ASME Grade T91 鋼のクリープ強度に及ぼす 初期組織の影響

澤田 浩太^{1)*}・関戸 薫子¹⁾・木村 一弘¹⁾・有末 紘²⁾・本田 雅幹²⁾・駒井 伸好²⁾・福澤 範英³⁾・
上野 友典³⁾・下畠 伸朗⁴⁾・中富 仁⁴⁾・高木 建二⁴⁾・木村 亮弘⁵⁾・野村 恭兵⁵⁾・久布白 圭司⁵⁾

Effect of Initial Microstructure on Creep Strength of ASME Grade T91 Steel

Kota SAWADA, Kaoru SEKIDO, Kazuhiro KIMURA, Ko ARISUE, Masaki HONDA, Nobuyoshi KOMAI, Norihide FUKUZAWA,
Tomonori UENO, Nobuaki SHIMOHATA, Hitoshi NAKATOMI, Kenji TAKAGI, Takahiro KIMURA, Kyohei NOMURA and Keiji KUBUSHIRO

Synopsis : In order to understand the cause of heat-to-heat variation in creep strength of Grade T91 steels, influence of initial microstructure on creep strength has been investigated. Distribution of chromium concentration considered to be a remained segregation was observed, corresponding to a lamellar contrast parallel to longitudinal direction of boiler tube. Standard deviation (SD) of ΔCr was employed as an indicator of degree of segregation, and good correlation was recognized between SD of ΔCr and creep rupture life at 650°C. Remained segregation was reduced by renormalizing heat treatment at not 1250°C, but 1200°C. Creep rupture life of the steel subjected to renormalizing heat treatment at 1200°C and tempering at 760°C, followed by normalizing and tempering with a standard heat treatment condition for Grade T91 steel, was prolonged for 2.3 to 2.8 times. Strengthening effect of renormalizing at 1200°C to reduce a remained segregation was confirmed by creep tests for up to about 10,000h at 600 and 650°C. Decreases in number density of $M_{23}C_6$ carbide particles, length of high angle boundaries and average KAM value during creep exposure have been promoted by a presence of remained segregation. Since diffusion is enhanced by concentration gradient of elements, degradation due to microstructural change is promoted by a presence of remained segregation. Segregation should be reduced to obtain high creep strength with homogenized concentration of chemical composition.

Key words: creep strength enhanced ferritic steel; T91; creep strength; segregation.

1. 緒言

1980年代初めに改良9Cr-1Mo鋼(Grade 91)が米国で規格化されて以降, 多くの高強度フェライト耐熱鋼が開発され, 主に火力発電プラントの管寄せや主/再熱蒸気配管, ボイラ伝熱管等の高温構造部材に使用されている¹⁾。高強度フェライト耐熱鋼は従来鋼に比べて高温強度特性に優れているため, 火力発電プラントの蒸気温度の高温化を可能にし, エネルギー効率の向上に貢献している。しかし, 高強度フェライト耐熱鋼のクリープ強度は長時間域あるいは溶接熱影響部で大きく低下することが指摘され²⁻⁵⁾, クリープ強度の再評価等に基づいた材料仕様の見直し⁶⁾, 許容引張応力の引下げ^{7,8)}に加え, 溶接継手強度低減係数^{9,10)}や寿命評価式^{11,12)}等が策定されている。

我が国ではクリープ強度の再評価に基づいて, 2007年と

2014年に改良9Cr-1Mo鋼の許容引張応力が引き下げられている^{7,8)}。しかし, 2015年には改良9Cr-1Mo鋼の許容引張応力のさらなる引下げが, 高クロム鋼クリープデータ評価検討会から提言されており, その要因として2014年の許容引張応力引下げの根拠となった前回の評価以降に取得したクリープ試験データの多くが相対的に低強度であることが報告されている¹³⁾。NIMSクリープデータシート試験材のボイラ伝熱管でも同様に, 同一規格材であっても, 1990年購入の材料に比べて2000年および2001年購入の材料の方が低いクリープ強度を示す傾向が認められた¹⁴⁾。そこで, 改良9Cr-1Mo鋼ボイラ伝熱管材であるASME SA-213/SA-213M Grade T91鋼のクリープ強度のヒート間差の要因を解明することを目的として, 主にクリープ強度に及ぼす初期組織の影響に着目して検討を行った。

2018年5月19日受付 2018年10月16日受理 2018年12月8日J-STAGE早期公開 (Received on May 19, 2018 ; Accepted on Oct. 16, 2018 ; J-STAGE Advance published on Dec. 8, 2018)

1) 国立研究開発法人物質・材料研究機構 (National Institute for Materials Science, 1-2-1 Sengen Tsukuba Ibaraki 305-0047)

2) 三菱重工業 (株) (Mitsubishi Heavy Industries, Ltd.)

