12%Cr**フェライト系耐熱鋼**TAF[®]650の クリープ破断強度の改善

Improvement of Creep Rupture Strength of 12% Cr Ferritic Heat-resistant Steel, TAF[®]650

上原利弘^{*} 藤田利夫^{**}

Toshihiro Uehara Toshio Fujita

近年,USC(超々臨界圧)発電プラントの効率向上を目的として,蒸気温度が上 昇してきている。600~650 以上のUSC発電プラントのタービンブレードやボルト に使用される材料には,クリープ破断強度などの優れた高温での機械的特性が要求 される。本用途にW,Co,Bを含む高強度12%Crフェライト系耐熱鋼TAF650が開発 された。TAF650の成分は高温での組織が安定であるように設計された。しかし, TAF650の1,000h以上の長時間クリープ破断強度は,1,000h程度以内の短時間試験デ ータから得られたラーソンミラー曲線を用いた推定値より低かった。本研究の目的 は,TAF650の600~650 での長時間クリープ破断強度を改善することである。 TAF650のクリープ破断強度に及ぼすNi,Co,Bなどの量の影響を調べた結果,Co, Niなどのオーステナイト生成元素の低下およびBの増加がTAF650の長時間クリープ 破断強度の低下を抑制することがわかった。

Recently, steam temperature in USC (ultra super critical) power plant has been increasing in order to improve the efficiency. Superior high temperature mechanical properties such as creep rupture strength are required for materials applied for turbine blades and bolts of USC power plant above 600-650 . A high strength 12% chromium ferritic heat-resistant steel, TAF650, which contains W, Co, and B, was developed for these applications. Chemical compositions of TAF650 were determined to make the microstructure stable at elevated temperatures. But the creep rupture strength of TAF650 at longer time than 1,000 hours deviated from the estimation from Larson-Miller curve obtained from the data within about 1,000 hours. The present study is aimed at improving the long time creep rupture strength of TAF650 at 600-650 . The effect of the contents of Ni, Co, B, etc. on the creep rupture strength of TAF650 was investigated. It is found that the decrease of the austenite forming elements such as Co and Ni and the increase of B suppress the degradation of long time creep rupture strength of TAF650.

● 緒 言

近年,地球環境保護の観点からCO2排出量の抑制が求 められる中,また化石燃料の消費節約のために,USC火 力発電プラントの高効率化が要求されている。USC発電 プラントの蒸気タービンの効率を改善するためには,タ ービンブレードやボルトに使用される耐熱鋼に対して高 い高温強度を有する材料が必要となってくる。そこで, 筆者らは600~650 で高いクリープ破断強度を有する 12%Crフェライト系耐熱鋼「TAF®650」を開発した¹⁾。高 温で高いクリープ破断強度を得るためには,高温で組織 を安定にする必要がある。TAF650は高温で組織が安定 となるよう合金設計された材料であり,開発時点では, 約2000hまでの比較的短時間のクリープ試験結果から Larson-Millerパラメータを用いて10,000~100,000hの長 時間でのクリープ破断強度の予測を行なった。しかし, その後長時間試験を行なった結果得られた長時間クリー プ破断強度は,短時間試験結果から推定したクリープ破 断強度よりも低いことがわかってきた。そこで, TAF650の長時間クリープ破断強度の改善が必要となっ た。本研究では,TAF650の長時間クリープ破断強度を 改善するために,TAF650の長時間クリープ破断強度低 下に影響する合金元素としてNi,Co,Bなどを取り上げ, これら合金元素が長時間クリープ破断強度に及ぼす影響 について調べた。

② 研究方法

2.1 合金設計

TAF650の化学成分を**表1**に示す。12%Crフェライト 系耐熱鋼の600~650 における長時間クリープ破断強

^{*} 日立金属株式会社 冶金研究所 工学博士

^{**} 東京大学名誉教授 工学博士

Metallurgical Research Laboratory, Hitachi Metals, Ltd.

