

論 文

UDC 669.14.018.44 : 669.15'26'28'292'293'781-194 : 539.434 : 669.28 : 669.27

V, Nb, 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 Mo, W の影響*

藤田 利夫**・山田 武海***・高橋 紀雄****

Effects of Molybdenum and Tungsten on the Long Period Creep
Rupture Strength of 12% Chromium Heat Resisting Steel Con-
taining Vandadium, Niobium and Boron

Toshio FUJITA, Takemi YAMADA, and Norio TAKAHASHI

Synopsis:

It is known that 12% Cr heat resisting steel is one of the most economical heat resisting steels. It is, however, inferior to austenitic heat resisting steels in the creep rupture strength above 600°C. So, the effects of Mo and W were investigated in order to improve the creep rupture strength of 12% Cr heat resisting steel containing V, Nb, and B.

(1) The creep rupture strength of 12% Cr heat resisting steel is increased by the additions of Mo and W. Additions of Mo and W result in solid solution strengthening as well as precipitation hardening.

(2) In the case of a single addition, optimum amount of Mo is about 1.5% and that of W is about 3.0%. Whereas in the case of a combined addition, optimum amounts of M and W are both about 1.0%.

(3) It is observed in an electron microscope that coalescence of precipitated carbide particles are retarded by the additions of Mo and W to the steel.

(Received May 22, 1974)

1. 緒 言

著者らは十数年前から 12%Cr 耐熱鋼の研究を行なっているが、諸外国でもかなり積極的に 12%Cr 耐熱鋼の研究が行なわれている。

最初、イギリスで開発された H46, Rex 448 などの 12%Cr 耐熱鋼は航空機のジェットエンジンの翼車材として使されたが、最近では蒸気タービンの動翼として使用されつつある。ジェットエンジンの翼車材として使用される場合、使用時間はせいぜい数千時間程度であるので、クリープ破断強度のデータは短時間のものが多く、またそれで十分であつた。しかし、蒸気タービンの動翼として使われるようになると数万時間のデータが必要となり、最近ではかなり長時間（3万時間程度）のクリープ破断強度のデータが報告されるようになった^{1)~3)}。しかし、これらの 12%Cr 耐熱鋼は短時間のクリープ破断

強度を主眼として開発されたものであるから、長時間のクリープ破断強度は必ずしも良好ではない。著者らの開発した TAF 鋼の長時間クリープ破断強度と比較すると 1/2~1/3 の強度しかない。TAF 鋼は 0.18~0.30% C, 0.30~0.70% Si, 0.50~1.00% Mn, 10.50~11.50% Cr, 1.00~1.50% Mo, 0.15~0.25% V, 0.15~0.25% Nb, 0.02~0.05% B の組成をもち、現在ある 12%Cr 耐熱鋼の中ではもっとも長時間クリープ破断強度が高い。

本論文は TAF 鋼の高温強度をさらに向上させるため Mo および W の影響について行なった研究に関するものである。

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 は本実験の基準鋼となるもので、0.20% C-10.50%

* 昭和 45 年 10 月本会講演大会にて発表、昭和 49 年 5 月 22 日受付

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

*** 東京大学工学部 (The University of Tokyo)

**** 日立金属 (株) 安来工場 冶金研究所 (Hitachi Metals, Ltd., Yasugi-cho, Yasukg 692)

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

Steel No	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	W	V	Nb	B	N	Cu	Ni
S-1	0.20	0.50	0.85	0.012	0.012	10.79	—	—	0.18	0.21	0.032	0.017	0.05	0.13
S-2	0.19	0.45	0.87	0.009	0.010	11.19	0.76	—	0.16	0.24	0.027	0.017	0.11	0.08
S-3	0.21	0.41	0.89	0.005	0.018	10.53	1.59	—	0.19	0.20	0.037	0.020	0.03	Nil
S-4	0.21	0.57	0.86	0.018	0.022	10.59	1.98	—	0.18	0.22	0.041	0.022	0.03	Nil
S-11	0.19	0.50	0.85	0.012	0.011	10.37	—	0.84	0.18	0.15	0.038	0.014	0.03	0.23
S-12	0.21	0.29	0.90	0.006	0.012	10.80	—	1.71	0.14	0.22	0.040	0.014	0.03	0.03
S-21	0.20	0.49	0.89	0.007	0.023	10.81	0.38	0.41	0.21	0.23	0.043	0.013	0.08	0.01
S-22	0.19	0.43	0.81	0.007	0.012	10.50	0.51	0.87	0.21	0.20	0.026	0.015	0.03	0.07
S-23	0.20	0.43	0.84	0.008	0.013	10.78	0.52	1.21	0.17	0.20	0.027	0.014	0.05	0.08
S-24	0.20	0.46	0.86	0.008	0.008	10.76	0.78	0.63	0.21	0.18	0.027	0.018	0.07	0.07
S-25	0.22	0.44	0.84	0.011	0.011	10.69	1.03	0.48	0.20	0.18	0.029	0.016	0.05	0.07
S-26	0.23	0.61	0.93	0.013	0.014	10.79	1.03	0.90	0.16	0.20	0.040	0.014	0.04	0.09
S-27	0.23	0.46	0.84	0.009	0.012	10.64	1.27	0.85	0.19	0.18	0.028	0.014	0.07	0.06
S-28	0.21	0.42	0.84	0.011	0.008	10.54	1.52	0.42	0.20	0.18	0.028	0.015	0.03	0.05
S-29	0.19	0.29	0.88	0.013	0.015	10.72	1.53	0.74	0.19	0.24	0.038	0.010	0.06	0.04
S-30	0.19	0.28	0.90	0.013	0.014	10.77	1.62	1.33	0.19	0.23	0.037	0.010	0.05	0.04

Cr-0.20%V-0.20%Nb-0.04%B の組成を有する。S-2~S-4 は S-1 に Mo を 0.75~2.0% 単独に添加して Mo の影響を調べたものである。S-11~S-12 は S-1 に W を 0.75~1.8% 単独に添加して W の影響を調べたものである。S-21~S-30 は Mo を 0.4~1.5%, W を 0.4~1.5% 添加して Mo および W の複合添加の影響を調べたものである。

試料は 100 kVA 高周波大気溶解炉で 30 kg 溶製し、鋳造した。その後、1100~950°C 付近で鍛造、圧延して 20 mm の丸棒にした。なお、焼入れ、焼もどし硬さ測定用および組織観察用試料は前記試料をさらに鍛造して 10 mm の角棒にした。また、電解分離用試料は 16 mm の丸棒に鍛造したものをを用いた。

用意した前記試料について以下の熱処理を行なって実験に供した。すなわち、焼入処理はすべて 1150°C, 1/2hr→油冷とした。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焼入後行なった。

2.2 実験方法

2.2.1 クリープ破断試験

クリープ破断試験はレバー式シングル型試験機（短時間側の試験）、バネ式マルチ型試験機（長時間側の試験）を用いて行なった。クリープ破断試験機の試験精度は BS 3 500 (1969 年) Part I を十分満足するものである。

2.2.2 焼入焼もどし硬さ

焼入硬さは焼入後、焼もどし硬さは 500~700°C の各温度で所定の時間加熱した後、加熱炉よりとり出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、Mo および W を添加していない S-1, Mo を 1.98% 単独に添加した S-4, W を 1.71% 単独に添加した S-12, Mo を 1.62% および W を 1.33% 複合添加した S-30 を選び、熱処理条件として焼入後 (1150°C, 1/2hr→油冷), 650°C, 1, 1000hr→空冷, 700°C, 1, 1000hr→空冷の焼もどしを選んだ。鏡面研磨した試料を塩化第二鉄の塩酸溶液 (FeCl₂: 5 g, HCl: 50cc, H₂O: 100cc) で 1~5 min 腐食して光学顕微鏡で観察した。なお、焼もどしを行なった試料についてはつぎの方法でカーボン抽出レプリカを作成して電子顕微鏡で観察した。すなわち、鏡面研磨した試料を前記の塩化第二鉄の塩酸溶液で 1~5 min 腐食する。クロムのシャドーイング (shadowing), カーボン蒸着を行なった後、塩酸 1 : 硝酸 1 : エチレングリコール 2 (容量比) の溶液の中で電圧: 10V, 電流密度: 500mA/cm² で 30~180 sec 電解してカーボン膜を剝離し、洗浄、乾燥する。

2.2.4 電解分離

電解分離は Mo および W を添加していない S-1, Mo を 0.76% 単独に添加した S-2, Mo を 1.98% 単独に添加した S-4 についてのみ行ない、参考のため合金元素を添加していない 12%Cr 鋼 (0.19%C-0.50%Si-0.77%Mn-11.57%Cr) についても行なった。焼もどし条件については 700°C, 1, 10, 100, 1000hr→空冷を選び、つぎの方法で行なった。すなわち、FeCl₂: 400 g, アスコロビン酸: 20 g, 水: 4000cc の電解液を用いて電流密度 30mA/cm² で 50~70hr 電解する。その後、残渣と電解液を分離し、残渣を凝集、沈澱させ、ろ過、洗浄、乾燥して残渣を回収する。回収した残渣をターゲット: Cu, フィルター: Ni, 管球電圧: 35 kV, 管

