

高Crフェライト系耐熱鋼のオーステナイト化と再結晶挙動に及ぼすBの影響

東 司*・三木 一宏*・田中 泰彦*²・石黒 徹*³

Effect of B on the Behavior of Austenite Formation and Recrystallization in High Cr Ferritic Heat Resistant Steel

Tsukasa AZUMA, Kazuhiro MIKI, Yasuhiko TANAKA and Tohru ISHIGURO

Synopsis : By using 10CrMoVNBWCoBN steel which developed for steam turbine rotor material, the effect of the boron addition on γ grain behavior at approximately the quenching temperature during the heating austenitizing temperature was investigated. During the heating austenitizing temperature, at first γ phase is formed after α/γ transformation, and then granular grains are formed by the recrystallization process through the high dislocation density as driving force. The temperature of completing the recrystallization is 1025°C in boron free steel, and is 1075°C in 90 ppm boron containing steel. It shifts to the high temperature side by containing boron. From the microstructural observation, it was confirmed that the solid solution temperature of M₂₃C₆ and (Nb,V)C shifts to 50°C high temperature side by containing the boron, therefore, the recrystallization temperature also shifts to the 50°C high temperature side. In order to increase the creep strength of the boron containing steel, it was indicated that the quenching from higher temperature was important for dissolving the precipitates. If the similar effect is obtained in the martensite, it is estimated that the addition of boron contributes to the creep strengthening by increasing high-temperature long term stability of the carbonitride of Nb and/or V.

Key words : heat resistant steel; high Cr steel; rotor; boron; recrystallization; grain growth; M₂₃C₆; NbC; VC; transformation; high temperature stability.

1. 緒言

超々臨界圧(USC)発電に対応した蒸気タービンロータ用材料として開発された、高温クリープ強度を大幅に改善した高Crフェライト系耐熱鋼には、合金元素としてBが数10~100 ppm程度添加されている^{1,2)}が、フェライト系耐熱鋼のクリープ強化に及ぼすBの影響についてはいまだ不明な点が多い。高橋ら³⁾は、B添加でクリープ強度が著しく向上されること、BはM₂₃(C, B)₆として析出しクリープ試験中の炭化物の粗大化が抑えられること、および粒界近傍の無析出物帯が狭いこと、を報告した。また、Lundinら⁴⁾あるいはHättestrandら⁵⁾は、APFIM (Atom Probe Field Ion Microscopy)を用いて、10~20 ppmのBを含有する高Crフェライト鋼のM₂₃C₆中に添加したBのほとんどすべて、あるいは50~70%が含有されることを明らかにした。しかし、前述のロータ用鋼にはさらに多くのBが添加されており、M₂₃C₆中に含まれないBが多く存在することが推測され、また、短時間クリープ試験においてもBはクリープ強化に著しく寄与することから、M₂₃C₆の粗大化抑制以外にもBによるクリープ強化機構が存在することが示唆される。しかし一方で、Bの分布状態、存在形態を正確に検出、解析することは先端の分析機器を用いても非常に困難であ

るため、Bによるクリープ強化機構を直接観察により調査することが難しいのが現状である。

そこで、直接観察ではなく間接的にBの影響について検討するため、蒸気タービンロータの焼入れ時の γ 化加熱昇温過程における焼入れ温度付近での γ 結晶粒挙動に及ぼすB添加の影響を調査し、析出炭化物との関連について検討した結果について報告する。またさらに、クリープ強化に寄与する因子について若干の推定を行う。

2. 実験方法

USC対応として開発された新12Cr鋼を基本組成として選定し、Bの添加量を無添加、および90 ppmとしたTable 1に示した2本の50 kg鋼塊を真空誘導加熱炉で溶製した。鋼塊を1150°C加熱し板厚35 mm板幅130 mmに鍛造した後、実機ロータを想定した徐加熱徐冷却で1100°Cで焼準し、720°Cで焼戻し処理を行い供試材とした。その後、実機ロータの焼入れを想定した温度への徐加熱途中の各温度から急冷して顕微鏡観察、抽出レプリカ観察を行った。鍛造後に与えた熱処理条件をFig. 1に示す。ロータ用高Crフェライト系鋼において、Bを含有しない鋼種では一般的に1050°Cから焼入れが行われているが、本試験の加熱急冷

平成12年4月24日受付 平成12年6月23日受理 (Received on Apr. 24, 2000; Accepted on June 23, 2000)

* (株)日本製鋼所室蘭研究所 (Muroran Research Laboratory, The Japan Steel Works, Ltd., 4 Chatsumachi Muroran 051-8505)

* 2 (株)日本製鋼所機械研究所 (Machinery Research Laboratory, The Japan Steel Works, Ltd.)

