

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 8 日現在

機関番号：17102

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2014～2015

課題番号：26820317

研究課題名(和文) フェライト系耐熱鋼における転位強化と析出強化の相乗効果メカニズムの解明

研究課題名(英文) Synergistic creep strengthening mechanism by dislocations and precipitates in ferritic heat-resistant steels

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)・准教授

研究者番号：10514218

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：一般的な9Crフェライト系耐熱鋼において、クリープ強度は転位強化と炭化物析出強化の複合によって向上することが知られている。しかし、その複合による相乗的な作用の材料学的背景については不明な点が多い。本研究では、転位回復の抑制に寄与すると考えられているM23C6の分散状態を、それが生成する粒界の性格別に定量評価した。その結果、M23C6のサイズと被覆率には明らかな粒界性格依存性があり、旧粒界のM23C6サイズは大きく、被覆率が高い一方で、クリープ変形中の成長が早く、被覆率の低下が他の粒界に比べて顕著であることを明らかにした。

研究成果の概要(英文)：In conventional ferritic heat-resistant steels with 9% Cr, the creep strength at an elevated temperature is improved by a combination of dislocation strengthening and M23C6 carbide strengthening. The M23C6 carbides are almost located on the grain boundaries in the lath martensite. In this study, we quantified some carbide parameters on each boundary using SEM techniques and discussed the effect of boundary character on the M23C6 carbides distribution. The M23C6 carbides size and coverage as function of creep time on each boundary in crept Gr. 91 steels were estimated using SEM-BSE images and SEM-EBSD analyses. Those parameters obviously had a dependency on the boundary character. On the prior grain boundary, the coverage was the highest before creep but it was drastically decreases with increasing creep time because the carbides were quickly coarsened.

研究分野：金属物性

キーワード：フェライト系耐熱鋼 クリープ 強化機構 炭化物 SEM 結晶方位分布 粒界性格

1. 研究開始当初の背景

本研究では、火力発電ボイラ用蒸気配管の主要鋼材であるフェライト系耐熱鋼に着目する。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、これまでにフェライト、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。フェライト系耐熱鋼は他の耐熱材料に比べて製造コストが安価であり、熱膨張係数が小さく熱伝導度が高いという特徴から、主に主蒸気管や管よせなどの大径鋼管用部材として利用されている。現在、実用化されているフェライト系耐熱鋼の中で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鋼種(以下、高Crフェライト鋼と記述)である。ただし、この鋼の650°C10万時間破断クリープ強度はせいぜい70MPa程度であり、現在開発中の先進超々臨界圧プラント用耐熱材料の強度指標となる650°C10万時間破断クリープ強度100MPaの要求に達する見込みがない。そのため、高Crフェライト鋼の更なる耐熱性向上が大きな課題となっている。

一般の高Crフェライト鋼では、MoやWなどの固溶強化、MX型炭窒化物による粒内析出強化、 $M_{23}C_6$ 炭化物による粒界析出強化および転位下部組織による強化(以下では転位強化と記述)を複合して耐熱性を向上させている。ここで、転位下部組織とは主にマルテンサイト組織のラス境界とクリープ変形で導入される亜粒界のことを指すが、強化に対してそれらの役割を区別する必要は無く、以下では双方をまとめてラス境界と記述する。経験的に、これらのクリープ強化機構は、それ単独で利用するよりも複合して用いたほうが強化能が高まることが知られている。特に転位強化は、析出強化と組み合わせることで強化能が飛躍的に向上する。この現象は、高Crフェライト鋼のクリープ強度の根幹を支えるものであり、鋼の更なるクリープ強度向上のためには、この各強化機構の相乗効果を高めるような合金・組織設計を行うことが基本的な方針となる。しかし一方で、何故このような相乗効果が得られるのかについての材料学的な背景は完全には理解されていない。一方で、クリープ変形中にラス組織が粗大化を起し、鋼の強度が減少することが報告されている。このように、その強化能が変形中に大きく変化することが転位強化と他の強化機構との決定的な違いであり、高Crフェライト鋼独特のクリープ変形挙動を生み出す要因となっている。すなわち、一般的な純金属や固溶体合金とは異なり高Crフェライト鋼では定常クリープが発現すること無くクリープひずみ速度が早期に加速を開始することがよく知られているが、我々はラスの粗大化こそが早期加速の原因であると結論している。したがって、ラス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な

