

# A-USC ボイラ向け Ni 基合金のクリープ破断強度に及ぼす 冷間加工の影響

## Effect of Cold Working on Creep Rupture Strength of Ni-Based Alloys for A-USC Boilers

塩田佳紀 資源・エネルギー・環境事業領域ボイラ SBU ボイラ設計部 博士(工学)  
久布白圭司 技術開発本部基盤技術研究所材料研究部 主査 博士(工学)  
野村恭兵 技術開発本部基盤技術研究所材料研究部 博士(工学)  
大熊喜朋 資源・エネルギー・環境事業領域ボイラ SBU 基本設計部 主幹  
中川博勝 資源・エネルギー・環境事業領域ボイラ SBU ボイラ設計部 部長

A-USC ボイラ向け Ni 基合金のクリープ破断強度に及ぼす冷間加工の影響を明らかにすることを目的に、クリープ破断後のマイクロ組織を電子顕微鏡により調査した。その結果、 $\gamma'$  相析出強化型 Ni 基合金のクリープ破断強度に及ぼす冷間加工の影響は、粒界近傍の炭化物量に強く依存していた。一方、Laves 相析出強化型 Ni 基合金の HR6W に冷間加工を施すと、粒界近傍の炭化物量が増加することに加え、粒内では炭化物が転位上に微細析出し、それが長時間安定であるためクリープ破断強度は著しく増加していた。また、短時間クリープ試験により明らかとなった強度メカニズムは、長時間試験においても同様に発現することを確認した。

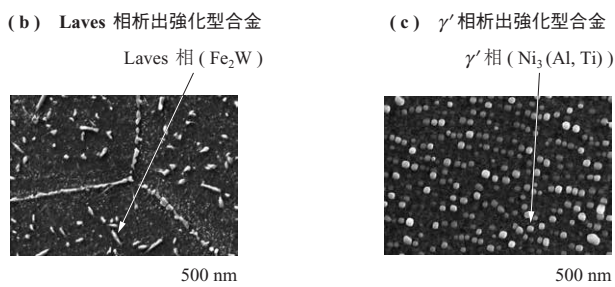
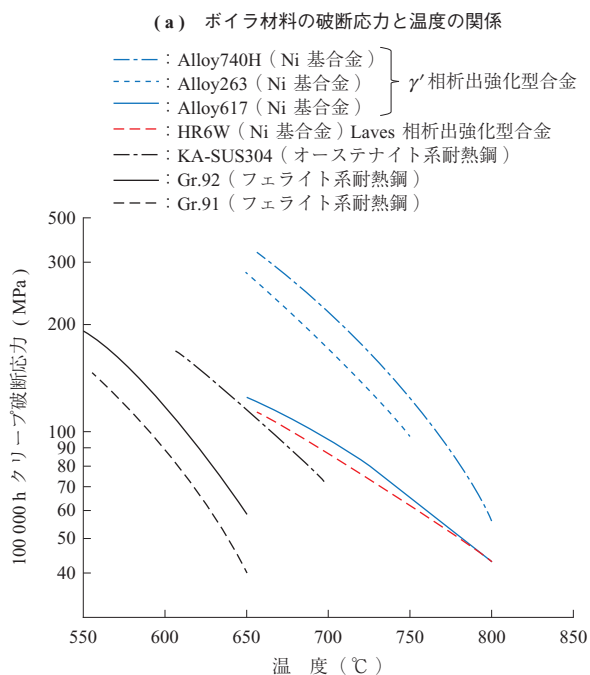
The purpose of this study was to clarify the effect of cold working on creep rupture strength in Ni-based alloys for A-USC boilers. It was revealed that the effect of cold working on the creep rupture strength of  $\gamma'$  phase precipitation strengthened Ni-based alloys strongly depends on the amount of carbide near the grain boundaries. On the other hand, when cold working is applied to the Laves phase precipitation strengthened Ni-based alloy HR6W, the amount of carbide near the grain boundary increases. In addition, fine  $M_{23}C_6$  carbide precipitate on dislocations and it is stable for a long time. Therefore, the creep rupture strength of this alloy increases considerably. These strength mechanisms revealed in the short-term creep tests were found to be expressed similarly in the long-term tests.

## 1. 緒 言

石炭火力発電分野では、CO<sub>2</sub> 排出量の削減を目指し、発電効率向上を実現させてきた。しかしながら、石炭火力の発電効率向上はここ 20 年で飛躍的に向上したものの、ほかの発電技術に比べると CO<sub>2</sub> 排出量はまだ多い<sup>(1)</sup>。そのため、石炭火力発電のさらなる高効率化が求められている。その方法の一つとして、次世代火力発電である A-USC (Advanced-Ultra Super Critical) プラントの開発が挙げられる<sup>(2),(3)</sup>。A-USC プラントでは 700℃超の蒸気を用いる。その結果、A-USC ボイラでは高位発熱量基準 (HHV: Higher Heating Value) の送電端効率が 42% から 46 ~ 48% へ向上し、CO<sub>2</sub> 排出量は現用の 600℃ 級 USC (Ultra Super Critical) ボイラに比べ 10% 以上低減できると試算されている<sup>(2),(3)</sup>。第 1 図に各種ボイラ材料の 100 000 h クリープ破断応力と温度の関係を示す<sup>(4)</sup>。A-USC ボイラ配管の 700℃ における 100 000 h クリープ破断強度の目標は約 100 MPa である。そのため、現用の

USC ボイラで使用されている鉄鋼材料ではクリープ破断強度は不足し、Ni 基合金を適用する必要がある。A-USC ボイラ候補材料の Ni 基合金は、析出物の違いにより大きく二つに分けることができる。青線で示す Alloy617, Alloy263 および Alloy740H では強化相として金属間化合物である  $\gamma'$  相 (Ni<sub>3</sub>(Al, Ti)) を析出させることでクリープ破断強度を向上させている (以下、 $\gamma'$  相析出強化型合金)。一方、赤線で示す HR6W では、強化相として  $\gamma'$  相とは別の金属間化合物である Laves 相 (Fe<sub>2</sub>W) を析出させることでクリープ破断強度を向上させている (以下、Laves 相析出強化型合金)。

上述のように A-USC ボイラでは Ni 基合金を採用する必要がある。しかしながら、これまで Ni 基合金をボイラ配管に適用した例はない。そのため、Ni 基合金を適用するには溶接技術および加工技術を新たに確立する必要がある。当社では 2008 年から 2013 年にかけて A-USC ボイラの製造技術の確立に取り組んできた<sup>(5),(6)</sup>。2014 年からは、実缶試験に向けた設計・製造を行い、2015 年から



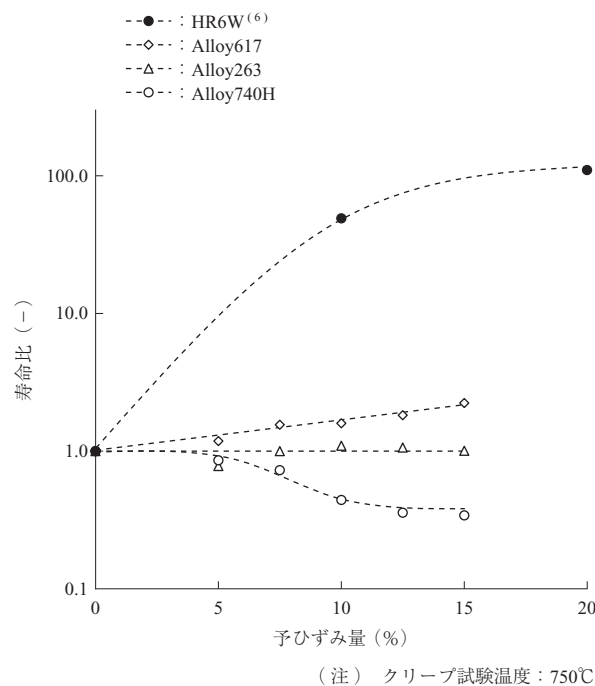
第 1 図 ボイラ材料の 100 000 h 応力  
Fig. 1 100 000 hours creep rupture strength of boiler materials

