

18Cr-9Ni-3Cu-Nb-N鋼のクリープ変形に伴う組織変化とそのクリープ破壊への影響

光原 昌寿*・池田 賢一*²・中島 英治*²・早川 弘之*³・楠元 淳一*⁴・金谷 章宏*⁴

Effect of Microstructural Change on Creep Rupture during Creep Deformation in 18Cr-9Ni-3Cu-Nb-N Steel

Masatoshi MITSUHARA, Ken-ichi IKEDA, Hideharu NAKASHIMA, Jun-ichi KUSUMOTO and Akihiro KANAYA

Synopsis : 18Cr-9Ni-3Cu-Nb-N steel has the highest creep strength in the austenitic heat-resistant steels. It is expected as the component of the future thermal power plants. In order to clarify the mechanism of creep strengthening and creep rupture for the 18Cr-9Ni-3Cu-Nb-N steel, the creep test and the microstructural observations using electron microscopy were carried out. Seamless pipe was used as the sample because the initial microstructure for the sample conformed to the one for steels in the plants. From the TEM observation, fine NbX and Cu particles were formed in the austenite grains. The pinning effect by these particles is effective for the creep strengthening. In the regard to the microstructural change during the creep deformation, the crystal orientation rotations were observed using SEM-OIM. In the crystal grains rotated during the creep deformation, (001) or (111) was oriented to the tensile direction. Many boundaries were cracked due to these crystal rotations. This means that the creep rupture is occurred by the difference of the plastic deformation behavior between the grains oriented (001) to the tensile direction and the grains oriented (111) to it.

Key words: 18Cr-9Ni-3Cu-Nb-N steel; creep deformation; creep rupture; crystal orientation; Schmid factor.

1. 緒言

現在、国内における発電電力量の50%近くが、石油・石炭・LNGなどの化石燃料をエネルギー源とした火力発電によって供給されている。また、一次エネルギー供給における電力の比率は伸び続けており、火力発電は将来的にも重要なエネルギー供給方式である。しかし、火力発電によって生じるCO₂の排出量は総排出量の約3割を占め、火力発電プラントの運転に関して、地球環境への対応が求められている。CO₂削減に最も効果的な対策は発電効率の向上である。そのためには蒸気温度や圧力の上昇が必要であり、それに伴う高強度先進耐熱鋼の開発が進められている。

オーステナイト系耐熱鋼はクリープ強度に優れ、耐食性も高いことから、火力発電用ボイラにおける最高蒸気条件に曝される過熱器や再熱器の配管用構造部材として広く用いられている。特に最高蒸気条件が600°C、30 MPa程である超々臨界圧ボイラでは、既存の18-8オーステナイト系規格鋼の中でも、クリープ強度に優れる18Cr-10Ni-Ti鋼(SUS321HTB)や18Cr-10Ni-Nb鋼(SUS347HTB)が用いられている。一方、超々臨界圧を超える蒸気条件でのボイラ

の運転が将来的に計画されており、これらのオーステナイト系耐熱鋼のクリープ強度を上回る材料の開発が必要である。近年開発された18Cr-9Ni-3Cu-Nb-N鋼(火SUS304J1HTB)は、600~700°Cにおける許容応力でSUS347HTBの1.5倍以上であり、18-8オーステナイト系耐熱鋼の中で最高のクリープ強度を有している¹⁻⁴⁾。また、18Cr-9Ni-3Cu-Nb-N鋼は耐食性・長時間組織安定性・溶接性・経済性にも優れていることから、現在、多くの国内発電プラントで実用化が進んでいる⁴⁾。さらに、将来的な火力発電プラントの構造用部材としても期待されている。しかし、18Cr-9Ni-3Cu-Nb-N鋼は、開発されてまだ10年程度しか経過しておらず、クリープデータの蓄積は十分ではないのが現状である。特に、クリープ変形に伴うオーステナイト組織の変化や、クリープ破壊機構についての知見は乏しい。ボイラ用材料を安全に使用するためには、クリープ変形・破壊挙動を詳細に把握することが必要である。

そこで本研究では、18Cr-9Ni-3Cu-Nb-N鋼のクリープ試験とクリープ中断試験を行い、クリープ変形中の組織変化を観察した。その結果から、18Cr-9Ni-3Cu-Nb-N鋼のクリープ破壊機構について考察した。なお、クリープ試験

平成19年10月18日受付 平成20年3月24日受理 (Received on Oct. 18, 2007; Accepted on Mar. 24, 2008)

* 九州大学大学院総合理工学府院生 (Graduate Student, Kyushu University, 6-1 Kasuga-kouen Kasuga 816-8580)

* 2 九州大学大学院総合理工学府院 (Faculty of Engineering Sciences, Kyushu University)

* 3 九電産業(株) (Environment Department, Kyudensangyo Co., Inc.)

