

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	高Crフェライト系耐熱鋼におけるMX型炭窒化物の析出および粗大化挙動に関する基礎的研究
Title(English)	
著者(和文)	吉野正崇
Author(English)	Masataka Yoshino
出典(和文)	学位:博士(工学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第6876号, 授与年月日:2007年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:
Citation(English)	Degree:Doctor of Engineering, Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第6876号, Conferred date:2007/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:
学位種別(和文)	博士論文
Type(English)	Doctoral Thesis

高Crフェライト系耐熱鋼におけるMX型炭窒化物の
析出および粗大化挙動に関する基礎的研究

東京工業大学

吉野 正崇

平成18年度

高 Cr フェライト系耐熱鋼における MX 型炭窒化物の 析出および粗大化挙動に関する基礎的研究

目次

第一章 緒論	1
1.1 電力需要と発電技術の現状	1
1.2 高強度フェライト系耐熱鋼の必要性	3
1.3 耐熱鋼に関する研究・開発プロジェクト	4
1.4 高強度フェライト系耐熱鋼に関する研究報告	7
1.5 本研究の目的及び論文構成	11
参考文献	12
第二章 第二相の粗大化挙動に及ぼす母相組織の影響	26
2.1 緒言	26
2.2 実験方法	27
2.3 結果および考察	27
2.3.1 焼戻し熱処理材の組織と析出相	27
2.3.2 供試材の静的機械特性	29
2.3.3 クリープ変形に伴う組織変化	30
2.3.4 クリープ変形に伴う析出物サイズ変化の定量的評価	32
2.4 結言	38
参考文献	39
第三章 MX 型炭窒化物の固溶・再析出現象	56
3.1 緒言	56
3.2 実験方法	57
3.3 結果および考察	57
3.3.1 供試材の組織と析出相	57
3.3.2 焼ならし温度に伴う組織変化	58
3.3.3 MX 型炭窒化物の化学組成の焼ならし温度依存性	61
3.3.4 MX の組成およびサイズに及ぼす焼ならし温度の影響	62
3.3.5 析出相に及ぼす焼ならし時間の影響	64

3.3.6 焼ならし温度における MX 型炭窒化物の固溶・再析出モデル	6 5
3.4 結言	6 6
参考文献	6 7
第四章 MX 型炭窒化物の析出挙動に及ぼす Ausageing の効果	9 5
4.1 緒言	9 5
4.2 実験方法	9 6
4.3 結果および考察	9 7
4.3.1 MX 型炭窒化物の析出量に及ぼす Ausageing 温度の効果	9 7
4.3.2 Ausageing 時間に伴う析出相変化	9 9
4.3.3 クリープ特性に及ぼす Ausageing の効果	1 0 0
4.4 結言	1 0 1
参考文献	1 0 2
第五章 結論	1 1 7

謝辞

第一章 緒論

1.1 電力需要と発電技術の現状

電気エネルギーは、熱や動力に容易に再変換できる利便性や、他のエネルギーに比べて比較的安かかつ快適に利用できるエネルギーであることから、現代の産業および日常生活においてなくてはならないエネルギーである。たとえば日本の産業においては、機器の運転とその管理はもとより、製品の高精度化および高機能化を達成するために、製品の製造プロセスの増加および複雑化が進んでいることに加え、近年の人件費の削減および稼働効率の向上への要求から工業用ロボットの導入が進んでいる。日常生活においては、ネットワーク設備の充実の効果も手伝って、パーソナルコンピュータ(PC)が多くの家庭に導入されており、家庭内に存在する電化製品は年々増加している。さらには、住居内設備のすべてを電気エネルギーで操作・管理するオール電化住宅もシェアを拡充しつつあり、日常生活の電気エネルギーへの依存度は増加の一途を辿っている。都市では大型ビジョンによる広告が増加しているとともに、利便性とバリアフリーの観点から人の移動や物の移動を支援する機器の充実化が進んでいる。また、総務省は2004~2010年までの7年間でe-Japan政策に続く、ユビキタス社会実現のためのプロジェクト、u-Japan政策を推進中である。このプロジェクトが想定しているユビキタス社会では、個々人が携帯端末を所有し、いつでも、どこでもネットワークに接続することができ、情報のやり取りや、管理をはじめとして、住宅にある機器の遠隔操作が可能になるといった人対人、人対モノだけでなく、モノ対モノのネットワークも可能となる。これにより、生活あるいはビジネススタイルは劇的に変化し、情報の電子化の推進、物流の効率化、さらには種々の活動において障害となっていた距離および時間の問題を解決できる可能性が発生し、社会の発展がより推進される環境になるとしている。このユビキタス社会においては、個々人が所有する携帯端末の超小型化および高機能化が必要であり、さらには建築物や街中に多数の操作パネルや認証画面、センサーが埋め込まれることが想定されている。

このような経緯を裏付けるように、日本における電力需要は年々拡大している傾向にある。1990年では7660億kWhであったものが、1996年では9040億kWhとわずか6年で約18%もの伸びを示している[1]。この電力需要の拡大は、今後の日本の社会を考慮した場合、さらに加速することが容易に予測される。しかし、現状ではこれらの機器が電気エネルギー以外で稼働するとは考えにくく、電気エネルギーの需要は今後ますます増加すると推察される。以上のことから、国家の産業発展および国民の生活水準の向上とその後の継続的な成長を維持するためには、電気エネルギーをその時々を需要を満たし、かつ安定に供給し続けることが必要不可欠である。

現在、主な発電方式には化石燃料の燃焼エネルギーを利用した火力発電やウランの核分裂エネルギーを利用した原子力発電に加え、再生可能エネルギーを利用した水力、地熱、風力および太陽光発電、さらには廃棄物発電などのリサイクルエネルギーを利用した発電方式がある。Fig. 1-1に日本の1999年度における電力供給実績および2010年度における電力供給目標を示す[2]。1999年度末において、日本の総発電電力量9176億kWhのうち、約55%が天然ガス、石炭および石油などによる火力発電、約35%が原子力発電、水力が残りの約10%を占めており、地熱および新エネルギーによる発電は1%にも満たないことがわかる。ここで、新エネルギーとは石油、石炭、天然ガス、

原子力および水力・地熱以外のエネルギーのことを指す。一方、2010年の電力供給目標では、火力発電が41%に減少し、それに代わって原子力発電を45%にまで大きく増加させる見込みである。火力発電の内訳に注目すると、天然ガスおよび石油が減少し、石炭が増加していることがわかる。現在、化石燃料の可採年数を示す R （確認可採埋蔵量）/ P （年間消費量）率は、原油が約41年、天然ガスが約64年、石炭が約219年である[2]。石炭による火力発電が増加するという見通しは、火力発電方式による電力供給を、比較的早期に枯渇すると予測される原油や天然ガスから、石炭による火力発電を主軸にすることで、火力発電による電力供給を長期間維持するという意図に起因する。なお、石油による火力発電は1979年5月に行われた、IEA（国際エネルギー機関）閣僚理事会における「石油火力の新設原則禁止と石炭利用の拡大促進の合意」により、今後石油火力発電の電力供給量を増加させることはできず、今後さらに減少すると予想される。また、水力発電はほぼ横ばいの11%である。これは水力発電を行うためのダムに適した土地のほとんどにはすでにダムが建設されており、発電容量がすでに飽和状態にあることに加え、ダム建設に伴う自然環境の破壊や生態系の変化を懸念する意見が近年高まっていることから、今後水力発電による電力供給を増加させることが事実上不可能であることに起因する。新エネルギーによる発電は地熱と合わせても2%である。これは2010年では新エネルギーによる大容量の発電システムは実現していないという見通しと、新エネルギーが電力の安定供給という観点では火力や原子力発電に劣ることから、電力供給の主力にはなりえないという見通しによるものであると推察される。以上のことから、日本は今後の電力需要の増加を主に原子力発電の発電要領の拡大によって対処する意図を持っていることが伺え、実際に原子力発電技術の開発が精力的に行われてきた。

しかし、日本における原子力発電事業の推進には他国以上に克服しなければならない障壁が存在する。日本は世界で唯一核攻撃を受けた被爆国であり、核アレルギーと呼ばれる核に対する抵抗感・不安感が強い。また、日本は国土が比較的狭く、原子力発電所を居住区域から十分に離れた場所に建設することは容易ではなく、NIMBY (Not In My Back Yard) 思想から地元住民の強い反発が生じることが予想される。さらに近年では、原子力発電技術に関する事故あるいは関連事業団体の不適切な対応が問題視されている。1995年12月8日には高速増殖炉の原型炉である「もんじゅ」の二次主冷却系ナトリウムの漏洩事故、1999年9月30日には株式会社JCO東海事業所において高濃縮ウランの精製中に臨界事故が起きた。さらに2003年には、東京電力による原子炉の自主点検に関わる不正記録が発覚するとともに、2006年11月30日には柏崎刈羽原発の冷却用海水の取水時と排水時の温度差の測定値を管理目標値内に収まるように改ざんしていたことが発表された。なお、東京電力の事象は、情報公開や事後対応の不適切さが厳しく追及されたが、当時は原子力発電プラントの維持・管理に関する公的規格が無く、社内規格のみに依存したわが国の管理体制にも問題があったことが指摘されている。しかしながら、これらの事故あるいは不適切な対応から、結果として原子力発電技術の安全性に対する懸念が強まっているのは事実である。また、原子力発電は建設コストに加え、燃料の再処理費用や高レベル放射性廃棄物の最終処分場の問題もあり、Fig. 1-1に示した電力供給目標を達成するのは現状では極めて困難であると言わざるを得ない。したがって、原子力発電による電力供給容量の拡大を図るためには、規格整備や建設用地の確保、最終処分場などの問題に加え、原子力発電技術に対する国民の不信感を払拭し、理解を得る必要がある。そのためには、原子力発電を安全にかつ透明性をもって運用している実績を長期

にわたって積み上げることが必要であるが、それは数年といった短期間の運用実績で達成できるものではない。したがって、今後の日本における電力供給は、Fig. 1-1に示した電力供給目標とは異なり、より火力発電への依存度が高まると推測される。

火力発電は石油、石炭、天然ガスなどの化石燃料の燃焼によって高温・高圧の蒸気を発生させ、その蒸気でタービンを回すことにより電気エネルギーを得る手法である。そのため、火力発電には上述したエネルギー枯渇問題に加え、温室効果ガスと指摘されている二酸化炭素を大量に排出する。地球温暖化は近年世界中で問題視されており、主な原因物質である二酸化炭素の排出量削減が強く求められている。温室効果ガスの排出に関して1992年5月に採択された「気候変動に関する国際連合枠組条約」では、2000年時点で温室効果ガスの排出量を1990年レベルに抑制することが決議された。その後、1997年12月に京都において行われた気候変動枠組条約第三回締約国会議（COP3）では、2000年以降の温室効果ガスの排出量の削減目標を定めた京都議定書を採択している。これにより、日本は2008～2012年における温室効果ガスの排出量を1990年比で6%削減することとなった。日本の1994年度における二酸化炭素排出源の構成比率をFig. 1-2に示す[3]。二酸化炭素排出量の約80%が発電および各種工業部門の固定発生源であり、そのうち発電部門が36%と最も多いことがわかる。さらに、各発電形式におけるLCA (Life Cycle Assessment) 評価に基づく、単位発電電力量当たりの二酸化炭素排出量をFig. 1-3に示す[4]。火力発電以外の発電形式はいずれも排出量が40 g (carbon) /kWh 以下であるのに対し、火力発電では最も二酸化炭素排出量が少ない天然ガスによる二酸化炭素回収対応型の火力発電システムであっても、81 g (carbon) /kWh と火力以外の発電形式の2倍以上の二酸化炭素を排出し、最も排出量が多い石炭焚き火力発電では、270 g (carbon) /kWh と火力以外の発電形式の6倍以上もの二酸化炭素を排出する。火力発電において排出される二酸化炭素の大部分は化石燃料の燃焼によるものであることから、火力発電プラントのエネルギー効率を向上させることにより、二酸化炭素の排出量を大幅に削減することが可能である。現状の火力発電プラントのエネルギー効率は最高でも約40%であり、決して高いとは言えないが、見方を変えれば火力発電はいまだ十分な性能向上の余地があると言える。また、発電効率の向上は同時に電力供給量の拡大にもつながる。特に、最も排出量が多い石炭焚き火力発電の発電効率の向上はこれまでに述べた経済発展と電力需要の拡大・エネルギー枯渇問題・地球環境保全というトリレンマ命題を打開できる点で有意義である。したがって、今後の火力発電は二酸化炭素排出量が少なく、エネルギー効率の高い天然ガスの利用を推進することに加え、石炭焚き火力発電システムのエネルギー効率向上が重要となる。

1.2 高強度フェライト系耐熱鋼の必要性

前節では、現状の火力発電では天然ガスによる二酸化炭素回収対応型のLNG火力発電方式が最も二酸化炭素排出量が少ないことを示した。コンバインドサイクルとは、ガスタービン発電方式とその廃熱を利用して発生させた蒸気を作り、ガスタービンと蒸気タービンにより発電を行うシステムである。したがって、コンバインドサイクル発電の効率はガスタービンの燃焼ガス温度を上昇させることにより向上する。コンバインドサイクル発電による発電効率は、東北電力東新潟3号系列の1100℃、発電効率約43%を皮切りに東京電力千葉火力発電所の1、2号系列を始めとした燃焼ガス温度1300℃、発電効率約49%のコンバインドサイクル発電が稼動しており、現在では

1500℃級、発電効率約53%のコンバインドサイクル発電システムが開発されている[5]。これらの燃焼温度による発電効率の向上には、その温度において使用できる耐熱材料が必要となる。現在、ガスタービンの中で最も過酷な環境となる初段のタービンブレードにはNi基超合金が用いられており、ガス燃焼温度の上昇をめざして更なる耐用温度の向上が図られている[6, 7]。また最近では、Ni基超合金に変わる材料として2273K以上の融点を持つ、Nb, Ta, MoおよびWをベースとした超耐熱合金の研究開発も行われている[8]。中でも高温強化相である Nb_5Si_3 と延性相であるNb固溶体から構成される $\text{Nb}_5\text{Si}_3/\text{Nb}$ 合金は、ラメラ組織の形態制御により高温強度と破壊靱性の両立が図れることが報告されている[8, 9]。

一方、石炭焚き火力発電では発電効率の向上を目指して、加圧流動床燃焼（Pressurized Fluidized Bed Combustion: PFBC）や石炭ガス化による燃焼効率の向上や、蒸気温度および圧力を上昇させた超々臨界圧（Ultra-super Critical: USC）火力発電技術の開発が行われている。PFBCおよび石炭ガスを上述した1500℃級ガスタービンに利用したコンバインドサイクル発電システムでは、従来の発電効率約40%を46～48%まで向上させることが見込まれており[10]、超々臨界圧火力発電では将来的に55%以上の高効率も達成可能であると見込まれている。Fig. 1-4に火力発電用タービン入口における蒸気温度および圧力の変遷を示す[11]。火力発電プラントの蒸気条件は第二次世界大戦後の1950年以降に急激に上昇していることがわかる。これは、戦後復興に伴う急速な電力需要の拡大に伴い、それまで電力供給の約80%を占めていた水力発電から、安価な国内炭を用いた石炭火力に移行し、火力発電技術の開発に力が注がれたためである。その後1967年には蒸気条件は臨界点である374℃、22MPaを突破し、超臨界圧発電プラントが運転を開始した。1989年には566℃、31MPaという超々臨界圧火力発電プラントが運転を開始している。

ところで、日本における火力発電は原子力発電が一定の発電量を保つベースロードに位置づけられているのに対し、電力需要の変化に対応して頻繁な起動・停止を行うピークロード用として位置づけられている。そのため、火力発電プラントの大型厚肉の高温構造部材では、頻繁な起動・停止に伴う熱サイクルにより熱疲労が生じる。したがって、火力発電プラントの大型構造部材には、耐用温度を左右するクリープ強度や耐酸化性だけではなく優れた耐熱疲労特性が求められ、Ni基超合金やオーステナイト系耐熱鋼に比べてクリープ強度と耐酸化性には劣るが、熱伝導率が大きく熱膨張係数が小さいフェライト系耐熱鋼が使用されている。また、フェライト系耐熱鋼は放射線照射によるスエリングや照射クリープおよび照射損傷がオーステナイト系耐熱鋼やNi基超合金よりも小さいことから原子力発電プラントにおいても広く用いられている。したがって、今後の超々臨界圧火力発電プラントのエネルギー効率向上および原子力発電プラントの安全操業は、フェライト系耐熱鋼のクリープ強度および耐酸化性の向上に依存しており、日本をはじめ世界各国でフェライト系耐熱鋼の高強度化を目指した大規模なプロジェクトが活発に進められている。

1.3 耐熱鋼に関する研究・開発プロジェクト

高強度フェライト系耐熱鋼の主要な用途は火力発電プラントの主蒸気管や管寄といった、大型厚肉の高温構造部材である。高強度フェライト系耐熱鋼の耐用温度および寿命は、発電プラントの発電効率および稼働年数に大きく影響する。ところで、高強度フェライト系耐熱鋼の主な用途は発電プラントや化学プラントであり、高強度のフェライト系耐熱鋼が開発できれば、より高性

能のプラントを設計することができる。しかし、現在の先進国において発電プラントや化学プラントの数はほぼ飽和状態にあり、新設することはそう多いことではない。したがって、先進国における高強度フェライト系耐熱鋼の市場はほぼリプレイス市場である。加えて、そのリプレイスの間隔は約10～30年と極めて長く、リプレイス市場のみで事業を維持することは容易ではない。すなわち、自国内のみで事業を展開していくためには、研究・開発の費用対効果が低いことに加え、事業の大きな成長は見込めない。しかし、事業を世界を視野に考えれば高強度フェライト系耐熱鋼の研究・開発における費用対効果は決して小さくない。なぜなら、アジア諸国やアフリカ諸国といった発展途上国では、産業や生活水準の向上にともなって発電プラントや化学プラントの需要が急激に増加することが想定でき、規模が極めて大きい新規市場となる。したがって、開発途上国におけるプラントの新規建設を他国企業との競争に勝ち抜き受注することができれば、その費用対効果は極めて大きいものになると考えられる。プラント建設を受注できるかどうかは、販売元の広報活動に依存するところもあり一概には言えないが、競合相手よりも優れた高強度フェライト系耐熱鋼を開発できること、およびその実機使用において高精度な寿命評価を行うことができるといった、長期間にわたる安全操業を支えることができるノウハウを有していることは、国際競争力をより強くかつ長期間維持することに大きく寄与すると考えられる。

発電プラントにおける安全操業の維持には、構造部材の許容応力と余寿命評価に基づいて、プラントの運転条件を設定することが必要である。現在、日本における火力発電プラント用ボイラ・圧力容器に使用される高温用部材の許容応力は「発電用火力設備の技術基準の解釈」に規定されており、以下の7項目のうちの最小となる応力とされている。

- (1) 室温における規定最小引張強さの1/4
- (2) 当該温度における引張強さの1/4
- (3) 室温における規定最小降伏点又は耐力の2/3
- (4) 当該温度における降伏点又は耐力の2/3
- (5) 当該温度において1,000時間に0.01%のクリープを生ずる応力の平均値
- (6) 当該温度において100,000時間でクリープラプチャーを生ずる応力の最小値の0.8倍
- (7) 当該温度において100,000時間でクリープラプチャーを生ずる応力の平均値の0.67倍

これらのうち、(5)、(6)および(7)の結果がもっとも実機使用における長期信頼性を評価する上で有効であることは言うまでもない。しかし、(5)、(6)および(7)は長時間クリープ試験を行う必要があることから、(1)～(4)の項目に比べて、結果を得るまでに膨大な時間を要することもまた事実である。そのため、日本を始め欧米各国において、長期的視野にたった高強度フェライト系耐熱鋼の研究・開発が国家プロジェクトの規模で行われている。これは大型のプロジェクトとして、検討すべき項目をプロジェクト内でシェアし、研究・開発の高効率化を図り、高い競争力と今後の耐熱材料の研究・開発におけるイニシアティブを獲得しようという意図があると思われる。

日本では1980年度から電源開発株式会社とプラントメーカーの共同開発が始まり、1982年度から2000年度までは通商産業省の支援のもと、国家プロジェクトとして開発が推進されてきた。また、1997年度には科学技術庁金属材料技術研究所（現独立行政法人物質・材料研究機構）において超鉄鋼研究プロジェクトSTX-21がスタートし、フェライト系耐熱鋼の高強度化を目指し精力的

な研究が行われてきた。Table 1-1に電源開発株式会社および独立行政法人 物質・材料研究機構における、フェライト系耐熱鋼の開発目標を示す[12, 13]。電源開発によるプロジェクトは1981～1993年度のPhase-1と1994～2000年度のPhase-2により構成される。Phase-1ではフェライト系耐熱鋼を採用したStep-1、オーステナイト系耐熱鋼を採用したStep-2の2つの開発目標が設定され、それぞれ従来比で5%および6.5%のエネルギー効率の向上が見込まれた。このPhase-1の成果は電源開発松浦火力2号機や橘湾火力1・2号機などの大型石炭火力プラントに反映された。Phase-2では対象をフェライト系耐熱鋼に絞り、それまでのフェライト系耐熱鋼の限界温度とされてきた600℃以上でも使用可能なフェライト系耐熱鋼が次々と開発され、630℃級USCプラント実現に大きく近づく成果を残した。一方、1997年度より始まった、金属材料技術研究所（現物質・材料研究機構）のSTX-21プロジェクトでは、蒸気温度650℃、蒸気圧力35.4MPaのUSCプラント実現を目指し、高強度フェライト系耐熱鋼の材料設計の指導原理確立に向けた研究を行っている。

また、欧州では1980年代に600℃級USC材料の開発を目指したCOST(Co-Operation in the field of Science and Technology) 501プロジェクトが発足した。このCOST 501プロジェクトは1998年に終了し、その後1998年にスタートしたCOST 522プロジェクトにより650℃級USC材料の開発が行われている[14]。さらに、デンマークでは1998年にTHERMIEプログラムが、ドイツでは1999年にMARCKOプログラムがそれぞれスタートし、700℃級USCプラントの実現を目指した研究・開発が行われている。近年ではEU諸国による欧州クリープ共同委員会（ECCC: European Creep Collaborative Committee）が発足し、各国が協力してクリープデータの充実を図り、そのデータの解析から、最適な寿命評価技術とプラント運転条件について検討している。また、原子力発電技術に限定してはいるが、米国を主導とした第四世代原子力発電システムの構築を目指したプロジェクト、GENERATION IVが進行している。

GENERATION IVとは米国エネルギー省が主導して開始されたプロジェクトであり、次世代の原子炉システムを2030年頃までに実用化することを目的としたプロジェクトである。このプロジェクトは2001年に米国を提唱国とし、日本を含む10ヶ国が国際フォーラムを立ち上げたことに端を発し、現在ではEU諸国も含めた巨大プロジェクトとなっている[15]。GENERATION IVでは約60万時間の稼動をメンテナンスフリーで達成できるシステムの実現を目標としており、採用すべき原子炉システムおよび構造材料は新規に開発を行うのではなく、すでに構想ができあがっているシステムおよびすでに実機使用されている材料を元に検討が行われていることが大きな特徴である[16]。GENERATION IVにおいて想定されている原子炉システムは、（1）超臨界圧軽水冷却炉、（2）ナトリウム冷却高速炉、（3）鉛合金冷却高速炉、（4）超高温ガス炉、（5）ガス冷却高速炉、（6）熔融塩炉の6種類である。これらの原子炉システムにおいて使用される部材の主要候補材料には、改良9Cr-1Mo鋼、Inconel 617、Alloy 800Hなどが挙げられており、クリープデータの解析による最適な寿命評価技術の確立および最適な許容応力の設定に関する議論が活発に行われている。

一方、現在日本において国家プロジェクトレベルでの大規模な研究・開発プロジェクトは行われておらず、各企業や大学、公的研究機関が独自に研究・開発を進め、個々の研究者レベルでの連携にとどまっている。高強度フェライト系耐熱鋼の研究・開発は、実用に向けて検討すべき事項は金属組織学、静的機械特性、動的機械特性と多岐にわたるとともに、クリープ試験に多大な

時間を要する。言い換えれば、もっとも研究・開発を律速する検討項目はクリープ試験である。日本では物質・材料研究機構（旧 金属材料技術研究所）が、低応力・長時間クリープデータの重要性に早期に着目し、その成果をクリープデータシート、微細組織写真集および資料集として発行し公開している[17]。長時間のクリープ試験は欧米でも近年重要視され、欧米諸国でも独自に長時間クリープデータを取得することが試みられている。しかし、物質・材料研究機構におけるクリープデータプロジェクトでは、規格を厳格に遵守した試験を行うとともに、機構内での念密なチェックを経て発行されているものであり、そのデータそのものへの信頼性と長年にわたる実績から、欧米諸国においても重要視されているデータである。つまり、日本では高強度フェライト系耐熱鋼のクリープについて、信頼性の高く、またクリープ試験としては貴重な低応力・長時間側のデータを大量に所有しており、海外に対して大きなアドバンテージを持っていると言える。後述するように、このデータシートプロジェクトから得られたクリープデータの解析および組織観察からは、高強度フェライト系耐熱鋼の長時間域における材質劣化機構に迫る重要な発見が報告されている。GENERATION IV を初め、近年計画または検討されているプラントはより高効率かつ長寿命であることが求められている。そのためには高強度フェライト系耐熱鋼の更なる高強度化が必要であるが、このデータシートプロジェクトで培ってきたデータは、高強度フェライト系耐熱鋼の材質劣化挙動をより本質的に理解し、クリープ変形を抑制するためにもっとも有効な手法が何であるかを明らかとするのに大きく寄与するものであると考えられる。そのため、このデータシートプロジェクトを国内全体で維持および共有することができれば、国内における高強度フェライト系耐熱鋼のより効率的な研究・開発が行え、日本の高強度フェライト系耐熱鋼に関する技術レベルが欧米各国に比べてアドバンテージを得ることも可能になると考えられる。

1.4 高強度フェライト系耐熱鋼に関する研究報告

以上のように、高強度フェライト系耐熱鋼の必要性は世界中で認識され、これまでに多くのフェライト系耐熱鋼が開発されてきた。Fig. 1-5にボイラー用フェライト系耐熱鋼の開発の流れを示す[18]。フェライト系耐熱鋼は添加Cr量によって2.25Cr、9Crおよび12Cr鋼の3つに大別できる。そのうち、現在活発に研究・開発が行われているのは9Cr鋼および12Cr鋼である。これらはVおよびNbの添加による析出強化やMoおよびW添加による固溶強化によりクリープ強度の向上が図られてきた。特に1970年代後半に米国のオークリッジ国立研究所で開発された改良9Cr-1Mo鋼

（9Cr-1Mo-V-Nb鋼、ASME T91/P91）は、それまでの9Cr-1Mo鋼にV、Nbと窒素を適量添加し、MX（M：Nb, V, X：C, N）炭窒化物による析出強化によりクリープ強度を飛躍的に向上させた材料である。これにより改良9Cr-1Mo鋼は、それ以降のフェライト系耐熱鋼の開発に多大な影響を与えた。1990年代には改良9Cr-1Mo鋼のMoの一部をWに置換するとともに、B添加によりさらにクリープ強度を向上させたNF616（9Cr-0.5Mo-1.8W-V-Nb 鋼：ASME T92/P92）及びHCM12A

（12Cr-0.5Mo-2W-Cu-V-Nb鋼：ASME T122/P122）が新日本製鐵株式会社および住友金属工業株式会社によってそれぞれ開発された。これら2種類の材料は米国機械学会（ASME）規格材および日本の火力技術基準材として採用され、実機プラントに実際に使用されている。さらに、NF616およびHCM12AにWをより多く添加するとともにCoを添加してクリープ強度を向上させた、NF12（12Cr-W-Co-V, Nb, B鋼）およびSAVE12（12Cr-W-Co-V, Nb鋼）も開発されている。以上のように

に、高強度フェライト系耐熱鋼の高温強度向上は、固溶強化と析出強化の有効活用が重要な役割を果たす。そのため、現在これらの強化機構がより効果的に発現する条件を見出すべく、多くの研究が行われている。

一方、フェライト系耐熱鋼に要求される性能はクリープ強度だけではない。火力発電プラントの発電効率向上には運転蒸気の高圧・高温化が有効であり、650℃や700℃を目標温度と設定したプロジェクトが進行している。このような温度域ではクリープだけではなく、水蒸気酸化や溶接による熱影響などの問題も生じる[19]。水蒸気酸化はそれによる減肉だけでなく、生成した酸化皮膜の剥離により蒸気管の閉塞や蒸気タービンの損傷を引き起こすため、耐酸化性の向上に関する検討が行われている。九津見らは、改良9Cr-1Mo鋼の水蒸気酸化に及ぼす微量硫黄の影響について検討し、40 ppm程度のごく微量の硫黄でも水蒸気酸化特性は大きく向上することを明らかにした[20]。板垣らは改良9Cr-1MoにPdを3%添加した鋼の650℃における水蒸気酸化挙動を検討し、Pdの添加が保護性のある $(\text{Fe, Cr})_2\text{O}_3$ を生成し、フェライト系耐熱鋼においてもオーステナイト鋼における不動態化に類似した現象が生じることを明らかにした[21]。一方、溶接では溶接部周辺の熱影響部（HAZ: Heat Affected Zone）における結晶粒の微細化と軟化に伴う強度劣化が生じる。Tabuchiらはガスタングステンアーク溶接（GTA）と電子ビーム溶接（EBW）により作成したHCM12Aの溶接継手のクリープ挙動を調査し、EBW継手のクリープ破断時間がGTA継手より2倍長く、溶接手法がクリープ強度およびクリープ亀裂進展速度に影響を及ぼすことを報告している[22]。また、LiらはHAZにおける応力ひずみ解析を行い、クリープポイドが主にHAZの微細粒部に生成し、それが析出物と母相の界面におけるひずみ集中に起因することを指摘した[23]。

このように、フェライト系耐熱鋼における材料特性は合金組成のみならず、その金属組織と密接に関連しており、クリープ強度に関してもそれは同じである。そのため、熱処理やクリープ変形に伴う組織変化に関する検討がこれまで数多く報告されている。しかし、クリープ試験を行っている報告は高応力・短時間側のデータに基づいたものが多い。これは、フェライト系耐熱鋼は数十年にわたる長期使用が想定されており、本来ならば低応力・長時間のクリープ強度特性を評価する必要があるが、実際にはそのような長時間クリープ試験を行うことは極めて困難であるためである。そのため、短時間のクリープ試験データおよび組織変化から長時間側のクリープ強度劣化の予測が試みられているが、実用化するにはいまだ不十分な点があり更なる検討が必要である[24-27]。これはクリープ変形挙動が金属組織変化と密接に関連しており、特に長時間側の組織変化を予測することが極めて困難であるためである。一方前節で述べたように、物質・材料研究機構では、低応力・長時間クリープデータの重要性に早期に着目し、前身の金属材料技術研究所時代の1966年度より10万時間クリープ試験データを取得することを目的としたクリープデータシートプロジェクトを開始し、その成果をデータシートとして公表している[17]。このプロジェクトにより、それまでの高応力側のデータだけではわからなかった多くの重要な知見を得ている。特に、Kimuraらが提唱した「基底クリープ強度概念」と、九島らによるクリープ変形に伴う組織変化の不均一性に関する報告はフェライト系耐熱鋼の新たな研究指針を与えるものである[28, 29]。低Cr鋼から高Cr鋼までの10鋼種のクリープ強度をLarson-Millerパラメータで整理した図をFig. 1-6に示す。高応力・短時間側では、鋼種によりクリープ破断強度は大きく異なり、クリープ応力が200 MPa程度の領域では破断時間は鋼種により最大4桁程度異なる。しかし、低応力・長時間側で

はその差は減少し、最終的には鋼種によらずほぼ一定の強度に収束する傾向が認められる。Fig. 1-7に基底クリープ強度の概念図を示す。フェライト系耐熱鋼では主に固溶強化、析出強化および加工硬化によりクリープ強度が高められている。しかし、クリープ時間の増加に伴い組織は平衡状態に変化し、転位密度の減少による加工硬化量の低下、析出物の凝集・粗大化による転位のピン止め効果の消失および母相中の固溶強化元素の減少による固溶強化量の低下が生じる。そのため、材料は最終的に母相の平衡化学組成や結晶粒径にのみ依存し、時間の経過に依存しない「基底クリープ強度」に収束することをKimuraらは明らかにした。また、Kimuraらは、低応力・長時間側での鋼種によるクリープ強度差は組織の高温安定性の差に起因することも指摘し、今後の耐熱鋼開発では組織安定性の高い材料を創製し、急激な強度低下が生じる時間をできるだけ長時間側にシフトすればよいことを示唆した。一方、九島らは同プロジェクトで行った改良9Cr-1Mo鋼の最長約40,000hまでの長時間クリープ破断材を観察し、強度低下をもたらす組織変化挙動が破断時間が約10,000hまでの高応力・短時間側とそれ以上の低応力・長時間側では大きく異なることを明らかにした。九島らが報告した改良9Cr-1Mo鋼の応力-破断時間曲線および組織観察結果をFig. 1-8及びFig. 1-9にそれぞれ示す。約10,000h以上の長時間側では曲線の勾配が急激に増大し、短時間データからの外挿により予測した曲線に比べてクリープ破断強度は大きく低下していることがわかる。組織を見ると、クリープ変形前は微細な焼戻しマルテンサイト組織であり (Fig. 1-19(a)), 971.2h及び12,858.6h破断材 (Fig. 1-9(b)及び(c)) では回復により転位密度が減少し、971.2h破断材ではマルテンサイトラスの粗大化が、また12,858.6h破断材ではラス組織の崩壊が認められる。しかし、34,141.0h破断材の組織はこれら2つの短時間破断材とは大きく異なる。旧オーステナイト粒界近傍では他の破断材と同様の回復組織が認められるのに対して、粒内の組織は粒界近傍に比べて回復の度合いが小さく、比較的微細であり、組織の回復が不均一に進行していることがわかる。これらのことから九島らは、低応力・長時間側における急激な強度低下が粒界近傍における不均一回復に起因すると報告している。従って、これらの知見より、フェライト系耐熱鋼のクリープ強度向上には組織安定性の向上、特に粒界近傍における組織安定性の向上が必要不可欠であると言える。

フェライト系耐熱鋼は一般に焼戻しマルテンサイト組織を有しており、 $M_{23}C_6$ 炭化物、 M_2X 窒化物、MX型炭窒化物など複数の相が共存している組織である。高Crフェライト系耐熱鋼はこれらの析出物による析出強化が重要となるが、中でもMX型炭窒化物はクリープ変形中の粗大化速度が極めて小さく、析出強化能を長時間維持できることが知られている[30-32]。そのため近年、MXに関する検討が活発に行われている。YamadaらはC/Nバランスを変化させた9Cr-3.3W-3Co-V, Nb鋼におけるMX型炭窒化物の形態を調査し、MX型炭窒化物を30~50 nm程度の球またはcuboidal状のNb-richなMX (以下 NbX) であるType I、微細な棒状もしくは板状のV-richなMX (以下 VX) であるType II、VXがNbXに接して二次析出しているType IIIの3種類に分類している[33]。また、Tokunoらは9Cr-1Mo-0.20V-0.08Nb-0.09C-0.0593N-Si, Mn鋼について、焼ならし中にはType I MXのみが存在し、焼戻し中にType III MXが生成することを明らかにし、さらにクリープ変形中の転位の上昇運動はType III のNbXとVXの界面において妨げられること報告した[34]。また、SawadaらはASME P92鋼のクリープ試験を行い、MXはオストワルド成長により粗大化し、粗大化に伴って母相との整合ひずみは減少すること、及び粗大化は転位が通過する際に生じるパイプ拡散により

促進されることを明らかにした[35]。鈴木らは改良9Cr-1Mo鋼の600℃における長時間クリープ破断材を観察し、MXは約34,000h破断材でもほとんど粗大化せず極めて安定であることを明らかにした。また、鈴木らは10,000h以上の破断材ではCr、Nb及びVの複合窒化物であるZ相が旧オーステナイト粒界近傍に優先的に析出し、Z相近傍ではMXが消失する傾向があることも指摘している[36]。以上のように、MX型炭窒化物は粗大化速度が小さく高温でも長時間安定に存在することから、高Crフェライト系耐熱鋼の強化相として有望である。しかし、これまでの報告は上述したMXの形態や高温安定性などに関するものが多く、その析出過程や析出サイトに関する報告は極めて少ない。そのため、MXによる析出強化機構はいまだ十分な理解には至っていない。

近年、SawadaらはEFTEM (Energy Filtered Transmission Electron Microscopy) を用いて P92 における析出物の分散状態を調査し、MX が従来析出サイトと考えられていたラス内だけではなく、むしろラス境界およびブロック境界上に優先的に析出する傾向があることを明らかにした[37]。さらに Taneike らは 9Cr-3W-3Co-0.2V-0.06Nb-0.05N-0.002C 鋼において旧オーステナイト粒界、ラス境界、ブロック境界及びパケット境界に 5~10 nm と極めて微細な MX を多量に析出させ、破断時間を従来鋼の約 100 倍にまで延ばすことに成功しており、MX による各境界のピン止め効果がクリープ強度向上に有効であることを示唆した[38]。一方、Suzuki らは改良 9Cr-1Mo 鋼の焼ならしおよび焼戻し熱処理後の MX の組成分析を行い、極めて興味深い知見を報告している[39]。Suzuki らが報告した MX の組成分析結果を Fig. 1-10 に示す。焼ならし熱処理後には、約 100nm と比較的粗大な NbX が旧オーステナイト粒界に連なって存在している一方、大きさ数十 nm の微細な NbX が粒内に均一に分散していること、また微細な NbX の Nb 濃度が 70%以上であるのに対して、比較的粗大な NbX は Nb 濃度が 70%以下であり、サイズと Nb 濃度に相関があることを明らかにした。Suzuki らはこれらの結果より NbX は未固溶のものに加え、焼ならし後の冷却中に高 Nb 濃度の微細な NbX が析出すると推察している。また、焼戻し熱処理後に存在する MX の組成は焼戻し前の MX とは大きく異なり、Nb 濃度が約 90%を占める微細な NbX と V が約 70%を占める微細な VX の 2 種類に分類され、焼ならし熱処理後に認められた粗大な未固溶 NbX および NbX と VX の中間の組成を有する析出物が認められないことを明らかにした。これらのことから Suzuki らは、焼戻し温度では組成の異なる MX の間に大きな miscibility gap が存在し、未固溶 NbX が焼戻し中に微細な NbX と VX に二相分離した可能性を指摘した。この Suzuki らの報告から MX は以下の 4 種類に分類することができる。

- (1) 焼ならし温度で存在する未固溶の NbX
- (2) 焼ならし温度からの冷却中に析出する微細な NbX
- (3) 焼戻し熱処理中に析出する微細な NbX
- (4) 焼戻し熱処理中に析出する微細な VX

これらのうち、(2) から (4) の強化に有効とされる微細なMXはサイトが異なる。(2) の NbXは焼きならし後、オーステナイト単相からマルテンサイト変態をするまでの冷却中に析出するため、Nbの母相に対する過飽和度に起因してオーステナイト粒内に均一に析出し、結果的にラス内に多く存在する。(3) および (4) のNbX及びVXは母相がすでにマルテンサイト変態をした後に析出するため、転位密度が極めて高く界面エネルギーの高いラス境界やブロック境界をはじめとした各境界に優先的に析出すると考えられる。焼ならし、焼戻し熱処理に伴うこれらの析

出物変化の模式図をFig. 1-11に示す。焼ならし温度からの冷却中に析出する微細なMXはラス内に分布するが、焼戻し熱処理中に析出するMXはブロックやラス境界上に優先的に析出するため、これら2種類のMXは析出サイトが大きく異なる。MXはフェライト系耐熱鋼のクリープ強度を支配する重要な析出強化相であり、その析出サイトはクリープ強度に大きな影響を及ぼすと考えられる。したがって、焼ならし、焼戻し熱処理中のMXの析出挙動を制御することにより、フェライト系耐熱鋼のクリープ強度を格段に向上できる可能性がある。

しかし、焼ならし熱処理中の第二相析出挙動については報告例も少なく、不明な点も多い。例えば、多くの報告では焼ならし熱処理後の組織には未固溶のNbXしか認められていないが、いくつかの報告では焼ならし熱処理後に $(\text{Fe}, \text{Cr})_3\text{C}$ が認められている[34, 40-50]。また、これらの $(\text{Fe}, \text{Cr})_3\text{C}$ はいずれも焼戻し後には認められていない。 $(\text{Fe}, \text{Cr})_3\text{C}$ は炭素鋼や低合金鋼においては焼戻し熱処理あるいは高温での使用中に M_7C_3 を経て M_{23}C_6 へと変化することが知られている。したがって、高Crフェライト鋼でも $(\text{Fe}, \text{Cr})_3\text{C}$ が炭素鋼や低合金鋼と同様の遷移過程を示すとなると、 $(\text{Fe}, \text{Cr})_3\text{C}$ は焼戻し中に M_{23}C_6 の優先析出サイトとなる可能性があり、焼ならし熱処理によって形成される組織、特に第二相の析出挙動を詳細に把握する必要がある。

一方で、HCM12A鋼のJIS規格材に相当する火SUS410J3系の高強度フェライト系耐熱鋼には、母相が焼戻しマルテンサイト単相の火SUSJ3TB鋼と、母相に δ -フェライト相を含む火SUS410J3DTB鋼がある。木村らは両鋼種はCr量が約1.5 wt.%異なるだけであるが、両者の長時間クリープにおいては著しい強度差が生じることを示すとともに、火SUS410J3DTBのクリープ中断材のTEM観察の結果、 δ -フェライト相とマルテンサイトのブロック境界の界面において、極めて粗大な炭化物が認められ、 δ -フェライト相の存在が炭化物の粗大化挙動を促進している可能性を指摘している[46]。また、Sawadaらは両鋼種の焼戻し熱処理材およびクリープ破断材のレプリカ観察を行い、 δ -フェライト相近辺の組織では、周囲のマルテンサイト母相に比べてMXの析出量が少ないことを報告している[47]。このように、炭化物およびMX型炭窒化物の析出およびクリープ中の粗大化挙動は母相が単相であるか、二相であるか、すなわち δ -フェライト相の存在の有無によっても影響されている可能性がある。したがって、MXの析出挙動制御の可能性を検討するとともに、より高強度なフェライト系耐熱鋼を創製する指針を得るためには、従来の焼ならし熱処理に伴う第二相の析出挙動変化を理解することが重要である。一方で、母相の違いによる第二相の析出挙動変化とその後のクリープにおける、第二相の凝集・粗大化挙動についても検討し、高強度フェライト系耐熱鋼に望ましい母相組織についても検討する必要がある。

1.5 本研究の目的及び論文構成

以上のことから、本研究ではMXによる析出強化の有効活用により、フェライト系耐熱鋼のクリープ強度をさらに向上させる可能性を明らかにすることを目的として、焼ならし熱処理中の第二相の析出挙動および第二相の析出挙動に及ぼす、母相組織と焼ならし熱処理条件の影響を検討した。

本論文は全五章で構成されている。第一章「緒論」では本研究を行うに至った背景及び意義について述べた。第二章「第二相の粗大化挙動に及ぼす母相組織の影響」では、焼戻しマルテンサイト単相からなる火SUS410J3TB鋼と組織中に δ -フェライト相を含む火SUS410J3DTB鋼の焼な

らしおよび焼戻し熱処理に伴う第二相の析出挙動とクリープ中の第二相の凝集・粗大化挙動について定量的に検討する。第三章「MX 型炭窒化物の固溶・再析出現象」では、焼ならし熱処理後の組織、とくに第二相の種類や組成に及ぼす焼ならし温度の影響について検討を行い、焼ならし温度における MX の固溶・再析出挙動モデルについて考察する。第四章「MX 型炭窒化物の析出挙動に及ぼす Ausageing の効果」では、第三章で得られた知見を生かし、焼ならし温度からの冷却中に M_s 点以上での等温保持を行う Ausageing を施し、Ausageing に伴う MX 型炭窒化物の析出挙動変化について調査し、Ausageing による MX 型炭窒化物の析出挙動制御の可能性について検討する。第五章「結論」では、本研究で得た知見を総括し今後の展望について述べる。

参考文献

- [1] エネルギー活用事典編集委員会: エネルギー活用事典, (1998), 96.
- [2] 田中祀捷: 火力原子力発電, **52** (2001), 1204.
- [3] エネルギー活用事典編集委員会: エネルギー活用事典, (1998), 84.
- [4] 新田明人: 学振123委員会研究報告: **38** (1997), 299.
- [5] 田中吉章: 圧力技術, **38** (2000), 224
- [6] 児島慶亨: 学振123委員会研究報告: **38** (1997), 157..
- [7] M. Sato, Y. Kobayashi, H. Harada and H. Ono: 学振123委員会研究報告, **43** (2002), 193.
- [8] 花田修治: 学振123委員会研究報告, **38** (1997), 299.
- [9] 関戸信彰: 東京工業大学博士論文, (2002).
- [10] エネルギー活用事典編集委員会: エネルギー活用事典, (1998), 96.
- [11] 増山不二光: 学振123委員会研究報告, **38** (1997), 211.
- [12] 山田宏彰, 服部洋一, 駒井伸好, 佐藤恭, 大平浩之, 柳澤隆博: 火力原子力発電, **52** (2001), 1217.
- [13] 阿部富士雄: 超鉄鋼ワークショップ '98 概要集, 金属材料技術研究所, (1998), 17.
- [14] M. Staubli, B. Scarlin, K-H. Mayer, T-U. Kern, W. Bendick, P. Morris, A. DiGianfrancesco and H. Cerjak: *Proc. 6th International Charles Parsons Turbine Conf., Engineering Issues in Turbine Machinery, Power Plant and Renewables*, (2003), 305.
- [15] T.E. McGreevy, R.I. Jetter: *Proc. 2006 ASME Pressure Vessels and Piping Division Conf.*, (2006), 93461.
- [16] W. Ren and R. Swindeman: *Proc. 2006 ASME Pressure Vessels and Piping Division Conf.*, (2006), 93128.
- [17] K. Kimura: 第7回超鉄鋼ワークショップ概要集, 物質・材料研究機構, (2003), 500.
- [18] 山田宏彰, 服部洋一, 駒井伸好, 佐藤恭, 大平浩之, 柳澤隆博: 火力原子力発電, **52** (2001), 1217.
- [19] 増山不二光: 第7回超鉄鋼ワークショップ概要集, 物質・材料研究機構, (2003), 84.
- [20] 九津見啓之, 板垣孟彦, 阿部富士雄: 鉄と鋼, **88** (2002), 520.
- [21] 板垣孟彦, 九津見啓之, 五十嵐正晃, 阿部富士雄: 学振123 委研究報告, **42** (2001), 275.
- [22] M. Tabuchi, T. Watanabe, K. Kubo, M. Matsui, J. Kinugawa, F. Abe: *Pressure Vessels and Piping*, **78**

- (2001), 779.
- [23] D. Li, K. Shinozaki, H. Kuroki: *Proc. First International Conference on Advanced Structural Steels*, (2002), 165.
 - [24] 丸山公一, 馬場栄次, 横川賢二, 九島秀昭, 八木晃一: *鉄と鋼*, **80** (1994), 336.
 - [25] 澤田浩太, 丸山公一, 小峰龍司, 永江勇二: *鉄と鋼*, **83** (1997), 466.
 - [26] 藤林伸平, 遠藤孝雄: *鉄と鋼*, **88** (2002), 406.
 - [27] 石井龍一, 津田陽一, 藤山一成, 木村和成, 斉藤潔: *鉄と鋼*, **89** (2003), 699.
 - [28] K. Kimura, H. Kushima, F. Abe, K. Yagi: *Mater. Sci. Eng.*, **A234-246** (1997), 1079.
 - [29] 九島秀昭, 木村一弘, 阿部富士雄: *鉄と鋼*, **85** (1999), 841.
 - [30] 鈴木健太, 熊井真次, 九島秀昭, 木村一弘, 阿部富士雄: *鉄と鋼*, **86** (2000) 550.
 - [31] M. Hättstrand, H-O. Andrén: *Micron*, **32** (2001), 789.
 - [32] Å. Gustafson, M. Hättstrand: *Mater. Sci. Eng.*, **A333** (2002), 279.
 - [33] K. Yamada, M. Igarashi, S. Muneki, F. Abe: *ISIJ Int.*, **41** (2001), S116.
 - [34] K. Tokuno, K. Hamada, R. Uemori, T. Takeda and K. Itoh: *Scripta Metall. Mater.*, **25** (1991), 871.
 - [35] K. Sawada, K. Kubo and F. Abe: *Mater. Sci. Technol.*, **19** (2003), 732.
 - [36] 鈴木健太, 熊井真次, 九島秀昭, 木村一弘, 阿部富士雄: *鉄と鋼*, **86** (2000) 550.
 - [37] K. Sawada, T. Hara, K. Kubo and F. Abe: *Proc. First International Conference on Advanced Structural Steels*, (2002), 179.
 - [38] M. Taneike, F. Abe and K. Sawada: *Nature*, **424** (2003), 294.
 - [39] K. Suzuki, S. Kumai, Y. Toda, H. Kushima and K. Kimura: *ISIJ Int.*, **43** (2003), 1089.
 - [40] W. B. Jones, C. R. Hills and D. H. Polonis: *Metall. Trans.*, **22A** (1991), 1049.
 - [41] R. C. Thomson and H. K. D. H. Bhadeshia: *Metall. Trans.*, **23A** (1992), 1171.
 - [42] S. Saroja, M. Vijayalakshmi, V. S. Raghunathan: *J. Mater. Sci.*, **27** (1992), 2389.
 - [43] H. D. Kim and I. S. Kim: *ISIJ Int.*, **34** (1994), 198.
 - [44] J. Janovec, M. Svobada. J. Blach: *Mater. Sci. Eng.*, **A249** (1998), 184.
 - [45] S. Kobayashi, K. Toshimori, K. Nakai, Y. Ohmori, H. Asahi and T. Muraki: *ISIJ Int.*, **42** (2002), S72.
 - [46] 木村一弘, 澤田浩太, 九島秀昭: *CAMPS-ISIJ*, **18** (2005), 683.
 - [47] K. Sawada, H. Kushima and K. Kimura: *ISIJ Int.*, **46** (2006), 769.

Table 1-1 Targets of ultra-super critical (USC) power generation system
by the Electric Power Development Co., Ltd. and National Institute for
Materials Science (NIMS) [12, 13].

