

# (160) 12%Cr 鋼中の炭化物におよぼす Mo, W, V の影響

(12%Cr 耐熱鋼の炭化物について—II)

東京大学工学部 藤田利夫・○増本誠二

## Effect of Mo, W and V on the Behavior of Carbides in 12% Cr Steel.

(On carbide in 12% chromium heat-resisting steels—II)

Toshio Fujita and Seiji Masumoto.

### I. 緒 言

12% Cr 耐熱鋼の高温強度は、その炭化物に負うところが非常に大きい。著者らは 12% Cr 鋼に各種の炭化物生成元素 Mo, W, V, Ti, Nbなどを単独に添加した試料について、電解分離法により炭化物を分離採取して、X線解析、化学分析を行なうとともに、硬度、組織、電子顕微鏡などと比較検討した。本報では 12% Cr 鋼に Mo, W, V を単独添加した試料について、焼戻しにともなう炭化物の挙動について述べる。

### II. 試 料

本実験に使用した試料の化学組成は Table 1 の通りである。各試料は、1,150°C × 30mn の溶体化処理後、油中に焼入れ、450~700°C に 1, 10, 100, 1,000時間焼戻して実験に供した。電解分離は縦型電解槽を使用し、電解液は 0.5N HCl, 電解密度は 30mA/cm<sup>2</sup>, 電解時

間は 45 時間とした。

低温短時間の焼戻し試料では、遠心分離機によっても沈降しない微細な炭化物があり、その捕集にはなお問題がある。

### III. 実 験 結 果

#### (1) X線解析

電解分離法によって分離採取した炭化物を X線解析した結果、Table 2 を得た。Mo, W は MC, M<sub>2</sub>C, M<sub>6</sub>C 型炭化物を作るが、本実験程度の Mo, W 含量では、これらの炭化物は生成しなかった。Mo, W は (Fe, Cr, Mo or W)<sub>7</sub>C<sub>3</sub>, (Fe, Cr, Mo or W)<sub>23</sub>C<sub>6</sub> の形で M<sub>3</sub>C, M<sub>7</sub>C<sub>3</sub>, M<sub>23</sub>C<sub>6</sub> 型炭化物中に固溶しているものと思われる。M<sub>3</sub>C → M<sub>7</sub>C<sub>3</sub> 変態は 12%Cr 鋼と同じ時期に進むが、M<sub>7</sub>C<sub>3</sub> → M<sub>23</sub>C<sub>6</sub> 変態の時期は早くなる。M<sub>7</sub>C<sub>3</sub> 型炭化物の成長は 12% Cr 鋼ほど顕著ではない。

V は MC (V<sub>4</sub>C<sub>3</sub>) 型炭化物を作るが、本実験程度の V 含量では MC 型炭化物は析出ししない。M<sub>3</sub>C → M<sub>7</sub>C<sub>3</sub> の変態の時期は変わらないが、M<sub>7</sub>C<sub>3</sub> 型炭化物は 12%Cr-Mo 鋼, 12%Cr-W 鋼よりも安定である。

#### (2) 残査分析

Fig. 1 は 12% Cr-Mo 鋼の焼戻しにともなう炭化物の化学成分の変化を、炭化物生成元素間の重量比で表わしたものである。550~650°C × 1 時間の焼戻しで、M<sub>3</sub>C → M<sub>7</sub>C<sub>3</sub>, M<sub>7</sub>C<sub>3</sub> → M<sub>23</sub>C<sub>6</sub> 変態にともなう Cr 含量が増加し、Fe 含量が低下しているが、両変態は連続的

Table 1. Chemical composition of specimens.

| Steels.         | C (%) | Si (%) | Mn (%) | P (%) | S (%) | Ni (%) | Cr (%) | Mo (%) | W (%) | V (%) |
|-----------------|-------|--------|--------|-------|-------|--------|--------|--------|-------|-------|
| 12%Cr-Mo Steels | 0.20  | 0.36   | 0.53   | 0.017 | 0.016 | 0.09   | 11.58  | 1.07   | —     | —     |
| 12%Cr-W Steels  | 0.19  | 0.40   | 0.53   | 0.014 | 0.014 | 0.09   | 11.88  | —      | 0.76  | —     |
| 12%Cr-V Steels  | 0.20  | 0.44   | 0.54   | 0.017 | 0.016 | 0.08   | 11.79  | —      | —     | 0.38  |

