9Cr-W-Mo-V-Nb 鋼の長時間クリープ特性に 及ぼす熱処理の影響

小原 智史*・若井 隆純*・浅山 泰*・山田 芳之*²・中澤 崇徳*³
山崎 政義*⁴・本郷 宏通*⁴

Influence of Heat Treatment on Long Term Creep Properties of 9Cr-W-Mo-V-Nb Steel

Satoshi OBARA, Takashi WAKAI, Tai ASAYAMA, Yoshiyuki YAMADA, Takanori NAKAZAWA,
Masayoshi YAMAZAKI and Hiromichi HONGO

Synopsis : This paper describes the effect of heat treatment on long-term creep properties of 9Cr-W-Mo-V-Nb steel which in the specification of ASME Grade 92 as a part of development of high Cr steel for fast breeder reactor (FBR). The effects of normalizing temperature and tempering temperature and time on long term creep properties were investigated from the viewpoint of microstructures. Creep strength increased with increase in normalizing temperature from 950 to 1200°C. The microstructural factors that improve creep strength are increased amount of MX which precipitated during tempering process and increased dislocation density. In addition, coarsening of prior austenite grain size also contribute to increasing creep strength. Although creep rupture time of 780°C-1 h tempering specimen was greater than that of 700°C-1 h and 750°C-1 h tempering specimen in a long term region exceeding 20000 h at 650°C, creep ductility and reduction of area of the former remarkably degraded compared to those of the latter. Higher normalizing temperature and lower tempering temperature and/or shorter tempering time are desirable for long life plant of which material needs superior creep strength and ductility.

Key words : high Cr steel; heat treatment; long term creep properties; hardness; microstructure.

1. 緒言

高速増殖炉（以下、FBR）の実用化に向けて、“常陽”および“もんじゅ”で用いられてきたオーステナイト系ステンレス鋼に代わる構造材料として、熱膨張係数が低くかつ優れた高温強度を有する高クロム鋼が検討されている¹⁾。高クロム鋼をFBR構造材料に適用することにより配管の短縮や物量削減が可能となり、経済性さらには設計自由度の向上が期待できる。

FBR構造材料として期待される高クロム鋼の諸特性は、合金元素の添加量だけではなく焼ならしおよび焼戻しといった製造工程での熱処理も大きく影響することから²⁻¹⁵⁾、これまで筆者らは、FBR用高クロム鋼の熱処理条件の最適化検討として、火力発電ボイラー用として使用実績のある既存高クロム鋼に対し、熱処理条件を広範囲に変化させ、初期の機械的性質と金属組織や合金元素の固溶・析出挙動との関係について報告している¹⁶⁾。一方、FBR構造材料においては、60年を超える長寿命プラント設計に対応して高温強度、延性および靱性といった高温強度特性が長時間

にわたって安定であることが望まれる。このことから、FBR用高クロム鋼の熱処理条件の最適化に向けては、初期だけではなく長時間側の高温強度特性に及ぼす熱処理の影響について評価する必要がある。

これまで高クロム鋼の長時間側の高温強度特性に及ぼす熱処理の影響については多くの報告があるものの²⁻¹³⁾、その多くはクリープ破断強度に着目しており、破断伸びや破断絞りといったクリープ破断延性に着目した報告は少ない。近年、ASME Gr.91, Gr.92およびGr.122といった既存高クロム鋼において長時間側ではクリープ破断延性が著しく低下することが報告されており¹⁷⁻²⁰⁾、長時間側の高温強度特性を重視するうえではクリープ破断延性にも着目し、評価しておく必要がある。

そこで本論文では、FBR用高クロム鋼の熱処理条件の最適化に向けた検討として、既存高クロム鋼に対し広範囲かつ系統的に変化させた熱処理を施し、長時間側のクリープ特性に及ぼす熱処理の影響について評価した。また、長時間側で生じる組織変化を調査し、クリープ破断延性が著しく低下するメカニズムを検討するとともに、長時間側で著しいクリープ破断特性低下を抑制する熱処理条件について

平成21年11月2日受付 平成22年1月11日受理 (Received on Nov. 2, 2009; Accepted on Jan. 11, 2010)

* 日本原子力研究開発機構炉心・構造材料グループ (Core and Structural Material Group, Japan Atomic Energy Agency, 4002 Narita O-arai Ibaraki 311-1393)

* 2 群馬大学大学院 (現: (株) 曙ブレーキ工業) (Gunma University, now Akebono Brake Industry Ltd.)

* 3 元群馬大学大学院 (Formerly, Gunma University)

* 4 物質・材料研究機構 (National Institute for Material Science)

Table 1. Chemical compositions of the steel (mass%).