* 4 九州電力(株) 総合研究所 (Research Laboratory, Kyushu Electric Power Co., Inc.)

前の組織を実用材料と同じにするため、本研究では、クリープ試験片を冷間加工仕上継目無鋼管から切り出した。

2. 実験方法

クリープ試験片は18Cr-9Ni-3Cu-Nb-N冷間仕上継目無鋼管より切り出しを行った。継目無鋼管には、鋼管成形後、発電用火力設備の技術基準にて定められている固溶化熱処理（1040℃以上、急冷）が施されている。クリープ試験片は、応力負荷方向と鋼管作製時の押し出し方向を一致させた。切り出した試料に対して、クリープ試験を施した。クリープ試験は試験温度750℃、負荷応力100 MPaで行い、3種類のクリープ中断試験も併せて実施した。試料の破断時間は1,863 hであり、それぞれの中断材の試験時間は、311 h (17%)、1,381 h (74%)および1,603 h (86%)とした。括弧内に示した値は、それぞれのクリープ中断試験時間の破断時間に対する割合を示している。

各試料に対して、走査電子顕微鏡(SEM: Scanning Electron Microscope)と透過電子顕微鏡(TEM: Transmission Electron Microscope)を用いた組織観察、方位像顕微鏡(OIM: Orientation Imaging Microscope)を用いた結晶方位解析およびエネルギー分散型X線分光(EDS: Energy Dispersive Spectroscopy)法による元素分析を行った。SEMとOIMの観察に用いた試料には、SiC耐水ペーパーとダイヤモンド研磨剤による湿式研磨後に、コロイダルシリカを用いた化学研磨を施した。結晶方位解析には、TSLソリューションズ製OIM4を搭載したHITACHI製S-3000Hを用い、加速電圧は25 kVとした。元素分析には、EDS装置を備えた走査透過電子顕微鏡(STEM: Scanning TEM)を用いた。TEMとSTEM観察用の試料はtwin-jet式電解研磨によって作製した。電解液は約10℃の10%過塩素酸+90%酢酸混合溶液を用い、電解条件は20 V、50 mAとした。TEM観察にはJEOL製JEM-2000EXを用い、加速電圧は200 kVとした。またSTEM観察にはFEI製TECNAI-F20を用い、加速電圧は200 kVとした。

3. 結果と考察

3・1 初期組織とクリープ強化機構

Fig. 1に、継目無鋼管から切り出した初期材における(a)結晶方位分布像、(b) 001極点図および(c) 111極点図を示す。Fig. 1の観察面は鋼管の縦断面であり、紙面横方向が鋼管押し出し方向である。また、結晶方位分布像は、各結晶粒における鋼管押し出し方向の結晶方位を図中の標準ステレオ三角形の色で示している。結晶粒は比較的等軸である。また、結晶方位分布も偏りが無く、圧延集合組織などの特徴的な組織は観察されない。試料は鋼管作製後の固溶化熱処理中に再結晶を起こしたと考えられる。これにより、

