低放射化元素からなる鉄鋼材料の析出相および母相安定性の制御

——エコロジーの観点からの新しい原子炉材料の研究——

阿部富士雄* 野田哲二** 岡田雅年***

1. はじめに

近年、炭酸ガス増大による地球の平均気温の上昇等、地球環境問題への関心が高まっている。材料分野でも、環境問題を意識した材料プロセス技術や材料設計技術の重要性が指摘され、『エコマテリアル』という言葉も生まれた⁽¹⁾。原子炉材料においても、従来は使用時の材料性能を最大限に発揮できるよう耐照射損傷性に重点を置いた研究がなされてきたが、最近では放射能に関する環境負担性を考慮して材料自身の放射能を低減化する研究が重視されている。エコロジーの観点から原子炉材料を見ると、使用時は構造材料としての信頼性が高く、使用後は放射能が速やかに減衰し短時間で安全な材料に戻ることが求められる。原子炉材料の中でも核融合炉材料については、放射能が早期に減衰する低放射化材料の必要性はかなり前から指摘されていたが⁽²⁾、1982年に米国エネルギー省が低放射化材料の開発を推進する方策⁽³⁾を打ち出して以来、米国、日本、EC諸国で研究開発が積極的に進められてきた。一方、低放射化材料の研究は、特異で新しい合金成分系の相安定性や機械的性質を扱うので、材料学的に見て興味ある点が多い。

我々は、米国エネルギー省が推進方策を出した直後に低放

射化材料の研究を開始し、鉄鋼材料、高融点金属材料、セラミックスについて、誘導放射能の計算、低放射化に基づく合金元素の許容濃度、材料の相安定性や機械的性質、中性子照射特性等の研究を系統的に行ってきた⁽⁴⁾。本稿では、低放射化元素からなる鉄鋼材料の析出物や母相の安定性そしてそれが機械的性質にどのように影響するかといった、材料開発を行う上で基礎となる問題について、我々のグループで得られた結果ならびにその解釈を中心に述べる。核融合炉用低放射化鉄鋼材料の開発状況に関しては Hosoi⁽⁵⁾による優れた総説があるので参照されたい。

2. 鉄鋼材料の低放射化合金元素

核融合炉のようにエネルギーの高い中性子が第一壁やブランケットといった炉心周辺材料に入射すると、材料中の原子は弾性衝突によってはじき出し損傷を受けるとともに核反応によって放射性核種を生成し、材料は放射能を帯びることになる。放射性核種は各々の崩壊定数に応じて崩壊するので、中性子照射を停止すれば材料の放射能レベルも減衰していく。従来の鉄鋼材料の場合、合金元素の Mo, Nb, Ni から長寿命の放射性核種が生じるので、材料の放射能減衰は非常に遅い⁽⁶⁾⁽⁷⁾。これらの合金元素を含まず、表1に示す放射能の

* 金属材料技術研究所筑波支所力学特性研究部室長(〒305 つくば市千現1-2-1)

** 金属材料技術研究所筑波支所第2グループサブグループリーダー

*** 金属材料技術研究所筑波支所支所長(1992年度日本金属学会功績賞受賞者)

Control of Precipitation and Phase Stability in Steels Consisting of Low Activation Elements—New Materials in Nuclear Reactors from a Viewpoint of Ecology—; Fujio Abe, Tetsuji Noda, Masatoshi Okada (Tsukuba Laboratories, National Research Institute for Metals, Tsukuba)

Keywords: low-radioactivation elements, chromium-tungsten ferritic steels, chromium-manganese austenitic steels, precipitation, phase stability, toughness, high-temperature strength

1993年6月10日受理

表1 鉄鋼材料の低放射化合金元素と放射能の観点から制限される合金元素⁽⁶⁾⁽⁷⁾.

低放射化合金元素	C, Cr, W, V, Ta, Ti, Mn, Si, B
制限される合金元素	Nb, Mo, Ni, Cu

図1 核融合炉を 315 TJ/m² (10 MWy/m²) の中性子フルエンスで運転して、炉を停止した後のガンマ線強度の減衰⁽⁶⁾.

減衰が溶媒元素の鉄よりも速い合金元素を添加した鉄鋼材料を低放射化鉄鋼材料と呼んでいる。現在は、Cr-W-V-Ta を主要合金元素とするフェライト系鋼と Cr-Mn を主要合金元素とするオーステナイト系鋼が研究されている⁽⁵⁾。図1に、核融合炉を停止した後の各種材料のγ線強度の減衰を数値計算した結果を示す⁽⁶⁾。従来材の9Cr-1MoVNb鋼および316ステンレス鋼ではγ線強度が安全なレベルの6.9 nSv/sまで減衰するのに10万年(〜3Gs)程度も要するのに対し、低放射化鉄鋼材料は減衰が非常に速い。

3. Cr-W フェライト系鋼の析出相安定性制御

(1) マルテンサイト/(マルテンサイト+δフェライト)相境界の推定

従来の代表的なフェライト系耐熱鋼は、2.25Cr-1MoV(質量%)鋼、9Cr-(1〜2)MoVNb鋼、12Cr-(1〜2)MoVWNb鋼に大別される。これらは高温でオーステナイト化して焼入れあるいは焼入れした後、適度な靱性を保つため973 K付近で焼戻してから使用されている。母相の組織は、2.25Cr-1MoV鋼は焼戻ベイナイト、9Cr鋼と12Cr鋼はMo濃度が低いときは焼戻マルテンサイト、Mo濃度が高いときは焼戻マルテンサイトとδフェライトの2相となる。フェライト形成元素Cr, Moの濃度が低いと、オーステナイト化温度

図2 Schaefflerの状態図⁽⁸⁾.