C	Si	Mn	P	S	Cr	W	Mo	V	Nb	N	B
0.093	0.16	0.46	0.010	0.001	8.80	1.83	0.42	0.21	0.06	0.049	0.0009

も検討した。

2. 供試材および実験方法

供試材は前報¹⁶⁾と同じく、1150℃の熱間圧延により製作した板厚25 mmの9Cr-W-Mo-V-Nb鋼（ASME Gr.92相当鋼）を用いた。供試材の化学組成および熱処理条件をTable 1およびTable 2にそれぞれ示す。なお、本研究ではオーステナイト領域から急冷する熱処理を前報¹⁶⁾同様、焼ならし処理と表記した。供試材はいずれも焼ならし-焼戻し材であり、以下では、焼戻し材の総称をNT材と呼び、焼ならし温度を変えた試料（950～1200℃焼ならし-750℃-1h焼戻し材）を950℃ NT材～1200℃ NT材、焼戻し温度および時間を変えた試料（1150℃焼ならし-700℃-1h～780℃-1h焼戻し材）を700℃-1T材～780℃-1T材と呼ぶ。

これら供試材から平行部直径6 mm、標点間距離30 mmのクリープ試験片を圧延方向と平行に採取し、温度650℃、応力80～180 MPaの条件にてクリープ破断試験を実施した。また、クリープ試験前（以下、As NT）材およびクリープ破断材のつかみ部と平行部の硬さ測定をマイクロビッカース試験機を用いて荷重1 kgfの条件にて行った。なお、クリープ破断材の平行部については3・2に後述するように、破断部近傍にクリープボイドが観察されるため、破断部から3 mm程度離れた領域に対し光学顕微鏡（以下、OM）観察にて測定面にクリープボイドがないことを確認し硬さ測定を行った。As NT材およびクリープ破断材のつかみ部の硬さは9点測定の実値、平行部の硬さは破断部から約3 mm離れた領域における3点測定の実値とした。組織観察ではOMおよび透過型電子顕微鏡（以下、TEM）を用いた。OM観察は5%ピクリン酸による腐食後に行った。TEM観察では、10%アセチルアセトン-1%テトラメチルアンモニウムクロライド-メタノール溶液を用いて析出物を抽出した抽出レプリカ試料および10%過塩素酸-酢酸溶液を用いた電解研磨により作成した薄膜試料を用い、電子回折およびエネルギー分散型X線分光法（以下、EDX）による分析も行った。電解抽出残渣分析は、As NT材およびクリープ破断材の平行部に対して10%アセチルアセトン-1%テトラメチルアンモニウムクロライド-メタノール溶液中で100 mVの定電位解析により行った。また、As NT材およびクリープ破断材のつかみ部と平行部に対して、X線回折（以下、XRD）法による転位密度測定²¹⁻²⁷⁾を実施した。測定には、以下に示すModified Williamson-Hall式およびModified Warren-Averbach式²⁶⁾を用いた。

Table 2. Heat conditions of the steel.

Normalizing conditions	Tempering conditions		
	700℃	750℃	780℃
950℃ × 1 h	—	1 h	—
1000℃ × 1 h	—	1 h	—
1050℃ × 1 h	—	1 h	—
1100℃ × 1 h	—	1 h	—
1150℃ × 1 h	1 h	1 h, 10 h, 100 h	1 h
1200℃ × 1 h	—	1 h	—

Cooling : Water quench

$$\Delta k \equiv \frac{0.9}{D} + \left(\frac{\pi M^2 b^2}{2} \right)^{1/2} \rho^{1/2} K \bar{C}^{1/2} + Q(K^2 \bar{C}) \cdots \cdots (1)$$

ここで、 $\Delta k = 2 \cos \theta(W)/\lambda$ 、 θ は回折角度、 λ はX線の波長、 W は半価幅、 D は結晶子の大きさ、 M および Q は定数、 ρ は転位密度、 b はバーガースベクトル、 $K = 2 \sin \theta/\lambda$ である。 $\bar{C}$ は転位のコントラスト因子であり、この値は結晶の弾性係数に基づく値である²⁶⁾。

$$\ln A(L) \equiv \ln A^s(L) - \rho B L^2 \ln \left(\frac{R_e}{L} \right) (K^2 \bar{C}) + Q(K^4 \bar{C}^2) \cdots \cdots (2)$$

ここで、 $A(L)$ は回折ピークをフーリエ変換した際に得られるフーリエ係数の実数部である。 A^s は結晶子の大きさに基づくフーリエ係数を示している。 L は $L = na_3$ と表されたフーリエ長さを表す。 n は整数、 $a_3 = \lambda/2(\sin \theta_2 - \sin \theta_1)$ 、 $(\theta_2 - \theta_1)$ は回折角度の測定範囲である。 $B = \pi^2 b/2$ 、 R_e は転位の相互作用距離である。解析にあたってはKuniedaらによる測定法²⁶⁾と同様のパラメータを用いた。なお、XRD法による転位密度測定においても破断部から3 mm以上離れた領域に対して機械・電解研磨を行い、OM観察にて測定面にクリープボイドがないことを確認し、測定に供した。

3. 実験結果

3・1 クリープ試験結果

クリープ破断特性に及ぼす焼ならし温度の影響をFig. 1に示す。クリープ破断強度は焼ならし温度の上昇とともに増加し、この傾向は10000 hを超えても認められる。クリープ破断伸びはいずれの焼ならし温度においてもクリープ破断時間の増加に伴い低下する傾向が認められる。また、1200℃CNT材（1200℃焼ならし-750℃-1 h焼戻し材）においては実施したすべての試験でクリープ破断伸びが20%

Fig. 1. Effect of normalizing temperature on creep rupture properties.

Fig. 2. Effect of tempering temperature on creep rupture properties.

