

論 文

UDC 669.14.018.44 : 669.15'28'74-175.2 : 621.785.79 : 669.112.228
: 620.193.46 : 546.11 : 669.14-46210Cr-2Mo 系耐熱鋼の高温特性と微視組織におよぼす
Ni, Co の影響*

山下 幸介**・藤田 利夫***

The Effects of Ni and Co on Microstructures and High Temperature
Properties of 10Cr-2Mo Heat Resisting Steels

Kosuke YAMASHITA and Toshio FUJITA

Synopsis:

Addition of nickel up to 3% and cobalt to 2% have been made to lowC-10Cr-2Mo-0.1V-0.05Nb steel and the effects on mechanical and high temperature-properties were examined. Microstructures were also investigated by transmission electron microscopy. Results obtained are as follows;

(1) Increasing the nickel content up to 1% improves both creep rupture properties and tempering resistance but high nickel addition has a deleterious effect on them.

(2) The low nickel steels exhibit the maximum tempering resistance when they are normalized at 1100°C, but high nickel steels have almost the same long time tempering resistance though they are normalized at various temperatures.

(3) Cobalt addition has no significant effects on creep rupture properties and tempering resistance.

(4) Increasing the nickel content gives rise to a significant increase in the ultimate tensile strength but progressive decrease in ductility.

(5) Their creep properties are clearly related to A_{c1} temperature. According to the micrographic examination, the coagulation of the carbide is retarded but recovery of matrix is accelerated in the temperature range from 550°C to A_{c1} .

1. 緒 言

最近における火力発電の高温高压化、大容量化にともないボイラ用鋼管の使用温度範囲の拡大が促されている。現用ボイラ用鋼で 2 $\frac{1}{4}$ Cr-1Mo 鋼などの低合金鋼は耐高温酸化と強度に問題があり、18-8ステンレス鋼のようなオーステナイト系耐熱鋼は応力腐食割れ、粒界腐食、水蒸気酸化¹⁾などの問題がある。一方、高速増殖炉用蒸気発生管には高温腐食および高温強さのすぐれた 9Cr-Mo 系耐熱鋼の使用が諸外国で計画され、英国では 9Cr-1Mo 鋼、仏国では 9Cr-2Mo-V-Nb 鋼の使用が決定されつつある。したがって 550°C~600°C 付近ですぐれた高温特性を有する Cr-Mo 系鋼の研究は数多くなされてきた^{2)~6)}。

著者らは先に新しいボイラ用耐熱鋼として、0.05C-10Cr-2Mo-0.1V-0.05Nb 鋼を開発し、すぐれた高温強

度と良好な延性と溶接性をもつことを報告した⁷⁾。この鋼は 12%Cr 鋼である TAF 鋼を改良したもので、フェライト+焼もどしマルテンサイトの二相混合組織をもち、600°Cでのクリープ破断強度は SUS 304 よりすぐれていることを示した。またU開先を用いた継手クリープ破断試験でもかなり良好な溶接性をもつことがわかった。

本研究では開発された耐熱鋼に Ni および Ni+Co の複合添加を行い変態点を下げ、試験温度において若干のオーステナイトを導入し長時間側の強度を維持すると同時に、延性及び靱性の改善を試みた。

2. 試料及び実験方法

本実験に使用した試料の化学成分を Table 1 に示す。0.05C-10Cr-2Mo-0.1V-0.05Nb 鋼を基本組成とし、0.5~3.0%Ni の単独添加及び 1Ni+2Co の複合添加を行った。試料は高周波電気炉でおのおの 10 kg 大気溶解し、

* 昭和 53 年 4 月本会講演大会にて発表 昭和 54 年 2 月 22 日受付 (Received Feb. 22, 1979)

** 東京大学大学院 (Graduate School, The University of Tokyo)

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

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

| Specimen | C | Si | Mn | P | S | Cr | Mo | V | Nb | Ni | Co | N |
|----------|-------|------|------|--------|-------|------|------|------|-------|------|------|--------|
| S 1 | 0.052 | 0.51 | 0.52 | <0.002 | 0.013 | 9.45 | 2.04 | 0.10 | 0.046 | 0.53 | — | 0.0158 |
| S 2 | 0.063 | 0.50 | 0.53 | 0.002 | 0.011 | 9.63 | 2.04 | 0.10 | 0.046 | 1.01 | — | 0.0213 |
| S 3 | 0.055 | 0.49 | 0.52 | <0.002 | 0.011 | 9.55 | 2.06 | 0.11 | 0.048 | 1.96 | — | 0.0165 |
| S 4 | 0.061 | 0.51 | 0.52 | 0.002 | 0.011 | 9.87 | 2.05 | 0.11 | 0.049 | 2.90 | — | 0.0168 |
| S 5 | 0.056 | 0.51 | 0.53 | <0.002 | 0.010 | 9.77 | 2.05 | 0.11 | 0.050 | 1.00 | 1.88 | 0.0149 |

鑄造後鍛造圧延により 14 mm ϕ の丸棒にした。焼入焼もどし硬度測定用および組織観察などの試料はさらに鍛造し 10 mm の角棒とし、シャルピー試験用の試料は 13 mm の角棒にした。クリープ破断試験は 1050°C \times 30 min 空冷焼ならし、700°C \times 1 h 空冷焼もどしの熱処理後 550, 600, 650, 700°C の 4 温度で最高 1 万数千時間まで行つた。短時間側はレバー式シングル型試験機、長時間側はバネ式マルチ型試験機を用いて行つた。常温引張試験は 1050°C \times 30 min 空冷焼ならし後、S 1, 2, 5 については 650, 700, 750, 800°C \times 1 h 空冷焼もどし、S 3, 4 については 700°C \times 1 h 空冷焼もどし後、インストロン型引張試験機を用い室温で行つた。試験片はクリープ破断試験と同じく平行部径 6 mm, 標点距離 30 mm とした。シャルピー試験は S 1, 2, 5 について 1050°C \times 30 min 空冷焼ならし後 700°C \times 1 h, 800°C \times 1 h 空冷焼もどし後標準サイズの JIS 4 号試験片を作成し、0°C で衝撃試験を行つた。焼もどし硬度は 1050°C \times 30 min 焼ならし後 550, 600, 650, 700°C で 3000 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。また焼ならし温度の影響を調べるため 950°C ~ 1200°C \times 30 min 空冷焼ならしを行い、それぞれについて 600°C での焼もどし硬度を 1000 h まで測定した。

組織観察は上記のクリープ破断材および焼もどし材から適宜選んで、光学顕微鏡観察、カーボン抽出レプリカ及び薄膜を作成し、150kV 透過型電子顕微鏡で観察した。カーボン抽出レプリカの作成はすでに報告した方法に従い⁷⁾、薄膜は機械研磨により 70~100 μ の厚さにした試料を枠つけ法により 70~80°C のリン酸+クロム酸溶液で電解研磨し、0°C 以下の氷酢酸+クロム酸水溶液で仕上げの電解研磨を行つた。析出炭化物の同定は 650°C \times 1, 10, 100, 1000 h の焼もどし材を 10% HCl メタノール電解液中 (30mA/cm² の電流密度) で電解抽出し、残渣を X 線ディフラクトメータで回折して行つた。

