

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 5 月 12 日現在

機関番号：17104

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26420726

研究課題名(和文) 熱量測定に基づく高クロム鋼のミクロ組織状態変化の定量評価

研究課題名(英文) Quantitative evaluation of microstructural conditions of high Cr steels based on calorimetry

研究代表者

徳永 辰也 (Tokunaga, Tatsuya)

九州工業大学・大学院工学研究院・准教授

研究者番号：40457453

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,800,000円

研究成果の概要(和文)：9%Crフェライト系耐熱鋼母材においては、熱量測定から得られた熱含量変化はミクロ組織状態を反映しており、熱含量変化と弾性ひずみエネルギーの間には相関があることが明らかになった。溶接熱影響部(HAZ)再現熱処理材においては、熱分析曲線における磁気変態温度の解析に基づいてフェライト母相中のCr濃度の推定を行った。これらの結果から、熱量測定により得られるマクロなデータに基づいて高Crフェライト系耐熱鋼の材料組織状態評価の可能性が示唆された。

研究成果の概要(英文)：DSC measurements indicated that the change of heat content in 9%Cr ferritic heat-resistant steels reflected various microstructural conditions, and thus, it was found that there is a relationship between the change of heat content and the elastic strain energy stored in the materials. The Cr content in the ferritic matrix of the simulated heat affected zone was estimated based on the change in magnetic transformation temperatures. These results suggested the possibility of evaluation of microstructural conditions in high Cr ferritic heat-resistant steels based on macroscopic data obtained from calorimetry.

研究分野：材料組織学

キーワード：熱量測定 耐熱鋼 転位密度 溶接熱影響部

1. 研究開始当初の背景

火力発電プラントで使用される高 Cr フェライト系耐熱鋼の初期組織は、多量の転位・格子欠陥を含む焼戻しマルテンサイトのマトリックス中に、V と Nb を主成分とした炭窒化物 (MX)、Cr と Fe を主成分とした炭化物 ($M_{23}C_6$)、および Fe と Mo および W の金属間化合物 (Fe_2M ラーベス相) が析出した非常に複雑なミクロ組織である。この複雑なミクロ組織は平衡組織 (最終安定状態) に比べてエネルギーの高い状態、つまり準安定状態にあることになる。火力発電プラントのボイラーなどの高温機器で使用される高 Cr 耐熱鋼は、プラント運転中は 600 程度の温度で応力が負荷された状態にあり、時間が経過するにつれて変形しながらミクロ組織は最終安定状態に向かって変化していくことになる。この際のミクロ組織変化としては、「転位・格子欠陥の減少」、「析出物の粗大化」、「結晶粒界の移動」、「ポイドの生成」等である。高 Cr フェライト系耐熱鋼の寿命評価法としては、クリープ試験データに基づいた数値的解析と、ミクロ組織解析に基づいた材料損傷評価があるが、前者は予測精度の面で、後者は定量性の面で課題が残されており、日本をはじめ、欧米で活発に当該分野の研究が行われている。最近では、様々な組織解析 (陽電子消滅法、硬さ、水素放出、組織自由エネルギー、スモールパンチ試験、ラス幅・転位密度など) によって、クリープ劣化損傷材における組織パラメータ (転位・格子欠陥、析出物、粒界移動、ポイドなど) の経時変化を定量的に評価し、それらの 1 つあるいは 2 つ以上の組織パラメータと損傷組織とを関連づけた寿命評価技術や、数値的解析と組織解析の 2 つのアプローチの融合も提案されている。前述の組織解析のうち、組織自由エネルギーに基づく寿命評価では、ミクロ組織変化の情報を化学的自由エネルギー、界面エネルギーおよび弾性歪みエネルギーの総和として捉え、ミクロ組織変化 (材料劣化状態) に応じて低下する組織自由エネルギーを組織パラメータとしており、定量的な組織解析に基づいたほぼ唯一の寿命評価手法と思われる。

