

UDC 669.14.018.44 : 669.15'26'28'292-194.3 :
539.434 : 669.294 : 669.786 : 621.165 : 62-233

論 文

12Cr-1Mo-0.2V 鋼のクリープ破断強さにおよぼす Ta および N の影響

河合 光雄**・川口 寛二**・吉田 宏***

金沢 暎****・三戸 暁*****

Effect of Tantalum and Nitrogen on Creep Rupture Strength of 12Cr-1Mo-0.2V Steel

Mitsuo KAWAI, Kanji KAWAGUCHI, Hiroshi YOSHIDA,
Ei KANAZAWA, and Satoru MITO

Synopsis:

In order to develop a new steel for a large steam turbine rotor which has higher creep rupture strength than 12Cr-1Mo-0.25V steel, an investigation was carried out on the effects of chemical compositions, such as tantalum, nitrogen and carbon, and heat treatments on creep rupture strength of 12Cr-1Mo-0.2V steel.

1) The addition of tantalum or nitrogen is effective to increase creep rupture strength. The addition of both elements simultaneously is more effective owing to a fine precipitate of $Ta(C_xN_{1-x})$. The creep rupture strength is related to the addition of these elements, according to the following equation: $\sigma_{Rup.} = A + \alpha Ta\% + \beta N\%$ (Ta: up to 0.2%, N: up to 0.1% in the range of C+N: 0.16~0.2%, A: constant, α and β : coefficient).

2) The higher austenitizing temperature has also some beneficial effect in obtaining higher short time creep rupture strength, but its effectiveness is small on long time creep rupture strength. The higher austenitizing temperature results in the decrease in rupture ductility, which is desired for large steam turbine rotor. The optimum austenitizing temperature is found to be 1050°C to obtain good creep rupture strength with ductility.

(Received June 7, 1974)

1. 緒 言

蒸気タービン用のロータ材料には従来低合金鋼が使用されており、蒸気の高温、高压側には 12Cr-1Mo-0.25V 鋼が用いられている。

しかし最近熱効率の向上や出力当りの建設費の軽減などから蒸気タービン単機容量の増大や小形化の要望があり、そのためクリープ破断強さが高くまた機械的性質の均一性が良いロータ材料の開発が望まれているが、現用材料である 12Cr-1Mo-0.25V 鋼の改良ではその要望に応え得ない。

この目的に対しては、蒸気タービンやガスタービンの羽根材あるいはガスタービンのロータ材などの高速回転体として使用実績があり、すぐれたクリープ破断強さと焼入性を有する 12Cr 基鋼が適当と考えられる。

しかし、AISI Type 422 鋼や H 46 鋼その他の 12Cr 基鋼^{1)~5)}は W, Nb, Co などを添加してクリープ破断強さを向上させたものであつて、W の添加は素地組織のフェライト化傾向が強く偏析があること、Nb の添加は安定な炭化物を生成しクリープ破断強さを向上させるが、W と同様に素地組織のフェライト化傾向が強く偏析が生じやすいこと、また Co の添加は短時間側でのク

* 昭和 48 年 4 月本会講演大会にて発表 昭和 49 年 6 月 7 日受付

** 東京芝浦電気(株)金属セラミック研究所 (Tokyo Shibaura Electric Co., Ltd., Toshiba, Komukai, Kawasaki 210)

*** 東京芝浦電気(株)金属セラミック研究所, 工博 (Tokyo Shibaura Electric Co., Ltd.)

**** 東京芝浦電気(株)タービン工場 (Tokyo Shibaura Electric Co., Ltd.)

***** 東北大学工学部, 工博 (Tohoku University)

Table 1. Chemical composition of specimens.

	C	Si	Mn	Mo	V	Ni	Ta	N	Cr	Fe
No. 1	0.23	0.33	0.50	0.71	0.21	—	—	—	10.77	Bal.
2	0.26	0.35	0.48	0.69	0.21	—	0.12	—	10.12	Bal.
3	0.25	0.43	0.49	0.68	0.22	—	0.21	—	10.60	Bal.
4	0.21	0.37	0.39	1.11	0.19	—	—	0.015	10.20	Bal.
5	0.26	0.39	0.34	1.07	0.18	—	0.17	0.013	11.18	Bal.
6	0.17	0.32	0.80	1.01	0.19	0.85	—	—	10.74	Bal.
7	0.18	0.34	0.82	1.05	0.20	2.82	0.06	0.016	10.68	Bal.
8	0.18	0.34	0.79	1.13	0.20	2.82	0.10	0.029	10.87	Bal.
9	0.12	0.28	0.80	0.80	0.19	0.96	0.14	0.037	9.80	Bal.
10	0.11	0.30	0.82	0.82	0.18	1.00	0.14	0.052	10.06	Bal.
11	0.11	0.28	0.83	0.83	0.18	1.04	0.18	0.040	9.77	Bal.
12	0.14	0.28	0.83	0.83	0.18	0.97	0.19	0.050	10.31	Bal.
13	0.15	0.34	0.99	1.15	0.20	0.22	0.12	0.054	10.87	Bal.
14	0.23	0.32	0.58	0.88	0.20	0.79	0.15	0.064	10.48	Bal.
15	0.22	0.32	0.52	0.82	0.19	0.90	0.18	0.046	10.72	Bal.
21	0.18	0.37	0.68	1.01	0.22	0.67	0.08	0.061	10.17	Bal.
22	0.23	0.27	0.51	1.11	0.21	—	—	—	11.21	Bal.
23	0.26	0.29	0.52	1.03	0.18	—	0.06	—	10.98	Bal.
24	0.26	0.24	0.50	0.98	0.21	—	0.10	—	11.07	Bal.
25	0.25	0.27	0.53	1.05	0.21	—	0.21	—	11.14	Bal.
31	0.18	0.29	0.77	1.00	0.25	0.97	0.12	0.066	11.14	Bal.
32	0.18	0.23	0.75	1.01	0.25	0.96	0.12	0.074	11.07	Bal.
33	0.20	0.33	0.80	1.02	0.26	0.97	0.12	0.098	12.06	Bal.
34	0.13	0.21	0.82	1.02	0.22	0.12	0.11	0.086	11.17	Bal.
35	0.13	0.38	0.75	0.83	0.23	1.04	0.13	0.082	10.50	Bal.

リープ破断強さは高い値を示すが長時間側で極端なクリープ破断強さの低下があることなどから、これら既存の 12 Cr 基鋼では鍛造、熱処理素材が 30~40 t もある蒸気タービン用のロータ材料として不適である。

そこで筆者らは、12 Cr-1 Mo-0.2 V 鋼を基本組成としこれに Ta および N を添加することによりクリープ破断強さの向上と大形材においても機械的性質の均一性が得られるとの検討のもとに、クリープ破断強さにおよぼす Ta および N 添加の影響ならびに熱処理の影響などについて調査、検討したので報告する。

2. 試料および試験方法

2.1 試料

実験に供した試料の化学組成を Table 1 に示す。表中 No. 1~5, 7~9 および 11 の試料は高温硬さ、クリープ破断強さおよび組織におよぼす Ta, N 添加の影響を、No. 10~15 の試料は高温硬さ、クリープ破断強さおよび組織におよぼす C 含有量の影響を、No. 6~9 および 11 の試料は高温硬さ、クリープ破断強さおよび組織におよぼす熱処理の影響特にオーステナイト化温度の影響についての調査に用いた。

また、No. 31~35 の試料は上記試料による短時間のクリープ破断試験の結果より得た知見を基に、長時間のクリープ破断強さと長時間加熱後の衝撃靱性におよぼす化学組成および熱処理の影響についての調査に用いた。

なおロータの製造において熱処理性は重要な因子であることから、No. 21 の試料は定速連続冷却変態を、No. 22~25 の試料は焼割れにおよぼす Ta 含有量の影響についての調査に用いた。

2.2 試料の調製

No. 1~21 の試料は 45 kVA 高周波真空誘導溶解炉を使用し、300 Torr の Ar 雰囲気中でアルミナルツボを用いて溶解、鑄造後、1050~1150°C に加熱し 16 mm φ に鍛伸、No. 22~25 の試料は同様に溶解、鑄造後 1050~1100°C に加熱した後、棒ロールにより約 17 mm φ とした。また No. 31~35 の試料は 100 kVA 塩基性高周波誘導溶解炉を使用し大気中で溶解、鑄造後、1050~1150°C に加熱し 22 mm φ に鍛伸した。