Table 2. X-ray analysis of carbides extracted.

| Steels      | 12%Cr-Mo Steel.  |                               |                                | 12%Cr-W Steel.   |                               |                                | 12%Cr-V Steel.   |                               |                                |
|-------------|------------------|-------------------------------|--------------------------------|------------------|-------------------------------|--------------------------------|------------------|-------------------------------|--------------------------------|
|             | M <sub>3</sub> C | M <sub>7</sub> C <sub>3</sub> | M <sub>23</sub> C <sub>6</sub> | M <sub>3</sub> C | M <sub>7</sub> C <sub>3</sub> | M <sub>23</sub> C <sub>6</sub> | M <sub>3</sub> C | M <sub>7</sub> C <sub>3</sub> | M <sub>23</sub> C <sub>6</sub> |
| 450 × 1     | ○                |                               |                                | ○                |                               |                                | ○                |                               |                                |
| 500 × 1     | ○                |                               |                                | ○                |                               |                                | ○                |                               |                                |
| 550 × 1     | ○                | Ⓜ                             |                                | ○                | Ⓜ                             |                                | ○                | Ⓜ                             |                                |
| 600 × 1     | Ⓜ                | ○                             |                                | ○                | ○                             |                                | Ⓜ                | ○                             |                                |
| 650 × 1     |                  | ○                             | ○                              |                  | Ⓜ                             | ○                              |                  | ○                             | Ⓜ                              |
| 700 × 1     |                  | ○                             | ○                              |                  |                               | ○                              |                  | ○                             | ○                              |
| 550 × 10    | Ⓜ                | ○                             |                                |                  | Ⓜ                             | Ⓜ                              |                  | ○                             | ○                              |
| 650 × 10    |                  |                               | ○                              |                  |                               | ○                              |                  | ○                             | ○                              |
| 550 × 100   |                  | Ⓜ                             | Ⓜ                              |                  | Ⓜ                             | ○                              |                  | Ⓜ                             | ○                              |
| 650 × 100   |                  |                               | ○                              |                  |                               | ○                              |                  |                               | ○                              |
| 550 × 1,000 |                  |                               | ○                              |                  |                               | ○                              |                  |                               | ○                              |
| 650 × 1,000 |                  |                               | ○                              |                  |                               | ○                              |                  |                               | ○                              |

Ⓜ; weak.

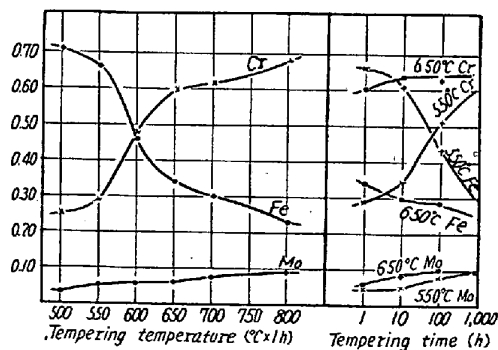


Fig. 1. Effects of tempering temperature and time on the change of composition of carbides extracted. (12%Cr-Mo steel.)

に起つており、たがいに分離できない。これは Table 2 の結果を裏付けている。Mo 含量は、焼戻しの進行とともに次第に増加して平衡に達する。

分析の結果、Mo, W は独自の炭化物を生成することなしに、 $M_3C$ ,  $M_7C_3$ ,  $M_{23}C_6$  型炭化物の中に固溶しているものと思われる。V 含量も焼戻し中余り変化しない。

### (3) 硬度

Fig. 2 は焼戻しによる硬度の変化を Larson-miller のパラメーターにとつたものである。12%Cr-W 鋼の焼戻し硬度は 12% Cr 鋼とほとんど異ならないが、12% Cr-Mo 鋼、12% Cr-V 鋼の低温短時間の焼戻し硬度の増加はいちじるしい。

