

論 文

UDC 669.15'24'26-194.56 : 669.28 : 621.785.371 : 539.434 : 620.186.1

15Cr-14Ni 系耐熱鋼のクリープ特性におよぼす
Mo と熱処理の影響*

山 田 武 海**・藤 田 利 夫***

The Effect of Molybdenum and Heat Treatments on Creep
Properties of 15Cr-14Ni Heat Resisting Steels

Takemi YAMADA and Toshio FUJITA

Synopsis:

The effects of molybdenum and heat treatments on the creep properties and micro-structures of 0.15C-15Cr-14Ni heat resisting steels have been studied. The relationships between creep properties and several structural factors are discussed. The results are as follows:

The creep rupture strength and creep strength increase with the molybdenum content. Below 1% molybdenum, the creep rupture strength decreases with increasing solution temperature, but over this content it has a maximum at the solution temperature of 1150°C. It is found that the increment of the creep rupture strength due to molybdenum addition is proportional to the product of $\{(\%C)_{sol}\}^{0.5} \times \{(\%Mo)_{sol}\}^{0.5} \times (n_1)^{0.5} \times (D_7)^{0.5}$, where $(\%C)_{sol}$ and $(\%Mo)_{sol}$ are the contents of carbon and molybdenum in austenite matrix, respectively; n_1 is the distribution density of undissolved carbides and D_7 is the mean austenite grain diameter after solution treatment. This is explained by the combination of the following factors; the solid-solution hardening by carbon and molybdenum, the dispersion strengthening by undissolved and precipitated carbides, and the effect of the grain size. Massive, cubic and ribbon-like $M_{23}C_6$ and rod-like M_6C were observed in the creep ruptured specimens of these steels.

1. 緒 言

工業技術の高度化および諸装置の大型化につれて、動力プラントや石油化学処理装置における金属構造材は高度な性能が要求され、かつ、その重要性も増している。ISO が 1962 年に規定したボイラー用鋼管の許容応力においては、316 ステンレス鋼の許容応力は他のオーステナイト系ステンレス鋼より大きくなっており、とくに 600°C 以上の温度で高い値を示している。

米国においては、超臨界圧ボイラの過熱管などは 600°C 以上の温度にさらされ、316 ステンレス鋼が使用されている。また、動力炉核燃料開発事業団の高速増殖実験炉における燃料被覆材の使用温度は 596°C となつていますが、ホットスポットではこれ以上の温度に達することが予想され、これには冷間加工した 316 ステンレス鋼

が用いられている。さらに、Mo 入りオーステナイト鋼は加工性、溶接性などにも優れており、将来高温材料として使用される機会がますます多くなるものと予想される。

オーステナイト系耐熱鋼のクリープ特性におよぼす Mo の影響については、中川と乙黒¹⁾、STEINEN²⁾、BUNGARDT ら³⁾により調べられている。中川と乙黒¹⁾は 0.002 および 0.09%C を含む 304 ステンレス鋼のクリープ破断時間におよぼす Mo の影響について調べ、Mo がクリープ破断時間を増し、316 ステンレス鋼の Mo 含有量が 2~3% であることはクリープ破断強さからみて妥当であることを示した。STEINEN²⁾ は X6CrNi18 11 鋼 (0.06C-1.8Cr-11Ni) と X6CrNiMo17 13 鋼 (0.06C-17Cr-13Ni-2.2Mo) の 600~800°C のクリープ破断強さを比較して、BUNGARDT ら³⁾ は X6CrNiNb16 16 鋼

* 昭和47年10月本会講演大会にて発表 昭和49年12月2日受付 (Received Dec. 2, 1974)

** 東京大学工学部 (現在: 日本鋼管(株)技術研究所) (Faculty of Engineering, The University of Tokyo)

*** 東京大学工学部 工博 (Faculty of Engineering, The University of Tokyo, 7-3-1, Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113)

Table 1. Chemical composition of the steels investigated.

	C	Si	Mn	Cr	Ni	P	S	Mo	N
S-00	0.16	0.40	1.68	15.61	14.03	0.008	0.010	—	0.015
S-51	0.14	0.36	1.19	14.48	12.52	0.009	0.008	0.45	0.017
S-52	0.12	0.41	1.37	15.69	14.08	0.008	0.010	1.00	0.019
S-53	0.16	0.39	1.31	14.80	13.78	0.009	0.009	1.85	0.019
S-54	0.14	0.37	1.37	15.30	13.93	0.009	0.009	3.84	0.020

(0.06C-16Cr-16Ni-0.5Nb) の Mo 含有量を 0, 2, 4, 3.7% と変化させた鋼のクリープ破断強さを比較して, Mo がクリープ破断強さを上昇させることを明らかにした. しかし, 前者は Mo 含有量を系統的に変化させたものではなく, 後者は約 0.5% の Nb を含んでおり, これらの鋼に認められる析出物は NbC, $M_{23}C_6$ のほかに Fe_2Nb , Fe_2Mo などの Laves 相も含まれ, 弱析出硬化型オーステナイト系耐熱鋼の高温強さにおよぼす Mo の効果を十分に調べていない. また, Mo は γ 素地に置換型に固溶して¹⁾, Mo を含む M_6C を析出させて¹⁾, あるいは $M_{23}C_6$ を均一微細に分散せしめ⁴⁾ 高温強さを上昇させるというさまざまな推測がなされている. とくに, Mo を含むオーステナイト鋼における析出炭化物は今日までおもに $M_{23}C_6$ であるという報告⁴⁾⁵⁾が多かったが, $M_{23}C_6$ と M_6C の双方の析出を認めている報告¹⁾⁶⁻⁹⁾もあり, 著者らはすでに Mo を含む 15Cr-14Ni 系耐熱鋼の時効組織に棒状 M_6C の析出を認めている⁶⁾.

このような現状にあつては, オーステナイト系耐熱鋼のクリープ特性におよぼす Mo の効果について系統的に調べ, さらにはクリープ変形中に析出する炭化物の同定その形状分布について詳細に調査して, Mo の添加による強化法を明らかにする必要がある. 本研究では 0.15C-15Cr-14Ni 鋼のクリープ特性におよぼす Mo と熱処理の影響について, Mo 含有量を 0~4% まで変化させ, さらには溶体化処理温度を 1050°~1200°C で変化させて調べ, クリープ破断材の微細組織観察を行なつて調査した. また, これらの結果と本供試鋼と同様な鋼について著者ら⁶⁾がすでに明らかにしている溶体化処理における固溶 C 量, 固溶 Mo 量および組織, あるいは時効中の微細組織変化などと比較して, 本系鋼のクリープ特性と組織学的因子の関係について検討を行なつた.

2. 供試材ならびに実験方法

Table 1 に示すような 0.15C-15Cr-14Ni 鋼を基本組成として, Mo 含有量を 0~4% の範囲で変化させた 5 種類の鋼を試験に供した. 本系鋼は大気中高周波炉で溶製し, 6 kg の鋼塊に鑄造したものを 1150°C で鍛造圧

延した. 各鋼は 1050°, 1150°, 1200°C-1hr, WQ の溶体化処理を施し, クリープ試験片に加工した.

