

## 耐熱鋼内部でどのような炭化物がなぜ安定か、原子レベルで解明

～クリープ特性向上を目指した新しい耐熱鋼設計指針の構築を目指して～

配布日時：平成30年5月17日14時

国立研究開発法人 物質・材料研究機構

### 概要

1. 物質・材料研究機構（以降、NIMS）構造材料研究拠点の佐原亮二主幹研究員を中心とする研究チームは、耐熱鋼内部の炭化物が、どのような結晶構造で安定するかを原子レベルで高精度に予測できるモデルを開発しました。鉄鋼内部の炭化物は、高温におけるクリープ特性（高温で長時間にわたり変形する現象）に大きな影響を与えることから、今回開発したモデルを使うことで、高温度環境化でも長時間使える新しい耐熱鋼開発に指針を与えることができると期待されます。

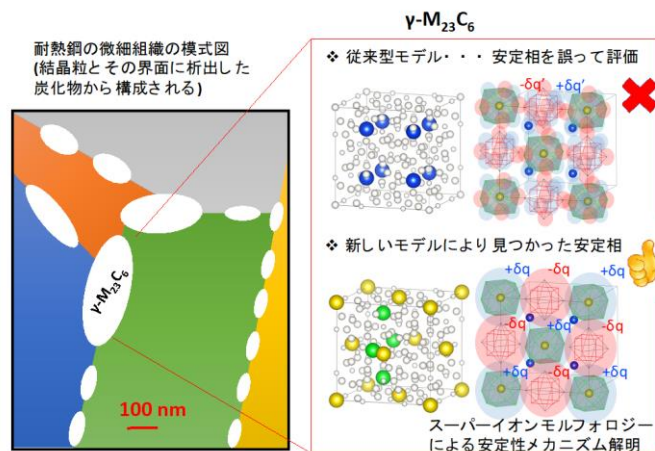
2. 地球温暖化抑止および化石燃料の有効利用を目指し、発電効率や燃費向上のため、火力発電所の使用温度は上昇の一途をたどっています。耐熱鋼の高温クリープ特性は、数十～数百マイクロメートルオーダーの結晶粒の界面に析出する数十～数百ナノメートルオーダーの微細炭化物により概ね決定されるため、高密度で炭化物を分散させて高温使用時の結晶粒径の粗大化を防ぎ、長時間にわたる高温強度を向上させる新しい耐熱鋼の設計が求められています。しかし、組成の情報のみをパラメータとして評価する従来型のモデルでは、炭化物が約 600-800°C程度の高温でどのような結晶構造で安定に存在するかを正しく評価することができず、より精度の高い解析モデルの導入が望まれていました。

3. 研究チームは、組成に加えて、格子上に各元素がどのように配列しているかを関数として調べる「部分占有モデル」を導入し、第一原理計算および、統計力学的手法に基づく自由エネルギー計算法と組み合わせで解析をおこないました。その結果、長年使われてきた従来モデルでは見つけられなかった、高温で安定して存在する結晶相を新たに発見しました。

さらに、この結晶相が安定して存在する理由を探るため、原子が複数個集まったクラスターの電子状態を単位として捉える「スーパーイオンモルフォロジー」のアイデアを導入しました。その結果、従来はメカニズムの理解が困難であったのに対して、特定の元素がクラスター上の特定の格子を優先的に占有することで各クラスターが安定性を保ち、さらにそのクラスター単位で互いに正負の電荷を持つことで炭化物の安定性が決まるというメカニズムを明らかにしました。

4. 本手法は、今回ターゲットとした結晶構造以外の炭化物の解析や、鉄鋼と炭化物間の複雑な界面構造の安定性メカニズムの解明にも適用可能だと考えています。今後は実験と連携しながら、耐熱鋼中に存在する炭化物の影響の理解を進め、新規耐熱鋼の設計・開発を促進していきます。

