

金属間化合物析出強化型 9 Cr-7 Mo 鋼の 高温特性に及ぼす Ni の影響

内田 博幸*・藤原 優行*²

Effect of Ni Content on High Temperature Properties of 9Cr-7Mo Steel
Strengthened by Precipitation of Intermetallics

Hiroyuki UCHIDA and Masayuki FUJIWARA

Synopsis : Since ferritic steels strengthened by intermetallic precipitates exhibited excellent creep strength compared with any other commercial steels, they are promising core materials for advanced fast breeder reactors. It is, however, worried that their ductile-brittle transition temperature (DBTT) increases markedly during service. Therefore, in order to improve the room temperature ductility of 9Cr-7Mo steels after aging with keeping high creep strength, influence of Ni addition on them were investigated.

The tensile properties of the specimens aged for 100h at 823K and 923K were markedly improved by Ni addition. And creep rupture strength at 923K was also improved with increasing amount of Ni addition. The α to γ transformation was partially observed in the specimens containing more than 6mass%Ni after creep testing. The formation of austenite would be effective to improve the long term creep strength, but it increases void swelling. The optimum Ni content in 9Cr-7Mo steel was approximately 3mass% for application of the fast breeder reactor core materials, considering the DBTT and the resistance to swelling.

Key words : low carbon 9Cr steel ; intermetallics ; Ni addition ; martensite ; tensile properties ; creep rupture strength.

1. 緒言

高速増殖炉の燃料被覆管は、923K前後の高温で使用されるため、その材料には、主に高温強度の点からオーステナイト系ステンレス鋼が使用されているが、高速中性子によるスエリングから長期間の使用は制限されている。耐スエリング性については、フェライト系鋼の方が格段に優れているが、フェライト系鋼の場合は高温強度、特にクリープ強度が劣るため、クリープ強度が寿命を支配する。高速炉燃料を長寿命化し、将来の経済性の優れた高速炉を実現させるため、クリープ強度の優れたフェライト系鋼燃料被覆管の開発が各国で注目されている¹⁻³⁾。筆者らは、すでにフェライト系鋼のクリープ強度を高める方法として、金属間化合物の析出強化が有効であることを明らかにした⁴⁾。しかし、フェライト単相の場合には、結晶粒の粗大化、粒界への金属間化合物の析出等によって、高温、長時間側の延性が劣化する。

そこで本研究では、延性を改善する方法としてマルテンサイト組織の導入による組織の微細化を考え、金属間化合物(Fe_2Mo 、以下、ラーベス相)析出強化型 9 Cr-7 Mo 鋼に、Ni を 0 ~ 9 mass% (以下、%) 添加し、クリープ破断強度と

加熱後の機械的性質を調べた。また Ni の増加は A_{c1} 変態点を低下させ、使用中に $\alpha \rightarrow \gamma$ 変態が生ずることが想定されるため、使用温度の上限である 923K における平衡相を熱力学計算ソフト Thermo-Calc を使用して検討し、機械的性質と組織の両面から最適 Ni 量について調査した。

2. 実験方法

まず、フェライト単相の場合の高温特性に及ぼす Mo 量の影響を調べた。燃料被覆管としての使用条件、すなわち冷却材と燃料との共存性を考慮し、Cr 量は 9% とし、これに Mo 量を約 6, 8, 10% を加えたもの 3 種類の試験材を製作した。Fe, Cr, Mo 以外の元素の含有量は可能な限り低くし、真空高周波炉により、それぞれ 10kg 鋼塊を溶製した。試験材の化学成分を Table 1 に示す。これらを、直径 15mm の丸棒に鍛造後、1273~1323K で焼入れを行った。この場合、フェライト結晶粒度番号 (JIS G 0552) は 5 ~ 6 程度となった。各試験材について 923K でのクリープ破断試験および加熱後の引張性質を調べた。

ついで、9 Cr-7 Mo 鋼に Ni を 3, 6, 9% 添加したものについて、高温特性に及ぼす Ni 量の影響について調べた。

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

* (株) 神戸製鋼所材料研究所 (Materials Research Laboratories, Kobe Steel, Ltd., 1-5-5 Takatukadai Nishi-ku Kobe 651-22)

* 2 (株) 神戸製鋼所材料研究所 (現: 長府北工場) (Materials Research Laboratories, now Cho-fu Kita Factory., Kobe Steel, Ltd.)

