



高Crフェライト系耐熱鋼のクリープ強化において Bと複合添加したW, NbおよびVの影響

東 司*・三木 一宏*・田中 泰彦*²・石黒 徹*²

Effect of Combined Addition of W, Nb and V with B on the Creep Strengthening in High Cr Ferritic Heat Resistant Steel

Tsukasa AZUMA, Kazuhiro MIKI, Yasuhiko TANAKA and Tohru ISHIGURO

Synopsis : In order to investigate the effect of the combined addition of W, Nb and V with B on the creep strengthening of high Cr ferritic heat resistant steel, the creep tests and the microstructural observation of crept specimen were carried out. The effect of adding B on the creep strengthening was discussed. In based steel and V free steel, the short time creep strength increases with adding B. In W free steel and Nb free steel, however, the short time creep strength of B adding steel is similar to that of B free steel. In based steel, W free steel and Nb free steel, the long term creep strengthening by adding B occurs. The suppression of microstructural recovery by adding B does not occur in short time crept specimen of W free steel. It is suggested that the addition of B contributes to the creep strengthening through two mechanisms. One is the long term creep strengthening by stabilizing precipitates such as $M_{23}C_6$, Laves phase. And another is the short time creep strengthening by refining of MX, increasing the latent creep resistance and synergetic effect of alloying elements.

Key words : heat resistant steel; high Cr steel; rotor; boron; strengthening mechanism; creep; recovery; $M_{23}C_6$; MX; Laves; synergetic effect.

1. 緒言

超々臨界圧(Ultra Super Critical: USC)発電プラントに対応した蒸気タービンロータ用材料として開発された、高温クリープ強度を大幅に改善した高Crフェライト系耐熱鋼には、合金元素としてBが数10~100 ppm程度添加されている¹⁻⁴⁾が、高Crフェライト系耐熱鋼のクリープ強化に及ぼすBの影響についてはいまだ不明な点が多い⁵⁾。Takahashiら⁶⁾は、B添加でクリープ強度が著しく向上されること、Bは $M_{23}(C, B)_6$ として析出しクリープ試験中の炭化物の粗大化が抑えられること、および粒界近傍の無析出物帯が狭いこと、を報告した。その結果を踏まえて、筆者ら⁷⁾は、クリープ変形中における $M_{23}C_6$ およびLaves相の成長挙動の実測を行い、B添加によって $M_{23}C_6$ およびLaves相の粗大化が抑制されることと、調質後および時効後のMXのサイズが微細化されることを報告した。

このように、析出物のサイズに及ぼすB添加の影響は明らかになりつつあるが、析出物中には添加したBのすべてが含まれているわけではなく^{7,8)}、マトリックス中に固溶したり、界面に濃化していることが予想される。さらに、本鋼種には約10種類の合金元素が添加されていることから、それらの合金元素とBとの共存効果も予想される。

そこで、本鋼種のクリープ強化においてBと複合添加された合金元素の影響を調査することを目的として、W, Nb, Vを無添加とした場合のクリープ試験、およびマイクロ組織

の経時変化観察を実施した。さらにそれらの結果から、Bと複合添加された合金元素によるクリープ強化機構に関して推定を行った結果について報告する。

2. 試験方法

USC発電プラント対応として開発された新12Cr鋼を基準組成として選定し、Bとの複合添加の影響を調査することを目的とした。基準組成鋼に対して、WをMoで置換えしWを無添加とした鋼種：Wフリー鋼、Nbを無添加とした鋼種：Nbフリー鋼、Vを無添加とした鋼種：Vフリー鋼で、B含有量を変動させたTable 1に示した8本の50 kg鋼塊をVIMで溶製した。鋼塊を1150°C加熱し板厚35 mm板幅130 mmに鍛造した後、まず、実機ロータを想定した徐加熱徐冷却で1100°Cから焼準を施し、720°Cで焼戻し処理を行った。その後、実機ロータの調質を想定して、1070°Cから大型ロータの中心部を模擬した冷却速度：100°C/hで焼入れを行い、570°Cで20時間保持と680°Cで20時間保持とした2回の焼戻しを施し供試材とした。調質処理後のマイクロ組織は焼戻しマルテンサイト単相組織を呈した。鍛造方向に直角な方向から、クリープラプチャー試験片、室温引張試験片を採取し、各試験を実施した。

クリープ破断試験は平行部直径6 mm、標点距離30 mmの丸棒クリープラプチャー試験片を用いた。試験温度は650°Cとし、負荷応力を98 MPaから245 MPaの間で変化さ

平成14年7月1日受付 平成14年9月9日受理 (Received on July 1, 2002; Accepted on Sep. 9, 2002)

* (株)日本製鋼所室蘭研究所 (Muroran Research Laboratory, The Japan Steel Works, Ltd., 4 Chatsu-machi Muroran 051-8505)

*2 (株)日本製鋼所室蘭製作所 (Muroran Plant, The Japan Steel Works, Ltd.)

Table 1. Chemical composition of laboratory heats (mass%).

