

12 Cr 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2報)
透過型電子顕微鏡による観察および分析
(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 4 9

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 2 報) 透過型電子顕微鏡による観察および分析
(研究報告)

安藤勝訓 若井隆純 青砥紀身

要旨

高速増殖炉の特徴(高温・低圧等)を踏まえ、熱的特性と高温強度がバランスよく優れる高クロムフェライト系鋼の 12Cr 鋼を、構造材料として適用することが検討されている。そこで、本研究では、機器/配管用材料として火力プラントで実績がある 12Cr 鋼 (SUS410J3) およびその熱処理改良材において、熱処理条件、長時間時効およびクリープ変形が、金属組織に及ぼす影響を調査する目的で、透過型電子顕微鏡を用いて、受入れ材、時効材およびクリープ破断材の金属組織の観察、分析を実施し、以下の結論を得た。

- (1) 低温焼戻し材と高温焼戻し材(SUS410J3)の受入れ材および時効材の析出物の種類、形状、析出位置等に関して焼戻し温度の影響は認められなかった。
- (2) 550°C/160h 時効材においても、Laves 相が観察され、Laves 相は、550°Cでも時効早期に析出することが明らかとなった。
- (3) Laves 相は、塊状および針状の 2 つの析出形態が観察された。ただし、本研究における検討からは、両者の形状以外の相違は認めることができなかった。
- (4) 550°C/4,500h クリープ破断材においては、析出物密度の低下している領域が観察され、下部組織の回復を示唆していると考えられる。
- (5) Nb は、ほぼすべてが受入れ時に NbC として析出しており、また本研究の範囲内では、NbC は形状および大きさともに同等で、安定に存在すると考えられる。
- (6) 高温焼戻し材(SUS410J3)で見られた δ フェライトの内部には、V 炭化物のみが観察され、時効後は Laves 相が析出していた。また δ フェライト内部に析出する Laves 相は、すべて針状であった。
- (7) 時効およびクリープ損傷の影響により、 $M_{23}C_6$ および Laves 相の組成比は変化しないことが示唆された。このことより、Laves 相は母相中の固溶 W が時効に伴い析出したものと考えられる。

Influences of the long term aging and creep deformation on precipitation
behavior in SUS410J3

(2) Observations and analyses by transmission electron microscopy

*Masanori Ando *Takashi Wakai and *Kazumi Aoto

Abstract

The applicability of high chromium ferritic steels to structural materials of the next Fast Breeder Reactor (FBR) is investigated in the feasibility study on commercialized FBR cycle systems, since both of thermal properties and high temperature strength of the steels are superior to those of conventional austenitic stainless steels. Microstructures of martensitic stainless steel SUS410J3 used in thermal power plants were examined by transmission electron microscopy to clarify the influences of long term aging and loading on precipitation behavior. The almost same material modified thorough heat treatment was also examined. As a result, the following conclusions were obtained:

- (1) Influence of heat treatment condition on precipitation behavior was insignificant as far as this study examined.
- (2) Laves phase was observed in a 12Cr steel tempered at 718°C and aged at 550°C for 160h. It was suggested that Laves phase might precipitate on early stage of aging.
- (3) Though two types of Laves phase were observed, the difference between them could not be found except the shape as far as this study examined.
- (4) Low precipitation density areas were observed in 550°C/4,500h creep ruptured specimen. Those were resulted from growth of subgrain with creep deformation.
- (5) All of Nb was precipitated as NbC which was stable during aging and/or creep as far as this study examined.
- (6) In δ -ferrite, only V-carbides were observed in the as-received 12Cr steel tempered at 770°C, and only needle type Laves phase precipitated after long term aging.
- (7) TEM-EDX analyses revealed that chemical compositions of $M_{23}C_6$ and Laves phase never changed during aging and /or creep deformation. It was supposed that solid solution W was precipitated as Laves phase during aging and/or creep deformation.

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

目次

1. はじめに	1
2. 試験方法	1
2.1 供試材	1
2.2 TEM 用薄膜試料	1
2.3 TEM 用レプリカ試料	2
3. TEM による観察および分析	5
3.1 受入れ材の TEM 観察結果	5
3.2 時効材の TEM 観察結果	11
3.2.1 低温焼戻し材の時効材	11
3.2.2 高温焼戻し材の時効材	12
3.3 クリープ破断材の TEM 観察結果	24
4. 考察	27
4.1 $M_{23}C_6$ 炭化物	27
4.2 MX 炭化物	27
4.3 Laves 相	28
4.4 δ フェライト	32
5. おわりに	34
謝辞	36
参考文献	37

List of Tables

Table 2.1-1 Chemical compositions of the 12Cr steels used in this study (Ladle)	• • • • • 3
Table 2.1-2 Heat treatment condition of 12Cr steels used in this study	• • • • • 3
Table 2.1-3 Aged condition of studied specimen	• • • • • 4
Table 2.1-4 The details of creep ruptured specimens	• • • • • 4
Table 4.6-1 Estimation for formation of the δ -ferrite	• • • • • 33

List of Figures

Fig.3.1-1 Microstructure of 12Cr steel tempered at 718°C(as received) observed by TEM	• • • • • 6
Fig.3.1-2 Microstructure of 12Cr steel tempered at 770°C(SUS410J3)(as received) observed by TEM	• • • • • 6
Fig.3.1-3 Microstructure of δ -ferrite of 12Cr steel tempered at 770°C(SUS410J3) (as received) observed by TEM	• • • • • 7
Fig.3.1-4 Transmition electron micrographs of extraction replicas of the as received 12Cr steel tempered at 718°C	• • • • • 8
Fig.3.1-5 Transmition electron micrographs of extraction replicas of the as received 12Cr steel tempered at 770°C(SUS410J3)	• • • • • 9
Fig.3.1-6 Transmition electron micrographs of extraction replicas of δ -ferrite in the as received 12Cr steel tempered at 770°C(SUS410J3)	• • • • • 10
Fig.3.2-1 Microstructure of 600°C/6,000h aged 12Cr steel tempered at 718°C observed by TEM	• • • • • 13
Fig.3.2-2 Macrostructures observed in extracted replications of 12Cr steels tempered at 718°C using optical microscopy (a: As received, b:600°C /3,000h, c:600°C/6,000h)	• • • • • 14
Fig.3.2-3 Transmition electron micrographs of extraction replicas of the 12Cr steel tempered at 718°C (12Cr steel tempered at 718°C, 550°C×160h aging)	• • • • • 15
Fig.3.2-4 Transmition electron micrographs of extraction replicas of the 12Cr steel tempered at 718°C (12Cr steel tempered at 718°C, 550°C×4,500h aging)	• • • • • 16
Fig.3.2-5 Transmition electron micrographs of extraction replicas of the 600°C /3,000h aged 12Cr steel tempered at 718°C	• • • • • 17
Fig.3.2-6 Transmition electron micrographs of extraction replicas of the 600°C /6,000h aged 12Cr steel tempered at 718°C	• • • • • 18
Fig.3.2-7 TEM-EDX analysis of extraction replica of as-received, 550°C/160h and 600°C/6,000h aged 12Cr steel tempered at 718°C	• • • • • 19

Fig.3.2-8 Macrostructures observed in extracted replications of 12Cr steels tempered at 770°C(SUS410J3) using optical microscopy (a: As received, b:600°C/6,000h, c:600°C/12,000h) 20
Fig.3.2-9 Transmission electron micrographs of extraction replicas of the 600°C /6,000h aged 12Cr steel tempered at 770°C(SUS410J3) 21
Fig.3.2-10 Transmission electron micrographs of extraction replicas of the 600°C /12,000h aged 12Cr steel tempered at 770°C(SUS410J3) 22
Fig.3.2-11 Transmission electron micrographs of extraction replicas of δ -ferrite in the 600°C/6,000h aged 12Cr steel tempered at 770°C(SUS410J3) 23
Fig.3.3-1 Transmission electron micrographs of extraction replicas of the crept 12Cr steel tempered at 718°C (12Cr steel tempered at 718°C, 550°C \times 160h creep ruptured) 25
Fig.3.3-2 Transmission electron micrographs of extraction replicas of the crept 12Cr steel tempered at 718°C (12Cr steel tempered at 718°C, 550°C \times 4,500h creep ruptured) 26
Fig.4.3-1 TEM-EDX analysis of $M_{23}C_6$ in 12Cr steel used in this study 30
Fig.4.3-2 TEM-EDX analysis of Laves phase in 12Cr steel tempered at 718°C (Open : Massive type Laves(Creep and Aged), Closed : Needle type Laves(Creep and Aged)) 31

1. はじめに

現在、実用化高速増殖炉(以下、FBR)においては、既存のオーステナイト系鋼に比較し、高温強度と熱的特性にバランスよく優れる高クロム鋼の 12Cr 系鋼の採用が検討されている。12Cr 系鋼は、316FR や Mod.9Cr-1Mo 鋼に比較し、高温強度に比して、線膨張係数、熱伝導率などの点で優れるため、配管の引廻しの簡素化や、中間熱交換器および蒸気発生器のコンパクト化など、FBR 機器配管の大幅な合理化が期待でき、経済性の向上が果たせると考えられている。しかし、一方で、12Cr 系鋼は、316FR や Mod.9Cr-1Mo 鋼に比較し、延性/靱性が優れているとは言えず、長時間供用中の脆化が懸念される。また、12Cr 系鋼は焼戻しマルテンサイト単相組織を有し、析出強化ならびに固溶強化によって高温強度を達成しているが、その構造は微細で、添加元素も多岐にわたることから、長時間の機械的性質に与える添加元素の効果や、微細組織との関係について明確に解明されているとはいえない。

本研究においては、前報⁽¹⁾に引き続き、火力発電ボイラ用材料として実績を持つ既存 12Cr 鋼の受入れ材、長時間熱時効処理(以下、時効)材およびクリープ破断材に対する透過型電子顕微鏡(Transmission Electron Micrography : TEM) 観察およびエネルギー分散型 X 線分析装置(Energy Dispersive X-ray Spectrometry : EDX)による分析を行い、熱処理条件、高温長時間保持および負荷が微細組織、特に析出物の生成・成長挙動に与える影響を調査した。

2. 試験方法

2.1 供試材

供試材の化学成分を Table 2.1-1 に、熱処理条件を Table 2.1-2 に示す。供試材には、火力発電プラントで用いられる際と同等の熱処理を施した、板厚 52mm の 12Cr 系鋼 770°C×440min 焼戻し材⁽²⁾ (SUS410J3 鋼相当材、以下、高温焼戻し材とする。) と、同材よりも低温にて焼戻しを行った板厚 30mm の、718°C×60min 焼戻し材 (以下、低温焼戻し材とする。) の熱処理および板厚の異なる 2 種類の圧延鋼板を用いた。

供試材は、前報⁽¹⁾で供されたものと同様で、不活性加熱炉(Ar)を用いて 600°C で 3,000h、6,000h および 12,000h 保持した時効材と、クリープ破断材(低温焼戻し材のみ)である。時効条件およびクリープ条件等を Table 2.1-3 および Table 2.1-4 に示す。なお、低温焼戻し材と高温焼戻し材におけるクリープ試験の結果および時効後の機械的性質は別途報告されている⁽³⁾⁽⁴⁾⁽⁵⁾⁽⁶⁾⁽⁷⁾。

2.2 TEM 用薄膜試料

TEM 観察用の金属薄膜作製にあたっては、それぞれの材料より 1mm 程度の薄片を圧延方向と垂直に精密切断砥石により切り出し試験に供した。試料作製には、機械研磨(70~80 μm)した後、5vol.%過塩素酸と 95% vol.酢酸溶液の混合液を用いるツインジェ

ット電解研磨法を用いた。機械研磨においては、240番から1,200番までのエメリー紙を用いて順次研磨を行い、表面変質層の生成を抑えた。また、電解研磨は、電圧条件46～48Vとし、混合液の流量および光感度は、予備試験にて調整を行った。

2.3 TEM用レプリカ試料

抽出レプリカ試料の作成にあたっては、それぞれ圧延方向と垂直方向(クリーブ破断材は圧延方向)に切り出し、機械研磨により鏡面を得た後、定電位電解エッチング法(SPEED法⁽⁸⁾⁽⁹⁾)によりエッチングを行った。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。エッチングにより抽出された残渣は、アセチルセルロース薄膜に酢酸メチルにより溶着の後、カーボン蒸着を行い、アセチルセルロース薄膜をすべて酢酸メチルにより溶解することで、カーボン薄膜蒸着試料とした。なお、カーボン薄膜蒸着試料は、Cuメッシュの試料フレームによりTEMに装填される。定電位電解エッチング条件は、予備試験等の結果より、電圧-100mVで、5C/cm²とした。

Table 2.1-1 Chemical compositions of the 12Cr steels used in this study (Ladle) (wt.%)

Material	Shape	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	W	Cu	V	Nb	N	B
12Cr steel tempered at 718°C	Plate t = 30mm	0.11	0.28	0.62	0.015	0.002	10.54	0.39	0.32	1.82	0.98	0.19	0.054	0.063	0.0032
12Cr steel tempered at 770°C(SUS410J3)	Plate t = 52mm	0.11	0.26	0.54	0.018	0.001	10.53	0.31	0.32	1.79	0.95	0.19	0.062	0.057	0.0029

Table 2.1-2 Heat treatment condition of 12Cr steels used in this study

Materials	Shape	Normalizing	Tempering
12Cr steel tempered at 718°C	Plate t = 30mm	1,050°C×60min AC	718°C×60min AC
12Cr steel tempered at 770°C(SUS410J3)	Plate t = 52mm	1,070°C×100min AC	770°C×40min AC

Table 2.1-3 Aged condition of studied specimen

Material	Shape	As received	550°C-161h aged/ ruptured	550°C-4,465h aged/ ruptured	600°C-3,000h aged	600°C-6,000h aged	600°C-12,000h aged
12Cr steel tempered at 718°C	Plate t = 30mm	○ (Replica and Foil)	○ (Replica)	○ (Replica)	○ (Replica)	○ (Replica and Foil)	○ (Replica)
12Cr steel tempered at 770°C(SUS410J3)	Plate t = 52mm	○ (Replica and Foil)				○ (Replica)	○ (Replica)
LMP [C=20] (Recalculated P as 550°C with C=20)							
					20,499 (=550°C/80,016 h)	20,762 (=550°C/16,6913 h)	21,025 (=550°C/348,181 h)

Table 2.1-4 The details of creep ruptured specimens

Material	Specimen	Rupture time (h)	Stress (MPa)	Elongation (%)	Reduction of area (%)	Minimum creep rate (%/h)
12Cr steel tempered at 718°C	550°C/161h Creep ruptured	161.2	384	20.2	72.2	2.1×10^{-2}
	550°C/4,500h Creep ruptured	4,464.5	325	17.6	56.8	4.5×10^{-4}

3. TEMによる観察および分析

TEMによる観察および分析は、Philips製のCM200FEGとEDAX製のEX4iを用いて加速電圧200kVにて観察および分析を行った。

3.1 受入れ材のTEM観察結果

低温焼戻し材および高温焼戻し材の受入れ材の薄膜TEM観察結果を、Fig.3.1-1およびFig.3.1-2に示す。おのおのの薄膜観察から示されるように焼戻しマルテンサイト鋼の特徴である微細なラス組織が観察された。低温焼戻し材および高温焼戻し材ともに、ラス幅は $0.5\mu\text{m}$ 程度であり、焼戻し温度の影響はほとんど見られなかった。また、両材料ともに、ラス境界に沿って析出物が観察され、ラス内においても一部析出物が観察された。また、高温焼戻し材においては、Fig.3.1-3に示すように若干の δ フェライトが観察され、 δ フェライトとマルテンサイトの境界に沿って、析出物が観察された。