2016 年にかけては、商用石炭焚きボイラに Ni 基合金を挿入した実缶試験を約 700°C の蒸気条件下で約 13 000 h 実施した<sup>(7)</sup>。現在、実缶試験後のサンプルを調査中であるが、これまでに調査した部位はいずれも健全であることを確認している<sup>(8), (9)</sup>。

ボイラ材料は高温での長時間信頼性が重要となるため、製造技術の開発と併せて、部材の長時間クリーブ破断試験

を実施している。ボイラ配管には溶接および曲げ加工が多数施されるため、配管の直管部に加えて溶接部および冷間加工部の長時間クリーブ破断強度が非常に重要である。本稿では、Ni 基合金のクリーブ破断強度に及ぼす冷間加工の影響に重点を置き、報告する。

現用鋼および Ni 基合金のクリーブ破断強度に及ぼす冷間加工の影響についてまとめたものを第 1 表に示す。現用鋼では冷間加工の影響について多数報告されており、その強度メカニズムはマイクロ組織の観点から明らかにされている<sup>(10)~(15)</sup>。一方、Ni 基合金に対する冷間加工の影響は、第 2 図に示すとおり Ni 基合金によって異なる<sup>(16)</sup>。しかしながら、その強度メカニズムをマイクロ組織の観点から明らかにした報告例はない。加えて、第 1 表の現用鋼を例に考えてみると、冷間加工を施した Ni 基合金のク



第 2 図 Ni 基合金のクリーブ破断強度に及ぼす冷間加工の影響  
Fig. 2 Effect of cold working on creep rupture strength of Ni-based alloys

第 1 表 ボイラ材料のクリーブ破断強度に及ぼす冷間加工の影響  
Table 1 Effect of cold working on creep rupture strength of boiler materials

ボイラの種類	合金の種類	クリーブ破断強度に及ぼす冷間加工の影響		要因
		短時間条件	長時間条件	
USC	フェライト系耐熱鋼	低下	低下	冷間加工で導入された転位が組織の回復・再結晶を促進する
	オーステナイト系耐熱鋼	増加	低下 (析出物量に依存)	
A-USC	Ni 基合金	Alloy617	増加	不明
		Alloy263	一定	
		Alloy740H	低下	
		HR6W	増加	

クリープ破断強度は、長時間側で低下する可能性がある。そのため、冷間加工を施した Ni 基合金の強度メカニズムを明らかにし、100 000 h を超えるような領域でもクリープ破断強度が低下しないかを予測することは極めて重要である。これまでの耐熱鋼の研究を振り返ると、冷間加工の影響は、加工度および温度・応力などのクリープ条件により大きく異なる<sup>(17)</sup>、<sup>(18)</sup>。Ni 基合金の冷間加工に関する研究では、加工度の影響について調査されたものが多く、クリープ条件によるクリープ破断強度の変化を調査した研究はない。

上記の背景を基に、本稿では A-USC ボイラ候補材料である Ni 基合金の Alloy617, Alloy263, Alloy740H および HR6W についてクリープ破断強度に及ぼす冷間加工の影響を調査し、その強度メカニズムをマイクロ組織の観点から明らかにすることを目的とした。また、Alloy617 および Alloy263 を例にして、冷間加工の影響がクリープ温度、応力条件によりどのように変化するかを調査し、短時間試験で明らかにした強化メカニズムが長時間試験においても発現するかを検討した。最後に、現用鋼と Ni 基合金のクリープ破断強度に及ぼす冷間加工の影響をマイクロ組織の観点からまとめ、その影響がボイラ材料ごとに異なる理由を述べる。

## 2. Ni 基合金のクリープ破断強度に及ぼす冷間加工の影響

Ni 基合金のクリープ試験後のマイクロ組織を第 3 図に示す。クリープ試験は 750℃ で実施した。第 3 図 - (a)、- (c) および - (e) はそれぞれ Alloy617, Alloy263 および Alloy740H の無ひずみ材、- (b)、- (d) および - (f) はそれぞれ Alloy617, Alloy263 および Alloy740H の 15% 予ひずみ材である。Alloy617 で観察される白色の析出物は Mo 系炭化物の  $M_6C$  である。Alloy617, Alloy263 および Alloy740H の粒界および粒内に観察される黒色の析出物は、それぞれ Cr 系炭化物の  $M_{23}C_6$  および  $\gamma'$  相である。

第 3 図 - (a) に示す Alloy617 の無ひずみ材では粒内に  $M_6C$  炭化物が観察されるのに対し、- (b) に示す 15% 予ひずみ材では粒内に  $M_6C$  炭化物はほとんど観察されなかった。一方、15% 予ひずみ材では無ひずみ材に比べ結晶粒界近傍での  $M_6C$  および  $M_{23}C_6$  炭化物の析出物量が増加していた。

第 3 図 - (c) および - (d) に示す Alloy263 ではひずみ

の有無によらず、粒内および結晶粒界近傍のマイクロ組織に有意な差は認められなかった。

一方、第 3 図 - (f) に示す Alloy740H の 15% 予ひずみ材では - (e) に示す無ひずみ材に比べ結晶粒界近傍の析出物量が減少していた。その理由を明らかにするために、Alloy740H の無ひずみ材および 15% 予ひずみ材にて EDX (Energy Dispersive X-ray) 分析を実施した。その結果を第 4 図に示す。第 4 図 - (a) および - (b) は無ひずみ材および 15% 予ひずみ材の SEM (Scanning Electron Microscope) 像である。併せて、SEM 像の下に Cr および Ti の特性 X 線像を示す。無ひずみ材では粒界のみに Cr 系炭化物が認められるのに対し、15% 予ひずみ材では粒内に Cr 系炭化物が析出していることが分かる。これは、予ひずみにより導入された転位が Cr 系炭化物の粒内析出を促進し、その結果として結晶粒界近傍の Cr 系炭化物が減少したためだと考えられる<sup>(16)</sup>、<sup>(19)</sup>。

