

論 文

UDC 669.14.018.85 : 669.15'26-194.3 : 539.434 : 669.292 : 669.293

Mo および B を含む 12%Cr 耐熱鋼の長時間クリープ
破断強度におよぼす V および Nb の影響*

高 橋 紀 雄**・藤 田 利 夫***

Effects of Vanadium and Niobium on Long Period Creep Rupture
Strength of 12 Percent Chromium Heat Resisting Steel Containing
Molybdenum and Boron

Norio TAKAHASHI and Toshio FUJITA

Synopsis:

The effects of vanadium and niobium were investigated in order to improve the creep rupture strength of 12% Cr heat resisting steel. The results obtained are as follows:

- 1) The creep rupture strength of 12% Cr heat resisting steel is increased by additions of vanadium and niobium. Additions of vanadium and niobium result in precipitation hardening.
- 2) The optimum amounts of vanadium and niobium depend on creep rupture test condition. When tested at 600°C for 100 hr 0.18% V and 0.15% Nb are the optimum amounts. When tested at 600°C for 10 000 hr 0.24% V and 0.15% Nb are the optimum amounts. Thus, it seems that the longer the testing time, the higher is the optimum amount of vanadium.
- 3) It has been observed in an electron microscope that coalescence of precipitated carbide particles are retarded by additions of vanadium and niobium.

1. 緒 言

12% Cr 耐熱鋼は古くから蒸気タービンの動翼、翼車などに使用されているが、従来発表されている H46, ASTM A567-616 (C-422) では 550°C 附近の長時間クリープ破断強度は十分ではない¹⁾。とくに、近年翼車として Cr-Mo-V 鋼にかわつて 12% Cr 耐熱鋼が使用され、すぐれたクリープ破断強度を有するものが要求されている。その代表的な例は米国の G. E. における 12%Cr-Mo-V-Nb-N 鋼²⁾であり、またわが国においては 12%Cr-Mo-V-Ta-N 鋼³⁾⁴⁾などがある。これらの 12%Cr 耐熱鋼の 550°C, 10 万 hr のクリープ破断強度は現在求められつつあるが、16~20 kg/mm² 程度と推測される。したがつて、これを 25~30 kg/mm² 程度に高めることができると大型蒸気タービンの設計において非常に有利になる。

本研究は 12%Cr 耐熱鋼のクリープ破断強度をもつとも高めることのできる V および Nb の最適添加量を求めるために行なつたものである。著者らの従来の研究結果から C : 0.20%, Cr : 10.5%, Mo : 1.5%, B : 0.04% と一定にし^{5)~11)} これに 0~0.4%V, 0~0.3%Nb を複合添加してこれらの影響について検討した。本研究により従来から知られていた 12%Cr 耐熱鋼よりかなりクリープ破断強度および靱性のすぐれたものを見出すことができた。

2. 試料および実験方法

2.1 試 料

本実験に使用した試料の化学成分を Table 1 に示す。

S-1 は V, Nb を含まない本実験の基準鋼で 0.2%C-10.5%Cr-1.5%Mo-0.04%B の組成を有する。S-2 は S-1 に 0.2% の V を添加し V の単独添加の効果を S-3

* 昭和 46 年 4 月本会講演大会にて発表 昭和 49 年 12 月 13 日受付 (Received Dec. 13, 1974)

** 日立金属(株)安来工場冶金研究所 (Metallurgical Laboratory, Yasugi Works, Hitachi Metals, Ltd., 2107-2, Yasugimachi Yasugi 692)

*** 東京大学工学部 工博 (The University of Tokyo)

Table 1. Chemical composition of specimens (wt%).

Steel No.	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	B	N	Cu	V	Nb
S-1	0.21	0.35	0.85	0.007	0.013	0.05	10.51	1.40	0.051	0.013	0.01	—	—
S-2	0.20	0.31	0.89	0.007	0.014	0.05	10.40	1.40	0.042	0.015	0.01	0.20	—
S-3	0.21	0.36	0.87	0.007	0.014	0.05	10.40	1.41	0.037	0.010	0.01	0.20	0.06
S-4	0.20	0.36	0.86	0.007	0.012	0.05	10.43	1.40	0.045	0.010	0.02	0.21	0.13
S-5	0.20	0.38	0.92	0.008	0.010	0.06	10.71	1.44	0.026	0.017	0.01	0.19	0.22
S-6	0.22	0.33	0.80	0.009	0.008	0.07	10.21	1.32	0.023	0.017	0.02	0.18	0.28
S-7	0.19	0.36	0.85	0.008	0.012	0.06	10.35	1.41	0.049	0.016	0.01	—	0.19
S-8	0.21	0.39	0.88	0.008	0.012	0.05	10.43	1.40	0.042	0.014	0.01	0.07	0.19
S-9	0.20	0.31	0.78	0.010	0.009	0.06	10.18	1.32	0.019	0.021	0.02	0.11	0.19
S-10	0.20	0.38	0.83	0.009	0.009	0.05	10.73	1.37	0.028	0.017	0.02	0.12	0.20
S-11	0.20	0.37	0.85	0.008	0.012	0.05	10.54	1.41	0.040	0.016	0.01	0.16	0.19
S-12	0.19	0.20	0.76	0.011	0.009	0.07	10.38	1.32	0.019	0.021	0.02	0.24	0.18
S-13	0.20	0.36	0.82	0.009	0.008	0.06	10.30	1.31	0.017	0.018	0.02	0.30	0.22
S-14	0.20	0.35	0.81	0.010	0.009	0.05	10.33	1.31	0.023	0.016	0.03	0.40	0.20
S-15	0.21	0.29	0.80	0.008	0.010	0.05	10.76	1.42	0.026	0.018	0.02	0.15	0.05
S-16	0.20	0.30	0.84	0.008	0.012	0.06	10.85	1.43	0.028	0.019	0.02	0.15	0.08
S-17	0.20	0.38	0.86	0.009	0.010	0.05	10.59	1.43	0.026	0.015	0.02	0.15	0.15
S-18	0.20	0.32	0.83	0.008	0.010	0.06	10.65	1.43	0.028	0.017	0.03	0.25	0.05
S-19	0.20	0.32	0.84	0.008	0.010	0.05	10.72	1.44	0.027	0.016	0.02	0.25	0.08
S-20	0.21	0.32	0.81	0.010	0.009	0.06	10.18	1.32	0.019	0.018	0.03	0.23	0.11
S-21	0.19	0.39	0.86	0.008	0.013	0.06	10.89	1.43	0.026	0.016	0.02	0.25	0.15
S-22	0.18	0.34	0.84	0.010	0.010	0.06	10.72	1.43	0.027	0.019	0.02	0.25	0.24
S-23	0.21	0.33	0.85	0.008	0.010	0.06	10.65	1.41	0.027	0.015	0.02	0.11	0.08

～S-6 は S-2 に Nb を 0.05～0.3% 添加し Nb の影響を調べたものである。S-7 は S-1 に Nb を 0.2% 添加して Nb の単独添加の影響を S-8～S-14 は S-7 に V を 0.05～0.40% 添加して V の影響をしらべたものである。S-15～S-17 は S-1+0.15% V 鋼に Nb を 0.05～0.25% 添加し、また S-18～S-22 は S-1+0.25% V 鋼に Nb を 0.05～0.25% 添加して、それぞれ Nb の影響を調べたものである。さらに S-23 は S-1 に V, Nb をそれぞれ 0.1% ずつ添加したものである。V および Nb は強力な炭化物形成元素であるが、同時にフェライト生成元素でもあるので、12% Cr 耐熱鋼でもつともきらわれる δ -フェライトの生成を防止するため添加量は 0.4% 以下にした。

これらの試料は 35kVA 高周波大気溶解炉で 6 kg 溶製し鑄造した。その後 950～1100°C 附近で鍛造、圧延して 20 mm の丸棒にした。なお、焼入焼もどし硬さ測定用、組織観察用および電解分離用試料は前記試料をさらに鍛造して 10 mm の角棒にしたものを用いた。

焼入処理はすべて 1150°C, 1/2→油冷である。クリープ破断試験用試料は 700°C, 1hr→空冷、硬さ測定用試料は 500～700°C, 1, 10, 100, 1000hr→空冷、電解分離用試料は 700°C, 1, 10, 100, 1000hr→空冷の焼もどし処理をそれぞれ行なった。

2.2 実験方法

2.2.1 クリープ破断試験

レバー式シングル型試験機（短時間側の試験）およびレバー式もしくはバネ式マルチ型試験機（長時間の試験）

を用いて行なった。

2.2.2 焼入焼もどし硬さ

焼入硬さは焼入後（1150°C→油冷）焼もどし硬さはそれぞれの温度で所定の時間加熱し、加熱炉よりとり出し空冷後研磨し、ビッカース硬さ計を用いて測定した。測定点は 3～5 点で硬さはその平均値をとった。

