

論 文

高強度 9Cr 耐熱鋼の機械的性質及び
微細組織に及ぼすWの影響劉 興 陽*・藤 田 利 夫*²

Effects of W on Mechanical Properties and Microstructure of a High-strength 9% Cr Heat Resisting Steel

Kou-you RYUU and Toshio FUJITA

Synopsis:

The change of mechanical properties and microstructure has been investigated by substituting W for a part of Mo in a 9% chromium heat-resisting steel.

Substituting W for a part of Mo has little effect on tensile and impact properties at room temperature as well as creep rupture strength at under 600°C, but shows beneficial effects on long-term creep rupture strength at above 650°C. This is related to the fact that the substitution reduces the coarsening tendency of precipitates and inhibits the formation of M₆C which is considered detrimental to elevated temperature strength.

Key words: 9% chromium steel; creep rupture strength; microstructure; precipitates; coarsening; inhibit tungsten.

1. 緒 言

高クロムフェライト系耐熱鋼は優れた常温及び高温特性を有するため、蒸気タービンのロータ及び動翼材としてひろく使われている。火力発電プラントの高温高圧化にともなつて、使用条件が一段と厳しくなり、世界各国で高温強度を改善する研究が進められている。その中で高温強度に及ぼすW添加の影響についての研究がいくつかあるが^{1)~5)}、一般に、Wは単独に添加すると、Moと似た挙動を有し、クリープ破断強度を大きく改善する効果があるとされている¹⁾²⁾。しかし Mo と複合添加するときには、Wの添加によつてクリープ破断強度が著しく改善される報告もあるし^{2)~4)}、Wを 0.5% 程度添加しても長時間のクリープ破断強度にはあまり影響しないという報告もあり⁵⁾、結果が一致しない。そこで、著者らは高強度 9Cr 耐熱鋼を用い、Mo 当量 (Mo + 1/2 W) を

ほぼ一定にし、Wと Mo 量を変化させ、機械的性質および組織に及ぼす影響を調べた。

2. 実 験 方 法

供試材の化学成分を Table 1 に示す。T1 鋼の Mo の単独添加に対して、T2 鋼は Mo 当量 (Mo + 1/2 W) を T1 鋼とほぼ同じにして、Mo の一部をWで置き換えた。T3 鋼は Mo 量をさらに減らして、W量を増やしたものである。3 鋼種はともに ESR 法で 2t 溶解したのち、1100°C~950°C において実ロータをシミュレートした鍛造比で 380 mmφ の丸棒に鍛造してから、熱処理に供した。

熱処理条件は Table 2 に示すように、1100°C で 5 h 溶体化処理したのち、1200 mmφ のロータを油焼入れするときの中心部の冷却速度に相当する速度、100°C/h で 600°C まで冷却し、その後空冷とした。焼もどしを

Table 1. Chemical compositions (wt %).

	C	Si	Mn	Ni	Cr	Mo	W	V	Nb	N
T1	0.15	0.05	0.45	0.49	8.76	1.78	—	0.14	0.063	0.0330
T2	0.15	0.05	0.40	0.47	8.89	1.34	0.61	0.16	0.059	0.0336
T3	0.15	0.05	0.43	0.48	8.98	0.69	1.47	0.16	0.061	0.0362

昭和 60 年 10 月本会講演大会にて発表 昭和 61 年 6 月 13 日受付 (Received June 13, 1986)

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

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

Table 2. Heat treatment.

1 1100°C × 5 h $\xrightarrow{100^\circ\text{C/h}}$ 600°C, A. C.
680°C × 20 h, A. C.

Table 3. Tensile properties at room temperature.

Steel	0.2% P.S. (kgf/mm ²)	T.S. (kgf/mm ²)	El. (%)	R.A. (%)
T1	81.2	93.2	18.4	60.1
T2	80.2	92.8	19.2	59.4
T3	78.3	91.4	20.0	61.2

680°C で 20h 行つたのち試験片に加工した。クリーブ破断試験は平行部直径 6 mm, 標点間距離 30 mm の試片を用いて 550°C~700°C で行つた。シャルピー衝撃試験, 引張試験はおおの JIS4 号標準試片, クリーブ破断試験片を用いておもに 20°C で行つた。

薄膜による下部組織電子顕微鏡観察用試料は, 熱処理材及びクリーブ破断材から約 200 μm 程度の厚さの薄片を切り出し, 耐水研磨紙で約 100 μm の厚さまで機械研磨したのち, 3 mm ϕ の試片に打ち抜いて, 9% 過塩素酸+91% 氷酢酸電解溶液中で Twin-jet 法により仕上げた。観察は加速電圧 200 kV の条件で行つた。析出物の抽出には電解分離法を用いた。5% 塩酸+95% メチルアルコール電解液の中で約 30 mA/cm² の電流密度で, 12 h 電解してから, 0.2 μm のフィルターで残渣を回収した。このように抽出した残渣を Cu の K α 線の回折により同定した。

