

論 文

UDC 669.14.018.85 : 669.15'26-194 : 539.434.015.1 : 669.28 : 669.27 : 669.295 : 669.292 : 669.293

## 12%Cr 耐熱鋼のクリープ破断強度および微細組織 におよぼす単独添加元素の影響\*

高橋 紀雄\*\*・藤田 利夫\*\*\*

### Effect of Individual Addition of Alloying Element on the Creep-Rupture Strength and Microstructure of 12% Cr Steel

Norio TAKAHASHI and Toshio FUJITA

#### Synopsis:

High pressure and temperature steam condition of recent steam turbine demands development of 12% Cr steel having superior elevated temperature strength. So, the effects of individual addition of alloying element such as Mo, W, Ti, V and Nb have been investigated in order to improve the elevated temperature strength of 12% Cr steel.

The elevated temperature strength of 12%Cr steel is increased by individual addition of alloying element such as Mo, W, Ti, V and Nb. Additions of Mo or W results in solid solution strengthening as well as precipitation hardening, whereas those of Ti, V or Nb results in precipitation hardening. The strengthening effect can be explained by the difference in atomic volume between Fe and the alloying elements. It is observed under transmission electron microscope that the dislocation density becomes higher, as the difference in atomic volume is larger. As a result, the creep rupture strength of the steel is increased.

(Received Nov. 28, 1973)

## 1. 緒 言

蒸気タービンの高温・高圧化にともない、12%Cr 耐熱鋼の高温特性に対する要求はますます高まっている。

一般に、鉄に他の合金元素を添加すると、弾性的応力場の作用で溶質原子が結晶内の転位の中心付近に移動して転位の運動を阻止し、すべりに対する抵抗となる。これは Cottrell 効果とよばれクリープ強度が高められる。とくに Cr, Mo など炭化物および窒化物をつくりやすい元素を添加するときは、侵入型元素の C, N がこれら置換型原子のまわりにも集まることが容易に考えられ、門間ら<sup>1)2)</sup>はこれを I. S 効果とよび強化に寄与することが大であるとしている。さらにこれらの元素は微細な析出物をつくり粒内や粒界に析出し、すべりに対する強い抵抗性を与えるものと考えられる。

そこで、12%Cr 耐熱鋼の高温強度を改善するのに有効と考えられる Mo, W, Ti, V, Nb などの合金元素の単独添加を行なったものについて研究した。これらの合金元素の作用は従来の研究成果<sup>3)4)5)6)</sup>からつぎのようになっていることがわかっている。すなわち、Mo および W はマ

トリックスを強化するとともに 12%Cr 耐熱鋼の主炭化物である  $M_{23}C_6$  を 500~700°C 付近で安定にし、12% Cr 耐熱鋼の靱性を阻害しないで著しく高温強度を高める合金元素であり、Ti は TiN および TiC, V は  $V_4C_3$ , Nb は NbC とし析出し、すぐれた析出硬化をおこしクリープ破断強度を高める合金元素である。

本論文はこれら合金元素の強化機構ならびに高温強度におよぼす影響をさらに解明し、合金元素が複合添加された 12%Cr 系耐熱鋼の強化機構ならびに高温強度についての知見を得るために行なった研究に関するものである。

## 2. 試料および実験方法

### 2.1 試料

本実験に使用した試料の化学成分を Table 1 に示す。各元素の添加量は単独添加でもつともクリープ破断強度

\* 昭和47年4月本会講演大会にて発表  
昭和48年11月28日受付

\*\* 日立金属(株)安来工場

\*\*\* 東京大学工学部 工博

Table 1. Chemical composition of specimens (wt%).

	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Other elements
S-1	0.19	0.50	0.77	0.011	0.009	11.57	0.12	—
S-2	0.20	0.36	0.53	0.017	0.016	11.58	0.09	Mo 1.07
S-3	0.19	0.40	0.53	0.014	0.014	11.88	0.09	W 0.76
S-4	0.20	0.44	0.54	0.017	0.016	11.79	0.08	Ti 0.35
S-5	0.22	0.44	0.55	0.005	0.018	11.85	0.08	V 0.38
S-6	0.18	0.47	0.52	0.012	0.016	11.55	0.09	Nb 0.42

が高くなると考えられる量を選んだ<sup>3)~5)</sup>。試料は 100 kVA 高周波大気溶解炉で 40 kg 溶製し、鑄造した。その後、1100~950°C 付近で鍛造・圧延し 25 mm の角棒にした。なお、焼入焼もどし硬さ測定用、電解分離用および組織観察用試料は前記試料をさらに鍛造し、10 mm の角棒にした。

## 2.2 試料の熱処理

クリーブ破断試験用試料の熱処理はつぎのごとくである。

焼入処理：1150°C，1/2hr→油冷

焼もどし処理：700°C，1hr→空冷

電解分離用試料の熱処理はつぎのごとくである。

焼入処理：1150°C，1/2hr→油冷

焼もどし処理：450~700°C，1hr，550°C および 650°C，10，100，1000hr→空冷

焼入焼もどし硬さ測定用試料の熱処理はつぎのごとくである。

焼入処理：1150°C，1/2hr→油冷

焼もどし処理：550~700°C，1，10，100，1000hr→空冷

## 2.3 実験方法

### 2.3.1 クリーブ破断試験

クリーブ破断試験はレバー式シングル型試験機（短時間側の試験）およびバネ式マルチ型試験機（長時間側の試験）を用いて行なった。クリーブ破断試験の試験精度は BS 3500 (1969 年) Part I を十分満足するものである。

### 2.3.2 焼入焼もどし硬さ

焼入硬さは焼入れによつて生じた脱炭層（表面より約 1 mm）を取り除いたのち研磨し、ピッカース硬さ計を用いて測定した。測定点は 3~5 点で硬さはその平均値をとつた。焼もどし硬さは各温度で所定の時間に加熱炉より取り出し、焼入硬さと同様の方法で測定した。

### 2.3.3 組織観察

焼入れ後および 650°C，1，1000hr 焼もどした試料の組織を光学顕微鏡で観察した。また、S-1 (12Cr 鋼)，S-2 (Mo 添加鋼)，S-5 (V 添加鋼)，S-6 (Nb 添加鋼) については 650°C，1，1000hr の焼もどし組織をカーボン抽出レプリカを作成して電子顕微鏡で観察した。さらに、前記試料について 700°C の焼もどし組織を薄膜を作成して電子顕微鏡で観察した。

### 2.3.4 電解分離

#### (1) 電解

電解は焼入焼もどしを行なった試料の脱炭層を取り除いたのち、つぎの方法で行なった。すなわち

電解液：1N HCl + エチルアルコール

電流密度：30mA/cm<sup>2</sup>，電解時間：48hr

#### (2) 残渣の回収

電解終了後、電解液を遠心分離機を用いて残渣を沈降させ、洗浄後乾燥して回収した。

#### (3) 残渣の X 線回折

回収した残渣をディフラクトメータで回折した。回折条件はつぎのごとくである。すなわち、

ターゲット：Cu，フィルター：Ni，管球電圧：35kV，管球電流：14 mA，scanning speed：2°/min，chart speed：1.3 cm/min，time constant：2~4

## 3. 実験結果

### 3.1 クリーブ破断強度

クリーブ破断試験結果を Fig. 1~4 に示す。これらはクリーブ破断強度におよぼす単独添加元素の影響を応力-時間線図で示したもので、1，2，3，4 はそれぞれ試験温度 550，600，650，700°C に対応する。Fig. 1~4 から、Nb は 550°C では 10 000hr (外挿値) まで、またその他の温度でも短時間側では非常に高いクリーブ破断強度を有しているが、高温長時間側になると急速に強度が

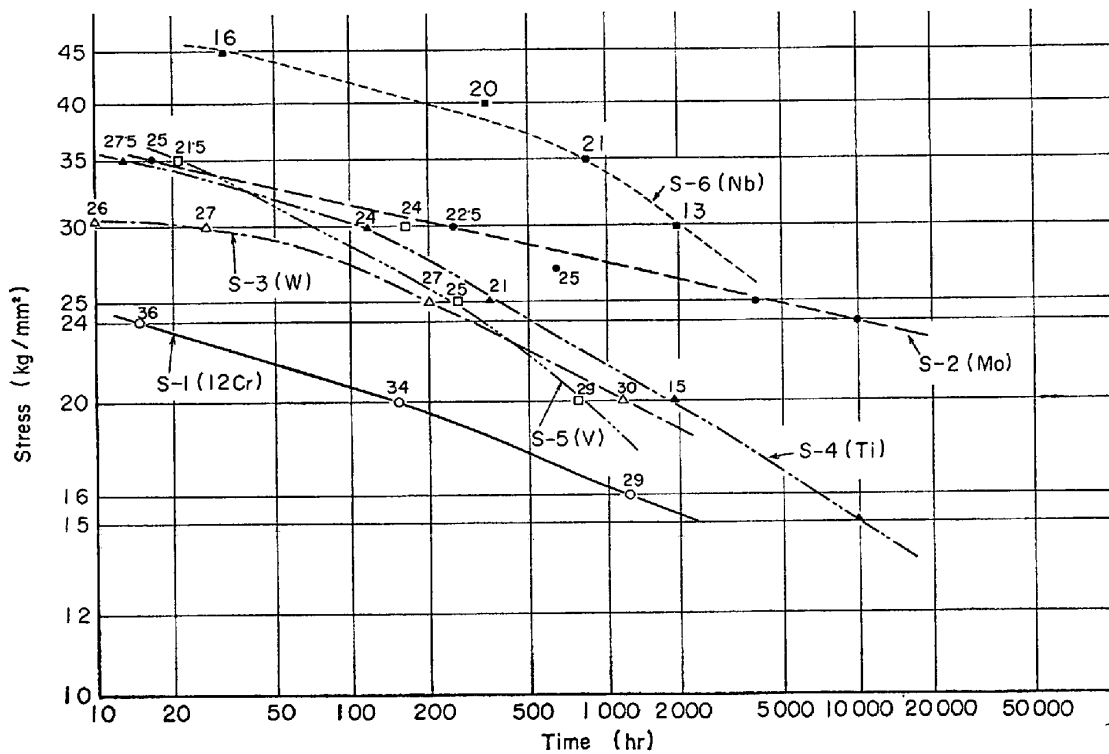


Fig. 1. Effect of the single alloying element on the creep-rupture strength of 12% Cr steel at 550°C.

