

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対するReの効果

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

Beneficial Effect of Re on the Long-term Creep Strength of High Cr Ferritic Heat Resistant Steels

Ryokichi HASHIZUME, Osamu TAMURA, Kazuhiro MIKI, Tsukasa AZUMA, Tohru ISHIGURO,
Yoshinori MURATA and Masahiko MORINAGA

Synopsis : There has been a great demand for superior heat resistant steels in order to raise the thermal efficiency of fossil-fuel power plants and to reduce CO₂ emission to the global environment. To this end, by using the d-electrons concept, 9–12% Cr ferritic steels were designed for use of a steam turbine rotor operated in the USC power plants at the steam temperature of 620 to 650°C. The crucial issue for the design is to suppress the deterioration of the long-term creep strength by alloying. First, the Re addition was found to give a beneficial effect on the creep strength of a 10%Cr–4%W steel. Then, the creep tests were performed with the six Re-free and 3.5% W ferritic steels to get an optimum Cr content in the range of 8.5 to 11.5%. As the result, it was found that an excess amount of Cr yielded a detrimental effect on the creep properties, and the 9% Cr steel was the best in view of the very long-term creep strength tested in the condition of 650°C, 98 MPa. Subsequently, a series of creep tests was conducted with the steels by fixing at 9% Cr but by varying the W content from 2 to 4% and the Re content from 0 to 0.5%. From the prolonged creep tests for more than 40,000 h, it was shown that the 9Cr–4W–0.5Re steel had the longest creep rupture life among all the high Cr ferritic steels so far developed in the world.

Key words : ferritic steel; heat resistant steel; creep strength; Re; turbine rotor; martensite; microstructure.

1. 緒言

火力発電プラントでは現在、世界的に大きな課題である地球環境問題に対応するため、CO₂排出量削減と高効率化が最も求められている。これまで、蒸気温度の高温化を可能にするため、Wを添加した改良高Cr耐熱鋼が国内の重電各社により開発されており¹⁻³⁾、これらは600°Cまでの火力発電プラントで実機に使用されている。一方、石炭焼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、ヨーロッパにおけるCOST計画⁴⁾や蒸気温度700°Cの先進超々臨界圧発電プラント計画⁵⁾に象徴されるように、620°Cさらには650°Cまでの超々臨界圧条件において使用可能な優れたフェライト系耐熱鋼を必要としている。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)}により示された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いる。これらの研究において、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⁾。先進高Crフェライト系耐

熱鋼における最重要課題は、650°C近傍における長時間クリープ強度の低下を抑制することである。この長時間クリープ強度の低下はマルテンサイトラス組織の粗大化¹²⁾、炭窒化物の粗大化¹³⁾、旧オーステナイト粒界近傍の不均一回復¹⁴⁾、金属間化合物の粗大化¹⁵⁾ Z相の生成¹⁶⁾などの組織変化と対応することが明らかになりつつある。

一方、著者らは分子軌道計算で求めた2つの合金パラメータを用いた合金設計手法¹⁷⁾とクリープ試験を主とした検証実験とを併用し、発電用ボイラ、およびタービン用鋼の組成の最適化を進めてきた^{18,19)}。上述の2つの合金パラメータを用いて耐熱鋼における高温引張強度、650°Cおよび700°Cにおけるクリープ強度に対する各元素の有効性を検討し、Ni基超合金でクリープ強化に有効なReがフェライト鋼においても有効であることを初めて示した¹⁷⁾。さらに、長時間クリープ強度に対して、Crの最適組成が存在することを初めて体系的に見いだした²⁰⁾。

これらの背景から、耐熱特性により優れたフェライト系耐熱鋼の開発を目的として、Cr含有量を最適化したロータ鋼におけるReの効果について、実験から詳細に検討す

平成20年7月15日受付 平成20年8月26日受理 (Received on July 15, 2008; Accepted on Aug. 26, 2008)

* 関西電力(株) 研究開発室電力技術研究所 (Technical Research Center, The Kansai Electric Power Co. Inc., Amagasaki 661-0974)

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

* 3 東北大学多元物質科学研究所 (Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials, Tohoku University)

* 4 名古屋大学大学院工学研究所 (Department of Materials Science and Engineering, Graduate School of Engineering, Nagoya University)

ることとした。

2. 実験方法

2.1 供試材および熱処理

本研究で用いた供試材は、高温タービンロータ材に適用を想定した9.0~10.0%Cr-Mo-V-Nb-Re-W-Co-B鋼であり、その化学組成をTable 1に示す。なお、特に断らない限り以下に述べる組成はすべてmass%である。

供試鋼A, Bは、W量を4%として、Re量を0%および0.2%の2水準に変化させた鋼であり、C, DおよびEはW量を2.0%に固定して、Re量を0%, 0.2%および0.9%と3水準に変化させた鋼である。A~E鋼は全てCr量を10%と統一している。F~M鋼はCr量を9%とし、それらのうちF, GおよびH鋼はW量を4%としてReを0%, 0.2%および0.5%の3水準に変化させた鋼である。I, JおよびK鋼はW量を3%としてRe量を0%, 0.2%および0.5%の3水準に変化させたものである。LおよびM鋼はW量を2%と固定し、Re量を0%と0.2%に変化させたものである。これら2鋼種はMoを0.4%含有している。これは、ReとCrの効果を併せて比較するために、C~E鋼のMo組成に合わせたものである。なお、A, B鋼は当初スクラップからの製鋼過程を考慮し、Mnを0.07%, Niを0.20%と少し多く含有させたものである。その後、これらの元素はクリープ強度には特に効果が見られないと判明したので低レベルとしている。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いる。表にはNewhouseの提唱するCr当量²⁾の計算値[Cr-eq.]および分子軌道法による2つの合金パラメータ⁷⁾:平均Md (\overline{Md})値および平均Bo (\overline{Bo})値も併記している。

真空誘導溶解炉を用いて各供試鋼の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。熱処理は、大型ロータ軸材の中心部の熱履歴を模擬して行い、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った。その後、調質処理として、実ロータ油焼入れ時の冷却速度を想定して1070°Cで5h保持から100°C/hで冷却する焼き入れ処理を行った後に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と強度・靱性の調整を目的としており、実ロータの製造条件に一致させた。

2.2 特性評価

(1) 光学顕微鏡によるマイクロ組織観察および変態点測定
 δ フェライト相の有無を確認するため、光学顕微鏡を用いて調質処理後のマイクロ組織観察を行った。

焼準処理を施した各供試材について、ディラトメータを用いて相変態点 (A_{c1} 点, A_{c3} 点, M_s 点および M_f 点)を測定した。 M_s 点および M_f 点の測定には、外径1200mmの大型軸材の軸芯部における焼入れ冷却速度に相当する100°C/hの冷却条件を用いた。

(2) 機械試験

調質処理後の供試鋼から鍛造方向と試験片の長手方向が直角になるように機械試験用のすべての試験片を切り出した。採取した試験片を用いて室温および高温(600°C)で引張試験を行なった。室温引張試験には標点間距離50mm, 直径14mmの試験片を、高温引張試験には標点間距離50mm, 直径10mmの試験片を用いた。

引張試験片と同様に試験片長手方向が鍛造方向と直角になるように \square 10mm, 長さ55mmの試験片を採取し、鍛造方向に平行の2mmVノッチを入れて、シャルピー衝撃試験を行った。試験温度範囲は常温(20°C)~約200°Cで、その測定間隔を20°Cとした。試験後、試験片の延性破面率を測定し、破面遷移温度(Fracture Appearance Transition Temperature: FATT)を求めた。

