



12Cr鋼の長時間クリープ強度特性と組織安定性

九島 秀昭*・木村 一弘*・八木 晃一*・丸山 公一**

Long-term Creep Strength Property and Microstructural Stability of 12Cr Steel
Hideaki KUSHIMA, Kazuhiro KIMURA, Koichi YAGI and Kouichi MARUYAMA

Synopsis : Heat-to-heat variation of long-term creep strength property observed for 12Cr steel was investigated from viewpoints of creep deformation behaviour and stability of microstructure. Heat-to-heat variations of creep deformation behaviour and creep rupture strength properties were described by the differences in the parameter α in a modified θ projection method which indicates the acceleration in creep rate at the tertiary stage. It was shown that the magnitude of α and its change with creep depend on the morphology and stability of initial microstructure, and correlate with microstructural changes accompanied by recovery and recrystallization under tertiary creep. It is concluded therefore that the creep strength and rupture life can be controlled by the microstructure and its stability of 12Cr steels and expressed only by the rate constant α .

Key words : creep strength; 12Cr steel; creep deformation; creep equation; modified θ projection; microstructural stability; tertiary creep; rupture life.

1. 緒言

近年、火力発電設備の効率の向上を目的として蒸気条件の高温・高圧化が図られており¹⁾、高温構造部材として使用される耐熱材料に対して高温強度特性の改善が要求されている。そのため、従来の高Crフェライト鋼にW, V, Nb, 窒素等を添加し、組織を安定化させることにより高温長時間強度の向上を目指した9~12Cr系フェライト鋼に関する研究開発が活発に行われている^{2)~6)}。これらの材料は一般に、焼入れあるいは焼ならし後、焼戻しの熱処理が施されており、微細な金属組織形態を有する状態で使用に供される。そのため、クリープ強度特性は初期組織の形態に強く依存するとともに、高温での長時間使用中に生ずる微細金属組織変化とも密接に関連している。特に、クリープ強度特性に及ぼす微細金属組織変化の影響を解明するためには、クリープ破断強度だけでなく、微細金属組織形態の時々刻々の変化を反映したクリープ変形挙動の経時変化を詳細に解析することが重要であると考えられる。

金材技研ではクリープデータシート作成を目的に高Crフェライト鋼の長時間クリープデータを蓄積してきている⁷⁾⁸⁾。これらの長時間データを基にクリープ強度と組織との関連を検討しておくことは、今後新しく開発される9~12Cr系フェライト鋼の長時間クリープ強度特性を評価する上で有用な情報を取得できるものと思われる。

そこで本研究では、クリープ破断強度に大きなヒート間

差が認められる12Cr鋼を用い、クリープ破断強度特性の違いをクリープ変形挙動の観点から解析するとともに、微細金属組織変化との関連を検討した。

2. 供試材及び実験方法

供試材は金材技研クリープデータシート材の12Cr鋼(SUS403-B)⁸⁾であり、9ヒートの中からクリープ破断強度の異なる3ヒートを検討対象鋼種として選択した。供試材の化学組成をTable 1に、熱処理条件及び結晶粒度をTable 2に示す。供試材の3ヒートの化学組成には大きな違いは認められないが、熱処理条件はヒートにより大きく異なる。すなわち、ヒートAはオーステナイト化温度が1253Kと最も高く、ヒートBは1223Kと最も低いが、焼戻し温度はそれぞれ913K及び923Kと同程度である。一方ヒートCはオーステナイト化温度は1243Kであるが、焼戻し温度は他の2ヒートに比べて約100K高い1023Kである。

クリープ破断試験は723~898K、応力41~373MPaの範囲で行い、本試験条件範囲内の一の試験条件においてはク

Table 1. Chemical composition of the materials analyzed (mass%).

Heat	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Al	N
A	0.13	0.36	0.65	0.015	0.011	11.69	0.19	0.016	0.0270
B	0.14	0.31	0.46	0.019	0.008	12.00	0.04	0.008	0.0167
C	0.14	0.50	0.67	0.027	0.010	11.78	0.18	0.036	0.0175

平成6年9月13日受付 平成6年12月2日受理 (Received on Sep. 13, 1994; Accepted on Dec. 2, 1994)

* 金属材料技術研究所 (National Research Institute for Metals, 2-2-54 Nakameguro Meguro-ku Tokyo 153)

** 東北大学工学部 (Faculty of Engineering, Tohoku University)

Table 2. Thermal histories and prior austenite grain size of the materials analyzed.

