

# 高クロム鋼におけるMX析出強化の長時間安定性・有効性の検討

鬼澤 高志\*・安藤 勝訓\*<sup>2</sup>・若井 隆純\*・浅山 泰\*・加藤 章一\*<sup>3</sup>

Long Term Efficiency and Stability of MX Precipitation Strengthening of High Chromium Steel

Takashi ONIZAWA, Masanori ANDO, Takashi WAKAI, Tai ASAYAMA and Shoichi KATO

**Synopsis :** Applicability of high Cr steels to a main structural material in fast breeder reactors (FBR) has been explored to enhance the economical competitiveness of the FBR power plants. V and Nb are believed to improve the high temperature strength of high Cr steels by precipitating as carbides and/or nitrides, namely MX fine particles, although the long-term effectiveness and stability of such a dispersion strengthening mechanism has not fully been understood yet. A series of trial melts controlling V and Nb contents are produced and aging tests are conducted to investigate the long-term stability of the MX strengthening mechanism. VX dispersion strengthening in high Cr steels bearing with V has been found to be stable even after aging for 12000 h at 600°C, which is equivalent to the expected FBR operation condition, 700000 h at 550°C, because the aspect ratio and chemical compositions of VX particles do not change much with aging. MX strengthening with Nb, and with both Nb and V, on the other hand, seems to be unstable, because the number density of MX particles decreases with aging. Z-phase is found to be stable and fine as other MX particles, suggesting that it may contribute to the dispersion strengthening as well as MX in the FBR conditions.

**Key words:** high chromium steel; long term aging; precipitate; NbX; VX; MX; Z phase; TEM.

## 1. 緒言

高速増殖炉（以下、FBR）の実用化に向けて、高温強度と熱的特性に優れる高クロム(Cr)鋼を主要構造材料として採用することにより、配管の短縮化・物量削減を図り、設計自由度や経済性を向上させることが検討されている<sup>1)</sup>。火力発電用ボイラ等において、多くの実績を有する既存高Cr鋼<sup>2)</sup>は、優れた高温強度と熱的特性を併せ持つ材料であるものの、高温長時間においてクリープ強度や延性が低下することや、韌性が乏しいことなどが問題点として指摘されている<sup>3)</sup>。FBR構造材料には、最高使用温度約550°Cにおけるクリープ疲労強度が求められるほか、破断前漏洩成立の観点から韌性が要求され、また60年を超えるような長寿命プラントの寿命末期までそれら特性を安定に保つ必要がある。そのために、高Cr鋼をFBR構造材料に適用するにあたっては、添加元素や熱処理条件などを最適化することによって、それらの性質を改善することが望まれる。

火力発電用に開発が進められてきた高Cr鋼の高温強度は、多くの元素を添加することで得られる種々の強化機構により達成されているが、それらの強化機構のFBR温度域における長時間有効性・安定性は、十分に明らかにされ

ているとはいえない。耐熱鋼における主要な強化機構としては、固溶強化と析出強化がある。これらのうち、固溶強化に関しては、主要な固溶強化元素であるモリブデン(Mo)とタングステン(W)が時効やクリープに伴うLaves相の析出・粗大化によって母相から枯渇するとの報告<sup>4)</sup>があり、また、Laves相の析出により長時間域での衝撃吸収エネルギーが低下すること<sup>5-7)</sup>が報告されていることから、長時間での安定性・有効性が懸念される。このようなことから、著者ら<sup>8,9)</sup>は、FBR環境における固溶強化の高温長時間での安定性・有効性を明らかにし、安定した強度を有すると共に長時間でも優れた韌性・延性を有する高Cr鋼を開発することを目標に、最適Mo、W添加量に関する研究を行っている。

一方、高Cr鋼における析出強化は、バナジウム(V)とニオブ(Nb)の微細な炭窒化物（以下、VXおよびNbX、XはC、N。総じてMX）の析出によるものが主要である。一般に、MXの粗大化の速度は、他の析出物に比べて小さく<sup>10-13)</sup>、長時間安定性は高いとされている。しかし、近年の報告では、高温・長時間使用後は、Z相が析出し<sup>14-19)</sup>、Z相の析出・粗大化に伴いMXの析出量が減少するとの報告<sup>10,20)</sup>もある。また、V、Nbを添加することにより強度が

平成19年8月27日受付 平成19年11月22日受理 (Received on Aug. 27, 2007; Accepted on Nov. 22, 2007)

\* 日本原子力研究開発機構次世代原子力システム研究開発部門FBR要素技術ユニットが心・構造材料グループ (Core and Structural Material Group, Japan Atomic Energy Agency, Narita 4002 O-arai Ibaraki 311-1393)

\* 2 日本原子力研究開発機構次世代原子力システム研究開発部門FBR要素技術ユニット構造信頼性グループ (Structural Mechanics Research Group, Japan Atomic Energy Agency)

\* 3 日本原子力研究開発機構大洗研究開発センター技術開発部液体金属試験技術課 (Advanced Liquid Metal Technology Experiment Section, Japan Atomic Energy Agency)

Table 1. Chemical compositions of the materials.

Steel	(mass%)								
	C	Si	Mn	P	Cr	Mo	N	V	Nb
VN03	0.108	0.003	0.68	0.002	10.16	1.18	0.049	-	0.051
VN22	0.105	<0.002	0.69	0.002	10.10	1.21	0.047	0.12	0.032
VN30	0.108	<0.002	0.69	0.002	10.16	1.20	0.049	0.18	-

向上する一方で、韌性・延性が低下する場合もある<sup>21,22)</sup>ことから、析出強化の長時間安定性・有効性を明らかにした上で、強度と韌性・延性のバランスを考慮したFBR用高Cr鋼に最適なV, Nb添加量の選定が必要である<sup>23,24)</sup>。

