

δ フェライト相の共析型分解を利用した新規フェライト系耐熱鋼の創製

東京工業大学 物質理工学院材料系 准教授 小林 寛

1. 緒言

フェライト系耐熱鋼は、その低熱膨張特性、高靱性や高クリープ強度等のため、火力発電プラントにおける主蒸気管や蒸気タービン等の大型高温高压部材として使用されている。火力発電の高効率化の要求に対し、蒸気条件は年々高温高压化し、それに伴いフェライト系耐熱鋼のクリープ強度が改良されてきた。最新の超々臨界圧火力発電プラントの主蒸気管等では材料温度は 600°C 以上となっている。

最高のクリープ強度を有するフェライト系耐熱鋼では、9~12 重量%の Cr を含む焼戻しマルテンサイト組織を素地とし、微細な $M_{23}C_6$ 型炭化物と MX 型炭窒化物で析出強化と素地組織の安定化が図られている [1]。しかし、600°C 以上となる温度では 1 万時間を超える低応力・長時間のクリープ変形により、炭化物や炭窒化物の凝集・粗大化が生じ、フェライト系耐熱鋼のクリープ寿命が低下する問題が生じている [2]。現在『脱炭素化』の流れが世界的に強まっているものの、火力発電は電力の安定供給には欠かせない電源であり、その更なる高効率化ならびに再生可能エネルギーのバックアップ運転に向けた耐熱材料の耐熱化・高性能化が今後も重要な課題となる [3]。

小林ら[4-6]は最近、Fe-Cr-M 3 元合金における Laves 相の析出挙動を調べ、 Fe_2Hf -Laves 粒子が 9%Cr 濃度のフェライト母相中に微細点列状分散することを見出した。図 1(a) に得られた組織の一例を示す。数 10 nm の径を有する白いコントラストの Laves 粒子が方向性と周期性を有し、高い分布密度を持って点列状に分散する。Laves 粒子の配列がフェライト母相の方位に依存しない特徴から、図 1(a)の組織は、 δ フェライト $\rightarrow\gamma$ オーステナイト変態時に δ/γ 異相界面上で Laves 相が析出する相界面析出反応により、まず γ 母相中に Laves 相が微細均一に分散し、その後、低温側で γ 相が α フェライト相へと変態する過程を経て形成されたと説明される。この Laves 相の相界面析出反応は、共析型反応経路 ($\delta\rightarrow\gamma+Fe_2M(Laves)$) で生じる一つの変態モードであると理解され、従来の析出経路(焼入れ焼戻し)とは異なる析出経路を利用したフェライト系耐熱鋼の強化の可能性が期待される。

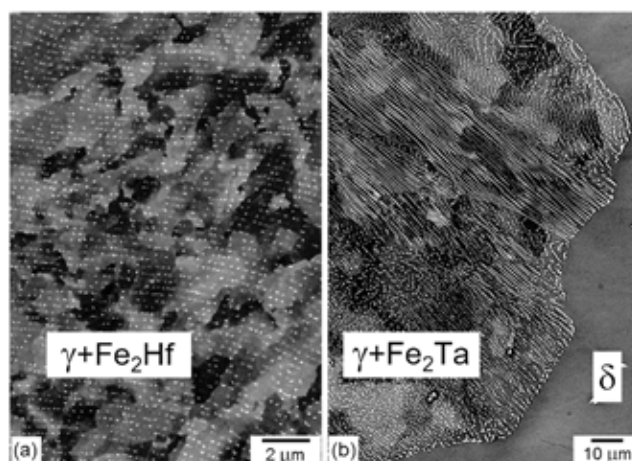


図 1 (a) Fe_2Hf -Laves 粒子の相界面析出組織 (Fe-9.4Cr-0.1Hf (at.%)) 及び (b) Fe_2Ta -Laves 粒子の fibre 状析出組織 (Fe-9.7Cr-0.6Ta (at.%))

$\delta \rightarrow \gamma + \text{Fe}_2\text{M}(\text{Laves})$ 型の反応経路は Fe-Cr-Nb 及び Fe-Cr-Ta 3 元系においても存在し、これらの系では、先進界面と垂直方向にファイバー状の析出物が成長する Fibre 状析出(図 1(b)) が生じる。このように、上記の共析型分解反応による Laves 相の析出モードは合金系により異なり、析出形態や析出速度の支配因子の理解により新たな Laves 相強化型のフェライト系耐熱鋼の組成・組織制御が可能となる。また、その制御技術に基づいて Laves 相の組織安定性、組織形態とクリープ強度の関係を理解することによりフェライト系耐熱鋼の新たな強化技術基盤を構築できる。

本研究では、上記の δ フェライト相の共析型反応による Laves 相の析出機構の解明を目的とし、Laves 相の析出モード(相界面析出 vs. Fibre 状析出)に及ぼす $\delta \rightarrow \gamma$ 変態速度(γ 相の成長速度)の効果および Laves 相の相界面析出の上限速度に及ぼす合金元素の効果調べた。また、析出機構を調べる実験に先立ち、本研究において着目する Fe-Cr-Hf 及び Fe-Cr-Ta 3 元系における各相間の相平衡を検討し、両 3 元系の共析型反応における $\delta \rightarrow \gamma$ 変態および Laves 相の析出の過飽和度を評価した。

2. 実験方法

2-1 Fe-Cr-Hf および Fe-Cr-Ta 3 元系状態図の検討

等温断面状態図の検討に供した合金の組成と熱処理条件を表 1 に示す。今後組成は断りがない限り原子% (at.%) で示す。これらの合金はアルゴン雰囲気においてアーク溶解により溶製し、1000~1200°Cにおいて最長 235h までの平衡化熱処理を施した。得られた熱処理材の組織は、電解放出走査型電子顕微鏡による組織観察、EDS による組成分析及び X 線回折 (XRD) による解析により評価した。また、状態図計算ソフト Pandat を用い、等温断面図を再現できるように熱力学パラメータを調整した。

表 1 状態図作製に用いた合金の化学組成と熱処理条件

Designation	Nominal composition (at.%)				Heat treatment condition
	Fe	Cr	Hf	Ta	
2Hf	bal.	9.8	2.0	-	1150°C/48h
4Hf	bal.	9.6	4.0	-	1150°C/20h, 48h
2.5Ta	bal.	9.2	-	2.5	1100°C/48h, 235h
5Ta	bal.	9.6	-	5.0	1100°C/48h, 235h