各試料の溶解量は、No. 1~25 の試料は 2.2 kg、No. 31~35 の試料は 90 kg で、すべての試料とも N の添加は Fe-Cr-N 母合金を使用した。

No. 1~15 の試料の熱処理は 1050°C で 3 時間のオーステナイト処理後 200°C の油中に投入して焼入れし、ついで 560°C で 2 時間と 620°C で 2 時間の 2 段焼もどしを施した。また No. 6~9 および 11 の試料は前記 1050°C のオーステナイト化処理のほかに、1100°C、1150°C および 1200°C のオーステナイト化処理を行なった。

なお、No. 31~35 の試料については次に示す熱処理を施した。

A: 1050°C×3 hr→200°C 油冷→560°C×2 hr→
620°C×2 hr

B: 1050°C×3 hr→200°C 油冷→690°C×2 hr

C: 1100°C×3 hr→200°C 油冷→560°C×2 hr→
620°C×2 hr

D: 1100°C×3 hr→200°C 油冷→690°C×2 hr

2.3 試験方法

高温硬さの測定はビッカース高温硬さ計を使用し荷重 10 kg で室温、400°C、500°C、600°C、650°C、700°C および 750°C の 7 点を測定した。なお測定に際しては圧子による試験片の温度低下をさけるために、各温度とも荷重 5 kg をかけて加熱し試験片が測定温度になるまで保持したのち所定の荷重をかけて測定した。

クリープ破断試験はレバ式の単式クリープ試験機（荷重 3 t）を使用し 550°C および 600°C で測定を行なった。

定速連続冷却変態の測定は高周波誘導加熱方式の全自動連続変態測定装置（フォーモスタ F）を使用し、また焼割れ試験は試料を 1050°C で 3 時間オーステナイト化処理後、室温および 200°C の油中に投入したのち割れ発生までの時間を測定した。

3. 実験結果

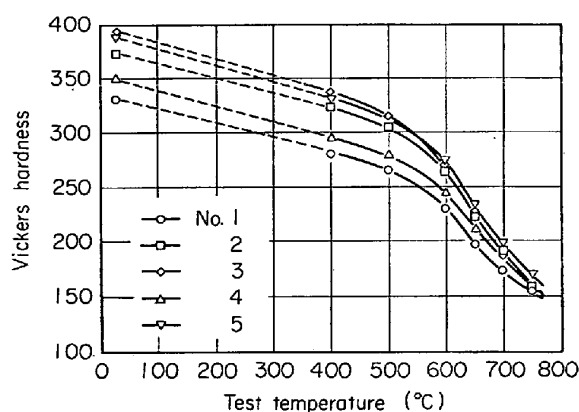
3.1 高温硬さ、クリープ破断強さおよび組織におよぼす Ta、N 添加の影響

代表的試料の高温硬さ測定結果を Fig. 1 に示す。図より明らかなように、Ta および N の単独あるいは複合添加により硬さの上昇が認められ、特に Ta と N を複合添加した試料は高温側で最も高い値を示している。

Fig. 2 は 550°C のクリープ破断試験結果で Fig. 2 (a) は単独添加の試料、Fig. 2 (b) は複合添加の試料を示す、図より明らかなように基本組成である試料 No. 1 の 12Cr-1Mo-0.2V 鋼への Ta および N の添加はクリープ破断強さを向上させることが判る。また Ta と N の多量の複合添加はクリープ破断強さの向上が顕著に認められる。

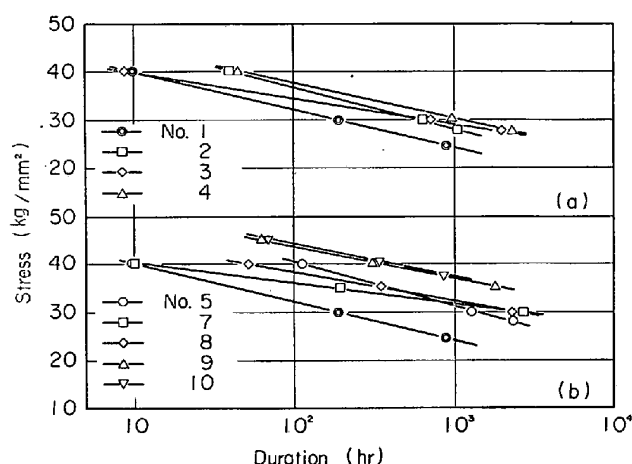
Photo. 1 および 2 に代表的試料の光学顕微鏡および電子顕微鏡による組織の観察結果を示す。Photo. 1 より明らかなように組織は焼もどしマルテンサイト組織であり、Ta および N の添加は焼もどしマルテンサイト組織を微細化する傾向が認められる。

また Photo. 2 (a)(b) より明らかなように、基本組成である 12Cr-1Mo-0.2V 鋼のマルテンサイトリーフの間隔が粗いのに比べ、Ta と N を複合添加した試料ではマルテンサイトリーフの間隔は細かく、しかもその



Heat treatment
1050°C×3 hr→200°C Oil quench→560°C×2 hr→620°C×2 hr

Fig. 1. Effect of Ta and N additions on elevated temperature hardness.



Heat treatment
1050°C×3 hr→200°C Oil quench→560°C×2 hr→620°C×2 hr

Fig. 2. Effect of Ta and N additions on creep rupture strength at 550°C

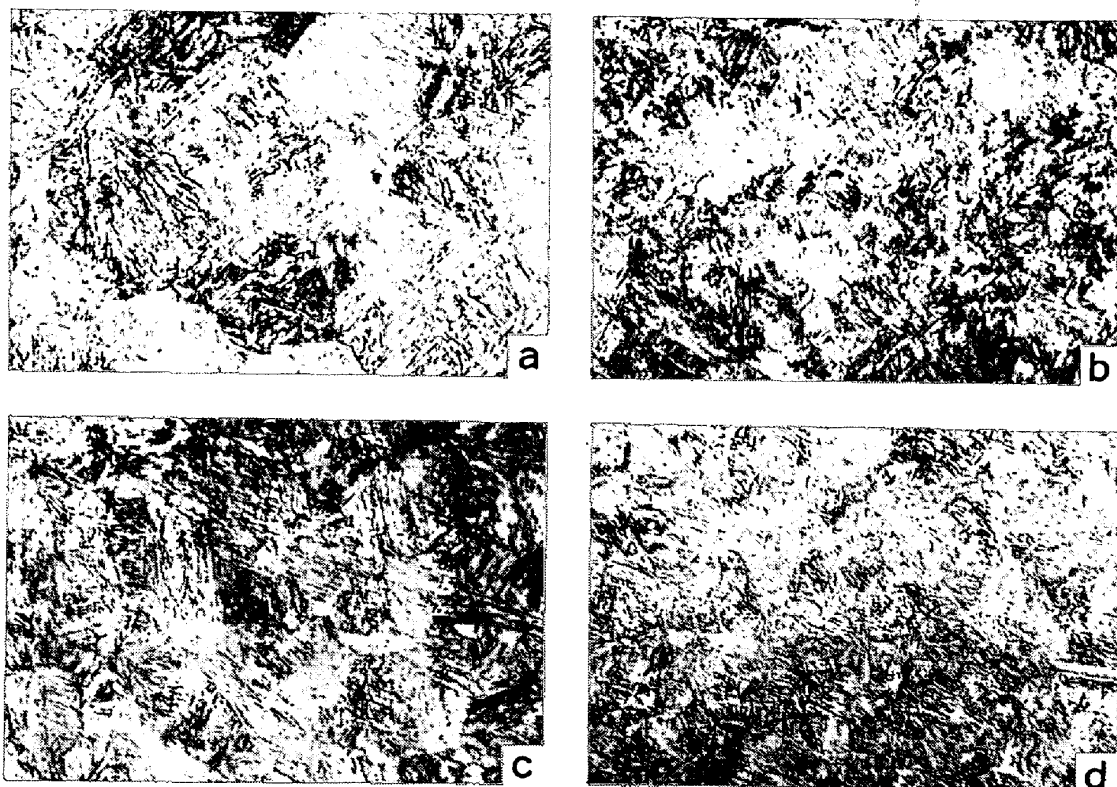
間に Photo. 3 に見られるように極めて微細な矩形状の析出物が認められる。

