



# 高Crフェライト系耐熱鋼に生成するBN系介在物

櫻谷 和之\*・岡田 浩一\*<sup>2</sup>・阿部 富士雄\*

BN Type Inclusions Formed in High Cr Ferritic Heat Resistant Steel

Kazuyuki SAKURAYA, Hirokazu OKADA and Fujio ABE

**Synopsis :** In order to make clear the formation and re-dissolution behavior of boron nitrides in high Cr ferritic heat resistant steels during heat treatment at high temperature, SEM observations of the fractured steel rod samples were carried out. A large number of coarse size BN type inclusions grown to 2 to 5  $\mu\text{m}$  were distributed at bottom of dimples.

During annealing at 1150°C, coarse size BN type inclusions were not dissolved, but at 1200°C coarse size BN type inclusions had a tendency to dissolve reducing its particle size with time and all BN type inclusions were re-dissolved completely in a short time at 1250°C.

From the chemical analysis of boron and nitrogen in several high Cr heat resistant steels and SEM observations of its fractured samples, it was found that the critical boron and nitrogen concentration for formation of coarse size BN type inclusions are 0.001% B and 0.015% N, and the equation related [%B] and [%N] is represented as  $\log[\%B] = -2.45 \log[\%N] - 6.81$ .

**Key words:** boron; boron nitride; inclusion; heat resistant steel; high Cr ferritic steel.

## 1. 緒言

近年超々臨界圧発電プラント用に開発されたP92<sup>1)</sup>, P122<sup>2)</sup>等の高Crフェライト系耐熱鋼には、クリープ特性を改善するため合金元素としてボロン(B)が数10ppm程度、窒素(N)が数100ppm程度添加されている。Bはフェライト系耐熱鋼のクリープ強度を向上するとされているが、鋼中でのBの存在形態やBの及ぼす影響については不明な点が多い。

高橋ら<sup>3)</sup>は、高Crフェライト系耐熱鋼ではBはその多くが $M_{23}(C,B)_6$ として析出すると報告している。堀内ら<sup>4)</sup>は $M_{23}C_6$ へのBの濃縮は旧オーステナイ粒界近傍で特に顕著となること、およびクリープ強化に及ぼすBの効果は主として粒界近傍の $M_{23}C_6$ の粗大化抑制を通じたマルテンサイト組織安定化によることを報告している。一方、東ら<sup>5,6)</sup>はBを添加すると、(Nb, V)Cの高温安定性が高まり、MXの微細化が促進され、 $M_{23}C_6$ 、Laves相の粗大化抑制効果により、クリープ強化が図られると報告している。Messienら<sup>7)</sup>は、低C低Al鋼にBを添加すると、球状のBNが生成されると報告している。

本研究では、高Crフェライト系耐熱鋼中のBの挙動を解明する研究の一環として、試料の破面をSEM観察したところ、1 $\mu\text{m}$ を超える粗大なBN系介在物が多数観察された。本報では、1 $\mu\text{m}$ 以上に成長した粗大なBN系介在物(以下特に説明の無い限り、BN系介在物と記す)の分布を評価することによって、BN系介在物の熱処理による生成消滅挙動を検討した。

## 2. 実験方法

### 2.1 供試材

介在物観察には主として低炭素9Cr-3W (mass%)系鋼のモデル合金<sup>8)</sup>(M1)を用いた。その化学成分をTable 1に示す。B, N, C濃度はそれぞれ0.0071, 0.048, 0.004%である。溶解原料180kgを真空溶解し、鑄造したインゴットを1200°Cで鍛造して断面が30mm×260mmの板材に加工し、1100°C, 60min保持後空冷の焼ならし、800°C, 60min保持後空冷の焼もどし熱処理を行った。

### 2.2 破面観察用試料

熱処理後の板材より3.6mm $\phi$ ×50mmの丸棒材に切り出

Table 1. Chemical composition of heat resistant steel (M1) examined.

(mass%)														
C	Si	Mn	P	S	Cr	W	Co	Mo	V	Nb	solAl	O	N	B
0.004	0.29	0.48	<0.002	<0.001	9.04	3.02	3.01	<0.01	0.21	0.060	0.007	0.004	0.048	0.0071