そこで本研究では、FBR用高Cr鋼に最適なV, Nb添加量を提示するために、V, Nb添加量を調整した高Cr鋼に対して時効試験を実施し、時効に伴うMXを中心とした微細析出物の種類、化学組成、平均直径、形状等の変化を電子顕微鏡観察等により明らかにし、FBR使用環境（最高使用温度550°Cで約50万時間）を模擬した加速条件における析出強化の長時間安定性・有効性について検討を行った。

## 2. 供試材および実験方法

供試材の化学組成をTable 1に示す。供試材は、真空溶解により溶製した約150kgインゴットから、熱間圧延（加熱温度：1250°C×60min, 圧延後の冷却条件：空冷）により作製した厚さ30mmの板材である。V, Nb複合添加材のVおよびNb添加量は、既存高Cr鋼において最適とされているV: 0.2mass%, Nb: 0.05mass%<sup>25,26)</sup>よりもFBR構造材料として要求される韌性・延性を重視し、少なめに調整した。固溶強化元素であるW, Mo量は、時効後のLaves相の析出量と衝撃特性の低下の関係からW添加量を減らした成分系が、FBR構造材料には有効と判断した著者らの現在までの研究成果に基づき<sup>8,9)</sup>、W無添加、Moを1.2mass%添加とした。熱処理条件は全鋼種共通であり、1060°C×60min A.C.の焼ならし後、760°C×60min A.C.の焼戻し処理を施している。

これら供試材に対しArガス雰囲気中で時効を最長12000hまで実施した。時効温度は、温度加速により長時間供用後の組織安定性を検討するために、Na冷却FBR実証施設の炉容器出口温度の約550°Cより50°C高く設定し、600°Cとした。これは、高Cr鋼においては、Laves相の析出ノーズが、620~670°Cにあるとの報告<sup>4,27)</sup>があることから、これ以上の温度加速は、550°Cにおける組織安定性を検討する上で好ましくないと考えられるためである。なお、Larson-Millerパラメータ<sup>28)</sup>（以下、LMP）を用い、LMP定数に本供試材と化学成分の近い高Cr鋼で用いられている値である $C=25$ <sup>13,29)</sup>を使用すると、600°C×12000hは、550°Cでは約70万hに相当する。

受入れ材および時効材の組織観察・分析には、カーボン抽出レプリカ膜を用い透過型電子顕微鏡（以下、TEM）により析出物の形状・寸法を測定し、エネルギー分散型X線分析装置（以下、TEM-EDX）により化学組成を調べた。析出物の同定は、電子線回折パターンおよび化学組成により行った。なお、カーボン抽出レプリカの採取は、定電位電解エッチング法（SPEED法）によりエッチングを行い、電解溶液には、10%アセチルアセトン-1%テトラメチルアンモニウムクロライド-メチルアルコール系溶液を用いた。析出物の分析は、約10000倍で旧 $\gamma$ 粒界またはラス境界およびラス内を撮影し、写真内の析出物すべてに対してEDX分析を実施し、化学組成を調べた後に形状・寸法測定を実施した。析出物の分析数は、各鋼種受入れ材で約300個、600°C×12000h時効材（以下、時効材）で約600個である。さらに、抽出残渣を回収し、析出物全体の化学組成および析出量を求めた。残渣の抽出は、10%アセチルアセトン-1%塩化テトラメチルアンモニウムクロライド-メタノール中で20mA/cm<sup>2</sup>の定電流条件で行った。

## 3. 実験結果および考察

### 3.1 時効に伴う析出相変化

受入れ材および時効材で観察された析出物の種類をTable 2に示す。受入れ材における析出物は、Vを主体とするV-rich MX炭窒化物（以下、VX）、Nbを主体とするNb-rich MX炭窒化物（以下、NbX）に加え、Crを主体とし少量のVを含むM<sub>2</sub>X型の炭窒化物（以下、Cr<sub>2</sub>X）およびM<sub>23</sub>C<sub>6</sub>の4種類である。M<sub>23</sub>C<sub>6</sub>およびCr<sub>2</sub>Xはすべての鋼種で析出し、VXおよびNbXは、それぞれVまたはNbが添加された鋼種で析出する。なお、NbXについては焼ならしで未固溶のNbXと焼戻しで析出するNbXと2種類あるが、ここでは合わせてNbXとして取扱う。時効後は、それら4種類の析出物に加え、少量のLaves相(Fe<sub>2</sub>Mo)およびZ相が析出する。Z相については、Nb単独添加材のVN03鋼およびV, Nb複合添加材のVN22鋼で、600°C×6000h時効材より析出が確認できるが、詳しくは3.2節で述べることにする。

### 3.2 MXの時効に伴う変化とV, Nb添加の関係

#### 3.2.1 V単独添加でのVX

Fig. 1に、V単独添加(VN30)鋼の受入れ材および時効材の旧 $\gamma$ 粒界およびその近傍で観察されたすべてのVXに対

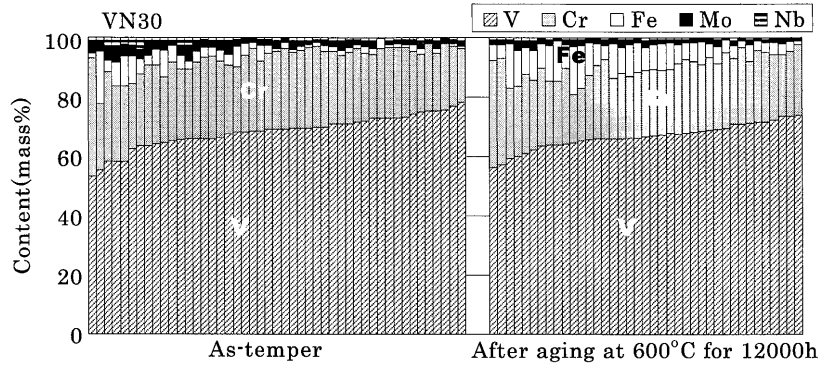


Fig. 1. TEM-EDX analysis results of VX in VN30.

Table 2. The analysis results of the precipitates.

