

高速炉用 9Cr フェライト系耐熱鋼における溶接 HAZ 部の組織解析

Microstructural analysis of HAZ in the welded joints of 9Cr heat resistant ferritic steels for fast reactor

名古屋大学大学院工学研究科	岩田 満直	Mitsunao IWATA	
名古屋大学大学院工学研究科 (現 三菱重工)	杉山 雄一	Yuichi SUGIYAMA	
名古屋大学大学院工学研究科	村田 純教	Yoshinori MURATA	
原子力機構	高屋 茂	Shigeru TAKAYA	Member

Microstructural states of metallic materials can be expressed by system free energy, and the estimation of the system free energy is useful for damage analysis of the materials. In this study, change with creep time in the system free energy of the FG-HAZ in 9Cr heat resistant ferritic steels is estimated on the basis of a series of experiments such as chemical analysis by using extracted residues, X-ray diffraction, and scanning transmission observations. The change in the system free energy is expressed quantitatively by rate constants depending on applied stress. It is observed that the steel ruptures when the applied stress exceeds the allowable stress. The relationship between allowable stress and system free energy makes it possible to predict the rupture time in the long term.

Keywords: ferritic steels, creep, microstructure, Thermo-Calc, system free energy

1. 緒言

60年設計を掲げる高速増殖炉では、溶接部を含めて材料の健全性を保証することが要求されており、短時間側のクリープ試験情報から長時間側の強度を予測することが重要な課題である。特に、クリープ中のマイクロ組織変化に起因する高 Cr フェライト系耐熱鋼の溶接熱影響部 (HAZ 部) におけるクリープ強度の著しい低下は大きな問題であり [1]、その強度変化に直接影響を及ぼすマイクロ組織変化を調べることは極めて重要である。このマイクロ組織には、母相のマルテンサイト相の回復、転位の減少、MX 炭窒化物、 $M_{23}C_6$ 炭化物および Laves 相などの析出粗大化など、様々な因子が含まれる [2-5]。これまでに我々は改良 9Cr-1Mo 鋼母材部のクリープ進行に伴う組織変化を組織自由エネルギー [6,7] に基づいて定量的に評価してきた [8]。本研究では同材料の溶接模擬熱処理材を用いて、転位密度、析出相の析出量、粒径などの実験データを基に組織自由エネルギーを評価し、クリープ損傷の進行に伴う細粒 HAZ 部の組織変化を定量的に評価し、破断時の組織自由エネルギーを用いることによって、長時間後の寿命予測式を提案することを目的とする。組織自由エネルギーの良い点は材料平衡状態に基づいて、任意の状態を表現できることであり、これにより、従来にはない平衡状態を考慮した寿命予測式を提案する。

2. 実験方法

2.1 供試材およびクリープ条件

本研究で用いた改良 9Cr-1Mo 鋼の化学成分を Table 1 に示す。1333K からの焼入れ後、1053K、1 時間の焼戻し熱処理を施し調質材とした。その後 1163K への急熱急冷の熱処理を施し、細粒 HAZ 部の熱履歴を模擬した。模擬熱処理後、PWHIT に相当する 1033K で 8.4 時間の熱処理を施した後、873K にて、75,95 および 105MPa の応力条件でクリープ試験を行った。このクリープ破断材および中断材を用いて、以下に示す方法で応力負荷部のゲージ部と無負荷部のグリッパ部を区別して組織自由エネルギーを評価した。

2.2 組織自由エネルギー

本研究では、鋼 1mol あたりの組織自由エネルギー G_{sys} は「化学的自由エネルギー (G_0)」、「歪エネルギー (E_{str})」および「界面エネルギー (E_{surf})」の総和として次式によって求めた。

$$G_{sys} = G_0 + E_{str} + E_{surf} \quad (1)$$

材料の組織変化はこの G_{sys} が低下する方向に変化するというのが組織自由エネルギーの考え方であり、実際にニッケル基超合金の組織変化や鋼中の Laves 相の形態変化はこの考え方でよく説明できることが知られている [12-13]。この組織自由エネルギーを種々の組織形態に対して算出することによって、組織の変化過程を予測し、

Table.1 Chemical compositions of Mod.9Cr-1Mo steels examined (mass%).

C	Cr	Mo	V	Nb	Si	Mn	Ni	N	S	P	Fe
0.10	8.84	0.96	0.22	0.08	0.26	0.42	0.10	0.0677	0.006	0.001	bal.

