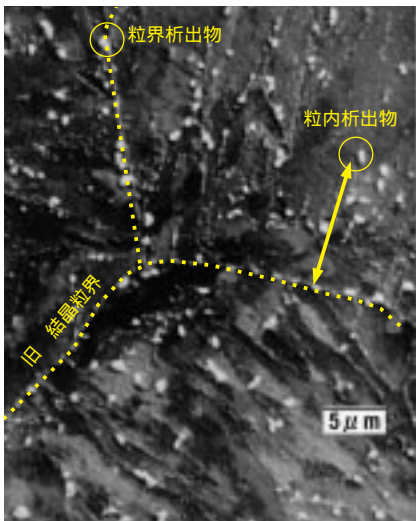


図8 B添加鋼 (Fe-9Cr-3W-3Co-V-Nb-0.0139B) の電子顕微鏡組織

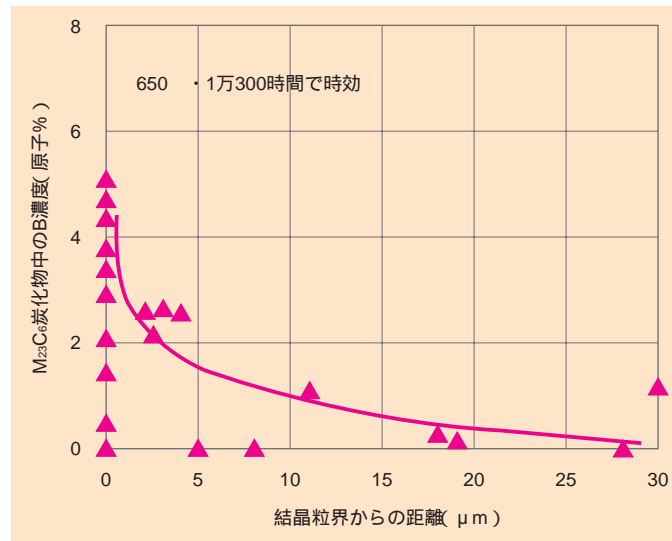


図9 結晶粒界近傍の $M_{23}C_6$ 炭化物中のB濃度 (オージェ分析による)

* 金属間化合物：金属を合金にすると、固溶体以外の「金属間化合物」と呼ばれる中間相ができる場合がある。この金属間化合物は、一般に元素の組成比が比較的簡単

な整数比のものが多いが、結晶構造が複雑なものも多く、融点も高いものが多い。単相になるものもあるが、多くは固溶体の中に析出物として存在する。

寿命2倍を狙う長寿命化

粒内で区別なく、微細な析出物が均一に分散している。

この試作鋼の粒界近傍組織が安定である理由は、B添加の効果のほかに、この鋼の組成が低炭素・低窒素であり、高温で不安定になって粗大化しやすい炭化物や窒化物をほとんど含まないためと考えている。この試作鋼は、700・数1000時間経っても、粒界付近の組織が不安定になるような兆しはみられなかった。試作鋼は、長時間のクリープ試験を続行中であり、1万時間以上でどの程度のクリープ強さが得られるかに関心が高まっている。この粒界の安定した状況が持続するとすれば、フェライト系耐熱鋼の使用温度範囲を画期的に拡大することができるかもしれない。

実用化への道のり

耐熱鋼のもう一つの重要な性質である高温耐酸化性は、表面に形成される薄いCr主体の酸化物膜 (Cr_2O_3) が高温水蒸気中の酸化に対して有効な保護被膜となることが知られている。今回開発中のフェライト系耐熱鋼は、ベースとなるCrレベルがオーステナイト相系の約半分程度に過ぎない。このため、Crが酸化層中に十分蓄積されず、 Cr_2O_3 被膜が形成されないまま酸化が進行し、結果としてマグネタイト (Fe_3O_4) とスピネル (FeCr_2O_4) からなる分厚い表面酸化層が形成する (図12)。

この問題についても、ブレークスルーにつながる手がかりが得られている。例えば鋼の表面へCr原子を移動しやすくしてやればよいとの考えから、表面

加工によってサブグレイン境界などのCr原子拡散が容易なパス(通路)を表面近傍に多数導入することや、 Cr_2O_3 酸化膜が形成しやすい高温酸化雰囲気中で、 Cr_2O_3 膜を予め形成させれば耐酸化性の向上に有効であると考えた。

実際、この考えに基づいて耐熱鋼表面に薄い Cr_2O_3 膜をつくるためにはPdを添加して表面加工を加えたり、少量の O_2 を含むArガス中で熱処理したりすることが効果を示すことが分かってきた。

このほか、実用するには溶接継ぎ手部のクリープ特性、熱疲労性能などが650 での長期間の使用に耐えるものであることなども確認しておく必要があり、並行して検討が進められている。9%Cr系の焼き戻しマルテンサイト組織の鋼に関しては、性能向上のための指導原理が明らかになりつつある。また、このプロジェクトで有望視されているFe-9Cr-3W-3Co-V-Nb-B鋼のような

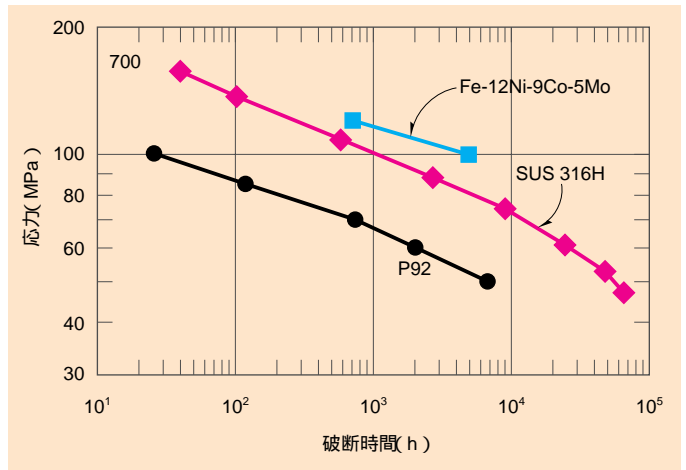


図10 金属間化合物強化型 Fe-12Ni-9Co-5Mo-TiAl-B 鋼 (マルエージ鋼) と従来鋼 (P92, SUS316H) のクリープ破断強さの比較 (700 度)



