

高Crフェライト鋼の遷移クリープ変形に及ぼす 固溶Mo及びWの効果

角屋 好邦*・志水 悦郎*

Effect of Solute Mo and W on Transient Creep Deformation 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 160 to 168 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 it is found that transient creep stage is controlled by glide using the stress-change technique under the present experimental condition. Furthermore, the changes of strengthening factor can be described as a function of the solute mole fraction, C, times the second power of the size-misfit parameter, ϵ_b^2 . In the range of high W mole fraction, however, the changes of strengthening factor deviate from the linear relation line which represents $C \times \epsilon_b^2$. This is suggested that transient creep of these alloys with high W mole fraction is controlled by cluster hardening, in addition to solid solution hardening.

Key words : solid solution hardening; cluster 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。著者らは¹⁻³⁾、最近の関心事のひとつである長時間側で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、この現象は、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、長時間側ではLaves相の析出・粗大化に伴う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⁾。

さらに、上述した固溶元素枯渇モデルを支持する場合には、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が、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⁴⁾およびマルテンサイト組織鋼⁵⁾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た。このうち、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を明らかにした⁴⁾。さらに、マルテンサイト組織鋼の場合も同様に固溶強化モデル合金の最小ク

リープ速度が基準モデル合金のそれに比べて最大で約1桁小さくなり、これら固溶強化量の変化は、固溶MoおよびWの固溶の効果でほぼ表示できることを明らかにした⁵⁾。しかしながら、後者のLaves相の析出が関与するマルテンサイト組織鋼の強化量の変化は高W濃度側においては著しく大きくなることが認められ、高応力短時間領域の試験範囲では固溶強化以外の異なる強化機構の可能性が示唆された。例えば固溶強化以外に考えられる主な強化要因としては、本研究のような高応力短時間領域における条件下ではLaves相による析出強化あるいはLaves相として析出する前の溶質Wによるクラスター強化の可能性があげられるが、それらの寄与を系統的に調べた研究報告は少なく、いまだ不明な点も多い。

そこで、本研究では、前報⁵⁾と同一のモデル合金を用い、焼戻しままの状態でのLaves相の析出を回避した種々のマルテンサイト組織鋼を作製し、前報⁵⁾と同様、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を調べて、前報⁵⁾との結果と比較検討することにより、前報⁵⁾において不明点であった高W濃度側の強化量の顕著な増加要因について考察する。

2. 実験方法

2.1 供試材

供試材は、前報⁵⁾と同一の溶解材であり、その化学成分

Table 1. Chemical composition of martensite model alloys studied.

Steels	(mass%)												
	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	W	Nb	V	N	Mo+W(at%)
PH1	0.11	0.07	0.10	0.006	0.001	0.40	9.03	—	—	0.049	0.201	0.0372	—
PH2	0.12	0.08	0.10	0.007	0.001	0.39	8.99	1.20	—	0.049	0.203	0.0323	0.7
PH3	0.12	0.07	0.10	0.006	0.001	0.40	8.99	0.85	—	0.049	0.203	0.0323	0.5
PH4	0.12	0.09	0.10	0.007	0.001	0.39	9.04	0.47	—	0.048	0.200	0.0372	0.3
PH5	0.12	0.07	0.10	0.006	0.001	0.40	9.01	—	2.25	0.047	0.203	0.0345	0.7
PH6	0.12	0.06	0.10	0.007	0.001	0.40	9.01	—	1.66	0.046	0.202	0.0345	0.5
PH7	0.11	0.07	0.09	0.006	0.001	0.39	8.98	—	1.00	0.045	0.202	0.0360	0.3
PH8	0.11	0.09	0.09	0.007	0.001	0.40	8.95	0.35	1.67	0.054	0.201	0.0360	0.7
PH9	0.12	0.08	0.10	0.008	0.001	0.40	8.97	0.24	1.20	0.051	0.201	0.0361	0.5
PH10	0.11	0.07	0.10	0.007	0.001	0.40	8.95	0.15	0.71	0.049	0.201	0.0361	0.3

を Table 1 に示す。ただし、本供試材の熱処理条件は、950°C 焼ならし後、1100°C-2h の焼入れおよび 570°C-15h、760°C-30h の 2 段焼戻し処理を行った。すなわち、前報⁵⁾の供試材とは最終焼戻し温度条件のみが異なり（前報の供試材の焼戻し条件は 660°C-30h）、Laves 相の析出ノズを避けるため焼戻し温度を 660°C から 760°C へと高くした。これより、本供試材は、焼戻し処理のままの状態 Laves 相は析出せず、MX 炭窒化物と M₂₃C₆ 炭化物の 2 種類の析出物のみが析出した組織状態となっている。また、これらの引張強度は室温耐力レベルで $\sigma_y=400$ MPa ねらいに調整した。なお、以下の記述では、前報⁵⁾の $\sigma_y=780$ MPa 級の供試材（符号：P1~P10）と区別するために符号を PH1~PH10 とした。

