

12Cr鋼 (SUS410J3) の析出挙動に及ぼす高温長時間保持 およびクリープの影響 (第1報)

— 光学顕微鏡および走査型電子顕微鏡による観察と抽出残渣分析 —

(研究報告)

2004年2月

核燃料サイクル開発機構
大洗工学センター

本資料の全部または一部を複写・複製・転載する場合は、下記にお問い合わせください。

〒319-1184 茨城県那珂郡東海村村松4番地49
核燃料サイクル開発機構
技術展開部 技術協力課
電話：029-282-1122（代表）
ファックス：029-282-7980
電子メール：jserv@jnc.go.jp

Inquiries about copyright and reproduction should be addressed to :
Technical Cooperation Section,
Technology Management Division,
Japan Nuclear Cycle Development Institute
4-49 Muramatsu, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki 319-1184,
Japan

© 核燃料サイクル開発機構
(Japan Nuclear Cycle Development Institute)
2004

12Cr鋼(SUS410J3)の析出挙動に及ぼす高温長時間保持およびクリープの影響 (第1報)

光学顕微鏡および走査型電子顕微鏡による観察と抽出残渣分析

(研究報告)

高橋 亨*, 若井隆純*,
青砥紀身*

要 旨

高速炉の実用化に向けて、経済性向上の一方策として、高温強度と熱的特性がバランスよく優れる高クロム鋼を主要構造材料として採用することが検討されている。本研究では、高クロム鋼の材質劣化に係る炭化物や窒化物、Laves相の析出挙動に及ぼす時効および負荷の影響を評価するため、火力発電用ボイラー材料として実績のあるSUS410J3鋼とその熱処理改良材、およびそれらの熱時効材ならびにクリープ破断材に対する光学顕微鏡と走査型電子顕微鏡による観察と抽出残渣分析を実施した。

その結果、以下のことが示された；

- (1) Laves相の析出挙動に及ぼす熱処理条件の影響に関しては、有意な差が認められなかった。
- (2) Laves相の析出量に及ぼす時効の影響に関しては、 $550^{\circ}\text{C} \times 4,500$ 時間で、ほぼ飽和する傾向を確認した。
- (3) 析出したLaves相の形態に及ぼす時効の影響に関しては、 $550^{\circ}\text{C} \times 4,500$ 時間と $600^{\circ}\text{C} \times 3,000$ 時間の間で、析出の個数が減少し、粗大化している状況を確認した。
- (4) $550^{\circ}\text{C} \times 160$ 時間および $550^{\circ}\text{C} \times 4,500$ 時間のクリープ条件では、Laves相の析出に及ぼすクリープ変形の影響は見られなかった。

*大洗工学センター 要素技術開発部 新材料研究グループ

**Influences of long term aging and creep deformation
on precipitation behavior in high-Cr steels (1)
Observations by optical and scanning electron microscopy and
extracted residue analyses**

T.Takahashi*, T.Wakai*,
and K.Aoto*

Abstract

For the commercialization of the fast breeder reactors, it is investigated that the application of high chromium ferritic steels for the structural material to optimize the economic performance. Microstructures of a martensitic stainless steel SUS410J3 used in thermal power plants and a modified one are observed by optical and scanning electron microscopy. Some long term aged and/or creep ruptured materials are also examined to clarify the influence of aging and loading on precipitation behavior. In addition, a series of extracted residue analyses of these steels are conducted. As a result, following conclusions are obtained ;

- i) Obvious influence of heat treatment on the Laves phase precipitation behavior can not be found.
- ii) The Laves phase precipitation tends to saturate at the aging condition longer than $550^{\circ}\text{C} \times 4,500\text{h}$.
- iii) It is observed that precipitated Laves phase grows remarkably and that the number of precipitations decrease between the aging conditions of $550^{\circ}\text{C} \times 4,500\text{h}$ and $600^{\circ}\text{C} \times 3,000\text{h}$.
- iv) Under the creep conditions of $550^{\circ}\text{C} \times 160\text{h}$ and $550^{\circ}\text{C} \times 4,500\text{h}$, obvious acceleration of the Laves phase precipitation behavior can not be seen.

* Advanced Material Research Group, Advanced Technology Division, O-arai Engineering Center

目 次

1. 緒言1
2. 供試材2
3. 光学顕微鏡による観察4
3.1 試料作製4
3.2 観察結果4
3.2.1 組織に及ぼす熱処理条件の影響4
3.2.2 組織に及ぼす時効の影響5
3.2.3 組織に及ぼす負荷の影響5
4. SEMによる観察およびEDX分析11
4.1 観察手順11
4.2 SEMによる観察およびEDX分析結果11
4.2.1 組織に及ぼす熱処理条件の影響11
4.2.2 組織に及ぼす時効の影響12
4.2.3 組織に及ぼす負荷の影響12
5. 抽出残渣分析27
5.1 分析方法27
5.2 分析結果27
5.3 抽出残渣分析結果の妥当性検証28
5.3.1 Laves相の分析結果の妥当性検証28
5.3.2 その他の析出物の分析結果の妥当性検証29
6. 考察41
6.1 Laves相の析出に及ぼす時効の影響について41
6.2 Laves相の析出形態について41
6.3 時効の初期におけるLaves相の析出について42
6.4 Laves相の析出に及ぼす負荷の影響について42
7. 結言44
参考文献45

表リスト

Table 2.1	Chemical compositions of the materials3
Table 2.2	Heat treatment conditions of the samples3
Table 2.3	Details of samples3
Table 3.1	Overview of observation results using optical microscope6
Table 4.1	Overview of SEM observation and EDX analysis results13
Table 5.1	Dissolved amount of each sample31
Table 5.2	Analysis results of the precipitates in 12Cr steels32
Table 5.3	Confirmation of chemical compositions of the laves phase obtained in the extract analyses33
Table 5.4	Analysis results of the nitride dissolved by 10%Br-methanol34
Table 5.5	Analysis results of carbon amount in each precipitate35
Table 5.6	Analysis results of total carbon in each sample35
Table 5.7	Comparison between carbon amounts calculated from precipitate analysis and direct analysis36
Table 6.1	Concentration of W in δ ferrite and martensite for 12Cr steel tempered at 770°C (SUS410J3)(As received)43

図リスト

Fig. 2.1	Observed area in creep ruptured specimen3
Fig. 3.1	Influence of long term aging on microstructures of 12Cr steel tempered at 770°C (SUS410J3) observed by optical microscopy7
Fig. 3.2	Influence of long term aging on microstructures of 12Cr steel tempered at 718°C observed by optical microscopy8
Fig. 3.3	Influence of long term aging on microstructures of 12Cr steel tempered at 718°C observed by optical microscopy10
Fig. 4.1	SEM micrograph and EDX spectrum of 12Cr steel tempered at 770°C (SUS410J3)(As received)14
Fig. 4.2	SEM micrograph and EDX spectrum of 12Cr steel tempered at 718°C (As received)15
Fig. 4.3	SEM micrograph and EDX spectrum of δ ferrite in 12Cr steel tempered at 770°C (SUS410J3)(As received)16
Fig. 4.4	SEM micrograph and EDX spectrum of 12Cr steel tempered at 770°C (SUS410J3)(600°C×6,000h aging)17
Fig. 4.5	SEM micrograph and EDX spectrum of 12Cr steel tempered at 770°C (SUS410J3)(600°C×12,000h aging)18

Fig. 4.6	SEM micrograph and EDX spectrum of δ ferrite in 12Cr steel at 770°C (SUS410J3)(600°C×6,000h aging)19
Fig. 4.7	SEM micrograph and EDX spectrum of δ ferrite in 12Cr steel at 770°C (SUS410J3)(600°C×12,000h aging)20
Fig. 4.8	SEM micrograph and EDX spectrum of 12Cr steel tempered at 718°C (550°C×160h aging)21
Fig. 4.9	SEM micrograph and EDX spectrum of 12Cr steel tempered at 718°C (550°C×4,500h aging)22
Fig.4.10	SEM micrograph and EDX spectrum of 12Cr steel tempered at 718°C (600°C×3,000h aging)23
Fig.4.11	SEM micrograph and EDX spectrum of 12Cr steel tempered at 718°C (600°C×6,000h aging)24
Fig.4.12	SEM micrograph and EDX spectrum of 12Cr steel tempered at 718°C (550°C×160h creep ruptured)25
Fig.4.13	SEM micrograph and EDX spectrum of 12Cr steel tempered at 718°C (550°C×4,500h creep ruptured)26
Fig.5.1	Procedures for isolation and determination of the precipitates in 12Cr alloys37
Fig.5.2	Simplified diagram of the electric resolution equipment38
Fig.5.3	Analysis results of the Laves phase in 12Cr steels38
Fig.5.4	Analysis results of the other precipitates in 12Cr steels39
Fig.5.5	Analysis results of total precipitates in 12Cr steels39
Fig.5.6	Verification procedures of the analysis results40

1. 緒言

高速炉実用に向けて、高温強度と熱的特性がバランスよく優れる高クロム(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・物量削減が可能となり、設計自由度や経済性を向上させることが期待されている。高Cr鋼は、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、オーステナイト系ステンレス鋼やMod.9Cr-1Mo鋼等の既存材料と比較して、延性と靱性が乏しいことが指摘されている。また、既存の高Cr鋼では多くの合金元素を添加し、それらの固溶あるいは析出による強化機構によって高温強度を達成しているが、高温における長時間使用でのそれら機構の安定性・有効性が明らかにされているとはいえない。そこで、本研究では、微細析出により高温強度向上に寄与するとされているLaves相に着目し、その長時間における析出・成長挙動について考察する。すなわち、火力発電用ボイラー材料として実績のあるSUS410J3鋼とその熱処理改良材、およびそれらの熱時効材ならびにクリープ破断材に対する光学顕微鏡と走査電子顕微鏡による観察、さらに抽出残渣分析を実施して、同鋼におけるLaves相の析出挙動に及ぼす時効および負荷の影響について考察する。

2. 供試材

供試材の化学組成および熱処理条件をTable2.1およびTable2.2にそれぞれ示す。

770℃焼戻し12Cr鋼は、日本機械学会発電用火力設備規格^[1]に規定されるSUS410J3鋼である。本報告において以下高温焼戻し材(12Cr Steel tempered at 770℃)という。718℃焼戻し12Cr鋼は、SUS410J3鋼とほぼ同じ化学組成を有し、熱処理条件だけを変更した材料であり、以下本報告においては低温焼戻し材(12Cr Steel tempered at 718℃)という。

これら2種類の12Cr鋼について、受入れ材(以下As receivedという)のほか、Table2.3に示す種々の熱時効処理またはクリープ試験を行った試料を用意し、組織変化に及ぼす時効の影響、および組織変化に及ぼす負荷の影響を把握するための観察と分析に供した。クリープ破断材における観察位置をFig.2.1に示す。

Table 2.1 Chemical compositions of the materials (wt.%)

Sample	C	Si	Mn	P	S	Cu	Ni	Cr
12Cr Steel tempered at 770°C(SUS410J3)	0.11	0.27	0.64	0.016	0.002	1.00	0.33	10.54
12Cr Steel tempered at 718°C	0.11	0.28	0.62	0.015	0.002	0.98	0.39	10.54
	W	Mo	V	Nb	Al(sol.)	N	B	
	1.76	0.34	0.19	0.048	0.001	0.071	34 (ppm)	
	1.82	0.32	0.19	0.054	0.001	0.063	32 (ppm)	

Table 2.2 Heat treatment condition of the samples

Sample	Normalizing	Tempering
12Cr Steel tempered at 770°C (SUS410J3)	1070°C × 100minAC	770°C × 440minAC
12Cr Steel tempered at 718°C	1050°C × 1hAC	718°C × 1hAC

Table 2.3 Details of the samples

Sample			L.M.P. [C=20]
1	12Cr Steel tempered at 770°C (SUS410J3)	As received	—
2		600°C × 6,000h aging	20758(167,014h/550°C)
3		600°C × 12,000h aging	21021 (348,395h/550°C)
4	12Cr Steel tempered at 718°C	As received	—
5		550°C × 160h aging	18274
6		550°C × 4,500h aging	19467
7		600°C × 3,000h aging	20496(80,064h/550°C)
8		600°C × 6,000h aging	20758(167,014h/550°C)
9		550°C × 160h creep ruptured	—
10		550°C × 4,500h creep ruptured	—

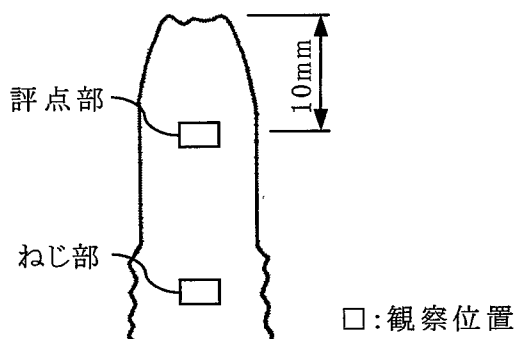


Fig.2.1 Observed area in creep ruptured specimens

3. 光学顕微鏡による観察

3.1 試料作製

Table 2.3に示す各試料を、エメリー紙を用いた機械研磨、およびバフ研磨することにより鏡面を得た後、ピレラ氏液(1gピクリン酸+5ml塩酸+100mlエタノール)が染込んだ脱脂綿で試料表面を10秒間軽くエッチングし、さらにエッチング液中に20秒間浸漬して観察試料を作製した。

3.2 観察結果

3.2.1 組織に及ぼす熱処理条件の影響

組織に及ぼす熱処理条件の影響を把握するため、高温焼戻し材および低温焼戻し材のAs received材の組織を比較した。

Fig. 3.1 (a)に示すように高温焼戻し材は、焼戻しマルテンサイトと δ フェライトを有した組織を呈していた。一方、低温焼き戻し材は、Fig. 3.2 (a)に示すように焼戻しマルテンサイト組織を呈し、ごく一部に δ フェライトの析出が認められた。高温焼戻し材および低温焼戻し材について任意に選んだ数十視野の組織写真(200倍)から δ フェライトを抽出しそれぞれの δ フェライト量を測定した結果、2.5%、0.1%であった。 δ フェライトの析出度合いは一般的にNewhouseの(1)式で表されるCr当量(Cr_{eq})^[2]によって評価される。

$$Cr_{eq} = Cr + 6Si + 4Mo + 1.5W + 11V + 5Nb + 8Ti - 40C - 2Mn - 4Ni - 2Co - 30N - Cu \dots\dots\dots (1)$$

高温焼戻し材および低温焼戻し材の(1)式によるCr当量は、それぞれ8.36および8.52であり、ほとんど差はないといえる。Ni、Mn等のオーステナイト元素は添加量によりAc1変態点を低下させる^[3]。このことにより、 δ フェライトが析出したとも考えられるが、光学顕微鏡により観察された δ フェライトが圧延方向に伸びている(結晶粒度と δ フェライトの圧延比が異なっている)ことから、 δ フェライトは熱間圧延時に析出したと推測される。

一方、これらの材料のシャルピ衝撃試験における上部棚吸収エネルギーを比較すると、高温焼戻し材では約137 J/cm²^[4]、低温焼戻し材では約110 J/cm²^[5]であり、高温焼戻し材の方が衝撃特性が優れているといえる。これは、焼戻し温度と機械的性質の関係が、一般的に、高温になるほど低強度高靱性、低温になるほど高強度低靱性となる^[6]ことによるものであり、高温焼戻し材と低温焼戻し材における衝撃特性の差は、(1)式によるCr当量計算から推定されるわずかな化学成分差や δ フェライトの析出量に起因するものではなく、焼戻し条件の違いに起因するものと考えられる。

3.2.2 組織に及ぼす高温長時間保持の影響

組織に及ぼす高温長時間保持の影響を把握するため、高温焼戻し材の600℃×6,000時間と12,000時間および低温焼戻し材の550℃×160時間～600℃×6,000時間長時間加熱材の組織を比較した。

Fig.3.1(b), (c), Fig.3.2(b), (c), (d), (e)に示すように高温焼戻し材および低温焼戻し材とも旧オーステナイト粒界および粒内に顕著な差は認められなかったが、高温焼戻し材では δ フェライト粒内に時効に伴い炭化物または析出物の増加が認められた。

3.2.3 組織に及ぼす負荷の影響

組織に及ぼす負荷の影響を把握するため、低温焼戻し材の550℃×160時間および4,500時間クリープ破断材評点部の組織を観察した。

Fig.3.3に示すように低温焼戻し材の550℃×160時間および4,500時間クリープ破断材の評点部と、Fig.3.2(b)(c)に示すこれらに対する時効材の間に顕著な差は認められなかった。

上述した3.2.1項～3.2.3項の光学顕微鏡による観察結果一覧をTable3.1にまとめた。

Table 3.1 Overview of observation results using optical microscopy

Sample		光学顕微鏡組織観察結果	Fig.
1	12Cr Steel tempered at 770°C (SUS410J3) As received	<ul style="list-style-type: none"> 焼戻しマルテンサイトとδフェライトの二相組織を呈していた。 δフェライト粒内に若干の炭化物または析出物が認められた。 	3.1
2	12Cr Steel tempered at 770°C (SUS410J3) 600°C×6,000h Aging	<ul style="list-style-type: none"> As received材に比べ炭化物または析出物の増加認められた。 δフェライト粒内に炭化物または析出物の析出が認められた。 	
3	12Cr Steel tempered at 770°C (SUS410J3) 600°C×12,000h Aging	<ul style="list-style-type: none"> 600°C×6,000h時効材に比べ顕著な差は認められなかった。 δフェライト粒内の炭化物または析出物の析出はさらに増加していた。 	
4	12Cr Steel tempered at 718°C As received	<ul style="list-style-type: none"> 焼戻しマルテンサイト組織を呈し、ごく一部にδフェライトの析出が認められた。 	3.2
5	12Cr Steel tempered at 718°C 550°C×160h Aging	<ul style="list-style-type: none"> As received材に比べ炭化物または析出物の増加が認められた。 	
6	12Cr Steel tempered at 718°C 550°C×4,500h Aging	<ul style="list-style-type: none"> 550°C×160h時効材に比べ顕著な差は認められなかった。 	
7	12Cr Steel tempered at 718°C 600°C×3,000h Aging	<ul style="list-style-type: none"> As received材に比べ炭化物または析出物の増加認められた。 	
8	12Cr Steel tempered at 718°C 600°C×6,000h Aging	<ul style="list-style-type: none"> 600°C×3,000h時効材に比べ顕著な差は認められなかった。 	3.3
9	12Cr Steel tempered at 718°C 550°C×160h Creep ruptured	<ul style="list-style-type: none"> 時効材と比べ顕著な差は認められなかった。 	
10	12Cr Steel tempered at 718°C 550°C×4,500h Creep ruptured		

