

改良9Cr-1Mo鋼の長時間クリープ変形に伴う不均一回復とZ相の析出

鈴木 健太*・熊井 真次*²・九島 秀昭*³・木村 一弘*³・阿部 富士雄*³

Heterogeneous Recovery and Precipitation of Z Phase during Long Term Creep Deformation of Modified 9Cr-1Mo Steel

Kenta SUZUKI, Shinji KUMAI, Hideaki KUSHIMA, Kazuhiro KIMURA and Fujio ABE

Synopsis : Degradation of 9Cr-1Mo-V-Nb steel during long term creep deformation is caused by a preferential recovery at the vicinity of prior austenite grain boundary (PAGB). Changes in microstructure, especially on precipitates have been investigated in order to understand a mechanism of such heterogeneous recovery. Heterogeneous recovery has been quantitatively demonstrated by the distribution of subgrain size. Three types of the precipitates, $M_{23}C_6$, V(C, N) and Nb(C, N), have been found in the as tempered condition. Precipitation of Laves phase and Z phase have been found in the creep ruptured specimen. Laves phase is found in all the creep ruptured specimen. On the other hand, Z phase is found in the specimens creep ruptured after more than 10000 h. Complex nitride phase of Z phase is rich in Cr, Nb and V of the form Cr(Nb, V)N. Precipitation of Z phase takes place in the long term region and coarsening rate of it is much faster than that of MX, such as V(C, N) and Nb(C, N). It has been concluded that a precipitation of Z phase in the long term region is one of the reason of preferential recovery at the vicinity of PAGB in 9Cr-1Mo-V-Nb steel.

Key words: 9Cr-1Mo-V-Nb steel; long term creep strength; degradation; heterogeneous recovery; subgrain; precipitation; Z phase; Laves phase; nitride.

1. 緒言

地球温暖化ガスである二酸化炭素排出量の抑制と限りある化石エネルギー資源の有効活用の観点から、火力発電プラントではエネルギー効率のいっそうの向上が求められており、高強度フェライト系耐熱鋼の研究・開発が活発に行われている^{1,2)}。

改良9Cr-1Mo鋼は焼戻しマルテンサイト組織を有し、NbとVの添加量を最適化することにより組織の高温安定性を高め、クリープ強度が高められている。そのため、改良9Cr-1Mo鋼のクリープ強度特性と組織との関連について多くの研究が行われている³⁻¹⁰⁾。浜田ら³⁾は、球状のNb(C, N)に翼状に接したVNがクリープ強度を向上させることを報告し、遠山ら⁴⁾は、Laves相の析出により、550~600°Cの長時間域でシャルピー吸収エネルギーが低下することを報告している。また、澤田ら^{6,7)}はクリープ変形に伴うマルテンサイトラス幅の増大とクリープ強度低下との関係を調べ、ラス幅の測定から余寿命を予測する手法を報告した。さらに、Cerriら⁹⁾はクリープ変形に伴う析出物のサイズ変化を定量的に解析している。このように、高温では組織が不安定であるため、耐熱鋼のクリープ強度特性を理解するためには、クリープ変形に伴う組織変化がク

リープ強度特性に及ぼす影響を的確に把握することが重要である。ところで、九島ら¹⁰⁾は最近、改良9Cr-1Mo鋼の数万時間の長時間クリープ強度特性と組織変化との関連を調べ、興味深い知見を報告している。すなわち、クリープ破断時間が約10000h以下の高応力・短時間域では、焼戻しマルテンサイト組織の回復が試料全面で均一に進行するのに対して、クリープ破断時間が約10000h以上の低応力・長時間域では、旧オーステナイト粒界近傍で優先的に生ずる局所的な回復現象がクリープ強度を低下させることを見いだした。実機発電プラントでは高温構造部材として数十年の長期間使用されることを考慮すると、改良9Cr-1Mo鋼の長時間クリープ強度特性を理解するためには、粒界近傍で不均一に生ずる回復現象を定量的に解析するとともに、不均一な回復が生じる原因を解明することが重要である。そこで本研究では、粒界近傍で局所的な回復が優先的に生じる原因を解明することを目的として、九島らが先の報告¹⁰⁾で用いた改良9Cr-1Mo鋼のクリープ破断材を供試材とし、回復が不均一に進行した組織の定量的解析を試みるとともに、クリープ変形に伴う析出物の種類、量、化学組成、サイズおよび分布状態等の変化を調べ、粒界近傍での不均一な回復との関連について検討を行った。

平成12年3月1日受付 平成12年5月18日受理 (Received on Mar. 1, 2000; Accepted on May 18, 2000)

* 東京工業大学大学院生 (Graduate Student, Tokyo Institute of Technology)

*² 東京工業大学大学院総合理工学研究科 (Graduate School of Science and Engineering at Nagatsuta, Tokyo Institute of Technology)

*³ 金属材料技術研究所 (National Research Institute for Metals, 1-2-1 Sengen Tsukuba 305-0047)

2. 供試材および実験方法

供試材は、ボイラ・熱交換器用鋼管から採取した改良9Cr-1Mo鋼(ASME SA213 T91)¹¹⁾であり、九島らが先の報告¹⁰⁾で用いたクリープ破断試験片と未使用材を用いた。供試鋼の化学組成および熱処理条件をTable 1に示す。クリープ試験片は標点間距離30mm、平行部径6mmの丸棒引張試験片であり、大気中、一定荷重条件でクリープ試験した破断材を解析に用いた。解析に用いたクリープ破断材

Table 1. Chemical composition (mass%) and heat treatment of the steel studied.

