

1. 研究目標及び研究成果の概要

課題名：高温における転位の動的挙動解析法の確立とそれに基づく高温変形素過程の解明に関する研究

研究機関名：独立行政法人 物質・材料研究機構

任期付研究員氏名：澤田浩太

【研究目標】

構造材料の高温強度向上や高温長時間信頼性向上には、転位のすべり運動や上昇運動に支配されるクリープ変形特性の解明が重要な要素である。しかし、現在、現象論的な考察やモデル考案がなされているものの、実用構造材料においては転位論をベースにした特性解明ができないでいる。その最大の理由は、実用構造材料が転位組織、数種類の析出物、固溶元素により複合的に強化されており、高温下での組織変化が複雑であり、変形を担う転位の挙動を高温で直接観察する試みがなされなかったことである。本研究では、実用鋼において透過型電子顕微鏡内の高温下における転位の運動特性を直接観察および解析する技術を確立すること、これに基づいて高温クリープ変形の素過程を支配する因子を解明すること、さらに高温強度特性を向上させる材料組織の指針を確立することを目標とした。

【研究成果】

焼き戻しマルテンサイト組織を有する高 Cr フェライト系耐熱鋼において、透過型電子顕微鏡内で高温での動的組織変化を直接観察した結果、以下の成果が得られた。

- ①焼き戻しマルテンサイトラス組織のラス内部の転位は、ラス境界の移動などに比べて早い段階で回復し、ラス境界などへ吸収され消失する過程を明らかにした。
- ②マルテンサイトラスのラス境界は従来、組織変化の各段階で凍結された組織間の比較から移動あるいは消滅するものと考えられていたが、本研究でラス境界がラス内転位の回復に引き続き局所的な張り出しを繰り返すことによって移動する過程を明らかにした。
- ③ラス組織の回復はラス境界移動の結果、比較的小さいラスが大きいラスに食われて消滅する過程によって起こることを明らかにした。

以上の結果は、高 Cr フェライト系耐熱鋼の高温強度向上のためには、析出物をラス境界に単に析出させるだけでなく、できるだけ緻密に分布させることが重要であることを示している。このことを基に実機において既に使用されている実用鋼の組織解析をエネルギー・フィルター TEM により行った結果、高 Cr フェライト系耐熱鋼の強化因子のうち、MX 型炭窒化物はおもにラス内に分布していると考えられてきたが、ラスやブロック境界にも析出し、境界の安定化に寄与していることを明らかにした。焼き戻しマルテンサイト組織を持つ実用鋼では、ラス、ブロック、パケット境界の移動を抑制するために各種境界上に各種析出物を数多く分散させることができると高温強度向上に有効な手法であることが明らかになった。

2. 研究実施計画

課題名：高温における転位の動的挙動解析法の確立とそれに基づく高温変形素過程の解明に関する研究

研究機関名：独立行政法人 物質・材料研究機構

任期付研究員氏名：澤田浩太

①研究の意義・目的・必要性

○意義

クリープ変形特性の解明は、実用構造材料の高温強度向上や高温長時間信頼性向上にとって最も基本的な要素であるが、現在、現象論的な考察やモデル提案がなされているものの、転位論をベースにした特性解明が出来ないでいる。その最大の理由は、実用構造材料においてクリープ変形中に時間やひずみとともに変化する微細組織変化を定量的に解析するのが困難である上に、変形を担う転位の動的挙動を解析する試みがほとんどなされていないためである。純金属や単純な合金中の相変態挙動を高温で直接その場観察している例はあるが、転位の動的挙動を運動の障害となる周囲の転位や析出物などの分布にも注意して観察・解析した例は見られない。これまで、クリープ変形後室温で転位組織の静止画像を観察し変形過程を推定する研究がしばしば行われてきたが、これでは転位間や転位と析出物や粒界との相互作用に関して不明な点が残り、高温クリープ変形中の転位運動特性に関して本質的な解明が出来ないでいるのが現状である。高温における転位の動的挙動が解明されれば、転位論をベースにして高温変形挙動の解明が進み、現在停滞している高温強度向上や高性能化の研究の壁を打破できるので、意義は非常に大きい。