長時間強度を予測することが可能であると考えられる。本研究では以下に示すような組織解析実験により、組織自由エネルギーを評価した。

2.3 化学的自由エネルギー評価法

化学的自由エネルギーは以下の式により求められる。

$$G_0 = G_0^{bcc} \cdot M_f^{bcc} + G_0^{MX} \cdot M_f^{MX} + G_0^{M_{23}C_6} \cdot M_f^{M_{23}C_6} + G_0^{Laves} \cdot M_f^{Laves} \quad (2)$$

ここで、 G_0^i は相の自由エネルギー、 M_f^i は相のモル分率であり、今回、対象相として母相であるフェライト相、MX型炭窒化物、 $M_{23}C_6$ 炭化物およびLaves相を考慮した。各相のモル分率は抽出残渣定量分析により求め、各相の自由エネルギー値は、Thermo-Calcのデータベースを用いて副格子モデルに基づいて計算した[14]。この際、各析出相の組成が必要となる。クリープ中における組成変化が少ないMX型炭窒化物およびLaves相では、平衡相組成を用いてその析出量を見積もった。それに対して $M_{23}C_6$ 炭化物ではクリープ中の組成変化が大きいことが報告されている[15,16]。そこでその組成をPWHT温度である1033Kの平衡相組成から、クリープ試験温度である873Kの平衡相組成へと時間とともに変化するものとして解析した[17]。

2.4 弾性歪エネルギー評価法

本研究では、マルテンサイト変態に伴って鋼に蓄えられる歪エネルギーを、鋼中に存在する転位の歪エネルギーを見積もることで評価した。これは、改良9Cr-1Mo鋼では炭素量が少なく(~0.1mass%)、そのマルテンサイト相は双晶を含まず転位のみを含むラスマルテンサイトであることによる。

X線回折データをModified Williamson-HallおよびModified Warren-Averbach式に基づいて解析することで転位密度 ρ の導出を行った[18]。転位はその周りの弾性場の存在によって、歪エネルギーを蓄える[19]。そこで、得られた転位密度から、マルテンサイト相に蓄積されている歪エネルギーを以下の式から見積もった。

$$E_{str} = \frac{\mu b^2}{4\pi} \ln\left(\frac{R}{r_0}\right) \times \rho \times V_m \quad (3)$$

ここで μ は剛性率、 b はバーガースベクトルの大きさであり、 α Feの値を用いてそれぞれ $8.0 \times 10^{10} \text{N/m}^2$ 、および $2.48 \times 10^{-10} \text{m}$ とした[20]。 R は転位の相互作用間距離であり、 $R=10^4 b$ 一定とした。 r_0 は転位芯の大きさであり、一般的に用いられる $r_0=5b$ を採用した[19]。

2.5 界面エネルギー評価法

界面エネルギーは以下の式により求められた。

$$E_{surf} = A \cdot \gamma_s \cdot V_m \quad (4)$$

ここで、 A は単位体積中に存在する析出相の全界面積、 γ_s は界面エネルギー密度、 V_m は組織1molの体積である。高Crフェライト系耐熱鋼で考慮すべき界面エネルギーとして、析出相に起因する界面エネルギーおよび母相マルテンサイト相の粒界に起因する界面エネルギーがあげられる。前者については、化学的自由エネルギーを算出する際に評価した各析出物の析出量の時間変化と、析出物粒径の時間変化を基に、粒子を等方球体状であると仮定して各析出物の界面積の時間変化を見積もることでエネルギー変化調べた。ここで、析出物の粗大化、特に $M_{23}C_6$ 炭化物の粗大化には応力依存性があるとされている[21]。この報告を基に、グリッパ部の粒径の測定結果から、各応力における $M_{23}C_6$ 炭化物の粒径を見積もった。細粒HAZ部では溶接の入熱による焼入れ性の低下により、PWHT後の段階でサブグレイン化していると報告されている[22]。そのため母相界面については、サブグレインサイズの時間変化に関する報告[23]を基にエネルギー変化を求めた。なお、 $M_{23}C_6$ 炭化物、MX炭窒化物、Laves相の界面エネルギー密度として 0.85J/m^2 を、サブグレインの界面エネルギー密度として 0.10J/m^2 を用いた[13,24]。

