

高温長時間延性・韌性の向上を目的とした V/Nb 添加高クロム鋼に及ぼす熱処理の影響

Effect of heat treatment on V/Nb added high Cr steel aiming of the improvement of high temperature long term ductility and toughness

日本原子力研究開発機構 小原 智史 Satoshi OBARA Member

日本原子力研究開発機構 鬼澤 高志 Takashi ONIZAWA Non Member

This paper describes the heat treatment technique to improve the long-term property of high Cr steel in terms of MX precipitation hardening mechanism. The microstructure examinations using optical and electron microscopes and Vicker's hardness tests are conducted. As a result, it is clarified that fine MX particles are obtained by solution treatment at hot rolling temperature and that the number of particles increases with the normalizing temperature. It suggests that MX particles stable at elevated temperature for a long time can be achieved by particular heat treatment.

Keywords: high Cr steel, solution treatment, normalizing treatment, MX, $M_2(C,N)$, hardness

1. 緒言

高速炉における物量削減や機器のコンパクト化による設計自由度および経済性の向上を目的として、火力発電等において多くの実績を持つ高クロム鋼をベースに、高速炉に適した高クロム鋼の開発が進められている[1,2]。これら高クロム鋼は、Mo や W 等の母相への固溶による固溶強化機構や V, Nb 添加により MX 型炭窒化物を析出させる析出強化機構により機械的特性を向上させているが、それら強化機構の高速炉温度域における長時間有効性および安定性は十分に明らかとなっていない。そのため、これら高クロム鋼を高温長時間供用した場合、機械的特性が低下し、取替もしくは強化機構を再生させるような補修が必要となる可能性がある。その場合、補修は取替と比べて、材料手配が不必要であることや工期が短いなど資源有効利用性および経済性に優れ、とくに高速炉構造材料においては放射性廃棄物低減の観点からも適していると考えられる。

一方、構造材料の補修に関する報告は少なく、現状ではクリープポイド等の損傷に対する補修に限られる[3,4]。固溶強化や析出強化といった強化機構を再生させるための補修としては、析出した固溶強化元素や粗大化した析出物を熱処理により再び母相

に固溶させる処理が考えられるが、そのような報告は少ない。そこで、本研究では、析出強化機構を熱処理により再生させることを目的に、析出強化元素である V, Nb を添加した高クロム鋼に対して補修熱処理を施し、強度と組織の観点から補修熱処理の検討を行った。また、補修熱処理後の機械的特性をさらに向上させるために、焼ならし温度の上昇とともに析出強化に寄与する MX 量が増加する報告より[5]、補修熱処理後の焼ならし温度を変化させ、組織および機械的特性に及ぼす焼ならし温度の影響について調査した。

2. 供試材および試験方法

供試材は、熱間圧延により製作した V/Nb 添加高クロム鋼である。供試材の化学成分を Table1 に、熱処理条件を Table2 に示す。

本研究では、MX 中に占める Nb-rich な MX の割合が多くなるように V, Nb 添加量を調整した高クロム鋼を採用した。Nb-rich な MX は高融点であるため、熱間圧延中に析出し、熱間圧延の影響を受けて粗大化する。そのため、MX 中に示す Nb-rich な MX の割合が多い本供試材は、既存高クロム鋼の MX に比べ粗大かつ疎に析出している。つまり、MX 析出強化機構の経年化した組織と見なすことができ、この材料を MX 経年化模擬材料（以下、模擬材：T0）として熱処理により再生することとした。

連絡先:小原智史, 〒311-1393 茨城県東茨城郡大洗町成田町 4002, 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 材料技術開発グループ,
電話: 029-267-4141, e-mail: obara.satoshi@jaea.go.jp

補修熱処理の検討には、模擬材に対して製作時の熱間圧延温度と同等である 1250℃×1hA.C.の熱処理を行った後に、1060℃×1hA.C.の焼ならし、760℃×1hA.C.の焼戻し処理を行った材料 (T1) を用いた。また、焼ならし温度の検討には、補修熱処理を施した材料に対して、Table2 に示す処理を行い、N1~N3 および T1~T3 を作製し、用いた。それら供試材に対して、光学顕微鏡 (以下、OM) および抽出レプリカによる透過型電子顕微鏡 (以下、TEM) により組織観察し、電解抽出残渣分析から析出物の組成および量を調査した。また、機械的強度測定についてはピッカース硬度測定を用いた。

