

# マルテンサイト系耐熱鋼のクリープ変形挙動と組織の関係

岩永 健吾\*・土山 聡宏\*<sup>2</sup>・高木 節雄\*<sup>2</sup>

Relationship between Creep Behavior and Microstructure in Martensitic Heat Resistant Steel

Kengo IWANAGA, Toshihiro TSUCHIYAMA and Setsuo TAKAKI

**Synopsis :** Relationship between creep deformation behavior and microstructural change has been investigated in a 12%Cr-0.12%C steel by means of optical and transmission electron microscopy. Applied stress assists the recovery of martensite at high temperature: Dislocation density is markedly decreased and Ostwald growth of  $M_{23}C_6$  type carbide is promoted. Creep deformation behavior strongly depends on these microstructural changes in lath martensitic structure. In the early stage of creep test,  $M_{23}C_6$  type carbide particles precipitate along lath boundary and form rod-like carbide. Such a carbide effectively suppresses the movement of dislocations and contributes to the holding of creep strength. But once the rod-like carbide is separated through Ostwald growth of carbide particles during creep deformation, dislocations become easy to move and the recovery of martensite proceeds rapidly. This leads to an acceleration of the creep deformation.

**Key words :** martensitic heat resistant steel; creep deformation; aging; microstructure; lath boundary; recovery; carbide; Ostwald growth; dislocation density; subgrain.

## 1. 緒言

近年、火力発電の高効率化による発電コストの低減を目的として、構造用部材に使用される耐熱材料の高温強度特性の改善が望まれている。なかでも、12Cr鋼に代表されるマルテンサイト系耐熱鋼は、優れた耐酸化性を有し<sup>1)</sup>かつ線膨張係数が小さい<sup>2)</sup>ことからタービンプレードやローターなど発電プラントの主要部品に使用されており<sup>3-6)</sup>、より過酷な条件下でも使用可能な鋼種の開発が期待されている。

マルテンサイト系耐熱鋼の高温強度に寄与する因子としては、合金元素による固溶強化<sup>7)</sup>や炭窒化物による析出強化<sup>8)</sup>、さらに本鋼種を構成するラスマルテンサイト組織に特有な高密度の転位やラス、ブロックなどの微視組織による強化も考えられる<sup>9-12)</sup>。しかし、ラスマルテンサイト組織は、高温に保持すると炭化物のオストワルド成長や転位密度の低下などの組織変化を生じる<sup>13)</sup>ため、高温で長時間応力が増えらるるクリープ条件下では、時間の経過とともに材質が変化することも考慮にいれなければならない<sup>14)</sup>。本鋼種の高温強度には、このような種々の因子が重畳して関与しているため、クリープ変形挙動の解析は極めて困難ではあるが、より優れた材料の開発を行うには各強化因子の寄与をそれぞれ単独に評価し、適切な合金設計や組織制御を行うことが重要である。本研究では、マルテンサイト

系耐熱鋼における炭化物の分散状態に着目し、焼入れたFe-12mass%Cr-0.12mass%C鋼のクリープ変形に伴うマルテンサイトの組織変化とクリープ変形速度の関係を調査した。そして、マルテンサイト組織の回復挙動に及ぼす炭化物の効果について考察した。

## 2. 実験方法

供試材の化学成分をTable1に示す。試料は市販のSUS403鋼(12%Cr-0.12%C)を、1173Kでの熱間スエージング加工により $\phi 7$  mmの丸棒に仕上げた。そして、1253Kで1.8 ksの溶体化処理を施したのち油冷してマルテンサイト単一組織とした。なお試料の加熱は、脱炭を避けるためにArガス雰囲気中にて行った。

クリープ試験は、平行部 $\phi 3$  mmの丸棒引張試験片を用いて、レバー式シングル試験機により一定荷重の条件下で行った。マルテンサイト単一組織とした試験片は、試験機内で0.3 K/sの昇温速度にて加熱し、所定の温度に達すると同時に応力を負荷してクリープ変形させた。試験温度は923~973K、初期応力は138~208 MPaの範囲で変化させた。

Table 1. Chemical composition of the steel used. (mass%)

C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr
0.13	0.45	0.63	0.023	0.028	0.21	11.63

平成10年7月7日受付 平成10年8月17日受理 (Received on July 7, 1998; Accepted on Aug. 17, 1998)

