

## 論文

低炭素 10Cr-Mo-V-Nb 耐熱鋼のクリープ  
破断強度と靱性におよぼす Mo 量の影響朝倉健太郎\*・藤田 利夫\*・乙黒 靖男\*<sup>2</sup>Effect of Molybdenum on Creep-rupture Strength and Toughness of Low  
C-10Cr-Mo-V-Nb Heat Resisting Steels

Kentaro ASAKURA, Toshio FUJITA and Yasuo OTOGURO

## Synopsis:

The effect of molybdenum on creep-rupture properties and room-temperature toughness of 10Cr-Mo-0.1V-0.05Nb heat resisting steels was investigated. The amount of molybdenum content was varied from 0 wt% to 3 wt%. The influence of molybdenum content on creep-rupture strength and Charpy absorbed energy was investigated with respect to the ratio of delta ferrite to tempered martensite, the precipitates, the microstructure, and the lattice parameter.

The results indicated that the 10Cr-0.1V-0.05Nb steel with Mo-content less than 1.5 wt% had good toughness, and higher long term creep-rupture strength as compared to steels containing more than 1.5 wt%Mo. Charpy absorbed energy was analyzed in relation to the amount of the extracted residue, Vickers hardness, and delta ferrite content. It was concluded that the optimum amount of delta ferrite for creep-rupture strength and Charpy absorbed energy was 10-20%, and the associated optimum molybdenum content was about 1.5 wt%.

**Key words:** ferritic steels; heat resisting steels; dual phase steels; creep-rupture strength; toughness; alloying element; molybdenum; delta ferrite; microstructure; precipitates.

## 1. 緒 言

フェライト系耐熱鋼は、オーステナイト系ステンレス鋼に比べて熱応力が小さく、応力腐食割れなどの問題もなく、蒸気温度 650°C 付近までは耐酸化性、高温強度ともかなり良好であるため、ボイラー用鋼管などとして広く用いられてきた。わが国における火力発電ボイラーは米国の技術を継承しており、ボイラー鋼管の構成も SUS 321, 304 ステンレス鋼, 2 1/4Cr-1Mo 鋼, 炭素鋼などからなっている。欧州では 12Cr-1Mo 系耐熱鋼 (たとえば X20CrMoV 121, EM 12 鋼など) が過熱器管, 再熱器管として製造されている。しかし高炭素 12%Cr であるため, 焼入硬化性が大きく, 溶接割れのおそれや, 加工性に問題があつた。

一方, 2 1/4Cr-1Mo 鋼は 550°C の蒸気温度では高温強度および耐酸化性に劣るため高強度 9Cr フェライト系ボイラー鋼管が要望されてきており, 米国では Modified 9Cr-1Mo 鋼<sup>1)</sup>あるいは HT 9 鋼<sup>2)</sup>, 国内鉄鋼メーカーも 9 ~ 12Cr 系耐熱鋼を精力的に開発している。この背景は 9 ~ 12Cr-Mo 系フェライト鋼のすぐれた高温

強度および耐スエリング性が注目され, 高速増殖炉の燃料被覆管, ラッパー管, 蒸気発生管や核融合第一炉壁材としても期待されている点にある<sup>3)</sup>。

従来, 12%Cr 系鋼では  $\delta$  フェライト相 (フェライト相と略記) を生じると, 比較的低温側のクリープ破断強度を減じ, 高温疲労強度を弱化するため, タービンロータ材などではその生成を極力抑える方向で研究が進められてきた。反面, 著者らはボイラー用鋼として要求される溶接性と製管性, さらにクリープ破断強度を改善するために, 焼もどしマルテンサイト (マルテンサイトと略記) にフェライト相を積極的に導入した二相混合組織を有する 10Cr-2Mo-V-Nb フェライト系鋼を開発してきた<sup>4)</sup>。この鋼は 550 ~ 600°C の使用温度域において, オーステナイト系鋼のクリープ破断強度以上のすぐれたクリープ破断強度を示し, 溶接性においてもすぐれていることを確認している<sup>5)</sup>。他方, 靱性の点ではさらに改善が必要であると同時に, フェライト/マルテンサイト二相鋼における脆化因子を究明することが求められている。

そこで本研究は低炭素 10Cr-Mo-0.1V-0.05Nb 鋼を

昭和 55 年 4 月本会講演大会にて発表 昭和 61 年 10 月 14 日受付 (Received Oct. 14, 1986)

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

\*<sup>2</sup> 群馬大学工学部 工博 (Faculty of Engineering, Gunma University)

Table 1. Chemical composition (wt%) and amount of delta ferrite (vol%) of steels used.

|    | C     | Si   | Mn   | P     | S     | Cr    | Mo    | V     | Nb    | N      | Amount of delta ferrite |
|----|-------|------|------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|--------|-------------------------|
| M1 | 0.054 | 0.62 | 0.55 | 0.003 | 0.004 | 10.32 | —     | 0.101 | 0.053 | 0.0188 | 0                       |
| M2 | 0.055 | 0.62 | 0.54 | 0.002 | 0.004 | 10.29 | 0.508 | 0.101 | 0.054 | 0.0153 | 10                      |
| M3 | 0.062 | 0.49 | 0.50 | 0.002 | 0.009 | 10.92 | 1.460 | 0.114 | 0.053 | 0.0317 | 45                      |
| M4 | 0.063 | 0.49 | 0.50 | 0.001 | 0.008 | 10.96 | 1.980 | 0.110 | 0.059 | 0.0305 | 50                      |
| M5 | 0.061 | 0.50 | 0.49 | 0.003 | 0.008 | 10.91 | 2.440 | 0.100 | 0.058 | 0.0321 | 58                      |
| M6 | 0.061 | 0.48 | 0.49 | 0.001 | 0.008 | 10.72 | 3.030 | 0.100 | 0.059 | 0.0237 | 65                      |

Normalized : 1050°C, 30 min    Tempered : 700°C, 1h

用いて Mo 量を変化し、主としてクリープ破断強度、シャルピー衝撃特性との関係について詳細に検討した。

## 2. 実験方法

### 2.1 供試鋼および熱処理条件

供試鋼の化学成分を Table 1 に示す。10Cr-Mo-0.1V-0.05Nb を基本組成とする鋼の Mo 量を 0～3.0 wt% の範囲で変化させた。供試鋼は高周波電気炉を用いて、10 kg 大気溶解し、14 mm 丸棒に鍛造した。

