

改良 9Cr-1Mo 鋼のクリープ変形に伴う Z 相の析出と析出物変化

鈴木 健太*・熊井 真次*²・九島 秀昭*³・木村 一弘*³・阿部 富士雄*⁴

Precipitation of Z-phase and Precipitation Sequence during Creep Deformation of Mod.9Cr-1Mo Steel

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

Synopsis : Changes in type, size and number density of precipitates during creep exposure have been investigated in Mod.9Cr-1Mo steel, and precipitation behaviour of Z-phase and its influence on another precipitates and creep strength has been discussed. Three type precipitates of $M_{23}C_6$ carbide, NbX and VX carbonitrides were detected in the as tempered condition. Precipitation of Laves phase was observed after short-term creep exposure at 600°C and that of Z-phase was found in the long-term region after several thousands hours of creep exposure at both 600 and 650°C. Mean diameter of MX carbonitride was about 1/3 to 1/7 of that of $M_{23}C_6$ carbide, and those phases were roughly separated by size. With precipitation and rapid coarsening of Z-phase, decrease in number density of fine MX carbonitride and disappearance of NbX was observed. Penetration of nitrogen from atmosphere was not observed during creep deformation. A lot of fine MX carbonitride at the vicinity of prior austenite grain boundary caused by coarse primary MX should promote precipitation of Z-phase. Composition of metallic elements in NbX, VX and Z-phase was limited in small range and unchangeable independent of temperature and exposure time. Nucleation and rapid coarsening of Z-phase after long-term creep exposure results in decrease in creep strength as a result of decrease in precipitation strengthening effect of fine MX carbonitride.

Key words : 9Cr-1Mo-V-Nb steel; ferritic creep resistant steel; precipitate; MX carbonitride; Z-phase; nitride; creep strength.

1. 緒言

火力発電プラントのエネルギー効率向上を目的として、蒸気条件の高温高压化を実現するための高強度耐熱鋼の開発に関する研究が活発に行われている^{1,2)}。管寄せや主蒸気管等の大型厚肉の高温構造部材には、オーステナイト耐熱鋼に比べて熱伝導度が大きく、熱膨張係数が小さいため耐熱疲労特性に優れた高Crフェライト耐熱鋼が使用される。1970年代後半に米国で開発された改良 9Cr-1Mo 鋼³⁾は、VとNbの微細なMX炭窒化物によりクリープ強度の向上が図られている。その後、改良 9Cr-1Mo 鋼をベースにして、Moの一部をWで置換するとともにBを追加してクリープ強度を高めた 9Cr0.5Mo1.8WVNb 鋼⁴⁾、12Cr0.4Mo2WCuVNb 鋼⁵⁾ および 9Cr1Mo1WVNb 鋼⁶⁾ 等の高強度フェライト耐熱鋼が開発されている。

しかし、これらの高Crフェライト耐熱鋼は長時間域におけるクリープ強度の低下が大きく、応力-破断時間曲線に折れ曲がりが生ずることが指摘されている⁷⁾。改良 9Cr-1Mo 鋼に関しては、Nb炭窒化物と接して析出したVNによるクリープ強度の向上⁸⁾、VNの析出密度減少による

クリープ強度の低下⁹⁾、ラス幅の増加と転位密度減少がクリープ強度の低下と対応すること^{10,11)}等が報告されている。また、焼もどしマルテンサイト組織の回復が比較的均一に進行する高応力・短時間域とは異なり、旧オーステナイト粒界近傍で優先的に回復が進行する不均一回復が、長時間域におけるクリープ強度低下と密接に関連すること等¹²⁾、マイクロ組織とクリープ強度との関係が詳細に検討されている⁸⁻¹³⁾。

Nbを含む高Crフェライト耐熱鋼では、数千時間以上の長時間クリープ変形後にZ相が析出する¹⁴⁾。Z相はCr, NbおよびVの複合窒化物(Cr(V, Nb)N)であり、長時間域でクリープ強度を低下させる可能性が指摘されている¹⁵⁻¹⁷⁾。VおよびNbのMX炭窒化物は高温安定性が高く、 $M_{23}C_6$ 炭化物やLaves相等に比べて微細¹⁷⁾であるため、クリープ強度を向上させる重要な析出強化因子である。しかし、Z相は微細なMX炭窒化物を形成するVおよびNbを主要構成元素として長時間のクリープ変形後に析出することから、長時間クリープ強度に対して大きな影響を及ぼすことが予想される。しかし、Z相の析出挙動やマイクロ組織およびクリープ強度に及ぼすZ相析出の影響はいまだ十分には解明

平成14年12月11日受付 平成15年2月12日受理 (Received on Dec. 11, 2002; Accepted on Feb. 12, 2003)

* 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, Tokyo Institute of Technology)

* 3 物質・材料研究機構材料基盤情報ステーション (Materials Information Technology Station, National Institute for Materials Science, 2-2-54 Nakameguro Meguro-ku Tokyo 153-0061)

* 4 物質・材料研究機構超鉄鋼研究センター (Steel Research Center, National Institute for Materials Science)

されていない。

そこで本研究では、改良9Cr-1Mo鋼を用いてクリープ変形に伴う析出相の種類、サイズおよび析出密度等の変化を詳細に調べるとともに、Z相の析出挙動およびZ相の析出が他の析出相やクリープ強度に及ぼす影響について検討を行った。

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¹⁸⁾(ASME SA-213 T91)であり、九島らおよび鈴木らが先の報告^{12,17)}で用いたものと同一のものである。供試材の化学組成および熱処理条件をそれぞれTable 1およびTable 2に示す。析出物の解析には焼もどし熱処理のままの未使用材(以後 as-temper 材と標記する)とクリープ破断試験片を用いた。クリープ破断試験片のクリープ試験条件をTable 3に示す。試験温度は600および650°C、応力範囲は50~200 MPa、最長のクリープ破断時間は600°Cで34,141.0h、650°Cで41,425.2hである。

as-temper 材およびクリープ破断試験片からカーボン抽出レプリカを作成し、透過型電子顕微鏡観察およびEDX分析を行い、析出物の種類、組成およびサイズを調べた。MX炭窒化物に相当する微細析出物の析出密度測定には、50,000倍で撮影した走査型電子顕微鏡の二次電子像を用

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

C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr
0.09	0.29	0.35	0.009	0.002	0.28	8.70
Mo	Cu	V	Nb	Al	N	Fe
0.90	0.032	0.22	0.072	0.001	0.044	Bal.