		VN03	VN22	VN30
Nb (mass%)		0.05	0.03	0.00
V (mass%)		0.00	0.12	0.18
M <sub>23</sub> C <sub>6</sub>	As-temper	○	○	○
	Aged for 6000 h	○	○	○
	Aged for 12000 h	○	○	○
Cr <sub>2</sub> X	As-temper	○	○	○
	Aged for 6000 h	○	○	○
	Aged for 12000 h	○	○	○
NbX	As-temper	○	○	×
	Aged for 6000 h	○	○	×
	Aged for 12000 h	○	△	×
VX	As-temper	×	○	○
	Aged for 6000 h	×	○	○
	Aged for 12000 h	×	○	○
Laves phase	As-temper	×	×	×
	Aged for 6000 h	×	×	×
	Aged for 12000 h	△	△	△
Z phase	As-temper	×	×	×
	Aged for 6000 h	○	○	×
	Aged for 12000 h	○	○	×

○: frequently observed △: observed ×: not observed

するTEM-EDX分析結果を示す。なお、時効材については、旧 $\gamma$ 粒界近傍に加えてラス境界およびラス内についても分析を実施したが、化学組成に析出サイトによる違いは見られなかった。VXの化学組成は、受入れ材では65~80 mass% Vと20~25 mass% Crで構成されており、時効後も化学組成に大きな変化は見られない。

Fig. 2に、VXの平均直径と時効時間の関係を示す。VXは、12000 h時効後も平均直径が50~60 nmと受入れ材と同程度に微細であり、本試験時間内では旧 $\gamma$ 粒界、ラス境界およびラス内のいずれのサイトにおいても粗大化の傾向は見られない。

Table 3に、本観察から求めたVXの析出密度を示す。Table 3より時効によるVXの析出密度の変化は小さいことが分かる。また、時効後の観察結果から、VXの析出密度は析出サイトによる違いはほとんどないといえる。

VN30鋼におけるZ相の析出は、本時効時間の範囲内で

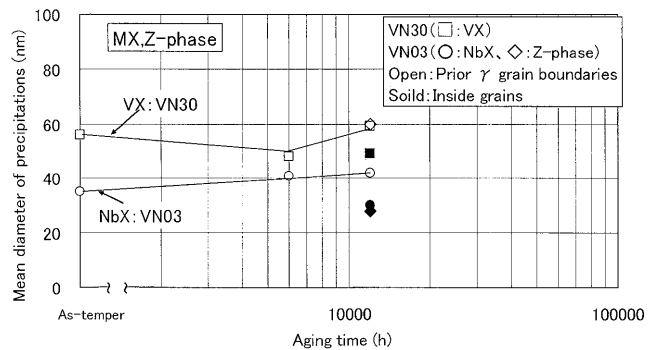


Fig. 2. Mean diameter changes with aging at 600°C of MX and Z-phase in VN03 and VN30.

Table 3. The number densities of VX in VN30 before and after aging at 600°C for 12000 h.

	Before aging	After aging at 600°C for 12000h
Prior $\gamma$ grain boundaries	2.9/ $\mu\text{m}^2$	2.6/ $\mu\text{m}^2$
Inside grains	-	2.7/ $\mu\text{m}^2$

は認められなかった。VN30鋼と化学組成に近いNb無添加の高クロム鋼においてVCrX型のZ相の析出が報告<sup>30)</sup>されていることから、さらに長時間では本鋼種においてもZ相が析出する可能性があるが、FBR使用環境を模擬した加速条件における検討結果からは、FBR寿命末期までZ相の析出はないと推定できる。

### 3.2.2 Nb単独添加でのNbX

Fig. 3に、Nb単独添加(VN03)鋼の受入れ材および時効材の旧 $\gamma$ 粒界およびその近傍で観察されたすべてのNbXに対する、TEM-EDX分析結果を示す。なお、時効材については、旧 $\gamma$ 粒界近傍に加えてラス境界およびラス内についても分析を実施したが、化学組成に析出サイトによる違いは見られなかった。NbXの化学組成は、受入れ材では大半のNbXがほぼ100 mass% Nbの組成となり、NbとCまたはNで構成されていることが分かる。しかし、時効後は、受入れ材と同様の化学組成を示すものもあるが、約半数はCrと少量のFe、Moを含む化学組成に変化している。

Fig. 4に示す抽出残渣分析の結果から分かるように、Nb

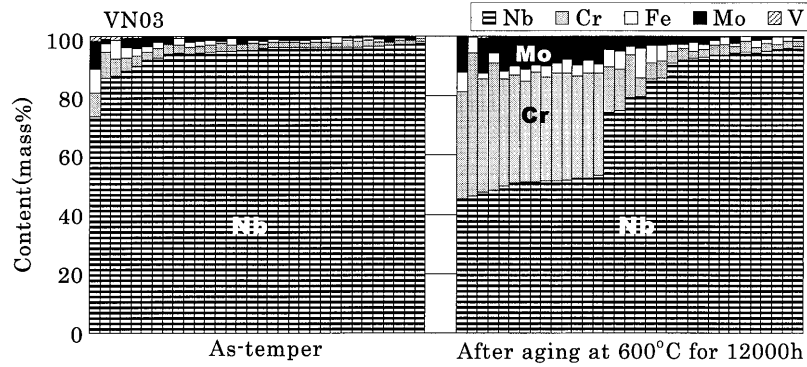


Fig. 3. TEM-EDX analysis results of NbX and Z-phase in VN03.

