

論 文

UDC 669.15'26'28-194 : 669.14.018.44 : 620.172.251.2 : 669.26 : 539.434

10Cr-2Mo-V-Nb 耐熱鋼のクリープ破断強さと
微細組織におよぼす Cr 量変化の影響*

朝倉健太郎**・藤田 利夫***・山下 幸介****

Effect of Chromium on Creep Rupture Strength and
Microstructure of 10Cr-2Mo-V-Nb Heat Resisting Steel

Kentaro ASAKURA, Toshio FUJITA, and Kosuke YAMASHITA

Synopsis:

The effect of chromium content on high temperature properties of ferritic heat resisting steel containing Mo, V and Nb was studied. The amount of chromium content was varied from 3% to 15% in order to obtain the optimum value. The tempering hardness and tensile strength were measured and the creep rupture tests were carried out in the temperature range from 550°C to 700°C. The microstructure was observed by transmission electron microscope.

The results indicated that the low chromium steels had a good tempering resistance in shorter term tempering, but had a tendency to soften remarkably after longer term tempering. As increasing the chromium content up to 8%, the tensile strength increased but the ductility decreased. It was observed in transmission electron microscopy that the coalescence of precipitates was accelerated, but the recovery of matrix was markedly retarded with increase in chromium content.

It was concluded that the optimum chromium content obtained from creep rupture tests and so on, was 10% at the temperature of 600°C.

1. 結 言

Cr は耐熱鋼の焼入れ性を増し、耐酸化性を向上させる最も重要な元素として、熱交換器用、高温配管用の Cr-Mo 系耐熱鋼における主な添加元素となつている。COLBECK ら¹⁾は 3%Cr-Mo-W-V 鋼および 11%Cr-Nb 鋼の 600°C におけるクリープ強さに及ぼす Cr の影響を調べるため、Cr 添加量を 0~12%Cr の範囲で変化させた結果、1%Cr 付近で最大強さとなり、7%Cr 付近で最低値となることを報告している。AUSTIN ら²⁾、小柴ら³⁾も 5~8%Cr 付近に最もクリープ強さの低下する添加域があることを指摘した。このように近年までは低 Cr 添加鋼が重要視され、このための研究が盛んであり、高 Cr 添加鋼についてはあまり顧みられなかつた。

最近では耐酸化性、耐腐食性および高温強さ特性の意味から Cr が多量に添加されたフェライト系鋼が開発さ

れている。GEMMIL ら⁴⁾は耐酸化性を考慮すると 600°C 付近では 7%Cr が必要であるとしている。しかし、高温強さはむしろ弱化するため Mo, V, Nb, Ti などの炭化物形成元素を添加してすぐれた高温強さをもつ 7~9%Cr 系の耐熱鋼も積極的に開発されている^{4)~8)}。特に高速増殖炉蒸気発生器用・燃料被覆管およびラッパ管への適用⁹⁾を目的として、9~12%Cr-0~2%Mo のフェライト系鋼を採用することが考えられている¹⁰⁾。

Cr-Mo 系鋼には 2¹/₄Cr-1Mo, 5Cr-1¹/₂Mo, 7Cr-1¹/₂Mo, 9Cr-1Mo, 9Cr-2Mo, 9Cr-2Mo-V-Nb, 10Cr-2Mo-V-Nb 鋼など数多くある。これらの鋼は Cr 添加量および熱処理の変化と高温強さの関係^{1)~6)11)12)}について調べられているものは多くあるが、強さとその微細組織(析出物の凝集、母相の回復などを含めた下部組織)を調べたものはきわめて少なく¹³⁾、不明な点が多いのが現状である。

* 昭和 52 年 10 月本会講演大会にて発表 昭和 54 年 9 月 18 日受付 (Received Sept. 18, 1979)

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

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

**** 東京大学大学院 (現:新日本製鉄(株))(Graduate School, The University of Tokyo, Now Nippon Steel Corp.)

Table 1. Chemical composition of steels used (wt%).

	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	V	Nb	Ni	N
CR3	0.047	0.59	0.52	0.002	0.007	3.09	1.92	0.099	0.048	—	0.0091
CR5	0.054	0.52	0.48	0.003	0.008	5.12	1.92	0.121	0.050	—	0.0096
CR7	0.054	0.54	0.52	0.002	0.008	7.12	1.92	0.114	0.046	—	0.0112
CR9	0.073	0.51	0.52	0.002	0.009	9.22	1.93	0.110	0.050	—	0.0240
CR11	0.052	0.51	0.51	0.002	0.010	11.20	1.94	0.108	0.050	—	0.0250
CR6	0.056	0.50	0.52	0.002	0.007	6.00	2.02	0.115	0.047	—	0.0260
CR8	0.051	0.54	0.54	0.002	0.010	7.93	2.04	0.116	0.049	—	0.0180
CR15	0.055	0.54	0.55	0.002	0.007	14.66	2.02	0.105	0.046	—	0.0321
CR15N	0.049	0.59	0.56	0.002	0.007	14.47	2.03	0.110	0.048	3.16	0.0276
892	0.049	0.52	0.55	0.010	0.012	10.03	2.07	0.100	0.049	—	0.0250

著者らが先に報告した低 C-10Cr-2Mo-V-Nb 鋼¹⁴⁾¹⁵⁾は、従来の Cr-Mo 系耐熱鋼の 2~3 倍のクリープ破断強さを有し、焼もどし温度を適当な範囲に選ぶことによつて、良好な延性¹⁶⁾、溶接性¹⁷⁾を確認している。本研究は低 C-10Cr-2Mo-V-Nb 系鋼の Cr 最適添加量を求めることを目的として行つたものである。このため Cr 量を 3~15% の範囲で変化させ、最適量を確認するとともに、強力な炭化物形成元素 V, Nb を含む Cr-Mo 鋼の微細組織を詳細に観察し、あわせて高温強さとの関係を調べた。

2. 試料および実験方法

本実験に使用した試料の化学成分を Table 1 に示す。0.05C-Cr-2Mo-0.1V-0.05Nb 系耐熱鋼を基本組成とし、Cr は 3, 5, 6, 7, 8, 9, 11, 15% を目標値とし、さらに高温強さを向上させるため 15%Cr 材に 3% Ni を加えた。試料は 2 回にわけて溶製した。1 回目の溶製は 3, 5, 7, 9, 11%Cr, 2 回目は 6, 8, 15%Cr および 15%Cr+3%Ni を溶製した。892 鋼¹⁴⁾は比較材である。各試料は 10 kg 大気溶解し、鑄造後 14 mmφ に鍛伸した。焼もどし硬度測定用などの試料はさらに鍛造し 10 mm 角とした。

クリープ破断試験片には 1050°C×1/2 h 焼ならし後、700°C×1 h 空冷焼もどしの前熱処理を施した。クリープ破断試験にはレバー式シングル型試験機 (短時間側) とバネ式マルチ型試験機 (長時間側) を用いた。試験温度は 550, 600, 650, 700°C で行つた。