	Electric Power Development Co., Ltd.				NIMS
	Conventional	Phase-1		Phase-2	STX-21 Project
		Step-1	Step-2		
Main material	Ferritic steel	Ferritic steel	Austenitic Steel	Ferritic Steel	Ferritic Steel
Steam Pressure / MPa	24.1	31.4	34.3	30.0	35.4
Steam temperature / °C	538	593	649	630	650
Improvement in Turbine Efficiency / %	Base	5.0	6.5	4.8	6.5

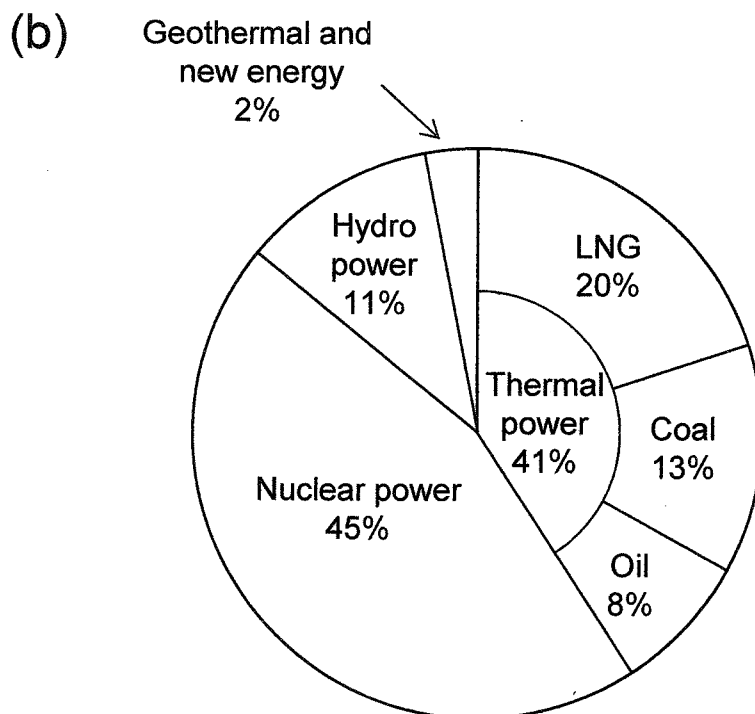
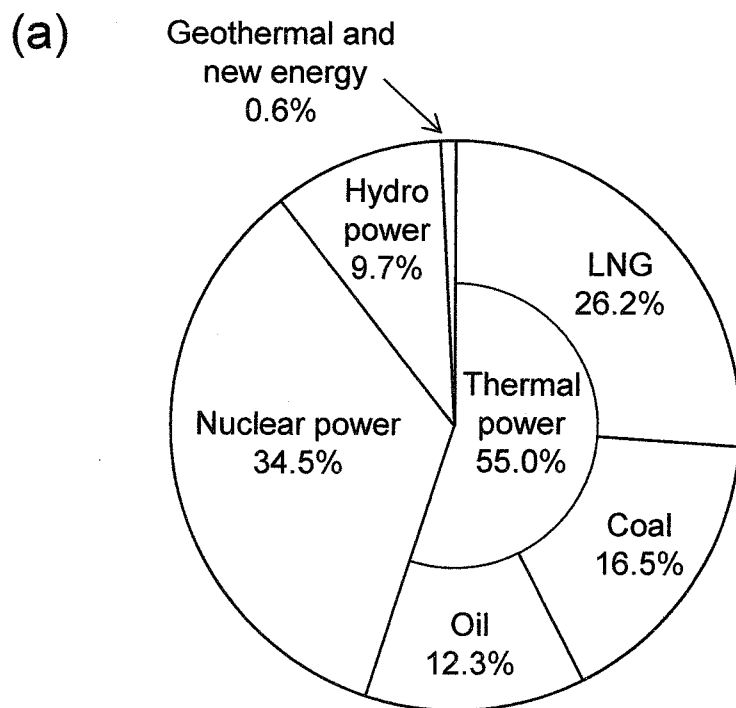


Fig. 1-1 Composition ratio of generated electricity by fuel in 1999 (a) and target in 2010 (b) [2].

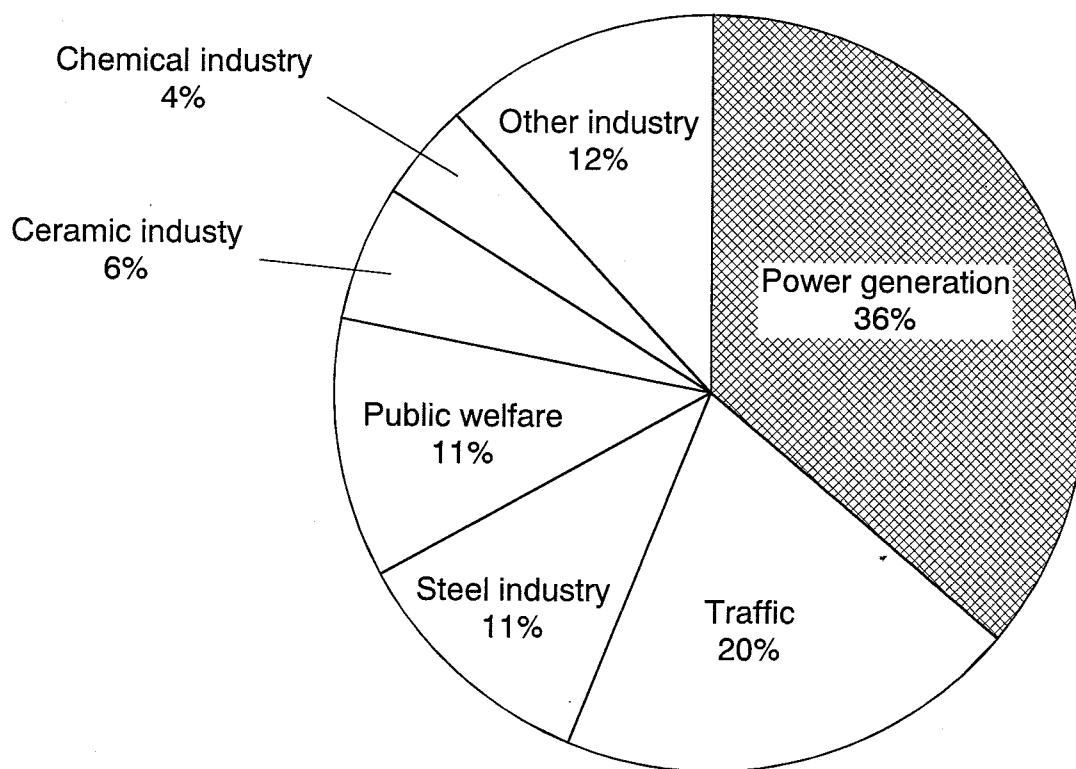


Fig. 1-2 Sources of CO₂ emission in Japan [3].

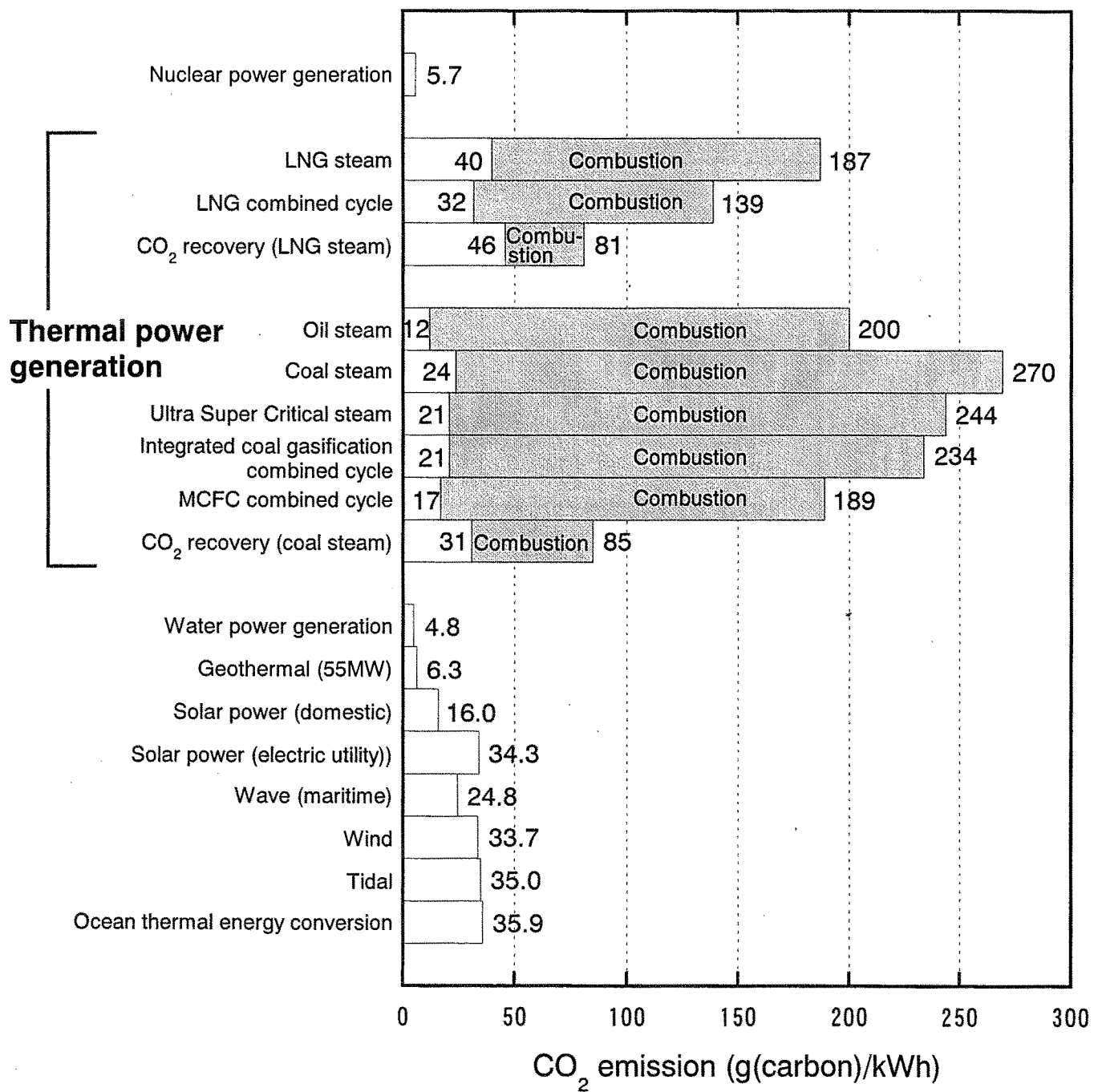


Fig. 1-3 Life cycle assessment on CO₂ emission of various power generation systems [4].

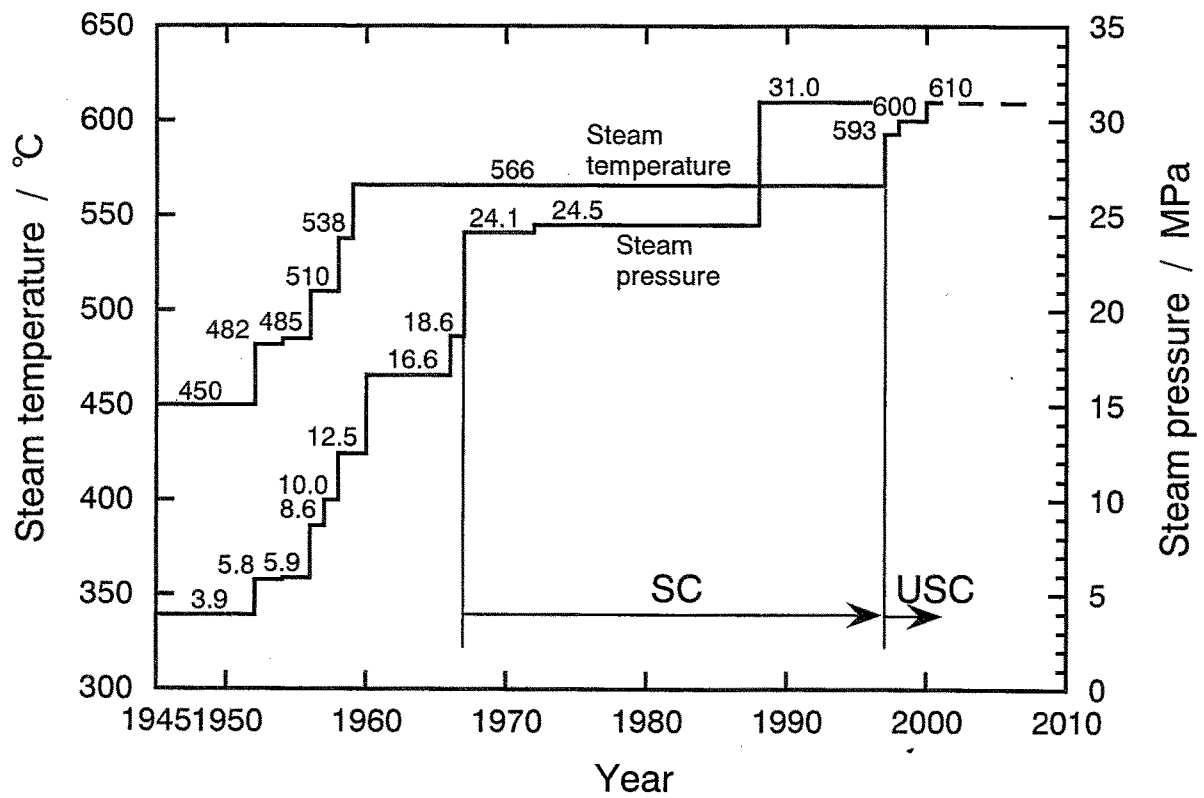


Fig. 1-4 History of steam conditions at turbine entrance for thermal power plant in Japan [11].

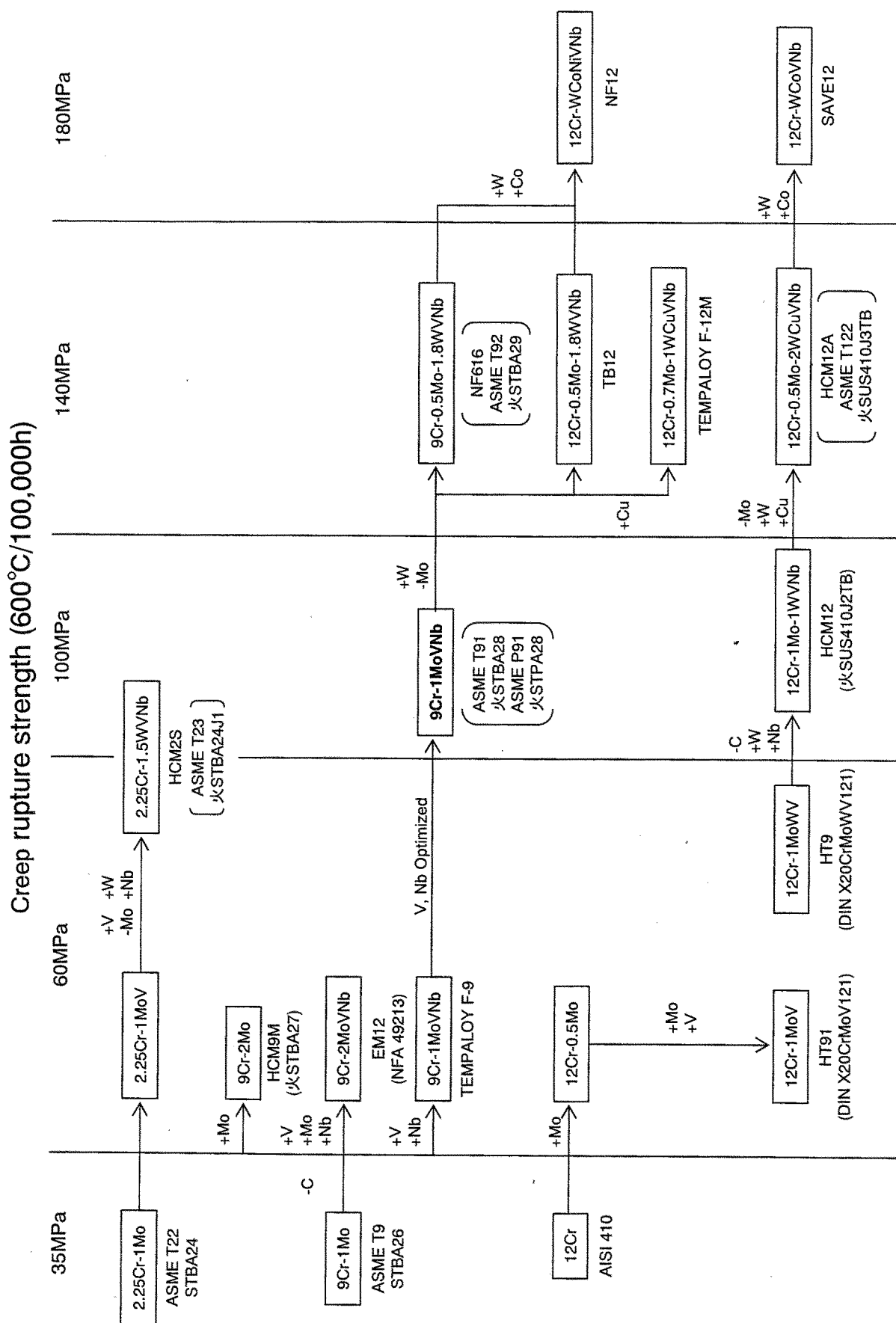


Fig. 1-5 History of development for ferritic heat resistant steels for boiler [18].

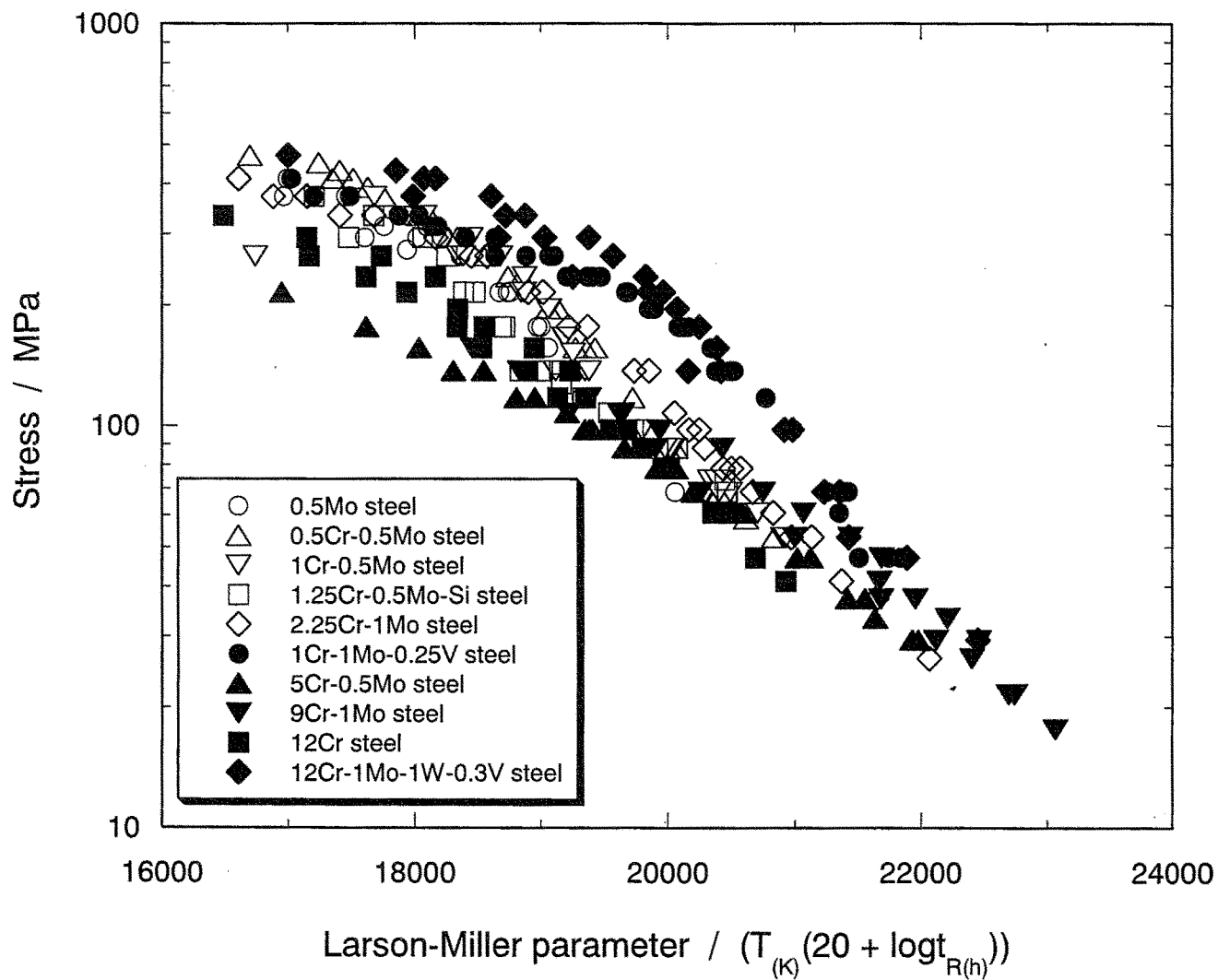


Fig. 1-6 Creep rupture strength properties of the ferritic creep resistant steels [28].

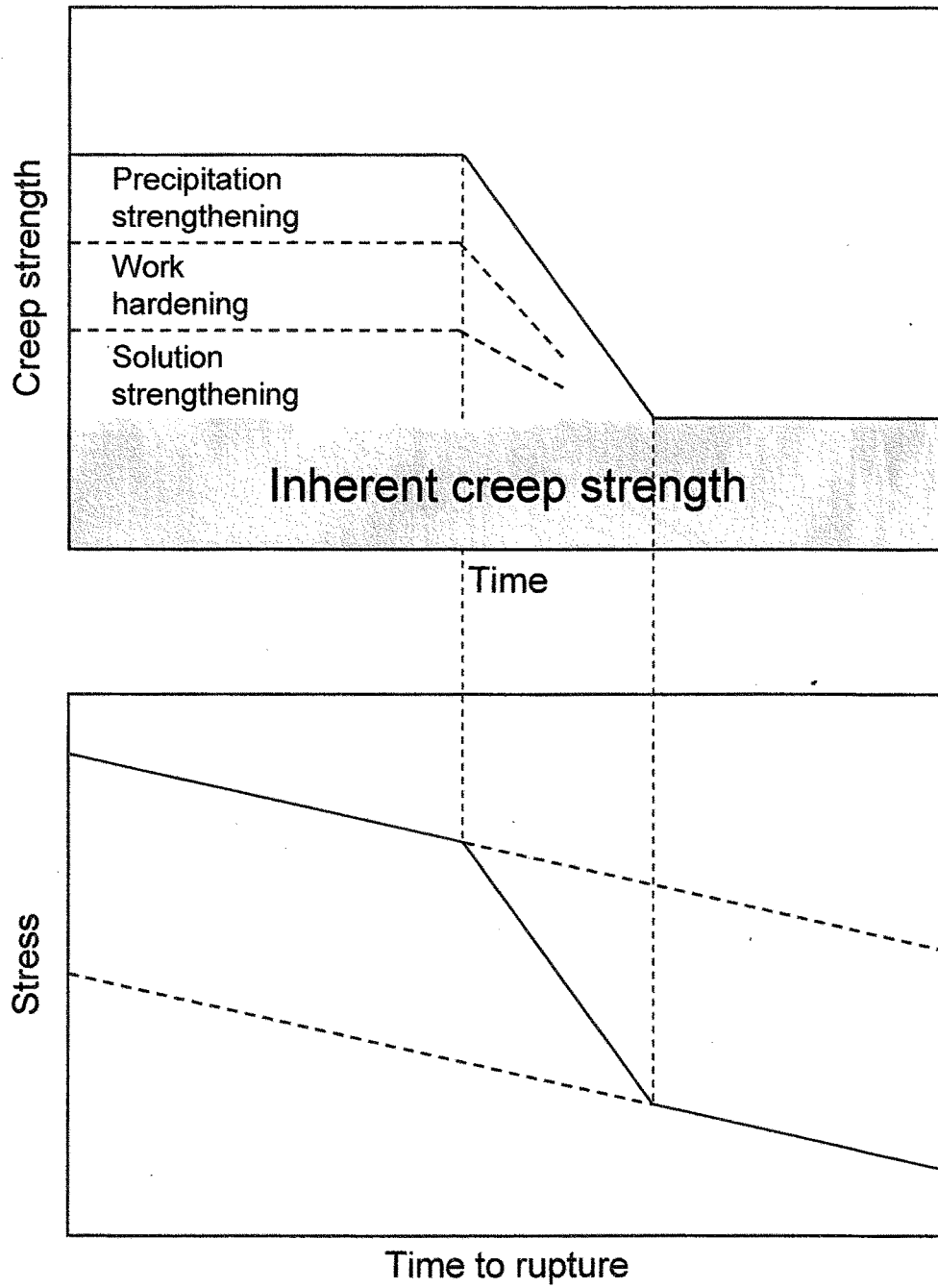


Fig. 1-7 Schematic illustration of inherent creep strength concept [28].

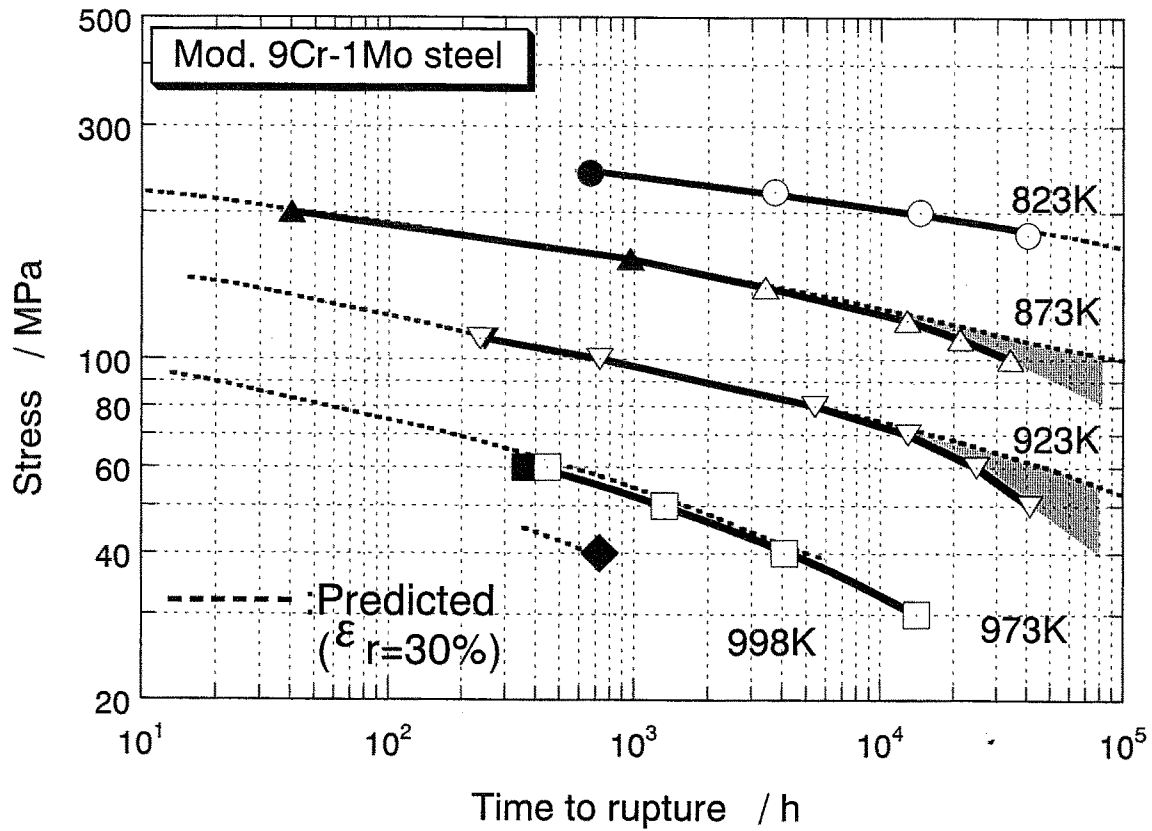
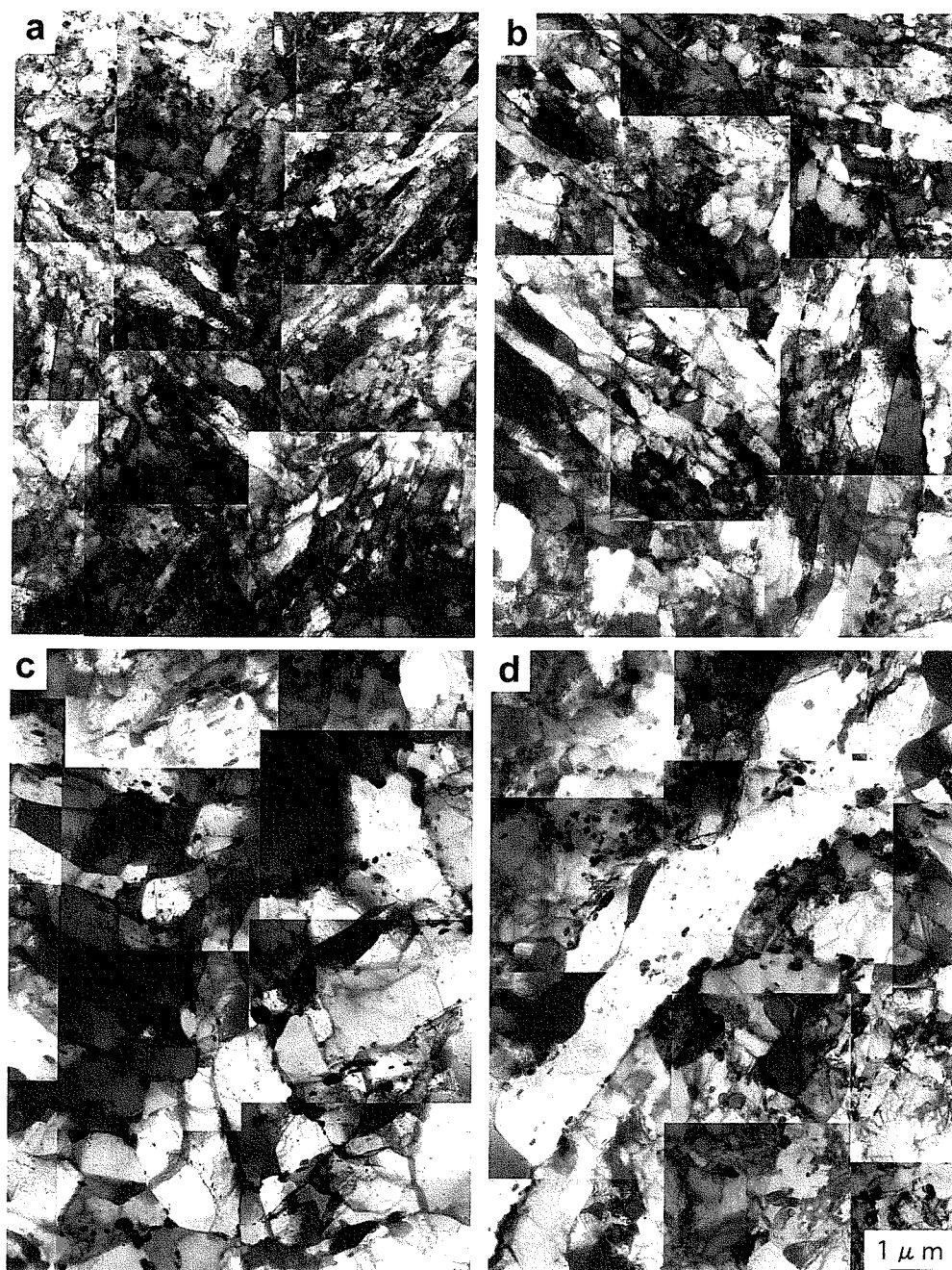


Fig. 1-8 Stress vs.time to rupture curves of a modified 9Cr-1Mo steel.
The predicted lines were estimated based on the short-term data indicated by solid symbols.



(a) as received

(b) 600 °C -160MPa, $t_r=971.2h$

(c) 600 °C -120MPa, $t_r=12,858.6h$

(d) 600 °C -100MPa, $t_r=34,141.0h$

Fig. 1-9 Bright field TEM images of a modified 9Cr-1Mo steel in the as received condition and the specimen creep ruptured at 600 °C -160, 120 and 100MPa [29].

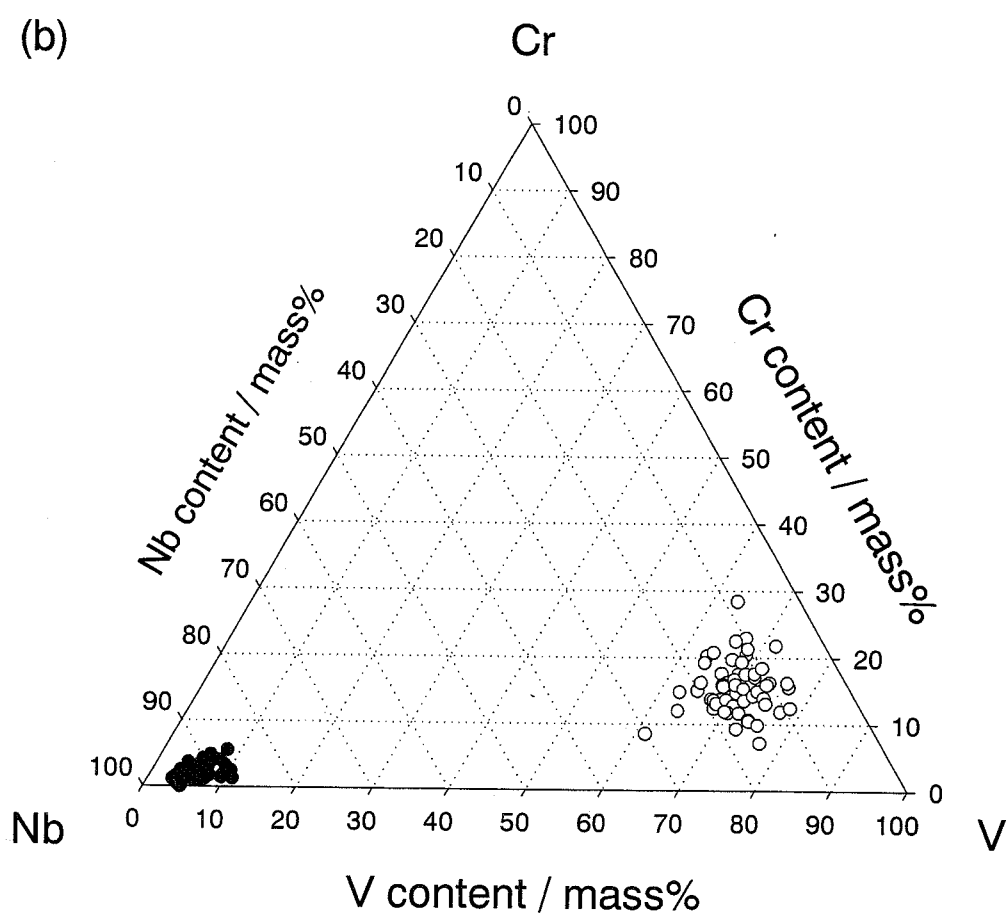
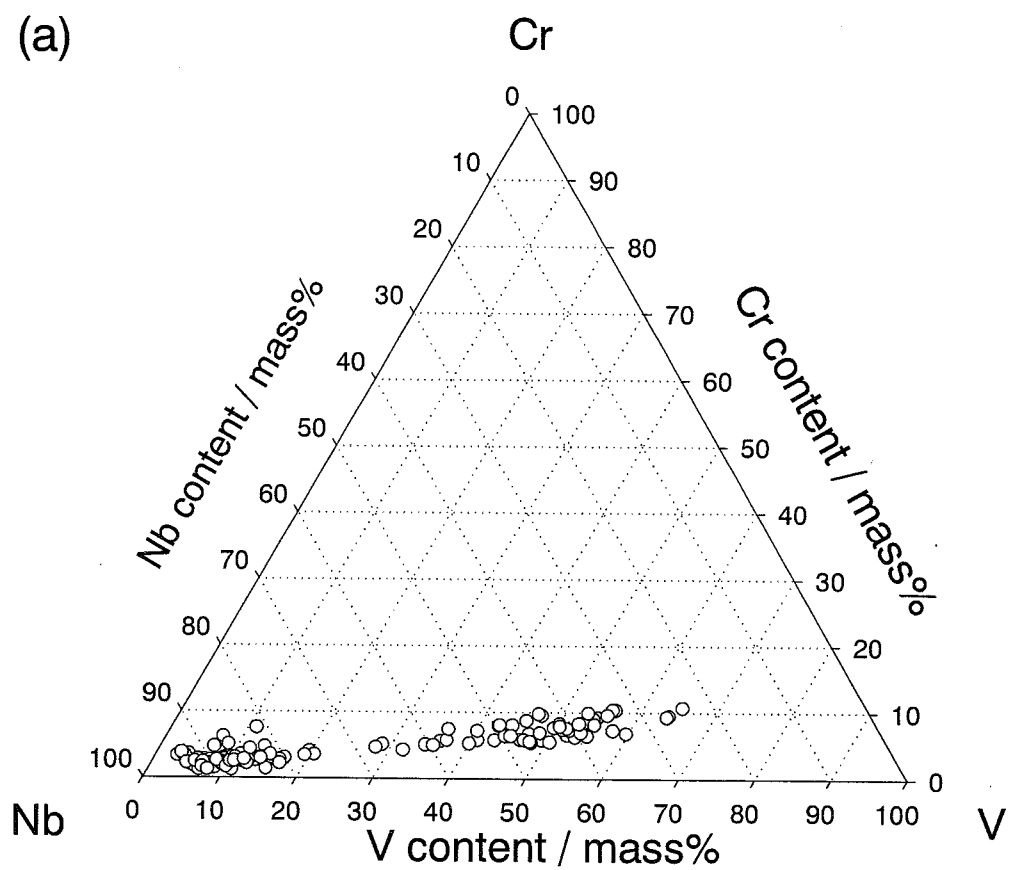


Fig. 1-10 Nb-V-Cr balances of the precipitates in a modified 9Cr-1Mo steel in the as normalized condition (a) and as tempered condition (b) [39].

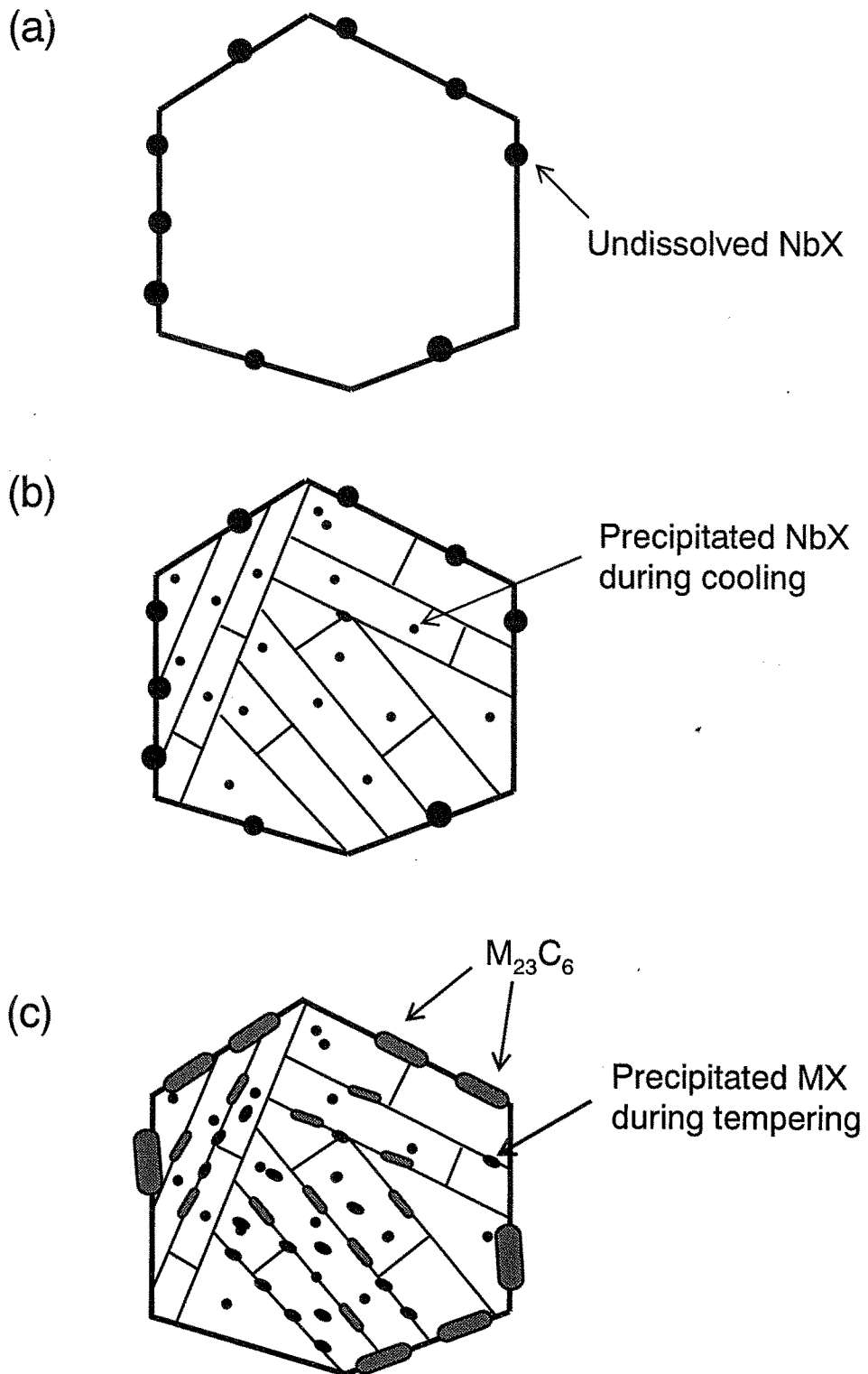


Fig. 1-11 Schematic illustrations of the precipitates (a) at the normalizing temperature, (b) after cooling from normalizing temperature and (c) after tempering heat treatment.

第二章 第二相の粗大化挙動に及ぼす母相組織の影響

2.1 緒言

前章で述べたように、改良 9Cr-1Mo 鋼 (ASME Grade 91) 及びそれ以降に開発された高 Cr フェライト系耐熱鋼は Nb, V, W および B などが添加されている。これにより、焼ならし・焼戻し熱処理により生成する焼戻しマルテンサイトを母相として、 $M_{23}C_6$ および MX による析出強化、Mo および W 原子による固溶強化が複合的に図られており、クリープ強度、第二相の析出挙動、およびクリープ中の組織変化に関する研究が数多く報告されている[1-11]。特に近年では、Cr 添加量を増加させることによる耐酸化性の向上を意図した 12Cr フェライト系耐熱鋼 (ASME Grade 122, 火 SUS410J3 系)が開発されており、溶接性やクリープ特性および第二相の高温安定性などに関する研究が報告されている[12-19]。ところで、Grade 122 鋼は耐酸化性の向上のために 9Cr 鋼よりも多量の Cr が添加されていることが大きな特徴である。しかし、Cr はフェライト生成元素であり Fe-Cr 二元系において Cr のオーステナイトに対する固溶限は 11.2 wt% である[20]。そのため、Grade 122 鋼ではオーステナイト単相領域を拡大することを意図して、オーステナイト生成元素である Cu が 0.8 wt% ほど添加されている。Hättestrand らは、この Cu の添加により第二相として Cu 粒子が析出することを報告している[17]。また、Sawada らは Grade 122 鋼では 9Cr 鋼に比べて Z 相の析出が促進されていること、および MX の析出量が 9Cr 鋼に比べて比較的少ないことを報告している[19]。このように、Grade 122 鋼では 9Cr フェライト系耐熱鋼と同じ焼戻しマルテンサイト母相を有する材料でありながら、添加元素の種類・量が若干異なることによって第二相の種類および析出挙動が異なっており、第二相の析出およびクリープ中の凝集・粗大化挙動に関してはいまだ不明なことが多い。

ところで、フェライト系耐熱鋼は高温で長時間使用すると、母相組織の回復および析出強化相の凝集粗大化などにより強化能が消失し、最終的には Kimura ら[21]が提唱する基底クリープ強度に収斂する。特に、近年の高 Cr フェライト系耐熱鋼は析出強化が重点的に行われていることもあり、初期強度からの低下の程度が大きい。中でも、Grade 122 鋼と同規格である火 SUS410J3 系の母相に δ -フェライト相を含む鋼種である火 SUS410J3DTB では、高温・長時間域におけるクリープ強度の低下が δ -フェライトを含まない火 SUS410J3 系鋼に比べて著しいことが報告されており、すでに国内で事故事例が認められ、許容引張応力が引下げられた。さらに木村らは母相に δ -フェライト相を含む火 SUS410J3DTB の 700℃におけるクリープ中断試験材の組織を観察し、焼戻しマルテンサイトのブロック境界と δ -フェライト相が接する界面において極めて粗大な炭化物が存在することを報告している。木村らは、この極めて粗大な炭化物は、焼ならし温度においてオーステナイトと δ -フェライト相との間での組成分配によって炭素濃度に著しい差が生じ、焼戻し熱処理中またはクリープ試験中に炭素を過飽和に含んでいるマルテンサイトから、炭素濃度の低い δ -フェライト相への炭素の拡散が拡散速度の速いブロック境界を経由して生じるために、マルテンサイトのブロック境界と δ -フェライト相の界面において炭化物の粗大化が著しく促進されると考察している[22]。高 Cr フェライト系耐熱鋼において第二相が粗大化することは、析出強化能の急激な低下を招く。また、木村らが報告したように、焼戻しマルテンサイトのブロック境界と δ -フェ

ライト相の界面において第二相の粗大化が著しく生じるとするならば、 δ -フェライト相近傍の組織は焼戻しマルテンサイト同士の界面に比べて析出強化能が比較的短期に低下し、析出強化の不均一性を招き、ひいては母相組織の不均一回復に発展する可能性がある。したがって、焼戻しマルテンサイトと δ -フェライト相からなる母相における第二相の凝集・粗大化挙動を把握することは、第二相の凝集・粗大化機構を理解するだけでなく、今後の高 Cr フェライト系耐熱鋼の開発において、採用すべき組織形態を規定する上でも極めて重要である。

そこで本章では、火 SUS410J3 系鋼において δ -フェライト相を含まない单相の火 SUS410J3TB と δ -フェライトを含む火 SUS410J3DTB のクリープ破断組織を定量的に解析し、第二相の凝集・粗大化挙動に及ぼす δ -フェライト相の影響について検討する。

2.2 実験方法

供試材は火 SUS410J3TB と火 SUS410J3DTB の 2 種類のボイラ用鋼管である。化学組成と熱処理条件を Table 2-1 に示す。ところで、火 SUS410J3DTB は組織中に δ -フェライト相を含む二相鋼である。そこで以後、火 SUS410J3TB を单相鋼、火 SUS410J3DTB を二相鋼と表記する。供試材の化学組成は Cr の含有量が、单相鋼に比べて二相鋼が約 1.5 wt% 高いが、それ以外の元素の含有量はほぼ同一である。これらはそれぞれ、溶製後、熱間押出および冷間延伸により、外径 50.8mm、肉厚 10.0mm の鋼管、および外径 50.8mm、肉厚 8.0mm の鋼管とした。これら供試材について、1050℃ で 10min 間の焼ならし熱処理を行った後、单相鋼は 770℃ で 6h、二相鋼は 790℃ で 3h の焼戻し熱処理を行った。なお、いずれの熱処理も冷却方法は空冷である。

これら熱処理済みのボイラ鋼管より、ゲージ径 6mm、ゲージ長 30mm の 5D 丸棒引張試験片を、鋼管長手方向と試験片長手方向が平行になるように採取し、高温引張試験および 650℃ で最長約 16,000h までの一定荷重下でのクリープ破断試験を行った。組織観察は光学顕微鏡、SEM および TEM により行った。観察した組織はいずれも鋼管の長手方向と平行な面である。光学顕微鏡および SEM 観察用試料は、樹脂に埋め込んだ試料を鏡面仕上げした後、1%塩酸・ピクリン酸飽和エチルアルコール溶液 (Vilella 溶液) でエッチングを行うことにより作製した。なお、エッチングの時間は光学顕微鏡観察用試料で約 60sec、SEM 観察用試料で約 30 sec である。TEM 観察用の薄膜は応力軸と平行になるように試験片から切り出した後、1%過塩素酸・エチルアルコール溶液を用いた twin-jet 法、あるいはイオンミリングにより作製した。また、焼戻し熱処理材よりカーボン抽出レプリカを作製し、Energy Filtered TEM (EF-TEM) を用いた組織観察および析出物の同定を行った。

2.3 結果および考察

2.3.1 焼戻し熱処理材の組織と析出相

Fig. 2-1 に单相鋼および二相鋼の焼戻し熱処理材の光学顕微鏡組織を示す。なお、組織写真の長手方向が鋼管の長手方向に対応している。单相鋼は、30~60 μm の旧オーステナイト結晶粒径を有する焼戻しマルテンサイト单相組織である。これは、单相鋼は焼ならし温度においてオーステナイト单相であったこと、および冷却中に δ -フェライト相の生成は生じていないことを示唆している。一方、二相鋼では約 10~20 μm の旧オーステナイト結晶粒径からなる焼戻しマルテンサイトに

加えて、鋼管長手方向に伸びた δ -フェライト相が認められる。この δ -フェライト相は数個のマartenサイト粒をはさんで層状に存在しており、 δ -フェライト相の体積率を400倍で無作為に撮影した10視野の光学顕微鏡組織を画像解析することにより算出したところ、約5%であった。 δ -フェライト相は鋼管長手方向に伸びた形状をしており、かつ鋼管の厚み方向に層状に分布している。このことから、二相鋼の δ -フェライト相は合金溶製後の熱間押出および冷間延伸の影響を顕著に受けていることがわかる。 δ -フェライト相は熱処理により相変態しないため、熱処理前の段階ですでに存在していたと考えられる。一方、二相鋼の旧オーステナイト結晶粒径は単相鋼に比べて微細である。これは、焼ならし熱処理中にはオーステナイト結晶粒は粗大になるが、焼ならし熱処理時にすでに δ -フェライト相が層状に存在しているために、オーステナイト粒の粗大化が抑制されたためであると考えられる。このように、単相鋼と二相鋼ではCrの含有量が約1.5 wt%異なるだけであるが、母相組織は大きく異なっている。特に二相鋼において δ -フェライト相が生成するのは、Cr含有量が単相鋼よりも多いため、焼ならし温度においてフェライトとオーステナイトの二相領域に位置しているためであると考えられ、単相鋼および二相鋼の組成がフェライトとオーステナイトの二相領域とオーステナイト単相領域の相境界線に極めて近い位置に存在していることがわかる。

Fig. 2-2に単相鋼と二相鋼の焼戻し熱処理材のSEM-BEI像を示す。なお、二相鋼については旧オーステナイト粒界近傍の組織と、旧オーステナイト粒界と δ -フェライト相の界面（以下 α'/δ 界面と表記する）近傍の組織を併せて示す。単相鋼、二相鋼のいずれの視野においてもグレーのコントラストを有する析出物が主に、旧オーステナイト粒界上、ブロック境界上および α'/δ 界面上に認められるが、 δ -フェライト相内に析出物の存在は認められない。単相鋼、二相鋼ともに旧オーステナイト粒界上およびブロック境界上の析出物は比較的微細であるが、 α'/δ 界面上の析出は1 μm を超えるサイズのものが多数存在しており、旧オーステナイト粒界およびブロック境界上に存在する析出物に比べて明らかに粗大である。したがって、Kimuraらはクリープ中断試験材の α'/δ 界面上に粗大な析出物を認めているが[22]、その粗大な析出物はクリープ試験前にすでに存在していたものである可能性が示唆される。しかし、この粗大な析出物が焼ならし熱処理時に未固溶であった析出物が焼戻し熱処理中に粗大化したものなのか、焼戻し熱処理中に新たに析出したのものなのかをこの組織から断定することはできない。そこで、この焼戻し熱処理材に再度、1050°Cで10 min間の焼ならし熱処理を行い、焼ならし後の組織を観察した。

Fig. 2-3は二相鋼の焼ならし熱処理材の α'/δ 界面上を捉えたTEM明視野像である。写真中央部に存在する細長い粒が δ -フェライト相であり、周囲の粒はマartenサイト粒である。旧オーステナイト粒界および α'/δ 界面上に析出物は認められない。したがって、焼戻し熱処理材で認められた粗大な析出物はいずれも焼戻し熱処理中に析出したと考えられる。また、焼戻し熱処理材の α'/δ 界面上に認められた極めて粗大な析出物は、焼戻し熱処理中に析出し急速に粗大化したものであると考えられる。一方、母相組織に注目すると、 δ -フェライト相の粒内にバンドコンターは認められるが転位密度は低い。しかし、マartenサイト粒には転位の堆積による強いコントラストが認められ、マartenサイト粒中の転位密度が極めて高いことがわかる。また、 α'/δ 界面はシャープな曲線状であり、マartenサイト粒から δ -フェライト相側に湾曲している傾向が認められる。

Fig. 2-4に単相鋼および二相鋼の焼戻し熱処理材より採取したカーボン抽出レプリカ組織を示

す。なお、第二相の同定には TEM-EDS による点分析を用いた。高 Cr フェライト系耐熱鋼における第二相の組成分析については、鈴木が改良 9Cr-1Mo 鋼の焼ならし熱処理材、焼戻し熱処理材およびクリープ破断材について、統計学的に十分と思われる数の点分析を行っている[3]。鈴木は Cr および Mo 濃度の高い第二相を $M_{23}C_6$ 炭化物、Nb または V の濃度の高い第二相を MX 型炭窒化物、Cr と V 濃度が高い第二相を Cr_2N 型窒化物と同定しており、本研究同様の手法で第二相の同定を行った。また、組織写真は第二相の種類ごとに色分けして示している。これは EF-TEM 法を用い、Cr, V および N のコアロスピークをスリーウィンドウ法により分離後、強度をマッピングし、Cr が強く励起されている第二相を $M_{23}C_6$ 、V および N が強く励起されている第二相を MX、Cr, V および N が励起されている第二相を Cr_2N として識別し色分けしたものである。

