

析出強化型 15Cr-26Ni-1.25Mo 耐熱鋼の
高温強度に及ぼす Mo 及び V の影響

© 1989 ISIJ

技術報告

飯島活巳*・山田範雄*・福井 寛*²・桐原誠信*³Effects of Mo and V on High Temperature Properties of Precipitation
Hardening Type 15Cr-26Ni-1.25Mo Alloy

Katsumi IJIMA, Norio YAMADA, Yutaka FUKUI and Seishin KIRIHARA

Synopsis:

Effects of Mo and V contents on high temperature properties, such as creep rupture strength and aging embrittlement, had been investigated in precipitation strengthened type 15Cr-26Ni-1.25Mo alloy. Of test materials, Mo and V content were varied from 1.03 to 2.00 wt%, and from 0.01 to 0.39wt% respectively.

The results obtained are summarized as follows.

1) Both Mo and V did not remarkably affect the tensile properties at 20°C in the above mentioned range of contents.

2) The highest creep rupture strengths were obtained at 650 and 700°C, when the Mo content was 2.00 wt%. The more marked effect of Mo on creep rupture strength was observed, as the exposure time and temperature increased.

3) After aging at 650°C for 6 000 h, the Charpy absorbed energy was decreased with increasing Mo content. In addition, the morphology of the fracture changed from the transgranular fracture to the intergranular one in the alloy with higher Mo content.

4) The aging embrittlement at 650°C seems to be caused by grain boundary precipitates, which mainly consist of χ phase ($\text{Mo}_5\text{Cr}_6\text{Fe}_{18}$) in the higher Mo added alloys.

Key words: precipitation hardening 15Cr-26Ni-1.25Mo alloy; high temperature properties; aging embrittlement; alloying elements; grain boundary fracture; χ phase; ultra super critical steam turbine rotor.

1. 緒 言

エネルギーの輸入依存率の高い我が国では、石油危機を契機として、石油代替エネルギーの開発及び発電プラントの高効率化が推進されている。

その一環として、蒸気発電プラントを高温、高圧化し、発電効率を改善できる超超臨界圧タービンが検討されており、経済性及び石炭利用の点から大きな期待が寄せられている。

本研究は、このうち蒸気条件の最も過酷な 650°C/34.5 MPa (352 kgf/cm²) 用タービンローター材料に関するものである。その候補材料としては、高温強度及び水蒸気酸化の観点から従来のマルテンサイト系材料に代

わってオーステナイト系耐熱鋼が注目されている。著者らは候補材の中でも、最も有望と考えられる 15Cr-26Ni-1.25Mo 耐熱鋼 (A286) を対象とし、材料特性に及ぼす添加元素の影響を明らかにしてきた¹⁾²⁾。

その中で、タービン材料が高温で長時間使用された場合重要となる、長時間加熱後の靱性を確保するには、炭素及び Ti 量をそれぞれ 0.02~0.04 wt%、及び 1.5~1.8 wt% にし、従来材に比べ低めの値とすべきことを明らかにした¹⁾。一方、この低炭素化は、炭化物生成元素の添加量に影響を及ぼすことが予想される。そこで、本研究においては、この高靱性 15Cr-26Ni 系耐熱鋼をベースに高温特性に及ぼす、Mo 及び V の影響を検討した。

昭和 61 年 10 月本会講演大会にて発表 平成元年 1 月 23 日受付 (Received Jan. 23, 1989)

* (株)日立製作所日立研究所 (Hitachi Research Laboratory, Hitachi, Ltd., 3-1-1 Saiwai-cho Hitachi 317)

*² (株)日立製作所日立研究所 工博 (Hitachi Research Laboratory, Hitachi, Ltd.)

*³ (株)日立製作所日立工場 工博 (Hitachi Works, Hitachi, Ltd.)