2-2 Laves 相の析出形態と速度の検討

供試合金の合金組成を表 2 に示す。供試合金は 3 種類のシリーズに分けられる。シリーズ 1 の合金は、Ta 濃度を共析濃度となる 0.6 at%に固定し、Cr 濃度を数基準で変化させた Fe-Cr-Ta 三元合金である。シリーズ 2 の合金は Hf 濃度を共析濃度に固定し、Cr 濃度を変化させた Fe-Cr-Hf 三元合金である。シリーズ 1 及び 2 の合金は、Laves 相の析出の

駆動力を固定したまま $\delta \rightarrow \gamma$ 変態の過飽和度を変化させて Laves 相の析出に及ぼすオーステナイト相の成長速度の影響を調べることを意図している。シリーズ3の合金はCr濃度をほぼ9.5%に固定し、Hf濃度を変化させたFe-Cr-Hf三元合金であり、 $\delta \rightarrow \gamma$ 変態の過飽和度を固定して Laves 相の析出の駆動力を変えることを意図したものである。これらの合金はアーク溶解にて溶製後円柱型試料に加工し、赤外線集光型熱処理炉を用いて熱処理に供した。熱処理は、 δ 単相域となる1250°Cまたは1300°Cにおいて溶体化処理を行った後、種々の温度に直接冷却し、所定の時間保持した後急冷した。熱処理材の組織は電解放出走査型電子顕微鏡により観察した。

表2 Laves 相の析出形態と速度の検討に供した合金の化学組成

Series	Nominal composition (at.%)			
	Fe	Cr	Hf	Ta
Series I	bal.	7.5	-	0.65
	bal.	7.7	-	0.65
	bal.	8.1	-	0.65
	bal.	8.5	-	0.65
	bal.	9.5	-	0.62
Series II	bal.	7.4	0.091	-
	bal.	8.5	0.097	-
	bal.	9.5	0.112	-
	bal.	10.6	0.106	-
Series III	bal.	9.5	0.058	-
	bal.	9.5	0.085	-
	bal.	9.4	0.116	-

3. 結果及び考察

3-1 Fe-Cr-Hf および Fe-Cr-Ta 3 元系状態図

図2に両合金の平衡化熱処理材の反射電子組成像を示す。4Hf合金1150°C/48h熱処理材(図2(a))には3種類の組織構成要素が認められる。一つ目の要素は比較的暗い単一のコントラストを持つ領域である。二つ目の要素は、一つ目の要素と同程度の明るさを示すが、内部に微細な方位コントラストを有する。この微細な組織がこの高温長時間の熱処理中に形成されたとは考えにくく、熱処理後の冷却中に相変態が生じたものであると考えら

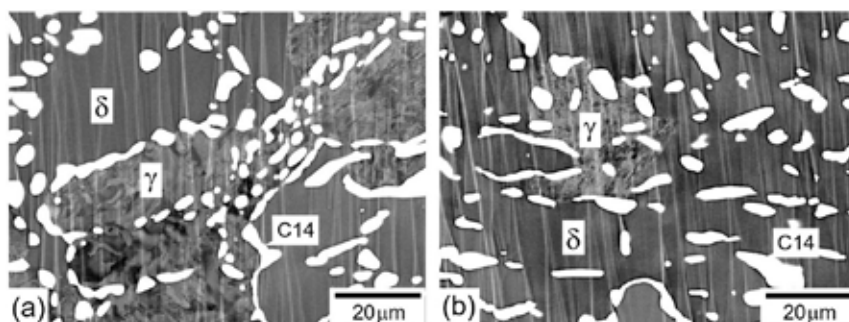


図2 平衡化熱処理材の反射電子像：

(a) 4Hf合金 1150°C/48h, (b) 5Ta合金 1100°C/235h

(γ と表記した領域は熱処理後の急冷中に α -Feに変態した領域である)

れる。三つ目の要素は明るいコントラストを持つ塊状の粒子である。5Ta 合金 1100°C/235h 熱処理材 (図 2(b)) においても、4Hf 合金で認められたものと同じ 3 種類の組織構成要素が認められる。

図 3 に図 2 で示した 2 種類の平衡化熱処理材より得られた XRD profile を示す。得られた回折ピークは、4Hf 合金では $\alpha(\delta)$ -Fe 相及び C14-Fe₂Hf 相、5Ta 合金では $\alpha(\delta)$ -Fe 相及び C14-Fe₂Ta 相と同定された。以上のような組織の特徴と XRD の結果より、単一コントラストを持つ領域は熱処理温度において δ 相であり、室温まで凍結された領域と同定される。また、微細な方位コントラストを持つ二つ目の構成要素は熱処理温度で γ 相であり、熱処理後の冷却中に α 相に変態した領域であると考えられる。そして、明るいコントラストを持つ塊状相は C14 構造の Laves 相と同定された。

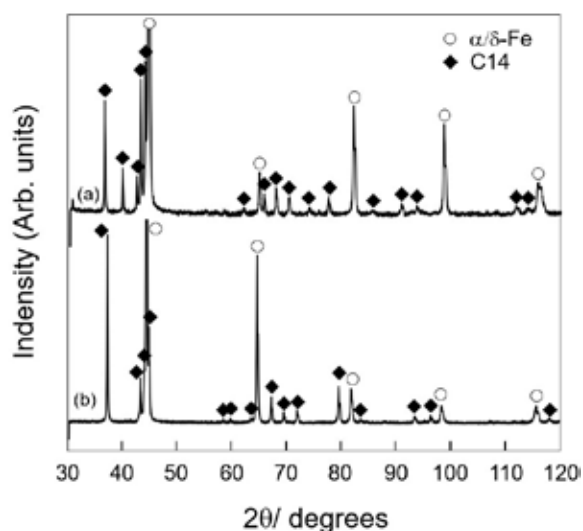


図 3 平衡化熱処理材の X 線回折プロファイル：
(a) 4Hf 合金 1150°C/48h, (b) 5Ta 合金 1100°C/235h

両 3 元合金において得られた各相の分析組成及び文献値[7]を等温断面状態図上にそれぞれプロットし、図 4 及び図 5 に示す。 $\delta+\gamma+C14$ 相共存領域が、Fe-Cr-Hf 3 元系 1150°C 及び Fe-Cr-Ta 3 元系 1100°C においてほぼ同じ組成範囲に存在する (図 4)。

