ボロン含有10Cr系耐熱鋼の長時間クリープ破断強度に及ぼすC, NおよびNiの効果

新井 将彦*・朝倉 健太郎*²・土井 裕之*³・川中 啓嗣*・
小関 敏彦*²・堀内 寿晃*⁴

Effect of Carbon, Nitrogen and Nickel on Long-term Creep Rupture Strength of 10Cr Steels Containing Boron

Masahiko ARAI, Kentaro ASAKURA, Hiroyuki DOI, Hirotsugu KAWANAKA, Toshihiko KOSEKI and Toshiaki HORIUCHI

Synopsis : Microstructure and precipitates of creep ruptured specimens were investigated in order to understand the effects of carbon (C), nitrogen (N) and nickel (Ni) on long-term creep rupture strength of 10Cr heat-resistant steels containing boron (B). The low-N steels showed higher creep rupture strength than the high-N steels. In long-term creep rupture region such as over 10,000 h at 650°C, the deterioration of creep rupture strength was not observed in the low-N, high-C steel. On the other hand, the creep rupture strength of the low-N, low-C steel dropped to the strength level of the high-N steels. The addition of N to the B containing steels promoted the recovery of microstructure. The formation of coarse BN in the high-N steels led to the decrease of the amount of effective B that dissolved in $M_{23}(C,B)_6$ and suppressed its coarsening. From EDS analysis of precipitates, the fraction of $M_{23}C_6$ in the low-C steels was less than that in the high-C steels, while the fraction of coarse Laves phase in the low-C steels was more than that in the high-C steels. In the low-N, low-C steel, the coarsening of precipitates caused the deterioration of the creep rupture strength after 10,000 h exposure. Ni lowered Ac1 and Ac3 transition temperature, but it did not affect the fraction of precipitates according to the calculation of thermodynamic equilibrium using Thermo-Calc. It is concluded that C and N are more effective to the stability of microstructure than Ni.

Key words : 10Cr heat resistant steels; long term creep rupture strength; precipitation; Z phase; Laves phase; carbide; TEM; Alpha-particle Track Etching Method; Thermo-Calc.

1. 緒言

火力発電プラントの高効率化のため、超々臨界圧(USC)プラントのさらなる高温高压化の取組みがなされ、高強度フェライト系耐熱鋼の開発、評価が行われている¹⁻⁴⁾。従来600°C級USCプラントに使用されているMoおよびWを添加したフェライト系鋼⁵⁾に対し、W比率を高めるとともに、フェライト生成傾向を釣り合わせるためCoを添加し、さらに析出物の安定化を狙いとしたB(ボロン)を添加している¹⁻⁴⁾。フェライト系耐熱鋼が優れた高温強度を得るには、固溶強化、析出・分散強化、転位強化を複合的に作用させ、高温で長時間使用する場合でもその強化作用を保つ合金設計が必要である。析出物の生成形態は、転位の移動を抑制する析出強化や分散強化、さらに析出物生成後のマトリクス固溶強化に大きく影響する。このため析出物の微細分散を長期に安定化すれば、より高温強度の高い材料が得られる。9~12Cr鋼の析出物は $M_{23}C_6$ 、MX(X=C,N)を主とする炭窒化物、複合窒化物Z相(Cr, Nb, V, N)、金属間

化合物Laves相($Fe_2(Mo,W)$)などにより構成されており、組織安定性と高温強度に着目した多数の報告がされている⁶⁾。なかでもC, Nは主要な析出物(金属間化合物を含む)の生成に影響を与えるばかりでなく、焼入れ特性、 δ フェライトの生成抑制にも影響する重要な元素である。また、Bは析出物中に濃化し、析出物の組織安定性を増すことが報告され⁷⁻⁸⁾、高温強度の向上にはCおよびNに並ぶ重要な元素である。

Taneikeら^{9,10)}は、微細なMX窒化物を析出強化粒子とした極低C化9Cr-3W-3Co鋼材の組織と、高温強度の関係を調べた結果、高温長時間においてMX型窒化物は微細安定であり、高温強度の向上に有効であることを報告している。Asakuraら^{11,12)}は9~10Cr鋼のクリープ破断強度、靱性に及ぼすC量の影響を調べ、クリープ破断強度はフェライト/マルテンサイトの相比にも依存することを報告している。Todaら¹³⁾は、フェライト母相のCフリー金属間化合物強化型15Cr鋼について調べ、転位強化、炭化物分散強化に依存しない新たな合金系開発の可能性を報告している。

平成22年11月8日受付 平成23年1月19日受理 (Received on Nov. 8, 2010; Accepted on Jan. 19, 2011)

* (株)日立製作所材料研究所 (Material Research Laboratory, Hitachi, Ltd., 7-1-1 Omika-cho Hitachi 319-1292)

*² 東京大学大学院工学系研究科 (Graduate School of Engineering, The University of Tokyo)

*³ (株)日立製作所電力システム社 (Power Systems Company, Hitachi, Ltd.)