3) 日立金属 (株) (Hitachi Metals, Ltd.)

4) 電源開発 (株) (Electric Power Development Co., Ltd.)

5) (株) IHI (IHI Corporation)

* Corresponding author : E-mail : SAWADA.Kota@nims.go.jp

DOI : <https://doi.org/10.2355/tetsutohagane.TETSU-2018-066>

2. 供試材および実験方法

供試材は改良9Cr-1Mo鋼のボイラ伝熱管 (ASME SA-213/SA-213M Grade T91) であり, NIMS クリープデータシート試験材の6ヒート¹⁴⁾を用いた。供試材の化学組成と熱処理条件, ボイラ鋼管の寸法および結晶粒度番号をASME規格¹⁵⁾および発電用火力設備の技術基準の解釈の相当材である火STBA28¹⁶⁾の化学成分範囲および熱処理条件と併せてTable 1に示す。いずれの供試材も化学組成および熱処理条件はASME規格および国内規格の規程範囲内である。クリープ試験には標点間距離30 mm, 平行部直径6 mmの丸棒試験片を用い, 大気中, 一定荷重条件で実施した。受け入れまま材, クリープ破断試験片の平行部およびネジ部の組織を光学顕微鏡, SEMおよびTEMを用いて観察するとともに, EPMAおよびEDSによる組成分析とEBSDによる組織解析を行った。光学顕微鏡観察のための化学腐食には, ピレラ液を用いた。

3. 実験結果および考察

3・1 供試材のクリープ強度特性

供試材6ヒートの600, 625および650℃の応力-破断時間曲線をFig.1に示す。MGA, MGBおよびMGCの3ヒートに比べて, MGD, MGFおよびMGGの3ヒートはクリープ破断強度が低く, 試験温度の上昇に伴いクリープ強度の違いは増大する傾向が認められる。Ni¹⁷⁾やAl⁵⁾がクリープ強度を低下させるとの報告があるが, ヒート間差が明瞭に確認された650℃に注目すると, 供試材6ヒートのクリープ強

度差とNiおよびAl量との間に明確な相関は認められない。なお, Al量が0.025 mass%未満の範囲では, Al量の違いはクリープ強度に影響しないことが報告されており¹⁸⁾, 供試鋼のAl量はいずれも0.025 mass%未満であったことから, クリープ強度との相関が認められなかったと考えられる。

3・2 供試材の組織観察結果

MGAヒートの受け入れまま材の長手方向に平行な断面を光学顕微鏡で観察したマクロ組織写真をFig.2に示す。ボイラ鋼管の外表面から内表面の全面に長手方向と平行な縞状のコントラストが多数認められる。他のヒートでも同様の縞状のコントラストは認められた。

Fig. 1. Creep rupture strengths of MGA, MGB, MGC, MGD, MGF and MGG heats of Grade T91 steel at 600, 625 and 650°C.

Table 1. Chemical composition (mass%) heat treatment condition, size of tube and grain size number of the steels studied.

Spec.	METI ASME	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	V	Nb
		0.07-0.14	0.20-0.50	0.30-0.60	≤ 0.020	≤ 0.010	≤ 0.40	8.0-9.5	0.85-1.05	0.18-0.25	0.06-0.10
MGA		0.10	0.38	0.40	0.015	0.001	0.12	8.53	0.96	0.21	0.076
MGB		0.09	0.34	0.45	0.015	0.001	0.20	8.51	0.90	0.205	0.076
MGC		0.09	0.29	0.35	0.009	0.002	0.28	8.70	0.90	0.22	0.072
MGD		0.10	0.29	0.41	0.010	0.001	0.10	8.41	0.90	0.185	0.07
MGF		0.11	0.25	0.42	0.013	0.001	0.06	8.41	0.91	0.20	0.08
MGG		0.10	0.38	0.37	0.018	0.002	0.12	8.60	0.95	0.190	0.08

Spec.	METI ASME	N	Al	Ti	Zr
		0.030-0.070	≤ 0.04 ≤ 0.02	— ≤ 0.01	— ≤ 0.01
MGA		0.050	0.014	<0.001	<0.001
MGB		0.042	0.016	0.001	<0.001
MGC		0.044	0.001	<0.001	<0.001
MGD		0.048	0.016	0.001	<0.001
MGF		0.053	0.001	0.006	<0.001
MGG		0.0458	0.002	<0.001	<0.001