γ 相中の Hf 及び Ta の固容量はいずれも 10% 程度までの Cr 濃度の増加に伴い低下し、その程度は Hf においてより顕著である (図 5)。Fe-Cr-Ta 3 元系の 1100°C において得られた $\delta+\gamma+C14$ 相共存領域の δ 及び γ 相の組成は、Harikumar ら[8]によって報告された 1150°C 及び 1050°C の計算状態図から予想される組成に比べて若干低 Ta 濃度側に存在する。本研究で用いた供試合金には C や N が微量に含まれる可能性があるが、それらの元素はオーステナイト安定化元素であるため、上記の Ta 濃度の違いを説明できない。Harikumar らの計算では各 2 元素間の相互作用エネルギーのみを考慮していることから、 γ 相に対して δ 相を安定化させる 3 元素間相互作用が存在している可能性が示唆される。

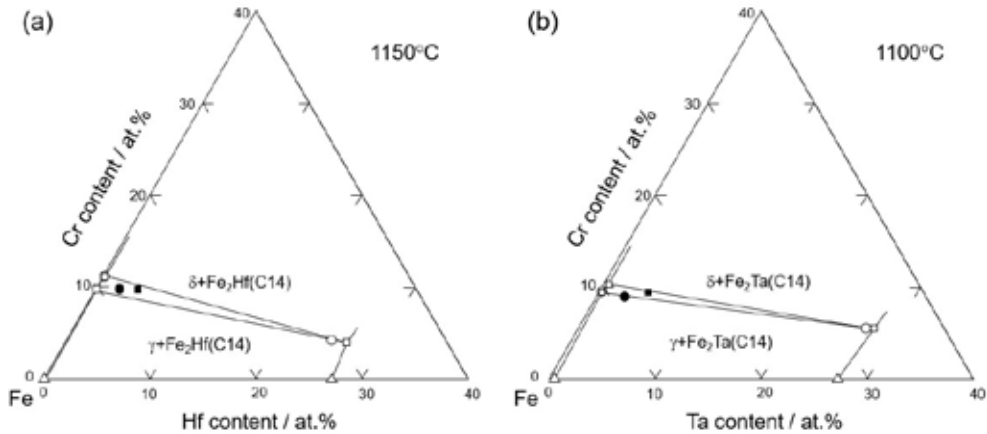


図4 Fe-Cr-M (M: Hf, Ta)3 元系における等温断面状態図：
 (a) Fe-Cr-Hf, 1150°C, (b) Fe-Cr-Ta, 1100°C

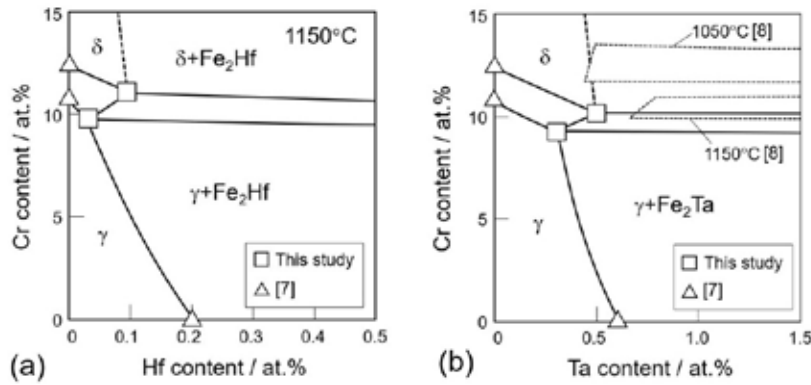


図5 Fe-Cr-M (M: Hf, Ta)3 元系における Fe リッチ部の等温断面状態図：
 (a) Fe-Cr-Hf, 1150°C, (b) Fe-Cr-Ta, 1100°C ((b)には文献[8]による報告値を含む)

熱力学計算ソフト Pandat を使い、各相における 2 元素間相互作用パラメータを変えずに 3 元素間相互作用を調整し、実験状態図を再現する熱力学データベースを準備した。その熱力学データベースを用いて両 3 元系における縦断面状態図の Cr 濃度依存性を計算し、9.5%および 7.5%の Cr 濃度の縦断面状態図を図 6 に示す。いずれの断面においても共析型反応 ($\delta \rightarrow \gamma + \text{Laves}(\text{Fe}_2\text{M})$) のトラフが存在する。そのトラフは Fe-Cr-Hf 3 元系では 9.5%Cr において 0.1%Hf/1220°C に存在し、Cr 濃度の低下に伴い高 Hf 高温側へ移動する。Fe-Cr-Ta 3 元系では、同共析型反応トラフは 9.5%Cr において 0.6%Ta/1130°C 付近に存在し、Cr 濃度の低下に伴い高 Ta 高温側へ移動する。等 Cr 濃度での比較では、Hf 添加系に比べて Ta 添加系において共析反応トラフの合金元素濃度は高くその温度は低い。このような計算状態図の妥当性は、縦断面図上の合金の熱処理後の組織観察により確かめた。組織観察により判断された相領域を縦断面図上に示しているが、計算状態図による相領域と良い一致を示す。