2.2 実験方法

クリープ試験条件は、温度：600°C、応力：168 MPa とした。さらに、代表的なモデル合金 (PH1, PH2, PH5 および PH8) については 600°C の応力 (168 MPa) をヤング率で規格化した値が同一となる応力 (160 MPa) にて 650°C のクリープ試験も実施した。また、本研究では特に遷移クリープ域におけるクリープ変形の律速機構を明らかにするために、応力急変試験を行った。この試験は内部応力の測定と同時に応力を急変させた時点の瞬間塑性ひずみの有無を判定することができる⁶⁾。前報⁵⁾の供試材は、温度：650°C、応力：100 MPa、本研究の供試材は、温度：600°C、応力：100 MPa の条件で最小クリープ速度を示す直前まで変形し、比較的ひずみ速度が安定した途上で応力急変試験を行った。応力変化後のひずみ速度は、急変後 30sec 間の平均値とした。応力急変量は $\Delta\sigma/\sigma=-0.30\sim+0.30$ の範囲とした。なお、クリープ試験および応力急変試験には通常のレバー式定荷重単軸引張クリープ試験機を用いた。伸び計は 1/100 mm まで測定できるダイヤルゲージを用いて、その変化を電氣的に検出した。変位の検出精度は 1×10^{-5} m である（ひずみにして 3.3×10^{-4} ）。試験片は、直径 6 mm で JISZ2271 に準拠した標点距離 30 mm の平滑クリープ試験片を用いて大気中で試験した。

前報⁵⁾および本研究の供試材の固溶 Mo および W によるサイズミスフィットパラメータを求めるために、代表的な

モデル合金 (P1, P2, P5 および P8) の格子定数の精密測定を行った。格子定数の測定は、多目的試料高温装置を付帯した理学製 X 線回折装置 (RINT-Ultima) を用いて、室温および 600°C で試験した。X 線としては、CoK α 線を用い、回折面は (011), (002), (112) 面の回折角を測定し、格子定数は各面の格子面間隔から外挿して求めた。

転位組織観察には透過電子顕微鏡による直接観察法を用いた。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⁷⁾を用いて計測した。さらに、前報⁵⁾および本研究の供試材の中から代表的な試験片を選び、それら試験片の平行部を用いて電解抽出を行い形態別定量法⁸⁾を採用して、Laves 相および炭化物を別々に化学分析するとともに X 線回折により析出物を同定した。なお、形態別定量法⁸⁾は 1 次電解時に抽出された Laves 相および炭化物の両方を含む電解抽出残渣をハロゲン-メタノール溶液で処理することにより、Laves 相のみを選択的に溶解させる手法である。この溶液中の金属元素を定量することで Laves 相の量および組成を、また未溶解残渣中の金属元素を定量することで M₂₃C₆、MX の量および組成をそれぞれ形態別に求めることができる。

3. 実験結果

3.1 クリープ特性

600°C-168 MPa の同一条件下における基準モデル合金 (PH1) および固溶強化モデル合金 (PH2, PH5, PH8) のクリープ速度-時間線図およびクリープ速度-ひずみ曲線を Fig. 1 に示す。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 (PH1) に比べて固溶強化モデル合金 (PH2, PH5, PH8) 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 (PH1) の場合は約 1% であるのに対して固溶強化モデル合金 (PH2, PH5, PH8) の場合は約 2% と大きい値を示す。

クリープ破断強度は PH5 (2.25 W) = PH8 (0.3 Mo 1.7 W) > PH2 (1.2 Mo) 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 200 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⁹⁾。なお、上記の傾向は、600°C および 650°C の両温度とも同じ傾向である。

マルテンサイト組織モデル合金の最小クリープ速度と負荷応力との関係を前報⁵⁾の $\sigma_y=780$ MPa ねらいのモデル合金のデータとあわせて Fig. 2 に示す。本研究のモデル合金の試験応力範囲は前報⁵⁾のモデル合金の場合に比べて低応

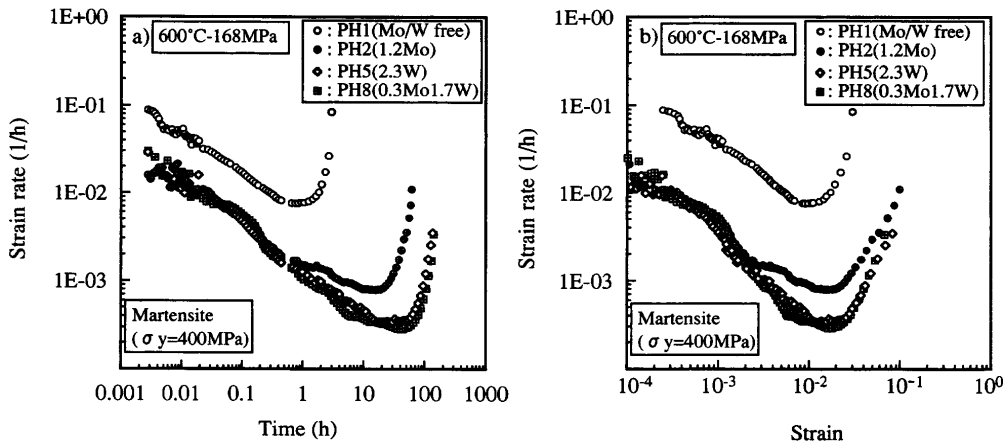


Fig. 1. Creep curves for martensite model alloys (Tempering temperature: 765°C, $\sigma_y = 400$ MPa): (a) strain rate versus time; (b) strain rate versus strain.