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

steel	C	Si	Mn	Ni	Cr	Mo	V	Nb	W	Co	B	Re	N	Cr-eq.	\overline{Md}	\overline{Bo}
A	0.09	0.03	0.07	0.20	10.14	0.01	0.19	0.06	3.99	2.98	0.007	0.01	0.026	7.41	0.852	1.804
B	0.09	0.03	0.07	0.21	10.20	0.01	0.19	0.06	3.97	3.00	0.007	0.23	0.025	7.37	0.855	1.811
C	0.12	0.02	0.01	<.01	10.09	0.40	0.20	0.08	1.89	3.01	0.008	<.01	0.016	5.83	0.853	1.803
D	0.12	0.03	0.01	0.02	10.00	0.41	0.21	0.08	1.89	3.02	0.009	0.18	0.017	5.92	0.852	1.805
E	0.12	0.02	0.01	0.02	10.04	0.39	0.20	0.08	1.91	3.00	0.009	0.90	0.018	5.75	0.856	1.808
F	0.10	0.02	0.01	0.02	8.97	0.01	0.21	0.07	3.97	3.04	0.009	<.01	0.019	6.99	0.854	1.805
G	0.11	0.03	0.01	0.01	9.04	0.01	0.21	0.06	3.97	3.01	0.009	0.19	0.021	6.71	0.855	1.805
H	0.11	0.02	0.01	0.01	9.04	0.01	0.21	0.07	3.97	3.01	0.009	0.48	0.022	6.69	0.855	1.805
I	0.10	0.02	0.01	0.02	8.97	0.01	0.21	0.06	2.94	3.03	0.009	<.01	0.019	5.43	0.851	1.802
J	0.11	0.03	0.01	0.02	9.01	0.01	0.21	0.07	2.98	3.02	0.008	0.18	0.019	5.26	0.852	1.802
K	0.10	0.02	0.01	0.02	9.01	0.01	0.20	0.06	2.98	2.99	0.008	0.45	0.019	5.51	0.852	1.803
L	0.12	0.03	0.01	0.02	9.02	0.41	0.21	0.06	1.87	3.04	0.009	<.01	0.016	4.81	0.849	1.800
M	0.12	0.03	0.01	0.02	8.98	0.41	0.21	0.08	1.87	3.01	0.007	0.18	0.016	4.90	0.849	1.800

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

引張試験片と同様の方法で標点間距離 30 mm, 直径 6 mm のクリープ試験片を採取した。650°C における定荷重クリープ試験およびクリープ破断試験を, 240~98 MPa の応力範囲で実施した。一部の供試鋼については 78 MPa 応力にてクリープ試験も実施した。

(3) 透過電子顕微鏡観察

供試鋼の調質処理材, 650°C におけるクリープ破断試験片のネジ部から薄膜試料または抽出レプリカを作製し, 透過電子顕微鏡 (TEM) 観察および EDS 分析を行なった。EDS による析出相の組成分析では, 約 10~20 個を分析して平均値を算出した。

(4) 抽出残渣の X 線回折および化学分析

析出相の種類, W と Re の析出量および固溶量を明らかにするため, 調質処理材およびクリープ破断試験片のネジ部から抽出残渣を採取し, X 線回折 (XRD) と定量化学分析を実施した。残渣のろ過には, 0.2 μm メッシュのフィルターを使用した。

3. 実験結果

3.1 ミクロ組織および相変態温度

供試鋼の鍛造, 調質処理後に光学顕微鏡による組織観察を行なった結果, いずれの供試鋼にも δ フェライトは存在せず, 均一な焼戻しマルテンサイト組織であった。これらの結果から, 各鋼種は外径 1200 mm 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。

主として Cr, W および Re 量が異なる A から M までの 13 鋼種の相変態温度 A_{c1} , A_{c3} , M_s , および M_f 点の測定結果を鋼の Re 量に対してプロットして Fig. 1 に示す。図では, 10% Cr, 4% W の A, B 鋼, 10%Cr2%W の C, D, E 鋼, 9% Cr 4% W の F, G, H 鋼, 9%Cr3%W の I, J, K 鋼, 9%Cr2%W の L, M 鋼とグループに分けて表示している。 A_{c1} 点は約 815°C であり組成によらずほとんど変化しないこれはボイラ用配管材などで要求される約 760~780°C 程度の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。これに対し, A_{c3} 点は Re 量により変化する。たとえば, 10% Cr の A~E 鋼で W 量の等しい A, B 鋼を比較すると, 0.2% Re の添加により A_{c3} 点は 943°C から 910°C へ大きく低下している。さらに 2% W の C, D および E 鋼では 0.2% Re, 0.9% Re の添加により, A_{c3} 点は 936°C (C 鋼) から 872°C (D 鋼); さらに 885°C (E 鋼) へと大きく低下している。一方, 9% Cr の F~M 鋼では, Re の添加により若干 A_{c3} 点は上昇する傾向がみられるが大きな変化は認められない。 M_s 点と M_f 点については, 9Cr4W 鋼において 0.2% Re 鋼 (G 鋼) が M_s , M_f 点共に大きく低下している以外は, 供試鋼の組成範囲では Re の影響による特徴ある変化は見られない。

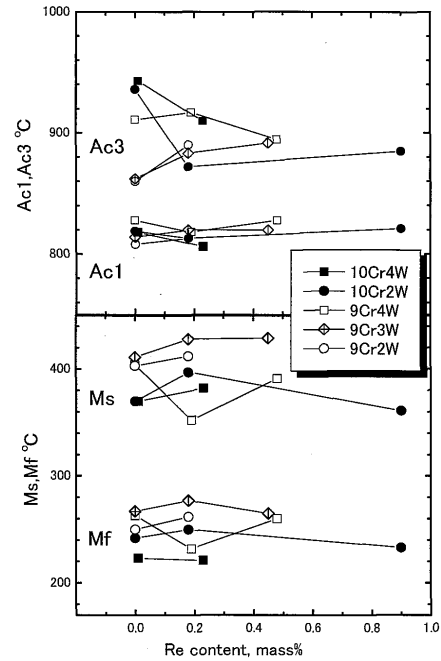


Fig. 1. Effect of Re content on transformation temperatures.

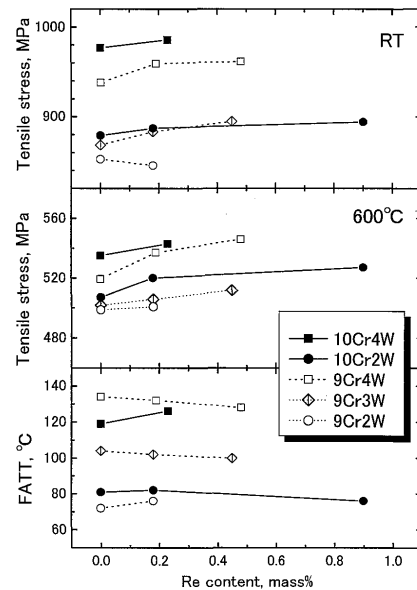


Fig. 2. Effect of Re content on strength and toughness.

