

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 6 日現在

機関番号：82108

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2011～2016

課題番号：23560110

研究課題名(和文) ナノメゾマクロ強度解析による高温疲労材の損傷機構の解明

研究課題名(英文) Elucidation of damage mechanism of high temperature fatigue material by nano meso macro strength analysis

研究代表者

長島 伸夫 (NAGASHIMA, NOBUO)

国立研究開発法人物質・材料研究機構・構造材料研究拠点 疲労研究グループ・主幹研究員

研究者番号：30354252

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,200,000円

研究成果の概要(和文)：12Cr-2Wフェライト系耐熱鋼についてナノインデンテーションを行った。優れたクリープ疲労特性を有する12Cr-2Wは粒内破壊，特性の劣る鋼は粒界破壊を示した。劣鋼では旧オーステナイト粒界に隣接する粗大ブロックに粗粒なサブグレインが形成された。粒界近傍の粗大ブロックのナノ硬さは、試験後の微細なブロックよりも顕著に小さくなった。さらに、ポップイン挙動は粒界近傍の粗いブロックのみで生じた。このポップイン挙動は、高温でのクリープ疲労による転位の回復によって、粗いブロック内の転位密度が極めて低くなることを示している。したがって、粒界に隣接する粗いブロックに局所的な変形が助けられ、粒界割れが導入された。

研究成果の概要(英文)：Nano indentation were performed for 12Cr-2W ferritic heat-resisting steels. One of the 12Cr-2W with superior creep-fatigue property showed transgranular fractures, whereas the other steel with inferior creep-fatigue property did intergranular fractures. In the inferior steel, the coars blocks neighboring the prior austenite grain boundaries were formed during the creep-fatigue testing. Nano-scale hardness of the blocks neighboring the grain boundaries were markedly became less than those of the fine blocks inner grains after the tests. Moreover, a pop-in behavior occurred at only the coarse blocks neighboring the grain boundaries. The pop-in behavior indicates that the dislocation density in the coarse blocks should be extremely lower by the recovery or rearrangement of dislocation by the creep-fatigue process at high-temperature. Therefore local deformations were assisted in the coarse blocks neighboring to grain boundaries and introduce the intergranular fractures.

研究分野：材料力学

キーワード：ferritic Cr-W steel tempered martensite coarse block grain boundary creep-fatigue nano-indentation pop-in behavior

1. 研究開始当初の背景

近年、環境・エネルギー問題から火力発電プラントの発電効率を上昇させるために蒸気タービンの高温、高压化が図られている。9~12%のクロム(Cr)を含有する高強度フェライト系耐熱鋼は、高温強度に優れ、熱膨張係数が低いことから、超々臨界圧発電(USC)プラント用材料として開発が進められている材料である。これらの高強度フェライト系耐熱鋼は、焼戻しマルテンサイト組織であるため、オーステナイト系高温材料に対して、フェライト系耐熱鋼と呼ばれているが、焼戻しマルテンサイト組織は Fig.1(d)に示す様に複雑である。近年このような金属組織パラメータと微小領域の力学特性を結び付けることにより、新たな知見が得られることから、この評価手法が注目されている。

2. 研究の目的

著者らはこれまで 12mass%Cr-2mass%W(12Cr-2W)鋼に対して、クリープ特性およびクリープ疲労特性を評価した。12Cr-2W 鋼の光学顕微鏡写真を Fig.1 に示す。12Cr-2W 鋼は Fig.1(a)、(b)、(c)の光学顕微鏡写真に示すような焼戻しマルテンサイト組織である。(d)の模式図で示す通り、大きい順から旧オーステナイト()粒、パケット、ブロック、サブグレインと階層的な組織因子から構成されている。旧粒、パケット、ブロックは結晶方位差が15°以上の大角粒界・境界を有する。一方、サブグレインは小角粒界を有する。焼き入れ時の小角粒界を有する結晶相はラスと呼ばれるが、焼戻しや高温疲労過程において小角のラスが変化する場合があり、焼き入れ時のラスと区別するため、ここでは小角境界を有する結晶相をサブグレインと呼ぶことにする。12Cr-2W 鋼は plate 材、tube 材、pipe 材の3鋼種を供した。pipe 材は圧延比が4.5と他と比べ小さいため、旧オーステナイト()粒径が150μmと大きく比較的粗大なサブグレインも観察された。Fig.2 にクリープ破断強度およびクリープ疲労特性の関係を示す。Fig.2 (b)のクリープ疲労試験条件はすべての材料で、応力比 R=-1、引張および圧縮の最大ひずみが1.0%ひずみ振幅、引張側1.0%ひずみ保持台形波であり、1.0%ひずみ保持時間は3時間である。Fig.2(a)のクリープ破断強度は3鋼種でほぼ同じ特性である。一方、Fig.2(b)のクリープ疲労特性は3鋼種でほぼ同じ化学組成であるにも関わらず、大きな差が存在した。12Cr-2W 耐熱鋼のサブグレイン組織をクリープ疲労試験前と破断材において化学機械研磨(CMP)面を用いてFE-SEMの反射電子でそれぞれ観察した。クリープ疲労寿命の短い pipe 材のクリープ疲労破断材では、粒界析出物が粗大化し、サブグレインの粗大化が観察され、粗大