図11 金属間化合物強化型 12Ni-9Co-5Mo-TiAl-B 鋼 (マルエージタイプ鋼) の700、100MPa試験後の電子顕微鏡組織

新規開発鋼を実際の生産設備で製造し、この材料で実プラントの部材を作製するようになるまでには、生産・製造上の問題点の確認とその解決、10万時間までの実データによる確認など、通過しなければならないステップが数多く残されている。

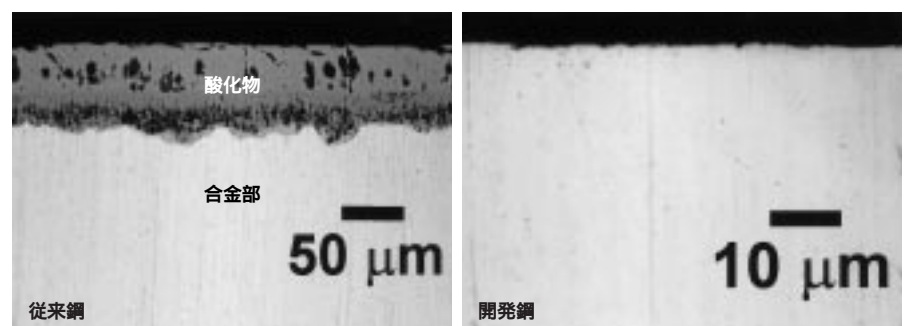


図12 高温水蒸気中で耐酸化性に優れた耐熱鋼

省資源型高窒素・高純潔組成のオーステナイト相耐食性ステンレス鋼

物質・材料研究機構の材料研究所は「超鉄鋼材料」の研究開発プロジェクトを平成9年度から13年度（1997年度～2001年度）の5年間にわたって実施した。本解説は、「長寿命化」研究課題の一つである耐海水性に優れた「耐食性ステンレス鋼」テーマの研究開発過程から見出された新しい知見を分かりやすく紹介する目的で書かれた。基本的な開発指針は、海洋環境で使われるステンレス鋼の最大の問題であるすき間腐食を解決し、かつ鋼の合金添加元素が少ない省資源的な組成で実現することとした。具体的には、耐食性の向上に大きな効果があるN（窒素）を可能な限り多量に添加し、不純物元素が少ない高純潔性の高Cr（クロム）オーステナイト相ステンレス鋼を開発することを目指した。その結果、極めて優れた耐すき間腐食性を持ち、高強度で十分な延性を示す新ステンレス鋼開発の見通しを得た。

する現象を局部腐食という。pHがある値以下になるとすき間（Crevice）部分に生じる局部腐食をすき間腐食（Crevice Corrosion）と呼ぶ。

海洋構造物は、この種のすき間が貝類などの付着やボルトなどの取り付け部の接触部周辺などにできてしまうケースが多い。SUS304や同316などの普通のオーステナイト相*ステンレス鋼は、一般の環境では優れた耐食性を持っている。にもかかわらず、海水環境の構造物であまり使用されていないのは、すき間腐食に弱いからである。海水中で使うステンレス鋼は、すき間腐食に強いことが不可欠となる。

特殊な用途では、高価な合金構成元素を多量添加した「スーパーステンレス鋼」と呼ばれる特殊なステンレス鋼が使われる。このスーパーステンレス鋼はかなり高価なため、一般の用途向けではない。

ステンレス鋼のすき間腐食解消が狙い

ステンレス鋼は、さびない鋼と一般に思われている。しかし、泣き所がある。O（酸素）がふんだんにある環境では、ステンレス鋼の表面は厚さが3～6nmの薄い酸化物の皮膜（不動態皮膜*）に均一に覆われている。この不動態皮膜によって外部環境から遮断（しゃだん）されるため、ステンレス鋼はこれ以上酸化しない。すなわち腐食しない。ステンレス鋼の優れた耐食性は、不動態皮膜が発揮しているのである。

不動態化したステンレス鋼は、貴金属元素のPt（白金）に近い優れた耐食性を示す。この不動態皮膜はCr（クロム）を約12質量%以上添加するとつくられる。Cr添加量が多いほど、またNi（ニッケル）、Mo（モリブデン）などの特定の合金元素の添加によっても不動態皮膜は安定する。

ステンレス鋼を海水中で使うと、例えばフジツボなどの貝類が表面に付着することがある。貝類などが付着した

近くのステンレス鋼表面では、不動態皮膜が不安定になることがある。この付着物とのすき間のステンレス鋼表面から合金構成元素のFeやCrが海水中に溶け出し、水のOH⁻（水酸イオン）と結合し金属水酸化物をつくるからである。この反応が起こると、水が分解してOH⁻が消費され、H⁺（水素イオン）が残り、H⁺濃度が高まってpH（水素イオン指数*）が低下し酸性になる。不安定になり不動態皮膜が壊れる。