C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	Cu	V	Nb	Al	N
0.09	0.29	0.35	0.009	0.002	0.28	8.70	0.90	0.032	0.22	0.072	0.001	0.044
1323K / 10min. → Air cooling + 1038K / 30min. → Air cooling												



Fig. 1. Bright field TEM image of a modified 9Cr-1Mo steel in the as received condition.

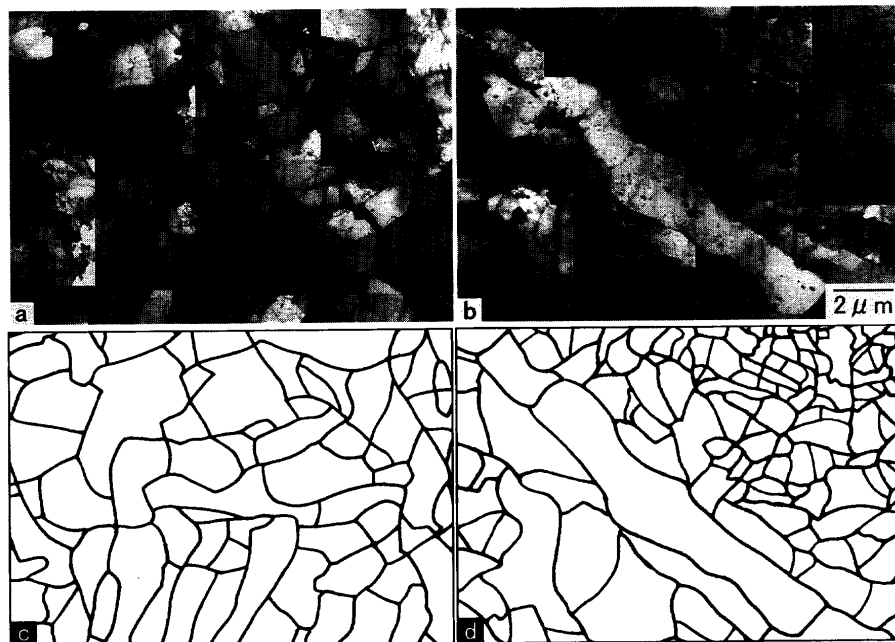
の試験条件は、試験温度873, 923および973Kであり、試験応力範囲は30~200MPa、最長クリープ破断時間は41425.2hである。873K、160, 120および100MPaでクリープ破断した供試材について、NIHimage¹²⁾を用いて透過型電子顕微鏡組織からサブグレインサイズを測定した。電解抽出残渣のX線回折および化学分析、カーボン抽出レプリカのEDX分析およびエネルギーフィルタ像観察により、析出相の種類、量、化学組成、サイズおよび分布状態を解析した。

3. 実験結果および考察

3.1 サブグレインサイズの定量化

未使用材のTEM明視野像をFig. 1に示す。クリープ試験前の未使用材の組織は焼戻しマルテンサイトであり、ラス幅は0.3 μm程度の微細な組織である。

873K、応力120および100MPaでクリープ破断した試料のTEM明視野像と、旧オーステナイト粒界、パケット境界、ブロック境界、ラス境界およびサブバウンダリー等の境界をトレースした図を併せてFig. 2に示す。12858.6hでクリープ破断した120MPa破断材では、試料全面で組織の回復が進行しており、クリープ試験前のラスの形態が完全に消滅し、サブグレインは数μm程度にまで粗大化している。一方、34141.0hでクリープ破断した100MPa破断材では、視野の左上から右下にかけて存在する旧オーステナイト粒界に沿って、長軸が数十μmにまで成長した非常に粗大なサブグレインが観察されるが、粒内では直径が1μm以下の微細なサブグレインが多数観察される。そのため、



a), c) 873K-120MPa, $t_r=12,858.6h$ b), d) 873K-100MPa, $t_r=34,141.0h$

Fig. 2. Bright field TEM images and those line drawings on the specimens creep ruptured after 12858.6 h and 34141.0 h at 873K-120 MPa and 873K-100 MPa, respectively.

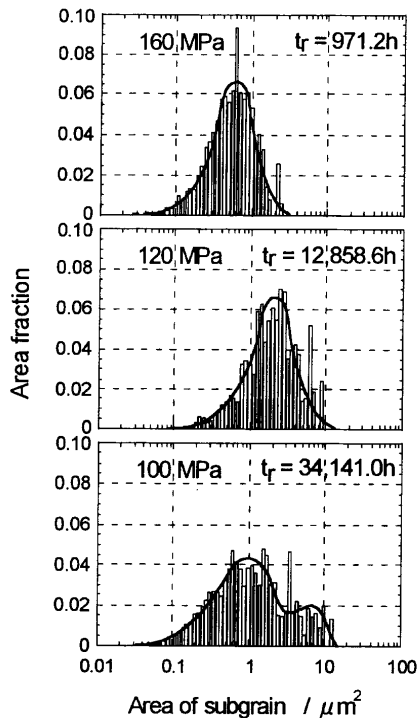


Fig. 3. Distributions of subgrain sizes in the specimens creep ruptured after 971.2h, 12858.6h and 34141.0h at 873K-160 MPa, 873K-120 MPa and 873K-100 MPa, respectively.

