

© 1985 ISIJ

15Cr-26Ni-1.25Mo 耐熱鋼の長時間加熱脆化に及ぼす Ti および C 量の影響

論文

飯島 活巳*・山田 範雄*・桐原 誠信**

Effects of Alloying Elements on Embrittlement of 15Cr-26Ni-1.25Mo Type Precipitation Hardening Alloy

Katsumi IJIMA, Norio YAMADA and Seishin KIRIHARA

Synopsis :

The object of this study is to characterize the effect of alloying elements on the toughness of 15Cr-26Ni-1.25Mo type alloy steels (A286) aged at 650°C.

The results obtained are summarized as follows.

(1) The Charpy absorbed energy of 15Cr-26Ni-1.25Mo type alloy steels aged at 650°C was decreased with increasing C content. This fact suggests that aging embrittlement closely depended on C content.

(2) Precipitates were found on the grain-boundaries of the alloys aged at 650°C for 1 500h. Microscopic examination indicated that these precipitates grew as aging time increased. Auger electron spectroscopy showed that titanium carbides were included in the precipitates.

(3) Decreases of C to 0.03wt% and Ti to 1.65wt% were beneficial in keeping good Charpy absorbed energy the value of 35 to 55 N·m in the specimens aged for 6 000h at 650°C, without reduction of creep rupture strength at 650°C.

1. 緒 言

技術の進歩に対応しエネルギーの需要は年々拡大する傾向にある。一方、石油資源の枯渇及び産油国の石油戦略による価格の高騰など石油の安定供給に対する世界情勢は改善の兆が見られない。こうした状況において全エネルギーの輸入依存率が高い我が国は今後代替エネルギーの開発並びに発電プラントの高効率化を早急に推進する必要があり、その一環として現在 538~566°C の温度域で運転されている蒸気タービンプラントを高温高圧化し発電効率を向上する計画が検討されつつある。

一方、これら超々臨界圧タービンの例は 1950 年代ウェスチングハウス社で製作されたエディストン No. 1 発電プラント^{1,2)} さらにはファイロ (ゼネラルエレクトリック社製) 発電プラント³⁾ 等がある。しかし、いずれのプラントにおいても材料設計などに問題があつたという報告²⁾ がある。

本研究は、蒸気条件 650°C, 34.5 MPa {352 kgf/cm²} の超々臨界圧タービンを対象としたタービンロータ材料に関するものである。その候補材料は、1980 年 EPRI 主催の "Very High Temperature Turbine Rotor" Meeting においてクリープ破断強度、耐食性さらに使

用実績の点で 15Cr-26Ni-1.25Mo (A286) 系鉄基合金が有望であると位置づけられた。

しかし、本合金はこれまでジェットエンジン⁴⁾、ガスタービンディスク材等その使用対象が比較的短時間に限定されているため蒸気タービン材料への適用にあたつては長時間特性に対する検討が不可欠となる。

特に、高温での組織変化はクリープ破断強度並びに熱疲労強度⁵⁾ を劣化させるばかりでなく、室温での韌性を低下させる⁶⁾ ことが知られているもののその研究はまだ不十分のようである。

そこで本報告は、15Cr-26Ni-1.25Mo 系合金の 650°C における加熱脆化に及ぼす添加元素 Ti 及び C の影響について検討したものである。

2. 候補材料の選定

Fig. 1 は 1940 年代から今日まで航空機あるいはガスタービン用ロータ、ブレード、ディスクなどロータ周辺機器として使用された主な超合金⁷⁾ 及び T304H, T316H ステンレス鋼 (SUS 304H, SUS 316H 相当材) さらに現用ロータ材である 12Cr 鋼のクリープ破断強度を比較した結果である。

ここで、T304H (18Cr-10Ni), T316H (16Cr-13Ni-

昭和 58 年 10 月本会講演大会にて発表 昭和 59 年 3 月 8 日受付 (Received Mar. 8, 1984)

* (株)日立製作所日立研究所 (Hitachi Research Laboratory, Hitachi, Ltd., 3-1-1 Saiwai-cho Hitachi 317)

** (株)日立製作所日立研究所 工博 (Hitachi Research Laboratory, Hitachi, Ltd.)

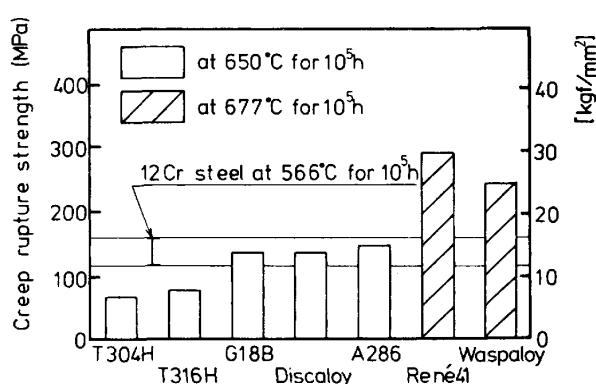


Fig. 1. Normal creep rupture strength of forged superalloys for rotor applications.