クリープ強化法となる。

2. 研究の目的

以上を踏まえて、転位強化と析出強化の相乗効果を考察すると、析出強化はそれ自体で転位運動を抑制する効果とともにラス組織の熱的安定性を高める作用も併せ持つため、それらの強化機構は相加的でなく相乗的な関係を持つものと予想できる。本研究ではこの着眼点に基づき、高Crフェライト鋼における転位強化と析出強化の相乗効果のメカニズムを、実験事実をもとに解明する。そのために、マルテンサイト組織中のどの部分に位置するどの種類の析出物がどのような機構でラス組織を安定化するのか、また、その析出物のクリープ変形中の成長とそれによる鋼の弱化挙動について調査を行う。それらの結果から、高Crフェライト鋼の新規的なクリープ強化理論を構築することが本研究の最終目的である。

3. 研究の方法

高Crフェライト鋼中に生成しクリープ強度向上に作用する析出物の中で、本研究では $M_{23}C_6$ 型炭化物に着目する。 $M_{23}C_6$ は、主に粒界・境界上に析出する炭化物で、C以外にCr、Feなどを構成元素として含む。本研究では、各粒界・境界上に分布する $M_{23}C_6$ のそれぞれの役割や成長挙動を明確にした上で、ラスの熱的安定性を高める機構について議論するため、以下の評価を行う。

(1) 高Crフェライト鋼における $M_{23}C_6$ 析出状態の定量評価

高Crフェライト鋼の代表的な鋼種であるASME Gr.91鋼(9Cr-1Mo-V,Nb鋼)の焼き戻し・焼き戻し処理後の組織に対して、SEM観察とEBSD解析を同視野にて実施し、 $M_{23}C_6$ の各粒界・境界別サイズ・形状・被覆率・組成を系統的に調査する。

(2) クリープ変形に伴う $M_{23}C_6$ の析出状態変化

(1)で解析した鋼のクリープ中断・破断試験を650°C、100~150MPaの条件で実施する。中断試験は、破断時間の20%、40%、60%程度として設定する。(1)と同様の手法で $M_{23}C_6$ の分散状態、サイズ、組成等を定量解析し、それらがクリープ変形中にどのように変化するかを考察する。

(3) $M_{23}C_6$ によるラス組織の熱的安定性向上メカニズムの解明と高強度化への指針提示

$M_{23}C_6$ による各粒界・境界移動の抑制力やそれに起因した強化を具体的数値とともに評価し、各粒界・境界上 $M_{23}C_6$ のそれぞれの役割とその重要度について明確にする。

4. 研究成果

(1) 高Crフェライト鋼における $M_{23}C_6$ 析出状態の定量評価

91鋼初期材のSEM反射電子像と、同視野のEBSD方位マップを、図1に示す。SEM像において、 $M_{23}C_6$ は直径が100nm~300

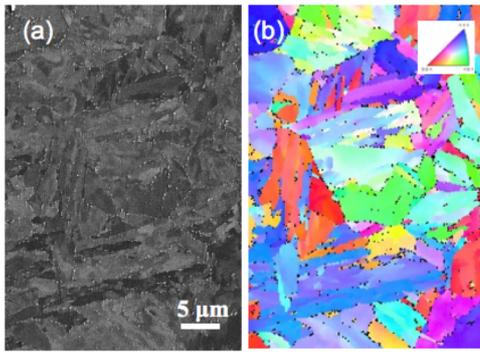


図 1 Gr.91 鋼初期材の(a)SEM 像と (b)EBSD 結晶方位マップ

nm 程度の大きさであり比較的明るいコントラストで示され、そのほとんどが界面上に存在していることが確認される。EBSD 像より、アスペクト比の大きな結晶粒としてマルテンサイトブロックが認識され、その長軸方向が揃ったいくつかのブロック粒の集合体であるパケットや、パケットが集まった旧 γ 粒が観察される。すなわち、試料の組織は典型的なラスマルテンサイトを呈している。また、結晶方位マップ中のブロック内部に観察される色のグラデーションは、そこに微小な結晶方位差が存在することを意味しており、それがラス組織に対応する。図 2 に、図 1 で示した視野において、旧 γ 粒界、パケット境界およびブロック境界を判別した結果について示す。パケット境界とブロック境界の判別には、マルテンサイト変態時における特殊な結晶方位関係 (K-S の関係) を用いた。また、大角粒界の中でパケット境界とブロック境界に分類されなかった部分を旧 γ 粒界として決定した。ラス境界は結晶方位差が 5° 以下の亜粒界として定義した。これらの界面マップと同視野の SEM 像を重ね合わせて、SEM 像内で観察される $M_{23}C_6$ を粒界毎に整理した。その結果、初期材においては、旧 γ 粒界上の $M_{23}C_6$ が最も大きく、パケット、ブロック、ラスの順に徐々に小さくなっていくことが明らかになった。(具体的な数値については後述の図 3 に示す。) このことから析出物の大きさには界面性格依存

