

論 文

UDC 669.14.018.44 : 669.15'26-194-175.2 : 539.434 : 669.782 : 620.186

低 Si-12Cr 耐熱鋼のクリープ破断強さと微細組織*

朴 翊 旻**・朝 倉 健太郎***

藤 田 利 夫****・渡 辺 十 郎*****

Creep Rupture Strength and Microstructure of Low Si-12Cr Heat Resisting Steel

Ik-min PARK, Kentaro ASAKURA,

Toshio FUJITA, and Juro WATANABE

Synopsis:

The beneficial characteristic of vacuum carbon deoxidized low-Si steels, in which macro-segregation in large ingots was hardly observed, was applied to a 12Cr heat resisting steel. The studies on the microstructures and creep rupture properties for a low Si-12Cr-1.5Mo-0.2V-0.05Nb steel after various heat treatments were carried out. The creep recovery process, the precipitation characteristics of $M_{23}C_6$, and the dissolution and agglomeration of the fine precipitates was investigated by the aid of transmission electron microscope. Furthermore, the effects of prior tempering temperature and creep stress on the microstructures and mechanical properties were also investigated.

This steel exhibits a creep rupture strength 1.4 times higher than that of the conventional super 12Cr rotor steels. The austenitizing temperature effective for the long term creep strength was found to be in the range of 1050°C-1100°C and optimum prior tempering temperature was about 700°C.

1. 緒 言

近年、火力発電用蒸気タービンでは熱効率の向上などから使用蒸気の高温・高圧化¹⁾²⁾にともない高温強さ、靱性、疲労強さなど特性のすぐれた動翼、翼車材の要求がますます高まっている。

翼車材には従来から 1Cr-1Mo-1/4V 鋼が使用されてきたが、前述の要求を満たすべく中圧タービンにおいては 12Cr 耐熱鋼が主流の座を築きつつある。代表的な鋼種は米国の 12Cr-Mo-V-Nb-N 鋼³⁾⁴⁾、わが国では 12Cr-Mo-V-Ta-N 鋼⁵⁾⁶⁾ などである。一般に 12Cr 系耐熱鋼は粒内に分布する MX, M_2X 型析出物に原子半径の大きな元素を導入し、析出物の格子定数を母相の格子定数よりも相対的に大きくすることによって整合ひずみを増加させ、焼もどし軟化抵抗の増大をはかっている⁷⁾。また Si 添加はフェライト・マトリックスの格子定数を減少させる元素であるため整合ひずみからみても好まし

く、さらには耐高温酸化性の改善のために Si を増量して使用されることもあつた⁸⁾。これに対して、VCD 法によつて低 Si 鋼はマクロ偏析を少なくし、機械的性質の均一化や焼もどし脆性を減少させる利点が認められている⁹⁾。

本研究は TAF 鋼^{10)~12)}を基本組成とし、Si 添加量を従来鋼の 0.3~0.5% から VCD 法によつて 0.02%程度まで低下させ、かつ長時間におけるクリープ破断強さが最も高まるように Mo, V, Nb などの合金元素を調整した 12Cr 耐熱鋼のクリープ破断強さと微細組織について調べた。さらにこれまで多くの研究は^{7)8)13)~15)}X線回折、カーボン抽出レプリカ法により炭化物の同定、分布、凝集速度を調べたもので、それも高温・短時間の組織観察によつて低温・長時間側の組織を予測しているにすぎない。このことから従来明確にされていない 12Cr 耐熱鋼のクリープ回復過程についても検討した。

* 昭和 53 年 10 月本会講演大会にて発表 昭和 54 年 3 月 22 日受付 (Received March 22, 1979)

** 東京大学大学院 (Graduate School, The University of Tokyo, 7-3-1 Hongo Bunkyo-ku 113)

*** 東京大学工学部 (Faculty of Engineering, The University of Tokyo)

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

***** (株)日本製鋼所室蘭製作所 (Muroran Plant, The Japan Steel Works, Ltd.)

Table 1. Chemical composition of the specimen (wt%)

C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Cu	Mo	V	Nb	N	Al
0.19	0.02	0.33	0.003	0.009	0.02	11.07	0.01	1.48	0.21	0.043	0.021	0.005

2. 供試材および実験方法

2.1 供試材と熱処理

本実験で使用した供試材は VCD 法で 30 kg 溶解後 1100°C~950°C 付近で鍛造し 20 mm ϕ の丸棒にした。その化学成分を Table 1 に示す。

クリープ破断試験片は 1050°C, 1100°C, 1150°C $\times$ 1/2h $\rightarrow$ 油冷および空冷焼入れ後, 700°C $\times$ 1h $\rightarrow$ 空冷と 570°C $\times$ 1h + 620°C $\times$ 1h $\rightarrow$ 空冷 2 段階焼もどしの熱処理を行つた。焼もどし硬さ測定用の試料は 20 mm ϕ 鍛造後, さらに 10 mm の角棒に鍛造した。焼入処理は 950°C ~ 1150°C $\times$ 1/2 h $\rightarrow$ 油冷, 焼もどし処理は 550°C, 600°C, 650°C $\times$ 1/2h ~ 3 000 h $\rightarrow$ 空冷を行つた。

2.2 実験方法

クリープ破断試験片は平行部 6 mm ϕ , 標点間距離 30 mm に作製し, レバー式シングル型クリープ破断試験機(短時間側)とバネ式マルチ型クリープ破断試験機(長時間側)を用いた。

析出炭化物同定のための電解分離には 5% 塩酸-エタノール溶液を使用し, 電流密度 20~30 mA/cm² で電解後, 0.1 μ フィルタを用いて残渣を回収した。残渣の X 線回折には Mo, Cu, Cr ターゲット, 格子定数の測定には Si 粉末標準試料を用いた。

カーボン抽出レプリカ法では試料を Villela 腐食液(塩酸+ピクリン酸+エタノール)で処理した後, クロム+カーボン蒸着を施した。薄膜観察用の試料は破断部から約 10 mm 離れた平行部から採取し, 0.1 mm 厚まで機械研磨した後, 燐酸・クロム酸混液で一次電解研磨後, 0°C の氷酢酸+クロム酸+水で仕上げ研磨を行つた。電子顕微鏡は JEM-150 (加速電圧: 150 kV) を用いた。

3. 実験結果および考察

3.1 クリープ破断強さ

クリープ破断試験結果を Fig. 1~4 に示す。Fig. 1 は油冷材, Fig. 2 は空冷材, Fig. 3 は 700°C 焼もどし材と 570°C+620°C 2 段階焼もどし材のクリープ破断曲線を示している。各々のクリープ破断強さは 550°C $\times$ 1 000 h で 39~41 kg/mm², 600°C $\times$ 1 000 h で 25~28 kg/mm² である。550°C~600°C 付近ですぐれたクリープ破断強さを示した。しかも破断伸び(図中数字)は

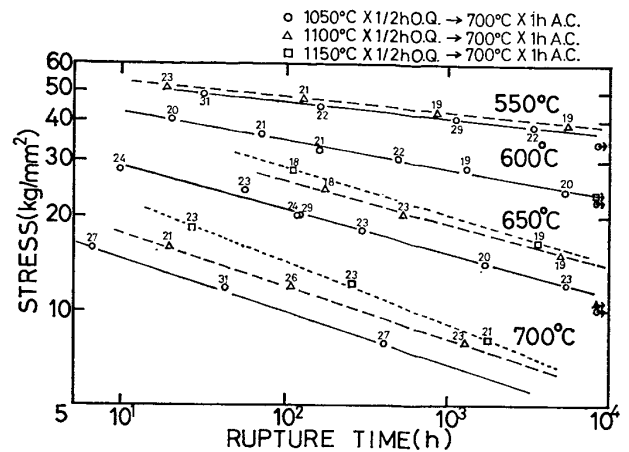


Fig. 1. Creep rupture properties of the oil-quenched specimens.