\* 九州大学大学院生 (Graduate Student, Kyushu University, 6-10-1 Hakozaki Higashi-ku Fukuoka 812-0053)

\*<sup>2</sup> 九州大学大学院工学研究科 (Graduate School of Engineering, Kyushu University)

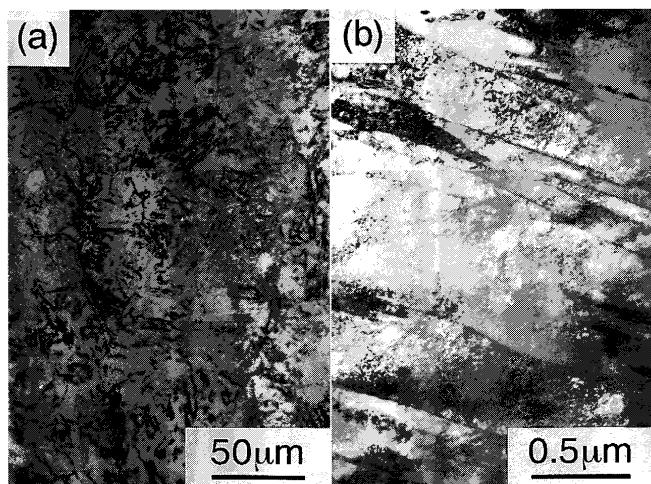


Fig. 1. Optical (a) and transmission electron (b) micrographs showing lath martensitic structure in as-quenched 12%Cr-0.12%C steel.

そして、種々の時間クリープ変形させたのち試験を中断して空冷した試料（以下、クリープ試験材）について、組織や硬度の変化を調査した。また比較材として、クリープ試験と同じ条件で無負荷で時効処理した試料（以下、無負荷材）についても同様に調査した。

組織観察は、光学顕微鏡と加速電圧200 kVの透過型電子顕微鏡(TEM)を用いて行った。光顕組織は、焼入れままの試料についてはフッ酸、硝酸、グリセリン混合液（配合比1:1:2）による腐食を、クリープ試験を中断した試料については3%ピクリン酸アルコール溶液による腐食を施して観察した。TEM組織は、試験片の平行部からまず薄片を採取し、酢酸-過塩素酸溶液を用いたジェット研磨法でさらに薄膜とした試料について観察した。

硬度は、マイクロビッカース硬度計を用いて9.8Nの荷重で測定し、5点以上の平均値で評価した。クリープ試験片の硬度は、平行部を切断してその中央部付近を測定した。

### 3. 結果

#### 3.1 焼入材の組織

Fig. 1は1253Kで1.8 ks溶体化処理後、油冷してマルテンサイト変態させた試料（以下、焼入材）の光顕組織(a)、およびTEM組織(b)を示す。マルテンサイトに特有な針状ブロックや、ブロックの集合体であるパケットなどの微視組織で構成された典型的なラスマルテンサイト組織が観察される(a)。またブロックを構成するラスの内部には、(b)に示すように多量の転位が内蔵されており、その転位密度は $10^{15} \sim 10^{16} \text{ m}^{-2}$ 程度と推定されている<sup>9,12)</sup>。TEM組織では炭化物はいっさい観察されないこと、またこの焼入材のマルテンサイトの硬度はHV:461で、すでに報告されている12Cr-C系鋼の硬度<sup>15)</sup>を与える式から予想される値とおお

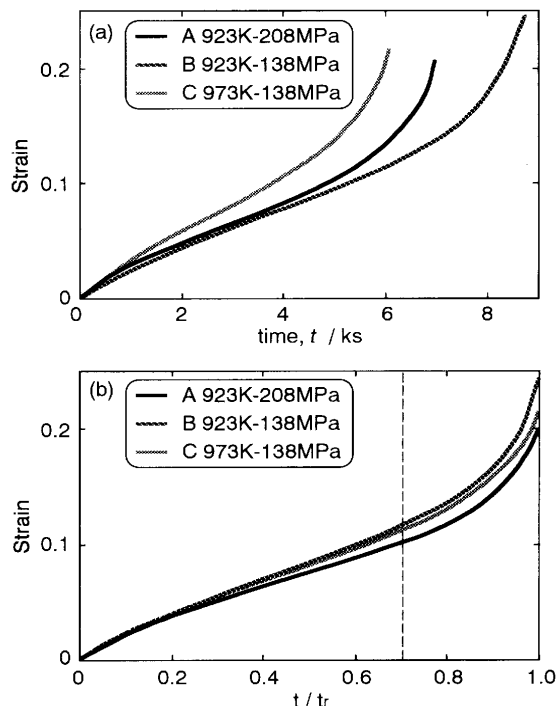


Fig. 2. Creep curves at various test condition (a) and relationship between creep strain and life consumption rate (b) in 12%Cr-0.12%C steel. Broken line shows the Starting-point of Accelerated Deformation (SAD).