^{*} Emeritus Professor of the University of Tokyo

度は,MoよりもWを多く添加することによって改善されることが知られており,TAF650にはWを従来材より も多い2.6mass%添加している。また,長時間加熱中の 組織安定化を狙って,長時間加熱中に炭化物,窒化物の 組織変化を起こさせるC,Nを比較的低い量に抑制して いる。さらに,低C,低Nと高Wの成分バランスによる

フェライト生成傾向を抑制するために,オーステナイト生成元素であるCoを約2.9mass%添加している。このような合金設計によってTAF650が高いクリープ破断強度を得ることを可能にした。

しかし,長時間クリープ破断試験を行なった結果, TAF650の組織は狙いと異なり,比較的短時間に変化す ることがわかってきた。これは主としてクリープ破断試 験中にLaves相(Fe2W)が多く析出し,加熱初期には強 化に寄与するものの,長時間試験中にLaves相が粗大化 して強化に寄与しなくなること,およびLaves相の析出 によって固溶W量が低下してWの固溶強化の低下が起こ るによると考えられている。そこで,Laves相の析出を 抑制することを狙って,オーステナイト生成元素である Co,Niの量を低下させる検討を行なった。しかし,Co, Niなどのオーステナイト生成元素を減少させることは,

フェライト相の生成傾向を増すことに繋がる。フェ ライト相生成の可能性を見積もるために,(1)式に示す Cr当量(Creq.)を使用した。

Creq.=(%Cr)+6x(%Si)+4x(%Mo)+1.5x(%W) +11x(%V)+5x(%Nb)-40x(%C)-2x(%Mn) -4x(%Ni)-2x(%Co)-30x(%N)......(1)

Cr当量の目安として,12CrWCoB鋼では,鋼塊サイズ により異なるが9.51%²⁾,または6.44%,6.24%³⁾で フ ェライト相が生成されないという報告がある。また,B はクリープ破断強度の向上に有効であることが知られて おり,TAF650はすでにBを0.015mass%含んでいるが, さらにB量を増加させることも合わせて検討した。

2.2 試料および実験方法

用いた試料の化学成分を表1に示す。TAF650以外の3 つの改良合金はいずれもCo,Niを低下させている。す なわち,TAF650LCOはCoを1.2mass%まで,TAF650R, TAF650BはCoを2~2.2mass%程度まで低下させている。 また,TAF650BはTAF650RのB量を0.025mass%まで増 加させている。

A1量については低く制御しており,TAF650で 0.009mass%,TAF650R,TAF650Bで0.001mass%であっ たが,TAF650LCOのみやや高い0.033mass%である。各 試料のCr当量を表1に合わせて示す。改良合金のCr当 量はTAF650より大きく フェライト相の生成しやすい 成分系に近づいている。

実験には10~150kgの鋼塊を用い,熱間鍛造によって TAF650LCOは30mm^t×90mm^wの角材に,TAF650R, TAF650Bは30mm角に仕上げた。また,TAF650は70mm

の丸棒材を用いた。いずれも熱処理として, 1,100 ×1h,油冷の焼入れ後,700 ×2h,空冷の焼 戻しを行なった。

熱処理ままの縦断面のミクロ組織は光学顕微鏡を用い て観察した。クリープ破断試験は600~700 の温度で 行なった。クリープ破断試験後の試験片の組織は透過型 電子顕微鏡(以下,TEMという)を用いて観察した。 TEM用薄膜は電解研磨によって作製した。TEMでは, 組織観察を行なうとともに,マトリックスの成分を EDX分析した。EDX分析は各試料について析出物を避 けて,5点ずつ行なった。

● 結果および考察

3.1 TAF650のクリープ破断特性

TAF650のクリープ破断試験結果を図1に示す。 TAF650の応力-破断時間曲線は,約1,000h以内の短時間 でほぼ直線関係にあるが,約1,000hを超えると応力-破 断時間曲線が曲がり,クリープ破断強度の低下が起こる。 特に600 では約6000h,625 では約2500h,650 では 約1,000h付近から急激な強度低下がある。これは, 0.5mass%Ni 2.9mass%CoによりFe2Wの析出が促進され, Wによるマトリックスの固溶強化が低下し,回復が急速 に進行したものと考える。一方,700 では応力-破断時 間曲線に大きな曲がりはみられず,急激な強度低下は起 こらないが,これは700 ではFe2Wの析出があまり多く ないためである。