でオーステナイト単相となり、それが冷却中にベイナイトあるいはマルテンサイトに変態する。Cr, Moの濃度が高いと、オーステナイト化温度でフェライト相も生じ、それがそのまま冷却後もδフェライトとして残るので2相組織となる。低放射化元素からなるCr-W-V-Taフェライト系鋼の場合、主要合金元素のCrやWの濃度は相安定性に大きな影響を及ぼすことになる。従来鋼の結果によればδフェライトが生じると靱性が低下するが、原子炉材料では照射脆化が特に厳しいので、低放射化鋼でもδフェライトの生成を抑制する相安定性制御が重要である。

多元系鉄鋼材料のδフェライトの生成を予測する方法としては、古くは経験的なSchaeffler⁽⁸⁾の状態図が、最近では電子論に基づくMorinagaら⁽⁹⁾のd電子合金設計法がある。Schaefflerの状態図を図2に示すが、オーステナイト形成能を表すNi当量とフェライト形成能を表すCr当量の値から組織を予測できる。Schaefflerは

$$\text{Ni eq} = \text{Ni} + 30\text{C} + 0.5\text{Mn} \quad (1)$$

$$\text{Cr eq} = \text{Cr} + \text{Mo} + 1.5\text{Si} + 0.5\text{Nb} \quad (2)$$

と表し、少量のC, Mn, Si, Nbを含むFe-Cr-Niステンレス鋼の溶接部の室温組織の予測に応用したが、鍛造圧延材の熱処理後の組織やステンレス鋼以外の材料にも拡張されてきた。式(1), (2)の右辺の元素記号は各元素の質量%を表す。式(1), (2)の修正も試みられ、Hull⁽¹⁰⁾は多種類の合金元素を含むFe-Cr-Niステンレス鋼の凝固組織を調べ、

$$\text{Ni eq} = \text{Ni} + 0.11\text{Mn} - 0.0086\text{Mn}^2 + 0.41\text{Co} + 0.44\text{Cu} + 18.4\text{N} + 24.5\text{C} \quad (3)$$

$$\text{Cr eq} = \text{Cr} + 1.21\text{Mo} + 0.48\text{Si} + 2.7\text{V} + 0.72\text{W} + 2.20\text{Ti} + 0.14\text{Nb} + 0.21\text{Ta} + 2.48\text{Al} \quad (4)$$

を提案した。W濃度項を含むHullの式を用いて、Cr-W-0.1C(質量%)鋼のマルテンサイト/(マルテンサイト+δフェライト)相境界を求めてみる。本合金の場合Ni eqに寄与するのは炭素のみでNi eq=2.4%となる。図2のMartensite/(Martensite+Ferrite)境界線上でNi eq=2.4%のときはCr eq=9.7%なので、このCr eqを与えるCr, W濃度の組合せが求める相境界線で図3のようになる。図には比較のため

図3 Schaefflerの状態図およびd電子合金設計法から求めた相境界線。

にCr-Mo-0.1C鋼の結果を破線で示した。Cr-W-0.1C鋼ではCr濃度が9.7質量%以上ではW無添加でもδフェライトが生じ、9質量%Crのときのマルテンサイト中のW固溶度は1質量%となる。また、図3のように質量濃度で表したWの固溶度はMoに比べて約1.7倍になるが、原子濃度で表すと両者はほぼ等しい。

d原子合金設計法では、d軌道電子のエネルギーレベルに関係する $\overline{Md}$ 値、および原子間の結合の強さを表す結合次数 $\overline{Bo}$ を合金の組成平均で定義した値

$$\overline{Md} = \sum X_i \cdot (Md)_i \quad (5)$$

$$\overline{Bo} = \sum X_i \cdot (Bo)_i \quad (6)$$

を計算して相の予測をする。上式で、 $(Md)_i$ 、 $(Bo)_i$ はそれぞれi原子の Md 、 Bo 値で、 X_i はiの原子分率である。ここでは、Yukawaら⁽¹¹⁾がFe-Cr-Ni合金のオーステナイト/(オーステナイト+フェライト)相境界を求めた方法をCr-W-0.1C鋼に応用してみる。Cr-Wフェライト鋼の場合、δフェライトは高温でオーステナイト化する際に生成するので、室温におけるベイナイト相やマルテンサイト相とδフェライトの相境界組成を求めることは高温におけるオーステナイト/(オーステナイト+フェライト)相境界を求めることと同じである。Yukawaらは、1323 Kで焼鈍して水焼入れしたFe-Cr-Ni合金のオーステナイト/(オーステナイト+フェライト)境界は、 $\overline{Bo}$ を縦軸に $\overline{Md}$ を横軸に示したphase stability index diagramで

$$\overline{Bo} = 0.273\overline{Md} + 0.659 \quad (7)$$

によって表され、 $\overline{Md} \geq 0.9$ で $\overline{Bo}$ の値がほぼ0.9以上になるとフェライト相が出現することを示した。Cr-W-0.1C鋼の $\overline{Bo}$ は、0.1質量% Cを式(3)より2.5質量%(=2.5原子%)のNiと等価とすると