Ni 添加による変態点の降下が問題になるため、熱膨張測定により As, Af, Ms, Mf 点を決定した。3°C/min の加熱速度で 950°C まで加熱し、5 min 間保持後常温まで空冷した。

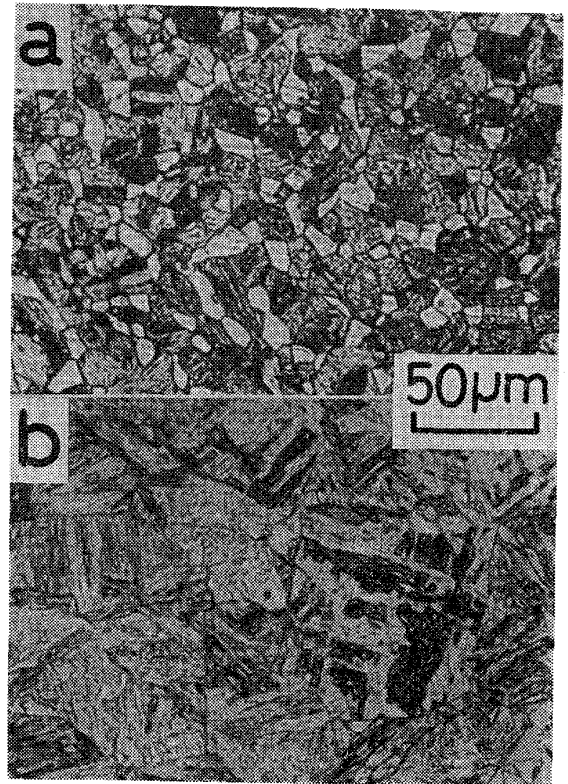


Photo. 1. Optical micrographs showing influence of nickel content on microstructure after air-cool from 1050°C: (a) S1, (b) S4.

3. 実験結果とその検討

3.1 光顕組織及び変態点

光学顕微鏡による組織を Photo. 1 に示す。1050°C \times 30 min 空冷焼ならし後の組織は S 1 がフェライト+マルテンサイトの二相混合組織でフェライトが 30% あり、S 2 及び S 5 は 5% 以下のフェライトを含むマルテンサイト、S 3 及び 4 はマルテンサイト単相材である。

本研究の常温及び高温での機械的性質に対してもつとも大きな要因となる変態点を Table 2 に示す。As 点が S 3 で 731°C, S 4 で 635°C であるが、A₁ 点はこれより若干低くなつていと考えられ、実際のクリープ破断試験温度では長時間保持している間に逆変態したオーステナイトがかなり存在するはずである。1.0%Ni 鋼への 2.0%Co の添加は Ni ほどではないが若干それぞれ

Table 2. Transformation temperature As, Af, Ms, Mf (°C).

| Specimen | As | Af | Ms | Mf |
|--------------|-----|-----|-----|-----|
| S1 (0.5Ni) | 831 | 903 | 361 | 210 |
| S2 (1.0Ni) | 802 | 870 | 376 | 195 |
| S3 (2.0Ni) | 731 | 842 | 334 | 115 |
| S4 (3.0Ni) | 635 | 830 | 302 | 51 |
| S5 (1Ni, 2o) | 782 | 868 | 351 | 142 |

の変態点を下げる結果となった。S4 の Mf 点が 50°C 付近にあり、残留オーステナイトの存在が懸念されたので 1050°C × 30 min 空冷焼ならし材及び 700°C × 1 h 空冷焼もどし材について X線 で調べたところ検出されなかった。IRVINE ら⁹⁾が 0.1% C-12% Cr 鋼で調べた Ac₁ 点降下は、1wt% 当たり Ni が 30°C, Co が 5°C と報告しているが、今回の結果は Ni が 60°C, Co が 10°C と共に 2 倍の降下を示した。この原因については不明であるが、本鋼では C 量が 0.05% とかなり低くなっているためであると考えられる。

3.2 クリープ破断特性

クリープ破断試験の結果を Fig. 1-a, b に示す。これは最高 1 万数千時間まで行つた試験の応力破断線図と LARSON-MILLER 法の外挿値等より求めた各試験温度での 10, 100, 1000, 10000 h のクリープ破断強度である。550°C では S2 (1%Ni) > S5 (1%Ni+2%Co) > S1 (0.5%Ni) > S3 (2%Ni) > S4 (2%Ni) の順に強度が下がり、特に 1% Ni をピークにそれ以上の Ni 添加は急激に破断強度を下げていく。これは A₁ 変態点が Ni 添加により大きく降下していることに関係があると考えられる。S2 (1%Ni) に強度のピークがあるのは、この温度では微細炭化物の析出を伴つた焼もどしマルテンサイトの強度に対する寄与がまだ大きく S1 で 30% のフェライト相を含んでいたのが S2 で 5% 以下に減少するためである。1%Ni+2%Co の複合材は短時間側では強度が大きい、長時間側になると急激に弱くなり、この温度では有効ではない。600°C ではほぼ 550°C と同様な傾向を示すが、短時間側では S1 より S2 が強かつたのが長時間側ではほぼ同程度の強度に落ちる。S3 と S4 の差も短時間側では大きく S3 が強かつたが長時間側ではほぼ同じになる。しかし S1, 2 と S3, 4 との強度差はかなり大きく、A₁ 点降下による影響が顕著にみられる。Co 添加は短時間側では弱いが長時間側では S2 と同程度になる。650°C では S4 はわずかながら A₁ 点を越えており逆変態オーステナイトが導入されているため S3 より逆に強度が上がっている。S1 と S2 は常に同程度の強度となりフェライト相とマルテンサイト相の比率の影響

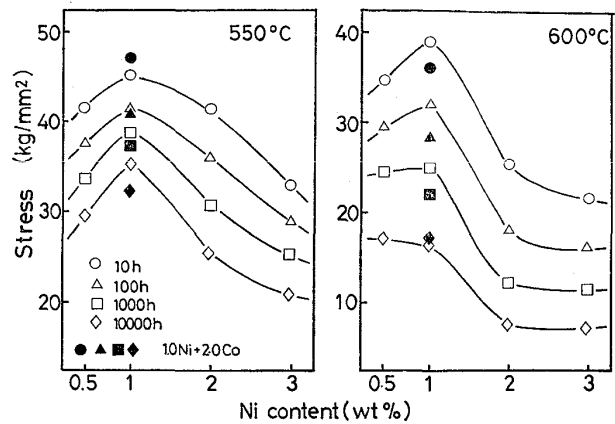


Fig. 1-a. Effect of nickel and cobalt on creep rupture properties at 550-600°C.