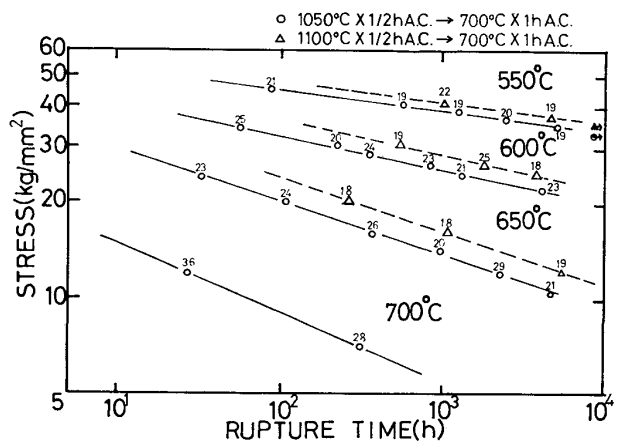


Fig. 2. Creep rupture properties of the air-cooled specimens.

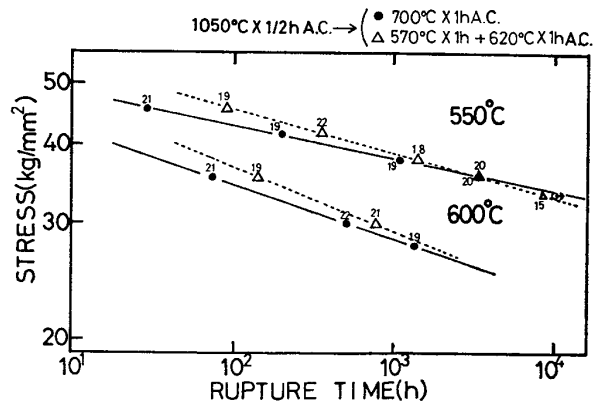


Fig. 3. Effect of prior tempering temperature on creep rupture properties.

20% 前後ある。

Fig. 4 は Larson-Miller (以下 L. M. と略す) パラメータ (定数 $C=25$) で各種翼車材と本鋼のクリープ破断強さを比較したものである。米国の翼車材 (0.2C-12Cr-1.0Mo-0.2V-0.07Nb-0.06N) は 550°C $\times$ 10⁵ h のクリープ破断強さが約 22 kg/mm² であるのに対して,

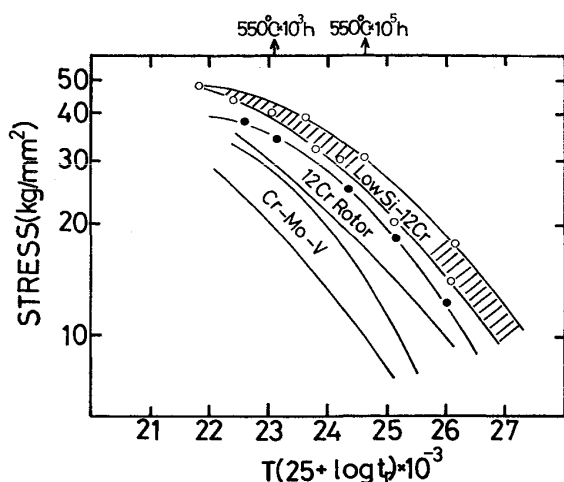


Fig. 4. Creep rupture strength of various rotors.

本鋼は約 30 kg/mm² を有し、約 40% のクリープ破断強さの向上を示した。

Si 量を減らすとフェライト・マトリックスの格子定数が大きくなるため、整合ひずみは低下し、強度も低下すると予測したが⁷⁾⁸⁾、実際に 0.5%Si-12Cr 鋼と 0.02%Si-12Cr 鋼におけるフェライト・マトリックスの格子定数を測定すると、その差は $5 \times 10^{-4} \text{Å}$ であった。この差がどの程度、強度に寄与するか明確ではないが、結果的に母相との整合ひずみの減少よりも、クリープ中の拡散速度が遅くなるように Mo, V, Nb などを最適添加したことによる析出物の安定化、格子定数の増加などが大きく作用し、これが長時間側まで母相との整合ひずみを維持して、焼もどし軟化抵抗を高めているものと推測される。

本鋼を米国の成分と比較すると、Mo の増量 (1.5% Mo) は 550°C~600°C の長時間側でかなりの効果が認められ、また 0.05% 以上の N 量は長時間のクリープ破断強さを低下させるため、550°C 付近で多く実用される 12Cr 耐熱鋼には 0.02%N 程度¹⁶⁾の添加が最適と考えられる。

3.2 溶体化温度と冷却速度の影響

溶体化温度が 1100°C の場合、1050°C と比較すると 10³ h のクリープ破断強さは Fig. 1~2 に示されるように 550°C~700°C の試験温度全域にわたり約 2~3.5 kg/mm² の向上がみられたが、逆に破断伸びは約 3~5% の低下を示した。これは溶体化温度が 50°C 高くなると固溶体強化に基づく母相の強化が長時間側まで影響をおよぼすためと考えられる。しかし、1150°C になるとクリープ破断曲線の傾きは急激で、長時間側においては 1100°C の場合とほとんど差がなくなる傾向が 650°C、

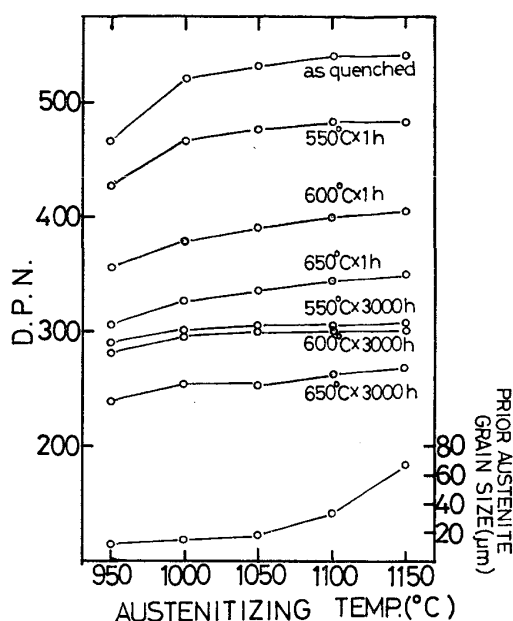


Fig. 5. Effect of austenitizing temperature on prior austenite grain size and hardness.

