

高強度12Cr鋼のクリープ変形挙動と組織の関連

内田 博幸*・新谷 智彦*・土山 友博*²

Relationship between Creep Deformation Behavior and Structural Change in High Strength 12Cr Steel

Hiroyuki UCHIDA, Toshihiko SHINYA and Tomohiro TSUCHIYAMA

Synopsis : The creep curves of 12Cr steel tested at 873~948K up to about 3000h were analyzed using the modified θ projection concept based on the following equation. Subsequently, the correlations between all three parameters obtained and the structural degradation were investigated.

$$\epsilon = A\{1 - \exp(-\alpha t)\} + B\{\exp(\alpha t) - 1\}$$

where ϵ is the strain, t is the time, and A , B and α are the parameters determined by curve fitting.

Both values of strain hardening parameter A and weakening parameter B increased with lowering the stress or raising the temperature, i.e., to the long term condition. The degree of their increases depended on the amount of recovery in tempered martensite occurred during creep. For the parameter α related to the recovery rate, the structural degradation brought about the lowering of stress exponent. Such behavior of all parameters corresponded with vanishing the VN finely precipitated during tempering and creep testing.

The estimation curve for creep rupture life at 873K showed good agreement with the experimental data up to about 10 times the longest rupture data. In addition, this method could predict long term rupture lives with high accuracy compared with Larson-Miller parameter method.

Key words : creep ; creep curve ; high strength 12mass%Cr steel, creep equation ; microstructure ; prediction of rupture life.

1. 緒言

866K以上の蒸気条件で使用される超超臨界圧発電用高圧および中圧ロータには、クリープ破断強度が優れた高強度12Cr鋼が適用されている^{1,2)}。部材は高温、高圧下で長時間使用されるため、クリープ変形を生じ、組織変化を起こす。このため長時間クリープ破断強度予測が行われている。従来、長時間寿命の予測はLarson-Miller Parameter (LMP)法により行われることが多いが、12Cr鋼のように、マルテンサイト組織を有する鋼では、クリープ中に焼もどしを受け、組織変化が大きいため、LMP法による高温、長時間クリープ破断強度予測に問題があることが指摘されている³⁾。改良 θ 法は従来法に代わる新しい手法として注目されており、9~12Cr鋼への適用が検討されている⁴⁻⁷⁾。改良 θ 法は少ないパラメータで長時間のクリープ変形挙動を表現できるため⁸⁾、従来法よりも高精度の長時間強度の推定が可能と考えられるが、変形挙動を表すパラメータと組織の関連について検討した例は見あたらない。

そこで、本研究では高強度12Cr鋼について温度加速クリープ試験を行い、その結果を改良 θ 法で整理し、パラメータの変化と組織との関連について検討するとともに、その結

果をもとにクリープ変形の支配因子について考察した。さらに、長時間強度データと推定値との比較も行った。

2. 実験方法

供試材は超超臨界圧タービンロータ材10.5Cr-1.5Mo-V-Nb-N鋼であり、ロータの表面部より採取した。その化学成分をTable 1に示す。熱処理として、1363K油冷後、823K炉冷、928K焼戻しを施したものを使用した。クリープ試験は873~948Kで、最長3000hを目標に実施した。得られたクリープデータを以下の式を用いて解析した。

$$\epsilon = A\{1 - \exp(-\alpha t)\} + B\{\exp(\alpha t) - 1\} \dots \dots \dots (1)$$

ここで、 ϵ : クリープひずみ(%), A , B , α : 各データより得られたパラメータ値, t : 試験時間(h)である。

破断時間 P (h)の推定には以下の式を用いた。

Table 1. Chemical composition of tested material (mass%).

C	Si	Mn	Ni	Cr	Mo	V	Nb	N
0.14	0.08	0.51	0.60	10.23	1.48	0.17	0.056	0.045

平成7年9月20日受付 平成7年11月29日受理 (Received on Sep. 20, 1995; Accepted on Nov. 29, 1995)

* (株)神戸製鋼所材料研究所 (Materials Research Laboratory, Kobe Steel, Ltd., 1-5-5, Takatsukadai Nishi-ku Kobe 651-22)

* 2 (株)神戸製鋼所高砂鑄鍛工場 (Takasago Steel Casting and Forging Plant, Kobe Steel, Ltd.)