5. 本研究は、国立研究法人物質・材料研究機構 構造材料研究拠点の佐原亮二主幹研究員、Maaouia Souissi 博士研究員、松永哲也主任研究員らと、デルフト工科大学の Marcel H. F. Sluiter 准教授、オハイオ州立大学の M. J. Mills 教授からなる研究チームによっておこなわれました。本研究成果は、Scientific Reports 誌に2018年5月8日に掲載されました。



## 研究の背景

地球温暖化抑止および化石燃料の有効利用をおこなうためには、火力発電所の発電効率や燃費向上が必要であり、その使用温度は向上の一途をたどっています。約 600-800°C 程度の高温における、耐熱鋼中の高温クリープ特性<sup>(1)</sup>は、鉄鋼中の数十～数百マイクロメートルオーダーの結晶粒界に析出した数十～数百ナノメートルオーダーの微細炭化物により概ね決定されるため、鉄鋼中に炭化物を高密度で分散させることで鉄鋼の結晶粒径の粗大化を防ぐことにより、耐熱鋼の高温強度向上を実現することができると期待されています。ポイントである炭化物は  $\gamma$ - $M_{23}C_6$  という名前と呼ばれており、M は主に Cr(クロム)や Fe(鉄)といった金属元素と C(炭素)から構成され、非常に複雑な結晶構造を有しています。実験的には、この炭化物は透過型電子顕微鏡(TEM)観察などにより確認されます(図 1)。

しかしこの炭化物は、高温においてどのような元素の組成や結晶構造で安定するのか、また、なぜその結晶構造が炭化物を安定にするのかは良く分かっていません。なぜなら、これらを明らかにするためには組成、配置、温度など、理論計算に考慮しなければならないパラメータが多数あるため、従来の手法では計算そのものが非常に困難、あるいは計算できるようにモデルを単純化しすぎると予測精度が落ちるためです。そのため、より精度が高い解析モデルの導入が望まれていました。

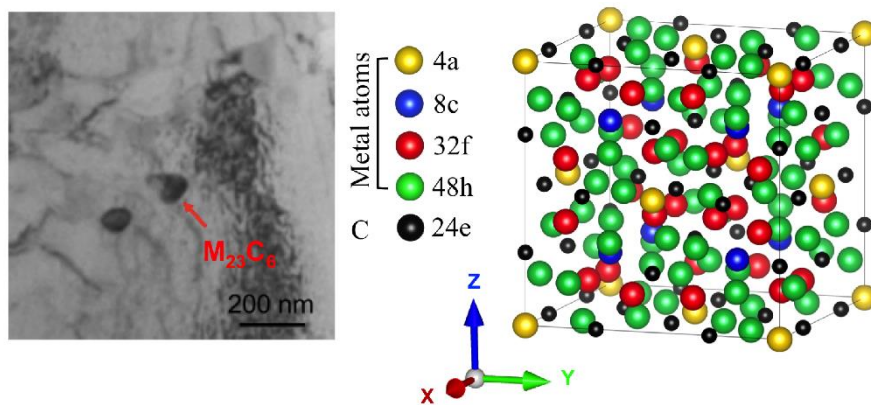


図 1(左) 透過型電子顕微鏡(TEM)観察による耐熱鋼中に析出した  $\gamma$ - $M_{23}C_6$  と呼ばれる炭化物、および(右)その結晶構造のモデル図。M は金属元素で主に Cr(クロム)と Fe(鉄)であり、C は炭素である。この結晶は、1 つのセルあたり 92 個の M 原子と 24 個の C 原子が含まれ、4a、8c、32f、48h と呼ばれる金属元素が占有する格子と 24e と呼ばれる炭素が占有する格子から構成される、という複雑な構造である。