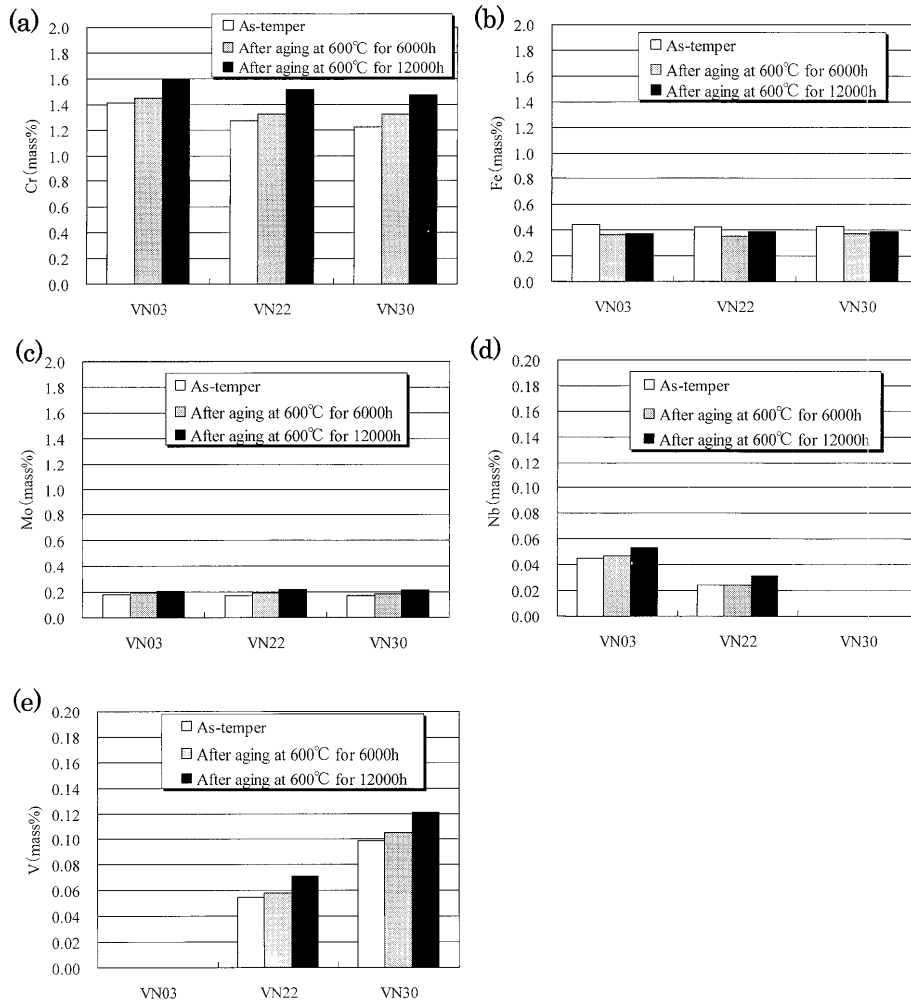


Fig. 4. Extracted residue analysis results of VN03, VN22 and VN30, (a) Cr, (b) Fe, (c) Mo, (d) Nb, (e) V.

は受入れ材で約90%が析出している。時効に伴う析出量の増加も認められるが、その量はわずかであることから、これらはCr等を含むNbXが時効に伴い新たに析出したのではなく、NbXが時効に伴い変化したものと考えられる。観察結果からも、受入れ材で1.0個/ $\mu\text{m}^2$ 、時効材で0.8個/ $\mu\text{m}^2$ と時効に伴うNbX析出量の若干の低下が認められる。Fig. 5に、時効に伴いNbXの化学組成が変化したと考えられる析出物の電子線回折写真を示す。電子線回折の結果お

よびTEM-EDXによる化学組成分析結果より、この析出物はJackら<sup>31)</sup>がオーステナイト系ステンレス鋼で報告しているZ相と同定できた。高Cr鋼におけるZ相については、近年、鈴木ら<sup>11)</sup>が詳しく報告しているが、それらと結晶構造は同じであり、格子定数も近いが、化学組成にVを含まない点が異なる。フェライト系ステンレス鋼ではVを含まないCrNbX型のZ相の析出が報告<sup>32)</sup>されているが、マルテンサイト鋼においても析出することを確認した。

上記でZ相(NbCrX)は、抽出残渣分析の結果からNbXが時効に伴い変化したと推察した。Fig. 3に示す時効材のNbXとZ相(NbCrX)の化学組成に着目すると、60~80 mass% Nbであるものは少数であり、80 mass% Nb以上であるNbXと、60 mass% Nb以下であるZ相の2種類に分けられる。このことから、Z相(NbCrX)はNbXが母相からCrやMoなどの元素を徐々に取り込んで形成された可能性より、他の析出物と凝集し形成した可能性が高いと推察される。また、Z相(NbCrX)の化学組成でNb以外の元素を見ると、構成元素およびその構成比はCr<sub>2</sub>Xのそれに近い(Cr<sub>2</sub>Xについては3・3・1項で述べる)。これらのことから、Vを含まないVN03鋼で析出したZ相(NbCrX)は、NbXとCr<sub>2</sub>Xが凝集したものと推察する。

Fig. 2より時効に伴うNbXの粗大化の傾向はほとんど見られない。また、受入れ材および時効材のNbXの短径と長径の比の平均値はそれぞれ0.90および0.87であり、時効による形状変化もほとんどない。一方、Z相(NbCrN)の平均粒径は、時効材において粒内で約30 nmであるのに対して旧γ粒界近傍では約60 nmであった。これは、粒内に比べ拡散速度の大きい旧γ粒界近傍のZ相が、時効に伴い粗大化したと考えられ、このことから、Z相(NbCrN)はNbXに比べ粗大化速度が大きいことが示唆されるものの、その平均直径は、12000 h時効ではMX同様に微細である。

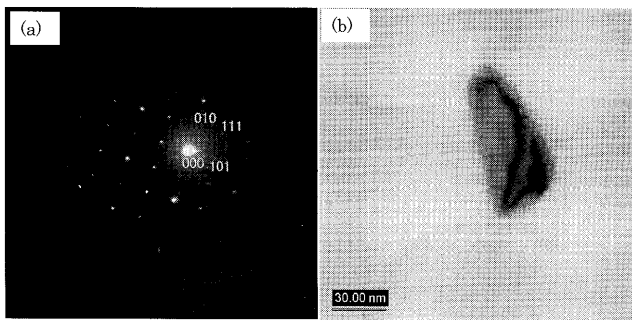


Fig. 5. (a) Electron diffraction pattern and (b) transmission electron micrographs of extraction replicas taken from the NbCrN after aging at 600°C for 12000 h.