を下回っており、他のNT材と比較して低い。クリープ破断絞りについても、クリープ破断伸び同様、クリープ破断時間の増加により低下し、1200°C NT材においては他のNT材と比較して低い。

クリープ破断特性に及ぼす焼戻し温度および時間の影響について、Fig. 2に焼戻し温度の影響、Fig. 3に焼戻し時間の影響をそれぞれ示す。焼戻しの影響評価には、1150°C焼ならし材を用いた。クリープ破断強度に及ぼす焼戻し温度の影響について、短時間側の試験では700°C-1T材(1150°C焼ならし-700°C-1h焼戻し材)の強度が高く、780°C-1T材の強度は低い。しかしながら、20000hを超える長時間側の試験では780°C-1T材の強度が最も高くなる。クリープ破断伸びは、短時間側の試験では焼戻し温度の影響は小さいが、長時間側の試験において焼戻し温度の上昇に伴い低下傾向が大きくなる。クリープ破断絞りについても、クリープ破断伸びと同様に短時間側の試験では影響は小さく、長時間側の試験において焼戻し温度の上昇に伴い低下傾向が顕著になる。

クリープ破断特性に及ぼす焼戻し時間の影響については、Fig. 3に示すように、焼戻し時間の増加とともにクリープ破断強度は低下する。クリープ破断伸びに及ぼす焼戻し時間の影響については、短時間側の試験では焼戻し時間の増加はクリープ破断伸びの増加に寄与するものの、その効果は長時間側の試験において小さくなる。クリープ破

Fig. 3. Effect of tempering time on creep rupture properties.

Fig. 4. OM images of creep rupture specimen crept for 21013 h at 650°C–90 MPa.

断紋りは、焼戻し時間の増加によりわずかではあるものの増加する傾向が認められる。

3・2 OM観察結果

As NT材およびクリープ破断材に対して、OM観察を実施した。As NT材では、前報¹⁶⁾で示したように焼ならし温度の上昇とともに旧オーステナイト粒の粗大化が認められた。一方、焼戻し温度の上昇および時間の増加による明瞭な組織変化は認められなかった。650°Cで20000 hを超えるクリープ破断材の破断部近傍の代表的な組織をFig. 4に示す。破断部近傍では、旧オーステナイト粒界を起点としたクリープボイドが観察される。

3・3 TEM観察結果

As NT材およびクリープ破断材に対して、抽出レプリカおよび薄膜試料観察により、析出物の種類および析出分布、さらには転位組織の変化を評価した。

As NT材においては、旧オーステナイト粒界、粒内ともに多数の析出物が認められ、これら析出物は電子回折およびTEM-EDX分析により $M_{23}C_6$ ($M=Cr, Fe, W, Mo$), $V(C, N)$ および $Nb(C, N)$ と同定された。以下では、 $V(C, N)$ および $Nb(C, N)$ をMXと呼ぶ。MXの析出は旧オーステナイト粒界および粒内ともに数多く認められ、大きさは数十nmであった。なお、一部の試料において $M_2(C, N)$ ($M=Cr, Fe, V, W, Mo$)の析出が認められたが、その数は $M_{23}C_6$ およびMXと比較して少なかった。

クリープ破断材においては、 $M_{23}C_6$, MX, Laves相およびZ相の析出が認められ、旧オーステナイト粒界には、粗大な $M_{23}C_6$ が多数認められた。粒内については、Fig. 5に抽出レプリカ観察結果およびEDX分析によるマッピング図を示すように、CrおよびFeを主成分とする $M_{23}C_6$ とV, Cr, Nbから構成されるMXが観察される。MXの粒子径は100 nm以下であり、数多く観察される。

近年、VおよびNbを主成分とするMXは500°C以上の高温環境で長時間保持されると一部は消失し、新たに粗大化しやすいZ相が析出することが報告されている²⁸⁻³¹⁾。そこで、As NT材および650°C–90 MPaの条件にて21013 hで破断したクリープ破断材の平行部に対して、MXおよびZ相

Fig. 5. TEM-EDX images of creep rupture specimen crept for 21013 h at 650°C–90 MPa by extracted replica.

の析出・分散状態を調査した。Z相の化学組成は、Sawadaらの報告³¹⁾ではASME Gr.92で650°Cのクリープ試験材において約40% Cr, 28% V, 26% Nbであり、また、Thermo-Calc.³²⁾より求めた本供試材のZ相の化学組成は、650°Cにおいて約40% Cr, 30% V, 20% Nb, 10%その他であることから、Cr, V, Nbを多く含む析出物を対象に、TEM-EDX分析により調査した。測定領域は、Z相は旧オーステナイト粒界近傍に多く存在することから²⁹⁻³¹⁾、旧オーステナイト粒界近傍を中心として粒内についても調査し、旧オーステナイト粒界近傍および粒内で観察されるCr, V, Nbを多く含む析出物をそれぞれ100個程度測定した。Fig. 6にAs NT材およびクリープ破断材で認められたCr, V, Nbを多く含む析出物の化学組成を示す。なお、旧オーステナイト粒界および粒内のMXの化学組成に明瞭な差は認められなかったため、Fig. 6の図中にまとめて示している。As NT材で認められるMXは、Vを主成分とする $V(C, N)$ が90%以上であり、わずかに $Nb(C, N)$ が認められる。 $Nb(C, N)$ の割合が少ない要因としては、Nbの添加量がVよりも少ないことに加え、通常未固溶析出物として残存する $Nb(C, N)$ が高温焼ならしにより母相へ固溶し、焼戻し過程でVを含む形で再析出したことが考えられる。クリープ破断材のMXは、As NT材の $V(C, N)$ よりもVが濃化する傾向が認められるがその程度は顕著ではない。一方、Z相の組成に近い析出物も認められたがその数はごくわずかであった。これらTEM観察結果から、本クリープ破断材において認められるCr,

Fig. 6. Main metallic compositions of MX in as NT (Norm. at 1150°C, Temp. at 750 for 1 h) and after creep (Crept for 21013 h at 650°C-90 MPa) specimen.

