

析出硬化型Cフリーマルテンサイト合金のクリープ特性 におよぼすMoとWの影響

宗木 政一*・五十嵐 正晃*²・阿部 富士雄*

Effect of Mo and W on Creep Characteristics of Precipitation Hardened Carbon Free Martensitic Alloys

Seiichi MUNEKI, Masaaki IGARASHI and Fujio ABE

Synopsis : A new attempt has been demonstrated using carbon free Fe-Ni-Co martensitic alloys strengthened by μ -phase and Laves phase to achieve homogeneous creep deformation at high temperatures under low stress levels. Creep behavior of the alloys is found to be completely different from that of the conventional high-Cr ferritic steels. The alloys exhibit gradual change in the creep rate with strain both in the transient and acceleration creep regions, and give a larger strain for the minimum creep rate. In these alloys the creep deformation takes place very homogeneously and no heterogeneous creep deformation is enhanced even at low stress levels. The minimum creep rates of the Fe-Ni-Co alloys at 700°C are found to be much lower than that of the conventional steel, which is due to fine dispersion strengthening useful even at 700°C in these alloys. It is thus concluded that the Fe-Ni-Co martensitic matrix strengthened by μ and Laves phases is very useful to increase the creep resistance at elevated temperatures over 650°C.

Key words : Fe-Ni-Co martensite; homogeneous deformation; USC plant; boilers; long term stability.

1. 緒言

近年地球環境の保護の観点から、火力発電プラントにおいても二酸化炭素の排出を制限して効率を高めた超々臨界圧 (USC) ボイラーの適用が促進されている。USC ボイラー用の主蒸気管や管寄せのような大径管には、使用する蒸気温度と圧力の増加により、600°C以上の高温でのクリープ強度が改善された耐熱材料が要求される¹⁾。現在その目標蒸気条件は、630°Cで30 MPaまで上昇²⁾しており、既存のP91などの高Crフェライト系耐熱鋼よりもクリープ強度と耐水蒸気酸化特性に優れた新しい耐熱鋼の開発が必要である。

高Crフェライト系鋼は、長時間のクリープ強度と十分な靱性を確保するために、基本的に焼きならし後、焼戻し処理を施して使用される。その典型的な組織は、ラスマルテンサイトマトリクスを有し、主にオーステナイト粒界およびラス境界に沿って $M_{23}C_6$ (M: Cr, Fe, Mo, Wなど)、ラスマルテンサイト粒内にMX (M: V, NbなどとX: C, N)型の炭窒化物が析出する。Wを数%添加した鋼では、前オーステナイト粒界やラス境界のみならず、粒内において高温長時間にわたりラーベス相や μ 相などの金属間化合物が析出する。このようなマルテンサイト組織を有する高Crフェライト鋼のクリープ変形は、初期の析出物の分散状態や経時変化に強く依存して変化する焼戻しマルテンサ

イトの回復および軟化過程により制御されている^{3,4)}。したがって600°C以上の高温でのクリープ抵抗を高めるためには、焼戻しマルテンサイト組織を長時間安定に保つことが鍵となっている。また、焼戻しマルテンサイトのクリープ変形の特徴として、低い応力レベルで前オーステナイト粒界に沿って不均一変形を生じることが挙げられる。これは、粒内の過剰転位が低応力レベルでは再配列や通常の転位移動が困難なことと、クリープ変形を促進するには新たな転位の生成が必要なためである。 $M_{23}C_6$ のような粒界析出物の粗大化も不均一クリープ変形を助長する。その結果析出物とマトリクスの非整合界面が上述の転位の生成サイトとなる。

本研究は、金属間化合物のみの析出強化を利用した炭素無添加マルテンサイト合金を用い、フェライト系耐熱材料のクリープ特性改善を目的とした新たな試みである。その結果、 μ 相やラーベス相で強化されたFe-Ni-Coマルテンサイトは、650°C以上の高温でのクリープ抵抗の改善に有効である。このことから、本研究ではフェライト系耐熱鋼のクリープ抵抗を高める指導原理が得られた。

2. 実験方法

本実験に用いた供試材の化学分析結果をTable 1に示した。いずれも真空誘導溶解炉を用いて約17.5 kgのイン

平成13年8月24日受付 平成13年11月14日受理 (Received on Aug. 24, 2001; Accepted on Nov. 14, 2001)

* 物質・材料研究機構 (National Institute for Materials Science, 1-2-1 Sengen Tsukuba 305-0047)

*² 住友金属工業 (株) (Sumitomo Metal Industries, Ltd.)

