

# 耐熱材料として開発した12mass%Cr-15mass%Mn オーステナイト鋼の高温強度と靱性の改善

妻 東樹\*・木村 哲行\*<sup>2</sup>・下出 幸雄\*<sup>3</sup>・宮原 一哉\*

Improvement of High Temperature Strength and Toughness of 12mass%Cr-15mass%Mn  
Austenitic Steels Developed as a Heat Resisting Material

Dong-Su BAE, Tetsuyuki KIMURA, Yukio SHIMOIDE and Kazuya MIYAHARA

**Synopsis :** For the development of a high Mn-Cr austenitic steel as one of the heat resisting materials, the present authors have investigated the high temperature strength, toughness and microstructural phase instability of 12%Cr-15%Mn steels. High content of carbon (0.1 to 0.2 mass%C) formed the large amount of coarse precipitates of the type  $M_{23}C_6$  carbide on grain boundaries and within grains after a long-term aging. These precipitates caused the intergranular and/or quasi-cleavage fracture and deteriorated the toughness. It was clarified that, for the improvement of the toughness, the lowering of carbon content to 0.02mass%C was necessary. The toughness and high temperature strength of the 12%Cr-15%Mn steels were compared and discussed with those of the ordinary SUS316 steel. Creep-rupture strength of the present materials was also compared with that of the TENELON which had been developed by Brady et al (US steel) as a high Mn austenitic heat resisting steel. The creep-rupture strength of the 12%Cr-15%Mn steel was superior to those of the type 316 steel and the TENELON.

**Key words :** heat resisting steels; high Mn-Cr steels; austenitic steels; high temperature strength; toughness; precipitation; carbide; nitride; transgranular fracture; intergranular fracture and TENELON.

## 1. 緒言

オーステナイト系耐熱鋼としては高Ni-高Cr鋼が一般的であるが、第二次世界大戦前および戦中にはNiの不足からNiをMnで代替した高Mn-Cr系鋼が、わが国およびドイツ等において研究され、わが国ではガスタービン翼材用としてイ307-311<sup>1)</sup>の規格が制定された。戦後においても米国ではBradyら(US steel)によりNi無添加の高Mn-Cr系鋼(Tenelon<sup>2)</sup>)の研究開発がなされ、また、Ni節約型であるが高Cr-Ni-Mn鋼(Kromarc 58<sup>3)</sup>)がHull (Westinghouse)により開発されている。更に、Choubeyら<sup>4)</sup>も高炭素-18Cr-14Mn鋼を開発している。一方、近年Doranら<sup>5)</sup>およびBloomら<sup>6)</sup>により低放射化核融合炉第一壁構造材料の開発の必要性が提唱され、わが国においても文部省科研費「核融合特別研究」でフェライト系およびオーステナイト系鋼について低放射化材料の研究が開始された<sup>7)</sup>。本研究も、著者の一人が細井、岡崎らとNiをMnで代替した低放射化高Mn-Crオーステナイト鋼の研究を開始したことに端を発している<sup>8)9)</sup>。岡崎らは、Fe-Cr-Mn合金における相状態(平衡、非平衡における相の

混合状態)に関する基礎研究を行い、高Mn-Cr耐熱鋼におけるCr, Mnの適正量は、 $\sigma$ 相、 $\delta$ フェライト相形成の抑制および耐食性の観点からそれぞれ12mass%Cr, 15mass%Mn(以下ではmassを省略して表わす)であることを見出した<sup>8)9)</sup>。著者らは、その結果に基づき、12%Cr-15%Mn鋼の高温強度<sup>10)~12)</sup>および靱性<sup>12)13)</sup>を調べ、また、SUS316系鋼の値と比較を行った。その結果、0.1~0.2%のCを含む場合、クリープ破断強度はSUS316鋼に比べると大きい<sup>10)</sup>が、長時間を経ると、粒界、粒内に粗大な $M_{23}C_6$ 型炭化物が多量に形成され、靱性はSUS316系鋼のそれに比べると著しく低くなることが明らかになった<sup>12)</sup>。わが国、米国等で開発された上述の高Mn-Cr鋼も0.1~0.5wt%の多量のCを含むため、高温長時間使用時には靱性が著しく劣化すると考えられる。

そこで、本研究では、この12%Cr-15%Mn鋼を耐熱構造材料として使用する場合の問題点、すなわち靱性改善を目的とし、C量を低減させ、オーステナイト相安定化のためNを増量した材料を新たに溶製し、それらの鋼について高温強度および靱性を調べた。得られた結果をSUS316鋼の値と比較して、靱性改善の効果を検討した。

