

低Cオーステナイト系耐熱鋼S34752の時効熱処理後の 機械的性質および金属組織

Mechanical Properties and Microstructures of Low-C Austenitic Heat Resistant Steel S34752 After Aging Heat Treatment

大瀧 奈央*
Nao OTAKI

鈴木 悠平
Yuhei SUZUKI

岡田 浩一
Hirokazu OKADA

抄 録

石油精製プラントにおいて重質油熱分解装置などの高温で操業する部位では、耐鋭敏化特性と高温強度を両立した材料が求められる。UNS No. S34752 (低C 18Cr-11Ni-3Cu-Mo-Nb-B-N)はこのニーズに応えるべく開発された材料である。高温下における詳細な析出挙動は必ずしも明らかでなく、S34752の機械的性質および金属組織に及ぼす時効熱処理の影響を調査した。S34752は700°Cで30000hの時効熱処理後も σ 相とみられる粗大な粒界析出物は少なく、優れたオーステナイト相の安定性を有する。また、時効熱処理によってビッカース硬さの上昇が確認され、これはCu相の析出によると考えられる。S34752が約70000h経過後においても優れたクリープ強度を示すのは、Cu相およびZ相の寄与による。

Abstract

In petroleum refinery plants, materials with both high sensitization resistance and high creep strength are required for high temperature operation units such as a delayed coker. UNS No. S34752 (low C 18Cr-11Ni-3Cu-Mo-Nb-B-N) has been developed to meet this requirement. This study reports on the mechanical properties and microstructures of several aged specimens. It revealed that there were only a few coarse precipitates that assumed the sigma phase even after aging at 700°C for 30000 h. This indicates that S34752 has superior phase stability. The developed steel increased its Vickers hardness by aging heat treatments, which may be due to the Cu-rich phase precipitation. S34752 demonstrated excellent creep rupture strength even in the long-term tests of approximately 70000 h, which is attributed to these precipitates.

1. 緒 言

石油精製プラントでは、ポリチオン酸応力腐食割れ(PTA-SCC, Polythionic Acid-Stress Corrosion Cracking)が重大な問題となっている。そのため、高い耐鋭敏化特性を持つ材料が求められている。微細なNbCやTiCを粒内に析出させるための安定化熱処理を施したTP347HやTP321Hがこれまで適用されており、その場合には溶接後熱処理が必要である¹⁾⁶⁾。溶接後熱処理を行わないTP347HとTP321Hは、PTA-SCCに非常に敏感である。これは溶接過程で粗大化した熱影響部の粒界に沿って、Crを主成分とする $M_{23}C_6$ 炭化物が析出することによりCr欠乏部が形成されるためである。それに対して、347AP(18Cr-11Ni-Nb-N, ASME Code Case 2196-4)は、溶接後熱処理を必要とせず、優れた耐鋭

敏化特性を有する。この高い耐鋭敏化特性は、C含有量が低いことに起因する⁷⁾⁸⁾。さらに347APは、従来の低Cオーステナイト鋼であるTP304L(ASME, SA-213)よりも高い最大許容応力を示す。

しかし、重質油熱分解装置などの高温用途では、耐鋭敏化特性に加えてさらに優れたクリープ強度が要求される。このような需要に応えるべく、低C 18Cr-11Ni-3Cu-Mo-Nb-B-N鋼(UNS No. S34752)が開発された⁹⁾。S34752のクリープ強度は、347APやTP347Hに比較して顕著に高い。これまでの研究では、この高いクリープ強度は、Cu相やZ相(NbCrN)の析出強化に起因することが示唆されている。しかしながら、高温下における詳細な析出挙動は未だ明らかにされていない。本報告では、S34752の時効熱処理における析出挙動とそれに伴う機械的性質の変化に焦点を当てる。

* 関西技術研究部 鋼材研究室 主任研究員 兵庫県尼崎市扶桑町1-8 〒660-0891

2. 本 論

2.1 供試材と製造方法

表 1 に供試材の化学組成範囲を示す。供試材は真空高周波溶解と熱間鍛造によって得られた円柱状のピレットとした。ピレットを外径 73mm, 肉厚 9.5mm に熱間押出製管し, 固溶化熱処理を施した。

