

高Crフェライト系耐熱鋼における長時間クリープ強度に注目したCr含有量の最適化

橋詰 良吉*・三木 一宏*²・東 司*²・石黒 徹*³・村田 純教*⁴・森永 正彦*⁴

Optimization of Cr Content in High Cr Heat Resistant Steels on the Basis of Long Term Creep Strength
Ryokichi HASHIZUME, Kazuhiro MIKI, Tsukasa AZUMA, Toru ISHIGURO, Yoshinori MURATA and Masahiko MORINAGA

Synopsis : There have been many investigations to improve creep strengths of 9–12% Cr ferritic steels, aiming to increase the efficiency of power generation and to reduce CO₂ emission to the global environment. We have tried to develop a heat resistant ferritic steel for a steam turbine rotor which would be tolerable even in the ultra super critical condition (e.g., steam temperatures of 620 to 650°C). In the beginning of alloy design, the Cr content was increased to strengthen the average chemical bond between the atoms in steel, which resulted in high creep strength in the test for a short term under the condition of large applied stresses. However, it was found from the creep test for a longer term under the condition of 650°C, 157 MPa that a 10% Cr steel was much superior in creep strength to an 11.5% Cr steel, contrary to the results obtained from the creep test for a short term. Thus a series of creep tests was performed with six ferritic steels varying in Cr content in the range of 8.5 to 11.5%. As a result, it was found that an excess amount of Cr had a detrimental effect on the long-term creep strength, because it acted in some ways to promote the recovery and the softening of the martensitic microstructure in the steels. By this effect, a 9% Cr steel exhibited the highest creep strength among the six steels under the very long-term creep condition of 650°C, 98 MPa.

Thus the developing of advanced ferritic steels necessitates the optimization of the Cr content.

Key words: ferritic steel; heat resistant; Cr; turbine rotor; martensite; micro structure.

1. 緒言

火力発電プラントでは現在の大きな課題である地球環境問題と省エネルギー、発電の低コスト化の観点から高効率化が最も求められている。従来、電力を安定供給すべき電気事業者の材料研究のテーマはプラント機器の経年劣化対策を主体としていたが、分子軌道法による合金設計手法¹⁾の発達もあり、著者らは620°C超級の超々臨界圧火力発電プラント用フェライト系耐熱鋼の開発研究を試みた。

これまで、蒸気タービンロータ用のフェライト系耐熱鋼ではGEが開発した12% Crフェライト鋼²⁾を基に合金組成の改良が進められ、蒸気温度の高温化に対処する目的からWを合金化した改良高Cr耐熱鋼が国内の重電各社により開発されている³⁻⁵⁾。これらは600°Cまでの超々臨界圧火力発電プラントで長期に渡り実機使用されている。一方、CO₂ガス削減とエネルギー資源問題の具体策が国内外で論議されるなかで、石炭焚き蒸気発電プラントを中心とした蒸気条件の高温、高圧化は、620°Cさらには650°Cまでの超々臨界圧条件にて使用可能な優れたフェライト系耐熱鋼を要求している。この分野における材料開発では藤田による先駆的研究^{6,7)}から示されたW, Mo, V, Nb, Co, Bを含む12% Cr耐熱鋼を基礎として合金組成の最適化が進められ

ており、クリープ強度に及ぼす各種元素の影響が固溶強化、析出強化、ラーベス相の役割、組織の回復等の多くの観点から論じられている⁸⁻¹¹⁾。これらの分野における共通した課題は、長時間クリープ破断強さに及ぼす種々の材料因子の探求にあると考えられる。

一般的に高Cr鋼において、Cr含有量の増加は水蒸気酸化特性の向上に寄与することが知られているが、過剰なCrはδフェライトを生成して靱性を低下させるため、大型の高速回転体であるタービンロータでは、δフェライトのない焼戻しマルテンサイト単相組織となることを目的としてCr含有量が選ばれてきた。しかしながら、複雑な組織要因をもつ先進型高Cr鋼において固溶強化元素でもあるCrのクリープ破断強度への影響に関しては、あまり重大ではないものとして、厳密な実験および考察はなされていなかったと言えるであろう。

一方、著者らは分子軌道計算による合金設計手法¹²⁾とクリープ試験を主とした検証実験とを併用し、ロータ鋼組成の最適化を進めてきた¹³⁾。この研究では、分子軌道計算により求めた鋼に対する2つの合金パラメータが高温引張強度、650°Cにおける短時間クリープ強度および700°Cクリープ強度とよく対応すること¹⁴⁾、および鋼の強度に対するCrおよびReの有効性を示した。

平成14年6月4日受付 平成14年7月29日受理 (Received on June 4, 2002; Accepted on July 29, 2002)

* 関西電力(株)総合技術研究所 (Technical Research Center, The Kansai Electric Power Co., Inc., 11-20 Nakoji 3-Chome Amagasaki 661-0974)

* 2 (株)日本製鋼所室蘭研究所 (Muroran Research Laboratory, The Japan Steel Works, Ltd.)

* 3 (株)日本製鋼所本社鉄鋼事業部 (Steel Business Division, The Japan Steel Works Ltd.)

* 4 名古屋大学大学院工学研究科 (Graduate School of Engineering, Nagoya University)

しかしながら、Crの長時間クリープ破断強度への影響に関しては、検証実験と厳密な考察はいまだ行っていない。

これらの背景から、高Cr鋼の基本構成元素であるCr含有量に着目した材料特性データの収集を行い、Cr含有量とクリープ破断強さの関連性を詳細に実験検討することとした。従来の研究では、Wを含む高Cr系耐熱鋼では、 $(Fe, Cr)_2(Mo, W)$ の六方晶構造を有するラーベス相の生成の促進が示されている¹⁾。これらの先進型高Cr耐熱鋼特有の時効析出相による影響も考慮した上で、1.9および3.5 mass%のWを含有する先進型材料を対象として、 δ フェライトを生成しないと思われる範囲でCrの含有量を広範囲に変化させ各種の材料試験を行った。これらの実験により先進型高Cr鋼のクリープ破断寿命が基本構成元素であるCrの含有量によって顕著な影響を受けることが認められたので報告する。

