

© 1982 ISIJ

## 12Cr 耐熱鋼の長時間クリープ破断特性と微細組織

論 文

朴 翊 旻\*・藤 田 利 夫\*<sup>2</sup>Long Term Creep Rupture Properties and Microstructure  
of 12% Cr Heat Resisting Steels

Ik-Min PARK and Toshio FUJITA

## Synopsis :

Long term creep rupture properties and microstructure of 12% Cr heat resisting steels have been investigated. It has been found that solid solution hardening by addition of Mo is very effective on long term creep rupture strength, but precipitation or dispersion hardening by individual addition of V or Nb is less effective. In the case of Nb, the presence of excessive amounts of undissolved NbC leads to coarsening of MX precipitates, and a marked drop in long term creep rupture strength. The combined addition of V+Nb with Mo and B leads to the superior 30 000 h creep rupture strength. The parabolic-like decrease in creep rupture curves at 650°C is well concerned with the microstructural changes, in particular, subgrain growth. Microstructural differences between long term crept specimens at 600°C and short term crept specimens at 650°C were discussed by considering the parameter,  $T(C+\log t)$ . Long term specimens at 600°C exhibit higher dislocation density substructure with intensive precipitation reactions which include both fresh precipitation in laths and agglomeration at boundaries, and exhibit intergranular fracture probably caused by stress concentration around the agglomerates at boundaries, whereas short term specimens at 650°C exhibit transgranular fracture. It is considered that the deviation of long term creep rupture time from extrapolated values is caused by differences in precipitation hardening level and fracture mode.

## 1. 緒 言

火力発電用耐熱鋼は高温長時間使用中に組織変化を起こしながらクリープ変形し、破断にいたる例が多く<sup>1)</sup>、そのためクリープ挙動と組織との関係を調べた研究が数多く行われている<sup>2)~4)</sup>。しかし、これら研究の多くは経済的問題や試験時間の制約のために比較的短時間の試験結果に基づいており、時間に依存するクリープ特性の変化を説明するには不十分である。また長時間クリープ破断強度を短時間試験結果に基づいて Larson-Miller 法(以下 LM 法と記す)などの外挿法<sup>5)</sup>によつて推定する場合誤差が生じることが多い。この原因としては下部組織の変化や破断様式の変化などが考えられるが、詳細はまだまだ明らかにされていない。さらにクリープ破断曲線の折れ曲がりや通常よく認められる現象であるが、要因について不明な点が多い。

そこで、本研究では 12Cr 系耐熱鋼の長時間クリープ破断特性と組織の関係を明らかにするため、10 000~60 000 h の長時間クリープ破断材を中心に組織観察を詳細に行い、クリープ破断特性と下部組織との対応を検討

した。組織観察は従来抽出レプリカによる観察が多くなされているが、本研究では下部組織の詳細な変化を知るため薄膜透過電顕観察を主に行つた。

## 2. 実験方法

## 2.1 供試材と熱処理

供試材の化学組成を Table 1 に示す。S1 は基本鋼、S2, S3 はそれぞれ Mo, V を単独添加した鋼、S4~S9 は Mo, B を含む鋼に異なる量の V, Nb を添加した複合添加鋼である。S4~S9 のうち S7~S9 は V, Nb をともに含み B 量は S4~S6 にくらべわずか少ない。100 kVA 高周波誘導電気炉で大気溶解した 40 kg の鋼塊を 1100~950°C で鍛造、圧延して直径 20 mm の丸棒にした。1150°C, 1/2 h 油冷の焼入れ、700°C, 1 h 空冷の焼もどし後、標点間直径 6 mm, 標点間距離 30 mm のクリープ破断試験片を作製した。

## 2.2 実験方法

クリープ破断試験は、バネ式マルチ型試験機(長時間側)およびレバー式シングル型試験機(短時間側)を用いて 600, 650, 700°C の各温度で行つた。

昭和 54 年 4 月本会講演大会にて発表 昭和 56 年 4 月 25 日受付 (Received Apr, 25, 1981)

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

\*<sup>2</sup> 東京大学工学部 工博 (Faculty of Engineering, The University of Tokyo)

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

	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	V	Nb	B	N
S 1	0.22	0.43	0.83	0.007	0.012	—	10.56	—	—	—	—	0.037
S 2	0.20	0.36	0.53	0.017	0.017	0.09	11.58	1.07	—	—	—	0.015
S 3	0.20	0.44	0.53	0.005	0.005	0.08	11.85	—	0.38	—	—	0.015
S 4	0.21	0.35	0.85	0.007	0.013	0.05	10.51	1.40	—	—	0.051	0.013
S 5	0.20	0.31	0.89	0.007	0.014	0.05	10.40	1.40	0.20	—	0.042	0.015
S 6	0.19	0.36	0.85	0.008	0.012	0.06	10.35	1.41	—	0.19	0.049	0.016
S 7	0.20	0.32	0.84	0.008	0.010	0.05	10.72	1.44	0.25	0.08	0.027	0.016
S 8	0.20	0.38	0.86	0.009	0.010	0.05	10.59	1.43	0.15	0.15	0.026	0.015
S 9	0.20	0.38	0.83	0.009	0.009	0.05	10.73	1.37	0.12	0.20	0.028	0.017

クリープ破断材の破断部から 10~20 mm の部分を電解分離し、得られた残渣を X 線ディフラクトメーターによる  $M_{23}C_6$  炭化物の格子定数測定、EPMA による元素分析に供した。電解分離は、(1N 塩酸+メタノール) 溶液を用い、20~30 mA/cm<sup>2</sup> の電流密度で 3~6 h 行つた。 $M_{23}C_6$  炭化物の格子定数は Cu-K $\alpha$  線による (024), (224) および (044) 回折ピークから求めた。標準試料として Co 粉末 ( $a=3.545 \text{ \AA}$ ) を用い、ゴニオメータは (1/16) $^\circ$ /min で走査させた。

EPMA による残渣中の元素の定量分析条件は、加速電圧; 20 kV, 試料電流; 0.05  $\mu$ A, ビーム直径; 80  $\mu$ , 計測時間; 10 s である。残渣中の Cr, Mo, V, Nb, Fe の含有率を各元素の標準試料に対する計数値の相対強度から求め、残渣中の元素量と添加元素量の重量比 (以下析出率と呼ぶ) を求めた<sup>†</sup>。

下部組織は加速電圧 150 kV の電子顕微鏡を用いて観察した。試料はクリープ破断試験片の破断部から約 10 mm 離れた標点間部から採取し、0.1 mm 厚まで機械研磨した後、リン酸、クロム酸混液で一次電解研磨し、続いて 0 $^\circ$ C の (氷酢酸+クロム酸+水) 溶液で仕上げ電解研磨した。

