

SUS304 鋼のクリープ変形における強磁性相生成の Phase-field シミュレーション

Phase-field simulation on the formation of ferromagnetic phase
during creep deformation in SUS304 steel

名古屋大学大学院工学研究科	塚田 祐貴	Yuhki TSUKADA
名古屋大学大学院工学研究科 (現：(株) 神戸製鋼所)	白木 厚寛	Atsuhiko SHIRAKI
名古屋大学大学院工学研究科	村田 純教	Yoshinori MURATA
名古屋大学大学院工学研究科	森永 正彦	Masahiko MORINAGA
日本原子力研究開発機構	高屋 茂	Shigeru TAKAYA
物質・材料研究機構	小山 敏幸	Toshiyuki KOYAMA

The formation of the ferromagnetic α phase during creep deformation in SUS304 steel was simulated by a phase-field method. In order to consider the precipitation and growth of the phase simultaneously, we have constructed a model based on experimental results. In this model, strain energy stored near $M_{23}C_6$ carbide during creep deformation increases the driving force for precipitation of the α phase. This strain energy is estimated on the basis of distribution function of dislocation density in space near the carbide and is used in the calculation of the activation energy for nucleation of the α phase. Changes in mole fraction of both $M_{23}C_6$ carbide and the α phase are reproduced well in this simulation. Furthermore, it is found that the increase rate of dislocation density during creep process affects the manner of the change in mole fraction of the α phase.

Keywords: Phase-Field Method, Phase Transformation, Ferromagnetic Phase, Austenitic Steel

1. 緒言

原子炉用構造材料として使用される SUS304 オーステナイト鋼は、500~650°Cにおけるクリープ試験材のゲージ部にのみ強磁性相 (α 相) が析出することが報告されている[1]。ゲージ部において導入されるクリープ転位は、特に $M_{23}C_6$ 炭化物に多数トラップされるため、その炭化物近傍の転位密度が材料全体のそれに比べて大きいことを我々は実験により明らかにした[2]。このことから、炭化物周辺に蓄積したクリープ転位のひずみエネルギーが α 相析出の駆動力の一部として作用していると推測される。この強磁性相の生成を予測することにより、将来的に材料の損傷評価技術の開発につながることを期待されており、そのためには、時間とともに増加する欠陥のエネルギーが相変態に及ぼす影響を明らかにすることが重要である。

本研究では、平衡状態図の熱力学データベースと炭

化物近傍の転位密度に関する実験データを基に、SUS304 鋼における各相の析出の駆動力を濃度場と転位密度場の関数として、Phase-field 計算に取り込むことで、SUS304 鋼における強磁性相の生成に及ぼすクリープ転位のひずみエネルギーの影響を検討した。

2. 計算手法

2.1 Phase-field モデル

計算対象組成を SUS304 オーステナイト鋼の基本系である Fe-18Cr-8Ni-0.05C (mass%) とした。また、計算温度を 600°Cとし、対象とする相として、この系の 600°Cでの平衡相である γ 相(fcc)、 α 相(bcc) および $M_{23}C_6$ 炭化物を考慮した。以下の表記において、添え字の i と j は相の種類を表し、 x は元素を表す。計算に用いる秩序変数として析出相のモル分率、 $f_a(\mathbf{r}, t)$ および $f_{M_{23}C_6}(\mathbf{r}, t)$ 、を採用した。これらの秩序変数は位置 \mathbf{r} および時間 t の関数である。このとき母相 γ のモル分率 $f_\gamma(\mathbf{r}, t)$ は次式にて与えられる。

連絡先:塚田祐貴、〒464-8603 名古屋市千種区不老町、
名古屋大学大学院工学研究科、電話: 052-789-5342、
e-mail:tsukada@silky.numse.nagoya-u.ac.jp

$$f_\gamma(\mathbf{r}, t) = 1 - f_\alpha(\mathbf{r}, t) - f_{M_{23}C_6}(\mathbf{r}, t). \quad (1)$$

構成元素 x のモル濃度 $c_x(\mathbf{r}, t)$ は各相のモル分率の関数として次式にて定義した。

$$c_x(\mathbf{r}, t) = \sum_i f_i(\mathbf{r}, t) c_x^{ieq}. \quad (2)$$

ここで、 c_x^{ieq} は 600°C の平衡状態における i 相中の x 元素のモル濃度であり、熱力学計算ソフト Thermo-Calc (Ver. FE-6) により計算される値を用いた。 i 相の場の時間発展は、次に示す Cahn-Hilliard 方程式を数値解析することによって求めた。

$$\frac{\partial f_i(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = M_i \nabla^2 \frac{\delta G_{sys}}{\delta f_i(\mathbf{r}, t)}. \quad (3)$$

