

分置

高クロム鋼の析出挙動に及ぼす高温長時間保持 およびクリープの影響 (第3報)

—衝撃特性とLaves相析出挙動の関係に関する定量的な分析に基づく検討—
(研究報告)

2005年3月

核燃料サイクル開発機構
大洗工学センター

本資料の全部または一部を複写・複製・転載する場合は、下記にお問い合わせください。

〒319-1184 茨城県那珂郡東海村村松4番地49

核燃料サイクル開発機構

技術展開部 技術協力課

電話：029-282-1122（代表）

ファックス：029-282-7980

電子メール：jserv@jnc.go.jp

Inquiries about copyright and reproduction should be addressed to :

Technical Cooperation Section,

Technology Management Division,

Japan Nuclear Cycle Development Institute

4-49 Muramatsu, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-Ken 319-1184, Japan

© 核燃料サイクル開発機構 (Japan Nuclear Cycle Development Institute)
2005

12Cr 鋼の析出挙動に及ぼす高温長時間保持およびクリープの影響 (第 3 報)

衝撃特性と Laves 相析出挙動の関係に関する定量的な分析に基づく検討

(研究報告)

高橋 亨*、若井隆純*、

青砥紀身*

要旨

高クロム鋼の高速炉構造への適用に当たっては、材料特性の改善、とりわけ靱性の改善が求められる。サイクル機構では、既存の高クロム鋼のタングステンとモリブデンの成分を調整することにより、高速炉適用 12Cr 鋼の暫定仕様を提示した。タングステンとモリブデンはともに長時間の時効によって、材料の延性と靱性を劣化させる Laves 相を形成する。本研究では、3 種類の 12Cr 鋼を対象に析出した Laves 相を定量的に分析し、時効に伴う靱性の劣化と Laves 相析出挙動の関係について検討した。結果、以下の結論を得た；

- (1) W 高添加材では時効により微細な Laves 相が析出し、析出面積は W 中添加材や W 無添加材のそれに比べて大きかった。したがって、W の添加は Laves 相の析出に大きく寄与している。
- (2) 衝撃特性は、多数の微細 Laves 相の析出による Laves 相面積率の増加とともに低下する傾向がある。
- (3) 高温長時間における靱性の確保を重視する高速炉用高クロム鋼仕様絞込みの方向性としては、W 添加量を減少させることが正しいと思われる。

Influences of long term aging and creep deformation on
precipitation behavior in high-Cr steels (3)

A study on the relationship between impact property and Laves
phase precipitation based on quantitative analyses

T.Takahashi*,T.Wakai*,
and K.Aoto*

Abstract

Considering the application of the high-chromium (Cr) steel for FBR pipes and components, it can be pointed out that there are some room for improvement especially in toughness. JNC proposed a provisional specification of high Cr steel for FBR pipes, focusing on tungsten (W) and molybdenum (Mo) contents. Both W and Mo form Laves phase during long term thermal aging. Laves phase is known as an inter-metallic compound which degrades ductility and toughness of the steel. In this study, quantitative analyses of the precipitated Laves phase are performed to clarify the relationship between and Laves phase precipitation behavior and toughness degradation with thermal aging. As a result, following conclusions are obtained:

- i) A number of fine W-Laves phase are observed in aged W-rich high-Cr steel.
- ii) It can be said that the impact property degrades with the increase of area fraction of Laves phase due to the increase of interface between matrices and Laves phases.
- iii) In order to explore the optimal specification of the high-Cr steel suitable for FBR pipes and components, W contents should be eliminated.

* Advanced Material Research Group, Advanced Technology Division, O-arai Engineering Center

目次

1. 緒言1
2. 供試材2
3. 画像解析による Laves 相の析出挙動の定量評価5
3.1 実験方法5
3.2 実験結果5
3.2.1 W高添加材における Laves 相の析出挙動5
3.2.2 W中添加材における Laves 相の析出挙動6
3.2.3 W無添加材における Laves 相の析出挙動6
4. TEM-EDX による Laves 相の組成分析18
4.1 抽出レプリカ試料作製18
4.2 分析結果18
5. 考察25
5.1 Laves 相の析出挙動に及ぼすW添加量の影響25
5.2 Laves 相の組成に及ぼすW添加量の影響26
5.3 衝撃特性と Laves 相の析出挙動との関係26
6. 結言33
参考文献34

表リスト

Table 2.1	Chemical compositions of the samples3
Table 2.2	Heat treatment condition of the samples3
Table 2.3	Details of the samples4
Table 3.1	Summary of Laves phase analysis8
Table 4.1	Confirmation of chemical compositions of the Laves phase obtained in the TEM-EDX analysis for tempered at 770°C19
Table 5.1	Comparison between Chemical compositions of W and Mo in the samples and Chemical compositions of W and Mo in the Laves phase28

図リスト

Fig.3.1	SEM micrograph and binarized BEI of 11Cr-0.4Mo-2W tempered at 770°C9
Fig.3.2	SEM micrograph and binarized BEI of 11Cr-0.4Mo-2W tempered at 718°C10
Fig.3.3	SEM micrograph and binarized BEI of 11Cr-1.2Mo-0.3W11
Fig.3.4	SEM micrograph and binarized BEI of 11Cr-1.5Mo12
Fig.3.5	Relationship between number of Laves phase and Larson-Miller parameter13
Fig.3.6	Relationship between area of Laves phase and Larson-Miller parameter13
Fig.3.7	Distribution of Laves phase for 11Cr-0.4Mo-2W tempered at 770°C14
Fig.3.8	Distribution of Laves phase for 11Cr-0.4Mo-2W tempered at 718°C15
Fig.3.9	Distribution of Laves phase for 11Cr-1.2Mo-0.3W16
Fig.3.10	Distribution of Laves phase for 11Cr-1.5Mo17
Fig.4.1	Results of TEM-EDX analysis of Laves phase for 11Cr-0.4Mo-2W tempered at 770°C and 11Cr-1.2Mo-0.3W20
Fig.4.2	TEM micrograph and EDX spectrum of Laves phase for 11Cr-0.4Mo-2W tempered at 770°C (600°C×6,000h aging)21

Fig.4.3	TEM micrograph and EDX spectrum of Laves phase for 11Cr-0.4Mo-2W tempered at 770 °C (600 °C × 12,000h aging)22
Fig.4.4	TEM micrograph and EDX spectrum of Laves phase for 11Cr-1.2Mo-0.3W (600°C×6,000h aging)23
Fig.4.5	TEM micrograph and EDX spectrum of Laves phase for 11Cr-1.2Mo-0.3W (600°C×12,000h aging)24
Fig.5.1	Relationship between W content and Number of Laves phase29
Fig.5.2	Relationship between W content and Area of Laves phase29
Fig.5.3	Relationship between W content and Density of Laves phase30
Fig.5.4	Relationship between W content and Area fraction of Laves phase30
Fig.5.5	Relationship between absorbed energy at 100°C and Mean size of Laves phase31
Fig.5.6	Relationship between absorbed energy at 100°C and Maximum size of Laves phase31
Fig.5.7	Relationship between absorbed energy at 100°C and Density of Laves phase32
Fig.5.8	Relationship between absorbed energy at 100°C and Area fraction of Laves phase32

1. 緒言

高速炉の実用化に向けて、高温強度と熱的特性がバランスよく優れる高 Cr 鋼を主要構造材料として採用することにより、設計自由度や経済性を向上させることが期待されている。また、高速炉においては、経済性向上や放射性廃棄物量削減などの理由から長寿命化が志向されるため、構造用材料の選択に際しては、その高温長時間使用中の組織安定性が要件となる。そのため、著者らは SUS410J3 鋼の微細析出によりクリープ強度向上に寄与するとされている Laves 相の高温長時間における析出挙動について光学顕微鏡および走査型電子顕微鏡による観察を実施し、その定性的な評価を実施した^[1]。一方、SUS410J3 鋼および W 添加量を調整した高 Cr 鋼に関する衝撃特性を比較すると、時効に伴う衝撃特性の劣化には鋼種間に差が認められ、その原因は Laves 相の析出・粗大化であると考えられる^[2,3]。Laves 相の析出挙動による高 Cr 鋼の衝撃特性の劣化に関する報告^[4,5,6,7,8,9,10,11]は多数あるが、衝撃特性と Laves 相の析出挙動の関係を定量的に評価した研究例は少ない。また、W 添加量や熱処理条件が高 Cr 鋼における Laves 相の析出・成長に及ぼす影響について十分に把握できているとはいえない。そこで、本研究では SUS410J3 鋼とその熱処理改良材および W 添加量を調整した 2 鋼種の計 4 鋼種について、これらの長時間熱時効材の SEM 反射電子像を画像処理することによって長時間における Laves 相の析出挙動を定量的に評価するとともに、TEM-EDX 分析により Laves 相の構成元素を特定することによって、衝撃特性の変化および W 添加量の相関について考察した。さらに、これらの結果を踏まえ、高速炉高 Cr 鋼仕様絞込みの方向性について検討した。

2. 供試材

供試材の化学組成および熱処理条件を Table2.1 および Table2.2 に示す。

高 Cr 鋼における W の添加は高温強度を向上させる効果があり、一般に Mo 当量 ($\text{Mo} + 0.5\text{W}$) ≈ 1.5 (wt%) が最適であることが報告されている [10,12,13]。本研究に使用した供試材は、こうした知見を踏まえ W 添加量を調整したものである。すなわち、W 量 : 1.76%、Mo 量 : 0.34% (Mo 当量 : 1.22) の SUS410J3 鋼 (以下 W 高添加高温焼戻し材 : 11Cr-0.4Mo-2W tempered at 770°C という)、SUS410J3 とほぼ同じ化学組成 (W 量 : 1.82%、Mo 量 : 0.32%、Mo 当量 : 1.23%) を有し熱処理条件を変更した材料 (以下 W 高添加低温焼戻し材 : 11Cr-0.4Mo-2W tempered at 718°C という)、W 量 : 0.35%、Mo 量 : 1.2% (Mo 当量 : 1.38) に調整した材料 (以下 W 中添加材 : 11Cr-1.2Mo -0.3W という) および W 量 : 0%、Mo 量 : 1.45% (Mo 当量 : 1.45) に調整した材料 (以下 W 無添加材 : 11Cr-1.5Mo という) の 4 鋼種である。

これら 4 鋼種について、Table2.3 に示す時効処理を行った試料を用意し、時効に伴う Laves 相の析出挙動を定量的に評価するための観察を行った。

Table 2.1 Chemical compositions of the samples

Sample	C	Si	Mn	P	S	Cu	Ni	Cr	W	Mo	V	Nb	N	B (ppm)	Mo _{eq}
11Cr-0.4Mo-2W tempered at 770°C	0.11	0.27	0.64	0.016	0.002	1.00	0.33	10.54	1.76	0.34	0.19	0.048	0.071	34	1.22
11Cr-0.4Mo-2W tempered at 718°C	0.11	0.28	0.62	0.015	0.002	0.98	0.39	10.54	1.82	0.32	0.19	0.054	0.063	32	1.23
11Cr-1.2Mo-0.3W	0.12	<0.01	0.48	0.005	0.005	0.02	0.71	10.2	0.35	1.2	0.2	0.058	0.027	—	1.38
11Cr-1.5Mo	0.14	0.07	0.51	0.009	0.001	—	0.6	10.3	<0.01	1.45	0.17	0.05	0.04	—	1.45

(wt%)

Table 2.2 Heat treatment conditions of the samples

Sample	Normalizing	Tempering	Tempering2	Tempering3	Tempering4
11Cr-0.4Mo-2W tempered at 770°C	1070°C×100min AC	770°C×440min AC	—	—	—
11Cr-0.4Mo-2W tempered at 718°C	1050°C×1h AC	718°C×1h AC	—	—	—
11Cr-1.2Mo-0.3W	1050°C×1h AC	720°C×2h AC	—	—	—
11Cr-1.5Mo	1090°C×34h OQ	550°C×37h AC	665°C×47h FC	770°C×30h FC	740°C×4h FC

Table 2.3 Details of the samples

Sample	Aging
11Cr-0.4Mo-2W tempered at 770°C	550°C × 3,900h
	600°C × 6,000h
	600°C × 12,000h
11Cr-0.4Mo-2W tempered at 718°C	550°C × 4,500h
	600°C × 3,000h
	600°C × 6,000h
11Cr-1.2Mo-0.3W	550°C × 5,000h
	600°C × 6,000h
	600°C × 12,000h
11Cr-1.5Mo	550°C × 3,000h
	600°C × 6,000h
	600°C × 12,000h

3. 画像解析による Laves 相の析出挙動の定量評価

3.1 実験方法

Table2.3 に示す各試料を、エメリー紙を用いた機械研磨、およびバフ研磨することにより鏡面を得た後、ビレラ氏液（1g ピクリン酸+5ml 塩酸+100ml エタノール）による数秒程度のライトエッチングを行い、SEM による 3,000 倍の反射電子像（Backscattered Electron Image : BEI）を 10 視野採取した。次に、採取した BEI を基に画像処理ソフト（インタークエスト社製、Image Hyper II）を用いて Laves 相の個数、面積を測定した。

Laves 相に多く含まれる重元素 W、Mo は平均原子番号が大きいため BEI では周囲より輝度が高く観察される。画像処理は BEI の輝度を輝度値 0 の黒から 255 の白までの 256 階調とし、BEI で白く観察される Laves 相が明瞭になるように濃淡調整（明るさ/コントラストの設定値：20/20）を行った。次に、Laves 相のみを最適に抽出できる輝度値 185 を閾値として Laves 相の二値化像を作成した。各鋼種の代表的な BEI と二値化像を Fig.3.1～Fig.3.4 に示す。二値化像中の黒い部分は Laves 相を、線は旧オーステナイト粒界を示す。

3.2 実験結果

Table3.1 に各鋼の画像処理解析結果を示し、Fig.3.5 および Fig. 3.6 に各鋼の時効に伴う Laves 相の析出個数および面積を Larson-Miller パラメータ（ $C = 20$ ）で整理した結果をそれぞれ示す。また、Fig.3.7～Fig.3.10 に各鋼の Laves 相の分布状況を示す。ここで、縦軸は各時効条件での Laves 相の総数に対する割合を示す。