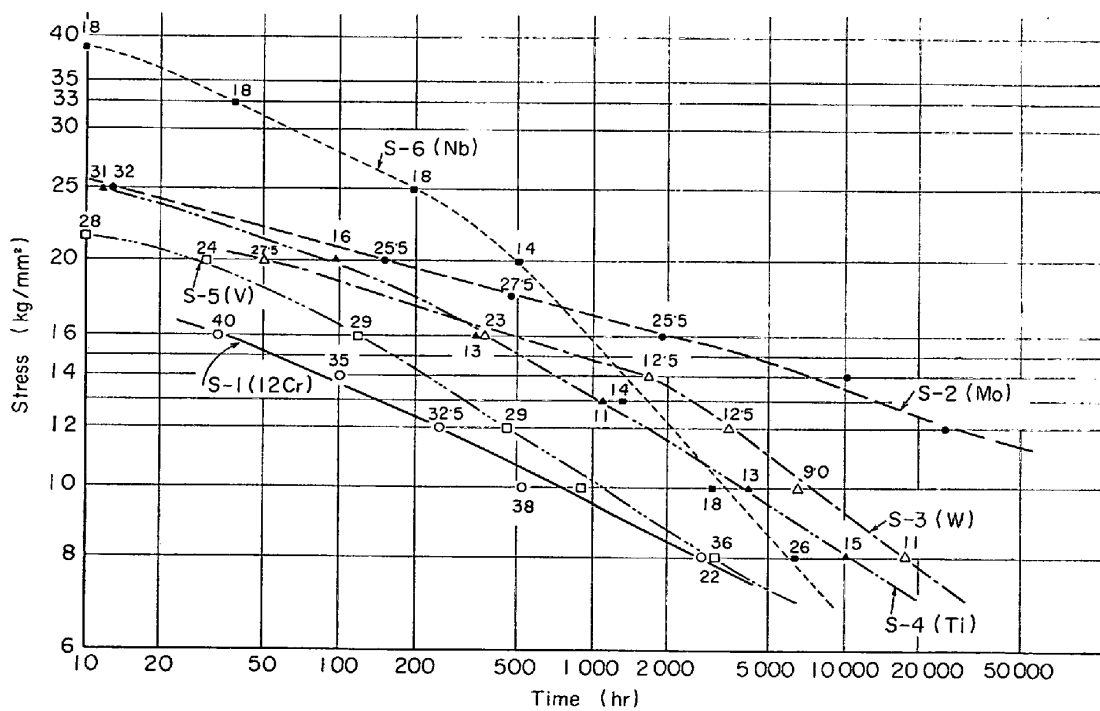


Fig. 2. Effect of the single alloying element on the creep-rupture strength of 12% Cr steel at 600°C.

低下してくる。焼入れ時には未固溶の炭化物が残存し、クリープ破断試験前 (700°C, 1hr の焼もどし) の状態では、これらの炭化物の付近に生じた転位線上にコヒー

レントな MC や  $M_7C_3$  または  $M_{23}C_6$  が非常に細かく析出するため析出硬化作用が著しく、炭化物の凝集や回復現象があまり活発でない低温度では析出硬化効果が大

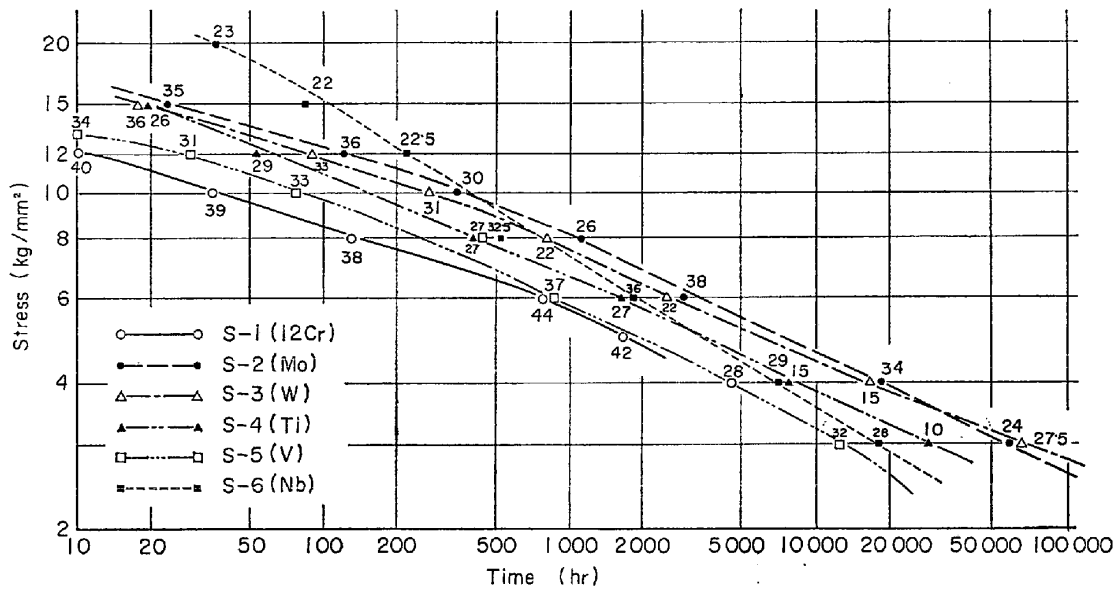


Fig. 3. Effect of the single alloying element on the creep-rupture strength of 12% Cr steel at 650°C.

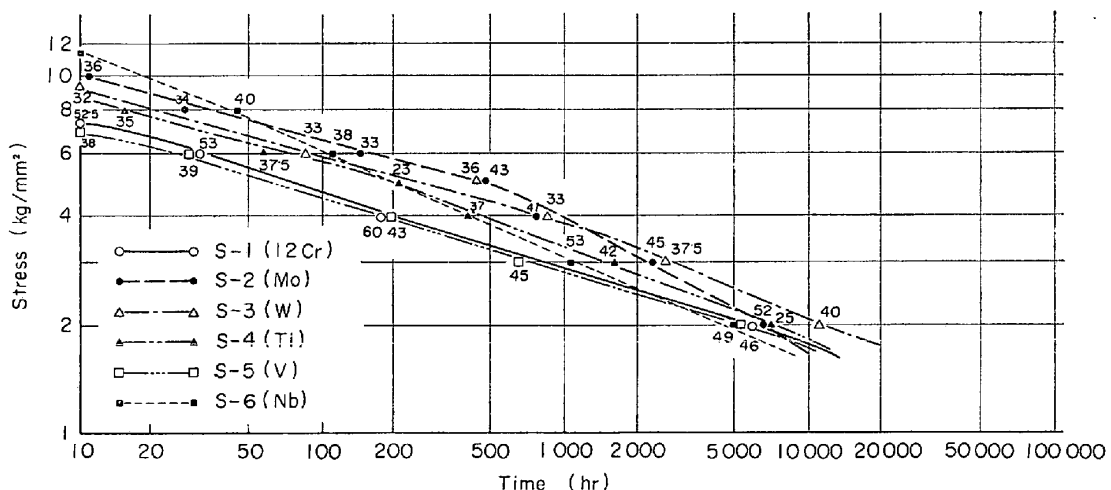


Fig. 4. Effect of the single alloying element on the creep-rupture strength of 12% Cr steel at 700°C.

でクリープ破断強度が高い。しかし、温度が高くなりまた長時間側になるにしたがつて、あとから析出する炭化物量が少ないことおよび炭化物が凝集することならびにマトリックスの炭素濃度が減少することなどにより、クリープ破断強度が急激に低下するものと考えられる。

また、Ti、V という強力な炭化物生成元素を添加した場合にも析出硬化作用が認められ、低温度および高温度でも短時間側では高いクリープ破断強度を有するが、高温度長時間側になるとクリープ破断強度が低下する。これは Nb 添加の場合と同じ理由によるものと考えられる<sup>7)~9)</sup>。

一方、Mo、W の添加もクリープ破断強度を改善す

る。とくに、600°C 以下およびそれ以上の温度でも短時間側で有効である。Mo の方が W より効果が大きい、同一重量 % でも Mo が原子比で W の約 2 倍であるため添加量の差によるものと考えられる。しかしながら、高温度長時間になると炭化物の凝集、回復現象などによりクリープ破断強度は低下する<sup>7)~10)</sup>。

クリープ破断伸びにおよぼす単独添加元素の影響は応力-時間線図中に記入した数字で示されているが、Nb 添加の場合はクリープ破断強度の高い間は破断伸びが小さく、クリープ破断強度の低下にともなつて破断伸びが大きくなっていく。他の元素の場合もほぼ同様の傾向を示すが、Ti 添加の場合は各試験温度で破断伸びが小さい。

これは Ti 系介在物が原因と考えられる。

なお、700°C でクリープ破断試験を行なった場合、試験温度までの加熱や均熱の時間などの影響で焼もどし効果が変わることが容易に考えられるが本研究ではこのことも含めて 700°C のクリープ破断強度と比較している。

3.2 焼もどし硬さ

焼もどし硬さ測定結果を Fig. 5 に示す。焼もどし硬さもクリープ破断強度の場合とほぼ同様の傾向を示すが、Ti 添加材の長時間側の硬さの低下が著しい。550°C

