12Cr-Mo-W-V 鋼および 19-9DL 鋼の 長時間応力リラクセーション特性*

田 中 千 秋** 大 場 敏 夫*** 郡 宗 幸***

Long-Time Stress Relaxation Properties of 12 Cr-Mo-W-V and 19-9 DL Steels

by

Chiaki TANAKA, Toshio OHBA and Muneyuki KORI

(National Research Institute for Metals, Tokyo)

Long-time stress relaxation tests up to one year have been carried out at 500°, 550°, and 600°C on 12 Cr-Mo-W-V steel and at 600°, 650°, and 700°C on 19-9 DL steel for high temperature bolts of a steam turbine for total strains ranging from 0.10% to 0.25%.

The stress relaxation curves of both steels showed an inflection of convex nature in a certain time range on the longer time and higher temperature side. The inflection of the curves for 12 Cr-Mo-W-V steel at 550° and 600°C might be due to the decrease of nitrogen content in solid solution, which was mainly caused by the formation of aluminium nitride. For 19-9 DL steel the inflection was considered to be caused by the decrease of the alloying elements in solid solution, such as tungsten, molybdenum and chromium, together with the coarsening of carbide precipitates.

The comparison of the present relaxation strength with the published data was made. The influence of the total strain on the residual stress and the correlation of the observed stress relaxation curves with the estimated ones obtained from the creep data applying the creep constitutive equations were discussed.

(Received Aug. 12, 1976)

1 緒 言

蒸気タービン用高温ボルト材の応力リラクセーションについては、タービンの実際の稼動状態からして1年ないし2年までの長時間における特性を明らかにすることが望まれている。今までに報告されている高温ボルト材のリラクセーションに関する研究やデータ集は、3、4の報告を除いてほとんどが100 hr未満のデータであり、長時間側のリラクセーション挙動には不明な点が多い。より長時間のリラクセーション強度は、短時間データから visual な直線外挿や解析の外挿およびパラメータ法による外挿によって求められている。しかし、リラクセーション曲線が特異な挙動を示すデータもみられ、長時間データを外挿によって求めることには多くの問題が残っている。

そこで、蒸気タービンの高圧ケーシング内部植込ボルト、中圧外部両締ボルト、主蒸気止め弁植込ボルト

に用いられている 12Cr-Mo-W-V 鋼および加減弁用ボルトとして用いられている 19-9DL 鋼について1年までのリラクセーションデータを求めた。

その結果、リラクセーション曲線（残留応力-対数時間）において、ある時間帯で曲線が屈曲しリラクセーション速度が急速になることがわかった。本報告では、この屈曲の問題を中心にして検討を行った結果を述べる。

2 供試材および試験方法

12Cr-Mo-W-V 鋼（以後 12Cr 系鋼という）および 19-9DL 鋼供試材は、それぞれ1チャージの丸棒であり、製造工程等の詳細を Table I に、化学成分を Table II に示す。リラクセーション試験片、試験機および試験方法は前報のとおりであるが、これらは新たに制定された JIS を満足している。試験温度は原則として、12Cr 系鋼では 500°, 550° および 600°C、19-9 DL 鋼では 600°, 650° および 700°C で、各温度において全ひずみを 0.10, 0.15, 0.20 および 0.25% として約 10 000 hr まで試験を行った。

* 原稿受理 昭和51年8月12日

** 正 会 員 金属材料技術研究所 東京都目黒区中目黒

*** 金属材料技術研究所 東京都目黒区中目黒

Table I. Details of steels tested.

Steel	Processing and thermal history	Grain S. (No.)	Hardness (HB)	$\sigma_{0.02}$ (kgf/mm ²)	σ_B (kgf/mm ²)	φ (%)	δ (%)
12Cr-Mo-W-V	Blooming (110 mm ^φ)→Rolling (25 mm ^φ)→Quenching (1 050°C×25 min, O. Q.)→Tempering (640°C×1 hr, A. C.)	5.5	302~321	76	104	19	48
19-9 DL	Forging (70 mm ^φ)→Solution treatment (1 150°C×2 hr, W. C.)→Hot cold working (65 mm ^φ)→Annealing (900°C×1.5 hr, Fun. C.)	6.2	263~269	44	88	32	49

$\sigma_{0.02}$: Proof strength (0.02% off set), σ_B : Tensile strength, φ : Elongation, δ : Reduction of area.