クリープ破断試験片には 1050°C、30 min の焼ならし後、700°C、1 h 加熱空冷 (700°C 焼もどし処理と略記) の熱処理を施した。シャルピー衝撃試験片には 1050°C、30 min の焼ならし後、700°C、1 h 加熱空冷および 800°C、1 h 加熱空冷 (800°C 焼もどし処理と略記) の焼もどし後、所定の温度、時間の加熱を施した。

### 2.2 機械的性質

クリープ破断試験は 550～700°C の試験温度で行った。クリープ破断試験片は直径 6 mm、標点間距離 30 mm を使用し、300 h 程度の短時間クリープ破断試験はレバー式シングル型試験機、300 h 以上の破断試験はばね式マルチプル型試験機を用いた。シャルピー衝撃試験は 550～650°C で 10<sup>2</sup>～10<sup>3</sup> h 加熱後、JIS 4 号試験片に加工し、30 kgf-m 容量の試験機を用い、20°C で行なった。

### 2.3 析出相の同定と組織観察

析出相はクリープ破断材およびシャルピー衝撃試験片を用いて、3～4% 塩酸メタノール電解液中 (電流密度: 30 mA/cm<sup>2</sup>) で約 6 h 電解分離した後、残渣を X 線ディフラクトメーター (38 kV-14 mA) によつて同定した。微視組織は 150 kV 透過電顕を用いて観察し、組織内の析出相は制限視野電子回折法を併用して同定した。

### 2.4 母相の格子定数の測定

550°C および 650°C 破断材のねじ部を鏡面研磨後、X 線ディフラクトメーター (30 kV-10 mA) にて格子定数を測定した。ターゲットは Cr、フィルターには V を用いた。本実験では (211)<sub>k<sub>p</sub></sub> の半価幅中点法<sup>†</sup>によつ

<sup>†</sup> 縦軸のピーク値  $I_{max}$  と半価幅  $W$  の半分 ( $1/2 W$ ) を結び、 $2\theta$  を読みとる方法

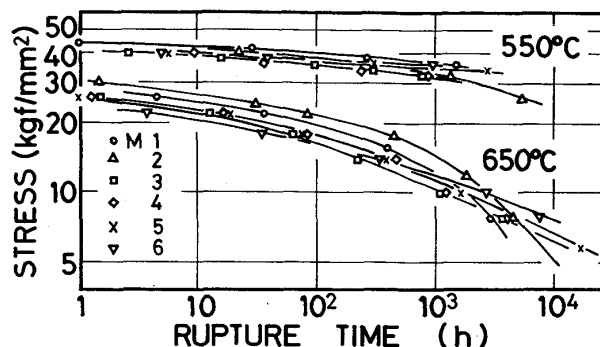


Fig. 1. Effect of molybdenum content on creep-rupture strength of M-series steels at 550°C and 650°C.

て格子定数を決定した。なお走査速度は 0.5°/min である。

## 3. 実験結果

### 3.1 クリープ破断特性

Fig. 1 は 550°C および 650°C のクリープ破断強度、Fig. 2 は 600°C および 700°C のクリープ破断強度を示す。550°C のクリープ破断強度は Mo を添加しない M1 および少量添加の M2 (0.5% Mo) が短時間側ですぐれたクリープ破断強度を示すが、長時間側では強度低下を示す。目視マニュアル法と LARSON-MILLER 法を併用して求めた 10<sup>4</sup> h クリープ破断強度は、Mo 量の多い M5、M6 (2.5～3% Mo) がすぐれている。

600°C においても Mo 量の多い供試鋼ほどすぐれたクリープ破断強度を示し、Mo の増量添加の効果が認められる。Mo 量のもつとも多い M6 の 10<sup>4</sup> h クリープ破断強度は、Mo を添加しない M1 より約 2 倍の強度を示す。

650°C における 10<sup>2</sup> h 以下のクリープ破断強度は 0.5% Mo 添加した M2 がもつとも強い。10<sup>4</sup> h では 600°C の結果とほぼ同じく Mo 量の多い鋼がすぐれている。700°C における M1 のクリープ破断強度は 10 h から急激に低下し、200 h ではもつとも弱い。M2 は 10<sup>3</sup> h まではすぐれた強度を示すが、さらに長時間側になると M1 と同じように強度低下を示す。以上のように、550～700°C の範囲において、短時間では Mo 添加

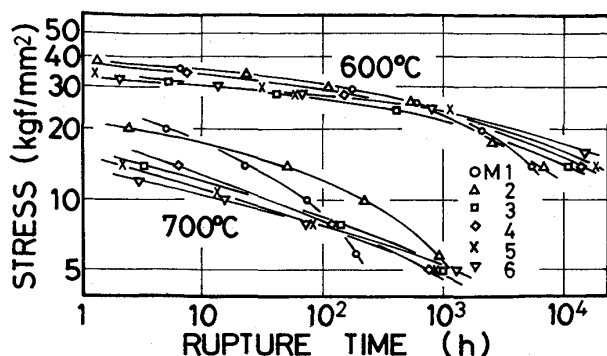


Fig. 2. Effect of molybdenum content on creep-rupture strength of M-series steels at 600°C and 700°C.

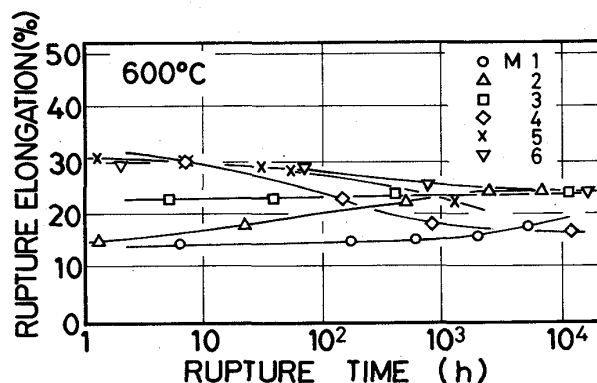


Fig. 3. Effect of molybdenum content on creep-rupture elongation of M-series steels at 600°C.