また、エネルギー分散型 X 線元素装置 (EDX) が装備されている走査型透過電子顕微鏡 (STEM) を用いて析出物の組成分析を行つた。研磨した試験片表面を Villella 腐食液で処理した後、カーボン蒸着し (硝酸+塩酸+エチレングリコール) 溶液ではく離して得た抽出レプリカを分析に供した。

### 3. 実験結果

#### 3.1 長時間クリープ破断強度

Fig. 1(a)(b) はそれぞれ 600 $^\circ$ C, 650 $^\circ$ C における応力-破断時間線図である。基本鋼 S1 とこれに Mo (S2), V (S3) を単独添加した鋼のクリープ破断強度につ

<sup>†</sup> 残渣 (粉末) 中の元素量を EPMA で定量する場合、標準試料が塊状であるため誤差が生じることが避けられない。しかし同種の鋼においてなされた化学分析による結果<sup>18)</sup>と比較するとその誤差は小さいと判断される。

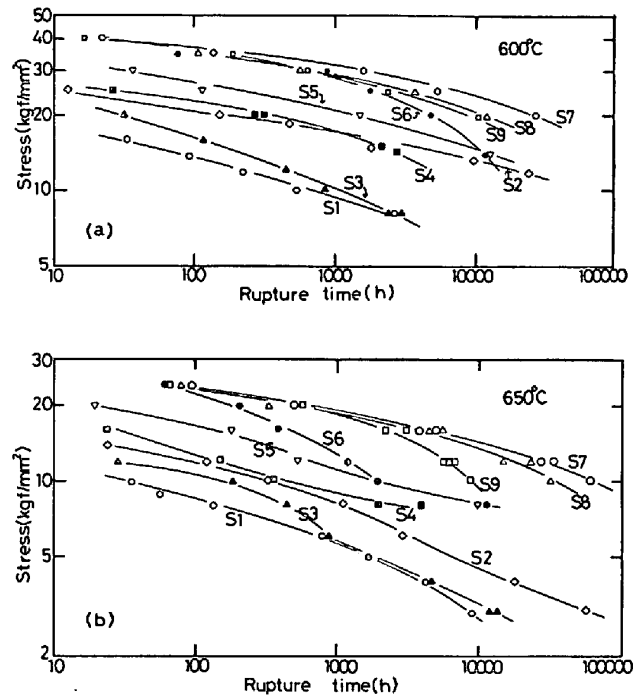


Fig. 1. Creep rupture curves of steel S1-S9 (a) at 600 $^\circ$ C and (b) at 650 $^\circ$ C.

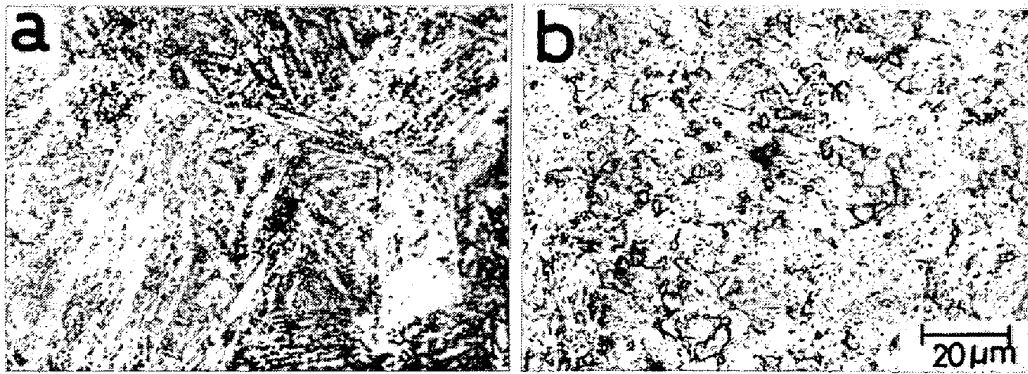
いてみると、Mo 添加は長時間側まで有効であるが、V 添加は長時間側でその効果が著しく低下し、S3 と S1 の長時間強度はほとんど差が見られなくなる。

V, Nb 添加量を変化させた含 Mo, B 鋼では、S4 ~ S6 を比較すると S6 (Nb 添加) は S5 (V 添加) より短時間側での強度は高いが、長時間側での強度低下が大きい。S7 ~ S9 は全体に高強度水準にあるが、S7 (0.25 V, 0.08 Nb) の強度が最も高く、S9 (0.12 V, 0.20 Nb) の強度が最も低い、とくに S9 は 650 $^\circ$ C の長時間側で強度低下が著しい。

#### 3.2 組織

##### 3.2.1 光顕組織

長時間クリープ破断材の光顕組織は大きく 2 つの種類に分けられる。硬さ (DPN) が約 180 以上では焼もどしラス・マルテンサイト組織を呈するが、それ以下ではラス・マルテンサイト組織の痕跡が認められず旧オーステナイト粒界の判別もつかなくなる。そのうえフェライ



a) S9 : 600°C, 20 kgf/mm<sup>2</sup>  $t_r$  = 10595 h (DPN = 238)  
 b) S2 : 650°C, 3 kgf/mm<sup>2</sup>  $t_r$  = 57819 h (DPN = 163)

Photo. 1. Optical micrographs of the long term crept specimens



Photo. 2. Transmission electron micrograph showing the substructure of the specimen which no more exhibits the original tempered martensitic structure. S2 : 650°C, 3 kgf/mm<sup>2</sup>  $t_r$  = 57 819 h.

トの等軸粒が観察されるようになる。これら2つの組織の例を Photo. 1 に示す。

### 3.2.2 下部組織

光顕でラス・マルテンサイト組織の痕跡が認められない程に回復した試料を電子顕微鏡で観察すると、Photo. 2 に示すように大きく成長した亜結晶粒が見られる。

硬さが約 180 以上である試料の下部組織は、Photo. 3 に示すように、一部に亜結晶粒が観察されるもののラス・マルテンサイト組織は消失していない。Photo. 3 は S7 と S9 の 600°C および 650°C 長時間クリープ破断組織を示したものである。600°C ではラス境界および旧オーステナイト粒界に  $M_{23}C_6$  (次項参照) が一部凝集粗大化していることにもかかわらず、ラス内部、ラス境界には微細析出物が分散している。650°C では  $M_{23}C_6$  の凝集粗大化および亜結晶粒の成長が進行しており、ラス内部には微細析出物はほとんど認められない。S9 の下部組織は S7 に比べ、破断時間が短いにもかかわらず、ラス内部での MX 型の析出物 (次項参照) の球状粗大化が顕著で、S7 より転位密度が低く、亜結晶

