

10Cr-1Mo-1W-VNbN 鋼の軟化挙動に基づく クリープ損傷評価

石井 龍一*・津田 陽一*・藤山 一成*・木村 和成*・斎藤 潔*²

Creep Damage Estimation based on the Softening Behavior of 10Cr-1Mo-1W-VNbN Steel

Ryuichi ISHII, Yoichi TSUDA, Kazunari FUJIYAMA, Kazushige KIMURA and Kiyoshi SAITO

Synopsis : Microstructural observations were carried out on 10Cr-1Mo-1W-VNbN steels artificially deteriorated by ageing, creep and creep interrupted tests under various conditions. Martensitic lath structure was collapsed during high temperature exposure regardless of stress. The quantitative analysis of lath structure was performed by measuring lath width. The mean lath width increased with time and the increasing trend corresponded to both the creep strain and softening. The theoretical formulation of the softening was designed based on the kinetics of the dislocation structure. The formula gave quantitative correlation among the creep stress, temperature, time and hardness. The creep damage at any given condition was estimated by this formula, and the estimated result was in good agreement with the experimental value of the hardness at any creep time fraction t/tr .

Key words : martensitic lath; hardness; creep life prediction.

1. 緒言

火力発電プラントの性能向上を目的とした蒸気温度の高温化が近年積極的に進められ、この過程で優れたクリープ破断特性を有する高Crフェライト系耐熱鋼^{1,2)}が多数開発・実用化されてきた。この中には積算の運転時間がすでに80000hに達するものもあり、今後の安定運用あるいは寿命延伸を図るための計画的な保守管理を行う段階に入りつつある。

従来から多用されてきたCrMoV鋼に代表される低合金鋼については、膨大なデータを基にした劣化・損傷評価法が確立されており^{3,4)}、また近年、高温機種で多用されている改良9Cr-1Mo鋼の劣化・損傷についても活発な研究がなされている⁵⁻⁸⁾。このうち澤田ら^{5,6)}は転位密度の変化およびその結果として生じるマルテンサイトラスの回復を定量化し、また、木村ら⁷⁾は転位密度の低下を基にした軟化モデルを構築して実用的な損傷評価法を提案している。これらの研究では、高Crフェライト系耐熱鋼の強化因子として働く固溶元素や析出物の挙動ではなく、組織の基本構造をなすラスや転位に着目してこれらを損傷評価と関連付けている。また、過飽和にWを添加してクリープ破断強度を向上させた鋼においては、クリープ中に金属間化合物が不可避的にラス境界に析出し、炭化物とともにラスを被覆する⁹⁾。このような組織状態も、転位の移動・消滅を抑制してラスの回復を遅滞させる効果を有すると推察される。したがって、高Crフェライト系耐熱鋼の劣化・損傷

の解明には、母相のラス構造の変化を把握することが重要と考えられる。

一方、実機経年部品の劣化・損傷を評価する手法は実用的なことが望ましく、このためには金属組織変化に裏付けられたより簡易かつ高精度の評価方法が不可欠と考えられる。とくに高Crフェライト系耐熱鋼については、一部の鋼種を除き、多数のデータに立脚した劣化・損傷評価は現状では難しいため、鋼種によらない普遍的な手法が望まれる。

そこで本論文では、高Crフェライト系耐熱鋼の損傷評価法を確立するための基礎的知見を得るため、10Cr-1Mo-1W-VNbN鋼¹⁰⁾の単軸応力下でのクリープにともなう転位下部組織の変化と軟化を調査し、軟化モデルを構築してクリープによる損傷を定式化すること検討した。

2. 実験方法

供試鋼はタービンロータの余長部である。これらの化学組成および熱処理条件をそれぞれTable 1およびTable 2に示す。これらの焼戻し材について、839~903Kにおいて117.7~294.3MPaでのクリープ試験を行い、このうちSteel A2については、873K-196MPaおよび903K-127.5MPaの2条件におけるクリープ破断時間の20~80%でのクリープ中断材を準備した。クリープ中断時間をクリープ破断時間で除した値をクリープ損傷量と呼ぶ。また、Steel A1については873Kで最長30000h、Steel A2については873および

平成14年10月10日受付 平成14年12月24日受理 (Received on Oct. 10, 2002; Accepted on Dec. 24, 2002)

* (株)東芝 電力・産業システム技術開発センター (Power & Industrial Systems R&D Center, Toshiba Corp., 2-4 Suehiro-cho Tsurumi-ku Yokohama 230-0045)

*2 (株)東芝 京浜事業所 (Keihin Product Operations, Toshiba Corp.)

