



## 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	岩田 満直	Mitsunao IWATA	
名古屋大学大学院工学研究科 (現 三菱重工(株))	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

State of microstructure in metallic materials can be expressed as numerical values based on a concept of system free energy, and the energy value is used as a measure of damage analysis of the materials. In this study, change in the system free energy of the FG-HAZ in 9Cr heat resistant ferritic steels during creep is evaluated as summation of chemical free energy, strain energy and surface energy, which are obtained by a series of experiments, i.e., chemical analysis using extracted residues, X-ray diffraction, and scanning transmission electron microscopy. Changing rate of system free energy depends on applied stress and is expressed quantitatively as a numerical formula using rate constants. Furthermore, it is suggested that a steel ruptures when the applied stress exceeds a limited stress which depends on the microstructural state expressed by the system free energy of the state. Thus, the relationship between the limited stress and system free energy makes it possible to predict the rupture life of the steel.

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

### 1. 緒言

火力プラントなどで使用する高Crフェライト系耐熱鋼では、溶接部におけるクリープ強度が母材部のそれに比べて著しく低下することが問題となっている。溶接継ぎ手のクリープ寿命は母材に比べると1/5~1/10程度になると報告されている。こうした寿命低下は、溶接熱影響部(HAZ)に形成される細粒域で発生するTypeIV損傷に起因するものである。高速増殖炉使用環境下では、温度が火力プラントに比べて低いため、火力プラントのように早期破断は生じない。しかし、温度と時間の等価性を考えると、長時間後に高速増殖炉でもTypeIV損傷が生じる可能性がある。これは、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うえで、非常に難しい問題である[1]。TypeIV損傷はクリープ中のマイクロ組織変化に起因し、そのマイクロ組織には、母相のマルテンサイト相の歪が減少する回復および転位の減少、MX炭窒化物、M<sub>23</sub>C<sub>6</sub>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]。またZ相の析出、粗大化もクリープ強度を減少させるため、長時間後のクリープ強度を考えるには重要な因子である。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、析出相の量および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を提案することを目的とする。組織自由エネルギーの利点は材料の平衡状態を基に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から実予想時間を提案できる点である。

### 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Table1に

Table 1 Chemical composition of Mod.9Cr-1Mo steel 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.

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、溶接熱処理(PWHT)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。その結果を Fig.1 に黒丸で示す。同図中には、母材および実溶接材で得られたクリープ破断結果をそれぞれ白四角および白丸で示している。図中の曲線はこれらの実際の試験データを基に描いた曲線であり、本論文で後述する回帰曲線とは本質的に異なる。

さて、Fig.1 の黒丸に相当するクリープ破断材、およびそれと同じクリープ条件でのクリープ中断材を用いて、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  $G_{sys}$  を「化学的自由エネルギー ( $G_0$ )」、「弾性歪エネルギー ( $E_{str}$ )」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、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  $i$  相の自由エネルギー、 $M_f^i$  は  $i$  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]。

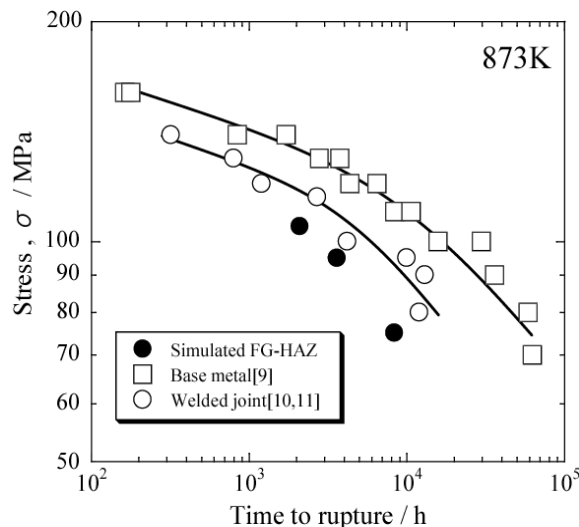


Fig.1 Time to rupture curves of Mod.9Cr-1Mo steels at 873K.