### 3・2・3 V, Nb複合添加でのMX

Fig. 6に、V, Nb複合添加(VN22)鋼の受入れ材および時効材の旧γ粒界およびその近傍で観察されたすべてのMXに対する、TEM-EDX分析結果を示す。なお、時効材については、旧γ粒界近傍に加えてラス境界およびラス内についても分析を実施したが、化学組成に析出サイトによる違いは見られなかった。V, Nb複合添加材の受入れ材におけるNbXの化学組成は、90 mass% Nb以上で構成されており、Nb単独添加材のそれと比べると少量のVを含むことを除き、大きな違いはない。VXの化学組成は、40~60 mass% Vと20~40 mass% Nbおよび20 mass%程度のCrから構成されている。V, Nb複合添加材のVXの化学組成は、V単独添加材のそれと比べると、V量が減少しNb量が増加している。時効材では、VXは観察されるが、NbXはほぼ消失し、Z相が新たに観察される。時効材に観察されるVXは、受入れ材と同様な組成を示すものが多いが、一部にNb量が増加しているものも見られる。Z相は、15~25 mass% Vと20~35 mass% Nbおよび30~50 mass% Crでほぼ構成されており、他の高Cr鋼で報告<sup>10,11)</sup>されているものと同様である。

Fig. 7に、MXおよびZ相の平均直径と時効時間の関係を示す。VXの平均直径は、12000 h時効では、粒界、粒内のいずれにおいても50 nm程度と微細であり、時効に伴う粗大化の傾向は見られない。Z相は、MXに比べ粗大化の速度が大きいとされている<sup>11)</sup>が、その平均直径は、12000 h時効ではMX同様に微細である。

MXの析出量は、Z相の析出・粗大化に伴い減少することが報告されている<sup>10)</sup>。本供試材においても、時効に伴う抽出残渣中のNb, V量の増加はわずかであったことから、NbおよびVを含むZ相の析出により、MXは減少すると思われる。NbXは、12000 h時効材でほとんど観察されなかったことから、Z相の析出に伴う減少が確認できたが、一方、VXはわずかではあるが増加が確認された。時効に伴うVXの増加は、類似鋼での報告<sup>10)</sup>と異なるため、さらに長時間の試験等で確認が必要であるが、本鋼種ではZ相の析出がVXの減少を伴わないことから、Vを含む析出物

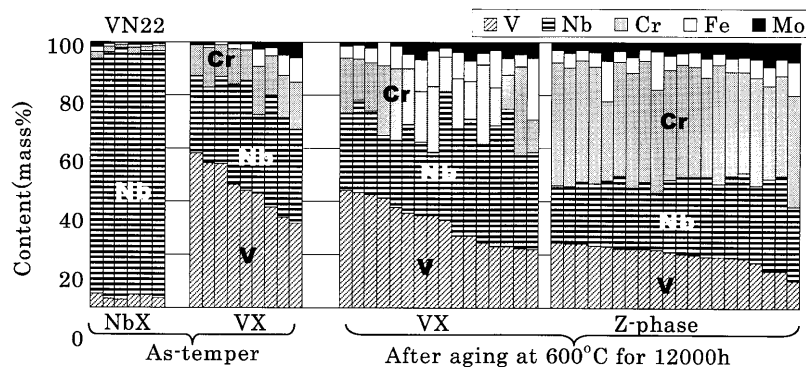


Fig. 6. TEM-EDX analysis results of MX and Z-phase in VN22.

である  $Cr_2X$  の析出量が減少していると推察できる。

Z相については、本研究の供試材である3鋼種において、Nb無添加であるVN30鋼のみ析出が認められなかった。このことより、Z相析出にはNb添加が影響し、Nb添加量を抑えることよりZ相の析出を抑制できる可能性があることが分かった。

### 3・3 MX以外の析出物の時効に伴う変化

#### 3・3・1 $Cr_2X$

Fig. 8に、受入れ材および時効材の旧 $\gamma$ 粒界およびその近傍で観察された $Cr_2X$ のうち、各鋼種最大50個について、TEM-EDXによる定量分析結果を示す。 $Cr_2X$ は受入れ材では特に析出割合が高く、観察数が多いため、ここでは、観察された順に50個の結果を示した。なお、ラス境界およびラス内の観察を同様に実施したが、化学組成にサイトによる違いは見られなかった。 $Cr_2X$ の化学組成は、V無添加

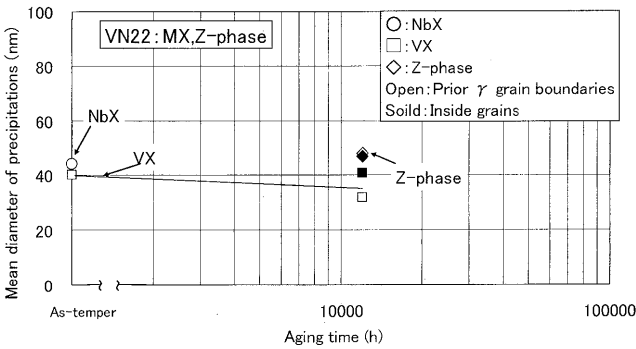


Fig. 7. Mean diameter changes with aging at 600°C of MX and Z-phase in VN22.