$$P = (1/\alpha) \ln\{(\epsilon_r - A)/B\} = tr \dots\dots\dots (2)$$

ここで、 ϵ_r ：破断伸び(%), tr ：実測の破断時間(h)である。試験した範囲内での破断伸びはおよそ25%程度であったことから、破断時間の推定に際してはこの値を用いた。

組織観察およびX線半価幅の測定は破断後試験片の均一伸び部より試料を採取して行った。さらに組織変化と析出物との関連を調べる目的で、抽出残さの組成分析、X線回折による析出物の同定を行った。

3. 結果

3.1 クリープ曲線の解析

本試験で得られた $\dot{\epsilon}$ - t 曲線は2つのタイプに分かれる。それぞれの例をFig. 1に示す。873K, 235MPaの条件では一つの定常クリープ域しか認められないが、それより、低応力側あるいは高温側では二つの定常クリープ域が観察された。それぞれの定常クリープ終了時間をFig. 1に示す方法で求め、破断時間とともにFig. 2に示す。横軸の時間は温度依存性を考慮したパラメータで整理した。低温・高応力側の破断寿命は主に初期に認められる定常クリープ速度($\dot{\epsilon}_1$)に支配されるが、高温・低応力側では、それ以後に認められる定常クリープ速度($\dot{\epsilon}_2$)が支配的になる傾向がみられる。

3.2 X線半価幅の変化

クリープ中の組織変化すなわち回復挙動をマクロ的に定量化するために、X線半価幅の測定を行った。Fig. 3に破断後試験片の均一伸び部より試料を採取し、半価幅の測定を

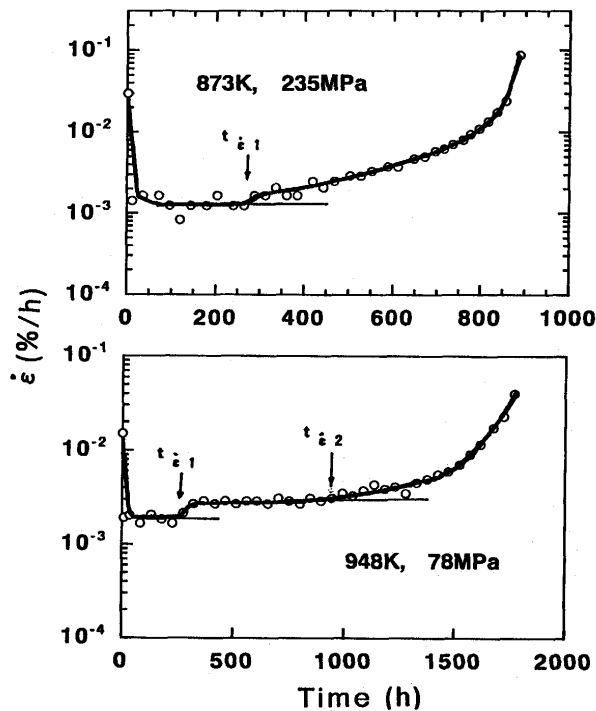


Fig. 1. Relationship between creep rate and time.

行った結果を示す。横軸の応力は改良 θ 法と同じ規格化応力(σ/E , ここで、 E は試験温度におけるヤング率)を用いた。高応力、短時間側では半価幅の低下が小さく、低応力、長時間側では大きくなる。さらに高温、低応力になると、半価幅が飽和するという3つの特徴ある変化が観察された。

3.3 パラメータ値の温度、応力依存性

Fig. 4にA値と σ/E との関係を示す。高応力側では応力の

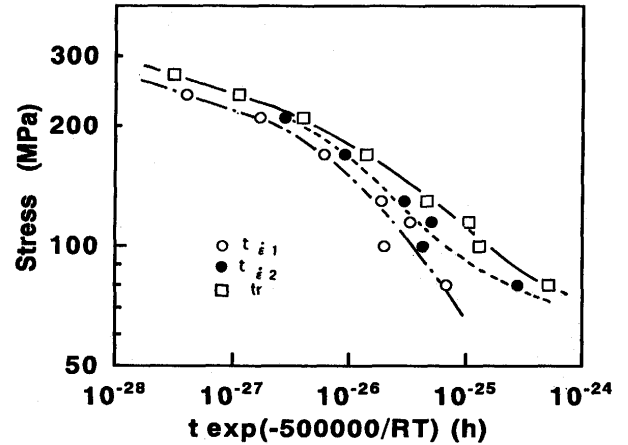


Fig. 2. Relationships between stress and $t_{\dot{\epsilon}_1}$, $t_{\dot{\epsilon}_2}$ and t_r . A definition of $t_{\dot{\epsilon}_1}$ and $t_{\dot{\epsilon}_2}$ are shown in Fig.1, and t_r is time to rupture.