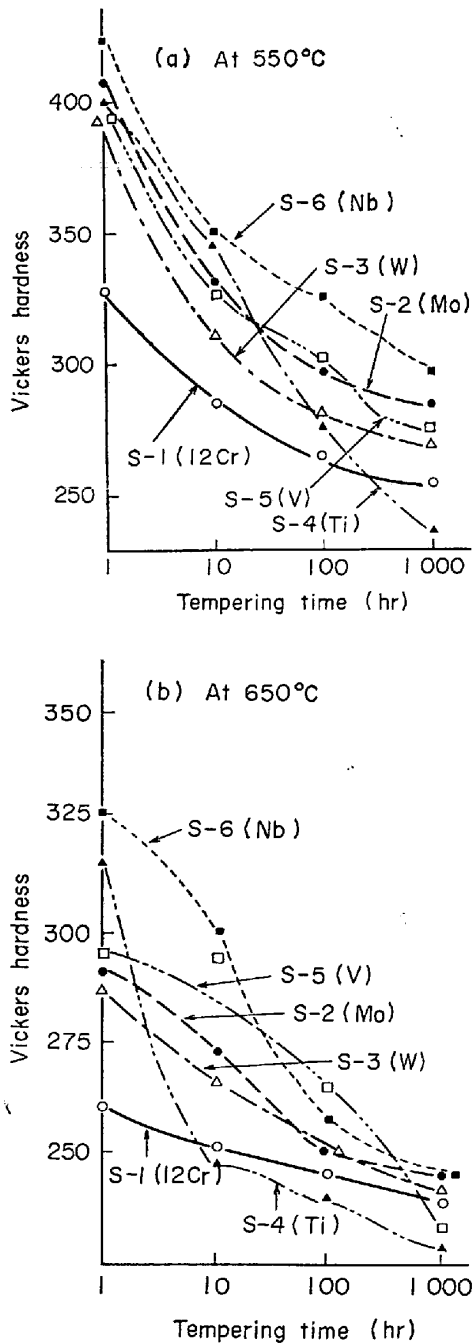


Fig. 5. Effect of the single alloying element on the hardness of 12%Cr steel tempered at 550°C and 650°C.

では 短時間側では S-5(V) > S-2(Mo) > S-4(Ti) > S-3(W) ≈ S-6(Nb) > S-1 (12Cr 鋼) の順になるが、長時間側では S-6 > S-2 > S-5 > S-3 > S-1 > S-4 の順になる。600°C 以上の温度では Nb, Ti 添加鋼の硬さの低下が著しく、あとから析出する炭化物量が少ないこと、炭化物が凝集することおよびマトリックスの炭素濃度および窒素濃度の低下などによるものと考えられる<sup>11)</sup>。

3.3 電解分離

電解分離による抽出残渣の X線回折結果を Table 2 ~ 4 に示す。これらによると、S-1 (12Cr 鋼) の炭化物は M<sub>3</sub>C, M<sub>7</sub>C<sub>3</sub>, M<sub>23</sub>C<sub>6</sub> の 3 種類で、M<sub>3</sub>C は 550°C, 1hr 以後消失し、M<sub>7</sub>C<sub>3</sub> は 550°C, 1hr ~ 650°C, 1000hr まで存在する。また、M<sub>23</sub>C<sub>6</sub> は 550°C, 100hr 以後で生成することがわかる。長時間の焼もどしでは安定な炭化物である M<sub>23</sub>C<sub>6</sub> が主炭化物となる。

Mo 添加の S-2 の炭化物は M<sub>3</sub>C, M<sub>7</sub>C<sub>3</sub>, M<sub>23</sub>C<sub>6</sub>,

Table 2. Results of X-ray analysis of residues extracted from steel S-1 (12cr) oil-quenched from 1150°C and tempered.

Tempering condition	Identified carbides		
450°C, 1hr	M <sub>3</sub> C	—	—
500°C, 1hr	M <sub>3</sub> C	—	—
550°C, 1hr	M <sub>3</sub> C	M <sub>7</sub> C <sub>3</sub>	—
600°C, 1hr	—	M <sub>7</sub> C <sub>3</sub>	—
650°C, 1hr	—	M <sub>7</sub> C <sub>3</sub>	—
700°C, 1hr	—	M <sub>7</sub> C <sub>3</sub>	M <sub>23</sub> C <sub>6</sub>
550°C, 10hr	—	M <sub>7</sub> C <sub>3</sub>	—
650°C, 10hr	—	M <sub>7</sub> C <sub>3</sub>	M <sub>23</sub> C <sub>6</sub>
550°C, 100hr	—	M <sub>7</sub> C <sub>3</sub>	M <sub>23</sub> C <sub>6</sub>
650°C, 100hr	—	M <sub>7</sub> C <sub>3</sub>	M <sub>23</sub> C <sub>6</sub>
550°C, 1000hr	—	M <sub>7</sub> C <sub>3</sub>	M <sub>23</sub> C <sub>6</sub>
650°C, 1000hr	—	M <sub>7</sub> C <sub>3</sub> (w)	M <sub>23</sub> C <sub>6</sub>

W : weak

Table 3. Results of X-ray analysis of residues extracted from steel S-2 (1.07 Mo) oil-quenched from 1150°C and tempered.

Tempering condition	Identified carbides			
450°C, 1hr	M <sub>3</sub> C	—	—	—
500°C, 1hr	M <sub>3</sub> C	—	—	—
550°C, 1hr	M <sub>3</sub> C	M <sub>7</sub> C <sub>3</sub> (w)	—	—
600°C, 1hr	M <sub>3</sub> C(w)	M <sub>7</sub> C <sub>3</sub>	—	M <sub>6</sub> C
650°C, 1hr	—	M <sub>7</sub> C <sub>3</sub>	M <sub>23</sub> C <sub>6</sub> (w)	M <sub>6</sub> C
700°C, 1hr	—	M <sub>7</sub> C <sub>3</sub> (w)	M <sub>23</sub> C <sub>6</sub>	M <sub>6</sub> C
550°C, 10hr	—	M <sub>7</sub> C <sub>3</sub>	—	—
650°C, 10hr	—	M <sub>7</sub> C <sub>3</sub> (w)	M <sub>23</sub> C <sub>6</sub>	M <sub>6</sub> C
550°C, 100hr	—	M <sub>7</sub> C <sub>3</sub>	M <sub>23</sub> C <sub>6</sub>	M <sub>6</sub> C
650°C, 100hr	—	M <sub>7</sub> C <sub>3</sub> (w)	M <sub>23</sub> C <sub>6</sub>	M <sub>6</sub> C
550°C, 1000hr	—	—	M <sub>23</sub> C <sub>6</sub>	M <sub>6</sub> C
650°C, 1000hr	—	—	M <sub>23</sub> C <sub>6</sub>	M <sub>6</sub> C

W : weak

Table 4. Results of X-ray analysis of residues extracted from steel S-6 (0.42 Nb) oil-quenched from 1150°C and tempered.

Tempering condition	Identified carbides			
450°C, 1hr	M <sub>3</sub> C	—	—	MC
500°C, 1hr	M <sub>3</sub> C	—	—	MC
550°C, 1hr	M <sub>3</sub> C	M <sub>7</sub> C <sub>3</sub> (w)	—	MC
600°C, 1hr	M <sub>3</sub> C(w)	M <sub>7</sub> C <sub>3</sub>	—	MC
650°C, 1hr	—	M <sub>7</sub> C <sub>3</sub>	—	MC
700°C, 1hr	—	M <sub>7</sub> C <sub>3</sub>	M <sub>23</sub> C <sub>6</sub>	MC
550°C, 10hr	—	M <sub>7</sub> C <sub>3</sub>	—	MC
650°C, 10hr	—	M <sub>7</sub> C <sub>3</sub>	M <sub>23</sub> C <sub>6</sub>	MC
550°C, 100hr	—	M <sub>7</sub> C <sub>3</sub>	—	MC
650°C, 100hr	—	—	M <sub>23</sub> C <sub>6</sub>	MC
550°C, 1000hr	—	—	M <sub>23</sub> C <sub>6</sub>	MC
650°C, 1000hr	—	—	M <sub>23</sub> C <sub>6</sub>	MC

W : weak

M<sub>6</sub>C の 4 種類で Mo 単独の炭化物 (Mo<sub>2</sub>C など) は検出されなかつた。M<sub>3</sub>C は 600°C, 1hr 以後消失し, M<sub>7</sub>C<sub>3</sub> は 550°C, 1hr~650°C, 100hr まで存在する。M<sub>23</sub>C<sub>6</sub> は 650°C, 1hr 以後で生成し, M<sub>6</sub>C は M<sub>23</sub>C<sub>6</sub> に先立つて 600°C, 1hr 以後で生成する。M<sub>3</sub>C→M<sub>7</sub>C<sub>3</sub> の

変態は Mo の添加によつてほとんど影響を受けないが, M<sub>7</sub>C<sub>3</sub>→M<sub>23</sub>C<sub>6</sub> の変態は M<sub>6</sub>C の生成反応によつて影響を受け, X線回折をしても M<sub>23</sub>C<sub>6</sub> のピークは S-1 のそれとくらべて非常に弱いものでしかない。この理由はつぎのごとくと考えられる。すなわち, 12%Cr 鋼に Mo を添加すると, M<sub>23</sub>C<sub>6</sub> 生成期にあつて Cr が M<sub>23</sub>C<sub>6</sub> 形成元素になるのに反して, Mo は M<sub>6</sub>C 形成元素になるので M<sub>23</sub>C<sub>6</sub> を形成すべき C のうちかなりの部分が M<sub>6</sub>C に移行する。このため, M<sub>23</sub>C<sub>6</sub> の析出量が S-1 にくらべて少なくなるためと考えられる。M<sub>7</sub>C<sub>3</sub> の消失が早くなるのは M<sub>6</sub>C の析出により, マトリックス中の炭素濃度が低下し, 原子比で炭素濃度の低い M<sub>23</sub>C<sub>6</sub> の変態が促進されるものと考えられる。また, 長時間の焼もどしでは M<sub>23</sub>C<sub>6</sub> と M<sub>6</sub>C の共存となる (Table 3)。