粒の形成、成長が進んでいる。

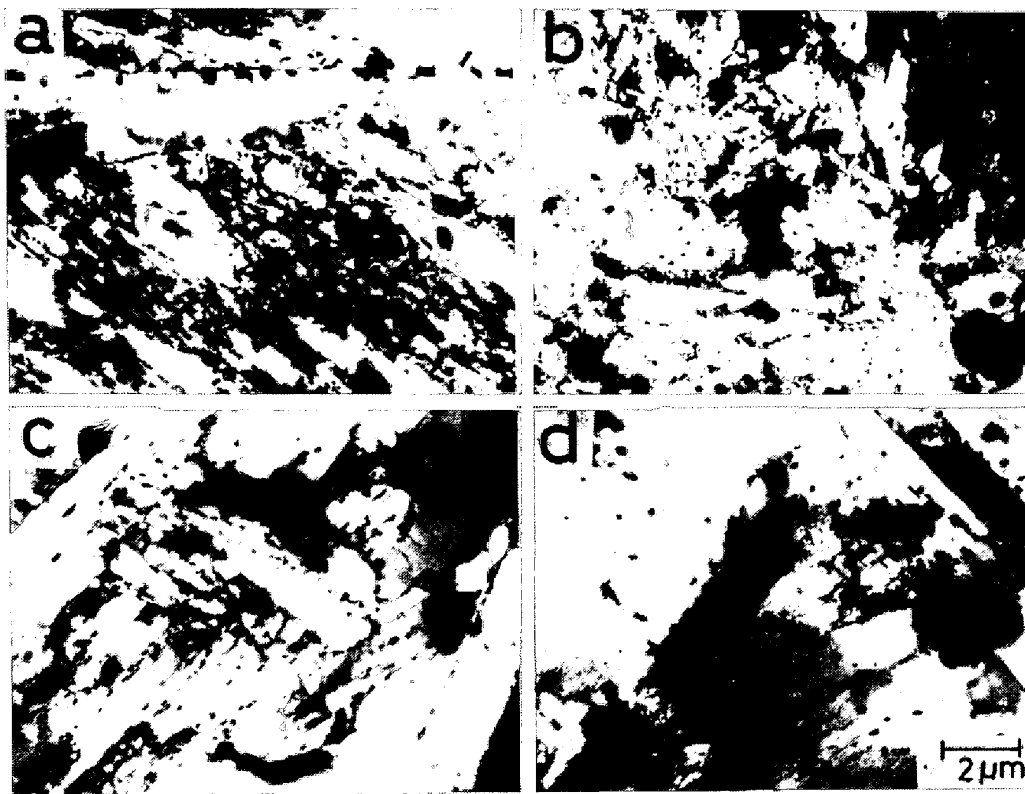
### 3.2.3 析出物

X線回折によると S1~S9 の長時間クリープ中に生じるおもな析出物は、短時間クリープの場合と同様  $M_{23}C_6$  であるが、Mo 添加鋼 (S2, S4~S9) の場合はこれに加えて 600, 650°C, 10 000 h 以上で Laves 相 ( $Fe_2Mo$ ) が検出される。600°C 長時間クリープ破断材では前項で述べたように、旧オーステナイト粒界およびラス境界に  $1 \mu$  以上の凝集析出物が、ラス境界、ラス内部に  $0.2 \mu$  以下の微細分散析出物が観察される。電子線回折により、これら析出物のうち、粒界、ラス境界に見られるものはいずれも  $M_{23}C_6$  炭化物で、ラス内部の析出物は MC (V あるいは Nb 添加鋼, S3, S5~S9 でのみ観察される) と  $M_{23}C_6$  炭化物であることがわかった。S7 における析出物の同定結果の一例を Photo. 4 に示す。Photo. 4(b)(c) は同じ試料から抽出レプリカを取って EDX で調べたものである。

Cr 鋼における典型的な炭化物の変態<sup>6)</sup>、すなわち  $M_7C_3 \rightarrow M_{23}C_6 \rightarrow M_6C$  が生じることが予想されたが、 $M_6C$  が検出されたのは S4 の 650°C 長時間破断材だけで、S2, S6, S9 ではむしろ  $M_7C_3$  が長時間破断材で検出された。なお、高 N12Cr 耐熱鋼 (N > 約 0.04 %) において顕著な析出強化作用を有すると報告されている<sup>7)</sup>。  $M_2X$  相は、球状および棒状の  $Cr_2N$  として S1 でのみ同定された。

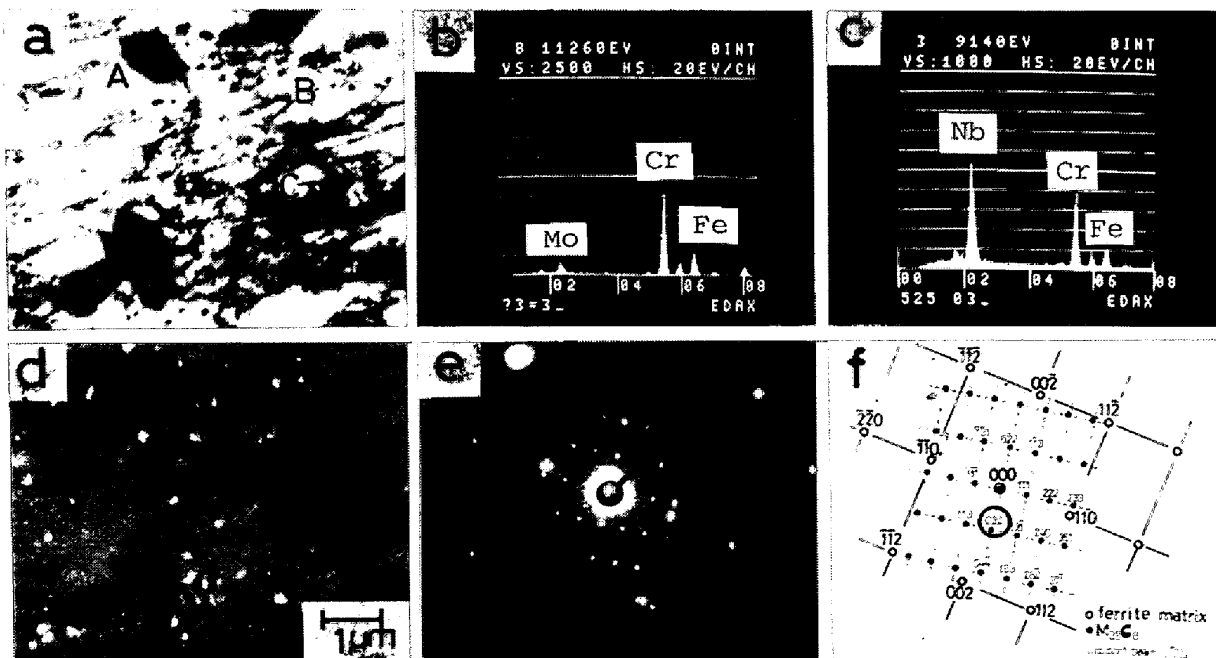
S3 における V の析出率は約 60% であつたが、Photo. 5 に示すような EDX による分析結果から、V は  $M_{23}C_6$  炭化物の M の中に入るのではなく、VC 炭化物 ( $a = 4.28 \text{ \AA}$ ) として析出することがわかつた。なお Photo. 5 で観察されるような微細析出物 (A)、塊状析出物 (B) がそれぞれ MX,  $M_{23}C_6$  炭化物であることは電子線回折により確認している。