よそ一致していることから、冷却中の自己焼戻しはほとんど起こってないものと判断される。

#### 3.2 クリープ変形に伴うマルテンサイトの回復過程

Fig. 2は、焼入材を種々の条件でクリープ試験を行ったときのクリープ曲線(a)と破断寿命で規格化した時間に対する変位(b)を示す。試験条件が高温高応力であるほど短時間でクリープ変形が進行し早期に破断しており(a)、またいずれの条件においても破断寿命の70%を経過した付近から、変形速度が急増していることがわかる(b)。便宜上、以下この点を加速変形開始点と呼ぶことにする。

Fig. 3は、試験温度923K、初期応力208 MPaの条件での焼入材のクリープ変形に伴う光顕組織の変化を示す。(a)は常温より昇温して試験温度に達すると同時に空冷した試料であり、クリープ変形前の初期組織を示す。(b)は加速変形開始点である5.4 ksでクリープ試験を中断した試料、(c)はクリープ破断した試料である。(c)において、引張軸方向と平行に並んだボイド列が観察されることを除けば、(a)~(c)の光顕組織に顕著な変化はほとんど認められない。

Fig. 4は、焼入材について923K-208 MPaの条件でクリープ試験した試料、ならびに同じ温度で無負荷で時効処理を行った試料の硬度の変化(a)とクリープ曲線(b)を示す。クリープ試験材、無負荷材とも保持時間の経過に伴い硬度は低下するが、両者で軟化の挙動に顕著な違いが認められる。無負荷材の硬度は、初期に急激に低下した後、ほぼ一定の割合で徐々に低下する。これに対して、クリープ試験材の

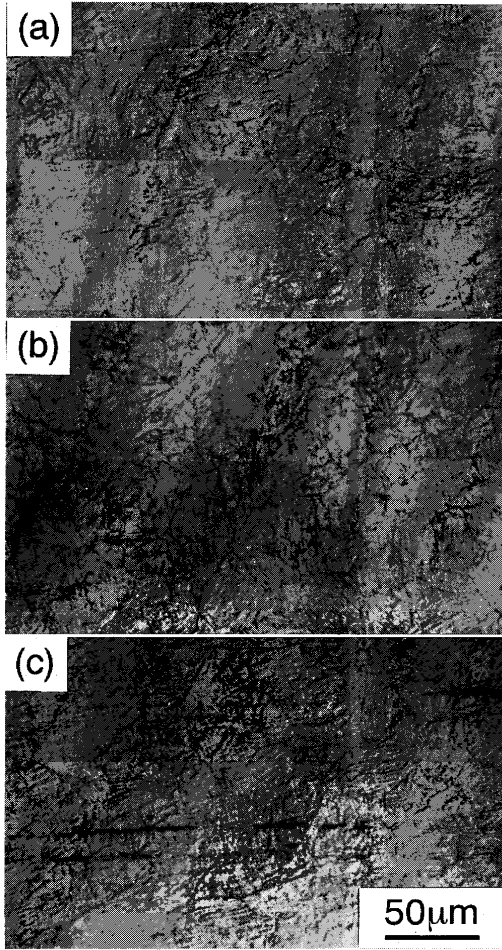


Fig. 3. Optical micrographs of 12%Cr-0.12%C steel creep-tested at 923K-208 MPa. Observed before the creep deformation (a), at the SAD (b) and after rupture (c).