700°C 試験で認められた。

溶体化温度による旧オーステナイト粒径および焼もどし硬さ変化を Fig. 5 に示す。これによると 1050°C 付近から粒径の変化がみられる。これは結晶粒の微細化作用がある末固溶 NbC, M₂₃C₆ など炭化物の溶解度¹⁷⁾¹⁸⁾が、1050°C 前後で急激に変化するためと考えられる。また 550°C~650°C × 3000 h までの焼もどし硬さは溶体化温度が高くなるにつれて増加がみられる。

12Cr 耐熱鋼のクリープ回復過程は転位の上昇運動を抑制する微細析出物の種類、析出速度、析出量、凝集速度に依存するとすれば、溶体化温度のちがいによる固溶度の差はクリープ破断強さにも大きな影響を与える。しかし、1100°C、1150°C 焼入れ処理の場合は長時間になるにつれて、マルテンサイト・ラスの形状や析出物の凝集、析出量などの諸形態がほぼ同じになるためクリープ破断強さに差がなくなると考えられる。

冷却速度の影響を調べるために油冷材と空冷材を比較すると、油冷材の方が 1000 h クリープ破断強さで 0.5~1.5 kg/mm² ほど強い。油冷材はマルテンサイトに少量のベイナイトを含む組織であるのに対し、空冷材は油冷材に比べてベイナイトを多く含むマルテンサイト-ベイナイト混合組織となる。下部組織は冷却速度および試料の大きさに左右されやすい。小型試片の場合は問題はないが、表皮部と中心部で冷却速度の差がでやすい大型試片の場合は残留オーステナイトが生成する危険性もある。特に冷却速度が遅くなりやすい大型翼車材の熱処理においては、高温強度の面ではマルテンサイト組織が有

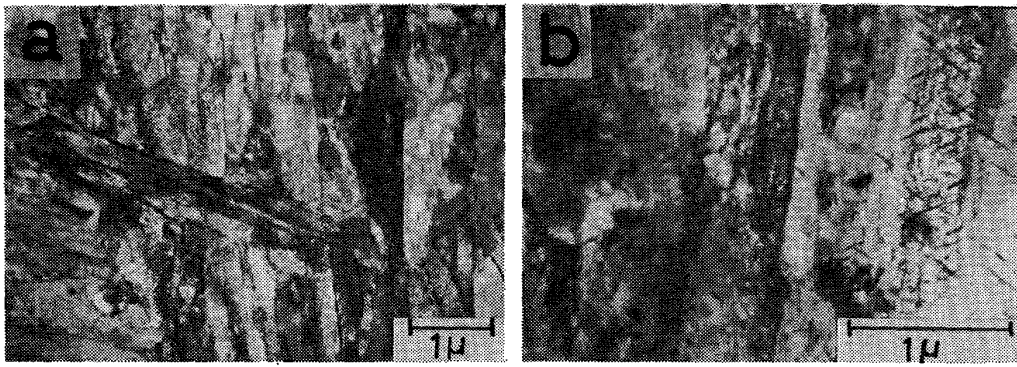


Photo. 1. Transmission electron micrographs showing influence of prior tempering temperature.
(a) 700°C×1 h (b) (570°C+620°C)×1 h

利であるため油冷が必要と思われる。

3.3 初期焼もどし温度の影響

700°C 焼もどし材と 570°C+620°C 2 段焼もどし材をクリープ破断強さで比較すると、Fig. 3 に示したように短時間側では 2 段焼もどし材のほうが強い。長時間側ではほとんど差がなくなり、ついには等価の傾向がみられる。

12 Cr 耐熱鋼の初期焼もどしは使用温度より 100°C ~200°C の高い温度で行った方が、50°C~100°C の高い温度で焼もどした材料よりも長時間側でゆるやかなクリープ軟化を示すことが知られている¹⁴⁾¹⁹⁾。HEDE¹⁵⁾らも使用温度より 100°C~200°C の高い温度で、最適時間の初期焼もどしを行うと、球状化した Fe_3C は再溶解し、粒内に微細に分散した炭化物によつて母相は 50°C ~100°C の高い温度で焼もどしたときよりもゆるやかに軟化し、安定なクリープ速度を示すと指摘しているが、本鋼においても同じ結果が得られた。

Photo. 1(a) は 1050°C×1/2h→油冷後、700°C×1h→空冷焼もどし状態の電顕組織で、典型的なラス状マルテンサイト組織を呈する。内部には極微細な析出物 (<100Å) がすでに生成されている。ラス境界および内部には $M_{23}C_6$ の炭化物が観察される。Photo. 1(b) は 570°C+620°C→空冷の 2 段焼もどし状態の組織である。ラス境界および内部には M_3C および M_7C_3 が析出し、それらは極微細に方向性をもつて観察される。700°C×1 h 焼もどし材と比較すると回復度、炭化物の種類がわがうことがわかる。

一般に短時間側のクリープ破断強さは固溶体強化に支配される。すなわち、2 段焼もどし材は微細炭化物を有し、マルテンサイトの焼もどし量が少ないため、転位と溶質原子との相互作用によつて、転位の上昇運動を妨げるため強い。しかし、長時間になると炭化物の変態、凝集の過程を経て、マトリックス中の転位の上昇運動が急

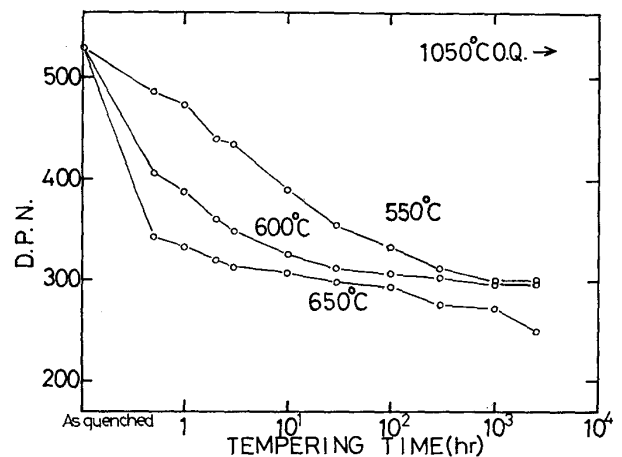


Fig. 6. Tempering characteristics.