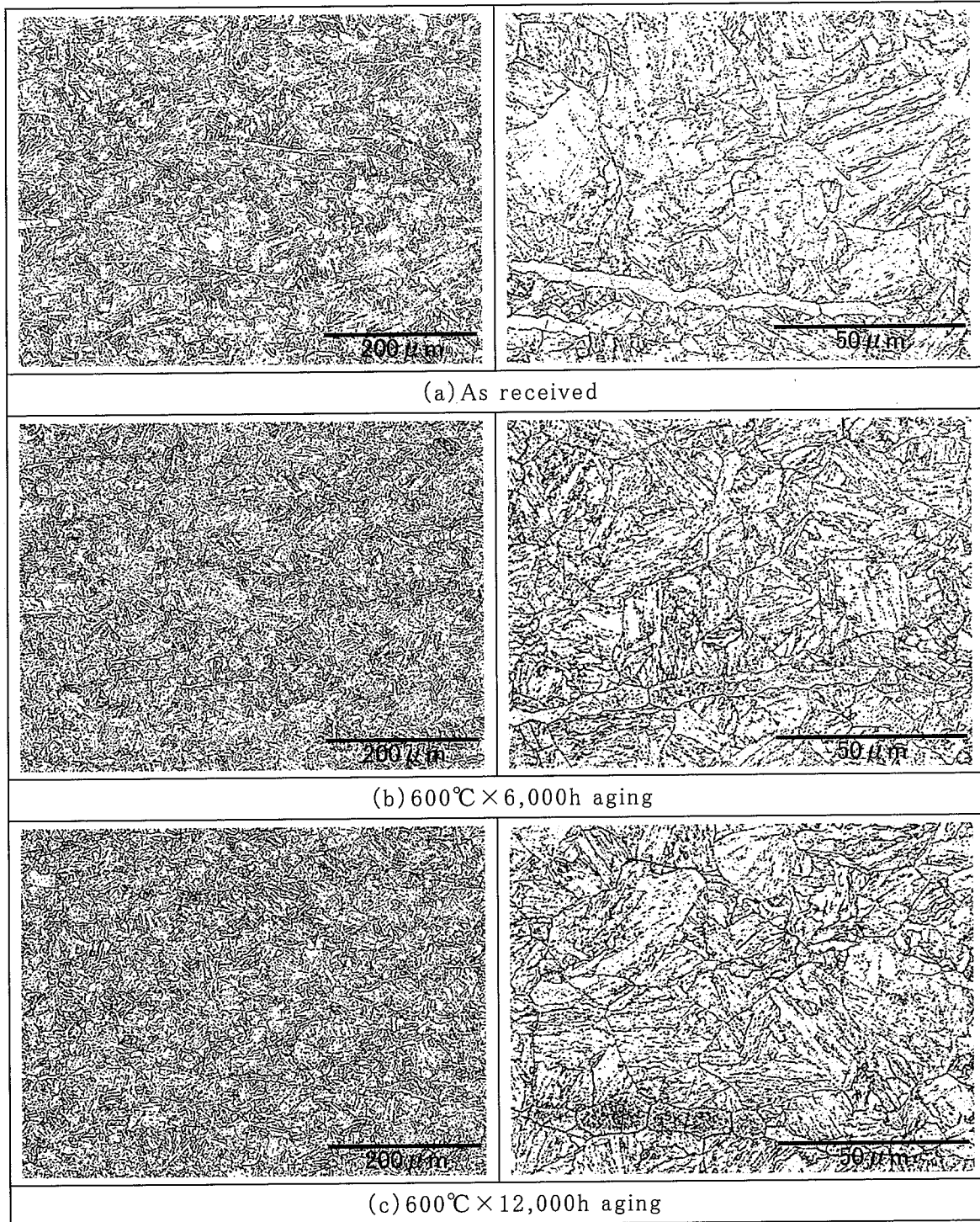


Fig.3.1 Influence of long term aging on microstructures of 12Cr steel tempered at 770°C (SUS410J3) observed by optical microscopy

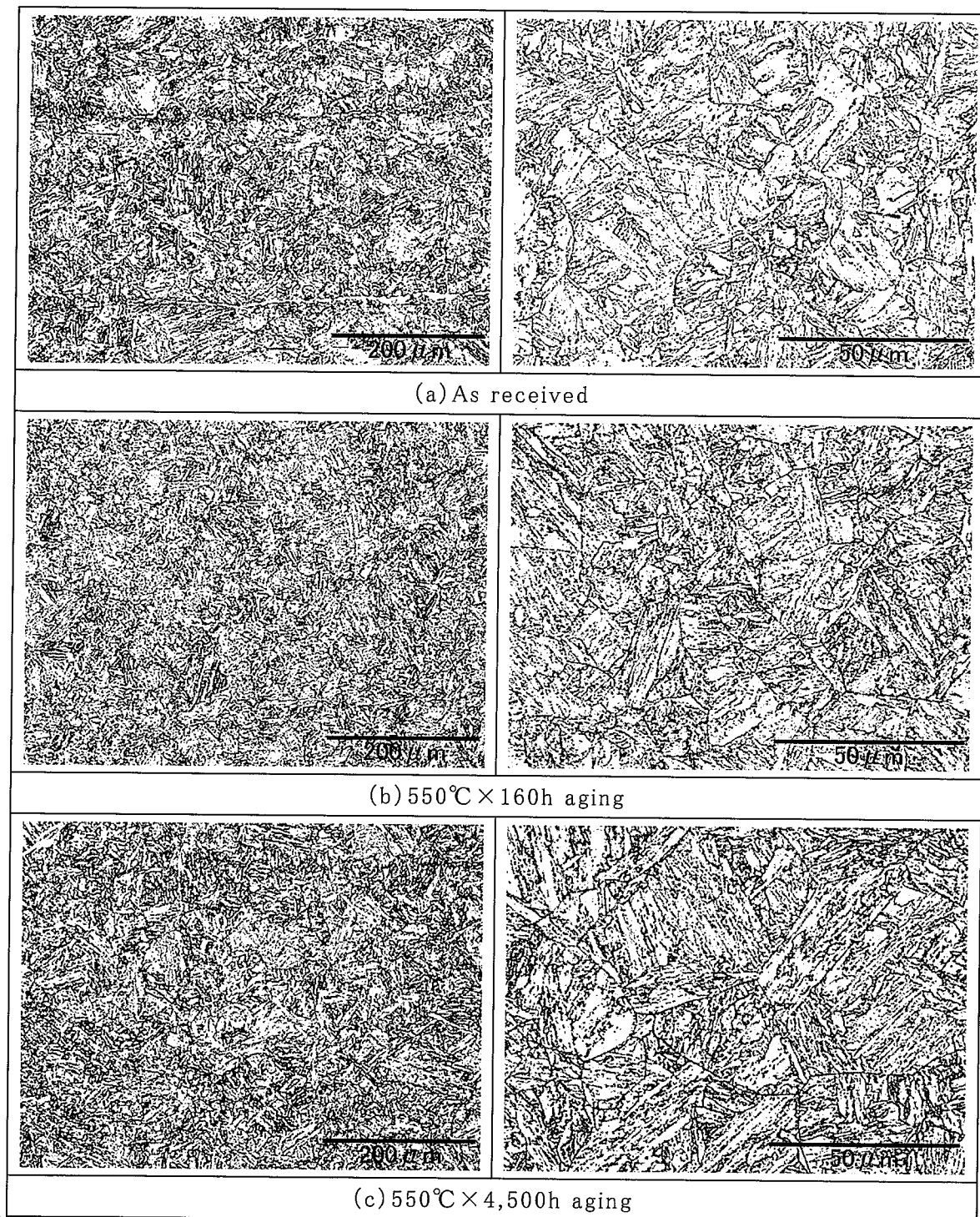


Fig.3.2 Influence of long term aging on microstructures of 12Cr steel tempered at 718°C observed by optical microscopy

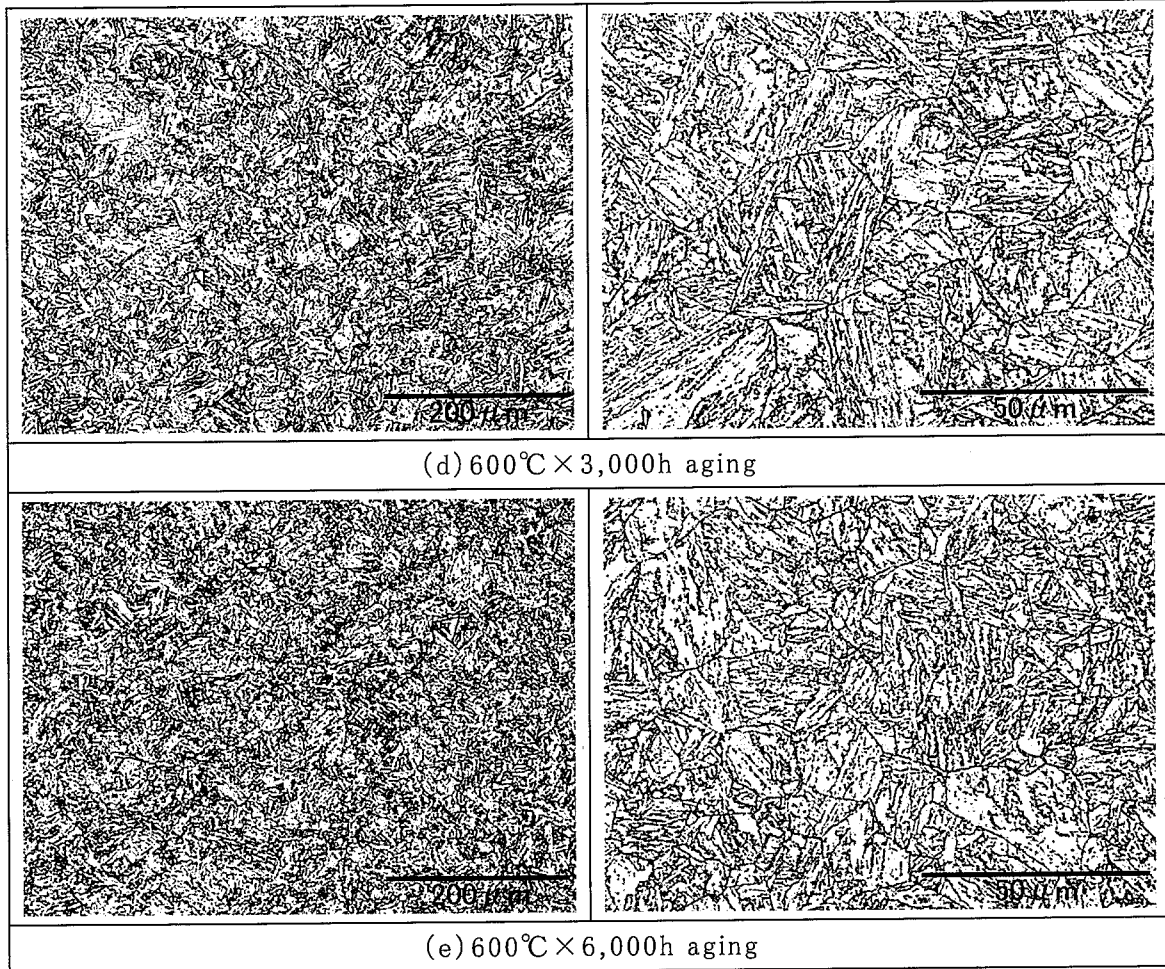


Fig.3.2 Influence of long term aging on microstructures of 12Cr steel tempered at 718°C observed by optical microscopy

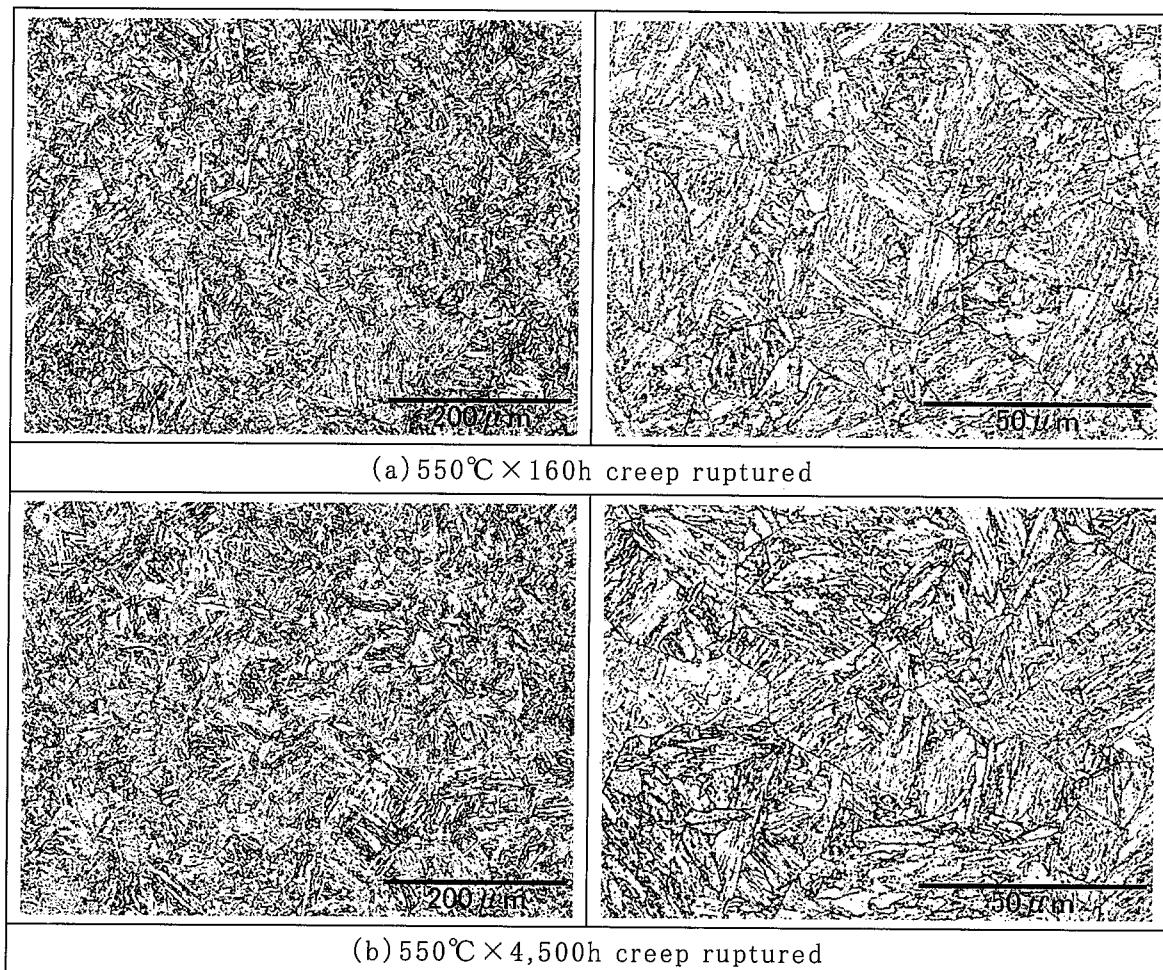


Fig.3.3 Influence of long term aging on microstructures of 12Cr steel tempered at 718°C observed by optical microscopy

4. SEMによる観察およびEDX分析

4.1 観察手順

光学顕微鏡で使用した試験片を再度研磨して鏡面を得た後、ピレラ液による10秒程度のライトエッチング後、SEMによる観察を行った。

Laves相に多く含まれる重元素のMo, Wは、平均原子番号が大きいため反射電子像(Backscattered Electron Image:BEI)では周囲より輝度が高く観察される。したがって、本観察においてもLaves相の析出状況を把握するためにBEIによる観察を行った。さらに代表的な析出物もしくは炭化物についてEDX分析を行った。また、析出物の析出状況を把握するために二次電子像(Secondary Electron Image:SEI)による観察をあわせて行った。なお、本観察で使用した装置において試料に照射する一次電子線の径は約1 μ mと大きいため、EDX分析結果を定量的に取扱う場合には注意を要する。

4.2 SEM観察およびEDX分析結果

4.2.1 組織に及ぼす熱処理条件の影響

組織に及ぼす熱処理条件の影響を把握するため、高温焼戻し材と低温焼戻し材のAs received材の組織を比較した。

Fig.4.1およびFig.4.2に、高温焼戻し材および低温焼戻し材のAs received材のSEM観察ならびにSEM-EDX分析結果を示す。これらの図に示すように、高温焼戻し材および低温焼戻し材ともBEIで白色に観察される重元素は認められなかった。EDX分析でも粒界三重点などではおもにFe, Crが検出されWは少量しか検出されなかった。このことからAs received材の粒界三重点などにはFe, Crの炭化物の析出があったもののLaves相の析出は確認できなかった。また、高温焼戻し材の炭化物は低温焼戻し材のそれに比べ多く、粗大なものが認められた。

Fig.4.3に高温焼戻し材のAs received材の δ フェライト近傍のSEM観察ならびにSEM-EDX分析結果を示す。As received材では δ フェライトの粒内にもLaves相の析出は確認できなかった。

4.2.2 組織に及ぼす時効の影響

組織に及ぼす時効の影響を把握するため、高温焼戻し材の600℃×6,000時間と12,000時間および低温焼戻し材の550℃×160時間～600℃×6,000時間時効材の組織を比較した。

Fig.4.4およびFig.4.5に、高温焼戻し材の600℃×6,000時間および600℃×12,000時間時効材のSEM観察ならびにSEM-EDX分析結果を示す。これらの図に示すように、高温焼戻し材では600℃×6,000時間および12,000時間の条件において、ともにLaves相の析出が認められたが、時効時間の違いによるLaves相の析出挙動における差は大きくなく、旧オーステナイト粒界および粒内での若干の粗大化が認められた程度であった。Fig.4.6およびFig.4.7に、高温焼戻し材の600℃×6,000時間および600℃×12,000時間時効材の δ フェライト近傍のSEM観察ならびにSEM-EDX分析結果を示す。これらの図からわかるとおり、 δ フェライト内には時効時間の増加に伴って微細なLaves相の増加が認められた。