2. 供試材及び実験方法

2.1 供試材

供試材の化学組成と熱処理条件を Table 1 に示す。本供試材は 15Cr-26Ni-1.25Mo 耐熱鋼の JIS 相当材: SUH660 (Ti = 1.9~2.35 wt%, C ≤ 0.08 wt%) に比べ Ti 量を約 1.7 wt%, C 量を 0.02~0.04 wt% に低減したことを特長とした材料である。Mo は 1.03 から 2.00 wt% (JIS 材: 0.10~1.50 wt%), V は 0.01 から 0.40 wt% (JIS 材: 0.10~0.50 wt%) の範囲で添加した。鍛造比は約 5, 結晶粒度は 5~6 であった。

供試材は、真空誘導溶解法により重量約 5 kg のインゴットを溶製し、その後約 26 mm の角棒状に鍛造し作製した。

熱処理は 980°C × 3 h 保持後空冷の固溶化処理を実施した後、710°C × 16 h 保持後空冷の時効処理を施した。冷却速度は実機大型ローター材の中心部を想定し、80°C/h とした。

2.2 実験方法

引張試験は 20°C, またクリープ試験は 650 及び 700°C の各温度で実施した。加熱脆化特性は 650°C にて、最長 6000 h 無負荷加熱した後、V シャルピー衝撃試験にて衝撃吸収エネルギーを求め評価した。試験温度は 20°C である。引張り及びクリープ試験には、直径 6 mm, 平行部長さ 30 mm の丸棒試験片を、また衝撃試験には、JISZ2202-4 号試験片 (V ノッチ) を用いた。

さらに、光学顕微鏡及びエネルギー分散 X 線検出装置 (EDX) 付き透過型電子顕微鏡 (TEM) を用い組織観察及び析出物の同定を行った。

3. 実験結果とその検討

3.1 機械的性質に及ぼす Mo 及び V の影響

Fig. 1 に 20°C 引張特性に及ぼす Mo 量の影響を示す。引張強さ, 0.2% 耐力とも Mo 量の影響は小さく, Mo 量によらずほぼ一定となる。一方, 伸び及び絞りは Mo 量の増加と共に向上し, Mo 量が 2.00 wt% の場合,

Table 1. Chemical composition of alloys studied (wt%) and heat treatment conditions.

Charge No.	C	Si	Mn	Ni	Cr	Mo	V	Al	Ti	B
1	0.02	0.47	1.34	26.12	15.05	1.31	0.01	0.22	1.70	0.0045
2	0.02	0.47	1.35	26.06	14.92	1.31	0.22	0.23	1.70	0.0057
3	0.02	0.45	1.34	26.09	14.90	1.32	0.39	0.25	1.70	0.0049
4	0.02	0.50	1.37	26.23	15.04	1.03	0.40	0.23	1.67	0.0046
5	0.04	0.34	1.31	25.92	14.96	1.58	0.30	0.18	1.70	0.0060
6	0.04	0.38	1.27	25.75	14.98	2.00	0.31	0.19	1.63	0.0035

Process: Vacuum induction melting Forging rate: 5 Ingot weight: 5 kg

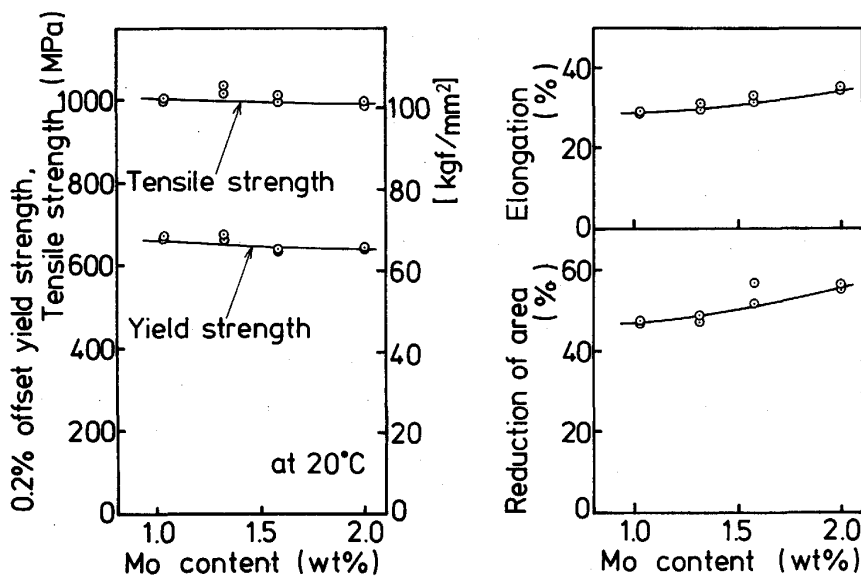
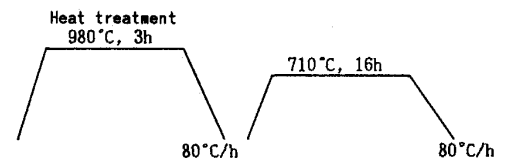


Fig. 1. Effect of Mo content on room temperature tensile properties at 20°C.