Table 1. Chemical compositions of the tested 9Cr-Mo and 9Cr-7Mo-Ni steels (mass%).

Steel	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	N
9Cr-6Mo	0.010	<0.005	0.001	0.002	0.001	—	8.93	6.05	0.005
9Cr-8Mo	0.009	<0.005	0.001	0.003	0.001	—	8.90	7.98	0.003
9Cr-10Mo	0.010	<0.005	0.001	0.002	0.001	—	8.89	10.02	0.002
9Cr-6Mo	0.011	<0.005	0.001	0.0015	0.0009	—	8.80	7.10	0.002
9Cr-7Mo-3Ni	0.011	<0.005	0.001	0.0013	0.0009	2.99	8.87	7.08	0.003
9Cr-7Mo-6Ni	0.010	<0.005	0.001	0.0013	0.0009	6.07	8.92	7.05	0.002
9Cr-7Mo-9Ni	0.011	<0.005	0.001	0.0014	0.0009	9.03	8.86	7.04	0.002

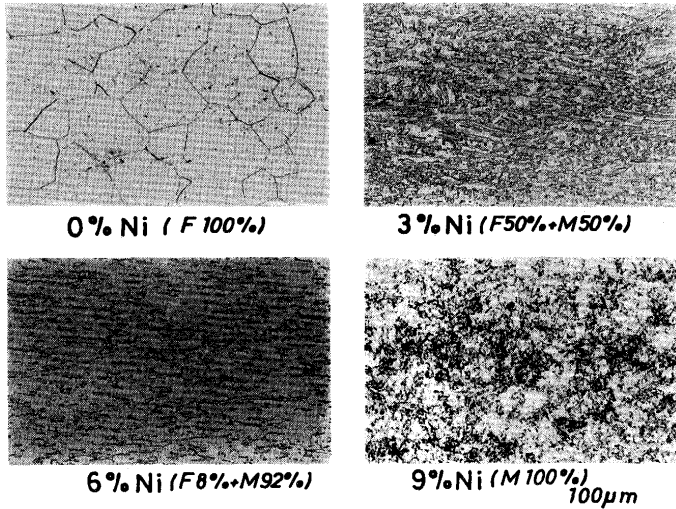


Fig. 1. Optical microstructures of the specimens as heat-treated.

試験材の化学成分をTable 1に示す。9Cr-6~10Mo鋼の場合と同様に、真空溶解により溶製された鋼塊を直径15mmの丸棒に鍛造後、1248~1323Kで焼入れを行った。焼入れ後の組織をFig. 1に示す。Ni無添加鋼の組織はフェライト単相であるが、Ni量を増すにつれてマルテンサイトの量は増加し、Ni量9%のものではほぼマルテンサイト単相となる。これらの試験材について、923Kでのクリープ破断試験、823, 923K加熱後の引張試験を行った。引張およびクリープ破断試験には、平行部の径6mm、長さ30mmの標準試験片を用いた。また、高温特性と組織の関連を検討するため、クリープ破断後試験片の組織を電子顕微鏡により観察した。

3. 実験結果および考察

3.1 フェライト単相9Cr-6~10Mo鋼の高温特性

9Cr-6~10Mo鋼の923Kにおけるクリープ破断試験結果をFig. 2に示す。Mo量が増加するにつれてクリープ破断強度は上昇する。9Cr-6Mo鋼の強度は、米国で候補材料となっている炭化物析出型マルテンサイト鋼HT-9の強度より高い⁵⁾。9Cr-8Mo鋼は、著者らが被覆管材料として開発した炭化物析出型フェライト/マルテンサイト鋼12Cr-Mo鋼⁶⁾より優れた強度を示す。また、9Cr-10Mo鋼は被覆管用に開発された316オーステナイト・ステンレス鋼冷間加工材

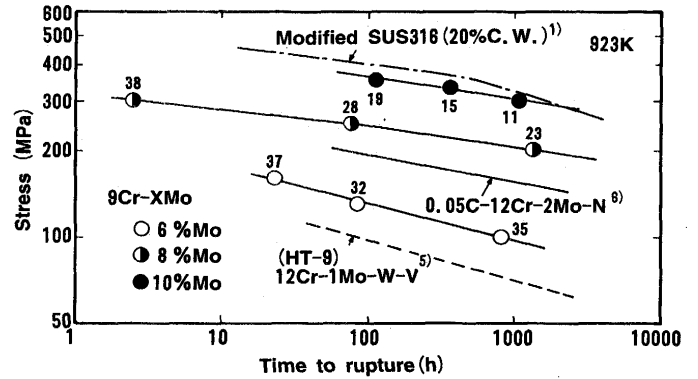


Fig. 2. Creep rupture strength of 9Cr-6~10mass-%Mo steels at 923K.

