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窒素の影響

庄 篤史*・池田 賢一*²・波多 聡*²・中島 英治*²

Effect of Nitrogen on Creep Rupture Strength and Toughness After Aging of an Austenitic Heat Resistant Steel

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

Synopsis : Creep-rupture tests and Charpy impact tests after long-term thermal aging were performed for three austenitic heat-resistant steels of which compositions were Fe-25%Ni-23.5%Cr-1%Mo-6%W-(0.11 to 0.27)%N-0.05%Ti-0.20%V-0.25%Nb-0.004%B by wt% to reveal the influence of nitrogen contents on the mechanical properties required for boiler tubes. Creep-rupture strengths of the steels at 700 °C for 6000 h were higher than 155 MPa. The material which showed the highest strength at 700 °C for 6000 h was the 0.21N steel. Nitrogen in the steels contributes to increasing the creep-rupture strength. The effect of nitrogen under higher stress condition became larger while the effect became smaller under lower stress condition. It was supposed that nitrogen decreased the effect of precipitation strengthening by stabilizing the austenite phase for a longer time while it increased the effect of solid solution strengthening. On the other hand, the Charpy impact value of all steels after aging at 700 °C for 1000 h became less than 10 J/cm². Nitrogen in the steels did not have a notable influence on the toughness after long-term thermal aging because precipitates of M₂₃C₆ and a tungsten-rich phase formed along grain boundaries deteriorated the toughness.

Key words : coal-fired power plant; austenitic heat resistant steel; nitrogen; creep rupture strength; toughness.

1. 緒言

近年、世界的に二酸化炭素の排出量削減が求められている。二酸化炭素の大きな排出源の一つとして、石炭火力発電システムがあるが、火力発電は世界各国の主要な電力源であるので、必要不可欠なシステムである。二酸化炭素の排出量削減には、火力発電の蒸気条件の高温・高圧化による発電効率の向上が有効である。現在の石炭火力発電システムは、最高600℃－25MPaの主蒸気条件で運転されている。日欧ではさらに700℃－約35MPaまで条件を引き上げるための実証研究が進んでいる^{1,2)}。これが実現すれば、発電の送電端効率は、現状の42%から最高48%まで向上するものと見積もられている。このような背景から、今後確実に蒸気条件の高温・高圧化が進展していくものと予想される。

上記の高効率火力発電を実現するために、優れた高温強度を有する耐熱材料が求められている。その一つに、700℃－10万時間におけるクリープ破断強度が100MPa以上のオーステナイト系耐熱鋼が求められている³⁾。Ni基耐熱合金では目標の強度を満足できるものの、高価な材料であるために経済性に課題がある。そのため、耐熱鋼による目標強度の達成が期待されている。さらに、他の重要な機械的

特性として、時効後の高靱性が求められる。具体的には、長期間の使用後も30J/cm²以上のシャルピー衝撃値を保持していることが求められている⁴⁾。

本研究は、これまでに開発された高強度オーステナイト系耐熱鋼あるいは耐熱合金⁵⁻⁷⁾の基本組成を考慮し、モデル鋼を作製して、クリープ破断強度に影響を及ぼす窒素に着目した。一般的に、オーステナイト系耐熱鋼における窒素は、固溶強化、析出強化として働き、クリープ破断強度を改善させる元素として知られている^{5,8)}。しかし、Mo、W添加鋼に窒素を添加した場合、窒化物を析出させて靱性が低下するとの知見⁹⁾があり、窒素は必ずしも一義的に良い影響をもたらす元素とは限らない。そこで本研究は、オーステナイト系耐熱鋼のクリープ破断強度と時効靱性におよぼす窒素の影響を明らかにすることを目的とした。

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。これまでに開発された高強度オーステナイト系耐熱鋼や耐熱合金の多くは、Mo、W、Ti、Nb、V、BおよびNが添加されている^{10,11)}。本研究では、特に強度が高い耐熱鋼と耐熱合金の組成⁵⁻⁷⁾

平成23年9月20日受付 平成23年12月8日受理 (Received on Sep. 20, 2011; Accepted on Dec. 8, 2011)

* 山陽特殊製鋼(株) 研究・開発センター (Research & Development Center, Sanyo Special Steel Co., Ltd., 3007 Nakashima Shikama-ku Himeji-Shi Hyogo 672-8677)

*2 九州大学大学院総合理工学研究院 (Faculty of Engineering Sciences, Kyushu University)

