

電子論による Cr-Mo フェライト鋼の 相安定性予測

論文

江崎尚和^{*}・森永正彦^{*2}・楠 和憲^{*3}・土田 豊^{*4}

Electronic Approach to the Prediction of Phase Stability in Cr-Mo Ferritic Steels

Hisakazu EZAKI, Masahiko MORINAGA, Katsunori KUSUNOKI and Yutaka TSUCHIDA

Synopsis :

A new method has been proposed for predicting the phase stability of Cr-Mo-(V-Nb) ferritic steels on the basis of an electron theory. In this method, employed is a parameter Md which is the d -orbital energy level of a transition metal element in the steel obtained by the molecular orbital calculation of bcc Fe cluster. By defining the compositional average of the parameter as Md , the trend of formation is predicted of the δ ferrite and the Laves phase (Fe_2Mo) in ferritic steels. These second phases are found to be formed in the steels if the Md exceeds a certain critical value. This prediction method is useful for the design and development of ferritic steels.

Key words : high-chromium steel; heat resistant ferritic steel; electron theory; phase stability; alloy design; Laves phase; δ ferrite; d -orbital energy level.

1. 緒 言

著者らはこれまで、分子軌道計算法のひとつである DV-X α クラスター法を用いて、各種合金の電子構造の計算を行ってきた^{1)~3)}。計算から得られるパラメーターのひとつとして、合金元素の d 軌道エネルギーレベル(以下、 Md と称す)がある。これまでの研究により、このパラメーターを使って合金の固溶限が正しく予測できることがわかっている。例えばこのパラメーターは Ni や Fe, Co をベースとするオーステナイト(γ)系合金において、各種 3 元系状態図の相境界($\gamma/\gamma+P$, ただし P は σ , μ , Laves, γ' 相等)や実用合金における脆化相の生成予測に利用できることが示されている^{4)~7)}。また、最近では、金属間化合物だけでなく、Ni 基合金に生成する 1 次固溶体の α -W 相などの生成も予測できることもわかっている⁸⁾。しかし、これらはすべてオーステナイト系合金に対する相安定性評価であり、フェライト系合金については未だこのような研究はない。本研

究は bcc Fe をベースとする合金の電子構造計算から得た Md パラメーターを用いて、フェライト系合金の相安定性評価を初めて試みたものである。相安定性の評価の対象としては、Mo を多く含んだいわゆる高 Cr フェライト鋼(Cr : 9~13% 程度)に注目した。

高 Cr フェライト鋼は優れた高温強度、耐食性および加工性をもつことから、600°C 以下の温度で使用される耐熱鋼として幅広い分野で利用されている。特に最近では、省エネルギーの観点から、火力発電や化学プラントの高効率化が計られている。そのためには、それらシステムの一層の高温高圧化が必要であり、この目的にかなう構造用耐熱鋼として高 Cr 鋼の高強度化が要請されている。また、高 Cr フェライト鋼は中性子照射による脆化やボイドスウェーリングが小さいことから、高速増殖炉炉心材料および次世代核融合炉用第 1 壁候補材料としても注目されている。このため、高温特性の優れた高 Cr フェライト鋼の開発が現在も盛んに進められている^{9)~11)}。

高 Cr フェライト鋼は通常、1050°C 付近の温度で焼

平成 3 年 11 月 18 日受付 平成 4 年 4 月 10 日受理 (Received on Nov. 18, 1991; Accepted on Apr. 10, 1992)

* 豊橋技術科学大学 工博 (Toyohashi University of Technology, 1-1 Hibarigaoka Tempaku-cho Toyohashi 441)

*2 豊橋技術科学大学 Ph. D. (Toyohashi University of Technology)

*3 豊橋技術科学大学大学院 (Graduate School, Toyohashi University of Technology)

*4 新日本製鉄(株)名古屋技術研究部 (Nagoya R & D Lab., Nippon Steel Corp.)