$$\overline{Bo} = 0.857X_{Fe} + 1.278X_{Cr} + 1.730X_W + 0.013 \quad (8)$$

となる。Cr-W-0.1C鋼の場合も、Fe-Cr-Ni合金と同様に

$\overline{Bo} > 0.9$ のときオーステナイト中にフェライトが生じると仮定して相境界を求めると図3のようになる。Cr-Mo-0.1C鋼の相境界を破線で示した。Cr濃度が11.6質量%以上ではW無添加でもδフェライトが生じ、9質量%CrのときのW固溶度は3.7質量%、Mo固溶度は2.4質量%となる。この手法でも、質量濃度で表したWの固溶度はMoの約1.5倍になるが、原子濃度で表すと両者はほぼ等しい。図3で特筆すべき点は、Schaefflerの方法とd電子合金設計法から求めた相境界線が、絶対値は異なるがほぼ平行の関係にあることである。これは、式(5)のCrとWの $\overline{Bo}$ の比 $(\overline{Bo})_W/(\overline{Bo})_{Cr} = 2.1$ が、式(3)のCrとWの濃度係数の比とほぼ等しいためである。式(3)は質量濃度で表されているが、原子濃度で表すと(W濃度係数)/(Cr濃度係数)=2.2となる。このように、経験的なSchaefflerの状態図とd電子合金設計法は、フェライトが出現する相境界(原子)濃度へのWの寄与がCrの約2倍になる点で同じ結果を与えている。

(2) Cr-Wフェライト系鋼の析出相安定性

Cr濃度を変えた(2, 5, 9, 12, 15)Cr-2W-0.1C(質量%)鋼、およびW濃度を変えた9Cr-(0, 1, 2, 4)W-0.1C鋼について、熱間加工した後1203~1323 Kでオーステナイト化して焼入れした場合、その後1003~1073 Kで焼戻した場合、さらに873 Kで3.6 Ms時効した場合の母相と析出物の同定結果を基にCr-W-0.1C鋼の相安定図を示したのが図4である⁽¹²⁾⁻⁽¹⁴⁾。Cr、W濃度が高くなるとδフェライトが生じるが、W濃度が2質量%の場合はCr濃度が10.2質量%以上で、Cr濃度が9質量%の場合はW濃度が3質量%以上でδフェライトが生じる。また、W濃度を零に外挿すると、マルテンサイト中のCrの固溶限は13質量%となる。本実験結果は、9質量%Cr以上でのマルテンサイト/(マルテンサイト+δフェライト)相境界に関しては、図3のd電子合金設計法から求めた値と良く一致している。Schaefflerの状態図から求めた値との一致は良くないが、この状態図はもともとFe-Cr-Niステンレス鋼を対象としており、Niを含まないフェライト鋼の場合には式(1)~(4)の係数を修正する必要があると思われる。

図5に、ベイナイト組織の2Cr-2W-0.1C鋼、マルテンサイト組織の9Cr-2W-0.1C鋼、2相組織の12Cr-2W-0.1C鋼の焼戻熱処理後のTEM組織を示す⁽¹³⁾。各鋼とも旧オーステナイト粒径は約50 μmであったが、ベイナイトとマルテンサイト組織は厚さ約0.5 μmのラス状のサブグレインからなり、焼入れ中のベイナイト変態やマルテンサイト変態によって生じた高密度の転位がまだかなり残存している。焼戻中に固溶炭素の大部分が炭化物を形成するが、各鋼とも主体は $M_{23}C_6$ であった。マルテンサイト中では約0.1 μmの大きさの炭化物がラス境界に沿って分布しているのに対し、ベイナイト中では粗大化した炭化物が粒内に分布している。一方、2相組織の12Cr-2W-0.1C鋼では、マルテンサイト相の組織

図4 Cr-W-0.1C(質量%)鋼の相安定図⁽¹²⁾。(a)焼入後、(b)焼戻後、(c)873 K-3.6 Ms 時効後。

は9Cr-2W-0.1C鋼と同様であるが、 δ フェライト中には炭化物は認められず転位密度も非常に低い。炭素との親和力の大きいVa族元素を添加すると、 δ フェライト中にも微細なMC型炭化物が高密度に析出する⁽¹²⁾。さらに873 Kで長時間時効すると、炭化物が凝集粗大化し、W濃度の高い合金では金属間化合物の Fe_2W ラーベス相が析出する。

(3) 靱性に及ぼす析出相安定性の影響

(2~15)Cr-2W-0.1C鋼について、シャルピー衝撃試験で求めた延性-脆性遷移温度(DBTT)を図6にCr濃度の関数として示す⁽¹⁵⁾。DBTTは母相がベイナイトあるいはマルテンサイト組織を呈する約10質量%Crまでは極くわずかに上昇するが、 δ フェライトが生じる10質量%Cr以上では急激に上昇($\Delta\text{DBTT}/\Delta\text{Cr}=20\text{ K/質量}\%\text{Cr}$)する。 δ フェライトが生じるとDBTTが急上昇すること自体は従来のCr-Mo系鋼でも知られている。脆性破面形態を観察したところ、ベイナイトやマルテンサイト中ではへき開破面に類似しているが微細な凹凸の多い擬へき開の形態をとるのに対し、 δ フェライト中ではき裂先端でへき開が双晶と交差してできるヘリングボーンパターン状の形態をしていた。ヘリングボーンパターン