3.2.1 W 高添加材における Laves 相の析出挙動

Fig.3.5 および Fig.3.6 から、W 高添加高温焼戻し材および W 高添加低温焼戻し材の Laves 相の析出個数は、時効時間の増加に伴い徐々に減少する傾向にある。一方、析出面積は増加する傾向にあり、 $600^{\circ}\text{C} \times 6,000\text{h}$ 以上では $550^{\circ}\text{C} \times 3,900\text{h}$ に比べおよそ 1.5 倍程度となっている。また、Fig.3.7 (c) および Fig.3.8 (c) に示す Laves 相の分布状況からわかるように、W 高添加高温焼戻し材の $550^{\circ}\text{C} \times 3,900\text{h}$ 時効材および W 高添加低温焼戻し材の $550^{\circ}\text{C} \times 4,500\text{h}$ 時効材では、面積が小さくなるに

したがってその個数は増加する傾向にある。600℃×3,000h 以上では、微細な Laves 相は減少し粗大な Laves 相が増加している。

また、Fig.3.7 および Fig.3.8 の (a)、(b) から分かるように、旧オーステナイト粒界と粒内における Laves 相の析出挙動に有意な差は見られなかった。

このように、同等の化学組成を有し熱処理条件が異なる W 高添加高温焼戻し材と W 高添加低温焼戻し材の時効に伴う Laves 相の析出挙動は同様の傾向を示すことから、550℃×3,900h 以上の長時間時効では、Laves 相の析出挙動に及ぼす熱処理の影響はほとんどないと考えられる。したがって、以降では W 高添加高温焼戻し材と W 高添加低温焼戻し材を同等と扱う。

3.2.2 W 中添加材における Laves 相の析出挙動

Fig.3.5 および Fig.3.6 に示すように、時効時間の増加に伴い Laves 相の析出個数は徐々に減少する傾向にあり、600℃×6,000h 以上ではその傾向は小さくなっている。一方、析出面積は増加する傾向にあり、600℃×6,000h 以上では 550℃×5,000h に比べ約 3 倍程度まで増加している。Fig. 3.9 (c) に示す Laves 相の分布状況からわかるように、550℃×5,000h 時効材では、0.01~0.03 μm^2 の範囲では面積が小さくなるほどその個数は増加する傾向にある。また、W 高添加材に比べ 0.04 μm^2 以上の粗大なものが多く認められた。600℃×6,000h 以上では、0.03 μm^2 未満の微細なものは減少し、それ以上の粗大な Laves 相が増加する傾向にある。また、550℃×5,000h で認められなかった 0.1 μm^2 以上の粗大な Laves 相が認められた。

また、Fig.3.9 (a) および (b) から分かるように、旧オーステナイト粒界と粒内における Laves 相の析出挙動に有意な差は見られなかった。

3.2.3 W 無添加材における Laves 相の析出挙動

Fig.3.5 および Fig.3.6 に示すように、時効時間の増加に伴い Laves 相の個数は徐々に増加する傾向にある。これは W 高添加材および W 中添加材とは異なる傾向である。600℃×6,000h 以上では増加の傾向は小さくなっている。面積は W 高添加材および W 中添加材と同様に時効時間の増加に伴い増加するが、増加の傾向は著しく 600℃×6,000h 以上では 550℃×3,000h に比べ約 10 倍以上に増加している。Fig.3.10 (c) からわかるように、550℃×3,000h 時効材では、W 高添加材および W 中添加

材に比べ Laves 相の大きさの分布範囲は約 $0.002\sim 0.3\mu\text{m}^2$ と広く、W 高添加材および W 中添加材で見られた Laves 相の面積が小さくなるほどその個数が増加するような傾向は見られない。600°C×6,000h 以上でも 550°C×3,000h と同様に Laves 相の面積と個数の間の明らかな相関は見られないが $0.1\mu\text{m}^2$ 以上の粗大なものは増加している。このように、W 無添加材の時効に伴う Laves 相の析出挙動は、個数は徐々に増加し面積は急激に増加するという W 高添加材および W 中添加材とは異なる傾向を示した。

旧オーステナイト粒界と粒内における Laves 相の析出挙動に関しては、Fig.3.10 (a) および (b) から分かるように、旧オーステナイト粒界と粒内に有意な差は見られなかった。

Table 3.1 Summary of Laves phase analysis

Sample		Number	Area (μm^2)				Area fraction (%)	Density (μm^{-2})	
			Max	Min	Mean	Total			
11Cr-0.4Mo-2W tempered at 770°C	550°C×3,900h aging	Intergranular	575	0.09	0.002	0.02	9.3	13.3	10.36
		Transgranular	7924	0.15	0.002	0.01	86.9	0.8	0.72
		Total	8499	0.15	0.002	0.01	96.2	0.9	0.77
	600°C×6,000h aging	Intergranular	954	0.12	0.002	0.02	16.7	11.9	13.42
		Transgranular	6730	0.16	0.002	0.01	98.7	0.9	0.61
		Total	7684	0.16	0.002	0.02	115.4	1.0	0.69
	600°C×12,000h aging	Intergranular	872	0.12	0.002	0.02	18.4	15.1	13.98
		Transgranular	6377	0.22	0.002	0.02	117.5	1.1	0.58
		Total	7249	0.22	0.002	0.02	136.0	1.2	0.66
11Cr-0.4Mo-2W tempered at 718°C	550°C×4,500h aging	Intergranular	956	0.04	0.002	0.01	7.8	14.6	17.63
		Transgranular	9061	0.05	0.002	0.01	45.8	0.4	0.82
		Total	10017	0.05	0.002	0.01	90.4	0.5	0.91
	600°C×3,000h aging	Intergranular	830	0.08	0.002	0.01	11.3	13.1	16.19
		Transgranular	7759	0.14	0.002	0.01	103.9	0.8	0.70
		Total	8589	0.14	0.002	0.01	115.2	0.8	0.78
	600°C×6,000h aging	Intergranular	935	0.15	0.002	0.02	17.6	16.1	15.39
		Transgranular	6989	0.24	0.002	0.02	111.5	1.0	0.64
		Total	7924	0.24	0.002	0.02	129.1	1.2	0.72
11Cr-1.2Mo-0.3W	550°C×5,000h aging	Intergranular	237	0.05	0.002	0.01	2.3	4.8	5.38
		Transgranular	2130	0.08	0.002	0.01	24.3	0.2	0.19
		Total	2367	0.08	0.002	0.01	26.7	0.2	0.21
	600°C×6,000h aging	Intergranular	269	0.37	0.002	0.06	15.3	11.8	5.82
		Transgranular	988	0.46	0.002	0.06	54.9	0.5	0.09
		Total	1257	0.46	0.002	0.06	70.2	0.6	0.11
	600°C×12,000h aging	Intergranular	296	0.46	0.002	0.08	22.9	13.2	5.94
		Transgranular	829	0.53	0.002	0.07	56.1	0.5	0.08
		Total	1125	0.53	0.002	0.07	79.0	0.7	0.10
11Cr-1.5Mo	550°C×3,000h aging	Intergranular	34	0.15	0.002	0.03	1.2	1.0	0.79
		Transgranular	369	0.29	0.002	0.03	10.7	0.10	0.03
		Total	403	0.29	0.002	0.03	11.9	0.1	0.04
	600°C×6,000h aging	Intergranular	139	0.24	0.002	0.05	7.1	6.8	3.07
		Transgranular	869	0.39	0.002	0.05	41.0	0.4	0.08
		Total	1008	0.39	0.002	0.05	48.0	0.4	0.09
	600°C×12,000h aging	Intergranular	170	0.32	0.002	0.06	10.1	7.0	3.69
		Transgranular	1118	0.42	0.002	0.06	62.4	0.6	0.10
		Total	1288	0.42	0.002	0.06	72.5	0.7	0.12

