

© 1992 ISIJ

 論文  
 論 文

# 3Cr-Mo-W 系高温・高圧極厚圧力容器用鋼の 機械的性質に及ぼす合金元素の影響

池 秉河\*・下村順一\*<sup>2</sup>・藤田利夫\*<sup>3</sup>・柴田浩司\*<sup>4</sup>

## Effects of Alloying Elements on Mechanical Properties of 3Cr-Mo-W Steels for Heavy Sectional High Temperature and High Pressure Vessel

Byung-Ha CHI, Junichi SHIMOMURA, Toshio FUJITA and Koji SHIBATA

### Synopsis:

Development of heavy sectional pressure vessel steels which are applicable to higher pressure and higher temperature hydrogen environment, is much in demand in recent years. In this study, creep rupture properties, temper embrittlement susceptibility and resistance to hydrogen attack were investigated in 3Cr-Mo-W steels which was developed by modifying 2¼Cr-1Mo steel mainly in order to suppress hydrogen attack. As results, effects of V, W, Ni and Cr on mechanical properties and precipitation behavior of carbides which affect creep rupture properties and hydrogen attack susceptibility were revealed. For instance, V addition increased creep rupture strength through precipitation of fine VC carbides, Cr decreased an amount of VC, replacing a part of Mo with equivalent W stimulated the precipitation of M<sub>6</sub>C carbides and increased creep rupture strength. Through autoradiography of B<sup>10</sup>, it was found that 10 ppm boron addition suppressed effectively the transformation of austenite to ferrite and temper embrittlement due to its grain boundary segregation. It was shown that 3Cr-0.7Mo-1.3W-0.3V-0.03Nb-B steel yielded high creep rupture strength together with good resistance to temper embrittlement and hydrogen attack.

**Key words:** pressure vessel steel; hydrogen attack; creep rupture; temper embrittlement; autoradiography; tungsten; vanadium; molybdenum; nickel; boron; chromium.

## 1. 緒 言

高温・高圧水素環境下で使用される圧力容器用鋼では、使用温度の高温化および使用圧力の高圧化にともない、クリープ破断強度の改善が耐水素侵食性とともにも最も重要な課題になっている<sup>1)</sup>。

圧力容器用鋼の高温強度の改善に有効な手段としては V, Mo, W, Nb 等の炭化物形成元素の添加が考えられる。本系鋼の高温強度に及ぼす合金元素の影響、とくに Mo, V, Nb 等の炭化物形成元素に関する研究は従来から多く行われている。しかし、W は Mo と同じ Cr 族であり、炭化物による析出強化効果が期待されながら研究報告はほとんど見られない。Cr-Mo 系耐熱鋼における W の影響を調べた研究はいくつか見られるが<sup>2)~5)</sup>、2¼~3% Cr 系鋼におけるクリープ破断強度および耐水

素侵食性に及ぼす W の影響に関する研究は必ずしも多いとは言えない。

本研究は、極厚鋼を対象とし、耐水素侵食性の面で Cr 量を 2¼% から 3% に増量させ<sup>6)</sup>、そのため低下が予想される<sup>7)</sup>クリープ破断強度を W 添加と安定かつ微細な炭化物を積極的に析出させることによって向上させ、溶接後熱処理材の耐水素侵食性を損なわずに高温強度を高めることを主な目的として行ったものである。また、クリープ破断強度の改善を目的として添加した W および V の靱性および耐水素侵食性に及ぼす影響および組織との関連性に関しての検討も行った。さらに、Mo の一部を W で置換した本系鋼で、Cr の増量、ボロン(B)の挙動を調べた報告はないようなので、クリープ破断強度、組織に及ぼす Cr 増量の影響、熱処理およびクリープ変形中の B の分布も調べた。

昭和 62 年 4 月本会講演大会にて発表 平成 3 年 8 月 19 日受付 (Received Aug. 19, 1991)

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

\*<sup>2</sup> 川崎製鉄(株)分析・物性研究センター (Analysis and Material Science Research Center, Kawasaki Steel Corp.)

\*<sup>3</sup> 東京大学工学部 (現: 東京大学名誉教授) 工博 (Faculty of Engineering, Now Professor Emeritus, The University of Tokyo)

\*<sup>4</sup> 東京大学工学部 工博 (Faculty of Engineering, The University of Tokyo, 7-3-1 Hongo Bunkyo-ku, Tokyo 113)

## 2. 実験方法

供試材の化学組成を Table 1 に示す. H 2, H 1, H 6 および H 4, H 3, H 10 鋼は, おのおの 0.7Mo-1.3W と 1Mo-0.6W をベースにし V 量を 0.2% から 0.4% まで変化させたものである. これらは V の影響と, Mo 当量 ( $Mo_{eq.} = \frac{1}{2}W + Mo$ : 以下当量と略す) が約 1.3% と一定になるように, Mo の一部を当量の W で置換した時のクリープ破断強度に及ぼす影響を調べるために用いた. そのほかの鋼種は Cr, Ni, W の影響を調べるためのものである.

熱処理は溶体化処理 (1050°C, 2 h) 後, 300 mm 厚板材の水冷時の中心部の冷却速度に相当する 15°C/min で<sup>8)</sup>冷却 (以後厚板相当焼入れと呼ぶ) を行った. 厚板相当焼入れ後の光顕および透過電子顕微鏡 (TEM) 組織の観察結果ではフェライト相は観察されずベイナイト単相を示す. また, 厚板相当焼入れの際, TEM では転位密度が高いことと析出物が微細なことにより観察しにくい, 抽出残渣のエネルギー分散型 X 線 (EDX) 分析では W, Mo を主成分とする析出物が同定される.

本系鋼は溶接構造物として使用されるため, 焼もどし後一般に PWHT (Post Weld Heat Treatment) が施される. しかし, PWHT の加熱温度が十分高いので, 本実験では焼もどしを省略し, 厚板相当焼入れ後, 直接 PWHT を行った. 以下本論文では, この PWHT を PWHT 相当焼もどしあるいは単に焼もどしと呼ぶ. この PWHT 相当焼もどしでは, 690°C で 24.5 h (Tempering Parameter ( $T.P.$ ) =  $20.6 \times 10^3$ ,  $T.P.$  を計算する際の定数は本論文中すべて 20 とした) 保持した後炉冷した.