本来は、耐食性が優れているはずの材料の一部が集团的に激しく腐食

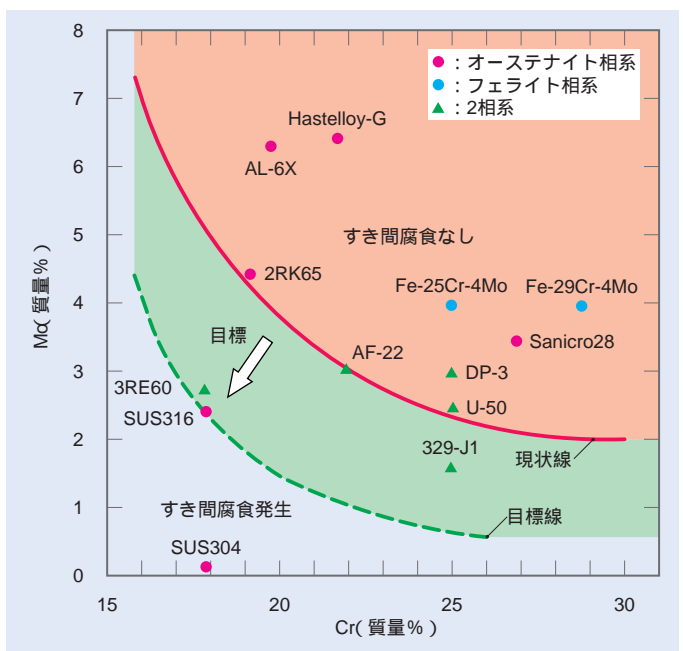


図1 耐海水性に優れた新ステンレス鋼の開発目標。ステンレス鋼のCrとMoの添加量で整理。（*出典）小若、「金属の腐食損傷と防食技術」、アグネ発行、1983年

* pH (水素イオン指数) : 水溶液中の水素イオン濃度を表す式として $\text{pH} = -\log_{10} [\text{H}^+]$ を定義している。[H⁺] は水1cm³中の水素イオンモル濃度を示す。

中性でpH = 7、酸性でpH < 7、アルカリ性でpH > 7となる。

寿命2倍を狙う長寿命化

N添加ですき間腐食克服を狙う

環境が一定の場合、すき間腐食が生じるかどうかは、ステンレス鋼の合金組成によって左右される。一般にCrとMoの含有量が多いほど、すき間腐食は生じにくい(図1)。海洋環境向けの新しいステンレス鋼を開発する目標は、合金組成がSUS316相当のCr・Mo量のレベル(図1の緑色の線)でありながら、スーパーステンレス鋼に匹敵する優れた耐海水すき間腐食性能を持つこととした。開発する新ステンレス鋼は構造物向けが前提となるため、優れた耐食性に加えて、ある程度の実用的な板厚で良好な加工性、靱性(じんせい)、溶接性を持つことも必要となる。

耐すき間腐食性を改善する添加元素として、Cr、MoのほかにCu(銅)、Si(ケイ素)などが知られている。しかし、今回の新ステンレス鋼の開発で実際に

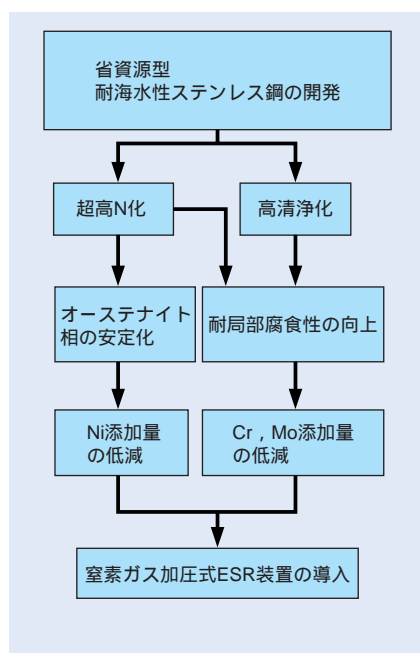


図2 耐海水性に優れた省資源型のオーステナイト相ステンレス鋼の開発の考え方

重視したのは、Nだった。Nが耐すき間腐食性などの耐食性の向上に有効であることが知られていたからである。

耐すき間腐食性改善の効果は、同じ量を添加した場合に、MoはCrの3~4倍、Nは10~70倍と見積もられている。合金元素添加の効果を半定量的に把握するために、材料科学面で種々の指標(インデックス)が提案されている。局部腐食に関しては、

$$\text{PRE}(\text{Pitting Resistance Equivalent}) = \text{Cr}(\text{質量}\%) + 3\text{Mo}(\text{質量}\%) + 16\text{N}(\text{質量}\%)$$

がよく用いられている。また、不動態皮膜の安定性は、不純物元素やMn(マンガン)の含有量が少ないほど向上する。

新ステンレス鋼の開発に当たって、

省資源化の視点から、

容易に入手可能で、かつ耐すき間腐食性の改善に著しい効果のあるNをできる限り多量に添加する

合金元素を多量に添加することなく、不動態皮膜の安定性を高める手段として、不純物元素を極力少なくし、高纯净化を図る

を、開発指針の2本柱とした(図2)。Nは強力なオーステナイト相安定化元素であるため、耐食性に優れたオーステナイト相ステンレス鋼に必須の添加元素である高価なNiを代替できる。

今回の新ステンレス鋼開発では、Niレスのオーステナイト相系の高耐食性ステンレス鋼という夢の実現につながることも、開発の大きな魅力になっている。不純物とはC(炭素)、Si、Mn、

P(リン)、S(イオウ)、Oなどを示している。このなかで、O以外は種々の精錬方法の適用によって十分なレベルまで低減することが可能である。一方、O(すなわち酸化物の介在物)は、精錬方法だけでは十分低いレベルまで低減させることが以前は困難だった。しかし、最近はAl(アルミニウム)やCa(カルシウム)などを溶鋼中に添加する手法によってOの低減も可能になっている。

N多量添加と高纯净化の同時達成

現在、高纯净鋼をつくる方法の一つとして、ESR法(Electro Slag Remelting法)が知られており、PやS、Oの介在物を除去したり鋼塊中の成分偏析を解消するのに効