○目的

転位を含む微細組織を観察するのに最も適していると思われる透過電子顕微鏡を用いて高温応力下にある転位の運動特性を実験的に明確にし現象を解明する技術基盤を確立すること、これに基づき高温クリープ変形における転位のすべり運動や上昇運動に対する障害物を同定したり相互作用の挙動の観察を通して変形の素過程を支配する金属学的因素を解明すること、さらに、析出物やサブグレインの分布などに関してクリープ特性の向上を図る指針を確立する。

○必要性

転位の動的挙動を解明するには、実際に高温で転位が周囲の転位群や析出物、粒界などの障害物と相互作用しながらすべり運動や上昇運動する挙動を、直接的にしかも動的な挙動として的確に捉える必要がある。微細組織を直接観察する手段としては、走査型電子顕微鏡、X線マイクロアナライザー、オージェ電子分光分析器など数多くあるが、転位配列を直接観察するには透過型電子顕微鏡が最適である。しかし、透過型電子顕微鏡を用いた従来の研究のほとんどは、変形させた試料から透過型電子顕微鏡観察用薄膜試料を作成し、これを室温で静止画像として観察するものであった。本研究の目的のためには、高温加熱ステージや高感度動画撮影機能などを付加して転位の動的挙動を観察するだけでなく計測し、変形の素過程を解析する必要がある。

②研究計画・内容(方法も含む)

(1)高温における転位の動的挙動解析法の確立

当機構の高温加熱ステージ付日立製 HF2000 型透過型電子顕微鏡に、高感度 TV カメラを取り付

け、転位の動的挙動をミクロンオーダーで観察するだけでなく、定量的な評価をコンピューターのCRT上でその場測定できるシステムを構築する。またこのシステムを用いて、実用鋼の高温下における転位の動的挙動を観察し、移動速度等を解析する。

(2)(1)の手法を用いた高温クリープ変形の素過程を支配する冶金学的因素の解明

転位のすべり運動や上昇運動に及ぼす周囲の転位、析出物、粒界などの効果を個々に抽出して定量的に解析し、材料組織と変形の素過程の関係を明らかにする。

具体的研究内容は、

・高密度な転位の、高温における回復過程を動的に観察し、転位が移動消滅する過程での転位間の相互作用を解析する。

・高密度の転位と数十～数百nm大きさの微細析出物や μm 間隔のサブグレイン境界が共存する試料中での、高温における転位の動的挙動を観察し、転位と析出物との引力あるいは斥力相互作用、転位と境界面との相互作用を解析する。室温では、結晶粒界などの境界面は転位の障害物として作用するが、高温では障害物ではなく吸収サイトとして作用する考えがあり、現在不明な点が多いので、この点の解明に特に注目する。

・転位間の相互作用、転位と析出物や境界面との相互作用がクリープ変形の進行につれてどのように変化するかを解析し、クリープ変形初期から後期にかけて変形の素過程を支配する冶金学的因素がどのように変化するかを解明する。

(3)(2)で得られた高温における転位の動的挙動及び高温クリープ変形の素過程の知見を基に、高温クリープ強度特性を向上させる材料組織の指針を、転位密度、析出物やサブグレイン界面の分布に注目して明らかにする。

研究項目及び年次計画

研究項目	11年度	12年度	13年度
高温における転位の動的挙動解析法の確立	動画像観察技術の開発	転位の動的挙動解析	
高温変形の素過程の解明	転位間相互作用の解析	転位一析出物間相互作用の解析	転位一粒界間相互作用の解析
高温強度特性を向上させる材料組織の指針確立		遷移域クリープ変形に及ぼす最適組織の検討	加速域クリープ変形に及ぼす最適組織の検討