ここで、 M_i は界面の易動度であり、本計算では定数とする。 G_{sys} は系の全自由エネルギーで、化学的自由エネルギー G_{chem} と勾配エネルギー E_{grad} の和として

$$G_{sys} = \int_V [G_{chem}(\mathbf{r}, t) + E_{grad}(\mathbf{r}, t)] d\mathbf{r}, \quad (4)$$

にて評価する。本計算では、化学的自由エネルギーを

$$\begin{aligned} G_{chem} = & \{1 - h(f_\alpha) - h(f_{M_{23}C_6})\} G_{chem}^\gamma(c_x) \\ & + h(f_\alpha) G_{chem}^\alpha(c_x) \\ & + h(f_{M_{23}C_6}) G_{chem}^{M_{23}C_6}(c_x) \\ & + W \sum_{i \neq j} f_i f_j. \end{aligned} \quad (5)$$

として求めた。ここで、 $h(f_i)$ は局所的な f_i に対応して $0 \leq h(f_i) \leq 1$ の値をとる単調増加関数であり、次式で表される。

$$h(f_i) = f_i^3 (10 - 15f_i + 6f_i^2). \quad (6)$$

式(5)中の第四項は、異相間の相分離を保証するポテンシャル項である。勾配エネルギーは、秩序変数 $f_i(\mathbf{r}, t)$ の勾配を用いて

$$E_{grad} = \frac{1}{2} \sum_i \kappa_i (\nabla f_i)^2, \quad (7)$$

とした[3]。ここで、 κ_i は勾配エネルギー係数である。

2.2 相の析出過程の記述

Phase-field 計算における相の析出過程は、熱力学データベースを用いて各相の核生成頻度を位置の関数として計算し、熱活性化過程にて核を導入することにより記述できる[4,5]。核生成速度に対する緩和時間の項

を無視すると、Phase-field 単位セルあたりの核生成率は

$$J^* = ZN\beta^* \exp(-\Delta G_i^* / kT), \quad (8)$$

にて計算される。ここで Z はゼルドヴィッチ係数、 N は Phase-field 単位セル中の原子数、 β^* は頻度因子、 k はボルツマン定数、 T は絶対温度である。 ΔG_i^* は i 相の核形成のための活性化エネルギーである。数値解析では毎ステップ 0~1 の乱数を生成し、その値が

$$P = 1 - \exp(-J^* \Delta t), \quad (9)$$

より小さい場合に、離散格子内に球状近似した核を導入する。ただし、 Δt は数値解析における時間増分を表している。

二次元解析を行うにあたり、 α 相および $M_{23}C_6$ 炭化物の核形成の活性化エネルギーを、それぞれ

$$\Delta G_\alpha^* = \frac{\pi \gamma_s^2}{A(\varepsilon_\alpha + E_{dis})}, \quad (10)$$

$$\Delta G_{M_{23}C_6}^* = \frac{\pi \gamma_s^2}{\varepsilon_{M_{23}C_6}}, \quad (11)$$

とした。ここで、 A は定数であり、 γ_s は母相と析出相間の界面エネルギー密度、 ε_i は i 相の析出の駆動力、 E_{dis} は材料中に蓄積する転位のひずみエネルギーである。すなわち、クリープ転位のひずみエネルギーを α 相析出の駆動力の一部として導入した。 i 相の析出の駆動力は、Thermo-Calc (Ver. FE-6) のデータベースを用いて

$$\varepsilon_i = G_{chem}^\gamma - G_{chem}^{ieq} + \sum_x \frac{\partial G_{chem}^\gamma}{\partial c_x} (c_x^{ieq} - c_x), \quad (12)$$

にて評価した。ここで、 G_{chem}^{ieq} は 600°C の平衡状態における i 相の自由エネルギーである。転位のひずみエネルギーは

$$E_{dis} = \left[\frac{\mu b^2}{4\pi} \ln \left(\frac{R}{r_0} \right) \right] \cdot \rho(\mathbf{r}, t), \quad (13)$$