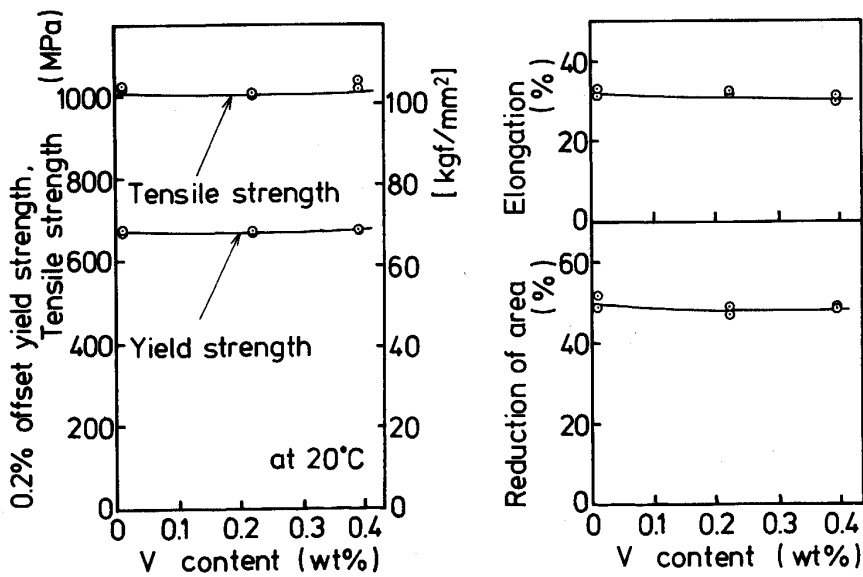


Fig. 2. Effect of V content on room temperature tensile properties at 20°C.

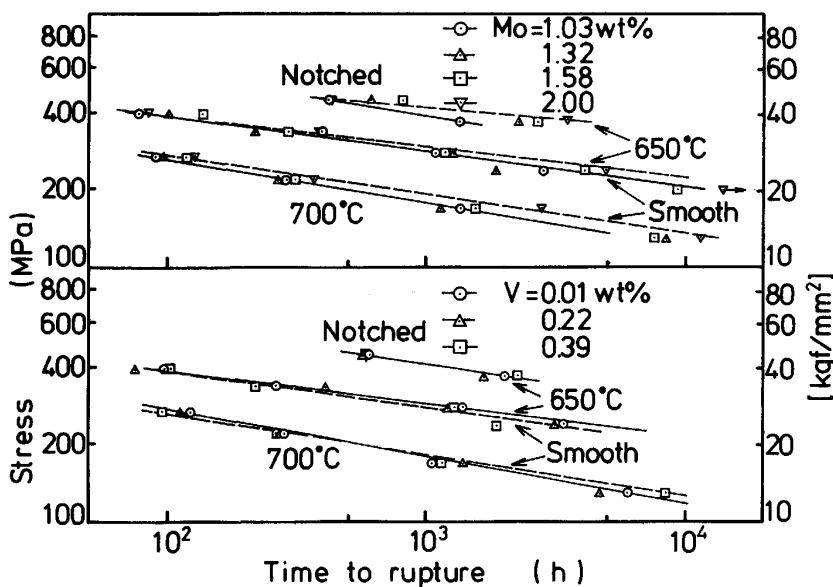


Fig. 3. Effects of Mo and V contents on creep rupture strengths.

1.03 wt% に比べ約 10% 高い値を示す。

Fig. 2 は室温の引張特性に及ぼす V 量の影響を示す。引張強さと 0.2% 耐力及び伸びと絞りとは、いずれも V 量によらずほぼ一定となる。

Fig. 3 は 650 及び 700°C クリープ破断強度に及ぼす Mo と V の影響を示す。ここで、650°C 強度は平滑材及び環状 V 切欠材の双方を、700°C 強度は平滑材のみの強度を示す。650°C 強度は平滑及び切欠強度とも、Mo 量が 2.00 wt% の時、最も高く、特に長時間側（低応力側）ほどこの傾向が著しい。また、700°C 強度についても、同様の傾向が見られる。