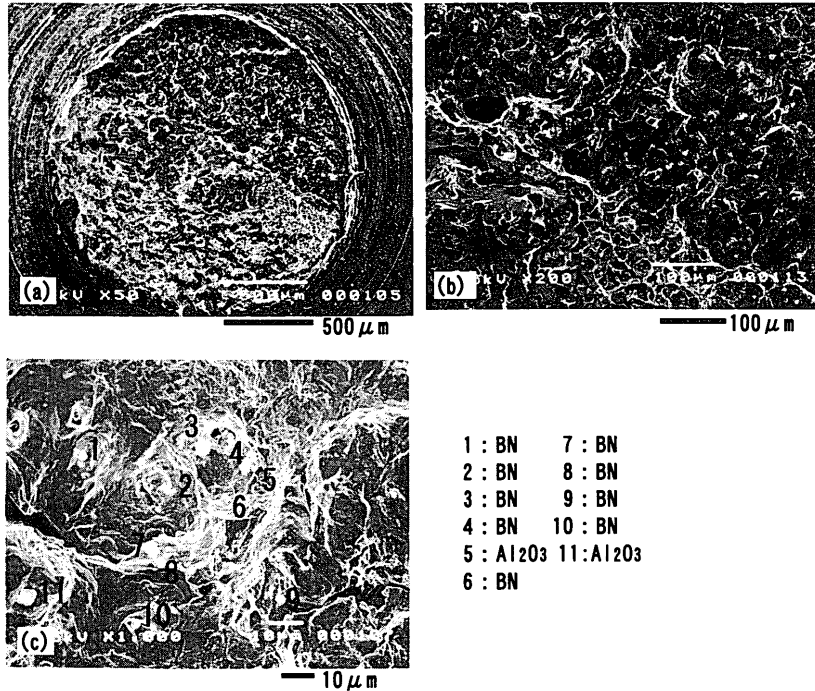
平成16年5月25日受付 平成16年6月21日受理 (Received on May 25, 2004; Accepted on June 21, 2004)

\* 物質・材料研究機構 (National Research Institute for Materials Science, 1-2-1 Sengen Tsukuba 305-0047)

\*2 物質・材料研究機構 (現:住友金属工業(株)総合技術研究所) (National Research Institute for Materials Science, now Corporate Research & Development Laboratories, Sumitomo Metal Industry, Ltd.)

Table 2. Chemical composition of P92 and P122 heat resistant steel and heat treatment.

	C	Si	Mn	P	S	Cr	W	Mo	Cu	Ni	V	Nb	Al	N	B
P92	0.093	0.16	0.46	0.010	0.001	8.80	1.85	0.42	0.03	0.15	0.21	0.06	<0.002	0.0489	0.0009
P122	0.14	0.26	0.65	0.020	0.001	11.03	1.95	0.29	0.74	0.40	0.20	0.07	0.008	0.064	0.0030
	normalizing			tempering											
P92	1060°C × 1 h → A.C.			770°C × 2 h → A.C.											
P122	1050°C × 1 h → A.C.			780°C × 6 h → A.C.											



- 1 : BN      7 : BN
- 2 : BN      8 : BN
- 3 : BN      9 : BN
- 4 : BN      10 : BN
- 5 : Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>    11 : Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>
- 6 : BN

Fig. 1. SEM image of inclusions observed at the fractured section of M1 steel sample. (a) Fractured section, (b) distribution of inclusions, (c) inclusions.

して、端面より7mmの位置で2mmφまで切り欠いて、この部分をSEM観察直前に室温で折り曲げて破断し、破面のSEM観察に供した。また、同時に破面で観察された各種介在物に対してEDS分析を行い、介在物種の同定を行った。

次に、この板材から9×9×50mmの角材を切り出し、加熱温度1000~1250°C、保持時間0.5~16hで水冷した試料について上記の破面観察用試料を作成し熱処理後のBN介在物の固溶、消滅挙動も調べた。

### 2・3 BN介在物が生成するBおよびN濃度

M1材とはほぼ同じ成分組成であるが、BとNの濃度範囲をそれぞれ、0.0001から0.019%、0.0011から0.065%まで変化させた9% Crフェライト系耐熱鋼および市販材のP92とP122について、上記の破面観察用試料を作成し、BN系介在物の有無を観察し、BN系介在物の生成するB、N濃度の条件を調べた。Table 2に使用したP92とP122材の化学成分及び熱処理条件を示す。

さらに、M1材について熱処理によるBN系介在物の固

溶によるsol.Bの変化を見るためと、添加Bがどの程度固溶しているかをみるため、Nが0.05%で、Bが0.0001から0.018%の濃度範囲の9% Crフェライト系耐熱鋼試料についてtotal Bとsol.Bの化学分析を行った。total BはJIS法<sup>2)</sup>により、また、sol.Bは、塩酸10mL、硝酸10mL、リン酸(1:1)5mLで試料1gを溶解し、残渣をろ過して、ろ液に含まれるBを分析した。

## 3. 実験結果

### 3・1 BN系介在物の観察

Fig. 1にM1材の破面SEM観察の結果を示した。(a)は破断した破面で、延性破壊である。(b)は介在物の分布状態で、ほとんどの介在物がディンプルの底あるいはディンプル内壁に存在している。(c)は介在物の種類を示したものである。1000倍視野では、各視野毎に10個程度の1~5μmの介在物が観察され、EDS分析の結果から、そのうちの80%程度がBN系介在物、その他はアルミナ系介在物で