クリープ破断試験は 500, 550, 600°C でレーバ式シングル型試験機を用い, JIS Z 2271 に準拠して行った. 試験片形状は直径 6 mm, 標点間距離 30 mm の丸棒試験片である.

シャルピー試験, 組織観察, 析出物の同定等は, お

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

	C	Cr	Mo	W	V	N
H1	0.13	3.01	0.71	1.27	0.29	0.0029
H2	0.13	3.03	0.71	1.27	0.20	0.0032
H3	0.13	3.02	1.00	0.58	0.30	0.0031
H4	0.13	2.92	1.01	0.58	0.21	0.0037
H5	0.12	3.03	1.01	—	0.30	0.0035
H6	0.12	2.98	0.73	1.35	0.37	0.0044
H7*	0.12	2.99	0.73	1.38	0.27	0.0035
H8	0.12	5.07	0.74	1.41	0.28	0.0043
H9	0.12	3.03	1.03	1.00	0.37	0.0036
H10	0.12	3.06	1.03	0.72	0.37	0.0042

(0.05Si-0.5Mn-0.002P-0.004S-0.005Al-0.025Nb-0.015Ti-0.001B)

\* 0.5Ni

もに上に述べた焼もどし材と, 焼もどし後の 500°C, 550°C, 600°C クリープ試験材および単純加熱材で行った. 使用中の焼もどし脆化感受性を調べるため, 焼もどし処理した後ステップクーリング (最高加熱温度 593°C, 315°C までの所用時間 233 h, 315°C から空冷, 以下 S. C. と略す) を施し, シャルピー試験を行った.

B 分布の観察はフィッシュトラックエッチング (FTE) 法を用いた. 熱中性子照射は立教大学原子力研究所のサーマルカラムを用いた. 照射条件は, 全中性子フラックス  $2.2 \times 10^{10}$  n/cm<sup>2</sup>·s, 全中性子線量  $9.5 \times 10^{14}$  n/cm<sup>2</sup> (12 h) である. また, FTE 像の比較は, 実験条件を一定にするため, 同時に熱中性子照射およびエッチングを施した試料において行った.

析出物の同定は, 試験片を 3% 塩酸メタノール電解液中 (電流密度: 20 mA/cm<sup>2</sup>) で約 24 h 電解分離した後, 孔径 0.2 μm のメンブランフィルター上に吸引ろ過し, 抽出した残渣を X 線ディフラクトメーターを用い分析することによって行った. 残渣中の合金元素の成分分析は EDX によって行った. また, 析出物の分布, 形態の観察および成分の定量分析は, 抽出レプリカを作成し分析透過電子顕微鏡によって行った. レプリカの作製はバフ研磨した試料を Villela 液を用い腐食した後, カーボン真空蒸着し, 電解剝離した.

水素侵食性は, オートクレーブにより 600°C, 500 kgf/cm<sup>2</sup> の高温・高圧水素に一定時間曝露した後, シャルピー吸収エネルギーおよび引張試験による伸びと絞りの低下の程度を調べて評価した.

## 3. 実験結果

### 3.1 クリープ破断強度に及ぼす合金元素の影響

1Mo-0.6W ベース鋼および 0.7Mo-1.3W ベース鋼に V 量を 0.2% から 0.4% まで変化させた 6 種類の供試材に対して行ったクリープ破断試験結果から, 482°C (900°F), 10<sup>5</sup> h クリープ破断強度の外挿値を求め, V 量をパラメーターとして整理した結果を Fig. 1 に示す. 1Mo-0.6W ベース鋼と 0.7Mo-1.3W ベース鋼ともに, 482°C, 10<sup>5</sup> h クリープ破断強度外挿値は, V 量 0.1% 増加に対し平均約 3 kgf/mm<sup>2</sup> (およそ 10%) 改善される. これらの鋼の中で 0.73Mo-1.35W-0.37V の H 6 鋼は, 27 kgf/mm<sup>2</sup> を超える最も優れたクリープ破断強度を示す. V の量によるクリープ破断強度の改善は, 0.3% V 以上になるとその程度がわずかに弱くなる.

Fig. 2 の A), B), C) は, Fig. 1 で用いたクリープ破断試験結果を, V 添加量がおのおの 0.2%, 0.3%,

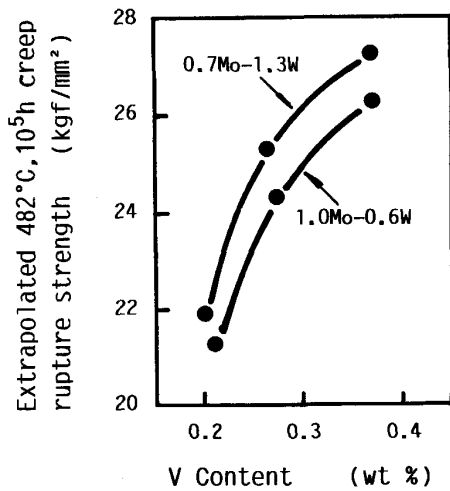


Fig. 1. Effect of V content on 482°C, 10<sup>5</sup>h extrapolated creep rupture strength.