常温引張特性の測定は 1050°C×1/2 h 焼ならし後、700, 750, 800°C×1 h (CR 11 のみ 750°C×3 h も行つた) 空冷焼もどしの前処理を行つた試験片について、インストロン型引張試験機を用いて行つた。試験片寸法はクリープ破断試験、引張試験ともに平行部直径 6 mmφ、標点間距離 30 mm とした。焼もどし硬度は

1050°C×1/2 h 焼ならし後、550, 600, 650, 700°C×1/2 h~10000 h の焼もどしを行いビッカース硬度計を用いて測定した。

組織観察は前述のクリープ破断材および焼もどし材から適宜選んで顕微鏡観察、薄膜法による電顕観察を行つた。電顕は JEM-150 (加速電圧 150 kV) を用いた。薄膜は機械研磨で 70~100 μm 厚にした後、磷酸クロム酸混液で粗電解研磨し、0°C 以下の氷酢酸+クロム酸水溶液で仕上げ電解研磨を行つた。また所定の温度、時間で焼もどした試料は電解分離法 (10% 塩酸メタノール電解液、電流密度: 30 mA/cm²) にて未溶解残渣を分離抽出し、X線回折装置を用いて残渣中の析出炭化物を同定した。

3. 実験結果

3.1 クリープ破断特性

代表鋼種のクリープ破断試験結果を Fig. 1, 2 に示す。Fig. 1 は 550, 650°C, Fig. 2 は 600, 700°C のクリープ破断強さを応力-破断時間線図で示したものである。550°C のクリープ破断強さは短時間では CR 15N が最も強いが、長時間になると CR 9>CR 7>CR 11>CR 15N>CR 5>CR 15>CR 3 の順になり、CR 3 がかなり低い値を示す。3~15%Cr 量の範囲においては CR 3, CR 15 を除いた 5~11%Cr の広い範囲に最適量があるように思われる。600°C では常に CR 9 が最強となり、10 h までの短時間では CR 9>CR 7>CR 5, CR 11, CR 15N>CR 3, CR 15 の順で、100 h 以降は CR 9>CR 11>CR 15>CR 7>CR 3>CR 15N>CR 5 の順になる。1000 h 以降では CR 3, CR 15N と CR 5 の強度が逆転し、CR 3, CR 15N は急激に低下する。600°C の最適添加量は高 Cr 側へ移動して 7~15%Cr となる。

650°C のクリープ破断強さは 600°C と似ており、10

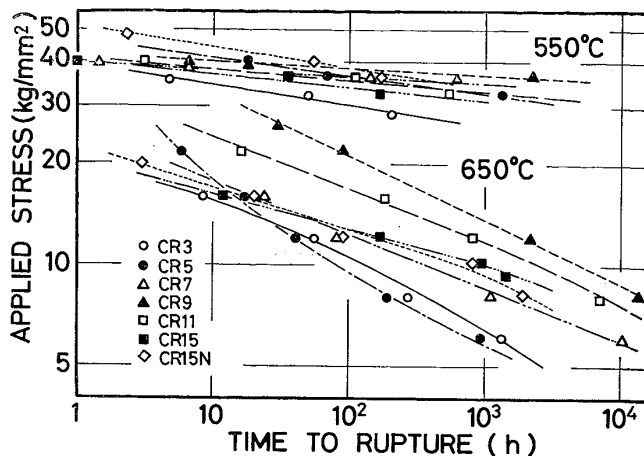


Fig. 1. Effect of chromium on creep rupture properties of 0.05C-Cr-2Mo-V-Nb steel at 550°C and 650°C.

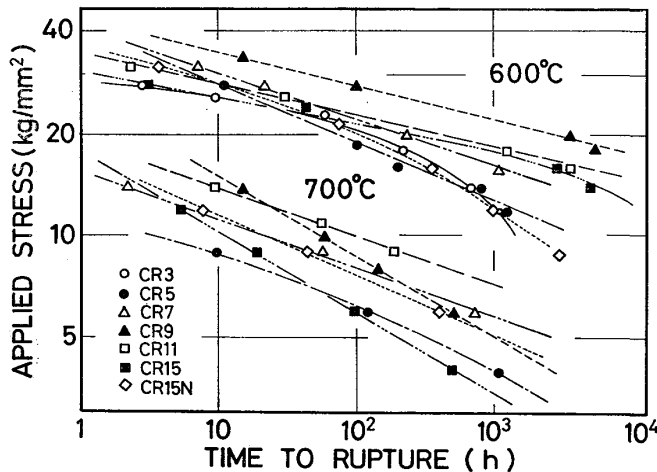


Fig. 2. Effect of chromium on creep rupture properties of 0.05C-Cr-2Mo-V-Nb steel at 600°C and 700°C.

h までの短時間では CR 9 > CR 11 > CR 5 > CR 7 > CR 15N > CR 15 > CR 3 の順で、100 h 以降は CR 9 > CR 11 > CR 15 > CR 15N > CR 7 > CR 3 > CR 5 の順になり、CR 5 が最も低くなる。CR 15N は 600°C ほど著しい低下を示さない。これは後述するように A₁ 点が 600~650°C であるため、650~700°C では逆変態オーステナイト生成のため比較的安定した破断曲線になったものと考えられる。650°C においても CR 9 は最大の強さを示したが、CR 11 も安定した強度を維持し、長時間側では CR 9 に近づいている。これは CR 9 が CR 11 より組織におけるマルテンサイト相の比率が約 2 倍もあるため、短時間側で著しく高い強度差を示す。長時間側ではマルテンサイトの焼もどしが進むと同時に軟化を示すのに対し、フェライト相が 60% 近くある CR 11 では粒内の析出強化が進むこともあいまつて、両者の強

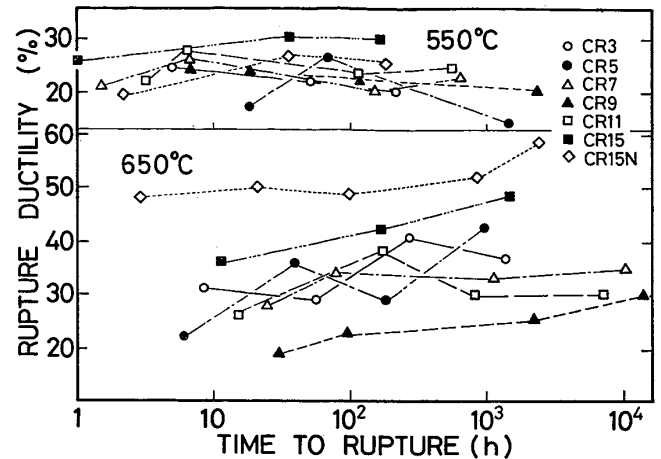


Fig. 3. Effect of chromium on rupture ductility of 0.05C-Cr-2Mo-V-Nb steel at 550°C and 650°C.