低温焼戻し材および高温焼戻し材の受入れ材の抽出レプリカのTEM観察結果をFig.3.1-4およびFig.3.1-5にそれぞれ示す。受入れ材の抽出レプリカ観察においては、旧 γ 粒界およびパケット境界に析出物が観察された。EDX分析の結果を基にこれらの析出物の回折パターンを同定した結果、 M_{23}C_6 、 NbC および $\text{V}_7\text{C}_8/\text{V}_3\text{C}_4$ であると同定され、旧 γ 粒界およびパケット境界には主として M_{23}C_6 が析出していた。析出物の種類、形態および大きさ等に及ぼす熱処理条件の影響は、観察されなかった。なお、EDX中のCuのピークは試料フレームのピークである。受入れ材では、広範囲にわたるEDX-Mappingを用いて分析を行ったがLaves相は検出できなかったことから、前報⁽¹⁾の析出物抽出残渣分析の結果から示されるように、受入れ材においてLaves相の析出はないといえる。

高温焼戻し材においては、 δ フェライトが若干観察された。そのレプリカ観察結果をFig.3.1-6に示す。Fig.3.1-6に示されるように δ フェライトの内部においては、 M_{23}C_6 やLaves相は観察されず、V炭化物のみが観察された。なお薄膜観察において観察された δ フェライトの粒界近傍の析出物は、 M_{23}C_6 であった。

上記のように、受入れ材の薄膜および抽出レプリカによるTEM観察および分析では、低温焼戻し材と高温焼戻し材で、焼戻しマルテンサイト組織と析出物の析出状況に明確な違いは見られなかった。ただし、高温焼戻し材で観察された δ フェライト内部における析出物は、V炭化物のみであった。

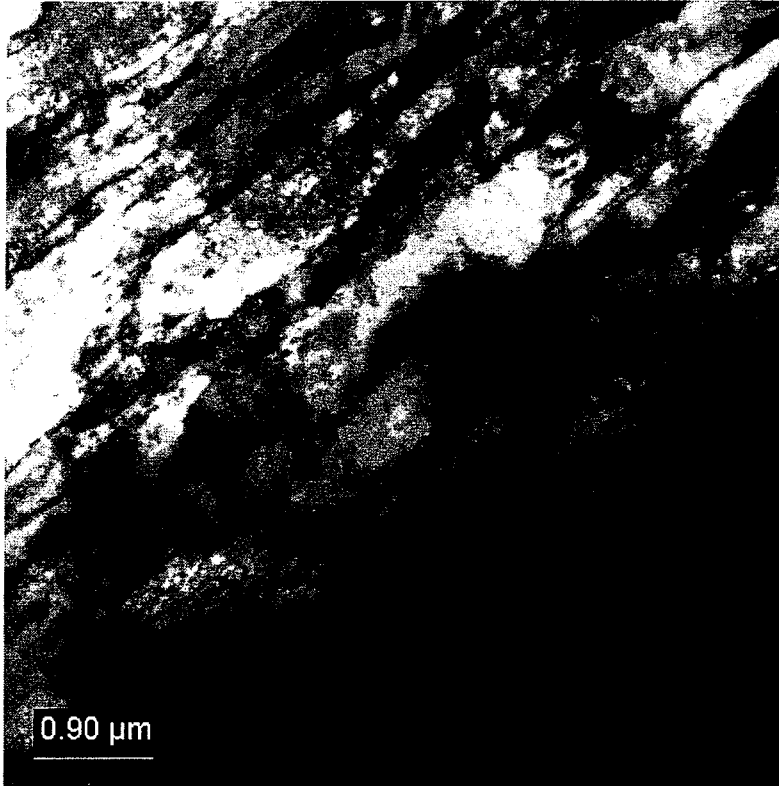


Fig.3.1-1 Microstructure of 12Cr steel tempered at 718°C(as received) observed by TEM

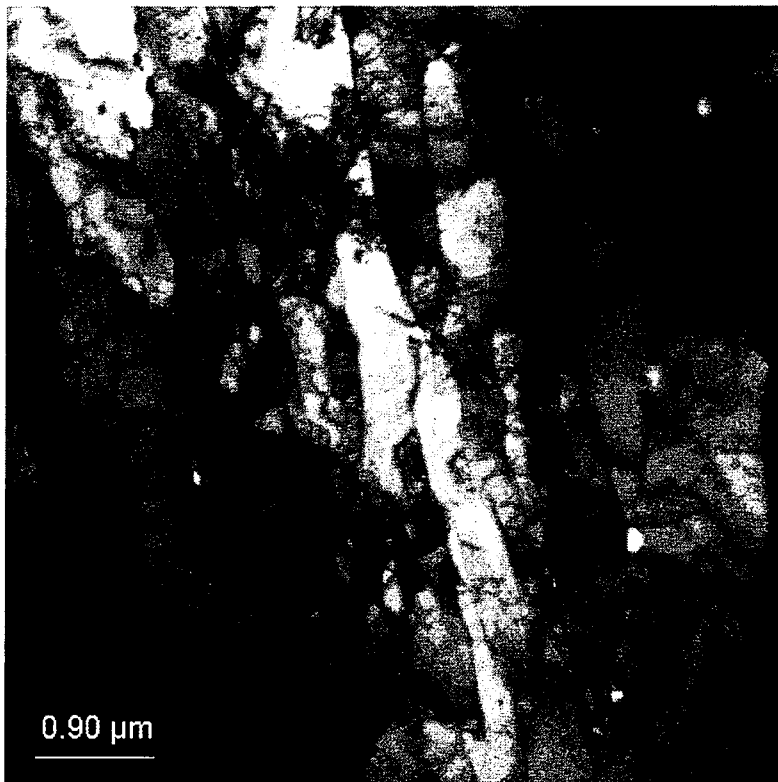


Fig.3.1-2 Microstructure of 12Cr steel tempered at 770°C (SUS410J3) (as received) observed by TEM

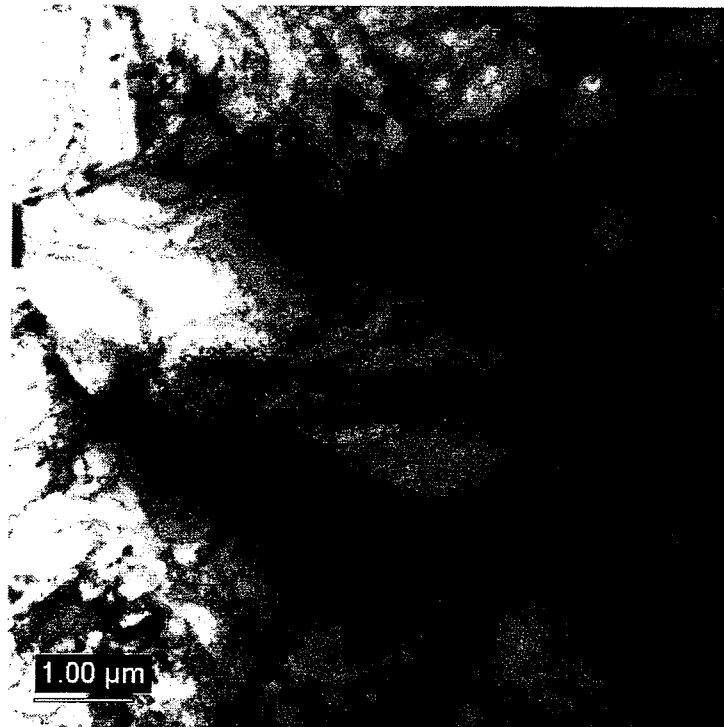


Fig.3.1-3 Microstructure of δ -ferrite of 12Cr steel tempered at 770°C (SUS410J3)
(as received)observed by TEM

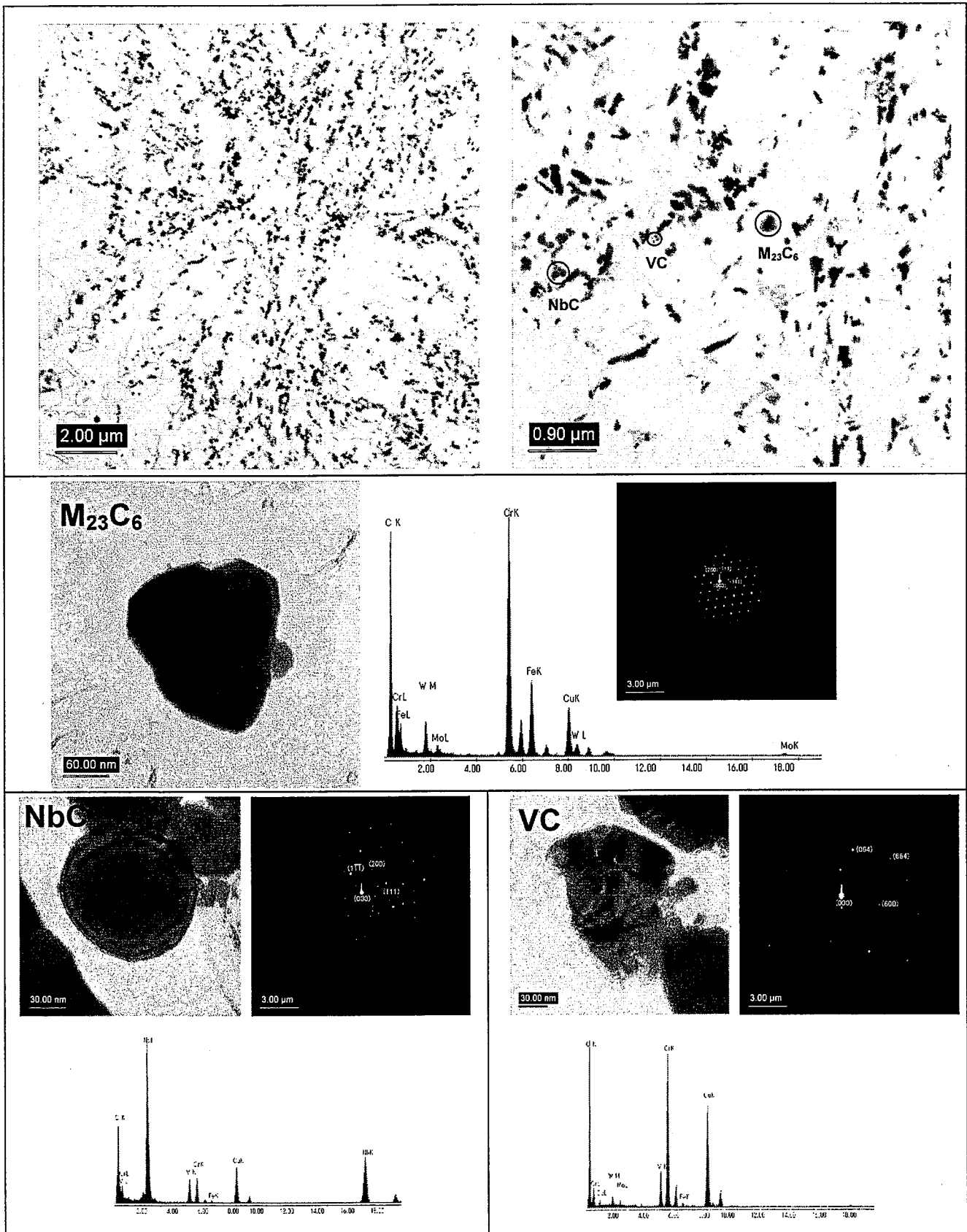


Fig.3.1-4 Transmission electron micrographs of extraction replicas of the as received 12Cr steel tempered at 718°C

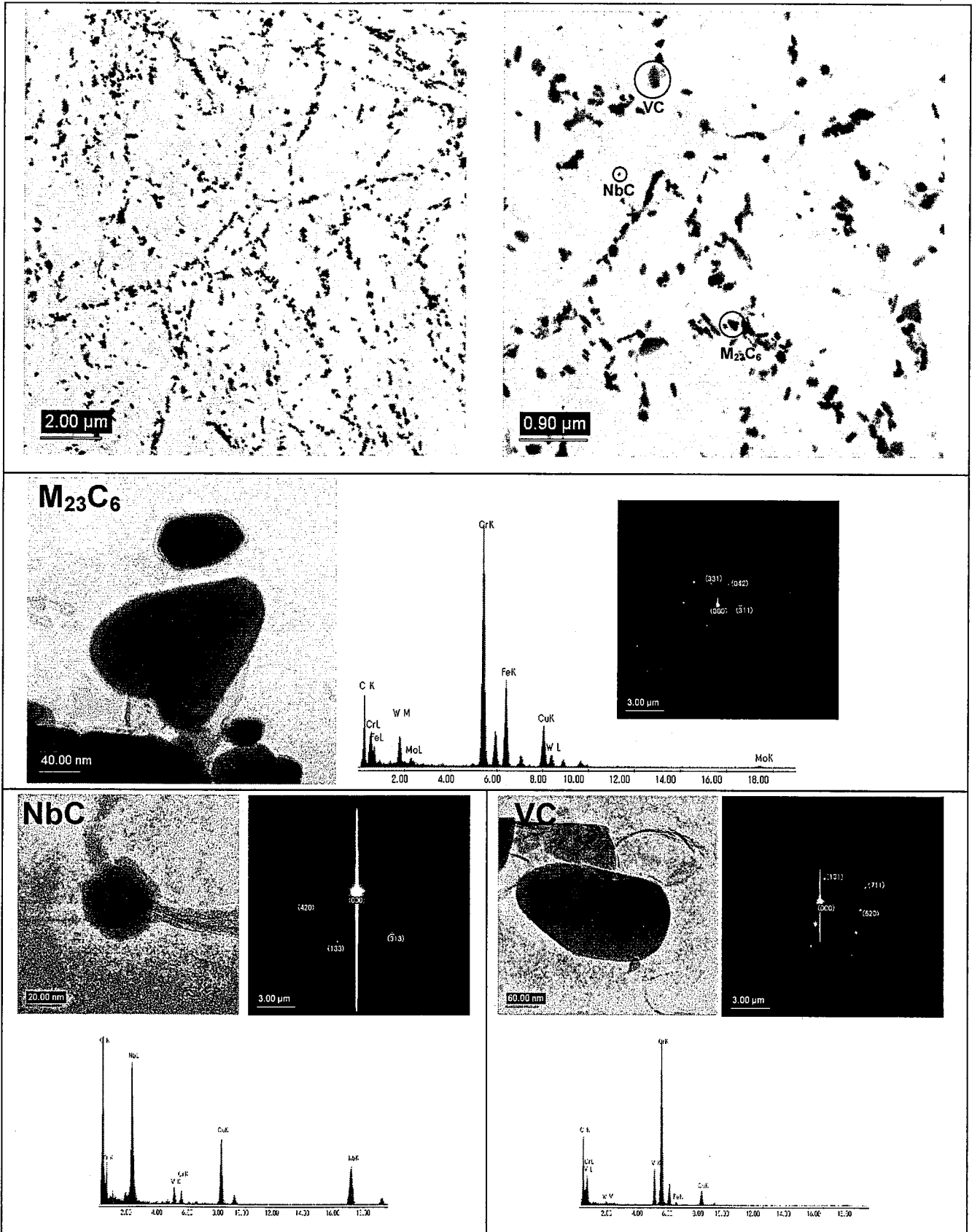


Fig.3.1-5 Transmission electron micrographs of extraction replicas of the as received 12Cr steel tempered at 770°C (SUS410J3)

