12% Cr 耐熱鋼の組織変化に及ぼすクリープ変形の影響*

土 山 友 博** 藤 田 利 夫***

Effect of Creep Deformation on Microstructural
Change in 12% Cr Heat Resisting Steel

by

Tomohiro TSUCHIYAMA and Toshio FUJITA

(Faculty of Engineering, The University of Tokyo, Tokyo)

The effect of creep deformation on microstructural change in 12% Cr heat resisting steel was investigated by comparing the gauge and head regions of creep ruptured specimens.

Such microstructural changes as recovery, precipitation rate and coarseness of precipitates were promoted by creep deformation. When the precipitation behaviors of the gauge and head regions with the same hardness were compared, the precipitation behavior of the gauge region was smaller in amount, smaller in mean diameter of precipitates and shorter in interparticle spacing than that of the head region. The promoting ratio of recovery increased with increasing the strain and with lowering the temperature. This result supports the thought that increase in diffusion coefficient by creep deformation promotes microstructural change.

(Received Oct. 8, 1981)

キー・ワード：12% Cr 耐熱鋼，クリープ変形，組織変化，拡散係数

1 緒 言

耐熱鋼は一般にクリープ変形中に微細な析出物を徐々に析出することによりクリープ破断強度を向上させている。しかしながらそれらの微細な析出物も長時間にわたるクリープ変形中に、成長、粗大化し析出強化作用を減じるためにクリープ破断強度を低下させる。このように析出物の挙動は耐熱鋼のクリープ破断強度に大きな影響を与えるために、これまでに非常に多くの研究が行われてきている。

さて、析出挙動がクリープのような応力下で種々の影響を受けることが従来より知られている^{3,4)}。そのためにクリープ変形を受けた試片の析出挙動には何らかの応力の効果に加わっているものと考えられる。しかしながら長時間クリープ変形を受けた試片と無応力下で加熱した試片とを比較することにより、析出挙動に及ぼすクリープ変形の影響について調べた研究は非常に少い。著者らは前報⁵⁾において硬度測定により 12% Cr 耐熱鋼の予寿命推定法を提案した。その中で、クリープ変形により焼もどし軟化が促進されるために、無応力下での加熱材とクリープ下での加熱材とを同一に扱

うことは問題があることを指摘した。またクリープ変形による焼もどし軟化の促進効果の機構についてはより詳細な検討が必要であることを述べた。

そこで本研究では以上のことをふまえ、12% Cr 耐熱鋼の長時間クリープ破断試片を用いて、析出や回復などの組織変化がクリープ変形により、いかなる影響を受けるのかを主としてクリープ破断試片の標点間部とねじ部とを比較することにより検討した。

2 供試材および実験方法

Table I に本研究に用いた供試材の化学成分を示す。この供試材に 1100℃×1/2 hr→油冷、700℃×1 hr→空冷の焼入焼もどし処理を施し、焼もどしマルテンサイト組織を得た。クリープ破断試片は標点間直径 6 mm、標点間距離 30 mm、ねじ部直径 18 mm の丸棒試片を用いた。クリープ破断試験は 600, 650, 700℃の各温度で短時間側はシングル式 (600, 700℃はすべてシングル式)、長時間側 (650℃の 20 kg/mm² 以下の応力) はばね式マルチクリープ破断試験機を用いて

Table I. Chemical composition of steel used
(wt. %).

C	Si	Mn	Cr	Mo	W	V	Nb	B	N
0.20	0.38	0.45	10.34	0.93	1.00	0.19	0.18	0.031	0.020

* 原稿受理 昭和56年10月8日

** 正 会 員 東京大学工学部 東京都文京区本郷

*** 東京大学工学部 東京都文京区本郷

行った。硬度はビッカース硬度計（荷重は 20 kg）を用いて測定した。回復度の測定はX線ディフракトメータを用いて前報と同じ方法で行った。析出物量（重量%）の定量は 2N 塩酸メチルアルコール溶液中で 30～50 mA/cm² の電流密度で電解し、残渣をメンブランフィルタ上に吸引ろ過し、乾燥後ひょう量することにより行った。析出物の平均直径は 500 個以上の析出物について測定し平均値を求めた。また析出物の粒子間距離も求めた。

3 実験結果

3・1 クリープ破断特性

Fig. 1 にクリープ破断試験結果を示す。比較のために図中には SUH 616 鋼の 600℃ のクリープ破断強度のバンド⁶⁾も示している。本鋼の 650℃ における強度は SUH 616 鋼の 600℃ における強度に相当し、温度で 50℃ の強度上昇を達成している。また破断延性も良好である。

Fig. 1. Stress rupture curves of 12% Cr heat resisting steels.