2.2.3 組織観察

組織観察用試料として V および Nb を含まない S-1, S-1 に V を単独に添加した S-2, S-1 に Nb を 0.2% 単独に添加した S-7, S-1 に V を 0.2% および Nb を 0.2% 複合添加した S-5 を選び、熱処理条件として焼入後（1150°C, 1/2hr→油冷）および 650°C, 1, 10, 100, 1000hr→空冷, 700°C, 1, 10, 100, 1000hr→空冷の焼もどし処理を選んだ。これらの試料について光学顕微鏡および電子顕微鏡で組織を観察した¹³⁾。

2.2.4 電解分離

電解分離用試料は組織観察と同様 S-1, S-2, S-5 および S-7 を選び、熱処理条件として 700°C, 1, 10, 100, 1000hr→空冷を選んだ。これらの試料について前報の方法で残渣を抽出し、X線回折を行なった¹³⁾。

3. 実験結果

3.1 クリープ破断強度

クリープ破断試験結果を Fig. 1～6 に示す。応力-時間線図などは 650°C における S-1～S-6 (Nb の影響を調べたもの) についてののみ示す。

Fig. 1 a) および 2 a) から V および Nb 添加による

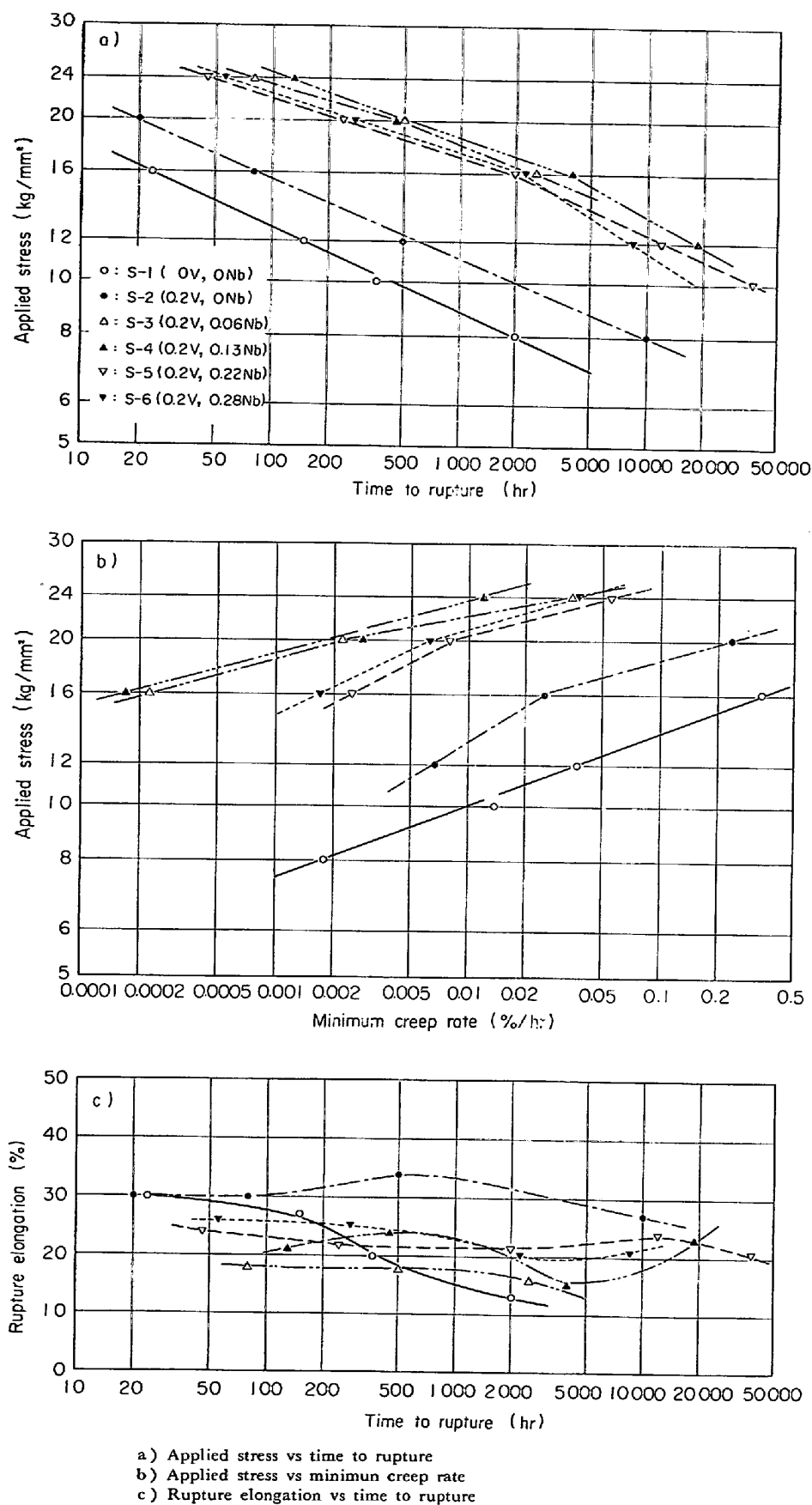


Fig. 1. Creep properties of the 0.2C-10.5Cr-1.5Mo-0.04B-V-Nb steels at 650°C.

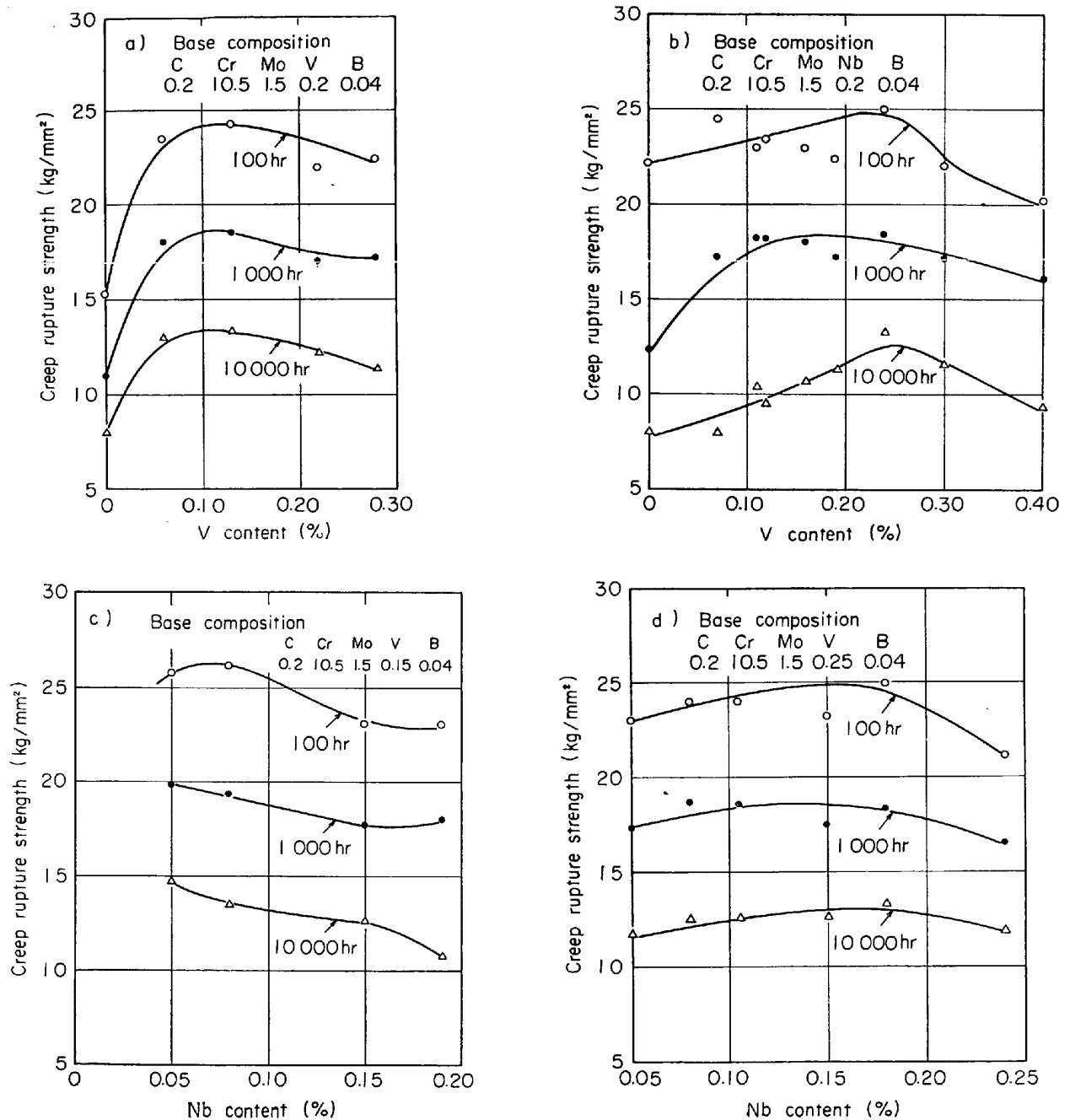


Fig. 2. Relationship between creep rupture strength and vanadium and niobium content of 0.2C-10.5Cr-1.5Mo-0.04B steels at 650°C.