Table 2. Heat treatment condition of the steel studied.

Normalizing	1050°C × 600s / Air cooling
Tempering	765°C × 1800s / Air cooling

い、各試料について100視野を測定した。測定対象の総視野面積は約480 μm²であり、測定可能な析出物の最小直径は約10 nmであった。また、600、650および700°Cの大気中およびアルゴン雰囲気中で、最長それぞれ約10,000h (600°C)、約4000h (650°C) および約3800h (700°C) までのクリープ破断試験片あるいはクリープ中断試験片を用いて、試料全体の窒素含有量を分析するとともに、電解抽出残渣の化学組成分析により析出物に含まれる窒素量を求め、母相中の固溶窒素量を計算により求めた。

3. 実験結果および考察

3.1 クリープ変形に伴う析出相変化

as-temper 材および650°C-80 MPa クリープ破断材からカーボン抽出レプリカを作成し、TEM-EDX分析を行って求めた個々の析出物の定量分析結果をそれぞれ Fig. 1 および Fig. 2 に示す。as-temper 材 (Fig. 1) では、析出物の組成は明確に異なる3種類に分類できる。析出物はそれぞれCrを多量に含むM₂₃C₆炭化物、Nbを主体とするNb-rich MX炭窒化物(以後、NbXと標記する)およびVを主体とするV-rich MX炭窒化物(以後、VXと標記する)の3種類¹⁷⁾であり、それぞれのグループ内における組成のばらつきは小さい。一方、5409.5hでクリープ破断した650°C-80 MPa クリープ破断材 (Fig. 2) では、as-temper 材で認められた3種類の析出物に加え、Cr、Nb および V を多量に含む析出物が認められた。この析出物の EDX 分析結果は、鈴木らが報告したZ相の結果¹⁷⁾と良く対応していることから、Z相

Table 3. Creep ruptured specimens used for EDX analysis.

Temperature (°C)	Stress (MPa)	Time to rupture (h)	Temperature (°C)	Stress (MPa)	Time to rupture (h)
600	200	40.4	650	110	248.5
	160	971.2		100	727.8
	140	3,141.7		80	5,409.5
	120	12,858.6		70	13,008.5
	100	34,141.0		50	41,425.2

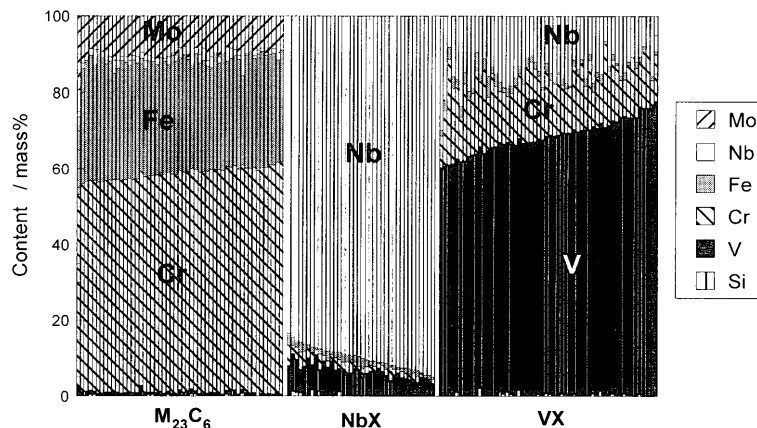


Fig. 1. Results of EDX analysis on the precipitates of the steel in the as tempered condition. Each vertical bar corresponds to result of EDX analysis on individual precipitate.

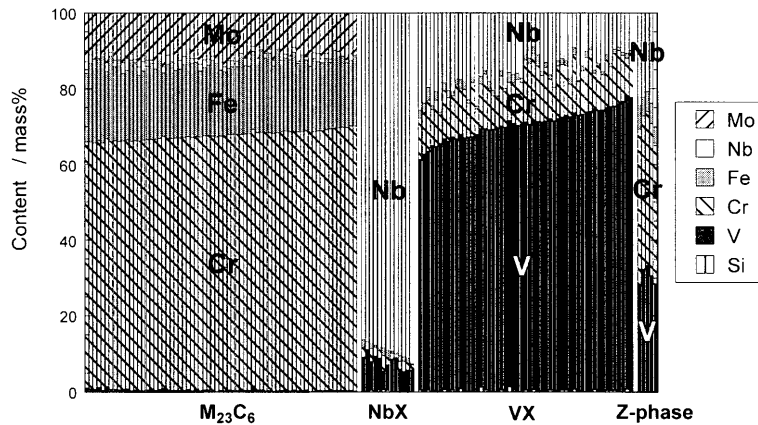


Fig. 2. Results of EDX analysis on the precipitates of the specimen creep ruptured after 5409.5 h at 650°C–80 MPa. Each vertical bar corresponds to result of EDX analysis on individual precipitate.

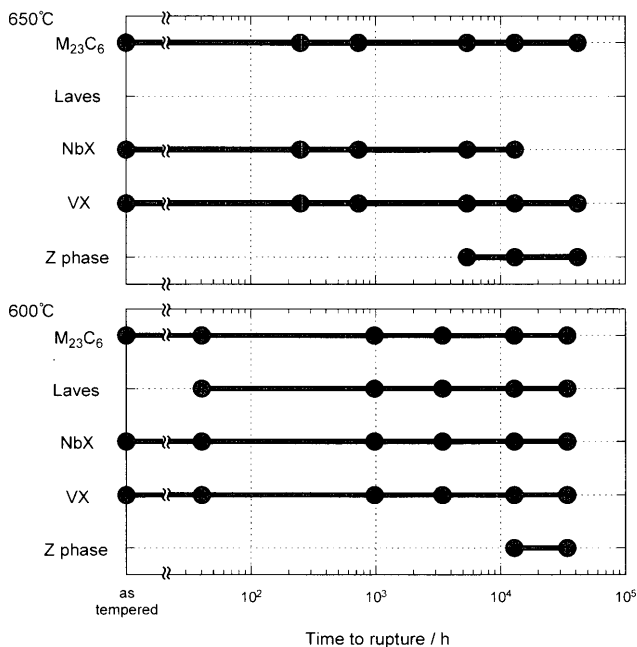


Fig. 3. Changes in type of precipitates with increase in creep exposure time at 600 and 650°C.