Table 2. Tensile properties of 9Cr-Mo-Ni steels at room temperature.

Steel	Condition	T.S.(MPa)	0.2%P.S.(MPa)	El.(%)	R.A.(%)
9Cr-6Mo	1273K, W.Q.	534	384	46	89
	923K, 3000h	608	426	8	15
9Cr-8Mo	1273K, W.Q.	585	420	41	85
	923K, 3000h	749	533	1	2
9Cr-10Mo	1323K, W.Q.	627	476	41	82
	923K, 3000h	700	618	0	1

とほぼ同等の強度を有している⁷⁾。組織観察の結果、ラーベス相の量はMo量の増加とともに多くなっている。ラーベス相の析出量の増大とともに、クリープ破断強度も上昇したと考えられる。

各鋼の熱処理まおよび923Kで3000h加熱後の室温引張試験結果をTable 2に示す。Mo量が増すほど、引張強さ、耐力は高くなる。熱処理ままの状態では、いずれの鋼も40%程度の破断伸びを有している。しかし、923K, 3000h加熱後ではラーベス相の析出にともない、伸び、絞り大幅に低下する。9Cr-6Mo鋼では8%程度の伸びを有しているが、Mo量が8%以上の鋼では、加熱により伸び、絞りがほぼ0%となっている。

3.2 9Cr-7Mo-Ni鋼の高温特性

3.2.1 引張、衝撃特性

Fig. 3に9Cr-7Mo鋼の室温引張強さに及ぼすNiの影響を示す。熱処理まおよび823, 923K加熱後の引張強さはNi量の増加とともに上昇する。これはFig. 1に示したごとく、Ni量の増加とともにマルテンサイトの量が多くなるためと考えられる。Niを3%以上添加した鋼では、熱処理まおよび923K加熱の場合に比べ、823K加熱により最も高い引張強さを示す。しかし、Ni無添加鋼は823K加熱の場合、脆性破壊を起こし、熱処理まよりも低い引張強さを示している。各鋼の伸び、絞りをFig. 4に示す。Ni無添加鋼の伸び、絞りは823, 923K加熱により大幅に低下し、特に823K加熱の場合ほぼ0%の伸びになるが、3%以上のNiを添加した鋼では加熱による伸びの低下は認められず、また絞りの低下も少ない。

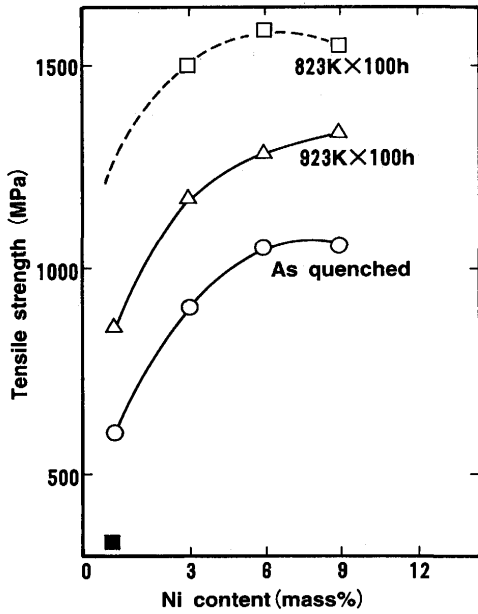


Fig. 3. Effect of Ni content on tensile strength at R. T. in 9Cr-7Mo steel as heat-treated and aged for 100h at 823 and 923K.