単相鋼および二相鋼の旧オーステナイト粒界およびブロック境界上に (Figs. 2-4 (a), (b)), 赤で示した微細な $M_{23}C_6$ が認められる。一方、ラス内およびブロック境界上には青で示した微細な MX が認められる。なお、MX には Nb-rich な MX と V-rich な MX が存在することが知られているが、Sawada らは Nb-rich な MX はラス内に、V-rich な MX はブロック境界上に多く認められることを報告している[23]。二相鋼では $M_{23}C_6$ 、MX に加えて黒で示した Cr_2N も認められる。ただし、 Cr_2N は $M_{23}C_6$ および MX とは異なり、パウンダリー上または粒内に優先的に認められるという傾向はなく、無秩序に存在することを確認しており、単相鋼においても写真中には存在しないが、観察の結果 Cr_2N が存在することを確認している。また、 Cr_2N は他の第二相に比べて比較的粗大な傾向が認められる。一方、二相鋼の α'/δ 界面を捉えた組織では (Fig. 2-4(c)), α'/δ 界面に単相鋼および二相鋼の旧オーステナイト粒界上には認められなかった、数百 nm を超える極めて粗大な $M_{23}C_6$ が認められる。これは Fig. 2-2 (c)で示した SEM 組織の特徴とよく一致しており、 α'/δ 界面に存在する極めて粗大な第二相は $M_{23}C_6$ であったことがわかる。また、 α'/δ 界面上では MX が連なって存在している部位も認められるが、単相鋼に比べるとその個数は比較的少ない傾向がある。 δ -フェライト相の粒内に着目すると、第二相はほとんど認められず Cr_2N がわずかに認められるだけである。 δ -フェライト相は焼戻し熱処理前にすでに存在していることから、 $M_{23}C_6$ および MX は δ -フェライト相の粒内には析出しない傾向があることがわかる。

2.3.2 供試材の静的機械特性

Fig. 2-5 および 2-6 に単相鋼および二相鋼の引張強度、0.2%耐力、破断伸びおよび絞りの試験温度に伴う変化[24, 25]をそれぞれ示す。単相鋼および二相鋼の室温における引張強度および 0.2%体力は、それぞれ約 800MPa、約 575MPa である。これらは試験温度の上昇に伴って減少し、750℃では引張強度が約 175MPa、0.2%耐力が約 75MPa 程度にまで低下する。これらの強度は 500℃以上の温度でより急激に低下する傾向が認められる。しかし、単相鋼と二相鋼の引張強度および 0.2%耐力に明確な差は認められない。一方、破断伸びと絞りにおいても単相鋼と二相鋼に明確な違いは認められない。室温における破断伸び、絞りはそれぞれ、約 20%、約 68%である。これらは共に試験温度 400℃まではゆるやかに低下し、500℃以上で急激に大きくなる傾向が認められる。これらの引張試験結果より、単相鋼、二相鋼共に、試験温度の上昇に伴って強度が低下する一方で、破断延性が向上していることがわかる。また、試験結果に鋼種間差が認められなかったことから、 δ -フェライト相の存在は短時間引張強度特性に及ぼす影響は小さい。

2.3.4 クリープ変形に伴う組織変化

Fig. 2-7 に单相鋼と二相鋼の応力-破断時間曲線を示す。单相鋼、二相鋼ともに 550℃ではクリープ破断強度に大きな差は認められず、長時間側に移行するにしたがって単調に減少している。しかし、600℃では約 10,000h、650 および 700℃では約 1,000h 以上の長時間域においてクリープ強度が急激に低下していることがわかる。また、その傾向は二相鋼において顕著であり、特に 650℃および 700℃における二相鋼の強度は单相鋼に比べて半分程度の破断強度にまで低下している。

クリープ破断データは強化相の種類および高温安定性、固溶強化能等のクリープ強度そのものだけではなく、耐酸化性によっても左右される。すなわち、著しい酸化による試験片断面積の減少はクリープ破断時間を低下させる。しかし、両鋼種は Table 2-1 に示したように、Cr 量が約 1.5 wt% 異なるだけで他の元素はほぼ同程度の含有量である。一般的に耐酸化性は Cr 量の増加に伴って向上する傾向があるため、单相鋼よりも Cr 含有量の多い二相鋼におけるクリープ強度の急激な低下は耐酸化性によるものではないと考えられる。单相鋼および二相鋼の組織は δ -フェライト相が存在するか否かの差はあるものの、基本的には焼戻しマルテンサイト組織であり、Fig. 2-4 で同定したように、存在する第二相の種類も同じである。

組織中に δ -フェライトが存在していた場合、焼戻しマルテンサイトに比べて転位密度が低いことから、変形抵抗が焼戻しマルテンサイトよりも低いと考えられ、それが引張強度特性あるいはクリープ強度に影響する可能性も考えられるわけであるが、本研究における高温引張試験の結果 (Figs. 2-5, 6) は前節で示したように鋼種間差は認められず、 δ -フェライト相の存在によって静的機械特性が低下する傾向は認められなかった。同様に、クリープ破断試験においても高応力・短時間域において、強度に鋼種間差は認められていない。このことから、低応力・長時間域における二相鋼のクリープ破断強度の急激な低下は、 δ -フェライト相の変形抵抗が低いことに起因するものではないと推察される。一方で、低応力・長時間域で二相鋼の強度が急激に低下し、試験温度が高いほどその傾向が顕著であることから、 δ -フェライト相が存在することによって、金属組織に单相鋼には生じていない時間依存の変化が生じていると推察される。クリープ変形における時間依存型の現象には、母相組織の回復と第二相の凝集・粗大化が挙げられる。したがって、 δ -フェライト相の存在によってそれらが促進されている可能性がある。特に第二相の凝集・粗大化については、Fig. 2-2 で示したように、二相鋼の α'/δ 界面では焼戻し熱処理後にすでに極めて粗大な第二相が存在していると共に、Kimura らが報告した 700℃クリープ試験中断材の組織観察において、焼戻しマルテンサイトのブロック境界と δ -フェライト相の界面において粗大な第二相が観察されていることから[22]、 δ -フェライト相の存在が第二相の成長・粗大化挙動に強く影響している可能性が強く示唆される。そこで、单相鋼と二相鋼のクリープ破断強度の差が顕著に現れる 650℃クリープ破断材を用いて、焼戻しマルテンサイト同士の界面上に存在する第二相と α'/δ 界面上に存在する第二相の凝集・粗大化挙動に注目して観察を行った。

Fig. 2-8 に单相鋼の 650℃におけるクリープ破断材の SEM-BEI 像を示す。いずれの破断材においても、グレーのコントラストを有する第二相に加えて、焼戻し熱処理材では認められなかった白いコントラストを持つ第二相が、旧オーステナイト粒界上およびブロック境界上に認められる。SEM-BEI のコントラストは反射電子の強さに依存しており、コントラストが強いことはその部位

の原子量が大きいことを意味している。Grade 91 鋼および Grade 122 鋼に代表される近年の高 Cr フェライト系耐熱鋼では、焼戻し熱処理材で認められた $M_{23}C_6$ 、MX および Cr_2N に加え、クリープ破断材において Fe_2W Laves 相および Cr, V, Nb の複合窒化物である Z 相が析出することが知られている [3, 5, 17, 19, 26-31]。一方 Korcakova らは、Grade P92 鋼における bcc 相、 $M_{23}C_6$ および Fe_2W Laves 相のコントラストについて、反射電子係数を原子量の関数として算出した後、各相の反射電子係数の差をコントラストの強い相の反射電子係数で割った数値をパーセンテージで求めており、 $M_{23}C_6$ と bcc 相が 7%、Laves 相と bcc 相が 33%、Laves 相と $M_{23}C_6$ では 29% のコントラスト差があると報告している [32]。これらのことから、組織中に認められた白いコントラストを有する第二相は金属間化合物である Fe_2W であり、グレーのコントラストを有する第二相は金属間化合物ではない、 $M_{23}C_6$ 、MX または Cr_2N であると考えられる。また、組織中に存在する MX および Cr_2N の量は $M_{23}C_6$ に比べて極めて少ないものであると共に、MX は焼戻し熱処理後および長時間クリープ試験後も 100nm 以下と極めて微細である [3, 13] ことから、SEM 組織において観察されるグレーのコントラストを有する第二相のほとんどが $M_{23}C_6$ であると考えられる。したがって、本研究では白いコントラストを有する第二相を Fe_2W Laves 相、グレーのコントラストを有する第二相を $M_{23}C_6$ として判別した。ところで、本供試材において Fe_2W Laves 相は 650℃ で 288.5h 未満に析出を開始しているわけであるが、Laves 相は改良 9Cr-1Mo 鋼においても Fe_2Mo Laves 相が析出する。しかし、改良 9Cr-1Mo 鋼における Fe_2Mo Laves 相の 650℃ での析出は確認されていない [3, 13, 33]。本供試材は改良 9Cr-1Mo 鋼に比べて Cr が高く W が添加されている。そのため、 Fe_2Mo Laves 相ではなく Fe_2W Laves 相が析出したと思われる。供試材および改良 9Cr-1Mo 鋼は多元系であり、二元系における平衡温度とは異なっていると思われる一概に論じることではできないが、Fe-Mo および Fe-W 二元系では Fe_2Mo および Fe_2W は α -Fe とそれぞれ約 950℃、1070℃ まで平衡しており [34, 35]、 Fe_2Mo に比べて Fe_2W の固溶温度の方が約 100℃ 高い。したがって、 Fe_2W は Fe_2Mo が析出しない 650℃ においても析出したと推察される。

一方、クリープ破断時間に伴う組織変化に注目すると、288.5h 破断材 (Fig. 2-8 (a)) では旧オーステナイト粒界およびブロック境界上に微細な炭化物に加え、白いコントラストを有する Laves 相が認められる。ただし、一部の Laves 相は炭化物の上に覆いかぶさるように存在している。このことは Laves 相が炭化物を優先析出サイトとしている可能性を示唆するものであるが、SEM 組織からそれを判断することはできない。Laves 相は一部粗大なものも認められるものの、そのサイズはおおよそ 100 nm 程度であり、炭化物と大きな違いは認められない。また、析出物の量に注目すると、炭化物の析出量は焼戻し熱処理材に比べて明確な変化は認められない。対して、Laves 相の析出量は炭化物の析出量に比べて少ない傾向が認められる。炭化物、Laves 相ともに、クリープ破断時間の増加に伴って粗大化している傾向が認められ、特に、破断時間 1933.6h 以降ではその粗大化が著しく、5720.9h 破断材および 18158.3h 破断材では 1~2 μm 程度の極めて粗大な炭化物および Laves 相が多数認められる。一方、析出物の量に注目すると、炭化物は破断時間の増加に伴って単調に減少している傾向が認められるが、Laves 相の析出量は破断時間の増加に対して著しく減少している傾向は認められない。このことから、炭化物はクリープ破断時間の増加にともなって、凝集・粗大化現象が生じていることが示唆される。しかし、Laves 相は炭化物同様にクリープ破断時間の増加に伴って粗大化している傾向は認められるが、炭化物に比べるとその挙動は比較的緩

やかである。

Fig. 2-9 に二相鋼の旧オーステナイト粒界近傍の SEM-BEI 像を示す。単相鋼と同様に、旧オーステナイト粒界およびブロック境界上に炭化物および Laves 相が認められる。析出物のサイズおよび量についても Fig. 2-8 に示した単相鋼と同様の傾向が認められる。すなわち、クリープ破断時間の増加に伴って炭化物および Laves 相は粗大化するとともに、その量も減少している。特に、4783.0h 破断材 (Fig. 2-9 (d)) では $1\text{ }\mu\text{m}$ 、15963.4h 破断材 (Fig. 2-9 (e)) では 2 mm 程度の粗大な炭化物および Laves 相が認められる。

一方、同じ二相鋼であっても α'/δ 界面上では旧オーステナイト粒界上とは異なった挙動が認められる。Fig. 2-10 に二相鋼の α'/δ 界面上を捉えた SEM-BEI 像を示す。241.3h 破断材 (Fig. 2-10 (a)) では、焼戻し熱処理材 (Fig. 2-2 (c)) に比べて Laves 相が析出している以外に大きな変化は認められない。しかし、1008.1h 破断材 (Fig. 2-10 (b)) では α'/δ 界面上に $1\text{ }\mu\text{m}$ を超える粗大な炭化物および Laves 相の存在個数が明らかに増加しており、炭化物および Laves 相が急速に粗大化している傾向が認められる。しかし、 δ -フェライト相に隣接している旧オーステナイト粒内のブロック境界などでは、極めて微細な炭化物も多数認められる。さらに長時間側の 1614.6h 破断材 (Fig. 2-10 (c)) および 4783.0h 破断材 (Fig. 2-10 (d)) では、析出物の粗大化に加え、析出物の個数が著しく減少している。特に、4783.0h 破断材 (Fig. 2-10 (d)) では短時間破断材で認められていた微細な炭化物がほとんど認められないことに加え、 α'/δ 界面は極めて粗大な炭化物によって覆いつくされている。さらに長時間側の 15963.4h 破断材 (Fig. 2-10 (e)) では、 α'/δ 界面に約 $2\text{ }\mu\text{m}$ ほどの極めて粗大な炭化物が認められる。なお、写真中には存在しないが観察の結果、同程度のサイズを有する Laves 相も存在していることを確認している。析出物の個数は 4783.0h 破断材 (Fig. 2-10 (d)) よりもさらに減少しており、 α'/δ 界面上に析出物が存在しない部位も認められる。この傾向は隣接している旧オーステナイト粒と比べても著しい。これらの観察結果から、 α'/δ 界面上における析出物の凝集・粗大化は旧オーステナイト粒の粒界上およびブロック境界上に比べて急速に進行していることがわかる。したがって、二相鋼の長時間域における急激なクリープ強度の低下はこの析出物の著しい凝集・粗大化挙動と密接に関連している可能性がある。そこで、二相鋼の長時間行きにおけるクリープ強度の急激な低下と、第二相の凝集・粗大化挙動との関連をさらに検討するため、旧オーステナイト粒界上および α'/δ 界面上に存在する炭化物および Laves 相の、サイズおよび個数変化の定量化を行った。

2.3.5 クリープ変形に伴う析出物サイズ変化の定量的評価

定量化には一個の旧オーステナイト粒あるいは δ -フェライト粒の粒界を 50,000 倍の SEM-BEI で網羅するように撮影した組織写真を用いた。析出物のサイズは短軸と長軸の平均の $1/2$ を析出物半径と定義した。炭化物と Laves 相は前述したようにコントラストに明確な違いが存在することから、コントラストにより両者を分離して定量化を行った。1 試料あたりに測定した粒界の長さ、および炭化物と Laves 相を合わせた個数は平均でそれぞれ $78.6\text{ }\mu\text{m}$ 、297 個である。なお、SEM 観察には FE-SEM を用いており、50,000 倍における分解能は約 2 nm である。

ところで、金属組織写真上から析出物サイズを定量化する場合、組織写真が金属材料のある一平面を取り出した情報であることから、測定した析出物のサイズが必ずしもその析出物の正確な

サイズでない場合があることが指摘されている[6, 35]. Hättestrand らは Grade P92 および P122 鋼中に存在する析出物を EF-TEM 法により識別しサイズを定量化しているが, TEM 観察用の薄膜において観察される析出物のサイズは, 上述の理由により必ずしも正確な直径とは限らないという Truncation effect の存在を考慮し, 薄膜の厚さから Truncation effect による析出物サイズの測定誤差を補正している[6]. 本研究では Hättestrand らとは異なり, 定量化に SEM 組織を用いており, TEM 組織に比べて極めて広範囲を観察している. また, 測定対象となる析出物は数十 nm オーダーから 2 mm 程度とサイズに極めて大きなバラつきを有する比較的粗大な析出物である. したがって, Truncation effect による測定誤差が含まれたとしても, 本章の論点に本質的な影響は与えないと考えられる.

Fig. 2-11 に炭化物と Laves 相の析出物半径とアスペクト比の関係を示す. 単相鋼, 二相鋼の旧オーステナイト粒界および二相鋼の α'/δ 界面のいずれも炭化物, Laves 相ともに, クリープ破断時間に伴って析出物半径の分布が高サイズ側にシフトしている傾向が認められる. 一方, アスペクト比はいくつかアスペクト比が 10 より大きい炭化物も認められるが, それ以外の析出物はアスペクト比 5 以下の領域, 特にアスペクト比が 2 以下の領域に多く分布している. これらのことは, 炭化物, Laves 相ともにクリープ試験時間に伴って粗大化しているものの, その形状は焼戻し熱処理まま材における析出物の形状とほぼ同じであり, 相似的に粗大化していることを表している. 仮に, 析出物がクリープ中に界面方向に優先的に粗大化するならば, アスペクト比はクリープ破断時間の増加に伴って大きくなるはずである. しかし, 本研究の結果ではそうではなくアスペクト比の分布はクリープ試験時間に依存せずほぼ一定の分布を保っている. つまり, クリープ中の析出物の粗大化はいずれの界面においても, 界面方向に優先的に粗大化するのではなく, あくまでも初期形状を維持したまま粗大化していると考えられる. したがって, 本供試材における析出物の粗大化挙動は粒界とクリープ応力軸の角度には影響されていない可能性が示唆され, α'/δ 界面における急速な粗大化は別の要因によるものであると推察される.

Fig. 2-12 は, 炭化物と Laves 相の析出物半径を対数正規確率紙にプロットしたものである. 焼戻し熱処理材中に存在する炭化物およびクリープ破断材中の炭化物と Laves 相の析出物半径は, Laves 相において若干の揺らぎがあるものの, ほぼ直線的に分布していることがわかる. このことから, 炭化物および Laves 相のサイズは対数正規分布に従うと考えられる. 鈴木は供試材と同様に MX および $M_{23}C_6$ が析出する改良 9Cr-1Mo 鋼の焼戻し熱処理材中に存在する MX および $M_{23}C_6$ のサイズを SEM 組織から定量化し, 両析出物のサイズ分布が対数正規分布に従うということを報告しており[3], 鈴木の結果と良く一致する. また, 鈴木は Laves 相のサイズ分布に関しては論じていないが, 本研究の結果では Laves 相のサイズも対数正規分布を持つと考えられる. そこで, 測定した析出物半径の平均値には対数平均値を用いることとする. また, 各試料における炭化物と Laves 相の分布を直線とした場合の傾きはクリープ破断時間を問わずほぼ同程度である.

単相鋼, 二相鋼の旧オーステナイト粒界および二相鋼の α'/δ 界面上の炭化物の分布 (Fig. 2-12(a),(c), (e)) に注目すると, 単相鋼 (Fig. 2-12(a)) では焼戻し熱処理まま材のサイズ分布は, クリープ破断材に比べて比較的低サイズ側に存在している. しかし, 炭化物は 288.5h 破断材において約 2 倍程度のサイズにまで急速に粗大化し, その後のクリープ破断材における炭化物の分布は非常に近い位置にあり, 単調に粗大化している傾向が認められる. 一方, 二相鋼では旧オーステ

ナイト粒界 (Fig. 2-12 (c)) および α'/δ 界面上 (Fig. 2-12(e)) とともに焼戻し熱処理まま材の炭化物の分布は単相鋼よりも高サイズ側にあると共に、クリープ破断材に近い位置にあることがわかる。このことから、二相鋼では焼戻し熱処理時において、粒界を問わず単相鋼よりも粗大な炭化物が析出する傾向があることがわかる。二相鋼の旧オーステナイト粒界と α'/δ 界面を比べると、 α'/δ 界面上の炭化物は焼戻し熱処理まま材およびクリープ破断材ともに、旧オーステナイト粒界に比べて高サイズ側に分布している傾向が認められる。一方、Laves 相に注目する (Fig. 2-12 (b), (d), (e)) と、炭化物のサイズ分布とはやや異なり、各試料において比較的微細な Laves 相と著しく粗大化 Laves 相が混在している傾向が認められる。サイズ分布が炭化物に比べて若干揺らいでいるのは、これに起因するものと推察される。しかし、単相鋼と二相鋼の旧オーステナイト粒界および α'/δ 界面上の Laves 相のサイズ分布に著しい違いは認められない。したがって、炭化物の粗大化挙動は旧オーステナイト粒界と α'/δ 界面において著しい違いがあるが、Laves 相の粗大化挙動は旧オーステナイト粒界と α'/δ 界面上といった界面の違いにあまり影響されないと推察される。

Fig. 2-13 に炭化物および Laves 相の析出密度のクリープ破断時間に伴う変化を示す。なお、析出密度は定量化した析出物の個数を定量化に用いた旧オーステナイト粒あるいは δ -フェライト粒の周長で割った値と定義している。炭化物の析出密度変化に注目すると (Fig. 2-13 (a))、焼戻し熱処理まま材では、二相鋼の α'/δ 界面上と単相鋼の旧オーステナイト粒界が約 $4.0 \mu\text{m}^{-1}$ とほぼ等しく、二相鋼の旧オーステナイト粒界が $3.2 \mu\text{m}^{-1}$ と若干析出密度が低い。その後、析出密度は約 1000h 破断材で大きくなった後に再度クリープ破断時間の増加に伴って低下し、単相鋼の 18158.3h 破断材および二相鋼の 15963.4h 破断材では約 $1.5 \mu\text{m}^{-1}$ にまで低下し、単相鋼と二相鋼、および旧オーステナイト粒界と α'/δ 界面の差は認められなくなる。析出密度は単相鋼および二相鋼の旧オーステナイト粒界ではほぼ同じ傾きを持って低下するが、二相鋼の α'/δ 界面における析出密度は旧オーステナイト粒界よりも明らかに大きな傾きを持って低下していることがわかる。このことは、単相鋼、二相鋼において長時間域における炭化物の析出密度はほぼ同程度に収斂するが、析出密度の低下の度合い、すなわち炭化物の凝集は α'/δ 界面において著しいことを示している。

ところで、約 1000h 破断材において析出密度が上昇しているが、これは、クリープ中に新たな相が析出し一時的に析出密度が上昇した、あるいは定量化を行った際の測定誤差の二つの可能性が考えられる。供試材において 650°C でのクリープ中に析出する相としては Laves 相と Z 相がある[19]。しかし、Laves 相は定量化の際にコントラストの違いから分離しておりこれには該当しない。また、Z 相について澤田は本研究で用いたのと同じ材料を用いて Z 相の TTP 図を作製しており、Z 相は約 650°C をノーズ温度とし、Z 相の存在を単相鋼では約 1000h、二相鋼では約 250h クリープ破断材において確認しているが、その析出量は組織中に存在する M_{23}C_6 に比べれば極めて少ないことを確認している[37]。したがって、このバラつきは新たな相の析出によるものではなく、測定誤差によるものであると考えられる。

一方、Laves 相の析出密度 (Fig. 2-13 (b)) に注目すると、本研究で用いた最も破断時間が短いクリープ破断材は単相鋼、二相鋼でそれぞれ 288.5h, 241.3h である。これらの組織における Laves 相の析出密度は単相鋼の旧オーステナイト粒界で $2.8 \mu\text{m}^{-1}$ 、二相鋼の旧オーステナイト粒界で $2.2 \mu\text{m}^{-1}$ 、二相鋼の α'/δ 界面で $2.8 \mu\text{m}^{-1}$ であり、単相鋼の旧オーステナイト粒界上における析出密度が若干低い。しかし、いずれの界面においても炭化物の析出密度に比べると比較的低い傾向が認

められる。Laves 相の析出密度も炭化物と同様にクリープ破断時間の増加に伴って減少し、10,000h 以上の破断材ではいずれの界面も $1 \mu\text{m}^{-1}$ と極めて低い値を示している。しかし、Laves 相の析出密度変化に炭化物で認められたような、単相鋼、二相鋼の旧オーステナイト粒界および α'/δ 界面間での明確な差は認められない。一方で、析出密度の低下の度合いは炭化物に比べて著しいことがわかる。このことは、凝集減少が炭化物よりも活発に生じていることを示唆している。しかし、Laves 相の析出密度およびクリープ破断時間に伴う低下の度合いに、単相鋼、二相鋼の旧オーステナイト粒界および α'/δ 界面間での明確な差は認められないことから、 δ -フェライト相の存在は Laves 相の凝集現象にほとんど影響しないと考えられる。これらのことから、 α'/δ 界面は、Laves 相の凝集現象にはほとんど影響しないものの、炭化物の凝集現象を促進していると推察される。

Fig. 2-14 に炭化物および Laves 相の析出物半径をクリープ破断時間に対してプロットしたグラフを示す。図中には比較のため、P91 における M_{23}C_6 のサイズに関する鈴木の結果[3]、および P92 における M_{23}C_6 のサイズに関する Hald らの結果[13]もあわせて示している。また、炭化物のグラフの曲線は、炭化物の析出物半径がクリープ破断時間に対して指数則に従うと仮定したフィッティング曲線である。鈴木は析出物サイズの定量化には、鏡面仕上げ後 Vilella 溶液で軽くエッチングを施した試料を用い、50,000 倍の SEI 像を等間隔に 100 視野（総視野面積 $480 \mu\text{m}^2$ ）撮影した組織写真から析出物のサイズを旧オーステナイト粒界、粒内を問わずに測定し、定量化している。また、鈴木は定量化を行う前にカーボン抽出レプリカを用いた TEM 観察および EDS による点分析から MX と M_{23}C_6 を識別し、そのサイズの測定結果から両析出物のサイズ分布曲線を作成し、分布曲線が交差するしきい値を求め、SEI 像においてそのしきい値以上のサイズを有する析出物を M_{23}C_6 として定量化している。一方、Hald らは薄膜を EF-TEM 法で観察することにより M_{23}C_6 を識別し定量化を行っている。ただし、論文中に定量化を旧オーステナイト粒界上に存在する M_{23}C_6 について行ったのか、旧オーステナイト粒内に存在する M_{23}C_6 について行ったのかに関する記述はない。

炭化物のクリープ破断時間に伴うサイズ変化 (Fig. 2-14 (a)) に注目すると、P91 はバラつきが大きいものの、約 1,000h を超えると他鋼種との差が明瞭化し、約 13,000h 破断材において析出物半径が 200 nm を越えるほど著しく粗大化している。一方、P92 は約 26,000h 破断材においても析出物半径は約 75nm と微細なままであり、粗大化はほとんど生じていないことがわかる。本研究で用いた火 SUS410J3 系 (Grade 122 鋼) の単相鋼と二相鋼の炭化物サイズは P91 と P92 の中間に位置している。単相鋼と二相鋼を比較すると、二相鋼の旧オーステナイト粒界上の炭化物は単相鋼の旧オーステナイト粒界上の炭化物に比べてやや粗大であるとともに、二相鋼の α'/δ 界面では単相鋼に比べて著しく粗大である傾向が認められる。二相鋼の旧オーステナイト粒界と α'/δ 界面を比較すると、破断時間約 5,000h までは約 20~30 nm 程度の差であるが、10,000h 以上の長時間域になるとその差は拡大し、15963.4h 破断材では約 75 nm もの差がある。これらのことから、 α'/δ 界面ではクリープ中の炭化物の粗大化が旧オーステナイト粒界に比べて促進されており、それに伴う析出物サイズの違いは長時間側に移行するほど顕著であることがわかる。

一方、Laves 相のクリープ破断時間に伴うサイズ変化 (Fig. 2-14 (b)) に注目すると、炭化物とは逆に P92 鋼において最も粗大化が進行し、長時間側では単相鋼、二相鋼の約 1.5 倍にまで粗大化していることがわかる。しかし、P92 における Laves 相のサイズは約 10,000h まで急速に粗大化し

た後はほぼ一定値で推移している。単相鋼および二相鋼においても P92 と同様の傾向を示している。すなわち、両鋼種は約 5,000h までは急速に粗大化するが、それ以降では粗大化の程度は小さくなっており、単相鋼においてはほぼ一定値のまま推移している。単相鋼と二相鋼を比較すると、約 5,000h まではほぼ同じサイズであるが、それ以降では二相鋼の方がより粗大化する傾向があることがわかる。また、二相鋼の旧オーステナイト粒界および α'/δ 界面上の Laves 相のサイズ変化を比較すると、調査した全ての時間域において Laves 相のサイズはほぼ等しいことがわかる。このことから、Laves 相の粗大化挙動は δ -フェライト相の存在には影響されないと考えられる。しかし、Laves 相の粗大化挙動には鋼種間差が存在している。これら 3 鋼種において析出する Laves 相はいずれも Fe_2W Laves 相であり、この差は Laves 相が Fe_2Mo であるか Fe_2W であるかという違いに起因するものではない。一方、本研究で行った SEM 観察の結果、Laves 相が炭化物に覆いかぶさって存在しているケースが多数認められている (Fig. 2-8, 2-9, 2-10)。また、Laves 相は一般に旧オーステナイト粒界やブロック境界といったバウンダリー上に析出する傾向があることが知られている。このことから、Laves 相の析出および粗大化には、核生成サイトとなり得る境界あるいは析出物との格子マッチングが関与している可能性が考えられる。したがって、各鋼種中に存在する Laves 相の組成分析を重点的に行い、各鋼種間での Laves 相の組成の違いおよびクリープに伴う Laves 相の組成変化を調査するとともに、Laves 相の析出初期段階を TEM により詳細に観察することにより、この Laves 相の粗大化挙動の鋼種間差を明らかにする手がかりが得られるものと推察される。

以上の実験結果を、第二相の析出および凝集・粗大化挙動と α'/δ 界面との関係について列挙すると以下ようになる。

- (a) 焼戻し熱処理中には α'/δ 界面および旧オーステナイト粒界ともに炭化物が析出するが、焼戻し熱処理中の粗大化の程度は旧オーステナイト粒界よりも α'/δ 界面の方が大きい。また、 α'/δ 界面上における炭化物の析出密度は旧オーステナイト粒界上よりも大きい。
- (b) Laves 相はクリープ変形中に約 200h 程度の比較的短時間で析出するが、その析出挙動に旧オーステナイト粒界上と α'/δ 界面上で明確な違いは認められない。
- (c) α'/δ 界面上の炭化物は旧オーステナイト粒界上の炭化物に比べて、凝集・粗大化の程度が大きい。
- (d) Laves 相の凝集・粗大化挙動は、 α'/δ 界面と旧オーステナイト粒界で同程度であり、違いは認められない。

以上のことから、 α'/δ 界面では炭化物の析出および凝集・粗大化挙動は促進されるが、Laves 相の析出および凝集・粗大化挙動は旧オーステナイト粒界と同程度であることがわかる。第二相の析出および凝集・粗大化挙動は、その温度における母相に対する溶質元素の過飽和度と溶質元素の拡散速度に強く依存する。本研究における主要な炭化物は M_{23}C_6 であり、 M_{23}C_6 は主に Fe および Cr を含む。また、本供試材において析出する Laves 相は Fe_2W である。Fe および Cr は他元素に比べて合金中に多量に含まれているとともに、Cr の Fe に対する固溶限は大きいいため、過飽和度はほとんど存在しない。これらのことから、 M_{23}C_6 および Laves 相の析出および凝集・粗大化は炭素および W の母相に対する過飽和度および拡散速度に大きく依存すると考えられる。一方、本研究の結果から二相鋼の α'/δ 界面では M_{23}C_6 の析出および凝集・粗大化が促進されるが、Laves

相の析出および凝集・粗大化には影響しないと考えられる。したがって、 α'/δ 界面において $M_{23}C_6$ の析出および凝集・粗大化挙動が単相鋼および二相鋼の旧オーステナイト粒界に比べて促進されているのは、熱処理中およびクリープ中の炭素の拡散挙動が α'/δ 界面と旧オーステナイト粒界で異なっているためであると考えられる。

ところで、焼戻しマルテンサイト組織を有する高 Cr フェライト系耐熱鋼における焼戻し熱処理中の炭化物の析出は次のような過程による。まず、焼ならし熱処理において、熱処理前に存在していた析出物をオーステナイト母相に固溶する。その後、空冷によって母相であるオーステナイトはマルテンサイト変態するが、マルテンサイト母相中にはフェライトの固溶限をはるかに超えた炭素が含まれている過飽和状態となる。マルテンサイト母相は焼戻し温度において、安定相であるフェライト相の平衡組成に向かうように、過飽和な炭素を炭化物として排出する。このことから、母相がマルテンサイト単相であれば $M_{23}C_6$ は粒界に優先的に析出するという傾向はあるものの、組織全体にほぼ同じサイズで均一に析出するはずである。しかし、二相鋼の α'/δ 界面では旧オーステナイト粒界上よりも粗大な炭化物が析出しており、炭化物の分散状態およびサイズに不均一性が存在する。木村らは本供試材の二相鋼の組成を用いて、焼ならし温度である 1050℃において存在するオーステナイト相とフェライト相の平衡組成を Thermo-Calc.を用いて計算している[22]。その結果、1050℃において W, Mo, V および Nb などのフェライト生成元素はフェライト相に濃化し、オーステナイト相中には Cu, Ni および炭素といったオーステナイト生成元素が濃化することを明らかとした。特にフェライト相中の炭素濃度はオーステナイト中の炭素濃度の約 1/6 と濃度に大きな隔たりがあることを報告している。このことから木村らは、700℃におけるクリープ中断材の α'/δ 界面とマルテンサイトのブロック境界の接点において認められた粗大な炭化物は、マルテンサイト中の過飽和な炭素が、拡散速度が速いブロック境界を通過して、炭素濃度が低い δ -フェライト相に向かって生じたためであると推察している。同様の現象は、焼戻し熱処理中にも生じていると考えられる。すなわち、焼ならし熱処理後の炭素を過飽和に含んだマルテンサイトは、焼戻し温度における平衡組成に向かうため炭素を炭化物として排出するが、 δ -フェライト相を含む二相鋼では δ -フェライト相とマルテンサイトとの間に炭素濃度の大きな隔たりが存在するため、炭素はマルテンサイト間を拡散するのに比べてより活発に拡散すると考えられる。その結果、 α'/δ 界面には旧オーステナイト粒界同士の界面に比べて炭素が多く堆積することとなり、粗大な炭化物が多量に析出したと考えられる。また、炭化物はクリープ中に凝集・粗大化する。この現象は母相がクリープ試験温度における平衡組成に向かうことと、析出物の粗大化による表面積の低下による界面エネルギーの緩和により引き起こされる。しかし、本研究における δ -フェライト相とマルテンサイトは、焼ならし熱処理ままの組織であればマルテンサイトの方が炭素を過飽和に含んでいるために、結晶構造は BCC から BCT となっており、 δ -フェライト相とマルテンサイトの界面では格子ミスフィットが存在すると考えられるが、焼戻し熱処理およびその後のクリープによって、マルテンサイト中の過飽和な炭素はほぼ排出されていると考えられるため、炭化物の粗大化が旧オーステナイト粒界よりも α'/δ 界面において著しいことがミスフィットに起因するものであるとは考えにくい。したがって、二相鋼の α'/δ 界面において炭化物の粗大化が著しいことも炭素の拡散に起因するものであると推察される。クリープ中の炭化物の粗大化の駆動力が、焼戻し熱処理後にマルテンサイト中の過飽和な炭素が完全に排出されており、クリープ試験

温度において新たに生じた過飽和度によるものなのか、焼戻し熱処理後には未だマルテンサイト中に炭素が過飽和な状態で存在しており、それがクリープ中に炭化物の粗大化という形で排出されたのかという二つの解釈が考えられるが、後者であれば焼戻し熱処理および長時間クリープによってほぼフェライトの平衡組成に近づいたと考えられるマルテンサイトと、クリープ試験前からフェライト相であった δ -フェライトに存在する組成の差は極めて小さいものと推察され、旧オーステナイト粒界上の炭化物と α'/δ 界面上の炭化物の粗大化挙動に明確な差異は認められないはずである。したがって、クリープ中の炭化物の粗大化は前者によるものと推察されるが、それを本研究の結果から断定することはできず、今後のさらなる検討課題である。しかし今後、微量の炭素濃度を定量的に検出する手法が確立され、焼ならし熱処理まま、焼戻し熱処理後およびクリープ試験材において δ -フェライト相からマルテンサイト相へ α'/δ 界面をまたがるように炭素濃度を連続的に測定することができれば、これを明らかにする手がかりが得られるものと考えられる。しかし、いずれにしても α'/δ 界面が存在することによってマルテンサイトから δ -フェライト相への炭素の拡散が活発に生じ、炭化物の粗大化が促進されたという点では同じ結論に達する。

焼戻しマルテンサイト組織を有する高 Cr フェライト系耐熱鋼では、第二相の凝集・粗大化による析出強化能の低下および、組織の粒界近傍における不均一な回復[4]による局所的な強度の低下が問題とされている。本研究では、二相鋼の α'/δ 界面の存在は炭素の拡散を活性化するため α'/δ 界面における炭化物の凝集・粗大化を促進することを定量的に明らかにした。すなわち、 α'/δ 界面では旧オーステナイト粒界に比べて著しい炭化物の凝集・粗大化が生じ、組織中に局所的に析出強化量の低い部位を生成する可能性が指摘される。組織中に変形抵抗が低いフェライト相を含むことによって、クリープ強度は低下するものの、延性は向上するという報告[38]もあるが、本研究で扱った火 SUS410 系の二相鋼では室温ならびに高温における延性の向上は認められていない。二相鋼における長時間蠕变における急激なクリープ強度の低下が第二相の凝集・粗大化を主要因としているどうかについては、今後さらなる検討が必要であるが、少なくとも実機使用の上で考える危険性を可能な限り排除することが望ましいことは言うまでもない。したがって、焼戻しマルテンサイト組織を有する高 Cr フェライト系耐熱鋼は、 δ -フェライト相を含まない焼戻しマルテンサイト単相組織であることが望ましいと結論される。

2.4 結言

本章では、Cr 量が約 1.5 wt%異なる火 SUS410J3 系の単相鋼と二相鋼において、二相鋼の長時間クリープ破断強度が単相鋼よりも著しく低下する原因を明らかにすることを目的として、クリープに伴う第二相の凝集・粗大化挙動の定量的検討を行った。本章で得られた知見を以下に総括する。

- (1) 二相鋼では組織中に鋼管長手方向に沿った δ -フェライト相が体積率で約 5%存在する。また、二相鋼における旧オーステナイト結晶径は単相鋼よりも微細である。
- (2) 二相鋼の α'/δ 界面では、焼戻し熱処理中に旧オーステナイト粒界上よりも粗大な炭化物が析出し、その析出密度も旧オーステナイト粒界に比べて大きい。
- (3) 室温から 750℃までの温度域において、単相鋼と二相鋼の静的強度特性に差は認められない。

- (4) 650℃におけるクリープ破断組織を観察した結果、単相鋼、二相鋼ともに約 200h 程度で Laves 相の析出が認められた。
- (5) 単相鋼、二相鋼の旧オーステナイト粒界上および α'/δ 界面の炭化物および Laves 相は、クリープ破断時間の増加に伴って凝集・粗大化する。特に、 α'/δ 界面上における炭化物は旧オーステナイト粒界上の炭化物に比べて凝集・粗大化が著しい。しかし、Laves 相については界面の違いによる凝集・粗大化挙動の違いは認められない。
- (6) α'/δ 界面の存在は炭化物の析出およびクリープ中の凝集・粗大化を促進する。これは、焼ならし温度におけるオーステナイト相とフェライト相との間での炭素濃度の著しい隔たりによって、マルテンサイトから α'/δ 界面への炭素の拡散が活発に生じたためであると推察した。
- (7) 以上の結果から、 α'/δ 界面の存在はクリープ中の炭化物の凝集・粗大化を促進し、組織中に局所的に析出強化量の小さい領域を生成する可能性が指摘されるため、焼戻しマルテンサイト組織を有する高 Cr フェライト系耐熱鋼は、実機使用の安全性確保の観点から δ -フェライト相を含まない、焼戻しマルテンサイト単相組織であることが望ましいと結論した。

参考文献

- [1] K. Maruyama, K. Sawada and J. Koike: *ISIJ Int.*, **41**(2001), 641.
- [2] H.K.D.H. Bhadeshia: *ISIJ Int.*, **41** (2001), 626.
- [3] 鈴木健太: 東京工業大学博士論文, (2003).
- [4] 九島秀昭, 木村一弘, 阿部富士雄: *鉄と鋼*, **85** (1999), 841.
- [5] 鈴木健太, 熊井真次, 九島秀昭, 木村一弘, 阿部富士雄: *鉄と鋼*, **86** (2000), 550.
- [6] M. Hätestrand, H-O. Andrén: *Micron*, **32**(2001), 789.
- [7] Å. Gustafson, M. Hätestrand: *Mater. Sci. Eng.*, **A333**(2002), 279.
- [8] L. Korcakova, J. Hald, M.A.J. Somers: *Mater. Charac.*, **47** (2000), 111.
- [9] K. Sawada, K. Kubo and F. Abe: *Mater. Sci. Technol.*, **19** (2003), 732.
- [10] K. Suzuki, S. Kumai, Y. Toda, H. Kushima and K. Kimura: *ISIJ Int.*, **43**(2003), 1089.
- [11] 鈴木健太, 熊井真次, 九島秀昭, 木村一弘, 阿部富士雄: *鉄と鋼*, **89** (2003), 691.
- [12] M. Hätestrand, M. Schwind, H-O. Andrén: *Mater. Sci. Eng.*, **A250** (1998), 27.
- [13] J. Hald and L. Korcakova: *ISIJ Int.*, **43** (2003), 420.
- [14] R.C. Thomson and H.K.D.H. Bhadeshia: *Metall. Trans.*, **23A** (1992), 1171.
- [15] H.D. Kim and I.S. Kim: *ISIJ Int.*, **34** (1994), 198.
- [16] J. Janovec, M. Svoboda, J. Blach: *Mater. Sci. Eng.*, **A249** (1998), 184.
- [17] M. Hätestrand, H-O. Andrén: *Mater. Sci. Eng.*, **318A** (2001), 94.
- [18] B.S. Ku and J. Yu: *Scripta Mater.*, **45** (2001), 205.
- [19] K. Sawada, H. Kushima and K. Kimura: *ISIJ Int.*, **46** (2006), 769.
- [20] H. Okamoto: *Desk Handbook Phase Diagrams for Binary Alloys*, (2000), 266.
- [21] K. Kimura, H. Kushima, F. Abe, K. Yagi: *Mater. Sci. Eng.*, **A234-246** (1997), 1079.
- [22] 木村一弘, 澤田浩太, 九島秀昭: *CAMP-ISIJ*, **18** (2005), 683.

- [23] K. Sawada, T. Hara, K. Kubo and F. Abe: *Proc. First Inter. Conf. on Advanced Structural Steels*, (2002), 179.
- [24] NIMS Creep Data Sheet, No. 51, (2006).
- [25] NIMS Creep Data Sheet, No. 52, (2006)
- [26] A. Strang and V. Vodarek: *Mater. Sci. Technol.*, **12** (1996), 552.
- [27] F. Kauffmann, K.H. Mayer, S. Straub, G. Zies, C. Scheu, D. Willer, H. Ruoff and K. Maile: *Proc. 8th Liege Conf. on Materials for Advanced Power Engineering 2006*, 1171.
- [28] T. Seibert, K. Durst, H. Chilukuru, M. Göken: *Proc. 8th Liege Conf. on Materials for Advanced Power Engineering 2006*, 1181.
- [29] B. Sonderegger, G. Kothleitner, W. Rechberger, H. Cerjak: *Proc. 8th Liege Conf. on Materials for Advanced Power Engineering 2006*, 1217.
- [30] V. Vodárek, H.K. Danielsen, F.B. Grumsen, J. Hald, A. Strang: *Proc. 8th Liege Conf. on Materials for Advanced Power Engineering 2006*, 1251.
- [31] A. Golpayegani and H-O. Andrén: *Proc. 8th Liege Conf. on Materials for Advanced Power Engineering 2006*, 1267.
- [32] L. Korcakova, J. Hald, M. A.J. Somers: *Mater. Charac.*, **47** (2001), 111.
- [33] 遠山晃, 南雄介: 学振123 研究報告, **34** (1993), 23.
- [34] H. Okamoto: *Desk Handbook Phase Diagrams for Binary Alloys*, (2000), 367.
- [35] H. Okamoto: *Desk Handbook Phase Diagrams for Binary Alloys*, (2000), 379.
- [36] 佐久間建人, 西沢泰二: 金属学会会報, **10** (1971), 279.
- [37] 澤田浩太: *Private communication*, (2006).
- [38] T.C. Totemeier, H. Tian and J.A. Simpson: *Metall., Mater., Trans.*, **37A** (2006), 1519.

Table 2-1 Chemical compositions (mass%) and heat treatment conditions of the steels studied.

Steels	Microstructure	C	Si	Mn	Cr	Mo	W	Cu	V	Nb	B	N
KA-SUS410J3TB	α'	0.13	0.31	0.60	10.65	0.33	1.87	1.86	0.19	0.05	0.0024	0.057
KA-SUS410J3DTB	$\alpha' + \delta$	0.11	0.27	0.59	12.10	0.34	1.82	0.82	0.19	0.06	0.0030	0.066
KA-SUS410J3TB	Normalizing: $1050^{\circ}\text{C} \times 600 \text{ sec. / Air cooling}$						Tempering: $770^{\circ}\text{C} \times 21600 \text{ sec. / Air cooling}$					
KA-SUS410J3DTB							Tempering: $770^{\circ}\text{C} \times 21600 \text{ sec. / Air cooling}$					

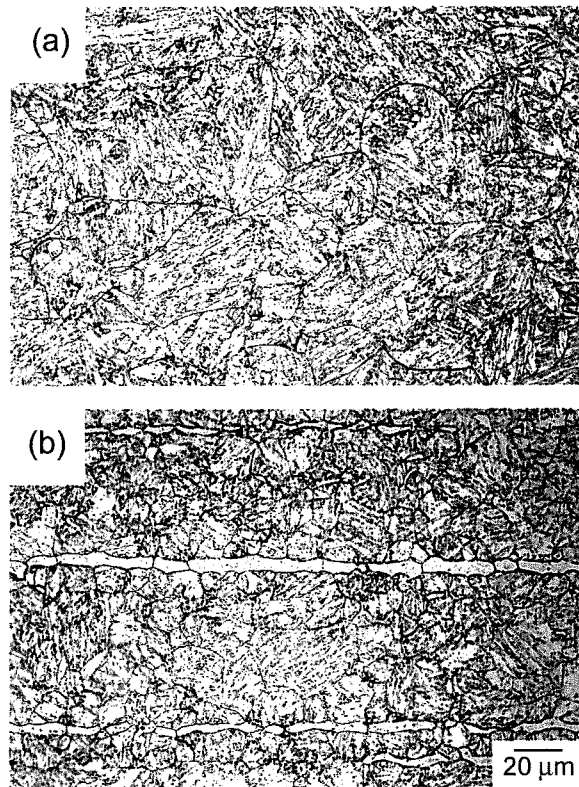


Fig. 2-1 Optical micrographs of the single (a) and dual (b) phase steel in the as tempered condition.

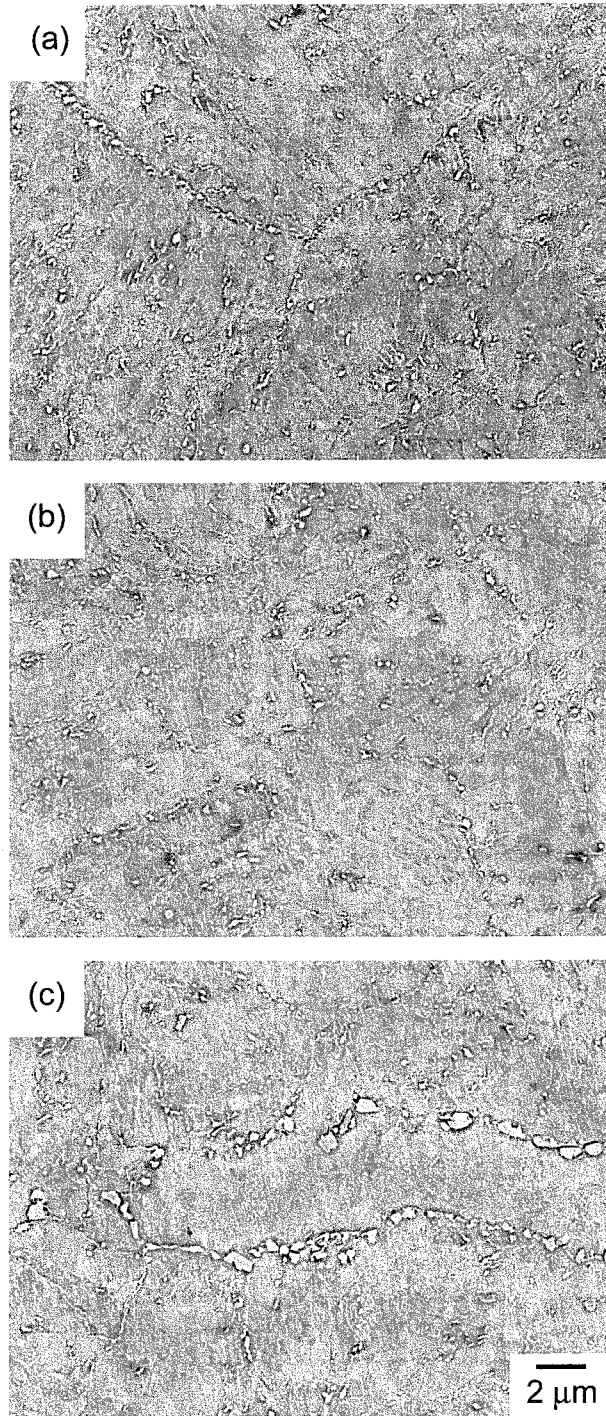


Fig. 2-2 SEM-BEIs of the steels in the as tempered condition. (a): single phase steel, (b): prior austenite grain boundary in the dual phase steel, (c): α' / δ boundary in the dual phase steel.

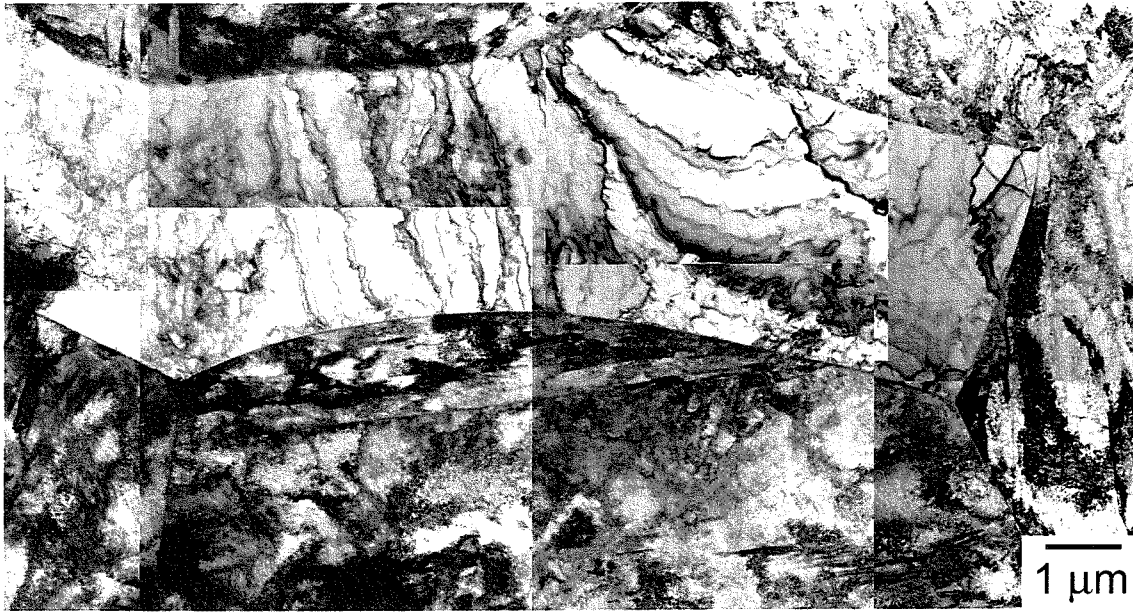


Fig. 2-3 TEM-BFI of the dual phase steel normalized at 1050°C for 10min.