2Mo), G18B⁸⁾ (0.4C-13Ni-10Co-2Mo-2.5W-3Cb), Discaloy¹⁾ (13.5Cr-26Ni-2.75Mo), A286⁹⁾ (15Cr-26Ni-1.25Mo) の各材料は 650°C での 10⁵ h 強度(外挿値)を、また René 41 (19Cr-54Ni-11Co-10Mo-3Ti-1.5Al), Waspaloy (20Cr-56Ni-14Co-3Ti-1Al) は 650°C でのデータがないため 677°C 10⁵ h 強度⁸⁾(外挿値)を示す。また図中に 12Cr 鋼の 566°C での 10⁵ h 強度(外挿値)を範囲で示した。

この図によれば、12Cr 鋼の 10⁵ h 強度に相当する 113~162 MPa{11.5~16.5 kgf/mm²} の値を 650°C 10⁵ h の条件で有する材料は G18B, Discaloy 並びに A286 であり、T304H, T316H は強度不足となる。また René 41, Waspaloy 等 Ni 基合金は 12Cr 鋼に比較し著しく高い値を示している。さらに、G18B, Discaloy, A286 の中では A286 が最も高い強度を有し、約 147 MPa{15 kgf/mm²} である。このように、A286 (SUH 660) は 12Cr 鋼の 566°C クリープ破断強度に相当する優れた強度を 650°C の温度で有するため、前記 650°C 超々臨界圧タービン用ロータ材料に適用できるものと考える。

3. 供試材料及び実験方法

3.1 供試材料

Table 1 は供試材料 15Cr-26Ni-1.25Mo 系合金の化学組成を示す。このうち A1~A3 材は実験室溶解材で A1 材 (Ti 量 2.23 wt%) 及び A2 材 (Ti 量 2.36

wt%) は通常の A286 (SUH 660 相当) の Ti 量を含有し、A3 材 (Ti 量 2.98 wt%) は高めの値を示す。また A2 材は C 量が 0.02 wt% で他の鋼種に比べ低めの値である。これら供試材は大気溶解後真空アーケ再溶解法により溶解し、鍛造により板厚約 40 mm 重量約 100 kg の板状に加工した。熱処理は 980°C 1 h 保持後水冷の溶体化処理を実施した後、720°C 16 h 保持後空冷の時効処理を行つた。結晶粒度は約 6.0~7.0 に調整した。一方、B 材は重量約 400 kg 直径 160 mm の JIS 相当材 (Ti 量 2.18 wt%) で真空溶解法により溶製された。熱処理条件は前記 3 鋼種と同一、結晶粒度は約 7.0 であつた。

3.2 実験方法

3.2.1 加熱脆化試験

加熱後の材料特性(加熱脆化)を調べるために前節の熱処理を施した材料を電気炉により 650°C で最長 6000 h まで時効し、引張試験および衝撃試験を実施した。引張試験は直径 6 mm、標点距離 30 mm の丸棒試験片 (JIS Z 2201) を用いすべて 20°C で行つた。衝撃試験は 2 mmV 切り欠きシャルピー試験片 (JIS Z 2202) により 30 kgf-m シャルピー式衝撃試験機を用い実施した。

3.2.2 オージェ電子分光法測定

供試材を直径 4.9 mm、高さ 5 mm に切断後バブ研磨し分析試料とした。粒界析出物を観察するため、加速したアルゴンイオンを用い表面スペッタリングを行つた。粒界析出物成分の同定は析出物と母材部分(マトリックス)のオージェスペクトルを比較し実施した。なお測定に用いた Cr, Ni, Fe, Ti の電子エネルギーはそれぞれ 529 eV, 848 eV, 651 eV, 418 eV である。

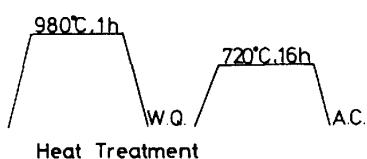
4. 実験結果とその検討

4.1 加熱脆化に及ぼす成分の影響

Fig. 2 は 650°C 時効前及び時効後の引張特性に及ぼす Ti 量の影響を示す。時効前の場合、20°C での引張強さおよび 0.2% 耐力は Ti 量の増加とともに単調に増加し、また破断伸び、絞りは逆に低下する。この傾向は 650°C で 1500 h の時効後も変化せず、Ti 添加にともなう γ' 相 ($Ni_3(AI, Ti)$) の析出が時効後も強度の向

Table 1. Chemical composition and heat treatment of specimens.