一方、クリープ破断強度に及ぼす V 量の影響は各温度及び試験片形状に対しほとんど認められなかった。

A. J. LENA³⁾ は 15Cr-26Ni-1.25Mo 耐熱鋼の切欠強度が V の添加により改善されることを指摘している。しかし、本鋼の場合、そのような効果は小さいようである。

3.2 加熱脆化特性に及ぼす Mo 及び V の影響

Fig. 4 は 650°C 加熱脆化特性に及ぼす Mo 及び V の影響を示す。650°C で 6000 h 加熱した後の衝撃吸収エネルギーは Mo 量の増加とともに減少する。(左の図) 熱処理まま材の衝撃吸収エネルギーが Mo 量とともに増加することから、加熱による吸収エネルギーの低下は、Mo 量の増加と共に助長される傾向を示す。

しかし、吸収エネルギーの低下に及ぼす V 量の影響は小さい。

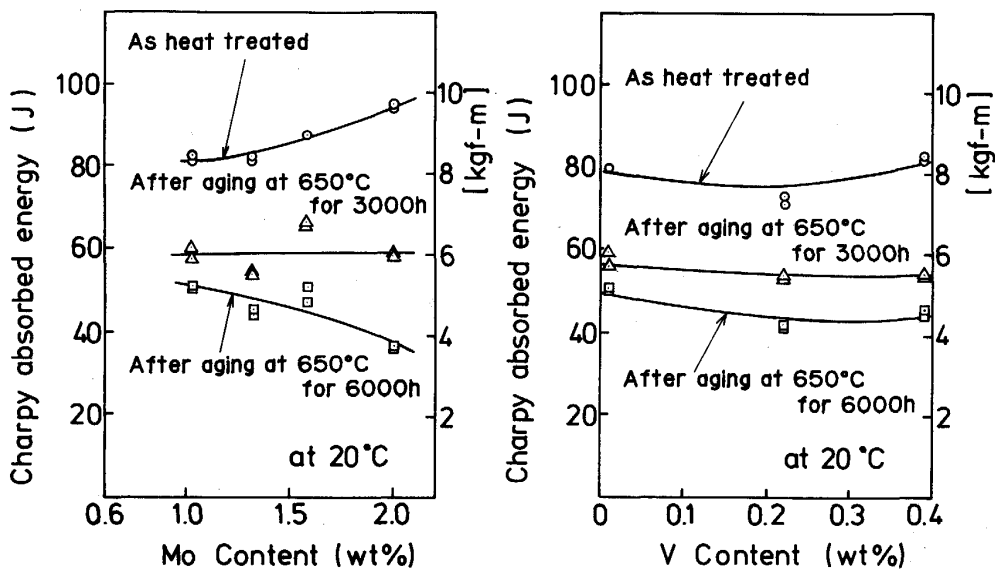
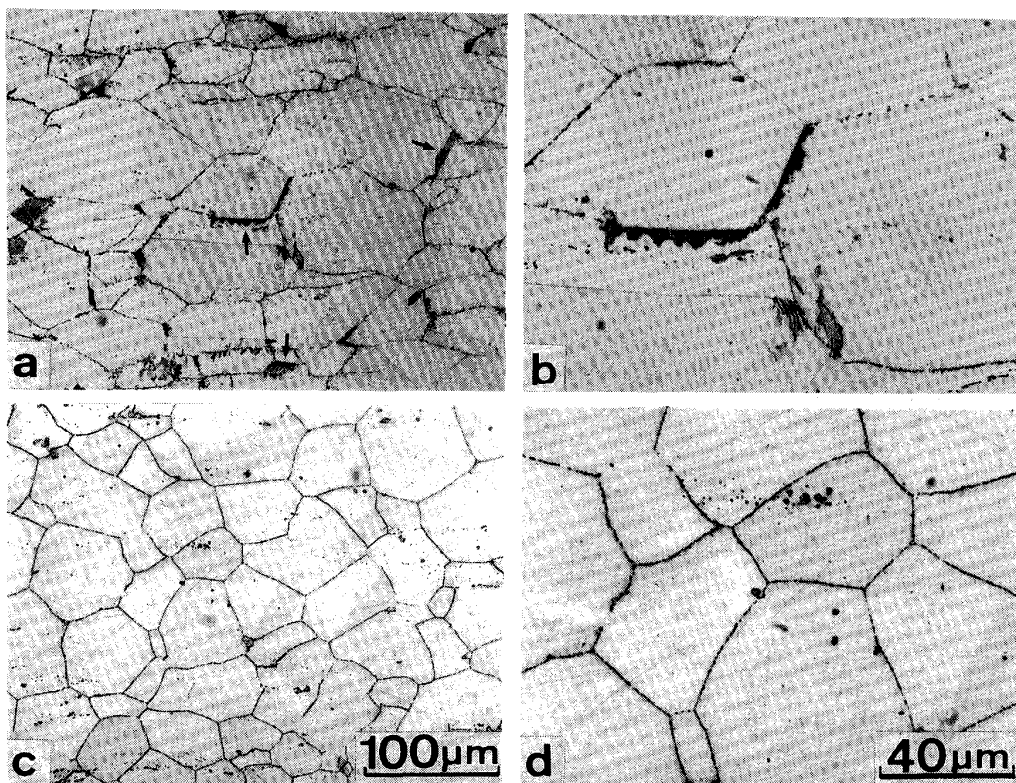