Heat	Processing and thermal history	Austenite grain size number
A	Forged 1253K/0.5h 913K/2h 903K/2h	OQ AC AC
B	Forged 1223K/1h 923K/2h	OQ AC
C	Hot rolled 1243K/0.5h 1023K/1h	OQ WQ

OQ: oil quenching, AC: air cooling, WQ: water quenching

クリープ変形伸びを測定した。得られたクリープひずみデータに対して修正θ法⁹⁾¹⁰⁾を用いてクリープ曲線の解析を行い、クリープ変形挙動の特徴を抽出した。修正θ法では式(1)を用いてクリープひずみと時間との関係を表示し、また式(2)を用いて寿命が予測される；

$$\varepsilon = \varepsilon_0 + A\{1 - \exp(-\alpha t)\} + B\{\exp(\alpha t) - 1\} \dots \dots \dots (1)$$

$$P = (1/\alpha) \ln\{(\varepsilon_r - \varepsilon_0 - A)/B\} \dots \dots \dots (2)$$

ここで、 ε はひずみ、 t は時間(h)、 ε_0 、 A 、 B 及び α (時間の逆数、 h^{-1})は実測したクリープ曲線から決定されるパラメータであり、式(2)の ε_r は破断伸びである。修正θ法の詳細は文献9)、10)等を参照されたい。なお、本研究では負荷応力 σ を弾性係数 E で基準化した値を用いて応力を表示する。弾性係数には文献10)に報告されている式から算出した値を用いた。

クリープ変形に伴う微細金属組織変化を調べるため、873K、61MPaでのクリープ試験を2~3水準の試験時間で中断し、各中断材と受入れ材及び破断材から応力軸と平行に薄膜試料を作製し、透過電子顕微鏡による組織観察を行うとともにビックアース硬さ測定を行った。

3. 実験結果及び考察

3.1 クリープ破断強度特性

供試材3ヒートの応力一破断時間曲線をFig. 1に、またLarson-Millerパラメータ(定数：21)を用いて整理した結果をFig. 2に示す。ヒートAは全試験応力範囲において最も高いクリープ破断強度を示し、最もクリープ破断強度の低いヒートCに比べて1桁程度長いクリープ破断時間を示す。一方、ヒートBは低温・高応力側ではヒートAと同程度の高いクリープ破断強度を示しているが、高温・低応力側ではヒートCと同程度の低い破断強度を示しており、応力の低下に伴い高強度側から低強度側へ移行している。なお、本供試材のすべてのクリープ試験条件で破断伸びは約20%以上の値を示した。

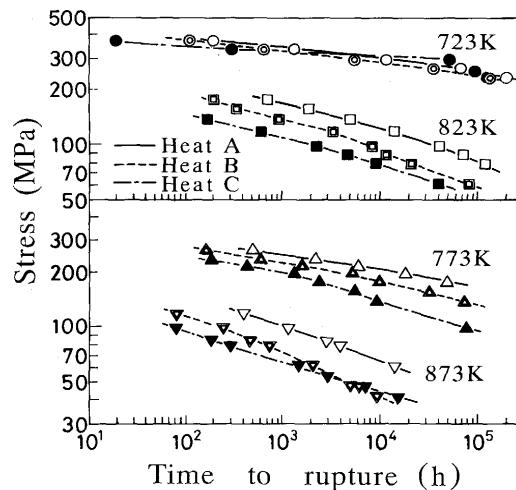


Fig. 1. Creep rupture strength of heats A, B and C.