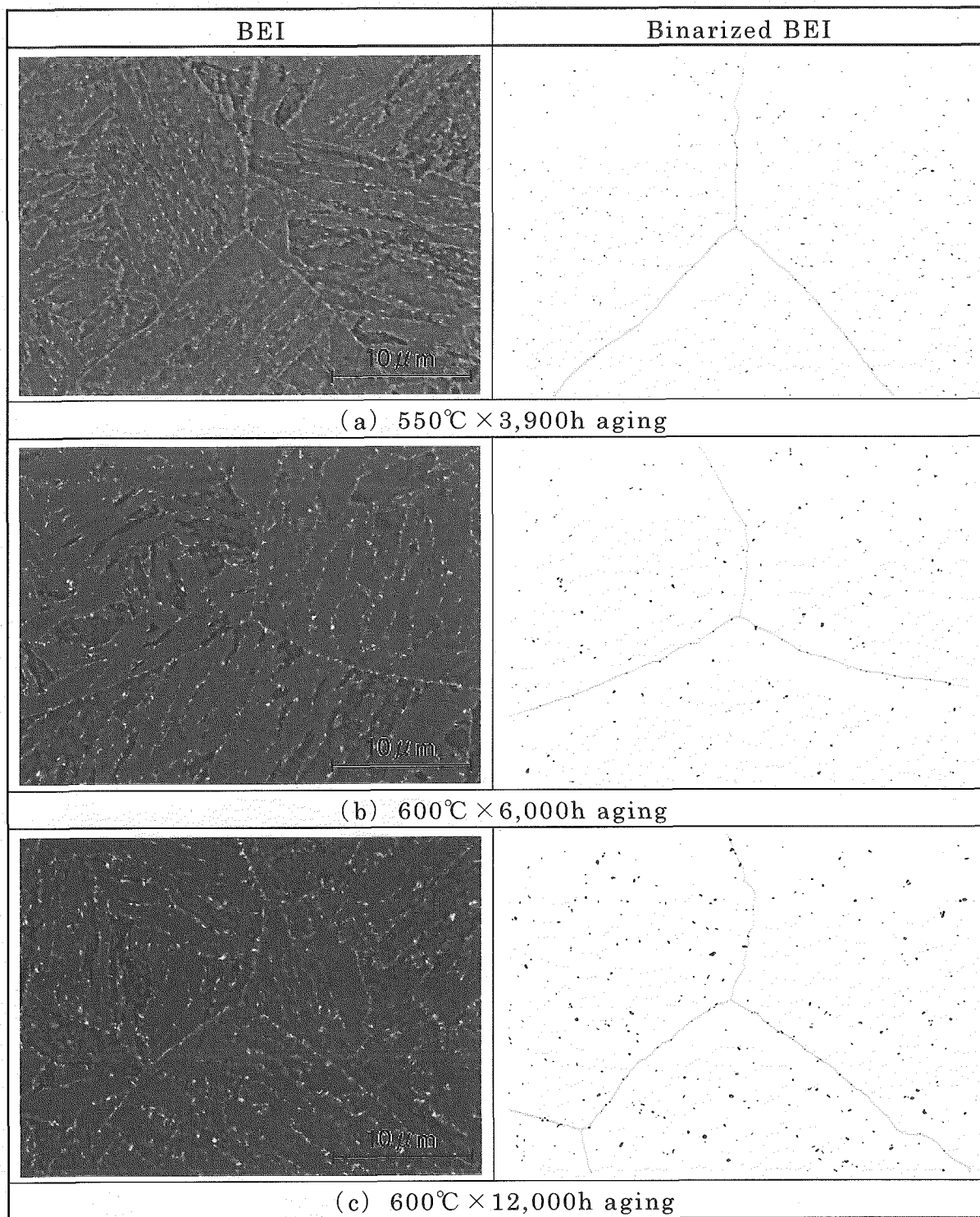


Fig. 3.1 SEM micrograph and binarized BEI of 11Cr-0.4Mo-2W tempered at 770°C

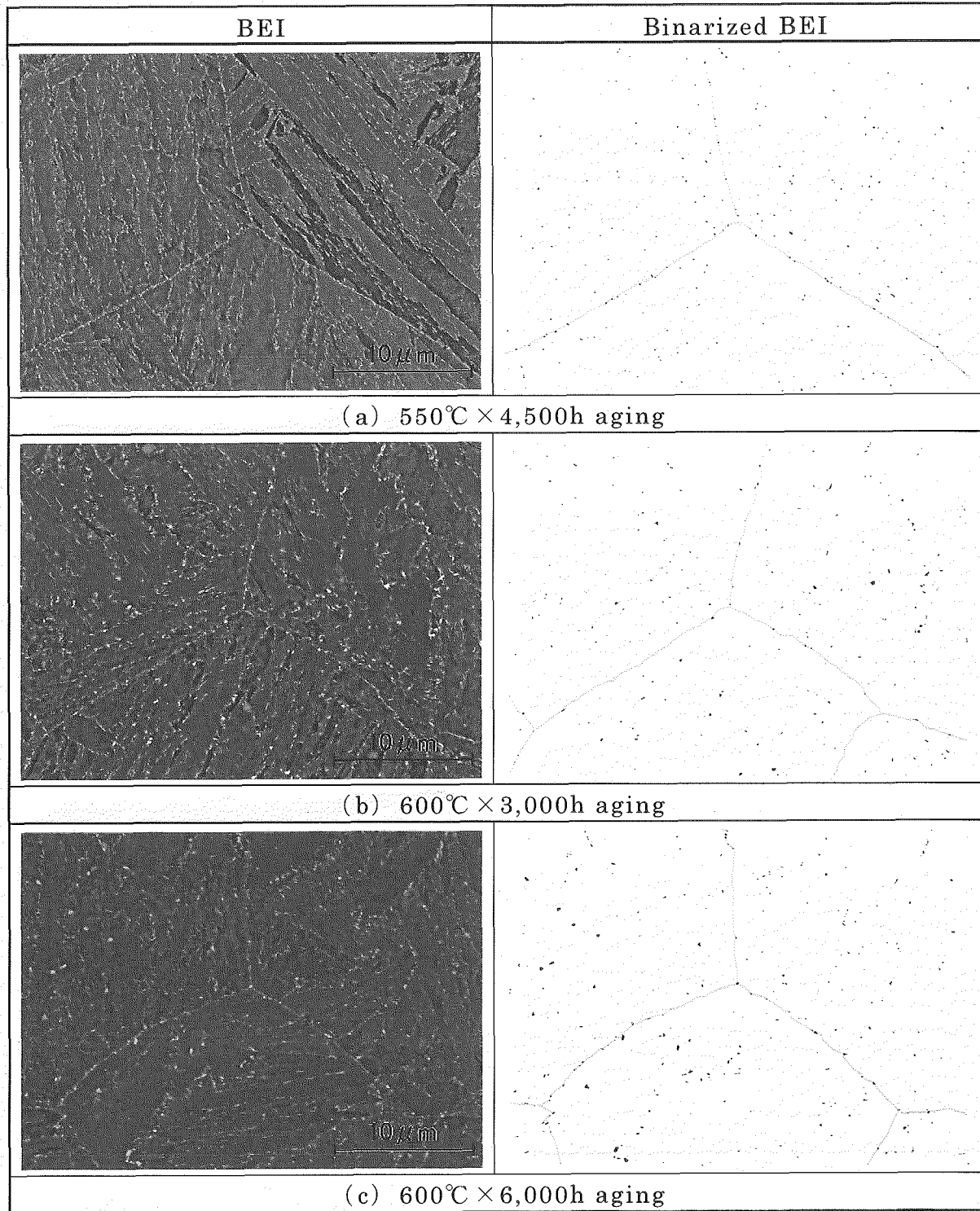


Fig. 3.2 SEM micrograph and binarized BEI of 11Cr-0.4Mo-2W tempered at 718°C

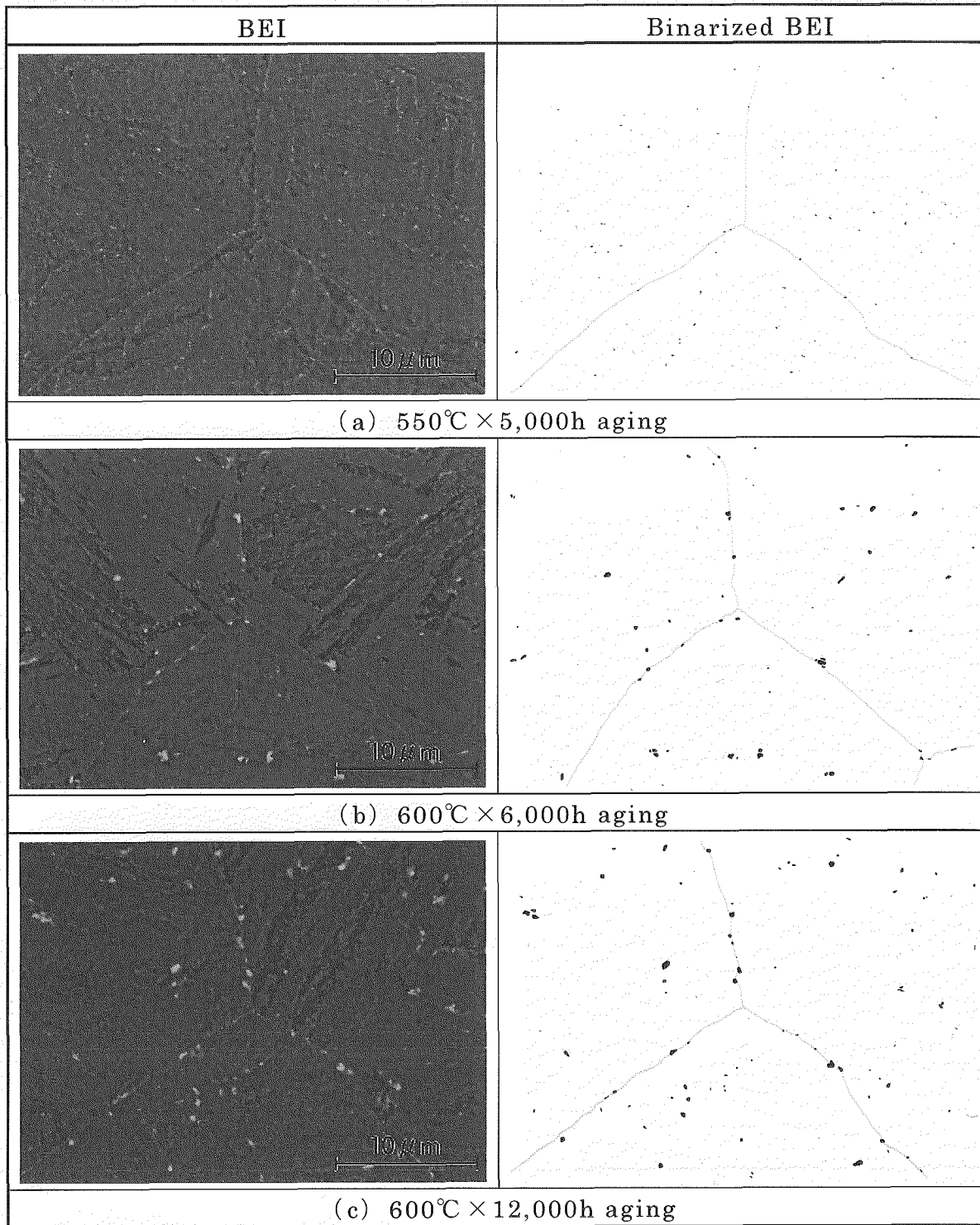


Fig. 3.3 SEM micrograph and binarized BEI of 11Cr-1.2Mo-0.3W

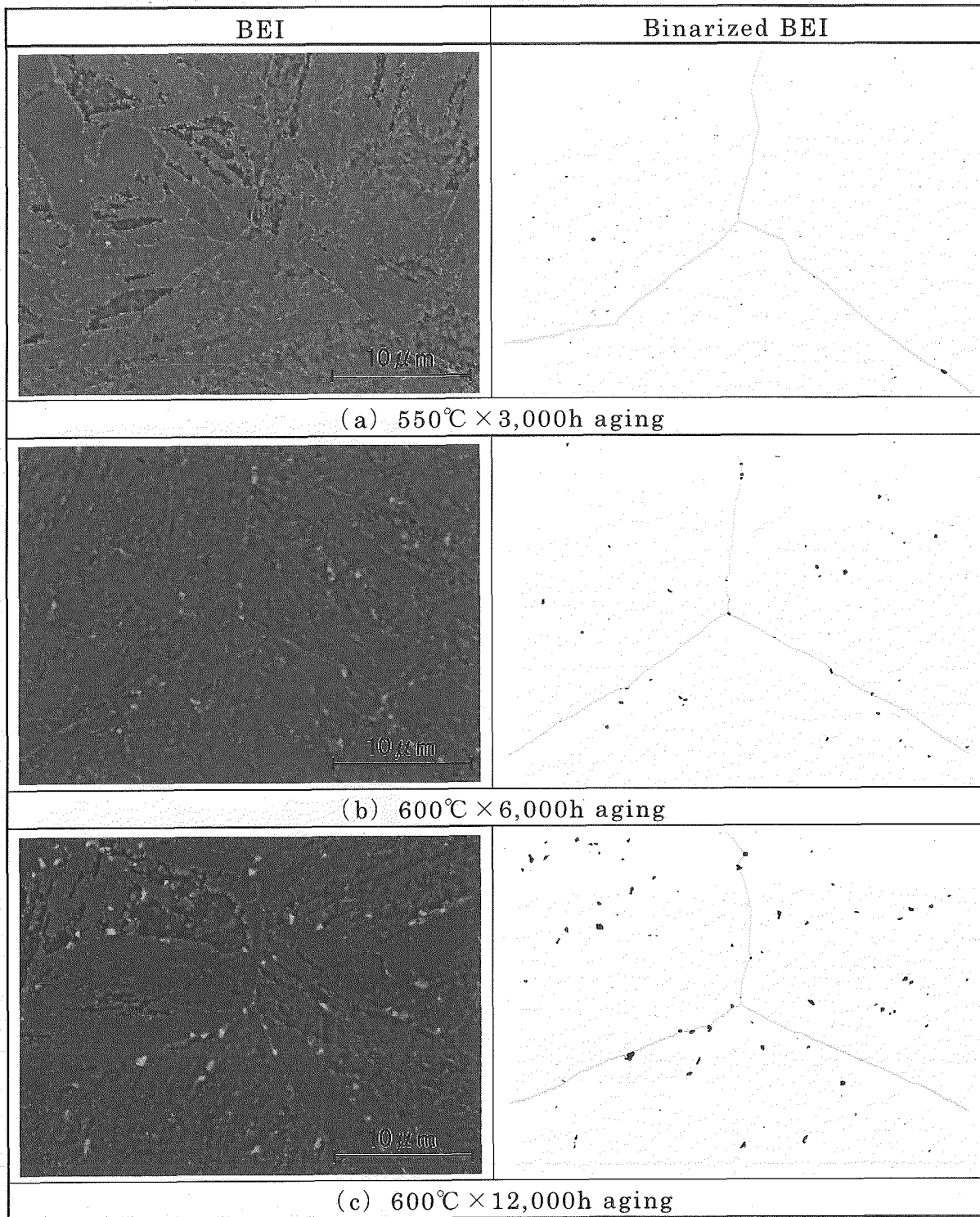


Fig. 3.4 SEM micrograph and binarized BEI of 11Cr-1.5Mo

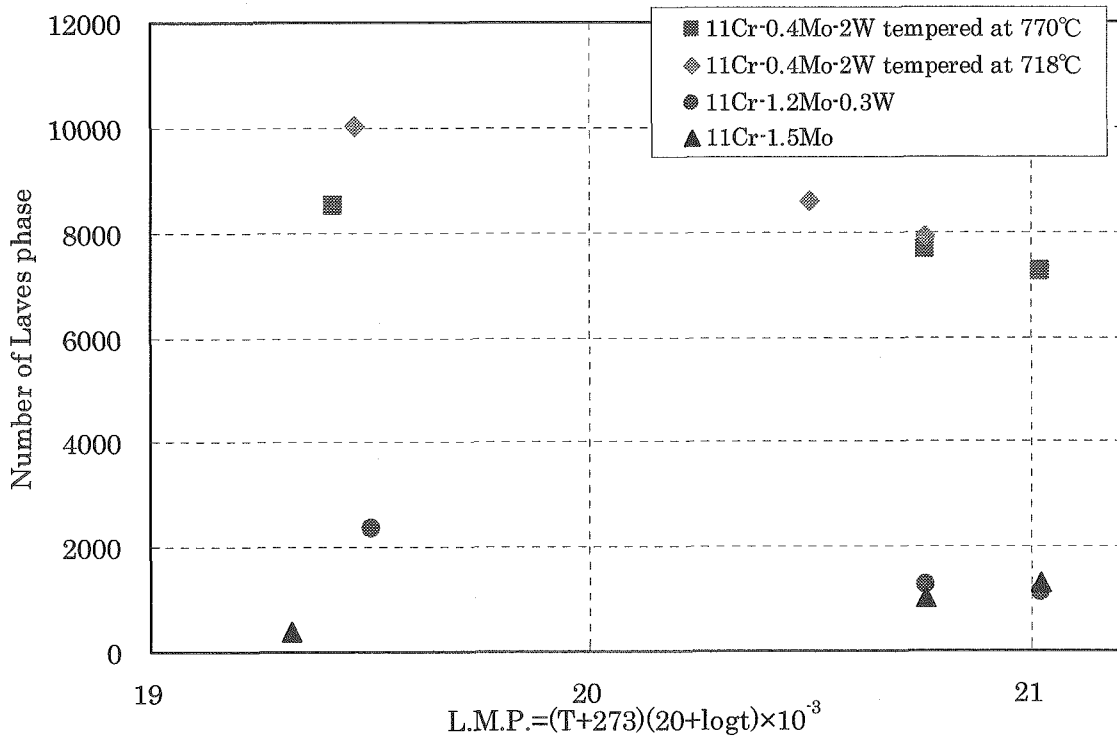


Fig. 3.5 Relationship between number of Laves phase and Larson-Miller parameter

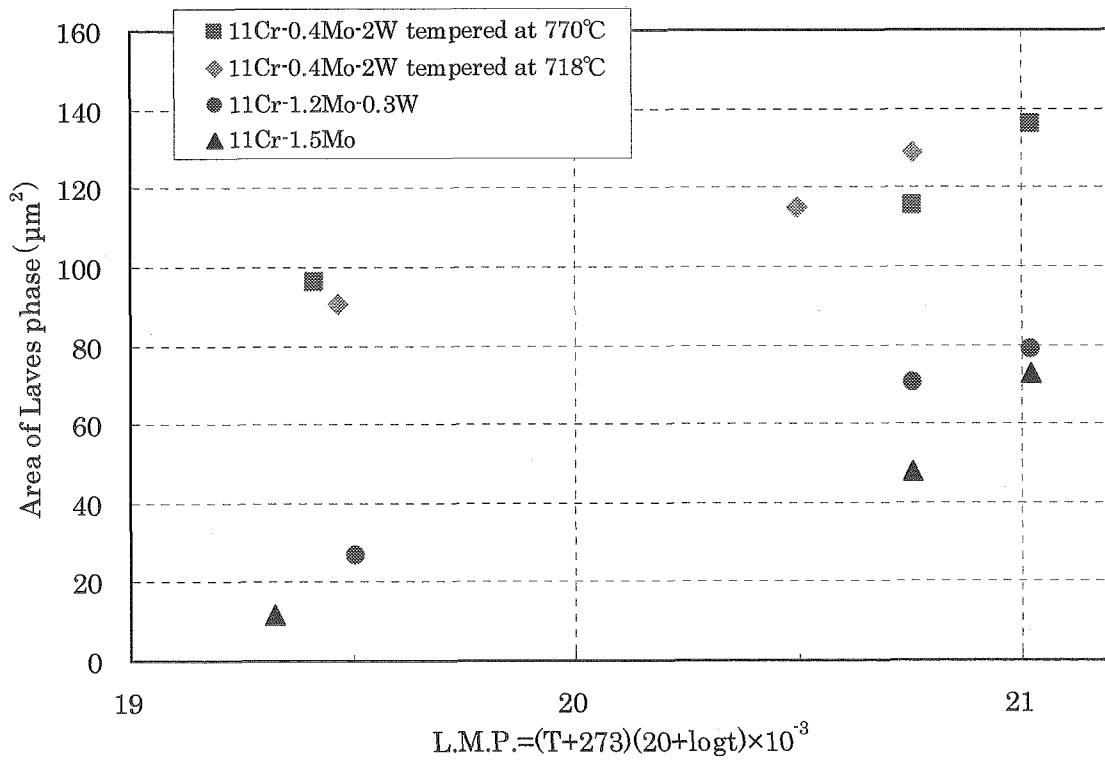