また、0.1% 以上の Nb を含む鋼では X線回折によ



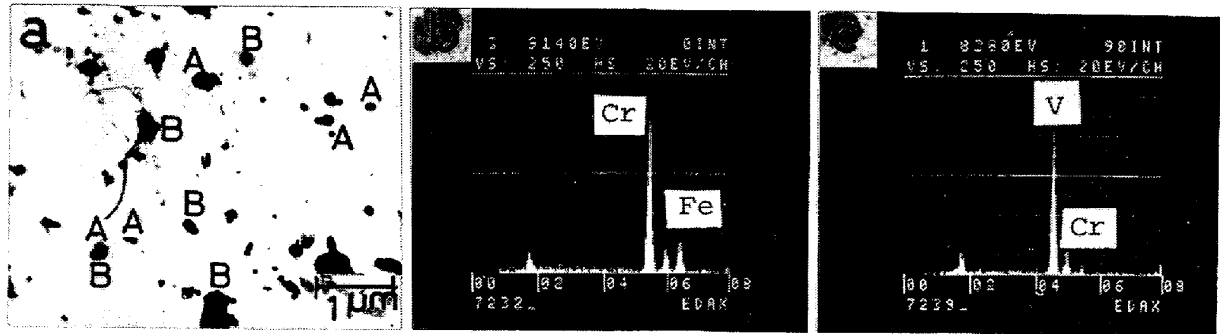
a) S 7 : 600°C, 20 kgf/mm<sup>2</sup>  $t_r=26\,223$  h, b) S 9 : 600°C, 20 kgf/mm<sup>2</sup>  $t_r=10\,595$  h  
 c) S 7 : 650°C, 12 kgf/mm<sup>2</sup>  $t_r=32\,070$  h, d) S 9 : 650°C, 12 kgf/mm<sup>2</sup>  $t_r=6\,398$  h

Photo. 3. Transmission electron micrographs of the long term crept specimens.



(a) Bright field image  
 (b) EDX spectrum of  $M_{23}C_6$  (A and B type)  
 (c) EDX spectrum of MC (C type : within lath)  
 (d) Dark field image using the circled spot in (e) or (f). ( $M_{23}C_6$  : B type : at lath boundary)  
 (e) Electron diffraction pattern of the center region in (a)  
 (f) Key diagram  
 A and B type and C type precipitates were identified as  $M_{23}C_6$  and MC, respectively, by electron diffraction

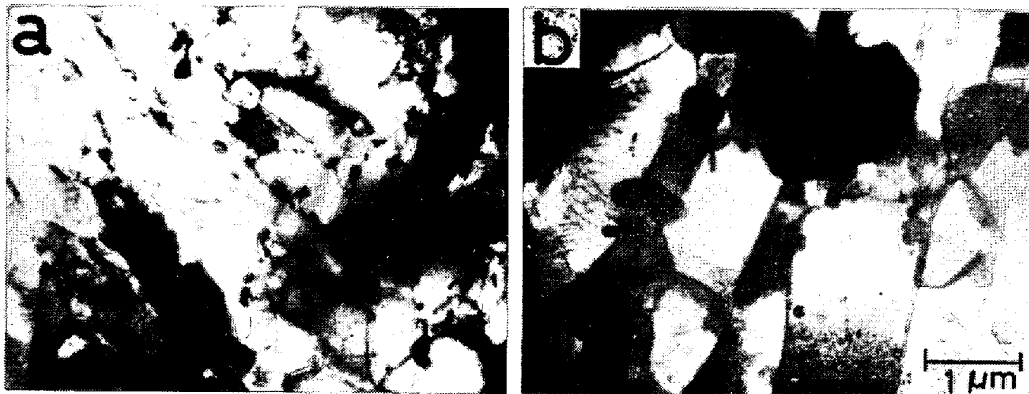
Photo. 4. Precipitate characterization.



(a) STEM image (extraction replica)  
 (b) EDX spectrum of B precipitates ( $M_{23}C_6$ )  
 (c) EDX spectrum of A precipitates (VC)

Photo. 5. Precipitate characterization.

S3; 650°C, 3 kg/mm<sup>2</sup>  $t_r$ =13864 h head region



(a) S2: 650°C, 3 kgf/mm<sup>2</sup>  $t_r$ =57819 h head region  
 (b) S3: 650°C, 3 kgf/mm<sup>2</sup>  $t_r$ =13864 h head region

Photo. 6. Transmission electron micrographs showing the substructural change after agglomeration of precipitates in Mo-added and V-added steels.

つて MX ( $a=4.39\sim 4.43 \text{ \AA}$ ) が同定された。この MX 相は HEDE ら<sup>9)</sup>が指摘した (Nb, V)(C, N) ( $a=4.432\sim 4.440 \text{ \AA}$ ) と格子定数がほぼ同じであるが、本研究の EDX による分析の範囲では、それらには V が含まれていないことがわかった。

X線回折で同定された  $Fe_2Mo$  ( $a=4.72\sim 4.75$ ,  $c=7.67\sim 7.75 \text{ \AA}$ ) は電子線回折、EDX による分析では検出できなかった。

クリープ破断時間による析出量、各添加元素の析出率および  $M_{23}C_6$  の格子定数変化を Fig. 2 (a) (b) (c) に示す。長時間側ほど析出量および  $M_{23}C_6$  の格子定数が増加している。析出率は  $Nb > V > Cr > Mo > Fe$  の順に大きく、長時間側では Mo の析出率が大きくなる。

#### 4. 考 察

##### 4.1 長時間クリープ破断特性と組織に及ぼす添加元素の影響

単独添加鋼 S2 (Mo 添加), S3 (V 添加) の場合, S3 は S2 より長時間クリープ破断強度が著しく低下する。Mo は短時間側では (1) 置換型固溶強化および