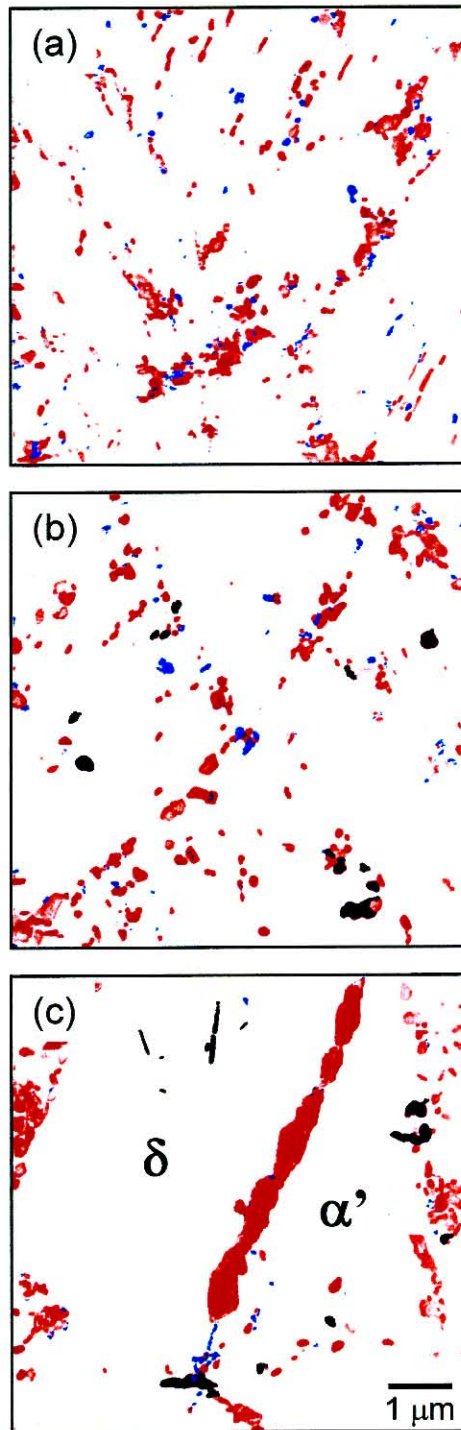


Fig. 2-4 EF-TEM microstructures of carbon extracted replica prepared from the single and dual phase steel in the as tempered condition.
 (a) single phase steel around a prior austenite grain boundary,
 (b) dual phase steel around a prior austenite grain boundary and
 (c) dual phase steel around α'/δ boundary.

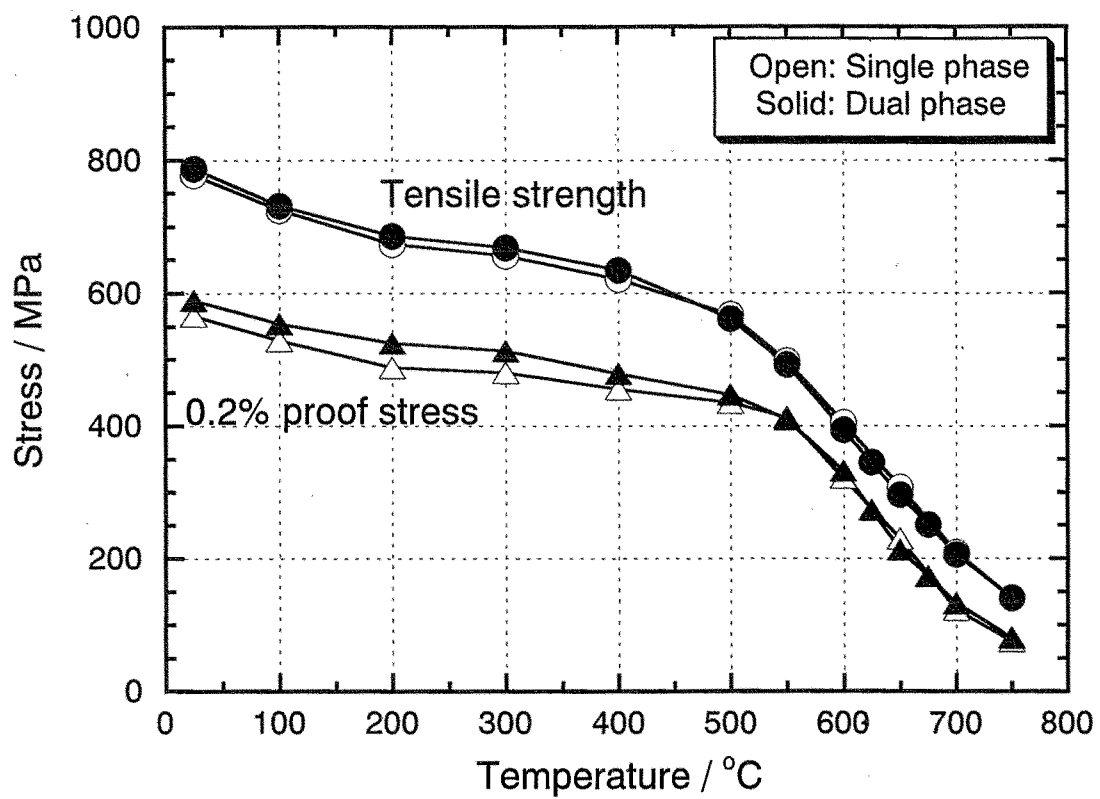


Fig. 2-5 Tensile strength and 0.2% proof stress of the single and dual phase steels.
 Circle: tensile strength, Triangle: 0.2% proof stress, Open: single phase steel,
 Solid: dual phase steel.

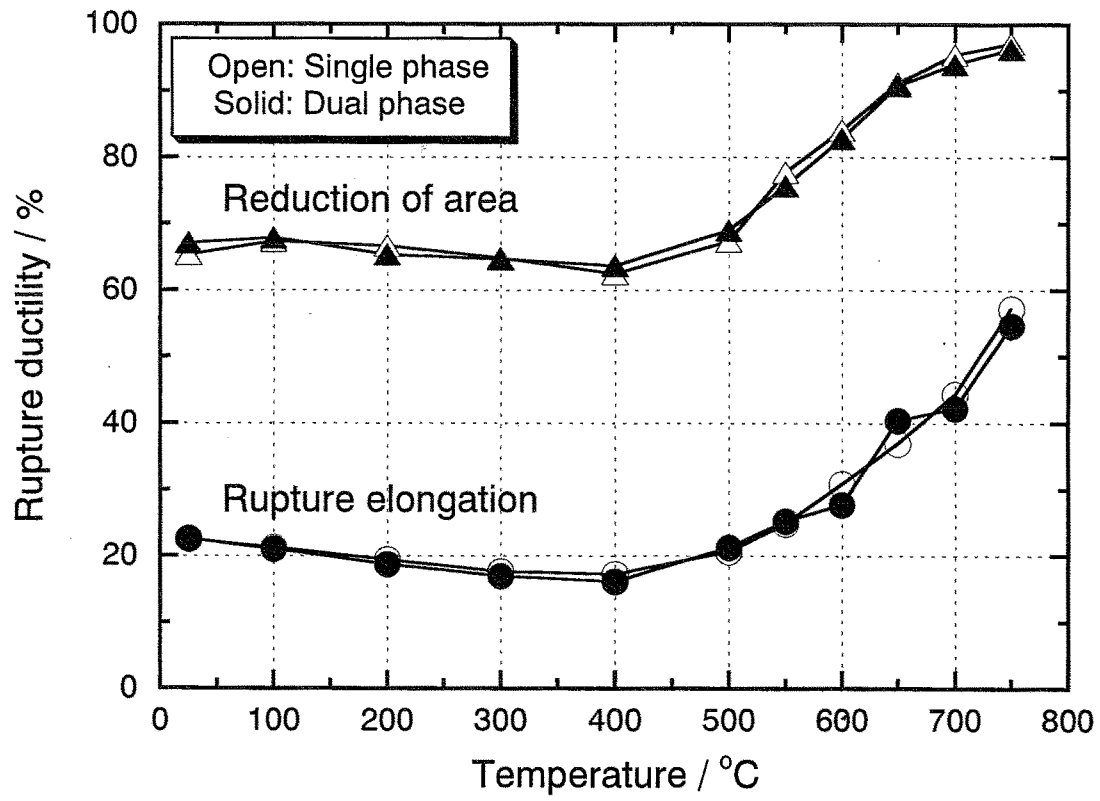


Fig. 2-6 Rupture elongation and reduction of area of the single and dual phase steels.
 Circle: rupture elongation, triangle: reduction of area, Open: single phase steel,
 Solid: dual phase steel.

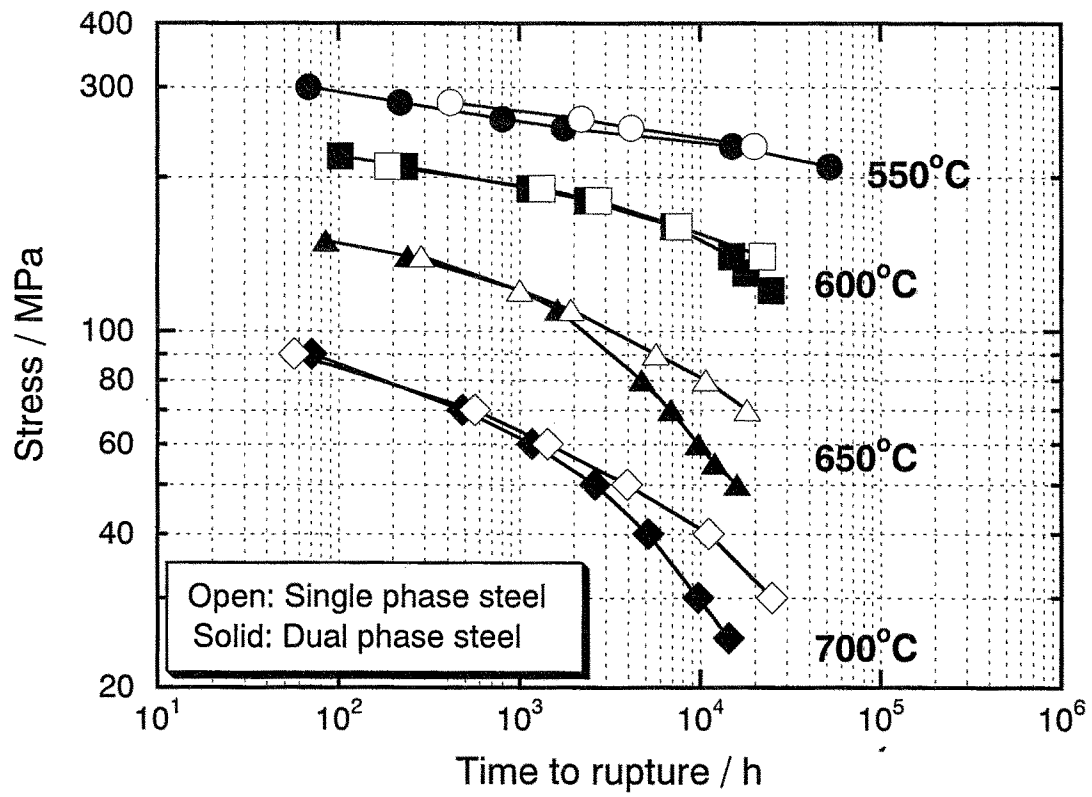


Fig. 2-7 Stress vs. time to rupture curves of single and dual phase steels.

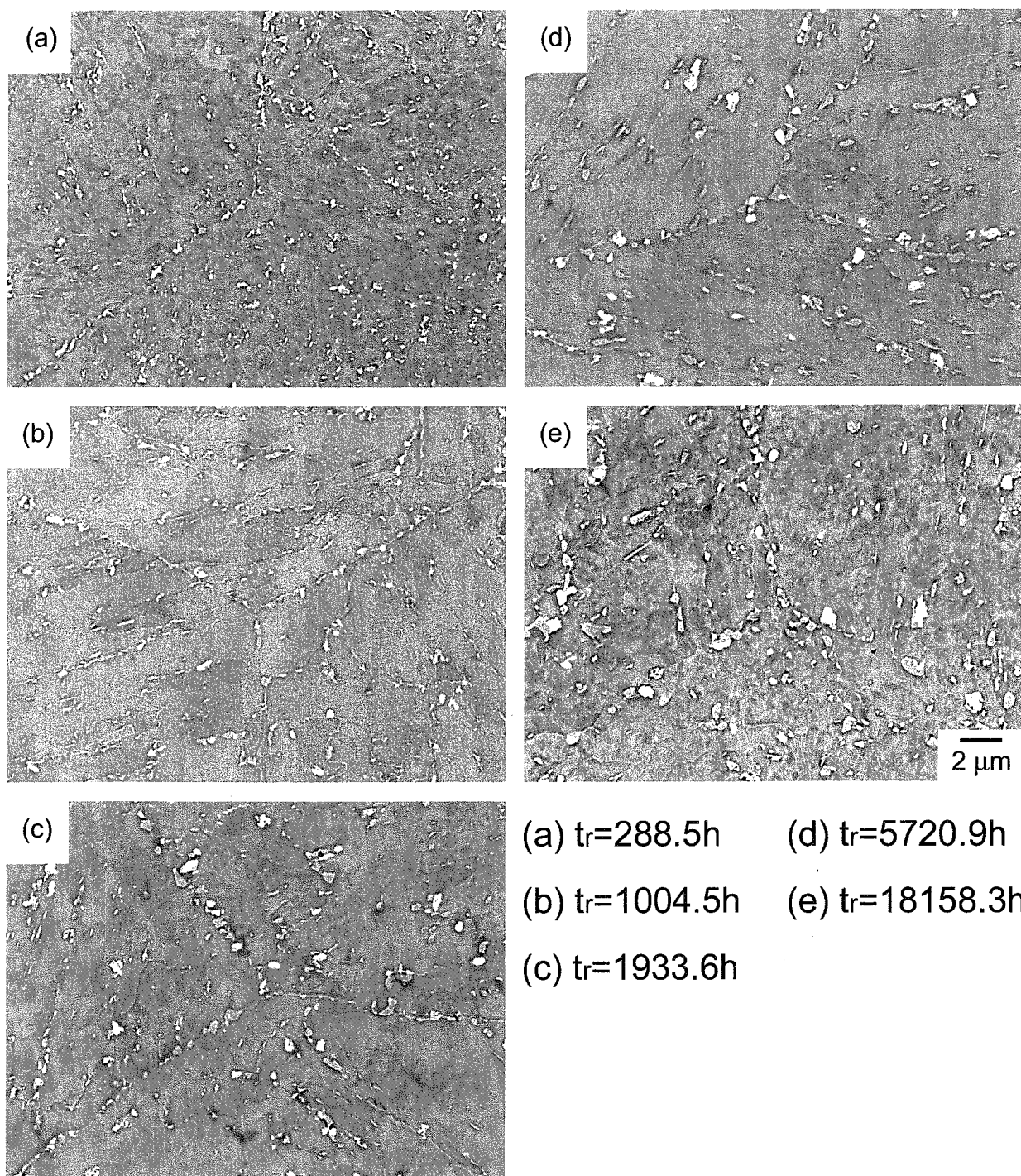


Fig. 2-8 SEM-BEIs of the single phase steel creep ruptured after 288.5h (140MPa) (a), 1004.5h (120MPa) (b), 1933.6h (110MPa) (c), 5720.9h (90MPa) (d) and 18158.3h (70MPa) (e) at 650°C.

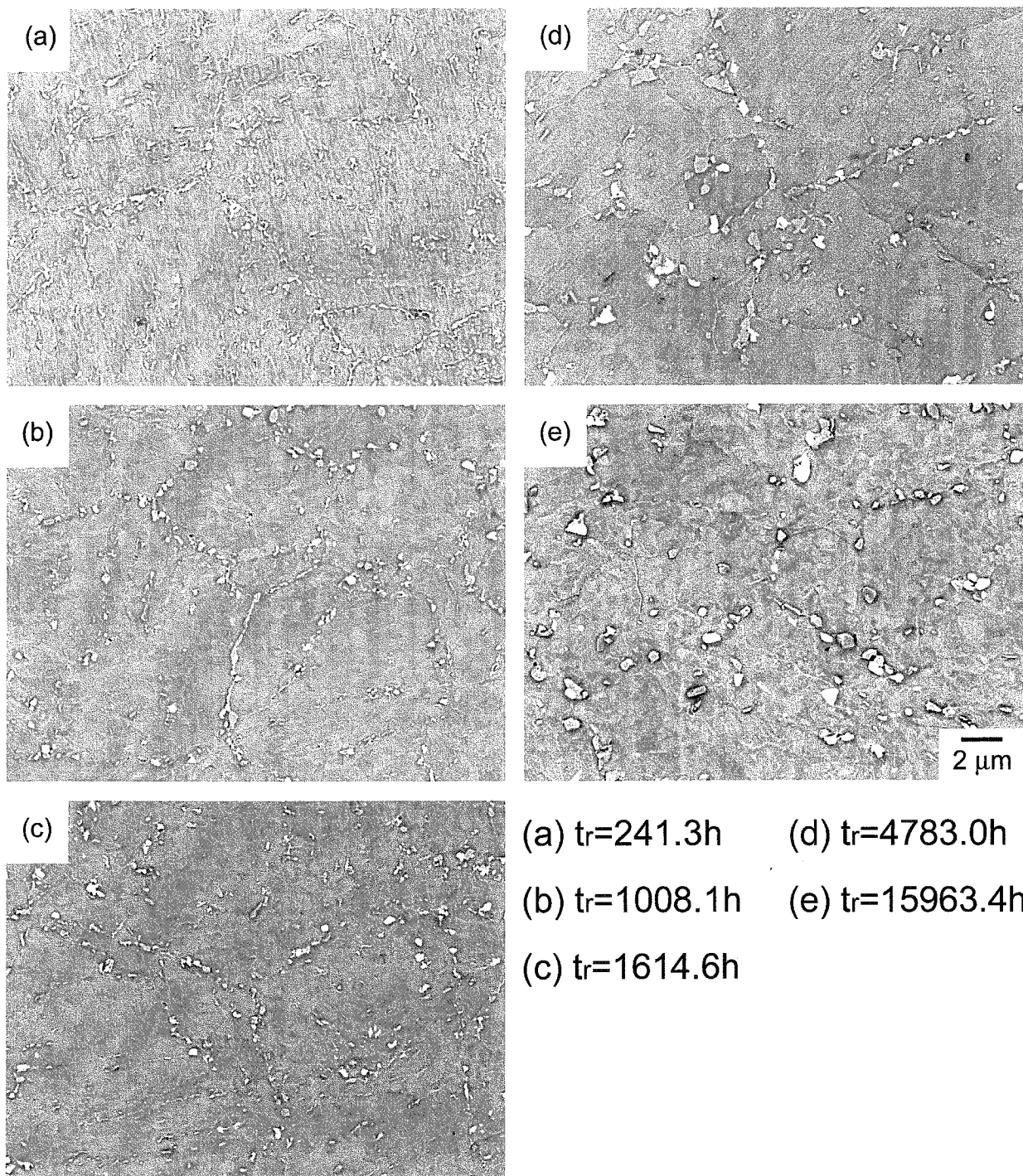


Fig. 2-9 SEM-BEIs of the dual phase steel around a prior austenite grain boundary creep ruptured after 241.3h (140MPa) (a), 1008.1h (120MPa) (b), 1614.6h (110MPa) (c), 4783.0h (80MPa) (d) and 15963.4h (50MPa) (e) at 650°C.

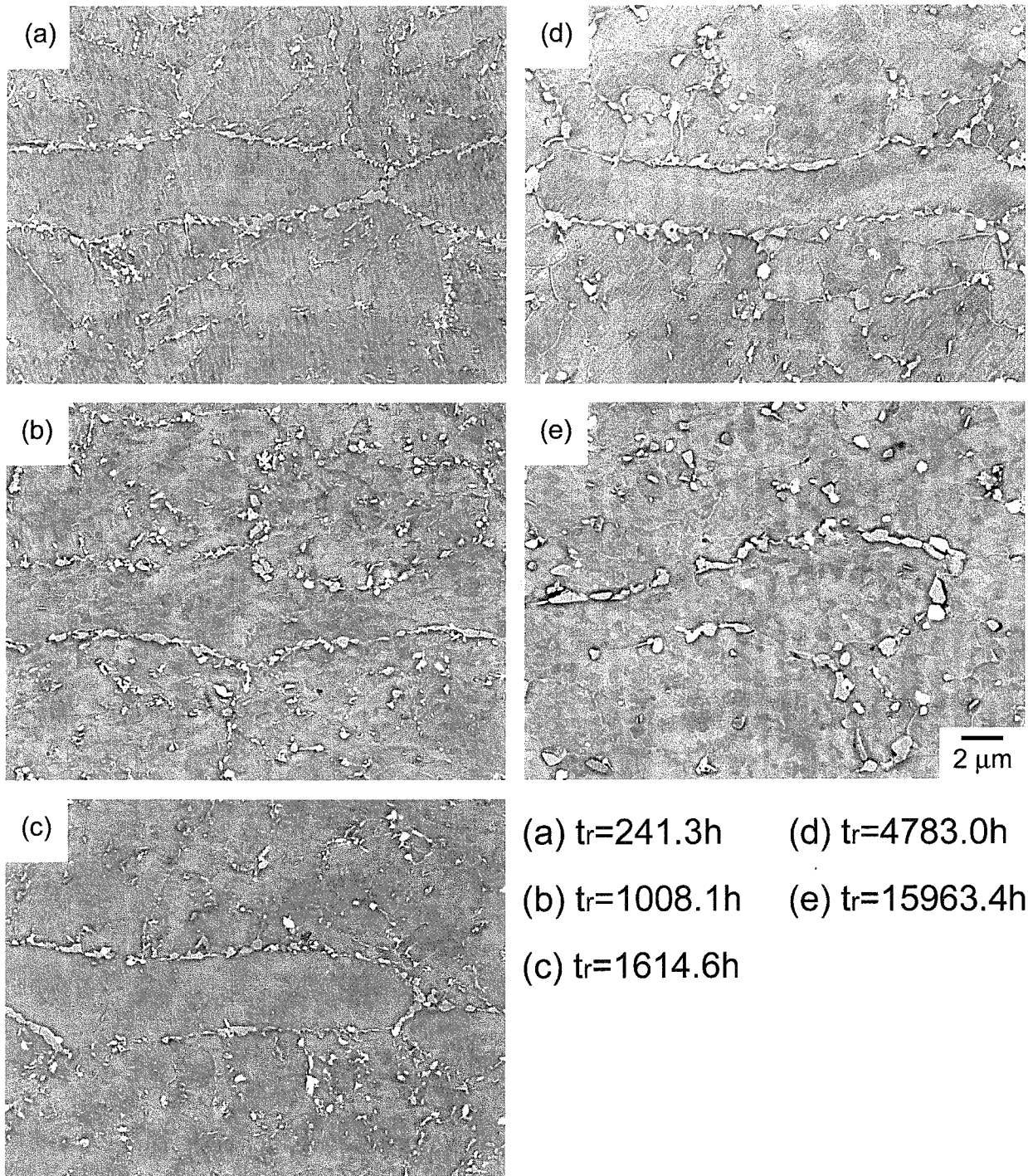


Fig. 2-10 SEM-BEIs of the dual phase steel around a α'/δ interface creep ruptured after 241.3h (140MPa) (a), 1008.1h (120MPa) (b), 1614.6h (110MPa) (c), 4783.0h (80MPa) (d) and 15963.4h (50MPa) (e) at 650°C.

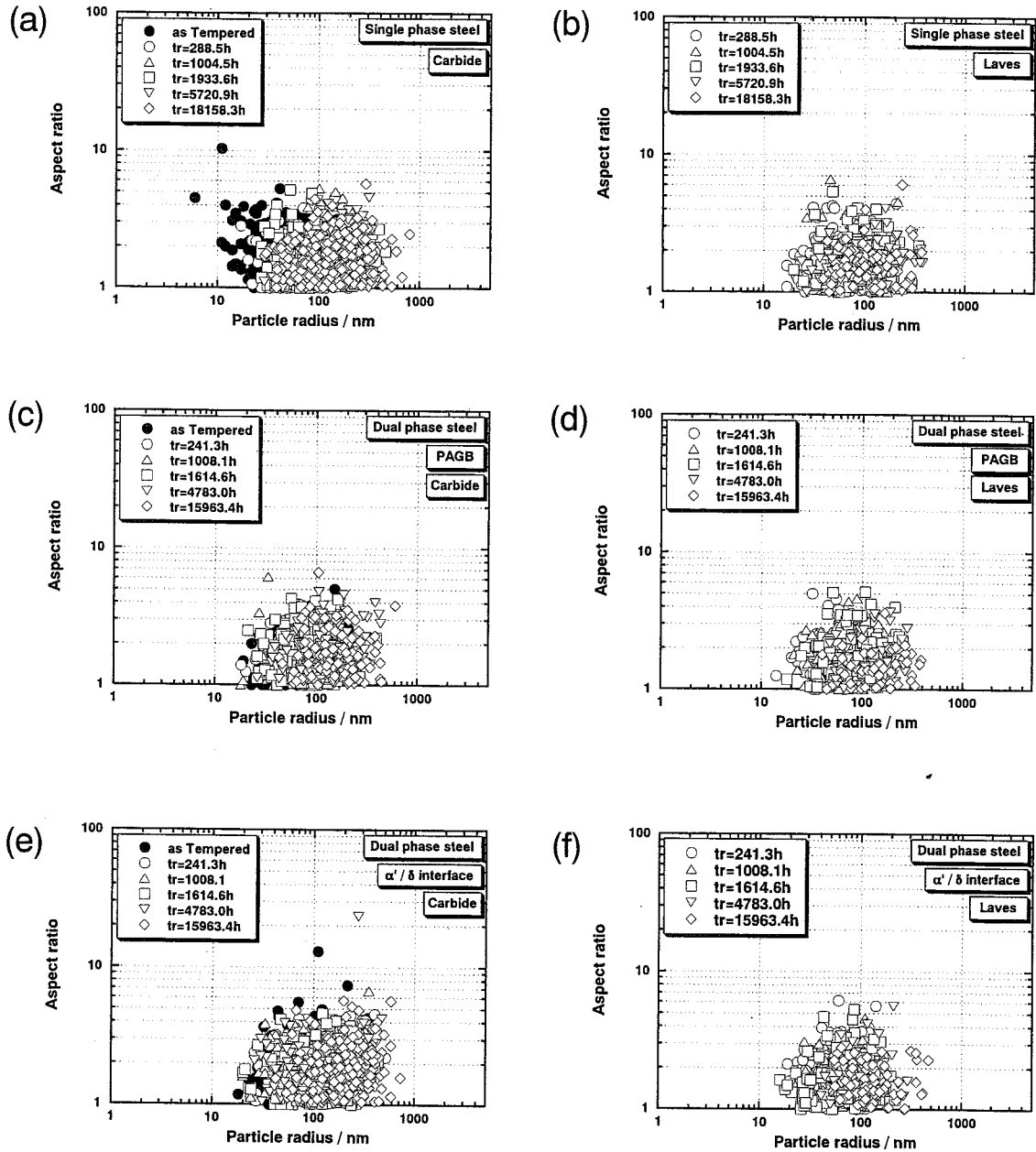


Fig. 2-11 Relationship between particle diameter and aspect ratio of carbide and Laves phase on PAGB or α' / δ boundary in single or dual phase steel. (a) and (b): PAGB in single phase steel. (c) and (d): PAGB in dual phase steel. (e) and (f): α' / δ boundary in dual phase steel.

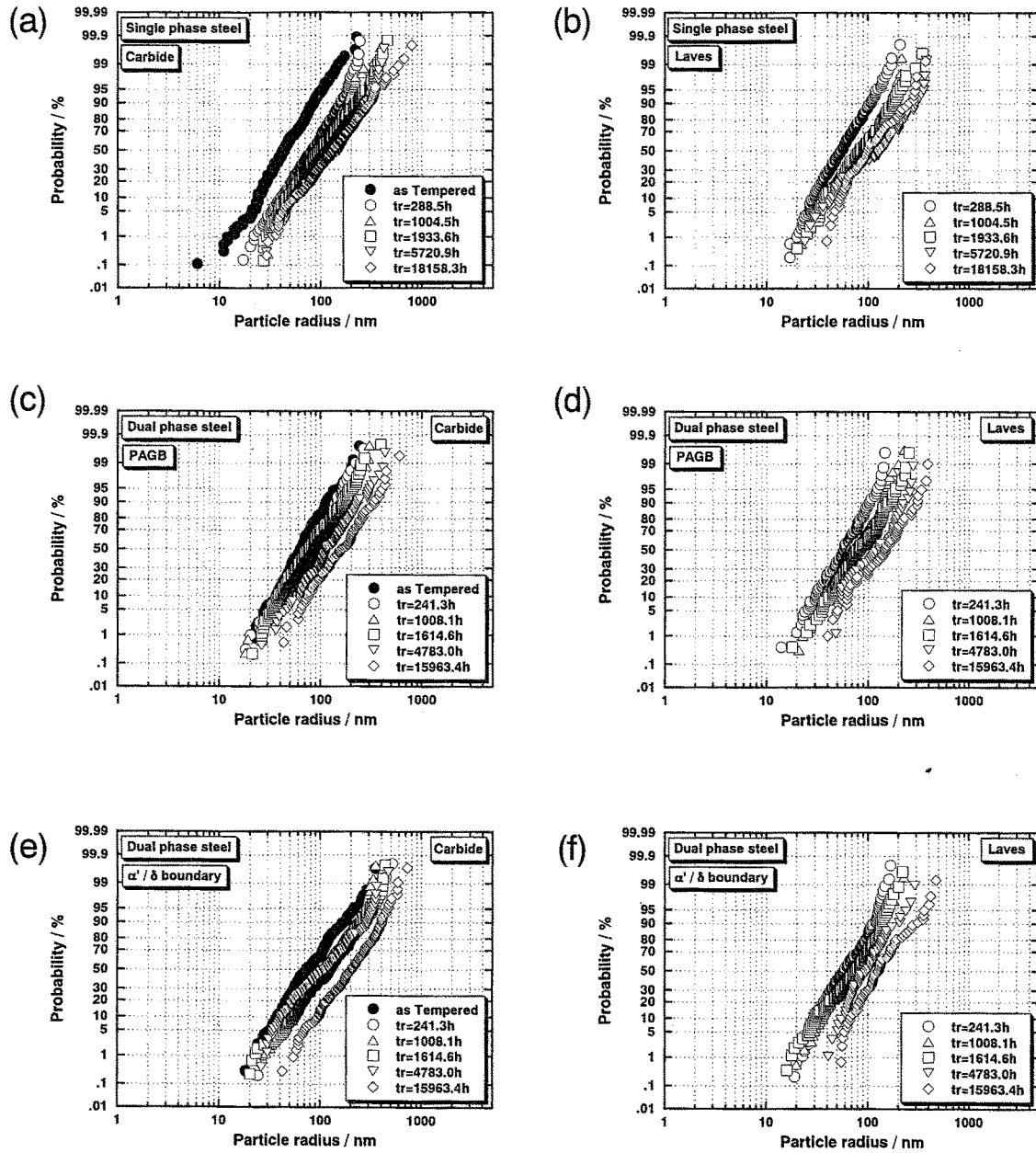


Fig. 2-12 Relationship between particle diameter and aspect ratio of carbide and Laves phase on PAGB or α' / δ boundary in single or dual phase steel. (a) and (b): PAGB in single phase steel. (c) and (d): PAGB in dual phase steel. (e) and (f): α' / δ boundary in dual phase steel.

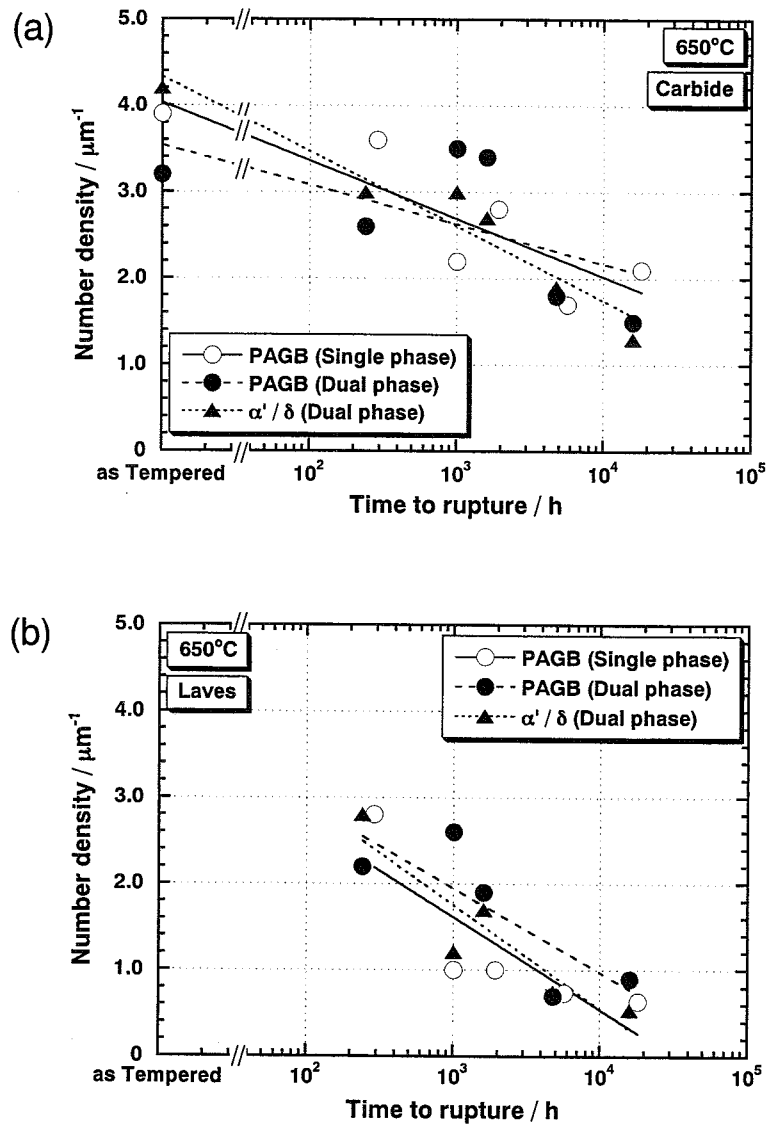


Fig. 2-13 Change in precipitation density of carbide (a) and Laves phase (b) on boundary with creep deformation in single or dual phase steel.

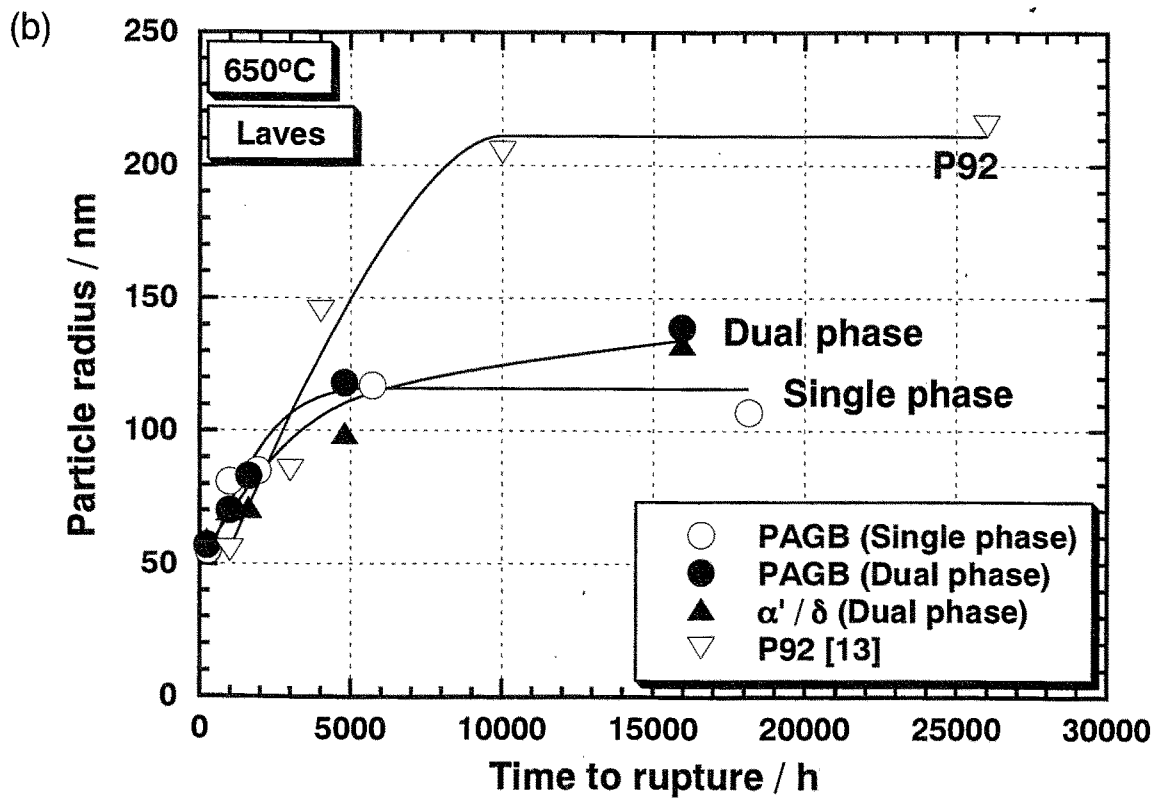
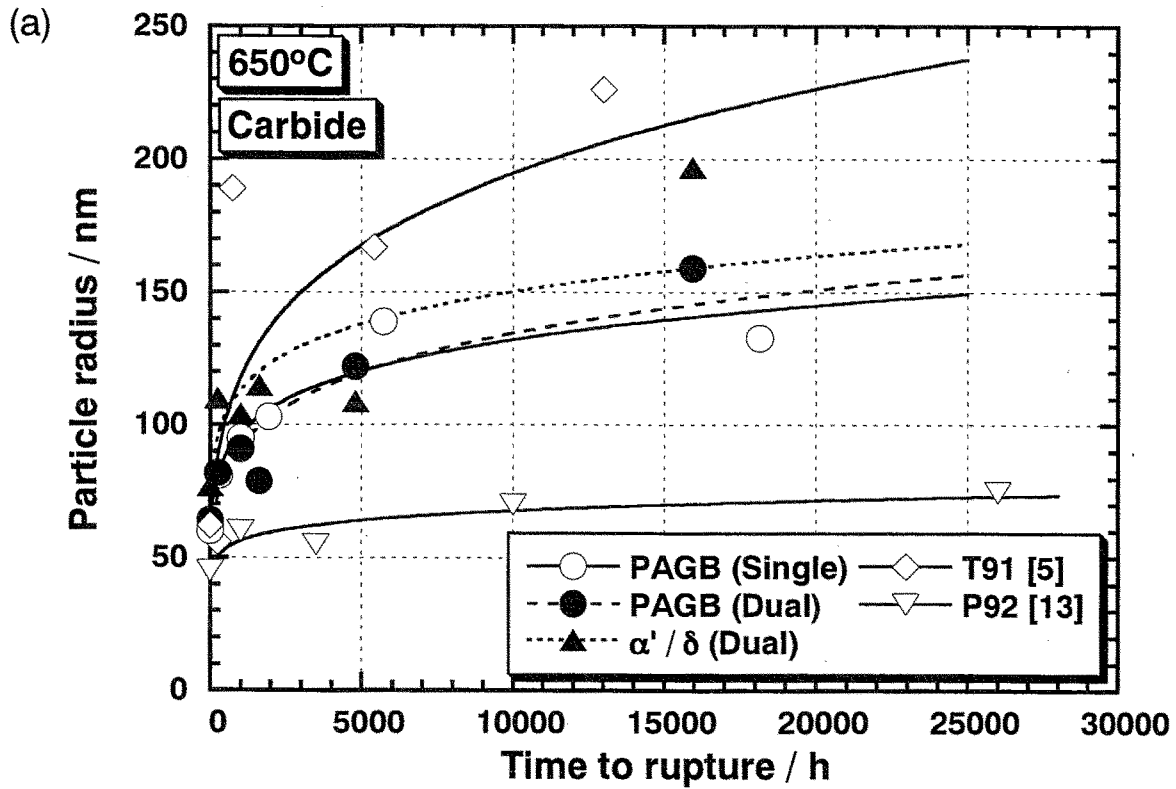


Fig. 2-14 Change in particle diameter of carbide (a) and Laves phase (b) on boundary with creep deformation in single or dual phase steel. The data of P91 and P92 were reported by Suzuki et al. [5] and Hald et al. [13], respectively.

第三章 MX 型炭窒化物の固溶・再析出現象

3.1 緒言

前章では、組織中に δ -フェライト相を含む高 Cr フェライト系耐熱鋼においては、 δ -フェライトと焼戻しマルテンサイトとの界面において炭化物の析出およびクリープ中の凝集・粗大化が促進されることを定量的に示し、焼戻しマルテンサイト組織を有する高 Cr フェライト系耐熱鋼は、焼戻しマルテンサイト単相組織の方が高温での組織安定性が高く、長時間クリープ強度特性に優れていることを明らかにした。

ところで、近年の焼戻しマルテンサイト組織を有する高 Cr フェライト系耐熱鋼は、V, Nb, N, B および W などの元素を添加することにより析出強化量と固溶強化量を高め、高いクリープ強度を発現させている[1]。特に、V, Nb および N を添加することにより析出する、V と Nb を主成分とした炭窒化物、すなわち MX 炭窒化物 ($M = V, Nb; X = C, N$) は、体積率は $M_{23}C_6$ に比べて少ないものの、長時間クリープ変形後も数十 nm 程度の極めて微細な状態を保持できる高い高温安定性を有しており、クリープ強度に大きく寄与する析出相であることが多数報告されている[1-13]。したがって、MX 炭窒化物による析出強化をより有効に発現させることができれば、長時間クリープ強度を大きく向上させることができると考えられる。MX 炭窒化物による析出強化能をより向上させる材料設計指針を得るためには、MX 炭窒化物の析出挙動を理解することが必要である。これまでに、MX 炭窒化物は以下の3つの過程で析出することが報告されている[2]。

- (1) 焼ならし熱処理中に固溶しきれなかった、未固溶の粗大な MX 炭窒化物。
- (2) 焼ならし温度からの冷却中に析出する微細な MX 炭窒化物。
- (3) 焼戻し熱処理中に析出する微細な MX 炭窒化物。

このうち、(3)で析出するMX炭窒化物は主にV-richなMX炭窒化物 (VX) であり、マルテンサイトのブロック境界に優先的に析出することが報告されている[13]。また、Suzukiらは焼ならし熱処理後に存在する粗大な未固溶MX炭窒化物は焼戻し熱処理中にNb-richなMX炭窒化物 (NbX) と VX に二相分離することを報告している。このMX炭窒化物の二相分離現象は、MX炭窒化物による析出強化能を最適化する上で有用な現象であると考えられる。しかし、焼戻し熱処理後の組織に関する研究報告が多数存在する一方で、焼ならし熱処理中の第二相の析出挙動および焼ならし熱処理後の組織に関する研究報告は少ないのが現状であり、不明な点も多い。例えば、多くの報告では焼ならし熱処理後の組織には未固溶のNbXしか認められていないが、いくつかの報告では焼ならし熱処理後に $(Fe, Cr)_3C$ が認められている[14-20]。また、これらの $(Fe, Cr)_3C$ はいずれも焼戻し後には認められていない。 $(Fe, Cr)_3C$ は炭素鋼や低合金鋼においては焼戻し熱処理あるいは高温での使用中に M_7C_3 を経て $M_{23}C_6$ へと変化することが知られている。したがって、高Crフェライト鋼でも $(Fe, Cr)_3C$ が炭素鋼や低合金鋼と同様の遷移過程を示すとすると、 $(Fe, Cr)_3C$ は焼戻し中に $M_{23}C_6$ の優先析出サイトとなる可能性があり、焼ならし熱処理によって形成される組織、特に第二相の析出挙動を詳細に把握することは、焼戻しマルテンサイトを有する高Crフェライト系耐熱鋼の最適な組織設計指針を得る上で極めて重要である。

そこで本章では、焼戻しマルテンサイトを母相とし、MX 炭窒化物で析出強化された高 Cr フェ

ライト耐熱鋼である改良 9Cr-1Mo 鋼 (ASME Grade 91) をモデル鋼として選択し、種々の焼ならし熱処理条件下における第二相の析出挙動について検討する。

3.2 実験方法

供試材は改良 9Cr-1Mo 鋼であり、真空高周波誘導溶解により溶製した 10kg のインゴットを 1150~900℃で熱間鍛造することにより直径約 16mm の丸棒としたものを用いた。供試材の化学組成を Table 3-1 に示す。これに 1050~1250℃で 600sec.保持後空冷、及び 1100, 1200℃で 3600sec.保持後空冷の焼ならし熱処理を行った。熱処理条件を Table 3-2 に示す。これら熱処理材について光学顕微鏡による組織観察、カーボン抽出レプリカを用いた TEM 観察を行った。光学顕微鏡観察用の試料は鏡面仕上げした試料を Vilella 溶液でエッチングすることにより作製した。また、カーボン抽出レプリカは光学顕微鏡観察用試料と同様の手法で鏡面仕上げした試料を Vilella 溶液で粒界が光学顕微鏡で極薄く観察できる程度にエッチングした後にカーボン蒸着を行い、試料表面のカーボン蒸着膜に切込みを入れた後、再度 Vilella 溶液によるエッチングを行うことによりカーボン蒸着膜を剥離させて作成した。析出相の同定は電解抽出残渣の X 線回折により行った。また、析出物の金属元素組成を TEM-EDS により分析した。

3.3 結果および考察

3.3.1 供試材の組織と析出相

Fig. 3-1 に受入れままの供試材の光学顕微鏡組織を示す。組織は結晶粒度番号 10.7 と微細であり、Vickers 硬さは 477HV である。旧オーステナイト粒界は極めていびつな形状を有しているが、 δ -フェライト相の存在は認められず、試料全面がマルテンサイト相である。これらのことより、供試材の熱間鍛造中の組織はオーステナイト単相である。すなわち、熱間鍛造温度における平衡相がオーステナイト単相であるとともに、鍛造後の冷却時における δ -フェライトの析出開始が本供試材の冷却速度よりも長時間側に存在することを示唆しており、供試材が十分な焼入れ性を有していることがわかる。また、旧オーステナイト粒界は熱間鍛造によりいびつに変形していると考えられる。

Fig. 3-2 に受入れままの供試材のカーボン抽出レプリカ組織を示す。鈴木ら[2]が改良 9Cr-1Mo 鋼の焼ならし熱処理材で報告している旧オーステナイト粒界に沿って存在するような第二相はほとんど認められず、旧オーステナイト粒内に直径が 10 ~ 50nm 程度の微細な析出物と直径が 100nm 程度の比較的粗大な第二相が認められ、その数は微細な析出物の方が多い。また、旧オーステナイト粒内における第二相の分布は均一であり、ラス境界やブロック境界に優先的に存在する傾向は認められない (Fig. 3-1(a))。高倍写真 (Fig. 3-1(b)) から、球状と板状の 2 種類の形態の第二相が存在することがわかる。板状の析出物はその長手方向が約 120°間隔の 3 方向に配向している傾向を示し、母相と結晶学的方位関係を有している可能性も考えられるが、カーボン抽出レプリカ組織では母相との方位関係を明らかにすることはできない。

Fig. 3-3 に析出物の TEM-EDS による組成分析結果を示す。析出物は Nb, V 及び Cr が金属元素全体の約 90mass%を構成し、Nb 濃度が約 85mass%から約 50mass%まで連続的に変化しているものと、Fe, Cr 及び Mo が金属元素全体の 80%mass 以上を構成し、そのうち Fe が 60 ~ 80mass%を

占めるものの2種類に明確に分類される。

Fig. 3-4 に受入れままの供試材から採取した電解抽出残渣の X 線回折パターンを示す。これより、 $35 \sim 45^\circ$ 及び $55 \sim 65^\circ$ に比較的大きなピークが認められることがわかる。ピーク位置を JCPDS カードと比較したところ、これらのピークは NbC と NbN 及び Fe_3C (セメンタイト) に起因するものであることが明らかとなり、その他の第二相の存在は X 線回折の結果からは認められない。TEM-EDS の結果と併せると、第二相は、MX ($\text{M} = \text{Nb}, \text{V}, \text{Cr}, \text{X} = \text{C}, \text{N}$) および Fe_3C に Cr が約 10 ~ 20mass% 固溶した $(\text{Fe}, \text{Cr})_3\text{C}$ の 2 種類であると同定される。なお、TEM-EDS の結果から、MX の M 成分の 50mass% 以上は Nb である。また、NbC と NbN は Nb-rich の MX すなわち NbX 炭窒化物と同一の結晶構造を有する炭化物および窒化物であり、両者の回折ピーク位置はほぼ一致する。そのため、NbC と NbN のピークを合わせたものを以後 NbX のピークとして扱う。

次に、第二相のサイズに注目する。NbX 及び $(\text{Fe}, \text{Cr})_3\text{C}$ の直径を対数正規確率紙にそれぞれプロットし、Fig. 3-5 に示す。NbX と $(\text{Fe}, \text{Cr})_3\text{C}$ の直径を比較すると、 $(\text{Fe}, \text{Cr})_3\text{C}$ の方が明らかに粗大である。また、いずれの相でも、プロットはほぼ直線関係にあることが認められることから、第二相の直径は対数正規分布を示す。Fig. 3-6 は、NbX と $(\text{Fe}, \text{Cr})_3\text{C}$ の直径を対数正規分布解析した結果を頻度分布で整理した図である。NbX 及び $(\text{Fe}, \text{Cr})_3\text{C}$ の平均直径はそれぞれ約 24nm 及び約 74nm であり、両析出物の平均直径には約 50nm と大きな差がある。しかし、両析出物の頻度分布曲線は重なりが大きいことから、大きさだけで2種類の相を分離することはできない。

次に、第二相の形態に着目する。NbX 及び $(\text{Fe}, \text{Cr})_3\text{C}$ のアスペクト比を対数正規確率紙にそれぞれプロットし、Fig. 3-7 に示す。直径と同様、アスペクト比も対数正規確率プロット上で比較的良好な直線関係が認められる。したがって、NbX と $(\text{Fe}, \text{Cr})_3\text{C}$ は直径と同様にアスペクト比においても対数正規分布に従うと考えられる。また、NbX のアスペクト比はほぼ 2 以下の領域に分布しているのに対して、 $(\text{Fe}, \text{Cr})_3\text{C}$ のアスペクト比は 2~10 と比較的大きいことに加え広い領域に分布していることがわかる。2 種類の相のアスペクト比を直径と同様に対数正規分布解析した結果を頻度分布で整理した図を Fig. 3-8 に示す。NbX および $(\text{Fe}, \text{Cr})_3\text{C}$ の平均アスペクト比はそれぞれ約 1.3 及び約 5.2 であり、約 2.1 で2種類の相の曲線は交差する。両相のアスペクト比分布の重なりはサイズ分布曲線の重なりより小さく、直径よりもアスペクト比で2種類の相を明確に分別することができる。以上の結果から、受入れままの供試材には NbX と $(\text{Fe}, \text{Cr})_3\text{C}$ の2種類の第二相が存在し、NbX は球状かつ微細であり、 $(\text{Fe}, \text{Cr})_3\text{C}$ は板状でアスペクト比が大きいとともに NbX よりも粗大であることが明らかとなった。

3.3.2 焼ならし温度に伴う組織変化

Fig. 3-9 に $1050 \sim 1250^\circ\text{C}$ の各温度で焼ならし熱処理を行った試料の光学顕微鏡組織を示す。いずれの焼ならし温度でも旧オーステナイト粒界は直線的であり、受入れままで認められたいびつな形状の粒界は認められない。また、旧オーステナイト粒径は受入れままの試料よりも大きく、焼ならし温度の上昇に伴い旧オーステナイト粒径は増大している。これは、オーステナイト粒の成長をピン止めしていた第二相が焼きならし温度の上昇に伴い固溶して数が減少したためと考えられる。また、いずれの焼ならし熱処理材も試料全面がマルテンサイト組織であり、 δ -フェライトの存在は認められない。このことから供試材は、少なくとも $1050 \sim 1250^\circ\text{C}$ の温度範囲ではオース

テナイト単相であると推察される。なお、本研究における焼きならし熱処理の冷却方法は空冷であるが、Kishoreらは改良9Cr-1Mo鋼において1050℃で30min保持後、炉冷の焼きならし熱処理を行った組織では δ -フェライト相が析出したDuplex組織になることを報告している[15]。すなわち、第二章で扱ったKA-SUS410J3DTB（二相鋼）では、焼きならし温度において δ -フェライトが平衡相として存在しており、熱処理により δ -フェライト相の体積率を低下させることは困難であるが、改良9Cr-1Mo鋼においては、冷却速度を制御することによって母相中に存在する δ -フェライトの体積率を制御することが比較的可能であると考えられる。