結晶粒が等軸となり結晶方位がランダムな分布となったと推察される。

Fig. 2に初期材におけるTEM明視野像を示す。組織中には粒界上析出物、粒内粗大析出物および粒内微細析出物の3種類が観察される。それぞれの析出物のSTEM-EDSによる面分析結果をFig. 3に示す。Fig. 3の元素分析結果とこれまでのオーステナイト系耐熱鋼内に発生する析出物に関する報告^{5,6)}を考慮すると、粒界上析出物と粒内析出物はそれぞれ $M_{23}C_6$ とNbXであると考えられる。粒内の微細なNbXの平均粒径は72 nmであった。初期材では、Fig. 4に示すように、固溶化熱処理後も組織中に多くの転位が観察された。またFig. 4より、NbXが転位運動を阻害していることがわかる。この転位運動は、固溶化熱処理中の組織の回復・再結晶に伴って生じたものである。クリープ変形中でも、同様の相互作用が起これと考えられ、NbXの析出強化によって鋼のクリープ強度が向上すると推察される。一般に18Cr-9Ni-3Cu-Nb-N鋼では、Cuを添加することで組織中に微細分散するCu粒子によって、鋼のクリープ強度が向上することが知られている¹⁻⁴⁾。しかし、初期材において粒内に微細なCu粒子は確認できなかった。これは、鋼管成形後の固溶化熱処理中にCuが全量固溶し、さらに熱処理後の急冷中の析出も起こらなかったためであると考えられる。榎木らも同様に、18Cr-9Ni-3Cu-Nb-N鋼において、クリープ試験前の組織中にはCu粒子が観察されないことを報告している¹⁾。Fig. 5にクリープ破断後のSTEM明視野像と析出物の元素分析結果を示す。元素分析は、Fig. 5(a)内の破線で囲った領域について行った。組織中には多くの転位が観察され、クリープ変形中に活発な転位の運動が起こったことがわかる。また、転位運動を阻害する多くの析出物が観察された。Fig. 5(b)より、これらの析出物はCu粒子とNbXであることがわかる。Cu粒子はクリープ試験前では観察されなかったことから、クリープ変形中に析出したと考えられる。また、初期材で観察されたNbXの平均粒径は72 nmであったのに対して、クリープ破断材では30 nm程度のNbXが多く観察された。したがって、NbXもクリープ変形中に析出すると考えられる。以上の結果から、初期材から析出しているNbX、クリープ変形中に析出するNbXおよびクリープ変形中に析出するCu粒子による析出強化が、18Cr-9Ni-3Cu-Nb-N鋼のクリープ強化機構の主因である。また、Cu粒子とNbXは破断材でも微細に分散しており、それらによるクリープ強化は、破断まで有効に作用したと考えられる。

3・2 クリープ変形材の組織とクリープ破壊機構

Fig. 6にクリープ破断材の破断部付近における(a) SEM像、(b)同領域の結晶方位分布像、(c) 001極点図および(d) 111極点図を示す。ただしFig. 6において、紙面横方向がクリープ試験における引張方向である。また、結晶方位分布像は、各結晶粒における引張方向の結晶方位を図中の標

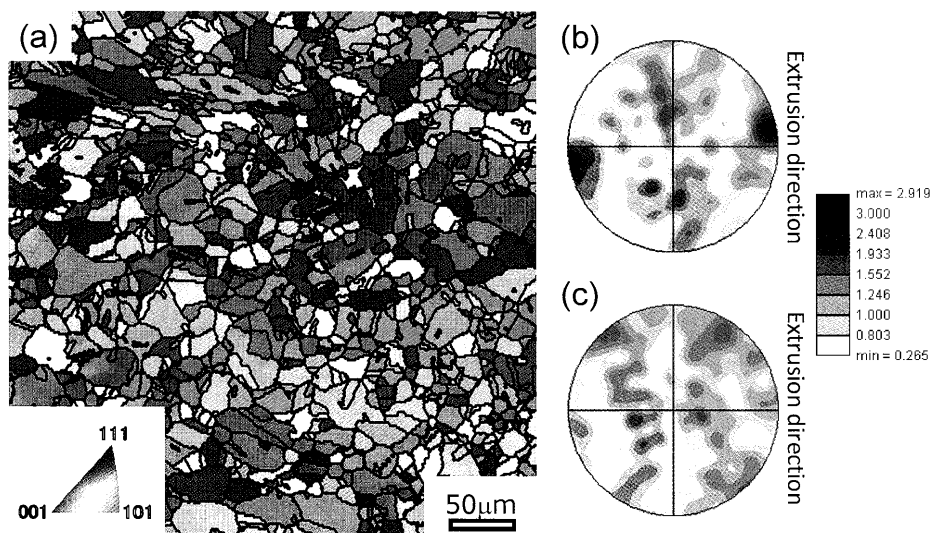


Fig. 1 Crystal orientation distribution in the sample before the creep test, (a) IPF map, (b) 001 pole figure and (c) 111 pole figure.