Spec.	METI ASME	Normalizing	Tempering	Dimension	G.S.
		≥ 1040°C 1040-1080°C	≥ 730°C 730-800°C	— —	— —
MGA		1045°C / 10 min. AC	780°C / 60 min. AC	50.8 OD, 8.0 t	10.1
MGB		1050°C / 60 min. AC	760°C / 60 min. AC	50.8 OD, 7.3 t	9.3
MGC		1050°C / 10 min. AC	765°C / 30 min. AC	50.8 OD, 8.0 t	10.2
MGD		1050°C / 10 min. AC	780°C / 40 min. AC	50.8 OD, 8.9 t	10.2
MGF		1045°C / 60 min. AC	780°C / 60 min. AC	50.8 OD, 8.7 t	10.6
MGG		1050°C / 15 min. AC	790°C / 60 min. AC	50.8 OD, 9.0 t	10.7

METI: The Interpretation for the Technical Standard for Thermal Power Plant, KA-STBA28
ASME: Boiler and Pressure Vessel Code, SA-213/SA-213M Grade T91 AC: air cooling OD: outer diameter t: thickness

MGDヒートの受入れまま材の断面について、EPMAによる分析で得られたCr, C, VおよびNbの元素濃度マッピング像をFig.3に示す。ボイラ鋼管の長手方向と平行に合金元素濃度の高い帯状の層が認められ、上記4元素が同一の領域で濃度が高い傾向が認められる。

MGDヒートの受入れまま材の断面から作製したカーボン抽出レプリカについて、STEM-EDSによる分析で得られたCr, Nb, VおよびAlの元素マッピング像をFig.4に示す。 $M_{23}C_6$ 炭化物(赤色粒子)とV系MX(青色粒子)は観察領域全面に分布しているが、画像の上下中央の位置にはNb系MX(緑色粒子)と非金属介在物の Al_2O_3 と推察される粒子(白色粒子)が長手方向と平行に多数分布しており、 $M_{23}C_6$ 炭化物とV系MXも比較的多数存在している傾向が認められる。

上記の観察結果から、Fig.2で認められた縞状のコントラストは、合金元素濃度が高く、析出物や非金属介在物が多数存在する帯状の層の存在に対応するものと考えられる。合金元素濃度が高い領域では非金属介在物の数も多く観察されることから、凝固偏析により合金元素濃度が濃化した

Fig. 2. Macrostructure of MGA heat of Grade T91 steel in the as received condition.

Fig. 3. Elemental maps of EPMA on chromium, carbon, vanadium and niobium of MGD heat of Grade T91 steel in the as received condition.

領域が、ボイラ鋼管を成形するための熱間押し出しにより薄く引き延ばされ、肉厚方向に合金元素濃度の異なる領域が帯状に積層した組織が形成されたものと推察される。

凝固偏析が残存したと推察される領域(偏析帯)とそれ以外の部分の組織を比較するため、MGAヒートの受入れまま材の組織をEBSDで観察して求めたIPFマップをFig.5に示す。上の画像の上部中央に認められる黒い三角形のコントラストは、偏析帯の位置を示すためにビッカース硬さ試験機で付けた圧痕である。偏析帯以外の領域であるA領域と偏析帯に相当するB領域の拡大画像を比較すると、旧オーステナイト結晶粒やパケット、ブロック等は偏析帯内部の方が微細である。1050℃前後の焼ならし温度ではNb系MXの大部分が固溶せずに残存し、オーステナイト結晶粒の成長を阻害したためであると推察される。

受入れまま材の供試材6ヒートについて、内表面から外表面の肉厚全体についてマイクロビッカース硬さ

Fig. 4. STEM-EDS image of carbon extracted replica taken from MGD heat of Grade T91 steel in the as received condition.

Fig. 5. IPF map of MGA heat of Grade T91 steel in the as received condition.

(HV0.05) を計測し、Fig.6に示す。MGA, MGBおよびMGCヒートは肉厚方向にほぼ一定の硬さを示すが、MGD, MGFおよびMGGヒートの硬さには測定部位依存性が認められ、MGDおよびMGGヒートでは内表面から外表面に向けて硬さはわずかに上昇するのに対して、MGFヒートでは逆に内表面から外表面に向けて硬さはわずかに減少する傾向を示す。したがって、相対的にクリープ強度が高いMGA, MGBおよびMGCヒートの方が、肉厚方向に対する組織の均一性が高いことがわかる、

3.3 合金元素の偏析

前節では、凝固偏析が残存したと推察される合金元素の濃化した領域（偏析帯）が存在し、それが肉厚方向に積層され、偏析帯が層状に存在していることを明らかにした。そこで本節では、偏析の程度を定量的に評価するとともに、クリープ強度との関連性を検討する。

焼ならし熱処理温度である1050℃前後ではNb系MXの大部分は固溶せずに残存するが、 $M_{23}C_6$ 炭化物はその大半が固溶する¹⁹⁻²¹⁾。そこで、供試材6ヒートについて、1050℃で10 minの焼ならし熱処理を行った。MGGヒートの焼ならし熱処理後のSEM二次電子像をFig.7に示す。腐食の程度が少なく周囲よりも平滑な帯状の領域が、ボイラ鋼管の長手方向に平行に認められる。この領域では多量の $M_{23}C_6$ 炭化物が固溶してクロム濃度が増加したことにより、部分的に耐食性が向上していると推察される。

