

# 高クロムフェライト系耐熱鋼のオーステナイト域におけるTaCの析出挙動

篠塚 計\*・田村 学\*・江阪 久雄\*

Precipitation Behavior of TaC in Austenite of Ferritic Heat Resisting Steel with High Chromium Contents

Kei SHINOZUKA, Manabu TAMURA and Hisao ESAKA

**Synopsis :** Precipitation behavior of TaC in austenite of 8Cr2WV steel has been studied. Ta contents in the extracted residues were measured chemically for the specimens both usually normalized and step-normalized (directly cooled from a homogenized temperature to a normalizing temperature). In the step-normalized specimen precipitation of TaC is very slow due to lack of precipitation sites. On the contrary, in the usual normalized specimen precipitation of TaC approaches to an equilibrium value within a practical normalizing time, e.g. 0.5 h. The similar phenomenon is observed on NbC in 9Cr1MoV steel. The reason for this phenomenon is that a lot of residual dislocations supply the precipitation sites and the induced strain by the inverse transformation assists the precipitation. The average particle size of TaC after the usual normalization increases as (time)<sup>1/13</sup> which is much differ from the theoretical prediction of (time)<sup>1/5</sup> for the dislocation coarsening. The TaC particles after the usual normalization are spherical or round angular and about 10 nm in diameter. Based on the above investigation solubility product of TaC in austenite of 8Cr2WV steel has been determined.

**Key words:** TaC; NbC; coarsening; solubility product; inverse transformation.

## 1. 緒言

近年の構造用鋼には種々の目的で、強炭窒化物生成元素が微量添加されている。これらの元素の添加量と加工熱処理の最適化のために、上記の元素の母相に対する溶解度積が求められてきた<sup>1)</sup>。フェライト系耐熱鋼においても、これらの炭窒化物は使用温度で長時間後も粗大化しないため、強化因子として積極的に利用されている<sup>2,3)</sup>。

このような材料技術の進歩を背景にして、核融合炉の第一壁用材料として強炭窒化物生成元素を添加したフェライト系高Cr耐熱鋼の研究が進められてきた<sup>4,5)</sup>。その理由は、18-8系ステンレス鋼に比べて、同等の高温強度が期待できるほかに、誘導放射能を低減できること、熱伝導率が大きいこと、熱膨張率が小さいことである<sup>6,7)</sup>。核融合炉用材料としては、耐熱鋼の一般的な性能のほかに、中性子照射による脆化を軽減する意味で、十分な靱性も求められている<sup>4,6,7)</sup>。そのため、これらの微量元素は組織微細化の目的でも使用されている。

8%Cr2%W0.2%V0.04%Ta鋼<sup>4)</sup>はこのような流れに沿って設計された核融合炉用の鋼である。しかし、核融合炉の設計自体が煮詰まっているわけではなく、合金組成の影響を含めた材料研究が現在も世界規模で行なわれている<sup>5)</sup>。Taは強化元素として有効であるが、Taの過剰添加は溶接性を害するので<sup>8)</sup>、添加量の最適化をする必要がある。この

ため、前報<sup>9)</sup>では実用的な焼ならし時間である30分の熱処理をした試料を用いて、TaCのオーステナイト( $\gamma$ )中の溶解度積を求め、この値は90時間焼きならした試料の溶解度積と大差がないことを示した。このように比較的短時間の熱処理をした場合のTaCの溶解度積が平衡値に近い値をとる理由は、逆変態時の残留転位がTaCの析出の核生成源として作用するためであると説明されている。しかし、TaCの析出の温度および時間依存性は詳しく報告されていないだけでなく、この現象がNaCl型の強炭化物（以下、特に断らない限りMXと表す）を生成する場合の一般的な現象であるかどうかの検証も十分行なわれていない。そこで、本研究では、前報<sup>9)</sup>に引き続いて8Cr2WV-Ta鋼の $\gamma$ 中におけるTaCの析出挙動について系統的な実験をすると共に、 $\gamma$ 中でNbCを析出する系においても析出現象の検討を行った。

## 2. 実験方法

真空溶解によってTable 1に示す化学組成の50 kg鋼塊を作成し、12 mmの熱間圧延材を作成した。最終圧延温度はおよそ1000°Cである。F4鋼は核融合炉用材料である8%Cr2%W0.2%VTa鋼<sup>4)</sup>のTa量を増やした鋼であり、この鋼を主体に析出挙動の検討を行った。本研究の目的の一つはTaCの溶解度積を求めることであるが、F4鋼にはTaCの

Table 1. Chemical composition of the experimental steels (mass%).

Steel	C	Si	Mn	P	S	Cr	W	Mo	V	Ta	Nb	Ti	N	Al	Fe
F4	0.097	0.11	0.49	0.0010	0.0033	8.08	1.96	-	0.20	0.109	-	0.005	0.0092	0.020	bal.
F6	0.100	0.12	0.49	0.0007	0.0033	8.01	1.96	-	0.20	0.114	-	0.030	0.0097	0.019	bal.
F7	0.079	0.11	0.48	0.0006	0.0034	7.99	1.96	-	0.19	0.206	-	0.005	0.0021	0.019	bal.
FNb8	0.136	0.30	0.37	0.0110	0.0005	8.58	-	0.95	0.18	-	0.085	-	0.0007	0.014	bal.