2. 実験方法

2.1 供試材

本研究で用いた供試材は、620°C以上の高温タービンロータ材に適用を想定する(8.5–11.5%) Cr–Mo–V–Nb–W–Co–B鋼であり、その化学組成をTable 1に示す。なお、断りのない限り以下に述べる組成はすべてmass%である。供試材A, Bは、W含有量を1.9%として、Cr含有量を2水準に変化させており、また、供試材CからHまでの6鋼種ではW含有量を3.5%に固定して、Cr含有量を8.5から11.5%の範囲で6水準に変化させた鋼である。これらの先進型高Cr耐熱鋼に添加されたWの影響も評価するため、Cr量を10.0%に固定しW量のみを3.0から4.5%まで4種に変化させたFおよびI–K鋼4種も溶製した。各供試材には、MX生成元素としてのV, Nbおよびクリープ強さの向上に有効なことが確かめられているBを約100 ppm添加した。供試材での3%のCoの添加は、鍛造、熱処理後の δ フェライト相の残存を回避することを主目的としており、表にはNewhouseの提唱するCr当量の計算値[Cr-eq.]および分子軌道法による平均Md (\overline{Md})値および平均Bo (\overline{Bo})値も併記した。8種の供試材は鍛造、熱処理後に顕微鏡組織観察を行い、Cr量と \overline{Md} 値が最も高い供試材Hにおいてのみ面積率

で3%の δ フェライトの残存が認められた。

真空誘導溶解炉にて各供試鋼の50kgのインゴットを溶製し、それを板厚35mm、板幅130mmに鍛造した。供試材の熱処理では大型ロータ軸材中心部の熱履歴を模擬して行うこととし、鍛造後、1100°Cで5h保持、720°Cで20h保持の焼準処理で組織の均質化を行い、実ロータの油焼入れ時の冷却速度(100°C/h)を想定した1070°Cで5h保持の焼入れ処理後に570°Cで20h保持および680°Cで20h保持の2回の焼戻し処理を実施した。2回の焼戻し処理は残留オーステナイトの完全な分解を目的としており、実ロータの製造条件に一致させた。

2.2 実験方法

(1) ミクロ組織観察および変態点測定

調質処理を施した各供試材について、ディラトメータを用いた変態点測定を行うとともに、 δ フェライト相の有無を確認するため顕微鏡によるミクロ組織観察を行った。なお、Ms点およびMf点の測定には、外径1200mm大型軸材の実際の焼入れ冷却速度に相当する1070°Cから100°C/hの冷却条件を用いた。

(2) 引張試験およびシャルピー衝撃試験

鍛造方向と荷重方向が直角になるように作製した試料を用いて、常温および高温(600°C)で引張試験を行った。ただし試験片の標点間距離は50mmで直径は $\phi 14$ mmのJIS4号である。

鍛造方向と荷重方向が直角になるように作製した試料を用いてシャルピー衝撃試験を行った。試験温度は常温(20°C)~160°Cの範囲で、20°C間隔である。JIS Z 2242に準じて試験を行い、破面率を測定してFATT(50%延性破面遷移温度)を求めた。

(3) クリープ破断試験

調質後の鋼において鍛造方向と荷重方向が直角となるように、ゲージ部の長さ30mm、直径6mmのクリープ破断試験片を採取した。JIS Z 2272に従い600, 650, および700°Cの温度で、定荷重クリープおよびクリープ破断試験を行った。

(4) 透過電子顕微鏡(TEM)観察

供試鋼の調質処理後および650°Cの各応力でのクリープ破断試験後のゲージ部よりTEM薄膜試料を作製して透過電子顕微鏡観察を行った。

Table 1. Chemical compositions of tested steels, mass%.

steel	C	Si	Mn	Ni	Cr	Mo	V	Nb	W	Co	B	N	Cr-eq.	\overline{Md}	\overline{Bo}
A	0.12	0.02	0.01	<0.01	10.09	0.40	0.20	0.08	1.89	3.01	0.008	0.016	5.83	0.852	1.804
B	0.12	0.03	0.01	<0.01	11.38	0.40	0.20	0.08	1.91	3.03	0.008	0.015	7.14	0.855	1.811
C	0.10	0.03	0.01	0.20	8.56	0.11	0.15	0.07	3.45	2.99	0.009	0.020	4.96	0.852	1.800
D	0.09	0.03	0.01	0.21	9.04	0.11	0.15	0.06	3.55	2.98	0.009	0.020	5.92	0.853	1.803
E	0.10	0.03	0.01	0.21	9.51	0.11	0.15	0.06	3.58	2.99	0.009	0.020	6.01	0.854	1.805
F	0.09	0.03	0.01	0.21	10.06	0.11	0.15	0.06	3.55	3.02	0.011	0.020	6.74	0.856	1.808
G	0.10	0.03	0.01	0.20	10.50	0.10	0.15	0.06	3.54	3.00	0.010	0.021	6.89	0.856	1.810
H	0.10	0.03	0.01	0.21	11.59	0.11	0.15	0.07	3.60	3.04	0.010	0.020	8.07	0.860	1.815
I	0.09	0.03	0.01	0.21	9.98	0.11	0.15	0.06	3.15	2.99	0.010	0.020	6.20	0.854	1.807
J	0.09	0.02	0.01	0.20	10.06	0.11	0.15	0.06	4.09	3.01	0.011	0.020	7.57	0.858	1.810
K	0.09	0.03	0.01	0.20	9.98	0.11	0.15	0.07	4.51	2.98	0.011	0.021	8.37	0.859	1.810

$$\text{Cr-eq.} = [\text{Cr}\%] + 6[\text{Si}\%] + 4[\text{Mo}\%] + 1.5[\text{W}\%] + 11[\text{V}\%] + 5[\text{Nb}\%] - 40[\text{C}\%] - 2[\text{Mn}\%] - 4[\text{Ni}\%] - 30[\text{N}\%] - 2[\text{Co}\%]$$

3. 実験結果

3.1 変態温度と焼戻し軟化曲線

Cr含有量が異なる供試材AからHまでの8鋼種のAc₁, Ac₃, Ms, Mf点の測定結果をTable 2に示す。Ac₁点は815°C前後でCr量によらずほとんど変化がない。これはボイラ用配管材などで要求される高い焼戻し温度を想定しても適切なオーステナイト生成開始温度を有しているといえる。フェライト生成元素としてのCrの作用は、むしろAc₃点に認められ、C~H材で比較すると8.5%から11.5%までのCr量の増加によりAc₃点は882°Cから937°Cへ大きく上昇した。また、Cr量の増加とともにMs点は397°Cから339°Cへ、Mf点は288°Cから221°Cへとそれぞれ有意に低下した。H材を除いた各供試材は外径1200mmに及ぶ大型ロータ軸材の油焼入れ工程でも単相マルテンサイト組織への調整が可能であることを確認した。