*⁴ 北海道工業大学創生工学部機械システム工学科 (Department of Mechanical Systems Engineering, Faculty of Advanced Engineering, Hokkaido Institute of Technology)

従来のB無添加12Cr耐熱鋼には、クリープ破断強度を高めるために、約0.06 mass%（以下%と略称）のNを添加している⁹⁾。しかしB添加9~12Cr耐熱鋼においては、親和力の強いBと化合物を形成し、BおよびNそれぞれに期待される添加効果が相殺されてしまうため、Nの添加量を低減することによって、大幅にクリープ破断強度が向上すると報告している¹⁴⁾。

一方、フェライト系耐熱鋼の主要構成元素としてNiが挙げられる。600°C級USCの材料開発において、Ni添加量と高温強度・韌性の関係を調査した報告^{5,15,16)}では、Niの韌性向上効果と δ フェライト抑制の視点から0.5%Ni以上の添加が有効であるとしている。しかし、Niは変態点を下げる効果があり¹⁷⁾、多量の添加は強度・韌性に優れる焼戻しマルテンサイト単相組織とするための熱処理の観点から好ましくない。また600°C超級のさらなる高温環境においては、Niは0.5%以下の微量添加でも高温強度を低める影響があると近年報告され、Niと析出物形態の相関が指摘されている¹⁸⁾。

しかしながら9~12Cr鋼の組織因子は複雑であり、B含有鋼の長時間クリープ特性に及ぼすC、N、およびNi添加の関係は明らかではない。そこで本研究では、B含有10Cr系耐熱鋼の長時間クリープ破断強度に及ぼすC、NおよびNiの効果を明らかにすることを目的とし、長時間クリープ破断試験材の組織観察を行い、高温強度と微視組織に及ぼすC、NおよびNiの効果を調べた。

2. 実験方法

2.1 供試鋼および熱処理条件

供試鋼の化学組成をTable 1に示す。10%Cr-2.6%W-0.2%Mo-2.7%Co-V-Nb-B鋼を基本とし、C量を0.09%および0.05%、Ni量を無添加および約0.25%、N量を0.02%および0.05%とした4種をVIMでそれぞれ50 kg溶製した。Cr当量¹⁹⁾は10を超えると δ フェライトを生成する可能性が高くなるが、HA鋼が7.1、HB鋼が5.4、HC鋼が8.1、HD鋼が7.3でそれぞれ10以下であり、 δ フェライトを生成する可能性は低い。1150°Cに加熱後鍛伸し、断面積90 mm×30 mmの平角にしたのち、1050°C×5 h保持の油焼入れ後、570°C、700°Cでそれぞれ20 h保持後炉冷の2回の焼戻し処理を行った。これら平角材から引張試験片、クリープ破断試験片を採取した。

2.2 変態点測定

組織の安定性を評価するうえで重要な変態点は、線膨張測定法により測定した。変態点測定時の昇温速度は100°C/hとした。

2.3 機械的性質

室温引張試験およびクリープ破断試験は、平行部直径6 mm、平行部長さ30 mmの丸棒試験片を用いた。クリープ破断試験は、650°Cを中心に78~196 MPaの範囲で実施した。

2.4 析出物の評価と組織観察

調質まま、およびクリープ破断材の平行部を供試材として、ミクロ観察を行った。薄膜法およびカーボン抽出レプリカ法を用いて透過電子顕微鏡(TEM)観察を行い、クリープ破断強度に及ぼすミクロ組織、析出物との関係について検討を行った。析出物の同定は制限視野電子回折とエネルギー分散型X線分光分析(EDS)を用いた。さらに、析出物の同定は、クリープ破断材を3%塩酸+メタノール溶液中で電解抽出分離し、未溶解残渣のX線回折(XRD)を行った。軽元素Bの分析は、定量的な分析ができないものの、Bの可視化技術として1 ppm以下の添加量でも検出可能な中性子を利用したAlpha-particle Track Etching (ATE)法²⁰⁻²¹⁾を用いた。

2.5 Thermo-Calcによる平衡状態図計算

析出物の生成、凝集粗大化および析出物形成元素によるマトリックスの固溶強化は密接に関係しており、析出物の安定性とマトリックスの元素固溶量を明らかにすることは合金設計における重要な要素となる。これらをクリープ破断試験材を用いて長期にわたって実験的に求めることは困難である。そこで析出傾向を把握するために、Thermo-Calc AB社製の統合型熱力学計算ソフトウェアThermo-Calc²²⁾を使用し、推測した。

本研究では、Thermotech社製の鉄系データベース(Fe-DATA Version 6)を使用し、HA鋼(0.09%C-0%Ni-0.02N)の650°Cにおける平衡相を求めた。さらにモデル鋼(0.1%C-0.25%Ni-0.02N)を基準にして、C(0~0.2%)およびN(0~0.1%)を添加した場合の、析出相の安定性について検討を行った。

3. 結果および考察

3.1 マクロ組織と機械的性質

調質まま材の光学顕微鏡組織をFig. 1に示す。旧 γ 粒径はオーステナイト結晶粒度番号4~5（平均粒径約100~70

Table 1. Chemical compositions of specimens used in this study (mass%).

Steel	C	Si	Mn	Ni	Cr	Mo	W	Co	V	Nb	B	N	Al	Fe
HA	0.09	0.04	0.2	<0.01	9.9	0.2	2.6	2.7	0.2	0.07	0.012	0.02	0.001	Bal.
HB	0.09	0.05	0.2	0.24	9.9	0.2	2.6	2.7	0.2	0.06	0.011	0.05	0.001	Bal.
HC	0.05	0.05	0.2	0.26	9.9	0.2	2.6	2.7	0.2	0.06	0.011	0.02	0.001	Bal.
HD	0.05	0.08	0.5	<0.01	9.9	0.2	2.3	2.7	0.2	0.06	0.011	0.05	0.001	Bal.

Fig. 1. Optical micrographs of as-tempered specimens.
(a) HA, (b) HB, (c) HC, (d) HD.