クリープ破断試験は 650°C でレバー式クリープ破断試験を用いて行ない, 長時間試験の一部はバネ式マルチプル試験機¹²⁾により行なつた.

破断材の微細組織は破断面から 15 mm 以内のところで, すでに報告した方法¹²⁾により作成した抽出レプリカを電子顕微鏡で観察した. 組織観察は著者ら¹⁰⁾が本系鋼の時効組織に認めて報告した $M_{23}C_6$ と M_6C のクリープ破断材における析出挙動に着目して行なつた. 析出炭化物の同定はおもに電子線回折により, 一部を 10% HCl メタノール溶液中で 10~30 mA/cm² の電流密度で電解抽出した残渣の X 線回折により行なつた. なお, 抽出レプリカは同一破断材から 2~4 回作成した. 析出炭化物の大きさは 15~30 視野の電子顕微鏡組織写真から 30 個以上の炭化物を任意に選び出して測定した値の算術平均をもつて示した. 炭化物の分布密度は任意の 12 視野以上の写真について線分法により求めた分布密度の算術平均をもつて示した.

3. 実験結果

3.1 0.15C-15Cr-14Ni 系耐熱鋼のクリープ特性におよぼす Mo と溶体化処理温度の影響

Fig. 1 に本系鋼のクリープ破断試験結果の一例として, 1200°C で溶体化処理を行なつた各鋼のクリープ特性を示した. 1050°, 1150°C の溶体化処理状態も含めて, 以下にクリープ特性におよぼす Mo 含有量および溶体化処理温度の影響について述べる.

Fig. 2 に各溶体化処理状態における 650°C のクリープの破断強さにおよぼす Mo の影響を示した. 一般にクリープ破断強さは Mo 含有量の増加にともない増す傾向を示す. 1050°C の溶体化処理状態におけるクリープ破断強さ Mo の含有量依存性は他の溶体化処理状態にくらべて小さくなっている. また, 10hr 破断強さにおいては, 0~1.5% Mo の範囲では 1050°C 溶体化処理状態で, 1.5~4% Mo では 1150°C 溶体化処理状態で比較的高い値を示すが, 10³hr 破断強さではこの範囲が 0~1

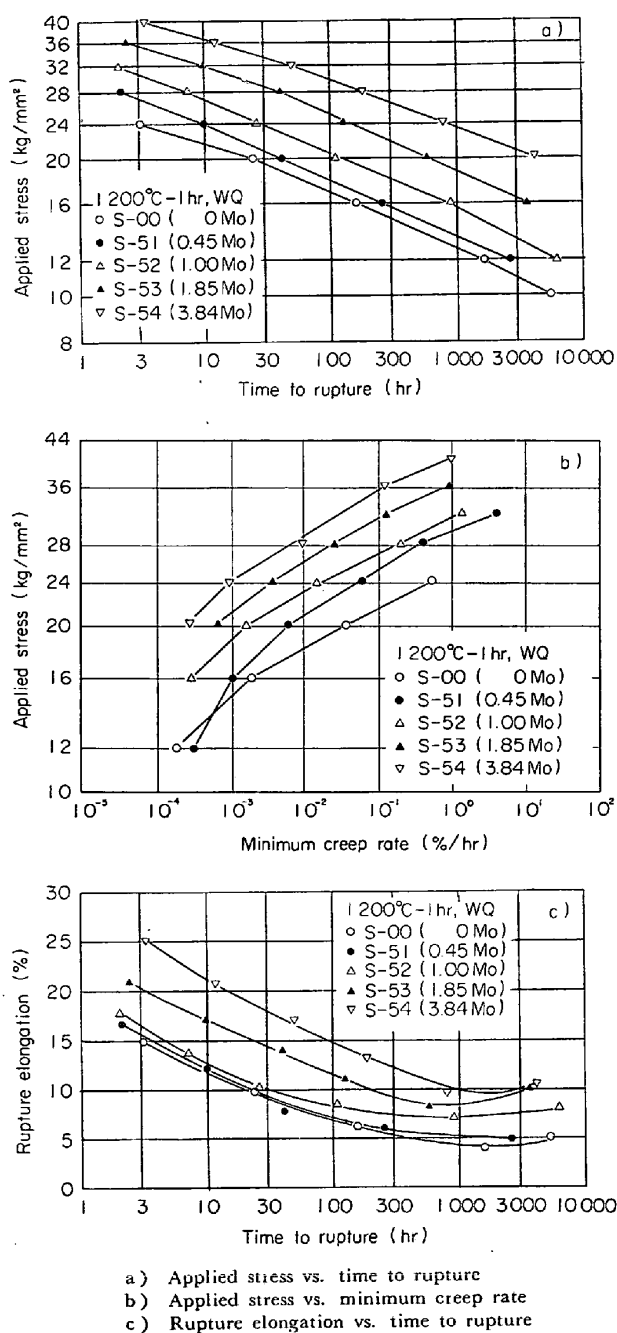


Fig. 1. Creep properties of the 0.15C-15Cr-14Ni-Mo steels at 650°C, solution treated at 1200°C.

%, 1~4% とわずかに変化する。クリープ破断の応力指数におよぼす Mo の影響を Fig. 3 に示した。一般に Mo 含有量の増加および溶体化は処理温度の上昇にともないクリープ破断の応力指数¹⁵⁾は増大し結果として長時間側での強さの低下が少なくなる。また、すべての試料において、10~10²hr における応力指数は 10²~10³hr のそれよりも大きな値を示す。

Fig. 4 に各溶体化状態における 650°C のクリープ強さにおよぼす Mo の影響を示した。1050°C の溶体化

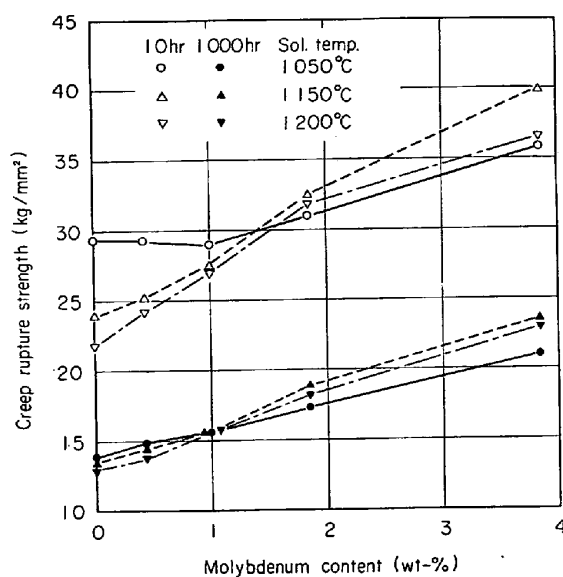


Fig. 2. Relationships between creep rupture strength at 650°C and molybdenum content of the 0.15C-15Cr-14Ni steels.