1050℃で10 minの焼ならし熱処理後のMGA, MGBおよびMGGヒートについて、SEM-EDSを用いて分析したCrマッピング像をFig.8に示す。観察位置は肉厚中央付近である。MGGヒートではクロム濃度の高い帯状の領域が数

多く認められる。MGAヒートでも層状のクロム濃度分布が認められるが、MGBヒートではクロム濃度分布に対応したコントラストの変化の程度は小さい。ボイラ鋼管長手方向のクロム濃度の変化は小さく、鋼管の肉厚方向にクロム濃度は大きく変化している。Fig.9のクロム濃度マッピング像は長手方向の縦200点、肉厚方向の横256点の分析結果である。そこで、長手方向200点のクロム濃度の平均値を求めて、肉厚方向に対する平均クロム濃度分布を評価した結果をMGA, MGBおよびMGGヒートに対して整理して、Fig.9に示す。MGGヒートは3ヒートの中で最も平均クロム濃度の変動幅が大きく、その程度は最も変動幅が小さなMGBヒートの3倍程度であり、MGAヒートの平均クロム濃度の変動幅の程度はMGBヒートとMGGヒートの中間程度である。そこで、肉厚方向約1 mmの範囲で、平均クロム濃度の標準偏差を各ヒートについて算出し、クリープ

Fig. 7. Secondary electron image of MGG heat of Grade T91 steel after renormalized for 10 min. at 1050°C.

Fig. 6. Distribution of micro Vickers hardness through wall thickness of Grade T91 steels.

強度との関連性を検討した。その結果、平均クロム濃度の標準偏差が大きなヒートほどクリープ強度が低い傾向を示すものの、両者の相関の程度は低かった。拡散に関するフィックの第一法則を式 (1) に示す。

$$J = -D(dC/dx) \quad (1)$$

ここで、 J は流束、 D は拡散係数、 C は濃度、 x は距離であり、 dC/dx は濃度勾配である。拡散の流束は拡散係数と濃度勾配の積で表されることから、濃度勾配の増大に比例して拡散は促進される。そこで、Fig.9に示す平均クロム濃度分布から、クロム濃度勾配の大きさを定量的に評価するための指標について検討を行った。

クロム濃度勾配の大きさを定量的に評価する指標の概念図をFig.10に示す。肉厚方向の一定区間、 X におけるクロム濃度の最大値と最小値の差、 ΔCr を肉厚方向の約1 mmの範囲で求め、 ΔCr の肉厚方向の標準偏差をクロム濃度勾配の大きさを示す指標とした。Fig.8に示すように、肉厚方向に偏析帯の幅や数が変化し、その程度がヒートによって異なっていることから、これらの差を表現する指標として ΔCr の肉厚方向の標準偏差が適当と判断した。また、 X の値を8~100 μm の範囲で変化させて ΔCr の標準偏差を求め、クリープ強度との相関を検討した結果、 X を約40 μm とした場合に、クリープ強度との間に最も良い相関が認められた。そこで、 X を約40 μm として評価した ΔCr の標準

偏差をクロム濃度勾配の大きさを示す指標として用いることとして、得られた値をTable 2に示す。本研究の供試材で認められた偏析帯の幅はヒートや部位によりばらつきはあるものの10~20 μm 程度であったことから、40 μm の範囲におけるクロム濃度差が濃度勾配の大きさを適切に評価することができたものと考えられる。

供試材6ヒートの650℃、応力50, 60, 70および80 MPaにおけるクリープ破断時間を ΔCr の標準偏差に対して整理して、Fig.11に示す。いずれの応力条件でも ΔCr の標準偏差が大きいほどクリープ破断時間は短く、低応力・長時間側で両者の相関の程度が増大する傾向が認められる。このことから、凝固偏析の残存に起因したクロム濃度分布の大きなヒートほど、クリープ破断強度は低下する傾向が認められた。

なお、偏析している合金元素はクロムだけではなく、他の合金元素もクロムと同様に偏析していると考えられる

Table 2. Standard deviation of ΔCr along wall thickness.

Heat	MGA	MGB	MGC	MGD	MGF	MGG
SD	0.060	0.047	0.063	0.068	0.068	0.079

Fig. 9. Distribution of average chromium concentration along wall thickness of MGA, MGB and MGG heats of Grade T91 steel.

Fig. 8. Chromium mapping of MGA, MGB and MGG heats of Grade T91 steel renormalized for 10 min. at 1050°C. (Online version in color.)

Fig. 10. Schematic illustration on the definition of ΔCr .