平成7年5月10日受付 平成7年9月25日受理 (Received on May 10, 1995; Accepted on Sep. 25, 1995)

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

\* 2名古屋大学大学院生 (Graduate Student, Nagoya University)

\* 3大同工業大学 (Daido Institute of Technology)

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

	C	N	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	W	V	Ti	Ta
A	0.19	0.13	<0.10	16.2	<0.003	0.006	9.40	0.84	1.84	—	—	—
A-V	0.20	0.13	<0.003	15.36	<0.003	0.006	9.60	0.88	1.83	0.51	—	—
A-VT	0.19	0.13	<0.10	15.1	<0.003	0.004	11.97	0.86	2.18	0.48	0.16	—
B-V	0.095	0.216	0.073	14.97	0.002	0.004	10.72	0.88	2.01	0.62	—	—
B-VT	0.10	0.18	<0.10	15.1	<0.003	0.005	11.85	0.84	2.15	0.46	0.10	—
B-VTT	0.10	0.22	<0.01	14.78	0.003	0.006	10.51	0.87	1.90	0.23	0.19	0.55
C-VTT	0.06	0.24	<0.023	15.0	0.005	0.006	11.04	0.84	2.01	0.25	0.20	0.14
D-VT	0.018	0.23	<0.023	14.78	0.005	0.006	11.56	0.84	1.98	0.25	0.13	—
D-VTT	0.019	0.23	<0.020	14.77	0.005	0.006	11.39	0.84	1.99	0.25	0.16	0.14

A:0.2%C-0.1%N-W, B:0.1%C-0.2%N-W, C:0.06%C-0.24%N-W, D:0.02%C-0.23%N-W

	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	Co	Ti	B
SUS316	0.05	0.36	1.59	0.002	0.004	16.72	12.13	2.20	—	—	—

## 2. 実験方法

### 2・1 供試材および熱処理条件

本研究に用いた試料の化学組成をTable 1に示す。表中の試料は炭素量の違いによって0.2, 0.1, 0.06, 0.02%の4種に分け、炭素量の多い順からA, B, C, D系とし、それぞれにつきV, Ti, Taを添加した材料にV, T, Tを付けた。例えば、B-VTT材はFe-12%Cr-15%Mn-0.1%C-0.2%N-2.0%W-0.5%V-0.2%Ti-0.5%Ta材を意味する。供試材は高周波真空溶解により溶製し、10~15Kgの鋼塊とした。それらに1423~1473Kで3.6ksの均質化処理を施した後、熱間圧延により12~15mm厚の板材試料とした。また、比較材として使用した表中のSUS316は市販のSUS316鋼である。SUS316鋼およびCr-Mn鋼に1373K, 3.6ks水冷の溶体化処理を施した後、873K,  $1.8 \times 10^3 \sim 2.88 \times 10^4$ ks (0.5~8000h)の時効処理を行った。

### 2・2 材料強度測定

材料強度の測定として、1)溶体化処理材および時効材の室温ビッカース硬さ測定(荷重10kg)、2)873K,  $3.6 \times 10^3$ ks時効丸棒引張試験片を用いた高温引張試験(試験温度; 873K, 歪速度;  $2.7 \times 10^{-4}$ s<sup>-1</sup>)、3)溶体化処理丸棒試験片を用いた高温クリーブ破断試験(試験温度; 873K, 負荷応力; 216~431MPa)、および、4)溶体化処理材および時効材のシャルピー衝撃試験(試験片形状; JIS 4号試験片のハーフサイズ)を行った。

### 2・3 組織観察

組織に関連する観察および測定としては、1)溶体化処理材および時効材の光学顕微鏡組織観察、2)低温および室温でのシャルピー試験後の破面SEM(走査電顕)観察、3)時効材のTEM(透過電顕)観察、4)定電位電解法(電解液; エレクトロライトA液(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)、電位; +100mV(vs SCE)、電流量; 4000クーロン)を用いた析出物の電解抽出、残渣量の測定およびX線回折による析出物の同定を行った。