		C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	V	Nb	W	Co	B	N
Base	B free	.11	.04	.08	.009	.0022	.20	10.25	0.70	.20	.064	1.80	3.02	—	.0177
	B added	.11	.03	.08	.009	.0028	.21	10.17	0.70	.20	.062	1.76	2.98	.0090	.0200
W free	B free	.11	.04	.08	.008	.0014	.21	10.16	1.51	.20	.059	—	2.95	—	.0179
	B added	.11	.05	.08	.008	.0015	.19	10.14	1.54	.20	.059	—	2.98	.0084	.0195
Nb free	B free	.11	.03	.08	.009	.0028	.20	10.12	0.69	.20	—	1.81	2.95	—	.0215
	B added	.12	.03	.08	.009	.0025	.20	10.13	0.72	.20	—	1.78	2.97	.0085	.0191
V free	B free	.11	.03	.08	.008	.0027	.20	10.16	0.70	—	.063	1.80	2.97	—	.0189
	B added	.11	.03	.08	.009	.0025	.20	10.16	0.70	—	.062	1.78	2.97	.0083	.0196

せてクリープ破断試験を実施した。クリープ破断材の平行部を供試材として、薄膜による透過電子顕微鏡観察を行い、Bと複合添加した合金元素の影響を調査した。

変態温度の測定は、直径3 mm、長さ10 mmの円柱形状の試験片を用いて、ディラトメーター（フォーマスター）で昇温および降温時の伸び量の変化を調査することにより求めた。昇温速度は180°C/h、降温速度は100°C/hとし、 γ 化条件は1070°Cで30分保持とした。

等温時効は、650°Cで3000時間実施し、時効前後の試料の電解抽出残渣のX線回折、および、化学分析を行うことにより析出物の経時変化を調査した。また、時効前後で引張試験を行い、焼戻し軟化抵抗に及ぼすB添加の影響を調査した。

室温引張試験は、平行部直径12.5 mm、平行部長さ60 mmの丸棒引張試験片を用い、0.2%耐力測定までの応力増加率を10 MPa/sec、0.2%耐力以降の歪み速度を10 mm/min、ゲージ長50 mmの条件で実施した。

3. 試験結果

3.1 クリープ強化に及ぼす合金添加元素とBの影響

Bと合金元素との複合添加効果を調査するため、650°Cで短時間側からクリープ試験を行い、基準鋼の挙動と比較することにより、複合添加されなかった場合のクリープ強度を調査した。Fig. 1に基準鋼、および、Vフリー鋼のクリープ破断曲線を示す。従来の試験結果^{6,7)}と同様に、短時間側からBの添加はクリープ強化に寄与する傾向が認められ、さらに、基準鋼において、クリープ破断時間が長時間になるに連れてB添加鋼とBフリー鋼とのクリープ破断曲線の差は大きくなる傾向が認められた。この長時間側でのクリープ破断曲線の差の増加は、B添加による析出物の粗大化抑制効果がクリープ強化に寄与した結果と考えられる。一方、Vフリー鋼では、クリープ破断時間が長時間となった場合、Bフリー鋼とB添加鋼のクリープ強度の差は小さくなった。VXを含まない場合、650°Cでのクリープ条件では、1000時間程度で基底クリープ強度に達するほど、回復が進んだものと予想される。また、Fig. 2には、基準鋼とともに、Wフリー、Nbフリー鋼のクリープ破断

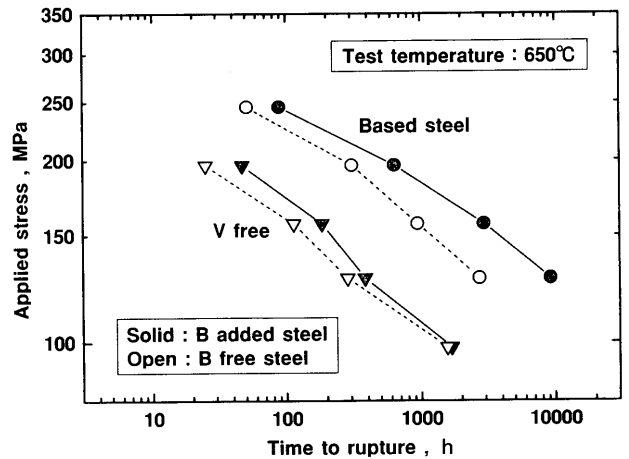


Fig. 1. Effect of combined addition of V with B on the creep strengthening.

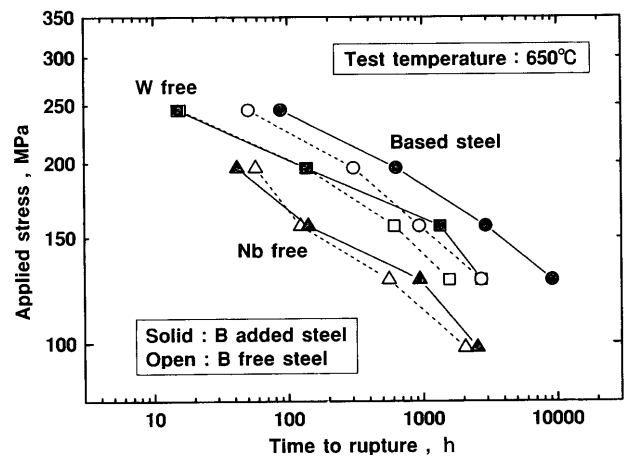


Fig. 2. Effect of combined addition of W and Nb with B on the creep strengthening.

