

# V, Nb 添加 9% Cr フェライト系耐熱鋼の クリープ破断強度と靭性におよぼす Mo 量 の影響

論文

朝倉健太郎\*・藤田 利夫<sup>\*2</sup>・渡辺 久<sup>\*3</sup>

Effect of Molybdenum Content on Creep-rupture Strength and Toughness  
of 9% Chromium Ferritic Heat Resisting Steels Containing V and Nb

Kentaro ASAKURA, Toshio FUJITA and Hisashi WATANABE

**Synopsis:**

The effect of molybdenum content on creep-rupture properties and room-temperature toughness of high chromium ferritic heat resisting steels was investigated. Molybdenum content was varied from 1 to 2 wt%. In order to obtain 9Cr-Mo-V-Nb ferritic steels with both high creep-rupture strength and superior toughness, the amount of delta ferrite was controlled below 25%, and the optimum tempering condition and mechanical properties after simulated welding have been investigated. 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, and the microstructures.

Charpy absorbed energy of the 0.05C-9Cr-1Mo-0.15V-0.05Nb steel tempered at 800°C and then heated at 600 ~ 650°C for 10<sup>4</sup> h was as high as 20 ~ 30 kgf-m. By contrast, Charpy absorbed energy of 0.05C-9Cr-2Mo-0.15V-0.05Nb steel was reduced to about 4 kgf-m after heating at 600 ~ 650°C for 10<sup>4</sup> h. It is considered that the steel of 1Mo shows superior toughness because of its low carbon content and a single phase of martensite. It was concluded that combination of superior creep-rupture strength and toughness can be obtained by optimum heat treatment for the 9Cr-1Mo-V-Nb steel containing 0.05 wt% C.

**Key words :** high chromium ferritic steels; ferritic steels; heat resisting steels; dual phase steels; creep-rupture properties; toughness; heat treatment; molybdenum; microstructures; precipitates.

## 1. 緒 言

高速増殖炉における燃料被覆管として、改良 316 オーステナイト鋼が広く利用されている。しかしオーステナイト鋼は応力腐食割れや、中性子照射による耐スエーリング性など克服しなければならない難問がのこされている<sup>1)</sup>。それに対してフェライト系鋼は耐スエーリング<sup>2)</sup>、耐ヘリウム脆性<sup>3)</sup>にすぐれ、照射下クリープひずみが小さいことからも高速増殖炉の燃料被覆管、ラッパー管用鋼あるいは核融合第一壁候補材料としての関心も高まっている。

反面、フェライト系鋼はオーステナイト鋼に比べて高温強度や使用中の靭性劣化（延性-脆性遷移温度の上昇）などの点で劣つておらず、懸念がもたれている。そこでオ-

ステナイト鋼と同じ程度の高温強度を有し、靭性にすぐれたフェライト系鋼が要求されている。ボイラー用鋼はロータ材などと異なり、すぐれた溶接性、製管性などが要求される。 $\delta$  フェライト/マルテンサイト二相鋼は、これらの欠点を改善するために登場した新顔である。 $\delta$  フェライトの存在は溶接熱影響部の硬化性を抑え、 $A_1$  点変態点を高めることができるなどの理由から積極的に導入してきた。しかし $\delta$  フェライト相が 10~45% 以上を占めると、とくに靭性を著しく低下させるとの指摘が多くある<sup>4)~6)</sup>。

12 Cr 系鋼の周辺の研究はこれまで数多く手懸けられてきたが、9~10 Cr 系鋼については系統的、ならびに基礎的知見を得るために研究はそれほど多くなかつた<sup>7)~12)</sup>。著者らは先に Mo, V, Nb を固定し、Cr の最

昭和 57 年 9 月本会講演大会にて発表 昭和 62 年 9 月 14 日受付 (Received Sep. 14, 1987)

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

\*2 東京大学工学部 (現: 東京大学名誉教授) 工博 (Faculty of Engineering, Now Professor Emeritus, The University of Tokyo)

\*3 東京大学大学院 (現: 新日本製鉄(株)) (Graduate School, The University of Tokyo, Now Nippon Steel Corp.)

適量を調べた結果、9~10Cr付近でクリープ破断強度が最高になることを報告した<sup>13)</sup>。また前報においては0.05C-10Cr-Mo-V-Nb鋼(以下10Cr系鋼と略記)のMo量を0~3%(δフェライト量は0~65%)の範囲で変化することによって、δフェライト量がクリープ破断強度および靭性におよぼす影響を明らかにした<sup>14)</sup>。

本研究ではクリープ破断強度を低下させずに、耐衝撃特性を大幅に改善するために、フェライト形成元素であるMo量を1~2%の範囲で変化させることによって、δフェライト相を0~25%の範囲に抑えた9Cr-Mo-0.15V-0.05Nb鋼において実験を行い、クリープ破断強度因子、および加熱脆化因子を明らかにすることを目的とした。

## 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。9Cr-Mo-0.15V-0.05Nbを基本組成とする9Cr系フェライト鋼(以下9M系鋼と略記)において、Mo量を1~2wt%の範囲で変化させた。既に報告した10Cr-Mo-0.10V-0.05Nb鋼と比べて<sup>14)</sup>、フェライト形成元素であるCrを約1wt%, Siを0.3wt%低下させ、δフェライト相(以下フェライト相と略記)の生成を抑えた。なお、Vはクリープ破断強度向上のため約0.05wt%増量した。供試鋼は高周波電気炉を用いて、100kg大気溶解し、鍛造により13mmの角棒にした。

クリープ破断試験片には1050°C, 1/2h空冷, 700°C, 1h空冷(以下700°C焼もどしと略記)および800°C, 1h空冷(以下800°C焼もどしと略記)の熱処理を施した。シャルピー衝撃試験は800°C焼もどし後、550~650°C, 10~10<sup>4</sup>hの加熱を施したものについて行つた。

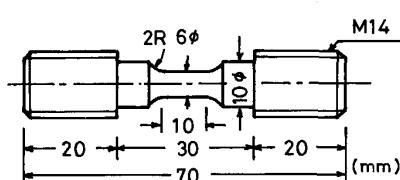


Fig. 1. Profile of the specimens after simulated welding.