激に促進されるので 2 段焼もどし材は 1000 h 前後で回復が速くなり、3000 h 前後で 700°C 焼もどし材とほぼ同じ組織になる。

3.4 焼もどし硬さ変化

Fig. 6 は 1050°C×1/2h→油冷後、550°C、600°C、650°C で所定の時間焼もどした硬さ変化である。この変化は Table 2 に示した 550°C×1h 前後で $M_3C \rightarrow M_7C_3$ 、550°C×100h、600°C×10h、650°C×1h 前後で $M_7C_3 \rightarrow M_{23}C_6$ の変態と対応している。したがつて変態前後では硬さの低下がみられ、 $M_{23}C_6$ 生成後においては焼もどし硬さ変化の少ないことを示している。また、650°C×1000 h 前後から焼もどし硬さが急激に低下するのは、電顕観察によると $M_{23}C_6$ の凝集や亜結晶粒の形成および成長の段階と対応する。

3.5 クリープ応力の影響

焼もどし回復におよぼすクリープ応力の影響を調べるために、クリープ試片の平行部とネジ部硬さ測定の結果を Fig. 7 に示す。550°C では約 20、600°C では約 40、650°C では約 50 程度の硬さの差がみられた。これは焼もどし温度の高いほど、また塑性変形量の多い高応

Table 2. Precipitation characteristics.

Test condition			Thin foils			Replicas		Precipitates		
Temp. (°C)	Stress (kg/mm ²)	Rupture time t _r (h)	in lath (Å)	Lath boundary (μm)	Agglomerates (μm)	Prior austenite g.b. (μm)	max. in grain (μm)	Stressed	Tempering time (h)	Unstressed
550	48	33.1	≈100	0.1×0.025	0.1×0.15			M ₂₃ C ₆ , MX, M ₇ C ₃	10	M ₃ C, M ₇ C ₃ , MX
	40	1 143.0	≈200	0.15×0.05		0.1—0.25	0.2	M ₂₃ C ₆ , MX, M ₇ C ₃	100	M ₇ C ₃ , M ₂₃ C ₆ , MX
	38	3 264.0	≈250	0.2×0.2	0.3×0.5			M ₂₃ C ₆ , MX	1 000	M ₂₃ C ₆ , MX
600	34	201.0	≈100	0.1×0.05				M ₂₃ C ₆ , MX, M ₇ C ₃	10	M ₇ C ₃ , M ₂₃ C ₆ , MX
	30	504.5				0.1—0.3	0.25	M ₂₃ C ₆ , MX, M ₇ C ₃	100	M ₂₃ C ₆ , MX
	24	5 688.0	≈250	0.25×0.15				M ₂₃ C ₆ , MX	1 000	M ₂₃ C ₆ , MX
650	35	2.1	≈100	0.15×0.05				M ₂₃ C ₆ , MX, M ₇ C ₃		
	24	58.3			0.25×0.2			M ₂₃ C ₆ , MX	10	M ₇ C ₃ , M ₂₃ C ₆ , MX
	20	120.0	≈250	0.2×0.1	0.35×0.4	0.2—0.55	0.3	M ₂₃ C ₆ , MX	100	M ₂₃ C ₆ , MX
	14	1 732.0	≈750	0.25×0.15	0.3×0.4	0.2—0.65	0.4	M ₂₃ C ₆ , MX	1 000	M ₂₃ C ₆ , MX
	12	5 424.0	≈1 000	0.25×0.25				M ₂₃ C ₆ , MX		
700	16	6.6	≈500	0.2×0.1	0.2×0.3			M ₂₃ C ₆ , MX		
	8	408.0		0.3×0.4		0.3—1.0	0.8	M ₂₃ C ₆ , MX		
	4	8 699.0	≈1 000	0.3×0.5				M ₂₃ C ₆ , MX		

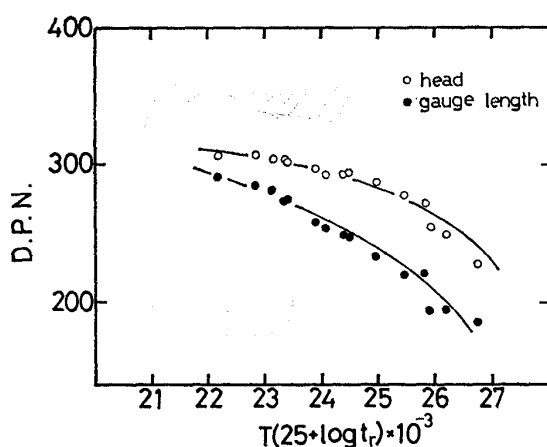


Fig. 7. Effect of creep stress on hardness.

力下の平行部ほど回復が急速に進行するため硬度差が大きくなる。つまり塑性変形で誘起された内部エネルギーは回復の駆動力となり軟化を促進するものと考えられる。

平行部の組織は LM パラメータが 25 以上になるとマルテンサイト・ラスが解体し、炭化物の凝集、ポリゴン化による亜結晶粒の形成が見られるのに対し、ネジ部はラス境界が鮮明なうえ、ラス内にも微細な炭化物が残存している。なお、ネジ部の応力は試片の断面積から計算すると平行部の約 1/5~1/7 である。このように高応力下の平行部は速い拡散反応に基づく析出量の増加、凝集の促進、転位の易動度の増大によつて、マルテンサイ

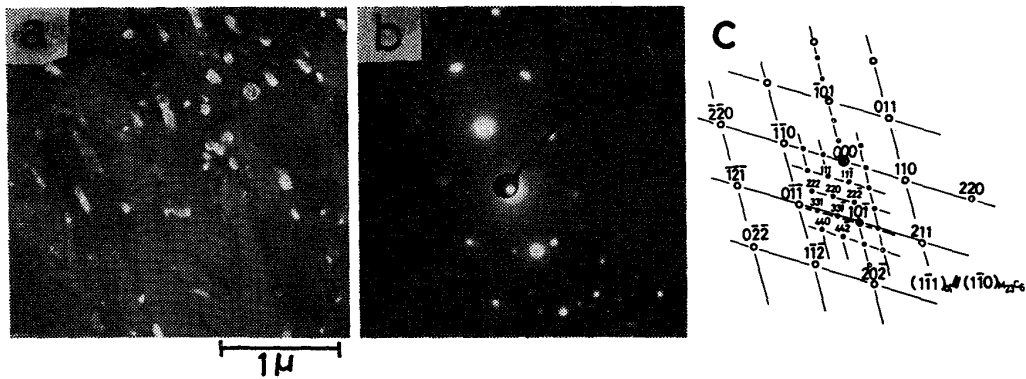
トのラス境界が移動しやすくなるためネジ部と比較すると回復度も速い。

3.6 析出物の同定

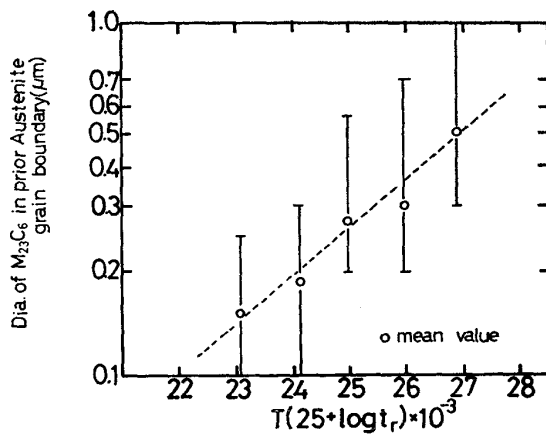
Table 2 は焼もどし材とクリープ破断材の電解抽出残渣およびカーボン抽出レプリカを X 線回折、電子線回折した結果の析出物の種類と大きさ変化を示す。試料は 1 050°C×1/2h→油冷、550°C~650°C で所定の時間焼もどした。焼もどし材は M₃C, M₇C₃, M₂₃C₆, MX が析出しており、M₃C→M₇C₃→M₂₃C₆ の典型的な変態^{20) 21)} がみられた。一方、破断材の場合は主炭化物 M₂₃C₆ のほかに、550°C~600°C では M₇C₃ がかなり長時間まで残っている。これを焼もどし材と比較すると、M₇C₃ の析出量は応力下で増加するため、マトリックス中の Cr および C が減少して M₇C₃→M₂₃C₆ の変態が多少遅れるものと考えられる²²⁾。