であるVN03鋼では約90 mass% Crと約10 mass% Moで構成されるのに対し、Vを添加すると約80 mass% Crと5~10 mass% Mo、10~15 mass% Vで構成される。なお、600°C×12000 h時効による化学組成の変化は、いずれの鋼種においても見られない。

Fig. 9に、 $Cr_2X$ の平均直径と時効時間の関係を示す。受入れ材では、化学組成にVを含むVN22およびVN30鋼に比べ、Vを含まないVN03鋼はわずかに大きい傾向であるが、VXと同程度の大きさであり微細に析出していることが分かる。時効に伴う変化を見ると、Vを含まないVN03鋼は急激に粗大化し、600°C×12000 h時効後は、200 nm程度に達する。これは、VはCrに比べCやNとの親和力が強く、炭化物形成傾向が高いために、Vの有無により成長速度に違いが生じたためと考えられる<sup>11,13)</sup>。一方、化学組成には違いが見られない、VN30鋼とVN22鋼の $Cr_2X$ の平均直径を比べると、VN30鋼は時効に伴い緩やかに粗大化する傾向がみられるが、VN22鋼では、12000 h時効後も受入れ材と同等の大きさを示し、粗大化の速度は小さい。この観察結果より、V、Nb添加量の違いが、 $Cr_2X$ の安定性に影響を与え、V、Nbの複合添加により $Cr_2X$ の安定性を高められる可能性があることが分かった。

析出サイトによる粗大化速度の違いをみると、ラス境界およびラス内では、旧 $\gamma$ 粒界およびその近傍に比べて、平均直径が小さい傾向が見られる。これは、旧 $\gamma$ 粒界上がラス境界およびラス内に比べ拡散速度が大きいことに起因すると示唆される。

析出密度については、単位面積あたりの観察数が、

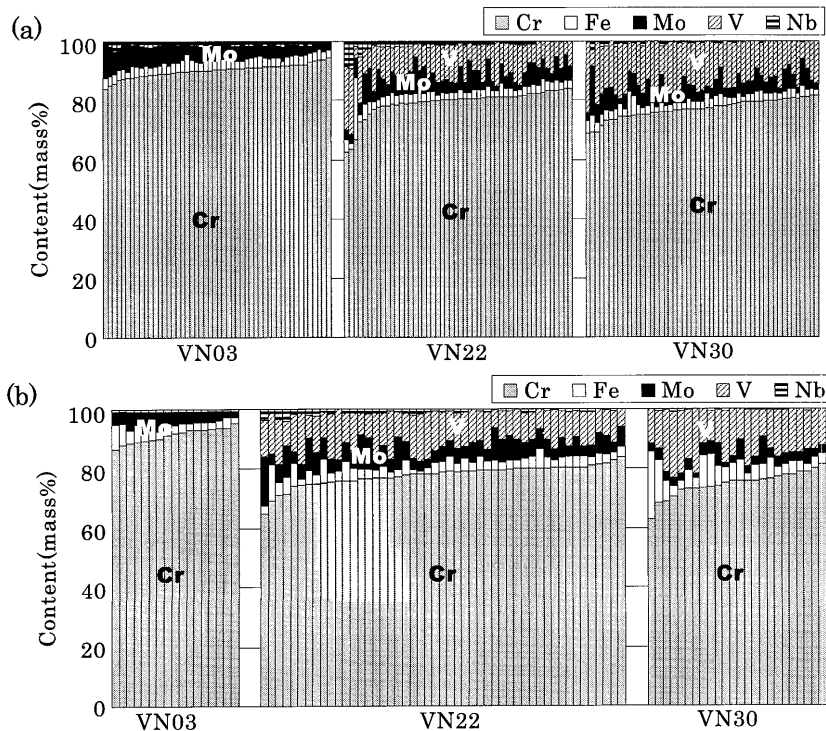


Fig. 8. TEM-EDX analysis results of  $Cr_2X$  in VN03, VN22 and VN30, (a) before and (b) after aging at 600°C for 12000 h.

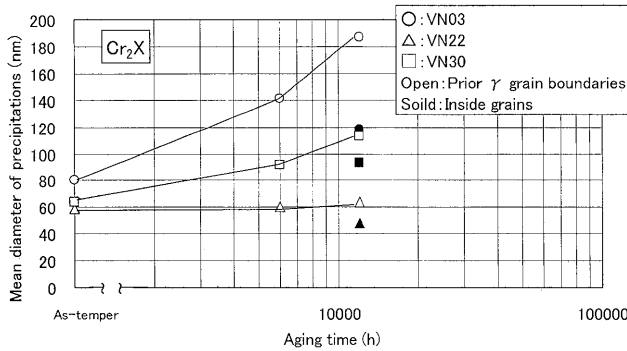


Fig. 9. Mean diameter changes of  $\text{Cr}_2\text{X}$  with aging at  $600^\circ\text{C}$ .

VN03鋼などは受入れ材で  $1.9$  個/ $\mu\text{m}^2$ 、時効材で  $1.0$  個/ $\mu\text{m}^2$  と  $600^\circ\text{C} \times 12000$  h 時効により 1/2 程度になっており、全体的に減少する傾向が見られた。

### 3.3.2 Laves相, $\text{M}_{23}\text{C}_6$

一般に、Laves相は高Cr鋼における  $600^\circ\text{C}$  の時効では、数千時間程度から析出するとされているが、本供試材では  $12000$  h の時効でも少量の析出であった。Fig. 4の抽出残渣分析の結果からも、FeおよびMo量の時効に伴う増加が少ないことから、時効に伴うLaves相の析出がほとんどないことが分かる。これは、本研究と化学成分の近い高Cr鋼において、Siの低減でLaves相の析出が抑制または長時間側に移行することが報告<sup>33,34)</sup>されていることから、FBRでは耐酸化性が要求されないためSi添加量を少なめに調整した本供試材では、Laves相の析出が抑制または長時間側に移行したために生じたと考えられる。

$\text{M}_{23}\text{C}_6$ については、化学組成、平均直径、析出量のいずれもV、Nb添加の影響を受けず、他の高クロム鋼の報告<sup>10)</sup>と同様な傾向であった。

## 4. 析出強化機構の長時間有効性の検討

析出物の微細分散析出によるマクロ強度の向上は、微細析出物による転位のピン止め効果によって、しきい応力が増加することに起因し<sup>35)</sup>、しきい応力は、次式で表現されるOrowan応力と一致するとされている<sup>35-37)</sup>。

$$\tau_{or} = \frac{Gb}{\lambda}$$

$$\bar{\lambda} = 1.25 \bar{l}_s - \bar{d}_s$$

$$\bar{l}_s = \frac{1}{\sqrt{N_s}}$$

$$\bar{d}_s = \frac{\pi}{8} \frac{\bar{d}_p^2}{\bar{d}_p}$$

ここで、

$$G: \text{剛性率} \quad [\text{N/m}^2]$$

$b$ : バーガースベクトル [m]