クリープ破断強度の向上は顕著である。0.2% V を添加した S-2 は 650°C, 8 kg/mm² のクリープ破断寿命は基準鋼 (破断時間約 2000 hr) の約 5 倍 (破断時間約 10000 hr) になる。さらに S-2 鋼に Nb を添加するクリープ破断強度は飛躍的に向上する。Nb の添加量についてみると Nb 量 0.13% 添加の S-4 がもつともクリープ破断強度が高く S-3, S-5, S-6 の順になり, 0.13% 以上 Nb を添加するとクリープ破断強度は低下してくる。この傾向は短時間も長時間側も同じ傾向にある。また, Fig. 3 から 600°C および 700°C でも Nb 量 0.13

% 附近でクリープ破断強度が最高になる。

Fig. 1 b) は S-1~S-6 鋼について 650°C のクリープ強度におよぼす V および Nb の影響を示したもので, クリープ破断強度の場合と同様 V および Nb の添加によりクリープ強度は著しく向上する。添加量についてみると Nb 量 0.13% 添加の S-4 がもつとも最小クリープ速度が小さい。

Fig. 1 c) はクリープ破断伸びにおよぼす V および Nb の影響を示したものである。V を 0.2% 単独に添加した S-2 が 30% 前後の破断伸びを示すが, 他は 20±

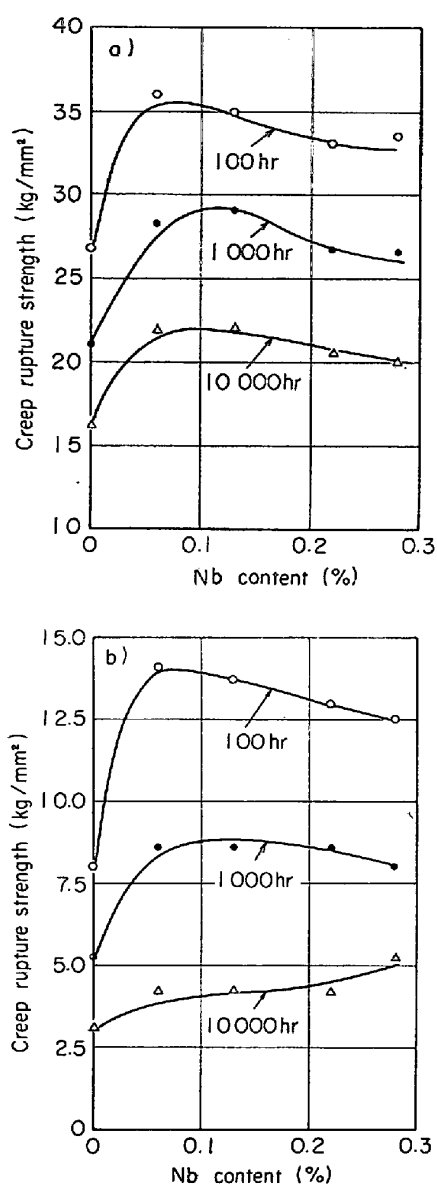


Fig. 3. Relationship between creep rupture strength and niobium content of 0.2C-10.5Cr-1.5Mo-0.2V-0.04B steel.

a) at 600°C, b) at 700°C

5%程度の破断伸びを示している。VおよびNb添加による破断伸びの低下は認められない。

Fig. 2b) および Fig. 4 は 0.2%C-10.5%Cr-1.5%Mo-0.2%Nb-0.04%B 鋼のクリープ破断強度におよぼすVの影響を示したものである。これによると、基準鋼の S-1 に Nb を単独に添加した S-7 は S-1 にくらべると著しくクリープ破断強度が高く、さらにVの添加によつて向上することがわかる。V添加量についてみると、Vを 0.24% 添加した S-12 がもつともクリープ破断強度が高く、この傾向は短時間側も長時間側も同様である (Fig. 2b))。また、600°C および 700°C において

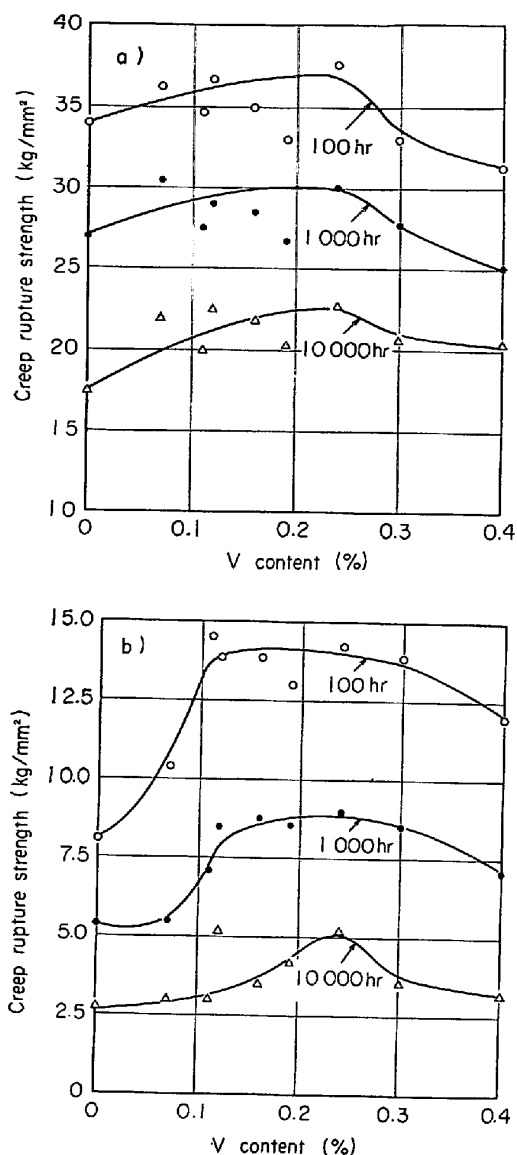


Fig. 4. Relationship between creep rupture strength and vanadium content of 0.2C-10.5Cr-1.5Mo-0.2Nb-0.04B steel. a) at 600°C, b) at 700°C

もやはり S-12 がもつともクリープ破断強度が高い (Fig. 4)。なお、低温短時間側では少量の V 添加でもクリープ破断強度の高いところがあるが、高温長時間側では、0.24% までは V の添加量にともなつてクリープ破断強度が高くなる。しかし、それ以上 V の添加量を増加させると逆にクリープ破断強度は低下してくる。

クリープ強度もクリープ破断強度の場合とほぼ同様の傾向を示し、Vを 0.24% 添加した S-12 がもつともクリープ強度が高い (図は省略)。

クリープ破断伸びは短時間側も長時間側も 20% 前後の破断伸びを示しほとんど差は認められない。したがつて、VおよびNb添加による破断伸びの低下はないと考えられる (図は省略)。

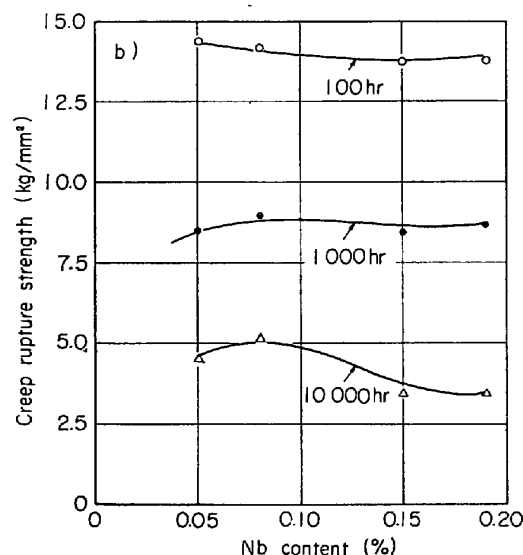
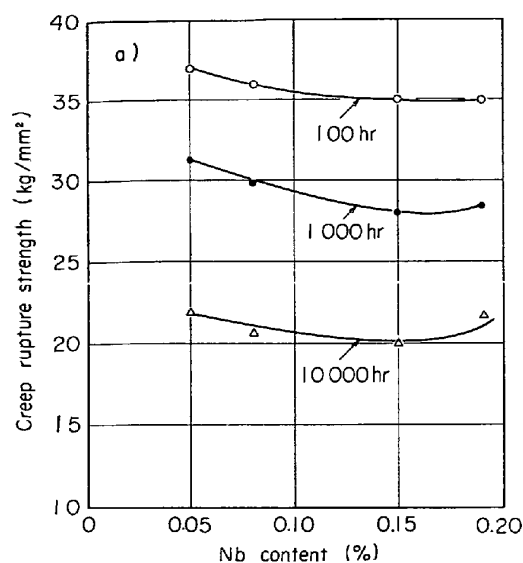