そこでこの微細析出物の同定を行なうため、硫酸水溶液中で溶解した未溶解残渣を X 線回折したところ Fig. 3 に示す NaCl 型結晶構造の回折像が得られた。

ところでこの相と一致する既知の X 線回折資料は見あたらないが、格子定数が 4.410 Å と TaC の 4.456 Å、Ta₂N の 4.363 Å の中間であり、また Nb や Ta の炭化物と窒化物は全率固溶することから Ta の炭窒化物と推定され⁶⁾、C と N の比が不明であることから Ta(C_xN_{1-x}) と記すこととした。なお x の値は格子定数から 0.5 程度と考えられる。

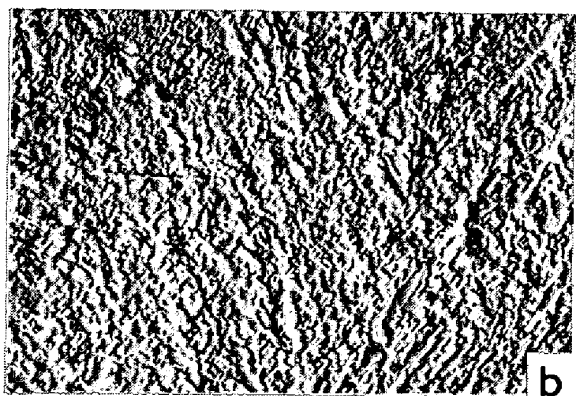
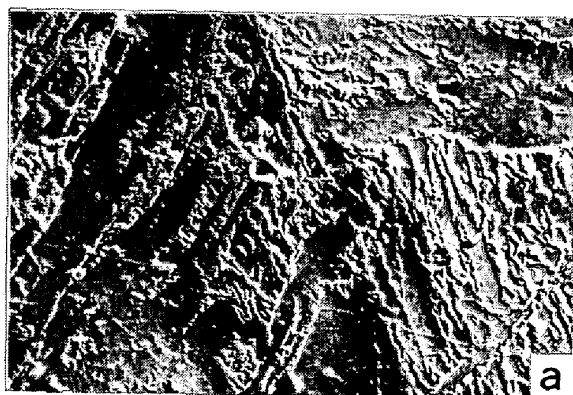
3.2 高温硬さ、クリープ破断強さ および組織におよぼす C 含有量の影響

代表的試料の高温硬さ測定結果を Fig. 4 に示す。図より明らかなように C は素地マルテンサイトを強化し



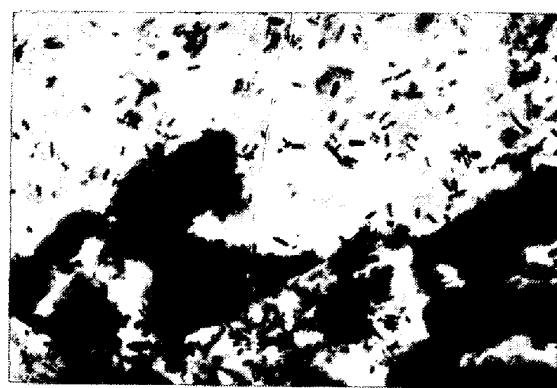
a) No. 1 b) No. 2 c) No. 4 d) No. 5
Heat treatment $1050^{\circ}\text{C} \times 3 \text{ hr} \rightarrow 200^{\circ}\text{C}$ Oil quench $\rightarrow 550^{\circ}\text{C} \times 2 \text{ hr} \rightarrow 620^{\circ}\text{C} \times 2 \text{ hr}$

Photo. 1 Effect of Ta and N on microstructure of 12Cr-1Mo-0.2V steel. $\times 200(6/7)$



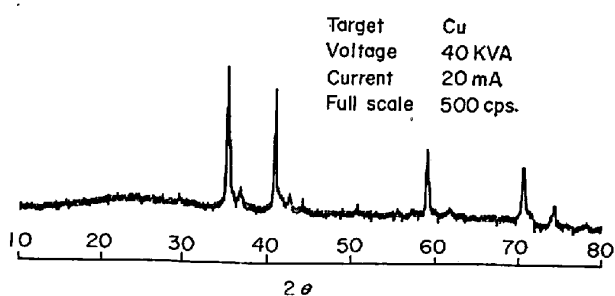
Heat treatment a) No. 1 b) No. 5
 $1050^{\circ}\text{C} \times 3 \text{ hr} \rightarrow 200^{\circ}\text{C}$ Oil quench $\rightarrow 560^{\circ}\text{C} \times 2 \text{ hr} \rightarrow 620^{\circ}\text{C} \times 2 \text{ hr}$

Photo. 2. Electron micrographs of representative specimens. $\times 4000(9/10)$



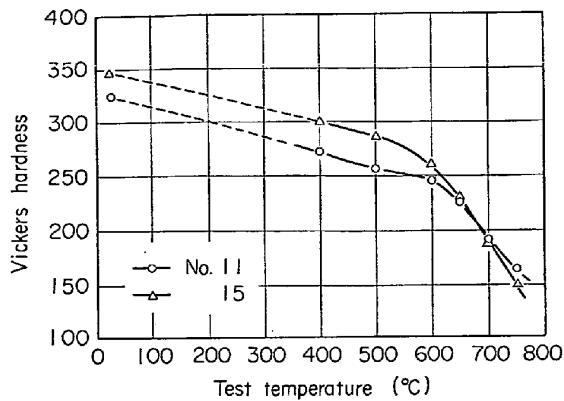
Heat treatment
 $1050^{\circ}\text{C} \times 3 \text{ hr} \rightarrow 200^{\circ}\text{C}$ Oil quench $\rightarrow 560^{\circ}\text{C} \times 2 \text{ hr} \rightarrow 620^{\circ}\text{C} \times 2 \text{ hr}$

Photo. 3. Fine precipitate of Ta (C_xN_{1-x}).
 $\times 60000(9/10)$, No. 5



Heat treatment
 $1050^{\circ}\text{C} \times 3 \text{ hr} \rightarrow 200^{\circ}\text{C}$ Oil quench $\rightarrow 560^{\circ}\text{C} \times 2 \text{ hr} \rightarrow 620^{\circ}\text{C} \times 2 \text{ hr}$

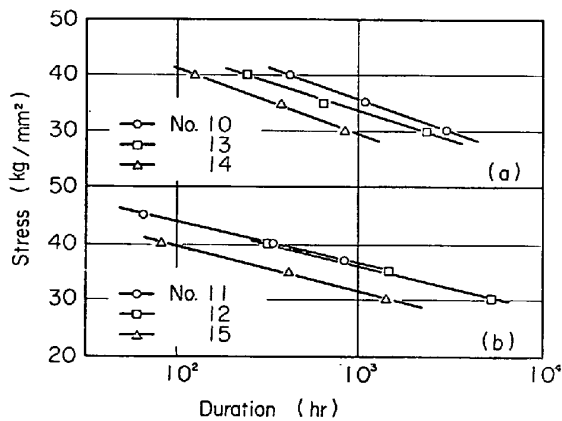
Fig. 3. X-ray diffraction pattern of extracted No. 11.



Heat treatment

1 050°C×3hr→200°C Oil quench→560°C×2 hr→620°C×2 hr

Fig. 4. Effect of C content on elevated temperature hardness.



Heat treatment

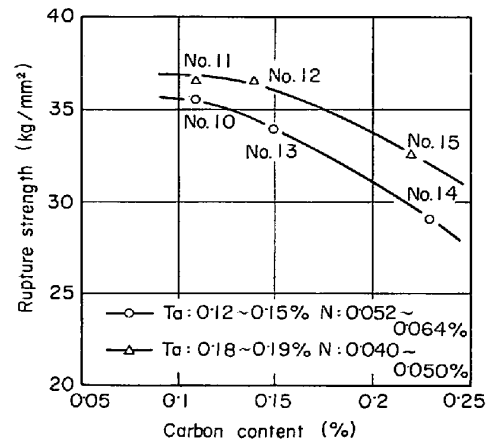
1 050°C×3 hr→200°C Oil quench→560°C×2 hr→620°C×2 hr

Fig. 5. Effect of C content on creep rupture strength at 550°C of 12Cr-1Mo-0.2V steels containing Ta and N.