IS 効果 (侵入型-置換型元素相互固溶強化)<sup>9)9)</sup> と (2)  $M_{23}C_6$  の安定化効果<sup>2)</sup> (拡散速度が遅い Mo が  $M_{23}C_6$  の M の中に入ることにより  $M_{23}C_6$  の凝集粗大化を遅らす) などの強化作用を有するものと考えられる。長時間側では  $M_{23}C_6$  の凝集粗大化にともなつて析出強化への寄与は小さくなり、また侵入型元素の析出によつて IS 効果も低下し、置換型固溶強化が主な強化要因となると考えられる。実際に Mo の長時間側での析出率は約 40% で、約 60% の Mo はマトリックスに固溶している。この固溶 Mo はマトリックスの回復を遅らせ、S2 の長時間破断強度の維持に役立つものと考えられる。Mo 添加鋼において長時間側で析出する  $Fe_2Mo$  の強度への影響に関しては、本研究では  $Fe_2Mo$  が X線回折でのみしか検出されなかつたので、詳しく検討できなかった。しかし、12Cr 耐熱鋼中の  $Fe_2Mo$  は  $M_{23}C_6$  とくらべて凝集速度が非常に速く<sup>10)</sup>、また長時間側では  $Fe_2Mo$  の析出に相当する分だけ Mo の固溶強化が低下することを考えると、 $Fe_2Mo$  の析出は長時間強度にはあまり有効でないと考えられる。V は短時間側では VC による析出強化作用を示すが、長時間側では VC があ

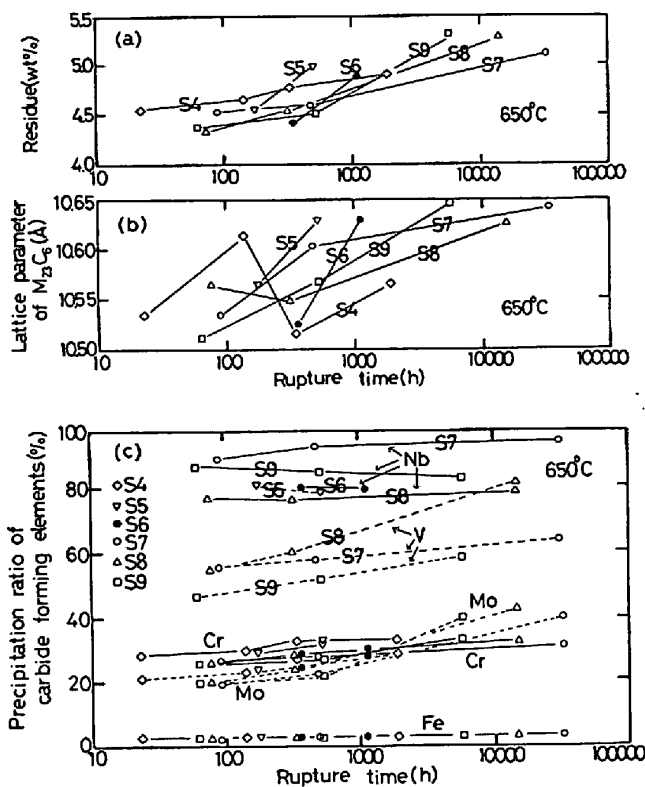


Fig. 2. Precipitate characterization. The change of (a) precipitates amounts, (b) lattice parameter of  $M_{23}C_6$ , and (c) precipitation ratio of carbide forming elements, with rupture time.

る大きさ以上<sup>11)12)</sup>に成長するため強化作用が低下し、かつ  $M_{23}C_6$  の M の中には V は入りやすく (Photo. 5)  $M_{23}C_6$  の安定化<sup>2)</sup>に効かないことから、強化作用が著しく低下すると考えられる。Photo. 6 は S2 と S3 の下部組織を比較したもので、S2 は析出物の凝集後でもマトリックスの回復が遅れているのに対し、S3 は析出物の凝集にともなつてマトリックスが顕著に回復している。

つぎに複合添加材の V, Nb 添加の影響について考察すると、Nb は V と同様クリープの比較的初期段階で MX 型析出物として微細に分散析出して強化作用を示すとともに、あとから析出する  $M_{23}C_6$  を微細化する<sup>13)</sup>とも言われている。V 添加の効果については V 単独添加鋼 (S3) の結果から判断して、この MX による強化は長時間側でいつかは低下すると考えられるが、V を多量に含む複合添加鋼 (S7) では少なくとも 30 000 h 前後までクリープ強度が維持されている。これについては、Nb を含まない S5 でも長時間側で強度が著しく低下するようなことはないことを考えると、Mo あるいは B 添加が有効に働いていることが推察される。また、析出機構については今のところ明らかでないが、Fig. 2 に示すように V の析出率は Nb にくらべて小さい反面、時間

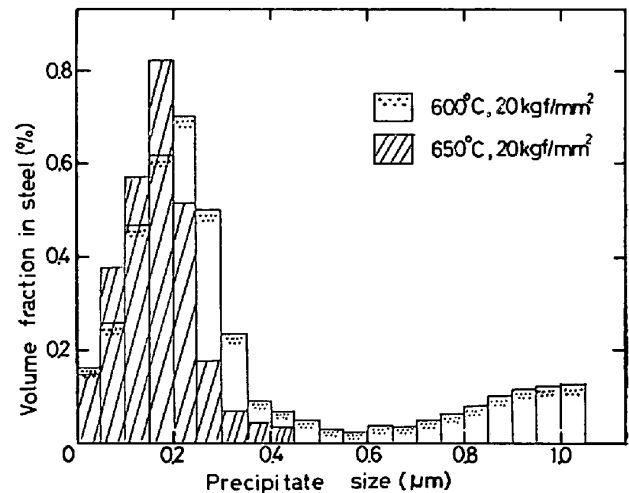


Fig. 3. Precipitate size distribution for steel S7.

の経過とともに上昇する傾向にある。また Fig. 3 は S7 の破断材で観察された析出物の大きさの分布を示したものであるが、クリープ強度に寄与すると考えられる微細な析出物<sup>11)</sup>の割合は長時間側でも大きく低下するようにはない。S7 におけるすぐれた長時間破断強度はこうした析出挙動とも関係しているものと考えられる。

一方、Nb を多く含む複合添加鋼、例えば S6, S9 では比較的早期に強度低下が生じる。V, Nb のオーステナイト中への固溶度に関する従来の研究報告<sup>14)15)</sup>を参照すると、1 150°C の溶体化処理では 0.2% 程度の V は完全に固溶するが、0.04% 以上の Nb は固溶しないで未固溶 NbC として残存する。Nb を多く含む複合添加鋼では、短時間側では MX の析出が著しくこれによつて強化されるが、長時間側になるにつれて MX の新たな析出は少なくなり、さらに未固溶 NbC を含む MX 型析出物相互の顕著な凝集粗大化が生じ 0.2  $\mu$  程度まで球状に成長する。このため析出強化作用が著しく低下し、10 000 h 前後からクリープ破断強度が低下するものと考えられる。

## 4.2 LM 法と組織

### 4.2.1 長時間クリープ破断組織モデル

前報<sup>16)</sup>では、短時間破断材を用いてクリープ中の組織変化を転位密度および粒界析出物の直径とを LM 法で整理してモデル化した。そのモデルによれば 600°C 長時間側では析出物の凝集にともなう亜結晶粒の成長が予測される。しかし、本研究においてなされた 600°C 長時間破断材の組織観察によれば LM 法による予想より析出物の量は多く粒界凝集度は大きい、転位密度は長時間側まで微細析出がつづくためか LM 法から予想されるほど低下しない。すなわち、クリープ中の組織変化を試験温度による析出反応の違いなどを考慮せずに LM

