

# オーステナイト系耐熱鋼のクリープ破断強度と 時効後靱性におよぼす合金元素の影響

庄 篤史<sup>\*1†</sup>、池田 賢一<sup>\*2</sup>、波多 聡<sup>\*2</sup>、中島 英治<sup>\*2</sup>

(平成23年10月31日 受理)

## Influence of alloying elements on creep rupture strength and aging toughness in austenitic heat resistant steels

Atsushi SHO, Ken-ichi IKEDA, Satoshi HATA and Hideharu NAKASHIMA

† E-mail of corresponding author: asho@himeji.sanyo-steel.co.jp

Highly strengthened heat-resistant steels for boiler tubing are required to develop for higher efficiency of coal-fired power plants. Creep rupture test and impact test after long-term thermal aging have been carried out on austenitic steels to reveal the influence of alloying elements on the properties which are required for boiler materials. Creep rupture strength at 700 °C for 10<sup>5</sup> h of a highly-alloyed steel B was estimated to be higher than 100 MPa. However, aging toughness of the steels studied became lower than 30 J/cm<sup>2</sup> after aging for 1000 h. It was clarified that precipitation and growth of M<sub>23</sub>C<sub>6</sub>, Laves and W-rich phases at grain boundaries lower the toughness of the steels. Therefore, optimization of contents of alloying elements such as C, Cr, Mo and W is needed to suppress the precipitation and growth.

**Key words :** coal-fired power plant, austenitic heat-resistant steel, creep rupture strength, toughness

### 1. 緒 言

石炭火力発電システムは、燃料の調達リスクが少ないことや比較的安全であることなどの利点があるため、世界各国の主要な電力源として利用されている。しかし、同時にこれは、地球温暖化の原因とされているCO<sub>2</sub>の大きな排出源となっている。そのため、発電の高効率化が求められており、日欧では、700°C–35MPaの主蒸気による実証研究が進められている<sup>1,2)</sup>。この中で、700°C、10万時間でクリープ破断する応力が100MPa以上となる高強度オーステナイト系耐熱鋼が求められている<sup>3)</sup>。同時に、長期間の使用後も30J/cm<sup>2</sup>以上の靱性を保持していることが求められている<sup>4)</sup>。

本研究では、上記の耐熱鋼を開発するためにモデル鋼を作製し、クリープ破断強度と時効後靱性に影響を及ぼす合金元素の挙動と役割について検討した。

### 2. 実験方法

#### 2.1 試料作製

Table 1に、供試材の化学成分を示す。オーステナイト系耐熱鋼の中で、特に強度が高い鋼種は、Mo、W、Ti、Nb、VおよびNを複数選択的に含有させて、固溶強化と析出強化の二つの強化機構を発現させている<sup>5)</sup>。ここでは、特に優れた高温強度を有するオーステナイト系耐熱鋼とNi-Cr-Fe合金の化学組成<sup>6,9)</sup>を参考に、とりわけNi、CrおよびWを変化させた二種のモデル鋼を作製した。A鋼は、これらの合金量を低めにした、コストを意識した鋼種で、これでどの程度の強度が得られるかを調べるために作製した。B鋼は、これらの三元素をより多く含有させた場合、強度がどこまで高くなるかを調べるために作製した。真空誘導溶解炉で100kg鋼塊を溶製し、外径20mmの丸棒に熱間鍛造し

**Table 1.** Chemical compositions of investigated steels (mass%).

Steel	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	Ti	V	W	Nb	B	N	Fe
A	0.05	0.5	1.5	0.022	0.003	12.0	20.2	1.0	0.05	0.01	2.5	0.25	-	0.23	Bal.
B	0.03	0.5	1.6	0.002	0.003	24.4	23.8	1.0	0.03	0.23	6.0	0.24	0.004	0.21	Bal.

\*1 物質理工学専攻博士後期課程・山陽特殊製鋼株式会社

\*2 融合創造理工学部門

た後、1250℃、0.5h 加熱保持後水冷の条件で固溶化熱処理したものを以下に述べる実験に用いた。

## 2.2 力学試験

### 2.2.1 クリープ破断試験

上述の丸棒を、JIS Z 2271 で規定される直径 6mm、標点距離 30mm の試験片に機械加工し、700℃、750℃ および 800℃にてクリープ破断試験を行った。試験応力は、上述の各温度でそれぞれ、330～136MPa、270～105MPa および 200～90MPa とした。得られた破断時間データを、式 (1) に示す Larson-Miller パラメータに変換し、700℃-10 万時間での推定クリープ破断強度を求めた。

$$\text{LMP} = (T+273.15)\{\log(t_R)+C\} \quad \dots\dots(1)$$

[ $T$ : Temperature (°C),  $t_R$ : Rupture time (h),  $C$ : Constant]