3. 実験結果及び考察

3.1 常温引張特性及びシャルピー衝撃靱性

焼入れ焼もどしをしたままの状態での常温強度特性を Table 3 に示す。3 鋼種ともに 90 kgf/mm² の引張強さと 80 kgf/mm² 前後の 0.2% 耐力を示しており, 優れた常温強度を有するが, Mo の一部を W に置き換えても引張特性にあまり変化が見られない。また伸びと絞りそれぞれ約 20% と 60% であり, 鋼種による差はほとんどない。

一方, 焼もどしまま材のシャルピー衝撃エネルギーは Fig. 1 に示すように, T2 鋼の 20°C での衝撃値が他鋼種より低い, 他の温度においては 3 鋼種がほぼ同じ値を示す。また, 延性脆性遷移温度もだいたい一致しており, 10°C 前後である。600°C において 3000 h まで加熱したときのシャルピー衝撃エネルギーの変化を Fig. 2 に示す。3 鋼種の衝撃エネルギーがともに低下し, 3000 h までは鋼種間でほとんど同じ値となる。12Cr-Co-W 鋼は 12Cr-Co-Mo 鋼よりも脆化しやすい

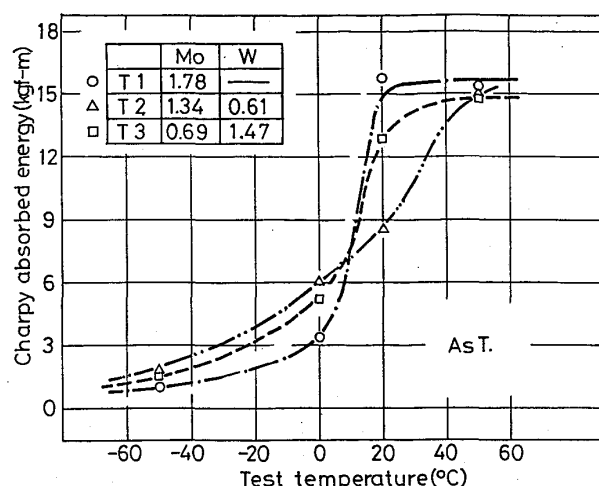


Fig. 1. Charpy transient curves for steels T1, T2 and T3 in the as-tempered condition.

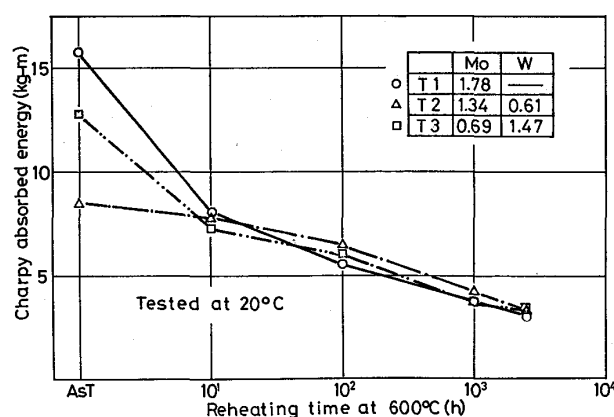


Fig. 2. Change in Charpy absorbed energy with heating time at 600°C.

とされているが⁷⁾, 本系鋼ではこの程度の W を添加してもシャルピー衝撃靱性に悪影響がないことがわかる。

3.2 クリーブ破断特性

550°C~700°C でのクリーブ破断曲線を Fig. 3 に示す。550°C 及び 600°C においては, 3 鋼種ともほぼ同じ強度を有して, 差が認められない。650°C と 700°C の短時間側では 3 鋼種の強度が一致しているが, 長時間側ではクリーブ破断強度に差があらわれる。すなわち, Mo を単独添加した T1 鋼ではクリーブ破断強度の低下が速いが, Mo の一部を W で置き換えると, 高温長時間側のクリーブ破断強度が改善される。しかも, その改善の効果は W 量の増加につれて大きくなる傾向が見られ, Mo の単独添加よりも, Mo と W を複合添加した方が高温長時間側の強度を維持するには有効と考えられる。