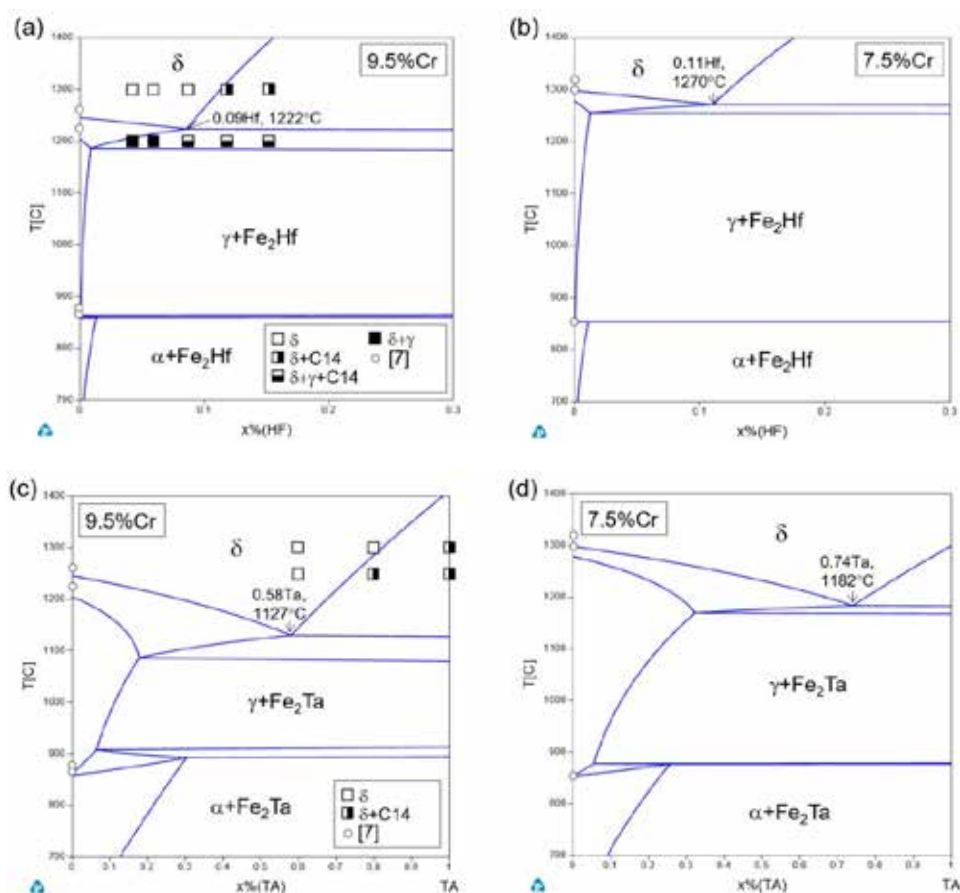


図6 実験により検討した状態図を再現する熱力学的パラメータを用いて計算した等濃度縦断面状態図：(a) Fe-9.5Cr-Hf, (b) Fe-7.5Cr-Hf, (c) Fe-9.5Cr-Ta, (d) Fe-7.5Cr-Ta.

同共析型反応経路における $\delta \rightarrow \gamma$ 変態およびLaves相の析出に対するHf/Taの過飽和度 Ω を式(1)及び(2)を用いてそれぞれ評価した。

$$\Omega_{\delta \rightarrow \gamma} = (x_{\delta} - x_0) / (x_{\delta} - x_{\gamma}) \quad (1)$$

$$\Omega_{\delta \rightarrow \text{Fe}_2\text{M}} = (x_0 - x_{\delta}) / (x_{\text{Fe}_2\text{M}} - x_{\delta}) \quad (2)$$

ここで、 x_0 は初期Hf/Ta濃度、 x_{γ} 、 x_{δ} 及び $x_{\text{Fe}_2\text{M}}$ は(1)に対しては δ/γ 相間、(2)に対しては $\delta/\text{Fe}_2\text{M}$ 相間の準安定平衡より計算される各相のHf/M濃度である。0.1% Hf及び0.6% Ta濃度に対して異なるCr濃度において得られた両過飽和度の値を図7に示す。

$\delta \rightarrow \gamma$ 変態の過飽和度のCr濃度依存性はFe-Cr-Hf系に比べてFe-Cr-Ta系においてより強く、9.5%Crでの値は後者においてより低い。Laves相の析出に対する過飽和度は温度の低下に伴いわずかに低下するが、Cr濃度依存性は小さい。

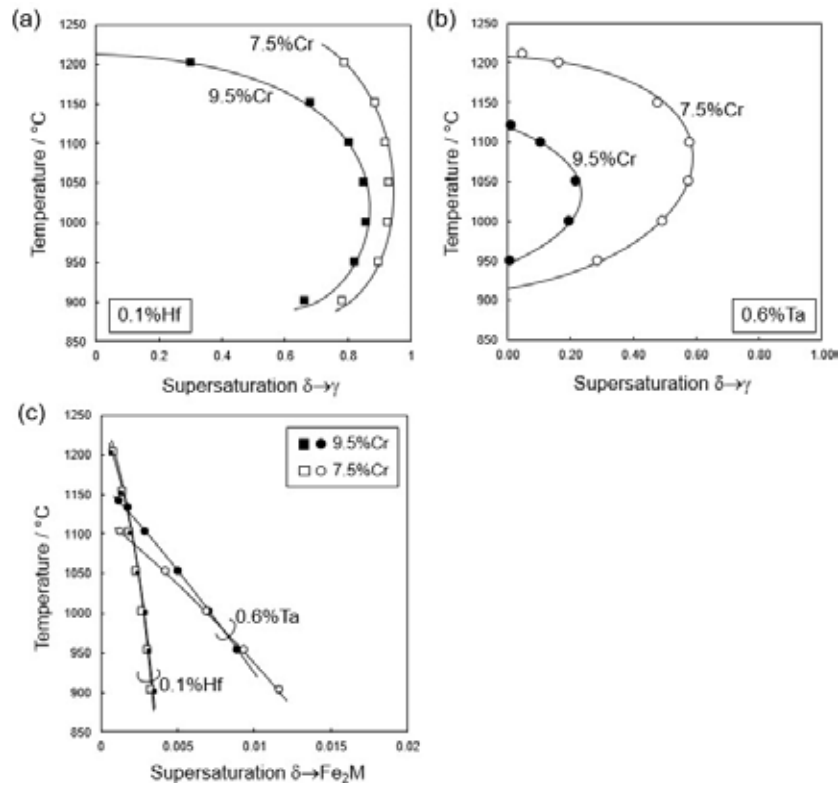


図7 図6の計算と同じ熱力学パラメータを用いて計算した $\delta \rightarrow \gamma + \text{Fe}_2\text{M}$ (M: Hf, Ta) 反応経路における M 元素の過飽和度 : (a) Fe-xCr-0.1Hf (x = 9.5, 7.5) 合金における $\delta \rightarrow \gamma$ 変態の過飽和度、(b) Fe-xCr-0.6Ta (x = 9.5, 7.5) 合金における $\delta \rightarrow \gamma$ 変態の過飽和度、(c) Fe-xCr-0.1Hf 及び Fe-xCr-0.6Ta (x = 9.5, 7.5) 合金における Fe_2M 相の析出のための過飽和度