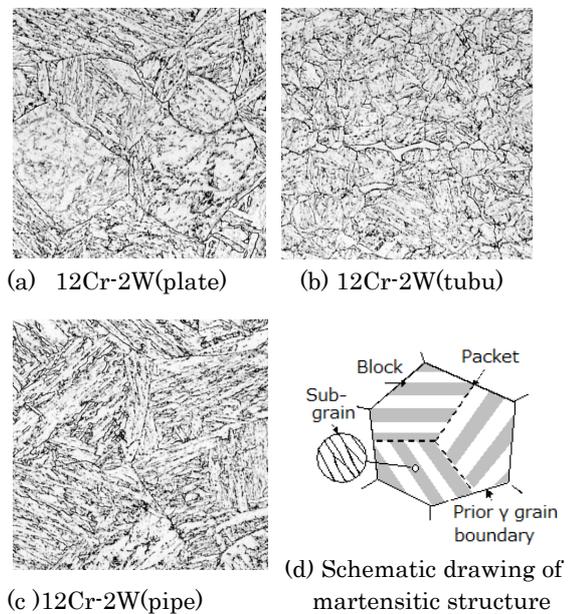


Fig.1 Optical micrograph (a), (b), (c) and schematic drawing (d) of the construction of the multi-scale structure within a prior austenite () grain for a ferritic 12Cr-2W steel.

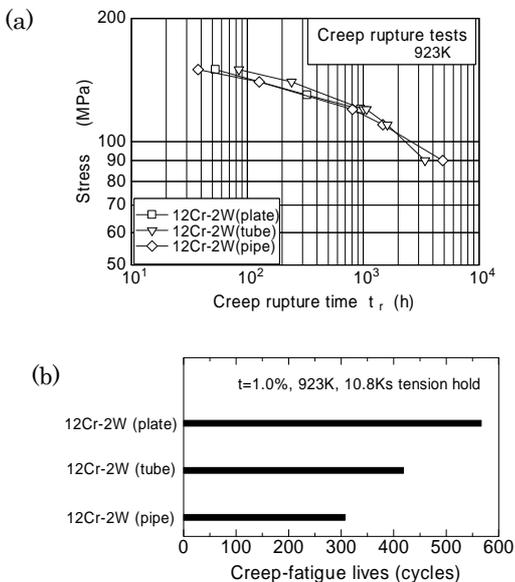


Fig.2 Creep rupture strength at 923K in (a) and Creep-fatigue lives tested in trapezoidal strain wave shape with 10.8 ks hold time at tension side at 923K in (b) for 12Cr-2W steels used in the previous study. The material used in this study is shown as “12Cr-2W (pile)” in these figures^{5),6)}.