3. 結果と考察

3.1 化学的自由エネルギー

各析出量変化を基に見積もった化学的自由エネルギー

変化をFig.1に示す。化学的自由エネルギーはクリープの進行に伴い単調に減少した。さらに、グリップ部とゲージ部を比較すると、ゲージ部のほうがその減少が速く、負荷応力が大きいほどその差は顕著になることがわかる。このエネルギー変化を以下の式を用いて回帰した。

$$G_0 = \frac{C_0}{k_0(\sigma)t + 1} + G_0^e \quad (5)$$

ここで、 t は時間、 C_0 は定数、 G_0^e はThermo-Calcにより計算した平衡エネルギー値(-36667.3)である。 k_0 はエネルギー変化の速さを示す値であり、 k_0 が大きいほどエネルギー変化が速いことを意味する。応力が大きいほど、 k_0 は大きくなり、これは化学的自由エネルギー変化が応力によって加速されることを示している。白抜き下三角は、これまで報告されているデータからZ相を含めた各析出物のモル分率を見積もり算出した文献値である。

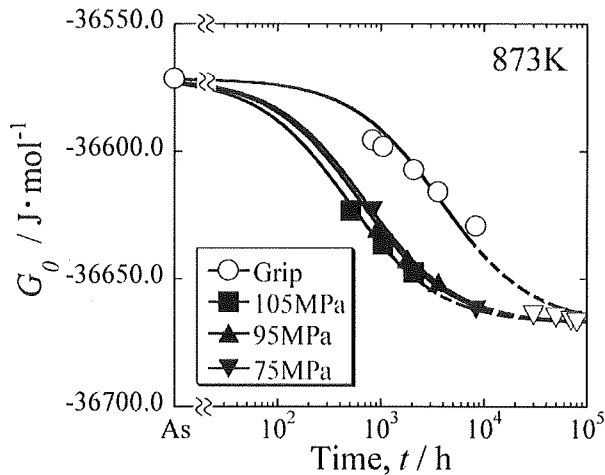


Fig.1 Change in chemical free energy with time at 873K.

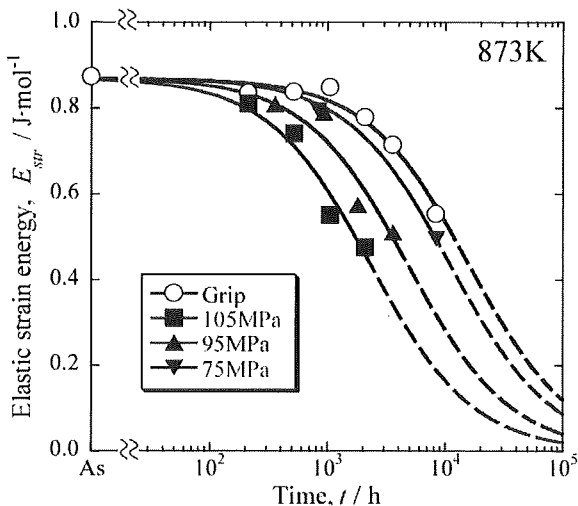


Fig.2 Change in elastic strain energy with time at 873K.

3.2 弾性歪エネルギー

転位密度から求めた歪エネルギーの変化をFig.2に示す。歪エネルギーはクリープ進行に伴い単調に減少し、その低下の割合は応力が大きくなるほど大きいことがわかる。歪エネルギー変化を以下の式を用いて回帰した。

$$E_{str} = \frac{C_{str}}{k_{str}(\sigma)t + 1} + E_{str}^e \quad (6)$$

ここで、 C_{str} は定数、 E_{str}^e は平衡値(0.052)である。 k_{str} は k_0 と同様にエネルギー変化の速さを示す値である。

3.3 界面エネルギー

各析出相の析出量と粒径の時間変化およびサブグレインサイズの時間変化を基に見積もった界面エネルギーの変化をFig.3に示す。白抜き四角は、MX炭窒化物およびZ相の量変化と、Z相の粒径の報告を基に、3万時間経過後の界面エネルギーを見積もった値である。界面エネルギーは2000時間あたりまではほぼ一定値をとった後、減少過程に移った。これは短時間側では $M_{23}C_6$ 炭化物およびLaves相が析出過程にあり、析出物の粗大化による界面減少と、新たな析出物による界面増加が相殺しあうためである。また、今回の時間範囲ではグリップ部とゲージ部のエネルギー変化に差があまり見られなかった。界面エネルギーの減少は、粗大化の影響が大きくなる長時間側で顕著になると考えられる。界面エネルギー変化についても、以下の式により回帰した。