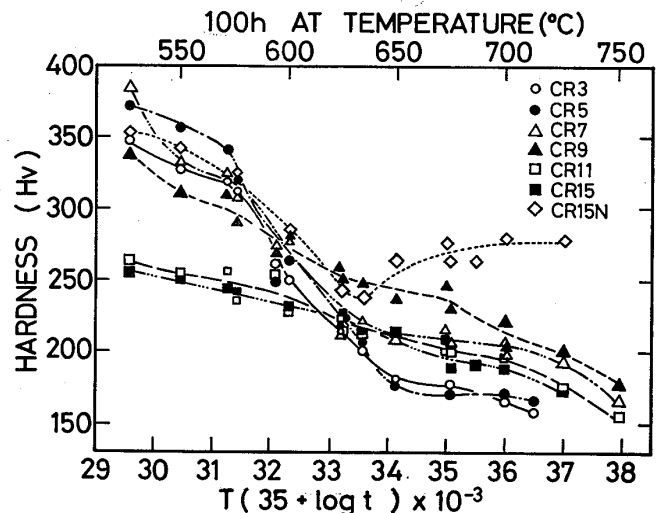


Fig. 4. Effect of chromium on the tempering resistance of 0.05C-Cr-2Mo-V-Nb steel.

度差が小さくなるものと思われる。

破断伸びは Fig. 3 に示すように CR 5 を除いてどの鋼種も 20% 程度あるが、強度の高い試料ほど破断伸びは低く、試験温度が上がるとそれぞれ大きくなる。また短時間側に比べると長時間側で破断した方が破断伸びは大きく、マルテンサイト+フェライトの二相混合組織をもつ CR 9, CR 11 はフェライト相が多いほど相対的に良好な破断延性を有し、550°C で 25% 以上、600°C で 30% 以上あり、クリープ破断延性はかなりすぐれている。特にフェライトを主体としている CR 15, Ni を添加した CR 15N は 650°C において非常に良好な破断延性を示す。

3.2 焼もどし硬度

Larson-Miller 法 (C=35) によつて整理した焼もどし硬度の測定結果を Fig. 4 に示す。試料は 1050°C ×

1/2h 焼ならし後, 550, 600, 650, 700°C で所定の時間焼もどした. また CR 3, CR 5 は高温酸化が著しいため 650°C では 1000h, 700°C では 300h の焼もどし時間までとした. フェライト相が 60% 以上占めている CR 11, CR 15 は他鋼と比較すると焼もどしの初期ではかなり低い硬度を示すが, 長時間では安定した焼もどし軟化抵抗を示す. これはフェライト相中での Laves 相 Fe_2Mo や M_6C , M_{23}C_6 などの析出効果が大いいためと考えられる. このような特性は常温での加工性が問題となるボイラ用鋼への適用に有効と思われる.

これに対してマルテンサイト+ベイナイト組織の CR 3, CR 5, CR 7 は焼もどし初期で高い硬度を示しながら, 長時間になると急速に軟化する傾向がみられる. 特に 550°C においては 1000~3000h 以降で軟化が進行するのに対し, 600°C 以上になると 10~30h で軟化しはじめる. Ni 添加の CR 15N は 550, 600°C において 10~100h 以降からの硬度低下が著しい. 650, 700°C では逆に硬化しているようにみられるが, これは A_1 点が 600~650°C 付近にあるため逆変態オーステナイトが生じ, 冷却中にフレッシュ・マルテンサイト化された低温変態による硬化である. 焼もどし硬度変化の傾きはマルテンサイト単相とマルテンサイト+フェライト二相組織を区別して考えると, CR 15N を除いて Fig. 1, 2 のクリープ破断曲線の傾きとよい対応を示す.

3.3 常温引張特性

Fig. 5 に常温引張試験の結果を示す. 700°C×1h 焼もどし材における引張強さは 8%Cr 付近までは Cr の増量につれて上昇するが, 伸びは逆に低下する. この伸

びは 11%Cr をこえると再び増加する. 特にフェライトを 60% 以上含む CR 11, CR 15 は引張強さが低く抑えられ延性も大きく改善される. 750°C×1h 焼もどし材においては引張強さの全体的な低下がみられるのに対し, 伸びは 20% をこえる. 800°C×1h 焼もどし材になると引張強さは 60~70 kg/mm² に低下し, 伸びは 25% をこえる.

焼もどし温度を上げていくと引張強さは低下するが, 延性は向上する. 良好な加工性を得るため引張強さ 65 kg/mm² 以下, 破断伸び 30% 以上を必要条件とすると, 800°C×1h 焼もどした試料はほぼこの条件を満足するが, 伸びはわずかに不足する. そこでさらに高温で焼もどすことも考えられるが, 実用上のクリープ破断強さが逆に大きく低下し, 従来鋼に対するメリットがなくなるので, 引張強さを低くしないで伸びを向上させる方法として 750°C×3h 焼もどしを CR 11 に試みた. この結果, 引張強さは 62 kg/mm², 伸びは 27% 程度になる.

10Cr-2Mo-V-Nb 鋼のクリープ破断強さによぼす 800°C×1h 焼もどしの効果は著者ら¹⁶⁾ がすでに報告している. すなわち, 短時間側では 700°C×1h に比べてクリープ破断強さは低いが, 長時間側になると逆転して安定な強さを示すことからかなり有効であることがわかる. したがって, この方法で焼もどし温度と時間の最適値をさがせば, 高温強さをそれほど低下させないで前述の加工性に対する必要条件を満足させる可能性もある.

一方, CR 3, CR 5 は引張強さの低下が著しく適当でない. また CR 7 の伸びはすべての焼もどしで最低値を示しているようにマルテンサイト+ベイナイト組織は加

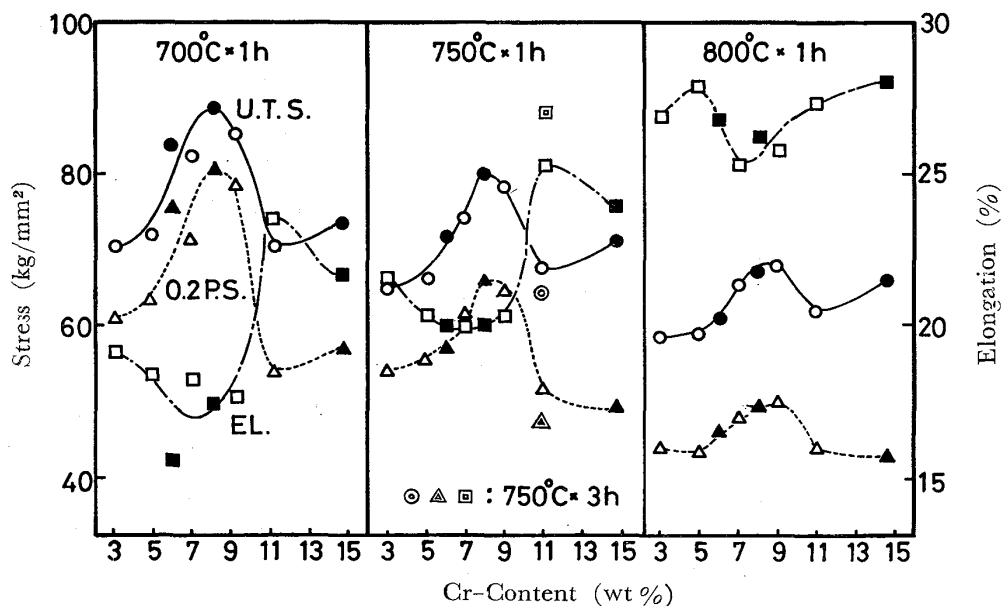


Fig. 5. Effect of chromium and tempering temperature on tensile properties at room temperature (open symbol : first melting, solid symbol : second melting).