## 研究内容と成果

今回、NIMS を中心とする研究チームは、耐熱鋼中の炭化物について、どのような結晶相が安定して存在するかを組成のみの情報に関数として評価する従来型のモデル(完全占有モデルと呼ぶ)に対して、組成に加えて各格子上に各元素がどのように配列しているかを適切に関数化して調べる新規モデル(部分占有モデルと呼ぶ)を系統的に導入しました。このモデルを用いて第一原理計算<sup>(2)</sup>および、統計力学的手法に基づく自由エネルギー計算法<sup>(3)</sup>と組み合わせて、高温における炭化物の安定性の解析をおこないました。その結果、今回開発した手法を用いることで初めて、これまでは見つけられなかった結晶相が高温で安定して存在することが分かりました。

例として図 2 に、従来型の「完全占有モデル」(図中の○)と、新しい「部分占有モデル」(図中の◇)で得

られた炭化物の生成自由エネルギー  $\widetilde{DG}_f$  の鉄占有率( $x_{\text{Fe}}$ )依存性を示します。各組成について、 $\widetilde{DG}_f$  の値が小さい方が安定です。完全占有モデルを用いると○で示される相しか評価できなかったのに対して、今回の部分占有モデルにより、◇というこれまで評価されなかった未知の相が安定して存在することが、特に  $x_{\text{Fe}}=0.08$  近傍で、明確に示されました。この効果は高温側(1200K)において、より顕著に現れます。さらに、この部分占有モデルにより、これまで良く知られていなかった炭化物の常磁性から強磁性への磁気相転移も評価できることを確認しています。