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

Steel	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	Al	Ti	V	W	Nb	B	N
0.27N	0.03	0.5	1.8	0.003	0.003	24.8	23.3	1.0	<0.001	0.05	0.20	5.9	0.25	0.004	0.27
0.21N	0.03	0.5	1.6	0.002	0.003	24.4	23.8	1.0	<0.001	0.03	0.23	6.0	0.24	0.004	0.21
0.11N	0.02	0.5	1.6	0.001	0.003	24.8	23.5	1.0	<0.001	0.05	0.19	6.0	0.25	0.004	0.11

に注目した。基本組成をFe-25%Ni-23.5%Cr-1%Mo-6%W-0.05%Ti-0.2%V-0.25%Nb-0.004%Bとして、窒素を0.11%から0.27%まで変化させた三種類の材料を作製した。(以下、0.11N鋼, 0.21N鋼および0.27N鋼と示す。) 実験素材には、真空誘導溶解炉で100kgインゴットを溶製し、外径20mmの丸棒に熱間鍛造後、固溶化熱処理(1250℃, 0.5h加熱保持後水冷)したものを用いた。

2・2 力学試験

2・2・1 クリープ破断試験

クリープ破断試験には、シングル型とマルチプル型試験機を用いた。試験片には、JIS Z 2271に規定されている直径6mmの試験片(標点距離30mm, 機械加工仕上げ)を用いた。試験温度は700, 750および800℃である。試験応力は、各温度でそれぞれ、150~400MPa, 121~330MPaおよび90~290MPaとした。

次に、クリープ破断強度の変化は、破断材の硬さ変化と一致するので、700℃クリープ破断試験片の平行部(試験片破面から長手方向に10mm離れた標点間内の部位)と試験応力の影響が小さいつかみ部(以下、ねじ部)の断面について、ビッカース硬さを測定した。

2・2・2 時効衝撃試験

固溶化熱処理した試験片をさらに、700, 750および800℃で、10h~10000hの熱処理を施し、シャルピー衝撃試験を行った。試験片は、JIS Z 2242で規定されている幅10mm, 2mm-Vノッチを有する形状とし、室温にて試験した。

2・3 相平衡計算

析出物の生成やマトリクス中の固溶元素含有量の低下は、クリープ破断特性や時効衝撃特性に大きな影響を与える。そこで、熱力学的平衡計算ソフト(Thermo-Calc, データベースTCFE6)を用いて、Table 1に示した試料の700℃におけるマトリクス組成、析出相、組成および相量を求め、組織観察結果と一致するか確認した。

2・4 組織観察

固溶化熱処理した試験片を700℃と800℃で1000hの熱処理を施し、透過電子顕微鏡(TEM)観察を行った。10%過塩素酸-メタノール溶液を用いたTwin-jet式電解研磨あるいは、集束イオンビーム(FIB)加工にて薄膜試料を作製し、日立製作所製HF-2000, 加速電圧200kVで観察した。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

分光法(EDS)で定量分析した。同時に、析出物の電子線回折を行い、結晶構造の同定を試みた。

さらに、破断材断面の組織観察を行った。700℃のクリープ破断試験片の破面から長手方向に10mm離れた平行部と、破面近傍のクラック発生部について行った。平行部は、電界放射型走査電子顕微鏡(FE-SEM)で観察し、同時にEDSにて析出物の定量分析を行った。破面近傍のクラックは、試験片の断面を鏡面研磨後、20%硫酸水溶液で電解エッチングし、光学顕微鏡にて破断形態を観察した。

シャルピー衝撃値の低下原因を特定するために、0.27N鋼, 700℃時効材の衝撃試験片の破面を走査電子顕微鏡(SEM)で観察した。

3. 結果および考察

3・1 クリープ破断特性に及ぼす窒素量の影響

Fig.1に700℃, 750℃および800℃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。さらにFig.2に、Fig.1の応力-破断時間の関係から求めた、700℃と800℃におけるクリープ破断強度に及ぼす窒素量の影響を示す。窒素は破断強度の向上に寄与し、特に、破断時間が短い高応力域で大きな効果を示している。試験温度が高温あるいは、破断時間が長くなるにしたがって、徐々に窒素の効果は小さくなった。700℃についてみれば、3000hまでは窒素量の増加にともなって、破断強度が高くなる。しかし6000hになると、0.27N鋼, 0.21N鋼および0.11N鋼の破断強度はそれぞれ、173MPa, 176MPaおよび157MPaとなり、中間組成の0.21N鋼の強度が最も高くなった。すなわち長時間破断条件になると、0.21%以上の窒素量は強度を低下させる要因であった。また、800℃-1000hの条件でも同じ傾向となった。破断強度に及ぼす窒素量の効果は、0.11%から0.21%までの低窒素濃度域で顕著であり、より高濃度域ではその効果は減少していた。