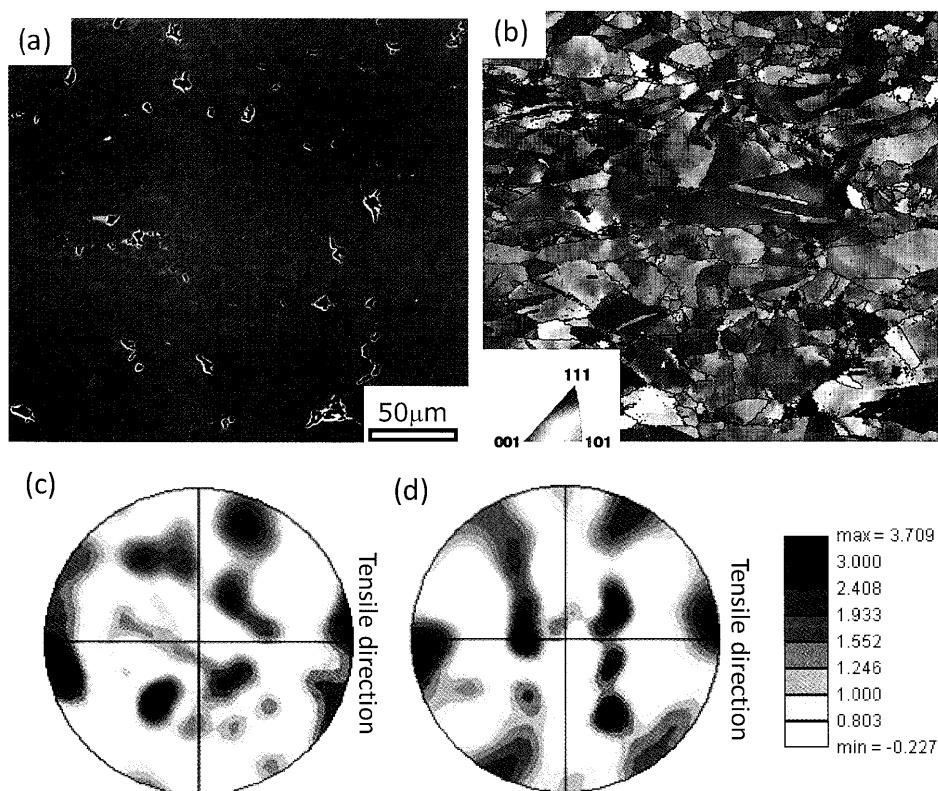


Fig. 6. SEM/OIM observation in the sample ruptured in the creep test, (a) SEM image, (b) IPF map, (c) 001 pole figure and (d) 111 pole figure.

準ステレオ三角形の色で示している。Fig. 6(a)からわかるように、引張方向に対して $45^{\circ}\sim 90^{\circ}$ に傾いた粒界で、多くの亀裂が発生している。この亀裂の伝播によりクリープ破壊が生じたと考えられる。また、Fig. 6(b)からわかるように、1つの結晶粒が単一の色で示されておらず、結晶粒内で色のむらがある。この色のむらは、結晶粒内で微小な方位差があるためで、クリープ変形中に塑性変形に伴う方位変化が起こったことを示している。その結果、クリープ試験前の組織では、結晶粒は比較的等軸で、結晶方位はラン

ダムであったのに対し、破断材では、結晶粒が引張方向に伸長し、 $\langle 001 \rangle$ または $\langle 111 \rangle$ を引張方向に配向するように方位変化していた。

Fig. 7に $\langle 001 \rangle$ と $\langle 111 \rangle$ の配向性とクリープ試験時間の関係を示す。ただし配向性は、引張方向の結晶方位と $\langle 001 \rangle$ または $\langle 111 \rangle$ のなす角度が 5° 以内の結晶粒の面積率を用いて評価した。またFig. 7には、クリープ試験から得られた時間-ひずみ曲線と時間-ひずみ速度曲線を併せて示す。引張軸に $\langle 001 \rangle$ を配向した結晶粒と引張軸に $\langle 111 \rangle$ を配向