3・2 標点間部とねじ部の組織変化

Fig. 2 に 650℃ でクリープ破断した試片の標点間部とねじ部の硬度変化を示す。硬度の測定位置は標点間部では破断部から約 10 mm 程度離れた局部絞りのない部分、ねじ部では最も標点間部に近い部分である。図より、硬度は標点間部がねじ部より低く、またいずれも長時間になるにつれ低下する。さらに標点間部とねじ部の硬度差は長時間側になるにつれて大きくなる。硬度が $H_v=250$ になるまでに要する時間はねじ部では約 11 000 hr であるが標点間部では約 400 hr であり、約 27 倍以上の時間差がある。標点間部の硬度がねじ部より低い理由の一つとして温度低下による危険性が考えられるが、ねじ部の温度は試験温度が 650℃ のとき 3～5℃ 標点間部より低いがこの温度差が硬度低

Fig. 2. Changes in hardness of gauge and head regions of creep ruptured specimens.

下に及ぼす影響は Fig. 2 に同時に 650℃ で無負荷で加熱したものを示すように小さい。そのため標点間部における顕著な硬度低下はクリープ変形により焼もどしが促進されたためと考えられる。

Fig. 3 にクリープ破断試片のマトリックスの回復度をX線ディフракトメータにより測定し硬度で整理した結果を示す。図から明らかなように、標点間部とねじ部の区別なく硬度と回復度は良い対応関係を示しており、硬度の大小から回復度を推定することができる。

Fig. 3. Relations between hardness and recovery parameter B of creep ruptured specimens.

以上の Fig. 2, Fig. 3 の結果より、クリープ変形によりマトリックスの回復が顕著に促進されることが明らかである。

Fig. 4 にクリープ破断試片の標点間部とねじ部から抽出された析出物量の変化を示す。析出物量は標点間部がねじ部よりも多く、クリープ変形により促進されている。例えば 5.5 wt. % を析出するのに要する時間は標点間部では約 150 hr であるが、ねじ部では約 700 hr であり、約 4.5 倍の時間差がある。しかしこの差は硬度変化の差に比して小さい。

12% Cr 鋼では、 $M_3C \rightarrow M_7C_3 \rightarrow M_{23}C_6$ の炭化物変態が一般的に起り、この変態が応力により影響を受けることが知られている。例えば Nileschwar³⁾ らによれば $M_7C_3 \rightarrow M_{23}C_6$ の変態が応力により遅れることが報

*1 化学成分は C: 0.20～0.25, Si: 0.50, Mn: 0.50～1.00, P: 0.040, S: 0.030, Ni: 0.50～1.00, Cr: 11.00～13.00, Mo: 0.75～1.25, W: 0.75～1.25, V: 0.20～0.30 である。

Fig. 4. Changes in amount of carbide extracted from gauge and head regions of creep ruptured specimens.

告されている。そこでX線ディフラクトメータにより析出物の種類を調べた。その結果、短時間側では $M_{23}C_6$ 、長時間側では $M_{23}C_6$ と $Fe_2(Mo, W)^{*2}$ が同定されたが標点間部とねじ部で同定される析出物の種類、時間に差異はほとんど認められなかった。これは本鋼では $700^{\circ}C \times 1\text{ hr}$ の焼もどし処理においてすでに $M_{23}C_6$ への変態が完了するために応力の効果が認められなかつ

*2 $Fe_2(Mo, W)$ のピーク高さは $M_{23}C_6$ のピーク高さに比して、十分に低いピーク高さであったために、以下の議論においては析出物の種類についてはとくに考慮しなかった。

たためと考えられる。

Fig. 6. Changes in mean diameter and interparticle spacing of precipitates as a function of rupture time.

Stress (kg/mm ²)	32	24	16	10
Gauge region
Hv	295	252	231	198
Head region
Hv	321	313	285	249

Fig. 5. Electron micrographs of gauge and head regions of creep ruptured specimens.

Fig. 5 に標点間部とねじ部の抽出レプリカ写真を, Fig. 6 にそれらの写真から(a)平均粒子間距離, (b)析出物の平均粒径を求めた結果を示す. これらの結果より標点間部がねじ部より平均粒子間距離は大きく, 平均粒径も大きいことがわかる.

また応力の負荷により, 析出サイトが変化することが報告されているが, 本研究の範囲内では標点間部とねじ部において, とくに顕著な差異は認められなかった. 以上の結果より, 標点間部ではねじ部よりもマトリックスの回復, 析出速度および析出物の成長が促進されることが明らかとなった.