の効果は認められないが、長時間では 1.5~3% Mo 添加が長時間側強度を確保するのに有効に寄与する。

Fig. 3 はクリープ破断時間-破断伸びの関係を示す。この特性は二つのタイプに分けられる。Mo が添加されていない M1 と、Mo 量の少ない M2 の短時間側 (< 10² h) では 15% 前後の破断伸びであつたのに対し、長時間側 (10⁴ h) では 20~25% に破断伸びが増大する。M3 (1.5% Mo) は短・長時間破断材において約 25% の破断伸びを維持する。これに対し、Mo 量が 2.5~3% の M5, M6 は短・長時間破断材でも 25~30% の良好なクリープ破断伸びを示す。2% Mo の M4 は短時間では 30% 前後の破断伸びを有し、長時間側では約 17% に減少するが各鋼とも極端なクリープ脆化は認められない。

### 3.2 シャルピー衝撃特性

20°C におけるシャルピー吸収エネルギー (吸収エネルギーと略記) の変化を Fig. 4 に示す。Fig. 4(a) は 700°C 焼もどし処理後、550, 600 ならびに 650°C で 10² h 加熱した後の吸収エネルギーを示す。550°C-10² h では Mo 添加量が少ないほど吸収エネルギーも高く、

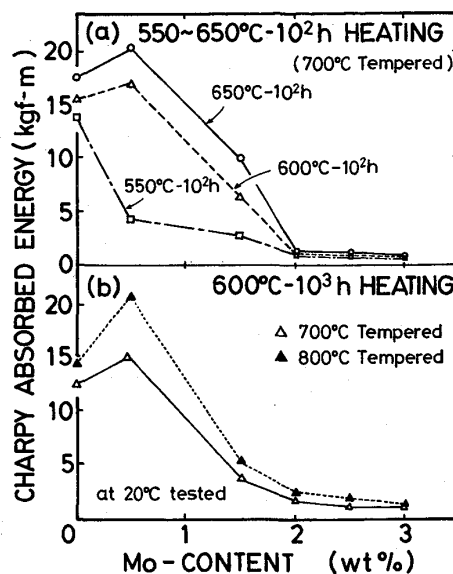


Fig. 4. Effect of molybdenum content on Charpy absorbed energy of low C-10Cr-Mo-V-Nb steels at 20°C.

その中でも Mo を添加していない M1 がすぐれた吸収エネルギーを示す。600~650°C の加熱では 0.5% Mo 添加の M2 がすぐれた吸収エネルギーを示す。1.5% Mo 以上を添加した M3~M6 の吸収エネルギーは M1 ないし M2 より劣り、2% Mo 以上では 1~2 kgf-m 程度の低い吸収エネルギーを示す。

Fig. 4(b) は吸収エネルギーにおよぼす焼もどし温度の影響を示す。600°C-10³ h 加熱においては、700°C および 800°C 焼もどし処理による吸収エネルギーの差はほとんど認められず、Mo 量の影響に関する傾向もほぼ同じである。供試鋼の中でもつとも吸収エネルギーが高かつたのは 0.5% Mo 添加の M2 である。2% Mo 以上を添加した M4~M6 の吸収エネルギーは Fig. 4(a) と同じく、1~2 kgf-m 程度と低い。すなわち、600~650°C-10² h 加熱では 1.5% Mo 以下 (Mo 無添加材の M1 を含める) において、10 kgf-m 以上の吸収エネルギーを有するのに対し、2% Mo 以上を添加した M4~M6 は 1~2 kgf-m 程度の吸収エネルギーしかない。

### 3.3 フェライト/マルテンサイト相比

各鋼のフェライト相の量を Table 1 の右端に示す。その量は光顕組織から点算法を用いて求めた。α+γ 共存域は 0.5% Mo 以上で生じるため、フェライト相は Mo 増量にしたがつて増加する。このため M1 はマルテンサイト単相、M2~M6 はフェライト/マルテンサイトの二相混合組織を有する。フェライト量は M2 (0.5% Mo) で 10%, M3 (1.5% Mo) で 45%, M4 (2% Mo) で 50%, M5 (2.5% Mo) で 58%, M6 (3% Mo) では

65% のフェライト相がマルテンサイト相と共存する。このようにフェライト形成元素である Mo の増量にしたがつてフェライト相が増加する。前述したように、Mo 量の変化はクリープ破断強度やシャルピー衝撃特性などの機械的性質に影響をおよぼすだけでなく、フェライト量さらには後述するような組織変化および析出挙動（種類、大きさ、分布状態、粒子間距離など）にも大きな影響をおよぼす。

#### 4. 考 察

クリープ破断強度を向上させる目的から Mo は、各種耐熱鋼および耐熱合金に積極的に添加されてきた。また Mo はフェライト形成元素であるため、多量の添加はフェライト相を生成し、クリープ破断強度におよぼす影響も大きく、その効果は複雑である。

そこで 10Cr-Mo-0.1V-0.05 Nb 鋼において、Mo 添加量を変化させることによってクリープ破断強度、シャルピー衝撃特性、ならびに析出挙動、TEM 組織、格子定数の変化などにおよぼす影響を調べた。

##### 4.1 Mo 量とクリープ破断強度

Mo 量の変化とクリープ破断強度の関係を Fig. 5 に示す。これは 550~650°C の  $10^2$ ~ $10^4$  h クリープ破断強度について整理したものである。550, 600°C においては、Mo 量（あるいはフェライト量）がクリープ破断強度におよぼす影響は著しく、マルテンサイト単相の M1、もしくはフェライト相が 10% 以下の M2 が短時間側（ $<10^2$  h）においてすぐれたクリープ破断強度を示す。しかし長時間側（ $>10^4$  h）では、Mo 添加量の多い M5 および M6 がすぐれたクリープ破断強度を示し、550°C- $10^4$  h で M6 は M1、M2 より約 1.4 倍、600°C- $10^4$  h で M6 は M1 より約 1.6 倍向上する。650°C- $10^4$  h では

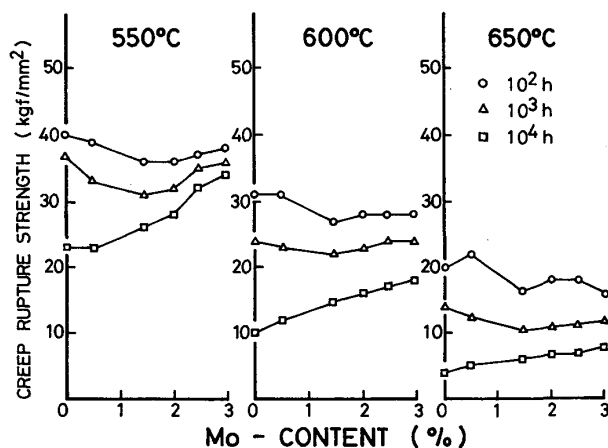


Fig. 5. Effect of molybdenum content on  $10^2$ – $10^4$  h creep-rupture strength of low C-10Cr-Mo-V-Nb steels.