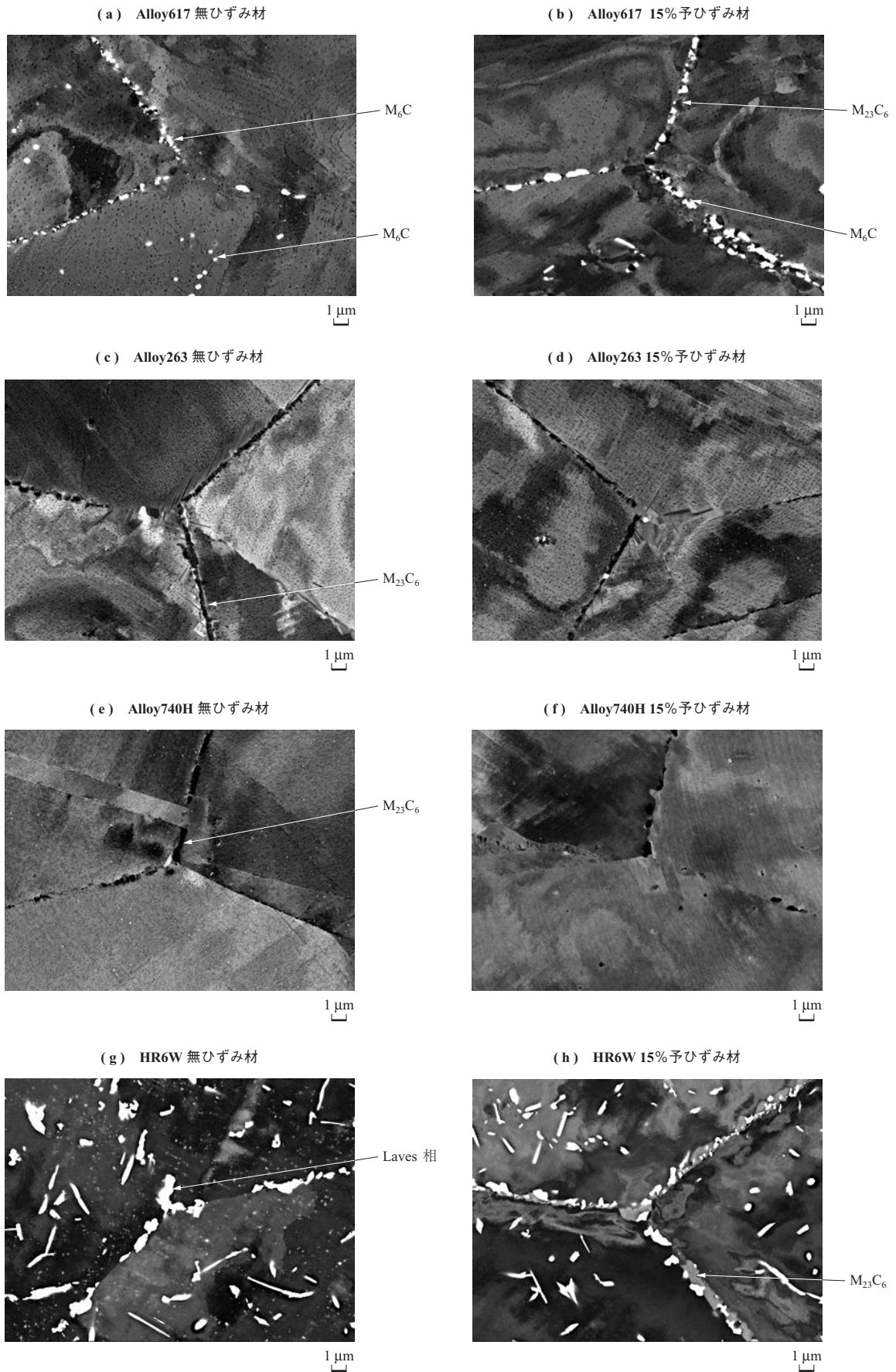
Laves 相析出強化型合金 HR6W の無ひずみ材および 15% 予ひずみ材のマイクロ組織を第 3 図 - (g) および - (h) にそれぞれ示す。図中の白色の析出物は Laves 相であり、灰色の析出物は Cr 系炭化物の  $M_{23}C_6$  である。

15% 予ひずみ材では無ひずみ材に比べ結晶粒界近傍の  $M_{23}C_6$  炭化物が増加していた。

以上より、予ひずみ材のクリープ中に生じる粒界近傍の炭化物量は Ni 基合金によって異なることが分かった。そこで、各 Ni 基合金の炭化物による粒界被覆率を算出した。粒界被覆率とは粒界上に占める析出物の割合のことである。第 5 図に Ni 基合金の粒界被覆率と予ひずみ量の関係を示す。予ひずみ量に伴う粒界被覆率の変化挙動は、第 2 図に示すクリープ破断強度の変化挙動とよく一致した。すなわち、クリープ破断強度が予ひずみ量の増加に伴い増加する Alloy617 ( $\diamond$ ) および HR6W ( $\bullet$ ) では、粒界被覆率も予ひずみ量に伴い増加した。一方、クリープ破断強度が予ひずみ量によらず一定であった Alloy263 ( $\triangle$ ) では、粒界被覆率も予ひずみ量によらず一定であった。これらに対し、Alloy740H ( $\circ$ ) では予ひずみ量によりクリープ破断強度は低下し、粒界被覆率も同様に減少した。

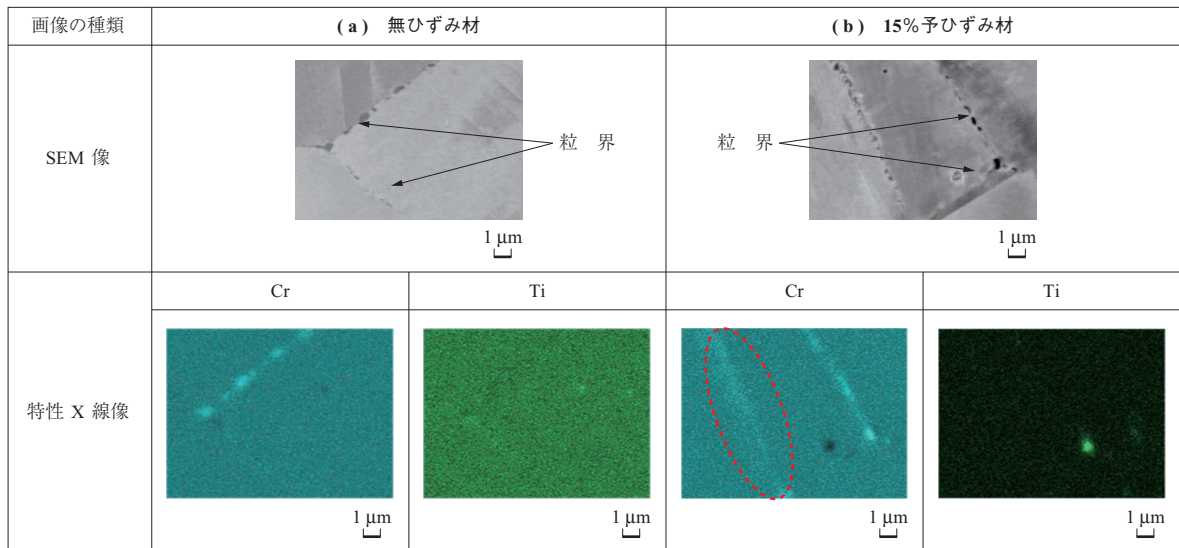
一般に粒界の析出物が増加すると、クリープ破断強度は増加すると考えられており、第 2 図および第 5 図はそのことを反映した結果といえる。以上より、冷間加工を施した Ni 基合金のクリープ破断強度は粒界近傍の炭化物量と相関があることを明らかにした。