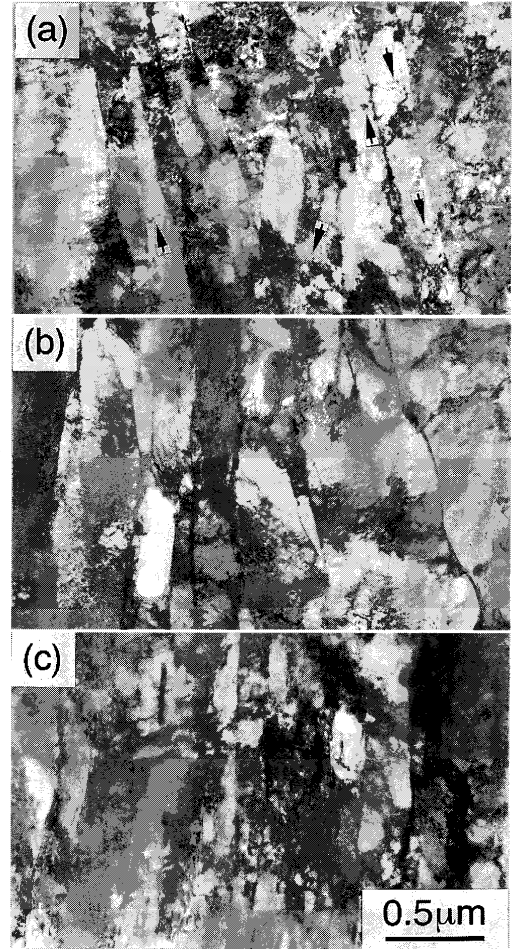


Fig. 5. Transmission electron micrographs of 12%Cr-0.12%C steel with aging at 923K. Observed just heated to 923K (a), after aging for 5.4 ks (b) and 7.0 ks (c).

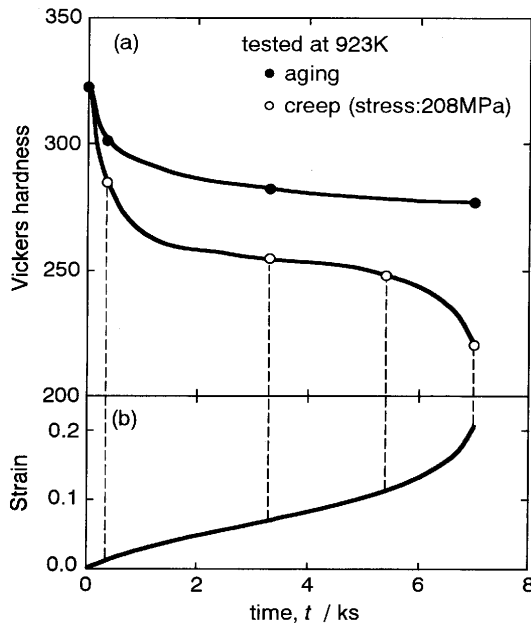


Fig. 4. Change in Vickers hardness of 12%Cr-0.12%C steel with aging at 923K and creep deformation at same temperature-208 MPa (a). The creep curve of the steel (b) is also shown for reference.

硬度は無負荷材に比べて常に低い値を示しており、また加速変形開始点付近から急激に低下していることが特徴的である。このことは、炭化物の分散状態や転位密度など、前掲Fig. 3の光顕組織では観察できなかった微視組織の変化が、クリープ変形中に生じていることを示唆している。

Fig. 5は、923Kでの時効処理に伴うTEM組織の変化を示す。(a)は923Kまで昇温した後ただちに空冷した試料、また(b)、(c)はそれぞれ5.4 ks, 7.0 ks時効処理した試料であり、Fig. 3の(b)と(c)のクリープ変形時間に対応している。変形前の組織(a)は、焼入材の組織(Fig. 1(b))と類似したラスマルテンサイト組織である。ただし、ラス内の転位密度は若干低下しており、また微細な炭化物がラス内(矢印)およびラス境界上に析出している様子が確認できた。ラス境界上の炭化物も本質的には球状であるが、球状の炭化物が密に連なることにより棒状の形態を呈する<sup>†</sup>。5.4 ksの時効材(b)、7.0 ks時効材(c)においても依然としてラス組織が残存しているが、回復が進行するにつれてラス境界上に析