図5 焼戻熱処理後のTEM組織⁽¹³⁾。(a)2Cr-2W-0.1C、(b)9Cr-2W-0.1C、(c)12Cr-2W-0.1C鋼。

はフェライト組織の材料でしばしば観察されている。 δ フェライトは組織が微細でないため、擬へき開にならないものと思われる。

時効に伴う脆化に関しては、 Fe_2W の析出の効果が注目されている⁽¹²⁾⁽¹⁶⁾。図7に9Cr-(1, 2, 4)W-0.1C鋼の時効脆化曲線を示すが、W濃度が高い合金ほど Fe_2W が析出し易く時効脆化が大きい⁽¹²⁾。9Cr-4W-0.1C鋼は10体積%の δ フェライトを含む2相組織を呈するが、Wが濃縮している δ フェライト中では特に Fe_2W の顕著な析出が見られた。9Cr-4W-0.1C鋼の時効脆化曲線の温度依存性から、脆化過程の見かけの活性化エネルギーを求めると145 kJ/molとなった。この値は、973~1173 Kで測定された α 鉄中のWの拡散の活性化エネルギー266~293 kJ/mol⁽¹⁷⁾の約1/2である。 Fe_2W の析出にWの短回路拡散が関与している可能性が挙げられるが、詳細は明らかでない。また、時効すると室温での降伏応力はほとんど変化しなかったがへき開破壊応力が低

図6 (2~15)Cr-2W-0.1C(質量%)鋼の延性-脆性遷移温度のCr濃度依存性⁽¹⁵⁾.

下したことから、時効脆化の原因は析出硬化によるのではなく、 Fe_2W が析出したり炭化物の析出量が増大して合金のへき開破壊応力が低下したことによる⁽¹⁸⁾。

(4) 高温強度に及ぼす析出相安定性の影響

図8に、(2~15)Cr-2W-0.1C鋼の873 Kにおける破断時間(t_r)と最小クリープ速度($\dot{\epsilon}_{\min}$)をCr濃度の関数として示す⁽¹⁹⁾。 $\dot{\epsilon}_{\min}$ は t_r と逆比例の関係($\dot{\epsilon}_{\min} \propto 1/t_r$: Monkman-Grant 則)にあり、約10質量%CrまではCr濃度とともに $\dot{\epsilon}_{\min}$ は減少(t_r は増大)するが、 δ フェライトが生じる10質量%Cr以上では $\dot{\epsilon}_{\min}$ は逆にCr濃度とともに増大(t_r は減少)する。 $\dot{\epsilon}_{\min}$ は一般に、

$$\dot{\epsilon}_{\min} = \epsilon_0 (\sigma/E)^n D \quad (9)$$

と表される。ここで、 ϵ_0 は応力や温度によらない係数、 σ は応力、 E はヤング率、 n は応力指数、 D は合金の拡散係数である。 $\alpha\text{Fe-Cr}$ 2元合金の873 Kでの自己拡散係数のCr濃度依存性を図9に示す⁽²⁰⁾。Cr濃度が増加すると拡散係数はわずかに低下するが、10質量%Cr以上で δ フェライトが生成すると $\dot{\epsilon}_{\min}$ が増大するように、 $\dot{\epsilon}_{\min}$ は拡散係数だけでなく微細組織に大きく関係している。 δ フェライトの生成によって $\dot{\epsilon}_{\min}$ が増大するのは、 δ フェライトは熱処理時の組織がベイナイトやマルテンサイトのようには過剰の転位や炭化物を含んだ微細な組織でないためクリープ抵抗が小さいことによる。一方、10質量%Cr以下での $\dot{\epsilon}_{\min}$ の合金による違いはクリープ中の組織安定性に関係している。クリープ中の組織変化を観察したところ、過剰転位の回復、炭化物の粗大化、ラスの成長等組織の回復が起こり、合金の強度レベルが低下す

図7 9Cr-(1~4)W-0.1C(質量%)鋼の時効脆化曲線⁽¹²⁾。

なわち弱化していった⁽²¹⁾。クリープ初期は合金間でクリープ速度はほぼ同一であったので熱処理時の組織であれば合金間でクリープ抵抗はほぼ同じと見なせるが、Cr濃度が低いと組織の回復速度が大きいため強度レベルの低下も大きく $\dot{\epsilon}_{\min}$ が大きくなったものと思われる。図5に示したように、高Crマルテンサイト鋼では大部分の炭化物はサブグレイン境界に分布しているのに対し、低Crベイナイト鋼では熱処理状態ですでに炭化物が粗大化しておりサブグレイン境界の固着力は弱いと思われる。

9Cr-(0, 1, 2, 4)W-0.1C鋼について823~923 Kで測定した $\dot{\epsilon}_{\min}$ の見かけの活性化エネルギー Q_A は、図10に示すようにマルテンサイト単相の3質量%WまではW濃度とともに直線的に増大するが、 δ フェライトが生成する2相領域ではほぼ一定となる⁽²²⁾。 $\alpha\text{Fe-Cr}$ 2元合金の自己拡散の活性化エネルギー Q_D は20原子%CrまではCrによってほとんど変化しないので⁽²⁰⁾、9Cr-W鋼の Q_D はW濃度によって決まると見なせる。図10でW濃度が1質量%以下では Q_A は Q_D とほぼ一致するが、1質量%以上では $Q_A > Q_D$ となりW濃度