Fig. 3 の結果を LARSON-MILLER パラメーター (定数

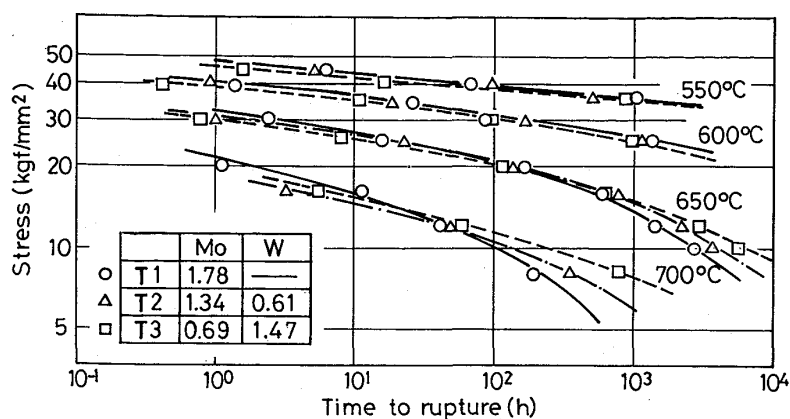


Fig. 3. Creep rupture curves showing the beneficial effect of substituting W for a part of Mo on long-term creep rupture strength at above 650°C.

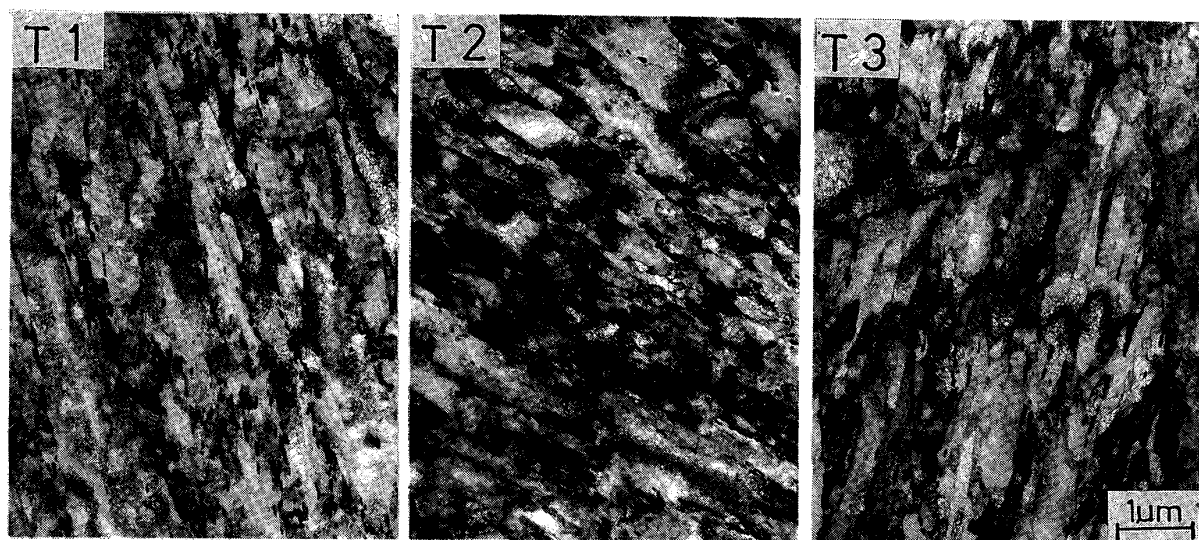


Photo. 1. Transmission electron micrographs for the specimens in as-tempered condition.

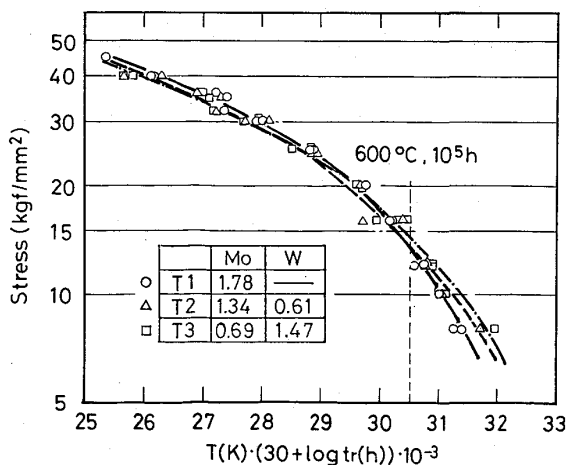


Fig. 4. Master creep rupture curves for T1, T2 and T3.