Fig. 7. TEM images of thin foil specimens.

V, Nbを含む析出物の多くはMXであると考えられる。

Fig. 7にAs NT材とクリープ破断材の組織観察結果を示す。As NT材では、高転位密度のラスマルテンサイト組織が観察される。一方、クリープ破断材では、転位密度の減少およびサブグレイン化が認められる。粒内の析出物については、一部粗大化が認められるが、微細析出物も多く存在している。

3・4 電解抽出残渣分析結果

As NT材およびクリープ破断材における合金元素の析出量を電解抽出残渣分析から求めた。1150°C NT材における合金元素の析出量をFig. 8に示す。Nbを除く合金元素においてはクリープ破断時間の増加とともに析出量は増加するが、その傾向はクリープ破断時間の増加とともに緩やかになり、10000 h程度で飽和する。クリープ試験中に多く析出する合金元素としては順にW, Fe, Cr, Mo, Vとなるが、Vの析出量はわずかである。Vについては、焼ならし-焼戻し処理後において添加量の約50%程度が析出することから、クリープ試験中における析出量はW, Fe, Cr, Moと比較して少なく、また、Nbについては焼ならし-焼戻し処理後において添加量の90%以上が析出することから、Vよりもクリープ試験中に生じる新たな析出は少ないものと考え

Fig. 8. Effect of creep rupture time on amount of precipitated elements in Norm. at 1150°C, Temp. at 750°C for 1 h specimen.

Fig. 9. Effect of normalizing temperature on amount of precipitated elements after creep for 10000 h.

られる。なお、950°C NT材から1200°C NT材において同分析を行ったが、いずれのNT材も同様の傾向を示した。

クリープ破断材における合金元素の析出量は、Fig. 8から明らかなようにクリープ破断時間が10000 h程度で飽和することから、10000 hでの析出量を内挿により算出し、それら析出量に及ぼす焼ならし温度の影響を評価した。Fig. 9にクリープ破断時間10000 hの合金元素析出量に及ぼす焼ならし温度の影響を示す。なお、950°C NT材においては、10000 hを超える長時間側のクリープ試験を行っていないため、ここでは1000°C NT材から1200°C NT材までの結果を示している。いずれの合金元素においても焼ならし温度依存性は認められず、クリープ試験中に析出する合金元素の析出量に及ぼす焼ならし温度の影響は小さいことがわかる。

クリープ破断時間10000 hの合金元素析出量に及ぼす焼戻し温度および時間の影響についても同様の評価を行ったが、いずれの結果からもクリープ破断時間10000 hの合金元素析出量に及ぼす影響は認められなかった。

3・5 転位密度測定結果

As NT材およびクリープ破断材の転位密度をXRD法により測定した。クリープ破断材については、650°C-90

Table 3. Dislocation density of the 1100°CNT, 1150°CNT and 1200°CNT specimens.

Specimen	Condition	Portion	Dislocation density (10^{14}m^{-2})
1100°CNT	As NT	—	2.71 ± 0.49
	After crept	Head	0.29 ± 0.02
		Gauge	0.12 ± 0.01
1150°CNT	As NT	—	2.78 ± 0.48
	After crept	Head	0.44 ± 0.01
		Gauge	0.18 ± 0.01
1200°CNT	As NT	—	3.04 ± 0.52
	After crept	Head	0.45 ± 0.01
		Gauge	0.25 ± 0.01

Creep condition: 650°C–90MPa

MPaの試験条件にて破断した試験片のつかみ部および平行部を対象とした。Table 3に1100°C NT材、1150°C NT材および1200°C NT材の転位密度を示す。As NT材において、転位密度は焼ならし温度の上昇により増加する。クリープ破断材ではいずれの試料もAs NT材より転位密度が減少し、この傾向はクリープ破断材の平行部において顕著である。クリープ破断材の転位密度に着目すると、焼ならし温度の上昇とともに増加する傾向が認められる。この要因としては、前報¹⁶⁾でも述べたように、焼ならし温度の上昇とともに焼戻し過程で析出する微細MX量が増加し転位の移動が抑制されること、および焼ならし温度の上昇とともに旧オーステナイト粒が粗大化することにより転位の消滅サイトである粒界もしくは境界の総量が減少し、クリープ試験中に生じる転位密度の減少が抑制されることが考えられる。

Table 4に700°C–1T材、750°C–1T材および780°C–1T材の転位密度測定結果を示す。転位密度と焼戻し温度との関係は、As NT材において焼戻し温度の上昇とともに転位密度は減少する。クリープ破断材では、つかみ部および平行部ともにAs NT材より転位密度は減少するが、その減少量は焼戻し温度の上昇とともに小さくなり、650°C–20000hを超えるクリープ破断材においては、高温焼戻し材のほうが高転位密度となる。伊勢田ら⁷⁾はTEM観察結果から、低温焼戻し材では高転位密度に起因した組織の急激な回復が生じる一方、高温焼戻し材では組織が十分安定化されるため、急激な回復が抑制されると報告している。本研究においても、XRD法による転位密度測定から同様の結果が得られた。

3・6 硬さ測定結果

As NT材およびクリープ破断材のつかみ部と平行部における硬さと転位密度の平方根との関係をFig.10に示す。硬

Table 4. Dislocation density of the 700°C–1T, 750°C–1T and 780°C–1T specimens.