100 MPa破断材は、粒界近傍と粒内で回復の進行の程度が大きく異なり、旧オーステナイト粒界近傍で局所的な回復が優先的に進行した極めて不均一な回復組織である。

Fig. 2(c), (d)に示したように、旧オーステナイト粒界、パケット境界、ブロック境界、ラス境界およびサブバウンダリー等の境界をトレースし、それぞれの境界で囲まれた領域の面積を求めた。以下では、そのようにして求めた面積をサブグレインサイズと表記する。873K、応力160, 120および100 MPaでクリープ破断した試料について求めたサブグレインサイズの分布をFig. 3に示す。なお、横軸はサブグレインサイズ、縦軸はそのサイズのサブグレインが占める面積率であり、サブグレインサイズの測定は350~960 μm^2 の面積について行った。971.2hでクリープ破断した160 MPa破断材では、サブグレインサイズは正規分布を示しており、平均サブグレインサイズは約0.6 μm^2 である。12858.6hでクリープ破断した120 MPa破断材では平均サブグレインサイズが約2 μm^2 にまで増大しているが、サブグレインサイズは正規分布を示しており、試料全面で比較的均一に回復が進行していることがわかる。一方、34141.0hでクリープ破断した100 MPa破断材ではサブグレインサイズは正規分布を示さず、約7 μm^2 と約1 μm^2 の2つのピークを示す。約7 μm^2 のピークは120 MPa破断材の平均値である約2 μm^2 よりも大きく、回復が進行していることがわかる。しかし、小さな約1 μm^2 のピークは約1/3の時間でクリープ破断した120 MPa破断材の平均値よりも小さいことから、100 MPa破断材では組織の回復が場所により極めて

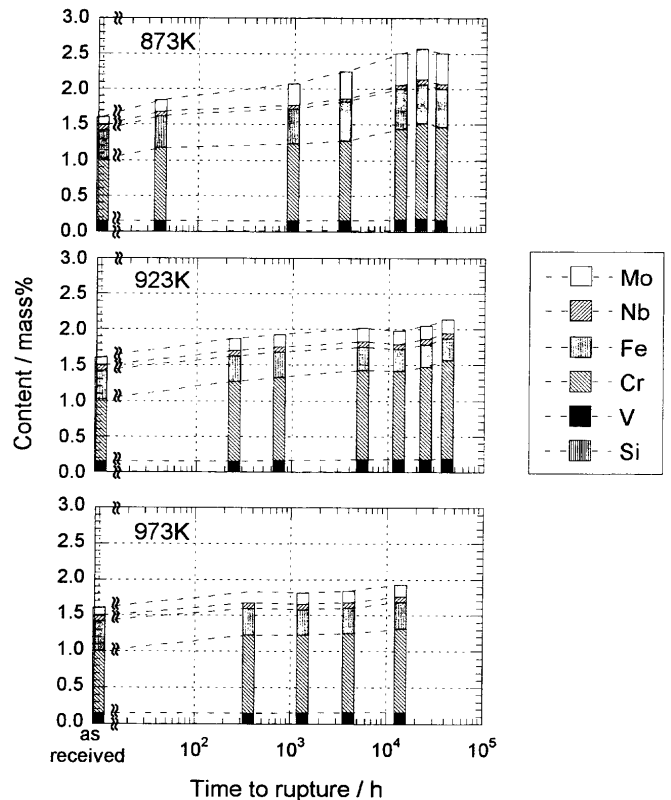


Fig. 4. Changes in chemical compositions of the electrolytically extracted residue with increase in time to rupture at 873, 923 and 973K.

不均一に進行していることが明確に認められる。

3.2 クリープ破断時間の増加に伴う析出相の変化

未使用材と873, 923および973Kでのクリープ破断材から採取した電解抽出残渣について化学分析を行って求めた析出量および析出物として存在する各合金元素濃度のクリープ破断時間の増加に伴う変化をFig. 4に示す。いずれのクリープ試験温度でもクリープ破断時間の増加に伴い析出量は増大する傾向が認められるが、その程度は873Kで最も大きい。923および973Kではクリープ破断時間の増加に伴い主にCr量が増大するが、873KではCrに加え、FeおよびMo量が増大している。電解抽出残渣のX線回折結果から、未使用材とすべてのクリープ破断材で M_{23}C_6 型炭化物の強いピークとVおよびNbのMX型炭窒化物の極めて弱いピークが認められた。873Kクリープ破断材ではさらにFeとMoの金属間化合物であるLaves相の析出が認められたが、未使用材、923Kおよび973Kクリープ破断材ではLaves相の析出は認められなかった。この結果は、650°C以上ではLaves相は析出しないという遠山らの報告⁴⁾とも良く一致している。そこで、873Kでのクリープ破断材から採取した電解抽出残渣を0.5% Brメタノール溶液に浸漬し、Laves相のみを溶解させることにより炭化物とLaves相を分離して、それぞれの析出量および析出物として存在する各合金元素濃度を求めた。得られた結果をクリープ破断時間に対して整理してFig. 5に示す。クリープ

破断時間の増加に伴い炭化物の析出量は増大する傾向を示すが、その程度はわずかである。また、炭化物の析出量の変化は923および973Kでの結果と同様、主にCr量の増大

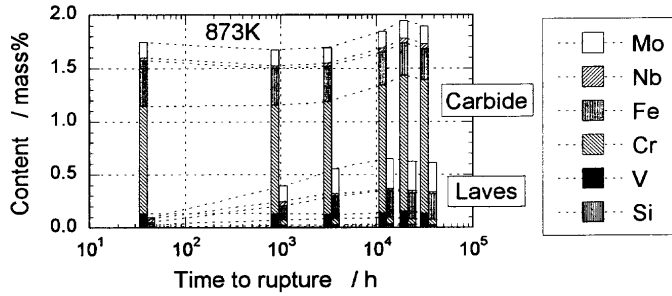


Fig. 5. Changes in chemical compositions of the carbides and Laves phase with increase in time to rupture at 873K.