申請者が過去に行った「高 Cr フェライト系耐熱鋼の相変態に関する研究」やその後の予備実験において、熱処理条件が異なる試験片の熱分析 (DTA, DSC) において、その硬さ (ミクロ組織状態) の違いによって DTA 曲線 (あるいは DSC 曲線) のベースラインがわずかに変化するという副産物的な研究成果が得られた。これは、ミクロ組織状態 (材料劣化状態) に応じてエネルギー放出量 (比熱の差異を反映) が異なることに起因していると考えられ、材料組織状態とエネルギー放出量 (熱含量変化) との相関を熱量測定 (DSC 測定) によって定量化することができれば、高 Cr フェライト系耐熱鋼の高精度寿命評価が可能になるとの着想に至った。

2. 研究の目的

前述の背景と予備実験結果をもとに、本研究では 9%Cr を含むフェライト系耐熱鋼を対象とし、ミクロ組織状態の変化をエネルギー変化の観点から定量化して両者の相関を解明するとともに、得られた結果のクリープ劣化損傷評価への適用性を検討した。

3. 研究の方法

(1) 高 Cr フェライト系耐熱鋼母材の硬さ値とエネルギー放出量 (熱含量変化) との相関の解明: 本研究で対象とした材料は 9Cr-1Mo-V-Nb 鋼 (ASME 規格 Gr. 91 鋼) および 9Cr-0.5Mo-1.8W-V-Nb 鋼 (ASME 規格 Gr. 92 鋼) であり、焼ならしおよび焼ならし焼戻し処理により様々な硬さ値を持つ試験片を作製した。このようにして得られた種々の材料組織状態を有する試験片の熱量測定を示差走査熱量計 (Differential Scanning Calorimeter, DSC) を用いて行った。ここで、熱量測定におけるエネルギー放出量の基準には材料の安定状態にほぼ達している完全焼なまし材を用い、様々な材料組織状態 (硬さ値) を有する試験片の DSC 曲線 (DSC 1st run) と完全焼なまし材の DSC 曲線 (DSC 2nd run) との差に基づいてエネルギー放出量 (熱含量変化) を求めた。

(2) 高 Cr フェライト系耐熱鋼母材の X 線回折プロファイル解析による転位密度評価と熱含量変化との相関の解明: 熱処理により様々な硬さ値に調整した材料組織状態が異なる試験片の X 線回折測定を行った。得られた回折ピークに対して Modified Williamson-Hall 式および Modified Warren-Averbach 式を適用して材料中の歪の因子を抽出することにより転位密度を求め、この値に基づき弾性ひずみエネルギーを算出した。

(3) 高 Cr フェライト系耐熱鋼 HAZ 再現熱処理材の材料状態評価: 実機においてはクリープ破断強度の低い溶接熱影響部 (HAZ) において破壊が生じるため、この領域の組織変化に関する知見を得ることは重要である。そこで、赤外線加熱装置を用い、Gr. 91 鋼の焼ならし・焼戻し熱処理材に対して、最高加熱温度を種々変化させた HAZ 再現熱処理を施し、熱量測定に供した。

4. 研究成果

(1) 高 Cr フェライト系耐熱鋼母材の硬さ値とエネルギー放出量 (熱含量変化) との相関の解明: 図 1 に Gr. 91 鋼および Gr. 92 鋼の焼戻し温度とピッカース硬さとの関係を示す。いずれの鋼種においても、各試験片の初期硬さは異なっても熱量測定 1st run 後のピッカース硬さはほぼ一定となっており、1st run 後の材料組織状態を熱含量変化の基準とすることの妥当性が確認できた。図 2 に Gr. 91 鋼および Gr. 92 鋼の硬さと熱量測定により得られた熱含量変化との関係を示す。各