### 2.2.2 衝撃試験

固溶化熱処理した丸棒に、さらに 700℃で 10～10000h の時効熱処理を施し、JIS Z 2242 で規定される幅 10mm、ノッチ形状 2mm-V の試験片に機械加工した後、室温にてシャルピー衝撃試験を行った。

## 2.3 組織観察

700℃と 800℃で時効熱処理した試験片から、10% 過塩素酸とメタノールの混合液を用いた Twin-jet 式電解研磨にて薄膜試料を作製し、日立製作所製 HF-2000 の透過電子顕微鏡 (TEM) にて組織観察を行った。時効熱処理により生じた析出物の組成を、エネルギー分散型 X 線分析装置 (EDS) にて定量分析した。同時に、析出物の電子回折を行い、結晶構造の同定を試みた。また、電界放射型走査電子顕微鏡 (FE-SEM) にて 700℃時効材での析出物を観察した。

次に、700℃時効材の衝撃試験片の破面を、走査電子顕微鏡 (SEM) で観察し、破壊形態を特定した。さらに、衝撃試験片の断面に硫酸溶液で電解エッチングを施した後、光学顕微鏡観察し、粒界に析出物が被覆する長さの割合、すなわち析出物の粒界被覆率を求めた。

## 3. 結果と考察

### 3.1 クリープ破断強度

Fig. 1 に、700℃(a)、750℃(b)および 800℃(c)における供試材のクリープ応力と破断時間の関係を示す。B 鋼のクリープ破断強度は、全温度域で A 鋼よりも高い。

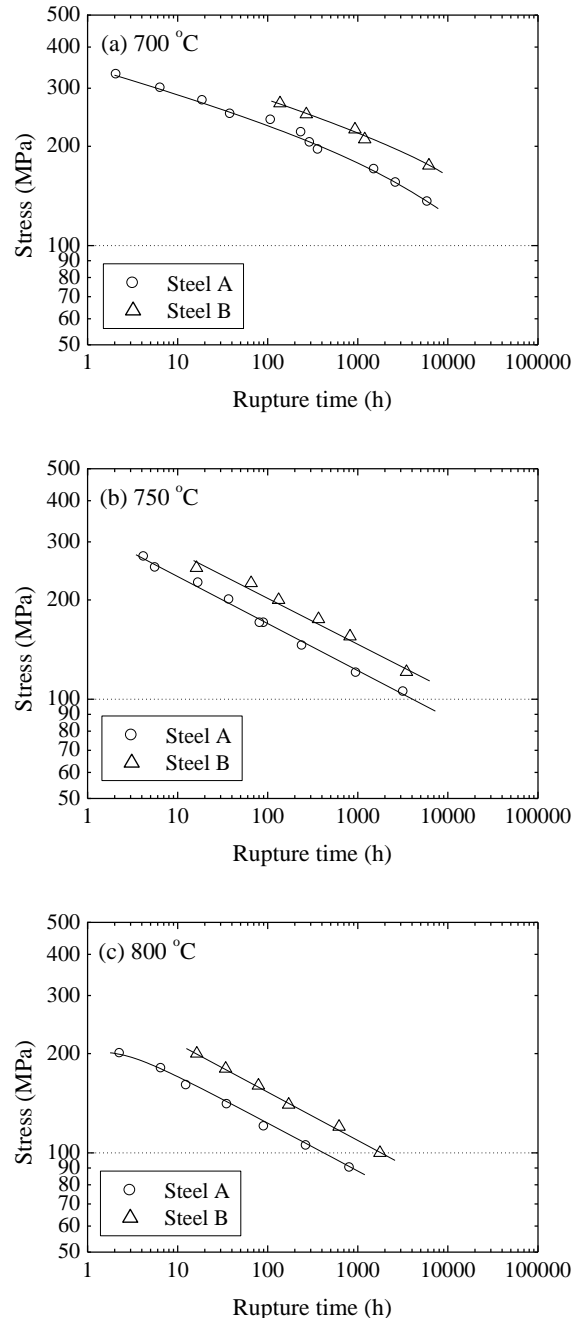


Fig. 1. Relationship between stress and rupture time of investigated steels at 700°C (a), 750°C (b) and 800°C (c).

