

A-USC タービンロータ用 Ni 基超合金の組織と 高温特性に及ぼす P 添加の影響

Effects of Phosphorus Addition on microstructure and high temperature properties of Ni-based super alloy for Advanced-Ultra Super Critical turbine rotor



長谷部 優作
Yusaku Hasebe



吉田 昌人
Masato Yoshida



前田 榮二
Eiji Maeda



博士(工学) 大崎 智
Dr. Satoru Ohsaki

要 旨

蒸気温度が 700°C に達する A-USC 発電プラントにおいては、高温での信頼性の高い大型の Ni 基鍛造合金が要求される。鉄鋼材料や Ni 基超合金において、P は一般に脆化をもたらす有害元素とみなされるが、一方で適正量の P はクリープ強度に寄与すると報告されている。本研究では、 γ' による析出強化型 Ni 基鍛造合金である Haynes282 におけるクリープ特性と組織に及ぼす P の影響を、特に炭化物の析出に着目して調査した。P 添加量が 8ppm では、クリープ前組織において $M_{23}C_6$ 炭化物が結晶粒界及び結晶粒内に析出した。炭化物による粒界被覆率は、P 添加量が 30ppm 程度まで増加した。一方、粒内 $M_{23}C_6$ は P の添加に伴い減少した。クリープ試験において、破断時間と $M_{23}C_6$ の粒界被覆率との間に相関が認められた。クリープ破断材の EBSD 測定結果より、 $M_{23}C_6$ で被覆されていない結晶粒界近傍において方位差の増加が認められた。これらの結果より、P は粒界及び粒内の炭化物析出挙動に影響を及ぼし、 $M_{23}C_6$ の粒界被覆率の増加に伴う粒界析出強化によりクリープ破断寿命が向上したことを明らかにした。

— Synopsis —

Large components reliable at high temperature by wrought γ' strengthened Ni and Ni-Fe based superalloy are strongly demanded for advanced ultra-supercritical (A-USC) power generation, which is one of the most promising and efficient technologies with steam temperature of above 700°C. In general, phosphorus is considered to be a detrimental element for steels and Ni-based superalloys by making these materials embrittle. In contrast, some previous studies reported that an adequate amounts of phosphorus has beneficial effects in improving creep properties for these materials. In this work, the effect of phosphorus on the creep properties and microstructure change of wrought γ' strengthened Ni-based superalloy (Haynes 282) was investigated focusing on the effects of carbides precipitation. In the alloy with phosphorus content of 8 ppm, precipitation of $M_{23}C_6$ carbides was observed in both grain boundaries and grain interior prior to the creep tests. Grain boundary coverage by carbide increased with the phosphorus content up to about 30 ppm. On the other hand, the amount of $M_{23}C_6$ in grain interior decreased with increasing phosphorus content. Results of the creep tests revealed the relationship between the time to rupture and the grain boundary coverage by carbide. Microstructure of the crept specimen showed the existence of misorientation at the vicinity of grain boundary without carbides by means of an electron backscattered diffraction (EBSD) analysis. These results suggest that the improvement of the time to rupture is due to the grain boundary precipitation strengthening mechanism by grain boundary carbides and phosphorus content affects precipitation behavior of $M_{23}C_6$ carbides in grain interior and grain boundaries.

1. 緒 言

世界経済の発展に伴いエネルギー需要が増加の一途を辿る中、地球温暖化の原因とされる温室効果ガスの削減による持続可能な開発が一層求められている。International Energy Agency によると、世界のエネルギー需要は中国やインドにおける増加に伴い、現在から 2040 年までに 30% 増加すると予測されている⁽¹⁾。一方、国内においては、2011 年の福島第一原子力発電所の事故に伴い原子力発電の一次エネルギーに占める割合が大きく低下して以降、代替として化石燃料発電量の割合が 2010 年の 80% 程度から 2012 年は 90% 超へと急増した⁽²⁾。その様な現状の下、2015 年に策定された長期エネルギー需給見通しにおいて、2030 年の一次エネルギーに占める化石燃料の割合は 76% 程度と見込まれた⁽³⁾。本発電方式は安定供給性と経済効率性に優れ、ベースロード電源として引き続き重要な位置を占めるものと考えられる。特に、単位発電量当りの CO₂ 排出量が多い石炭火力発電⁽⁴⁾において、発電効率の向上は焦眉の急を要する。

我国では、2008 年から経産省による国家プロジェクト「先進超々臨界圧火力発電技術開発」として、主蒸気温度を 620℃から 700℃へ高めることで発電効率を 42% から 46% 程度に向上させる計画が推進された⁽⁵⁻⁷⁾。この先進超々臨界圧 (Advanced-Ultra Super Critical: A-USC) 発電プラントにおいては、700℃における 10 万時間のクリープ破断強度 100MPa を有する構造材料が必要とされ、従来のフェライト系耐熱鋼に代わって Ni 基超合金を始めとした新規耐熱構造材料が開発された⁽⁸⁻¹³⁾。

一方欧米では、750℃を見据えた耐熱合金の開発が 2020 年頃を目処に進められている⁽¹⁴⁻¹⁶⁾。米国においては 750℃超級の発電プラント用タービンディスク候補材に挙げられた Haynes282 について、直径 610mm の大型インゴット製造に成功し、製造性や機械的特性評価が進められている⁽¹⁷⁾。本合金は析出強化型 Ni 基鍛造合金であり、Ni₃Al- γ' 相による析出強化と Mo の固溶強化によって優れた高温強度と組織安定性を有するが⁽¹⁸⁾、更なる高温強度の向上には、結晶粒界における組織安定性の向上が有効である。