* 3 (株)日本製鋼所室蘭製作所 (Muroran Plant, The Japan Steel Works, Ltd.)

Table 1. Chemical composition of laboratory heats.

Steel	(mass%)											(°C)				
	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	V	Nb	W	Co	B	N	A _{C1}	A _{C3}
A	0.11	0.04	0.08	0.009	0.002	0.20	10.3	0.70	0.20	0.06	1.8	3.0	<0.001	0.0177	810	911
B	0.11	0.03	0.08	0.009	0.003	0.21	10.2	0.70	0.20	0.06	1.8	3.0	0.009	0.0200	807	910

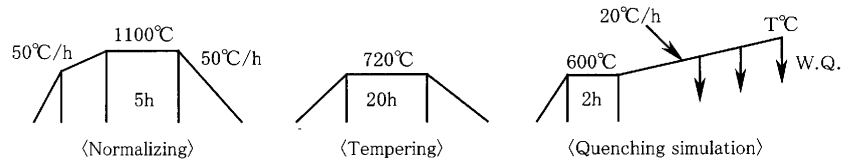


Fig. 1. Heat treatment condition after forging.

温度は、800°C (=A_{C1}), 900°C (=A_{C3}), 950°C, 1000°C, 1025°C, 1050°C, 1075°C, 1100°Cの8温度とした。すべての急冷した試料は、濃硝酸によるγ粒界の腐食を行い顕微鏡観察に供した。また、1000°C, 1050°C, 1100°Cから急冷した試料は、塩酸+ピクリン酸アルコール溶液でマイクロ組織の腐食を行い、抽出レプリカのTEM観察を行なった。

また、後述するごとく、本鋼種のγ化加熱昇温過程では、α/γ変態時にマルテンサイトの方向性を受け継いだ針状γ相へと逆変態し、逆変態時に導入された高い転位密度を駆動力として針状γ相から等軸γ粒が生成し細粒化が進行する現象が認められた。その確証を得るためのその場観察の一つの手段として、顕微鏡観察に供したと同一の熱履歴でγ温度域まで昇温した試料の高温引張試験を行い、応力-歪み曲線での2.5%の永久歪みを与える塑性流動応力を測定し、結晶粒の細粒化の特徴を検討した。引張試験時の歪み速度は $1.6 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ とし、平行部の寸法が10mmφ×30mmLの平滑丸棒試験片を用いた。

3. 実験結果および考察

3.1 γ化加熱昇温時のγ結晶粒挙動に及ぼすBの影響

焼入れを想定した加熱途中の温度から急冷した旧γ結晶粒観察結果をFig. 2, Fig. 3に示す。Fig. 2はB無添加鋼であり、Fig. 3は90ppmB含有鋼である。Fig. 2に示したB無添加鋼において、800°CはA_{C1}温度以下であり、800°Cから急冷した試料で腐食された旧γ粒界はその前のγ化加熱：1100°Cにおけるγの粒界である。900°CはA_{C3}温度直下でありほぼγ単相組織であるが、900°Cから急冷した試料で腐食される旧γ粒は、800°Cから急冷した際に観察された旧々γ粒（2回前のγ化：1100°Cのγ結晶粒）とほぼ同じサイズの粗大γ相が観察され、その粒界に相当する位置には約10μm程度の微細な等軸γ結晶粒が生成している。950°Cに昇温すると、微細な等軸γ結晶粒は旧々γ粒界の位置のみならず粒内に相当する位置にも生成し、γ単相温度域での昇温過程でγ結晶粒の微細化が進行していることがわかる。

1000°Cでは、旧々γ粒の痕跡がなくなり、微細な等軸γ

粒とともに粗大化したγ粒が観察される。1025°C以上の温度では微細等軸γ粒が消失し、通常見受けられるような温度の上昇とともにγ粒が成長する挙動を呈することが観察された。Fig. 3は90ppmB含有鋼のγ粒挙動の顕微鏡観察結果であるが、現象的にはB無添加鋼と同様の過程を経ている。しかし、B無添加鋼では微細な等軸γ粒が1000°Cまで観察されていたのに対し、90ppmB含有鋼ではさらに50°C高温側の1050°Cまで観察される点で相違がある。