Fig. 3-10に各焼きならし熱処理材の結晶粒度及びVickers 硬さを受入れまま材の値と併せて示す。なお、結晶粒度番号は小さいほど結晶粒が粗大であることを示す。結晶粒度は受入れまま材の10.7 から焼きならし温度の上昇に伴い大きく減少し、1250℃焼きならし熱処理材では5.5 にまで減少する。一方、受入れまま材のVickers 硬さは477HV であり、焼ならし熱処理材のVickers 硬さは多少低下するものの、焼きならし温度の違いによらず約400HV のほぼ一定値を示し、結晶粒径の違いはVickers 硬さには反映されない。受入れまま材と焼ならし熱処理材の硬さの違いは、受入れまま材が熱間加工により多量のひずみが蓄積し、加工硬化しているのに対し、焼ならし熱処理材では熱間加工によって導入されたひずみが焼ならし熱処理中に消滅したためであると考えられる。また、焼ならし温度の違いによらず硬さが同程度の値を示すことから、マルテンサイトそのものの硬さは旧オーステナイト粒径に依存しないと推察される。

Fig. 3-11に各焼ならし熱処理材のカーボン抽出レプリカ組織を示す。1050℃焼ならし熱処理材(a)では旧オーステナイト粒内に大きさ約100nm 以下の析出物が多量に認められ、1100 及び1200℃焼きならし熱処理材 (b およびc) ではそれに加えて、大きさ数百nmの粗大な析出物も極めて少数ではあるが認められる。これらの焼ならし熱処理材の旧オーステナイト粒界には、受入れまま材と同様に析出物はほとんど認められない。一方、析出物の分散状態に注目すると、焼ならし熱処理材では同じ旧オーステナイト粒内であっても析出物が多量に存在する領域とほとんど存在しない領域が存在し、析出物は極めて不均一に分布している。焼ならし熱処理材における析出物の量は焼ならし温度の上昇と共に減少し、1250℃焼ならし熱処理材(d)では析出物は認められない。したがって、1250℃ではすべての第二相が固溶し、未固溶析出物は消失するとともに、室温への冷却中にも第二相の析出が生じていないことがわかる。1050, 1100 及び1200℃焼ならし熱処理材のカーボン抽出レプリカの高倍での観察結果をFig. 3-12に示す。受入れままの供試材で観察されたものと同様、球状と板状の2種類の形態の析出物が存在することがわかる。

1050℃焼ならし熱処理材について、電解抽出残渣のX線回折結果をFig. 3-13に示す。受入れままの供試材で認められたものと同様、NbX炭窒化物と $(\text{Fe}, \text{Cr})_3\text{C}$ の2種類の相が同定された。なお、1100, 1200℃焼ならし熱処理材においても1050℃焼ならし熱処理材と同様にNbX炭窒化物と $(\text{Fe}, \text{Cr})_3\text{C}$ の2種類の相が同定された。ただし、1200℃焼ならし熱処理材では抽出残渣量が少ないことに加え、X線回折ピーク強度は1050 および1100℃焼ならし熱処理材に比べて小さいことを確認しており、1200℃では未固溶相の量が大きく減少していると考えられる。なお、 $(\text{Fe}, \text{Cr})_3\text{C}$ は焼ならし温度からの冷却速度が小さい場合にautotemperが生じることにより析出したとの報告があるが、その詳細な析出過程については言及されていない[14-20]。

1050℃焼ならし熱処理材について、析出物のTEM-EDSによる組成分析結果をFig. 3-14に示す。

受入れまま材での結果と同様、析出物の金属元素組成はNbとVを多量に含有する相とFeを多量に含む相の2種類に明確に分類される。電解抽出残渣のX線回折により、焼ならし熱処理後もNbX炭窒化物と $(\text{Fe}, \text{Cr})_3\text{C}$ の2種類の相が同定されていることから、1050~1200℃の温度範囲での焼ならし熱処理後にはNbとVを多量に含有するNbX炭窒化物と $(\text{Fe}, \text{Cr})_3\text{C}$ の2種類の析出物が存在することが明らかとなった。なお、受入れまま材で示したように、NbXは球状、 $(\text{Fe}, \text{Cr})_3\text{C}$ は板状の形態を有しており、NbXの周囲に $(\text{Fe}, \text{Cr})_3\text{C}$ が存在する傾向が認められた。また、受入れまま材に比べて焼ならし熱処理材では相対的にNb含有量が少なくV含有量が高い組成のものが多く観察される。そこで、以下ではNbXではなく、MX (M=Nb, V, X=C, N) と表記する。また、各温度における焼きならし熱処理材のTEM-EDS分析を行ったところ焼ならし温度の上昇に伴い相対的に $(\text{Fe}, \text{Cr})_3\text{C}$ の割合が増大し、MXの割合が減少する傾向が認められる。TEM-EDSによる析出物の組成分析は無作為に行っていることから、焼ならし温度の上昇に伴いMXの量が減少していることがわかる。Fig. 3-15にThermo-Calc.によって計算した各温度におけるNbCの平衡モル分率を示す。NbCの平衡モル分率は800℃以上の高温側では単調に減少し、約1200℃以上でゼロとなる。また、伊勢田らは9Cr-1Mo-V-Nb鋼を850~1250℃で3600sec.加熱したHAZ相当材の抽出残渣分析を行い、1250℃では残渣中にNbはほとんど存在しないことを確認しており[22]、Thermo-Calcの計算結果と一致する。以上の結果は、1250℃焼ならし材では析出相が観察されないというFig. 3-11の組織観察結果および1200℃焼ならし材では電解抽出残渣量が少なく、X線の回折ピーク強度が小さいという実験結果ともよく対応している。したがって、焼ならし温度の上昇に伴いMXの量が減少するのは、焼ならし温度で固溶せずに存在する未固溶MXの量が焼ならし温度の上昇に伴い減少するためであると考えられる。なお、焼ならし温度では供試材の母相はオーステナイトであり、炭素の固溶量は大きく、 $(\text{Fe}, \text{Cr})_3\text{C}$ が未固溶状態で存在するとは考えられない。また、 $(\text{Fe}, \text{Cr})_3\text{C}$ の多くは未固溶MXの周囲で観察されており、未固溶MXが存在しない1250℃焼ならし材では $(\text{Fe}, \text{Cr})_3\text{C}$ も観察されない。したがって、 $(\text{Fe}, \text{Cr})_3\text{C}$ は焼ならし温度からの冷却過程で析出し、その析出には未固溶MXの存在が密接に関連するものと考えられる。なお、 $(\text{Fe}, \text{Cr})_3\text{C}$ の析出挙動に関しては3.3.6節においてMXの析出挙動とあわせて検討する。

焼ならし熱処理材で認められたMXと $(\text{Fe}, \text{Cr})_3\text{C}$ の平均直径を焼ならし温度に対して整理してFig. 3-16に示す。なお、図中には受入れまま材の結果も併せて示している。 $(\text{Fe}, \text{Cr})_3\text{C}$ の平均直径は焼ならし温度によらず50~80 nm程度の値を示すが、MXの平均直径は焼ならし温度の上昇に伴い大きく増大し、1050℃焼ならし熱処理材では熱処理前よりわずかに大きな約40nmであるが、1100℃焼ならし熱処理材では約100 nm、1200℃焼ならし熱処理材では300 nm以上の著しく大きな値を示す。

NbCの固溶温度以上の1250℃焼ならし熱処理材ではMX が認められないこと、および1200℃焼ならし熱処理材では直径が300nm 以上の粗大なMX だけが観察されることから、焼ならし温度からの冷却過程でMX の析出は生じていないと考えられる。したがって、本実験の焼ならし熱処理材で認められるMX はいずれも焼ならし熱処理温度で固溶せずに残存した未固溶MX であると推察される。さらに、(1) MX は微細なもののほど低い温度で固溶しやすく、焼ならし温度の上昇に伴い微細なものから優先的に固溶したため、すべてのMX が固溶する温度直下の1200℃では極めて粗大なMX 粒子だけが未固溶状態で残存した、あるいは(2) 焼ならし温度で未固溶MX が

凝集・粗大化するため、焼ならし温度の上昇に伴い未固溶MX は粗大化したことが考えられる。これらの点を解明することを目的として、次節ではMX の金属元素組成について検討を行う。

3.3.3 MX 型炭窒化物の化学組成の焼ならし温度依存性

前節では、本実験の焼ならし熱処理材で認められたMX が、焼ならし温度からの冷却過程で析出したのではなく、焼ならし熱処理温度で固溶せずに残存した未固溶相であることを明らかにした。しかし、焼ならし熱処理中にMX は固溶限に対応して単調に固溶するだけなのかどうかは明らかではない。そこで本節では未固溶MX の金属元素組成を解析し、焼ならし温度依存性の有無を検討する。

TEM-EDS による組成分析結果から、未固溶MX の金属元素組成はNb, V 及びCr が主要構成元素であり、これら3元素の含有量の和が金属元素全体の95mass%以上を占めるものが大部分であった。そこで、受入れまま材、1050, 1100, 1150および1200℃焼ならし熱処理材について、未固溶MX の化学組成の特徴を比較検討するため、Nb, V およびCr の3元素の含有量の和が100%となるように規格化して、Cr-Nb-V 三元系の三角形にプロットして、Fig. 3-17 (a)-(e)に示す。なお、図中にプロットしたのは、すべての分析結果のうち、Nb, V およびCr 3元素の含有量の和が金属元素全体の95mass%以上を占める析出物だけである。受入れまま材 (Fig. 3-17(a)) ではMX の組成は100mass%Nb と85mass%V-15mass%Cr を結ぶ直線上の、特に90~50mass%Nb の範囲に分布している。このような組成分布は、Suzukiら[5]が報告した焼ならし熱処理材に存在するMX の組成分布と同一の直線上に存在するが、Suzuki らが報告している25~50mass%Nb を含有するMX は認められない。

一方、1050℃焼ならし熱処理材 (Fig. 3-17(b)) では、Nb 濃度が80~95mass%を占める高Nb 濃度MX とNb 濃度が20~30mass%と低く、V 濃度が60~70mass%を占める高V 濃度MX の2つのグループに分かれており、焼ならし熱処理前に存在した50~80mass%Nb を含有するMX はほとんど存在しない (Fig. 3-17(b))。Suzuki[5]は、焼戻し熱処理中にMX が85~95mass%Nbを含有するNbX と10~20mass%Nb-60~80mass%V を含有するVX に二相分離することを報告している。Suzuki らが報告した高Nb 低V 濃度のNbX および低Nb 高V 濃度のVX と比較すると、本実験で観察される高Nb 濃度のMXはSuzuki らが報告したNbX よりもわずかにNb 濃度が低く、高V 濃度のMX はSuzuki らが報告したVX よりもNb 濃度が高い傾向にある。1100℃焼ならし熱処理材 (Fig. 3-17(c)) でもMX の組成は100mass%Nbと80mass%V-20mass%Cr を結ぶ直線上に分布している。しかし、1050℃焼ならし熱処理材で認められた高V 濃度のMX は存在せず、1050℃焼ならし熱処理材では認められない40~70mass%Nb を含有するMX が多数存在する。1150および1200℃焼ならし熱処理材 (Fig. 3-17(d), (e)) では測定ポイントはわずかであるが、そのいずれもNb 濃度が約90mass%と高Nb 濃度のMX である。

以上のことから、焼ならし熱処理材におけるMX の組成は焼ならし熱処理前の受入れまま材とは明らかに異なり、しかもその組成範囲は焼ならし温度に依存し、焼ならし温度によってMX の金属元素組成は大きく異なることが明らかとなった。とくに1050℃焼ならし熱処理材では、焼ならし熱処理前には存在しなかった低Nb 高V のMX が存在し、1100℃焼ならし熱処理材では、1050℃焼ならし熱処理材には存在しない40~70mass%Nb を含有するMX が多数存在することか

ら、焼ならし熱処理中にMX は単に固溶するだけではなく、固溶・再析出と凝集・粗大化が起きているものと推察される。

3.3.4 MX の組成およびサイズに及ぼす焼ならし温度の影響

受入れままの供試材と1050, 1100及び1200℃で600sec.の焼ならし熱処理を行った試料について、MX の直径と金属元素中の Nb 量の関係を Fig. 3-18 に示す。受入れままの供試材(a)では、MX の直径は10~100nm, Nb 濃度は約50~85mass%の範囲に分布している。1050℃焼ならし熱処理材(b)では、直径は受入れままの供試材とほぼ同じ範囲で分布しているが、Nb 濃度は受入れまま材とは大きく異なり、大半が75~90mass%の高濃度のNbを含有しているが、受入れまま材には存在しない20~30mass%の低Nb濃度のMXが存在している。また、受入れまま材で認められたNb含有量が50~75mass%のMXは1点を除き認められない。1100℃焼ならし熱処理材(c)では、MXの直径は30~300nmの範囲に分布しており、受入れまま材及び1050℃焼ならし熱処理材よりも大きい。また、1050℃焼ならし熱処理材ではほとんど認められない40~70mass%Nbを含有するMXが多数観察される。1200℃焼ならし熱処理材(d)では、観察されたMX粒子は2個だけであるが、いずれも直径は約300nmであり、受入れまま材と1050および1100℃焼ならし熱処理材のMXに比べて著しく粗大である。また、いずれも約80mass%および約90mass%と高濃度のNbを含有する。

以上の結果から、MX粒子は焼ならし温度の上昇に伴い粗大化するだけでなく、その金属元素組成も大きく変化する。1050℃及び1100℃焼ならし熱処理材では、受入れまま材で認められる60~80mass%Nbを含有するMXはほとんど認められず、受入れまま材には認められない低Nb濃度のMXが多量に存在する。前章で述べたように、これらのMXはいずれも焼ならし温度で存在した未固溶MXであると考えられることから、MXは焼ならし温度で固溶するだけでなく、新たに析出していると考えられる。そこで以下では、高Nb濃度のMXと低Nb濃度のMXが個数比で同程度存在する1100℃焼ならし熱処理材のMXについて検討を行う。

1100℃焼ならし熱処理材におけるMXのNb濃度はFig. 3-18 (c)より、約75mass%Nbを境界として、約50mass%Nbをピークとする低Nb濃度MXと約85mass%Nbをピークとする高Nb濃度MXの2つのグループに明確に分類できる。そこで、1100℃焼ならし熱処理材におけるMX粒子を75mass%Nb以下の低Nb濃度MXと75mass%Nb以上の高Nb濃度MXに分け、それぞれの粒子の直径を対数正規確率紙にプロットしてFig. 3-19に示す。いずれのグループも良い直線を示すことから、MX粒子の直径は対数正規分布を示すことがわかる。また、MX粒子の直径はNb濃度に依存し、高Nb濃度のMXに比べて低Nb濃度のMX粒子の方が粗大である。Fig. 3-20は高Nb濃度および低Nb濃度のMXのサイズ分布を対数正規分布解析し、それを頻度分布曲線に表示したものである。高Nb濃度および低Nb濃度のMXの平均直径はそれぞれ65nmおよび145nmであり、低Nb濃度のMXの直径は高Nb濃度のMXの約2倍である。以上の結果から、1100℃焼ならし熱処理材に存在するMX粒子はNb濃度の違いに対応してサイズも大きく異なることが明らかとなった。なお、受入れまま材のMX粒子と1050℃焼ならし熱処理材の高Nb濃度(75~90mass%Nb)のMX粒子についてもサイズ分布を調べた結果、いずれも1100℃焼ならし熱処理材のMX粒子と同様、直径は対数正規分布を示すことが明らかとなった。

Fig. 3-21はFig. 3-18の結果とMXのサイズの正規分布解析の結果から、高Nb濃度のMXおよ

び低 Nb 濃度の MX それぞれについて平均サイズを求め、焼ならし温度に対して整理したものである。受入れまま材の MX 粒子の平均直径は約 24nm であるが、1050℃焼ならし熱処理材の高 Nb 濃度 MX 粒子の平均直径は約 35nm であり、受入れまま材の MX 粒子に比べて約 1.5 倍大きい。1100℃焼ならし熱処理材では相対的に微細な高 Nb 濃度 MX でも平均直径は約 65nm であり、粗大な低 Nb 濃度 MX の平均直径は約 145nm である。このことから、未固溶 MX 粒子の平均直径は焼ならし温度の上昇に伴い著しく増大し、しかも高 Nb 濃度の MX 粒子よりも、受入れまま材には存在しない低 Nb 濃度の MX 粒子の方が粗大であり、その直径は高 Nb 濃度の MX 粒子の値の約 2 倍であることがわかる。

以上の結果から、焼ならし温度の上昇に伴い未固溶 MX の量は減少するが、焼ならし温度ではただ単に MX が母相に固溶して、固溶限以上の MX が未固溶 MX として残存するのではない。すなわち、焼ならし温度に依存した平衡組成以外の MX 粒子は固溶して、平衡組成の MX 粒子が再析出するとともに、高温ほど粗大な未固溶 MX 粒子として存在すると推察される。そこで次に、未固溶 MX の金属元素組成の焼ならし温度依存性について検討する。

Inoue らは Fe-Nb-V-C-N 系合金を用いて、オーステナイト相と(Nb, V)(C, N)複合炭窒化物の相平衡に関して検討を行い、バイノーダル曲線とスピノーダル曲線を計算により求めるとともに、実験結果による検証を行っている[23]。Inoue らは、1000℃では NbX と VX は完全固溶体にはならず、NbX と VX との間にタイラインが存在すること、および NbC-VC の擬二元系において、温度の上昇に伴いバイノーダル曲線の組成幅が狭くなるため、NbC と VC の組成もバイノーダル曲線に対応して変化することを報告している。Suzuki らは改良 9Cr-1Mo 鋼を用いて、焼ならし熱処理後に存在する未固溶 MX が、焼戻し熱処理中に固溶して NbX および VX として再析出することを報告している[5]。焼ならし温度より 300℃程度低い焼戻し温度で起こるこのような現象は、Inoue らが報告したように、NbX と VX が完全固溶体を形成せず、二相に分解するためであると理解できる。したがって、MX の組成が高 Nb 濃度と低 Nb 濃度の 2 つのグループに分離するとともに、それらの組成が焼ならし温度に依存して変化するという本研究の実験結果は、焼ならし温度における NbX と VX のバイノーダル曲線に沿った組成変化であると推察される。そこで、本研究で得られた MX の組成分析結果を用いて NbX - VX 擬二元系相領域図を作成し、Fig. 3-22 に示す。

図中の a~f は、それぞれの温度で焼ならし熱処理を行った試料に存在する MX の Nb の平均濃度であり、濃度範囲も併せて示す。また、伊勢田らが改良 9Cr-1Mo 鋼について報告した NbX および VX の固溶温度をそれぞれ A および B 点で示す。四角で示した A_{c1} 以下の温度域に置ける NbX と VX の平均濃度および濃度範囲は、鈴木[2]が各温度において焼戻し熱処理を施した改良 9Cr-1Mo 鋼のカーボン抽出レプリカの TEM-EDS 分析を行った結果である。なお、NbC の固溶温度を Thermo-Calc を用いて計算により求めた結果、1216℃であり、伊勢田らの実験結果と良く対応していた。したがって、A と B を結ぶ破線は、MX 複合炭窒化物の固溶限温度に相当する。この結果から、MX 炭窒化物は焼ならし温度においてただ単に固溶するだけでなく、非平衡組成の MX 炭窒化物は固溶して、バイノーダル曲線に対応した高 Nb 濃度の MX と低 Nb 濃度の MX として再析出すると考えられる。また、高 Nb 濃度の MX の平衡組成は温度による変化が小さいが、低 Nb 濃度の MX の平衡組成は温度の上昇に伴い Nb 濃度が大きく増加する。このように、低 Nb 濃度の MX の平衡組成が温度に伴い大きく変化するのは、NbX に比べて VX の固溶限の方が 100℃程度

低いためであると考えられる。また、パイノーダル曲線の温度依存性から、約 1125℃以上の高温側ではパイノーダル曲線は存在しないと予測されるが、より高温の 1150 および 1200℃では高 Nb 濃度の MX しか観察されなかったのは、破線 A-B で示したように、Nb 濃度の低い MX は固溶してしまい存在できないためであると推察される。

以上の結果より、MX の組成が焼ならし温度に依存して、とくに低 Nb 濃度の MX の組成が大きく変化するの、NbX と VX の擬二元系状態図にパイノーダル曲線が存在し、温度変化に伴い高 Nb 濃度 MX と低 Nb 濃度 MX の平衡組成が変化するためであることを明らかにした。また、本実験結果に基づいて、改良 9Cr-1Mo 鋼における NbX-VX 擬二元系状態図を提案するとともに、MX 炭窒化物は焼ならし温度においてただ単に固溶するだけでなく、非平衡組成の MX 炭窒化物は固溶して、パイノーダル曲線に対応した高 Nb 濃度の MX と低 Nb 濃度の MX として再析出することを明らかにした。

3.3.5 析出相に及ぼす焼ならし時間の影響

3.2.2 節では、焼ならし熱処理材で認められる $(\text{Fe}, \text{Cr})_3\text{C}$ は未固溶 MX の近傍で多数観察されることから、焼きならし温度からの冷却過程における $(\text{Fe}, \text{Cr})_3\text{C}$ の析出現象は、未固溶 MX の存在と密接に関連すると推察した。また前節では、焼ならし温度において非平衡組成の MX 炭窒化物は固溶して、パイノーダル曲線に対応した高 Nb 濃度の MX と低 Nb 濃度の MX として再析出することを明らかにした。したがって、 $(\text{Fe}, \text{Cr})_3\text{C}$ の析出挙動は、焼ならし温度における MX の固溶・再析出現象と密接に関連すると考えられる。そこで本節では、焼ならし時間を 3600sec.と長くした焼ならし熱処理を行い、組織ととくに $(\text{Fe}, \text{Cr})_3\text{C}$ の析出挙動に及ぼす焼ならし時間の影響について検討する。

1100℃/3600sec.及び 1200℃/3600sec.焼ならし熱処理材のカーボン抽出レプリカ組織を 1100℃/600sec.及び 1200℃/600sec.焼ならし熱処理材の組織と併せて Fig. 3-23 に示す。1100℃/3600sec.(c)及び 1200℃/3600sec.(d)のいずれの焼ならし熱処理材でも、その形態から MX および $(\text{Fe}, \text{Cr})_3\text{C}$ と判断される 2 種類の析出物が認められ、その分布状態は 600sec.焼ならし熱処理材と同様に不均一である。しかし、焼ならし時間の増加に伴い析出量は減少する傾向が認められ、とくに 1200℃ではその程度が大きい。なお、光学顕微鏡観察の結果、3600sec.焼ならし熱処理材も受入れまま材や 600sec.焼ならし熱処理材と同様、試料全面がマルテンサイト組織であり、 δ -フェライトの存在は認められないことを確認している。また、Table 2-2 に示したように、600sec.および 3600sec.焼ならし熱処理材の結晶粒度番号および Vickers 硬さは、焼ならし時間が 600sec.の試料に比べて、3600sec.焼ならし熱処理材の結晶粒度番号は 2 以上小さく、1100℃/3600sec.焼ならし熱処理材では 7.2、1200℃/3600sec.焼ならし熱処理材では 3.6 である。したがって、焼ならし時間の増加に伴い、旧オーステナイト粒は著しく粗大化していることがわかる。一方、3600sec.焼ならし熱処理材の硬さは焼ならし温度に依存せず約 415HV であり、600sec.焼ならし熱処理材の硬さ(約 400HV)に比べて高い傾向を示すが、その違いはわずかである。

600sec.および 3600sec.焼ならし熱処理材について、カーボン抽出レプリカの TEM 観察組織から、 $(\text{Fe}, \text{Cr})_3\text{C}$ 析出範囲の面積率を求め、焼ならし温度に対して整理して Fig. 3-24 に示す。データに基づきは認められるものの、オープンシンボルで示した 600sec.焼ならし熱処理材の結果から、焼

ならし熱処理温度の上昇に伴い $(\text{Fe}, \text{Cr})_3\text{C}$ の析出範囲は減少する傾向が認められる。一方、ソリッドシンボルで示した 3600sec.焼ならし熱処理材でも、高温の方が $(\text{Fe}, \text{Cr})_3\text{C}$ の析出範囲は小さく、さらに、600sec.焼ならし熱処理材よりも析出範囲は減少する傾向が認められる。

$(\text{Fe}, \text{Cr})_3\text{C}$ の析出が未固溶MXの存在と密接に関連すると予測されることから、焼ならし温度の上昇に伴う $(\text{Fe}, \text{Cr})_3\text{C}$ の析出範囲の減少は、未固溶MXの減少に対応すると考えられる。一方、焼ならし時間の増加に伴い $(\text{Fe}, \text{Cr})_3\text{C}$ の析出範囲が減少するのは、焼ならし温度におけるMXの固溶・再析出現象に関連した母相中の拡散に起因すると推察される。そこで、次節ではMXの固溶・再析出現象および $(\text{Fe}, \text{Cr})_3\text{C}$ の析出についてのモデル構築を試みる。

3.3.6 焼ならし温度における MX の固溶・再析出モデル

これまで、MX 炭窒化物は焼ならし温度では固溶限の減少に対応してただ単に固溶するものと考えられていたが、実際には非平衡組成の MX 炭窒化物が固溶して、パイノーダル曲線に対応した高 Nb 濃度の MX と低 Nb 濃度の MX が再析出することを明らかにした。また、このような MX の固溶・再析出挙動と密接に関連して、焼ならし温度からの冷却過程に $(\text{Fe}, \text{Cr})_3\text{C}$ が析出すると考えられる。そこで、焼ならし温度における MX の固溶・再析出モデルについて考察する。

MX が固溶限に対応して単に固溶する場合と、本研究で提案している固溶・再析出する場合のモデルをそれぞれ Fig. 3-25 (a)および(b)に示す。従来モデル Fig. 3-25 (a)の場合、焼ならし温度では MX 粒子が固溶するため、MX 粒子の近傍の母相では MX の構成元素である Nb や V が周囲に拡散する。この場合、微細な粒子ほど消失しやすいため、焼ならし温度の上昇に伴い粗大な MX 粒子ほど未固溶で残存する可能性が高い。しかし、本研究で明らかにしたように焼ならし温度の上昇に伴う未固溶 MX 粒子の著しい粗大化を説明することは難しい。さらに、焼ならし温度の上昇に伴い、未固溶 MX の組成が変化することを説明することはできない。

一方、本研究で提案している MX の固溶・再析出モデル Fig. 3-25 (b)では、焼ならし温度において非平衡組成の MX 粒子が固溶して、平衡組成の MX 粒子が析出する。そのため、未固溶 MX 粒子の組成は焼ならし温度に依存して変化する。さらに、焼ならし温度で平衡組成の MX 粒子が析出する場合、析出した MX 粒子は容易に粗大化できる。したがって、本研究で明らかにしたように、焼ならし温度の上昇に伴い未固溶 MX 粒子のサイズが増大することは、MX 粒子の固溶・再析出モデルにより説明することが可能である。

ところで、MX の固溶・再析出モデルでは、焼ならし温度で析出したものが未固溶 MX である。したがって、焼ならし温度における平衡状態に到達するまでは、未固溶 MX 粒子の近傍では母相の溶質元素濃度が低下していると考えられる。焼ならし温度が高く、焼ならし時間が長いほど溶質元素の拡散が進むため、未固溶 MX 粒子近傍の溶質元素濃度が低下している領域は縮小する。Cr はその添加量が約 9mass%であり、Nb と V のそれぞれ 0.062mass%および 0.22mass%に比べて著しく高く、MX の Cr 濃度が最高でも 15mass%程度と少ないことから、未固溶 MX 粒子の近傍で問題となる溶質元素は、MX の主要構成元素である Nb と V である。Nb と V は Fe に比べて炭素との結合力が強く、炭化物形成能が高いため、Nb と V が十分に存在する領域では、Nb と V よりも炭素との結合力が弱い Fe と Cr が炭素と結合し、 $(\text{Fe}, \text{Cr})_3\text{C}$ を生成することは困難であると思われる。しかし、焼ならし熱処理中に析出した未固溶 MX 粒子の周囲では、Nb と V の固溶濃度が

低い領域が形成されており、そのため $(\text{Fe}, \text{Cr})_3\text{C}$ が析出したと考えられる。このことは、溶質原子の拡散の程度が増大する焼ならし温度の上昇、あるいは焼ならし時間の増加に伴い、未固溶 MX 近傍の $(\text{Fe}, \text{Cr})_3\text{C}$ の析出範囲が減少する実験結果と良く対応する。したがって、焼ならし熱処理後に未固溶 MX の周囲に $(\text{Fe}, \text{Cr})_3\text{C}$ が存在するのは、焼ならし温度で析出した MX 粒子の近傍に、炭化物形成能の高い Nb および V 濃度の低い領域が形成され、焼ならし温度からの冷却過程で $(\text{Fe}, \text{Cr})_3\text{C}$ が析出するためであると推察した。

本章で明らかとした、MXの固溶・再析出現象はMXの析出量および析出サイト制御の可能性を示唆している。通常の焼ならし・焼戻し熱処理では、焼ならし温度において一部未固溶のMXが存在するものの、大部分のMXは母相であるオーステナイトに固溶し、MXの主要構成元素であるNb およびVはフェライトに対して過飽和な状態となり、焼戻し熱処理中にその過飽和度を解消するようにMX型炭窒化物が析出する。さらに、析出するMXのうち、VXはブロック境界上に優先的に析出することが報告されている[13]。したがって、焼ならし温度を従来の1050～1100℃よりも高い温度で行えば、MX型炭窒化物は本章で明らかにしたように、そのほとんどが母相であるオーステナイトに固溶し、過飽和度を従来の熱処理法以上に得ることができる。これにより、材料中に析出するMXのモル分率が一定であっても、強化にあまり寄与しない粗大な未固溶MXを減少させ、微細なMXが存在する比率を今まで以上に大きくすることができ、クリープ強度の向上が期待できる。

また、焼ならし熱処理温度ではMXの再析出現象も生じる。すなわち、MXはオーステナイト母相中にも析出する。したがって、焼ならし熱処理をより高温で行うことで過飽和度を大きくし、冷却時にマルテンサイト変態をさせずに焼戻し温度域において等温時効を施せば、MXがオーステナイト母相に多量に析出する可能性がある。これは、マルテンサイトのブロック境界ではなく、粒内に析出するMXの量を増加させることができることを意味している。これまでに、MXがクリープ強度向上に極めて有効な第二相であることは多数報告されているが、MXの析出サイトとクリープ強度の関係については未だ不明である。したがって、このような二段階熱処理により、MX型炭窒化物の析出挙動制御が可能になれば、改良9Cr-1Mo鋼に代表されるようなすでに実機使用されている既存鋼においても、さらなるクリープ強度の向上が期待できるとともに、MX型炭窒化物によるクリープ強度向上のメカニズムについても言及することが可能となる。そこで、次章では焼ならし熱処理後の冷却中に、焼戻し温度域においてさらに等温時効を行う二段階の焼ならし熱処理によるMX型炭窒化物の析出挙動変化について検討する。

3.4 結言

本研究では、MX 炭窒化物による析出強化を最大限有効に活用し、フェライト系耐熱鋼のクリープ強度をさらに向上させる可能性を明らかにすることを目的として、焼ならし熱処理中の第二相の析出挙動および第二相の析出挙動に及ぼす焼ならし熱処理条件の影響を検討した。本研究で得られた知見を以下に総括する。

- (1) 受入れままの供試材では、旧オーステナイト粒界上に析出物はほとんど認められず、旧オーステナイト粒内に大きさ 10～50nm 程度の球状の NbX と大きさ 100nm 程度の板状の $(\text{Fe},$

Cr_3C が認められた。NbX と $(\text{Fe}, \text{Cr})_3\text{C}$ にはサイズの違い以上に形態に大きな違いが認められ、アスペクト比の違いで2種類の析出相を分類することが可能である。

- (2) 焼ならし熱処理材では未固溶 MX とその周囲に $(\text{Fe}, \text{Cr})_3\text{C}$ が析出した領域が認められ、析出物の分布状態は極めて不均一である。MX 及び $(\text{Fe}, \text{Cr})_3\text{C}$ の析出量は焼ならし温度の上昇および焼ならし時間の増加に伴い減少し、1250℃/600sec. 焼ならし熱処理材では析出物は認められない。
- (3) $(\text{Fe}, \text{Cr})_3\text{C}$ のサイズは焼ならし温度に依存せず同程度であるが、MX 粒子は焼ならし温度の上昇に伴い粗大化するだけでなく、その金属元素組成も大きく変化する。
- (4) MX 炭窒化物は焼ならし温度においてただ単に固溶するだけでなく、非平衡組成の MX 炭窒化物は固溶して、パイノーダル曲線に対応した高 Nb 濃度の MX と低 Nb 濃度の MX として再析出する。また、本実験結果に基づいて、改良 9Cr-1Mo 鋼における NbX-VX 擬二元系相領域図を提案した。
- (5) 焼ならし温度の上昇および焼ならし時間の増加に伴い、未固溶 MX の周囲の $(\text{Fe}, \text{Cr})_3\text{C}$ の析出範囲は減少する。
- (6) 以上の結果から、焼ならし温度における非平衡組成の MX の固溶および平衡組成の MX の析出モデルを提案した。さらに、焼ならし温度で析出した MX 粒子の周囲には、Nb および V 濃度の低い領域が形成され、その領域に $(\text{Fe}, \text{Cr})_3\text{C}$ が析出すると推察した。

参考文献

- [1] K. Maruyama, K. Sawada and J. Koike: *ISIJ Int.*, **41**(2001), 641.
- [2] 鈴木健太: 東京工業大学博士論文, (2003).
- [3] 鈴木健太, 熊井真次, 九島秀昭, 木村一弘, 阿部富士雄: *鉄と鋼*, **86** (2000), 550.
- [4] M. Hättstrand, H-O. Andrén: *Micron*, **32**(2001), 789.
- [5] K. Suzuki, S. Kumai, Y. Toda, H. Kushima and K. Kimura: *ISIJ Int.*, **43**(2003), 1089.
- [6] J. Hald and L. Korcakova: *ISIJ Int.*, **43** (2003), 420.
- [7] M. Tamura, H. Sakasegawa, A. Kohyama, H. Esaka, K. Shinozuka: *J. Nuclear Mater.*, **321** (2003), 288.
- [8] K. Sawada, K. Kubo and F. Abe: *Mater., Sci., Technol.*, **19** (2003), 732.
- [9] 浜田一志, 徳納一成, 土田豊, 武田鐵治郎: *CAMP-ISIJ*, **6** (1993), 1634.
- [10] 長谷川泰士, 村木太郎, 吉田卓, 大神正浩, 岡山豊, 川副文宏, 梅木進: *新日鉄技報*, **381** (2004), 61.
- [11] M. Taneike, F. Abe and K. Sawada: *Nature*, **424** (2003), 294.
- [12] 伊勢田敦朗, 寺西洋志, 増山不二光: *鉄と鋼*, **76** (1990), 1076.
- [13] K. Sawada, T. Hara, K. Kubo and F. Abe: *Proc. First International Conference on Advanced Structural*

Steels, (2002), 179.

- [14] K. Tokuno, K. Hamada, R. Uemori, T. Takeda and K. Itoh: *Scripta Metall. Mater.*, **25** (1991), 871.
- [15] W. B. Jones, C. R. Hills and D. H. Polonis: *Metall. Trans.*, **22A** (1991), 1049.
- [16] R. C. Thomson and H. K. D. H. Bhadeshia: *Metall. Trans.*, **23A** (1992), 171. 1
- [17] S. Saroja, M. Vijayalakshmi, V. S. Raghunathan: *J. Mater. Sci.*, **27**(1992), 2389.
- [18] H. D. Kim and I. S. Kim: *ISIJ Int.*, **34** (1994), 198.
- [19] J. Janovec, M. Svobada. J. Blach: *Mater. Sci. Eng.*, **A249** (1998), 184.
- [20] S. Kobayashi, K. Toshimori, K. Nakai, Y. Ohmori, H. Asahi and T. Muraki: *ISIJ Int.*, **42** (2002), S72.
- [21] R. Kishore, R.N. Singh, T.K. Sinha and B.P. Kashyap: *J. Nuclear Mater.*, 195 (1992), 198.
- [22] 伊勢田敦朗, 榎木義淳, 吉川州彦: *鉄と鋼*, **77** (1991), 582.
- [23] K. Inoue, N. Ishikawa, I. Ohnuma, H. Ohtani and K. Ishida: *ISIJ Int.*, **41** (2001), 175.

Table 3-1 Chemical composition of the steel studied.

C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr
0.090	0.26	0.41	0.001	<0.001	<0.01	8.93
Mo	V	Nb	Sol. Al	N	Fe	(mass%)
0.98	0.22	0.067	0.002	0.051	Bal.	

Table 3-2 Heat treatment condition of the steel studied.

Temperature / °C	Time / s	Cooling	Grain size number	Hardness / HV
1050	600	Air cooling	10.2	417
1100	600		9.5	393
	3600		7.2	414
1150	600		7.5	395
1200	600		6.1	395
	3600		3.6	415
1250	600		5.5	403

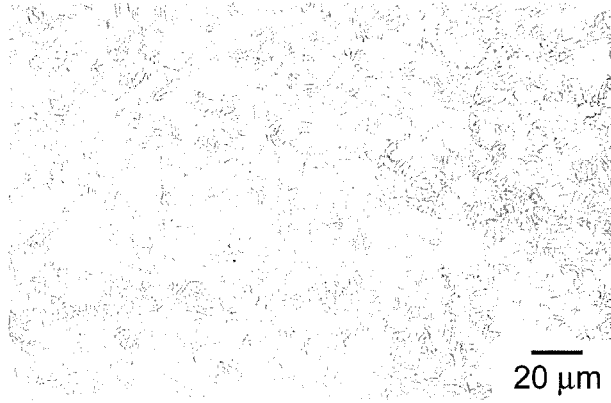


Fig. 3-1 Optical micrograph of the steel in the as received condition.

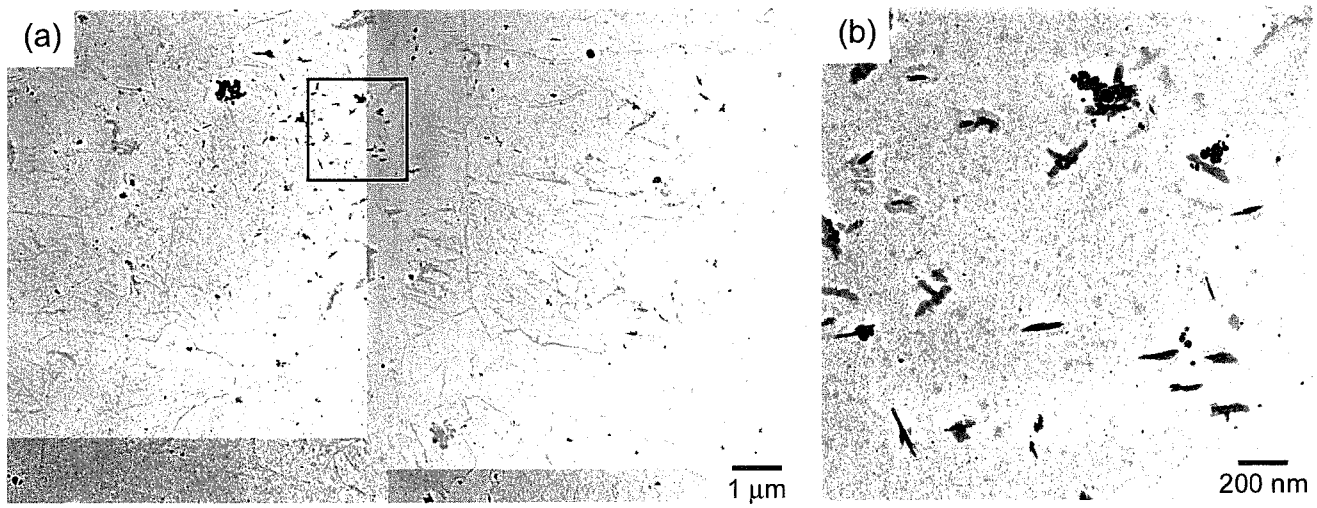


Fig. 3-2 TEM micrographs of carbon extracted replica prepared from the steel in the as received condition (b) is an enlarged image of the area indicated by square in (a).

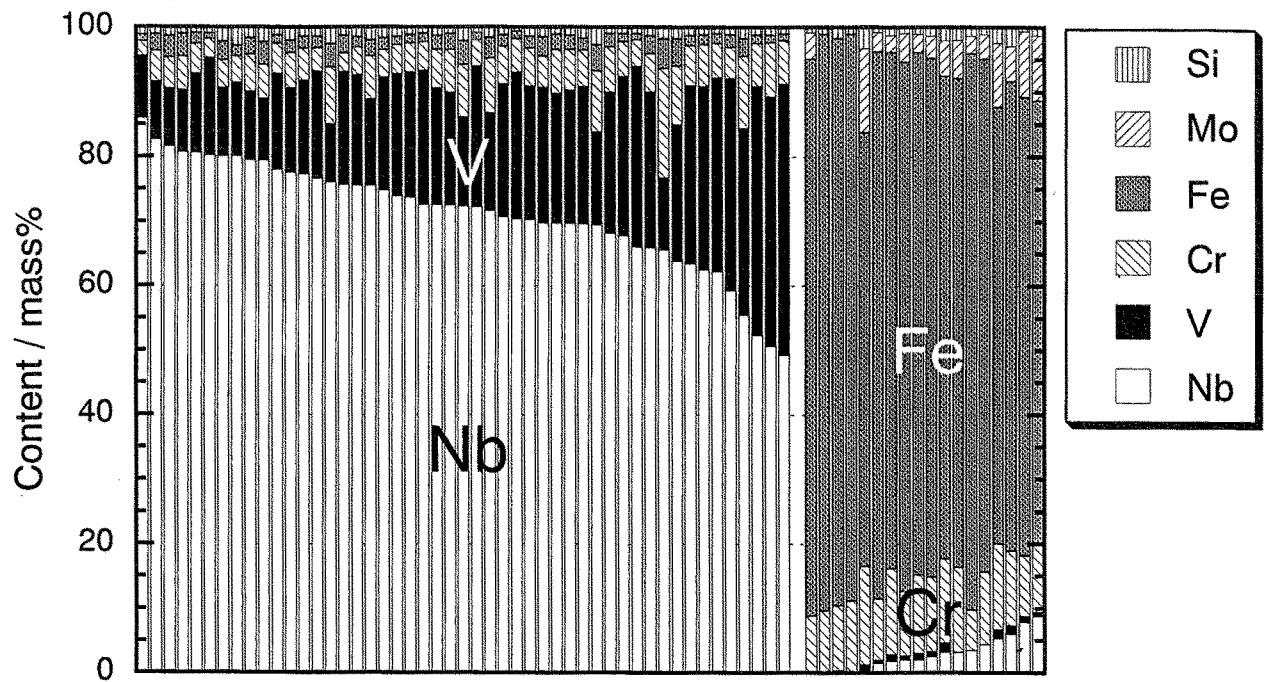


Fig. 3-3 Results of EDX analysis on the precipitates of the steel in the as received condition.

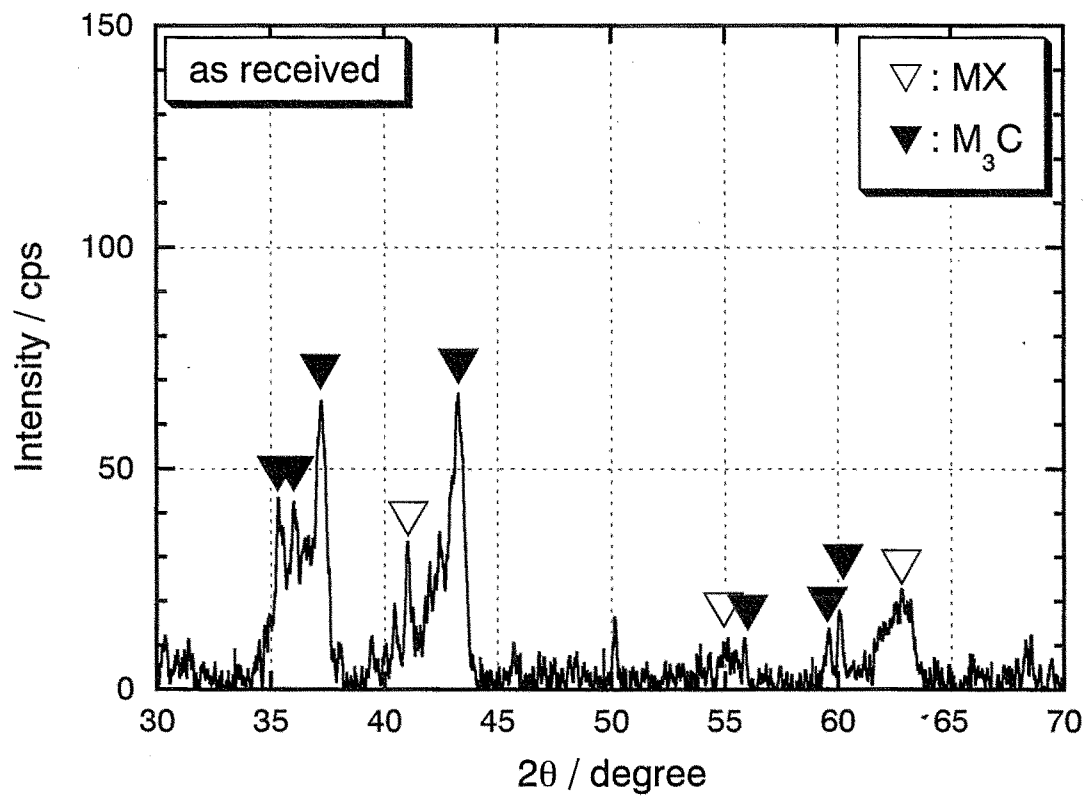


Fig. 3-4 X-ray diffraction pattern on an electrolytically extracted residue of the steel in the as received condition.

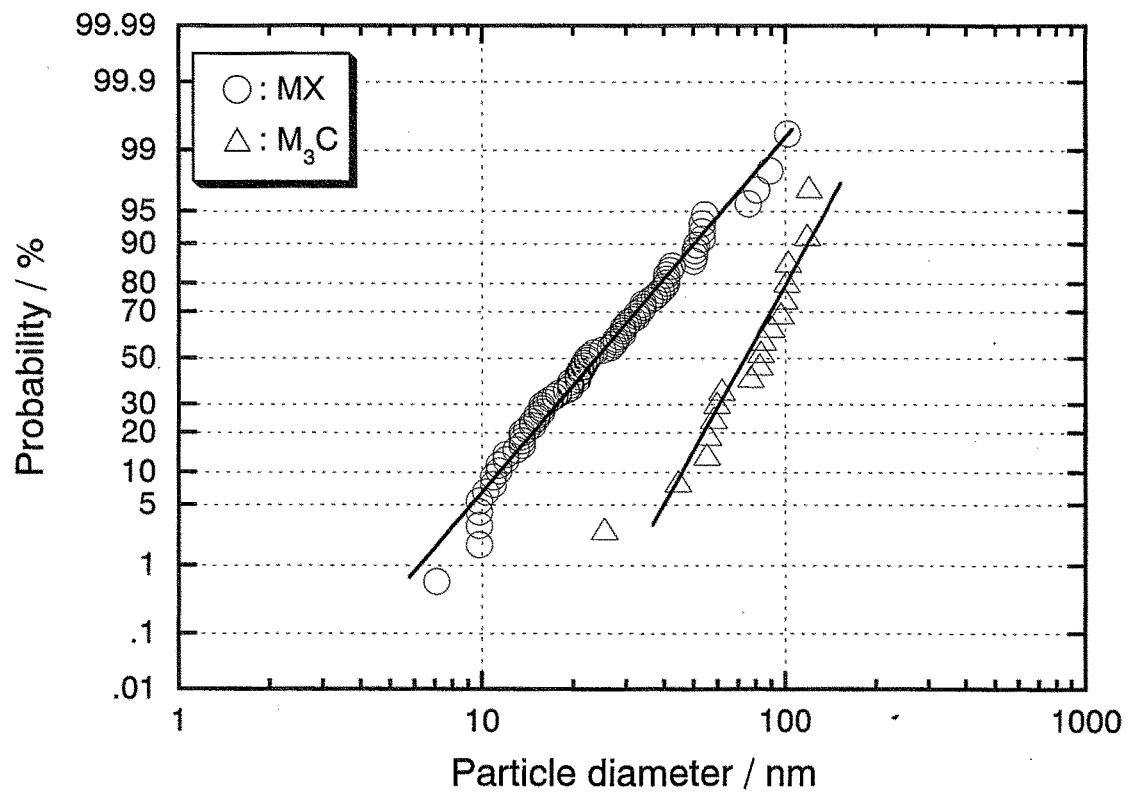


Fig. 3-5 Normal probability plots of particle diameter of the precipitates in the as received condition.

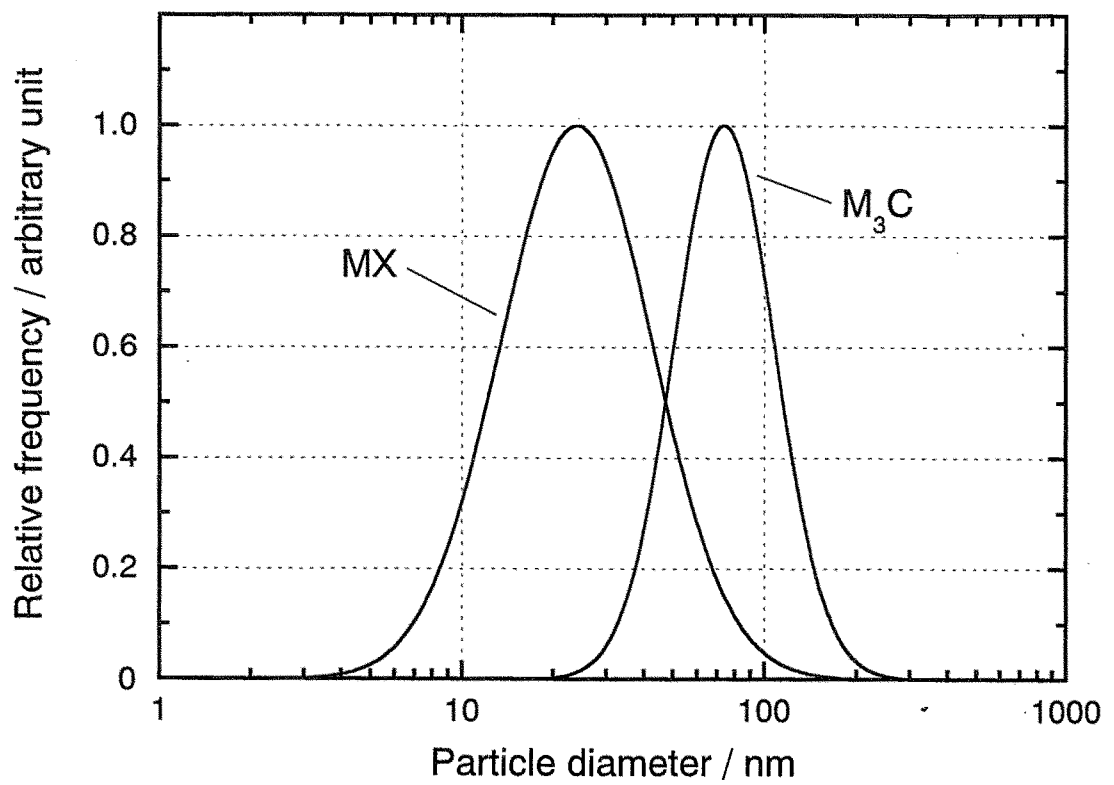


Fig. 3-6 Distributions of particle diameter of the precipitates in the as received condition.

