

論 文

UDC 669.15'.26'28'293-194 : 669.14.018.85 : 621.18 : 620.172.
251.2 : 621.791.011 : 620-18

10Cr-2Mo-V-Nb鋼の高温特性と微細組織に関する研究*

朝倉健太郎**・藤田 利夫***・乙黒 靖男****

Study on Creep Rupture Strength and Microstructure of
10Cr-2Mo-V-Nb Steel

Kentaro ASAKURA, Toshio FUJITA, and Yasuo OTOGURO

Synopsis:

In order to develop a new ferritic heat-resisting steel that have high creep rupture strength, good weldability and oxidation resistance at the temperature of 600°C, we performed creep rupture tests, mechanical tests, microstructure observation by transmission electron microscope and X-ray diffraction analysis of electrolytic extraction residue of tested steel.

Main results are as follows:

(1) It was found that the creep rupture strength of 0.05C-10Cr-2Mo-0.1V-0.05Nb steel was superior to that of SUS 304 steel at the temperature of 600°C.

(2) This steel comprises two structure of delta ferrite and tempered martensite. Main precipitation at longer term are $M_{23}C_6$ and Fe_2Mo at 600°C~700°C. The precipitation of Fe_2Mo type in delta ferrite would increase favorably the high temperature strength as well as the $M_{23}C_6$ and M_6C carbides.

1. 緒 言

現在、ボイラ用鋼に用いられているものは炭素鋼、低合金鋼、オーステナイト系ステンレス鋼の3種類に大別することができる。使用温度域は高温強度および耐酸化性から、それぞれ450°C以下、450°C~580°C、550°C~660°C付近とされている¹⁾。低合金鋼の2 $\frac{1}{4}$ Cr-1Mo鋼は高温強度が高く、経済性もよいため多用されているが、Cr量が少ないため560°C~600°C付近では耐酸化性に問題がある。この点を改良した9Cr-1Mo鋼などは高温強度が低く、溶接性もあまりよくない。そこで従来から2 $\frac{1}{4}$ Cr-1Mo鋼が使用できない部分には、オーステナイト系ステンレス鋼が用いられる傾向にあつた。オーステナイト系ステンレス鋼は価格も高く、応力腐食割れ、粒界腐食などを起こしやすいため、かならずしも万能ではない。したがって、低合金鋼とオーステナイト系ステンレス鋼のギャップを埋めるべく、600°C付近で使用可能なフェライト系耐熱鋼の研究^{2)~4)}は以前から盛んであり、最近では9Cr-2Mo鋼⁵⁾なども報告されてい

る。

一方、12%Cr系耐熱鋼はすぐれた耐熱性、高温強度を有するため、蒸気タービンなどの動翼・翼車に用いられている。その中でも藤田ら⁶⁾⁷⁾によつて開発されたTAF鋼は、さらに改良(新TAF鋼)⁸⁾⁹⁾が加えられている。600°C以下におけるクリープ破断強度はTimken 16-25-6, G18などのオーステナイト系耐熱鋼より高く、新TAF鋼はH46やASTM A565-616の2~3倍も高いことが認められている。

本研究は高い高温強度を維持しつつ、延性、靱性および溶接性などの良好な機械的性質を有するフェライト系耐熱鋼を見出すために、TAF鋼の基本組成を主軸にして、Mo, V+Nbの最適添加量を決定した。この鋼は0.05C-10Cr-2Mo-0.1V-0.05Nb鋼で、 δ フェライト相と焼もどしマルテンサイトの二相混合組織を呈し、600°C~650°C付近ですぐれた高温強度を示した。そこで高い高温強度が得られたこの鋼の高温特性とその微細組織について検討した。

* 昭利51年10月本会講演大会にて発表 昭和53年10月17日受付 (Received Oct. 17, 1978)

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

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

**** 新日本製鉄(株)製品技術研究所 工博 (Products R & D Laboratories, Nippon Steel Corp.)

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

	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	V	Nb
S 21	0.062	0.50	0.48	0.002	0.009	10.92	1.46	0.11	0.053
S 22	0.063	0.49	0.50	0.001	0.008	10.96	1.98	0.11	0.059
S 23	0.061	0.50	0.49	0.003	0.008	10.91	2.44	0.10	0.058
S 24	0.061	0.48	0.49	0.001	0.008	10.72	2.93	0.10	0.059
S 31	0.067	0.50	0.48	0.002	0.008	10.94	1.92	0.06	0.037
S 32	0.066	0.52	0.50	0.002	0.007	10.90	1.95	0.15	0.080
S 33	0.069	0.53	0.54	0.003	0.008	11.00	1.98	0.22	0.105
892	0.049	0.52	0.60	0.010	0.012	10.03	2.07	0.10	0.049

2. 供試材および実験方法

2.1 供試材

Table 1 に本実験で用いた供試材の化学成分を示した。S シリーズは最適元素添加量を得るために用いたものである。各鋼とも C 量は溶接性を考慮して 0.05~0.07% におさえた。Cr は 600°C 付近の使用温度を考慮して 10~11% にした。S21~24 は Mo 量を 1.4~3.0%, S31~33 は V+Nb 量を 0.1~0.3% の範囲で添加した。Mo の上限を 3% としたのは多量の添加ではフェライト一相になり、また耐酸化性を害し、しかも経済的ではないことからである。892 鋼は S シリーズのクリープ破断試験の結果から得られた最適元素添加量を基にした 0.05C-10Cr-2Mo-0.1V-0.05Nb 鋼である。

供試材は高周波電気炉で S シリーズは 10 kg, 892 鋼は 100 kg 大気溶解し、铸造した。その後、前者は鍛造圧延して 14 mm ϕ , 後者は 20 mm ϕ の丸棒にした。熱処理は両者とも 1050°C \times 30 min の空冷焼ならし後、700°C \times 1 h の空冷焼もどし処理を主体とした。また 892 鋼は焼ならし温度によるクリープ破断強度差を調べるため、1000°C, 1100°C \times 30 min の空冷焼ならし後、所定の熱処理を施しクリープ破断試験片に加工した。