<sup>†</sup> 以下、ラス境界上に連結して存在する炭化物を棒状炭化物と呼ぶ。

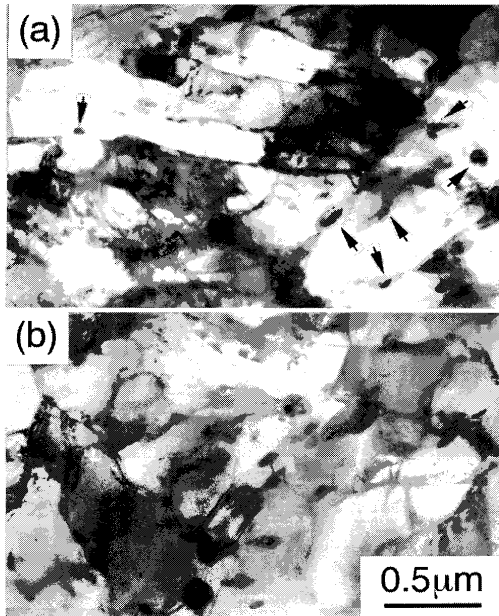


Fig. 6. Transmission electron micrographs of 12%Cr-0.12%C steel creep tested at 923K-208 MPa. Specimens at the SAD (a) and after rupture (b).

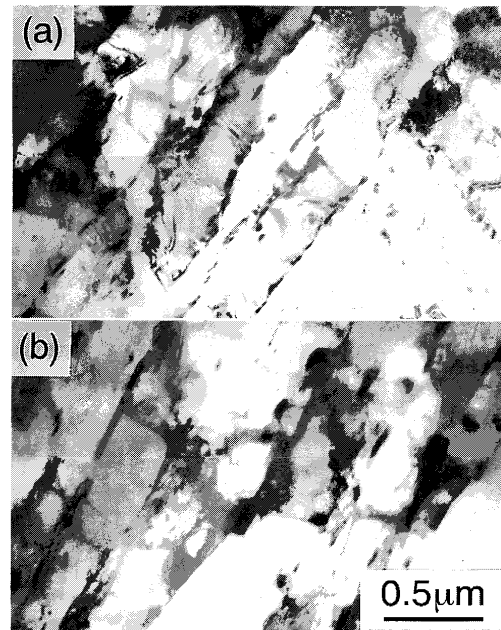


Fig. 8. Transmission electron micrographs of 12%Cr-0.12%C steel with creep deformation to the SAD at different temperature of 923K (a) and 973K (b)-208 MPa.

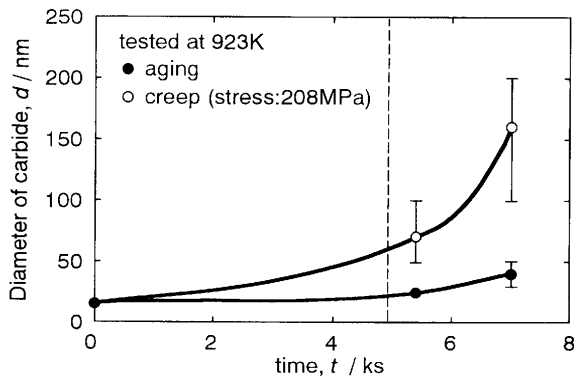


Fig. 7. Change in diameter of carbide in 12%Cr-0.12%C steel with aging at 923K and with creep deformation at 923K-208 MPa. Broken line shows the SAD.

出した炭化物が優先的に成長し、ラス内の炭化物は消失してゆく傾向が見られた。

一方、Fig. 6は、923K-208 MPaの条件下でクリープ試験した同鋼のTEM組織の変化を示す。加速変形開始点までは、大部分の領域でラス組織が残存していることが確認され、ラス内の転位密度も比較的高く保たれている(a)。しかしながら無負荷材(Fig. 5(b))と異なり、場所によっては回復がかなり進んで転位密度が低下し、サブグレインが形成された場所も観察された。そしてこのような領域では、炭化物が粗大化して分離した状態で存在する(矢印)傾向も認められた。7.0 ksのクリープ試験により破断した試料(b)では、もはやラス組織は完全に消失し、転位密度が極めて低いサブグレインのみで構成された組織が観察される。個々の炭化物はすべて直径200 nm程度にまで粗大化しており、主にサブグレイン境界上に存在している。