Fig. 1は1070°Cからの焼入熱処理後、焼戻した試料の硬さの変化を示した結果である。Cr量の影響は600°Cを超える焼戻し温度域で明瞭に現れており、Cr量の増加により焼戻し硬さが増加している。焼戻し後の硬さの上昇はクリープ破断強さにも影響すると考えられ、当初これらの焼戻し軟化曲線を見る限り、Cr量の増加は高いクリープ強さの確保に有効と考えられた。これらの実験結果に基づき、供試材の最終焼戻し温度条件を680°C×20hに統一した。

3.2 引張強さと衝撃靱性

Fig. 2に調質熱処理後の試料について行った常温および600°Cでの引張り試験結果ならびにシャルピー衝撃試験から求めたFATTを示す。Cr含有量が多くなるに従い、室温、

Table 2. Transformation temperatures of tested steels, °C.

steel	Ac ₁	Ac ₃	Ms	Mf
A	819	936	370	242
B	813	941	353	203
C	816	882	397	288
D	816	911	395	280
E	817	908	391	259
F	813	933	410	241
G	817	929	358	251
H	815	937	339	221

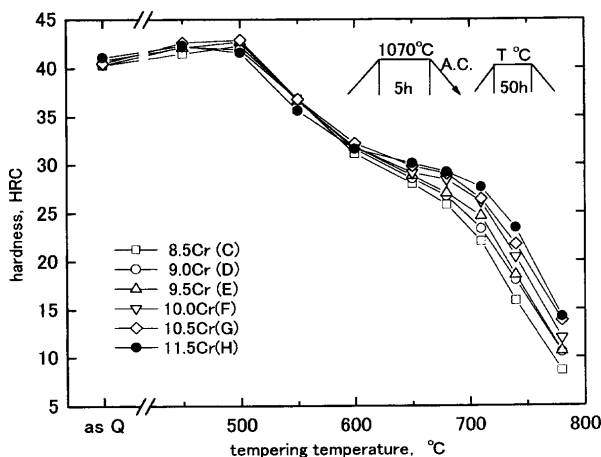


Fig. 1. Hardness change with tempering temperatures of the 8.5–11.5% Cr steels.

高温(600°C)いずれの引張強度、降伏応力も増加している。これはFig. 1に示す焼戻し処理後の硬さ測定結果と一致した傾向と思われる。C~H材においてCr量が8.5%から11.5%と増加することに伴い室温引張強度は880 MPaから975 MPaへ、高温引張強度は500 MPaから545 MPaに上昇し、引張強度に関してはCrの強化効果が明瞭に認められた。一方、シャルピー衝撃試験から求めたFATTはCr量8.5%から10.5%の間では113~126°Cとほぼ同じ値である。しかしながら、11.5% CrのH材では145°Cと高くなっている。これは、この鋼では調質処理後も約3%のδフェライト相が残存していることによると考えられる。この系統の12Cr鋼において、δフェライトの残留を防止するためには、Cr当量で7.0以下、平均Md値で0.86以下の条件がひとつの目安と考えられる¹²⁾。

Cr%を10.0%に固定し、W%を変化させた供試材(F, I, J, K)の引張り試験および衝撃試験の結果をFig. 3に示す。W添加量の増加に伴い引張強さの向上が認められ、FATTも緩

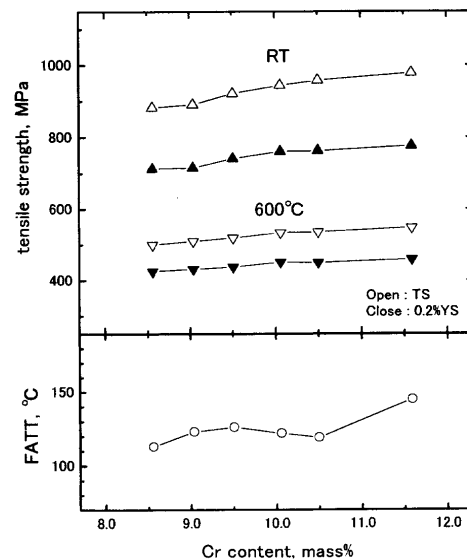


Fig. 2. Effect of Cr content on the mechanical properties.

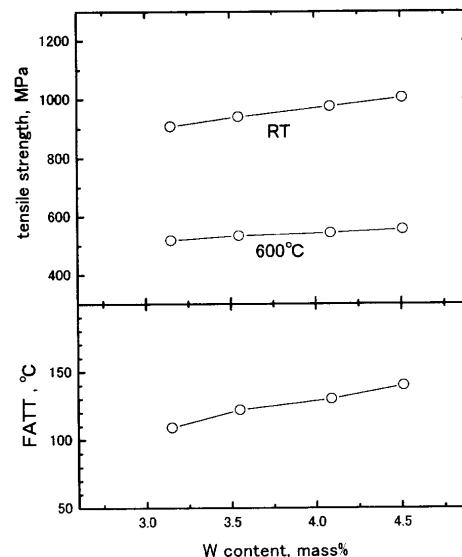


Fig. 3. Effect of W content on the mechanical properties.

やかに上昇することがわかる。

3.3 クリープ試験

3.3.1 供試材 A, B

本研究の初期には、1.9%のWを含有し、Cr量のみが異なる供試材A, Bの2鋼種について、600°C, 650°C, および700°Cのクリープ破断試験を行った。その結果をFig. 4に示す。図に示すように、Cr含有量の違いにより興味ある破断強さの相違が確認された。650°Cの245 MPa, 600°Cおよび700°Cのいずれも高応力短時間のクリープ試験条件ではCr量の多いB材の破断寿命が長い。これは、3.2項のFig. 1, Fig. 2に傾向を示したように、焼戻し軟化抵抗と引張強度がA材よりB材で高いことと対応している。しかしながら、650°Cにおける2000時間を超える長時間領域の破断強度はCr量がA材に比べ多いB材において大きく低下することが判明した。137 MPaの応力ではA材が破断時間8700時間あまりなのに対し、B材では2450時間と3倍以上の差を生じている。Fig. 4の中図および下図にはクリープ破断伸び、絞りを示しているが、粒界脆弱化に起因する延性の低下は認められていない。高いCr量を有するB材での長時間側クリープ破断強度の低下現象は、粒界割れ感受性の増加によるいわゆるクリープ脆化¹⁵⁾とは異なる機構によっていることが考えられる。Cr量だけの差により、長時間クリープ強度に対しこのような大きな差異がみられたことは注目に値するものであり、この結果を基に次項のCr量変動材を実験調査することとした。