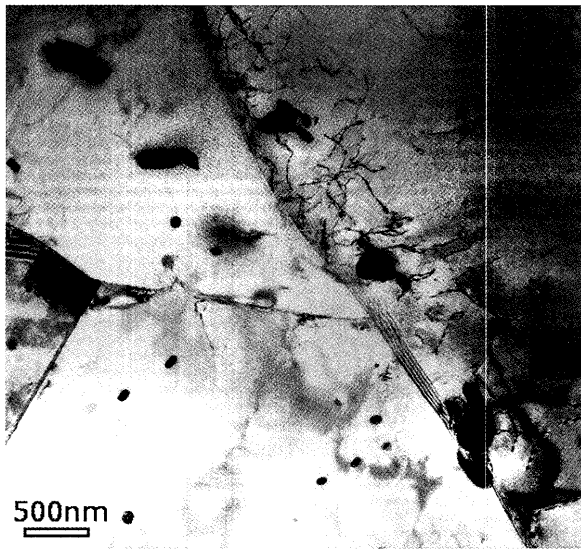


Fig. 2. BF-TEM image of the microstructure in the sample before the creep test.

した結晶粒の組織全体に対する面積率は、加速クリープ域の後半まではほぼ変化しない。一方、加速クリープ域の後半から、どちらの面積率も急激に増加する。また、この面積率の増加が起こる領域は、加速クリープ域の後半におけるひずみ速度の急激な増加が起こる領域と良く対応している。引張方向に〈001〉および〈111〉を配向させる方位変化は、FCC結晶系金属における室温での線引加工の際に見られる方位変化と同じである⁷⁾。したがって、加速クリープ域後半のひずみ速度が大きな領域では、室温変形と同様の結晶方位変化を起こす程に活発なすべり系の活動が起こったと考えられる。Fig. 8に、破断材の粒界付近におけるTEM明視野像を示す。Fig. 8より破断材の粒界付近では転位が堆積していることが分かる。また、粒界には粗大な $M_{23}C_6$ が多く観察される。室温変形では、粒界が転位のすべり運動に対して障壁となり、粒界近傍で転位が堆積する⁸⁾。一方、高温のクリープ変形では、原子の拡散が容易

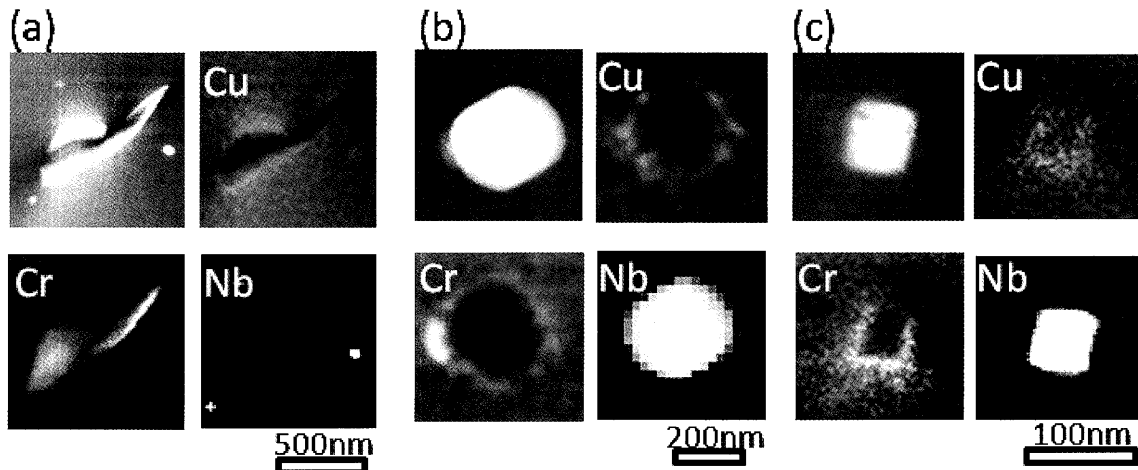


Fig. 3. BF-STEM images and EDS elemental maps of (a) the precipitates on the boundary, (b) the coarse precipitates in the grain and (c) the fine precipitates in the grain.