Fig. 3.6 Relationship between area of Laves phase and Larson-Miller parameter

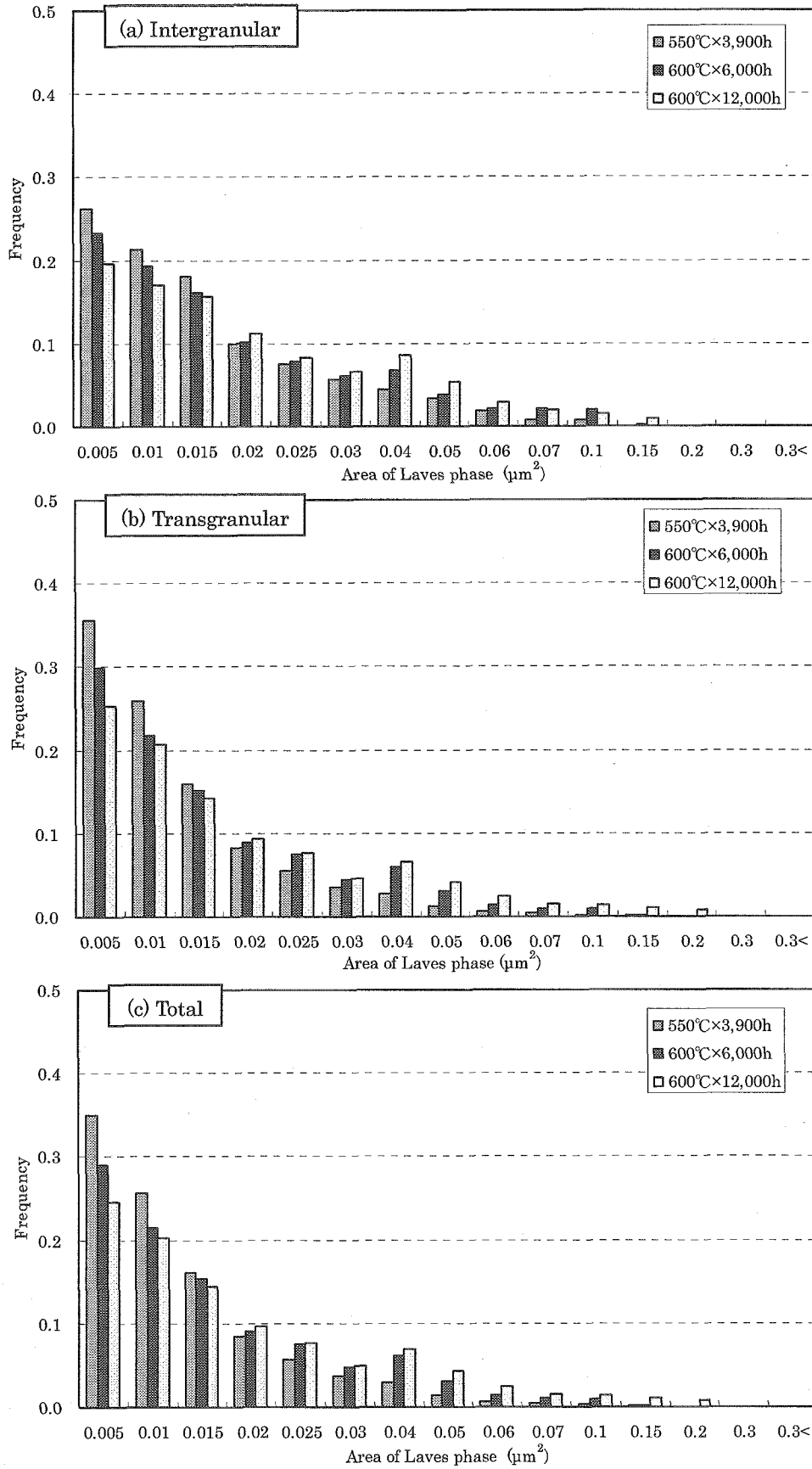


Fig. 3.7 Distribution of Laves phase for 11Cr-0.4Mo-2W tempered at 770°C

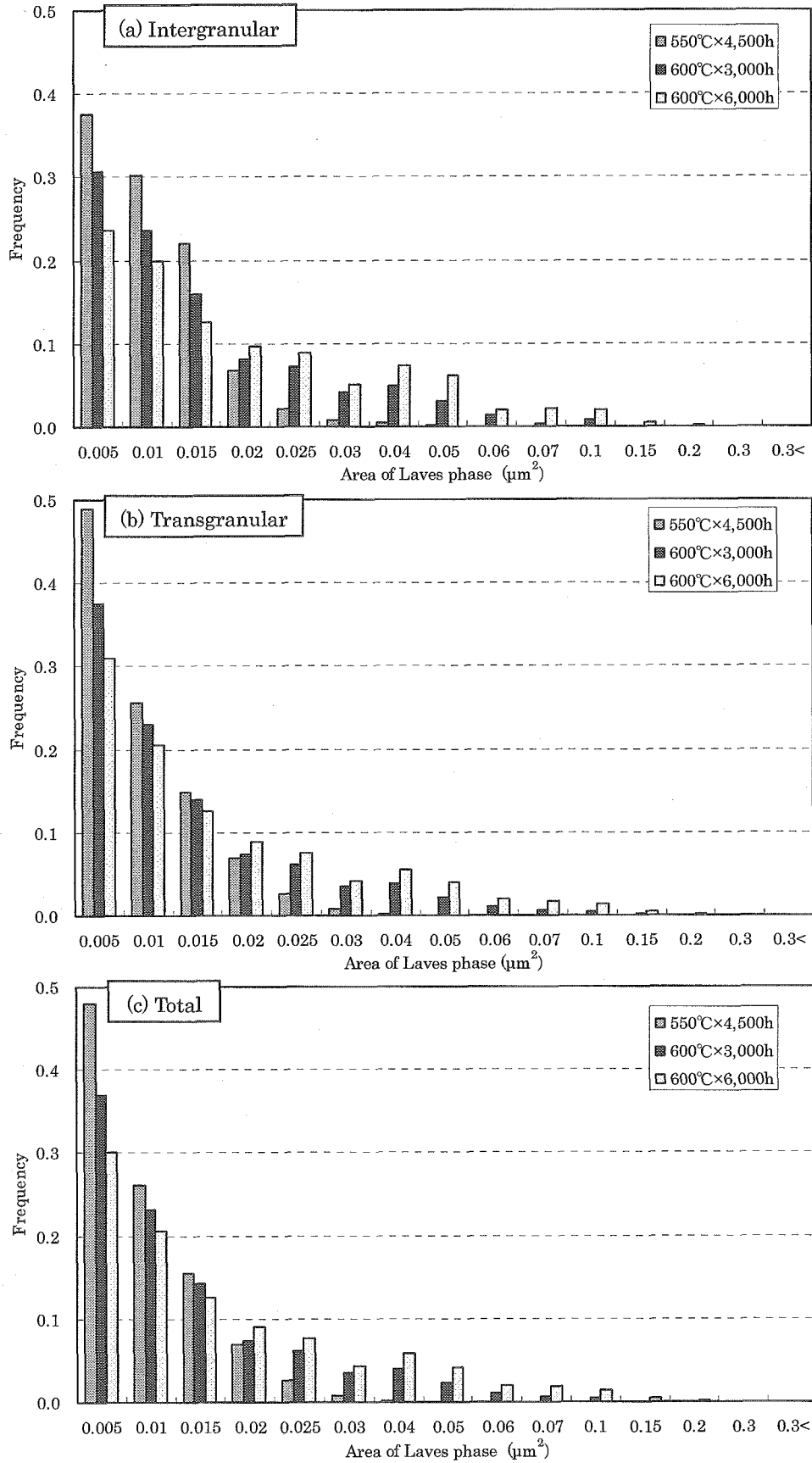


Fig. 3.8 Distribution of Laves phase for 11Cr-0.4Mo-2W tempered at 718°C

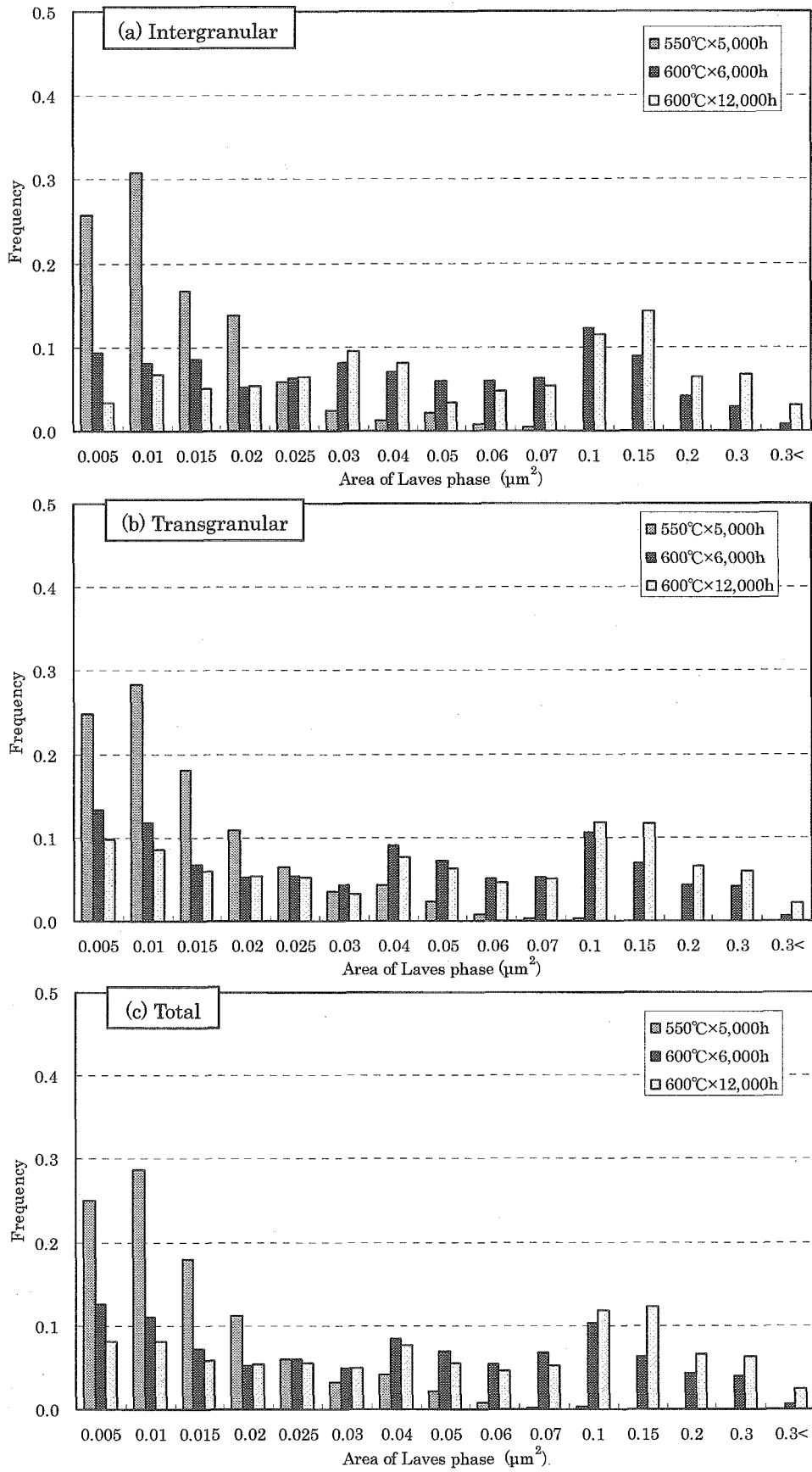


Fig. 3.9 Distribution of Laves phase for 11Cr-1.2Mo-0.3W

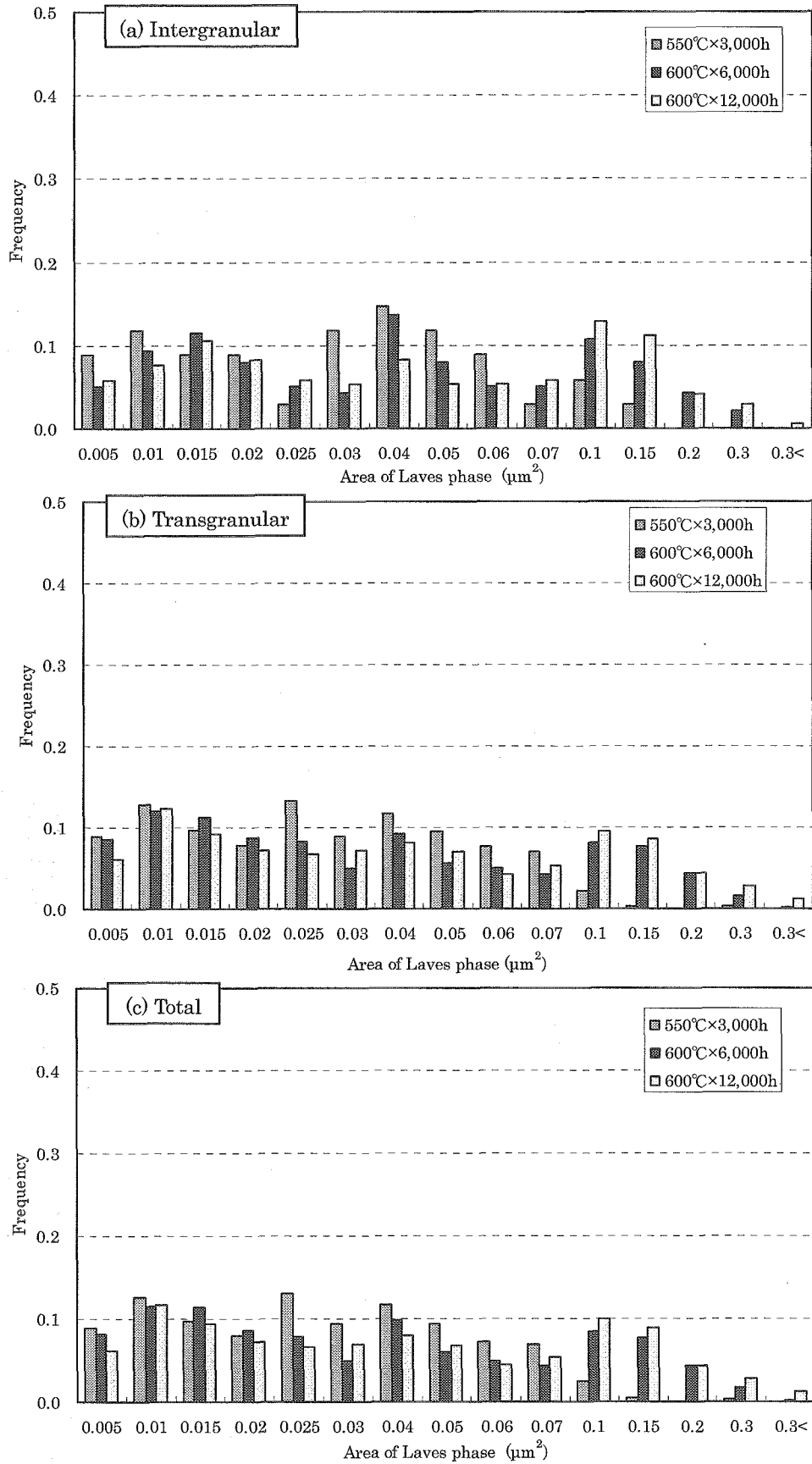


Fig. 3.10 Distribution of Laves phase for 11Cr-1.5Mo

4. TEM-EDX による Laves 相の組成分析

W と Mo を含む W 高添加材高温焼戻し材および W 中添加材の Laves 相の構成元素を明らかにするために、それぞれの 600°C × 6,000h、12,000h 時効材について、TEM-EDX による分析を行った。