## 2.4 弾性歪エネルギー評価法

本研究では、マルテンサイト相変態に伴って断熱的に鋼に蓄えられる弾性歪エネルギーを、鋼中に存在する転位の弾性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。

一般に、X 線回折ピークの半値幅はその結晶粒の大きさに関する因子と、歪に関する因子を含んでいることが

知られている。本研究では Modified Williamson-Hall プロットを適用することで結晶粒サイズ因子と歪の因子を分離し、Modified Warren-Averbach 法に基づいて解析することで転位密度  $\rho$  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、弾性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弾性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  $\mu$  は剛性率、 $b$  はバーガースベクトルの大きさであり、 $\alpha$ -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、ここでは  $R=10^4 b$  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

析出物の粒径を測定するために、抽出レプリカを用いた STEM/EDX 元素マッピングを行った。まず、試料表面を機械研磨およびバフ研磨により鏡面とした後、10%塩酸-エチルアルコールで電解エッチングを施し、抽出レプリカを作製した。この試料について走査型透過電子顕微鏡(STEM)を用いて、レプリカ上の析出物を観察した。

実験で求めた粒径を用いて、以下の式により界面エネルギーを求めた。

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

ここで、 $A$  は単位体積中に存在する析出相の全界面積、 $\gamma_s$  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階層構造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を調べた。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、グリップ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。一方、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  $0.85 \text{J/m}^2$  を、サブグレインの界面エネルギー密度として  $0.10 \text{J/m}^2$  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.2 に示す。なお、白抜き下三角印は、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、今回の実験条件よりも長時間の場合の化学自由エネルギーを算出した結果である[25]。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。

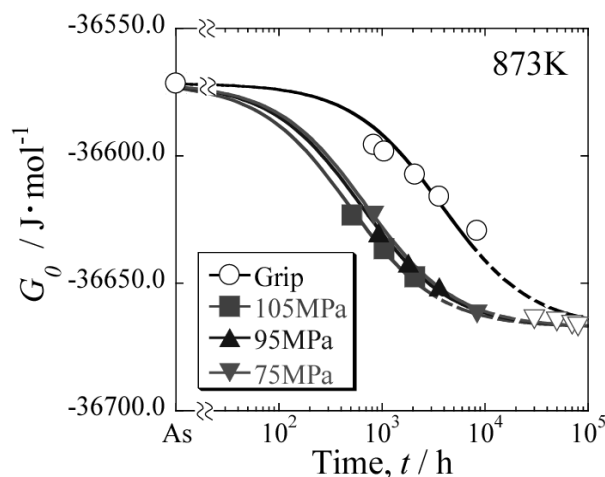


Fig.2 Change in chemical free energy with time at 873K.

さらに、グリップ部とゲージ部を比較すると、ゲージ部の方がその減少が速く、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 ( $-36667.3 \text{J/mol}$ ) 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。それは応力が大きいほど析出物に絡まった転位により拘束拡散パスが

形成され原子拡散が速くなり、その結果析出速度が速くなったと考えられる。Fig.2 の回帰曲線は実験値を基に(5)式により描いた曲線であるが、Z 相の報告を基にエネルギーを見積もった白抜き下三角印の値と一致している。このことは、今回の回帰曲線により長時間後のエネルギー値も予測できていることを示している。

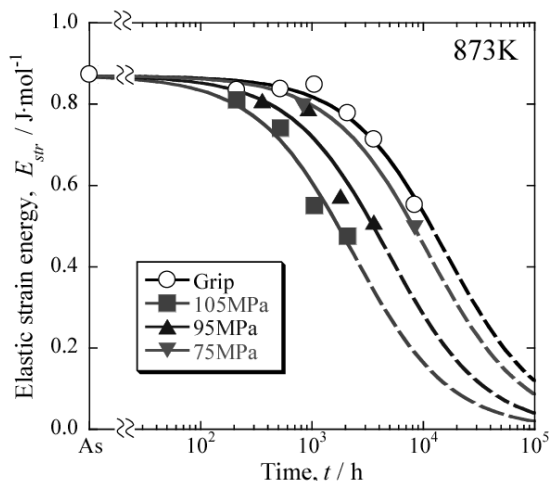


Fig.3 Change in elastic strain energy with time at 873K

### 3.2 弾性歪エネルギー

転位密度から求めた弾性歪エネルギーの変化をFig.3に示す。弾性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。弾性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、 $E_{str}$ は平衡値(0.052J/mol)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。 $k_{str}$ の応力依存性を Fig.4 に実線で示す。Fig.4 中の破線は、これまでに我々が測定した母材部の弾性歪エネルギー変化より得た結果である。この図から、母材部細粒 HAZ 部の弾性歪エネルギー変化は母材部に比べて速く、母材部の 898K~923K に相当する速さで減少していることがわかる。長谷川らは、細粒 HAZ 部は溶接の影響により焼入れ性が低下し、転位の回復が容易に起こると報告しており、今回の結果はそれを定量的に示していると言える。