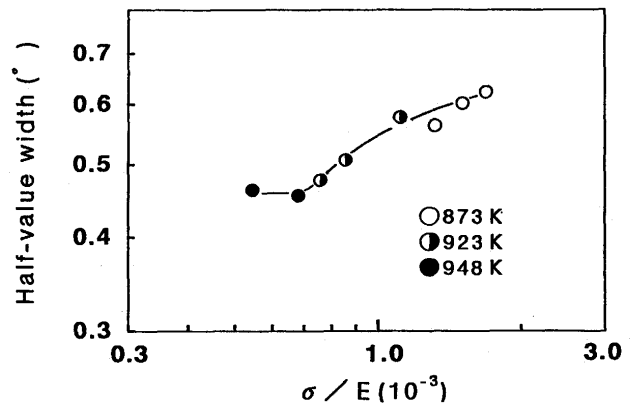


Fig. 3. Stress dependence of half-value width.

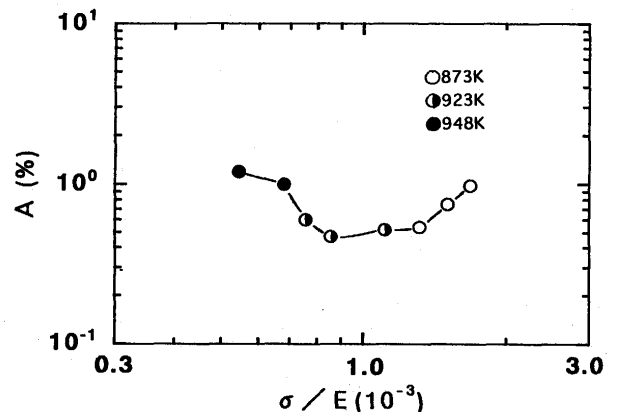


Fig. 4. Stress dependence of parameter A.

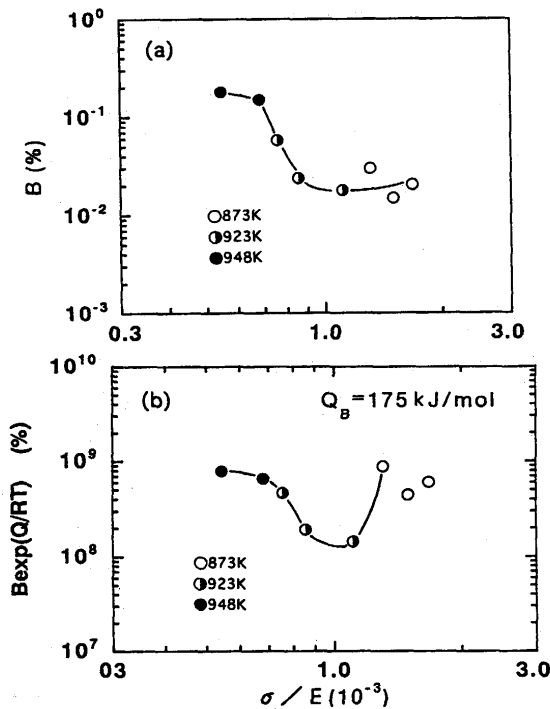


Fig. 5. Stress dependence of parameter B. (a) observed value of B, (b) temperature compensated value of B.

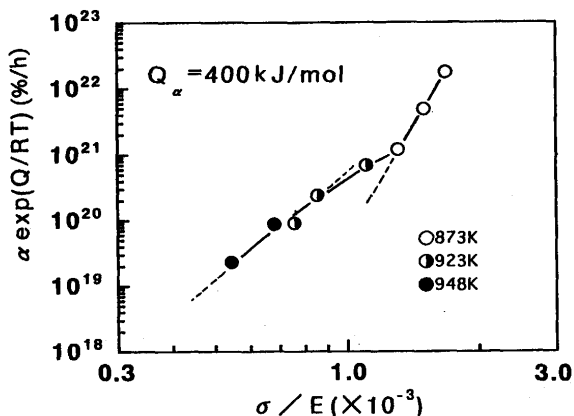


Fig. 6. Stress dependence of temperature compensated value of α .

