

高Crフェライト鋼の高温クリープ変形中の 転位下部組織の挙動

角屋 好邦*・志水 悦郎*

Behaviour of Dislocation Substructures during High Temperature Creep of High-Cr Ferritic Steels

Yoshikuni KADOYA and Etsuo SHIMIZU

Synopsis : The creep behaviour of martensitic 9% chromium steels and the steels alloyed with Mo and W was investigated at temperature of 600 to 650°C under stress of 238 to 350 MPa. The results showed that the creep curves of these alloys were similar to those observed for martensitic 9–12% chromium steels. The minimum creep rate of $\dot{\epsilon}_{\min}$ for model steels alloyed with Mo and W was one order of magnitude lower than $\dot{\epsilon}_{\min}$ in base steel. Also the changes of strengthening factor can be described by the effect of solid solution of Mo and W. The observed substructure revealed that sub-boundaries with well-knitted dislocations were always formed and the subgrain size in steady state was inversely proportional to the applied stress. The subgrain size and the dislocation density within subgrains during creep decreased unequivocally with increasing strain, while the misorientation of subgrains increased monotonically with increasing strain. The rate of coarsening for the subgrains of these alloys, however, was dependent on the solute Mo and W and its concentration. It is suggested that creep of these alloys is controlled by the mobility of dislocations in the subgrains and sub-boundaries under the present experimental condition.

Key words: solid solution hardening; dispersion hardening; high temperature creep; martensitic steels; dislocation mobility; subgrain; sub-boundary.

1. 緒言

火力発電プラントの高温高圧化に対応するために、高強度フェライト系耐熱鋼の開発およびその評価が活発に行われている。これらフェライト系耐熱鋼の多くはマルテンサイト組織であり、焼戻しままの状態でもマルテンサイト組織の中に微細な析出物と高密度の転位組織を含み、かつ固溶元素であるMoやWを含有している。そのため、これら材料は長時間使用中に転位組織の回復および炭化物の粗大化に加えてLaves相 $\text{Fe}_2(\text{Mo}, \text{W})$ が析出して来る複雑な組織因子を持ち、このような転位組織および析出物の挙動は、特にクリープ変形に影響を与える重要な金属組織因子のひとつと考えられる。

著者らは¹⁻³⁾、最近の関心事のひとつである長時間側の温度依存性を有するクリープ強度低下現象の解明を目的とする一連の研究を行い、これまで実用12%Cr鋼を対象とした変形機構領域図およびクリープ変形中の析出物および転位組織を系統的に調べ、それら組織変化に対応したクリープのモデリングを試みることにより、各組織因子の役割を明確にしてきている。すなわち、上述した長時間側のクリープ強度低下現象は、いわゆる変形機構領域図の高温低応力域における転位クリープから拡散クリープに変わる現象とは異なり、あくまでも転位クリープを前提とするクリープ変形機構条件下で起こる現象であることを指摘

し、種々の析出物および転位組織の変化が重畳する中で、特に、Laves相の析出による固溶量低下が主たる要因と結論づけた。これより、このクリープ破断寿命低下に対応する加速クリープ域におけるクリープ速度の著しい増加はMoおよびWの固溶量低下による転位の易動度の増加に起因する固溶元素枯渇モデルを提案した³⁾。

一方、長時間の寿命推定に必要なクリープのモデリングの観点からは各組織因子を定量的に評価し、かつそれら関係をモデリングの中に取り入れることが重要であるが、上述したように実用12%Cr鋼の組織因子は非常に複雑なことから個々の組織因子の定量化が十分になされているとは言い難いのが現状である。しかも、上述した固溶元素枯渇モデルを支持する場合には、クリープのモデリングの組織因子の中でも固溶元素量と固溶強化量との関係を明確にしておく必要がある。そこで、実用12%Cr鋼の焼戻しままの状態およびクリープ強度低下現象が現れる2万時間以上の長時間クリープ試験後の固溶量の変化範囲を網羅するモデル合金をフェライト単相鋼およびマルテンサイト組織鋼で作製し、それらモデル合金の固溶元素量と固溶強化量との関係を系統的に求める一連の研究に着手した。前報⁴⁾にてフェライト単相鋼の場合は、固溶強化のみのモデル合金の最小クリープ速度が、基準モデル鋼の純鉄のそれに比べて3桁小さくなりクリープ抵抗の増加が著しいことおよび固溶強化と微細析出物MXによる析出強化の単純な加算則

Table 1. Chemical composition of martensite model alloys studied.