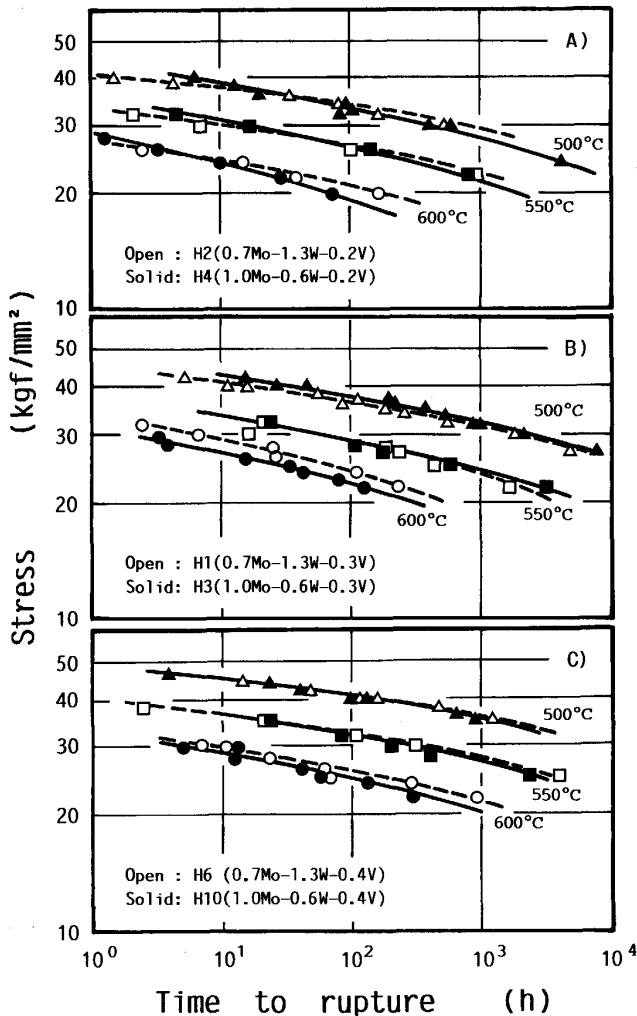


Fig. 2. Creep rupture curves of 500~600°C for steels H1, H2, H3, H4, H6 and H10.

0.4%の場合に、Moの一部を当量のWで置換した鋼間で比較したものである。V添加量によらず高W鋼の方が

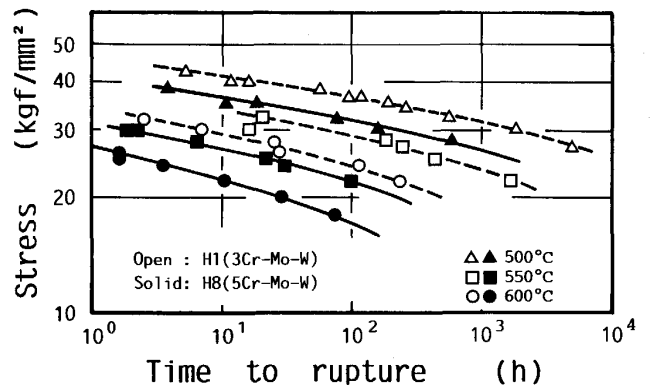


Fig. 3. Creep rupture curves of 3%Cr and 5%Cr steels.

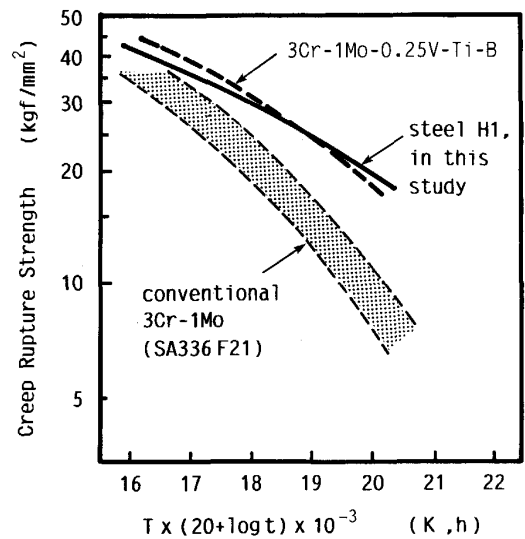


Fig. 4. Creep rupture strengths of steel H1, conventional 3Cr-1Mo steels<sup>1)</sup> and W-free 3Cr-1Mo- $\frac{1}{4}$ V-Ti-B steel<sup>1)</sup>.

短時間側でやや低いクリープ破断強度を示す。しかし、高W鋼ではクリープ破断曲線の傾きが緩やかで、長時間側では逆にやや高いクリープ破断強度を示す。

クリープ破断強度に及ぼすCr増量の影響を調べるため、Fig. 3にH1鋼と他の成分を一定にしCrだけを3%から5%にしたH8鋼を比較して示す。Crの増量は、高温および長時間側のクリープ破断強度を著しく低下させることが分かった。H8鋼の482°C, 10<sup>5</sup>hクリープ破断強度の外挿値は基本鋼のH1より約6 kgf/mm<sup>2</sup>以上低かった。

Fig. 4は3Cr-1Mo鋼、W無添加3Cr-1Mo- $\frac{1}{4}$ V-Ti-B鋼のクリープ破断強度を比較した石黒による図中<sup>1)</sup>に本研究のH1鋼のデータを記入したものである。H1鋼とW無添加3Cr-1Mo- $\frac{1}{4}$ V-Ti-B鋼は3Cr-1Mo鋼に比べマスタクリープ破断曲線の傾きが緩やかであると同時に、全体的に高いクリープ破断強度を有する。H1鋼と

W 無添加 3Cr-1Mo- $\frac{1}{4}$ V-Ti-B 鋼の間では、大きな値の差は見られないが、H1 鋼の方が多少マスタクリーブ破断曲線の傾きが緩やかである。使用目標である 482°C、 $10^5$  h ( $T.P. = 18875 \times 10^3$ ) をおよその境界として、短時間 (低温側) では W 無添加 3Cr-1Mo- $\frac{1}{4}$ V-Ti-B 鋼の方が、長時間 (高温側) では H1 鋼の方が高いクリーブ破断強度を示す。従って、より高温・長時間側での使用の場合、H1 鋼の方がより信頼性の高い運転が可能と考えられる。

### 3.2 シャルピー衝撃破断特性および焼もどし脆化感受性

圧力容器用鋼は使用温度が焼もどし脆化温度域と一致しているとともに、運転停止時多量の水素が残留するため、靱性の向上および焼もどし脆化に対する感受性の低減が必要とされる。とくに、焼もどし脆化された材料ほど水素脆化しやすくなることが明らかになっているため<sup>9)10)</sup>、靱性の確保は重要な課題になる。