Fig.4.8～Fig.4.11に、低温焼戻し材の550℃×160時間～600℃×6,000時間時効材のSEM観察ならびにSEM-EDX分析結果を示す。これらの図から明らかなように、低温焼戻し材では550℃×160時間と550℃×4,500時間の間で微細なLaves相の増加が認められたが、550℃×4,500時間以上の条件においては、時効時間とLaves相の析出挙動の間に相関は見られなかった。

4.2.3 組織に及ぼす負荷の影響

組織に及ぼす負荷の影響を把握するため、低温焼戻し材の550℃×160時間および4,500時間クリープ破断材の組織を観察した。

Fig.4.12およびFig.4.13に低温焼戻し材の550℃×160時間および550℃×4,500時間クリープ破断材のSEM観察ならびにSEM-EDX分析結果を示す。これらの図と、Fig.4.8およびFig.4.9の時効材の観察・分析結果を比較して分かるとおり、低温焼戻し材の550℃×160時間および550℃×4,500時間のクリープ条件においては、Laves相の析出に及ぼす負荷の影響は認められなかった。

上述した4.2.1項～4.2.3項のSEMによる観察およびEDX分析結果一覧をTable4.1にまとめた。

Table 4.1 Summary of SEM observation and EDX analysis results

Sample	SEIによる組織観察結果	BEIによる組織観察及びEDX分析結果	Fig.
1 12Cr Steel tempered at 770°C(SUS410J3) As received	<ul style="list-style-type: none"> 旧オーステナイト粒界や粒内に炭化物が認められた。 δフェライト粒内に若干の炭化物が認められた。 	<ul style="list-style-type: none"> BEIから、重元素(白い箇所)は認められなかった。また、EDX分析では主にFe, Crが検出されWは少量しか検出されなかったことから、旧オーステナイト粒界および粒内ではFe, Cr炭化物が析出しているものと推定され、Laves相の析出は確認できなかった。 また、δフェライトの粒内にもLaves相は確認できなかった。 	4.1 4.3
2 12Cr Steel tempered at 770°C(SUS410J3) 600°C×6,000h Aging	<ul style="list-style-type: none"> 炭化物の凝集が認められた。 δフェライトに炭化物の増加が認められた。 	<ul style="list-style-type: none"> 旧オーステナイトおよびδフェライトの粒界及び粒内でLaves相の析出が認められた。 	4.4 4.6
3 12Cr Steel tempered at 770°C(SUS410J3) 600°C×12,000h Aging	<ul style="list-style-type: none"> 炭化物の若干の粗大化と凝集が認められた。 δフェライト粒内に微小な炭化物と、一部粗大化した炭化物が認められた。 	<ul style="list-style-type: none"> Laves相の析出は、600°C×6,000h時効材に比べ若干の粗大化が認められたが、析出量は顕著な差は認められなかった。 δフェライトには微細なLaves相の増加が認められた。 	4.5 4.7
4 12Cr Steel tempered at 718°C As received	<ul style="list-style-type: none"> 高温焼戻し材に比べ炭化物は小さくいが、析出量に大差は認められなかった。 	<ul style="list-style-type: none"> BEI及びEDX分析結果から、旧オーステナイト粒界および粒内ではLaves相の析出は確認できなかった。 	4.2
5 12Cr Steel tempered at 718°C 550°C×160h Aging	<ul style="list-style-type: none"> As receivedに比べ若干の炭化物の増加が認められた。 	<ul style="list-style-type: none"> As receivedと同様にLaves相の析出は認められなかった。 	4.8
6 12Cr Steel tempered at 718°C 550°C×4,500h Aging	<ul style="list-style-type: none"> 炭化物の増加と凝集が認められた。 	<ul style="list-style-type: none"> 微細なW-Laves相の析出が認められた。 	4.9
7 12Cr Steel tempered at 718°C 600°C×3,000h Aging	<ul style="list-style-type: none"> 炭化物の凝集が認められた。 	<ul style="list-style-type: none"> 550°C×4,500h時効材に比べ一部に粗大化したものが認められたが、析出個数は減少していた。 	4.10
8 12Cr Steel tempered at 718°C 600°C×6,000h Aging	<ul style="list-style-type: none"> 600°C×3,000h時効材に比べ顕著な差は認められなかった。 	<ul style="list-style-type: none"> 600°C×3,000h時効材に比べ一部に粗大化が認められるが、析出量に顕著な差は認められなかった。 	4.11
9 12Cr Steel tempered at 718°C 550°C×160h Creep ruptured	<ul style="list-style-type: none"> 550°C×160h時効材に比べ炭化物の増加と粗大化が認められた。 	<ul style="list-style-type: none"> 550°C×160h時効材と比べ顕著な差は認められなかった。 	4.12
10 12Cr Steel tempered at 718°C 550°C×4,500h Creep ruptured	<ul style="list-style-type: none"> 550°C×4,500h時効材に比べ炭化物の粗大化および凝集が認められた。 	<ul style="list-style-type: none"> 550°C×4,500h時効材と比べ顕著な差は認められなかった。 	4.13

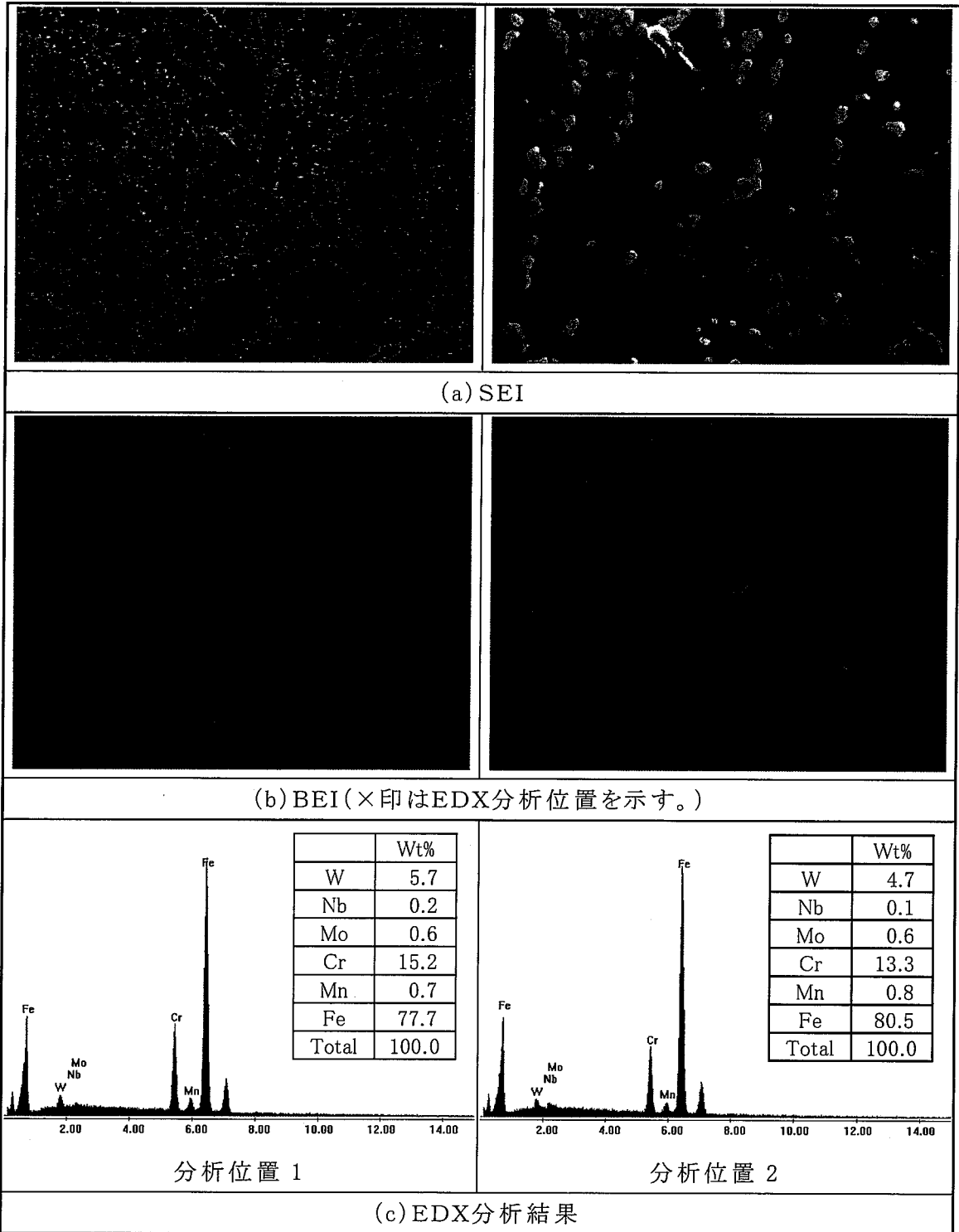


Fig.4.1 SEM micrograph and EDX spectrum of 12Cr steel tempered at 770°C (SUS410J3)(As received)

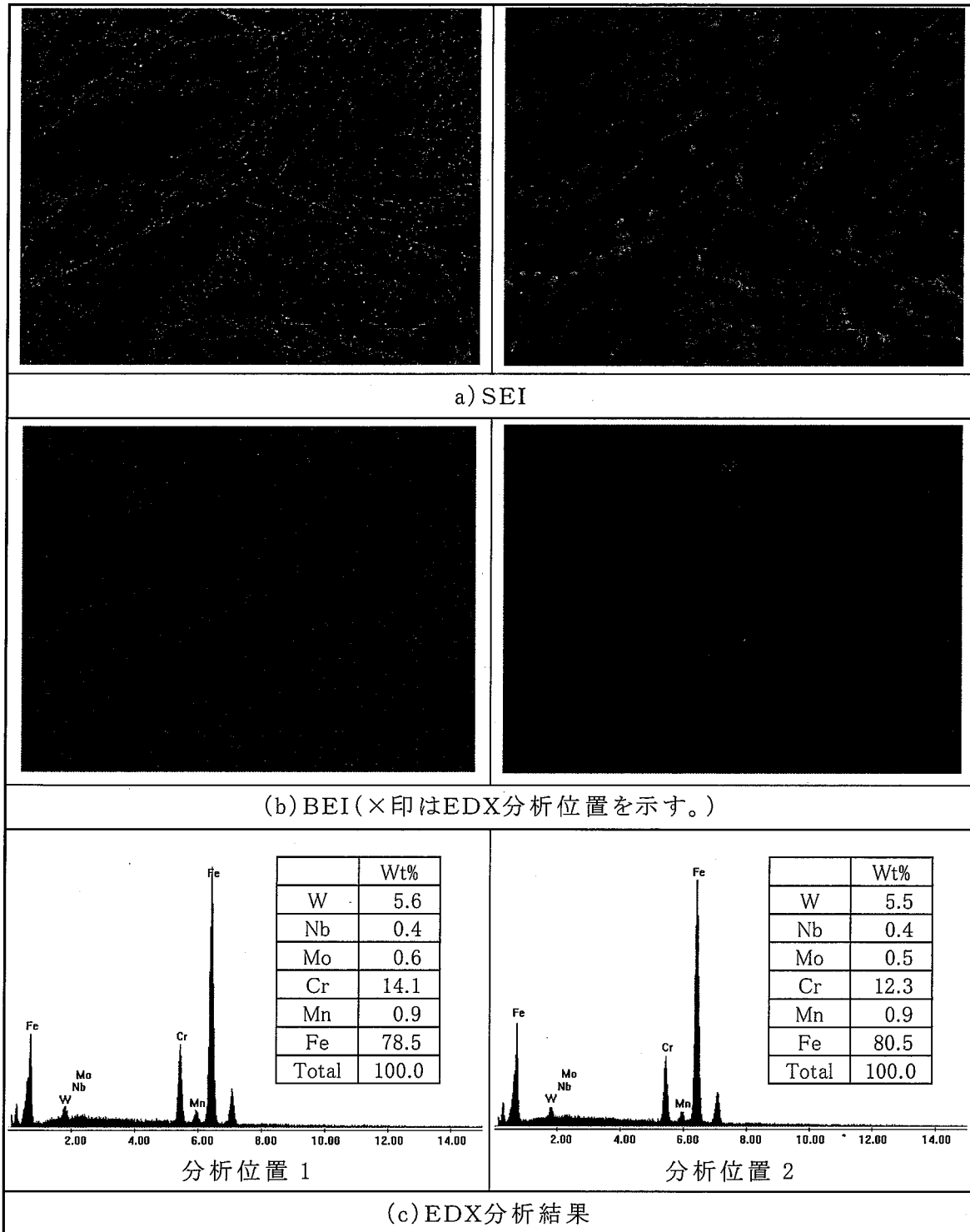


Fig.4.2 SEM micrograph and EDX spectrum of 12Cr steel tempered at 718°C (As received)

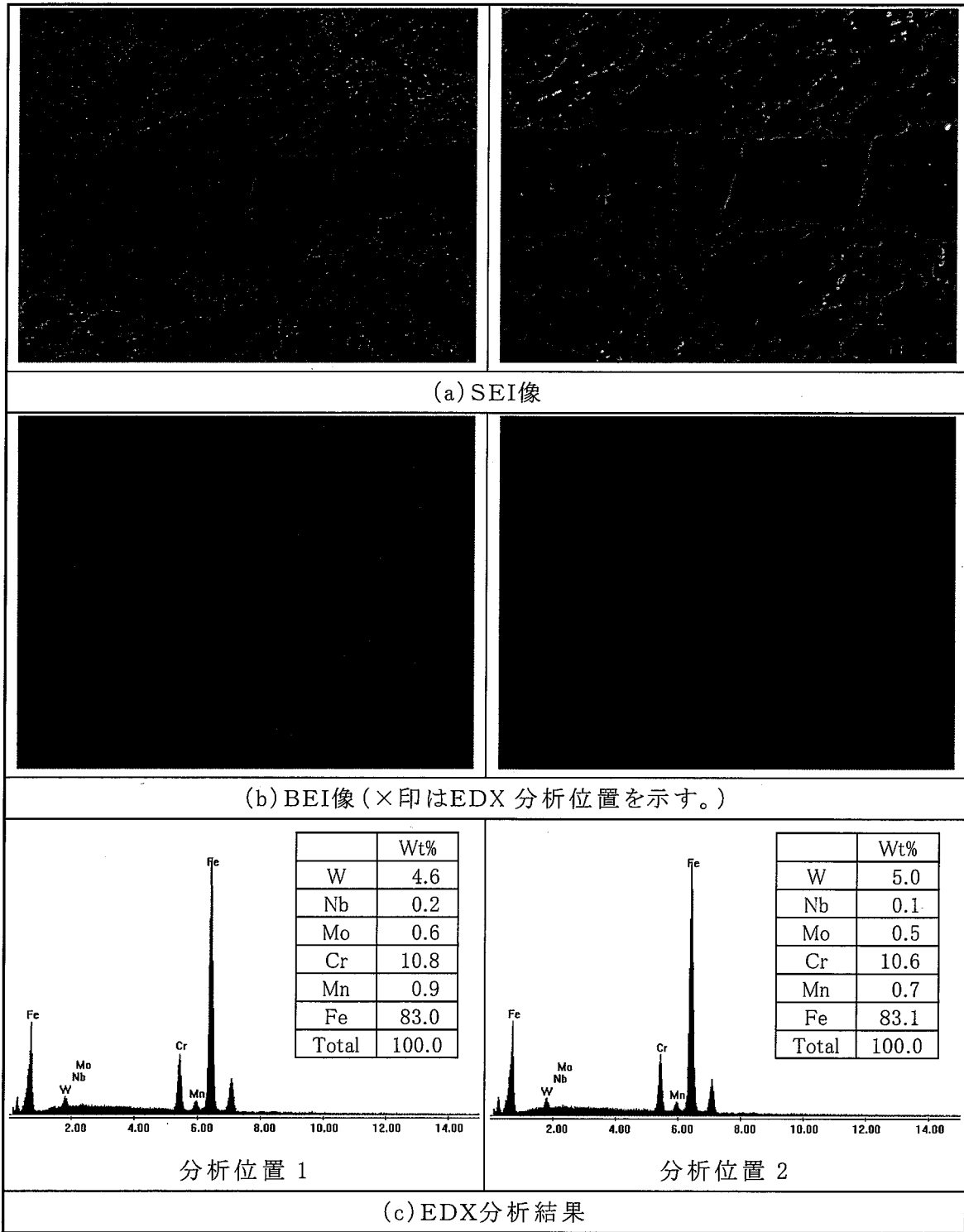


Fig.4.3 SEM micrograph and EDX spectrum of δ ferrite in 12Cr steel tempered at 770°C (SUS410J3) (As received)