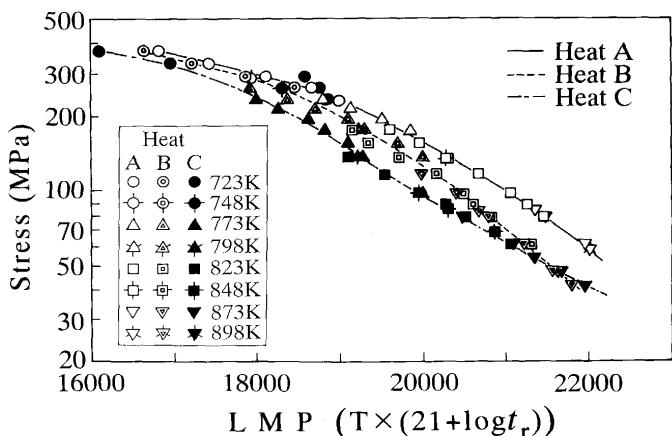


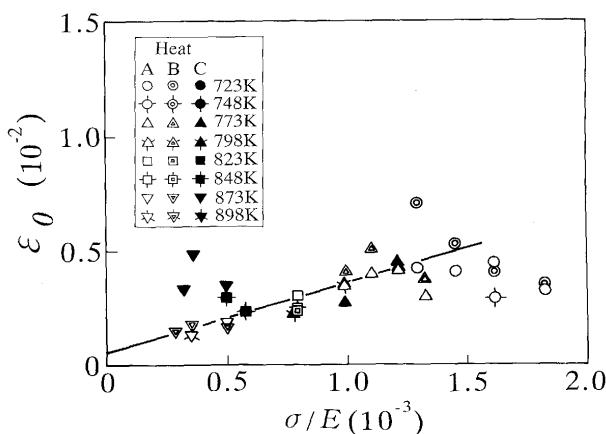
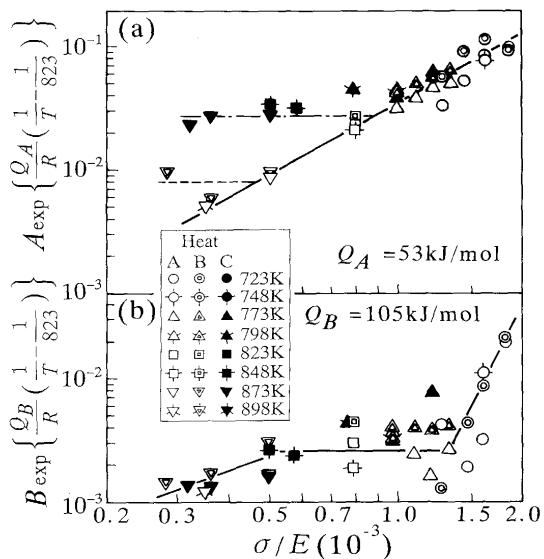
Fig. 2. Relationship between stress and Larson-Miller Parameter of heats A, B and C.

3.2 修正θ法のパラメータ値の温度及び応力依存性

前節で示した供試材3ヒートのクリープ変形データについて修正θ法による解析を行い、得られた各パラメータ値の温度、応力依存性及びヒート間差について検討を行う。なお、ヒートCの723Kにおけるクリープデータについては寿命の大半を明確な定常クリープ域が占めており、クリープを非定常変形として取り扱う修正θ法の概念が適用できなかったため、以後の検討からは削除した。

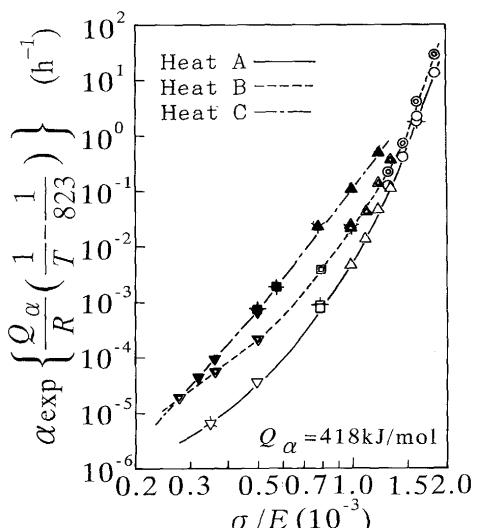
3ヒートのパラメータ ε_0 と基準化した応力との関係をFig. 3に示す。パラメータ ε_0 は温度に依存せず、ヒートによる差も認められない。

遷移クリープ域の硬化に関するパラメータ A 及び加速クリープ域の軟化に関するパラメータ B の応力依存性をそれぞれFig. 4(a)及び(b)に示す。なお、パラメータ A 及び B はアレニウス型の温度依存性を示すため、図中に示す活性化エネルギー値を用いて823Kでの値に換算してある。パラメータ B にはヒートによる差は認められないが、パラメータ A には低応力側でヒートによる差が認められる。しかし、この程度の A 値の違いは最小クリープ速度の大きさと最小値に到達す

Fig. 3. Stress dependence of parameter ε_0 .Fig. 4. Stress dependencies of parameter A and B . Values of A and B are converted to 823K using the apparent activation energies.