2.2 実験方法

クリープ破断試験は短時間側ではレバー式シングル試験機を、長時間側ではパネ式マルチプル試験機を用いた。

破断材の微細組織は破断部から 10~12 mm 離れた平行部から採取した。単純焼もどし材は前記試料をさらに鍛造し、10 mm の角棒にして所定の熱処理後、カーボン抽出レプリカおよび薄膜を作製し、透過型電子顕微鏡で観察した。炭化物および析出物は 10% HCl メタノール電解液中 (30 mA/cm² の電流密度) で電解抽出した残渣を X 線回折し、一部を電子線回折で同定した。

シャルピー試験および引張試験はクリープ破断試験片と同じ熱処理を行ない、シャルピー試験から遷移温度を

求めた。また本鋼の使用目標温度である 600°C \times 1h, 10h, 100h, 1000h, 3000h の焼もどしを行ない、それにとりとも脆化の程度を調べた。引張試験は直径 4 mm 平行部長さ 28 mm の引張試験片を切出し、インストロン型試験機 (クロスヘッド・スピード: 1mm/min) を用い、室温で試験した。

3. 実験結果および考察

3.1 S シリーズの実験結果および考察

3.1.1 Mo の最適添加量

Fig. 1 に Mo 量の変化 (1.4~3.0%) に対する各時間でのクリープ破断強度の影響を各試験温度ごとに示した。なお、10⁴ h のクリープ破断時間は約 8000 h のクリープ破断試験結果を用い、Larson-Miller (C=35) によつて外挿した。Mo の増量は短時間側では 550°C を除き、むしろ強度の低下を示すが、10³ h 以上になると逆にクリープ破断強度は向上してくる。これは Mo 添加量の影響がでるのはかなり長時間側であり、全体的にはこの程度の Mo 量の変化では強度に大きな影響を及ぼさないことがわかる。また顕微鏡写真から組織中のフェライト量を測定すると S21 で 45%, S22 で 50%, S23 で 58%, S24 で 65% と Mo の増量にしたがいフェライト量が増す傾向にあつた。

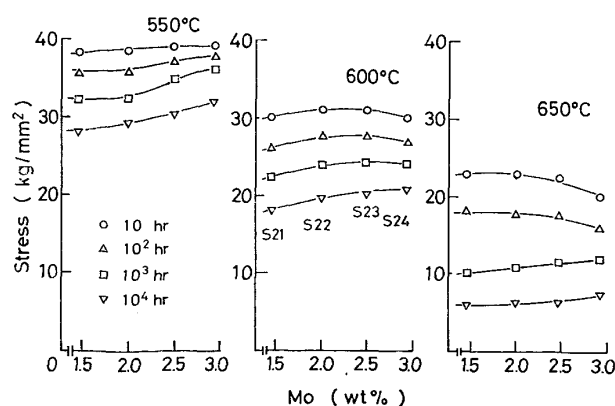


Fig. 1. Effect of molybdenum on creep rupture strength of 10Cr-0.1V-0.05Nb steel.

Table 2. Results of X-ray diffraction analysis of residues extracted from S21 and S24 steels tempered at 650°C.

Steel No.	Tempering time (h)			
	1 h	10 h	10 ² h	10 ³ h
S 21	M ₂₃ C ₆	M ₂₃ C ₆ M ₆ C(w)	M ₂₃ C ₆ M ₆ C(w)	M ₂₃ C ₆ Fe ₂ Mo M ₆ C
S 24	M ₂₃ C ₆	M ₂₃ C ₆	M ₂₃ C ₆ M ₆ C Fe ₂ Mo	M ₂₃ C ₆ Fe ₂ Mo M ₆ C(w)

w : weak

Table 2 は S21 と S24 の電解抽出残渣を X線回折した結果である。試料は 1050°C×30 min の空冷焼ならし後、650°Cで所定の時間焼もどし処理した。S21(1.46%Mo) は S24 (2.93%Mo) に比べて Fe₂Mo の析出が遅く、また S24 は長時間側で M₆C が弱くなっている程度で、両試料の間に大きな析出挙動の差は認められなかった。

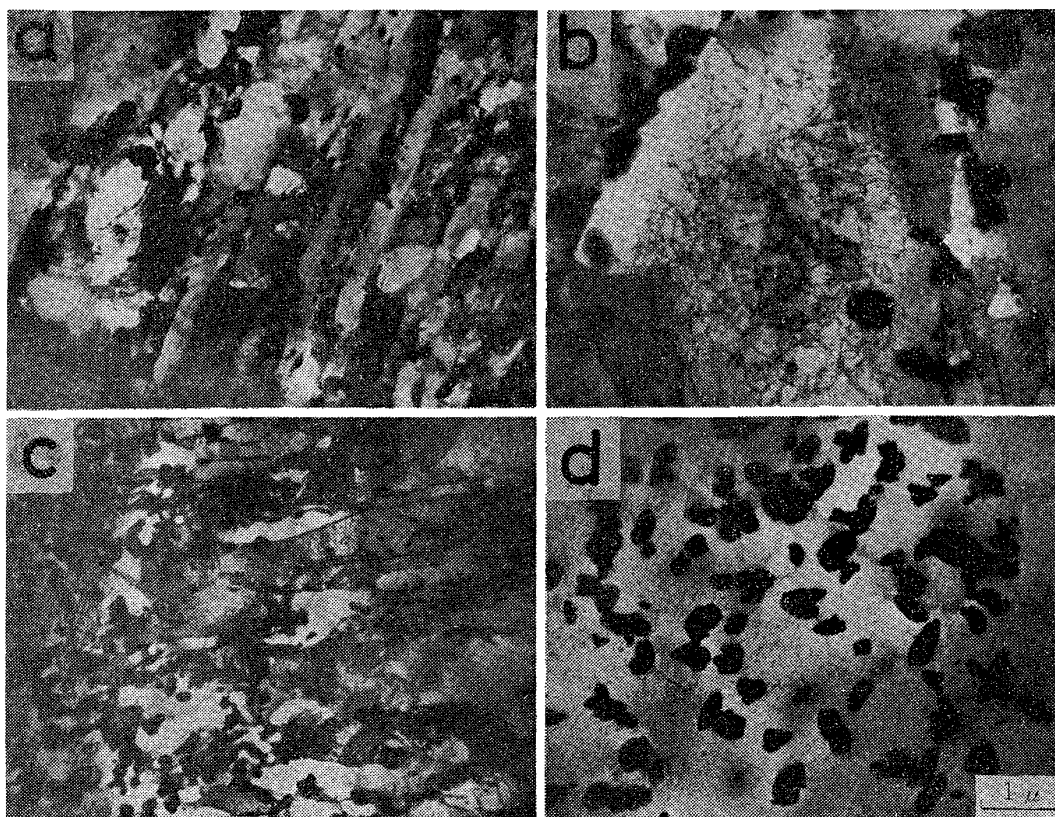
Photo. 1 に S21 と S24 の 650°C 短時間側クリーブ破断材の電顕組織を示した。Photo. 1a, 1b (S21) と Photo. 1c, 1d (S24) を比較すると、ともにマルテンサ