③研究の目標

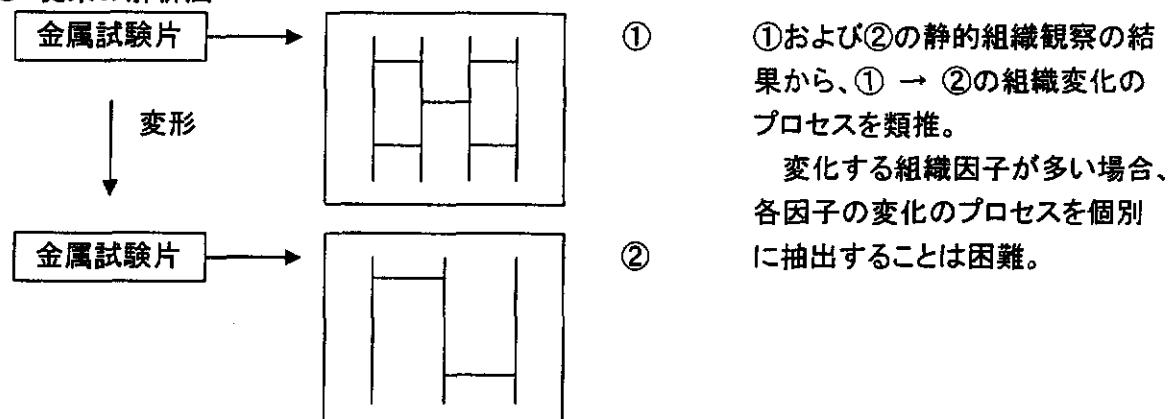
- (1) 透過電子顕微鏡を用いて、高温における転位の動的挙動を解析する実験的手法を確立する。
- (2) 高温で転位がすべり運動あるいは上昇運動する過程での転位間、転位一析出物間、転位一境界

面間の相互作用を実験的に明らかにし、転位論に立脚して高温クリープ変形の素過程を解明する。

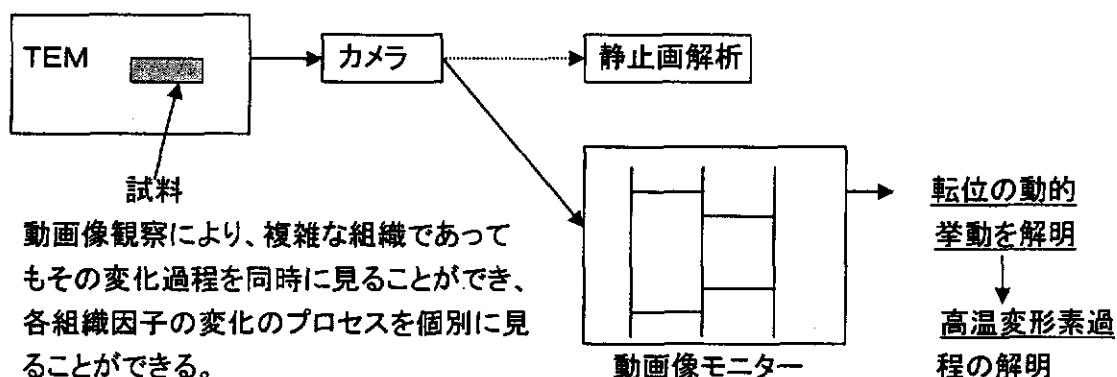
(3) 高温強度特性を向上させる材料組織の指針を転位、析出物、サブグレイン界面の分布に注目して確立する。複数の析出物を利用したり、サブグレイン界面上に析出させたり、組織が複相構造を取るような場合は、その組織の長時間安定性の検討も行う。例えば、拡散速度の小さい元素から成る析出物の利用によって組織の長時間安定性の向上が期待できる。

④ポンチ絵(研究概要)