が、クロム添加量が8 mass%以上であるのに対して、クロム以外の合金元素は添加量が1 mass%以下であるため、濃度変動の程度が最も大きなクロム濃度に着目して偏析の程度を評価した。

3・4 クリープ強度に及ぼす偏析低減の効果

前節では、偏析の程度を定量的に示す指標を検討した結果、幅40 μm として評価した ΔCr の標準偏差とクリープ破断時間の間に相関が認められ、偏析の程度が大きなヒートほどクリープ破断時間は短い傾向を示すことを明らかにした (Fig.11)。そこで本節では、熱処理による偏析の低減を試みるとともに、クリープ強度に及ぼす偏析低減の効果を検討した。

1050℃で10 minと1200℃で10 minおよび20 hの3種類の異なる条件で焼ならし熱処理を行ったMGGヒートについて、SEM-EDSを用いて分析したCrマッピング像をFig.12に示す。1050℃で10 minの焼ならし熱処理材 (a) では、クロム濃度の高い帯状の領域が数多く認められるのに対して、1200℃焼ならし熱処理材 (b), (c) では、いずれの焼ならし熱処理時間でもクロム濃度の不均一な分布は認められない。このことは、1050℃に比べて1200℃の方が拡散による原子の移動が促進されることに加えて、Nb系MXの固溶量が増大し、未固溶の粗大なMX粒子の数が大きく低下し

Fig. 11. Relation between time to rupture at 650°C with standard deviation of ΔCr along wall thickness.

たことによるものと考えられる^{16,17,19)}。

そこで、偏析の程度が大きなMGGヒートと偏析の程度が小さなMGBヒートを用いて、偏析低減を目的とした熱処理を行った。熱処理条件をTable 3に示す。偏析低減を目的としてMGGヒートは1200℃と1250℃で各60 min (それぞれNo.1およびNo.2), MGBヒートは1200℃で60 min (No.4) の焼ならし熱処理を行った。1200℃以上の高温での焼ならし熱処理は偏析低減には有効であるが、旧オーステナイト結晶粒が著しく粗大化するため¹⁹⁾, 1200℃あるいは1250℃での焼ならし熱処理後に760℃で60 minの焼戻しを行った後、改良9Cr-1Mo鋼の標準的な条件である1050℃, 30 min.の焼ならしと780℃, 60 min.の焼戻しを行った。No.3の熱処理条件は、標準的な条件での焼ならし、焼戻し熱処理がクリープ強度に及ぼす影響を確認するためである。受入れまではMGGヒートの旧オーステナイト結晶粒径はMGBヒートに比べて微細であり、標準的な条件で

Fig. 12. Chromium mapping of MGG heat of Grade T91 steel after renormalizing for (a) 10 min. at 1050°C and (b) 10 min. at 1200°C, and (c) 20 h at 1200°C. (Online version in color.)

Table 3. Heat treatment condition, grain size number and hardness in the as received condition and after heat treatment.

No.	Heat	Heat treatment condition				As received		After heat treatment	
		Normalizing	Tempering	Normalizing	Tempering	G.S. No.	Hardness HV	G.S. No.	Hardness HV
1	MGG	1200°C/60 min., AC	760°C/60 min., AC	1050°C/30 min., AC	780°C/60 min., AC	10.7	223	9.4	231
2		1250°C/60 min., AC						9.0	223
3		—	—					10.6	224
4	MGB	1200°C/60 min., AC	760°C/60 min., AC			9.3	231	9.0	216

の焼ならし、焼戻し熱処理でも結晶粒径に変化は認められないが、偏析低減熱処理により結晶粒径はMGBヒートと同程度にまで粗大化する。これは、1050℃では偏析帯に存在する未固溶のMX炭窒化物が結晶粒の成長を阻害するが、1200℃以上ではNb系MXの多くも固溶して、結晶粒の成長を阻害する未固溶のMX炭窒化物がほぼ消失したためであると推察される。なお、熱処理前後で、硬さには大きな変化は認められなかった。

Table 3に示した4条件で熱処理を行った供試材について、Fig.9と同様の手法で評価した平均クロム濃度の肉厚方向に対する分布と、偏析の程度を示す指標である ΔCr の標準偏差をFig.13とTable 4に示す。分析位置は肉厚中央付近である。1200℃焼ならし熱処理材のMGGヒート (No.1) とMGBヒート (No.4) はクロム濃度のばらつきが小さく、受入れ材で認められたMGGヒートの偏析が大きく低減されている。一方、1250℃焼ならし熱処理材 (No.2) ではクロム濃度に大きな分布が認められ、偏析を低減する効果は小さい。このことは、1250℃がオーステナイト単相域の上限温度、すなわちオーステナイトとフェライトの二相域に近すぎるためであると推察される。また、標準的な条件である1050℃での焼きならし熱処理でも、偏析低減の効果は小さい。

