

12%Cr-15%Mn オーステナイト鋼の高温強度 に及ぼす V と W 添加の影響

/////////
論文
/////////

宮原 一哉*・裴 東樹*²・酒井 英典*²
稲波 純一*³・細井 祐三*

The Effect of V and W Addition on the High Temperature Strength Properties of 12%Cr-15%Mn Austenitic Steels

Kazuya MIYAHARA, Dongsu BAE, Hidenori SAKAI,
Jun-ichi INAMI and Yuzo HOSOI

Synopsis:

The effect of W and V on the high temperature strength properties of 12%Cr-15%Mn austenitic steels was studied from the view point of precipitation hardening and internal stress. The contribution of W addition to the tensile and creep-rupture strength was not so large. By contrast the combined addition of W and V increased the strengths considerably. These are resulted from the precipitation of fine vanadium nitride (VN) within grains and the enhancement of $M_{23}C_6$ type carbide precipitation at grain boundaries. The V added material had large internal stress value which is considered to be due to dislocation movement disturbed by fine vanadium nitrides.

Key words: reduced radio-activation materials; high Mn austenitic stainless steels; first wall materials of fusion reactor; high temperature strength; creep-rupture strength; vanadium nitride; internal stress; age-hardening.

1. 緒 言

Ni を含有するステンレス鋼を原子炉材料として使用する場合、中性子照射により長寿命の放射性同位元素である ^{63}Ni が生成する為、材料の放射能が長年月にわたり高く維持される。これは装置の保守管理及び材料の廃棄処分に対し、不都合であることから^{1)~4)}、Fe あるいは Cr と同等な放射能の減衰を示す Mn を利用し、Ni を Mn で置換した Cr-Mn 系オーステナイトステンレス鋼が核融合炉第一壁構造用低放射化鉄鋼材料の一候補材と考えられ、微細組織及び強度に関して多くの研究が為されている^{5)~13)}。欧米、特にアメリカでは、Fe-Cr-Mn 合金の照射特性に関する研究が非常に精力的に行われ、Mn の耐スエリング性向上効果などが報告されているが^{5)~8)}、高温材料としての基本的特性である組織安定性と高温強度に関する研究は少ない。岡崎らは Fe-

Cr-Mn 合金の溶体化組織と溶体化材の靱性及び σ 相生成に関する研究を行い、それらに及ぼす合金元素の影響を明らかにした⁹⁾¹⁰⁾。特に、オーステナイト相の安定性、靱性の改善、また σ 相生成防止には、C+N の複合添加が有効であるとしている。又、岡崎ら¹¹⁾、Hosoi ら¹²⁾、Miyahara ら¹³⁾ は高温強度特性改善にも C+N の複合添加及び W, V の添加が効果的であることを報告している。そこで、本研究ではこれら C, N, W, V の高温強度に対する効果を微細組織、内部応力の観点から明らかにする目的で研究を行った。

2. 実験方法

2.1 供試材及び熱処理条件

本実験に使用した試料の化学組成を Table 1 に示す。12%Cr-15%Mn を基本成分として選んだのは次の理由による。①15%Cr 以上の Fe-Cr-Mn 系では σ 相が容

平成 4 年 2 月 18 日受付 平成 4 年 7 月 3 日受理 (Received on Feb. 18, 1992; Accepted on July 3, 1992)

* 名古屋大学工学部 工博 (Faculty of Engineering, Nagoya University, Furo-cho Chikusa-ku Nagoya 464-01)

*² 名古屋大学大学院 (Graduate School, Nagoya University)

*³ 名古屋大学大学院 (現: ヤマハ発動機(株))(Graduate School, Nagoya University, Now YAMAHA Motor Co., Ltd.)

Table 1. Chemical composition of materials (mass%).

Symbol	C	N	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	W	V
2C1N	0.20	0.10	0.01	15.3	0.001	0.004	12.2	0.91	<0.005	—
2C1N2W	0.19	0.13	<0.01	16.2	<0.003	0.006	9.40	0.84	1.84	—
2C1N3.5W	0.18	0.12	<0.003	15.42	<0.003	0.006	9.57	0.87	3.22	—
2C1N0.5V	0.20	0.113	0.074	14.9	0.002	0.004	11.64	0.88	—	0.61
2C1N2W0.5V	0.20	0.13	<0.003	15.36	<0.003	0.006	9.60	0.88	1.83	0.51
1C2N	0.10	0.24	<0.10	15.53	0.002	0.005	12.57	0.96	—	—
1C2N2W	0.089	0.15	<0.003	15.23	<0.003	0.004	9.50	0.86	1.80	—
1C2N2W0.5V	0.095	0.216	0.073	14.97	0.002	0.004	10.72	0.88	2.01	0.62
2C2N2W	0.19	0.21	<0.10	14.73	0.004	0.008	11.98	0.88	1.68	—