Fig. 4. Effects of Mo and V contents on toughness after aging at 650°C.



a, b : 4 (1.03%Mo), Creep rupture 2829h c, d : 6 (2.00%Mo), Creep rupture 4979h

Photo. 1. Optical micrographs of alloys crept at 650°C and 235.2 MPa : showing cellular precipitates at grain boundaries.

3.3 クリープ破断強度に及ぼす Mo 及び V の影響に関する冶金的検討

Photo. 1 は 650°C, 235 MPa (24 kgf/mm²) クリープ

破断試験後の光顕組織を示す。鋼種 4 (Mo : 1.03 wt%) の場合, 粒界近傍には粒界から粒内に向かって成長したセル状の析出物 (矢印で示す.) が多数観察された。

(Photo. 1 a 及び b 一方, Mo 量が多く, クリープ破断強度の高い鋼種 6 (Mo : 2.00 wt%) の場合, セル状の析出物は見られず, 代わって約 $1\ \mu\text{m}$ の塊状析出物が粒界に連続的に分布している. (Photo. 1 c 及び d)

Photo. 2 にセル状析出物の透過電顕組織を示す. 本析出物は EDX 分析及び電子線回折の結果から η 相 (Ni_3Ti) であることが明らかとなった. THOMPSON ら⁴⁾ は, セル状の η 相は, 主に γ' 相 ($\text{Ni}_3(\text{Al}, \text{Ti})$) の粗大化及び再固溶の結果発生することを指摘している. Photo. 2 より, η 相近傍に γ' 相の欠乏した部分が観察されることから, 本鋼種も同様の機構により γ' 相から η 相への変態が生じ γ' 相の量が減少したことが推察される. これまでの研究によれば¹⁾²⁾, 本鋼種の高温強度は Ti 及び Al 添加に伴う γ' 相の析出とともに増加する. したがって, Mo 量の増加と共にクリープ破断強度が向上したのは, Mo が γ' 相から η 相への変態を抑制したためと考える.

なお, Mo は, γ' 相とマトリックス間のミスマッチを下げ, η 相の発生を抑制すると判断する⁵⁾.

Photo. 3 は 650°C で 6000 h 加熱した前後の衝撃試験片破面を示す. このうち, (a) 及び (b) は脆化量の少ない鋼種 4 (Mo : 1.03 wt%) の破面である. 破壊は加熱の有無によらず, 粒内型の延性破面を呈している. (c) 及び (d) は脆化量の多い鋼種 6 (Mo : 2.00 wt%) の結果である. 加熱前は鋼種 4 同様, 粒内型の延性破面であるものの, 加熱後は破壊が粒界型の脆性破面に遷移している. Photo. 1 に示したように, 加熱後の粒界析出物は Mo 量により異なることから, 加熱脆化に及ぼす Mo の影響は粒界析出物に関係すると推察される.

そこで次に, 透過型電子顕微鏡を用い, 加熱後の粒界析出物を分析した. Photo. 4 は Photo. 1 d に示した粒界析出物の 1) 明視野像, 2) 暗視野像及び 3) 電子線回折パターンの解析結果を示す. 本結果より, 粒界析出物は χ 相 ($\text{Mo}_5\text{Cr}_6\text{Fe}_{18}$) であることが明らかとなった.