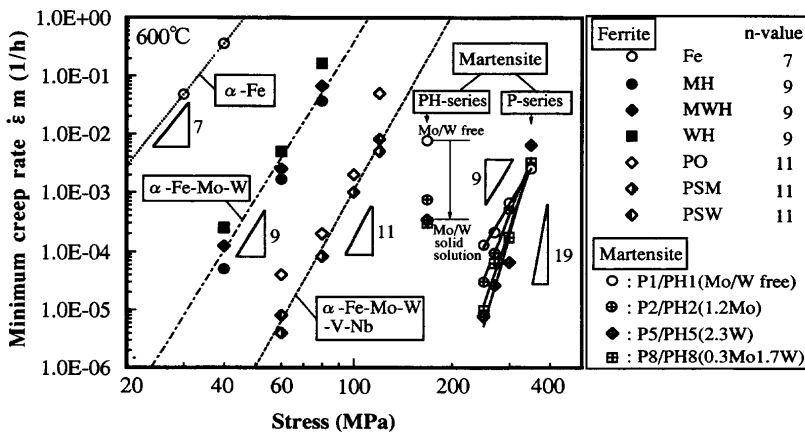


Fig. 2. Stress dependences of minimum creep rate for ferrite model alloys (previous paper [4]), and martensite model alloys (present work).

力側に位置しているが、固溶強化されたモデル合金の最小クリープ速度は、いずれの場合も基準モデル合金のPH1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とが認められた。

3.2 遷移クリープの律速機構および内部応力の寄与率

一般に、クリープ曲線は遷移、定常および加速の3つのクリープ領域からなると考えられているが、実用の耐熱鋼のクリープ曲線においては最小クリープ速度を示した後の定常クリープ域はほとんど認められず、遷移および加速の2つのクリープ領域を示すものが多い⁹⁻¹¹⁾。前節で述べたように本研究の供試材のクリープ曲線も同様である。したがって、クリープ変形に及ぼす固溶強化の影響を調べるには、遷移クリープ域と加速クリープ域に分けて議論する必要がある。前報⁹⁾および本研究において定義した固溶強化量($\dot{\epsilon}_{m,Fe}/\dot{\epsilon}_m$)は最小クリープ速度を基準としており、遷移クリープ域の変形挙動を重要視する必要がある。そこで、本研究ではまず遷移クリープの律速機構を応力急変試験により調べた。なお、2.2節に述べたように、実験上の制約から応力急変試験は遷移クリープ末期域で実施しているが、前報⁹⁾のクリープ変形に伴う転位下部組織観察からこの段階はいまだ転位密度の低下途上にあり遷移クリープの転位組織状態を持続しているものと考えて以下検討した。

Fig. 3に $\sigma_y = 780$ MPa級の固溶強化モデル合金(P2, P5, P8)の650°C, 100 MPaおよび $\sigma_y = 400$ MPa級の固溶強化モデル

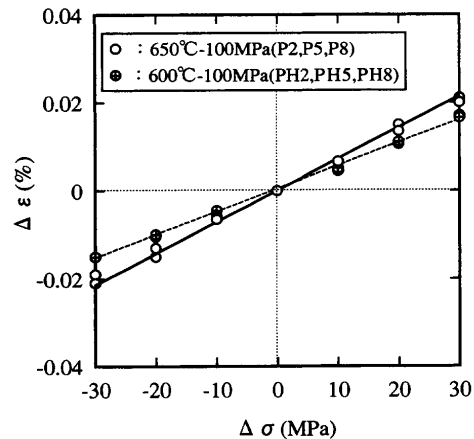


Fig. 3. Linear relation between the stress change, $\Delta\sigma$ and the instantaneous strain, $\Delta\epsilon$ during transient creep stage of martensite model alloys.

合金(PH2, PH5, PH8)の600°C, 100MPaにおけるクリープ途中上で応力急変試験を行った後の $\Delta\epsilon$ と $\Delta\sigma$ との関係を示す。ここに $\Delta\epsilon$ は応力急変前後のひずみ変化量である。図から $\Delta\epsilon$ と $\Delta\sigma$ との間に直線関係があることがわかる。このことは応力急変前後で弾性変形のみが生じ、瞬間塑性ひずみは生じていないことを示している。つまり、変形に寄与する転位は溶質雰囲気から離脱することなく、これを引きずりながら運動しており、遷移域のクリープ変形はすべり律速である。

また、各モデル合金の応力急変前後のひずみ速度の値をまとめて Table 2 に示す。さらに、 $\Delta\dot{\epsilon}$ は $\Delta\sigma$ に比例していることを確認した。吉永ら⁹⁾によれば、両者の関係は次式で表され、内部応力 σ_i を求めることができる。

$$\sigma_i = \sigma - \dot{\epsilon} \cdot \frac{\Delta\sigma}{\Delta\dot{\epsilon}} \dots\dots\dots (1)$$

ここで、 σ は負荷応力、 $\dot{\epsilon}$ は応力急変直前のひずみ速度である。式(1)から見積った各モデル合金の内部応力を Table 2 に併記して示す。これより、内部応力の値は負荷応力の99%程度を占め、 $\sigma_i \approx \sigma$ であることがわかる。また、これら内部応力の値は各モデル合金間で有意差は認められずほぼ同じである。

3.3 モデル合金における固溶MoおよびWのサイズミスフィットパラメータとその固溶量

代表的なモデル合金についてX線回折の格子面間隔から外挿法によって求めた室温および600°Cにおける格子定数の値を Table 3 に示す。各合金の格子定数は、基準モデル合金(P1)に比べて固溶強化モデル合金(P2, P5, P8)の方が大きく、MoおよびWの固溶に伴い増加することが認められた。また、これらの格子定数は室温に比べて600°Cの方が大きい。

サイズミスフィットパラメータ ϵ は、次式に定義されるように格子定数の溶質濃度依存性から定められる¹²⁾。

$$\epsilon = \frac{1}{a_0} \frac{da}{dCs} \dots\dots\dots (2)$$

ここで、 a_0 は溶質原子を含まない基準合金の格子定数、 da/dCs は溶質原子を含む合金の格子定数(a)の濃度(Cs)に対する

Table 2. Measured various strain rate and internal stress during transient creep stage for martensite model alloys.