3. 試験結果および考察

3.1. 補修熱処理の影響

3.1.1. 組織に及ぼす補修熱処理の影響

模擬材および補修熱処理材の焼戻し処理後の OM 組織を Fig.1 に示す。両者ともマルテンサイト単相であり、 δ フェライトは観察されない。また、旧オーステナイト粒径についても著しい変化は認められない。

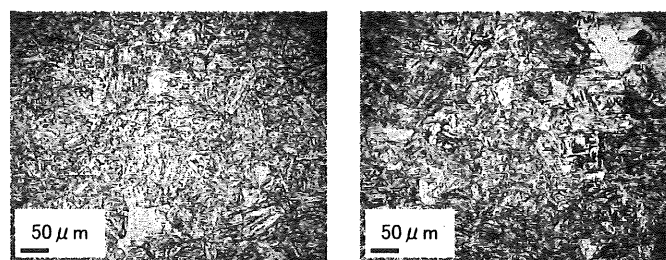
Table 1 Chemical compositions of the steel (wt.%).

C	Si	Mn	P	S
0.105	<0.002	0.69	0.002	0.0023
Cr	Mo	N	V	Nb
10.10	1.21	0.047	0.12	0.032

Table2 Heat treatment conditions of the steels.

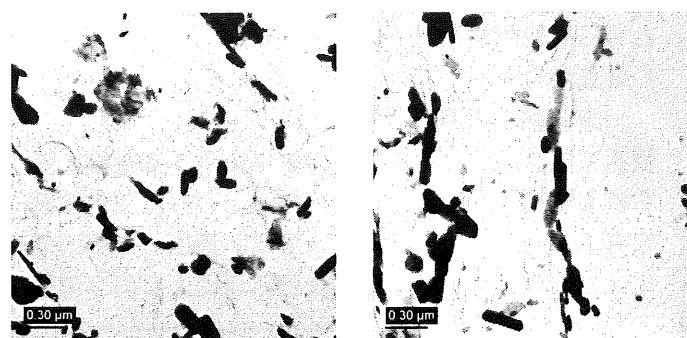
Sample No.	Reheat ×1hA.C.	Normalize ×1hA.C.	Temper ×1hA.C.	Condition
T0	-	1060℃	760℃	Tempered
N1	1250℃	1060℃	-	As normalized
T1	1250℃	1060℃	760℃	Tempered
N2	1250℃	1100℃	-	As normalized
T2	1250℃	1100℃	760℃	Tempered
N3	1250℃	1150℃	-	As normalized
T3	1250℃	1150℃	760℃	Tempered

抽出レプリカ組織を Fig.2 に示す。両者ともマルテンサイトラス境界 (以下、ラス境界) と考えられる位置に、最大で 0.5 μ m 程度の析出物が観察される。また、マルテンサイトラス内 (以下、ラス内) には、それらより一桁以上小さい粒状、棒状および薄膜状の微細な析出物が散見される。これらラス境界およびラス内で観察される析出物は TEM-EDX 分析による元素分析および電子線回折から、 $M_{23}C_6$ 、 $M_2(C,N)$ 、および MX であった。これら析出物について TEM 像より析出物の密度および粒径を測定した。測定はラス部を中心に約 1.2 μ m の幅に認められる析出物全てに対して行った。その結果を Fig.3 に示す。ラス部の析出密度は、 $M_2(C,N)$ が最も高く、次いで $M_{23}C_6$ となり、MX の析出密度はそれらに比べ低い。補修熱処理前後の各析出物の析出密度は、 $M_2(C,N)$ および $M_{23}C_6$ がわずかに減少するのに対し、MX は増加する。また、析出物の粒径については、MX のみ微細化が認められ、補修熱処理による MX 粒子の再生が認められた。この MX の微細分散化については、熱間圧延により析出・成長した粗大な



(a) T0: Before reheating (b) T1: After reheating

Fig. 1 OM image of the specimens.