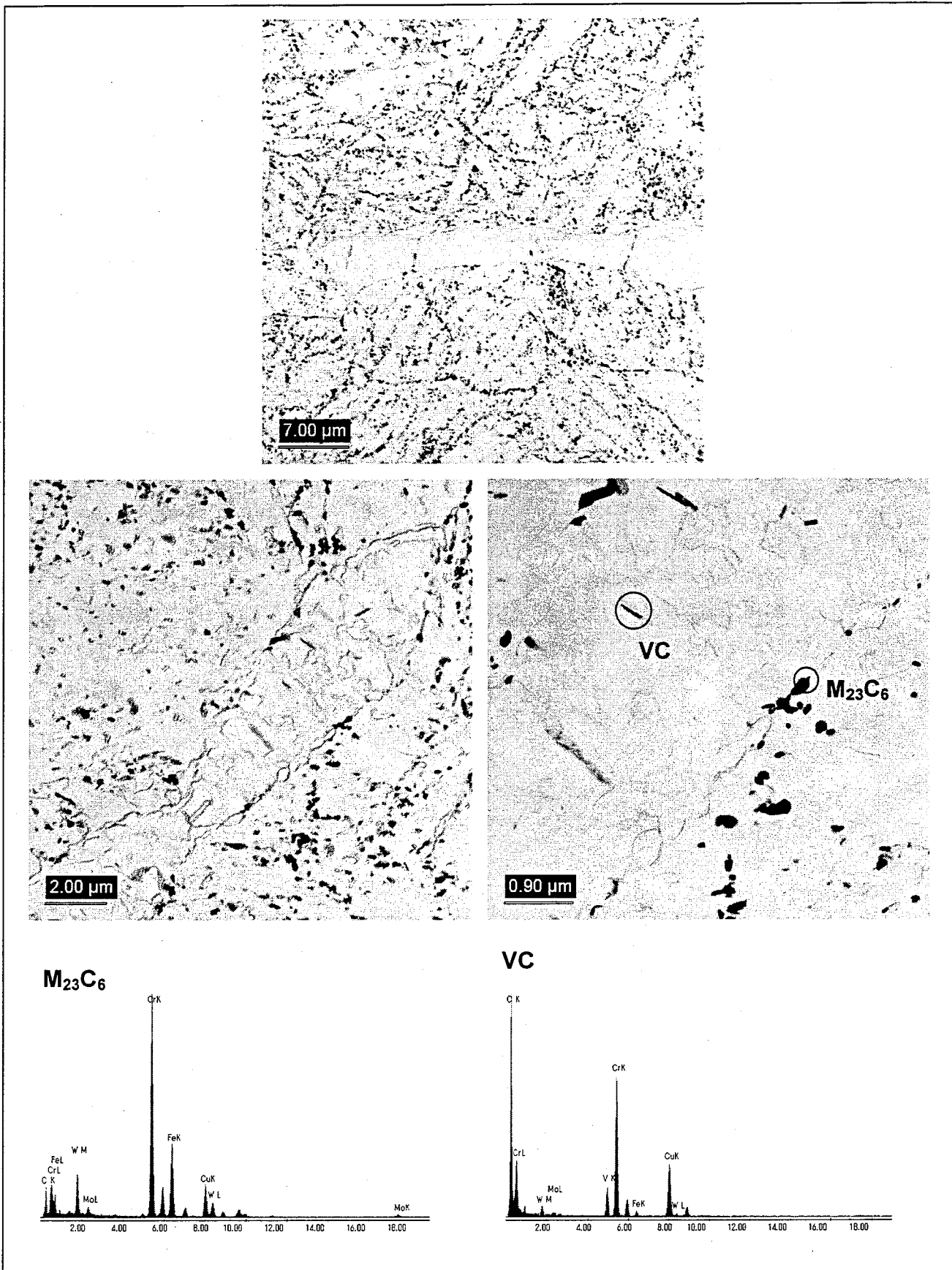


Fig.3.1-6 Transmission electron micrographs of extraction replicas of δ -ferrite in the as received 12Cr steel tempered at 770°C (SUS410J3)

3.2 時効材の TEM 観察結果

低温焼戻し材および高温焼戻し材の時効材に対して TEM による抽出レプリカの観察および分析を行った。低温焼戻し材においては、600°C/3,000h および 600°C/6,000h 時効材、高温焼戻し材においては、600°C/6,000h および 600°C/12,000h 時効材の試料を作製し観察および分析を行った。また、低温焼戻し材の 550°C/161h (以下、550°C/160h) および 550°C/4,465h (以下、550°C/4,500h) クリープ破断材のネジ部も時効材として観察を行った。低温焼戻し材の 600°C/6,000h 時効材に関しては、薄膜試料も作製し観察を行った。

3.2.1 低温焼戻し材の時効材

低温焼戻し材の 600°C/6,000h 時効材の薄膜観察結果を Fig.3.2-1 に示す。600°C/6,000h の時効後にも、焼戻しマルテンサイトの特徴であるラス組織が明確に観察される。また、そのラス幅は、約 0.5 μm であり、受入れ材との差は認められなかった。

Fig.3.2-2 に受入れ材、600°C/3,000h 時効材および 600°C/6,000h 時効材の抽出レプリカの光学顕微鏡観察結果を示す。時効材では、受入れ材に比較し旧 γ 粒界パケット境界およびラス境界の析出物の量が多いことが分かる。特に旧 γ 粒界においては析出物の凝集が起こっていることが観察された。また、このことは、前報⁽¹⁾で、析出物抽出残渣分析における総量が時効により増加する傾向ともよく一致する。

550°C/160h、550°C/4,500h、600°C/3,000h および 600°C/6,000h 時効材の抽出レプリカの TEM 観察結果を Fig.3.2-3~Fig.3.2-6 に示す。すべての観察結果において Laves 相の析出が確認され、回折パターンにより、Fe₂W 型の Laves 相であると同定された。また、550°C/160h 時効材においても、Laves 相が析出していた。これにより Laves 相は、時効初期段階において析出することが分かった。ただし、550°C/160h 時効材では Laves 相は旧 γ 粒界にわずかに析出しているのみであった。その他の時効条件においては、Laves 相は、M₂₃C₆ とともに主に旧 γ 粒界、パケット境界およびラス境界に観察されたが、一部それらの境界以外の場所にも析出している様相が観察された。Fig.3.2-7 に受入れ材、550°C/160h および 550°C/4,500h 時効材を、EDX-Mapping により分析した結果を示す。受入れ材では Fe および Cr が、M₂₃C₆ として旧 γ 粒界やパケット境界等に析出している様子が示される。550°C/4,500h 時効材では、Fe および W の分析結果より、Laves 相が旧 γ 粒界、パケット境界で M₂₃C₆ に重畳して析出する様子が示される。また、これらは 600°C/6,000h 時効材の薄膜観察によっても確認した。なお、Laves 相は、塊状と針状のものが観察され、針状は一樣に観察されたが、塊状は旧 γ 粒界を中心に析出していた。ただし、Fig.3.2-5 に見られるように EDX の強度比や回折パターンから両者の相違を明確にすることはできなかった。また低温焼戻し材において、550°C/160h 以外の時効

材の間に、析出物の種類および形状等に明瞭な相違は見られなかった。

3.2.2 高温焼戻し材の時効材

Fig.3.2-8 に 600°C/6,000h 時効材および 600°C/12,000h 時効材抽出レプリカの光学顕微鏡観察結果を示す。低温焼戻し材と同様に受入れ材に比較し時効材では、旧 γ 粒界に析出している析出物量が多い。

高温焼戻し材の 600°C/6,000h および 600°C/12,000h 時効材の抽出レプリカに対する TEM 観察結果を Fig.3.2-9～Fig.3.2-10 に示す。低温焼戻し材と同様に Fe_2W 型の Laves 相が主に旧 γ 粒界パケット境界およびラス境界に観察された。

Fig.3.2-11 には、600°C/6,000h 時効材の δ フェライトの観察結果を示す。 δ フェライト内部においては、 M_{23}C_6 および塊状の Laves 相はみられず、V 炭化物と多量の針状の Laves 相が析出している様相が観察された。

高温焼戻し材において、600°C/6,000h 時効材と 600°C/12,000h 時効材の間に、析出物の種類および形状等に明瞭な相違は見られなかった。

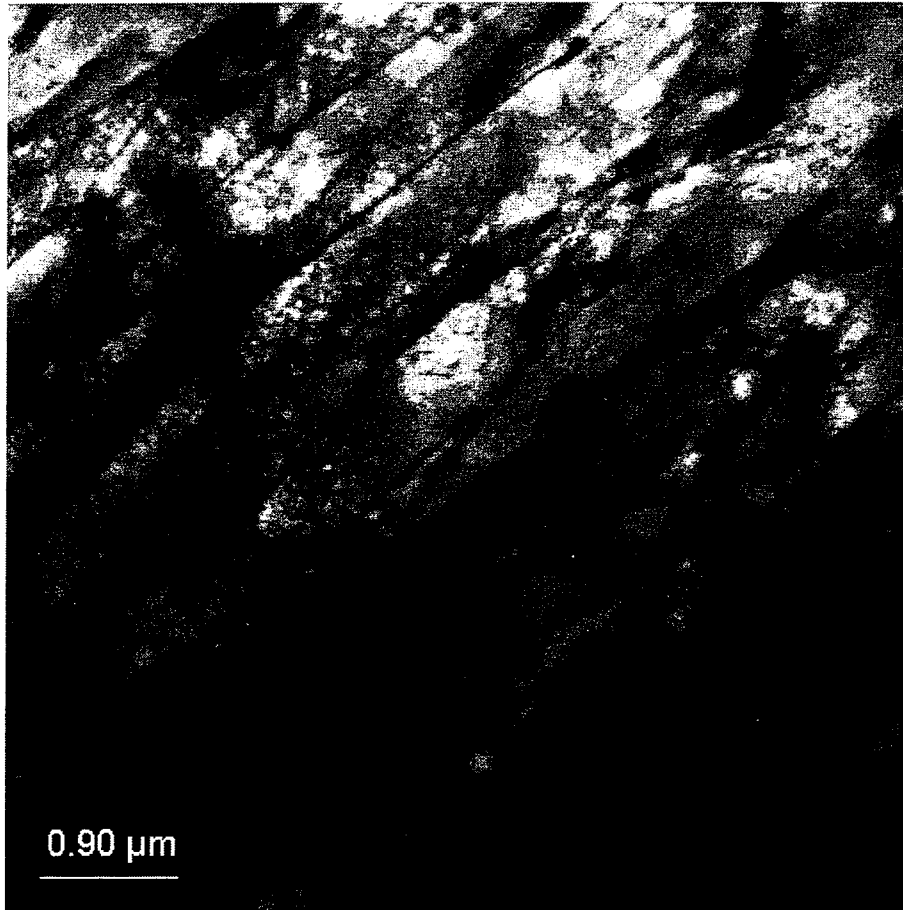


Fig.3.2-1 Microstructure of 600°C/6,000h aged 12Cr steel tempered at 718°C observed by TEM

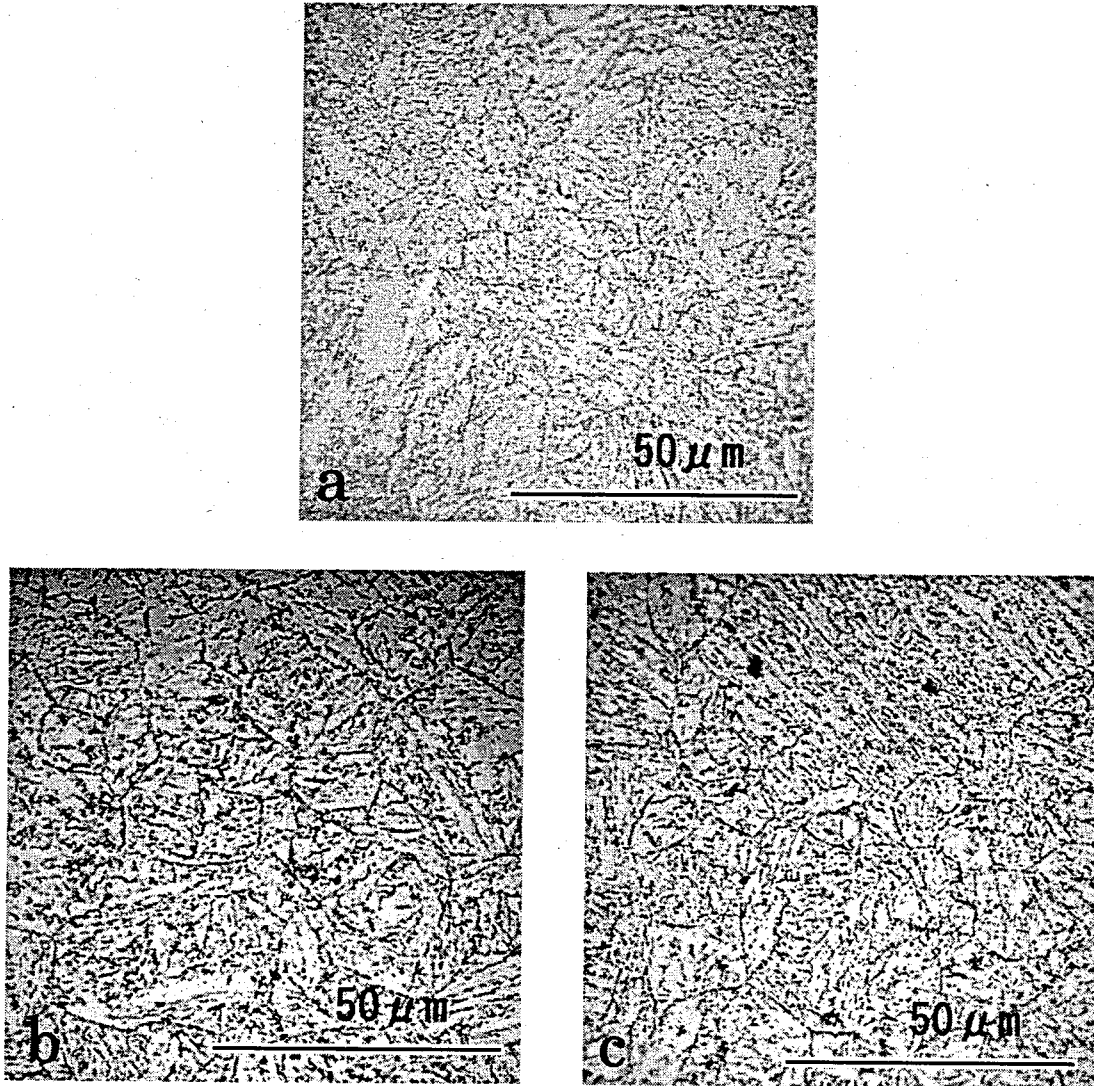


Fig.3.2-2 Macrostructures observed in extracted replications of 12Cr steels tempered at 718°C using optical microscopy(a: As received, b:600°C/3,000h, c:600°C/6,000h)