サブグレインの頻度は旧粒界近傍に高いことを見出した。一方クリープ疲労寿命の長い plate 材のクリープ疲労破断材では、粒界析出物の粗大化、サブグレインの粗大化が観察されたが、粗大なサブグレインは旧粒界近傍に偏っていないことを見出した。これらの結果から、ほぼ同じ化学成分の12Cr-2W 鋼において pipe 材でクリープ疲労寿命が短くなる主な理由は、試験後に粗大なサブグレインが旧粒界近傍に局在化し、組織の不均一性が生じることである。

このような組織の不均一性に対して個々のサブグレイン内の微視的力学特性にも不均一性が生じるかどうかを確認することは重要である。

近年、サブミクロン領域の力学特性を調べる方法としてナノインデンテーション法を用いた研究が行われている。この方法は鉄鋼材料の研究に応用され、局所領域における変形挙動が理解されつつある。我々の研究グループでは、さらにこの手法を発展させ、ナノ・メゾ・マクロ強度解析を確立した [K.Miyahara, S.Matsuoka and T. Hayashi, Metal. Mater. Trans.A32(2001), p.761-768]。この手法は、ナノ、メゾ、マクロの圧痕サイズと硬さの関係をプロットした硬さプロファイルと光学顕微鏡やSEMにより得られる粒子分散距離や結晶粒径などの微細組織情報から、転位強化、粒子分散強化、結晶粒微細化強化などの強化因子の分解を可能にした。このように、ナノインデンテーション法を用いることにより、サブミクロン領域の個々の結晶の力学特性評価が可能である。

本研究では、12Cr-2W 鋼の pipe 材と plate 材についてクリープ疲労試験前後の試験片から採取した供試材を対象に、ナノインデンテーション試験機を用いて、微細組織に対応する力学特性を評価し、微視的力学特性の不均一性がマクロなクリープ疲労特性与える影響について検討する。

3. 研究の方法

供試材は 12Cr-2W 鋼の plate 材と pipe 材である。クリープ疲労試験条件は、試験温度 923K でひずみ制御 ±1.0%、ひずみ速度 $5 \times 10^{-2}/s$ 、引張側 1.0% のひずみ保持台形波（保持時間 3h）である高温引張特性は両鋼で 285MPa であった。なお、クリープ疲労試験前のマイクロビッカース硬度（荷重 1kgf）は plate 材で 225、pipe 材で 238、クリープ疲労破断後では plate 材で 193、pipe 材で 206 であった。

クリープ疲労試験前と破断材の平行部長手方向に沿って長さ 5mm、幅 7mm、厚さ 1mm の薄片を切出し、ナノインデンテーション試験用の試験片とした。供試材の表面は、粒径 $1 \mu m$ のダイヤモンドで研磨し鏡面仕上げした後、電解研磨処理を施した。

ナノインデンテーション試験機は原子間力顕微鏡をベースにした試験機である。装置の XY スキャン範囲は $9 \mu m \times 9 \mu m$ である。圧子は対稜角 60° の三角錐圧子を用いた。測定は、AFM の $9 \mu m \times 9 \mu m$ の範囲を 1 視野とした。また、旧 γ 粒界近傍と粒界から離れた位置での力学特性を比較するため、旧 γ 粒界近傍（平均ブロック幅 2 個分の $4 \mu m$ 以内とする）と旧 γ 粒界から離れた位置（旧 粒界から $10 \mu m$ 以上）で測定範囲を移動して 4~5 視野で 1 試料について約 20 点ナノインデンテーション試験を行っ

た。

我々の研究グループではナノインデンテーション試験結果からビッカース硬さに換算する方法として金属単結晶を用いた換算法を提案している [宮原、長島、松岡、大村、日本機械学会論文集 A64 (1998), p.2567-2573]。硬さの換算手順としては、まず、極表面の残留応力や研磨等による加工ひずみを電解研磨により取り除いた Ni、Mo、W の金属単結晶を用い、ビッカース硬さ試験機およびナノインデンテーション試験機でそれぞれ測定を行う。ナノインデンテーション試験で得られる $F-h$ 曲線をビッカース硬さ Hv^* に換算する次の実験式を求める。

$$Hv^* = \left\{ \frac{F}{p(h+q)^2} \right\}^n \quad (1)$$

ここで、 $p=6.436 \times 10^{-5}$ 、 $q=152.2$ 、 $n=1.39$ である。3 章の実験結果で示すヒストグラム (Fig.4, 5, 10, 11) は $F-h$ データの押し込み深さ h が 200nm に達した荷重 F を用いて式 (1) により換算した値を採用した。