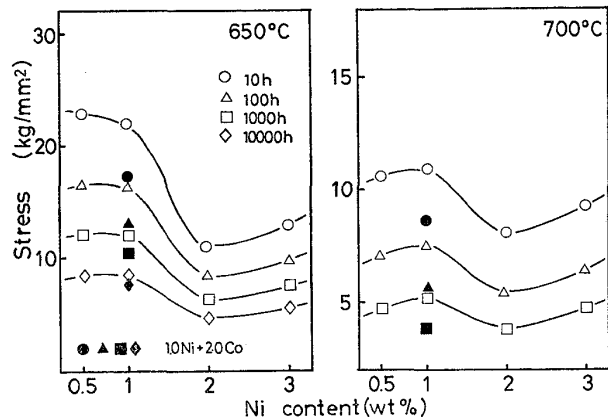


Fig. 1-b. Effect of nickel and cobalt on creep rupture properties at 650-700°C.

はうすれている。さらに 700°C でも 650°C とほぼ同様の傾向を示すが、S4 では逆変態オーステナイトがかなりの量になるため、1000 h のクリープ破断強さは S1 や S2 と同じレベルまで上昇している。Co 添加はこの温度では S2 に比べかなり強度が低下している。

各温度のクリープ破断伸びは、どの鋼種もほぼ 20% 以上あり、試験温度が上がるにつれて延性は向上して行く。特に S3, 4 は 650°C, 700°C において 40~70% の伸びがあり、伸びが大きく絞りが小さいオーステナイト鋼的な破断形状を示す。これは Ac₁ 点近傍での逆変態オーステナイト生成による一種の超塑性と考えられる。

3.3 焼もどし硬度特性

1050°C × 30 min 空冷焼ならし後 550~700°C の焼もどし硬度の測定結果を Fig. 2-a, b に示す。焼ならしまの硬度は S4 > S2 > S5 > S3 > S1 の順で、S4 と S1 の差は 65 と大きく 30% フェライトを含む S1 はかなり低い値になる。550°C では S2~S5 は 300 h までほぼ同様な挙動を示すが、S3 及び S4 はこれ以後急激な軟化を起し、10000 h の硬度は S2 と S4 の差

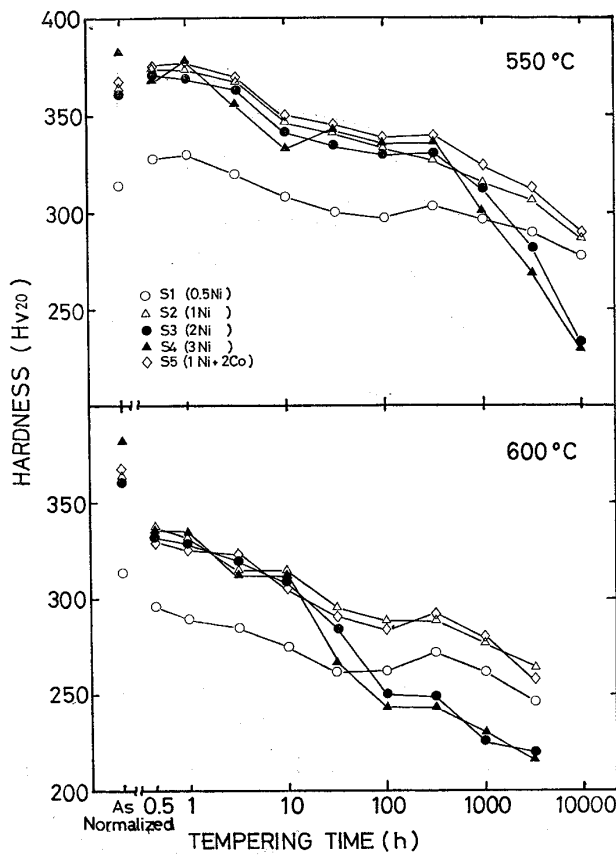


Fig. 2-a. Effect of nickel and cobalt on tempering resistance at 550-600°C.

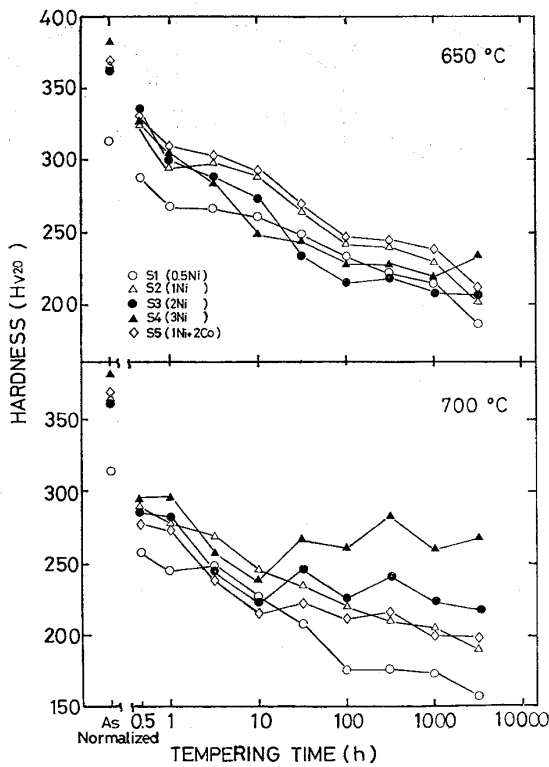


Fig. 2-b. Effect of nickel and cobalt on tempering resistance at 650-700°C.

が S2 と大きく広がる．一方 S1 は安定した軟化抵抗を

もち、焼ならし直後と 10 000 h 焼もどし後の硬度差はわずか 45 しかなく、かつ S2 や S5 と長時間側でほとんど硬度差はなくなってくる．600°C でも 550°C とほぼ同様の傾向を示すが、S3, 4 の急激な軟化がより促進され、すでに 30 h 付近で起きている．650°C では S3, 4 の急速軟化は 10 h 以前に起きるが、さらに長時間側になると再び S2, 5 と同程度の硬度になる．S4 についてはわずかながらフレッシュマルテンサイトの影響を受け、焼もどしによる軟化がかなり進行した長時間側で硬度の減少をさまたげているものと考えられる．700°C では S3, 4 においてフレッシュマルテンサイトの生成で 30 h 以後の硬度が S1, 2, 5 より逆に高硬度になっている．

焼ならし温度変化の焼もどし特性に及ぼす影響を Fig. 3-a, b に示す．S1 は 1050°C までは 30% のフェライトを含み、さらに温度が上がると漸増し、1200°C では 50% になり、また結晶粒も若干粗大化している．こ

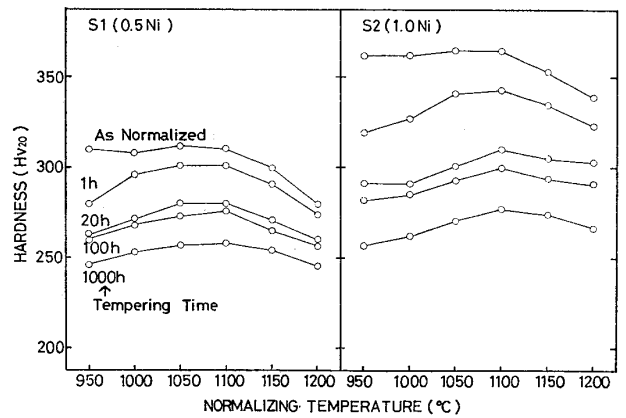


Fig. 3-a. Effect of normalized temperature on tempering resistance of S1-S2 at 600°C.