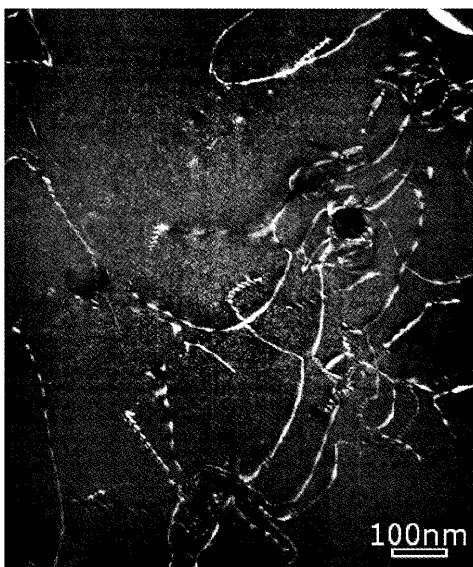


Fig. 4. DF-TEM image of dislocations in the sample before the creep test.

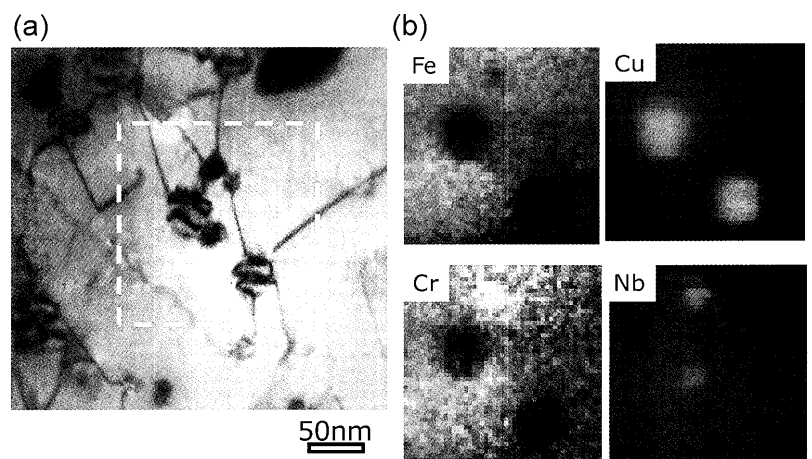


Fig. 5. (a) BF-STEM Image and (b) EDS elemental maps of the precipitates in the sample ruptured in the creep test.

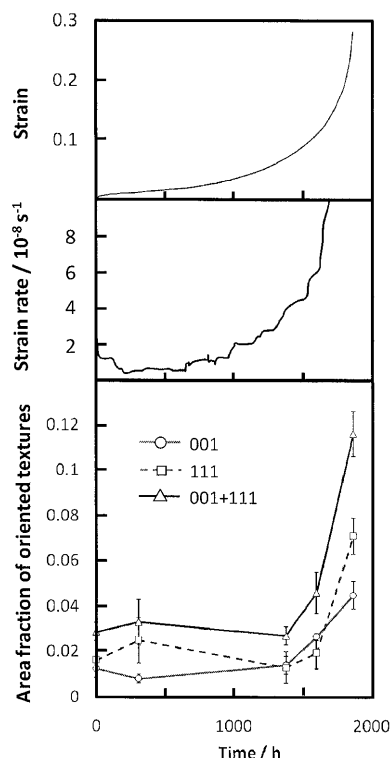


Fig. 7. Change of the area fraction of the oriented textures depending on time in the creep test.

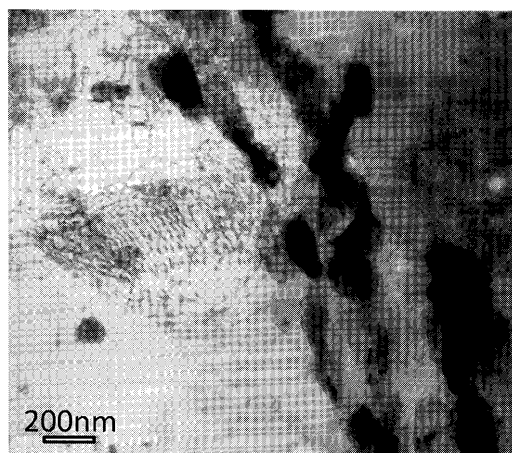


Fig. 8. BF-TEM image of the microstructure in the sample ruptured in the creep test.