このようなγ化加熱昇温時のγ結晶粒挙動は、前組織を受け継いだ逆変態γ相の生成に関する研究として多くの研究者により指摘されており⁶⁻¹⁰、Ni含有量の高いマルエージング鋼などで検討されている。筆者らはNiCrMoV鋼でも同様の挙動が認められることを報告した¹⁵が、これらの鋼種ではγ化加熱昇温時に特徴的なγ粒挙動を呈することが判っている。すなわち、A_{C1}以上の温度に加熱すると逆変態によりα/γ変態が進行するが、その際に生成するγは前組織であるマルテンサイトあるいはベイナイトの針状組織を引き継いで針状γ相が生成し、マクロ的に観察すると針状γ相はその前の加熱時の旧γ粒を形成する。この逆変態により生成した針状γ相は逆変態時に導入された高い転位密度を有しており、この転位の開放を駆動力として転位密度の低い等軸γ粒が生成、成長する。針状γ相がより高温まで安定に存在するためには微細析出物の存在が必要であり、微細析出物の固溶とともに針状γ相の界面移動の阻止効果は消失して等軸γ粒が生成、成長していく。

ここで、高い転位密度を有する針状γ相の生成はγ化温度での高温引張試験における塑性流動応力にも影響を与えるはずであり、本鋼種においても、これらの鋼種と同様の現象が起きていることが予想される。そこでその検証試験として、逆変態昇温中に針状γ相と等軸γ粒の共存する熱処理条件、および1150°C加熱により等軸γ粒単相とし所定の引張試験温度まで降温した条件の両者で高温引張試験を実施し、Fig. 4の結果を得た。B含有量によらず両鋼種において、図中の針状γ相と等軸γ粒の共存する熱処理下の方が、等軸γ粒単相の場合の2.5%塑性流動応力と比較して、1.5~2倍の値が計測された。この塑性流動応力の差は、微細な等軸γ粒が発生しなくなる温度、すなわち、B