Table 2. Results of X-ray diffraction analysis of residues extracted from specimen tempered at 650°C.

Tempering time (h)	CR3	CR5	CR7	CR9	892	CR11
1	NbC	M_7C_3	M_7C_3	$M_{23}C_6$	$M_{23}C_6$	$M_{23}C_6$
10	M_6C	M_6C $M_7C_3(w)$	M_6C M_7C_3	$M_{23}C_6$	$M_{23}C_6$ M_6C $Fe_2Mo(w)$	$M_{23}C_6$
10^2	M_6C	M_6C	M_6C $M_7C_3(w)$	M_6C $M_{23}C_6$	M_6C $M_{23}C_6$ Fe_2Mo	$M_{23}C_6$ $Fe_2Mo(w)$
10^3	M_6C	M_6C	M_6C $M_7C_3(w)$	M_6C $M_{23}C_6$	Fe_2Mo $M_{23}C_6$ M_6C	$M_{23}C_6$ Fe_2Mo

(w): weak

工性から好ましいとはいえない。他方、フェライトを含む CR 9 および CR 11 の引張強さは適当に抑えられ伸びも良好である。以上から 0.05C-Cr-2Mo-0.1V-0.05Nb 系鋼の常温引張特性に関する Cr 添加は、3~15%Cr の範囲では 10%Cr 付近が最適である。

3.4 析出物の同定

Table 2 に 1050°C×1/2h 焼ならし後、650°C で 1, 10, 100, 1000h 焼もどした試料を電解分離して得た未溶解残渣中の析出物の X 線回折結果を示す。試料は CR 3, CR 5, CR 7, CR 9, CR 11 に限定した。CR 3 は 1h で NbC, 10h 以降では M_6C ($Fe_3Mo_3C \sim Fe_4Mo_2C$) が析出する。CR 5, CR 7 では M_7C_3 が短時間で析出し、CR 7 では長時間においても少量ながら残っている。長時間では M_6C が主炭化物となる。

フェライトを含む CR 9 の短時間側では $M_{23}C_6$ が主炭化物となり、長時間側になると M_6C が主炭化物となる。Cr/C 比の高い鋼は $Fe_3C \rightarrow M_7C_3 \rightarrow M_{23}C_6$ の炭化物変態¹⁸⁾ が早期におこるため、9%Cr では M_7C_3 炭化物がきわめてわずかなになる。CR 11 は全時間を通じて $M_{23}C_6$ が主炭化物で、100h 以降になると Fe_2Mo が析出する。比較材の 892 鋼 (10%Cr) は 10h で Fe_2Mo が析出し、1000h で主析出物となる。したがって、 Fe_2Mo は 10%Cr 付近で最も析出しやすい。Laves 相の寄与はマルエージ鋼などでシャルピー衝撃特性を調べられたものが多い^{19)~21)}。本鋼種におけるその寄与は現在研究中であるが²²⁾、高温強さには有効であると考えられる。

Mo 炭化物のみが析出する低 Cr 材の CR 3 は、母相へ固溶する Mo 量はきわめて少なく、固溶体硬化の寄与も小さい。逆に種々の析出物をもつ高 Cr 材は固溶 Cr, Mo の比率が多くなるため、それだけ固溶体強化の寄与も大きくなり²³⁾、析出硬化との相乗効果が十分期待できる。

高 Cr 材の V の挙動について KOUTSKY²⁴⁾ は、 $M_{23}C_6$ の M 中に固溶することもあり、SHAW²⁵⁾ や MILLS²⁶⁾ らは本鋼程度の添加量では V 炭化物として単独には析出しないと指摘している。本鋼においても V_4C_3 , NbC 炭化物は X 線回折によつて単独には検出されなかつたが、892 鋼の未溶解残渣を EPMA で測定すると、V, Nb が長時間側まで検出された¹⁵⁾。このことから高 Cr 材の V は $M_{23}C_6$, M_7C_3 中に固溶、低 Cr 材では母相中あるいは M_6C に固溶し、NbC 炭化物は微量、極微細のため検出されなかつたものと考えられる。

3.5 組織観察

3.5.1 光顕組織観察

1050°C×1/2h 焼ならし後の光顕組織を観察すると CR 3, CR 5, CR 6, CR 7, CR 8 はマルテンサイト + ベイナイト組織である。Cr の増量につれてマルテンサイトの比率は多くなる。CR 7 は電顕観察によつてごく少量のフェライトを含むことを確認した。CR 8 は 5% 以下のフェライトを含んでいる。CR 3~CR 8 のベイナイトは下部ベイナイト組織で、マルテンサイト、ベイナイトを問わず auto-temper された Fe_3C がウィドマンステッテン状にわずかに析出している。

CR 9, CR 11 はマルテンサイト + フェライトの二相混合組織。フェライトの比率は CR 9 が 25%, CR 11 が 60% である。CR 15 は光顕観察ではフェライト単相であつたが、電顕観察によつてわずかにマルテンサイトがみられた。CR 15N はフェライトを約 10% 含むマルテンサイト組織である。

3.5.2 電顕組織観察

600°C および 650°C クリープ破断材の微細組織を透過電顕を用いて観察した結果を Photo. 1~2 に示す。なお破断材はクリープ破断部から約 10~15mm 離れた部分から採取した。600°C の試料は CR 3, CR 7, CR