イト lath 境界 (Photo. 1a, 1c) には約 0.1~0.2μφ の M₂₃C₆ の炭化物が析出しているが、S24 の析出量はかなり多い。フェライト相 (Photo. 1b, 1d) にも M₆C, Fe₂Mo の凝集が認められるが、同じように S24 の析出量が圧倒的に多いことがわかる。

以上のことからマルテンサイトの強度がクリーブ破断強度に影響をおよぼす短時間側では S24 は S21 よりも低く、長時間側ではフェライト中に Fe₂Mo が多く析出するため逆に強度上昇がみられる。また Mo 添加の増量にしたがって Fe₂Mo, M₂₃C₆, M₆C の析出物が増すことも考えられ、それに伴ってマトリックス中への Mo の固溶量が増加する。このため固溶体硬化が高温長時間側で十分有効になると推測できる。これに対して、マルテンサイト比率の高い S21 は焼もどしが急激に促進されるため強度が低下するものと考えられる。

3-1-2 V+Nb の最適添加量

Fig. 2 に V+Nb の変化 (V+Nb の比率を 2:1 とし、0.1~0.3%) に対する各時間でのクリーブ破断強度の影響を各試験温度ごとに示した。横軸は (V+Nb)/C (at%) をパラメータにしている。この結果、試験温度や時間により多少異なるが、S32 の (V+Nb)/C=0.6~0.8 付近にいずれの場合もピークを見出すことができ



a. b) S21 (176.3h-18kg/mm²)

c. d) S24 (37.0h-18kg/mm²)

Photo. 1. Transmission electron micrographs of S21 and S24 tested at 650°C.

Table 3. Results of X-ray diffraction analysis of residued extracted from creep ruptured specimens.

Steel No.	Rupture test condition (testing temp. : 650°C)		
S 31	$M_{23}C_6$, $M_6C(w)$ (5.4 h × 22 kg/mm ²)	$M_{23}C_6$, $Fe_2Mo(w)$, $M_6C(w)$ (44.5 h × 18 kg/mm ²)	$M_{23}C_6$, Fe_2Mo , M_6C (202 h × 14 kg/mm ²)
S 32	$M_{23}C_6$, $NbC(w)$ (12.1 h × 22 kg/mm ²)	$M_{23}C_6$, Fe_2Mo $M_6C(w)$, $NbC(w)$ (98.0 h × 18 kg/mm ²)	$M_{23}C_6$, Fe_2Mo $M_6C(w)$, $NbC(v. w)$ (516.4 h × 14 kg/mm ²)
S 33	$M_{23}C_6$, NbC (1.6 h × 22 kg/mm ²)	$M_{23}C$, NbC (38.3 h × 18 kg/mm ²)	$M_{23}C_6$, Fe_2Mo NbC , $M_6C(w)$ (165.0 h × 14 kg/mm ²)

w : weak, v. w : very weak

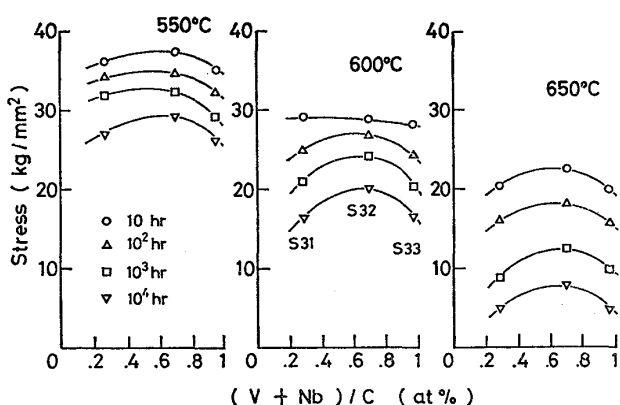


Fig. 2. Effect of vanadium and niobium on creep rupture strength of 10Cr-2Mo Steel.

る。

Table 3 にクリープ破断材の電解抽出残渣をX線回折した結果を示す。V+Nb量の少ないS31はNbCのピークは検出されなかつたが、S32は100h後、S33は160hの後にも検出された。主炭化物は $M_{23}C_6$ で、 Fe_2Mo の金属間化合物も析出している。1050°CでのNbおよびVのオーステナイト域における固溶量(溶解度積)^{10)~13)}を計算するとNbは0.02~0.04%, Vは6.9%の固溶量をもつことになる。よつてNbCの未固溶炭化物はS32で若干、S33ではかなりの量が生成されると考えられる。NbCのピークが長時間まで残っているのは、焼ならし状態でかなりの固溶Cが未固溶NbCや V_nC_n の生成に消費されてしまい、 $M_{23}C_6$ などの炭化物が継続的に析出できないためと推測できる。

一般に新しい析出物のもつひずみ場は拡散や転位の運動などを妨げ、クリープ強度の維持に寄与すると考えられる。新しい炭化物の継続的な析出が期待できないS33の強度は結局、低くなると解釈できる。またS31のようにV+Nbが少ないと $M_{23}C_6$ の析出サイトが少なく、均一分散が困難になるため、粗大化も起こりやす