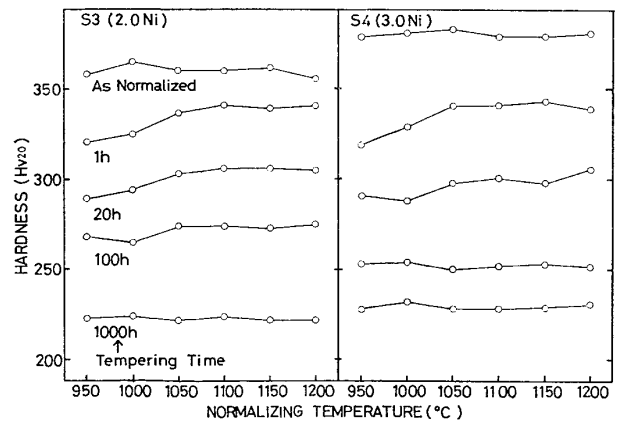


Fig. 3-b. Effect of normalized temperature on tempering resistance of S3-S4 at 600°C.

のため焼ならし温度上昇による固溶炭素量の増加にもかかわらず、1100°C以上では焼ならし硬度はかなり低下している。しかし600°Cでの焼もどしが進行するにつれて硬度のピークはより多くの炭化物が析出する高温側の1050~1100°C付近に移行する。S2は1050°Cで5%のフェライトがあらわれ、1200°Cでは15%にまで増加するため、焼ならし硬度はS1と同様1100°C以上で大きく低下する。しかし焼もどしの長時間側では、1100~1150°C焼ならし材に硬度のピークをもつが、これはS1に比べフェライト量の比率が小さいので、焼ならし状態での固溶C量の影響が大きく、ピーク温度がさらに高温側にずれると考えられる。このようにS1、S2については焼ならし温度による固溶C量の多少が長時間焼もどしにおいて析出物量の差となり、結果として硬度の差に大きな影響を及ぼしている。他方S3及びS4についてはすべての焼ならし温度にわたりフェライトはみられずマルテンサイト単相を示し、焼ならし硬度は温度によらずほぼ一定でS3は 360 ± 5 、S4は 381 ± 2 となる。S4がS3より大きい値を示すのはNiによる固溶体硬化によるものと考えられる。また焼ならしまの硬度が焼ならし温度に依存しないのは、焼ならし温度上昇による固溶C量増加のマルテンサイト硬化と結晶粒成長による軟化とが釣り合っていると思われるが、明確な理由はわからない。焼もどしが進行すると短時間側では析出炭化物が多い高温焼ならし材がより大きな軟化抵抗を示すが、S4は20h以後、S3は100h以後には、急速に軟化が進み焼ならし温度の影響すなわち析出炭化物の多少による効果はほとんどなくなり、1000hの硬度がS3は 223 ± 1 、S4は 230 ± 2 とほぼ一定値を示す。この値はS1やS2の1000h焼もどしの硬度よりかなり低く、炭化物による影響というよりマトリックスそのものの軟化に大きく依存しているように思われる。

3.4 常温強度及び衝撃特性

1050°C × 30 min 空冷焼ならし 700°C × 1 h 空冷焼もどしの各鋼の常温引張試験の結果を Fig. 4 に示す。(参考のため Ni 無添加材の結果も示した⁷⁾)。Ni の添加量が増すと引張強度は上昇し延性は逆に低下する。1%Ni までの急激な強度の上昇はマルテンサイト量の増加によると考えられる。2%Ni 以上で強度が 90 kg/mm^2 を越えるのは逆変態オーステナイトのフレッシュマルテンサイト化によるもので、このような A_1 点が低い鋼種では常温延性を改善する手段として焼もどし温度を上げることではできなくなる。そこで常温延性の改善の対象となる S1, S2, S5 について、焼もどしを 650~800°C の温度範囲で 1 h 行い、常温引張試験及び 0°C でのシャルピ

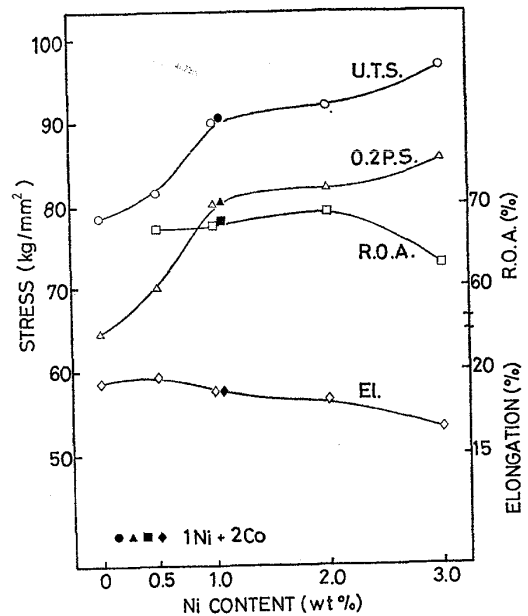


Fig. 4. Effect of nickel and cobalt on room temperature tensile properties.

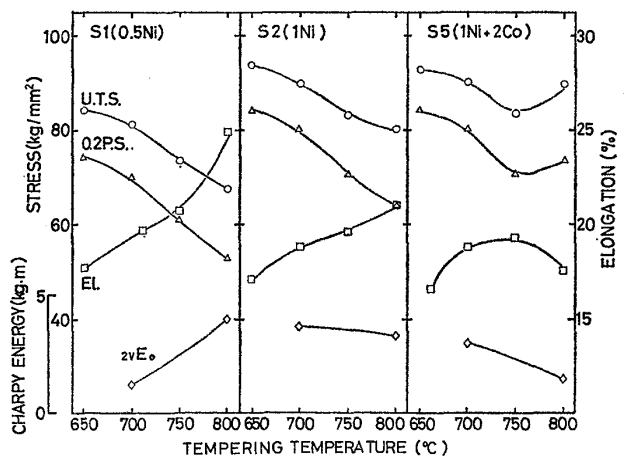


Fig. 5. Effect of tempering temperature on tensile and impact properties.