低下につれてA値も低下するが、中間の応力域ではほぼ一定となり、さらに応力が低下すると、A値は増加後、一定となる傾向が認められた。

温度依存性を考慮しない場合のB値の応力依存性をFig. 5 (a)に示す。 σ/E が1.0程度まではB値はあまり変わらないが、それ以下の応力では応力の低下とともに、B値は増加後、一定となる傾向が認められた。温度依存性を考慮して整理した結果をFig. 5 (b)に示す。この場合のB値の挙動は、温度依存性を考慮しないものとはかなり異なる挙動を示した。

速度定数 α の応力、温度依存性をFig. 6に示す。 α は試験した温度範囲で2つの応力依存性を有し、その遷移応力域では著しく応力依存性が低くなる。

4. 考察

4.1 パラメータの変化と半価幅との関連

高応力側の半価幅の低下が小さい領域では、A値はほぼ応力が低下するにつれて減少し、半価幅の低下が大きい低応力側では、逆に増加する傾向が認められた。A値は1次クリープの飽和ひずみ量に相当する。温度一定の場合、飽和ひずみ量に到達する時間は応力の低下とともに長くなると考えられる。本鋼のように高い転位密度を有する材料では、時間が長くなると回復の影響が現れるため、A値は逆に増加したものと考えられる。

Fig. 5 (a)に示すB値と半価幅の挙動の間にはよい対応が得られた。すなわち、高応力側の半価幅の低下が小さい(回復が小さい)範囲ではバラツキが大きい、B値はほとんど変わらないか、やや低下する傾向が認められた。一方、半価幅の低下の大きい(回復が大きい)高温、低応力側では、B値は急激に増加した。さらに高温、低応力域となり、半価幅の低下が飽和すると、B値の増加も飽和する傾向が認められた。温度依存性を考慮したFig. 5 (b)では低温、高応力側の2点が他と異なる挙動を示した。これは定常クリープが1つしか認められなかったことに対応した。

速度定数 α については、急速な半価幅の低下が生じる直前の応力で、 α が低応力側へ遷移している。この点を除けば、高応力側の半価幅の挙動と低応力側の半価幅の挙動の違いは、 α の応力依存性の違いに現れており、 α もまた組織変化を反映していると考えられる。

4.2 本鋼のクリープ変形挙動を支配する因子

温度補償して求めた873Kにおける計算上の破断寿命(P値)と破断後試験片の組織との関係をFig. 7に示す。回復がほとんど進んでいないP=5000h程度までは、応力-P曲線の傾きに変化が認められないが、回復が進み始めるP値が5000h以上では、時間の経過とともに、その傾きが大きくなる。P値が50000h以上では、回復の程度にほとんど差は認められなくなり、この場合には応力-P曲線の傾きが小さくなる傾向が認められた。試験範囲内において、本鋼の高温強度を支配しているのは、 ϵ_1 を支配している析出物であり、これがクリープ中の回復過程に影響を及ぼし、各パラメータの複雑な挙動となって現れたものと考えられる。Fig. 8に、抽出レプリカにより析出物の変化を調べた結果を示す。最短時間で破断した試料では、地に微細な針状の析出物が多数観察されるが、強度の低下を示す直前ではその量が減少しており、低下がほぼ完了する時点で、ほとんど微細な析出物は観察されなくなる。一方、ラス境界や旧オーステナイト粒界に析出する炭化物、窒化物もしくは炭、窒化物は時間の経過とともに、単調に粗大化する傾向が認められた。