であり、粒界移動、粒界すべり、転位の上昇運動による合体消滅などが起こるため、粒界付近での転位の堆積は起こりにくい^{9,10)}。Fig. 8に示したように、破断材の粒界近傍で転位の堆積が観察されたことは、加速クリープ域後半で、転位運動が原子拡散による転位の消滅速度よりも高速に起こったことを示しており、このような転位の堆積が粒界破壊の原因であると考えられる。

Fig. 6(a)で示したように、破断材では、粒界において多くの亀裂の発生が観察された。一方、86%中断試験材では、わずかなボイドの発生のみが観察された。したがって、加速クリープ域の後半に生じる方位変化を起因として、粒界

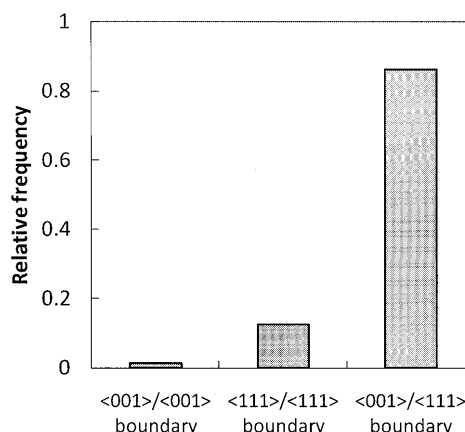


Fig. 9. Frequency of the three types of boundaries fractured in the creep test.

での亀裂が発生したと考えられる。 $\langle 001 \rangle$ と $\langle 111 \rangle$ へ配向した結晶粒は、3種類の粒界を形成する。すなわち、 $\langle 001 \rangle$ へ配向した結晶粒同士が接する粒界、 $\langle 111 \rangle$ へ配向した結晶粒同士が接する粒界および $\langle 001 \rangle$ へ配向した結晶粒と $\langle 111 \rangle$ へ配向した結晶粒が接する粒界である。それぞれの粒界について以降 $\langle 001 \rangle / \langle 001 \rangle$ 粒界、 $\langle 111 \rangle / \langle 111 \rangle$ 粒界および $\langle 001 \rangle / \langle 111 \rangle$ 粒界と表記する。破断材で発生した粒界亀裂に関して、発生した粒界の種類と頻度について整理したものをFig. 9に示す。亀裂の多くは $\langle 001 \rangle / \langle 111 \rangle$ 粒界で発生しており、 $\langle 001 \rangle / \langle 001 \rangle$ 粒界と $\langle 111 \rangle / \langle 111 \rangle$ 粒界では亀裂の発生は少ない。FCC結晶構造における主すべり系は $\langle 011 \rangle \{111\}$ である。この場合、引張方向に $\langle 111 \rangle$ を配向した結晶のシュミット因子は最も低く、0.272である。一方、引張方向に $\langle 001 \rangle$ を配向している場合は0.408と高い。したがって、 $\langle 001 \rangle / \langle 111 \rangle$ 粒界とは、塑性変形能の大きく異なる結晶粒が隣接する粒界である。このことから、 $\langle 001 \rangle$ へ配向した結晶粒と $\langle 111 \rangle$ へ配向した結晶粒の塑性変形能の差によって、粒界破壊が引き起こされたと考えられる。

粒界で隣接する結晶粒の塑性変形能の違いと粒界破壊の関係について定量的に評価するため、亀裂の発生した粒界を挟む2つの結晶粒のシュミット因子を、OIMから得られた結晶方位情報を用いて算出した。ただし、Fig. 6(b)に示したように、クリープ変形後の結晶粒内には微小な方位差があり、結晶粒内でのシュミット因子は一定ではない。隣接結晶粒の塑性変形能の差と粒界破壊の関係を明らかにするためには、粒界近傍での結晶方位の違いを評価する必要がある。そこで、粒界のごく近傍における結晶方位からシュミット因子を算出した。その後、粒界を挟む2つの結晶粒におけるシュミット因子の差の絶対値を、亀裂が発生した粒界におけるシュミット因子差の値として定義した。亀裂の発生した約150箇所の粒界で、それぞれのシュミット因子差を結晶方位情報から算出した。Fig. 10にシュミット因子差の頻度分布を示す。またFig. 10には、引張軸に 45° から 90° の関係にある粒界全体でのシュミット因子差

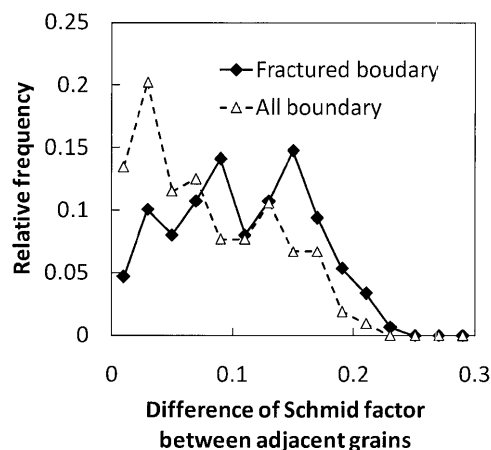


Fig. 10. Frequency of the Schmid factor difference between adjacent grains.