易に析出すること⁹⁾¹⁴⁾, また, 耐酸化性・耐食性の点からは 12% 以上の Cr 量が望ましいことから, 12% Cr を採用した. ②1373 K 以上の溶体化処理時に δ フェライト (σ 相形成を促進する) の形成を抑制する為には Mn 量は 15% 以上あるいは, 25% 以下である必要があること⁹⁾, 耐酸化性の観点からは Mn 量は少ない方が望ましいことから 15% Mn を採用した. C 量, N 量, W 量, V 量を各々, 0~0.2%, 0~0.2%, 0~3.5%, 0~0.5% の範囲で変化させた. また延性向上のため 0.9% Ni をすべての材料に添加してある. 0.9% Ni は米国の低レベル放射性廃棄物の浅層地中廃棄処分規制 (US NRC Proposed Rule 10 CFR 61, class C) に基づく Ni の許容限度 (1.0% Ni) 内である¹⁾. 供試材は高周波真空溶解により 10~15 kg 溶製した. 1423~1473 K, 3.6 ks の均質化処理後, 熱間圧延により 5~15 mm 厚の板材試料を作製した. 溶体化処理は 1373 K, 3.6 ks にて, また, 時効処理は 773~973 K \times 1.8~3600 ks の条件で行った.

2.2 強度測定

材料強度の測定としては高温引張試験, クリープ破断試験 (応力急変法 (strain dip test) を含む) 及び室温硬さ測定を行った. 高温引張試験は溶体化処理材及びその後の 873 K \times 3600 ks 時効材の平行部長さ 25 mm, 直径 4.0~5.0 mm の丸棒引張試験片を用い, 873 K にて歪速度 10^{-4} ~ $10^{-5} s^{-1}$ の範囲で行った. クリープ破断試験は溶体化処理材の平行部長さ 25~30 mm, 直径 5.0~6.0 mm の丸棒試験片を用いて 873 K にて, 負荷応力 216 MPa の条件で行った. 内部応力の測定は溶体化処理材より平行部長さ 60 mm, 直径 6 mm の丸棒試験片を作製し, 試験温度 873 K, 負荷応力 216~314 MPa の条件で応力急変法¹⁵⁾ を用いて行った. 硬さ測定としては, ビッカース試験を用い, 溶体化処理材及び 773 K~973 K \times 1.8~3600 ks 時効材の測定を測った.

2.3 組織観察

組織に関連する観察及び測定としては, 溶体化処理材及び時効材の光学顕微鏡組織観察, TEM (透過電顕) 観察, カーボン抽出レプリカ電顕観察及び定電位電解法

(10% AA 系 (10% アセチルアセトン-1% テトラメチルアンモニウムクロライド-メチルアルコール) 電解液中での定電位電解選択腐食法 (SPEED 法: 50 mV, 30 s)) による析出物抽出量の測定及び X 線回折による抽出残さの同定を行った.

3. 実験結果

3.1 組織観察

3.1.1 光学顕微鏡組織観察

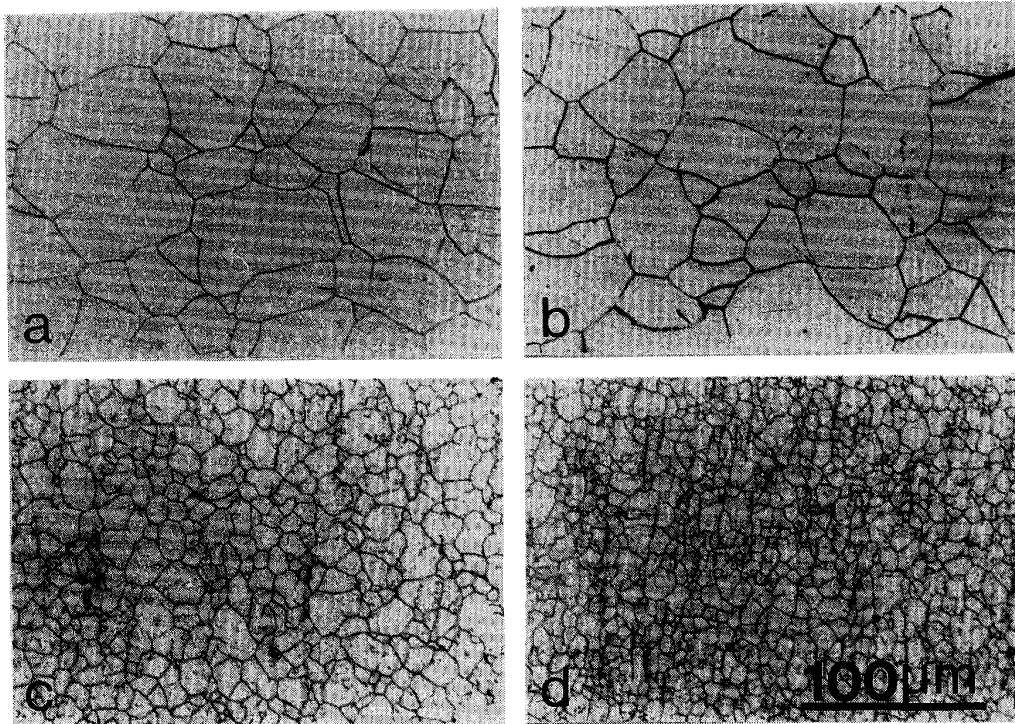
Photo. 1 及び 2 に本実験で用いた主な材料の光顕組織 (結晶粒径) を示す. Photo. 1 は 0.2% C-0.1% N 材 (以下では 2C1N 系材と称することにする) に 0% W, 2% W, 0.5% V, 2% W-0.5% V 添加したものを 973 K で 36 ks 時効処理を行ったときの光顕組織を示す. V 添加により結晶粒径が非常に小さくなるのがわかる. 平均結晶粒径は W 単独添加材では 40~60 μm であり, V 添加材では 10~15 μm であった. Photo. 2 は 0.1% C-0.2% N 材 (以下では 1C2N 系材と称することにする) に 2% W, 2% W-0.5% V 添加した鋼の光顕組織を示す. 21 系材と同様に, V 添加により結晶粒径が小さくなっている.