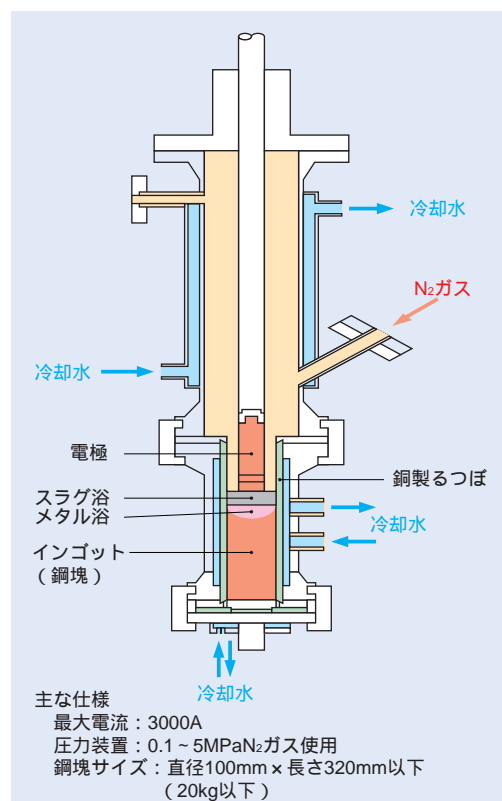


図3 窒素ガス加圧式ESR装置の模式図

* オーステナイト相：鉄は910 から1400 までの温度範囲では、結晶構造が面心立方格子 (FCC) となっており、「鉄」と呼んでいる。

この鉄にC (炭素) などの元素が固溶した鋼を「オーステナイト相」と呼ぶ。オーステナイト相は、Cを最大2質量%程度まで固溶する。

果を上げている。この結果、軸受け鋼や大型発電機のタービンローター・シャフト向けなどの鋼材の製造に用いられている。現行のESR法では高純鋼はつくれるものの、高N添加は通常のインゴットの場合と同様に大気中での鑄造となるため、高N添加鋼をつくるには無力である。

そこで、高N添加化と高純化の両方を同時に達成する手段として、ジーベルトの法則〔ガス成分の固溶度は凝固時の雰囲気圧力 (分圧) の $1/2$ 乗に比例する〕を活用し、窒素ガス加圧式のESR装置を国内で初めて開発した。

一般に鋼にNを多量添加する方法としてMn添加が有効と考えられている。ところが、このMnは耐すき間腐食性を劣化させる。このため、今回はMn含有量ゼロの高N添加耐食性ステンレス鋼の開発を目指した。極低Mn・高N添加のステンレス鋼の開発は世界で初めてである。

窒素ガス加圧式 ESR 装置で 1 質量% N を実現

窒素ガス加圧式のESR装置は、大気圧よりはるかに高圧の窒素雰囲気中で加圧凝固させ、鋼中の固溶N量を増加させつつ、ESRによる高純性も同時に達成する。開発した窒素ガス加圧式ESR装置は、鋼塊質量20kg、窒素ガスは最大5MPa (50気圧)まで加圧できる (図3)。ESRで溶解する原料は、溶解目標成分に近い素材を消耗電極として利用する。消耗電極と装置の底部にある電極との間に粉末状のフラックスを入れて通電し加熱する。加熱によってフラックスが溶けてスラグとなり、その

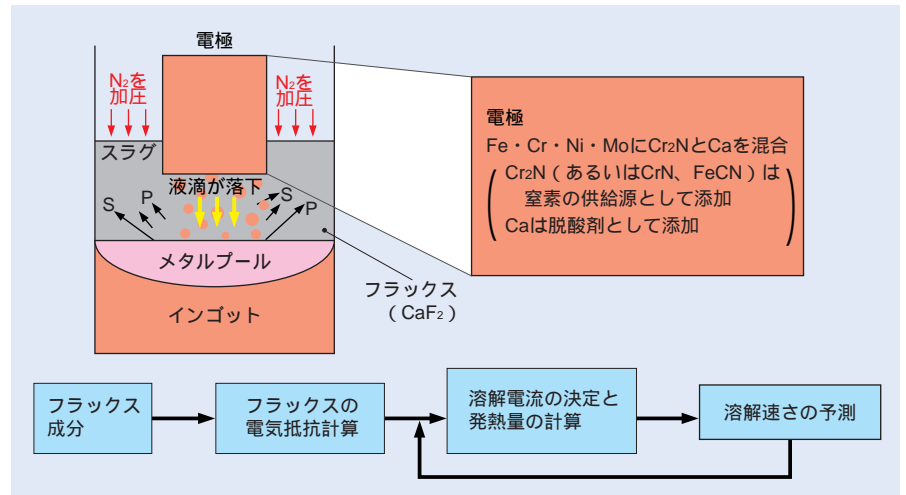


図4 窒素ガス加圧式 ESR 法の窒素ガス加圧と精錬の仕組み

スラグのジュール熱で消耗電極が少しずつ溶解してつば底部の上に滴下し凝固する (図4)。

鋼の液滴が溶融スラグ中を滴下する途中に、介在物をつくる不純物はスラグに捕捉され除去される。この結果、非常に不純物元素が少ない清浄な鋼が得られる。

窒素ガス加圧式 ESR 装置では、スラグによる鋼の溶解・精錬を高圧窒素ガス中で行うので、ジーベルトの法則によってN含有量の高い鋼塊がつけられる。窒素ガス加圧式 ESR 装置で、窒素ガス圧力を変化させて鋼塊中のN含有量の変化を調べたところ、窒素ガス圧力が1MPa (10気圧)では鋼塊中のN含有量は0.7質量%、2MPa (20気圧)で0.9質量%、3MPa (30気圧)以上で1質量%