4.1 抽出レプリカ試料作製

SEM 観察に用いた供試材を機械研磨により鏡面を得た後、定電位電解エッチング法 (SPEED 法) によるエッチングを行った。使用した電解溶液は 10% アセチルアセトン - 1% テトラメチルアンモニウムクロライド - メチルアルコール系溶液で、定電位電解エッチングの条件は、電位 ~100mV、5C/cm² である。エッチングにより抽出された残渣は、アセチルセルロースフィルムを溶着後、カーボン蒸着を行い酢酸メチルによりアセチルセルロース膜を溶解することによりカーボン薄膜蒸着試料とした。

4.2 分析結果

W 高添加材、W 中添加材の旧オーステナイト粒界および粒内に析出した Laves 相について、それぞれ 30 箇所平均組成を Fig.4.1 に示す。また、それらの TEM 像を Fig.4.2~Fig.4.5 に示す。

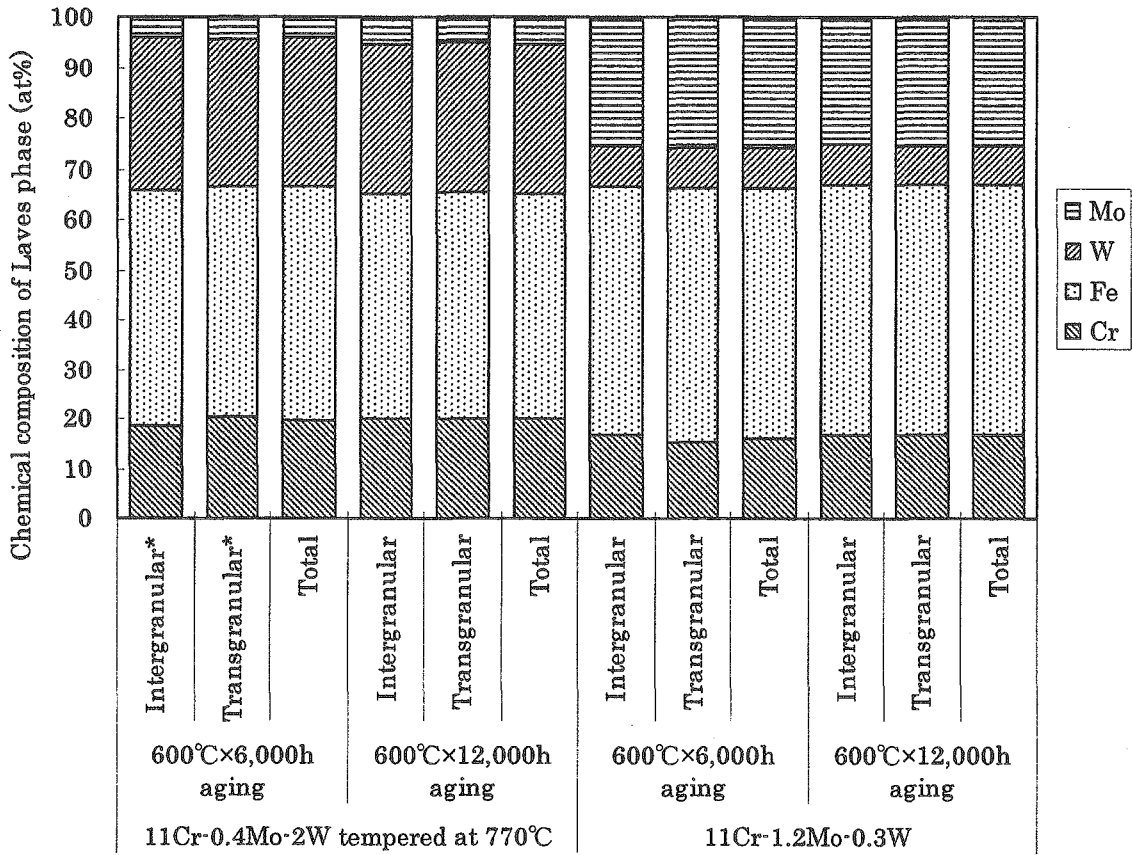
Fig.4.1 から分かるように、W 高添加材は W を主とする Laves 相であり、W 中添加材は Mo を主とする Laves 相である。また、粒界および粒内に析出した Laves 相の組成に変化がないことから、組成に及ぼす析出サイトの影響はない。W 無添加材について分析は実施していないが W を含んでいないためその Laves 相は Mo の Laves 相と考えられる。

TEM-EDX 分析について化学量論的な観点から検証を行った。その結果を Table4.1 に示す。Laves 相の組成を M₂N と考え、Fe・Cr を M、W・Mo を N としてそれぞれの合計を算出し、M と N の比を求めた。その結果、W 高添加材および W 中添加材とも、ほぼ Laves 相の組成比に近い値 (M/N=2) が得られ、本 EDX 分析の妥当性が確認された。

Table 4.1 Confirmation of chemical compositions of the Laves phase obtained in the TEM-EDX analysis for
11Cr-0.4Mo-2W tempered at 770°C and 11Cr-1.2Mo-0.3W

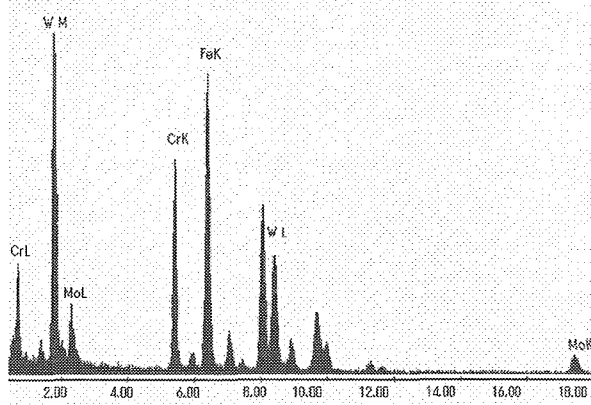
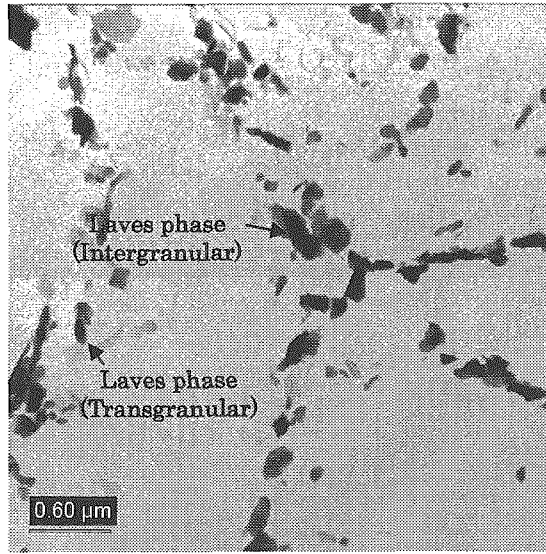
Sample	Cr		Fe		W		Mo		Total	
	M	N	M	N	M	N	M	N	M	N
11Cr-0.4Mo-2W tempered at 770°C	Intergranular*	18.4	47.2	29.5	4.9	4.9	65.6	34.4	1.9	1.9
	Transgranular*	20.6	46.2	28.4	4.8	4.8	66.8	33.2	2.0	2.0
	Total	19.5	46.7	29.0	4.9	4.9	66.2	33.8	2.0	2.0
	Intergranular	20.0	45.1	29.5	5.1	5.1	65.1	34.6	1.9	1.9
	Transgranular	19.9	45.5	29.4	4.9	4.9	65.3	34.3	1.9	1.9
	Total	19.9	45.3	29.4	5.0	5.0	65.2	34.5	1.9	1.9
11Cr-1.2Mo-0.3W	Intergranular	16.8	49.7	8.0	25.1	25.1	66.4	33.1	2.0	2.0
	Transgranular	15.1	50.9	8.2	25.7	25.7	66.0	33.8	2.0	2.0
	Total	16.0	50.3	8.1	25.4	25.4	66.2	33.5	2.0	2.0
	Intergranular	16.7	50.3	7.8	25.0	25.0	67.0	31.4	2.1	2.1
	Transgranular	16.9	50.0	7.7	25.0	25.0	66.9	32.3	2.1	2.1
	Total	16.8	50.2	7.7	25.2	25.2	67.0	31.9	2.1	2.1

* : 10data

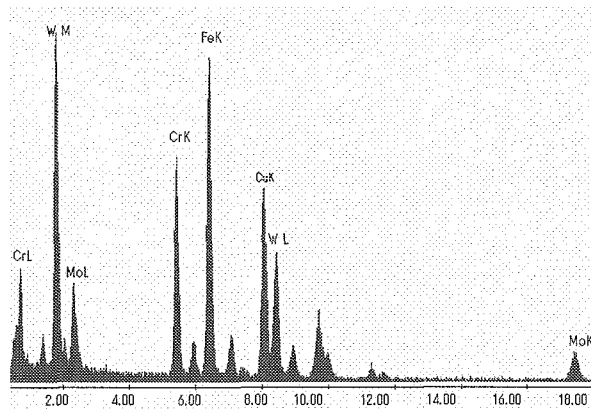


* : 10data

Fig.4.1 Results of TEM-EDX analyses of Laves phase for 11Cr-0.4Mo-2W tempered at 770°C and 11Cr-1.2Mo-0.3W

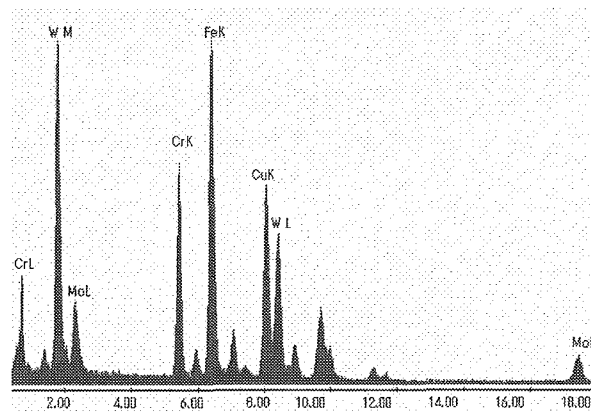
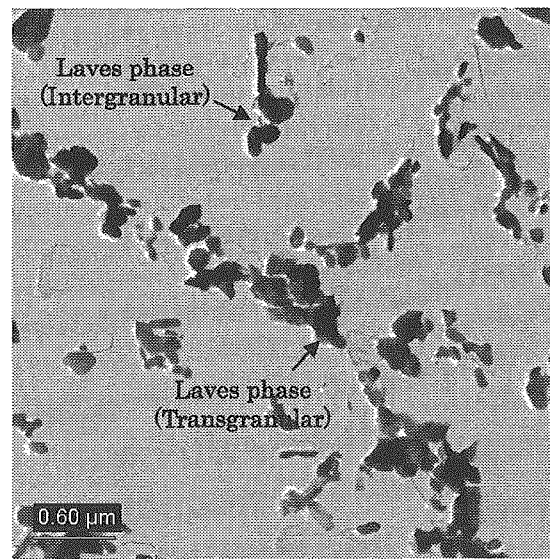


(a) Intergranular

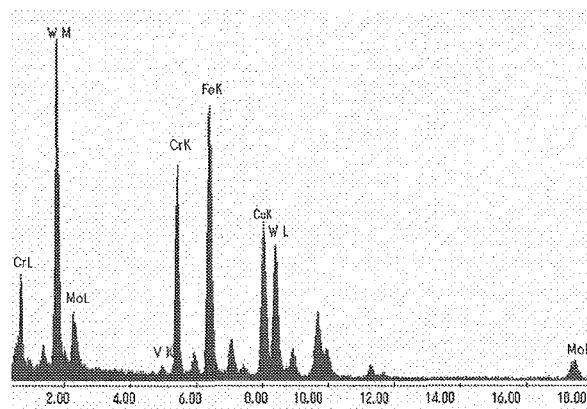


(b) Transgranular

Fig.4.2 TEM micrograph and EDX spectrum of Laves phase for 11Cr-0.4Mo-2W tempered at 770°C (600°C×6,000h aging)