3-2 Fe_2Ta 相の析出モードに及ぼす $\delta \rightarrow \gamma$ 変態過飽和度の効果

図8に δ 単相化熱処理後 1050°C で 300 及び 1800s 時効した 9.5Cr 合金試料の円柱内部

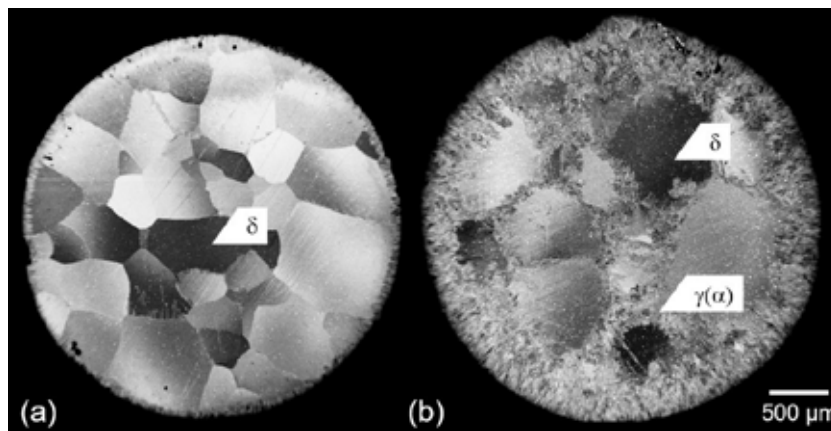


図8 δ 単相化熱処理後 1050°C で時効した Fe-9.5Cr-0.6Ta 合金の断面光学顕微鏡写真 : (a) 300s 時効材, (b) 1800s 時効材

の断面組織を示す。300s 時効材では、試料全面が数 100 μm 程度の粒径を持つフェライト粒となっており、 δ 相が変態せずに室温まで凍結した組織となっている。

しかし、1800s 時効材では、表面付近および δ フェライト粒界に微細な方位コントラストを示す領域が認められる。この微細な領域は、図 2 での観察と同様、時効温度では γ 相であり、それが時効後の冷却中に α フェライトに変態した領域である。このように、 δ 相からの γ 相の生成・成長は、表面および δ フェライト粒界で生じる。

図 9 に図 8 で示した合金の試料表面および δ 粒界における γ 相の成長距離を時効時間に対して整理した図を示す。 γ 相の成長距離は時効時間に対してほぼ直線的に増加する。また、表面および δ 粒界での成長速度はほぼ同じ速度を示すことが分かる。図 10 に各合金において求めた γ 相の成長速度の温度依存性を Hf 合金で得られた結果と合わせて示す。9.5Cr 合金では、成長速度は 1000 $^{\circ}\text{C}$ 付近で最大となり、約 0.2 $\mu\text{m}/\text{s}$ を示す。その速度は 8.5Cr 合金では約一桁速くなり、8.0Cr 合金ではさらに一桁速くなった。相界面析出が認められた Hf 系合金の速度は 8.0Cr 合金のものに比べてさらに一桁速い。なお、7.5Cr 合金では界面移動が速すぎ成長速度は計測不能だった。

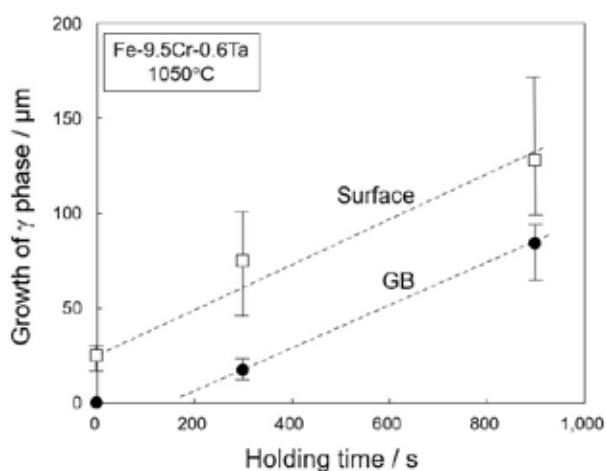


図 9 Fe-9.5Cr-0.6Ta 合金における 1050 $^{\circ}\text{C}$ 時効に伴う γ 相の試料表面および δ 粒界上での成長

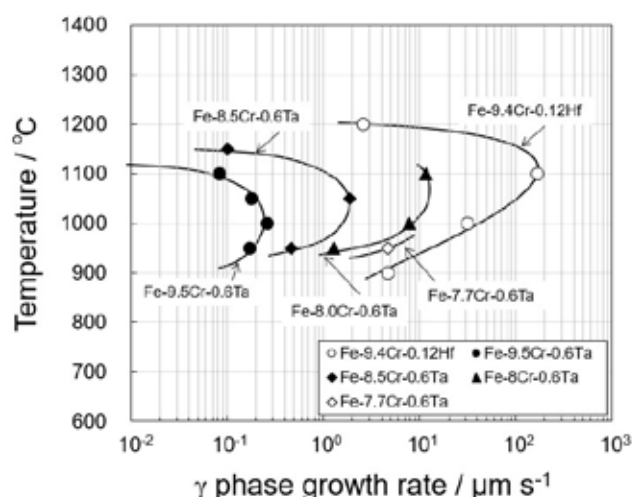


図 10 各合金において見積もった γ 相の成長速度の温度依存性

Laves 相の析出モードは $\delta \rightarrow \gamma$ 変態の過飽和度の低下に伴い Fibre 状析出から相界面析出に変化する傾向が認められた。図 11 に 8.5Cr 合金の 950 $^{\circ}\text{C}$ 時効材で認められた組織を示す。この試料では、9.5Cr 合金と同じように先進界面に垂直方向に成長した Fibre 状の Laves 相が観察されると共に、先進界面に対して平行に点列状配列した Laves 相も観察される。従ってこの試料では Laves 相の Fibre 状析出と相界面析出の両者が生じていると判断される。8.0Cr および 7.7Cr 合金では相界面析出のみが観察され、7.5Cr 合金では、Laves 相の相界面析出は認められなかった。