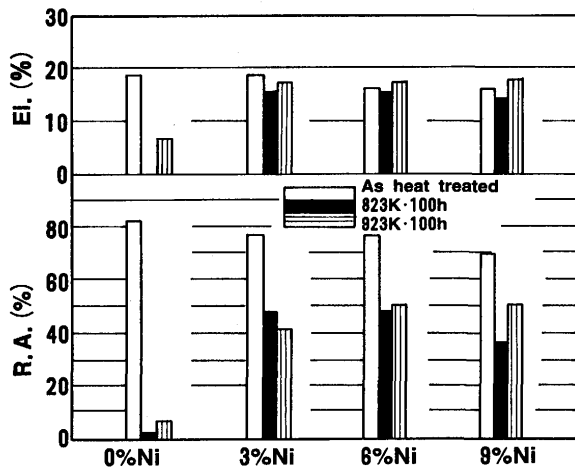


Fig. 4. Effect of Ni content on ductilities at R. T. in 9Cr-7Mo steel as heat-treated and aged for 100h at 823 and 923K.

以上のように、Niの添加は加熱後の延性改善に有効であり、これはFig. 1にみられるように、Ni添加によりマルテンサイト相が導入され、組織が微細化するためと考えられる。

3.2.2 クリープ破断特性

923Kのクリープ破断試験結果をFig. 5に示す。短時間側では、Ni量が増すとともに破断強度も上昇する。Niを3%添加したものは、応力-破断時間線図の傾きがNi無添加鋼の傾きに比べてやや大きく、2000h程度でNi無添加鋼の強度と同等になる。Niを6%以上添加したものは500~600h程度で急激に低下する傾向を示した後、より長時間側では強度低下は小さくなる。Ni量が増すにつれて、長時間強度の改善効果は著しく、Ni無添加鋼よりも優れた破断強度を

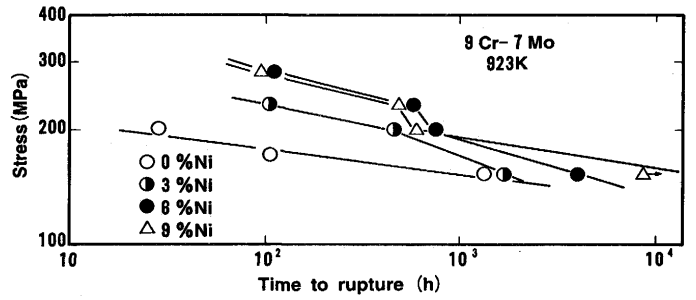


Fig. 5. Effect of Ni content on creep rupture strength of 9Cr-7Mo steel at 923K.

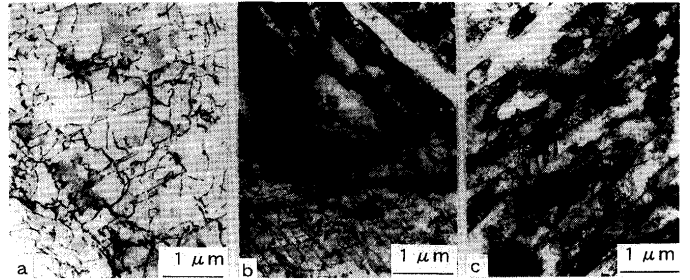


Fig. 6. TEM micrographs of 9Cr-7Mo-Ni steels as heat-treated.

- a) 0 mass% Ni, water-quenched from 1273K.
- b) 3 mass% Ni, water-quenched from 1323K.
- c) 9 mass% Ni, water-quenched from 1248K.



Fig. 7. TEM micrographs of 9Cr-7Mo-Ni steels crept at 923K.

- a) 0 mass% Ni, at 147MPa after 1300h.
- b) 3 mass% Ni, at 147MPa after 1700h.
- c) 9 mass% Ni, at 196MPa after 600h.

示すようになる。

3.3 クリープ試験前および破断後試験片の組織観察

Fig. 6に9Cr-7Mo-Ni鋼の熱処理のままの組織を示す。Ni無添加のものでは、フェライト単相の組織で、焼入れ時の熱ひずみにより生じたと思われる少量の転位がみられる。3%のNiを添加したものは、フェライトとマルテンサイトの混合組織となっており、マルテンサイト部には高密度の転位がみられる。9%のNiを添加したものは、ほぼマルテンサイト単相の組織となっており、3%Ni添加鋼のマルテンサイト部と同様に高い転位密度を有している。いずれの鋼も焼入れによりMoはほぼ固溶している。