3.2 引張強さおよび衝撃靱性

Fig. 2 に調質熱処理後の試料について行った室温および 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。10% Cr 鋼における引張強度は室温, 600°C ともに W 量の多い鋼で高くなっている。この傾向は 9% Cr 鋼でも同様である。室温および 600°C における引張り強度の Re 量依存性は, 9% Cr 鋼および 10% Cr 鋼ともに W 量の多い鋼で顕著になっているが, 600°C での引張強度を比較すると W 量 2% の差による変化は僅かとなり, むしろ僅かな Re の添加に対応して両者とも強度が増していることが分かる。

Cr量が9%のF~M鋼を比較すると、室温での引張強度は10% Crと同様にW量に比例して高くなっているが、高温での引張強度を比較するとW量の差による変化は僅かとなり、F~M鋼ではむしろRe量の増加に比例して強度が高まっている。一方、FATTはW量に比例して上昇することが明瞭である。同じW量の鋼種に対してはCr量によって傾向が異なるが、Re量の増加に伴い僅かではあるがFATTが変化している。Wと原子量がほぼ等しいReを1%近く添加したE鋼においてFATTが低下していることから、Reは僅かではあるがFATTを低下させる効果があることが分かる。

3.3 クリープ試験

3.3.1 クリープ強度の全般的な傾向

650°Cにおける全鋼種のクリープ破断試験結果をFig. 3に示す。この図から実験鋼種の組成による全般的な特徴が理解できる。

Crが10%のA~E鋼種についてはクリープ試験負荷を低応力としても、破断時間がそれほど延長せず、クリープ強度の急激な低下が起こっている。これはW量4%と2%の違いによらず、共通の傾向として明瞭に観察される。このことは著者らが既にCrの影響を述べたもの²⁰⁻²³と全く同様な傾向である。一方9% CrのF~M鋼種については、まったく状況が異なっている。特にW量が4%のF, G, H鋼種とW量が3%のI, J, K鋼種については低応力におけるクリープ破断時間の伸びが顕著であり、98 MPaの応力条件において、H鋼は破断時間が43,800時間であり、高Crフェライト系耐熱鋼のクリープ試験結果としては非常に高強度なものである。W量が2%のL, Mの2鋼種については98 MPaの応力条件において約21,000時間以下のクリープ破断時間である。これらの系統の鋼種において、クリープ強度を高くするにはW量を高める必要があることが理解できる。

3.3.2 10% Cr鋼 (A~E鋼) のクリープ強度

10% Cr鋼のうち、4% WのA鋼と4% W, 0.2% ReのB鋼の650°Cのクリープ破断試験結果をFig. 4に示す。図に示すように、A鋼に比べB鋼では大幅にクリープ強度の改善が見られた。両鋼とも137 MPa以下の低応力側でクリープ強度の急激な低下傾向を示すが、650°C-98 MPaではA鋼の破断時間が14,700時間であるのに対し、B鋼では22,700時間となっている。このように、137 MPa以下の低応力における両鋼のクリープ破断時間の差はReのクリープ強度に対する効果を直接的に示すものである。

一方、10% Cr, 1.9% WのC鋼、およびそれにReを0.2%添加したD鋼ならびに0.9%添加したE鋼のクリープ試験結果をFig. 5に示す。この場合は4% Wの場合とは異なり、Reによるクリープ強度向上の効果は認められず、逆に僅かではあるがReの添加によってクリープ強度の低下が確認された。このことは、クリープ強度に対するReの効果

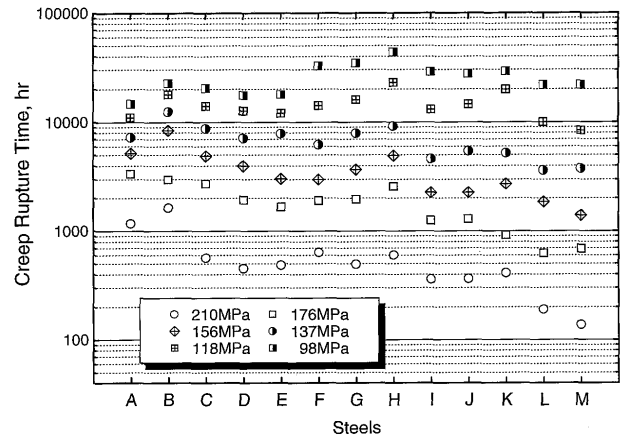


Fig. 3. Creep rupture time of the tested steels at 650°C.

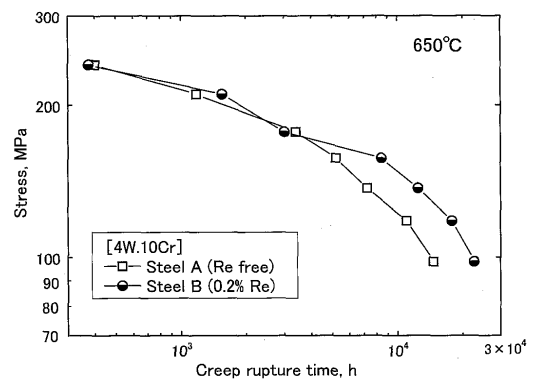


Fig. 4. Results of creep rupture tests of steels, A and B.

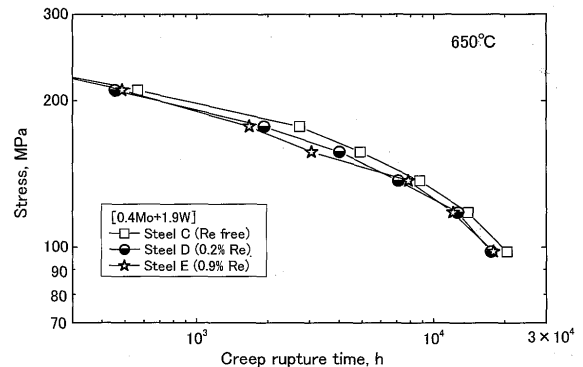


Fig. 5. Results of creep rupture tests of steels, C, D and E.

を得るには少なくとも1.9%以上のW量を必要とすることを示している。

3.3.3 9Cr-4W鋼

9%Cr4%W鋼を基本として、これにReをそれぞれ0%, 0.2%および0.5%添加したF鋼, G鋼およびH鋼の650°Cにおけるクリープ破断試験結果をFig. 6に示す。図から明らかなようにReの添加量が増えるに従いクリープ破断時間が長くなっている。また650°Cの応力-破断時間曲線において長時間側で破断時間が極端に短くなる強度低下がまったく見られない。特に、H鋼の650°C-118 MPaにおける23,000時間というクリープ破断時間は、COST計画におけ

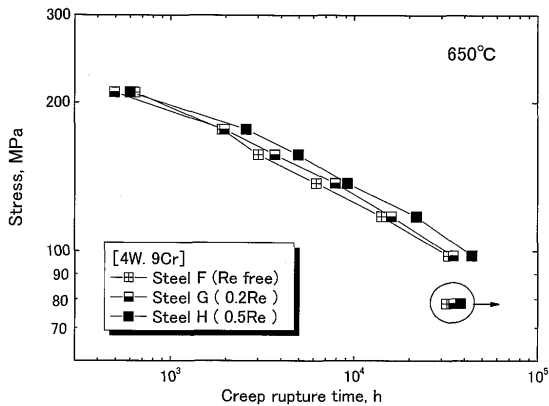


Fig. 6. Results of creep rupture tests of steels, F, G and H.