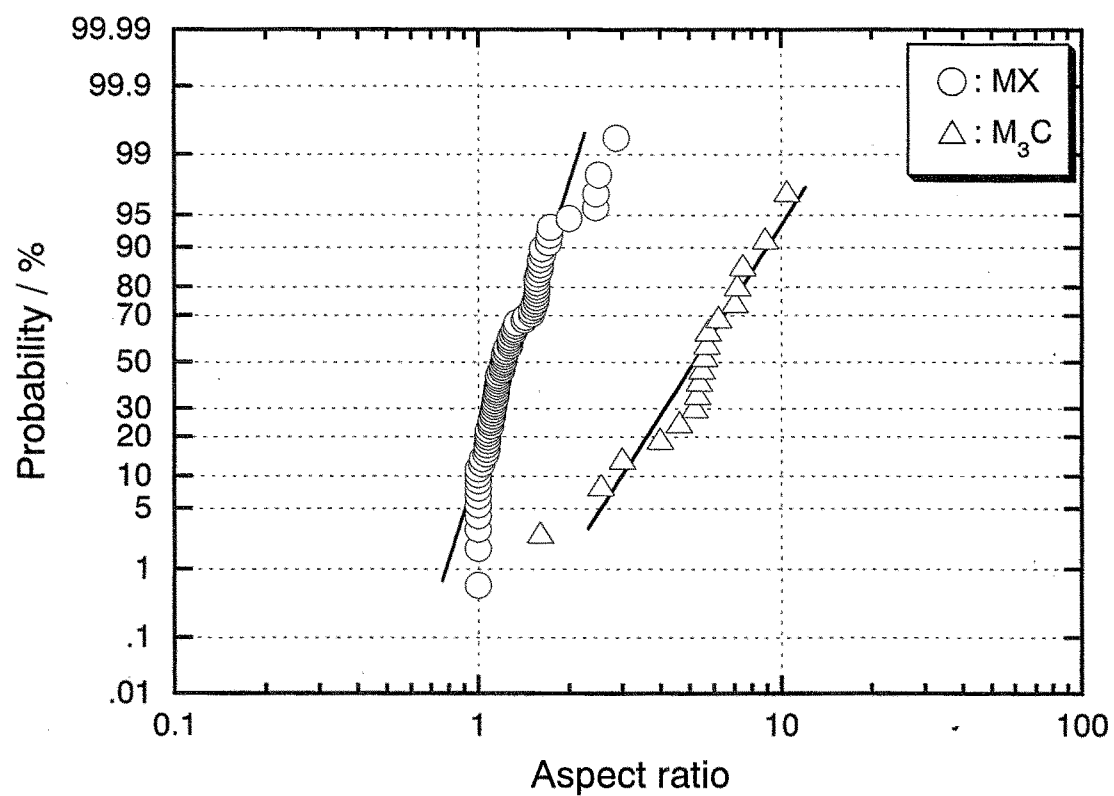


Fig. 3-7 Normal probability plots of aspect ratio of the precipitates in the as received condition.

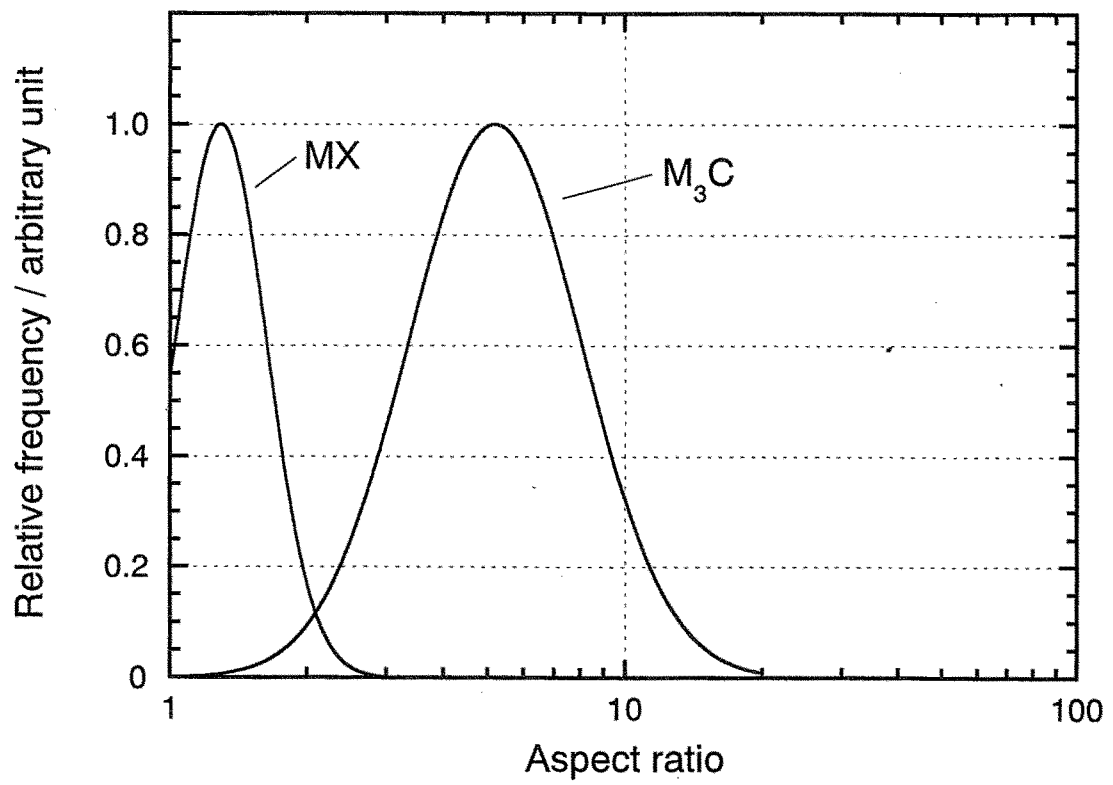


Fig. 3-8 Distributions of aspect ratio of the precipitates in the as received condition.

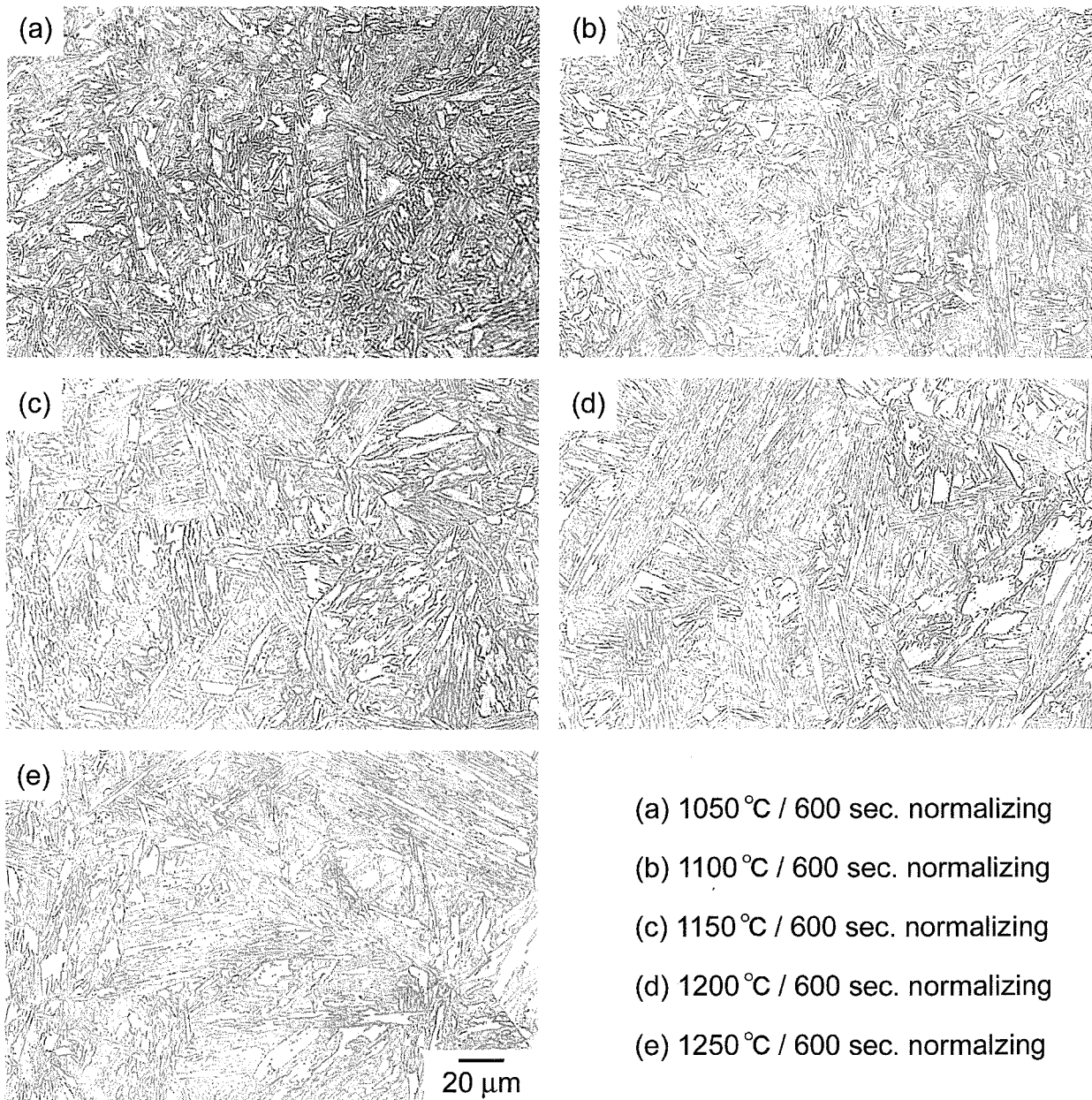


Fig. 3-9 Optical micrographs of the steels normalized for 600 sec. at 1050 °C (a), 1100 °C (b), 1150 °C (c), 1200 °C (d) and 1250 °C (e).

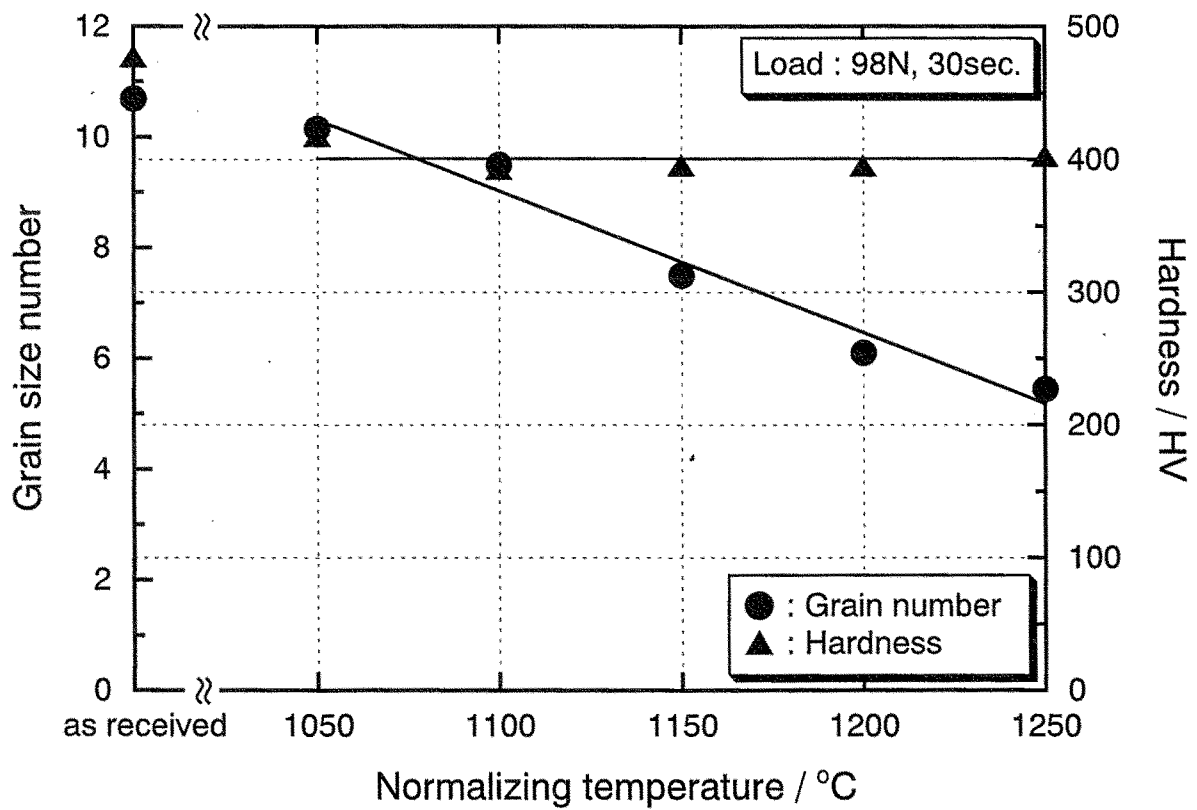


Fig. 3-10 Normalizing temperature dependences of a grain size number and Vickers hardness of the steel.

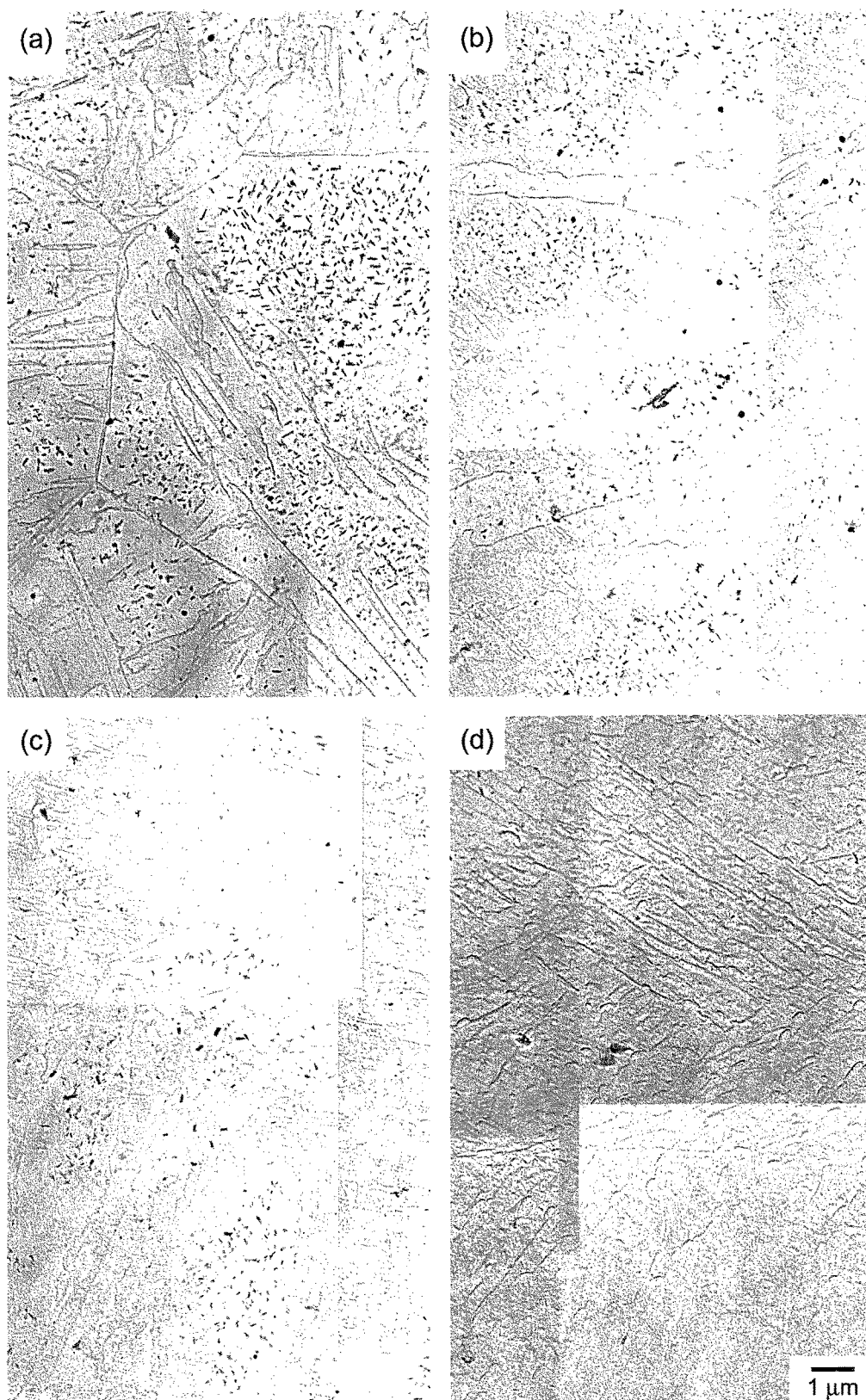


Fig. 3-11 TEM micrographs of carbon extracted replica prepared from the steel normalized for 10min. at 1050 °C (a), 1100 °C (b), 1200 °C (c) and 1250 °C (d).

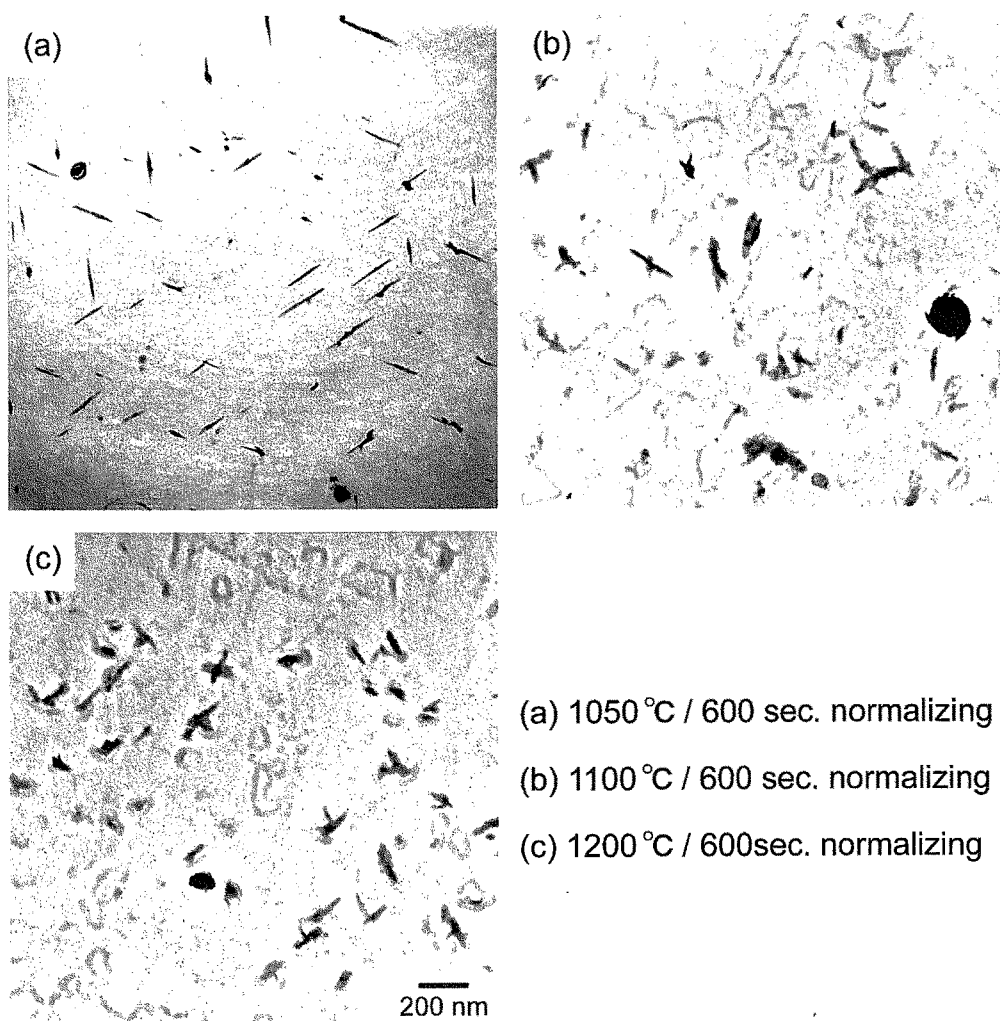


Fig. 3-12 TEM micrographs of carbon extracted replica prepared from the steel normalized for 600 sec. at 1050 °C (a), 1100 °C (b) and 1200 °C (c).

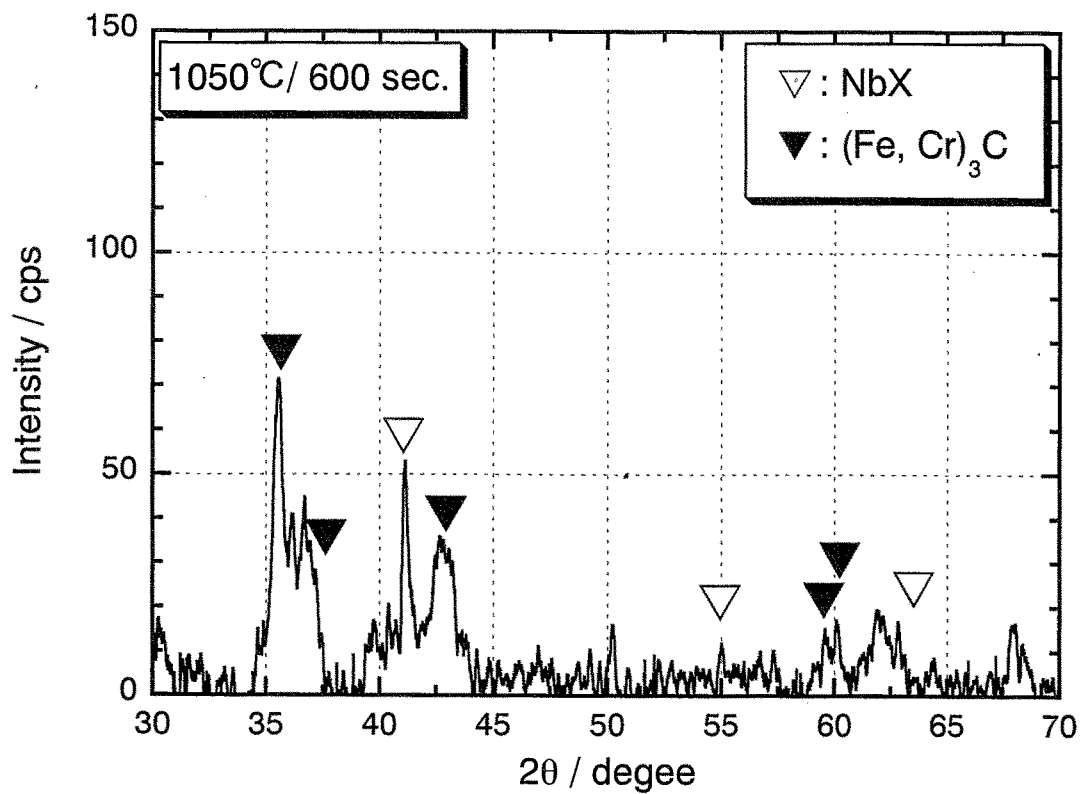


Fig. 3-13 X-ray diffraction pattern on an electrolytically extracted residue obtained from the steel normalized for 600 sec. at 1050°C.

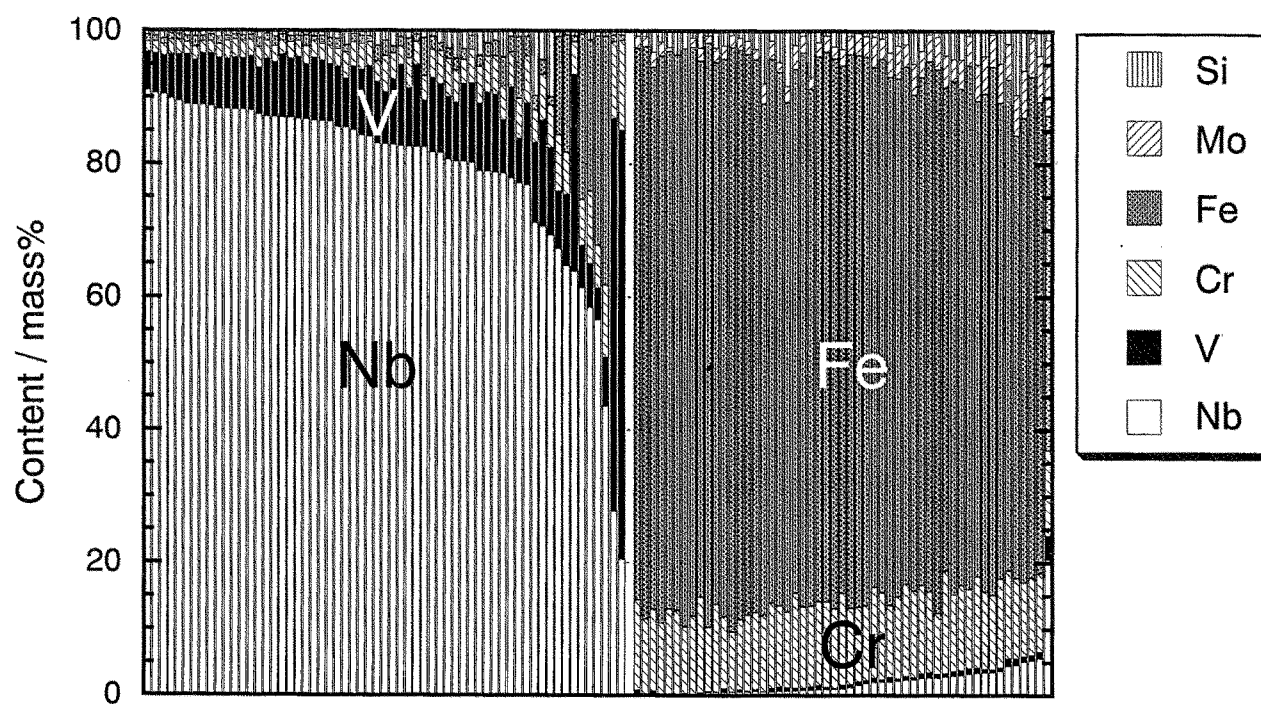


Fig. 3-14 Results of EDX analysis on the precipitates of the steel normalized for 600 sec. at 1050°C.

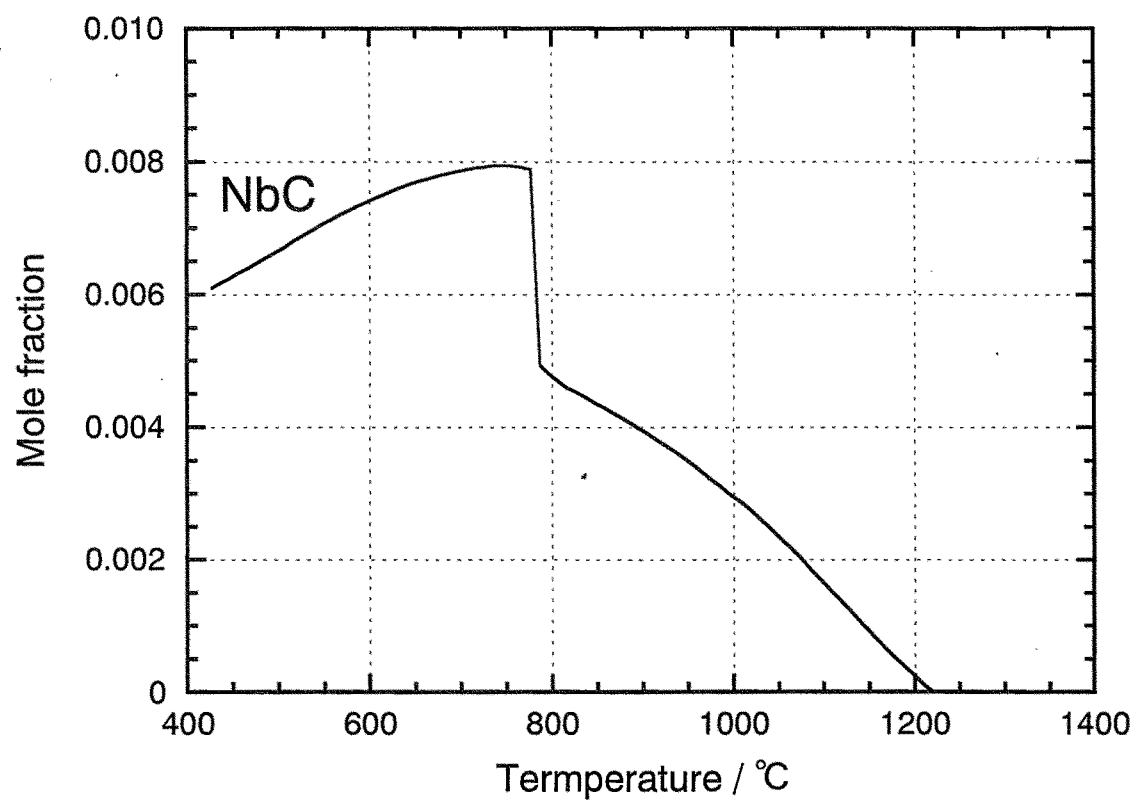


Fig. 3-15 Temperature dependence of a mole fraction of NbC in the steel calculated by Thermo-Calc..

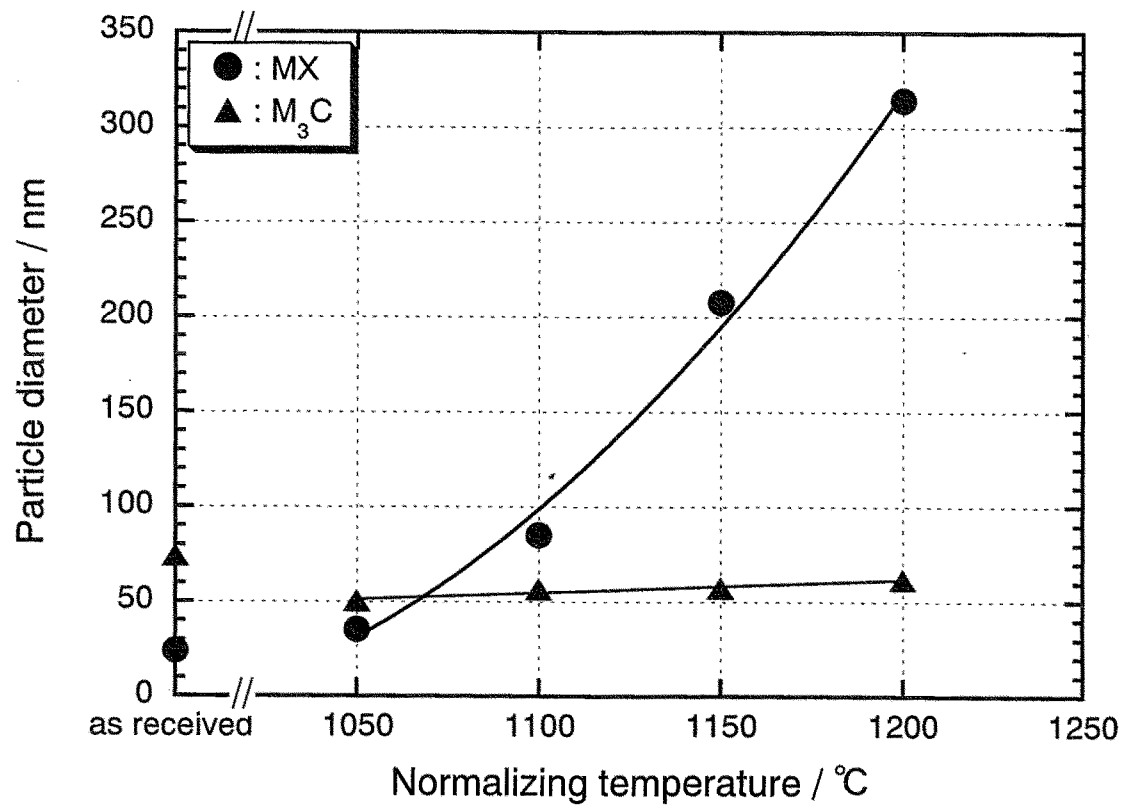


Fig. 3-16 Change in particle diameter of MX and M₃C with increase in normalizing temperature.

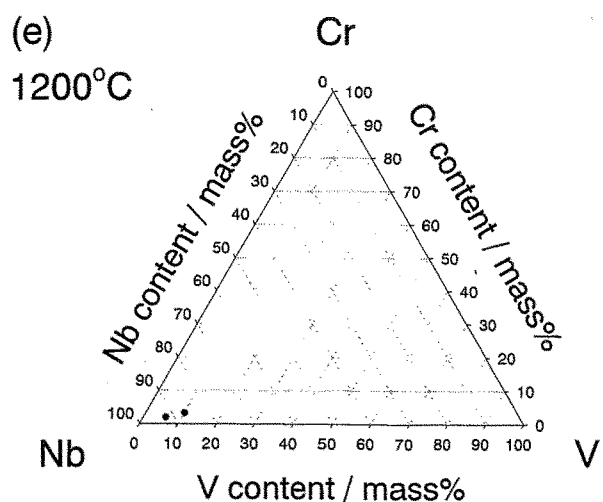
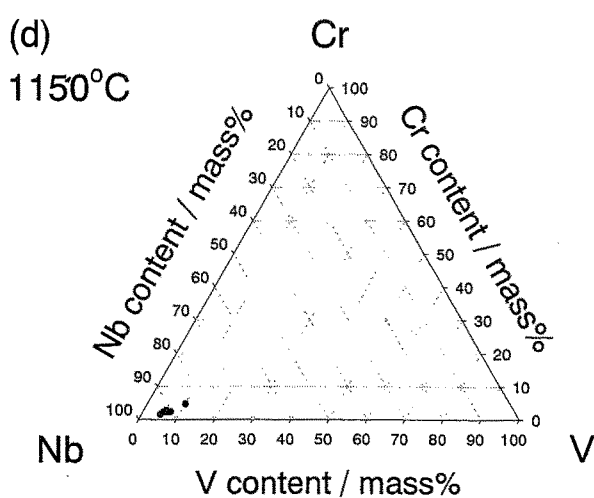
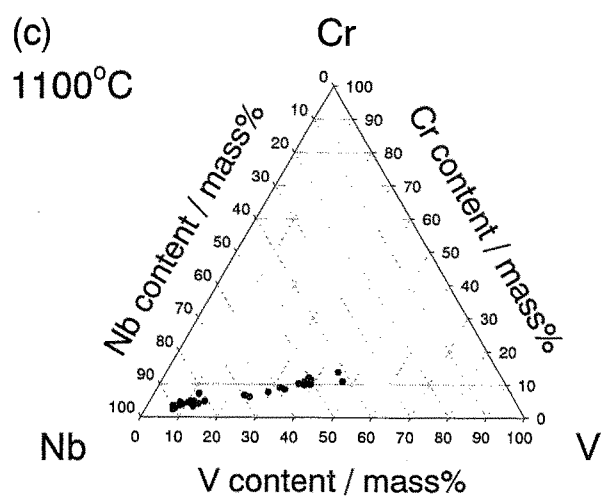
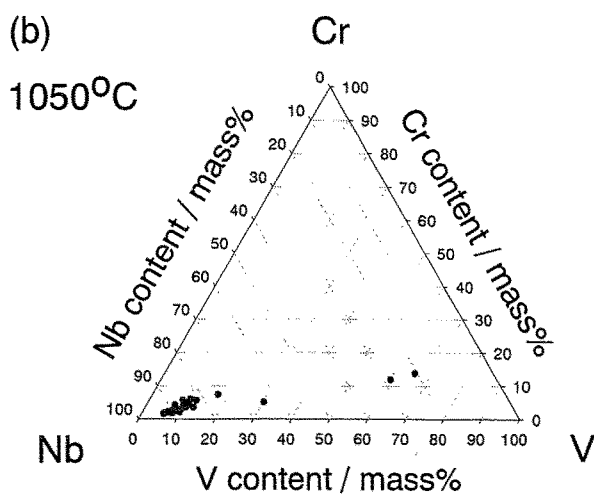
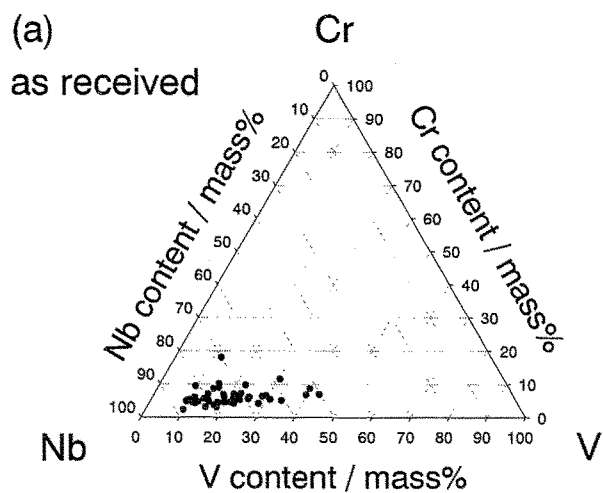


Fig. 3-17 Nb-V-Cr balances of MX in the steels in the as received condition (a) and normalized for 600 sec. at 1050°C (b), 1100°C (c), 1150°C (d) and 1200°C (e).

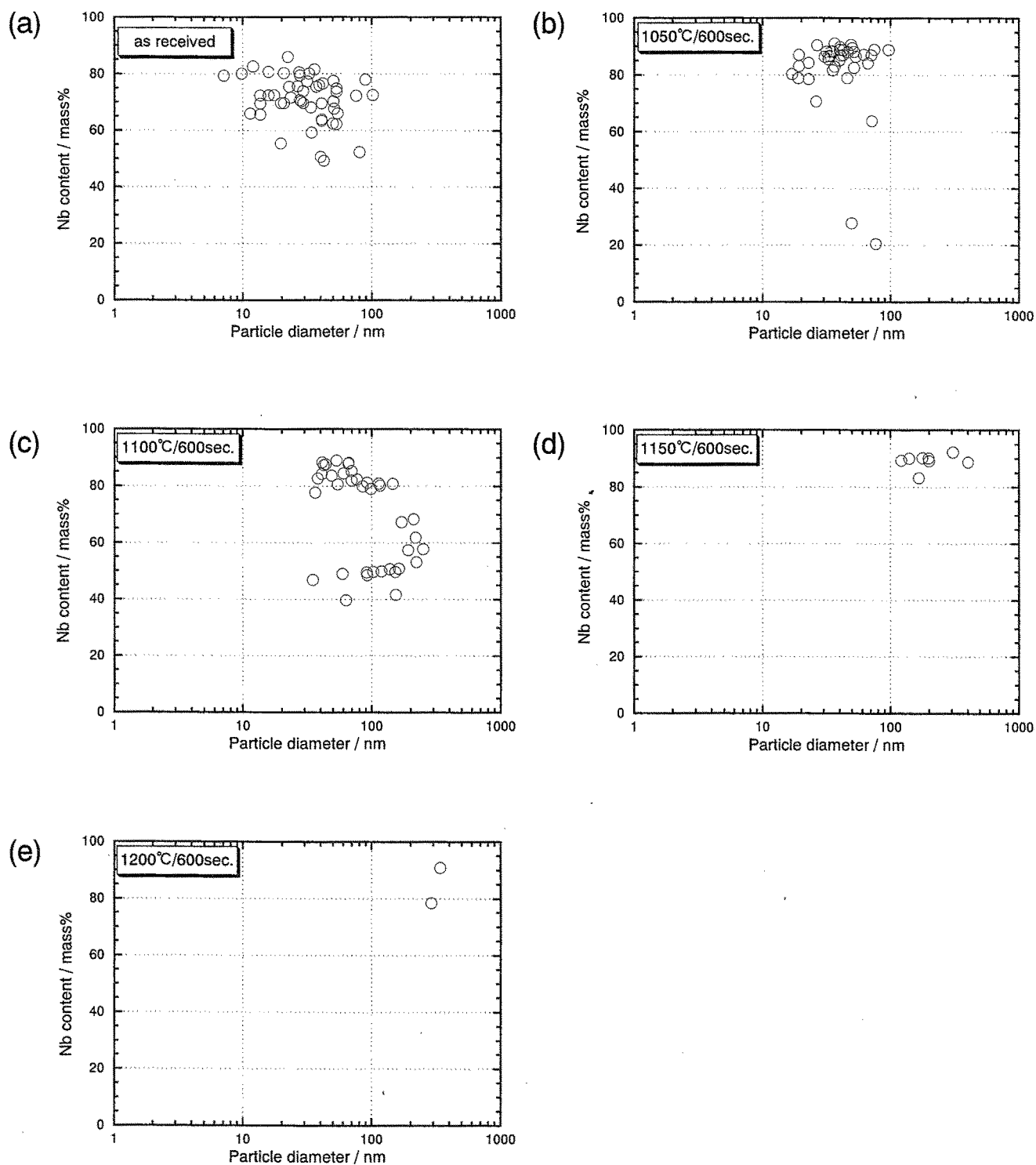


Fig. 3-18 Relationship between particle diameter and Nb concentration of MX in the as received steel (a) and steels normalized for 600 sec. at 1050°C (b), 1100°C (c), 1150°C (d) and 1200°C.

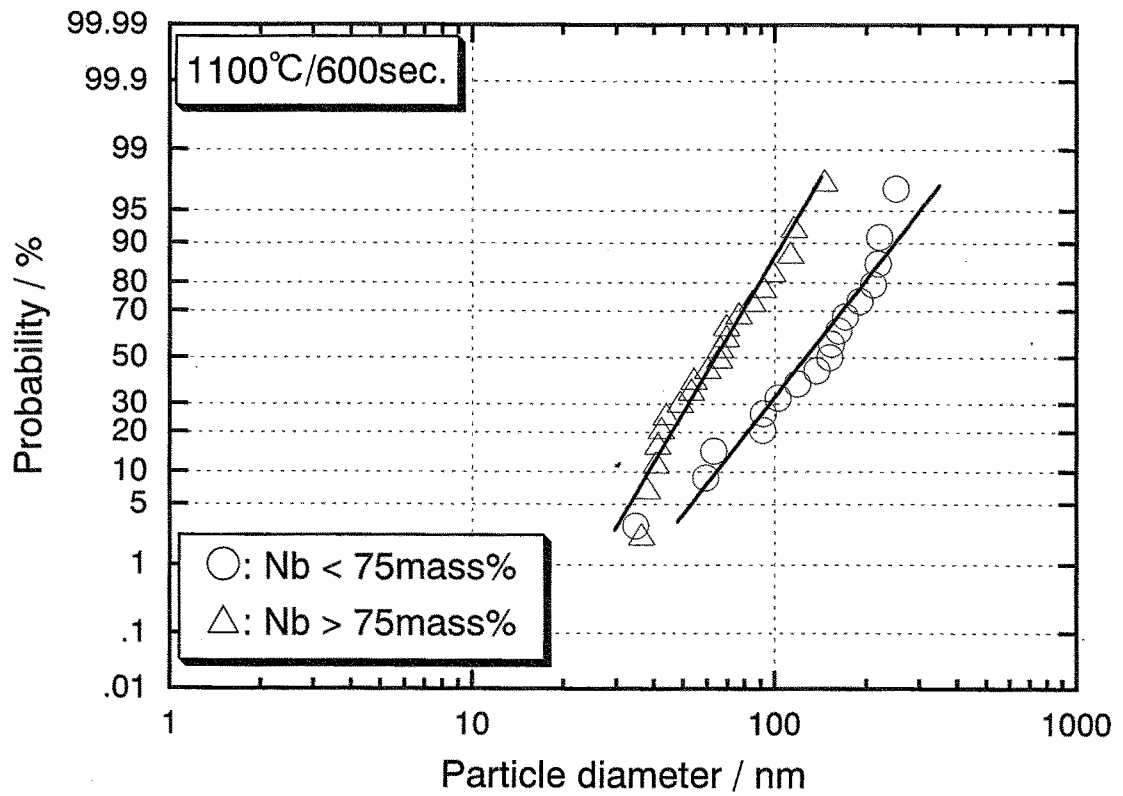


Fig. 3-19 Normal probability plots of particle diameter of high Nb and low Nb MX particles in the steel normalized for 600 sec. at 1100°C.

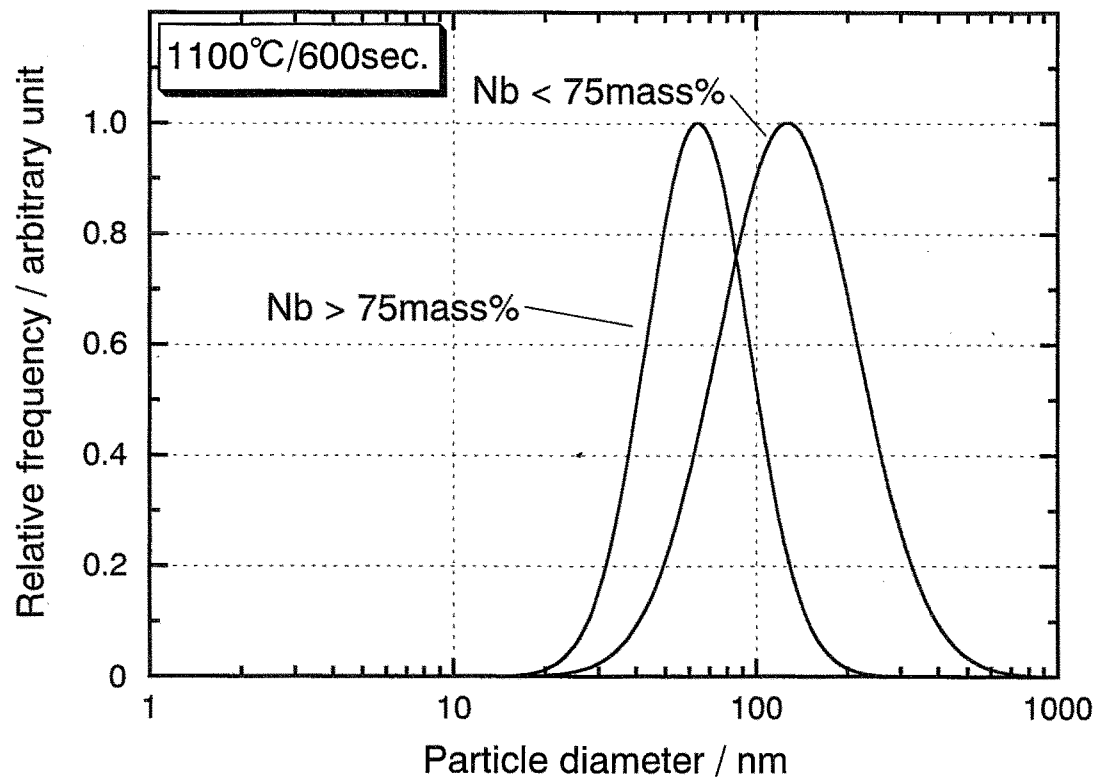


Fig. 3-20 Distribution of particle diameter of high Nb and low Nb MX particles in the steel normalized for 600 sec. at 1100°C.

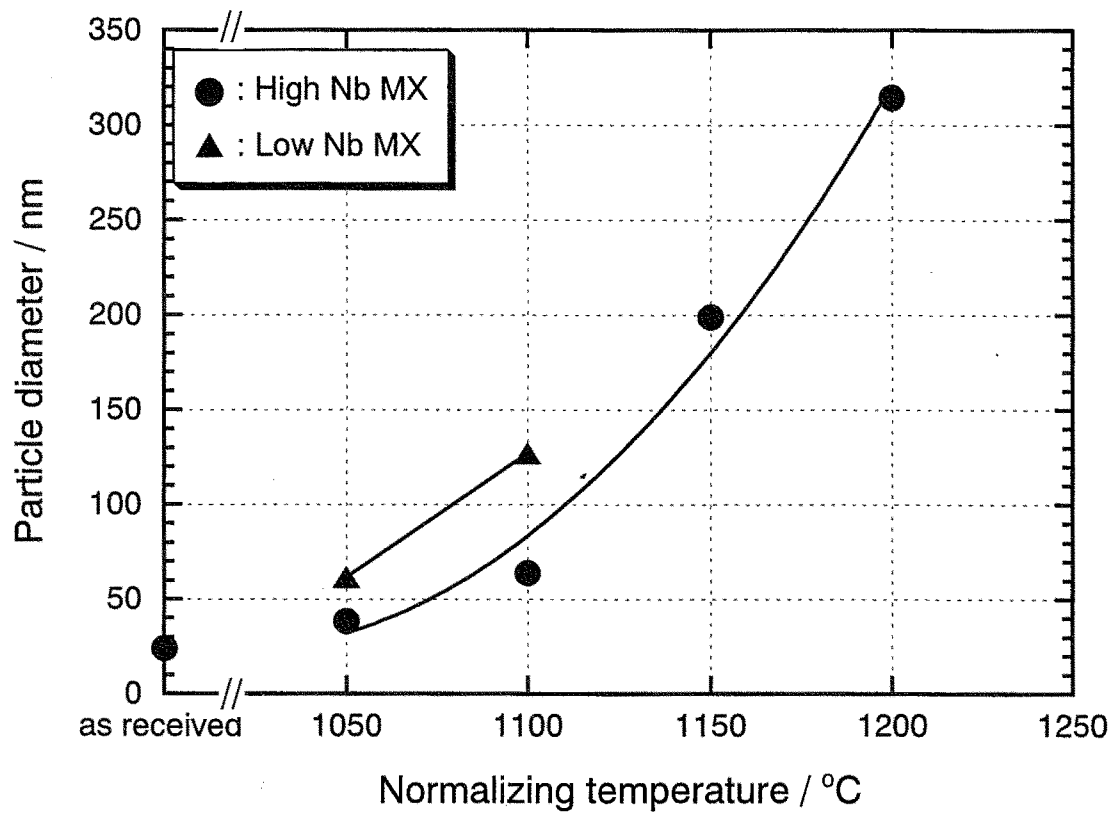


Fig. 3-21 Changes in diameter of high Nb and low Nb MX particles with increase in normalizing temperatures.