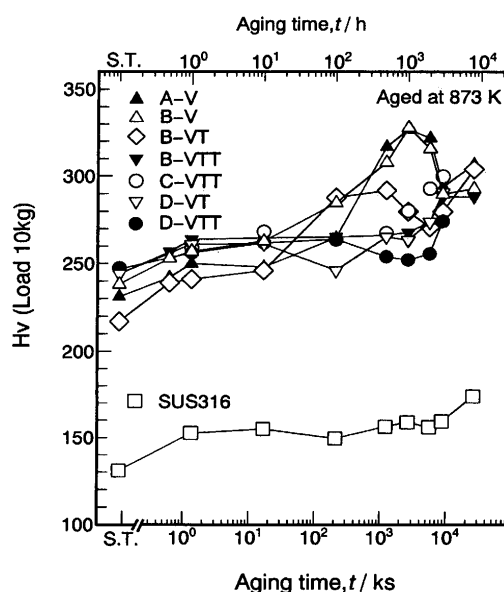


Fig. 1. Vickers hardness of 12Cr-15Mn materials and SUS316 steel as a function of aging time at 873K.

## 3. 実験結果および考察

### 3・1 時効硬化および炭窒化物の析出挙動

Fig. 1にCr-Mn鋼およびSUS316鋼の873Kにおける時効硬化挙動を示す。この図より1)A-V, B-V材では $3.6 \times 10^3$ ks時効において著しい硬化ピークが存在する、2)Ti添加のA-VT, B-VT材ではその $3.6 \times 10^3$ ks時効硬化ピークが非常に小さくなり、また、Ta添加のB-VTT材料では $3.6 \times 10^3$ ks時効硬化ピークは消失する、3)Cr-Mn鋼およびSUS316鋼は共に、 $1.08 \times 10^4$ ks以上の時効により硬さが増加すること等が分かるが、これらの原因については著者らは既に微細組織観察により以下のように報告している。1)は、非常に微細なバナジウム窒化物(VN)が密に析出することによる<sup>10)</sup>、2)は、Ti添加によりTiNが疎に優先的に形成され、微細なVNの析出が抑制されたことにより<sup>11)</sup>、また、Ta添加材ではVNの析出が抑制され、粗大な球状のTaNがまばらに優先的に形成



Fig. 2. TEM photographs of A-VT aged at 873K for (a)  $3.6 \times 10^3$ , (b)  $1.08 \times 10^4$  and (c)  $2.88 \times 10^4$  ks. Line marks indicate  $0.5 \mu\text{m}$ .

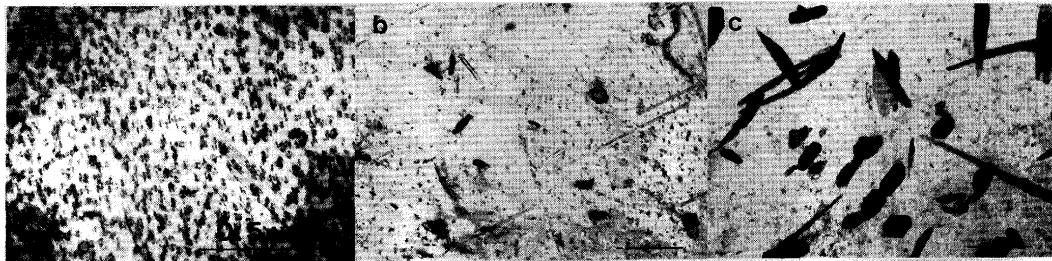


Fig. 3. TEM photographs of B-VT aged at 873K for (a)  $3.6 \times 10^3$ , (b)  $1.08 \times 10^4$  and (c)  $2.88 \times 10^4$  ks. Line marks indicate  $0.5 \mu\text{m}$ .



Fig. 4. TEM photographs of SUS316 aged at 873K for (a)  $3.6 \times 10^3$ , (b)  $1.08 \times 10^4$  and (c)  $2.88 \times 10^4$  ks.