得られた鋼管から試験片を切り出し, 550~750℃で 300~30000h の時効熱処理を施した。時効材を光学顕微鏡観察, 抽出残渣分析, ビッカース硬さ試験, およびシャルピー衝撃試験に供した。抽出残渣分析には, 10%AA 系電解液 (10vol%アセチルアセトン+1mass%塩化テトラメチルアンモニウム+メタノール溶液) を用いた。ビッカース硬さ試験は荷重 10kg で行った。シャルピー衝撃試験はハーフサイズで V-ノッチの入った試験片を用い, 0℃で行った。さらに固溶化熱処理材を用いて 600~750℃でのクリープ試験およびクリープ破断試験を行った。クリープ破断試験片の金属組織観察には, 光学顕微鏡および透過型電子顕微鏡 (TEM, Transmission Electron Microscope) を用いた。TEM 観察には, 電解研磨により得られた薄膜試料を用いた。

2.2 結果および考察

図 1 に 700℃で 30000h 時効した供試材の光学顕微鏡写真を示す。長時間の熱処理後も, σ 相 (FeCr) とみられる粗大な析出物はわずかである。

σ 相以外の析出物を予想するために, Thermo-Calc® を用いて熱力学的平衡相計算を行った。図 2 に計算結果を示す。

計算に用いた Thermo-Calc® のバージョンは 2022a, データベースは TCFE10, 化学組成は供試材の化学組成である。簡略化のため, σ 相は図には描かれていない。供試材では, Z 相, M_2N , $M_{23}C_6$, MX, Cu 相, Cr_2B が析出すると予想される。Z 相は 900℃以上の高温でも析出することからピン止め効果に寄与し, 固溶化熱処理中の結晶粒成長を抑制すると考えられる。不純物元素を含まない S34752 では M_2N はほとんど観察されないことが報告されており¹⁰⁾, 今回の供試材でも M_2N が析出する可能性は低い。 $M_{23}C_6$ の析出量はごくわずかであるため, 材料の機械的性質に与える影響は小さいと考えられる。

以下では, 時効材から得られたデータを時間-温度パラメータ P を用いて整理する。時間-温度パラメータ P は Orr-Sherby-Dorn の式を用いて, 以下の式で表される。

$$P = \log t - \frac{Q}{RT} \cdot \log e \quad (1)$$

ここで t は時間 (h), Q は活性化エネルギー (kJ/mol), R は気体定数, T は温度 (K) を示す。本報告では活性化エネルギー Q は, γ -Fe 中の Cr の拡散の活性化エネルギーである 264kJ/mol とした¹¹⁾。

抽出残渣分析によって得られた Cr と Nb の析出量を, 析出率 X で整理した。析出率 X は時効熱処理による析出量を Thermo-Calc® で計算される平衡析出量で除したものであり, 以下の式で表される。

$$X = \frac{M - M_0}{M_c - M_0} \quad (2)$$

ここで, M は時効材における析出量, M_0 は固溶化材にお

表 1 供試材の化学組成範囲
Chemical composition of tested steel

	C	Si	Mn	Ni	Cr	Cu	Nb	Mo	N	B	Fe
S34752	0.005-0.020	≤0.60	≤2.00	10.0-13.0	17.0-19.0	2.50-3.50	0.20-0.50	0.20-1.20	0.06-0.12	0.001-0.005	Bal.