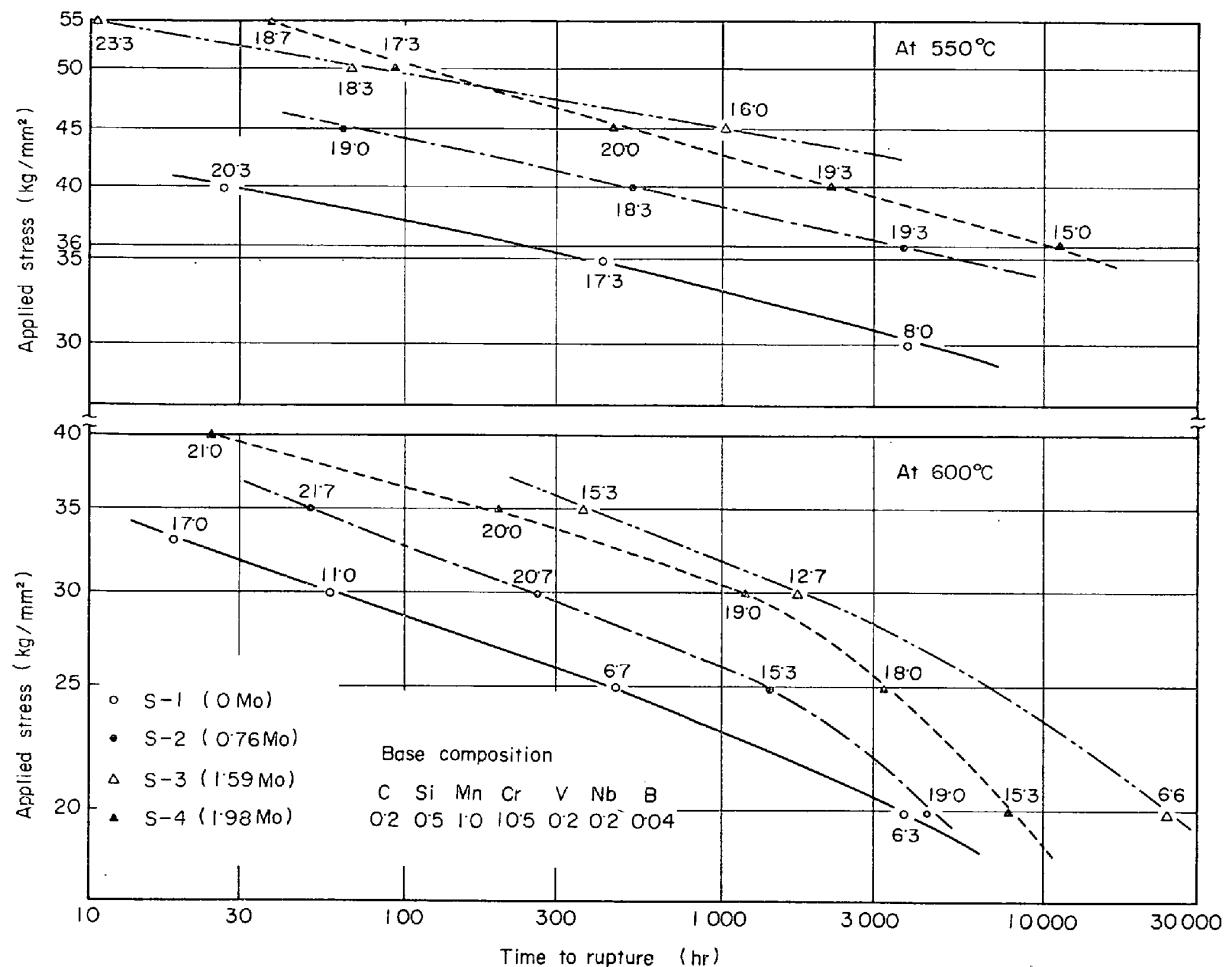


Fig. 1. Effect of molybdenum on long period creep rupture strength of modified 12 % Cr heat resisting steel.

球電流 : 10mA, scanning speed : 2°/min, chart speed : 2cm/min, time constant : 2, scale factor : 16, scanning の範囲 : 25~95° (2θ) の回折条件で X 線回折を行なった。

なお、残渣の化学分析を行なって、炭化物生成元素 (Fe を除く) の分配率を算出した。分配率はつぎのように算出した。すなわち、

$$\text{分配率} = \frac{\text{鋼中の炭化物重量\%} \times \text{炭化物中の元素の重量\%}}{\text{鋼中の元素の重量\%}} \times 100$$

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。Fig. 1~2 はクリープ破断強度におよぼす Mo の単独添加の影響を、Fig. 3~4 は W の単独添加の影響を、Fig. 5~6 は Mo および W の複合添加の影響を応力-時間線図で示したものである。Fig. 1~2 から Mo の単独添加は V, Nb, B を含む 12%Cr (以下 12%Cr 系とよぶ) 耐熱鋼のクリープ破断強度 (422 より強く、H46 よりやや弱

い) を著しく改善することがわかる。たとえば、550°C, 40 kg/mm² の実験条件で Mo を 0.76% 添加した S-2 (破断時間 : 510hr) は Mo を含まない S-1 (破断時間 : 26.3hr) の約 20 倍の破断寿命を有している。また、600°C, 20 kg/mm² の試験条件で Mo を 1.59% 添加した S-3 (破断時間 : 23 129hr) は S-1 (破断時間 : 3 564hr) の約 7 倍 (Fig. 1), 650°C, 12 kg/mm² の試験条件で S-3 (破断時間 : 25 865hr) は S-1 (破断時間 : 4 003hr) の約 6.5 倍, 700°C, 4 kg/mm² の試験条件で S-4 (破断時間 : 16 800hr) は S-1 (破断時間 : 3 201hr) の約 5.2 倍の破断寿命を有している (Fig. 2)。Mo はマトリックスを強化するとともに 12%Cr 耐熱鋼の主炭化物である $M_{23}C_6$ を 500~700°C 付近で安定にするので、高温長時間側まで高いクリープ破断強度を維持しているものと考えられる^{5)~8)}。また、添加量について比較すると、550°C および 600°C ではクリープ破断強度は Mo の添加量の増加にともなうて高くなるが、Mo を 1.98% 添加した S-4 のクリープ破断強度は Mo を 1.59% 添加した S-3 のそれよりも低い、

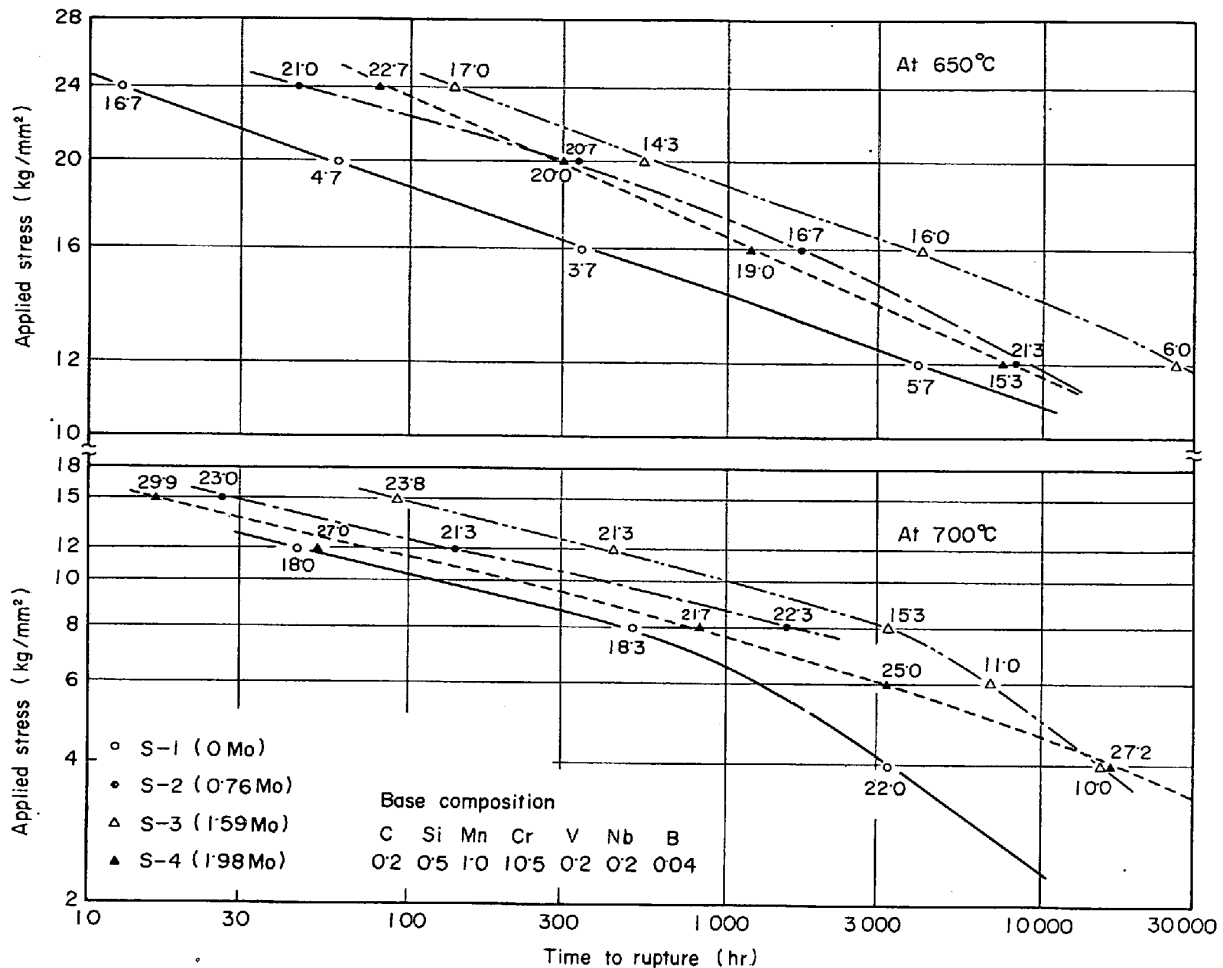


Fig. 2. Effect of molybdenum on long period creep Rupture strength of modified 12% Cr heat resisting steel.