Fig. 1 の応力-破断時間の関係で、700°C の最も低い応力条件から、A 鋼と B 鋼の Larson-Miller パラメータ定数  $C$  を求めた結果、それぞれ 18.5、19.5 となった。Fig. 2 に、A 鋼と B 鋼の応力と Larson-Miller パラメータの関係を示す。Fig. 2 から、A 鋼と B 鋼の 700°C-10 万時間におけるクリープ破断強度は、それぞれ、93MPa、121MPa と推定され、合金元素量の多い B 鋼の方が高い破断強度となった。

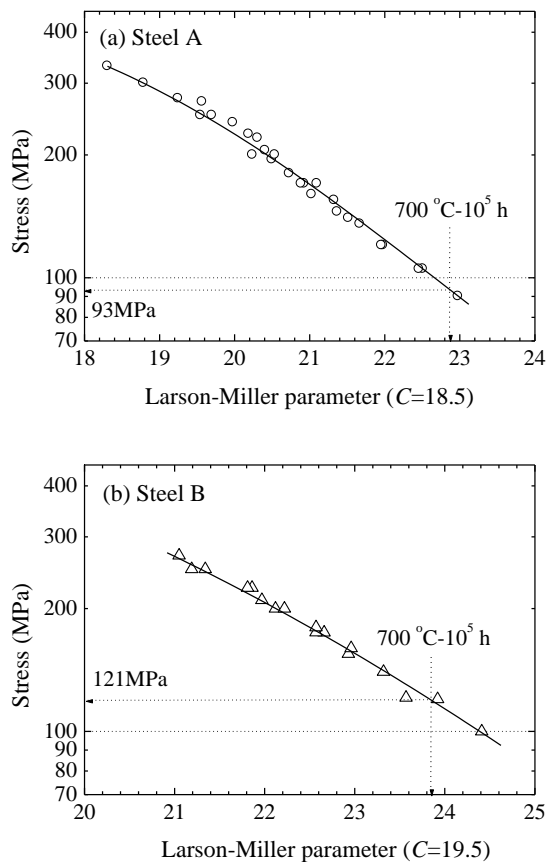
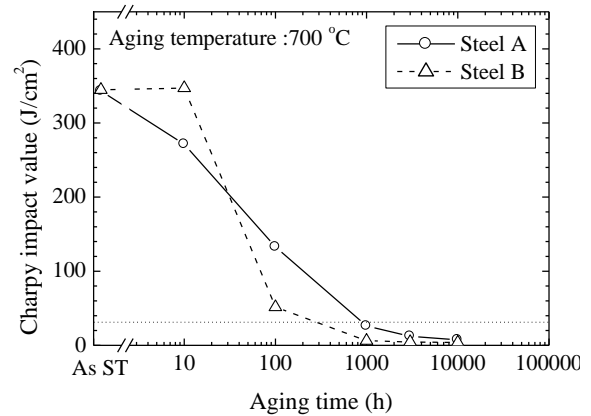


Fig. 2. Larson-Miller plots for steels A (a) and B (b).

### 3.2 時効後靱性

Fig. 3 に、固溶化熱処理後と 700°C 時効熱処理材の室温シャルピー衝撃値を示す。衝撃値は、A 鋼、B 鋼ともに、時効時間にもなって低下する。両鋼とも 1000h で目標値の 30J/cm<sup>2</sup> を下回り、10000h 後にはさらに低い水準に低下する。しかしながら、A 鋼と B 鋼では、衝撃値の低下傾向が異なる。合金元素量が低い A 鋼の衝撃値は、B 鋼に比べて緩やかに低下する一方、B 鋼の衝撃値は、10h から 100h の間で著しく低下した。



\* As ST : As solution treated

Fig. 3. Toughness at room temperature after aging at 700°C.

### 3.3 組織観察

#### 3.3.1 時効材の TEM 観察

Fig. 4 に、A 鋼と B 鋼の 700°C および 800°C 時効材で確認された析出物とその代表組成を示す。A 鋼では、M<sub>23</sub>C<sub>6</sub>、Laves 相および  $\chi$  相が確認され、B 鋼では M<sub>23</sub>C<sub>6</sub>、W-rich 相および  $\sigma$  相が確認された。B 鋼の W-rich 相は、回折図形が得られず同定できなかったもので、mass% で、12Cr-19Fe-4Ni-16Mo-49W、の化学組成を示す、W を多く含む析出物である。