ており室温から 500°C 程度までは C 含有量の多い試料が高い値を示している。しかし 500°C 以上ではその差が小さくなり、700°C 以上では逆転して C 含有量の少ない試料が高い値を示している。

Fig. 5 に 550°C のクリープ破断試験結果で Fig. 5 (a) は Ta 含有量の少ない試料、Fig. 5 (b) は Ta 含有量の多い試料を示す。図より明らかなように C 含有量が少ない試料ほどクリープ破断強さは高い値を示す傾向が認められ、多量の C 含有による素地マルテンサイト強化の影響はごく短時間で消失することが判る。

Fig. 6 は N を 0.040~0.064% 含んだ試料の C 含有量と Fig. 5 に示した 550°C、1000 時間のクリープ破断強さとの関係を示したもので、C 含有量が約 0.15% を越えると著しいクリープ破断強さの低下が認められ、多量の C 含有はクリープ破断強さを低下させることが判る。



Heat treatment

1 050°C×3 hr→200°C Oil quench→560°C×2 hr→620°C×2 hr

Fig. 6. Effect of C content on creep rupture strength at 550°C, 1000 hr.

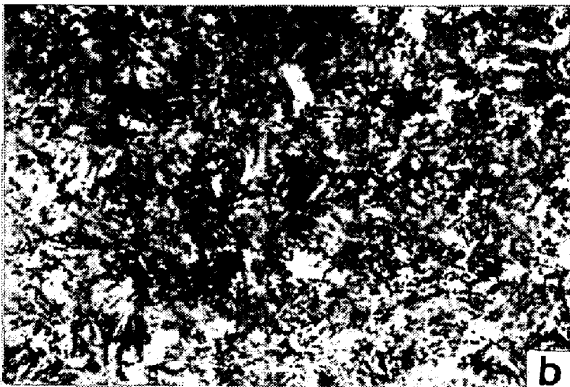
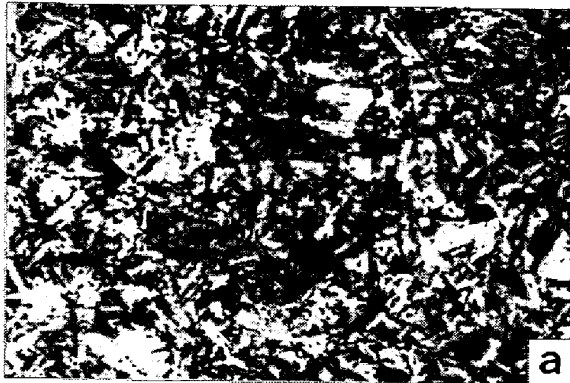
ところで一般に 12Cr 鋼において C 量が過量であると、 $M_{23}C_6$ 型析出物の多量析出によりクリープ破断強さの低下を招く。しかし本実験の Ta 含有量の多い試料では C 含有量が増加してもクリープ破断強さの低下が少ない傾向が認められるが、これは Ta が $Ta(C_xN_{1-x})$ を形成して素地中の C 濃度を実質的に下げ $M_{23}C_6$ 型析出物の多量析出をおさえたためと考えられる。

Photo. 4 および 5 は代表的試料の光学顕微鏡と電子顕微鏡による組織の観察結果で、C 含有量の多い試料は組織が細かく、また $M_{23}X_6$ 型炭窒化物の量が多い傾向が認められる。

3.3 高温硬さ クリープ破断強さおよび組織におよぼす オーステナイト化温度の影響

代表的試料のオーステナイト化温度と高温硬さとの関係を Fig. 7 に示す。図より明らかなようにオーステナイト化温度の上昇に伴ない硬さは向上するが、高温側ではその差が小さくなる傾向が認められることから、オーステナイト化温度の上昇はクリープ破断強さを向上させるが長時間のクリープ破断強さの向上は小さいであろうことを予測させる。

Fig. 8 および 9 にオーステナイト化温度を 1050°C と 1150°C にした場合のクリープ破断強さとクリープ破断伸びの測定結果を示す。なお図中 (a) は C 含有量が多い試料、(b) は C 含有量の少ない試料である。図より明らかなようにオーステナイト化温度の上昇によりクリープ破断強さの向上が認められ、基本組成である No. 6 の試料はオーステナイト化温度を 100°C 上げることに より 1000 時間のクリープ破断強さが約 1 kg/mm の向上を、また Ta と N を添加した試料では同じく 3~6 kg/mm² の向上を示しており、オーステナイト化温

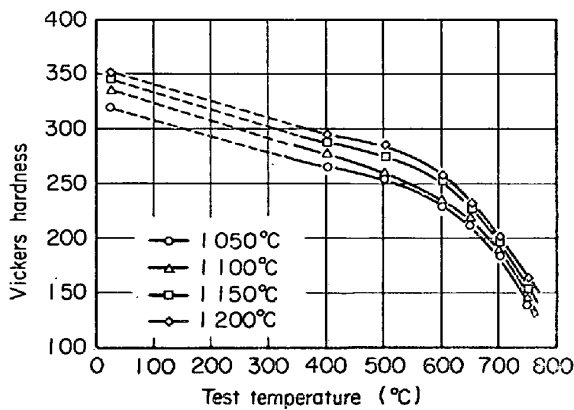


a) No. 11 b) No. 15

Heat treatment

1 050°C×3 hr→200°C Oil quench→560°C×2 hr→620°C×2 hr

Photo. 4. Effect of C on microstructure. ×200(9/10)



Heat treatment

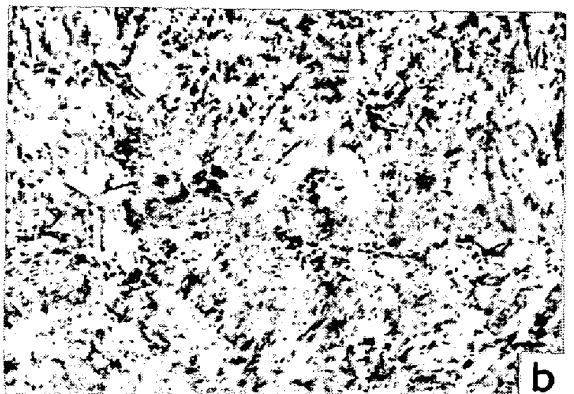
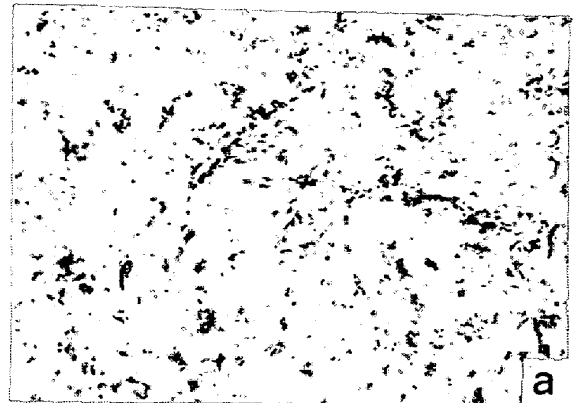
1 050°C, 1 100°C, 1 150°C or 1 200°C×3 hr→200°C Oil quench→560°C×2 hr→620°C×2 hr

Fig. 7. Effect of austenitizing temperatures on elevated temperature hardness of No. 8.

度の上昇はクリープ破断強さの向上に効果のあることが判る。

なお、オーステナイト化温度の上昇によりクリープ破断強さは向上するが、基本組成である No. 6 の試料で明瞭に見られるようにその向上は長時間側で小さくなる傾向が認められる。