	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	V	Al	Ti	B	(wt%)
A1	0.042	0.70	1.35	0.013	0.010	25.78	15.92	1.23	0.29	0.14	2.23	0.0055	
A2	0.020	0.69	1.21	0.012	0.010	25.98	15.79	1.24	0.31	0.14	2.36	0.0057	
A3	0.048	0.74	1.35	0.012	0.010	25.75	15.86	1.25	0.32	0.15	2.98	0.0050	
B	0.040	0.44	1.46	0.013	0.006	25.38	14.77	1.33	0.30	0.34	2.18	0.0031	



上に優先的に作用しているものと推察される。この γ' 相はオーステナイト組織との整合性が高く、かつ転位の運動を抑制する¹⁰⁾ため強度の改善に有効であることが知られるが、本研究においてもその析出が確認されている。

一方、時効後の引張強さ、0.2% 耐力は時効前に比べわずかに増大するが破断伸び及び絞りは減少する傾向にあり、特に絞りは約 15% 低下する。このことは、650°C での時効が γ' 相の析出をさらに促進したため、さらには粒内及び粒界に炭化物等が析出したためと考えられる。

Fig. 3 は 650°C 時効前及び時効後の吸収エネルギー(韌性)に及ぼす Ti の影響を示す。図より、時効前の吸収エネルギーは Ti 量にかかわらずほぼ一定の約 40 J (4.08 kgf-m) であるが、650°C で 1500 h の時効後には各鋼種とも著しく低下し、A2 材 (Ti 量 2.36 wt%) に比べ A1 材 (Ti 量 2.23 wt%) 及び A3 材 (Ti 量 2.98 wt%) で特にこの傾向が著しいことがわかる。

Fig. 4 は Fig. 3 の関係を C 量により整理した結果

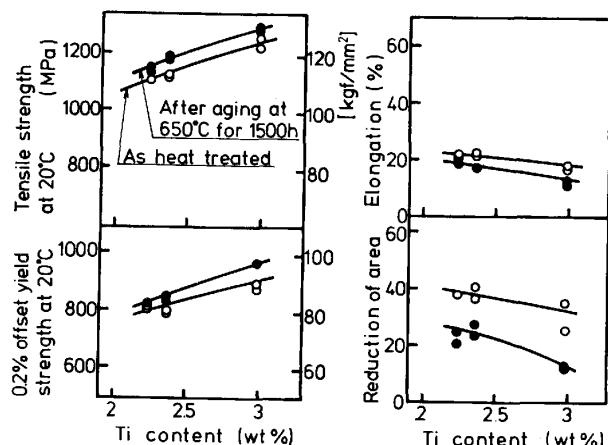


Fig. 2. Effect of Ti content on 20°C tensile properties after aging at 650°C.

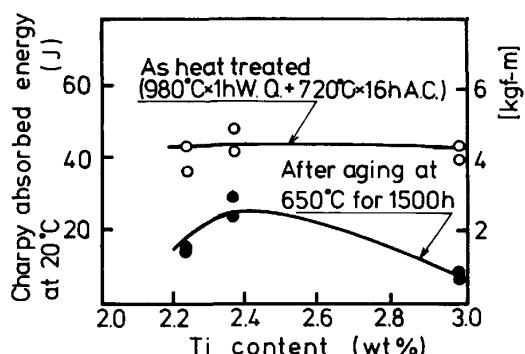


Fig. 3. Effect of Ti content on the toughness after aging at 650°C.

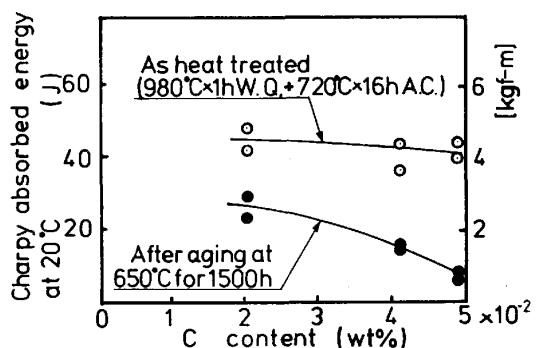


Fig. 4. Effect of C content on the toughness after aging at 650°C.