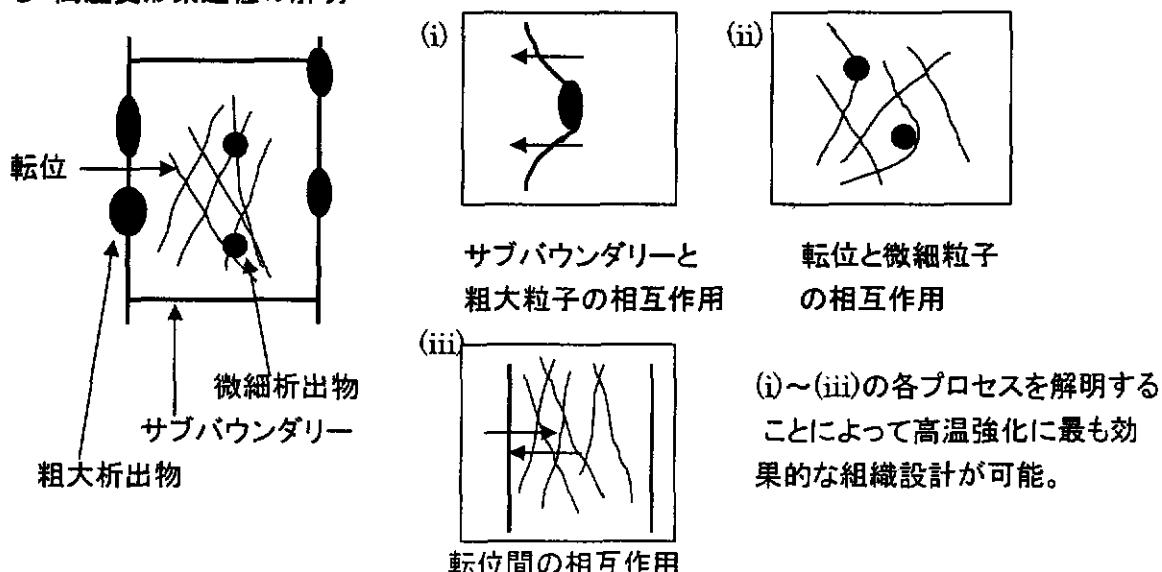
● 従来の解析法



● 新解析法のポイント



● 高温変形素過程の解明



3. 所要経費の推移

課題名：高温における転位の動的挙動解析法の確立とそれに基づく高温変形素過程の解明に関する研究

研究機関名：独立行政法人 物質・材料研究機構

任期付研究員氏名：澤田浩太

(単位:百万円)

11年度	12年度	13年度	合計
15	14	15	44

4. 研究成果

課題名：高温における転位の動的挙動解析法の確立とそれに基づく高温変形素過程の解明に関する研究

研究機関名：独立行政法人 物質・材料研究機構

任期付研究員氏名：澤田浩太

①研究成果

焼き戻しマルテンサイト組織を持つ高 Cr フェライト鋼は、一般に焼きならしおよび焼き戻し処理後に使用されるため、使用温度近傍ではその組織の回復はほとんど起こらず安定である。したがって、比較的短時間内に高温加熱中の回復過程を動的に観察するために高転位密度材である焼きならしま材を用いた。供試鋼は 8.5Cr-2W-CoVNb 鋼で、焼きならし条件は 1300°C・1h である。予備実験として、同一条件下バルク試料の時効を行い、時効中にラス内転位密度が減少し、ラス幅が増加することを確認した。これを踏まえて透過型電子顕微鏡内で 650°C～730°C における加熱中の組織の動的観察を行い、下記の素過程が明らかになった。

- 時効の初期段階では、ラス内の転位密度がラス境界等に吸収され、減少する。
- ラス内転位の回復に引き続き、ラス境界の一部分が張り出し、その後張り出しの繰り返しによって境界全体が移動する。(図 1)
- ラス境界の移動の結果、比較的小さいラスは大きいラスに食われて消滅し、その結果ラス組織が回復する。(図 2)

上記結果は、薄膜試料において確認されたものであるが、バルク試料で確認されたラス組織回復過程の初期段階に対応しているものと考えられる。本鋼ではクリープ変形中にラス幅が増加することは従来から知られていることであるが、その増加過程として、ラス境界の移動、ラス境界同士の接続点である Y ジャンクションの移動、ラス境界を構成する転位の解放などが考えられてきたが、本研究結果より、ラス幅増加の過程はラス境界の移動により起こることが分かった。本実験結果は、マルテンサイト変態時に導入されたひずみエネルギーに基づく駆動力により、加熱のみでもラス境界が移動することを示しており、応力下でのクリープ変形中にはさらに容易に境界移動が起こると予想される。したがって、高 Cr フェライト系鋼の高温強度向上には、ラス、ブロック、パケット境界上にその移動を抑制する析出粒子を如何に緻密に分散させるかが重要であることが分かった。