Fig. 5. Relationship between creep rupture strength and niobium content of 0.2C-10.5Cr-1.5Mo-0.15V-0.04B steel.

a) at 600°C b) at 700°C

Fig. 2c) および Fig. 5 は 0.2%C-10.5%Cr-1.5%Mo-0.15%V-0.04%B 鋼のクリープ破断強度におよぼす Nb の影響を示したものである。これによると 650°C では Nb の添加量の少ないものほどクリープ破断強度が高いことがわかる。また、600°C でも 0.05%Nb 添加の S-15 がもつとも高いが 700°C になると長時間側で 0.08%Nb 添加の S-16 が最高になる (Fig. 5)。

クリープ強度もクリープ破断強度の場合と同様の傾向を示し、やはり 0.05%Nb 添加の S-15 が 650°C まではクリープ強度がもつとも高い。

クリープ破断伸びは 0.05%Nb 添加の S-15 が 10 000 hr までは破断伸びが 10% 台であるが、それ以後は 20

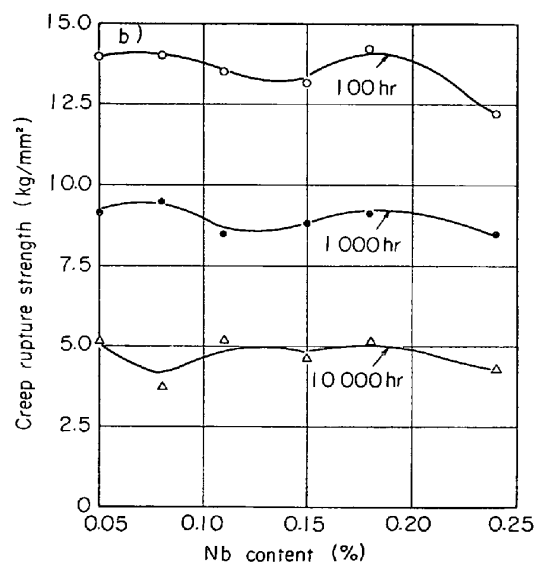
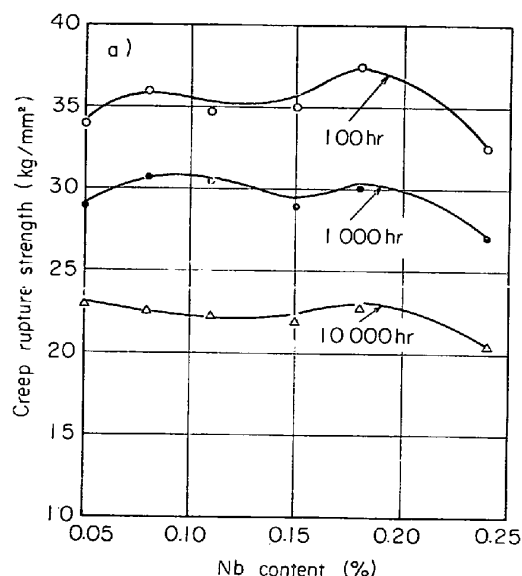


Fig. 6. Relationship between creep rupture strength and niobium content of 0.2C-10.5Cr-1.5Mo-0.25V-0.04B steels.

a) at 600°C b) at 700°C

%以上になる。他は 10 000hr までは 20% 前後の破断伸びであつたものがそれ以後急速に大きくなる。しかし Nb 添加によつて破断伸びが著しく小さくなるとはいえない。

Fig. 2d) および Fig. 6 は 0.2%C-10.5%Cr-1.5%Mo-0.25%V-0.04%B 鋼のクリープ破断強度におよぼす Nb の影響を示したものである。これによると、650°C では Nb 添加量 0.08% と 0.18% のところでクリープ破断強度が最高になる。600°C および 700°C でも Nb 添加量 0.08% と 0.18% にピークであるが、長時間側では差が小さくなる。

クリープ強度もクリープ破断強度の場合とほぼ同様の

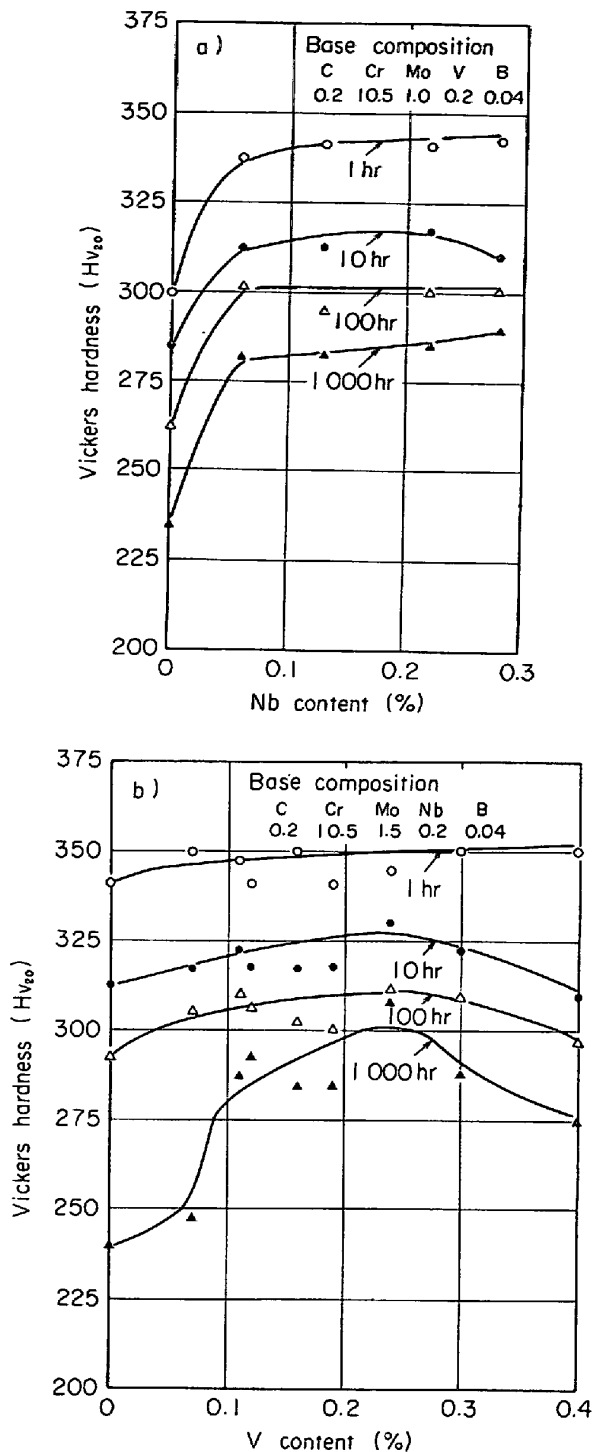


Fig. 7. Relationship between hardness and vanadium content of 0.2C-10.5Cr-1.5Mo-0.04B steel at 650°C.