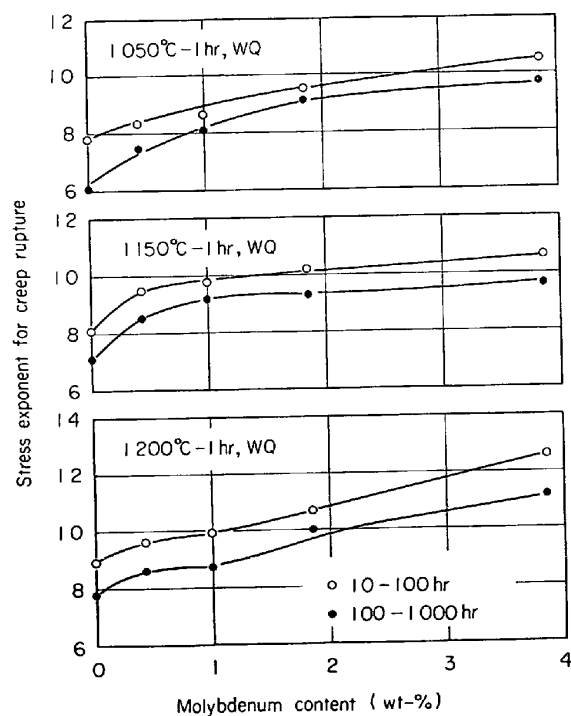


Fig. 3. Relationships between stress exponent for creep rupture at 650°C and molybdenum content of the 0.15C-15Cr-14Ni steels.

処理状態における 0.1%/hr クリープ強さ, 1150°C の溶体化処理状態における 0.001%/hr クリープ強さの 0~1%Mo の範囲をのぞいて, クリープ強さは Mo 含有量の増加にともない増す。上述の 1050°C の溶体化処理状態の 0~1%Mo ではクリープ強さは Mo 含有量の増加にともないわずかに低下する傾向を示し, 1150°C の

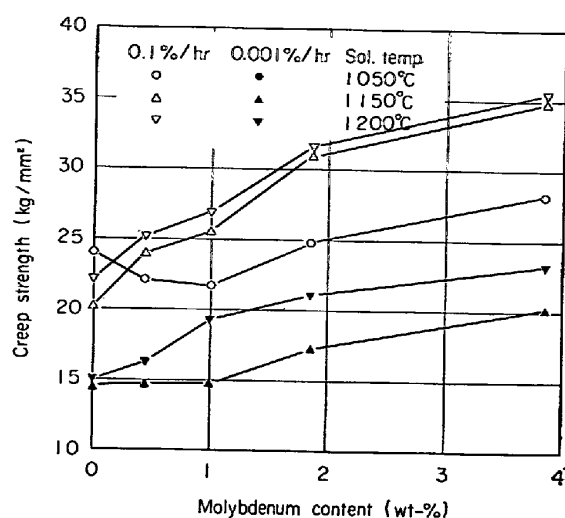


Fig. 4. Relationships between creep strength at 650°C and molybdenum content of the 0.15C-15Cr-14Ni steels.

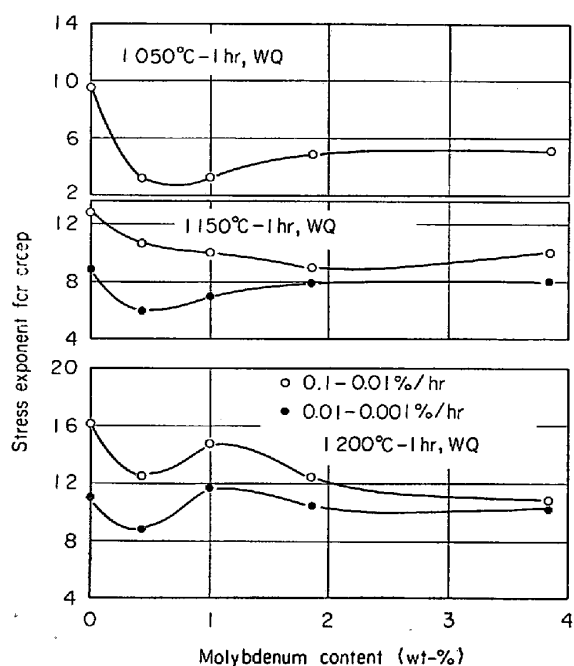


Fig. 5. Relationships between stress exponent for creep at 650°C and molybdenum content of the 0.15C-15Cr-14Ni steels.

溶体化処理状態の 0~1%Mo ではクリープ強さは Mo 含有量にほとんど依存しない。また、各鋼のクリープ強さは 0%Mo 鋼をのぞいて、すべて溶体化処理温度の上昇にともない増す傾向を示す。各溶体化処理状態における 650°C のクリープの応力指数におよぼす Mo の影響を Fig. 5 に示した。一般にクリープの応力指数は Mo 含有量の増加にともない減少するが、1050°C および 1150°C の溶体化処理状態では 0.5~2%Mo で極小値を示したのち、それ以上の Mo 量では Mo 含有量の増加にとも

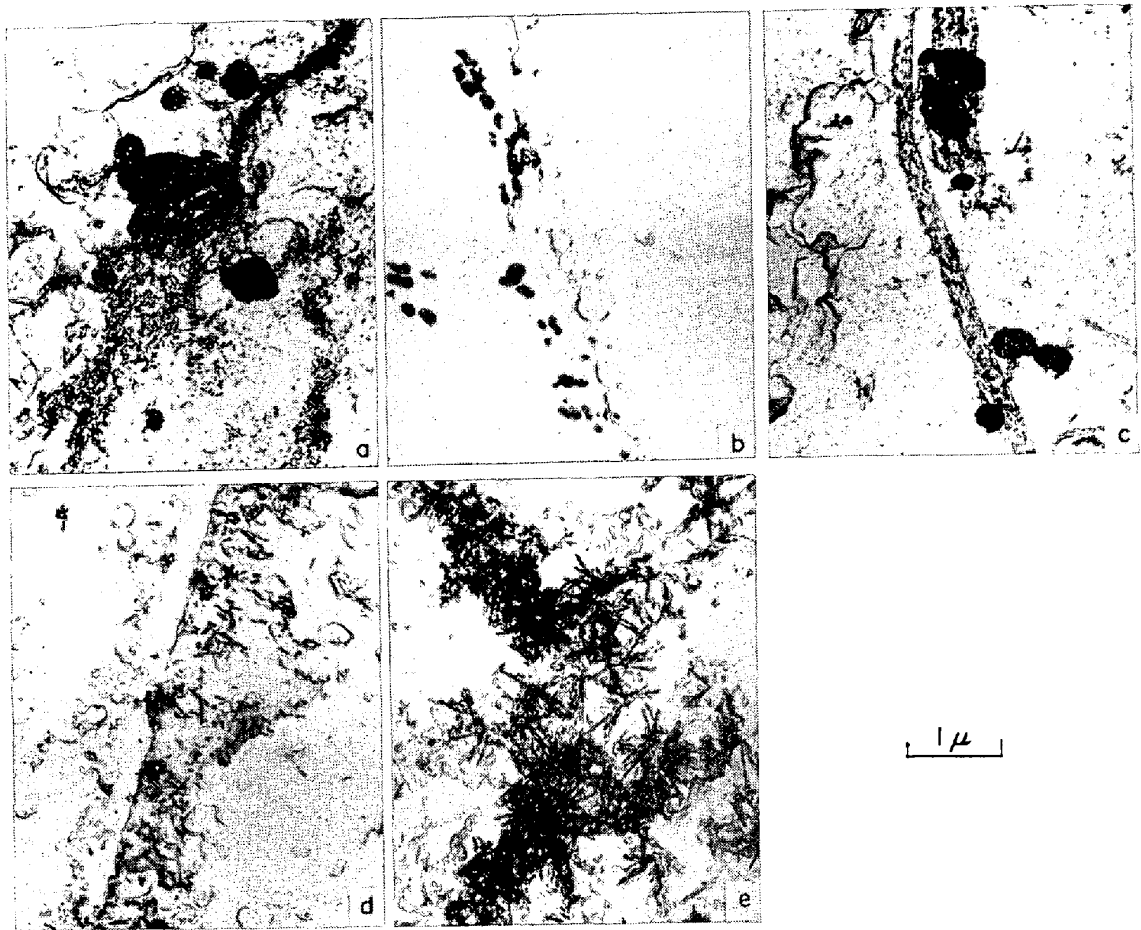
ない増大する。また、1200°C の溶体化処理状態では、応力指数は Mo 含有量の増加にともない減少し、0.5% Mo で極小値を示したのち、1%まで増大し、それ以上の Mo 含有量では再び減少する傾向を示す。さらに、すべての試料において、応力指数は溶体化処理温度の上昇にともない増し、0.1~0.01%/hr の応力指数は 0.01~0.001%/hr のそれに比較して大きい。