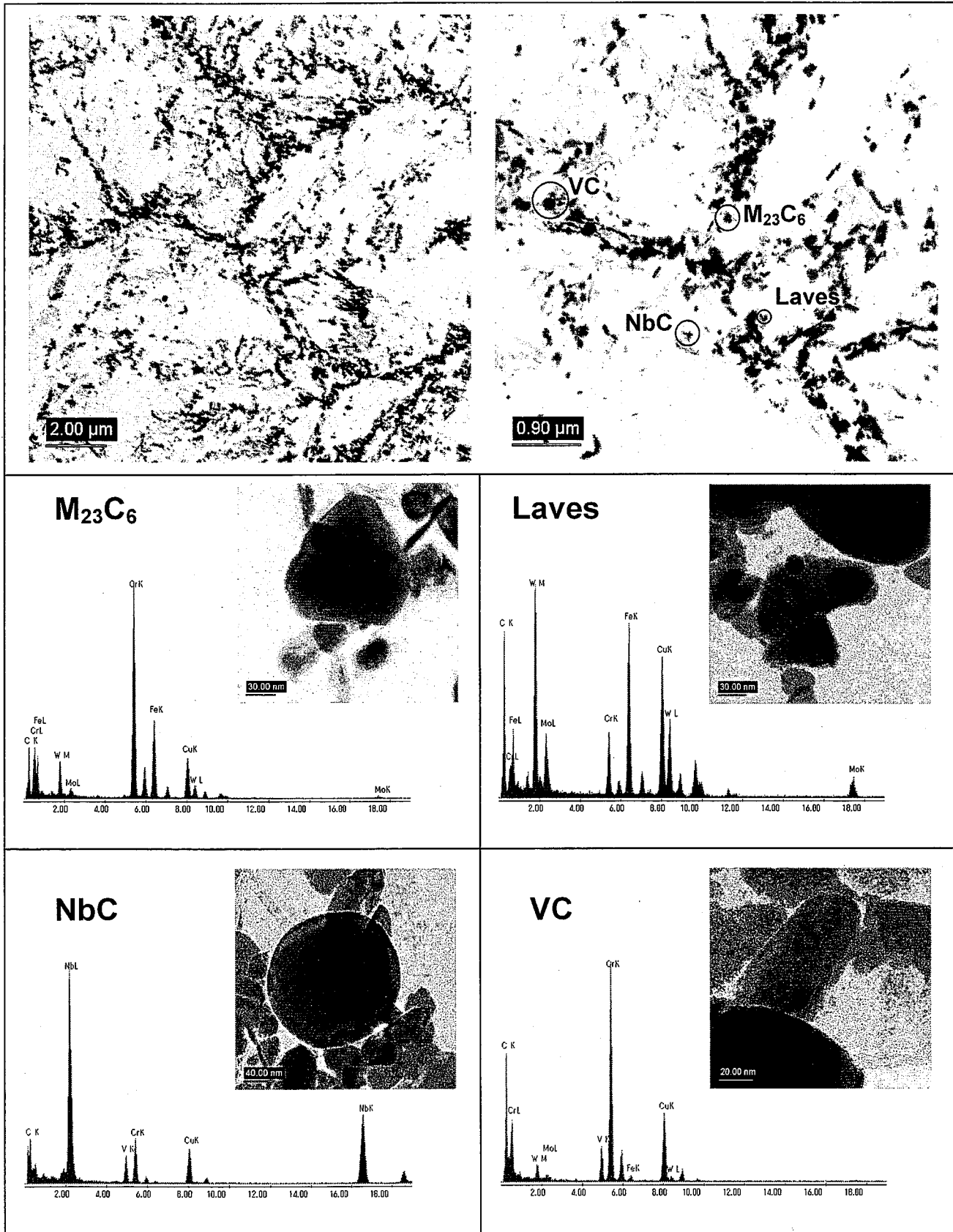


Fig.3.2-3 Transmission electron micrographs of extraction replicas of the 12Cr steel tempered at 718°C (12Cr steel tempered at 718°C, 550°C × 160h aging)

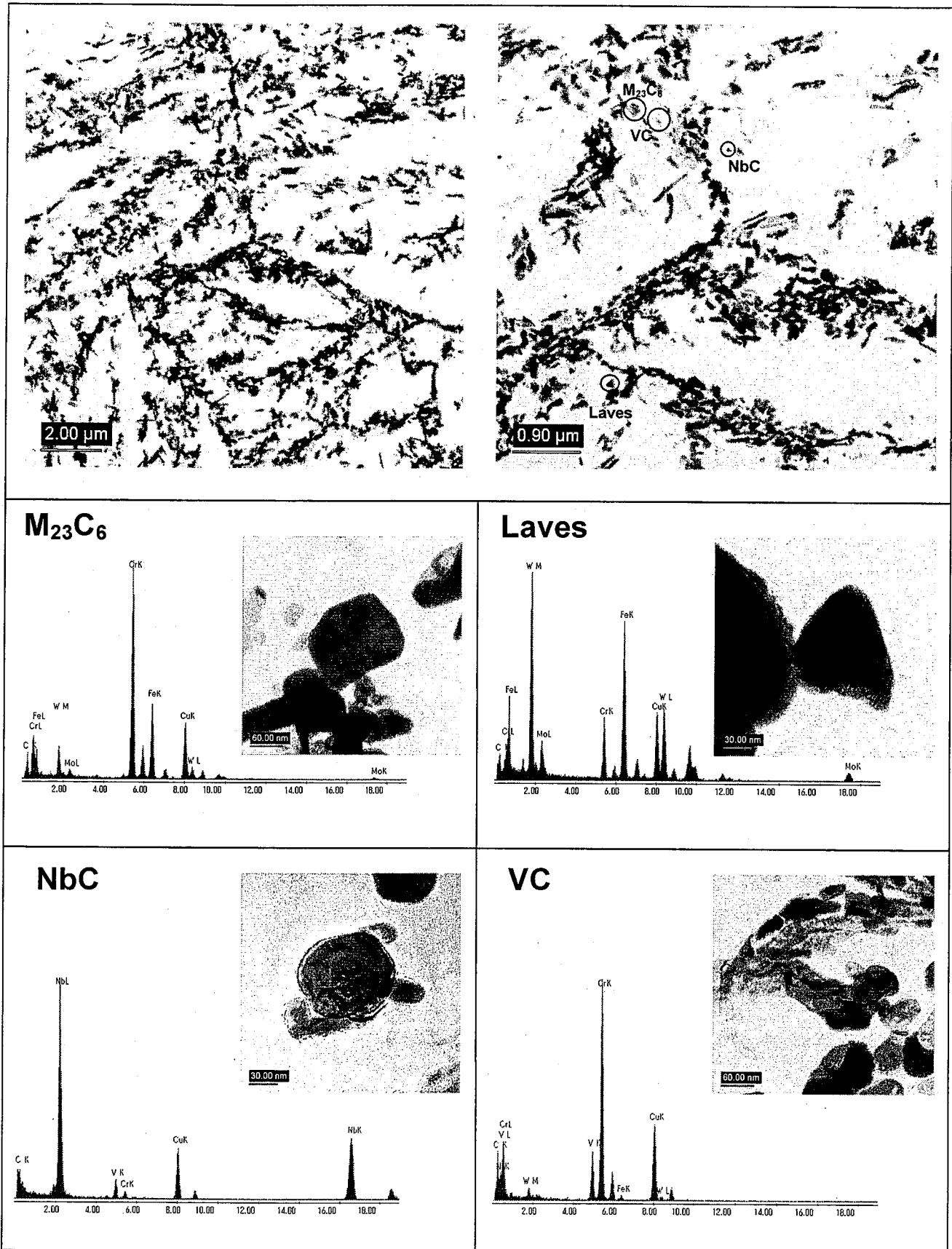


Fig.3.2-4 Transmition electron micrographs of extraction replicas of the 12Cr steel
 tempered at 718°C
 (12Cr steel tempered at 718°C, 550°C×4,500h aging)

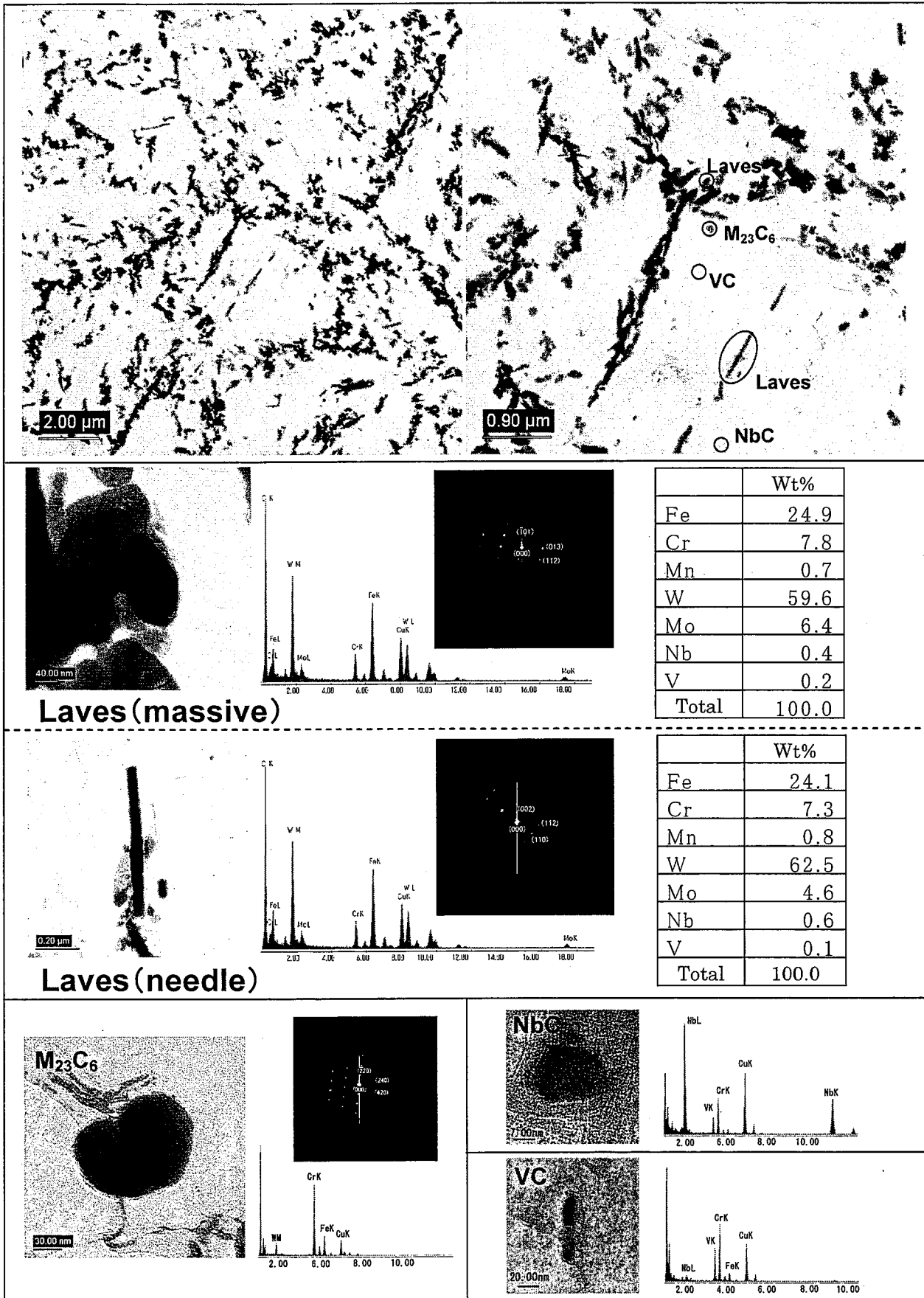


Fig.3.2-5 Transmission electron micrographs of extraction replicas of the 600°C/3,000h aged 12Cr steel tempered at 718°C

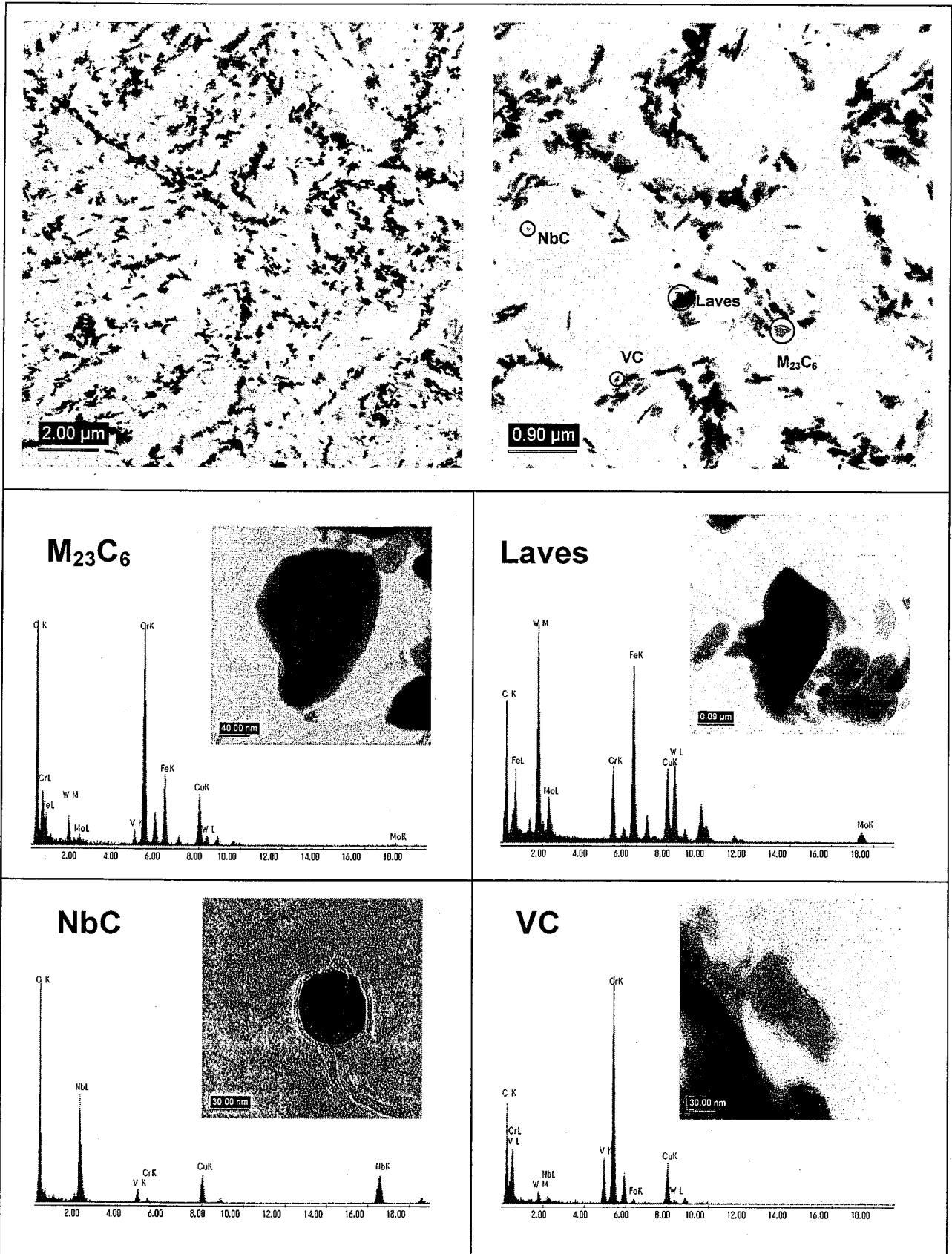


Fig.3.2-6 Transmission electron micrographs of extraction replicas of the 600°C/6,000h aged 12Cr steel tempered at 718°C