(a) T0: Before reheating (b) T1: After reheating

Fig. 2 TEM image of the specimens.

MX が補修熱処理により母相に再固溶したためであると考えられる。

3.1.2. 硬度に及ぼす補修熱処理の影響

模擬材および補修熱処理材の焼戻し処理後における硬度測定結果を Fig.4 に示す。模擬材および補修熱処理材の硬度はほぼ同じであり、硬度に及ぼす補修熱処理の影響は小さい。

一般に、析出物が微細分散すると、次式に従って分散強化する。

$$\tau = Gb/\lambda \quad \dots (1)$$

ここで、 τ : オロワン応力、 G : 剛性率、 b : バーガスベクトル、 λ : 平均粒子間距離である。本研究では補修熱処理により MX の析出密度が約 2 倍に増加したが、この影響は硬度に現れなかった。この原因としては、焼戻し材における MX の析出密度が $M_2(C,N)$ および $M_{23}C_6$ に比べて低いことが挙げられる。とくに、 $M_2(C,N)$ については析出密度が MX の 10 倍以上であることから、析出強化作用として最も硬度に影響すると考えられる。したがって、

$M_2(C,N)$ による析出強化作用が支配的である本模擬材において、補修熱処理により MX の析出密度が約 2 倍に増加してもその影響はわずかであり、硬度に現れないと考えられる。

一方で、 $M_2(C,N)$ は MX より粗大化しやすく [6]、また、MX は高クロム鋼における析出物の中で最も長時間安定であると考えられていることから [7,8]、補修熱処理により MX が 2 倍程度増加した影響は、 $M_2(C,N)$ による析出強化効果が弱まる高温長時間後に現れると考えることができる。

3.2. 焼ならし温度の影響

3.2.1. 組織に及ぼす焼ならし温度の影響

補修熱処理材における焼ならし材の OM 組織観察結果を Fig.5 に示す。いずれもマルテンサイト単相であり、 δ フェライトは観察されない。焼ならし温度の影響としては、焼ならし温度の上昇とともに旧オーステナイト粒が粗大化する。これは、温度上昇による結晶粒界移動の活性化に加え、Nb を始めとする未固溶析出物の母相への固溶による粒界のピンド

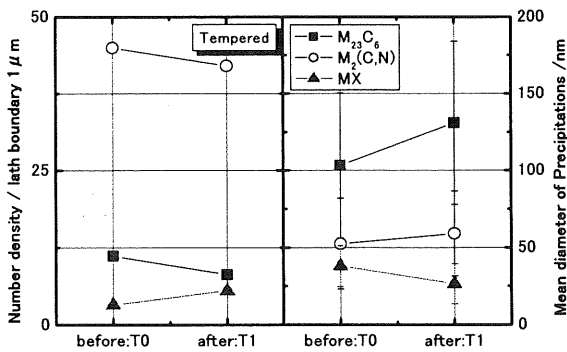


Fig.3 Effect of reheat treatment on precipitates behavior.

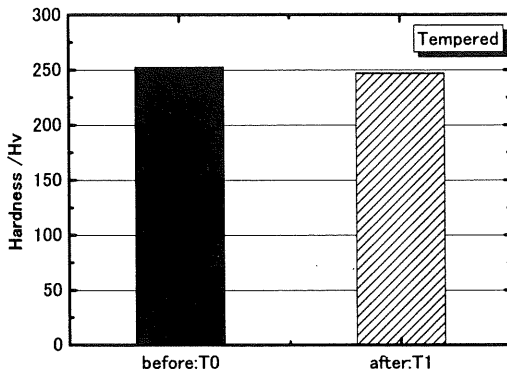
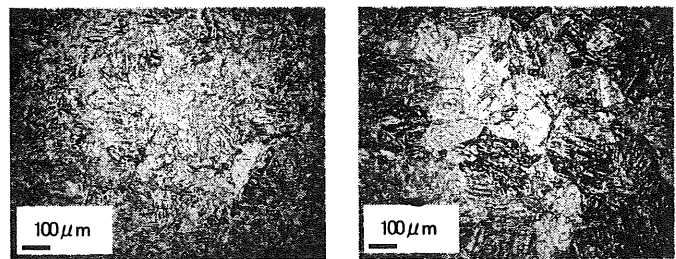
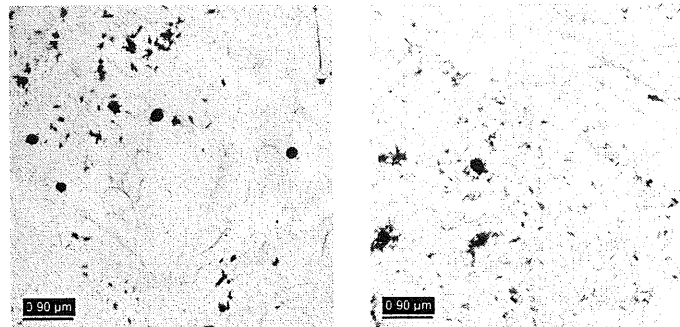