Fig. 5 に、A 鋼の 700°C 時効材の TEM 像を示す。100h 時効材(a)の粒界は、長さ約 400nm の楕円状の M<sub>23</sub>C<sub>6</sub> が、一定間隔で並んでいるか、連結した状態である。1000h 時効材(b)の粒界は、M<sub>23</sub>C<sub>6</sub> 相が楕円状のまま約 800nm まで成長し、所々で連結した状態である。さらに 10000h 時効材(c)になると、個々の M<sub>23</sub>C<sub>6</sub> の形状や大きさは変わらないが、粒界のほとんどが M<sub>23</sub>C<sub>6</sub> に覆われた状態になる。粒内に注目すると、100h 時効材(a)の粒内には、析出物がほとんど認められない。1000h 時効材(b)の粒内では、長さ約 500nm の Laves 相が散見されるようになる。さらに、10000h 時効材(c)の粒内では、析出物の種類と量が明らかに増加し、300~800nm 程度の Laves 相、M<sub>23</sub>C<sub>6</sub> および  $\chi$  相が確認される。

Fig. 6 に、B 鋼の 700°C 時効材の TEM 像を示す。10h 時効材(a)の粒界には、析出物が認められない。100h 時効材(b)の粒界は、長さ 400nm の角張った M<sub>23</sub>C<sub>6</sub> が 2~3 個連結し、一定間隔で並んでいる。1000h 時効材(c)の粒界には、新たに W-rich 相が認められるようになり、

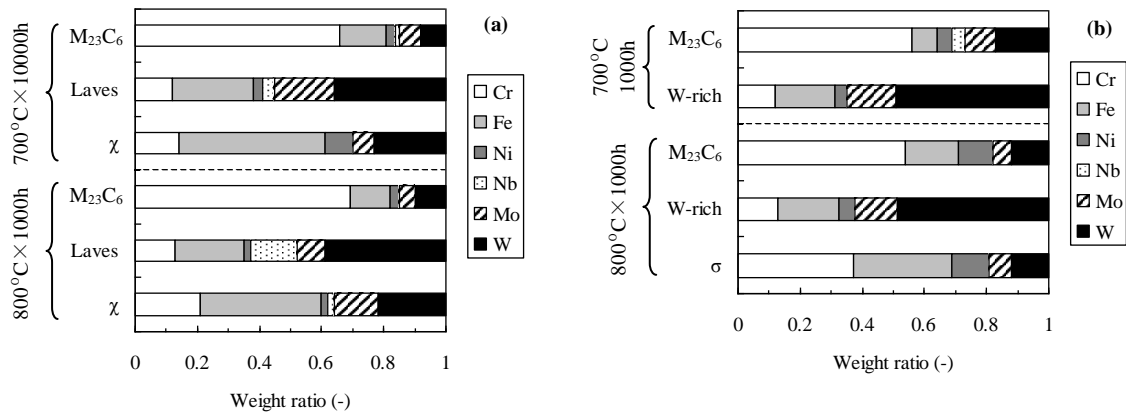


Fig. 4. Typical chemical compositions of precipitates of steel A (a) and steel B (b) aged at 700°C and 800°C.

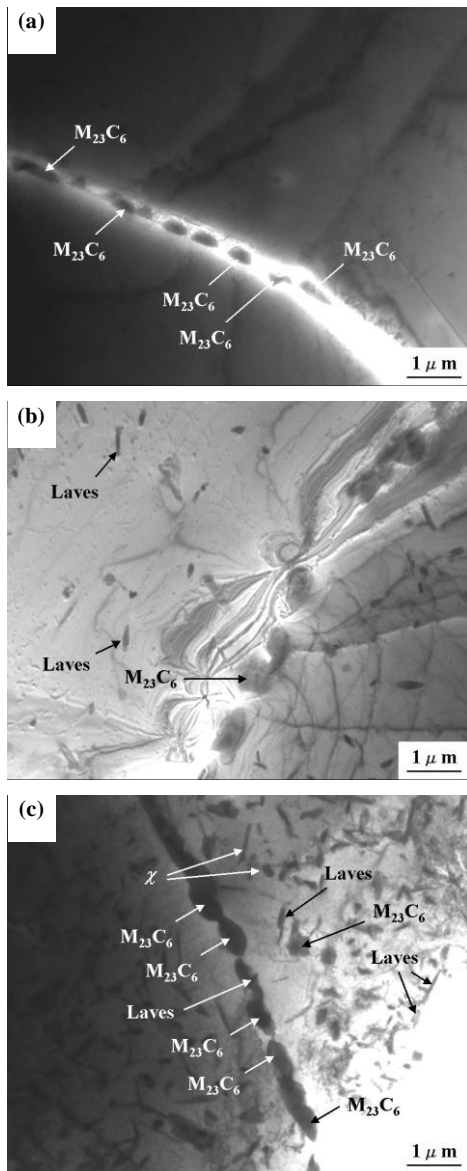


Fig. 5. TEM micrographs of steel A aged at 700°C for 100 h (a), 1000 h (b) and 10000 h (c).

