論文

鉄と鋼 Tetsu-to-Hagané Vol. 88 (2002) No. 9

高Crフェライト鋼のクリープ変形及び析出挙動に及ぼすCo添加の効果

角屋 好邦*・志水 悦郎*

Effect of Co on Creep Deformation and Precipitation Behavior of High-Cr Ferritic Steels

Yoshikuni KADOYA and *Etsuo* SHIMIZU

Synopsis : The creep behaviour of alpha iron with Co was investigated at temperature of 600°C under stress of 30 to 40 MPa. The minimum creep rate for model alloyed with Co was two orders of magnitude lower than that of alpha iron. The changes of strengthening factor in alpha iron with Co are consistent with the content of Co. The creep behaviour of martensitic 10% Cr steels with Co was also investigated at temperature of 600°C under stress of 250 to 350 MPa. In contrast to alpha iron with Co, the changes of strengthening factor in martensitic steels with Co show no monotonic, but the curve has a maximum, at around 3% Co, as a content of Co, associated with the solid solution strengthening of Mo and W. An excess of Co content like 5% Co acccelerates the Laves phase precipitation reaction in a way similar to increasing the Mo and W content, suggesting that Co increases the supersaturation of Mo and W. This leads to the appearance of the curve with a maximum.

Key words: solid solution hardening; supersaturation; creep; martensitic steels; alpha iron; Laves phase; phase stability; kinetics.

1. 緒言

火力発電プラントの高温高圧化に対応するために，高強度フェライト系耐熱鋼の開発およびその評価が活発に行われている。著者らは[1-3]，最近の関心事のひとつである長時間側での温度依存性を有するクリープ強度低下現象の解明を目的とする一連の研究を行い，この現象はあくまでも転位クリープを前提とするクリープ変形機構条件下で起こる現象であることを指摘し，種々の析出物および転位組織の変化が重畳する中で，特に，長時間側ではLaves相の析出・粗大化に伴うMoおよびWの固溶量低下による転位の易動度の増加に起因する固溶元素枯渇モデルを提案した[3]。さらに，上述した固溶元素枯渇モデルを支持する場合には，固溶元素量と固溶強化量との関係を明確にしておく必要があり，実用12% Cr鋼の焼戻しままの状態およびクリープ強度低下現象が現れる2万時間以上の長時間クリープ試験後の固溶量の変化範囲を網羅するモデル合金をフェライト単相鋼[4]およびマルテンサイト組織鋼[5,6]で作製し，これらモデル合金の固溶元素量と固溶強化量との関係を系統的に求めた。その結果，この固溶量の変化範囲による固溶強化量の変化と長時間側でのクリープ強度低下量によい対応のつくことを明らかにした。さらに，Laves相の析出・粗大化に伴うMoおよびWの固溶量低下による転位の易動度の増加に起因する固溶元素枯渇モデルの実験的検証も得られた[7]。また，これら一連の研究の中で，高応力短時間領域におけるLaves相の析出が関与するマルテンサイト組織鋼の高W濃度側の強化量の変化は，固溶強化に加えてLaves相として析出する前の溶質Wによるクラスター強化の可能性も示唆された[6]。これより，長時間側での温度依存性を有するクリープ強度低下を抑制するためには，最適なMoおよびWのバランス量が存在すると判断し，実際の高強度12% Cr鋼の合金設計にも反映させた[8]。

一方，高強度12% Cr鋼は，MoおよびWを増加し，それに伴うフェライト生成傾向をCoで釣り合わせることにより高強度を図っている[8]。一般に，Coはその添加に伴いオーステナイトを安定化させてデルタフェライトの生成傾向を減じるうえ，わずかであるが固溶強化作用もあり，Ac_1点はわずかに下げるもののMs点を下げない利点を有する[9]。そのため合金設計の観点からは，上述のMoおよびWと同様に高強度12% Cr鋼を対象にしてCoの役割についても明らかにする必要がある。しかしながら，高強度12% Cr鋼の組織因子は非常に複雑なことから合金元素としてのCoの組織因子の定量化は十分になされているとは言い難いのが現状である。

そこで，本研究では，高強度12% Cr鋼のCoの添加範囲を網羅するモデル合金を前報[4-6]と同様にフェライト単相鋼およびマルテンサイト組織鋼で作製し，それらモデル合金の固溶Co量と固溶強化量との関係を系統的に求め，固溶Coがフェライト単相鋼およびマルテンサイト組織鋼のクリープ変形に及ぼす効果について検討した。さらに，マ

平成14年4月9日受付　平成14年5月31日受理 (Received on Apr. 9, 2002; Accepted on May 31, 2002)
* 三菱重工業（株）高砂研究所 (Takasago R&D Center, Mitsubishi Heavy Industries, Ltd., 2-1-1 Shinhama Arai-cho Takasago 676-8686)

Table 1. Chemical composition of ferrite and martensite model alloys studied.