また、S-4 は 650°C の 300hr 以後および 700°C では Mo を 0.76% 添加した S-2 よりもクリープ破断強度が低くなる。あとの光学顕微鏡写真にみられる δ -フェライトが影響しているものと考えられる。

Fig. 3~4 から W の単独添加により 12%Cr 系耐熱鋼のクリープ破断強度は著しく改善されることがわかる。各試験温度とも W の添加量の増加にともなつてクリープ破断強度が高くなるが、700°C になると W を 0.84% 添加した S-11 は 3000hr 付近で W を添加していない S-1 とほぼ同じ破断寿命になる (Fig. 4)。W は原子比で Mo の約 1/2 なので W の添加量 0.84% は Mo の添加量約 0.42% に相当するが、この程度の添加では 700°C 長時間のクリープ抵抗の低下を防止できないものと考えられる。また、Nb 量が少ないこと (Nb 量が 0.15% で他よりも少ない。既報のごとく Nb 量は 12%Cr 耐熱鋼のクリープ破断強度に著しい影響をおよぼす) も S-11 の 700°C のクリープ破断強度を低下させている原因と考えられる。W を 1.71% 添加した S-12 はいずれの試験温度でもクリープ破断強度がもつと

も高く、550°C, 40 kg/mm² の試験条件で S-1 (破断時間: 26.3hr) の約 97 倍 (破断時間: 2549hr), 600°C, 20 kg/mm² の試験条件で S-1 (破断時間: 3564hr) の約 2.5 倍 (破断時間: 8770hr) (Fig. 3), 650°C, 12 kg/mm² の試験条件で S-1 (破断時間: 4003hr) の約 3.25 倍 (破断時間: 14000hr), 700°C, 4 kg/mm² の試験条件で S-1 (破断時間: 3201hr) の約 2 倍 (破断時間: 6529hr) (Fig. 4) の破断寿命を有している。W 添加鋼のクリープ破断強度はまだ増加の傾向にあり、さらに添加量を増加することによつてクリープ破断強度の向上が期待できる。前述の Mo との原子比の関係で W の添加量 3% 程度までは δ -フェライトを出さずにクリープ破断強度を高めることができると考えられる。W の添加によりクリープ破断強度が高くなる理由は Mo 添加の場合と同じであると考えられる^{5)~8)}。

Mo および W の複合添加の影響についてはその一例を Fig. 5~6 に示すが、やはり δ -フェライトの出現と密接な関係があるようで、 δ -フェライトの出現しない範囲内では添加量の増加とともにクリープ破断強度は高く

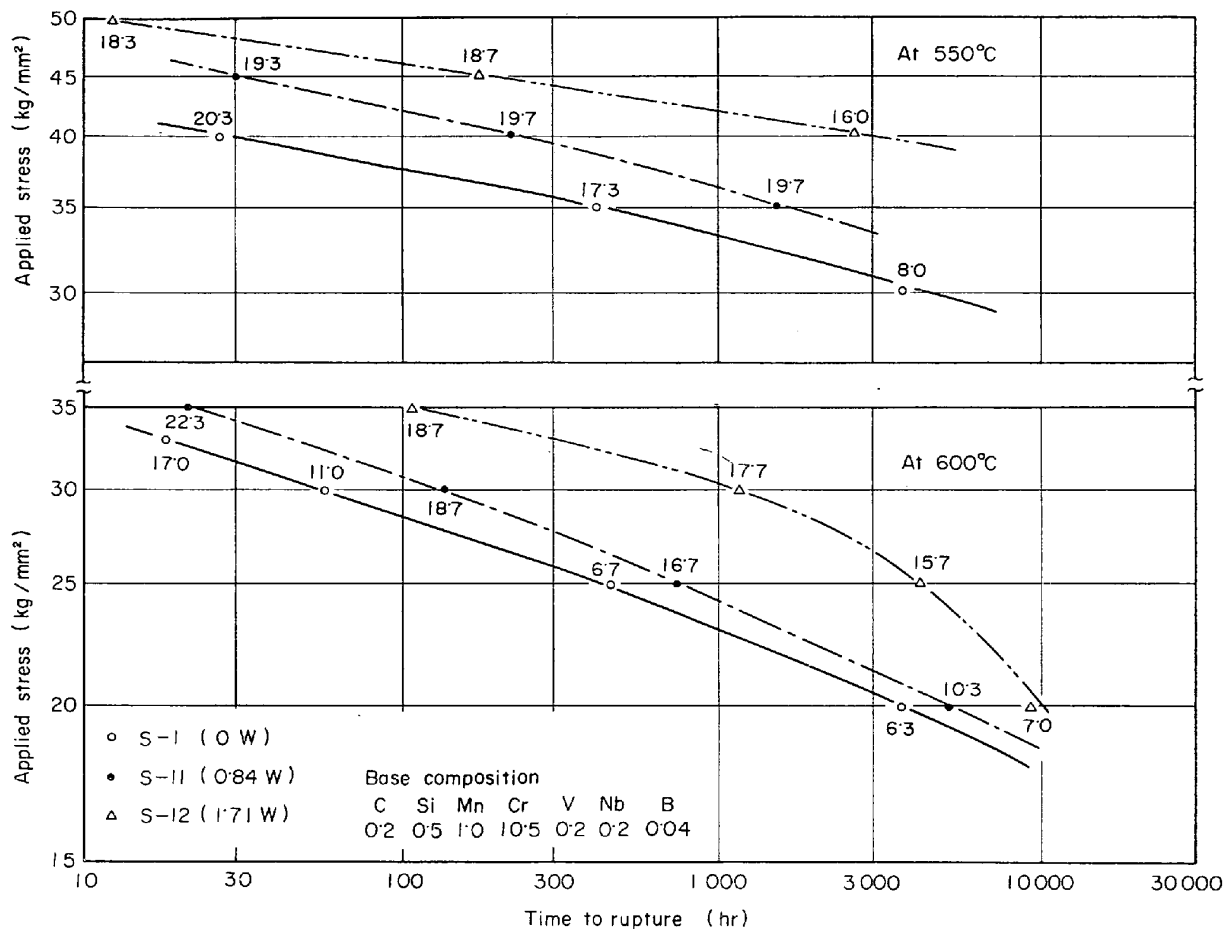


Fig. 3. Effect of tungsten on long period creep rupture strength of modified 12% Cr heat resisting steel.

なるが、 δ -フェライトが出現する量以上に Mo および W を添加すると、逆に添加量の増加にともなつて、クリープ破断強度は低下する (600°C 以上の試験において)。たとえば Mo を 1.59% 添加した S-3 を基準に考えると、600°C, 20 kg/mm² の試験条件での破断寿命は S-3 : 23 129hr, S-28 (1.52% Mo + 0.42% W) : 15 986hr, S-29 (1.53% Mo + 0.74% W) : 13 200hr, S-30 (1.62% Mo + 1.33% W) : 12 064hr (Fig. 5), また 650°C, 12 kg/mm² の試験条件での破断寿命は S-3 : 25 865hr, S-28 : 23 860hr, S-29 : 8 948hr, S-30 : 7 408hr となる (Fig. 6)。

また、Mo の添加量 0.5% で比較すると 600°C, 20 kg/mm² の試験条件での破断寿命は S-22 (0.51% Mo + 0.87% W) : 10 199hr, S-23 (0.52% Mo + 1.21% W) : 18 742hr (Fig. 5)。650°C, 12 kg/mm² の試験条件での破断寿命は S-22 : 18 180hr, S-23 : 22 106hr となる。

このことから、前者では Mo 1.5% に対して W を添加してもクリープ破断強度の向上は期待できず、一方後者では Mo 0.5% に対して W の添加量の多いものほど

クリープ破断強度が向上することを示しているといえる。

クリープ破断伸びは応力-時間線図中に数字で示されているが、Mo 添加鋼では各温度とも長時間側で破断伸びが小さくなる傾向にあるが、基準鋼の S-1 に比較するとかなり破断伸びが大きい。Mo を 1.59% 添加した S-3 では 600°C および 650°C の長時間側で破断伸びが、それぞれ 6.6, 6.0% と小さいが他は 10% 以上の伸びを示している。また、Mo を 1.98% 添加した S-4 は各試験条件で破断伸びが高いが、これは δ -フェライトが混じつて変形が容易に進行することによるものと考えられる。S-1 は 700°C 以外では破断伸びが小さいが、これは B の添加により粒界が著しく強化され、それに反してマトリックスがあまり強くないので早期にクラックが発生するためと考えられる。

W 添加鋼のクリープ破断伸びは Mo 添加鋼の場合と同様長時間側で低下する。しかし、S-1 と比較して 700°C 以外では破断伸びが大きい。

Mo および W の複合添加鋼では添加量の少ない S-

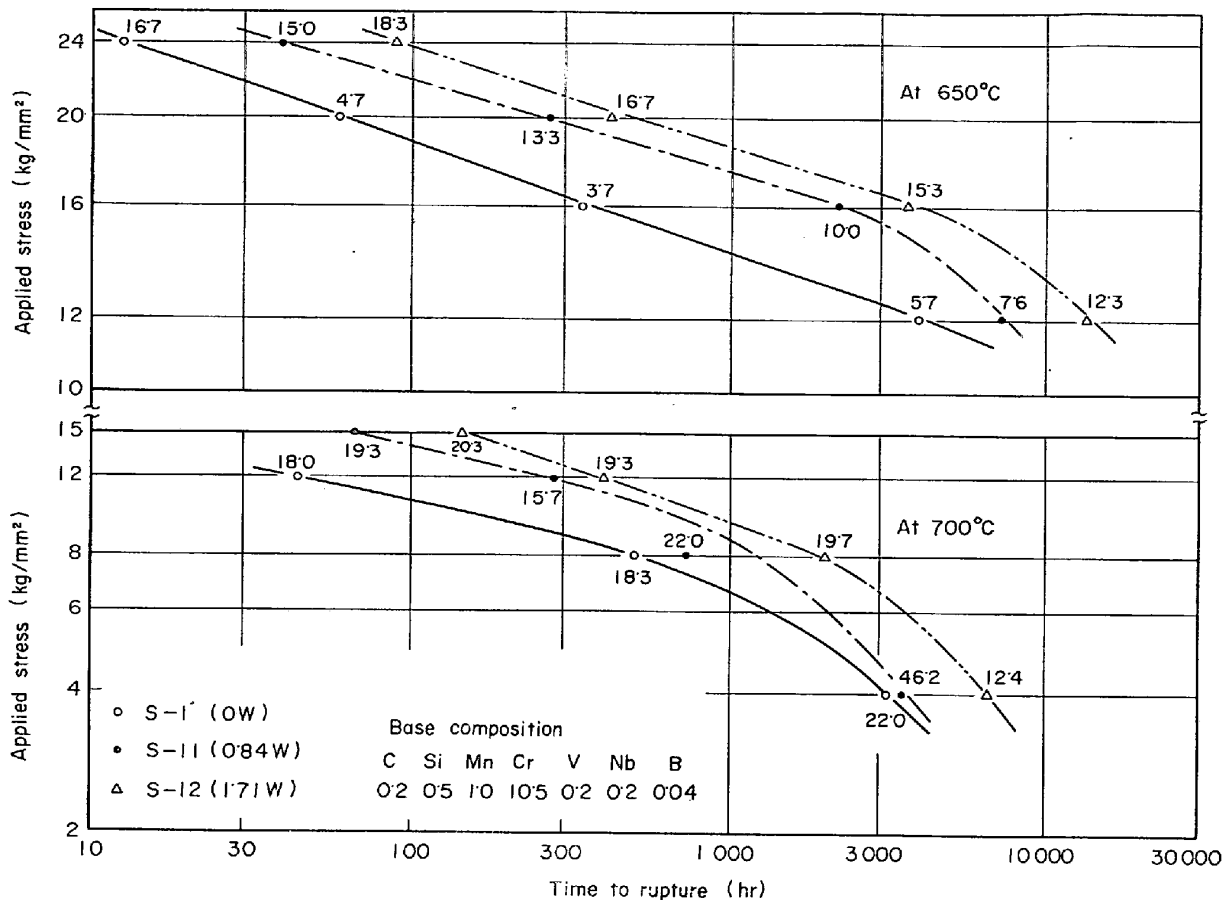


Fig. 4. Effect of tungsten on long period creep-rupture strength of modified 12% Cr heat resisting steel.