Steels	$\dot{\epsilon}_1$ (1/h)	$\dot{\epsilon}_2 (\Delta\sigma = 30\text{MPa})$ (1/h)	σ_i from eq.(1) (MPa)
P2	1.50×10^{-5}	2.57×10^{-3}	9.98×10^1
P5	1.30×10^{-5}	2.57×10^{-3}	9.98×10^1
P8	1.00×10^{-5}	2.05×10^{-3}	9.98×10^1
PH2	1.50×10^{-5}	1.80×10^{-3}	9.97×10^1
PH5	1.20×10^{-5}	1.02×10^{-3}	9.98×10^1
PH8	1.20×10^{-5}	1.80×10^{-3}	9.97×10^1

Table 3. Lattice parameters obtained by X-ray diffractometer method and measured size-misfit parameters for martensite model alloys.

Steels	Cs (Mo+W, at%)	Lattice parameters (10^{-10} m)		$\Delta a / \Delta Cs$ (600°C) (10^{-10} m/%)	Size-misfit parameters: ϵ (600°C) from eq.(2)
		25°C	600°C		
P1(Mo/W free)	0.000	2.86875	2.88786	-	-
P2(Mo)	0.641	2.87257	2.89050	4.12×10^{-3}	1.42×10^{-1}
P5(W)	0.658	2.87350	2.89151	5.54×10^{-3}	1.92×10^{-1}
P8(Mo/W)	0.669	2.87384	2.89147	5.39×10^{-3}	1.87×10^{-1}

する変化率である。式(2)を用いて算出した溶質原子を含む合金の固溶MoおよびWによる600°Cにおけるサイズミスフィットパラメータ ϵ を Table 3 に併記して示す。なお、固溶MoおよびW濃度は、後述する分析結果からLaves相および炭化物に取り込まれる分量を除いた固溶量のみを用いた。Table 3 に示したサイズミスフィットパラメータは、Fe-MoおよびFe-W二元固溶体でKingら¹²⁾が見積った室温のそれぞれの値($\epsilon_{Mo} = 8.43\%$, $\epsilon_W = 9.97\%$)の1.7~1.9倍である。

次に、代表的な合金の電解抽出によるLaves相および炭化物の分析結果を示す。ここで、炭化物の合金元素中、NbおよびVの量をMX炭窒化物とみなした。Fig. 4a)に前報⁵⁾および本研究の供試材の焼戻しままの状態の各析出物の析出量を比較して示す。なお、本研究の供試材については600°C-168 MPaの条件下で破断した試験片のデータも併記した。焼戻し温度が660°Cの $\sigma_y = 780$ MPa級の供試材は、MX炭窒化物、 $M_{23}C_6$ 炭化物およびLaves相が析出している。これに対して焼戻し温度が760°Cの $\sigma_y = 400$ MPa級の供試材は、Laves相は析出せず、MX炭窒化物および $M_{23}C_6$ 炭化物の二種類のみが析出し、かつ $M_{23}C_6$ 炭化物の析出量が前述の供試材のそれの約1.5倍多いことが認められる。また、この供試材の600°C-168 MPaの条件下で破断した試験片の範囲においてLaves相は析出していないことが確認された。

さらに、前報⁵⁾において不明点であった高W濃度側の強化量の顕著な増加要因を組織変化の観点から調べるために上述と同様な分析を行った。その結果をFig. 4b)に示す。各合金の試料は焼戻しままの状態の試料に加えて600°C-250 MPaの条件下で最小クリープ速度を示す時点で停止した試験片(図中矢印表示)および破断した試験片の3種類である。いずれの合金においても焼戻しままの状態MX炭窒化物、 $M_{23}C_6$ 炭化物およびLaves相が析出している。クリープ途中においてMX炭窒化物の析出量はほとんど変化せず一定であるのに対して、 $M_{23}C_6$ 炭化物およびLaves相の析出量の変化は著しい。特にこれら析出量の変化は遷移クリープ域の最小クリープ速度を示す時点まではわずかであるが、その後の加速クリープ域で大きくなることが認められた。なお、これらの傾向は、各合金間において同じであり、特別な差は認められない。ただし、破断材におけるLaves相の析出量については各合金間で相異があり、

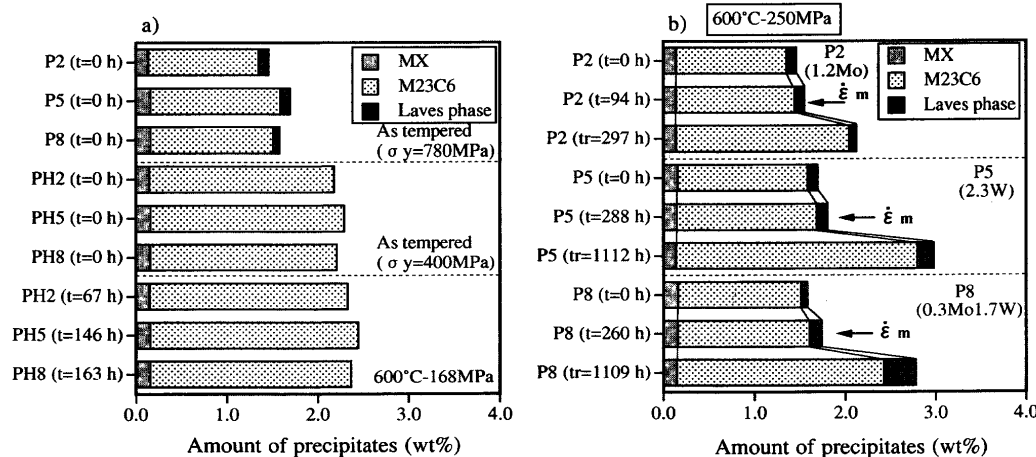


Fig. 4. a): Amount of precipitates for martensite model alloys as tempered and creep ruptured condition, b): Change of amount of precipitates for martensite model alloys during creep.