3.1.2 時効硬化と微細組織変化

Fig. 1 (a), (b) は 873 K 及び 973 K での時効時の硬さ変化を示す. W 無添加材あるいは W 単独添加材については短時間 (~3.6 ks) の時効で硬さは最大となり, それ以上の時効処理では過時効による軟化が見られる. 一方, V 単独添加材, あるいは W-V の複合添加材では 3.6 ks での時効硬化後, 更に硬化が進み, 873 K 時効では 3600 ks にて, 973 K 時効では 1800 ks にて最大の時効硬化を示す. Photo. 3 に 2C1N2W 材及び 2C1N2W0.5V 材の 873 K, 3600 ks 時効材の析出物抽出レプリカ像及び透過電顕像を示す. いずれの材料においても粒界に 0.1~0.3 μm 径の大きな析出物が形成されていること, また, V 添加材には微細な析出物が高密度に形成されているのがわかる.

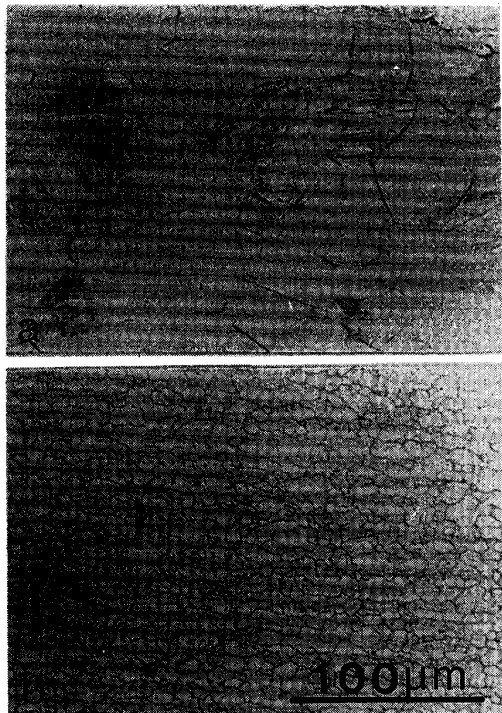
3.2 高温強度測定

3.2.1 高温引張試験



a; 12Cr-15Mn-0.2C-0.1N b; a+2W c; a+0.5V d; a+2W+0.5V

Photo. 1. Optical micrographs of the 12Cr-15Mn-0.2C-0.1N-W-V alloys aged at 973K for 36ks.



a; 12Cr-15Mn-0.1C-0.2N-2W b; a+0.5V

Photo. 2. Optical micrographs of the 12Cr-15Mn-0.1C-0.2N-W-V alloys aged at 973K for 36ks.

Fig. 2 に溶体化処理材及び 873 K×3 600 ks 時効材について、873 K、歪速度 $2.2 \times 10^{-4} \text{s}^{-1}$ における高温引張試験によって得られた強度及び延性に対する C, N, W, V の影響を示す。2C1N 系材、1C2N 系材のいずれの溶体化処理材、時効材においても W の添加による強度増加より、V 添加の強度への寄与の方が非常に大きいことがわかる。

3・2・2 クリープ・ラプチャー試験

Fig. 3 に 2C1N 系材に W, V を添加した材料のクリープ・ラプチャー試験（温度 873 K, 負荷応力 216 MPa）におけるクリープ曲線を示す。V 添加により破断時間が非常に長くなっている。Fig. 4 に 2C1N 系材及び 1C2N 系材に W, V を添加した材料のクリープ・ラプチャー試験（温度 873 K, 負荷応力 216 MPa）のクリープ曲線を示す。1C2N 系材においても V 添加により破断時間が非常に大きくなると共に、W 無添加, 単独添加, W+V 複合添加のいずれにおいても、N 量の多い 1C2N 系材の方が 2C1N 系材に比べ延性の大きくなる傾向が認められる。