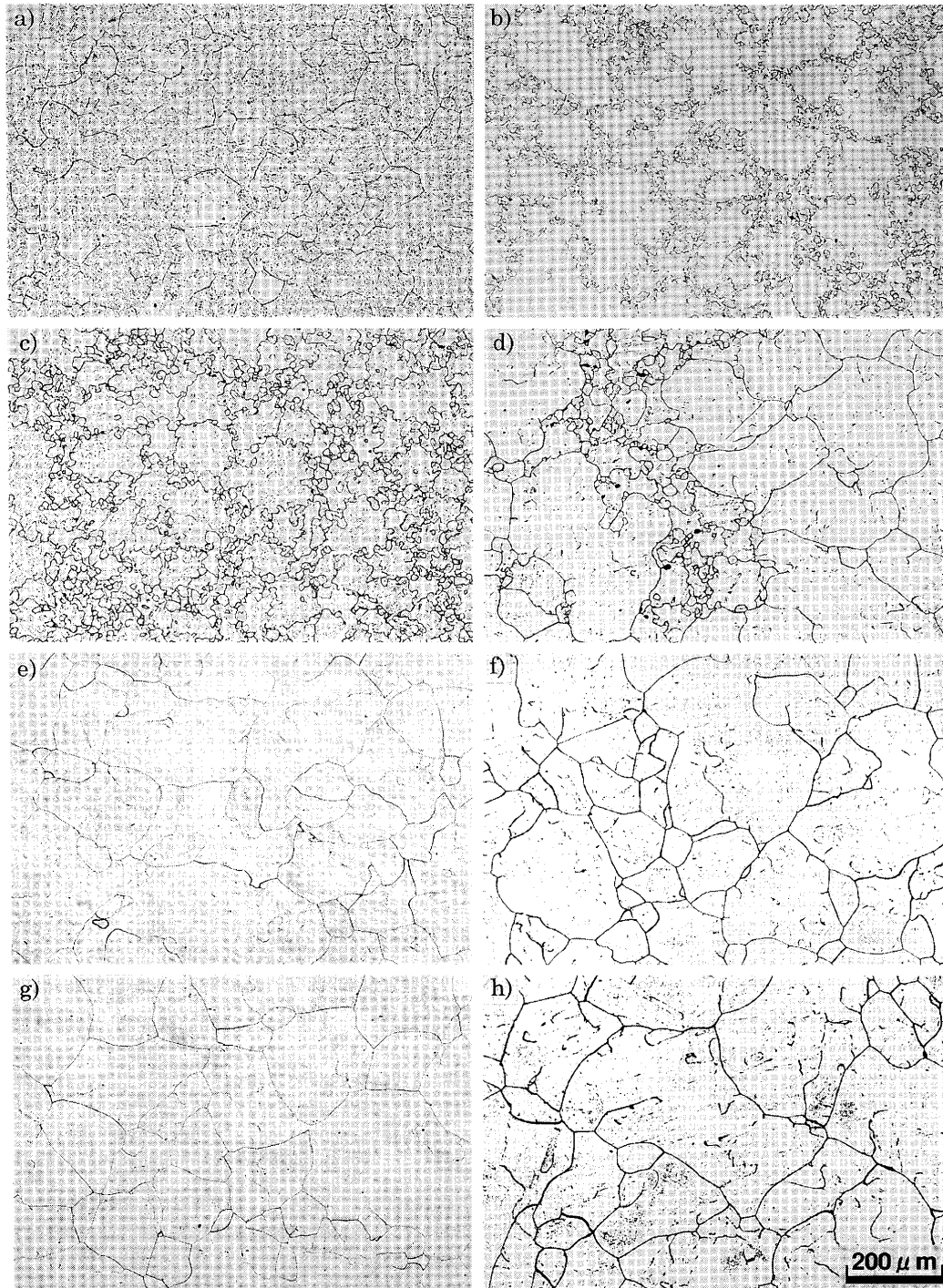


Fig. 2. Optical microscopic observation of α/γ transformation and recrystallization behavior in B free steel.
 a) $T=800^{\circ}\text{C}$, b) $T=900^{\circ}\text{C}$, c) $T=950^{\circ}\text{C}$, d) $T=1000^{\circ}\text{C}$, e) $T=1025^{\circ}\text{C}$, f) $T=1050^{\circ}\text{C}$, g) $T=1075^{\circ}\text{C}$, h) $T=1100^{\circ}\text{C}$.

無添加鋼では 1025°C 、90 ppmB 添加鋼では 1075°C でほぼ一致した値となった。針状 γ 相の共存する温度下で認められた高い塑性流動応力は、未固溶炭化物による析出強化あるいは結晶粒度の差に起因すると考えるには無理がある。以上の確認試験から、本鋼種においても逆変態時に高い転位密度を有する針状 γ 相が生成し、さらに昇温するに伴ない転位密度の開放を駆動力として転位密度の低い等軸 γ 粒が生成するといった、18Ni マルエージング鋼、NiCrMoV 鋼等で観察されたと同じ現象が起きていると判断され、これ

らは、広義の再結晶過程とみなすことができるものと考えられる。本試験においては、微細な等軸 γ 粒の発生しなくなる温度が再結晶完了温度と見ることができよう。

3・2 γ 化加熱昇温中における析出物の固溶挙動の観察

先にも述べたように、再結晶の進行は析出物の固溶と密接な関係があり^{7,15)}、本鋼種においても B 含有量の相違により析出物の固溶挙動が変化していることが予想される。そこで、両鋼種で γ 結晶粒挙動に差異の認められた温度 1000°C 、 1050°C 、および 1100°C の析出物の固溶状況を調査