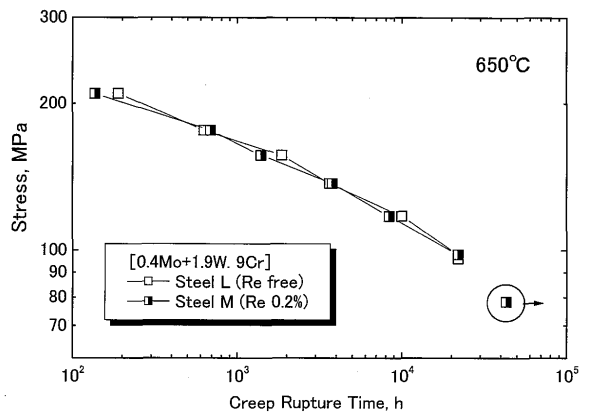


Fig. 8. Results of creep rupture tests of steels, L and M.

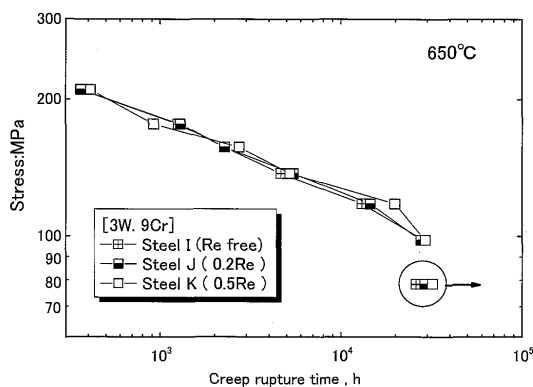


Fig. 7. Results of creep rupture tests of steels, I, J and K.

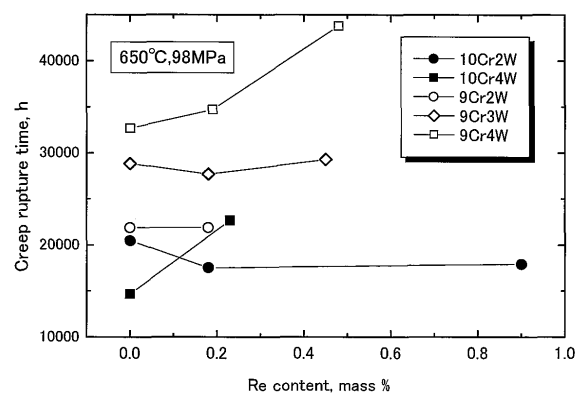


Fig. 9. Effect of Re content on creep rupture time of 9Cr, 10Cr steels measured in the condition of 650°C, 98 MPa.

るFB2ロータ材¹⁶⁾についての同条件における破断時間も長い。またF, GおよびH鋼の650°C-98MPaにおけるクリープ破断時間は各々32,700時間, 34,685時間, および43,800時間であり, 低応力でも応力-破断時間曲線は屈曲せず直線的に破断時間が伸び, タービンロータとして使用可能な高Crフェライト鋼のクリープ破断寿命として優れた長時間を示している。

つぎに9% Cr, 3% W鋼のI鋼と, これを基本として, Reをそれぞれ0.2%および0.5%添加したJ鋼およびK鋼の650°Cにおけるクリープ破断試験結果をFig. 7に示す。これらの鋼種についても, 4%WのF, GおよびH鋼とほぼ同様な傾向を見ることが出来る。650-118MPaの低応力ではReを多く含有するK鋼が最も長いクリープ破断時間を示している。しかしながら98MPaにおいてはI, JおよびK鋼の各試験鋼の破断時間はそれぞれ28,830時間, 27,699時間, 29,291時間となっており, Reの添加量によるクリープ破断時間の差は少なくなっている。

さらに2% Wを基本としたL鋼およびそれに0.2% Reを添加したM鋼のクリープ破断試験結果をFig. 8に示す。L鋼とM鋼を比較した場合, 98MPaでの破断時間は21,847時間と21,882時間でありほとんど差は無い。すなわち, クリープ強度に関するReの効果はあまり見られない。10% Cr鋼の場合においても, Wが2%程度の場合にはRe添加に

よるクリープ強度向上の効果は見られなかったが, 9% Cr鋼の場合もこのことが確認された。何れにしてもこれらの試験結果は, 600-650°Cの正確なクリープ強度を求める場合はタービンロータ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明瞭に示している。

Fig. 4-8の結果を基に, 98MPaでのクリープ破断時間に及ぼすRe含有量の影響をまとめてFig. 9に示す。Cr量に依らず4W鋼ではRe添加で破断時間が増大するのに対し, 3W鋼ではあまり変化せず, 2W系鋼では0.9%までReを添加しても破断時間はほとんど変化しなかった。W量が多い場合に低応力クリープ破断時間が増大することから, ReとWによる相互作用が示唆される。

4W系鋼で破断時間の差が明確になり始めた10% CrのA, B鋼の157MPaにおけるクリープ曲線をFig. 10に, ひずみ速度-時間線図をFig. 11に示す。また9% CrのFおよびH鋼137MPaにおけるクリープ曲線をFig. 12に, ひずみ速度-時間線図をFig. 13に示す。9% Cr, 10% Cr鋼共にCr量に依らず変形初期の歪み速度はほぼ同じであるが, 遷移域の数100時間後からRe含有鋼の歪み速度が低下している。さらにRe無添加鋼に比べ, Re含有鋼の最小クリープ速度は小さく, かつ加速クリープの開始が長時間側に移行し,

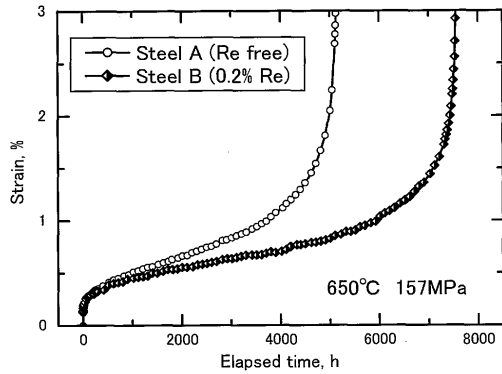


Fig. 10. Creep curves of steels, A and B, measured in the condition of 650°C and 157 MPa.

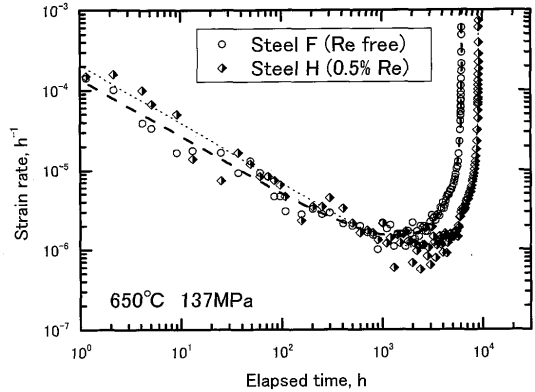


Fig. 13. Strain rate-time curves of steel F and H at 650°C and 137 MPa.

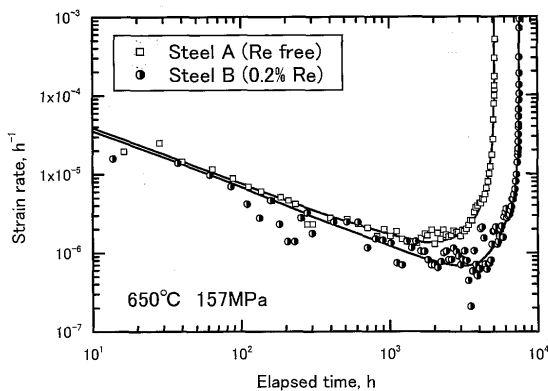


Fig. 11. Strain rate-time curves of steel A and B at 650°C and 157 MPa.