に対応する。一方、Laves相は約40h破断材ですでにわずかに存在が認められ、クリープ破断時間の増加に伴い析出量は著しく増大するが、約10000hで析出量は飽和する傾向が認められる。したがって、873KではLaves相が析出するため、923および973Kに比べてクリープ破断時間の増加に伴う析出量の増加の程度が大きいことが明らかとなった。

未使用材および34141.0hでクリープ破断した873K-100MPa破断材からカーボン抽出レプリカを作成し、EDXにより個々の析出物の化学組成を分析した結果をそれぞれFig. 6およびFig. 7に示す。なお、20万倍以上の高倍率で析出物を観察し、二つ以上の複数の析出物が複合していない単一の析出物についてのみ分析を行った。未使用材(Fig. 6)では析出物は化学組成が明確に異なる3種類の析出相に

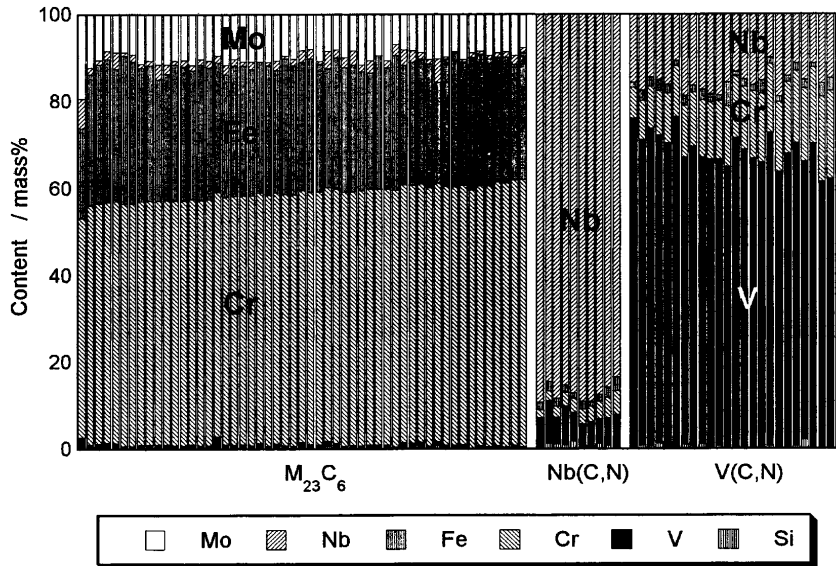


Fig. 6. Chemical compositions of the precipitates in the as received specimen.

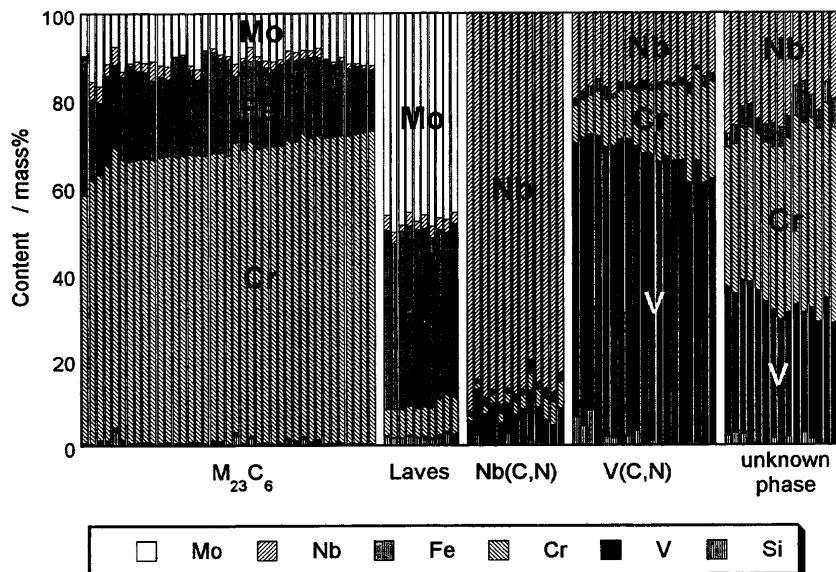


Fig. 7. Chemical compositions of the precipitates in the specimen creep ruptured after 34141.0 h at 873K-100 MPa.

分類できる。また、それぞれのグループ内では、化学組成のばらつきは極めて少ない。Crを多量に含む析出相は炭化物、 $M_{23}C_6$ であると考えられる。また、改良9Cr-1Mo鋼ではNbおよびVのMX型炭窒化物が析出するが^{3-5,9)}、Fig. 6の分析結果からNbを主体とするMXとVを主体とするMXの2種類のMX型炭窒化物が析出することがわかる。

一方、34141.0hでクリープ破断した873K-100MPa破断材(Fig. 7)では、析出物は化学組成の異なる5種類に分類できる。未使用材と同様、同一グループ内での化学組成のばらつきは極めて小さいが、未使用材で認められた $M_{23}C_6$ およびNbあるいはVを主体とした2種類のMX型炭窒化物の計3種類の析出相に加え、FeとMoを多量に含むLaves相とCr、NbおよびVを多量に含む第5番目の析出相が認められる。改良9Cr-1Mo鋼に関するこれまでの多くの研究でも、第5番目の化学組成に相当する析出相の存在に関する報告はないと思われる。したがって、Cr、NbおよびVを多量に含む第5番目の相は未知の相である。

873K-100MPa破断材で観察された5種類の析出相のEDX分析結果から、それぞれの析出相の平均組成を求め、Fig. 8に示す。未使用材ではCrを多量に含む炭化物である $M_{23}C_6$ とNbあるいはVを主体とした2種類のMX型炭窒化物が存在する。しかし、873Kのクリープ破断材ではFeとMoの金属間化合物であるLaves相が析出し、さらに、Cr、NbおよびVを多量に含む第5番目の未知の相の析出も見いだされた。なお、金属間化合物のLaves相は短時間クリープ破断材でも析出が認められるが、Cr、NbおよびVを多量に含む第5番目の未知の相は、10000h以上の長時間域