であると考えられる。

Table 3 に示したすべてのクリープ破断材についても同様の TEM-EDX 分析を行い、析出相の種類を調べた結果をクリープ破断時間に対して整理して Fig. 3 に示す。クリープ試験前の as-temper 材で認められた析出相は M₂₃C₆ 炭化物、NbX および VX 炭窒化物の 3 種類であり、クリープ変形に伴い以下の 3 つの変化が認められた。

- 1) 600°C では、クリープ変形に伴い数十時間の比較的短時間で Laves 相 (Fe₂Mo) が析出するが、650°C では Laves 相は析出しない。
- 2) 600 および 650°C の両試験温度とも、数千時間以上の長時間クリープ変形後に Z 相が析出する。
- 3) 650°C では、数万時間以上の長時間クリープ変形後に NbX 炭窒化物が消失する。

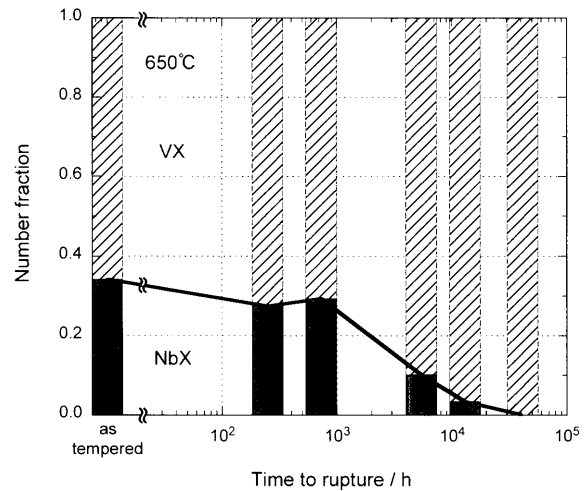


Fig. 4. Changes in number fraction of NbX and VX with increase in creep exposure time at 650°C.

650°C の約 4 万時間クリープ破断材で NbX が消失する現象を調べるため、EDX 分析により MX 炭窒化物であると特定された析出物の総数に対する NbX の割合を求め、クリープ破断時間に対して整理して Fig. 4 に示す。なお、いずれの試料についても 100 個以上の MX 炭窒化物を無作為に分析して得られた結果である。NbX と VX を併せた MX 炭窒化物の総数に対する NbX の個数比は、as-temper 材では約 0.3 であり、248.5 h 破断材 (110 MPa) および 727.8 h 破断材 (100 MPa) でもその値は同程度である。しかし、クリープ破断時間が約 1000 h を超えると NbX の個数比は急激に減少し、13,008.5 h 破断材 (70 MPa) では NbX の個数比は as-temper 材の約 1/10 の約 0.03 にまで低下し、41,425.2 h 破断材 (50 MPa) では NbX は認められない。したがって、NbX はクリープ試験時間の増加に伴い単調に減少するのではなく、クリープ試験時間が数千時間を超えると急激に減少する。また、NbX の個数比の減少が認められた長時間クリープ破断材は、いずれも Z 相の析出が認められたクリープ破断材である。

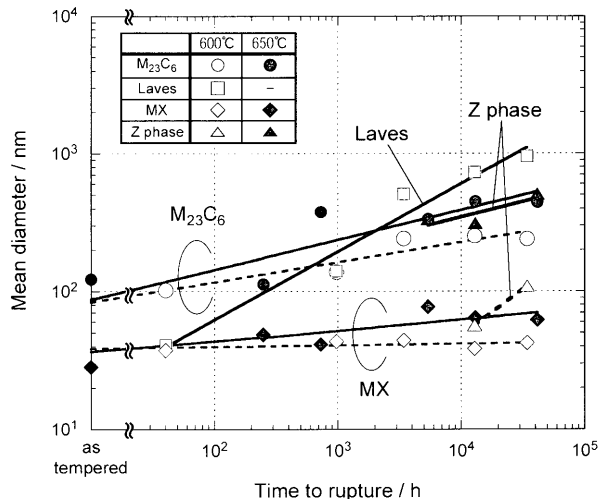
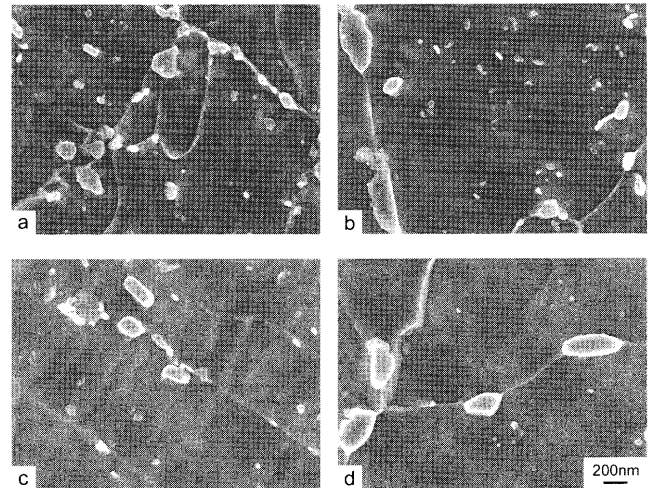


Fig. 5. Changes in mean diameter of the precipitates with increase in creep exposure time at 600 and 650°C.