る時間に影響を及ぼすが、破断寿命にはほとんど影響を及ぼさない¹¹⁾。したがって、パラメータ ε_0 , A 及び B にはクリープ破断強度のヒート間差と関連したヒート依存性は認められない。

速度定数である α と基準化した応力との関係を Fig. 5 に示す。速度定数 α と応力との関係は各ヒートごとに一本の曲線で整理することができる。しかし、 α の応力依存性にはヒートによる差が明確に認められ、その様相はクリープ破断強度特性を Larson-Miller パラメータで整理した Fig. 2 と定性的に良く対応している。すなわち、クリープ破断強度の高いヒート A は破断強度の低いヒート C に比べ α の値が小さく、その差はクリープ破断寿命と同様約 1 枠である。また、ヒート B は高応力側ではヒート A と同程度の相対的に小さな α 値を示すが、応力の低下に伴い α 値は相対的に大きくなり、低応力側ではクリープ破断強度の低いヒート C と同程度の α 値を示す。

Fig. 5. Relationship between stress and α converted to 823K using the apparent activation energy.

以上のように、12Cr 鋼のクリープ変形挙動を修正 θ 法を用いて解析した結果、速度定数 α のみに明確なヒート依存性が認められ、それがクリープ破断強度特性のヒート間差と良く対応していることが明らかとなった。

3・3 速度定数 α とクリープ変形挙動との関連

3 ヒートが異なる α 値を示す中間の応力条件 ($\sigma/E = 0.992 \times 10^{-3}$, 773K) とヒート B がヒート C と同程度の α 値を示す低応力条件 ($\sigma/E = 0.361 \times 10^{-3}$, 873K) について、修正 θ 法により予測したクリープ速度-時間曲線と実測データとを併せて Fig. 6 (a) 及び (b) に示す。なお、クリープ速度-時間曲線の予測に用いたパラメータ値は、Figs. 3, 4 及び 5 に示した各パラメータと基準化した応力との関係から求めたものであり、計算に使用した各パラメータ値をまとめて Table 3 に示す。遷移クリープ域については予測結果は実測データと一致していないが、寿命の大半を占める加速クリープ域では破断直前を除いて予測結果は実測データと良く対応

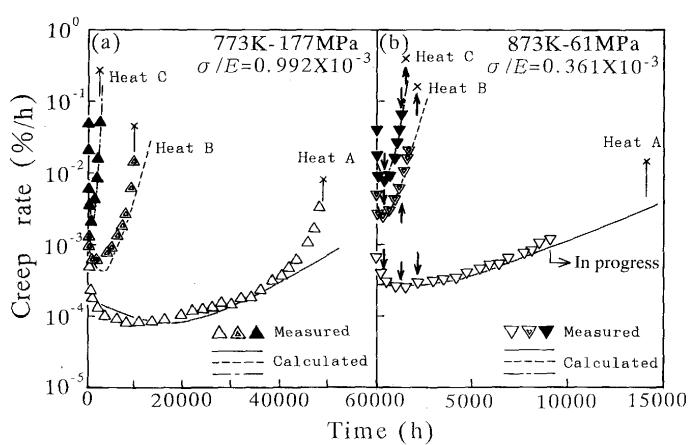


Fig. 6. Predicted creep rate-time curves and measured points for heats A, B and C of 12Cr steel.

Table 3. Values of parameter ε_0 , A , B and α used for creep rate-time curves prediction in Fig. 6.

