

9~12% Crフェライト系耐熱鋼の微細構造と 粒界析出物

木村 恵*・山口 弘二*・早川 正夫*・小林 一夫*

Microstructure and Grain Boundary Precipitates in 9~12% Cr Ferritic Heat-resisting Steels

Megumi KIMURA, Koji YAMAGUCHI, Masao HAYAKAWA and Kazuo KOBAYASHI

Synopsis : Observation of electropolished surface by FE-SEM revealed a multiscale structure composed of prior austenitic grains, packets, blocks and precipitates for ferritic heat-resisting steels. After the creep-fatigue tests the microstructure showed little change except for the precipitate's size and density. Drastic changes of dislocation subgrains within the block were observed by TEM. Occupancy of the precipitates on prior austenitic grain boundaries was newly proposed as an index of creep-fatigue damage.

Key words: multiscale structure; precipitates; ferritic heat-resisting steels; creep-fatigue.

1. 緒言

著者らは、これまで焼戻しマルテンサイト組織をもつ11種類の9~12%高クロムフェライト系耐熱鋼について、そのクリープ疲労寿命特性を評価してきた。その結果、材料のクリープ疲労寿命特性は、クリープ破断強度が高く、クリープ破断延性（絞り）が大きい材料ほど優れていることを明らかにした¹⁻³⁾。その破壊形態は、クリープ疲労寿命が長い材料ほど粒内破壊的であり、クリープ疲労寿命が短い材料ほど粒界破壊的であることを明らかにした¹⁾。

従来から、焼戻しマルテンサイト組織の旧オーステナイト(γ)粒界は炭化物の優先的な析出サイトとして働き、その析出状態と焼戻し脆性などの特性との関係が議論されている⁴⁻⁶⁾。このような観点から、本研究では、典型的な高クロムフェライト系耐熱鋼である3種類について粒界析出物の定量的評価を行い、クリープ疲労寿命特性と関連づけを試みた。今回は、電解研磨面を高分解能電界放射型走査電子顕微鏡 (FE-SEM) で観察して、粒界析出物の状態を定量的評価する手法⁷⁻⁹⁾を用いた。また、内部転位組織は透過電子顕微鏡 (TEM) で観察した。

9~12% Crフェライト系耐熱鋼は、クリープ破断強度が比較的高く、かつ熱膨張係数がオーステナイト系ステンレス鋼に比べ著しく低い。Mo強化のMod.9Cr-1Mo鋼は既に実用化され、最近ではW強化の12Cr-2W鋼などが開発され、実用に供され始めた¹⁰⁻¹²⁾。

鋼の焼戻しマルテンサイト組織は、Fig. 1の模式図のように、旧 γ 粒界、パケット、ブロック、ラスから構成され

ている^{7-9,13)}。本研究では、フェライト系耐熱鋼の焼戻しマルテンサイト組織の多階層構造を明らかにすることも目的の1つである。

2. 実験方法

2.1 供試材

組織観察用材料として、前報¹⁻³⁾の供試材のうち、Table 1とTable 2に示す3材料を用いた。12Cr-2W鋼のパイプ材、板材およびボロン添加9Cr-3W-B鋼板材である。Table 1が化学成分、Table 2が熱処理条件等である。12Cr-2Wパイプ材は、火力発電プラントの主蒸気管に加工された厚肉管である¹⁴⁾。ボロン添加9Cr-3W-B板材は、650°C超々臨界

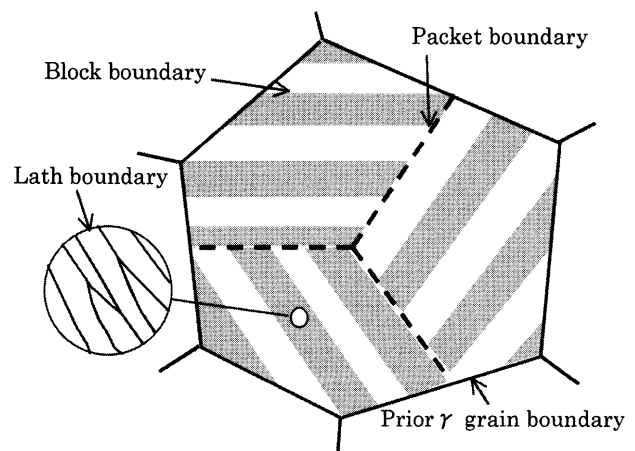


Fig. 1. Schematic drawing of tempered martensitic microstructure.