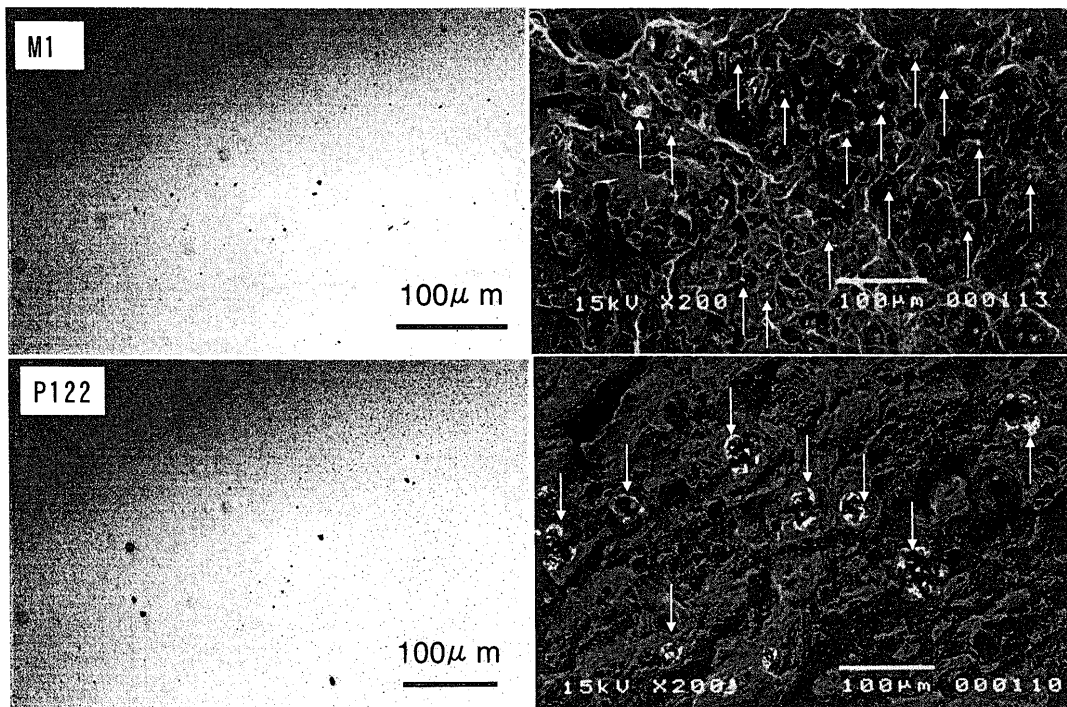


Fig. 2. Photographs by optical microscope (left side) and SEM (right side) at the same magnification.

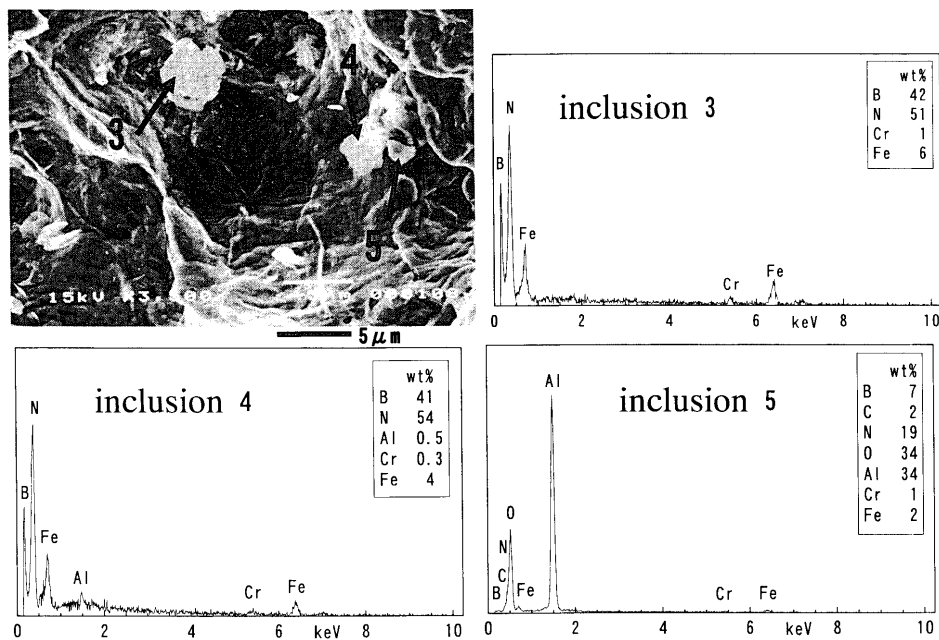


Fig. 3. Inclusions in M1 steel and its EDS analyses.

あった。

Fig. 2はM1とP122材の光学顕微鏡による試料断面と破面SEM観察を同倍率で比較したものである。どちらの材料でも、破面SEM観察では、矢印で示した介在物の大きさ、形状、位置などの形態が明確に観察できるのに対し、通常の光学顕微鏡による試料断面観察では、介在物の一部のみが観察されるのに過ぎない。このように、本研究のように介在物量が少なく、断面の光学顕微鏡観察に基づく従来法<sup>10)</sup>では測定が困難な場合でも、破面SEM観察による

本手法は効率的に介在物の形態や分布を観察するのに適しているといえる。

Fig. 3にFig. 1(c)の介在物3, 4, 5についてのEDS分析結果を示した。粒径が4 $\mu\text{m}$ の介在物3と3 $\mu\text{m}$ の介在物4は、それぞれ重量組成からBN、粒径1.5 $\mu\text{m}$ の介在物5はAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>である。このように、破面SEM観察とEDS分析を組み合わせることにより、鋼中の介在物の種類と形態を効率的に把握することができる。