Table 1 Micro structure properties of 12Cr-2W steel

		Block Size Ave. (μm) ^(6,7)	Sabgrain Size Ave. (μm) ^(6,7)
12Cr-2W plate	Before creep fatigue test	1.51	0.45
	After creep fatigue test	1.52	1.53
12Cr-2W pipe	Before creep fatigue test	1.60	0.54
	After creep fatigue test	1.60	1.16

4. 研究成果

ナノインデンテーションによる押し込みサイズと組織因子サイズの関係を理解するために、前報で測定された微細組織因子の平均値を Table 1 に示す、pipe と plate 材ともにブロック幅の平均値は $1.5 \mu m$ 程度で試験前後で変化が無いのに対して、サブグレイン幅は試験前の $0.5 \mu m$ に対して、pipe 材で $1.2 \mu m$ 、plate 材で $1.5 \mu m$ と大きくなった。

(1) plate 材のクリープ疲労試験前と破断後

Fig.3 はクリープ疲労試験前の試料についてナノインデンテーション試験を行った後の SEM 像と $F-h$ 曲線である。Fig.3(a) の上側 1-5 の圧痕が Fig.3(b) の $F-h$ 曲線の押し込み位置に相当する。Fig.3(b) の $F-h$ 曲線にはばらつきがあるが、旧 γ 粒界直近と粒界から離れた位置での押し込み深さに大きな差は無く、いずれも連続的である。Fig.3(a) の SEM 像に示す通り、旧 γ 粒界近傍には粗大ブロックはほとんど観察されなかった。

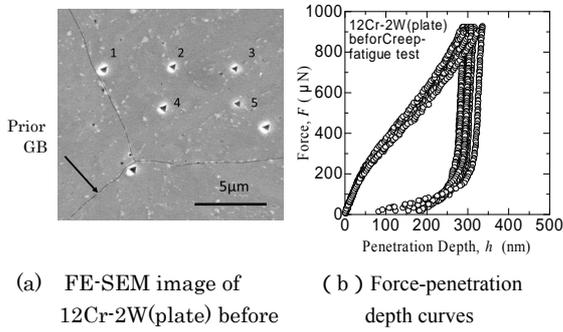


Fig.3 Nano indentation tested for before the creep-fatigue test of 12Cr-2W(plate).

クリープ疲労破断材でも旧 γ 粒界近傍に粗大ブロックはほとんど観察されなかった。Fig.3 に示したナノインデンテーション試験の他に、旧 粒界近傍と粒界から離れた位置での力学特性を比較するため、それぞれ約 20 点ナノインデンテーション試験を実施し、ピッカース硬さに換算した。統計解析した結果を Table 2 に示し、ヒストグラムを Fig.4、5 に示す。Fig.4 の旧 γ 粒界近傍の硬さ分布はクリープ疲労試験前（白棒）に比べ、破断材（黒棒）は硬さが若干低下した。Fig.5 の旧 γ 粒界から離れたブロックで測定した分布も Fig.4 とほぼ同じである。粒界近傍と粒界から離れても試験前の平均硬さは 216 と 218 でほぼ同じであり、クリープ破断材も 195 と 190 でほぼ同程度の低下である（Table 2）。

Table 2 Statistical analysis of Nano hardness of 12Cr 2W (plate)

	Before Creep-fatigue test		After Creep-fatigue test	
	Near prior GB	Far prior GB	Near prior GB	Far prior GB
Number of the measurement	22	21	23	25
Mean	216	218	195	190
Standard error	7.6	8.2	8.8	6.6
Minimum	145	137	144	142
Maximum	285	307	311	291

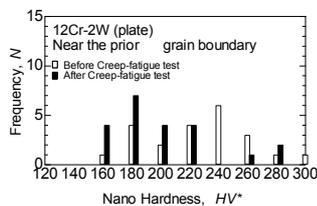


Fig.4 Histogram of Nano hardness measured near the prior grain boundary.

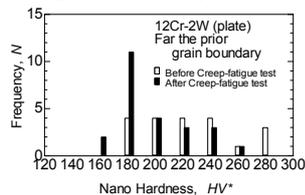


Fig.5 Histogram of Nano hardness measured far the prior grain boundary.