	Heat	ε_0 (%)	A (%)	B (%)	α (1/h)
773K, 177MPa $\sigma/E = 0.992 \times 10^{-3}$	A				8.679×10^{-5}
	B	3.581	2.067	9.610×10^{-2}	4.607×10^{-4}
	C				2.071×10^{-3}
873K, 61MPa $\sigma/E = 0.361 \times 10^{-3}$	A		0.766		2.422×10^{-4}
	B	0.162	1.275	0.383	1.786×10^{-3}
	C		4.342		2.965×10^{-3}

している。中間の応力条件(Fig. 6 (a))では異なるパラメータ値は α だけであるが、クリープ変形挙動に明確なヒート依存性が認められる。すなわち、 α 値の大きなヒートCは加速クリープ域においてクリープ速度が急速に増加して破断寿命は短いが、 α 値が小さなヒートほど加速クリープ域におけるクリープ速度の増加の程度が緩やかとなり、最小クリープ速度は小さく、破断寿命は長い。一方、低応力条件(Fig. 6 (b))では、パラメータA及び α の値が小さなヒートAは最小クリープ速度が小さく、緩やかな加速クリープを示している。 α の値が同程度であるヒートBとCはパラメータAの値が異なるため最小クリープ速度の大きさが異なるが、加速クリープ域におけるクリープ速度の増加の様子は同じであり、破断寿命に差がほとんど認められない。このように修正θ法による予測結果はクリープ変形挙動のヒート間差を的確に表現している。

クリープ破断時間と速度定数 α との関係をFig. 7に示す。ヒートの違いや試験温度の高低を問わず、また数百時間から十万時間を超える長時間までの広い破断寿命範囲にわたって、両者の関係は一本の直線で整理することができる。以上の結果をまとめると次のようになる；

- (1)速度定数 α が小さいほど最小クリープ速度は小さく、加速クリープ域におけるクリープ速度の増加の程度は小さい。
- (2)パラメータAは最小クリープ速度の大きさに影響を及ぼ

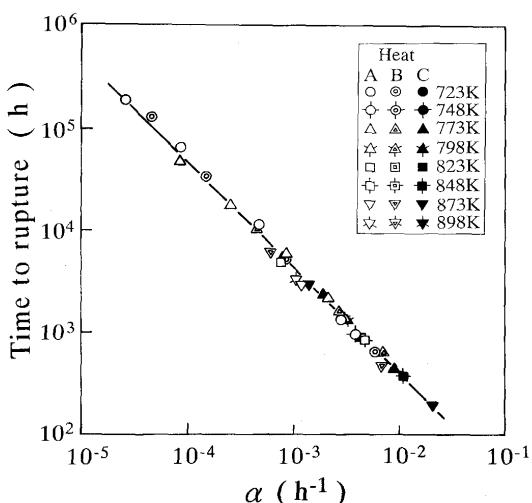


Fig. 7. Relationship between rupture life and α .

すが、速度定数 α が同じであればクリープ破断寿命に違いはほとんど生じない。(3)ヒートや試験温度の違いを問わずクリープ破断寿命と速度定数 α は一本の直線で整理することができ、速度定数 α の違いだけでクリープ破断寿命の違いを表現することができる。