(mass%)

Steels	C	Si	Mn	Ni	Cr	Mo	W	Nb	V	Co	N	Co (at%)	Note
Fe	0.010	0.01	0.01	-	-	-	-	-	-	0.0	0.0009	0.00	Ferrite
Fe-1Co	0.004	0.01	0.01	-	-	-	-	-	-	1.1	0.0008	1.04	
Fe-3Co	0.008	0.01	0.01	-	-	-	-	-	-	3.0	0.0010	2.85	
Fe-5Co	0.007	0.02	0.01	-	-	-	-	-	-	5.1	0.0012	4.85	
10Cr	0.120	0.05	0.08	0.17	10.30	0.73	1.71	0.046	0.17	0.0	0.0360	0.00	Martensite
10Cr-3Co	0.120	0.06	0.07	0.19	10.11	0.65	1.74	0.046	0.17	3.1	0.0350	2.94	
10Cr-5Co	0.120	0.06	0.10	0.21	10.15	0.67	1.75	0.047	0.17	4.8	0.0380	4.56	

ルテンサイト組織鋼については，クリープ変形に伴う組織変化に注目し，特に，析出挙動に及ぼすCo添加の効果も調べた。

2. 実験方法

2·1 供試材

フェライト単相の供試材は，純鉄(Fe)を基準にして固溶強化モデル合金としてCoを1, 3および5%添加したもの3種類である。マルテンサイト組織鋼の供試材は，高強度12% Cr鋼を対象として，MoおよびWの添加量を一定にして高強度12% Cr鋼のCoの添加範囲を網羅させてCoを0, 3および5%添加したもの3種類である。供試材の化学成分をTable1に示す。これらはいずれも真空溶解装置にて溶解(25 kg)されたものであり，フェライト単相の供試材の熱処理として1000°C焼きならしが施されている。また，マルテンサイト組織鋼の供試材の熱処理として1100°C焼ならし後，1070°C–5hの焼入れおよび580°C–20h, 680°C–20hの2段焼戻し処理を行った。ここで，これらの引張強度は耐力レベルでσ_yが780 MPa程度であり，結晶粒度はNo. 4（約100 μm）程度であった。

なお，フェライト単相の供試材のCoは，すべて母相に固溶している。また，マルテンサイト組織鋼の供試材のCoは厳密には母相以外の析出物中の量も考慮する必要があるが，その量は分析の結果，0.03%以下と小さく，ここではそれらの固溶量の相対比較をする際には便宜上Table 1に示した添加量の値を用いることとした。

2·2 実験方法

フェライト単相のクリープ試験条件は，前報[4)]の条件にあわせ，温度：600°C, 応力：30~40 MPaとした。また，マルテンサイト組織鋼のクリープ試験条件についても，前報[5)]と同様にして，温度：600°C, 応力：250~350 MPaとした。まず，マルテンサイト組織鋼については前報[5)]と同様にクリープ変形中に生じる下部組織変化を観察するために，クリープ中断試験片を作製した。中断材については負荷ままで炉冷することによりクリープ試験を停止した。なお，試験片は，直径6 mmでJISZ2271に準拠した標点距離30 mmの平滑クリープ試験片を用いて大気中で試験した。

フェライト単相の供試材については，前報[4)]の固溶MoおよびWおよび本研究の固溶Coによるサイズミスフィットパラメータを求めるために，それらモデル合金の格子定数の精密測定を行った。格子定数の測定は，多目的試料高温装置を付帯したX線回折装置を用いて，室温で試験した。X線としては，CoKα線を用い，回折面は(011), (002), (112)面の回折角を測定し，格子定数は各面の格子面間隔から外挿して求めた。

転位組織観察は透過電子顕微鏡による直接観察法を用いた。クリープ試験片の標点間部から薄膜を作製し，電解研磨後透過観察を行い，サブグレイン径および転位密度を線分析法[10)]を用いて計測した。

マルテンサイト組織鋼については，前報[6)]と同様に本研究の供試材のクリープ試験片の平行部を用いて電解抽出を行い形態別定量法[11)]を採用して，Laves相および炭化物を別々に化学分析するとともにX線回折により析出物を同定した。また，Co添加によるフェライト中でのMoおよびWの固溶限の影響を調べるため，Co無添加綱の組成を基準にして，3% Co, 5% Coの場合の母相中の濃度をThermocalcを用いて計算により求めた。

3. 実験結果

3·1 クリープ特性

Coを変数としたフェライト単相モデル合金およびマルテンサイト組織モデル合金の最小クリープ速度と負荷応力との関係を前報[4)]のMoおよびWを変数としたフェライト単相モデル合金のデータとあわせてFig. 1に示す。まず，Coを変数としたフェライト単相モデル合金の最小クリープ速度は，基準の純鉄のそれに比べてCoの添加量の増加に対応して最大で約2桁小さくなり，クリープ抵抗の増加が著しいことが認められた。また，この場合の応力指数はほぼn=7と基準の純鉄と同じである。

一方，高応力側に位置しているマルテンサイト組織モデ

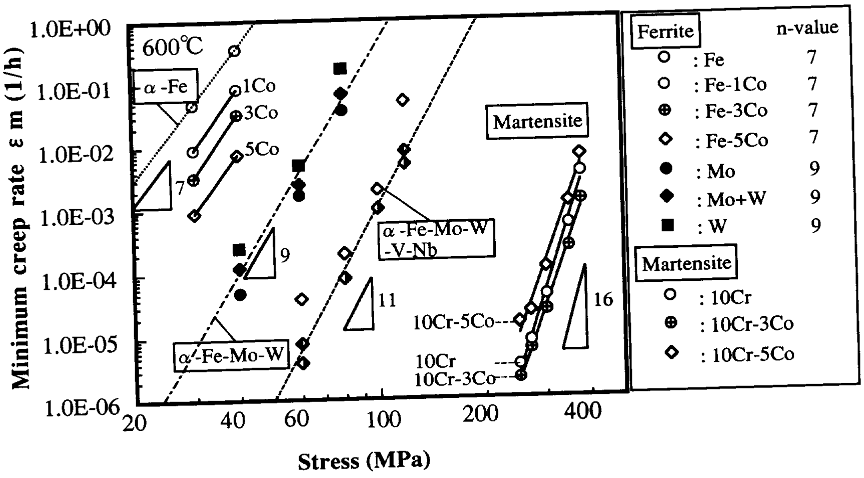

Fig. 1. Stress dependences of minimum creep rate for ferrite model alloys and martensite model alloys.