(2) pipe材のクリープ疲労試験前と破断後

Fig.6 はクリープ疲労試験前に旧 γ 粒界から 20 μm 離れた位置のブロック内でナノインデンテーション試験を行った後の AFM 像と押し込み力 - 深さ ($F-h$) 曲線である。この領域ではナノインデンテーション試験を 4 点実施している。押し込み力の増加に伴い連続的に深さが増加し、340-373nm の最大押し込み深さに達し、4 回の $F-h$ 曲線は、ほぼ重なっている。

Fig.7 はクリープ疲労破断材の旧 γ 粒界近傍でナノインデンテーション試験を行った結果である。Fig.7(a)の AFM 像では、旧粒界を挟んで相対的に粗大なブロックと微細なブロックが見られる。左上の粗大ブロックで行ったインデンテーション試験を 1、右下の微細ブロックで行った試験を 2 として、これらの $F-h$ 曲線を Fig.7(b)に示す。2 の微細ブロックの $F-h$ 曲線は最大押し込み深さが 390nm であり、押し込み深さが若干大きい、クリープ試験前と同程度である。一方、1 の粗大ブロックの $F-h$ 曲線は、最大押し込み深さが 450nm に達し深く押し込まれている。さらに、 $F=100 \mu\text{N}$ で不連続な (pop-in) 現象が見られる。

式(1)により Fig.6 と 7 の $F-h$ 曲線を硬さに換算した結果を Fig.8 と 9 にそれぞれ示す。Fig.8 のクリープ疲労試験前の硬さは、200 ~ 240 程度の範囲に分布している。Fig.9 は破断材では、粗大ブロック（粗大サブグレインが形成）が微細ブロックの硬さを示している。微細ブロックの硬さは、Fig.8 のクリープ疲労試験前とほぼ同じである。一方、粗大ブロック（粗大サブグレインが形成）の硬さは、150 程度と微細ブロックに比べ著しく硬さが低下していることが判る。

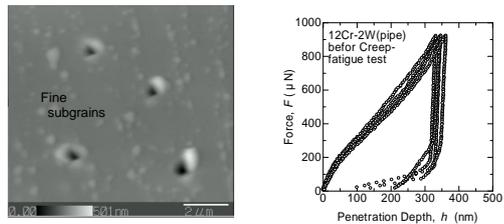


Fig.6 Nanoindentation tested for before the creep-fatigue test sample.

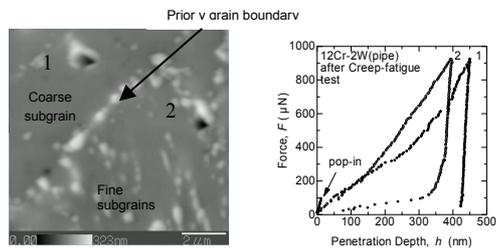


Fig.7 Nanoindentation tested for after the creep-fatigue test sample.

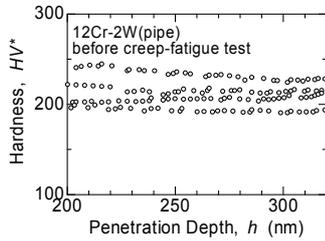


Fig.8 Estimated Vickers hardness from nanoindentation tests of the before creep fatigue test

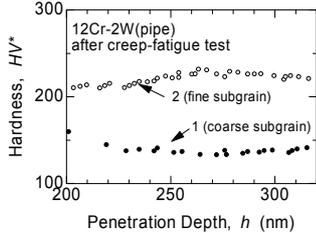


Fig.9 Estimated Vickers hardness from nanoindentation tests of the after creep fatigue test.

Table 3 Statistical analysis of Nano hardness of 12Cr-2W(pipe)

	Before Creep-fatigue test		After Creep-fatigue test	
	Near prior GB	Far prior GB	Near prior GB	Far prior GB
Number of the measurement	18	18	15	17
Mean	213	211	155	186
Standard error	6.5	7.7	4.7	4.4
Minimum	161	154	132	151
Maximum	278	272	205	219

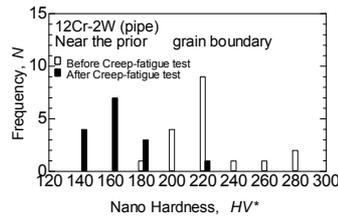


Fig.10 Histogram of Nano hardness measured near the prior γ grain boundary.