Table 1. Chemical composition of the alloys used (mass%).

	C	Si	Mn	Cr	Ni	Co	Mo	W	V
Base	0.089	0.32	0.52	8.99				3.23	0.20
5Mo	0.0021	0.01	0.45		11.96	8.99	4.94		
5W	0.0015	0.01	0.45		11.63	8.62		4.90	
10W	0.0014	0.01	0.47		12.18	9.04		10.06	

	Ti	Al	Nb	B	N	P	S	Fe
Base			0.047	0.0043	0.068	0.002	0.001	Bal.
5Mo	0.18	0.085		0.0048	0.0011	0.001	0.001	Bal.
5W	0.2	0.087		0.0049	0.0014	<0.001	0.001	Bal.
10W	0.2	0.088		0.0050	0.0015	<0.001	0.001	Bal.

ゴットを溶製した。インゴットは、ホットプレスで40 mm角のピレットとし、1200°Cで1hの加熱保持後熱間圧延により16 mm角棒とした。溶体化処理は、1000°Cで30 min行った。長時間の組織安定性を調べるために、溶体化処理材を用いて、500~800°Cで10~6000 hの時効処理を行った。また、Table 1には9Crフェライト系鋼を比較材として併記し、以下ベース材と呼ぶことにする。ベース材の熱処理は、1100°C、1hの焼きならしおよび770°C、4hの焼戻し処理を施した。クリープ破断試験には、平行部直径6 mm、長さ30 mmの引張型試験片を用い、650°Cと700°Cの2温度で行った。なお、5% Mo、5% Wと10% Wの3合金については溶体化処理のままクリープ試験に供し、試験温度に到達後、ただちに段階負荷方式でクリープ試験を実施した。溶体化処理材およびクリープ試験材のマイクロ組織は、光学顕微鏡と透過型電子顕微鏡を用いて観察した。長時間時効処理材の析出物は、1%テトラメチルアンモニウムクロライド+10%アセチルアセトン+89%メタノール溶液を用いて電解抽出した。得られた電解抽出残渣のX線回折により、析出物の同定と化学分析による定量を行った。

3. 実験結果および考察

Fig. 1は、1000°C、30 minの溶体化処理のままの5% Mo、5% Wと10% W合金の光学顕微鏡組織である。3合金ともデルタフェライトや残留オーステナイト相が全くないマルテンサイト単相組織を示した。前オーステナイトの平均粒径は、いずれも約50 μmであった。

Fig. 2は、示差走査熱量計を用い10 K/minの加熱および冷却速度で求めた A_{c1} と M_s の各変態点に及ぼすMoとWの影響を示した。図から明らかなように、 A_{c1} 点は合金元素の種類や量の影響を受けないが、5% Wの M_s 点は他の2合金よりも約100°C高い値を示した。これは、 A_{c1} 点が主としてCoやNiにより支配されているのに対して、 M_s 点はFe、Co、Niと比べ原子半径の大きいMoやWに強く依存しているためと考えられる。

Fig. 3は、500~800°Cで6000 hまでの時効処理に伴う5% Mo合金(a)と10% W合金(b)の時効硬化挙動を示したものである。両合金の初期硬さは、同程度の約HV330で