Table 1. Chemical composition of steels studied.

	C	Si	Mn	Ni	Cr	Mo	V	W	Nb	N
Steel A1	0.14	0.03	0.52	0.73	10.4	1.05	0.21	1.06	0.07	0.04
Steel A2	0.15	0.03	0.64	0.69	10.0	0.99	0.19	1.01	0.05	0.04

Table 2. Heat treatment condition of steels studied.

	Normalizing	1st tempering	2nd tempering
Steel A1	1,323K x 33h→O.Q.	843K x 33h→F.C.	933K x 49h→F.C.
Steel A2	1,323K x 5h→O.Q.	843K x 14h→A.C.	923K x 17.5h→A.C.

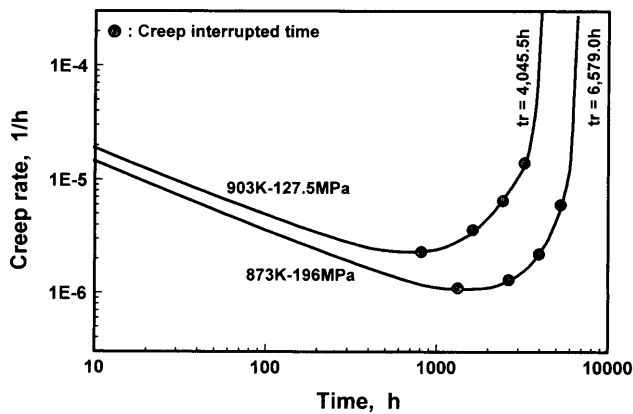


Fig. 1. Creep rate vs. time curves of Steel A2 at 873K-196 MPa and 903K-127.5 MPa.

903Kで最長10000hの時効材を準備した。

焼戻し材、クリープ中断材（以後、中断材と呼ぶ）、クリープ破断材（以後、破断材と呼ぶ）および時効材について、透過型電子顕微鏡による転位下部組織観察を実施し、撮影した写真からマルテンサイトラス（以後、ラスと呼ぶ）の短軸幅（以後、ラス幅と呼ぶ）を各試料について100~150個程度測定した。一部の試料についてはカーボン抽出レプリカを採取し、ラス内の微細析出物の個数密度を測定した。また、定置式ピッカース硬さ計を用いてこれらのピッカース硬さ(1000 gf)を計測した。

3. 結果および考察

3.1 クリープ中の転位下部組織変化

Steel A2の873K-196 MPaおよび903K-127.5 MPaでのクリープ速度-時間曲線をFig. 1に示す。クリープ中断時点は、いずれの試験条件においてもほぼ最小クリープ速度に達した時点およびそれ以降の加速クリープ域である。

Steel A2の焼戻し材の転位下部組織をFig. 2に示す。結晶粒内は直線性が高く、幅の小さいラスで構成され、ラス内には高密度の転位が観察された。本鋼の873K-196 MPaでの破断材（破断時間：6579.0h）の粒内の転位下部組織をFig. 3に示す。焼戻し材(Fig. 2)と比べラスの直線性が低下するとともにラス幅が増大し、一部は等軸のサブグレ

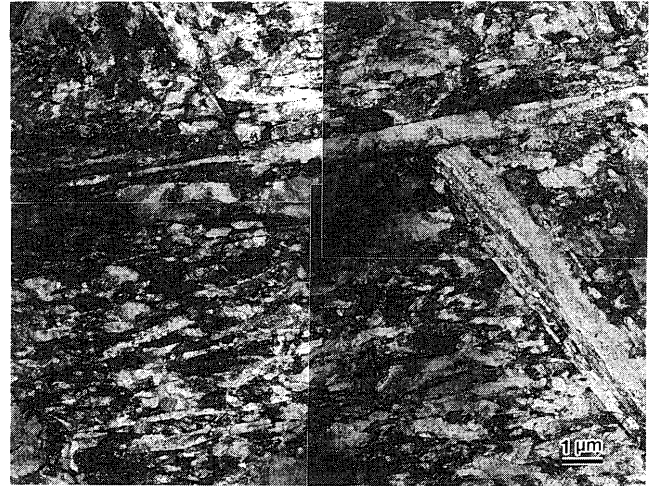


Fig. 2. TEM thin-foil micrograph of as tempered Steel A2.