ー衝撃試験を実施した (Fig. 5)。S1 については焼もどし温度の上昇にともない延性はかなり改善され、800°Cの焼もどし鋼の引張強度は 67 kg/mm^2 、伸びは 25% になるが、現用ボイラ用鋼に適用するには伸びが若干少ないようで 30% 程度必要とされる。また衝撃特性も 0°C のシャルピー吸収エネルギーが 800°C の焼もどし鋼では $4 \text{ kg}\cdot\text{m}$ とかなり小さく単に焼もどし温度を上げるだけでは解決されない問題である。S2 は S1 よりさらに延性が悪くなり、800°C 焼もどしでも引張強度 80 kg/mm^2 、伸び 22% にしかならない。これはマルテンサイト相が 95% を占めるため S1 より軟化しにくいからであろう。衝撃値は焼もどし温度によらずほぼ一定値を示し、 $4 \text{ kg}\cdot\text{m}$ より小さい。S5 は Co 添加により A_1 点

Table 3. Identified precipitates in tempered specimens by X-ray diffractometer.

| | S 1 (0.5Ni) | S 2 (1.0Ni) | S 3 (2.0Ni) | S 4 (3.0Ni) | S 5 (1.0Ni) (2.0Co) |
|---------------|--|--|--|--|--|
| 650°C ×1 h | M ₂₃ C ₆ | M ₂₃ C ₆ | M ₂₃ C ₆ | M ₂₃ C ₆ | M ₂₃ C ₆ |
| 〃 ×10 h | M ₂₃ C ₆ M ₆ C | M ₂₃ C ₆ M ₆ C | M ₆ C M ₂₃ C ₆ | M ₆ C M ₂₃ C ₆ | M ₂₃ C ₆ M ₆ C |
| 〃 ×100 h | M ₆ C M ₂₃ C ₆ | M ₆ C M ₂₃ C ₆ | M ₆ C M ₂₃ C ₆ | M ₆ C M ₂₃ C ₆ | M ₂₃ C ₆ M ₆ C |
| 〃 ×1 000h | M ₆ C M ₂₃ C ₆ | M ₆ C M ₂₃ C ₆ | M ₆ C M ₂₃ C ₆ | M ₆ C M ₂₃ C ₆ | M ₆ C M ₂₃ C ₆ |

Top : Main Carbide

が 800°C 以下になるため、図のように 800°C 焼もどしでは逆に延性、靱性ともに悪くなり、とくに伸びはすべての温度範囲で 20% に満たない。このように変態点が下がっている場合延性を改善する方法としては、Fig. 1 などを参考に A₁ 点より 20~30°C 低い温度で長時間焼もどすことが考えられるが、経済性や効率などの点からあまり実用的ではない。

3.5 炭化物及び微細組織

電解分離により得られた残渣の X 線回折の結果を Table 3 に示す。すべての鋼種において始め M₂₃C₆ が析出し、後から M₆C が析出して来る形式は同じであるが M₆C の析出の速度に差異がみられる。すなわち S3, 4 は M₆C がもつともすみやかに析出し、10 h 後にすでに主炭化物となり、次に S1, 2 が速く、Co 添加材の S5 がもつとも遅い。M₆C はこの種の鋼の最終安定炭化物といわれており¹⁵⁾、藤田⁷⁾らも 700°C の長時間側では M₆C のみになると報告している。短時間側で M₆C の析出がすみやかに起きてしまうと、母相と強い整合性をもつた新たな析出物が生成されなくなるためこのような析出形態は強度を長時間にわたり保持するには有効でないと思われる。事実 S3, 4 は今回の実験では最低の強度であつた。しかしこれだけでは Fig. 2 のような著しいクリープ破断強度の差は十分に説明することはできない。V, Nb についてその炭化物(おそらく V₄C₃, NbC) は同定されなかつたが、V は Cr を 10% 以上添加した鋼種では 1% V 以上添加しないと V₄C₃ を形成せず、それ以下では M₂₃C₆ に固溶したり^{16)~19)}マトリックス中に固溶しているものと考えられる。M₂₃C₆ への V の固溶は ČADEK¹⁶⁾ によると 13%、SHAW¹⁷⁾ によると 17% まで可能で、M₂₃C₆ の安定化に寄与しており、またマトリックスへの固溶もその大きさ効果(原子容、Fe : 7.1 cm³/mol, V : 8.35 cm³/mol) により強度に有効に作用し

ているであろう。他方 Nb については 1050°C の焼ならし状態で未固溶の NbC が電顕によりみられるのみで、焼もどし過程での析出はみられなかつた。

単純焼もどし材について透過型電子顕微鏡による微細組織観察の結果を Photo. 2 に示した。(参考のためそれぞれの試料のビッカース硬度を付記しておいた。)まず (a)(b) はそれぞれ S2, S3 を 600°C で 1000 h 焼もどした試料のカーボン抽出レプリカである。硬度が 50 も高い S2 材のほうが明らかに炭化物は粗大化しており、それに比べ S3 はより細かく均一に分散している。このことは δ フェライトを 30% 含む S1 を除き S4, S5 についても同様なことがいえ、従来の炭化物が微細な鋼種ほど強度が高いという強化機構とは矛盾する結果となつた。そこで薄膜観察によりマトリックスを直接調べたところ(c), (d) のように S2, S4 を 600°C × 100 h 焼もどすと、析出物についての差はあまりないが、S2 のマトリックスはマルテンサイトのラスがまだ明確な形で残っており、転位密度も十分高いが、S4 ではかなり回復が進行しセルが形成されており、ポリゴン化ははじめている部分もみられ転位密度も低い。このようにマトリックスの回復度によりはじめて焼もどし硬度の差異は説明され得る。また (e), (f) はそれぞれ S2, S4 を 700°C × 100 h 焼もどした試料の組織であるが、この温度では S4 は A₁ 変態点を超えており冷却中にできたフレッシュマルテンサイトのラスが観察された。しかし S2 は著しい回復の進行と炭化物の粗大凝集がみられ、600°C とは逆に S4 のほうが硬くなる。

600°C, 650°C のクリープ破断材から得た組織を Photo. 3 に示す。(a), (b) はそれぞれ S2, S4 について 600°C, 1000 h 付近で破断した試料で、S2 はラスマルテンサイトにそつて転位セルが形成された初期の段階であり、セル内の転位密度もまだ高い状態にあるが、S4 はセルがポリゴン化して亜粒界がみえはじめタンゲルしていた転位もかなりほどけ直線的な配列をし、各転位が明確に識別できるほどに回復が進行している。炭化物については S2 はラス境界にそつて析出した M₂₃C₆ が若干成長しているが、S4 はセル壁の移動によりセル内部にとり残された炭化物が全体に均一に微細なままの状態を保ちながら分布している。(c), (d) はそれぞれ S2, S3 について 650°C, 1000 h 付近で破断したものの組織で、S2 は転位セルが回復されポリゴン化ははじめているがセル内の転位密度はまだ高く維持されている。S3 はすでに亜結晶粒の成長がはじまり一次再結晶の段階で、転位による亜粒界の移動が観察され、粒内の未成長の炭化物と移動中の転位が直線的にからみ合つて