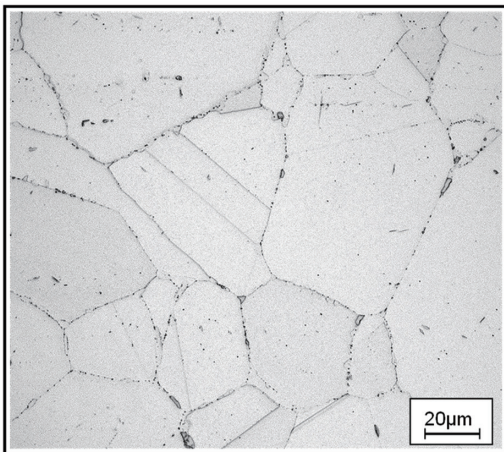


図 1 700℃ 30000h 時効材の光学顕微鏡写真
Microstructure of tested steel aged at 700°C for 30000 h

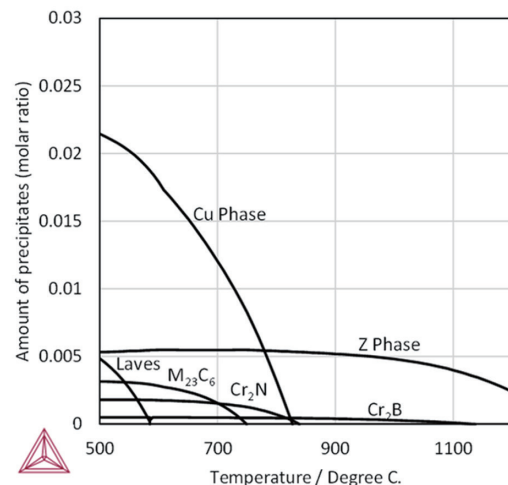


図 2 Thermo-Calc® で計算した平衡析出量
Equilibrium amount of precipitates calculated by Thermo-Calc®

ける析出量であり、 M_c は Thermo-Calc[®] で算出された平衡析出量である。 M と M_0 には抽出残渣分析によって得られた値を用いた。また M_c は、Z相と $M_{23}C_6$ としての析出量のみとした。

図3はCrとNbの析出率 X を時間-温度パラメータ P で整理したものである。図中で P が大きいほど高温、長時間であることを示す。NbはZ相の構成元素の一つであり、 $M_{23}C_6$ にはほとんど含まれない。Nbの析出量はパラメータ P が-13.0を超えると増加し始め、-11.0以上では概ね一定値である。パラメータ P が-11.0でのNb残渣量は0.28 mass%であり、供試材におけるNbの総含有量である0.30 mass%とほぼ等しい。このことから、パラメータ P が-11.0以上では、固溶Nbが少なく、Z相の析出量が飽和することが示唆される。一方、CrはZ相と $M_{23}C_6$ 両方の構成元素である。したがってCrの析出はZ相と、 $M_{23}C_6$ に起因すると考えられる。Nbに比べ、Crは緩やかかつ単調に増加する。これは、時効熱処理中にMX相からZ相に相転移するためと考えられる^{12,13}。Yoshizawaらは、時効中にCrとFeが M_2N_2 としてMXに濃化し始め、それに伴って $M_2N_{(2-a)}$ 、さらに規則格子の正方晶である M_2N へと連続的に変化し、最終的にはZ相である不規則な立方晶の M_2N となると提言している¹³。供試材では、例えば同じ温度で保持した場合、まずNb濃度の高いMXが析出したのち、Crが徐々に析出物に濃化し、最終的にMXから安定なZ相に遷移すると考えられる。650°C以上においてパラメータ P が-10.5を超えると、Cr析出率は著しく増加する。これは、光学顕微鏡で観察された σ 相の析出によるものと考えられる。

図4にビッカース硬さを時間-温度パラメータ P で整理したものを示す。ビッカース硬さは、析出率 X に比べて大

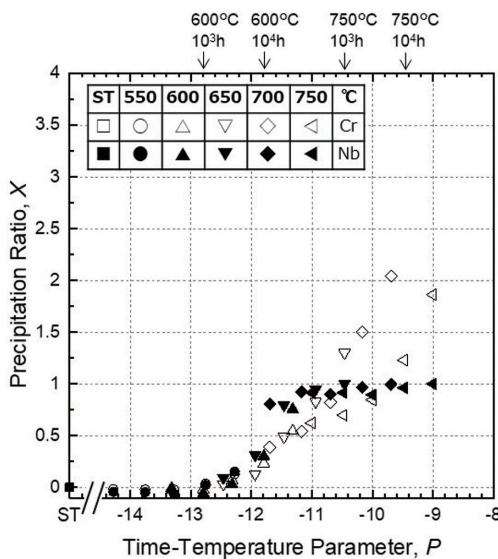


図3 時間-温度パラメータがCr、Nbの析出率に及ぼす影響 Relationship between time-temperature parameter and precipitation ratio of Cr and Nb