Table II. Chemical composition of steels tested (check analysis, wt. per cent).

Steel	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	W	V	Ti	Nb	Al		N	
													Sol.	Insol.	Sol.	Insol.
12Cr-Mo-W-V	0.21	0.44	0.62	0.023	0.004	0.85	11.46	0.97	0.94	0.28	0.09	0.002	0.029	0.004	0.0216	0.0023
19-9DL	0.32	0.78	0.94	0.022	0.014	9.04	18.87	1.42	1.33	0.06	0.20	0.38	0.005	<0.001	0.0010	0.0190

試験前および試験後の試験片については、かたさ測定、光顕・電顕組織観察、10%塩酸アルコールによる電解抽出残渣のX線回折、残渣の化学分析およびよう素アルコール法による AIN の分析を行って検討を加えた。

3 試験結果と考察

3・1 リラクセーション曲線

12Cr 系鋼および 19-9DL 鋼のリラクセーション曲線をそれぞれ Fig.1 および Fig.2 に示す。両鋼ともある時間帯でリラクセーション速度が急になる屈曲を示しており、この時間帯は高温になると短時間側に移行している。とくに 19-9DL 鋼においては高温側で屈曲が激しく、屈曲の時間帯 (600°C ; 3 000 hr 付近, 650°C ; 1 000 hr 付近, 700°C ; 300 hr 付近) は高温になると短時間側に移行していることが明らかであり、かつ、同一温度においては、全ひずみが大きいほど短時間側になる傾向もみられる。

得られたデータを評価するため既存のデータとの比較を行った。その結果、12Cr 系鋼については 0.20% 全ひずみにおける 100, 1 000 および 10 000 hr リラクセーション強度は他データ⁶⁾¹³⁾の強度と比較的合っていた。しかし、19-9DL 鋼については、Fig.3 に示すように、10 000 hr における本リラクセーション強度は、ASTM¹³⁾の強度に比べておおそ 650°C 以上の高温側では小さい。ASTM の 10 000 hr 強度は短時間データを直線外挿して求めたものであって、19-9DL 鋼が 650°C 以上の長時間側で屈曲が生ずるものとすれば、

Fig. 1. Stress relaxation curves of 12Cr-Mo-W-V steel.

ASTM の高温・長時間側のデータは設計上危険側を与えるということが指摘できる。なお、この比較においては全ひずみの値が少し異っているが、後で述べるように、高温・長時間側ではリラクセーション強度に及ぼす全ひずみの影響はほとんどないので比較の妥当

*1 よう素アルコール法による AIN の分析

試料 1g をよう素 (30g) + メチルアルコール (200 ml) 中で常温磁気回転分解 (3~16 hr) し、吸引ポンプを用いて孔径 0.2 μ m のフィルタ (Nuclepore) でろ過し残渣を求めた。残渣を分解し、N は蒸留中和適定法により定量し、また Al は原子吸光法により定量した。

Fig. 2. Stress relaxation curves of 19-9DL steel.

Fig. 3. Comparison of the present data with the ASTM's data for 19-9DL steel.

性はあるものと思われる。

3・2 全ひずみの影響

ボルトは塑性域になるような高応力では締付けず、一般に稼動温度において全ひずみの値が0.15～0.20%になるような応力で締付ける³⁾。両鋼については初期締付け条件のリラクセーション強度に及ぼす影響はほとんど調べられていない。

そこで、Fig. 1 および 2 より各試験時間 (1, 10, 100, 1 000, 8 760 hr) における残留応力と全ひずみとの関係を求めた。その結果、両鋼とも残留応力に及ぼ

す全ひずみの影響は、低温・短時間側ではあったが、高温・長時間側ではほとんどなかった。これは 1Cr-0.5Mo-0.25V 鋼の場合と同じ傾向であった。全ひずみの値が0.10～0.25%の範囲では、12Cr系鋼の550℃以上および19-9DL鋼の650℃以上において、1 000 hr以上の長時間側では、残留応力にはほとんど差がなかった。

3・3 クリープとリラクセーションとの関係

クリープとリラクセーションとの関連については今まで多くの研究がなされている。それらのうちで、ひずみ硬化理論 (クリープ回復を考慮したものも含む) を適用すればおおよそ関連が付けられるとするものがある。本両鋼のようにリラクセーション曲線に屈曲が生じているような場合でも、クリープからリラクセーションが推定できるかどうかということは興味もたれるところである。