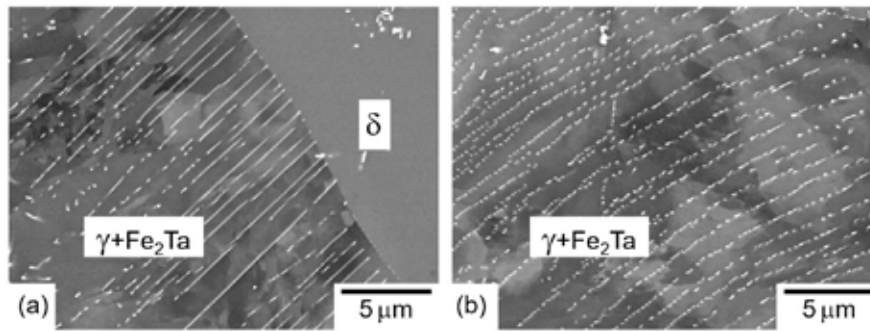


図 11 Fe-8.5Cr-0.6Ta 合金 950°C時効材に認められた Laves 相の析出形態：
(a) Fibre 状析出, (b) 相界面析出

$\delta \rightarrow \gamma$ 変態の過飽和度の低下に伴う Laves 相の析出モードの変化について考察する。 γ 相の成長は、相界面析出が起きる場合には異相界面上でのレジの存在が実験的に確かめられ[9]、その生成と移動により生じると考えられている。一方、Fibre 状析出が起きる場合では γ 相の成長機構は必ずしも明らかではないが、本研究において Fibre 状析出が生じた高 Cr 濃度合金においても、相界面析出が生じた低 Cr 濃度合金と同様、 γ 相の成長が時間に対して直線的に生じたことから、前者と同様のレジ機構[10]で生じていると考えられる。

Laves 相の成長が δ 相中の過飽和な Ta を駆動力として δ/γ 界面での界面拡散により生じるものと考え (図 12)、棒状析出物の長手方向の成長モデル[10]を適応すると、Laves 相の成長速度 v は式(3)で与えられる。

$$v = D / kr (x_0 - x_\delta) / (x_{Fe_2M} - x_\delta) \quad (3)$$

ここで D は界面拡散係数、 k は 1 程度の定数、 r は析出物先端の曲率半径、 x_0 は合金の初期 Ta 濃度、 x_δ は Laves 相と平衡する δ 母相の Ta 濃度、 x_{Fe_2M} は δ 相と平衡する Laves 相の Ta 濃度である。式(4)右辺の過飽和度は本研究で決定した状態図を再現する熱力学パラメータを用いて求め、 $r = 100 \text{ nm}$ とした。また、界面拡散係数は 1000°C 付近で純鉄の粒界拡散係数と体拡散係数に関する報告[11]を考慮し、ferrite 母相中の Ta の体拡散係数の文献値[12]の 100 倍の値を適用した。Laves 相の成長速度 v は Cr 濃度に依存せず、950°C では $0.4 \mu\text{m}$ 、1000°C では $1.0 \mu\text{m}$ と見積もられた。見積もられた Laves 相の成長速度 v は、

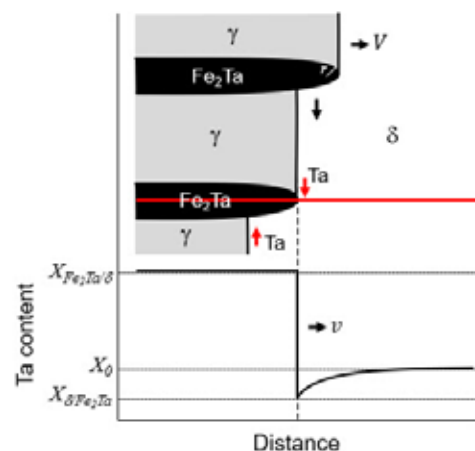


図 12 Laves 相の成長の様子を示した模式図

析出モードがファイバー状析出から相界面析出へと遷移する γ 相の成長速度 V と同程度である。従って、 γ 相の成長速度の増加に伴う Fiber 状析出から相界面析出への析出モードの変化は、 δ/γ 界面レッジの界面平行方向 (図中下方向) への移動により生じる γ 相の (界面法線方向への) 成長と Laves 相の成長の競合により説明できることが分かった。

3-3 Laves 相の相界面析出速度に及ぼす合金元素の効果

γ 相の成長速度を変えて相界面析出の有無を調べ、相界面析出の上限度速度を求めた。図 13 に Fe-Cr-Hf 及び Fe-Cr-Ta 3 元合金時効材において見積もった γ 相の成長速度と相界面析出の有無を示す。相界面析出が生じうる限界の γ 相の成長速度は、0.06Hf 合金では約 150 $\mu\text{m/s}$ 、0.09Hf 合金では 150~200 $\mu\text{m/s}$ 、そして 0.12Hf 合金では 150 $\mu\text{m/s}$ 以上となる。一方 Ta 添加合金では、相界面析出の生じる限界成長速度は 950°C において 5~8 $\mu\text{m/s}$ と見積もられ、Hf 添加合金に比べて 2 桁程度遅いことが分かる。