ならした後、800°C以下の温度で焼戻して使用されるが、合金組成によっては焼ならし時にδフェライトが残留する。また、Moを多く含むため、高温使用中にLaves相(Fe_2Mo)と呼ばれる金属間化合物が生成する。これらは長時間使用後の衝撃特性に悪影響をおよぼすことが報告されている¹²⁾。実際の合金の設計にあたって、これらの有害相の生成を予め予測することができれば、より効率的な合金開発が可能になると考えられる。そこで、本研究では、高Crフェライト鋼におけるδフェライトおよびLaves相の生成に注目し、在来のデータを用いて相安定性の評価と予測を行った。

2. 相安定性の評価方法

2.1 bcc Fe合金のd軌道エネルギーレベル

bcc Fe合金の電子構造の計算に用いたクラスターモデル²⁾をFig. 1に示す。このモデルでは、中心にある合金元素Mが第1および第2近接位置にある14個のFe原子に取り囲まれた構造になっている。クラスターの原子間距離を純Feの格子定数0.2866 nmに設定し、中心の原子を各種合金元素Mに置き換えた時の電子構造をDV-Xaクラスター法により計算する。Table 1に、計算より得られた合金元素Mのd軌道エネルギーレベル(Md)の値を示す。 Md の単位はeVであるが、簡単のために以下では単位を省略して Md 値を表すことにする。これらのうち、遷移金属元素についての値は計算より求めたものであるが、非遷移金属元素であるC, NおよびSiについては、後述するように基本状態図や実験データの評価から最適と思われる値を経験的に決めたものである。

合金においては、次式のように各元素の Md 値の組成平均をとり、 \overline{Md} を定義する。

$$\overline{Md} = \sum x_i \cdot (Md)_i \quad \dots \dots \dots \quad (1)$$

ここで、 x_i は合金元素*i*の原子分率、 $(Md)_i$ は*i*元素の Md 値である。

2.2 相安定性評価に用いたデータについて

高Crフェライト鋼の組織については、これまで多くの研究報告があるが、なかでも朝倉および藤田らの研究グループ^{12)~20)}は、実際の合金の開発を目的として組織におよぼす合金元素ならびにその成分量の影響を系統的に検討している。本研究では、各研究者による実験データのばらつきを避けるために、朝倉および藤田らの報告データのみを用いて相安定性の評価を行った。さらに、これらのデータのうち、以下の条件を満足するものを選択した。

1. 合金組成としてN量が明記されているもの。

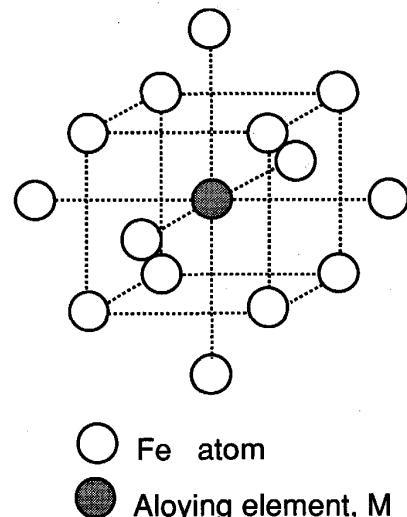


Fig. 1. Cluster model of bcc Fe employed in the calculation.

Table 1. List of Md value for each element in bcc Fe.

Element	Md (eV)
Ti	2.497
V	1.610
Cr	1.059
Mn	0.854
Fe	0.825
Co	0.755
Ni	0.661
Cu	0.637
Z	3.074
Nb	2.335
Mo	1.663
Hf	3.159
Ta	2.486
W	1.836
Re	1.294
C	-0.230
N	-0.400
Si	1.034

2. 主要合金元素がCr, Mo, V, Nbのもの。

Table 2は、上記の条件により選択された合金の組成範囲を示したものである。

2.3 C, NおよびSiの Md 値の決定

δフェライト相の生成を予測するためには、焼ならし温度付近でオーステナイト単相となる限界の組成を知る必要がある。高Crフェライト鋼の構成元素のうち、CおよびNは強いオーステナイト形成促進元素であるのに対し、Siはフェライト形成促進元素であり、δフェライト相の生成予測のためにはこれらの元素の効果を無視できない。しかしながら、これら元素は非遷移金属元素であるため、計算からd軌道エネルギーレベルを求めることは難しい。そこで、δフェライト相の生成に対するこれら元素の影響を明確に把握できるような基礎的なデータを用いて、以下のような手順で各元素に対する Md 値を経験的に決定した。

(1) CおよびNの Md 値

Fig. 2(a)は1050°CにおけるFe-Cr-C 3元系状態図²¹⁾である。 $\gamma/\gamma + \delta$ 境界は、図中では破線で示されているように正確には決定されていないが、C量とともに高Cr側に広がっていることがわかる。この境界はδ

Table 2. The range of alloy compositions of Cr-Mo ferritic steels analyzed in this study.