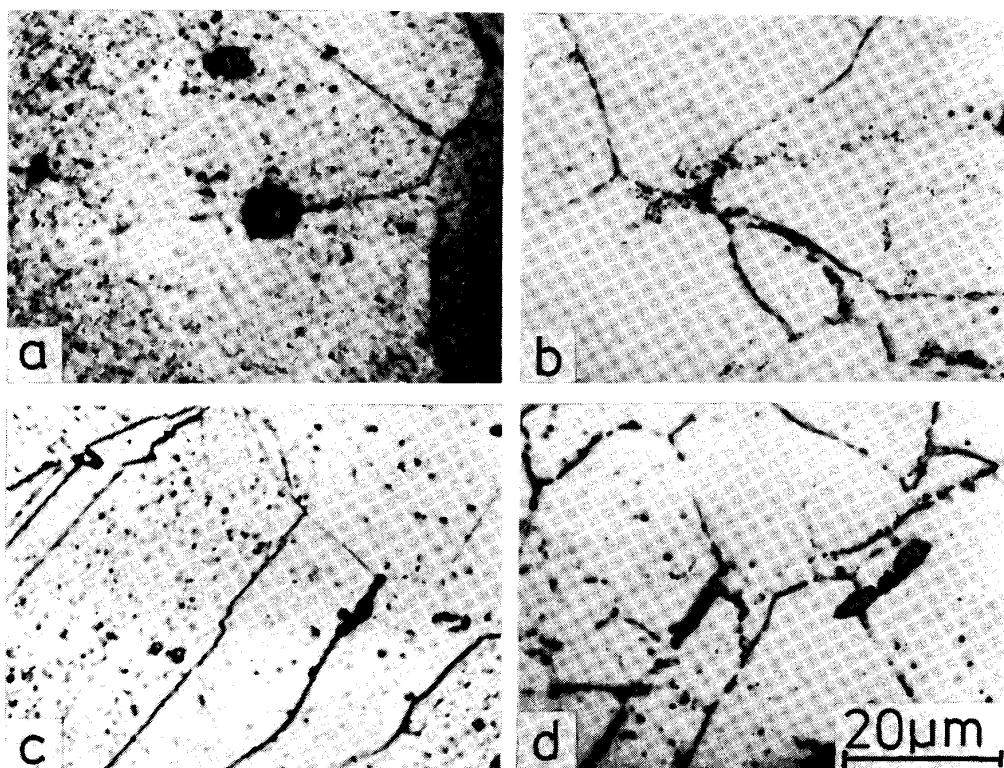
を示す。Ti 量同様、時効前の吸収エネルギーは C 量による有意差は見られないが時効後の吸収エネルギーは C 量の増加に従つて単調に減少し C が吸収エネルギーの減少を助長する傾向がうかがわれる。すなわち、650°C での時効による組織変化は吸収エネルギーを低下させ、かつこの変化は Ti 量よりも C 量との相関性が強いと考えられる。

4.2 組織及び破面観察

Photo. 1 は A2 材 (C 量 0.020 wt%) と A3 材 (C 量 0.048 wt%) の時効前及び時効後の顕微鏡組織写真を示す。このうち A2 材は時効による吸収エネルギーの低下が最も少ない鋼種、また A3 材は大きい鋼種である。a) 及び c) によれば、時効前の組織は鋼種間に著しい差がなく粒内に γ' 相の析出があるものの粒界析出物はほとんど観察されない。これに対し時効後は b) 及び d) に示すように、A3 材で粒界析出物の凝集が顕著となる。これら析出物は微細な粒状もしくは塊状を呈し粒界にそつて連続的に分布している。

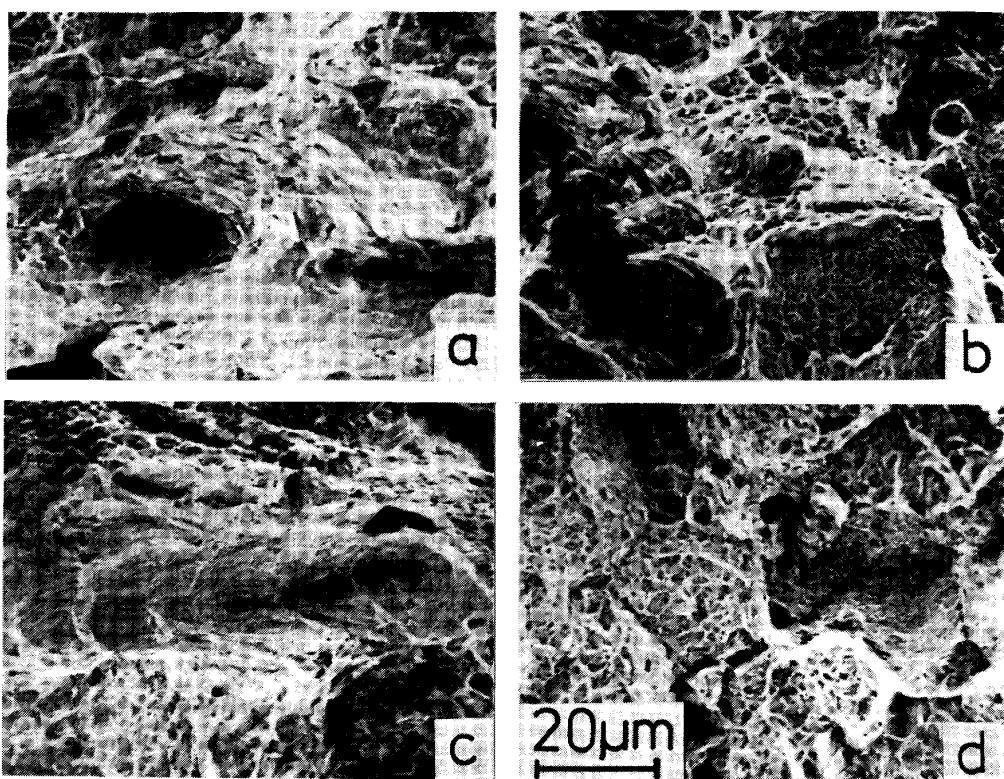
Photo. 2 は A2 及び A3 材の衝撃試験後の破面を示す。a) 及び c) に見られるように時効前の破面は多数の dimple を含む粒内型破壊の延性破面であるが、650°C で 1500 h 時効後の破面は A3 材で d) に示すように表面が小さな dimple でおおわれた粒界型破壊に遷移する。A2 材の時効後の破面は一部粒界型破壊が見られるが大半は粒内型破壊を呈している。このことより時効による吸収エネルギーの低下は粒界析出物の凝集による粒界的脆弱化に起因したものと推察される。