図8 (2~15)Cr-2W-0.1C(質量%)鋼の873 Kにおける破断時間と最小クリープ速度のCr濃度依存性⁽¹⁹⁾。

図9 α 相 Fe-Cr 2元合金の873 Kでの拡散係数のCr濃度依存性. Ray ら⁽²⁰⁾の結果を基に作成した。

が高くなるにつれ差が大きくなる。 Q_A と Q_D の差は組織回復の活性化エネルギーに関係し、W濃度が低いときは組織の安定性が低く組織回復速度の温度依存性が非常に小さいため $Q_A \approx Q_D$ となるが、W濃度が高くなるにつれ組織安定性が高くなる。

図10 9Cr-(0~4)W-0.1C(質量%)鋼の最小クリープ速度の見かけの活性化エネルギー⁽²²⁾と α Fe-W 2元合金の自己拡散の活性化エネルギー⁽¹⁷⁾。

(5) 析出相安定性に基づく合金組成最適化

上述のように、靱性と高温強度を向上させるには熱処理時に δ フェライトの生成を抑制し組織を微細化することに加え、高温での組織回復の抑制すなわち組織安定性が重要である。組織回復の抑制には母相の拡散の抑制や炭化物による転位やラス境界の固着が有効である。我々は、高Crマルテンサイト鋼の方が低Crベイナイト鋼より組織安定性が高くクリープ抵抗も大きいことを考慮して、9Cr鋼の析出相安定性制御に注目した。低放射化元素の内、母相の拡散を抑制するにはマルテンサイト中の固溶度が大きいWが有効である。炭化物による転位やラス境界の固着力は炭化物の種類によって異なるが、Cr-Mo系従来鋼の結果からMC⁽²³⁾が有効であると想像される。周期律表でVa族のVやTaはMCを形成する。この他、Bも炭化物を微細化したりラス境界に偏析したりして組織安定化に寄与することが期待できる⁽²⁴⁾。このようにして、Wによる母相の拡散の抑制効果ならびにMCやBによる転位やラス境界の固着効果の両方とも考慮すると、合金組成は9Cr-3W-0.2V-0.1Ta-0.005B-0.15C(質量%)鋼となった。この合金にはWが固溶限まで添加されているので、 δ フェライトの生成を抑制するために炭素濃度を若干高くしている。一方、図7で示したようにW濃度が高くなると Fe_2W が析出して靱性を低下させるので、 Fe_2W の析出を抑制するためにW濃度を1質量%まで低め、MCやBによる転位やラス境界の固着効果のみを考慮すると、9Cr-1W-0.2V-0.1Ta-0.005B-0.1C鋼となる。以下では、この二つの合金を各々9Cr-3WVTa鋼および9Cr-1WVTaと呼ぶ。両合金とも、焼戻熱処理後の組織はマルテンサイト単相で、炭化物は $M_{23}C_6$ とMCであった。

図11に、焼戻熱処理後のDBTTと873 K、3.6 Msにおけ

図11 焼戻熱処理後の延性-脆性遷移温度と873 K-3.6 Msにおけるクリープ破断強度の関係⁽¹²⁾。

るクリープ破断強度の関係を示す⁽¹²⁾。9Cr-1WVTa鋼と9Cr-3WVTa鋼は、単純な組成の9Cr-(0~4)W-0.1C鋼と比べて靱性が若干向上する上にクリープ破断強度がかなり増大している。従来の核融合炉用Cr-Mo系鋼と比べても靱性とクリープ破断強度が増大している。高靱性化は、熱処理時におけるラス状サブグレインや炭化物の微細化によっており、高強度化はクリープ中の組織回復の抑制によっている。9Cr-1WVTa鋼の $\varepsilon_{\min}$ の見かけの活性化エネルギー Q_A は同じW濃度の9Cr-1W-0.1C鋼(図10)より150 kJ/molも大きく9Cr-4W-0.1C鋼とはほぼ同じであった。V, Ta, Bの微量添加で合金の拡散の活性化エネルギーがこんなに大きくなることは考え難く、炭化物による転位やラス境界の固着を通して組織回復の活性化エネルギーが大きくなったものと思われる。図12に9Cr-1W-0.1C鋼と9Cr-1WVTa鋼のクリープ破断材の組織を示すが、後者ではクリープ中の組織の回復が非常に抑制されている⁽¹²⁾。また、W濃度の高い9Cr-3WVTa鋼では873~923 Kで Fe_2W が析出して靱性が低下したが、 Fe_2W が析出しなかった9Cr-1WVTa鋼の靱性低下は少なかった。高温強度と靱性のどちらを重視するかは材料の使用条件によるので一概には言えない。現在、核融合炉用低放射化フェライト鋼としてはマルテンサイト組織の(7-9)Cr-(1-3)WVTa鋼が注目されている⁽⁵⁾⁽²⁵⁾。