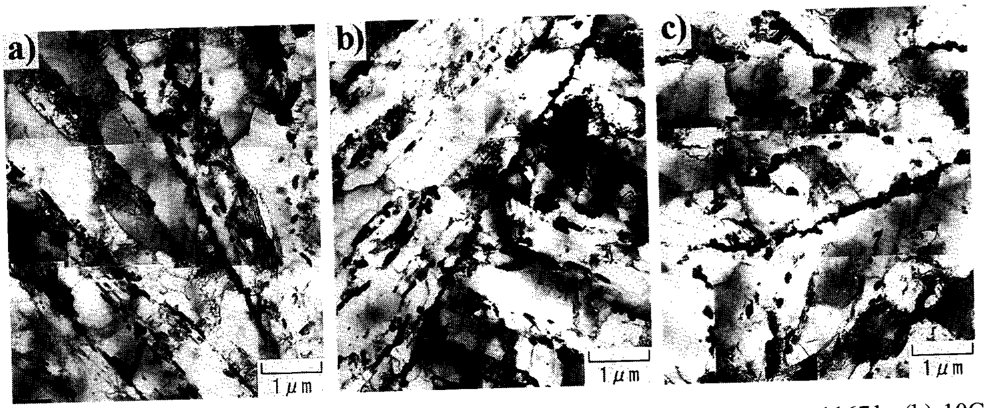

Fig. 2. Transmission Electron Micrograph of crept specimen at 600°C–270 MPa: (a) 10Cr, tr=1167 h; (b) 10Cr–3Co, tr=1679 h; (c) 10Cr–5Co, tr=676 h.

ル合金の場合にはCoの添加量と最小クリープ速度の関係にフェライト単相モデル合金のような単調減少の対応関係は認められない。すなわち，Coの5%までの添加範囲では，3% Co添加鋼の最小クリープ速度が最も小さく，5% Co添加鋼のそれはむしろCo無添加鋼よりも大きくなり，強度低下を招くことが認められた。また，この場合の応力指数はほぼ$n=16$である。

なお，これらフェライト単相モデル合金およびマルテンサイト組織モデル合金のクリープ曲線は，前報[4,5]のそれぞれの供試材のクリープ曲線と同様であり，特別な差は認められていない。

3・2 マルテンサイト組織モデル合金のクリープ変形中に生じる下部組織変化

マルテンサイト組織モデル合金のクリープ破断試験片の薄膜観察結果をFig. 2に示す。Co無添加鋼，3% Co添加鋼および5% Co添加鋼いずれの組織もラス組織を有するマルテンサイト組織であり，これらモデル合金間のマルテンサイト組織に特別な差は認められない。なお，別報[12]したようにこれらマルテンサイト組織モデル合金の変態点はCoの添加によりMs点はほとんど変化しないことが確認されている。また，いずれの試料においてもサブグレイン組織

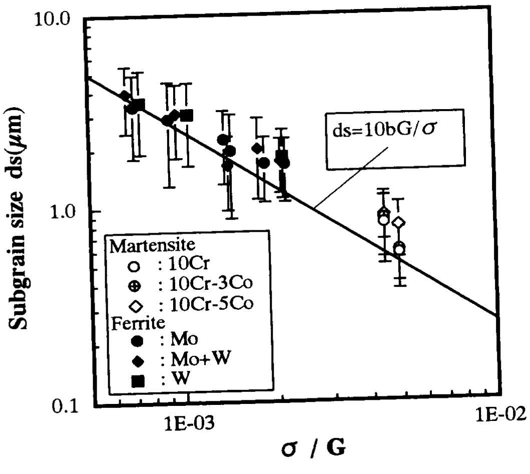

Fig. 3. Subgrain size *versus* normalized stress for ferrite model alloys (previous paper [4]) and martensite model alloys (present work).

の形成が認められ，サブバウンダリーおよびサブグレイン内の転位網も観察された。これより，サブグレインサイズを計測し，負荷応力を剛性率で除して規格化した応力で整理した結果をFig. 3に示す。図には，前報[4]で検討したフェライト単相モデル合金のデータ（黒塗り符号）を比較

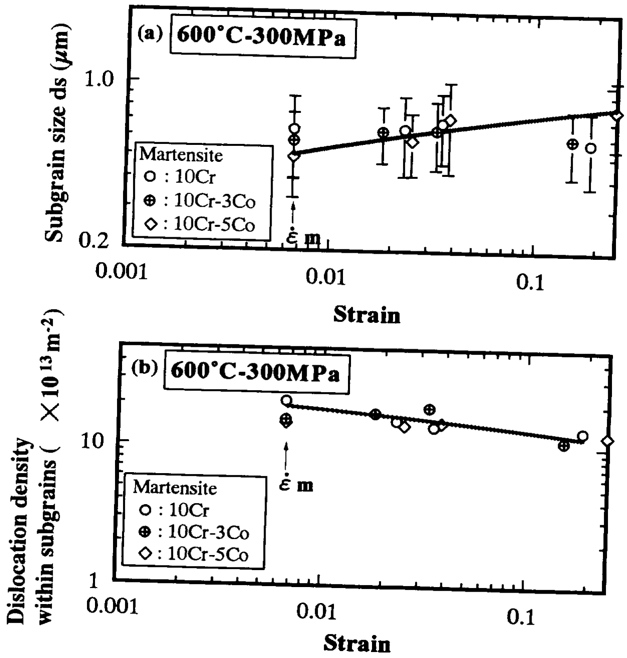

Fig. 4. Evolution of dislocation structure during creep for martensite model alloys: (a) subgrain size *versus* strain; (b) dislocation density within subgrains *versus* strain.

