

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 4 日現在

機関番号：17102

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2012～2013

課題番号：24760576

研究課題名(和文)強化と弱化をもたらすラス組織に着目した高クロム系フェライト系耐熱鋼のクリープ機構

研究課題名(英文) Creep strengthening and weakening mechanisms by martensite lath in high Cr ferritic heat-resistant steel

研究代表者

光原 昌寿 (Mitsuhara, Masatoshi)

九州大学・総合理工学研究科(研究院)・助教

研究者番号：10514218

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,500,000円、(間接経費) 1,050,000円

研究成果の概要(和文)：本研究は、高Crフェライト系耐熱鋼において、マルテンサイトラスによるクリープ強化と弱化の素過程を微細組織解析により解明し、耐熱性向上に向けた組織設計指針を提示することを目的とした。まず、電子顕微鏡内でのその場高温引張試験から運動転位とラス境界の相互作用を観察した。次に、クリープ変形中のラス組織の粗大化挙動を結晶方位解析から明らかにした。これらの結果から、ラスが材料のクリープ変形に対し支配的な役割を担っていることが確かめられた。さらに、ラスの熱的安定性の向上に有用であると考えられる粒界上析出物について解析し、析出サイズや析出密度が各粒界・境界の性格によって変化することを明らかにした。

研究成果の概要(英文)：In this study, we clarified creep strengthening and weakening mechanisms by martensite lath structure in high Cr ferritic heat resistant steel. Firstly, the interaction of dislocations and lath boundaries were observed with in-situ tensile test in high-voltage transmission electron microscope. Then, lath structure coarsening behavior during creep deformation was evaluated by the crystal orientation analysis. From these results, we concluded that lath structure is a dominant factor of creep strength in high Cr ferritic heat resistant steel. In addition, in order to understand the mechanism of improvement of lath structure stability by precipitates formed on grain boundary, the size and the density of precipitates on each grain boundary were estimated using the microstructural observation. Those parameters of precipitates obviously depended on the grain boundary character.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学 構造・機能材料

キーワード：フェライト系耐熱鋼 クリープ変形 強化機構 ラスマルテンサイト 転位 粒界上析出物 電子顕微鏡 結晶方位解析

1. 研究開始当初の背景

エネルギー転換部門(主に発電産業)からの二酸化炭素排出量は日本全体の 35.5%(2009 年時点)を占めており、そのほとんどは火力発電によるものである。したがって、排出量低減、すなわち発電効率向上のための蒸気条件の高温・高圧化が求められており、火力発電プラントの主要構造部材であるフェライト系耐熱鋼の高温力学特性(クリープ特性)向上が必要とされている。ここでフェライト系耐熱鋼とは、体心立方構造の鉄を母相とする耐熱鋼の総称であり、これまで、フェライト、パーライト、ベイナイトおよびマルテンサイトを母相とする種々の鋼が開発されている。これらの中で現在最も優れた耐熱性を有するのは、焼き戻しラスマルテンサイトを母相とし、9~12Cr、Mo、W、Nb、V、C、N など多種の合金元素を含むフェライト系耐熱鋼(以下、高 Cr フェライト鋼と呼称)である。しかし、これら既存鋼では次世代プラントへの適用の指標となる 650 10 万時間破断強度 100MPa の要求を達する見込みがない。図 1 に高 Cr フェライト鋼のクリープ変形に伴うひずみ速度の変化を模式的に示す。純金属や固溶体合金とは異なり、高 Cr フェライト鋼ではクリープ変形中に動的な組織変化(または損傷)が生じるため定常クリープが発現せず、ひずみ速度は早期に加速を開始する。したがって、耐熱性の向上には、組織の熱的安定性を高めてひずみ速度の加速を遅滞させることが効果的である。研究代表者らはこれまで数鋼種のクリープ変形材の観察から、高 Cr フェライト鋼のラス組織がクリープ変形の初期にすでに回復や粗大化を開始していること、変形中のクリープひずみ速度の上昇がラス幅の増加によって説明できることなどを見出している。すなわち、図 1 に示したひずみ速度の加速(すなわち軟化)の原因は、ラス組織の動的回復にあると結論付けている。このことは逆に、ラス組織がクリープ変形中の転位運動を阻害する強化因子として