as-temper材およびクリープ破断材で認められた各析出物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. 5に示す。なお、EDX分析により析出物の種類を明確に判別できたのは、直径が約10nm以上の析出物であった。そのため、Fig. 5に示した平均直径は直径が約10nm以上の析出物についての結果であり、約10nm以下の微細なものは測定対象外である。また、NbXとVXの直径は同程度であり、大きな違いが認められなかったため、両析出物を併せてMXとして示した。MX炭窒化物の直径はas-temper材では約30nmであり、クリープ破断時間の増加に伴い粗大化するがその程度はわずかであり、数万時間クリープ破断材でも600°Cで40~50nm、650°Cで60~70nmと微細である。一方、M₂₃C₆炭化物の直径はas-temper材で約100nmであり、数万時間のクリープ試験後には600°Cで約250nm、650°Cでは約450nmにまで粗大化する。このことから、MX炭窒化物の平均直径はM₂₃C₆炭化物の1/3~1/7程度であり、数万時間の長時間クリープ試験後も微細であることが分かる。また、600°Cでのみ析出が認められたLaves相は約40h破断材でも析出しており、クリープ試験時間の増加に伴い約1μmにまで著しく成長する。これに対してZ相は、600°Cでは約10,000h以上、650°Cでは約5000h以上の長時間破断材でのみ析出が認められ、析出開始直後の成長速度が大きい。とくに650°Cでは、727.8h破断材ではZ相の析出が認められないにもかかわらず、5409.5h破断材で認められるZ相の平均直径は約300nm以上であることから、Z相は析出開始直後の成長速度が著しく大きい。Z相の析出開始はNbXの個数比の減少と時間的に良く対応していることから、NbXの減少および消失はZ相の析出および著しい成長と密接に関連すると推察される。

3.2 MX炭窒化物の析出密度変化

前節では、クリープ変形に伴う析出相の変化を調べ、数



a) as-tempered. b) 650°C-110 MPa, $t_r=248.5$ h. c) 650°C-80 MPa, $t_r=5409.5$ h. d) 650°C-50 MPa, $t_r=41,425.2$ h.

Fig. 6. Secondary electron images of (a) steel in the as tempered condition and the specimen creep ruptured at 650°C after (b) 248.5 h, (c) 5409.5 h and (d) 41,425.2 h.

千時間以上のクリープ変形後にZ相が析出し、650°Cでは数千時間を超えるとNbXの数が急激に減少することを明らかにした。また、析出物のサイズは種類により大きく異なり、MX炭窒化物の平均直径はM₂₃C₆炭化物の1/3~1/7程度であることも明らかにした。そこで本節では、析出物のサイズの違いに着目して、クリープ変形に伴うMX炭窒化物の析出密度変化について検討を行う。

as-temper材(a)および650°Cクリープ破断材(b)~(d)の走査型電子顕微鏡による二次電子像をFig. 6に示す。as-temper材(Fig. 6(a))では、旧オーステナイト粒界あるいはパッケージ境界等に50~200nm程度の粗大な析出物が多数存在し、粒内には50~100nm程度の比較的粗大な析出物と50nm以下の微細な析出物が多数認められる。一方、650°Cクリープ破断材(Fig. 6(b)~(d))では、クリープ破断時間の増加に伴い析出物の凝集粗大化が認められ、最長の41,425.2h破断材(Fig. 6(d))では、各種境界上の析出物は400~500nm程度にまで粗大化するとともに、粒内の微細析出物の数は減少する傾向が認められる。

as-temper材で認められたMX炭窒化物とM₂₃C₆炭化物の直径を正規確率紙にプロットしてFig. 7に示す。MX炭窒化物の直径はM₂₃C₆炭化物の値に比べて明らかに小さい。また、いずれの析出相についても良い直線関係が認められることから、MX炭窒化物およびM₂₃C₆炭化物の直径は対数正規分布を示すことがわかる。as-temper材で認められたMX炭窒化物とM₂₃C₆炭化物について、直径の対数正規分布曲線をFig. 8に示す。MX炭窒化物の平均直径は約23nmであり、M₂₃C₆炭化物の平均直径は97nmである。また、2種類の析出物のサイズ分布が交差する約47nm以上の粗大なMX炭窒化物およびそれ以下の微細なM₂₃C₆炭化

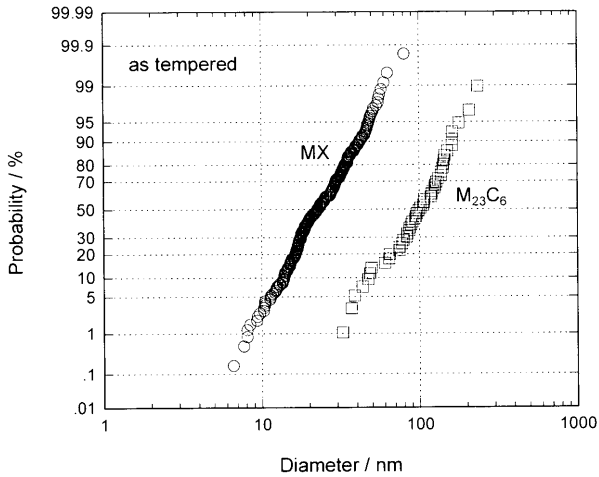


Fig. 7. Normal probability plots of diameter of MX carbonitride and $M_{23}C_6$ carbide in the as tempered condition.

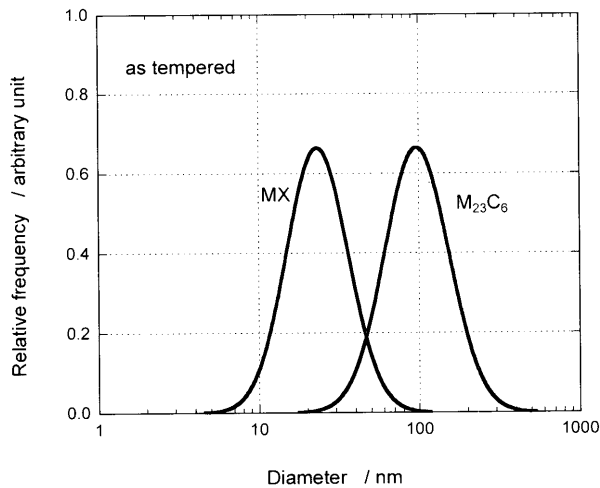


Fig. 8. Distributions of diameter of MX carbonitride and $M_{23}C_6$ carbide in the as tempered condition.