3・2・3 内部応力の測定結果

Fig. 5, 6 にそれぞれ 2C1N2W 材及び 2C1N2W0.5V 材につき、定常クリープ変形（あるいは最小クリープ速

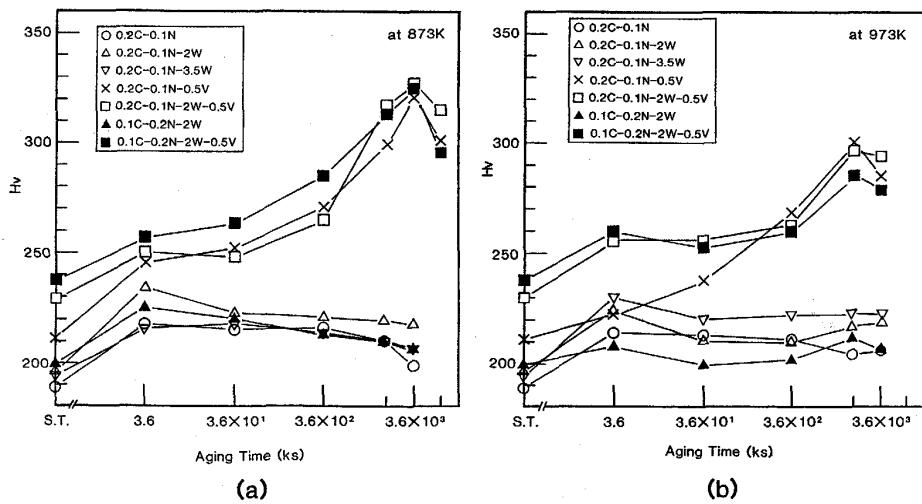


Fig. 1. Effect of aging time and C, N, W and V content on Vickers hardness of 12Cr-15Mn-C-N-W-V alloys aged at 873K (a) and 973K (b).

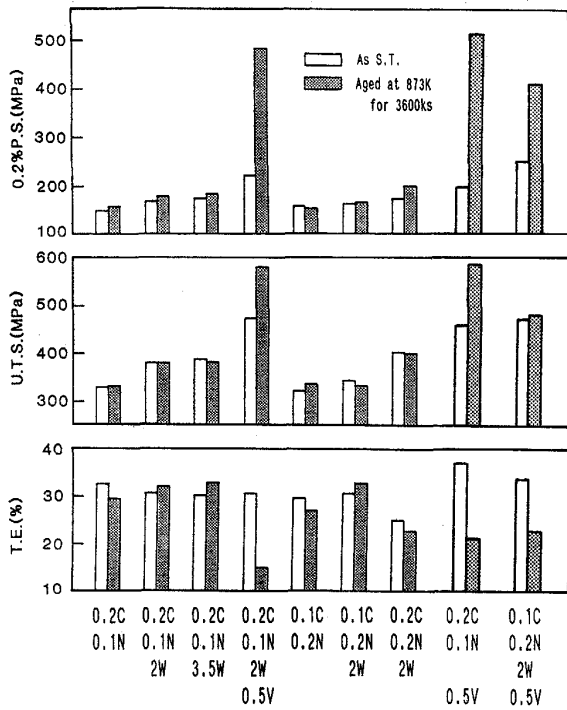


Fig. 2. Effect of W and V on the tensile properties of 12Cr-15Mn-C-N-W-V alloys tested at 873K.

度変形)時に応力急変法によって得られた内部応力,及び有効応力と負荷応力との関係を示す. Vを添加した2C1N2W0.5V材では応力急変法で得られる内部応力にはある幅が生じているが,これは微細析出物に起因すると思われる. また, 応力急変法で得られたこの幅の中の最大値が負荷応力下で転位を前方に移動させる(クリープ変形を進行させる)際の抵抗値すなわち内部応力

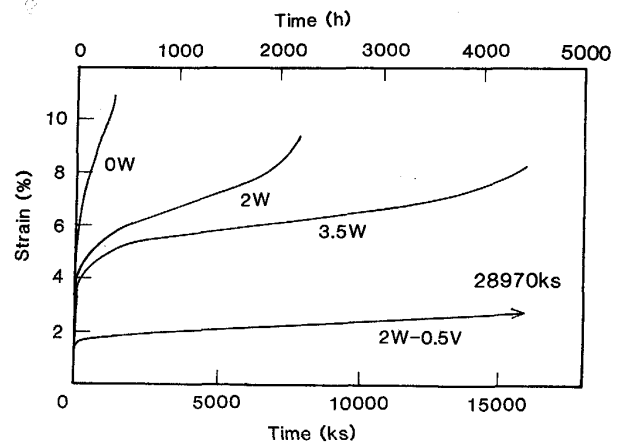


Fig. 3. Effect of W and V on the creep curve of 12Cr-15Mn-0.2C-0.1N-W-V alloys tested at 873K under the applied stress of 216MPa.