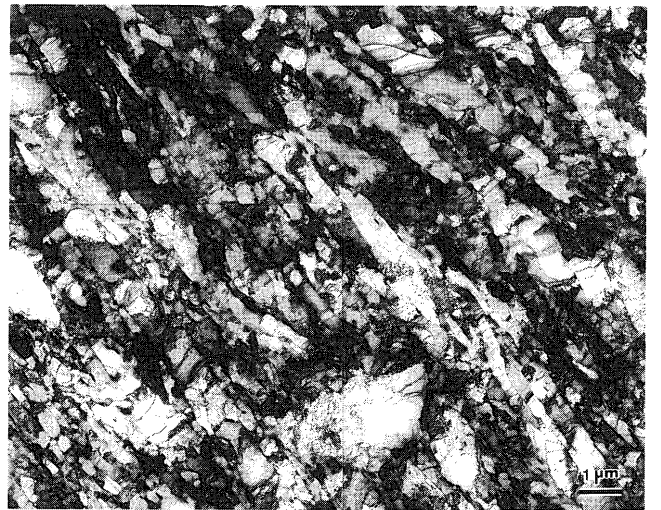


Fig. 3. TEM thin-foil micrograph of Steel A2 crept at 873K-196 MPa, tr=6579.0 h.

ンに近い状態に変化した。また、ラス内の転位は大幅に減少していた。クリープ中にラスの成長および転位密度の低下が経時的に生じていたため、このうち前者に着目し、定量化を試みた。

各中断材および破断材ごとに結晶粒内と結晶粒界近傍でFig. 2あるいはFig. 3に示したような視野を複数撮影し、これらを基にラス幅を計測した。計測結果の一例として、焼戻し材および873K-196 MPaでの破断材についての測定結果をそれぞれFig. 4およびFig. 5に示す。焼戻し材(Fig. 4)のラス幅は0.1 μm以下から0.8 μm程度までの範囲に分布し、平均では0.33 μmであった。一方、破断材(Fig. 5)では0.1 μm以下のラスも散見されたが0.4 μm以上のラスが増加し、平均では0.51 μmであった。

873K-196 MPaおよび903K-127.5 MPaでの各中断材および破断材についての測定結果をFig. 6に示す。図中に各試験条件でのクリープ曲線も併せて示した。各中断材のラス幅の平均値はクリープの進行とともに増加した。結晶粒内

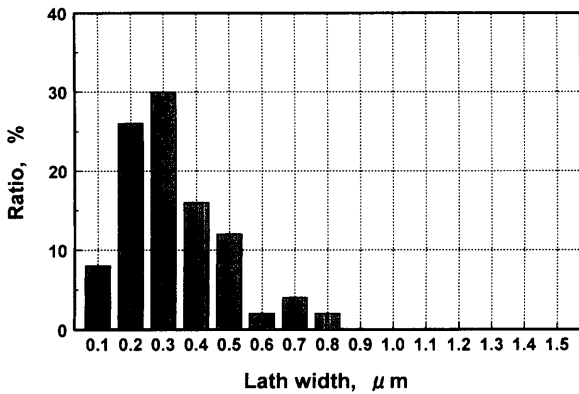


Fig. 4. Measurement result for lath width of as tempered Steel A2.

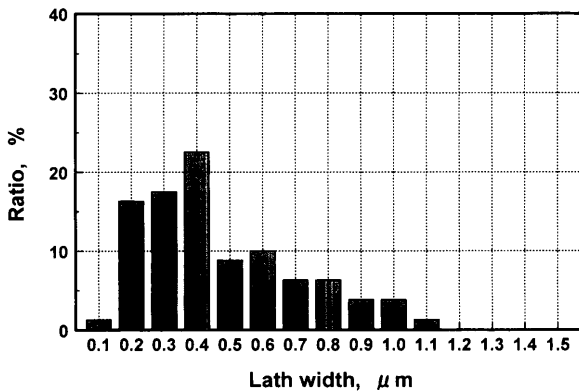


Fig. 5. Measurement result for lath width of Steel A2 crept at 873K-196 MPa, tr=6579.0 h.

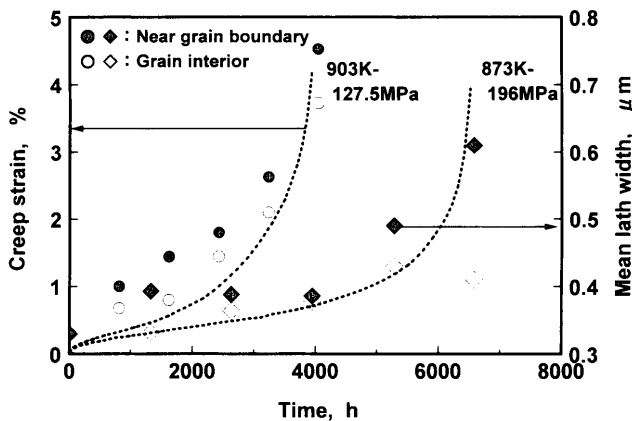


Fig. 6. Creep curves and measurement results of lath width for crept specimens.