4.3 クリープ中の析出物の変化

クリープ試験前およびクリープ試験後の抽出残さのX線回折結果では、全試料とも析出物は同じであり、 $M_{23}C_6$ 、 Cr_2

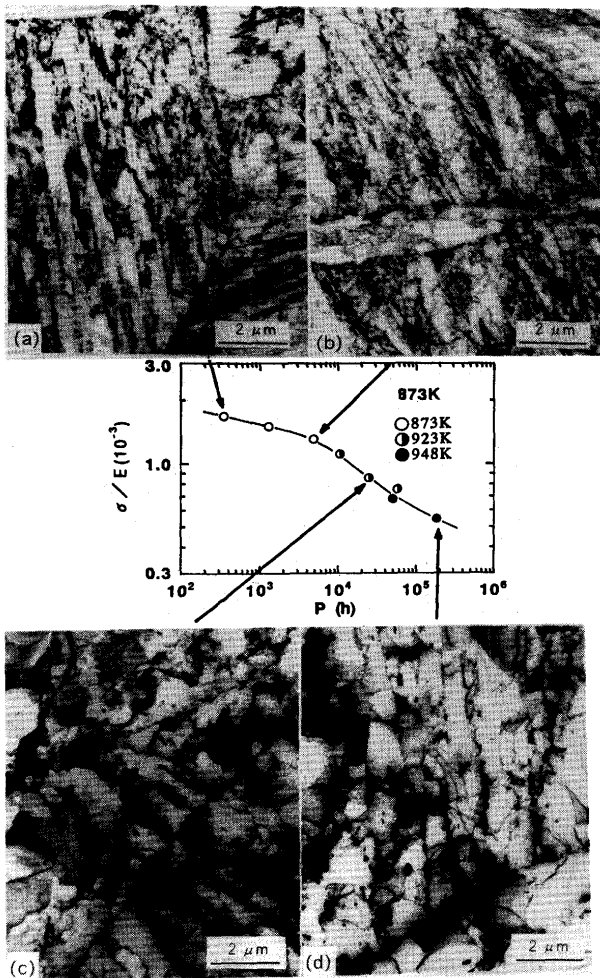


Fig. 7. TEM micrographs of the steel after creep testing.
 (a) Crept at 873K for 259h and 265MPa.
 (b) Crept at 873K for 3310h and 206MPa.
 (c) Crept at 923K for 904h and 127MPa.
 (d) Crept at 948K for 1844h and 78MPa.

N, Nb(CN)が検出された。Fe₂Moは、ごく少量しか析出しないため、X線回折では同定できなかった。析出物の内、M₂₃C₆, Nb(CN)はX線回折結果および析出物の組成分析結果より、熱処理時およびクリープ中のごく初期にほぼ析出が完了しており、Cr₂Nのみがクリープ中に増加した。そこで、Cr₂N着目し、析出物を観察した。その結果、β-Cr₂Nは板状の析出物で、その組成はCrを主成分とし、Vを少量固溶したものであり、その析出は主にマルテンサイト・ラス境界および旧オーステナイト粒界に生じていた。クリープ強度を支配していると考えられる微細針状析出物の同定は出来なかったが、その組成をEDXで分析した結果、析出物はV, Crを主成分とした化合物であった。筆者ら⁹⁾は0.05C-0.05N-12Cr-2Mo-V・Nb鋼において、同様な微細析出物を観察しており、電子線回折の結果から、微細な析出物はCrを固溶したVNであることを示した。V, Nを添加した高Crフェライト鋼のクリープ強度がVNに支配されるとの報告は多く^{2,9,10)}、本鋼で観察された微細な針状析出物もVNと考