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

Steels	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	V	Nb	N	δ-ferrite
9M1	0.054	0.17	0.63	0.010	0.005	9.17	0.96	0.15	0.05	0.028	0
9M2	0.065	0.16	0.55	0.008	0.006	9.06	1.28	0.15	0.04	0.030	2
9M3	0.050	0.21	0.64	0.011	0.007	9.18	1.95	0.15	0.05	0.030	25

### 2.2 機械的性質

クリープ破断試験は550, 600, 650, 700°Cで行つた。平滑材のクリープ破断試験片は直径6mm、標点間距離30mmを使用し、クリープ破断試験はレバー式シングル型試験機およびバネ式マルチプル型試験機を用いた。シャルピー衝撃試験片は所定の温度、時間で加熱後、JIS 4号試験片に加工し、20°Cにおけるシャルピー吸収エネルギーおよび延性-脆性遷移温度(以下DBTTと略記)を求めた。

HAZ(溶接熱影響部)の機械的性質は溶接熱サイクル再現装置を用いて、HAZに相当するシミュレーション処理(室温から1350°Cまでの加熱は約10s, 800°Cから500°Cまでの冷却時間は約20s, 以下HAZ処理と略記)を施した後、クリープ破断強度とシャルピー吸収エネルギーを求めた。HAZ処理材のクリープ破断試験片の寸法、形状をFig. 1に示す。応力除去焼なまし(PWHT)は800°C, 1h空冷を施した。

### 2.3 析出相の同定と組織観察

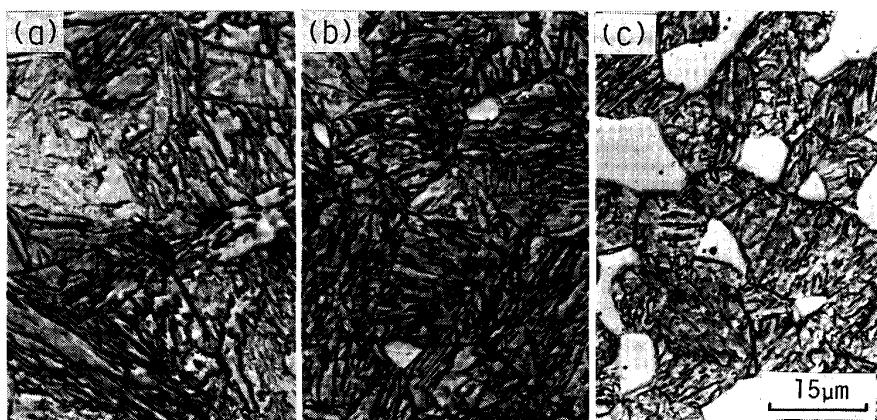
析出相は所定の試験片を3%塩酸メタノール電解液中(電流密度:約30mA/cm<sup>2</sup>)で6~8h電解分離後、抽出残渣を採取し、X線ディフラクトメーターを用いて同定した。また主炭化物であるM<sub>23</sub>C<sub>6</sub>のピークにかくれたM<sub>23</sub>C<sub>6</sub>以外の析出相の挙動を調べるため、M<sub>23</sub>C<sub>6</sub>を分解するHCl処理を行つた。この処理は90°CのHCl中で抽出残渣を処理することによって、M<sub>23</sub>C<sub>6</sub>の影響が除去できる。微視組織は150~200kV透過電顕を用いて観察した。

## 3. 実験結果

### 3.1 マクロ組織とクリープ破断特性

9M系鋼のフェライト量をTable 1の右端、光顯組織をPhoto. 1に示す。9M1はマルテンサイト単相組織、9M2, 9M3はフェライト/マルテンサイトの二相組織であり、9M2は2%, 9M3は25%のフェライト量を有している。

クリープ破断試験の結果をFig. 2およびFig. 3に示す。Fig. 2は700°C焼もどし、Fig. 3は800°C焼もどしの応力-破断時間線図である。700°C焼もどしにおいては、短・長時間で9M2が最も強く、9M3が最も弱い。全般的に700°C焼もどし材のクリープ破断



(a) 9M1 (b) 9M2 (c) 9M3

Photo. 1. Optical microstructures of 9M-series steels normalized at 1050°C.

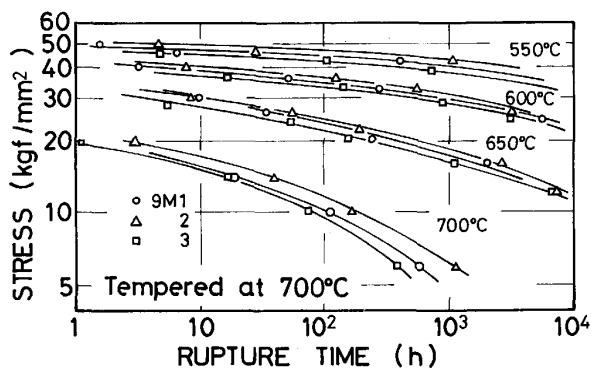


Fig. 2. Effect of molybdenum content on creep-rupture strength of 9M-series steels tempered at 700°C.