$$E_{surf} = \frac{C_{surf}}{k_{surf}t + 1} \quad (7)$$

C_{surf} は定数、 k_{surf} は k_{str} 、 k_0 と同様にエネルギー変化の速さを示す値であり、応力の影響はこの値に反映される。

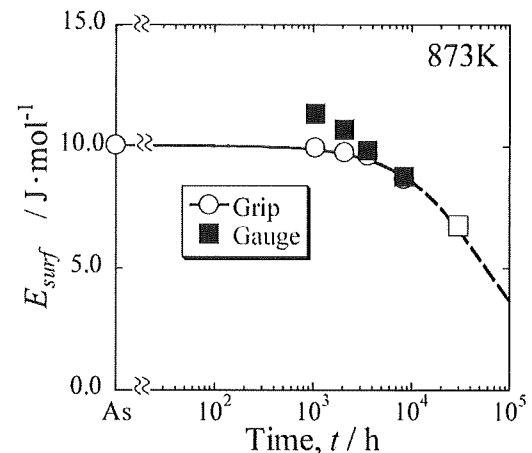


Fig.3 Change in interfacial energy with time at 873K.

3.4 組織自由エネルギー

化学的自由エネルギー、歪エネルギーおよび界面エネルギーの総和である組織自由エネルギーの変化をFig.4に示す。組織自由エネルギーは平衡値へと減少しており、この変化は材料の劣化を示している。また、組織自由エネルギーの時間変化は、上述の各エネルギーの回帰式を用いて、以下の式で表わされる。

$$G_{sys} = \frac{C_0}{k_0(\sigma)t+1} + \frac{C_{str}}{k_{str}(\sigma)t+1} + \frac{C_{surf}}{k_{surf}t+1} + G_{sys}^e \quad (8)$$

この式により、任意の時間に組織が持つエネルギー値を予測することが可能である。また、組織自由エネルギーに対する応力の効果は、各エネルギーの k の値が応力の関数であることにより反映されている。今後異なる温度で解析を行い、 k 値を温度の関数として評価することで、任意の温度における組織変化の予測が行えるようになると考えられる。

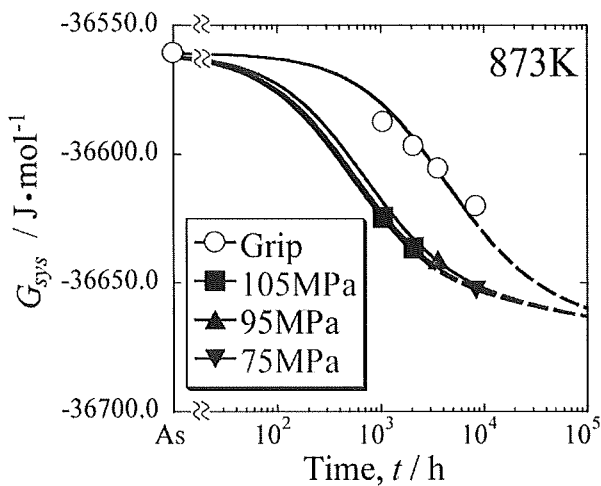


Fig.4 Change in system free energy with time at 873K.

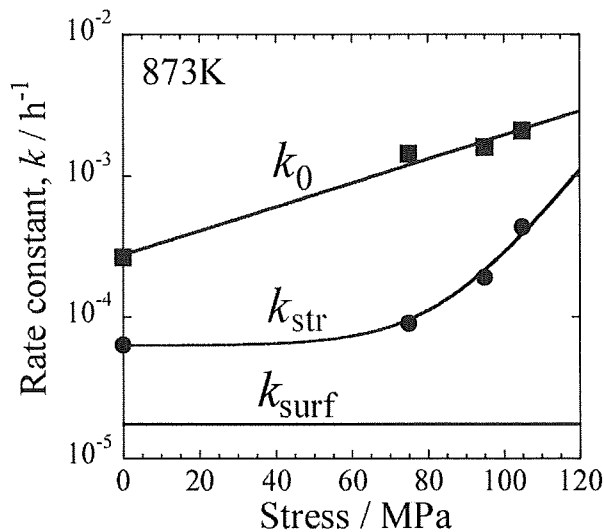


Fig.5 Dependence of rate constants on stress at 873K.