4. 高Mn オーステナイト鋼の析出相安定性制御

(1) Fe-Cr-Mn 基合金のオーステナイト相安定性

304や316ステンレス鋼を873 K近傍で使用すると、短時

図12 873 Kで7.2 Ms程度クリープ破断試験した(a) 9Cr-1W-0.1C鋼と(b) 9Cr-1WVTa鋼の組織の比較⁽¹²⁾。

間では炭化物が長時間になると σ 相が析出する。式(1)や式(3)からわかるようにMnはNiに比べてオーステナイト安定化能が低いので、Fe-Cr-Mnを基本とする低放射化オーステナイト鋼では使用中に σ 相のような脆化相が生じ易いのではないかと当初懸念された。1930年代に既にBurgessら⁽²⁶⁾が923 KでのFe-Cr-Mn 3元合金状態図(図13)を報告しているが、最近、低放射化オーステナイト鋼の研究でこの状態図が最検討されたのを契機にFe-Cr-Mn合金のオーステナイト安定性が注目されるようになった⁽²⁷⁾⁻⁽³²⁾。

まず、d電子合金設計法にしたがって923 KでのFe-Cr-Mn合金のオーステナイト組成域を推定してみる。Morinagaら⁽⁹⁾はFe-Cr-Ni等8種類の3元合金で測定されたオーステナイト/(オーステナイト+ σ 相)相境界の合金組成の $\overline{Md}$ (式(5))と温度の関係を整理して、 σ 相生成に関する $\overline{Md}$ の温度変化が

図13 Fe-Cr-Mn 3 元合金の 923 K の状態図(Burgess ら⁽²⁶⁾による). 破線は d 電子合金設計法から求めた $\gamma/(\gamma+\sigma)$ 相境界⁽²⁷⁾.

$$\overline{Md} = 6.25 \times 10^{-5} T + 0.834 \quad (10)$$

で表されることを示した. ここで, T は絶対温度である. 式(5)と式(10)から, Fe-Cr-Mn 合金の 923 K でのオーステナイト/(オーステナイト+ σ 相)相境界は $0.858X_{Fe} + 1.142X_{Cr} + 0.957X_{Mn} = 0.89$ と表され, 図13に破線で示した. Burgess らの状態図と比べると, Mn 濃度が高くなるにつれオーステナイト領域が狭くなる. このことは, Mn 濃度が高くなると Mn のオーステナイト安定化能が低下することを示唆している.

PHACOMP⁽³³⁾は合金の平均電子空孔濃度 $\overline{Nv}$ を計算して Ni 基超耐熱合金中の σ 相の生成を予測するのによく用いられている. しかし, 以下に述べるようにこの方法は Fe-Cr-Mn 3 元合金には適用できない. $\overline{Nv}$ は

$$\overline{Nv} = 4.66(X_{Cr} + X_{Mo}) + 3.66X_{Mn} + 2.66X_{Fe} + 1.71X_{Co} + 0.61X_{Ni} \quad (11)$$

と表され, Ni 基超耐熱合金の場合 $\overline{Nv}$ が臨界値 2.49 を越えると σ 相が生成すると予測している. ここで, 各 X は各元素の原子分率である. Fe-Cr-Mn 合金の場合, $\overline{Nv} = 4.66X_{Cr} + 3.66X_{Mn} + 2.66X_{Fe}$ となるが, $\overline{Nv} > 2.49$ を満足する組成は存在しない. Ni 基でない Fe-Cr-Mn 合金では $\overline{Nv}$ の臨界値を 2.49 より大きくするか, 式(11)の係数の修正が必要である. Morinaga ら⁽⁹⁾は PHACOMP を Fe-Cr-Ni 合金に適用したが実験結果との一致はよくないと述べている.

(2) σ 相の析出と新しい状態図

溶体化処理した 316 ステンレス鋼では σ 相の析出は非常に遅く, 温度-時間-析出曲線の nose 温度の 923 K でも 2 万時間(720 Ms)以上を要する⁽³⁴⁾. 我々は図13に丸印で示した Fe-10Cr-30Mn (質量%) 合金中の σ 相の析出を調べたが, 溶体化処理によってオーステナイト単相とした後, 析出を加速するために室温で冷間圧延して時効した. 30%冷間圧延材

図14 30%冷間圧延した Fe-10Cr-30Mn 合金の 923 K における時効組織⁽²⁷⁾. (a) 3.6 ks, (b) 36 ks, (c) 360 ks.

の 923 K での組織変化を図14に示す. 時間とともに σ 相の析出量が増大するが再結晶も同時に進行する. σ 相が析出することは, Fe-10Cr-30Mn 合金が 923 K で(オーステナイト+ σ 相)2 相域にあること, したがって Burgess らの状態図ではオーステナイト領域が 30 質量%Mn のとき 15 質量%Cr まで広がっているが, 10 質量%Cr 以下の狭い領域に限られることを示している. d 電子合金設計法による予測では, 30 質量%Mn のときのオーステナイト領域は 2 質量%Cr と見積もられるので, 本実験結果と矛盾しない. その後, 同様に冷間圧延材を用いた Fe-Cr-Mn 合金の時効実験が日・米の数グループによって広い組成範囲にわたって行われ, オーステナイト領域は Burgess らの状態図よりかなり狭いことが示された⁽³⁰⁾⁻⁽³²⁾. Murata ら⁽³¹⁾は 923 K における状態図を作成したが, オーステナイト/(オーステナイト+ σ 相)相境界の Cr 濃度は 15~38 質量%Mn の範囲では約 5 質量%と一定で, 38~50 質量%Mn で 0 まで低下する. また, 相境界線は 10~20 質量%Mn の範囲では d 電子合金設計法による $\overline{Md} = 0.89$ の線とほぼ一致するが, Mn 濃度が 25 mass% 以