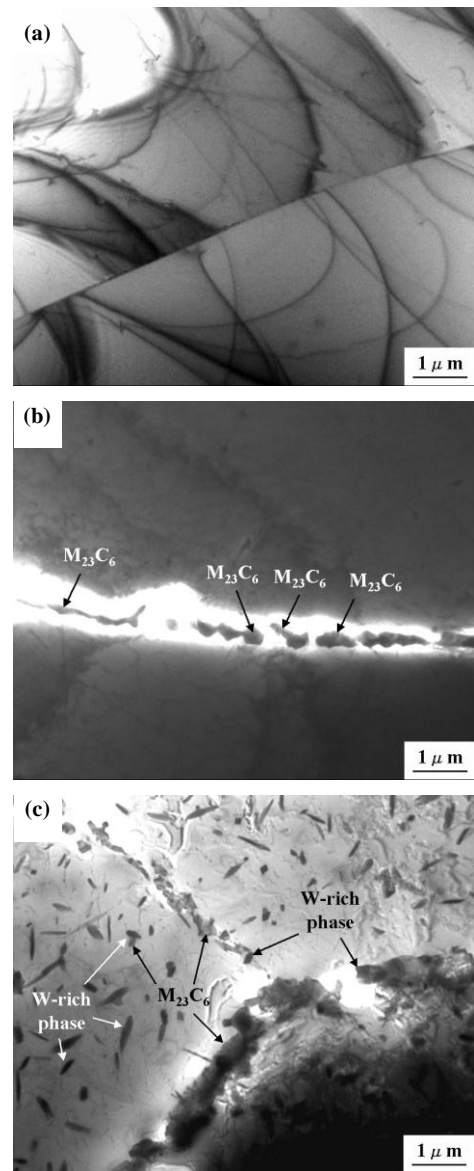


Fig. 6. TEM micrographs of steel B aged at 700°C for 10 h (a), 100 h (b) and 1000 h (c).

$M_{23}C_6$  とともに粒界のほとんどを覆うようになる。粒内についてみると、10h 時効材(a)と 100h 時効材(b)の粒内には、析出物はほとんど認められない。1000h 時効材(c)の粒内では、明らかに析出物が増加し、200~800nm 前後の W-rich 相と 200nm ほどの  $M_{23}C_6$  が確認された。

A 鋼と B 鋼の同一時間の時効組織を比較してみると、100h 時効材 (Fig. 5(a)と Fig. 6(b)) では明らかな差はなく、共通して粒界に  $M_{23}C_6$  が析出した状態である。しかし、1000h 時効材 (Fig. 5(b)と Fig. 6(c)) になると、合金量の多い B 鋼の組織内に、より多くの析出物が確認されるようになり、B 鋼の粒界は、ほとんどを析出物で覆われる状態になることがわかった。

### 3.3.2 700°C時効材の FE-SEM 観察

Fig. 7 に、A 鋼の 700°C時効材の SEM 反射電子像を示す。100h 時効材(a)は、粒界にのみ、析出物が観察される状態で、粒内の析出物は確認できない。この粒界

析出物は、Fig. 5(a)の 700°C-100h 時効材の TEM 像から、 $M_{23}C_6$  と考えられる。3000h 時効材(b)になると、粒界では析出物が成長し、さらに長さ約 800nm の高輝度の析出物が新たに認められる。粒内では、高輝度の比較的微細な析出物と、中間的輝度の比較的粗大な析出物が認められる。粒界と粒内で認められた高輝度の析出物は、EDS にて W と Mo が高く検出されたことから、Laves 相であると考えられる。一方、粒内で認められた中間的輝度の析出物は、Fig. 5(c)の TEM 像から、 $M_{23}C_6$  または  $\chi$  相と推察される。

Fig. 8 に、B 鋼の 700°C時効材の SEM 反射電子像を示す。100h 時効材(a)は A 鋼の 100h 時効材と同様に、粒界にのみ、析出物が認められる。この析出物は、EDS で Cr が高く検出されたことから  $M_{23}C_6$  と考えられる。3000h 時効材(b)になると、粒界では析出物が成長し、長さ約 400nm までの高輝度の析出物が新たに析出している。粒界は、A 鋼の 3000h 時効材と異なり、ほぼ完全にこれらの析出物で覆われている。一方、粒内で