Table 1. Chemical compositions of the materials.

Material	Form	C	Si	Mn	Cu	Ni	Cr	Co	W	Mo	V	Nb	N	B	Fe
12Cr-2W	pipe	0.14	0.26	0.65	0.74	0.4	11.03	-	1.95	0.29	0.2	0.07	0.06	-	Bal.
12Cr-2W	plate	0.12	0.28	0.63	0.98	0.35	10.7	-	1.9	0.36	0.22	0.06	0.076	-	Bal.
9Cr-3W-B	plate	0.078	0.30	0.51	-	-	8.99	3.01	2.91	-	0.19	0.05	0.0034	0.0139	Bal.

Table 2. Heat treatment of the materials.

Material	Form	Normalizing	Tempering	Prior γ grain diameter(μ m)
12Cr-2W	pipe	1323K/1h AC	1053K/6h AC	150~200
12Cr-2W	plate	1323K/1.7h AC	1043K/6h AC	30~50
9Cr-3W-B	plate	1353K/1h AC	1073K/1h AC	150~200

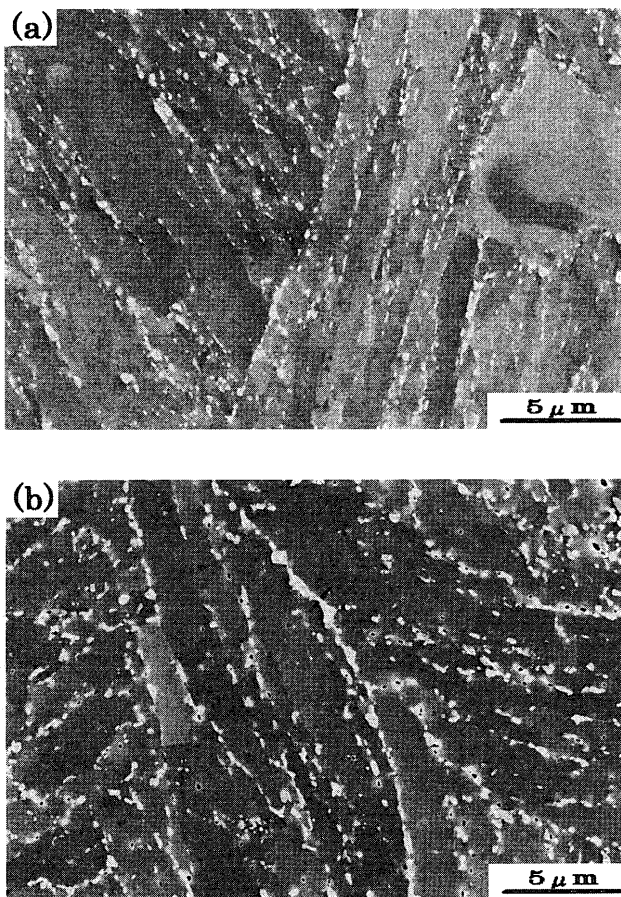


Fig. 2. FE-SEM images of 12Cr-2W pipe steel. (a) Virgin. (b) After creep-fatigue test.

圧発電プラント用に開発された材料である^{12,15)}。旧 γ 粒径は、12Cr-2W板材が30~50 μ m、12Cr-2Wパイプ材と9Cr-3W-B板材は約150~200 μ mである。

供試材の高温引張、クリーブ破断およびクリーブ疲労特性は前報¹⁻³⁾に示した。クリーブ疲労試験条件は試験温度650°C、引張側ひずみ保持台形波、保持時間3時間、全ひずみ範囲1%、立ち上がりのひずみ速度 5×10^{-4} /sであり、その結果クリーブ疲労破損繰返し数(寿命回数)は、それぞれ12Cr-2Wパイプ材、12Cr-2W板材、9Cr-3W-B板材