30) で整理すると Fig. 4 のようになる。パラメーターの値が小さい側では強度の差がみられないが、パラメー

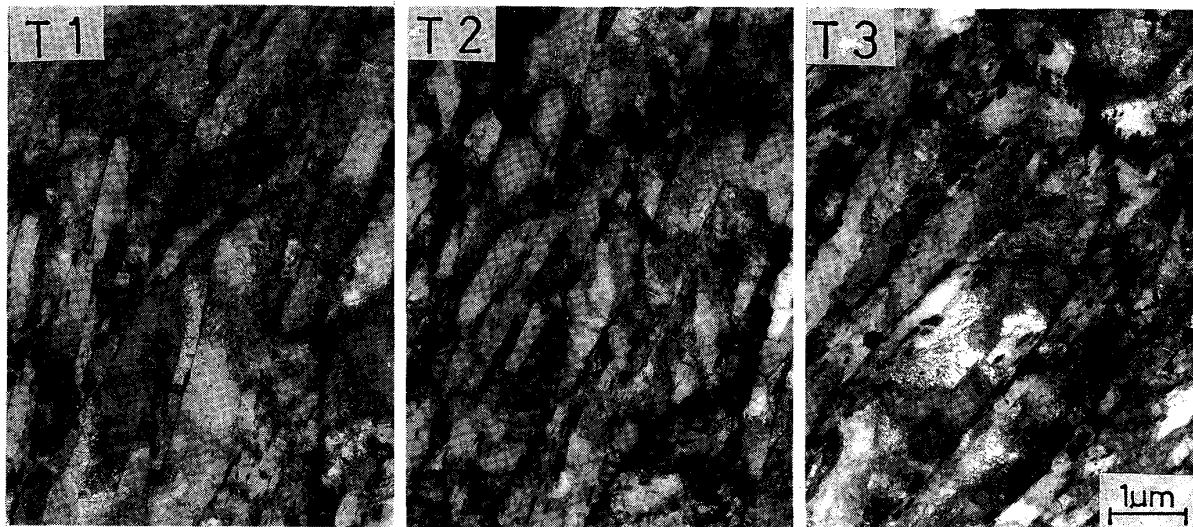
ターの値が大きい側では Mo と W を複合添加した T2, T3 鋼が Mo を単独添加した T1 より強くなっていることがわかる。また、600°C, 10⁵ h のクリープ破断強度の外挿値はいずれも 13 kgf/mm²~14 kgf/mm² であり、本系鋼はかなり良好な高温強度を示す。

3.3 微細組織

焼入れをしたままの状態では、3 鋼種ともにマルテンサイト単相であり、δフェライトは観察されない。なお、旧オーステナイト結晶粒径は 3 鋼種ともおよそ 50 μm で、W の添加による結晶粒の変化はみられなかった。

焼もどし材の組織を Photo. 1 に示す。3 鋼種とも典型的な焼もどしラスマルテンサイト組織を示している。ラス幅は約 0.2~0.5 μm であり、ラスの境界に 0.1 μm 程度の板状あるいは球状の析出物が存在している。また、転位密度がかなり高いことがわかる。

クリープ破断材の電顕観察によると、550°C および 600°C において 1 000 h ぐらいまでは析出物の大きさや

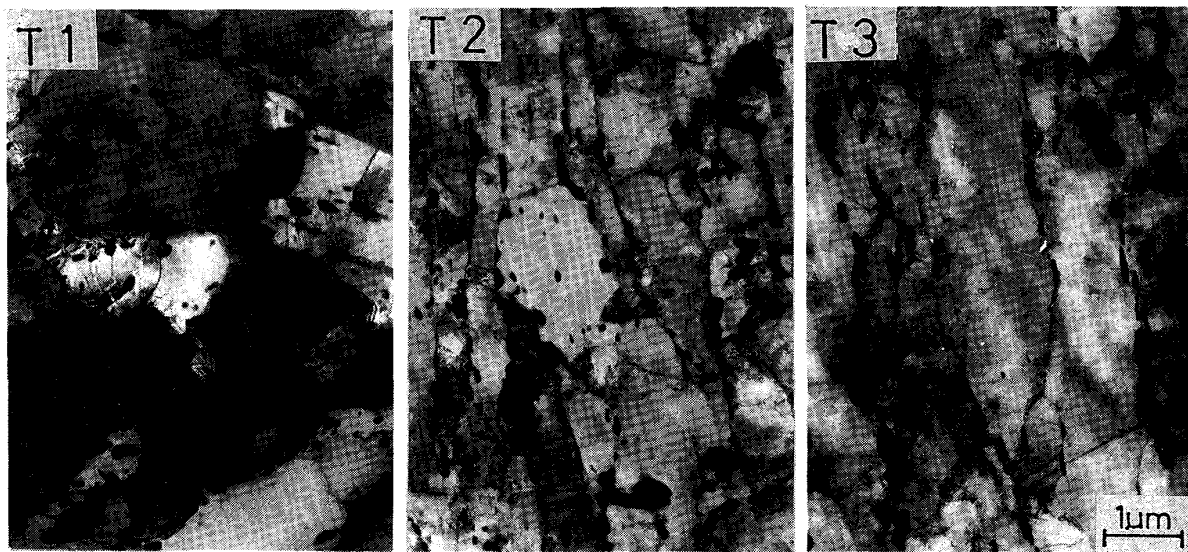


T1: R. T.=1430 h

T2: R. T.=1203 h

T3: R. T.=1007 h

Photo. 2. Transmission electron micrographs for the specimens creep ruptured under 25 kgf/mm² at 600°C, showing little change with testing time and no difference among the steels.