Steels	(mass%)											
	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	W	Nb	V	N
P1	0.11	0.07	0.10	0.006	0.001	0.40	9.03	0.01	—	0.049	0.201	0.0372
P2	0.12	0.08	0.10	0.007	0.001	0.39	8.99	1.20	—	0.049	0.203	0.0323
P3	0.12	0.07	0.10	0.006	0.001	0.40	8.99	0.85	—	0.049	0.203	0.0323
P4	0.12	0.09	0.10	0.007	0.001	0.39	9.04	0.47	—	0.048	0.200	0.0372
P5	0.12	0.07	0.10	0.006	0.001	0.40	9.01	0.02	2.25	0.047	0.203	0.0345
P6	0.12	0.06	0.10	0.007	0.001	0.40	9.01	0.02	1.66	0.046	0.202	0.0345
P7	0.11	0.07	0.09	0.006	0.001	0.39	8.98	0.00	1.00	0.045	0.202	0.0360
P8	0.11	0.09	0.09	0.007	0.001	0.40	8.95	0.35	1.67	0.054	0.201	0.0360
P9	0.12	0.08	0.10	0.008	0.001	0.40	8.97	0.24	1.20	0.051	0.201	0.0361
P10	0.11	0.07	0.10	0.007	0.001	0.40	8.95	0.15	0.71	0.049	0.201	0.0361

は成立せず、後者の析出強化の機構がより支配的になることを報告した⁴⁾。

そこで、本研究では、微細析出物MXの存在下における固溶強化の因子を抽出した種々のマルテンサイト組織鋼を作製し、固溶MoおよびWがマルテンサイト組織鋼の高応力短時間領域におけるクリープ変形に及ぼす効果について検討した結果について述べる。

2. 実験方法

2.1 供試材

供試材は、実用9~12%Cr鋼を対象として、微細析出物MXの存在下において特にマルテンサイト組織中でのMoおよびWの固溶強化の効果を調べることを目的として、これら合金元素を変数としたモデル合金10種類を作製した。供試材の化学成分をTable 1に示す。これらはいずれも真空溶解装置にて溶解(25 kg)されたものであり、熱処理として950°C焼ならし後、1100°C-2hの焼入れおよび570°C-15h、660°C±10°C-30hの2段焼戻し処理を行った。ここで、これらの引張強度は耐力レベルで $\sigma_y=780$ MPaねらいとなるように各供試材の焼戻し曲線に基づいて2段目の焼戻し温度を660°C±10°Cの範囲内で変化させて調整した。供試材の内訳は、マルテンサイト組織でMoとW無添加の基準モデル合金P1をベースにMoとWの添加割合を変数とした固溶強化モデル合金P2~P10の計10種類である。結晶粒度はいずれのモデル合金の場合もJIS No. 2~3である。なお、MoとWの添加割合は、前報⁴⁾のフェライト単相のモデル合金の場合と同一とした。ただし、Table 1の化学成分は実用9~12%Cr鋼を対象としており、これら成分系では焼戻し処理ままの状態でもMX炭窒化物以外にもM₂₃C₆炭化物およびLaves相が析出している²⁾。従って、前報⁴⁾のフェライト単相のモデル合金の場合のようにMoとWの添加量がすべて母相に固溶しているとは限らないが、ここではそれらの固溶量の相対比較をする際には便宜上Table 1に示した添加量の値を用いることとした。

2.2 実験方法

クリープ試験条件は、温度：600°C、応力：250~350MPa

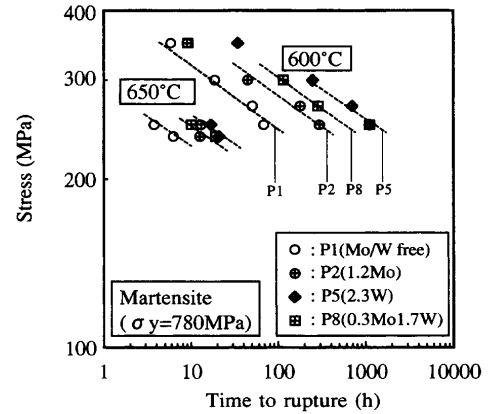


Fig. 1. Stress versus time to rupture for martensite model alloys.