Mo/W複合添加のP8合金の析出量が最も多い。

以上の結果から、Laves相および炭化物に取り込まれたMoおよびWの分量を除いた母相中のMoおよびWの固溶量を求め、Table 1に示したMoおよびWの添加量と比較した結果をFig. 5に示す。ここで、縦軸Yが母相中のMoおよびWの固溶量(wt%)、横軸Xがそれらの添加量(wt%)を示し、各分析値をプロットで示した。この図からわかるように、焼戻し温度が660°Cの供試材(P系統)は、焼戻しままの状態MoおよびWの添加量に対して90%が固溶しており、焼戻し温度が760°Cの供試材(PH系統)のそれらは85%固溶している。なお、前者の供試材(P系統)の母相に固溶していない残りのMoおよびWはLaves相と炭化物に取り込まれているのに対して、後者の供試材(PH系統)のそれらは炭化物のみに取り込まれている点が異なる。

4. 考察

4.1 遷移クリープの特徴

前章で述べたように本研究では、焼戻しマルテンサイト組織鋼の遷移クリープの律速機構を応力急変試験により調べた結果、瞬間塑性ひずみは観測されず、変形に寄与する転位は溶質雰囲気から離脱することなく、これを引きずりながら運動するすべり律速と考えられた。しかし、式(1)から見積った内部応力の値は負荷応力の99%程度を占め、 $\sigma_i = \sigma$ であり、すべり律速過程であるにもかかわらず有効応力の寄与は非常に少ない。

このように内部応力は、負荷応力の99%を占めているので、遷移クリープ域のクリープ速度の減少は、内部応力の増加による加工硬化に起因しているかのように見える。しかしながら、以下に述べるようにクリープ変形前に高密度の転位が存在している焼戻しマルテンサイト組織鋼の遷移クリープ挙動は、特異なものであり従来の内部応力の概

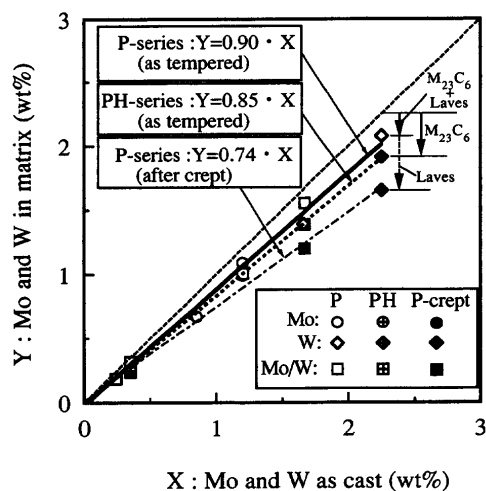


Fig. 5. Relationship between Mo+W in matrix obtained by quantitative analyses and Mo+W as cast for martensite model alloys.

念だけでは十分に説明することはできない。すなわち、まず内部応力は次式のようにサブグレイン内の転位密度 ρ とサブグレインの方位差 β との和で表示しようと考える。

$$\sigma_i = \alpha' M G b \sqrt{\rho} + \sigma_{sb}(\beta) \dots \dots \dots (3)$$

ここで、 α' : 定数、 M : テーラ因子、 G : 剛性率、 b : バーガースベクトルである。前報⁵⁾および平川ら¹³⁾が報告したように高密度の転位を熱処理により導入した焼戻しマルテンサイト組織のサブグレイン内の転位密度はクリープ変形に伴い減少し、特にその減少量は遷移クリープ域において著しい。したがって、式(3)の右辺第1項は低下項となり内部応力の増加因子とはみなすことができない。一方、サブグレインの方位差 β は、クリープ変形に伴い増加し、式(3)の右辺第2項は増加することになる。そのため、前報⁵⁾では、このサブグレインの方位のずれによる転位の壁とも言えるサブバウンダリーが転位の運動に対して障害となりうることから、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た。

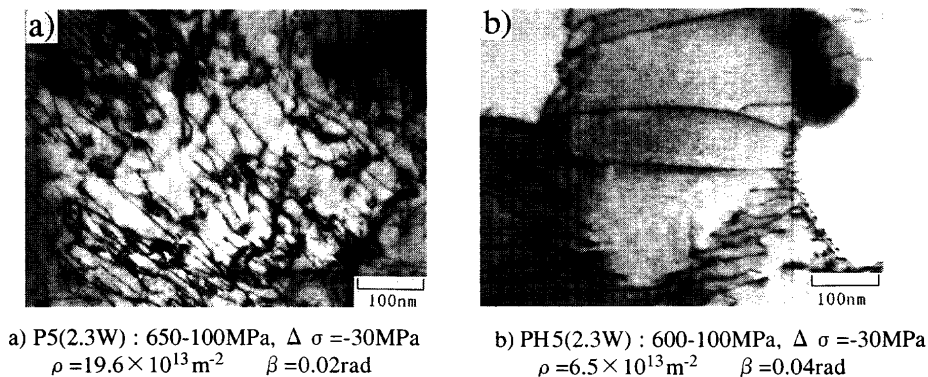


Fig. 6. Transmission Electron Micrograph of specimen after the stress change test during transient creep.