Specimen	Condition	Portion	Dislocation density (10^{14}m^{-2})
700°C–1T	As NT	—	3.31 ± 0.60
	After crept	Head	0.35 ± 0.01
		Gauge	0.14 ± 0.01
750°C–1T	As NT	—	2.78 ± 0.48
	After crept	Head	0.44 ± 0.01
		Gauge	0.18 ± 0.01
780°C–1T	As NT	—	1.80 ± 0.31
	After crept	Head	0.45 ± 0.03
		Gauge	0.29 ± 0.02

Creep condition: 650°C–90MPa

Fig. 10. Relationship between hardness and dislocation density of the as NT and after crept specimens.

さはAs NT材が最も高く、次いでクリープ破断材のつかみ部、平行部の順となる。硬さに及ぼす焼ならし温度の影響として、As NT材、クリープ破断材ともに焼ならし温度の上昇とともに硬さが増加する傾向が認められる。焼戻し温度の影響については、焼戻し温度の上昇とともにAs NT材の硬さは低下するのに対し、クリープ破断材のつかみ部および平行部の硬さはともに増加する。これら硬さの変化は、Table 3およびTable 4で示した転位密度の変化とおおむね一致している。また、硬さと転位密度の平方根の対数との間には線形の相関関係が認められ、これら転位密度の変化がクリープ特性に大きく影響を与えていることが推測される。

4. 考察

4・1 クリープ強度特性に及ぼす焼ならし温度の影響

クリープ破断強度は焼ならし温度の上昇に伴い増加し

た。前報¹⁶⁾より、焼ならし温度により変化する組織因子として、旧オーステナイト粒径、焼戻し過程で析出する微細MX量および転位密度が挙げられ、これらのうち、初期の高温強度増加に寄与する組織因子として、微細MX量および転位密度の増加に相関が認められた。

微細MXについては、Fig. 5からFig. 7に示したTEM観察結果から、650°C–20000hを超えるクリープ試験後においてもそれらの粒子径は100nm以下であり、かつEDXによる組成分析から顕著な組成変化は認められなかった。このことから、焼戻し過程で析出する微細MXによる高強度化は高温長時間にわたって有効であると考えられ、初期の高温強度だけではなく、長時間側の高温強度の増加にも寄与すると考えることができる。また、Fig. 9に示した650°C–10000hを超えるクリープ破断材に対する電解抽出残渣分析の結果から、VおよびNbをはじめとする各合金元素の析出量に及ぼす焼ならし温度の影響は小さく、クリープ試験中に析出するVおよびNb量に及ぼす焼ならし温度の影響は小さい。

転位密度については、Table 3に示したように、焼ならし温度の上昇とともにAs NT材の転位密度は増加し、またクリープ破断材のつかみ部および平行部においても焼ならし温度の上昇とともに転位密度は増加する。Table 3に示したAs NT材と平行部の転位密度から、クリープ試験中における転位密度の減少速度〔(As NT材の転位密度–平行部の転位密度)÷クリープ破断時間〕を算出すると、それぞれ1100°C NT材： 2.1×10^{10} (m^{-2}/h)、1150°C NT材： 1.2×10^{10} (m^{-2}/h)、1200°C NT材： 1.3×10^{10} (m^{-2}/h)となり、高温焼ならしにより転位密度の減少速度が低下する傾向が認められた。これは、先述したように、微細MX量の増加および旧オーステナイト粒の粗大化の影響によるものであると考えられる。

一方、低温焼ならし材では微細MX量が少ないこと、および旧オーステナイト粒が微細であるため粒界もしくは境界の総量が増加することにより、高温環境下におけるサブグレイン化が容易に進行すると推測できる。また、粒径が小さい範囲では粒界拡散クリープや粒界すべりが生じるとされることから³³⁾、低温焼ならし材は高温焼ならし材と比較してクリープ強度が低くなると考えられる。

以上から、焼ならし温度の上昇によるクリープ破断強度の増加に及ぼす組織因子として、高温長時間安定な微細MX量の増加と旧オーステナイト粒の粗大化による転位密度の減少抑制効果の向上、さらには、旧オーステナイト粒の粗大化による粒界拡散クリープや粒界すべりの抑制が挙げられる。

クリープ破断伸びはいずれの試料においてもクリープ破断時間の増加とともに低下する傾向が認められる。これは、20000hを超えるクリープ破断材においては、Fig. 4に示したように、クリープボイドの発生箇所が旧オーステナイト