M6 は M1 より約 2 倍向上し、Mo の増量添加は 600~650°C の高温域において有効に寄与することを示唆している。

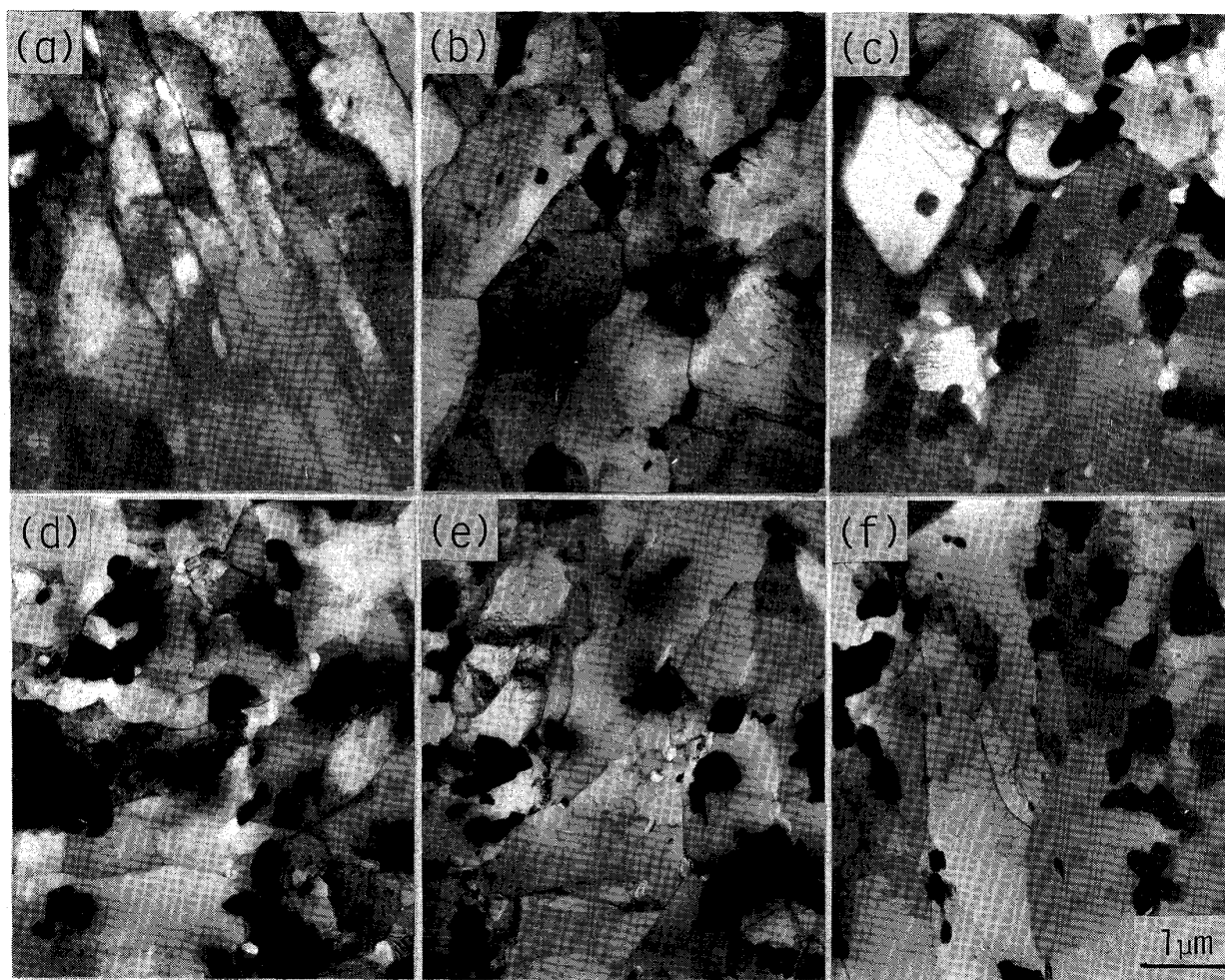
600°C 長時間クリープ破断材の透過電顕組織を Photo. 1 に示す。M1 ( $t_r=6408$  h,  $14$  kgf/mm<sup>2</sup>) のマルテンサイト・ラスは分解し、転位セルを形成し始めているが局部的に Photo. 1(a) で示すようなラスも認められる。しかし、他鋼と比べると析出相は非常に少ない (Photo. 1(a))。M1 に比べて破断寿命の点で大きな改善が望めなかつた M2 ( $t_r=6432$  h,  $14$  kgf/mm<sup>2</sup>) の下部組織は、マルテンサイト・ラスがほとんど分解し、亜結晶粒に成長している。粒界には  $0.1\mu\text{m}$  程度の大きさの  $\text{M}_{23}\text{C}_6$  が点在するが、転位密度は低い (Photo. 1(b))。短時間側ですぐれたクリープ破断強度を示した M1 および M2 は、長時間側で急速に強度低下する。この低下原因は母相中に微細分散した炭化物がきわめて少ないため、転位の上昇運動を阻止する作用やすべり変形抵抗が小さく、このため長時間側で下部組織の急速な回復を生じ、強度が低下したものと考えられる。