そこで、両鋼についてクリープ試験を行い、得られたクリープデータに対して、前報と同様な手法で推定リラクセーション値を求め実測値と比較した。その結果の一例が Fig. 4 である。ここで、白丸は実測値および各曲線はクリープからの推定値である。曲線に屈曲のある場合は、この例のようにいずれの理論によっても推定値は実測値からずれてしまて合わない。とくに実線で示されるひずみ硬化理論による推定値でも実測値の屈曲のために合っていない。このことはクリープの構成方程式を用いた解析において、屈曲という要因を入れられなかったのが一因と思われるが、実際この要因を考慮に入れた解析は困難と思われる。

3・4 リラクセーション曲線における屈曲の原因

12Cr系鋼においてはリラクセーション曲線に屈曲

Fig. 4. Comparison of the observed relaxation curves with the estimated curves obtained from the creep data of 12Cr-Mo-W-V and 19-9DL steels for the total strains of 0.20%, using the time-hardening and strain-hardening theories, the power and hyperbolic-sine laws.

が生ずるという報告は今までにないが、19-9DL 鋼¹⁵⁾ についての篠田らの報告では、700℃の長時間側でリラクセーション速度が急速になる傾向があり、その原因は明らかでないとしている。そこで、全ひずみが0.20%の場合を主として取り上げて屈曲の原因を検討した。

3・4・1 12Cr-Mo-W-V 鋼 素材の組織は焼もどしマルテンサイトで炭化物としては $M_{23}C_6$ が認められ、 δ フェライトはみられなかった。光顕観察による試験後の組織には変化がほとんど認められなかった。電顕観察によると、高温・長時間試験後の組織は焼もどしマルテンサイトのリーフがやや崩れて炭化物の凝集が起っているようであった。電解抽出残渣のX線回折の結果、600℃、8760 hr および 650℃、3000 hr では $M_{23}C_6$ に加えて Laves 相が同定されたが、Laves 相の析出と屈曲とは対応していなかった。また、かたさの試験時間に対する変化をみたところ、高温・長時間側でややかたさの低下はみられたものの屈曲と明確には対応していなかった。

電解抽出において10%塩酸アルコールに溶けなかった残渣が析出物量に対応するものとして、溶解量に対する残渣量(%)を求めた。その結果、Fig.5に示すように、12Cr系鋼は温度および時間にほとんど依存していなかったので析出物量はほとんど変わらなかったものと思われる。また、残渣に含まれるCr, Mo, W, Vの添加量に対する分配率を調べた結果、Fig.6に示すように、分配率は温度・時間にはほとんど依存せず変わらなかった(低添加量の場合、分析精度上分配率の値はやばらついてはいるが)。

12Cr²²⁾²³⁾ 鋼および低炭素鋼²⁴⁾において微量に含まれているNの挙動とクリープ強度との関連が言及されている。そこで、まずTotal Nに対するInsol. Nの比の温度・時間変化を調べた結果がFig.7である。この図から明らかなように、12Cr系鋼においては高温・長時間側でInsol. Nが増加していることがわかる。Insol. Nは酸に溶けなかったNということで、必ずしも析出物としてのN量をすべて表すものではないが、Nの挙

Fig. 5. Change of the amount of electrolytically extracted residues with the time and temperature for 12Cr-Mo-W-V and 19-9DL steels.

Fig. 6. Change of the ratio of Cr, Mo, W and V contents in residue to total amount with the time and temperature for 12Cr-Mo-W-V steel.

Fig. 7. Change of the ratio of insoluble N to total N with the time and temperature for 12Cr-Mo-W-V and 19-9DL steels.

動の大略はこの図でわかるものと思われる。なお、19-9DL 鋼においては素材の段階でほとんど Insol. N となっており、試験後でもその値には変化がなく、屈曲はNの挙動と関係ないことがわかる。つぎに、NとAlは親和力が大きくAINとして析出しているNも多いと思われるので、AINを溶かさないう素アルコール法により残渣を求めNとAlの分析を行った。Fig.8がその結果であるが、明らかに高温・長時間側でNおよびAl量が増加しており、AIN析出物(電顕観察ではとらえることができなかった)が増えていることがわかる。500℃におけるリラクセーション曲線の屈曲とこのNとAlの分析結果とは対応せず、その原因はわからないが、550℃および600℃においてはNとAlの増加傾向は曲線の屈曲とよく対応していた。

以上調べてきた諸項目のうち微量に含まれるNの挙

Fig. 8. Change of N and Al in residue with the time and temperature for 12Cr-Mo-W-V steel.