Element	C	Si	Mn	Cr	Ni	V	Nb	Mo	N	Fe	Total alloy number
Compositional range of alloys	0.02 -0.15	0.029 -0.670	0.298 -0.920	3.09 -14.66	0 -0.94	0.02 -0.063	0.005 -0.20	0.01 -2.93	0.0091 -0.0493	Bal.	34

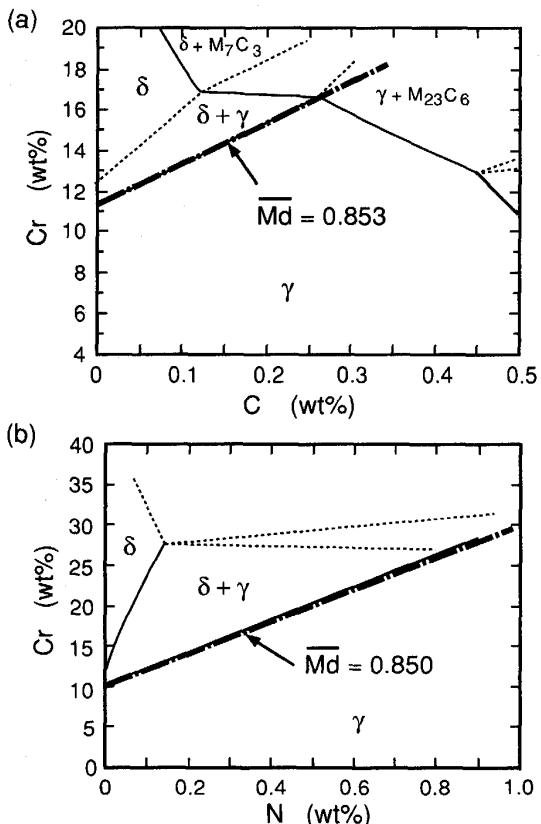


Fig. 2. Phase diagrams of (a) Fe-Cr-C at 1050 °C and (b) Fe-Cr-N at 1100 °C.

フェライトが γ マトリックス中に生成する境界であり、これをひとつの Md 値で表すためには、C の Md 値を -0.23 とすることが必要である。このように Md 値を設定することにより、 $Md = 0.853$ の直線は $\gamma/\gamma + \delta$ の境界によく沿っていることがわかる。

Nについても、基本状態図を参考にして Md の決定を行った。Fig. 2 (b) は 1100°C における Fe-Cr-N 3元系状態図²²⁾である。Cの場合と同様、 $\gamma/\gamma + \delta$ 相境界が等 Md 線と一致するように N の Md 値を決めた。図中の等 Md 線 ($Md = 0.850$) は、N の Md 値を -0.40 として計算したときのものであるが、相境界に良く沿っていることがわかる。

(2) Si の Md 値

Siについては、 δ フェライトの生成に関する実験データの評価をもとに最適値を決定した。Fig. 3は、文献12)に報告されている合金9種の δ フェライト量を Md によって評価したものである。これらのうち6種の合金は

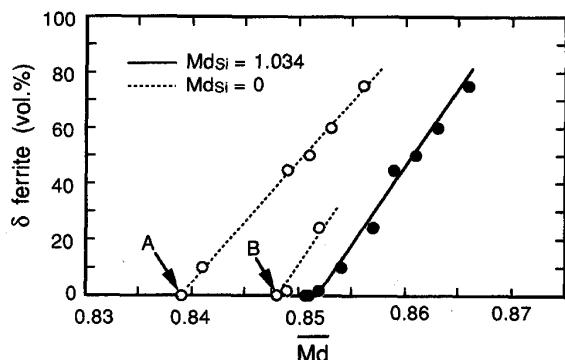


Fig. 3. Change of the volume fraction of δ ferrite formed in ferritic steels¹²⁾ with Md parameter. Here, the Md values were calculated by assuming the Md parameter for Si to be either 0 or 1.034, and each result was indicated by open and solid circles, respectively.