の頻度分布を併せて示す。粒界全体では、シュミット因子差の小さな粒界の頻度が高い。これは $\langle 001 \rangle / \langle 001 \rangle$ 粒界と $\langle 111 \rangle / \langle 111 \rangle$ 粒界におけるシュミット因子差が0であることによる。一方、亀裂の発生した粒界では、シュミット因子差の大きなものの頻度が高く、粒界全体の傾向とは明らかに異なる。このことから、亀裂の発生は隣接結晶粒間の塑性変形能の差に起因していることが示された。

以上の結果から、本実験条件において、ひずみ速度が大きい加速クリープ域後半では、室温変形と同様に、転位のすべり運動によって結晶が方位変化することがわかった。この方位変化の結果、転位のすべり運動のし易さが大きく異なる2つの結晶粒によって粒界が形成される。その粒界を挟む2つの結晶粒の塑性変形能の差に起因して、粒界近傍ではひずみの集中が生じる。また、破断材の粒界には、粗大な $M_{23}C_6$ が多く観察された。このような粒界でひずみの集中が起こると、析出物と母相の界面にて微小な亀裂が発生する¹⁰⁾。本実験条件における 18Cr-9Ni-3Cu-Nb-N 鋼のクリープ変形では、このような機構で粒界破壊が発生したと考えられる。

4. 結言

18Cr-9Ni-3Cu-Nb-N 鋼におけるクリープ変形中の組織変化とクリープ破壊機構を明らかにするため、冷間仕上継目無鋼管より切り出した試料について、クリープ試験とクリープ中断試験を行った。また、初期材とクリープ変形材の組織観察を行った。得られた結果について以下に示す。

(1) TEM 観察の結果、Cu 粒子と NbX の析出が観察された。したがって、鋼のクリープ強度向上は粒内の Cu 粒子と NbX が転位運動を阻害することに起因すると考えられる。

(2) 破断材の SEM 観察の結果、多くの粒界で亀裂が発生していた。また、クリープ変形前の組織は等軸粒でランダムな方位を有していたが、クリープ変形後は結晶粒が引張方向へ伸長し、引張方向へ $\langle 001 \rangle$ または $\langle 111 \rangle$ を配向するように方位変化を起こしてしていた。

(3) シュミット因子差の大きい粒界で亀裂の発生する頻度が高かった。これは、粒界を挟む2つの結晶粒の塑性変形能の差が起因となって、粒界破壊が発生したことを示している。

文 献

- 1) Y.Sawaragi, N.Otsuka, K.Ogawa, A.Natori and S.Yamamoto: *Sumitomo Met.*, **46** (1994), 27.
- 2) H.Semba, Y.Sawaragi, K.Okada and F.Masuyama: *CAMP-ISIJ*, **11** (1994), 34.
- 3) Y.Sawaragi, H.Semba, K.Okada, F.Masuyama and N.Komai: *CAMP-ISIJ*, **14** (2001), 525.
- 4) H.Semba, Y.Sawaragi, K.Ogawa, A.Natori and T.Kan: *Materia Jpn.*, **41** (2002), 120.
- 5) T.Sritharan and H.Jones: *Acta Metall.*, **28** (1980), 1633.
- 6) J.Erneman, M.Schwind, H.O.Andren, J.O.Nilsson, A.Wilson and J.Agren: *Acta Mater.*, **54** (2006), 67.
- 7) 長嶋晋一 編著：集合組織，丸善，東京，(1984)，62.
- 8) 木村 宏：材料強度の考え方，アグネ技術センター，東京，(1998)，110.
- 9) G.J.Richardson, C.M.Sellars and W.J.McG.Tegart: *Acta Metall.*, **14** (1966), 1225.
- 10) O.A.Ruano, J.Wadsworth and O.D.Sherby: *Acta Mater.*, **51** (2003), 3617.