にて計算される[6]。ここで、 μl は剛性率を表し、 $\mu = 74$ GPa、 b はバーガースベクトルの大きさを表し、 $b = 2.48 \times 10^{-10}$ m、また $r_0 = 5b$ および $R = b \times 10^4$ とした。 $\rho(\mathbf{r}, t)$ は転位密度であり、クリープ転位が $M_{23}C_6$ 炭化物近傍に密集しているという実験事実から、位置と時間の関数として

$$\rho(\mathbf{r}, t) = \rho_0(t) \exp(-B \cdot l), \quad (14)$$

$$\rho_0(t) = a_1 \cdot (t/t_r)^{1/5} + a_2, \quad (15)$$

と定義した。 $\rho_0(t)$ は炭化物界面における転位密度であり、 B 、 a_1 および a_2 は定数、 t はクリープ試験時間、 t_r はクリープ破断時間、 l は $M_{23}C_6$ 炭化物界面からの距離である。

3. 計算条件

式(3)の界面の易動度として、数値計算では、無次元化した値 $M_1 = 0.003$ を用いた。また、式(5)のポテンシャル項の係数を $W = 100 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$ 、式(7)の勾配エネルギー係数を $\kappa_1 = 5 \times 10^{-14} \text{ J} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ に設定した。式(8)の核生成率の計算には $ZN\beta^* = 1.5 \times 10^{45} \text{ cell}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 、式(10)の α 相の核形成の活性化エネルギー計算には $A = 27$ 、 $\gamma_s = 0.5 \text{ J} \cdot \text{m}^{-2}$ を用いた。

式(14)および(15)の転位密度分布関数内の係数は、SUS304鋼の600°C、172MPaのクリープ試験材のTEM観察結果に基づいて $B = 2.54 \times 10^7 \text{ m}^{-1}$ 、 $a_1 = 1.40 \times 10^{15} \text{ m}^{-2}$ 、 $a_2 = 1.71 \times 10^{13} \text{ m}^{-2}$ と決定した。このときの $\rho_0(t)$ の時間変化をFig. 1に、炭化物近傍の転位密度分布 $\rho(\mathbf{r}, t)$ をFig. 2に示す。また、仮に $a_1 = 1.30 \times 10^{15} \text{ m}^{-2}$ とした場合の $\rho_0(t)$ の時間変化についてもFig. 1中に示す。

以上の条件のもと、128×128グリッドの分割を用いて、周期境界条件のもと、(3)式に基づいて陽解法により数値解析シミュレーションを行った。なお、数値解析における時間増分を $\Delta t = 0.1$ とした。

4. 結果と考察

二次元Phase-fieldシミュレーション結果をFig. 3に示す。図中、白色部分が $M_{23}C_6$ 炭化物、灰色部分が α 相を表している。また、時間はシミュレーションにおける無次元化時間である。このシミュレーションにおける炭化物および α 相のモル分率変化を、それぞれFig. 4およびFig. 5に示す。またSUS304鋼の600°C、172MPaのクリープ試験材の抽出残渣実験により求めた炭化物量変化をFig. 6に示す。Fig. 6より $M_{23}C_6$ 炭化物の核生成はごく初期に生じ、その後、モル分率で0.7%付近まで増加していることが分かる。Fig. 4およびFig. 6の結果をもとに、シミュレーションにおける無次元化時間

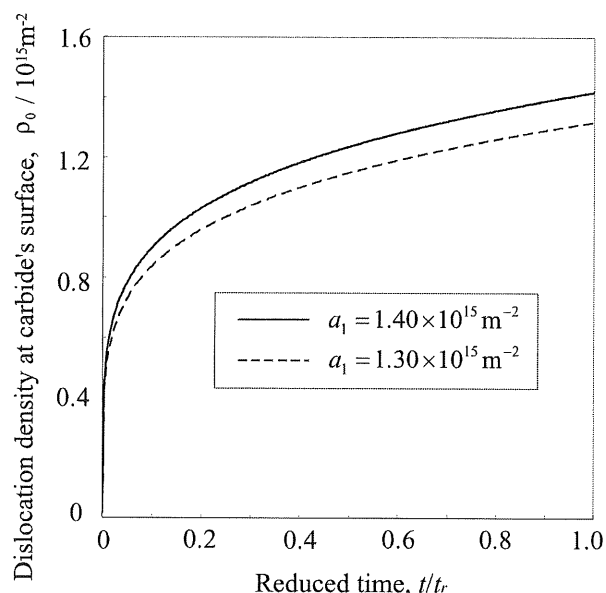


Fig. 1 Increase in dislocation density at carbide's surface during creep deformation.