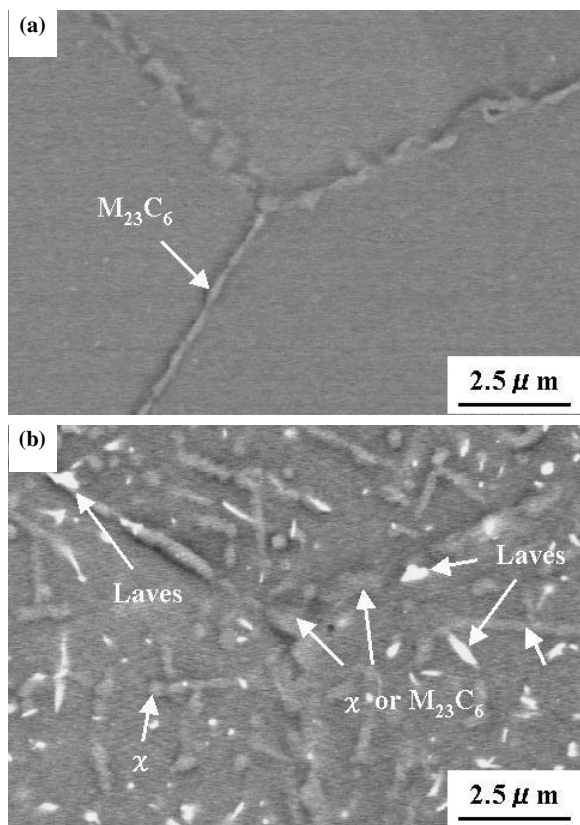


Fig. 7. SEM backscattered electron images of steel A aged at 700°C for 100 h (a) and 3000 h (b).

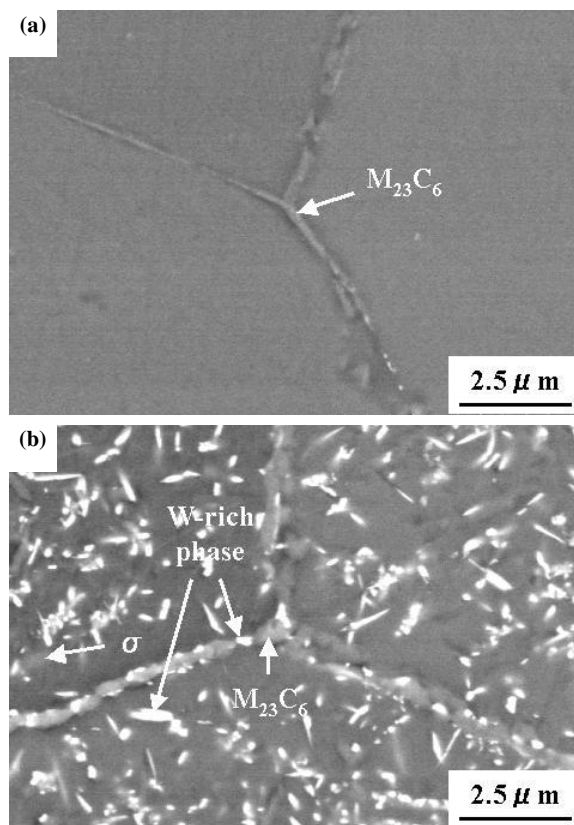


Fig. 8. SEM backscattered electron images of steel B aged at 700°C for 100 h (a) and 3000 h (b).

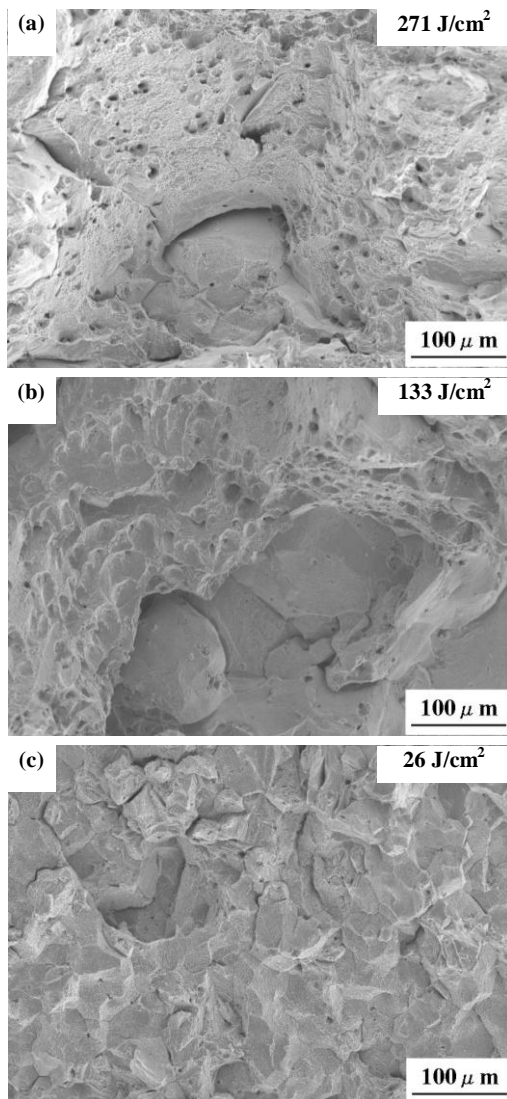
は、約  $1\mu\text{m}$  以下の高輝度の析出物と、約  $1\mu\text{m}$  の中間的輝度の析出物が確認できる。前者の析出物は、EDSにて W が特に高く検出されたことから、W-rich 相と推察される。後者の析出物は、EDS による組成分析値が、TEM-EDS における  $\sigma$  相の分析値にほぼ一致したことから、 $\sigma$  相と推察された。