Fig. 1 c) に示すようにクリープ破断伸びは破断時間の増加にともない漸次減少し、最小伸びを示したのち、増大する傾向を示す。本系鋼のクリープ破断伸びは Mo 含有量の増加および溶体化処理温度の低下にともない増大する傾向を示す。

3.2 0.15C-15Cr-14Ni-Mo 系耐熱鋼のクリープ破断材の微細組織

Photo. 1 に本系鋼のクリープ破断材の代表的電子顕微鏡組織写真を示した。Mo を含む鋼の破断材には、a) に見られるような粗粒状の未固溶 $M_{23}C_6$ が認められる⁶⁾。また、クリープ変形中に析出した炭化物は $M_{23}C_6$ と M_6C である。短時間破断材においては、 $M_{23}C_6$ は粒界または未固溶炭化物の近傍に塊状 (b) またはリボン状 (c) に析出し、長時間破断材では立方体状 (d) に析出し、塊状 $M_{23}C_6$ はほとんど認められなくなる。一方、 M_6C はおもに棒状 (e) に析出し、高 Mo 鋼および高温溶体化処理材ほど多く認められる。Fig. 6 に 1050°C, 1150°C, 1200°C の溶体化処理を施した本系鋼のすべてのクリープ破断材の電子顕微鏡組織観察から、各溶体化処理状態における立方体状 $M_{23}C_6$ と棒状 M_6C の析出が認められる破断時間と Mo 含有量の関係を求めて示した。立方体状 $M_{23}C_6$ および棒状 M_6C の認められる破断時間はそれぞれ Mo 含有量の増加ならびに溶体化処理温度の上昇にともない著しく短時間側に移行する傾向を示す。また、立方体状 $M_{23}C_6$ はすべての鋼および溶体化処理状態に認められるが、棒状 M_6C は Mo を含有しない鋼には認められない。さらに、棒状 M_6C が認められる範囲では、その析出が認められる破断時間は立方体状 $M_{23}C_6$ のそれにくらべ遅くなっている。

立方体状 $M_{23}C_6$ が観察されるすべての試料についてその平均粒径を測定して、立方体状 $M_{23}C_6$ の平均粒径と破断時間に予熱時間の 20hr を加えた時間 (以下、加熱時間 t_h) の関係におよぼす Mo および溶体化処理温度の影響をそれぞれ Fig. 7 a) および b) に示した。立方体状 $M_{23}C_6$ の平均粒径は 10^3 hr 付近まで $(t_h)^{1/3}$ にほぼ比例して増大するが、それ以上の長時間側では t_h の指数が徐々に小さくなる。この指数の減少は S-54 など高 Mo 鋼においてとくに顕著である。なお、立方体



a) S-54 (1050) 24kg/mm² 262hr, b) S-51 (1150) 32kg/mm² 1.8hr, c) S-54 (1050) 36kg/mm² 8.1hr, d) S-51 (1200) 16kg/mm² 256hr, e) S-54 (1200) 24kg/mm² 4125hr. Figures in parenthesis are solution temperature (°C).

Photo. 1. Electron micrographs of the 0.15C-15Cr-14Ni-Mo steels, creep ruptured at 650°C.

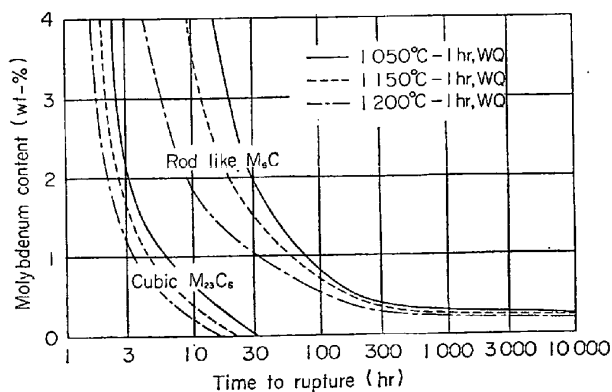


Fig. 6. Beginning line for precipitation of carbides $M_{23}C_6$ and M_6C at 650°C in the 0.15C-15Cr-14Ni-Mo steels, solution treated at various temperatures.

状 $M_{23}C_6$ の粒径におよぼす Mo の効果は 300hr ぐらいまではほとんど認められないが、1000hr 以上の長時間側では Mo 含有量の増加にともないこの粒径はわずかに減少する傾向を示す。また、立方体状 $M_{23}C_6$ の粒径に

およぼす Mo の影響は溶体化処理温度の高いときほど顕著である。

Fig. 8 a) に 1200°C で溶体化処理を行ない、650°C でクリープ破断した試料において観察された棒状 M_6C の幅と t_h の関係におよぼす Mo の影響を、Fig. 8 b) にクリープ破断した S-54 に認められた棒状 M_6C の幅と t_h の関係におよぼす溶体化処理温度の影響を示した。棒状 M_6C の幅は平均的にほぼ $(t_h)^{1/3}$ 則に従って成長している。また、棒状 M_6C の幅は Mo 含有量の増加にともない、あるいは溶体化処理温度の上昇にともない増大する。

Fig. 9 a) に 1200°C で溶体化処理を施し、クリープ破断した試料における立方体状 $M_{23}C_6$ と棒状 M_6C の分布密度と t_h の関係におよぼす Mo の影響を、Fig. 9 b) に S-54 のクリープ破断材における立方体状 $M_{23}C_6$ と棒状 M_6C の分布密度と t_h の関係におよぼす溶体化処理温度の影響をそれぞれ示した。これらの炭化物の分布密度は t_h が長くなるとともに増すが、やがて次第に