923Kでクリープ破断後の組織をFig. 7に示す。Ni無添加鋼では、フェライト粒内に均一に分散したラーベス相の析出が認められる。Niを3%添加したものは、フェライト

粒内にはNi無添加鋼と同様なラーベス相の析出が認められるが、マルテンサイト部では、Fig. 6 (b)の熱処理まものものと比較して、回復がかなり進んでいる。Niを9%添加したもので組織は不均一であり、転位密度の比較的高い部分(黒い帯状の部分)と低い部分の両方が観察された。 γ 相への変態により、このような組織を示したと考え、電子線回折による相の同定を行った結果、いずれの領域も α -Fe構造を示した。

マルテンサイトの回復挙動に及ぼす破断時間の影響を6%Ni添加鋼について調べた結果をFig. 8に示す。700h破断材のマルテンサイト部は9%Ni添加鋼とほぼ類似した組織を有している。4000h破断材のマルテンサイト部の回復は700h破断材よりも進んでいるものの、Fig. 7 (b)に示した3%Ni添加鋼の約1700hクリープ後の場合よりもやや遅くなっている。なお4000h破断材では、依然として、局所的に高い転位密度を有する部分が観察された。長時間試験後においても、転位密度の高い部分は依然として残ることから、この部分では、クリープ試験中に γ 相に変態し、冷却後にフレッシュマルテンサイトに変化したものと推測される。

各鋼のラーベス相の析出状態を走査型電子顕微鏡で観察した結果をFig. 9に示す。フェライト単相のNi無添加鋼では、粒内に均一な析出がみられる。粒界には、ラーベス相がほぼ連続的に析出している。50%程度のマルテンサイト相を含む3%Ni添加鋼では、フェライト部への析出はNi無

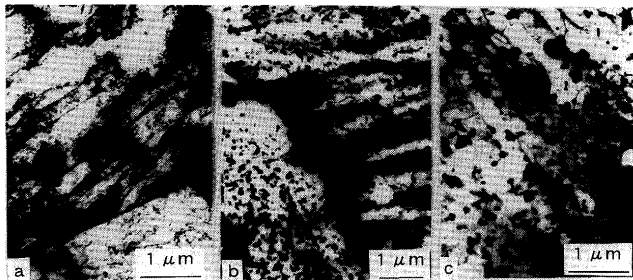


Fig. 8. TEM micrographs of 9Cr-7Mo-6Ni steel as heat-treated and crept at 923K.
a) As heat-treated.
b) at 196MPa after 700h.
c) at 147MPa after 4000h.

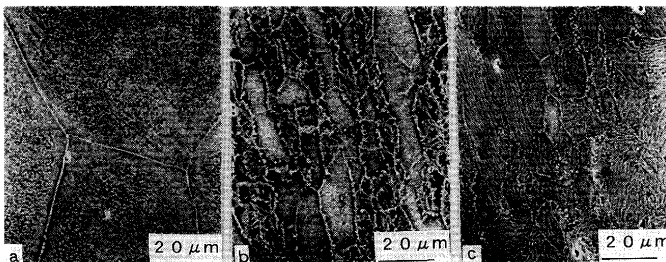


Fig. 9. SEM micrographs of 9Cr-7Mo-Ni steels crept at 923K.
a) 0mass%Ni, at 147MPa after 1300h.
b) 3mass%Ni, at 147MPa after 1700h.
c) 6mass%Ni, at 196MPa after 700h.

添加鋼よりも微細かつ密となっており、一方、マルテンサイト部へのラーベス相の析出が少ない。6%Ni添加鋼では、約90%以上のマルテンサイト相を含み、この場合にはマルテンサイト部へのラーベス相の析出は比較的均一となっている。9%Ni添加鋼もフェライト相の存在がない以外は、6%Ni添加鋼と同様に、ラーベス相の比較的均一な析出が観察された。

3・4 クリープ破断強度と組織の関連

破断材の組織観察結果より、3%Ni添加鋼の応力-破断時間曲線の傾きが大きいのは、マルテンサイト部へのラーベス相の析出が少なく、マルテンサイトの回復が進み易いためと考えられる。マルテンサイト中のラーベス相の析出量が少ない理由は、3%Ni添加鋼ではフェライト+マルテンサイトの2相組織となっており、熱処理状態での各相へのMoの分配が異なり、オーステナイト相へのMoの分配がフェライト相よりも少ないことによるものと考えられる。Themro-Calc⁷⁾を用いて、それぞれの相のMoの分配を計算により求めたところ、 α 相中で8%、 γ 相中で5.3%となっており、マルテンサイト中のラーベス相の析出量が少なくなること示唆していた。