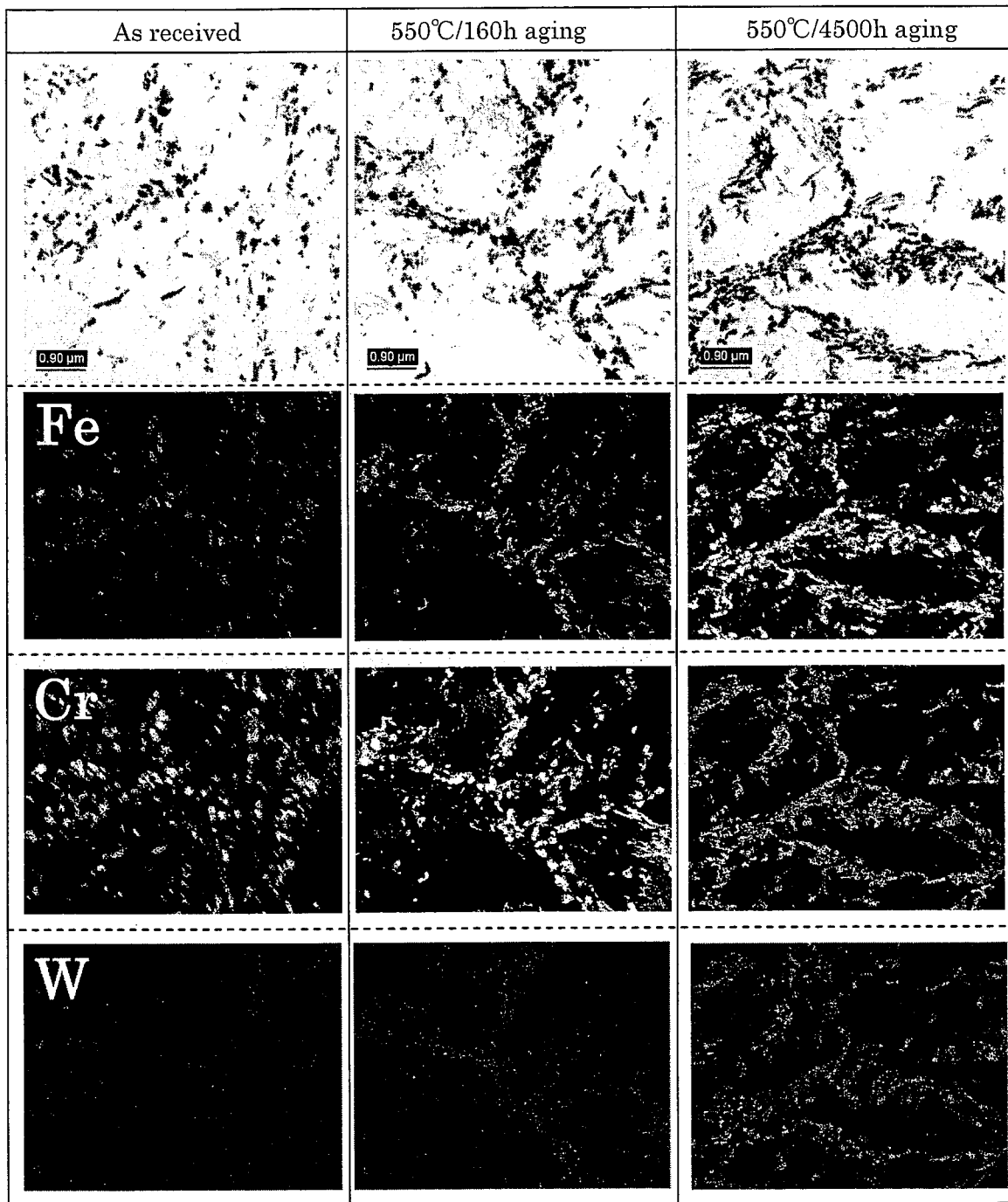


Fig.3.2-7 TEM-EDX analysis of extraction replica of as-received, 550°C/160h and 600°C/6,000h aged 12Cr steel tempered at 718°C

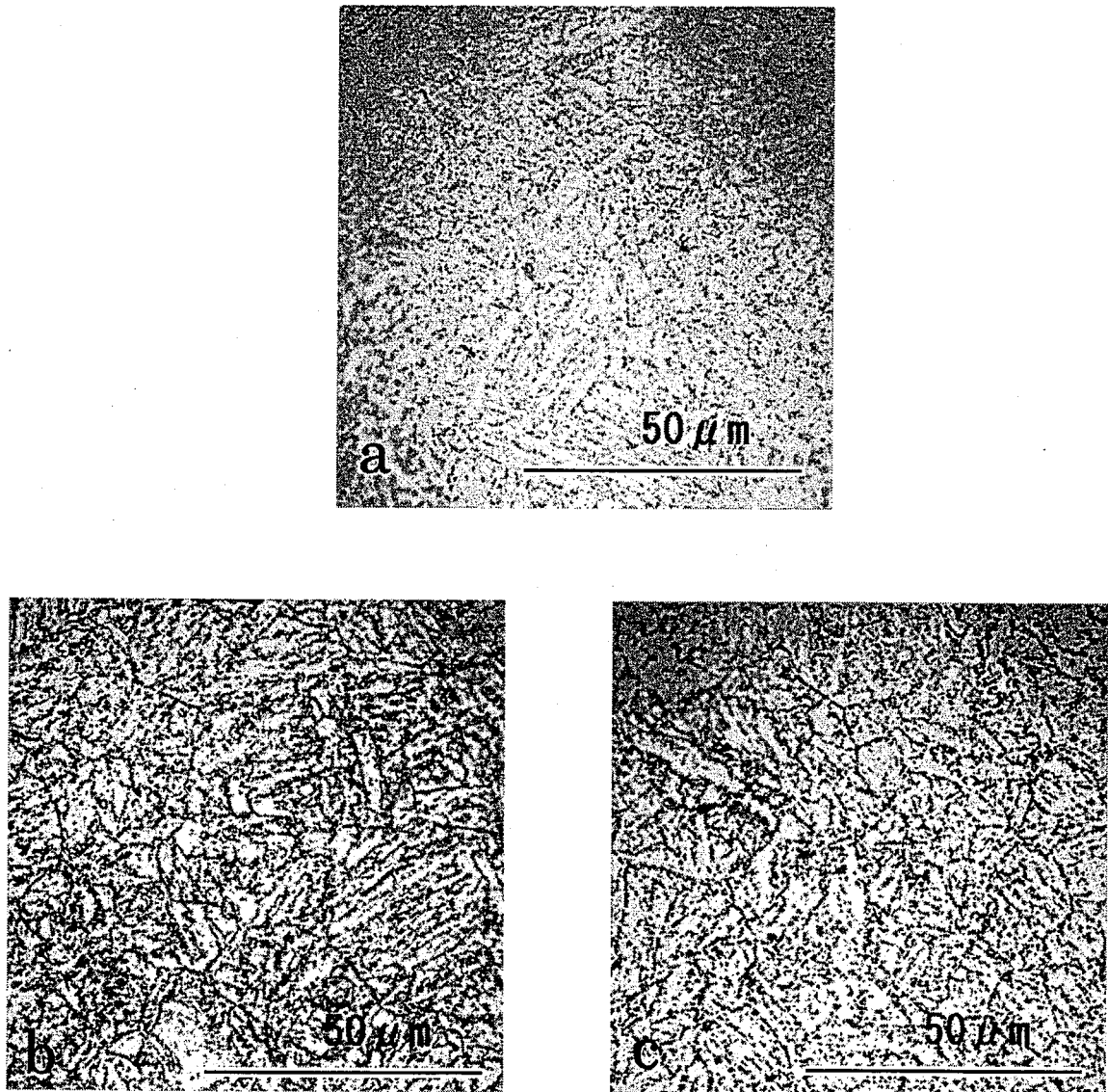


Fig.3.2-8 Macrostructures observed in extracted replications of 12Cr steels tempered at 770°C(SUS410J3) using optical microscopy (a: As received, b:600°C/6,000h, c:600°C/12,000h)

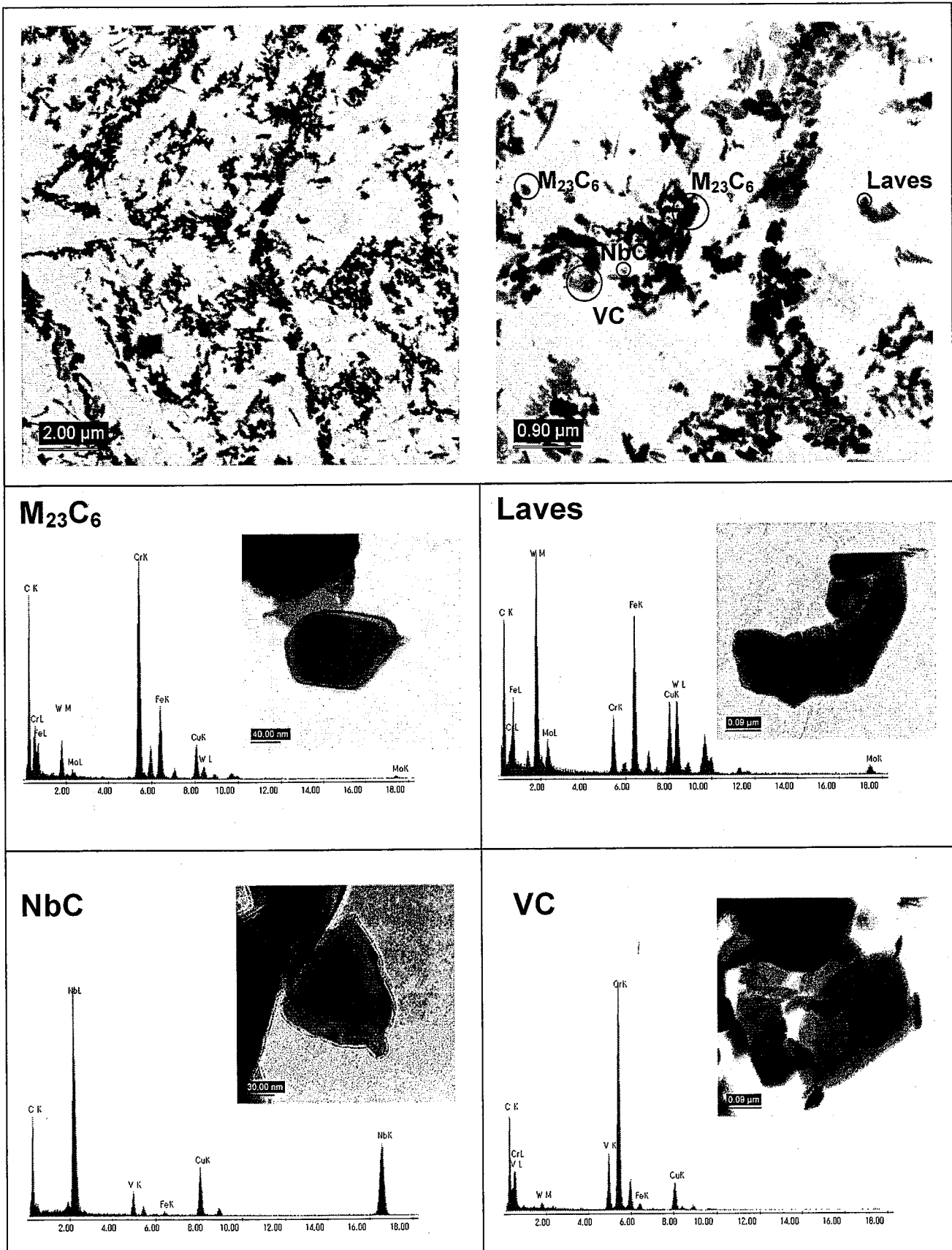


Fig.3.2-9 Transmission electron micrographs of extraction replicas of the 600°C/6,000h aged 12Cr steel tempered at 770°C (SUS410J3)

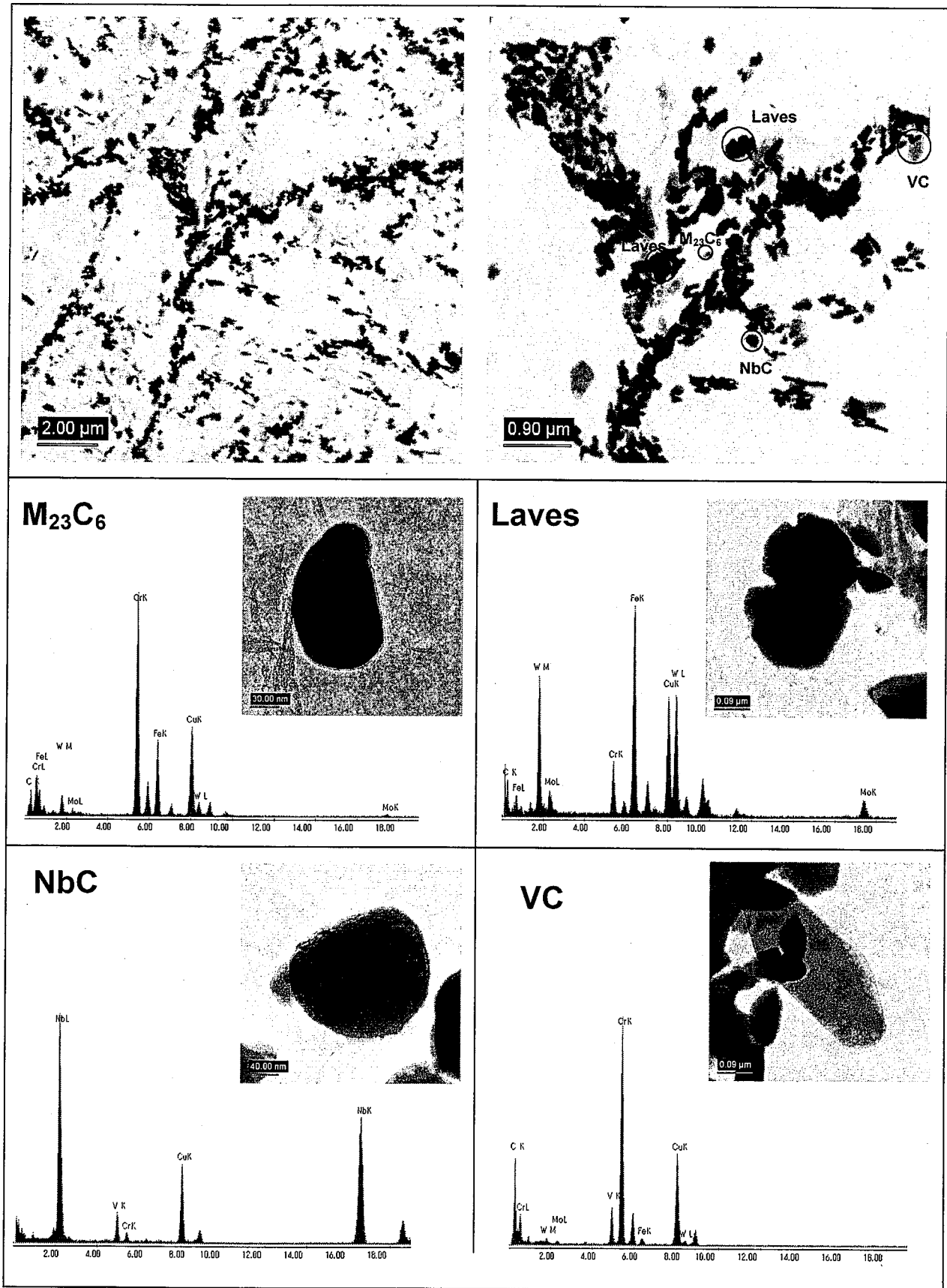


Fig.3.2-10 Transmission electron micrographs of extraction replicas of the 600°C/12,000h aged 12Cr steel tempered at 770°C (SUS410J3)