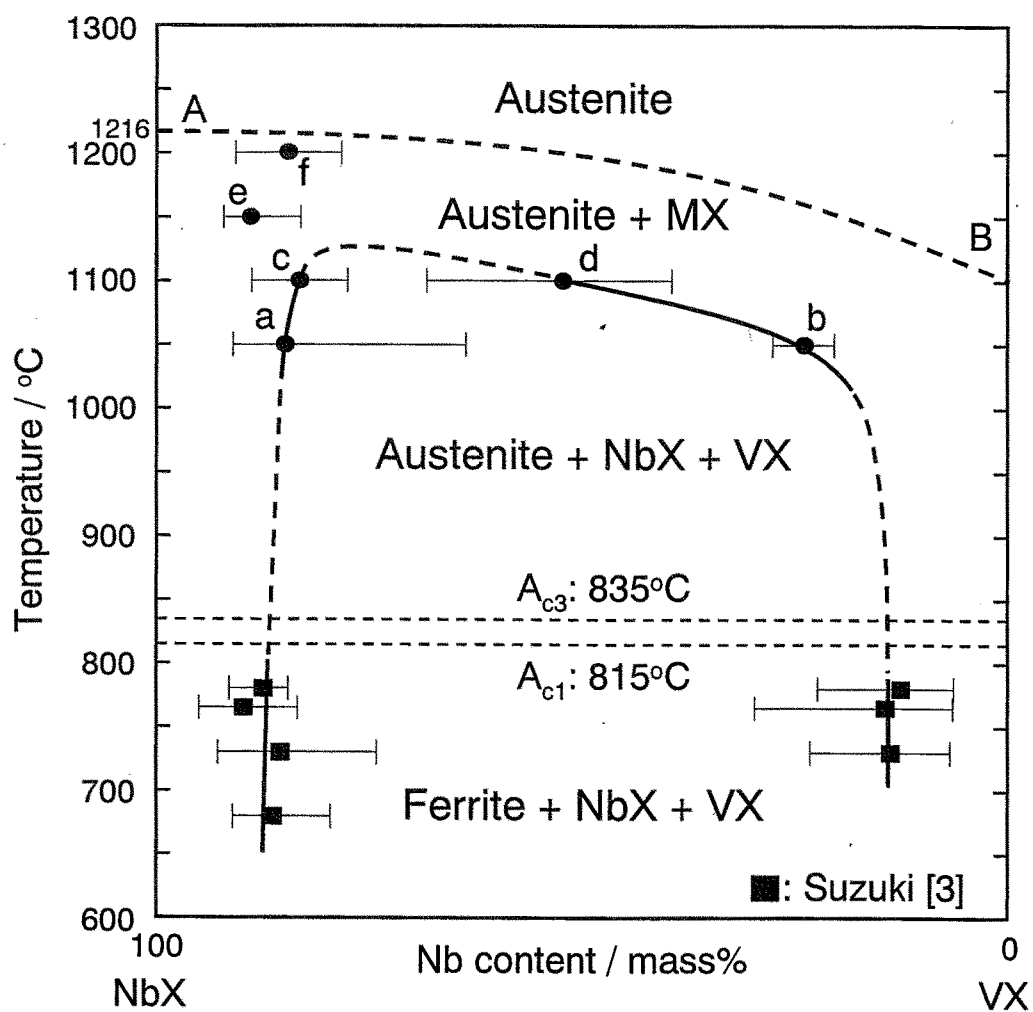
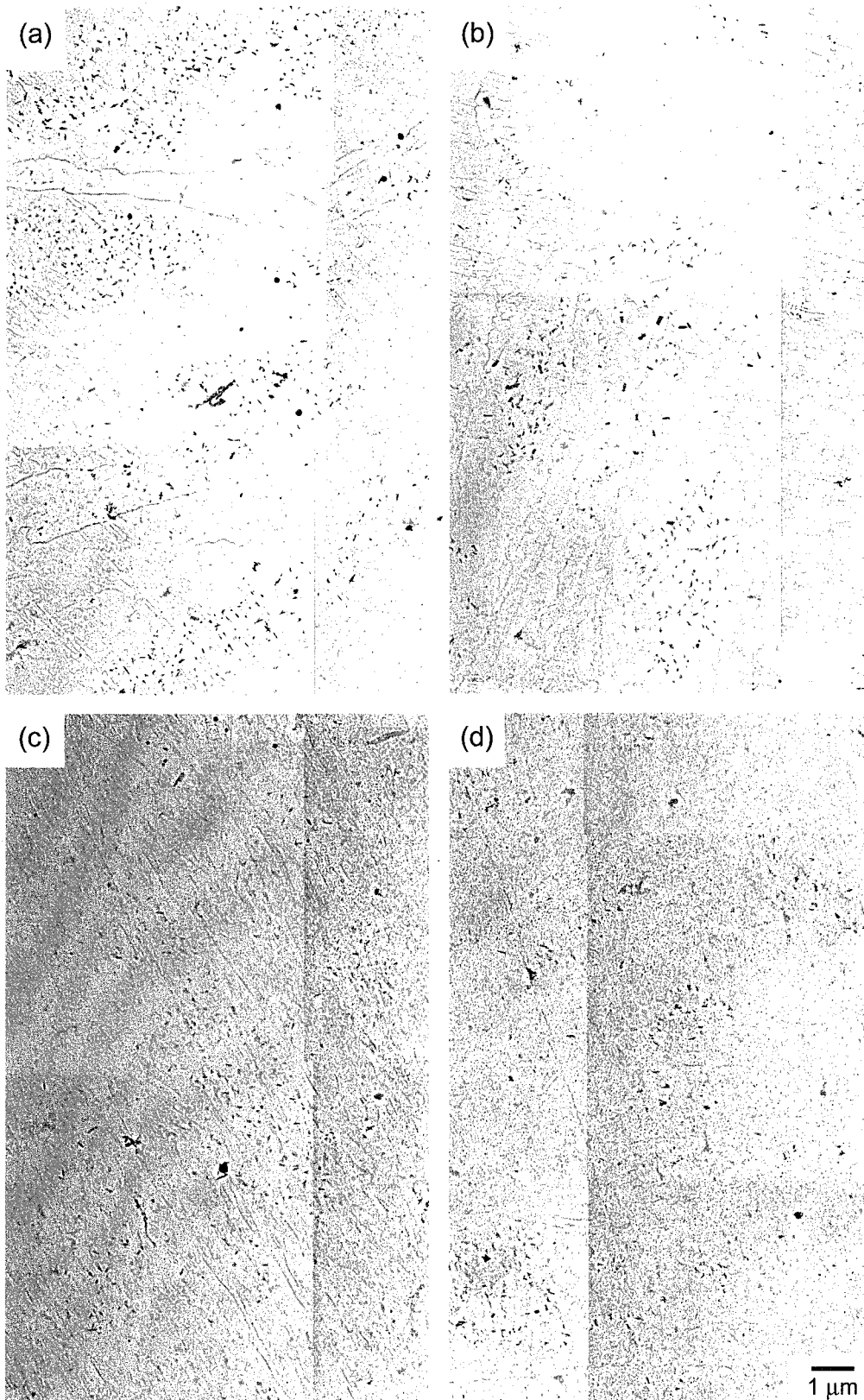


Fig. 3-22 NbX-VX quasi binary phase field diagram.



(a) 1100 °C / 600 sec. normalizing (b) 1200 °C / 600 sec. normalizing
 (c) 1100 °C / 3600 sec. normalizing (d) 1200 °C / 3600 sec. normalizing

Fig. 3-23 TEM micrographs of carbon extracted replica prepared from the steel normalized for 600 sec. at 1100 °C (a) and 1200 °C (b), and normalized for 3600 sec. at 1100 °C (c) and 1200 °C (d).

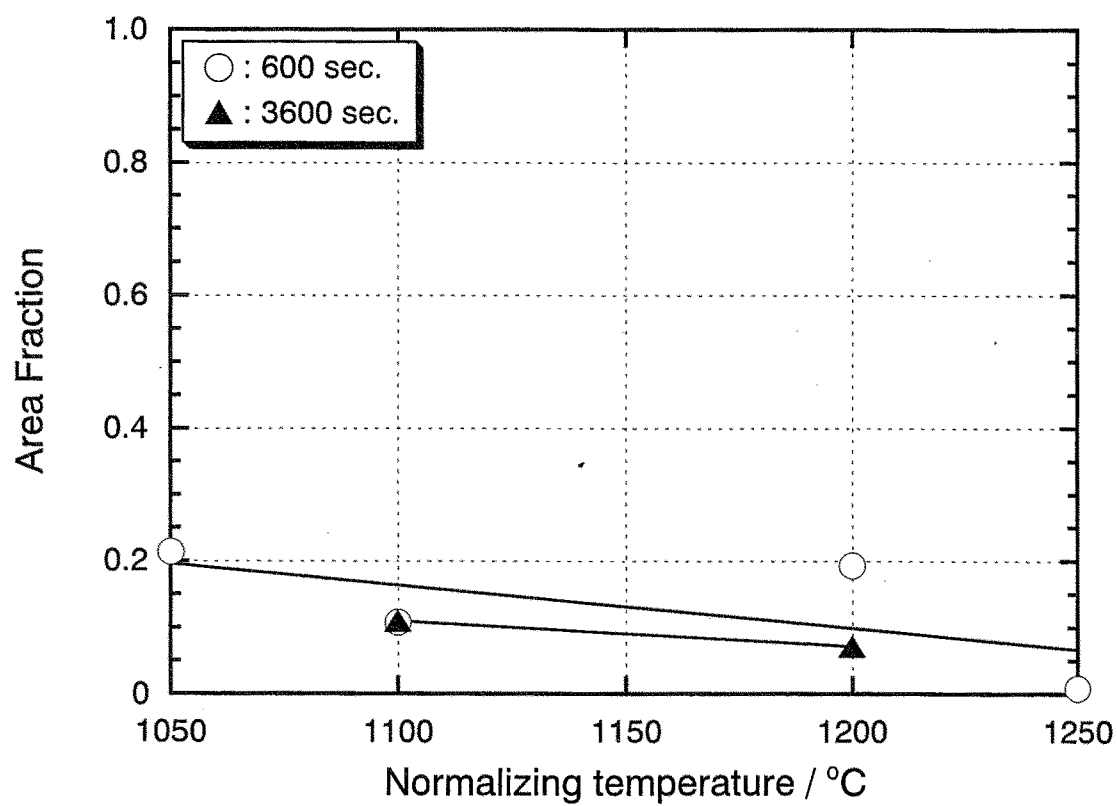


Fig. 3-24 Normalizing temperature dependence of area fraction where the $(\text{Fe, Cr})_3\text{C}$ were precipitated.

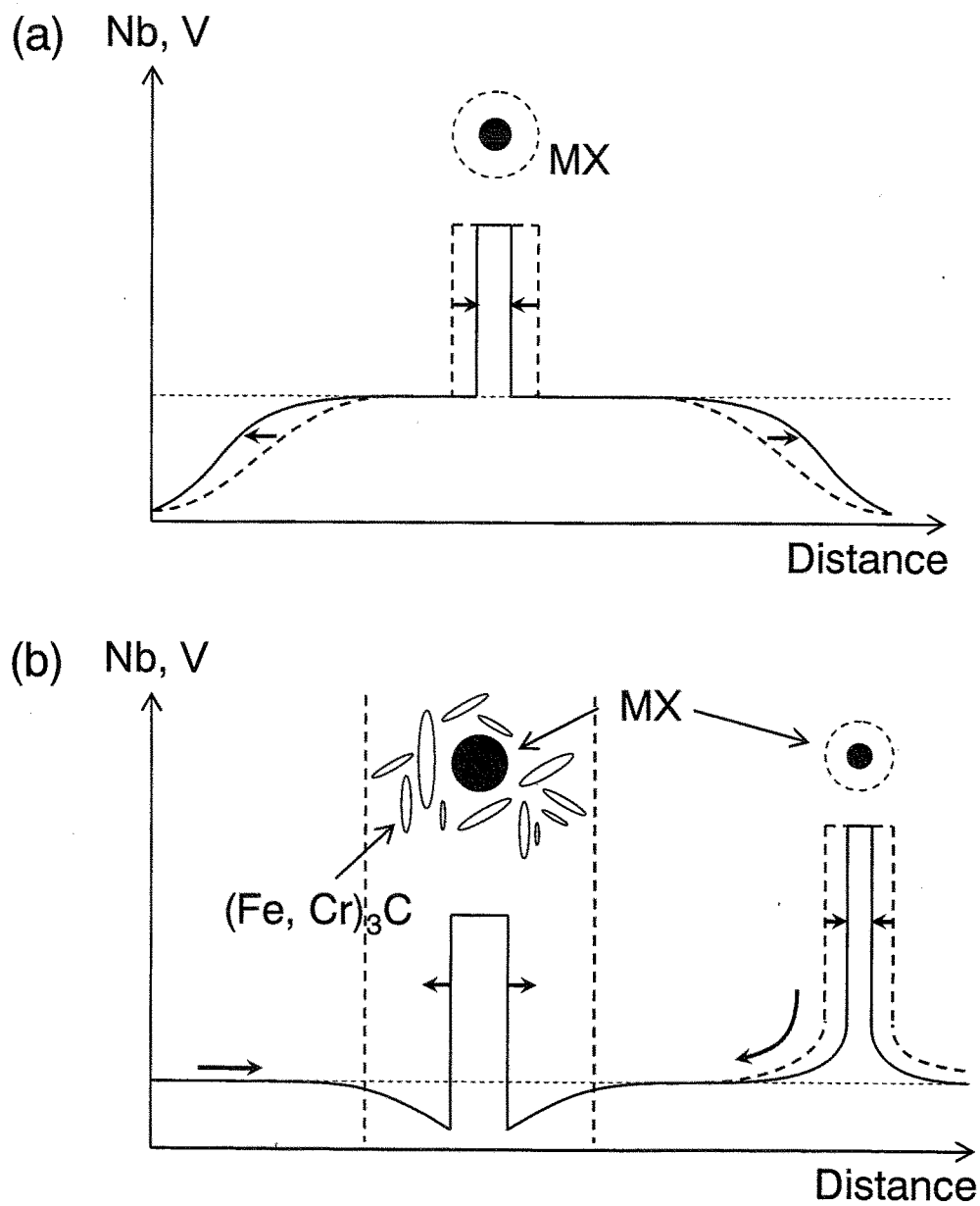


Fig. 3-25 Schematic illustrations of (a) dissolution model and (b) dissolution and precipitation model of MX particles at the normalizing temperature.

第四章 MX 型炭窒化物の析出挙動に及ぼす Ausageing の効果

4.1 緒言

近年開発された焼戻しマルテンサイト組織を有する高 Cr フェライト系耐熱鋼は、V, Nb, W, N および B などが添加されており、高転位密度を有するマルテンサイト組織による加工硬化、Mo や W などによる固溶強化、そして $M_{23}C_6$ や MX 型炭窒化物などの第二相を微細・分散析出させることによる析出強化が複合的に図られている[1]。また最近では、新たな析出強化相の導入や第二相の高温安定性の向上により、長時間クリープ強度の更なる向上を目指した研究が活発に行われている。例えば、Igarashi らは Pd を添加することにより析出する FePd が新たな強化相として有望であることを報告している[2]。一方で、合金中に B を微量添加することにより $M_{23}C_6$ が均一かつ微細に析出させることができるとともに、クリープ中の粗大化が抑制されるという研究が多数報告されている[3-5]。

近年の高 Cr フェライト系耐熱鋼に関する研究は、新たな合金元素の添加、あるいは合金元素の再調整によってクリープ強度を向上させるといった、組成制御に重点を置いた研究が主流であるのが現状である。しかし、新たな合金元素を添加することは、第二章で述べたように、高温・長時間の応力負荷環境下において、開発当初に想定できなかったような材質劣化を招くリスクが新たに伴う。近年の焼戻しマルテンサイトを有する高 Cr フェライト系耐熱鋼は、改良 9Cr-1Mo をベースとして、合金組成の再調整および合金元素を新規に添加しているケースが多い。しかし、そのベースとなっている改良 9Cr-1Mo 鋼における第二相の析出挙動および析出強化機構は、現段階においても不明な点が多い。そのため、改良 9Cr-1Mo 鋼における第二相の析出挙動および析出強化機構を十分に理解することは、今後の新材料の開発の設計指針につながるだけでなく、既存鋼における更なる高強度化の可能性の追求につながると考えられ、極めて重要な検討課題である。

改良 9Cr-1Mo 鋼は従来の 9Cr-1Mo 鋼に、V, Nb および N を適量添加することにより、 $M_{23}C_6$ に加えて MX 型炭窒化物が析出する。特に MX 型炭窒化物は組織中に極めて微細に析出し、その高温安定性も極めて高いことが報告されている。Taneike らは、MX タイプの窒化物のみで析出強化した極低炭素の高 Cr フェライト系耐熱鋼を開発し、そのクリープ強度が従来鋼に比べて格段に向上することを明らかにし、MX による析出強化がクリープ強度向上に極めて有効であることを報告している[6]。Suzuki は改良 9Cr-1Mo 鋼における、焼ならし熱処理および焼戻し熱処理後に存在する MX 型炭窒化物の金属元素組成およびサイズについての詳細な検討を行い、焼ならし熱処理後に存在していた粗大な MX 型炭窒化物が焼戻し熱処理中に微細な NbX と VX に二相分離することを明らかにした[7]。また、Sawada らは MX 型炭窒化物のうち、VX は焼戻し熱処理中に主にマルテンサイトのブロック境界に析出することを報告している[8]。すなわち、焼ならし後に存在していた粗大な MX 型炭窒化物は焼戻し熱処理中に微細な NbX と VX に二相分離し、VX は主にマルテンサイトのブロック境界に析出する。

ところで前章では、MX 型炭窒化物の金属元素組成は焼ならし温度に依存して変化し、焼ならし温度 1150℃ 以上では、NbX だけが認められ VX は認められないことを明らかにした。また、焼ならし温度において、非平衡組成の MX 型炭窒化物が固溶するとともに、平衡組成を有する MX

型炭窒化物が再析出することを明らかにした。一方、クリープ強度向上に有効な微細な MX 型炭窒化物の多くは、焼きならし温度からの冷却中にマルテンサイト変態した後の焼戻し熱処理中に析出するため、Sawada らが報告したように、MX 型炭窒化物はブロック境界に優先的に析出する傾向がある。MX 型炭窒化物はマルテンサイトラス内に分散析出し、オロワン応力を高めることによりクリープ強度を向上させると考えられているが、MX 型炭窒化物は必ずしもマルテンサイトラス内に優先的に分散析出するのではない。したがって、MX 型炭窒化物の析出強化の効果がマルテンサイトラス内のオロワン応力の向上に起因するのであれば、MX 型炭窒化物の析出サイトを制御して、マルテンサイトラス内に優先析出させることにより、MX 型炭窒化物による析出強化の効果をより増大させることができる。あるいは、MX 型炭窒化物による強化要因が、従来考えられていたようにオロワン応力の向上によるものではなく、Sawada らが報告したようにブロック境界上に連なって析出した MX 型炭窒化物によるブロックやパケット境界などの強化に起因する可能性もある。したがって、MX 型炭窒化物の析出サイトを制御することができれば、MX 型炭窒化物による強化機構を解明し、クリープ強度の向上を図ることが可能となる。

高 Cr フェライト系耐熱鋼の標準的な熱処理条件では、マルテンサイト変態後の焼戻し熱処理中に大部分の MX 型炭窒化物が析出するため、ブロック境界などへ優先析出する傾向がある。一方、マルテンサイト変態前のオーステナイト母相中に析出した MX 型炭窒化物は、ブロック境界などの組織因子とは関係なく、マルテンサイトラス内に均一に分散すると考えられる。そこで本章では、従来の標準的な焼きならし熱処理温度からの冷却中に、マルテンサイト変態開始温度である M_s 点以上での等温保持を行う ausageing を施し、ausageing が MX 型炭窒化物の析出挙動に及ぼす影響を調べ、MX 型炭窒化物の析出挙動制御の可能性について検討する。

4.2 実験方法

供試材は NRIM (現 NIMS) Creep Data Sheet に使用されたものと同一 heat の改良 9Cr-1Mo 鋼[9]であり、NRIM reference code で MGC と表記されたものが供試材に該当する。合金組成を Table 4-1 に示す。また、本章で行う Ausageing は M_s 点以上の温度で行う必要がある。そのため、Ausageing 温度を決定するために熱膨張試験を行った。熱膨張試験には $3\text{ mm}\phi \times 18\text{ mm}$ の円柱状試料を用い、昇温速度 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ で 1100°C まで昇温し 10min.間保持した後、冷却速度 $100^\circ\text{C}/\text{min}$ で室温まで冷却する温度プロセスにおける試料の長さ変化を測定することにより行った。熱膨張試験により得られた供試材の熱膨張曲線を Fig. 4-1 に示す。熱膨張曲線の解析から、供試材の M_s 点および A_{c1} 点をそれぞれ約 390°C 、約 820°C と決定した。

熱処理条件を Table 4-2 に示す。熱処理は 1150°C で 1800 sec., 空冷の焼らなし熱処理、あるいは 1150°C で 1800 s 保持後、室温までは冷却せずに 765°C または 500°C で 1800 sec. から最長 86400 sec. の間で等温保持を行った後、空冷する ausageing を行った。これら熱処理材について光学顕微鏡による組織観察を行うとともに、カーボン抽出レプリカを用いた TEM 観察を行った。相同定は電解抽出残渣を用いた X 線回折により行った。また、組織中に存在する第二相の金属元素組成を TEM-EDS により分析した。

なお、 765°C または 500°C で 1800 sec. ausageing を行った試料については、その後に 765°C で 1800 sec. の焼戻し熱処理を施した後に、クリープ試験を行った。クリープ試験はゲージ部が $6\text{ mm}\phi \times 30\text{ mm}$

のつば付き丸棒引張試験片を用い、600℃において120MPaの一定荷重条件下で行った。

4.3.1 MX型炭窒化物の析出量に及ぼす Ausageing 温度の効果

Fig. 4-2 に ausageing を行っていない焼ならし熱処理材および各条件で ausageing を行った試料の光学顕微鏡組織を示す。765℃/86400sec. ausageing 材 (Fig. 4-2 (f)) 以外の組織は、フェライト相は認められず、フルマルテンサイト組織であることがわかる。したがって、焼ならし温度である1150℃における供試材の母相はオーステナイト単相であり、オーステナイト相からフェライト相への変態は500℃で10800 sec., 765℃で3600 sec.の等温保持中およびその後の空冷中にも生じていない (Fig. 4-2 (a)-(e))。一方、765℃/86400 sec. ausageing 材 (Fig. 4-2 (f)) では、マルテンサイト組織は観察されず、多数の粗大な析出物を含むフェライト組織となっていることがわかる。765℃/86400sec. ausageing 材から採取した電解抽出残渣のX線回折プロファイルをFig. 4-3に示す。X線回折の結果から、この組織中に存在する析出相はNb-richなMX型炭窒化物(NbX), V-richなMX型炭窒化物および $M_{23}C_6$ 炭化物であると同定した。また、765℃/86400 sec. ausageing 材の硬さは146 HVと低いが、それ以外の ausaged 材および ausageing を施していない組織の硬さは約420 HVとほぼ同じであった。

Fig. 4-4 に ausageing を施していない材料と765℃または500℃で1800 sec.の ausageing を施した材料から採取したカーボン抽出レプリカのTEM組織を示す。Ausageing を施していない組織 (Fig. 4-4 (a)) では、旧オーステナイト粒内に球状および板状の析出物がわずかに認められるが、旧オーステナイト粒界に析出物はほとんど認められない。同様に、765℃または500℃で ausageing を施した試料 (Fig. 4-4 (b), (c)) においても球状および板状の析出物が旧オーステナイト粒内に認められる。しかし析出物の量に注目すると、765℃ ausageing 材は ausageing を施していない組織とほぼ同じであるのに対し、500℃で ausageing を施した試料ではそれらより析出物の量が明らかに多いことがわかる。

Fig. 4-5 および4-6に ausageing を施していない試料中に存在する析出物のTEM-EDS分析結果および電解抽出残渣を用いたX線回折結果をそれぞれ示す。カーボン抽出レプリカ試料のTEM観察およびTEM-EDSによる析出物の組成分析の結果から、球状の析出物はNbを主成分としているのに対し、板状の析出物は多量のFeを含むことがわかる。一方、X線回折の結果から、2種類の相はNb-richのMX型炭窒化物(NbX)と M_3C (セメントイト)であることが明らかとなった。これらの結果から、球状の析出物および板状の析出物はそれぞれ、Nb-richなMX型炭窒化物(NbX)および M_3C ($M=Fe, Cr$)と同定される。この結果は前章において1250℃未満の温度で焼ならし熱処理を行った組織中に存在する析出相の種類と一致している。前章では、NbXは焼ならし温度において未固溶のNbXが存在するとともに、焼ならし温度における平衡組成を有したMX型炭窒化物が最析出することを明らかにするとともに、 M_3C は焼ならし温度からの冷却中に、焼ならし温度において再析出したMX型炭窒化物の周辺に生成する、NbおよびVが枯渇した領域に優先的に析出すると推察した。本章における ausageing を施していない試料においても同様の現象が生じたものと考えられる。Figs. 4-7 ~ 4-10は765℃または500℃で1800 sec. ausageing を施した試料中に認められた析出物のTEM-EDS分析結果と電解抽出残渣のX線回折結果である。これらの結果から、両温度で ausageing を1800 sec. 施した試料中に存在する析出相は、ausageing を施していな

い試料と同様に、球状の析出物が NbX であり、板状の析出物が M_3C であると同定した。Suzuki らは本供試材と同様の NIMS Creep Data Sheet で用いられた改良 9Cr-1Mo に 765℃で 1800 sec.間保持後、空冷の焼戻し熱処理を行い、組織中に NbX, VX および $M_{23}C_6$ が存在することを確認している[7]。しかし、本研究における 765℃ ausageing 材では、86400 sec.保持材においては X 線回折の結果から、VX および $M_{23}C_6$ の存在が認められるものの、1800 sec.保持材では VX および $M_{23}C_6$ の存在は認められていない。すなわち、マルテンサイト母相に 765℃で焼戻しを施した場合に比べて、母相がオーステナイトの場合 VX および $M_{23}C_6$ の析出開始が長時間側に移行している。このことは、VX および $M_{23}C_6$ の析出挙動が NbX に比べ、母相組織の相および形態に大きく影響されている可能性を示唆するものである。VX は焼戻し組織において、マルテンサイトのブロック境界上に優先的に認められることが Sawada ら[8]によって報告されているとともに、 $M_{23}C_6$ もブロック境界上や旧オーステナイト粒界といった粒界上に優先的に析出することが知られている。これらの報告は、オーステナイト相とマルテンサイト相あるいはフェライト相の炭素固溶限の違いのみならず、VX および $M_{23}C_6$ の析出が、マルテンサイトのブロック境界や旧オーステナイト粒界といった、優先析出サイトの存在により促進されている可能性をも示唆する。

Fig. 4-11 に ausageing を施していない試料、および 765℃または 500℃で 1800 sec. ausageing を施した試料のカーボン抽出レプリカ組織から測定した NbX の析出密度を示す。765℃ ausageing 材における NbX の析出密度は、ausageing を施していない試料に比べてわずかに増加しているが、500℃ ausageing 材における NbX の析出密度は、ausageing を施していない試料に比べて 3 倍近くにも増加していることがわかる。このことから、NbX は ausageing 中にオーステナイト母相中に析出していると考えられ、その析出は 500℃での ausageing によって著しく促進されていることがわかる。

TEM-EDS の結果から、NbX の金属元素組成はいずれの試料においても Nb, V および Cr を主成分としている。そこで、NbX 中の Nb, V および Cr の和が 100%となるように規格化して三元プロットした図を Fig. 4-12 に示す。ausageing を施す、施さないに関わらず、NbX は Nb 濃度が全体の 80%以上を占める高 Nb 濃度の MX であり、熱処理条件による NbX の組成の明確な違いは認められない。一方、Fig. 4-13 は各試料において EDS 分析した NbX のサイズを対数正規確率紙にプロットしたグラフである。NbX のサイズは若干のばらつきがあるものの、いずれの試料においてもほぼ直線関係を示していることがわかる。したがって、NbX のサイズ分布は対数正規分布を示すと考えられる。また、この結果は前章の各温度における焼ならし熱処理材中に存在する NbX のサイズ分布が対数正規分布を示すことと良く一致している。また、ausageing を施していない試料に比べて、ausageing を施した試料では NbX がやや粗大である傾向が認められ、そのサイズは 765℃ ausageing 材が最も大きい。しかし、NbX はいずれの試料においても平均値で数十 nm 程度と極めて微細であることがわかる。NbX の組成は Fig. 4-12 に示したように熱処理条件によらずほぼ同じである。したがって、1150℃での等温保持中に未固溶であった NbX と、ausageing 中に析出した NbX を識別することは困難である。そのため、ausageing 材における NbX のサイズが ausageing を施していない試料よりも大きいのは、ausageing 中に核生成した NbX が ausageing 中に成長したことによるものなのか、1150℃における等温保持中に存在していた未固溶の NbX が粗大化したものなのかを特定することはできない。しかし、これらの実験結果から、ausageing 後に存在する NbX

はその組成、サイズともに、ausageing を行っていない従来の焼ならし熱処理後に存在する NbX と同種の析出物であると推察される。このことは、ausageing により、従来の焼ならし熱処理後に存在する NbX の量を増加させることが可能であるとともに、NbX を旧オーステナイト粒内に優先的に析出させることが可能であることを意味している。

4.3.2 Ausageing 時間に伴う析出相変化

前節では、Suzuki らが調査した改良 9Cr-1Mo 鋼の焼戻し熱処理条件と同一の 765°C/1800 sec. の条件で ausageing を施した組織、および M_s 点直上の 500°C において同じく 1800 sec. の ausageing を施した組織中に存在する第二相について検討を行った。しかし、765°C/1800 sec. ausageing 材では Suzuki らが 765°C/1800 sec. 焼戻し材において存在を確認している VX および $M_{23}C_6$ は認められなかった。765°C における ausageing では 86400 sec. 保持することで VX および $M_{23}C_6$ の存在が確認されている。このことから、母相をオーステナイトとする ausageing では、マルテンサイトを母相とする焼戻しとは第二相の析出挙動が異なる。そこで本節では、長時間の ausageing 材について検討を行う。

Fig. 4-14 に 765°C で 3600 sec. および 500°C で 10800 sec. ausageing を施した試料のカーボン抽出レプリカ組織を示す。(c) および (d) は、それぞれ (a) および (b) 中の四角で示した領域の高倍像である。Fig. 4-4 (b) および (c) で示した、1800 sec. ausageing 材と同様に、両温度とも球状の NbX および板状の M_3C が旧オーステナイト粒内に認められるとともに、組織中に認められる第二相の量に 1800 sec. ausageing 材との明確な差は認められない。しかし、1800 sec. ausageing 材とは異なり、765°C/3600 sec. ausageing 材では VX が、500°C/10800 sec. ausageing 材では $M_{23}C_6$ が NbX に隣接した状態で認められる。本章で作製した試料の相同定結果を Table 4-3 にまとめて示す。

VX は焼戻し熱処理中に析出し、その析出サイトは主にマルテンサイトのブロック境界上であることが報告されている[8]。また Sasmal は、オーステナイト系ステンレス鋼において、 $M_{23}C_6$ がオーステナイト母相の {111} 面上に存在する未固溶の NbC とオーステナイト母相の {111} 面との界面において析出することを報告している[10]。Suzuki らは、改良 9Cr-1Mo 鋼の 765°C/1800 sec. の焼戻し熱処理中に VX および $M_{23}C_6$ が析出することを報告している[7]。一方、本研究では Fig. 4-3 に示した X 線回折の結果から、765°C/86400 sec. の ausageing 材において VX および $M_{23}C_6$ が存在することを確認している。ここで、オーステナイト母相における NbX および VX の平衡モル分率の温度依存性を Thermo-Calc. で計算した結果を Fig. 4-15 に示す。Thermo-Calc. による計算は、供試材の組成について行った。また、Suzuki らは MX が焼戻し温度において二相分離することを報告しているが[7]、現状の Thermo-Calc. のデータベース (SSOL2) では MX の相分離は想定されていないため、MX が Nb(C, N) と V(C, N) に相分離するという条件を新規に設定し、系にはオーステナイト、NbX および VX の 3 相のみが存在するという条件下で各温度における平衡モル分率の計算を行った。この図より、オーステナイト母相中の VX の平衡モル分率は、ausageing を行った 765°C および 500°C において、NbX の平衡モル分率に比べて約 5 倍大きいことがわかる。これは供試材である改良 9Cr-1Mo 鋼に含まれる Nb の量が 0.07 wt.% であるのに対し、V の量が 0.19 wt.% と Nb より多く含まれていることと良く対応している。供試材中の Nb および V の含有量を考慮した場合、ausageing 温度におけるオーステナイト母相に対する Nb および V の過飽和度は V の方が大き

くなるはずである。しかし、本研究の結果では VX のオーステナイト母相中への析出開始、すなわち核生成が生じる時間は NbX に比べて長時間側に移行している。したがって、VX がマルテンサイトのブロック境界に優先的に認められたという報告、および本研究における 765°C/3600 sec. ausageing 材 (Fig. 4-14 (c)) において VX が NbX に隣接して認められたことから、VX の核生成は過飽和度よりも、マルテンサイトのブロック境界のような優先核生成サイトが存在するかどうかにより大きく影響されていると考えられる。すなわち、VX が核生成するための活性化エネルギーは NbX に比べて大きく、母相がオーステナイトの場合における VX の析出開始が、母相がマルテンサイトの場合に比べて遅いのは、オーステナイト粒内には、優先核生成サイトとなるバウンダリーが少ないためであると推察される。また、 $M_{23}C_6$ の析出についても、焼戻し熱処理材において $M_{23}C_6$ が旧オーステナイト粒界およびマルテンサイトのブロック境界に優先的に認められることから、VX と同様に $M_{23}C_6$ の析出も核生成のための活性化エネルギーが比較的大きいと推察される。

以上の結果から、ausageing の温度および時間を制御することによって、オーステナイト粒内に析出させる相を NbX だけ、あるいは NbX と VX、NbX と $M_{23}C_6$ の 3 種類に制御できること、およびオーステナイト母相における NbX の析出量を従来の焼ならし熱処理に比べて飛躍的に増加させることが可能であることが明らかとなった。

4.3.3 Creep 特性に及ぼす Ausageing の効果

ausageing を施していない試料および 765°C または 500°C で 1800 sec. の ausageing を施した試料に、さらに 765°C で 1800 sec. 保持後、空冷の焼戻し熱処理を施した試料の 600°C-120MPa におけるクリープ試験の途中経過を Fig. 4-16 (a)-(c) に示す。なお、供試材の 600°C における 0.2 % 耐力は 289MPa であり [9]、120MPa は木村らが提唱している領域分割法 [11] における分割条件である 0.2 % 耐力の 1/2 より低応力側に位置する。

Fig. 4-16 (a) より、いずれの試料においてもクリープ変形によるひずみはクリープ試験時間に伴って増加し、試験時間約 14,000h におけるひずみは、ausageing を施していない試料で約 0.6%、765°C /1800 sec. ausageing 材で約 0.55%、500°C/1800 sec. ausageing 材で約 0.4% である。したがって、ausageing を施した試料ではクリープ変形によって導入されるひずみ量が減少しているとともに、そのひずみ量は ausageing 温度が低いほど小さい。しかし、765°C/1000 sec. ausageing 材におけるひずみ量の変化は、試験時間約 7,000h までは 500°C/1800 sec. ausageing 材とほぼ同じ軌跡を取っており、それ以降の試験時間に伴うひずみ量の増加は、他の 2 試料に比べて大きい傾向がある。

Fig. 4-16 (b) に、これら 3 試料のクリープ速度-時間曲線を示す。いずれも、試験時間約 10,000h まではクリープ試験時間に伴ってクリープ速度は単調に増加し、それ以降ではクリープ速度の減少はほとんど見られない。このことは、各試料ともにクリープ速度が最小クリープ速度を示し、加速域に移行する段階にあると考えられるが、クリープ変形が加速域に入ったか否かを確実に判定するためにはより長時間側のデータが必要であると考えられる。試験時間約 10,000h 以下の遷移域に注目すると、ausageing を施していない試料に比べて ausageing 材の方がわずかに小さなクリープ速度を示す傾向が認められる。

Fig. 4-16 (b) に示したクリープ速度を、真ひずみに対して整理して Fig. 4-16 (c) に示す。いずれの試料も、真ひずみ約 0.004 においてクリープ速度が約 $2 \times 10^{-7} \text{ h}^{-1}$ とほぼ同じ値である。しかし、

そこに至るまでの経緯は同じではなく、低ひずみ域では ausageing を行っていない試料よりも ausageing 材の方がクリープ速度は小さい。このことから、ausageing を施した試料では ausageing を施していない試料に比べて、遷移域におけるクリープ変形が抑制されていることがわかる。

以上のことから、焼戻し熱処理を行う前に ausageing を施すことで、ausageing を施していない条件よりも、わずかではあるが遷移域におけるクリープ変形が抑制される傾向が認められた。したがって、ausageing 中にオーステナイト母相に析出した MX 型炭窒化物がクリープ強度向上に寄与している可能性がある。しかし、クリープ速度の低下は ausageing 中の MX 型炭窒化物の析出量が少ない 765°C/1800 sec. ausageing 材の方が顕著である。したがって、ausageing によるクリープ速度の低下と Fig. 4-11 に示した各試料における NbX の析出密度とは完全には対応していない。すなわち、ausageing を施すことによるクリープ速度の低下は NbX の析出密度からだけでは説明できない。一方、ausageing を施していない試料と 765°C/1800 sec. ausageing 材において認められた析出相は NbX と M₃C だけである。また、NbX の析出量はほぼ同じであるとともに、改良 9Cr-1Mo 鋼において M₃C は焼戻し熱処理後には認められないことも前章で明らかにした。さらに、ausageing を施していない試料と 765°C/1800 sec. ausageing 材においては、旧オーステナイト結晶粒径および硬さについてもほぼ等しい。つまり、これらの組織は本研究で調査した限りではほぼ同一の組織を有していると推察される。したがって、ausageing を施すことによるクリープ変形挙動の変化は、旧オーステナイト粒内の NbX の析出量に起因しているのではなく、焼戻し後の組織に起因している可能性があり、ausageing を施すことによって焼戻し熱処理中の第二相の析出挙動が変化している可能性が推察される。ただし、ausageing 後に焼戻し熱処理を行った試料について、本研究では調査しておらず今後の検討課題である。特に、焼戻し熱処理後の組織における NbX および VX の分散状態、および NbX の析出密度が ausageing 後の組織とその後に焼戻し熱処理を行った組織とで変化しているかどうかについて詳細に調査する必要があると考えられる。

また、本研究の ausageing は 1150°C で等温保持した後に行っている。したがって、前章で明らかにしたように組織中には 1150°C において存在していた未固溶の NbX も含まれていると考えられる。また、前章において改良 9Cr-1Mo 鋼に 1250°C で焼ならし熱処理を施した場合、第二相は存在しないことを明らかにした。そこで、1250°C で等温保持を行った後に ausageing を行えば、熱処理後に認められる NbX の全てが ausageing 中に析出したものであると考えられ、ausageing による NbX の析出量変化およびクリープ変形挙動に及ぼす旧オーステナイト粒内に存在する NbX の影響をより詳細に検討することができると考えられる。加えて、1250°C で焼ならし熱処理を行った後に、焼戻し熱処理を行った組織との比較を行えば、MX の析出挙動に及ぼす母相組織の影響を明らかにする手がかりが得られるものと推察される。

4.4 結言

本章では、焼戻しマルテンサイト組織を有する高 Cr フェライト系耐熱鋼の主要強化相である MX 型炭窒化物による析出強化機構、および熱処理による MX 型炭窒化物の析出挙動の可能性を明らかにすることを目的として、焼ならし後に等温保持を行う ausageing を行い、ausageing に伴う MX 型炭窒化物の析出挙動変化について検討した。本章で得られた知見を以下に示す。

- (1) 765°C/86400 sec. ausageing 材を除く、いずれの ausageing 材においてもフェライト相の存在は認められない。また、旧オーステナイト結晶粒径および硬さは ausageing に影響されずほぼ一定であった。
- (2) ausageing 中に NbX がオーステナイト粒内に析出し、その析出量は ausageing 温度が低いほど増加する。
- (3) 長時間の ausageing (765°C/3600 sec. ausageing 材および 500°C/10800 sec. ausageing 材) 中に、VX および $M_{23}C_6$ がそれぞれ NbX に隣接して析出する。
- (4) オーステナイト母相における VX および $M_{23}C_6$ の核生成のための活性化エネルギーは NbX に比べて比較的高いと推察され、VX および $M_{23}C_6$ がマルテンサイトを母相とした焼戻し中に、旧オーステナイト粒界およびマルテンサイトのブロック境界に優先的に析出するのは、これらのバウンダリーが優先核生成サイトとなるためであると推察される。
- (5) ausageing の条件を制御することによって、旧オーステナイト粒内における NbX の析出量を制御することが可能である。
- (6) 本研究の結果だけでは、クリープ強度に及ぼす ausageing の効果を十分に理解することはできず、今後更なる検討が必要である。特に、ausageing 後にさらに焼戻し熱処理を施した組織における MX の分散状態および析出量について、調査する必要がある。また、ausageing 前の等温保持を 1150°C ではなく、第二相が完全に固溶する 1250°C で行った試料を作製、調査することによって ausageing 中の MX の析出挙動、ひいては MX の析出挙動に及ぼす母相の影響についても検討することが可能であると推察される。

参考文献

- [1] K. Maruyama, K. Sawada and J. Koike: *ISIJ Int.*, **41** (2001), 641.
- [2] M. Igarashi, S. Muneki, H. Hasegawa, K. Yamada and F. Abe: *ISIJ Int.*, **41** (2001), Supplement, S101.
- [3] P. Hofer, M.K. Miller, S.S. Babu, S.A. David and H. Cerjak: *ISIJ Int.*, **42** (2002), Supplement, S62.
- [4] S. Kobayashi, K. Toshimori, K. Nakai, Y. Ohmori, H. Asahi and T. Muraki: *ISIJ Int.*, **42** (2002), Supplement, S72.
- [5] T. Horiuchi, M. Igarashi and F. Abe: *ISIJ Int.*, **42** (2002), Supplement, S67.
- [6] M. Taneike, F. Abe and K. Sawada: *Nature*, **424** (2003), 294.
- [7] K. Suzuki, S. Kumai, Y. Toda, H. Kushima and K. Kimura: *ISIJ Int.*, **43** (2003), 1089.
- [8] K. Sawada, T. Hara, K. Kubo and F. Abe: *Proc. First International Conference on Advanced Structural Steels*, (2002), 179.
- [9] *NRIM Creep Data Sheet*, **43**, (1996).
- [10] B. Sasmal: *J. Mater. Sci.*, **32** (1997), 5493.
- [11] 木村一弘, 九島秀昭, 阿部富士雄: 学振 123 委員会研究報告, **42** (2001), 297.

Table 4-1 Chemical composition (mass%) of the steel

C	Si	Mn	Cr	Mo	V	Nb	N	Fe
0.10	0.38	0.37	8.60	0.95	0.19	0.070	0.0458	Bal.

Table 4-2 Heat treatment conditions.

Normalizing		Ausageing		Cooling
Temperature [°C]	Time [sec.]	Temperature [°C]	Time [sec.]	
1150	1800	None		Air
		765	1800	
			3600	
			86400	
		500	1800	
			10800	

Table 4-3 Summary of phase identification for the heat treated steels.

Normalizing	Ausageing		Precipitates			
	Temperature / °C	Time / sec.	NbX	VX	M ₃ C	M ₂₃ C ₆
1150°C×1800 sec.	765	1800	○	—	○	—
		3600	○	○	○	—
		86400	○	○	○	—
	500	1800	○	—	○	—
		10800	○	—	○	○

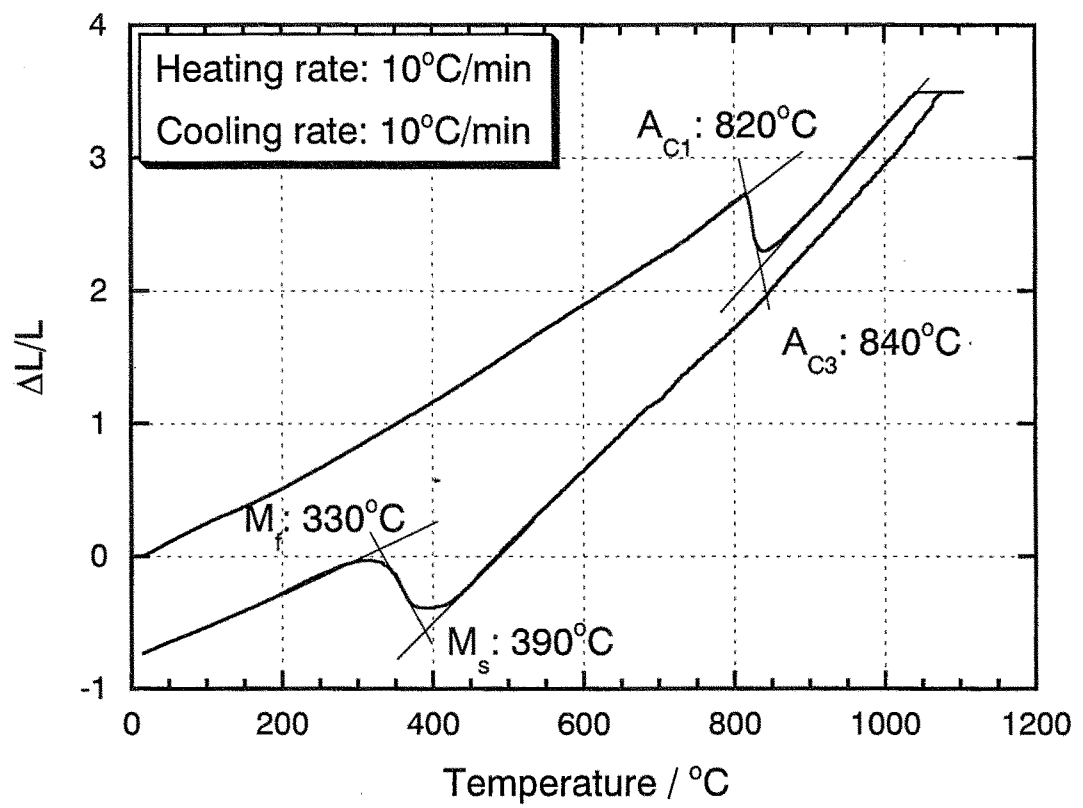


Fig. 4-1 Result of thermal dilatometry of the prepared steel.

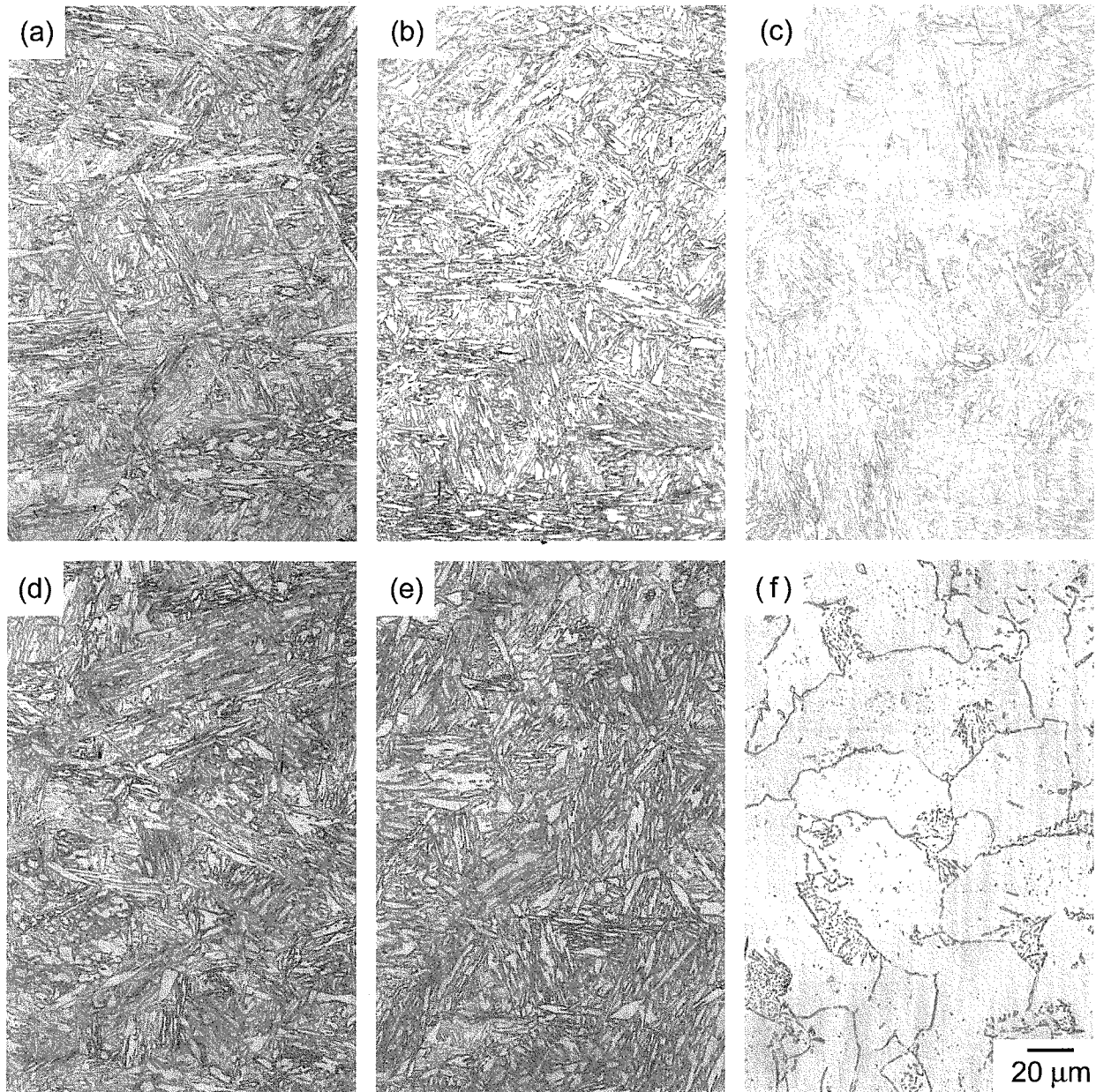


Fig. 4-2 Optical micrographs of the steels in the normalized or austempered condition: standard normalizing (1150 °C/1800 sec.) (a), austempered at 500 °C for 1800 sec. (b), 10800 sec. (c) and at 765 °C for 1800 sec. (d), 3600 sec. (e) and 86400 sec. (f).

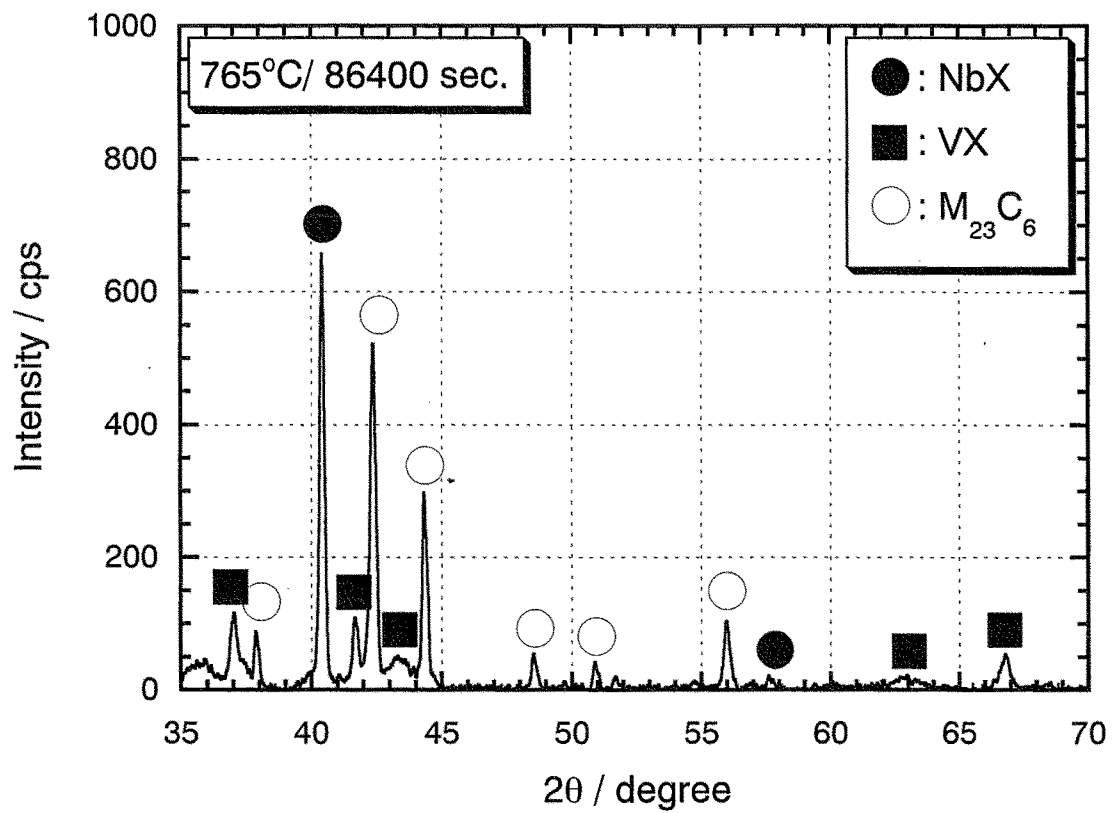


Fig. 4-3 X-ray diffraction pattern on an electrolytically extracted residue obtained from the steel ausaged at 765°C for 86400 sec.