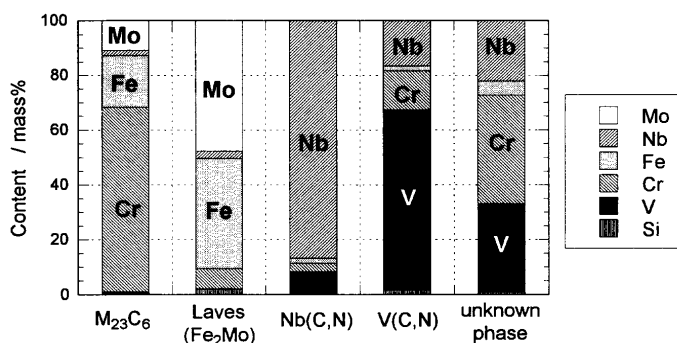


Fig. 8. Average chemical compositions of the five precipitates in the specimen creep ruptured after 34141.0 h at 873K-100 MPa.

でクリープ破断した873K-120MPaおよび873K-100MPa破断材(クリープ破断時間はそれぞれ12858.6hおよび34141.0h)のみで存在が確認された。

3.3 未知の相の同定および不均一回復との関連

3.2節では析出相の化学組成分析結果から、粒界近傍での不均一回復が材質劣化をもたらす10000h以上の長時間破断材では、Cr、NbおよびVを多量に含む未知の相が析出することを明らかにした。本節では未知の相の同定を試みるとともに、未知の相の析出と不均一回復との関連について検討を行う。

未知の相が認められた873K-100MPa破断材から作成したカーボン抽出レプリカのTEM像と同一の領域のCr、Vおよび窒素のエネルギーフィルタ像をFig. 9に示す。視野中の析出物はCrを多量に含むVおよび窒素量の少ない析出物、Vと窒素を多量に含むCr量の少ない析出物およびCr、Vおよび窒素を多量に含む析出物の3種類に分類することができる。Fig. 8に示した各析出相の平均化学組成を考慮すると、Crを多量に含むVおよび窒素量の少ない析出物は炭化物、 $M_{23}C_6$ であり、Vと窒素を多量に含むCr量の少ない析出物はVを主体とするMX型炭窒化物であると考えられる。また、Cr、Vおよび窒素を多量に含む相は、FeとMoを多量に含むLaves相およびNbを主体とするMX型炭窒化物ではないことから、Cr、NbおよびVを多量に含む未知の相であると推察される。

Fig. 9において未知の相に相当すると推察されたCr、Vおよび窒素を多量に含む析出物について、EDX分析を行って求めた平均化学組成をFig.10に示す。なお、3.2節のEDX分析により、873K-120MPaおよび100MPa破断材で認められた未知の相の平均化学組成およびStrangら¹³⁾が報告したZ相の平均化学組成を併せてFig.10に示す。Fig. 9において認められたCr、Vおよび窒素を多量に含む析出物の化学組成は、3.2節のEDX分析で析出が認められた未知の相の化学組成と良く一致している。したがって、10000h以上の長時間破断材で析出が認められた未知の相は、Cr、NbおよびVの複合窒化物であることが明らかとなった。また、この複合窒化物の化学組成はStrangらが見いだしたZ相の化学組成とも良く一致している。ところで、Z相はオーステナイト系の材料に析出することは良く知られており、Jackら¹⁴⁾がその詳細を報告している。しかし、フェラ

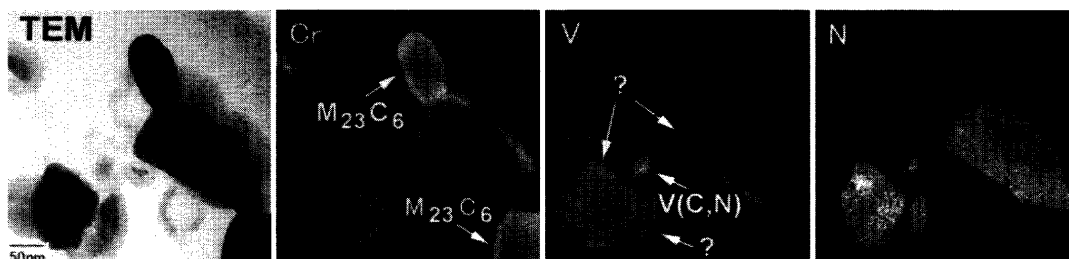


Fig. 9. Bright field TEM image and energy filtered images on Cr, V and N on the precipitates in the specimen creep ruptured after 34141.0 h at 873K-100 MPa. ?: unknown phase.

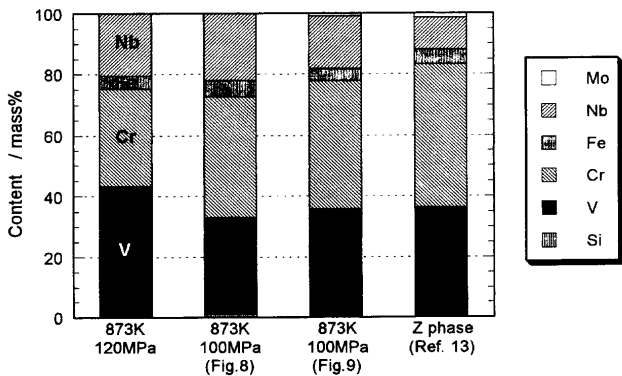


Fig. 10. Average chemical compositions of the unknown phase in the specimens creep ruptured at 873K-120 MPa and 873K-100 MPa, and that of modified Z phase reported by Strang *et al.*¹³⁾