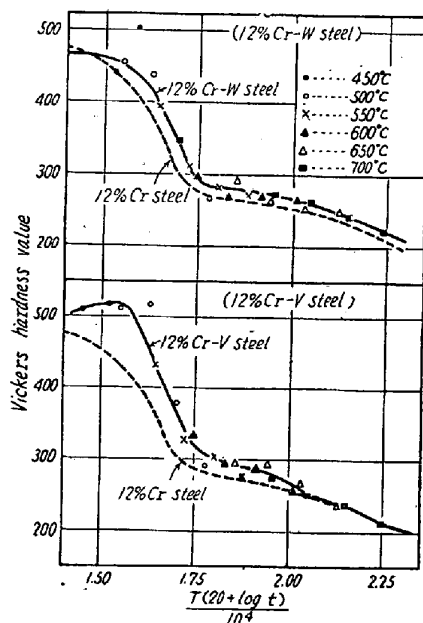
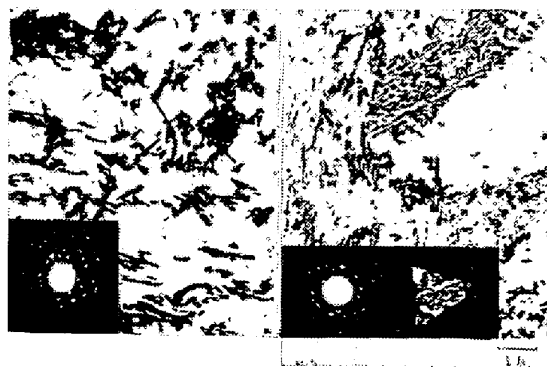


Fig. 2. Change of hardness on tempering.

しかし、一般に 12%Cr 鋼では Cr 炭化物の成長につれて硬度は急激に減少し、2次硬化現象もあまり顕著ではない。

### (4) 電子顕微鏡

なお、エキストラクション・レプリカ電子線回折法による解析結果も、X 線解析結果にほぼ一致した。Photo. 1 は、12%Cr-Mo 鋼および 12%Cr-W 鋼の焼戻し試料から得たエキストラクション・レプリカ写真の例である。



12% Cr-W steel  
2% Cr-Mo steel  
Tempered at 700°C for 1 hour.  
Carbon extraction replica

Photo. 1. Extraction micrograph of the carbides in 12% Cr-W steel and 12% Cr-Mo steel.

## IV. 結 言

(1) 12%Cr-Mo 鋼、12%Cr-W 鋼、12%Cr-V 鋼について焼戻しにともなう炭化物の挙動を観察するために、電解分離法により炭化物を分離採取し、X 線解析、化学分析のほか、硬度、組織、電子顕微鏡組織などの一連の実験を行なった。

(2) 12%Cr-Mo 鋼では、Cr 鋼の  $M_3C \rightarrow M_7C_3 \rightarrow M_{23}C_6$  変態だけが起り、Mo 独自の炭化物  $MC$ ,  $M_2C$ ,  $M_6C$  は生成しない。 $M_3C \rightarrow M_7C_3$  変態の時期は変らないが、 $M_{23}C_6$  型炭化物の生成は早くなり、 $M_7C_3$  型炭化物の成長は顕著でない。

(3) 12%Cr-W 鋼でも、Cr 鋼の  $M_3C \rightarrow M_7C_3 \rightarrow M_{23}C_6$  変態だけが起り、12%Cr-Mo 鋼と同じような挙動を示した。

(4) 12% Cr-V 鋼では、Cr 鋼の  $M_3C \rightarrow M_7C_3 \rightarrow M_{23}C_6$  変態だけが起り、V 独自の炭化物  $MC(M_4C_3)$  は生成しない。 $M_7C_3$  型炭化物は 12%Cr 鋼よりも早く消失するが、12%Cr-Mo 鋼および 12%Cr-W 鋼よりは安定である。

## (161) 強力ステンレス鋼の高温特性について

(強力ステンレス鋼の研究—I)

東京大学工学部

○藤田利夫・安保秀雄・笹倉利彦  
On High-Temperature Properties of High-Strength Stainless Steels.

(Studies on high-strength stainless steels—I)

Toshio Fujita, Hideo Abo  
and Toshihiko Sasakura.