3・2 時効衝撃特性に及ぼす窒素量の影響

Fig.3に、700℃で時効熱処理した時の衝撃値と時効時間の関係を示す。衝撃値は、いずれの試料も10hを超えると著しい低下を示した。時効時間が1000hになると、0.27N鋼, 0.21N鋼および0.11N鋼の衝撃値は、それぞれ7, 6および10J/cm²まで低下し、すべて目標値の30J/cm²を下回った。

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

Fig.4に、700℃時効材の衝撃値と窒素量の関係を示す。100h時効材では、窒素量の増加にともなって、衝撃値は単調に低下していた。しかし、1000hと3000h時効材の衝撃値は、窒素量に依存しなかった。

3・3 組織変化に及ぼす窒素の影響

3・3・1 Thermo-Calc 計算

Thermo-Calc 計算によると、700℃で生じる析出物は、 σ 相、Laves相、 Cr_2N 相、Z相および M_{23}C_6 相であった。各析出物の組成は、窒素量によらずほぼ同じで、重量%で、 σ 相が41Cr-32Fe-16W-8Ni-3Mo、Laves相が59W-23Fe-15Cr-3Mo-1Ni、 Cr_2N 相が76Cr-11N-9V-2Mo-1Nb、Z相が35Nb-33Cr-17V-10N-5Feおよび M_{23}C_6 相が69Cr-13Mo-6Fe-6W-5C-1Niであった。700℃におけるオーステナイト母相の組成も、窒

Fig. 2. Effect of nitrogen content on creep rupture strength at 700 °C (a) and 800 °C (b).

* As ST : As solution-treated at 1250 °C for 0.5 h and then water quenched.

Fig. 3. Time evolution of Charpy impact value by thermal aging at 700 °C.

素量によらずほぼ同じであった。Fig.5にThermo-Calc 計算によって導き出された、700℃における析出相量に及ぼす窒素の影響を示す。析出量の最も多い相は、 σ 相であった。窒素量の増加にともなって、 σ 相とZ相の析出量は減少し、 Cr_2N とLaves相の析出量は増加する傾向にあった。

3・3・2 時効材の組織

Fig.6に、0.27N鋼と0.11N鋼の700℃－1000h時効材TEM

Fig. 4. Effect of nitrogen content on toughness after thermal aging at 700 °C.

Fig. 5. Effect of nitrogen content on amount of equilibrium phases of the investigated steels at 700 °C calculated by Thermo-Calc with TCFE6 database.

Fig. 6. TEM micrographs of the steels aged at 700 °C for 1000 h. (a) and (b) : 0.27N steel, (c) and (d) : 0.11N steel

像を示す。両者のTEM像より明らかなように、0.27N鋼と0.11N鋼で明瞭な相違は見出せない。どちらも、粒界には、連結した析出物と粒状の析出物が確認される。電子線回折にて、前者の連結した析出物は、 $M_{23}C_6$ 相と同定された。一方、後者の粒状の析出物は回折像が得られず、同定できなかった。この析出物は、タングステンを多く含み、Thermo-Calcで求められたLaves相に近い化学組成を示していた(以下、W-rich相と呼ぶ)。粒内には、針状と粒状の析出物が存在し、これらのほとんどがW-rich相で、まれに $M_{23}C_6$ 相であることが確認された。ところが、700℃-1000h時効材においては、700℃のThermo-Calc計算で、最も析出量の多い析出物と計算された σ 相と、他の Cr_2N 相などは確認できなかった。

Fig.7に、0.27N鋼と0.11N鋼の800℃-1000h時効材TEM像を示す。700℃時効材の組織とは異なり、窒素量によって差が認められた。0.27N鋼では、粒界(a)に連続的な $M_{23}C_6$ 相と粒状のW-rich相が、粒内(b)に針状または粒状のW-rich相が認められた。これらは、Fig.6の700℃-1000h時効材で確認された析出物が粗大化した状況と観ることができる。一方、0.11N鋼では、粒界に粗大な σ 相と針状または粒状のW-rich相が確認された。このことから、窒素量の増加は、高温における σ 相の析出を抑制する効果があることがわかった。

3・3・3 クリープ破断試験片の組織と硬さ

Fig.8に700℃で破断した試料の平行部のSEM反射電子像を示す。EDSで分析された析出相は、Crのみが高いも

Fig. 7. TEM micrographs of the steels aged at 800 °C for 1000 h. (a) and (b) : 0.27N steel, (c) and (d) : 0.11N steel

Fig. 8. SEM backscattered electron images at gauge section 10 mm away from fracture surface after creep rupture tests at 700 °C.