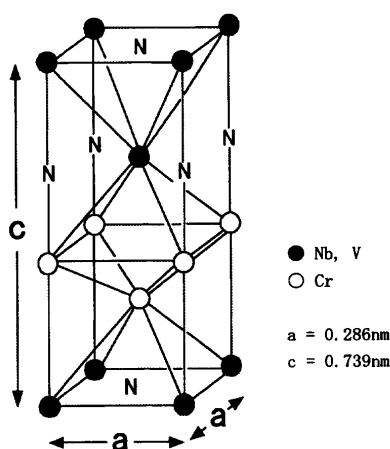


Fig. 11. Crystal structure of modified Z phase proposed by Strang *et al.*¹³⁾

イト鋼では Strang ら¹³⁾が 12CrMoVNb 鋼の長時間クリープ破断材で初めて析出を見だし、その後 Hofer ら^{15,16)}が 10CrMoWVNbN 鋼の長時間クリープ破断材で析出を確認しているが、フェライト鋼における Z 相の析出に関する報告は上記の 2 例だけであり、改良 9Cr-1Mo 鋼で Z 相の析出を確認した報告は今まで無いと思われる。

Strang らが 12CrMoVNb 鋼で見いだした Z 相の結晶構造を Fig. 11 に示す。Z 相の結晶構造は正方晶であり、格子定数は $a=0.286$ nm, $c=0.739$ nm である。また、単格子内には Cr, Nb あるいは V および窒素が 1:1:1 の比で存在する Cr, Nb および V の複合窒化物である。Fig. 9 において、未知の相に相当すると推察された析出物から取得した電子線回折図形を Fig. 12 に示す。未知の相の電子線回折図形は Fig. 11 に示した Z 相の結晶構造に基づいて解析することができる。

以上のように、未知の相は Z 相と同様、Cr, Nb および V の複合窒化物であり、EDX 分析による化学組成および結晶構造が Z 相と一致したことから、10000 h 以上の長時間破断材で析出が認められた未知の相は、Z 相であると結論した。また、873K の長時間クリープ破断材と同様、923K

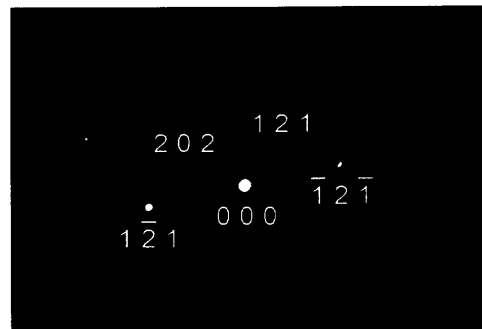


Fig. 12. Electron diffraction pattern taken from the unknown phase in the specimen creep ruptured after 34141.0 h at 873K-100 MPa.

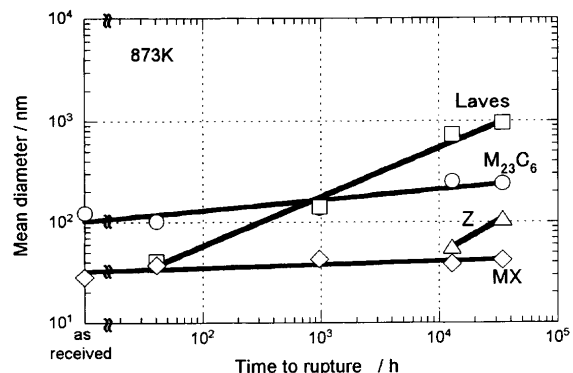


Fig. 13. Changes in mean diameter of $M_{23}C_6$, Laves phase, MX and Z phase with increase in time to rupture at 873K.

の長時間クリープ破断材(923K-50 MPa, $t_r=41425.2$ h)でも Z 相の析出を確認した。なお、電解抽出残渣の X 線回折では Z 相の存在を確認することが出来なかったが、その理由は Z 相の析出量が少ないためであると思われる。

未使用材と 873K クリープ破断材で認められた 5 種類の析出相について平均直径を求め、クリープ破断時間に対して整理して Fig. 13 に示す。なお、析出物の平均直径の測定に際しては、EDX による組成分析を行い、化学組成から明確に析出相の種類が判別できる析出物のみを測定対象とした。測定対象とした析出物の最小サイズは直径が約 10 nm であり、それ以下の微細な粒子については種類を明確に判別することが困難であったため、測定対象から除外した。また、Nb あるいは V を主体とする 2 種類の MX 型炭窒化物のサイズには明確な違いが認められなかったため、2 種類の析出相をまとめて MX として表記した。MX の平均直径は未使用材では約 30 nm と極めて微細である。また、約 34000 h 破断材でも MX の大きさは約 40 nm であり、粗大化の速度は極めて小さく、長時間安定である。一方、炭化物である $M_{23}C_6$ のサイズは未使用材ですでに MX より大きな約 100 nm であり、約 34000 h 破断材では約 250 nm にまで粗大化する。金属間化合物の Laves 相は数十時間の短時間域ですでに析出を開始し、約 34000 h 破断材では約 1 μ m にまで粗大化しており、粗大化の速度は極めて大きい。また、