μm) で、鋼種間の大きな差は認められず、すべての鋼においてマルテンサイト単相組織であった。変態点測定の結果を Table 2 に示す。Ac1 変態点は、焼戻し温度 700°C より十分高いことを確認した。

室温引張試験の結果を Fig. 2 に示す。低 N 添加 (0.02%) の HA 鋼, HC 鋼が、高 N 添加 (0.05%) の HB 鋼, HD 鋼より高い強度を示し、同じ N 添加量で比較すると、高 C 鋼の強度が高かった。一方、Ni 添加量による顕著な差異は認められなかった。

クリープ破断試験の結果を Fig. 3 に示す。破断時間 9,000 h 未満の短時間側においては、Fig. 2 で示した引張強さと同様に低 N 鋼と高 N 鋼の二つのグループに分かれ、低 N 鋼が高いクリープ破断強度を示した。高 N 鋼では N と B の相互作用により BN 化合物を形成するため、N の固溶強化、B の析出物安定化、それぞれの強度向上効果が減少すると考えられる¹⁴⁾。低 N 鋼、高 N 鋼それぞれ低 C 鋼の破断強度が高く、短時間クリープ破断強度の順番は HC > HA > HD > HB であった。破断時間 10,000 h 近傍では、強度の急激な低下が HB 鋼, HC 鋼および HD 鋼で認められ、特に低 N・低 C の HC 鋼で低下が大きく、破断時間 15,000 h 近傍では HB 鋼, HC 鋼および HD 鋼の 3 鋼種はほぼ同等の破断強度となる一方、HA 鋼は急激なクリープ破断強度の低下が認められず、4 鋼種の中ではもっとも優れたクリープ破断強度を示し、650°C、78 MPa の条件において 27,000 h を超えて未だ試験継続中である。長時間クリープ破断強度の順番は HA > HC > HB > HD となり、短時間クリープ破断強度の順番と異なった。同じ N 添加量で比較した場合、低 C 鋼で強度低下が大きいことを示している。HD 鋼は HA 鋼と同じ Ni 無添加であるが、クリープ破断強度は HA 鋼より低く、0.24% Ni 添加の HB 鋼と同程度であり、クリープ破断強度に及ぼす Ni の影響は小さい。これらの結果から、長時間試験における組織安定性には B, N の添加バランスに加えて C が影響し、Ni の影響は小さいと推定される。

Table 2. Transition temperature of specimens.

Steel	Transition temperature (°C)	
	Ac1	Ac3
HA	815	920
HB	785	878
HC	810	921
HD	795	919

Fig. 2. Tensile strength at room temperature.

Fig. 3. Creep rupture strength at 650°C.

3・2 TEM組織観察

3・2・1 薄膜法

調質まま、およびクリープ破断材平行部におけるマトリクスの回復状態および析出物分布、種類などについて TEM 薄膜法によって観察した結果を Fig. 4 に示す。調質まま材の HA 鋼 (Fig. 4(a)), HB 鋼 (Fig. 4(e)), HC 鋼 (Fig. 4(i)), HD 鋼 (Fig. 4(m)) はいずれも典型的なラスマルテンサイト組織で、比較的高い転位密度を有する。調質ままの組織はラス、ブロック、パケットから成り、旧 γ 粒界には多くの析出物が認められた。また鋼種間の組織に大きな差異は認められなかった。応力 187 MPa で、破断時間 5,000 h 超の HA 鋼 (Fig. 4(b)), HC 鋼 (Fig. 4(j)) を比較すると、HC 鋼では転位密度の減少、ラス幅の拡張および局所的な組織の回復が観察された。他方、破断時間 1,000 h 前後の HB 鋼 (Fig. 4(f)) と HD 鋼 (Fig. 4(n)) では、局所的な組織の回復が観察され、HD 鋼は析出物の粗大化が顕著であった。HA 鋼 (Fig. 4(b)), HB 鋼 (Fig. 4(f)) および HD 鋼 (Fig. 4(n)) はほぼ同様の

Fig. 4. Transmission electron micrographs of as-tempered specimens and specimens crept at 650°C. (a) HA: as tempered, (b) HA: 187 MPa for 5609.8 h, (c) HA: 118 MPa for 17711.6 h, (d) HA: 78 MPa running, (e) HB: as tempered, (f) HB: 187 MPa for 1015.4 h, (g) HB: 118 MPa for 10250.7 h, (h) HB: 78 MPa for 14386.8 h, (i) HC: as tempered, (j) HC: 187 MPa for 5371.3 h, (k) HC: 118 MPa for 10414.3 h, (l) HC: 78 MPa for 16003.1 h, (m) HD: as tempered, (n) HD: 187 MPa for 960.1 h, (o) HD: 118 MPa for 7255.4 h, (p) HD: 78 MPa for 12173.9 h.

Fig. 5. Transmission electron micrographs of precipitates in as tempered specimens and specimens crept at 650°C. (a) HA: as tempered, (b) HA: 187 MPa for 5609.8 h, (c) HA: 118 MPa for 17711.6 h, (d) HA: 78 MPa running, (e) HB: as tempered, (f) HB: 187 MPa for 1015.4 h, (g) HB: 118 MPa for 10250.7 h, (h) HB: 78 MPa for 14386.8 h, (i) HC: as tempered, (j) HC: 187 MPa for 5371.3 h, (k) HC: 118 MPa for 10414.3 h, (l) HC: 78 MPa for 16003.1 h, (m) HD: as tempered, (n) HD: 187 MPa for 960.1 h, (o) HD: 118 MPa for 7255.4 h, (p) HD: 78 MPa for 12173.9 h.