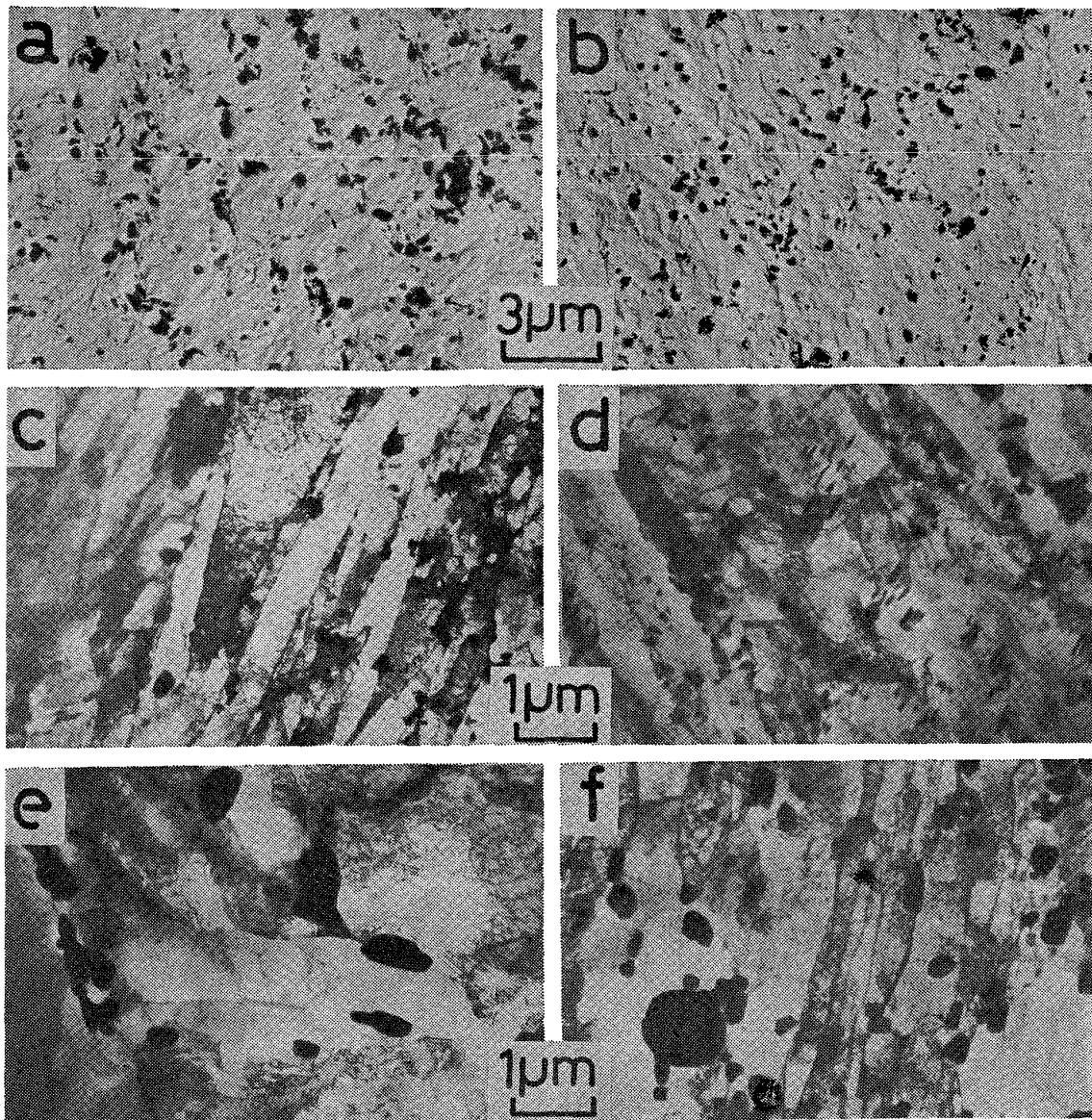


Photo. 2. Electron micrographs of tempered specimens;

- (a) S2, 600°C×1000h, Hv: 271 (b) S3, 600°C×1000h, Hv: 222
 (c) S2, 600°C×100h, Hv: 289 (d) S4, 600°C×100h, Hv: 249
 (e) S2, 700°C×100h, Hv: 244 (f) S4, 700°C×100h, Hv: 282

いるが転位密度はかなり低い。また炭化物についても600°Cと同様 S2より S3のほうが小さくかつ均一に分散している。

以上のように無応力の単純焼もどし材でもクリープ破断材においても、変態点 A_1 が低い2~3%Ni材ではその直下の温度で時効やクリープを行わせると、炭化物の成長は遅れるがマトリックスの回復再結晶が著しく進行しやすくなることがわかる。

3.6 考察

12%Cr系耐熱鋼の高温強度を上げるためにNi, Coを添加する試みは数多くなされてきた^{2)9)~14)20)21)}。これらをまとめてみるとクリープ破断強度については450~650°Cの範囲で1%Ni以上の添加をすると急激に強度低下

をもたらし延性靱性は逆に上昇する。またCo添加は1%までは若干の強度上昇がみられるがそれ以上ではあまり効果がない。焼もどし硬度については短時間焼もどしではNi添加量の増加につれて硬度は上がる。しかし長時間焼もどすと低温(<450°C)では短時間焼もどしと同様の傾向を示し、それ以上の温度では逆にNi量が多いと急激に硬度は低下するが、さらに A_1 点を越える温度ではNi添加の多いものの硬度は上がる。

今回の結果もほぼこれと同様な傾向を得たが0.5~1%Ni添加材及び1Ni+2Co添加材は基本となつている892材⁷⁾よりかなり高いクリープ破断強度が得られた。しかし常温強度が高すぎ延性、靱性もかえつて低い値になつてしまい、かつ焼もどし温度を800°Cに上げてても