なお、粒界表面の dimple は析出物の大きさが比較的小さく破壊が析出物界面に発生した Void 核より進行したため形成されたものと考える。したがつて、さらに析出物の凝集が進み析出物自身の破壊が発生した場合、破壊形態は完全な脆性破壊となり吸収エネルギーが著しく低下する¹¹⁾ものと推測される。



a) A2(C=0.020 wt%), As heat treated
 b) A2(C=0.020 wt%), After aging at 650°C for 1500 h
 c) A3(C=0.048 wt%), As heat treated
 d) A3(C=0.048 wt%), After aging at 650°C for 1500 h

Photo. 1. Optical micrographs of alloys as heat treated and aged at 650°C for 1500h.



a) A2(C=0.020 wt%), As heat treated
 b) A2(C=0.020 wt%), After aging at 650°C for 1500 h
 c) A3(C=0.048 wt%), As heat treated
 d) A3(C=0.048 wt%), After aging at 650°C for 1500 h

Photo. 2. Fractographs of Charpy specimens fractured at 20°C.

4.3 オージェ電子分光法による粒界析出物の分析

これまでの結果より、本鋼種の加熱脆化は結晶粒界での析出物の凝集により発生しこれは C 量と相関性があることが明らかとなつた。そこで、次にオージェ電子分光法を用い粒界析出物の分析を行つた。

Photo. 3 に Al 材に対する分析位置を Fig. 5 に各部のオージェスペクトルを示す。記号 U の部分は母材に相当し分析の結果、C, Ti, Cr, Fe 及び Ni が主に検出された。記号 V の部分は Photo. 3 に示すように記号 X に隣接したやや色の薄い粒界析出物である。ここでは Mo, C, Ti, Cr, Fe が検出され母材部分に比較し特に Mo, Ti, Cr のピークが高い。なお、C のピークが母材部分に比べ著しくないため炭化物であるかは明確でない。記号 W は記号 V 同様色の薄い糸状の粒界析出物で Cr, Fe のピークが検出された。記号 X は記号 V, W に比べ色の濃い塊状の析出物で粒界及び粒内に分布している。記号 X からは S, C, Ti のピークが検出され、TiC 炭化物に S が粒界偏析したものと考えられる。

TiC が加熱脆化の原因となる例は、KALISH¹¹⁾ 及び SPAEDER¹²⁾ らの研究に見られる。その研究は 18%Ni 系

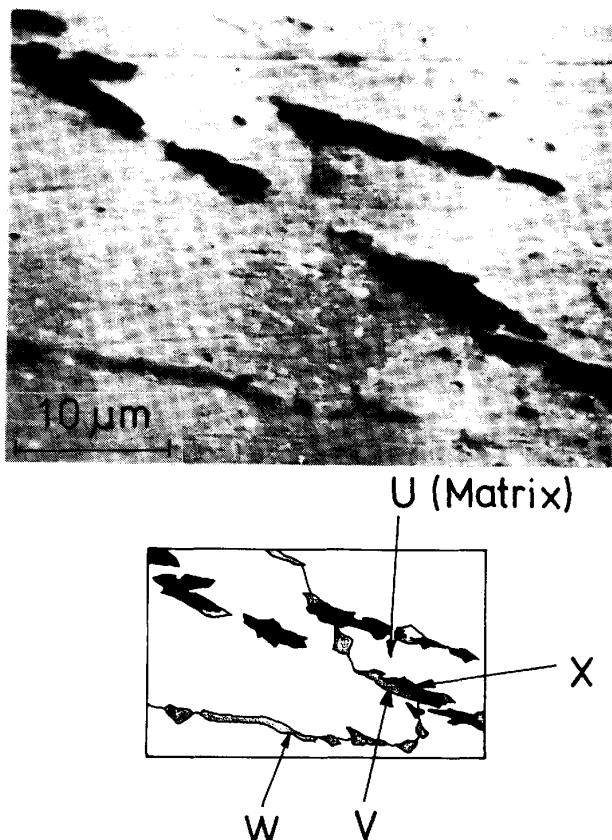


Photo. 3. Scanning electron micrograph of the specimen Al of Table 1 aged at 650°C for 1500 h.