く、強度低下につながると考えた。

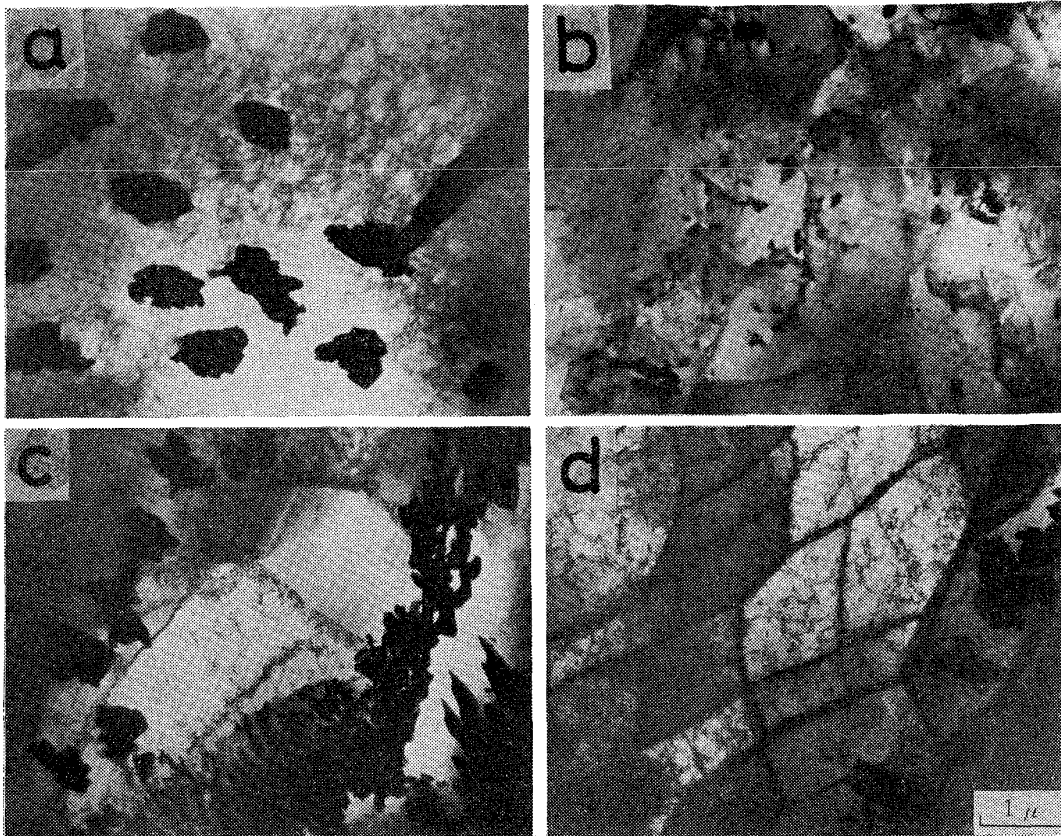
この推測に基づき、S31~33のクリープ破断材の電頭組織観察を行なつたのがPhoto. 2である。この結果、Photo. 2a (S31)は $1.0\mu\phi$ の塊状炭化物が粗大化しており、Photo. 2cと2d (S33)は棒状炭化物と塊状炭化物が凝集粗大化している上に不均一分散を呈している。これらに反して、Photo. 2b (S32)は $0.1\sim 0.2\mu\phi$ の微細炭化物が均一分散していた。これらの電頭組織観察により前述の解釈が立証された。

V+Nb量の増量にともなうフェライト量の変化はS31からS33の順で40%, 50%, 60%となつており、Moのときと同じく添加元素の増量に比例して増加している。これは前述したように未固溶NbCにCが消費されるため、1050°Cの溶体化においてオーステナイト形成元素の固溶Cが少ないS33のフェライト量が最も多くなると考えられる。しかし強度の点ではMoの場合のようにフェライト量の多いものが長時間側で強くなるという傾向は認められなかつた。これはVやNbに最適添加量のあることを示唆している。

3.1.3 高強度フェライト系耐熱鋼の成分調整

高温長時間の下では、熱処理などの影響はほとんど消失し、最終的には添加元素の種類と量のみによつて強度が決まるといつても過言ではないほど、成分調整は重要である。本鋼はTAF鋼の基本組成を多少変え、延性、溶接性を改善するため積極的にフェライトを導入した。

炭素は溶接性の面から0.05%とした。Crは600°C付近での使用温度を目標としたため、耐酸化性と高温強度の面から10%とした。MoはFig. 1と経済性から2%とした。VとNbはFig. 2から0.15%V, 0.08%Nb (0.066%C)となるが、炭素量を考慮して0.1%V, 0.05%Nbとした。このようにして892鋼(0.05C-10Cr-2Mo-0.1V-0.05Nb)の組成を決定した。



a) S31 (202.5h-14kg/mm²)
 b) S32 (97.8h-18kg/mm²)
 c. d) S33 (165.0h-14kg/mm²)

Photo. 2. Transmission electron micrographs of S31~S33 tested at 650°C.

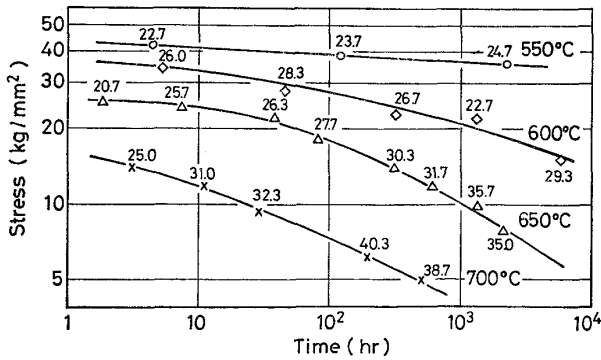


Fig. 3. Stress-rupture curves of 892 steel at 550°C ~ 700°C. The value on symbol shows elongation.