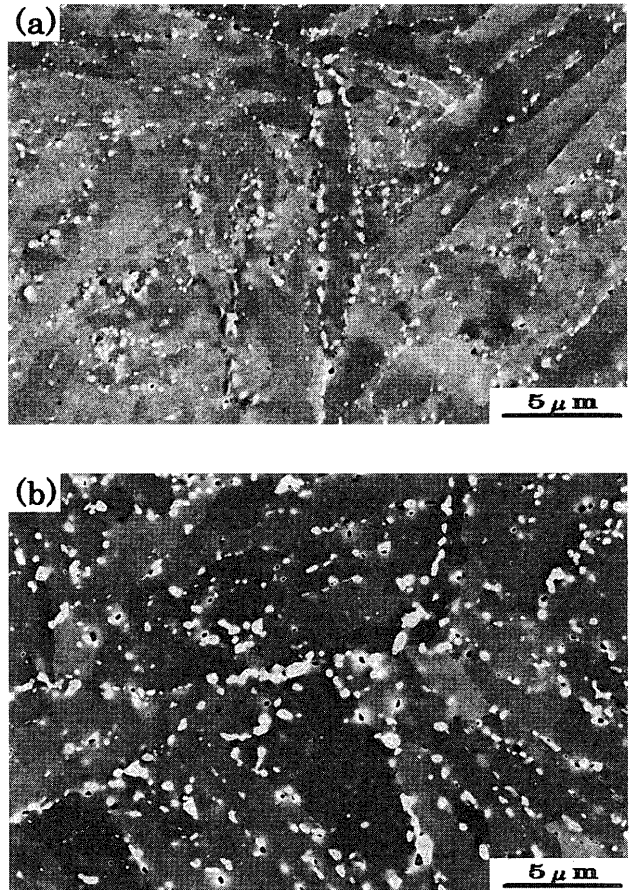


Fig. 3. FE-SEM images of 12Cr-2W plate steel. (a) Virgin. (b) After creep-fatigue test.

で、309, 568, 1024回であった¹⁻³⁾。

2.2 組織観察方法

FE-SEM観察用の試料は、試験前、およびクリーブ疲労試験後に、荷重軸長手方向に沿って厚さ1mmの薄片を切り出し、パフ研磨後、電解研磨で仕上げた。電解研磨条件は、電解液が8%過塩素酸、10%ブチルアルコール、70%エタノール、12%蒸留水溶液で、電圧は40Vである⁷⁻⁹⁾。これは垂直分解能が高いFE-SEMで観察するため、結晶方位、析出物等に依存する僅かな表面凹凸を作る方法である。

TEM観察用の試料は、同じく試験前、試験後に荷重軸長手方向に垂直に切り出し、Twin Jet電解研磨法で薄片にした。電解液は5%過塩素酸、95%酢酸溶液を用いた。

3. 結果

3.1 組織観察結果

Fig. 2, 3 および 4 にそれぞれ12Cr-2Wパイプ材, 板材および9Cr-3W-B板材の試験前, クリープ疲労試験後のFE-SEM写真を示す。また, Fig. 5, 6, 7に, それぞれ12Cr-2Wパイプ材, 板材および9Cr-3W-B板材の試験前, クリープ疲労試験後のTEM写真を示す。すべて (a) が試験前, (b) が試験後である。

最初に, フェライト系耐熱鋼の焼戻しマルテンサイト組織の多階層構造を見てみる。典型的な多階層構造として Fig. 2(b) の写真を模式的に示したのが Fig. 8 である。中央縦に大きな析出物が並んでいるのが旧 γ 粒界, 析出物に囲まれたやや細長い領域がブロック, この細長いブロックの方向が異なる境界がポケットであると考えられる。ブロックの中は, FE-SEMでは確認できないが, TEMで見られるようなサブグレイン (ラス) 組織があると考えられる。なぜならば, 旧 γ 粒界, ポケット, ブロックは大角粒界, サブグレイン (ラス) は小角粒界であるため, FE-SEMでは大角粒界までしか見えず, TEMではじめて小角粒界のサブグレイン (ラス) が見られる。ただし, 析出物に注目して観察するには, 転位などの影にならないFE-SEM像が好都合である。