きなばらつきを示す。これは、ビッカース硬さが析出物の量と分布の両方に影響されるためである。図4に示すように、パラメータ P が-13.0以下であっても時効材は固溶化熱処理 (ST, Solution Treatment) 材に比べて硬い。パラメータ P が-13.0以下では $M_{23}C_6$ もZ相も析出しないことから、10%AA系電解液では抽出できないCu相の析出により硬化したのと考えられる。パラメータ P が-11.0以上でZ相の析出量が飽和すると、供試材は軟化する。この結果は、析出物のオストワルド成長による軟化を示唆している。

図5にシャルピー衝撃値をパラメータ P で整理したものを示す。パラメータ P が-13.0以下では時効材のシャルピー衝撃値はST材と同等である。これは、Cu相の析出がシャルピー衝撃値に与える影響が小さいことを示唆している。時間-温度パラメータ P が-13.0から-11.0に増加するに

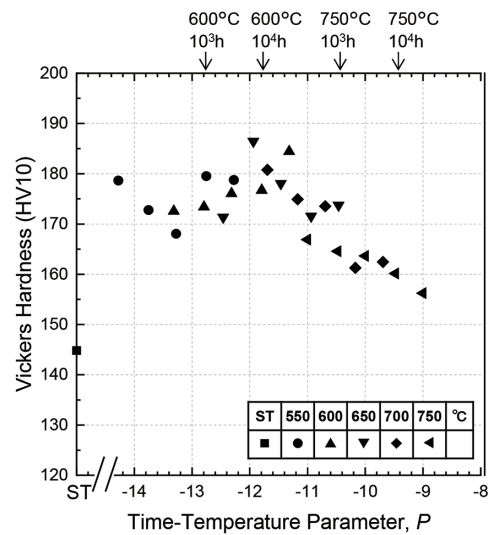


図4 時間-温度パラメータがビッカース硬さに及ぼす影響 Relationship between time-temperature parameter and Vickers hardness

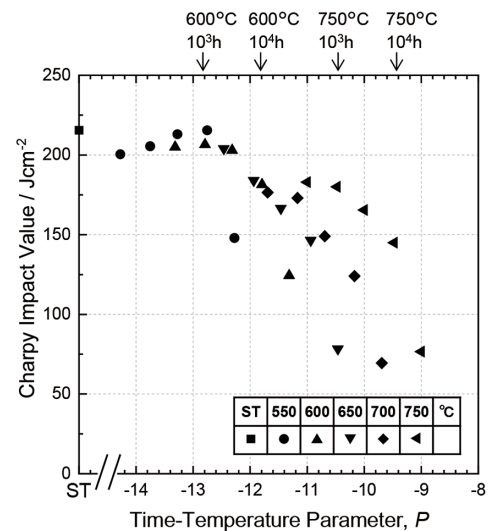


図5 時間-温度パラメータがシャルピー衝撃値に及ぼす影響 Relationship between time-temperature parameter and Charpy impact value

つれて、シャルピー衝撃値は徐々に低下する。これはZ相と $M_{23}C_6$ の析出によると推定される。Z相の析出量が飽和するパラメータ P が-11.0以上においても、シャルピー衝撃値は低下を続け、いずれの温度においても30000h時効熱処理によって、シャルピー衝撃値が顕著に低下する。既存のオーステナイト系耐熱鋼であるHR3Cにおいても700°Cで長時間の時効熱処理を施すと靱性が低下することが報告されており、脆化の原因は、Sの粒界偏析や $M_{23}C_6$ の析出とされている¹⁴⁾。供試材における時効熱処理後の靱性低下も、S偏析や σ 相、Z相または $M_{23}C_6$ の粒界への析出が原因である可能性がある。ただし、700°C 30000hの時効熱処理後も、供試材は69.4J/cm²の優れたシャルピー衝撃値を示し、HR3Cと比較して十分に高い。750°Cでは、シャルピー衝撃値は他の温度よりも緩やかに低下する。これは、 σ 相析出のノーズ温度が750°Cより低いことを示唆している。