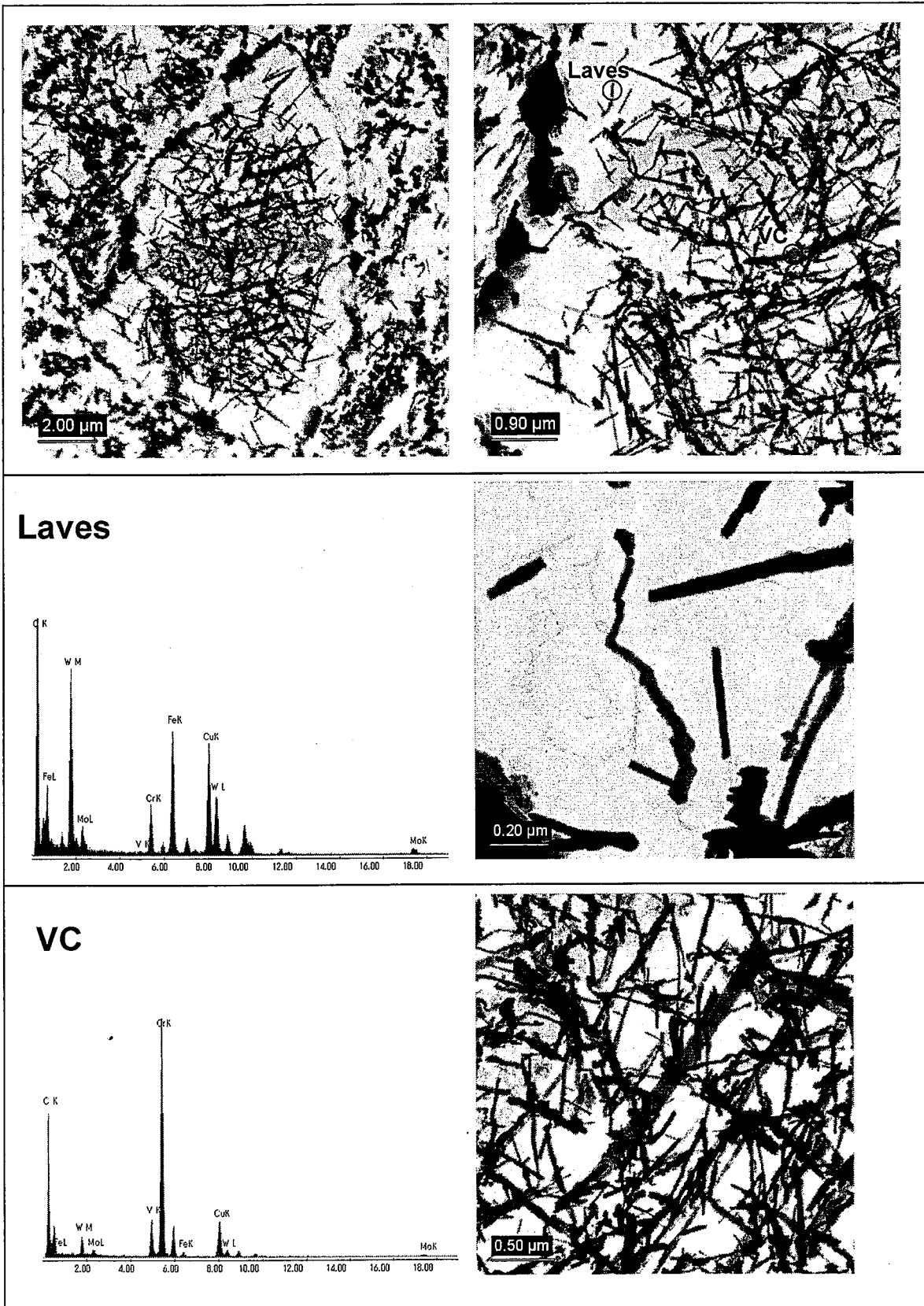


Fig.3.2-11 Transmission electron micrographs of extraction replicas of δ -ferrite in the 600°C/6,000h aged 12Cr steel tempered at 770°C (SUS410J3)

3.3 クリープ破断材の TEM 観察結果

低温焼戻し材においては、前報⁽¹⁾と同様にクリープ破断材に対しても、抽出レプリカを作製し TEM 観察を行った。

Fig.3.3-1 および Fig.3.3-2 に、Table 2.1-4 に示されるクリープ試験片評点部の抽出レプリカの TEM 観察結果を示す。なお、抽出レプリカの採取は、試験片の絞りが見られなくなる破断面から約 5~6mm の位置より行った。

Fig.3.3-1 に示す 550°C/160h クリープ破断材の抽出レプリカ観察においては、Fig.3.2-3 に示す時効材と比較し、析出状況等に明瞭な相違は見られなかった。

Fig.3.3-2 に示す 550°C/4,500h クリープ破断材では、Fig.3.2-4 に示す時効材に比べ、旧 γ 粒界やパケット境界に多くの析出物が観察され、析出物の形態や析出位置にも相違が観察された。すなわち、Fig.3.2-4 に示す時効材では、目立って針状 Laves 相は観察されることはなく、主として塊状 Laves 相が旧 γ 粒界に観察されたのに対し、Fig.3.3-2 に示すクリープ破断材では、塊状 Laves 相が旧 γ 粒界に観察されるのに加えて、ラス境界もしくはパケット境界に針状の Laves 相が多く観察された。また、550°C/4,500h 時効材では、一様に析出物が見られるのに対して、クリープ破断材では、針状の Laves 相のみが点在し、析出物が少ない領域が観察された(例えば Fig.3.3-2 左上の像の、右上端など)。これらの領域においては下部組織の回復が進んだために析出物の密度が低くなったものと考えられた⁽¹⁰⁾。

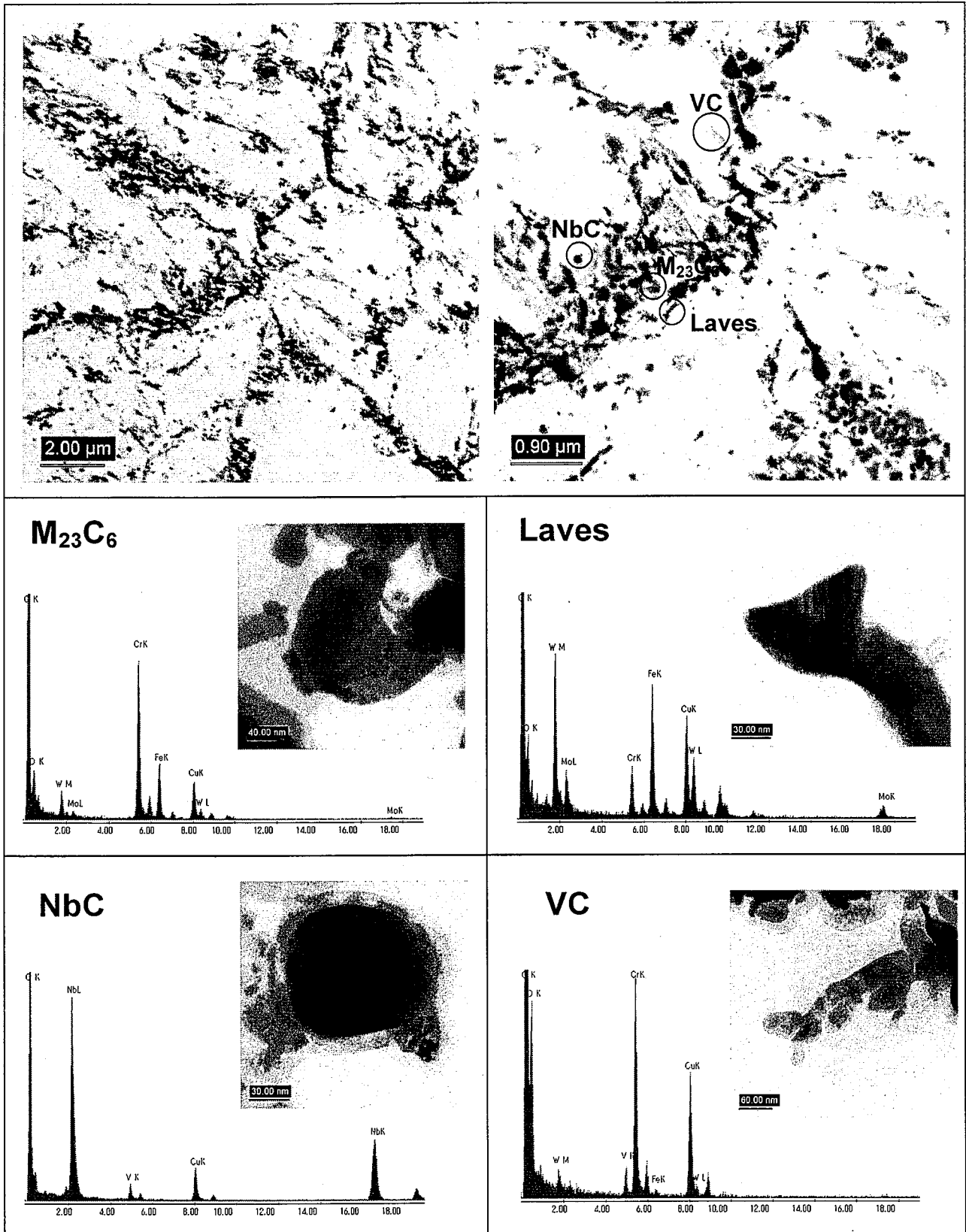


Fig.3.3-1 Transmission electron micrographs of extraction replicas of the crept 12Cr steel tempered at 718°C (12Cr steel tempered at 718°C, 550°C×160h creep ruptured)

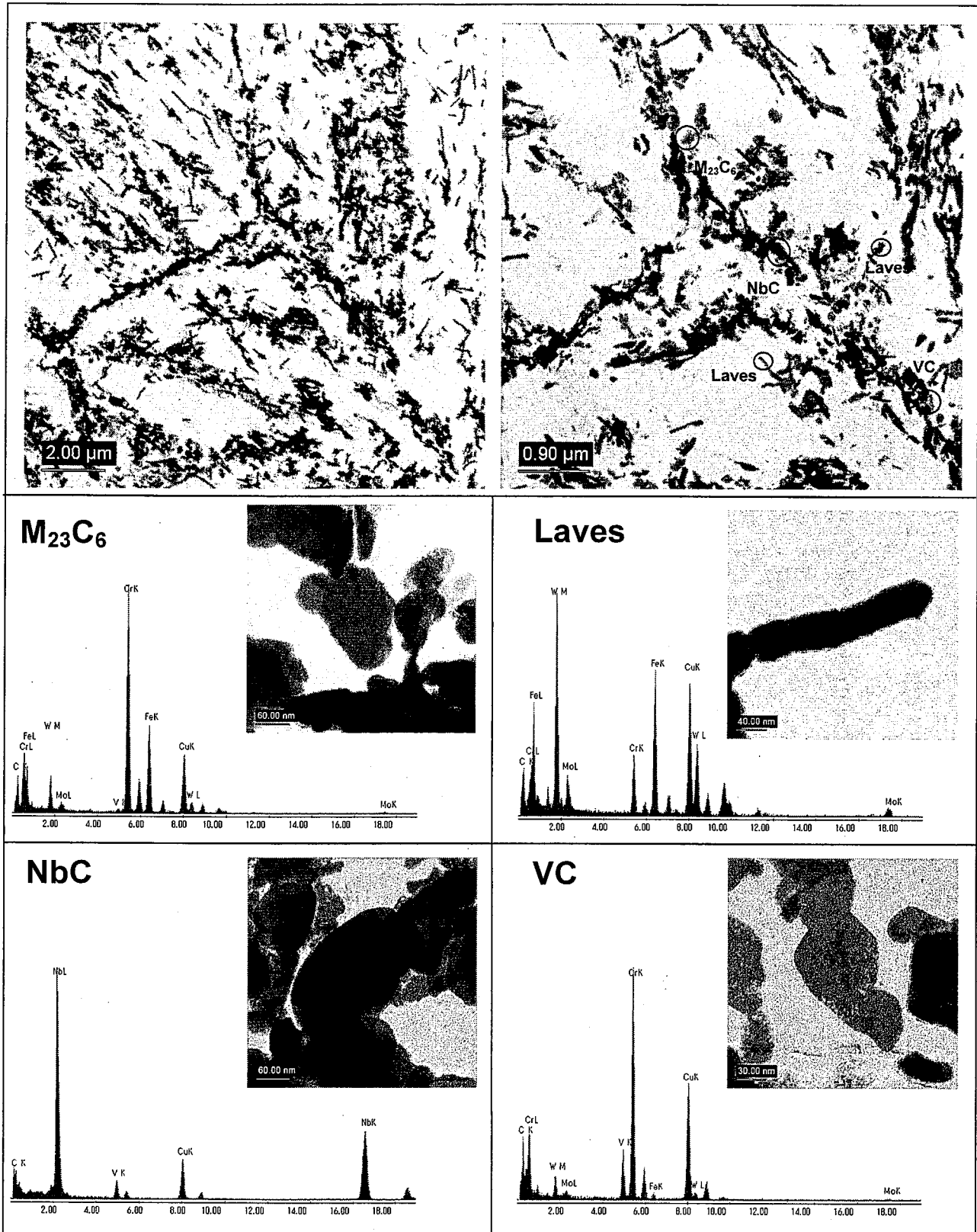


Fig.3.3-2 Transmission electron micrographs of extraction replicas of the crept 12Cr steel tempered at 718°C (12Cr steel tempered at 718°C, 550°C×4,500h creep ruptured)

4 考察

4.1 $M_{23}C_6$ 炭化物

FeCr 系炭化物は、これまで報告されているように⁽¹¹⁾⁽¹²⁾⁽¹³⁾、旧 γ 粒界、パケット境界およびラス境界上に粒状で観察され、クリープ破断材および時効材から採取した試験片では、Laves 相と混在していた。これら複数の炭化物の回折パターンより同定を行った結果、すべて $M_{23}C_6$ と同定され、 M_6C などの炭化物は見られなかった。このようにラスマルテンサイト単相の 12Cr 系鋼において、 $M_{23}C_6$ が、焼戻しにより析出することは広く報告されており、Thermo-Calc.による状態図などと一致する⁽¹⁴⁾⁽¹⁵⁾⁽¹⁶⁾⁽¹⁷⁾⁽¹⁸⁾。