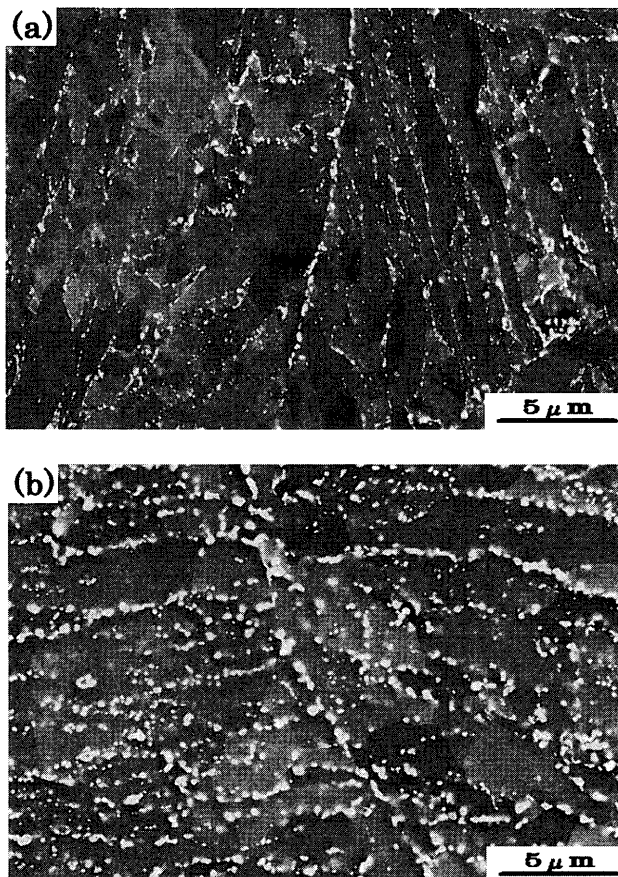


Fig. 4. FE-SEM images of 9Cr-3W-B plate steel. (a) Virgin. (b) After creep-fatigue test.

FE-SEM像では3材料とも, 試験前より試験後の方が旧 γ 粒界上あるいは粒内の析出物の密度, 大きさに変化が認められるが, ブロックサイズは, 材料, および試験前後で大きな違いはなく, いずれも短軸方向のブロック幅は, 約2~3 μm 程度である。

一方, TEM像においては, 試験前では材料間に大きな違いはないが, 試験後には転位が再配列, 回復して, 数倍大きく発達したサブグレインに変化する。12Cr-2Wパイプ材のサブグレインの径は2~3 μm でブロック幅に近い。12Cr-2W板材, 9Cr-3W-B板材のサブグレイン径は1~2 μm で等軸的である。9Cr-3W-B板材の試験後はサブグレイン内の析出物密度が高くなり, 転位と絡み合っている様子が窺われる。

3.2 粒界析出物の定量的評価

Fig. 2, 3 および 4 の試験後 (b) の各写真を比較してみると, 12Cr-2Wパイプ材の旧 γ 粒界上の析出物 {Fig. 2(b)} 密度は, 他の2つに比べ高く, 連続的に並んでいる傾向がある。そこで, 析出物による粒界占有率 f_γ を Fig. 9 に示すような定義で, $f_\gamma = \sum (l_\gamma / L_\gamma)$ から求めた。ここで l_γ は個々の析出物の長さ, L_γ は粒界長さである。