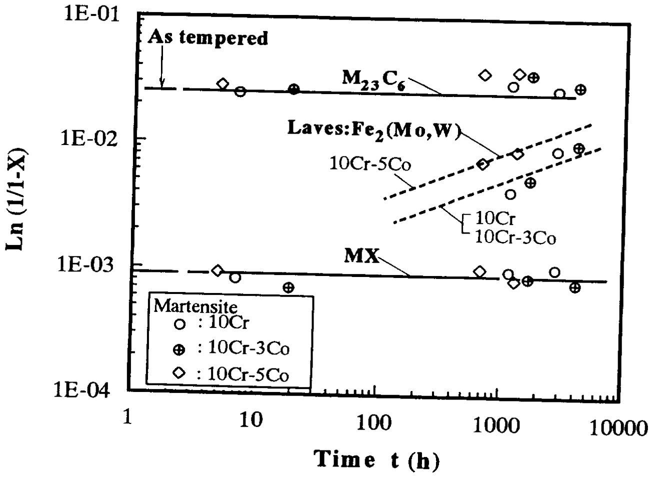

Fig. 5. Volume fractions of $M_{23}C_6$, MX and Laves phase as a function of time at 600°C for martensite model alloys.

のために併記した。図からわかるように，観察されたサブグレインサイズは従来から経験的に言われているように負荷応力で整理でき，これらの関係はフェライトおよびマルテンサイト組織の違いにかかわらず1本の直線で表示可能である。

次に，クリープ中断試験片の転位組織変化は，別報[12]したが，クリープの初期の遷移クリープの段階から既にサブグレインの形成が認められ，クリープの進行とともにサブグレイン化が進んでいる様子が観察された。これらのサブグレインサイズを計測し，中断時のクリープひずみで整理した結果をFig. 4(a)に示す。この図で，白ぬき丸符号がCo無添加の基準モデル合金のデータ，十字符号が3% Co添加および白ぬき菱形符号が5% Co添加の固溶強化モデル合金のデータにそれぞれ対応している。この図からわかるように，いずれのモデル合金の場合も，クリープひずみの増加とともにサブグレインサイズはこの実験の条件内では定常値に近づくように粗大化することが認められた。しかも，この挙動は，Co添加の有無による差は認められず，Co添加の量によらず，ばらつきの範囲内で1本の曲線で表示可能である。

さらに，サブグレイン内の転位組織に注目して，それらの転位密度を計測しFig. 4(a)と同様に整理した結果をFig.4(b)に示す。モデル合金の焼戻しままの転位密度は，$2\times10^{14}\,m^{-2}$程度であり，この種のマルテンサイト組織の転位密度として通常の値である。この図からわかるように，いずれのモデル合金の場合も，クリープひずみの増加とともにサブグレイン内の転位密度は，この実験の条件内では減少しながら定常値に漸次近づくが，その変化は比較的少ない。

また，別報[12]したがクリープ中断試験片の試料を用いて細束X線回折写真から計測したサブグレインの全方位差はクリープひずみの増加とともに大きくなる傾向が認められた。

3・3 マルテンサイト組織モデル合金のクリープ変形中の析出物の析出量変化

マルテンサイト組織モデル合金の電解抽出残渣により実測した$M_{23}C_6$, MXおよびLaves相の各析出物の析出量をクリープ試験時間に対してAvramiプロットにより整理した結果をFig. 5に示す。まず，$M_{23}C_6$およびMXは，焼戻しままの状態でほぼ平衡析出量まで析出しており，ばらつきの範囲内でクリープ試験中もほとんど変化しないことが認められる。しかも，Co添加の有無による特別な差も認められない。これに対して，Laves相は焼戻しままの状態でははとんど析出していないが，クリープ試験中に新たに析出し，かつその析出量はモデル鋼間でのCo添加量に依存していることが認められる。すなわち，Co無添加鋼および3% Co添加鋼のLaves相の析出挙動は，ほぼ同じであるが，これらに比較して5% Co添加鋼のそれはLaves相の析出開始時間が早くなっており，析出が加速されていることがわかる。なお，これらモデル合金の$M_{23}C_6$, MXおよびLaves相の析出挙動は実用12% Cr鋼のそれら挙動[2]とよく対応している。

次に，上記の結果からモデル合金のマトリクス中におけるMoおよびWの固溶量を求めて，Mo+0.5W (mass%)パラメータと時間の関係で整理した結果をFig. 6に示す。これらの関係はFig. 5に示したLaves相の析出挙動に対応しており，Co添加の効果をみるとCo無添加鋼および3% Co添加鋼はほぼ同一のMoおよびWの固溶量を確保しているが，5% Co添加鋼はLaves相の析出助長に伴い，Moおよび

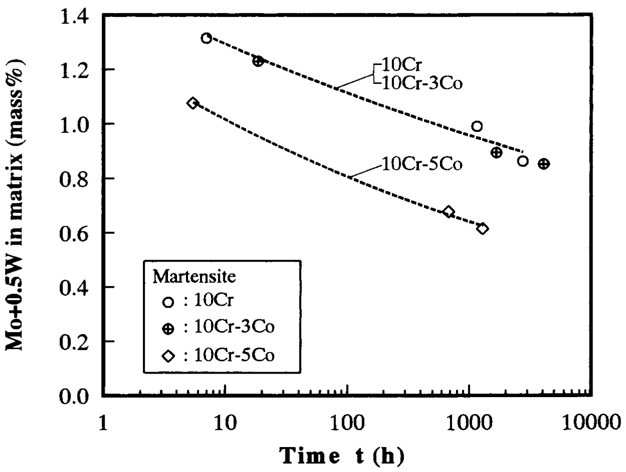

Fig. 6. Reduction in Mo and W in matrix due to formation of Laves phase during creep at 600°C for martensite model alloys. of Mo, W and Co content.