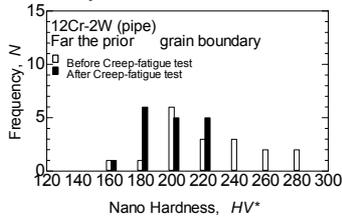


Fig.11 Histogram of Nano hardness measured far the prior γ grain boundary.

ナノインデントーション試験は、Fig.6(a)、Fig.7(a)の観察領域以外でも測定を行った。特に pipe 材では旧 γ 粒界近傍の粗大ブロックを狙って測定した。F-h データよりピッカース硬さに換算し、統計結果を Table 3 に、粒界近傍と粒界から離れた位置でのヒストグラムを Fig.10 と 11 にそれぞれ示す。Fig.10 には旧 γ 粒界近傍の粗大ブロックで測定した結果が示されている。白棒がクリープ疲労試験前、黒棒が破断材であり、黒棒の破断材は明らかに硬さ

の低下が著しく、換算した硬さが 140 以下の場合、全て pop-in が観察された。一方、Fig.11 には旧 γ 粒界から離れたブロックで測定した結果が示されている。白棒のクリープ疲労試験前に比べ、黒棒の破断材は硬さが低下したが、旧 γ 粒界近傍の粗大ブロックに比べると、硬さの低下が小さかった。

(3) クリープ疲労破壊メカニズムについての検討

クリープ疲労寿命の短い pipe 材では粒界に隣接する粗大ブロックの微小力学特性が特異であることが明らかになった。これらの特異現象がクリープ疲労特性に及ぼす影響について考察する。

ブロック内のナノ硬さは鉄母地固有の硬さ(硬さ 100 相当) 転位強化による硬さ、析出物による粒子分散強化による硬さにより構成されると仮定する。鉄母地固有の硬さは粗大ブロック内でも変わらないため、転位強化による硬さと析出物による粒子分散強化が低下していると考えられる。特に pop-in は転位密度と関連する。ナノインデントーションの力学挙動を考えた場合、圧子直下に生じる応力分布の作用領域が一辺 100nm の立方体だとすると、 $10^{14}m^{-2}$ 程度の転位が存在するとしても、その立方体には一つの転位しか存在しないことになる。転位密度の小さい金属では、押し込み初期において、押し込み力一定のまま押し込み深さが急激に増大する (pop-in) 現象が生じることが報告されている[宮原、松岡、長島、日本機械学会論文集 A63(1997) p.2220-2227]。例えば、タンゲステン単結晶の電解研磨面において 500nm 間隔の 2 点の F-h 曲線では押し込み深さが不連続に増大する pop-in が生じる。しかし、2 点の中間に押し込んだ F-h 曲線では pop-in が不明瞭になる。pop-in が不明瞭になった 2 点の間隔が狭い押し込み試験で形成された塑性域には高密度の転位が存在している。すなわち pop-in が生じた破断材の旧粒界近傍の粗大ブロックは粒界から離れた位置での微細ブロックに比べ転位密度が顕著に低いと言える。前報の組織観察結果より、粗大ブロック内ではサブグレインがブロック幅相当まで成長していることからブロック内の析出物粒子によるピン止め効果も低いことが想定される。すなわち、pop-in に対応して転位密度が小さいことに加えて、サブグレイン粗大化に対応して析出物による粒子分散強化も低いと考えられる。

クリープ疲労試験前から破断における組織変化を Fig.12 の模式図に示す。ここで、plate 材と pipe 材も共通していることは以下の通りである。旧粒界の析出物 ($Cr_{23}C_6$ や Fe_2W 等) は粗大になり、粒界被覆率が増加する。ブロック境界の析出物は粗大になり粒子密度も高まる。サブグレイン粒界

の析出物は成長しサブグレイン成長のピン留め効果として働き、サブグレインはブロック境界を超えては粗大化しない。一方、plate 材と pipe 材で異なる点は、次の通りである。pipe 材では試験前から旧 粒界近傍に粗大ブロックが存在する。粗大ブロック内のサブグレインはブロック幅と同程度まで成長する。

したがって、粒界に隣接する粗大ブロックに応力集中が生じやすい理由は次の二点である。旧 γ 粒界の析出密度が高く変形しにくい。粒界ブロックよりも旧 γ 粒界から離れた場所のナノ硬さは粗大ブロックよりも大きい。上記のことから、粗大ブロックは破壊起点になりやすく粒界近傍の破壊を引き起こし、クリープ疲労寿命低下の一因と考えられる。