各材料の旧 γ 粒界上の析出物占有率は, 15視野以上の

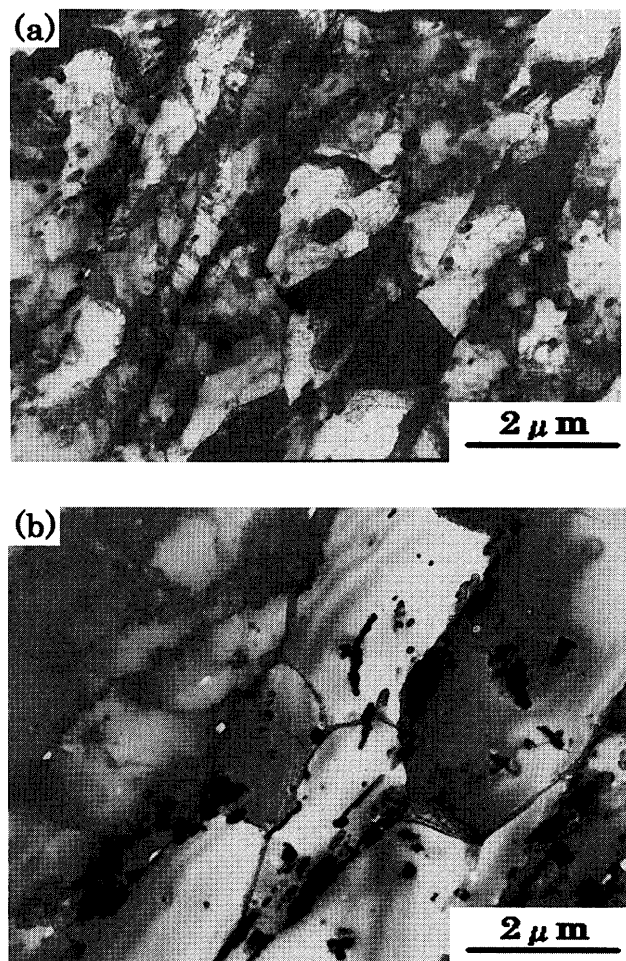


Fig. 5. TEM images of 12Cr-2W pipe steel. (a) Virgin. (b) After creep-fatigue test.

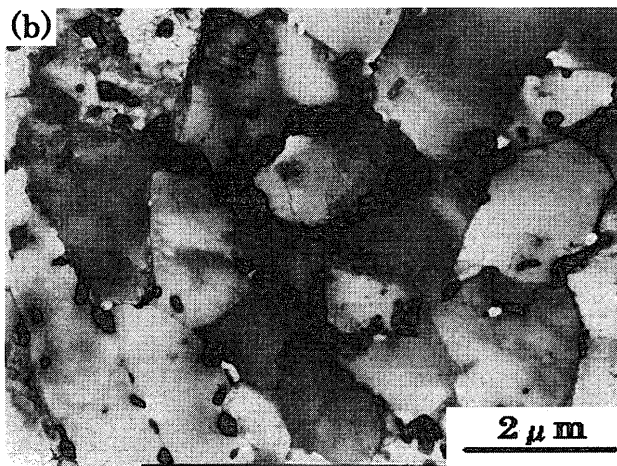
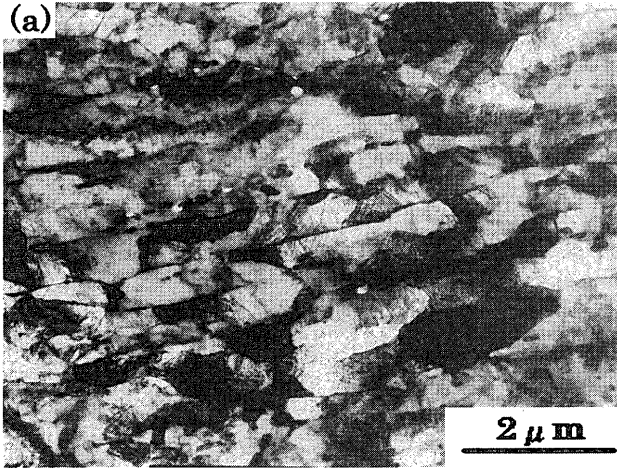


Fig. 6. TEM images of 12Cr-2W plate steel. (a) Virgin. (b) After creep-fatigue test.

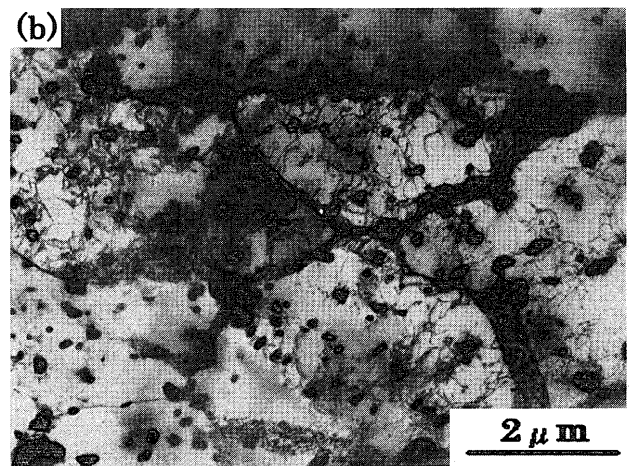
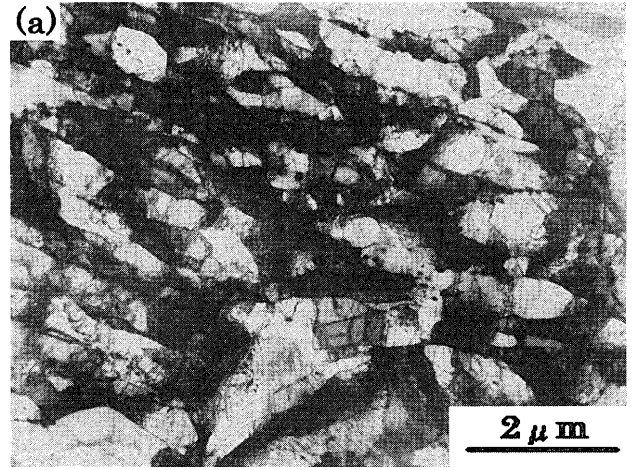