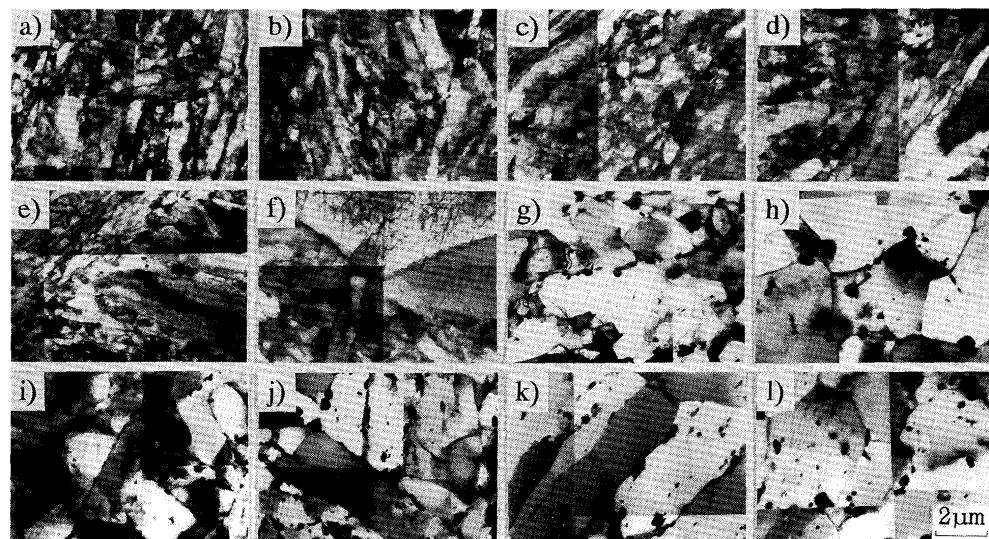
3・4 微細金属組織の観察

12Cr鋼の加速クリープ域におけるクリープ速度の増加は、サブグレインの形成と動的再結晶粒の形成による材質劣化に起因するとの報告がある¹²⁾。したがって、加速クリープに大きなヒート間差が認められる本供試材では、クリープ変形中に生ずる金属組織変化がヒートにより異なり、それがクリープ強度特性のヒート間差の重要な要因であると考えられる。そこで、クリープ変形中の微細金属組織の変化とクリープ変形挙動との関連を調べるために、Fig. 6 (b)の図中矢印で示した条件でクリープ試験を中断し、微細金属組織を調べた。

受入れ材、各中断材及びヒートBとCの破断材の透過電顕組織をFig. 8に示す。全応力域でクリープ破断強度が高く、 α 値が小さなヒートAの受入れ材(a)は試料全面がほぼ均一な焼戻しマルテンサイト組織であり、転位密度が高い。低応力の高温長時間側でクリープ破断強度が低下するヒートBの受入れ材(e)はヒートAと同様の焼戻しマルテンサイト組織であるが、ヒートAに比べて不均一な組織形態であり、試料の一部では幅数μmで長さ十数μm程度のマルテンサイトラスの形成されていない領域が認められた。全応力域でクリープ破断強度が低く、 α 値の大きなヒートCの受入れ材(i)では、ヒートAやBのようなマルテンサイトラスはほとんど認められず、転位密度が低く、再結晶粒が観察される。ヒートBの微細組織形態が不均一なのはオーステナイト化温度が低いため、オーステナイト領域に保持した状態で組成が十分には均一にならなかったためであり、ヒートCの組織がヒートA及びBに比べて回復と再結晶化が進行しているのは、焼戻し温度が1023Kと他のヒートに比べて約100Kも高いことに起因するものと思われる。

ヒートB及びCがほぼ最小のクリープ速度を示す290hで中断した試料では、ヒートA(b)は受入れ材と同様、試料全面が均一なマルテンサイトラス組織であり、転位密度も高い。ヒートB(f)では転位密度の低い回復した粗大な領域が試料の一部で観察される。ヒートC(j)では試料のほぼ全面が直径3～5 μm程度の再結晶粒で覆われている。ヒートBで認められた粗大な回復した領域は、受入れ状態で認められたマルテンサイトラスの形成されていない領域に対応するものと思われる。

1250hで中断した試料では、ヒートA(c)は試料の一部で転位密度の低い回復した領域が認められるものの、試料の大半の領域は微細なマルテンサイトラスに覆われており、転位密度も高い。一方、ヒートB(g)は試料のほぼ全面が1～5 μm程度の再結晶粒で覆われており、290h中断材に比べて転



Heat A : a) As-received b) $t_i = 290\text{h}$ c) $t_i = 1250\text{h}$ d) $t_i = 2060\text{h}$
 Heat B : e) As-received f) $t_i = 290\text{h}$ g) $t_i = 1250\text{h}$ h) $t_i = 2050\text{h}$
 Heat C : i) As-received j) $t_i = 290\text{h}$ k) $t_i = 1250\text{h}$ l) $t_i = 1490\text{h}$

Fig. 8. Transmission electron micrographs of as-received, interrupted and ruptured specimens of heats A, B and C at 873K-61MPa.