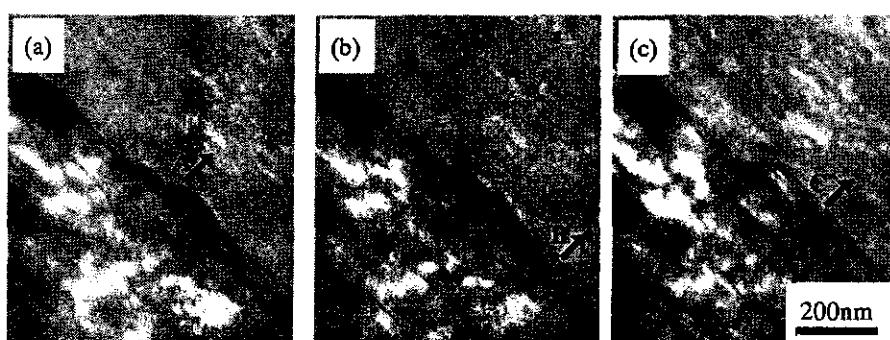


図 1 667°Cにおけるラス境界の移動過程

(a) 131 分, (b) 133 分, (c) 136 分経過後

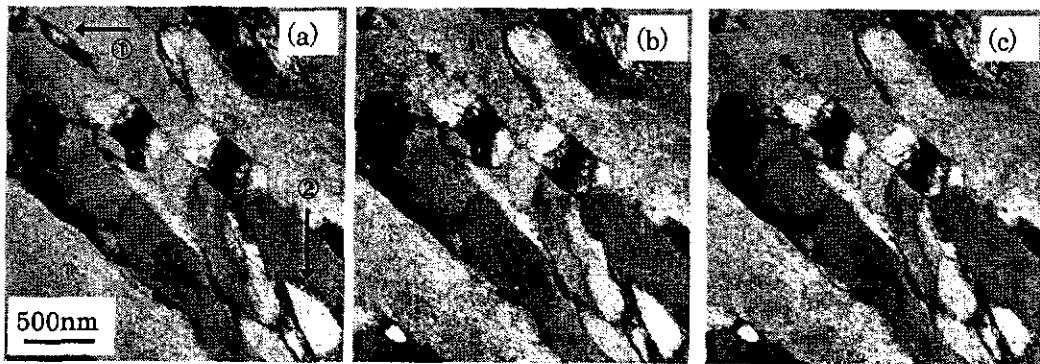


図 2 730°Cにおけるラスの消滅過程

(a)35 分, (b)40 分, (c)42 分経過後

(a)における①のラスは(b)の時点で消滅, (a)における②のラスはそのサイズが加熱中に小さくなっている。

最近開発された高 Cr フェライト系耐熱鋼では、V, Nb, N 添加による MX 型炭窒化物の析出強化が重要な強化因子の一つと考えられているが、その強化原因については未解明な部分も残されている。その最大の原因として、MX 炭窒化物が微細で、しかも高温で成長し難いためマルテンサイト組織中でその析出サイトを同定することが困難であることが挙げられる。そこで、薄膜試料においてエネルギー・フィルター TEM を用いて元素マッピングを行い、マルテンサイト組織中の MX 炭窒化物の析出サイトを調べた結果、従来 MX 炭窒化物は主にラス内部に析出すると考えられてきたが、ラス内のみならずラス境界およびブロック境界にも析出することが明らかになった。(図 3 の(c)V マップ参照) 図 1 および図 2 で明らかなように、本鋼のクリープ強度向上には、ラス境界の移動を抑制することが重要であるが、MX 炭窒化物はラス内のみならずラス境界にも析出し、ラス境界の移動を抑制することによってクリープ強度向上に寄与していることが明らかとなった。