- : not analyzed, bal.: balance

生成に影響を与えるTiおよびNが若干含まれている。そこで、鋼中のNをTiで固定する意味でTiを0.03%添加したF6鋼および、Nを可能な限り低下させTaを増やしたF7鋼も供試材とした。また、NbCの溶解度積を調べるために、ボイラ用鋼として実績のある9%Cr1%Mo0.2%VNb鋼のNを可能な限り減らし、相安定性のためにCを増やしたFNb8鋼も供試材とした。

熱間圧延材を20mm角程度の小片に切断し、あらかじめ950-1250°Cに加熱した大気炉に挿入し、5minから最長2h保持し、その後空冷する通常の焼きならし処理を行った。TaCの析出挙動を詳しく調べる目的で、F4鋼を1150°Cで0.5h均質化処理した後、室温に冷却することなく直ちに950または1050°Cの炉中に移動させ、所定時間加熱後に空冷する析出処理も行った（以下この一連の処理を2段焼きならしまたはstep normalizingと呼ぶ）。この熱処理ではTaCの析出が遅く、TaCを十分析出させるためには長時間の加熱を必要とする。しかし、F4鋼は後述のとおり大気中で長時間の2段焼きならし処理をすると窒化が起るため、この大気中の予備実験以外の2段焼きならし処理では、すべて、試料をSiO<sub>2</sub>のキャプセルに真空封入し、1150°Cの均質化処理、引き続き950°Cまたは1050°Cの析出処理を行った。

熱処理をした試料の表面層約2mmを削り落とした後、10%アセチルアセトン-1%塩化テトラメチルアンモニウム-メタノール溶液で電解し、孔径0.2μmのニュークレポアフィルターでろ過した。抽出残渣を混酸で分解し、ICP発光分光器によってTaまたはNbの分析を行った。一部の抽出残渣は、化学分析およびX線回折装置による析出物の同定を行った。

板厚中央部から採取した試料を電解放出型透過電子顕微鏡 (FE-TEM: 1段レプリカ) または電界放出型走査電子顕微鏡 (FE-SEM: バルク試料) で観察し、析出相の形態および寸法を求めた。

### 3. 実験結果

#### 3.1 固溶Taの温度および時間依存性

Fig. 1にF4鋼の熱処理時間と残渣中のTa量の関係を示す。1150°Cから直接950°Cまたは1050°Cに保持する2段焼きならしを行うと、時間の増加と共に析出量が増加し、それぞれおよそ30hないし3hで析出が飽和する。図中の

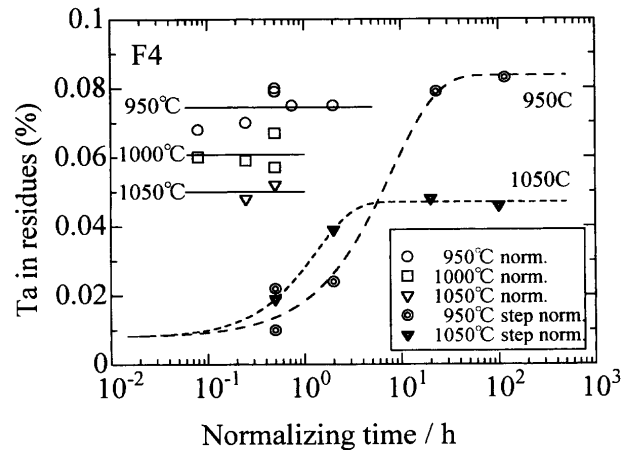


Fig. 1. Ta contents in the extracted residues of F4 steel as a function of normalizing time. Open symbols denote usual normalizing and double symbols denote step-normalizing where a steel sample is sealed in an SiO<sub>2</sub> capsule and then heated at a homogenizing temperature, 1150°C for 0.5 h, and cooled directly from the homogenizing temperature to a normalizing temperature indicated.

破線は、変態の核生成・成長を取り扱った古典的なJohnson-Mehl-Avramiの式<sup>10)</sup>によって測定値を回帰したものである。なお、2段焼きならしの第一段階、すなわち、1150°C 0.5h加熱後空冷した状態では抽出残渣にTa量が0.008 mass%（以下特に断らない限り%と表記する）含まれていたため、回帰式の導出では、初期値を0.008%とした。

それに対して、熱延材に大気中で通常の焼きならし処理を施すと、5min程度の加熱でかなりの析出が起り、それ以降析出量は顕著な時間依存性を示さない。図中には測定した値の平均値を実線で示した。これらの値は、高温ほど小さく、それぞれの温度で2段焼きならししたときの飽和値に近い。なお、F4鋼は大気中で長時間加熱すると後述のとおり窒化するため、図中のプロットは950°Cで2h、1000°C以上で0.5h以内とした。熱延ままの試料から電界抽出残渣を採取し、残渣中のTaを分析すると0.005%が得られた。この値は熱延材には未固溶のTa化合物がほとんどないことを示しており、Fig. 1に示した通常焼きならし材の残渣中のTaは、ほとんどが焼きならし処理中のTaCの析出によるものと考えられる。

F6およびF7鋼についても熱延材を大気中で焼きならし処理を行い、残渣のTaの分析を行った。結果はTaCの溶解度積の項に示す。

Table 2. Results of characterization of precipitates.

Steel	Heat treatment	Temperature (°C)	Time (h)	Composition of the residues (mass%)					XRD	Characteristics of precipitates observed by FE-TEM (replica) and FE-SEM (bulk specimen)	
				Ta	V	Cr	Ti	W			
F6	Normalizing in air	950	0.5	0.073	-	-	-	-		Fine spherical Ta compound and few disk (replica)	
		950	0.08	0.068	-	-	-	-		Fine spherical compound and lined rather coarse spherical compound (replica)	
		950	0.25	0.07	0.006	0.012	0.007	-	TaC, (TiN, MnS)	Fine spherical Ta compound, lined rather coarse round angular Ta compound and very few coarse Ta and/or Ti complex compound (replica and FE-SEM)	
		950	0.5	0.079	-	-	-	-		Fine spherical compound and lined rather coarse spherical compound (replica)	
		950	0.75	0.075	-	-	-	-		Fine spherical compound and lined rather coarse spherical compound (replica)	
		950	2	0.075	-	-	-	-		Fine spherical or round angular Ta compound, lined rather coarse round angular Ta compound and very few coarse Ta complex compound (replica and FE-SEM)	
		1050	0.25	0.048	0.002	0.011	0.007	-	TaC, (TiN, MnS)	Fine round angular Ta compound and lined rather coarse round angular Ta compound (replica)	
		1050	0.5	0.052	-	-	-	-		Fine spherical or round angular Ta compound and few lined rather coarse round angular Ta compound (replica)	
		Step norm. in air	950	105	0.077	-	-	-	-		Fine spherical or round angular and rod like carbide and nitride Few coarse, wing-like Ta complex compound (replica and FE-SEM)
		Step norm. in capsule	950	0.5	0.01	0.001	0.001	-	0.017		Few rather coarse and wing-like Ta compound (FE-SEM)
			950	2	0.024	0.002	0.001	-	0.015		Few coarse and wing-like Ta complex compound (FE-SEM)
			950	23	0.079	0.004	0.001	-	0.012		Few coarse and angular Ta wing-like complex compound (FE-SEM)
			950	117	0.083	0.004	0.001	-	0.013		Few coarse, wing-like Ta complex compound (FE-SEM)
			1050	2	0.039	-	-	-	-		Few coarse and cubic Ta complex compound (FE-SEM)
			1050	20	0.048	-	-	-	-		Few coarse, cubic and lined Ta compound (FE-SEM)
			1050	100	0.046	-	-	-	-		Few coarse and cubic Ta complex compound (FE-SEM)