3.2 改良合金の熱処理組織

TAF650および改良合金の熱処理ままの光学顕微鏡組 織を図2に示す。TAF650(2.9mass%Co),TAF650R (2.29mass%Co),TAF650B(2.05mass%Co)にはフェ ライト相が存在しなかったが,TAF650LCO (1.17mass%Co)にはフェライト相が存在した。Co, Niの低減によってフェライト相が生成しやすくなって いる。Cr当量については,6.94(TAF650R),7.26 (TAF650B)ではフェライト相の生成はないが,8.7 (TAF650LCO)ではフェライト相が生成する。フェ ライト相の生成傾向に及ぼすCo量の影響を示す計算平 衡状態図を図3に示す。この平衡状態図はThermo-Calc を用いて計算したものである。

表1 試料の化学成分(mass%)

Table 1 Chemical compositions of specimens (mass%).

Specimen	С	Si	Mn	Ni	Cr	W	Мо	V	Co	Nb	Fe	N	В	AI	Cr.eq
TAF650	0.10	0.09	0.50	0.51	10.88	2.55	0.14	0.19	2.90	0.10	bal.	0.0250	0.013	0.009	4.81
TAF650LCO	0.13	0.03	0.18	0.11	10.51	2.40	0.14	0.23	1.17	0.07	bal.	0.0230	0.011	0.033	8.70
TAF650R	0.12	0.05	0.10	0.11	10.20	2.52	0.15	0.21	2.29	0.08	bal.	0.0229	0.014	0.001	6.94
TAF650B	0.12	0.06	0.09	0.10	10.18	2.56	0.15	0.21	2.05	0.08	bal.	0.0297	0.025	0.001	7.26



図1 TAF650のクリープ破断試験結果

Fig. 1 Result of creep rupture tests of TAF650.



Fig. 2 Microstructures of specimens as heat-treated.



図3 Fe-0.1C-0.1Mn-0.1Ni-10.5Cr-2.6W-0.15Mo -0.2V-0.08Nb-xCo-0.025N合金の計算平衡状態図 Fig. 3 Calculated phase diagram of Fe-0.1C -0.1Mn-0.1Ni-10.5Cr-2.6W-0.15Mo-0.2V -0.08Nb-xCo-0.025N alloy. 図3より,Co量が増加するにつれてオーステナイト 相領域が拡大することがわかる。1,100 からの焼入れ の場合,フェライト相の生成を抑制するためには,約 1.5mass%以上のCo添加が必要である。

3.3 改良合金のクリープ破断特性

改良合金のクリープ破断試験結果をTAF650の結果と 合わせて図4に示す。改良合金のクリープ破断強度は, 約1,000h以内ではTAF650とほとんど変わらないが,約 1.000h以上の長時間側で大きく改善されている。改良合 金の中では、1.17mass%CoのTAF650LCOより約 2mass%CoのTAF650R, TAF650Bの方が1,000h以上の長 時間クリープ破断強度が高い。1.17mass%Coの TAF650LCOのクリープ破断強度の改善度合いが約 2mass%CoのTAF650R, TAF650Bに比べて十分でないの は,TAF650LCOには フェライト相が存在すること, およびAl量が高いことによるものと考えられる。特に, Al量については, Alが0.02mass%以上含まれると, 650 での12%Cr鋼の軟化が著しいとの報告³⁾があるの で,Al量は低くする必要がある。改良合金TAF650Rお よびTAF650Bの長時間クリープ破断強度は,約3,000h付 近でのTAF650との比較から,改良合金の650 の破断寿 命がTAF650の625 の破断寿命より長いので,少なくと も25 以上のクリープ破断強度改善効果があるものと 考えられる。

TAF650RとTAF650Bを比較すると,B量の高い TAF650Bの方が長時間でのクリープ破断強度が高い傾 向がある。Bの増加はTAF650においても有効である。た だし,B量を増加する場合には,特に鋼塊が大きくなる と靭(じん)性低下が懸念されるため,大型量産材へのス ケールアップには十分な事前調査が必要と考えられる。



図 4 改良合金のクリープ破断試験 結果

Fig. 4 Creep rupture strength of improved alloys, compared with that of conventional TAF650.