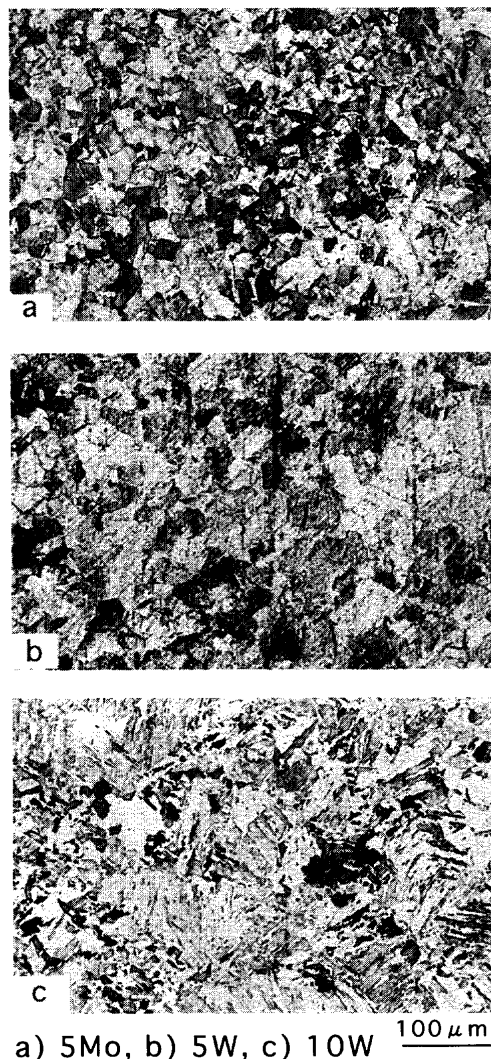


Fig. 1. Optical micrographs of Fe-12Ni-9Co alloys with 5% Mo, 5% W and 10% W after solution treatment for 30 min at 1000°C.

あった。5% Mo合金の硬さは500~600°Cの1~10hの時効により著しく増加するが、時効時間がさらに長くなると急激に低下する。この合金は、750°Cで10hまでの時効で硬さがわずかに増加するが、長時間時効で約HV270まで低下する。10% W合金は、500~800°Cの全試験温度で1~10hの範囲で著しく硬化することが明らかとなった。この合金は、5% Mo合金よりもさらに硬化し、650°C、

6000 hの時効処理後も約HV300の高い値を維持していた。5% W合金は、初期硬さや最高硬さが若干低めであるが、10% W合金と同様の時効硬化挙動を示した。Fig. 2の結果からも明らかなように、5% Moと10% W合金の A_{c1} 点がいずれも700°C直上に位置しており、750°Cと800°Cの時効処理中には逆変態 γ 相の生成が予想される。ベース鋼の場合

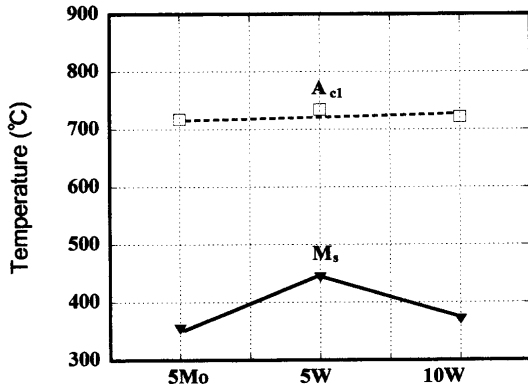


Fig. 2. Effect of Mo and W addition on the transformation temperatures.

合には逆変態 γ 相が生成した後、室温に冷却した際マルテンサイト変態が起こりフレッシュマルテンサイトが生成し、硬さが著しく増加する。本系合金の場合も同様の過程でフレッシュマルテンサイトが生成しているものと予想されるが、時効硬さ曲線に異常な硬さの増加が認められない。これは、ベース鋼と異なり炭素フリーのマルテンサイト、すなわち柔らかいマルテンサイトが生成したことによるものと考えられる。また、10% W合金の800°C、300hの硬さが溶体化状態よりも著しく低下しているのは回復および再結晶による組織変化の結果と考えられる。

Fig. 4は、5% Moと10% W合金のクリープ速度-時間関係を650°Cと700°Cについてベース鋼と比較して示したものである。2種類のモデル合金の曲線は、通常の高Crフェライト鋼⁵⁾と同様に遷移クリープから加速クリープに転じる典型的なクリープ変形挙動を示し、クリープ速度は、いずれも遷移クリープ域において緩やかに減少し、最小クリープ速度に達した後、加速クリープ域において時間に伴い増加する。しかしながら、金属間化合物のみの析出強化に依存するモデル合金のクリープ挙動は、 $M_{23}C_6$ 、MX など