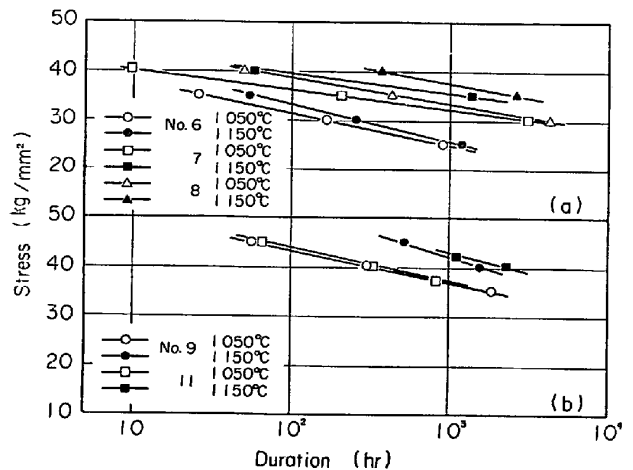
一方、Fig. 9に見られるようにオーステナイト化温度



a) No. 11 b) No. 15

Heat treatment

1 050°C×3 hr→200°C Oil quench→560°C×2 hr→620°C×2 hr

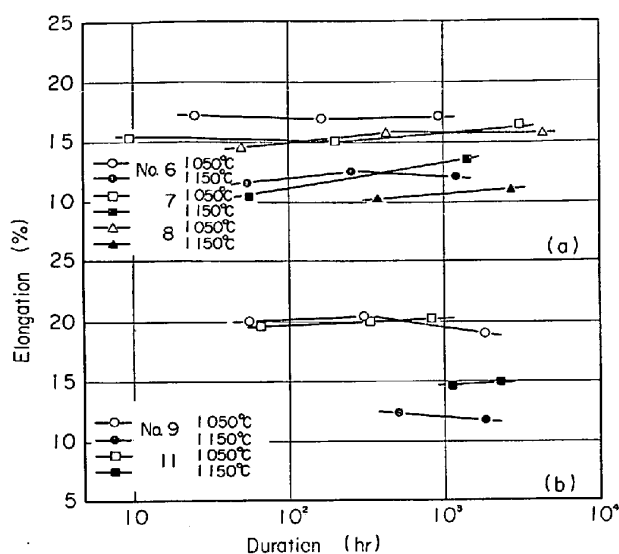
Photo. 5. Electron micrographs of $M_{23}X_6$ precipitate. ×4 000(9/10)

Heat treatment

1 050°C or 1 150°C×3 hr→200°C Oil quench→560°C×2 hr→620°C×2 hr

Fig. 8. Effect of austenitizing temperature on creep rupture strength at 550°C.

の上昇によりクリープ破断伸びの減少が認められ、オーステナイト化温度が 100°C 上昇することによりクリープ破断伸びは 3~8% の低下を示している。このことからオーステナイト化温度の上昇はクリープ破断強さを向



Heat treatment
1050°C or 1150°C × 3 hr → 200°C Oil quench → 560°C × 2 hr
→ 620°C × 2 hr

Fig. 9. Effect of austenitizing temperature on creep rupture elongation at 550°C.

上させる反面クリープ破断伸びを低下させることが判る。

Photo. 6 および 7 に代表的試料の光学顕微鏡と電子顕微鏡による組織の観察結果を示す。Photo. 6 は 1050°C と 1150°C より焼入後 560°C で 2 時間と 620°C × 2 時間の 2 段焼もどしをした試料 No. 9 における Ta(C_xN_{1-x}) の析出分散状態を示したもので、オーステナイト化温度が上昇すると明らかに微細な Ta(C_xN_{1-x}) の析出量が増しており、これにより粒内のクリープ抵抗が増してクリープ破断強さが向上したことが判る。

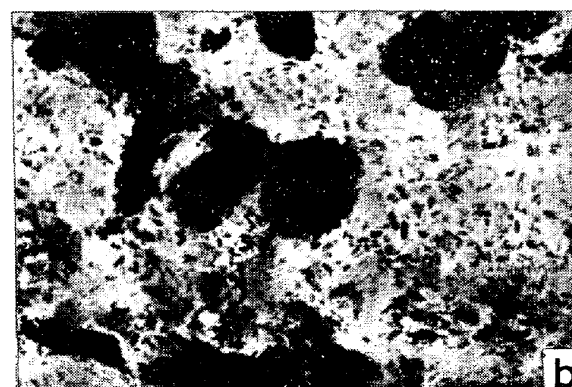
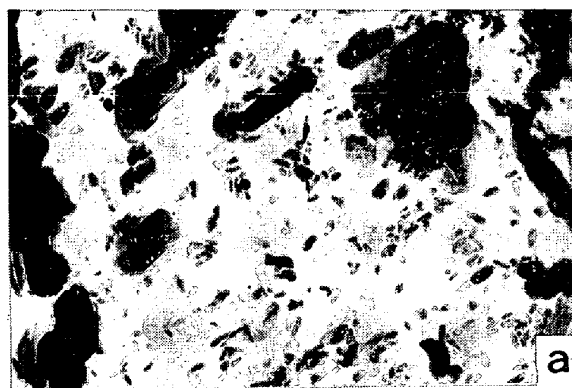
Photo. 7 はオーステナイト化温度を 1050°C ~ 1200°C で行なった場合の結晶粒の大きさを観察したもので、1100°C までは結晶粒の粗大化傾向は少ないが、1150°C 以上になると粗大化が明瞭に認められる。

3.4 熱処理性

Fig. 10 に定速連続冷却変態の測定結果を示す。図より明らかなようにフェライト生成ノーズは 700°C ~ 800°C の範囲でノーズの先端は冷却速度が 40°C/hr である。

焼入れ時の割れ発生の有無はロータ製造上重要な因子であることから、Fig. 11 に示す形状の試験片を用いて焼割れ試験を行なった。この結果を Table 2 に示す。なお試験片のオーステナイト化は 1050°C 3 時間で、焼入れは室温および 200°C の油中投入である。

表より明らかなように、基本組成である No. 22 の試料はいずれの焼入れでも割れの発生は認められなかったが、Ta 含有量の増加に伴ない割れの発生が顕著になる



Heat treatment
a: 1050°C × 3 hr → Oil quench → 560°C × 2 hr → 620°C × 2 hr
b: 1150°C × 3 hr → Oil quench → 560°C × 2 hr → 620°C × 2 hr

Photo. 6. Effect of austenitizing temperature on fine precipitate. ×60 000(9/10), No. 9

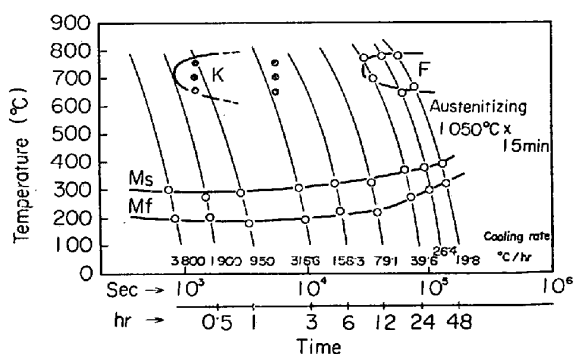


Fig. 10. Continuous cooling transformation curve of No. 21.

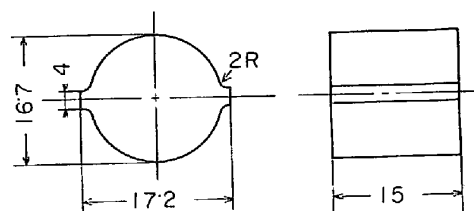
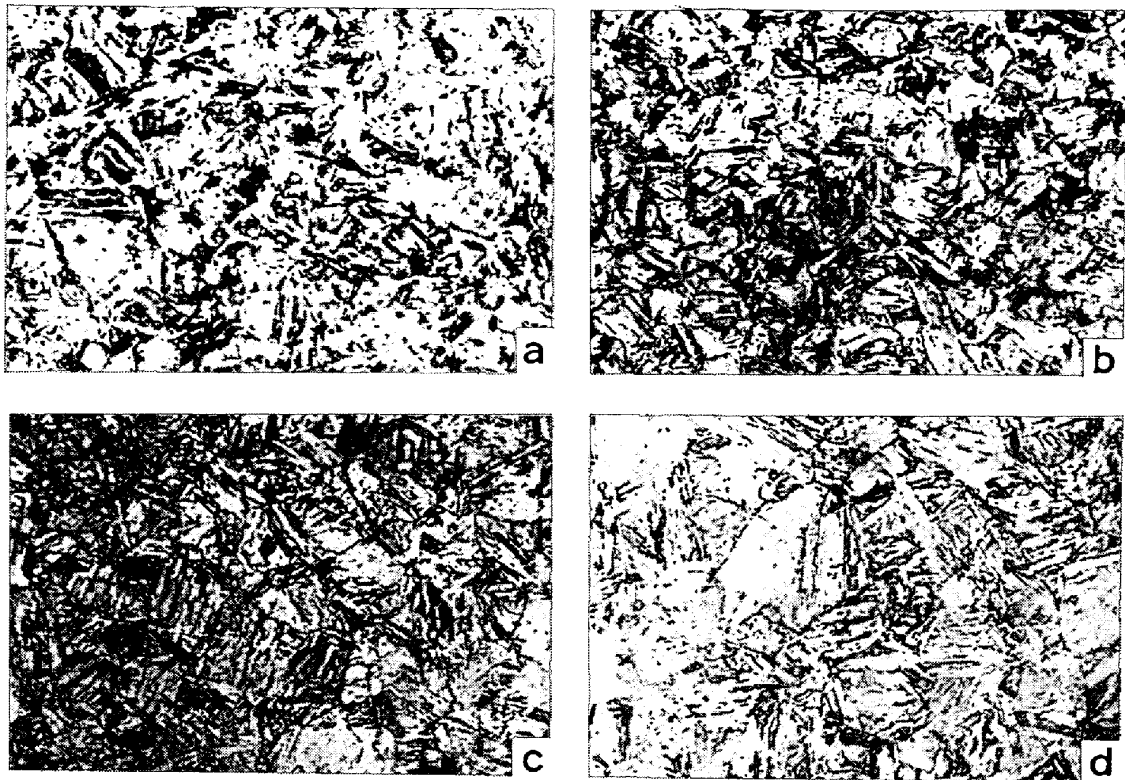


Fig. 11. Shape of quenching crack test specimen.