曲線を示した。Wフリー鋼、およびNbフリー鋼ではFig. 1に示したような基準鋼、およびVフリー鋼に認められたB添加による短時間側でのクリープ強化が認められず、100時間よりも短い破断時間のものでは、B添加の有無によらずほぼ同じクリープ破断時間を示した。しかし、破断時間が500時間以上になるとB添加鋼の方がクリープ破断時間は長くなり、B添加によって長時間側でクリープ強度が向上することが認められた。

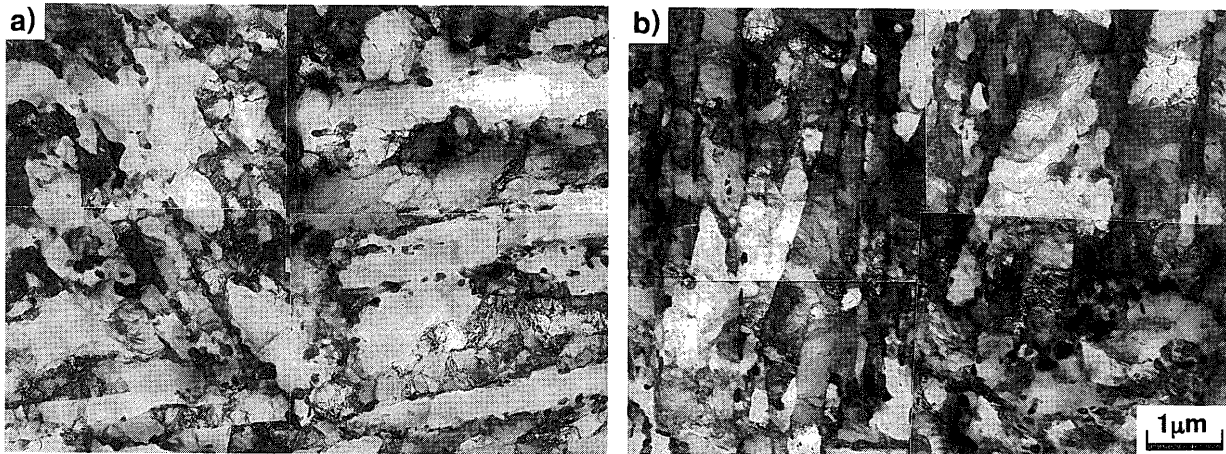


Fig. 3. Transmission electron micrographs of ruptured specimen in based steel (650°C, 245 MPa).
a) B free steel, b) B added steel.

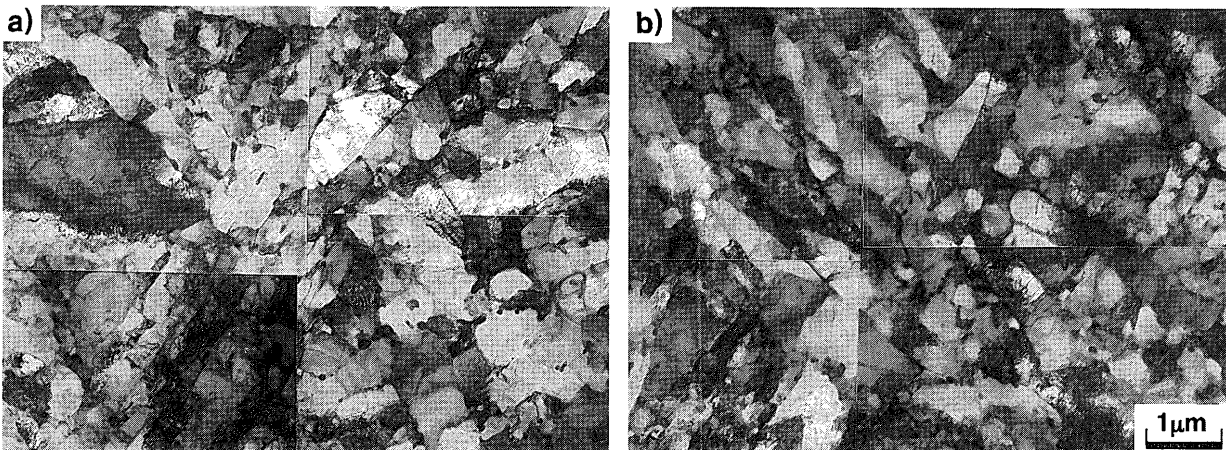


Fig. 4. Transmission electron micrographs of ruptured specimen in W free steel (650°C, 245 MPa).
a) B free steel, b) B added steel.

このように、Bを添加することによって、クリープ破断強度が短時間側から強化される場合と長時間側のみ強化される場合とが認められ、その差はBとともに添加された合金元素によって決まるとの試験結果が得られた。

3.2 クリープ破断材のマイクロ組織観察結果

クリープ破断強度が短時間側から強化された鋼種として基準鋼を供試材とし、クリープ強度が短時間側では強化されなかった鋼種としてWフリー鋼を供試材として、短時間側で破断した試験片の平行部のマイクロ組織を観察した結果をFig. 3およびFig. 4に示した。基準鋼の短時間破断材のマイクロ組織は、Bフリー鋼においてマルテンサイトラス巾が広がり転位密度もかなり少なくなり回復が進んでいるのに対し、B添加鋼ではラス内部の転位密度が高くラス巾の広がりがあまり見られないことから、回復が抑制されているのが観察された。一方、Wフリー鋼の短時間破断材のマイクロ組織は、B添加の有無によらずほぼ同じで、マルテンサイトラス内の転位密度が減少しラス巾も同程度に広がっており、B添加による回復抑制効果が明瞭に認められ

なかった。

基準鋼の長時間破断材において、マイクロ組織の回復がB添加によって抑制されることは前報⁷⁾で報告したとおりであるが、短時間側で強化されずに長時間側のみで強化されたWフリー鋼の長時間破断材の平行部マイクロ組織をFig. 5に示した。Bフリー鋼と比較してB添加鋼の回復が著しく抑制されていることが明瞭であり、短時間側のクリープ強化が認められなかったWフリー鋼においても、B添加による長時間側での回復抑制効果が確認された。