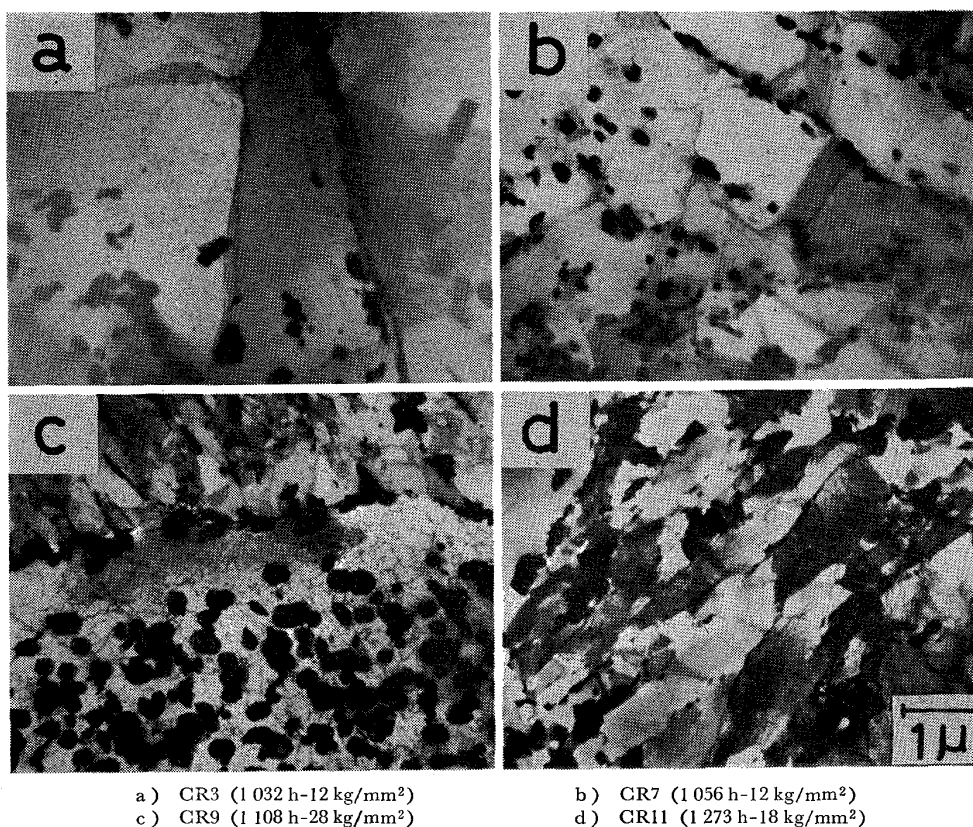


Photo. 1. Transmission micrographs of creep-ruptured specimens at 600°C.

9, CR 11 に限定し, 650°C では CR 6, CR 15N を除くすべての試料を観察した。

Photo. 1 は 600°C, 1000 h 前後で破断した組織である。CR 3 では Photo. 1(a) に示すようなきわめて方向性の少ない亜結晶粒がすでに数多くみられる。粒内では $\leq 0.1 \mu\text{m}\phi$ の球状炭化物が亜粒界の移動によって生じた転位を固着している。炭化物は全体に $0.3 \sim 0.5 \mu\text{m}$ の塊状 M_6C が均一に分散している。旧オーステナイト粒界に析出した M_6C は, $0.2 \times 1.0 \mu\text{m}$ の大きさに鎖状凝集する。

CR 7 では Photo. 1(b) に示すような小さな亜結晶粒が形成されはじめているが, CR 3 より回復度は遅い。マルテンサイト・ラス界面は回復にともない容易に移動するので, ラス界面上に析出した紡錘状の M_7C_3 は直線的にとり残される傾向にあり, 炭化物の大きさも $0.2 \sim 0.3 \mu\text{m}$ 程度にとどまり CR 3, CR 5 ほどの粗大化はみられない。

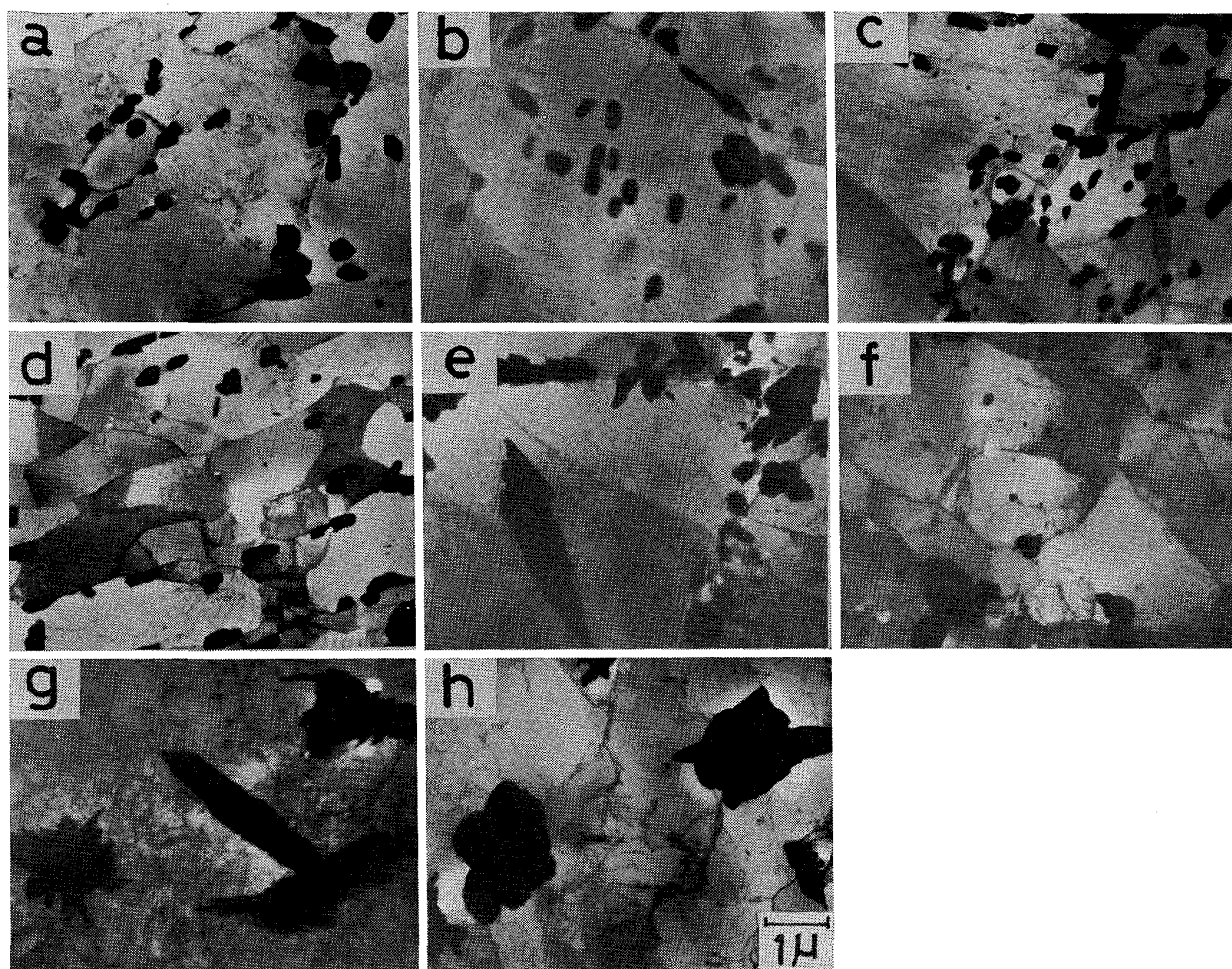
CR 9 では Photo. 1(c) に示すようなマルテンサイト・ラスが残っており, ラス内部にも均一分散された微細析出物と転位のタングルがみられる。マルテンサイトとフェライトの界面には M_{23}C_6 , M_6C などが塊状, 針状, 球状に種々の形状で析出する。特にこの界面への凝集は顕著である。フェライト部 (Photo. 1(c) の下半

分) は $0.1 \sim 0.3 \mu\text{m}\phi$ の M_6C が板状, 塊状に析出しており, マルテンサイトとフェライトの界面には無析出帯 (以下 PFZ と略す) も観察される。