3.5 エネルギー値と強度

クリープの進行に伴い鋼の硬さは低下し、その低下はゲージ部でより顕著であることが報告されている[11]。また溶接継手における硬さは調質時には細粒HAZ部より母材側で最小値をとるが、TypeIV損傷を生じる長時間クリープ後には細粒HAZ部で最小値をとると報告されている[25]。これらのことから、組織回復の進行に伴い材料の変形抵抗が低下し、その組織が耐え得る応力を越えたところで破断するものと考えられることができる。そこで破断時のエネルギー状態と負荷応力の関係を調べた。まず細粒HAZ模擬熱処理材のクリープ寿命の報告を基に[26-28]、負荷応力と破断時間の関係を得た。これらの値から、(8)式を用いて破断時の組織自由エネルギーを求めた。Fig.6に破断時のエネルギー状態と負荷応力の関係を示す。ここで縦軸 P は以下の式で表される。

$$P = \frac{G_{sys}^r - G_{sys}^e}{G_{sys}^{as} - G_{sys}^e} \quad (9)$$

G_{sys}^{as} は PWHT まま材の組織自由エネルギーである。 P 値

は破断時までの組織自由エネルギーの減少の割合を示したものであり、PWHT まま材で $P=1$ 、最終平衡状態で $P=0$ となる。Fig.6 は材料組成があるエネルギー状態にあった時の破断応力を示している。 P が小さくなるほど、破断応力は減少する。クリープの進行に伴い組織自由エネルギーは減少し、その減少過程は応力と温度によって加速される。クリープ条件が分かれば(8)式によって任意の時間における組織自由エネルギーを予測することができる。組織自由エネルギーの減少により Fig.6 に示すようにその組織が耐え得る応力が減少し、負荷応力がその応力値を超えたときに破断に至ると考えることができる。Fig.7 は(8)式と(9)式によって予測した細粒 HAZ 部のクリープ破断曲線である。曲線は実際の破断強度とよく対応している。また高 Cr フェライト系耐熱鋼の特徴である早期破断減少(腰折れ現象)[29]の傾向も表れている。このように、組織自由エネルギーを基に組織変化を評価することで、長時間側のクリープ強度を予測できる可能性があることがわかった。

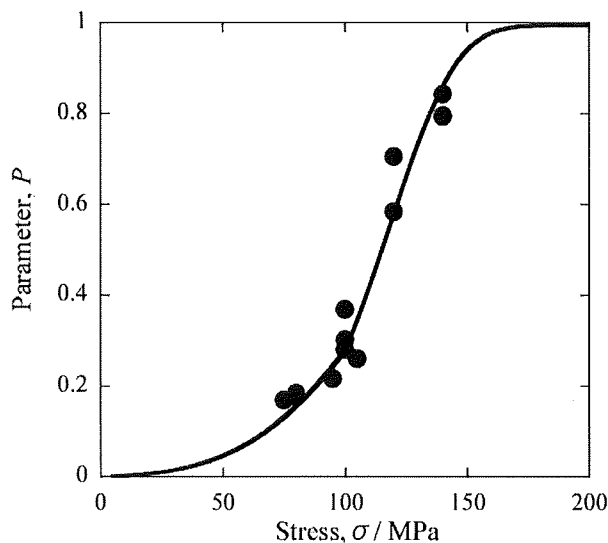


Fig.6 Dependence of parameter P on stress at 873K.

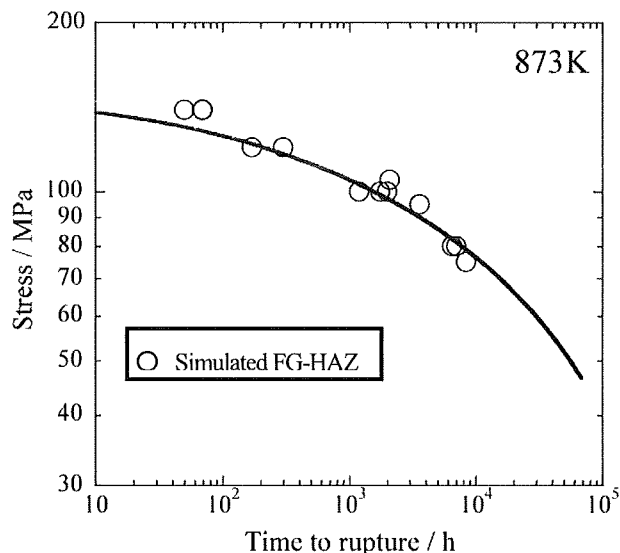


Fig.7 Expected time to rupture of FG-HAZ at 873K.