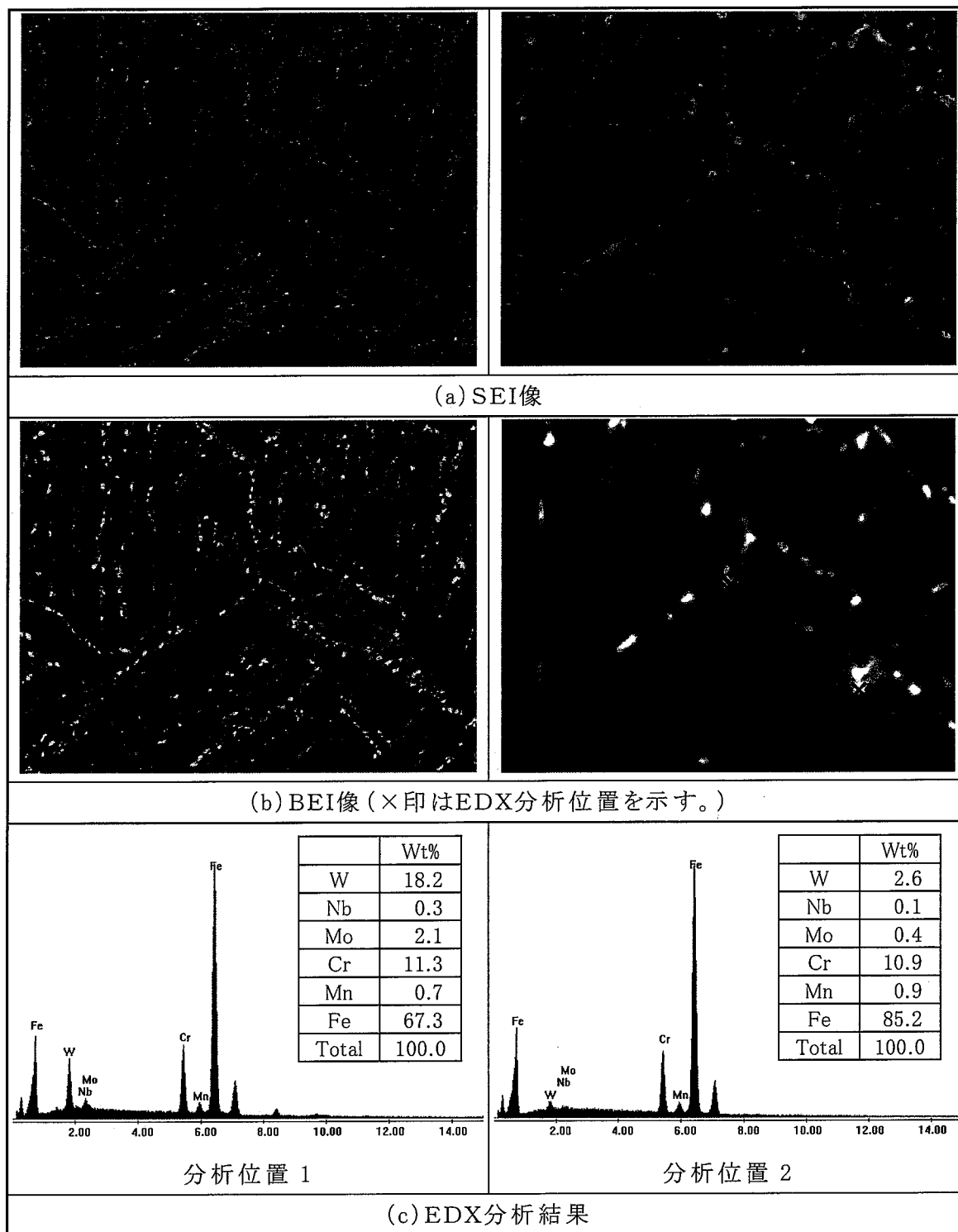


Fig. 4.4 SEM micrograph and EDX spectrum of 12Cr steel tempered at 770°C (SUS410J3)(600°C×6,000h aging)

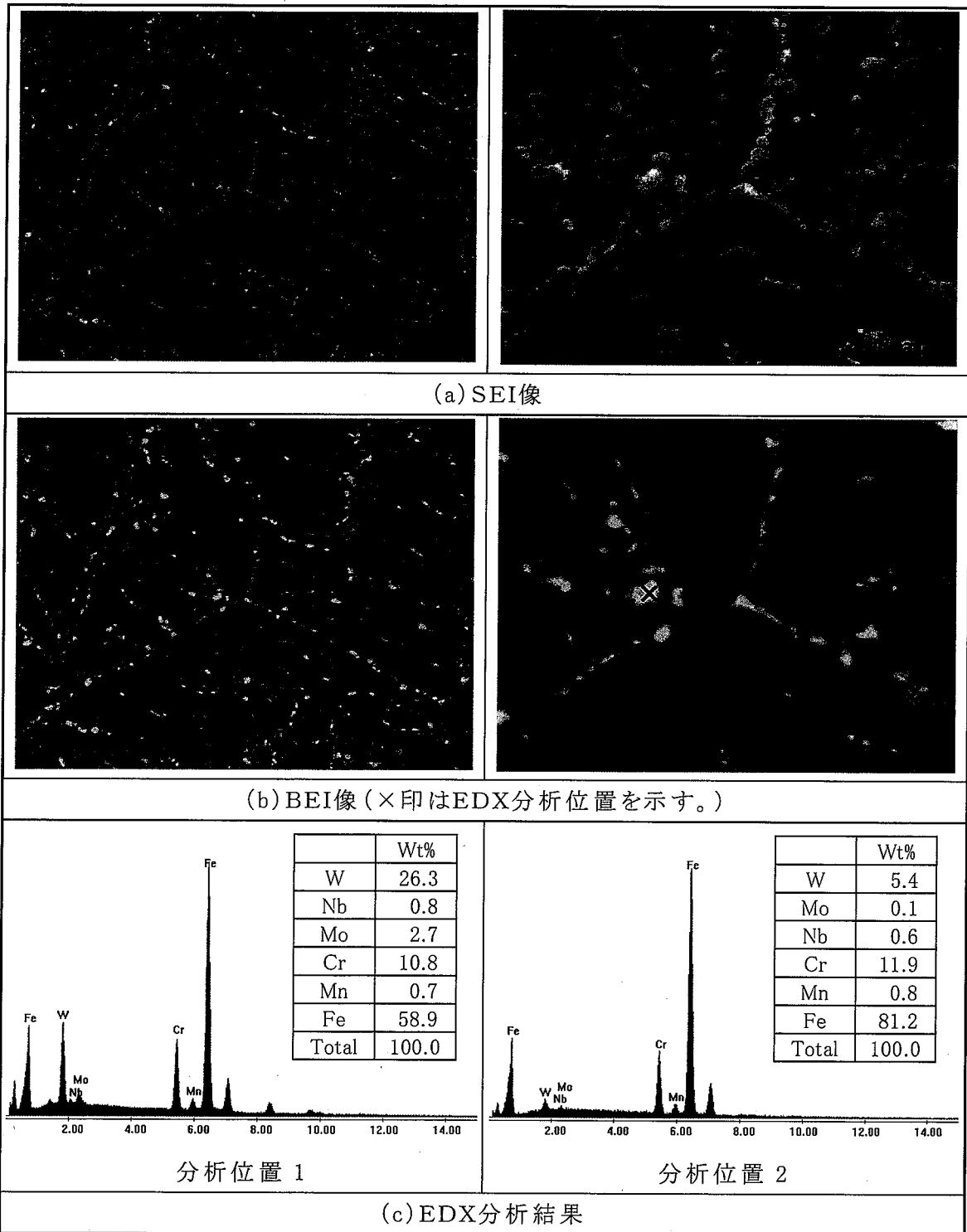


Fig.4.5 SEM micrograph and EDX spectrum of 12Cr steel tempered at 770°C (SUS410J3)(600°C×12,000h aging)

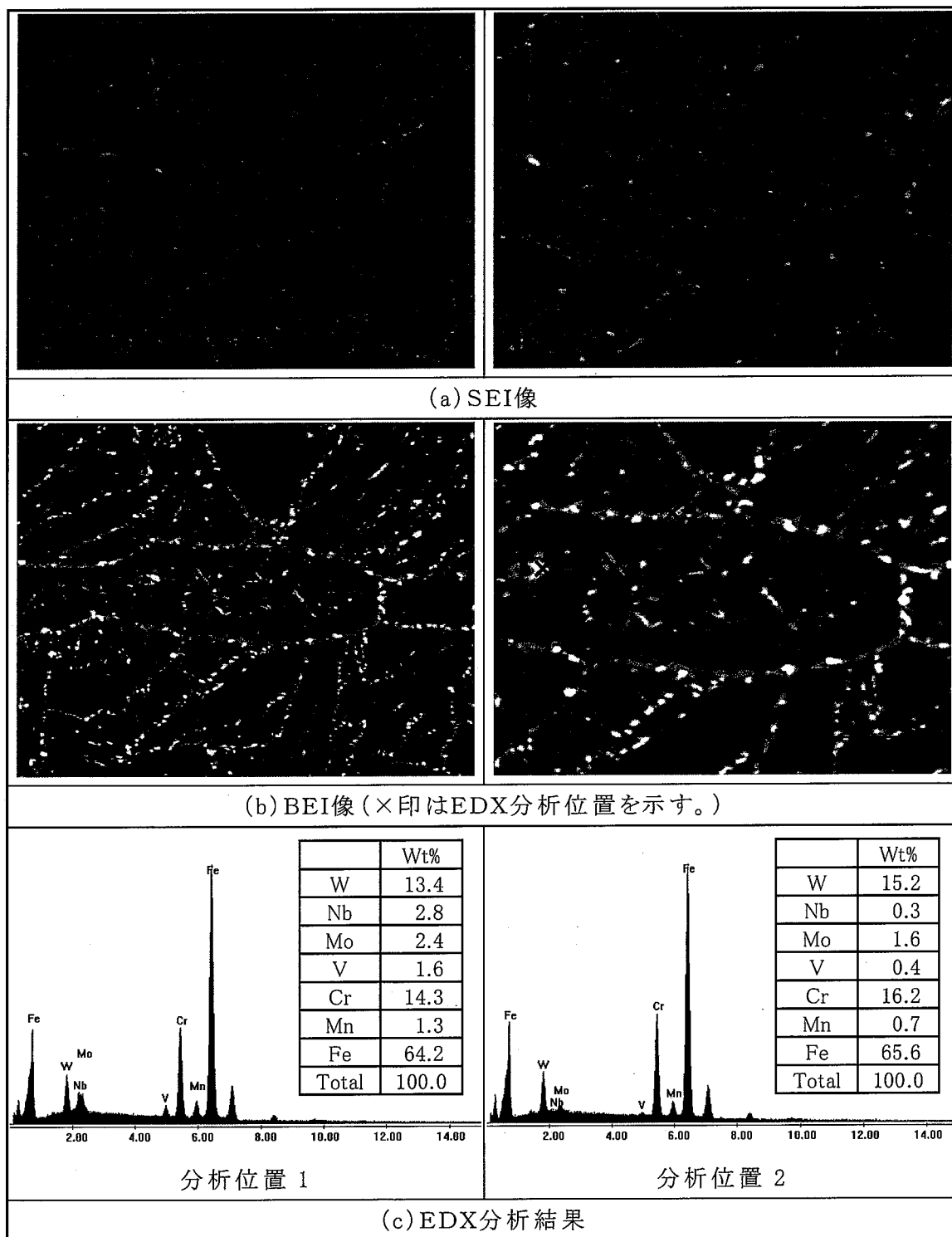


Fig.4.6 SEM micrograph and EDX spectrum of δ ferrite in 12Cr steel tempered at 770°C (SUS410J3) (600°C×6,000h aging)

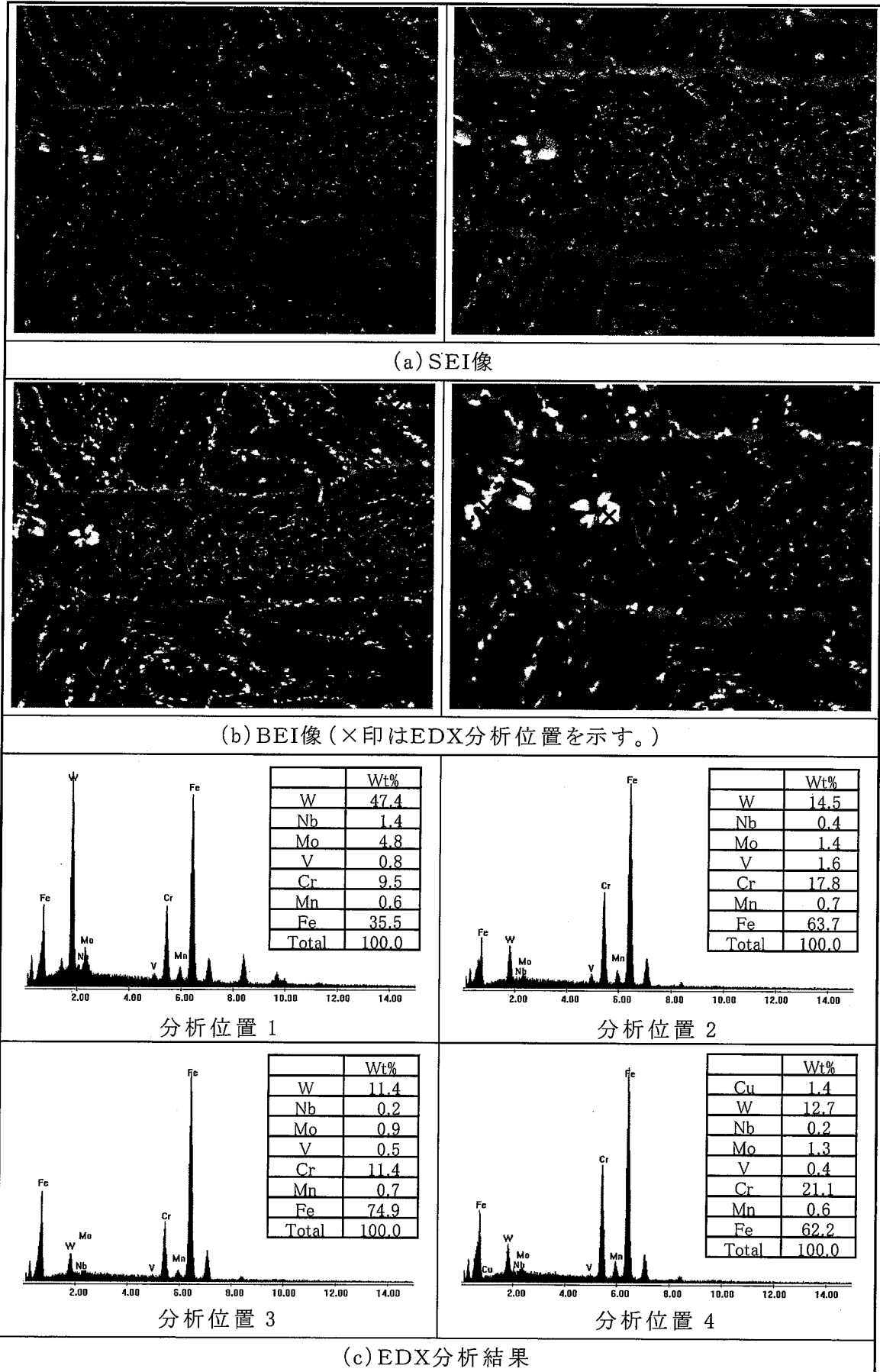


Fig.4.7 SEM micrograph and EDX spectrum of δ ferrite in 12Cr steel tempered at 770°C (SUS410J3)(600°C × 12,000h aging)

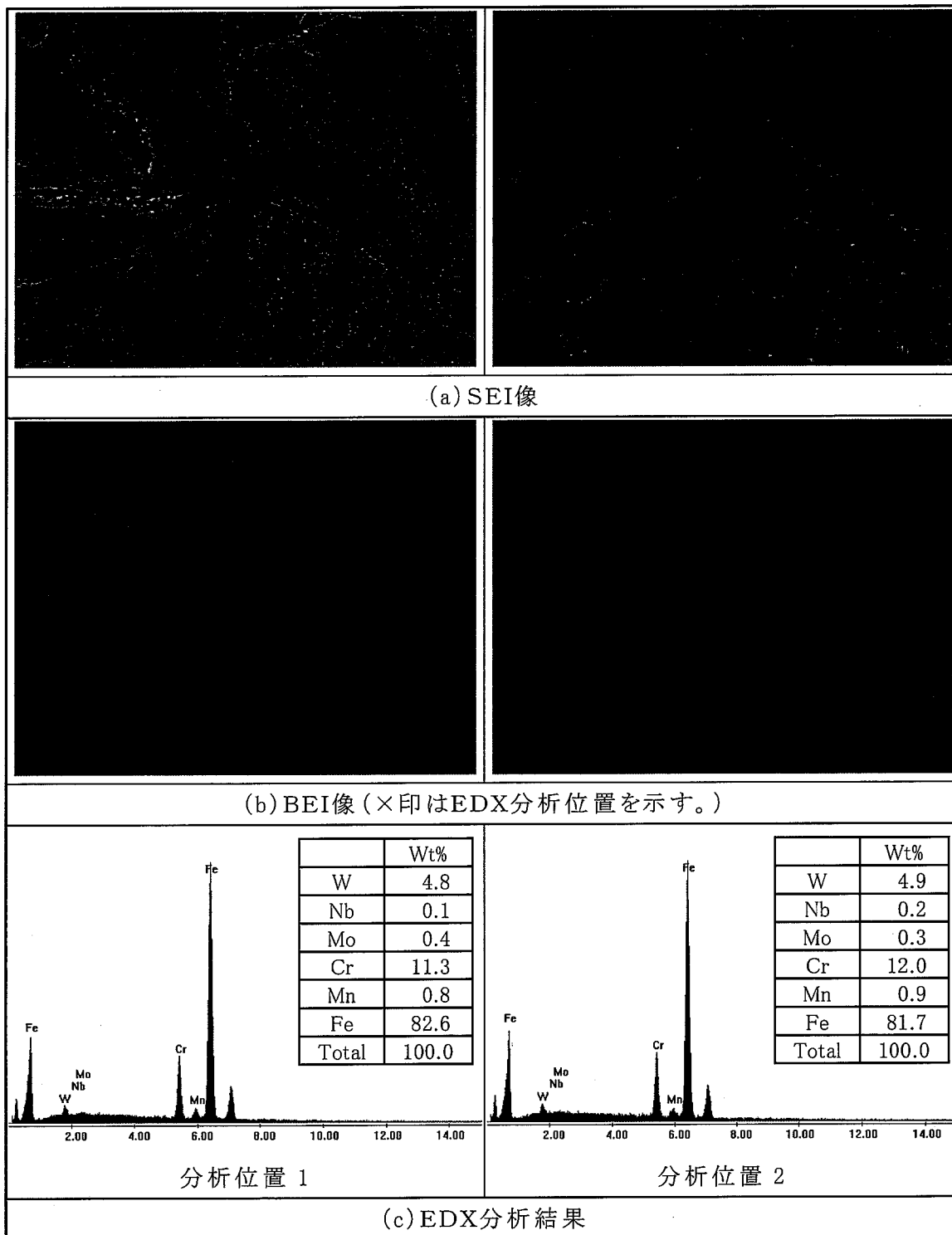


Fig.4.8 SEM micrograph and EDX spectrum of 12Cr steel tempered at 718°C (550°C × 160h aging)