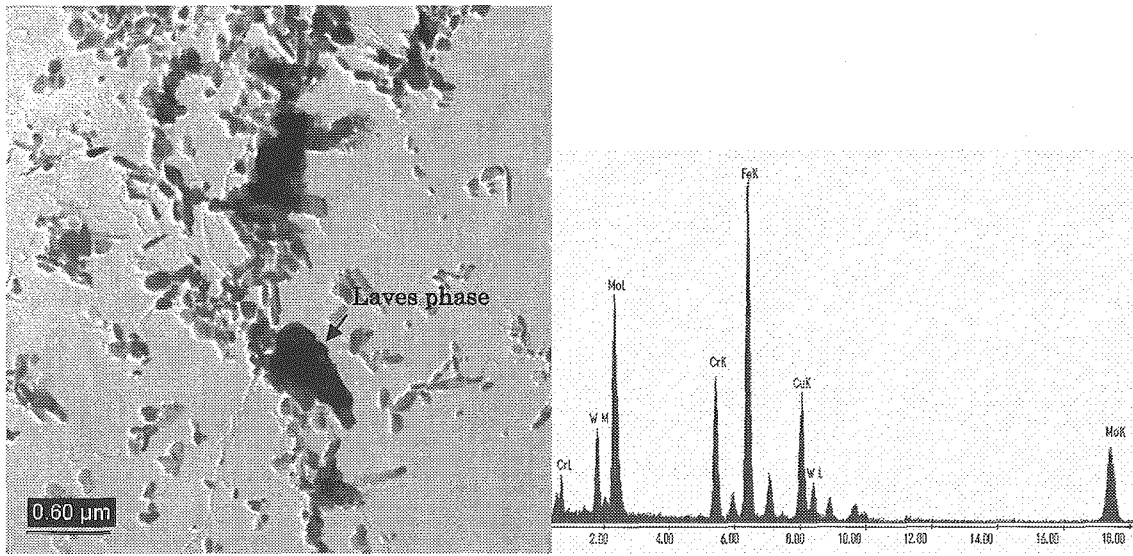


(a) Intergranular

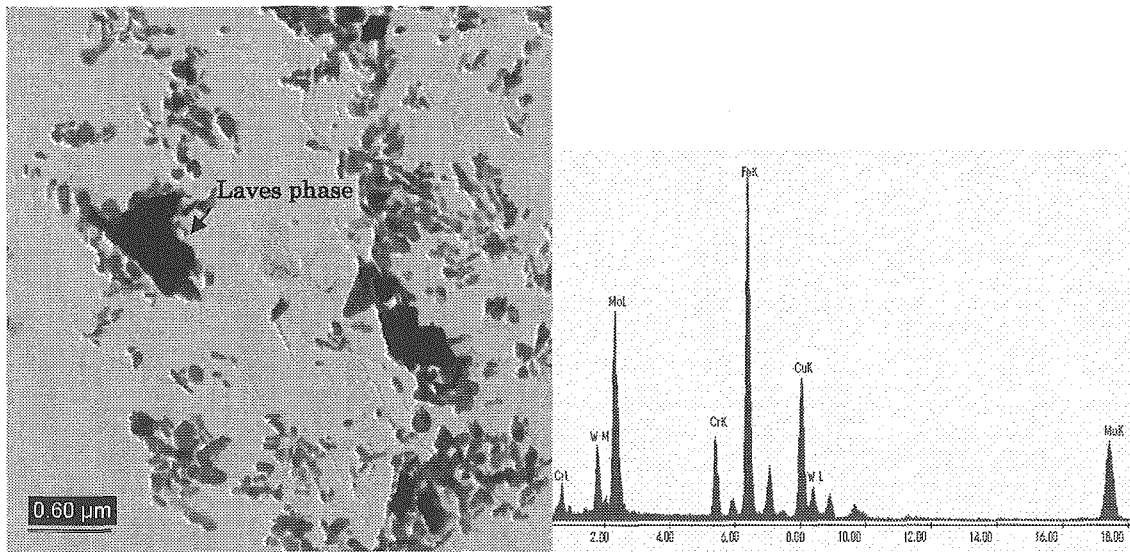


(b) Transgranular

Fig.4.3 TEM micrograph and EDX spectrum of Laves phase for 11Cr-0.4Mo-2W tempered at 770°C (600°C×12,000h aging)

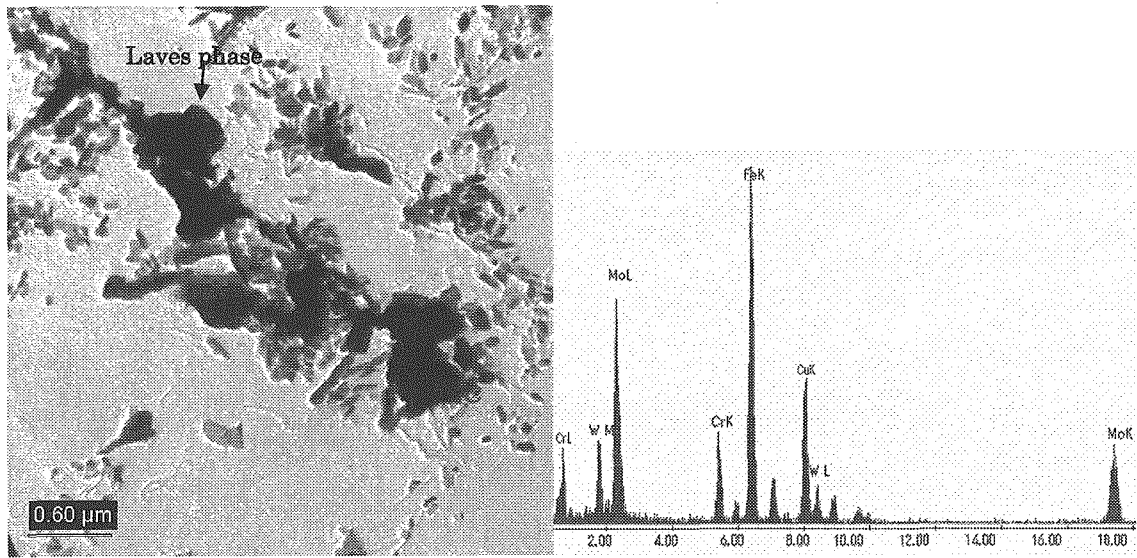


(a) Intergranular

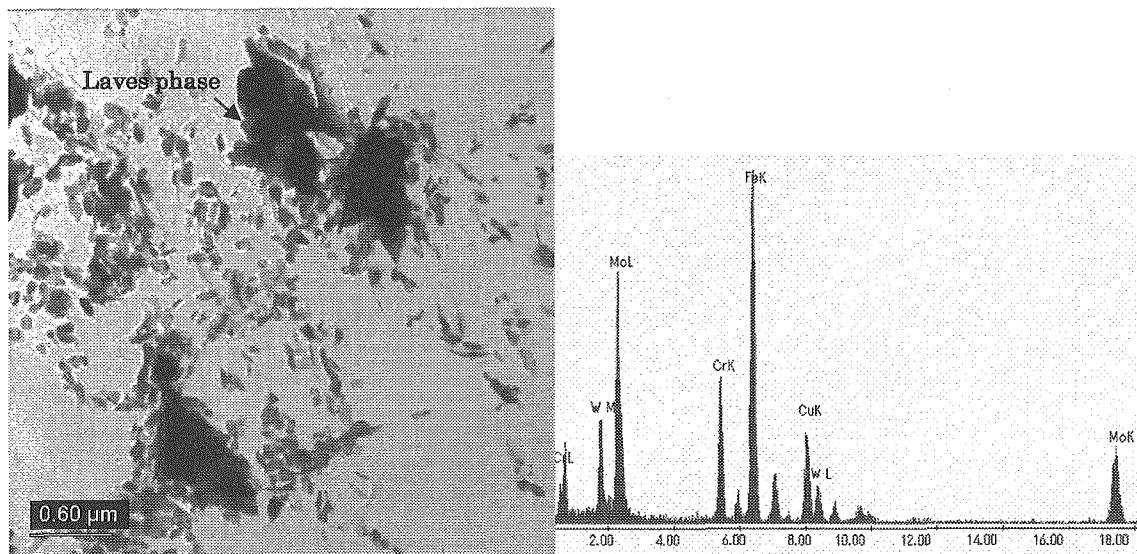


(b) Transgranular

Fig.4.4 TEM micrograph and EDX spectrum of Laves phase for 11Cr-1.2Mo-0.3W (600°C×6,000h aging)



(a) Intergranular



(b) Transgranular

Fig.4.5 TEM micrograph and EDX spectrum of Laves phase for 11Cr-1.2Mo-0.3W (600°C×12,000h aging)

5. 考察

5.1 Laves 相の析出挙動に及ぼす W 添加量の影響

3.2 項の画像解析結果から、W 高添加材および W 中添加材の時効に伴う Laves 相の析出挙動は全体の析出個数が減少し面積は増加する傾向を示した。一方、W 無添加材では析出個数および面積とも増加の傾向を示した。このような傾向の違いは Fig.3.7~Fig.3.10 に示したように、 $600^{\circ}\text{C}\times 6,000\text{h}$ 以上の時効において W 高添加材および W 中添加材では新たな Laves 相の析出は起こらず粗大化のみが進み、W 無添加材では新たに Laves 相が析出するとともに粗大化が進むことによるものであると考えられる。すなわち、W 高添加材および W 中添加材では Laves 相の析出により母相中の W 量および Mo 量が固溶限まで減少し周囲の微細な Laves 相の W、Mo を消費して Laves 相が成長し、微細な Laves 相は消滅するのに対し、W 無添加材では W 量および Mo 量がまだ固溶限まで達していないため新たな析出と成長が進む。Laves 相以外の析出物（炭化物または炭窒化物）の時効に伴う析出量に有意な差がないことは確認されている^[1,3]。したがって、母相中の W および Mo を消費するのは Laves 相と考えられる。

Fig.5.1~Fig.5.4 に W 高添加材、W 中添加材および W 無添加材の $600^{\circ}\text{C}\times 6,000\text{h}$ および $600^{\circ}\text{C}\times 12,000\text{h}$ 時効後の Laves 相の個数、密度、面積および面積率を W 添加量で整理した結果をそれぞれ示す。析出個数および密度についてはそれぞれ Fig.5.1 および Fig.5.2 に示すように、 $600^{\circ}\text{C}\times 6,000\text{h}$ および $600^{\circ}\text{C}\times 12,000\text{h}$ 時効後とも 0~0.35%W では有意な差はないが 1.8%W では急増する傾向にある。析出面積および面積率についてはそれぞれ Fig.5.3 および Fig.5.4 に示すように W 添加量の増加に伴い直線的に増加する傾向がある。これらのことは、Fig.3.7~Fig.3.10 に示した各鋼の Laves 相の分布状況の違いによるものと考えられる。すなわち、 $600^{\circ}\text{C}\times 6,000\text{h}$ 以上の時効において、W 高添加材では微細な Laves 相が多く粗大なものが少ない。一方、W 中添加材および W 無添加材は微細なものから粗大なものまでの広い範囲で Laves 相が存在している。このような分布状況の違いは上述したように各鋼の Laves 相の析出・成長過程から生じるものと考えられる。

Fig.4.1 に示した TEM-EDX 分析結果のように、W 高添加材および W 中添加材の Laves 相はそれぞれ W を主体とした Laves 相、Mo を主体とした Laves 相であり、時効時間による Laves 相の組成に変化はなく、Laves 相の組成は W および Mo の添加量に依存する。村田ら^[14,15]は組織自由エネルギー理論を基に Fe-Cr-W 系の 650°C における Laves 相の形態

変化について検討し、高 W 濃度側で微細 Laves 相が存在することを示している。時効温度が異なるものの本研究に供した供試材の Laves 相の析出挙動はそれと同様の傾向を示している。

5.2 鋼中および Laves 相中の W・Mo 組成の比較

4 章で述べたとおり、Laves 相の組成は鋼中の W と Mo の組成に依存する。そこで、鋼中の W と Mo の組成と Laves 相中の W と Mo の組成を比較した。Table 5.1 に示すように、Laves 相中の W/Mo 比率は、鋼中の W/Mo 比率に比べおよそ 2 倍であり、Laves 相の主成分にかかわらず、W は鋼中に比べ Laves 相中に濃化していることが分かる。W の添加量の増加に伴い Laves 相の析出量が増加する要因の一つとして、このような W の Laves 相中へ濃化が考えられる。したがって、衝撃特性低下の要因である Laves 相の析出を抑制するためには、W 添加量を低減することが望ましいと考えられる。

5.3 衝撃特性と Laves 相の析出挙動との関係

前述のように W 添加量が異なる W 高添加材、W 中添加材および W 無添加材では、Laves 相の組成が異なり、W 高添加材は W を主成分とする Laves 相であり、W 中添加材および W 無添加材は Mo を主成分とする Laves 相であった。また、時効に伴うこれら Laves 相の析出挙動に違いがあることが分かった。これらをもとに、衝撃特性^[2,3]と Laves 相の析出挙動との関係について考察した。

Fig.5.5 および Fig.5.6 に W 高添加材、W 中添加材および W 無添加材の $600^{\circ}\text{C} \times 6,000\text{h}$ および $600^{\circ}\text{C} \times 12,000\text{h}$ 時効後の吸収エネルギーと Laves 相の平均面積、最大面積の関係を示す。これらから分かるように W を主成分とする Laves 相と Mo を主体とする Laves 相では、それらの平均面積および最大面積の増加に伴う衝撃特性の低下の程度がかなり異なる。その要因として、 $600^{\circ}\text{C} \times 6,000\text{h}$ 以上において、W 高添加材は微細な Laves 相が多数析出存在することに対し、W 中添加材および W 無添加材では微細なものから粗大なものが存在している分布状況の違いが考えられる。したがって、Laves 相の分布状況を反映するパラメータで整理する必要がある。そこで、吸収エネルギーと Laves 相の密度、面積率の関係を Fig.5.7 および Fig.5.8 に示す。Laves 相の密度および面積率の増加に伴い吸収エネルギーが低下する傾向を示し、これらの間には化学成分によらず、明らかな相関関係があることが分かる。駒崎ら^[16]は

9Cr 鋼における衝撃特性に及ぼす Laves 相の析出挙動に関する研究において、衝撃特性の劣化の要因は、Laves 相の密度であるとし、それを反映している面積率と吸収エネルギーの相関関係から、Laves 相の面積率の増加が吸収エネルギーを低下させるとしている。本研究においても、Fig.5.8 に示すように吸収エネルギーと Laves 相の面積率に相関関係を見出したが、微細な Laves 相が多数析出している W 高添加材のほうが粗大な Laves 相が析出した W 中添加材および W 無添加材に比べ衝撃特性が低下していることから、Laves 相は凝集・粗大化せず微細であっても、面積率が増加すれば衝撃特性を劣化させることが示唆された。

多田ら^[17]は衝撃試験片の破面観察を行い、Laves 相もしくは Laves 相と母材との界面を起点として破壊に至ったと報告している。W 高添加材では Laves 相の面積率が大きい。このことは母相と Laves 相の界面が相対的に大きいことを意味する。したがって、W 中添加材および W 無添加材に比べ W 高添加材において時効に伴い衝撃特性が劣化したのは、W 高添加材では多数の微細な Laves 相の析出により、母相と Laves 相の界面の比率が増加したことに起因すると推測される。

以上のように、本研究に供した 3 鋼種に析出した Laves 相の平均面積、最大面積と衝撃特性には相関が見られなかった。一方、Laves 相の密度、面積率と衝撃特性には相関があり、密度、面積率の増加に伴い衝撃特性は低下する傾向を見出した。W 高添加材の W を主成分とする Laves 相の時効に伴う密度、面積率の増加は、W 中添加材および W 無添加材の Mo を主成分とする Laves 相のそれに比べ顕著であった。さらに、W は鋼中の W と Mo の組成にかかわらず Laves 相中に濃化しやすく、Laves 相の析出に大きく寄与している。したがって、長時間の靱性確保の観点から、高速炉構造用高 Cr 鋼の最適な化学組成の絞込みの方向性としては、W の添加量を抑えた組成にすることが正しいと思われる。

Table5.1 Comparison between Chemical compositions of W and Mo in the samples and Chemical compositions of W and Mo in the Laves phase