傾向を示す (図は省略)。

クリープ破断伸びはいずれも 20% 前後の値を示しており, Nb 添加による破断伸びの低下は認められない (図は省略)。

3.2 焼もどし硬さ

焼もどし硬さ測定結果を Fig. 7 に示す。焼もどし硬

さを代表して 650°C の場合のみを示した。Fig. 7 a) は S-2 鋼を基準に Nb を 0~0.28%, Fig. 7 b) は S-7 鋼を基準に V を 0~0.4% 添加して焼もどし硬さにおよぼす影響を調べたものである。いずれの場合にもクリープ破断強度およびクリープ強度と同様 V および Nb を添加していない S-1 (650°C の焼もどし硬さはそれぞれ 1hr : 280, 10hr : 255, 100hr : 242, 1000hr : 233) よりも著しく焼もどし硬さは高くなっているが, 添加量による硬さの変化は顕著ではない。

3.3 組織観察

光学顕微鏡による組織観察では V および Nb 添加によるクリープ破断強度などの向上に対する知見は得られなかった。Photo. 1~4 に電子顕微鏡写真の数例を示す。650°C, 1hr の焼もどし処理を行なうと硬さは S-1 (0% V, 0%Nb) : 280, S-2 (0.20%V, 0%Nb) : 301, S-7 (0%V, 0.19%Nb) : 341, S-5 (0.19%V, 0.22%Nb) : 341 となる。Photo. 1 の 650°C : 1hr の焼もどし組織では大きな炭化物の大きさにはほとんど差は認められないが, 大きな炭化物の間にある小さな炭化物の量に差が認められ, S-7 ≈ S-5 > S-2 > S-1 の順に析出量が多くなる。したがって, 650°C, 1hr の焼もどし硬さの差は小さな炭化物の析出量の差によるものと考えられる¹³⁾。650°C, 1000hr の焼もどし処理を行なうと硬さは S-1 : 233, S-2 : 236, S-7 : 240, S-5 : 286 となる。V および Nb を複合添加した S-5 がもつとも焼もどし硬さが高く, 他はほとんど差がなくなる。Photo. 2 の 650°C, 1000hr の焼もどし組織では炭化物はいずれも凝集, 粗大化してくるが, S-5 は他にくらべてかなり小さく, 凝集速度が他よりも遅いようである。焼もどし時間が長くなると炭化物が凝集し, それにともなつて転位密度の減少, 再結晶などの現象が起こり焼もどし軟化抵抗が減少してくるが, 炭化物の凝集, 粗大化を遅らせることによつて焼もどし軟化抵抗の低下は少なくすることは可能である。Photo. 2 から V および Nb の複合添加が炭化物の凝集, 粗大化を遅らせていることがわかる。

700°C, 1hr の焼もどし処理を行なうと硬さは S-1 : 270, S-2 : 288, S-7 : 308, S-5 : 322 となる。V および Nb の複合添加鋼 (S-5) がもつとも高く, Nb 単独添加鋼 (S-7), V 単独添加鋼 (S-2), V および Nb 無添加鋼 (S-1) の順になる。Photo. 3 の 700°C, 1hr の焼もどし組織をみると, S-5 は他にくらべて転位密度がやや高く析出物もやや多いようである。また S-7 も S-5 によく似た組織をしているが, やや析出物が少ないようである。S-2 は S-1 より析出物がやや多いようである。これらの理由から硬さに差がでてきたものと考えられる。

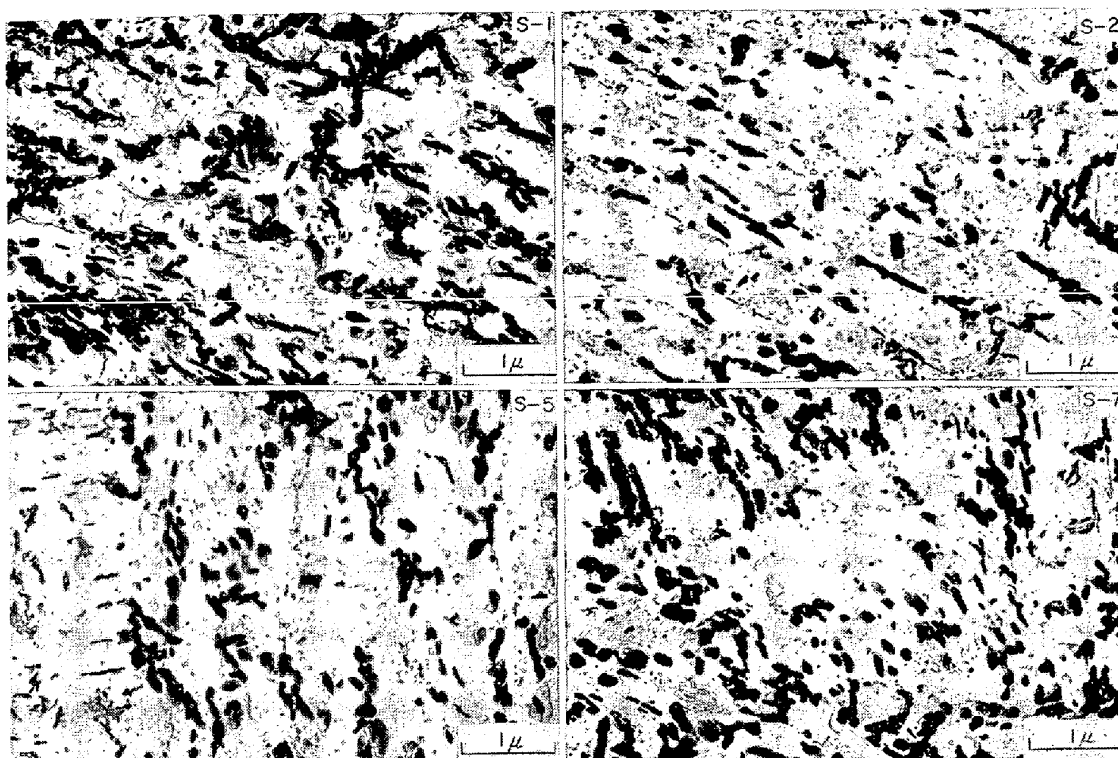


Photo. 1. Electron micrographs of specimens oil-quenched from 1150°C and tempered at 650°C for 1hr (extraction replica).

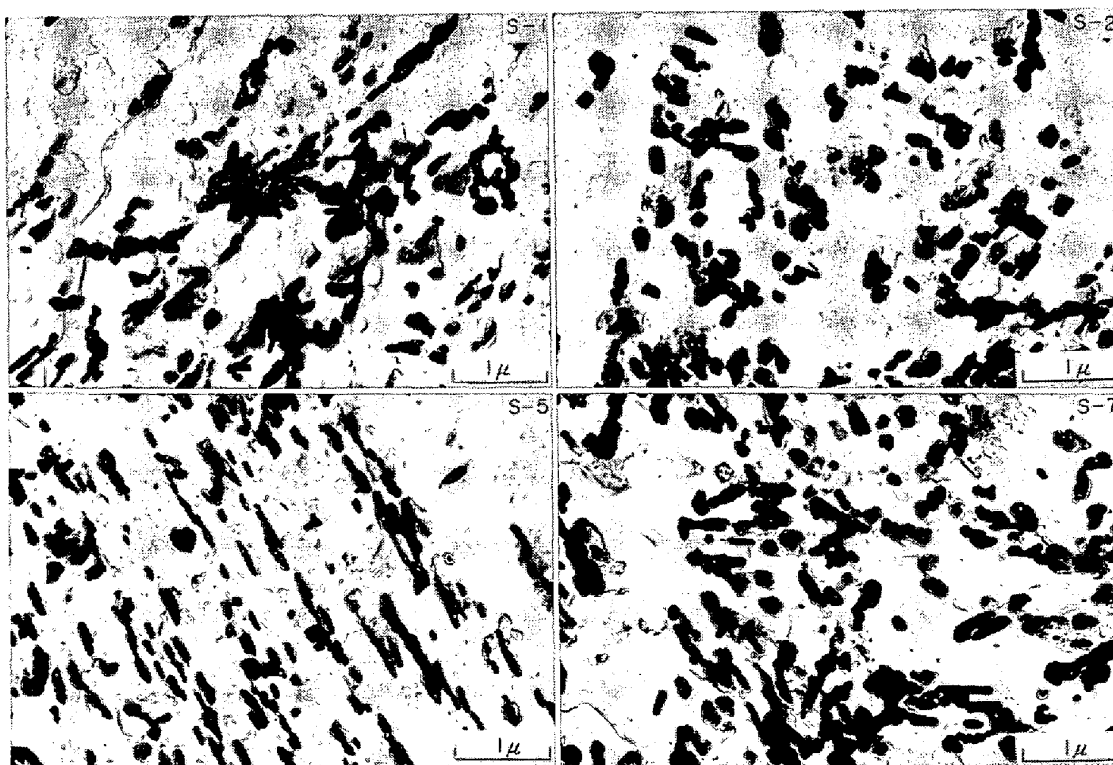


Photo. 2. Electron micrographs of specimens oil-quenched from 1150°C and tempered at 650°C for 1000hr (extraction replica).