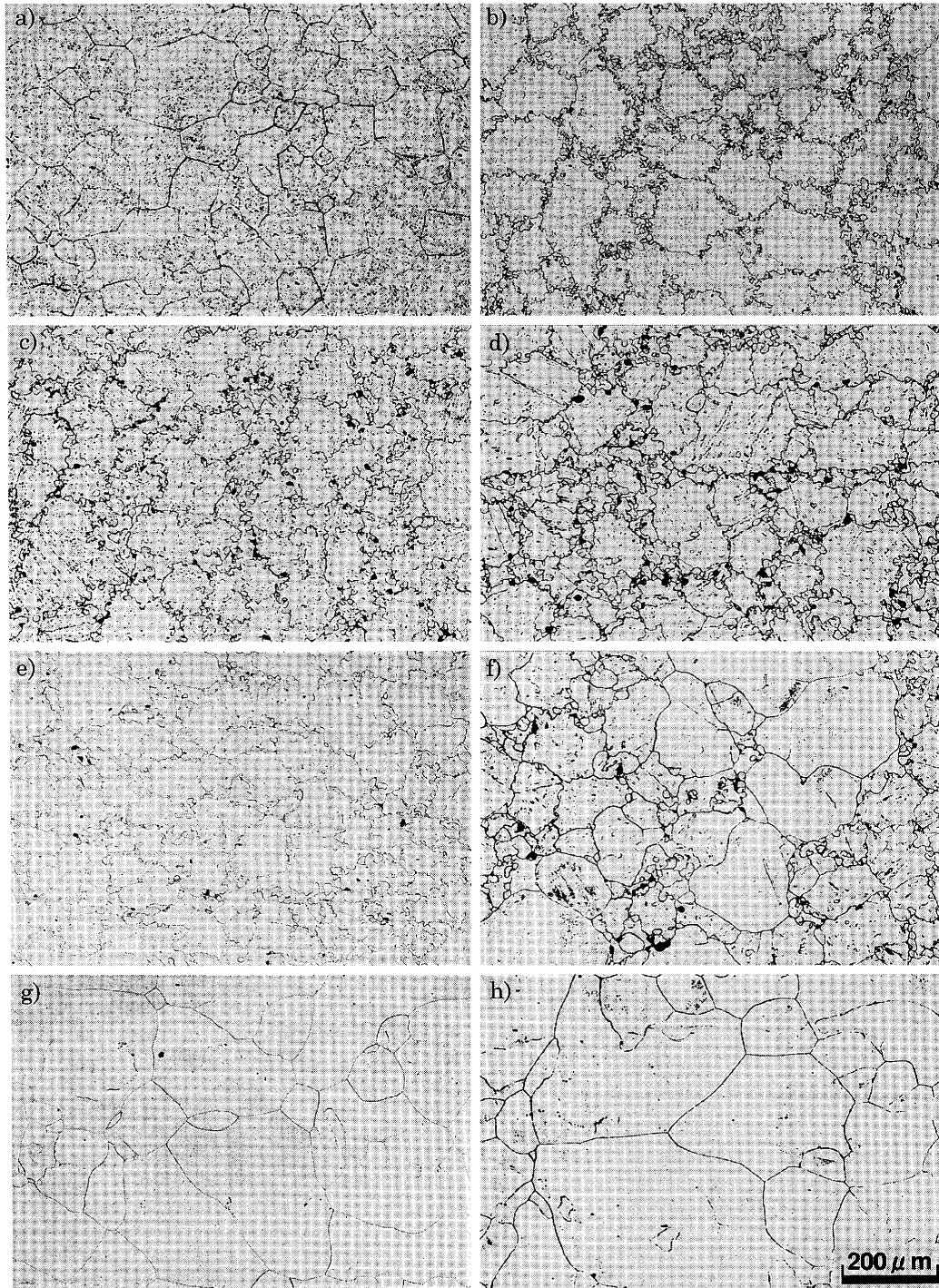


Fig. 3. Optical microscopic observation of α/γ transformation and recrystallization behavior in 90 ppm B steel.
 a) $T=800^{\circ}\text{C}$, b) $T=900^{\circ}\text{C}$, c) $T=950^{\circ}\text{C}$, d) $T=1000^{\circ}\text{C}$, e) $T=1025^{\circ}\text{C}$, f) $T=1050^{\circ}\text{C}$, g) $T=1075^{\circ}\text{C}$, h) $T=1100^{\circ}\text{C}$.

するため、各試料からカーボン抽出レプリカを採取しTEM観察を行なった。Fig. 5に観察結果を示すが、B無添加鋼と比較して、90 ppmB含有鋼の方が析出物の密度が著しく高いことがわかる。析出物は90 ppmB添加鋼の1000°Cからの急冷材において最も多く観察されたが、析出物は粗大なもので1~2 μm 、微細なもので数10~200 nmのサイズであった。粗大な析出物は、列状に並んで観察されたことから、前熱処理の1100°C加熱時に形成された γ 粒界に720°C焼戻し加熱で析出し、凝集粗大化した炭化物と推定

される。しかし、列状に並んで観察された粗大な析出物には再結晶の進行を抑制する効果はなく、数10~200 nmのサイズで不規則に存在する析出物が針状 γ 相の界面移動を阻害し再結晶を抑制していたと考えられる。これらの析出物の固溶挙動の相違は、再結晶の進行と良好な対応があり、B無添加鋼では1025°Cで、90 ppmB含有鋼では1075°Cで再結晶が完了していたが、その温度以上でそれぞれ析出物密度が非常に小さくなっていることがわかる。

この再結晶挙動に影響する微細な析出物として観察され

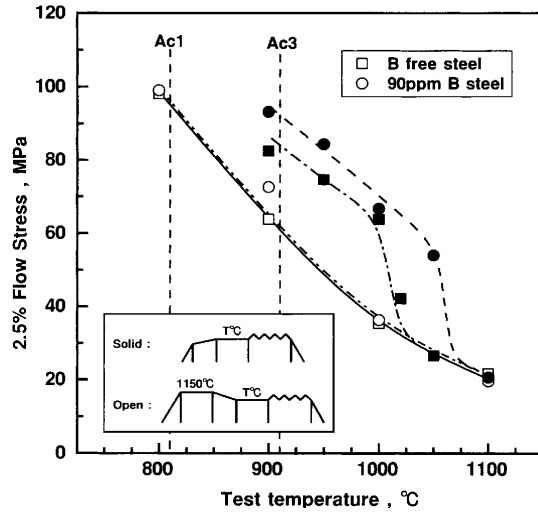


Fig. 4. Effect of B on the α/γ transformation structure at austenitizing temperature.