と結晶粒界近傍のラス幅の平均値を比較すると、いずれの試験条件においても後者がわずかに大きかった。クリープ試験時間は比較的短い、木村ら¹¹⁾がCrMoV鋼において、渡部ら¹²⁾が12CrMoVW鋼において、九島ら¹³⁾が改良9Cr-1Mo鋼において明らかにしている粒界近傍での優先的な回復が、本鋼においてもわずかが確認できた。このようなラス幅の増加傾向はFig. 6に併せて示したクリープひずみの増加傾向とよい対応を示していることから、クリー

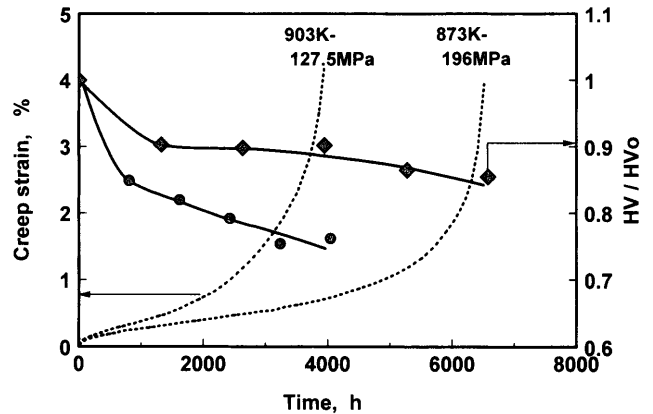


Fig. 7. Creep curves and Vickers hardness for crept specimens.

プ変形がラスの回復に支配されていることが推察される。

3.2 クリープ中の硬さ変化

3.1ではクリープ変形にともなうラス幅の増加がクリープひずみの増加とよい対応を示すことを把握した。ラス幅の増加は転位の移動、消滅にともなう回復、軟化の結果と考えられるため、本節では軟化とラス幅およびクリープひずみの相関について調査した。

Steel A2の873K-196 MPaおよび903K-127.5 MPaでの各中断材および破断材の硬さを測定した結果をFig. 7に示す。図中に各試験条件でのクリープ曲線も併せて示した。いずれの条件においても、負荷直後から最小クリープ速度に至る損傷量20%程度までの硬さ低下が比較的大きく生じ、それ以降は緩やかに軟化した。この軟化傾向は温度、応力依存性を明瞭に有するとともに、クリープひずみおよびラス幅の増加傾向とも定性的には対応していた。同様の相関をSawadaら¹⁴⁾は11Cr-2.6W-3Co-MoVNB鋼において、石井ら¹⁵⁾は改良9Cr-1Mo鋼において見出している。さらに、軟化とラスの回復に着目した例として、Abeら¹⁶⁾が9Cr-2W鋼において、澤田ら⁹⁾が改良9Cr-1Mo鋼において、それぞれラス幅もしくはラス幅の1/2乗と硬さの関係が温度、応力に依存しない直線関係となることを明らかにしている。そこで、Steel A1およびSteel A2の焼戻し材、時効材、中断材および破断材の一部について同様の整理を試みた。ラスの短軸幅を結晶粒径と見なし、Hall-Petch則で整理した結果をFig. 8に示す。本鋼においても、ラス幅と硬さの間には温度、応力に依存しない直線関係が認められた。すなわち、マルテンサイト組織を呈する鋼におけるクリープひずみの増加は鋼種によらずラス幅の増加に対応し、かつ、この増加と軟化が一義的な相関を示すことから、硬さの低下はクリープ変形を間接的に表現したものと見なせる。このように、組織変化、軟化およびクリープ変形の相関が明確になったことから、軟化の捕捉によってクリープの進行を推定することの妥当性が確認できたと考えられる。