3.3.2 供試験材 C, D, E, F, G, H

前項で認めた、Cr量と長時間クリープ破断強度との関連をより系統的に調べるため、3.5%のWを添加した鋼を対象として、Cr量を8.5から11.5%の範囲で変化させた6供試材(CからH)について650°Cにおける長時間クリープ

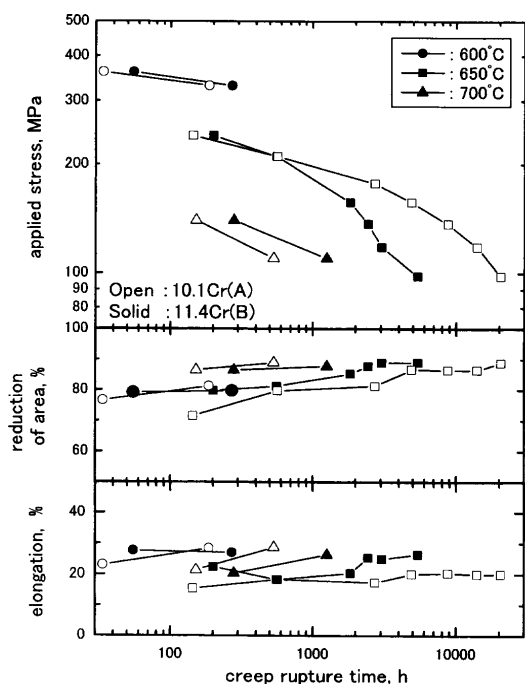


Fig. 4. Creep properties at 650°C for high Cr steels containing 1.9% W.

破断試験を行った。1部20000時間を超える長時間データはまだ継続中であるが、その結果をFig. 5に示す。

Cr量のほぼ等しいAとF材, BとH材を比較すると、いずれも高応力での200時間程度までの短時間のクリープ破断強さはW量が1.9%のA, B材と比較して3.5%のF, H材が高く、W量の増加に伴う引張強さの上昇を反映した結果と考えられる。また、破断時間が約500時間以下の短時間側でのクリープ破断強さはCr量の増加に正比例して上昇しており、短時間クリープ破断寿命に関する限り、Cr量は寿命の向上に寄与していることがわかる。しかしながら、これらのCr量による短時間クリープ強度の向上効果は長時間領域（低応力側）で明らかに逆の効果を示すようになる。すなわち、Cr量が11.5%のH材および10.5%のG材では、それぞれ500時間および2500時間からクリープ破断強度の顕著な低下を示す。10.0%のF材も長時間側のクリープ試験になるにつれて、緩やかな破断強度の低下を示しており、137 MPaの応力においてCr量9%のD材と応力-クリープ破断時間曲線が交差しており、98 MPaの応力では10.5%のG材についてクリープ破断時間が短くなっている。これらはFig. 3に示したA, B材の結果と同様の傾向である。

Cr量とクリープ破断寿命の相互関係をより明確に示すため、各応力ごとにCr%と破断寿命の関係をまとめた。その結果をFig. 6に示す。270–300 MPaの応力では200時間以内の破断時間であるがCr量に比例して破断寿命が向上しており、最もCr量の多いH材がクリープ強度も最大となっている。しかしながら負荷応力が低下し、クリープ試験時間が長くなるに伴いCr量の多い鋼での寿命低下が顕著となり、最もクリープ強度が高く破断寿命の長い試験材はCr量の少ない鋼に移る傾向が認められ、これらの試験材はCr量に対してある中間点で極大値を呈するようになる。クリープ破断寿命が極大となるCr量は負荷応力がさらに低下するに伴いさらに低いCr量側へ遷移し、負荷応力が118 MPaの場合、そのCr量は約9.5%となり、98 MPaの場合は9.0%となることがわかる。この結果は、650°C近傍において長時間側まで高いクリープ破断強さを維持する

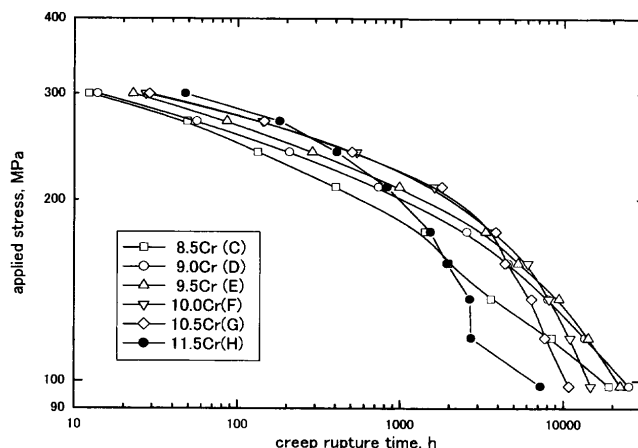


Fig. 5. Creep rupture curves at 650°C for high Cr steels containing 3.5% W.

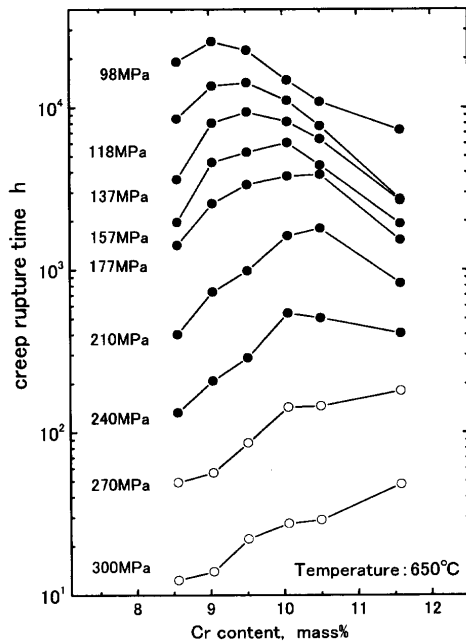


Fig. 6. Effect of Cr content on the creep rupture time of the steels tested at 650°C.