以上となり、Nを1質量%以上を含むステンレス鋼を再現性良くつくる条件を見いだした (図5)。

Oとの親和力の強い元素を十分に加える方法によって、鋼塊中のO量は20ppm以下にすることも確認できた。今回はCaを消耗電極に0.5~0.7質量%添加した。

窒素ガス加圧式 ESR 装置を使用すれば、Mn含有量が不純物程度と極めて少ないレベルで、狙い通りの高N添加・

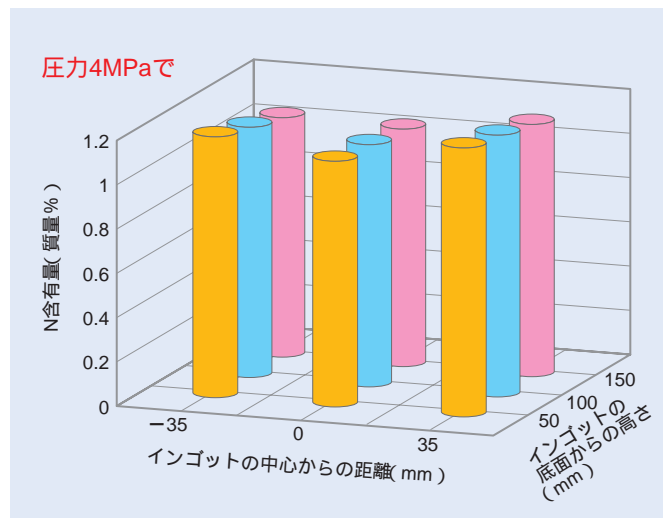


図5 窒素ガス加圧式 ESR 装置でつくったインゴットの窒素含有量。インゴットの半径方向と高さ方向の両方でNを1質量%以上含有

寿命2倍を狙う長寿命化

高純度ステンレス鋼の製造が可能であるとの見通しを得た。

良好に圧延できる条件を確定

高価な合金元素であるMo、Niの合金元素の含有量を抑え、Cr量をやや高めた高N添加・高純度鋼の組成は、Fe-18~23Cr-4Ni-1~2Mo鋼(各数字は質量%)。この組成のステンレス鋼を窒素ガス加圧式ESR装置で試作した。円筒型20kgインゴットを縦に半割りにした鋼片を1250に加熱し6~7mmの板厚に熱間圧延し、一部はさらに2.7mm~0.6mm厚まで冷間圧延した。また別に、熱間圧延により直径12.8mmの丸棒もつくり、さらに一部を直径3.2~0.35mmまで冷間引き抜きして線材をつくった(図6)。1質量%以上のNを含有する鋼でも最適の圧延条件を選択すると、良好な圧延材が作れることが確認できた。圧延された鋼材は、1200で溶体

化処理を行い、各種の試験材とした。

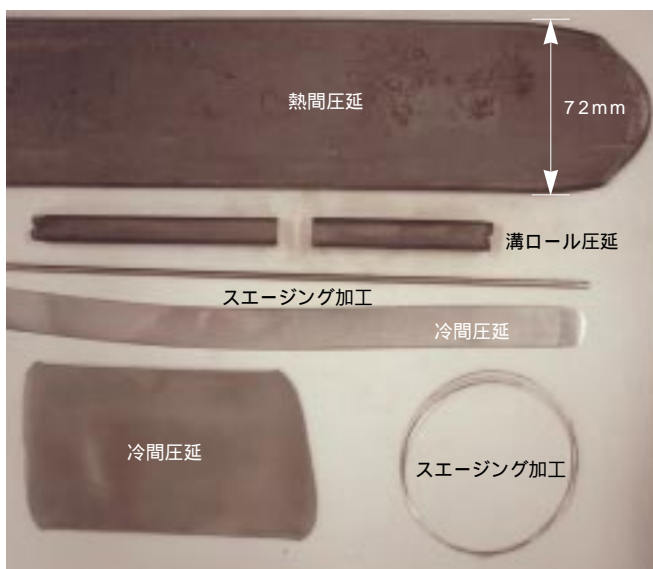
優れた耐すき間腐食性を確認

Fe-23Cr-4Ni-1Mo鋼をベース鋼として、N含有量を0.7~1質量%以上の範囲で変化させた新ステンレス鋼の試験材を作製した。35の人工海水中のすき間腐食電位(その電位以下ではすき間腐食が起こらなくなる限界の電位)の変化を調べると、N含有量が増えるとともにすき間腐食電位は急激に上昇し、すき間腐食が生じにくくなることが確認できた(図7)。図7中の破線は実海水環境における従来のステンレス鋼の腐食電位の上限を示している。図7からN添加量が1質量%を超えると酸素発生電位(この場合0.9~1V)でもすき間腐食が起こらないことが読み取れる。実際の海水中にすき間腐食試験材を5カ月間つけ

た結果でも、1質量%以上のNを含有する23%Cr-2%Mo-1.3%N鋼試験材はすき間腐食はまったく起こらなかった(図8)。

高N添加・高純度ステンレス鋼は、耐すき間腐食性能がスーパーステンレス鋼と同等以上の水準と考えられ、開発目標を十分達成していると判断できた。

Nの多量添加によってすき間腐食を抑制するメカニズムは、現時点ではまだ解明中である。ESCA*(X線光電子分光化学分析)法などによる解析結果を分析すると、NH₃(アンモニア)あるいはNO(一酸化窒素)が存在すると推定されることから、すき間部で溶出した鋼中のNがアンモニウムイオンとなってすき間内のpHを調整する、あるいは