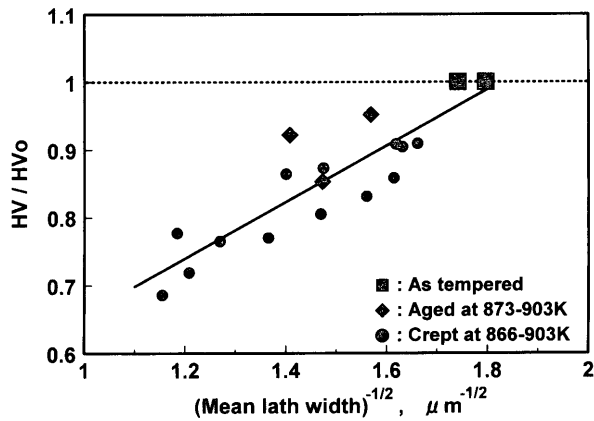
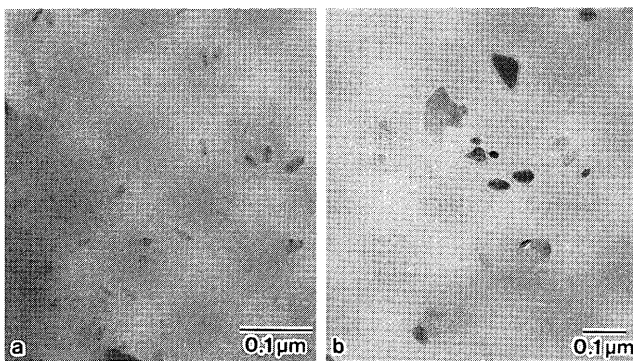


Fig. 8. Hall-Petch plot of Vickers hardness for as tempered, aged and crept specimens.



a) As tempered. b) Creep interrupted at 873K-196 MPa, $t_i=1326$ h.

Fig. 9. Carbon extracted replicas of Steel A2.

3.3 クリープ中の微細析出物の変化

マルテンサイト組織を呈する鋼の材質劣化は、転位の移動・消滅にともなう回復と析出物の形態変化が重畳して生じると考えられるが、3.1および3.2では析出物の影響を考慮していない。しかし、Williamsら¹⁷⁾あるいはBoltonら¹⁸⁾は、焼戻しベイナイト組織を呈するCrMoV鋼のクリープ損傷が析出物の粗大化にも起因することを報告している。また、高Crフェライト系耐熱鋼についても、ラス内の微細な析出物による転位の移動抑制効果については報告例が多い。そこで、ラス内の微細析出物を定量化して、これらと軟化およびラス幅の増加の相関について検討した。

なお、ラス境界上の析出物による回復抑制効果も定性的に示されている⁹⁾が、これらの析出形態や析出量はラス幅の経時的な増加現象の程度を直接的に支配する要因のひとつと考えられるため、ここではラス内の微細析出物に着目した。

Steel A2の焼戻し材およびクリープ中断材のカーボン抽出レプリカ組織の一例をFig. 9に示す。これらの写真を基に、ラス内と考えられる視野に限定して析出物の個数密度を計測した結果をFig.10に示す。図中の縦軸は各試料における析出物の個数密度を焼戻し材の値で除したものであ

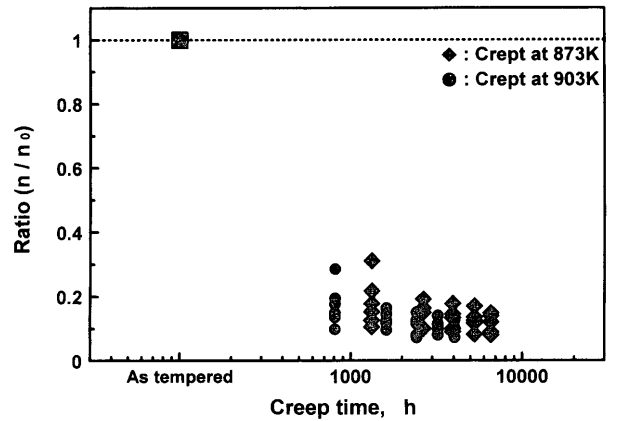


Fig. 10. Change of the number of fine precipitates in lath during creep.

る。なお、個数密度算出に当たっては、そのサイズが最大でも0.5 μmに満たない析出物を対象とし、その種類は主としてM₂XおよびMXである¹⁹⁾。観察面積は限られるものの、ラス内の個数密度はクリープ条件によらず焼戻し後から1000 h程度の一桁程度低下し、以後の変化はほとんどなかった。これに対してラス幅は全クリープ域にわたり緩やかに増加しており(Fig. 6)、析出物の個数密度の変化傾向とは対応していない。また、硬さは損傷量20%までに比較的大きく低下するが、それ以降も破断に至るまで緩やかに低下しており(Fig. 7)、個数密度の変化との明確な対応は見出せなかった。