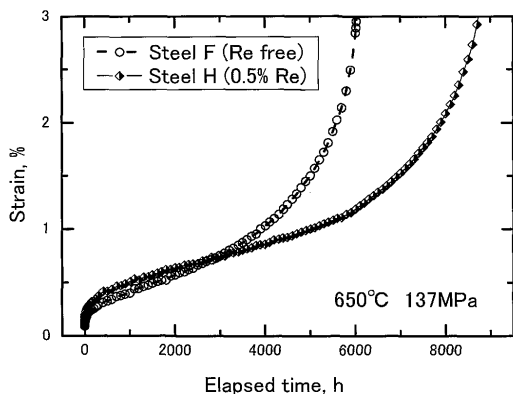


Fig. 12. Creep curves of steels, F and H, measured in the condition of 650°C and 137 MPa.

その結果破断時間が増大している。

4. 考察

Fig.10~13に示したようにRe添加・無添加によらず変形初期の歪み速度はほぼ同じであるのに対し、遷移域の約数百時間後からRe含有B, H鋼の最小歪み速度がRe無添加鋼に比べて明らかに小さく、より長時間側に移行している。

このことから、初期組織の差は小さく、Re添加によってマイクロ組織の変化が抑制されていることが示唆される。

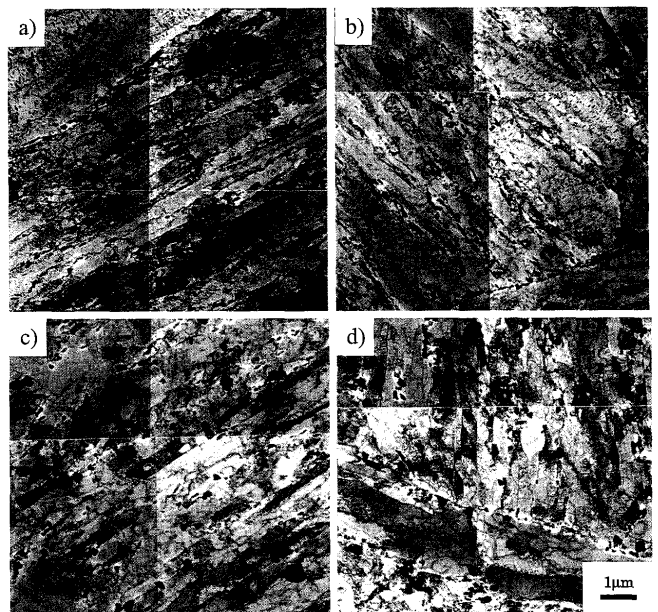


Fig. 14. Transmission electron micrographs of a grip part in creep ruptured specimens. a) Steel F, as quality heat treatment; b) Steel H, as quality heat treatment; c) Steel F, 14157.4 h (118 MPa); d) Steel H, 21919.5 h (118 MPa).

そこで実験鋼中最も長い破断寿命を示した9Cr-4W系鋼についてTEMによる下部組織観察および抽出残渣分析を行い、Re添加による強化機構を考察することとした。

4・1 下部組織の透過電顕観察

調質後および650°C, 118 MPaで破断したクリープ試験片のネジ部におけるTEM観察結果をFig.14に示す。破断時間は9% Cr, 4% WのF鋼が14157.4時間、9% Cr, 4% W, 0.5% ReのH鋼が21919.5時間である。Fig.14の(a)と(b)より調質後は両鋼ともラス幅が狭い焼戻しマルテンサイト組織であることがわかる。また、ラス境界やブロック境界等に析出物が並んでおり、ラス内には微細な析出物も多数存在している。両鋼とも調質後の下部組織に大きな違いは認められなかった。一方クリープ破断材では、両鋼ともラス幅が増大した。粗大な析出物が認められたが、このTEM観察方法ではReの添加によるクリープ変形組織に著しい

Table 2. Results of X-ray diffraction for extracted residue of steels F and H.

Steel	as QT	aged		aged	
		6237h	9212h	14157h	21920h
F	M ₂₃ C ₆ Laves NbC	M ₂₃ C ₆ Laves NbC	—	M ₂₃ C ₆ Laves NbC	—
H	M ₂₃ C ₆ Laves NbC	—	M ₂₃ C ₆ Laves NbC	—	M ₂₃ C ₆ Laves NbC

違いは認められなかった。

4.2 電解抽出残渣のX線回折と定量分析

Re添加の有無による析出相の相違を調べるため、前節と同じF鋼とH鋼についてX線回折により電解抽出残渣の同定を行った。調質まま材、650°C時効材およびクリーブ破断材のネジ部に対して得られた結果をTable 2に示す。明瞭な回折ピークとして確認した析出相は、両鋼種において同一であり、M₂₃C₆、Laves相およびNbCを主体としたMX相の3種が同定された。これらの析出相の種類は1万時間を超える長時間時効後にも変化は認められず、Re添加による新たな析出相の生成も確認できなかった。

さらに、これらの析出相を構成する元素の経時変化を見るため、クリーブ試験片のネジ部から採取した抽出残渣の定量化学分析を行った。その結果をFig.15およびFig.16に示す。4.3項で述べるようにM₂₃C₆炭化物およびLaves相の構成元素であるCrおよびWは、Re添加の有無にかかわらず時効時間の増加とともに析出量が増加した。また、Vも時効時間とともに析出量が増加する傾向を示した。Nbは添加量の全量が調質時に析出しており、長時間時効後も析出量は変化しなかった。またReを含むH鋼のReは調質時に0.22%が析出しており、1000時間程度の時効で添加量0.48%の約7割に相当する約0.35%が析出していた。

これらの電解抽出残渣の化学分析より、両鋼の650°Cにおけるクリーブ変形過程では析出相の種類および析出量に及ぼすReの影響はほとんど無いといえる。10% Cr鋼においてもFig.16に示すように9% Cr鋼で得られた結果と同様の傾向が得られた。

ここで、Cr含有量が少ないにも関わらずFおよびH鋼の方がAおよびB鋼よりCrの析出量が多い。またWについては、9Cr鋼の方が時効後の固溶量が若干少なく、析出量が少し多い。これは9Cr鋼と10Cr鋼における長時間側のクリーブ破断曲線の折れ曲がり現象と密接に関連するものと思われる。

フェライト鋼へのRe添加によるクリーブ強度向上効果はいくつか報告されており^{17,24-26)}、Ishiiら^{25,26)}はReを添加することによってW固溶量が増加し、固溶強化量が増大することを示した。しかしながら、Re添加による析出相構成元素の経時変化には必ずしもWの固溶量に関して有意な相違が認められず、固溶強化に寄与すると考えられる

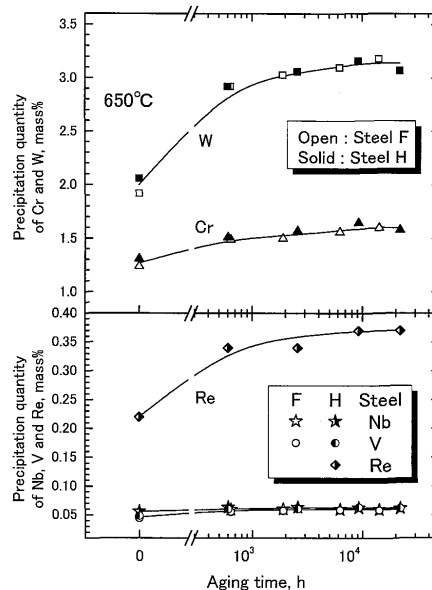


Fig. 15. Amount of Cr, W, V, Nb and Re in extracted residue prepared from a grip part of steel F and H specimens creep-ruptured at 650°C.