材料	位置	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	Ca	N	O
Fe-4Ni-23Cr-2Mo-1N	上部		0.15	0.09	0.007		4.15	23.13	2.03	0.0012	1.01	0.0025
	中部	0.03	0.17	0.08	0.007	< 0.0001	4.17	22.98	2.06	0.0012	1.02	0.0022
	下部		0.17	0.07	0.007		4.16	23.18	2.05	0.0007	1.09	0.0024

図6 窒素ガス加圧式ESR溶解材の化学成分割合と圧延後の材料の外観。数字は質量%

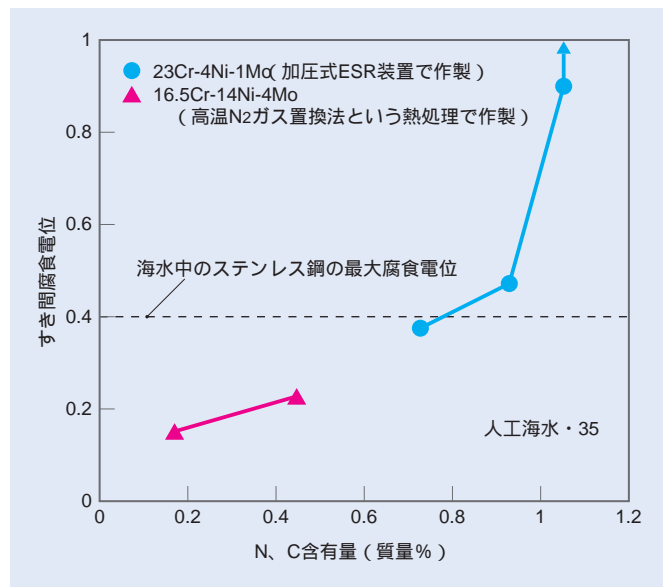


図7 人工海水中のすき間腐食電位と鋼中のN含有量の関係

* スエーピング (Swaging) = 塑性加工の一つである据え込み (Upsetting) 加工という圧縮加工による成形加工法。円柱 (棒材) や管、線などの形状の素材を、二対の工具間

に挟んでたたいて圧縮加工し、厚み方向をつぶし、幅方向の断面積を広げる。二対の工具は、1組以上で四方八方からたたく場合もある。圧縮加工なので比較的小さな

素材から大面積の成形体をつくることができ、また素材内の不純物の偏析が少ないなどの特徴を持つ。線材やその中間素材材などの作製に用いられる成形加工法。

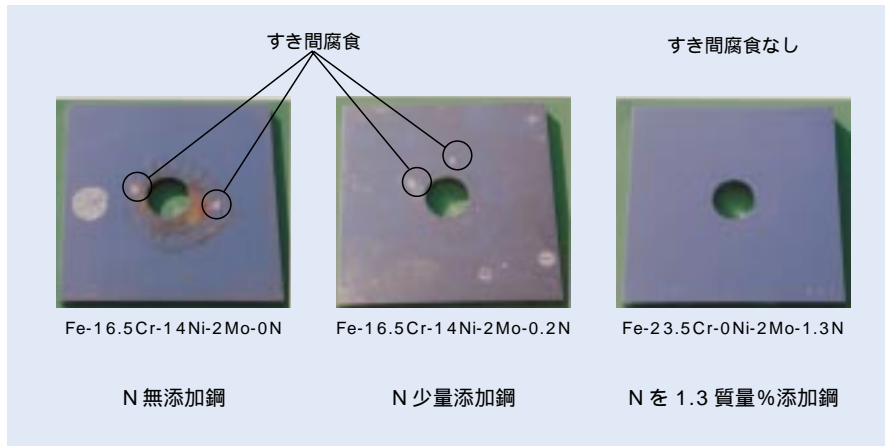


図8 海水中5カ月暴露後の新ステンレス鋼の試験材の外観

は硝酸イオンを生成して腐食に対する防止剤 (インヒビター) として作用するなどのメカニズムが考えられている。

強さに優れた機械的性質

- 196 ~ + 500 の温度範囲で、開発ステンレス鋼の試験材を引っ張り試験した (図9)、比較材としてSUS316ステ

ンレス鋼のデータを、図9に点線と実線で示してある。開発鋼の引っ張り強さ、耐力は、ともにSUS316鋼よりはるかに高い強度水準にあり、伸びや絞りの延性値も、高強度材であるにもかかわらず優れた値を示している。開発鋼の強さと延性のバランスを、各種の鋼材と比較してみると、高N添加・高清

浄オーステナイト相ステンレス鋼は強さが最も高いレベルにあるにもかかわらず、伸びもSUS304と並んで最も高く、構造用材料としての実用面から見ても極めて優れたステンレス鋼であることが示されている (図10)。

一方、脆性 (ぜいせい) 破壊に対する抵抗性の指標である靱性をシャルピー一衝撃試験法で調べてみると、- 50 付近に延性/脆性遷移現象が存在することが明らかになった (図11)。図11に比較のために示されたSUS304のように、一般にオーステナイト相ステンレス鋼は脆性への遷移現象を示さないので、この現象は特異であり、今後の実用化での検討対象になっている。