3.2 892 鋼の実験結果および考察

3.2.1 高温特性

Fig. 3 は 892 鋼に 1050°C×30 min の空冷焼ならし後、700°C×1h 焼もどし処理を施した場合の 550°C~700°C におけるクリープ 破断試験結果を示す。550°C および 600°C では応力-破断線図はほぼ直線で結ぶことができ、安定した性質を示している。破断伸びは 20% 以上あり、実用上十分な延性を有している。

Fig. 4 に 1000°C~1100°C 焼ならし温度で熱処理し

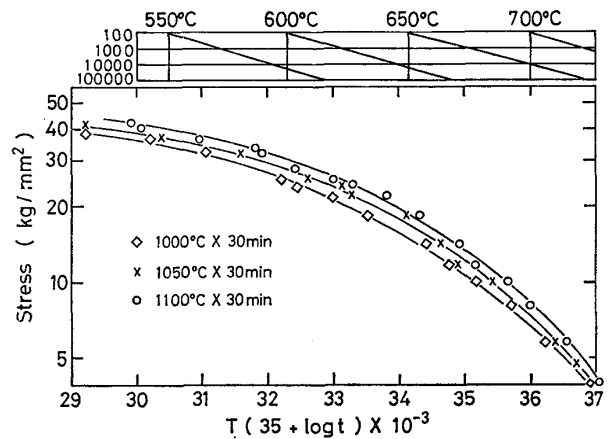


Fig. 4. Effect of normalizing temperature on master creep curve.

た場合の試験結果を Larson-Miller 法 (C=35) によって整理したマスタ・クリープ曲線を示す。これより焼ならし温度の上昇するにつれて強度は高くなる傾向にあるのがわかる。これは炭化物の固溶量が焼ならし温度の上昇につれて増加するためである。若干の破断伸びの低下がみられたのは結晶粒の粗大化によるものと考えられる。強度と延性のバランスのとれた焼ならし温度を見出し出そうとして、1000°C~1100°C まで変化させたが著

Table 4. Mechanical properties of 892 steel at room temperature.

U. T. S. (kg/mm ²)	0.2%P.S. (kg/mm ²)	Elongation (%)	Charpy absorbed energy(0°C) (kg·m)
78.5	64.5	19.3	3.7

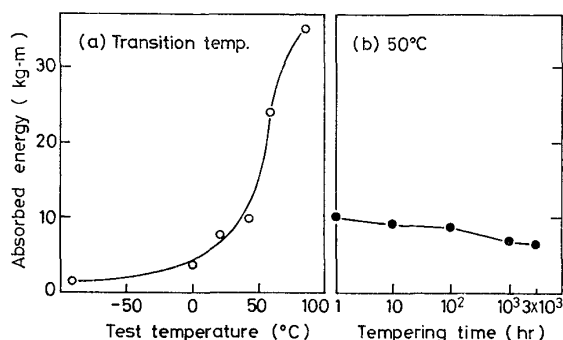


Fig. 5. Relationship between absorbed energy and transition temperature (a) and that at 50°C and tempering time at 600°C (b) for 892 steel.

しい差異は認められなかつた。

600°Cでのクリープ破断試験の結果を他鋼と比較すると、非常にすぐれた高温強度を有している。9Cr-2Mo鋼⁹⁾、9Cr-2Mo-V-Nb鋼⁴⁾は本鋼と同じ目的で開発されたものであるが、本研究で開発されたものよりかなり高温強度が低い。9Cr-2Mo鋼はV、Nbなどが添加されていないためV_aC_b、NbCなどの炭化物が析出しないため強度が低い。9Cr-2Mo-V-Nb鋼には0.3%V、0.4%Nbが添加されているが、この鋼の0.1%CではV_aC_b、NbCなどによりほとんどC量を消費し、M₂₃C₆が析出できないためすぐれた強度を示さないと考えられる。特にNbが0.4%と多いため、焼ならし状態でかなりの未固溶NbCが残存して固溶C量の低下をもたらすと考えられる。これが析出すべき合金炭化物の量を減らし、強度を下げるのであろう。ところが本鋼ではNbC、M₆C、M₂₃C₆などの炭化物およびFe₂Moの金属間化合物が析出するように合金元素を調整したため、すぐれた強度を有するようになった。

3.2.2 常温強度特性

Table 4に常温での引張試験結果、Fig. 5には延性・脆性遷移温度と50°C試験温度における600°C焼もどしにともなう吸収エネルギーの時間的变化を示す。引張試験片およびシャルピー試験片とも1050°C×30minの空冷焼ならし後、700°C×1hの空冷焼もどし処理を施した試料から加工した。

この結果、引張強さは78.5 kg/mm²、伸びは20%程度と常温での鋼管製造時における成形加工性を考慮すると多少の改善が必要であろうが、実用上問題はないと考える。0°Cにおける吸収エネルギーは3.7 kg·mであり、9Cr-2Mo-V-Nb鋼、9Cr-1Mo-V-Nb鋼¹⁵⁾より高いが、9Cr-2Mo鋼には及ばない。これはV、Nbの添加によりマトリックスが強化されているものと考えられる。600°C焼もどしに関するかぎりは顕著なシャルピー値の低下は認められず、急激な脆化はなかつた。

3.2.3 焼もどし硬度

焼もどし硬度の測定結果をFig. 6に示す。試料は1050°C×30minの空冷焼ならし後、650°Cで所定の時間焼もどしを施した焼もどし材である。微小硬度変化はマイクロピッカース硬度計(荷重25g)で測定した。マルテンサイト相は短時間で急速に焼もどされ、のち単調に硬度の低下がみられる。

これに対してフェライト相は焼ならし状態でH_{MV}230から600°C×100hの焼もどしでH_{MV}270に硬度上昇することが認められた。これはKOUTSKYら¹⁶⁾が二相組織だと一方に析出物の濃縮がおこることを指摘したように、二相組織を有する本鋼においても各合金成分が濃度分配を起し、フェライト相中に富化されたMoがFeとの間に金属間化合物Fe₂Moをつくり、これがM₂₃C₆やM₆Cとともに強度に大きく寄与すると考えられる。また1000hになるとH_{MV}250まで低下するが、これは長時間焼もどしによりFe₂Moなどの粗大成長とマトリックスの回復・再結晶が進行するためであろう。

これらのことからフェライト相の導入は高温強度の安定性に大きな効果があり、常温での延性が重要視されるボイラ用鋼に有効である。

3.2.4 電解抽出残渣の同定

電解分離により得られた残渣のX線回折結果をTable 5に示す。これは1050°C×30minの空冷焼ならし後、

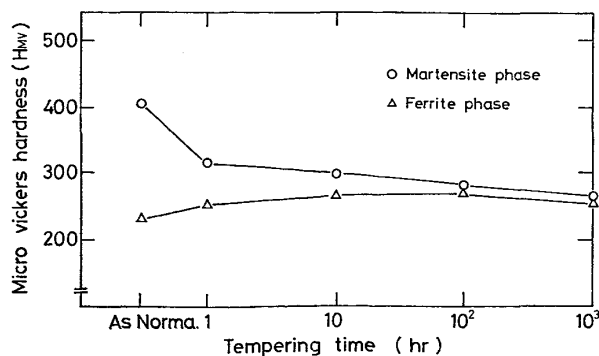


Fig. 6. Tempering hardness of martensite phase and ferrite phase at 650°C.