CR 11 では Photo. 1(d) で示すように CR 9 よりもわずかにラス幅が広くなっており, 転位密度も低く, 転位セルを形成しはじめている領域がみられる。すなわち, CR 11 は CR 9 よりわずかに回復が進んでいる。フェライト相中に析出した Fe_2Mo , M_6C などは粒径が $0.2 \sim 0.5 \mu\text{m}\phi$ に凝集するため粒間距離も大きくなる。

破断時間をそろえたので CR 3, CR 7 を除く CR 9, CR 11 は応力が異なる。この応力差を考慮にいれなくとも母相の回復度, 析出物の凝集度の遅い順は $\text{CR } 9 > \text{CR } 11 > \text{CR } 7 > \text{CR } 3$ である。600°C, 1000 h のクリープ破断強さは $\text{CR } 9 > \text{CR } 11 > \text{CR } 15 > \text{CR } 7 > \text{CR } 5 > \text{CR } 3$, CR 15N の順で, 回復組織との対応性がよい。したがって, Cr 添加の少量のものほど, また 11%Cr をこえると母相の回復度が著しく速いことが認められる。

Photo. 2 は 650°C, 1000 h 前後で破断した組織である。CR 3 では Photo. 2(a) に示すような大きな亜結晶粒に成長しており, 転位密度はきわめて低い。650°C の短時間でみられた微細炭化物はほとんどなくなり, 最小でも $500 \text{ \AA}$ 程度, 平均で $0.3 \sim 0.5 \mu\text{m}$ の M_6C が粒界お



a) CR3 (1 332 h-6 kg/mm²) b) CR5 (898 h-6 kg/mm²) c) CR7 (1 130 h-8 kg/mm²)
 d) CR8 (1 440 h-12 kg/mm²) e) CR9 (2 160 h-12 kg/mm²) f) CR9 (13 008 h-8 kg/mm²)
 g) CR11 (770 h-12 kg/mm²) h) CR15 (936 h-10 kg/mm²)

Photo. 2. Transmission micrographs of creep-ruptured specimens at 650°C.

よび粒内にとり残された形で凝集粗大化している。CR 5 では CR 3 とほぼ同じ組織で、Photo. 2(b) に示すような亜結晶粒がみられる。CR 3 と比較すると亜結晶の平均粒径ははるかに大きく、 M_6C 炭化物もわずかに粗大化している。

CR 7 は Photo. 2(c) に示すような粒径 $0.5 \sim 5.0 \mu m$ の亜結晶組織を有する。炭化物も $500 \text{ \AA} \sim 0.3 \mu m$ の大きさで、CR 3 および CR 5 より凝集粗大化が遅い。左上部の粒内には、亜粒界移動の際に転位が炭化物を Orowan の機構で通過したことを示す転位ループがみられる。CR 8 では Photo. 2(d) に示すような転位セルがみられるが、転位密度はそれほど高くない。炭化物はマルテンサイト・ラス界面上に析出した $0.2 \times 0.7 \mu m$ の紡錘状をしたものが多い。650°C におけるフェライト相中の M_6C , $M_{23}C_6$ などの析出量は、CR 9, CR 11 と比較するとかなり多い。

CR 9 では Photo. 2(e), 2(f) で示すように析出物の凝集、粗大化に比して母相の回復はきわめて遅い。2 160 h-12 kg/mm² の組織は Photo. 2(e) に示すようにマルテンサイト相内の転位セルはポリゴン化をはじめているが、そのセル単位は小さく、転位密度も高い。しかもマルテンサイト・ラスの形状はくずれていない。フェライト中の炭化物はレンズ状 ($0.7 \times 4 \mu m$) に凝集し、1 フェライト粒内に 1~2 個の割合で凝集粗大化する。600°C 破断材の組織と同じようにマルテンサイトとフェライトの界面では M_6C , $M_{23}C_6$ が凝集しやすい。13 008 h-8 kg/mm² の組織になると CR 3, CR 5 における破断時間の約 10~15 倍もありながら、Photo. 2(f) に示すような亜結晶粒とポリゴン化を呈しており、粒径も CR 3, CR 5 より小さい。

CR 11 では CR 9 とほぼ同じような回復過程を呈する。Photo. 2(g) はフェライト組織で、母相の転位密度

は高く、レンズ状の炭化物は減少し、塊状および星状の Laves 相 Fe_2Mo がみられる。KOUTSKY ら^{24) 27) 28)} も論述しているように、マルテンサイト+フェライトの二相組織では焼ならし時に Mo の濃度分配が生じ、フェライト相中に Mo がある濃度以上に富化され、 M_6C や Laves 相の Fe_2Mo などが析出しやすくなる。しかし、10 000 h 以上の破断材になると、フェライト相中のレンズ状、塊状、星状析出物は極減する。これは長時間加熱によつてフェライト中の Mo は拡散し、Mo 濃度が減少するため、 Fe_2Mo は母相中に再固溶していくものと考えられる¹⁶⁾。

CR 15 では Photo. 2(h) に示すような粒径の大きな亜結晶粒と亜粒界によるセルを形成している。炭化物は $1.0\sim 1.5\ \mu\text{m}\phi$ にも粗大化した塊状のもの、きわめて微細なものが析出しており転位とタングルして混在する。このようにフェライト相中の析出物はマルテンサイト相中のものと比較して、概して粗大化しやすいことと母相の速い回復とが重複して、CR 9 および CR 11 の強度差となつて現れたものと考えられる。

650°C, 1 000 h のクリープ回復度は CR 9 > CR 11 > CR 8 > CR 7 > CR 15 > CR 3 > CR 5 の順で遅く、フェライト単相の CR 15 を除けば、クリープ破断強さとかなりよい対応を示す。よつてクリープ破断強さはクリープ応力下での回復組織 (破断組織) に依存することがわかる。

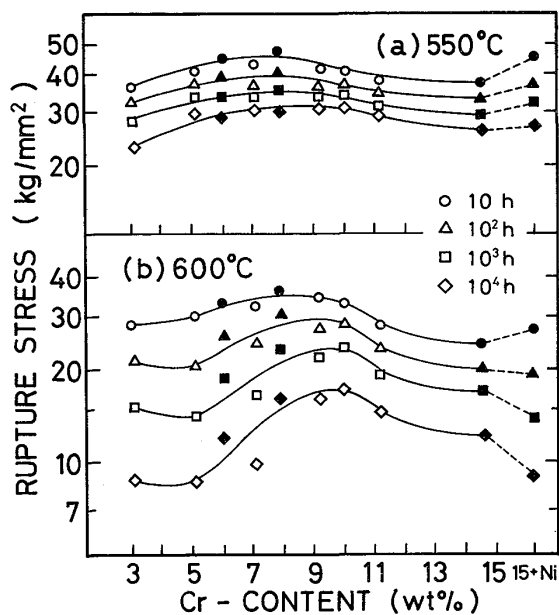


Fig. 6. Effect of chromium on 10-10⁴ h creep rupture strength at 550°C and 600°C corrected for the amount of carbon and nitrogen (open symbol : first melting, solid symbol : second melting).