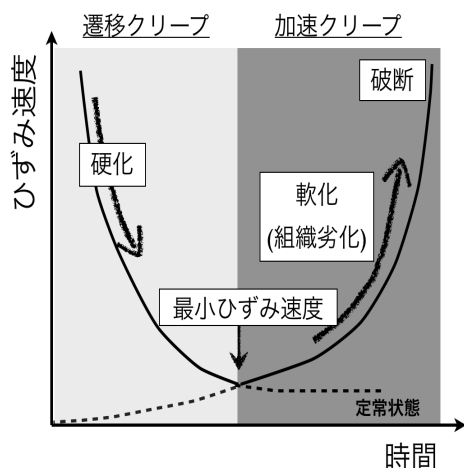


図 1 高 Cr フェライト鋼のクリープ変形に伴うひずみ速度変化の模式図

作用し得ることをも示唆している。一方で、1990 年代後半から 2000 年代前半にかけて、高 Cr フェライト鋼を数~十数年間クリープ試験して得られた破断データが報告されるようになると、短時間データからの予想よりもかなり短い時間で破断を生じることがわかってきた。この早期破断は実用上の喫緊の問題と捉えられ、許容応力の見直しも行われた。また、ここ 10 年程度で多くの関連研究が為され、早期破断現象の材料学的背景に関する様々な議論が行われてきた。これらの議論の中で、申請者は、H. G. Armaki らが見出した静的時効による硬度低下と折れ曲がり現象との相間(H. G. Armaki, R. Chen, K. Maruyama, M. Igarashi, Materials Science and Engineering A, 527 (2010), 6581.)に着目した。彼らは、高 Cr フェライト鋼のクリープ破断試験結果と熱時効による硬度低下を同一の時間軸で比較し、各温度での熱時効により硬度低下が開始する時間が、クリープ試験において早期破断が発現する試験時間とほぼ一致することを明らかにした。すなわち、早期破断現象にはラスマルテンサイトの静的回復が支配的な因子として作用しているのである。

以上のように、高 Cr フェライト鋼では、ラス組織の動的あるいは静的な回復が高強度を支配する重要な因子であると考えられ始めている。すなわち、ラス組織とは重要な強化因子であり、同時に弱化をもたらす主因とも捉えることができる。しかし、わずかな結晶方位差しか持たないラス境界がなぜ転位運動の障害になるのか、なぜクリープ変形中にラス組織は容易に動的回復を起こすのかについて未だ明確な解答は存在しない。

2. 研究の目的

本研究では、ラス組織の高温強度への役割、すなわち強化機構と弱化機構をそれぞれ解明することを目的とする。まず、転位とラス境界の相互作用モデルを構築し、実際のクリープ試験材における組織解析からモデルの妥当性を検証する。同時に、ラス境界の転位運動に対する抵抗力を定量的に算出することで、鋼の強度評価を組織解析から行う技術を確認する。次に、弱化の主因であるラスの粗大化挙動などを明らかにする。以上の研究成果から、クリープ変形全域でのラス組織の強度への役割を包括的に理解し、さらに、ラス組織の熱的安定性を高める上で重要な組織因子について考察する。

3. 研究の方法

高 Cr フェライト系耐熱鋼の初期材およびクリープ試験材を用いて、以下の項目について検討を行った。

- (1) ラス境界と転位の相互作用モデルと抵抗力の算出

ラス境界は転位が整然と並んだ亜粒界である。したがって、粒内を運動する転位と粒界転位の相互作用を考慮する必要がある。そこで、TEM (Transmission Electron Microscope)内でのその場合高温引張試験によって転位運動を動的に観察し、変形中にラス内部を運動する転位とラス境界の相互作用モデルを構築した。また、その結果を基にして、ラスによる強化を定式化した。

(2) ラス組織の粗大化挙動の解析

初期材とクリープ試験材において SEM/EBSD (Scanning Electron Microscope / Electron Backscattering Diffraction)法による結晶方位解析を行い、試料内に存在する5°以下の結晶方位差を有する粒界をラス境界と判別することでラス境界長さの変化による組織の粗大化を定量評価した。

(3) ラス組織の熱的安定性向上のための組織因子の考察

高温変形中のラス組織の安定性向上を担う微細組織因子を考察することを目的に、STEM(Scanning TEM)観察とSEM/EBSDを同試料の同視野で行い、特にマルテンサイト組織の各粒界・境界(旧オーステナイト粒界、パケット境界、ブロック境界、ラス境界)に分布する炭化物のサイズや被覆率変化について調査した。