傾向が認められ、Ta を 0.21% 含有した No. 25 の試料では室温の油中投入直後に焼割れが認められた。



Heat treatment a: 1 050°C×3 hr→Oil quench→560°C×2 hr→620°C×2 hr
 b: 1 100°C×3 hr→Oil quench→560°C×2 hr→620°C×2 hr
 c: 1 150°C×3 hr→Oil quench→560°C×2 hr→620°C×2 hr
 d: 1 200°C×3 hr→Oil quench→560°C×2 hr→620°C×2 hr

Photo. 7. Effect of austenitizing temperature on microstructure. ×200(6/7), No. 9

Table 2. Results of quenching crack test austenitizing at 1 050°C for 3 hr.

Specimen	Ta (%)	Time to cracking after quenching	
		Oil quench (at R. Temp.)	Oil quench (at 200°C)
No. 22	—	no crack after 45 hr	no crack after 45 hr
23	0.06	cracked after 31~45 hr	〃
24	0.10	cracked after 7~15 hr	〃
25	0.21	cracked soon after quenching	〃

3.5 長時間のクリープ破断強さおよび長時間加熱後の衝撃値におよぼす化学組成と熱処理の影響

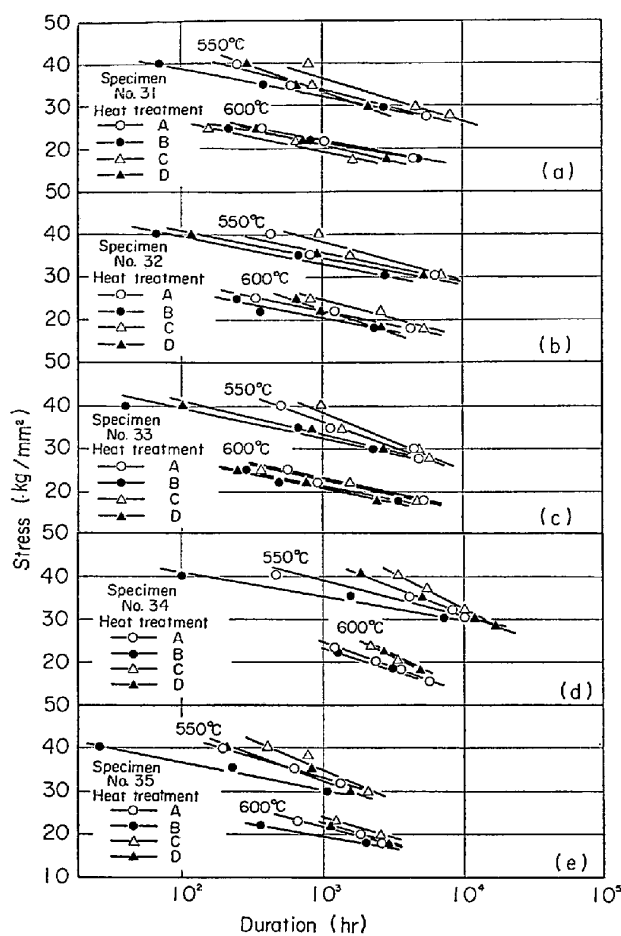
Fig. 12 に 550°C および 600°C のクリープ破断試験結果を示す。クリープ破断強さにおよぼす化学組成の影響についてみると、N 含有量の多い試料がクリープ破断強さは高い傾向が、また C+N 含有量が多い試料ではクリープ破断強さが低くなる傾向が認められ、これらの結果は前述した少量溶解材のクリープ破断試験で認められた結果と良い一致を示している。

なお Ni 含有量の増加によりクリープ破断強さが低下する傾向が認められるが、これは変態点が下がることにより³⁾⁵⁾⁷⁾炭窒化物の凝集粗大化が促進されたためと考え

られる。

クリープ破断強さにおよぼす熱処理の影響についてみると、550°C および 600°C の試験結果ともオーステナイト化温度の高い試料がクリープ破断強さは高い値でありオーステナイト化温度の上昇はクリープ破断強さの向上に効果のあることが判る。しかしその効果は 550°C のクリープ破断強さの短時間側で顕著に認められるが長時間側および 600°C ではその効果は少ない。

焼もどしの相違によるクリープ破断強さの差は 560°C と 620°C の二段焼もどし材が全体に高い値を示しており、またオーステナイト化温度の影響と同様に 550°C のクリープ試験の短時間側でその差が顕著に認められる



Heat treatment

- A: 1 050°C×3 hr→200°C Oil quench→560°C×2 hr→620°C×2 hr
 B: 1 050°C×3 hr→200°C Oil quench→690°C×2 hr
 C: 1 150°C×3 hr→200°C Oil quench→560°C×2 hr→620°C×2 hr
 D: 1 150°C×3 hr→200°C Oil quench→690°C×2 hr

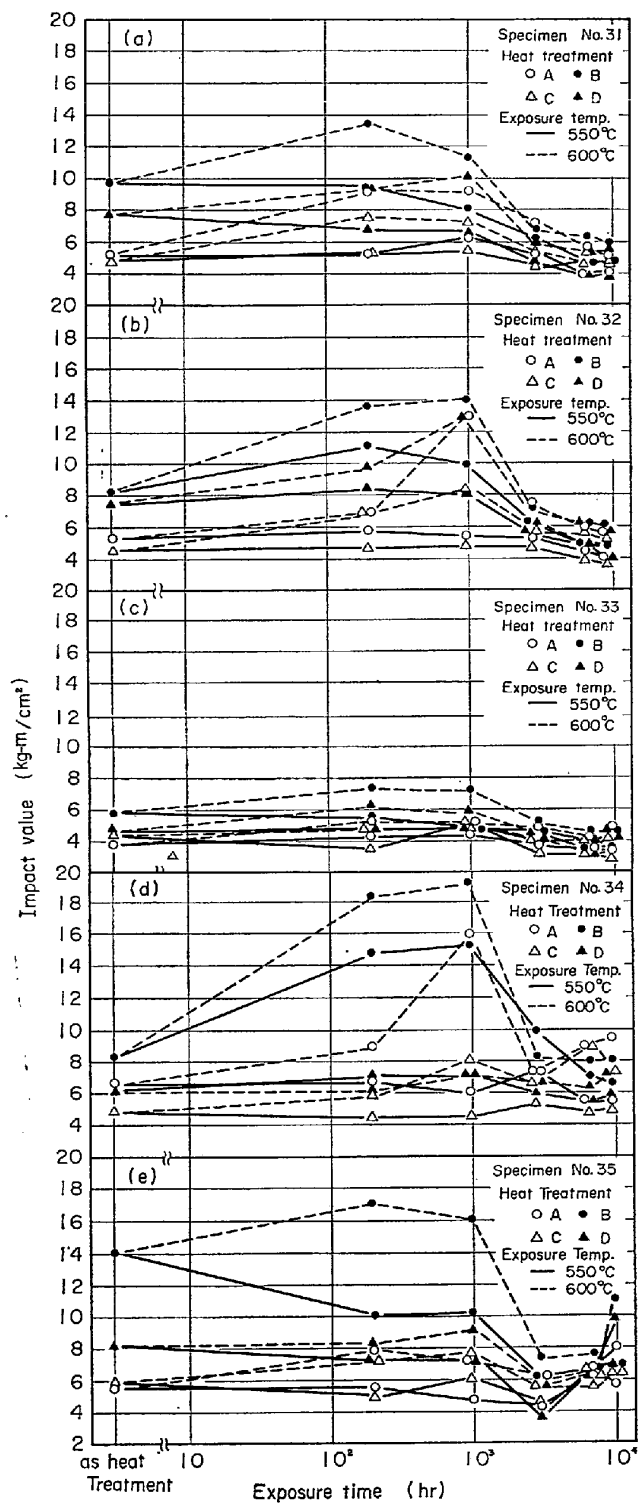
Fig. 12. Effect of chemical composition and heat treatment on creep rupture strength.