鉄鋼材料や Ni 基超合金において、P や S 等の微量元素は一般的に延性を劣化させる有害元素としてみなされ、溶解工程において極力低減される。一方、微量の P はクリープ特性を向上させるとの報告もある⁽¹⁹⁻²¹⁾。Xie らは、Ni-Fe 基超合金である Inconel718 に 30ppm の P を添加することで延性が向上し、650℃ /150MPa におけるクリープ破断時間が向上することを報告した⁽²²⁾。この理由を、粒界に偏析した P と他の合金元素との相互作用に起因すると推察している。また、Cao らは⁽²³⁾、同合金の 649℃ /669MPa において P はクリープ特性に有効に作用し、その添加量に最適値があると報告している。また、P と B の相互作用がクリープ特性に影響を及ぼすと指摘している。

以上のように、クリープ特性に及ぼす P の影響については過去に報告されているものの、強化機構の詳細は十分明らかにされていない。我々は最近、A-USC タービンロータ用 Ni-Fe 基超合金 FENIX-700 において、P の添加によりクリープ寿命が向上することを見出した^(24, 25)。組織観察の結果、P 添加量の増加に伴い、リン化合物と推定される Nb-rich 相の結晶粒界への析出量増加が確認された。そして、この寿命の向上は、竹山らがオーステナイト系耐熱鋼において提唱している粒界析出強化機構によるものと指摘した^(26, 27)。Haynes282 においても同様の強化機構が適用し得るものと考えられる。そこで本研究では、Haynes282 の組織とクリープ特性に及ぼす P 添加の影響を調査した。

2. 実験方法

2.1 供試材

供試材は、高周波真空誘導溶解炉にて溶製した 50kg 鑄塊である。表 1 に化学成分を示す。P は最大約 150ppm まで添加し、一部の試料には Nb-rich 相の析出を意図して P 及び Nb を複合添加した。以下では、P のみ添加した試料 (P1、P2 及び P3) を P 単独添加材、P 及び Nb を添加した試料 (HP1、HP2 及び HP3) を P+Nb 複合添加材と称する。これら鑄塊を熱間鍛造した厚さ 35mm の板材を用いて各種試験を実施した。

表 1 供試材組成

Sample		C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Co	Mo	Nb	Ti	Al	N
Base alloy	HP0	0.056	0.01	0.01	8	5	Bal.	19.77	10.11	8.52	-	2.09	1.53	9
P addition	P1	0.066	0.01	0.01	19	3	Bal.	19.94	10.12	8.59	-	2.09	1.55	<9
	P2	0.066	0.01	0.01	90	4	Bal.	19.95	10.12	8.52	-	2.09	1.53	<9
	P3	0.068	0.01	0.01	150	4	Bal.	19.94	10.12	8.52	-	2.07	1.51	<9
P & Nb addition	HP1	0.054	0.01	0.02	32	35	Bal.	19.80	10.04	8.46	0.49	2.11	1.52	62
	HP2	0.060	0.01	0.01	100	8	Bal.	19.80	10.14	8.45	0.49	2.11	1.53	66
	HP3	0.057	0.01	0.01	140	7	Bal.	19.79	10.15	8.45	0.49	2.11	1.54	59

mass % (P, S, Nbはmass ppm)

2.2 クリープ試験

熱間鍛造板から切り出した小片に、1100℃、5h の溶体化処理 (SLT) と、1050℃、24h 及び 790℃、8h の二段時効処理 (AG) を施し、750℃ / 333 MPa にてクリープ試験に供した。試験片採取方向は鍛造方向に対して垂直とし、試験片形状は JIS Z 2201 (ISO 6892 相当) に準拠した。なお、熱処理後の冷却は全て空冷とした。

2.3 組織観察・粒界被覆率測定

組織観察には、電界放出型走査電子顕微鏡 (FE-SEM: JSM 7100F) 及び透過電子顕微鏡 (TEM: JEM2100F) を用いた。FE-SEM 試料は 20mm 角のサイコロ状試料を #1200 まで機械研磨後、3µm のダイヤモンドペースト (DP) によるバフ研磨で鏡面とし、電解エッチングを施し作製した。一部の試料には DP による鏡面研磨後にコロイダルシリカによるバフ研磨を施し、Electron Backscattered Diffraction (EBSD) 測定を実施した。EBSD 測定は結晶粒界近傍の 7µm × 7µm の範囲を 20nm ステップで測定し、得られた菊池パターンから、結晶粒の平均方位に対する局所的な方位差の分布を定量化した Grain Reference Orientation Deviation (GROD) マップを求めた。TEM 試料には、DP によるバフ研磨後に 5% 過塩素酸ブトキシエタノール溶液を用いた電解研磨法により作製した薄膜試料を用いた。

2.2 項と同様の二段時効処理を施した試料について、FE-SEM 二次電子像を基に画像解析により粒界被覆率 ($\rho = l/l_0$) を定量化した。ここで、 l : 析出物により被覆された粒界長さ、 l_0 : 粒界全長である。画像解析ソフトには WinROOF version3.4 を用い、6 視野で測定した値の平均値を、その条件における粒界被覆率とした。