W 添加の S-3 の炭化物は M<sub>3</sub>C, M<sub>7</sub>C<sub>3</sub>, M<sub>23</sub>C<sub>6</sub>, M<sub>6</sub>C の 4 種類で W 単独の炭化物 (WC など) は検出されなかつた。M<sub>3</sub>C および M<sub>7</sub>C<sub>3</sub> は 600°C, 1hr 後で消失する。M<sub>23</sub>C<sub>6</sub> は 600°C, 1hr 以後生成し, M<sub>6</sub>C は 650°C, 1hr 以後で生成するが, 550°C では長時間の焼もどしでも析出ししない。W の添加によつて M<sub>3</sub>C→M<sub>7</sub>C<sub>3</sub> の変態

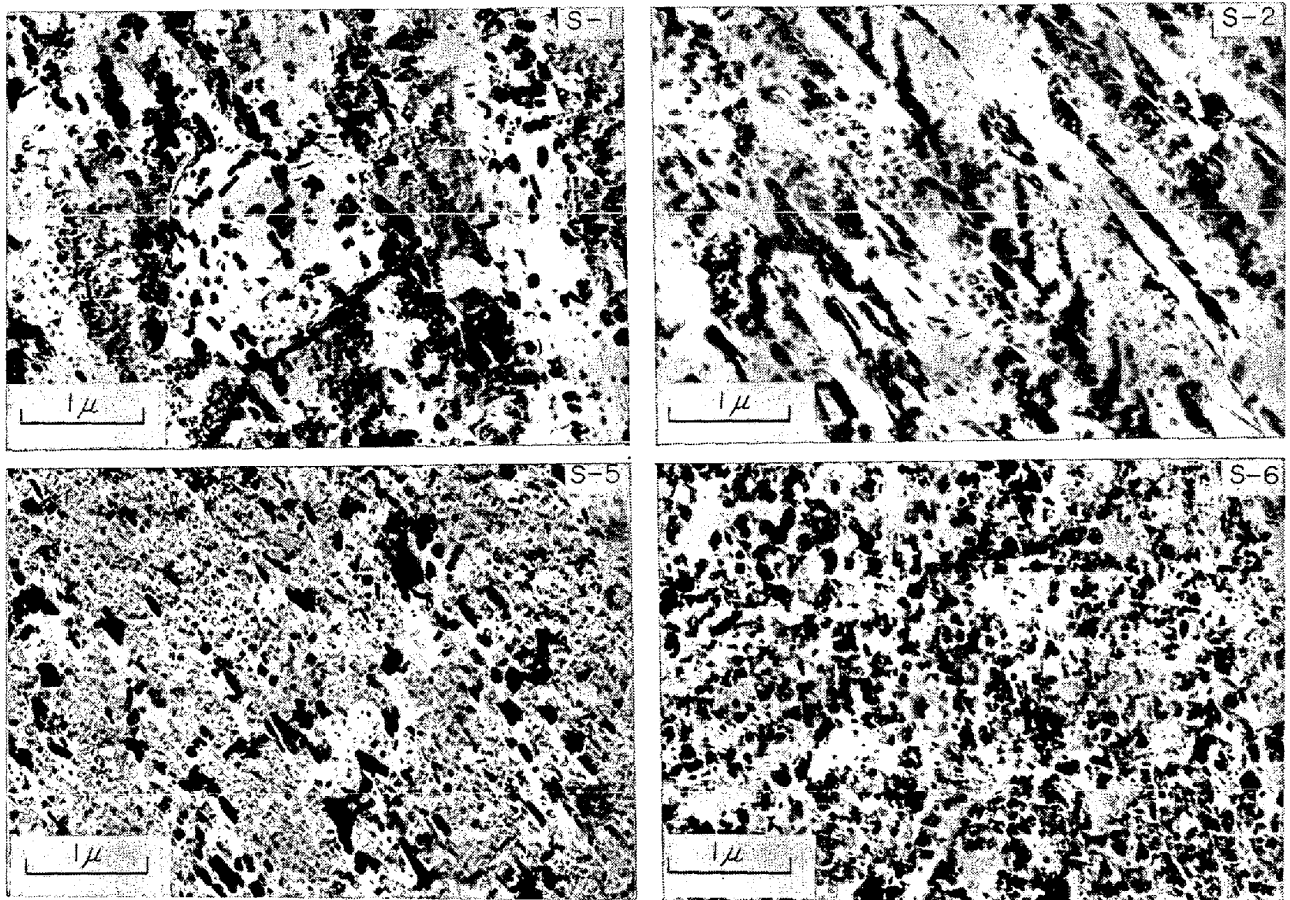


Photo. 1. Electron micrographs of the modified 12% Cr steels oil-quenched from 1150°C and tempered at 650°C for 1hr (carbon extraction replica).

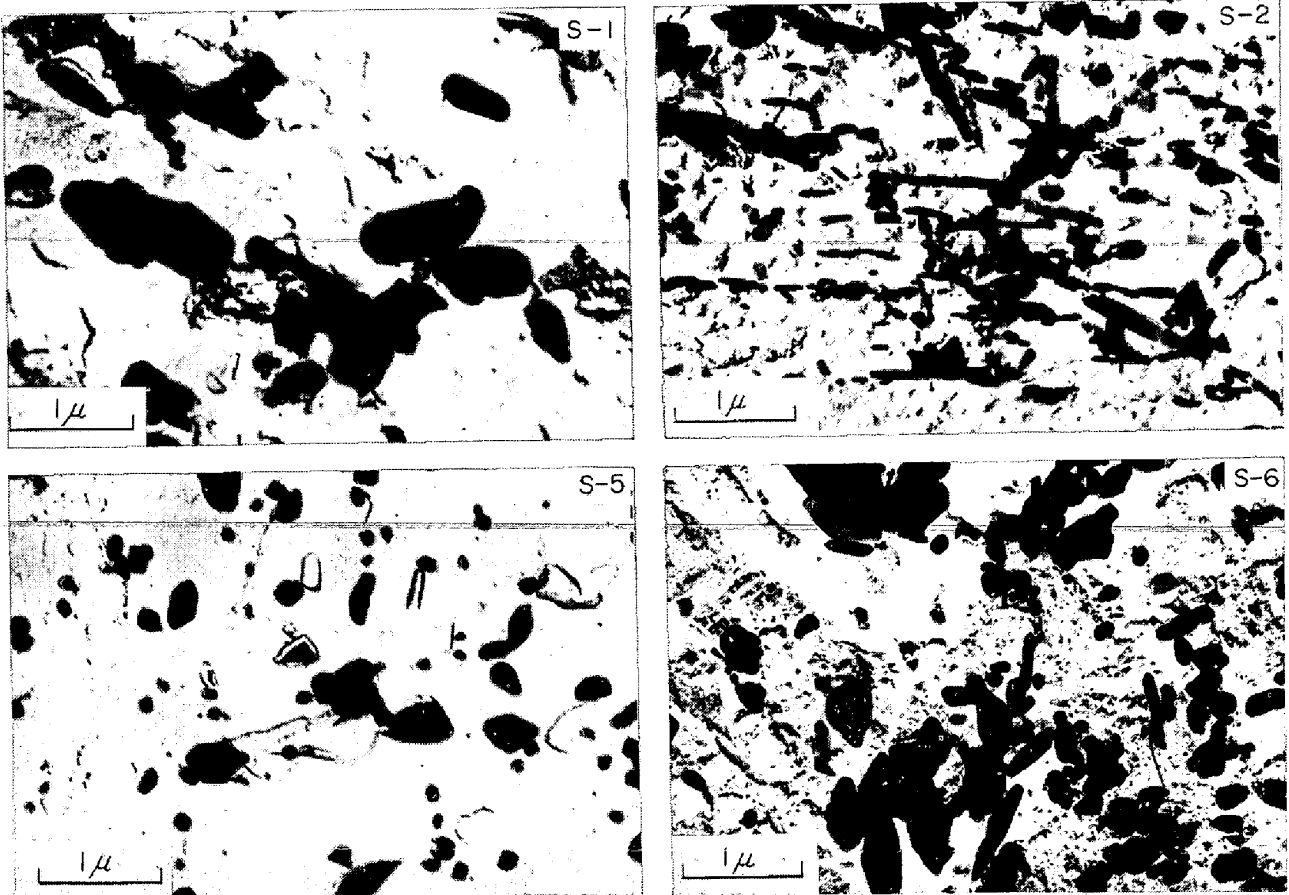


Photo. 2. Electron micrographs of the 12% Cr steels oil-quenched from 1150°C and tempered at 650°C for 1000hr (carbon extraction replica).