(at%)

Sample		Chemical compositions of W and Mo in the samples			Chemical compositions of W and Mo in the Laves phase		
		W	Mo	W/Mo	W	Mo	W/Mo
11Cr-0.4Mo-2W tempered at 770°C	600°C×6,000h aging	9.6	3.5	2.7/1	29.0	4.9	6.0/1
	600°C×12,000h aging				29.4	5.0	5.9/1
11Cr-1.2Mo-0.3W	600°C×6,000h aging	1.9	12.5	0.15/1	8.1	25.4	0.3/1
	600°C×12,000h aging				7.7	25.2	0.3/1

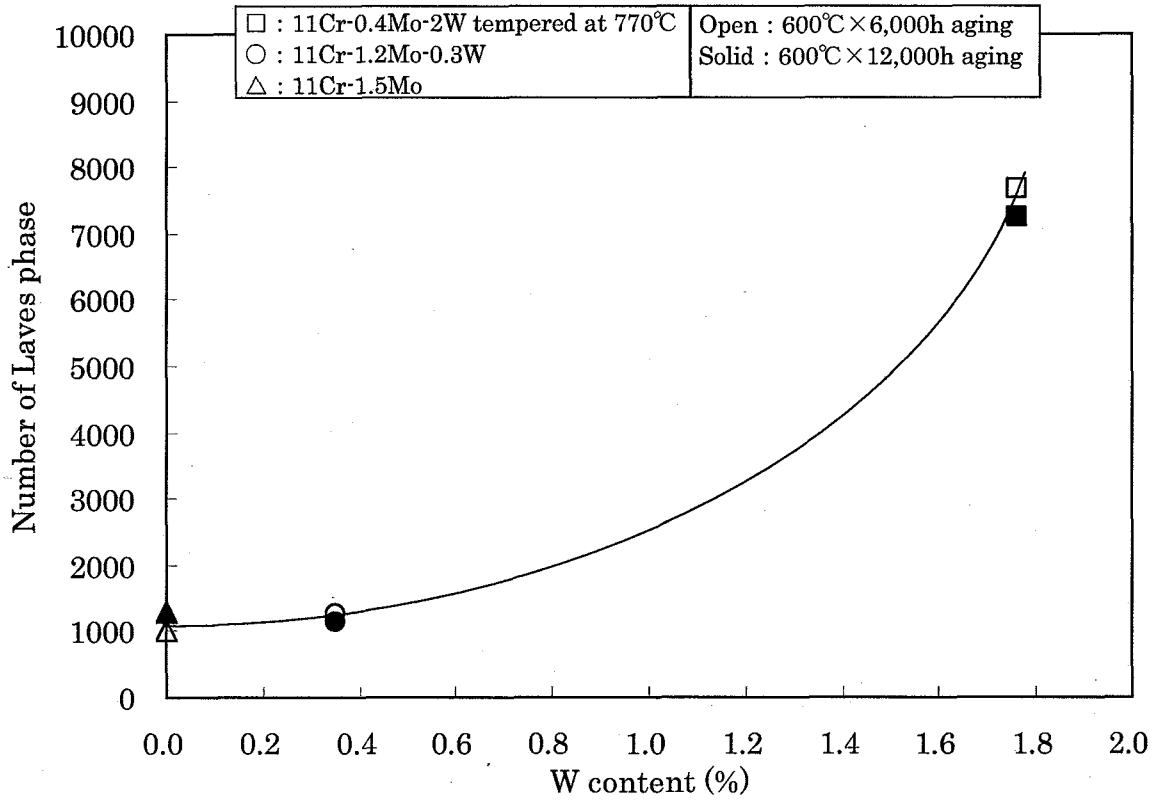


Fig.5.1 Relationship between W content and Number of Laves phase

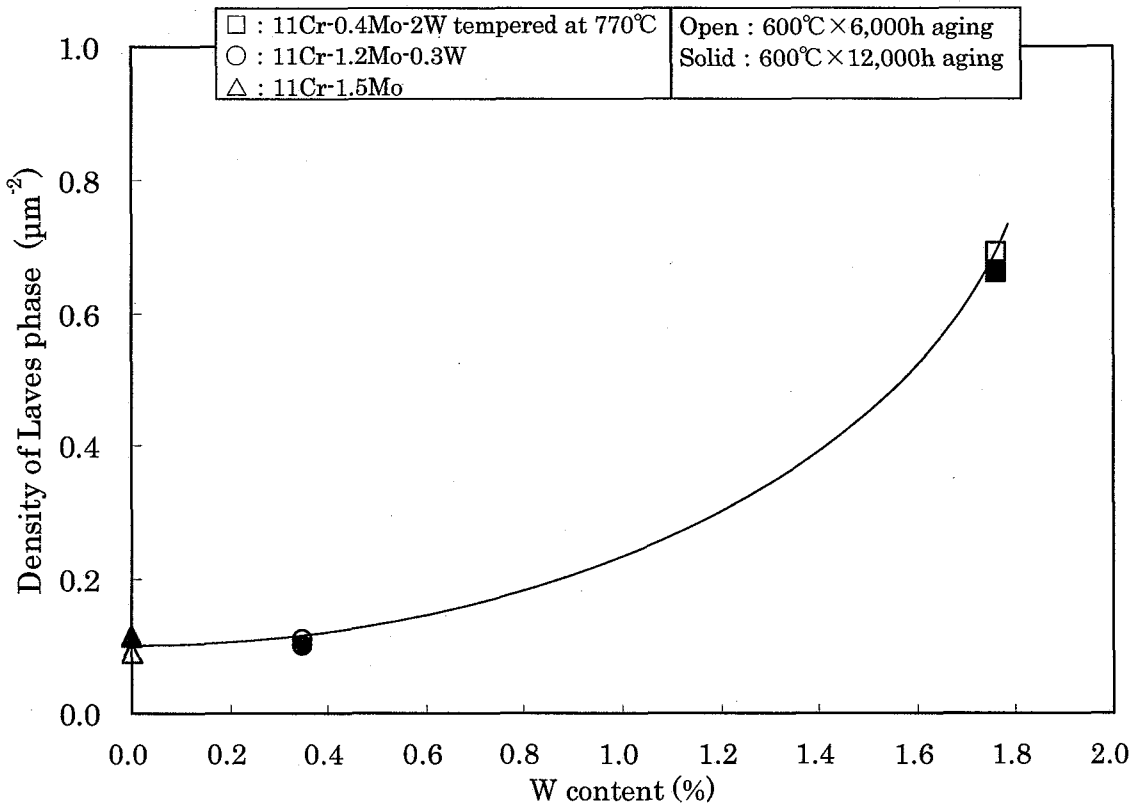


Fig.5.2 Relationship between W content and Density of Laves phase

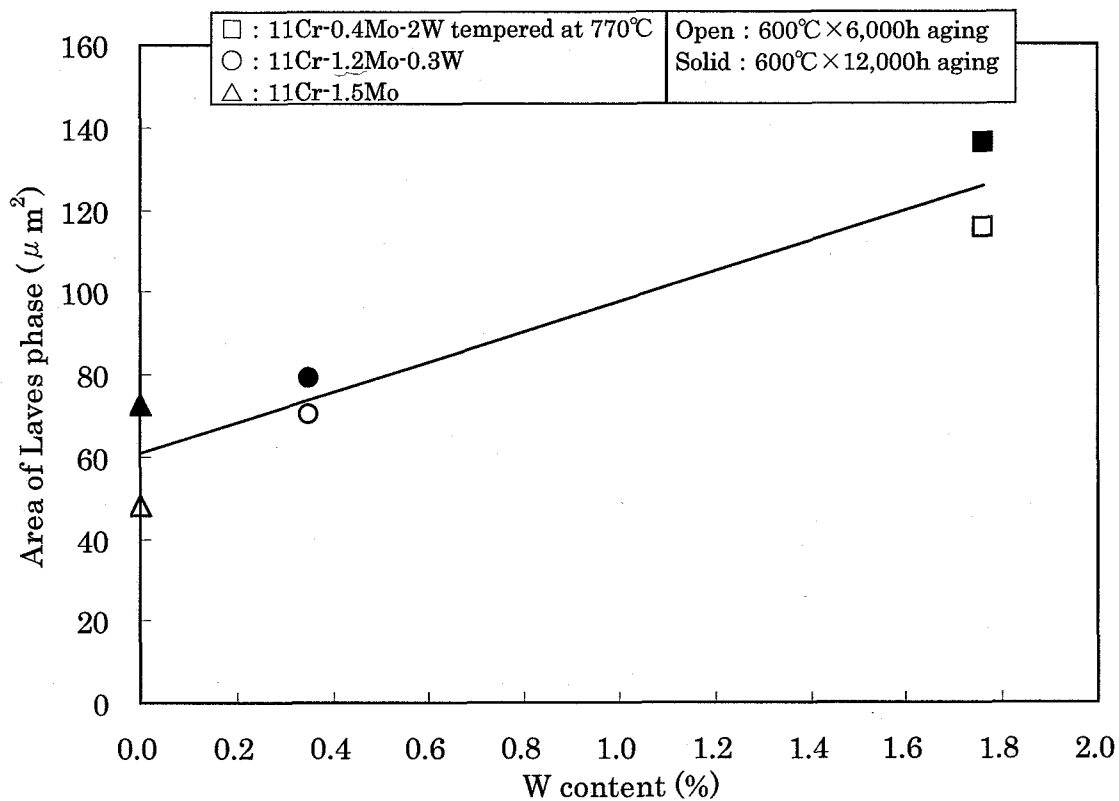


Fig.5.3 Relationship between W content and Area of Laves phase

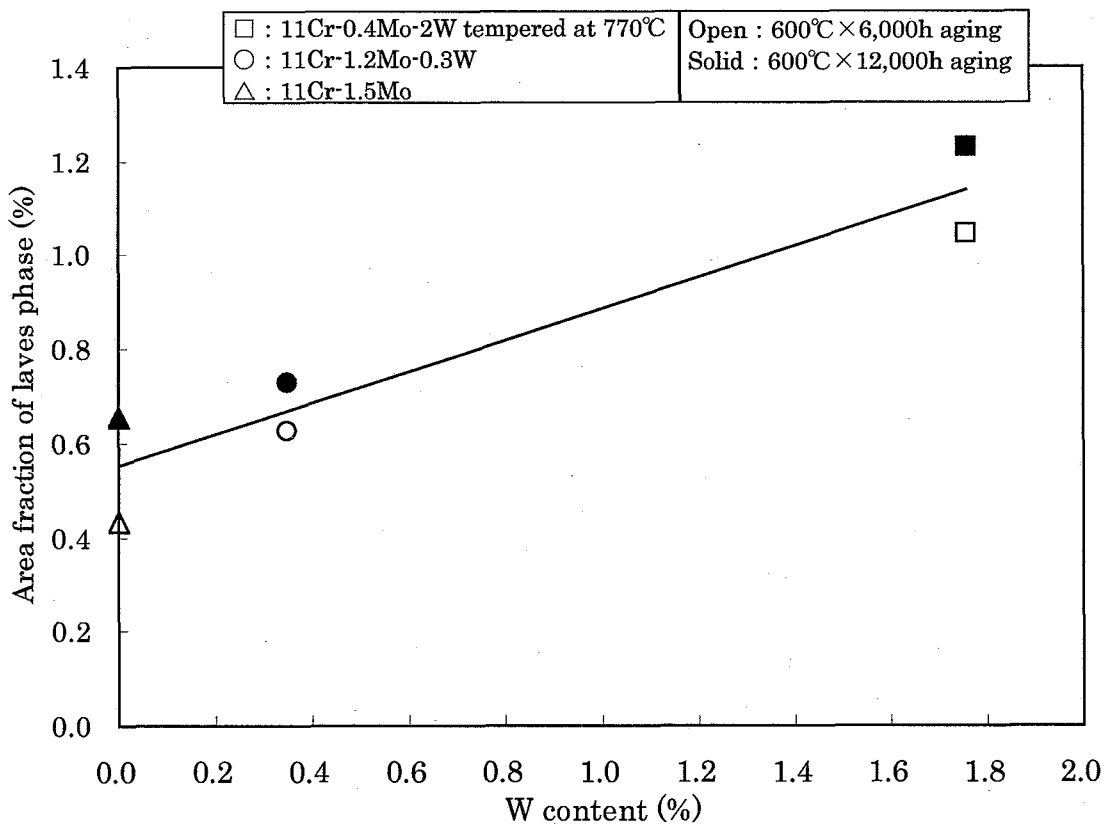


Fig.5.4 Relationship between W content and Area fraction of Laves phase

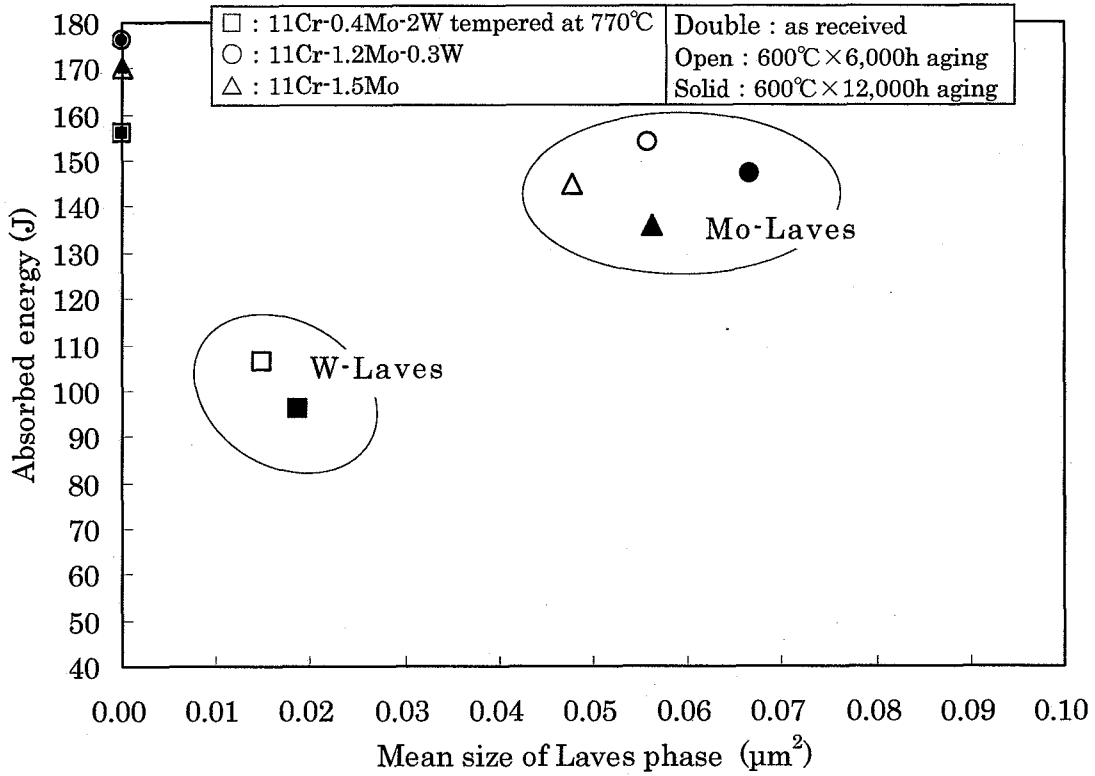


Fig.5.5 Relationship between absorbed energy at 100°C and Mean size of Laves phase