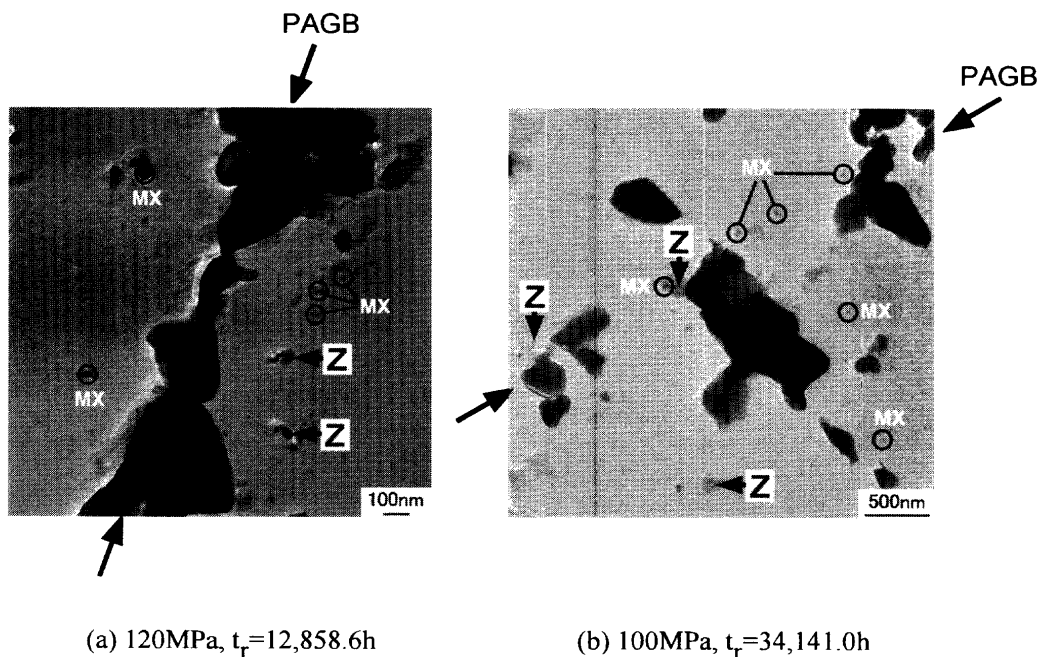


Fig. 14. Distributions of Z phase and MX in the specimens creep ruptured after 12858.6h at 873K-120 MPa (a) and after 34141.0h at 873K-100 MPa (b). PAGB: prior austenite grain boundary.

Z相の析出開始はLaves相よりも遅く、数千時間以降の長時間域で析出を開始するが、Z相の粗大化速度はLaves相同様、極めて大きい。

改良9Cr-1Mo鋼の優れたクリープ強度は、高温でも長時間安定に存在する微細なMX型炭窒化物の析出強化によるものである。しかし、長時間域ではMXを構成するNbおよびVを多量に含むZ相が析出し、しかもZ相の粗大化の速度は著しく大きい。Strangら¹⁷⁻¹⁹⁾はクリープ破断強度特性とZ相との関連を調べ、クリープ破断強度が急激に低下して、応力-破断時間曲線の勾配が増大する時間域とZ相の析出開始が時間的に良く対応することを明らかにし、Z相の析出および粗大化がMXを固溶させ、クリープ強度を低下させると推察している。そこで以下では、粒界近傍での不均一回復とZ相の析出との関連について考察する。

873K-120および100MPaクリープ破断材の旧オーステナイト粒界近傍のカーボン抽出レプリカ組織をFig.14(a)および(b)に示す。図中には、旧オーステナイト粒界の位置およびEDX分析によって同定した析出相の種類を明記した。Z相は粒内に比べて旧オーステナイト粒界近傍で観察される頻度が高く、また、Z相の近傍ではMXの析出密度が低い傾向が認められた。

そこで、Z相とMXの個数比(Z相とMXを合わせた個数に対するZ相の個数比であり、以下ではZ相の析出頻度と表記する。)およびZ相の平均直径を旧オーステナイト粒界近傍(粒界を含む観察視野であり、粒界から約2μmの幅を粒界近傍とした。)と粒内それぞれについて求め、その結果をTable 2に示す。いずれの破断材についても粒界近傍および粒内ともに6視野以上について測定を行っ

Table 2. Number ratio of Z phase to MX (Z/(Z+MX)) and mean diameter of Z phase at the vicinity of prior austenite grain boundary (PAGB) and within grain in the specimens creep ruptured at 873K-120 and 100 MPa.

		120MPa t _r = 12,858.6h	100MPa t _r = 34,141.0h
Number ratio of Z phase : Z/(Z+MX)	Vicinity of PAGB	0.09	0.28
	Within grain	—	0.08
Mean diameter of Z phase	Vicinity of PAGB	57nm	128nm
	Within grain	—	59nm

た。120MPa破断材では粒界近傍でのみZ相が検出され、粒内ではZ相が認められなかった。また、粒界近傍におけるZ相の析出頻度は0.09であり、平均直径は57nmであった。一方、さらに長時間でクリープ破断した100MPa破断材では、粒界近傍だけでなく粒内でもZ相が検出された。しかし、Z相の析出頻度は粒内の0.08に対して粒界近傍は0.28と高く、Z相の平均直径も粒内の59nmに比べて粒界近傍は128nmと約2倍大きい。したがって、クリープ破断時間の増加に伴い、粒界近傍におけるZ相の析出頻度は増加し、平均直径も約2倍に増大している。したがって、MXの主要構成元素であるVおよびNbを多量に含むZ相の析出および粗大化に伴いZ相近傍のMXは消失する傾向が認められ、それが粒内に比べて旧オーステナイト粒界近傍で優先的に生じていることが明らかとなった。

以上の結果から、Z相の析出は粒内に比べて旧オーステナイト粒界近傍で優先的に生じ、Z相の析出および急速な粗大化に伴いMXの消失を引き起こすため、Z相の析出は粒界近傍での不均一回復を促進させる重要な要因の一つで

あると結論される。Z相が旧オーステナイト粒界近傍で優先的に析出する原因としては、拡散速度の大きな粒界を通してクリープ試験雰囲気である大気から窒素が浸入し、粒界近傍で複合窒化物であるZ相の析出を引き起こす機構が考えられるが、詳細については今後の検討課題である。以上のように、長時間域における材質劣化を引き起こす粒界近傍での不均一回復はZ相の析出と密接に関連することから、長時間域における材質劣化を抑制し、長時間クリープ強度を向上させるためには、Z相の析出機構を解明し、Z相の析出を抑制する事が重要である。