Fig. 7は、923K-208 MPaの条件でクリープ試験した試料、

ならびに同じ温度での無負荷材における炭化物の粒子径の変化を示す。無負荷材、クリープ試験材とも保持時間の経過に伴い炭化物はオストワルド成長するが、その成長速度はクリープ試験材の方が常に大きい。また、クリープ試験材の炭化物粒子径の変化はクリープ歪の変化にもよく対応しており、転位が活発に運動し始める加速変形開始点付近から急激に炭化物が粗大化している点は注目すべきである。M<sub>23</sub>C<sub>6</sub>型炭化物のオストワルド成長は、Crの拡散速度に律速されることから<sup>16,17)</sup>、本結果はクリープ変形によりCrの拡散が促進されたことを意味する。詳細なメカニズムは不明であるが、著者らは転位とCr原子間の相互作用により転位の近傍にCr原子の雰囲気形成され<sup>18)</sup>、クリープ変形中の転位の運動に伴いCr原子も引きずられて運動するというドラッグ効果により、見かけ上のCr原子の移動速度が増大したものと考えている。いずれにせよ、応力の負荷によって炭化物のオストワルド成長が促進される事実は大変興味深い。

### 3.3 変形速度と組織の关系到及ぼす温度および負荷応力の影響

前節の結果は単に1つの温度-応力条件で得られたものなので、クリープ変形挙動と組織の相関関係の普遍性を確認するために、以下、試験温度や負荷応力を変化させて同様に調査を行った。クリープ試験は、前掲Fig. 2に示した3つの条件(A: 923K-208 MPa, B: 923K-138 MPa, C: 973K-138 MPa)で行った。Fig. 8は、初期応力は一定(138 MPa)として、試験温度が異なるB(923K)とC(973K)の条件で、加速変形開始点までクリープ試験した試料のTEM組織を示す。試験温度によって組織に大きな差異は見られず、い

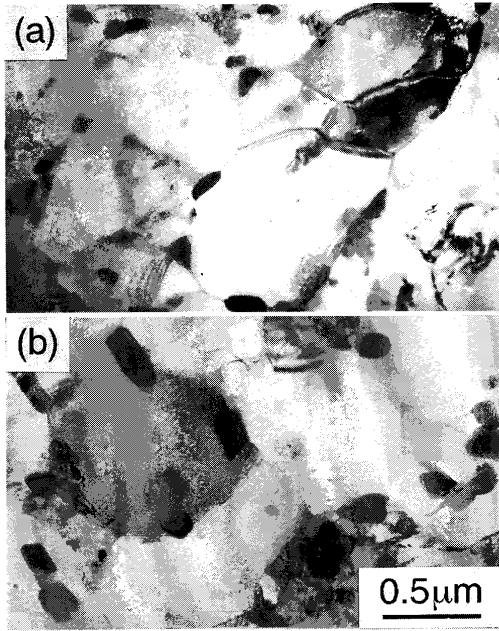


Fig. 9. Transmission electron micrographs of 12%Cr-0.12%C steel creep-ruptured at different temperature of 923K (a) and 973K (b)-208 MPa.

れも比較的転位密度が高い焼戻しマルテンサイト組織が観察され、ラス境界には棒状の炭化物が依然として残存している。一方、試験温度は一定(923K)として、初期応力が異なるA(Fig. 6(a); 208 MPa)とB(Fig. 8(a); 138 MPa)の条件で、加速変形開始点までクリーブ試験した試料を比較しても、組織の違いはほとんどないことがわかる。

Fig. 9は、Fig. 8と同様に初期応力を一定(138 MPa)として923Kと973Kでクリーブ試験し、破断した試料のTEM組織を示す。いずれも完全なサブグレイン組織を呈しており、炭化物の形状やサブグレインの大きさは同じ程度で、試験温度によって組織にそれほど大きな差異は見られない。試験温度は一定(923K)で、初期応力が異なるA(Fig. 6(b))とB(Fig. 9(a))の条件でクリーブ破断した試料を比較しても、やはり組織の違いはほとんど認められなかった。試験温度や初期応力などの試験条件が異なるにも拘わらず、加速変形開始点や破断後の組織がほぼ類似していることは注目すべき点である。

以上の結果から、本鋼種のクリーブ変形速度の変化とマルテンサイトの組織変化は非常によく対応しており、回復に伴うマルテンサイトの組織変化がクリーブ変形挙動を決定しているものと考えられる。