MGGヒートの1200℃での偏析低減熱処理材 (No.1) と比較材 (No.3) および受入れまま材の650℃における応力-破断時間曲線をFig.14に示す。標準的な条件での焼なら

し、焼戻し熱処理材 (No.3) は、受入れまま材に比べて1.3～1.4倍程度のクリープ破断時間を示すが、偏析低減熱処理材 (No.1) は受入れまま材に比べて100 MPaでは約2.3倍、80 MPaでは約2.8倍の長いクリープ破断時間を示す。

MGGヒートの1200℃での偏析低減熱処理材 (No.1) と受入れまま材の (a) 600℃-120 MPaおよび (b) 650℃-70 MPaにおけるクリープ速度-時間曲線をFig.15に示す。いずれ

Fig. 14. Stress vs. time to rupture curves of MGG heat of Grade T91 steel in the as received condition and after heat treatment.

Table 4. Standard deviation of ΔCr along wall thickness.

Heat	MGG	No.1	No.2	No.3	MGB	No.4
SD	0.079	0.04	0.058	0.059	0.047	0.044

Fig. 13. Distribution of average chromium concentration along wall thickness of heat treated steels.

Fig. 15. Creep rate vs. time curves at (a) 600°C-120 MPa and (b) 650°C-70 MPa of MGG heat of Grade T91 steel in the as received condition and after normalizing heat treatment at 1200℃.

の試験条件でも偏析低減熱処理材のクリープ速度は受入れまま材の値よりも小さく、受入れまま材が破断した時間域においても偏析低減熱処理材は加速クリープ域の初期段階であることから、偏析低減によりクリープ強度は向上することが確認できる。

以上の結果から、偏析低減はクリープ強度向上に有効であることが確認された。さらに低応力条件のクリープ試験も継続中であり、600℃および650℃で数万時間域での偏析低減の効果についても今後検証する予定である。

3・5 クリープ強度に及ぼす偏析の影響

偏析低減熱処理により旧オーステナイト結晶粒径は粗大化しており、結晶粒径の変化がクリープ強度に影響を及ぼす可能性がある。しかし、改良9Cr-1Mo鋼のクリープ強度に及ぼす化学成分や組織因子の影響を検討した結果、10万時間程度の長時間クリープ強度は結晶粒径に依存するが、1万時間程度までのクリープ強度に及ぼす結晶粒径の影響は認められないことが報告されている²²⁾。したがって、前節で述べた偏析低減熱処理によるクリープ強度（約1万時間程度）の向上を旧オーステナイト結晶粒の粗大化で説明することはできない。

偏析帯の内外を分けて、 $M_{23}C_6$ 炭化物、V系MXおよびNb系MXの析出数密度を計測し、クリープ強度との相関を

調査した結果、V系およびNb系MXとクリープ強度との間には明確な相関は認められず、 $M_{23}C_6$ 炭化物の析出数密度とクリープ強度に相関が認められた。そこで、MGBおよびMGGヒートの受入れ材と600℃および650℃クリープ破断試験片の平行部について、偏析帯の内と外に分けて $M_{23}C_6$ 炭化物の析出数密度を計測し、クリープ破断時間に対して整理してFig.16に示す。偏析帯内の析出数密度はクリープ試験前は両ヒートで同程度であるが、クリープ破断後は偏析の強いMGGヒートの方が析出数密度は大きく低下していた。偏析帯の外では、クリープ試験前でも偏析の強いMGGヒートの方が析出数密度は小さく、クリープ破断後もMGGヒートの方が析出数密度は小さい。偏析の強いMGGヒートでは偏析帯内の合金元素濃度が高く、偏析帯の外は合金元素濃度が低下しているため、 $M_{23}C_6$ 炭化物の析出数密度が低下したと考えられる。したがって、偏析により偏析帯の外の領域では、析出強化量が低下していると考えられる。

MGBおよびMGGヒートの受入れ材と600℃-80 MPaおよび650℃-60 MPaクリープ破断試験片の平行部について、偏析帯の内と外に分けて大角粒界長さを計測し、クリープ破断時間に対して整理してFig.17に示す。ここで、大角粒界は5°～180°の方位差を持つ粒界と定義した。MGBヒート

Fig. 16. Changes in number density of $M_{23}C_6$ carbide particles inside and outside of segregation band of MGB and MGG heats of Grade T91 steel during creep exposure at (a) 600°C and (b) 650°C.

Fig. 17. Changes in length of high angle boundaries for inside and outside of segregation band of MGB and MGG heats of Grade T91 steel during creep exposure at 600°C-80 MPa and 650°C-60 MPa.