ところで、Table 2に示したように応力急変試験に供した供試材は、焼戻し温度条件が660°CのP系統と760°CのPH系統の2種類あり、それぞれ初期転位密度が異なっている。両供試材の応力急変試験後($\Delta \sigma = -30$ MPa)の薄膜観察結果をFig. 6に示す。Fig. 6a)の焼戻し温度条件が、660°CのP5合金の転位組織はサブグレイン組織の形成は認められるもののマルテンサイト組織の回復も少なく依然としてラス内に高密度の転位群が観察される。これに対してFig. 6b)の焼戻し温度条件が760°CのPH5合金の転位組織はマルテンサイト組織の回復も著しく、等軸化が進行した明確なサブグレイン組織の形成が認められ、かつサブバウンダリー上の緻密な転位網も観察される。つまり、Fig. 6a)の場合は、転位密度 ρ が高くサブグレインの方位差 β が小さく、Fig. 6b)の場合は、 ρ が低く、 β が大きい。これら両供試材において転位下部組織が著しく異なるにもかかわらず、計測される内部応力は同等でかつ負荷応力の99%を占めるほど高い値を示す。このことから、内部応力の発現因子として定義した式(3)の項は、 ρ および β のいずれの項も因子となりうり、かつバランスよく両方の項がその転位下部組織状態(合金の耐力および試験条件に依存)に応じて寄与していることが示唆される。

従来、単相合金焼なまし材などのクリープ遷移域における転位密度の増加は内部応力の増加とみなされてきたが、あらかじめ高密度の転位が導入されている焼戻しマルテンサイト組織鋼などの場合には、すべての転位が不動転位として働くのではなく、可動転位として働く転位も多量に存在していると考えられる。Matsuoら⁹⁾は、本鋼種と類似の転位組織形態であるCr-Mo-V鋼の遷移クリープにおいて、1)クリープ速度-時間曲線の傾き $\Delta \log \dot{\epsilon} / \Delta \log t$ が-1であること、2)転位密度が減少していること、3)硬さが低下していることなどの実験的証拠から、また、調質時に導入された過剰な転位密度の減少だけで遷移クリープ域に生ずるひずみを十分に説明できることから、調質されたCr-Mo-V鋼における遷移クリープ域は熱処理により導入された過剰な転位の消滅に起因するものと報告した。また、本鋼種と同じ焼戻しマルテンサイト組織鋼においても同様な考え方に立ったAbeら¹¹⁾およびStraubら¹⁴⁾の報告がある。このう

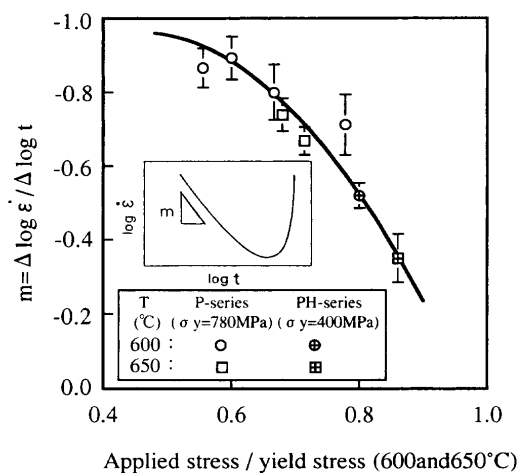


Fig. 7. Change in the slope of creep rate, $\Delta \log \dot{\epsilon} / \Delta \log t$, during transient creep stage for martensite model alloys with applied stress/yield stress (600 and 650°C).

ち、上記1)は、低温($\leq 0.4 T_m$)で生ずる対数クリープの概念に基づくもので、対数クリープでは、可動転位の消耗¹⁵⁾あるいは加工硬化¹⁶⁾によってクリープ速度が減少すると考えられている。この場合、クリープ速度は時間に反比例して減少するため、遷移クリープにおけるクリープ速度曲線の傾き $\Delta \log \dot{\epsilon} / \Delta \log t$ は-1になる。そこで、前報⁹⁾および本研究のクリープ曲線の遷移クリープに注目し、そのクリープ速度曲線の傾き $m = \Delta \log \dot{\epsilon} / \Delta \log t$ を求めた。その結果をFig. 7に示す。ここで、縦軸は遷移クリープの初期段階のクリープ速度曲線の傾き m 、横軸は公称負荷応力を試験温度の各供試材の耐力で除して規格化した値を示す。横軸のパラメータを用いることにより、耐力水準が異なる供試材も統一して整理することができる。また、図中のプロットは各合金に対して求めた傾き m の平均値および標準偏差を示したものであり、傾き m に関しては各合金間による差はないものと判断される。すなわち、傾き m に及ぼす固溶MoおよびWの影響は認められない。この図からわかるように、クリープ速度曲線の傾き m は応力依存性を示し、負荷応力が耐力に近い条件では傾き m は-0.3と小さく、横軸のパラメータで0.5以下となる負荷応力が耐力に比べて十分低い条件では、傾き m は-1に近づく。したがって、

負荷応力を耐力で除して規格化した値が0.5以下となるクリープ試験における遷移クリープにおいては、熱処理時に導入された過剰な可動転位の消耗が起こっており、これによりクリープ速度が減少しているものと推論される。一方、上述の規格化した値が0.5以上となるクリープ試験における遷移クリープにおいては、実験的証拠は得られておらず推測の域を出ないが、前述の可動転位の消耗の寄与と同時に従来考えられてきたひずみの増加に伴う式(3)に定義した内部応力の増加(加工硬化)によりクリープ速度が減少するものと推論される。