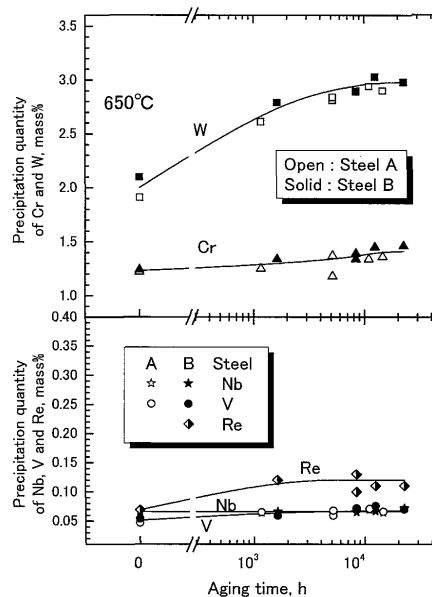


Fig. 16. Amount of Cr, W, V, Nb and Re in extracted residue prepared from a grip part of steel A and B specimens creep-ruptured at 650°C.

Cr, Wの固溶量にもReの効果は認められない。また、Reそのものの固溶強化による効果については2W1ReのE鋼においてクリーブ強化の効果がみられなかったことから、ほとんど無いといえる。

4.3 抽出レプリカ法による析出相の観察

カーボン抽出レプリカ法により個々の析出相の分布形態をTEMにより観察した結果をFig.17に示す。観察には調質材および単純時効材を使用した。調質後ではF, H両鋼ともラス、ブロック等の境界上に並ぶ塊状析出物とラス内の微細析出物とが認められた。10,000時間時効した試験片ではF鋼, H鋼ともにラス境界にある析出物の凝集・粗大化

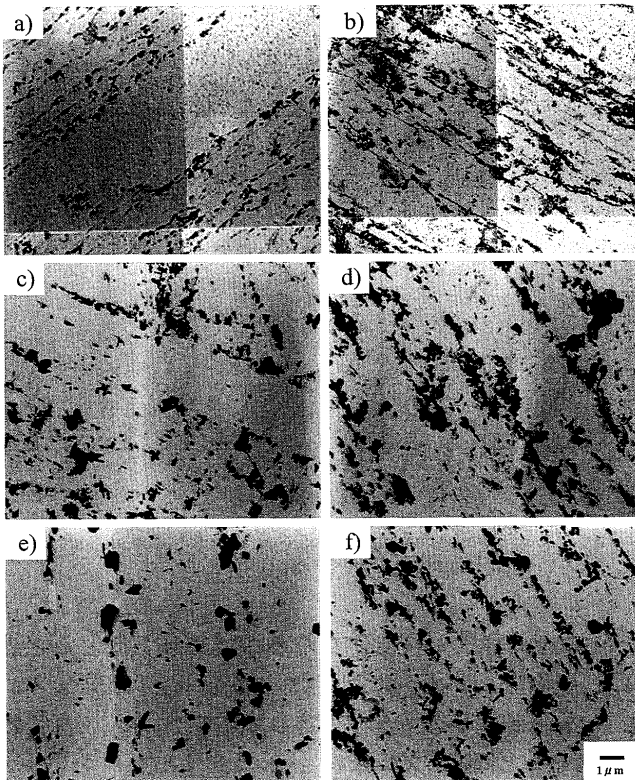


Fig. 17. Transmission electron micrographs of steel F and H after the heat treatment and aged specimens. a) Steel F, as quality heat treatment; b) Steel H, as quality heat treatment; c) Steel F, aged for 10000 h; d) Steel H, aged for 10000 h; e) Steel F, aged for 30000 h; f) Steel H, aged for 30000 h.

が進み、ラス内微細析出相の数密度は減少しているが、Reを含有するH鋼の方に微細析出物がやや多く残っている。しかし、10,000時間時効における両鋼の析出物分布に大きな違いは観察されない。

しかしながら、30,000時間もの長時間時効後の両鋼の析出相分布形態には、Re添加の有無によるラス内の微細析出相に大きな相違が認められる。すなわち、F鋼ではラス内の微細析出相が消失しているのに対して、H鋼ではラス内に微細析出相が多く残存している。

30,000時間時効後のF鋼試験片のネジ部について、これらの種々の形態の析出相をEDS分析による構成元素比率により識別し、その種類を同定した結果をFig.18に示す。

ラス境界に並んでいるのは主に $M_{23}C_6$ 炭化物とLaves相であり、中にはMXも認められた。このようなラス境界上の析出相の種類は、Reを添加したH鋼においても同様であった。ここで、H鋼の調質まま材および30,000時間時効後にも残存するラス内の微細析出相の観察結果をFig.19に示す。図中に示す白矢印はLaves相であり、Fig.19中のラス内析出物のほとんどがLaves相と考えられる。調質ままの状態では50~150 nm程度で多数認められた微細Laves相は、30,000時間の時効後には300 nm程度まで粗大化が進みつつあるが、Fig.18に示したReを添加していないF鋼と

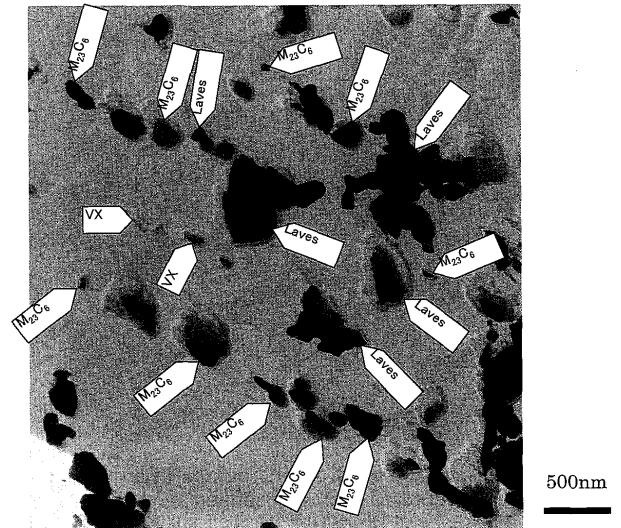


Fig. 18. Transmission electron micrograph of material aged for 30000 h in steel F.

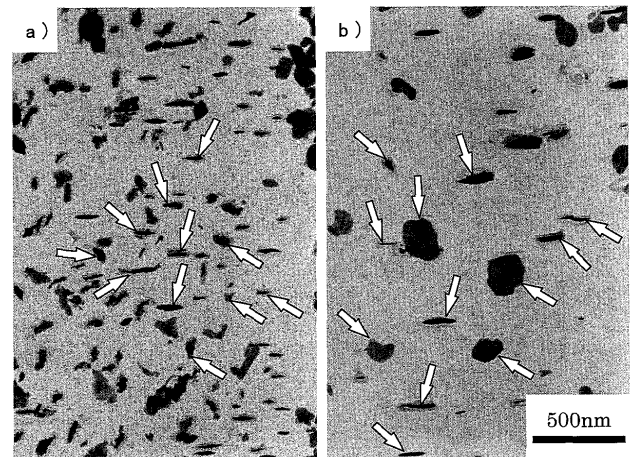


Fig. 19. Transmission electron micrographs of Laves phase within lath in Steel H before and after aging at 650°C. a) As quality heat treatment; b) aged for 30000 h.