したことによる<sup>12)</sup>, 3)は粒内に粗大な $M_{23}C_6$ 型の炭化物が形成されたことによると考えられる<sup>12)</sup>。A-VT, B-VTおよびSUS316鋼の長時間時効に伴う炭窒化物析出挙動をFig. 2, Fig. 3およびFig. 4に示す。2.88x10<sup>4</sup>ks時効におけるA-VT, B-VT中の矩形の析出物は $M_{23}C_6$ であり<sup>12)</sup>, 細長い棒状の析出物はFig. 5に示すように $Cr_2N$ である。C量を低く抑え、N量を増加させたC-VTT, D-VT, D-VTT材では、C, D系材のV量がA, B系材(B-VTT材を除く。)の1/2であることと、Ti, TaによるVN形成抑制作用のため、 $3.6 \times 10^3$ ks付近のVNによる硬化ピークが現れていない。これはB-VTT材もV量が少なく、 $3.6 \times 10^3$ ks付近の硬化ピークが現れていないこととよく対応している。しかし、 $1.08 \times 10^4$ ks前後の長時間時効時には、C系, D系のいずれの材料においても、A, B系と同様に、硬さの増加が見られる。Fig. 6にC-VTTとD-VTおよびD-VTT材の $3.6 \times 10^3$ および $1.08 \times 10^4$ ks時効時の微細組織を示す。C量が少いため、A, B系材で見られたような粗大な $M_{23}C_6$ 型炭化物が粒界、

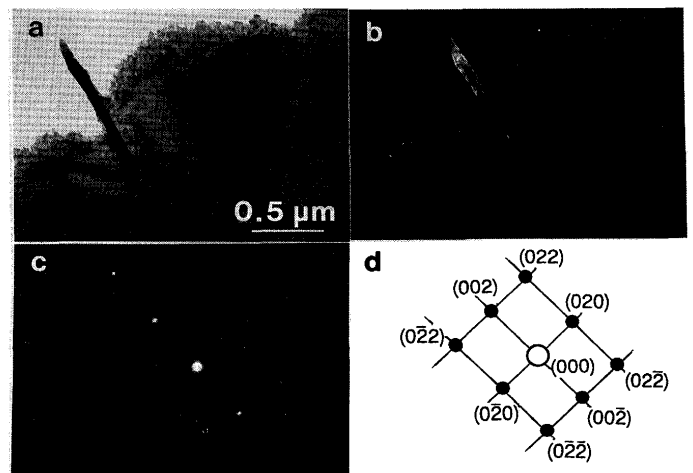


Fig. 5. Identification of  $Cr_2N$  nitride formed in the B-VT aged for  $2.88 \times 10^4$  ks. (a) bright field image, (b) dark field image of  $Cr_2N$  nitride obtained by  $(002)_{Cr_2N}$  spot, (c) diffraction pattern of  $Cr_2N$  nitride and (d) illustration of the diffraction pattern of (c).

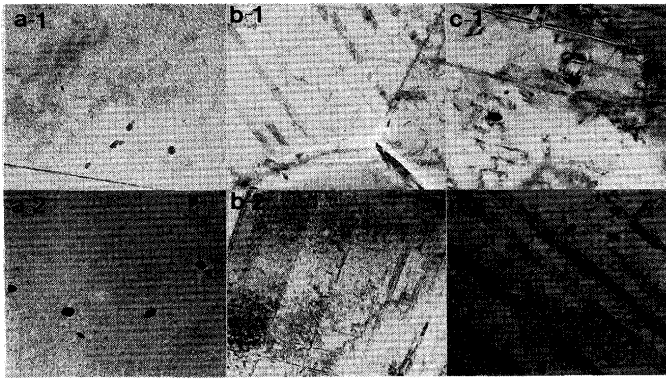


Fig. 6. TEM photographs of (a) C-VTT, (b) D-VT and (c) D-VTT aged at 873K for (1)  $3.6 \times 10^3$  and (2)  $1.08 \times 10^4$  ks.

Table 2. Tensile strength properties of materials tested at 873K after aging for  $3.6 \times 10^3$  ks at 873K.

	0.2%PS(MPa)	UTS(MPa)	TE(%)
A	178	380	32
A-V	486	584	15
A-VT	327	424	22
B-V	407	481	23
B-VT	380	445	21
B-VTT	196	339	31
C-VTT	229	385	31
D-VT	200	375	28
D-VTT	188	365	32
SUS316	95	309	43

粒内にはほとんど観察されなかった。しかし $1.08 \times 10^4$  ks時効時には同定はできていないが、微細かつ密な析出物が認められ、これが $1.08 \times 10^4$  ks前後の時効における硬さの増加の原因になっていると考えられる。

3.2 高温引張強度およびクリーブ破断強度

Table 2 に873K,  $3.6 \times 10^3$  ks時効材の873Kにおける0.2%耐力, 引張強さ, 伸びの値を示す。C, D系材はA, B系に比べ強度は低いが, SUS316鋼に比べると高く, 特にそれらの0.2%耐力はSUS316鋼に比べ2倍近く大きな値を示す。