- not analyzed  
 Step norm. Homogenizing at 1150°C for 0.5 h and then cooling directly to a normalizing temperature and time indicated.  
 FE-TEM Field emission transmission electron microscope  
 FE-SEM Field emission scanning electron microscope  
 XRD X-ray diffractometer

### 3.2 析出物の解析

#### 3.2.1 残渣の化学組成

F4鋼の抽出残渣の化学分析結果を Table 2 に示す。Table 2 に示したように、残渣中の金属元素は熱処理の方法および熱処理温度によらず、主な構成元素は Ta であり、炭窒化合物などを生成する可能性がある V, Cr および W は残渣中には多くは含まれていない。それに対し、F4鋼の残渣中の Ti は鋼中の全 Ti と同じレベルであり、すべての Ti は TiN を形成したと考えられる。

#### 3.2.2 抽出残渣の X 線回折

F4鋼の熱延材を大気中 950°C および 1050°C で 0.25 h 焼きならした後の抽出残渣の X 線回折結果を Table 2 に示した。主要な回折ピークは TaC と同定できた。これ以外に確認された微弱なピークは TiN および MnS と推定され、TaN のピークは確認できなかった。

#### 3.2.3 析出物の電子顕微鏡観察

##### (1) 抽出レプリカ膜

950°C で 0.25 h, 2 h および 1050°C で 0.25 h 焼きならした F4鋼の抽出レプリカ膜の TEM 観察結果をそれぞれ Fig. 2(a)-(c) に示す。いずれの条件でも数 nm から 30 nm 程度の微細な球状の化合物が多数認められる。この析出物はほぼ球形で、母相と特定の晶へき面で接している様子は認められない。Fig. 2(c) に示したように 20-30 nm のやや粗大な TaC は列を成して析出しており、熱延材のラス境界などに析出したものと考えられる。Fig. 2(a)-(c) に示した析出以外に、上記の焼きならしをした F4鋼には、100 nm 程度の

TiN と考えられる化合物に 10 nm 程度の TaC が析出しているのがまれに観察された。

F4鋼を大気中で 1150°C 0.25 h → 950°C 105 h の 2 段階焼きならした試料のレプリカ像を Fig. 2(d) に示す。10 nm 以下の球状、棒状または板状の微細な析出物は抽出できたが、20-70 nm の大きな析出物は抽出できず、痕跡だけが確認できた。これらの微細な析出物を EDS 分析した結果、図示したとおり TaC および TaN の 2 種類の化合物があることが分かった。しかし、実験した範囲では両者に明瞭な形態的な違いは認められなかった。

抽出した析出物のうち 10 nm 程度の析出物の EDS 分析結果を Table 3 に示す。950°C 0.25 h および 2 h 焼きならした場合の析出物は数%の V を含んでいるが、主要な構成元素は Ta である。なお、窒素はほとんどの析出物で検出できなかったが、観察した範囲で、それぞれ 1 個の析出物に 1% (約 10 mol%) 程度観察された。これらは検出頻度が少ないので、鋼中の不純物元素によるものと考えた。

一方、大気中で 1150°C 0.25 h → 950°C 105 h の 2 段階焼きならした試料に観察される析出物は、いずれも Ta が主成分であるが、Table 3 に示した短時間熱処理したものに比べて、N および V が多く、窒素をほとんど含まないものと、TaN と判断できる程度の窒素を含有するものに分別できた。100 nm 程度の析出物は抽出できなかったもので、これらに窒素が含まれるか否かは今回の実験だけでは判別できないが、大気中で長時間加熱すると、本実験鋼は窒化することが確認できた。