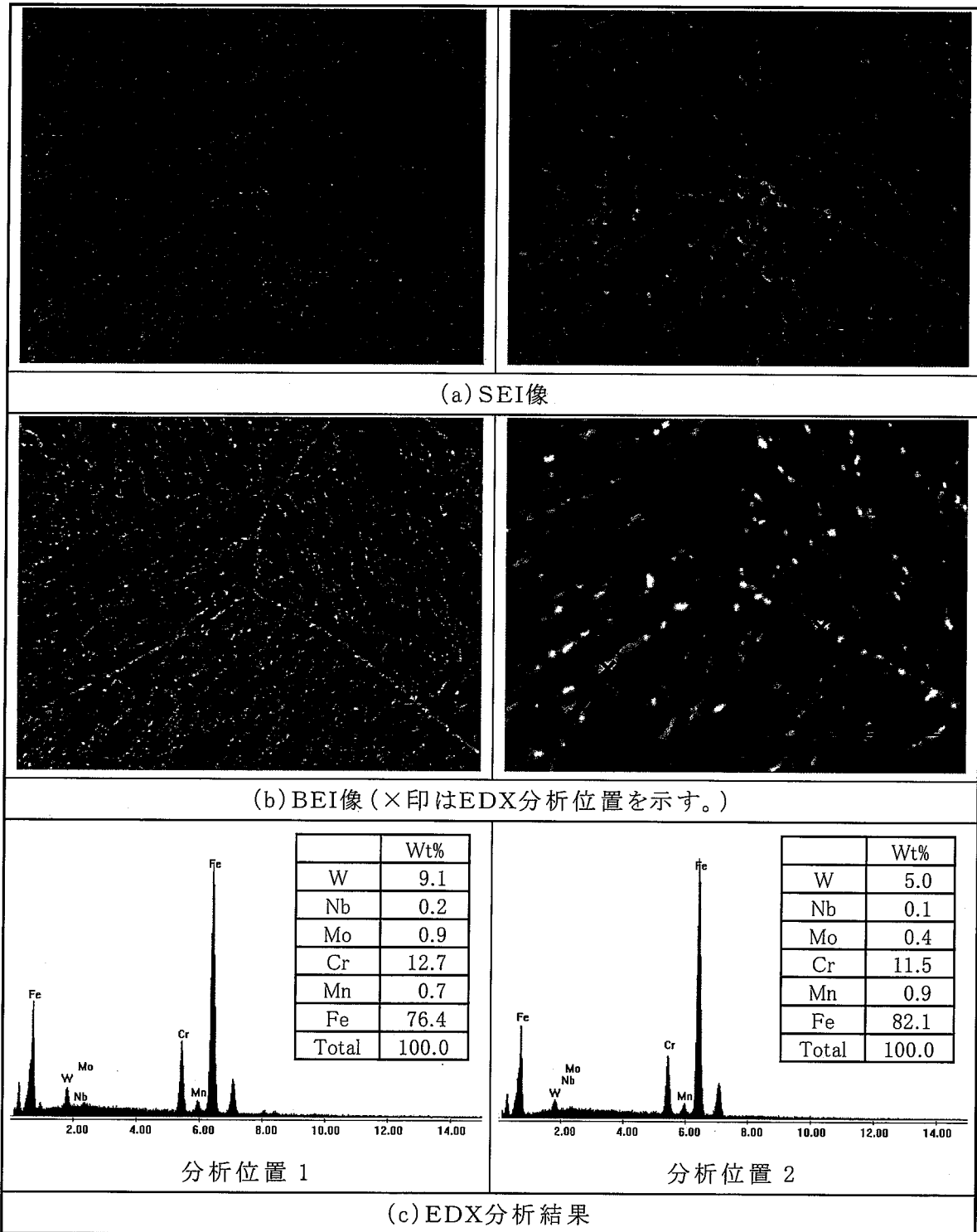


Fig.4.9 SEM micrograph and EDX spectrum of 12Cr steel tempered at 718°C (550°C × 4,500h aging)

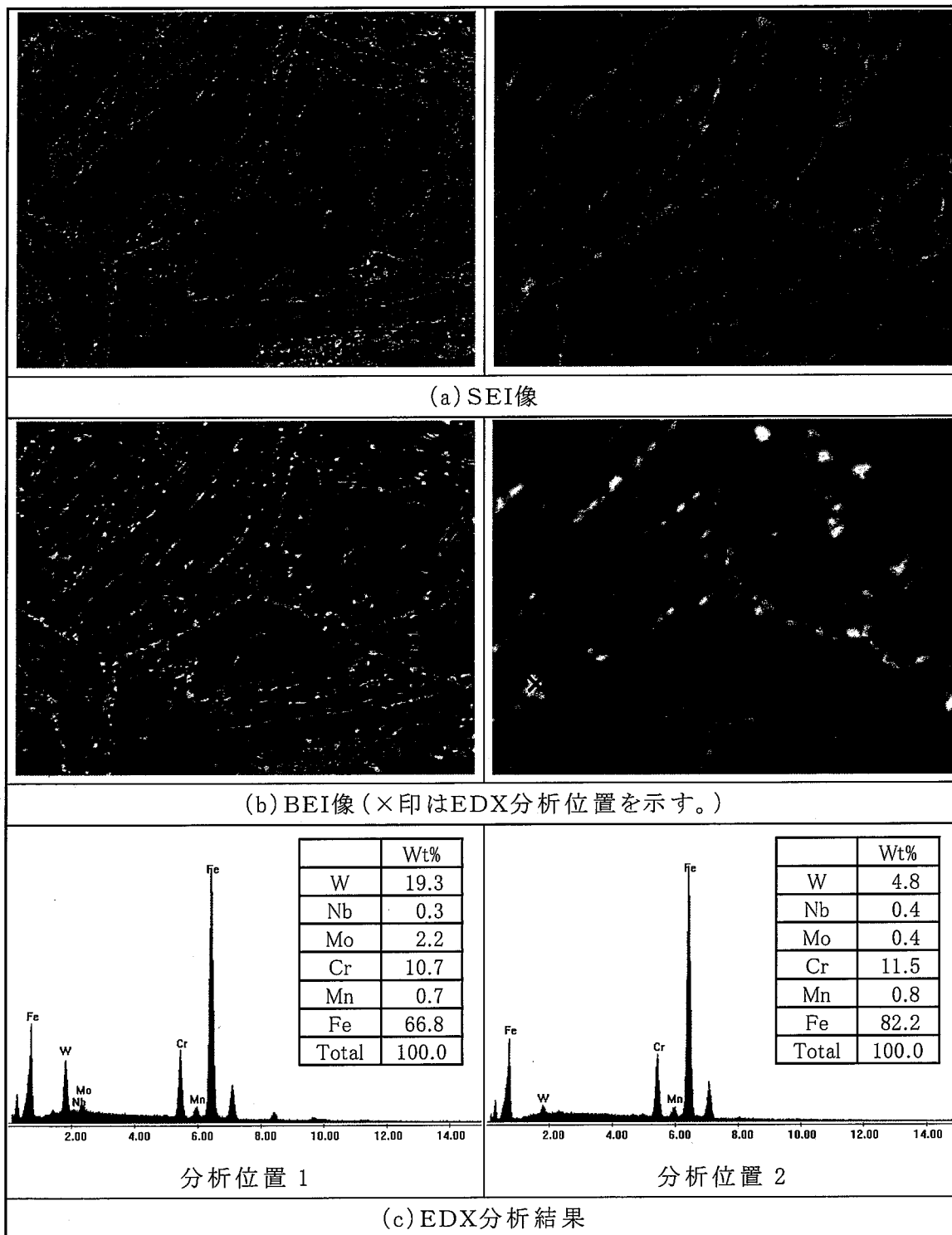


Fig.4.10 SEM micrograph and EDX spectrum of 12Cr steel tempered at 718°C (600°C × 3,000h aging)

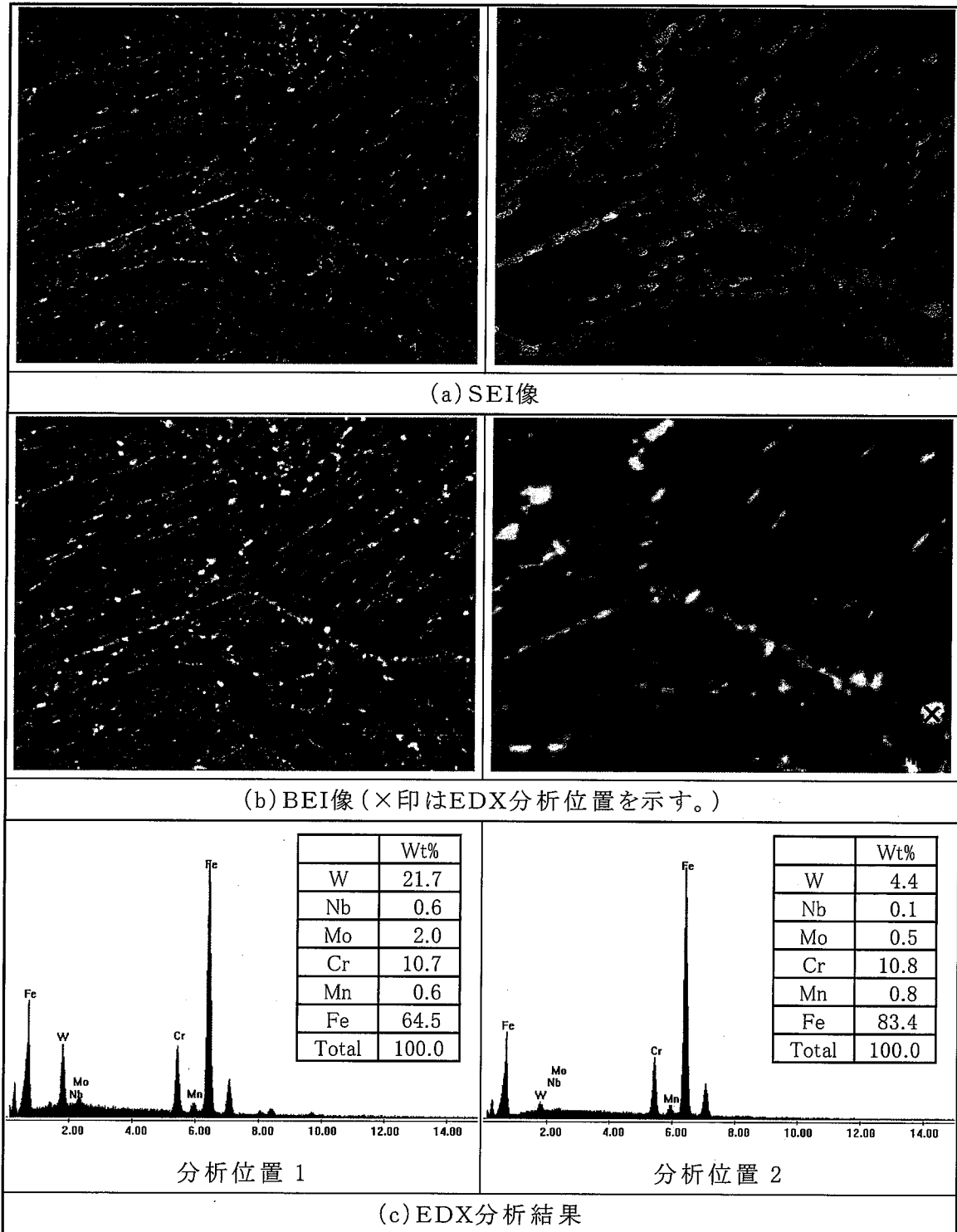


Fig.4.11 SEM micrograph and EDX spectrum of 12Cr steel tempered at 718°C (600°C×6,000h aging)

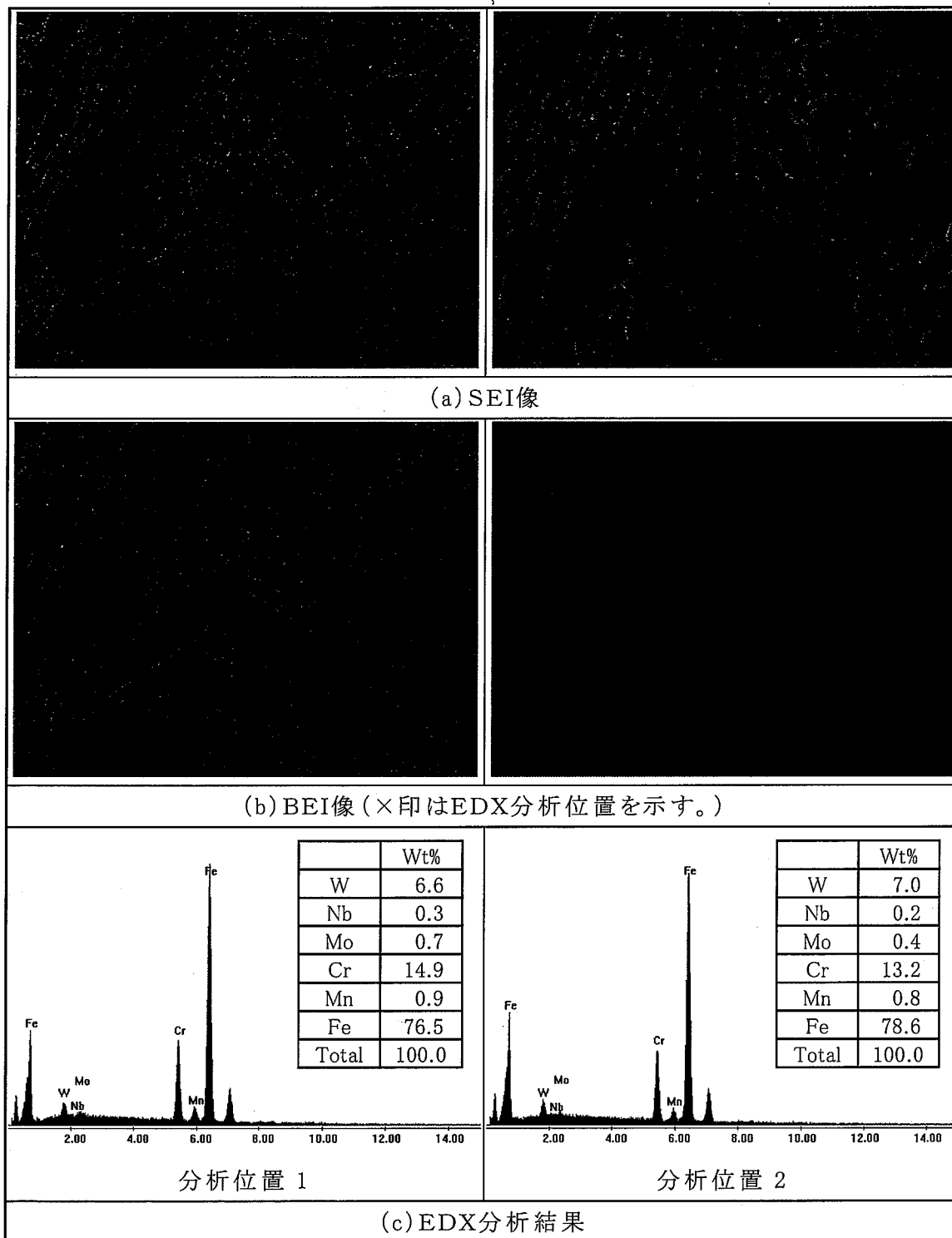


Fig.4.12 SEM micrograph and EDX spectrum of 12Cr steel tempered at 718°C (550°C × 160h creep ruptured)

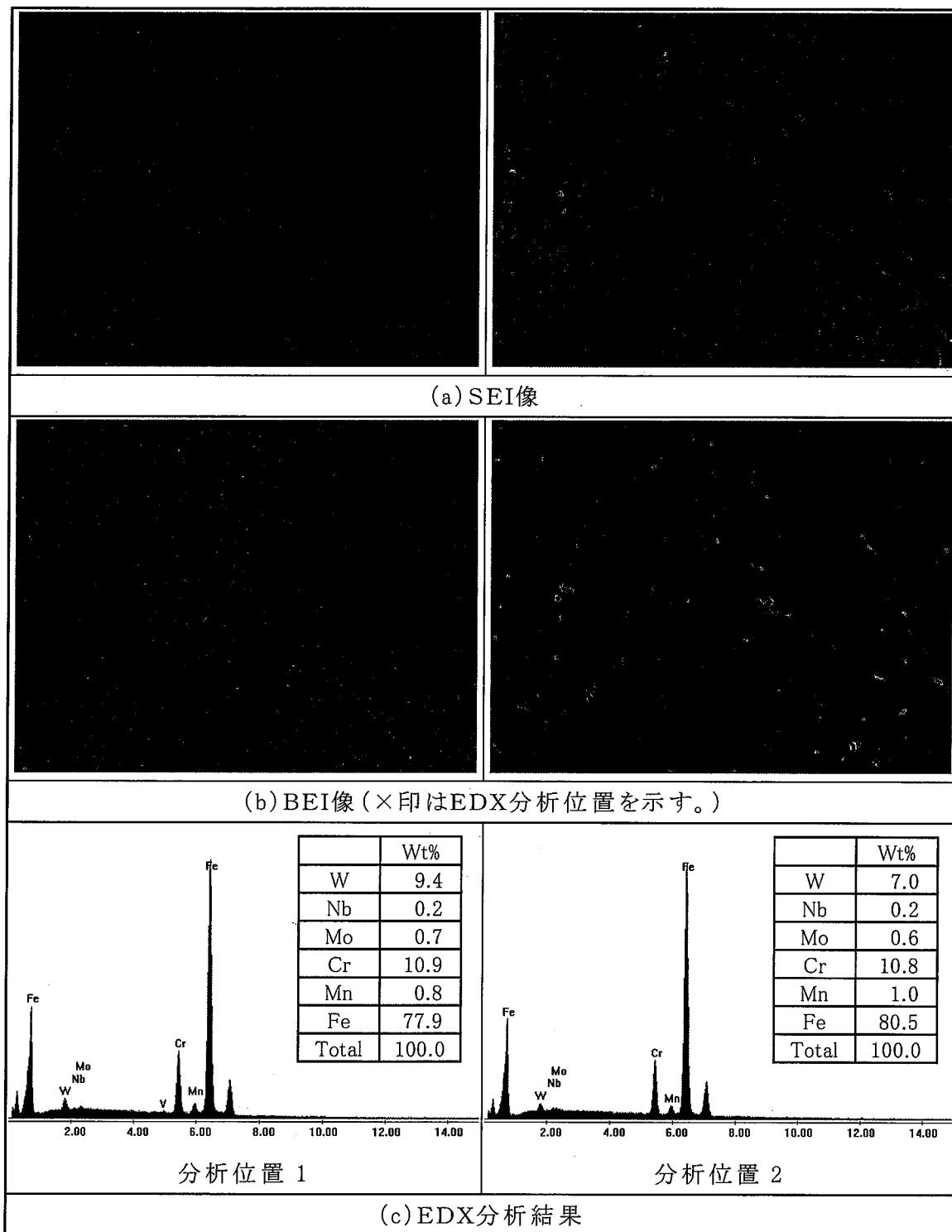


Fig.4.13 SEM micrograph and EDX spectrum of 12Cr steel tempered at 718°C (550°C × 4,500h creep ruptured)