4. 考 察

4.1 0.05C-2Mo-0.1V-0.05Nb 系鋼における Cr の影響

従来、Cr-Mo 鋼の研究において Cr のクリープ強度への寄与は 1~3%Cr の添加で最も大きいとする報告が多かつた。本研究は 0.05C-2Mo-0.1V-0.05Nb 鋼を基本成分とし、Cr 量を 3~15% の範囲で変化させたところ Fig. 1, 2 で示したように、600~650°C の範囲では CR 9, 892 鋼付近に強度の最高値があることがわかつた。

Fig. 6~7 は各試験温度でのクリープ破断強さに及ぼす Cr の影響を示す。10, 100 h は Fig. 1, 2 から直読し、1 000, 10 000 h は Larson-Miller 法 ($C=35$) による外挿値から求めた。なお試料は Table 1 に示すように、C および N に多少のばらつきがあるため、10Cr-2Mo-V-Nb 鋼を基本組成とし、C 添加量を 0.05, 0.10, 0.22C に変化させたとき得られたクリープ破断強さ対 (C+N) 曲線からの補正を行つた。ただし N は C と等価に強度に寄与するものと仮定した。図中の白抜き符号は第一回目の溶製、黒塗り符号は第二回目の溶製で得られたクリープ破断強さである。このように第一回目と第二回目の溶製を区別した理由は原材料、鑄造温度、

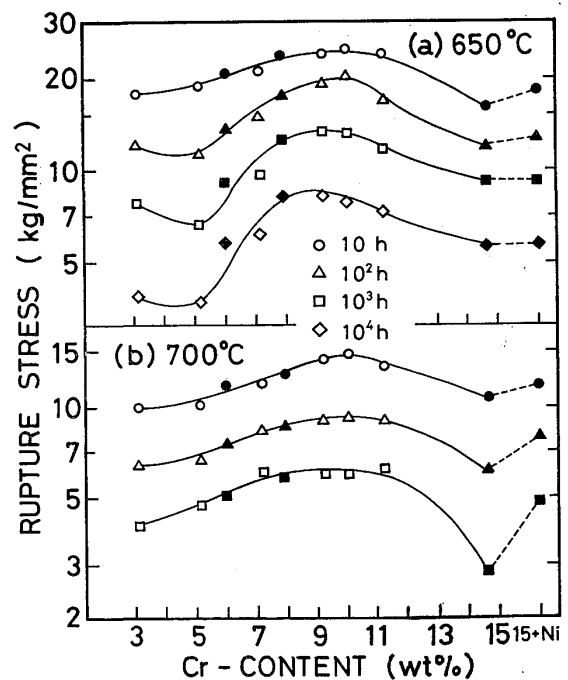


Fig. 7. Effect of chromium on 10-10⁴ h creep rupture strength at 650°C and 700°C corrected for the amount of carbon and nitrogen (open symbol : first melting, solid symbol : second melting).

鍛造比, および前熱処理温度などの差が影響し, 結果的にクリープ破断強さの強度差となつて表れることもあるので考慮した。

550°C における最大強さは Fig. 6 (a) に示すように, Cr 添加の効果は 5~15%Cr の広範囲にひろがつており, 著しい差はない。3%Cr はいずれの時間でも最低値を示す。また Ni 添加の CR 15N は短時間では 8%Cr とほぼ同じ強度を示したが, 長時間では Ni 添加の効果は認めがたい。600°C における最大強さは Fig. 6 (b) に示すように短時間では 8%Cr, 長時間では 10%Cr が最高値となつて, 高 Cr 側に移動している。10² h 以降での高温強さの低下は 5%Cr, Ni 添加の 15%Cr 材で著しい。Ni 添加材が長時間側できわめて低いクリープ破断強さを示したのは, A₁ 点 (600°C 付近) の降下によるためと考えられる。

650°C における最大強さは Fig. 7 (a) に示すように短時間では 8~11%Cr, 長時間では 8~10%Cr の範囲になる。10² h 以降の最低値は 600°C と同じように 5%Cr であつた。Ni 添加材が 5%Cr と比べてかなりの強度上昇を示したのは逆変態オーステナイトの生成によると考えられる。700°C における最大強さは Fig. 2 (b) に示すように短時間側では 9~11%Cr, 10³ h では 7~11%Cr 付近に最高値がみられた。しかし 15%Cr を除けば, 各試料とも 1~2 kg/mm² 程度の差しかない。これは 700°C では Cr 原子などの拡散速度が大きくなり, 転位周辺の C 濃度が小さくなることで重複するためと考えられる。

以上の結果クリープ破断強さは, 550°C では 3%Cr を除いて著しい差はなく, 600°C では 10%Cr, 650°C では 8~10%Cr, 700°C では 7~11%Cr 付近で最高になる。したがって, 本フェライト系耐熱鋼を 600~650°C の適用温度で用いるには, Cr 添加量は 8~10% が最適である。このように高 Cr 添加側で高強度が得られた理由は耳野ら⁹⁾ が指摘した焼ならし温度の最適化にあると考えられる。特に Nb, V のように強力な炭化物形成元素を添加している本試料においては, 焼ならし温度の影響がより大きいものと思われる。従来鋼は Cr を増量しても焼ならし温度を上げなかつたため, 未固溶の炭化物が多くなり, クリープ強度を下げる結果になつたものであろう。これは木下ら¹³⁾ の 9Cr-1Mo 鋼の研究でも明らかであり, 佐々木ら¹²⁾ も焼ならし温度を上げることにより, 2¹/₄Cr-1Mo 鋼より 7Cr-1Mo のクリープ破断強さが高くなると報告している。

4.2 クリープ破断強さと微細組織の関係

マルテンサイト+ベイナイト組織を有する低 Cr の

CR 3, CR 5, CR 6, CR 7 は時間とともに炭化物の粗大化が生じ, 母相の回復度かなりすみやかに進行しており, 強度との対応もうまく説明できる。

しかし高 Cr 添加の CR 8, CR 9, CR 11 のようにフェライトが導入されると析出物の挙動は複雑で, 単純に強度との対応はできない。すなわち, CR 3, CR 5, CR 7 の炭化物と比較すると短時間側では微細であるが, 長時間側になるとマルテンサイト, フェライト相間の析出物の大きさに差が生じる。特に 650°C のフェライト相においては M₆C, Fe₂Mo, M₂₃C₆ などの析出物が塊状, レンズ状, 星状にみられる。一方, 母相の回復度はクリープ破断強さをかなり忠実に反映している。マルテンサイト相は長時間側でもマルテンサイト・ラスが残る, 転位セル径も小さく, 転位密度もきわめて高い。フェライト相も同じように高転位密度を有している。つまり, 従来のようにクリープ破断強さを炭化物の分布, 形状, 粒径で説明する手法はマルテンサイト+フェライト混合組織にそのまま適用できなく, むしろ炭化物 (析出硬化) などの影響を受けた母相自体の回復度の遅滞が高温強さを高めていると考えた方が妥当である。