550°C~700°C の各温度で、所定の時間焼もどしたものである。この結果、550°C, 600°C 短時間側で NbC, 長時間側では M₂₃C₆ が主炭化物、650°C, 700°C 短時間側で M₂₃C₆, 10h 付近で M₆C (Fe₂Mo₄C~Fe₃Mo₃C) が析出しはじめ、100h でその相対量はピークとなり、1000h になると 100h 付近から析出のはじまつた Fe₂Mo にとって変わることがわかる。また 700°C×1h の焼もどしで M₂₃C₆ がすでに析出しており、従来の Cr-Mo 鋼にみられたクリープ中における M₃C→M₇C₃→M₂₃C₆ のような炭化物の変態はなく、あつても極くわずかと考えられる。

Table 6 は所定の熱処理を施し、600°C, 650°C, 700

Table 5. Results of X-ray diffraction analysis of residues extracted from 892 steel air cooled from 1050°C and tempered at 550°C~700°C.

Tempering temp.	Tempering time			
	1 h	10h	10 ² h	10 ³ h
550°C	NbC	NbC M ₂₃ C ₆ (w)	M ₂₃ C ₆ NbC(w)	M ₂₃ C ₆
600°C	NbC M ₂₃ C ₆ (w)	M ₂₃ C ₆ NbC(w)	M ₂₃ C ₆ NbC(w)	M ₂₃ C ₆ Fe ₂ Mo
650°C	M ₂₃ C ₆	M ₂₃ C ₆ M ₆ C Fe ₂ Mo(v.w)	M ₆ C M ₂₃ C ₆ Fe ₂ Mo	Fe ₂ Mo M ₂₃ C ₆ M ₆ C
700°C	M ₂₃ C ₆ M ₆ C	M ₂₃ C ₆ M ₆ C	M ₆ C M ₂₃ C ₆ (w)	M ₆ C

w : weak

Table 6. Results of X-ray diffraction analysis of residues extracted from creep ruptured specimens.

Rupture test condition	5.2 h 34 kg/mm ²	43.8 h 28 kg/mm ²	314.3 h 22.7 kg/mm ²	5 520 h 15 kg/mm ²
600°C	M ₂₃ C ₆ M ₆ C	M ₂₃ C ₆ M ₆ C Fe ₂ Mo(w)	M ₂₃ C ₆ M ₆ C Fe ₂ Mo	M ₂₃ C ₆ Fe ₂ Mo M ₆ C(w)
Rupture test condition	0.1 h 30 kg/mm ²	7.4 h 24 kg/mm ²	79.0 h 18 kg/mm ²	1 386 h 10 kg/mm ²
650°C	M ₂₃ C ₆ M ₆ C	M ₂₃ C ₆ M ₆ C Fe ₂ Mo(w)	M ₂₃ C ₆ M ₆ C Fe ₂ Mo	M ₂₃ C ₆ Fe ₂ Mo M ₆ C
Rupture test condition	1.5 h 20 kg/mm ²	32.0 h 12 kg/mm ²	91.3 h 9 kg/mm ²	3 543 h 4 kg/mm ²
700°C	M ₂₃ C ₆ M ₆ C	M ₂₃ C ₆ M ₆ C	M ₆ C M ₂₃ C ₆ Fe ₂ Mo(w)	M ₆ C Fe ₂ Mo M ₂₃ C ₆

w : weak

°C のクリープ破断試験を行なつた破断材を用いて、電解抽出した残渣をX線回折で同定した結果を示す。析出物の種類に関しては 700°C 長時間側で M₂₃C₆ と M₆C が逆転しているという程度で大きな差はない。Table 5 と比較してみると、600°C 短時間で NbC は検出されず、その代わり Fe₂Mo が析出している。650°C および 700°C 長時間では各々 M₂₃C₆, M₆C が主炭化物となつている。