M3 ( $t_r=10416$  h,  $14$  kgf/mm<sup>2</sup>), M4 ( $t_r=13128$  h,  $14$  kgf/mm<sup>2</sup>), M5 ( $t_r=17616$  h,  $14$  kgf/mm<sup>2</sup>) および M6 ( $t_r=14544$  h,  $16$  kgf/mm<sup>2</sup>) については、Mo を多く添加するほどクリープ破断寿命が改善される。電顕観察からは Mo 量が多いほど亜結晶の粒径は小さく、また  $0.5\mu\text{m}$  程度の粗大な析出物は M3~M6 との間で大きな差はないが、Mo 量が多い M5, M6 には  $0.1\mu\text{m}$  程度の微細な析出物 ( $\text{M}_{23}\text{C}_6$ ) が多数認められる。このことは Mo の最適添加が下部組織の回復を遅らせると同時に、微細分散した析出物が転位を Pinning し、長時間側のクリープ破断強度を向上させていると考えられる。

##### 4.2 Mo 量とシャルピー衝撃特性

本系鋼の吸収エネルギーは Fig. 4 に示すように Mo 量、すなわちフェライト量に大きく依存する。したがって、本系鋼においてすぐれた靱性を得ようとするれば、フェライト量を 10~20% 程度に抑える必要がある。この最適フェライト量は著者が「C 量の影響」を調べたときの結果と一致している<sup>6)</sup>。組織との関連性を透過電顕で観察すると、吸収エネルギーの高かつた M1 や M2 は炭化物の析出がわずかである。これに対して吸収エネルギーの低かつた M3~M6 は旧オーステナイト粒界に凝集した析出相が多く観察される。

700°C 焼もどし処理後、650°C- $1\sim10^3$  h 加熱した本系鋼の析出相を Table 2, 600°C- $10^3$  h 加熱後の析出相と抽出残渣重量を Fig. 6 に示す。650°C 加熱材においては、Mo 添加量の少ない M1, M2 の主析出相は  $\text{M}_7\text{C}_3$ ,



(a) M1 ( $t_r=6\,408\text{ h}$ ,  $14\text{ kgf/mm}^2$ ) (b) M2 ( $t_r=6\,432\text{ h}$ ,  $14\text{ kgf/mm}^2$ ) (c) M3 ( $t_r=10\,416\text{ h}$ ,  $14\text{ kgf/mm}^2$ )  
 (d) M4 ( $t_r=13\,128\text{ h}$ ,  $14\text{ kgf/mm}^2$ ) (e) M5 ( $t_r=17\,616\text{ h}$ ,  $14\text{ kgf/mm}^2$ ) (f) M6 ( $t_r=14\,544\text{ h}$ ,  $16\text{ kgf/mm}^2$ )

Photo. 1. Transmission electron micrographs of creep-ruptured specimens at  $600^\circ\text{C}$ .

$\text{M}_{23}\text{C}_6$  である。これらの鋼は長時間側でも  $\text{M}_7\text{C}_3$  を析出しているが、Laves 相- $\text{Fe}_2\text{Mo}$  は検出されない。Mo 添加量の多い M3~M6 の析出相は  $\text{M}_6\text{C}$ ,  $\text{M}_{23}\text{C}_6$ ,  $\text{Fe}_2\text{Mo}$  であり、 $\text{M}_7\text{C}_3$  は検出されない。 $\text{Fe}_2\text{Mo}$  は M3 では  $10^3\text{ h}$ , M4 では  $10\text{ h}$ , M6 では  $1\text{ h}$  の加熱で検出でき、Mo 添加量が多いほど  $\text{Fe}_2\text{Mo}$  はより短時間で析出する傾向を示す。 $650^\circ\text{C}$  加熱における  $\text{Fe}_2\text{Mo}$  の析出挙動をプロットすると Fig. 7 に示すようになる。Fig. 7 を Fig. 4(a) と比較すると、 $\text{Fe}_2\text{Mo}$  の析出と吸収エネルギーの低下と符合しており、 $\text{Fe}_2\text{Mo}$  は靱性低下を促進させる一因子と考えることができる。

$600^\circ\text{C}$ - $10^3\text{ h}$  加熱においては Mo を添加していない M1 は  $\text{M}_{23}\text{C}_6$  のみが析出、M2~M4 の析出相は  $\text{M}_{23}\text{C}_6$ ,  $\text{M}_7\text{C}_3$  である。しかし Mo 量の多い M6 においては、わずかではあるが  $\text{M}_6\text{C}$ ,  $\text{Fe}_2\text{Mo}$  などを検出できる。 $550\sim 600^\circ\text{C}$  においては  $\text{Fe}_2\text{Mo}$  を析出しないか、析出してもごく少量であるため、 $\text{Fe}_2\text{Mo}$  のみを靱性低

Table 2. Precipitates in M-series steels heated at  $650^\circ\text{C}$  ( $700^\circ\text{C}$  tempered).

| Steels | 1 h                                                                                      | 10 h                                                                        | 100 h                                                                       | 1 000 h                                                                     |
|--------|------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------|
| M 1    | $\text{M}_{23}\text{C}_6$                                                                | $\text{M}_7\text{C}_3(\text{w})$<br>$\text{M}_{23}\text{C}_6$               | $\text{M}_7\text{C}_3(\text{w})$<br>$\text{M}_{23}\text{C}_6$               | $\text{M}_7\text{C}_3$<br>$\text{M}_{23}\text{C}_6$                         |
| M 2    | $\text{M}_{23}\text{C}_6$                                                                | $\text{M}_{23}\text{C}_6$                                                   | $\text{M}_{23}\text{C}_6$                                                   | $\text{M}_7\text{C}_3$<br>$\text{M}_{23}\text{C}_6$                         |
| M 3    | $\text{M}_{23}\text{C}_6$                                                                | $\text{M}_6\text{C}(\text{w})$<br>$\text{M}_{23}\text{C}_6$                 | $\text{M}_6\text{C}(\text{w})$<br>$\text{M}_{23}\text{C}_6$                 | $\text{M}_6\text{C}$<br>$\text{M}_{23}\text{C}_6$<br>$\text{Fe}_2\text{Mo}$ |
| M 4    | $\text{M}_{23}\text{C}_6$                                                                | $\text{M}_6\text{C}$<br>$\text{M}_{23}\text{C}_6$<br>$\text{Fe}_2\text{Mo}$ | $\text{M}_6\text{C}$<br>$\text{Fe}_2\text{Mo}$<br>$\text{M}_{23}\text{C}_6$ | $\text{Fe}_2\text{Mo}$<br>$\text{M}_6\text{C}$<br>$\text{M}_{23}\text{C}_6$ |
| M 6    | $\text{M}_{23}\text{C}_6$<br>$\text{M}_6\text{C}$<br>$\text{Fe}_2\text{Mo}(\text{v. w})$ | $\text{M}_{23}\text{C}_6$<br>$\text{M}_6\text{C}$<br>$\text{Fe}_2\text{Mo}$ | $\text{Fe}_2\text{Mo}$<br>$\text{M}_6\text{C}$<br>$\text{M}_{23}\text{C}_6$ | $\text{Fe}_2\text{Mo}$<br>$\text{M}_{23}\text{C}_6$<br>$\text{M}_6\text{C}$ |