この母相の回復を遅らせる因子について実験的な確証を得ていないが, 以下のような要因が複合された結果の強化であると考えられる。

i) マルテンサイト+フェライトの二相混合組織においては, 焼ならし時に濃度分配が生じる。マルテンサイト相では C の富化によりマルテンサイト・ラスが強化され, フェライト相では Mo の富化により, Fe₂Mo, M₆C を主体とした析出物および Mo の固溶体強化がある。

ii) 低 Cr 材が M₆C の Mo 炭化物のみを析出するのに対し, 高 Cr 材は種々の析出物が生成するため母相に固溶する Mo 量が多くなる。

iii) 9~10%Cr 材は母相中の Cr 固溶量が適度になるため組織的に安定である。

iv) 低 Cr 材と比較して高 Cr 材はわずかであるが A₁ 点が上昇し¹³⁾, 高温強さの向上に寄与する。

5. 結 言

低 C-10Cr-2Mo-V-Nb 鋼の Cr 添加の最適化をはかるべく, Cr 量を 3~15%Cr の範囲で変化させ, 高温強さと微細組織を調べた結果をまとめると以下になる。

1) クリープ破断強さは, 550°C では 3%Cr を除いて著しい差はなく, 600°C では 10%Cr, 650°C では 8~10%Cr, 700°C では 7~11%Cr 付近に強度の最高が認められた。15%Cr に Ni 添加した鋼は 600~650°C

を除いて強度の向上がわずかに認められたが、顕著でなかった。破断伸びはどの鋼種も 20% 以上あり、強度の高いものほど低い値を示す傾向にある。

2) 焼もどし硬度は短時間側では低 Cr 材が高硬度を示すが、長時間側や高温側では急激に軟化する。フェライトを含む高 Cr 材は安定した軟化抵抗を有し、高温強度の安定性に大きな効果がある。Ni 添加材は 650°C 以上でフレッシュ・マルテンサイトを生成するため焼もどし硬度の上昇がみられる。

3) 焼もどし硬度変化の傾きはマルテンサイト+ベイナイト組織とマルテンサイト+フェライト二相組織を区別して考えると、CR 15N を除いて Fig. 1, 2 のクリープ破断曲線の傾きとよい対応を示す。

4) 常温引張強さは 700~800°C の焼もどし温度範囲においては 3~5%Cr で低下が著しく、7%Cr の伸びがすべてで最低値を示した。フェライトを含む 9~11%Cr は引張強さが適当に抑えられ、伸びも良好であった。特に焼もどし温度を上げることによつて延性がかなり改善された。引張特性に関する Cr の最適添加量は 10%Cr 付近にある。

5) X線回折により同定された析出物は 7%Cr 以下で M_7C_3 が短時間側でみられるが、のちに M_6C が主炭化物となる。9%Cr では $M_{23}C_6$, M_6C , 10%Cr 以上では $M_{23}C_6$, (M_6C) が析出し、長時間側で Fe_2Mo がフェライト中に析出する。

6) 透過電顕によつて微細組織を観察すると、マルテンサイト+ベイナイト組織を有する低 Cr 材は粒内・粒界に形状および大きさのそろつた析出物が時間とともに粗大化し、均一に分散する。低 Cr 材の回復は高 Cr 材に比べて著しく速い。

7) フェライトを含有した高 Cr 材の析出物の挙動は複雑であり、塊状、板状などに凝集粗大化するが、析出物の大きさはマルテンサイト、フェライト相で異なる。したがつて、マルテンサイト+フェライト二相混合組織ではクリープ破断強さを析出物の分布、形状、粒径から説明することはできないが、クリープ破断組織の回復度から評価することはできる。

以上、クリープ破断強さ、焼もどし軟化抵抗、引張特性、組織観察などの総合的結果から、600~650°C 使用温度における 0.05C-Cr-2Mo-0.1V-0.05Nb 系鋼の Cr 最適添加量は 10% 付近であることが再確認された。終わりに試料の溶製に御協力いただいた新日本製鉄株

式会社製品技術研究所の乙黒靖男副部長に心より感謝いたします。

文 献

- 1) E. W. COLBECK and J. R. RAIT: BISI, Special Report No. 43 (1952), p. 107
- 2) C. R. AUSTIN, C. R. St. JOHN, and R. W. LINDSAY: AIME Technical Publication (1945) 1837
- 3) 小柴定雄, 九重常男: 鉄と鋼, 45 (1959), p. 358
- 4) M. G. GEMMIL, H. HUGHES, J. D. MURRAY, F. B. PICKERING, and K. ANDREWS: JISI, 184 (1956), p. 122
- 5) G. A. MELLER and S. M. BACKER: JISI, 194 (1960), p. 464
- 6) M. CAUBO and J. MATHONET: Rev. Mét. 66 (1969), p. 345
- 7) 行俊照夫, 西口和彦: 耐熱金属材料委員会研究報告, 16 (1975), p. 115
- 8) 耳野 亨, 木下和久, 服部圭助: 耐熱金属材料委員会研究報告, 14 (1973), p. 57
- 9) 岡田 健: 私信
- 10) R. T. KING and L. EGNELL: International Conf. on Ferritic Steels for Fast Reactor Steam Generators, BNES, London, (1978) p. 74
- 11) 佐々木良一: 鉄と鋼, 50 (1964), p. 706
- 12) 佐々木良一: 鉄と鋼, 52 (1966), p. 1557
- 13) 木下和久, 井原義人: 日本鋼管技報, (1970) 62, p. 567
- 14) 朝倉健太郎, 藤田利夫, 乙黒靖男: 鉄と鋼, 65 (1979), p. 886
- 15) T. FUJITA, K. ASAKURA, and T. SATO: Trans. ISI, 19 (1979), p. 605
- 16) 朝倉健太郎, 田中清文, 藤田利夫: 鉄と鋼, 65 (1979), S416
- 17) 高松利男, 乙黒靖男, 塩塚和秀, 橋本勝邦, 樺沢弥, 藤田利夫: 鉄と鋼, 65 (1979), S418
- 18) 谷野 満: 日本金属学会会報, 6 (1967), p. 23
- 19) 細見広次, 芦田喜郎, 波戸 浩, 石原和範, 中村均: 鉄と鋼, 64 (1978), p. 95
- 20) 澤谷 精, 南野 繁, 森川博文: 鉄と鋼, 65 (1979), p. 1194
- 21) R. BLOWER and G. MAYER: JISI, 201 (1963), p. 933
- 22) 朝倉健太郎, 三宅英徳, 藤田利夫: 未発表
- 23) 行俊照夫, 西田和彦: 耐熱金属材料委員会研究報告, 16 (1975), p. 45
- 24) J. KOUTSKY: JISI, 205 (1967) p. 763
- 25) S. W. K. SHAW and A. G. QUARRELL: JISI, 185 (1957), p. 10
- 26) K. C. MILLS, B. B. ARGENT, and A. G. QUARRELL: JISI, 197 (1961), p. 9
- 27) J. KOUTSKY and J. JEZEK: JISI, 200 (1962), p. 938
- 28) J. KOUTSKY and J. JEZEK: JISI, 203 (1965), p. 707