4. 研究成果

(1) ラス境界と転位の相互作用モデルと抵抗力の算出

本項目では、転位とラス境界の相互作用を直接的に観察するため超高压電子顕微鏡内で高温引張試験を行いながら、転位の運動について動的観察を行った。なお、ここで超高压電子顕微鏡を用いたのは、出来る限り厚膜のTEM試料を観察することで、転位運動に

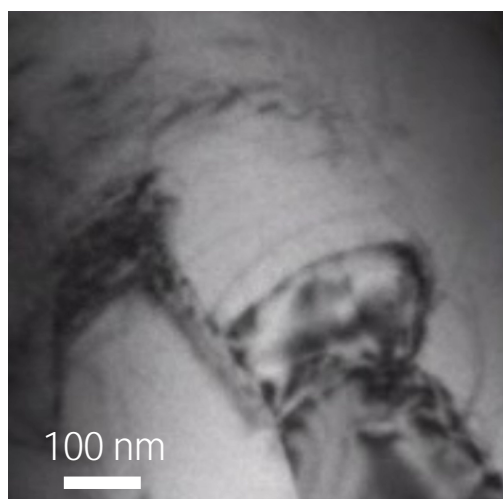


図2 700 °Cでの高温引張試験中に観察された転位-ラス境界間の相互作用

対する薄膜試料表面からの影響を極力低減するためである。図2に、700 °Cでの高温引張試験中に観察された転位-ラス境界間の相互作用について示す。この視野では、ラス境界面の法線方向とほぼ平行な転位線方向を持つ転位が、ラス内部をやや張り出しながら運動していく様子が観察された。その運動速度は極めて遅く、ラス境界が転位の運動障害となることを直接的に示す証拠を得ることに成功した。ラス境界内には結晶方位回転角成分を補償するための転位ネットワークが形成されている。この境界の構成転位と運動転位の相互作用が、あたかも粘性的な転位運動の挙動を引き起こしたものと推察される。以上の結果を基に、転位がラス境界の構成転位との相互作用を突破するために必要な応力、すなわちラス境界による転位運動の抵抗力 s_{lath} を以下の式で算出した。

$$s_{lath} = \frac{MGb}{l} \sin q \quad ()$$

ここで、 M はテーラー因子、 G は剛性率、 b はバーガスベクトルの大きさ、 l はラス幅である。 q は障害を突破する際の転位の張り出し角であり、動的観察結果から転位がもっとも張り出した状態を判断して、そのときの角度(約40°)を用いた。この式から、例えば9Cr-1Mo鋼の初期材では、ラス境界による抵抗力は70 MPa程度と算出された。

(2) ラス組織の粗大化挙動の解析

本項目では、クリープ変形に伴うラス組織の変化とひずみの相関関係について検証する。図3は、クリープ試験した9Cr-1Mo鋼をSTEMにより観察した結果である。初期材の観察結果から、ラス組織は平板状に近く、その境界の多くは直線的な形状であることが確認された。また、ラス内部には多くの転位が存在していた。一方、図3では、ラス組織がやや等軸粒化しており、境界は波状な形態へと変化している。また、粒内の転位が消滅し、ラスの内部が回復している様子がうかがえる。そこで、次に、SEM/EBSD解析から算出されたラス幅のクリープひずみ依存性を、図4に示す。図より、クリープ変形によるひずみの増加に伴ってラス幅が増大していることが定量的に確かめられた。また、これらのラス幅と式()を用いてラス境界による抵抗力を算出した結果、クリープ変形前には70 MPa程度であった強化能はクリープ変形後半には40 MPa以下に減少していることが明らかになった。

(3) ラス組織の熱的安定性向上のための組織因子の考察

(1)、(2)の研究成果から、ラス境界による強化機構とその重要性、およびクリープ変形に伴う弱化学動が明らかになった。このことから、変形中に如何にラス組織を長時間微細に保つかが鋼の高温強度を向上させる上で極