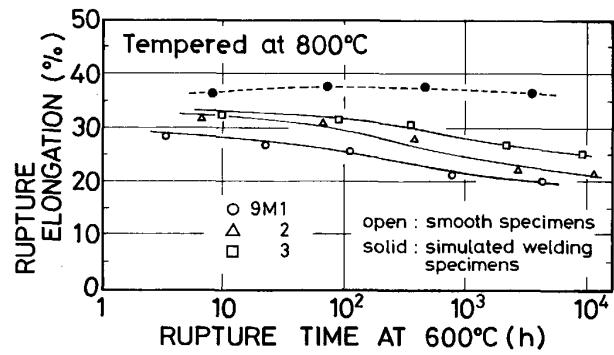


Fig. 4. Effect of molybdenum on creep-rupture elongation of 9M-series steels at 600°C.

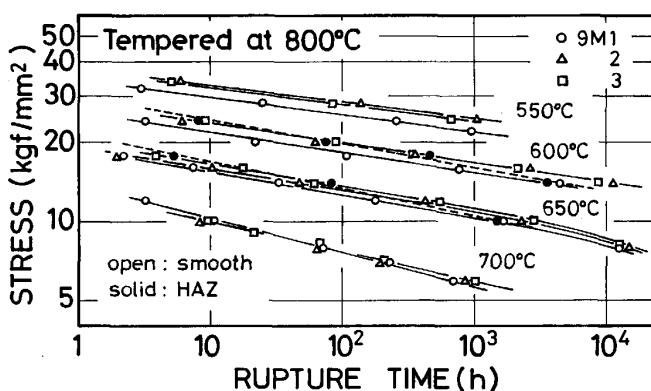


Fig. 3. Effect of molybdenum content on creep-rupture strength of 9M-series steels tempered at 800°C.

強度の順位は試験温度にあまり影響されず、短時間および長時間でも 9M2 > 9M1 ≥ 9M3 の強度順位であり、大きな変化はみられない。他方、9M3 の 600~650°C, 10<sup>2</sup> h 強度は、9M2 に比べて約 90% (応力差で最大約 5 kgf/mm<sup>2</sup>) であるのに対し、目視マニュアル法と LARSON-MILLER ( $C=35$ ) を併用して求めた長時間外挿値 10<sup>4</sup> h は約 93~95% (応力で 0.8~0.5 kgf/mm<sup>2</sup>) に縮ま

る。9M2 のクリープ破断強度が高い理由は、C 量が他鋼 (0.05 wt% C) に比べてわずかに高い (0.065 wt% C) ためと考えられる。

Fig. 3 は 800°C 焼もどしのクリープ破断強度を示す。Fig. 2 に示した 700°C 焼もどしとは多少異なった挙動を示し、550~650°C では 9M1 と 9M3 のクリープ破断強度は逆転し、9M2 ≥ 9M3 > 9M1 の強度順位になる。650~700°C では 3 鋼種間の強度差は非常に小さい。10<sup>4</sup> h の長時間では C 量の多い 9M2 を考慮しなければ、Mo 添加の多い 9M3 がわずかにすぐれたクリープ破断強度を示す。

800°C 焼もどし、600°C におけるクリープ破断時間-破断伸びの関係を Fig. 4 に示す。破断伸びは短時間破断材では 25% 以上、長時間破断材でも 20% 以上ある。一方、図示していないが 700°C 焼もどしの短時間側では 20~15%，長時間では破断伸びが 15~10% に減少する傾向を示した。

### 3・2 韧性（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（以下吸収エネルギーと略記）の変化を Fig. 5 に示す。Fig. 5 (a) は 1050°C, 1/2h 焼ならし後、それぞれ 700, 750, 800°C,

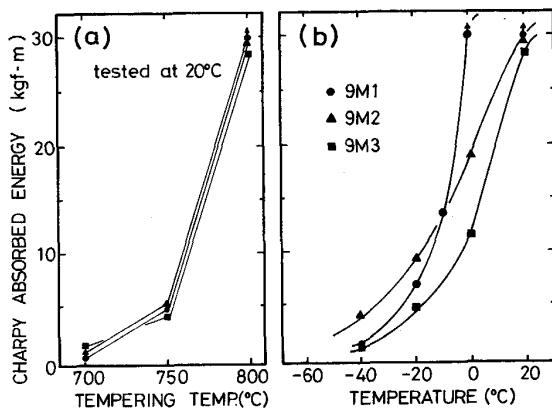


Fig. 5. Effects of tempering temperature on Charpy absorbed energy at 20°C (a) and ductility-brittleness transition behavior of 9M-series steels tempered at 800°C.

1h の焼もどしま材の 20°C における吸収エネルギーを示す。この結果、吸収エネルギーの改善に効果的な焼もどし温度は 800°C であった。Fig. 5 (b) は 800°C 焼もどしを施した 9M 系鋼の DBTT 特性である。上部棚エネルギーの低下および遷移温度の高温側への移行はフェライト量 (Mo 量) に依存しており、マルテンサイト単相の 9M1 の遷移温度が -10°C 付近であるのに対して、フェライト相を含有する 9M2 の遷移温度は -5°C 付近、9M3 は 0°C 付近である。

800°C 焼もどしを施した後、550°C ならびに 650°C で 10~10<sup>4</sup> h まで加熱を行い、20°C においてシャルピー衛撃試験を行った結果を Fig. 6 に示す。550°C では、9M1 が 300h までの加熱で 30 kgf·m 以上の吸収エネルギーを有し、10<sup>3</sup>h 加熱で約 20 kgf·m に低下するが、10<sup>4</sup>h 加熱でも 10 kgf·m 程度のすぐれた吸収エネルギーを有する。9M2 と 9M3 は似た吸収エネルギー値を示し、10h 加熱までは 30 kgf·m 以上の吸収エネルギーを有するが、その後は緩慢に低下し、10<sup>4</sup>h 加熱では約 4 kgf·m に低下する。