5. 抽出残渣分析

3章および4章で述べた観察・分析結果に対して定量的な考察を付加するため、Table 2.3のNo.1～8およびNo.10の試料に対する抽出残渣分析を実施した。分析は、Mn, Fe, W, Cr, Mo, VおよびNbを対象として実施した。

5.1 分析方法

試料中の析出物を抽出分離し、さらにLaves相とその他の析出物(炭化物や窒化物など)に分離して定量分析する方法の概要をFig.5.1に、電解装置の模式図をFig.5.2にそれぞれ示す。電解方法は、電解液として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-メタノール溶液を用いた電流密度20~25mA/cm²の定電流電解法である。各試料の電解量をTable 5.1に示す。電解面積は試料No.10(低温焼戻し材550℃×4,500hクリープ破断材)が約5cm²、その他の試料は11~12cm²である。電解の後、孔径0.2μmのニュークリポアフィルターを用いたろ過を行い、残渣と溶液に分離した。なお、試料No.1~4およびNo.7~8については繰返し数2で分析を行い、再現性を確認することとした。

残渣をLaves相とその他の析出物に分離するための2次処理は、日本鉄鋼協会共同研究会鉄鋼分析部会析出物分析小委員会による高合金中析出物の抽出分離定量法^[7,8]に準拠して行った。すなわち、0.5%臭素-メタノール溶液で20℃において90分間処理した後、孔径0.2μmのニュークリポアフィルターを用いたろ過を行い、残渣とろ液に分離した。残渣とろ液のそれぞれについて、混酸(HNO₃ 20ml/HClO₄ 5ml/H₂SO₄ 5ml/H₃PO₄ 2ml)を添加して加熱分解し、冷却後に20%酒石酸(C₄H₆O₆)を10ml添加して水で定容にした後、高周波誘導プラズマ発光分析法(ICP法)により測定を行った。

5.2 分析結果

抽出残渣分析結果をTable 5.2に示す。繰返し数2で分析を行った試料No.1~4およびNo.7~8について、0.5%臭素-メタノール溶液による2次処理溶液(Laves相の分離)および残渣(その他の析出物)の分析結果は、いずれも良好な再現性を示していることがわかる。

Laves相の分析結果をFig.5.3に示す。Laves相の析出量に及ぼす時効の影響に関しては、550℃×4,500時間以上の条件においては、ほとんど差がないことがわかる。また、Laves相析出の負荷による加速に関しては、550℃×4,500時間の条件においては確認することができなかった。これは550℃×4,500時間で負荷のない状態での析出量が、Larson-Millerパラメータ(L.M.P.)^[9]換算で550℃×16万時間に相当する600℃×6,000時間のそれとほとんど差が無いことから、550℃×4,500時間で既に析出がほぼ飽和しているためと考えられる。さらに、Laves相析出量に及ぼす焼戻し条件の影響に関しては、As received材・時効材ともに、高温焼

戻し材における析出量が、低温焼戻し材におけるそれよりも若干大きいことがわかる。

その他の析出物の分析結果をFig.5.4に示す。これらは、炭化物あるいは窒化物の量と考えることができる。Laves相の析出量においてほとんど差の見られなかった550℃×4,500時間以上の条件においては、炭化物あるいは窒化物の析出量もほとんど差がないことがわかる。550℃×4,500時間の条件において、炭化物あるいは窒化物の析出は、負荷によって若干加速される傾向が見られる。また、高温焼戻し材では、低温焼戻し材に比べて、Nbの炭化物あるいは窒化物の析出量がやや大きいことがわかる。

析出物の合計をFig.5.5に示す。炭化物・窒化物の差は大きくないことから、Laves相の析出量が析出物の総量を支配している。

5.3 抽出残渣分析結果の妥当性検証

今回実施した分析のうち、Laves相とその他の析出物(炭化物や窒化物)とを分離する2次処理の手法については、日本鉄鋼協会共同研究会鉄鋼分析部会析出物分析小委員会によって、高合金中析出物の抽出分離定量法に関する検討およびベンチマーク分析などを経て、最も適切な手法として提案された^[3, 4]ものであるが、Wを含む高合金鋼にはそのまま適用できないため、たとえば2次処理溶液の混酸処理において、硫酸・りん酸を加えて濃縮後、硝酸・過塩素酸を入れ白煙処理をするなどの変更が加えられている。また、臭素メタノール溶液による処理は、濃度や温度、処理時間などに非常に敏感であると言われている。そこで、今回の分析結果の妥当性について化学量論的な観点から検証を行った。

5.3.1 Laves相の分析結果の妥当性検証

Table5.2の2次処理溶液分析値を各元素の原子量で除すことにより、Laves相の解析を試みた。その結果をTable5.3に示す。ここでは、Laves相の組成を M_2N と考え、MとしてはMn・Fe・Cr、NとしてはW・Mo・V・Nbを考え、それぞれの合計を算出し、MとNの比を求めた。その結果、2次処理による溶解量が小さい試料(試料No.1, 4, 5)については、化学量論値($M/N=2$)から大きく外れたが、2次処理による溶解量が多い(すなわち、Laves相の析出の多い)試料については、いずれもLaves相の組成比に近い値($M/N=2$)が得られたといえる。

以上のことから、上記の仮定の下では、Laves相の析出が多かった試料のLaves相分析結果は、意図したとおりに正確に行われたと考えてよい。

なお、高温焼戻し材(試料No.1~3)のM/Nの組成比が、低温焼戻し材(試料No.4~8, No.10)のそれらに比較して大きいのは、主としてFeとCrで構成されると考えられる δ フェライトの量が、高温焼戻し材において低温焼戻し材よりも大きかったことと関連があると推測される。すなわち、電解抽出で溶け残った δ フェライトは2

次処理において溶けるので、2次処理溶液には、W・Mo等と化合したLaves相の形で存在するFe・Cr(いずれも本項の検討では“M”に分類)に加えて、 δ フェライトに由来するものも含まれるため、高温焼戻し材のM/Nが、低温焼戻し材のそれに比較して相対的に大きくなったと考えられる。

5.3.2 その他の析出物の分析結果の妥当性検証

次に、2次処理で取り出した残渣の分析結果の妥当性を検証する。検証のために実施した分析をFig.5.6に示す。

まず、Table 2.3の試料No.1~8およびNo.10をそれぞれ約0.40g用意し、10%Br-メタノール溶液を用いた分析により、各試料中の窒化物の量を把握する。この方法は高合金鋼中の窒化物を抽出する一般的な方法^[10]であり、ここでは酸化物などの存在は無視できると仮定した。この方法により測定された各試料中の窒化物の重量比率をTable 5.4に示す。

次に、同じくTable 2.3の試料No.1~8およびNo.10をそれぞれ約0.50g用意し、Fig.5.1の電解方法と同じ方法によって電解し、粒子保持能 $0.7\mu\text{m}$ のガラスフィルターでろ過した残渣をカーモマット法で分析して、残渣中の炭素量を求める。すなわち、ろ過した残渣を酸素気流中で燃焼し、発生する炭酸ガスを苛性ソーダに吸着させ、苛性ソーダが炭酸ナトリウムとなることによる電気伝導度の変化を検出した。この方法により測定された各々の残渣中の炭素量および電解量に占める重量比率をTable 5.5に示す。

最後に、同じくTable 2.3のNo.2, 6, 7および10の試料をそれぞれ約0.50g磁製するつぼに入れて、高周波誘導加熱によって燃焼させるとき発生する炭酸ガスを赤外線吸収によって測定する。この方法により測定された各試料中の炭素の重量比率をTable 5.6に示す。

Table 5.5に示す残渣中の炭素量と、Table 5.6に示す試料中の炭素量は、互いにほぼ等しく、かつTable 2.1の化学成分表に示す炭素量(ミルシートの値)ともほぼ同等であることがわかる。したがって、試料中の炭素はほぼすべて析出物の形態で存在しており、母相中に固溶されているものはほとんどないと考えてよい。

ここで、Fig.5.1の2次処理によって分離される残渣が窒化物と炭化物だけで構成されている(酸化物などは無視できる)とすれば、Table 5.4に示す窒化物の量を、Table 5.2に示す残渣の量から差し引くことによって、残渣中の炭化物の量を計算することができる。さらに、Mn, FeおよびCrの炭化物は M_{23}C_6 の形態で、W, Mo, VおよびNbの炭化物はMCの形態で存在すると仮定し、各元素の原子量を考慮して、それぞれの炭化物中の炭素量を計算した。その結果を、Table 5.7に示す。この計算によって求めた炭素の量は、Table 5.5に示す残渣中の炭素量、およびTable 5.6に示す試料中の炭素量と良好に一致していることがわかる。以上のことから、

上記の仮定の下では、Fig.5.1に示す臭素-メタノール処理した残渣の定量分析は、意図したとおりに正確に行われたと考えてよい。

以上の Laves 相および炭窒化物の分析結果についての化学量論的な検討の結果、本研究において実施した抽出残渣分析の結果は、ほぼ妥当であると考えられる。また、抽出残渣分析の結果は、本研究で実施したSEMによる観察結果およびSEM-EDXによる分析結果と、定性的な傾向として整合する。しかし、これらの結果の定量的な整合性については、SEM写真に対する画像処理分析等を実施していないため、今後検討の余地があるといえる。

なお、多くの利用実績がある電解抽出に比べ、本研究の2次抽出で用いたLaves相の分離手法に関しては、特に2次処理溶液(0.5%臭素-メタノール溶液)の濃度、温度、容積および溶解時間に十分注意を払う必要があることが、分析の過程で指摘された。

Table 5.1 Dissolved amount of each sample

Sample		Dissolved (g)	Shape and dimension (mm)
1	12Cr Steel tempered at 770°C(SUS410J3) As received	1	6×14×30L (rectangular parallelepiped)
		2	
2	12Cr Steel tempered at 770°C(SUS410J3) 600°C×6,000h Aging	1	6×14×30L (rectangular parallelepiped)
		2	
3	12Cr Steel tempered at 770°C(SUS410J3) 600°C×12,000h Aging	1	10×10×30L (rectangular parallelepiped)
		2	
4	12Cr Steel tempered at 718°C As received	1	10×10×30L (rectangular parallelepiped)
		2	
5	12Cr Steel tempered at 718°C 550°C×160h Aging	0.4246	φ 12×30L (cylinder)
6	12Cr Steel tempered at 718°C 550°C×4,500h Aging	0.4260	φ 12×30L (cylinder)
7	12Cr Steel tempered at 718°C 600°C×3,000h Aging	1	10×10×30L (rectangular parallelepiped)
		2	
8	12Cr Steel tempered at 718°C 600°C×6,000h Aging	1	10×10×30L (rectangular parallelepiped)
		2	
10	12Cr Steel tempered at 718°C 550°C×4,500h Creep ruptured	0.4321	φ 8×20L (cylinder)

Table 5.2 Analysis results of the precipitates in 12Cr steels

(wt.%)

Sample			Mn	Fe	W	Cr	Mo	V	Nb	Total	
1	12Cr Steel tempered at 770 °C (SUS410J3) As received	1	In-sol.	0.018	0.391	0.213	1.279	0.045	0.127	0.029	2.101
			Sol.	0.002	0.015	0.005	0.023	0.003	0.007	0.022	0.077
			Total	0.020	0.406	0.218	1.302	0.047	0.135	0.051	2.178
		2	In-sol.	0.018	0.396	0.221	1.301	0.046	0.129	0.029	2.140
			Sol.	0.001	0.003	0.000	0.006	0.000	0.003	0.009	0.022
			Total	0.018	0.400	0.221	1.307	0.046	0.132	0.038	2.161
		Ave.	In-sol.	0.018	0.394	0.217	1.290	0.045	0.128	0.029	2.120
			Sol.	0.002	0.009	0.003	0.014	0.001	0.005	0.016	0.049
			Total	0.019	0.403	0.219	1.304	0.047	0.133	0.044	2.169
2	12Cr Steel tempered at 770 °C (SUS410J3) 600°C×6,000h Aging	1	In-sol.	0.017	0.323	0.200	1.251	0.042	0.121	0.024	1.977
			Sol.	0.022	0.710	1.046	0.332	0.194	0.011	0.026	2.340
			Total	0.039	1.033	1.246	1.583	0.235	0.132	0.051	4.317
		2	In-sol.	0.017	0.320	0.201	1.239	0.042	0.121	0.024	1.963
			Sol.	0.021	0.710	1.093	0.340	0.198	0.011	0.026	2.401
			Total	0.038	1.030	1.294	1.579	0.240	0.131	0.050	4.363
		Ave.	In-sol.	0.017	0.321	0.201	1.245	0.042	0.121	0.024	1.970
			Sol.	0.021	0.710	1.070	0.336	0.196	0.011	0.026	2.370
			Total	0.038	1.031	1.270	1.581	0.238	0.132	0.050	4.340
3	12Cr Steel tempered at 770 °C (SUS410J3) 600°C×12,000h Aging	1	In-sol.	0.017	0.293	0.187	1.200	0.039	0.125	0.032	1.892
			Sol.	0.023	0.757	1.115	0.384	0.203	0.010	0.018	2.510
			Total	0.039	1.050	1.302	1.584	0.242	0.135	0.050	4.402
		2	In-sol.	0.018	0.316	0.206	1.274	0.042	0.125	0.032	2.013
			Sol.	0.021	0.714	1.127	0.306	0.201	0.009	0.018	2.397
			Total	0.039	1.030	1.333	1.580	0.243	0.134	0.050	4.409
		Ave.	In-sol.	0.017	0.304	0.197	1.237	0.041	0.125	0.032	1.952
			Sol.	0.022	0.736	1.121	0.345	0.202	0.009	0.018	2.453
			Total	0.039	1.040	1.318	1.582	0.243	0.134	0.050	4.406
4	12Cr Steel tempered at 718°C As received	1	In-sol.	0.022	0.385	0.213	1.240	0.051	0.076	0.008	1.996
			Sol.	0.004	0.011	0.006	0.037	0.003	0.027	0.047	0.134
			Total	0.026	0.397	0.220	1.277	0.054	0.103	0.055	2.131
		2	In-sol.	0.022	0.375	0.212	1.220	0.050	0.075	0.009	1.962
			Sol.	0.004	0.010	0.001	0.043	0.003	0.030	0.047	0.137
			Total	0.025	0.385	0.213	1.263	0.053	0.105	0.056	2.099
		Ave.	In-sol.	0.022	0.380	0.213	1.230	0.051	0.075	0.009	1.979
			Sol.	0.004	0.011	0.004	0.040	0.003	0.029	0.047	0.136
			Total	0.025	0.391	0.216	1.270	0.053	0.104	0.055	2.115
5	12Cr Steel tempered at 718°C 550°C×160h Aging	In-sol.	0.026	0.427	0.258	1.400	0.062	0.078	0.010	2.260	
		Sol.	0.006	0.077	0.101	0.059	0.030	0.025	0.050	0.346	
		Total	0.032	0.504	0.358	1.458	0.091	0.102	0.060	2.606	
6	12Cr Steel tempered at 718°C 550°C×4,500h Aging	In-sol.	0.022	0.355	0.228	1.255	0.051	0.087	0.009	2.007	
		Sol.	0.023	0.606	0.909	0.261	0.181	0.021	0.044	2.044	
		Total	0.045	0.961	1.137	1.516	0.233	0.108	0.053	4.051	
7	12Cr Steel tempered at 718°C 600°C×3,000h Aging	1	In-sol.	0.022	0.343	0.210	1.288	0.049	0.092	0.009	2.012
			Sol.	0.019	0.594	0.903	0.245	0.157	0.026	0.047	1.992
			Total	0.042	0.937	1.113	1.533	0.206	0.118	0.056	4.004
		2	In-sol.	0.022	0.340	0.220	1.270	0.049	0.090	0.010	1.999
			Sol.	0.019	0.578	0.926	0.225	0.160	0.024	0.047	1.977
			Total	0.041	0.917	1.146	1.495	0.209	0.113	0.056	3.976
		Ave.	In-sol.	0.022	0.341	0.215	1.279	0.049	0.091	0.009	2.006
			Sol.	0.019	0.586	0.914	0.235	0.158	0.025	0.047	1.984
			Total	0.041	0.927	1.129	1.514	0.207	0.115	0.056	3.990
8	12Cr Steel tempered at 718°C 600°C×6,000h Aging	1	In-sol.	0.023	0.341	0.228	1.339	0.051	0.097	0.012	2.091
			Sol.	0.019	0.604	0.928	0.205	0.160	0.020	0.043	1.978
			Total	0.042	0.945	1.156	1.544	0.211	0.117	0.054	4.069
		2	In-sol.	0.022	0.329	0.213	1.293	0.049	0.094	0.011	2.010
			Sol.	0.020	0.638	1.024	0.262	0.174	0.024	0.045	2.188
			Total	0.043	0.967	1.237	1.555	0.223	0.117	0.056	4.198
		Ave.	In-sol.	0.023	0.335	0.221	1.316	0.050	0.095	0.011	2.051
			Sol.	0.020	0.621	0.976	0.233	0.167	0.022	0.044	2.083
			Total	0.042	0.956	1.197	1.549	0.217	0.117	0.055	4.134
10	12Cr Steel tempered at 718°C 550°C×4,500h Creep ruptured	In-sol.	0.026	0.421	0.284	1.384	0.062	0.081	0.010	2.267	
		Sol.	0.021	0.509	0.751	0.211	0.164	0.027	0.048	1.730	
		Total	0.046	0.929	1.036	1.594	0.226	0.107	0.058	3.997	

*分析値は試料中の濃度

Table 5.3 Confirmation of chemical compositions of the laves phase obtained in the extract analyses
 (×10⁻³)