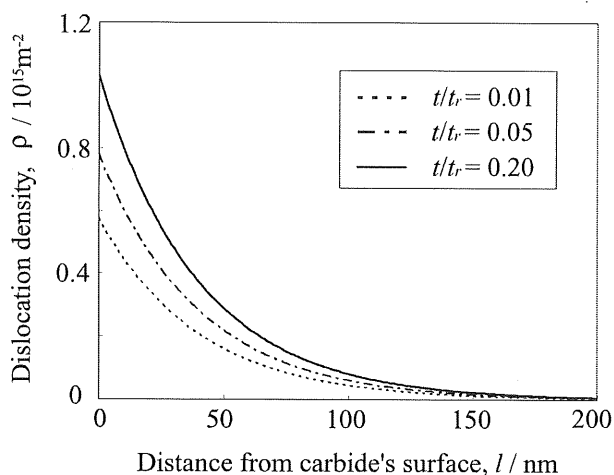


Fig. 2 Distribution function of dislocation density near carbide.

と実時間の対応付けを行い、 $t_r = 3000 \text{ s}$ とした。一方、時間とともに炭化物近傍にクリープ転位が増加するため、Fig. 5に示すように、 α 相が $t \sim 500 \text{ s}$ 付近から析出している。さらにFig. 5のシミュレーション結果では、クリープ後期に、 α 相の量が飽和している。これらの結果は、およそ $t/t_r = 0.1 \sim 0.2$ において磁性相が確認され、三次クリープ以降は磁性相の増加はほとんどなくなる

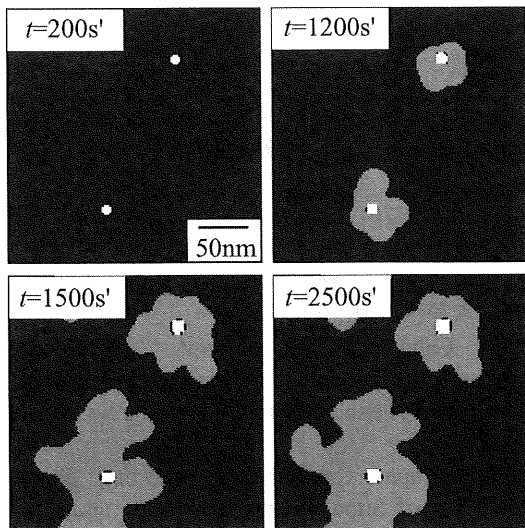


Fig. 3 Formation of ferromagnetic phase during creep deformation simulated by phase-field method. All time expressed here are dimensionless time steps.

という観察結果と一致する[1]。今後、 α 相の飽和量が実験的に明らかとなり、本モデルによる三次元計算との整合がとれれば、組織変化の定量的な再現が可能になるものと期待される。

一方、Fig. 5 には、 $a_1 = 1.30 \times 10^{15} \text{ m}^{-2}$ の場合の結果も白丸として示してある。これは、Fig. 1 に示したように、時間とともに蓄積する転位密度量が少ない場合を仮定した計算である。この条件では、黒丸の結果に比べ、 α 相の量が飽和するまでの時間に大きな差異がみられる。これは、本モデルが、転位のひずみエネルギーを駆動力の一部とする熱活性化過程にて α 相が析出しているためと考えられる。このことは、低応力条件にて Fig. 1 に示した曲線が変化する場合には、その応力依存性を正しく評価することが必要であり、さらに α 相析出のしきい応力の存在を考慮することが重要であることを示唆している。

5. 結言

600°Cにおけるクリープ試験材の実験結果をもとに、Phase-field 法により SUS304 鋼における α 相析出過程の再現を試みた。

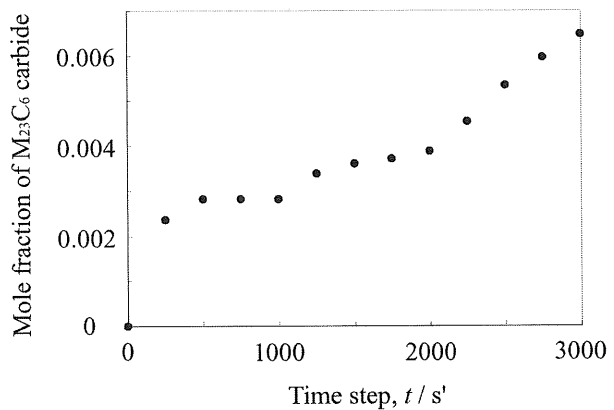


Fig. 4 Change in the mole fraction of $M_{23}C_6$ carbide simulated by phase-field method