これらのことから、ラス内の析出物が軟化やラス幅の増加現象に及ぼす影響は、無視できないもののその程度は小さいと推察され、析出物の影響は母相の回復の結果として生じるラス幅の増加現象に含まれているものと考えられる。析出物の挙動を見かけ上考慮しなくてもクリープ損傷の推定が可能であるとの考えに十分な妥当性が見出せる。

3.4 クリープ中の軟化の推定

3.1~3.3における結果からは、クリープ中の転位の移動・消滅にともなう回復の結果としてラスの成長および軟化が生じると推察された。そこで、転位の移動・消滅の時間変化を熱活性化課程と考え、クリープによる軟化モデルを構築して、硬さとクリープ損傷量の関係を表記することを試みた。

澤田ら⁹⁾は改良9Cr-1Mo鋼において、硬さHVと転位密度ρの関係が実験的に(1)式で表されることを明らかにしている。3.2に示した硬さとラスの回復の相関からは、鋼種によらず同様の関係が成り立つと考えられる。

$$HV = R_0 + \alpha \cdot \ln \rho \dots \dots \dots (1)$$

一方、転位密度ρの変化速度は次式で表される²⁰⁾。

$$d\rho/dt = A_1 \rho - A_2 \rho^2 \dots \dots \dots (2)$$

ただし、A₁, A₂: 定数。

(2)式の右辺第1項は転位の増殖項、第2項は転位の回復項を表す。この種の鋼は調質熱処理後に転位密度が最も高い状態にあり、クリープ中には右辺第2項の回復項が支配的になるものと考え、第1項を無視した上で A_2 の温度・応力依存性を考慮して次のように表す²¹⁾。

$$dp/dt = -\beta(\sigma/E)^v \exp(-Q_p/RT)\rho^2 \dots \dots \dots (3)$$

ここで、活性化エネルギー Q_p は、本鋼に類似の12Cr鋼の値²²⁾を用いて500 kJ/molとした。(3)式を時間 t について積分し(1)式に代入すると、硬さの評価式として次式を得る。

$$HV = R_0 - \rho \cdot \ln \{ \exp((R_0 - HV_0)/\alpha) + \beta(\sigma/E)^v \exp(-Q_p/RT) \cdot t \} \dots \dots \dots (4)$$

ここで、 E : ヤング率(MPa), R : ガス定数(J/mol/K), HV_0 : 初期硬さ。(4)式は本鋼の任意の温度、応力におけるクリープ時間 t と硬さ HV の間の一般的な関係を与えたものだが、(4)式には未知定数として v および β を含むため、これらを定めるために、次のような線形形式に書き直した。

$$Y = v \ln(\sigma/E) + \ln \beta \dots \dots \dots (5)$$

ただし、

$$Y = \ln \{ \exp((R_0 - HV)/\alpha) - \exp((R_0 - HV_0)/\alpha) \} + (Q_p/RT) - \ln t \dots \dots \dots (6)$$

(5)式は(6)式の Y とヤング率 E で規格化した応力 σ との間に直線関係が成り立つことを示している。そこで、873K-196 MPaと903K-127.5 MPaにおけるクリープ中断材と破断材のデータを用いて回帰解析により未知定数 v および β を定めた。この結果をFig.11に、また、決定した定数を用いて(4)式を硬さとクリープ損傷量の関係として表した推定線を実測値と併せてFig.12に示す。

(4)式による推定線は実測値の変化傾向を概ね近似しており、本鋼のようにクリープ中の析出形態の変化が明確に生じる鋼¹⁹⁾であっても、上述のような軟化モデルを基にし

たクリープ損傷表記が可能であった。これらの結果は、この種の鋼の材質劣化が本質的にはラスの回復によって生じるものであり、析出物のクリープ中の形態変化や析出挙動はすべてラスの回復現象の促進あるいは抑制に含まれることを示唆していると考えられる。

なお、(4)式を基にすると、本鋼の任意の温度、応力、初期硬さにおける硬さとクリープ損傷量の関係を推定することが可能である。例えば、初期硬さ $HV_0=300$ を有する本鋼の873Kでの任意の応力における推定曲線をFig.13に、

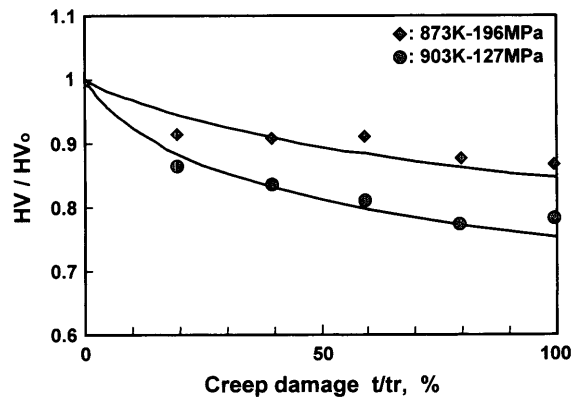


Fig. 12. Comparison between creep damage estimation curves and test results.