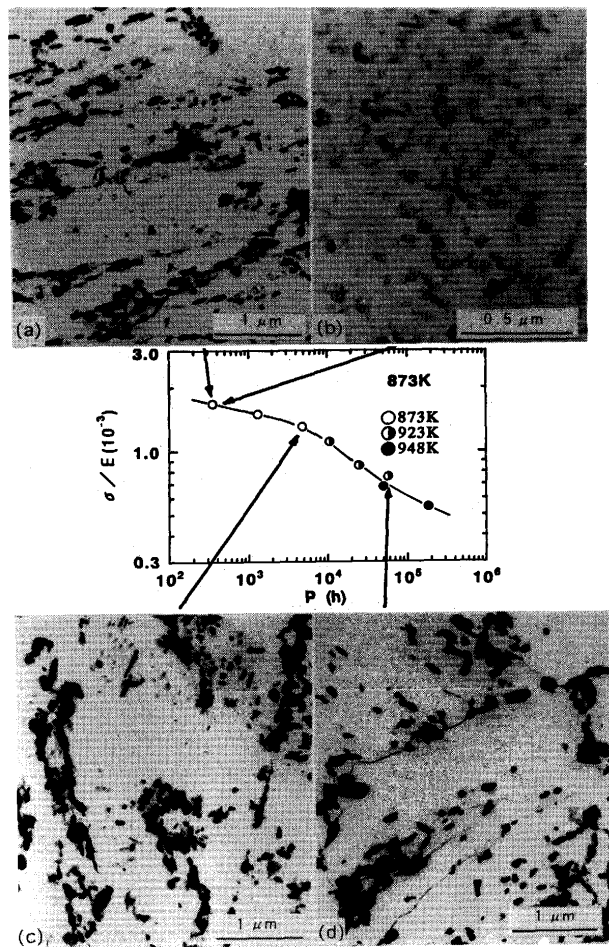


Fig. 8. TEM micrographs of steel after creep testing.
 (a)(b) Crept at 873K for 259h and 265MPa.
 (c) Crept at 873K for 3310h and 206MPa.
 (d) Crept at 923K for 2098h and 127MPa.

えられる。

クリープ中に生じる回復の抑制は微細な(V,Cr)Nによるものであると推定されるため、抽出残さ中に含まれるCr,V,Nの組成分析を行い、873KにおけるP値で整理した結果をFig. 9に示す。いずれの元素もクリープ中にその量が増加する。Nは時間の経過とともに増加し、P値がおよそ60000hで、ほぼ添加量に到達する。一方、V, CrはともにNの最高値の時間で飽和する傾向を示しており、クリープ中に生じる析出物が窒化物であることが示唆される。また、CrとVの挙動を詳細にみると、Vは短時間側から急激に増加するのに対して、Crはやや遅れて増加する傾向を示す。Fig.10は923Kで、275hと2098hで破断した試験材(Fig. 9において、P値がおよそ10000hと60000hに相当)のX線回折の結果を示したものである。P値が10000hを越えると、それ以降に析出する窒化物はCr₂Nが主であることがわかる。組織観察の結果では、P値が5000h程度までは、まだ微細な析出物が観察されるが、P値が60000hではほとんど観察されていない。この時点でCr₂Nの析出量は最大となるが、応力-P曲線の曲がりの改善には寄与していない¹⁰⁾。VNは組織観察、析出物の抽出残さの

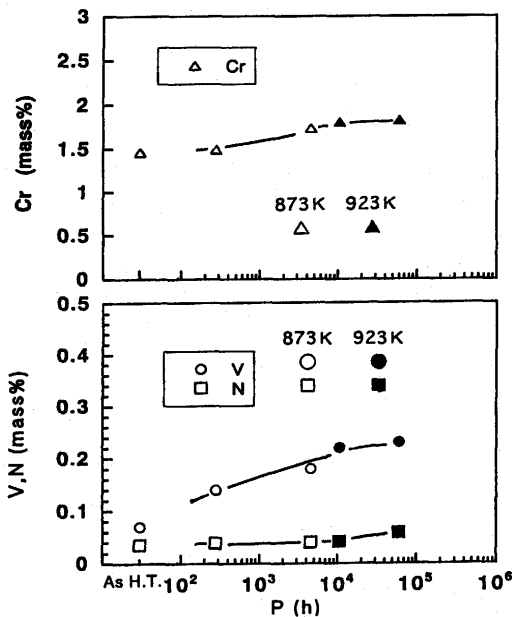


Fig. 9. Relationships between Cr, V and N contents in the precipitates and P value.

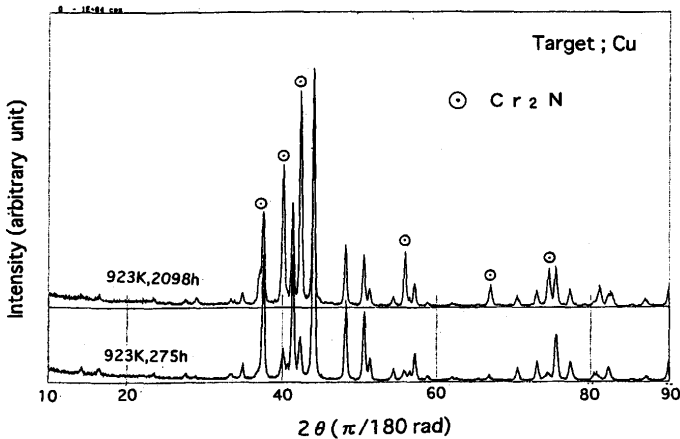


Fig. 10. X-ray diffraction patterns of the steel crept at 923K for 257h and for 2098h.