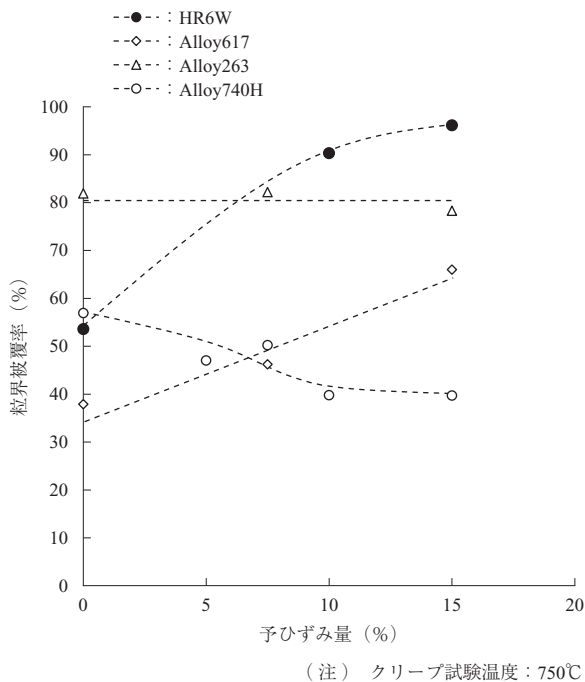
(注) クリープ試験温度：750℃

第3図 Ni 基合金のクリープ試験後のマイクロ組織  
 Fig. 3 Microstructures of Ni-based alloys after creep



(注) : 粒内に析出した Cr 系炭化物

第 4 図 Alloy740H の EDX 分析結果  
Fig. 4 Results of EDX analysis for Alloy740H

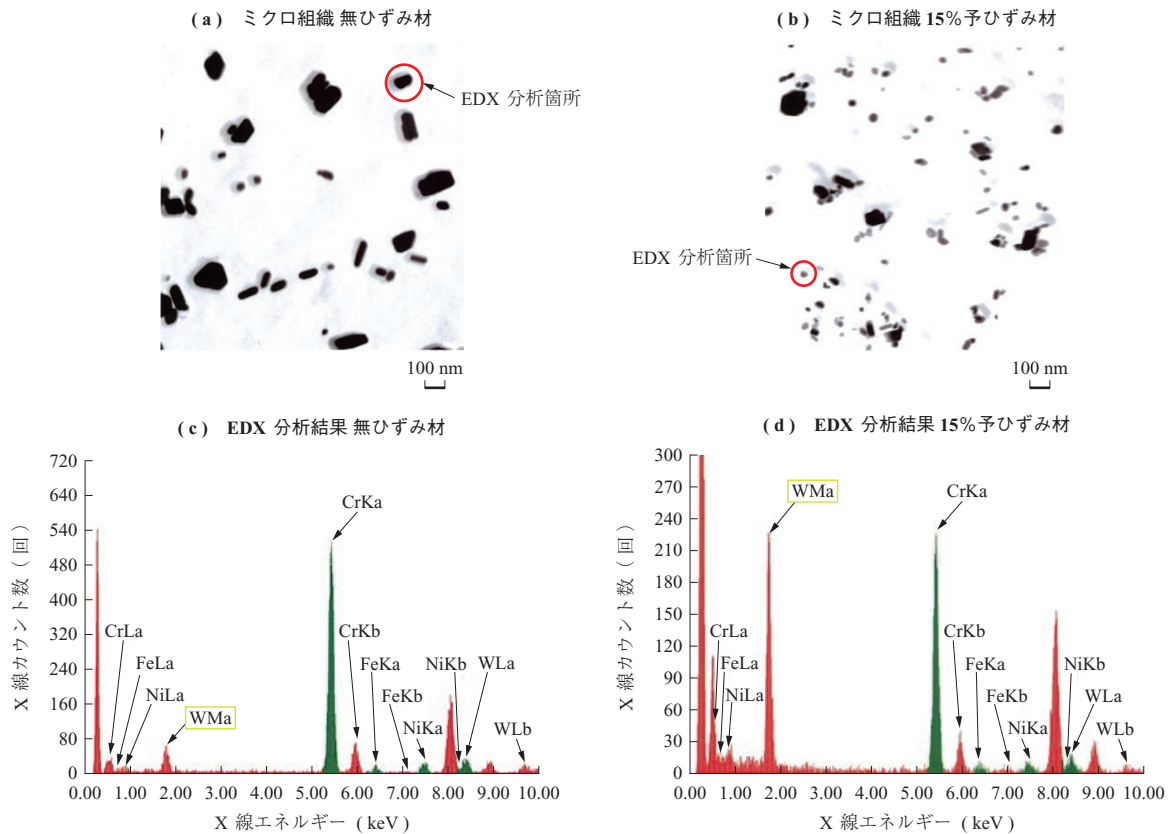


第 5 図 Ni 基合金の粒界被覆率と予ひずみ量の関係  
Fig. 5 The relationship between the grain boundary shielding ratio by carbides and the pre-strain in each alloy

ところで、第 2 図より冷間加工を施した HR6W のクリープ破断強度の増加は、ほかの Ni 基合金に比べ著しく大きいことが分かる。加えて、その強度増加は現用のオーステナイト系耐熱鋼とは異なり、長時間安定であると報告されている<sup>(20), (21)</sup>。それらの理由を明らかにするために、無ひずみ材と 15%予ひずみ材の粒内の析出物を比較した。粒内の析出物は粒界に比べ非常に微細であるため、さらに高倍率で組織観察を実施した。なお、粒内の Laves

相のサイズにひずみ量による有意な差はないことを確認している。第 6 図に無ひずみ材および予ひずみ材のミクロ組織および EDX 分析結果を示す。第 6 図 - (a) および - (c) は無ひずみ材の破断材、- (b) および - (d) は 15%予ひずみ材の中断材である。第 6 図 - (c) および - (d) の EDX 分析結果から粒内の微細な析出物は Cr に富む  $M_{23}C_6$  炭化物と同定した。第 6 図 - (a) および - (b) の観察結果から、予ひずみ材では無ひずみ材に比べ  $M_{23}C_6$  炭化物が微細化していることが分かる。加えて、EDX 分析結果から、予ひずみ材の  $M_{23}C_6$  炭化物では無ひずみ材に比べ W の相対ピーク強度が大きかった。そこで、 $M_{23}C_6$  炭化物 30 個に対して粒径の算出および EDX 定量分析を実施した。第 7 図に炭化物の粒径と W 含有量の関係を示す。併せて、粒界の炭化物に対して EDX を実施した結果および熱力学計算ソフトの Thermo-Calc を用いて  $M_{23}C_6$  炭化物中の W 量を計算した結果を示す。無ひずみ材では  $M_{23}C_6$  炭化物の平均粒径は約 50 nm であったのに対し、15%予ひずみ材では炭化物の平均粒径は約 30 nm であった。よって、予ひずみにより粒内の  $M_{23}C_6$  炭化物が微細化することが明らかになった。

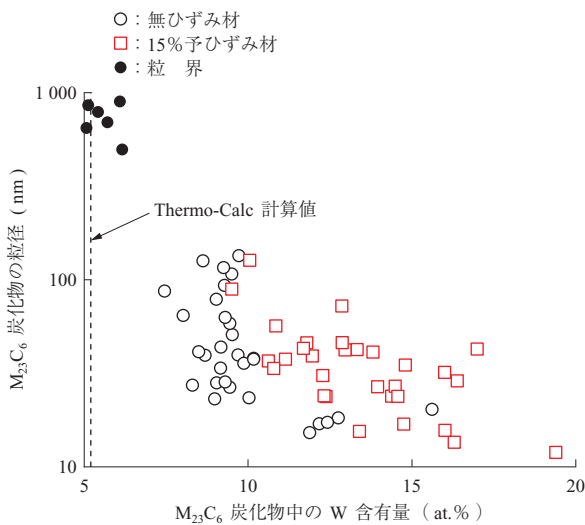
Ni 基合金およびオーステナイト系耐熱鋼では、 $M_{23}C_6$  炭化物が転位上に微細析出すると、その  $M_{23}C_6$  炭化物はクリープ破断強度を向上させると報告されている<sup>(22)~(24)</sup>。よって、予ひずみ材では冷間加工により導入された転位上に  $M_{23}C_6$  炭化物が微細析出し、それがクリープ強化に作用したため、クリープ破断強度は向上した