2.4 TTP 図作成

炭化物の析出挙動を明らかにするため、Time-Temperature Precipitation (TTP) 図を作成した。熱間鍛造板から 20mm 角のサイコロ状の小片を切り出し、1100℃、5h の溶体化処理を施した。その後、800 ~ 1050℃において 0.1h ~ 40h の時効処理を施した。時効処理材の組織観察から炭化物の有無を判定し、炭化物の析出開始線を決定した。なお、冷却中の析出の影響を排除するため、熱処理後の冷却は全て水冷とした。

2.5 格子定数測定

γ 相及び炭化物の格子定数をディフラクトメータ (Burker D8 Advance) による X 線回折法により測定した。 γ 相の格子定数測定には、1200℃、5h の溶体化後、DP によるバフ研磨で鏡面とした約 20mm 角のサイコロ状試料を用いた。炭化物の格子定数測定には、溶体化後 950℃、

0.2h の時効を施し、抽出残渣から得られた粉末を用いた。Bragg-Brentano の集中法光学系を用い、 $CuK\alpha$ 線により $2\theta = 20 \sim 120^\circ$ の範囲を 0.07°/step、0.5sec/step で測定した。得られた各回折線から算出される各格子定数より、次式で表される Nelson-Riley の外挿関数⁽²⁸⁾を用いて格子定数を決定した。

$$f(\theta) = \frac{\cos^2\theta}{\sin\theta} + \frac{\cos^2\theta}{\theta} \quad \dots (1)$$

2.6 3DAP 測定

粒界炭化物近傍の P の偏析状態を確認するため、3次元アトムプローブ (3DAP) 測定を実施した。2.2 項と同様の二段時効処理を施した試料の粒界近傍から、Focused Ion Beam 装置を備えた FEI-Helios450 により半径 50nm の微細針状試料を作製した。測定条件は、周波数 0.3 ~ 0.35nJ、試料温度 -173℃、蒸発率 0.2 ~ 0.3%/pulse で実施した。

3. 結果・考察

3.1 クリープ特性に及ぼす P の影響

図 1 に、ベース合金及び P+Nb 複合添加材のクリープ速度・時間曲線を示す。ベース合金である HP0 において、クリープ速度は試験開始直後に 10^{-5} オーダーまで急激に低下した後、約 50h で加速クリープに転じ、長時間に亘って緩やかに加速した。一方、何れの P 添加材とも、最小クリープ速度を示す時間は HP0 と同程度だが、加速域におけるクリープ速度の上昇は HP0 に比べて緩やかであり、クリープ破断時間も HP0 に比べて長かった。図 2 に、クリープ破断時間及び最小クリープ速度に及ぼす P の影響を示す。クリープ破断時間は P の添加に伴い増加し、約 30ppm で極大値を示した後、更なる添加で緩やかに減少した。一方、最小クリープ速度は破断時間と逆の傾向を示した。

図 3 に、ベース合金及び P+Nb 複合添加材の二段時効後の二次電子像を示す。HP0 及び HP1 の何れにおいても、粒界には $M_{23}C_6$ のみが認められ、FENIX-700 にて確認された Nb-rich 相 (リン化物) は認められなかった。HP0 (図 3 (a)) の $M_{23}C_6$ による粒界被覆率は約 65% であり、粒内にも $M_{23}C_6$ が認められた。これに対し、HP1 (図 3 (b)) では粒内に $M_{23}C_6$ は認められず、粒界 $M_{23}C_6$ の被覆率はほぼ 100% であった。図 4 に HP2 の 750℃ / 333MPa クリープ破断材における粒界近傍の GROD マップを示す。 $M_{23}C_6$ の析出していない粒界近傍には、ひずみの蓄積に因るものと考えられる方位差の増加が認められた。一方、粒界に $M_{23}C_6$ が多数析出している位置では方位差が殆ど認められないことから、粒界上の $M_{23}C_6$ は粒界近傍の変形を抑制していると考え

られる。すなわち、P 添加に伴うクリープ破断時間の増加は、 $M_{23}C_6$ による粒界被覆率の増加に伴って、粒界のクリープ抵抗が増加したことに起因するものと推定される。