分析結果から、焼もどし中、およびクリープ中に析出すると考えられるが、クリープ中の析出はP値が10000h程度でほぼ完了し、余剰の窒素はCr₂Nとして消費されるものと考えられた。針状の析出物は10000h以上になると、時間の経過とともに消失してゆくが、これはその粗大化の過程において、Cr₂Nの析出も同時に起こっており、一度固溶したNが再度、窒化物として析出する際に、Cr₂Nとして析出するためと推察される。熱力学計算ソフトThermo-calc¹¹⁾を用いて、本鋼の873KにおけるVNとCr₂Nの熱的安定性について検討したが、VNの方が安定であるとの結果を得た。しかし、実際にクリープ中に生じた現象は、VNの消滅とそれに代わるCr₂Nの増加であった。Cr₂Nの相安定性に関する検討は、Nを添加した高強度高Crフェライト鋼の長時間クリープ強度を理解する上で必要と考えられ、熱力学的な再検討が望

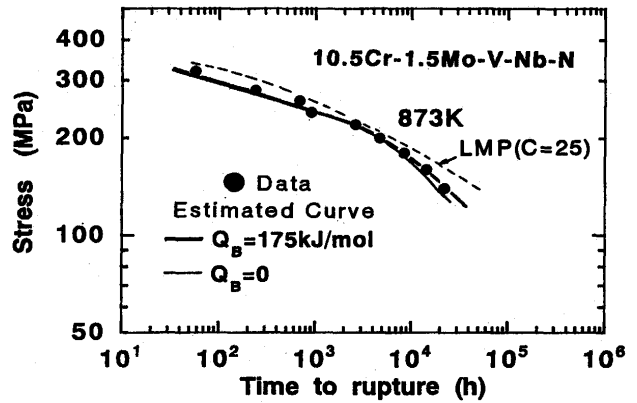


Fig. 11. Comparisons of measured rupture life with these predicted by the modified θ projection concept and LMP method.

まれる。

以上の結果を、組織観察の結果と対比させて考察すると、熱処理時およびクリープ中に析出する微細なVNが多数存在している段階では転位の回復を抑制し、高い強度が得られる。しかし、高温あるいは長時間側になると、その熱的安定性を失い、その量が減少することにより、回復が進み、応力-P曲線の曲がりを生じる。その後は大きな組織変化は認められず、再び曲線の曲がり小さくなったものと考えられる。

4・3 873Kにおける長時間強度の予測

(2)式で求めたP値と実測の破断寿命との関係式を以下に示す。

$$\log t_r = -0.2061 + 1.019(\log P) \dots\dots\dots (3)$$

873KにおけるP値を(3)に代入して求めた破断寿命と実測の破断寿命との関係をFig.11に示す。この場合、B値については、温度依存性を考慮したものとししないものの両方で示した。すでに得られている2万時間までのデータと比較すると、温度依存性を考慮したものの方が実測のデータとよく一致した。

改良 θ 法で寿命予測を行う場合、長時間側での破断延性の低下を考慮する必要がある。破断延性の予測をどうするかはこの手法の大きな課題であるが、現状は(2)式中の ϵ_r を変化させることにより推定している。今回、20000h程度までの推定精度が良かった理由に、本材料では20000h程度まで、延性の顕著な低下が生じなかったことがあげられる。長時間側における破断延性の低下を予測することは、材料を使用する上でも重要課題であり、今後の大きな検討課題と考えられる。

また図中に、改良 θ 法に使用したデータを用いて、LMP法による推定応力-破断時間曲線も合わせて示したが、改良 θ 法の方が実測値とよく一致している。この理由は改良 θ 法は3つのパラメータの変化から、破断曲線が推定できるのに対して、LMP法は1つのパラメータでしか破断曲線を推