図6(a)に供試材の応力-破断時間線図を示す。70000hを超える領域においても、供試材に著しい強度低下は認められず、優れたクリープ強度を示す。この高いクリープ強度は、Cu相、Z相、 $M_{23}C_6$ などの析出物の寄与によると考

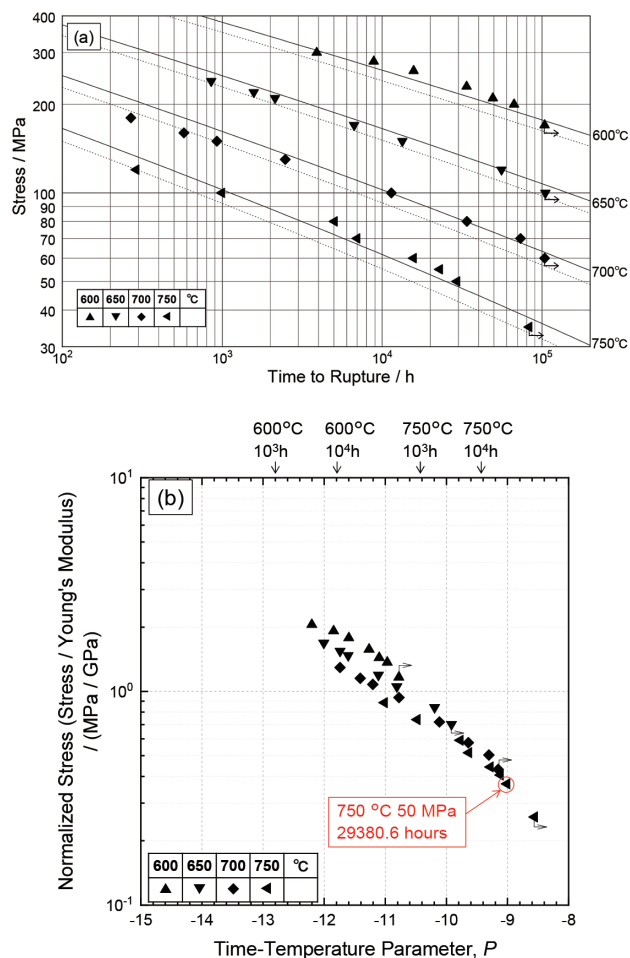


図6 (a) 応力-破断時間線図 (b) 時間-温度パラメータがクリープ強度に及ぼす影響
(a) stress-time to rupture curves (b) effect of time-temperature parameter on creep strength

えられる。図6(b)は、時間-温度パラメータ P に対してヤング率で規格化したクリープ強度を示す。 σ 相の析出やオストワルド成長が起こる領域であるパラメータ P が-11.0以上においても、優れたクリープ強度を示す。規格化応力が0.7を超えると、低温ほどクリープ強度が高くなる。この規格化応力は、各試験温度における0.2%耐力の50~65%に相当するため、これ以下では塑性変形は起こりにくい。したがって、規格化応力が0.7以下では温度依存性は小さいと考えられる。時間-温度パラメータ P を用いて応力指数 n を推定することができる。応力指数 n は次のように定義される。

$$P = -n \log \sigma_n + C \quad (3)$$

ここで、 σ_n は規格化したクリープ強度、 C は材料定数である。規格化したクリープ強度が0.7以下のデータで回帰した応力指数 n は3.6であり、転位クリープであることを示す3.0以上の範囲内であった。

図6(b)中に赤で示したクリープ破断試験片において、金属組織観察を行った。この試験片は、50MPaの応力下、750°Cで29380.6h後に破断した。図7は、破断材平行部の光学顕微鏡写真である。クリープ変形によって生じたと推定されるクラックは、特に引張方向に対して垂直に近い粒界で確認できる。