となると考えられるので, V添加材(2C1N2W0.5V)の方がW単独添加材(2C1N2W)に比べ内部応力は大きくなっている.

4. 考 察

4.1 析出物の同定

Photo. 3 b-2に示したV添加材(2C1N2W0.5V)の873K, 3600ksの時効により形成された粒内微細析出物を抽出レプリカ法により同定した結果をFig. 7に示す. 回折パターンの解析より微細析出物はVN(バナジウム窒化物)であると同定される. また, Photo. 4 a, b, cにそれぞれ, 2C1N2W0.5Vの873K, 360, 3600, 7200ks時効後のTEM組織を示す. 7200ksにおいて

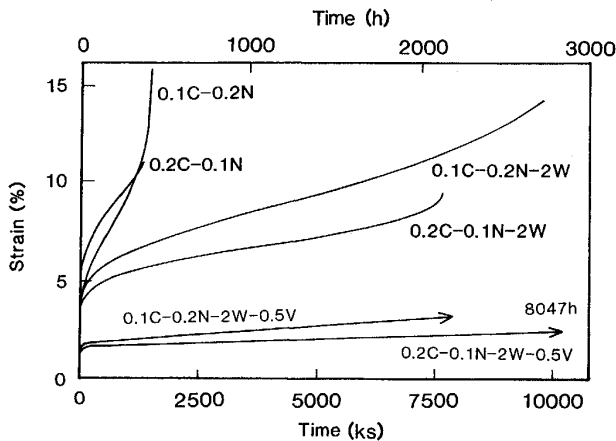


Fig. 4. Effect of W and V on the creep curve of 12Cr-15Mn-0.2C-0.1N-W-(V) and -0.1C-0.2N-W-V alloys tested at 873K under the applied stress of 216MPa.

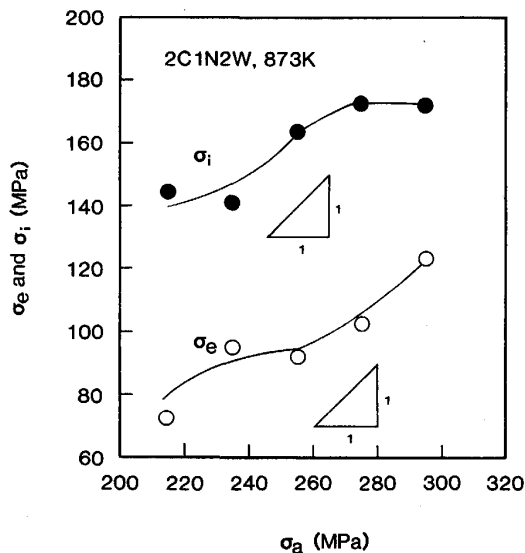


Fig. 5. Effective stress and internal stress as functions of applied stress at the minimum creep rate deformation of the 12Cr-15Mn-0.2C-0.1N-2W alloy at 873K.

は 3 600 ks 時効に比べ、微細析出物径がやや大きくなっているのが認められる。これは Fig. 1 (a) に示した V 添加材において 7 200 ks 時効では過時効により硬さが減少していることと対応していると考えられる。なお、Photo. 4 c において制限視野回折により得られる微細析出物に起因する回折リングも微細析出物が VN であることを示した。

Photo. 3 に示される粒界に形成された大きな析出物 (0.1~0.3 μm 径) は時効処理後の電解抽出残さの X 線回折により M₂₃C₆ 型の炭化物であることが同定された。

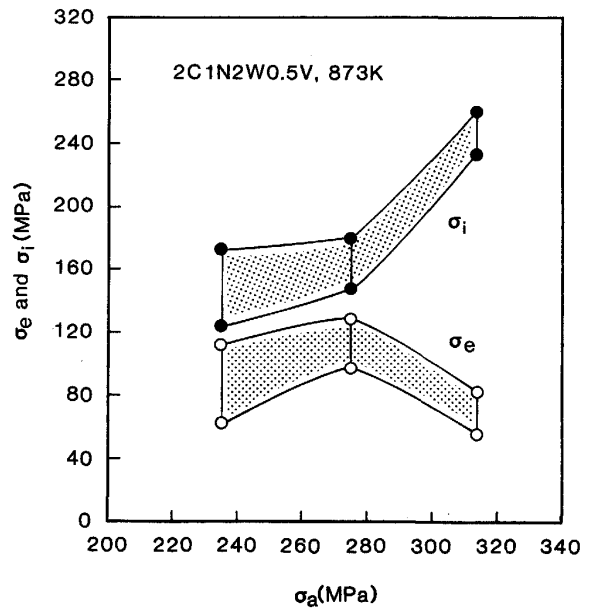


Fig. 6. Effective stress and internal stress as functions of applied stress at the minimum creep rate deformation of the 12Cr-15Mn-0.2C-0.1N-2W-0.5V alloy at 873K.