Fig. 4 Effect of reheat treatment on hardness.



(a) N1: Normalized at 1060°C (b) N3: Normalized at 1150°C

Fig. 5 OM image of the normalized specimens.



(a) N1: Normalized at 1060°C (b) N3: Normalized at 1150°C

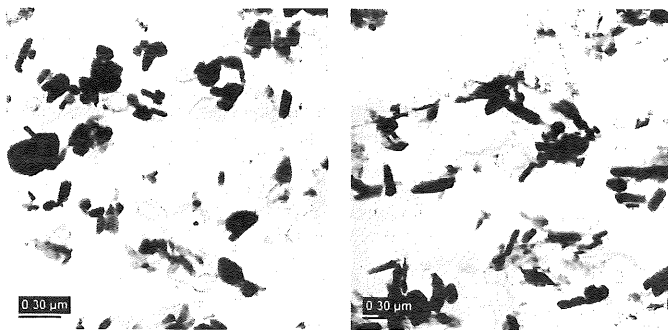
Fig. 6 TEM image of extracted replicas from normalized specimens.

め効果の低下が考えられる。

焼ならし材の抽出レプリカ組織を Fig.6 に示す。焼ならし材では、 $0.5\mu\text{m}$ 程度の粗大な粒状析出物および $0.1\mu\text{m}$ 程度の微細な矩形析出物が観察される。これらは TEM-EDX 分析から、粗大な粒状析出物は MnS および Nb-rich な MX、微細矩形析出物は $(\text{Fe,Cr})_3\text{C}$ であると推察される。Nb-rich な MX は 1060°C では観察されるが 1150°C において観察されなくなる。これは、先述したように、焼ならし温度の上昇により旧オーステナイト粒径が粗大化する原因のひとつである。

焼戻し材の抽出レプリカ組織を Fig.7 に示す。Fig.2 同様、ラス境界と考えられる位置に、最大で $0.5\mu\text{m}$ 程度の析出物が観察される。ラス内における析出物についても、 M_{23}C_6 、 $\text{M}_2(\text{C,N})$ 、および MX であった。

ラス部で観察された各析出物の平均粒径に及ぼす焼ならし温度の影響を Fig.8 に示す。MX の平均粒径は 1060°C において約 30nm であるが、焼ならし温



(a) T1 : Normalized at 1060°C (b) T3: Normalized at 1150°C

Fig. 7 TEM image of extracted replicas from tempered specimens.

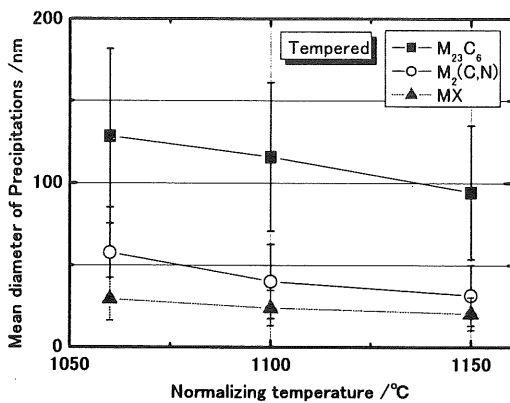


Fig. 8 Effect of normalizing temperature on precipitation behavior.