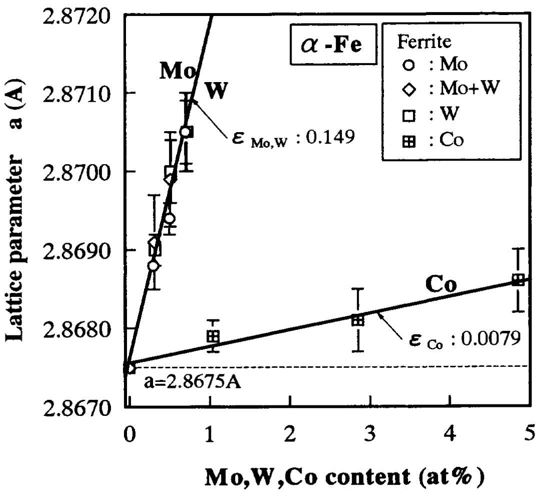

Fig. 7. The lattice parameter of alpha iron as a function of Mo,W and Co content.

Wの固溶量の低下が著しいことが認められる。

3・4　フェライト単相モデル合金における固溶Mo, WおよびCoのサイズミスフィットパラメータ

フェライト単相モデル合金についてX線回折の格子面間隔から外挿法によって求めた各合金の格子定数をCoおよびMo, Wの固溶量で整理した結果をFig. 7に示す。これら合金元素の中では，Mo, Wの固溶強化モデル合金の格子定数の増加は著しく，単位濃度あたりの勾配でみるとCoのそれに比べて18倍の大きさとなっている。なお，MoとWの固溶強化モデル合金の固溶に伴う格子定数の変化はほぼ等しく，両者間に差は認められなかった。この図を用いてサイズミスフィットパラメータεは，次式に定義されるように格子定数の溶質濃度依存性から定められる[13]。

$$\varepsilon=\frac{1}{a_o}\frac{da}{dC_s} \qquad (1)$$

ここで，a_0は溶質原子を含まない基準合金の格子定数，da/dC_sは溶質原子を含む合金の格子定数(a)の濃度(C_s)に対する変化率である。式(1)を用いて算出したサイズミスフィットパラメータεをFig. 7に併記して示すが，それぞれ$\varepsilon_{Mo}=14.9\%$, $\varepsilon_{W}=14.9\%$および$\varepsilon_{Co}=0.79\%$である。これら値は，Fe–Mo, Fe–WおよびFe–Co二元固溶体でKingら[13]が見積もった室温のそれぞれの値($\varepsilon_{Mo}=8.43\%$, $\varepsilon_{W}=9.97\%$, $\varepsilon_{Co}=0.50\%$)の1.4–1.7倍である。

4. 考察

4・1　マルテンサイト組織モデル合金の転位下部組織の特徴

転位下部組織の特徴は，前報[4,5]で得られた知見と同じであるが，まとめると次の通りである。

(1) 定常状態のサブグレインサイズは従来から経験的に言われているように負荷応力で整理できる。

(2) クリープひずみの増加とともにサブグレインサイズはこの実験の条件内では定常値に近づくように粗大化する。

(3) クリープひずみの増加とともにサブグレイン内の転位密度は，減少しながら定常値に漸次近づき，サブグレインの全方位差は大きくなる。

(4) 上記(1)~(3)の挙動は，力学的パラメータの応力およびひずみで統一的に整理可能であり，合金元素の種類，ここではCo, Mo, W添加の有無およびその添加量による差は認められない。

(5) しかしながら，上記(2)および(3)の挙動は時間で整理すると固溶Co, Mo, Wの効果に依存することになる。このことから，クリープ速度はサブグレイン内およびサブバウンダリー上の転位の易動度が律速していることが示唆される。

4・2　フェライト単相モデル合金における固溶強化による寄与

前章で述べたように固溶強化のみのモデル合金の最小クリープ速度は，基準モデル鋼の純鉄のそれに比べて約2桁小さく，クリープ抵抗の明らかな増加が認められた。基準モデル鋼の純鉄の最小クリープ速度$\dot{\varepsilon}_{m,Fe}$を基準にして，固溶量の異なるモデル合金の最小クリープ速度で除して規格化した値を固溶強化量，$\dot{\varepsilon}_{m,Fe}/\dot{\varepsilon}_m$と定義し，この量と固溶元素添加量との関係をFig. 8に示す。この図には本研究の固溶Coのデータに加えて，前報[4)]の固溶MoおよびWのデータを併記した。図からわかるように，いずれの元素の添加もその固溶量が増すと固溶強化量も増大するが，MoおよびWに比べてCoの効果は小さい。特に，MoおよびWの添加量は原子%でたかだか0.7までであるが，固溶強化量は3桁程度増加している。これに対して，同じCoの添加量で比較するとCoの固溶強化量は1桁内である。

なお，Coの固溶強化モデル合金についてはσ/E=

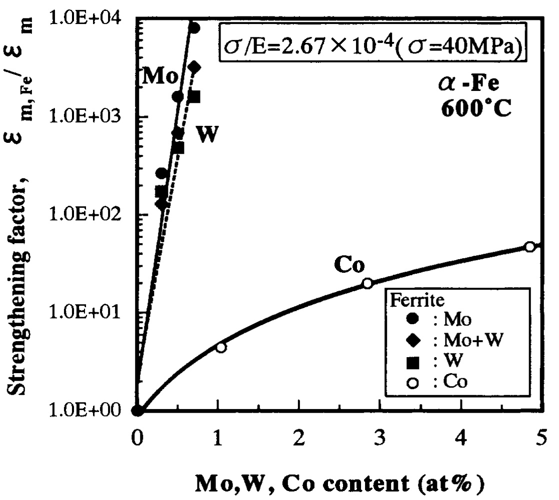

Fig. 8. Effect of solid solution elements, Mo, W, Co, on strengthening factor of model alloys at 600°C under an applied stress of 40 MPa.