### 3.3 界面エネルギー

各析出相の粒径の時間変化を Fig.5 に示す。Fig.5 からわかるように、 $M_{23}C_6$ 炭化物の半径は時間変化に伴って粒

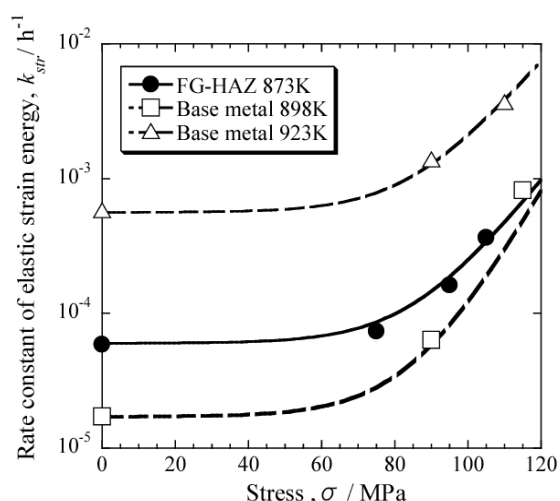


Fig.4 Dependence of rate constant of elastic strain energy on stress

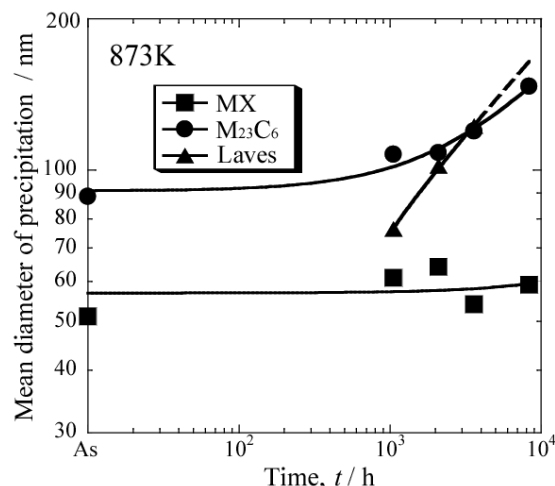


Fig.5 Change in diameter of precipitates in Mod.9Cr-1Mo steel with creep time at 873K.

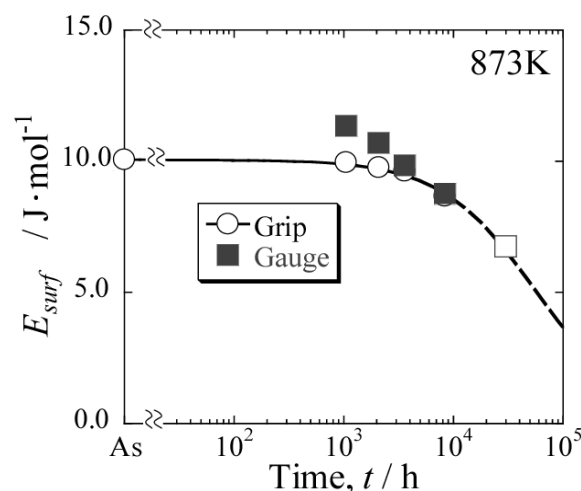


Fig.6 Change in interfacial energy with time at 873K.