0.49~0.61 wt% 程度の Si を含み、残りの 3 種は 0.16~0.21 wt% と低 Si の合金である。図中に白丸及び破線で示したものは、C 及び N に対して上記で決定した Md 値を用い、かつ Si の Md 値を 0 として \overline{Md} を計算した結果である。図からも明らかなように、高 Si の合金は低 Md 側に、低 Si の合金は高 Md 側に分離してしまっており、 δ フェライト量が 0 vol% となる Md の値が、合金中の Si 量によって異なっている。これは、Si の Md 値として適當な値が与えられていないためであると考えられる。そこで、 δ フェライトが 0 vol% となる A 及び B の合金の \overline{Md} 値が等しくなるように Si の Md 値を決定した。Table 3 に両合金の組成及び上記の計算で求めた合金の \overline{Md} 値を示す。両合金の Si 量及び \overline{Md} から以下の計算式にしたがって、Si の Md 値を決定した。

ここで、 $\Delta \overline{Md}$ は A および B の合金の Md 値の差、 ΔSi はそれぞれの合金に含まれる Si 量 (at%) の差である。上式で求めた Si の Md 値、1.034 を用いて再計算した合金の Md 値と δ フェライト量の関係を Fig. 3 中に黒丸および実線で示した。 δ フェライト量は、合金中の Si 量によらず Md によりうまく整理されていることがわかる。この結果より、上記の方法で決定した C, N および Si の Md 値は経験的ではあるが、ほぼ妥当な

Table 3. Compositions and \overline{Md} values of the alloys denoted as A and B in Fig. 3.

Element	C	Si	Mn	Cr	V	Nb	Mo	N	\overline{Md}
A (wt%) (at%)	0.054 0.247	0.62 1.21	0.55 0.55	10.32 10.91	0.101 0.109	0.053 0.031	0.0 0.0	0.0188 0.0734	0.839
B (wt%) (at%)	0.054 0.249	0.17 0.34	0.63 0.64	9.17 9.78	0.150 0.163	0.050 0.030	0.960 0.555	0.0276 0.1092	0.848

値であるといえる。

3. 結 果

3・1 高 Cr フェライト鋼における δ 相の生成予測

分子軌道計算より求めた合金元素の Md 値および、上記の方法で求めた C, N および Si の Md 値を用いて、 δ フェライト相の生成に関する実験データを評価した。Fig. 4 (a) は、Table 2 に示した組成範囲の合金 34 種のうち、 δ フェライト量が示されているもの 29 種について Md との関係を整理したものである。なお、 δ フェライトの生成については、Fe-Cr 2 元系の γ ループからもわかるように、熱処理温度によって大きく異なる。ここではすべて 1050°C から焼ならした時の結果のみを用いている。 δ フェライトは、合金の Md 値が 0.852 ~ 3 を超えたあたりから生成し、 Md が高くなるにつれてその量は比例的に増加しており、両者の間には良い相関のあることがわかる。また、 δ フェライトが生成する境界の Md 値は、Fe-Cr 2 元系における γ ループの最大 Cr 固溶量 (11.6 wt%)^{21)~23)} から計算される Md 値、0.853 とよく一致している。すなわち、多元合金でありながらも Md パラメーターを用いることにより、あたかも 2 元合金のように取り扱えることを示している。

従来、高 Cr フェライト鋼の δ フェライトを予測するためのひとつの手段として、各元素のフェライト生成傾向を相当する Cr 量に置き換える方法が使われてきた。各研究者によって、種々の当量式が提案されているが、フェライト鋼では(3) 式に示す Newhouse の式²⁴⁾が最もよく参考にされているようである。

$$\begin{aligned} \text{Creq} = & \text{Cr} + 6\text{Si} + 4\text{Mo} + 1.5\text{W} + 11\text{V} + 2.5\text{Ta} \\ & + 5\text{Nb} - (40\text{C} + 2\text{Mn} + 4\text{Ni} + 2\text{Co} + 30\text{N}) \end{aligned} \quad (3)$$

そこで、比較のため Fig. 4 (a) と同じデータを(3) 式から計算した Cr 当量で整理した結果を Fig. 4 (b) に示した。Cr 当量も δ フェライト量とある程度の相関はあるが、 δ フェライトが生成し始める境界値にはばらつきがある、必ずしも正確な予測ができていないことがわかる。両者の比較からも明らかのように、高 Cr フェラ