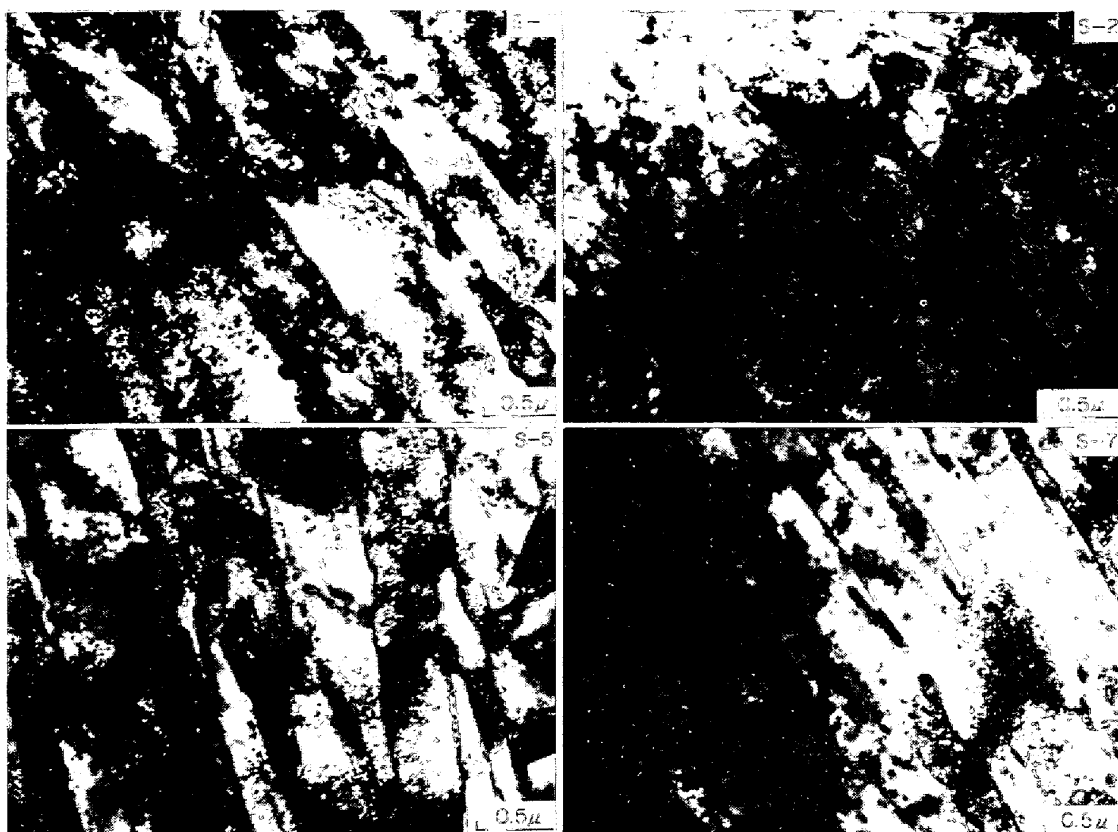


Photo. 3. Transmission electron micrographs of specimens oil-quenched from 1150°C and tempered at 700°C for 1hr.

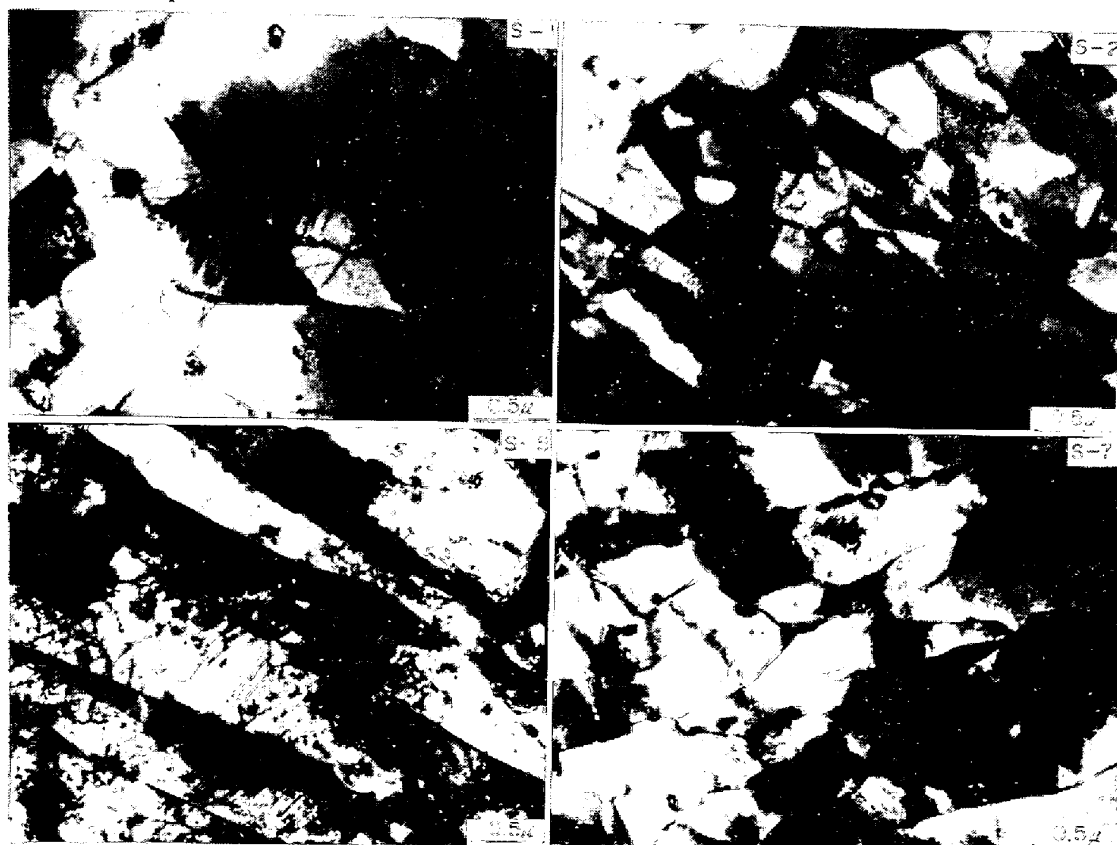


Photo. 4. Transmission electron micrographs of specimens oil-quenched from 1150°C and tempered at 700°C for 1000hr.

Table 2. Results of X-ray analysis of residues extracted from steels oil-quenched from 1150°C and tempered at 650°C.

Steel No.	Tempering time (hr)			
	1	10	100	1 000
S-1 (0V, 0Nb)	M_7C_3 $M_{23}C_6$	$M_7C_3(w)$ $M_{23}C_6$	$M_{23}C_6$	$M_{23}C_6$
S-2 (0.2V, 0Nb)	$M_7C_3(w)^*$ $M_{23}C_6$	$M_{23}C_6$	$M_{23}C_6$	$M_{23}C_6$
S-7 (0V, 0.2Nb)	$M_7C_3(w)^*$ $M_{23}C_6$ NbC	$M_{23}C_6$ NbC	$M_{23}C_6$ NbC	$M_{23}C_6$ NbC
S-5 (0.19V, 0.22Nb)	$M_7C_3(w)^*$ $M_{23}C_6$ NbC	$M_{23}C_6$ NbC	$M_{23}C_6$ NbC	$M_{23}C_6$ NbC

* (w): weak

700°C, 1 000hr の焼もどし処理を行なうと硬さは S-1 : 205, S-2 : 213, S-7 : 218, S-5 : 252 となる。硬さの順は変わらないが, S-1, S-2, S-7 の差はほとんどなくなる。Photo. 4 の 700°C, 1 000hr の焼もどし組織において S-1, S-2, S-7 は再結晶し再結晶粒が大きく成長している。一方 S-5 は再結晶現象がまだ起きず, 析出物が他よりもかなり小さい。このため焼もどし硬さが高いものと考えられる。

3.4 電解分離

電解分離によつて得られた抽出残渣の X 線回折結果を Table 2 に示す。これによると, V および Nb の添加によつて $M_7C_3 \rightarrow M_{23}C_6$ の変態が早くなっていることがわかる。これは C との結合力の強い V および Nb の添加によつてマトリックス中の C 濃度が減少し, 金属原子の比の大きい $M_{23}C_6$ への変態が促進されるためと考えられる¹³⁾。なお, V 添加鋼で V_4C_3 が検出されなかったが抽出残渣を化学分析すると V が存在しているので, V は $M_{23}C_6$ に固溶しているものかあるいは V_4C_3 として析出しているものと推測される。 V_4C_3 は X 線回折では近傍に $M_{23}C_6$ の優勢はピークがあるため, しばしば検出されないことがある。また, 残渣中に Mo および B の存在も化学分析の結果確認されたが, Mo は $M_{23}C_6$ の M の一部として存在し¹¹⁾, B は $M_{23}(C, B)_6$ として存在しているもの¹⁴⁾¹⁵⁾と推測される。