とした。このうち、温度条件については、実用12%Cr鋼の代表的な使用温度条件にあわせることおよびこれまでの実用12%Cr鋼の冶金的検討の対象温度にあわせた。まず、前報⁴⁾と同様にクリープ変形中に生じる下部組織変化を観察するために、クリープ中断試験片を作製した。

さらに、最小クリープ速度を示す状態でのクリープの活性化エネルギーを求めるため600°Cと同一応力(250MPa)およびヤング率で規格化した値が同一となる応力(238MPa)にて650°Cのクリープ試験も実施した。中断材については負荷ままで炉冷することによりクリープ試験を停止した。なお、試験片は、直径6mmでJIS Z 2271に準拠した標点距離30mmの平滑クリープ試験片を用いて大気中で試験した。

転位組織観察には細束X線回折⁵⁾および透過電子顕微鏡による直接観察法を用いた。前者は、クリープ試験片の標点間部を電解研磨後、背面反射ラウエ法で回折斑点を得た。X線としては、CrK α 線を用い、回折面は(211)面とした。回折斑点の解析により、方位差を求めた。後者は、クリープ試験片の標点間部から薄膜を作製し、電解研磨後透過観察を行い、サブグレイン径および転位密度を線分析法⁶⁾を用いて計測した。

3. 実験結果

3.1 クリープ特性

600°C-250~350MPaおよび650°C-238, 250MPaでのクリープ試験におけるモデル合金の応力-破断時間線図をFig. 1に示す。Mo, W添加バランスのクリープ破断強度に及ぼす効果を破断時間でみると、基準モデル合金(P1)に比べて固溶強化モデル合金は最大で1桁程度長くなり、その中味はP5(2.25W)>P8(0.3Mo1.7W)>P2(1.2Mo)となり、これらの間ではMo単独添加鋼に比較してMo/W複合添加およびW単独添加鋼の方が強度が高いことが認められる。ただし、これらのデータはいずれも破断時間で1000時間

までの短時間の範囲に限られており、長時間の範囲についてはその挙動が異なるものと予想される¹⁾。なお、上記の傾向は、600°Cおよび650°Cとの両温度とも同じ傾向である。

さらに、同じデータの代表的な固溶強化モデル合金、P2(1.2Mo)の種々の応力条件におけるひずみ速度-時間線図をFig. 2に示す。図からわかるように、クリープ速度は、負荷直後から減少し、最小値を示した後、増加しながら破断に至る。また、応力条件の低下に伴い最小クリープ速度が減少し、破断時間も増加する。次に、600°C-250MPaの同一条件下における基準モデル合金(P1)および固溶強化モデル合金(P2, P5, P8)のクリープ速度-ひずみ曲線をFig. 3に示す。この場合にもFig. 2と同様な傾向を示し、いずれの場合もクリープ速度は、負荷直後からひずみの増加とともに減少し、最小値を示した後、増加しながら破断に至る。また、基準モデル合金(P1)に比べて固溶強化モデル合金(P2, P5, P8)の方が遷移域でのクリープ速度の低下がより顕著となる。しかもその場合の最小クリープ速度を示すひずみ量は、基準モデル合金(P1)の場合は約0.3%であるのに対して固溶強化モデル合金(P2, P5, P8)の場合は約0.5%と大きい値を示す。

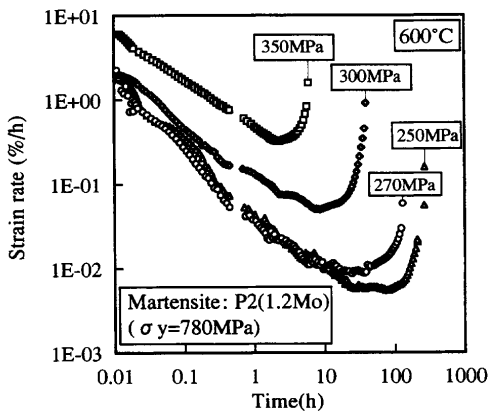


Fig. 2. Strain rate versus time for martensite model alloys (P2(1.2Mo)).