トよりも MGG ヒートの方が結晶粒が微細であることに对应して、クリープ試験前の大角粒界長さは、偏析帯の内外を問わず、偏析の強い MGG ヒートの方が長い。しかし、MGG ヒートはクリープ変形に伴う大角粒界長さの減少の程度が大きく、その傾向は 600°C よりも 650°C で顕著である。

MGB および MGG ヒートの受入れ材と 600°C-80 MPa および 650°C-60 MPa クリープ破断試験片の平行部について、偏析帯の内と外に分けて平均 KAM 値を計測し、クリープ破断時間に対して整理して Fig.18 に示す。ここで、平均 KAM 値は、計測視野全体の平均値である。クリープ破断後は平均 KAM 値の低下が認められ、600°C では MGB ヒートと MGG ヒートの低下の程度は同程度であったが、650°C では MGG ヒートの方が大きな低下傾向を示した。平均 KAM 値と転位密度には相関があることが報告されていることから²³⁾、偏析の強い MGG ヒートの方が、高温でのクリープ変形に伴う転位密度の減少速度が大きいと考えられる。

以上の結果から、偏析帯の内外ともに $M_{23}C_6$ 析出数密度、大角粒界長さおよび転位密度の減少速度が大きく、偏析の強いヒートでは焼戻しマルテンサイト組織の回復現象が促進されている。このことは、偏析の強いヒートでは焼ならし熱処理時の未固溶析出物が多く、オーステナイト結晶粒

の成長が阻害されるため結晶粒が微細であることに加え、合金元素の大きな濃度勾配が存在することにより、拡散による組織変化が促進されたためであると思われる。Fig.9 に示す Cr の濃度勾配とともに、Fe の濃度勾配が生じていることを確認しており、Fe の濃度勾配は Fe の拡散によるマルテンサイト組織の回復を促進したものと考えられる。Cr の濃度勾配は Cr の拡散による $M_{23}C_6$ 析出物の粗大化を促進し、結果として大角粒界をピン止めする $M_{23}C_6$ の析出数密度低下を促進しているものと考えられる。また、偏析に対応したクリープ強度のヒート間差は高温ほど顕著になることから、偏析がクリープ強度を低下させる要因としては、偏析帯の外の領域における析出強化量の低下よりも、拡散支配の組織変化による強度低下が主たる要因であると考えられる。拡散支配の組織変化は合金元素の濃度勾配により促進されることから、優れたクリープ強度を得るためには、偏析をできる限り低減して均質な合金元素濃度分布とすることが重要である。

4. 結言

改良 9Cr-1Mo 鋼 ボイラ 伝熱管材である ASME SA-213/SA-213M Grade T91 鋼のクリープ強度のヒート間差の要因を解明することを目的として、主にクリープ強度に及ぼす初期組織の影響に着目して検討を行い、以下の結果を得た。

- (1) 供試材 6 ヒートのクリープ強度にはヒート間差が認められ、その程度は高温になるほど増大したが、ヒート間差が明瞭に確認された 650°C では、クリープ強度を低下させると報告されている Ni および Al 量とクリープ強度との間には明確な相関は認められなかった。
- (2) 供試材には、合金元素濃度が高く、析出物や非金属介在物が多数存在する帯状の層に対応して、ボイラ鋼管の長手方向と平行な縞状のコントラストが多数認められた。凝固偏析により合金元素濃度が濃化した領域が、ボイラ鋼管を成形するための熱間押し出しにより薄く引き延ばされ、肉厚方向に合金元素濃度の異なる領域が帯状に積層した組織が形成されたものと推察した。
- (3) 肉厚方向に対する平均クロム濃度分布から、肉厚方向の一定区間、X におけるクロム濃度の最大値と最小値の差、 ΔCr を求め、 ΔCr の標準偏差をクロム濃度勾配の大きさを示す指標としたところ、X を約 40 μm として評価した ΔCr の標準偏差とクリープ破断寿命との間に比較的良好な相関が認められた。
- (4) 1200°C での再焼ならし熱処理により偏析の程度は低減したが、1250°C では十分な偏析低減の効果は得られなかった。1250°C はオーステナイト単相域の上限温度、すなわちオーステナイトとフェライトの二相域に近すぎるためであると推察した。

Fig. 18. Changes in average KAM value for inside and outside of segregation band of MGB and MGG heats of Grade T91 steel during creep exposure at 600°C-80 MPa and 650°C-60 MPa.