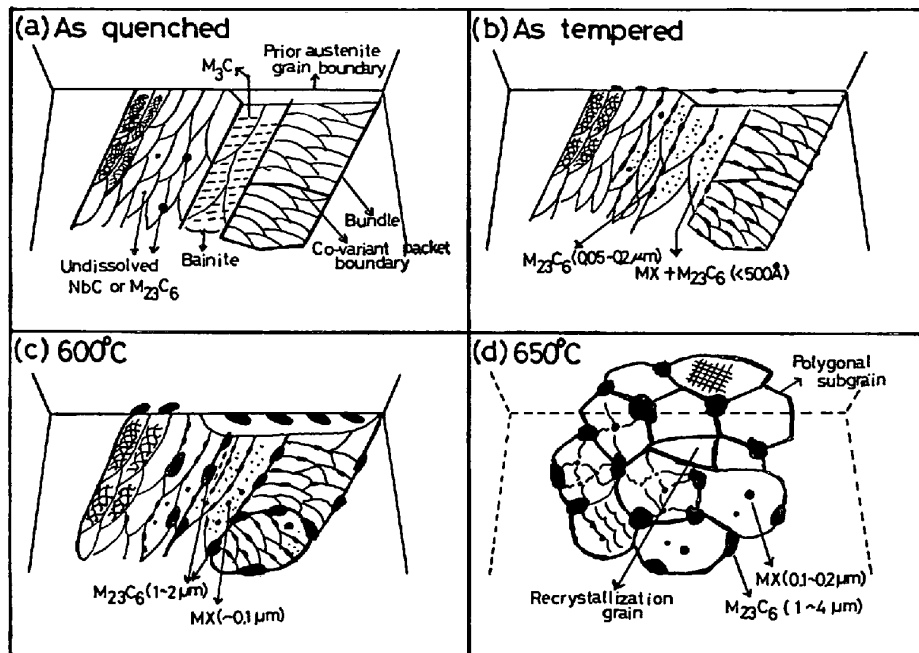


Fig. 4. Schematic representation of microstructure of the 12CrMoVNb steel after long term creep test.

Table 2. Comparison of long term creep rupture time with extrapolated value by Larson-Miller method at the same stress condition.

20 kgf/mm <sup>2</sup>	Short term data		Extrapolated value				Long term data	
	650°C, $t_r$ (h)		C*1	$t_{r1}$ (h)	C*2	$t_{r2}$ (h)	600°C, $t_r$ (h)	
S 7	498		35.2	73 747	31.6	45 873	26 223	
S 8	321		34.8	43 973	29.0	20 464	11 650	
S 9	568		31.1	49 353	25.7	24 212	10 595	
12 kgf/mm <sup>2</sup>	700°C, $t_r$ (h)		C*1	$t_{r1}$ (h)	C*2	$t_{r2}$ (h)	650°C, $t_r$ (h)	
S 7	354		35.2	39 256	31.6	25 055	26 934, 32 070	
S 8	225		34.8	23 129	29.0	11 219	14 106, 22 968	
S 9	222		31.1	14 359	25.7	7 320	5 550, 6 218, 6 398	

C\*1, L. M. constant, is optimized with relatively short term creep rupture data below 2000 h by method of least squares, and C\*2 is optimized with all data.

法で外挿することはかなりの誤差を生じることがわかる。

長時間破断材の組織観察結果に基づいて、600°Cおよび650°C長時間側における組織変化を模式的に示したものがFig. 4である。焼入れのままの下部組織は(a)に示すように少量の下部ベイナイトを含むラス・マルテンサイト組織である。旧オーステナイト粒内にはバンドル(あるいはパケット)、コバリアントパケット(あるいはブロック)、ラスが観察される。ラス内部にはセメンタイトと未固溶NbCおよび $M_{23}C_6$ が残存する。700°Cで1h焼もどし処理すると(b)に示すようにセメンタイトは再固溶し、ラス境界、旧オーステナイト粒界には長さ0.05~0.2 $\mu$ の針状、板状の $M_{23}C_6$ が、ラス内部には500Å以下の微細析出物が生成される。600°C長時間クリープ破断材の組織の特徴を(c)に示す。旧オーステナイト粒界だけでなくバンドル境界、コバリアントパ

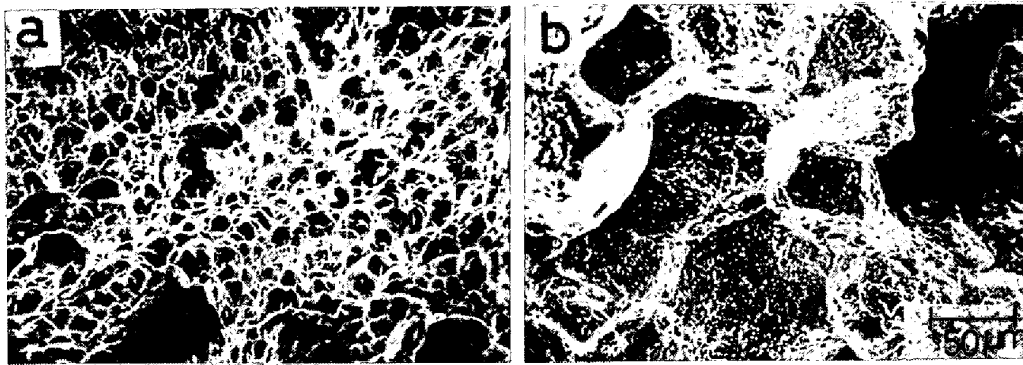
ケット境界でも $M_{23}C_6$ は1~2 $\mu$ まで凝集粗大化しているが、微細析出物も多く存在している。クリープ中のラス境界移動によつてラス幅が若干広がるもののマトリックスの回復は遅くラスの形態は依然として明りようである。650°Cでは(d)に示すように基本的には前報のモデルと大きな差がないが、回復がさらに進行すると、旧オーステナイト粒界、バンドル境界、コバリアントパケット境界付近の回復が顕著で、等軸の亜結晶粒や再結晶粒が観察されるようになる。光頭でもラス・マルテンサイト組織の痕跡は認められなくなり、等軸フェライト粒が多数見られるようになる。

#### 4.2.2 LM法による推定破断時間と実測時間のずれの要因

Table 2は応力20 kgf/mm<sup>2</sup>および12 kgf/mm<sup>2</sup>一定の場合、650°Cと700°Cの短時間データからLM法によつて600°Cと650°Cの長時間破断時間を推定

Table 3. Microstructural differences between long term crept specimens at 600°C and short term crept specimens at 650°C.