650°C では、9M1 が 10<sup>4</sup>h 加熱でも 30 kgf·m 以上のすぐれた吸収エネルギーを有する。9M2 は 10<sup>2</sup>h 加熱で約 30 kgf·m を有するが、10<sup>4</sup>h 加熱後では 4 kgf·m に低下する。9M3 は 10h 加熱で 10 kgf·m に低下し、10<sup>4</sup>h 加熱では 4 kgf·m に低下するが、4 kgf·m 以下には低下しない。このように 1 wt% Mo 添加の 9M1 が 550°C-10<sup>4</sup>h, 650°C-10<sup>4</sup>h 加熱において、すぐれた吸収エネルギーを示した。

### 3・3 HAZ 处理後の機械的性質

800°C の焼もどしを施した 9M1 の 600~650°C, 10<sup>4</sup>h クリープ破断強度は、700°C 焼もどしよりも約 65%

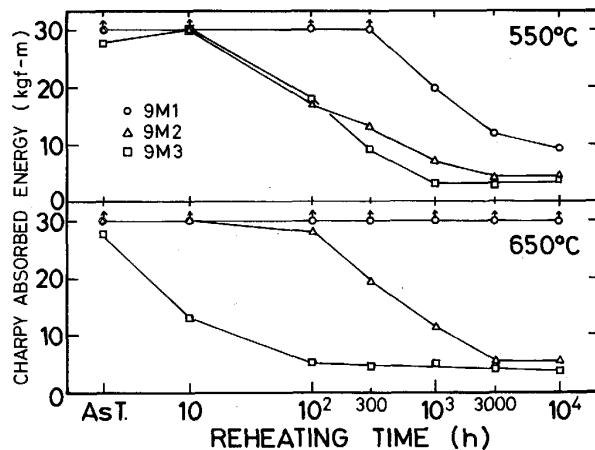


Fig. 6. Effect of molybdenum on Charpy absorbed energy of 9M-series steels tested at 20°C after each heating time.

Table 2. Charpy absorbed energy (kgf·m) of 9M1 at 20°C after simulated welding.

Heating time (h)	10	10 <sup>2</sup>	10 <sup>3</sup>
Heating temperature (°C)			
550	4.8	4.3	3.0
600	4.6	3.8	5.9
650	4.5	4.5	3.6

After HAZ treatment; 0.5 kgf·m PWHT; 4.9 kgf·m

低下するが、吸収エネルギーに関してはすぐれた値を示した。これらの結果から、本鋼のなかでは 9M1 が最も有望な鋼であると考えられる。しかし 9M1 はマルテンサイト単相であるため、溶接後の機械的性質の劣化に懸念がある。このため 9M1 に HAZ 处理を施し、クリープ破断強度とシャルピー衛撃特性を以下に調べた。

クリープ破断強度については、HAZ 处理しなかつたものに比較して Fig. 3 の●印で示すように、著しい強度低下は認められない。HAZ 处理後の破断部位は母材側であり、破断伸びは Fig. 4 の●印に示すように 35% 以上あつた。また長時間破断材においても破断伸びの著しい低下、すなわちクリープ脆化は認められずとくに問題はないものと考えられる。

他方、20°C における吸収エネルギーの変化を Table 2 に示す。HAZ 处理直後では 0.5 kgf·m 程度に低下するが、PWHT を施すと約 5 kgf·m まで回復する。その後、550~650°C, 10<sup>3</sup>h 加熱した供試鋼の吸収エネルギーは、3~5 kgf·m 程度で大きな低下は認められなかつた。

### 4. 考察

実験結果が示すように、従来鋼に比べると<sup>13)14)</sup> クリープ破断強度の向上と靭性の改善は、800°C 焼もどしを施

した 9M1において一応果たされたものと考えられる。そこで 9M 系鋼の本質的な相違を微視組織、析出挙動などによつて調べた。

#### 4・1 クリープ破断強度におよぼす Mo 量の影響

$10^2\sim10^4$  h クリープ破断強度と Mo 量の関係を Fig. 7 に示す。700°C 焼もどしにおいては、550~650°C の短時間側、長時間側でともに 9M2 がすぐれた強度を示した。これは前述したように、9M2 の C 量が他鋼に比べて、わずかに高いためと考えられる。600~650°C、 $10^4$  h の長時間クリープ破断強度は、Mo 添加量の少ない鋼ほどクリープ破断曲線の傾きがわずかに急である。この傾向に対して、550°C、 $10^4$  h では 9M1 が 9M3 より高い強度を示している。これは 9M1 のマトリックスの回復が、700°C 焼もどし+550°C 加熱ではそれほど促

進されないため、マルテンサイト固有の強度が反映された結果と考えられる。

700°C 焼もどしでは、マルテンサイトを 98% 含み、C 量がわずかに高い 9M2 が有利であつた。800°C 焼もどしになるとマルテンサイトもかなり回復した初期組織になるが、550°C のクリープ破断強度は 9M2 がわずかに高い強度を示す。しかし 600~650°C クリープ破断強度に関しては 9M3 が有利になる。この理由はフェライト/マルテンサイト二相鋼においては Mo がフェライト相に濃縮されるため<sup>15)</sup>、フェライト・マトリックスが固溶強化されると共に<sup>14)</sup>、フェライト相へ M<sub>6</sub>C, Laves 相 (Fe<sub>2</sub>Mo) などが微細析出し<sup>16)</sup>、クリープ破断強度を向上させるものと考えられる。