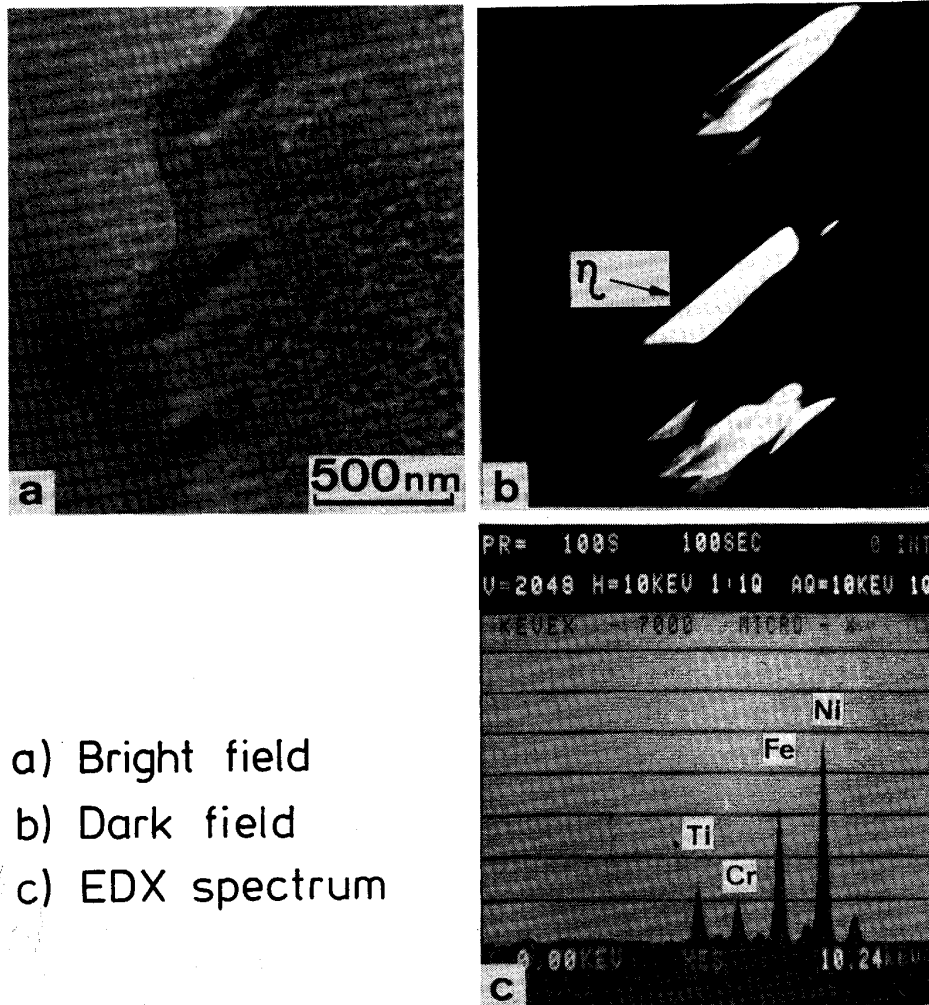
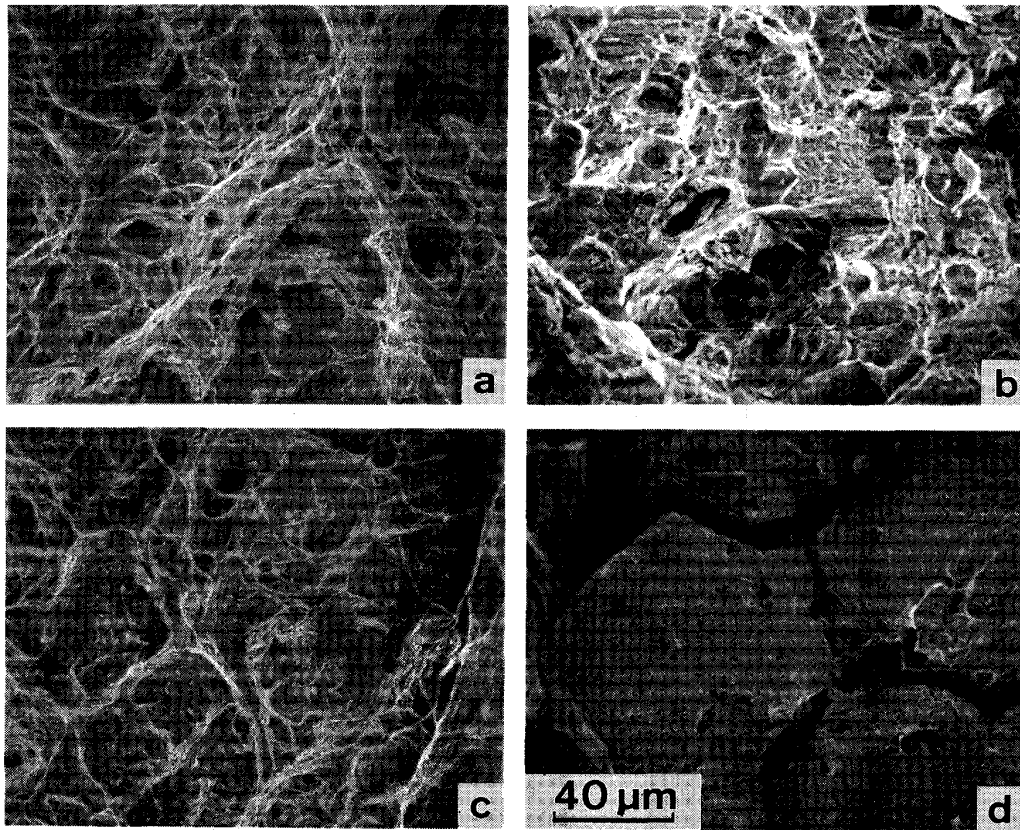