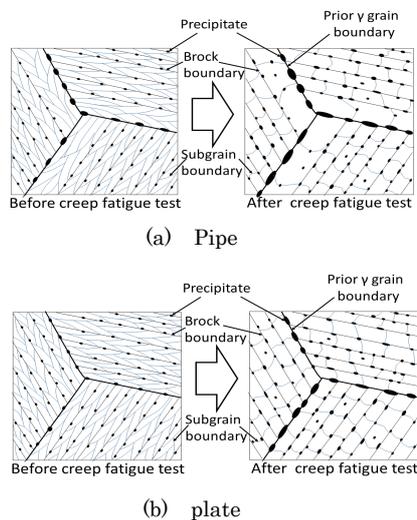


Fig.12 Schematic diagram of micro structure.

まとめ

得られた主な結果を以下に示す。

- (1) plate 材のクリープ疲労試験前の換算硬さの平均値は、旧 粒界から離れても近くても 216 程度と差が無い。
- (2) plate 材のクリープ疲労破断材の換算硬さの平均値は、旧 γ 粒界から離れても近くても 190 程度と差が無い。また、pop-in は観察されない。
- (3) pipe 材のクリープ疲労破断材の粒界から離れた位置では pop-in は全く観察されなかった。一方、破断材の粒界に隣接する粗大ブロック内のナノインデントレーション試験では、pop-in が観察されたことから、粗大サブグレインでは転位の回復が著しいと考えられる。
- (4) pipe 材のクリープ疲労破断材の換算硬さの平均値は、粒界から離れた位置では 186、粒界に隣接する粗大ブロックでは 155 である。粗大ブロックでは、転位密度の低下により強度の低下が著しい。クリープ疲労において変形が集中することにより粒界破壊に至ると考えられる。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計 2 件)

1. Nobuo NAGASHIMA, Masao HAYAKAWA and Megumi KIMURA, "Characterization of mechanical properties for creep-fatigued ferritic heat-resisting steel by nano-indentation" *Procedia Materials Science* 3(2014) 2006-2010 (査読有り)
2. 長島伸夫, 早川正夫, 木村恵, 「ナノインデントレーション法によるクリープ疲労したフェライト系耐熱鋼 (12Cr-2W) の機械的性質」 日本材料学会論文集投稿中(査読有り)

〔学会発表〕(計 4 件)

1. 長島伸夫, 早川正夫, 木村恵, 「クリープ疲労したフェライト系耐熱鋼の組織・力学特性評価」, M&M2013 (日本機械学会), (2013/10/11-10/14 岐阜大学(岐阜県, 岐阜市))
2. 長島伸夫, 早川正夫, 木村恵, 「ナノインデントレーション法によるクリープ疲労したフェライト系耐熱鋼の微小力学特性評価」, 第 63 期学術講演会(日本材料学会, (2014/05/16- 05/18 福岡大学(福岡県, 福岡市))
3. Nobuo NAGASHIMA, Masao HAYAKAWA and Megumi KIMURA, "Characterization of mechanical properties for creep-fatigued ferritic heat-resisting steel by nano-indentation" (ECF20), (2014/06/30 -07/05, Trondheim, Norway)
4. Nobuo NAGASHIMA, Masao HAYAKAWA and Megumi KIMURA, "Mechanical properties evaluation by nanoindentation of creep-fatigued ferritic heat-resisting steel (12Cr-2W)" 第 9 回日中高温強度シンポジウム, (2016/10/16-10/20, 長沙市, 中国)

〔その他〕

<http://samurai.nims.go.jp/NAGASHIMA.Nobuo@nims.go.jp>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

長島 伸夫 (NAGASHIMA NOBUO)
 国立研究開発法人 物質・材料研究機構
 構造材料研究拠点 疲労研究グループ・
 主幹研究員
 研究者番号：30354252

(2) 研究分担者

早川 正夫 (HAYAKAWA MASAO)
 国立研究開発法人 物質・材料研究機構
 構造材料研究拠点 疲労研究グループ・
 グループリーダー
 研究者番号：50354254