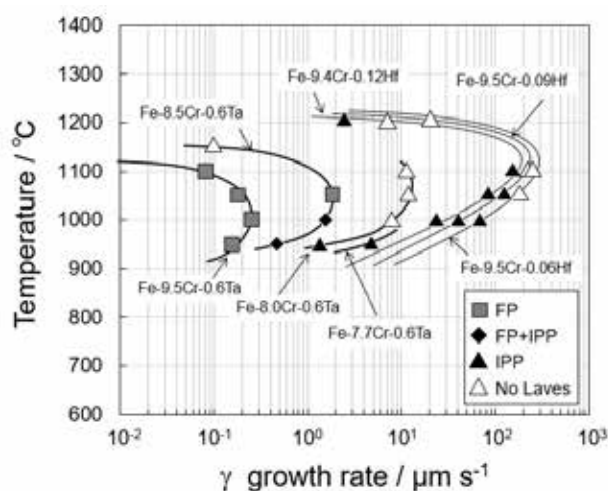


図 13 Fe-Cr-Hf および Fe-Cr-Ta 3 元合金の時効材において
見積もった γ 相の成長速度と相界面析出の有無

認められた合金元素による違いを定量的に考察するために、相界面析出の析出速度を見積もった。図 14 に移動する異相界面レッジ上で相界面析出が生じる状況を模式的に示す。界面レッジはこの図では下方向に移動し、その移動により異相界面は右方向に移動する。ここで、一つ目のレッジが通過してから二つ目のレッジが通過するまでの時間は、相界面析出が生じる時間的猶予と捉えることができる。この時間的猶予 t^{IPP} は、レッジ機構のモデル [10] を用いて、式(4)で与えられる。

$$t^{\text{IPP}} = \lambda/u = h/V \quad (4)$$

ここで λ はレッジの平均間隔、 u はレッジの平均移動速度、 h はレッジ高さ、 V は γ 相の成長速度である。 h 及び V の実験値より見積もった値を図 15 に示す。Hf 添加合金では、Hf 濃度が低い合金においても相界面析出は 1 ms 程度で生じ、Hf 濃度が高い場合にはさらに短い時間で生じることが示される。一方、Ta 添加合金では、相界面析出には数 10 ms~100 ms 程度の時間が必要であり、Hf 添加合金に比べて 2 桁ほど長い時間を要することが分かる。

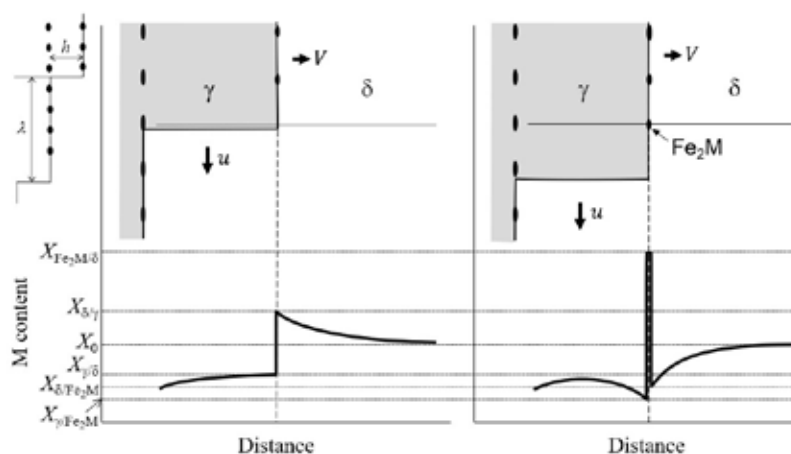


図 14 移動異相界面レッジ上での相界面析出の様子を示した模式図

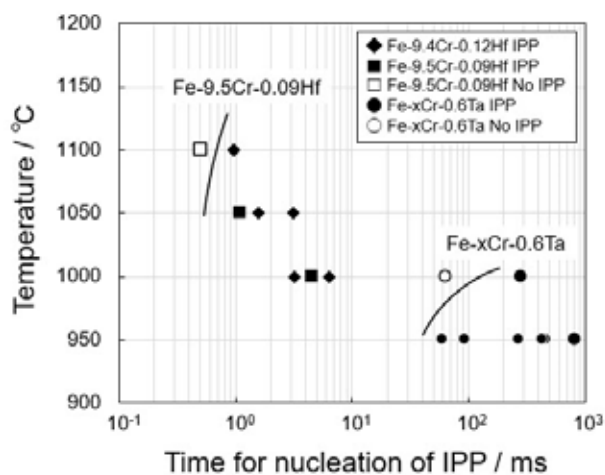


図 15 レッジ高さ及び γ 相の成長速度の実験値より見積もった相界面析出に要する時間

認められた合金元素による相界面析出速度の違いの原因を検討するため、相界面上での析出速度を古典的核生成理論に基づいて考えた。古典的核生成理論における核生成速度 I は式(5)で与えられる。

$$I \propto \exp(-\Delta G^*/kT) D_0 \exp(-Q_b/RT) \quad (5)$$

ΔG^* は臨界核形成に必要な自由エネルギーであり式(6)で表され、 k はボルツマン定数、 T は絶対温度、 D_0 は頻度因子、 Q_b は拡散の活性化エネルギー、 R は気体定数である。

$$\Delta G^* = f(\theta) \sigma^3 / (\Delta G_v - \Delta G_s)^2 \quad (6)$$

$f(\theta)$ 及び σ は、 δ/γ 異相界面での不均一核生成を考えると、核生成前の δ/γ 界面エネルギー及び核生成後の $\delta(\gamma)/\text{Fe}_2\text{M}$ 相間の界面エネルギーに依存する。 ΔG_v 及び ΔG_s は、それぞれ体積自由エネルギー及び弾性歪みエネルギーである。界面エネルギー項の値を得るには上記の3種類の界面エネルギーの値が必要となり、特に $\delta(\gamma)/\text{Fe}_2\text{M}$ 相間の界面エネルギーの値は報告値が見つからない。 ΔG_v 及び ΔG_s の値は、状態図を再現する熱力学的パラメータ及び基礎的な弾性論の考え方によりそれぞれ大きさを見積もることができる。

図16(a)にHf及びTa系の共析組成合金において見積もった ΔG_v 及び $\Delta G_v - \Delta G_s$ の値を示す。 ΔG_v は相界面析出前に δ/γ 相界面において局所平衡が成り立つと仮定して1molあたりの自由エネルギーの値を求め、その値にLaves相のモル体積の値を乗じて求めた。 ΔG_s は式(7)を用いて求めた。

$$\Delta G_s = 3/2 \mu \delta_m^2 \quad (7)$$

μ は剛性率、 δ_m は格子ミスフィットである。前者の値は実測値[13]を参考にして40GPaとした。後者の値は、各相間の結晶学的方位関係に基づいた最密方向のミスフィット値を室温での格子定数及び各相の熱膨張係数を考慮して見積り、1000°Cでの $\delta/\text{Fe}_2\text{M}$ 相間及び $\gamma/\text{Fe}_2\text{M}$ 相間の値の平均値とした。Hf添加合金では ΔG_v が比較的大きく、 ΔG_s による駆動