の、Wが高いもの、およびCrとFeが高いもの、三種類に分けられた。時効材のTEM像(析出物形態)、化学組成および電子線回折結果から、それぞれの相は、 $M_{23}C_6$ 相、W-rich相および σ 相と推定された。窒化物は観察されなかった。

0.27N鋼では、227h破断材(a)から6664h破断材(d)まで、粒界には $M_{23}C_6$ 相とW-rich相が、粒内にはW-rich相が観察された。W-rich相は時間経過にともなって粗大化し、 σ 相は確認されなかった。0.21N鋼の組織は、1195h破断材(g)まで0.27N鋼と同様の組織形態であったが、6167h破断材(h)になると、新たに粒界と粒内に σ 相が認められた。0.11N鋼では、1558h破断材(k)でW-rich相と σ 相が認められ、10396h破断材(l)になると、粒界と粒内の σ 相が粗大化していた。

以上の結果から、700℃におけるクリープ試験中の組織変化において、窒素は σ 相の生成を抑制する効果があり、特に0.21%を超える窒素量の時、大きな効果を示した。また何れの破断材にも窒化物が確認されなかったことから、窒素は、主に固溶強化によってクリープ破断強度の向上に寄与しているものと考えられる。

ここで、3・3・1節のThermo-Calcによる700℃の平衡相計算結果と組織観察結果を比較する。平衡相計算で、全ての供試材において σ 相が求められた一方、組織観察では0.27N鋼だけ σ 相が確認されなかった。このことから、計算結果と観察結果の間には、ずれがあることがわかった。ただし、計算において、 σ 相の量は窒素量の増加により減少する傾向を示していたことから、定性的な傾向は一致しているものと考えられる。

Fig.9に、700℃で破断した試験片の破面近傍で観察されたクラックの光学顕微鏡像を示す。鋼種、応力条件によらず、クラックは全て結晶粒界で生じていた。しかしながら、クラックの形態は、高応力と低応力の条件で違いが見られた。200MPa以上の比較的高い応力では、Fig.9(a)~(b), (d)~(e)および(g)に示すように、粒界三重点を起点とする、くさび型のき裂のみが観察された。これに対して、175MPaより低い応力では、Fig.9(c), (f)および(h)のように、くさび型き裂と丸型キャビティの混合型であった。

Fig.10に、700℃破断試験片のつかみ部と平行部の硬さを示す。応力の影響を受けないつかみ部の硬さは、すべて約

Fig. 9. Optical micrographs of the cracks observed in gauge section after creep rupture tests at 700 °C.

300h以降で大きく上昇し、6000hで310HV以上に達した。この硬さ上昇は、Fig.8のSEM像から、 $M_{23}C_6$ 相、W-rich相および σ 相の析出によるものと考えられる。

一方、応力の影響を受ける平行部の硬さ変化は、つかみ部の変化傾向とは異なっていた。0.21N鋼と0.11N鋼の硬さ変化は、上昇傾向であったのに対し、0.27N鋼の硬さ変化は、350HVから310HVにほぼ単調に減少する変化であった。なお、0.27N鋼においては、200hより前に、0.21N鋼や0.11N鋼よりも短時間で硬さが急激に上昇したものと考えられる。200～300h時点の0.27N鋼の平行部硬さは、約350HVで、応力の影響を受けないねじ部よりも約100HV高く、また、ねじ部の最高硬さ(313HV)よりも高いことから、0.27N鋼の平行部硬さの減少は、応力により生じた転位が、析出物の成長により回復することで現れたものと考えられる。一方、6000hにおける0.27N鋼の硬さは、約310HVで、0.21N鋼と0.11N鋼に対して約20HV低くなった。これは、Fig.8のSEM像から、窒素のオーステナイト相安定化効果で0.27N鋼に σ 相が析出せず、析出による硬化が弱められたためと考えられる。

以上の結果から、本成分系の窒素は、固溶強化により強度向上に寄与する一方で、オーステナイト相を安定化させ、析出による強化を弱める働きを示しているものと考えられる。この結果、供試材の中で中間組成の0.21N鋼が、700℃－6000hにおいて、最も高いクリープ破断強度を示したものと考えられる。

3・4 衝撃試験片破面

Fig.11に、0.27N鋼の固溶化熱処理材と700℃時効材の衝

* As ST : As solution-treated at 1250 °C for 0.5 h and then water quenched.