T1: R. T.=1488 h

T2: R. T.=2496 h

T3: R. T.=3000 h

Photo. 3. Transmission electron micrographs for the specimens creep ruptured under 12 kgf/mm² at 650°C, showing that the substitution of W for a part of Mo reducing the coarsening tendency of precipitates.

分布に変化がほとんどなかった。試験時間が長くなるにつれて転位密度が低下すると予想されたが、転位密度に明らかな変化は認められなかった。Photo. 2 は観察結果の一例で、600°C、25 kgf/mm² クリープ破断材の透過電顕組織である。この温度範囲では、組織がかなり安定していることがわかる。

しかし、650°C 以上では試験時間が長くなるにつれて、組織が明瞭に変化する。650°C では約 100 h、700°C では約 10 h 頃から析出物の成長が観察された。また、

650°C でのクリープ破断時間が数千時間のところでは、転位密度のかなりの減少と、亜結晶粒界の形成が観察された。しかし試料により回復の程度が異なり、Mo を単独添加した T1 鋼では多くのラスがすでに崩れているうえ、1 μm 程度までに成長した析出物が多く観察された。一方、Mo とWを複合添加した T2、T3 鋼では、析出物が約 0.4 μm までしか成長しておらず、それより大きなものはほとんど観察されなかった。また T1 鋼ではマトリックスの回復が進み、転位密度が低下しているが、T2、

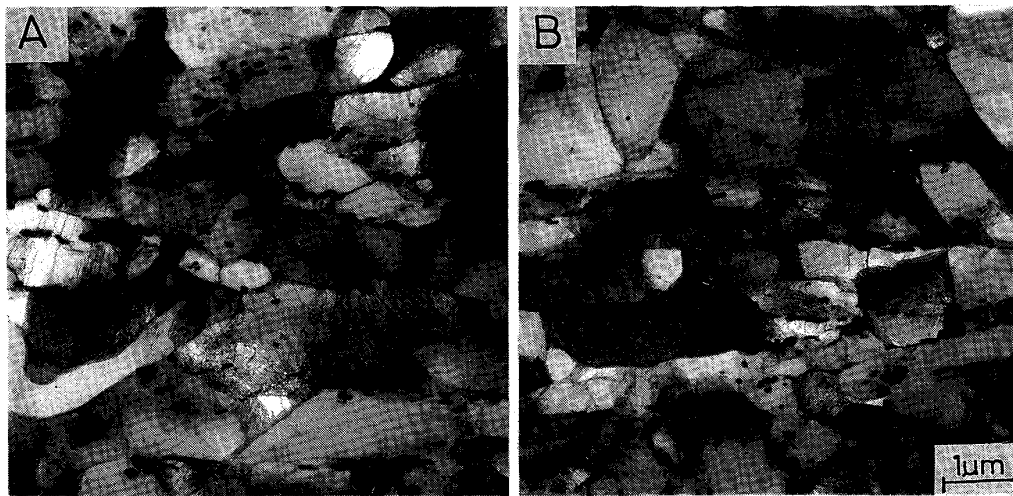
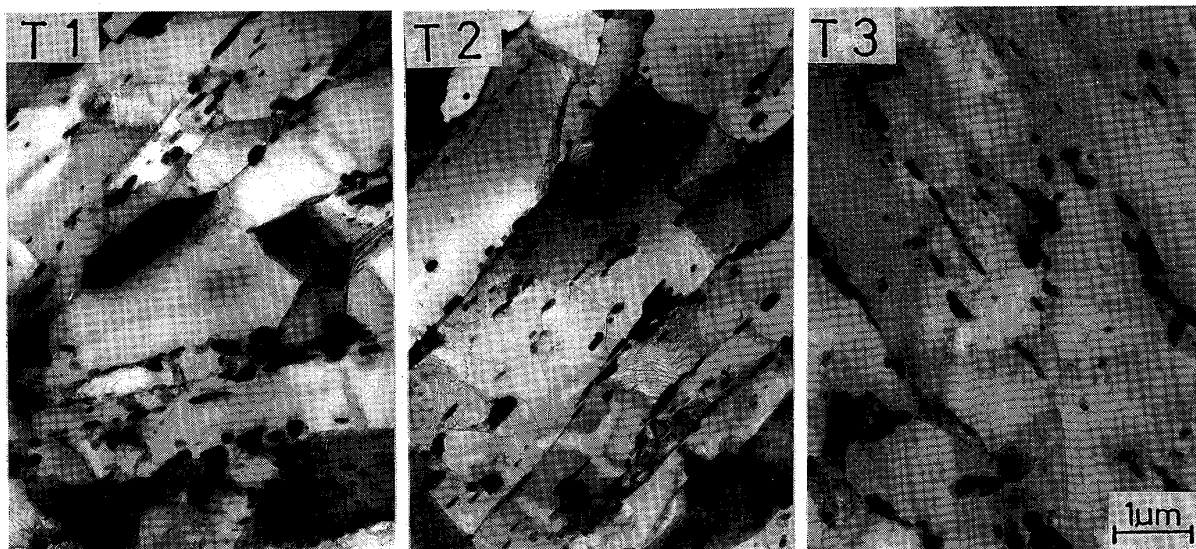
A: 650°C, 10 kgf/mm² (R. T.=5 880 h)B: 650°C, 8 kgf/mm² (R. T.=13 460 h)