3.4 クリープ破断試験後の組織変化

650 でのクリープ破断試験前後のTEM組織の一例を 図5に示す。TAF650および改良合金(ここでは代表とし てTAF650Bを示す)のクリープ破断試験前, すなわち 熱処理ままの組織は、高転位密度のラスマルテンサイト 組織であり,炭化物の析出も少なく,またその析出粒子 の大きさも小さい。一方,650 -137MPaでのクリープ 破断試験後の組織は,まだ伸長したラス形態を維持して いるが、回復した転位密度の低いフェライト組織である。 部分的には成長した等軸状のサブグレイン組織も見られ る。析出粒子は多く、その粒子径も大きい。旧オーステ ナイト粒界,ブロック境界,ラス境界への析出が多く見 られる。クリープ破断後の組織はTAF650と改良合金で 大差はないが,破断までに要した時間が大きく異なる。 すなわち,650 -137MPa の条件では,TAF650は2415h, 改良合金TAF650Bは13611hである。TAF650BはTAF650 と同様な回復組織に至るまでに長時間を要したことにな り,軟化しにくい組織を有していると考えられる。





TAF650, TAF650R, TAF650Bの650 でのクリープ 破断試験前後のTEM薄膜について、マトリックス中のW, Cr, Co量をEDX分析した結果を図6に示す。いずれの 試料においても650 のクリープ破断試験後でマトリッ クス中のW量が低下している。このW量の低下は主に長 時間試験中にLaves相Fe2Wが析出したためと考えられ る。Co量を低減した改良合金TAF650R, TAF650Bは, TAF650と比べてマトリックス中の固溶W量の低下に長 時間を要している。B量を増加させたTAF650Bが最もマ トリックス中のW量の低下が少ないが,この理由ははっ きりしない。また,Cr量およびCo量の変化はW量の変 化に比べると小さい。Co,Ni量を低減した改良合金の マトリックス中の固溶W量の低下が小さいのは,期待し たとおりの結果であり、固溶W量の低下が少ないために、 より長時間までWによる固溶強化が維持されることがク リープ破断強度改善の主な理由であると考えられる。た だし, 析出相も影響していると考えられるので, 析出状 況についても今後よく調査する必要がある。



(b)



(d)

図 5 TAF650およびTAF650BのTEM組織の一例 (a)熱処理ままのTAF650,(b)熱処理ままのTAF650B, (c)650 -137MPa,2415.7h破断後のTAF650,(d)650 -137MPa,13611.4h破断後のTAF650B. Fig. 5 Typical transmission electron micrographs of TAF650 and TAF650B as heat-treated and after crept. (a)TAF650, as heat-treated, (b)TAF650B, as heat-treated, (c)TAF650, crept at 650 ,137MPa,2415.7h,(d)TAF650B, crept at 650 ,137MPa,13611.4h.

1µm





Fig. 6 Results of EDX analysis of W, Cr, and Co contents in matrix as heat-treated and after crept at 650 using TEM.

④ 結 言

TAF650の600~650 でのクリープ破断強度低下を改 善することを目的として,Co,Niなどのオーステナイ ト生成元素を低下させる合金成分の改良を検討した。そ の結果,以下のことがわかった。

(1) Co, Niを低減しすぎると フェライト相が生成す ることがわかり, フェライト相の生成を抑制するには Coは約1.5mass%以上添加しておく必要がある。

(2) Co量を約2mass%まで低減させた改良合金TAF650R およびさらにB量を増加させた改良合金TAF650Bは, 10,000hレベルのクリープ破断試験においても強度の大 きな低下を示さず,長時間クリープ破断強度を大幅に改 善することができた。

参考文献

- T.Uehara, T.Ohno, R.Watanabe, T.Fujita: Development of high strength 12%Cr ferritic heat-resistant steel, Materials Engineering in Turbines and Compressors, Newcastle upon Tyne, UK, 25-27 April 1995, vol.2, 391.
- 2)日高,福井,中村,小野田,田中,藤田:日本学術 振興会耐熱金属材料第123委員会研究報告,39 (1998), No.3,295.
- 3) M.Arai, H.Doi, Y.Fukui, R.Kaneko, T.Azuma, and T.Fujita : Improvement of long time creep rupture properties of high WCoB containing 12Cr rotor steels for use at 650 in USC power plants, the 3rd EPRI conference on advanced materials technology for fossil plants, Swansea, UK, (April 2001), 1.



上原利弘 Toshihiro Uehara 日立金属株式会社 冶金研究所 工学博士



藤田利夫 Toshio Fujita 東京大学名誉教授工学博士