4. 考察

高Cr鋼のクリープ強化に及ぼすB添加の影響について考察するために、様々な観点からBの影響の度合いを比較検討した。

4.1 変態特性に及ぼすBの影響について

一般的にBは焼入れ性を向上させる元素として知られている⁹⁻¹¹⁾。本鋼種へのB添加がマルテンサイト変態温度に

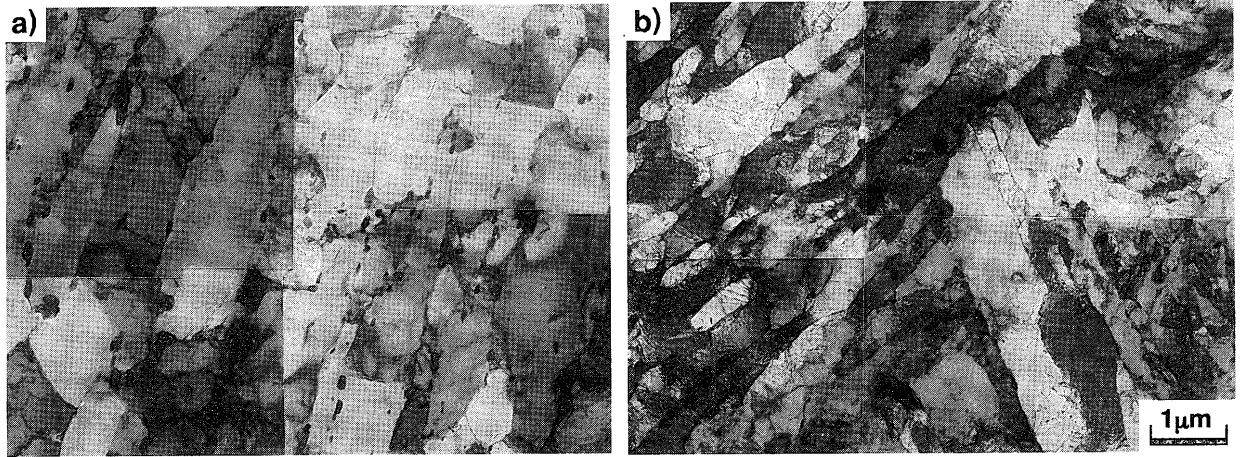


Fig. 5. Transmission electron micrographs of ruptured specimen in W free steel (650°C, 157 MPa). a) B free steel, b) B added steel.

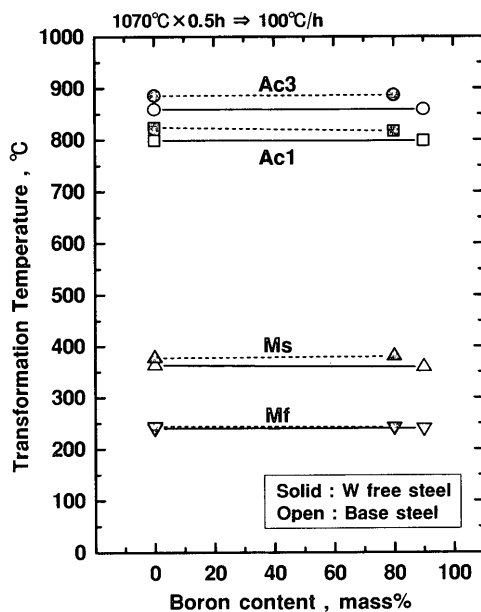


Fig. 6. Effect of B on transformation behavior in based steel and W free steel.

影響しているのであれば、マルテンサイトラス巾、転位密度等に影響するはずである。そこで、基準鋼とWフリー鋼の変態特性をディラトメーターで測定した。B添加量と変態温度との関係をFig. 6に示すが、Ac₁、Ac₃、Ms、M_f温度はB添加の有無によらずほとんど同じ値を示すことが判った。この結果から、B添加によるクリープ強化に対して、変態温度に起因したマイクロ組織の差は無関係であることが判った。

4.2 析出物の種類に及ぼすBの影響について

基準鋼において、B添加の有無が析出物の種類に影響を及ぼさないことは前報⁷⁾で報告したが、Wフリー鋼、Nbフリー鋼、Vフリー鋼における析出物の種類に及ぼすB添加の影響を確認するために、各鋼種の650°Cでの時効前後の試材から採取した電解抽出残渣のX線回折による同定を

Table 2. X-ray analyzed results of extracted residue before and after isothermal aging at 650°C.

		As QT	After 650°C × 3000h aging
Base	B free	M ₂₃ C ₆ , MX	M ₂₃ C ₆ , MX, Laves
	B added	M ₂₃ C ₆ , MX	M ₂₃ C ₆ , MX, Laves
W free	B free	M ₂₃ C ₆ , MX	M ₂₃ C ₆ , MX, Laves
	B added	M ₂₃ C ₆ , MX	M ₂₃ C ₆ , MX, Laves
Nb free	B free	M ₂₃ C ₆ , MX ^{*1)}	M ₂₃ C ₆ , MX ^{*1)} , Laves
	B added	M ₂₃ C ₆ , MX ^{*1)}	M ₂₃ C ₆ , MX ^{*1)} , Laves
V free	B free	M ₂₃ C ₆ , MX	M ₂₃ C ₆ , MX, Laves
	B added	M ₂₃ C ₆ , MX	M ₂₃ C ₆ , MX, Laves

*1) Judged by using X-ray analysis, chemical analysis of extracted residue and TEM observation.