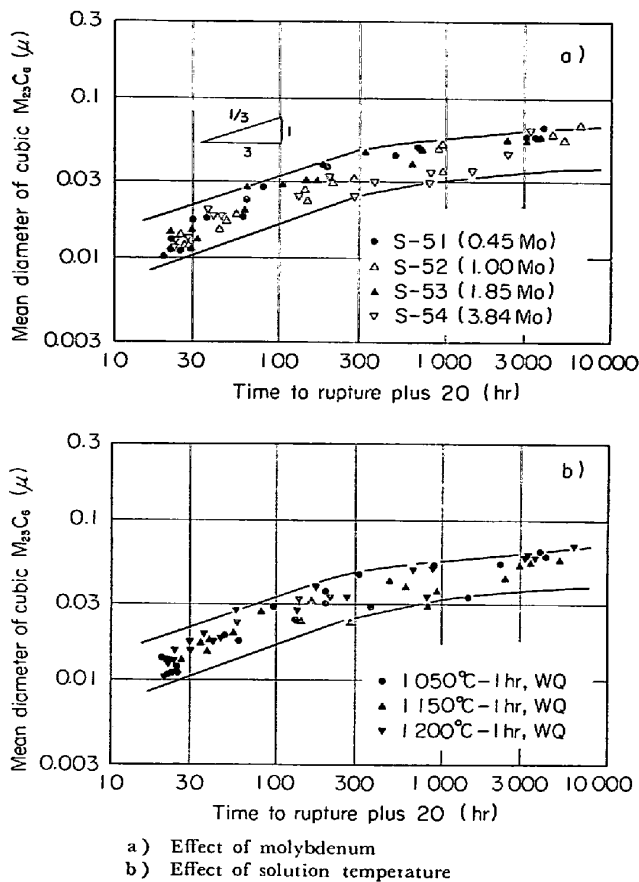


Fig. 7. Effects of molybdenum and solution temperature on the relationship between mean diameter of cubic $M_{23}C_6$ and time to rupture plus 20hr in the 0.15C-15Cr-14Ni steels, creep ruptured at 650°C.

飽和して最大分布密度を示したのち、漸次減少する徴候を示す。これらの炭化物は Mo 含有量の多い鋼ほど密に分布するが、 t_h が長くなるにつれて Mo 含有量の相違による分布密度の差は次第に少くなる。最大分布密度は Mo 含有量が多い鋼ほど高く、しかも短時間に現われる傾向を示す。また、これらの炭化物の分布密度は溶体化処理温度が高いときほど高い。その最大値は溶体化処理温度が高いときほど高く、比較的短時間側に認められる。

4. 考 察

4.1 0.15C-15Cr-14Ni-Mo 系鋼のクリープ特性と組織学的因子の関係

Mo を含有するオーステナイト系耐熱鋼のクリープ特性を論ずるには、そのクリープ特性を支配する因子として、オーステナイト粒径の効果、Mo および C の固溶体強化、未固溶炭化物 (おもに $M_{23}C_6$) の分散強化、クリープ試験中の $M_{23}C_6$ および M_6C の析出強化などを考慮すればよいように思われる。しかし、本系鋼のような

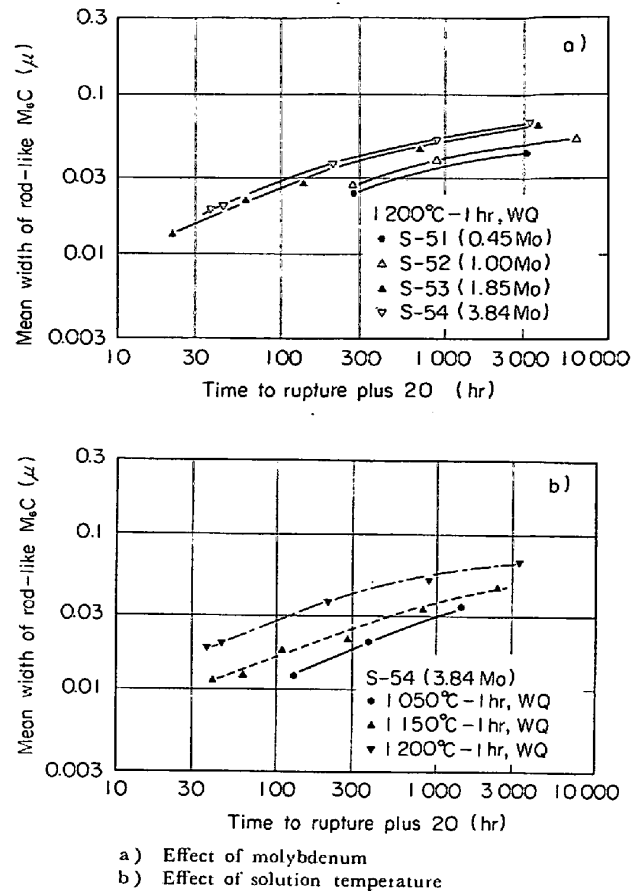


Fig. 8. Effects of molybdenum and solution temperature on the relationship between mean width of rod-like M_6C and time to rupture plus 20hr in the 0.15C-15Cr-14Ni steels, creep ruptured at 650°C.

実用材に近い組成の鋼のクリープ破断機構および変形機構については必ずしも理論的に完全に解明されているわけではなく、これらを純理論的に論ずることは困難である。したがって、このような現状にあつては、これらの特性を支配すると思われるより広範な因子を組み合わせ、実際の現象に合致する経験則に試行錯誤して見出さないうち、現象論的にさえも、オーステナイト系耐熱鋼のクリープ特性と組織学的因子の関係は説明できない。

中川と乙黒¹⁾は 0.02% および 0.1%C を含む 18Cr-12Ni 系ステンレス鋼のクリープ破断時間におよぼす Mo の影響を調べ、クリープ破断時間は Mo 含有量とともに増し、とくに、0.1%C のとき著しく、これはおもに M_6C の析出によることを明らかにした。また、近年、松尾ら¹³⁾は C を含まない 17Cr-14Ni 系鋼の高温強さにおよぼす Mo の影響を調べ、Mo 添加による強さの上昇は格子歪 (Mo 添加による格子定数の増分を Mo を含まない鋼の格子定数で割った値) によりもたらされるもの