4 結言

溶接模擬熱処理材を用いて、クリープ損傷の進行に伴う細粒HAZ部の組織自由エネルギーを評価し、以下の知見を得た。

(1) 組織自由エネルギーはクリープ進行とともに減少し、その変化は応力によって加速される。これは応力が組織回復を促進することを示しており、このエネルギー変化を応力の関数として表すことにより、任意の応力、時間における細粒HAZ部の組織自由エネルギーを予測することができた。

(2) 破断時のエネルギー状態と負荷応力の関係を調べることで、ある組織自由エネルギー状態でその組織が耐

え得る応力値を定めた。これにより材料組織と強度との関係を、組織自由エネルギー値を用いて定量的に関連付けることができ、長時間側のクリープ強度を予測できる可能性が示唆された。

参考文献

- [1] 長谷川泰士,村木太郎,大神正浩, 鉄と鋼,90(2004), 609.
- [2] 佐藤誠、長谷川泰士,村木太郎,丸山公一、日本金属学会誌、64(2000),371
- [3] M. Igarashi, S.Muneyuki, H.Hasegawa, K.Yamada and F.Abe : ISIJ Int., 41 (2001), S101.
- [4] K.Maruyama : ISIJ Int., 41 (2001), 641.
- [5] J.Hald : Steel Research, 67(1996), 369.
- [6] T. Miyazaki and T. Koyama: Mater. Sci. and Eng. A, 36(1991), 151-159.
- [7] 小山敏幸, 宮崎亨: 日本金属学会誌,53(1989), 651-657.
- [8] 齋藤良裕,北拓也,村田純教,森永正彦,小山敏幸,長谷川泰士,五十嵐正晃,第47回高温シンポジウム前刷集(2009),
- [9] NIMSクリープデータシート(2008)
- [10] T.Watanabe, M.Tabuchi, M.Yamazaki, H.Hongo, T. Tanabe :Int. J. Pres. Ves. and Piping ,83 (2006) 63-71
- [11] F.Masuyama :Int. J. Pres. Ves. and Piping ,83 (2006) 819-825
- [12] Y. Tsukada, Y. Murata, T. Koyama, and M. Morinaga: Material Transactions, 49(2008), 484-488.
- [13] Y.Murata,T.Koyama,M.Morinaga,and T.Miyazaki: ISIJ Int,42 (2002),1423-1429.
- [14] N. Saunders and A. P. Miodownik: CALPHAD, Pergamon, (1998).
- [15] J. Hald and L. Korcakova: ISIJ. Int, 43(2003) 420-427.
- [16] V.Thomas Paul, S.Saroja, and M.Vijayalakshmi:Journal of Nuclear Matereials ,378(2008) 273-281.
- [17] 杉山雄一, 齋藤良裕,村田純教,長谷川泰士:日本保全学会第7回学術講演会要旨集(2010)
- [18] T. Kunieda, M. NAKAI, Y. Murata, T. Koyama and M. Morinaga: ISIJ. Int, 45(2005), 1909-1914.
- [19] 加藤雅治:入門転位論, 裳華房, (1999), 36.
- [20] 金属データブック, 日本金属学会編, 丸善, (1984)
- [21] 鈴木健太:博士論文 東京工業大学(2002)
- [22] 長谷川泰士:博士論文 名古屋大学(2006)
- [23] K.Sawada, M.Bauer, F.Kauffmann, P.Mayr, and A.Klenk; Mater. Sci. and Eng. A, 527(2010) 1417-1426
- [24] R. A. Swalin: Thermodynamics of solids, (1965), 247.

- [25] 本郷宏通,田淵正明,高橋由紀夫,第45回高温シンポジウム前刷集(2007),39.
- [26] Y.Li, H.Hongo, M.Tabuchi, Y.Takahashi, and Y.Monma :Int. J. Pres. Ves. and Piping ,86 (2009) 585-592
- [27] Y.Li, Y.Monma, H.Hongo, and M.Tabuchi : Journal of Nuclear Materials 405 (2010) 44-49
- [28] .Eggeler, A.Ramteke, M.Coleman, B.Chew, G.Peter, A.Burbles, J.Hald, C.Jefferey, J.Rantala, M.Witte, and R.Mohrmama::Int. J. Pres. Ves. and Piping ,60 (1994) 237-257
- [29] 橋詰良吉, 三木一宏, 東司, 石黒徹, 村田純教, 森永正彦 : 鉄と鋼, 88(2002), 793-800.