行い、析出物の種類に及ぼすB添加の影響を調査した。得られた結果をTable 2に示すが、全8鋼種の調質まま材においてM₂₃C₆とMXが同定された。ここで、MXの同定については、Suzukiら¹²⁾やIshiiら¹³⁾が報告しているように、Nbを主体とした炭窒化物とVを主体とした炭窒化物とに分けられるが、Vを主体とした炭窒化物の回折ピークは、M₂₃C₆の回折ピークと重なることから¹⁴⁾、X線回折のみではV主体の炭窒化物の同定が難しいため、後述する残渣の化学分析とマイクロ組織観察から判断した。さらに、650°Cで3000時間の時効処理を行うと、すべての鋼種において調質ままで検出された析出物とともにLaves相の析出が認められた。高Crフェライト系鋼におけるLaves相の析出は多数の研究者により報告されており¹⁵⁻¹⁸⁾、W含有量によりLaves相の析出ノーズ温度に差はあるが、いずれも析出ノーズ温度で100時間以上の保持を行うことで析出が開始することを確認している。このように、いずれの鋼種においてもB添加によって析出物の種類に影響を及ぼさないことが判った。

4.3 析出物の量に及ぼすBの影響について

前記の試験結果から、Bの添加は析出物の種類には影響しないことが判明し、また、前報⁷⁾から、基準鋼へのBの

添加は析出物中のV量を減少させることが判っている。そこで、基準鋼、Wフリー鋼、Nbフリー鋼、Vフリー鋼における析出物を構成する合金元素量に及ぼすBの影響を把握するために、電解抽出残渣の化学分析を行い、各合金元素の析出量の経時変化および、B添加との関係について調査し、Fig. 7の結果を得た。

いずれの鋼種においても、 $(Fe, Cr)_2(Mo, W)$ の形態のLaves相を構成する元素Fe, Cr, Mo, Wの析出物中の量が時効後に増加していることは、Table 2に示したように、時効とともにLaves相が新たに析出する事実と一致する。ここで、Wフリー鋼で、析出物に含まれるFe量が少ないことは、650°Cでの時効により析出するLaves相はWを主体としたものがより多く析出することを示している。B添加の有無によって、Fe, Cr, Mo, Wの析出量はほとんど影響を受けなかった。

また、Bは調質後で全添加量のおよそ7割が析出し、その析出量は650°C×3000時間時効後でもほとんど変化が認められなかった。

Nbは添加したほとんど全量が析出したが、B添加によって析出物中のNb量は、若干の減少傾向が認められた。また、析出物に含まれるV量は、基準鋼およびWフリー鋼で添加量の1/4程度であり、Nbフリー鋼で添加量の1/3程度であった。さらに、Vは時効後に析出量が増加す

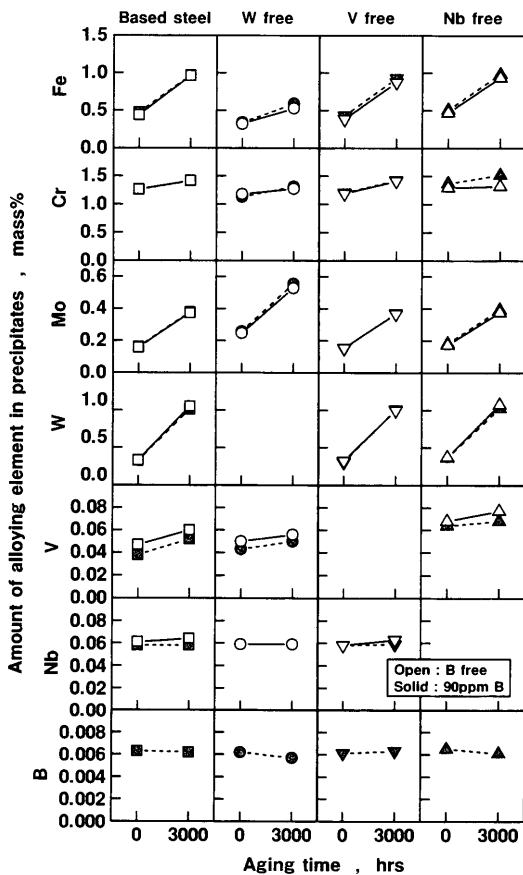


Fig. 7. Amount of alloying element in extracted residue before and after isothermal aging at 650°C.

る傾向を示した。また、前報⁷⁾で報告したと同様に、B添加によって析出物中のV量は明らかに減少する傾向が認められた。

Nbフリー鋼でVの析出量が増加したのは、Nbと炭窒化物を構成するはずだったCおよびNがVと結合したためと考えられるが、高Cr鋼においてはクリープ強化に最適なV, Nb添加量が存在することが報告されており¹⁹⁾、Nbフリー鋼でVの析出量が増加しB添加でV析出量に差が出たことから、Nbフリー鋼ではクリープ強化に対して最適なV析出量からずれた析出状態になっていることが示唆される。また、Vの炭窒化物はNbの炭窒化物を核として析出することが報告されているように²⁰⁾、Nbフリー鋼では基準鋼と比較してVXの析出メカニズムが異なり分散状態も異なっていることが予想され、やはり最適なVXの析出状態が得られていないことが推定される。

また、析出物のサイズについては、今回の試験では測定していないが、前報⁷⁾の測定データから、B添加によって基準鋼の $M_{23}C_6$ およびLaves相のクリープ変形に伴う粗大化が抑制されることが判明しており、さらにMXサイズの微細化が示唆されており、Wフリー鋼、Nbフリー鋼、Vフリー鋼においても同様の傾向があるものと推定される。

4.4 焼戻し軟化抵抗に及ぼすBの影響について

調質後と650°C×3000時間時効後とで引張強度を比較した結果をFig. 8に示す。調質までの引張強度をB添加の有無で比較すると、Bの添加によって4~13MPa引張強度が上昇する傾向が認められた。さらに、650°Cでの時効後に引張強度は低下するが、引張強度の低下量は、Vフリー鋼を除いて、Bを添加することで抑制され、Bフリー鋼の強度の低下と比較して、B添加鋼における強度の低下の方