物の存在確率はいずれもわずかである。そのため、約 47 nm 以下の微細な析出物は、その大部分が MX 炭窒化物であると見なすことができる。そこで以下では、2 種類の析出物のサイズ分布が交差する寸法を分離サイズと呼ぶ。

650°C クリープ破断材について、MX 炭窒化物と $M_{23}C_6$ 炭化物のサイズ分布を解析した結果、as-temper 材と同様、析出物の直径には対数正規分布が認められた。そこで、MX 炭窒化物と $M_{23}C_6$ 炭化物のサイズ分布について Fig. 8 と同様の解析を行い、2 種類の析出物のサイズ分布が交差する分離サイズを求めた。得られた分離サイズをクリープ破断時間に対して整理して、Fig. 9 に示す。as-temper 材における 2 種類の析出物の分離サイズは約 47 nm であるが、クリープ破断時間の増加に伴い分離サイズは増大し、約 5000 h 以上の長時間クリープ破断材ではその値は 90~100 nm 程度の一定値を示す。MX 炭窒化物と $M_{23}C_6$ 炭化物について、それぞれのサイズ分布と Fig. 9 の結果から、分離サイズ以下の微細な析出物の存在割合を求め、Fig. 10 に示す。

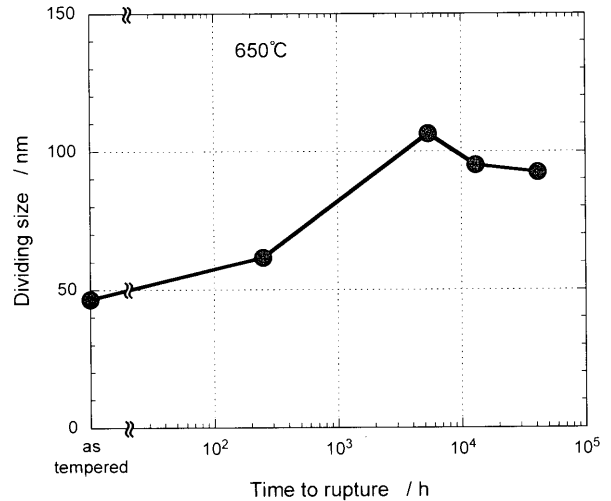


Fig. 9. Changes in dividing size between MX carbonitride and $M_{23}C_6$ carbide with increase in creep exposure time at 650°C.

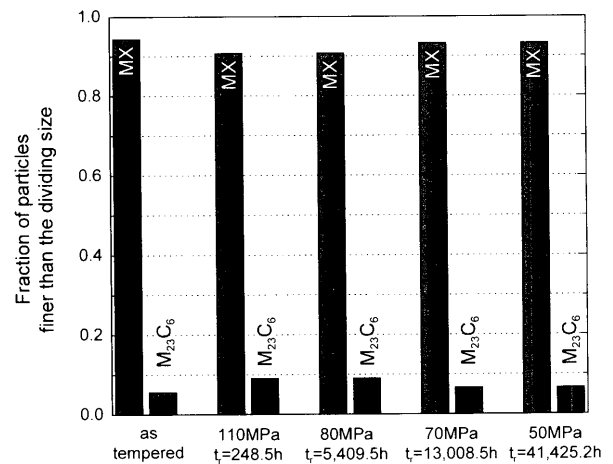


Fig. 10. Fraction of the particles smaller than the dividing size between MX carbonitride and $M_{23}C_6$ carbide.

as-temper 材とクリープ破断材のいずれの試料でも、MX 炭窒化物の 90~95% 程度が分離サイズ以下であり、分離サイズ以下に含まれる微細な $M_{23}C_6$ 炭化物の存在割合は、全体の 6~9% 程度とごくわずかである。したがって、サイズの違いから 90% 以上の確率で MX 炭窒化物と $M_{23}C_6$ 炭化物を分離評価することが可能であり、分離サイズ以下の微細な析出物の大部分は MX 炭窒化物であると見なすことができる。

as-temper 材および 650°C クリープ破断材について、走査型電子顕微鏡の二次電子像を用いて、Fig. 9 に示した 2 種類の析出相の分離サイズ以下の微細析出物の析出密度を測定した。得られた結果をクリープ破断時間に対して整理して Fig. 11 に示す。なお、二次電子像の撮影倍率は 50,000 倍、測定視野数は各試料について 100 視野であり、測定対象の総視野面積は約 480 μm^2 、検出可能な析出物の最小サイズは約 10 nm であった。as-temper 材の微細析出物の析出密度は 1 μm^2 あたり約 10 個であり、その値はクリープ破断

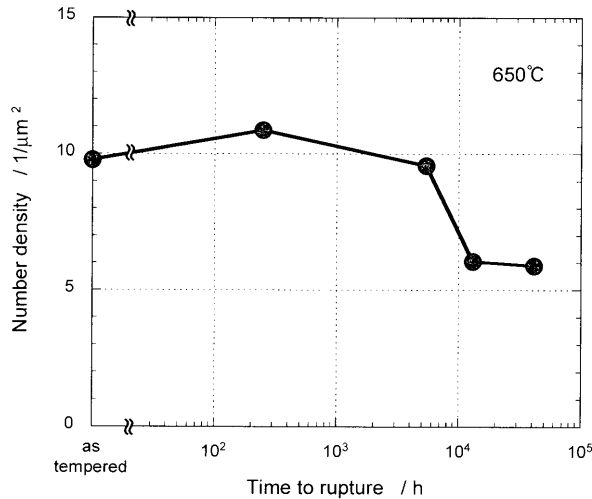


Fig. 11. Change in number density of the fine precipitate with increase in creep exposure time at 650°C.