同じクリープ破断試験片の平行部の明視野像を図8に示す。図8(a)に示すように、粒界に沿って転位が集積している。このように、変形によって粒界にひずみが集中するため、最終的に図7に示すように粒界に沿ってクラックが形成すると推察される。図8(b)に結晶粒内の明視野像を示す。析出物は2種類あり、一つは黄色の矢印で示した微細な析出物で、もう一つは赤色の矢印で示した球状の析出物である。どちらの析出物にも転位が絡んでいることから、これらの析出物がいずれも供試材のクリープ強化に寄与していると示唆される。図8(c)に微細析出物の電子回折図形を示す。この電子回折図形は $[010]_Z$ から入射するZ相の

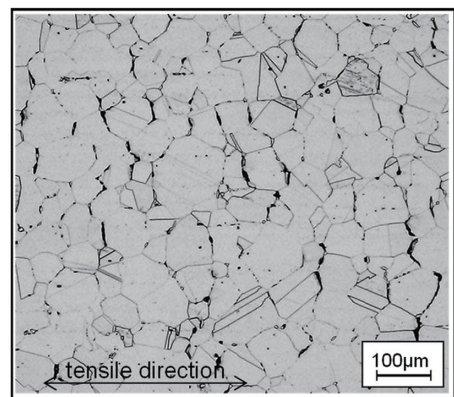


図7 750°C 29380.6h後に破断した試験片の平行部の光学顕微鏡写真
Microstructure of gauge portion of tested steel ruptured at 750°C after 29380.6 h

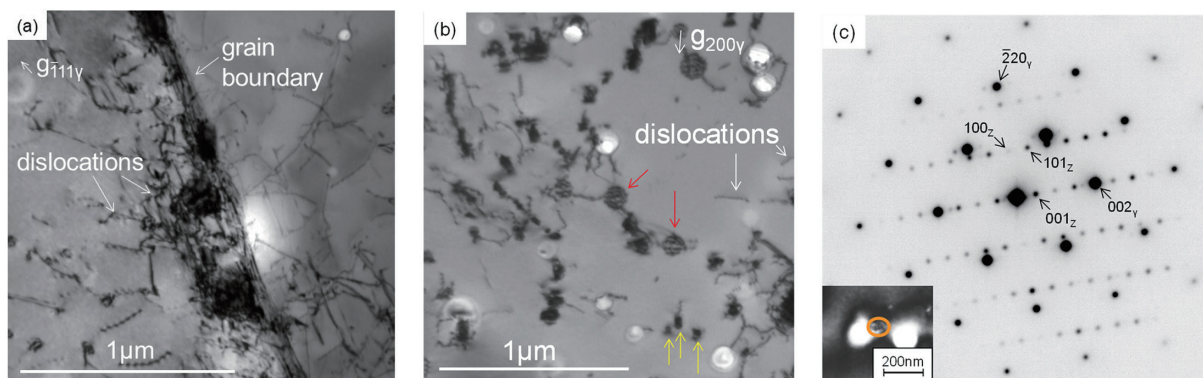


図8 (a) クリープ破断試験片の粒界近傍の明視野像 (b) クリープ破断試験片の粒内の明視野像 (c) 黄色で示された微細な析出物の制限視野回折図形

(a) bright field image around grain boundary of ruptured steel (b) bright field image of inside grain of ruptured steel (c) selected area diffraction pattern of fine precipitate marked in yellow

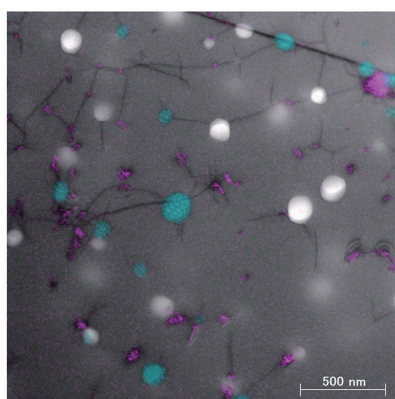


図9 クリープ破断試験片のTEM-EDS マッピング
TEM-EDS mapping on bright field image (pink indicates Nb, blue indicates Cu)