動と曲線の屈曲が比較的对応していたことを考えると、屈曲の一因としては、Nが試験中おもにAINとして析出し侵入型の固溶Nが減少して、いわゆるIS硬化を減少させたことが考えられる。

3・4・2 19-9DL 鋼 素材は $M_{23}C_6$ および未固溶のNbCが存在するオーステナイト組織であった。試験後の試験片の光顕観察の段階で、曲線が屈曲した後のものは明らかに炭化物が凝集粗大化していた。その一例をFig.9に示すが、屈曲が生ずる前の600℃、50 hrの組織に比べて屈曲が生じた後の650℃と700℃の8760 hrの組織は大いに異っている。しかも、残渣のX線回折の結果、屈曲後は $M_{23}C_6$ と未固溶NbCのほかに新たにσ相が析出していることがわかった。

本鋼はhot cold work材であるということから、再結晶の温度と時間が低温・短時間側へ移行し、再結晶が屈曲と関連するのではないかと懸念された。しかし、試験後のかたさは屈曲後もほとんど変化せず、また組織観察でも再結晶は認められなかったので、屈曲には再結晶が関与していないことがわかった。

電解抽出残渣量(%)の各試験温度における時間変化はFig.5に示されているが、残渣量は温度・時間に依存し、高温・長時間側で増加していた。各温度における残渣量-対数時間曲線の立ち上がり開始する時間(600℃; 約3000 hr, 650℃; 約1000 hr, 700℃; 約300 hr)はリラクセーション曲線における屈曲の時間帯とよく一致している。また、残渣に含まれるCr, Mo, Wの添加量に対する分配率は、Fig.10に示すように、高温・長時間側で明らかに増加している。この増加が開始する時間は各温度においてCr, Mo, Wともほぼ同じであり、屈曲の時間帯とよく一致し

Fig. 9. Photomicrostructures of 19-9DL steel.

ている。MoおよびWについては、650℃と700℃の8760 hrでは添加された量の約50%が析出物として出ており、試験中の時効により固溶されていたものがMoでは約35%およびWでは約30%も析出物の方へ移行してしまったことになる。量の増した析出物が細かく素地中に分散していればリラクセーション速度が加速されることはないはずである。しかし、光顕でみられる程度に析出物が粗大化してしまったので、析出強化の効果がなかったものと思われる。なお、Cr, Mo, Wの析出物への移行は、その析出の過程はともかくとしてσ相の析出に寄与している。

このようなW, Mo, Crの析出物への移行は固溶量の減少をもたらし、固溶強化の効果を減少させる。すでに組織変化が起ってしまったと思われる750℃×525 hr時効材の試験温度750℃におけるリラクセーション曲線には屈曲がなく直線的に推移し、3000 hrにおいてas received材の強度とほぼ一致した。このこ

Fig. 10. Change of the ratio of Cr, Mo and W contents in residue to total amount with the time and temperature for 19-9DL steel.

とは素地中の固溶元素量が減少すること起因する現象の一つであると思われる。

19-9DL 鋼のリラクセーション曲線における高温・長時間側での屈曲の原因は、試験中の時効により固溶強化元素でもある W, Mo, Cr の固溶量が著しく減少して固溶強化による寄与が減少し、一方本来析出強化になるべき析出物が粗大化してしまったためその析出強化作用がきいていないためと思われる。

以上のことから、マルテンサイト系の 12Cr 系鋼とオーステナイト系の 19-9DL 鋼のリラクセーション挙動は組織変化のうえで異なる原因により支配されていることがわかった。

4 結 論

12Cr-Mo-W-V 鋼 (試験温度; 500°~650°C) および 19-9DL 鋼 (試験温度; 550°~750°C) 高温ボルト材について、0.10~0.25% 全ひずみにおける最長 1 年までの応力リラクセーション挙動を検討した。その結果を要約すると次のとおりである。

(1) 得られた約 10 000 hr までのリラクセーション曲線は、ある時間帯で屈曲 (12Cr-Mo-W-V 鋼では緩慢に、19-9DL 鋼では激しく) してリラクセーション速度が急速になり、この屈曲の時間帯は高温になるに従って短時間側に移行した。