第 6 図 HR6W のクリーブ試験後の粒内のマイクロ組織と EDX 分析結果  
 Fig. 6 Microstructures of intragranular grain and results of EDX analysis taken from the precipitates of HR6W

と推察される。

一方、第 7 図から微細な  $M_{23}C_6$  炭化物は W 含有量が多い傾向にあることが分かる。また、粗大な炭化物ほど W 含有量は少なく、その含有量は Thermo-Calc の計算値に近づく傾向にあった。このことは、微細な  $M_{23}C_6$  炭化物の多い予ひずみ材では、無ひずみ材に比べ  $M_{23}C_6$  炭化



第 7 図  $M_{23}C_6$  炭化物の粒径と W 含有量の関係  
 Fig. 7 The relationship between the diameter of  $M_{23}C_6$  carbide and W content in  $M_{23}C_6$  carbide of HR6W

物中の W 含有量が多いことを意味する。

現用鋼の Gr.92 鋼では Gr.91 鋼に比べ  $M_{23}C_6$  炭化物の粗大化が著しく遅いと報告されている<sup>(25)</sup>、<sup>(26)</sup>。その理由は、 $M_{23}C_6$  炭化物中に W が濃縮することで、Cr の一部が Cr よりも鉄中の拡散速度の遅い W によって置換され、炭化物の成長が抑制されるためだと明らかにされている<sup>(26)</sup>。本合金の予ひずみ材においても、 $M_{23}C_6$  炭化物中の W 量が多いため、炭化物の凝集・粗大化は遅延し、クリーブ破断強度は長時間安定だったと推察される。

以上より、HR6W の冷間加工材では無加工材に比べ析出物による粒界強化に加え、粒内強化が有効に作用するため、ほかの Ni 基合金に比べ著しくクリーブ破断強度が増加すると考えられる。

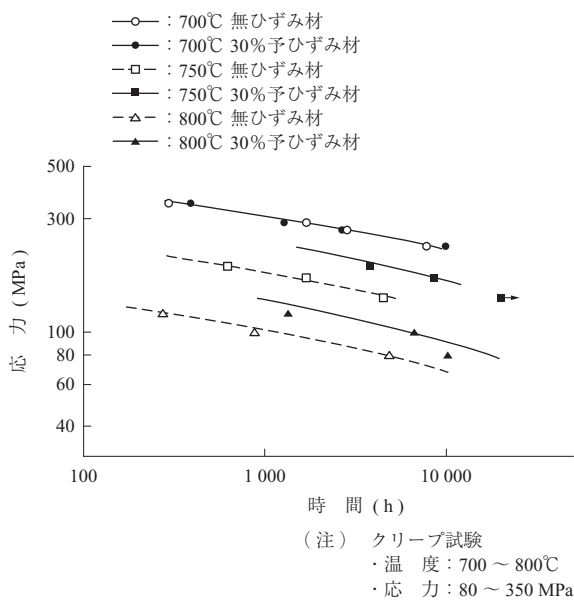
### 3. 冷間加工を施した Ni 基合金のクリーブ破断強度に及ぼすクリーブ条件の影響

1 章で述べたように、冷間加工材のクリーブ破断強度はクリーブ条件によって影響を受ける。特にオーステナイト系耐熱鋼に冷間加工を施すと、短時間側でのクリーブ破断強度は著しく増加するが、10 000 h 以上の長時間側でのクリーブ破断強度は無加工材と同等以下になる。そのた



め、短時間試験で明らかにした Ni 基合金の強化メカニズムが 10 000 h 以上の長時間試験においても発現するかを検討することは極めて重要である。そこで本章では、Alloy617 および Alloy263 を例にして、冷間加工の影響がクリープ温度、応力条件によりどのように変化するかを検討した。なお、実機伝熱管の曲げ部を想定すると、冷間加工度の大きい部位では最大 30% 程度の冷間加工が施されるため、Alloy617 および Alloy263 に 30% の冷間加工を施した。

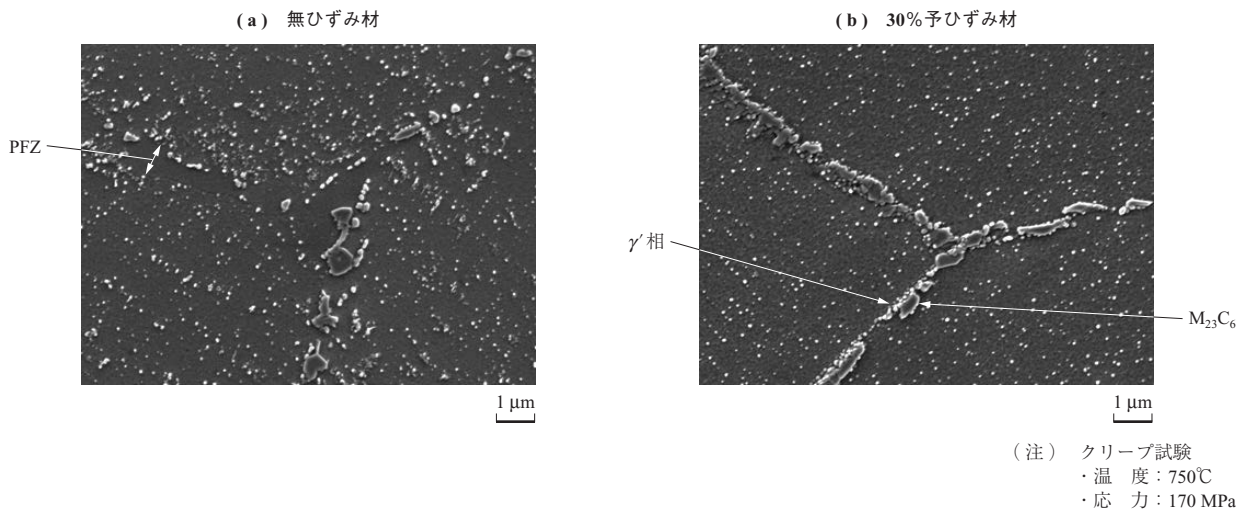
Alloy617 の 30% 予ひずみ材および無ひずみ材のクリープ破断試験結果を第 8 図に示す。クリープ条件の影響を把握するため、クリープ試験は温度 700 ~ 800°C、応力