マトリクス組織を示しているが、HA鋼の破断時間はHB鋼とHD鋼に比べて長く、約5倍もある。

応力118MPaでは、HB鋼(Fig. 4(g))に示すように局所的な下部組織の回復が進み、ラスの形態はほぼ消失していた。HA鋼(Fig. 4(c)), HC鋼(Fig. 4(k))およびHD鋼(Fig. 4(o))はラスの形態が残存しており、転位組織も同様に観察され、

いずれの鋼においても析出物の粗大化が認められたが、他鋼に比べて破断時間の長いHA鋼の組織安定性が高かった。

応力78MPaでは、HB鋼(Fig. 4(h)), HC鋼(Fig. 4(l))およびHD鋼(Fig. 4(p))は、ほぼ同等の破断時間であり、等軸化した回復組織および析出物の粗大化傾向が同様に認めら

Fig. 6. Growth of precipitates with time at 650°C.

Fig. 7. Identification of precipitate in specimen HA crept at 650°C.: 118 MPa, for 17711.6 h

Fig. 8. EDS analysis of precipitates from crept specimens. (a) HA, (b) HB, (c) HC, (d) HD.

Fig. 9. Relative occurrence of precipitates in crept specimens analyzed by EDS.

Fig. 12. Mole fraction of equilibrium phases of HA calculated by Thermo-Calc.

Fig. 13. Effect of carbon content on phase stability at 650°C calculated by Thermo-Calc.

Fig. 14. Effect of nitrogen content on phase stability at 650°C calculated by Thermo-Calc.

れ、鋼種間の組織的な差異は小さかった。なお前述したように、HA鋼の応力78 MPa材は未だ破断に至っていない。

3・2・2 カーボン抽出レプリカ法

調質まま、およびクリープ破断材平行部の析出物分布および大きさについてTEM抽出レプリカ法によって観察した結果をFig. 5に示す。調質まま材のHA鋼(Fig. 5(a)), HB鋼(Fig. 5(e)), HC鋼(Fig. 5(i))およびHD鋼(Fig. 5(m))はいずれも、ほぼ均一で微細な析出物が視野全体に観察される。

析出物の凝集・粗大化傾向は破断時間の増加に伴って、いずれの鋼でも同様に観察される。応力187 MPaでは、HB鋼(Fig. 5(f))およびHD鋼(Fig. 5(n))において顕著であった。またHA鋼(Fig. 5(b))では、粒内に微細な析出物が多数観察された。他方、HD鋼(Fig. 5(n))では粒内に観察された微細な析出物が減少し、旧 γ 粒界への凝集が顕著に見られた。

応力118 MPaでは、HA鋼(Fig. 5(c))およびHC鋼(Fig. 5(k))において微細な析出物が認められるが、HB鋼(Fig. 5(g))およびHD鋼(Fig. 5(o))では微細な析出物はほとんど消失していた。

応力78 MPaでは、析出物の顕著な凝集・粗大化が観察される。0.02%N添加のHC鋼(Fig. 5(l))には、微細な析出物も多数認められ、微細析出物の安定性には0.02%Nの添加が優れる。N量が多いとBNを形成しやすく固溶B量が減少するため、微細析出物の $M_{23}C_6$ やMX中に固溶して $M_{23}(C,B)_6$ や $M(NB)$ を生成して凝集粗大化を抑制する効果も低減するためと考えられる。

クリープ破断時間の増加に伴う析出物の凝集・粗大化の経時変化を評価するため、カーボン抽出レプリカ像を用いて析出物の平均粒径算出を試みた。析出物の平均粒子径 d の分布を整理した結果、熱処理ままでは、ほぼすべての析出物が $d < 0.3 \mu m$ の微細析出物であった。析出強化は粒子間隔で整理されるが、組織安定度を示す指標として析出物の粗大化傾向に着目し、微細な析出物とクリープ破断試験時間の増加に伴って粗大化した析出物を区別するために、 $d = 0.3 \mu m$ を境界として評価した。なお $d < 0.3 \mu m$ の微細析出物は主にMXと $M_{23}C_6$ 、 $d \geq 0.3 \mu m$ の比較的粗大な析出物は主にLaves相にほぼ対応することを電子回折によって同定し確認した。クリープ破断時間と析出物の平均粒径の関係をFig. 6に示す。実線は0.02%N添加のHA鋼およびHC鋼、破線は0.05%N添加のHB鋼およびHD鋼である。微細析出物、粗大析出物ともに、0.05%N鋼の平均粒径が大きくなり、HD鋼が最も大きい。このようにクリープ破断強度の優劣と、析出物の平均粒径はよく対応している。

組織の安定性に対する析出物の影響をさらに検討するため、各鋼の最長クリープ破断材についてカーボン抽出レプリカを用いて、個々の析出物におけるEDS分析と電子回折を併用し、析出箇所と析出物の分類を行った。旧 γ 粒界

近傍におけるEDS分析の一例をFig. 7に示す。本分析の範囲では $M_{23}C_6$ 、Laves相、Z相²³⁾が主として観察された。MXは観察されなかったが電子回折ではヒット確率は低いことが確認している。Hald²³⁾やSawadaら²⁴⁾は、MXの消費によってZ相が生成すると報告していることから、MXが減少した可能性も考えられる。Z相はCr、V、Nbを主体とする複合窒化物で、析出物分散強化に効果のあるMXの消費によって生成されると報告されており、Z相の生成は好ましくないとされている。EDS分析による析出粒子の分類結果をFig. 8に示す。 $M_{23}C_6$ は、 $M (=Cr, Fe, W, Mo)$ からなる。Laves相は $Fe_2(W, Mo)$ からなる金属間化合物で、いずれの鋼においても2 at%前後のCoが検出された。著者ら²⁵⁾は2.5%Co (2.4 at%Co)を含む12Cr系耐熱鋳鋼の長時間クリープ破断強度に及ぼすCoの影響を検討し、Laves相には2 at%前後のCoが含まれることを報告しており、同様の傾向が得られた。