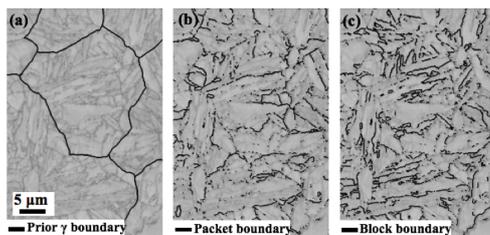


図 2 EBSD 結晶方位情報から作成した粒界マップ、(a)旧 γ 粒界、(b)パケット境界および(c)ブロック境界

性が明らかに存在し、興味深いことにその大きさはラスマルテンサイト組織の構成単位に順じていることがわかった。

(2) クリープ変形に伴う $M_{23}C_6$ の析出状態変化

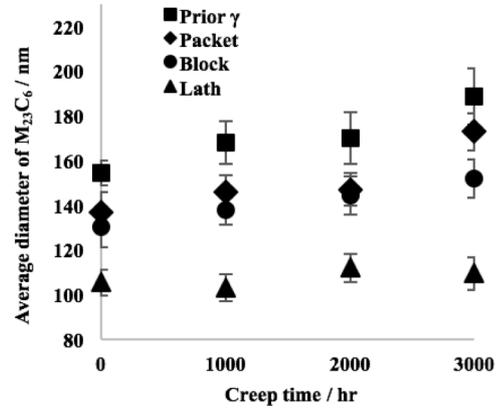


図 3 $M_{23}C_6$ の平均直径とクリープ時間の関係

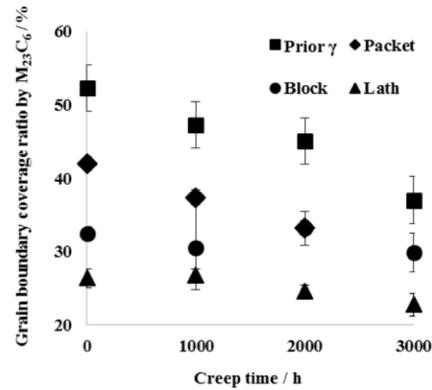


図 4 $M_{23}C_6$ の被覆率とクリープ時間の関係

図 3 に、それぞれの粒界・境界上に分布する $M_{23}C_6$ の平均直径とクリープ時間の関係について示す。ここで、平均直径は析出物を円近似することにより求めた。上述のとおり、初期材ですでに旧 γ 粒界上の $M_{23}C_6$ が最も大きく、パケット、ブロック、ラスの順に徐々に小さくなる。この傾向はクリープ変形時間が増加しても変わらず、旧 γ 粒界上で $M_{23}C_6$ の粗大化が最も顕著に起こり、パケット、ブロック、ラスの順番に粗大化速度が小さくなることが明らかになった。次に図 4 に、各界面における $M_{23}C_6$ の被覆率を算出した結果について示す。初期材における被覆率は旧 γ 粒界上において最も高く、パケット、ブロック、ラスの順で低くなる。すなわち、旧 γ 粒界には他の界面と比較して大きな $M_{23}C_6$ が緻密に析出していることがわかる。クリープ変形に伴う被覆率の変化は旧 γ 粒界において特に顕著であり、こ

の結果は旧 γ 上での $M_{23}C_6$ の粗大化が最も早いとした図 3 の結果とよく対応する。

(3) $M_{23}C_6$ によるラス組織の熱的安定性向上メカニズムの解明と高強度化への指針提示

Zener の式に基づき、各粒界・境界上の $M_{23}C_6$ によるピン止めエネルギー ΔG_{pin} を算出した。算出の際に必要な粒界エネルギーは、旧 γ 粒界、パケット境界およびブロック境界については $1.2 \times 10^7 \text{ J/m}^2$ 、ラス境界については $0.3 \times 10^7 \text{ J/m}^2$ とした。算出されたピン止めエネルギーとクリープ時間の関係を、図 5 に示す。初期材では、旧 γ 粒界におけるピン止めエネルギーが最も大きく、パケット、ブロックの順で小さくなる。ラス境界におけるピン止めエネルギーは他の界面と比較してとりわけ小さい。クリープ変形に伴って旧 γ 粒界、パケット境界およびブロック境界におけるピン止めエネルギーはいずれも減少するが、特に旧 γ 粒界で顕著であり、興味深いことに、3000 h 中断材では旧 γ 、パケット、ブロックにおけるピン止めエネルギーはほぼ同じ値を示した。