3・3 マトリックスの回復と析出の関係

12% Cr 耐熱鋼のような析出硬化型耐熱鋼は一般に過飽和固溶体から析出物を微細に析出させることによりマトリックスの回復を遅らせクリープ破断強度を向上させている. そのため析出挙動とマトリックスの回復とは密接な関係がある. しかし, ねじ部とクリープ変形を受けながら焼もどされる標点間部とでは先に示した Fig. 2 と Fig. 4 の結果を考慮すると, 異った対応関係となることも予想される.

そこで Fig. 7 にマトリックスの回復度に対応している硬度と析出物量の関係を示す. 標点間部とねじ部は一つの曲線で整理することができず, 同一硬度水準で比較すると明らかにねじ部が標点間部より析出物量が多いことを示している. また曲線の傾きはいずれも析出物量の多いところで急になる. これは析出がすみやかに進行している間は硬度低下が少いが析出速度が遅くなると硬度低下が大きいくことを示しており, 析出により硬度低下が幾分押えられていることがわかる.

Fig. 7. Plots of hardness v.s. amount of carbide extracted.

Fig. 8 に硬度と析出粒子間距離の関係を示す. 標点間部とねじ部とでは一つの曲線で整理できず, 明らかに同一硬度水準で比較すると, ねじ部が標点間部より

Fig. 8. Plots of hardness v.s. interparticle spacing of precipitates.

粒子間距離が大きい. この結果は析出挙動以外にも硬度に寄与する因子が存在し, その因子の寄与はねじ部より標点間部の方が大きいと考えられる.

4 考 察

4・1 クリープ変形により組織変化が促進される原因

一般に析出物は格子欠陥, 転位, 粒界などに優先的に析出しやすい. これらのうちでクリープ変形により格子欠陥や転位密度が増加するために析出が促進される可能性が考えられる. 例えば冷間加工材で析出が促進されるのは冷間加工により多くの転位や格子欠陥などが導入させたためであろう. またオーステナイトステンレス鋼や Al 合金⁸⁾のような時効硬化能のある合金では初期の析出により転位密度が増加し, それが核となり析出が促進されることも考えられる. そこで, この点を確かめるため, Fig. 9 に 650℃-12 kg/mm² の試験条件における硬度と析出物量のクリープ時間による変化を示す. クリープ初期から硬度はねじ部より標点間部が大きく低下するが, それにもかかわらず析出は促進されるため, 転位などの析出サイトが増加したために析出が促進されたとは考えにくい.

析出や回復などの反応に拡散が深く関与していることが知られている. また Cohen¹⁰⁾ は広範囲のデータを整理し, 塑性変形により拡散が促進されることを示した. そしてその促進効果は温度が低いほど, またひずみ速度が大きいほど大きくなることを報告している. そこで本研究の標点間部における回復の促進が拡散係数の増加に起因しているかどうかを調べるために, 600, 650, 700℃の各温度で 105 hr のクリープ試験を行い, 硬度を測定した. この試験ではクリープ変形の影響をより正確に求めるために, Fig. 10 の図中に示すように無負荷の試片をクリープ試片の標点間中央部に密着させた. またクリープ試験前の加熱保持中の焼もどしの影響を少くするために約 1 hr で所定の温度

Fig. 9. Changes in hardness and amount of carbide extracted as a function of creep time.

に加熱しただけに負荷した。このようにして硬度を測定し、硬度変化の促進度 (r) を次式で表した。

$$r = \frac{H_{as} - H_g}{H_{as} - H_h}$$

ここで, H_{as} : クリープ試験前の硬度 (H_V)

H_g : クリープ試験後の標点間部の硬度 (H_V)

H_h : クリープ試験後のねじ部の硬度 (H_V)

を示している。

Fig. 10 に結果を示す。クリープ試験は通常ひずみ速度が変化するために、この図では横軸はクリープひずみをクリープ時間 (105 hr) で除した平均クリープ速度を用いた。この図は試験温度が低いほど、またひずみ速度が大きいほど促進度 (r) が大きいことを示しており、標点間部ではクリープ変形により拡散係数が増加したために回復が促進されたという考えを支持している。

Niles³⁾war らが合金元素を含まない12% Cr 鋼を用

Fig. 10. Temperature and strain rate dependence of promoting ratio by creep deformation.