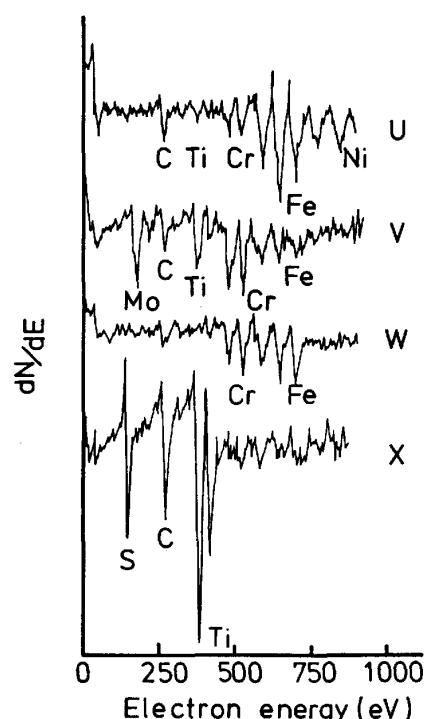


Fig. 5. Auger spectrum of alloy aged at 650°C for 1500 h.

マルエージング鋼に関するものであるが、オーステナイト粒界に TiC が析出し加熱脆化が生ずると指摘している。さらに、加根魯ら¹⁴⁾は SUS 310S (25Cr-20Ni) の加熱脆化特性を検討し時効後の衝撃値が C 量の増加により 0.05% まで単調に減少し、その原因の一つは炭化物の析出であることを報告している。本研究においても加熱脆化が C 量と深い関係を示し、さらに加熱後に粒界析出物の凝集が観察されたことよりこの TiC 炭化物が加熱脆化の原因の一つであると推察される。

なお、記号 V の物質は C のピーク値が母材部分と同程度であり炭化物であるかは明らかでない。しかし、母材部分では汚染 C の影響により C のピークが実際より高く発生しやすい¹⁵⁾ことを考慮すれば加熱脆化の要因としてさらに検討を加える必要があると考える。したがつて今後の研究を通じその物質名を明らかにしていただきたい。

4.4 15Cr-26Ni-1.25Mo 系合金の加熱脆化並びに

機械的性質に及ぼす低 C, 低 Ti 化の影響

以上の検討結果によれば 650°C での加熱脆化は粒界析出物の凝集により発生し C 及び Ti が関係しているようである。そこで次に C 及び Ti を低減しその影響を検討する。

Table 2 に本実験用供試材の化学組成を示す。C 及び Ti 量はそれぞれ 0.023~0.039 wt%, 1.52~1.81 wt% としこの範囲内で HH 材は高 C 高 Ti (C 量 : 0.039

Table 2. Chemical composition of alloys used in the verification experiment.

	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	V	Al	Ti	B	(wt%)
HH	0.039	0.36	1.23	0.003	0.002	25.79	14.95	1.22	0.31	0.24	1.79	0.0028	
HC	0.037	0.36	1.27	0.003	0.001	25.85	15.05	1.24	0.30	0.20	1.52	0.0040	
HT	0.024	0.37	1.25	0.004	0.001	25.89	14.95	1.24	0.31	0.22	1.81	0.0026	
LL	0.023	0.38	1.25	0.003	0.002	25.67	14.82	1.27	0.31	0.18	1.54	0.0040	

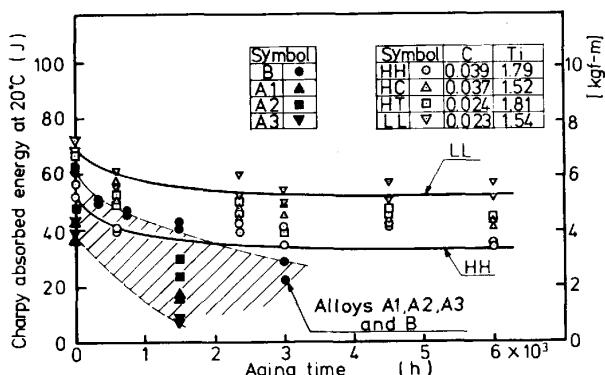
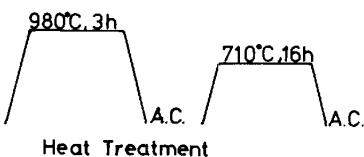