4. 考 察

V および Nb は C との結合力が強く V_4C_3 や NbC として析出し析出硬化作用が著しいので多くの耐熱鋼に添加されている。12%Cr 耐熱鋼も例外ではなく V およ

び Nb 添加の研究が行なわれている。

MURPHY¹⁶⁾ らは 0.15%C-12%Cr-1%Ni-0.5%Mo-0.3%V 鋼に Nb を 0.25~0.40% 添加して行なつた研究結果をつぎのごとく報告している。すなわち, Nb の析出硬化作用によつて 550°C のクリープ破断強度は高くなるが, 添加量 0.25% がもつとも高い。著者らの研究では Nb の添加量をもう少し少ないところもやっているので 0.15% 附近に最高値を見出している。

HEDE ら¹⁷⁾は 0.2%C-12%Cr-0.5%Mo 鋼に 0.4% の V および 0.2% の Nb を添加することによつて 550°C, 10 kg/mm² のクリープ試験における最小クリープ速度の比が 80 : 1 になると報告し, その理由として V および Nb の添加により $M_{23}C_6$ の凝集がおくれることならびに NbC が析出し析出硬化に寄与していることなどをあげている。また, V_4C_3 は析出相として検出できなかったとしている。

KOUTSKY¹⁸⁾は 0.2%C-12%Cr-2%W-0.2%V 鋼およびこれに 0.6% の Mo の入つた鋼に 0.25% の Nb を添加して 600°C のクリープ破断強度におよぼす影響を調べつぎのように報告している。すなわち, 0.25% の Nb 添加によつて 600°C のクリープ破断強度はたとえば 12%Cr-W-V 鋼では 100hr で 24.5 kg/mm² から 31.6 kg/mm² に, 1 000hr で 20.4 kg/mm² から 25.5 kg/mm², 10 000hr では 16.3 kg/mm² から 20.4 kg/mm² へと向上する。これは NbC の析出によるものとしている。また, 析出相としては 1 050°C からの油焼入れ 700°C, 2hr→空冷の焼もどし状態で $M_{23}C_6$ と NbC これを 650°C, 3 000hr→空冷の長時間焼もどし処理を行なうと $M_{23}C_6$, Laves 相, NbC になる。本研究では W ではなく Mo 添加の 12%Cr-V-B 鋼に Nb を添加したが, ほぼ同様の傾向を示した。しかし, X 線回折では Laves 相は検出できなかった。

また, KOUTSKY ら¹⁹⁾は 12%Cr-Mo-W-V 鋼に 500~800°C の温度で長時間にわたつて焼もどし処理を行なつて微細組織および析出相について調べた結果をつぎのように報告している。すなわち, 0.15%C-12%Cr-0.8%W-0.28%V 鋼, 0.15%C-12%Cr-3.9%W-0.66%Mo-0.24%V 鋼, 0.15%C-12%Cr-3.0%W-0.19%V 鋼, 0.2%C-12%Cr-2.6%Mo-0.25%V 鋼の焼入焼もどし処理の状態での析出相は $M_{23}C_6$ のみであるが, 600°C および 650°C で 3 000hr の焼もどし処理を行なうと $M_{23}C_6$ および Laves 相となるが, V_4C_3 の析出は認められなかった。

SHAW ら²⁰⁾は Cr-V 鋼の 700°C の炭化物相について詳細に研究し, 0.2%C で Cr が 10% 以上に添加され

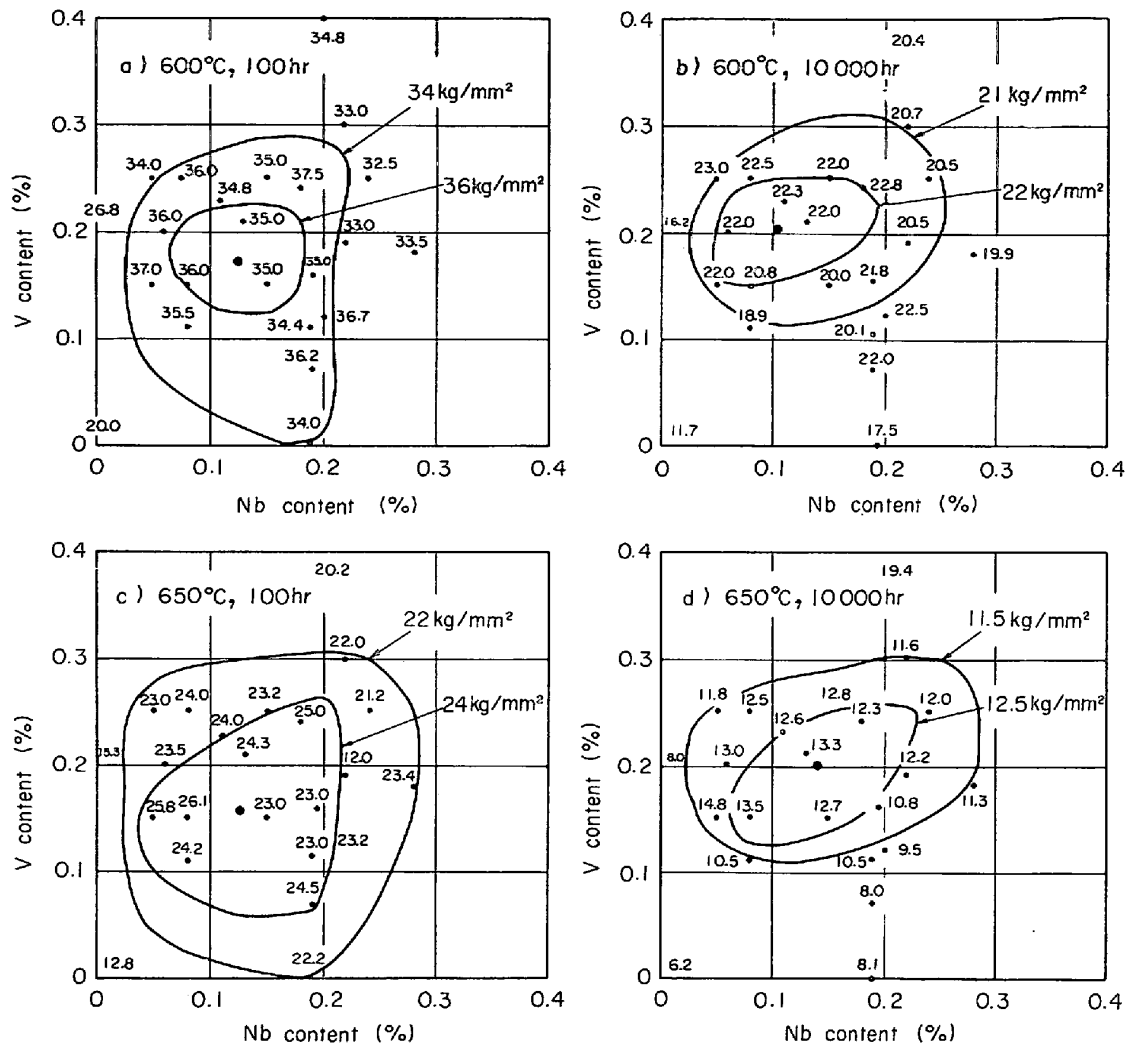


Fig. 8. Relationship between vanadium and niobium content and equi-creep rupture strength curve at 600°C and 650°C.

た鋼ではVを1%以上添加しないと V_4C_3 が析出しないと報告している。また, MILLS ら²¹⁾は Cr-V-Nb 鋼について同様の研究を行なつて 0.2%Cr-1.0%Nb-Cr-V 鋼で Cr が 10% 以上の鋼は V を 1%以上添加しないと V_4C_3 が析出しないと報告している。さらに, Kuo²²⁾²³⁾²⁴⁾ GEMMILL ら²⁵⁾も同様の結果を報告している。以上のことから, 本研究でのVの添加量 0~0.4% の範囲ではVは V_4C_3 として析出せずに $M_{23}C_6$ 中に存在するものと推測される。

本研究では 12%Cr 耐熱鋼のクリープ破断強度を改善するため, 種々の量のVおよびNbを添加した。VおよびNbの添加量とクリープ破断強度の関係はほぼFig. 8のごとくに表わされる。そこでVおよびNbの添加量とクリープ破断強度との関係を添加量の2次式で表示できると考え, つぎのような数学的表示を試みた。すなわち

$$\sigma_R = A + B + (\%V)^2 + C \times (\%V) + D \times (\%Nb)^2 + E \times (\%Nb) \quad (\text{kg/mm}^2) \quad (1)$$

ここで σ_R : クリープ破断強度, A : 定数, B : Vの二次の係数, C : Vの一次の係数, D : Nbの二次の係数, E : Nbの1次の係数である。(1)式に実験で得られた化学成分および各試験条件でのクリープ破断強度(若干の外挿値を含む)を代入し最小自乗法を用いてコンピューターで計算し, A, B, C, D, E の係数を求めた。この結果(実験式の係数)および各クリープ破断試験条件において最高強度を与えるVおよびNbの添加量をTable 3に示すが, いずれも信頼度 95%の精度のあるものである。たとえば, 650°C, 10,000hrの場合には, $\sigma_{R650^\circ\text{C}, 10000\text{hr}} = (5.76 \pm 2.31) - (97.88 \pm 49.90) \times (\%V)^2 + (45.44 \pm 19.26) \times (\%V) - (116.56 \pm 107.45) \times (\%Nb)^2 + (30.13 \pm 29.23) \times (\%Nb) \cdots \text{kg/mm}^2$ [誤差は信頼度 95%のときの値で信頼度が低くなれば誤差の

Table 3. Coefficient of creep rupture strength equation and optimum amount of V and Nb.