他方、NiはHB鋼(0.24 mass%Ni=0.23 at%Ni)の $M_{23}C_6$ に最大0.3 at%が検出され、Laves相およびZ相には検出されなかった。HC鋼(0.26 mass%Ni=0.25 at%Ni)では、いずれの析出物にもNiは検出されず、析出物の形成にC、N、Niが相互に関与することが示唆される。析出物($M_{23}C_6$)にNiが検出されたHB鋼においても析出物に固溶するNi量はわずかであるため、Niを固溶することによる析出物の格子定数変化、また析出物主要構成元素の拡散速度とNiの拡散速度の違いなど、析出物の成長挙動に及ぼすNiの影響は小さいと考えられる。一方、オーステナイト鋼においては、Ni添加がCrの拡散を促進することが報告されており²⁶⁾、フェライト系鋼においてもNi添加による溶質元素の拡散促進に起因した析出物の成長加速が予想される。9~12Cr系耐熱鋼において、0.5%以下の微量Niが組織安定性に及ぼす速度論的な検討が今後の課題である。

析出物の構成比を整理した結果をFig. 9に示す。HA鋼は $M_{23}C_6$ が約70%、Laves相が約30%で、 $M_{23}C_6$ が主体となっていた。HB鋼はZ相およびLaves相が合計50%弱まで増加し、 $M_{23}C_6$ が50%強まで減少した。HC鋼ではLaves相が約60%と大幅に増加し、Laves相が主体となった。HD鋼はZ相が約20%まで増加し、 $M_{23}C_6$ およびLaves相がそれぞれ40%弱であった。C添加量が0.09%のHA鋼およびHB鋼、0.05%のHC鋼およびHD鋼では、いずれもN添加量を0.02%から0.05%へ増加すると、Z相の比率が増加した。このことからNはZ相構成元素の一つであり²³⁾、Z相の生成を促進したと考えられる。N添加量が0.02%のHA鋼およびHC鋼では、Cの0.09%から0.05%への減少により、 $M_{23}C_6$ が減少してLaves相の比率が大幅に増加した。N添加量が0.05%のHB鋼およびHD鋼では、Cの減少により $M_{23}C_6$ が減少してLaves相とZ相の比率が増加した。Fig. 6で示したクリープ破断材の析出物の平均粒径は、Laves相およびZ相の比率が高いHC鋼、HD鋼で平均粒径が大きい

Fig. 10. ATE images of as tempered specimens and crept specimens at 650°C. (a) HA: as tempered, (b) HA: 187 MPa for 5609.8 h, (c) HA: 118 MPa for 17711.6 h, (d) HA: 78 MPa running, (e) HB: as tempered, (f) HB: 187 MPa for 1015.4 h, (g) HB: 118 MPa for 10250.7h, (h) HB: 78 MPa for 14386.8 h, (i) HC: as tempered, (j) HC: 187 MPa for 5371.3 h, (k) HC: 118 MPa for 10414.3 h, (l) HC: 78 MPa for 16003.1 h, (m) HD: as tempered, (n) HD: 187 MPa for=960.1 h, (o) HD: 118 MPa for=7255.4 h, (p) HD: 78 MPa for=12173.9 h.

ことと対応しているが、Laves相やZ相の比率だけではHB鋼における析出物の粗大化傾向は説明できない。CおよびNの添加バランスによる析出物の構成比率と、NおよびBの添加バランスによるBの析出物安定化効果の双方について考察する必要がある。

3・3 ATE観察

析出物の粗大化に及ぼすB添加の効果について検討した。ATE像の観察結果をFig.10に示す。Fig.10は硝酸セルロースフィルムに残された α 線粒子の痕跡を光学顕微鏡によって観察したものである。黒いコントラストがBの存在サイトを示し、黒点はB化合物、マトリクスの微細なコントラストは固溶状態のB、線状のコントラストはBの粒界析出とも考えられるが、Fig. 5のレプリカ像と重ね合わせて比較すると、旧 γ 粒界への $M_{23}(C,B)_6$ などの析出と考えるのが妥当である。ATE像ごとの照射条件およびエッチング条件を揃えているため、黒点の大きさについて相対比較は可能であるが、絶対値の評価ではないので注意が必要である²¹⁾。

B添加量はほぼ同程度であり、黒点がいずれも存在するが、Fig.10(a), (e), (i), (m)に示したように、調質まま材に観察された黒いコントラストは、N添加量に依存して大きく異なっていた。0.05%N添加のHB鋼、HD鋼は黒点の数が多く、B化合物がより多く形成されていると判断できる。HA鋼およびHB鋼の熱処理まま材から抽出した残渣を用いて、XRD解析により析出物を同定した結果、いずれの鋼においても $M_{23}C_6$ 、Laves、MX、BNが認められた。Sakurayaら²⁷⁾は、BとNを複合添加した9~12Cr鋼で熱間