Fig. 7. TEM images of 9Cr-3W-B plate steel. (a) Virgin. (b) After creep-fatigue test.

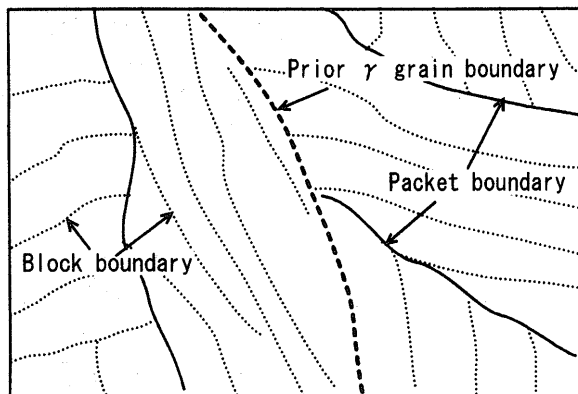


Fig. 8. Schematic drawing of FE-SEM image of Fig. 2(b).

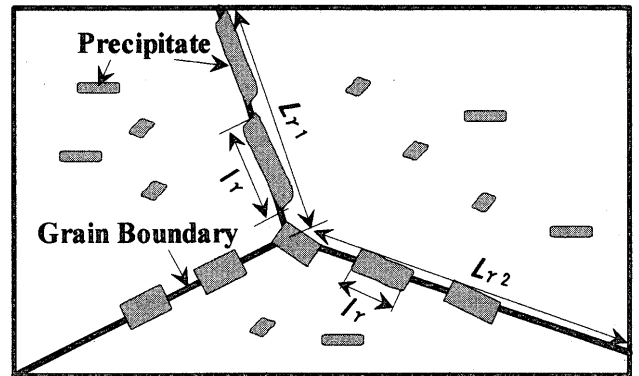


Fig. 9. Schematic drawing of precipitates on prior austenitic grain boundaries.

FE-SEM 写真から求めた。Fig.10 は各視野ごとに求めた旧 γ 粒界上の析出物占有率をヒストグラムで示したものである。平均値を図中の矢印で示した。試験前は3材料とも50%前後で平均値に差はなく、試験後特に12Cr-2Wパイプ材の析出物占有率だけが約70%と高くなっている。

4. 考察

クリープ疲労試験後の FE-SEM, TEM 像を観察した結果、旧 γ 粒界上の析出物占有率が、材料間で異なることがわかった。高クロム W 強化フェライト系鋼の粒界析出物は、主に $M_{23}C_6$ と Fe_2W (ラーベス相) であると言われている^{12,14,15}。粒界析出物は、粒界本来の結合力を低下させ