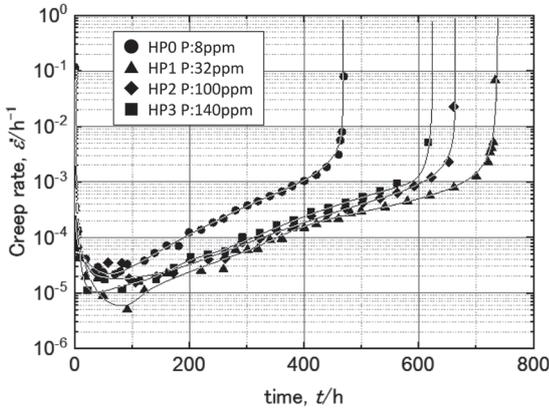


図1 1023K/333MPaにおけるクリープ速度-時間曲線

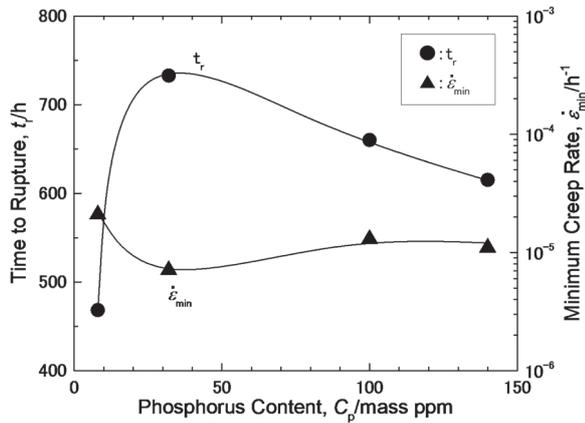


図2 クリープ破断時間及び最小クリープ速度に及ぼす P の影響

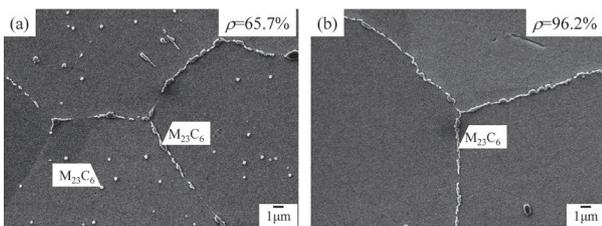


図3 P+Nb 複合添加材の二段時効後の組織:
(a) HP0 及び (b) HP1

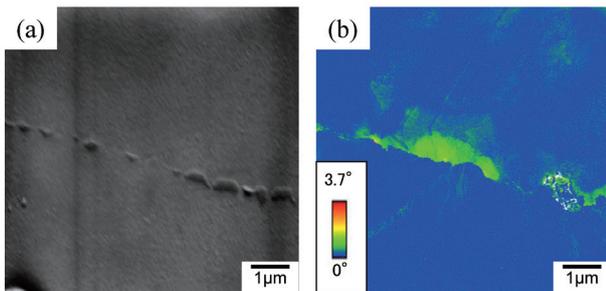


図4 HP2 の 750°C /333MPa クリープ破断材の粒界近傍の EBSD 解析結果: (a) SEI 及び (b) GROD map

3.2 粒界析出挙動に及ぼす P の影響

図5に、P+Nb 複合添加材の1000°C時効後の二次電子像を示す。HP0では1hの短時間時効後(図5(a))において、粒界に $M_{23}C_6$ の析出が認められた(図中矢印)。 $M_{23}C_6$ の析出は粒内にも認められたが、これらは溶体化処理段階において未固溶で残存したものと考えられる。40hの長時間時効後(図5(b))では、粒界の $M_{23}C_6$ の析出量が増加すると共に、粒内の $M_{23}C_6$ のサイズも僅かに増加した。一方、HP1ではHP0と異なり、1hの短時間時効後(図5(c))において、粒界に $M_{23}C_6$ は全く認められず、粒内の $M_{23}C_6$ の析出も極めて微量であった。また、40hの長時間時効後(図5(d))でも粒界及び粒内の $M_{23}C_6$ の析出状態に殆ど変化は認められなかった。したがって、Pの添加は $M_{23}C_6$ の粒界析出を抑制するものと考えられる。

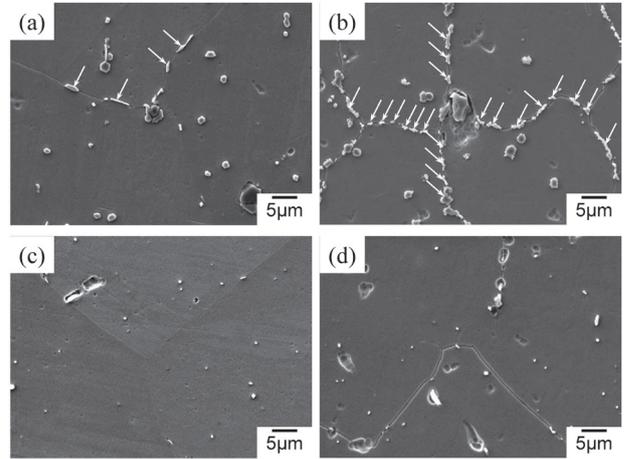


図5 P+Nb 複合添加材の1000°C時効後の二次電子像:
(a) HP0/1h, (b) HP0/40h, (c) HP1/1h 及び (d) HP1/40h

図6に、HP0とHP1の時効材の組織観察結果から作成した $M_{23}C_6$ の粒界及び粒内のTTP図を示す。HP0において、 $M_{23}C_6$ の粒界析出は800~1050°Cで生じた。一方、HP1においては、1000°C以上では40hの長時間時効後も粒界に $M_{23}C_6$ の析出は認められなかった。このことから、HP0の粒界 $M_{23}C_6$ の析出上限温度は約1100°Cであり、HP1の粒界 $M_{23}C_6$ の析出上限温度はHP0よりも約100°C低い1000°C程度と考えられる。また、HP0、HP1の粒界 $M_{23}C_6$ 析出のノーズ温度は約850°Cであり、この温度においては0.1h程度の短時間で析出が開始し、HP0の方がHP1に比べて析出開始時間が僅かに早い。一方、粒内 $M_{23}C_6$ の析出については、HP0、HP1何れの合金においてもノーズ温度は約1030°C、析出開始時間は約1hであった。

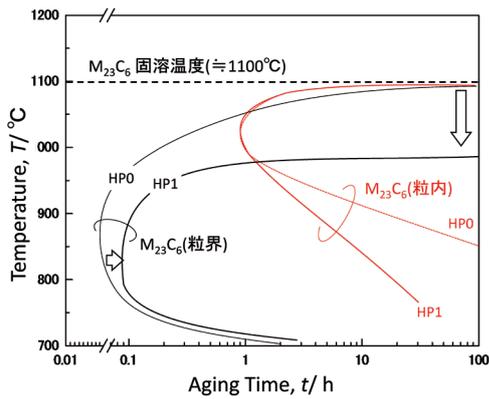


図6 M₂₃C₆ の TTP 図

図7に、P3 (P : 150ppm) の3DAPにより測定された粒界近傍におけるP、C及びAlの原子マップを示す。なお、5%等Al濃度面で示されるAlが直径20nmの球状に濃化した領域は γ' を示す。PはM₂₃C₆の内部にはほとんど存在せず、 γ 母相とM₂₃C₆界面の母相側に偏析することが確認された。今回測定した粒界のP濃度は約400at.ppmであり、質量%換算で220 mass ppmとなり、母相に対する分配係数は220/150=1.47であった。