電子回折図形, および $[110]_y$ から入射するオーステナイト相の電子回折図形と一致する。この図から, $[010]_z // [110]_y$, $[001]_z // [001]_y$ の方位関係があると言え, これは先行研究¹⁵⁾と一致する。図9は, 破断材のTEM-EDS (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy) マッピングである。Nbの分布はピンク色で, Cuは青色で示されている。微細な析出物にはNbが含まれている。EDSマッピングと図8(c)の電子回折図形から, 微細な析出物はZ相と同定される。MXは破断試験片からは検出されない。球状の析出物は多量のCuを含んでいることからCu相であると考えられる。Cu相と大きさ, 形状が類似していることから, 金属組織中の白い穴は電解研磨中に脱落したCu相の痕跡と考えられる。TEM観察では見つからなかったことから, $M_{23}C_6$ の析出量はCu相やZ相に比べて少ないことが示唆される。

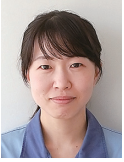
3. 結 言

UNS No. S34752 (低 C 18Cr-11Ni-3Cu-Mo-Nb-B-N) の機械的性質および金属組織に及ぼす時効熱処理の影響を調査した。得られた結果を以下にまとめる。

- (1) S34752において, $700^{\circ}\text{C} \times 30000\text{h}$ の時効熱処理後も σ 相の析出量はわずかである。
- (2) Cu相は時間-温度パラメータ P が -14.0 以下で析出する。時間-温度パラメータ P が $-13.0 \sim -11.0$ の範囲ではZ相と少量の $M_{23}C_6$ が析出する。ピッカース硬さは析出により増加するが, 長時間時効熱処理後はオストワルド成長により低下する。S34752は, Z相, σ 相, $M_{23}C_6$ の析出やオストワルド成長が起こる長時間時効熱処理後も, 優れたシャルピー衝撃値を示す。
- (3) S34752は長時間および高温においても優れたクリープ強度を示す。これにはCu相およびZ相の析出が寄与する。

参考文献

- 1) Moura, V. et al.: J. Mater. Sci. 45, 536 (2008)
- 2) Kina, A. Y. et al.: J. Mater. Process. Technol. 199, 391 (2008)
- 3) Chandra, K. et al.: Cor. Sci. 67, 118 (2013)
- 4) Shayegani, M. et al.: Eng. Fail. Anal. 22, 121 (2012)
- 5) Swaminathan, J. et al.: Eng. Fail. Anal. 18, 2211 (2011)
- 6) Lima, A. S. et al.: J. Mater. Sci. 40, 139 (2005)
- 7) Bradley, S.A. et al.: Mater. Design. 110, 296 (2016)
- 8) Osuki, T. et al.: Proc. ASME 2017 Pressure Vessels and Piping Conference, Waikoloa, HI, 2017, PVP2017-65536
- 9) Suzuki et al.: Proc. ASME 2019 Pressure Vessels and Piping Conference, San Antonio, TX, 2019, PVP2019-93187
- 10) Otaki, N. et al.: Proc. Joint EPRI-123HiMAT International Conference on Advances in High Temperature Materials, Nagasaki, Japan, 2019, p.640
- 11) 日本金属学会: 金属データブック. 第3版. 東京, 1993
- 12) Danielsen, H. K. et al.: Metal. Mater. Trans. A. 37, 2633 (2006)
- 13) Yoshizawa, M. et al.: Mater. Sci. Eng. A. 510, 162 (2009)
- 14) Kun-jie, L. et al.: Trans. Mater. Heat Treatment. 7, 79 (2017)
- 15) Erneman, J. et al.: Acta Mater. 52, 4337 (2004)



大瀧奈央 Nao OTAKI
関西技術研究部 鋼材研究室 主任研究員
兵庫県尼崎市扶桑町1-8 〒660-0891



岡田浩一 Hirokazu OKADA
日鉄テクノロジー(株)
営業本部 東日本営業部 統括主幹
博士(学術)



鈴木悠平 Yuhei SUZUKI
ニッポンスチール ヨーロッパ
ゼネラルマネージャー