Creep rupture condition	Coefficient					Optimum amount	
	A	B	C	D	E	V (%)	Nb (%)
600°C, 100hr	24.71	-120.47	44.24	-369.47	110.90	0.18	0.15
600°C, 1 000〃	19.03	-112.53	44.09	-360.72	103.90	0.20	0.14
600°C, 10 000〃	12.81	-89.43	43.18	-222.14	66.06	0.24	0.15
650°C, 100〃	14.73	-100.84	37.27	-327.11	96.33	0.18	0.15
650°C, 1 000〃	9.06	-109.93	47.54	-232.98	69.23	0.22	0.15
650°C, 10 000〃	5.76	-97.88	45.44	-116.56	30.13	0.21	0.13
700°C, 100〃	6.96	-84.68	38.14	-164.83	46.96	0.23	0.14
700°C, 1 000〃	4.03	-57.84	28.60	-74.02	20.76	0.25	0.14

値が小さくなる。また誤差が係数の絶対値より大きくなった場合には“BAD”がコンピューターによつて表示される]となる。最適値は Nb は 0.15% 附近でほぼ一定であるが V は長時間側になるほど高くなることからわかる。炭化物が大きくなると析出硬化作用が少なくなるのであとから微細な炭化物を析出させる必要があり、高温長時間側では最適添加量が高 V 側に移動してくるものと考えられる。

なお、実験式では $(\%V) \times (\%Nb)$ の項 (交互作用の項)が入っていないが、この項を入れるとたとえば $650^\circ\text{C} \times 10\,000\text{hr}$ の場合には $\sigma_{R650^\circ\text{C}, 10\,000\text{hr}} = (6.61 \pm 2.66) - (116.39 \pm 57.70) \times (\%V)^2 + (41.81 \pm 19.89) \times (\%V) - (144.15 \pm 115.06) \times (\%Nb)^2 + (26.45 \pm 29.435) \times (\%Nb) + (67.01 \pm 109.135) \times \{(\%V) \times (\%Nb)\} \dots \text{kg/mm}^2$ (誤差は信頼度 95% のときの値) となり、 $(\%Nb)$ の一次の項および $(\%V) \times (\%Nb)$ の項は“BAD”となり相関関係は成立しないので $(\%V) \times (\%Nb)$ の項は除外した。

5. 結 言

12%Cr 耐熱鋼のクリープ破断強度の改善をするため、V および Nb を添加して種々検討を行なった。その結果をまとめるとつぎのごとくである。

(1) 0~0.4% の V および Nb の添加により 0.2 C%Cr-10.5%Cr-1.5%Mo-0.04B 鋼のクリープ破断強度は著しく改善される。低温短時間側では V : 0.2%, Nb : 0.15% 附近で強度は最高になるが、高温長時間側で V : 0.25%, Nb : 0.15% 附近で強度が最高になり、最適添加量が高 V 側に移動してくる。

(2) V および Nb を添加してもクリープ破断伸びを低下させない。したがって、V および Nb は 12%Cr 耐熱鋼にとって好ましい合金元素であるといえる。

(3) クリープ強度もクリープ破断強度の場合とほぼ同様の傾向を示す。

(4) 焼もどし硬さにおよぼす V および Nb の効果は著しいが、添加量による硬さの変化は顕著ではない。

(5) 抽出レプリカの電子顕微鏡観察により V および Nb の添加により 12%Cr 耐熱鋼の主炭化物である $M_{23}C_6$ の凝集が遅らされることがわかった。また、薄膜の電子顕微鏡観察により V および Nb 添加鋼では転位密度を高く、炭化物が多いことがわかった。これによつて 12%Cr 耐熱鋼のクリープ破断強度などが改善されるものと推測される。

(6) 抽出残渣の X 線回折によりつぎのことがわかった。すなわち、12%Cr 耐熱鋼の 650°C 焼もどしにおける析出相は M_7C_3 および $M_{23}C_6$ で M_7C_3 は 10hr まで存在するがそれ以後は消失する。V および Nb を添加すると $M_7C_3 \rightarrow M_{23}C_6$ の変態は早くなる。Nb 添加鋼で NbC が検出されるが、V 添加鋼では V_4C_3 は検出されなかつた。また Mo の炭化物、金属間化合物およびほう化物なども検出されなかつた。抽出残渣を化学分析すると V, Mo および B の存在が確認されるので、V および Mo は $M_{23}C_6$ としてまた B は $M_{23}(C, B)_6$ の形で存在するのではないかと推測される。

(7) V および Nb 添加量とクリープ破断強度との間に 2 次の相関関係があり、各試験条件におけるクリープ破断強度実験式が求められた。この実験式は 95% の信頼度を有しきわめて精度の高いものである。

終りにあたり、本研究に終始暖かい御援助、有益な御助言を賜わつた日立金属(株)参与小野健二氏、論文の内容について種々御検討いただいた日立金属(株)安来工場冶金研究所副所長九重常男氏、実験に御協力いただいた同所研究員徳田健次氏、コンピューター計算をやつていただいた同工場製鋼部主任技師松元忠雄氏に深謝するとともに、長時間のクリープ破断試験をやつていただいた東京大学工学部金属工学科山田武海氏に感謝の意を表します。

文 献

- 1) J. Z. BRIGGS and T. D. PARKER: "The Super 12%Cr Steels" (1965), [Climax Molybdenum Co.]
- 2) C. J. BOYLE and D. L. NEWHOUSE: Metal Prog., 87(1965) 3, p. 61
- 3) 三戸, 河合, 金沢, 川口, 吉田: 鉄と鋼, 59 (1973), 4, S 170
- 4) 三戸, 河合, 金沢, 川口, 吉田: : 鉄と鋼, 59 (1973) 4, S 171
- 5) 芥川, 藤田: 鉄と鋼, 41 (1955) 9, p. 986
- 6) 芥川, 藤田: 鉄と鋼, 42 (1956) 9, p. 766
- 7) 芥川, 藤田: 鉄と鋼, 43 (1957) 3, p. 320
- 8) 芥川, 藤田: 鉄と鋼, 43 (1957) 9, p. 1063
- 9) 芥川, 藤田: 鉄と鋼, 43 (1957) 9, p. 1065
- 10) 藤田, 山田, 高橋: 鉄と鋼, 投稿中
- 11) 藤田, 山田, 高橋: 鉄と鋼, 投稿中
- 12) 藤田利夫: 学位論文 (1960) [東京大学]
- 13) 藤田, 高橋: 鉄と鋼, 60 (1974) 10, p. 1506
- 14) 金子, 西沢, 千葉: 日本金属学会誌, 30 (1966), p. 157
- 15) 金子, 西沢, 千葉: 日本金属学会誌, 30 (1966), p. 263
- 16) M. C. MURPHY and G. D. BRANCH: JISI, 206 (1968), p. 266
- 17) A. HEDE and B. ARONSSON: JISI, 207 (1969), p. 1241
- 18) J. KOUTSKY: JISI, 205 (1967), p. 763
- 19) J. KOUTSKY and J. JEZEK: JISI, 200 (1962), p. 938
- 20) S. W. K. SHAW and A. G. QUARRELL: JISI, 185 (1957), p. 10
- 21) K. C. MILLS, B. B. ARGENT, and A. G. QUARRELL: JISI, 197 (1961), p. 9
- 22) K. KUO: JISI, 173 (1953), p. 223
- 23) K. KUO: JISI, 173 (1953), p. 363
- 24) K. KUO: JISI, 185 (1957), p. 297
- 25) M. G. GEMMILL, H. HUGHES, J. D. MURRAY, F. B. PICKERING and K. W. ANDREWS: JISI, 188 (1958), p. 122