粒界であることおよびTEM観察より旧オーステナイト粒界には粗大な炭化物が多く認められたことから、クリープ破断時間の増加に伴い破壊様式が粒内型から粒界型へ遷移したことが要因と考えられる。クリープ破断伸びに及ぼす焼ならし温度の影響については、950°C NT材から1150°C NT材までは影響は小さく、1200°C NT材において明らかな低下が認められる。クリープ破断伸びに及ぼす焼ならし温度の影響についても、クリープ破断伸びとほぼ同様の傾向であった。1200°C NT材においてクリープ破断延性が顕著に低下した要因としては、焼ならし温度の上昇による高強度化に加え、旧オーステナイト粒が著しく粗大化したためと考えられる。角屋ら³⁴⁾は、旧オーステナイト粒の粗大化によって破断伸びは低下すると報告している。本供試材においては、焼ならし温度が1150°Cから1200°Cに上昇した際、前報¹⁶⁾に示したように旧オーステナイト粒が著しく粗大化するため、クリープ破断延性が大きく低下したと考えられる。

4・2 クリープ強度特性に及ぼす焼戻し温度および時間の影響

焼戻し温度の上昇とともに短時間側のクリープ破断強度は低下するものの、クリープ破断時間が20000hを超える長時間側では逆に高温焼戻し材のほうが高強度となる。焼戻しにより生じる組織変化の中で、初期強度と良い相関が認められる組織因子は、前報¹⁶⁾より、主に転位密度であった。クリープ破断材のつかみ部および平行部の転位密度はTable 4に示したように、As NT材では焼戻し温度が高いほど転位密度は低い、20000hを超えるクリープ破断材においては、その傾向は逆転し、焼戻し温度が高いほど転位密度は高くなる。Table 4に示したAs NT材とクリープ破断材の平行部の転位密度からクリープ試験中の転位密度の減少速度を算出すると、700°C–1T材： 1.3×10^{10} (m^{-2}/h)、750°C–1T材： 1.2×10^{10} (m^{-2}/h)、780°C–1T材： 5.1×10^9 (m^{-2}/h)となり、焼戻し温度の上昇とともに減少速度は低下する。このことから、焼戻し温度の上昇により短時間側のクリープ破断強度は低下するものの、転位密度の減少速度が低下するため、長時間側でクリープ破断強度が逆転すると考えられる。

クリープ破断伸びおよび破断伸びは、いずれの試料においてもクリープ破断時間の増加とともに減少する傾向が認められる。クリープ破断伸びに及ぼす焼戻し温度の影響については、短時間側では差は認められないが、長時間側において焼戻し温度の上昇とともに破断伸びは低下する。クリープ破断伸びについても、クリープ破断伸び同様、長時間側において焼戻し温度の上昇とともに低下する。これら高温焼戻し材において長時間側でクリープ破断伸びおよび破断伸びが低下する要因としては、以下のような機構が考えられる。旧オーステナイト粒界近傍においては、本研究からも明らかなように、長時間側では粒内と比較して析出

物の凝集粗大化が速く、また転位組織の回復が優先的に生じる³⁵⁾ため弱化しやすいといえる。一方、粒内についても旧オーステナイト粒界と同様、長時間側では析出物の凝集粗大化および転位密度の減少が生じるものの、高温焼戻し材については本研究からも明らかのように、低温焼戻し材と比較して転位密度の減少速度が遅いため弱化しにくい。そのため、高温焼戻し材においては旧オーステナイト粒界近傍と粒内との強度差がより大きくなるため変形が最弱部（この場合、旧オーステナイト粒界）に集中し、結果としてクリープ破断伸びおよび破断絞りが増大すると考えられる。また、高温の焼戻し処理は、粒界炭化物の粗大化をもたらすため、長時間側のクリープでは粒界破壊を助長させ、クリープ破断延性を低下させることも考えられる。

焼戻し時間の影響については、焼戻し時間の増加とともに短時間側のクリープ破断強度は大幅に低下するが、クリープ破断時間の増加とともにこの傾向は小さくなる。クリープ破断伸びおよび破断絞りに及ぼす焼戻し時間の影響としては、短時間側ではクリープ破断伸びおよび破断絞りは増加するものの、長時間側ではこの効果が小さくなる。これら特性には、焼戻し温度の影響と同様、転位密度の減少挙動が関係していると考えられる。なお、焼戻し時間の影響評価については、現在もクリープ試験が一部進行中であり、今後金属組織観察を含め評価を進めていく必要がある。

4・3 クリープ特性に及ぼす熱処理の影響の長時間有効性

ここでは、短時間側 (650°C–150 MPa) および長時間側 (650°C–90 MPa) のクリープ破断試験結果をもとに、クリープ特性に及ぼす熱処理の影響の長時間有効性について検討した。なお、950°C NT材については、100 MPa および 80 MPa の試験結果から、90 MPa における試験結果を内挿により推定した。

Fig.11にクリープ特性に及ぼす焼ならし温度の影響とその応力依存性を示す。クリープ破断寿命は短時間側では焼ならし温度の上昇とともに増加し、1200°C NT材においては950°C NT材の35倍以上増加する。長時間側においては、短時間側で認められた傾向より小さくなるものの、クリープ破断寿命は焼ならし温度の上昇とともに増加し、1200°C NT材で950°C NT材と比較して6倍以上増加する。この結果から、クリープ破断強度に及ぼす焼ならし温度の影響は、短時間側で大きく長時間側で小さくなるものの、長時間側でも有効であることがわかる。

クリープ破断伸びおよび破断絞りにについては、Fig. 1からもわかるように、クリープ破断時間の増加に伴い低下する傾向が認められる。FBR構造材料には、長寿命設計の観点から高温長時間後においても十分な延性を有することが求められる。そのため、Fig.11には各熱処理により得られた初期の延性も併せて表記した。なお、初期の延性は、前

Fig. 11. Effect of normalizing temperature on creep properties and its stress dependence.