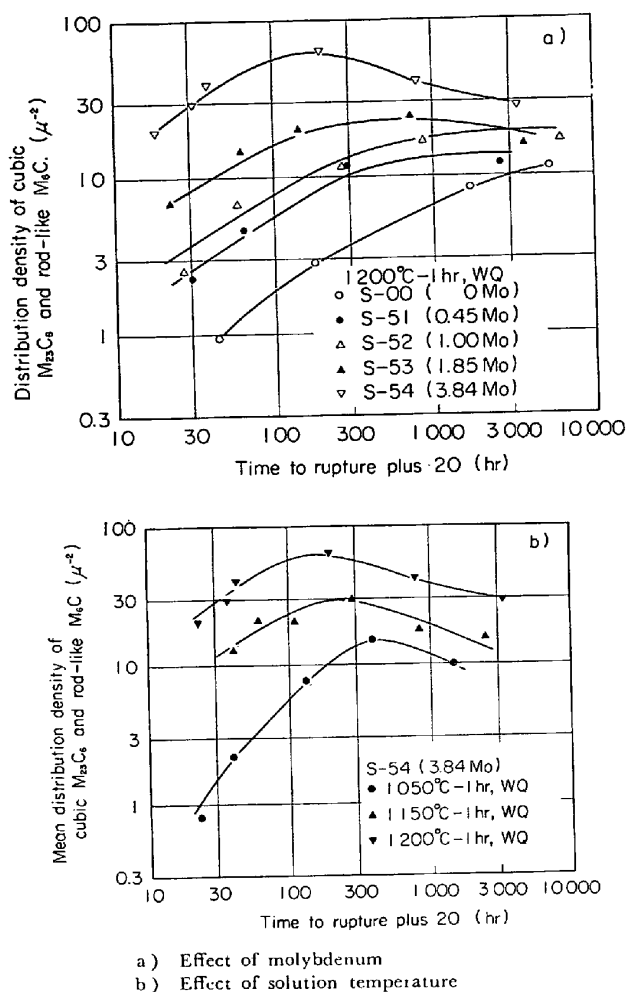


Fig. 9. Effects of molybdenum and solution temperature on the relationship between distribution density of cubic $M_{23}C_6$ and rod-like M_6C and time to rupture plus 20hr in the 0.15C-15Cr-14Ni steels, creep ruptured at 650°C.

であることを明らかにした。また、河部ら⁴⁾は Mo の添加が Mo による固溶体硬化のほかに、炭化物 $M_{23}C_6$ の析出速度を増し、比較的均一微細に分散せしめ、0.2% C-18Cr-12Ni 系耐熱鋼のクリープ破断強さを上昇させると述べている。一方、田中ら⁵⁾は 16Cr-10Ni 系耐熱鋼において、Mo が γ 素地に固溶して高温強さを増加させ、析出する炭化物も強化因子として働いているが、Mo は析出炭化物をやや粗大化させる傾向のあることを示した。

そこで、まずクリープ破断材の微細組織観察結果から、クリープ破断強さと炭化物の析出挙動との間に期待される関係について検討する。篠田と田中⁴⁾はオーステナイト系ステンレス鋼における高温強さと炭化物の析出挙動との関係を集録して、クリープ破断強さが炭化物の粒径

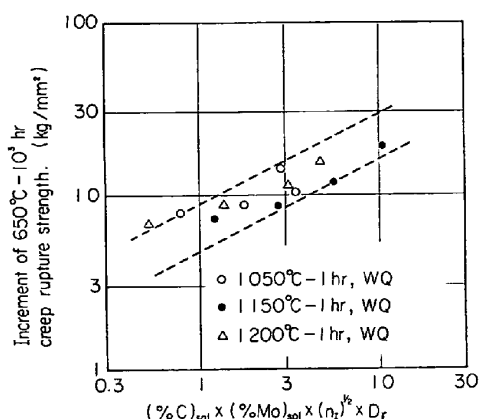


Fig. 10. Increment of creep rupture strength as a function of $(\%C)_{sol} \times (n_1)^{1/2} \times D_\gamma$ for the 0.15C-15Cr-14Ni steels, solution treated at various temperature, where $(\%C)_{sol}$ is dissolved carbon content, $(\%Mo)_{sol}$ is dissolved molybdenum content, n_1 is distribution density of undissolved carbide and D_γ is mean austenite grain diameter after solution treatment.

の逆数の増加にともない増すことを明らかにした。しかし、これは 650°C および 700°C の 10^3 および 10^4 hr のクリープ破断強さとそれぞれの温度および時間に対応する炭化物の粒径の逆数との間の関係を調べ結論としたのである。本来、破断強さや炭化物の粒径は温度と時間に依存するものであるから、現象論的にこのような関係が得られることは予測されるところであるが、これをもつて炭化物の析出状態と破断強さの一般的関係と考えるのは若干問題があるように思われる。

著者ら¹⁷⁾はすでに Ti や Nb を含む 15Cr-14Ni 系鋼について、C を含まない 1200°C で溶体化処理を行なった 15Cr-14Ni 鋼の 650°C- 10^3 hr 破断強さを基準としたときの異なる溶体化処理を行なった各鋼の破断強さの増分 $\Delta\sigma_{650^\circ C-10^3 hr}$ (kg/mm^2) は $(\%C)_{sol} \times \{(\%Ti)_{sol} + 1/2(\%Nb)_{sol}\} \times (n_1)^{1/2} \times D_\gamma$ の約 0.4 乗に比例することを明らかにした。本系鋼においても、 $\Delta\sigma_{650^\circ C-10^3 hr}$ と $(\%C)_{sol} \times (\%Mo)_{sol} \times (n_1)^{1/2} \times D_\gamma$ (以下 P_{Mo}) の関係を調べて Fig. 10 に示した。ここで、 $(\%C)_{sol}$, $(\%Ti)_{sol}$, $(\%Nb)_{sol}$, $(\%Mo)_{sol}$ はそれぞれ溶体化処理状態における C, Ti, Nb, Mo の固溶量 (wt%) を、 n_1 は未固溶炭化物の分布密度 (μ^{-2})、 D_γ は γ 粒径 (μ) を示しこれらの因子がすべて正である状態の鋼についてのみ示した。なお $(\%C)_{sol}$, $(\%Mo)_{sol}$, n_1 , D_γ は著者ら⁴⁾がすでに報告した結果を引用した。また、ここでは固溶している C あるいは Mo は固溶状態でも、析出状態でもほぼ同様な効果を示すと仮定したもので、すでに述べたよう

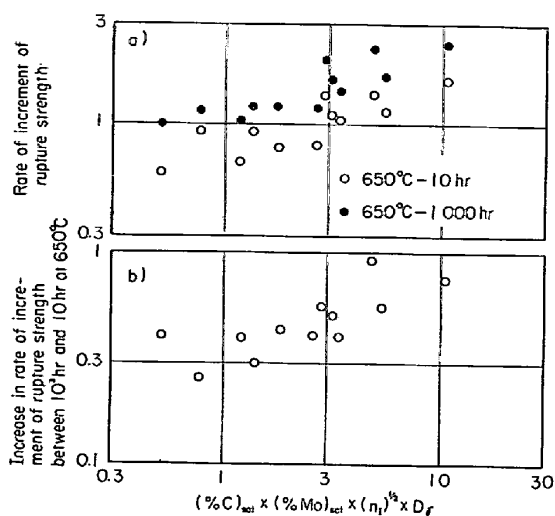


Fig. 11. Plots of increased ratio of rupture strength and increase in increased ratio of rupture strength against $(\%C)_{sol} \times (\%Mo)_{sol} \times (n_1)^{1/2} \times D_7$ for the 0.15C-15Cr-14Ni steels.