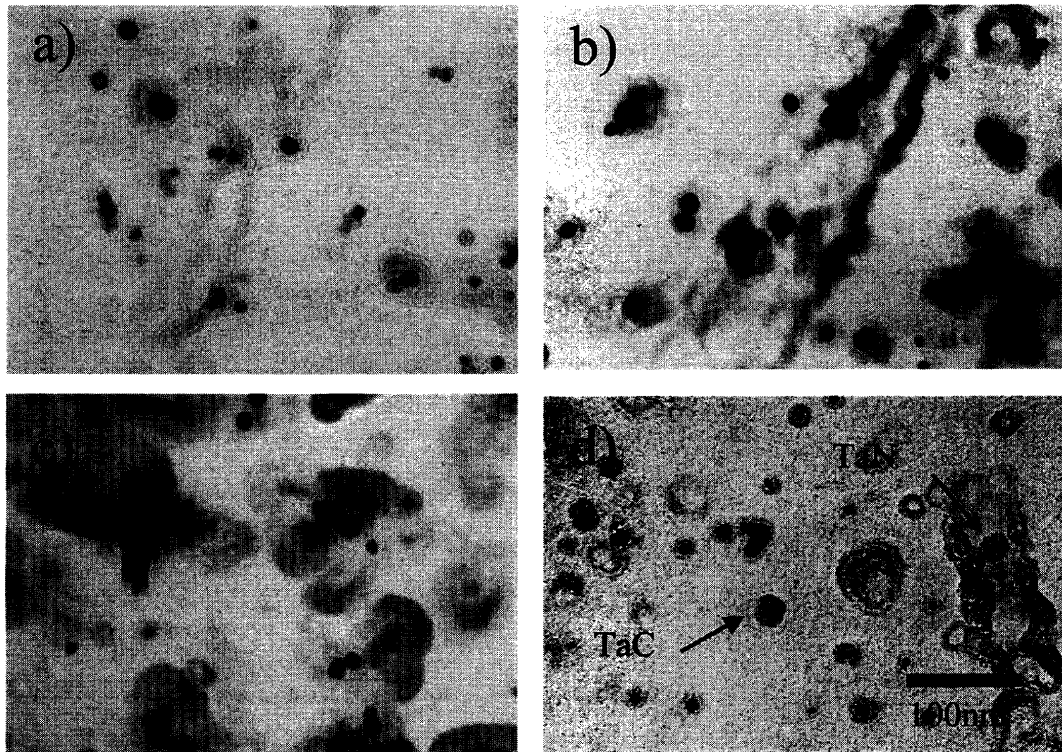


Fig. 2. FE-TEM microstructures of the extracted replicas of F4 steel. (a) Normalized at 950°C for 0.25 h, (b) 950°C for 2 h and (c) 1050°C for 0.25 h. Fig. 2(d) is an FE-TEM micrograph of the extracted replica of F4 step-normalized at 1150°C for 0.5 h → 950°C for 105 h in air, showing TaC and TaN analyzed by FE-TEM EDX.

Table 3. Chemical composition of extracted fine precipitates of steel F4 measured by an FE-TEM EDS.

Heat treatment	Temperature (°C)	Time (h)	Number of observation	Chemical composition (mass%)			
				N	Ta	V	
Normalizing	950	0.25	10	av.	0.1	96.0	3.9
				max.	0.9	98.4	8.0
				min.	0.0	92.0	1.6
Normalizing	950	2	10	av.	0.2	97.7	2.2
				max.	1.7	99.4	3.6
				min.	0.0	94.7	0.6
Step normalizing in air	950	105	5	av.	22.8	70.4	6.8
				max.	33.3	96.7	12.2
				min.	0.0	58.2	1.7

Step normalizing:

Homogenizing at 1150°C for 0.5 h and then cooling directly to a normalizing temperature and time indicated.

真空封入して2段焼きならした試料では析出物をほとんどレプリカ膜に抽出することができなかったため、後述するFE-SEMで析出物を観察した。

## (2) FE-SEM像

F4鋼の熱延材を950°C 2h焼きならし、ピレラ液で腐食したFE-SEM像をFig. 3(a)に示す。写真は反射電子像であり、重元素だけが白いコントラストを示している。実験した鋼で対象となる元素はTaおよびWであるが、Table 2に示すように抽出残渣にWはほとんど含まれていないので、図中の白いコントラストはTaによるものである。

F4鋼の熱延材をキャプセルに封入し、1150°Cで加熱後、それぞれ950°C 2h, 950°C 23hおよび1050°C 20hで2段焼きならした試料のFE-SEMによる反射電子像をFig. 3(b)–(d)に示す。2hの熱処理をした場合(Fig. 3(b))のTaCのおよその寸法は100 nm弱である。これらのTa化合物は、Fig. 2(b)に示した通常の焼きならした場合よりも形状が角張っ

ており、かつ、寸法もかなり大きい。また、2段焼きならした場合、Fig. 3(b)–(d)に示すように、灰色のコントラストの析出物に白い析出物が接しているのが分かる。これはTiNなどの非金属介在物にTaCが二次析出したものと解釈できる。

以上の析出物の観察結果は、TEM観察の結果も合わせて、要旨をTable 2にまとめて示した。

## (3) 析出物の平均寸法およびアスペクト比

F4鋼を950°Cで0.25 h焼きならした試料のレプリカ膜を作成し、析出物の寸法、形状を測定した結果の一例をヒストグラムとしてFig. 4に示す。測定数は425個であり、平均寸法10.8 nm, 平均アスペクト比1.38である。

このような測定を繰り返し、すべての析出物をTaCと判断して、析出物の平均寸法と平均アスペクト比を求めた。結果をそれぞれFig. 5および6に示す。この図は大気中の通常の焼きならしと、キャプセル中の2段焼きならしを比

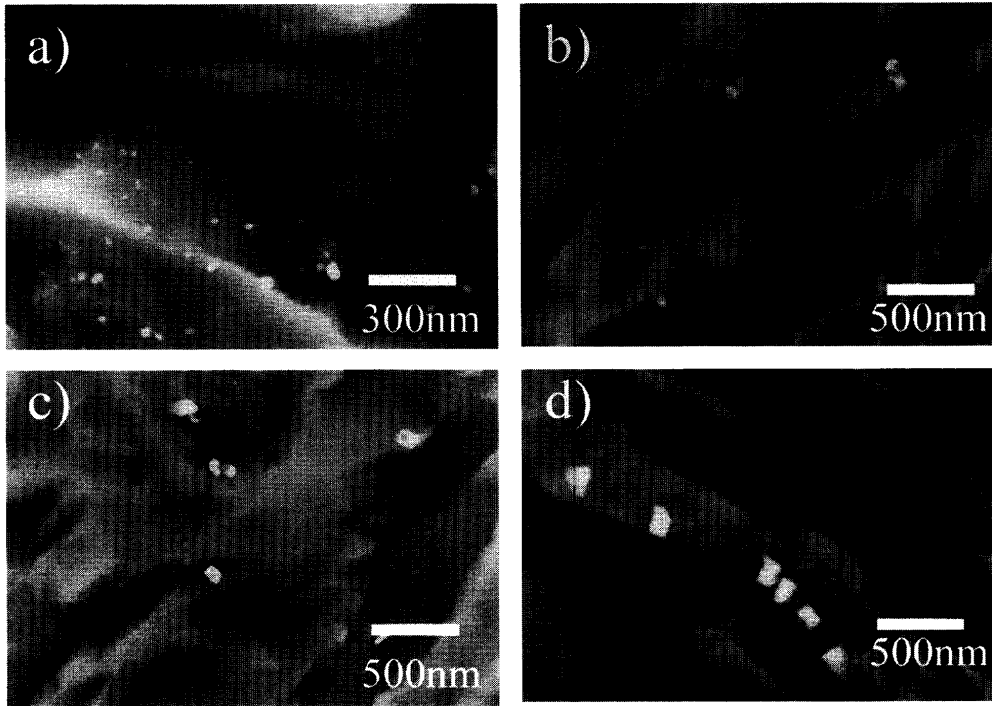


Fig. 3. FE-SEM microstructures of F4 steel. (a) Normalized at 950°C for 2 h and (b) step-normalized in a capsule at 1150°C→950°C for 2 h, (c) at 1150°C→950°C for 23 h and (d) 1150°C→1050°C for 20 h.