比較して、Reを含むH鋼ではラス内微細ラーベス相が長時間安定であることがわかる。これらの板状で方向性を有する微細析出相は、既にMurataら²⁷⁾が明らかにした $(Fe, Cr)_2W$ 型Laves相である。

10% CrのA鋼の11,033 hで破断したネジ部について、同様に析出相分布を観察した結果をFig.20に示す。ラス境界には $M_{23}C_6$ 炭化物とLaves相が並び、MXも認められたが、ラス内の板状Laves相はほとんど消失していた。B鋼における調質まま材および12,465 hで破断した試験片ネジ部で観察されたラス内Laves相をFig.21に示す。図中の白矢印は板状Laves相を示している。0.2% Re添加のB鋼ではA鋼よりも長い時効時間においても板状Laves相が残存している。このように10Cr鋼においても9Cr鋼と同様に、析出相の安定性に及ぼすReの効果が認められた。

Fig.22は析出物に対するEDS分析結果をもとに、AおよびB鋼で認められた $M_{23}C_6$ 炭化物およびLaves相の構成元

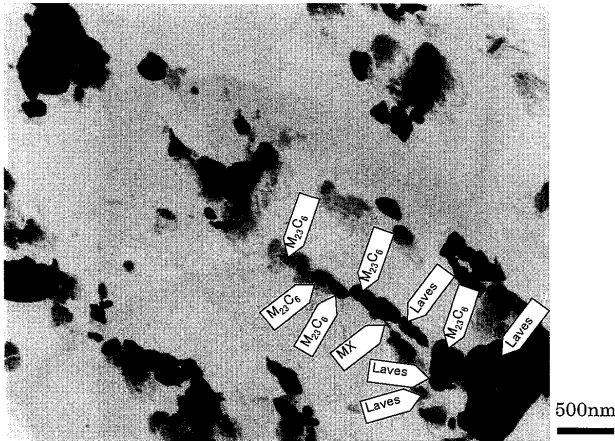


Fig. 20. Transmission electron micrograph of a grip part of creep ruptured steel A specimen aged at 650°C for 11033.1 h (118 MPa).

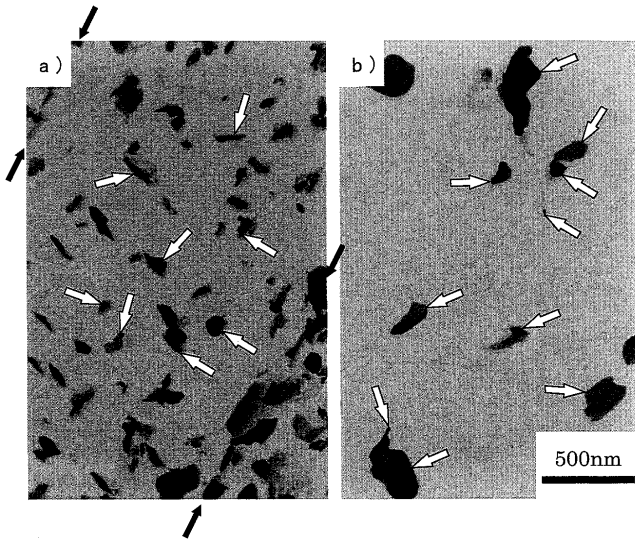


Fig. 21. Transmission electron micrographs of Laves phase within lath in Steel B before and after aging at 650°C. a) As quality heat treatment; b) aged for 12465.1 h.

素を総括した結果である。図中、B(F)はラス・ブロック境界上の微細析出物を示し、B(C)はそれら境界上の粗大析出物を示し、Lはラス内の析出物を示す。Laves相の組成はW=61~66 mass%, Cr=6~10 mass%, Fe=22~25 mass%であり、他の元素はわずかであった。(Fe+Cr):Wのmol比はおおよそ65:35であり、2:1に近い。両鋼ともラス内の板状Laves相中のW量が、境界上のそれに比べて若干低かった。ReはB鋼のラス内の板状Laves相の一部で0~3 mass%検出され、調質材のラス境界上にある塊状Laves相の一部でも0.5 mass%程度が検出された。しかし時効後の塊状Laves相はReをまったく含有していなかった。また、M₂₃C₆の組成は、Cr=50~58 mass%, Fe=14~17 mass%, W=23~32 mass%であり、他の元素はわずかであった。両鋼とも時効によってM₂₃C₆炭化物中のCr量がやや増加する傾向が認められた。Reは、B鋼の調質材におけるM₂₃C₆炭化物の一部

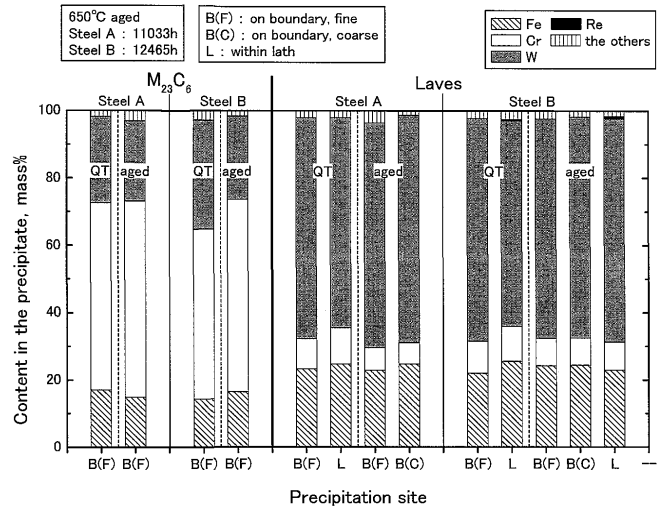


Fig. 22. Chemical compositions of precipitates in steel A and B analyzed by EDS.

で0.5 mass%程度が検出されたのみであり、ほとんどのM₂₃C₆炭化物にはReが含まれていなかった。以上のように、ReはLaves相にはわずかに固溶しているが、M₂₃C₆炭化物にはほとんど固溶していない。

4.4 Re添加の効果

Fig.19に示したように、長時間時効後のH鋼に認められた微細Laves相の残存は、H鋼においてクリーブ強化が長時間側まで持続することと対応している。H鋼の微細Laves相がF鋼よりも長時間残存していることは、微量のRe添加が微細Laves相の粗大化を抑制するとともに、その消失を遅延させることを示唆している。一方、C~E鋼(2W系鋼)ではRe含有量にかかわらず、クリーブ強度の向上が認められなかった。村田ら²⁷⁾は本研究の供試鋼と類似の組成をもつ鋼でW量を3%と4.6%に変化させ、4.6% W鋼にはラス内に微細Laves相が析出するが、3%鋼にはこのような析出相が認められないことを報告している。このことから本試験に供した2% W鋼であるC~E鋼では、ラス内の微細Laves相が存在しないと推察できる。以上から、W添加量を4%とすることでラス内微細Laves相が析出し、それらがクリーブ強化に寄与していると結論づけることができる。

ラス内の微細板状Laves相の粗大化と消失は、母相との整合性ととも、構成元素の拡散に律速されると考えられる。村田らはFe-Crの二元系合金ならびにFe-Cr-Re, Fe-Cr-Wの三元系合金を用いた原子拡散の実験により、Fe-Cr合金中におけるWの拡散に関するReの効果調べ、Reの存在がWの拡散を抑制し、これを構成元素として含む析出相の成長を抑制していると結論づけている^{28,29)}。