径も増加し、Laves相も約1000時間後から析出し始めた。粒径も時間が経過するにつれて増加している。一方、MX型炭窒化物の粒径は一定で変化しなかった。

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算出した界面エネルギーの変化をFig.6に示す。白抜き四角印は、MX炭窒化物およびZ相の量変化と、Z相の粒径の報告[25]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。ここで、短時間側でゲージ部とグリッブ部の値にやや差が認められるが、長時間側ではグリッブ部とゲージ部で差が認められない。これは短時間側ではM<sub>23</sub>C<sub>6</sub>炭化物およびLaves相の新たな析出に対する応力依存性と1000時間程度以降の析出物の粗大化に対する応力の依存性が相殺し、結果として応力依存性を示さなくなったためと考えられる。そこで本研究では、界面エネルギー変化については、応力に依存しない速度定数を用いた以下の式により回帰した。

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

ここで、 $C_{surf}$  は定数、 $k_{surf}$  はエネルギー変化の速さを示す値である。ここで求めた値はZ相の粒径の報告を基に見積もった白抜き四角の値と一致しており、界面エネルギーについても同様に長時間後のエネルギー値も予測できていると考えられる。

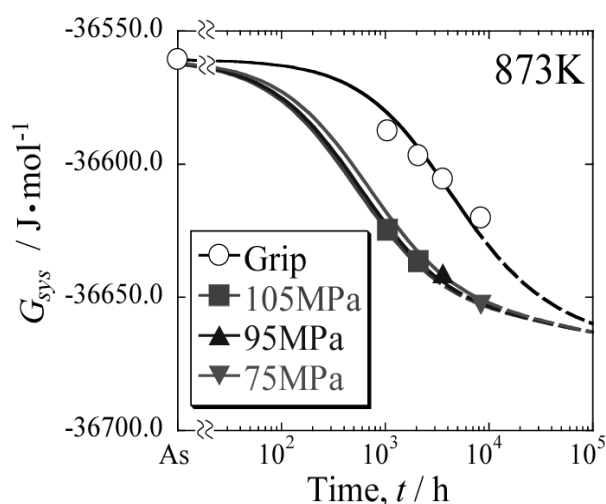


Fig.7 Change in system free energy with time at 873K.

### 3.4 組織自由エネルギー

化学的自由エネルギー、弾性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.7に示す。組織自由エネルギーは平衡値へと減少している。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、化学的自由エネルギーと弾性歪エネルギーの  $k$  値が応力の関数であることにより反映されている。Fig.8 は各エネルギーの  $k$  値の応力依存性を示したものである。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思われる。

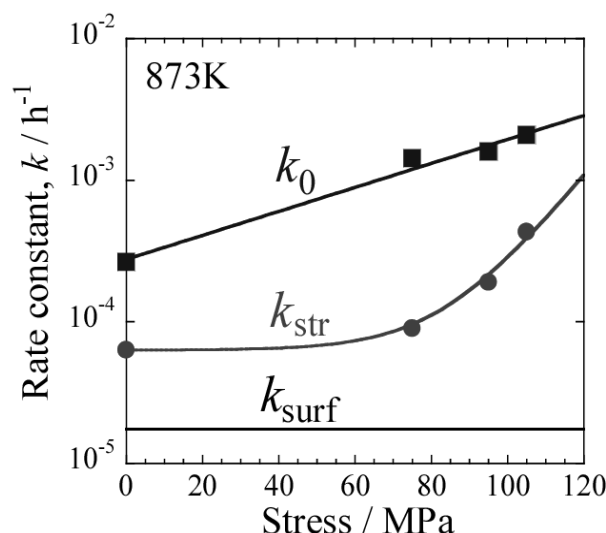


Fig.8 Dependence of rate constants on stress at 873K.

### 3.5 組織自由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[26]。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超えたところで破断するものと考えられる。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[27-29]、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.9 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。これらを基に得た Fig.9 の回帰曲線は、 $P = 1 - \exp(-A\sigma^n)$  で表される ( $A = 5.76 \times 10^{-9}$ 、 $n = 3.93$ )。Fig.9 は材料組織があるエネルギー状態にある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.9 に示すようにその組織が耐え得る応力(限界応力)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。

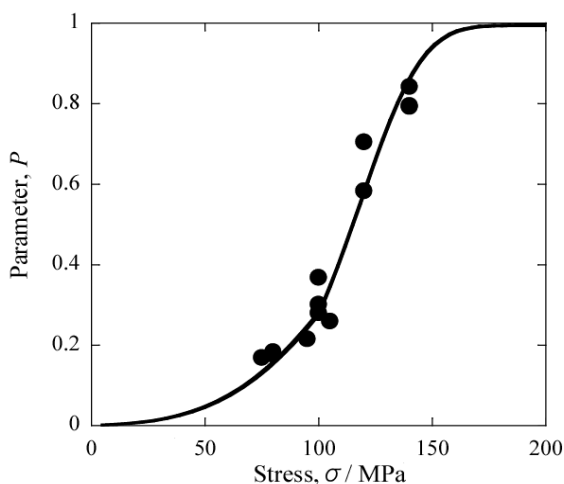


Fig.9 Dependence of parameter  $P$  on stress at 873K.