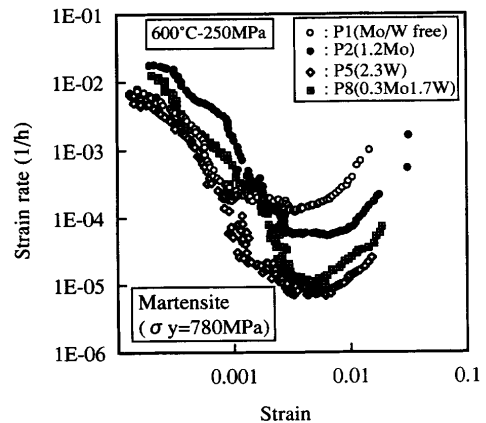


Fig. 3. Strain rate versus strain for martensite model alloys at 650°C-250MPa.

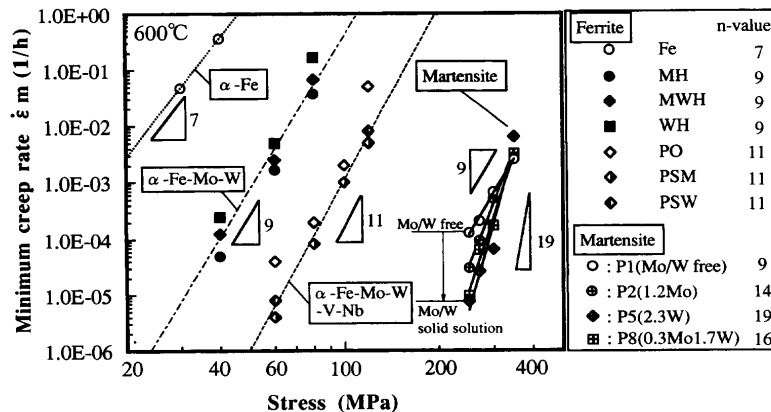


Fig. 4. Stress dependences of minimum creep rate for ferrite model alloys (previous paper⁴⁾, and martensite model alloys (present work).

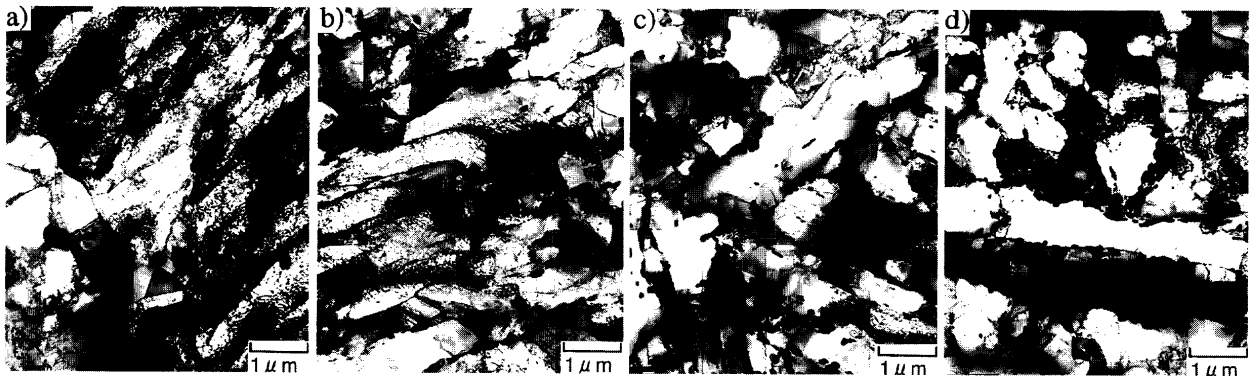


Fig. 5. Transmission Electron Micrograph of crept specimen at 600°C–250MPa: (a) P1 (Mo/W free), $tr=69h$; (b) P2 (1.2Mo), $tr=297h$; (c) P5 (2.3W), $tr=1112 h$; (d) P8 (0.8Mo1.7W), $tr=1110 h$.