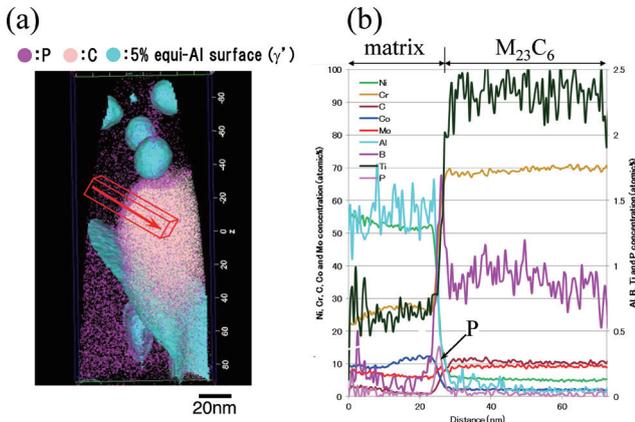


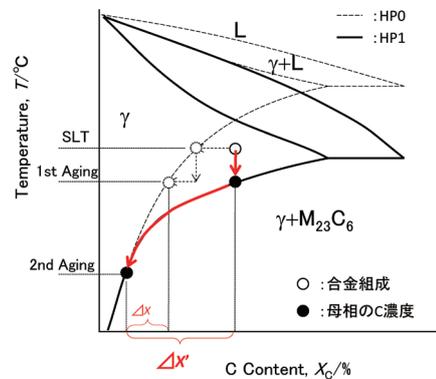
図7 (a) P, C 及び Al の原子マップ、
(b) 粒界 M₂₃C₆ 近傍の濃度プロファイル

図8に、上記の結果を基に考えられる γ 母相へのC固溶度及び時効組織の変化に及ぼすPの効果的模式的に示す。HP0においては、溶体化温度(1100°C)で未固溶のM₂₃C₆が残存したことから、M₂₃C₆の固溶温度は溶体化温度より高いと考えられる。その後一段目時効温度(1050°C)でのM₂₃C₆の析出に伴い、母相のC濃度はM₂₃C₆の固溶線に沿って変化する。その結果、二段目時効温度(790°C)において、 ΔX だけの過飽和度を駆動力として粒界析出が生ずる。一方、HP1では、溶体化及び一段目時効温度においてM₂₃C₆は析出しないことから、固溶温度は一段目時効温度より低いと判断される。すなわち、Pの添加はM₂₃C₆の固溶温度を低下させ、二

(20)

段目時効温度におけるCの過飽和度を増加させている($\Delta X' > \Delta X$)と推定される。これにより、粒界M₂₃C₆析出のノーズ温度(約850°C)近傍である二段目時効温度において析出が促進した結果、高い粒界被覆率が得られたものと考えられる。なお、約30ppmのP添加により粒界被覆率はほぼ100%に達する為、被覆率向上による粒界析出強化が得られるのは添加量30ppm程度が上限と考えられる。更なる添加量の増加は、Pの粒界偏析による粒界脆化効果を促進させている可能性があり、クリープ破断時間がP添加量30ppmで極大を示したのは、この可能性を示唆するものであると考えられる。

(a)



(b)

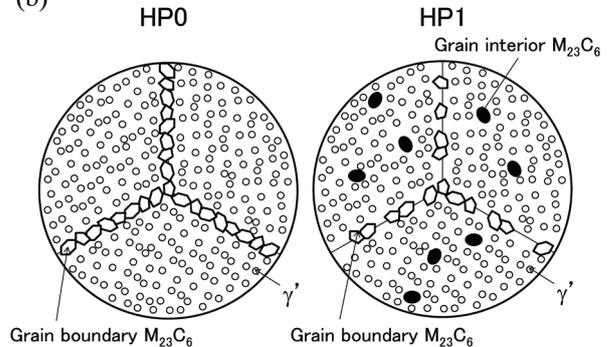


図8 (a) P 添加に伴う γ 母相へのC固溶度の変化、
(b) 時効組織に及ぼすP添加の効果

3.3 粒内析出挙動に及ぼすPの影響

図9に、P単独添加材及びP+Nb複合添加材の溶体化後の二次電子像を示す。HP0(図9(a))において、直径1 μ m程度の未固溶M₂₃C₆が粒内に認められた。P単独添加材のP1(図9(b))及びP2(図9(c))は何れもHP0と同様の組織を呈した。一方、Pを150ppm添加したP3(図9(d))では、未固溶のM₂₃C₆は殆ど認められなかった。また、P+Nb複合添加材の何れにおいても(図9(e~g))、未固溶のM₂₃C₆は殆ど認められなかった。