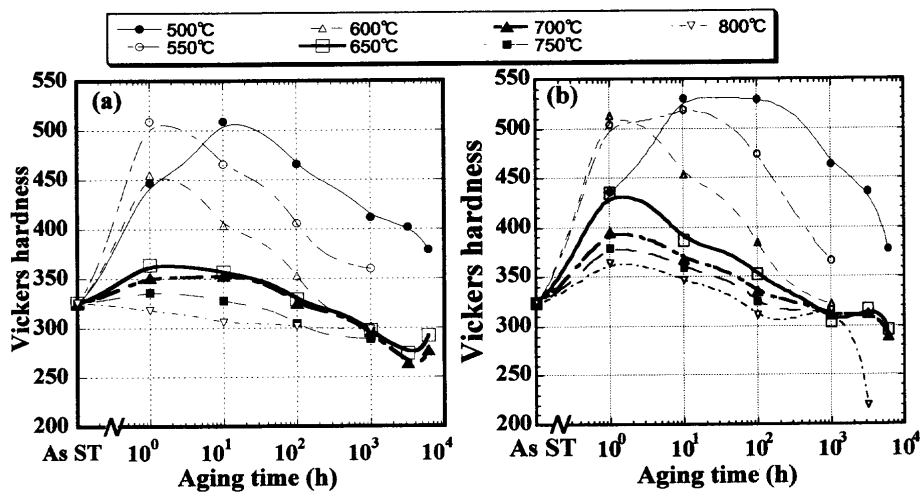


Fig. 3. Age-hardening behavior of the alloys with 5% Mo (a) and 10% W (b) on aging at 500 to 800°C for up to 6000 h.

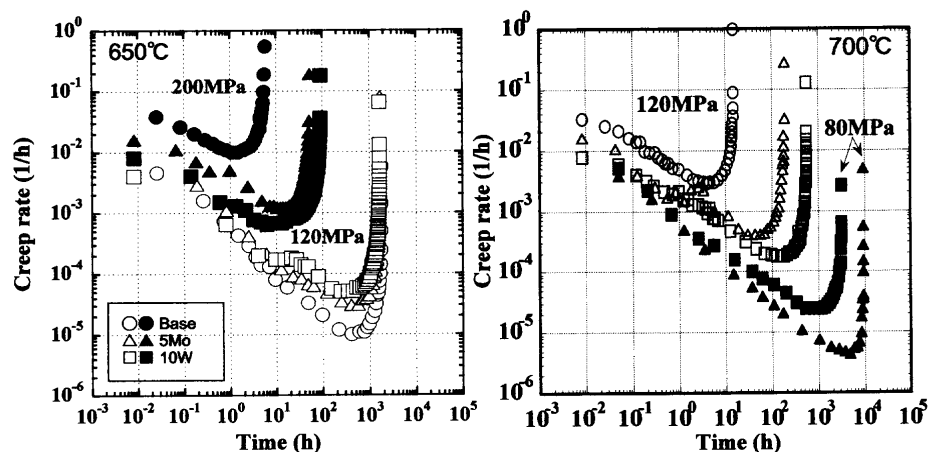


Fig. 4. Creep rate vs. time curves of the alloys with 5% Mo and 10% W comparing with the base steel.

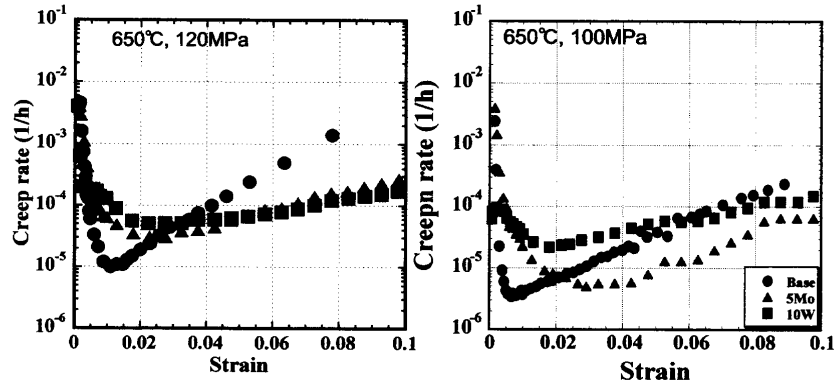


Fig. 5. Creep rate vs. strain curves of the base steel and the alloys crept at 650°C, 120 and 100 MPa.