Fig. 7 に試験温度873K, 負荷応力216MPaにおけるクリーブ曲線を示す。すべての材料でVの添加およびV+Tiの複合添加によりクリーブ変形速度が小さくなり, これはVN, TiNの析出が転位運動に対する強い障害になっていることを示唆している。著者ら<sup>14)~16)</sup>は既に非常に微細かつ密に形成された析出粒子が転位運動に対する強い障害物になることを定常クリーブ時のstrain dip test法による内部応力の測定により定量的に示している。ただし, C, D系材の高温引張強度がA, B系材に比べ, 低いことに対応してクリーブ強度も低くなっている。

Fig. 8 に各材料の873Kにおける応力-クリーブ破断時間曲線を示す。本研究で用いている材料の中では,  $3.6 \times 10^3$  ks時効時の硬さ, 高温引張強度はA-VT, B-VT材の方がA-V, B-V材より小さいが, クリーブ破断強度はA-VT, B-VT材

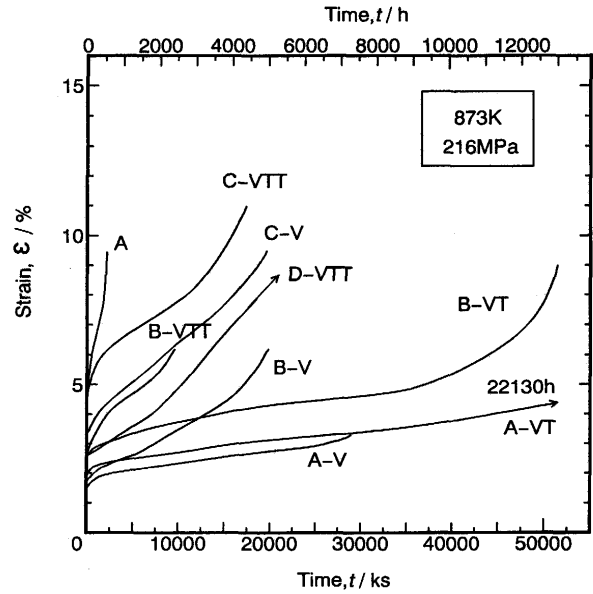


Fig. 7. Creep curves of 12Cr-15Mn materials tested at 873K under the applied stress of 216MPa.

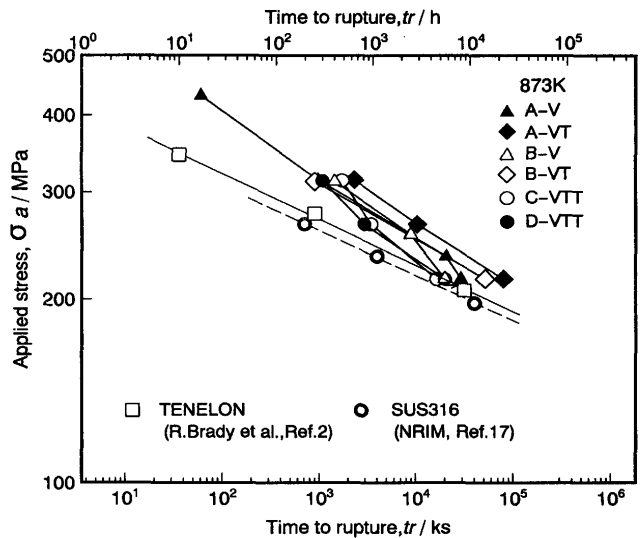


Fig. 8. Relationship between rupture time and applied stress of 12Cr-15Mn materials, SUS316 and Tenelon at 873K.

の値が大きくなっている。長時間クリーブ破断材の破面のSEM観察によるとA-V, B-V, A-VT, B-VT材の全てが粒界破壊を呈していたが, クリーブ曲線および高温引張試験結果(伸び)から示されるようにA-V, B-V材に比べ, A-VT, B-VT材は変形能が大きいので, 高温変形時の粒界すべり等による粒界ポイド形成に対しアコモデーション(accomodation)作用が大きくなり, 粒界ポイドの形成成長がより抑制され, 粒界強度がより高く維持されたためクリーブ破断寿命が延びたと考えられる。