20 kgf/mm <sup>2</sup>	D. P. N.		Lath width ( $\mu$ )		Precipitates amounts (wt%)		Mean diameter of precipitates ( $\mu$ )		Lattice parameter of $M_{23}C_6$ ( $\text{\AA}$ )	
	600°C	650°C	600°C	650°C	600°C	650°C	600°C	650°C	600°C	650°C
S 7	286	257	0.31	0.37	5.48	4.58	0.147	0.109	10.640	10.595
S 8	278	244	0.41	0.57	5.54	4.57	0.167	0.121	10.609	10.522
S 9	281	254	0.38	0.49	5.43	4.47	0.188	0.124	10.587	10.569



a) S 8 : 650°C, 20 kgf/mm<sup>2</sup>  $t_c=321$  h  
 b) S 8 : 600°C, 20 kgf/mm<sup>2</sup>  $t_c=11\ 650$  h

Photo. 7. Scanning electron micrographs showing the differences in fracture mode between short term crept specimens at 650°C and long term crept specimens at 600°C.

した結果と実測値を示したものである。LMパラメータの定数Cは最小二乗法<sup>17)</sup>によつて最適化させたものであつて、C\*<sup>1</sup>は破断時間2000h以下のデータから、C\*<sup>2</sup>は全データから求めたものである。700°Cの短時間データから650°Cの破断時間を推定する場合には実際の破断時間とのずれが比較的小さいが、650°C短時間データから600°C長時間側の破断時間を推定する場合にはずれが大きいが、とくにC\*<sup>1</sup>による推定破断時間は実際の破断時間の3倍以上になることもある。650°Cの短時間材と600°C長時間材の組織的特徴のいくつかをTable 3に示す。S7~S9ともに、600°C長時間材のほうが650°C短時間材より析出量が多く、析出物の凝集度および $M_{23}C_6$ の格子定数が大きい。また前者のほうが試験片標点間部の硬さが高くラス幅が狭い。すなわち、前項でも若干述べたように600°C長時間材では、析出物が凝集粗大化するにもかかわらず回復が顕著に遅れている。この回復の遅れは、Fig. 3に示すように600°Cでは析出反応が長時間側までつづき、クリーブ強度に寄与すると考えられる微細な析出物の量が長時間クリーブ後も大きく減少しないことに起因してると考えられる。Table 2とTable 3を比較すると650°Cにおける回復度に比して600°Cでは回復が遅れているにもかかわらず600°C長時間破断時間は予想外に短いことがわかる。この原因は以下のように600°C長時間材における破断様式を考えるとよく説明できる。すなわち、S7~

S9の600°C長時間材はいずれも粒界脆性破面率が30~50%であるが、650°C短時間材は粒内延性破面を示す。Photo. 7はその1例でそれぞれS8における650°C, 600°Cの破断材の破面である。600°C長時間材で見られる粒界破面はその様相から、1~2 $\mu$ の粒界凝集析出物からはく離れた破面であると考えられ、主として粒界凝集析出物に起因する応力集中によるボイドの生成、成長により生じるものと判断される。このような粒界脆化はクリーブ破断強度をかなり低下させ、LM法推定の誤差の一因となると考えられる。

700°Cの短時間データから650°Cの長時間破断時間を推定する場合は実際の破断時間とのずれがそれ程大きくない。これは、前項でも述べたようにLM法で整理すると700°C短時間材と、650°C長時間材との組織に大きな差が見られないこと、破断様式にも違いがないことと対応していると考えられる。

#### 4-3 クリーブ破断曲線の折れ曲がりと組織

Fig. 1(b)に示したように650°Cにおいては長時間側になるにつれてクリーブ破断強度が顕著に低下する鋼種(たとえばS6)がある。このような強度低下(応力-破断時間線図の下方への折れ曲がり)の原因は、650°Cにおいては、S4の8kgf/mm<sup>2</sup>を除くすべてが粒内延性破壊を示すことから主として下部組織の変化と対応させることができる。

Fig. 5, 6はそれぞれ650°Cにおけるクリーブ破断



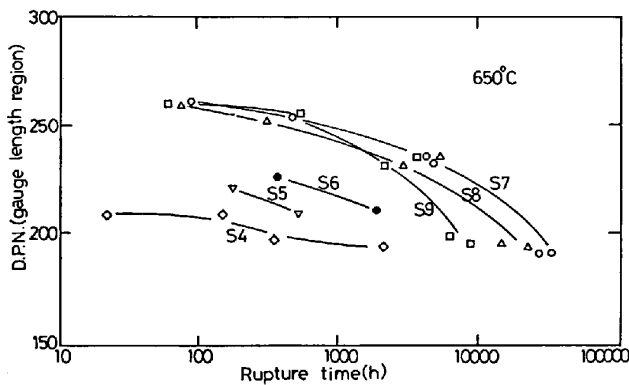


Fig. 5. The change of hardness at gauge length region with rupture time.

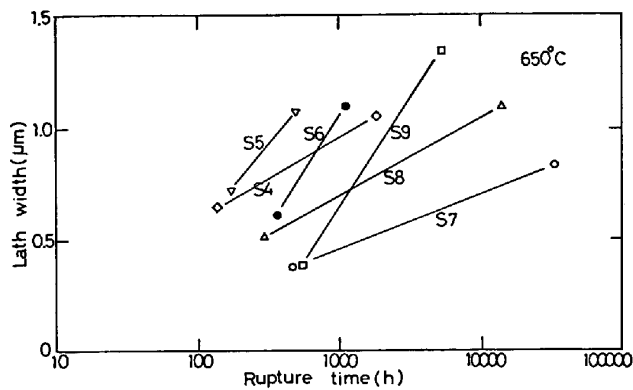


Fig. 6. The change of lath width with rupture time.

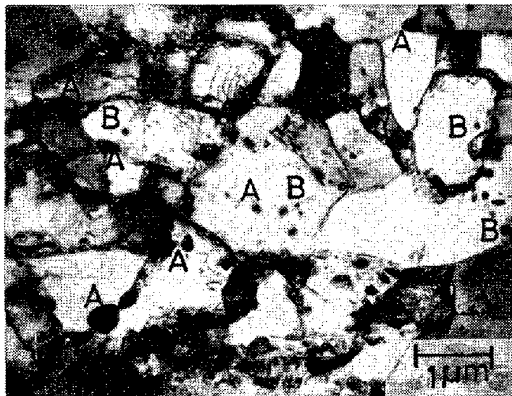


Photo. 8. Transmission electron micrograph showing the substructure of the specimen at the deviation point of linear extrapolation in the stress-rupture time relations  
S 6 : 650°C, 16 kgf/mm<sup>2</sup>  $t_r=366$ h (A;  $M_{23}C_6$  B:MX)