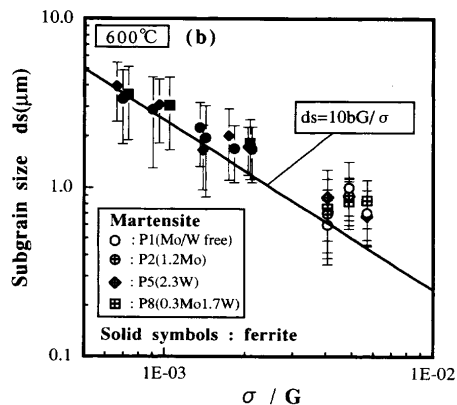


Fig. 6. Subgrain size versus normalized stress for ferrite model alloys (previous paper⁴⁾) and martensite model alloys (present work).

観察されたサブグレインサイズは従来から経験的に言われているように負荷応力で整理でき、これらの関係はフェライトおよびマルテンサイト組織の違いにかかわらず一本の直線で表示可能である。

次に、クリープ中断試験片の代表的な薄膜観察結果を Fig. 7 に示す。クリープの初期の遷移クリープの段階から既にサブグレインの形成が認められ、クリープの進行とともにサブグレイン化が進んでいる様子が観察される。これらのサブグレインサイズを計測し、中断時のクリープひずみで整理した結果を Fig. 8(a) に示す。この図で、白ぬき丸符号が Mo および W 無添加の基準モデル合金のデータ、十字符号が Mo および W 添加の固溶強化モデル合金のデータにそれぞれ対応している。この図からわかるように、いずれのモデル合金の場合も、クリープひずみの増加とともにサブグレインサイズは定常値に近づくように粗大化することが認められた。しかも、この挙動は、Mo および W 無添加の基準モデル合金を除いて Mo, W の固溶元素の種類およびその量によらず、ばらつきの範囲内で一本の曲線で表示可能である。

さらに、Fig. 7 に示したようにサブグレイン内の転位組織に注目して、それらの転位密度を計測し Fig. 8(a) と同様

に整理した結果を Fig. 8(b) に示す。モデル合金の焼戻しままの転位密度は、 $2 \times 10^{14} m^{-2}$ 程度であり、この種マルテンサイト組織の転位密度として通常の値である。この図からわかるように、いずれのモデル合金の場合も、クリープひずみの増加とともにサブグレイン内の転位密度は、減少しながら定常値に漸次近づくが、その変化は比較的少ない。特に、破線に示したように Mo および W 無添加の基準モデル合金 (P1) のサブグレイン内の転位密度の変化は、最小クリープ速度を示す段階 (遷移クリープ) までの範囲でその低下が顕著であり、その後の領域 (加速クリープ相当領域) では転位密度は定常値 ($1 \times 10^{14} m^{-2}$) を維持している。

一方、クリープ中断試験片の試料から得られた細束 X 線回折写真の結果からは、クリープひずみの増加とともに回折弧の形状は接線方向に広がっていくことが認められた。この回折弧の広がりからサブグレインの全方位差を求めてクリープひずみで整理した結果を Fig. 9 に示す。この図からわかるように、サブグレインの全方位差はクリープひずみの増加とともに大きくなる傾向が認められた。

4. 考察

4.1 転位下部組織の特徴

これまで、転位下部組織は、主に内部応力との関係を解明するために研究されてきている。それら知見によると内部応力の起源としては、1) サブグレイン内部の転位間の相互作用⁷⁾、2) サブバウンダリーの張り出し⁸⁾に分類して議論されているが、そのいずれかはいまだに明確ではない。ここでは、マルテンサイト組織に観察されたサブグレインとサブバウンダリーに注目して、フェライト単相鋼で検討した前報⁴⁾のデータと比較検討しながら、転位下部組織の特徴について述べる。

まず、定常状態のサブグレインサイズは、前報⁴⁾のフェライト単相組織の場合および本研究のマルテンサイト組織いずれの場合も負荷応力で整理できることが確認された。ただし、フェライト単相組織のサブグレインは粗大な状態