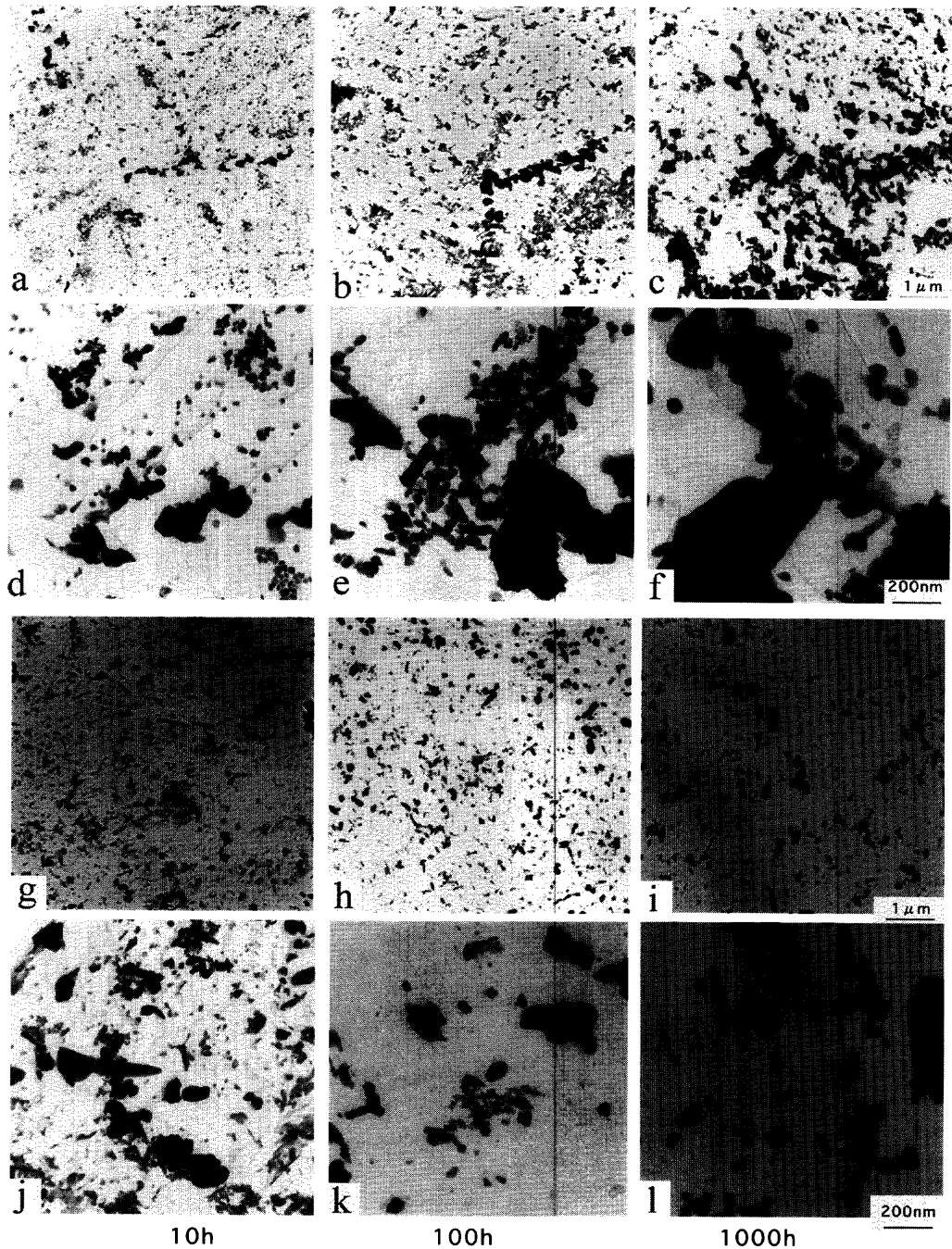


Fig. 6. Extraction replicas of the alloys with 5% Mo (a, b, c, d, e and f) and 10% W (g, h, i, j, k and l) aged for 10 to 1000h at 650°C.

の炭窒化物を析出するベース鋼の挙動とは全く異なることがわかった。すなわち、遷移クリープ域において時間とともにクリープ速度は低下するが、最小クリープ速度に到達する前に速度の減少傾向がいったん停滞すること、負荷応力を下げると最小クリープ速度が、ベース鋼よりも高くなるが、破断寿命がほぼ一致することである。最小クリープ速度が速いにもかかわらず、破断寿命がほぼ同じということは、ベース鋼と比較して加速域におけるクリープ速度の上昇が遅いことを意味する。700°Cの120 MPaにおいても遷移クリープ域における停滞現象が認められる。650°Cの120 MPaの条件では、5% Moおよび10% W合金の破断寿命はほぼ一致していたが、700°Cのクリープ試験では両合金の違いが顕著に認められる。すなわち、120 MPaの条件では10% W合金の方が最小クリープ速度が5% Mo合金の破断寿命が10% W合金の約3倍の10000h近くに達していることがわかった。