一方、6%以上のNiを添加したもので、マルテンサイト相が90%以上となり、この場合にはマルテンサイト部でもほぼ均一にラーベス相の析出が起こるため、これによってマルテンサイト部の回復が抑制され、長時間側でも優れたクリープ破断強度を示すものと考えられる。しかし、600hを越えると、6%および9%Ni添加鋼では強度が急激に低下する傾向を示した後、より長時間側ではNi量の増加とともに、クリープ破断強度が改善されるなど、ラーベス相の均一析出によるマルテンサイトの回復抑制だけでは長時間側の強度は説明できない。Fig.10はクリープ破断後試験片の硬さを測定した結果である。600h程度までは硬さの挙動はいずれの材料もほぼ同様な傾向が認められるが、それ以上の時間では、6%以上のNiを添加した鋼では非常に短時間で、急激な硬さの低下が観察され、その後の低下は小さくなっている。硬さの低下が観察された試料の組織はFig. 7 (c)とFig. 8 (b)に示すように、類似しており、マルテンサイトの回復が進んだ部分と転位密度の高い部分の両方が観察され、すでに述べたように、クリープ試験中に γ 相に変態し、冷却後にフレッシュマルテンサイトに変化したものと考えられる。硬さ測定と組織観察の結果から、ラーベス相の析出、粗大化が進むと、マルテンサイトの回復と γ 相への変態が同時進行し、いずれも転位密度の急激な低下に結びつくことが、600h以降で急激な強度低下が生じた原因と推定される。

長時間側のクリープ破断強度はNi量の増加とともに改善される。ラーベス相の均一分散による強度の寄与も考えられるが、6%Ni添加鋼と9%Ni添加鋼の分散状態はフェライト量の差が少ないため、3%Ni添加鋼ほどの顕著な差は

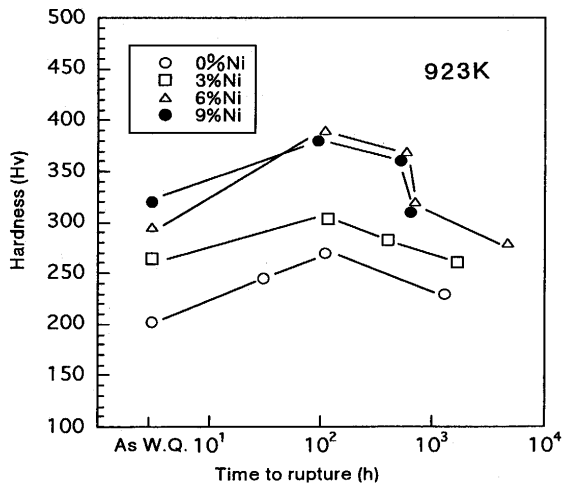


Fig. 10. Relationship between hardness and time to rupture.

なく、Ni量の影響としてはクリープ中に生じる $\alpha \rightarrow \gamma$ 相への変態が大きく寄与した可能性が高いものと思われる。そこで、923Kにおける γ 変態量に及ぼすNi量の影響について考察した。

3・5 Thermo-Calcによる923Kでの平衡相の解析

熱力学計算ソフトThermo-Calcを用いて、平衡相の解析を行った。まず、本ソフトの検証を行う目的で、焼入れ温度1273Kにおける各試験材の平衡状態におけるmol比を計算により求めた。3%Ni添加鋼では α 相59mol%、 γ 相41mol%であり、6%以上のNiを含む鋼では γ 単相となった。これはFig. 1に示す組織とほぼ一致している。ついで、923Kにおけるmol比について計算した結果をTable 3に示す。平衡状態ではNi量が3%のものでは α 単相であり、6%Ni添加鋼では γ 相： α 相のmol比はおおよそ1：1となっており、9%Ni添加鋼ではほぼ γ 単相となる。Ni量が3%のものではクリープ試験後も γ 相は観察されておらず、計算結果とよく一致している。一方、9%Ni鋼の場合には、600hクリープ試験後の組織から、局部的にマルテンサイトの回復組織が観察され、すべてが γ 相に変態した組織とはなっておらず、計算結果とはやや異なるものの(まだ平衡状態に到達していない可能性がある)、Ni量が6%から9%に増加すると、 γ 相の量が約2倍程度増加する結果が得られた。Thermo-Calcによる計算結果から、6%以上のNiを添加した鋼にみられた長時間側でのクリープ強度の改善に対しては、 γ 相の寄与が大きいものと考えられる。