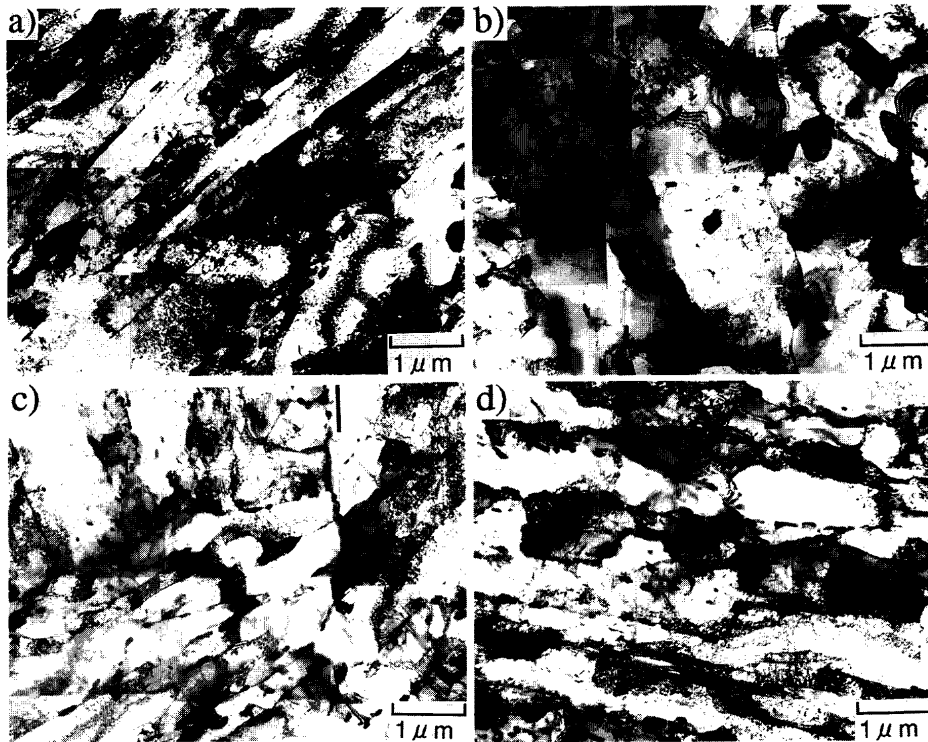


Fig. 7. Transmission Electron Micrograph of crept specimen at 600°C–300 MPa:

(a) P1(Mo/W free), $\epsilon=0.01$, $t=12$ h; (b) P1 (Mo/W free), $\epsilon=0.18$, $t=19$ h; (c) P2(1.2 Mo), $\epsilon=0.02$, $t=35$ h; (d) P2(1.2 Mo), $\epsilon=0.18$, $t=45$ h.

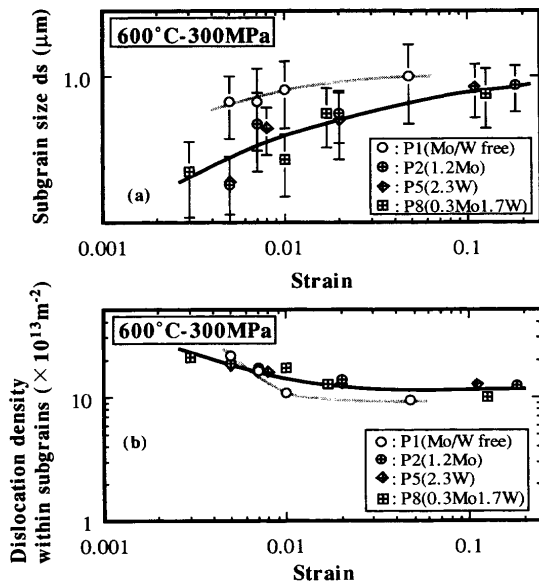


Fig. 8. Evolution of dislocation structure during creep for martensite model alloys: (a) subgrain size versus strain; (b) dislocation density within subgrains versus strain.

から微細化して定常状態となるのに対して、マルテンサイト組織のサブグレインは微細な状態から粗大化して定常状態となる点が異なる。また、このサブグレインサイズは、サブグレイン内の転位密度とも関係づけられる。その結果を前報⁴⁾のフェライト単相のデータ（黒塗り符号）も併記してFig.10に示すが、 $ds=K\sqrt{\rho}$ の関係⁹⁾で表示できる。従って、Fig. 8(b)に示したサブグレイン内の転位密度は、

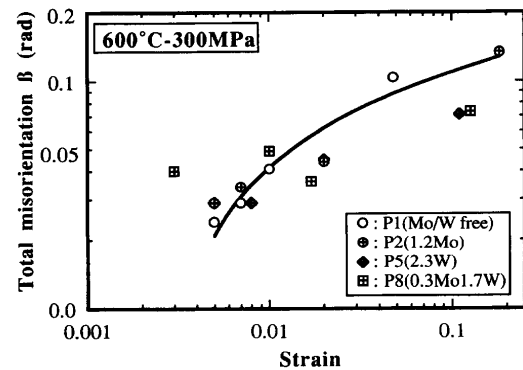


Fig. 9. Total misorientation (β) as a function of strain during creep for martensite model alloys.