ためにはCr量の最適化が極めて重要となることを示している。また長時間クリープ寿命に及ぼすCr量の強い影響の原因を金属組織学的な見地からさらに探求する必要があることを示唆している。一方、これらの結果は、高Cr系耐熱鋼の長時間クリープ破断強さを高温引張強さあるいは短時間クリープ破断試験から類推することが極めて難しいことを示すものである。

ボイラ用鋼と異なりタービンロータ用鋼では压力容器としての技術基準が適用されないため、従来は温度加速による短時間高応力のクリープ破断試験結果を外挿して10万時間クリープ破断強度を求める傾向があった。しかしながら、600°C以上の超々臨界圧火力プラントの材料を検討する場合、タービン用鋼についてもボイラ用鋼と同様の長時間のクリープ試験を実施する必要があることをこの試験結果は明瞭に示している。

3.3.3 供試材F, I, J, K

先進型高Cr耐熱鋼では、クリープ破断強さの向上を目的としてWの添加が図られている。そこで、上述のクリープ破断強度のCr量依存性にWがどのような影響をもたらすのか調査することとした。

Cr量を10%で一定とし、W量を3%から4.5%の範囲で変化させ、その他の元素量を同一とした供試材F, I, JおよびKについて600, 650, および700°Cのクリープ破断試験を実施した。その結果をFig. 7に示す。今回行った試験時間範囲内では、いずれの温度においてもクリープ破断強度は、W量の増加に伴い明らかに向上したが、650°Cで10000時間を超える領域ではW量の増加に伴う強度の向上効果は少なくなる傾向が認められた。しかしながら、Fig. 5およびFig. 6に示したようなCr量による破断強度の特異な変化挙動は認められない。このことは、先進型高Cr耐熱鋼の650°Cにおける長時間破断強度の低下現象が、Cr量

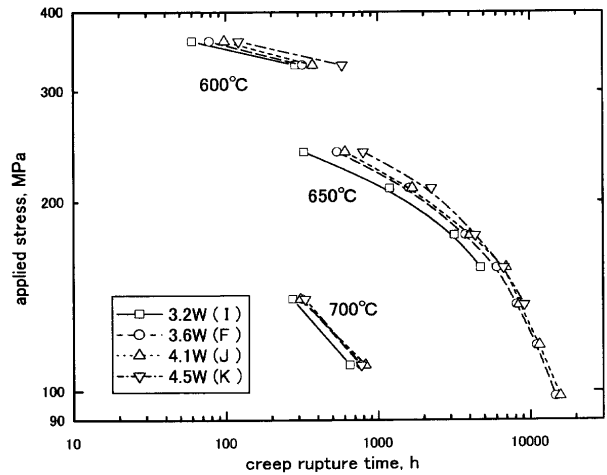


Fig. 7. Creep rupture curves of high Cr steels containing 3.2–4.5% W.

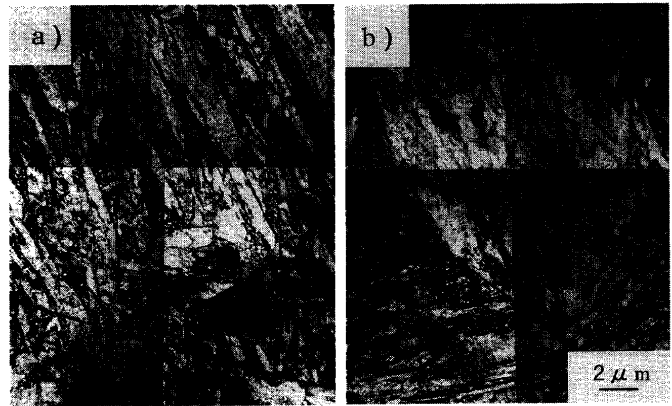


Fig. 8. Transmission electron micrographs of a) E steel and b) H steel in the as-tempered state.

と密接に関連していることを示すものである。

4. 考察

4.1 ミクロ組織観察

近年、650°Cにおける長時間クリープ破断強度の低下が、マルテンサイトラス組織の粗大化¹⁶⁾、炭窒化物の粗大化¹⁷⁾、旧オーステナイト粒界近傍の不均一回復¹⁸⁾、金属間化合物の粗大化¹⁹⁾などの組織変化と対応することが認識されてきている。そこで、本研究で得られたCr量と破断強度の特徴的な関係の要因を明らかにするために、まず、ミクロ組織観察を行った。

C材からH材の6種のCr含有量変動材を対象としてTEMを用いてそのミクロ組織を調査した。その代表例としてFig. 8に9.5% Crを含有するE材および11.5% Crを含有するH材のTEM写真を示す。いずれの鋼でも調質処理後の組織は数100nm幅のマルテンサイトラスで構成された高密度の転位を含む焼戻マルテンサイト組織であり、Cr量の変化に対応した有意な相違は認められない。さらに、調質材で認められる析出相の種類を同定するために、電解抽出残渣を採取し、X線回折を行った。Fig. 9には供試材Fの回折結果を示すが、 $M_{23}C_6$ およびラーベス相に相当する明

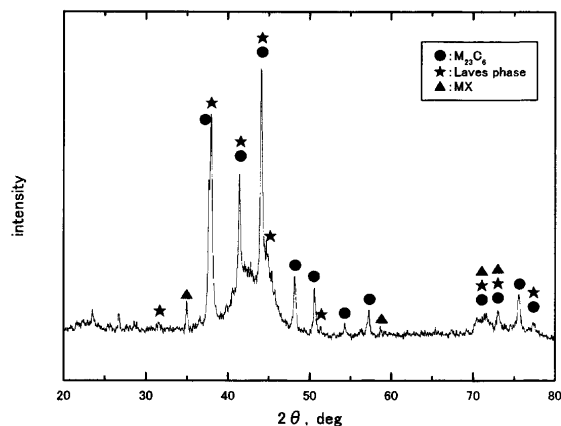


Fig. 9. X-ray diffraction pattern of the extracted residue in F steel in the as-tempered state.