$\bar{\lambda}$ : 粒子表面間平均距離 [ $\mu\text{m}$ ]

$N_s$ : 単位面積当たりの粒子数 [N個/ $\mu\text{m}^2$ ]

$\bar{d}_p$ : 平均粒子直径 [ $\mu\text{m}$ ]

上式より、Nb単独添加材であるVN03鋼のNbXによるOrowan応力 $\tau_{or}$ は、観察結果から得た $\bar{d}_p$ 、 $\bar{d}_p^2$ 、より受入れ材で  $24$  MPa ( $\bar{d}_p = 0.035 \mu\text{m}$ ,  $\bar{d}_p^2 = 1.4 \times 10^{-3} \mu\text{m}^2$ ,  $N_s = 1.0$  個/ $\mu\text{m}^2$ )、時効材で  $21$  MPa ( $\bar{d}_p = 0.044 \mu\text{m}$ ,  $\bar{d}_p^2 = 2.4 \times 10^{-3} \mu\text{m}^2$ ,  $N_s = 0.8$  個/ $\mu\text{m}^2$ ) と求まり、時効に伴い若干の減少が生じる。これは、Z相の析出に伴うNbX析出量の減少によるものである。NbXの減少をもたらしたZ相は、MXに比べて粗大化速度が速く、長時間での強度低下の一因と考えられているが、オーテナイト系ステンレス鋼では、強化因子であるとの報告<sup>38)</sup>や、Z相の析出開始とクリープ強度低下の時期が一致せず、析出開始直後の微細なZ相は、MX同様に析出強化に寄与すると報告<sup>39)</sup>もある。つまり、 $12000$  h 時効材に観察されたZ相はVXと同程度の大きさであったことから、本時効条件内ではMX同様に析出強化に寄与すると考えられる。よって、時効後のOrowan応力 $\tau_{or}$ をNbXにZ相を加えて計算すると、 $35$  MPa ( $\bar{d}_p = 0.052 \mu\text{m}$ ,  $\bar{d}_p^2 = 3.4 \times 10^{-3} \mu\text{m}^2$ ,  $N_s = 2.1$  個/ $\mu\text{m}^2$ ) となり、受入れ材と比較して増加する。つまり、Nb単独添加によるNbXおよびZ相による析出強化は、FBR使用環境を模擬した加速条件からは、FBRプラント寿命末期まで有効であると推定できる。

V、Nb複合添加材であるVN22鋼においても、MXの減少をもたらすZ相が析出するが、VN03鋼同様に  $12000$  h 時効後もMX同様に微細であったことから、析出強化に寄与すると考えられる。よって、Orowan応力をMXとZ相の合計で計算すると、受入れ材で  $15$  MPa ( $\bar{d}_p = 0.049 \mu\text{m}$ ,  $\bar{d}_p^2 = 2.6 \times 10^{-3} \mu\text{m}^2$ ,  $N_s = 0.4$  個/ $\mu\text{m}^2$ )、時効材で  $36$  MPa ( $\bar{d}_p = 0.041 \mu\text{m}$ ,  $\bar{d}_p^2 = 2.5 \times 10^{-3} \mu\text{m}^2$ ,  $N_s = 2.2$  個/ $\mu\text{m}^2$ ) となり、時効により増加する。よって、V、Nb複合添加によるMXおよびZ相による析出強化は、FBRプラント寿命末期まで有効であると推定できる。さらに、VN22鋼では $\text{Cr}_2\text{X}$ の粗大化速度が小さく、 $12000$  h 時効後もMX同様に微細であった。Z相の析出に伴う析出量の減少が推測されるものの、 $\text{Cr}_2\text{X}$ の析出強化もFBR環境では長時間有効である可能性がある。

一方、VN30鋼では、時効に伴うZ相の析出は無く、VXの析出量に変化は見られない。VXによるOrowan応力は、受入れ材で  $41$  MPa ( $\bar{d}_p = 0.056 \mu\text{m}$ ,  $\bar{d}_p^2 = 3.61 \times 10^{-3} \mu\text{m}^2$ ,  $N_s = 2.9$  個/ $\mu\text{m}^2$ )、時効材で  $39$  MPa ( $\bar{d}_p = 0.059 \mu\text{m}$ ,  $\bar{d}_p^2 = 4.55 \times 10^{-3} \mu\text{m}^2$ ,  $N_s = 2.6$  個/ $\mu\text{m}^2$ ) となる。時効前後で、VXのOrowan応力にほとんど変化が無いことから、本時効条件内ではVXによる析出強化機構は維持されていると考えられる。よって、V単独添加によるVXの析出強化もFBRプラント寿命末期まで有効であると推定できる。

なお、上記検討は、FBR使用条件を模擬した加速条件での試験結果に基づくものであるが、無負荷での時効試験によるもので、応力による影響は別途、クリープ試験等で評価する必要があると考える。

## 5. 結言

V, Nb添加量を調整した高Cr鋼に対して時効試験を実施し、時効に伴うMXを中心とした微細析出物の変化を詳細に調べ、FBR使用環境を模擬した加速条件における析出強化機構の長時間安定性・有効性について検討を行った結果、以下の結論を得た。

(1) 高クロムマルテンサイト鋼においても、NbCrN型のZ相が析出することを確認した。

(2) Nbを添加した鋼種のみでZ相が析出したことから、Z相の析出にはNbが大きく寄与しており、Nb添加量を抑えることによりZ相の析出を抑制できる可能性があることが分かった。

(3) V単独添加した高Cr鋼では、600°C×12000hの時効でZ相の析出は無く、VXの分散析出状態に時効に伴う変化は見られない。限定された化学成分および熱処理条件に対する結果であるが、V単独添加による析出強化は、FBRプラントの寿命末期まで有効である可能性がある。