はほとんど影響を受けないが、 $M_7C_3 \rightarrow M_{23}C_6$  の変態の完了が著しく早くなる。W を含む鋼では、Cr が存在した場合  $M_6C$  よりもむしろ  $M_{23}C_6$  の方が安定で、W が  $M_7C_3 \rightarrow M_{23}C_6$  の変態を促進するためと考えられる<sup>12)</sup>。このため、550°C で長時間の焼もどしを行なっても  $M_6C$  が析出しなないものと考えられる。しかし、高温長時間の焼もどしでは  $M_{23}C_6$  と  $M_6C$  の共存となる (X線回折結果の表は省略)。

V を添加した S-5 の炭化物は  $M_3C$ ,  $M_7C_3$ ,  $M_{23}C_6$  の3種類で V 単独の炭化物 ( $V_4C_3$  など) は検出されなかった。 $M_3C$  は 600°C, 1hr 以後消失し、 $M_7C_3$  は 550°C, 1hr~550°C, 100hr まで存在する。また、 $M_{23}C_6$  は 550°C, 10hr 以後生成することがわかる。 $M_3C \rightarrow M_7C_3$  の変態は V 添加によつてほとんど影響を受けないが、 $M_7C_3 \rightarrow M_{23}C_6$  変態の完了が早くなる。MC などの析出によつてマトリックスの炭素濃度が低下するためと考えられる (X線回折結果の表は省略)。

Nb を添加した S-6 の炭化物は  $M_3C$ ,  $M_7C_3$ ,  $M_{23}C_6$ , MC の4種類である。 $M_3C$  は 600°C, 1hr 以後消失し、 $M_7C_3$  は 550°C, 1hr~550°C, 100hr まで存在する。

$M_{23}C_6$  は 650°C, 10hr 以後生成し、MC は全域にわたつて析出している。Nb の添加によつて  $M_3C \rightarrow M_7C_3$  の変態はほとんど影響を受けないが、 $M_7C_3 \rightarrow M_{23}C_6$  の変態の完了が早くなる。MC の析出により、マトリックス中の炭素濃度が低下するためと考えられる。MC が全域にわたつて析出しているが、このなかには焼入れ時の未固溶の MC が含まれており、とくに低温、短時間側では未固溶の MC の割合が大きい。また、長時間の焼もどしでは  $M_{23}C_6$  と MC の共存となる (Table 4)。

### 3.4 組織観察

光学顕微鏡による組織観察ではクリープ破断強度および焼もどし硬さとの関連を見い出せなかった。

Photo. 1 は 650°C, 1hr, Photo. 2 は 650°C, 1000hr の焼もどし組織をカーボン抽出レプリカを作成して電子顕微鏡で観察したものである。650°C, 1hr の焼もどしでは Nb 添加の S-6 の炭化物がもつとも小さく、650°C, 1000hr の焼もどしでは Mo 添加の S-2 の炭化物がもつとも小さい。一般に、焼もどしにともなつて炭化物の凝集、成長が進むにつれて、転位密度も減少し、亜結晶粒が成長しこれらの相互の関連によつて硬さなどが低下

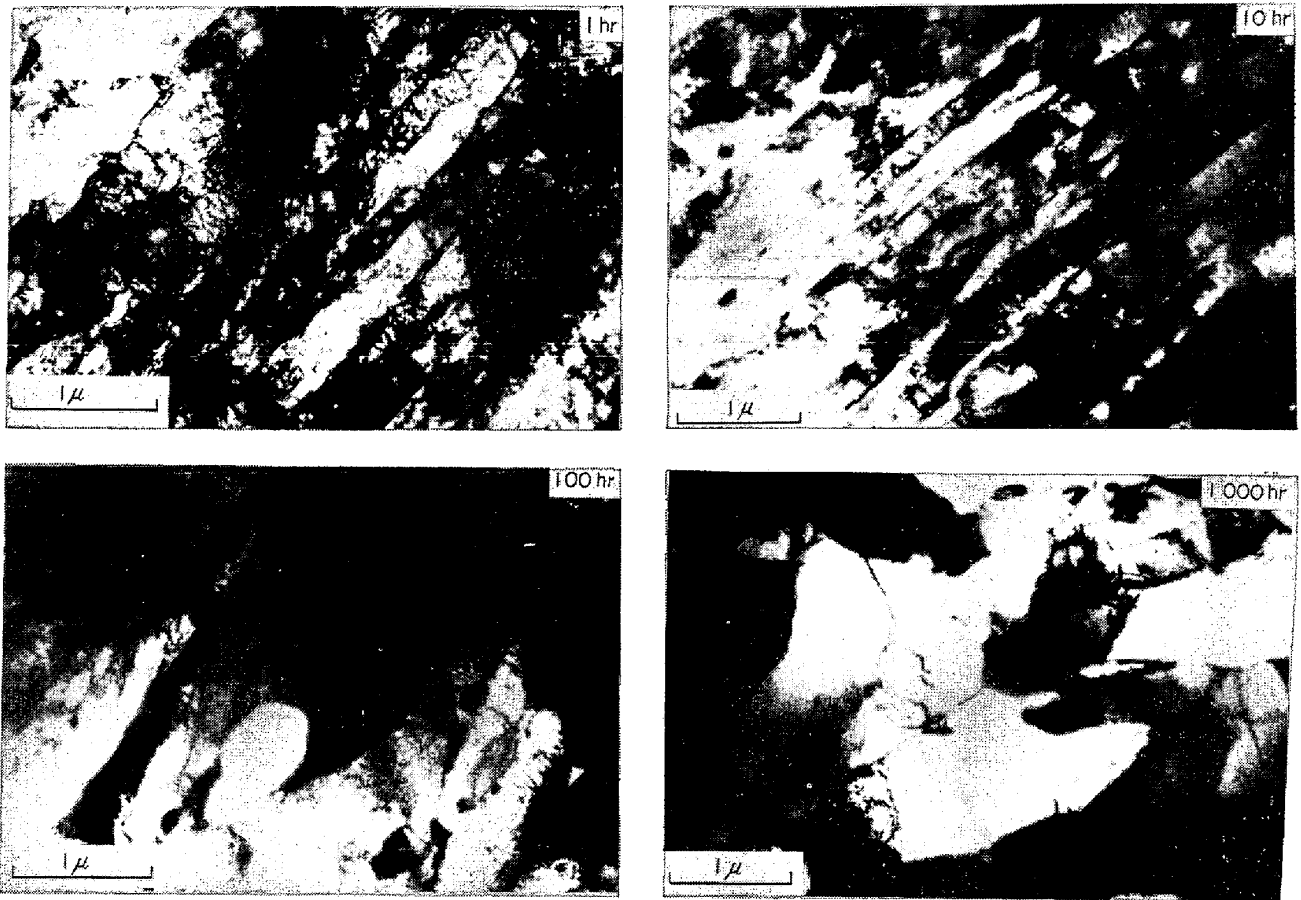


Photo. 3. Transmission electron micrographs of 12% Cr steel S1 oil-quenched from 1150°C and tempered at 700°C for various times ( $\times 25\,000$ ).

する。抽出レプリカの電子顕微鏡観察から炭化物の大きさと硬さなどの関連が見い出された。

Photo. 3は S-1 (12Cr 鋼) の 700°C の焼もどし組織を薄膜を作成して電子顕微鏡で観察したものである。これによると、1hr ではマトリックスは転位がからみあつて密度が高い状態から転位がほどけてきて比較的なめらかな曲線性をもつと同時に同じマルテンサイト内で転位密度に濃淡を生じ、粒界には小さな  $M_{23}C_6$  型の炭化物が析出してくる。10 hr になると、転位密度の濃淡がはつきりしてきて、亜結晶と亜結晶粒界とのちがいになつてあらわれてくる。亜結晶粒界の生成は転位密度の高いところがさらにポリゴン化して、小傾角粒界が形成されることによる。また、粒界炭化物は次第に大きくなる。100hr になると、小傾角粒界が移動して(亜結晶粒の成長)マルテンサイト葉がくずれてくる。炭化物はさらに大きくなる。1000hr になると、亜結晶粒は直径数  $\mu$  の大きさに成長し、これ以上の成長は粒界に析出、凝集した炭化物によつて妨げられている。

Photo. 4, 5, 6, 7は S-2 (Mo 添加), S-5 (V 添加) S-6 (Nb 添加) の 700°C の焼もどし組織を薄膜を作成

して電子顕微鏡で観察したもので、4, 5, 6, 7 はそれぞれ 1, 10, 100, 1000hr の焼もどし組織に対応する。

700°C, 1hr の組織について (Photo. 4)

この熱処理を行なつた試料の硬さは S-2 : 270, S-5 : 265, S-6 : 300 となり、Nb 添加の S-6 がもつとも高く、Mo 添加の S-2, V 添加の S-5 の順になる。Mo 添加の S-2 の組織はからみあつた転位がほどけてかなり直線的な配列をしている。また、粒界に析出した炭化物の量が多い。V 添加の S-5 の組織は S-1 (12Cr 鋼) の 700°C, 1 hr の組織とほとんど同じである。Nb 添加の S-6 の組織はまだ転位が複雑にからみあつている。したがつて、硬さの大小は転位密度の大小と密接な関係があると考えられる。

700°C, 10hr の組織について (Photo. 5).

この熱処理を行なつた試料の硬さは S-2 : 267, S-5 : 250, S-6 : 265 となり、S-2 > S-6 > S-5 の順に硬さが高い。S-2, S-5, S-6 とも転位のからみ方、ほどけ方はほとんど同じである。ただ S-5 は粒界に析出した炭化物量が S-2 より少なく、また、S-6 は他よりも転位密度がやや高いようである。これらの理由から S-2, S-6