電解抽出の際に用いたフィルターは 0.2 μm 径以下の残さを通させるので、微細窒化物の VN は検出されなかったものと考えられる。

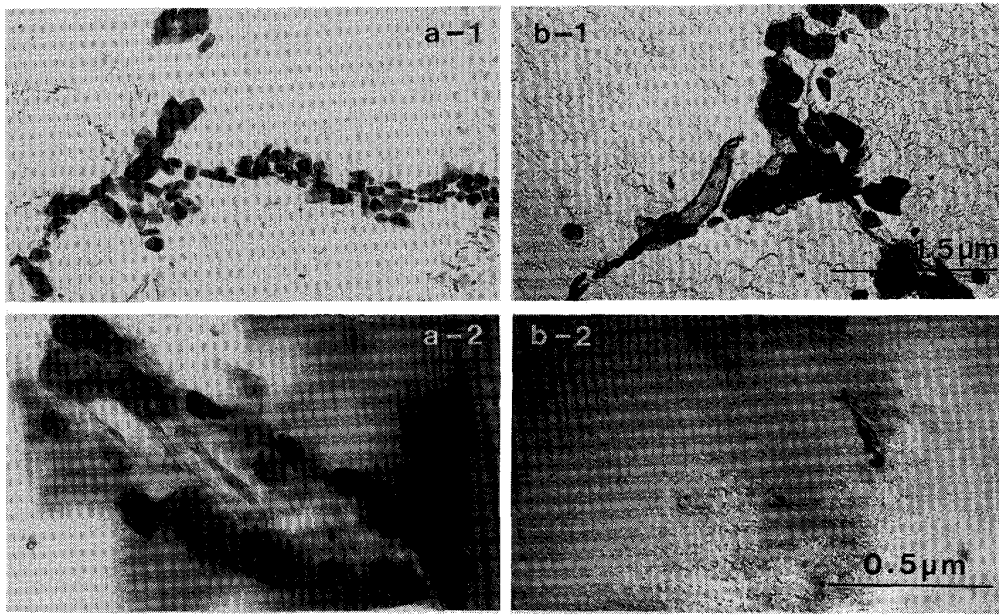
4.2 高温強度

4.2.1 高温引張強さ及びクリープ・ラプチャー強度について

Fig. 8 に 973 K, 360 ks の時効処理をした 2C1N 系材及び 1C2N 系材の定電位電解法によって得られた析出物の抽出残さ量を示す。V 添加材において特に析出量の多いことが認められ、このことが V 添加材の高温引張強さ、また、クリープ・ラプチャー強度を高めることに寄与した一因であると考えられる。ただし、ここで得られた抽出残さは X 線回折の結果では全て M₂₃C₆ 型の炭化物であると同定されたので、V 添加は M₂₃C₆ 型の炭化物形成をも促進すると思われる。

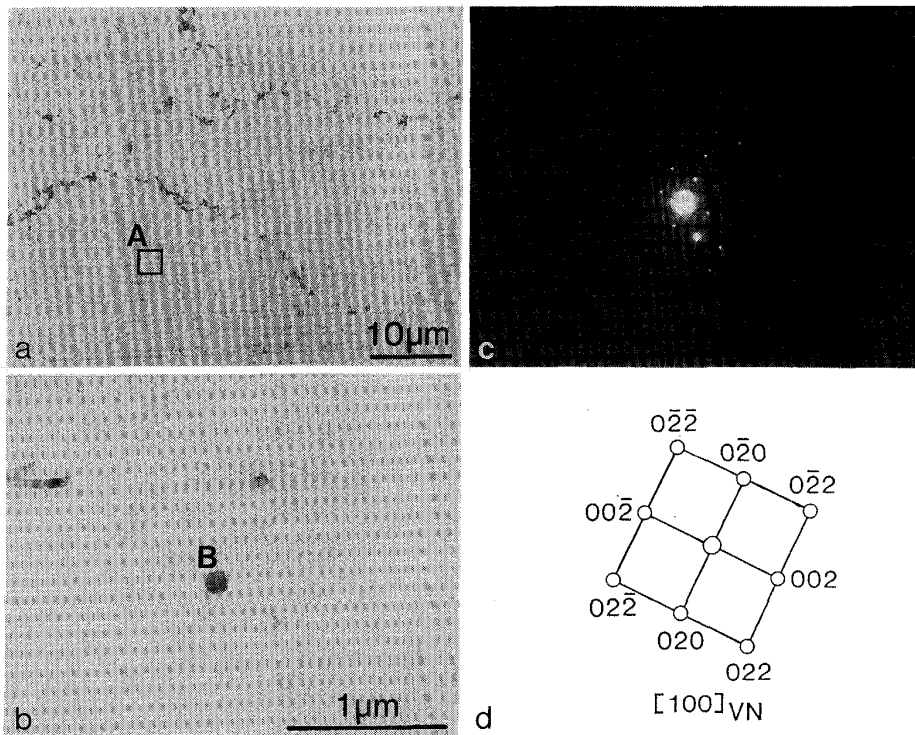
また、上で述べたように V 添加は微細な VN を粒内に析出させ、高温変形時の内部応力を高めることにより高温強度を V 無添加材に比べより大きく増加させたものと考えられる。