Fig. 5 は、650°C、120 MPa および 100 MPa のクリープ速度とひずみの関係を示したものである。まずベース鋼に注目すると、遷移域においてはひずみとともにクリープ速度が急激に低下し、引き続き加速クリープ域においては急激に上昇している。そして、最小クリープ速度到達までのひずみが非常に小さく、少ないひずみで加速クリープの開始していることがわかる。一方、Fe-Ni-Co系モデル合金のクリープ速度の変化は、遷移および加速クリープ域においていずれも緩やかであり、加速クリープへ移行するひずみの値の大きいことがわかる。このことは、Fe-Ni-Co系合金の場合にクリープ変形が遷移および加速クリープ域においても非常に均一に進んでおり、このような低応力水準においても不均一クリープ変形が助長されないことを意味している。

Fig. 6 は、650°Cで10~1000hの時効処理を施した5% Moおよび10% W合金の抽出レプリカ試料を用いた透過電顕組織である。析出物は、電解抽出残渣試料をX線回折により Fe_7M_6 (M; Mo, W) の μ 相と Fe_2M (M; Mo, W) のラーベス相と同定した。時効の初期段階では、両合金とも結晶粒内に約10nmの微細な析出物が見られる。すべての時効条件で5% Mo合金よりも10% W合金の方が、析出物のサイズは小さい。5% Mo合金では、前オーステナイト結晶粒界やブロック境界に沿った析出物が急激に粗大化しているが、粒内の析出物は1000h時効後でさえもかなり細かい状態を維持している。

Fig. 7 は、同一条件の10% W合金から電解抽出残渣試料を作成し、定量分析を行った結果である。同定された元素は、W, Fe, CoとNiであった。図からも明らかなように、時効初期段階からWを含む析出物が析出し、時間とともに析出物量の増加していることがわかる。CoとNiをFeに置き換えて $(Fe+Co+Ni)_{0.63-0.65}$ とすると、析出物の最終組成は、 $Fe_{0.67}W_{0.33}$ となりラーベス相と一致する。

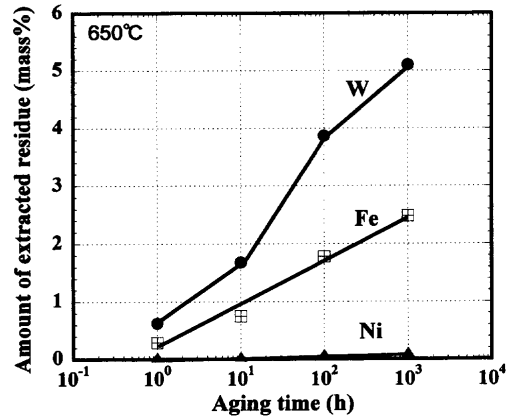


Fig. 7. Amount of the extracted residue with aging time of the alloy with 10% W.

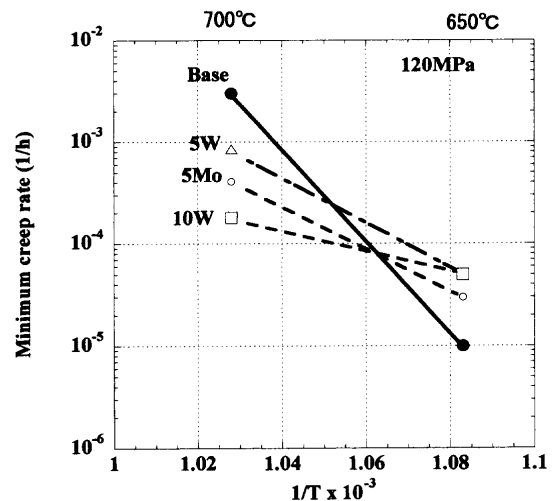


Fig. 8. Effect of temperature on the minimum creep rate of the alloys and the base steel.