Fig. 4は、市販の耐熱鋼P122及びP92の破面で観察され

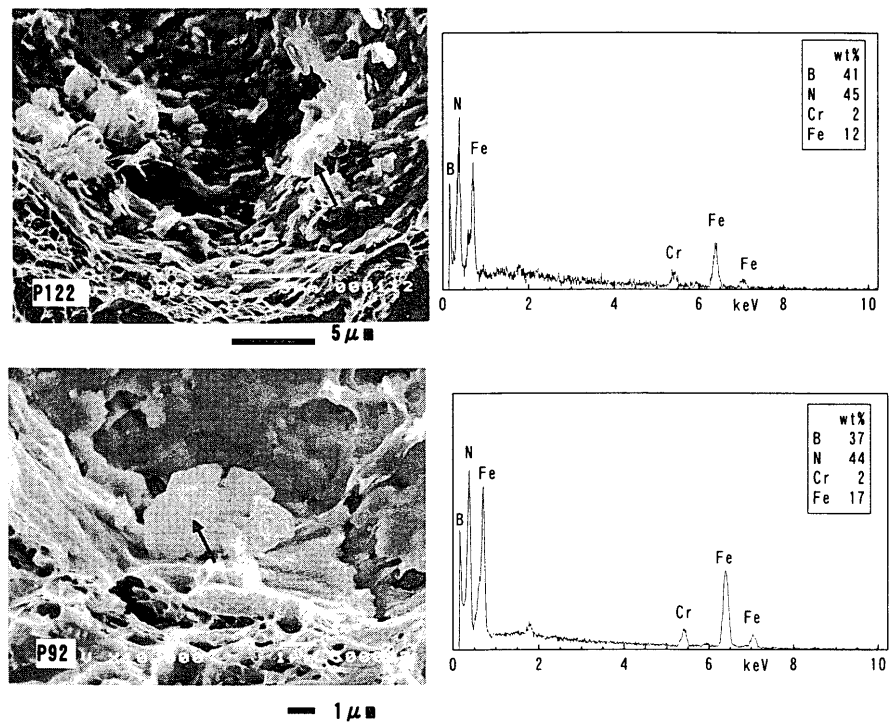


Fig. 4. Inclusions observed in the commercial heat resistant steels and its EDS analyses.

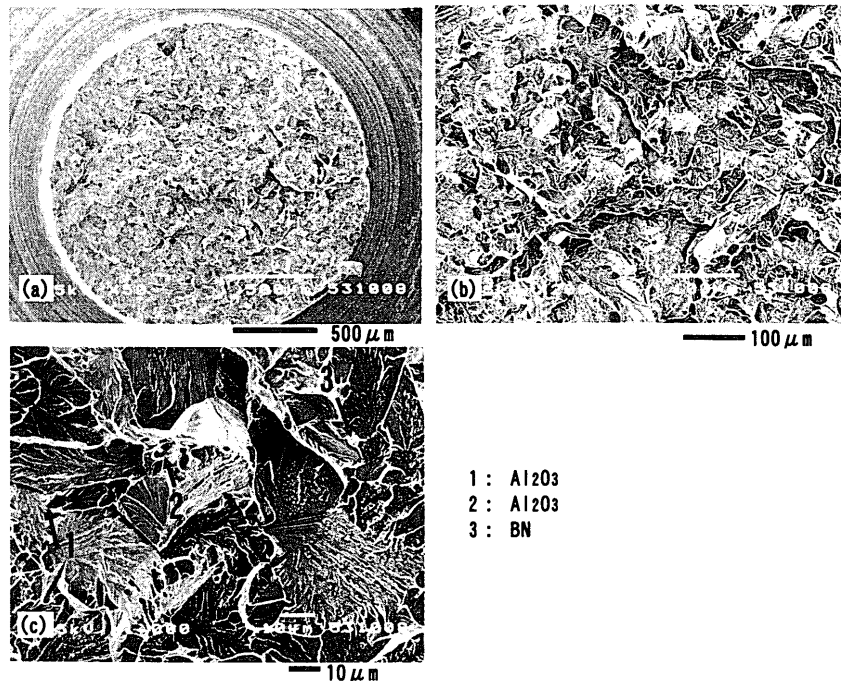


Fig. 5. SEM image of inclusions observed at the fractured section of M1 steel sample after heat treatment (1200°C×1 h, W.Q.). (a) Fractured section, (b) distribution of inclusions, (c) inclusions.

たBN系介在物とそのEDS分析結果(矢印部)を示したものである。P122では数 $\mu\text{m}$ 程度のBN系介在物が集合している状態で、P92では、4 $\mu\text{m}$ 程度にまで成長したBN系介在物が観察された。このように、市販の耐熱鋼中には、溶解時に耐火材に起因するアルミナ系介在物以外に、数 $\mu\text{m}$ 以上に成長したBN系介在物が多数存在することが確認され、これにより疲労、衝撃等の機械的性質に悪影響を及ぼ

すことが懸念される。

Fig. 5は、M1材を1200°Cで1h保持のオーステナイト化後水冷の熱処理を行ったときの破面SEM観察の結果を、Fig. 6はFig. 5の介在物1, 3のEDS分析結果を示したものである。水冷後に焼もどし熱処理を施していないため試料は脆化しており、破面のほとんどの部分は擬劈開面であった。Fig. 5(b)の介在物分布ではFig. 1と異なり同じ倍率の視野