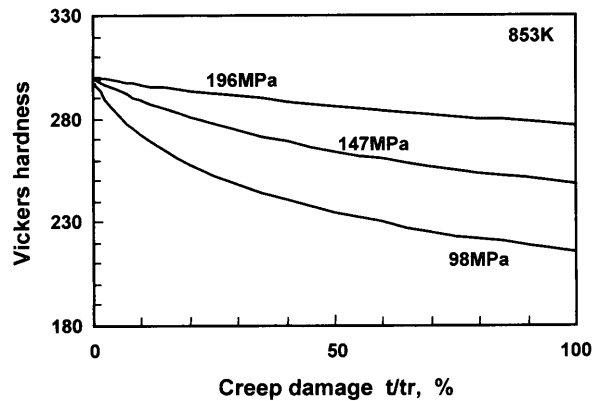


Fig. 13. Creep damage assessment curves at several creep stress.

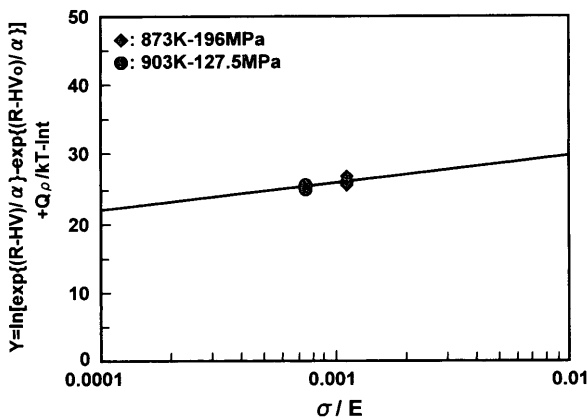


Fig. 11. Result of regression analysis.

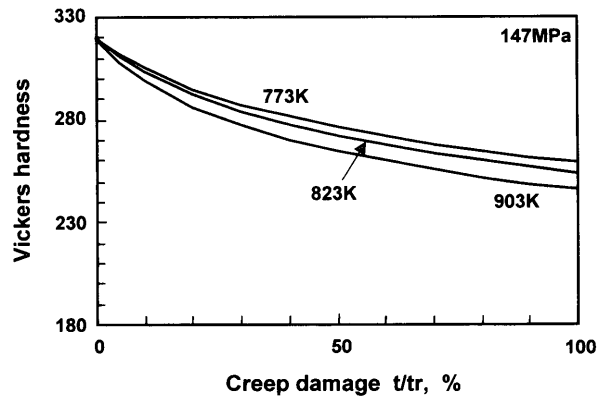


Fig. 14. Creep damage assessment curves at several creep temperature.

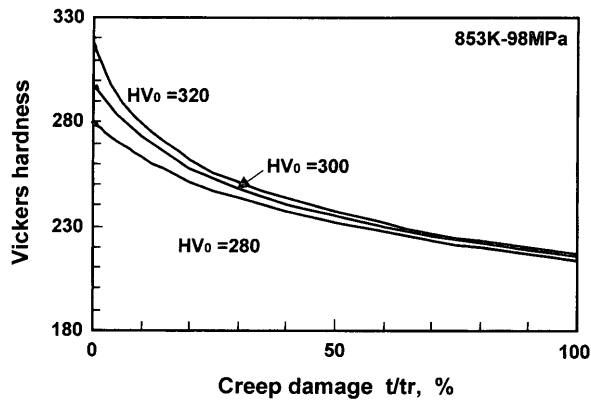


Fig. 15. Creep damage assessment curves for several initial hardness.

初期硬さ $HV_0=320$ を有する本鋼の任意の温度における 147 MPa での推定曲線を Fig.14 に、任意の初期硬さにおける 853K-98 MPa での推定曲線を Fig.15 にそれぞれ示す。これらの計算結果の妥当性は実機経年部品の実測データで検証され、また、Fig.11 から得られる定数 ν および β の値はデータの拡充とともに変更される必要があるが、種々の条件下で使用される実機部品のクリープ損傷を簡易的に把握できる手法のひとつとして、本推定法は有用と考えられる。