が、長時間側および 600°C ではその差が小さくなる傾向が認められる。

Fig. 13 に 550°C および 600°C で 10 000 時間まで加熱した後、JIS Z 2202 3 号試験片で衝撃試験した結果を示す。

長時間加熱後の衝撃値におよぼす化学組成の影響についてみると、C+N 含有量の多い試料 No. 33 が全般に低い値を示す傾向が認められ、C+N 含有量が多いと過剰の炭窒化物が結晶粒界に凝集粗大化し衝撃値を低下させるものと考えられる。

長時間加熱後の衝撃値におよぼす熱処理の影響についてみると、焼入温度が低く焼もどし温度の高い B 処理材が最も高い衝撃値を示し、また焼入温度が高く焼もどし温度の低い C 処理材は衝撃値が低い値を示している。



Heat treatment

- A: 1 050°C×3 hr→200°C Oil quench→560°C×2 hr→620°C×2 hr
 B: 1 050°C×3 hr→200°C Oil quench→690°C×2 hr
 C: 1 150°C×3 hr→200°C Oil quench→560°C×2 hr→620°C×2 hr
 D: 1 150°C×3 hr→200°C Oil quench→690°C×2 hr

Fig. 13. Effect of chemical composition and heat treatment on charpy impact value after long time heating.

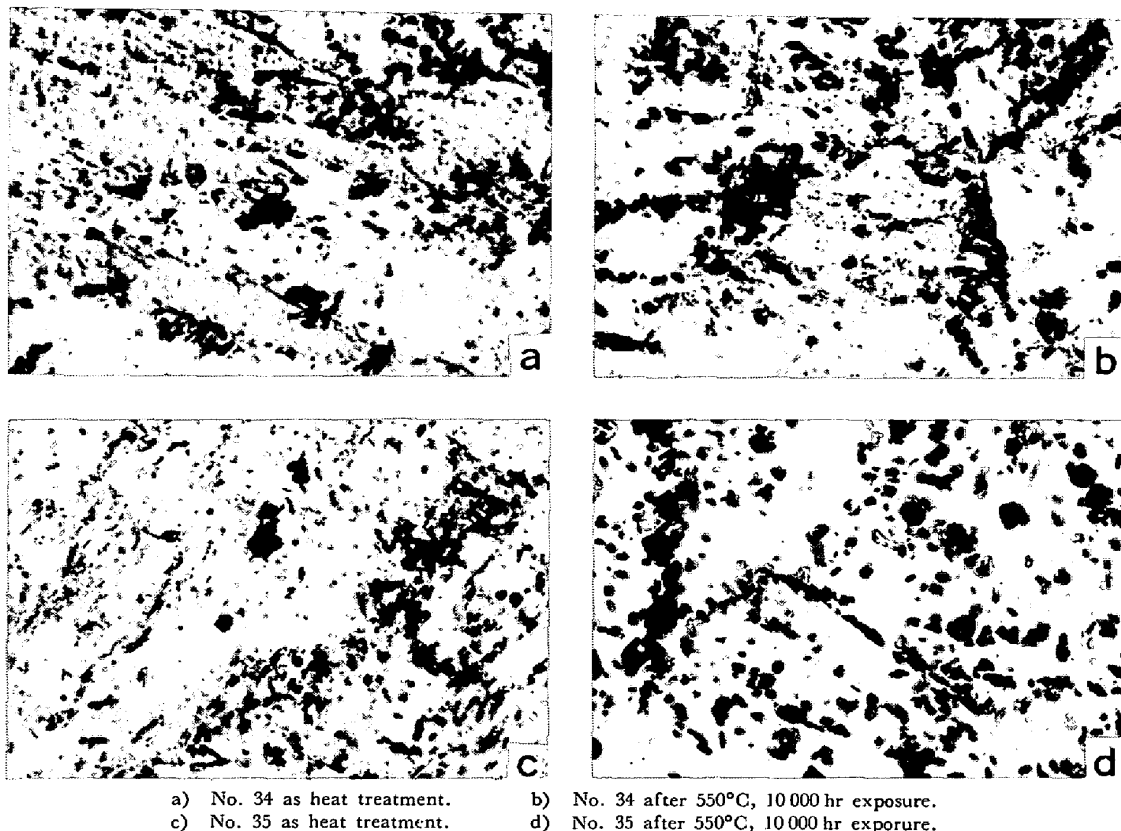


Photo. 8. Electron micrographs of representative specimens. $\times 4\,000$ (6/7)

なお、加熱時間が 300~1 000 hr 付近で衝撃値が高い値を示す傾向が認められるが、これは素地マルテンサイトの軟化によるものと考えられる。なお 1 000 hr 以上で衝撃値が低下し始めるが、これは炭窒化物が結晶粒界に凝集粗大化したためと考えられる。

Photo. 8 に長時間加熱した代表的試料の電子顕微鏡による組織の観察結果を示す。Photo. 8 (b) および (d) より明らかなように、クリープ破断強さの高い試料の $M_{23}X_6$ 型炭窒化物はクリープ破断強さの低い試料に比べ凝集粗大化が遅く、この炭窒化物の凝集粗大化がクリープ破断強さを左右しているであろうことが判る。

4. 考 察

4.1 化学組成について

12 Cr-1 Mo-0.2 V 鋼に Ta および N を添加すると Fig. 2 に見られるようにクリープ破断強さが向上し、特に Ta と N の多量の複合添加はクリープ破断強さの向上が顕著に認められる。このクリープ破断強さの向上は、Ta 単独添加の場合は Ta の炭化物の析出により、N 単独添加の場合は Cr や V 等の炭窒化物の析出により、また Ta と N 複合添加の場合には Photo. 3 および Photo. 6 に見られる微細な $Ta(C_xN_{1-x})$ の析出によるものと考えられる。

ところで、この Ta および N 添加によるクリープ破断強さの向上は Fig. 2 より明かなように Ta および N 含有量の増加に伴ない向上する傾向が認められることから、そのクリープ破断強さは Ta と N をパラメータとした次式で表わし得ると考えられる。

$$\sigma_{Rup} = A + \alpha \text{ Ta}\% + \beta \text{ N}\% \quad \cdots \cdots (1)$$

ここで σ_{Rup} : クリープ破断強さ

A: 定数

α : Ta の強化係数

β : N の強化係数

ここで、Fig. 2 に示した各試料の 550°C, 1 000 hr のクリープ破断強さと Table 1 に示した化学組成をもとに、A, α および β の近似値を求めると次式となる。

$$\sigma_{Rup. at 550^\circ C, 1000 hr} = 25 + 30 \text{ Ta}\% + 225 \text{ N}\% (\text{kg/mm}^2) \quad \cdots \cdots (2)$$

そこで上記(2)式を用いて各試料のクリープ破断強さを計算し実測値と比較してみた。この結果を Fig. 14 に示す。

図より明かなようにクリープ破断強さは Ta および N の単独あるいは複合添加により向上し、また Ta と N を多量に複合添加すれば $Ta(C_xN_{1-x})$ の析出による粒内のクリープ抵抗の増加により、さらに大幅なクリープ破断強さの向上が期待されると考えられる。

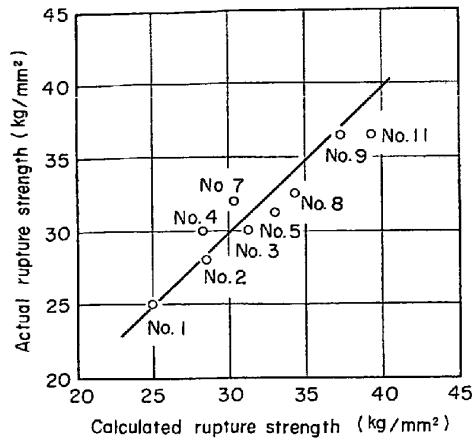


Fig. 14. Relation between actual and empirically calculated creep rupture strength at 550 °C, 1000 hr, as a function of Ta and N contents.