著者らは先に報告した 10Cr 系鋼のクリープ破断強度に関し、Mo の增量は、フェライト相の増加を誘引する反面、Mo の固溶強化と析出強化の寄与により、強度向上に効果的であると結論づけた。また Mo を含有しない、あるいは Mo 添加量の少ないマルテンサイト単相鋼 (0~0.5 wt% Mo) は、 $10^3$  h 程度の短時間強度や、比較的温度の低い 550°C においては、2~3 wt% Mo 添加鋼とほぼ同じ程度のクリープ破断強度を示すが、長時間、あるいは 600~650°C になると急激に焼もどされて、著しい強度低下を示すことを報告した<sup>14)</sup>。

本系鋼も同じような傾向を示したが、10Cr 系鋼の場合にはマルテンサイト単相を得るために 0% Mo でなければならなかつた。しかし、マルテンサイト単相の 9M1 には Mo が 1 wt% 添加されているため、長時間側でも大きな強度の低下が認められなかつたものと考えられる。9M3 はフェライト相を約 25% 含有しながらも、

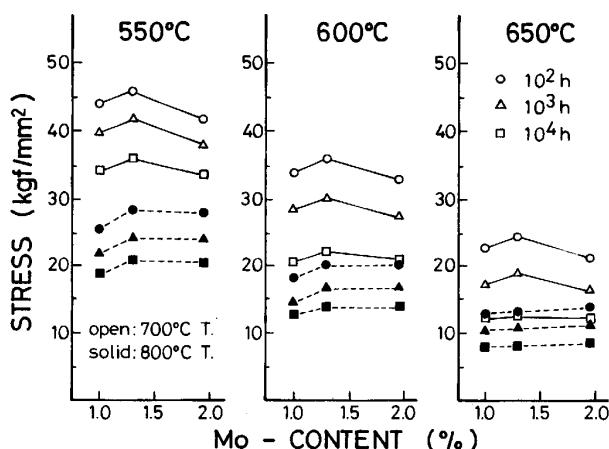
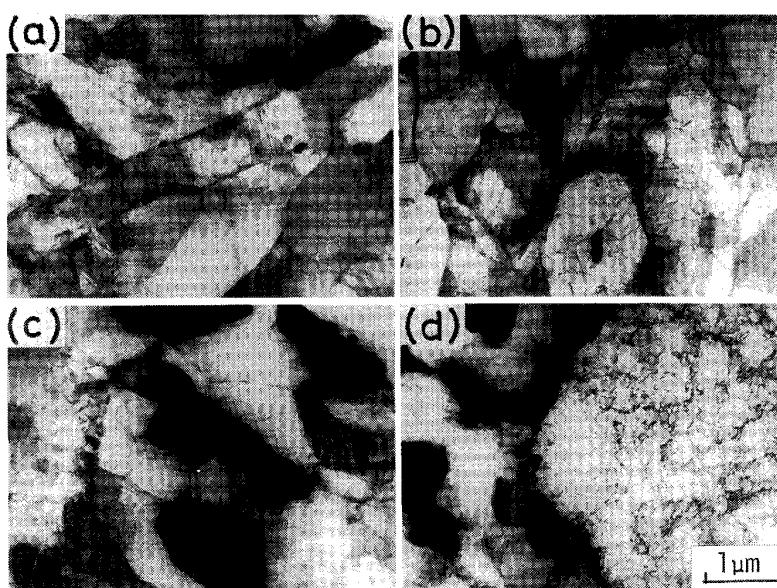


Fig. 7. Effect of molybdenum on  $10^2\sim10^4$  h creep-rupture strength of 9M-series steels tempered at 700°C and 800°C.



(a), (b) 9M1 : 30 kgf-m

(c), (d) 9M3 : 5.7 kgf-m

Photo. 2. Transmission electron micrographs of 9M-series steels heated at 650°C for  $10^4$  h after tempered at 800°C.

Moの固溶強化と析出強化が促進されるため、600～650°Cの長時間クリープ破断強度の向上に多少とも寄与したと考えられるが、その効果は小さい。このように本系鋼の場合、各鋼のフェライト量が相対的に少ないと、9M2のC量が高いことを考慮すれば、前述したように長時間クリープ破断強度はそれほど著しい強度差を有しないと考えられる。

#### 4・2 鞣性と微視組織

550°C、 $10^4$  h (800°C 烧もどし) 加熱後の9M1と、9M3の微視組織をPhoto. 2に示す。韌性のすぐれた9M1の650°C加熱材はPhoto. 2(a)および(b)に示すように、析出相はマルテンサイト粒内にわずかに観察される程度であるが、マトリックスのポリゴン化は9M3に比べて進んでいる。9M3はPhoto. 2(c)および(d)に示すように、マルテンサイト粒内に0.5～1 μm程度の粗大炭化物、フェライト粒内には15～30 nm程度の微細炭化物が多数観察されたが、マトリックスの回復は9M1ほど促進されていない。けれども、フェライト/マルテンサイト界面はPhoto. 2(d)に示すように、塊状とフィルム状の析出相が多数観察された。

550°C、 $10^4$  h (800°C 烧もどし) 加熱においては、吸収エネルギーが大きく低下した9M1のマルテンサイト・ラス境界にはPhoto. 3(a)および(b)に示すように、局所的に0.5 μmφ程度の炭化物が旧オーステナイト粒界に沿つて観察できる。

9M3の550°C加熱における炭化物はPhoto. 3(c)～(e)に示すように、フェライト/マルテンサイト界面にフィルム状に連続析出しているのが認められる。走査電顕によって破面観察を行うと、析出相が粒界などにフィルム状に分布したとき、破面形態は擬へき開、あるいは