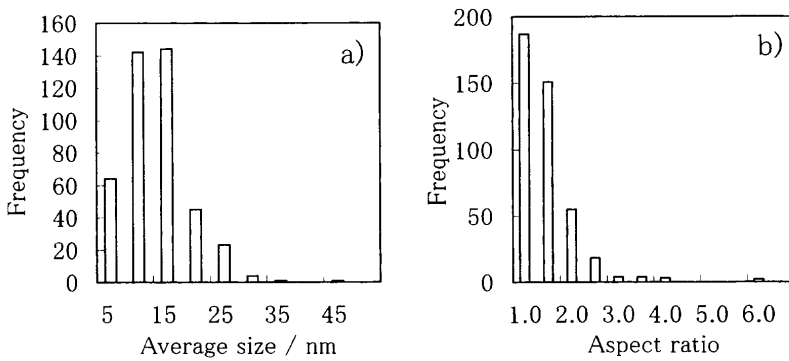


Fig. 4. Distribution profiles of (a) particle size and (b) aspect ratio of F4 steel normalized at 950°C for 0.5 h.

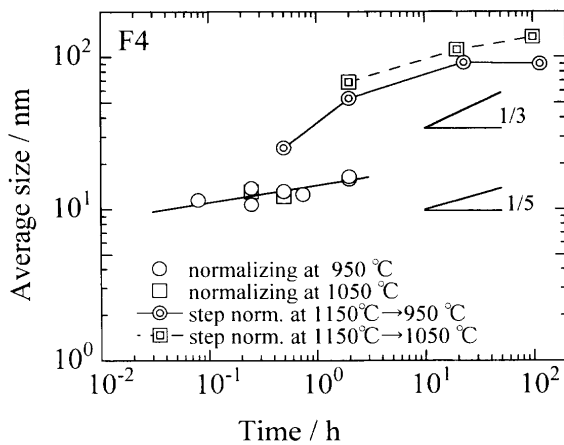


Fig. 5. Average particle size of F4 steel as a function of normalizing time.

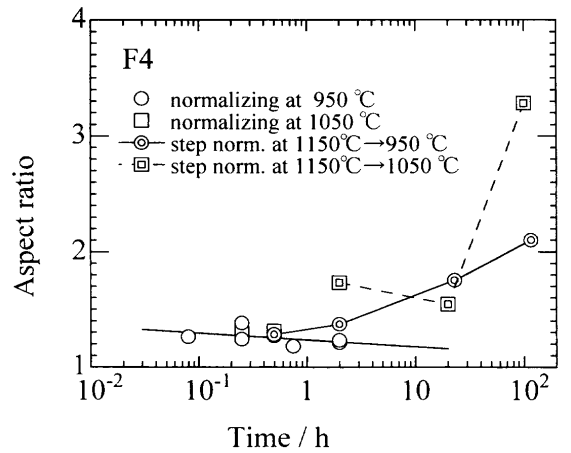


Fig. 6. Aspect ratio of F4 steel as a function of normalizing time.

較したものである。なお、2段焼きならしのデータはすべてFE-SEM像から測定したものである。

通常の焼きならし処理した場合、平均寸法およびアスペ

クト比は測定した範囲で顕著な時間および温度依存性を示さない。しかし、2段焼きならしでは平均粒径およびアスペクト比は時間および温度の増加と共に大きく変化する。

また、2hの加熱時間で比較すると、2段焼きならしの平均粒径は通常の焼きならしよりも大きくなる事が分かる。

## 4. 実験結果の検討

### 4.1 TaCの析出

#### 4.1.1 2段焼きならし処理材

本実験合金を窒化しないようにキャプセル中で2段焼きならしすると、Fig. 3(b)–(d)に示すようにTaCは立方体状で、析出密度は小さく、Ta以外の化合物などを核として析出する。これらは、合金中に不純物として微量含まれるTiの化合物(TiN)に二次析出したものと考えられる<sup>9)</sup>。徳納ら<sup>11–13)</sup>は9Cr系耐熱鋼の焼きならし時に生成したNb(CN)の上に、 $\alpha$ 中でV(CN)が二次析出する形態をウイングと呼んでいる。Fig. 3(b)–(d)に示したマイクロ組織は、ウイングと類似の析出現象が $\gamma$ 中で起こったことになる。このことから $\gamma$ 中でTaCはかなり核生成しにくいことが分かる。

鋼を製造する観点から上記の析出現象を見ると、TiNのような化合物を生成しないように組成および熱処理の管理をする必要があると言える。すなわち、未固溶のMXまたは介在物のTiNが生成すると、その後の熱処理のたびに、これらを核としてMXがさらに析出・成長し、再び高温でMXの完全固溶化処理をしない限り、MXとして微細分散する量が減るので、TiNや未固溶MXが存在すると強炭化物生成元素が有効に作用しないことになる。

観察されたTaCの寸法は数10から100nmに及ぶ。TaCの格子定数は地より25%も大きく、これらの粗大なTaCは地の $\gamma$ とは非整合と判断される。従って、Fig. 3(b)–(d)に示した析出物は、一般的に最も界面エネルギーの小さい(100)方向に成長し、形状は立方体状になったと考えられる。

Fig. 1に示した析出量の時間変化をJohnson–Mehl–Avramiの式で解析すると、950および1050°C共に時間指数は $n \approx 1$ となる。Johnson–Mehl–Avramiの理論によれば、析出物の成長が拡散律速で、初期の析出粒子がある程度の大きさを持ち、これ以外に核発生しない場合には、 $n = 1 - 1.5$ となる<sup>10)</sup>。本供試材には未固溶のMXまたはTiNが若干存在し、かつ、TaCが核生成しにくいので、 $n \approx 1$ の結果が得られたと考えられる。