21 が高温長時間側でクリープ破断伸びが大きくなる。長時間側になると、析出炭化物が凝集してくるので、微細炭化物による切欠き効果がなくなることによるものと考えられる。添加量の多い S-29 (1.53%Mo+0.74%W) および S-30 (1.62%Mo+1.33%W) は比較的破断伸びが大きく、650°C 以上では 20% 以上の破断伸びを示す。これは S-4 (1.98%Mo 添加) の場合と同様多量の合金元素の添加により、 δ -フェライトが出現したことによるものと考えられる。

3.2 焼もどし硬さ

焼もどし硬さ測定結果を Fig. 7 に示す。Fig. 7-a は焼もどし硬さにおよぼす Mo の単独添加の影響を示したものである。Mo の添加は焼もどし硬さを向上させるが、クリープ破断強度の場合と同様 Mo の固溶強化および析出硬化作用により、焼もどし軟化抵抗を増加させるため高い硬さを維持しているものと考えられる^{5)~9)}。

Fig. 7-b は焼もどし硬さにおよぼす W の単独添加の影響を示したもので、Mo 添加の場合と同様 W の添加により焼もどし硬さは向上する。しかし、クリープ破断強度の場合ほど顕著な差は認められない。

Fig. 7-c は焼もどし硬さにおよぼす Mo および W の複合添加の影響を示したもので、複合添加の一例として S-1 に Mo を 1.59% 添加した S-3 を基準鋼として W を 0~1.33% 添加した場合を示してある。クリープ破断強度の場合と同様、W の添加量の増加にともない焼もどし硬さは低くなってくる。やはり、 δ -フェライトの出現によるものと考えられる。

3.3 組織観察

光学顕微鏡による観察組織を Photo. 1 および 2 に示す。Photo. 1 は焼入後 (1150°C, 1/2hr→油冷)、Photo. 2 は 700°C, 1000hr の焼もどし組織である。Mo を 1.98% 単独に添加した S-4 および Mo を 1.62%, W を 1.33% 複合添加した S-30 に δ -フェライトがみられ、前述のクリープ破断強度および焼もどし硬さを低下させている原因と考えられる。なお、本実験でもつともクリープ破断強度が高い S-3 (Mo 1.59% 添加) には δ -フェライトは存在しなかった。

Photo. 3 は 1150°C, 1/2hr→油冷の焼入処理、700°C, 1000hr の焼もどし処理を行なった試料をカーボン抽出レプリカを作成して電子顕微鏡で観察した組織で、

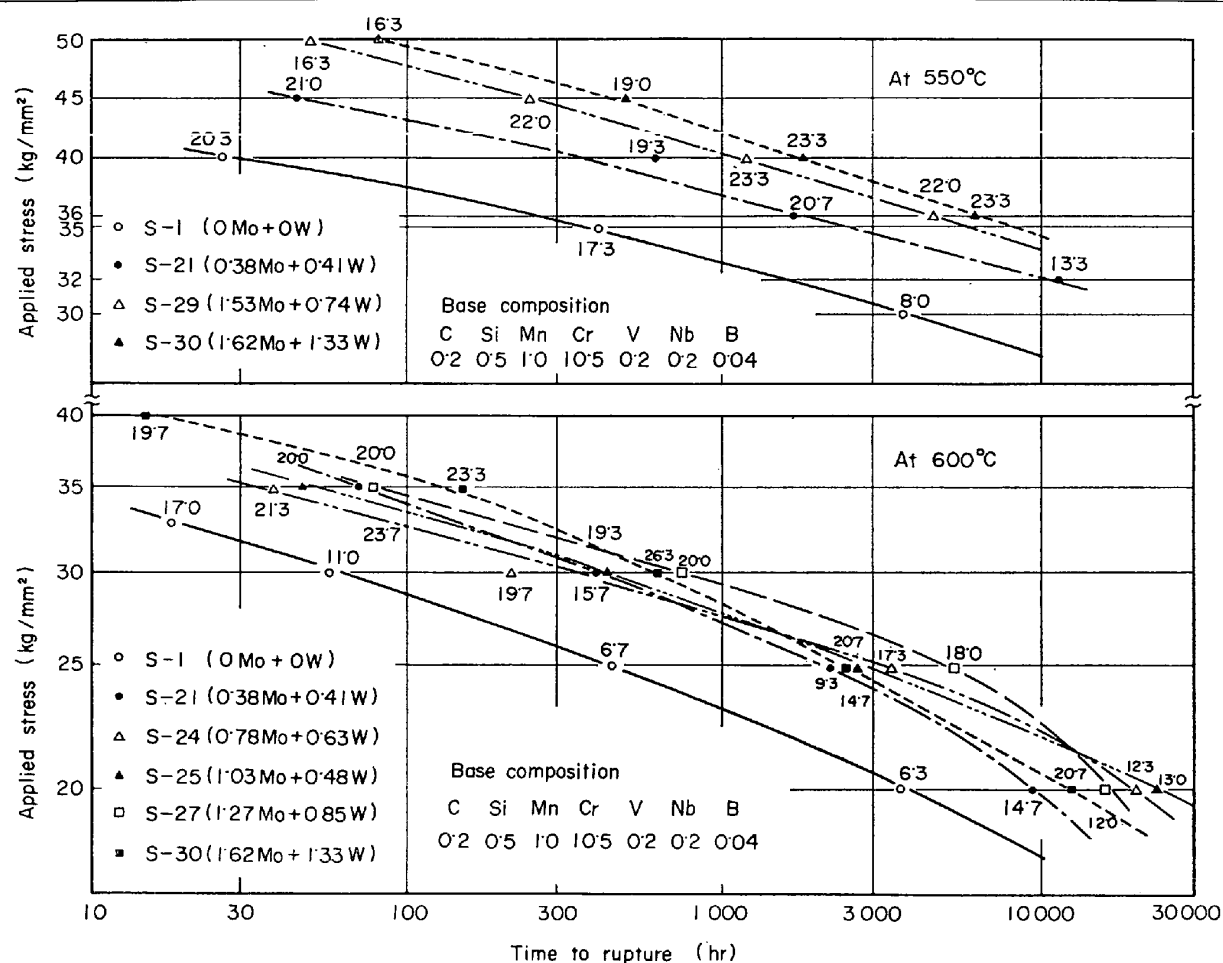


Fig. 5. Effect of molybdenum and tungsten on long period creep rupture strength of modified 12% heat resisting steel.

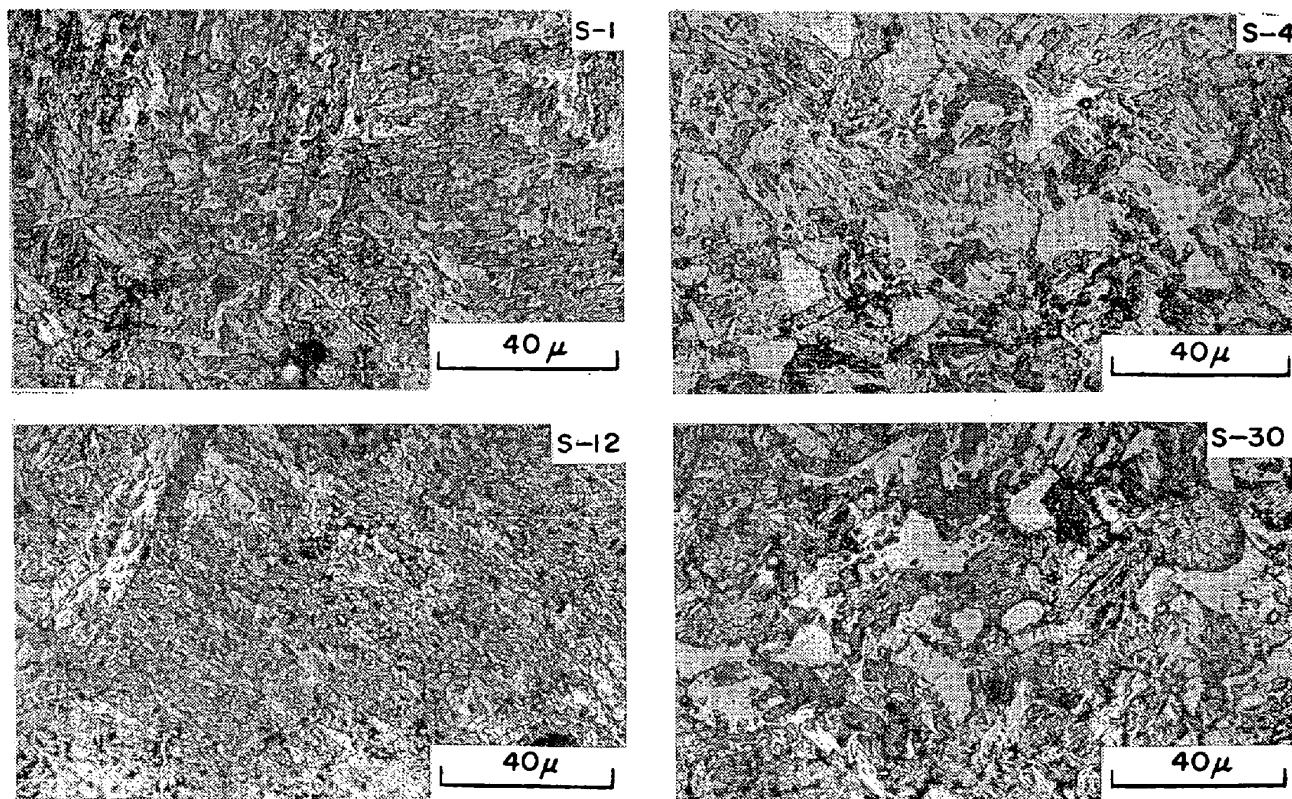


Photo. 1. Micrographs of modified 12% Cr heat resisting steels oil-quenched from 1150°C.