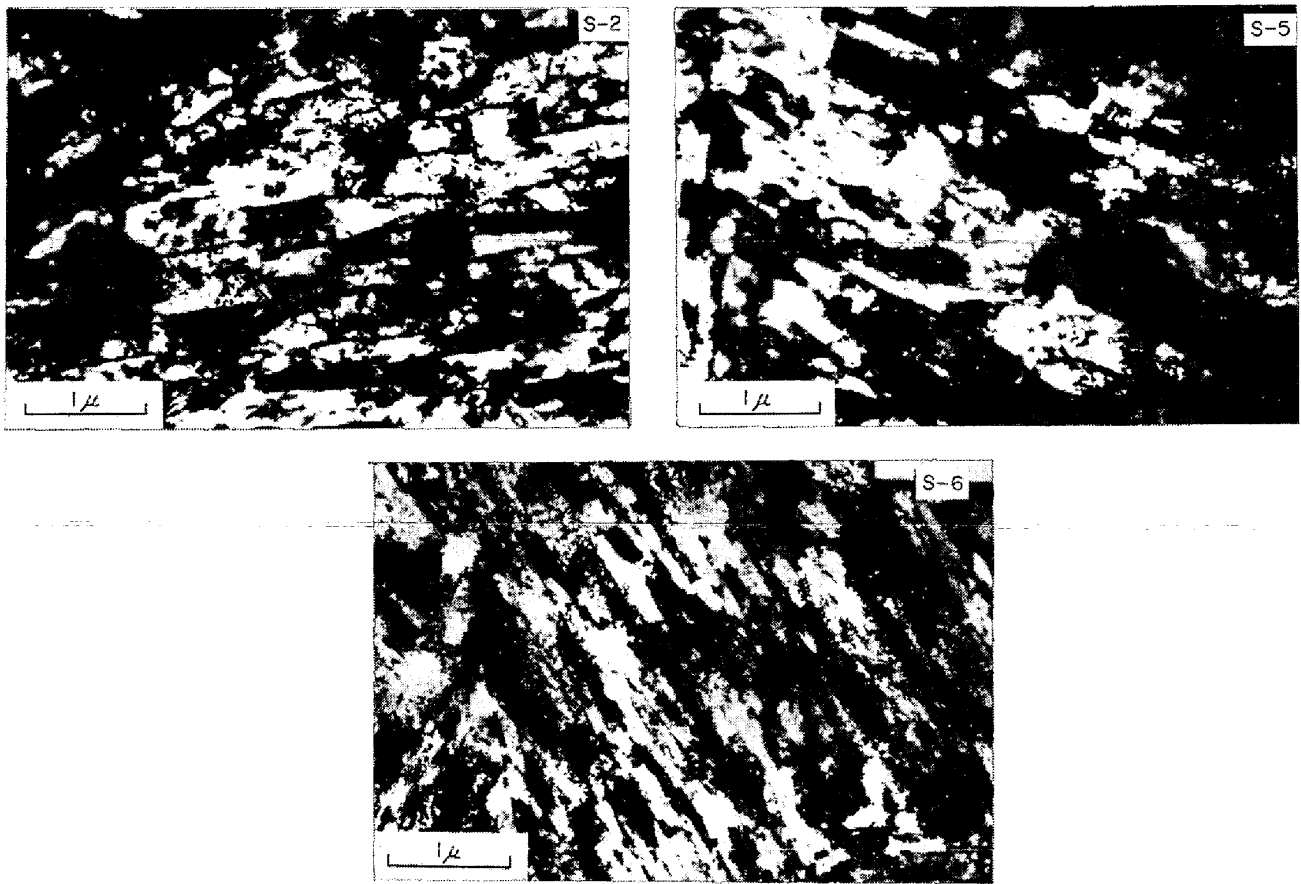


Photo. 4. Transmission electron micrographs of the modified 12% Cr steels oil-quenched from 1150°C and tempered at 700°C for 1hr ( $\times 25000$ ).

が S-5 より硬さが高いものと考えられる。

700°C, 100hr の組織について (Photo. 6)

この熱処理を行なった試料の硬さは S-2 : 248, S-5 : 235, S-6 : 238 となり, S-2 > S-6 > S-5 の順に硬さが高い。S-2 では亜結晶が形成され, 次第に成長をはじめようとするところである。S-5 は亜結晶粒が  $1\sim 2\mu$  の大きさに成長している。これは亜結晶粒界の移動を妨げる粒界に析出した炭化物が少ないためと考えられる。S-6 は亜結晶粒内の転位はかなり多いが, 亜結晶粒は  $1\sim 2\mu$  の大きさに成長している。やはり亜結晶粒界の移動を妨げる粒界に析出した炭化物が少ないためと考えられる。以上のことから, 亜結晶の大小は硬さの大小と密接な関係があることがわかる。

700°C, 1000hr の組織について (Photo. 7)

この熱処理を行なった試料の硬さは S-2 : 240, S-5 : 210, S-6 : 207 となり, S-2 > S-5 > S-6 の順に硬さが高い。S-2, S-5, S-6 とともに亜結晶粒は大きく成長し, その粒径は  $1\sim 5\mu$  に達している。また, 炭化物も大きく凝集し, 析出物の数が少なくなっている。しかし, S-2 の亜結晶粒は S-5, S-6 のそれにくらべてかなり小さく,

炭化物の量もやや多い。これが S-2 の硬さがもつとも高い理由になつていると考えられる。

#### 4. 考 察

12%Cr 耐熱鋼のクリーブ破断強度は Mo, W, Ti, V, Nb などの合金元素を添加することによつて著しく改善される。Mo, W は固溶強化作用の大きい元素であり, その固溶強化作用により 12%Cr 耐熱鋼のクリーブ破断強度を改善するが, さらに強力な炭化物生成元素であり, それ自身炭化物 ( $Mo_2C$  など) をつくるほか,  $M_{23}C_6$ ,  $M_6C$  などの炭化物をつくり, 析出硬化に寄与する。また Ti, V, Nb などの合金元素は MC 型の炭化物をつくり析出硬化作用が著しい。低温, 短時間側のクリーブ破断強度と焼もどし硬さに対してはこれらの炭化物の分散による寄与が重要であると考えられるので, これらの合金元素の単独添加は有効である。しかし, 高温・長時間側では炭化物が凝集・粗大化して析出硬化作用も小さくなつてくるので, これらの元素の効果はうすれてくる。したがつて, 高温・長時間側まで高いクリーブ破断強度を維持するためには, これらの合金元素を複

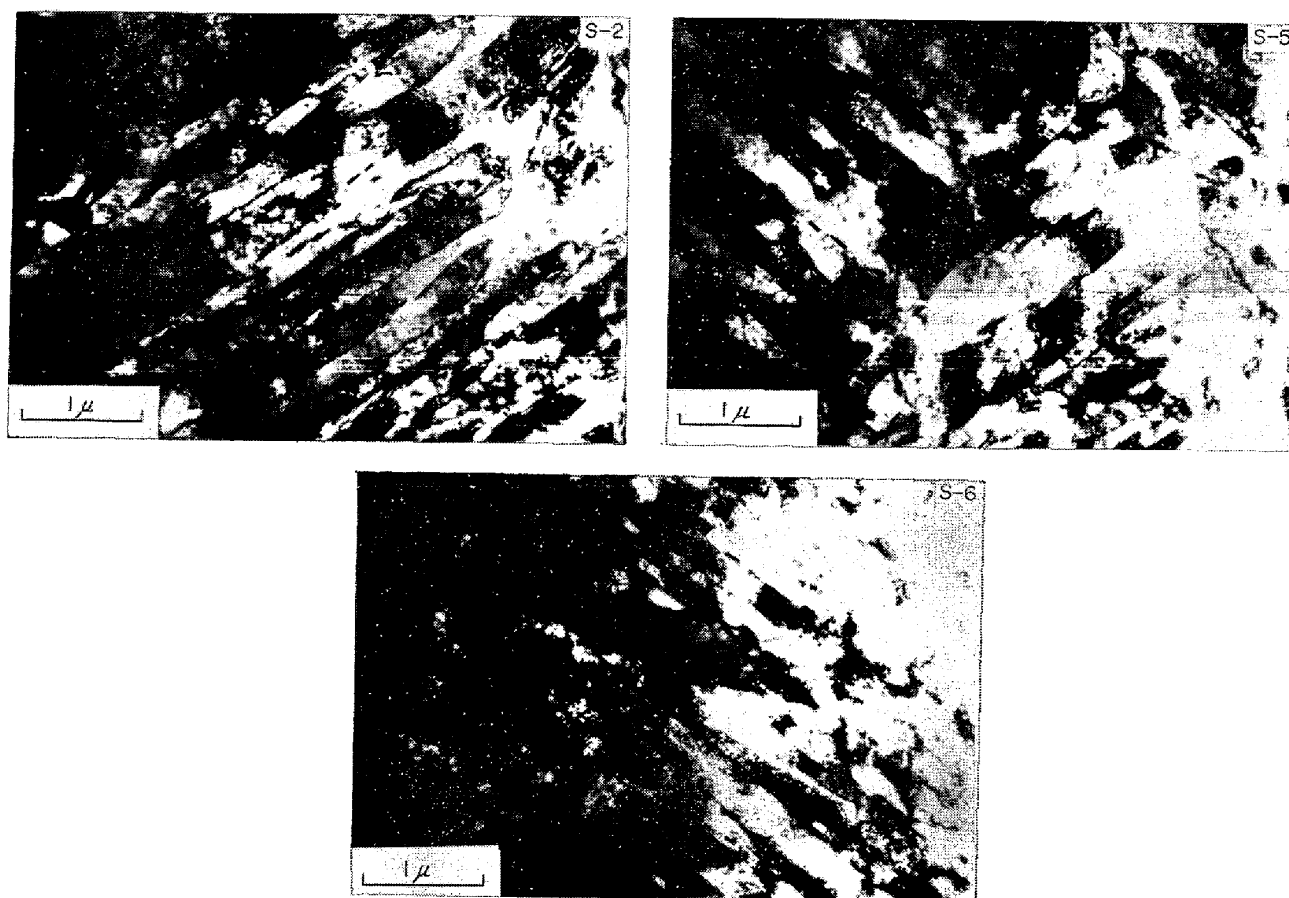


Photo. 5. Transmission electron micrographs of the modified 12% Cr steels oil-quenched from 1150°C and tempered at 700°C for 10hr (25 000).