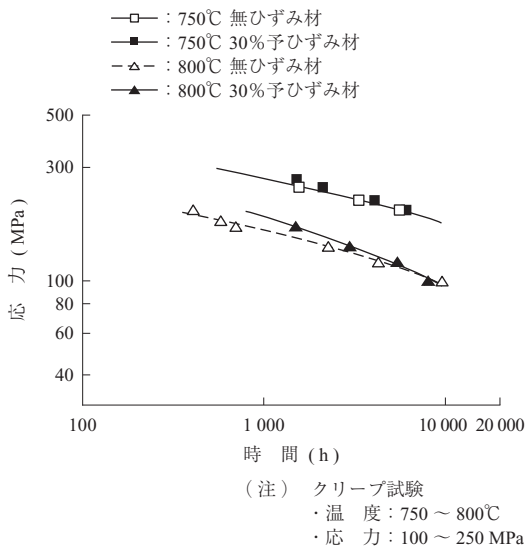
第 8 図 Alloy617 のクリープ破断曲線  
 Fig. 8 Creep rupture curve of Alloy617

80 ~ 350 MPa の条件で実施した。高応力側ではクリープ破断強度にひずみの有無による有意な差は認められなかった。一方、低応力側では予ひずみ材は無ひずみ材に比べて高いクリープ破断強度を示し、その強度増加は約 20 000 h の長時間試験後においても認められた。低応力側にて予ひずみ材のクリープ破断強度が増加した理由を明らかにするため、750°C、170 MPa の中断材を用いて予ひずみ材と無ひずみ材のマイクロ組織を比較した。その結果を第 9 図に示す。第 9 図 - (a) は無ひずみ材、- (b) は 30% 予ひずみ材である。無ひずみ材では粒界近傍に析出物の存在しない領域 (Precipitation Free Zone : PFZ) が観察されたのに対し、予ひずみ材では PFZ は観察されなかった。また、2 章と同様、予ひずみ材では無ひずみ材に比べ粒界近傍の析出物量が多かった。加えて、予ひずみ材では炭化物以外に  $\gamma'$  相も粒界近傍に優先析出している様子が観察された。以上より、予ひずみ材では無ひずみ材に比べ粒界近傍の析出物が多いため、粒界ピン止め効果が有効に働き、その結果として PFZ などの弱化組織の形成が遅延し、クリープ破断強度が増加したと推察される<sup>(27)</sup>。このように、2 章で明らかにした Alloy617 の強化メカニズムが長時間試験においても発現することが明らかとなった。なお、高応力側での予ひずみ材と無ひずみ材の組織変化については有意な差は認められなかった。

次に、Alloy263 の 30% 予ひずみ材および無ひずみ材のクリープ破断試験結果を第 10 図に示す。クリープ試験は温度 750 ~ 800°C、応力 100 ~ 250 MPa の条件で実施した。30% 予ひずみ材のクリープ破断強度は無ひずみ材に比べ若干増加した。その理由を明らかにするため、800°C、



第 9 図 Alloy617 のクリープ中断材のマイクロ組織  
 Fig. 9 Microstructures of Alloy617 interrupted at 750°C, 170 MPa



第 10 図 Alloy263 のクリープ破断曲線  
 Fig. 10 Creep rupture curve of Alloy263

140 MPa の中断材を用いて予ひずみ材と無ひずみ材のミクロ組織を比較した。その結果を第 11 図に示す。第 11 図 - (a) および - (c) は無ひずみ材、- (b) および - (d) は 30% 予ひずみ材である。2 章と同様、第 11 図 - (a) に示す無ひずみ材と - (b) に示す予ひずみ材の粒界近傍の析出物量に有意な差は認められなかった。一方、第 11 図 - (c) および - (d) の観察結果から分かるように、予ひずみ材では無ひずみ材に比べ粒内の  $M_{23}C_6$  炭化物および  $\gamma'$  相は微細であった<sup>(28)</sup>。このため、30% 予ひずみ材では無ひずみ材に比べ粒内のクリープ強化が有効に働き、クリープ破断強度が若干増加したと考えられる。

#### 4. 冷間加工を施した各種ボイラ材料のクリープ破断強度とその強度メカニズム

各種ボイラ材料のクリープ破断強度に及ぼす冷間加工の影響をミクロ組織の観点から述べる。まず、各合金の組織の特徴を述べる。

フェライト系耐熱鋼は、焼戻しマルテンサイト組織であり、微細な炭・窒化物を析出させることでクリープ破断強度を向上させている。すなわち、フェライト系耐熱鋼では熱処理により炭・窒化物を析出させることで、使用前から高温強度を向上させている。オーステナイト系耐熱鋼は、固溶化熱処理を施した材料であり、使用中に炭化物を析出させることでクリープ破断強度を向上させている。以上のことから現用鋼についてまとめると、フェライト系耐熱鋼では使用前から炭・窒化物が析出しているのに対し、オーステナイト系耐熱鋼では使用中に炭化物が析出する。一

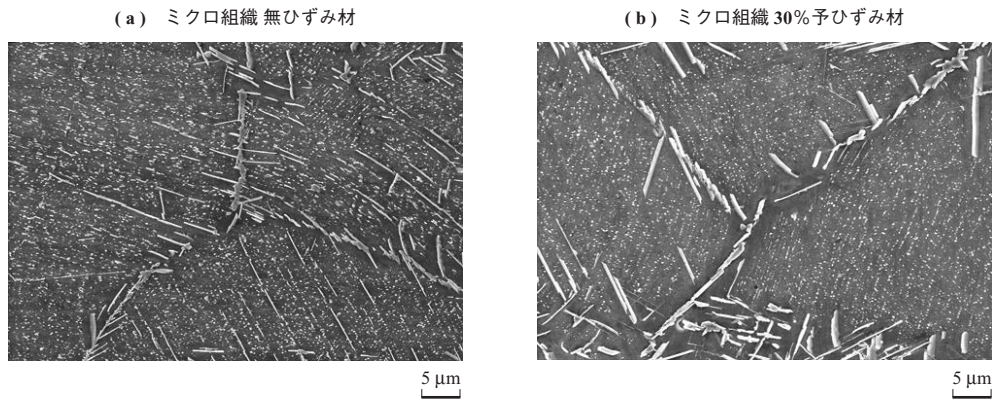
方、Ni 基合金は、オーステナイト系耐熱鋼と同様、固溶化熱処理を施した材料であり、使用中に金属間化合物および炭化物を析出させることでクリープ破断強度を向上させている。上記のように各種ボイラ材料によって析出物の析出する時期が異なるため、冷間加工によって生じるクリープ破断強度の変化はボイラ材料ごとに異なる。その変化の違いを第 12 図に模式図で示す。また、冷間加工を施した各種ボイラ材料のクリープ中に生じるミクロ組織変化を第 13 図に模式図で示し、その詳細を以下に述べる。