Photo. 2 は M₂₃C₆ 炭化物と制限視野電子線回折により得られた炭化物と母相の電子回折パターンおよびその方位関係を示した。従来観察されている方位関係^{15) 23)} 以外に、本鋼で得られた結晶方位関係は次のとおりである。なお、これらは電子線回折像をステレオ解析して調べた。

$$\begin{pmatrix} (011)_{M_{23}C_6} // (111)_\alpha \\ [311]_{M_{23}C_6} // [\bar{1}2\bar{1}]_\alpha \\ [\bar{1}1\bar{1}]_{M_{23}C_6} // [\bar{1}10]_\alpha \end{pmatrix} \begin{pmatrix} (\bar{1}\bar{1}1)_{M_{23}C_6} // (01\bar{2})_\alpha \\ [\bar{1}01]_{M_{23}C_6} // [12\bar{1}]_\alpha \\ [\bar{2}\bar{1}1]_{M_{23}C_6} // [32\bar{1}]_\alpha \end{pmatrix}$$

Photo. 2. Transmission electron micrographs showing the precipitation of $M_{23}C_6$.

(a) Dark field image (b) Electron diffraction pattern
(c) Key diagram

Fig. 8. Diameter change of $M_{23}C_6$ in prior austenite grain boundary.

$$\begin{pmatrix} (\bar{1}00)_{M_{23}C_6} // (100)_\alpha \\ [001]_{M_{23}C_6} // [011]_\alpha \\ [010]_{M_{23}C_6} // [0\bar{1}1]_\alpha \end{pmatrix}$$

従来から $M_{23}C_6$ は複合面心立方構造であるため、フェライト原子との対応性は悪く、炭化物とフェライトの整合性が少ないことが指摘されてきた²³⁾。本鋼においても、 $M_{23}C_6$ のM中の金属元素の変化、マルテンサイト・ラス境界の移動による母相および炭化物自体の変化のため、上述した種々の結晶方位関係が観察されたものと思われる。

析出物で重要なのはマルテンサイト内部の微細析出物 (100~200 Å) で、転位との間にタングルを形成し、転位運動を減少させクリープ抵抗を高める働きをする。150 kV 電頭下では微細析出物の同定はできなかつたが、亜結晶粒内部に残る析出物と長時間側でたびたび $M_{23}C_6$ と重なっている析出物を電子線回折すると、立方晶に近い (V, Nb)C 炭化物^{15) 24)}と推定できる。

カーボン抽出レプリカおよび薄膜観察による析出物の大きさ変化は 550°C, 600°C×500h に相当する範囲で

は凝集は遅れるが、650°C×1000h 前後になると凝集が始まる。また、LM 法によつて旧オーステナイト粒界上に析出した $M_{23}C_6$ の大きさ変化を整理すると Fig. 8 のようになる。LM パラメータと $M_{23}C_6$ との大きさ変化には直線関係がみられ、おおまかな凝集程度を推測することができる。

3.7 クリープ回復過程

3.7.1 550°C 破断材の微細組織

33.1 h-48 kg/mm² のマルテンサイト・ラス内部は Photo. 3(a)に示すような高転位密度と微細析出物を有する。1143 h-40 kg/mm² では Photo. 3(b)に示すような高転位密度と鮮明なラス・マルテンサイトを有している。ラス境界上には 0.15×0.05 μm, 内部には 200 Å程度の炭化物が析出しており、部分的には転位セルが形成される。3264 h-38 kg/mm² では Photo. 3(c)に示すように、ラス内部に 100~250 Åの微細析出物と複雑にからみ合った転位がみられる。多少、回復が進行しており局部的にはポリゴン化を呈しているが、ラスの原形は崩れていない。8976 h-34 kg/mm² になると Photo. 3(d)の中央部に見られるように、ラス境界の移動によつて析出物の凝集、粗大化が顕著になる。550°Cでクリープ抵抗が大きい理由は、長時間においても微細な析出物による転位のピンニング作用に基づく摩擦応力の継続、母相との整合ひずみの増加が寄与しているものと考えられる。

3.7.2 600°C 破断材の微細組織

550°C 破断材の組織変化とほぼ同じであるが、504h-30 kg/mm² ではラス・マルテンサイト内部に転位セルが Photo. 3(e)に示すように形成される。5688h-24 kg/mm² になると Photo. 3(f)で示されるようにラス・マルテンサイト特有の形状は変わらないが、ラス幅は広くなり、ラス内部の転位密度は減少し、セル壁が明確