Table 5 および Table 6 などから析出物について以下のことがわかつた。

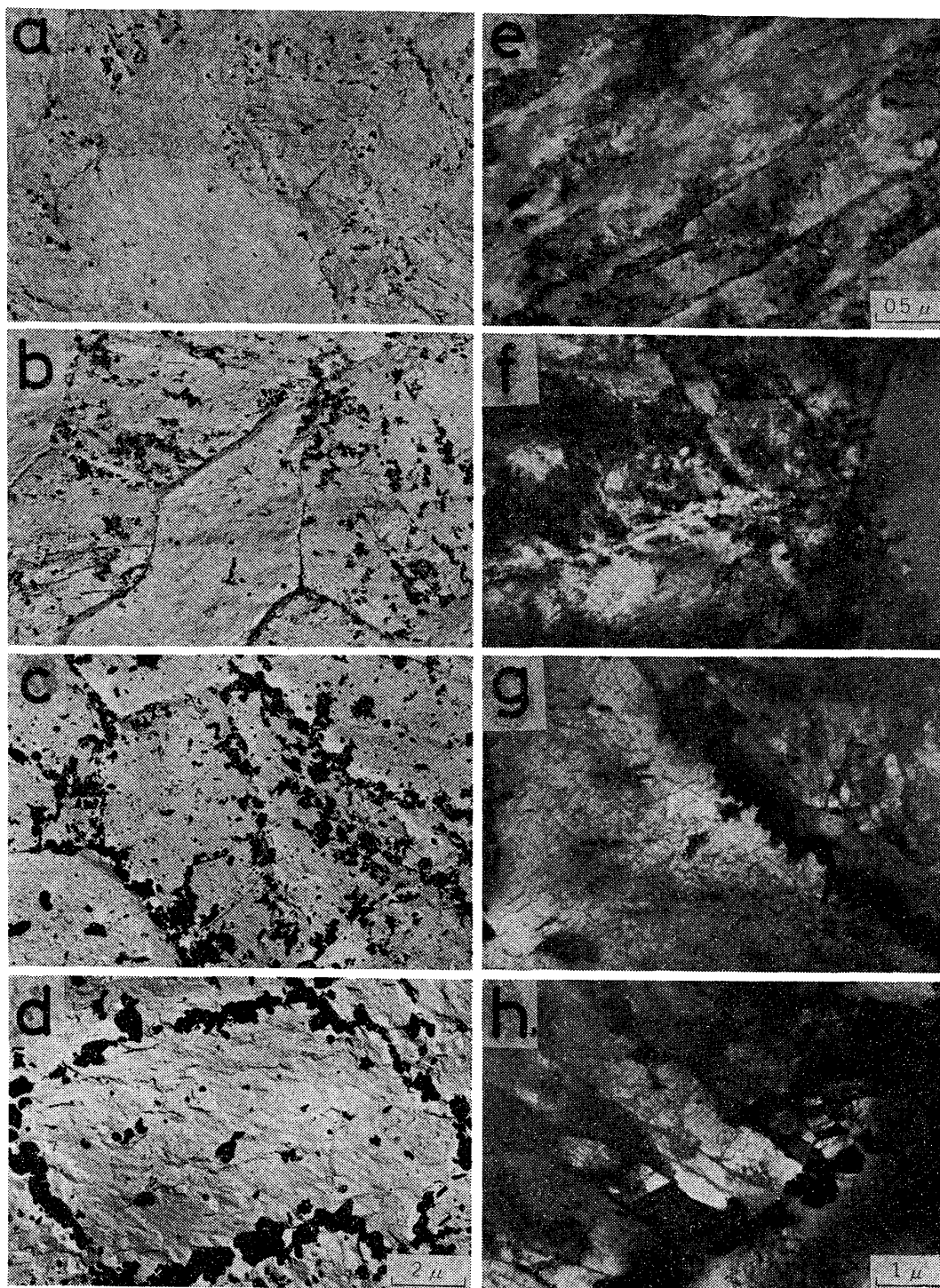
1) 892 鋼の主炭化物は M₂₃C₆ と M₆C である。また、M₂₃C₆ は常に存在する。

2) 金属間化合物の Fe₂Mo は 600°C と 650°C の長時間側では M₆C より安定になつているが 700°C では M₆C が安定である。

3) NbC は 550°C, 600°C 焼もどしの際に検出されたが、他のものでは検出されなかつた。これは焼ならし処理でも NbC は完全に固溶しないため、M₂₃C₆ の析出が少ない 550°C の短時間側で、その未固溶炭化物である NbC がピークとなつて現われるのであろう。EPMA による電解抽出残渣の定量分析¹⁶⁾からは、長時間側でも X線回折で同定できなかつた少量の V および Nb が検出された。しかも漸増していることから V_aC_b, NbC の存在は明らかである。これらの炭化物は長時間側強度に寄与すると考える。

3.2.5 微細組織観察

Photo. 3 は 1050°C×30 min 空冷焼ならし後、650°C×1~3000 h まで焼もどした試料をカーボン抽出レブ



a. e) 1h. b. f) 10h. c. g) 100h. d. h) 3000h.

Photo. 3. Electron micrographs of 892 steel tempered at 650°C for 1~3000h.

カ法 (Photo. 3a~3d) と薄膜法 (Photo. 3e~3h) によつて電顕観察したものである。なお、光学顕微鏡写真からフェライト量を測定したところ約 30% であつた。

Photo. 3a, 3e に 650°C×1h の焼もどし材を示す。フェライト (α) 粒内には一見析出物は観察されないが、薄膜観察によると 500Å ϕ 前後の微細析出物が転位とタングルして観察される。マルテンサイト (α') の lath

境界には 0.2 $\mu\phi$ 以下の $M_{23}C_6$ の球状炭化物が観察された。

Photo. 3b, 3f に 650°C×10h の焼もどし材を示す。 α 粒内の析出物は 0.2 $\mu\phi$ 程度に粗大化し、 α' lath は焼もどしの影響で分解しはじめ、局部的にかなり焼もどしの進んでいる場所 (Photo. 3f) もあるが、全体として大きな差は認められなかつた。

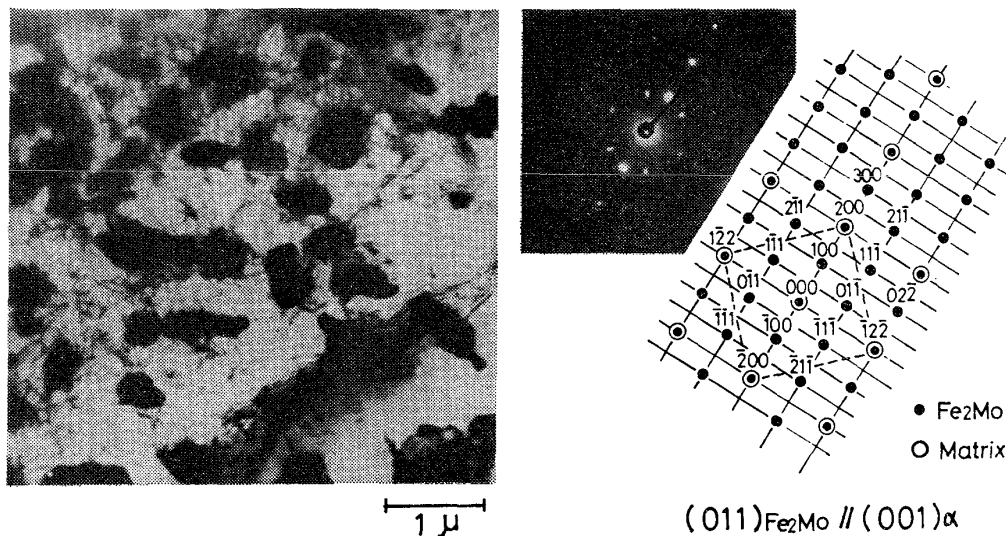


Photo. 4. Transmission electron micrographs of precipitates within ferrite grain and selected diffraction pattern of its precipitates.