に固溶CおよびMo量は $M_{23}C_6$ と M_6C の析出挙動に重要な役割を演じていることからこの仮説には大きな間違はないと思われる。しかし厳密にはそれぞれの効果の温度および時間に対応する変化を系統的に明らかにして上述の関係を補正する必要もあろうが、クリープ破壊に対するこれらの因子の作用が理論的に解明されていない現状では、これは困難なことである。Fig. 10からこれらの関係を示す実験式を求めると次のごとくである。

$$\Delta \sigma_{650^\circ C-10^3 hr} = 6.5 \{ (\%C) \times (\%Mo)_{sol} \times (n_1)^{1/2} \times D_7 \}^{0.51 \pm 4}$$

上式の指数 0.51 は Ti あるいは Nb を含む鋼の約 0.4 とほぼ一致し、このような関係はかなり広範な組成に適用でき、破断強さと金属組織学的因子の関係を知らうに有効な手段であると思われる。

ここで、もし仮にこれらの因子の効果が時間に依存する、すなわち析出強化など時間に依する要素が大きな作用をするときには、破断強さの増加率（破断強さの増分を基準強さで除したもの）は時間とともに変化するはずである。そこで 650°C-10³hr および 10⁴hr の破断強さの増加率と $(\%C)_{sol} \times (\%Mo)_{sol} \times (n_1)^{1/2} \times D_7$ の関係を Fig. 11 a) に、10³~10⁴hr での増加率の差とこれらの因子の関係を Fig. 11 b) に示した。10³hr の増加率と 10⁴hr のそれを比較すると、すべての試料で後者は前者より大きな値を示しており、その差は P_{Mo} の増大にともない増すことがわかる。この差は P_{Mo} の中で固溶MoとC量に大きく依存しているようであり、Fig. 9に示した炭化物の分布におよぼすMoと溶体化処理温度の

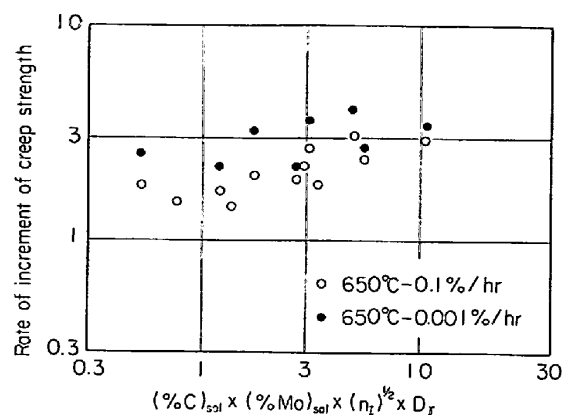


Fig. 12. Increment of creep strength as a function of $(\%C)_{sol} \times (\%Mo)_{sol} \times (n_1)^{1/2} \times D_7$ for the 0.15C-15Cr-14Ni steels, solution treated at various temperature.

影響を考察すると、この差は立方体状 $M_{23}C_6$ と棒状 M_6C の析出によりもたらされたものであると考えられる。このような観点に立脚して、10³hr破断強さの増加率と10⁴hr破断強さのその差をとって強さの量に換算して、析出による強度の上昇量を求めて、この量の10³hr破断強さに対する割合を算出すると、10³hr破断強さを基準に考えたときの10⁴hr破断強さにおける析出炭化物の寄与を知ることができる。ここで最も増加率の差が大きい1200°Cで溶体化処理を行なったS-54において、650°C-10³hr破断強さに対する炭化物の析出による寄与は約27%、最も差の少ない1050°Cで溶体化処理を行なったS-51のそれは約7%であり、オーステナイト鋼の破断強さに対する寄与はかなり少ない。したがって、今日まで行なわれていたような炭化物の析出挙動のみによる破断強さの評価では新しい耐熱鋼を開発するための指針とはなりえず、むしろ本研究のようにより多くの因子を導入して破断強さを論ずるほうがよいと思われる。

Fig. 12に本系鋼のクリープ強さの増加率と P_{Mo} の関係を示す。クリープ強さの場合にも破断強さのときとほぼ同様なことがいえるが、クリープ強さに対する炭化物の析出の寄与は比較するクリープ速度を示す時間が試料によつて異なるため定量的に検討することは困難である。

4.2 クリープ破断材の微細組織

わが国の従来の研究においては、Moを含むオーステナイト鋼の破断材に観察される析出炭化物は $M_{23}C_6$ だけであるという報告が圧倒的に多い。たとえば、三好と行俊¹⁸⁾、篠田と田中¹⁴⁾は316鋼の破断材に認められる炭化物は $M_{23}C_6$ だけであるとしている。しかし、本系鋼においては、すでに述べたごとく $M_{23}C_6$ と M_6C が析

出する。なお M_6C の析出については 1200°C で溶体化処理を行なった S-54 の 650°C 、 20 kg/mm^2 で試験した破断材 (4 125hr) の電解分離を行なって得た残渣の X 線回折を行なって確認した。オーステナイト鋼における M_6C の析出は時効中の本系鋼⁶⁾、316 鋼¹⁷⁾、X8 Cr Ni Mo Nb16 16鋼¹⁰⁾¹¹⁾ (16Cr-16Ni-2Mo-Nb)、X Cr Ni Mo17 13鋼⁹⁾ (0.05C-17Cr-13Ni-5Mo) などに認められている。DRESHFIELD¹⁹⁾ は Ni 基超耐熱合金において $\text{Cr} < 3.5(\text{Mo} + \text{W})$ (いずれも at-%) のとき、 $M_{23}C_6$ にくらべ M_6C の析出が著しくなることを明らかにしている。この関係をもつて本系鋼における $M_{23}C_6$ と M_6C の析出を考えることは適当ではないが、少なくとも Mo/Cr 比が大きい場合ほど M_6C が析出しやすいと考えることは可能であり本研究における微細組織観察と定性的によく一致する。

本系鋼の破断材に認められる炭化物は塊状、リボン状、立方体状 $M_{23}C_6$ と棒状 M_6C である。各形状の炭化物はそれぞれ別に核発生し成長する。塊状 $M_{23}C_6$ は短時間破断材のみ特徴的に観察されることから、長時間加熱後には消滅するものと考えられる。これは著者ら¹⁵⁾¹⁷⁾、MAHLA と NIELSEN²⁰⁾ の観察とよく一致する。塊状 $M_{23}C_6$ の成長段階に立方体状 $M_{23}C_6$ が核発生するが、これが認められる破断時間は Mo 含有量の増加および溶体化処理温度の上昇にともない短時間側に移行する。この現象はすでに報告した時効中の微細組織観察では確認できなかつたが⁶⁾、これは立方体状 $M_{23}C_6$ の核発生する時間が 650°C では $20\sim 100\text{hr}$ であり、この範囲の破断材の組織観察が多くできたためであり、時効中においてもこの範囲を詳細に観察すれば同様なことがいえると思われる。この立方体状 $M_{23}C_6$ の析出に遅れて棒状 M_6C が析出する。これは時効中⁶⁾と同様に Mo 含有量の増加および溶体化処理温度の上昇にともないより短時間で認められるが、破断材において M_6C が認められる加熱時間は時効材のそれに比較して早い。したがって応力の負荷により棒状 M_6C の析出が促進されることが考えられる。

今日までの研究においては炭化物の形状分布が破断強さを支配する最も重要な因子として考えられてきた。しかし、破断材における炭化物の大きさと分布が Mo 含有量あるいは溶体化処理温度のどのように依存するのか、系統的には、ほとんど調べられていない。破断材において、立方体状 $M_{23}C_6$ の粒径に対して Mo と溶体化処理温度は破断強さの変化を説明できるほど顕著な影響を示さない。破断材における立方体状 $M_{23}C_6$ の形状と時効材のそれをくらべると、比較的高応力で短時間に破断し