(4) Nb単独添加およびV, Nb複合添加においては、600°C×12000hの時効においてMXのZ相への一部遷移が認められるものの、Z相の粗大化は確認されず、MX同様に微細に存在することが確認された。この結果から、Nb単独添加およびV, Nb複合添加による析出強化も、FBRプラントの寿命末期まで有効であると推定できる。

おわりに、本研究を進めるうえで、多大なるご助力を頂いた常陽産業株式会社 富田正人氏ならびに鴨川浩一氏に深く感謝いたします。

## 文 献

- M.Konomura, Y.Shimakawa, T.Hori, N.Kawasaki, Y.Enuma, M.Kida, S.Kasai and M.Ichimiya: *JNC Tech. Rev.*, No. 12, (2001), 19.
- Y.Kadoya: *Materia Jpn.*, **42** (2003), No. 4, 276.
- V.Foldyna, J.Purmensky and Z.Kubon: Proc. of the Int. Conf. on Creep and Fracture of Engineering Material and Structure, (1997), 587.
- Y.Kadoya, B.F.Dyson and M.Mclean: *Metall. Mater. Trans. A*, **33A** (2002), 2549.
- M.Ando, T.Takahashi, T.Wakai, K.Aoto and K.Inoue: 8th Ultra-Steel Workshop (2004), 346.
- H.Sakasegawa, T.Hirose, A.Kohyama, Y.Katoh, T.Harada, K.Asakura and T.Kumagai: *J. Nucl. Mater.*, **307-311** (2002), 490.
- T.Takahashi, T.Wakai and K.Aoto: *CAMP-ISIJ*, **18** (2005), 1618.
- T.Wakai, K.Aoto, M.Sukekawa, S.Date and K.Inoue: 30th MPA-Seminar, (2004), 28-1.
- T.Takahashi, T.Wakai and K.Aoto: *CAMP-ISIJ*, **17** (2004), 1408.
- K.Suzuki, S.Kumai, H.Kushima, K.Kimura and F.Abe: *Tetsu-to-Hagané*, **89** (2003), 691.
- K.Suzuki, S.Kumai, H.Kushima, K.Kimura and F.Abe: *Tetsu-to-Hagané*, **86** (2000), 52.
- Y.Hasegawa, T.Muraki, S.Toshida, M.Ohgami, Y.Okayama, F.Kawazoe and S.Umeki: *Nippon Steel Tech. Rep.*, **381** (2004), 61.
- R.Isii, Y.Tsuda, M.Yamada and K.Kimura: *Tetsu-to-Hagané*, **88** (2002), 36.
- V.K.Sikka: Proc. Topical Conf. on Ferritic Alloys for Use in Nuclear Energy Technologies, TMS-AIME, Warrendale, PA, (1984), 317.
- A.Strang and V.Vodarek: *Mater. Sci. Technol.*, **12** (1996), 552.
- J.Hald: *Steel Res.*, **67** (1996), 369.
- P.J.Ennis, A.Zielinska-Lipiec, O.Wachter and A.Czyrska-Filemonowicz: *Acta Mater.*, **45** (1997), 4901.
- J.Bursik and N.Merk: Proc. Mechanical Behavior of Materials at High Temperature, NATO Advanced Study Institute, Sesimbra, (1995), 1.
- K.Sawada, H.Kushima and K.Kimura: *ISIJ Int.*, **46** (2006), 769.
- M.Taneike, F.Abe and K.Sawada: *Nature (London)*, **424** (2003), 294.
- NIMS Creep Data Sheet, No. 19B, (1997).
- NIMS Creep Data Sheet, No. 43, (1996).
- M.Ando, T.Wakai and K.Aoto: *CAMP-ISIJ*, **17** (2004), 1407.
- T.Onizawa, T.Wakai, M.Ando and K.Aoto: Proc. Creep and Fracture in High Temperature Components—Design and Life Assessment Issues, ed. by I.A.Shibli *et al.*, DEStech Publications, Inc., Lancaster, (2005), 130.
- T.Fujita: *Therm. Nucl. Power*, **42** (1991), No. 11, 1485.
- A.Iseda, H.Teranishi, K.Yoshikawa, F.Masuyama, T.Daikoku and H.Haneda: *J. Therm. Nucl. Power*, **39** (1990), No. 8, 897.
- M.Nakahashi, S.Komatsu, S.Nakamura and M.yamada: *J. Jpn. Inst. Met.*, **47** (1983), No. 5, 426.
- F.R.Larson *et al.*: *Trans. ASME*, (1952), July, 765.
- S.Date, Y.Kadoya, Y.Hirakawa, T.Otani and K.Kurome: 41th Symp. on High Temperature Strength of Materials, (2003), 5.
- H.K.Danielsen and J.Hald: *Energy Mater.*, **1** (2006), No. 1, 49.
- D.H.Jack and K.H.Jack: *J. Iron Steel Inst.*, (1972), 790.
- F.Kurosawa, I.Taguchi, M.Tanino and R.Matsumoto: *J. Jpn. Inst. Met.*, **45** (1981), 63.
- A.Iseda, H.Teranishi and K.Yoshikawa: *Tetsu-to-Hagané*, **76** (1990), 2190.
- Y.Hosoi, N.Wada, S.Kunimitsu and T.Urita: *Tetsu-to-Hagané*, **76** (1990), 1160.
- K.Maruyama, T.Takahashi and H.Oikawa: *Mater. Sci. Eng. A*, **A153** (1992), 433.
- E.Orowan: *Inst. Metals, London*, (1948), 451.
- 丸山公一編集, 中島英治著: 高温強度の材料化学, 内田老鶴園, 東京, (1997), 71.
- T.Sourmail and H.K.D.H.Bhadeshia: *Metall. Mater. Trans. A*, **36A** (2005), 23.
- K.Sawada, H.Kushima, K.Kimura and M.Tabuchi: *ISIJ Int.*, **47** (2007), 733.