時間に対する標点間部の硬さおよびラス幅（あるいは亜結晶粒の直径）の変化を示したものである。それらはいずれも 650°C の応力-破断時間線図とほぼ対応した変化を示し、長時間クリーブ破断強度が低下する鋼ほど硬さおよびラス幅の変化が大きい。応力-破断時間線図の直線外挿からずれる起点の組織は、Photo. 8 および

Photo. 3-b, d でもわかるように、クリーブ中の活発なラス境界移動などともなるラス境界上の  $M_{23}C_6$  の凝集粗大化の段階を示し、とくに亜結晶粒の成長が顕著である。したがって、650°Cにおけるクリーブ破断曲線の下方への折れ曲がりには、クリーブ中の下部組織の変化とくに亜結晶粒成長に起因するものと考えられる。

## 5. 結 論

Mo, V を単独添加した 12Cr 鋼と、V, Nb 量を変化させた含 Mo, B 複合添加 12Cr 鋼の 10 000~60 000 h クリーブ破断特性と下部組織の関係を調べ、つぎのような結論を得た。

1) Mo 単独添加鋼は長時間側でも Mo の固溶強化作用によりすぐれたクリーブ破断強度を示すが、V 単独添加鋼では VC が凝集粗大化し強化作用が低下するため長時間クリーブ破断強度が低下する。

2) Nb を比較的多く含む複合添加鋼は未固溶 NbC を含む MX 析出物の顕著な凝集粗大化によつて 10 000 h 前後からクリーブ破断強度が著しく低下する。V を多く含む複合添加鋼では MX 析出物の微細分散析出による強化作用が Nb 添加鋼より長時間側まで維持されるため、30 000 h 程度までクリーブ破断強度は低下しない。

3) 12CrMoVNb 鋼において、応力一定の場合、650°C 短時間破断材による 600°C 長時間側の LM 法推定破断時間および組織を実際の長時間材のものと比較すると、600°C 長時間材のほうが LM 法推定より析出物の凝集度は大きいもののマトリックスの回復が顕著に遅れるが、破断時間は LM 法推定より低下する。これは 600°C 長時間破断材では粒界脆性破壊が生じ、典型的な粒内延性破壊を呈する 650°C 短時間破断材と比較してクリーブ破断強度が低下するためである。

700°C 短時間材から LM 法により 650°C 長時間側の破断時間および下部組織を推定する場合には、ずれが比較的小さく、また破断様式も同じである。

4) 650°C におけるクリーブ破断曲線の下方への折れ曲がりには下部組織の変化とくに亜結晶粒の成長と対応して生じる。

終わりに本論文に対し種々討論をしていただいた東京大学工学部柴田浩司助教授、土山友博氏に深く感謝いたします。

## 文 献

- 1) 渡辺十郎：第 23 回材料強度と破壊，国内シンポジウム論文集，(1978)，p. 79
- 2) E. A. LITTLE, D. R. HARRIES, and F. B.

- PICKERING : Ferritic Steels for Fast Reactor Steam Generator, BNES, London (1978), p. 136
- 3) A. HEDE and B. ARONSSON : JISI, 207 (1969), p. 1241
  - 4) J. KOUTSKY ; JISI, 205 (1967), p. 763
  - 5) 横井 信, 門馬義雄: 鉄と鋼, 65 (1979), p. 831
  - 6) 谷野 満: 日本金属学会会報, 6 (1967), p. 23
  - 7) K. J. IRVINE, D. J. CROWE, and F. B. PICKERING ; JISI, 195 (1960), p. 386
  - 8) B. B. ARGENT, M. N. van NIEKERK, and G. A. REDFERN ; JISI, 208 (1970), p. 830
  - 9) 門間改三, 須藤 一, 小北英夫: 日本金属学会誌, 29 (1965), p. 941
  - 10) 小松周一, 中橋昌子, 中村新一, 中村義夫: 学振123 委報告, 21 (1981), p. 1
  - 11) J. B. BAIRD, A. JAMIESON, R. R. PRESTON, and R. C. COCHRANE : Creep Strength in Steel and High Temperature Alloys (1974), p. 207 [The Metals Society, London]
  - 12) K. SUZUKI, T. NISHI, T. MUTA, and T. HIROTA : Trans. ISIJ, 11 (1971), p. 1
  - 13) T. SHINODA, R. TANAKA, T. MIMINO, and K. KINOSHITA : Proceedings ICSTIS, Suppl. Trans. ISIJ, 11 (1971), p. 1224
  - 14) H. NORDBERG and B. ARONSSON : JISI, 206 (1968), p. 1263
  - 15) 成田貴一: 日本金属学会会報, 8 (1969), p. 49
  - 16) 朴 翊旻, 朝倉健太郎, 藤田利夫, 渡辺十郎: 鉄と鋼, 66 (1980), p. 82
  - 17) 三宅英徳, 朝倉健太郎, 藤田利夫: 鉄と鋼, 66 (1980), S1101
  - 18) T. FUJITA, T. SATO, and N. TAKAHASHI : Trans. ISIJ, 18 (1978), p. 115

## コ ラ ム

### 中 流 意 識

最近の政府統計によると、国民の中流意識について、その増加傾向が更に高まりつつあるとのことである。

かつて、第二次大戦後 10 年余の日独両国における産業復興とめざましい経済発展を視察・分析した英国の Robinson 報告にも、その要因の一つとして、高等教育の普及と国民の中流意識とが挙げられている。

中流階層が主流を占める国では、情報流通が効率よく行われ、また、技術面では、その改善策の推進が容易で、しかも広い分野にいきわたるため、生産活動が盛んになるのであろう。

さて、一貫製鉄所では casting, 熱間・冷間圧延など、いわゆる加工技術が中流に相当し、上流に製鉄・製鋼、下流に板・棒・管などの製品 (ユーザーにとつては材料) があり、その間にあつて、上流の影響を強くうけつつ、下流に影響を及ぼしている。クレームは下流からうけ、上流につける立場にもある。こうしたことから、加工に関係する技術者は、常に上・下流の双方と深くかかわり、それらについての理解度が高いと

いわれている。

一方、金属学研究の面でみると、加工関係の研究者には、金属の物性など基礎的研究分野—上流—における成果を利用し、加工過程において、材料または製品—下流—に新しい諸々の機能を付与することが求められている。

機械・構造物などの設計 (上流) ; 加工 (中流) ; 製品・部品 (下流) の流れの中でも、加工技術は中流にある。

日本の産業構造に占める生産技術、すなわち中流技術の役割が極めて大きいことは、よく知られているが、改めて、加工技術者・研究者の意識構造はいかに、ということになると、こうした立場からの発言は意外にとぼしいように思われる。

制御圧延の成功にみられるように、新しい材料および製品の開発に、中流にある技術者は積極的に取り組む必要があろうし、また、こうした技術開発に当たつて最も期待されているのは、こうした意識の高い技術者ではあるまいか。

(東京大学工学部 宮川松男)