加工中や高温熱処理中に粗大なBNが生成しやすいことを明らかにし、焼ならし温度においてBNと平衡する固溶B濃度[%B]と固溶N濃度[%N]の関係を次のように求めている。

$$\log[\%B] = -2.45 \times \log[\%N] - 6.81 \dots\dots\dots (1)$$

(1)式を用いて0.05%Nと0.02%N添加した鋼のB固溶量を算出すると、0.05%Nの場合、Bは数ppmしか固溶できないが、0.02%Nでは1桁多く固溶する。N添加量の増加により減少したB固溶量のほとんどがBNの形成に消費されると仮定すれば、Fig.10のHB鋼、HD鋼で観察された黒点の多くは主としてBNであるが、例えばC量が同じHA鋼とHB鋼を比較すると、HA鋼は低N鋼であるため生成される微細な黒点 (Fig.10(a)で表記したFine particles) は主として $M_{23}(C,B)_6$ であり、多少大きめの黒点がBNである。これに対してHB鋼は高N鋼であるためBNが多い。したがってHB鋼とHA鋼の黒点の差分がBNに対応していると考えられる。同様にC量が同じHC鋼とHD鋼の場合も、HD鋼とHC鋼の黒点の差分がBNに対応していると考えられる。N量が同じHA鋼とHC鋼、およびHB鋼とHD鋼の比較では、高C鋼に黒点が多く、 $M_{23}(C,B)_6$ の生成量の増加に対応し、それは高N添加でより顕著であった。

クリープ試験時間の増加に伴って黒点の数密度は、いずれの鋼においてもわずかに減少する傾向を示した。数密度の減少は、析出物にBが濃化した粒子数の減少に対応しており、析出物の凝集・粗大化を表している。HA鋼の調質まま (Fig.10(a)) では、○域で示した非常に微細な黒点 (B

Fig. 11. Expanding ATE image observed in Steel HA after 118 MPa-17711.6 h

化合物)が多数観察される。187 MPa-5,610 h (Fig.10(b))では矢印で示した線状コントラスト(旧 γ 粒界への微細B化合物の凝集)も観察される。118 MPa-17,711.6 h (Fig.10(c))の拡大図をFig.11に示す。Fig.11では、調質まま (Fig.10(a))に比べて明らかにB化合物の数密度が減少し、黒線で示した粒界析出が顕著になる。Intergranular precipitation (粒界析出物)と表記した黒線には微細な $M_{23}(C,B)_6$ やM(XB)などが析出しており、粗粒のBNには大きな変化が認められなかった。他方、HC鋼の調質まま (Fig.10(i))では、すでに微細析出物を含めて凝集していることが認められる。HC鋼はクリープ試験時間の増加に伴ってHA鋼とほぼ同様の傾向を示した。HC鋼の118 MPa-5,371 h (Fig.10(j))では微細B化合物の粒界析出が認められ、HC鋼 (Fig.10(l))では粒界析出がより明瞭になった。

HB鋼およびHD鋼でも微細なB化合物の粒界析出が認められたが、粗大B化合物の比率が多かった。Abeら²⁸⁾は、B添加9Cr鋼のクリープ破断材を用いたオージェ分析によりB濃度分布を求めた結果、 $M_{23}(C,B)_6$ 中に濃縮するBは特に粒界近傍で顕著であり、高N鋼(650 ppm)では添加したBの大部分がBNとして析出して $M_{23}(C,B)_6$ 中に濃縮するB濃度が減少するため、低N鋼(15 ppm)の $M_{23}(C,B)_6$ 中のB濃縮がより顕著であったことを報告している。Fig.10に示した低N添加のHA鋼およびHC鋼のATE像の線状コントラストは旧 γ 粒界へのB化合物の析出(凝集)に対応し、Abeらの結果と同様の傾向を示した。HA鋼およびHC鋼は、BNの形成によって消費されるB量が少ないためマトリクス中のB量が多い。特に $M_{23}(C,B)_6$ の微細安定化に寄与する固溶B量が多くなるため、Fig. 5に示したように長時間試験した後も微細析出物が観察され、さらに、Fig. 6に示したように析出物の粗大化が抑制されていると考えられる。

3・4 C, N, Ni添加量と析出物の安定性

クリープ破断材の析出物はTEM-EDS分析から、C, Nの添加量によって生成比率が異なり、高C添加によって $M_{23}(C,B)_6$ が主体となり、低C添加ではLaves相が主体となる。またN添加量が増加するとZ相の生成比率が高くなる

ことが明らかになった。NiはHB鋼(高C・高N鋼)の $M_{23}(C,B)_6$ にわずかに含まれるが、析出物の成長挙動に及ぼす効果は小さい。

平衡相組織に及ぼすC, NおよびNi添加の効果を検討するため、Thermo-Calcを用いて、HA鋼を基準にしてC, N, Ni量を変化させた場合の650°Cにおける平衡相を計算した(Bはデータベースの整備途上にあるため計算組成から除外した)。Fig.12に示すHA鋼の平衡状態図計算結果より、650°Cにおける析出物は $M_{23}C_6$ 、Laves相、MX、Z相であると考えられる。HA鋼に0.25%Niを添加した場合の平衡状態図計算結果は、A1、A3変態点がわずかに低下したが、析出物のモル分率と生成温度に大きな変化はなかった。また、各相に含まれる主要元素の含有率は、Ni量に対してほとんど変化なかった。Table 2の変態点測定結果を回帰分析すると、変態点とC, N, Niの関係について次式が得られる。

$$Ac1[^\circ C] = 833 - 67[\%C] - 642[\%N] - 24[\%Ni] \cdots \cdots (2)$$

$$Ac3[^\circ C] = 979 - 569[\%C] - 549[\%N] - 64[\%Ni] \cdots \cdots (3)$$

この結果、C, NおよびNiはいずれの係数もマイナスであり、添加により変態点は低下する。(2)式のN、(3)式のCおよびNにおいて係数の絶対値は大きい、C, Nの添加量が少ないために実質的な変態点の低下量は小さい。(2)式からAc1は1%Ni添加で約24°Cの低下と予想され、Irvineら¹⁷⁾の報告した数値と同程度であり、Thermo-Calcによる計算結果ともよく一致している。