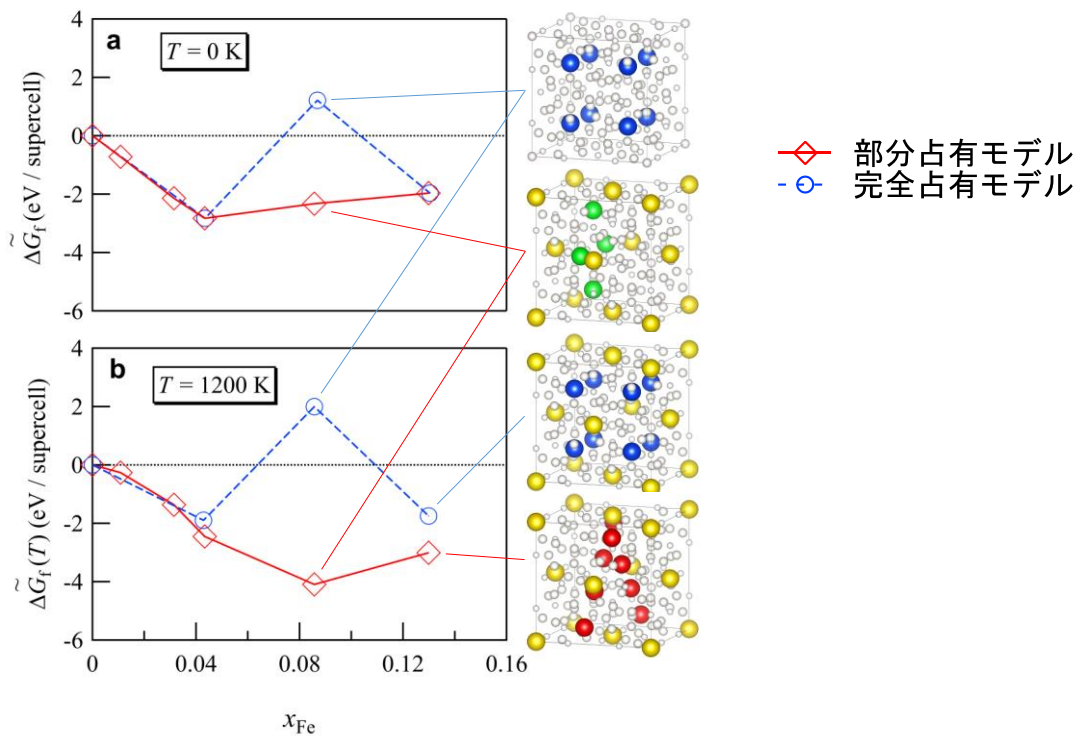


図2  $M_{23}C_6$  ( $M=Fe, Cr$ ) について、生成自由エネルギー  $\widetilde{DG}_f$  の Fe 占有率( $x_{\text{Fe}}$ )依存性。(a)第一原理計算に基づく 0K での結果、(b)高温領域である 1200K での結果。各  $x_{\text{Fe}}$  において、 $\widetilde{DG}_f$  が小さい方がエネルギー的に安定である。○は従来型の完全占有モデルでの結果、◇は新しい部分占有モデルでの結果である。なお、右に示す原子配置の図面では、Fe のみ色で塗りつぶしている。

さらに、この結晶相が安定に存在するメカニズムを原子レベルで明らかにするため、「スーパーイオンモルフォロジー」のアイデアを導入しました。これは、原子が複数個集まったクラスターの電子状態を単位として捉えるというアイデアです。複雑な  $M_{23}C_6$  の結晶構造は、 $(M^{(4a)}M_{12}^{(48b)})$  クラスタと  $(M_8^{(32f)}C_6^{(24c)})$  クラスタからなる塩化ナトリウム(NaCl)型構造および、これらのクラスターに挟まれた位置を占有する  $M^{(8c)}$  から構成されるという、より簡単な結晶構造として捉えることができます(図1(右)と図2を参照)。

このアイデアを用いて第一原理計算で電子状態を調べました。従来の手法ではメカニズムの理解はできなかったのに対して、今回開発した新しい解析手法を用いた結果では、特定の元素が特定のクラスター上の特定の格子を優先的に占有することで各クラスターの安定性が保たれ、さらにこれらのクラスターを単位として互いに正負の電荷を持つことで結晶全体の安定性が決まる、というメカニズムを明らかにすることに成功しました(図2と図3)。

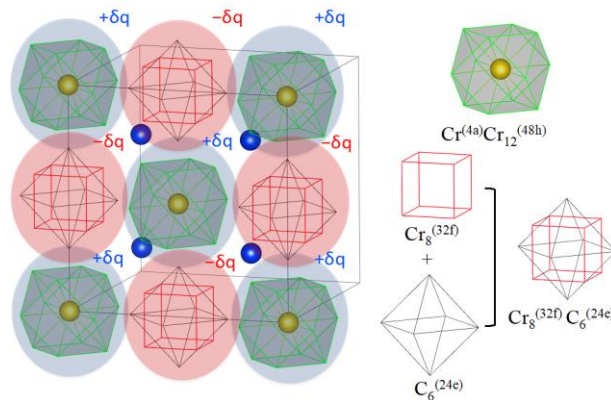


図3 炭化物  $M_{23}C_6$  結晶構造のモデル図。M は金属元素(クロム(Cr), 鉄(Fe))、C は炭素。この結晶構造は、 $(M^{(4a)}M_{12}^{(48h)})$ クラスターと $(M_8^{(32f)}C_6^{(24e)})$ クラスターによる塩化ナトリウム(NaCl)型構造、およびそれらのクラスターに挟まれた  $M^{(8c)}$  から構成される結晶構造、と捉えることができる。各クラスターは特定の格子が特定の元素で優先的に占有されることで安定性が保たれ、そのクラスターを単位として互いに正負の電荷を持つことで、結晶相全体の安定性が決まる。