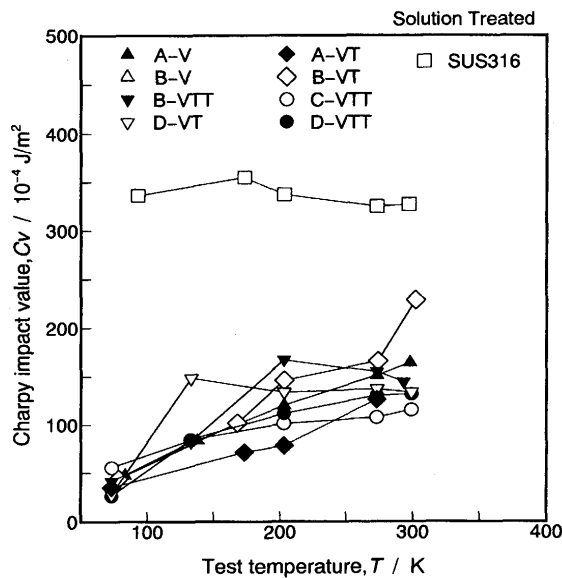
また, Fig. 8 より本研究で用いたすべての材料のクリーブ破断強度が SUS316鋼<sup>17)</sup>より大きいこと, また, さらにBradyら<sup>2)</sup>の開発したTenelonよりクリーブ破断強度は優れている

ことが分かる。

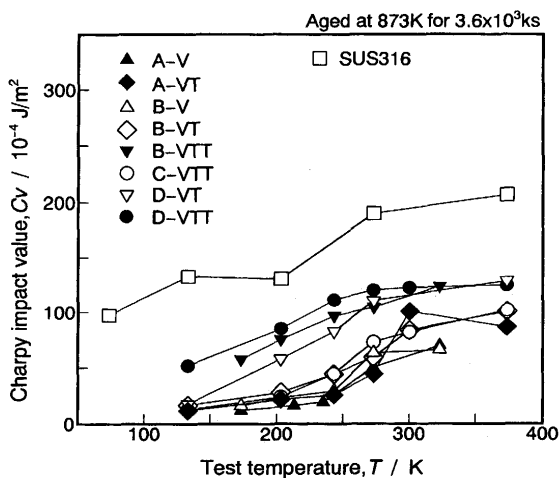
3・3 靱性および破壊様式

Fig. 9 -a, b)に溶体化処理材および $3.6 \times 10^3$ ks時効材のシャルピー試験で得られた靱性値の試験温度依存性をSUS316鋼の結果と比較して示す。オーステナイト鋼であるにもかかわらず、Cr-Mn鋼では靱性が低温で急激に小さくなる温度依存性が認められる。筆者らは既に、Cr-Mn鋼では低温(150 K以下)に冷却した場合、多量の $\epsilon$ マルテンサイトが形成されるが、SUS316鋼では形成されておらず低温(150K以下)において著しく靱性が減少( $1.0 \times 10^{-2}$ J/m<sup>2</sup>以下に減少)するというような大きな温度依存性もないことから<sup>18)</sup>、この $\epsilon$ マルテンサイトが低温での靱性を減少させる主要な原因であると考えられることを述べている。溶体化処理材でのSUS316鋼およびCr-Mn鋼は低温、室温付近のいずれにおいても破壊

様式はデインプル延性破壊を示し、靱性値も高く維持されている。しかし、 $3.6 \times 10^3$ ks時効により、SUS316鋼およびCr-Mn鋼の靱性は大きく減少している。Fig.10-a)に示すように、SUS316鋼ではわずかではあるが、擬へき開破面(□のマークで示す付近)が含まれている。Cr-Mn鋼も A-V, A-VT, B-VT材の靱性値の減少は大きく、Fig.10-b)に示すように、破面は擬へき開あるいは一部に粒界破壊も見られる。これは A-V, A-VT, B-VT材では粒界上へのM<sub>23</sub>C<sub>6</sub>炭化物および粒内へのVN, TiNの析出による硬化が原因であると考えられる。一方、炭素量を大幅に減じたD系材の靱性値はA, B系材に比べて大きく、破壊様式もFig.10-d)に示すようにデインプル延性破壊であった。炭素の減量は粒界上および粒内のM<sub>23</sub>C<sub>6</sub>炭化物形成を大きく減少させるが(Fig. 6およびFig.11)、一方で、Fig.12に示すように、オーステナイト相を不安定化させ $\epsilon$ マルテンサイトの形成を促進させる(粒内の精細な直線状模様が $\epsilon$ マルテンサイト形成に起因することは著者らが、A, A-V, B-VT材等について報告している<sup>12)13)18)</sup>。したがって、炭素の減量の総合効果としては、



(a)



(b)

Fig. 9. Effect of test temperature on the Charpy impact value of the (a) as-solution treated and (b)  $3.6 \times 10^3$ ks aged 12Cr-15Mn materials and SUS316 steel.