初期材において、 $M_{23}C_6$ の多くは旧 γ 粒界、パケット境界、ブロック境界といった大角粒界上に存在し、小角粒界であるラス境界上の $M_{23}C_6$ の直径や被覆率は他の 3 つの界面に比べて明らかに小さい。研究背景で述べたように、ラス組織はクリープ強化因子であり、これまで $M_{23}C_6$ によるラス境界移動の直接的なピン止め効果がクリープ変形中のラスの回復や粗大化を抑制すると認識されてきた。しかし、本研究にて見積もられたラス境界上の $M_{23}C_6$ による被覆率は低く、大角粒界に比べてそのピン止めエネルギーは明らかに小さい。したがって、ラス境界上の $M_{23}C_6$ のみを組織の高温安定性向上に寄与する析出物として認識すべきではない。また、過去に報告されてきたとおり $M_{23}C_6$ の粗大化がラス組織の粗大化と相関性を持つことは明らかであるが、本研究によって、クリープ変形中に粗大化を顕著に起こすの

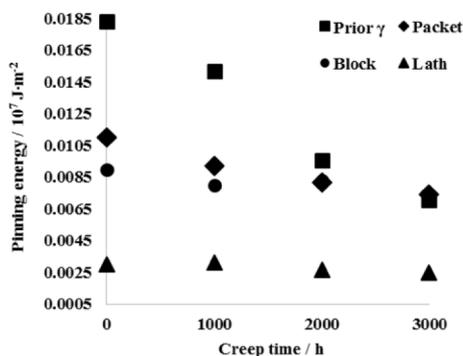


図 5 $M_{23}C_6$ による粒界ピン止めエネルギーとクリープ時間の関係

は大角粒界上(特に旧 γ 粒界上)の $M_{23}C_6$ であることが示された。このことは、大角粒界上の $M_{23}C_6$ がラス組織の安定性について重要な役割を果たしていることを示唆している。そこで本研究では、大角粒界上の $M_{23}C_6$ による結晶粒の変形拘束効果に着目した。母相よりも硬質の第二相である $M_{23}C_6$ に高い割合で被覆された結晶粒は変形を拘束され、隣接結晶粒間で塑性ひずみを伝達する際に、被覆されていない状態に比べて余分なエネルギーを必要とする。したがって、結晶粒内部では余分な転位運動が生じ、加工硬化が促進される。クリープ変形中のラス幅は、そのクリープ条件下における加工硬化率と転位の回復速度の釣り合いによって決定されるため、粒界被覆により加工硬化が促進されれば細かなラス組織が長時間保たれることになる。このような変形拘束効果は粒界移動や粒界すべりが容易に生じる場合には消失する。したがって、クリープ変形に伴って大角粒界上の $M_{23}C_6$ によるピン止めエネルギーが大きく減少したことが、ラス組織の回復や粗大化を促進したと推察される。さらに本研究では、特に旧 γ 粒界において高いピン止めエネルギーが認められた。したがって、旧 γ 粒界上の $M_{23}C_6$ の粗大化挙動こそが鋼のクリープ強度を左右する重要な組織変化であることが示唆され、このような特徴的な析出挙動が旧 γ 粒界上で生じる背景について考察する必要がある。これまでに、 $M_{23}C_6$ の粗大化挙動に対して、その構成元素が影響を及ぼしていることが報告されている。しかし本研究にて調査したところ、クリープ変形中の $M_{23}C_6$ の主要構成元素の変化は観察されたものの、そのような $M_{23}C_6$ 中の元素濃度変化に対して粒界・境界性格との明瞭な相関性は認められなかった。したがって、大角粒界、特に旧 γ 粒界における $M_{23}C_6$ の粗大化の要因については引き続き詳細な調査が必要である。

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 3 件)

- (1) T. Okano, T. Ito, M. Mitsuahara, M. Nishida, Effect of grain boundary character on $M_{23}C_6$ carbide distribution in high Cr ferritic heat-resistant steel, Proceedings of the 1st International Conference on Advanced High-Temperature Materials Technology for Sustainable and Reliable Power Engineering, 123HiMAT-2015, pp. 130-133, 2016, 査読有。
- (2) M. Mitsuahara, S. Yamasaki, M. Miake, H. Nakashima, M. Nishida, J. Kusumoto, A. Kanaya, Creep

strengthening by lath boundaries in 9Cr ferritic heat-resistant steel, Philosophical Magazine Letters, Vol. 96, pp. 76-83, 2016, 査読有.