- (5) 1200℃での再焼ならし熱処理と760℃での焼もどし熱処理後に、改良9Cr-1Mo鋼の標準条件である1050℃、30 min.の焼ならしと780℃、60 minの焼戻し熱処理を行うことにより、650℃-100 MPaおよび80 MPaにおけるクリープ破断時間は約2.3~2.8倍に延長した。また、受入れ材が650℃-6,920 hおよび600℃-11,122 hでクリープ破断した低応力長時間条件においても、偏析低減によるクリープ強度改善の効果を確認した。
- (6) 偏析帯の内外ともに $M_{23}C_6$ 析出数密度、大角粒界長さおよび転位密度の減少速度が大きいことから、偏析の強いヒートでは合金元素の大きな濃度勾配が存在することにより、焼戻しマルテンサイト組織の回復現象が促進されることを明らかにした。
- (7) 以上の結果から、偏析がクリープ強度を低下させるのは、拡散支配の組織変化による強度低下が促進されるためであり、優れたクリープ強度を得るためには、偏析をできる限り低減して均質な合金元素濃度分布とすることが重要であると結論した。

謝辞

本研究は、平成27年度に日立金属株式会社、株式会社IHI、三菱重工業株式会社および物質・材料研究機構の4機関の共同研究として行い、平成28年度に電源開発株式会社、三菱重工業株式会社および物質・材料研究機構の3機関の共同研究として実施したものである。本研究の組織観察および分析では、原徹博士、原由佳氏および中村晶子氏に、熱処理では、飯田一彦氏に多大なるご指導を頂いたことを記して、謝意を表する。

文 献

- 1) F.Masuyama: *ISIJ Int.*, **41**(2001), 612.
- 2) V.Foldyna, Z.Kuboň, A.Jakobová and V.Vodárek: Microstructural Development and Stability in High Chromium Ferritic Power Plant Steels, The Institute of Materials, London, (1997), 73.
- 3) A.Strang and V.Vodarek: Microstructural Stability of Creep Resistant Alloys for High Temperature Plant Applications, The Institute of Materials, London, (1998), 117.
- 4) H.Kushima, K.Kimura and F.Abe: *Tetsu-to-Hagané*, **85**(1999), 841.
- 5) S.J.Brett, D.L.Oates and C.Johnston: Proc. Creep & Fracture in High Temperature Components – Design & Life Assessment Issues, DEStech Publications, Lancaster, (2005), 563.
- 6) ASME BPV Code Case 2864: 2016, 9Cr-1Mo-V Material Section I.
- 7) 発電用火力設備の技術基準—発電用火力設備の技術基準の解釈—, 火力原子力発電技術協会, 東京, (2007).
- 8) 発電用火力設備の技術基準—発電用火力設備の技術基準の解釈—, 火力原子力発電技術協会, 東京, (2014).
- 9) M.Tabuchi and Y.Takahashi: Proc. PVP2006-ICPVT-11, ASME, New York, (2006), PVP2006-ICPVT-11-93350.
- 10) M.Yaguchi, T.Matsumura and K.Hoshino: Proc. PVP2012, ASME, New York, (2012), PVP2012-78393.
- 11) 経済産業省, 発電用火力設備における高クロム鋼に対する寿命評価式について, (2005), http://www.meti.go.jp/policy/safety_security/industrial_safety/oshirase/2005/files/171214-1.pdf, (accessed 2005-12-14).
- 12) 経済産業省, 発電用火力設備における高クロム鋼に対する寿命評価式について, (2014), http://www.meti.go.jp/policy/safety_security/industrial_safety/oshirase/2014/06/2606303.pdf, (accessed 2014-5-30).
- 13) K.Kimura and M.Yaguchi: Proc. PVP2016, ASME, New York, (2016), PVP2016-63355.
- 14) NIMS Creep Data Sheet, No.43A, NIMS, Tsukuba, (2014).
- 15) ASME BPV Code, Section II-D: 2017, SA213/SA213M Grade T91.
- 16) 発電用火力設備の技術基準—発電用火力設備の技術基準の解釈—, 火力原子力発電技術協会, 東京, (2016), 160.
- 17) K.Kimura, K.Sawada and H.Kushima: Advances in Materials Technology for Fossil Power Plants, ed. by D.Gandy, J.Shingledecker and R.Viswanathan, ASM International, Materials Park, OH, (2011), 732.
- 18) K.Kimura and Y.Takahashi: Proc. PVP2012, ASME, New York, (2012), PVP2012-78323.
- 19) A.Matsuzaki, Y.Saito, O.Watanabe, C.Shiga and I.Nakagawa: *Tetsu-to-Hagané*, **76**(1990), 1108 (in Japanese).
- 20) M.Yoshino, Y.Mishima, Y.Toda, H.Kushima, K.Sawada and K.Kimura: *ISIJ Int.*, **45**(2005), 107.
- 21) S.Obara, T.Wakai, T.Asayama, Y.Yamada and T.Nakazawa: *Tetsu-to-Hagané*, **95**(2009), 417 (in Japanese).
- 22) K.Maruyama, J.Nakamura, N.Sekido and K.Yoshimi: *Mater. Sci. Eng. A*, **696**(2017), 104.
- 23) K.Kubushiro, Y.Sakakibara and T.Ohtani: *J. Soc. Mater. Sci. Jpn.*, **64**(2015), 106 (in Japanese).