図15 γ 鉄中のFe, Cr, Mnの923 Kにおける平均拡散距離。拡散のデータ⁽¹⁷⁾を基に求めた。

上では $\overline{Md}=0.89$ の等 $\overline{Md}$ 線の方が実験結果より低Cr側にずれる。不一致の原因は $\overline{Md}$ を計算する際にMn原子の磁気的な効果が考慮されていないためとされている。

σ 相の析出で特徴的な点は、時効中に再結晶が進行すると σ 相の核生成、成長が変形組織と再結晶粒の界面で加速されることである⁽²⁷⁾。 σ 相の析出は再結晶界面で進行し、界面が変形組織に向かって前進し σ 相が再結晶粒内に取り残されると、その後の成長はほとんど止まってしまう。 σ 相の析出にはCrの拡散を伴うが、体拡散による拡散距離は無視できるほどわずかである(図15)。静止粒界に沿った拡散速度は十分であるが、析出物が成長するにはCrを母相から粒界へ補給の必要があり、体拡散が不十分のときは析出物の成長は困難である。移動する粒界の場合は静止粒界に沿った拡散係数よりさらに2~3桁大きく、しかも再結晶粒界はまだ析出が起きていない過飽和な変形組織に向かって移動し母相中のCrを吸収するので、析出物の成長は容易であると考えられる。核生成に関しても、移動粒界は核生成に伴う歪を容易に緩和できると思われる。

炭素を添加すると、 σ 相の析出に先だって $M_{23}C_6$ が変形組織の転位上に優先析出し転位の回復や再結晶界面の移動を抑制するので、再結晶界面の移動に伴う σ 相の析出も抑制される⁽²⁸⁾⁽³⁵⁾。しかし、加工度を増すと再結晶の進行と競合しながら σ 相の析出が起こるようになる。再結晶と析出の競合関係に関するHornbogen⁽³⁶⁾の分類に従うと、 σ 相の析出は再結晶と析出が競合しながら進行するType IIIに、炭化物の析出は再結晶に先だって析出し再結晶を抑制するType IVに相当する。冷間圧延しないで時効すると、 $M_{23}C_6$

が母相および粒界にほぼ均一に析出し時間とともに粒界析出物が凝集粗大化する⁽³⁷⁾。炭素濃度が0.1質量%以上では、粒界は $M_{23}C_6$ で覆われるので σ 相の析出は非常に抑制される。以上、使用想定温度に近い923 Kでのオーステナイト相安定性として σ 相の析出を述べたが、溶体化処理のように1273 K以上の高温での相安定性としては δ フェライトの生成が問題となる⁽⁵⁾⁽²⁹⁾。

(3) 高温強度に及ぼす析出相安定性の影響

図16に、溶体化処理した10Cr-30Mn オーステナイト鋼を873 Kでクリープ破断試験して、全伸びの試験時間による変化を求めた結果を炭素濃度の関数として示す⁽³⁸⁾。全伸びは約0.1質量%で極大を示す。低炭素側ではオーステナイトが不安定で σ 相が粒界に沿って析出し、高炭素側ではオーステナイトは安定化するが $M_{23}C_6$ の粒界析出量が多くなり加速クリープ域の早期で粒界判断ようになるため全伸びが低下する。 σ 相の析出量は試験時間によってあまり変わらないが、 $M_{23}C_6$ の析出量は試験時間のほぼ1/2乗に比例して増大するので、高炭素長時間側での全伸びの低下は著しい。このため、炭素は数百時間(~1 Ms)程度まではクリープ破断強度への寄与は $\Delta\sigma/\Delta C=380 \text{ MPa/質量}\%C$ とかなり大きいですが、3.6 Ms以上では次第に寄与が小さくなる(図17)⁽³⁸⁾。構造材料の場合は長時間使用を前提とするので $M_{23}C_6$ の過剰析出を抑制するには炭素濃度を低く抑える必要があるが、炭素濃度が低すぎると σ 相が析出する。0.1~0.2質量%が最適炭素濃度と思われる。相安定性の観点から高Mn オース

図16 873 Kでクリープ破断試験した10Cr-30Mn(質量%)鋼の全伸びの炭素濃度依存性⁽³⁸⁾。

図17 873 Kにおける10Cr-30Mn(質量%)鋼のクリープ破断強度の炭素濃度依存性⁽³⁸⁾.

テナイト鋼の基本組成をFe-10Cr-30Mn-0.15C(質量%)とし、さらに固溶強化や析出強化を施すために2%W, 0.2%V, 0.2%Tiを加えた合金(10Cr-30Mn-WVTi鋼)は図17に示すように強度レベルが非常に上昇し、316ステンレス鋼よりも優れたクリープ破断強度を示した。