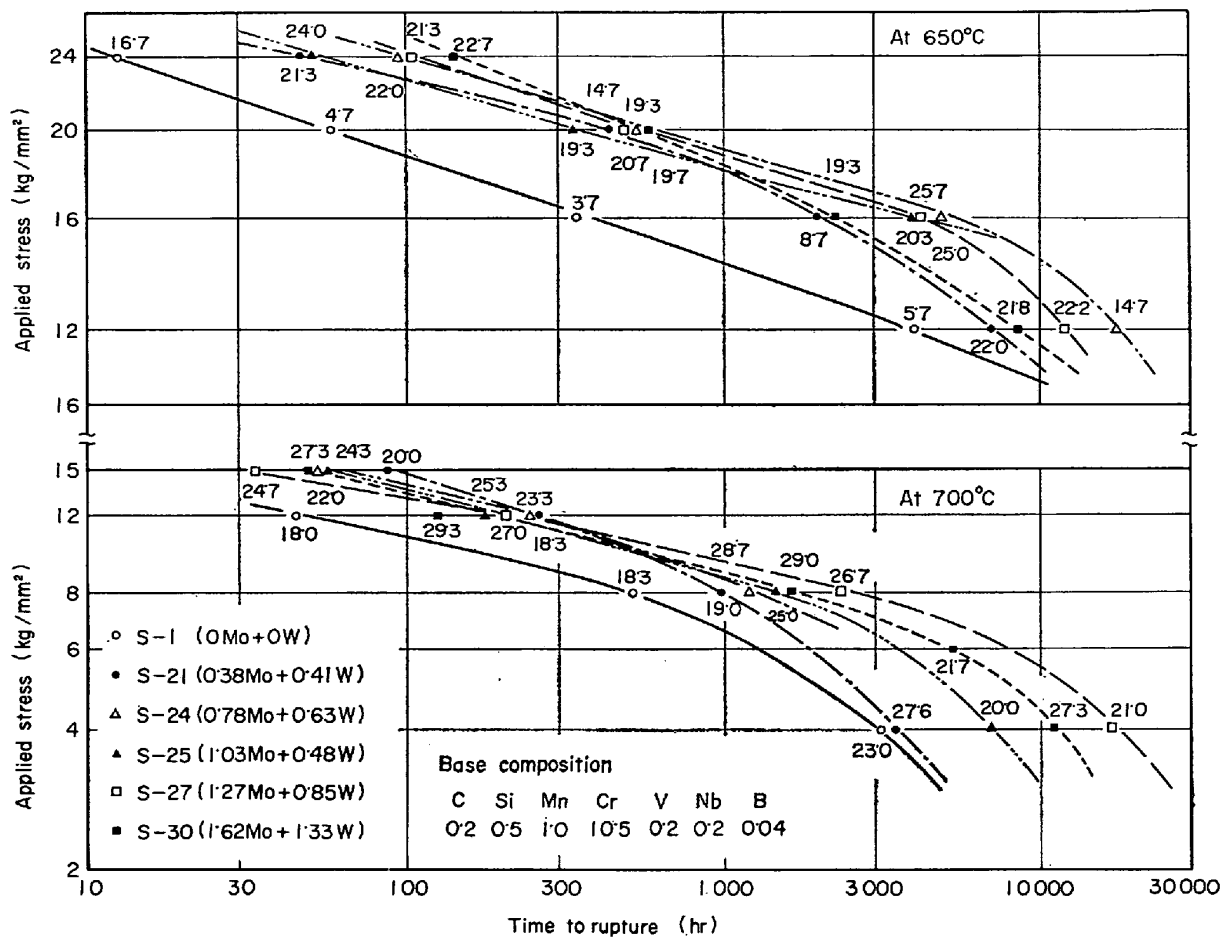


Fig. 6. Effect of molybdenum and tungsten on long period creep rupture strength of modified 12% Cr heat resisting steel.

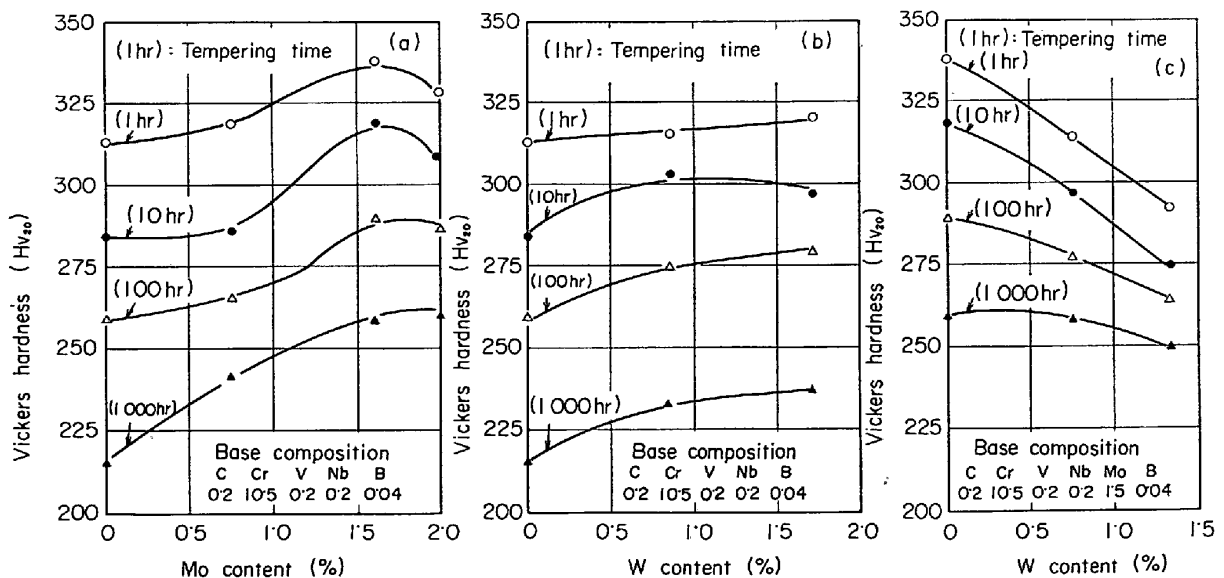


Fig. 7. Relationship between Mo or W content and hardness at 700°C.

MoおよびWの添加が炭化物の大きさなどにどのような影響をおよぼすかを調べたものである。S-1の炭化物は高温長時間の焼もどしにより他よりも凝集が著しい

が、MoおよびWを単独もしくは複合添加した鋼ではS-1よりも炭化物の凝集が遅れている。微細な炭化物はクリープ破断強度および焼もどし軟化抵抗の担い手の

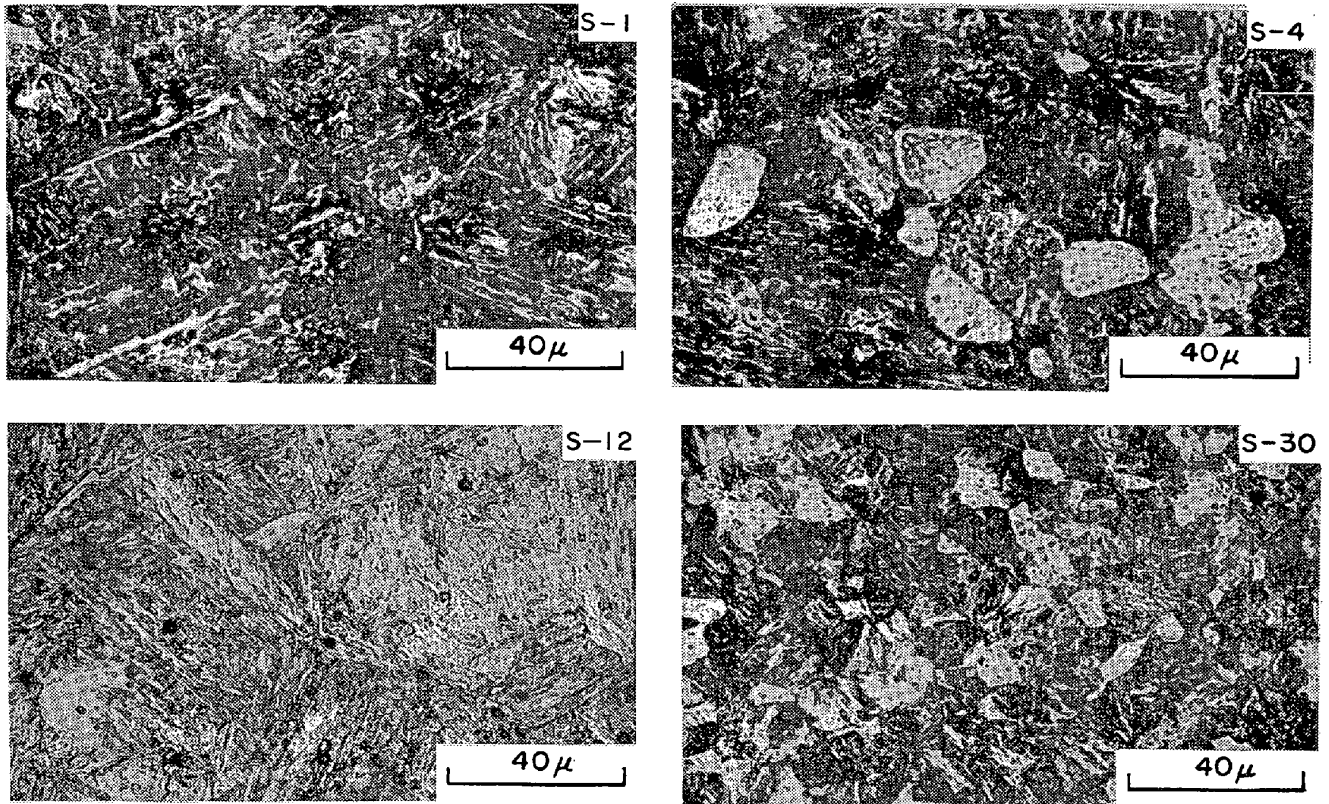


Photo. 2. Micrographs of modified 12% Cr heat resisting steels oil-quenched from 1150°C and tempered at 700°C for 1000 hr.