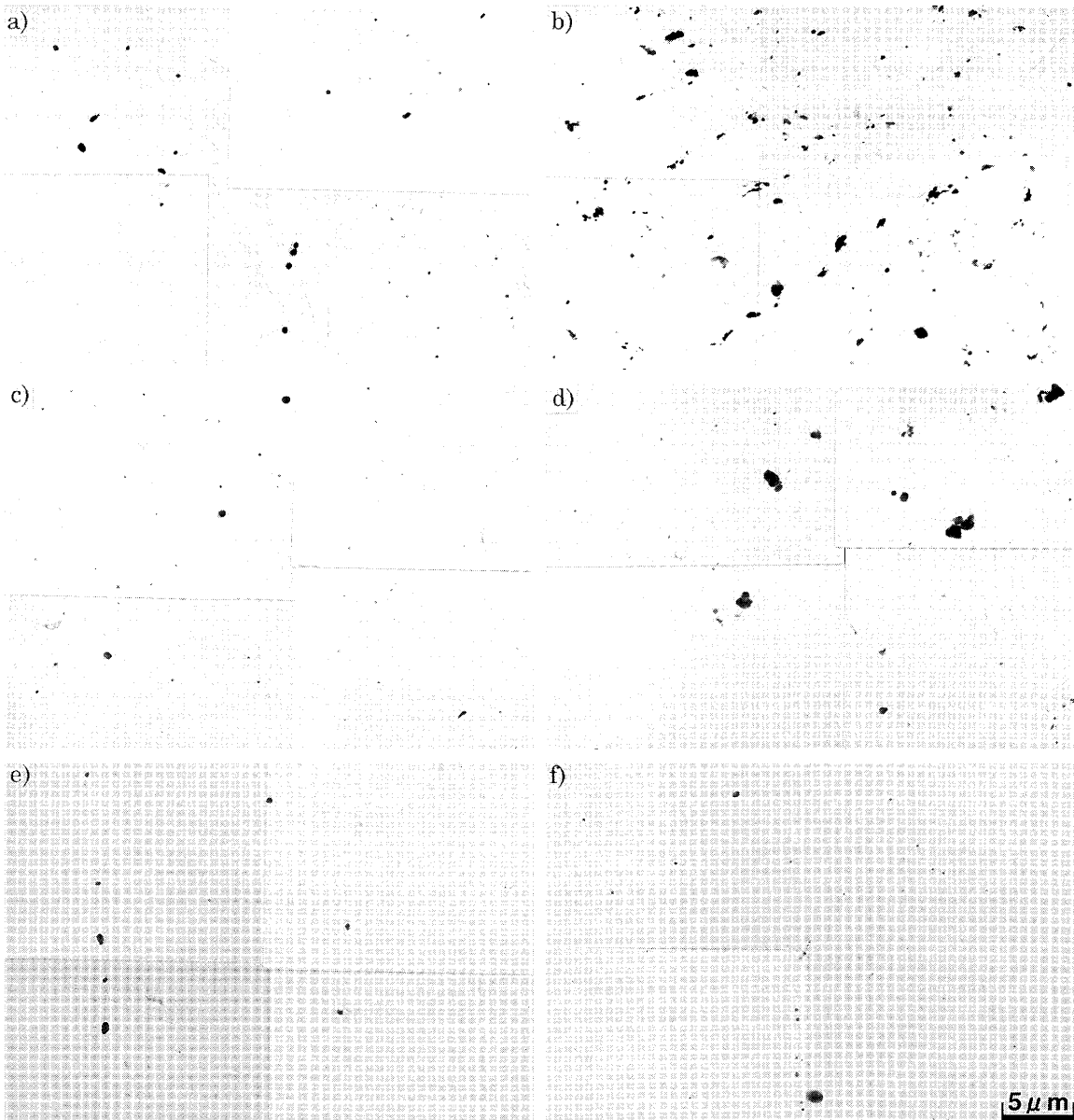


Fig. 5. Effect of B on solution behavior of precipitates.
 a) $T=1000^{\circ}\text{C}$ (B free steel), b) $T=1000^{\circ}\text{C}$ (90 ppm B steel), c) $T=1050^{\circ}\text{C}$ (B free steel),
 d) $T=1050^{\circ}\text{C}$ (90 ppm B steel), e) $T=1100^{\circ}\text{C}$ (B free steel), f) $T=1100^{\circ}\text{C}$ (90 ppm B steel).