報¹⁶⁾の650°C引張試験結果から得られた破断伸びおよび破断絞りとした。

初期の破断伸びは焼ならし温度の上昇により低下する。また、短時間側および長時間側における破断伸びも焼ならし温度の上昇とともに低下する傾向が認められる。初期の破断伸びからの低下量は1200°C NT材で最も大きく、長時間側においては初期の破断伸びの半分以上低下する。破断絞りについても、破断伸びと同様の傾向を示すが、その傾向は破断伸びと比べて顕著である。とくに1200°C NT材においては、短時間側で初期の破断絞りの半分以上になり、長時間側では1/3以下に低下する。以上の結果から、クリープ特性に及ぼす焼ならし温度の影響について、クリープ破断強度、クリープ破断伸びおよび破断絞りのいずれに対しても長時間側でその影響が認められることが明らかとなった。

上記と同様に、クリープ特性に及ぼす焼戻し温度および時間の影響についても検討し、その結果をFig.12およびFig.13にそれぞれ示す。Fig.12から、短時間側においては焼戻し温度の上昇とともにクリープ破断寿命は低下するが、長時間側ではクリープ破断寿命は780°C–1T材で最も長くなる。初期の破断伸びおよび破断絞りは焼戻し温度の上昇により増加する。この傾向は短時間側でも認められるが、長時間側の試験においては焼戻し温度の上昇とともにクリープ破断伸びおよび破断絞りは一様に低下する。とく

Fig. 12. Effect of tempering temperature on creep properties and its stress dependence.

Fig. 13. Effect of tempering time on creep properties and its stress dependence.

に、780°C-1T材では長時間側において破断伸びが初期と比べ著しく低下する。

焼戻し時間の影響については、Fig.13に示すように、クリープ破断寿命は焼戻し時間の増加とともに短くなるものの、その傾向は長時間側で小さくなる。初期の破断伸びおよび破断伸びは、焼戻し時間の増加により増加し、この傾向は長時間側でも認められる。以上の結果から、焼戻し温度および時間の影響についても、長時間側でそれらの影響が認められることが明らかとなった。

クリープ特性に及ぼす焼戻し温度および時間の影響について、焼戻し温度および時間をラーソンミラーパラメータ³⁶⁾ (以下、LMP) に置き換えて評価した結果を Fig.14に示す。クリープ破断寿命は、短時間側ではLMPの増加とともに低下する。長時間側では780°C-1T材 (LMP=21060) で最も長くなるが、LMPの増加とともにクリープ破断寿命は低下する傾向が認められる。破断伸びおよび破断伸びについては、初期ではLMPの増加とともに破断伸びおよび破断伸びは一樣に増加するが、長時間側においてLMPが21060を中心とした凹形の分布が認められる。このことから、クリープ特性と焼戻し温度および時間の関係について、LMPを用いて整理すると、クリープ破断強度を増加させるためにはLMPが22000以下の焼戻し処理が望ましく、また、長時間側におけるクリープ破断延性の向上には、LMPが21000程度となる条件での焼戻し処理は避けること

Fig. 14. Effect of LMP on creep properties and its stress dependence.

が望ましいと考えられる。

以上のことから、クリープ破断強度を向上させかつ長時間側のクリープ破断延性の著しい低下を抑制する熱処理としては、焼ならし温度は1150°C以下の温度領域において高温が望ましく、焼戻し処理に関しては、低LMP領域、すなわち低温度・短時間の焼戻し処理が適当と考えられる。上記熱処理の有効性は、650°Cで30000hまでのデータをもとにしており、さらなる長時間有効性については別途検討が必要である。しかしながら、650°Cより低温域においては、これら熱処理の影響が長時間にわたり残存すると考えられる。これら熱処理条件の考え方は、高温強度に加え優れた延性および靱性の確保が長時間にわたって要求されるFBR用高クロム鋼に対する熱処理条件の方向性を示すものである。

5. 結言

9Cr-W-Mo-V-Nb鋼（ASME Grade 92相当鋼）において焼ならしおよび焼戻し熱処理条件を広範囲に変化させ、クリープ特性に及ぼす熱処理条件の影響を評価した。

(1) 焼ならし温度の上昇に伴いクリープ強度は増加する。クリープ破断強度の増加に及ぼす組織因子としては、高温長時間安定な微細MX量の増加と旧オーステナイト粒の粗大化による転位密度の減少抑制効果の向上、さらには、旧オーステナイト粒の粗大化による粒界拡散クリープや粒界すべりの抑制が挙げられる。一方、クリープ破断延性は、特に長時間側において焼ならし温度の上昇とともに低下する。

(2) 焼戻し温度および時間の増加に伴いクリープ強度は低下する。しかしながら、焼戻し温度の上昇により転位密度の減少速度が低下するため、長時間側でクリープ破断強度が逆転する。クリープ破断延性は、短時間側では焼戻し温度の上昇および時間の増加により向上するが、長時間側では傾向が異なる。

(3) 焼ならしおよび焼戻し処理の影響は、短時間側だけではなく、650°C-20000hを超える長時間側の試験においても認められた。

(4) 650°C-30000hまでの結果から、クリープ破断強度を向上させかつ長時間側のクリープ破断延性の著しい低下を抑制する熱処理としては、焼ならし処理は、1150°C以下の温度領域において高温が望ましく、焼戻し処理に関しては、低LMP領域、すなわち低温度・短時間の焼戻し処理が適当と考えられる。