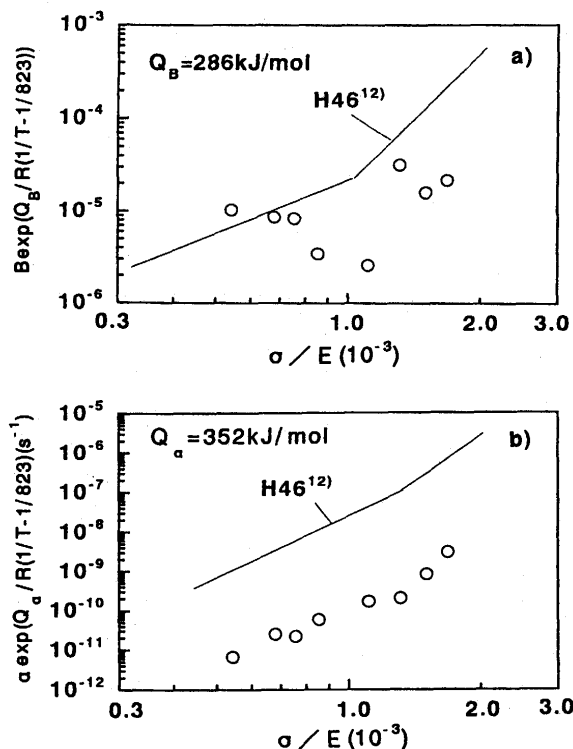


Fig. 12. Temperature compensated values of B and α for tested steel and for a conventional H46 steel.

定できないことによるものと考えられる。

類似組成のH46(12CrMoV Nb)鋼と本鋼の B および α 値の比較¹²⁾を行った結果をFig.12に示す。この場合、 B および α の活性化エネルギーは丸山ら¹²⁾が報告している値を使用した。文献値と比較するため、823Kに温度補償して比較を行った。本鋼の B 値は高応力側ではH46鋼よりも小さい値を有するが、低応力側ではH46鋼のそれと等しくなる傾向を持つ。一方、破断寿命に与える影響の大きい速度定数 α については低応力側まで、H46鋼よりも小さな値を有しており、本鋼はH46鋼と比較して、低応力側でも回復速度が小さく、長時間まで優れたクリープ破断強度を有するものと考えられる。

5. 結言

10.5Cr-1.5Mo-V·Nb鋼について温度加速試験を行い、クリープ変形挙動を改良 θ 法を用いて解析すると共に、得られたパラメータ値と組織の関連について考察した。またその解析結果を用いて、873Kにおける破断寿命を予測し、以下の結果を得た。

- (1) 各パラメータ (A , B および α) 値の変化は組織変化とよく対応していた。
- (2) 寿命を支配する回復速度定数 α は本鋼の場合、2つの応力依存性を有する。そして、応力依存性が遷移する過程の応力範囲ではクリープ破断曲線の曲がりが大きくなる傾向が認められた。
- (3) α の応力依存性の遷移は、本鋼の高強度を支配する微細なVNの消失により、回復が急速に進むためと考えられた。
- (4) 改良 θ 法を用いて、873Kでのクリープ破断強度の予測を行った。2万時間までの実測データと比較した結果、予測値と実測値はよく一致した。クリープ中に組織変化が起こる、高温での寿命推定に対し、改良 θ 法は非常に有効な寿命予測法と判断された。

文 献

- 1) 増山不二夫：第133回西山記念技術講座，日本鉄鋼協会編，東京，(1990)，87.
- 2) 竹田頼正，高野勇作，横田 宏，肥爪彰男，土山友博，高野正義，木下修司，鈴木 章：鉄と鋼，**76** (1990)，1100.
- 3) J.B.Marriott：High Temperature Tech.，**7** (1989)，129.
- 4) 丸山秀昭，木村一弘，八木晃一，丸山公一：材料とプロセス，**6** (1993)，1626.
- 5) 三村裕幸，水村正昭，直井 久，丸山公一：材料とプロセス，**6** (1993)，1810.
- 6) 丸山公一，及川 洪：鉄と鋼，**73** (1987)，26.
- 7) K.Maruyama，C.Tanaka and H.Oikawa：Trans.ASME J. Pressure Vessel Technol.，**112** (1990)，92.
- 8) 藤原優行，内田博幸，太田定雄：学振123委研究報告，**27** (1986)，203.
- 9) J.Orr and A.Di Gianfrancesco：Ironmaking and Steelmaking，**20** (1993)，424.
- 10) 伊勢田敦朗，寺西洋志，増山不二光：鉄と鋼，**76** (1990)，1076.
- 11) B.Sundman，B.Jansson and J-O.Andersson：Calphad，**9** (1985)，153.
- 12) 丸山公一，及川 洪：日本金属学会誌，**50** (1986)，701.