Photo. 4. Transmission electron micrographs for the creep ruptured specimens of T3, showing that the substitution of W for a part of Mo stabilizes microstructure upto long-term side.



T1: R. T.=200 h

T2: R. T.=548 h

T3: R. T.=805 h

Photo. 5. Transmission electron micrographs for the specimens creep ruptured under 8 kgf/mm² at 700°C.

T3 鋼では、鮮明に残っているラスが多く、組織が比較的安定であつた。これらの様子を Photo. 3 に示す。また、T3 鋼では Photo. 4 に示すようにクリープ破断時間がさらに長くなつても、析出物が顕著に凝集粗大化することが観察されず、Mo の一部を W に置換することが、組織を長時間まで安定させていることが示唆された。700°C においては組織の回復がさらに速くなるが、650°C と同じような傾向が観察された。すなわち、700°C, 8 kgf/mm² でのクリープ破断材（破断時間が数百時間）の組織を比較すると、Photo. 5 に示すように、

T1 鋼における析出物の成長がもつとも速く、数百時間のところすでに 1 μm までに成長したものが現れたが、T2 及び T3 鋼では 0.5 μm より大きな析出物が認められない。このことは Mo の一部を W で置換することによつて析出物が成長しにくくなり、凝集粗大化する傾向がある程度抑えられることを示唆している。クリープ破断強度の変化と比較してみると、T2 と T3 鋼の高温長時間側のクリープ破断強度の改善に W の添加による析出物の成長の抑制が重要な因子として働いていることが考えられる。

Table 4. Identified precipitates.

Steels	As tempered	600°C 30 kg/mm ²	600°C 25 kg/mm ²	650°C 20 kg/mm ²	650°C 12 kg/mm ²	650°C 10 kg/mm ²	700°C 8 kg/mm ²
T1	M ₂₃ C ₆ NbC	M ₂₃ C ₆ NbC (87.3)	M ₂₃ C ₆ NbC (1 430)	M ₂₃ C ₆ M ₆ C NbC (173)	M ₂₃ C ₆ M ₆ C NbC (1 488)	M ₂₃ C ₆ M ₆ C NbC (2 832)	M ₂₃ C ₆ NbC (200)
T2	M ₂₃ C ₆ NbC	M ₂₃ C ₆ NbC (164)	M ₂₃ C ₆ NbC (1 203)	M ₂₃ C ₆ NbC (153)	M ₂₃ C ₆ M ₆ C NbC Laves (2 232)	M ₂₃ C ₆ M ₆ C Laves NbC (3 790)	M ₂₃ C ₆ NbC (548)
T3	M ₂₃ C ₆ NbC	M ₂₃ C ₆ NbC (96.7)	M ₂₃ C ₆ NbC (1 007)	M ₂₃ C ₆ NbC (122)	M ₂₃ C ₆ Laves NbC (3 000)	M ₂₃ C ₆ Laves NbC (5 880)	M ₂₃ C ₆ NbC (805)

(): Rupture time (h)