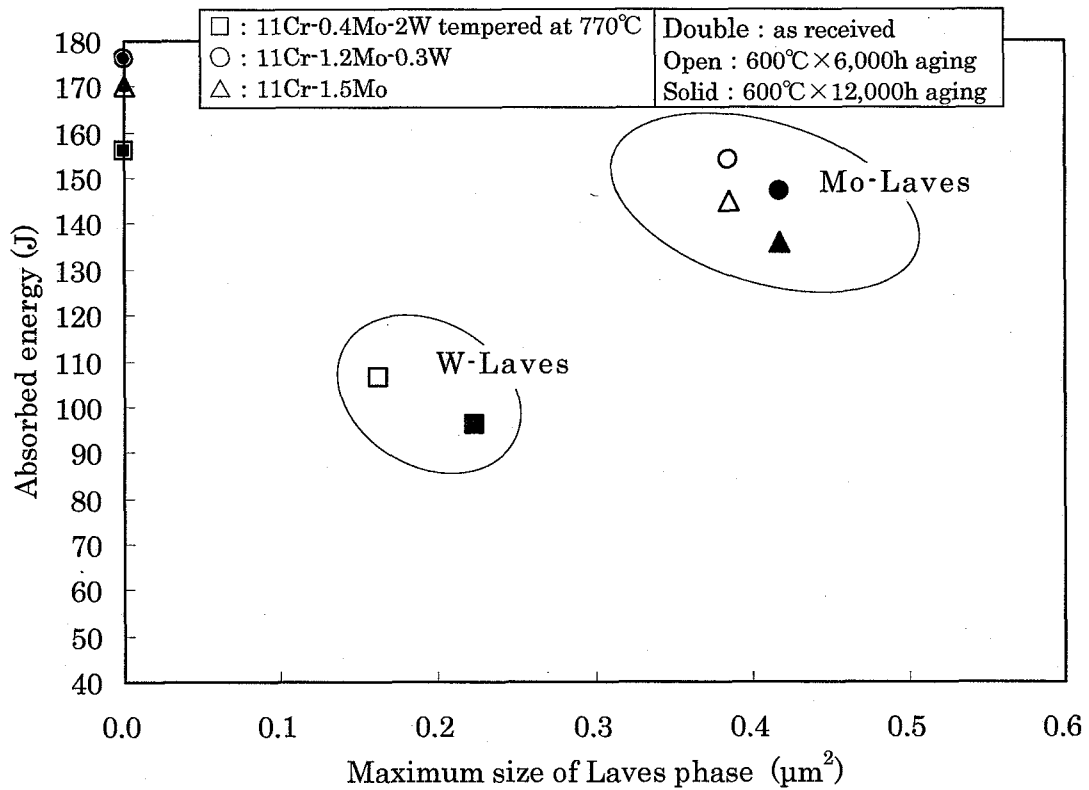


Fig.5.6 Relationship between absorbed energy at 100°C and Maximum size of Laves phase

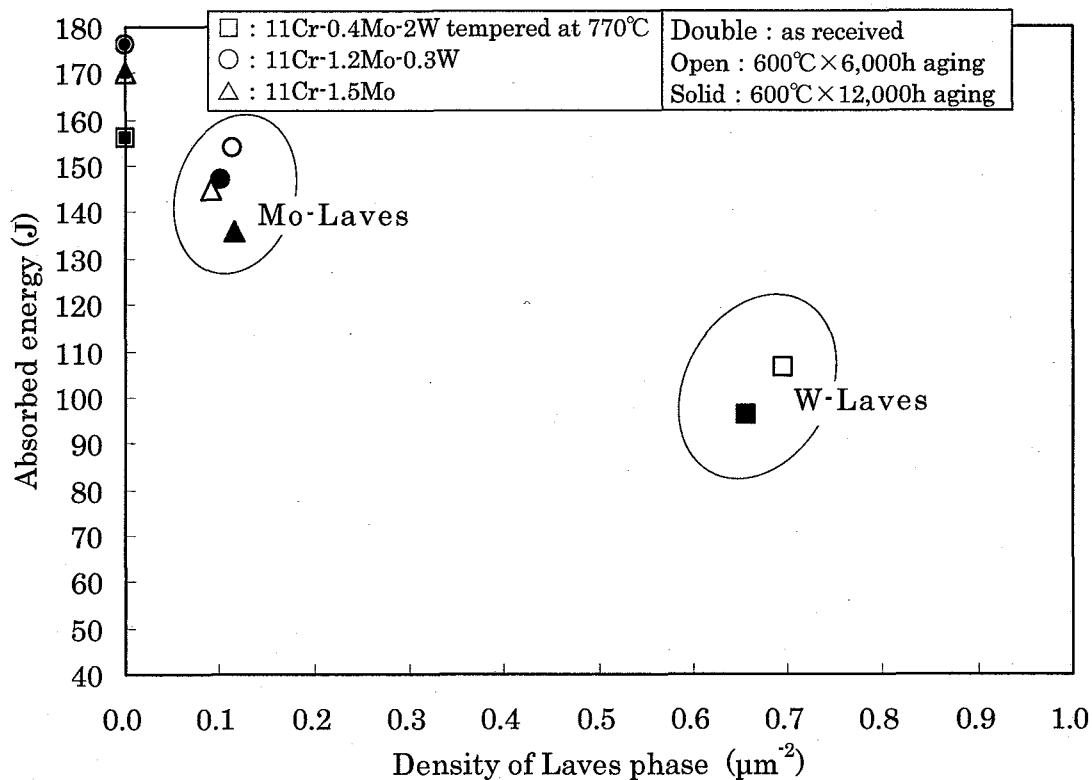


Fig.5.7 Relationship between absorbed energy at 100°C and Density of Laves phase

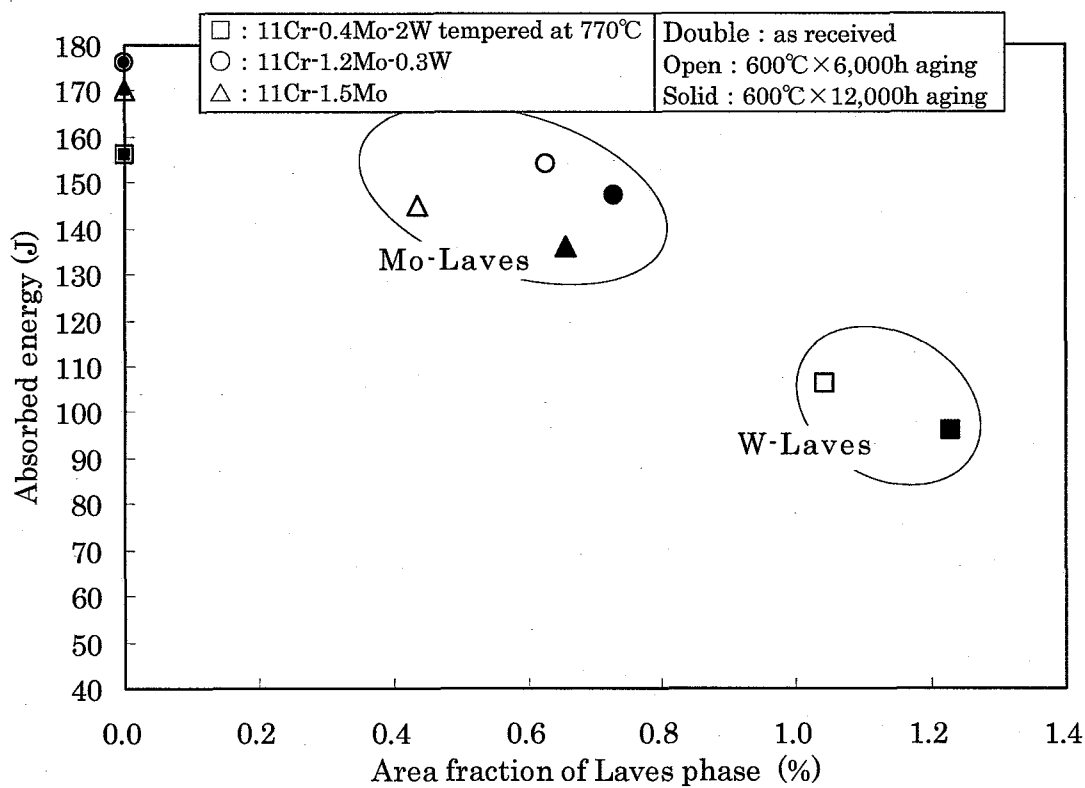


Fig.5.8 Relationship between absorbed energy at 100°C and Area fraction of Laves phase

6. 結言

SUS410J3 鋼とその熱処理改良材および W 添加量を調整した W 中添加材および W 無添加材において、時効後の衝撃特性と Laves 相の析出挙動の関係を明らかにするために、SEM 観察により取得した反射電子像を基に Laves 相の析出挙動を画像処理によって定量的に評価した。さらに、TEM-EDX による Laves 相の組成分析を行い、時効に伴う衝撃特性の低下に及ぼす Laves 相の析出挙動と組成の影響について考察した。その結果、以下の結論を得た。

- (1) W 高添加材では時効により微細な Laves 相が析出し、析出面積は W 中添加材や W 無添加材のそれに比べて大きかった。したがって、W の添加は Laves 相の析出に大きく寄与している。
- (2) Laves 相の析出挙動に及ぼす熱処理の影響は、 $550^{\circ}\text{C} \times 3,900\text{h}$ 以上の時効ではほとんどないと考えられる。
- (3) 衝撃特性は、多数の微細 Laves 相の析出による Laves 相面積率の増加とともに低下する傾向がある。
- (4) 高速炉構造に最適な高クロム鋼仕様絞込みの方向性としては、W 添加量を減少させることが正しいと思われる。

謝辞

本研究を遂行するにあたり、W 中添加材および W 無添加材の試料を御提供いただいた(株)日立製作所・祐川正之氏ならびに三菱重工業(株)高砂研究所・伊達新吾氏に感謝の意を表す。

【参考文献】

- [1] 高橋 亨、若井隆純、他：“12Cr 鋼 (SUS410J3) の析出挙動に及ぼす高温長時間保持およびクリープの影響 (第 1 報)”、JNC TN9400 2003-114 (2004)
- [2] 安藤勝訓、加藤章一、他：“高クロム鋼の材料特性試験(III) HCM12A (2001 年度材) の熱時効後の機械的強度試験”、JNC TN9400 2003-113 (2004)
- [3] 森下正樹、青砥紀身、他：“高温構造設計高度化研究 [平成 15 年度共同研究報告書]”、JNC TY9400 2004-025 (2004)
- [4] F.Abe、H.Araki、T.Noda、“Microstructure and toughness of Cr-W and Cr-V ferritic steels”、Journal of nuclear materials、155-157、p656~661 (1988)
- [5] M.Tamura、H.Hayakawa、A.Yoshitake、“Phase stability of reduced activation ferritic steel 8%Cr-2%W-0.2%V-0.04%Ta-Fe”、Journal of nuclear materials、155-157、p620~625 (1988)
- [6] 伊勢田敦朗、寺西洋志、吉川州彦、“高 Cr フェライト系耐熱鋼の長時間熱脆化と Laves 相析出に及ぼす Si および Mo の影響”、鉄と鋼、Vol.76、No.12、p132~139 (1990)
- [7] 細井祐三、和出 昇、国光誠司、“9Cr-2Mo 耐熱鋼の長時間時効による脆化の機構に関する考察”、鉄と鋼、Vol.76、No.7、p76~83 (1990)
- [8] F.Abe、T.Noda、M.Okada、“Optimum alloy composition in reduced activation martensitic 9Cr Steels for fusion reactor”、Journal of nuclear materials、195、p51~67 (1992)
- [9] H.Sakasegawa、T.Hirose、A.Koyama、“Effects of precipitation morphology on toughness of reduced activation ferritic/martensitic steels”、Journal of nuclear materials、307-311、p490~494 (2002)
- [10] 劉 興陽、藤田利夫、他：“10Cr 耐熱鋼のクリープ破断強度及び常温靱性に及ぼす Mo と W 量の影響”、鉄と鋼、Vol.74、No.3、p513-520 (1988)
- [11] 九津見啓之、千野 淳、他：“高 Cr 耐熱鋼中の炭化物、Laves 相の形態別判別”、鉄と鋼、Vol.78、No.4、p594~600 (1992)
- [12] 伊勢田敦朗、寺西洋志、他：“ボイラ用高強度 12Cr-1Mo-1W-V-Nb 鋼管の開発”、火力原子力発電、Vol.39、No.8、p897~906 (1988)

- [13] 角屋好邦、馬越龍太郎、他：“10%Cr-3%Co 鋼の長時間クリープ強度に及ぼす Mo およびWの組成バランスの影響”、日本金属学会誌、Vol.66、No.10、p1014~1021 (2002)
- [14] Y.Murata、T.Koyama、et al.：“Predication of the Laves phase Morphology in Fe-Cr-W-C Quaternary Steels with the Aid System Free Energy Concept”、ISIJ International、Vol.42、No.12、p1423~1429 (2002)
- [15] 村田純教、鷹見恭平、神谷美紗紀、“高W含有 10Cr フェライト系耐熱鋼における微細整合析出 Laves 相”、鉄と鋼、Vol.88、No.4、p214~221 (2002)
- [16] 駒崎真一、岸 繁男：“W強化型 9%Cr フェライト系耐熱鋼の熱時効ぜい化と電気化学的手法によるその評価”、材料、Vol.49、No.8、p899~926 (2000)
- [17] 多田直哉、北村隆行、他：“粒界キャビティ分布から決定する各種クリープ損傷パラメータの物理的意味”、材料、Vol.45、No.1、p110~117 (1996)