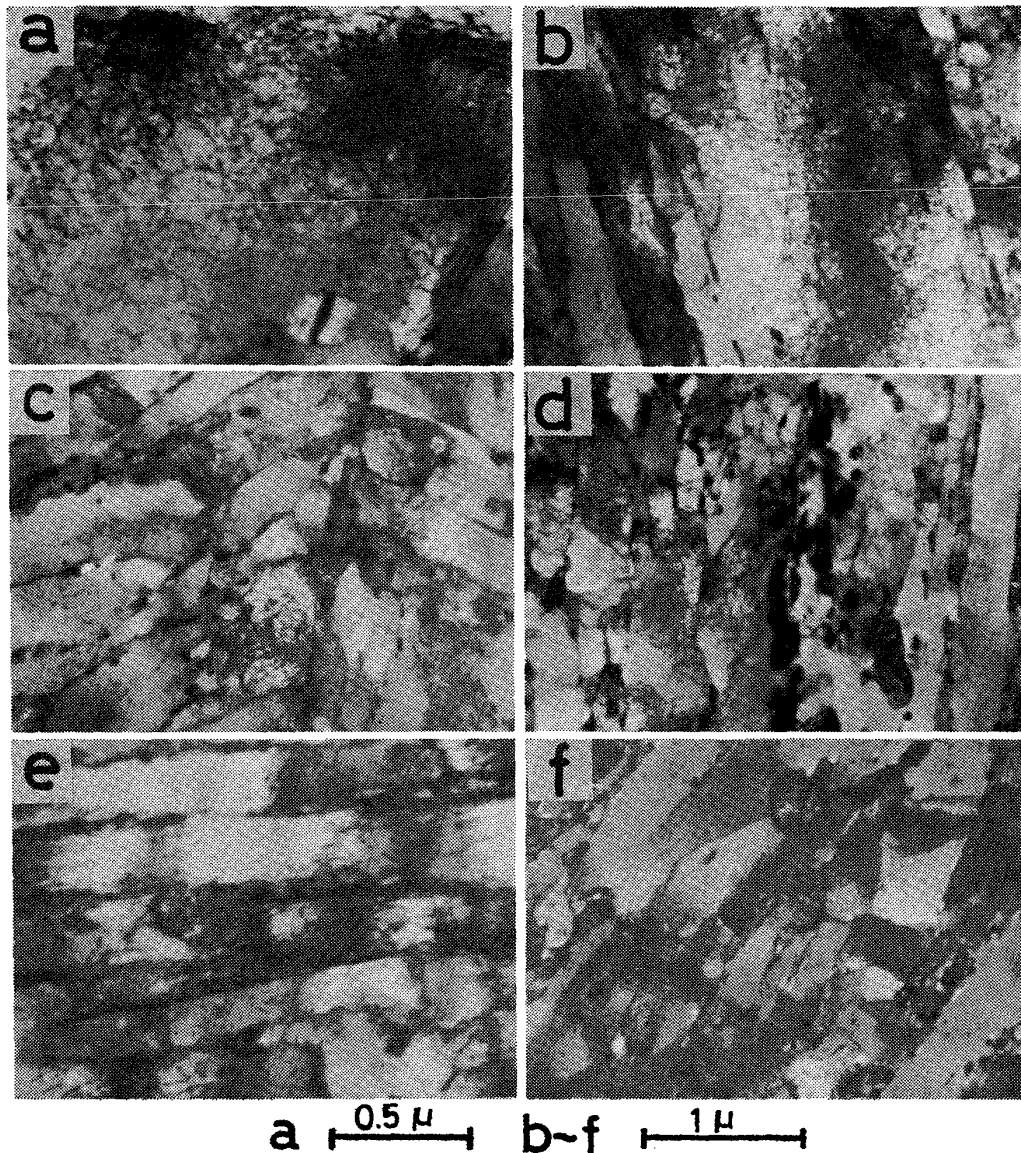


Photo. 3. Transmission electron micrographs.

550°C: (a) 33.1 h-48 kg/mm² (b) 1 143 h-40 kg/mm²
 (c) 3 264 h-38 kg/mm² (d) 8 976 h-34 kg/mm²
 600°C: (e) 504 h-30 kg/mm² (f) 5 688 h-24 kg/mm²

になつてきたことを除けば大きな差はない。

主炭化物の $M_{23}C_6$ ははじめ幅 $250\text{\AA}$ 、長さ $0.1\mu\text{m}$ 程度の針状→板状→紡錘状を経て、約 $0.2\mu\text{m}\phi$ の球状から塊状析出物への形態変化がみられた。

3.7.3 650°C 破断材の微細組織

650°C 破断材ではクリープ回復の全過程、つまり Photo. 4 で示す転位セルの形成→亜結晶粒の形成(ポリゴン化)→亜粒界の移動→亜結晶粒の成長が観察される。2.1 h-35 kg/mm² では Photo. 4(a) に示すように、ラス内部の転位は微細析出物 ($<250\text{\AA}$) によりピンニングされるため高転位密度が維持され、これによつてクリープ抵抗を示す。

58.3 h-24 kg/mm²~120 h-20 kg/mm² では Photo. 4 (b), (c) に示すような紡錘状、球状の $M_{23}C_6$ がラス境界上およびラス境界の移動によつて析出物だけがラス内部に平行にとり残される。これは通常、マルテンサイト・ラス間の結晶方位差は 1° 前後のため、回復にともないラス境界は容易に移動するのでラス内部に炭化物が残留するものと考えられる。回復度をクリープ応力下(破断材)と焼もどし材とで比較すると応力下のほうが促進されている。

582 h-16 kg/mm² においてラスの形状は Photo. 4(d) (e) で示されるように、微細析出物の凝集にともないラス内部の転位密度は減少し、徐々に崩れはじめる。すな

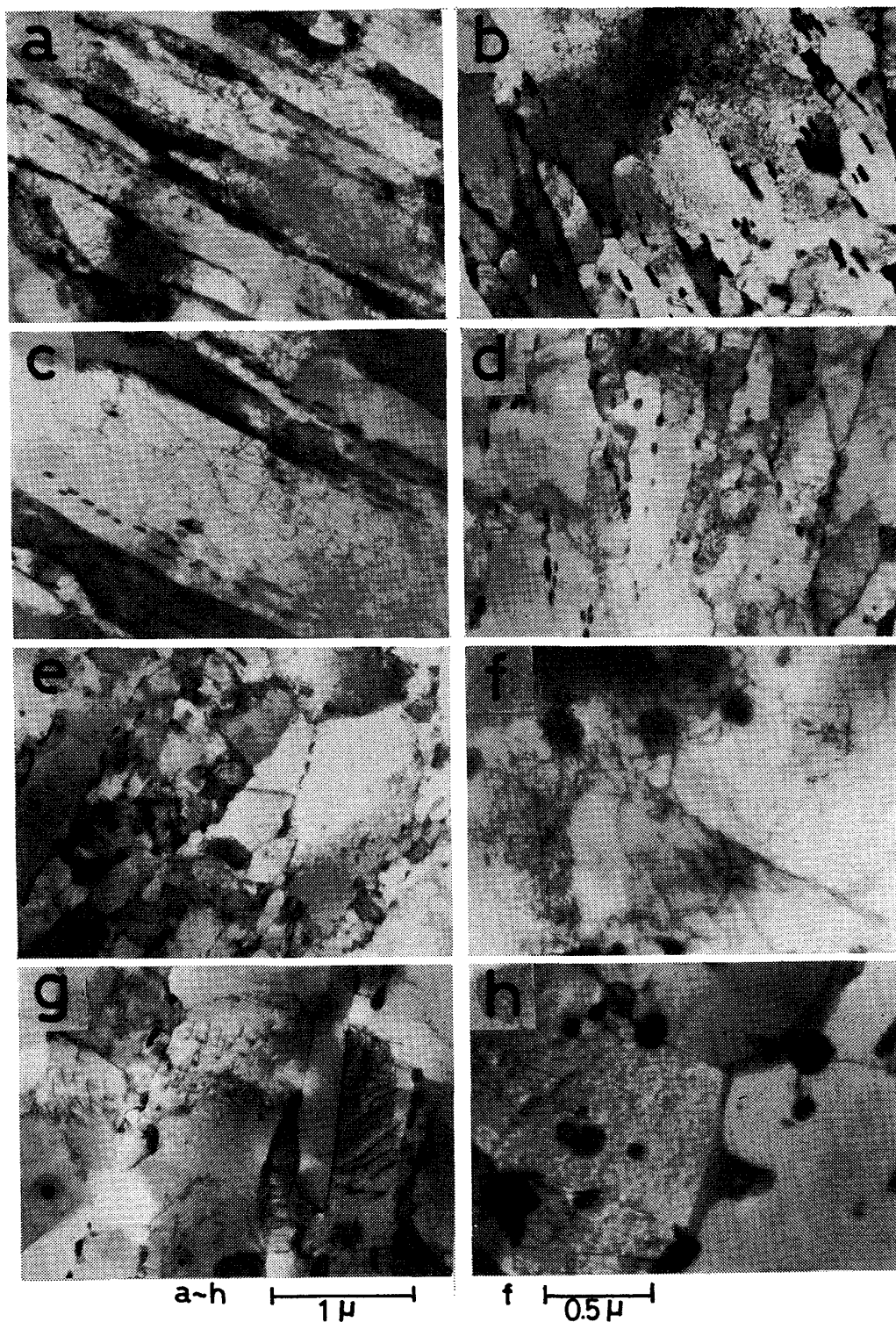


Photo. 4. Transmission electron micrographs.