4. 結論

10Cr-1Mo-1W-VNbN 鋼のクリープにともなう転位下部組織の変化と軟化の関係を調査し、軟化モデルの構築により任意の温度・応力条件におけるクリープにともなう硬さ低下を表記することを試みた。本研究を通して得られた知見を以下にまとめる。

(1) 焼戻し後に形成したマルテンサイトラスはクリープによって幅が増加し、その増加傾向はクリープひずみの増加とよい対応を示した。

(2) クリープあるいは時効にともない軟化が生じ、その軟化傾向はラス幅およびクリープひずみの増加傾向とよい対応を示した。

(3) ラス内の微細析出物の密度はクリープの初期段階で大幅に低下し、その後の低下はわずかであった。この変化はクリープ中のラス幅の増加や軟化とは対応していな

かった。

(4) 転位密度と硬さの相関を基に軟化モデルを構築した結果、析出物の影響を見かけ上考慮せずに、任意の温度、応力、初期硬さにおけるクリープにともなう軟化を表記できた。

(5) 推定した損傷評価曲線の精度向上は今後の課題だが、高 Cr フェライト系耐熱鋼の簡易かつ実用的な劣化・損傷評価手法を確立するための基礎的知見を得ることができた。

文 献

- 1) T.Fujita: *Tetsu-to-Hagané*, **76** (1990), 1053.
- 2) F.Masuyama: *Tetsu-to-Hagané*, **80** (1994), 587.
- 3) T.Ookoda: *Therm. Nucl. Power (Karyoku Genshiryoku Hatsuden)*, **46** (1995), 362.
- 4) K.Fujiyama, K.Kimura, M.Muramatsu, E.Tsunoda and H.Aoki: *J. Soc. Mater. Sci., Jpn. (Zairyo)*, **37** (1988), 315.
- 5) K.Sawada, K.Maruyama, R.Komine and Y.Nagae: *Tetsu-to-Hagané*, **83** (1997), 466.
- 6) K.Sawada, M.Takeda, K.Maruyama, R.Komine and Y.Nagae: *Tetsu-to-Hagané*, **84** (1998), 580.
- 7) K.Kimura, K.Fujiyama, R.Ishii and K.Saito: *Trans. Jpn. Soc. Mech. Eng.*, **66A** (2000), 1404.
- 8) T.Ito, I.Nonaka, S.Kihara and H.Umaki: Proc. 36th Symp. on Strength of Materials at High Temperatures, JSMS, Kyoto, (1998), 1.
- 9) R.Ishii, Y.Tsuda and M.Yamada: *Steel Forgings Second Volume, ASTM STP 1259, ASTM, PA*, (1997), 317.
- 10) M.Yamada, O.Watanabe, Y.Yoshioka and M.Miyazaki: *Tetsu-to-Hagané*, **76** (1990), 1084.
- 11) K.Kimura, T.Matsuo, M.Kikuchi and R.Tanaka: *Tetsu-to-Hagané*, **72** (1986), 474.
- 12) T.Watanabe, Y.Monma, T.Matsuo and M.Kikuchi: 123rd Committee on Heat Resisting Metals and Alloys Rep., **30** (1989), 1.
- 13) H.Kushima, K.Kimura and F.Abe: *Tetsu-to-Hagané*, **85** (1999), 841.
- 14) K.Sawada, M.Takeda, K.Maruyama, R.Ishii and M.Yamada: Proc. 6th Liege Conf. on Materials for Advanced Power Engineering 1998, Part I, Forschungszentrum Jülich GmbH, Jülich, (1998), 575.
- 15) R.Ishii, K.Kimura, K.Fujiyama, S.Hongo and K.Saito: *J. High Press. Inst. Jpn. (Atsuryoku Gijyutu)*, **38** (2000), 4.
- 16) F.Abe, S.Nakazawa, H.Araki and T.Noda: *Metall. Trans. A*, **23A** (1992), 469.
- 17) K.R.Williams and B.J.Cane: *Mater. Sci. Eng.*, **38** (1979), 199.
- 18) C.J.Bolton, B.F.Dyson and K.R.Williams: *Mater. Sci. Eng.*, **46** (1980), 231.
- 19) R.Ishii, Y.Tsuda, M.Yamada and K.Kimura: *Tetsu-to-Hagané*, **88** (2002), 36.
- 20) F.Dyson and M.Mclean: *ISIJ Int.*, **30** (1990), 802.
- 21) K.Fujiyama, T.Iseki, A.Komatsu and N.Okabe: *Mater. Sci. Res. Int.*, **3** (1997), 237.
- 22) 丸山公一、中島英治: 高温強度の材料科学、丸山公一編、内田老鶴圃、東京、(1997), 125.