Photo. 2. Transmission electron micrographs of alloy crept at 650°C and 235.2 MPa; showing cellular η phase at grain boundaries.



a: 4 (1.03% Mo), As heat treated b: 4 (1.03% Mo), After aging at 650°C for 6 000h
 c: 6 (2.00% Mo), As heat treated d: 6 (2.00% Mo), After aging at 650°C for 6 000h

Photo. 3. Fractographs of Charpy specimens fractured at room temperature 20°C.

THOMPSON ら⁴⁾は Mo を 4 wt% 含む 15 Cr-26 Ni 系耐熱鋼を検討し、粒界上に多数析出した χ 相 ($\text{Mo}_5\text{Cr}_6\text{Fe}_{18}$) のため、引張試験後の絞りが著しく低下すること、また破壊が粒界型の脆性破面に遷移することを指摘している。さらに、R. BLOWER ら⁶⁾は 15 Cr-20 Ni-3.25~3.75 Ti 系耐熱鋼に Mo を添加した場合、室温の衝撃吸収エネルギーが低下することを報告している。

本研究においても、Mo 添加により粒界上に χ 相 ($\text{Mo}_5\text{Cr}_6\text{Fe}_{18}$) が多数観察されたこと、また粒界析出物の発生により破壊が粒界型の脆性破面に变化したことから、 χ 相 ($\text{Mo}_5\text{Cr}_6\text{Fe}_{18}$) の析出により粒界が脆弱化したことが加熱脆化の原因であると考えられる。

このように、低 Ti、低炭素 15 Cr-26 Ni 系耐熱鋼は Mo 添加によりクリープ破断強度が向上するが、多量に添加すると粒界に χ 相が発生し、加熱脆化が助長されることが明らかとなった。したがって、両特性のバランスから、Mo 量は約 1.5 wt% にすべきと考える。

次に、高温特性に及ぼす V の影響が生じなかった理由につき考察する。一般に、V は MC 型及び M_{23}C_6 型の炭化物を析出し、切欠クリープ破断強度等を向上させる

ことが知られている³⁾。

本鋼の場合、Mo 及び Ti を含む炭化物が主に粒内に観察されたものの、V を含む析出物は検出されなかった。これは、TiC の生成自由エネルギーが 2 元系炭化物のなかでは著しく低く^{7)~9)}、VC 炭化物よりも優先的に析出したためである。