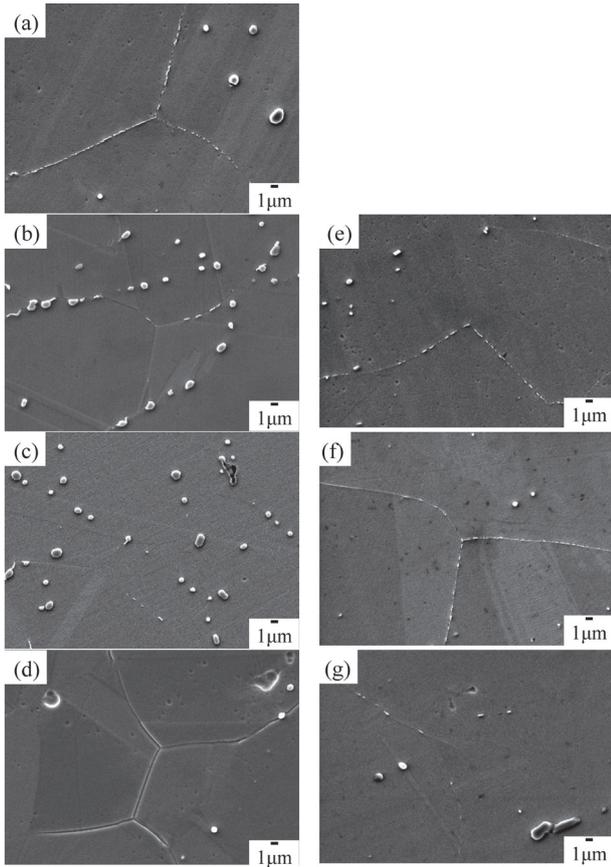


図9 1100°C溶体化材の二次電子像：(a) HP0 (P: 8 ppm), (b) HP1 (P: 32 ppm, Nb: 0.49%), (c) HP2 (P: 100 ppm, Nb: 0.49%), (d) HP3 (P: 140 ppm, Nb: 0.49%), (e) P1 (P: 19 ppm), (f) P2 (P: 90 ppm) 及び (g) P3 (P: 150 ppm)

図10に、P単独及びP+Nb複合添加材のP添加に伴う γ 母相の格子定数変化を示す。なお、図中には、後述するHP0の950°C、0.2h時効材について、抽出残渣のXRD結果から求めた $M_{23}C_6$ 格子定数の1/3倍の値も示す。P単独添加材において、格子定数は約100ppmまで殆ど変化せず、150ppm程度まで添加することで大きく増加した。

一方P+Nb複合添加材において、約30ppmの僅かな添加量でも格子定数は増加した。これら格子定数の増加が認められた試料は、図9において未固溶の $M_{23}C_6$ が殆ど観察されず、 $M_{23}C_6$ が固溶したと考えられる試料に対応する。

図11に、HP0及びHP1の950°C、0.2h時効材におけるSTEM明視野像、制限視野回折パターン(Selected Area Diffraction Pattern: SADP)及びSTEM-EDSマッピングを示す。HP0において、粒内には直径300nm程度の微細な針状の析出物が認められた。これらはCrを多く含み、SADPより γ 母相の約3倍の格子定数を有することから $M_{23}C_6$ と判断される。 $M_{23}C_6$ は γ 母相と整合に析出し、所謂Cube on Cube ($\{001\}_{\gamma} // \{001\}_{M_{23}C_6}$, $\langle 001 \rangle_{\gamma} // \langle 001 \rangle_{M_{23}C_6}$)の結晶学的方位関係を有する⁽²⁹⁾。なお、 $M_{23}C_6$ の周囲にはTiが濃化した領域が認められ、SADPからは γ 相の2倍の周期の超格子反射が認められたことから、 γ' 相と判断される。一方、HP1においては $M_{23}C_6$ に起因する反射は認められず、 γ 及び γ' に起因する反射のみ認められた。このことから、Pの添加は $M_{23}C_6$ の粒内析出を抑制していると考えられる。