文 献

- 1) M.Konomura, Y.Shimakawa, T.Hori, N.Kawasaki, Y.Enuma, M.Kida, S.Kasai and M.Ichimiya: *JNC Tech. Rev.*, **12** (2001), 19.
- 2) K.Asakura, T.Fujita and E.Cho: *Tetsu-to-Hagané*, **67** (1981), S1145.
- 3) V.K.Sikka, C.T.Ward and K.C.Thomas: *Ferritic Steel for High-Temperature Applications*, American Society for Materials, (1983).
- 4) K.Tokuno, K.Hashimoto, T.Takeda, Y.Yamaba and H.Gokyu: *Tetsu-to-Hagané*, **73** (1987), S501.
- 5) X.Liu and T.Fujita: *Tetsu-to-Hagané*, **74** (1988), 1065.
- 6) T.Fujita: *Tetsu-to-Hagané*, **76** (1990), 1053.
- 7) A.Iseda, H.Teranishi and F.Masuyama: *Tetsu-to-Hagané*, **76** (1990), 1076.
- 8) M.Ohigami, S.Araki, H.Naoi, T.Ogawa, H.Yasuda, H.Masumoto and T.Fujita: *Tetsu-to-Hagané*, **76** (1990), 1124.
- 9) A.Matsuzaki, Y.Saito, O.Watanabe, C.Shiga and I.Nakagawa: *Tetsu-to-Hagané*, **76** (1990), 1108.
- 10) H.Berns and F.Krafft: *Rupture Ductility of Creep Resistant Steels*, ed. by A. Strang, The Inst. of Metals, London, Book No. 522 (1991), 116.
- 11) Y.Tuchida, T.Takeda and Y.Tokunaga: *Tetsu-to-Hagané*, **80** (1994), 723.
- 12) T.Nakazawa, Y.Yamada, T.Takahashi, M.Yamazaki and H.Hongo: *JHPI*, **40** (2002), 340.
- 13) M.Matsui, M.Tabuchi, T.Watanabe, K.Kubo and F.Abe: *J. Soc. Mater. Sci., Jpn.*, **52** (2003), 119.
- 14) S.Obara, T.Onizawa, T.Wakai and T.Asayama: *Nuclear Science, SMINS Workshop Proc.*, France, (2008).
- 15) T.K.Kim, J.H.Baek, C.H.Han, S.H.Kim and C.B.Lee: *J. Nucl. Mater.*, **389** (2009), 359.
- 16) S.Obara, T.Wakai, T.Asayama, Y.Yamada and T.Nakazawa: *Tetsu-to-Hagané*, **95** (2009), 417.
- 17) NIMS Creep Data Sheet, No. 43, (1996).
- 18) NIMS Creep Data Sheet, No. 48, (2002).
- 19) NIMS Creep Data Sheet, No. 51, (2006).
- 20) K.Kimura, K.Sawada and H.Kushima: *Welding and Fabrication Technology for New Power Plants*, First Int. EPRI Conf. Proc. Florida, (2009).
- 21) G.K.Williamson and W.H.Hall: *Acta Metall.*, **1** (1953), 22.
- 22) B.E.Warren and B.L.Averbach: *J. Appl. Phys.*, **23** (1952), 497.
- 23) T.Ungar, S.Ott, P.G.Sanders, A.Borbely and J.R.Weertman: *Acta Mater.*, **46** (1998), 3693.
- 24) T.Ungar, M.Victoria, P.Marmy, P.Hanak and G.Szenes: *J. Nucl. Mater.*, **276** (2000), 278.
- 25) F.Yin, T.Hanamura, O.Umezawa and K.Nagai: *Mater. Sci. Eng. A*, **A354** (2003), 31.
- 26) T.Kunieda, M.Nakai, Y.Murata, T.Koyama and M.Morinaga: *ISIJ Int.*, **45** (2005), 1909.
- 27) 日本材料学会: *X線材料強度学 基礎編, 実験法編, 養賢堂*, (1980).
- 28) K.Suzuki, S.Kumai, H.Kushima, K.Kimura and F.Abe: *Tetsu-to-Hagané*, **89** (2003), 691.
- 29) K.Sawada, H.Kushima and K.Kimura: *ISIJ Int.*, **46** 769, (2006).
- 30) K.Sawada, H.Kushima, K.Kimura and M.Tabuchi: *ISIJ Int.*, **46** (2007), 733.
- 31) K.Sawada, M.Tabuchi, H.Hongo, T.Watanabe and K.Kimura: *Mater. Charact.*, **59** (2008), 1161.
- 32) L.Hoglund *et al.*: *Foundation of Computational Thermodynamics*, Royal Institute of Technology, Stockholm, Sweden.
- 33) 丸山公一, 中島英治: *高温強度の材料科学*, 内田老鶴圃, (1997), 163.
- 34) Y.Kadoya and T.Goto: *Tetsu-to-Hagané*, **78** (1992), 1601.
- 35) K.Suzuki, S.Kumai, H.Kushima, K.Kimura and F.Abe: *Tetsu-to-Hagané*, **86** (2000), 550.
- 36) F.R.Larson and J.Miller: *Trans. ASME*, **74** (1952), 765.