時間が約5000hまでは同程度である。しかし、クリープ破断時間が約5000h以上になると微細析出物の析出密度は急激に減少し、約10,000h以上の長時間クリープ破断材では1 μm^2 あたり約6個にまで低下する。この微細析出物の大部分はMX炭窒化物に相当すると考えられるので、約5000hまではMX炭窒化物の析出密度はほぼ一定であるが、クリープ試験時間が約5000hを超えるとMX炭窒化物の数は急激に減少し、析出密度はas-temper材の約半分にまで低下する。数千時間以上の長時間域で認められるMX炭窒化物の析出密度の急激な低下は、MX炭窒化物の総数に対するNbXの個数比の急激な減少およびZ相の析出と急激な成長が認められる時間域と良く対応している。

Z相はCr, NbおよびVの複合窒化物であり、NbおよびVをそれぞれ金属元素の20~30mass%および25~35mass%程度含有する (Fig. 2)。一方、フェライト母相中のNbおよびVの固溶度は小さく、NbおよびVは添加量のほとんどがMX炭窒化物として析出していると考えられる¹⁹⁾。したがって、Z相が析出し成長するためには、MX炭窒化物を消失させ、MX炭窒化物を形成しているNbおよびVを消費する必要がある、そのためZ相が著しく成長する長時間域ではMX炭窒化物が消失し、析出密度が著しく減少したと考えられる。また、数万時間破断材ではNbXが消失し、VXのみが残存したのは、NbとVの添加量の違いに起因すると考えられる。すなわち、Nbの添加量は0.072mass%であるのに対して、Vの添加量は0.22mass%であり、Nb添加量の約3倍である。一方、Z相中のNbおよびV含有量は前述したようにそれぞれ20~30mass%および25~35mass%程度であり、V量はNb量の約1.2倍である。また、3.3節のFig.14で後述するように、試験温度および試験時間によらずZ相の組成はほぼ一定である。したがって、Z相の析出、成長に伴いNbXはすべて消失するが、Z相の組成範囲は比較的狭いために、Z相の生成に消費されるV量

はNb量の約1.2倍に相当する0.09mass%程度であり、残りの約0.13mass%はVXとして残存すると考えられる。0.072mass% Nbと0.22mass% Vはそれぞれ0.043at% Nbと0.24at% Vに相当し、Z相が生成した後に残存すると考えられる0.13mass% Vは0.14at% Vに相当する。したがって、as-temper材ではMX炭窒化物を形成するNbおよびV量は併せて約0.283at%であるが、Z相の生成にすべてのNbXが消費された場合、MX炭窒化物を形成するV量は約0.14at%にまでほぼ半減する。この変化はMX炭窒化物の析出密度が約半分に減少することと良く対応する。

以上の結果から、長時間クリープ変形後に析出を開始し、急速に成長するZ相は、クリープ強度の向上に有効な微細なMX炭窒化物を消失させるため、クリープ強度を低下させる重要な要因であると考えられる。

3.3 Z相の析出挙動

前節では、クリープ変形に伴うMX炭窒化物の析出密度変化について検討を行い、Z相の析出および成長が微細なMX炭窒化物を消失させ、クリープ強度を低下させる要因であることを明らかにした。そこで本節では、Z相の析出挙動について検討を行う。

改良9Cr-1Mo鋼では、粒内に比べて旧オーステナイト粒界近傍の方がZ相の析出頻度が高く、それが旧オーステナイト粒界近傍で優先的に回復が進行する不均一回復の要因の一つである可能性が指摘されている¹⁷⁾。粒界近傍の方がZ相の析出頻度が高いこと理由の一つとして、拡散速度の大きな粒界を通して大気中から窒素が浸入し、複合窒化物であるZ相の析出を促進する可能性が指摘されている¹⁷⁾、その機構の妥当性は明らかではない。そこで、600、650および700°Cの大気中およびアルゴン雰囲気中で、最長それぞれ約10,000h (600°C)、約4000h (650°C) および約3800h (700°C) までのクリープ破断試験片あるいはクリープ中断試験片を用いて、試料全体の窒素含有量を分析するとともに、電解抽出残渣の化学組成分析により析出物に含まれる窒素量を求め、母相中の固溶窒素量を計算により求めた。得られた窒素分析結果をLarson-Millerパラメータに対して整理して、Fig.12に示す。試験温度および試験時間によらず窒素含有量は一定であり、窒素量全体の約80%が析出物中に存在し、母相中の固溶窒素量は全含有量の約20%である。また、窒素含有量に及ぼす試験雰囲気の影響もまったく認められない。このことから、クリープ試験中に大気雰囲気からの窒素の浸入はほとんどなく、複合窒化物であるZ相の析出、成長に際して消費される窒素は、すべて供試鋼が含有する窒素であると考えられる。したがって、粒界近傍におけるZ相の高い析出頻度を、粒界を通じた窒素の浸入で説明することはできない。

一方、Z相の主要構成元素であるNbとVは高温安定性が高く、1000°Cを超える高温でも固溶限の小さなMX炭窒化物を形成するため、焼ならし熱処理後には旧オーステナ

イト粒界上に粗大な未固溶炭窒化物が存在する^{19,20)}。これらの未固溶炭窒化物は焼もどし熱処理中に二相分離するため、一度固溶した後、微細な NbX および VX として再析出する²⁰⁾。このような二相分離は、未固溶 MX と二次析出する NbX および VX との溶解度の大きな違いによって引き起こされると考えられる²¹⁾。焼もどし温度における Nb および V の溶解度は著しく小さい¹⁹⁾ ことを考慮すると、未固溶 MX が固溶した後、長距離拡散して NbX および VX が二次析出することは困難であり、未固溶 MX の近傍に二次析出する可能性が高いと考えられる。したがって、未固溶 MX が存在する旧オーステナイト粒界近傍では相対的に NbX および VX の析出密度が高く、それが粒界近傍での Z 相の析出頻度を高めたものと推察される。