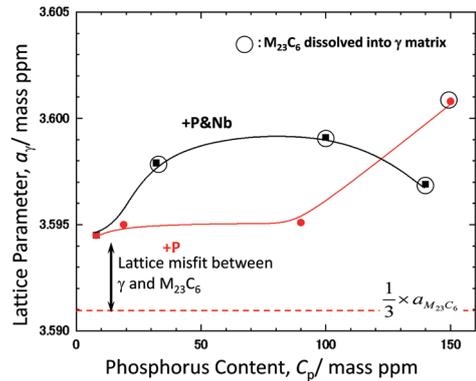


図10 γ 母相の格子定数変化に及ぼすP添加の影響

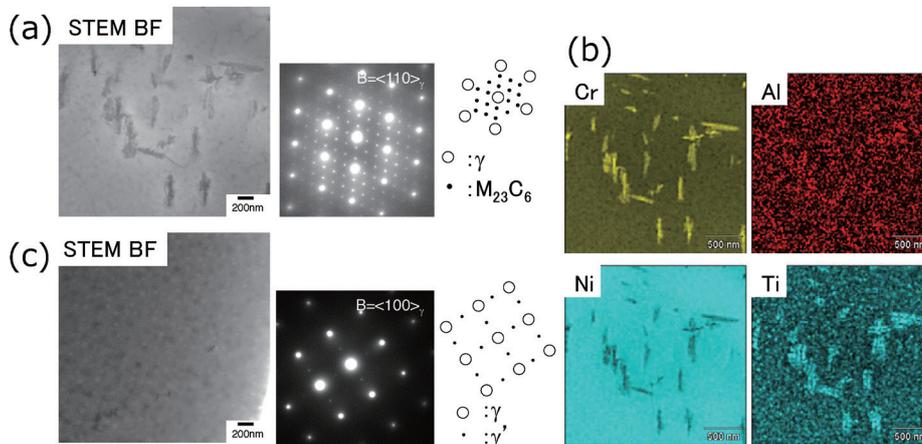


図11 950°C / 0.2h時効材のSTEM明視野像、SADP及びSTEM-EDSマッピング：(a, b) HP0 及び (c) HP1

Allten⁽³⁰⁾ らや山中⁽³¹⁾ らは、オーステナイト系耐熱鋼において、P は γ 母相に対して侵入型に固溶し、オーステナイト格子のひずみエネルギーを増大することで $M_{23}C_6$ の核生成を促進すると報告している。一方、大石らは、Fe ($r_{Fe}=0.1274\text{nm}$) と P ($r_P=0.1241\text{nm}$) の原子半径差⁽³²⁾ から P は置換型に固溶すると判断し、P 及び C の相互作用に起因するひずみ場の相互作用により $M_{23}C_6$ の粒内均一析出 (Matrix Dot Precipitation: MDP) が促進されると報告している^(33, 34)。また、Zhang⁽³⁵⁾ らは Ni 基超合金において、P は γ/γ' 間の格子ミスフィットを低下させ、 γ' の析出を促進すると報告している。以上を考慮すると、本合金において、粒内炭化物の析出に及ぼす P の効果は次のように考えられる。古典的核生成理論において、核生成の駆動力 (ΔG^*) は次式で表される^(36, 37)。

$$\Delta G^* = \frac{16\pi\sigma^3}{3(\Delta G_V - \Delta G_S)^2} \quad \dots (2)$$

$$r^* = \frac{2\sigma}{\Delta G_V - \Delta G_S} \quad \dots (3)$$

ここで、 σ は母相 / 析出相間の界面エネルギー、 ΔG_V は変態に伴う自由エネルギー変化、 ΔG_S は弾性ひずみエネルギー、 r^* は臨界核半径である。Ni ($r_{Ni}=0.1246\text{nm}$) と P の原子半径差は僅かであることから、P は耐熱鋼と同様に置換型として γ -Ni 母相に固溶すると考えられる。前項で述べた通り、P は $M_{23}C_6$ の固溶温度を低下させるため、母相の Cr 濃度は増加する。原子半径の大きい Cr ($r_{Cr}=0.1282\text{nm}$) の固溶は母相の格子定数を増加させ、 γ 母相と $M_{23}C_6$ 間の格子ミスフィットは増加する。その結果、 $M_{23}C_6$ の核生成の駆動力 ΔG^* が増加し、 $M_{23}C_6$ の粒内析出が抑制されたものと考えられる。なお、本研究において P 単独及び P+Nb 複合添加材の何れも γ 母相の格子定数が増加したが、その増加傾向は両試料において異なり、この理由は明らかにすることはできなかった。クリープ特性および組織に及ぼす Nb の影響については、今後更なる検討が必要である。

4. 結 言

本研究では、Haynes282 のクリープ特性と組織に及ぼす P の影響について、炭化物の析出に着目して調査した。得られた知見を以下に示す。

- (1) P の添加に伴いクリープ破断時間が増加した。これは、 $M_{23}C_6$ による粒界被覆率の増加に伴うクリープ抵抗の増加に起因するものと考えられる。
- (2) HP0 及び HP1 において、粒界の $M_{23}C_6$ 析出のノーズ温度は 850°C と推定された。HP0 における粒界 $M_{23}C_6$ の析出上限温度は約 1100°C であったが、P を添加した HP1 では $M_{23}C_6$ の析出上限温度が約 100°C 低下した。
- (3) P は結晶粒界に偏析し、一段目時効温度における $M_{23}C_6$ の粒界析出を抑制するものと考えられる。これに伴い析出の駆動力が増加した結果、二段目時効温度における粒界被覆率が増加したものと考えられる。
- (4) P 単独及び P+Nb 複合添加材において、P 添加に伴い γ 母相の格子定数は増加した。これら格子定数の増加が認められた試料において、粒内に未固溶で残存した $M_{23}C_6$ の消失が認められた。
- (5) P の添加は γ 母相と $M_{23}C_6$ 間の弾性ひずみエネルギーを増加することで母相 / 析出相間の格子ミスフィットを増加させるものと考えられる。これにより核生成の駆動力が増加した結果、粒内 $M_{23}C_6$ の析出が抑制されたと考えられる。

参 考 文 献

- (1) IEA: World Energy Outlook 2017, (2017).
- (2) 経産省資源エネルギー庁: エネルギー白書 2017, (2017).
- (3) 経産省資源エネルギー庁: エネルギー基本計画, (2014).
- (4) 環境省: 平成 27 年版 環境・循環型社会・生物多様性白書 (2015).
- (5) T. Hamaguchi, M. Yonemura, H. Semba and M. Igarashi: JSPS Report of the 123rd Committee on Heat Resisting Materials and Alloys, Vol. 51 No. 1, (2010) p. 61.
- (6) F. Masuyama: JSPS Report of the 123rd Committee on Heat Resisting Materials and Alloys, Vol. 48 No. 3, (2007) p. 215.
- (7) 須賀威夫, 高橋武雄, 今井潔: 東芝レビュー 63 (2008), p. 8.
- (8) S. Miyashita, Y. Yoshioka and T. Kubo: Proc. of 7th Int. Conf. on Advances in Material Technology for Fossil Power Plants, ASM International, Materials Park, OH, (2013), p. 436.
- (9) A. Diwo, B. Donth, N. Blaes, D. Bokelmann, Y. Yoshioka, S. Miyashita and T. Kubo: Proc. of 18th Int.