$M_{23}C_6$ は、低温焼戻し材と高温焼戻し材の両者とも 150~400nm 程度の大きさであり、焼戻しにより析出した $M_{23}C_6$ のサイズに及ぼす熱処理条件の影響は小さいと考えられた⁽¹⁹⁾。また、レプリカ試料における複数の $M_{23}C_6$ の EDX 分析の結果においても Cr:Fe:W:Mo=59:22:17:2.1(低温焼戻し材)および Cr:Fe:W:Mo=58:22:18:1.7(高温焼戻し材)であり、ほぼ同等の結果であった。

前報⁽¹⁾における抽出残渣分析の結果に基づく化学量論的な検討から、低温焼戻し材と高温焼戻し材の両者とも、添加された炭素は焼戻しによりほぼ全析出していると考えられ、時効中に析出する $M_{23}C_6$ はほとんどないと考えられる。また、 $M_{23}C_6$ はそのサイズおよび析出位置の時効による明瞭な変化も観察できなかったことから、今回の時効条件の範囲では、 $M_{23}C_6$ の析出状況に与える時効の影響は、小さいと考えられる。

550°C/4,500h クリープ破断材では、析出物の密度が低いことから、下部組織の回復が発生していると考えられる領域が観察された。したがって、その周囲には $M_{23}C_6$ を始めとする析出物の粗大化が起こる可能性がある⁽¹⁰⁾。本研究においては、これらの箇所における $M_{23}C_6$ の成長挙動に着目した検討は行っていないが、析出物の挙動が材料特性に及ぼす影響を明らかにする上で、重要な課題の一つであると考えられる。

4.2 MX 炭化物

Nb 炭化物に関しては、150~200nm の球状析出物が観察され、大きさ、形状ともにすべてのレプリカ試料においてほぼ同等であった。また、V 炭化物においても、100~200nm の析出物が観察され、受入れ材、時効材およびクリープ破断材で大きく異なる点は観察できなかった。このことより、Nb、V の炭化物である MX 炭化物に関して、本研究において検討した範囲の、熱処理条件、時効およびクリープ条件では安定であると考えられた⁽¹⁹⁾⁽²⁰⁾。

前報⁽¹⁾の抽出残渣分析の結果によると Nb は、受入れ材においてすでに 0.05%程度析出していることから、ほとんどの Nb は、NbC として析出していると考えられた。また、粒界・粒内に拘らず、NbC が観察されたことから、焼ならしの過程において NbC は析出していたものと考えられた。

前報⁽¹⁾の析出物抽出残渣分析の結果より、鋼中の V はすべてが析出しているわけでは

ないが、パケット境界およびラス境界近傍に析出が観察され、また δ フェライト内部にも析出が観察された。また Nb は常に Nb 組成比の高い NbC を形成するが、V 炭化物は、一連の EDX の結果で、Cr のピークも観察されることから V の一部が Cr と置換したものが存在すると考えられた⁽²¹⁾。

Nb および V においては、9Cr 系鋼において、複合析出物を生成し、クリープ変形抵抗の増大に寄与するという報告があるが⁽²²⁾⁽²³⁾、本研究においては、そのような複合 MX 炭化物は認められなかった。ただし、Fig.3.2-6 の NbC に見られるように NbC を析出核としたような析出物が観察されたことや、NbC の EDX 分析結果においては、若干の V も検出されることから、N 量の変化などにより、複合析出物を形成する可能性もあると考えられた。

4.3 Laves 相

低温焼戻し材および高温焼戻し材ともに、受入れ材では、Laves 相は認められなかった。Laves 相は、クリープ破断材および時効材では、 $M_{23}C_6$ と同様に、旧 γ 境界、パケット境界およびラス境界の順で多く析出しており、また、熱処理条件が Laves 相の析出形態および状況に与える影響は観察できなかった。熱処理条件および時効条件に関係なく Laves 相には塊状と針状のものが観察された。

550°C/160h 時効材で、Laves 相が、旧 γ 粒界に観察されたことから、Laves 相は旧 γ 粒界において時効早期より析出すると考えられた。しかしながら、それ以上の時効時間においては、Laves 相は $M_{23}C_6$ と同様に、旧 γ 境界、パケット境界およびラス境界に同様に析出しており、Laves 相の析出形態および状況に与える時効時間の影響は見られなかった。時効材のシャルピー衝撃試験の結果において、低温焼戻し材では、600°C・3,000h と 600°C・6,000h、高温焼戻し材では 600°C・6,000h と 600°C・12,000h の、衝撃吸収エネルギーに与える時効時間の影響は見られなかったと報告されており、本研究の Laves 相の観察・分析結果とよく対応する⁽⁶⁾⁽²⁴⁾。Laves 相の析出が飽和する時間に関しては、成分系および時効温度に依存すると考えられるが、これまでの報告によれば、550°C~600°C で Laves 相は時効早期に加速的に析出し、数千時間以降は比較的なだらかに増加、1~2 万時間程度で飽和する傾向があると考えられる⁽²⁰⁾⁽²⁵⁾⁽²⁶⁾⁽²⁷⁾⁽²⁸⁾⁽²⁹⁾⁽³⁰⁾。

550°C/160h 時効材と 550°C/160h クリープ破断材の間には、本研究における観察からは応力の影響と考えられる明瞭な相違は認められなかった。550°C/4,500h 破断材では、時効材に比べ析出物の密度が低い領域が見られ、下部組織の変化を示すと考えられた。また、550°C/4,500h クリープ破断材では、時効材に比較して、針状 Laves 相が多く析出しており、針状 Laves 相と塊状 Laves 相の析出にはなんらかの相違があると考えられた。しかしながら、応力による $M_{23}C_6$ や Laves 相の析出加速や粗大化は、これまでも報告されているが⁽³⁰⁾⁽³¹⁾、Laves 相の析出形態に着目した検討は少なく、両者の相違は明確にはなされていない。

塊状 Laves 相は、旧 γ 粒界などの境界上に $M_{23}C_6$ と重畳析出している傾向がみられることから、 $M_{23}C_6$ と何らかの関係があると考えられた。本研究にて EDX 分析を行った $M_{23}C_6$ の分析値を Fig.4.3-1 に示す。分析した $M_{23}C_6$ の数は、1 条件あたり 1~3 個と少ないものの、 $M_{23}C_6$ 中の W 量は 16~20wt.% であり、クリープ損傷および時効によると考えられる変化、すなわち Laves 相の析出の影響は見られなかった。また、Laves 相においては、 $M_{23}C_6$ の存在しない δ フェライト中においても析出することから、Laves 相は $M_{23}C_6$ に由来する析出ではなく、母相中の固溶 W が析出したものと考えられた⁽³²⁾⁽³³⁾。ただし、 δ フェライト内部に大量の析出をしていた Laves 相は針状で、 $M_{23}C_6$ と隣接しないラスパケット境界などにおける Laves 相も針状のものが多い。このことから、針状の Laves 相は下部組織の回復の進んだ箇所において析出すると考えられた。したがって、針状の Laves 相の析出は、旧 γ 粒界やパケット境界およびラス境界における境界拡散によらないものであり、塊状の Laves 相とは生成メカニズムが異なる可能性も考えられる。Fig.4.3-2 に、塊状および針状 Laves 相の EDX 分析結果をまとめたものを示す。測定個数は少ないものの Fig.4.3-2 に示される EDX の強度比や回折パターンからは、塊状と針状の Laves 相の相違は見られなかった⁽³⁴⁾。

本研究においては、塊状と針状の 2 種類の Laves 相が観察できたが、これらの析出形態の相違に着目した系統的な検討は実施していない。しかしながら、長時間の機械的性質に与える Laves 相の影響を解明する上で、今後 2 種類の Laves 相の生成メカニズムに関する検討を行うことは重要と考えられる。12Cr 系鋼では、高温強度向上を目的に添加されている W および Mo による Laves 相の析出が、時効後の靱性の低下を招くことが懸念されているが、316FR では、Laves 相の生成形態を微細にすることで粒界の強化を図り、SUS316 よりもすぐれた材料特性を得ている⁽³⁵⁾⁽³⁶⁾。このことから、今後、Laves 相の析出形態に着目し研究を行うことで、靱性を損なうことなく高温強度を得られる可能性もあると考えられる。

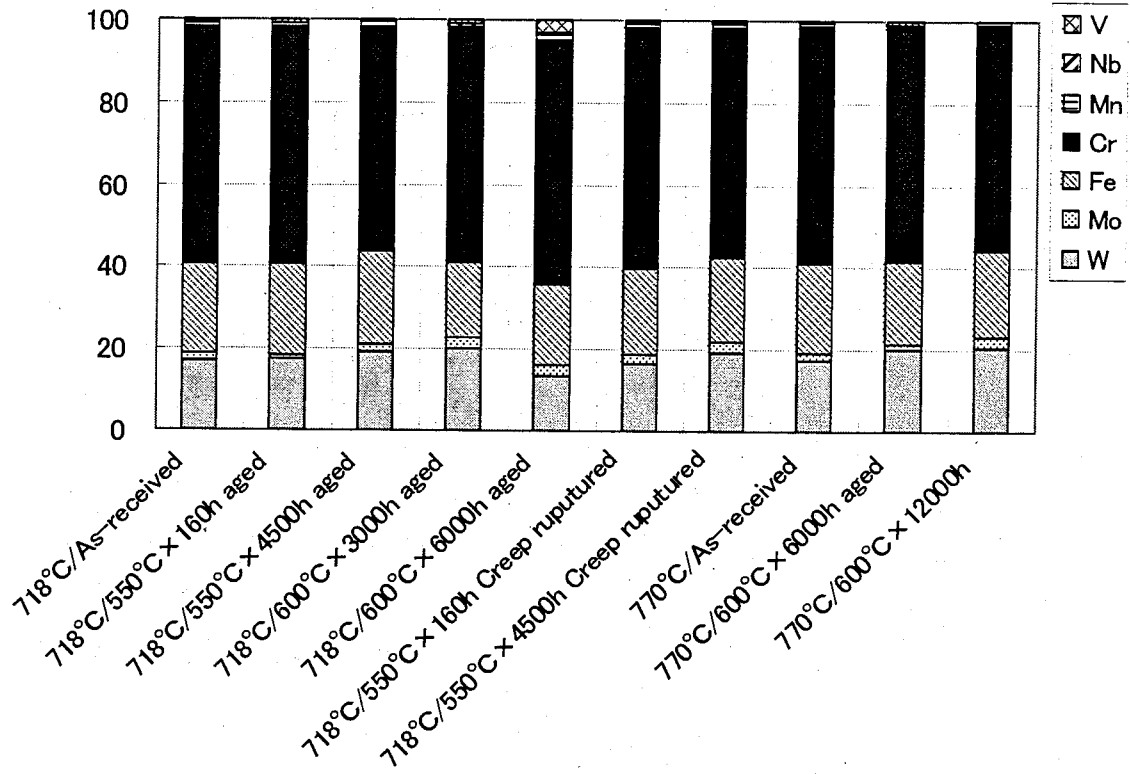


Fig.4.3-1 TEM-EDX analysis of $M_{23}C_6$ in 12Cr steel used in this study

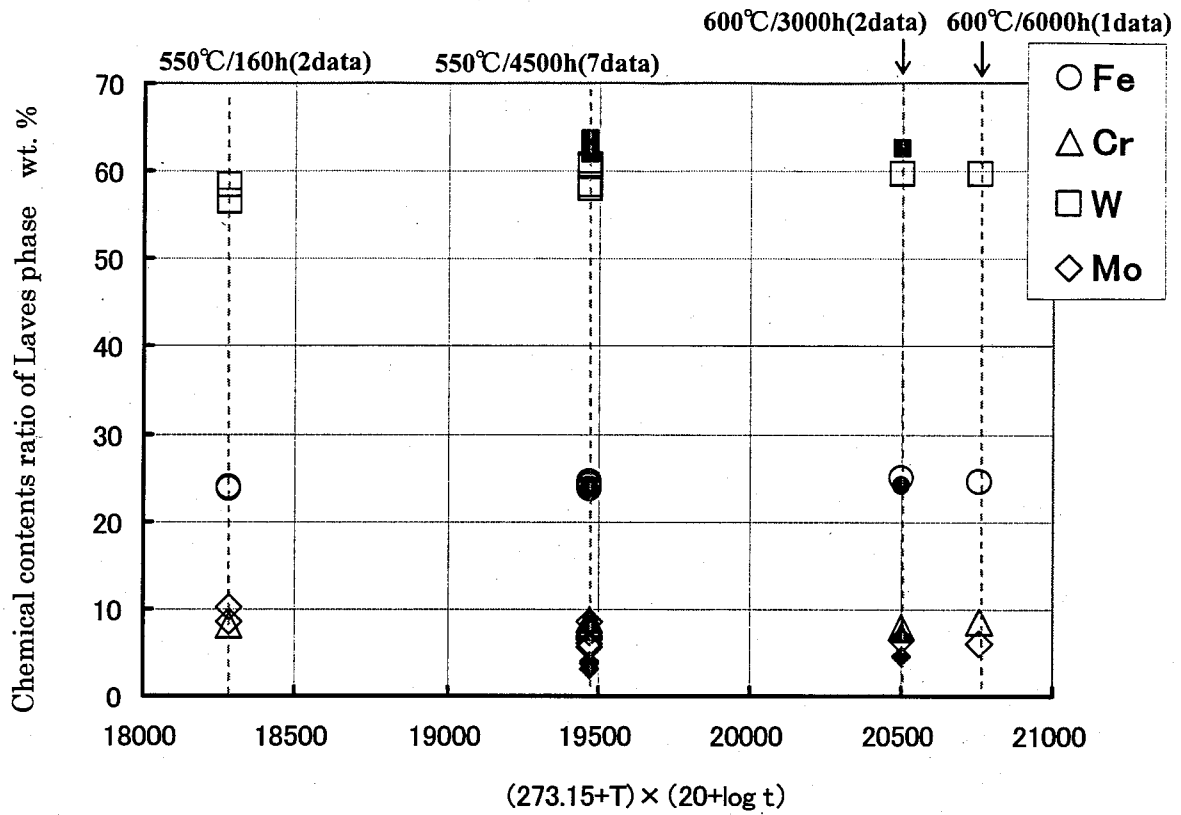


Fig.4.3-2 TEM-EDX analysis of Laves phase in 12Cr steel tempered at 718°C
 (Open : Massive type Laves(Creep and Aged), Closed : Needle type Laves(Creep and Aged))

4.4 δフェライト

本研究で用いた SUS410J3 鋼は、δフェライトが生成しない合金設計および熱処理条件の設定がなされているが⁽²⁾、本研究で用いた高温焼戻し材ではわずかではあるものの、δフェライトが観察された。Table 2.1-1 よりわかるように、高温焼戻し材と低温焼戻し材との成分の差はわずかである。そこで、化学成分、熱処理条件および製品形状に基づき δフェライトの生成に関して検討した。