合添加することが望ましいが、本研究では個々の合金元素の強化機構を解明しようとして単独に添加した。以下に実験結果を考察する。

#### 4-1 クリープ破断強度

Mo, Nb の添加が 550°C のクリープ破断強度を高めるのは、Mo 添加では Laves 相,  $\text{Mo}_2\text{C}$ ,  $\text{M}_{23}\text{C}_6$ ,  $\text{M}_6\text{C}$  などの炭化物の析出硬化作用および固溶強化作用, Nb 添加では MC による析出硬化作用によるものと考えられる<sup>4)5)6)</sup>。しかし、Mo 添加の場合、炭化物が比較的安定であるため 550°C の長時間クリープ破断強度は安定しているが、Nb 添加の場合には焼入れ時に未固溶の MC が残存しているため、その後析出する MC が少ないことおよび MC の析出によつてできた析出物の周囲の整合歪が 550°C 付近で消失するため、クリープ破断強度が低下するものと考えられる<sup>13) 16)</sup>。W 添加の場合、600~700°C のクリープ破断強度を高めるのは、W の添加により 12%Cr 耐熱鋼の主炭化物である  $\text{M}_{23}\text{C}_6$  を安定にすることおよび  $\text{M}_6\text{C}$  を析出させてクリープ破断強度を高めるものと考えられる。Ti, V を添加すると、MC の析出によりクリープ破断強度が高くなるが、Nb 添加

の場合と同じ理由により高温・長時間側では強度が低下する。

12%Cr 耐熱鋼のクリープ破断強度を改善するための合金元素の添加はかなり以前から行なわれ、多くのデータが得られている。たとえば、KOUTSKY<sup>8)9)</sup>らは 12%Cr 耐熱鋼に Mo, V, Ti, Nb などの合金元素を添加し、添加元素による炭化物などの析出相によつてクリープ破断強度が著しく改善されるとしている。また、HEDE<sup>10)</sup>らは同様の研究を行なつて、12%Cr 鋼, 12%Cr-0.5%Mo 鋼および合金元素を複合添加した 12%Cr-0.5%Mo-0.4%V-0.2%Nb 鋼の 550°C, 10 kg/mm<sup>2</sup> のクリープ試験において、最小クリープ速度の比が 500:80:1 となり合金元素の添加の効果が大きく、とくに、複合添加すると著しくクリープ強度が改善されると報告している。本研究では添加元素の強化機構を明らかにするため各元素を単独に添加したが、12%Cr 耐熱鋼のクリープ破断強度を高めるには、Mo, W を添加してマトリックスを強化して、さらに V, Nb を添加して析出硬化させるのが望ましい。比較的低温側および高温でも短時間側では V, Nb などの析出硬化が有効であり、高温・長時間では Mo,

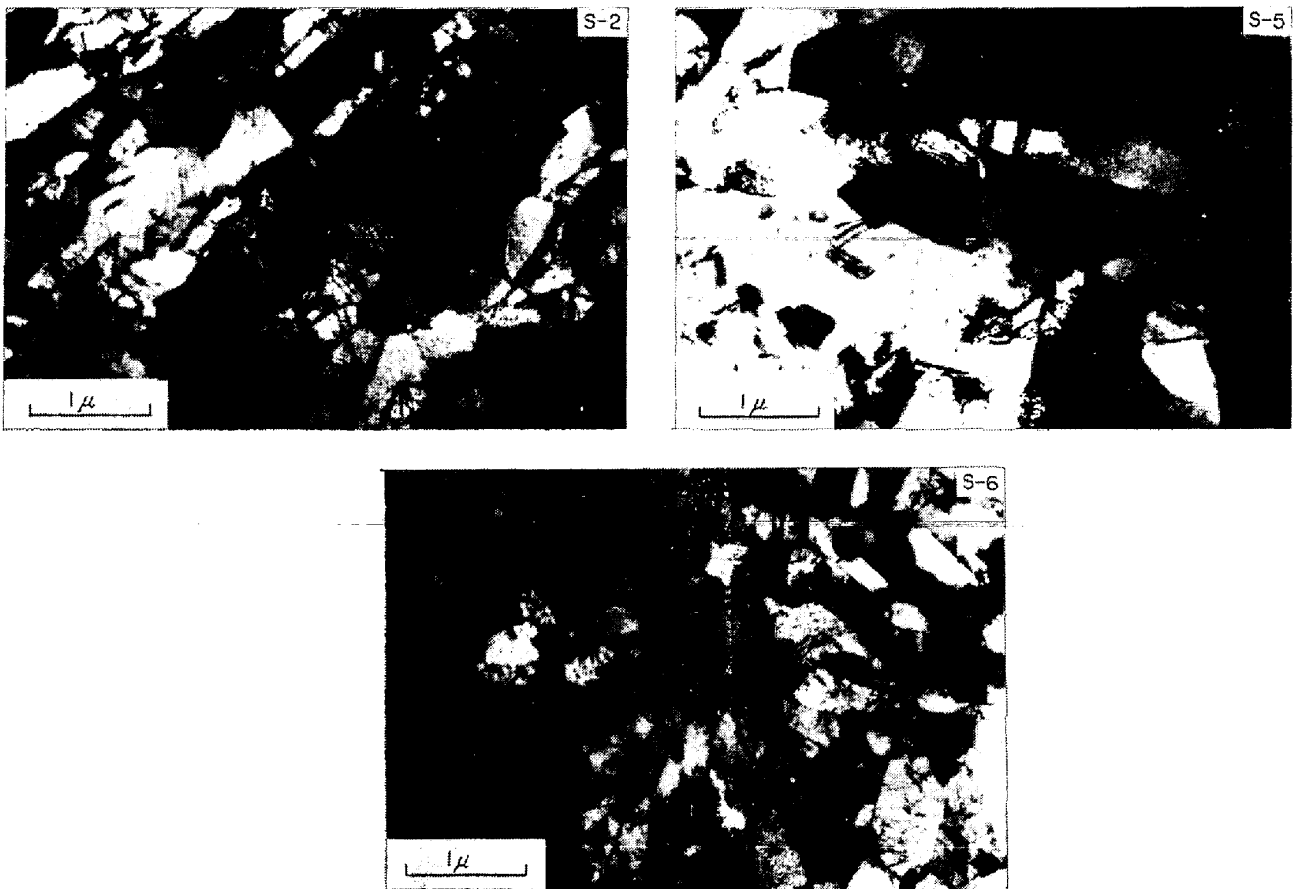


Photo. 6. Transmission electron micrographs of the modified 12% Cr steels oil-quenched from 1150°C and tempered at 700°C for 100hr ( $\times 25\,000$ ).

Wが有効であるので、低温から高温長時間側まで高いクリープ破断強度を維持できると考えられる。

#### 4.2 電解分離

12%Cr 耐熱鋼の析出炭化物は  $M_3C$ ,  $M_7C_3$ ,  $M_{23}C_6$  などである。 $M_3C$  は  $Fe_3C$  に Cr が固溶したもので Cr は 18% まで固溶する。普通の 12%Cr 鋼では安定相とはならない。 $M_7C_3$  は  $Cr_7C_3$  に Fe が固溶したものとまたは  $Fe_3C$  に Cr が飽和してできたものである。Fe は 30~50% 固溶するが、 $M_3C$  と同様 12%Cr 鋼では安定相とはならない。 $M_{23}C_6$  は  $Cr_{23}C_6$  に Fe が固溶したもので固溶限は 35% であり、12%Cr 鋼の主要炭化物で安定相になる。 $M_3C \rightarrow M_7C_3$  の変態は 550°C 付近でおこり、 $M_7C_3 \rightarrow M_{23}C_6$  の変態は 550°C では 100hr 付近、高温度たとえば、650°C では 1hr 付近でおこり安定相になる。Mo, W, Ti, V, Nb などの合金元素を添加すると、 $M_3C \rightarrow M_7C_3$  の変態はほとんど影響を受けないが、 $M_7C_3 \rightarrow M_{23}C_6$  の変態は影響を受け変態完了が早くなる。Mo, W 添加の場合には  $M_{23}C_6$  型の炭化物のほか  $M_6C$  型の炭化物が析出するためと考えられる。 $M_6C$  も安定な炭化物であるので長時間の焼もどしでは共存となる。

抽出残査中の Mo, W の量は鋼中の Mo, W 量の 10~50% (焼もどし条件によつて異なる) である。したがつて、残りはマトリックスに固溶して固溶強化の担い手になつていて考えられる。 $M_6C$  は  $Mo : C = 3 \cdot 3$  (原子比) 以上で析出する。S-2 では  $Mo : C = 0 \cdot 664$  と低いので析出しははずであるが、12% の Cr が添加されているため焼もどし過程で C が Cr に食われるので  $Mo : C$  の比が増加して  $M_6C$  が析出するものと考えられる。また、W 添加の S-3 の場合も同様の理由によるものと考えられる。

Ti, V, Nb などの合金元素の添加の場合も  $M_7C_3 \rightarrow M_{23}C_6$  の変態は影響を受ける。これらの合金元素は強力な炭化物生成元素でありおのおの MC 型の炭化物をつくる。これらの炭化物は  $M_{23}C_6$  よりも先に析出するので、マトリックスの炭素濃度が低下して変態が促進されるものと考えられる。

合金元素の添加と析出相については MILLS<sup>11)</sup>, Kuo<sup>17)</sup>, GEMILL<sup>19)</sup> らの研究がある。析出相としておのおの元素の単独の炭化物のほか三元炭化物、また Mo, W 添加の鋼では Laves 相 ( $Fe_2Mo$ ,  $Fe_2W$ ) などがあり、