たときには負荷応力は立方体状 $M_{23}C_6$ の粒径にほとんど影響をおよぼさないが、低応力と長時間で破断するとき応力はその成長粗大化を抑制するように作用する。このような立方体状 $M_{23}C_6$ の成長粗大化におよぼす応力の効果は著者ら¹⁵⁾¹⁷⁾が Ti や Nb を含む鋼についてすでに明らかにしたが、篠田²¹⁾もほぼ同様なことを報告している。また、 $300\sim 1000\text{hr}$ ぐらいまでは立方体状 $M_{23}C_6$ の粒径は $(t_h)^{1/3}$ に比例して増すことから、この範囲での成長粗大化過程は LIFSHITZ-WAGNER²²⁾²³⁾ の理論は従っていると考えられる。

また、棒状 M_6C の幅は含有量の多いとき、あるいは溶体化処理温度の高いときほど大きく、単純時効のときとほとんど同様な傾向を示す。しかし、時効中の M_6C の幅と比較すると、破断材のそれは試験したすべての範囲で著しく大きく、したがって、応力は棒状 M_6C の粗大化を促進すると考えられる。

立方体状 $M_{23}C_6$ と棒状 M_6C の分布密度は加熱時間の増加にともない増し、高 Mo 鋼、高温溶体化処理材ほど短時間で飽和し、やがて漸次減少し始める。このような分布密度と加熱時間の関係は時効中のそれ⁶⁾と傾向においてほぼ一致する。しかし、破断材における分布密度は S-00、S-51 では時効中のそれと同じ程度の値を示すが、S-52~S-54 では時効材のそれにくらべて高い値を示し、Mo 含有量が高いときほどその差は顕著である。また、ほとんどすべての鋼の破断材において、分布密度が飽和して減少する速度が時効中のそれにくらべて遅い。したがって長時間の破断材における炭化物の分布はすべての鋼および溶体化処理状態で時効中のそれに比較して著しく密になる。このような現象は Mo が $M_{23}C_6$ の析出を促進することと M_6C の析出により起こると考えられるが、破断材の微細組織観察では M_6C の析出に起因するところが大きいように思われる。

したがって、Mo によるクリープ強さおよび破断強さの上昇のうちで析出によると予想されるものは M_6C の析出により多く依存するものと考えられる。

5. 結 論

0.15C-15Cr-14Ni 鋼のクリープ特性ならびに破断材の微細組織におよぼす Mo と溶体化処理温度の影響、および本系鋼のクリープ特性と金属組織学的因子の関係を調査検討した結果、次の結論を得た。

1) 本系鋼の破断強さは Mo 含有量の増加にともない上昇する。0~1%Mo では 1050°C で溶体化処理を行なったとき、1~4%Mo では 1150°C で溶体化処理を行なったとき比較的高い破断強さを示す。クリープ強さは 2

～3の例外を除いて、Mo含有量の増加にともない、あるいは溶体化処理温度の上昇にともない増大する。

2) 本系鋼の破断強さは、実験式的に各鋼の溶体化処理状態におけるCの固溶量 $[(\%C)_{sol}]$ 、Moの固溶量 $[(\%Mo)_{sol}]$ 、末固溶炭化物の分布密度 $[n_1(\mu^{-2})]$ 、オーステナイト粒径 $[D_T(\mu)]$ により示される。すなわち、1200°Cで溶体化処理を行なったCを含まない15Cr-14Ni鋼の650°C-10³hr破断強さを基準としたときの破断強さの増分 $[\Delta\sigma_{650^\circ C-10^3 hr}(\text{kg/mm}^2)]$ は次式により示される。

$$\Delta\sigma_{650^\circ C-10^3 hr} = 6.5 \{ (\%C)_{sol} \times (\%Mo)_{sol} \times (n_1)^{1/2} \times D_T \}^{0.51 \pm 4}$$

本系鋼のクリープ強さもほぼ同様に示すことができる。

3) 本系鋼のMoの添加によるクリープ強さおよび破断強さの上昇はMoおよびCの固溶体強化、末固溶 $M_{23}C_6$ の分散強化、 λ 粒径の効果、 $M_{23}C_6$ と M_6C の析出強化などによりもたらされることを明らかにした。

4) 本系鋼の破断延性はMo含有量の増加および溶体化処理温度の低下にともない改善される。

5) 本系鋼の破断材に認められる炭化物は塊状、リボン状、立方体状 $M_{23}C_6$ と棒状 M_6C であり、棒状 M_6C は $M_{23}C_6$ の析出にくらべ遅く析出する。立方体状 $M_{23}C_6$ と棒状 M_6C は破断時間に予熱時間の20を加えた時間の1/3乗に比例して成長するが、長時間側では次第に飽和する。一方、立方体状 $M_{23}C_6$ と棒状 M_6C の分布はMo含有量の増加および溶体化処理温度の上昇にともない密になる。

最後に本研究の遂行にあたり、ご助言を賜わった東京大学工学部、荒木透教授(現金材研究所長)に深く感謝いたします。

文 献

- 1) 中川, 乙黒: 鉄と鋼, 46(1960), p. 1758
- 2) A. STEINEN: DEW-Technische Berichte, 9(1962), p. 134
- 3) K. BUNGARDT and A. STEINEN: DEW-Technische Berichte, 9(1962), p. 218
- 4) 河部, 中川, 向山: 鉄と鋼, 54(1968), p. 473
- 5) 田中, 篠田, 石井: 鉄と鋼, 58(1972), p. 1263
- 6) 山田, 藤田: 鉄と鋼, 60(1974), p. 1519
- 7) B. WEISS and R. STICKLER: Met. Trans., 3(1972), p. 851
- 8) 山田, 藤田: 鉄と鋼, 59(1973), p. 1934
- 9) H. THIER, A. BÄUMEL and E. SCHMIDTMAN: Arch. Eisenhüttenw., 40(1969), p. 333
- 10) H. GERICH and E. SCHMIDTMAN: Arch. Eisenhüttenw., 39(1968), p. 139
- 11) H. SCHÖNFELD, F. GARZAROLLI and K. P. FRANKE: Arch. Eisenhüttenw., 44(1973), p. 131
- 12) 藤田: 学振 123 委研究報告, 9(1968), 2, p. 19
- 13) 松尾, 中浜, 篠田, 田中: 鉄と鋼, 59(1973), S-185
- 14) 篠田, 田中: 日本金属学会会報, 11(1972), p. 180
- 15) 山田, 藤田, 中村: 鉄と鋼, 59(1973), p. 1948
- 16) 山田, 藤田: 鉄と鋼, 60(1974), p. 71
- 17) 山田, 藤田: 鉄と鋼, 60(1974), p. 514
- 18) 三好, 行俊: 住友金属, 19(1967), p. 503
- 19) R. L. DRESHFIELD: Trans. ASM, 61(1968), p. 352
- 20) E. M. MAHLA and N. A. NIELSEN: Trans. ASM, 43(1951), p. 290
- 21) 篠田: 東工大学位論文, (1970)
- 22) G. WAGNER: Z. Electrochem., 65(1961), p. 581
- 23) I. M. LIFSHITZ and V. V. SLYOZOV: J. Phys. Chem. Solid, 19(1961), p. 35