- Fogemasters Meeting, Forging Industry Assoc., Cleveland, OH, (2011), p.213.
- (10) R. Yamamoto, Y. Kadoya, S. Nishimoto, Y. Tanaka, T. Okajima, K. Ishikawa and K. Uno: Proc. of 7th Int. Conf. on Advances in Material Technology for Fossil Power Plants, ASM International, Materials Park, OH, (2013), p.468.
- (11) R. Yamamoto, Y. Kadoya, T. Nakano and S. Kurata: Proc. of 6th Int. Conf. on Advances in Material Technology for Fossil Power Plants, ASM International, Materials Park, OH, (2010), p.361.
- (12) S. Imano, J.Sato, H. Kamoshida, E. Saito, K. Kajikawa, S. Ohsaki and T. Takahashi: Proc. of 6th Int. Conf. on Advances in Material Technology for Fossil Power Plants, ASM International, Materials Park, OH, (2010), p.423.
- (13) S. Ohsaki, T. Takahashi, S. Imano, J. Sato and E. Saito: Proc. of 6th Int. Conf. on Advances in Material Technology for Fossil Power Plants, ASM International, Materials Park, OH, (2010), p.11.
- (14) A. Di Gianfrancesco, A. Tizzanini, M. Jedamzik and C. Stolzenberger: Proc. of 7th Int. Conf. on Advances in Material Technology for Fossil Power Plants, ASM International, Materials Park, OH, (2013), p.9.
- (15) J. Shingledecker, R. Purgert and P. Rawls: Proc. of 7th Int. Conf. on Advances in Material Technology for Fossil Power Plants, ASM International, Materials Park, OH, (2013), p.41.
- (16) R. Romanosky, V. Cedro, III, R. Purgert, J.N. Phillips, H. Hack, P. Weitzel, J. Pschirer, and J. Claeys: Proc. of 8th Int. Conf. on Advances in Material Technology for Fossil Power Plants, ASM International, Materials Park, OH, (2016), p.1.
- (17) D. Saha, S. Coryell, J. deBarbadillo, I. Dempster and L. Barber: Proc. of 8th Int. Conf. on Advances in Material Technology for Fossil Power Plants, ASM International, Materials Park, OH, (2016), p.645.
- (18) L. M. Pike: Superalloys 2008 (2008), p.191.
- (19) S. Guo, W. Sun, D. Lu and Z. Hu: Proc. of Int. Symp. on Superalloys 718, 625, 706 and Derivatives ed. by E.A. Loria, TMS, Warrendale, PA, (1997), p.521.
- (20) W. Cao and R. Kennedy: Proc. of Int. Symp. on Superalloys 718, 625, 706 and Derivatives ed. by E.A. Loria, TMS, Warrendale, PA, (1997), p.511.
- (21) J. Horton, C. McKamey, M. Miller, W. Cao and R. Kennedy: Proc. of Int. Symp. on Superalloys 718, 625, 706 and Derivatives ed. by E.A. Loria, TMS, Warrendale, PA, (1997), p.401.
- (22) X. Xie, X. Liu, J. Dong, Y. Hu and Z. Xu: Proc. of Int. Symp. on Superalloys 718, 625, 706 and Derivatives ed. by E.A. Loria, TMS, Warrendale, PA, (1997), p.531.
- (23) W. Cao and R. Kennedy: Superalloys 1996 (1996), p.589.
- (24) K.Takasawa, H. Chinen, T. Ohkawa, E. Maeda and T. Hatano: ISIJ International, 50 (2015), p.1100.
- (25) Y. Hasebe, E. Maeda, and K. Takasawa: Proc. of 8th Int. Conf. on Advances in Material Technology for Fossil Power Plants, ASM International, Materials Park, OH, (2016), p.181.
- (26) M. Takeyama: Ph. D thesis (Tokyo Tech.), (1986).
- (27) I. Tarigan, K. Kurata, N. Takata, T. Matsuo and M. Takeyama: Mater. Res. Soc. Symp. Proc., 1295 (2011), p.317.
- (28) B. D. Cullity, 松村源太郎訳, X 線回折要論, (1961), アグネ.
- (29) T. Sourmail: Mater. Sci. Technol., 17 (2001), 1.
- (30) A. G. Allten, J. G. Y. Chow and A. Simon: Trans. Am. Soc. Met., 46 (1954), p.948.
- (31) N. Yamanaka, K. Kusaka and A. Tonooka: Tetsu-to-Hagane, 46 (1960), p.1764.
- (32) R.W. Cahn and P. Haasen: Physical Metallurgy.
- (33) K. Ohishi, T. Uehara and M. Takeyama: Tetsu-to-Hagane, 102 (2016), p.389.
- (34) K. Ohishi, T. Uehara and M. Takeyama: Proc. of the 1st Int. Conf. on Advanced High-Temp. Mat. Tech. for Sustainable and Reliable Power Engineering (123HiMAT-2015), the 123rd Committee on Heat Resisting Materials and Alloys, Japan Society for the Promotion of Science, (2015), p.19.
- (35) S. Zhang, X. Xin, L. Yu, A. Zhang, W. Sun and X. Sun: Metall. Trans. A, 47 (2016), 4092.
- (36) D.A. Porter and K.E. Easterling: Phase Transformation in Metals and Alloys, 2nd Edition, Chapman & Hall, London, UK, 1992.
- (37) T. Nishizawa: Thermodynamics of Microstructures (2008), ASM Int.