しかし、当然のことながら(2)式にしたがつてクリープ破断強さを向上させる Ta および N 含有量には限界があると考えられる。それは、Ta は $Ta(C_xN_{1-x})$ を生成しクリープ破断強さを向上させる反面、フェライト生成元素であることから多量の添加はフェライトの生成を促すため好ましくないことによる。

12 Cr 基鋼の機械的性質におよぼすフェライトの影響については一部の報告があるのみで²⁾⁶⁾、現状ではその影響が判然としませんが、本実験の範囲内では Photo. 1 より明らかなように Ta 含有量が 0.2% 程度ではフェライトの生成が認められないことから、Ta 含有量が約 0.2% 程度までは(2)式が成立するものと考えられる。

また N について考えてみると、N は $Ta(C_xN_{1-x})$ を生成して粒内に微細析出しクリープ破断強さを向上させるが、多量の添加はピンホールやブローホールの発生があり好ましくない。しかし本実験の試料 No. 33 では約 0.1% の添加でもピンホールやブローホールの発生が認められなかったことから 0.1% 程度までの添加は可能と考えられる。

また N の多量添加は過量の炭窒化物を結晶粒界に凝集粗大化させクリープ破断強さを低下させるとともに Fig. 15 に見られるようにクリープ破断伸びをも低下させる。そのため過量の炭窒化物を生成させずにクリープ破断強さを向上させるためには N 含有量だけでなく N + C 含有量を考慮する必要があると考えられる。

ところで、藤田らの研究⁹⁾によれば 12 Cr 基鋼の最適 C 含有量は 0.16%~0.20% 程度が良いとしているが、N は C と原子量が大きなく、鋼中において C と同様な作用をし MX , $M_{23}X_6$ などの炭窒化物を生成することを考え合えると、Fig. 6 より明らかなように N + C

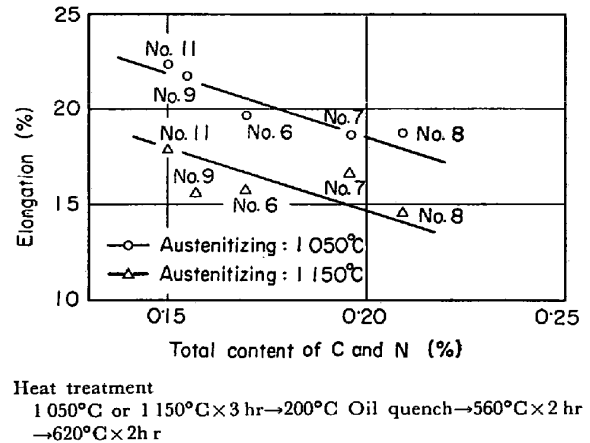


Fig. 15. Effect of C and N content on creep rupture elongation at 550 °C, 1000 hr.

含有量が 0.15%~0.20% の範囲の試料が最も高いクリープ破断強さを示していることと良い一致を示している。

このことから N を添加してクリープ破断強さを向上させるためには N + C 含有量が 0.16%~0.20% の範囲であり、また N 含有量は Fig. 3 に示した $Ta(C_xN_{1-x})$ の格子定数より算出した X の値約 0.5 より、C と等量が望ましいと考えられる。

4.2 熱処理について

オーステナイト化温度の上昇に伴ない Photo. 6 に見られるように $Ta(C_xN_{1-x})$ の析出量が増加し、これにより粒内のクリープ抵抗が増加してクリープ破断強さが向上する。しかし、このオーステナイト化温度の影響が顕著に認められるのは Fig. 12 により明かなように試験温度が 550 °C の短時間側であつて、長時間側あるいは試験温度が 600 °C の場合にはその効果が小さくなっている。

また、Photo. 7 より明かなようにオーステナイト化温度の上昇により結晶粒が粗大化するとともに、Fig. 9 より明かなようにクリープ破断伸びが減少し、また Fig. 13 より明かなように衝撃値も低下する。

このことから、長時間でのクリープ破断強さおよび靱性を必要とする蒸気タービン用ロータのオーステナイト化温度は D. L. NEWHOUSE¹⁰⁾らの蒸気タービンロータ用 12 Cr 基鋼の研究と同様に、1050 °C が適当と考えられる。

焼もどし温度についてみると、M. C. MURPHY¹¹⁾らによる 12 Cr 基鋼の研究によれば焼もどし温度が高い方が長時間側でのクリープ破断強さが安定しているが、本実験結果ではその効果が顕著に認められない。しかし、Fig. 12 に見られるように短時間側でのクリープ破断強

さは 560°C と 620°C の二段焼もどし材が 690°C 焼もどし材に比べ高い値を示しているが、長時間側ではその差が小さくなることから、高温焼もどしは長時間のクリープ破断強さが安定であるということもできよう。

しかし、H. Suss¹²⁾が指摘しているように一段焼もどしでは未焼もどしマルテンサイトの存在の可能性があることおよび Fig. 12 から明らかなように 560°C と 620°C の二段焼もどし処理の方がクリープ破断強さは優れていることから、焼もどしは 560°C と 620°C の二段焼もどしが良いと考えられる。

5. 結 言

蒸気タービン用 ロータ材への適用を目的に 12 Cr-1 Mo-0.2 V 鋼を基本組成として、クリープ破断強さと組織におよぼす Ta, N および C などの化学組成と熱処理の影響について調査、検討した。得られた結果を要約すると次の通りである。

(1) Ta および N の添加はクリープ破断強さを向上させる。特にその複合添加は微細な $Ta(C_xN_{1-x})$ の析出により粒内のクリープ抵抗を増しクリープ破断強さの向上が著しい。

(2) クリープ破断強さの向上におよぼす Ta と N の効果は $\sigma_{Rup} = A + \alpha Ta \% + \beta N \%$ で表わし得ることが判つた。しかしこの実験式は本実験範囲内で成立したもので、多量の Ta 添加はフェライトの生成を促した。多量の Ta 添加は過剰の炭窒化物を結晶粒界に生成させてクリープ破断強さを低下させることから、本実験式の成立する範囲としては Ta は 0.2% 程度まで、N は C と等量で、C+N 含有量が 0.16%~0.20% の範囲と考えられる。

(3) オーステナイト化温度の上昇は $Ta(C_xN_{1-x})$ の析出量を増加してクリープ破断強さを向上させるが反

面クリープ破断伸びを減少させる。なおオーステナイト化温度の上昇によるクリープ破断強さの向上は短時間側では顕著に認められるが長時間側ではその効果が小さくなることから、靱性を考慮した焼入温度は 1050°C が良いと考えられる。

(4) クリープ破断強さにおよぼす焼もどし温度の影響は焼入温度と同様に短時間側で顕著であるが長時間側ではその効果は小さい。しかし未焼もどしマルテンサイトの存在の可能性およびクリープ破断強さの点を考慮すると、560°C と 620°C の二段焼もどしが良いと考えられる。

文 献

- 1) J. KOUTKY and J. JEZEK: JISI, 203 (1965), p. 707
- 2) E. A. LORIA: Trans. ASM, 54 (1961), p. 31
- 3) K. J. IRVINE, D. J. CROWE and F. B. PICKERING: JISI, 195 (1960), p. 386
- 4) K. J. IRVINE and F. B. PICKERING: BISRA paper MG/Conf. (1964), p. 34
- 5) J. Z. BRIGGS and T. D. PARKER: The Super 12% Cr Steels, (1965), Climax Molybdenum Company
- 6) A. HEDE and B. ARONSON: JISI, 207 (1969), p. 1241
- 7) 大沢秀雄, 山田誠吉: 電気製鋼, 40 (1969) 4 p. 3
- 8) 吉田 宏: 学振 123 委員会研究報告, 4 (1963) 2, p. 165
- 9) 藤田利夫, 芥川 武: 学振 123 委員会研究報告, 1 (1960) 1, p. 7
- 10) D. L. NEWHOUSE, C. J. BOYLE and R. M. CURRAN: ASTM 68 th Annual Meeting (1965)
- 11) M. C. MURPHY and G. D. BRANCH: JISI, 206 (1968), p. 266
- 12) H. Suss: Metal Prog., 82 (1962) 5 p. 89