瞭な回折線と V, Nb の炭窒化物に相当する MX 相の比較的弱い回折線が観察された。これらの析出相の種類およびクリープ破断試験前のマイクロ組織には Cr 量による有意な差は認められない。これらの調質組織の観察から、Cr 変動材に認められた顕著な長時間側クリープ破断寿命の差は調質処理時に存在したマイクロ組織の相違によるとは考え難く、主として、クリープ過程でのマイクロ組織の変化に起因している可能性の強いことが示唆された。

そこで、クリープ破断試験片残片の平行部を用いて金属組織の変化を TEM により調査した。Fig.10 は 9.5% Cr および 11.5% Cr を含有する E 材および H 材の 650°C におけるクリープ破断後のマイクロ組織を示す。いずれの鋼でもクリープ変形過程での明瞭な下部組織の回復が認められるが、破断時間 1928 時間の 11.5% Cr H 材が同じく 5289 時間の 9.5% Cr E 材と比較して、マルテンサイトラスの粗大化およびサブグレインの生成がより明瞭に認められる。さらに Cr 量の多い H 材では、クリープ変形に伴う組織の回復が Cr 量の少ない E 材のそれと比較して明らかに大幅に促進されている。この組織回復に対する Cr 量の影響をより明確にするため 9% と 10.5% Cr 材の 11000 時間単純時効材の組織を調べた。その結果を Fig.11 に示す。Cr 量の増加とともに、明らかにラス組織が粗大化しており、サブグレイン化も進行していることがわかる。このことは、本研究における Cr 量の多い供試材に認められた長時間クリープ破断強度の低下現象が組織の回復現象に起因していることを示すものである。これらの Cr 量の増加に伴う金属組織回復の促進を分子軌道計算に基づいた各元素間の結合強度の観点から考えると次のようになる。bccFe 中の合金元素のなかで、Cr は最も大きな結合次数 / Md 値の比をもっており¹²⁾、これは、同じ量 (mol%) を鉄に添加した場合、 δ フェライト相などに対する相安定性を劣化させることなく、原子間の結合力をあげようことを示唆している。実際、Fig. 2 から 3% Cr 増加による 0.2YS, TS の増加率は約 10% 弱であり、これまで報告されている Cr の固溶強化量とほぼ一致する²⁰⁾。ここで、単純に界面エネルギーを Becker に従い²¹⁾、秩序ある原子列の結合力和乱れた原子列の結合力の差と考える

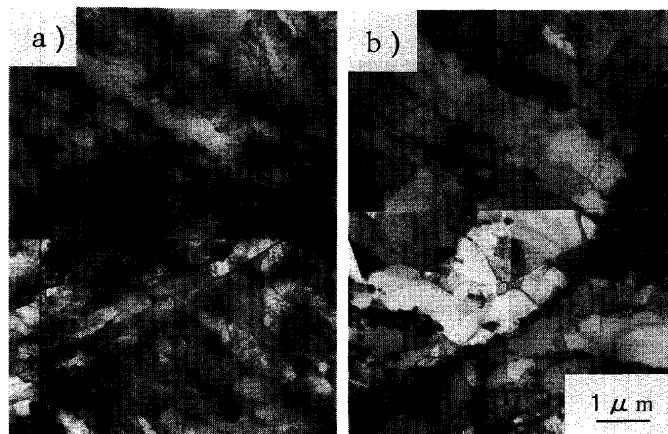


Fig. 10. Transmission electron micrographs of a) E steel and b) H steel crept at the condition, 650°C, 157 MPa.

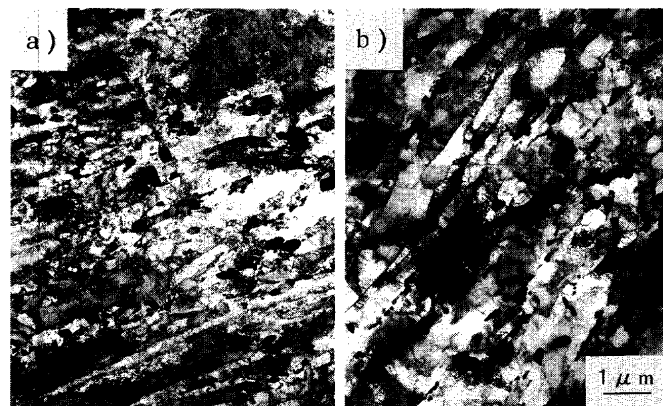


Fig. 11. Transmission electron micrographs of 9Cr and 10.5Cr steels aged at 650°C for 11000 h.

と、原子間の結合力を強くすれば界面エネルギーが増加すると考えられる。その結果、ラスの粗大化、粒成長をかえって速め、組織回復を促進すると考えることもできる。この点については、粒界エネルギーの評価等、今後定量的な検討が必要である。

本実験で認められた Cr 量増加による長時間クリープ強度の低下はこれまで伊勢田らによって報告されている焼戻し温度の差による長時間クリープ強度の逆転現象と類似している²²⁾。しかしながら、本実験の Cr 変動材で得られた硬さの差が、伊勢田らの報告にある転位密度差のみならず、析出物の構成比率にも影響していることが考えられ、また、五十嵐らが述べるように MX から Z 相への析出相の相変化が高い Cr 側で促進されることも原因として考えられる。過剰 Cr による長時間クリープ強度の低下については $M_{23}C_6$, MX, ラーベス相などの析出相の種類と分散状況およびその成長速度、固溶元素濃度とそれぞれの拡散速度など、多数の要因が関与していることが考えられ、これらの諸因子の評価は今後の重要な課題として指摘できる。これらの金属組織の熱的安定性の確保が長時間クリープ強さの向上の重要なポイントであり、これにより、合金組成の更なる最適化が可能となることが期待できる。

4.2 クリープ曲線

6レベルに変化させたC~H材を対象として650°C、157MPaのクリープレート試験を行い、遷移クリープ、定常クリープおよび加速クリープのそれぞれのクリープ過程におけるCr変動材の相違を検討した。Fig.12にその結果を示す。各供試材のクリープ曲線には、破断寿命の違いに対応した大きな相違が認められた。Cr含有量の最も少ない8.5% CrのC材では、低い高温引張強度に相応して定常クリープ速度も大きく短時間で加速クリープ領域に移行している。Cr量が増加するに伴い比較的長い定常クリープ変形域が明瞭に現れており、最もクリープ破断寿命の長い10% Crを有するF材では定常クリープ領域が最も長い。Cr量がさらに増加すると逆に定常クリープ領域は短縮され、加速クリープに移行する時間も短時間側へ移動し、破断寿命の逆転現象が現れている。特に、650°Cにおけるクリープ破断寿命の折れ曲がり短時間側で認められたCr量の最も高いH材での早期の加速クリープ域への移行が注目される。

Fig.12においてほぼ同じ破断時間となっている8.5% Cr材と11.5% Cr材および、9% Cr材と10.5% Cr材を比較した場合、いずれも低Cr側が定常クリープ状態での傾きが大きく、クリープ速度が速いものに対して、高Cr側のクリープ曲線では定常クリープの途中から加速クリープへと急速に立ち上がり、結果としてクリープ破断時間がほぼ同じとなっている。低Cr側の定常クリープの傾きが大ききことは高温引張強度の小さいことに相応していると思われるが、高Cr材の定常クリープからの急速な立ち上がりは、650°Cの高温状態による試験材料の急激な組織回復、軟化によるものと推察される。