化学成分に基づく検討としては、δフェライト生成の予測式と用いた。δフェライト生成の予測式として最もよく参考とされており、本研究で用いた SUS410J3 の開発時⁽²⁾にも採用されているのが、Newhouse⁽³⁷⁾の式に準じたものである。予測式は他にもいくつか提案されており、例えば合金元素の d 軌道エネルギーレベルをパラメータとしたもの⁽³⁸⁾や、Rickett の限界線を用いたもの⁽³⁹⁾⁽⁴⁰⁾ (3 式)、Thermo·calc.を用いて算出した状態図上の 1,000°C $\gamma/(\gamma + \alpha)$ 境界の変化に及ぼす各化学成分の影響を数式化したもの⁽⁴¹⁾などがある。成分系や熱処理条件にも依存するためこれらの予測式により δフェライトが確実に予測できるわけではないが、これら代表的な 4 式を用いて、低温焼戻し材および高温焼戻し材の成分系について検討した結果を Table 4.6-1 に示す。4 式中 3 式で、低温焼戻し材および高温焼戻し材ともに δフェライトが生成しないと予測された。

熱処理条件においても、今回用いた成分系においては、加熱速度などにも依存するものの、 A_{c1} 温度は、800°C~840°Cであり⁽⁴²⁾⁽⁴³⁾⁽⁴⁴⁾、高温焼戻し材の焼戻し温度よりも高く (770°C×440min)、δフェライトは生成しないと考えられる熱処理条件であると考えられた。

製品形状に関しては、δフェライトは成分偏析によって析出することが知られており、高 Cr 鋼の大型鋼塊の製作の際には Cr 当量を減じなくてはならないことが知られている⁽⁴⁵⁾。したがって、本研究に用いた高温焼戻し材は板厚が 52mm と低温焼戻し材に比較して厚板であったことから、成分偏析により若干の δフェライトが生成した可能性が考えられた。

受入れ材の δフェライト中では V 炭化物が、時効材およびクリープ破断材では、これに加えて Laves 相の析出が認められた。また、これらのいずれにおいても $M_{23}C_6$ は見られなかった。これは δフェライト相は、オーステナイト相に比較し、溶体化処理時に炭素の溶解度が低いためと考えられた。受入れ材では δフェライト内において、 $M_{23}C_6$ は観察されず、V 炭化物のみ観察され、時効後にはこれに Laves 相が加わることは、Abe ら⁽⁴⁶⁾の 9Cr 系鋼における報告と良く一致する。

Table.4.6-1 Estimation for formation of the δ -ferrite

	<i>12Cr steel tempered at 718°C</i>	<i>12Cr steel tempered at 770°C</i>
<i>Newhouse</i>	<i>8.52</i>	<i>8.36</i>
<i>Md</i>	<i>0.851</i>	<i>0.850</i>
<i>Riccket</i>	<i>9.24(appear)</i>	<i>9.23(appear)</i>
<i>FP</i>	<i>2.46</i>	<i>2.70</i>

Newhouse⁽³⁴⁾ (wt%) *δ -ferrite may appear if $Cr_{eq} > 9$*

$$Cr_{eq} = Cr + 6Si + 4Mo + 1.5W + 11V + 5Nb + 8Ti + 12Al - 40C - 30N - 4Ni - 2Mn - Cu - 2Co$$

Md parameter⁽³⁵⁾ (atm%) *δ -ferrite may appear if $Md < 0.853$*

$$\overline{Md} = 1.059Cr + 1.034Si + 1.663Mo + 1.836W + 1.610V + 2.335Nb + 2.497Ti - 0.230C - 0.400N + 0.661Ni + 0.854Mn + 0.637Cu + 0.755Co$$

Applied Ricckett Diagram⁽³⁷⁾ (wt%) *δ -ferrite may appear if $Cr_{eq} > 7.5C + 8.2$*

$$Cr_{eq} = Cr + 2Si + 1.5Mo - 2Ni - Mn - 15N$$

Ferrite parameter⁽³⁸⁾ (wt%) *δ -ferrite may appear if $FP < 1.0$*

$$FP = 22C + 0.6Mn + 0.9Cu + 1.4Ni + 0.8Co + 28.7N - Cr - 1.2Si - 2Mo - 4.4V - 3.2Nb - 1.4W - 7Ti + 11.5$$

5 おわりに

12Cr 鋼 (SUS410J3) の熱処理、長時間熱時効およびクリープ損傷が、金属組織中の析出物の種類、析出形態および析出状況に与える影響を調査する目的で、前報⁽¹⁾の光学顕微鏡、走査型電子顕微鏡による観察および析出物抽出残渣分析に引き続き、透過型電子顕微鏡による組織観察を以下の試料に対して、薄膜および抽出レプリカを用いて行った。

- ・低温焼戻し材：受入れ材
- ・低温焼戻し材：600°C/3,000h 時効材
- ・低温焼戻し材：600°C/6,000h 時効材
- ・低温焼戻し材：550°C/160h クリープ破断材
- ・低温焼戻し材：550°C/4,500h クリープ破断材
- ・高温焼戻し材(SUS410J3)：受入れ材
- ・高温焼戻し材(SUS410J3)：600°C/6,000h 時効材
- ・高温焼戻し材(SUS410J3)：600°C/12,000h 時効材

その結果、以下の結論を得た。

- (1) 低温焼戻し材と高温焼戻し材(SUS410J3)の受入れ材および時効材の析出物の種類、形状、析出位置等に関して焼戻し温度の影響は、認められなかった。
- (2) 550°C/160h 時効材においても、受入れ材では存在しない Laves 相が観察され、550°C においても Laves 相は、時効早期に析出することが明らかとなった。
- (3) Laves 相は、塊状および針状の 2 つの析出形態が観察された。本研究における検討からは、両者の形状以外の相違は認めることができなかった。ただし、 δ フェライト内部においては針状 Laves 相のみが観察されることから、生成メカニズム等になんらかの相違があると考えられる。
- (4) 550°C/4,500h クリープ破断材においては、時効材に比較し、析出物密度の低下している領域が観察され、クリープ変形に伴う下部組織の回復を示唆していると考えられる。
- (5) 受入れ材において、Nb は、ほぼすべてが、NbC として析出していると考えられた。また本研究において観察された NbC は、150~200nm の球状析出物で、大きさ、形状ともにすべての試料においてほぼ同等であった。したがって、本研究の範囲内では、NbC は安定であると考えられる。
- (6) Nb は主に高い Nb の組成比の炭化物を形成するのに対し、一連の V 炭化物の EDX の結果では Cr のピークが見られ、V の一部が Cr と置換して存在すると考えられる。
- (7) 時効およびクリープ損傷により、Laves 相の組成比は変化しないことが示唆された。ただし本研究においては、Laves 相の組成に着目した検討は行われていないことから、今

後、さらに長時間後の分析を含めて、詳細を明らかにする必要があると考えられる。

- (8) 時効およびクリープ損傷により、 $M_{23}C_6$ 中の W 量が増加しないことが示唆され、Laves 相は $M_{23}C_6$ に由来するものではないと考えられた。ただし本研究においては、 $M_{23}C_6$ に着目した検討は行われていないことから、今後、より長時間後および形態変化等について詳細を明らかにする必要があると考えられる。

謝辞

本研究を進めるにあたり、TEMによる観察・分析においては、富田正人氏（常陽産業株）に多大なる助力をいただきました。ここに感謝の意を表します。また、要素技術開発部 新材料研究 Gr. 高橋亨氏には、有益な助言をいただきました。ありがとうございました。

参考文献

- (1) 高橋亨ら、”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析出物の観察と抽出残渣分析 (研究報告) ”、JNC TN 9400 2003-114、(2003)
- (2) 榎木義淳ら、”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管使用性能-” 住友金属 Vol.47、No.4、pp29-38、(1995)
- (3) 核燃料サイクル開発機構、日本原子力発電株式会社” 高温構造設計高度化研究共同研究報告書(平成 12 年度)”、JNC TY9400 2001-026、(2002)
- (4) 核燃料サイクル開発機構、日本原子力発電株式会社” 高温構造設計高度化研究共同研究報告書(平成 13 年度)”、JNC TY9400 2002-025、(2003)
- (5) 核燃料サイクル開発機構、日本原子力発電株式会社” 高温構造設計高度化研究共同研究報告書(平成 14 年度)”、JNC TY9400 2003-001、(2003)
- (6) 安藤勝訓ら、”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- (研究報告)”、JNC TN9400 2003-113、(2003)
- (7) 加藤章一ら、” 高クロム鋼の材料特性試験(IV)-ナトリウム中におけるHCM12A(2001 年度材)のクリープ及びクリープ疲労特性- (研究報告) ”、JNC TN9400 2003-108、(2003)
- (8) 黒沢文夫ら、” 非水溶媒系電解液定電位電解エッチング法による鋼中析出物と結晶面方位の観察”、日本金属学会誌、Vol.43、No.11、pp1068-pp1077、(1979)
- (9) 黒沢文夫ら、” 非水溶媒系電解液定電位電解エッチング法による鋼中のリン化合物の観察と分析”、日本金属学会誌、Vol.44、No.5、pp539-pp548、(1980)
- (10) 九島秀昭ら、”改良 9Cr-1Mo 鋼の長時間クリープ変形に伴う材質劣化”、鉄と鋼、Vol.85、No.11、pp.841-847、(1999)
- (11) 角屋好邦ら、” 10Cr-3%Co 鋼の長時間クリープ強度に及ぼす Mo および W の組成バランスの影響”、日本金属学会誌、第 66 巻、第 10 号、pp1014-1021、(2002)
- (12) 伊勢田敦朗ら” 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、pp132-139、(1990)
- (13) 中橋昌子ら、” 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、No.5、pp426-431、(1983)
- (14) Kenta Suzuki et al. ” Two-phase Separation of primary MX Carbonitride during tempering in creep resistant 9Cr1MoVNb steel”、ISIJ Int.、Vol.43、No.7、pp1089-1094、(2003)
- (15) 松井正数ら、”9Cr 系耐熱鋼の HAZ 組織とクリープ特性に及ぼす熱処理の影響”、材料、Vol.52、No.2、pp119-123、(2003)
- (16) 角屋好邦ら、” 高 Cr フェライト鋼の長時間等温時効に伴う組織変化”、CAMP-ISIJ、Vol.16、1560、(2003)
- (17) 上原利弘、藤田利夫、” 12%Cr フェライト系耐熱鋼 TAF[®]650 のクリープ破断強度の改善”、日立金属技報、No.19、pp61-66、(2003)
- (18) 三村裕幸ら、材料とプロセス、Vol.7、pp809、(1994)
- (19) 中澤崇徳ら、” 9Cr-W-Mo 鋼の機械的性質と組織との関係”、圧力技術、第 40 巻、第 6 号、pp32-39、(2003)
- (20) 伊勢田敦朗ら、”ボイラ用 12Cr 鋼のクリープ破断強度に及ぼす合金元素および熱処理の影響”、鉄と鋼、Vol.76、No.7、pp1076-1083、(1990)
- (21) 平田弘征、小川和博、” フェライト系高温用鋼溶接影響部のクリープ強度低下現象と組織変化”、溶接学会論文集、Vol.22、No.1、pp.78-86、(2004)
- (22) 徳納一成ら、” 鉄鋼材料中の高温強化因子”V-Wing” “、金属、Vol.66、No.1、pp5-10、(1996)

- (23) 土田豊ら、”9Cr-1Mo-VNbN 鋼のクリープ破断強度への圧延および焼ならし条件の影響と V,Nb 炭化物の役割”、鉄と鋼、Vol.80、No.9、pp723-728、(1994)
- (24) 日本原子力発電株式会社、”平成 15 年度 発電用新型炉技術確証試験事業報告書 その 1 設計手法高度化確証試験”、(2004)
- (25) 角屋好邦ら、”先進型 12Cr 鋼ロータ材の 593°C-700MW 蒸気タービンプラントへの実用化”、鉄と鋼、Vol.78、No.6、pp910-917、(1992)
- (26) 細井祐三ら、”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、pp1116-1123、(1990)
- (27) 東司ら、”高 Cr フェライト系耐熱鋼のクリープ変形中におけるマイクロ組織変化に及ぼす B 影響”、鉄と鋼、Vol.88、No.10、pp.678-685、(2002)
- (28) Åsa Gustafson et al、”Coarsening of precipitates in an advanced creep resistant 9% chromium steel-quantitative microscopy and simulation”、Material Science and Engineering、A333、p p 279-286、(2002)
- (29) John Hald et al、”Precipitate stability in creep resistant ferritic steels- experimental investigations and modeling”、ISIJ International、Vol.43、No.3、pp.420-427、(2003)
- (30) 石井龍一ら、”高 W 含有 12Cr 鋼の組織および特性に及ぼす時効の影響”、CAMP-ISIJ、Vol.8、pp673
- (31) 鈴木健太ら”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、pp691-698、(2003)
- (32) Kaori Miyata et al、”Microstructural Evolution of a 12Cr-2W-Cu-V-Nb steel during Three-year service exposure”、ISIJ International、Vol.40、No.11、pp1156-1163、(2000)
- (33) Yoshikuni Kadoya et al、”Microstructural stability during creep of Mo- or W-bearing 12Cr steels”、Metallurgical and Materials Transactions A、Vol.33A、Aug.、pp.2549-2557、(2002)
- (34) B.S.Ku et al、”Effect of Cu addition on the creep rupture properties of 12% Cr steel”、Scripta Materialia、Vol.45、pp205-211、(2001)
- (35) 中澤崇徳ら、”長時間クリープ破断強度を窒素添加により改善した高速増殖炉用 SUS316 の開発”、鉄と鋼、Vol.75、No.8、pp.1346-1353、(1989)
- (36) 藤田展弘ら、”316 系オーステナイト鋼のクリープ疲労特性に及ぼす金属組織の影響”、鉄と鋼、Vol.82、No.6、pp.538-543、(1996)
- (37) D.L.Newhouse ら、Trans.ASME.、Vol.76、pp1107、(1954)
- (38) 江崎尚和ら、”電子論による Cr-Mo フェライト鋼の相安定性予測”、鉄と鋼、Vol.78、No.8、pp1377-1382、(1992)
- (39) R.L.Rickett ら、Trans. ASME.、Vol.44、pp138、(1952)
- (40) 岩淵義孝ら、”超超臨界圧火力タービン用 12Cr 鋳鋼ケーシングの開発”、鉄と鋼、Vol.76、No.7、pp1060-1067、(1990)
- (41) 山下賢、後藤明信”火力発電ボイラ用高クロムフェライト鋼溶接材料”、神戸製鋼技報、Vol.53、No.2、pp79-84、(2003)
- (42) S.K.Albert et al ”Variation in Type IV cracking behavior of high Cr steel weld with post weld heat treatment”、Pressure Vessels and Piping、Vol.80、pp.405-413、(2003)
- (43) K.Shinozaki et al、”Analysis of Degradation of Creep Strength in Heat-affected Zone of Weldment of High-resisting Steels Based on Void Observation”、ISIJ International、Vol.42、No.12、pp.1578、(2002)
- (44) 田淵正明ら、”W 強化高 Cr フェライト鋼溶接継手の組織とクリープ強度”、材料、Vol.50、No2、pp.116-121、(2001)
- (45) 角屋好邦ら、”高温用高低圧一体型上記タービンロータの開発”、鉄と鋼、Vol.87、No.8、pp564-569、(2001)

⁽⁴⁶⁾ F.Abe et al, " Optimum alloy compositions in reduced-activation martensitic 9Cr steels for fusion reactor", Journal of Nuclear materials, Vol.195, pp.51-67, (1992)