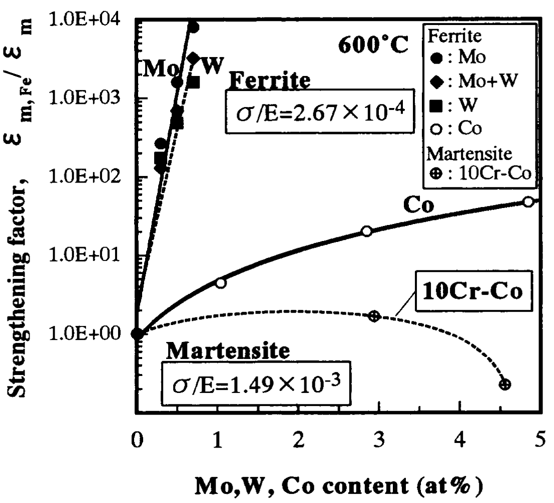

Fig. 9. Effect of solid solution elements, Mo, W, Co, on strengthening factor of ferrite model alloys and martensite model alloys at 600°C.

2.67×10^{-4} (σ=40 MPa)の応力条件で600°Cおよび650°Cでクリープ試験を行い，最小クリープ速度と$1/T$との関係から各合金のクリープのみかけの活性化エネルギーQ_Cを求めた。いずれの場合も，ほぼQ_C=300 KJ/molであったが，この値は前報[4)]の基準モデル鋼の純鉄のそれと同じであり，純鉄の自己拡散係数の活性化エネルギーにほぼ対応している。

さらに，本供試材のクリープ変形はすべり律速と考えられるが，転位のすべり運動がクリープを律速する場合，ひずみ速度は前報[6)]でも述べたように溶質原子濃度とサイズミスフィットパラメータの2乗の積に逆比例する。特に，ひずみ速度の低下はサイズミスフィットパラメータが大きいほど顕著であることが示唆され，Fig. 8の結果はFig. 7の格子定数の増加傾向によく対応している。

4・3 マルテンサイト組織モデル合金における固溶強化による寄与

前章で述べたようにマルテンサイト組織モデル合金の場合にはCoの添加量と最小クリープ速度の関係に前節のフェライト単相モデル合金のような単調減少の対応関係は認められなかった。つまり，Coの5%までの添加範囲では，3% Co添加鋼の最小クリープ速度が最も小さく，5% Co添加鋼のそれはむしろCo無添加鋼よりも大きくなり，強度低下を招くことが認められた。

そこで，Fig. 8と同じようにCo無添加の基準モデル合金の最小クリープ速度$\dot{\varepsilon}_{m,\mathrm{Fe}}$を基準にして，固溶量の異なるモデル合金の最小クリープ速度で除して規格化した値を固溶強化量，$\dot{\varepsilon}_{m,\mathrm{Fe}}/\dot{\varepsilon}_m$と定義し，これら値と固溶元素添加量との関係で整理した結果をFig. 9に破線で示す。この図には，Fig. 8のフェライト単相モデル合金のデータも比較して示した。破線で示したように，Coの5%までの添加範囲では，3% Co添加鋼の固溶強化量が最も大きく，5% Co添加鋼のそれはむしろCo無添加鋼よりも小さくなり，強度低下を招いている。しかも，3% Co添加鋼の固溶強化量そのものも2倍程度しかなくマルテンサイト組織モデル合金の場合にはCoの固溶強化量は少ない。

この原因は，単にCoの固溶強化の影響だけでは説明できず，同時に添加されている固溶MoおよびWの固溶強化の影響が強くでているものと考えられる。すなわち，Fig. 6に示したようにモデル合金のマトリクス中におけるMoおよびWの固溶量は，Laves相の析出挙動に対応しており，Co添加の効果をみるとCo無添加鋼および3% Co添加鋼はほぼ同一のMoおよびWの固溶量を確保しているが，5% Co添加鋼はLaves相の析出助長に伴い，MoおよびWの固溶量の低下が著しいことが認められている。一方，4・2節で述べたように固溶強化量はサイズミスフィットパラメータが大きいほど増加することから，Coに比べて18倍も大きいサイズミスフィットパラメータを持つMoおよびWの固溶量の低下は，著しい固溶強化量の低下を招くことが考えられる。このことが，上述の5% Co添加鋼の固溶強化量がCo無添加鋼よりも小さくなり，強度低下を招いた原因と考えている。

なお，3% Co添加鋼の固溶強化量がCo無添加鋼に対して2倍程度増加している点については両合金間でMoおよびWの固溶量に差がないことから，単純にCoの固溶強化の効果であると考えている。

4・4 マルテンサイト組織モデル合金における析出挙動に及ぼすCoの影響

はじめに述べたように，高強度12% Cr鋼は，MoおよびWを増加し，それに伴うフェライト生成傾向をCoで釣り合わせることにより高強度を図っている[8)]。一般に，Coはその添加に伴いオーステナイトを安定化させてデルタフェライトの生成傾向を減じるうえ，わずかであるが固溶強化作用もあり，A_{c1}点はわずかに下げるもののM_s点を下げない利点を有する[9)]。前章で述べたように本研究の結果も同