本系鋼の焼もどしままの状態での延性・脆性遷移温度 (以下 DBTT) は、Fig. 5 に示すように、0.2~0.3 V 鋼の場合 -50°C 付近である。V 添加量が 0.3% から 0.4% に変化すると DBTT は高温側へ約 10°C 移行する。また、V の増量および Mo を W で置換することによって、DBTT が高温側へ移行する。従って、V の増量または W による Mo 置換は、前述のようにクリーブ強度が改善される反面、多少の靱性の低下を伴うことが分かる。

Fig. 6 に H1, H7, H8 鋼の焼もどしまま材および S.C. 処理後のシャルピー吸収エネルギー遷移曲線を示す。H1 鋼では S.C. 処理による脆化がほとんど認められない。0.5% Ni 添加鋼 (H7 鋼) は、焼もどしままの状態

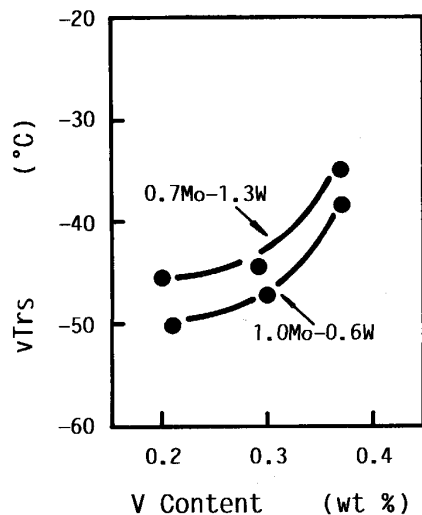


Fig. 5. Effect of V content on ductile-brittle transition temperature of the as-tempered specimens.

で H1 鋼より上部棚エネルギーは低い、かなり低い DBTT を示す。しかし、H7 鋼の S.C. 処理による DBTT の高温側へのシフトは H1 鋼より大きく、S.C. 処理後比較すると H7 鋼は H1 鋼より高い DBTT を示す。Cr を 5% に増量した H8 鋼では、S.C. 処理による DBTT のシフトは H1 鋼同様小さいが、焼もどしままの状態 H1 鋼よりかなり高い DBTT を示すとともに上部棚エネルギーも低い。

### 3.3 水素侵食性

Fig. 7 に、H1, H3, H5 鋼を 600°C、500 kgf/cm<sup>2</sup> の高温・高圧水素中で 500 h まで曝露した後の、常温引張特性および 0°C でのシャルピー衝撃試験結果を示

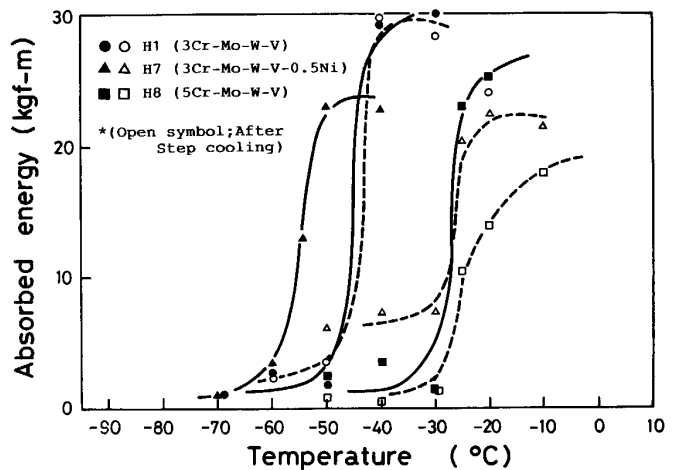


Fig. 6. Charpy ductile-brittle transition curves for steels H1, H7 and H8 in the as tempered and as step-cooled conditions.

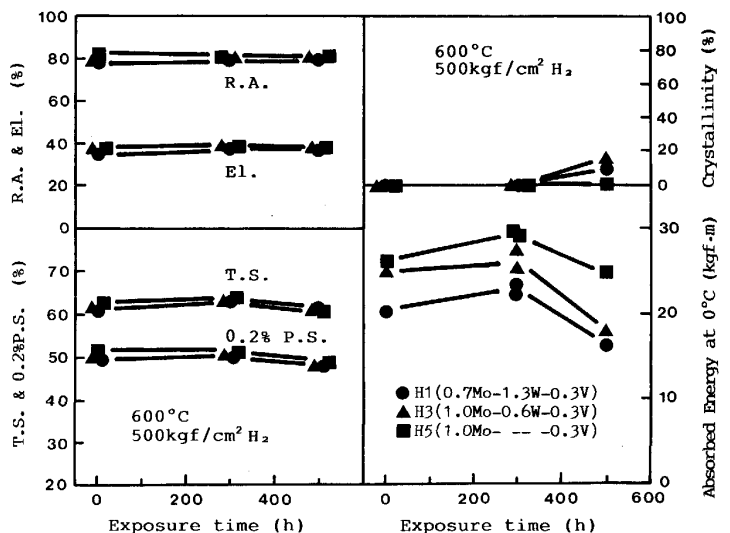


Fig. 7. Change in mechanical properties of steels H1, H3 and H5 in hydrogen at 600°C under 500 kgf/cm<sup>2</sup>.