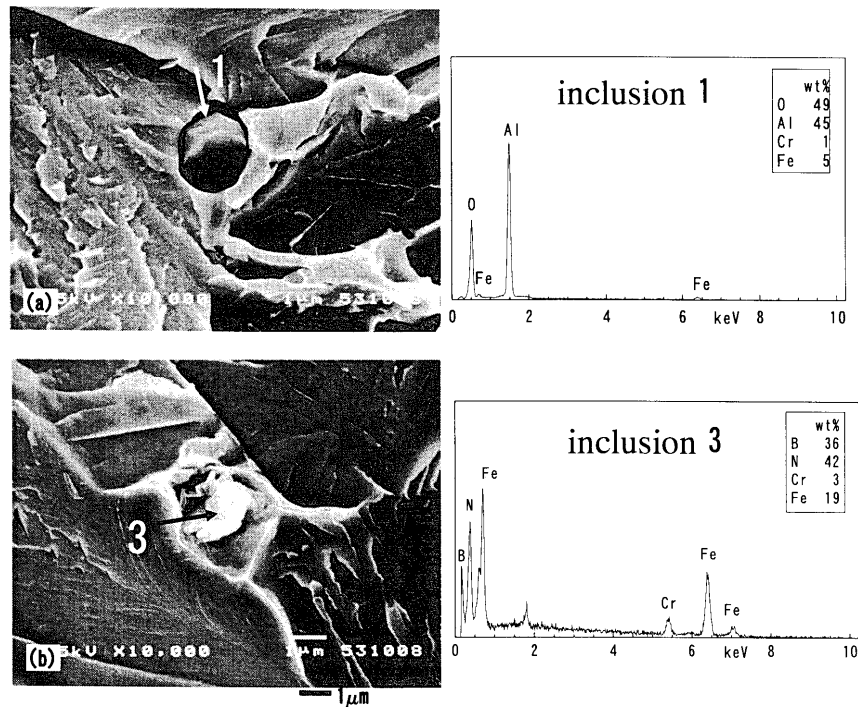


Fig. 6. Inclusions in M1 steel after heat treatment and these EDS analyses.

で観察される介在物の数は2~3個と減少し、そのうちのBN系介在物の比率は1/3程度であった。また、観察されたBN系介在物はFig. 1に比較して粒径が小さくなる傾向が見られた。同じ倍率の視野で観察されたアルミナ系の介在物の数は2個で、Fig. 1の場合と変わらないことから、この熱処理によってアルミナ系の介在物は変化しないが、BN系介在物のうち固溶しやすい状態にあるものから固溶、消滅していくため、BN系介在物の比率が低下したものと考えられる。

### 3.2 熱処理によるBN系介在物の固溶

Fig. 7は、熱処理の温度と時間を変えた場合の、試料中のBN系介在物の固溶挙動をSEM観察とEDS分析により調べたものである。1150°Cまでの熱処理温度では、BN系介在物は保持時間にかかわらず消滅しないが、1200°Cでは、時間の経過とともに固溶していく傾向が見られ、長時間保持することによりSEMで観察できる大きさのBN系介在物は完全に固溶する。更に1250°Cまで温度を上昇すると、このような大きさのBN系介在物は短時間でも固溶し消滅する。

Fig. 8は、熱処理前と1200°Cで16h保持したときのinsol. Bとsol. Bの化学分析値を示したものである。化合物としてのBNは、化学分析に使用した試料分解用の混酸には不溶<sup>11)</sup>(硫酸白煙処理をすれば可溶)なため、total B - sol. B = insol. Bで、insol. Bが析出しているBNとみなされる。析出しているBNがすべて粗大なBN系介在物を形成するのではなく、SEMでは観察できない程度の小粒径のBN系介在物も存在すると考えられるが、この熱処理により、insol. Bが1/3程度に減少し、sol. Bが2倍以上に増加してい

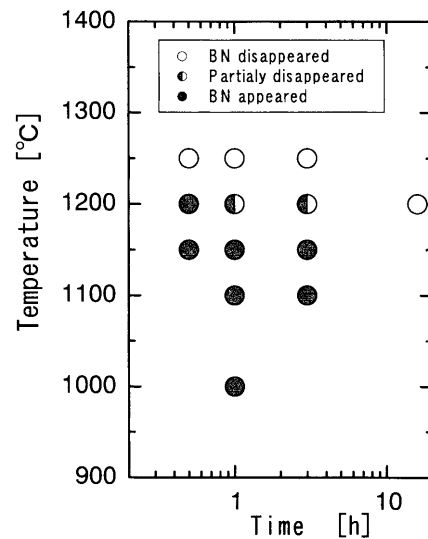


Fig. 7. Disappearance behavior of coarse size BN inclusions after various heat treatments.