Fig. 10. Hardness in grip section (a) and at gauge section (b) 10 mm away from the fracture surface after creep rupture tests at 700 °C.

* Arrows in the figures indicate wedge-type cracks.

Fig. 11. SEM micrographs of impact fracture surfaces of 0.27N steel as solution-treated (a) and after aging at 700 °C (b, c and d).

撃試験破面のSEM像を示す。Fig.11(a)に示すように、高い衝撃値の固溶化熱処理材は、延性を示すディンプル破面であった。100h時効材(b)の破面は、粒界破壊の形態を示しており、ごく一部にディンプルが認められた。1000h時効材(c)は、一面が粒界型の破面であった。1000h時効材の破面を、さらに拡大すると(d), 粒界面は微小な凹凸を生じていた。

衝撃値が低い試験片は、全て粒界型で破壊していることから、衝撃値の低下は、時効熱処理で生じた粒界析出物が関与したものと考えられる。Fig.6(a)に示した700℃－1000h時効熱処理材のTEM像にて、粒界には連続状のM₂₃C₆相とW-rich相が確認されていることから、これらの化合物相が衝撃値の著しい低下をもたらしたものと考えられる。

4. 結言

クリープ破断強度と時効靱性におよぼす窒素の影響を明らかにするために、窒素量の異なるFe-25%Ni-23%Cr-1%Mo-6%W-Ti, V, Bで表されるオーステナイト系耐熱鋼を作製して、以下の結果が得られた。

(1) 0.27N鋼, 0.21N鋼および0.11N鋼の700℃－6000hにおけるクリープ破断強度は、それぞれ173MPa, 176MPaおよび157MPaとなり、6000hの時点で最も高い強度を示した材料は、中間組成の0.21N鋼であった。

(2) 窒素は、クリープ破断強度の向上に寄与する。高い応力の短時間破断条件に対する効果は大きい、低い応力の長時間破断条件に対しては効果が小さい。この原因は、

窒素が固溶強化因子として強化に寄与する一方で、オーステナイト相を安定化させて析出強化を弱める働きを示すためと考えられた。

(3) 三種類の供試材の衝撃値は、何れも700℃－1000hの時効で10J/cm²以下となり、目標の30J/cm²を下回った。

(4) 窒素は、700℃の長時間の時効衝撃特性に対して、影響がなかった。これは、窒素量に関わらず、比較的短時間で粒界にM₂₃C₆相とW-rich相が連続状に析出するためである。

文 献

- 1) M.Fukuda: Materials for 9th Liege Conf. on Materials for Advanced Power Engineering, ed. by J. Lecomte-Beckers et al., (2010), 5.
- 2) H.Tschaffon: Materials for 9th Liege Conf. on Materials for Advanced Power Engineering, ed. by J. Lecomte-Beckers et al., (2010), 20.
- 3) M.Takeyama: *NMS-ISIJ*, **194**・**195** (2008), 1.
- 4) P.R.Boyles, O.Miyahara, T.Fukui, Y.Minami, M.Igarashi, H.Mimura, A.Iseda, H.Okada, N.Komai, M.Prager, R.Masuyama and S.Yamamoto: WRC Bulletin 517, Dec (2006), 1.
- 5) T.Takahashi, M.Sakakibara, M.Kikuchi, T.Ogawa, S.Araki and T.Fujita: *Tetsu-to-Hagané*, **76** (1990), No.7, 1134.
- 6) T.Ishitsuka and H.Mimura: *JSME International Journal, Series A*, **45** (2002), No.1, 110.
- 7) H.Senba, M.Igarashi, Y.Yamadera, A.Iseda and Y.Sawaragi: 私信.
- 8) Y.Sawaragi, H.Teranishi, H.Makiura, M.Miura and M.Kubota: *Sumitomo Met.*, **37** (1985), No.2, 66.
- 9) Y.Sawaragi, H.Teranishi, K.Yoshikawa, H.Makiura and N.Otsuka: 私信.
- 10) 発電用火力設備の技術基準, 社団法人火力原子力発電技術協会, (2008), 166.
- 11) H.Mimura: *NMS-ISIJ*, **171**・**172** (1999) 97-127.