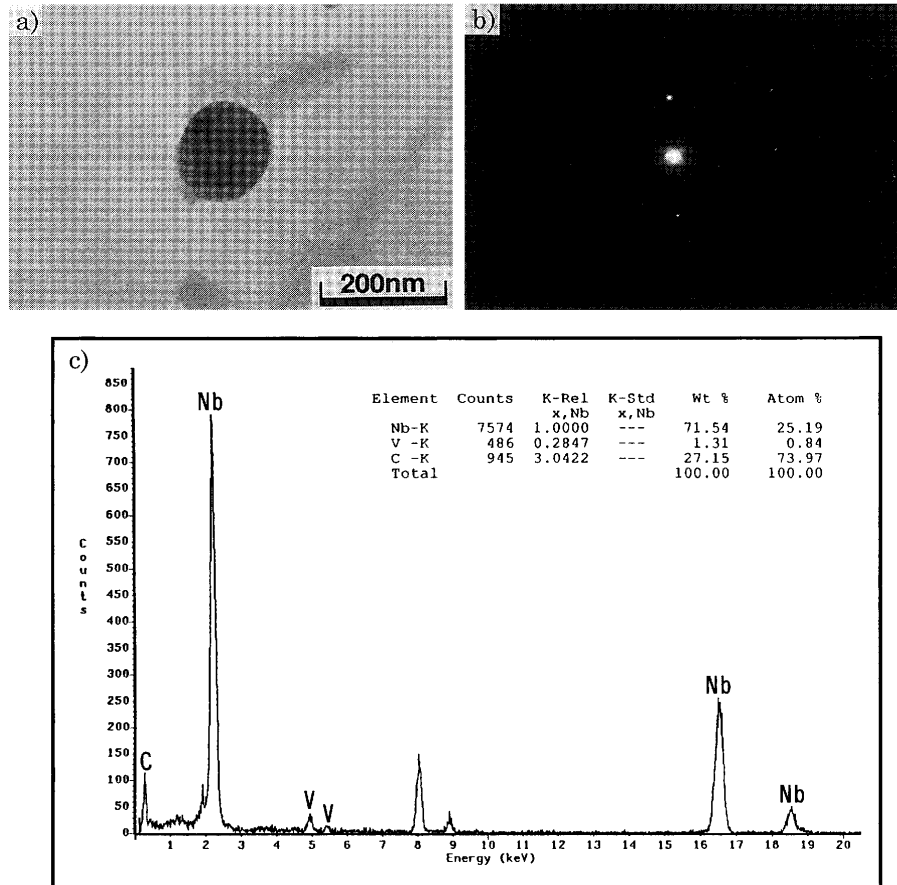


Fig. 6. Analysis of the precipitate quenching from 1100°C in 90 ppm B steel.
a) bright field image, b) SAD pattern (beam direction= $[112]_{\text{NbC}}$), c) EDS analysis.

た200 nm以下のサイズの析出物は、B含有量、急冷温度によらず同一の析出物のみであった。その解析例として、90 ppmB含有鋼の1100°Cから急冷した試料に観察された150 nmのサイズの析出物をFig. 6に示すが、制限視野回折像から $[112]$ 入射のNbCの回折パターンであることが判った。また、EDS分析の結果から、若干のVを含んだ(Nb, V)Cであることが判明した。以上、両鋼種において200 nm以下のサイズで観察された未固溶の析出物は、若干のV量の差はあったがいずれもNbを主体とした(Nb, V)Cのみであった。なお、旧 γ 粒界に沿って、列状に並んで観察された粗大な炭化物は、CrおよびFeを主体とした $M_{23}C_6$ 型の炭化物であることを確認した。

Bを含有する鋼種において、より高温まで(Nb, V)Cが安定に存在する原因は不明であるが、マトリックス中に固溶しているB濃度が高い場合には、マトリックスへの炭素の溶解度が減少し、その結果、炭化物の中でも特に高温まで安定に存在するNb、あるいはV炭化物の固溶温度が高温側へ移行した可能性が考えられる。

3.3 B添加による析出炭化物の高温安定性

上述のように、90 ppmのBを含有することで(Nb, V)Cの固溶状態が50°C高温側へ移行する結果、再結晶の完了する温度も90 ppmB含有材の方がB無添加材よりも50°C上