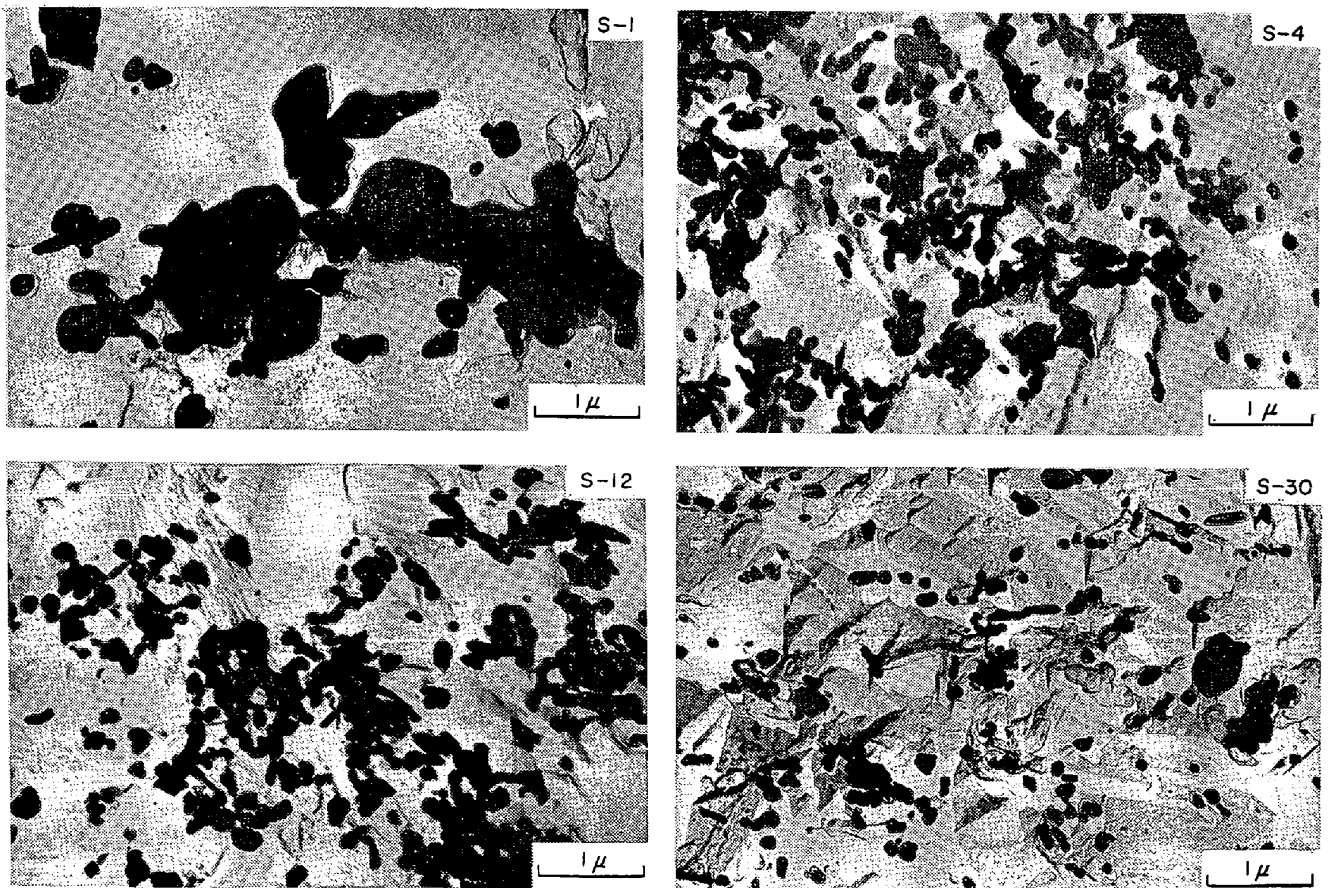


Photo. 3. Electron micrographs of modified 12% Cr heat resisting steels oil-quenched from 1150°C and tempered at 700°C for 1000 hr (extraction replica).

Table 2. Results of X-ray analysis of residues extracted from steels oil-quenched from 1 150°C and tempered.

Steel No	Tempering condition	700°C × 1hr	700°C × 100hr	700°C × 360hr
12Cr		$M_{23}C_6$	$M_{23}C_6$	$M_{23}C_6$
S-1 (0Mo)		$M_{23}C_6$ MC	$M_{23}C_6$ MC	$M_{23}C_6$ MC
S-2 (0.76Mo)		$M_{23}C_6$ MC	$M_{23}C_6$ MC	$M_{23}C_6$ MC
S-4 (1.98Mo)		$M_{23}C_6$ MC	$M_{23}C_6$ MC	$M_{23}C_6$ MC

一つであるので、Mo および W の添加により炭化物の凝集が遅らされるため高いクリープ破断強度および焼もどし硬さを高温長時間まで維持しているものと考えられる。

3.4 電解分離

電解分離によつて得られた残渣の X 線回折結果を Table 2 に示す。これによると、700°C の焼もどしにおいて 12Cr 鋼では $M_{23}C_6$ が確認された。Mo および W を添加していない S-1 では $M_{23}C_6$ および MC (NbC) が確認されたが、V の炭化物 (V_4C_3 など) やほう化物 (Fe_2B , Cr_2B など) は検出されなかつた。Mo を 0.76% 単独に添加した S-2 および 1.98% 添加した S-4 では $M_{23}C_6$ および MC が確認されたが、V の炭化物、Mo 単独の炭化物 (Mo_2C など)、 M_6C 、Laves 相 (Fe_2Mo)、ほう化物は検出されなかつた。なお、試料の都合で他の W 単独添加鋼や Mo および W の複合添加鋼については電解分離を行なわなかつた。したがつて、Table 2 は 12Cr 鋼、Mo 無添加鋼 (S-1)、Mo 添加鋼 (S-2 および S-4) に関するもののみであり、また後述の Fig. 8 も同様である。

Fig. 8 は抽出残渣を化学分析し、分析値から炭化物生成元素 (Fe を除く) の 700°C の焼もどしにおける分配率を算出し、炭化物収量および焼もどし硬さとともに示したものである。炭化物収量は炭化生成元素の添加量の増加とともに増加する。各元素の分配率をみると、Cr は Mo などの添加量の影響はほとんど受けず、鋼中の約 20% が炭化物になるようである。Mo は鋼中の Mo 量の約 27~42% 程度 (焼もどし条件によつて若干異なるが) が炭化物をつくつて析出硬化に寄与していることがわかる。Mo を 1.98% 添加した S-4 は炭化物収量および Mo の分配率がもつとも高く、また焼もどし硬さも高い。Nb は鋼中の Nb 量のほとんどが炭化物として析

出し、12Cr 鋼に単独に添加した場合とほぼ同様の傾向を示すが、V は鋼中の V 量の約 20% 程度しか炭化物をつくらず、12Cr 鋼に単独に添加した場合と異なる (12Cr 鋼に単独に添加した場合添加量約 1% で最大その約 84% 程度は炭化物になる⁴⁾)。これは、Nb および Mo などの添加によりマトリックス中の C 濃度が低下し、V 炭化物をつくる C 量が少なくなることによるものと考えられる。

クリープ破断強度および焼もどし硬さは析出炭化物の種類、大きさ、析出量、分布状態およびこれらに関連した転位密度の減少度、再結晶の程度などと密接な関係があるが、ここでは炭化物量の多い鋼が焼もどし硬さが高いことがわかる。

4. 考 察

Mo および W を 0.2%Cr, 10.5%Cr, 0.2%V, 0.2%Nb, 0.04%B を含む 12%Cr 系耐熱鋼に添加すると、これらの元素の固溶強化作用や析出硬化作用などによつて、クリープ破断強度が著しく改善される。700°C の焼もどし試料の電解分離の結果から、添加量の約半分程度 (Mo の場合) が析出硬化に寄与し、残りはマトリックスに固溶して固溶強化に寄与しているものと考えられる。固溶強化作用として種々の場合が考えられるが、Mo および W は置換型の元素であるのでたとえばコットレル効果 (侵入型元素の C, N などが添加された場合に著しい) などは考慮に入れる必要はないと考えられ、転位との弾性的相互作用¹⁰⁾、IS 効果^{11)~13)}などによるものと考えられる。このうち IS 効果は Fe に C, N などの侵入型原子と Cr, Mo などの置換型原子とを添加した場合に起こる効果で、本研究では 12%Cr を含む耐熱鋼に Mo や W を添加しており、IS 効果の理論がうまくあてはまるようである。

また、析出硬化作用についても多くの耐熱鋼および耐熱合金に利用されており、固溶強化作用とともに耐熱材料の強化の担い手となつている。

12%Cr 耐熱鋼に Mo や W などの合金元素を添加してクリープ破断強度や焼もどし硬さを改善する研究はかなり以前から行なわれている。KOUTSKY らは 12%Cr 耐熱鋼に Mo, W, V などの合金元素を添加して行なつた研究の結果をつぎのように報告している。すなわち、0.2%C-12%Cr 鋼に Mo を 0.55%, 0.94%, 2.20% 単独に添加すると、600°C のクリープ破断強度は Mo の添加量の多いものほど高い。また W を 1.04%, 2.12%, 3.97% 単独に添加した場合やはり添加量の多いものほどクリープ破断強度が高い。また Mo を 2.20% 添