5. お わ り に

我々が行った低放射化フェライト鋼とオーステナイト鋼の析出相安定性の制御および機械的性質への影響について紹介し、合金元素が低放射化元素に限られるとしても析出相安定性を制御すれば靱性や高温強度は従来鋼よりむしろ向上することを述べた。鉄鋼材料の場合、性能の優れた実用材料の開発が先に進んでしまい基礎的な研究の重要性が薄らいでいる風潮が強いが、相安定性の予測などまだ不明な点が多く、しかも基礎的なデータの欠如が痛感される。なお紙面の都合で省略したが、核融合炉材料では中性子照射特性に及ぼす析出相安定性の影響は重要で、照射硬化や脆化が照射中の炭化物の安定性に影響される結果が得られている⁽²⁵⁾。材料によっては照射誘起粒界偏析や粒界析出によって擬へき開から粒界破壊に変化するものもあり、照射下相安定性の問題は今後ますます重要になるとと思われる。

文 献

- (1) 原田幸明：日本金属学会会報，**31**(1992)，505.
- (2) W. F. Vogelsang, G. L. Kulcinski, R. G. Lott and T. Y. Sung:

- Nucl. Technol., **22**(1974)，379.
- (3) この内容を説明した文献としては，E. E. Bloom, R. W. Conn, J. W. Davis, R. E. Gold, R. Little, K. R. Schultz, D. L. Smith and F. W. Wiffen: J. Nucl. Mater., **122**(1984)，17.
- (4) M. Okada, T. Noda and F. Abe: J. Nucl. Mater., **169**(1989)，249.
- (5) Y. Hosoi: ISIJ Intern., **30**(1990)，917.
- (6) T. Noda, H. Araki, F. Abe and M. Okada: Trans. Nat. Res. Inst. Metals (NRIM), **30**(1988)，185.
- (7) T. Noda, F. Abe, H. Araki and M. Okada: J. Nucl. Mater., **155-157**(1988)，581.
- (8) A. L. Schaeffler: Metal Prog., **56**(1949)，680.
- (9) M. Morinaga, N. Yukawa, H. Ezaki and H. Adachi: Philos. Mag. A, **51**(1985)，223.
- (10) F. C. Hull: Weld. J., **52**(1973)，193S.
- (11) N. Yukawa, M. Morinaga, K. Nishiyama, Y. Matsumoto, Y. Murata and H. Ezaki: *Reduced Activation Materials for Fusion Reactors*, ASTM STP 1047, (1990)，p. 30.
- (12) F. Abe, T. Noda and M. Okada: J. Nucl. Mater., **195**(1992)，51.
- (13) F. Abe, H. Araki and T. Noda: Mater. Sci. Technol., **6**(1990)，714.
- (14) F. Abe, H. Araki and T. Noda: Metall. Trans., **22A**(1991)，2225.
- (15) F. Abe, H. Araki and T. Noda: Mater. Sci. Technol., **8**(1992)，767.
- (16) M. Tamura, H. Hayakawa, M. Tanimura, A. Hishinuma and T. Kondo: J. Nucl. Mater., **155-157**(1988)，620.
- (17) H. Oikawa: Tech. Rep. Tohoku Univ., **48**(1983)，4.
- (18) 阿部富士雄，鳴井 実，茅野秀夫：日本金属学会春期大会講演概要，(1993)，p. 55.
- (19) F. Abe and S. Nakazawa: Mater. Sci. Technol., **8**(1992)，1063.
- (20) S. P. Ray and B. D. Sharma: Acta Metall., **16**(1968)，981.
- (21) F. Abe, S. Nakazawa, H. Araki and T. Noda: Metall. Trans., **23A**(1992)，469.
- (22) F. Abe and S. Nakazawa: Metall. Trans., **23A**(1992)，3025.
- (23) T. Fujita and N. Takahashi: Trans. ISIJ, **18**(1978)，269.
- (24) 田辺龍彦，阿部富士雄，岡田雅年，浜野隆一，平賀啓二郎：鉄と鋼，**75**(1989)，167.
- (25) R. L. Klueh, K. Ehrlich and F. Abe: J. Nucl. Mater., **191-194**(1992)，116.
- (26) C. O. Burgess and W. D. Forgeng: Trans. AIME, **131**(1938)，277.
- (27) F. Abe, H. Araki and T. Noda: Mater. Sci. Technol., **4**(1988)，885.
- (28) F. A. Garner, F. Abe and T. Noda: J. Nucl. Mater., **155-157**(1988)，870.
- (29) R. L. Klueh and P. J. Maziasz: Mater. Sci. Eng., **102**(1988)，115.
- (30) 岡崎義光，宮原一哉，細井祐三，谷野 満，小松 肇：日本金属学会誌，**53**(1989)，512.
- (31) Y. Murata, K. Koyama, Y. Matsumoto, M. Morinaga and N. Yukawa: ISIJ Intern., **30**(1990)，927.
- (32) J. I. Cole, D. S. Gelles and J. J. Hoyt: J. Nucl. Mater., **191-194**(1992)，657.
- (33) C. T. Sims and W. C. Hagel: *The Superalloys*, John Wiley & Sons, New York, (1972)，p. 259.
- (34) J. K. L. Lai: Mater. Sci. Eng., **58**(1983)，195.
- (35) F. Abe, H. Araki and T. Noda: Proc. Int. Conf. THERECH-88, ISIJ, Tokyo, (1988)，p. 253.
- (36) E. Hornbogen: Z. Metallk., **69**(1978)，735.
- (37) 荒木 弘，阿部富士雄，野田哲二：日本金属学会誌，**53**(1989)，964.
- (38) F. Abe, T. Noda, H. Araki and S. Nakazawa: J. Nucl. Mater., **191-194**(1992)，668.