Fig. 6. Toughness of specimens with lower C and Ti contents aged at 650°C.

wt%, Ti量: 1.79 wt% 材, HC材は高C低Ti (C量: 0.037 wt%, Ti量: 1.52 wt%) 材, HT材は低C高Ti (C量: 0.024 wt%, Ti量: 1.81 wt%) 材, 並びに LL材は低C低Ti (C量: 0.023 wt%, Ti量: 1.54 wt%) 材である。これら材料は真空溶解後エレクトロスラグ再溶解法により溶解し, 板厚 60 mm, 重量 200 kg 程度の板状に鍛造した。熱処理は 980°C 3 h 後空冷の溶体化処理を実施した後, 710°C 16 h の時効処理を行つた。

Fig. 6 は 650°C 時効後の吸収エネルギーと時効時間との関係を示す。図によれば, 20°C での吸収エネルギーは時効時間とともに減少するが, この低下は約 1500 h までにはほぼ飽和しその後 6000 h までは 35~55 J (3.57~5.61 kgf-m) の一定値で推移する。一方, A1~A3 材 (▲, ■, ▽で示す) 及び B 材 (JIS 4311相当材 (SUH 660), Table 1 参照) (●で示す) の場合, 吸収エネルギーはやはり時効時間の経過に従い低下し, この傾向は 1500 h を経過しても著しい。このため, 3000 h 以上の長時間域で本実験用供試材の吸収エネルギーが高くなる傾向にある。

このうちB材では, 650°C 時効後の粒界に析出物が連続的に分布し, オージェ電子分光法による同定の結果その一部が TiC であることが明らかとなつた。しかし, TiC 近傍での S の偏析は見られなかつた。一方, 本実験用供試材の場合, これら粒界の析出物は少なく, かつ衝撃試験後の破面も微細な dimple でおおわれた粒内型の延性破面を呈した。このため, 長時間域での吸収エネ

ルギーの差は Ti および C の低減により TiC の粒界への析出が抑制され, 粒界の脆弱化が防止されたためと推察する。

次に C および Ti 以外の影響因子として Si, P, S ならびに溶解法の影響につき検討する。

このうち Si は主に粒界に析出し靭性に悪影響を及ぼす G 相 ($\text{Ni}_3\text{Ti}_8\text{Si}_6$) を形成することが懸念される。しかし 650°C では若干の析出はみられるもののあまり生長しない¹⁶⁾とされその影響は小さいと考える。

また, P, S などの不純物元素は粒界に偏析しやすく Si 同様低減すべきである。しかしいずれも含有量が 0.01% 前後と比較的微量で, また B 材 (S: 0.006%) は S の粒界偏析によらず加熱脆化が助長されていることからその影響は小さいと推察する。

本実験用供試材に用いた ESR 溶解法は VAR 溶解法に比べ脱硫の点で優れている。しかし S の影響は小さくこの点での効果は小さいと考える。その他 O, N, H などのガス成分の影響, 特に窒化物の影響は重要であり今後その効果を明らかにしていきたい。

Fig. 7 は引張試験結果を示す。引張強さは 20°C で 902~1000 MPa (92~102 kgf/mm²), 650°C で 686~774 MPa (70~79 kgf/mm²) となり鋼種間では Ti 量の高い HH 材 (Ti 量 1.79 wt%) 及び HT 材 (Ti 量 1.81 wt%) が高強度を示す。このように引張強さは Ti 量の高い鋼種ほど高く C 量の影響はほとんど見られない。破断伸び, 絞りは鋼種間にばらつきがあるものの破断伸びが約 30%, 絞りが約 40% を示し 20°C 及び 650°C ではほぼ同一となる。さらに, 0.2% 耐力は室温で 617~676 MPa (63~69 kgf/mm²) で, これら引張特性はいずれも JIS 4311 に規定された値以上となることが明らかとなつた。

Fig. 8 は 650°C クリープ破断強度を示す。クリープ破断強度は引張強さ同様 Ti 量の高い HH 材及び HT 材が高く, C 量の影響は小さい。したがつて, 本鋼種の強度は γ' 相 ($\text{Ni}_3(\text{Al}, \text{Ti})$) に強く依存していると考えられる。

この結果を従来の A286 (SUH 660)⁹⁾¹⁷⁾ のクリープ破断強度と比較すると, 本供試材は斜線で示す従来材のバンド内に含まれ 600 h を越える長時間側ではバンドの

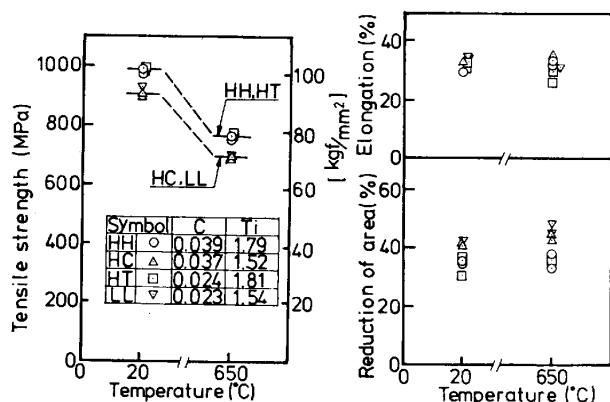


Fig. 7. Tensile properties of specimens with lower C and Ti contents at 20°C and 650°C.