3.4 抽出残渣

電解抽出残渣の同定結果を Table 4 に示す。一般に、高クロム系耐熱鋼においては Mo あるいは W の一部はマトリックスに固溶し、一部は M₂X⁽⁶⁾⁷⁾ または M₂₃C₆ と M₆C のような炭化物の中に入つて、これらの炭化物を安定化させるとされている^{1)~5)7)}。また、Mo あるいは W は添加量が多い場合、長時間側では Laves 相として析出する²⁾⁶⁾⁸⁾。本研究において短時間側では 3 鋼種とも主炭化物 M₂₃C₆ の他には、少量の NbC も析出しているだけで、他の析出物が同定されなかつた。これに対して、650°C の長時間側では W 添加による析出挙動の違いが認められた。すなわち主炭化物 M₂₃C₆ と少量の NbC 以外に T1 鋼には M₆C、T2 鋼には M₆C および Laves 相 (Fe₂(Mo, W)), T3 鋼には Laves 相が析出する。もう少し詳しく述べると、T1 鋼では 650°C で M₆C の生成がもつとも速く、650°C、20 kgf/mm² 破断材(破断時間が約 100 h)には M₆C がすでに存在するが、同じ試験条件で破断した T2 および T3 鋼では M₆C は同定されなかつた。650°C、12 kgf/mm² 破断材における各析出物の回折ピークの相対高さを Fig. 5 に示す。Mo を単独添加した T1 鋼は M₆C の主ピークが M₂₃C₆ のそれと同等の程度であり、M₆C の量がかなり多いことを示している。一方、Mo の一部を W で置き換えた T2 鋼では、M₆C の主ピークの高さが M₂₃C₆ のそれの約 1/4 に低くなつていると同時に、少量の Laves が析出している。さらに W を入れた T3 鋼では M₆C がほとんど同定されず、Laves 相の量がさらに増えている。KOUTSKY⁸⁾ らも Mo 単独添加のとき、M₆C が析出しやすいが、Mo の一部を W で置き換えると、M₆C の生成傾向がある程度抑えられることを観察している。

Mo と W は固溶効果と析出効果を持つていとされているが固溶効果がマトリックスに固溶する Mo 及び W 量、析出効果が析出物の種類、量、大きさ及び分布によ

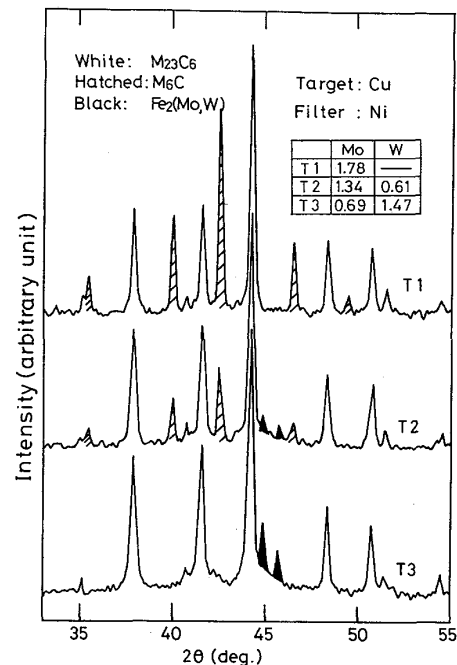


Fig. 5. X-ray diffraction chart for the specimens creep ruptured at 650°C, 12 kgf/mm², showing that the substitution of W for a part of Mo inhibits the precipitation of M₆C but promotes the formation of Laves phase.

ることは当然である。析出物について見ると、本研究では、M₂X 型の析出物が同定されず、析出した Mo と W が M₂₃C₆、M₆C 及び Laves 相に存在すると考えられる。高温強度における M₂₃C₆ と M₆C の役割を比較するため、Fe-Mo-C 系における M₂₃C₆ と M₆C の中に含まれる Mo 量を計算して Table 5 に示す。M₂₃C₆ の分子式を Fe₂₁Mo₂C₆ と考えると、この炭化物中に含まれる理論的な Mo 量は 13.9 wt% となる。KUO⁹⁾ と CADEK¹⁰⁾ は 12 Cr 系耐熱鋼において M₂₃C₆ 中の Mo 量を測定し、2~11 wt% という値を得ている。一方、M₆C の分子式を

Table 5. Comparison of Mo content between $M_{23}C_6$ and M_6C .

Carbide	$Fe_{21}Mo_2C_6$	Fe_3Mo_3C , Fe_2Mo_4C
Theoretical content of Mo (wt%)	13.9	44.9~61.5
Theoretical content of Mo (at%)	6.9	42.9~57.1