粒界破面を呈することがわかつている<sup>17)</sup>。したがつてフィルム状に析出した場合、ほとんど靭性値は低い。このように吸収エネルギーの低下には析出相の形態、分布が大きく関与していることがわかる。

550°Cおよび650°C、 $10^4$  h 加熱後の吸収エネルギーは、9M2や9M3に比べてマルテンサイト単相の9M1がすぐれている。9M1の吸収エネルギーは加熱温度に大きく影響され、650°C、 $10^4$  hでは30 kgf-m以上あるのに対して、550°C、 $10^4$  hでは約10 kgf-mに低下する。9M1のすぐれた靭性は最適なMo量(1 wt%)と、最適なC量(0.05 wt%)およびマルテンサイト単相組織の因子とによって説明できる。仮にMo量が多すぎるとフェライト相が増し、C量が多いと析出相の凝集化や<sup>18)</sup>、マトリックスの硬化を高めてしまうため、逆に脆化を促進するものと考えられる。これはHT9(0.2 wt% C)やModified 9Cr-1Mo(0.1 wt% C)にもみられる挙動である<sup>19)</sup>。HAZ処理した9M1が著しい劣化を生じなかつた理由は、マルテンサイト単相であつても最適なC量であるために、適度なマトリックスの回復と、析出相の微細化を促進し、溶接後の硬化および加熱脆化を抑制したものと考えられる。

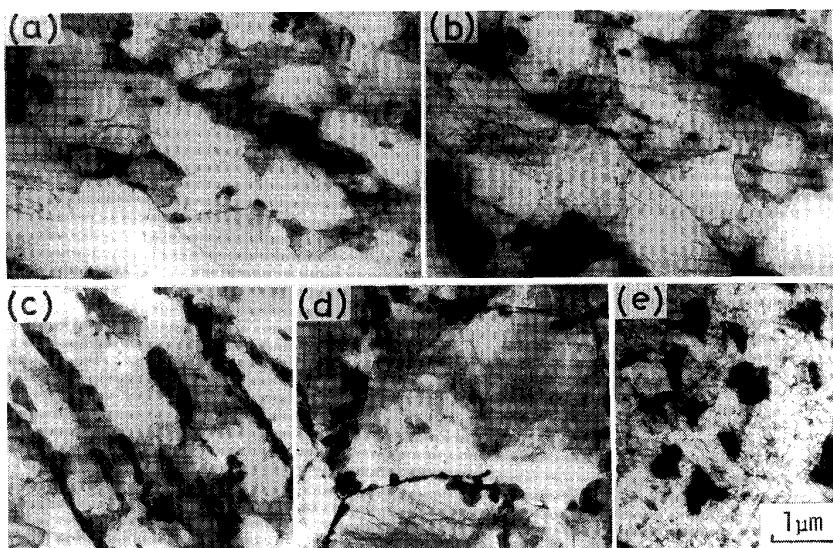
#### 4・3 析出挙動

Table 3は800°C焼もどし後、650°Cで所定の時間

Table 3. Identified precipitates in 9M-series steels heated at 650°C after tempering at 800°C.

Steels	As-tempered	10 h	100 h	300 h	1 000 h
9M1	M <sub>23</sub> C <sub>6</sub>	M <sub>23</sub> C <sub>6</sub>	M <sub>23</sub> C <sub>6</sub>	M <sub>23</sub> C <sub>6</sub>	M <sub>23</sub> C <sub>6</sub>
9M3	M <sub>23</sub> C <sub>6</sub>	M <sub>23</sub> C <sub>6</sub> M <sub>6</sub> C(w)	M <sub>23</sub> C <sub>6</sub> Fe <sub>2</sub> Mo M <sub>6</sub> C	M <sub>23</sub> C <sub>6</sub> Fe <sub>2</sub> Mo M <sub>6</sub> C	M <sub>23</sub> C <sub>6</sub> Fe <sub>2</sub> Mo M <sub>6</sub> C

(w); Weak



(a), (b) 9M1 : 9.3 kgf-m  
(c)～(e) 9M3 : 3.8 kgf-m

Photo. 3. Transmission electron micrographs of 9M-series steels heated at 550°C for  $10^4$  h after tempered at 800°C.

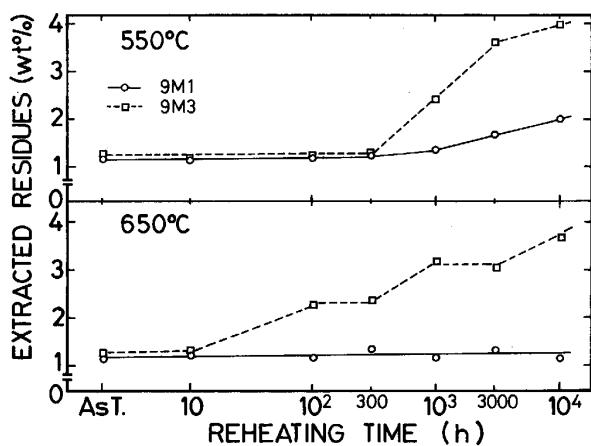


Fig. 8. Change in amount of residues extracted from steels 9M1 and 9M3 heated at 550°C and 650°C for 10-10<sup>4</sup> h.