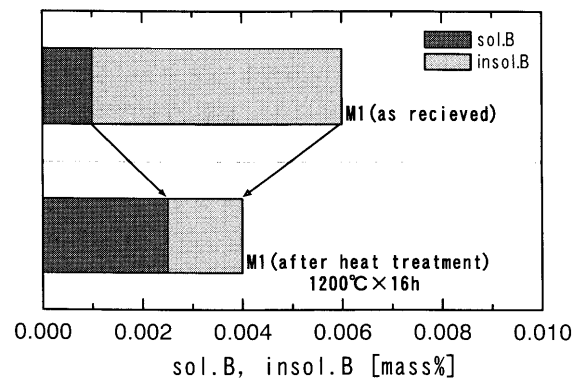


Fig. 8. Soluble and insoluble boron concentration change in the sample after heat treatment.

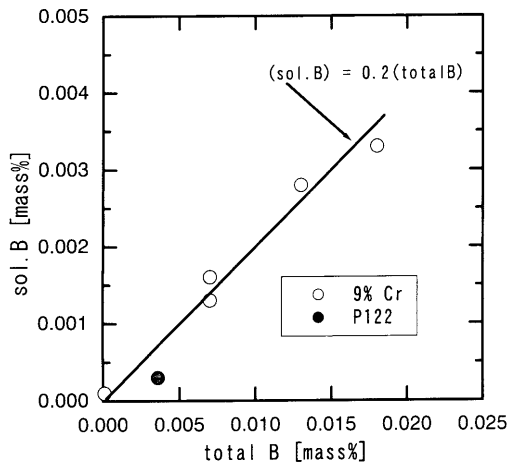


Fig. 9. Relation between total B and sol. B in 9% Cr steel.

ることから、BN系介在物はBとNに分解してマトリックス中に固溶、消滅していくことが示されている。

なお、熱処理前に0.006%あったtotal Bが熱処理後に0.004%まで減少する現象が見られる。この現象は著者らが行った含B耐熱鋼の高温酸化実験<sup>12)</sup>で見られた現象と同じで、大気中で高温長時間保持した熱処理により、試料表面でBの酸化が進行し、それにもとない試料内部のBが表面へ拡散補給され、その結果内部の濃度減少を引き起こしたためと考えられる。

Fig. 9は、Table 1のM1試料と化学成分がほぼ同じであるがB濃度のみを0.0001から0.019%まで変えた9Cr鋼<sup>13)</sup>およびP122について、total Bとsol. Bの関係を示したものである。9Cr鋼試料の製造条件は、溶解量は50kg、鍛造圧延温度1200~1000°C、焼ならし温度1100°Cで0.5h保持後空冷、焼もどし温度800°Cで1h保持後空冷の熱処理を施したものである。total Bが増加するにしたがって、すなわち添加B濃度が増すにつれsol. Bも増加しているが、sol. B/total Bの値はほぼ0.2となっている。すなわち、添加したBのうち約20%しか固溶していない。一方、M1と比較してC濃度が高いP122ではsol. B/total Bの値は0.08と0.2よりも低い値をとっているが、この理由については後述する。

### 3・3 BN系介在物の生成とB,N濃度の関係

Fig.10は、9Cr耐熱鋼で、種々の濃度のBとNを含む試料についてそれらの破面を観察したときの、BN系介在物の生成挙動を表したものである。試料の製造条件は、溶解量は50~150kg、鍛造圧延温度1200~1000°C、焼ならし温度1100°Cで0.5~1h保持後空冷、焼もどし温度770~800°Cで1~4h保持後空冷の熱処理を施したものである。●は1μm以上の粗大なBN系介在物が観察されたもの、△は0.5μm以下の微小なBN系介在物が観察されたもの、○は観察できなかったものである。□には市販材のP122とP92についても示してある。この実験範囲では、Bが0.001%以下、あるいはNが0.015%以下の濃度範囲ではBN系介在

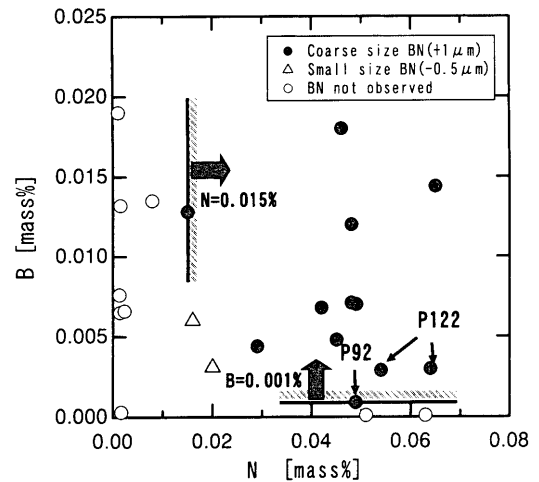


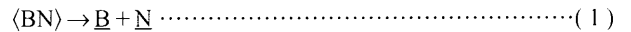
Fig. 10. Critical concentration of boron and nitrogen for formation of coarse size BN type inclusions.