鋼種において最も大きな硬さ値を示しているのは焼ならし材に対応しているが、これらの結果から焼ならし材と焼戻し材との間には、大きな熱含量変化の違いがあることが分かる。一方、焼戻し温度の異なる各試験片の熱含量変化の違いはわずかであったが、硬さが低下するにつれて熱含量変化は減少する傾向が見られた。

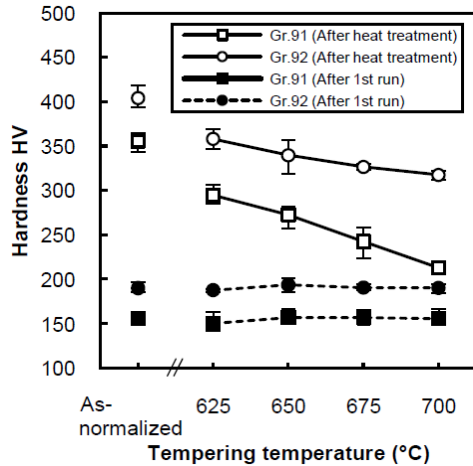


図1 Gr.91 鋼および Gr.92 鋼の焼戻し温度とビッカース硬さとの関係。

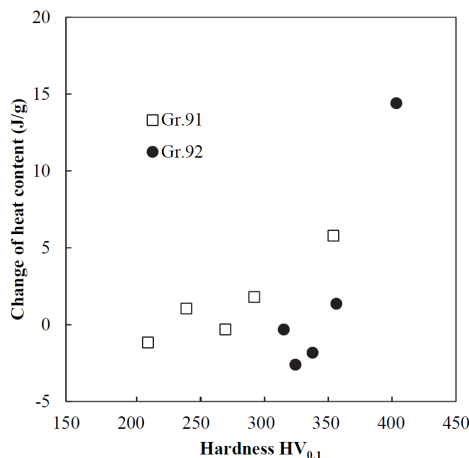


図2 Gr.91 鋼および Gr.92 鋼のビッカース硬さと熱含量変化との関係。

(2) 高 Cr フェライト系耐熱鋼母材の X 線回折プロファイル解析による転位密度評価と熱含量変化との相関の解明: 図3に Gr.91 鋼および Gr.92 鋼の焼戻し温度と転位密度との関係を示すが、両鋼種ともに焼ならし材の転位密度が最も高い値を示した。焼戻し材においては、両鋼種ともに焼戻し温度が上昇するにつれて転位密度は減少することが分かった。転位密度の減少の割合は Gr.91 鋼の方が大きくなっていったが、これは、焼戻しマルテンサイト組織を長時間安定に保持する $M_{23}C_6$ の粗大化が、Gr.92 鋼に含まれる W および B によって抑制されることが原因であると考えられる。図4には、Gr.91 鋼および Gr.92 鋼の転位密度から算出した弾性ひずみエネ

ルギー変化と熱含量変化との関係を示す。この結果から、マイクロ組織の回復によって放出された弾性ひずみエネルギー変化が大きいほど、熱量測定で得られる熱含量変化が大きくなる傾向を示すことが明らかとなった。