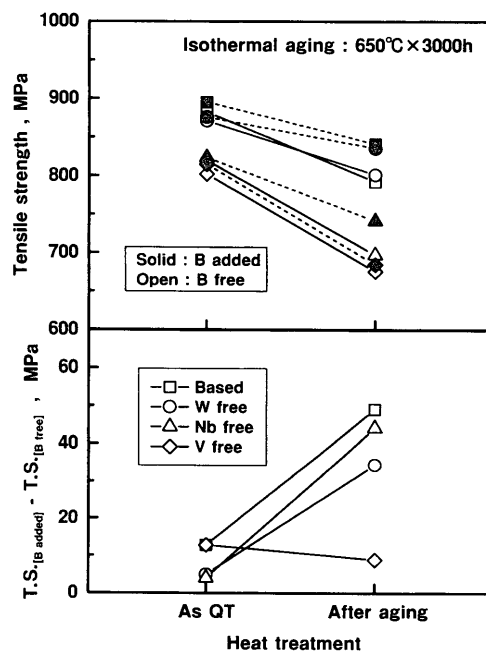


Fig. 8. Effect of B content and isothermal aging at 650°C on tensile strength.

が緩やかであった。しかし、Vフリー鋼においては、B添加によっても強度の低下は抑制されず、焼戻軟化抵抗の改善は認められなかった。

この結果とクリープ破断試験の結果とを比較すると、長時間クリープを向上させる効果が、焼戻軟化抵抗を向上させる効果と相関があることが示唆される。すなわち、長時間側のクリープ強化が認められた基準鋼、Wフリー鋼、Nbフリー鋼は、Bを添加することによる焼戻軟化抵抗の向上が認められたが、長時間側のクリープ強化が認められなかったVフリー鋼は、Bを添加しても焼戻軟化抵抗の向上は認められなかった。焼戻軟化抵抗が高いということは、回復の進行が遅いことを意味しており、クリープ変形中における回復の進行を遅くすることと同様の効果が得られたものであろう。

4.5 B添加によるクリープ強化機構の推定

Bを添加することによって長時間側でクリープ破断強度が増加する機構は、B添加により $M_{23}C_6$ やLaves相の粗大化が抑制されたことに起因すると推定される。すなわち、電解抽出残渣を調査した結果をB添加の有無で比較すると、 $M_{23}C_6$ およびLaves相を構成する合金元素の析出量が同じで、B添加鋼の方が、時効後に析出サイズが小さいことから、 $M_{23}C_6$ およびLaves相の析出個数密度は高いはずであり、マルテンサイト組織の回復を抑制する効果がB添加鋼の方が高いものと考えられる。

さらに、今回のクリープ破断試験結果から、Bを添加することによって短時間側でクリープ強化される場合と、短時間側ではクリープ強化が認められない場合とが確認された。焼戻し温度よりも 30°C 低い 650°C で100時間以内の短時間クリープ変形を受けた条件では、B添加の有無によって $M_{23}C_6$ やLaves相のサイズはほとんど変化がなく、また、Bを添加することによって調質熱処理のままの状態からMXの析出量が減少し、MXの析出サイズが微細化すると相違が認められることが前報⁷⁾で判明している。これらのことを考え合わせると、B添加によるクリープ強化機構には、 $M_{23}C_6$ やLaves相の長時間安定化効果によって長時間側が強化される機構の他に、短時間側からクリープ強化させる他の強化機構因子が存在することが示唆される。この考え方を模式図にするとFig. 9のように描き表すことができる。すなわち、基準鋼においては、Bフリー鋼のクリープ破断曲線と比較してB添加鋼のクリープ破断曲線の方が、負荷応力が大きい短時間破断側から強化が認められ、負荷応力が小さい長時間破断になるとさらにその強化量は大きくなる傾向が認められる。この両鋼種の破断曲線の差が、B添加による総クリープ強化として把握される。ここで、Bを添加することによってクリープ強化に寄与する因子として、長時間側での $M_{23}C_6$ やLaves相の粗大化抑制によるマイクロ組織の安定化作用があげられるが、B添加による総クリープ強化は、この長時間側のクリープ強化とともに、

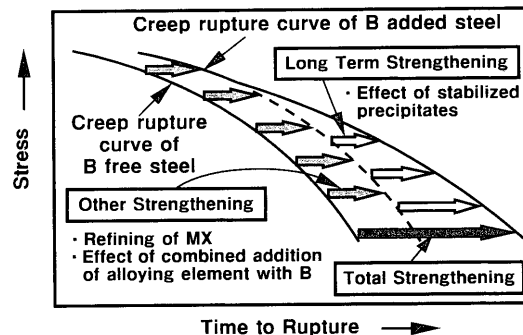


Fig. 9. Schematic of creep strengthening mechanism of B addition in based steel.