#### 4. 考察

##### 4.1 ラス境界炭化物の析出とその形態変化

本鋼におけるマルテンサイトの回復に伴う組織変化は、炭化物の形態変化と深く関わっている。クリーブ変形初期に観察される棒状炭化物は、ラス境界上に球状に析出した

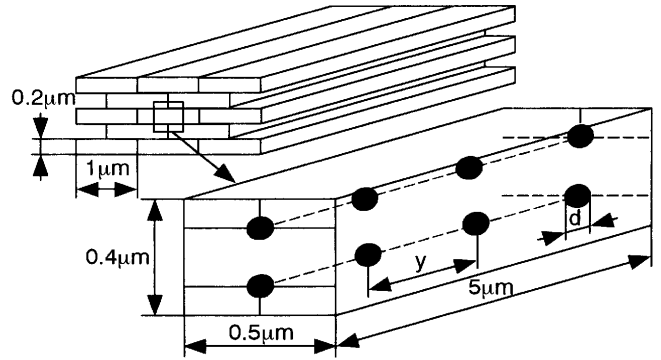


Fig. 10. Schematic illustration showing the carbide dispersion in lath martensite. The carbide particles precipitate along the triple point of lath boundaries in the shape of sphere.

微細な炭化物が連結したものであり、個々の炭化物がオストワルド成長すると互いに分離してゆくと考えられる。ラスマルテンサイトの回復過程において、ラス境界上に析出する炭化物が連結し得る臨界の直径は次のようにして求めることができる<sup>13)</sup>。

1つのブロックはFig.10のようなラスの集合体と考えられ、球状の炭化物が図中に示すような3つのラスの境界線上に並んで析出するモデルを考える。いま、1つのラスの厚さを0.2μm、幅を1μmと仮定する。1μm<sup>3</sup>の単位体積中に析出する炭化物の体積をVμm<sup>3</sup>、析出した炭化物の直径をdμmとすれば、1個の炭化物の体積はπd<sup>3</sup>/6であるから、析出物の総数Nは式(1)で与えられる。

$$N=6V/(\pi d^3) \dots\dots\dots (1)$$

図中の1μm<sup>3</sup>の中にあるラス境界線の長さは10μmであるから、析出した炭化物の間隔yμmは式(2)のようになる。

$$y=10/N=5\pi d^3/(3V) \dots\dots\dots (2)$$

本鋼種のような高Cr鋼の場合、主たる析出物はM<sub>23</sub>C<sub>6</sub>型炭化物であり、炭素含有量をC、炭素の固溶限を[C]とすると析出する炭化物の体積率F vol%は次式で与えられる<sup>15)</sup>。

$$F=20(C-[C]) \dots\dots\dots (3)$$

C=0.13, [C]=0を代入すると析出量は2.6 vol%と見積ることが出来る。式(3)にV=0.026を代入すると、式(4)が得られる。

$$y=201 \times d^3 \dots\dots\dots (4)$$

炭化物の直径dがその間隔yよりも大きい場合、ラス境界炭化物は互いに接触して連結した棒状炭化物となり、逆の場合は分離した形態をとることが推察される。析出物が連結し得る臨界の直径は、yとdが等しくなるときであり、70nm程度の値となる。実際に、前掲Fig. 6(a)やFig. 8(a), (b)で示したように、加速変形開始点の段階で、ラス境界

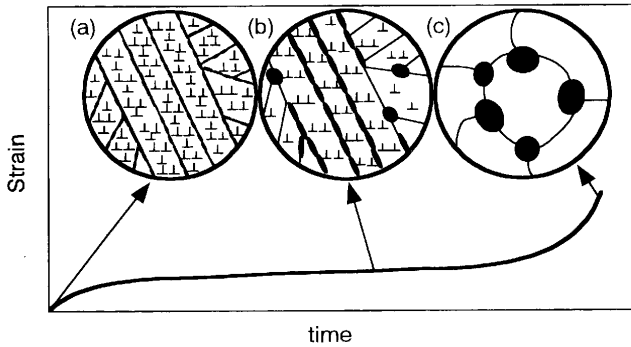


Fig. 11. Schematic illustration showing the relation between creep deformation behavior and the change of lath martensite structure.