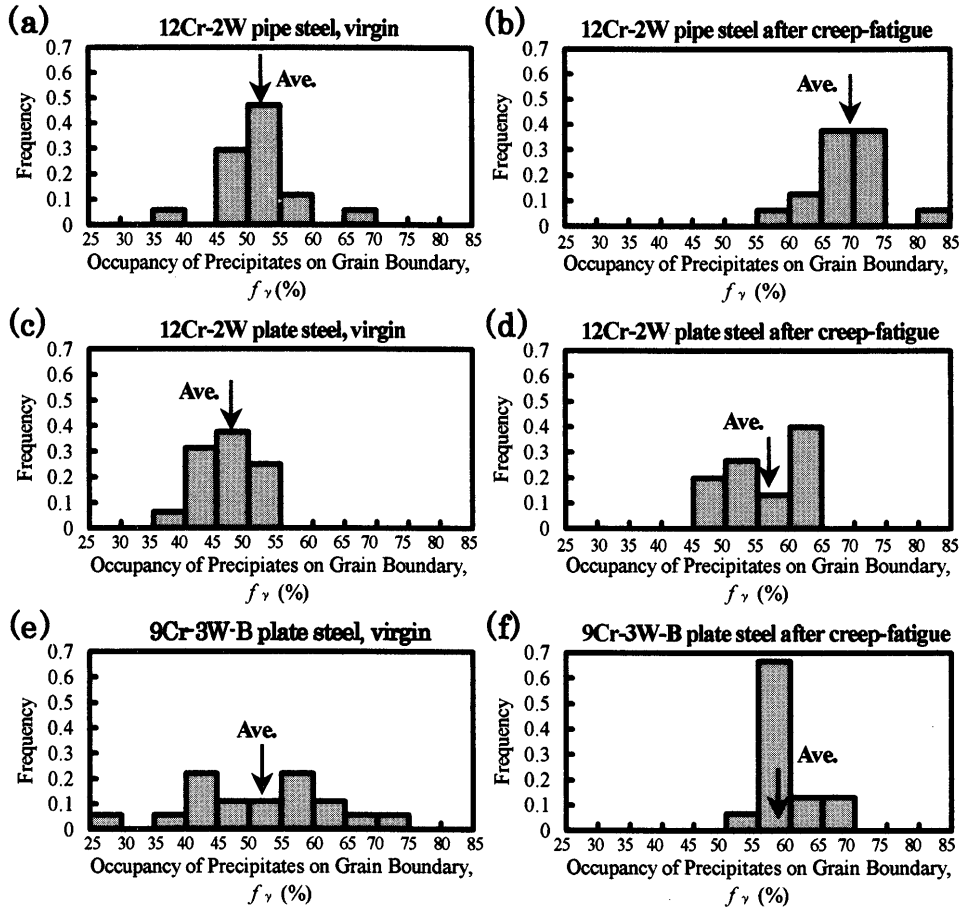


Fig. 10. Occupancy of precipitates on prior austenitic grain boundaries.

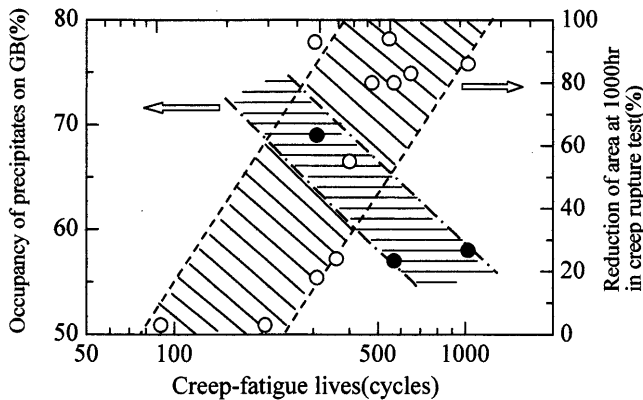


Fig. 11. Relationships between creep-fatigue life and occupancy of precipitates or creep-rupture ductility.

るものと考えられるため、粒界占有率は、粒界破壊のしやすさ、強いてはクリープ疲労寿命、あるいはクリープ疲労損傷の指標となりうるであろう。実際、各材料のクリープ疲労寿命(回数)に対して、粒界析出物占有率、および材料のクリープ破断延性値(ここでは1000時間クリープ破断の破断絞りを採用)の関係をプロットするとFig.11のようになる。従来からクリープ疲労寿命は、この図の寿命と延性の関係のようにクリープ破断延性値に依存する。別の言葉で言えばクリープ破断延性値、クリープ疲労寿命はクリープ、クリープ疲労の粒界破面率と相関がある¹⁻³⁾。さ

らにFig.11から、高温用フェライト鋼の粒界破壊特性は析出物の占有率によって決まるため、クリープ疲労寿命と析出物占有率の間にも相関があることがわかる。すなわち、焼戻しマルテンサイト組織鋼において粒界の析出状態が焼戻し脆性⁴⁻⁶⁾と相関があったように、今回定量化された析出物の粒界占有率は、粒界破壊、クリープ破断延性、さらにクリープ疲労寿命まで支配する重要因子であると考えられる。