650°C :	(a) 2.1 h-35 kg/mm ²	(b) 58.3 h-24 kg/mm ²
	(c) 120 h-20 kg/mm ²	(d) 582 h-16 kg/mm ²
	(e) 582 h-16 kg/mm ²	(f) 1 732 h-14 kg/mm ²
	(g) 1 732 h-14 kg/mm ²	(h) 5 424 h-12 kg/mm ²

わち、ポリゴン化にともなう亜結晶粒の形成がはじまる。

1 732 h-14 kg/mm² になると Photo. 4(f)~(g) に

示す亜結晶粒の成長が見られ、粒内および粒界には 500 Å~0.3 μm の $M_{23}C_6$ 炭化物が点在する。Photo. 4(f) では粒界に平行に並んだ 0.1~0.2 μm 程度に成長した

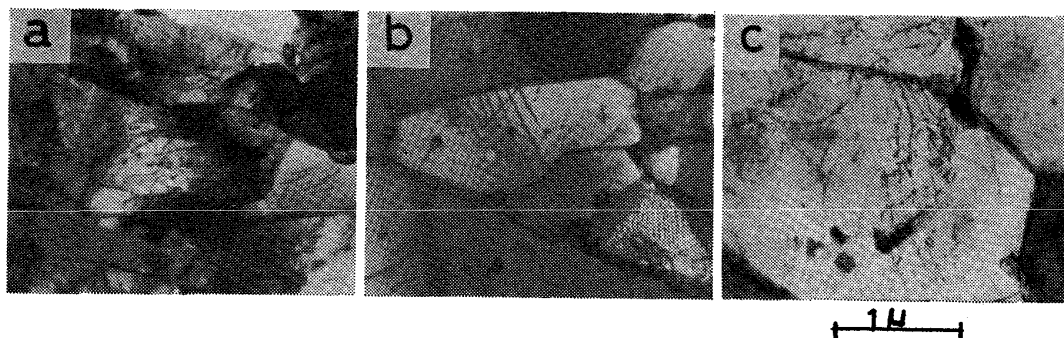


Photo. 5. Transmission electron micrographs.
700°C: (a), (b) 408 h-8 kg/mm²
(c) 8 699 h-4 kg/mm²

$M_{23}C_6$ が観察される。この炭化物の周辺には網目構造の転位が多く見られ、回折コントラストの差から粒内の格子歪ませている様子がわかる。亜結晶粒径を Photo. 4 (g) と Photo. 4 (d), 4 (e) で比較すると、約 20~30 倍に粗大化しており、転位密度も激減している。すなわち、この時点になると微細析出物は凝集あるいは一部再溶解の過程を経て、方向性を失なつて球状および塊状に析出する。

Photo. 4 (h) は 5 424 h-12 kg/mm² であるが、1 372 h 材と比較すると、さらに転位密度の減少と亜結晶粒径の粗大化が見られる。しかし炭化物については大きな相違は認められなかった。

3.7.4 700°C 破断材の微細組織

408 h-8 kg/mm² においては Photo. 5 に示すような亜結晶粒が観察されるが、Photo. 5 (a) の転位密度が高く、粒径も小さい領域と、Photo. 5 (b) の転位密度が低く、粒径の大きな領域とが混在している。これは試験片の表皮部と内部で不均一に回復が進行していることを示すものであろう。回復の程度は 650°C の約 5 000 h に相当している。8 699 h-4 kg/mm² になると Photo. 5 (c) で示されるような粗大化した亜結晶粒が観察される。析出物は粒界上に塊状の $M_{23}C_6$ 、粒内には MX と一部ではあるが微細に分散したものが見られる。

以上、クリープ中における組織変化（回復過程）および転位密度変化を LM パラメータで整理すると Fig. 9~10 のようになる。Fig. 9 (a) は初期焼もどしの段階 (L. M. ≈ 21.5) に相当する。マルテンサイトのラス内部は 100~250 Å の微細析出物のピンニング効果によつて高転位密度 ($\sim 2.5 \times 10^{10} \text{cm}^{-2}$) が維持されるため、高いクリープ抵抗を示す。

Fig. 9 (b) は焼もどし過程 (LM ≈ 23.5) に相当し、析出物がオストワルド成長によつて凝集しはじめる。この段階から焼もどしマルテンサイト・ラス内部の転位密

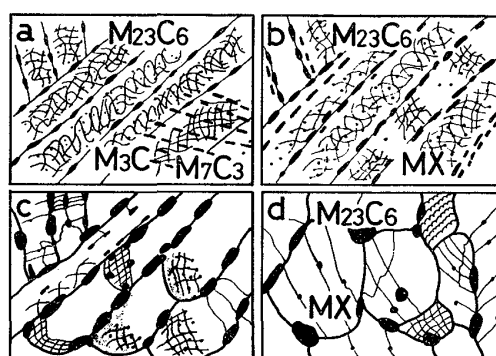


Fig. 9. The model for the creep recovery mechanism of 12Cr-Mo-V-Nb steel.

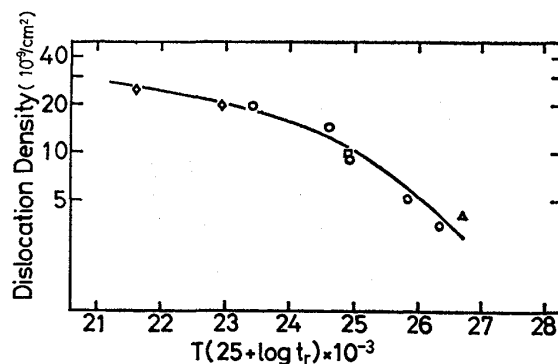


Fig. 10. Dislocation density change.