HA鋼のN量を0.02%とし、C量を0~0.2%としたときの650°Cにおける平衡相計算結果をFig.13に示す。C添加量の増加に伴い $M_{23}C_6$ のモル分率は直線的に増加する一方、Laves相のモル分率は緩やかに減少する。低C量の領域ではZ相が安定であり、C量の増加に伴ってMXが安定になり、約0.08%CでZ相が消失する。C量の低い領域では $M_{23}C_6$ の生成量が少ないため、 $M_{23}C_6$ を構成するM(=Cr, Fe, Mo, W)原子が余剰となり、Laves相の生成量が増加すると推定できる。同様にMXを構成するM(M=Nb, V)原子が余剰となり、かつCrも余剰になるため、Z相が安定に析出すると推定できる。本結果はFig. 9に示したTEM-EDSで同定した析出物の比率ともよく一致する。

これらのことからLaves相の析出量が増えるとマトリクスの固溶強化に寄与するW, Mo量が減少する。このため高温強度を高めるにはLaves相の生成量は少ない方が望ましく、Z相は微細なMXの代りに析出するので、Z相の析出量も少ない方が望ましい。さらにTEMによる析出相の観察結果からもLaves相、Z相はともに粗大化しやすく、析出強化の効果は小さい。また過剰なC添加は $M_{23}C_6$ の凝集粗大化を促進するが、Laves相およびZ相の生成を抑制し、微細なMXを安定に析出させるため、C量は0.1%程度とすることが望ましいと指摘できる。

次にHA鋼のC量を0.1%とし、N量を0~0.1%としたと

きの650°Cにおける平衡相計算結果をFig.14に示す。N量が約0.02%以下の領域ではMX (NbX, VX)が安定であるが、N量が約0.02%を超えるとZ相の安定性が高まり、MXは不安定になる。Laves相のモル分率はN量に対してほぼ一定であるが、 $M_{23}C_6$ のモル分率はMXの消失に合わせて増加する。MXの消失によって吐き出されたCは、新たな $M_{23}C_6$ の微細析出と、既に析出している $M_{23}C_6$ の凝集粗大化に寄与する可能性が考えられる。Thermo-Calcによる計算結果はBの効果を検討していないが、Fig. 3~Fig.14の結果から、Z相の生成を抑制して微細なMXを安定に析出させるためには、N量は0.02%以下にすることが望ましいと考えられる。

析出物の成長挙動をより明確にするため、Fig. 6で示した析出物の平均粒径をもとに、観察した全粒子数に占める $d \geq 0.3 \mu m$ の粗大粒子数の比を求め、クリープ破断時間との関係をFig.15に示した。粗大粒子は主としてLaves相、Z相、および炭窒化物である。破線で示した0.05%NのHB鋼およびHD鋼が、比較的早い破断時間から粗大粒子の比率が高く、HD鋼の粗粒化がより顕著であった。全体としてクリープ試験時間の増加に伴って粗大粒子の比率は高まるが、10,000~15,000 h付近でHB鋼とHD鋼はほぼ同等の比率となる。実線で示した0.02%NのHA鋼およびHC鋼では、粗大粒子の比率が比較的小さく、5,000 h付近まではほぼ同様の比率を示した。HC鋼では、10,000 h付近になると急激に粗粒化比率の増大傾向を示し、Fig. 3の10,000 h近傍で観察されたクリープ破断強度の急激な低下に対応するものと考えられる。逆に、HA鋼では17,000 hを超えても粗粒化比率は小さく、高い組織安定性が認められた。

0.05%N鋼においては、NとBの相互作用によりBN化合物を形成し、析出物の微細安定化に寄与する固溶B量が減少するため粗大粒子の増加傾向が比較的速い。一方、0.02%N鋼では固溶B量が多いため、粗大粒子の増加傾向が遅いことが説明できる。Ni添加量の違いはあるものの、N添加量ごとに比較すると、C添加量の多いHB鋼、HA鋼

の粗大粒子の比率が小さかった。粗大粒子数の比が小さいことは、析出物の微細安定化とLaves相などの粗大粒子の生成抑制の可能性があることを示しており、析出物の生成、粗大化に果たすC添加の影響が大きいと考えられる。Fig. 9に示したように、低C・高NのHD鋼は粗大粒子であるLaves相およびZ相の比率が高く、高C・高NのHB鋼は $M_{23}C_6$ の比率が高いため、HB鋼の粗大粒子数の比率増加はHD鋼に比べて長時間側になったと考えられる。低C・低NのHC鋼ではLaves相の比率が高くなるため10,000 h付近で急激に粗大粒子の比率が増加した。

高C・低NのHA鋼では $M_{23}C_6$ の比率が高く、かつ固溶B量が多くなるため、粗大粒子の増加傾向はほとんど認められず、高い組織安定性を示したと考えられる。このようにHA鋼のクリープ破断強度が優れた理由は、約0.1%のC添加で $M_{23}C_6$ が十分に析出してLaves相の生成を抑え、かつN添加量を0.02%に低減することによって炭化物の微細安定化に寄与する固溶Bが増加したこと起因する。

4. 結言

ボロン含有10Cr系耐熱鋼の長時間クリープ破断強度に及ぼすC, NおよびNiの効果を明らかにすることを目的とし、長時間クリープ試験材の組織観察を行い、高温強度と微視組織の関係を調べ、以下の結論を得た。

(1) クリープ破断強度は低N鋼が優れ、低N・高C鋼では長時間強度の急激な低下は観察されない。650°C、約10,000 hを超える長時間側では低N・低C鋼の強度低下が大きく、高N鋼と同等の強度になった。