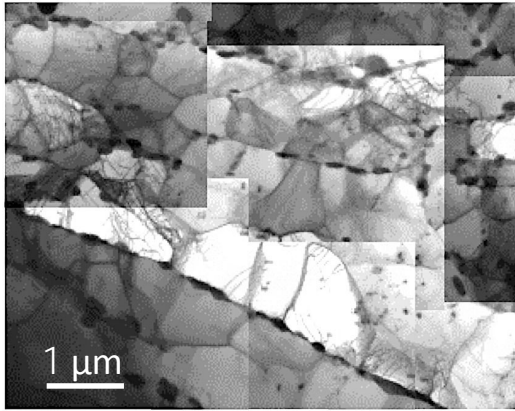


図 3 クリープ試験した 9Cr-1Mo 鋼におけるラス組織の STEM 明視野像

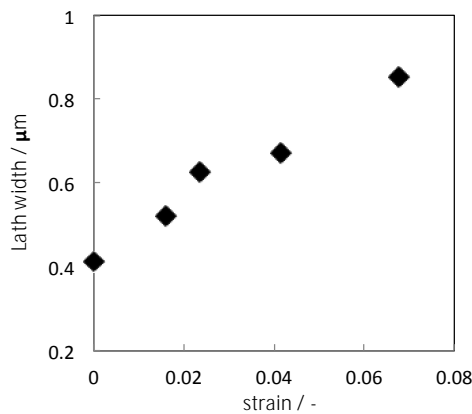


図 4 ラス幅のクリープひずみ依存性

めて重要であることが示唆された。研究代表者らは、ラス組織の安定性向上に寄与する組織因子として、マルテンサイト中の各粒界・境界上に生成・分布する炭化物 ($M_{23}C_6$) に着目した。そこで、SEM/EBSD 解析を用いてマルテンサイトの粒界・境界性格判別を行った視野について STEM 観察し、それぞれの粒界・境界上にある炭化物のサイズと被覆率を測定した。その結果、大角粒界 (旧オーステナイト粒界、パケット境界、ブロック境界) に比べてラス境界の被覆率は明らかに低いことがわかった。このことは、 $M_{23}C_6$ によるラス組織の熱的安定性向上メカズムとして、ラス境界移動に対する単純なピンニング効果のみではなく、大角粒界を被覆することによる結晶粒の変形拘束効果を考慮すべきであることを示唆している。また、一方で、大角粒界上の炭化物は、ラス境界上のそれらに比べてクリープ変形中の粗大化が早く、ラス組織を安定化する効果が失われやすいこともわかった。したがって、フェライト系耐熱鋼の更なる高温強度向上を達成するために、今後は粒界・境界上炭化物の粗大化メカズムに関するさらに詳細な調査が必要である。

5 . 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 1 件)

- (1) 光原昌寿, 高 Cr フェライト系耐熱鋼のクリープ強度に対するラス境界の役割, 耐熱金属材料第 123 委員会研究報告, 査読無, 54 (2013), pp. 1-6.

〔学会発表〕(計 3 件)

- (1) M. Mitsuhashi, An overview of micro/nano-structure and the creep property relationship of high-Cr heat resistant steels, Virginia Tech MSE Seminar, Virginia, USA, Feb. 28, 2014.
 (2) M. Mitsuhashi, M. Miake, S. Yamasaki, H. Nakashima, N. Nishida, J. Kusumoto, A. Kanaya, Interaction between Dislocation and Lath Boundaries during High Temperature Deformation in 9Cr Heat-Resistant Steel, TMS 2014, 143rd Annual Meeting & Exhibition, California, USA, Feb. 18, 2014.
 (3) M. Mitsuhashi, M. Miake, S. Yamasaki, H. Nakashima, N. Nishida, J. Kusumoto, A. Kanaya, Effecto of Lath Boundary on Creep Strengthening in 9Cr Heat-Resistant Steel, The 8th International Conference on Processing & Manufacturing of Advanced Materials (THERMEC' 2013), Las Vegas, USA, Dec. 03, 2013.

〔受賞〕(計 1 件)

日本金属学会第 63 回金属組織写真賞 奨励賞, 超高压電子顕微鏡内その場高温引張試験で捉えた高 Cr フェライト系耐熱鋼のラス境界 “ほどけ” 現象, 三明正樹, 赤田晋哉, 光原昌寿, 西田稔, 楠元淳一, 金谷章宏.

6 . 研究組織

(1) 研究代表者

光原 昌寿 (MITSUHASHI, Masatoshi)
 九州大学・大学院総合理工学研究院・助教
 研究者番号: 10514218