600 および 650°C クリープ破断材で認められたすべての Z 相の EDX 分析結果をまとめて、Fig.13 に示す。Z 相の金属元素組成は試験温度およびクリープ破断時間を問わずほぼ同程度であり、個々の析出物間の組成の違いは小さいこ

とが分かる。また、Z 相の主要構成金属元素は Nb, Cr および V であり、これら三元素の合計は金属元素全体の約 95 mass% である。Fig. 1 および Fig. 2 で示したように、NbX および VX も主要構成金属元素は Z 相と同様、Nb, V および Cr であり、これら三元素の合計は金属元素全体の 95 mass% 以上を占める。そこで、as-temper 材と 600 および 650°C クリープ破断材について EDX 分析を行って求めたすべての NbX, VX および Z 相について、Cr-Nb-V バランスを Cr-Nb-V 三元三角形中にプロットして、Fig.14 に示す。NbX, VX および Z 相の Cr-Nb-V バランスはそれぞれ明確に異なり、いずれの析出物も比較的小さな組成範囲内に分布している。NbX, VX および Z 相の Cr-Nb-V バランスは、それぞれ 0~6mass%Cr-80~96mass%Nb-3~16mass%V (NbX), 4~24mass%Cr-8~28mass%Nb-60~80mass%V (VX) および 30~50mass%Cr-18~35mass%Nb-25~45mass%V (Z 相) である。また、これら 3 種類の析出物の Cr-Nb-V バランスに関して、試験温度依存性および試験時間依存性はまったく認められなかった。したがって、NbX, VX および Z 相はクリープ試験温度および試験時間によらずほぼ一定の組成を有すると考えられる。このように、Z 相と NbX あるいは Z 相と VX の組成は明確に異なり、連続的に組成が変化の様子はまったく認められなかったことから、クリープ試験時間の増加に伴い NbX あるいは VX の組成が徐々に変化して Z 相に変態するのではなく²²⁾、Z 相は核生成により析出し、その急速な成長に伴い NbX および VX を消失させるものと結論される。

以上の結果から、数千時間のクリープ変形後に NbX および VX の近傍に Z 相は核生成し、急速に成長するため近傍の NbX および VX を消失させ、微細な MX 炭窒化物の析出密度を約半分まで低下させるため、長時間域でクリープ強度を低下させる重要な因子の一つであると結論した。

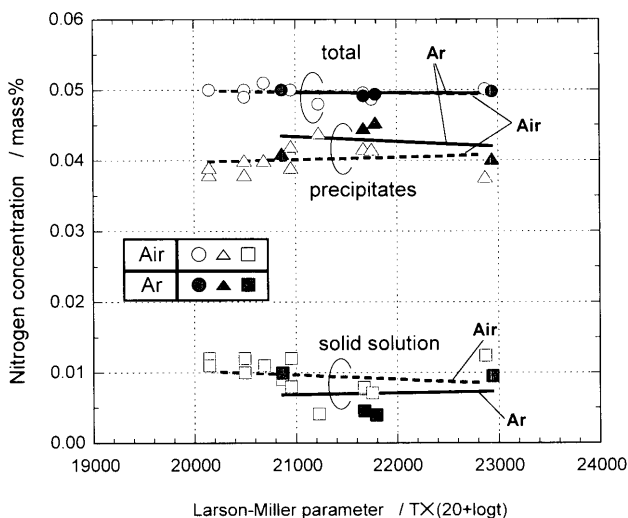


Fig. 12. Changes in nitrogen concentration in steel during creep exposure in the air and Ar atmosphere.

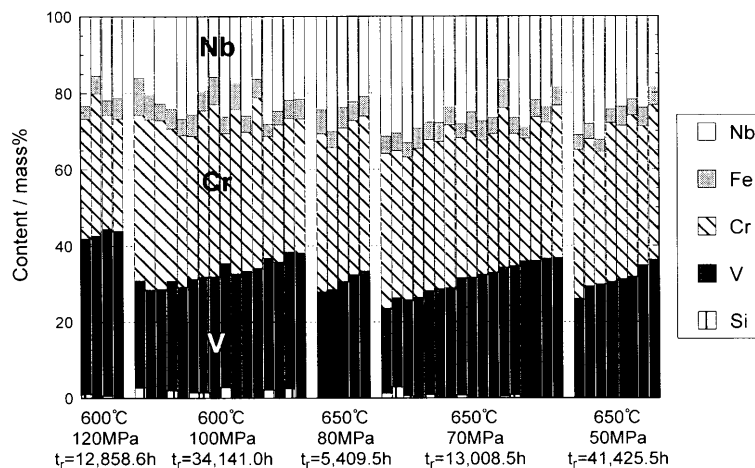


Fig. 13. Results of EDX analysis on Z-phase in the specimens creep ruptured at 600 and 650°C. Each vertical bar corresponds to result of EDX analysis on individual precipitate.

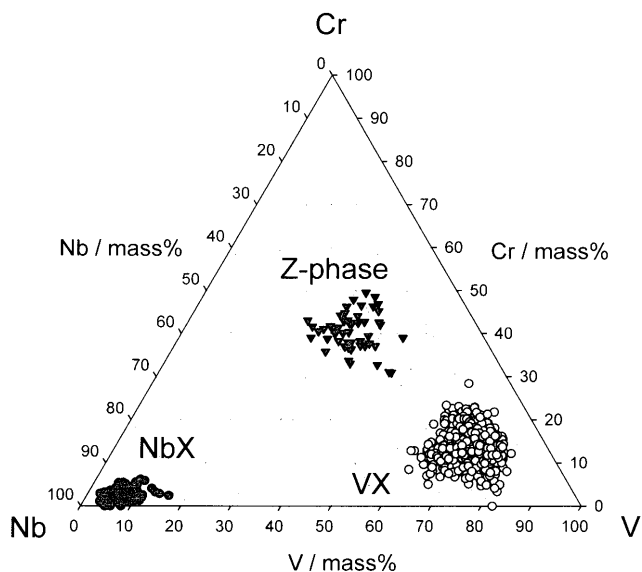


Fig. 14. Cr-Nb-V balances of NbX and VX carbonitrides and Z-phase in a steel in the as tempered condition and specimens creep ruptured at 600 and 650°C.