Photo. 3c, 3g に 650°C×100h の焼もどし材を示す。α粒内には棒状と塊状 (Fe₂Mo) と、0.1μφ以下の球状析出物が観察される。α'lath 境界の炭化物も 0.5μφ程度に粗大化するが、α-α'境界の析出物は顕著な凝集粗大化を起している。

Photo. 3d, 3h に 650°C×3000h の焼もどし材を示す。マトリックスはかなり回復が進行し、α粒内の棒状析出物は消失し、Fe₂Mo の凝集粗大化が認められ、α'lath 境界の炭化物は約 1 μφになる。

無応力状態の焼もどし材はクリーブ破断材と異なり、炭化物および析出物反応の遅滞、促進、それにマトリックスの回復にもかなりの差があり、一律に比較することはできないが、その傾向を知ることができると考えてよいであろう。

フェライト粒内に析出した Fe₂Mo の透過電顕組織と電子線回折、それに Fe₂Mo と母相との結晶方位関係の一例を Photo. 4 に示す。現在のところ本鋼では、フェライトと Fe₂Mo の結晶方位関係は



を認めている。

Fig. 3 における 600°C と 650°C のクリーブ破断曲線の傾きにかなりの差があるため、この原因を調べるため破断材の組織観察を行なった。炭化物の種類は Table 6 に示したように相違はなく、長時間側で M₂₃C₆、Fe₂Mo、M₆C が析出している。組織的な差は 600°C破断材の方が炭化物の粒界および粒内の析出が遅い。650°C破断材においては、7.4h-24 kg/mm₂ で α粒内に 200Å 程度の微細析出物 (Fe₂Mo) が P. F. Z. を形成し、α'lath 境

界には M₂₃C₆ の炭化物が直線的に並んでいるのが観察される。79.0h-18 kg/mm₂ になると α粒内の Fe₂Mo は凝集粗大化してくる。粗大化につれて P. F. Z. の幅は縮小される。長時間側では 5520h-15kg/mm₂ と 1386h-10 kg/mm₂ と時間、応力差があるにもかかわらず、粒界中の析出物の大きさにさほどの差は認められなかつた。これは 600°C 破断材は粒界中の析出炭化物の凝集速度が遅いためと考えられる。したがって、クリーブ破断曲線の傾きは析出物の凝集速度とマトリックスの回復速度の両者に影響されるものと推測できる。

4. 結 言

本研究では 600°C 付近の温度で使用可能な高温強度、延性、耐酸化性、溶接性のバランスのとれたボイラ用耐熱鋼を開発するため種々の実験を行なった。実験にあたっては十分な高温強度を有する TAF 鋼の成分を基礎とし、合金元素添加量の最適化を Mo, V+Nb について行ない、フェライトとマルテンサイトの二相混合組織をもたすべく 892 鋼 (0.05C-10Cr-2Mo-0.1V-0.05Nb) なる組成を決定し、次の結果を得た。

1) 892 鋼の高温強度は、600°C において 18-8 オーステナイト鋼 (SUS 304) および 2¹/₄Cr-1Mo 鋼よりすぐれている。

2) この高温強度は化学成分を最適化することによって達成することができた。

① 主析出物は M₂₃C₆、Fe₂Mo であり、従来の Cr-Mo 鋼でみられた M₃C→M₇C₃→M₂₃C₆ の炭化物変態がクリーブ中になく、仮にあつても極くわずかである。これが高温強度の安定化に寄与している。

② この鋼はフェライトと焼もどしマルテンサイトの二相混合組織を有しており、フェライト中に析出した Fe_2Mo はクリープ破断強度の長時間側においてマトリックスを強化させる。これはフェライト相の微小硬度が焼もどし時間の経過にしたがって増加することからも間接的に証明される。

③ V+Nb の最適添加は V_aC_b や NbC の析出物によつて、マトリックスを短時間側で強化させるだけでなく、長時間側で高強度を維持するのに寄与すると考える。

3) 使用目標温度における焼もどし脆化を調べるため、 600°C 焼もどしでシャルピー衝撃試験を行なつたが、この試験温度に関するかぎり著しい脆化は認められなかつた。

4) 892 鋼のクリープ破断伸びは 20% 以上あり、実用上問題はないが、延性、靱性、溶接性および加工性(本鋼は常温強度が少し高い)の改善のためには $800^\circ\text{C} \times 1\text{h}$ 焼もどしによつて可能である¹⁷⁾。

終わりに本研究を行なうにあたり、実験に協力された東京大学工学部 土山友博氏、同大学院生 佐藤隆樹氏(現新日本製鉄)、山下幸介氏に深く感謝いたします。

文 献

- 1) 藤田利夫: 電気製鋼, 44 (1973) 4, p. 286
- 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. BAKER: JISI, 198 (1960), p. 464
- 4) M. CAUBO and J. MATHONET: Revue de Métallurgie, 66 (1969), p. 345
- 5) 行俊照夫, 西口和彦: 耐熱金属材料委員会研究報告, 16(1975), p. 115
- 6) 藤田利夫: 東京大学学位論文, (1960)
- 7) 芥川 武, 藤田利夫: 鉄と鋼, 41(1955), p. 98b
- 8) T. FUJITA, T. SATO, and N. TAKAHASHI: Trans. ISIJ, 18 (1978), p. 115
- 9) T. FUJITA and N. TAKAHASHI: Trans. ISIJ, 18 (1978), p. 269
- 10) 成田貴一, 小山伸二: 神戸製鋼技報, 16(1966), p. 179
- 11) 今井勇之進, 庄野凱夫: 鉄と鋼, 54(1967), p. 396
- 12) L. MEYER: Z. Metallk., 58 (1967), p. 396
- 13) T. H. JOHANSON, N. CHRISTENSEN, and B. AUGLAND: Trans. Met. Soc. AIME, 239 (1967), p. 1651
- 14) 木下和久: 東京大学学位論文, (1975)
- 15) J. KOUTSKY and J. JEZEK: JISI, 200 (1962), p. 938
- 16) 朝倉健太郎, 藤田利夫: 鉄と鋼, 64(1978), S 869
- 17) 朝倉健太郎, 田中清文, 藤田利夫: 鉄と鋼, 65 (1979), S 416