(v. w) : Very weak (w) : Weak

下の原因として特定することはできない。しかし  $\text{Fe}_2\text{Mo}$  は  $\text{M}_{23}\text{C}_6$  や  $\text{M}_6\text{C}$  などの炭化物とは異なり、 $0.5\sim 1.0\mu\text{m}$  の大きさに成長しやすい。微細な  $\text{Fe}_2\text{Mo}$  と母相との整合性はよいが、粗大になると整合性は失われ

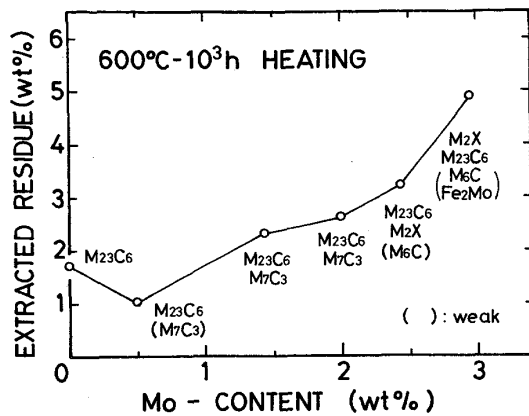


Fig. 6. Effect of Mo content on amount of residues extracted from low C-10Cr-Mo-V-Nb steels heated for 1 000 h at 600°C.

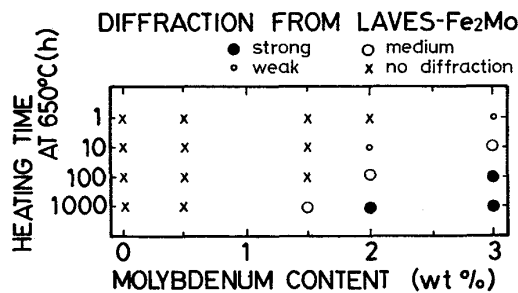


Fig. 7. Relationship between Mo content and Laves-Fe<sub>2</sub>Mo precipitation progress for M-series steels heated at 650°C.

るため<sup>7)</sup>, 界面エネルギーの寄与も大きくなる。このため Fe<sub>2</sub>Mo と母相の界面に転位が推積し, 応力集中がおき, き裂の素因である空洞ができやすいことは十分に考えられる。また Fe<sub>2</sub>Mo の析出範囲は 600~700°C であり, この鼻は 650°C, 10 h 付近にあることを著者らはすでに報告している<sup>8)</sup>。他方, マトリックスの回復は 550, 600°C に比べて 650°C の方が進んでおり, その分だけ靱性が改善されるわけであるが, 650°C では Fe<sub>2</sub>Mo の凝集が著しく, 定性的には Fe<sub>2</sub>Mo の析出時と靱性の低下とが一致する。550°C ではマトリックスの回復も小さく, Fe<sub>2</sub>Mo も 10<sup>4</sup> h 加熱でわずかに析出する程度である。したがって 550°C における靱性の低下は, Fe<sub>2</sub>Mo 以外の M<sub>23</sub>C<sub>6</sub> などの析出相によって生じることを示唆している。

600°C-10<sup>3</sup> h 加熱における残渣 (析出相) 重量を測定すると, Fig. 6 に示すように Mo 量の増加とともに残渣重量も著しく増加する。M<sub>6</sub> は M<sub>2</sub> に比べて約 3.5 倍も多い。これら増加した分は M<sub>6</sub>C や Fe<sub>2</sub>Mo である。Fig. 6 を Fig. 4(b) と比較すると, 残渣重量とシャル

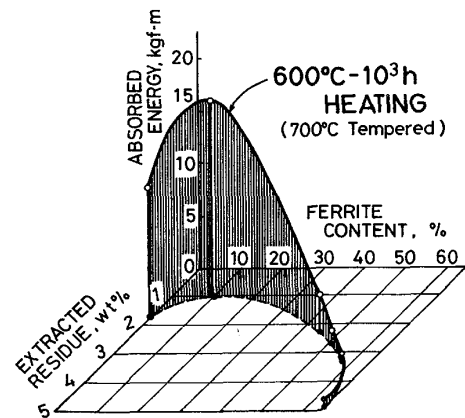


Fig. 8. Isometric diagram showing variation of Charpy absorbed energy with amount of ferrite and extracted residues for low C-10Cr-Mo-V-Nb steels tempered at 700°C and heated for 1 000 h at 600°C.

ピー衝撃特性には密接な相関関係にあることがわかる。本系鋼のシャルピー吸収エネルギーと抽出残渣重量, フェライト量 (Mo 量) の関係を三次元プロットすると Fig. 8 が得られる。Fig. 6 および Fig. 8 から, すぐれたシャルピー衝撃特性を得ようとすれば残渣重量は 2.0 wt% 以下に抑えることが, フェライト量を 10~20% に抑えることと同じように重要である。シャルピー衝撃特性のみを考慮した場合, 最適 Mo 添加量は 1% 前後である。