2段焼きならしの実験を行う上で生じる誤差、すなわち、温度が違う二つの炉を移動させるときに、試料の温度が2番目の炉の温度になるまでの時間的な誤差は高々15min程度である。しかし、Fig. 1に示したように、本合金ではTaCの析出が顕著になるまでに1h程度の潜伏期間が必要である。このことから、本実験合金は $\gamma$ 中でTaCを核生成しにくいことが、現象として理解される。

析出が飽和した後の粒子が界面エネルギーを駆動力として成長するオストワルド成長で、体積拡散が析出粒子の成

長を律速する場合には、粒子の成長は $t$ を時間として、 $t^{1/3}$ 則<sup>14,15)</sup>に従うとされている。しかし、Fig. 1および5を比較すると、析出がほぼ完了する10h以降、 $\gamma$ 中のTaCの成長速度は、理論が示す $t^{1/3}$ 則よりもかなり小さくなる事が分かる。

岡本と末広<sup>16)</sup>は界面エネルギーを考慮して、 $\gamma$ 中のNb(CN)の成長則を論じ、析出が $t^{1/3}$ 飽和し、析出粒子が $t^{1/3}$ 則に従って成長する前に粒径が変化しなくなる期間があることを予測している。しかし、彼らのモデルは、転位線上に球形のMXが析出するものであり、本合金のようにTiNなどの上に立方体状のTaCが成長する場合には仮定が成立していないので、岡本–末広の考えは本鋼には適用できないと考えられる。

一方、宮崎らはオストワルド成長の特殊な例として、粒子同士が弾性相互作用を持つ場合について詳しく論じ、初期は $t^{1/3}$ 則に従って成長するが、さらに時効を続けると地とのミスフィットの大きさによって一定の大きさになるかまたは、分裂することを予測し、検証している<sup>17)</sup>。Fig. 5に示したように、析出が完了した後TaC粒子の成長速度が $t^{1/3}$ 則より小さくなる現象は、地との整合性が無くなって析出物と地とのミスフィットは完全に0になるわけではないと考えれば、宮崎–土井–川崎の理論<sup>17)</sup>によって定性的に解釈が可能である。

#### 4.1.2 通常の焼きならし処理材

変態点を有する通常の耐熱鋼を焼きならすとFig. 1に示すように5min程度の短時間の加熱でもTaCの析出はほぼ平衡値に近づくことが分かる。この現象は前報<sup>9)</sup>に示したように、マルテンサイト組織の素材が焼きならし時の逆変態において、大量の残留転位または組織境界を導入され、それが核となってTaCの析出が短時間でほぼ完了すると説明ができる。

Ardell<sup>18)</sup>とKreye<sup>19)</sup>は、粒界および転位線上の粒子の成長はそれぞれ $t^{1/4}$ および $t^{1/5}$ に従うことを理論的に予測している。炭素鋼<sup>20)</sup>および低合金鋼<sup>21)</sup>では転位心拡散が律速する場合のVCの成長則は $t^{1/5}$ に従うことが報告されている。一方、オーステナイトステンレス鋼におけるNbCの成長の時間指数は理論が示すよりも小さく、347型ステンレス鋼では $t^{1/20}$ 、微量のTiおよびNbを含む304型ステンレス鋼では $t^{1/7}$ に従うことが示されている<sup>22)</sup>。南らのデータはクリーブ試験片の結果であるが、NbCは転位析出しているので、Ardell–Kreyeの理論と対比させる意味はある。Fig. 8に示した950°CのTaCの平均粒径はおよそ $t^{1/3}$ に比例して増大している。このようにオーステナイト相におけるMXの転位析出の時間指数が理論より小さい理由として、本鋼の場合には、以下のことを考慮する必要がある。すなわち、逆変態時に残留した転位心の拡散だけでなく、 $\alpha \rightarrow \gamma$ 逆変態時に起こる体積収縮、それに付随する応力およびひずみの発生が、短時間側の急激な核生成・粒成長を

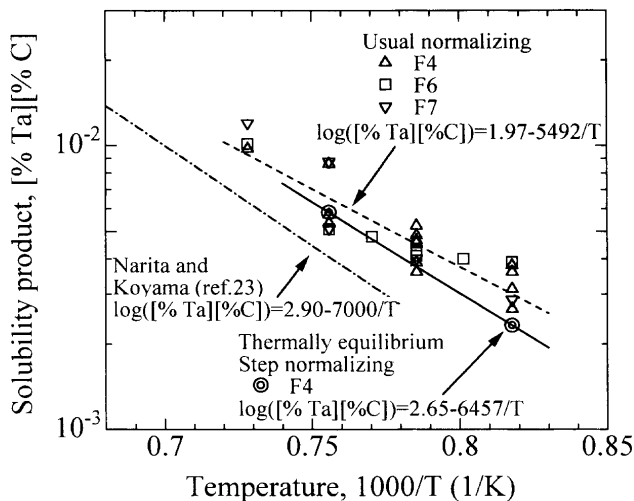


Fig. 7. Relation between solubility product for TaC in austenite of 8Cr2WV steel and normalizing temperature. Symbol © indicates thermally equilibrated values at a normalizing temperature which is obtained by step-normalizing in an SiO<sub>2</sub> capsule in order to prevent nitridation. Step-normalizing denotes that a steel sample are sealed in an SiO<sub>2</sub> capsule and then heated at 1150°C for 0.5 h and cooled directly homogenizing temperature to a normalizing temperature indicated for longer than 10 h.