なお、2C1N 系材に比べ、1C2N 系材の方が高温延性が優れているのは、1C2N 系の方が C が少ないので M₂₃C₆ 型の大きな粒界炭化物の形成がより少なく、粒界炭化物に起因する微細なクラックの発生が減少したことが要因と考えられる。



a; 2W alloy b; 2W-0.5V alloy 1; Carbon replica 2; Thin disk

Photo. 3. TEM photographs of the 12Cr-15Mn-0.2C-0.1N-W-V alloys aged at 873K for 3 600ks.



a; TEM photograph of carbon extracted replica b; Magnified image of the area A in the photo.
a, c and d; Electron diffraction pattern of the small precipitate B in the photo. b.

Fig. 7. Vanadium nitride precipitates within grains of the 12Cr-15Mn-0.2C-0.1N-2W-0.5V alloy aged at 873K for 3 600ks.

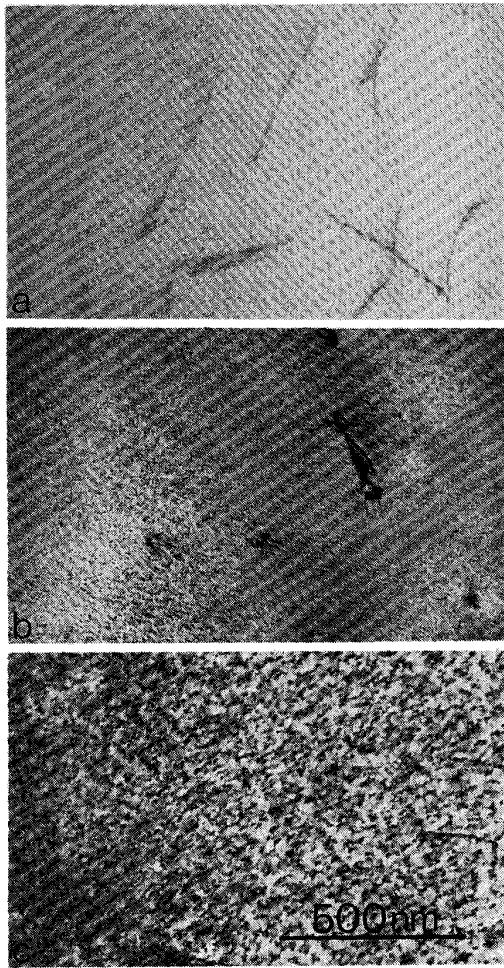


Photo. 4. TEM photographs of the 12Cr-15Mn-0.2C-0.1N-2W-0.5V alloy aged at 873K for a : 360ks, b : 3 600ks and c : 7 200ks.

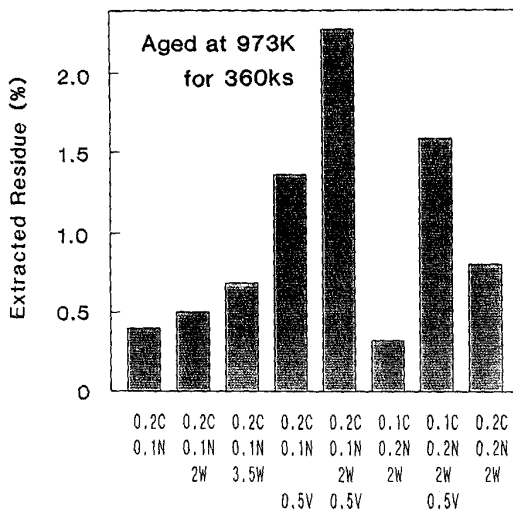


Fig. 8. Effect of C, N, W and V content on the amount of extracted residue of the 12Cr-15Mn-C-N-W-V alloys.