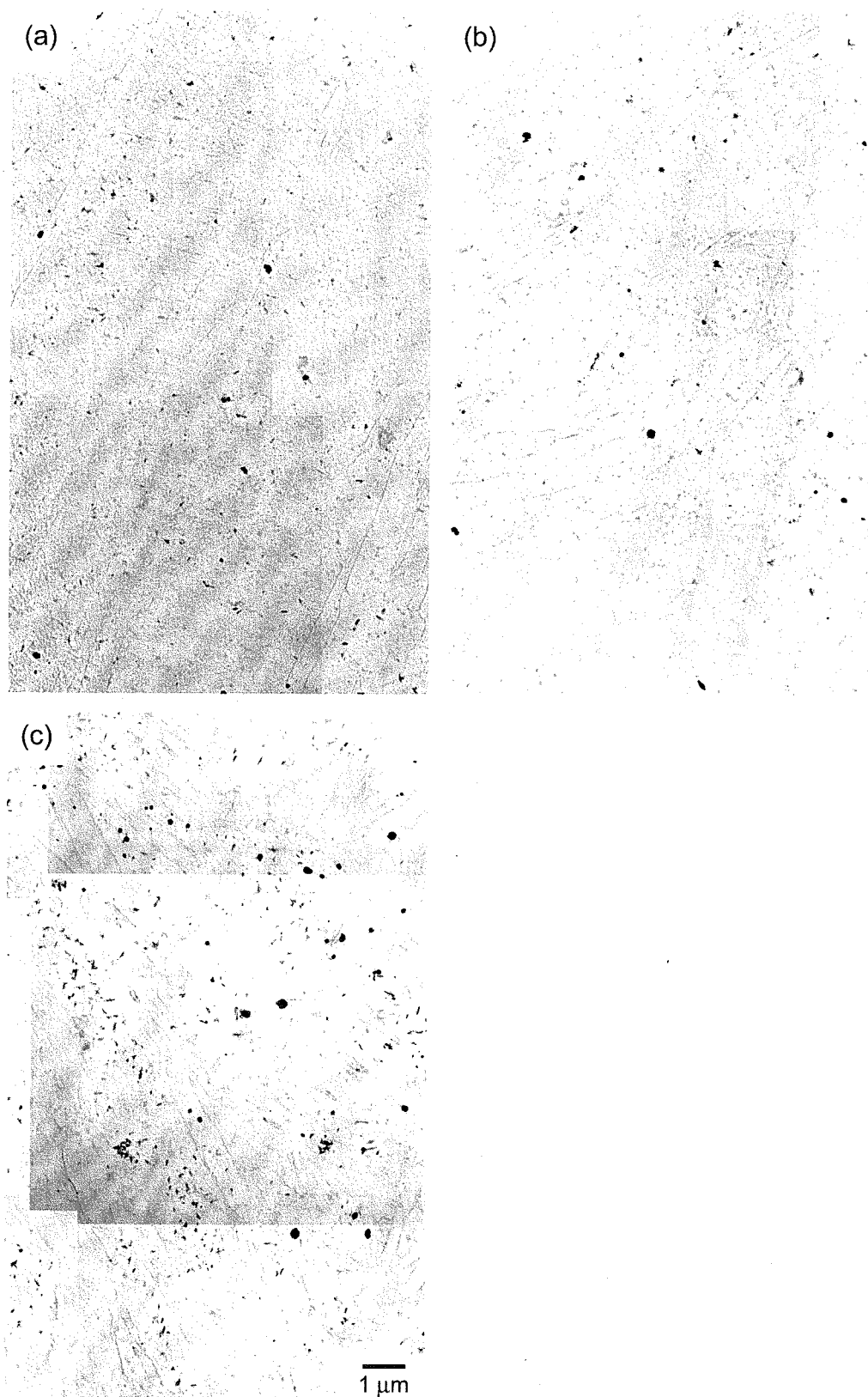


Fig. 4-4 TEM micrographs of carbon extracted replica prepared from the steel normalized for 1800 sec. at 1150°C (Standard) (a), followed by austempering for 1800 sec. at 765°C (b) and at 500°C (c).

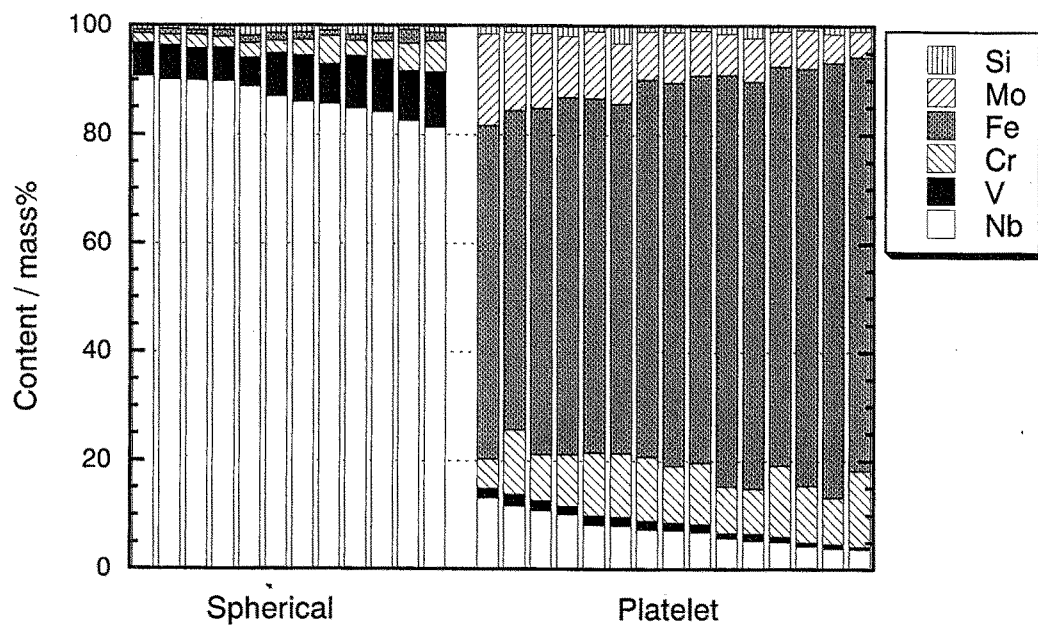


Fig. 4-5 Results of EDX analysis on the precipitates in the steel without ausageing.

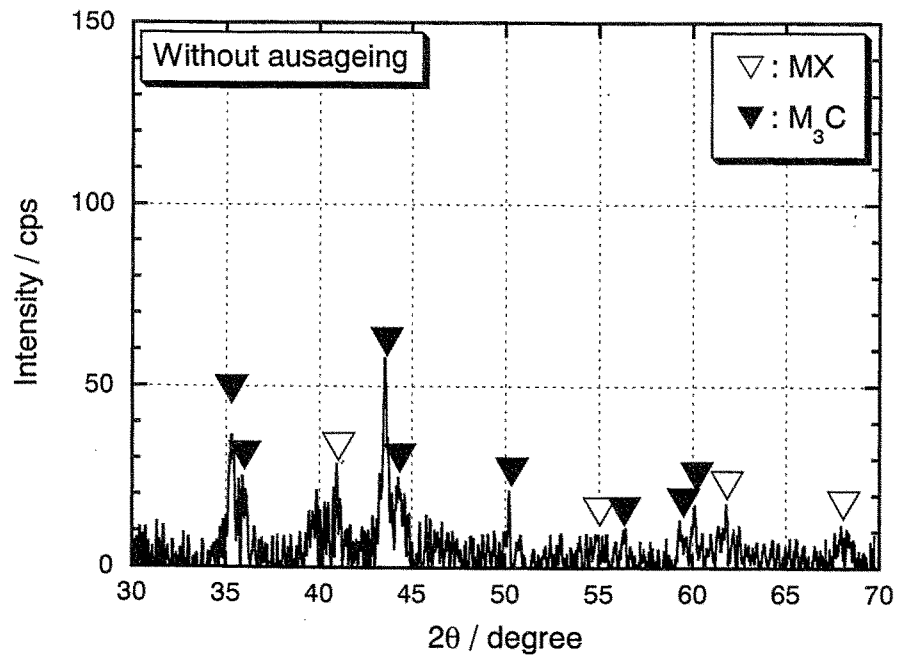


Fig. 4-6 X-ray diffraction pattern on an electrolytically extracted residue obtained from the steel without ausageing.

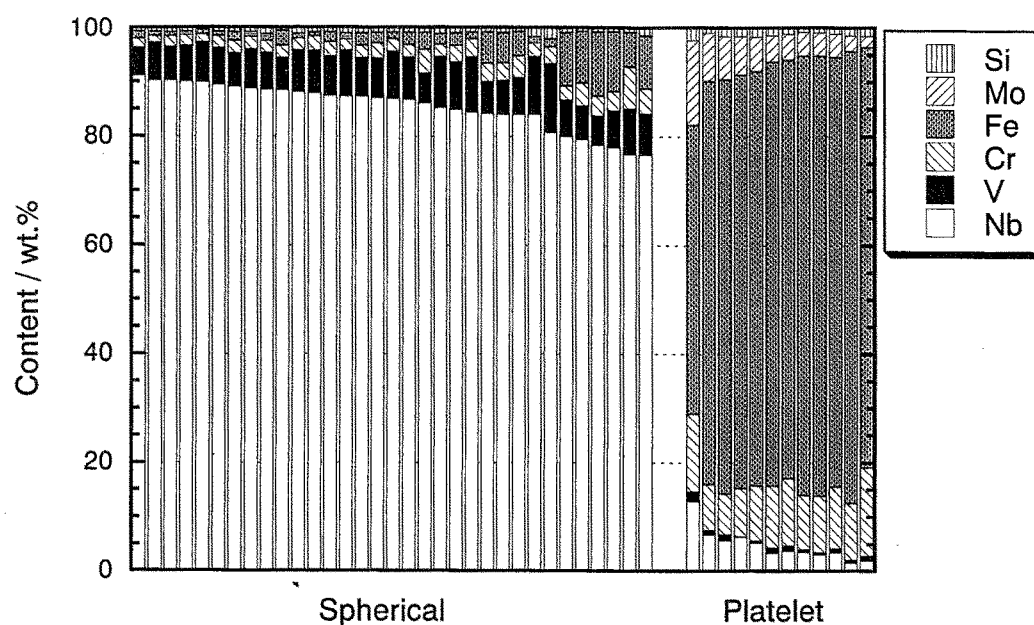


Fig. 4-7 Results of EDX analysis on the precipitates in the steel ausaged at 765°C for 1800 sec.

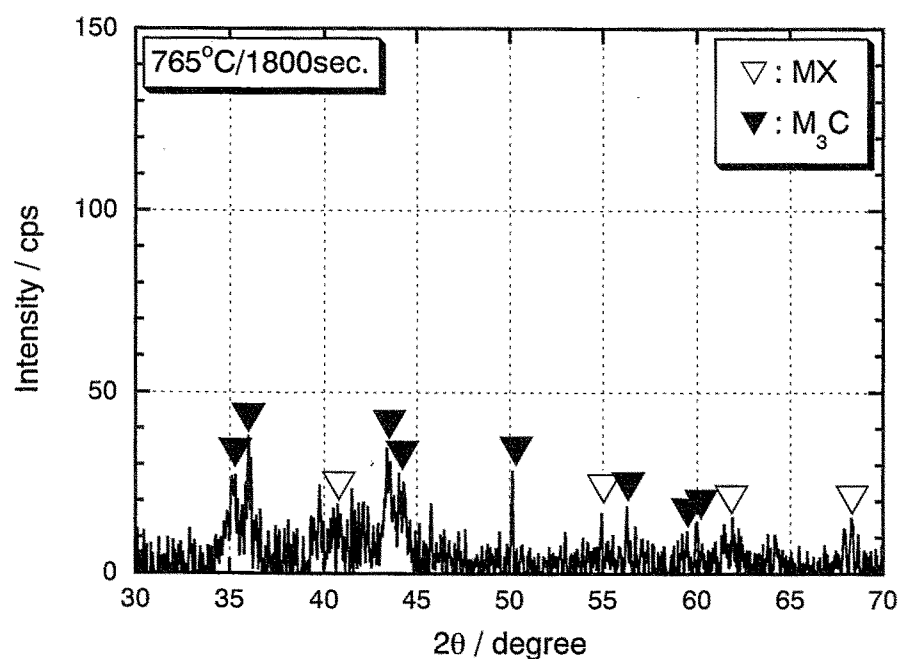


Fig. 4-8 X-ray diffraction pattern on an electrolytically extracted residue obtained from the steel ausaged at 765°C for 1800 sec.

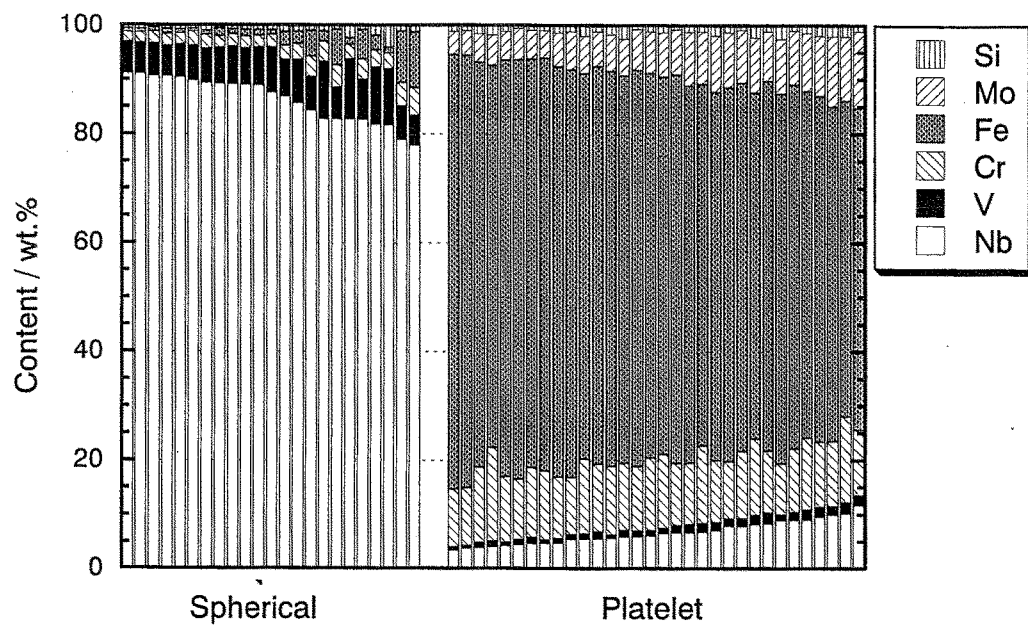


Fig. 4-9 Results of EDX analysis on the precipitates in the steel ausaged at 500°C for 1800 sec.

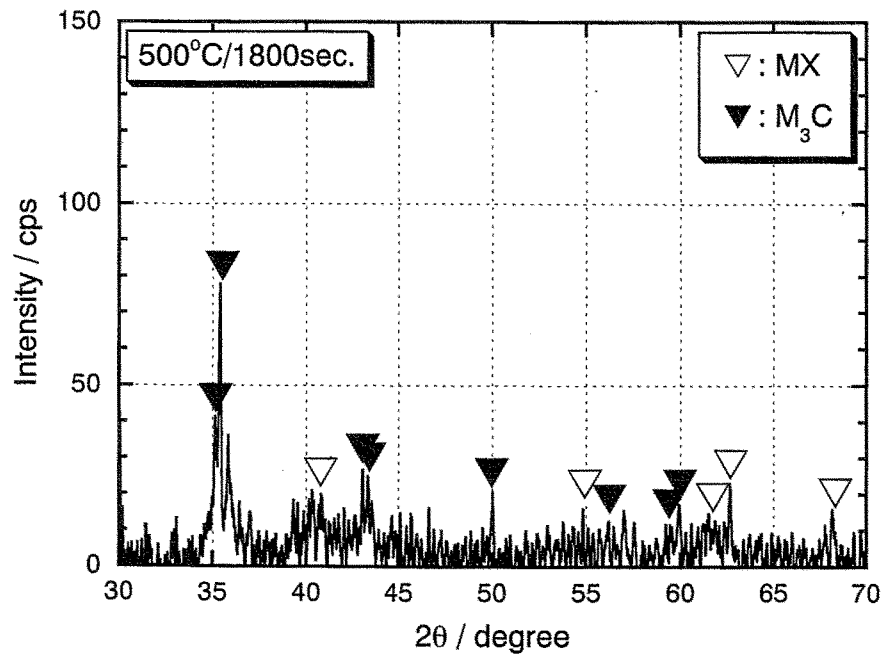


Fig. 4-10 X-ray diffraction pattern on an electrolytically extracted residue obtained from the steel ausaged at 500°C for 1800 sec.

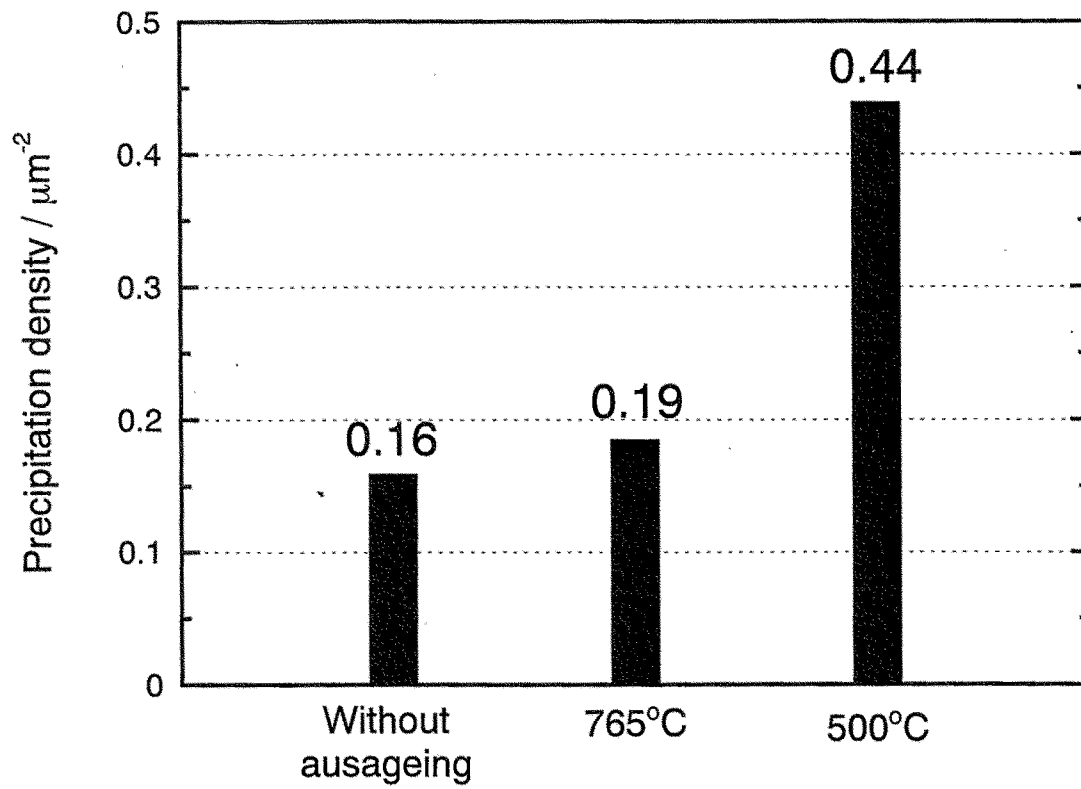


Fig. 4-11 Precipitation density of NbX particles in the steels without ausageing and ausaged for 1800 sec. at 765°C and 500°C, respectively.

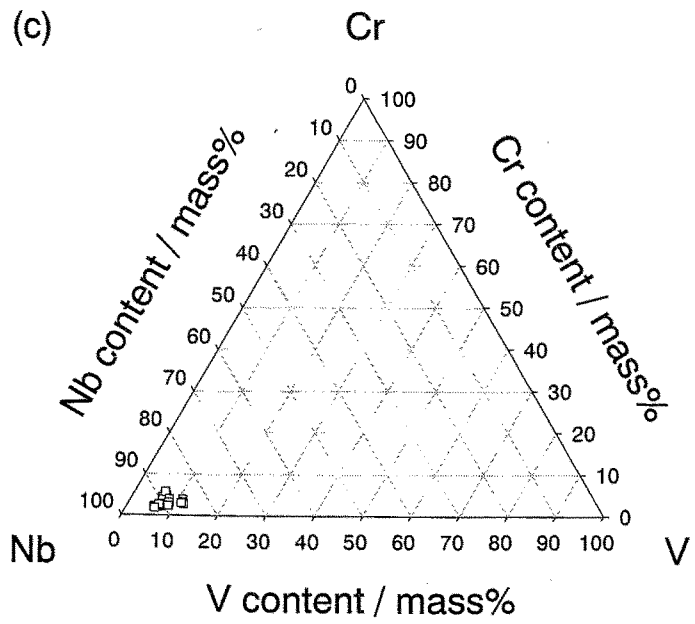
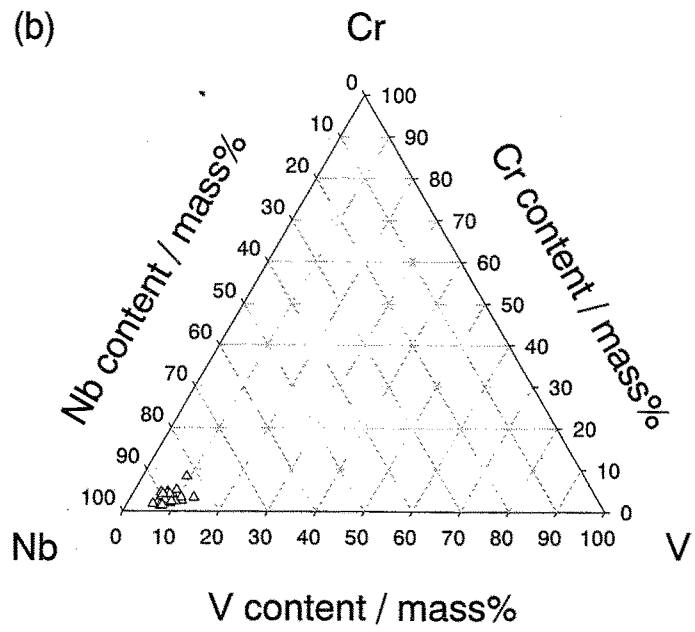
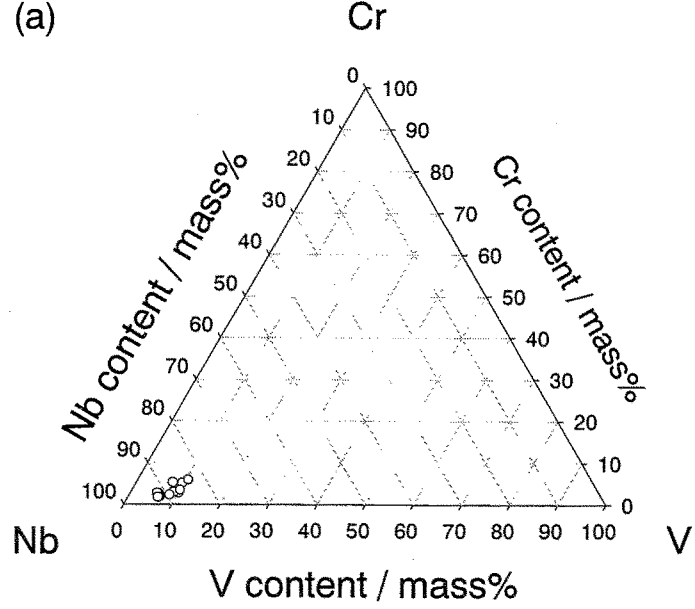


Fig. 4-12 Nb-V-Cr balances of the MX particles in the steels without ausageing (a), for 1800 sec. at 765°C (b) and 500 °C (c).

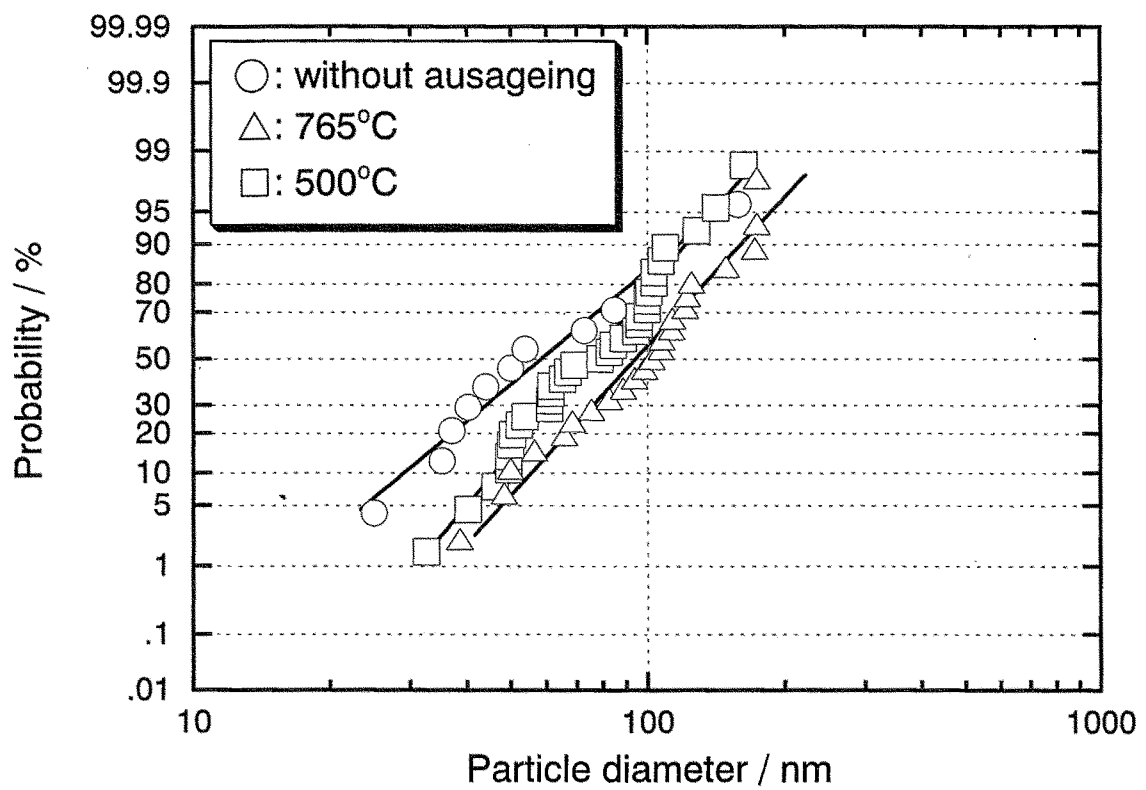


Fig. 4-13 Normal probability plots of particle diameter of NbX in the steel with out ausageing and ausaged at 765 and 500 °C for 1800 sec.

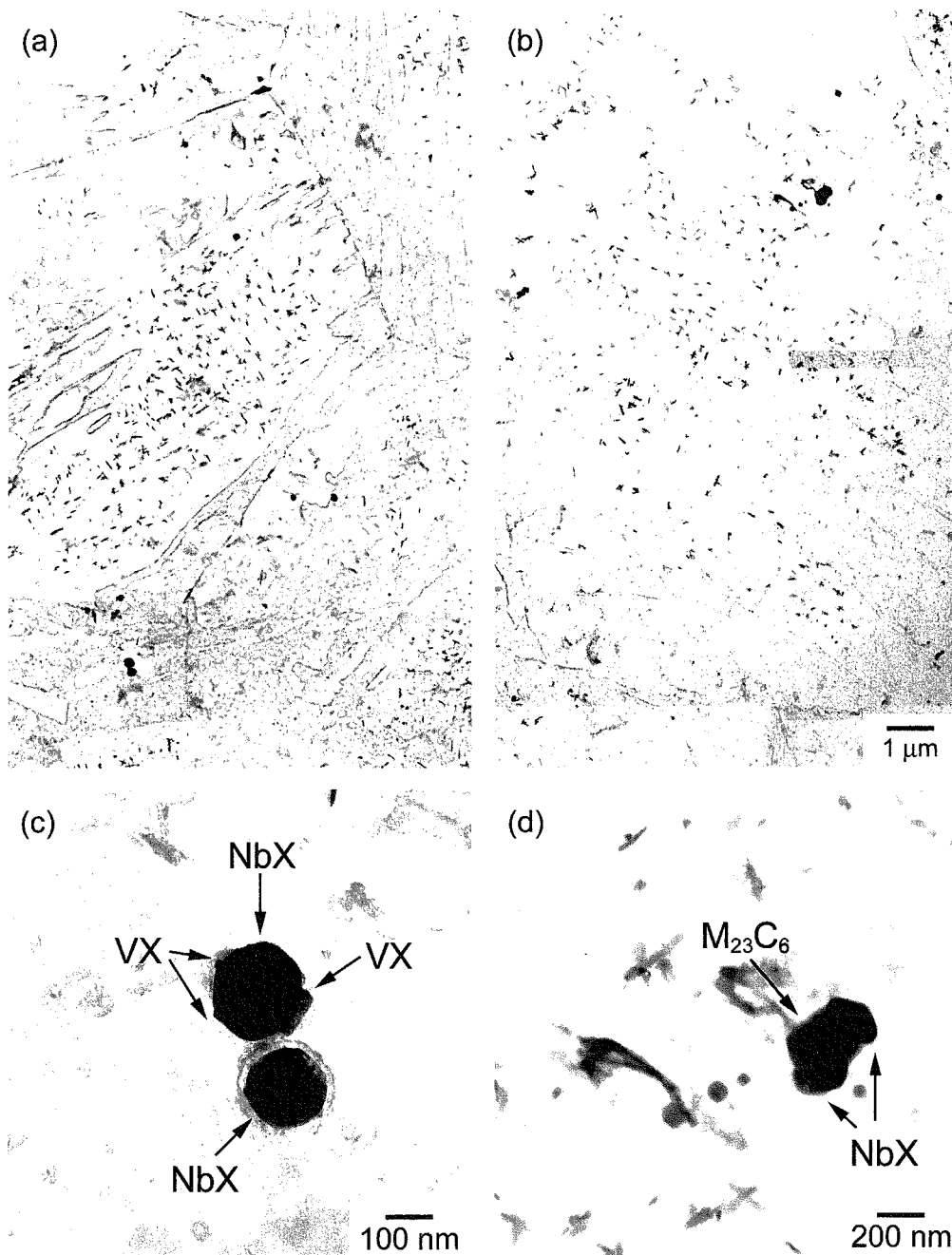


Fig. 4-14 TEM micrographs of carbon extracted replica prepared from the steel ausaged at 765°C for 3600 sec. (a) and at 500°C for 10800 sec. (b). (c) and (d) is a high magnification image in (a) and (b) indicated by square, respectively.

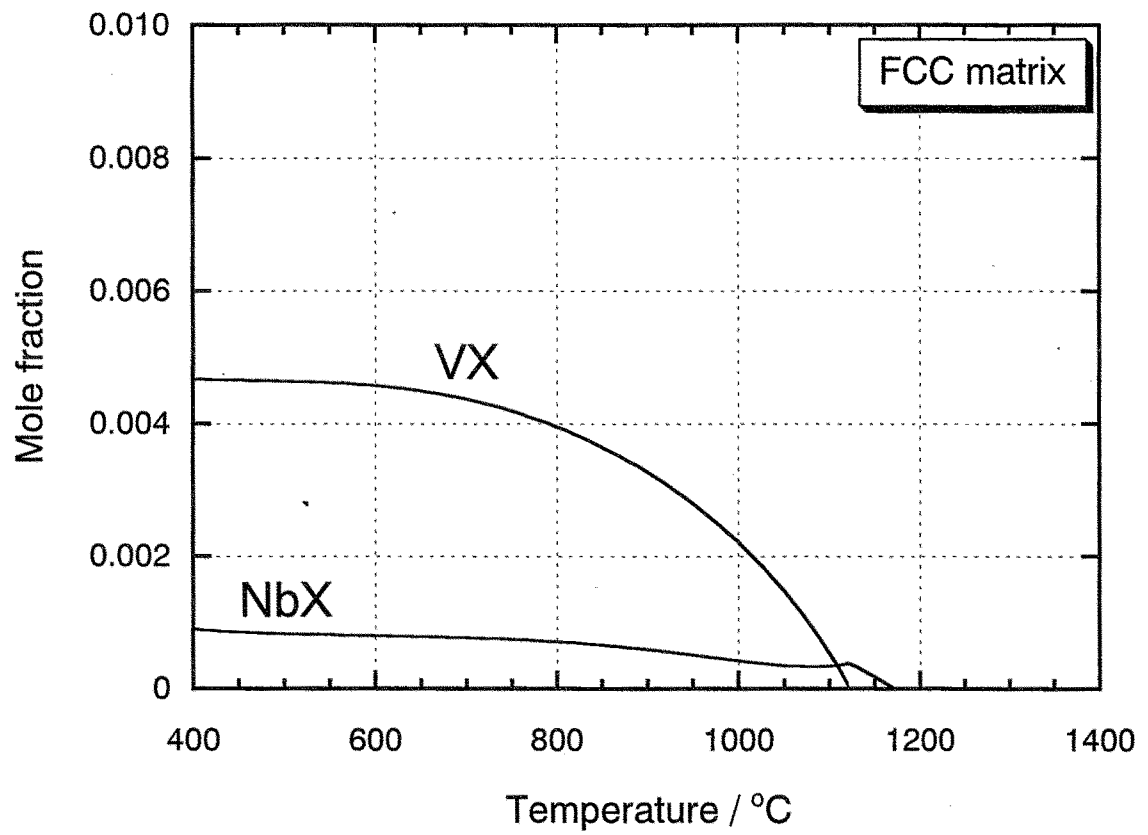


Fig. 4-15 Equilibrium mole fractions of NbX and VX in the FCC matrix at various temperatures in the prepared steel calculated by Thermo-Calc.

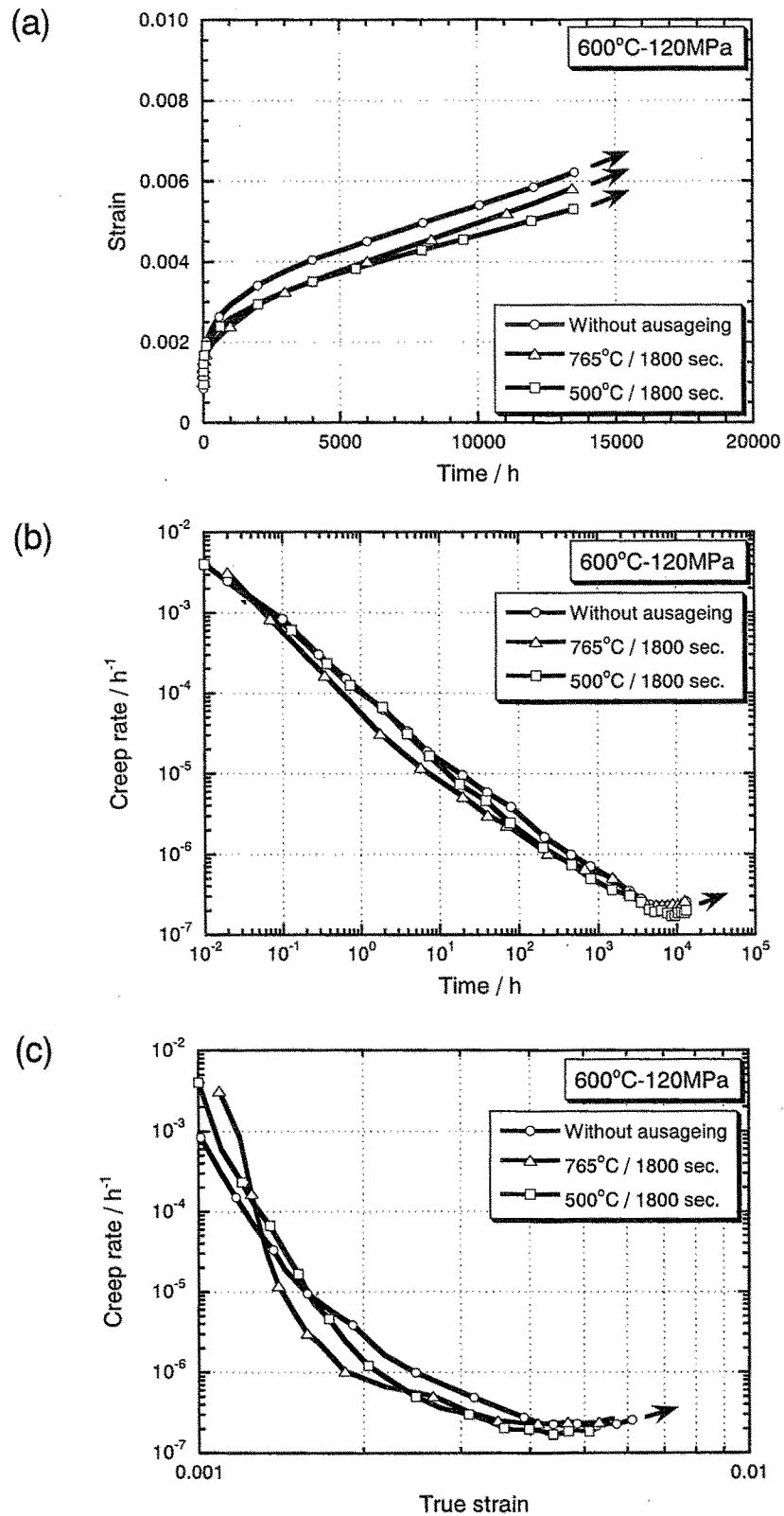


Fig. 4-16 Process of creep test under 600°C-120MPa condition of the steels without or with ausaged for 1800 sec. at 765 and 500 °C, respectively. (a): Strain vs. Time curves, (b): Creep rate vs. time curves and (c): Creep rate vs. true strain curves.

第五章 結論

来るべきユビキタス社会においては、今まで以上に電力需要が増加することが見込まれ、電力供給量の増加が必要とされている。しかし、現在の日本においてその電力供給量の増加を原子力発電によって達成することは困難な情勢にある。したがって、火力発電による電力供給量の増加が重要となる。一方で、二酸化炭素ガス等による地球温暖化や化石燃料の枯渇が問題となっており、二酸化炭素ガスの排出量削減や資源の有効利用という観点から火力発電の発電効率の向上も求められている。火力発電の発電効率は運転蒸気の高温・高圧化が有効であるが、そのためには管寄せや主蒸気管などの大型厚肉の構造部材として使用されるフェライト系耐熱鋼の高強度化ならびに長寿命化が必要である。そのため、日米欧各国では大型プロジェクトを発足させ、より高性能な高強度フェライト系耐熱鋼の研究・開発および寿命評価技術に関する研究を活発に行っている。日本では物質・材料研究機構が行っているクリープデータシートプロジェクトを初めとして、多くの基盤研究データを所有しており、それらを生かした基礎的な研究が行われている。

高強度フェライト系耐熱鋼は、マルテンサイト母相による加工硬化、Mo や W などによる固溶強化ならびに炭化物や窒化物などの第二相による析出強化が複合的に図られている材料である。しかし、高強度フェライト系耐熱鋼は高温で数万時間以上の長時間使用されると、旧オーステナイト粒界近傍の組織が優先的に回復する、不均一回復が生じ強度が著しく低下することが知られている。また、高温・長時間の使用に伴って、粗大化速度が極めて大きい Z 相が生成するとともに、有効な析出強化相とされる MX 型炭窒化物の析出量が低下することも報告されている。一方で、母相中に δ -フェライト相を含む二相鋼では、組成がほぼ同一の单相鋼に比べて長時間域におけるクリープ強度が著しく低下することが報告された。また、クリープ中断材の組織観察の結果から、 δ -フェライト相と焼戻しマルテンサイトのブロック境界の界面において極めて粗大な炭化物が認められている。これらのことから、高強度フェライト系耐熱鋼のクリープ強度は金属組織、特に第二相の析出強化能および高温安定性に強く依存しているとともに、第二相の析出挙動およびクリープ中の凝集・粗大化挙動は母相によっても変化する可能性が指摘されている。したがって、熱処理中の第二相の析出挙動を解明するとともに、第二相の析出挙動に及ぼす熱処理条件の影響を明らかにすること、および母相の違いによるクリープ中の第二相の凝集・粗大化挙動に関する基礎的な知見を得ることは、今後の高強度フェライト系耐熱鋼の重要な設計指針を得ることに繋がると考えられる。そこで本研究では、第二相の析出およびクリープ中の凝集・粗大化挙動について検討を行った。本研究で得られた知見を以下に総括する。

第一章「緒論」では、今後の日本における電力需要の拡大を担うために、発電プラントの新設あるいは発電効率の向上が必要であるが、日本において原子力発電所を新設するのは現状極めて困難な情勢であることから、今後の電力需要の拡大は火力発電に強く依存するとともに、火力発電の発電効率の向上には、運転蒸気の高温・高圧化が有効であり、火力発電プラントの主蒸気管などの大型厚肉の高温構造部材に使用されている、フェライト系耐熱鋼の高温強度向上と長寿命化が必要不可欠であると述べた。また、高強度フェライト系耐熱鋼に関する取り組みは世界各国で活発に行われているが、日本は物質・材料研究機構が発行しているクリープデータシートを含め、極めて基礎的かつ重要なデータを所有しており、これらを有効に生かした基礎的な研究を行

い、高強度フェライト系耐熱鋼のより明確な設計指針を得ることができれば、欧米各国に対して大きなアドバンテージとなり、日本のプラント事業の国際競争力を高めることができることを述べた。その上で、本研究では析出強化相として最も有効であると考えられている MX 型炭窒化物に注目し、MX 型炭窒化物の析出挙動を熱処理により制御して、フェライト系耐熱鋼のさらなる高強度化を実現する可能性を探索することを目的とした。そこで、従来の熱処理手法に伴う第二相の析出挙動を十分に理解すること、および母相中に δ -フェライト相が存在していることが第二相の析出挙動にどのように影響するのかを事前に把握する必要があることを指摘し、本研究の位置づけ及び目的について述べた。

第二章「第二相の粗大化挙動に及ぼす母相組織の影響」では、Cr 量が約 1.5 wt%異なる火 SUS410J3 系の単相鋼と二相鋼では、長時間クリープ破断強度が単相鋼よりも著しく低下する原因を明らかにすることを目的として、クリープに伴う第二相の凝集・粗大化挙動に及ぼす δ -フェライト相の影響を定量的に検討した。二相鋼の α'/δ 界面では、焼戻し熱処理中に旧オーステナイト粒界上よりも粗大な炭化物が析出し、その析出密度も旧オーステナイト粒界に比べて大きい、室温から 750℃までの温度域において、単相鋼と二相鋼の静的強度特性に差は認められなかった。一方、650℃におけるクリープ破断組織を観察した結果、単相鋼、二相鋼ともに約 200h 程度で Laves 相の析出が認められた。単相鋼、二相鋼の旧オーステナイト粒界上および α'/δ 界面の炭化物および Laves 相は、クリープ破断時間の増加に伴って凝集・粗大化する。特に、 α'/δ 界面上における炭化物は旧オーステナイト粒界上の炭化物に比べて凝集・粗大化が著しいことを定量的に明らかにした。Laves 相については界面の違いによる凝集・粗大化挙動の違いは認められないのに対して、 α'/δ 界面の存在は炭化物の析出およびクリープ中の凝集・粗大化を促進する。これは、焼ならし温度におけるオーステナイト相とフェライト相との間での炭素濃度の著しい隔たりによって、マルテンサイトから α'/δ 界面への炭素の拡散が活発に生じたためであると推察した。以上の結果から、 α'/δ 界面の存在はクリープ中の炭化物の凝集・粗大化を促進し、組織中に局部的に析出強化量の小さい領域を生成する可能性が指摘されるため、焼戻しマルテンサイト組織を有する高 Cr フェライト系耐熱鋼は、実機使用の安全性確保の観点から δ -フェライト相を含まない、焼戻しマルテンサイト単相組織であることが望ましいと結論した。

第三章「MX 型炭窒化物の固溶・再析出現象」では、焼ならし熱処理に伴う第二相の析出挙動を調べることを目的として、改良 9Cr-1Mo 鋼における焼ならし熱処理後の第二相の析出状態に及ぼす焼ならし温度及び時間の影響を調べた。受入れままの供試材および焼ならし熱処理材では、数十 nm 程度の微細かつ球状の MX と、その周辺に 100 nm 程度の比較的粗大な板状の $(\text{Fe}, \text{Cr})_3\text{C}$ 炭化物が認められ、析出物の分布は極めて不均一である。析出物の量は焼ならし温度の上昇および焼ならし時間の増加に伴い減少し、1250℃/10 min 焼ならし熱処理材では析出物は認められない。また、 $(\text{Fe}, \text{Cr})_3\text{C}$ のサイズは焼ならし温度に依存せずほぼ一定であるのに対して、MX は焼ならし温度の上昇に伴い著しく粗大化する。これらのことから、組織中に認められた MX は焼ならし熱処理中に存在していた未固溶の MX であり、 $(\text{Fe}, \text{Cr})_3\text{C}$ は焼ならし熱処理後の冷却中に析出したものであると推察した。また、MX の組成は焼ならし温度に大きく依存する。1050℃焼ならし熱処理材では、MX の組成は Nb 濃度約 80 mass%以上の高 Nb 濃度 MX と V 濃度約 60 mass%以上の低 Nb 濃度 MX に明確に別れ、その中間の組成を持つ MX は存在しない。一方、1100℃焼ならし熱処

理材では Nb 濃度約 75 mass% を境界として高 Nb 濃度 MX と、低 Nb 濃度 MX が存在する。1200℃ 焼ならし熱処理材では直径 300 nm の極めて粗大な MX がわずかに存在する。これは、MX の組成が焼ならし温度に大きく依存すると共に、焼ならし熱処理中に固溶・再析出現象が生じていることを示唆している。以上の結果より、NbX-VX 間の相領域図および焼ならし温度において非平衡組成の MX が固溶し、平衡組成の MX が析出する固溶・再析出モデルを提案するとともに、(Fe, Cr)₃C の析出は再析出した MX 近傍の溶質元素濃度の低下に起因すると結論した。

第四章「MX 型炭窒化物の析出挙動に及ぼす Ausageing の効果」では、焼戻しマルテンサイト組織を有する高 Cr フェライト系耐熱鋼の主要強化相である MX 型炭窒化物による析出強化機構、および熱処理による MX 型炭窒化物の析出挙動の可能性を明らかにすることを目的として、焼ならし後に等温保持を行う ausageing を行い、ausageing に伴う MX 型炭窒化物の析出挙動変化について検討した。その結果、765℃/86400 sec. ausageing 材を除く、いずれの ausageing 材においてもフェライト相の存在は認められず、旧オーステナイト結晶粒径および硬さは ausageing に影響されずほぼ一定であるが、ausageing 中に NbX がオーステナイト粒内に析出し、その析出量は ausageing 温度が低いほど増加することを明らかにした。一方、1800 sec. ausageing 材では従来の焼ならし・焼戻し熱処理により形成された焼戻しマルテンサイト組織中に認められている M₂₃C₆ および VX の存在は認められなかった。しかし、VX および M₂₃C₆ が長時間の ausageing (765℃/3600 sec. ausageing 材および 500℃/10800 sec. ausageing 材) 中に、それぞれ NbX に隣接して析出することを明らかにした。これらのことから、オーステナイト母相における VX および M₂₃C₆ の核生成のための活性化エネルギーは NbX に比べて比較的高いと推察され、VX および M₂₃C₆ がマルテンサイトを母相とした焼戻し中に、旧オーステナイト粒界およびマルテンサイトのブロック境界に優先的に析出するのは、これらのバウンダリーが優先核生成サイトとなるためであると推察した。したがって、本章の結果より、ausageing の条件を制御することによって、旧オーステナイト粒内における NbX の析出量を制御できることが可能であることを明らかにした。しかし本研究の結果だけでは、クリープ強度に及ぼす ausageing の効果を十分に理解することはできず、今後更なる検討が必要であることを指摘した。特に、ausageing 後にさらに焼戻し熱処理を施した組織における MX の分散状態および析出量について、調査する必要がある。また、ausageing 前の等温保持を 1150℃ではなく、第二相が完全に固溶する 1250℃で行った試料を作製、調査することによって ausageing 中の MX の析出挙動、ひいては MX の析出挙動に及ぼす母相の影響についても検討することが可能であると結論した。

以上のことから、本研究では MX 型炭窒化物をはじめとする焼戻しマルテンサイト組織を有する、高 Cr フェライト系耐熱鋼の組織は母相が δ-フェライト相を含む二相組織においては、クリープ中の炭化物の凝集・粗大化が加速されるため、母相は焼戻しマルテンサイト単相組織であることが望ましいこと、および既存の高強度フェライト系耐熱鋼における第二相の析出・分散状態は熱処理条件によって大きく変化することを明らかにするとともに、主要強化相である MX 型炭窒化物の析出量および分散状態も熱処理によって制御できる可能性を示唆した。しかし、第四章で述べたように、クリープ変形挙動の変化は旧オーステナイト粒内に存在する NbX の析出量のみでは説明できないことも明らかとなり、ausageing を施した後にさらに焼戻し熱処理を加えた組織における第二相、特に MX 型炭窒化物の析出・分散状態の詳細な評価が今後の課題であることを示

した。

これらのことは、既存の実用材であっても、熱処理条件によってこれまでとは第二相の析出・分散状態の異なった組織を形成することは可能であり、既存の実用材においても熱処理条件によってさらなる高強度化が図れる可能性を示唆するものである。近年の高強度フェライト系耐熱鋼の研究・開発は合金元素添加量の再調製や新たな添加元素を加えるといった、組成制御的な手法が多く報告されている。しかし、第二章で示したように合金元素添加量の再調整や新たな合金元素の添加は、炭化物の粗大化を促進する δ -フェライトの生成を促進することを示した。また、新たな合金元素の添加は、新規の析出強化相の利用という利点はあるものの、クリープ中にこれまで報告されていなかった、クリープ強度に有害な第二相の析出や、クリープ中の材質劣化をさらに加速させる危険性を有していることも忘れてはならない。今後の高強度フェライト系耐熱鋼は、これまで以上に長時間域におけるクリープ強度が重要視されている。その需要を満たす材料を創製するためには、長時間クリープにおいて材料組織に何が起きているのかを本質的に理解したうえで、その劣化挙動を抑制できる組織を創製する手法を検討することがもっとも望ましい。そのためには、組成制御的観点で新たな材料の研究・開発を行う一方で、既存鋼における熱処理に伴う第二相の析出挙動およびクリープ中の材質劣化挙動を十分に理解しておくことが重要である。既存鋼においてももっとも長時間クリープ強度を維持するのに有効な組織を創製する手法を見出すこと、および長時間クリープにおいてどのような経緯をもって材質劣化が進行するのかについての基礎的な知見を充実させることが、今後の日本における高強度フェライト系耐熱鋼の更なる品質および国際競争力の維持・向上に寄与するものと考えられる。本研究で得られた知見は、それらの一助となるものと確信する。

ところで、第二章の研究背景には、NIMS Creep Data Sheet プロジェクトで得られた長時間クリープデータとその詳細な組織観察結果があり、本研究においてもそのプロジェクトで使用されたクリープ破断材を使用し、定量的な解析を行うことによって重要な知見を得ることができた。このように、長時間クリープデータを継続的に取得し続けることは、クリープ強度の評価だけでなく、高強度フェライト系耐熱鋼の材質劣化挙動の把握および新たな材料設計指針を得る上で極めて重要なデータとなる。したがって、長時間クリープデータを日本が独自に取得し続けていくことは、日本における高強度フェライト系耐熱鋼の研究・開発レベルの向上および維持に大きく寄与するものであることを改めて強調し、本論文の結びとする。

謝辞

本研究の遂行ならびに本論文をまとめるにあたり、ご指導、ご鞭撻を賜りました、東京工業大学 木村 一弘 連携助教授に厚く御礼申し上げます。また、本研究に対しご指導ならびにご審査を賜るとともに暖かい激励をいただき、本論文を完成へと導いてくださった、東京工業大学 三島 良直 教授に深謝いたします。さらに、本論文のご審査ならびに貴重なご意見、ご教示を賜りました、東京工業大学 加藤 雅治 教授、梶原 正憲 助教授、ならびに竹山 雅夫 助教授に厚く御礼申し上げます。

本研究は、著者が連携大学院生として大学ならびに独立行政法人 物質・材料研究機構で行ったものです。本研究の遂行にあたり、物質・材料研究機構 共用基盤部門 データシートステーションの皆様、ならびに阿部 富士雄 博士をはじめとする新構造材料センター 耐熱グループの皆様には、当初よりご指導ならびに多大なご支援を賜りました。この場を借りて厚く御礼申し上げます。特に、ご多忙にもかかわらず多大なご助力、ご助言を賜りました、九島 秀昭 博士、澤田 浩太 博士ならびに戸田 佳明 博士に深謝いたします。

本研究の遂行にあたり多くのご教示と激励をいただきました、東京工業大学 尾中 晋 教授、松尾 孝 教授、藤居 俊之 助教授、熊井 真次 教授、ならびに木村 好里 助教授に厚く御礼申し上げます。

物質・材料研究機構において学生として互いに励まし支えあうことで、ともに研究を行うことができた、鈴木 健太 博士、竹中 俊夫 博士、宮脇 昌太郎 君、飯島 光剛 君、吉田 治 君、斉藤 祥 君に感謝いたします。また、常日頃から助言や激励をくれた同期である小山 聡 君と、三島研究室のメンバーに感謝いたします。

さらに、東京工業大学において学ぶ機会を与えてくださるとともに、卒業後も多大なご助言をいただきました、工学院大学 塩田 一路 教授に厚く御礼申し上げます。

なお、上記以外にも多くの方々のご助力と激励を賜りました。本論文はこれらの方々のご助力をもって、初めて完成へと至ったものです。本論文を完成へと導いてくださった全ての方々に厚く御礼申し上げます。

最後に、博士課程修了までの長期にわたって在学することを認めてくれるとともに、本論文の完成まで常に励まし続けてくれた両親に感謝します。

2007.2.18 吉野 正崇