4. 結言

改良9Cr-1Mo鋼のクリープ破断試験片を用い、低応力・長時間クリープ変形に伴い、粒界近傍で局所的な回復が優先的に生じる原因を解明することを目的として、焼戻しマルテンサイト組織の回復挙動を定量的に解析するとともに、クリープ破断時間の増加に伴う析出物の種類、量、化学組成およびサイズ等の変化を詳細に解析し、粒界近傍での不均一回復との関連を検討した結果、以下の結論を得た。

(1) 旧オーステナイト粒界、パケット境界、ブロック境界、ラス境界およびサブグレインバウンダリー等の境界で囲まれた領域の面積をサブグレインサイズとして定量化し、その分布を調べた結果、低応力・長時間クリープ破断材ではサブグレインサイズに2つのピークが存在することから、不均一な回復の進行を示すことができた。

(2) 873, 923および973Kのいずれの温度でもクリープ破断時間の増加に伴い析出量は増大するが、クリープ試験中にLaves相が析出する873Kでの析出量の増加の程度が最も大きい。

(3) EDX分析で求めた化学組成により析出相の種類を明確に分類することができ、未使用材では $M_{23}C_6$ 、NbあるいはVを主体としたMX型炭窒化物の3種類の析出相が認められた。873Kでクリープ破断したすべての破断材でLaves相の析出が確認でき、10000h以上の長時間域でクリープ破断した試料ではCr、NbおよびVの複合窒化物であるZ相の析出が見いだされた。

(4) 873Kでのクリープ試験時間の増加に伴う析出相のサイズ変化を調べた結果、MXは約34000h破断材でもほとんど粗大化せず、極めて安定であるのに対して、 $M_{23}C_6$

の粗大化の速度は大きい。また、クリープ試験中に析出するLaves相とZ相の粗大化速度は $M_{23}C_6$ よりもさらに大きく、クリープ試験時間の増加に伴い急速に粗大化する。

(5) Z相はMXの構成元素であるNbおよびVを多量に含み、粒内に比べて旧オーステナイト粒界近傍で優先的に析出するとともに、Z相近傍ではMXが消失する傾向が認められた。

(6) 以上の結果から、Z相の析出および急速な粗大化は、旧オーステナイト粒界近傍での不均一回復を促進させる重要な要因の一つであると結論した。

文 献

- 1) F.Abe, M.Igarashi, N.Fujitsuna, K.Kimura and S.Muneki: Proc. of 6th Liège Conf. on Materials for Advanced Power Engineering 1998, Part 1, ed. by J.Lecomte-Beckers *et al.*, Forschungszentrum Jülich GmbH, Jülich, (1998), 259.
- 2) F.Masuyama: Proc. of 6th Liège Conf. on Materials for Advanced Power Engineering 1998, Part 3, ed. by J.Lecomte-Beckers *et al.*, Forschungszentrum Jülich GmbH, Jülich, (1998), 1807.
- 3) K.Hamada, K.Tokuno and T.Takeda: *Nucl. Eng. Des.*, **139** (1993), 277.
- 4) A.Tohyama and Y.Minami: Private Communication.
- 5) F.Masuyama and N.Nishimura: Proc. 10th Int. Conf. on the Strength of Materials, Japan Inst. Met., Sendai, (1994), 657.
- 6) K.Sawada, K.Maruyama, R.Komine and Y.Nagae: *Tetsu-to-Hagané*, **83** (1998), 107.
- 7) K.Sawada, M.Takeda, K.Maruyama, R.Komine and Y.Nagae: *Tetsu-to-Hagané*, **84** (1998), 580.
- 8) A.Orlova, J.Bursik, K.Kucharova and V.Sklenicka: *Mater. Sci. Eng.*, **A245** (1998), 39.
- 9) E.Cerri, E.Evangelista, S.Spigarelli and P.Bianchi: *Mater. Sci. Eng.*, **A245** (1998), 285.
- 10) H.Kushima, K.Kimura and F.Abe: *Tetsu-to-Hagané*, **85** (1999), 841.
- 11) NRIM Data Sheet on the Elevated Temperature Properties of 9Cr-1Mo-V-Nb Steel Tubes for Boilers and Heat Exchangers and 9Cr-1Mo-V-Nb Steel Plates for Boilers and Pressure Vessels, No. 43, National Research Institute for Metals (NRIM), Tsukuba, (1996).
- 12) <http://rsb.info.nih.gov/nih-image/index.html>
- 13) A.Strang and V.Vodarek: *Mater. Sci. Technol.*, **12** (1996), 552.
- 14) D.H.Jack and K.H.Jack: *J. Iron Steel Inst.*, **210** (1972), 790.
- 15) P.Hofer, H.Cerjak, B.Schaffernak and P.Warbacher: *Steel Res.*, **69** (1998), 343.
- 16) H.Cerjak, P.Hofer and B.Schaffernak: *ISIJ Int.*, **39** (1999), 874.
- 17) A.Strang and V.Vodarek: Proc. 9th Int. Symposium on Creep Resistant Metallic Materials, VÍTKOVICE a.s., Research and Development Division, Ostrava, (1996), 217.
- 18) A.Strang, V.Foldyna, A.Jakobova, Z.Kubon, V.Vodarek and J.Lenert: Proc. 4th Int. Charles Parsons Turbine Conf. on Advances in Turbine Materials, Design and Manufacturing, IOM, London, (1997), 603.
- 19) A.Strang and V.Vodarek: Microstructural Stability of Creep Resistant Alloys for High Temperature Plant Applications, ed. by A.Strang *et al.*, IOM., London, (1998), 117.