Sample	Elemen	Mn	Fe	W	Cr	Mo	V	Nb	Total		
									M	N	M/N
1 12Cr Steel tempered at 770°C(SUS410J3) As received	M ₂ N	(M)	(M)	(N)	(M)	(N)	(N)	(N)	(M)	(N)	M/N
	1	0.04	0.26	0.03	0.43	0.03	0.14	0.24	0.74	0.44	1.69
	2	0.01	0.06	0.00	0.11	0.00	0.06	0.09	0.18	0.15	1.17
	Ave.	0.03	0.16	0.01	0.27	0.01	0.1	0.17	0.46	0.29	1.55
2 12Cr Steel tempered at 770°C(SUS410J3) 600°C×6,000h Aging	1	0.39	12.72	5.69	6.38	2.02	0.22	0.28	19.49	8.21	2.38
	2	0.39	12.73	5.94	6.55	2.07	0.21	0.28	19.67	8.51	2.31
	Ave.	0.39	12.72	5.82	6.46	2.04	0.22	0.28	19.58	8.36	2.34
3 12Cr Steel tempered at 770°C(SUS410J3) 600°C×12,000h Aging	1	0.41	13.57	6.06	7.38	2.12	0.19	0.20	21.37	8.57	2.49
	2	0.38	12.79	6.13	5.89	2.10	0.17	0.20	19.07	8.60	2.22
	Ave.	0.4	13.18	6.1	6.64	2.11	0.18	0.20	20.22	8.58	2.36
4 12Cr Steel tempered at 718°C As received	1	0.07	0.20	0.03	0.70	0.03	0.54	0.50	0.97	1.10	0.88
	2	0.07	0.18	0.00	0.83	0.03	0.59	0.50	1.07	1.13	0.95
	Ave.	0.07	0.19	0.02	0.77	0.03	0.56	0.50	1.02	1.11	0.92
5 12Cr Steel tempered at 718°C 550°C×160h Aging		0.11	1.37	0.55	1.13	0.31	0.48	0.54	2.61	1.88	1.39
6 12Cr Steel tempered at 718°C 550°C×4,500h Aging	1	0.38	9.11	4.09	4.05	1.71	0.52	0.52	13.55	6.83	1.98
	2	0.35	10.65	4.91	4.71	1.64	0.51	0.50	15.71	7.57	2.08
	Ave.	0.34	10.35	5.03	4.33	1.66	0.46	0.50	15.02	7.66	1.96
7 12Cr Steel tempered at 718°C 600°C×3,000h Aging	1	0.35	10.5	4.97	4.52	1.65	0.49	0.50	15.37	7.61	2.02
	2	0.34	10.83	5.05	3.93	1.67	0.39	0.46	15.1	7.57	2.00
	Ave.	0.37	11.44	5.57	5.04	1.82	0.47	0.49	16.85	8.34	2.02
8 12Cr Steel tempered at 718°C 600°C×6,000h Aging	1	0.36	11.13	5.31	4.48	1.74	0.43	0.47	15.98	7.95	2.01
	2	0.38	9.11	4.09	1.71	0.52	0.52	0.52	13.55	6.83	1.98
	Ave.	0.36	11.13	5.31	4.48	1.74	0.43	0.47	15.98	7.95	2.01
10 12Cr Steel tempered at 718°C 550°C×4,500h Creep ruptured		0.38	9.11	4.09	1.71	0.52	0.52	0.52	13.55	6.83	1.98

Table 5.4 Analysis results of the nitride dissolved by 10%Br-methanol

Sample.		Mn	Fe	W	Cr	Mo	V	Nb	Total
1	12Cr Steel tempered at 770°C(SUS410J3) As received	0.003	0.011	0.011	0.252	0.004	0.111	0.025	0.416
2	12Cr Steel tempered at 770°C(SUS410J3) 600°C×6,000h Aging	0.003	0.013	0.011	0.270	0.004	0.103	0.021	0.424
3	12Cr Steel tempered at 770°C(SUS410J3) 600°C×12,000h Aging	0.003	0.012	0.010	0.269	0.003	0.110	0.027	0.434
4	12Cr Steel tempered at 718°C As received	0.003	0.010	0.021	0.191	0.007	0.035	0.004	0.270
5	12Cr Steel tempered at 718°C 550°C×160h Aging	0.005	0.022	0.022	0.208	0.007	0.038	0.004	0.305
6	12Cr Steel tempered at 718°C 550°C×4,500h Aging	0.003	0.014	0.019	0.224	0.006	0.059	0.006	0.331
7	12Cr Steel tempered at 718°C 600°C×3,000h Aging	0.003	0.009	0.016	0.205	0.005	0.050	0.004	0.292
8	12Cr Steel tempered at 718°C 600°C×6,000h Aging	0.003	0.009	0.018	0.216	0.005	0.059	0.007	0.317
10	12Cr Steel tempered at 718°C 550°C×4,500h Creep ruptured	0.011	0.030	0.020	0.232	0.006	0.048	0.004	0.349

Table 5.6 Analysis results of total carbon in each sample (wt.%)

	Sample.	C	
		(μ g)	(wt.%)
1	12Cr Steel tempered at 770°C(SUS410J3) As received	429	0.107
2	12Cr Steel tempered at 770°C(SUS410J3) 600°C×6,000h Aging	482	0.117
3	12Cr Steel tempered at 770°C(SUS410J3) 600°C×12,000h Aging	456	0.111
4	12Cr Steel tempered at 718°C As received	483	0.120
5	12Cr Steel tempered at 718°C 550°C×160h Aging	544	0.134
6	12Cr Steel tempered at 718°C 550°C×4,500h Aging	510	0.121
7	12Cr Steel tempered at 718°C 600°C×3,000h Aging	491	0.119
8	12Cr Steel tempered at 718°C 600°C×6,000h Aging	504	0.122
10	12Cr Steel tempered at 718°C 550°C×4,500h Creep ruptured	449	0.109

Table 5.5 Analysis results of carbon amount in each precipitate (wt.%)

	Sample.	Dissolved amount (g)	C	
			(μ g)	(wt.%)
1	12Cr Steel tempered at 770°C(SUS410J3) As received	0.3997	429	0.107
2	12Cr Steel tempered at 770°C(SUS410J3) 600°C×6,000h Aging	0.4125	482	0.117
3	12Cr Steel tempered at 770°C(SUS410J3) 600°C×12,000h Aging	0.4121	456	0.111
4	12Cr Steel tempered at 718°C As received	0.4013	483	0.120
5	12Cr Steel tempered at 718°C 550°C×160h Aging	0.4045	544	0.134
6	12Cr Steel tempered at 718°C 550°C×4,500h Aging	0.4220	510	0.121
7	12Cr Steel tempered at 718°C 600°C×3,000h Aging	0.4114	491	0.119
8	12Cr Steel tempered at 718°C 600°C×6,000h Aging	0.4116	504	0.122
10	12Cr Steel tempered at 718°C 550°C×4,500h Creep ruptured	0.4105	449	0.109

Table 5.7 Comparison between carbon amounts calculated from precipitate analysis and direct analysis

Sample	Assumed carbide	n=1															n=2															C (Table 5.5) (*Table 5.6)
		M ₂₃ C ₆			M ₂₃ C ₆			M ₂₃ C ₆			M ₂₃ C ₆			M ₂₃ C ₆			M ₂₃ C ₆			M ₂₃ C ₆			C _{calc}	C _{carb.}								
		Mn	Fe	W	MC	Cr	Mo	MC	Nb	V	MC	W	MC	Cr	Mo	MC	Nb	V	MC	Mn	Fe	W			MC	Cr	Mo	MC	Nb	V	MC	
1	12Cr Steel tempered at 770°C(SUS410J3) As received	In-sol.	0.018	0.391	0.213	1.279	0.045	0.127	0.029											0.018	0.396	0.221	1.301	0.046	0.129	0.029						
		Br-MeOH	0.003	0.011	0.011	0.252	0.004	0.111	0.025											0.003	0.011	0.011	0.252	0.004	0.111	0.025						
		Def.	0.015	0.380	0.202	1.027	0.041	0.017	0.004											0.015	0.386	0.210	1.049	0.042	0.118	0.004						
		C _{tot}	0.001	0.021	0.013	0.062	0.005	0.004	0.001											0.001	0.022	0.014	0.063	0.005	0.004	0.001						
2	12Cr Steel tempered at 770°C(SUS410J3) 600°C×6,000h Aging	In-sol.	0.017	0.323	0.200	1.251	0.042	0.121	0.024										0.017	0.320	0.201	1.239	0.042	0.121	0.024							
		Br-MeOH	0.003	0.013	0.011	0.270	0.004	0.103	0.021										0.003	0.013	0.011	0.270	0.004	0.103	0.021							
		Def.	0.014	0.310	0.189	0.991	0.038	0.018	0.004										0.014	0.307	0.190	0.988	0.038	0.018	0.004							
		C _{tot}	0.001	0.017	0.012	0.059	0.005	0.004	0.000										0.001	0.017	0.012	0.058	0.005	0.004	0.000							
3	12Cr Steel tempered at 770°C(SUS410J3) 600°C×12,000h Aging	In-sol.	0.017	0.293	0.187	1.200	0.039	0.125	0.032										0.018	0.316	0.206	1.274	0.042	0.125	0.032							
		Br-MeOH	0.003	0.012	0.010	0.269	0.003	0.110	0.027										0.003	0.012	0.010	0.269	0.003	0.110	0.027							
		Def.	0.014	0.280	0.177	0.931	0.036	0.015	0.005										0.015	0.304	0.197	1.005	0.039	0.015	0.005							
		C _{tot}	0.001	0.016	0.012	0.056	0.004	0.004	0.001										0.001	0.017	0.013	0.060	0.005	0.004	0.001							
4	12Cr Steel tempered at 718°C As received	In-sol.	0.022	0.385	0.213	1.240	0.051	0.076	0.008										0.022	0.375	0.212	1.220	0.050	0.075	0.009							
		Br-MeOH	0.003	0.010	0.021	0.191	0.007	0.035	0.004										0.003	0.010	0.021	0.191	0.007	0.035	0.004							
		Def.	0.019	0.375	0.192	1.049	0.045	0.041	0.005										0.018	0.365	0.191	1.029	0.043	0.040	0.005							
		C _{tot}	0.001	0.021	0.013	0.063	0.006	0.010	0.001										0.001	0.020	0.012	0.062	0.005	0.010	0.001							
5	12Cr Steel tempered at 718°C 550°C×160h Aging	In-sol.	0.026	0.427	0.258	1.400	0.062	0.078	0.010										0.026	0.427	0.258	1.400	0.062	0.078	0.010							
		Br-MeOH	0.005	0.022	0.022	0.208	0.007	0.038	0.004										0.005	0.022	0.022	0.208	0.007	0.038	0.004							
		Def.	0.021	0.406	0.236	1.192	0.055	0.040	0.006										0.021	0.406	0.236	1.192	0.055	0.040	0.006							
		C _{tot}	0.001	0.023	0.015	0.072	0.007	0.009	0.001										0.001	0.023	0.015	0.072	0.007	0.009	0.001							
6	12Cr Steel tempered at 718°C 550°C×4,500h Aging	In-sol.	0.022	0.355	0.228	1.255	0.051	0.087	0.009										0.022	0.355	0.228	1.255	0.051	0.087	0.009							
		Br-MeOH	0.003	0.014	0.019	0.224	0.006	0.059	0.006										0.003	0.014	0.019	0.224	0.006	0.059	0.006							
		Def.	0.019	0.341	0.209	1.030	0.046	0.028	0.003										0.019	0.341	0.209	1.030	0.046	0.028	0.003							
		C _{tot}	0.001	0.019	0.014	0.062	0.006	0.007	0.000										0.001	0.019	0.014	0.062	0.006	0.007	0.000							
7	12Cr Steel tempered at 718°C 600°C×3,000h Aging	In-sol.	0.022	0.343	0.210	1.288	0.049	0.092	0.009										0.022	0.340	0.220	1.270	0.049	0.090	0.010							
		Br-MeOH	0.003	0.009	0.016	0.205	0.005	0.050	0.004										0.003	0.009	0.016	0.205	0.005	0.050	0.004							
		Def.	0.019	0.334	0.194	1.084	0.043	0.042	0.004										0.019	0.330	0.204	1.065	0.044	0.040	0.005							
		C _{tot}	0.001	0.019	0.013	0.065	0.005	0.010	0.001										0.001	0.019	0.013	0.064	0.005	0.009	0.001							
8	12Cr Steel tempered at 718°C 600°C×6,000h Aging	In-sol.	0.023	0.341	0.228	1.339	0.051	0.097	0.012										0.022	0.329	0.213	1.293	0.049	0.094	0.011							
		Br-MeOH	0.003	0.009	0.018	0.216	0.005	0.059	0.007										0.003	0.009	0.018	0.216	0.005	0.059	0.007							
		Def.	0.020	0.332	0.211	1.123	0.046	0.039	0.005										0.019	0.320	0.196	1.077	0.043	0.035	0.004							
		C _{tot}	0.001	0.019	0.014	0.068	0.006	0.009	0.001										0.001	0.018	0.013	0.065	0.005	0.008	0.001							
10	12Cr Steel tempered at 718°C 550°C×4,500h Creep ruptured	In-sol.	0.026	0.421	0.284	1.384	0.062	0.081	0.010										0.026	0.421	0.284	1.384	0.062	0.081	0.010							
		Br-MeOH	0.011	0.030	0.020	0.232	0.006	0.048	0.004										0.011	0.030	0.020	0.232	0.006	0.048	0.004							
		Def.	0.015	0.391	0.265	1.152	0.056	0.033	0.006										0.015	0.391	0.265	1.152	0.056	0.033	0.006							
		C _{tot}	0.001	0.022	0.017	0.069	0.007	0.008	0.001										0.001	0.022	0.017	0.069	0.007	0.008	0.001							

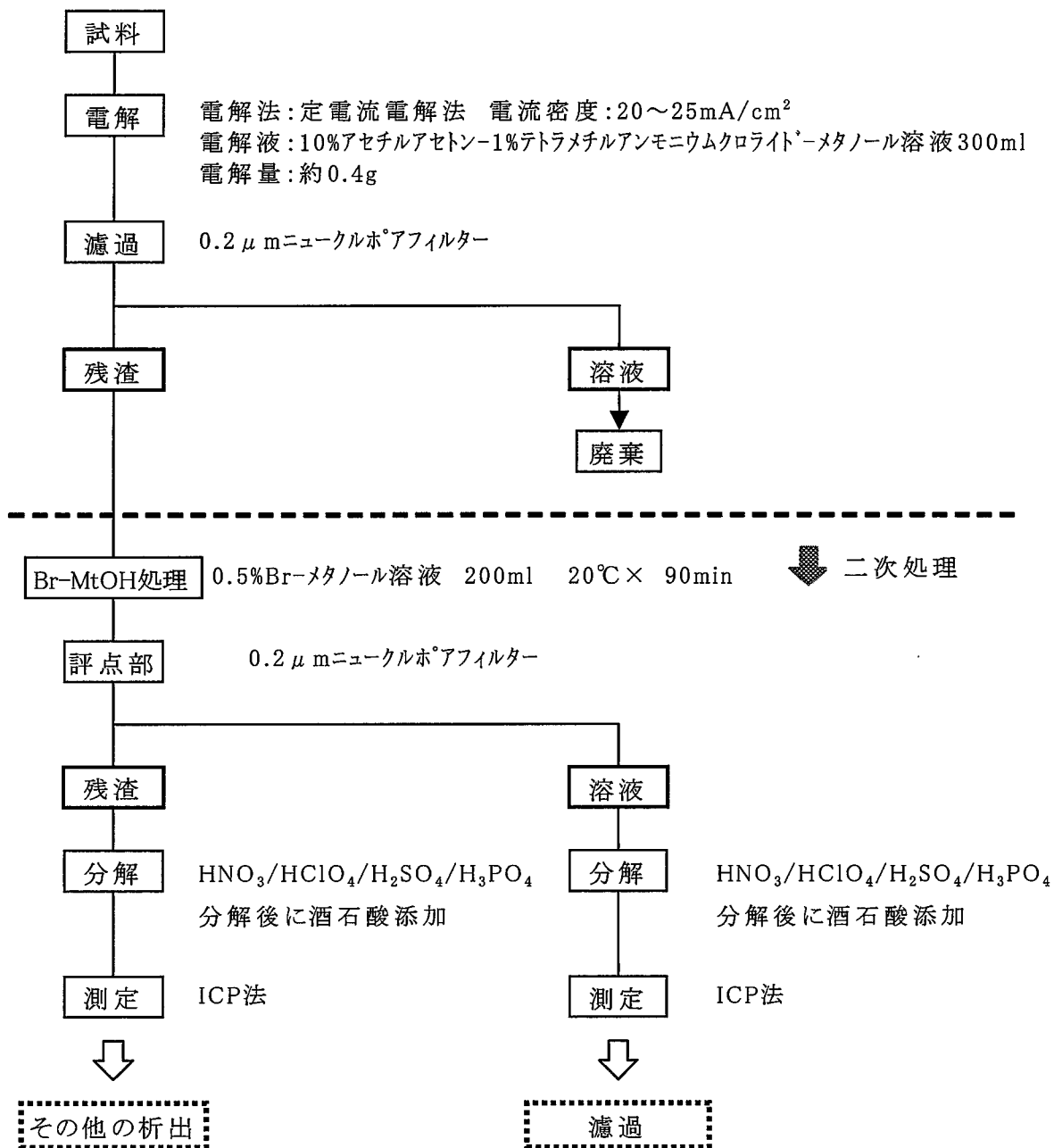


Fig.5.1 Procedures for isolation and determination of the precipitates in 12% Cr alloys