度は減少しはじめるが、Mo, V, Nb のように拡散の活性化エネルギーが大きい元素の二次硬化現象によつてオストワルド成長は遅れ、転位密度 ($\sim 2.0 \times 10^{10} \text{cm}^{-2}$) の減少をおさえる傾向にある。本鋼の場合、クリープの活性化エネルギーは 95~100 kcal/mol であつた。析出物の凝集を拡散支配と考えた LIFSHITZ-WAGNER の式²⁵⁾によると、平均粒子半径 ($\bar{x}$) は $x \propto t^{1/3}$ で示されるが、550°C~600°C の応力下での本鋼の場合は $x \propto t^{1/4 \sim 1/5}$ となり、炭化物の凝集がかなり遅れることが予測できる。

焼もどしが進むにつれて (LM ≈ 25.0)、Fig. 9 (c) に示されるようなマルテンサイト・ラス境界は転位の再

配列および点欠陥の消滅などによつて亜結晶粒を形成しはじめる。すなわち、ポリゴン化を呈する。亜粒界は転位網で構成され、炭化物とのタングルも観察される。この段階で転位密度 ($\sim 9.5 \times 10^9 \text{cm}^{-2}$) は緩慢な減少をはじめる。

さらに焼もどしが進み ($L. M. \approx 26.5$)、炭化物が凝集すると Fig. 9(d) で示すように、亜粒界はピンニングが解除され、亜結晶粒は転位の上昇運動によつてさらに粗大化する。この段階で転位密度 ($\sim 3.0 \times 10^9 \text{cm}^{-2}$) は急速に減少し、亜粒界には粗大化した塊状の $M_{23}C_6$ 、粒内には MX 型の析出物が見られる。このような要因が重なつたとき、クリープ変形は加速されるものと思われる。

4. 結 論

TAF 鋼を基本組成とし、Si 添加量を従来の 0.3~0.5% から 0.02% まで低下させた低 Si-12Cr 耐熱鋼の高温特性および微細組織を調べ、次の結果を得た。

1) 低 Si 量のクリープ破断強さへの影響はほとんど認められず、 $550^\circ\text{C} \times 10^5 \text{h}$ のクリープ破断強さは 30kg/mm^2 前後を有し、 $550^\circ\text{C} \sim 600^\circ\text{C}$ 付近ですぐれた破断強さを示した。これは Mo, V, Nb などの合金元素を最適添加したことによる効果と考えられる。

2) クリープ破断強さにおよぼす溶体化温度の影響は 1050°C を基準にすると、 1100°C の場合は長時間まで高温強さの向上が認められる。 1150°C になると長時間側でクリープ破断強さの差はほとんどなくなり、 1100°C 以上の溶体化処理は有効でない。

3) 初期焼もどし温度の異なる 700°C 焼もどし材と $570^\circ\text{C} + 620^\circ\text{C}$ 2段焼もどし材のクリープ破断強さおよび焼もどし硬さを比較すると、短時間では2段焼もどし材が高い。長時間では等価の傾向がみられ、初期焼もどし軟化抵抗が低くてもクリープ速度がゆるやかな 700°C 焼もどし材が有利である。

4) 空冷材の組織は、油冷材に比べてベイナイトを多く含むマルテンサイト-ベイナイト混合組織であるが、クリープ破断強さの差は $0.5 \sim 1.0 \text{kg/mm}^2$ 程度で大きくはない。

5) クリープ破断試片の平行部とネジ部の組織を比較すると、塑性変形量の多い高応力下の平行部は炭化物の凝集および析出量、転位易動度の増大によつて、マルテンサイト・ラス境界が移動しやすいため回復は速い。したがつて応力下において回復は促進される。

6) 薄膜組織観察によつて、本鋼の高温強さにおよぼす組織的安定性を説明することができた。すなわち、

$550^\circ\text{C} \sim 600^\circ\text{C}$ 以下ではマルテンサイト・ラス内部の微細析出物が長時間側まで高転位密度を維持することによつて、すぐれたクリープ抵抗を示す。 650°C においては緩慢な組織の回復と析出物の凝集、粗大化の過程が観察できた。したがつて、Si-12Cr 耐熱鋼の組織的安定性は $550^\circ\text{C} \sim 600^\circ\text{C}$ 以下の温度領域において顕著であつた。

終わりに本研究を行うにあたり、実験に協力された金属材料技術研究所の京野純郎氏に深く感謝いたします。

文 献

- 1) R. CHOUDHURY, R. JAUCH, H. LÖWENKAMP, and F. TINCÉ: Staal u. Eisen, 97 (1977), p. 857
- 2) K. J. IRVINE: "Materials in Power Plant", (1975), London, Institution of Metallurgists p. 1 [Chameleon Press]
- 3) C. J. BOLYLE and D. L. NEWHOUSE: Metal Progress, 87(1965), p. 61
- 4) J. Z. BRIGGS and T. D. PARKER: The Super 12 Cr Steels, Climax Molybdenum Co, (1965)
- 5) 三戸 暁, 河合光雄, 金沢 暎, 川口寛二, 吉田 宏: 鉄と鋼, 59(1973), S 170
- 6) 河合光雄, 川口寛二, 吉田 宏, 金沢 暎, 三戸 暁: 鉄と鋼, 61(1975), p. 229
- 7) E. A. LITTLE, D. R. HARRIES, F. B. PICKERING, and S. R. KEOWN: Metal Technology 195(1977), p. 205
- 8) K. J. IRVINE, and F. B. PICKERING: JISI, 195 (1960), p. 386
- 9) K. SUZUKI, K. TANIGUCHI, J. WATANABE: The 6th International Vacuum Conference on Special Melting and Metallurgical Coatings, April (1979), p. 23
- 10) T. FUJITA, T. SATO and N. TAKAHASHI: Trans. ISIJ, 18(1978), p. 115
- 11) T. FUJITA and N. TAKAHASHI: Trans. ISIJ, 18(1978), p. 269
- 12) T. FUJITA and TAKAHASHI: Trans. ISIJ, 18 (1978), p. 702
- 13) J. KOUTSKY: JISI, 205(1967), p. 763
- 14) M. C. MURPHY and G. D. BRANCH: JISI, 206 (1968), p. 266
- 15) A. HEDE and B. ARONSSON: JISI 207(1969), p. 1241
- 16) 藤田利夫: 東京大学学位論文 (1960)
- 17) H. NORDBERG and B. ARONSSON: JISI, 206 (1968), p. 1263
- 18) J. R. BROWN: GKN Group Res. Lab., Rep. (1965), p. 796
- 19) G. BELKA, H. FIEDLER, G. MÜNCH, und B. MELZER: Neue Hütte, 18 (1973), p. 521
- 20) 谷野 満: 日本金属学会会報, 6(1967), p. 23
- 21) 菊地 実, 長倉繁麿, 桶谷繁雄: 鉄と鋼, 6 (1971), p. 1009
- 22) V. P. GUPTA and P. R. DHAR: JISI, 198 (1963), p. 213
- 23) 増本 健, 武田 滋, 今井勇之進: 日本金属学会誌, 33(1969), p. 1024
- 24) G. L. DUNLOP and D. A. PORTER: Scand. J. Met., 6 (1977), p. 19
- 25) C. WAGNER: Z. Electrochem., 65 (1963), p. 581