例えばMXの微細化、あるいは、Bと合金元素の複合添加効果といった短時間側からのクリープ強化が因子として含まれ、両因子の合成されたものがB添加による総クリープ強化として認められると推定された。

4.6 短時間からクリープを強化する因子の推定

短時間クリープ強度は、初期強度の影響を強く受けることが知られている。例えば、Isedaら¹⁵⁾は焼戻し温度を 50°C 変化させ初期硬度を変化させた場合のクリープ破断時間への影響を報告しており、初期硬さの増加によって、短時間クリープ破断時間は増加する傾向が認められた。Isedaらの用いた試験材の初期硬さの差と比較して、本試験材の初期強度の差はFig. 8で示したように $4\sim 13\text{MPa}$ と非常に小さな差であると言える。初期強度の差が $4\sim 5\text{MPa}$ のWフリー鋼とNbフリー鋼では短時間クリープ破断時間にほとんど影響が認められなかったが、初期強度の差が $12\sim 13\text{MPa}$ の基準鋼、Vフリー鋼で、初期強度の差のみによって破断時間が2倍になるとは考えにくく、初期強度の差以外にも、B添加により短時間クリープ強度を向上させる効果が存在することが予想される。そのため本節では、クリープ強度向上に対するB添加の影響として、析出物を介した効果と、析出物を介さない効果について検討を行った。

4.6.1 析出物を介した強化

基準鋼ではクリープ試験前からBを添加することでMXが微細化されることが判っており、B添加によって短時間側からクリープ強化する因子の一つとしてMXの微細分散効果が考えられる。ただし、Vを含有するNbフリー鋼やWフリー鋼で短時間側のクリープ強化が認められなかった原因としては、MXの形態が基準鋼と異なっていた可能性があげられる。

また、Bを添加することにより、析出物中に含まれるV、Nbの量が減少していることから、短時間クリープ強度を向上させる因子の二つ目として、Latent Creep Resistanceが考えられる。Glen²¹⁾が転位上の歪み場に動的に核生成した析出物が転位をピンニングすることによりクリープが強化されるとして推定したLatent Creep Resistanceは、高解像度

分析装置であるAPFIMを用いてLundinら²²⁾やMurayamaら²³⁾によってB含有鋼でその痕跡が認められており、残渣がフィルターに引っ掛からないほど著しく微細な析出物や析出物の形態を取らないクラスターとなることで、クリープ強化に寄与している可能性が考えられる。

Yamadaら²⁴⁾はBを含有する高Cr鋼の凝固組織を詳細に調査した結果、W, Fe, Crの複合硼化物が生成されることを明らかにしている。また、Haradaら²⁵⁾、あるいは、Horiuchiら²⁶⁾も本鋼種と類似の鋼種において、硼化物の存在を指摘し、クリープ強化への寄与を示唆しているが、クリープ強度を向上させるだけの微細析出分布は確認されていないことから、複合硼化物によるクリープ強化への影響については不明である。

4.6.2 析出物を介さない強化

B添加による短時間側からのクリープ強化がWフリー鋼、Nbフリー鋼で認められなかったことから、短時間クリープ強度を向上させる別の因子として、WおよびNbとBとを同時に複合添加することによる相乗効果が働いたと考えることもできる。これまで、析出物の安定化に及ぼすBの影響に関して検討を行ってきたが、それ以外のクリープ強化機構として、析出物の粗大化抑制や微細化効果を介さずにクリープ強化に寄与する効果の存在が考えられ、その一つとして、添加Bとその他の合金添加元素との相互作用によりマイクロ組織の回復を抑制させる効果が推定される。具体的な相互作用としては、合金元素の拡散速度を低下させることによって、焼戻しマルテンサイト組織そのものの回復の抑制や析出物の成長挙動に影響したり、合金元素の活量を変化させることによって、固溶強化能や析出強化能を変化させたりといったことが推定される。B添加によって析出物の成長速度が抑制されたことやMXの微細化がされたことは、B添加によって合金元素の拡散速度が低下したと考えると解釈しやすくなるが、相互作用の詳細を論じるには現データでは不十分であり、今後の検討課題としたい。

一方、B自体は拡散速度が速く界面に偏析しやすい元素であることが知られている。Lundinら²²⁾のAP-FIM分析結果によると、 $M_{23}C_6$ とマトリックスとの界面にはBは偏析していなかったことが報告されているが、それらは室温で測定されたデータであることから、実際のクリープ試験中にBが析出物とマトリックスの界面に偏析していないとは断定できないであろう。クリープ変形中にBが析出物とマトリックスとの界面に偏析すると仮定すると、合金元素の拡散が抑制されて、析出物の成長速度は遅くなることが考えられる。また、ラス、ブロック、パケット境界、旧 γ 粒界は析出物が粗大化しやすいサイトであるが、それらの界面にBが優先的に偏析してCやNの偏析を抑制する、いわゆるSite Competition²⁷⁾が起こると、CやNの供給が遅れることによって析出物の粗大化が抑制されることが推定され

る。さらに、Kanekoら²⁸⁾も示唆しているように、転位にBが偏析した場合、引きずり効果として回復を抑制することが考えられるが、ラス境界にBが偏析してもラス境界の移動を抑制することで、マイクロ組織の回復抑制に寄与している可能性が考えられる。

また、4.1節で変態特性にBの添加は影響しないことを述べたように、マルテンサイト変態挙動の差に起因した転位密度の差は、B添加の有無によって発生しないものと考えられる。それは、調質ままの焼戻しマルテンサイト組織をB添加の有無で比較TEM観察した結果⁷⁾において有意差が認められなかったことから確認される。

このように、クリープ強化に対してBの添加は、析出物の成長抑制や微細化を介した強化と、析出物を介さないマトリックスそのものへの強化とに寄与していることが推定された。

5. 結言

高Crフェライト系耐熱鋼のクリープ強化において、Bと複合添加された合金元素の影響を調査した。W, Nb, Vを無添加とした鋼種のクリープ試験、およびマイクロ組織の経時変化観察を行い、基準鋼との比較を実施した。さらに、得られた試験結果から、高Crフェライト系耐熱鋼のクリープ強化に及ぼすBの影響に関して考察を行った。得られた結果を以下に示す。