ひずみとともに漸次負荷応力に対応した定常値に近づいていることになる。

次に、Fig. 9に示したようにサブグレインの全方位差(β)は、クリープひずみとともに増加する傾向にある。ここで、ひずみで約0.01までが遷移クリープ域、それ以上のひずみの領域は加速クリープ域に対応している。このサブグレインの方位のずれによる転位の壁（転位の密度が高く不規則な配列を有す）とも言えるサブバウンダリーは転位の運動に対して障害となりうることから、Fig. 9に示した挙動は、まず、比較的ひずみの少ない領域である遷移クリープ域の内部応力の増加に対応するものと考えられる。さらに、加速クリープ域では転位下部組織の回復にともなってサブバウンダリーの大傾角化が著しくなるが、この定常状態（転

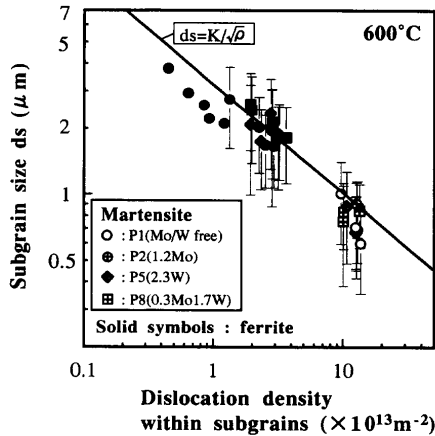


Fig. 10. Relation between subgrain size and dislocation density within subgrains for ferrite model alloys (previous paper⁴⁾) and martensite model alloys (present work).

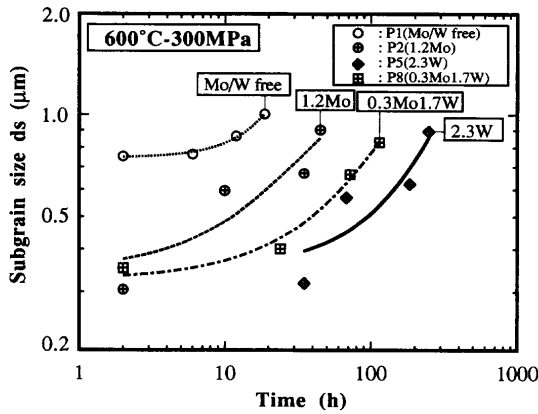


Fig. 11. Subgrain size as a function of time during creep for martensite model alloys.

位の比較的高い密度および規則的な配列を有す) とも言えるサブバウンダリーの役割については、回復における転位の消滅の場として重要な働きをするものと考えられる。しかも、これら転位下部組織の挙動は、力学的パラメータの応力およびひずみで統一的に整理可能である。しかしながら、Fig. 8(a)の関係を時間で整理するとFig.11のようになり、サブグレインサイズは、時間で整理すると固溶MoおよびWの効果に依存することになる。このことから、クリープ速度はサブグレイン内およびサブバウンダリー上の転位の易動度が律速していることが示唆される。

4.2 固溶強化による寄与

前章で述べたように固溶強化モデル合金の最小クリープ速度は、基準モデル合金のMoおよびW無添加のそれに比べて2倍小さく、クリープ抵抗の明らかな増加が認められた。MoおよびW無添加の基準モデル合金の最小クリープ速度 $\dot{\epsilon}_{m,Fe}$ を基準にして、固溶量の異なるモデル合金の最小クリープ速度 $\dot{\epsilon}_m$ で徐して規格化した値を固溶強化量、 $\dot{\epsilon}_{m,Fe}/\dot{\epsilon}_m$ と定義し、これら値と固溶元素添加量との関係で整理した結果をFig.12に示す。図からわかるように、固溶