#### 4.3 格子定数の変化と析出挙動

Mo 添加による格子定数の変化を Fig. 9 に示す。焼ならし状態においては, Mo 量が増加するにつれて格子定数は 2.869 Å から 2.877 Å に増加する。M1 および M2 の格子定数は, 550°C および 650°C 長時間加熱によつてわずかに増加する。0.5% Mo 添加した M2 の格子定数はいずれの加熱温度においても, Mo を添加しない M1 とほとんど変わらない。この増加原因は明らかでないが, 微視組織の観察および後述する Fig. 12 から M1, M2 は C, Mo などの母相中への固溶量がほとんど零に近い状態であり, 析出相周囲の局所的な体積変化ないしは炭化物の面積率の低下 (溶込み, 炭化物の著しい凝集粗大化) に起因すると考えられる<sup>9)</sup>。けれども 0.001~0.002 Å 程度の格子膨張の変化はクリープの活性化エネルギーに与える影響はきわめて小さく, クリープ破断強度にはほとんど影響しないものと考えられる。

これに対して M4~M6 の格子定数は長時間加熱によつて減少する。その減少の変化は加熱温度によつて大きく異なり, 550°C 加熱では 3% Mo を添加した M6 の格子定数の減少がゆるやかである。650°C 加熱においては,

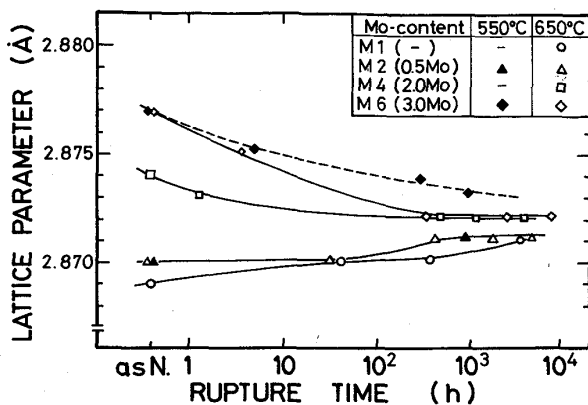


Fig. 9. Effect of molybdenum content on the lattice parameter of creep-ruptured specimens at 550°C and 650°C.

M4 は約 30 h, M6 は約 300 h で 2.872 Å に減少し, それ以後はほとんど変化が認められない。

550°C における短時間側のクリープ破断強度は, 格子膨張のある M4~M6 に比べて, 格子膨張のほとんどない M1 ないしは M2 の方が高い。これは固溶 Mo の多少が格子の膨張を支配していることと矛盾するようであるが, Mo を含まない M1, 少量 Mo 添加の M2 はマルテンサイト単相に近く, マルテンサイト固有の強度と析出強化に支えられているものと考えられる。著者らはマルテンサイト, フェライトの各相を EPMA を用いて合金元素濃度を測定した結果<sup>7)10)</sup>, フェライト相には Mo が濃縮されていることをすでに報告している。このことからフェライト相を 45~65% 含有する M4~M6 は, フェライト相への固溶 Mo による固溶強化と, マルテンサイト, フェライト各相における MX 型析出相の析出強化が重畳したものと考えられる。

Fig. 10 は M1, M2, M4 および M6 における 650~600°C クリープ破断材平行部の硬さ試験結果を示す。M1 はマルテンサイト単相組織, M2 は 10% のフェライト相を含有する。1050°C の焼ならしでは, それぞれ HV 350, 340 を有し, 700°C 焼もどしで HV 260 になる。両鋼とも 400~500 h まで大きな変化はないが, 650°C 破断材では 500 h 以後, 600°C 破断材では 2000 h 以後急速に軟化する。その軟化の程度はマルテンサイト単相の M1 が著しい。短時間加熱では鮮明なマルテンサイト・ラスが見られたのに対し, 長時間加熱ではマルテンサイトはまったく見られず, 亜結晶粒が数  $\mu\text{m}$  にも成長しており, マルテンサイト相の回復が大きいことを示している。

M1, M2 に比べてフェライト相を 50% 以上占める M4, M6 の硬さは 1050°C 焼ならしでそれぞれ HV

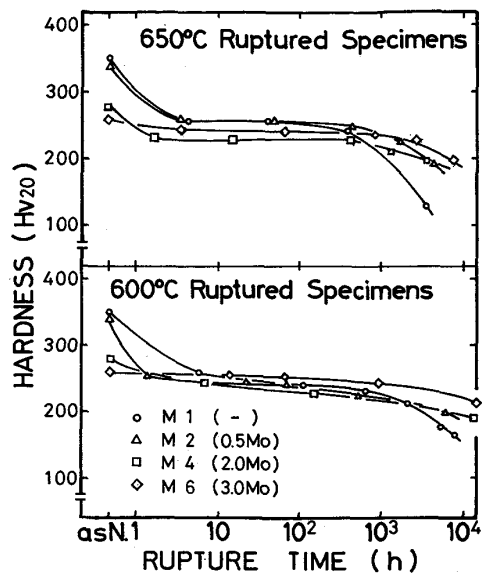


Fig. 10. Effect of molybdenum content on hardness of specimens creep-ruptured at 600°C and 650°C.

280, 260 を有する。M4 および M6 のクリープ破断試験前の硬さは M1, M2 より低いが, 650°C-10<sup>4</sup> h の長時間加熱においては HV 200 以上あり安定した軟化抵抗を示す。組織変化もマルテンサイト単相組織, もしくはマルテンサイトを多く占める鋼に比べて小さく, マルテンサイト・ラスの崩壊, セル形成の段階であり, 回復がきわめて遅い。フェライト相内には微細析出相が多く生成し, 転位密度も高い。

これら硬さ変化と微視組織の結果を, Fig. 3 に示した破断伸びの変化とを比較すると, 長時間側における破断伸びの増減が理解できる。つまり M1, M2 でみられる破断伸びの増大は, 微細な析出相の激減によるマルテンサイト相の著しい回復に対応している。他方, M4~M6 でみられる破断伸びの低下は, フェライト相を 45~65% を含有しながらもマルテンサイト・ラスのきわめて遅い回復と, フェライト相内における微細析出相と, 析出相の生成によって生じる高転位密度に起因しているものと考えられる。M<sub>6</sub>C や Laves 相-Fe<sub>2</sub>Mo の析出相は加熱の早期から析出する。この傾向は Table 2, Fig. 6 および Fig. 7 からわかるように Mo を増量することによって加速される。

他方, Fig. 6 に示した残渣中の合金元素を X線マイクロアナライザーによって定量分析すると Fig. 11 に示す結果が得られる。Mo の増量にしたがって残渣中に占める Cr, V, Nb の割合は低下し, 逆に Fe, Mo, Si の占める割合が増加する。すなわち, Mo を多く含んだ析出相はフェライト/マルテンサイト粒界には塊状に,