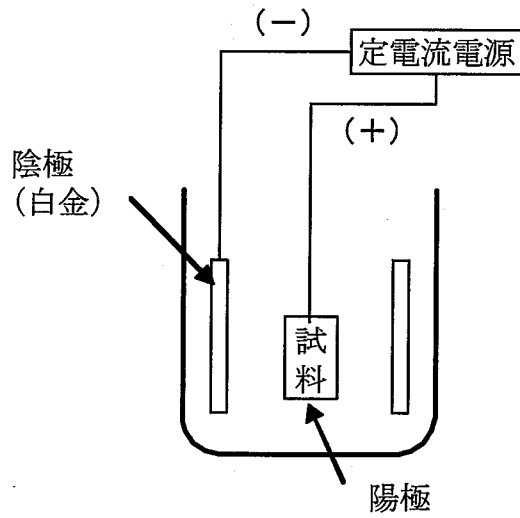


Fig.5.2 Simplified diagram of the electric resolution equipment

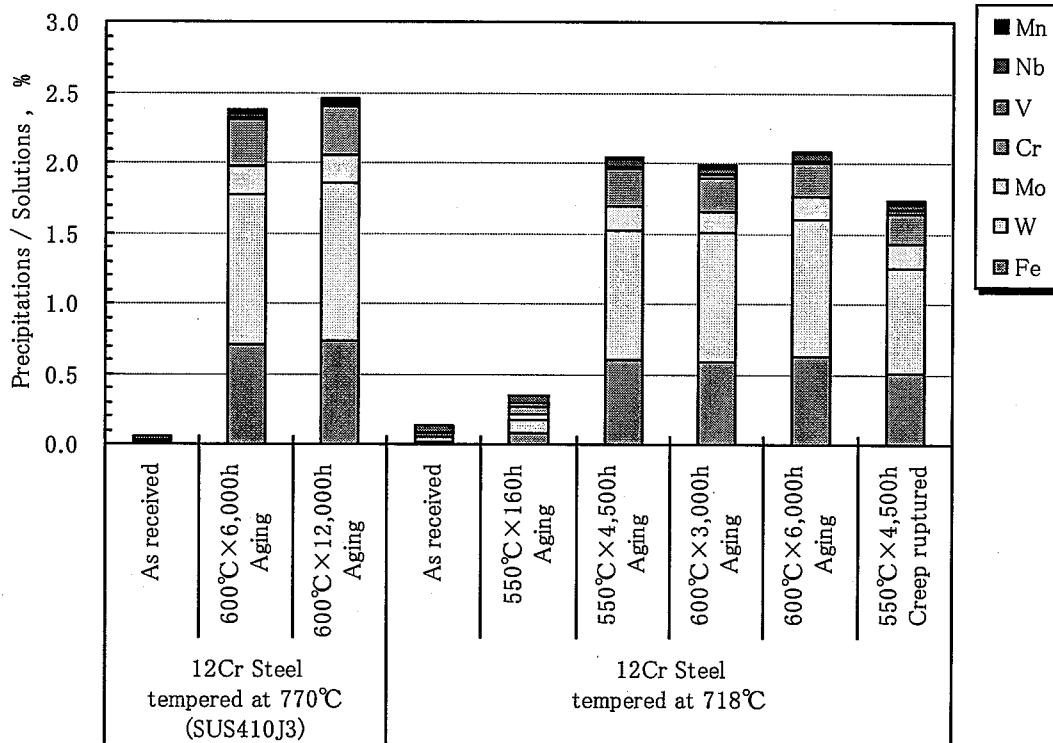


Fig.5.3 Analysis results of the Laves phase in 12Cr steels

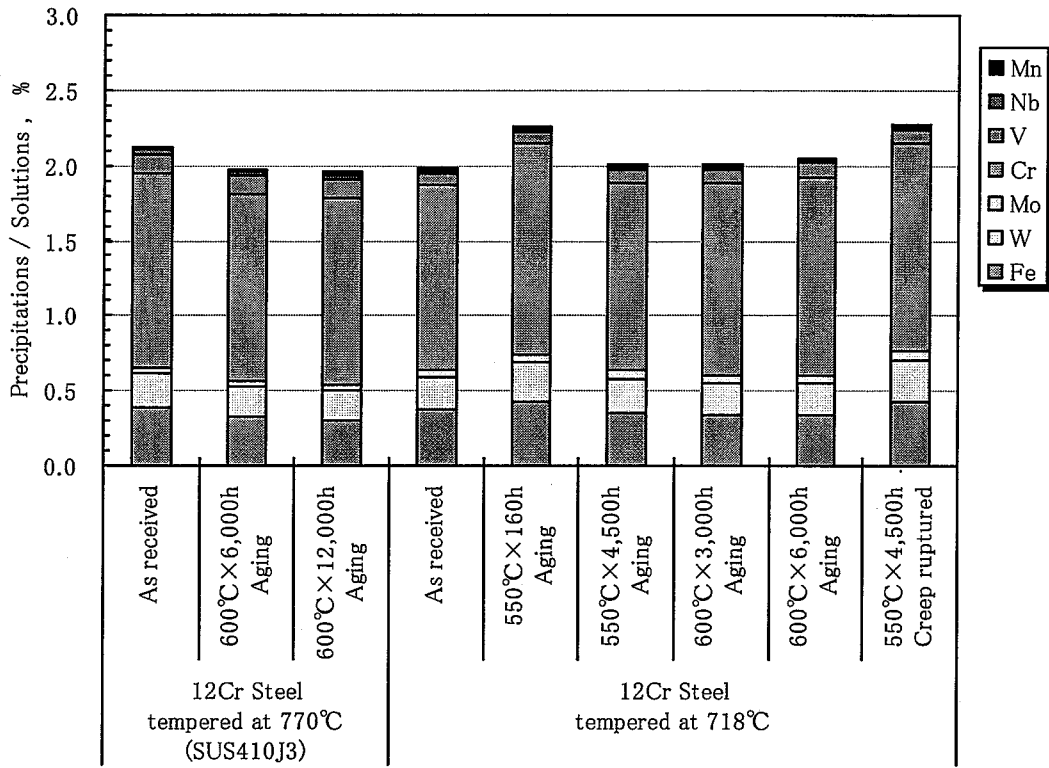


Fig.5.4 Analysis results of the other precipitates in 12Cr steels

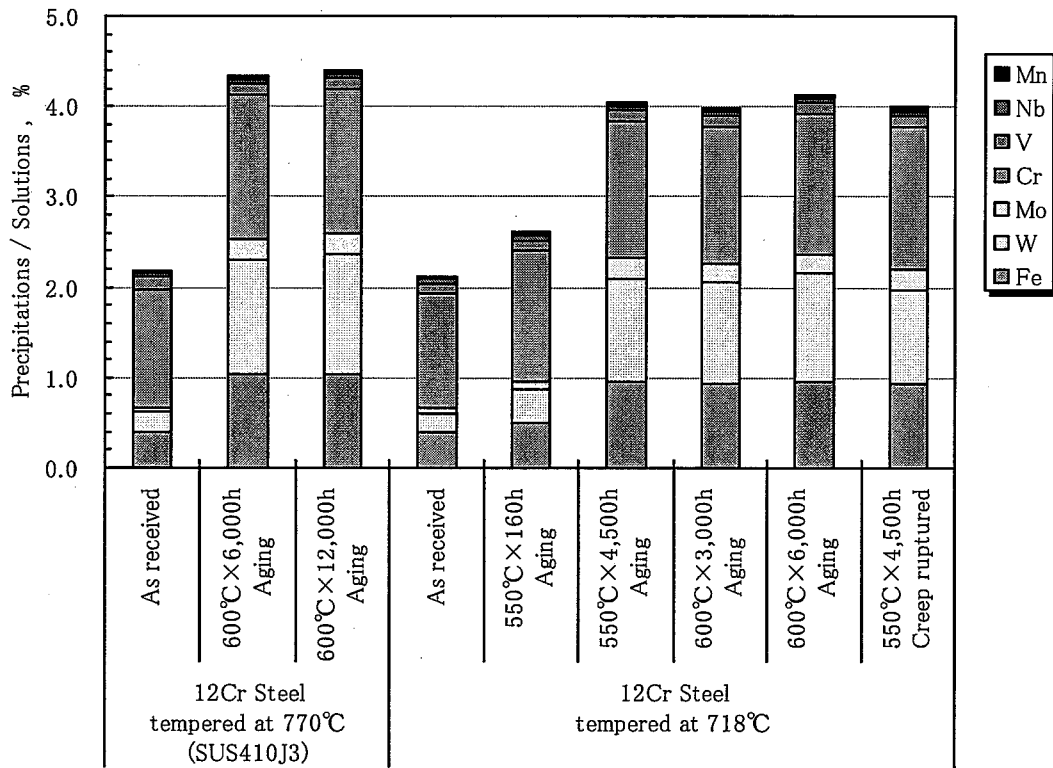


Fig.5.5 Analysis results of total precipitates in 12Cr steels

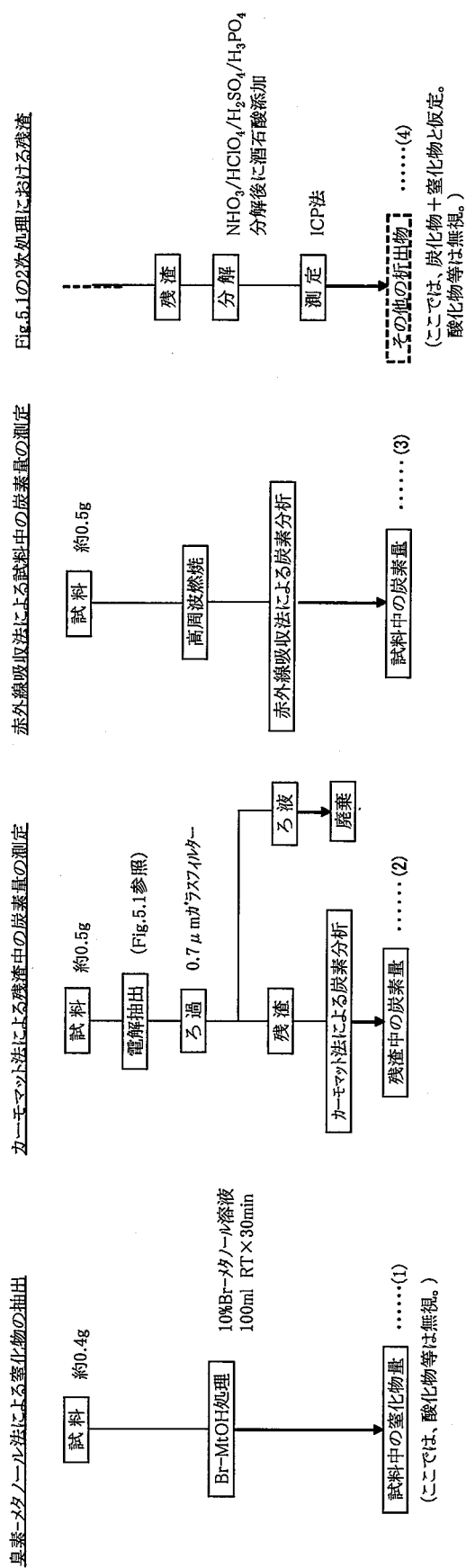


Fig.5.6 Verification procedures of the analysis results

6. 考察

6.1 Laves相の析出に及ぼす時効の影響について

SEM観察を行った高温焼戻し材のAs received材について母相(マルテンサイト組織)中と δ フェライト中のW量をEDX分析で測定した結果をTable 6.1に示す。 δ フェライト中のW量は約5.5%であり母相中(約4.2%)より濃度が高いことがわかる。Fig. 4.6およびFig. 4.7に示すSEM観察において、時効に伴うLaves相の析出は母相中に比べ δ フェライトで顕著であったが、これは母相よりも δ フェライトの方がW濃度が高いことに起因する可能性があると考えられる。しかし、高温焼戻し材における δ フェライトの析出量はわずか2.5%程度であり、 δ フェライトでのLaves相の増加が全体のLaves相の析出を左右するとは考えられない。したがって、Fig. 4.4, Fig. 4.6に示す600°C×6,000時間と12,000時間時効材のSEM観察においてLaves相の増加は認められなかったことと考えあわせると、高温焼戻し材の600°C×6,000時間および600°C×12,000時間時効材に対するLaves相分析結果(Fig. 5.3)における差は、現状で有意であるとは言い難い。

低温焼戻し材では、Fig. 4.9～Fig. 4.11に示すSEM観察結果およびFig. 5.3に示す抽出残渣分析結果において、550°C×4,500時間以上の時効ではLaves相の析出量がほとんど変化していないことが示された。Laves相の析出挙動に対して中橋らは、12Cr系鋼の540～620°CにおけるLaves相の析出量は、L.M.P.で整理することができ、L.M.P.の増加に伴って増加することを報告している^[11]。このことから、550～600°Cでの時効におけるLaves相の析出量がL.M.P.で整理可能であるとすると、550°C×4,500時間以上の条件で、Laves相の析出はほぼ飽和していることが示唆される。

ただし、Mo強化12Cr鋼に対する角屋らの研究^[12]によれば、Laves相の析出の飽和は600°Cでは数万時間程度を要すると見積もられており、引き続き検討を要する。

6.2 Laves相の析出形態について

析出形態については、Fig. 4.9, Fig. 4.10に示す低温焼戻し材の550°C×4,500時間、600°C×3,000時間におけるSEM観察結果において、定性的な評価であるが550°C×4,500時間では微細なLaves相が多数析出し、600°C×3,000時間では析出個数は減少し個々のLaves相は粗大化する傾向が認められた。この傾向は、中橋らが、540～620°CにおけるLaves相の析出個数をL.M.P.で整理し、その結果、580°CまではL.M.P.の増加に伴って増加、580°C以上では減少すると述べていること^[6]と一致する。

6.3 時効の初期におけるLaves相の析出について

Fig.5.3に示す抽出残渣分析結果によれば、As received材および550℃×160時間において微量のLaves相の析出が確認できたが、Fig.4.1, Fig.4.2およびFig.4.8に示すBEIによるSEM観察においては確認できなかったことから、極微細なLaves相が析出しているものと思われる。

6.4 Laves相の析出に及ぼす負荷の影響について

Laves相の析出に及ぼす負荷の影響に関しては、Fig.4.8, Fig.4.10およびFig.4.9とFig.4.13を比較して分かるとおり、低温焼戻し材におけるLaves相の析出が負荷により加速されたとは言い難い。また、Fig.5.3に示す抽出残渣分析結果からも、550℃×4,500時間時効材と同クリープ破断材との間に有意な差はみられない。しかし、今回の結果・分析を行った条件は、Laves相の析出の観点からは時間が短すぎるか長すぎるかしているため、今後、適当な時間で破断したクリープ破断材に対する観察・分析を行ってから、結論を導く必要があると考えられる。

Table6.1 Concentration of W in δ ferrite and martensite for 12Cr steel tempered at 770°C (SUS410J3)(As received)

(wt.%)

	Concentration of W										Average
Content in martensite	4.5	4.0	4.2	4.8	4.1	4.3	4.1	3.8	4.6	3.9	4.2
Content in δ ferrite	5.4	5.6	5.5	5.3	5.6	5.4	5.3	5.5	5.4	5.8	5.5

7. 結言

火力発電用ボイラー材料として実績のあるSUS410J3鋼とその熱処理改良材、およびそれらの熱時効材ならびにクリープ破断材に対する光学顕微鏡と走査型電子顕微鏡による観察，さらに抽出残渣分析を実施して，同鋼におけるLaves相の析出挙動に及ぼす高温長時間保持および負荷の影響について考察した。その結果，以下の結論を得た。

- (1) Laves相の析出挙動に及ぼす熱処理条件の影響に関しては，有意な差が認められなかった。
- (2) Laves相の析出量に及ぼす時効の影響に関しては， $550^{\circ}\text{C} \times 4,500$ 時間で，ほぼ飽和する傾向を確認した。
- (3) 析出したLaves相の形態に及ぼす時効の影響に関しては， $550^{\circ}\text{C} \times 4,500$ 時間と $600^{\circ}\text{C} \times 3,000$ 時間の間で，析出個数が減少し，粗大化している傾向を確認した。
- (4) $550^{\circ}\text{C} \times 160$ 時間および $550^{\circ}\text{C} \times 4,500$ 時間のクリープ条件では，Laves相の析出に及ぼす負荷の影響は見られなかった。

謝辞

本研究を遂行するにあたり，走査型電子顕微鏡観察に協力いただいた常陽産業株式会社・富田正人氏ならびに抽出残渣分析において有益な助言をいただいた住友金属テクノロジー株式会社・遠藤丈氏に感謝の意を表す。

【参考文献】

- [1] 日本機会学会, “発電用火力設備規格 JSME S TA1-1999”, (2000)
- [2] D.L.Newhouse, B.R.Seguin, E.M.Lape, “Trans.ASME”, Vol.76, p1107, (1954).
- [3] 樺木義淳, 他, “12Cr 系高強度ボイラ用鋼管(HCM12A)の開発(第1報):HCM12A 鋼管の諸特性および実缶使用性能”, 住友金属, Vol.47, No.4, p29~38, (1995).
- [4] 高橋由紀夫, “高クロム系フェライト鋼に対する解析的寿命評価法の開発—第2報: HCM12A 溶接継手の強度特性とクリープ疲労寿命評価法の検討—”電力中央研究所研究報告: T03003, (2003年10月).
- [5] 安藤勝訓, 加藤章一ほか, “高クロム鋼の材料特性試験(III)—HCM12A(2001年度材)の熱時効後の機械的強度特性—”, 未発行報告書(2004年2月).
- [6] 矢島悦次郎, 市川理衛, 古沢浩一, “若い技術者のための機械・金属材料”, 丸善, p131~135, (1979).
- [7] 日本鉄鋼協会共同研究会鉄鋼分析部会析出物分析小委員会, “高合金・超合金中析出物の抽出分離定量法(第一報)”, 鉄と鋼, Vol.79, No.6, (1993).
- [8] 日本鉄鋼協会共同研究会鉄鋼分析部会析出物分析小委員会, “高合金・超合金中析出物の抽出分離定量法(第二報)”, 鉄と鋼, Vol.79, No.8, (1993).
- [9] F.R.LARSON, J.MILLER, “A Time-Temperature Relationship for Rupture and Creep Stresses”, TRANSACTION OF THE ASME, JULY, p765-775, (1952).
- [10] 伊勢田敦朗, 寺西洋志, “高 Cr フェライト系耐熱鋼の長時間加熱脆化と Laves 相析出に及ぼす Si および Mo の影響”, 鉄と鋼, Vol.76, No.12, p2190~2197, (1990).
- [11] 中橋昌子, 他, “12Cr-Mo-V-W 鋼の長時間加熱に伴う Laves 相の析出挙動”, 日本金属学会誌, Vol.47, p426~431, (1983).
- [12] 角屋好邦, 平川裕一, “高 Cr フェライト鋼の長時間等温時効による組織変化”, 第146回日本鉄鋼協会秋季講演会, Vol.16, p1560, (2003).
- [13] 細井祐三, 他, “9Cr-2Mo 耐熱鋼の長時間時効による脆化の機構に関する考察”, 鉄と鋼, Vol.76, No.7, p1116~1123, (1990).
- [14] 劉 興陽, 藤田利夫, “10Cr 耐熱鋼のクリープ破断強度及び常温靱性に及ぼす Mo と W 量の影響”, 鉄と鋼, Vol.74, No.3, p513-520, (1988).
- [15] Y.Kadoya, B.F.Dyson, M.McLean, “Microstructural Stability during Creep of Mo- or W-Bearing 12Cr Steels”, Metallurgical and Materials Transactions A , Vol.33A, August, p.2549-2557, (2002).