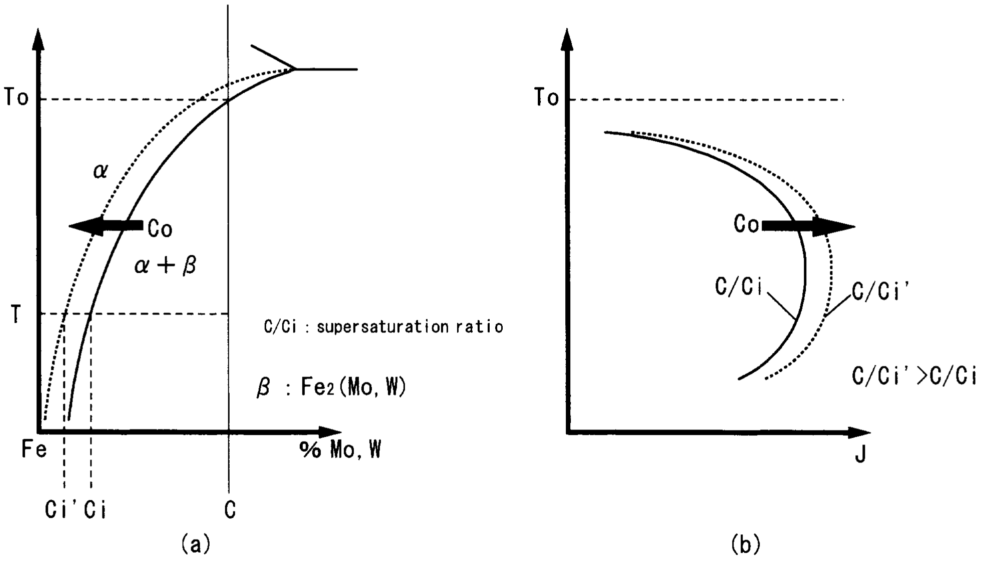

Fig. 10. Schematic representation showing the effect of Co on solvus, supersaturation ratio and nucleation rate; (a) binary phase diagram showing alloy of composition *C*, and (b) variation of nucleation rate *J*, with temperature.

様な結果が得られ，Irvineら[9]が0.1%C–12%Cr鋼で調べた従来の結果を支持している。

一方，マルテンサイト組織における析出挙動に及ぼすCoの影響については，Coが非炭化物生成元素であることからもこれまであまり調べられていない[14]。本研究では，マルテンサイト組織中の析出物を$M_{23}C_6$, MXおよびLaves相の3種類に分類して，これら析出物の析出量に及ぼすCoの影響について検討する。まず，Fig. 5に示したように，$M_{23}C_6$およびMXは，焼戻しままの状態でほぼ平衡析出量まで析出しており，ばらつきの範囲内でクリープ試験中もほとんど変化しないことが認められる。しかも，Co添加の有無による特別な差も認められない。これに対して，Laves相は焼戻しままの状態ではほとんど析出していないが，クリープ試験中に新たに析出し，かつその析出量はモデル鋼間でのCo添加量に依存していることが認められる。すなわち，3% Co添加（Co無添加鋼および3% Co添加鋼）までのLaves相の析出挙動は，ほぼ同じであるが，これらに比較して5% Co添加鋼のそれはLaves相の析出開始時間が早くなっており，析出が加速されていることがわかる。この原因は，析出の速度論に基づけば，Co添加によりLaves相(Fe_2(Mo, W))の構成元素であるMoおよびWの過飽和度が増大したためと考えられる。つまり，Fig.10(a)に模式的に示すようにまずCo添加によりMoおよびWの固溶限がCiからCi′に減少して過飽和度(C/Ci)が増大する。このことがFig.10(b)に示すように結果的に析出の核生成速度(J)を増加させ析出そのものを助長させることになる。この解釈は，Peterら[15]がマルエージ鋼でCoを添加することによりMoの固溶限が減少し，過飽和度が増し析出反応を加速させるとした報告とも一致している。このLaves相の析出が起こるA_{c1}点以下の温度域におけるMoおよびWの固溶限を実験的に決定することはきわめて難しいが，本研究では，Thermocalcを用いた計算によりフェライト中のMoおよびWの固溶限を求めてみた。その結果を絶対温度の逆数で整理してFig.11に示す。ここで，上側の曲線群がWの計算値，下側の曲線群がMoの計算値であり，各曲線群の中の実線はCo無添加，破線は3% Co添加および1点鎖線は5% Co添加の固溶限にそれぞれ対応している。この図からわかるように，WおよびMoいずれの場合もCo添加によりそれら固溶限が減少する。特に，その減少はWにおいて顕著であり，例えば600°CにおけるWの固溶限は，0.52%（Co無添加）から0.32%（5% Co添加）へと約4割減少することになる。

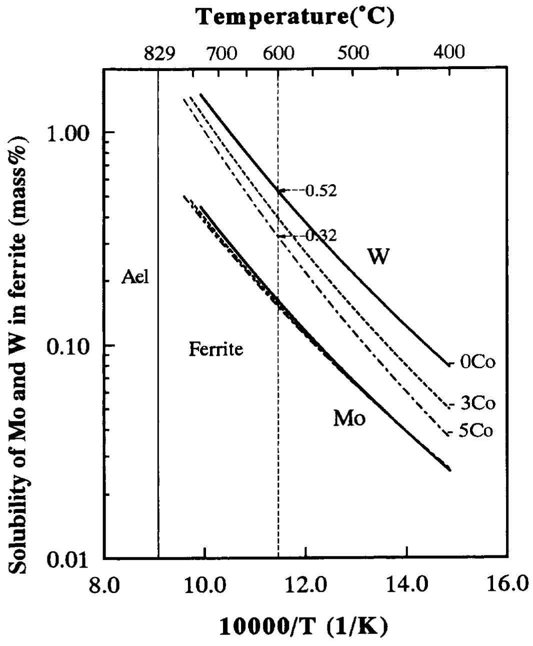

Fig. 11. Solubility of Mo and W in ferrite calculated by Thermocalc as a function of Co content for martensite model alloys.