Fig. 8 は、650°Cと700°Cで負荷応力120 MPaのクリープ試験における最小クリープ速度の試験温度依存性を示したものである。ベース鋼の最小クリープ速度は、650°Cでは非常に低い値をとるが、700°Cになると急激に増大している。これに対して、Fe-Ni-Co合金は、650°Cではベース鋼よりも高い値を示しているが、700°Cになってもベース鋼のように最小クリープ速度が急激に増大せず、低い値を維持している。これは、ベース鋼のクリープ抵抗が650°Cを超える高温になると急激に低下してしまうのに対して、Fe-Ni-Co合金では低下しにくいことを意味している。

Fig. 9 は、3合金の650°Cと700°Cで1000hの時効処理材から電解抽出により採取した残渣の化学分析結果をまとめて示したものである。700°Cで時効した合金の析出物は、650°Cで時効した試料の析出物と同程度のレベルであった。このことから、本系合金では、700°Cにおいても微細分散強化が有効なことを意味している。

したがって、 μ 相やラーベス相で強化されたFe-Ni-Coマルテンサイトは、650°C以上の高温でのクリープ抵抗の

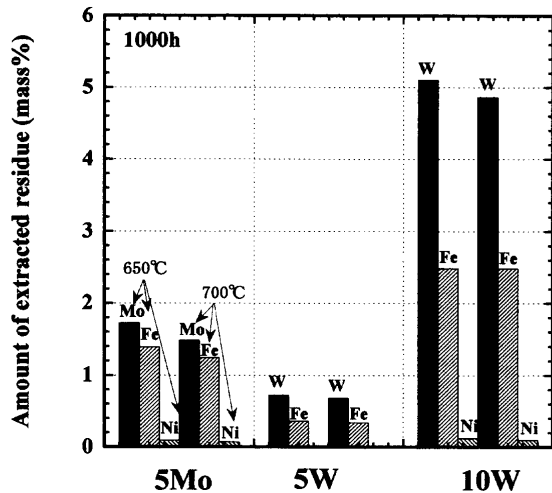


Fig. 9. Chemical analysis of the extracted residue taken from the alloys aged for 1000 h.

改善に有効である。これは、Fe-Ni-Co マルテンサイトの均一クリープ変形と高温での微細分散粒子の安定性によって達成されたものである。その結果、本研究ではフェライト鋼のクリープ抵抗を高める指導原理が得られた。

4. 結論

本研究は、金属間化合物のみの析出強化を利用した炭素無添加マルテンサイト合金を用い、フェライト系耐熱材料のクリープ特性改善を目的とした新たな試みである。Fe-Ni-Co合金のクリープ挙動は、通常の高Crフェライト

鋼と全く異なることが明らかとなった。Fe-Ni-Co合金は、遷移および加速クリープ域においてひずみとともにクリープ速度が徐々に低下し、加速クリープへの移行ひずみが大きい。このことは、Fe-Ni-Co合金のクリープ変形が、非常に均一で、低応力でも不均一クリープ変形を助長しないということを示唆している。Fe-Ni-Co合金の700°Cでの最小クリープ速度は、通常の鋼よりもはるかに低い。すなわち、この合金の場合には、700°Cにおいても微細分散強化が有効に作用していることになる。したがって、 μ 相やラーベス相で強化したFe-Ni-Coマルテンサイトは、650°Cを超える高温でのクリープ抵抗の向上に非常に有効である。これは、Fe-Ni-Coマルテンサイトの均一クリープ変形と高温での微細分散粒子の安定性により達成されたものである。

文 献

- 1) V.K.Sikka, C.T.Ward and K.C.Thomas: ASM Int. Conf. Production, Fabrication, Properties and Application of Ferritic Steels for High Temperature Applications, ASM, Warrendale, PA, (1981), 65.
- 2) F.Masuyama, I.Ishihara, T.Yokoyama and M.Fujita: *Therm. Nucl. Power*, **46** (1995), 498.
- 3) K.Muramatsu: Proc. Advanced Heat Resistant Steels for Power Generation, The Institute of Materials, London, (1998), 543.
- 4) F.Abe, M.Igarashi, N.Fujitsuna, K.Kimura and S.Muneki: Proc. 6th Liege Conf. on Materials for Advanced Power Engineering, Vol. I, Forschungszentrum Jülich GmbH, Jülich, (1998), 259.
- 5) M.Igarashi, S.Muneki and F.Abe: Proc. 6th Liege Conf. on Materials for Advanced Power Engineering, Vol. I, Forschungszentrum Jülich GmbH, Jülich, (1998), 637.
- 6) F.Abe, T.Noda and M.Okada: *J. Nucl. Mater.*, **195** (1992), 51.