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1桁小さく、クリープ抵抗の明らかな増加が認められた。前報⁵⁾と同様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、 $\dot{\epsilon}_{m,Fe}/\dot{\epsilon}_m$ と定義した。このパラメータはいずれも最小クリープ速度を基準としており、遷移クリープの律速機構に基づき議論する必要がある。

前節で述べたように本供試材の遷移クリープはすべり律速と考えられた。転位のすべり運動がクリープを律速する場合、ひずみ速度 $\dot{\epsilon}$ は次のOrowanの式で表わされる。

$$\dot{\epsilon} = \rho b v \dots \dots \dots (4)$$

ここで、 ρ は可動転位密度、 b はバーガースベクトル、 v は転位の平均速度である。また、CottrellおよびJaswonの解析¹⁷⁾によれば、刃状転位が溶質雰囲気を引きずりながら粘性運動する場合、転位の平均速度 v と溶質雰囲気引きずり抵抗 τ の間に次の関係を導いた。

$$v = B \cdot \tau \dots \dots \dots (5)$$

ここで、 B は刃状転位の易動度で、Cottrellの理論式¹⁸⁾によると、易動度 B は

$$B = \frac{DkT}{68CN_0G^2\epsilon_b^2R_0^6b} \dots \dots \dots (6)$$

で与えられる。ここで、 D は溶質原子の拡散係数、 k はボルツマン定数、 T は絶対温度である。 C は溶質原子濃度、 N_0 は単位体積あたりの全原子数、 G は剛性率、 ϵ_b はサイズミスフィットパラメータ、 R_0 は溶媒原子の半径である。式(4)から(6)の関係よりひずみ速度 $\dot{\epsilon}$ は $D/C \cdot \epsilon_b^2$ の大きさを評価することができる。そこで、固溶溶質原子濃度 C とサイズミスフィットパラメータ ϵ_b の2乗の積、 $C \cdot \epsilon_b^2$ を用いて、上述した固溶強化量との関係を整理した。その結果をFig. 8に示す。この図に示すように、固溶強化量を $C \cdot \epsilon_b^2$ で整理すると、固溶元素の種類およびその量の多少にかかわらず、一本の直線ではほぼ整理でき、横軸の $C \cdot \epsilon_b^2$ が大きくなるに

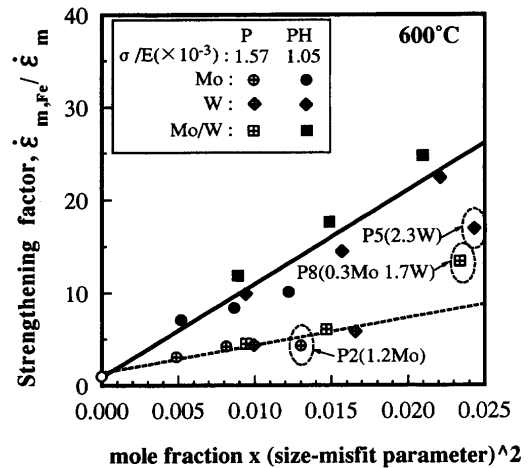


Fig. 8. Strengthening factor as a function of solute mole fraction \times (size-misfit parameter)².

伴い縦軸の固溶強化量が単調に増加することが認められる。ただし、前報⁵⁾でも報告したように、焼戻し温度条件が660°Cの供試材のW単独添加(P5)およびMo/W複合添加(P8)の高濃度側のデータは破線の回帰線からさらに高強度側へ逸脱している。

なお、Fig. 8においてP系統とPH系統で直線の勾配が異なる点については焼戻し温度条件の相異に伴うMX粒子の析出強化の差に起因していると考えている。実際にMX粒子径は、P系統：40 nmおよびPH系統：80 nm程度であり、この相異により析出強化量が異なる。MX粒子の析出強化存在下における固溶強化の効果は、フェライト単相鋼で検討したように析出強化の機構が支配的になることが確認されている⁴⁾。したがって、MX粒子の析出強化の著しいP系統のデータは固溶強化量が小さく、MX粒子の析出強化が比較的小さいPH系統のデータは固溶強化量が大きく発現することにより両者で直線の勾配が異なったものと考えられる。

まず、焼戻し温度条件が760°CのPH系統の供試材(図中黒塗り符号)は、いずれもほぼ直線の回帰線に乗り、従来の固溶強化の概念で整理できる。これら供試材は、Fig. 4a)に示したように焼戻しままの状態および今回のクリープ試験条件下で破断した試験片の範囲内では析出物としては炭化物のみでLaves相の析出は関与していない。したがって、クリープ試験中におけるLaves相の析出の影響はほとんどなく、純粋に固溶強化の寄与のみが現れたと考えられる。一方、焼戻し温度条件が660°CのP系統の供試材(図中十字符号)は、高濃度の合金を除いてはほぼ直線の回帰線に乗り従来の固溶強化の概念で整理できるが、Wの濃度の高いP5およびP8合金はこの回帰線に乗らない。なお、この破線の回帰線から高い位置に逸脱したWの高濃度側のP5およびP8合金の強化量は、破線の回帰線で見積られる固溶強化分に加えて別の強化因子が働いているものと考えられる。緒言で述べたようにこれまでの知見に基