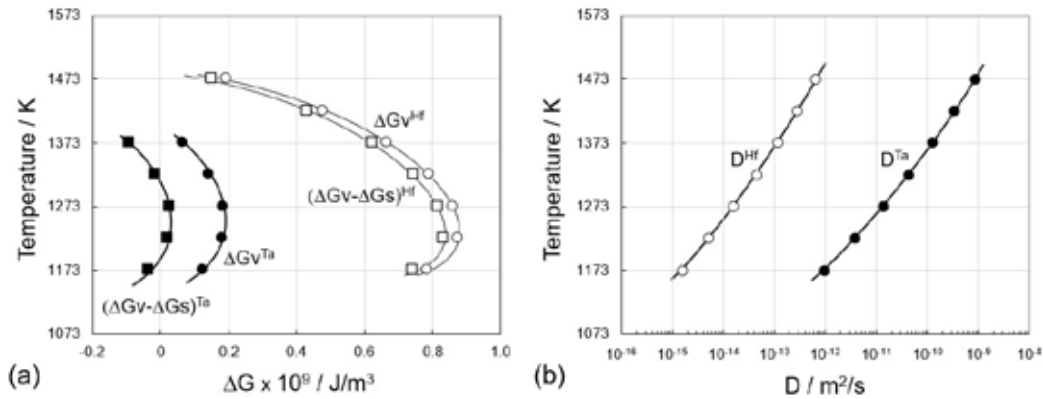


図16 (a) HfおよびTa系共析組成合金において見積もった ΔG_v 及び $\Delta G_v - \Delta G_s$ 及び (b) δ フェライト相中のHfおよびTaの相互拡散係数 [10, 14]

力の低下も小さい。一方、Ta 添加合金では Hf 添加合金に比べて ΔG_v は 1/4 程度、 ΔG_s は 3 倍程度であり、核生成に必要な駆動力が明らかに小さいことが分かる。図 16(b)には文献値から求めた δ 相中の Hf [14]および Ta [10] の拡散係数を示す。1000°Cを含む広い温度範囲において Ta の拡散係数は Hf に比べて 3 桁大きい値を持つ。以上より、相界面析出速度が Hf 添加合金に比べ、Ta 添加合金において遅い原因としては、拡散の違いではなく、核生成の駆動力の違いが効いていることが示唆された。

4. 結論

本研究では、 δ フェライト相の共析型分解反応 ($\delta \rightarrow \gamma + \text{Fe}_2\text{M}(\text{Laves})$) による Laves 相の析出機構の解明を目的とし、Laves 相の析出モード (相界面析出 vs. Fibre 状析出) に及ぼす $\delta \rightarrow \gamma$ 変態過飽和度の効果および Laves 相の相界面析出速度に及ぼす合金元素の効果を調べ、以下の結論を得た。

- (1) Laves 相の析出モードは γ 相の成長速度の増加に伴い Fibre 状析出から相界面析出に遷移する。この析出モードの遷移は棒状析出 (Laves) 相と γ 相の成長速度の競合による解釈が可能である。
- (2) Laves 相の相界面析出速度は合金元素 M に依存し、その速度の違いは概ね核生成の駆動力の違いにより説明できることが示唆された。

参考文献

- [1] Masuyama, F. History of Power Plants and Progress in Heat Resistant Steels. *ISIJ Int.* **2001**, 41, 612–625.
- [2] Sawada, K.; Kushima, H.; Tabuchi, M.; Kimura, K. Microstructural degradation of Gr.91 steel during creep under low stress. *Mat. Sci. Eng.* **2011**, A528, 5511–5518.
- [3] 南雄介, 小林覚; 耐熱材料の“これまで”と“これから” 火力原子力発電 **2022**, 1 月号 火力原子力発電技術協会
- [4] Kobayashi, S.; Kimura, K.; Tsuzaki, K. Interphase precipitation of Fe_2Hf Laves phase in a Fe-9Cr/Fe-9Cr-Hf diffusion couple. *Intermetallics* **2014**, 46, 80–84.
- [5] Kobayashi, S.; Hibiru, T. Formation of the Fe_2Hf Laves phase along the eutectoid-type reaction path of $\delta\text{-Fe} \rightarrow \gamma\text{-Fe} + \text{Fe}_2\text{Hf}$ in an Fe-9Cr based alloy. *ISIJ Int.* **2015**, 55, 293–299.
- [6] Kobayashi, S.; Hara, T. Effect of different precipitation routes of Fe_2Hf Laves phase on the creep rate of 9Cr-based ferritic alloys. *Appl. Sci.* **2021**, 11, 2327. <https://doi.org/10.3390/app11052327>.
- [7] Okamoto, H. Phase Diagrams of Binary Iron Alloys, Monograph Series on Alloy Phase Diagrams Vol. 9; ASM International: Novelty, OH, USA, 1993; Volume 9.
- [8] Harikumar, K.C.; Raghavan, V. Bcc—Fcc equilibrium in ternary iron alloys—II. *J.*

Alloy. Phase Diagr. **1989**, 5, 77–96.

- [9] Honeycombe, R.W.K. Transformation from austenite in alloy steels. Metall. Trans. 1976, 7A, 915-936.
- [10] Porter, D.A.; Eastering, K.E. Phase Transformations in Metals and Alloys, 2nd ed.; Stanley Thornes Publishers Ltd.: Gloucestershire, UK, 1992.
- [11] Shaikh, Q.A. Interdiffusion measurement of niobium and tantalum in iron base alloys. Mater. Sci. Tech. 1990, 6, 1177-1180.
- [12] Fridberg, J.; Torndahl, M.; Hillert, M. Diffusion in iron, Jernkontorets, ann. 1969, 153, 263-276.
- [13] Lindgren, L.E.; Back, J.G. Elastic properties of ferrite and austenite in low alloy steels versus temperature and alloying. Materialia. 2019, 100193.
- [14] 日本金属学会 金属データブック第3版, 丸善, 1993.

謝辞

本研究は「公益財団法人 JFE21 世紀財団」研究助成の支援を受けて遂行した。ここに感謝の意を表す。