なお，この解釈によればLaves相(Fe_2(Mo, W))以外にも，MoおよびWからなる析出物に$M_{23}C_6$があげられる。Laves相および$M_{23}C_6$どちらの析出物の析出挙動にMoおよびWの過飽和度の増大の影響がより効いているかについては今後の検討課題であるが，速度論の観点からは，Laves相以外にも$M_{23}C_6$の析出挙動にも影響を及ぼしていると考えた方がよいと思われる。実際に，Fig. 5に示した$M_{23}C_6$の析出量の時間変化を詳細にみると5% Co添加鋼のそれはやや増加しているようにみえる。

5. 結言

高強度12% Cr鋼のCoの添加範囲を網羅するモデル合金をフェライト単相鋼およびマルテンサイト組織鋼で作製し，それらモデル合金の固溶Co量と固溶強化量との関係を系統的に求め，固溶Coがフェライト単相鋼およびマルテンサイト組織鋼のクリープ変形に及ぼす効果について検討するとともに，マルテンサイト組織鋼については，クリープ変形に伴う組織変化に注目し，特に，析出挙動に及ぼすCo添加の効果を調べて次の結論を得た。

(1) Coを変数としたフェライト単相モデル合金の最小クリープ速度は，基準の純鉄のそれに比べてCoの添加量の増加に対応して最大で約2桁小さくなり，クリープ抵抗の増加が著しい。また，基準モデル合金の最小クリープ速度を固溶強化モデル合金のそれらで除して規格化した固溶強化量の変化は，固溶Co, MoおよびWの固溶の効果で表示できるが，MoおよびWに比べてCoの効果は小さい。

(2) マルテンサイト組織モデル合金の場合はCoの添加量と最小クリープ速度の関係に単調減少の対応関係は認められない。また，基準モデル合金の最小クリープ速度を固溶強化モデル合金のそれらで除して規格化した固溶強化量の変化も同様に，単調増加の対応関係は認められず，3% Co添加鋼の固溶強化量が最も大きく，5% Co添加鋼のそれはCo無添加鋼よりも小さい。

(3) 上記(2)の原因は，単にCoの固溶強化の影響だけではなく，Co添加によるLaves相の析出挙動の違いによる固溶MoおよびWの固溶強化の影響が強くでるためである。

(4) 3% Co添加までのLaves相の析出挙動は，ほぼ同じであるが，5% Co添加鋼のそれはLaves相の析出開始時間が早くなり，析出が加速される。この原因は，Co添加によりMoおよびWの固溶限が減少し，Laves相(Fe_2(Mo, W))の構成元素であるMoおよびWの過飽和度が増大するためである。

終わりに，本研究を遂行するにあたり貴重な助言を頂きました九州大学中島英治助教授に感謝の意を表します。

文　献

1) Y.Kadoya: The 123rd Committee (Heat-Resisting Mater. and Alloy), The Japan Society for the Promotion of Science (JSPS), Rep. No. 39, (1998), 347.
2) Y.Kadoya, B.F.Dyson and M.McLean: *Metall. Mater. Trans. A*, **33A** (2002), in print.
3) Y.Kadoya, N.Nishimura, B.F.Dyson and M.McLean: Creep & Fracture of Eng. Mater. and Structures, ed. by J.C.Earthman *et al.*, TMS, Warrendale, PA, (1997), 343.
4) Y.Kadoya and E.Shimizu: *Tetsu-to-Hagané*, **85** (1999), 827.
5) Y.Kadoya and E.Shimizu: *Tetsu-to-Hagané*, **86** (2000), 189.
6) Y.Kadoya and E.Shimizu: *Tetsu-to-Hagané*, **86** (2000), 617.
7) M.Kondo, Y.Hirakawa and Y.Kadoya: The 123rd Committee (Heat-Resisting Mater. and Alloy), The Japan Society for the Promotion of Science (JSPS), Rep. No. 41, (2000), 155.
8) Y.Kadoya, R.Magoshi, H.Kawai, I.Tsuji, T.Tsuchiyama, S.Takeuchi and Y.Yasumoto: Proc. 5th Int. Conf. Clean Steel, The Institute of Materials, London, (1997), 167.
9) K.J.Irvine, D.J.Crowe and F.B.Pickering: *J. Iron Steel Inst.*, **195** (1960), 386.
10) J.A.Bailey and P.B.Hirsch: *Philos. Mag.*, **5** (1960), 485.
11) H.Kutsumi, A.Chino and Y.Ishibashi: *Tetsu-to-Hagané*, **78** (1992), 594.
12) Y.Kadoya and E.Shimizu: The 123rd Committee (Heat-Resisting Mater. and Alloy), The Japan Society for the Promotion of Science (JSPS), Rep. No. 42, (2001), 127.
13) H.W.King: *J. Mater. Sci.*, **1** (1966), 79.
14) S.Fujiwara, H.Nakata and I.Tamura: *J. Jpn. Inst. Met.*, **36** (1972), 46.
15) D.T.Peters and C.R.Cupp: *Trans. Metall. Soc. AIME*, **236** (1966), 1420.