溶接性の課題も克服

構造用鋼材は溶接できなければ、その資格を失うといわれるほど、溶接性

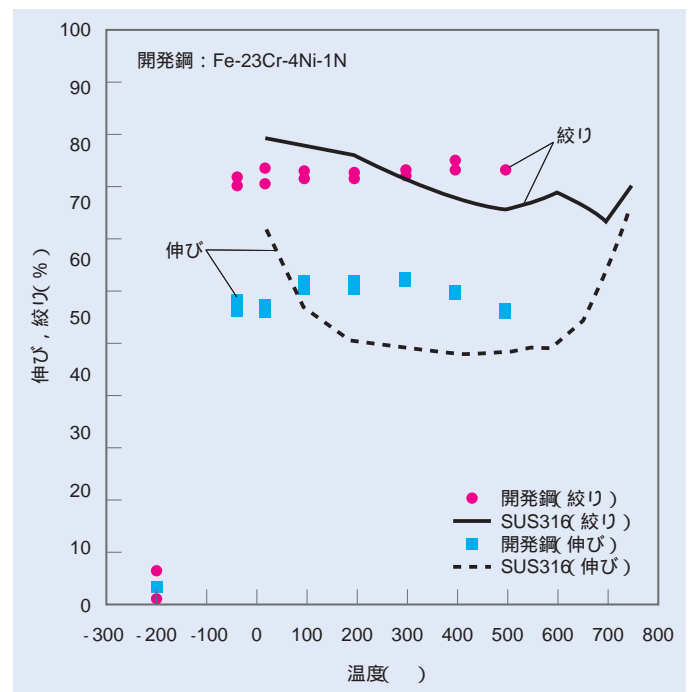
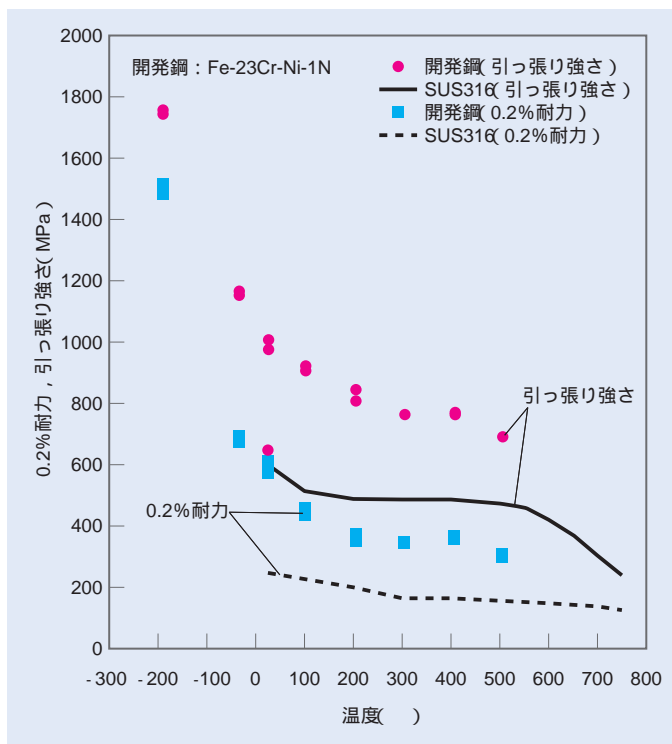


図9 - 196 ~ 500 の温度範囲での高N添加・高清浄オーステナイト相ステンレス鋼の強さと延性

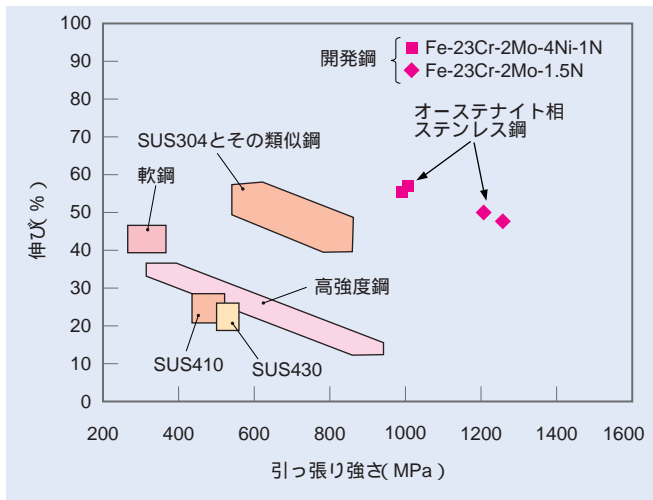


図10 各種のステンレス鋼の強さ 延性バランス

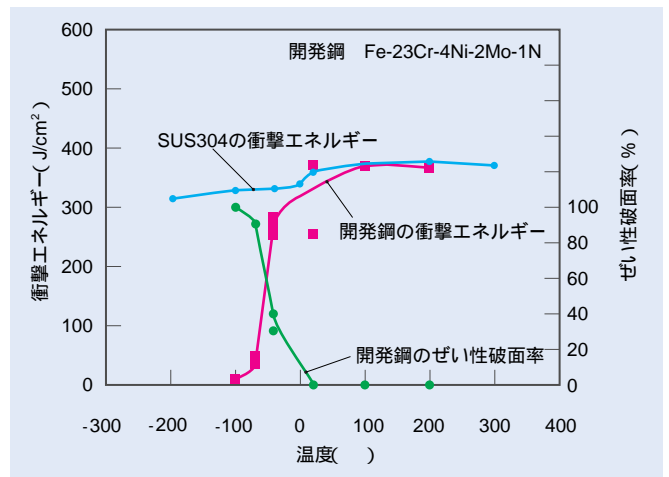


図11 高N添加・高清浄オーステナイト相ステンレス鋼のシャルピー衝撃試験結果

は重要である。高N添加オーステナイト相ステンレス鋼は、溶接性で二つの課題が予想された。一つは固溶している多量のNが溶接時にガスとなって溶けた部分に放出され、ブローホールと呼ばれる溶接欠陥を生じる可能性があることである。もう一つは、溶接時に加熱される鋼の接合部付近の部分（溶接熱影響部）にCr窒化物（ Cr_2N ）が析出し、耐食性を損なわれる恐れがあることだった。