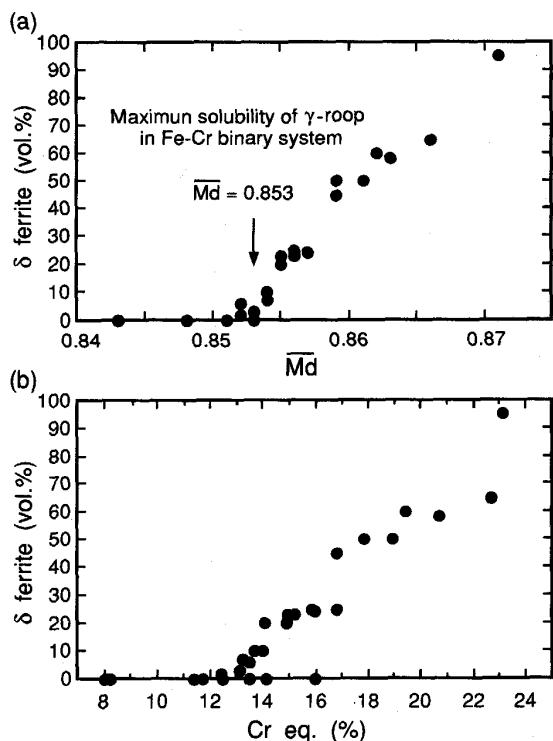


Fig. 4. Estimation for the formation of the δ ferrite in ferritic steels using (a) Md and (b) chromium equivalent.

イト鋼における δ フェライト相の生成予測に対して、 Md は有効なパラメーターであると考えられる。

3・2 Md による Laves 相の生成予測

前述したように、オーステナイト合金における Md パラメーターは、 σ 相をはじめとする各種金属間化合物の生成予測に対し有効なパラメーターである。そこで、フェライト鋼についても Md パラメーターにより Laves 相の生成の有無を整理してみた。Fig. 5 (a) は、Table 2 に示された組成範囲の合金のうち、時効後の Laves 相の生成の有無が報告されているもの 27 種について、その結果を Md で整理したものである。なお、これらのデータはすべて 650°C で時効したときの結果のみを用いており、それらの時効時間は 1000 ~ 3000 時間程度である。図からも明らかなように、 $Md = 0.854$ 付近を境にして Laves 相の生成する合金としない合金がうまく分離している。

従来、合金中における脆化相の生成を予測する方法の

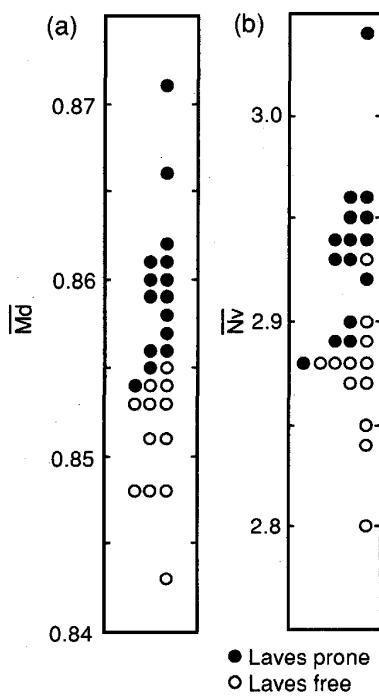


Fig. 5. Estimation for the formation of the Laves phase in ferritic steels using (a) \overline{Md} and (b) \overline{Nv} .

ひとつに、電子空孔数 (Nv) を用いる方法が知られている²⁵⁾。この方法では、各元素の 1 原子あたりの電子空孔数をパラメーターとして、合金の平均電子空孔数 \overline{Nv} を次式により計算する。

$$\overline{Nv} = \sum x_i \cdot (Nv)_i \quad \dots \dots \dots \quad (4)$$

ここで、 x_i は i 元素の原子分率、 $(Nv)_i$ は i 元素の電子空孔数である。この予測法は、主に Ni 基超耐熱合金の開発に利用された方法で、フェライト系の合金にはほとんど適用された例はないが、ここでは比較のため \overline{Nv} を用いた整理も行ってみた。なお C 及び N については Nv が定義されていないので、ここでは $Nv=0$ と仮定した。Fig. 5 (b) にその結果を示す。Laves 相が生成する境界の \overline{Nv} 値は大きくばらついており、 \overline{Nv} による予測は高 Cr フェライト鋼に適していないことがわかる。

4. 考 察

4・1 Cr 当量と Md 値の関係

Fig. 4 の結果に示されたように、bcc Fe 合金で計算された Md パラメーターを用いる方法は、Cr 当量を用いる従来の方法に較べて δ フェライト相の生成がかなり正確に予測できる。これは、各元素の Md 値が純粋な理論計算から得たパラメーターであるにもかかわらず、Fe-Cr 鋼におけるオーステナイト-フェライト安定化傾向をよく表現しているためであると考えられる。Fig. 6