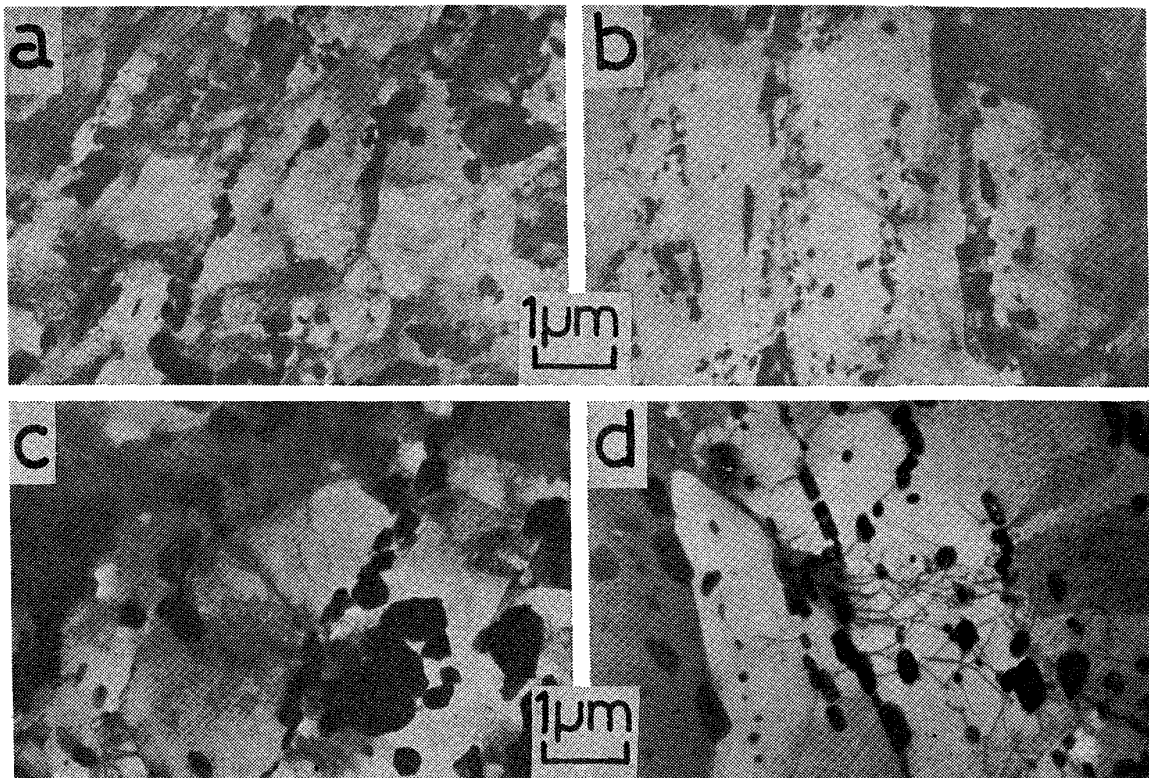


Photo. 3. Transmission electron micrographs of creep ruptured specimens;

- (a) S2, 600°C, $\sigma=22$ kg/mm², $t_r=947$ h
- (b) S4, 600°C, $\sigma=12$ kg/mm², $t_r=704$ h
- (c) S2, 650°C, $\sigma=12$ kg/mm², $t_r=1\ 019$ h
- (d) S3, 650°C, $\sigma=6$ kg/mm², $t_r=1\ 408$ h

常温強度は 70 kg/mm² 以上, 延性は 25% 以下, シャルピー吸収エネルギーは 4 kg·m 以下となり著しい改善はみられないため, Ni, Co 添加材の実用ボイラ用鋼への適用はきわめて難しいと思われる。ただし常温での加工性があまり問題とならない材料 (例えばロータ材など) に対しては, 本研究は有効な基礎データとなり得るであろう。

先に述べたように従来の研究でも Ni 添加量を多くするとクリープ破断強度が著しく下がることが報告されているが, その原因についてはあまり説明されておらず, しかもその説明においても変態点 A_{c1} 降下と炭化物による説明のみで薄膜によるマトリックスの直接観察は全く行われていなかった。IRVINE⁹⁾らは Ni を 5% まで添加しその短時間焼もどし硬度を示し, Ni 添加量の多いものが 2 次硬化のピークが大きく炭化物の析出量が多いことから, Ni 添加がマトリックスの固溶 C 量を減らし M_7C_3 , M_2X の析出を促進すると説明している。しかしこの組織的説明は低温短時間側に限られており今回の実験のような 550°C 以上, 1000 h 程度の硬度と組織の対応は全くなされてない。また MARRISON¹¹⁾らは 500°C の組織観察から Ni 添加が M_2X の再固溶を促進し $M_{23}C_6$ の凝集粗大化をもたらすためクリープ破断強度が

下がると述べている。しかしこの M_2X を他の析出物と区別する判定方法や QTM (Quantitative Television Microscope) によるレプリカ写真の $M_{23}C_6$ の面積率のみから粗大化が起きていると判断することに問題が残されている。

今回の研究では 550~700°C の範囲でクリープ破断試験及び焼もどし硬度測定を行つたところ, A_1 変態点下ではこれまでの結果^{10)~13)}と同様に Ni を 1% 以上添加すると急激に強度が低下する。(Fig. 1-a, b, Fig. 2-a) さらに焼ならし温度を変化させ 600°C で焼もどしを行つたところ, (Fig. 3-a, b) 2%Ni 材, 3%Ni 材は短時間側では焼ならし温度の高いものほど高い軟化抵抗をみせるが, すぐにその差はなくなり長時間側では全く焼ならし温度の影響は消失してしまう。つまり高い焼ならし温度で固溶 C 量を多くし焼もどし時に多くの炭化物を析出させても, その影響は焼もどしの進行に伴い消えてしまい, 炭化物量の多少による効果はきわめて小さいものと考えられる。そこで 600°C, 650°C において抽出レプリカ, 薄膜により炭化物, マトリックスについて組織観察を行つたところ, 炭化物は強度の低い高 Ni 材のほうが低 Ni 材と比較してより微細に均一に分布しているのが確認され, 他方マトリックスについては高 Ni 材の

ほうが低 Ni 材より回復がかなり進行しており転位密度もかなり低くなっている。これは変態点下近傍のクリープ破断強度や焼もどし過程を支配する要因は従来のように炭化物のみでは説明されず、マトリックスそのものの軟化過程に依存しているものと考えられる。

高 Ni 材の炭化物が低 Ni 材のものより微細均一分散しているのは一見不思議であるが、著者らはこれもマトリックスの急激な回復によるものと考ええる。一般にこの系の耐熱鋼において炭化物の析出サイトとして考えられるのは、マルテンサイトのラス境界、旧 γ 粒界、ラス内の転位、空孔子点、ポイドなどがあるがもつとも優先されるのは旧 γ 粒界及びラス境界であり、さらに核発生した炭化物が成長するの母相との格子ひずみが緩和されやすくかつ拡散のしやすいこれらの境界である（これは実際に薄膜による組織観察で確認されている）。ただしここではその面積においてはるかに多いマルテンサイトのラス境界に注目してみる。ラスマルテンサイトの回復過程は、まずラスが転位の移動によりいくつかの転位セルに分解し、セル壁を形成する転位の再配列によりポリゴン化して亜粒界をつくりながら亜結晶となり、この亜粒界の移動により一次再結晶を起こし粒は粗大化してゆく。高 Ni 材のように回復過程が急激に起きるものはマルテンサイトのラス境界及びセル壁の移動が速いため、その境界において炭化物が十分に成長をしないでラス内及びセル内に残されてしまい粒内で成長しなくてはならない。このような遊離炭化物は Photo. 2-(d), Photo. 3-(b), (d) に数多く観察される。他方低 Ni 材のようなマトリックスの回復が遅いものは炭化物がラス境界及びセル壁において十分に成長をすることができ、結果としてラス内やセル内で成長した高 Ni 材より粗大化していることになる。