(2) 12Cr-Mo-W-V 鋼の 550° および 600°C におけるリラクセーション曲線の屈曲の一因としては、N が試験中おもに AIN として析出し侵入型の固溶 N が減少して、いわゆる IS 硬化を減少させたことが考えられる。

(3) 19-9DL 鋼における曲線の屈曲の原因は、W, Mo, Cr の固溶量が著しく減少して固溶強化による寄与が減少し、一方析出物が凝集粗大化してしまったためその析出強化作用がきいていないためと思われる。

(4) 19-9DL 鋼が 650°C 以上の長時間側で激しい屈曲を生ずるものだとすれば、ASTM の 650°C 以上における 10 000 hr リラクセーション強度 (短時間データの直線外挿により求めた) は設計上危険側になる。

(5) リラクセーション曲線に屈曲が生ずる場合、クリープデータより構成方程式を用いた解析によってリラクセーションデータを求めても、よい推定値は求められない。

(6) 全ひずみの値が 0.10~0.25 % の範囲では、12 Cr-Mo-W-V 鋼の 550°C 以上および 19-9DL 鋼の 650°C 以上において、1 000 hr 以上の長時間側では、残留応力にほとんど差がなかった。

以上のようなことから、種々の材料について実際に長時間データを求める必要があるものと思われる。

終りにのぞみ、本研究の分析についてご指導をいただいた当研金属化学研究部須藤恵美子室長に感謝の意を表します。

(昭和51年7月24日 第14回高温強度シンポジウムにて講演)

参 考 文 献

- 1) 佐々木良一, 私信.
- 2) Robinson, E.L., Proc. ASTM, **48**, 214 (1948).
- 3) Smith, A.I., D.J. Armstrong, and G.R. Tremain, Iron and Steel, **20**, 614 (1961).
- 4) 平 修二, 鈴木房幸, 山口 勝, 日本機械学会論文集, **28**, 459 (1962).
- 5) Smith, A.I., D.J. Armstrong, M.F. Day, and L.M.T. Hopkin, Proc. Inter. Conf. Creep, New York, 6-1 (1963).
- 6) 佐々木良一, 篠田哲守, 材料, **13**, 169 (1964).
- 7) 篠田哲守, 佐々木良一, 材料, **18**, 976 (1969).
- 8) Hacon, J., and M. Krause, Eigenshaften Warmfester Stähle, Band I, Düsseldorf, V1 (1972).
- 9) Erker, A., and K.H. Mayer, *ibid.*, V2 (1972).
- 10) Detert, K., and W. Bertram, *ibid.*, V5 (1972).
- 11) Branch, G.D., J.H.M. Draper, N.W. Hodges, J.B. Marriott, M.C. Murphy, A.I. Smith, and L.H. Toft, Proc. Inter. Conf. Creep and Fatigue in Elevated Temp. Applications, Inst. Mech. Engrs., London, C192/73 (1974).
- 12) Manjoine, M.J., *ibid.*, C165/73 (1974).
- 13) ASTM STP, No.187 (1956).
- 14) 篠田哲守, 佐々木良一, 材料, **18**, 240 (1969).
- 15) 篠田哲守, 佐々木良一, 材料, **19**, 234 (1970).
- 16) Pitter, J.C., and R. McPherson, J. Iron and Steel Inst., **211**, 123 (1973).

- 17) 田中千秋, 材料, **24**, 247 (1975).
- 18) JIS Z 2276-1975, “金属材料のリラクセーション試験方法”.
- 19) Popov, D. N., J. Appl. Mech., **69**, A-135 (1947).
- 20) Robarts, I., Proc. ASTM, **51**, 811 (1951).
- 21) 平 修二, 鈴木房幸, 材料試験, **11**, 169 (1962).
- 22) 藤田利夫, 学位論文, “12%クロム耐熱鋼に関する研究” (1960).
- 23) 横井 信, 新谷紀雄, 郡 宗幸, 日本材料学会第14回高温強度シンポジウム前刷集, 48 (1976).
- 24) 横井 信, 新谷紀雄, 郡 宗幸, 田中秀雄, 材料, **25**, 249 (1976).
- 25) Suto, H., Proc. Japan-U.S. Seminar on the Physical Metallurgy of Heat Resisting Alloys, **13**, 1 (1972).
- 26) 河部義邦, 学位論文, “弱析出硬化型オーステナイト鋼の高温強度改善に関する研究”, p. 56 (1969).