昇する現象が明らかとなった。

ここで、高Crフェライト系鋼のクリープ強化機構を考えた場合、微細に析出したNb、およびV炭窒化物が重要な強化作用を有していることは周知の通りであり、マトリックス中に微細に析出させるためには焼入れ時にできるだけ多く固溶させ、その後の焼戻し時に微細分散析出がなされる必要がある。しかし一方で、焼入れ温度を高くしすぎると γ 結晶粒が粗大化し、クリープの切欠弱化、あるいは延塑性の低下の原因となるため、両者のバランスを考慮して最適な焼入れ温度を決定する必要がある。これまでの試験結果から、90 ppmB含有鋼の方がB無添加鋼と比較して焼入れ加熱温度での(Nb, V)Cの固溶温度が高温側へ移行していることを考えると、Nb、あるいはV炭窒化物を十分に固溶させるためには、B無添加鋼の焼入れ温度よりもさらに高い温度で焼入れ加熱を行う必要があろう。

また、今回の調査は γ 相中における析出炭化物の高温安定性に及ぼすB添加の影響を検討したが、本試験で認められたB添加によるNb、あるいはV炭化物の高温安定化効果が、マトリックスがマルテンサイトの場合にも同様の効果を有するのであれば、Bのクリープ強化機構の一つとして、Nb、あるいはVの炭(窒)化物の高温長時間の安定性を高めることにより、強化に寄与することが推定され

る。

4. 結言

蒸気タービンロータの焼入れ時の γ 化加熱昇温過程における焼入れ温度付近での γ 結晶粒挙動に及ぼすB添加の影響を調査し、析出炭化物との関連について検討した結果、以下の結論を得た。

(1) 本鋼種の γ 化加熱昇温過程における γ 粒は、まず逆変態 γ 相が生成した後、逆変態時に導入された高い転位密度を駆動力として等軸 γ 粒が生成、成長するといった、広義の再結晶挙動を経る。

(2) 再結晶の完了する温度は、B無添加鋼で1025°C、90 ppmB含有鋼で1075°CとBを含有することにより高温側へ移行する。

(3) Bを含有することによって(Nb, V)Cの固溶状態が50°C高温側へ移行し、その結果、再結晶完了温度も50°C高温側へ移行した。

(4) B含有鋼では、B無添加鋼よりも高い温度で焼入れ加熱を行うことがクリープ強化の上で重要であることが示唆された。

(5) B添加による(Nb, V)Cの高温安定化効果が、マトリックスがマルテンサイトの場合でも同様の効果を有するのであれば、Bの添加はクリープ強化に大きく影響するNb、あるいはV炭窒化物の高温長時間安定性を高めるこ

とにより、クリープ強化に寄与することが推定された。

なお、本報告の供試材は(株)東芝との共研開発材をベース組成としたものであり、(株)東芝に謝意を表する。

文 献

- 1) T.Fujita: *Therm. Nucl. Power*, **42** (1991), 1485.
- 2) Y.Tsuda, R.Ishii, M.Yamada, T.Azuma and Y.Ikeda: *CAMP-ISIJ*, **11** (1998), 440.
- 3) N.Takahashi and T.Fujita: *Tetsu-to-Hagané*, **61** (1975), 2263.
- 4) L.Lundin, S.Fällman and H-O.Andrén: *Mater. Sci. Technol.*, **13** (1997), 233.
- 5) M.Hättestrand, M.Schwind and H.-O.Andrén: *Proc. of Advanced Heat Resistant Steels for Power Generation*, IOM Communications, London, (1998), 199.
- 6) N.P.Allen and C.C.Earley: *J. Iron Steel Inst.*, **166** (1950), 281.
- 7) E. Kula and M.Cohen: *Trans. ASM*, **46** (1954), 727.
- 8) S.S.D'Yacheako and G.V.Feclou: *Phys. Met. Metallogr.*, **18** (1964), 90.
- 9) T.Ooka and K.Sugino: *J. Jpn. Inst. Met.*, **30** (1966), 435.
- 10) S.Watanabe and T.Kunitake: *Tetsu-to-Hagané*, **61** (1975), 96.
- 11) S.Watanabe, Y.Ohmori and T.Kunitake: *Proc. of 1st JIM Int. Symp. on New Aspects of Martensitic Transformation*, JIM, Sendai, (1976), 369.
- 12) K.Hosomi, Y.Ashida, H.Hato, R.Atagi, K.Ishihara and H.Nakamura: *Tetsu-to-Hagané*, **64** (1978), 596.
- 13) M.Maki, H.Morimoto and I.Tamura: *Tetsu-to-Hagané*, **65** (1979), 1598.
- 14) M.Maki, S.Nakagawa and I.Tamura: *J. Jpn. Inst. Met.*, **44** (1980), 1164.
- 15) T.Azuma, Y.Tanaka and T.Ishiguro: *Tetsu-to-Hagané*, **76** (1990), 783.
- 16) T.Anno, S.Suzuki, K.Kuribayashi, T.Horiuchi and R.Horiuchi: *Tetsu-to-Hagané*, **83** (1997), 671.