上の炭化物が連結して回復が抑制されている領域では、これ以下の大きさの析出物が観察されており、回復が進行した領域では、これより大きな分離した炭化物が観察されている。ラス境界上に連結して析出した棒状炭化物がオストワルド成長により分離すると、転位は、その間隙を通過して自由に移動できるようになり、マルテンサイト組織の回復は急激に進行すると考えられる。

#### 4.2 マルテンサイト系耐熱鋼のクリープ変形メカニズム

Fig.11は、上記の結果をまとめてクリープ変形挙動と組織変化の関係を模式的に示したものである。常温より昇温し、試験温度に達した時点(a)では、ラス境界上には微細な炭化物が連結して棒状に析出しており、ラスの内部には高密度の転位が存在している。このような組織を有する試験片に、荷重を荷重してクリープ試験を開始しても、ラス境界上の炭化物が棒状に連結している間は炭化物が転位の運動を障害し、マルテンサイトの回復を抑制するためクリープ変形は緩やかに進行する。しかし、(b)のようにラス境界上の炭化物が粗大化して分離しはじめると、その部分のラス内に存在する転位の移動は容易になり、マルテンサイトの回復が急激に進行してクリープ変形が加速される。この状態が加速変形開始点に対応している。そして、いったん転位の運動が活性化されると炭化物のオストワルド成長も助長され、最終的に(c)のようなサブグレイン組織が形成され破断に至る。試験条件が高温、あるいは高応力になると、炭化物のオストワルド成長が助長され、加速変形開始点が短時間側に移行して、短時間でクリープ変形が進行し、破断に至るものと解釈される。

## 5. 結言

Fe-12mass%Cr-0.12mass%C鋼のクリープ変形に伴うマルテンサイトの組織変化とクリープ変形速度の関係について調査し、以下の結論を得た。

(1) ラス境界上に連結して析出した棒状炭化物は、マルテンサイトの回復を効果的に抑制し、クリープ強度の保持に大きく寄与している。しかし、炭化物がオストワルド成長して棒状炭化物が分断されると、その間隙を通過して転位の移動が容易になるため回復が急激に進行し、クリープ変形速度が急激に増大する。

(2) 同一温度でも応力が負荷されると $M_{23}C_6$ 型炭化物のオストワルド成長が助長され、マルテンサイトの回復が促進される。

(3) 温度の上昇や応力の増大は、マルテンサイトの回復を助長し、加速変形開始点を短時間側に移行させる働きをする。マルテンサイト鋼のクリープ変形挙動は、微視組織の変化に対応していることが確認された。

## 文 献

- 1) 増山不二光：第133回西山記念技術講座，日本鉄鋼協会編，東京，(1990)，87.
- 2) 木原重光：高温材料の開発と適用，日本金属学会編，仙台，(1996)，101.
- 3) 山田政之，渡辺 治，吉岡洋明，宮崎松正：鉄と鋼，**76** (1990)，1084.
- 4) 志賀正男，福井 寛，桐原誠信，金子了一，伊藤文夫，菅井茂勝：鉄と鋼，**76** (1990)，1092.
- 5) 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 彰：鉄と鋼，**76** (1990)，1100.
- 6) 増山不二光：鉄と鋼，**80** (1994)，857.
- 7) 木村一弘：まてりあ，**35** (1996)，1535.
- 8) 増山不二光：高温材料と高温加工の現状と今後，日本金属学会第三分科会編，1.
- 9) 牧 正志，田村今男：鉄と鋼，**67** (1981)，852.
- 10) M.J.Roberts: Metall. Trans., **1** (1970)，3287.
- 11) L.Malik and J.A.Lund: Metall. Trans., **3** (1972)，1403.
- 12) T.Swarr and G.Krauss: Metall. Trans., **7A** (1976)，41.
- 13) 高木節雄，飯塚俊治，富村宏紀，徳永洋一：日本金属学会誌，**54** (1990)，1329.
- 14) 九島秀昭，木村一弘，八木晃一，丸山公一：鉄と鋼，**81** (1995)，214.
- 15) 土山聡宏，高木節雄，中村定幸：鉄と鋼，**80** (1994)，938.
- 16) 竹田元彦，吉岡啓一，小野 寛，大橋延夫：鉄と鋼，**63** (1977)，622.
- 17) 新井 宏，竹田誠一：鉄と鋼，**72** (1986)，831.
- 18) 講座・現代の金属学材料編3 材料強度の原子論，日本金属学会編，丸善，東京，(1985)，28.