す。300 h までの曝露では、引張強度、0.2%耐力およびシャルピー吸収エネルギーの低下は認められない。500 h 曝露材では多少の低下が認められるけれども、いずれの鋼においても破断伸びおよび絞りの低下はほとんど認められない。3Cr-1Mo 鋼<sup>11)</sup>および 2¼Cr-1Mo 鋼における結果<sup>12)13)</sup>と比較すると、本 3Cr-Mo-W 系鋼の耐水素侵食性が優れていることが分かる。

#### 4. 考 察

##### 4.1 クリープ破断強度および組織変化に及ぼす合金元素の影響

Photo. 1 に、V を 0.2% から 0.4% まで変化させた H 2, H 1, H 6 鋼のクリープ破断材を、透過電子顕微鏡により観察した微細組織を示す。V 添加量に伴い、長さ 0.5 μm 程度の比較的大きい棒状および塊状の析出物の数が減少するとともに、約 20~100 nm 程度の微細な析出物の密度が著しく高くなる。この傾向は 0.7Mo-1.3W ベース鋼と 1Mo-0.6W ベース鋼とで同様であった。この微細な析出物を抽出レプリカ上で分析電顕を用い成分分析した結果、これらは主に V を主成分とする析出物であり、まれに Ti, Mo を主成分とする析出物も観察された。従って、これらの析出物は、M<sub>6</sub>C, M<sub>7</sub>C<sub>3</sub> 等に比べ著しく凝集粗大化しにくい<sup>14)</sup> VC, Mo<sub>2</sub>C, TiN (または TiC) 等の微細析出物であると考えられる。

Table 2 に焼もどし状態および 550°C, 3000 h 単純加熱材の、0.7Mo-1.3W ベース鋼および 1Mo-0.6W ベース鋼の電解分離抽出残渣の X 線回折結果を示す。焼もどしまでは、1Mo-0.6W ベース鋼では、ピーク強度の強い順いに M<sub>23</sub>C<sub>6</sub>, M<sub>6</sub>C, M<sub>7</sub>C<sub>3</sub> が同定される。しかし、0.7Mo-1.3W ベース鋼では、M<sub>6</sub>C が主ピークとして現れ、M<sub>23</sub>C<sub>6</sub>, M<sub>7</sub>C<sub>3</sub> の順にピーク強度が弱くなる。これらの鋼を 550°C, 3000 h 単純加熱すると、いずれも M<sub>6</sub>C が主炭化物になり、比較的不安定な M<sub>7</sub>C<sub>3</sub> は消滅する傾向を示す。J. NUTTING ら<sup>15)</sup>は、2¼%Cr-1Mo 鋼の焼もどしの際に生成する炭化物の安定度は、ε 炭化物 < Fe<sub>3</sub>C < Mo<sub>2</sub>C < M<sub>23</sub>C<sub>6</sub> < M<sub>6</sub>C の順に大きくな

り、最終的に M<sub>6</sub>C に変化すると報告している。一方、VC はいずれの鋼においても焼もどし状態で存在し、ピーク強度は V 添加量にしたがい強くなる。しかし、Mo<sub>2</sub>C, TiN (TiC) のピークは検出できなかった。以上から、電子顕微鏡で観察される微細析出物はほとんど VC であることが分かる。

全析出物の重量は、Fig. 8 に示すように V の増量によって大きく減る傾向を示す。これらの残渣中の V を EDX によって定量分析し、マトリクスと析出物中の V 量を計算した結果を Fig. 9 に示す。この図と X 線回折結果から、V を 0.2% から 0.37% まで増量させてもマトリクス中に固溶する V は約 0.1% 前後で、残部は VC として析出していることがわかる。また、V の増量による全析出物重量減少の理由は以下のように考えられる。すなわち、VC の場合 C 原子一個当たりの金属原子の割合が M<sub>23</sub>C<sub>6</sub>, M<sub>7</sub>C<sub>3</sub>, M<sub>6</sub>C 等に比べてかなり低いいため、多量に生じて重量が増えにくい。V の増量により VC の生成が促進され多量の C が VC の中に吸収されると、マトリクス中の C の濃度が減じ、比較的重い炭化物である M<sub>23</sub>C<sub>6</sub>, M<sub>6</sub>C 等の形成が抑制される。

一方、単純加熱による抽出残渣重量の増加は、0.7Mo-1.3W ベース鋼に比べ 1Mo-0.6W ベース鋼の方が大きい。焼もどし状態での抽出残渣中の C 濃度を炭素硫黄同

Table 2. Extracted precipitates identified by X-ray diffraction analysis in the (A) as tempered and (B) aged at 550°C for 3000 h conditions.

	(A) As tempered		(B) 550°C, 3000 h aged	
	0.7Mo-1.3W	1.0Mo-0.6W	0.7Mo-1.3W	1.0Mo-0.6W
0.2V	M <sub>6</sub> C M <sub>23</sub> C <sub>6</sub> M <sub>7</sub> C <sub>3</sub>	M <sub>23</sub> C <sub>6</sub> M <sub>6</sub> C M <sub>7</sub> C <sub>3</sub>	0.2V M <sub>6</sub> C M <sub>23</sub> C <sub>6</sub>	M <sub>6</sub> C M <sub>23</sub> C <sub>6</sub>
0.3V	M <sub>6</sub> C M <sub>23</sub> C <sub>6</sub> M <sub>7</sub> C <sub>3</sub> VC(w)	M <sub>23</sub> C <sub>6</sub> M <sub>6</sub> C M <sub>7</sub> C <sub>3</sub> VC(w)	0.3V M <sub>6</sub> C M <sub>23</sub> C <sub>6</sub> VC(w)	M <sub>6</sub> C M <sub>23</sub> C <sub>6</sub> VC(w)
0.4V	M <sub>6</sub> C M <sub>23</sub> C <sub>6</sub> M <sub>7</sub> C <sub>3</sub> VC	M <sub>23</sub> C <sub>6</sub> M <sub>6</sub> C M <sub>7</sub> C <sub>3</sub> VC	0.3V M <sub>6</sub> C M <sub>23</sub> C <sub>6</sub> VC	M <sub>6</sub> C M <sub>23</sub> C <sub>6</sub> VC

(w) : weak



A : Steel H2 (R.T. = 17h) B : Steel H1 (R.T. = 209h) C : Steel H6 (R.T. = 1612h)

Photo. 1. Transmission electron micrographs for the specimens creep ruptured under 27kgf/mm<sup>2</sup> at 550°C.