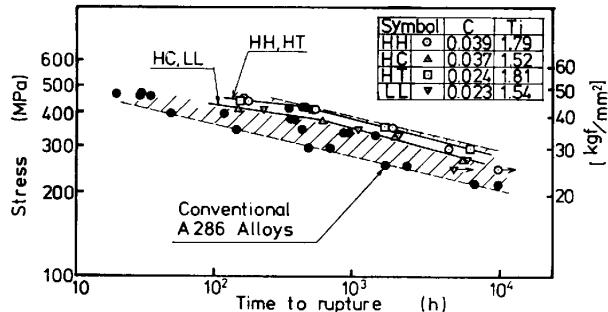


Fig. 8. Creep rupture strength of specimens with lower C and Ti contents at 650°C.

上限となる。このように、C および Ti の低減は 15 Cr-26Ni-1.25Mo 系合金の高温強度を損なうことなくタービン材料の重要な特性の一つである加熱脆化を改善できる見通しが得られた。

なお、本鋼種の実用化に際しては 10⁴ h 以上の長時間側での加熱脆化特性を明らかにし C および Ti 量を決定する必要があるためさらに検討を続けていきたい。

5. 結 言

15Cr-26Ni-1.25Mo 系合金の 650°C 時効後の引張特性並びに吸収エネルギーに及ぼす C, Ti の影響を検討した結果を得た。

1) 650°C で 1500 h の時効により 20°C における引張強さ、0.2% 耐力はわずかに増加する。一方、破断伸び及び絞りは低下し絞りの低下が特に著しい。

2) 上記の時効により 20°C での吸収エネルギーは著しく低下し、この傾向は C 量の増加とともに助長され

る。また時効により、破面は粒内型破壊の延性破面から粒界型破壊に遷移する。

3) 加熱脆化の原因は粒界析出物の凝集であり、この析出物は TiC に代表される炭化物であると考えられる。

4) Ti 量及び C 量を 1.52~1.81 wt%, 0.023~0.039 wt% に低減することにより引張強さ、クリープ破断度を低下させずに 650°C 時効後の吸収エネルギーの低下を軽減できる見通しを得た。

最後に本研究に関し有益な御教示をいただいた神戸製鋼所鉄鋼事業部鈴木章博士、高野正義氏に深く感謝する。

文 献

- W. E. TRUMPLER, Jr., A. F. LE BRETON, E. A. FOX and R. B. WILLIAMSON: Trans. ASME, 81 (1960), p. 286
- J. H. HARLOW: Combustion, 33 (1962), p. 37
- C. W. ELSTON and R. SHEPPARD: Trans. ASME, 79 (1957), p. 417
- 長谷川太郎, 落合治, 山下静夫: 鉄と鋼, 45 (1959), p. 1029
- 田中照夫, 飯泉省三, 衣笠雅晋, 藤岡外喜夫: 鉄と鋼, 63 (1977), p. 748
- 田中照夫, 飯泉省三, 星野和夫, 藤岡外喜夫: 鉄と鋼, 65 (1979), p. 959
- N. A. WILKINSON: Met. Technol., 4 (1977), p. 346
- A. L. PLUMLEY, J. I. ACCORTT and W. R. ROCZNIAK: NACE-DOE Corrosion-Erosion Conference, California (1979), p. 623
- 金属材料技術研究所クリープデータシート No. 22 A (1982) [金属材料技術研究所]
- R. A. STEVENS and P. E. J. FLEWITT: Acta Metall., 29 (1982), p. 867
- 細見広次, 芦田喜郎, 波戸浩, 石原和範, 中村均: 鉄と鋼, 64 (1978), p. 95
- D. KALISH and H. J. RACK: Metall. Trans., 2 (1971), p. 2665
- G. J. SPAEDER, R. M. BROWN and W. J. MURPHY: Trans. ASM, 60 (1967), p. 418
- 加根魯和宏, 南雄介, 市之瀬弘之: 学振 123 委研究報告, 18 (1977), p. 119
- 岡島義昭, 福井寛: 分析化学, 29 (1980), p. 351
- 長谷川太郎, 寺崎富久長: 鉄と鋼, 46 (1960), p. 197
- 金属材料高温強度データ集 第4編耐熱合金編 (1979) [日本鉄鋼協会]