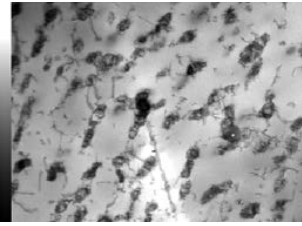
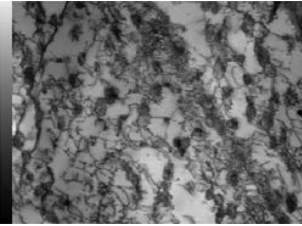
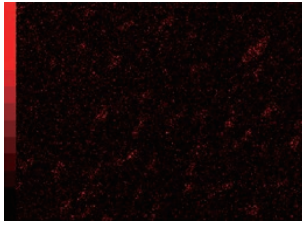
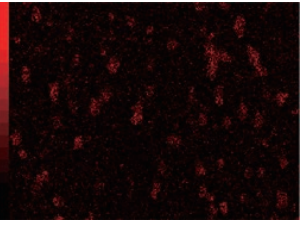
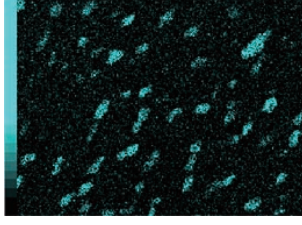
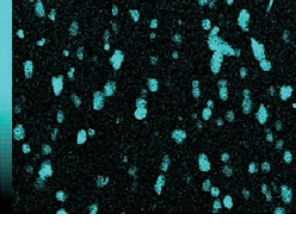
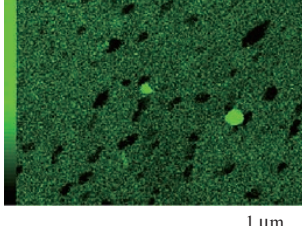
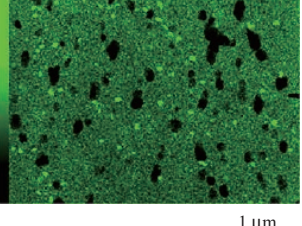
フェライト系耐熱鋼では使用前の熱処理で炭・窒化物を析出させるため、冷間加工により導入された転位上に新たに炭・窒化物が析出することはなく、転位はマルテンサイト組織の回復・再結晶を促進させる。この回復・再結晶は、温度・応力のクリープ試験条件によらず生じる。そのため、第 12 図 - (a) に示すように、冷間加工を施されたフェライト系耐熱鋼のクリープ破断強度は、無加工材に比べ低下する。

オーステナイト系耐熱鋼では使用中に炭化物が析出するため、析出物は冷間加工の影響を受ける。すなわち、使用中に冷間加工により導入された転位上に炭化物が微細に析出し、それが強化として働くため、クリープ破断強度は増加する。この強度増加は、炭化物がより多く析出するオーステナイト系耐熱鋼ほど長時間まで継続するものの、多くの合金では短時間側のクリープ条件のみ有効である。その理由は、長時間試験では、炭化物の粗大化に起因し、導入された転位が組織の回復・再結晶を促進させ、クリープ破断強度の低下を引き起こすためである。そのため、冷間加工を施されたオーステナイト系耐熱鋼のクリープ破断強度は第 12 図 - (b) のようになる。

Ni 基合金では使用中に炭化物が析出するため、オーステナイト系耐熱鋼と同様、析出物は冷間加工の影響を受ける。すなわち、本稿で明らかにしたように、使用中に析出する粒界近傍の炭化物量は Ni 基合金によって異なり、その析出挙動はクリープ破断強度と相関がある。一方、粒内に析出する金属間化合物は冷間加工の影響をほとんど受けず、長時間試験後もほとんど粗大化しない。すなわち、冷間加工を施した Ni 基合金のクリープ破断強度は、粒界近傍の炭化物量に依存し、金属間化合物は長時間試験後も粗大化しにくいいため、Ni 基合金ではオーステナイト系耐熱鋼で認められるような強度低下は生じないと考えられる。そのため、冷間加工を施された Ni 基合金のクリープ破断強度は第 12 図 - (c) のようになる。

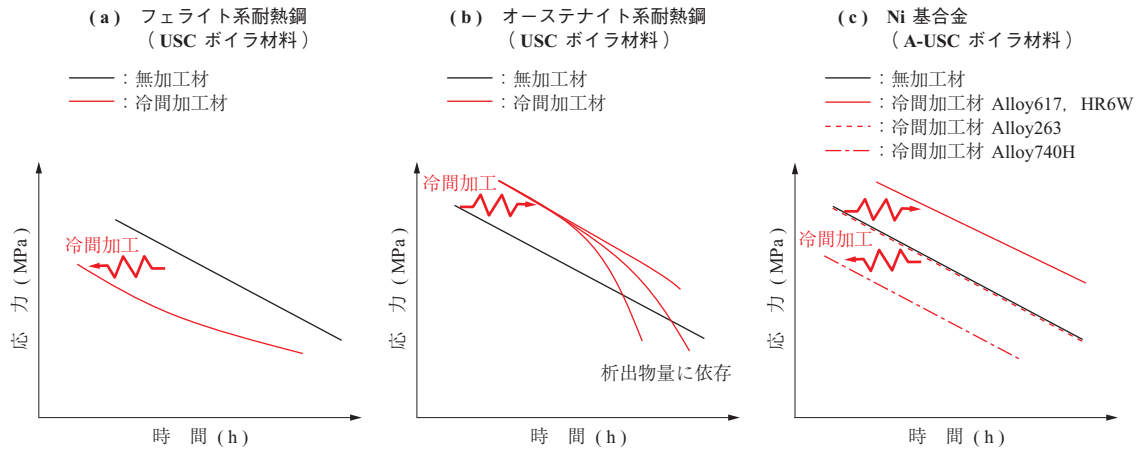




画像の種類	析出物の比較	
	(c) 無ひずみ材	(d) 30%予ひずみ材
BF*1		
特性 X 線像	Al 	
	Ti 	
	Cr 	

(注) クリープ試験  
 ・温度：800℃  
 ・応力：140 MPa  
 \*1：明視野像

第 11 図 Alloy263 のクリープ中断材のミクロ組織  
 Fig. 11 Microstructures of Alloy263 interrupted at 800°C, 140 MPa



第 12 図 各種ボイラ材料のクリープ破断強度に及ぼす冷間加工の影響  
 Fig. 12 Effect of cold working on creep rupture strength of various boiler alloys

状 態		フェライト系耐熱鋼	オーステナイト系耐熱鋼	Ni 基合金
初 期 組 織		<p>パケット境界 旧 <math>\gamma</math> 粒界 ブロック境界</p>		
	冷間加工後の組織			
冷間加工材のクリープ試験後の組織	短時間試験	<p>回復・再結晶による強度低下</p>	<p>炭化物の微細析出による強化</p>	<p>粒界近傍の炭化物量に依存</p>
	長時間試験	<p>回復・再結晶による強度低下</p>	<p>炭化物粗大化による強度低下</p>	<p>粒界近傍の炭化物量に依存</p>

(注)  $\perp$  : 転位  
 ● : 炭・窒化物  
 ○ : 炭化物  
 ● : 金属間化合物

第 13 図 冷間加工によるクリープ破断後のマイクロ組織の違い  
 Fig. 13 Schematic illustrations showing microstructures of cold worked various alloys after creep

## 5. 結 言

本稿では、A-USC ボイラ向け Ni 基合金のクリープ破断強度に及ぼす冷間加工の影響をマイクロ組織の観点から明らかにすることを目的とした。そのために、予ひずみ材と無ひずみ材を用いてクリープ試験を実施し、マイクロ組織を比較した。また、Alloy617 および Alloy263 を例にして、冷間加工の影響が温度、応力などのクリープ条件によりどのように変化するかを調査し、短時間試験で明らかにした強化メカニズムが長時間試験においても発現するかを検討した。以下、得られた知見を述べる。

- (1)  $\gamma'$  相析出強化型 Ni 基合金のクリープ破断強度に及ぼす冷間加工の影響は、粒界近傍の炭化物量に強く依存することが明らかになった。
- (2) Laves 相析出強化型 Ni 基合金の HR6W に冷間加工を施すと、粒界近傍の炭化物量が増加することに加え、粒内に炭化物が転位上析出し、それが長時間安定であるためクリープ破断強度は著しく増加することを明らかにした。
- (3) 短時間クリープ試験により明らかにした Ni 基合金の強度メカニズムは、長時間試験においても同様に発現することが分かった。