TIG（タングステン不活性ガス）溶接での溶接を前提に、この二つの課題について対策を検討した。第一の課題のブローホールに対しては、N固溶量の大きいFe-30Cr-20Ni-5Mo鋼（各数字は質量%）を溶加材としてTIG溶接すれば、希釈率40%程度でも溶接金属中のブローホールを防止できることが明らかになった（図12）。第二の課題の Cr_2N の析出については、粒界に析出する Cr_2N の幅が $1\mu m$ 以下であれば局部腐食の耐食性に大きな影響が無いことが明らかになった。そのためは、溶接後の冷却過程での Cr_2N の析出を抑えれ

ばよい。すなわち冷却速度を速くすればよい。具体的には、レーザー溶接のような冷却速度の速い溶接方法を採用することによって、 Cr_2N の析出を問題の無いレベルに抑制することが可能であることが確

認された。溶接方法や溶接材料、溶接条件を適切に選べば、高N添加オーステナイト相ステンレス鋼を溶接して構造材として使用する事が十分に可能であるとの見通しが得られた。

経済性向上が今後の課題に

今回開発した高N添加・高清浄オーステナイト相ステンレス鋼は極めて優れた素質を持った耐海水鋼の新しい有望株である。これを実用するには数t～数10t規模の大型の窒素ガス加圧式



図12 高N添加オーステナイト相ステンレス鋼のブローホール抑制法

ESR設備が必要となる。さらに、この大型設備を開発・導入しても、ESR装置のための電極用素材をあらかじめ溶解、鍛造、表面研削して準備する手間がかかる。

今回開発のメドをつけた高N添加・高清浄オーステナイト相ステンレス鋼は、高価な合金元素を節約した省資源型のステンレス鋼とはいえ、経済的に成立させるためには、工業的に生産性を満たす、製造面での更なる検討が必要になっている。

「高強度化」の研究テーマもさまざまな成果を提供

平成9年(1997年)から始まった「超鉄鋼材料」プロジェクトの第1期の研究開発課題は、「高強度化」と「長寿命化」の二つです。本小冊子で解説した「長寿命化」に対して、もう一つの「高強度化」は現行の構造用厚板の強さを一気に2倍の800MPaにする溶接可能な800MPa鋼の開発と、ボルトやパネを大幅に軽量化する1500MPa級超高強度鋼の基盤開発で大きな成果を上げています。

高強度化は、鉄鋼材料の各強化機構や回復・再結晶現象を根底から問い直す野心的なテーマ設定でした。「高強度化」の研究開発課題も、「長寿命化」と同様に、第1期で優れた研究成果をさまざまな点で上げています。

(注)「高強度化」の研究成果を分かりやすくまとめた小冊子「近未来の鉄鋼材料を知る 800MPa高強度鋼 1500MPa高強度鋼」は、平成13年12月に発行しました。

独立行政法人の物質・材料研究機構とは

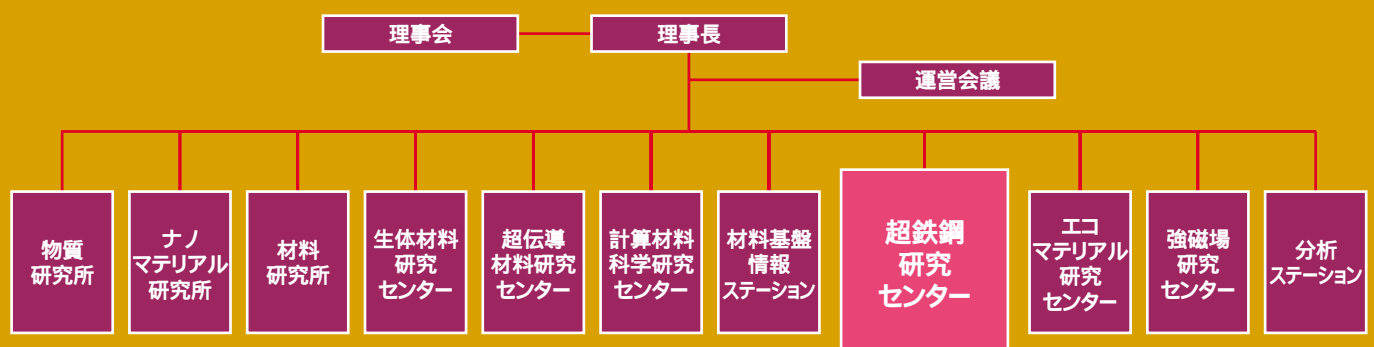
「超鉄鋼材料」プロジェクトを推進している物質・材料研究機構は、平成13年(2001年)4月に独立行政法人として発足しました。文部科学省の所管の研究機関であった金属材料技術研究所と無機材質研究所を統合し、21世紀の材料開発をリードする研究開発拠点として足場を築いています。世界の材料開発の中核機関の一つとして体制を拡充しています。

独立行政法人である本機構は、文部科学大臣が認可した、今後5年間の中期計画に沿って機構自らが決めた目標達成に向けて、自主裁量で研究開発を遂行中です。

「超鉄鋼材料」プロジェクトの第2期は、平成14年4月に新設された超鉄鋼材料センターが研究開発を担当します。「冶金」「金相」「耐熱」「耐食」「溶接」の5つの研究グループが研究開発を遂行しています。



物質・材料研究機構 組織図



小冊子「近未来の鉄鋼材料を知る」

2002年6月10日発行

企画・編集：物質・材料研究機構
超鉄鋼研究センター

日経BPクリエイティブ企画制作本部
田中淳一(日本鋼管テクノサービス)

デザイン・制作：日経BPクリエイティブ制作管理本部
杵淵 勉

発行：独立行政法人 物質・材料研究機構



 独立行政法人 物質・材料研究機構

〒305-0047茨城県つくば市千現1-2-1
URL : www.nims.go.jp

新世紀構造材料（超鉄鋼）
URL : www.nims.go.jp/stx-21/jp/index.html