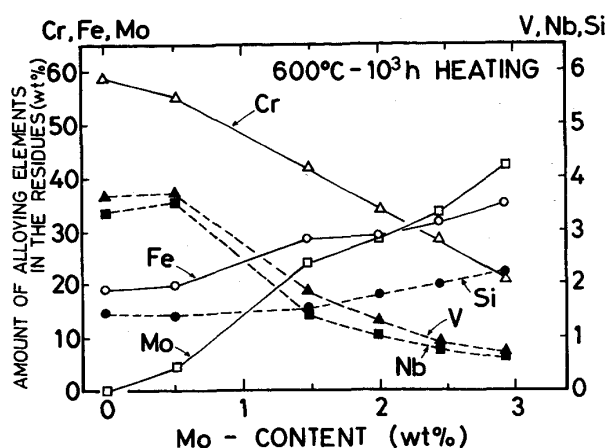


Fig. 11. Change of each alloying element content in residues extracted from M-series steels heated at 600°C for 1000 h.

フェライト粒内には板状析出して靱性を低下させる。

600°C-10<sup>3</sup> h 加熱における Mo の析出量（たとえば M<sub>23</sub>C<sub>6</sub>, M<sub>6</sub>C の M 中, Fe<sub>2</sub>Mo 中に占める Mo 量）と、固溶 Mo 量を Fig. 11 から算出した結果を Fig. 12 に示す。Mo の増量添加にしたがつて析出相に占める Mo 量および固溶 Mo 量も増加する。固溶 Mo は 2.5% Mo でピークを示し、3% Mo では Fe<sub>2</sub>Mo, M<sub>6</sub>C の生成によつて固溶 Mo が減少し、析出相に占める Mo 量が多くなる。

以上の結果から、Mo 添加量が多いほど母相の回復の遅滞は固溶強化（格子定数の測定：Fig. 9 参照）と、析出強化（抽出残渣：Fig. 6 参照、回復組織：Photo. 1 参照）に支えられることになり、M4～M6 が長時間側ほどすぐれたクリープ破断特性を示したのは固溶強化と析出強化因子が重畳したためと考えられる。このようにフェライト/マルテンサイト二相混合組織を有する本系鋼は、下部組織の回復および析出相の種類、大きさ、さらには状態分布によつて強度特性が大きく左右されることが明らかになった。

## 5. 結 言

低炭素 10Cr-Mo-0.1V-0.05 Nb 鋼を用いて Mo 量を変化し、主としてクリープ破断強度とシャルピー衝撃特性の関係について調べ、得られた結果をまとめると次のようになる。（1）クリープ破断強度におよぼす Mo 量の影響は、0～3 wt% Mo 添加の範囲では、Mo の増量添加は長時間強度をきわめて有効に改善する。（2）フェライト/マルテンサイト二相混合組織におけるクリープ破断強度は、Mo の増量によつてフェライト/マルテンサイト粒界およびマルテンサイト粒内へ M<sub>6</sub>C,

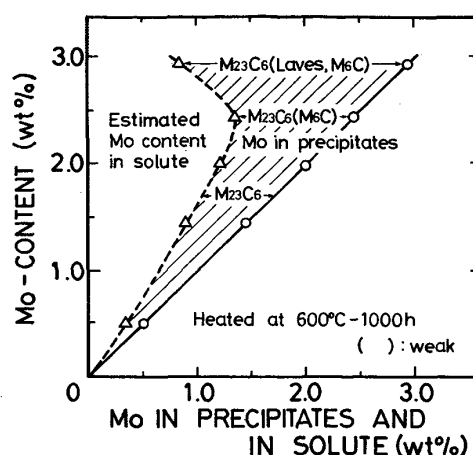


Fig. 12. Relationships between molybdenum content as precipitates and dissolved in the matrix, and alloyed molybdenum content for M-Series steels heated for 1000 h at 600°C.

Fe<sub>2</sub>Mo などが析出することによる析出強化と、フェライト粒内における Mo の固溶強化が重畳したものと考えられる。（3）シャルピー衝撃特性におよぼす Mo の影響は大きく、Mo 量の増加は吸収エネルギー低下を促進する。吸収エネルギーは見かけ上、M<sub>23</sub>C<sub>6</sub> を含めた M<sub>6</sub>C, Fe<sub>2</sub>Mo などの析出物の総量が増加するにしたがつて低下する傾向を示す。（4）クリープ破断強度ならびに吸収エネルギーの結果から、最適なフェライト量を推定すると 10～20% 程度であり、最適 Mo 量は 1.5% 付近である。

## 文 献

- 1) J. Z. BRIGGS and T. D. PARKER: The Supper 12%Cr Steel (1965) [Climax Molybdenum Co.]
- 2) V. K. SIKKA: Proc. Topical Conf. on Ferritic Alloys for use in Nuclear Energy Techno., Snowbird, Utah (1983 年 6 月), p. 317
- 3) J. L. SCOTT, E. E. BLOOM, M. L. GROSSBECK, P. J. MAZIASZ, F. W. WIFFEN, R. E. GOLD, J. J. HOLMES, T. C. REUTHER and S. N. ROSENWASSER: Proc. Fourth Topical Meeting on the Technology of Controlled Nuclear, Fusion, Pennsylvania (1980 年 10 月)
- 4) 朝倉健太郎, 藤田利夫, 乙黒靖男: 鉄と鋼, **65** (1979), p. 886
- 5) 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
- 6) 朝倉健太郎, 藤田利夫, 三宅英徳: 鉄と鋼, **69** (1983), p. 2037
- 7) T. FUJITA, K. ASAKURA and T. SATO: Trans. Iron Steel Inst. Jpn., **19** (1979), p. 605
- 8) 朝倉健太郎, 藤田利夫: 学振 123 委員会研究報告, **26** (1985), p. 501
- 9) K. J. IRVINE, D. T. LLEWELLYN and F. B. PICKERING: J. Iron Steel Inst., **199** (1961), p. 158
- 10) 朝倉健太郎, 藤田利夫: 学振 123 委員会研究報告, **21** (1980), p. 27