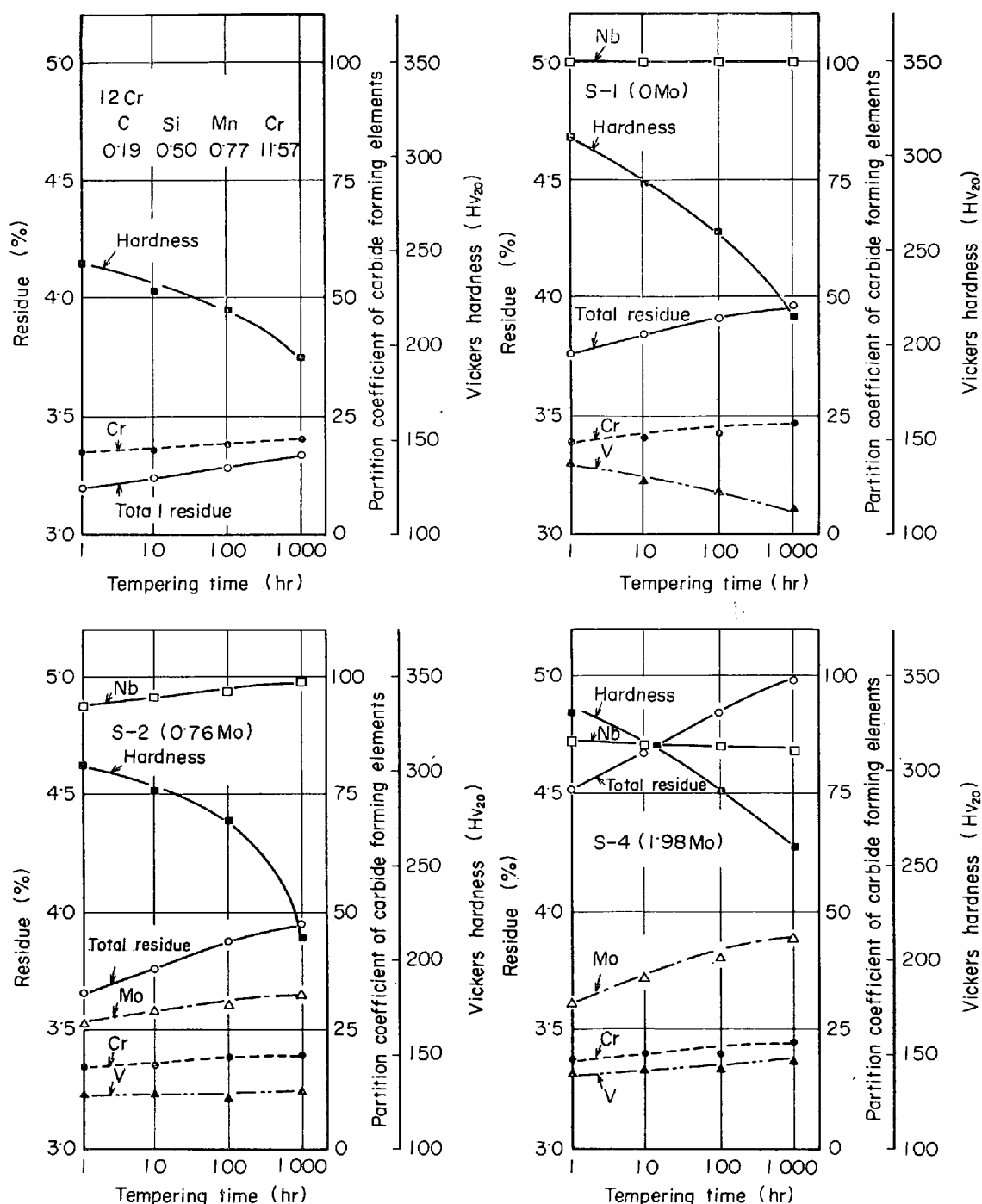


Fig. 8. Relationship between tempering time and hardness, percentage of residue and partition coefficient of carbide forming elements at 700°C.

加した鋼には約 16%, W を 3.97% 添加した鋼には約 20% の δ -フェライトが存在する。焼もどしによる析出相は 650°C の短時間側では $M_{23}C_6$, M_2X , Mo を添加した鋼では M_2X のかわりに M_6C がある。長時間の焼もどしでは, Mo を 0.55%, 0.94% 単独に添加した鋼および W を 1.04%, 2.12% 添加した鋼では $M_{23}C_6$ と M_2X があり, Mo を 2.20% 添加した鋼および W を 3.97% 添加した鋼では $M_{23}C_6$ と Laves 相 (Fe_2Mo も

しくは Fe_2W) が存在する。これらの析出によつて 12% Cr 鋼のクリープ破断強度は著しく改善される⁷⁾。さらに 0.1~0.3%C-12%Cr-0.2~0.3%V-0.1~1.0%Ni 鋼に Mo-W を添加して析出相の種類, δ -フェライト量などについて研究した。それによると, 0.15%C-11.5%Cr-0.9%Ni-0.8%W-0.6%Mo-0.28%V 鋼は 1050°C から油焼入れ, 680°C, 3hr→空冷の焼もどしを行なった場合, δ -フェライトは存在しない。また, 析出相も $M_{23}C_6$ の

みであり、これらは 650°C, 3 000hr の焼もどしを行なっても変化しない。一方、上記の鋼の Ni を 0.2%, W を 3.9% にすると同じ熱処理条件で 48% の δ -フェライトが存在し、析出相も $M_{23}C_6$ のみであったものが、650°C, 3 000hr の焼もどしを行なうと $M_{23}C_6$ と Fe_2W になると報告している⁸⁾。また、0.2%C-11.5%Cr-0.2%V-0.25%Nb 鋼に 2% の W および 2% の W+0.6% の Mo を添加して、600°C のクリープ破断強度を比較すると長時間側で複合添加鋼の強度が低くなると報告している⁹⁾。KOUTSKY らの研究結果と著者らの研究結果とはかなりよく一致するが、7) の文献中で δ -フェライトが出現している鋼がもつともクリープ破断強度が高くなっているのは、著者らの行なつた Mo の添加量 1.5% 付近がぬけていることによるものと考えられる。また、本研究では Laves 相が検出できなかつたが、KOUTSKY らの研究結果を参考にして、試料の選択、実験方法について今後検討しなければならないと考える。

HEDE らは同様の研究を行なつて 12%Cr 鋼, 12%Cr-0.5%Mo 鋼および 12%Cr-0.5%Mo-0.4%V-0.2%Nb 鋼の 550°C, 10 kg/mm² のクリープ試験において、最小クリープ速度の比が 500:80:1 になると報告し¹⁴⁾、この原因として合金元素の添加により炭化物の凝集が遅れること、さらにこれに関連して転位密度の減少が少なく、再結晶が遅れることなどをカーボン抽出レプリカや薄膜の電子顕微鏡観察結果からあげている¹⁴⁾。本研究では薄膜の観察は行なっていないが、炭化物の状況と転位密度、再結晶現象は相互に関連していることを考えると、本研究における Mo および W の強化機構を解明する上でカーボン抽出レプリカを観察したことは有益であつたといえる。さらに、HEDE らの研究結果を参考にクリープ破断後の試験片を今後観察したい。

添加元素と析出相については MILLS¹⁵⁾, KUO^{16)~18)},

GEMMIL¹⁹⁾ らの研究があり、各々の添加元素の単独の炭化物、三元以上の炭化物、金属間化合物の存在について詳細に述べられている。

以上のごとく 12%Cr 耐熱鋼に合金元素を添加することはクリープ破断強度を改善するために非常に有効であり、とくに Mo および W の添加の場合には破断伸びを阻害せずにクリープ破断強度を改善するので、好ましい合金元素であるといえる (V, Nb, B のみを添加した S-1 は破断伸びが小さく、またクリープ破断強度も十分とはいえない)。

本研究では 12%Cr 系耐熱鋼に種々の量の Mo および W を添加してクリープ破断強度におよぼす影響を検討してきたが、得られた結果をもとに Mo および W の添加量とクリープ破断強度との相関関係を定量的に求めるため、数学的な表示を試みた。Mo および W の添加量とクリープ破断強度との関係を図示してみると、たとえば Fig. 9 のごとくになり、複雑な形をしているが近似的には二次式で表示できるものと考えつぎのような関係式をつくつてみた。すなわち、

$$\sigma_R = A + B \times (\%Mo)^2 + C \times (1\%Mo) + D \times (\%W)^2 + E \times (\%W) \quad (kg/mm^2) \dots\dots (1)$$

さらに、Mo と W の交互作用が期待できるので $[(\%Mo) \times (\%W)]$ の項を加え

$$\sigma_R = A + B \times (\%Mo)^2 + C \times (\%Mo) + D \times (\%W)^2 + E \times (\%W) + F \times [(\%Mo) \times (\%W)] \quad (kg/mm^2) \dots\dots (2)$$

ここで σ_R : クリープ破断強度, A : 定数, B : Mo の二次のクリープ破断強度係数, C : Mo の一次のクリープ破断強度係数, D : W の二次のクリープ破断強度係数, E : W の一次のクリープ破断強度係数, F : Mo と W の交互作用のクリープ破断強度係数。

(2) 式に実験で得られた種々の試験条件に対するク

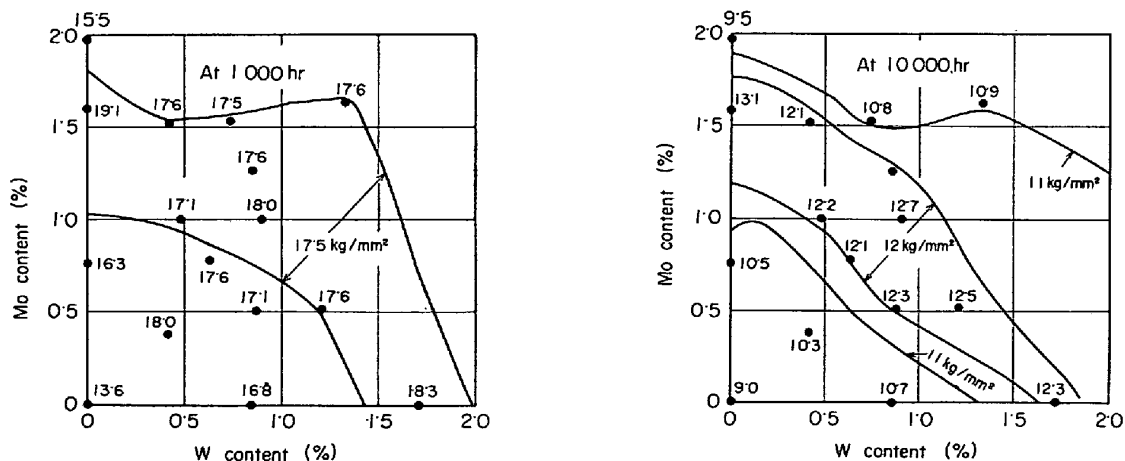


Fig. 9. Relationship between Mo and W contents and creep rupture strength (at 650°C).