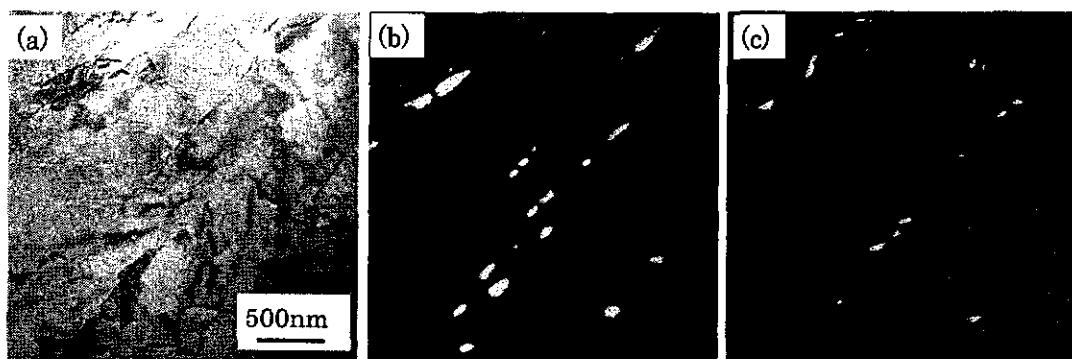


図 3 P92 鋼の熱処理まま材の元素マッピング像

(a)明視野像, (b)Cr マップ, (c)V マップ

②波及効果、発展方向、改善点等

高 Cr フェライト系耐熱鋼の強化法として、種々の析出物を効果的に分散させて、転位組織を安定化させる手法が一般に用いられる。例えば MX 型炭窒化物は、マルテンサイトラス内部に析出し、ラス内の転位組織を安定化させることによってクリープ強度に寄与すると考えられてきた。しかし、本研究成果で、ラス内部の転位のみならずラス境界自身の移動が高温では容易に起こるため、これを抑制することがクリープ強度を向上させる効果的な手法であることが示唆されている。最近、炭素を無添加として、 $M_{23}C_6$ 型炭化物を析出させずに MX 型炭窒化物を主に旧オーステナイト粒界およびラス境界に析出させることにより、従来鋼に比べて約 100 倍長寿命化された耐熱鋼が開発されている。このように高 Cr フェ

ライト系耐熱鋼の高温強度向上には、各種境界を安定化させることの重要性が認識されている。

本研究では、高温変形の担い手である転位の動的挙動に注目してきたが、実用鋼では転位運動を抑制させるために各種析出物が分散されている。析出物の分散状態は熱処理によって制御されるが、現状では、熱処理後の組織の静止画を見ることで熱処理条件の最適化が行われている。しかし、各種析出物の析出過程は必ずしも明らかではないため、今後、熱処理中の析出過程を動的に観察する手法を確立し、各種析出物の析出速度と析出サイトとの関連等を明らかにできればより効果的な析出制御が可能になると考えられる。

5. 研究成果公表等の状況

課題名：高温における転位の動的挙動解析法の確立とそれに基づく高温変形素過程の解明に関する研究
 研究機関名：独立行政法人 物質・材料研究機構
 任期付研究員氏名：澤田浩太

1. 研究発表等

(1) 研究発表件数

	原著論文による発表	左記以外の誌上発表	口頭発表	合計
国内	0	2	14	16
国外	3	1	2	6
合計	3	3	16	

注) 件数は既発表分及び投稿中のものを合計した数を記入

(2) 原著論文による発表の内訳

1) 国内[発表題名、発表者名、発表誌名等(雑誌名、巻、号、頁、年等)]
 (計 0 件)

2) 国外[発表題名、発表者名、発表誌名等(雑誌名、巻、号、頁、年等)]
 (計 3 件)

1. Creep Behavior and Stability of MX precipitates at High Temperature in 9Cr-0.5Mo-1.8W-VNb steel
K.Sawada, K.Kubo and F.Abe
 Materials Science and Engineering A319-321 (2001), p784.
2. Contribution of Coarsening of MX Carbonitrides to Creep Strength Degradation in High Chromium Ferritic Steel
K. Sawada, K. Kubo and F. Abe
 Materials Science and Technology, accepted (2002)
3. In-Situ Observation of Recovery of Lath Structure in 9% Chromium Creep Resistant Steel
K. Sawada, M. Taneike, K. Kimura and F. Abe
 Materials Science and Technology, accepted (2002)

(3) 原著論文以外による発表の内訳

1) 国内[発表題名、発表者名、発表誌名等(雑誌名、巻、号、頁、年等)]
 (計 2 件)

1. Effect of Coarsening of MX Carbonitrides on Creep Behavior in High Chromium Ferritic Steel
K.Sawada, K.Kubo and F.Abe
 Proc. The 10th Iketani Conference on Materials Research Toward The 21st Century, Symposium on Iron and Steel, held in Karuizawa, Japan, June 26-30, 2000, p107.
2. Characterization of MX Distributions in P92 Steel by EF-TEM

K.Sawada, T.Hara, K.Kubo and F.Abe

Proc. of the First International Conference on Advanced Structural Steels, held in Tsukuba, Japan,
May 22-24, 2002, p179.

2)国外[発表題名、発表者名、発表誌名等(雑誌名、巻、号、頁、年 等)]

(計 1 件)

1. Distribution of MX Carbonitrides and its Effect on Creep Deformation in 9Cr-0.5Mo-1.8W-VNb Steel

K.Sawada, K.Kubo, T.Hara and F.Abe

Proc. of the 7th Liege Conference Materials for Advanced Power Engineering, held in Liege, Belgium,
September 30-October 2, 2002, accepted.

2. 特許出願等[件名、出願者氏名、出願年月日、特許番号 等]

(計 0 件)

3. 受賞等[件名、受賞者氏名、受賞年月日 等]

(計 0 件)