(2) TEM観察の結果、高N鋼は組織の回復が速く、比較的早い時間から析出物の粗大化が顕著であった。一方、低N鋼は長時間試験後も微細な析出物が観察された。高N鋼はより多くのBN形成により、固溶B量が減少するため、析出物の微細化効果が減少したと推定される。

(3) ATE観察の結果、低N鋼のクリープ破断材では旧 γ 粒界への微細B化合物の析出が明瞭に認められたが、高N鋼には微細B化合物が認められなかった。低N鋼ではマトリックスの固溶B量が多く、析出物にBが固溶するため、析出物の成長、凝集化を抑制すると推定される。

(4) 低C鋼では $M_{23}C_6$ が減少し、Laves相の析出量が増加した。低N・低C鋼では、10,000 hを超えるクリープ破断材において、析出物の平均粒径は粗大となるためクリープ破断強度の急激な低下を説明できる。

(5) NiはAc1, Ac3変態点を下げるが、Thermo-Calcによる平衡状態図計算の結果、析出物のモル分率と生成温度に大きな変化はなかった。また、各相に含まれる主要元素の含有率に対する影響も小さかった。TEM-EDS分析により、Niは高C・高N鋼の $M_{23}C_6$ に最大約0.3%が検出され、Laves相およびZ相には検出されなかった。また、低C・

Fig. 15. Growth behavior of precipitates with time at 650°C.

低N鋼では、いずれの析出物にもNiは検出されなかった。これらの結果から、析出物の形成にはC, N, Niが相互に関与することが示唆された。

文 献

- 1) R.Kaneko, S.Nakamura, Y.Watanabe, Y.Tanaka and T.Fujita: *Therm. Nucl. Power*, **46** (1995), 968.
- 2) M.Arai, H.Doi, Y.Fukui, T.Azuma and T.Fujita: Materials for Advanced Power Engineering, Julich, (2002), III-1269.
- 3) M.Arai, H.Doi, Y.Fukui, T.Azuma and T.Fujita: 15th Int. Forge Master Meeting, Tokyo, (2003), 261.
- 4) M.Staubli, R.Hanus, T.Weber, K.H.Mayer and T.-U.Kern: Materials for Advanced Power Engineering, Julich, (2006), P.II-855.
- 5) M.Shiga, Y.Fukui, S.Kirihara, R.Kaneko, F.Itou and S.Sugai: *Tetsu-to-Hagané*, **76** (1990), 1092.
- 6) H.Cerjak, P.Hofer and B.Schaffernak: *ISIJ Int.*, **39** (1999), 874.
- 7) N.Takahashi, T.Fujita and T.Yamada: *Tetsu-to-Hagané*, **61** (1975), 2263.
- 8) T.Horiuchi, M.Igarashi and F.Abe: *ISIJ Int.*, **42** (2002), S67.
- 9) M.Taneike, F.Abe and K.Sawada: *Nature*, **424** (2003), 294.
- 10) M.Taneike, K.Sawada and F.Abe: *Metall. Mater. Trans. A*, **35A** (2004), 1255.
- 11) K.Asakura, T.Fujita and Y.Otoguro: *Tetsu-to-Hagané*, **73** (1987), 1762.
- 12) K.Asakura, T.Fujita and H.Miyake: *Tetsu-to-Hagané*, **69** (1983), 2037.
- 13) Y.Toda, M.Iijima, H.Kushima, K.Kimura and F.Abe: *ISIJ Int.*, **45** (2005), 1747.
- 14) E.El-Kashif, K.Asakura and K.Shibata: *ISIJ Int.*, **42** (2002), 1468.
- 15) M.Yamada, O.Watanabe, Y.Yoshioka and M.Matsuo: *Tetsu-to-Hagané*, **76** (1990), 1084.
- 16) Y.Kadoya, T.Kitai, A.Matsuo, I.Tsuji, M.Kishimoto, T.Tsuchiyama and M.Okamura: *Tetsu-to-Hagané*, **78** (1992), 910.
- 17) K.J.Irvine, D.J.Crowe and F.B.Pickering: *J. Iron Steel Inst.*, **195** (1960), 386.
- 18) K.Asakura, T.Koseki, T.Sato, M.Arai, T.Horiuchi, K.Tamura, and T.Fujita: *Tetsu-to-Hagané*, **96** (2003), 665.
- 19) D.L.Newhouse, C.J.Boyle and R.M.Curran: Proc. ASTM 68th Annual Meeting, Lafayette, India (1965).
- 20) K.Asakura, K.Shibata, H.Sawahata, M.Kawate and S.Harasawa: *Tetsu-to-Hagané*, **89** (2003), 369.
- 21) K.Asakura, T.Koseki, M.Kawate and M.Ishimoto: *Tetsu-to-Hagané*, **93** (2007), 634.
- 22) J.O.Anderson: *CALPHAD*, **26** (2001), 273.
- 23) J.Hald: *Steel Res.*, **67** (1996), 369.
- 24) K.Sawada, H.Kushima and K.Kimura: *ISIJ Int.*, **46** (2006), 769.
- 25) M.Arai, K.Asakura, H.Doi, H.Kawanaka, T.Koseki and T.Horiuchi: *Tetsu-to-Hagané*, **96** (2010), 620.
- 26) J.I.Cole, T.R.Allen, G.S.Was, Y.Wang and E.A.Kenik: Proc.10th Int. Conf. on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems, Water Reactors, Houston, Texas, (2001).
- 27) K.Sakuraya, H.Okada and F.Abe: *Tetsu-to-Hagané*, **90** (2004), 819.
- 28) F.Abe, H.Semba and T.Sakuraya: *Materials Science Forum*, 539-543 (2007), 2982.