長谷川ら¹⁶⁾は最近、高クロムフェライト系鋼の高温クリープにおいてブロック境界の析出物占有率が転位回復の抑制に有効に働き、クリープ破断強度の低下を抑制していることを明らかにした。今回のクリープ疲労においても、ブロック境界の幅はほとんど変化せず、転位回復(サブグレインの成長)に対する強固な壁として働いているようである。しかし、クリープ破断延性、破壊形態、およびクリープ疲労寿命に対しては旧 γ 粒界上の析出物占有率が重要な役割を果たしていると考えられた。

5. 結言

3種類のフェライト系耐熱鋼について、クリープ疲労試験前後の微細組織をFE-SEM, TEMで観察した結果、以下のことがわかった。

(1) フェライト系耐熱鋼の焼戻しマルテンサイト組織は、旧 γ 粒界、パケット境界、ブロック境界から成る多階層構造を示すことがわかった。

(2) クリープ疲労試験前後で析出物の大きさ、密度は変化したが、上述の多階層構造の変化は顕著に起こらないことがわかった。

(3) クリープ疲労試験前後で大きく変化した内部組織は、ブロック内のサブグレインの粒径であった。試験後のサブグレイン径は、ブロック幅程度(2~3ミクロン)まで回復成長していた。

(4) クリープ疲労の粒界破壊の指標として、析出物の旧 γ 粒界上に占める割合、粒界占有率を新たに定義した。

文 献

- 1) M.Kimura, K.Kobayashi and K.Yamaguchi: *Tetsu-to-Hagané*, **87** (2001), 508.
- 2) M.Kimura, K.Kobayashi and K.Yamaguchi: *J. High Press. Inst. Jpn.*, **40** (2002), 262.
- 3) M.Kimura, K.Kobayashi and K.Yamaguchi: *Mater. Sci., Res. Int.*, **9** (2003), 50.
- 4) R.M.Horn and R.O.Ritchie: *Metall. Trans. A*, **9A** (1978), 1039.
- 5) N.Bandyopadhyay and C.J.McMahon, Jr.: *Metall. Trans. A*, **14A** (1983), 1313.
- 6) G.Krauss and C.J.McMahon, Jr.: *Martensite*, ed. by G.B.Olson and W.S.Owen, ASM International, New York, (1992), 295.
- 7) M.Hayakawa, S.Terasaki, T.Hara, K.Tsuzaki and S.Matsuoka: *J. Jpn. Inst. Met.*, **66** (2002), 745.
- 8) M.Hayakawa, T.Hara, S.Matsuoka and K.Tsuzaki: *J. Jpn. Inst. Met.*, **64** (2000), 460.
- 9) M.Hayakawa, S.Matsuoka and K.Tsuzaki: *J. Jpn. Inst. Met.*, **65** (2001), 734.
- 10) The EPRI/National Power Conference, *New Steels for Advanced Plant up to 620°C*, ed. by E.Metcalf, Soc. Chem. Indus., London, (1995).
- 11) F.Masuyama: The EPRI/National Power Conference, *New Steels for Advanced Plant up to 620°C*, ed. by E.Metcalf, Soc. Chem. Indus., London, (1995), 98.
- 12) F.Abe, M.Igarashi, S.Wanikawa, M.Tabuchi, T.Itagaki, K.Kimura and K.Yamaguchi: Proc. 5th Int. Charles Parsons Turbine Conf., Parsons 2000 Advanced Materials for 21st Century Turbines and Power Plant, ed. by A.Strang, W.M.Banks, R.D.Conroy, G.M.McColvin, J.C.Neal and S.Simpson, The University Press, Cambridge, (2000), 129.
- 13) A.R.Marder and G.Krauss: *Trans. Am. Soc. Met.*, **60** (1967), 651.
- 14) A.Iseda, A.Natori, Y.Sawaragi, K.Ogawa, F.Masuyama and T.Yokoyama: *Therm. Nucl. Power*, **45** (1994), 900.
- 15) T.Horiuchi, M.Igarashi and F.Abe: *ISIJ Int.*, **42** (2002), 67.
- 16) Y.Hasegawa, M.Ohgami and T.Muraki: *J. Soc. Mater. Sci. Jpn.*, **52** (2003), 843.