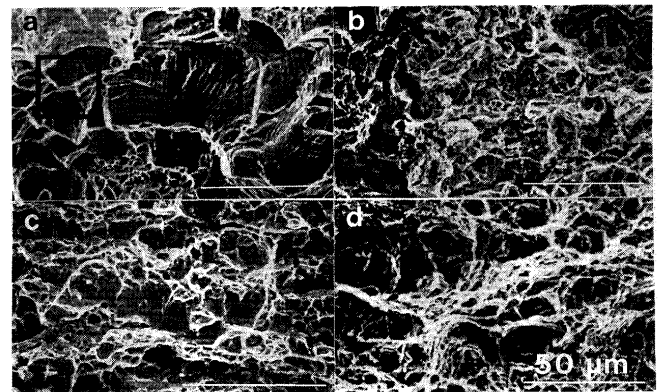


Fig. 10. SEM fractographs of the (a) SUS316, (b) B-VT, (c) C-VTT and (d) D-VTT tested at 273K after the aging for  $3.6 \times 10^3$ ks at 873K. In the open square marked area, quasi-cleavage fracture is observed. Line marks indicate 50 $\mu$ m.

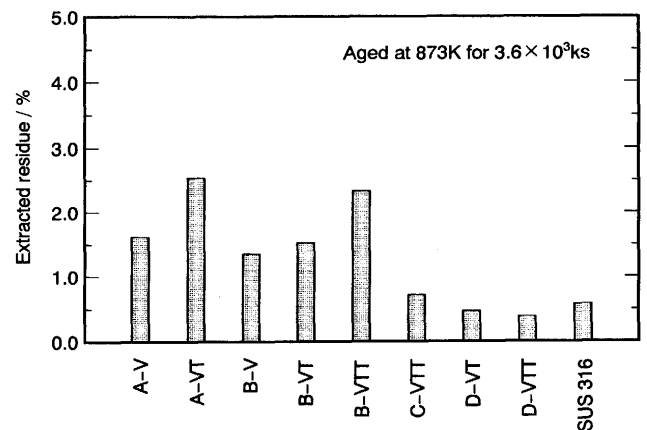


Fig. 11. The amount of extracted residue of 12Cr-15Mn materials and SUS316 steel aged at 873K for  $3.6 \times 10^3$ ks.

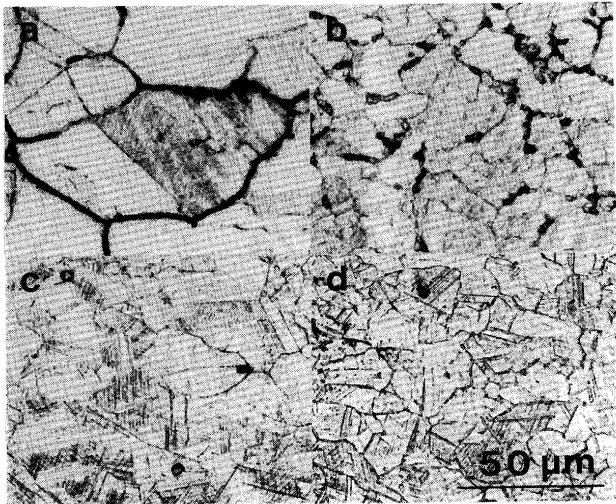


Fig. 12. Optical micrographs of the (a) A-VT, (b) C-VTT, (c) D-VT and (d) D-VTT cooled down to 273K after the aging for  $3.6 \times 10^3$  ks at 873K.

炭化物析出の減少が、 $\epsilon$ マルテンサイト形成による靱性劣化効果を上回って、低炭素材(D材)の靱性を向上させたと考えられる。なお、C、D材の比較では、 $3.6 \times 10^3$  ks時効時において、D材(D-VTT)はディンプル延性破壊を示しているが、Fig.10に示すようにC材(C-VTT)は擬へき開破壊を示している。また、C材(C-VTT)の靱性値は Fig.9-bに示されるように、A、B材(A-VT、B-VT)のそれと同じでありD材(D-VTT)の靱性値より低い。Fig.11に示す抽出残渣量もC材の方がD材より多いこと、また、Fig.12の光顕組織においてもC材がD材に比べ粒界腐食が強い部分が多いことから、C材での粒界炭化物析出は多く、靱性値改善のためには、0.06% Cまでの炭素の減量はなお、不十分であったと考えられる。