それではこのような変態点下近傍の回復の顕著な促進は何に起因しているのか。この点については本研究の範囲を越えるものであり何ら実験的な確証は得られていないがひとつの仮説として例示したい。近年の鉄及び非鉄合金のマルテンサイト変態の研究で、マルテンサイトの正変態や逆変態における前駆現象として格子の不安定化が報告されている。例えば KELLER²²⁾ らは Nb₃Sn 合金の bcc→bct 変態において超音波法により剛性率を求めると変態点近傍でほとんど 0 となり、そこでは全く軟化していることになると述べている。HASIGUTI²³⁾ らは TiNi 合金の多結晶試料による内部摩擦と弾性率の測定より、規則不規則変態の転移点前後で弾性率の温度変化が格子の軟化を反映していることを確認している。また Fe-Ni 合金についても超音波法により弾性定数の温度依存性が

測定され^{24)~26)}、変態点近くで弾性定数が異常に減少することが観察されている。また CORNELIS^{27)~29)} らは Fe-32Ni, Fe-8Cr-1C, Cu-50Au などの合金のマルテンサイト変態のとき電顕像をみていると、変態直前に像が 100 Å 程度の大きさの領域の網目をなしてゆれるのを観察し、変態前に結晶格子が不安定になつているために起きたものと解釈している。以上のような変態前の格子の不安定性という現象は、今回の研究の A₁ 点下近傍でのマトリックスの軟化と何らかの関係があるのではないかと思われる。しかし格子の軟化が直接に高温特性に結びつくものではなく、マトリックスの回復、炭化物、固溶元素、応力の影響など他の要因が相互に関連し複雑な機構が働きながら今回のような結果が得られたと考えられ、今後さらに詳細な研究を行いたい。

4. 結 言

新しいボイラ用耐熱鋼として開発された 0.05C-10Cr-2Mo-0.1V-0.05Nb 鋼のクリープ破断強度及び延性を改善するため、Ni 及び Co の添加を行つて高温強度と微細組織を調べ以下の結果を得た。

(1) Ni を 0.5~3% まで添加すると 1.0%Ni 付近に強度のピークがあらわれ、それ以上の添加では高温強度は急激に低下する。また Co 添加はクリープ破断強度の向上に有利とはいえない。

(2) 焼もどし硬度もクリープ破断強度と同様の傾向があり、1%を越える Ni 添加は軟化抵抗をそこなうが変態点 A₁ を越える温度では硬度は逆の傾向になる。

(3) 焼ならし温度の焼もどし硬度に対する影響は、1%Ni 以下の添加では焼もどしの長時間側でもその効果があるが、それ以上ではほとんど効果はなくなる。

(4) 常温引張強度は Ni 添加とともに増加し、伸びは逆に低下する。また焼もどし温度を上げると延性は若干改善されるが、衝撃値はあまりよくなるらない。

(5) Ni 添加による硬度の低下は A₁ 変態点の降下に対応し、A₁ 点直下での鋼の下部組織は炭化物の成長は遅れるが、マトリックスの回復再結晶が著しく促進されていることがわかった。

終わりに試料の作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) 諸石大司: 防食技術, 25(1976)2, p. 97
- 2) M. G. GEMMIL, H. HUGHES, J. D. MURRAY, F. B. PICKERING, and K. W. ANDREWS: JISI, 194 (1956), p. 122

- 3) G. A. MELLER and S. M. BACKER: JISI, 198 (1960), p. 464
- 4) M. CAUBO and S. M. BACKER: Rev. Mét., 66 (1969), p. 345
- 5) 行俊照夫, 西田和彦: 学振 123 委研究報告, 16 (1975) 2, p. 115
- 6) 耳野 亨, 木下和久, 服部圭助: 学振 123 委研究報告, 14(1973) 2, p. 57
- 7) 藤田利夫, 佐藤隆樹, 土山友博, 宮崎昭光: 学振 123 委研究報告, 18(1977) 1, p. 35
- 8) 高橋紀雄: 東京大学学位論文 (1976)
- 9) K. J. IRVINE, D. J. CROWE, and F. B. PICKERING: JISI, 195(1960), p. 386
- 10) M. C. MURPHY and G. P. BRANCH: JISI, 206 (1968), p. 266
- 11) T. MARRISON and A. HOGG: Creep Strength in Steels and High Temperature Alloys, (1974), p. 242 [Metals Society]
- 12) 大沢秀雄, 山田誠吉: 鉄と鋼, 49(1963) 3, p. 353
- 13) 沢 繁樹, 西 義澈, 中島治男: 鉄と鋼, 50 (1964) 3, p. 192
- 14) 大沢秀雄, 山田誠吉, 雨宮時雄: 鉄と鋼, 50 (1964) 4, p. 189
- 15) F. B. PICKERING: ISI, Spec. Rep. (1959) 64, p. 23
- 16) J. ČADEK: Rep. Met. Inst. Prague, (1962)3, (JISI, 203(1965), p. 707 から引用)
- 17) S. W. K. SHAW and A. G. QUARRELL: JISI, 195 (1957), p. 10
- 18) J. KOUTSKÝ and J. JEŽEK: JISI, 200(1962), p. 938
- 19) K. C. MILLS, B. B. ARGENT and A. G. QUARRELL: JISI, 197(1961), p. 9
- 20) K. J. IRVINE and J. D. MURRAY: Eng. Met. Design, 3(1960), p. 606
- 21) F. B. PICKERING: Metallurgical Achievements, (1965), p. 109 [Pergamon Press]
- 22) K. R. KELLER and J. J. HANAK: Phys. Rev., 154(1967), p. 628
- 23) R. R. HASIGUTI and K. IWASAKI: J. Appl. Phys., 39(1968), p. 2182
- 24) T. SUZUKI and M. WUTTIG: Met. Trans., 3 (1972), p. 1555
- 25) K. SALAMA and G. A. ALERS: J. Appl. Phys., 39 (1968), p. 401
- 26) G. HAUSCH and H. WARLIMONT: Acta Met., 21 (1973), p. 401
- 27) I. CORNELIS, R. OSHIMA, H. C. TONG, and C. M. WAYMAN: Scripta Met., 8(1974), p. 133
- 28) E. I. ESTRIN, A. V. SUYAZOV, and M. P. USIKOV: Scripta Met., 9(1975), p. 485
- 29) C. M. WAYMAN, I. CORNELIS, R. OSHIMA, and H. C. TONG: Scripta Met., 9(1975), p. 489