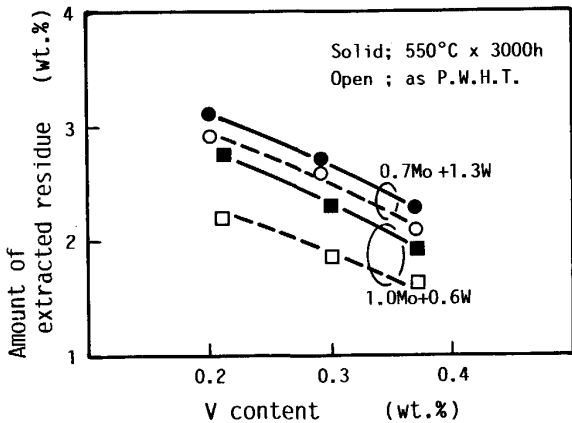


Fig. 8. Change of amounts of extracted residues with V content.

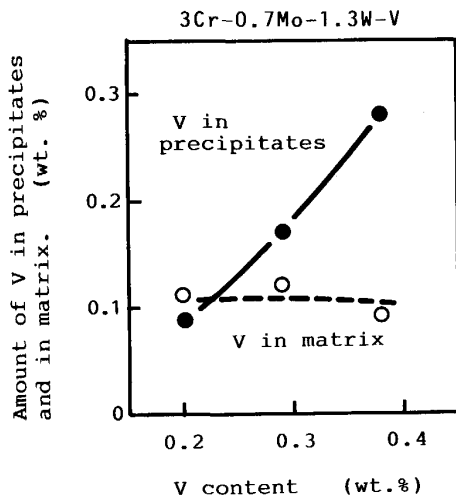


Fig. 9. Change of partition of V between precipitates and matrix with V content for as tempered 3Cr-0.7Mo-1.3W steels.

時分析装置により分析したところ、H1鋼の場合、ほとんどのCが焼もどし状態で既に析出物中に吸収されていることが確かめられた。従って、単純加熱による析出物重量の増加は、固溶Cが新しい析出物を生成することによるものではなく、析出物が $M_{23}C_6$ からC原子1個当たりのMの割合がより大きい $M_6C$ へ変化することによるものと考えられる。この考察は、焼もどし状態でより多くの $M_6C$ が生成される0.7Mo-1.3Wベース鋼において、単純加熱による重量の変化がより小さいこととも対応する。

従来の研究結果では、2¼~3%Cr鋼の焼もどし状態で $M_6C$ の生成を報告した研究例はほとんど見あたらない。また、本系鋼でもW無添加材のH5鋼では $M_6C$ が同定されなかった。

従って、Table 2の結果より、本系鋼でのW添加は、 $M_6C$ 炭化物の生成を促進することは確かであろう。劉

ら<sup>2)</sup>は9Cr鋼においてWを添加すると逆に $M_6C$ の生成傾向が低減されるとしている。本実験との不一致の原因は不明である。一方、Fig. 2で見られたように、高W鋼のほうがクリーブ破断強度の曲線の傾きが緩やかとなる。抽出レプリカの電顕観察をおこなったところ、W増量による析出物の分布、形態の変化はほとんど見られなかった。また、薄膜による電子顕微鏡観察でも析出物、転位等の微細組織のW量による明瞭な違いは認められなかった。高W鋼では焼もどし状態でC原子1個当たりの金属原子の割合が大きい $M_6C$ が多量生成するため、Wによる固溶強化が減じられ、短時間側ではクリーブ破断強度がやや低いが、クリーブ実験中の析出物の形態および種類の変化が小さいため長時間側まで直線性が保持されることも考えられる。しかし、詳細は今のところ明らかでない。Moの一部を当量のWで置換した場合、抽出残渣の重量はW量の多い方がわずかに重い。これはMoに比べWの原子量が2倍ほど大きいためと考えられる。

Wを添加した本系鋼においても、Crの増量添加は、クリーブ破断強度を著しく低下させることが認められた。その原因として次のようなことが考えられる。Photo. 2にCrを5%に増量させたH8鋼と基本鋼H1鋼の微細組織を比較して示す。H8鋼では、H1鋼に比べて比較的大きい炭化物の数が著しく増加しているが、強度の増加に大きく寄与すると考えられる微細な炭化物はほとんど観察されない。これらの析出物を電解抽出して調べた結果、残渣重量(wt%)はH1鋼の2.55%に比べ、Crを増量したH8鋼では2.85%と重かった。また、抽出残渣のX線回折の結果、H1鋼の主炭化物は $M_6C$ で、 $M_{23}C_6$ 、 $M_7C_3$ 、VCの順にピーク強度が弱くなった。Crを増量したH8鋼では、 $M_{23}C_6$ のピークが $M_6C$ のピークより強くなるとともに、H1鋼で同定された $M_7C_3$ とVCが同定されなかった。残渣をEDXにより成分分析した結果、H1鋼に比べH8鋼では、 $M_6C$ の主成分であるW、Moの量が減じ、 $M_{23}C_6$ の主成分であるCrとFeの量が多くなっていることが分かった。従って、Crの増量は $M_{23}C_6$ 型炭化物の生成を促進することがわかる。

以上の透過電子顕微鏡組織および抽出残渣の分析結果から、Crの増量による強度低下の原因として、以下のようなことが考えられる。Cr増量によって、Crを主成分とする比較的大きい棒状の $M_{23}C_6$ 型炭化物の生成が促進され、クリーブ破断強度に大きな寄与を果たすと考えられるVCの生成が抑制される。