これらのクリープ曲線のCr量による変化を詳細に解析するため、Fig.13にクリープ歪速度-時間図を示した。8.5% CrのC材および11.5% Crを含むH材では、遷移クリープ域の曲線は早期の立ち上がりを呈している。興味深いことにこれら両鋼の遷移クリープ開始時間がほぼ500時間で同じにもかかわらず、Cr量の多いH材の最小クリープ速度はCr量が少ないC材のその約1/3であり、その後急速に歪み速度が増大している。一方、10Cr鋼では、遷移クリープ開始時間が約3000時間と長く、定常クリープ速度も11.5% Cr材の約1/2と最も小さい。

各供試材のクリープ強さを表す尺度としてFig.13から読み取った最小クリープ速度とCr量の関係、および最小クリープ速度に到達するまでの時間とCr量の関係をそれぞれFig.14およびFig.15にまとめた。最小クリープ速度をクリープ強さの尺度とみると、クリープ強さはCr量に明瞭な影響を受けていると判断できる。Fig.14に示す通り、Cr量の増加に従いクリープ強さは増大し、ほぼ10%のCr量で極大を呈した後、さらにCr量が増えると逆に減少に転じている。室温および600°Cにおける引張強さがCr量の増加により上昇していることを考慮すると、Cr量の増加に伴うクリープ強さの上昇はCrの増加による鋼の元素

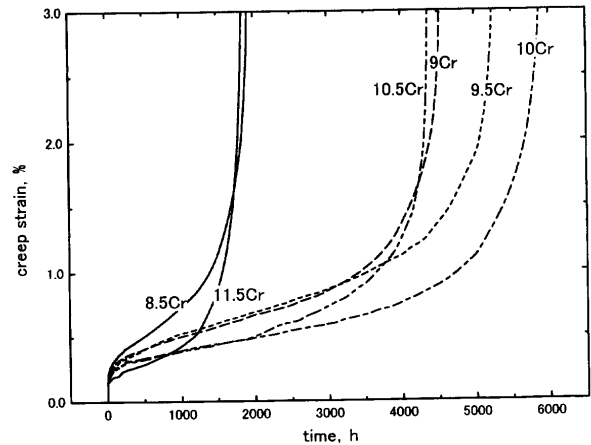


Fig. 12. Creep curves of 8.5–11.5Cr steels tested at the condition, 650°C, 157 MPa.

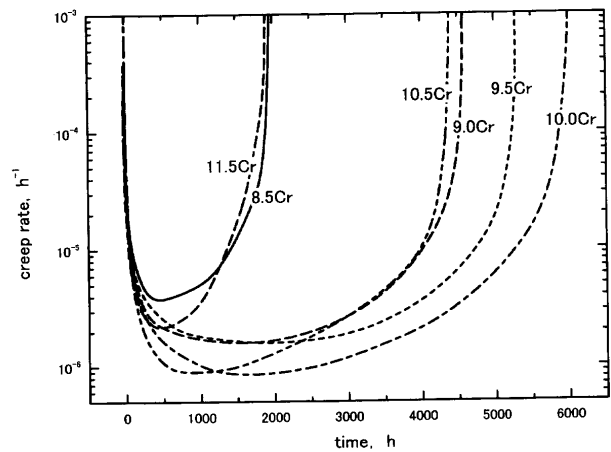


Fig. 13. Creep rate-time curves of 8.5–11.5Cr steels tested at the condition, 650°C, 157 MPa.

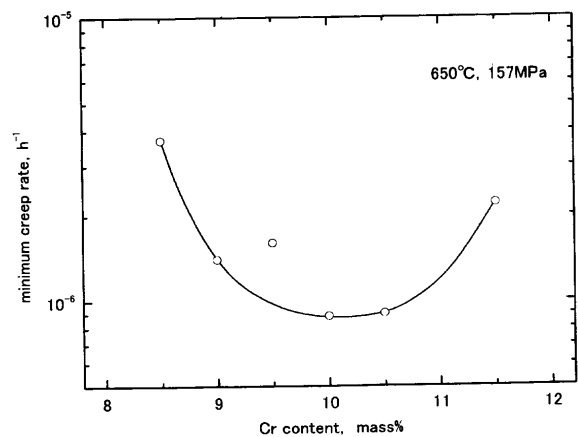


Fig. 14. Effect of Cr content on the minimum creep rate.

間の結合力向上効果、固溶強化機構として理解しやすい。しかしながら、Cr量のクリープ強化に極大値が現れる事実は、前節の組織の項でも考察したように過度のCr量の増加が逆に組織回復を速め、鋼の軟化を促進しクリープ弱化をもたらす要因を含んでいることを示している。特に、長時間高温に曝されることとなる低応力での高Cr試験材のクリープ強度低下が著しい。高Crマルテンサイト鋼の

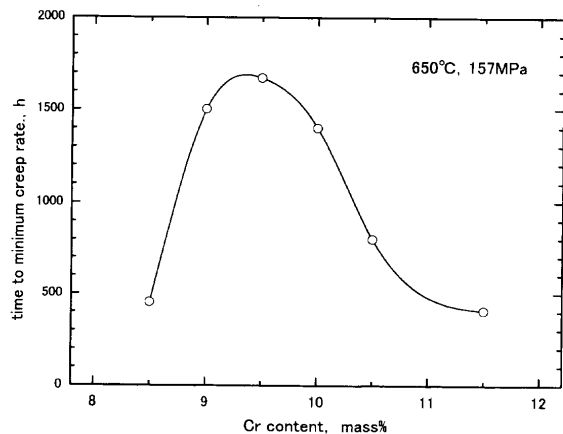


Fig. 15. Effect of Cr content on the time to minimum creep rate.