## 参 考 文 献

- (1) 一般財団法人電力中央研究所：日本における発電技術のライフサイクル CO<sub>2</sub> 排出量総合評価, 2016 年 7 月
- (2) 福田雅文ほか：A-USC 先進超々臨界圧火力発電技術, 火力原子力発電, Vol. 62, No. 10, 2011 年 10 月, pp. 731 - 741
- (3) 高野伸一, 青木 裕, 久布白圭司, 富山信勝, 中川博勝：700℃級先進超々臨界圧 (A-USC) ボイラ技術の開発, IHI 技報, Vol. 49, No. 4, 2010 年 2 月, pp. 185 - 191
- (4) K. Kubushiro, K. Nomura and H. Nakagawa : Effect of Cold Work on Creep Strength of Nickel-Base Alloys, Proceedings of the “10th Conference on Materials for Advanced Power Engineering”, (2014. 9)
- (5) K. Kubushiro, K. Nomura, T. Matsuoka, H. Nakagawa and K. Muroki : Development of Boiler Technology for 700℃ A-USC Plant, IHI Engineering Review, Vol. 49, No. 2, (2016.11), pp. 34 - 43

- (6) K. Kubushiro, K. Nomura, H. Nakagawa, Y. Ohkuma and K. Muroki : Development of Fabrication Technology for the A-USC Boiler, Proceedings of the International Conference on Power Engineering-15, (2015. 12), ICOPE-15-1167
- (7) T. Tokairin, K. Hashimoto, K. Kubushiro and M. Fukuda : Development of Boiler Material Technology and the Verification of its Practical Applicability in Japanese National A-USC Project, Proceedings of the “New Advances in Material and Component Assessment” 43rd MPA-Seminar, (2017. 10)
- (8) Y. Okuma, K. Kubushiro, M. Kitamura, Y. Tachikana and M. Fukuda : Overview and Result of Components Test on Commercial Coal Fired Boiler in Japanese National A-USC project, Proceedings of the “New Advances in Material and Component Assessment” 43rd MPA-Seminar, (2017. 10)
- (9) K. Kubushiro and A. Sato : Current States of the Ni-Based Alloys Development for A-USC Boilers, IUMRS-ICA2017, (2017. 11)
- (10) J. Gabrel, W. Bendick, C. Zakine and B. Vandenberghe : COLD BENDING OF BOILER TUBES IN NEW GRADES, Proceedings of Creep8 8th International Conference on Creep and Fatigue at Elevated Temperatures, CREEP2007-26571, (2007. 7)
- (11) A. Iseda, M. Kubota, Y. Hayase, S. Yamamoto and K. Yoshikawa : Application and Properties of Modified 9Cr-1Mo Steel Tubes and Pipe for Fossil-fired Power Plants, The Sumitomo Search, No. 36, (1988. 5), pp. 17 - 30
- (12) F. Abe : Effect of Quenching, Tempering, and Cold Rolling on Creep Deformation Behavior of a Tempered Martensitic 9Cr-1W Steel, Metall. and Mater. Trans. A34A, (2003. 4), pp. 913 - 925
- (13) 塩田佳紀, 久布白圭司, 村田純教：改良 9Cr-1Mo 鋼のマイクロ組織に及ぼす冷間加工と焼戻し熱処理の影響, 熱処理, Vol. 57, No. 6, 2017 年 12 月, pp. 343 - 350
- (14) F. Masuyama : Cold Work Effect on Creep Rupture Strength of Austenitic Boiler Steels, Proceedings of Creep8 8th International Conference on Creep and Fatigue at Elevated Temperatures, CREEP2007-26469



- (15) N. Saito and N. Komai : Creep Deformation Behavior and Microstructural Degradation During Creep of Pre-Strained 25Cr-20Ni-Nb-N Steel, ASME Proceedings CREEP2007-26764
- (16) K. Kubushiro, Y. Shioda and K. Nomura : Effect of Pre-strain on the Creep Strength of Ni-Based Alloys for A-USC Boilers Trans Indian Inst Met, Vol. 70, (2017. 7), pp. 1 261 - 1 268
- (17) Frank Garofalo 著, 足立正雄訳 : 金属のクリープの基礎, 丸善, 1968 年, pp. 40 - 43
- (18) 古田照夫, 小川 豊, 長崎隆吉 : 高速炉燃料被覆管用 316 ステンレス鋼のクリープ特性におよぼす冷間加工度の影響, 鉄と鋼, Vol. 59, No. 7, 1973 年, pp. 949 - 954
- (19) K. Kubushiro, K. Nomura, S. Takahashi, M. Takahashi and H. Nakagawa : Effect of Pre-strain on Creep properties of Alloy740, Proceedings of the 6th International Conference on Advances in Materials Technology for Fossil Power Plants, (2010. 8), pp. 164 - 170
- (20) 岡田浩一, 仙波潤之, 石川茂浩, 吉澤 満 : 23Cr-45Ni-7W 合金のクリープ特性に及ぼす冷間加工の影響, 鉄鋼協会第 163 回春季講演大会概要集, Vol. 25, 2012 年 3 月, p. 405
- (21) N. Saito, N. Komai and K. Hashimoto : LONG-TERM CREEP RUPTURE PROPERTIES AND MICROSTRUCTURES IN HR6W ( 44Ni-23Cr-7W ) FOR A-USC BOILERS, Proceedings of the 8th International Conference on Advances in Materials Technology for Fossil Power Plants, ( 2016. 10 ), pp. 419 - 429
- (22) 美野和明, 大友 暁, 雑賀喜規 : Inconel 617 合金のクリープ強度におよぼす粒界移動および再結晶の影響, 鉄と鋼, Vol. 63, No. 14, 1977 年, pp. 2 372 - 2 380
- (23) 張 俊善, 竹山雅夫, 松尾 孝, 菊池 實, 田中良平 : Ni-20Cr 合金の高温クリープ特性に及ぼす炭素の効果, 鉄と鋼, Vol. 73, No. 1, 1987 年, pp. 183 - 190
- (24) Y. Shioda, K. Kubushiro, Y. Sakakibara, K. Nomura and Y. Murata : The Effect of cold working on creep rupture strength and microstructure of Ni-23Cr-7W Alloy, World Journal of Mechanics, ( 2017. 10 ), pp. 283 - 295
- (25) J. Hald : Microstructure and long-term creep properties of 9-12% Cr steels, International Journal of Pressure Vessels and Piping, Vol. 85, ( 2008 ), pp. 30 - 37
- (26) 吉澤 満, 五十嵐正晃, 西澤泰二 : マルテンサイト系耐熱鋼中の  $M_{23}C_6$  のオストワルド成長に対する W の影響, 鉄と鋼, Vol. 91, No. 2, 2005 年, pp. 272 - 277
- (27) Y. Shioda, K. Nomura, K. Kubushiro and Y. Murata : Effect of Cold Working on Creep Rupture Strength of Alloy617, International Journal of Materials Science and Applications, Vol. 6, Iss. 4, (2017. 6), pp. 178 - 189
- (28) N. Kanno, Y. Shioda and K. Kubushiro : Effect of Cold Work on Creep Rupture Strength of Alloy263, International Journal of Materials Science and Applications, Vol. 6, Iss. 5, ( 2017. 9 ), pp. 260 - 268