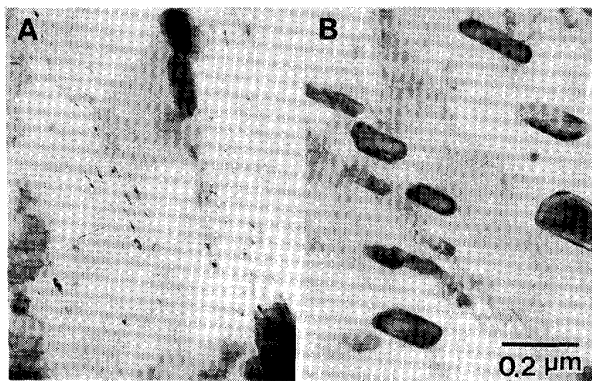
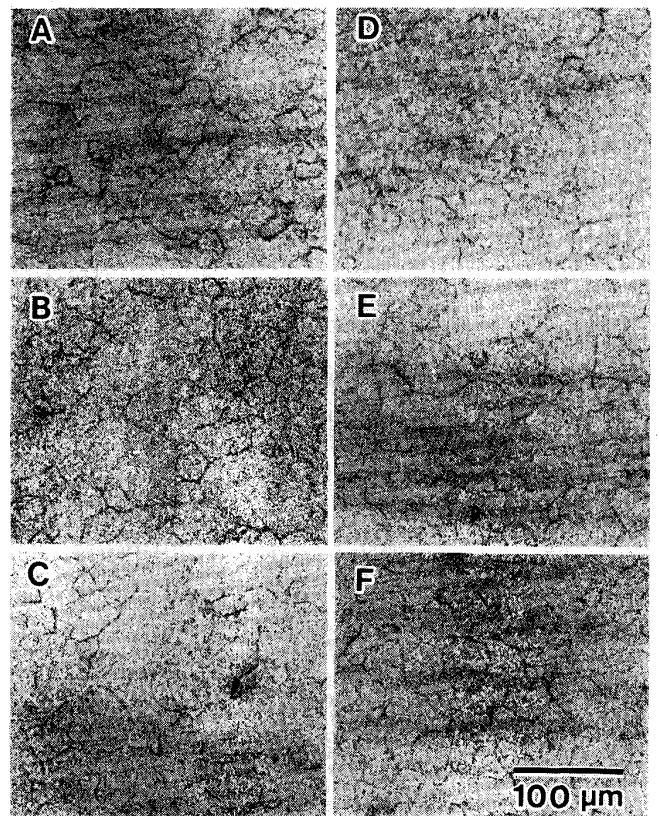


Photo. 2. Transmission electron micrographs of steels H1(A) and H8(B) in the as tempered condition.

#### 4.2 シャルピー衝撃特性および耐焼もどし脆化感受性

一般に Cr-Mo 系鋼の中で  $2\frac{1}{4}\text{Cr}$ ~ $3\text{Cr}$  鋼は、焼もどしにより最も脆化しやすいことが知られている<sup>8)</sup>。本系鋼の場合、Fig. 6 に示すように 0.5%Ni を添加した H7 鋼を除いて優れた耐焼もどし脆化感受性を示す。また、S. C. 処理によって最も脆化しやすい H7 鋼でも DBTT のシフトは  $30^\circ\text{C}$  以下であり、顕著に低い焼もどし脆化感受性を示す。本系鋼が優れた耐焼もどし脆化を示す原因としては、①Si<sup>17)18)</sup>、不純物元素の低減<sup>16)</sup>による効果、②4.1 節で述べたように十分な焼もどし処理を行うことにより、ほとんどの C が焼もどしの状態で安定炭化物として粒内析出するため、脆化処理中固溶 C による粒界での析出物の生成および粗大化が抑制されること、③焼入性の改善のため添加した B の Site-competition 効果<sup>19)</sup> (B は P などの不純物元素に比べ、粒界偏析傾向が強いとともに拡散速度が速いため、粒界に優先的に偏析し他の元素の偏析を抑制する効果) による不純物元素の粒界偏析の抑制等が考えられる。③の原因について、熱中性子 FTE による B の分布を調べた結果を Photo. 3 に示す。写真で分かるように H1 鋼、H7 鋼とも、焼もどし状態、S. C. 処理後および  $550^\circ\text{C}$ 、3000 h 単純加熱後のいずれにおいても粒内に比べると、粒界での B の濃度が高く、粒界での B の偏析が認められる。しかし、H1 鋼に比べ H7 鋼は S. C. 処理後および  $550^\circ\text{C}$ 、3000 h 単純加熱材で多少偏析が弱い傾向を示す。写真は省略するが  $550^\circ\text{C}$ 、1500 h クリープ破断材でも B の粒界偏析が認められた。

一方、5%Cr 鋼が基本鋼に比べ焼もどしまま材で高い DBTT、S. C. 材で低い上部棚エネルギーを示した。その原因としては、旧オーステナイト粒界およびラス境界に沿って焼もどし状態で多量に生成する  $\text{M}_{23}\text{C}_6$  によるものと考えられる。



A, D: as tempered B, E: (A, D)+step cooling  
C, F: (A, D)+ $550^\circ\text{C}$ , 3000h reheating

Photo. 3. Change in B distribution for steels H1 (A, B, C) and H7 (D, E, F) observed by fission track etching method.

#### 4.3 耐水素侵食性

本系鋼が優れた耐水素侵食性を示す理由として、以下のような点が考えられる。① $2\frac{1}{4}\text{Cr}$  鋼に比べ Cr を 3% に増量添加したため、 $(\text{Fe}, \text{Cr})_3\text{C}$ 、 $\text{Mo}_2\text{C}$  のような熱力学的に不安定な炭化物の生成が抑制される。②十分な焼もどし処理によって  $\text{M}_{23}\text{C}_6$ 、 $\text{M}_6\text{C}$  等の安定炭化物が生成される。③前述の Table 2 で分かるように W の添加は本系鋼で最も安定とされている  $\text{M}_6\text{C}$  の生成を促進する。④V、Nb 等の添加により安定炭化物が生成される。⑤安定炭化物の形成を抑制するとされている<sup>20)</sup> Si 量が少ない。⑥B が  $\text{M}_7\text{C}_3$  の生成を抑制し、より安定な  $\text{M}_{23}\text{C}_6$  の生成を促進する<sup>21)</sup>。

#### 4.4 焼入性に及ぼす B の効果

圧力容器用鋼のように極厚肉材として使用される材料では、水冷時に中心部の冷却速度が遅く、フェライト生成が問題とされる。従って、本研究では焼入性の改善のため 10 ppm の B と、N の固定を目的として 0.15% の Ti を複合添加した。しかし、本系鋼のように W を含む鋼での B の挙動に関する研究はほとんど見あたらず、とくに厚板相当焼入れのようにオーステナイト域か