度の上昇とともに微細化し、 1150°C では約 20nm となる。また、 M_{23}C_6 および $\text{M}_2(\text{C,N})$ についても焼ならし温度の上昇とともに微細化し、 $\text{M}_2(\text{C,N})$ については、 1150°C で約 30nm と MX とほぼ同じ大きさになる。なお、測定した析出物の数は、1 試料あたり、MX は約 30 個、 M_{23}C_6 については約 50 個、 $\text{M}_2(\text{C,N})$ については約 200 個であった。Fig.9 にラス部の析出物について析出密度を求め、焼ならし温度について整理したものを示す。 M_{23}C_6 および MX は焼ならし温度の上昇とともに析出密度はわずかに増加する。 $\text{M}_2(\text{C,N})$ については、 1150°C で減少するが、 1060°C と比較すると、高温の焼ならし処理により析出密度が増加する。これら析出密度の増加については、Fig.10 に示す電解抽出残渣分析結果より、焼戻し後の析出元素量は焼ならし温度によらず一定であることから、析出物量が増加したのではなく、焼ならし温度の上昇により析出物が微細化したため、析出物の析出密度が増加したものであると考えられる。

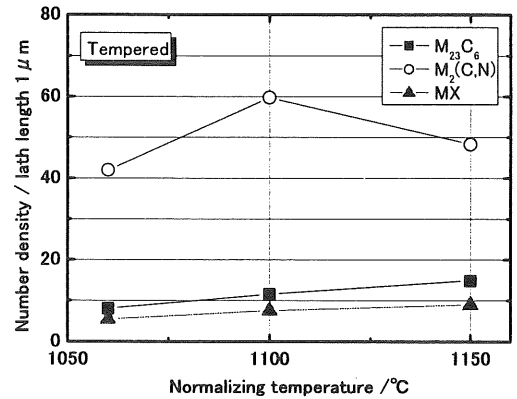


Fig. 9 Effect of normalizing temperature on density of precipitations.

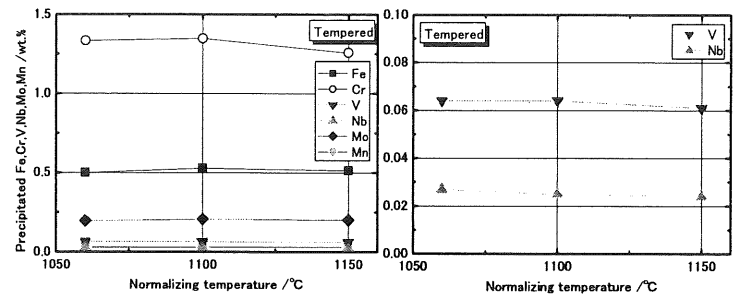


Fig. 10 Effect of normalizing temperature on amount of precipitated elements.

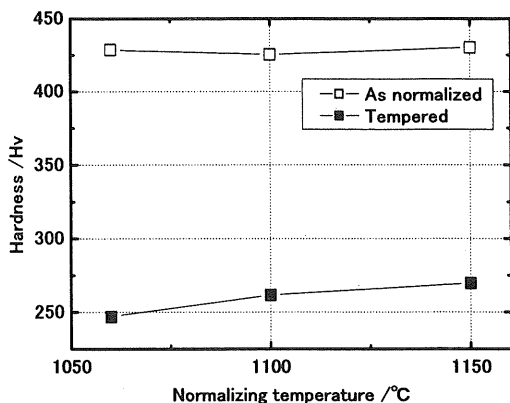


Fig. 11 Relationship between hardness and normalizing temperature.