Table 3. Results of calculation from creep rupture strength equation.

Steel No	650°C, 1 000hr			650°C, 10 000hr		
	σ_A kg/mm ²	σ_B kg/mm ²	$(\sigma_A - \sigma_B)^2$ kg/mm ²	σ_A kg/mm ²	σ_B kg/mm ²	$(\sigma_A - \sigma_B)^2$ kg/mm ²
S-1	13.60	14.30	0.48	9.00	8.40	0.36
S-2	16.30	17.14	0.71	10.50	11.81	1.72
S-3	19.10	17.64	2.12	13.10	11.80	1.69
S-4	15.50	16.94	2.09	9.50	10.45	0.91
S-11	16.80	16.13	0.45	10.00	10.00	0.00
S-12	18.20	18.18	0.00	12.30	12.34	0.00
S-21	18.00	16.63	1.88	10.30	10.96	0.43
S-22	17.10	17.64	0.29	12.30	11.98	0.10
S-23	17.60	18.15	0.30	12.50	12.54	0.00
S-24	17.60	17.75	0.02	12.10	12.17	0.01
S-25	17.10	17.84	0.55	12.20	12.25	0.00
S-26	18.00	18.06	0.00	12.70	12.43	0.08
S-27	17.60	17.88	0.08	12.40	12.09	0.10
S-28	17.60	17.57	0.00	12.10	11.60	0.25
S-29	17.50	17.47	0.00	10.80	11.42	0.38
S-30	17.60	17.09	0.26	10.90	10.97	0.01

 σ_A : obtained value from experiment. σ_B : calculated value.

リープ破断強度と化学成分を入れ最小二乗法を用いてコンピュータで計算を行なつて A~F の値を求めた。一例として、650°C, 1 000hr および 10 000hr のクリープ破断強度を表示するとつぎのごとくなる。すなわち、

$$\begin{aligned} \sigma_R \text{ 650}^\circ\text{C, 1 000hr} = & 14.30 - 1.98(\%Mo)^2 \\ & + 5.25 \times (\%Mo) + 0.11 \times (\%W)^2 \\ & + 2.09 \times (\%W) - 1.63 \times [(\%Mo) \\ & \times (\%W)] \text{ (kg/mm}^2\text{)} \dots\dots\dots (3) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \sigma_R \text{ 650}^\circ\text{C, 10 000hr} = & 8.40 - 2.83 \times (\%Mo)^2 \\ & + 6.65 \times 1\%Mo + 0.47 \times (\%W)^2 \\ & + 1.50 \times (\%W) - 1.67 [(\%Mo) \\ & \times (\%W)] \text{ (kg/mm}^2\text{)} \dots\dots\dots (4) \end{aligned}$$

となる。(3) 式および (4) 式を用いたクリープ破断強度の計算値と実測値の関係を Table 3 に示す。(3) および (4) 式は Mo および W 以外の元素量は一定であるという仮定のもとでつくられた式であるが、実際には Table 1 にみられるように C, V, Nb, B 量にバラツキがあり、これらのバラツキによつて当然のことながらクリープ破断強度にもバラツキを生じているはずである。したがつて Table 3 はこのようなバラツキを考慮すると計算値と実測値とはかなりよく一致していると考えられる。なお、W の二次のクリープ破断強度係数は他の係数にくらべてかなり小さいので、実際にこれらの式を用いる場合には無視してもよいと考える。(3) および (4) 式から 650°C, 1 000hr のクリープ破断強度は 1.28%Mo + 0.72%W 付近で最高になり、650°C, 10 000 hr では 0.90%Mo + 0.93%W 付近で最高になる。

5. 結 言

0.2%C, 10.5%Cr, 0.2%V, 0.2%Nb, 0.04%B を含む 12%Cr 系耐熱鋼のタリープ破断強度を改善するため Mo および W の単独ならびに複合添加を行なつて種々検討した。その結果をまとめるとつぎのごとくである。

(1) Mo および W の添加により、12%Cr 系耐熱鋼のクリープ破断強度は著しく改善される。Mo の単独添加の場合には添加量約 1.6% でクリープ破断強度が最高になるが、それ以上添加すると、 δ -フェライトが出現して強度は低下してくる。W の単独添加の場合には添加量 1.7% ではまだクリープ破断強度は増加の傾向にある。複合添加の場合にも Mo 量に換算して約 1.6% 付近で最高になる。

(2) 焼もどし硬さもクリープ破断強度の場合とほぼ同様の傾向を示す。

(3) 光学顕微鏡による組織観察により、Mo を 1.98% 単独に添加した試料と Mo を 1.62%, W を 1.33% 複合添加した試料に δ -フェライトが検出され、 δ -フェライトの出現はクリープ破断強度の低下と密接な関係があることがわかつた。

(4) カーボン抽出レプリカの電子顕微鏡観察により、Mo および W を添加すると析出炭化物の凝集が著しく抑制されることがわかり、微細な析出炭化物がクリープ破断強度の担い手の一つであると推察される。

(5) 電解分離による押出残渣を X 線回折した結果、700°C の焼もどしでは 12%Cr 鋼には $M_{23}C_6$, 12%Cr-

V-Nb-B 鋼には $M_{23}C_6$, MC(NbC), 12%Cr-V-Nb-B-Mo 鋼には $M_{23}C_6$, MC(NbC) の析出が確認されたが, V 添加鋼で V 単独の炭化物, Mo 添加鋼で Mo 単独の炭化物をはじめ, M_6C , 金属間化合物 (Laves 相など) は確認されなかった。

(6) Mo および W の添加量とクリープ破断強度との相関関係式が得られた。この式は比較的誤差が少なく, 計算値と実測値とはかなりよく一致した。たとえば, 650°C, 1000hr および 650°C, 10000hr のクリープ破断強度はそれぞれつぎのごとくに表わされる。すなわち,

$$\begin{aligned}\sigma_R \text{ 650}^\circ\text{C, 1000hr} &= 14.30 - 1.98 \times (\%Mo)^2 \\ &\quad + 5.25 \times (\%Mo) + 0.11 \times (\%W)^2 + 2.09 \\ &\quad \times (\%W) - 1.63 \times [(\%Mo) \\ &\quad \times (\%W)] \text{ (kg/mm}^2\text{)} \\ \sigma_R \text{ 650}^\circ\text{C, 10000hr} &= 8.40 - 2.83 \times (\%Mo)^2 \\ &\quad + 6.65 \times (\%Mo) + 0.47 \times (\%W)^2 + 1.50 \\ &\quad \times (\%W) - 1.67 \times [(\%Mo) \\ &\quad \times (\%W)] \text{ (kg/mm}^2\text{)}\end{aligned}$$

なお, 今後の問題としてつぎのことを考えている。

(1) δ -フェライトの存在がクリープ破断強度を低下させる原因であることが明らかになったので, δ -フェライト量とクリープ破断強度との定量的な関係を明らかにする。

(2) 今後さらに長時間側のデータがでてくるので10万時間のクリープ破断強度と Mo および W 量の相関関係を確認する。

(3) 薄膜の電子顕微鏡観察などにより転位密度の減少度や再結晶の程度などを調べることにより, Mo および W の強化機構を定量的に明らかにする。

終りにあたり; 本研究に終始暖いご援助ならびにご助

言を賜わった日立金属(株) 本社小野参与をはじめ, 実験に協力していただいた日立金属(株) 安来工場冶金研究所徳田研究員, コンピューター計算をやつていただいた松元主住研究員に感謝の思を表します。

文 献

- 1) H. W. KIRKLY and R. T. TRUMAN: High Temperature Properties of Steels, ISI Special Report (1967) 97, p. 367
- 2) G. L. BRIGGS, A. F. MARSH, and J. W. S. STAFFORD: *ibid.*, (1967) 97, p. 387
- 3) M. C. MURPHY and G. D. BRANCH: JISI, 206 (1969), p. 266
- 4) 例えば 藤田利夫: 学位論文 (1960) [東京大学]
- 5) 芥川, 藤田: 鉄と鋼, 41 (1955) 9, p. 986
- 6) 芥川, 藤田: 鉄と鋼, 41 (1955) 9, p. 988
- 7) J. KOWTSKY and J. JEZEK: JISI, 203 (1965), p. 707
- 8) J. KOUTSKY and J. JEZEK: JISI, 200 (1962), p. 938
- 9) J. KOUTSKY: JISI, 205 (1967), p. 763
- 10) 平 (編): 金属材料の高温強度 (養賢堂) [1968]
- 11) 門間, 須藤: 日本金属学会誌, 29 (1965), p. 191
- 12) 門間, 須藤: 日本金属学会誌, 29 (1965), p. 941
- 13) 門間, 須藤: 日本金属学会誌, 30 (1966), p. 558
- 14) A. HEDE and B. ARONSSON: JISI, 207 (1969), p. 1241
- 15) K. C. MILLS, B. B. ARGENT, and A. G. QUARRELL: JISI, 197 (1961), p. 9
- 16) K. KUO: JISI, 185 (1957), p. 297
- 17) K. KUO: JISI, 173 (1953), p. 363
- 18) K. KUO: JISI, 184 (1956), p. 258
- 19) M. G. GEMMIL, H. HUGHES, J. D. MURRAY, F. B. PICKERING, and K. W. ANDREWS: JISI, 188 (1958), p. 122