物は生成されていなかった。したがって、BN系介在物が生成するには、BとNの両方の臨界濃度を越えることが条件である。

## 4. 考察

### 4・1 熱処理による高Cr鋼中のBの挙動

Fig. 7で示されるように、高Cr鋼中に生成した粗大なBN系介在物は1200°Cの熱処理で(1)式の反応でマトリックス中に固溶して消滅していく。



ここで、 $\langle \text{BN} \rangle$ は固体のBN、 $\text{B}$ 、 $\text{N}$ は固溶状態のB、Nである。一方、Fig. 8で示されるようにinsol. Bがtotal Bの1/3程度あることから、すべてのBが固溶状態でないことを意味している。また、BN以外のBの化合物が検出されていないため、SEM観察では識別できない程度の粒径(0.2μm以下)のBN系介在物が残留していることになる。これらの実験結果は、粗大なBN系介在物が先に固溶して小径のBN系介在物となり、更に固溶しているBとN濃度に平衡する微細なBN系介在物を形成することを示唆している。

Busbyら<sup>14)</sup>によれば、 $\gamma$ -Fe中のBの拡散速度は、1200°Cでは、 $1.1 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ で、同じ温度のC、Crの $1.4 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ 、 $7.3 \times 10^{-15} \text{ m}^2/\text{s}$ と比較すると、浸入型元素のCに近い。(1)式でBNが分解して生成したBはその大きい拡散速度により、マトリックス中にすばやく拡散し、この温度での熱処理中にほぼ均一に分布していると考えられる。

Fig. 9では添加したBの20%しかマトリックス中に固溶しないことを示しているが、この合金中のCは0.004%程度で非常に低濃度なため、 $\text{M}_{23}(\text{C}, \text{B})_6$ の生成は考えにくい。また、介在物のEDS分析でもW、Vなどのホウ化物は観察されなかった。Barin<sup>15)</sup>によれば、 $\text{Fe}_2\text{B}$ 、BNの生成自由エネルギー変化( $\Delta G_f^\circ$ )は1200°Cではそれぞれ、-65.3、-148.5

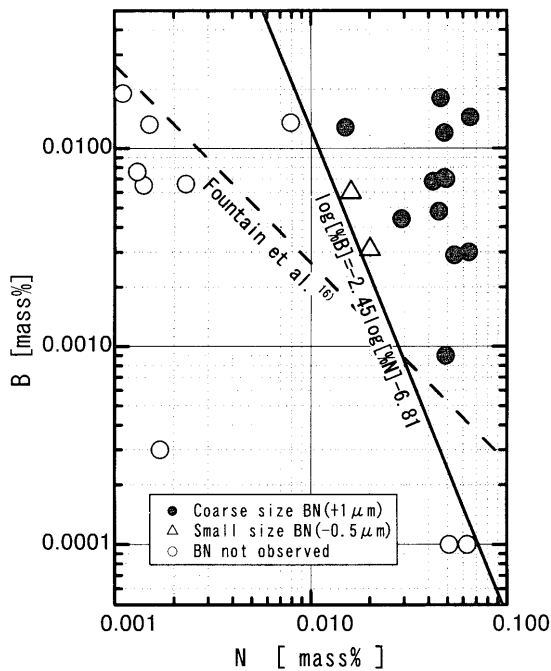


Fig. 11. Relation between boron and nitrogen concentration for formation of coarse size BN inclusions at high Cr ferritic heat resistant steels.

kJ/molであり、これよりこの温度ではBNのほうがはるかに生成されやすいことを示している。したがって、添加Bのほぼ80%がNと結合したBNを生成しているものと考えられ、クリープ特性改善のためにBを添加しても、Nをある程度含有する耐熱鋼では、添加したBのかなりの部分がBNを生成し、一般的に言われているような $M_{23}C_6$ の粗大化阻止やMX (XはC, N)等の析出物の微細化に効果を十分にもたらさないことを示唆している。

更に、Fig. 9に0.14% Cを含有するため焼もどし熱処理中に $M_{23}C_6$ が析出するP122のsol. Bとtotal Bも示した。この材料では $M_{23}C_6$ へのBの固溶が多ければsol. B量の増加につながるはずであるが、上述の9Cr鋼よりもsol. B/total Bは低い。この理由としては、1600°Cの溶鉄中でのCのBに対する相互作用助係数が $e_B^C=0.22$ であり<sup>16)</sup>、この値が固相でも外挿できるとするとCがBの活量を増加させてBNの生成を容易にし、 $M_{23}C_6$ へのBの固溶量を減少させているものと考えられる。

#### 4.2 高Crフェライト系耐熱鋼中のBとNの溶解度

Fig.11は、Fig.10の軸目盛を対数に取ったものである。また、本報では示さなかったが9Cr鋼では粗大BN系介在物が固溶して観察されない1250°Cから100°C/hの冷却速度で徐冷すると、1150°C付近の温度から再度BN系介在物が観察された。更に、Fig. 7で示すように1200°Cの焼もどしではBN系介在物の消滅傾向があることから、Fig.11に示されるBN系介在物は1150°C付近で生成されたものを観察していると考えられる。図中の直線より上の範囲でSEMによる観察可能なBN系介在物が生成され、そのときのB

とNの関係は(2)式で表される。

$$\log[\%B] = -2.45 \log[\%N] - 6.81 \quad \text{.....(2)}$$

高Cr耐熱鋼中のBとNが反応してBN系介在物を生成するためには、Fig.10に示されるようにB, Nがある濃度以上存在することと、またFig.11に示されるようにBとNの濃度積( $[\%B][\%N]^{2.45}$ )がある値以上であることが必要である。