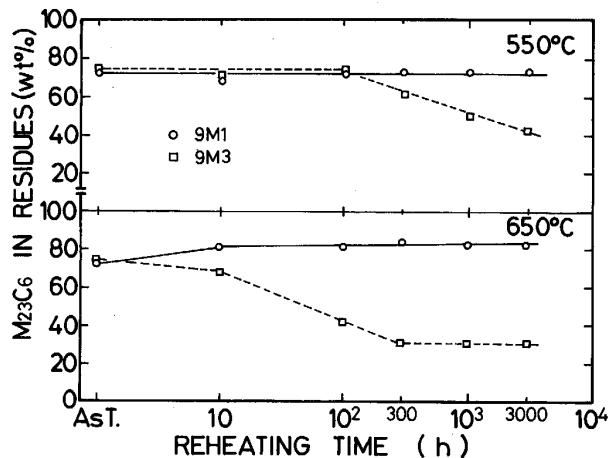


Fig. 10. The ratio of M<sub>23</sub>C<sub>6</sub> in residues extracted from steels 9M1 and 9M3 heated at 550°C and 650°C for 10-10<sup>4</sup> h.

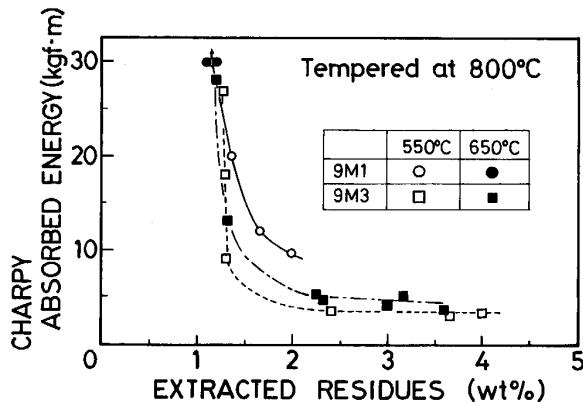


Fig. 9. Relationship between Charpy absorbed energy and extracted residues of steels 9M1 and 9M3 tempered at 800°C.

加熱した 9M1 と 9M3 の析出相を同定した結果である。9M1 の析出相は M<sub>23</sub>C<sub>6</sub> が主であり、9M3 は M<sub>23</sub>C<sub>6</sub> 以外に 10h 後に M<sub>6</sub>C、10<sup>2</sup> h 後には Fe<sub>2</sub>Mo (Laves 相) が検出される。M<sub>6</sub>C は 10<sup>3</sup> h 加熱で消失したと錯覚しがちであるが、M<sub>23</sub>C<sub>6</sub>、Fe<sub>2</sub>Mo などの格子定数値が M<sub>6</sub>C と重なり合うための現象であり<sup>15)</sup>、M<sub>23</sub>C<sub>6</sub> や Fe<sub>2</sub>Mo に比べて、M<sub>6</sub>C は少量析出であることを示唆している。

9M1 および 9M3 の加熱材を電解分離し、その残渣重量（析出相重量）を測定した結果を Fig. 8 に示す。550°C 加熱では 9M1（マルテンサイト単相鋼）の残渣重量の変化は小さいが、9M3（フェライト/マルテンサイト二相鋼）は 10<sup>3</sup>~10<sup>4</sup> h にかけて急激に増加する。650°C 加熱では 9M1 の残渣重量はほとんど変化が見られないのに対し、9M3 は 10<sup>2</sup> h 加熱以後に著しく増加する。これらの結果を Fig. 6 の吸収エネルギーの変化と比べると、吸収エネルギーが低下する時点より遅れて

残渣重量は増加する。ただし 9M1 の 550°C 加熱においてはほとんど一致している。9M3 の 550°C 加熱では 10<sup>2</sup> h で吸収エネルギーが低下しはじめるが、残渣重量の増加は 10<sup>3</sup> h 後にみられる。9M3 の 650°C 加熱は 10h で吸収エネルギーが低下しはじめるが、残渣重量は 10<sup>2</sup> h 後に増加する。また 9M1 は 650°C 加熱では吸収エネルギーの低下がほとんど見られないが、このときの残渣重量の変化は前述したように小さい。

このように 9M 系鋼は吸収エネルギーの低下と、残渣重量の増加とは密接な関係にあり、残渣重量と吸収エネルギーの関係を図示すると Fig. 9 のようになる。この結果、残渣重量が約 1.5 wt% 以上になると吸収エネルギーは著しく低下する傾向を示している。

Fig. 8 で得られた 9M1 と 9M3 の残渣を、90°C の HCl 中で処理すると M<sub>23</sub>C<sub>6</sub> のみが溶解し、残渣中に占める M<sub>23</sub>C<sub>6</sub> の割合は Fig. 10 のようになる。550°C 加熱における M<sub>23</sub>C<sub>6</sub> の割合は、9M1 が 3000 h までほぼ一定であるのに対し、9M3 はすでに 300 h で変化がみられ、M<sub>23</sub>C<sub>6</sub> の割合が減少する。650°C 加熱材でも 9M1 の残渣中に占める M<sub>23</sub>C<sub>6</sub> の割合は 3000 h まで 80% 前後ではほぼ一定である。他方、9M3 は 10h で早くも M<sub>23</sub>C<sub>6</sub> の割合が減少し、300h では約 30% まで急激に低下するが、その後 3000h までほぼ一定の割合を示す。残渣中に占める M<sub>23</sub>C<sub>6</sub> の炭化物重量は実質的に増減がなく、650°C 加熱の場合は Fe<sub>2</sub>Mo が増加したため、M<sub>23</sub>C<sub>6</sub> の比率が相対的に減少したものと考えられる。また残渣中に占める M<sub>23</sub>C<sub>6</sub> の割合は Fig. 6 に示した吸収エネルギーの変化とよく対応している。

HCl 処理後の残渣を X 線ディフラクトメーターによつて再び同定すると Table 4 に示すように、9M1 には

Table 4. Identified precipitates in residues of 9M-series steels after HCl-treatment heated at 650°C tempered at 800°C.