づけば固溶強化以外に考えられる主な強化因子としては次の2点があげられる。

- (1) Laves相による析出強化
- (2) Laves相として析出する前の溶質Wによるクラスター強化

本供試材の場合は3.3節で述べたように焼戻しままの状態では析出物以外にLaves相の析出が確認されている。しかも、クリーブ途中でLaves相の析出量は増加することが認められている。しかしながら、Laves相の析出サイトは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限られており²⁾、ラス内に微細に析出するMX炭窒化物のような転位運動に対する効果的なピン止め作用は期待できない。その上、Laves相の析出量そのものの変化も、遷移クリーブ域の最小クリーブ速度を示す時点まではわずかであり、その後の加速クリーブ域で大きくなることが認められた。したがって、これらの実験的証拠からは、上記(1)の可能性は少ないものと判断される。一方、上記(2)はLaves相が析出する前の不安定相として溶質Wがラス内の母相中にGP zoneのようなクラスターを形成し、それが転位運動に対して効果的なピン止め作用があるとする強化機構である。この実験的証拠は、現状では得られていないが、Laves相の析出前の微細析出物形成に関しては、Satoら¹⁹⁾はFIM (Field Ion Microscope)およびアトムプローブを用いて600°Cにて1h時効処理したFe-18%Cr-2%Moフェライト合金中に微細析出物を観察し、これは母相の{100}面上に1原子層のクラスター状にMoが析出していることを解析し、それをMoのGP zoneと称している。このことから、高W濃度側のデータの強度側への逸脱原因は、本来の固溶強化に加えてLaves相として析出する前の溶質Wによるクラスター強化の可能性が示唆される。なお、この強化機構はLaves相が析出する前の不安定相として形成されるクラスターによるものであり、時効あるいはクリーブが進行して安定なLaves相が析出すればその強化機構は消失する。上記(2)の実験的証拠については、今後の課題であり、組織解析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ブ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ブ速度は、基準モデル合金のそれに比べて最大で約1桁小さく、クリーブ抵抗の増加が著しい。
- (2) 遷移クリーブ域における律速機構は、応力急変で

弾性変形のみが生じ、瞬間塑性ひずみは観測されず、すべり律速過程である。また、内部応力は負荷応力の99%程度を占め、 $\sigma_i \approx \sigma$ である。

(3) 負荷応力を耐力で除して規格化した値が0.5以下となるクリーブ試験の遷移クリーブにおいては、熱処理時に導入された過剰な可動転位の消耗によりクリーブ速度が減少する。

(4) 焼戻し温度条件が同一である基準モデル合金の最小クリーブ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、溶質原子濃度Cとサイズミスフィットパラメータ ϵ_b の2乗の積、 $C \cdot \epsilon_b^2$ で整理でき、 $C \cdot \epsilon_b^2$ が大きくなるに伴い単調に増加する。なお、この関係の勾配は焼戻し温度条件の相異に伴うMX粒子の析出強化の影響を受ける。さらに、焼戻し温度条件が660°Cの供試材の高W濃度側のデータはこれらの関係からさらに高強度側へ逸脱する。

(5) 上記(4)の高W濃度側のデータの高強度側への逸脱原因は、固溶強化に加えてLaves相として析出する前の溶質Wによるクラスター強化の可能性が示唆された。

終わりに、本研究を遂行するにあたり貴重な助言を頂きました九州大学の中島英治助教授に感謝の意を表します。

文 献

- 1) Y.Kadoya: The 123rd Committee (Heat-Resisting Mater. and Alloy), The Japan Society for the Promotion of Science (JSPS), Rep. No. 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) Y.Kadoya and E.Shimizu: *Tetsu-to-Hagané*, **86** (2000), 189.
- 6) H.Yoshinaga, S.Matsuo and H.Kurishita: *J. Jpn. Inst. Met.*, **48** (1984), 35.
- 7) J.A.Bailey and P.B.Hirsch: *Philos. Mag.*, **5** (1960), 485.
- 8) H.Kutsumi, A.Chino and Y.Ishibashi: *Tetsu-to-Hagané*, **78** (1992), 594.
- 9) T.Matsuo, K.Kimura, N.Ohi and M.Kikuchi: Creep and Fracture of Engineering Materials and Structures, ed. by B.Wilshire and R.W.Evans, IOM, London, (1990), 487.
- 10) Y.Kadoya and T.Goto: *ISIJ Int.*, **30** (1990), 829.
- 11) F.Abe, S.Nakazawa, H.Araki and T.Noda: *Metall. Trans. A*, **23A** (1992), 469.
- 12) H.W.King: *J. Mater. Sci.*, **1** (1966), 79.
- 13) Y.Hirakawa, M.Yamada and Y.Kadoya: The 123rd Committee (Heat-Resisting Mater. and Alloy), The Japan Society for the Promotion of Science (JSPS), Rep. No. 40 (1999), 451.
- 14) S.Straub, M.Meier, J.Ostermann and W.Blum: *VGB Kraftwerkstechnik*, **73** (1993), 646.
- 15) N.F.Mott and F.R.Nabarro: Strength of Solids, Physical Society, New York, (1948), 1.
- 16) N.F.Mott: *Philos. Mag.*, **44** (1953), 742.
- 17) A.H.Cottrell and M.A.Jaswon: *Proc. Phys. Soc.*, **A199** (1949), 104.
- 18) A.H.Cottrell: Dislocation and Plastic Flow in Crystals, Oxford University Press, London, (1953), 139.
- 19) S.Sato, O.Nishikawa and N.Igata: *J. Phys.*, **11** (1987), c6-441.