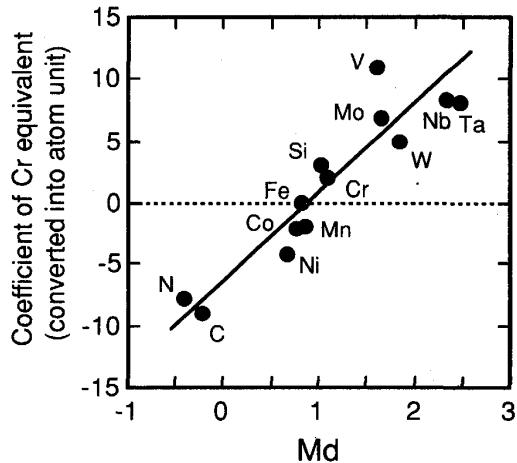


Fig. 6. Relation between the Md value and the coefficient of chromium equivalent for each element.

に、(3)式で経験的に与えられている各元素の Cr 当量の係数を、各元素の Md 値および経験的に決定した C, N および Si の Md 値と比較して示した。ここで(3)式の係数は各元素の wt% に対して与えられた値であるため、at% に対して与えられる Md 値との比較のためにはこれを at% あたりの係数に換算する必要がある。そこで、今仮に Fe-12 wt%Cr-1wt%X (X は合金元素を示す) の合金を考え、これを at% に換算したときの X の原子濃度で各係数を割った値を求め、1 at% あたりの係数としている。図からも明らかなように、両者の間にはある程度の相関があり、大まかな合金効果については Cr 当量でも表現されているといえる。図中のばらつきとなって表れている、合金効果に対する見積もりの程度の差が、Fig. 4 (a) および (b) に示した δ フェライトの生成予測の精度に表れていると考えられる。

4・2 Laves 相の生成境界の Md 値

Fig. 5 (a) から求められる Laves 相の生成境界の Md 値は Fig. 4 (a) に示した δ フェライト相が生成する境界の Md 値とほぼ等しい。これは、高 Cr フェライト鋼において δ フェライトが生成しない合金では Laves 相は生成しないとする藤田らの実験結果をそのまま反映したものである。しかしながら、 δ フェライトが生成しない 9 Cr-1 Mo 系鋼でも長時間時効後に Laves 相が生成することが報告されており²⁶⁾、この点に関しては、研究者の間で必ずしも一致していない。したがって、藤田らのデータのみを用いた Fig. 5 (a) の結果だけをみて、Laves 相の生成に対する境界の Md 値とすることには問題があると思われる。

また、本研究では、単に合金の組成平均から計算した

Md を用いて Laves 相の生成の評価を行っており、炭・窒化物の析出による母相組成の変化は考慮していない。しかしながら、 δ フェライトの生成しない合金の Laves 相の生成を評価するような場合には、この変化も考慮した Md を使う必要があると思われる。

この他、基本となる 2 および 3 元系状態図の相境界を Md で評価することによっても、Laves 相の生成境界の Md 値を知ることができる。しかしながら、著者らが調べた限りでは、650°C 付近の温度における Fe-Mo および Fe-Cr-Mo 系状態図はかならずしも正確に求められているとはいえない。今後、最適な残留組成の計算方法の検討や、基本状態図に関する基礎的な研究が必要であると思われる。

4・3 Md による相安定性評価法の問題点

本研究では、フェライト鋼の相安定性評価として、その対象を Cr-Mo 系鋼に限定した。この他にも、W を含んだ高 Cr フェライト鋼の相安定性の評価を行ってみたが、 δ フェライト相の生成境界が高 Md 側にシフトしたり、 δ フェライト量との相関が悪くなるなどの傾向が認められた。また、Laves 相の生成境界も低 Md 側にずれる傾向があり、統一的な評価は困難であった。現在のところ、なぜ W を含む場合に相安定性の評価にこのような矛盾が生じるかについてはよくわかっていない。bcc 合金の固溶限の問題を理解する上で、今後さらに詳細な検討が必要であると考えられる。

5. 結 言

bcc Fe 合金の電子構造計算から求めた合金元素の d 軌道エネルギーレベル、 Md を用いて Cr-Mo 鋼の相安定性の評価を行った。得られた結果を要約すると以下のようになる。