Steels	As-tempered	10 h	100 h	300 h	1 000 h
9M1	VC NbC	VC NbC	VC NbC	VC NbC	VC NbC
9M3	VC NbC	VC NbC	Fe <sub>2</sub> Mo NbC	Fe <sub>2</sub> Mo NbC	Fe <sub>2</sub> Mo

VC および NbC が検出され、9M3 には 10<sup>2</sup> h 後、Fe<sub>2</sub>Mo がそれらに加わる。この炭化物が HCl 処理前に検出されなかつたのは、M<sub>23</sub>C<sub>6</sub> のピークにかくれていたためであり、Table 3 で得られなかつた VC, NbC の炭化物はクリープ破断強度の向上に実際には寄与しているものと考えられる。著者らは EDS を用いて 10Cr-2Mo-V-Nb 鋼で形成された炭化物の合金組成を分析した結果、V は M<sub>23</sub>C<sub>6</sub> の M 中に固溶して炭化物の凝集・粗大化を遅らせることを報告したが<sup>15)</sup>、本系鋼からは単独の VC が検出された。一方、10Cr 系鋼では NbC は短時間側で単独に検出されている。したがつて V は炭化物中に固溶して粗大化を抑制する効果と、VC として析出強化する効果が相乗するものと考えられる。

以上、溶接性ならびに製管性、さらにクリープ破断強度、靭性などを考慮した場合、9Cr 系鋼の Mo の最適量は 1.2~1.5 wt% 前後であるが、靭性を重点に考えるときは 1.0 wt% が最適量であると指摘できる。

## 5. 結 言

フェライト鋼のクリープ破断強度と靭性を大幅に向上させ、ならびに 9Cr 系鋼における強度および脆化因子を調べるために、0.05C-9Cr-Mo-0.15V-0.05Nb 鋼の Mo 量を変化し、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、800°C 焼もどしを施した 0.05C-9Cr-Mo-0.15V-0.05Nb 系鋼の場合には著しい破断強度の差は認められない。

2) 0.05C-9Cr-1Mo-0.15V-0.05Nb 鋼の吸収エネルギーは 600~650°C、10<sup>4</sup> h 加熱後でも 20~30 kgf·m あり、良好な靭性が得られた。この高い靭性は析出相の凝集化を抑制した最適な合金設計と、焼もどしマルテンサイト単相組織によると考えられる。

3) シャルピー衝撃特性におよぼす Mo 量の影響は大きく、Mo の增量添加はフェライト相を増し、吸収エネルギーの低下を促進する。

4) クリープ破断強度およびシャルピー衝撃特性を考慮すると、本系鋼に対しても、1.2~1.5 wt% Mo が最適量であるが、靭性を重視するときは 1.0 wt% Mo が最適量である。

5) シャルピー吸収エネルギーは、Mo の增量添加によって M<sub>6</sub>C, Fe<sub>2</sub>Mo などの析出相が增量（残渣重量で 1.5 wt% 以上）すると、著しく低下する。

6) V は炭化物中に固溶して粗大化を抑制する効果と、VC として析出強化する効果が相乗するため、クリープ破断強度を向上させるものと考えられる。

本研究の一部は文部省科学研究費一般研究（昭和 56 年度）および試験研究（昭和 57 年度）によつたことを付記する。

## 文 献

- J. L. SCOTT, E. E. BLOOM, M. L. GRODDEBECK, 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 Technol. Controlled Nuclear/Fusion, Pennsylvania (1980 年 10 月)
- E. A. LITTLE: J. Nucl. Mater., 87 (1979), p. 11
- T. M. WILLIAMS and D. R. ARKELL: J. Nucl. Mater., 88 (1980), p. 111
- H. W. HAYDEN and S. FLORREN: Metall. Trans., 1 (1970), p. 1955
- 太田定雄、藤原優行、内田博幸: 学振 123 委研究報告, 26 (1985), p. 41
- 朝倉健太郎、藤田利夫、三宅英徳: 鉄と鋼, 69 (1983), p. 2037
- J. GLEN: Iron Steel Inst., 158 (1948), p. 37
- R. T. KING and L. EGNELL: Ferritic steels for fast reactor steam generators, BNES, London (1978), p. 74
- P. J. GROBNER and D. L. SPONSELLER: Metall. Trans. A, 11 (1980), p. 709
- P. BILLARD, J. R. DONATI, D. GUTTMANN, S. LICHERON and J. C. VAN DUYSON: Proc. Topical Conference on Ferritic Alloys for use in Nuclear Energy Technologies, Snowbird (1983), p. 425
- W. R. CORWIN, J. M. VITEK and R. L. KLUEH: J. Nucl. Mater., 149 (1987), p. 312
- 行俊照夫、吉川州彦、時政勝行、志田善明、稻葉洋次: 鉄と鋼, 65 (1979), p. 876
- 朝倉健太郎、藤田利夫、山下幸介: 鉄と鋼, 66 (1980), p. 1375
- 朝倉健太郎、藤田利夫、乙黒靖男: 鉄と鋼, 73 (1987), p. 1762
- 朝倉健太郎、藤田利夫: 学振 123 委研究報告, 21 (1980) 2, p. 27
- T. FUJITA, K. ASAKURA, T. SAWADA, T. TAKAMATSU and Y. OTOGUCHI: Metall. Trans. A, 12 (1981), p. 1071
- 朝倉健太郎、藤田利夫: 学振 123 委研究報告, 26 (1985), p. 501
- D. S. GELLES: Ferritic Steels for High-Temperature Applications, ASM, Pennsylvania (1981) Oct., p. 197