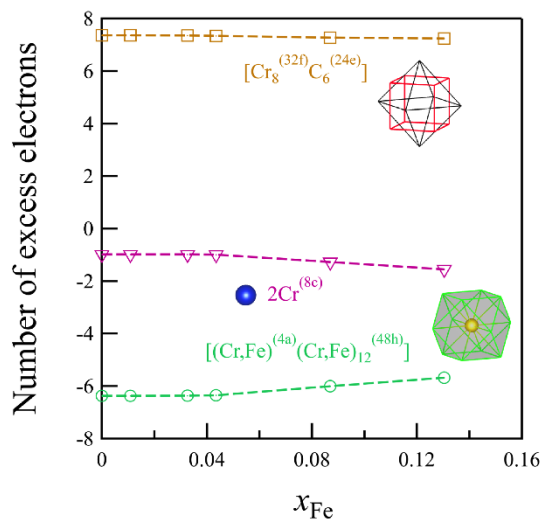


図4 図3に基づいて、各クラスター/原子の電子数増分の鉄占有率( $x_{Fe}$ )依存性を示す。 $(M^{(4a)}M_{12}^{(48h)})$ クラスターの電子数は減少し $(M_8^{(32f)}C_6^{(24e)})$ クラスターの電子数は増加し、 $Cr^{(8c)}$ で全体のバランスを取ることが分かった。特に、 $x_{Fe}$ 増加と共にFeは優先的に4aサイトを占有するが、これによりクラスターの対称性が保たれ安定な電子状態であることが分かった。

### 今後の展開

今回、新理論解析手法を導入することにより耐熱鋼中にどのような炭化物が存在するか、またその炭化物が何故安定に存在できるかを原子レベルで明らかにすることができました。本手法は異なる結晶構造を持つ炭化物の解析や、さらには鉄鋼と炭化物間の複雑な界面構造の安定性メカニズムの解明にも幅広く適用可能だと考えられています。そのため、今後、実験と連携しながら理論的に予測された炭化物の安定性を検証していくことで、未だに謎が多い耐熱鋼中の炭化物がクリープ強度に及ぼす影響の理解を深めることができ、新規耐熱鋼の設計・開発が可能になるものと期待されます。

## 掲載論文

題目：Effect of mixed partial occupation of metal sites on the phase stability of  $\gamma$ -Cr<sub>23-x</sub>Fe<sub>x</sub>C<sub>6</sub> (x = 0–3) carbides

著者：Maaouia Souissi, Marcel H. F. Sluiter, Tetsuya Matsunaga, Masaaki Tabuchi, Michael J. Mills, and Ryoji Sahara

雑誌：Scientific Reports

掲載日時：2018年5月8日オンライン掲載

DOI:10.1038/s41598-018-25642-y

## 用語解説

(1) クリープ特性 材料に持続的に応力が作用することで、時間の経過と共に歪みが増大する特性である。特に耐熱鋼については、実用に供するためのクリープ特性は、数万から数十万時間と長時間である。

(2) 第一原理計算 量子力学に基づいた、実験結果や経験的なパラメータを用いない計算手法である。

(3) 統計力学的手法に基づく自由エネルギー計算法 相安定性の温度の効果を、統計力学に基づいて求める計算手法である。今回は四面体クラスターを導入したクラスター変分法とデバイ近似に基づく格子振動の自由エネルギー評価法を採用した。

本研究の一部は、科研費基盤 B(15H04117)「電子論に基づく構造材料の巨視的特性の階層的機構解明」H27-H29(代表: 佐原)の一環としておこなわれました。

## 本件に関するお問い合わせ先

(研究内容に関すること)

国立研究開発法人 物質・材料研究機構 構造材料研究拠点計算構造材料設計グループ

主幹研究員 佐原亮二(さはらりょうじ)

E-mail:SAHARA.Ryoji@nims.go.jp

TEL: 029-859-2207

URL: [https://samurai.nims.go.jp/profiles/sahara\\_ryoji](https://samurai.nims.go.jp/profiles/sahara_ryoji)

(報道・広報に関すること)

国立研究開発法人 物質・材料研究機構 経営企画部門 広報室

〒305-0047 茨城県つくば市千現 1-2-1

TEL: 029-859-2026, FAX: 029-859-2017

E-mail: [pressrelease@ml.nims.go.jp](mailto:pressrelease@ml.nims.go.jp)