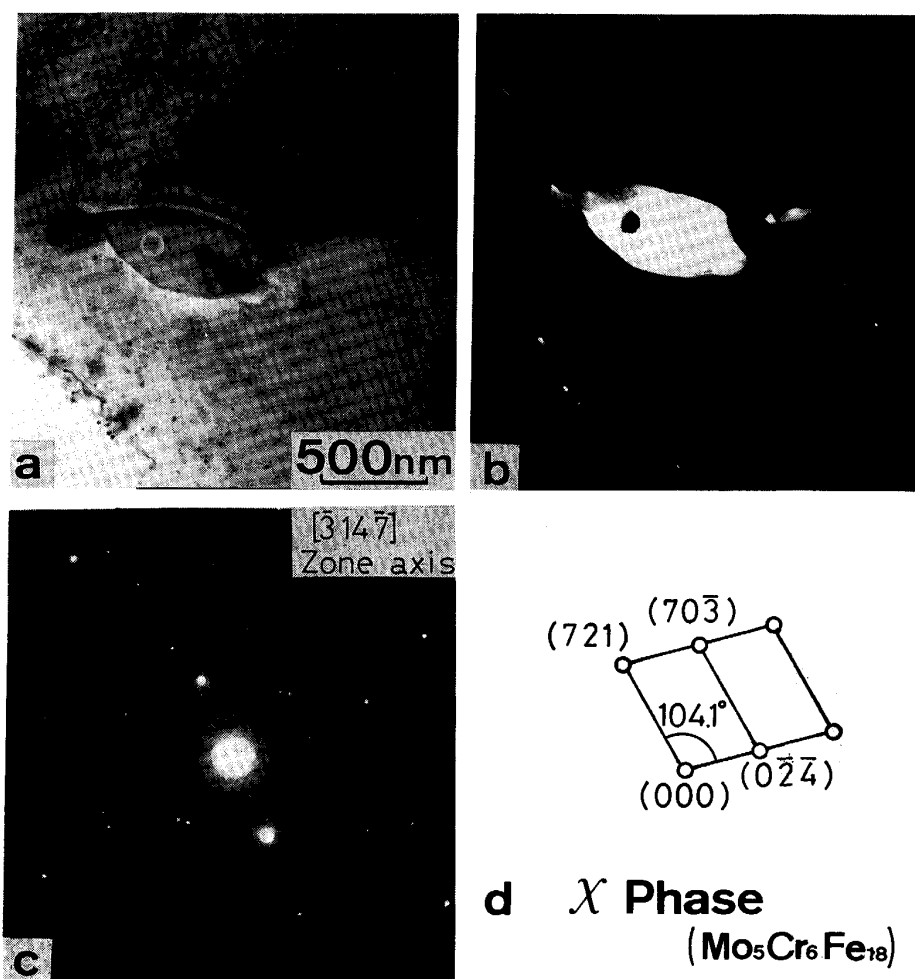
さらに、本鋼は、C 量が 0.02~0.04 wt% と Ti 量に比べ著しく低いため、大半が TiC として析出する。その結果、V 炭化物の析出が抑制され、高温特性に及ぼす V の影響が見られなかったと推察する。

4. 結 言

15 Cr-26 Ni-1.25 Mo 耐熱鋼の高温強度及び加熱脆化特性に及ぼす Mo と V の影響を検討し、次の結論を得た。

1) Mo 量が 1.03~2.00 wt%、V 量が 0.01~0.39 wt% の範囲において、20°C 引張特性に及ぼす Mo 及び V の影響は小さい

2) 650°C 及び 700°C クリープ破断強度は、Mo を 2.00 wt% 添加することにより著しく向上する。この傾



a: Bright field b: Dark field (721 χ reflection) c: SAED pattern d: SAED index
 Photo. 4. TEM and SAED analysis of precipitates at grain boundaries in alloy 6 crept at 650°C and 235.2 MPa.

向は高温、かつ長時間強度になるほど、著しい。

3) 650°C 加熱後の衝撃吸収エネルギーは Mo 量の増加とともに減少し、加熱脆化が助長される。この時、破壊が粒内型の延性破壊から粒界型の脆性破壊に遷移する。

4) 加熱脆化の主な原因は、粒界上に連続的に析出した χ 相 ($\text{Mo}_5\text{Cr}_6\text{Fe}_{18}$) と考えられた。

5) クリープ破断強度及び長時間加熱脆化の観点から、低 Ti、低 C 15Cr-26Ni 系耐熱鋼において、Mo 量は約 1.5 wt% が適当である。

文 献

- 1) 飯島活巳, 山田範雄, 桐原誠信: 鉄と鋼, **71** (1985), p. 107
- 2) K. IJIMA and S. KIRIHARA: Proc. 1982 JPGC, 82-JPGC-Pwr-33 (1982)
- 3) A. J. LENA: ASM (1959), p. 298
- 4) A. W. THOMPSON and J. A. BROOKS: Metall. Trans. A, **6** (1975), p. 1431
- 5) D. RAYNOR and J. M. SILCOCK: Met. Sci. J., **14** (1970), p. 121
- 6) R. BLOWER and G. MAYER: J. Iron Steel Inst., **201** (1963), p. 933
- 7) W. HUME-ROTHERY and G. V. RAYNOR: The Structure of Metals and Alloys (1954), p. 270
- 8) W. B. PEARSON: A Handbook of Lattice Spacings and Structures of Metals and Alloys, **4** (1958)
- 9) 橋口隆吉: 金属学ハンドブック (1958) [浅倉書店]