B鋼のラス内Laves相にはReが含まれていることから、板状Laves相の消失遅延は、Re原子の体拡散に律速されることが一因と推察できる。これらの理由により、微細な板状Laves相の粗大化および消失が遅延され、析出強化の効

果が長時間側まで保持されるものと考えられる。

ReはLaves相には若干含まれるが $M_{23}C_6$ 炭化物にほとんど固溶しない。Kuniedaら³⁰⁾は、Mo、W、Reの一種をそれぞれ含有するマルテンサイト鋼の600°C焼戻し過程において、ブロックと $M_{23}C_6$ 炭化物の成長速度を遅らせる効果がReにあることを明らかにした。しかし本研究では $M_{23}C_6$ 炭化物中にReがほとんど含まれないこと、および2W系鋼でRe添加によるクリープ強化が認められなかったことなど、Kuniedaらの報告を支持する結果は得られなかった。その原因は、時効温度と保持時間が異なり、両者の結果を単純に比較できないためと考えられるが、本供試材においても析出物サイズや転位組織の定量的な評価が今後必要である。

5. 結言

超々臨界圧タービンへの適用を目的とし、焼戻しマルテンサイト組織を有する先進型高Cr耐熱鋼に対するCr、ReおよびWの効果を調べるとともに、それらの最適組成を検討した。得られた結果を以下に要約する。

(1) Cr量を9%とすることにより、WおよびRe量にかかわらず低応力側での長時間クリープ強度の著しい低下、いわゆる腰折れ現象を防ぐことができることが多数の鋼種で確認された。

(2) 9% Cr鋼の場合、W量を多くすることによりクリープ強度が著しく向上することが分かった。さらにWを3%から4%含有する鋼では、0.2~0.5%のRe添加によりクリープ強度が向上することが分かった。9Cr4W 0.5ReのH鋼は650°C 98 MPaのクリープ試験において、Re無添加のF鋼に比べて約11,000時間破断時間が長く、43,800時間と試験鋼種のうち最長の破断時間を示した。

(3) クリープ曲線および歪み速度-時間線図から、遷移域の数100時間後からRe含有鋼の歪み速度が低下することが分かった。また、Re添加により最小クリープ速度が低下するとともに加速クリープの開始が長時間側に移行し、破断時間が増大した。

(4) Re無添加のF鋼と0.5%添加のH鋼の比較において、Reを添加しても主要析出相の種類は同じであり、 $M_{23}C_6$ 炭化物とLaves相の組成もほぼ同じであった。これらの析出物は調質時にラスおよびブロック等の境界上に塊状に析出していたが、4%W鋼ではラス内にも微細な板状Laves相が析出していた。調質後に観察されたラス内の微細なLaves相は、0.5% Re添加によって長時間微細なまま安定に存在していた。これらの微細析出物によってRe添加鋼の長時間クリープ強度が向上するものと考えられる。

文 献

- 1) M.Itoh, Y.Kawamura, K.Kuwahara, M.Miyazaki, H.Fukui, Y.Takeda, T.Haneda, R.Ishimoto and K.Tamura: *Therm. Nucl. Power*, **37** (1986), No. 7, 727.
- 2) Y.Tsuda, M.Miyazaki and A.Kaplan: Proc. of Int. Conf. of Improved Coal Fired Power Plants, San Francisco, CA, (1991).
- 3) Y.Kadoya, T.Kitai, A.Matsuo, I.Tsuji, M.Kishimoto, T.Tsuchiyama and Okamura: *Tetsu-to-Hagané*, **78** (1992), 910.
- 4) T.-U. Kern: Procc. of the 8th Liege Conf. on Materials for Advanced Power Engineering 2006, (2006), 842.
- 5) R.Blum: Proc. of the 8th Liege Conf. on Materials for Advanced Power Engineering 2006, (2006), 41.
- 6) T.Fujita: *Therm. Nucl. Power*, **42** (1991), 1485.
- 7) T.Fujita: Proc. of 3rd Charles Parsons' Turbine Conf., Newcastle upon Tyne, UK, (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. of 13th Int. Forgemasters Meeting, Pusan, Korea, (1997), 417.
- 11) H.Mimura, M.Ohgami, H.Naoi and T.Fujita: Proc. of Materials for Advanced Power Engineering 1994, Liege, Belgium, 361, (1994).
- 12) 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.
- 13) 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.
- 14) H.Kushima, K.Kimura and F.Abe: *Tetsu-to-Hagané*, **85** (1999), 841.
- 15) 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.
- 16) J.Hald: Proc. of the 8th Liege Conf. on Materials for Advanced Power Engineering 2006, (2006), 917.
- 17) M.Morinaga, R.Hashizume and Y.Murata: Proc. of the 5th Liege Conf. on Materials for Advanced Power Engineering, Liege Belgium, (1991), 319.
- 18) M.Morinaga, Y.Murata and R.Hashizume: Proc. of the Fourth Int. Charles Parsons Turbine Conf. "Advances in Turbine Materials, Design and Manufacturing", (1997), 270.
- 19) M.Morinaga, Y.Murata and Hashizume: Proc. of the Advanced Heat Resistant Steels for Power Generation, San Sebastian, Spain, (1998), session two: microstructures, the last paper.
- 20) R.Hashizume, K.Miki, T.Azuma, T.Ishiguro, Y.Murata and M.Morinaga: *Tetsu-to-Hagané*, **88** (2002), 91.
- 21) D.L.Newhouse, C.J.Boyle and R.M.Curram: 68th ASTM Annual Meeting, Lafayette, Indiana, (1965).
- 22) K.Miki, T.Azuma, T.Ishiguro, R.Hashizume, Y.Murata and M.Morinaga: Proc.15th Int. Forgemasters Meeting, JSCFA, (2003).
- 23) K.Miki, T.Azuma, T.Ishiguro, R.Hashizume, Y.Murata and M.Morinaga: Proc.4th Int. Conf. on Advances in Materials Technology for Fossil Power Plants, ASM Int., (2004).
- 24) F.Masuyama and N.Komai: Materials for Advanced Power Engineering 1998, ed. by J. Lecomte-Beckers *et al.*, Forschungszentrum Julich GmbH, Julich, (1998), 269.
- 25) R.Ishii, Y.Tsuda and M.Yamada: *Rept. of 123 Com.on heat-resisting Metals and Alloys, JSPS*, **37** (1996), 237.
- 26) R.Ishii, Y.Tsuda and M.Yamada: *ASTM STP*, **1259** (1997), 317.
- 27) Y.Murata, K.Takami, M.Kamiya, M.Morinaga, R.Hashizume, K.Miki, T.Azuma and T.Ishiguro: *Tetsu-to-Hagané*, **88** (2002), 46.
- 28) T.Kunieda, K.Yamashita, Y.Murata, M.Morinaga, T.Koyama, K.Miki, T.Azuma and R.Hashizume: 耐熱鋼および耐熱合金の組織安定性と寿命推定に関するフォーラム, 日本鉄鋼協会, (2006), 12.
- 29) T.Kunieda, K.Yamashita, Y.Murata, T.Koyama and M.Morinaga: *Mater. Trans.*, **47**, (2006), No. 8, 2106.
- 30) T.Kunieda, Y.Murata, K.Kawamura and T.Koyama: *Mater. Trans.*, **45** (2004), 392.