促進し、極短時間に析出が飽和に達し、その後、転位の消滅が起こるので、成長のための拡散・補給経路が減少することによって一時的に成長速度が低下する可能性がある。

#### 4.2 TaCの溶解度積

Table 2に示したように、鋼中のTiは優先的にTiNを形成し、TaはTaCを形成し、Ta<sub>2</sub>Nを形成しないことがX線回折によって確かめられている。そこで、以下に、析出したTa化合物は純粋なTaCと仮定して、オーステナイト地のTaとCの溶解度積を求める。

TaCが化学量論的にTaとCの原子比が1:1の比を持った化合物であるとすれば、Fig. 1に示した残渣中のTaと全Ta量から固溶Taを求めると、γ中のTaCの溶解度積を求めることができる<sup>9)</sup>。

F4鋼をキャプセル中で長時間加熱したデータをJohnson-Mehl-Avramiの式で回帰した上限値(Fig. 1)を熱平衡する残渣中のTaとしてTaCの溶解度積を求めた。結果は次式で示される。

$$\log([\%Ta]_{\gamma}[\%C]_{\gamma}) = -6457/T + 2.65 \dots\dots\dots (1)$$

(1)式の関係性を、成田ら<sup>23,24)</sup>が炭素鋼について求めた溶解度積と比較してFig. 7に示す。実験鋼に対して得られたTaCの溶解度積は炭素鋼で求められた値よりも950-1050°Cで約40%大きい。溶解度積は合金元素の影響を受けることが知られているが、高Cr鋼のγ中のVNに対する溶解度積は、炭素鋼の約10倍になる<sup>25)</sup>ので、Crは強炭窒化物のγ中の溶解度積を大きくする作用があると考えられる。

実用的な観点からは、通常の焼きならしを行った場合の溶解度積が有用である。焼きならしたF4, F6およびF7鋼

の残渣中のTaを求め、前述と同じ方法でTaCの溶解度積を求めた。なお、本実験鋼は大気中の長時間熱処理によって窒化するので950°Cでは2h, 1000°C以上の温度では0.5h以内のデータのみを計算に用いた。実用的な高クロムフェライト鋼のTaCの溶解度積として次式が得られ、結果をFig. 7に示す。

$$\log([\%Ta]_{\gamma}[\%C]_{\gamma}) = -5492/T + 1.97 \dots\dots\dots (2)$$

この式は1000°C以下では(1)式の平衡値よりも、ごくわずかに大きくなることを示している。

(1)および(2)式のTaとCの溶解度積の算出ではいずれもTaC中にNが固溶することを考えていない。F4, F6およびF7鋼でTiNとして固定されていないNを計算すると、それぞれ0.0077, 0.0009および0.0005%となる。すなわち、F4鋼では0.0077%のNの一部がTaCに固溶する可能性がある。しかし、Table 3に示したようにTEM EDXの結果ではNのピークは検出できなかった。一方、F6およびF7鋼ではTaCに固溶できる余剰のNはほとんどない。また、Fig. 7からF6およびF7鋼のデータ点とF4鋼のデータ点の分布に際立った有意差がないことが分かる。従って、上記(1)および(2)式を高Crフェライト鋼のγ中のTaとCの溶解度積と考えても実質的に問題はないと考える。

以上の溶解度積の計算はTaとCが1:1の結合をしていることを仮定しているが、状態図によれば、Cの最も少ない場合TaC<sub>0.7</sub>となっている。この差による溶解度積の誤差は最大で2%であり<sup>9)</sup>、実験のばらつきの範囲内である。

#### 4.3 NbCの溶解度積

前節では、高Cr耐熱鋼におけるTaCの溶解度積の熱平衡値は低炭素鋼におけるTaCの溶解度積の熱平衡値よりも大きく、実用的な短時間の焼きならし材の溶解度積は1000°C以下で熱平衡値よりも若干大きいことが、概ね、焼きならし材の溶解度積は熱平衡値に近いことを示した。

固体金属の熱力学平衡計算技術が近年発達し、合金系によっては溶解度積等の熱力学データを算出することができる<sup>25)</sup>。しかし、多くの耐熱鋼で強化因子として使われているNbCの溶解度積の実験値は耐熱鋼では報告されていない。そこで、高Crの実用鋼を基礎にしてNbCだけが析出するように調整した鋼について、0.5h焼きならしした材料の残渣中のNb量を求め、TaCの場合と同じ方法でNbCの溶解度積を求めた。実験結果をFig. 8に示す。炭素鋼におけるNbCの溶解度積は多くの研究者<sup>23,24,27-29)</sup>によって報告されているが、成田の結果<sup>23,24)</sup>を図中に示す。あわせて、本実験に用いた材料、成田らの実験材料およびFNb8鋼についてNbCの溶解度積を、サーモカルク<sup>26)</sup>を使って模擬した結果を図に示す。

熱力学データ計算システムによれば、Cr, MoおよびVなどの合金元素を含む耐熱鋼中のNbCの溶解度積は炭素鋼のそれよりも20%ほど大きい。成田の実験データは炭素

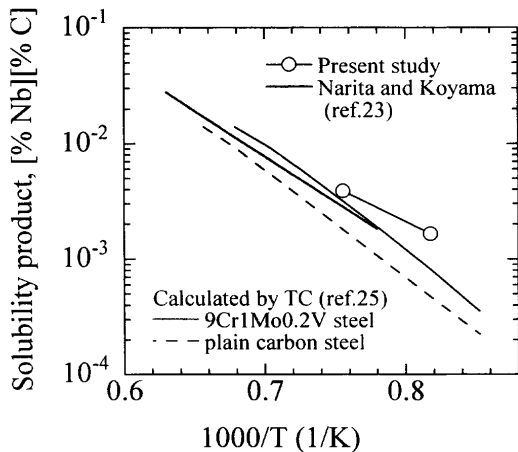


Fig. 8. Relation between solubility product for NbC in austenite of 9Cr1MoV steel and normalizing temperature.