いて焼もどしに及ぼすクリープ応力の影響について実験した結果によると、クリープ応力により硬度の低下は促進されていない。これは合金元素を含まない12% Cr 鋼では焼もどし軟化抵抗が小さいためにクリープ応力の効果が認められなかったものと推察される。

4・2 標点間部とねじ部の析出硬化の寄与の相違

標点間部とねじ部の粒子間距離と硬度の関係が一つの曲線で整理できない原因の一つとして固溶体硬化の差が考えられる。そこで固溶体硬化に有効な元素である Mo と W について抽出残渣をけい光 X 線で分析した。その結果、残渣中の Mo と W は標点間部とねじ部で顕著な差は認められなかった。またほぼ同じ硬度を有する 650°C-24 kg/mm² の標点間部 (H_V : 252) と 650°C-10 kg/mm² のねじ部 (H_V : 249) とを比較すると粒子間距離が大きい後者の方がむしろ Mo と W を多く析出していた。したがって固溶体硬化の差による寄与は考えられない。

X 線回折ピークの幅広がりによって求められる回復度は転位密度とよい相関があると考えられる。また朴¹²⁾らが本研究で用いた鋼と似た化学成分を有する12%Cr 耐熱鋼を用いて、転位密度を電顕で測定した結果によると、硬度と転位密度の間にはよい相関関係があることがわかる。これらの結果を考慮すると、主として析出硬化を通して転位密度が硬度をになっていると考えられる。

山田¹³⁾らは Cr-Mo-V 鋼のクリープ劣化材と加熱劣化材の組織観察を行い、 V_4C_3 の析出密度が同じ水準で比較するとクリープ劣化材が加熱劣化材より硬度が低いという結果を得ており、本研究で得られた結果と定性的に一致している。

P. H. Thornton¹⁴⁾ らは30%予ひずみを与えた無酸素鋼と純 Al を用いて主として硬度から回復を調べた。その結果クリープ変形により回復が促進されることを述べている。彼らの用いた試料では析出物は生じない

ので、クリープ変形により回復が促進されたという結果は析出とは無関係な成分（加熱による転位の上昇運動）もクリープ変形により促進されることを示唆している。このことが本研究において標点間部とねじ部の硬度と粒子間距離が一致しない原因と考えられる。

5 結 論

12% Cr 耐熱鋼の回復と析出などの組織変化に及ぼすクリープ変形の影響を主としてクリープ破断試片の標点間部とねじ部を用いて調べ、以下の結論を得た。

(1) 標点間部はねじ部に比してマトリックスの回復、析出速度、析出物の粗大化が促進される。また析出粒子間距離も標点間部がねじ部より大きくなる。

(2) 同じ硬度を有する標点間部とねじ部の析出挙動を比較すると、標点間部がねじ部より析出物量は少く、析出物粒径、析出粒子間距離は小さい。

(3) (2)のように標点間部とねじ部の硬度と析出挙動が一致しないのはクリープ変形により標点間部では析出以外の因子によっても回復が強行われていることを示唆している。

(4) クリープ変形により回復が促進される程度は、ひずみ速度が大きいほど、また温度が低いほど大きい。この結果はクリープ変形によって拡散係数が大きくなったために回復が促進されたという考えを支持している。

(昭和53年 4 月 4 日 日本鉄鋼協会第95回講演会にて一部講演)

参 考 文 献

- 1) 今井勇之進, 増本 健, 日本金属学会報, **1**, 466(1962).
- 2) 篠田隆之, 田中良平, 日本金属学会報, **11**, 180 (1972).
- 3) Nileshtar, V. B., and A. G. Quarrell, "Precipitation Process in Steels", ISI Spec. Rep. No. 64, p.259, (1959).
- 4) Kihara, S, J.B. Newkirk, A. Ohtomo, and Saiga, Met. Trans. 11A, 1019 (1980).
- 5) 土山友博, 藤田利夫, 材料, **31**, 96 (1982).
- 6) NRIM CREEP DATA SHEET, 10A (1979).
- 7) 太田定雄, 藤原優行, 内田博行, 学振 123 委研究報告, **18**, 131 (1977).
- 8) Tavassoli, A. A., and K. Parazrang, Metal Science, **10**, 1(1976).
- 9) 例えば, 荒木 透, "鉄鋼材料学", p.208 (1975) 丸善
- 10) Cohen, M., 日本金属学会報, **9**, 272 (1970).
- 11) 小峰克郎, 中西英介, 森 宗義, 材料, **26**, 24 (1977).
- 12) 朴 翊旻, 朝倉健太郎, 藤田利夫, 渡辺十郎, 鉄と鋼, **66**, 82 (1980).
- 13) 山田政之, 渡辺 修, 小松周一, 中村新一, 学振 123 委研究報告, **22**, 1 (1980).
- 14) Thornton, P. H., and R. W. Cahn, J. Inst. Metal, **89**, 453 (1960~61).