ら徐冷した場合、B の挙動については明らかにされていない。冷却中の B の粒界偏析には、非平衡偏析<sup>22)23)</sup>も関与することが指摘されており、冷却速度が遅いと粒界偏析の程度が弱くなることも予想される。そこで、熱処理の各段階での B の分布を FTE 法を用いて調べた。その結果、溶体化処理温度から急冷 (15 mm × 15 mm × 5 mm サイズの試験片を垂直型炉で冷水中に落下させる) しても B が粒界に偏析していること、15°C/min の速度での冷却でも、急冷の場合より偏析の程度が弱い、やはり粒界へ偏析していることが分かった。従って、本系鋼の場合、遅い焼入速度でもフェライトが生じないのは、粒界での B の偏析が、フェライト変態の阻止に有効であるためと考えられる。

## 5. 結 言

3Cr-Mo 系極厚圧力容器用材料の高温強度の改善を目的として、Mo の一部を W で置換し、V, Ni, Cr, B を添加した材料において、クリープ破断試験、シャルピー試験、水素侵食試験、引張試験、組織観察、B の FTE 像観察、析出物同定等を行い、合金成分の影響を調べ、つぎのような結論を得た。

(1) V は本系鋼において、 $M_{23}C_6$  等比較的大きな炭化物の生成および粗大化を制御するとともに、微細な VC 炭化物を析出させるため、クリープ破断強度を著しく改善する。

(2) Mo を当量の W と一部置換することにより、長時間側のクリープ破断強度が改善する。その理由としては、W 添加によって本系鋼で生じる炭化物の中で最も安定した  $M_6C$  の生成が促進され、長時間のクリープ試験中での組織の変化が少なく、クリープ破断曲線の傾きが緩やかになることが考えられる。

(3) Cr の増量は、比較的大きな  $M_{23}C_6$  の生成を促進し、高温強度の改善に大きく寄与する VC の生成を抑制する。そのため(1)と逆の理由でクリープ破断強度を著しく低下させるとともに靱性も低下させる。

(4) 本系鋼はいずれもステップクーリングによる脆化の程度が小さい。これは Si, 不純物元素の低減、十分な焼もどし処理による固溶 C 濃度の低減、B 添加などによるものと考えられる。

(5) 本系鋼は 300 mm 極厚肉材中心部の焼入時の冷却速度に相当する 15°C/min の冷却でも、フェライトの生成は認められずベイナイト单相を示す。フェライト生成の抑制には、遅い焼入速度にもかかわらず粒界に偏析する B が効いていると考えられる。

(6) 本系鋼は V, Nb 等の安定炭化物生成元素添加、

Cr 増量、十分な焼もどし処理などにより水素侵食に対して安定な炭化物が生成されるため、 $2\frac{1}{4}Cr-1Mo$  鋼に比べ良好な耐水素侵食性を有する。

(7) 本研究の結果、従来鋼に比べ、高いクリープ破断強度を有するとともに耐焼もどし脆化感受性、耐水素侵食性にも優れた、3Cr-Mo-W-V-B 系圧力容器用鋼を得る可能性が示された。

終わりに中性子照射実験に際しお世話いただいた立教大学原子力研究所および原沢進先生に深く感謝いたします。

## 文 献

- 1) 石黒 徹: 鉄と鋼, **73** (1987), p. 34
- 2) 劉 興陽, 藤田利夫: 鉄と鋼, **73** (1988), p. 1034
- 3) 劉 興陽, 藤田利夫: 鉄と鋼, **74** (1988), p. 513
- 4) K. ASAKURA, A. KOHYAMA and T. YAMADA: ISIJ Int., **30** (1990), p. 947
- 5) 酒井忠迪, 浅見 清, 近藤亘生, 林富美男: 鉄と鋼, **73** (1987), p. 372
- 6) API Publication 941, 2nd Edition, Refining Department, API (1977)
- 7) J. Z. BRIGGS and T. D. PARKER: The super 12%Cr steels (1982), p. 22 [Climax Molybdenum company]
- 8) Y. MURAKAMI, T. NOMURA and J. WATANABE: ASTM STP 755 (1982), p. 383
- 9) 高瀬磐雄, 正岡 功, 池田伸三: 高温高圧水素雰囲気で使用される圧力容器用鋼材の脆化 (日本圧力容器研究会材料部会水素脆化専門委員会編) (1982), p. 36 [日本鉄鋼協会]
- 10) C. L. BRIANT, H. C. FENG and C. J. MCMAHON, Jr.: Metall. Trans. A, **9** (1978), p. 625
- 11) 石黒 徹, 大西敬三, 渡辺十郎: 鉄と鋼, **72** (1986), p. 70
- 12) J. SHIMOMURA, Y. NAKANO, S. UEDA, J. TATEISHI, N. HIRO and T. TANI: Proc. 6th Int. Conf. on Pressure Vessel Technology, Vol. 2 (1988), p. 1013
- 13) 下村順一, 杉江英司, 中野善文, 上田修三: 圧力技術, **27** (1989) 1, p. 22
- 14) M. Y. WAY, T. SAKUMA and T. NISHIZAWA: Trans. Jpn. Inst. Met., **22** (1981), p. 733
- 15) J. NUTTING *et al.*: J. Iron Steel Inst., **192** (1959), p. 257
- 16) J. YU and C. J. MCMAHON, Jr.: Metall. Trans. A, **11** (1980), p. 277
- 17) J. YU and C. J. MCMAHON, Jr.: Metall. Trans. A, **11** (1980), p. 291
- 18) 宮野樺太男: 圧力技術, **12** (1974), p. 135
- 19) T. INOUE and Y. NAMBA: Proc. 6th Int. Conf. on the Strength of Metals and Alloys, Melbourne, Australia, Vol. 2 (1982), p. 818
- 20) J. SHIMOMURA and T. IMANAKA: Scr. Metall., **19** (1985), p. 1507
- 21) 柳田隆弘, 古沢 遵, 志田善明, 工藤越夫, 富士川尚男: 鉄と鋼, **73** (1987), p. 1778
- 22) T. M. WILLIAMS, A. M. STONEHAM and D. R. HARRIES: Metal Science Jan. (1976), p. 14
- 23) L. KARLSSON and H. NORDEN: Acta Metall., **36** (1988), p. 35