鋼についてサーモカルクを使って求めた結果に比べて10-30%ほど大きい、この計算結果を参考にすれば耐熱鋼におけるNbCの溶解度積はサーモカルクの値を若干上回ると推定される。現に、FNb8鋼の0.5h焼きならし材のNbCの溶解度積は成田のデータよりも少し大きい。Fig. 7に示したTaCの実験結果との類似性を仮定すれば、高Cr耐熱鋼におけるNbCの溶解度積の熱平衡値はFNb8鋼の焼きならし材の実験結果と成田の実験結果の間にあると考えられる。

## 5. 結論

高クロムフェライト系耐熱鋼のオーステナイト域におけるNaCl型化合物の析出挙動を化学分析と電子顕微鏡観察によって解明し、以下の結論を得た。

(1) TaCは0.5h程度の実用的な焼きならし条件でほぼ析出を完了する。NbCの析出の場合も同様の現象が観察される。このようにTaCやNbCの析出が短時間に平衡に達する現象は、NaCl型化合物が高クロムフェライト系耐熱鋼のオーステナイト域で析出する場合の一般的な現象である。

(2) この現象は、 $\alpha \rightarrow \gamma$ 逆変態時に導入される残留転位および体積収縮に伴う歪みがNaCl型の析出の核発生および成長を助長するためと考えられる。

(3) 焼きならした状態で粒内に析出するTaCは10nm強の球または丸みを帯びた直方体状である。

(4) 通常の焼きならしにおけるTaCの粒成長の時間則は、 $t$ を時間とすると $t^{1/3}$ で表わされ、転位拡散をモデルにした理論式 $t^{1/5}$ よりも時間指数は小さい。

(5) 変態点を通過させずに、均質化処理後オーステナイト中でTaCを析出させると、核生成が困難になり、平衡に達するまでに長時間を要する。

(6) 高クロムフェライト系耐熱鋼のオーステナイトに平衡するTaとCの溶解度積は次式で表わせる。この値は炭素鋼で得られた値よりも40%ほど大きい。

$$\log([\%Ta]_{\gamma}[\%C]_{\gamma}) = -6457/T + 2.65$$

実験材料の提供および分析をして頂いたNKK総合材料技術研究所主幹研究員正村克身および南雄介の両博士に感謝いたします。また、日立製作所の高分解能電界放出型走査電子顕微鏡S-4300を使用する便宜を図って頂いた日製産業(株)の大沼伸平氏に感謝いたします。また、防衛大学校研究科の池田清隆(現:海上自衛隊)および飯田博隆(現:海上自衛隊)の両氏には論文の取りまとめにご協力下さったことを記して謝意に替えます。

## 文 献

- 1) F.B.Pickering: Materials Science and Technology, Vol. 7, ed. by R.W.Cahn, P.Haasen and E.J.Kramer, VCH GmbH, Weinheim, (1992), 335.
- 2) F.Masuyama: *ISIJ Int.*, **41** (2001), 612.
- 3) M.Tamura, K.Shinozuka, H.Esaka, S.Sugimoto, K.Ishizawa and K.Masamura: *J. Nucl. Mater.*, **283-287** (2000), 667.
- 4) M.Tamura, H.Hayakawa, M.Tanimura, A.Hishinuma and T.Kondo: *J. Nucl. Mater.*, **141-143** (1986), 1067.
- 5) A.Kohyama, M.Seki, K.Abe, T.Muroga, H.Matsui, S.Jitsukawa and S.Matsuda: *J. Nucl. Mater.*, **283-287** (2000), 20.
- 6) Y.Seki and SSTR design team: Plasma Physics and Controlled Nuclear Fusion Research 1990, Vol. 3, IAEA, Vienna, (1991), 473.
- 7) S.Mori, S.Yamazaki, J.Adachi, T.Kobayashi, S.Nishino, M.Kikuchi, M.Seki and Y.Seki: *Fusion Eng. Des.*, **18** (1991), 249.
- 8) H.Hayakawa, A.Yoshitake, M.Tamura, S.Natsume, A.Gotoh and A.Hishinuma: *J. Nucl. Mater.*, **179-181** (1991), 693.
- 9) M.Tamura, K.Shinozuka, K.Masamura, K.Ishizawa and S.Sugimoto: *J. Nucl. Mater.*, **258-263** (1998), 1158.
- 10) J.W.Christian: The Theory of Transformation in Metals and Alloys, Part 1, 2nd ed., Pergamon Press, Oxford, (1975), 525.
- 11) K.Tokuno, K.Hamada, R.Uemori, T.Takeda and K.Itoh: *Scr. Metall. Mater.*, **25** (1991), 871.
- 12) K.Tokuno, K.Hamada, R.Uemori, T.Takeda and K.Itoh: *Scr. Metall. Mater.*, **25** (1991), 1763.
- 13) K.Hamada, K.Tokuno, Y.Tomita, H.Mabuchi and K.Okamoto: *ISIJ Int.*, **35** (1995), 86.
- 14) I.M.Lifshitz and V.V.Slyozov: *J. Phys. Chem. Solids*, **19** (1961), 35.
- 15) C. Wagner: *Z. Electrochem.*, **65** (1961), 581.
- 16) R.Okamoto and M.Suehiro: *Tetsu-to-Hagané*, **84** (1998), 650.
- 17) M.Doii and T.Miyazaki: *Bull. Jpn. Inst. Met.*, **28** (1989), 467.
- 18) A.J.Ardell: *Acta Metall.*, **20** (1972), 601.
- 19) H.Kreye: *Z. Metallkd.*, **61** (1970), 108.
- 20) G.L.Dunlop and R.W.K.Honeycombe: *Philos. Mag.*, **21** (1975), 61.
- 21) N.K.Balliger and R.W.K.Honeycombe: *Met. Sci.*, **14** (1980), 121.
- 22) Y.Minami, H.Kimura and M.Tanimura: *J. Mater. Energy Syst.*, **7** (1985), 45.
- 23) K.Narita and S.Koyama: *Kobe-Seiko Giho*, **16** (1966), 179.
- 24) K.Narita: *Trans. Iron Steel Inst. Jpn.*, **15** (1975), 145.
- 25) 成田貴一, 小山伸二, 石井輝雄: 微量元素部会V研究会共同研究報告書, 日本鉄鋼協会, 東京, (1970), 1.
- 26) B.Sundman, B.Jansson and J.-O.Andersson: *Calphad*, **9** (1985), 153.
- 27) H.Nordberg and B.Aronsson: *J. Iron Steel Inst.*, **204** (1968), 1263.
- 28) F.B.Pickering: Materials Science and Technology, Vol. 7, VCH GmbH, Weinheim, (1992), 335.
- 29) K.Inoue, N.Ishikawa, I.Ohnuma, H.Ohtani and K.Ishida: *ISIJ Int.*, **41** (2001), 175.