位密度は著しく低下している。ヒートC(k)は試料全面が完全に再結晶粒で覆われており、290h中斷材に比べて再結晶粒は粗大化している。

ヒートB(h)及びC(l)の破断材はいずれも同様の組織形態であり、試料全面が数 μm 程度の再結晶粒で覆われている。しかし、ヒートBの破断寿命に相当する2060hで中斷したヒートA(d)では、いまだにマルテンサイトラスが明瞭に認められ、高い転位密度を有し、他の2ヒートに比べて微細組織形態が著しく安定であることがわかる。

クリープ中斷試験を行った873K-61MPaでのクリープ試験時間の増加に伴う硬さ変化をFig. 9に示す。熱処理まではヒートA及びBの硬さは約H_v240であるが、ヒートCは約H_v200とかなり硬さは低い。いずれのヒートもクリープ試験時間の増加に伴い硬さは低下し、破断材ではH_v150~160の同程度の値を示す。ヒートAは他の2ヒートが破断した約2000

hを経過しても硬さは約H_v220と高く、長時間安定した高い硬さを示すが、ヒートBはクリープ試験時間の経過に伴い急激に軟化している。このように、クリープ試験時間の経過に伴う硬さの変化は、微細金属組織変化と良く対応している。

3・5 速度定数 α と微細金属組織変化との関連

3・3節での検討から本供試鋼のクリープ変形挙動を修正 θ 法で解析した場合、遷移クリープ域については計算による予測結果は実測データと一致しないが、寿命の大半を支配する加速クリープ域におけるクリープ変形挙動を精度良く表現することができ、それが速度定数 α の値と密接に関連することが見いただされた。修正 θ 法では遷移クリープを表す速度定数と加速クリープを表す速度定数が同一の値、 α で表現される。したがって、速度定数 α の値は加速クリープ域におけるクリープ変形挙動だけで決定されるものではない。しかし本供試鋼の場合、クリープ寿命の大半を加速クリープが占めているため、速度定数 α の値は加速クリープ域におけるクリープ変形挙動を表現したものと考えられる。

ところで、速度定数 α の値が全応力範囲で小さなヒートAの微細組織形態は長時間安定であり、また α の値が全応力範囲で大きなヒートCでは受入れ状態から再結晶粒が見られ、その後の組織変化は小さく、それなりに安定であるのに対して、 α の値が高応力側で小さく、低応力側で大きい側にシフトするヒートBは微細組織が不安定で、回復や再結晶粒の形成により軟化が急速に進行していた。したがって、 α の値の変化は微細組織形態の安定性と密接に関連しており、微細金属組織が安定なものは長時間にわたり α の値が小さいか、それとも大きく、加速クリープ域におけるクリープ速度の増加もそれに対応して緩やかか速いかである。しかし、微

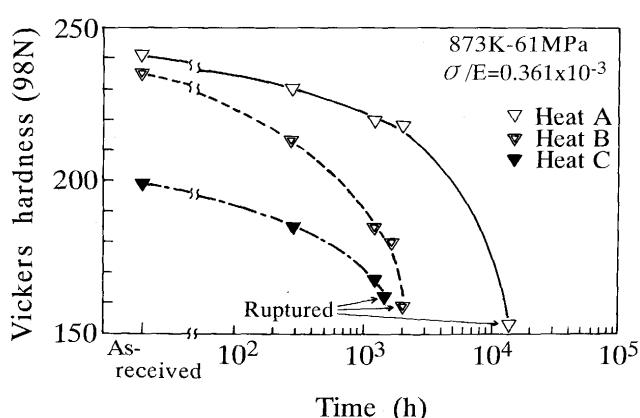


Fig. 9. Relationship between hardness and creep duration of heats A, B and C.

細金属組織が不安定なものは時間の経過に伴って軟化するため、時間に伴って加速クリープの割合が著しくなり、それを反映して α の値が大きい側にシフトしたものと結論される。

3・6 修正θ法によるクリープ破断寿命予測

修正θ法によるクリープ曲線解析で得られた各パラメータ値と実測の破断伸びから、式(2)に示す破断パラメータP値を求めた結果、実測の破断寿命との間にヒートを問わず次の関係が見いだされた；

$$\log t_r(h) = -0.0961 + 1.005 \log P \quad \dots \dots \dots \quad (3)$$

そこで、Figs. 3, 4及び5と式(2)及び(3)を用いて寿命予測を行い、得られた結果をFig.10に示す。データプロットは実測の破断寿命であり、クリープ曲線を解析してパラメータ算出に用いたクリープ試験データをソリッドシンボルで示す。また、図中に示した実線及び破線はそれぞれ破断伸びを50%及び30%とした場合のクリープ破断寿命である。いずれのヒートに関しても低温側から高温側まで、また高応力域から低応力域に至るまで修正θ法による予測寿命と実測データとの間には良い対応が認められる。また、実線と破線との間に大きな違いは認められないことから、本供試