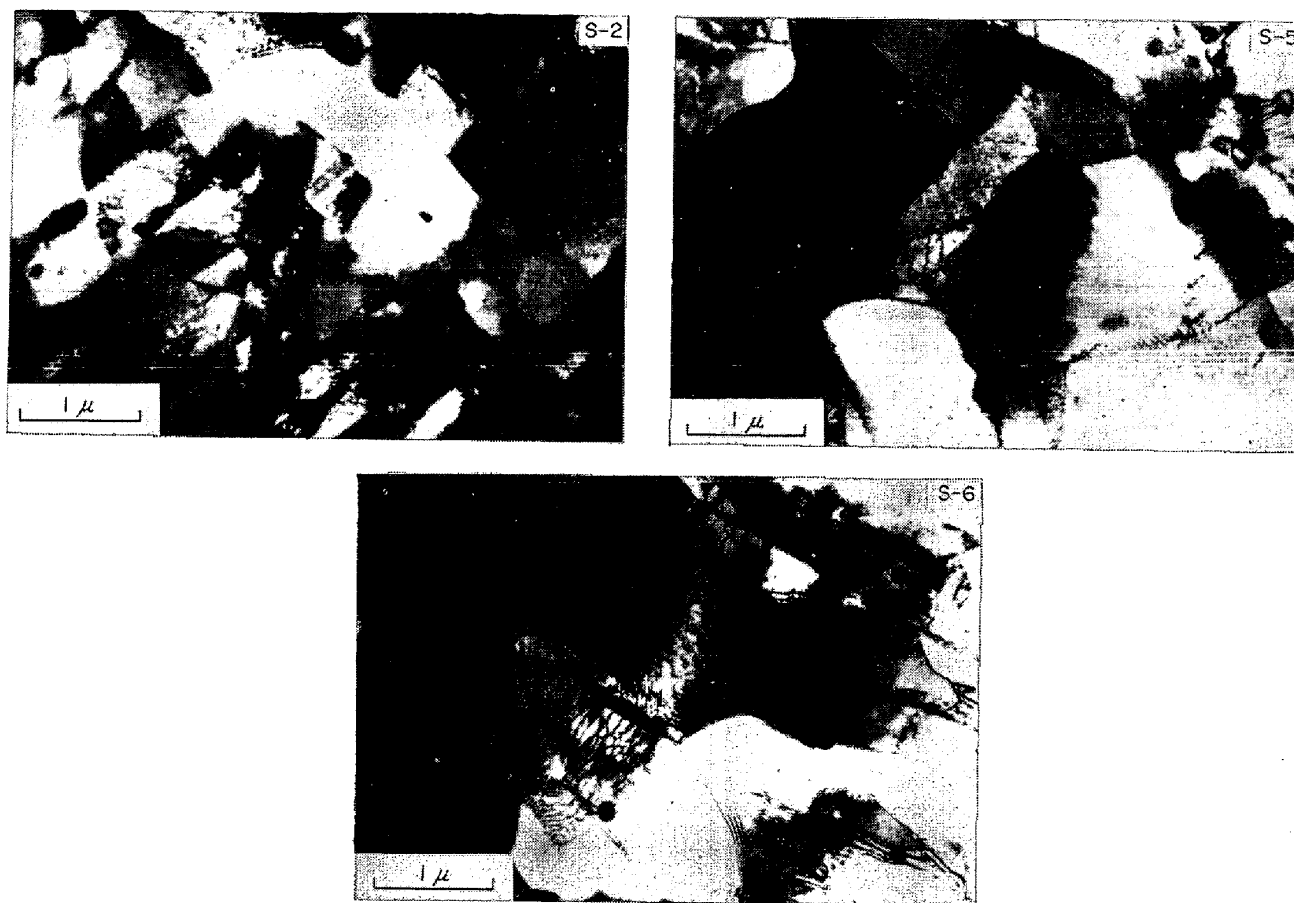


Photo. 7. Transmission electron micrographs of the modified 12% Cr steels oil-quenched from 1150°C and tempered at 700°C for 1000hr (25 000).

これらの析出により主要炭化物の変態が加速され早く安定相になること、凝集が遅らされることなどが報告されている。なお、著者らの実験では Mo, W, V などの単独の炭化物および Laves 相は見い出せなかつたが、析出物の抽出法, X線および電子線回折法などについて今後の検討が必要であると考える。

#### 4.3 組織観察

焼もどし組織を電子顕微鏡で直接観察することによって、合金元素の強化機構がかなり明らかになった。クリーブ破断強度および焼もどし硬さは焼もどし過程の遅れと密接な関係がある。より低温、より短時間の焼もどしにおいては、合金元素の添加によつて焼もどし過程は遅れる。700°Cの焼もどし組織をみると、焼もどし過程の遅れは S-6 (Nb 添加) でもつとも著しく、つぎに S-2 (Mo 添加) となり、S-5 (V 添加) の場合にはほとんど遅れがない。そして焼もどし硬さも焼もどし過程の遅れが大きいほど高くなつている。すなわち、転位密度が高いほど焼もどし硬さが高い。焼もどし過程の遅れの機構を考えると、遅れは溶質原子の原子容 (atomic volume) が Fe 原子のそれとどのくらいの割合で異なるかによつ

てきまるようである。Fe, Mo, V, Nb の原子容は Fe :  $7.1 \text{ cm}^3/\text{mol}$ , Mo :  $9.4 \text{ cm}^3/\text{mol}$ , V :  $8.35 \text{ cm}^3/\text{mol}$ , Nb :  $10.8 \text{ cm}^3/\text{mol}$  である。このことから、Fe 原子の原子容と溶質原子のその大きさが異なるほど焼もどし過程の遅れが著しいことがわかる。転位の消滅、再配列、小傾角粒界の移動などはすべて転位の運動によつておこるものであるが、この運動は溶質原子との相互作用によつて妨げられる。溶質原子との相互作用としてコッレル効果が考えられ、Fe 原子との原子容が異なるほどコッレル効果が大きく、そのため著しく組織変化が遅れると考えられる。しかし、この効果も高温長時間の焼もどしを行なうとうすれてきて、組織は無添加の場合と同じになる。

高温長時間の焼もどしで Mo 添加の S-2 が Nb 添加の S-6 よりも硬さが高くなるのは、亜結晶粒の大きさや粒界に析出した炭化物の数にやや差が認められ、S-2 の方が亜結晶粒が小さくまた粒界炭化物が多いためと考えられる。なぜならば、Nb は Mo より C との結合力が強く、マトリックス内の固溶 C と結合して MC として析出するため固溶 C が消費され、粒界に微細に析出する

Cr 炭化物の量が減少する。微細な炭化物が粒界にそつて一様に析出する方が大きな炭化物が粒内に存在するよりも析出硬化作用が大きく、亜結晶粒の成長も抑制されるので、硬さを高める効果が大いと考えられる。S-2 と S-5 との比較についても同じようなことがいえる。また、S-2 が S-1 より硬さが高いのは、S-1 の炭化物が大きく凝集し、亜結晶も大きく成長しているのに対し、S-2 は Mo 添加により炭化物の凝集が遅れ、その結果亜結晶粒の成長も遅れていることによるものと考えられる。

## 5. 結 言

12%Cr 耐熱鋼のクリーブ破断強度の改善に有効と考えられる Mo, W, Ti, V, Nb などの合金元素の単独添加を行ない、かつその強化機構を解明するため種々の検討を行なった。これらをまとめるとつぎのごとくなる。

(1) 各元素の添加によつて 12%Cr 耐熱鋼のクリーブ破断強度は著しく改善されるが、単独添加であるため高温長時間になるとその効果はうすれてくる。

(2) 単独添加の場合、550°C 付近のクリーブ破断強度を高めるには Mo, Nb が有効であるが、650~700°C 付近では W の添加が有効である。

(3) 焼もどし硬さもクリーブ破断強度の場合とほぼ同様の傾向を示す。

(4) 電解抽出残査の X 線回折によつてつぎのことがわかった。12%Cr 鋼では焼もどしにより、 $M_3C$ ,  $M_7C_3$ ,  $M_{23}C_6$  が確認された。Mo 添加鋼では焼もどしにより、 $M_3C$ ,  $M_7C_3$ ,  $M_{23}C_6$ ,  $M_6C$  が確認されたが、Mo 単独の炭化物および Laves 相は確認されなかつた。W 添加鋼では焼もどしにより、 $M_3C$ ,  $M_7C_3$ ,  $M_{23}C_6$ ,  $M_6C$  が確認されたが、W 単独の炭化物および Laves 相は確認されなかつた。V 添加鋼では焼もどしにより、 $M_3C$ ,  $M_7C_3$ ,  $M_{23}C_6$  が確認されたが、V 単独の炭化物は確認されなかつた。Nb 添加鋼では焼もどしにより、 $M_3C$ ,  $M_7C_3$ ,  $M_{23}C_6$  が確認され、Nb 単独の炭化物も確認された。これらの合金元素の添加により  $M_7C_3 \rightarrow M_{23}C_6$  の変態が促進されることがわかった。

(5) 焼もどし組織を電子顕微鏡で直接観察することによつて、添加元素の強化機構がかなり明らかになった。すなわち、Nb, Mo, V の順にマルテンサイトの転位密度は高くなるが、これは Fe 原子との原子容のちがいが説明できる。また、V, Nb は C 原子との結合力が強く、MC として析出するため粒界に析出する  $M_{23}C_6$  型の炭化物量が減少し、高温長時間のクリーブ破断強度を弱める (Ti 添加鋼については電子顕微鏡観察は行なっていないが、Ti も V や Nb と同様の原因で強化に寄与しているものと考えられる)。

終わりにあたり、終始暖かいご援助を賜つた日立金属小野参与に深謝するとともに、本研究にご協力をいただいた増本氏、佐野氏ならびに宮原氏に感謝の意を表します。

## 文 献

- 1) 門間, 須藤: 日本金属学会誌, 29(1965), p. 191
- 2) 門間, 須藤: " , 30(1966), p. 558
- 3) J. Z. BRIGGS and T. D. PARKER: 'The Super 12%Cr Steels', (1965) [Climax Molybdenum Co.]
- 4) 芥川, 藤田: 鉄と鋼, 41(1955) 9, p. 986
- 5) 芥川, 藤田: 鉄と鋼, 41(1955) 9, p. 988
- 6) 藤田利夫: 学位論文 (1960) [東京大学]
- 7) K. J. IRVINE, D. J. CROWE, and F. B. PICKERING: JISI, 195(1960), 386
- 8) J. KOUTSKY and J. JEZEK: JISI, 200 (1962), p. 938
- 9) J. KOUTSKY: JISI, 205(1967), p. 763
- 10) A. HEDE and B. ARONSSON: JISI, 207(1969), p. 1241
- 11) K. C. MILLS, B. B. ARGENT, and A. G. QUARRRELL: JISI, 197(1961), p. 9
- 12) K. KUO: JISI, 185(1957), p. 297
- 13) 藤田: 未発表
- 14) H. GLEITER and E. HORNBOKEN: Mater. Sci. Eng., 2(1967/68), p. 285
- 15) D. J. DYSON: Acta Met., 17(1969), p. 1095
- 16) 谷野: 金属学会会報, 6(1967), p. 23
- 17) K. KUO: JISI, 173(1953), p. 363
- 18) K. KUO: JISI, 184(1956), p. 258
- 19) M. G. GEMILL, H. HUGHES, J. D. MURRAY F. B. PICKERING, and K. W. ANDREWS: JISI, 188(1958), p. 122