#### 4. 結言

高温材料への高Mn-Cr鋼の適用、開発を目指し、12%Cr-15%Mnオーステナイト鋼の強度、靱性に対する長時間時効の影響を調べ、また、その結果をSUS316鋼と比較し、次のような結論を得た。

(1) 0.1~0.2% Cを含有するCr-Mn鋼では $1.08 \times 10^4$  ks以上の長時間時効において、粒内にも粗大な $M_{23}C_6$ 型炭化物が密に析出成長し著しい時効硬化が生じた。0.02~0.06%の低炭素材では時効に伴う粒界、粒内に析出する $M_{23}C_6$ 炭化物は非常に少なかった。0.02% Cまでの低炭素化により時効

材の靱性は著しく改善されたが、0.06% Cの低炭素化では靱性の改善はなお不十分であった。

(2) 本系鋼は、SUS316鋼と比べるとオーステナイト相が不安定で $\epsilon$ マルテンサイトが形成され、特に低温において(150 K以下)多量の $\epsilon$ マルテンサイトが形成され、靱性を減少させた。ただし、高炭素材(0.1~0.2% C)と低炭素材(0.02% C)の結果の比較から、粒界および粒内に形成される粗大な炭化物による靱性劣化の効果の方が $\epsilon$ マルテンサイト形成による靱性低下より著しかった。

(3) 本研究で用いた12%Cr-15%Mn鋼の材料のクリープ破断強度はすべてSUS316鋼のそれを上回り、また、既に開発されている高Mn-Cr鋼Tenelonよりも優れていた。

試料溶製にあたり、新日本製鐵(株)鉄鋼研究所の中沢崇徳博士のお世話になったこと、また、本研究は文部省科学研究費補助金、一般研究(B)に基づいて行われたことを付記し感謝の意を表する。

#### 文 献

- 1) 玉置正一, 出口喜男爾: 日本金属学会誌, **16** (1952), p.A-172
- 2) R.R.Brady and D.T.Boughner: Iron Age, **184** (1959), p.90
- 3) F.C.Hull: Mater. Design Eng., **57** (1964), p.93
- 4) R.Choubey, T.B.Gibbons and K.Prasad: Metals Technology, **4** (1977), p.524
- 5) D.G.Doran, H.L.Heinisch and F.M.Mann: J. Nucl. Mater., **133&134** (1985), p.892
- 6) E.E.Bloom, R.W.Conn, J.W.Davis, R.E.Gold, R.Little, K.R.Schultz, D.L.Smith and F.W.Wiffen: J. Nucl. Mater., **122&123** (1984), p.17
- 7) 細井祐三: 昭和63年度文部省科研費核融合特別研究 (1) 報告書 "低放射化鉄鋼材料の照射効果", (1988) 3月
- 8) 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
- 9) Y.Okazaki, M.Mochizuki, K.Miyahara and Y.Hosoi: Proc. 14th Intern. Symp. on Effects of Radiation on Materials, 1988, Andover, MA, USA, ASTMSTP 1047, Reduced-Activation Materials for Fusion Reactors, (1990), p.80
- 10) 宮原一哉, 裏東樹, 酒井英典, 稲波純一, 細井祐三: 鉄と鋼, **78** (1992), p.1737
- 11) K.Miyahara, D.S.Bae, H.Sakai and Y.Hosoi: Mater. Trans. of JIM, **34** (1993), p.1036
- 12) K.Miyahara, D.S.Bae and Y.Shimoide: J. Nucl. Mater., **212~215** (1994), p.766
- 13) Y.Shimoide, K.Miyahara, D.S.Bae, H.Kato and Y. Hosoi: Mater. Trans. of JIM, **34** (1993), p.1006
- 14) 裏東樹, 宮原一哉: 日本金属学会誌, **58** (1994), p.154
- 15) D.S.Bae and K.Miyahara: Mater. Trans. of JIM, **35** (1994), p.888
- 16) D.S.Bae and K.Miyahara: Scripta Met., **32** (1995), p.1221
- 17) NRI Creep Data Sheet, **14b** (1988)
- 18) 宮原一哉, 下出幸雄, 裏東樹, 木村哲行: 鉄と鋼, **81** (1995), p.763