(1) Cr-Mo 鋼における δ フェライト相の生成が Md パラメーターにより予測できる。この場合、合金の Md 値が 0.852~3 を超えると δ フェライトが生成する。この方法では、従来の Cr 当量を用いる方法に比べて、より正確な予測が可能である。

(2) Cr-Mo 鋼を低温時効した場合の Laves 相の生成の有無についても、合金の Md によりうまく整理できる。Laves 相が生成する境界の Md 値については、今後さらに基礎的なデータによる検討が必要であるが、Laves 相の生成予測法として Md は有効なパラメーターである。

これまで、フェライト鋼の設計開発に純金属あるいは

合金の理論的パラメーターを利用した例はなく、そのほとんどが経験的に行われてきた。本研究で示した Md パラメーターによる相安定性評価法は、今後のフェライト鋼の開発、改良あるいは品質管理のための新しい手法として有効に利用できるものと考えられる。

文 献

- 1) M. Morinaga, N. Yukawa and H. Adachi: J. Phys. Soc. Japan, **53** (1984), p. 653
- 2) M. Morinaga, N. Yukawa and H. Adachi: J. Phys. F: Met. Phys., **15** (1985), p. 1071
- 3) 森永正彦、湯川夏夫、足立裕彦: 鉄と鋼, **72** (1986), p. 555
- 4) M. Morinaga, N. Yukawa, H. Adachi and H. Ezaki: Proc. of the 5th Intern. Symposium on Superalloy, Seven Springs, Pennsylvania (1984), p. 523
- 5) M. Morinaga, N. Yukawa, H. Ezaki and H. Adachi: Phil. Mag. A, **51** (1985), p. 223
- 6) M. Morinaga, N. Yukawa, H. Ezaki and H. Adachi: Phil. Mag. A, **51** (1985), p. 247
- 7) H. Ezaki, M. Morinaga, N. Yukawa and H. Adachi: Phil. Mag. A, **53** (1986), p. 709
- 8) H. Ezaki, M. Morinaga, N. Yukawa and H. Adachi: Phil. Mag. A, **65** (1992), p. 1249
- 9) 藤田利夫: 鉄と鋼, **76** (1990), p. 1053
- 10) 伊勢田敦朗、寺西洋志、増山不二光: 鉄と鋼, **76** (1990), p. 1076
- 11) 山田政之、渡辺修、吉岡洋明、宮崎松生: 鉄と鋼, **76** (1990), p. 1084
- 12) 朝倉健太郎、藤田利夫、乙黒靖男: 学振第 123 委員会研究報告, **26** (1985), p. 233
- 13) 朝倉健太郎、藤田利夫、乙黒靖男: 学振第 123 委員会研究報告, **26** (1985), p. 247
- 14) 小田克郎、藤田利夫、乙黒靖男: 学振第 123 委員会研究報告, **26** (1985), p. 261
- 15) 朝倉健太郎、藤田利夫、乙黒靖男: 学振第 123 委員会研究報告, **26** (1985), p. 271
- 16) 朝倉健太郎、藤田利夫: 学振第 123 委員会研究報告, **26** (1985), p. 467
- 17) 朝倉健太郎、藤田利夫: 学振第 123 委員会研究報告, **26** (1985), p. 501
- 18) 劉興陽、藤田利夫: 学振第 123 委員会研究報告, **27** (1986), p. 55
- 19) 劉興陽、藤田利夫: 学振第 123 委員会研究報告, **27** (1986), p. 63
- 20) 朝倉健太郎、藤田利夫、香山晃: 学振第 123 委員会研究報告, **27** (1986), p. 93
- 21) V. G. Rivlin: Intern. Metals Reviews, **29** (1984), p. 299
- 22) Metals Handbook, Vol. 8 (8th edition), American Society for Metals (1973), p. 422
- 23) Binary Alloy Phase Diagrams, ed. by T. B. Massalski, American Society for Metals, Vol. 1 (1988), p. 822
- 24) D. L. Newhouse, B. R. Seguin and E. M. Lape: Trans. ASME, **76** (1954), p. 1107
- 25) R. F. Decker: Proc. of Steel Strengthening Mechanism Symposium, Zurich, Switzerland (1969), p. 1
- 26) 伊勢田敦朗、寺西洋志、吉川州彦: 学振第 123 委員会研究報告, **26** (1985), p. 121