以上のことから、6%以上のNiを含む鋼では短時間側ではラーベス相の均一析出によるマルテンサイトの回復の遅れにより、長時間側では γ 相生成により、Ni無添加鋼に比べ強度が著しく改善されるが、燃料被覆管への適用を考慮した場合、高速中性子照射によるスウェリングが重視され、この点では γ 相の生成は不利となるため、Niの添加量は923K使用中に γ 相の生成しない範囲、すなわち3%程度以下に抑える必要があるものと考えられる。

Table 3. An equilibrium phase analysis of 9Cr-7Mo-Ni steels at 923K;calculated by "Thermo-Calc."⁷⁾.

Steel	Ferrite content (mol%)	Austenite content(mol%)	Laves phase content(mol%)
9Cr-7Mo-0Ni	90.6	0	9.4
9Cr-7Mo-3Ni	90.7	0	9.3
9Cr-7Mo-6Ni	46.2	44.4	9.4
9Cr-7Mo-9Ni	1.0	89.5	9.5

4. 結言

耐スウェリング性とクリープ強度の優れた高速炉燃料被覆管材料を開発するため、金属間化合物(Fe_2Mo)析出強化型9Crフェライト系鋼の高温特性を調べ、以下の結果を得た。

(1)923Kのクリープ破断強度は、Mo量が増すにつれて上昇し、9Cr-10Mo鋼で冷間加工を施した316ステンレス鋼燃料被覆管と同程度の強度となる。

(2)823~923K加熱によりラーベス相の析出が起こり、これに伴って、フェライト単相の場合は引張延性が大幅に劣化する。

(3)少量のNiを添加し、フェライト+マルテンサイトの混合、またはマルテンサイト単相とした場合は、組織が微細化され、823~923K加熱後の引張延性の低下は改善される。

(4)マルテンサイトの導入により、923Kにおけるクリープ破断強度はフェライト単相の強度より高くなるが、マルテンサイト相の割合が50%程度の場合は、マルテンサイト部へのラーベス相の析出が少なく、かつ不均一となるため、長時間側ではNi無添加鋼と同等の強度となる。一方、マルテンサイト相の割合を多くした場合には、長時間側まで、Ni無添加鋼よりも高い強度を有し、Ni量の高いものほど、改善効果大きい。

(5)Niを多く添加した場合、すなわち9Cr-7Mo鋼に約6%以上のNiを添加した場合、923Kクリープ中にマルテンサイト部の $\alpha + \gamma$ への変態が生じたと考えられる。 γ の生成は長時間側のクリープ破断強度の改善に大きく寄与するが、耐スウェリング性を劣化させるので、Ni添加量は3%程度以下に制限する必要があるものと考えられる。

文 献

- 1) 甲野啓一, 榎戸裕二:原子力工業, **32** (1986) 10, 61.
- 2) K.Ehrlich and K.Anderko:IAEA Inter. Sympo. on Fast Breeder Reactors, Lyons, France, 1985, IAEASM-284/17.
- 3) R.W. Powell, G.D. Johnson, M.L. Hamilton and F.A. Garner: Proceedings ANS Inter. Conf. on Reliable Fuels for Liquid Metal Reactors, Tucson, Arizona, (1986), 4.
- 4) 内田博幸, 藤原優行, 太田定雄:鉄鋼大学誌, **19** (1985), 17.
- 5) M.K.Booker, V.K.Sikka and B.L.P.Booker: Proceedings of ASM Inter. Conf. on Ferritic Steels for High-Temperature Applications, (1983), 257.
- 6) 藤原優行, 内田博幸:学振123委研究報告, **27** (1986), 203.
- 7) B.Sundman, B.Jansson and J-O.Andersson: Calphad, **9** (1985), 153.