Fountainら<sup>17)</sup>は $\gamma$ -Fe中のBNの溶解度積は、

$$\log[\%B][\%N] = 13970/T + 5.24 \quad \text{.....(3)}$$

であると報告している。1150°Cにおけるこの関係をFig.11中の破線で示した。著者らの使用した耐熱鋼では、9%のCrを含むため、CrがNの活量を大きく低下する(1150°Cにおける相互作用助係数 $e_N^{Cr} = -0.121$ )<sup>18)</sup>。この値を用いて、供試材の焼きならし温度に近い1150°CでCr以外の添加元素の影響がないと仮定して計算すると、9%のCrが添加されるとCrが添加されない状態に比較してNの活量は約1/8に減少する。したがって、Fe-Cr-B-N系ではFe-B-N系でBNが生成されるときに比較して、N濃度とB濃度の濃度積の値がかなり高くないとBN系介在物が生成されないものと考えられる。また、Fountainらの溶解度積の勾配が、Fe-B-N系では-1を示しているのに対し今回求められたものでは-2.45を示している。Fe-Cr-B-N系では、(1)式の逆反応によりBNが生成するのとは異なった反応が起きている可能性がある。

耐熱鋼のクリープ特性を向上させるためにBを添加する方法が採られているが、上述のようにNも共存する場合は、熱処理条件によってBのかなり多くの部分がBN系介在物を生成し、添加したBが十分にクリープ特性の向上に寄与しないばかりか、材料の機械的性質に悪影響を及ぼすおそれもある。以上より、(2)式で示されるBN系介在物を生成しないようなB, N濃度域に制御する必要がある。

## 5. 結言

高Crフェライト系耐熱鋼中に生成するBN系介在物の熱処理による生成消滅挙動について、観察、EDS分析及びBの化学分析を行った結果、以下のことが明らかとなった。

(1) 室温破面を観察すると、通常の試料断面観察に比べて、介在物の種類と形態を効率的に観察できることがわかった。

(2) SEMで観察・識別できる大きさのBN系介在物は、1150°Cまでの温度では、保持時間にかかわらず消滅しないが、1250°C以上では短時間で固溶、消滅する。

(3) 粗大なBN系介在物が生成するときのBとNの濃度条件は、 $B > 0.001\%$ 、 $N > 0.015\%$ で、そのときのB, Nの関係式として、 $\log[\%B] = -2.45 \log[\%N] - 6.81$ が得られた。

(4) Nが0.05%程度含まれる高Cr耐熱鋼では、0.001%以上のBを添加すると、Bの一部はマトリックス中に固溶するが、多くはBN系介在物を形成する。

## 文 献

- 1) H.Naoi, H.Miura, M.Ohgami, H.Morimoto, T.Tanaka, Y.Yazaki and T.Fujita: Proc. The EPRI/National Power Conference, PicA, Oxon, (1995), 8.
- 2) Y.Sawaragi, A.Iseda, K.Ogawa, F.Masuyama and T.Yokoyama: Proc. The EPRI/National Power Conference, PicA, Oxon, (1995), 45.
- 3) N.Takahashi, T.Fujita and T.Yamada: *Tetsu-to-Hagané*, **61** (1975), 2263.
- 4) T.Horiuchi, M.Igarashi and F.Abe: *ISIJ Int.*, **42** (2002), S67.
- 5) T.Azuma, K.Miki, Y.Tanaka and T.Ishiguro: *Tetsu-to-Hagané*, **88** (2002), 678.
- 6) T.Azuma, K.Miki, Y.Tanaka and T.Ishiguro: *Tetsu-to-Hagané*, **87** (2001), 667.
- 7) P.Messien and V.Leroy: *Steel Res.*, **60** (1989), 320.
- 8) M.Taneike, K.Sawada and F.Abe: *Metall. Mater. Trans. A*, **35A** (2004) in press.
- 9) 日本工業規格 JIS G1227: 1999.
- 10) 日本工業規格 JIS G0555: 2003.
- 11) H.Kurayasu, Y.Inokuma and T.Nakayama: *Tetsu-to-Hagané*, **74** (1988), 2353.
- 12) K.Sakuraya, H.Okada and F.Abe: *CAMP-ISIJ*, **16** (2003), 1555.
- 13) M.Taneike, K.Sawada and F.Abe: *CAMP-ISIJ*, **16** (2003), 1551.
- 14) P.E.Busby, M.W.Warga and C.Wells: *Trans. Met. Soc. AIME*, **197** (1953), 1463.
- 15) I.Barin: *Thermochemical Data of Pure Substances Third Ed. Vol. 1*, VCH Verl., Weinheim, (1995), 121, 678.
- 16) D.L.Ball: *Trans. Met. Soc. AIME*, **239** (1967), 31.
- 17) R.W.Fountain and J.Chipman: *Trans. Met. Soc. AIME*, **224** (1962), 599.
- 18) T.Mori, K.Shinmyo, E.Ichise and A.Morooka: *J. Jpn. Inst. Met.*, **27** (1963), 49.