これらのことから、焼ならし温度の上昇により、MXが微細分散化することが明らかになった。よって、MX析出強化機構を向上させるためには、焼ならし温度を上昇させることが有効であると考えられる。

3.2.2. 硬度に及ぼす焼ならし温度の影響

補修熱処理材における焼ならし材および焼戻し材の硬度測定結果を Fig.11 に示す。焼ならし材においては焼ならし温度の影響は小さい。一方、焼戻し材では、焼ならし温度の上昇とともに硬度が増加する。

一般に、V と Nb は Fe や Cr よりも原子半径が大きいことから固溶強化作用もあるとされ、それは中澤らの報告[5]でも示されている。しかし、本鋼における固溶[V+Nb]量の差は、別途実施した焼ならし材において行った電解抽出残渣分析結果より、最も大きい(1060°Cと1150°C)場合において0.012wt.%であり、0.07wt.%で20弱(Hv)硬化した中澤らの結果を考慮すると、本鋼の焼ならし材においては、顕著に差が表れないと考えられる。焼戻し材では、焼ならし材と異なり焼ならし温度の上昇とともに硬度が増加する。これは、焼ならし温度の上昇に伴う各析出物の微細高密度分散化によるものと考えられ、とくに析出密度が高く、MXと同程度まで微細化した $M_2(C,N)$ の微細分散強化によるものと考えられる。

4. 結言

V/Nb 添加高クロム鋼において補修熱処理を行い、強度と組織の観点から補修熱処理の検討を行った。

また、補修熱処理後の焼ならし温度を変化させ、さらなる機械的特性の向上を狙った。それらに対して組織観察および硬度測定を行い、以下の結論を得た。

- 1) 熱間圧延時温度と同等の補修熱処理により、粗大化したMXを再度微細化することができる。
- 2) MX経年化模擬材料に対して補修熱処理を施したが、硬度変化は認められなかった。これは、再生を狙った強化機構がMX析出強化機構のみであった上、MXの析出数が $M_2(C,N)$ に対して少ないことが原因であると考えられる。
- 3) 組織に及ぼす焼ならし温度の影響については、焼戻し材で観察される $M_{23}C_6$ 、 $M_2(C,N)$ およびMXは1060°Cよりも高温の焼ならし処理により析出密度は増加する。また、いずれの析出物も焼ならし温度の上昇により微細化する。 $M_2(C,N)$ については、1150°Cで約30nm程度であり、MXと同じ大きさになる。
- 4) 硬度に及ぼす焼ならし温度の影響については、焼ならし温度の上昇とともに増加する。この硬度増加については、各析出物の微細高密度分散化によるものであり、とくに $M_2(C,N)$ の分散強化の影響が大きいと考えられる。
- 5) MXは $M_2(C,N)$ よりも高温長時間安定性が高いことから、補修熱処理および高温での焼ならし処理よりMXを微細分散化させることで長時間側の強度特性を改善させると推測できる。

参考文献

- [1] 若井, 安藤, 青砥; FBR最適高クロム鋼の開発(第1報) - V・Nb成分調整材の受入材及び時効材の強度特性と組織観察 - (研究報告) JNC TN9400 2004-010
- [2] 鬼澤, 安藤, 若井, 加藤, 青砥; FBR最適高クロム鋼の開発(第2報) - V・Nb成分調整材の受入材及び時効材の強度特性と組織観察 - (研究報告) JNC TN9400 2005-012
- [3] 酒井, 澤, 岡本; ガスタービンメンテナンス技術 東芝レビュー Vol.60 No.12 (2005)
- [4] 三菱重工業株式会社; 原動機事業本部 補修・再生技術 No.1 局所加熱(再生熱処理)技術 http://www.mhi.co.jp/power/support/idx_repair.html
- [5] 中澤, 山田, 高橋, 山崎, 本郷; 9Cr-W-Mo鋼の機械的性質と組織との関係 JHPI Vol.40 No.6 pp.340-347 (2002)
- [6] K.Sawada, M.Taneike, K.Kimura, F.Abe; Effect of Nitrogen Content on Microstructural Aspects and Creep Behavior in Extremely Low Carbon 9Cr

Heat-resistant Steel ISIJ International, Vol.44(2004),
No.7, pp.1243-1249
[7] 鈴木, 熊井, 九島, 木村, 阿部; 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

鉄と鋼 Vol.89 No.6 pp.691-698 (2003)
[8] 石井, 津田, 山田, 木村; 高 Cr フェライト系耐熱
鋼における微細析出物 鉄と鋼 Vol.88 No.2
pp.36-43 (2002)