ここで、A 鋼と B 鋼の時効材組織を比較すると、100h 時効材はお互いに同等の組織とみなせる。これに対し、3000h 時効材では、A 鋼よりも B 鋼の方が、W を多く含む高輝度の析出物量が多くなった。これは、Table 1 に示した通り、B 鋼の W 濃度が A 鋼よりも 3.5mass%

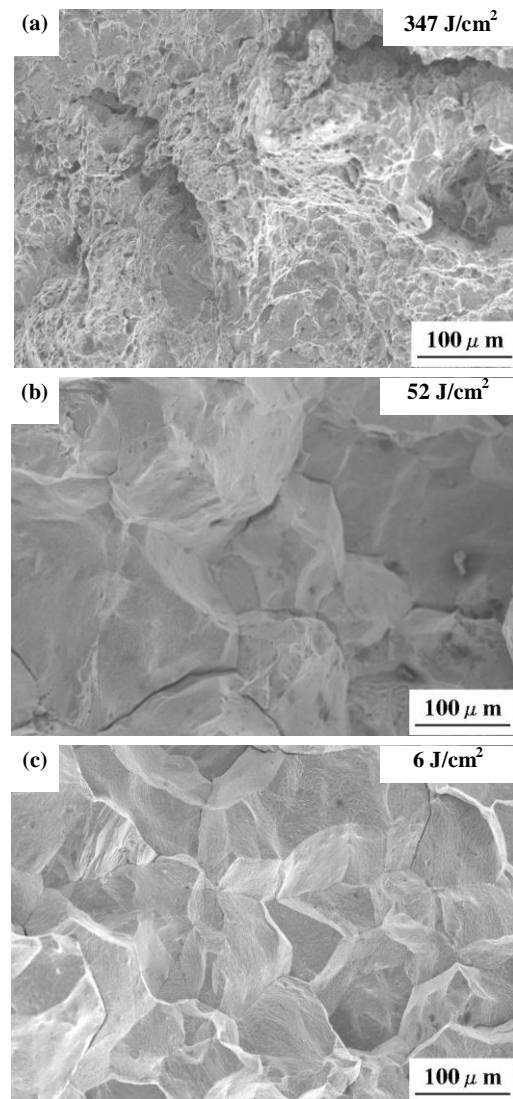
高いことが影響した結果と考えられる。また、B 鋼の粒界は、A 鋼よりも析出物に多く覆われている状態であった。これは、Fig. 7 と Fig. 8 の SEM 反射電子像から W-rich 相の析出による影響と考えられる。

### 3.3.3 シャルピー衝撃試験片の破面観察

Fig. 9 と Fig. 10 に、それぞれ A 鋼と B 鋼の時効材の衝撃値と衝撃試験後の破面 SEM 像を示す。両鋼ともに、時効時間にもなって、破面形態がディンプル破面から粒界破面に変化している。また粒界破面への変化は、衝撃値の低下に対応している。Fig. 5 と Fig. 6



**Fig. 9.** SEM micrographs of fracture surfaces and impact values of steel A aged at 700°C for 10 h (a), 100 h (b) and 1000 h (c).



**Fig. 10.** SEM micrographs of fracture surfaces and impact values of steel B aged at 700°C for 10 h (a), 100 h (b), and 1000 h (c).