基本構成元素であるCrは高温クリープ強さを強化する固溶強化機構を有するとともに、高温下でのマルテンサイト組織変化を促進し、低応力・長時間側でクリープ強さを低下させる作用を併せ持つと結論付けることができる。また、Fig.15に示した最小クリープ速度への到達時間にもCr量の影響が明瞭に現れており、Cr量の増加に比例し最小クリープ速度到達時間は極大値を示した後、減少に転じている。最小クリープ速度に到達後クリープ速度が上昇に転じる時間は、クリープ変形に伴う加工硬化より金属組織の回復が優先して起こり始める時間に対応していると考えられる。したがって、10% Crを超える領域でのクリープ強さの減少および最小クリープ速度到達時間の短縮は、ともに、過度なCr量の添加がクリープ変形過程での金属組織の回復を何らかの機構により促進する作用を有していることによるものと考えられる。これらのCr量に応じたクリープ曲線の変化は、650°C、157 MPaの単一試験条件で把握された特徴ではあるが、Fig. 5に示したクリープ破断寿命のCr量依存性を考慮するとき、クリープ強さおよび最小クリープ強さに到達する時間の極大も、低応力、長時間寿命側になるに従い、低いCr量側に移動するものと考えて良いであろう。長時間寿命の向上を目標とした高Crマルテンサイト鋼におけるCr量の最適値は9.0%近傍にあるように思われる。

5. 結言

超々臨界圧タービンへの適用を目的とした焼戻しマルテンサイト組織を有する先進型高Cr耐熱鋼の合金組成の最適化を進めるなかで、破断時間が20000時間前後の範囲ではあるが、長時間側クリープ破断強さが基本構成元素であるCrの添加量により顕著な影響を受けていることが認められた。得られた結果を以下に要約する。

(1) Cr-Mo-W-V-Nb-Co-B系の先進型高Cr耐熱鋼において、Cr量の増加は熱処理後の引張強さを増加させ、高応力、短時間クリープ破断強さに関する限り、寿命を向上させる要因となる。

(2) しかしながら、650°Cにおける長時間側のクリープ破断強さは、Cr量の増加に比例して逆に低下する明瞭な傾向が認められ、クリープ破断曲線の折れ曲がり現象を呈する。

(3) 高Cr側での長時間側破断寿命の減少は、定常クリープを呈する時間の減少および加速クリープへの早期の移行と対応しており、クリープ変形過程での金属組織の変化と関連していることが推測できる。

(4) 透過電顕観察から、クリープ変形過程での転位密度の減少とサブグレイン生成の速度がCr量の増加により加速されていることが認められる。

(5) 1.5万時間から2.5万時間のクリープ破断時間の範囲ではあるが、Cr量が9.0%の合金組成は最も優れた650°Cにおけるクリープ破断強さを示している。

文 献

- 1) H.Ezaki, M.Morinaga, K.Kusunoki and Y.Tsuchida: *Tetsu-to-Hagané*, **78** (1992), 1377.
- 2) D.L.Newhouse, C.J.Boyle and R.M.Curran: *68th ASTM Annual Meeting*, (1965).
- 3) M.Itoh, Y.Kawamura, K.Kuwahara, M.Miyazaki, H.Fukui, Y.Takeda, T.Haneda, R.Ishimoto and K.Tamura: *Therm. Nucl. Power*, **37** (1986), 727.
- 4) Y.Tsuda, M.Miyazaki and A.Kaplan: Proc. 3rd Int. Conf. of Improved Coal Fired Power Plants, Electric Power Research Institute, Palo Alto, California, (1991).
- 5) A.Hizume, Y.Takeda, Y.Takano, H.Yokota, A.Suzuki, S.Kinosita, M.Kohno and T.Tuchiyama: 1st Int. Conf. Improved Coal-Fired Power Plants, Electric Power Research Institute, Palo Alto, California, (1986).
- 6) T.Fujita: *Therm. Nucl. Power*, **42** (1991), 1485.
- 7) T.Fujita: Proc. 3rd Charles Parsons' Turbine Conf., The Inst. of Materials, London, (1995), 493.
- 8) T.Azuma, K.Miki, Y.Tanaka and T.Ishiguro: *Tetsu-to-Hagané*, **86** (2000), 667.
- 9) R.Kaneko, S.Nakamura, Y.Watanabe, Y.Tanaka and T.Fujita: *Therm. Nucl. Power*, **46** (1995), 968.
- 10) Y.Tsuda, M.Yamada, R.Ishii, Y.Tanaka, T.Azuma and Y.Ikeda: Proc. 13th Int. Forgemasters Meeting, The Korean Institute of Metals & Materials, Seoul, (1997), 417.
- 11) H.Mimura, M.Ohgami, H.Naoi and T.Fujita: Proc. 5th Liege Conf. on Materials for Advanced Power Engineering 1994, ed. by J.Lecomte-Beckers *et al.*, Forschungszentrum Julich GmbH, Julich, (1994), 361.
- 12) M.Morinaga, R.Hashizume and Y.Murata: Materials for Advanced Power Engineering 1994, ed. by D. Coutouradis *et al.*, Kluwer Academic Publishers, Netherland, (1994), 319.
- 13) Y.Murata, M.Morinaga and R.Hashizume: Advances in Turbine Materials, Design and Manufacturing, ed. by A.Strang *et al.*, The Institute of Materials, London, (1997), 270.
- 14) Y.Murata, M.Morinaga, R.Hashizume, T.Azuma, Y.Tanaka and T.Ishiguro: Advanced Heat Resistant Steel for Power Generation, ed. by R.Viswanathan and J.Nutting, The Institute of Materials, London, (1999), 332.
- 15) T.Ishiguro, K.Murakami, K.Funada and K.Ounish: *Tetsu-to-Hagané*, **70** (1984), 1421.
- 16) K.Sawada, M.Takeda, K.Maruyama, R.Ishii and M.Yamada: Materials Advanced Power Engineering 1998, ed. by J.Lecomte-Beckers *et al.*, Forschungszentrum Julich GmbH, Julich, (1998), 575.
- 17) S.Spigarelli, E.Crri, E.Evangelista and P.Bontempi: Advanced Heat Resistant Steel for Power Generation, ed. by R.Viswanathan and J.Nutting, Inst. of Materials, London, (1999), 247.
- 18) H.Kushima, K.Kimura and F.Abe: *Tetsu-to-Hagané*, **85** (1999), 841.
- 19) A.Orlova, J.Bursik, K.Kucharova and V.Sklenicka: Microstructural Stability of Creep Resistant Alloys for High Temperature Plant Applications, ed. by A.Strang *et al.*, The Inst. of Materials, London, (1998), 89.
- 20) H.Sudou: Tekkou-Zairyuu, Japan Institute of Metals, Sendai, (1985), 87.
- 21) R.Becker: *Ann. Phys.*, **32** (1938), 128.