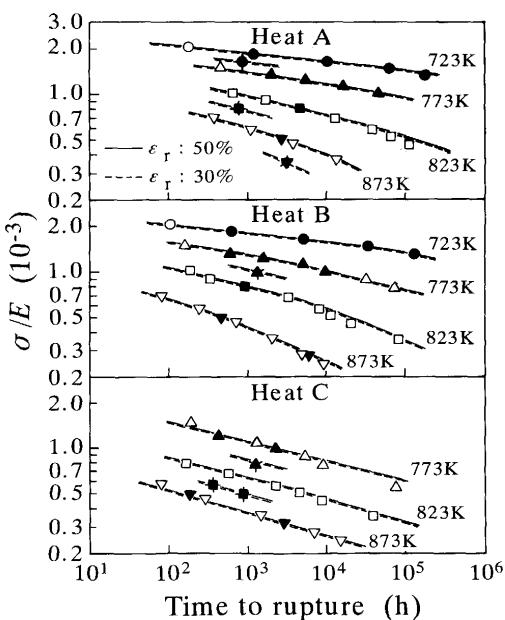


Fig. 10. Comparison of experimental rupture life with those predicted by modified θ projection concept. The data which are represented by the solid symbols in this figure were used for the life prediction.

鋼の場合、破断寿命に及ぼすクリープ破断伸びの影響は少ないことがわかる。

4. 結言

クリープ破断強度の異なる12Cr鋼の複数ヒート材について修正θ法を用いてクリープ曲線の解析を行い、本鋼種のクリープ変形挙動の特徴を抽出し、ヒート間差の要因について検討を行い、以下の結果を得た。

1) 本供試材のクリープ変形挙動のヒート間差は速度定数 α で特徴づけられた。

2) 速度定数 α は加速クリープ域での変形挙動と密接に関連しており、その大きさ及び変化は初期組織及びその後の組織安定性に依存している。

3) 微細組織形態が安定で長時間にわたり高いクリープ強度を有するものは α の値が全応力範囲で小さく、また微細組織は安定であるが、強度の低いものは α の値が大きいのに対し、微細組織が不安定で時間の経過に伴って軟化が生ずるものは応力の低下に伴って α の値が小さい側から大きい側へシフトしていた。

4) 12Cr鋼のクリープ破断強度は組織安定性に支配されており、高い長時間クリープ強度を得るために組織を安定に維持することが必要である。

5) クリープ強度特性を評価するには最小クリープ速度だけでなく、加速クリープ現象、すなわち組織の安定性を評価する必要がある。本研究では、速度定数 α の大きさ及びその変化で組織安定性を表現することができた。

文 献

- 1) 鴻上享一、伊坂 弘：鉄と鋼、76 (1990), p.1043
- 2) 藤田利夫：鉄と鋼、76 (1990), p.1053
- 3) 伊勢田敦朗、寺西洋志、増山不二光：鉄と鋼、76 (1990), p.1076
- 4) 山田政之、渡辺 修、吉岡洋明、宮崎松生：鉄と鋼、76 (1990), p.1084
- 5) 志賀正男、福井 寛、桐原誠信、金子了一、伊藤文夫、菅井茂勝：鉄と鋼、76 (1990), p.1092
- 6) 角屋好邦、北井敬人、松尾朝春、辻 一郎、岸本 勝、土山友博、岡村正義：鉄と鋼、78 (1992), p.910
- 7) 金属材料技術研究所、NRIM Creep Data Sheet No.10A (1979)
- 8) 金属材料技術研究所、NRIM Creep Data Sheet No.13B (1994)
- 9) 丸山公一、原田千里、及川 洪：材料、34 (1985), p.1289
- 10) K.Maruyama, C.Harada and H.Oikawa : Trans. Iron Steel Inst. Jpn., 26 (1986), p.212
- 11) 丸山公一、及川 洪：学振123委研究報告、32 (1991), p.201
- 12) 渡部 隆、門馬義雄、松尾 孝、菊池 實：学振123委研究報告、32 (1991), p.123