Fig.10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。Fig.1のすべてのデータを基にした曲線とは異なり、Fig.10では比較的短時間側の実験データのみから長時間側の曲線を予想することができる。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)[30]の傾向も表れている。この腰折れ現象は、破断時の組織自由エネルギーと時間の関係が100MPa前後で $P$ と応力の関係式の傾きが低応力ほど緩やかになっていることに起因する。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。

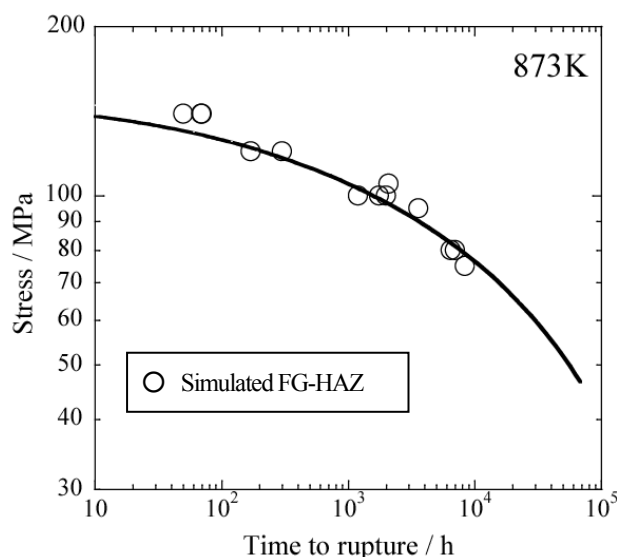


Fig.10 Expected time to rupture of FG-HAZ at 873K.

#### 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.
- [7] 小山敏幸, 宮崎亨: 日本金属学会誌, 53(1989), 651.
- [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), 81.
- [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.
- [11] F. Masuyama: Int. J. Pres. Ves. and Piping, 83 (2006), 819.
- [12] Y. Tsukada, Y. Murata, T. Koyama, and M. Morinaga: Material Transactions, 49(2008), 484.
- [13] Y. Murata, T. Koyama, M. Morinaga, and T. Miyazaki: ISIJ Int., 42 (2002), 1423.
- [14] N. Saunders and A. P. Miodownik: CALPHAD, Pergamon, (1998).
- [15] J. Hald and L. Korcakova: ISIJ. Int, 43(2003) 420.
- [16] V. Thomas Paul, S. Saroja, and M. Vijayalakshmi: Journal of Nuclear Materials, 378(2008) 273.
- [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), 606.
- [18] T. Kunieda, M. Nakai, Y. Murata, T. Koyama and M. Morinaga: ISIJ. Int, 45(2005), 1909.
- [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. Mayer, and A. Klenk: Mater. Sci. and Eng. A, 527(2010) 1417.
- [24] R. A. Swalin: Thermodynamics of Solids, JOHN WILEY SONS, New York (1965), 247.
- [25] 鉄鋼材料, 日本金属学会編, (1985), 202-205.
- [26] 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.
- [27] Y. Li, H. Hongo, M. Tabuchi, Y. Takahashi, and Y. Monma: Int. J. Pres. Ves. and Piping, 86 (2009) 585.
- [28] Y. Li, Y. Monma, H. Hongo, and M. Tabuchi: Journal of Nuclear Materials 405 (2010) 44.
- [29] Eggeler, A. Ramteke, M. Coleman, B. Chew, G. Peter, A. Burbli, J. Hald, C. Jefferey, J. Rantala, M. Witte, and R. Mohrmann: Int. J. Pres. Ves. and Piping, 60 (1994) 237.
- [30] 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.

(平成 24 年 1 月 14 日)