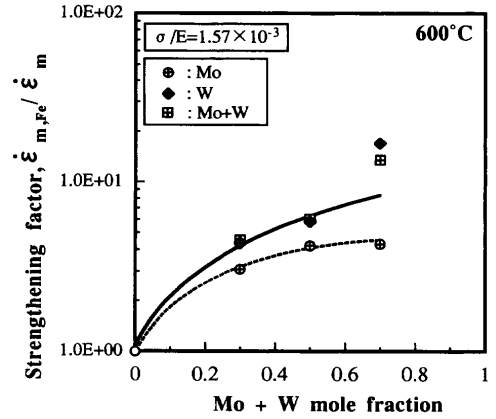


Fig. 12. Strengthening factor as a function of solute Mo and W mole fraction.

元素添加量は原子%で0.3, 0.5, 0.7であるが、いずれの場合もMoおよびWの固溶元素の添加量に応じて固溶強化量が著しく増加する傾向が認められる。さらに、MoおよびWの固溶元素の種類の差を詳細にみると、図中実線で示したようにW単独添加およびMo/W複合添加の方が破線で示したMo単独添加に比べて固溶強化量は大きい傾向が認められる。なお、W単独添加およびMo/W複合添加の高W濃度側の固溶強化量のデータが異常に高いことおよびMo単独添加のデータが破線の傾向になった原因については不明であり、今後組織解析等を行い別報する予定である。

5. 結言

マルテンサイト組織鋼の強化機構に関する組織因子を明確にすることを目的として、微細析出物MXの存在下における固溶強化の因子を抽出した種々のマルテンサイト組織鋼を作製し、固溶MoおよびWがマルテンサイト組織の高応力短時間領域におけるクリープ変形に及ぼす効果について検討して次の結論を得た。

(1) 固溶強化モデル合金の最小クリープ速度は、基準モデル合金のそれに比べて最大で約1桁小さく、クリープ抵抗の増加が著しい。この場合の応力指数も、 $n=9$ から $n=19$ となる。また、基準モデル合金の最小クリープ速度を固溶強化モデル合金のそれらで除して規格化した固溶強化量の変化は、固溶MoおよびWの固溶の効果で表示できる。また、その効果はWの方が大きい。

(2) いずれのマルテンサイト組織においてもクリープによるサブグレインの形成が認められ、サブバウンダリーおよびサブグレイン内の転位も観察された。さらに、定常状態のサブグレインサイズは負荷応力に反比例する。ただし、フェライト単相組織の場合と異なり、マルテンサイト組織の場合は、サブグレインが粗大化して定常状態のサブグレインサイズとなる。これら転位下部組織の挙動は、力

学的パラメータの応力およびひずみで統一的に整理可能である。

(3) (2)項の転位下部組織の挙動は、時間で整理すると固溶MoおよびWの効果に依存し、クリープ変形は、サブグレイン内およびサブバウンダリー上の転位の易動度が律速していることが示唆される。

文 献

- 1) Y.Kadoya: *Rep. 123rd Committee on Heat-Resisting Mater. and Alloy*, **39** (1998), 347.
- 2) Y.Kadoya, B.F.Dyson and M. McLean: *Mater. for Adv. Power Eng. 1998*, ed. by J.Lecomte-Beckers *et al.*, Forschungszentrum Jülich GmbH, Jülich, (1998), 593.
- 3) Y.Kadoya, N.Nishimura, B.F.Dyson and M.McLean: *Creep & Fracture of Eng. Mater. and Structures*, ed. by J.C. Earthman *et al.*, TMS, Warrendale, (1997), 343.
- 4) Y.Kadoya and E.Shimizu: *Tetsu-to-Hagané*, **85** (1999), 827.
- 5) P.B.Hirsch and J.N.Kellar: *Acta Crystallogr.*, **5** (1952), 162.
- 6) J.A.Bailey and P.B.Hirsch: *Philos. Mag.*, **5** (1960), 485.
- 7) U. F. Kocks, A. S. Argon and M. F. Ashby: *Prog. Mater. Sci.*, **19** (1975), 19.
- 8) A.S.Argon and S.Takeuchi: *Acta Metall.*, **29** (1981), 1877.
- 9) A.Orlova and J.Cadek: *Philos. Mag.*, **28** (1973), 891.