Fe_3Mo_3C または Fe_2Mo_4C と考えると, M_6C 中の理論的な Mo 含有量が 44.9 wt% (Fe_3Mo_3C に相当) ~ 61.5 wt% (Fe_2Mo_4C に相当) にも達する. すなわち, 同じ重量パーセントの炭化物が析出しても M_6C の中に含まれる Mo 量が $M_{23}C_6$ より圧倒的に多い. このことは, Mo の添加量が一定の場合, $M_{23}C_6$ と M_6C の析出量が同じなら, M_6C が析出したほうがマトリックスに固溶する Mo 量が少なくなり, 固溶強化への効果が小さくなることが予想される. 一方, Mo の添加量が一定で, 固溶する Mo 量が同じであれば, M_6C の析出量が $M_{23}C_6$ より少なくなる. M_6C は形態が $M_{23}C_6$ と同じで, 粗大化する速度が $M_{23}C_6$ と同等であるかまたはそれより速いかということから, M_6C の析出効果のほうが低いと推察される. それ故, 高温強度に寄与する固溶強化と析出強化を維持するには $M_{23}C_6$ を安定させ, M_6C の生成を抑えることが一つ有効な手法であると思われる. これまでに問題を簡略化するために, Fe-Mo-C 系鋼の $M_{23}C_6$ と M_6C の組成を比較したが, 一般的には, $M_{23}C_6$ と M_6C 中の Fe の一部は Cr 及び V に置換され, また, Mo の一部は W に置換される. しかし, この場合でも, $M_{23}C_6$ 及び M_6C の中に含まれる Mo あるいは Mo+W の原子パーセントは変わらず, 同じように, 高温強度を維持するには $M_{23}C_6$ を安定化させ, M_6C の生成を抑えることが有効であるという結論が得られる. 本研究では Mo の一部を W で置き換えることにより高温長時間側のクリープ破断強度が上昇することが明らかにされたが, 以上の検討から, M_6C の生成傾向が W 添加によつて低減されることがその重要な原因であると推察される.

W を添加した T2, T3 鋼に Laves 相も析出したがその影響がはつきりされていない. KOUTSKY ら²⁾ は Laves 相が析出すると, 固溶効果が低下するよりもむしろ析出効果の増加が大きく, クリープ破断強度にプラスの効果があるとしている. 一方, 小松ら¹¹⁾ は Laves 相が $M_{23}C_6$ より粗大化しやすいため, クリープ破断強度に悪影響を及ぼすとしている. 本研究においては, X 線回折で Laves 相が同定された T2, T3 鋼では粗大化した

析出物が観察されておらず, Laves 相も粗大化していないと考えることができる. 従つて, その析出はむしろクリープ破断強度に有効に働いていると考えるが, 今後さらに研究を行う必要があると思われる.

4. 結 言

9 Cr 耐熱鋼の常温及び高温の機械的性質および組織に及ぼす W 添加の影響を調べて, 次のような結果を得た.

(1) 9Cr 耐熱鋼では Mo の一部を W で置換しても, 常温引張特性及びシャルピー衝撃靱性にあまり影響しない.

(2) Mo の一部を W で置き換えると, 低温及び高温短時間側ではクリープ破断強度が変わらないが, 650°C 及び 700°C の長時間側ではクリープ破断強度が上昇する. W の添加は高温長時間側の強度を改善するには有効であると考えられる.

(3) 低温及び高温の短時間側では, Mo を単独添加した場合と Mo と W を複合添加した場合, 微細組織にほとんど差がないが, 高温長時間側では, 後者の方が析出物の成長がおそく, 組織が比較的安定である. これは W 添加鋼の強度を上昇させる一因であると考えられる.

(4) Mo を単独添加した鋼に比べ W と Mo を複合添加した鋼は, M_6C の生成傾向が低減される. これは Mo あるいは W の固溶効果及び微細析出効果が長時間までに維持されることにつながり, 高温長時間のクリープ破断強度の上昇のもうひとつの原因であると考えられる.

文 献

- 1) 高橋紀雄, 藤田利夫: 鉄と鋼, **60** (1974), p. 1506
- 2) J. KOUTSKY and J. JEZEK: J. Iron Steel Inst., **203** (1965), p. 707
- 3) 藤田利夫, 山田武海, 高橋紀雄: 鉄と鋼, **61** (1975), p. 357
- 4) L. EGNELL and N. G. PERSSON: Ferritic steels for fast reactor steam generators (BNES, London) (1978), p. 212
- 5) G. OAKES, J. ORR and P. W. TAYLOR: Ferritic steels for fast reactor steam generators (BNES, London) (1978), p. 222
- 6) J. Z. BRIGGS and T. D. PARKER: The Super 12% Cr Steels (Climax Molybdenum Company, Michigan) (1982)
- 7) K. J. IRVINE, D. J. CROWE and F. B. PICKERING: J. Iron Steel Inst., **195** (1960), p. 386
- 8) J. KOUTSKY and J. JEZEK: J. Iron Steel Inst., **200** (1962), p. 938
- 9) K. KOU: J. Iron Steel Inst., **173** (1953), p. 363
- 10) J. CADEK: Rep. Met. Inst. Prague (1962), p. 2
- 11) 小松周一, 中橋昌子, 中村新一, 中山義夫: 学振 123 委研究報告, **21** (1980), p. 1