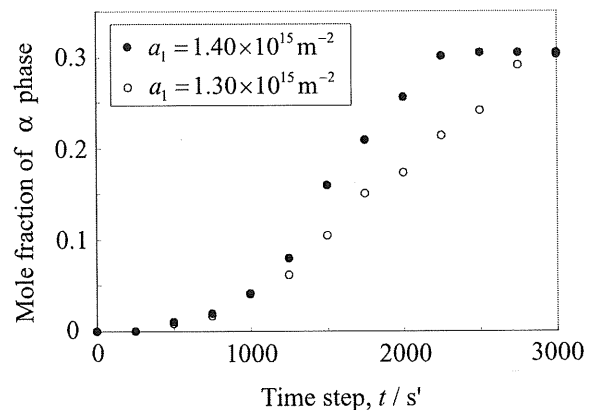


Fig. 5 Change in the mole fraction of α phase simulated by phase-field method.

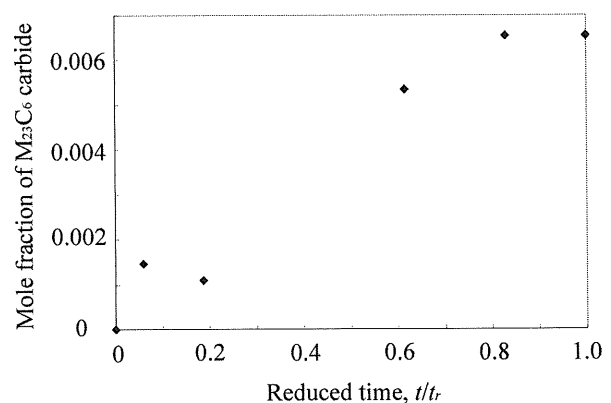


Fig. 6 Change in the mole fraction of $M_{23}C_6$ carbide with creep time.

- 1) $M_{23}C_6$ 炭化物近傍に蓄積したクリープ転位のひずみエネルギーが、 α 相析出の駆動力の一部になるとし定式化した。
- 2) $M_{23}C_6$ 炭化物のモル分率変化の実験結果とシミュレーション結果を比較することで、計算時間と実時間の対応付けを行った。
- 3) α 相のモル分率変化について、クリープ後期で α 相の量が飽和する過程が再現された。
- 4) $M_{23}C_6$ 炭化物近傍の転位密度関数が変化した場合を仮定すると、 α 相の量が飽和するまでの時間に大きな差異が生じる結果が得られた。このことから、転位密度分布とその変化の応力依存性を正しく評価する必要があることが示唆された。

謝辞

本研究は日本原子力研究開発機構・先行基礎工学研究費および日本学術振興会・科学研究費補助金ならびに日比科学技術振興基金の支援を得て行われた。

参考文献

- [1] 永江勇二、青砥紀身、“SUS304 鋼の高温損傷による磁気特性および金属組織変化”、材料、Vol. 54、No. 2、2005、pp. 116-121.
- [2] 白木厚寛、塚田祐貴、村田純教、森永正彦、高屋茂、小山敏幸、“SUS304 鋼におけるクリープ歪と強磁性相の生成”、日本保全学会第 5 回学術講演会要旨集、水戸、2008、pp. 503-504.
- [3] J. W. Cahn and J. E. Hilliard, “Free Energy of a Nonuniform System. I. Interfacial Free Energy”, The Journal of Chemical Physics, Vol. 28, No. 2, 1958, pp. 258-267.
- [4] J. P. Simmons, C. Shen and Y. Wang, “Phase Field Modeling of Simultaneous Nucleation and Growth by Explicitly Incorporating Nucleation Events”, Scripta Materialia, Vol. 43, No. 10, 2000, pp. 935-942.
- [5] J. P. Simmons, Y. When, C. Shen and Y. Z. Wang, “Microstructural development involving nucleation and growth phenomena simulated with the Phase Field method”, Materials Science and Engineering A, Vol. 365, 2004, pp. 136-143.
- [6] 加藤雅治, “入門転位論”、裳華房、2002、pp. 36-49.