(1) 基準鋼、Vフリー鋼はB添加により短時間側からクリープ強化され、さらに基準鋼は長時間側においていっそうのクリープ強化が認められた。一方、Wフリー鋼、Nbフリー鋼では短時間クリープ強化は認められず、長時間側においてクリープ強化が認められた。

(2) 短時間側でクリープ強化が認められなかったWフリー鋼では、短時間破断材においてB添加によるマイクロ組織の回復は抑制されておらず、Bを添加しても短時間側でクリープ強化が起こらない鋼種があることが確認された。

(3) Bの添加は、変態温度、および、析出物の種類に影響を及ぼさない。

(4) しかし、Bを添加することにより、析出物中のNb量を若干減少させ、析出物中のV量を明瞭に減少させる効果を有する。

(5) Bを添加することによる焼戻軟化抵抗の向上は、クリープ強度向上と相関があることが示唆された。

(6) Bの添加は、析出物安定化による長時間側でのクリープ強化作用の他に、短時間側でも効果のあるクリープ強化の二つの機構を介して、クリープ強化に寄与していることが示唆された。

(7) 短時間クリープを強化させる因子としては、析出物を介した強化機構と析出物を介さない強化機構とが推定された。

なお、本報告の供試材は（株）東芝との共研開発材をベース組成としたものであり、（株）東芝に謝意を表する。

文 献

- 1) T.Fujita: *Therm. Nucl. Power*, **42** (1991), 1485.
- 2) Y.Tsuda, M.Yamada, R.Ishii, Y.Tanaka, T.Azuma and Y.Ikeda: Proc. of 13th Int. Forgemasters Meeting, The Korean Institute of Metal & Materials, Changwon, (1997), 417.
- 3) M.Arai, H.Do, Y.Fukui, R.Kaneko, T.Azuma and T.Fujita: Proc. of 3rd EPRI Conf. on Advances in Materials Technology for Fossil Power Plants, The Institute of Materials, London, (2001), 415.
- 4) C.Berger, E.Pothast, R.Bauer and G.A.Honeyman: Proc. of 11th Int. Forgemasters Meeting, (1991), IX, 5.
- 5) T.Azuma, K.Miki, Y.Tanaka and T.Ishiguro: *Tetsu-to-Hagané*, **86** (2000), 667.
- 6) N.Takahashi and T.Fujita: *Tetsu-to-Hagané*, **61** (1975), 2263.
- 7) T.Azuma, K.Miki, Y.Tanaka and T.Ishiguro: *Tetsu-to-Hagané*, **88** (2002), 678.
- 8) M.Hättestrand, M.Schwind and H.-O.Andrén: *Advanced Heat Resistant Steels for Power Generation*, The University Press, Cambridge, (1998), 199.
- 9) R.B.Corbett and A.J.Williams: *Iron Age*, **156** (1945) Oct., 54.
- 10) R.A.Granger and T.M.Garvey: *Trans. Am. Soc. Met.*, **37** (1946), 136.
- 11) M.A.Grossmann: *Met. Prog.*, **58** (1947) Aug., 257.
- 12) K.Suzuki, S.Kumai, H.Kushima, K.Kimura and F.Abe: *Tetsu-to-Hagané*, **86** (2000), 550.
- 13) R.Ihii, Y.Tsuda, M.Yamada and K.Kimura: *Tetsu-to-Hagané*, **88** (2002), 36.
- 14) H.Morimoto, S.Ohkita, T.Tanaka and M.Fuji: *J. High Press. Inst. Jpn.*, **37** (1999), 130.
- 15) A.Iseda, H.Teranishi and K.Yoshikawa: *Tetsu-to-Hagané*, **76** (1990), 2190.
- 16) H.Kutsumi, A.Chino and Y.Ishibashi: *Tetsu-to-Hagané*, **78** (1992), 594.
- 17) Y.Funahashi, S.Tanimoto, N.Yoshida, Y.Matsumura and A.Sasaki: *Tetsu-to-Hagané*, **78** (1992), 1472.
- 18) H.Mimura, M.Ogami, H.Naoi, T.Fujita, J.Hald and R.Blum: *CAMP-ISIJ*, **7** (1994), 809.
- 19) T.Fujita, K.Asakura, T.Sawada, T.Takamatsu and Y.Otoguro: *Metall. Trans. A*, **12** (1981), 1071.
- 20) K.Tokuno, K.Hamada and T.Takeda: *JOM*, **44** (1992) 4, 25.
- 21) J.Glen: *J. Iron Steel Inst.*, **189** (1958), 333.
- 22) L.Lundin, S.Fällman and H.-O.Andrén: *Mater. Sci. Technol.*, **13** (1997), 233.
- 23) M.Murayama, K.Houno, M.Igarashi and F.Abe: *CAMP-ISIJ*, **13** (2000), 572.
- 24) H.Yamada, Y.Ito and T.Kishimoto: *CAMP-ISIJ*, **11** (1998), 483.
- 25) Y.Harada, N.Shimizu, K.Hidaka, M.Shiga, S.Nakamura and T.Fujita: *CAMP-ISIJ*, **8** (1995), 1469.
- 26) T.Horiuchi, Y.Fujitsuna, M.Igarashi and F.Abe: *CAMP-ISIJ*, **12** (1999), 1326.
- 27) N.Takahashi, M.Shibata, H.Hayakawa, Y.Furuno, M.Usuda and K.Yamamoto: *Tetsu-to-Hagané*, **69** (1983), A297.
- 28) R.Kaneko, S.Nakamura, Y.Watanabe, Y.Tanaka and T.Fujita: *Therm. Nucl. Power*, **46** (1995), 968.