4.2.2 内部応力について

応力急変法により内部応力を測定する際の除去した応力（横軸）とその後の負荷応力でのクリープ変形速度（縦軸）との関係を Fig. 9 に示す。クリープ速度が 0 となる除去応力が有効応力であり、負荷応力より有効応力を差し引いた値が内部応力となる。V 無添加の 2C1N2W 材では有効応力は一つの値として定まるが、V 添加の 2C1N2W0.5V 材では有効応力は一つの値として定まらずある幅のある値であることが分かる。これは転位が微細析出物に複雑にからみあい、容易に前にも後ろにも進めない状況を示していると考えられる。しかし、転位を変形方向に進ませる際に抵抗となる最大の内部応力は、はじめの負荷応力から除去応力を少しずつ増加させた時、最初にクリープ変形速度が 0 となる最小の有効応力を差し引いた値として求めることができると考えられ、Fig. 9 においても V 添加材の方が V 無添加材に比べ内部応力は大きいことが認められる。

5. 結 言

12Cr-15Mn 合金の高温強度と微細組織に及ぼす W, V の影響について調べ、次のような結論を得た。

(1) 2C1N 系材, 1C2N 系材のいずれにおいても、時効時に粒界に大きな炭化物 ($M_{23}C_6$) が析出する傾向が顕著であった。しかし V 添加材では微細な VN が粒内に析出した。VN の析出により長時間時効後の時効硬化が著しかった。

(2) 高温引張強度, クリープ・ラプチャー強度の増加に対しても V 添加が W 単独添加に比べ非常に有効で

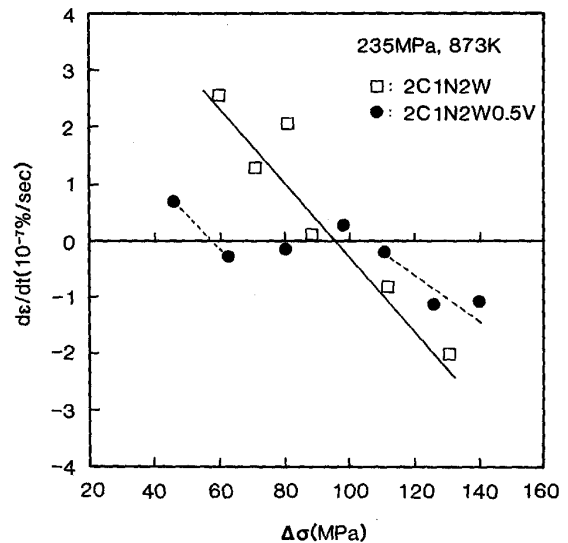


Fig. 9. Relationship between stress reduction $\Delta\sigma$ and average strain rate during strain dip test.

あった。V添加においては微細なVN析出が強化へ重要な寄与をしていると考えられるが、 $M_{23}C_6$ 型の炭化物析出促進による高温強度増加も認められた。

(3) 応力急変法により2C1N系材のW単独添加材及びW+V添加材の内部応力を873Kにて求めたところ、W単独添加材では内部応力は一つの値として得られたが、V添加材では一つの値として定まらずある範囲で定まる値が得られた。しかし、V添加材の最大内部応力はW単独添加材のそれに比べ大きかった。

文 献

- 1) D. G. Doran, H. L. Heinisch and F. M. Mann: J. Nucl. Mater., **133 & 134** (1985), p. 892
- 2) G. J. Butterworth and L. Giancarli: J. Nucl. Mater., **155-157** (1988), p. 575
- 3) T. Noda, F. Abe, H. Araki and M. Okada: J. Nucl. Mater., **155-157** (1988), 581
- 4) L. R. Greenwood and D. L. Bowers: J. Nucl. Mater., **155-157** (1988), p. 585
- 5) H. R. Brager, F. A. Garner, D. S. Gelles, and M. L. Hamilton: J. Nucl. Mater., **133 & 134** (1985), p. 907
- 6) F. A. Garner, H. R. Brager, D. S. Gelles and J. M. McCarthy: J. Nucl. Mater., **148** (1987), p. 294
- 7) F. A. Garner, F. Abe and T. Noda: J. Nucl. Mater., **155-157** (1988), p. 870
- 8) F. A. Garner, H. R. Brager and H. Takahashi: J. Nucl. Mater., **179-181** (1991), p. 633
- 9) 岡崎義光, 宮原一哉, 和出昇, 細井祐三: 日本金属学会誌, **53** (1989), p. 502
- 10) 岡崎義光, 宮原一哉, 細井祐三, 谷野満, 小松肇: 日本金属学会誌, **53** (1989), p. 512
- 11) 岡崎義光, 和出昇, 宮原一哉, 細井祐三: 日本金属学会誌, **53** (1989), p. 522
- 12) Y. Hosoi, Y. Okazaki, N. Wade and K. Miyahara: Proc. of 4th Intern. Conf. on Creep and Fracture of Eng. Mater. and Structure, Apr. Swansea, UK (1990), p. 517
- 13) K. Miyahara, J. Inami, Y. Shimoide and Y. Hosoi: Proc. of the Intern. Conf. on Stainless Steels, June, Chiba, Japan (1991), p. 771
- 14) P. Schafmeister and R. Ergang: Arch. Eisenhüttenwes., **12** (1937), p. 507
- 15) C. N. Ahlquist and W. D. Nix: Scr. Metall., **3** (1969), p. 679