DOI: 10.1080/09500839.2016.1154200

- (3) 岡野倫明、伊藤孝矩、光原昌寿、西田稔、4種類の異なるラスマルテンサイト界面における $M_{23}C_6$ 炭化物の生成・成長挙動、日本学術振興会耐熱金属材料第123委員会研究報告、Vol. 56、pp. 165-172、2015、査読無。

[学会発表] (計10件)

- (1) 岡野倫明、伊藤孝矩、光原昌寿、西田稔、9Cr フェライト鋼におけるマルテンサイト界面と $M_{23}C_6$ 粗大化挙動の関係、日本鉄鋼協会 第171回春季講演大会、東京理科大学(東京)、2016年3月24日。
- (2) 光原昌寿、岡野倫明、伊藤孝矩、西田稔、高Cr フェライト鋼における $M_{23}C_6$ 炭化物の分散状態と強度への寄与に関する一考察、高Cr鋼溶接部組織の基礎的理解とその応用自主フォーラム第7回会合、東北大学(宮城)、2015年11月13日。
- (3) S. Yamasaki, M. Mitsuahara, S. Hata, H. Nakashima, Change in major creep reinforce of ferritic heat-resistant steel depending on applied stress, The 1st International Conference on Advanced High-Temperature Materials Technology for Sustainable and Reliable Power Engineering, 123HiMAT-2015, Hokkaido University (Hokkaido), 2015.6.30.
- (4) T. Okano, T. Ito, M. Mitsuahara, M. Nishida, Effect of grain boundary character on $M_{23}C_6$ carbide distribution in high Cr ferritic heat-resistant steel, The 1st International Conference on Advanced High-Temperature Materials Technology for Sustainable and Reliable Power Engineering, 123HiMAT-2015, Hokkaido University (Hokkaido), 2015.6.30.
- (5) M. Mitsuahara, S. Akada, S. Yamasaki, H. Nakashima, M. Nishida, Y. Hasegawa, Microstructural evolution of welded joint during creep in high Cr ferritic heat-resistant steel, The 1st International Conference on Advanced High-Temperature Materials Technology for Sustainable and Reliable Power Engineering, 123HiMAT-2015, Hokkaido University (Hokkaido), 2015.7.1.
- (6) M. Mitsuahara, M. Miake, S. Yamasaki, M. Nishida, J. Kusumoto, A. Kanaya, Lath boundary strengthening mechanism in high Cr ferritic heat-resistant steel, 13th International

Conference on Creep and Fracture of Engineering Materials and Structures, CREEP2015, Toulouse (France), 2015.6.2.

- (7) 光原昌寿、岡野倫明、伊藤孝矩、山崎重人、中島英治、西田稔、フェライト系耐熱鋼の強化・弱化機構解明に向けた金相学的アプローチ、日本鉄鋼協会 材料の組織と特性部会 若手フォーラム 平成26年度研究会、種子島大和温泉ホテル(鹿児島)、2014年12月16日。
- (8) H. Nakashima, M. Mitsuahara, High temperature deformation dynamics in crystalline materials, The 4th International Symposium on Steel Science (ISSS2014), Kansai Seminar House (Kyoto), 2014.11.5.
- (9) 光原昌寿、波田慎太郎、伊藤孝矩、山崎重人、西田稔、トモグラフィによる耐熱合金の3次元構造解析、日本金属学会2014年秋期講演(第155回)大会、名古屋大学東山キャンパス(愛知)、2014年9月24日。
- (10) 光原昌寿、三明正樹、山崎重人、西田稔、高Cr フェライト系耐熱鋼のクリープ強度とサブグレイン組織、日本金属学会 高温強度と組織形成の材料科学研究会 平成26年度夏の学校および両塑性研究会第155回研究会、北見工業大学屈斜路湖研究所(北海道)、2014年8月23日。

[図書] (計2件)

- (1) 光原昌寿、中島英治、第5版鉄鋼便覧 第3巻 21章 1-2節、日本鉄鋼協会、2014、7ページ (pp. 535-539)。
- (2) 光原昌寿、第5版鉄鋼便覧 第3巻 35章 5節、日本鉄鋼協会、2014、3ページ (pp. 599-601)。

6. 研究組織

(1)研究代表者

光原 昌寿 (MITSUHARA Masatoshi)

九州大学・大学院総合理工学研究院・准教授

研究者番号：10514218