の 700°C 時効材の TEM 像から、衝撃値の低下は、粒界における  $M_{23}C_6$  と、Laves 相あるいは W-rich 相の析出と成長により生じたものと考えられる。 $M_{23}C_6$  の粒界析出にともなうオーステナイト鋼の衝撃値の低下については、過去の例<sup>10)</sup>に一致している。

Fig. 11 に衝撃値と粒界の析出物被覆率との関係を示す。粒界被覆率の上昇にともなって、衝撃値が直線的に低下している。したがって、Fig. 3 において、B 鋼と比較して A 鋼の衝撃値が緩やかに低下したのは、A 鋼の方が、粒界を析出物で被覆する速さが遅かったためと考えられる。さらに Fig. 11 から、目標の 30J/cm<sup>2</sup> 以上の衝撃値を確保するには、粒界被覆率を 80% 程度に抑える必要があることがわかった。

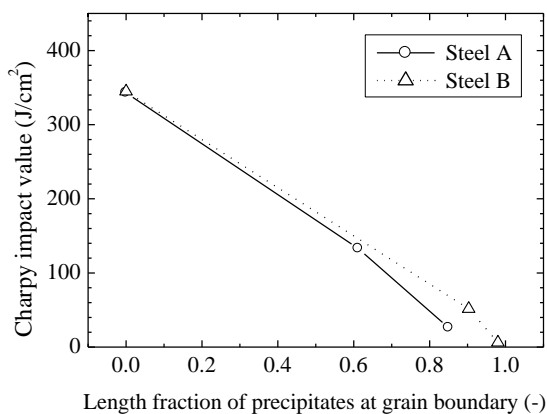


Fig. 11. Relationship between Charpy impact value and length fraction of precipitates at grain boundary.

### 3.4 クリープ破断強度と時効後靱性の両立

本実験結果において、Ni、Cr および W の合金元素量の高い B 鋼で、目標値以上の強度が得られるものと推定された。これに対し、時効後靱性については、両鋼とも目標に届かなかった。供試鋼の粒界析出物が、Cr を主体とする  $M_{23}C_6$  と、W や Mo を主体とする Laves 相あるいは W-rich 相であったことから、靱性を改善するためには、C、Cr、Mo および W の低減による析出物量低減と、粒界炭化物の粗大化防止が必要であるとされる。本系では、Laves 相あるいは W-rich 相が破断強度に寄与していると考えられるので、強度との両立をはかるためには、粒界炭化物の析出量低減あるいは粗大化防止が必要と考えられる。

## 4. 結 言

700°C、10 万時間でのクリープ破断する応力が 100MPa 以上、衝撃値が 30J/cm<sup>2</sup> 以上のオーステナイト系耐熱鋼の開発を目的に、主に Ni、Cr および W 量を変化させた二種類のモデル鋼にて、クリープ破断試験、時効衝撃試験および組織観察を行った結果、以下の事がわかった。

- (1) 主として Ni、Cr および W の合金元素量の高い B 鋼の方が A 鋼よりも強度が高い。
- (2) A 鋼、B 鋼が 700°C、10 万時間でクリープ破断する応力は、推定でそれぞれ、93MPa、121MPa となり、B 鋼は、目標強度を満足するものと考えられる。
- (3) A 鋼と B 鋼の 700°C における時効後靱性は、ともに悪く、1000h の時効で 30J/cm<sup>2</sup> 以下となる。しかし、合金元素量が少ない A 鋼の靱性の低下傾向は、B 鋼の低下傾向よりも緩やかであった。
- (4) 粒界における  $M_{23}C_6$  と Laves 相あるいは W-rich 相の析出およびそれらの成長による粒界被覆率の上昇にともなって、供試鋼の靱性は低下する。A 鋼の靱性低下傾向が、B 鋼よりも緩やかであったのは、A 鋼の方が析出物で粒界を被覆する速さが遅かったためと考えられた。

## 参 考 文 献

- 1) M. Fukuda : Materials for 9th Liege Conf. on Materials for Advanced Power Engineering, edited by J. Lecomte-Beckers et al. (2010) 5-19.
- 2) H. Tschaffon : Materials for 9th Liege Conf. on Materials for Advanced Power Engineering, edited by J. Lecomte-Beckers et al. (2010) 20-28.
- 3) M. Takeyama : NMS-ISIJ 194・195 (2008) 1-23.
- 4) P.R. Boyles, O. Miyahara, T. Fukui et al. : WRC Bulletin 517, Dec (2006) 1-12.
- 5) H. Mimura : NMS-ISIJ, 171・172 (1999) 111.
- 6) 私信.
- 7) 高橋常利, 榊原瑞夫, 菊地正夫, 小川忠雄, 荒木敏, 藤田利夫 : 鉄と鋼, Vol. 76, No. 7 (1990) 1131-1138.

- 8) T. Ishitsuka and H. Mimura : JSME International Journal,  
Series A, Vol. 45, No. 1 (2002) 110-117.
- 9) 私信.
- 10) 荒木弘, 阿部富士雄, 野田哲二 : 日本金属学会誌,  
Vol. 53, No. 9 (1989) 964-971.