4. 結言

改良9Cr-1Mo鋼を用いて、クリープ変形に伴う析出相の種類、サイズおよび析出密度変化を調べるとともに、Z相の析出挙動およびZ相の析出が他の析出相やクリープ強度に及ぼす影響について検討を行い、以下の結果を得た。

(1) as-temper 材では、 $M_{23}C_6$ 炭化物、NbX および VX 炭窒化物の3種類の析出相が認められた。600°Cでは数十時間でLaves相が析出するが、650°CではLaves相は析出しない。600および650°Cともに数千時間以上の長時間クリープ変形後にZ相が析出し、その後の成長速度は著しく大きい。また、650°Cで数万時間のクリープ変形後にはNbXが消失する。

(2) MX炭窒化物は $M_{23}C_6$ 炭化物よりも微細であり、その平均直径は $M_{23}C_6$ 炭化物の1/3~1/7程度である。また、サイズの違いから90%以上の確率でMX炭窒化物と $M_{23}C_6$ 炭化物を分離評価することが可能である。

(3) 数千時間以上の長時間クリープ変形後にはZ相が析出し、急速に成長するため、NbXとVXを消失させ、NbXの個数比とMX炭窒化物の析出密度は急激に減少する。

(4) 600°Cで約10,000h、650°Cで約4000hおよび700°Cで約3800hの試験範囲内では、クリープ試験中に大気雰囲気から窒素が浸入し、供試鋼中の窒素濃度が増加することはない。一方、旧オーステナイト粒界上に存在する粗大な未固溶炭窒化物が粒界近傍の微細なMX炭窒化物の析出密度を増大させ、粒界近傍でのZ相の析出を促進することが

考えられる。

(5) NbX, VX および Z相の組成は試験温度および試験時間によらずほぼ一定であり、それぞれの金属元素組成は明確に異なる。したがって、NbXあるいはVXの組成が徐々に変化してZ相に変態するのではなく、Z相は核生成により析出すると推察される。

(6) 以上の結果から、数千時間のクリープ変形後にZ相はMX炭窒化物近傍に核生成し、急速な成長により微細なMX炭窒化物を消失させるため、Z相の析出および成長は長時間クリープ強度を低下させる重要な要因であると結論した。

文 献

- 1) F.Masuyama: *ISIJ Int.*, **41** (2001), 612.
- 2) T.U.Kern, M.Staubli, K.H.Mayer, K.Escher and G.Zeiler: Proc. 7th Liege Conf. on Materials for Advanced Power Engineering 2002, Part II, ed. by J.Lecomte-Beckers *et al.*, Jülich GmbH, Forschungszentrum, Jülich, (2002), 1049.
- 3) V.K.Sikka, C.T.Ward and K.C.Thomas: ASM Int. Conf. Production, Fabrication, Properties and Applications of Ferritic Steels for High-Temperature Applications, ASM Int., Warrendale, PA, (1981), 65.
- 4) M.Sakakibara, H.Masumoto, T.Ogawa, T.Takahashi and T.Fujita: *Therm. Nucl. Power*, **38** (1987), 841.
- 5) A.Iseda, A.Natori, Y.Sawaragi, K.Ogawa, F.Masuyama and T.Yokoyama: *Therm. Nucl. Power*, **45** (1994), 900.
- 6) M.Staubli, W.Bendick, J.Orr, F.Deshayes and Ch.Henry: Proc. 6th Liege Conf. on Materials for Advanced Power Engineering 1998, Part I, ed. by J.Lecomte-Beckers *et al.*, Jülich GmbH, Forschungszentrum, Jülich, (1998), 87.
- 7) V.Foldyna, Z.Kubon, A.Jakobova and V.Vodarek: Microstructural Development and Stability in High Chromium Ferritic Power Plant Steels, ed. by A. Strang and D. J. Gooch, The Institute of Materials, London, (1997), 73.
- 8) K. Hamada, K. Tokuno and T. Takeda: *Nucl. Eng. Des.*, **139** (1993), 277.
- 9) Y.Tsuchida, K.Okamoto and Y.Tokunaga: *Tetsu-to-Hagané*, **81** (1995), 571.
- 10) K.Sawada, K.Maruyama, R.Komine and Y.Nagae: *Tetsu-to-Hagané*, **83** (1997), 466.
- 11) K.Sawada, M.Takeda, K.Maruyama, R.Komine and Y.Nagae: *Tetsu-to-Hagané*, **84** (1998), 580.
- 12) H.Kushima, K.Kimura and F.Abe: *Tetsu-to-Hagané*, **85** (1999), 841.
- 13) K.Maruyama, K.Sawada and J.Koike: *ISIJ Int.*, **41** (2001), 641.
- 14) A.Strang and V.Vodarek: *Mater. Sci. Technol.*, **12** (1996), 552.
- 15) A.Strang and V.Vodarek: Microstructural Stability of Creep Resistant Alloys for High Temperature Plant Applications, The Institute of Materials, London, (1998), 117.
- 16) P.Hofer, H.Cerjak and P.Warlichler: *Mater. Sci. Technol.*, **16** (2000), 1221.
- 17) K.Suzuki, S.Kumai, H.Kushima, K.Kimura and F.Abe: *Tetsu-to-Hagané*, **86** (2000), 550.
- 18) NRI Creep Data Sheet, No.43, National Research Institute for Metals, Tokyo, (1996), 1.
- 19) A.Iseda, Y.Sawaragi and K.Yoshikawa: *Tetsu-to-Hagané*, **77** (1991), 582.
- 20) K.Suzuki, S.Kumai, Y.Toda, H.Kushima and K.Kimura: *ISIJ Int.*, to be published.
- 21) K.Inoue, N.Ishikawa, I.Ohnuma, H.Ohtani and K.Ishida: *ISIJ Int.*, **41** (2001), 175.
- 22) R.Ishii, Y.Tsuda, M.Yamada and K.Kimura: *Tetsu-to-Hagané*, **88** (2002), 36.