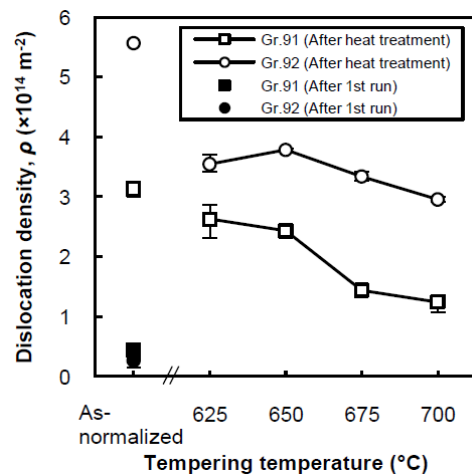


図3 Gr.91 鋼および Gr.92 鋼の焼戻し温度と転位密度との関係。

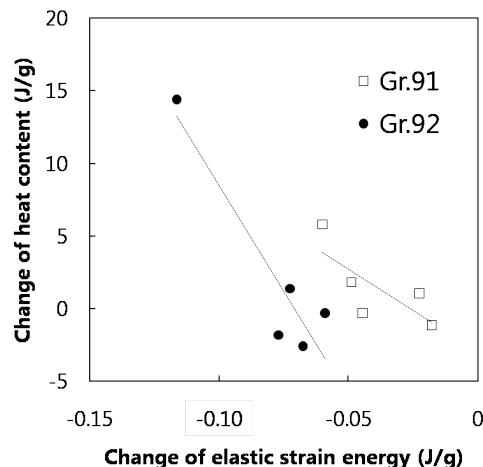


図4 Gr.91 鋼および Gr.92 鋼の弾性ひずみエネルギー変化と熱含量変化との関係。

(3) 高 Cr フェライト系耐熱鋼 HAZ 再現熱処理材の材料状態評価: 最高加熱温度を種々変化させた Gr.91 鋼の HAZ 再現熱処理材の硬さ測定の結果、950 から 980 の間で硬さが 240 程度から 370 程度に急激に増加しており、これはフレッシュマルテンサイト生成によるものと考えられる。したがって、HAZ 再現熱処理の際の加熱速度 50 /s においては、 A_c1 温度は 950 ~ 980 程度であると推測される。熱量測定については、母材の場合と異なり試料の酸化が原因で熱含量変化の観点からの評価が困難であった。図5に Gr.91 鋼の HAZ 再現熱処理時の最高加熱温度とフェライト母相中の Cr 量との関係を示す。なお、フェライト母相中の Cr 量については、Fe の磁気変態温度の変化は主として Cr 濃度のみに

によるものとみなし、Fe-Cr 2 元系状態図の熱力学的解析の従来報告に基づいて推定した値である。図5において、最高加熱温度が高くなるにつれてフェライト母相中の Cr 量が増加傾向にあるが、これは母相中に析出している $M_{23}C_6$ 炭化物が高温において再固溶しているためであると考えられる。

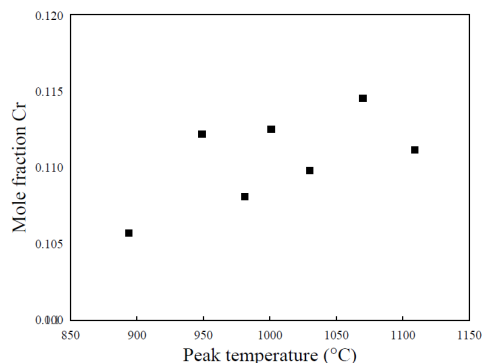


図5 Gr.91 鋼の HAZ 再現熱処理時の最高加熱温度とフェライト母相中の Cr 量との関係。

以上の結果から、熱量測定により得られるマクロなデータに基づいて高 Cr フェライト系耐熱鋼母材の材料組織状態を評価することで、実機におけるクリープ劣化損傷評価への適用の可能性が示唆された。当初は予定していなかった溶接熱影響部(HAZ)を対象とし、HAZ 再現熱処理材の熱量測定を実施した結果、磁気変態温度の解析に基づいて母相中の Cr 濃度の推定(母相中の Cr 炭化物の状態を間接的に反映)できることが明らかになった。上記のような熱量測定に基づいた材料組織状態評価は報告例がなく、新規性を有していると思われる。現時点では基礎的知見のレベルではあるが、本手法は火力発電プラントにおける高温機器材料のクリープ劣化損傷評価へ適用し得る手法として期待される。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔学会発表〕(計 1 件)

笹淵亮太、徳永辰也、恵良秀則、栗毛野裕太、駒崎慎一，“熱量測定を用いた高クロム鋼の材料状態評価”，日本鉄鋼協会第 171 回春季講演大会，2016 年 3 月 24 日，東京理科大学(東京)。

〔図書〕(計 1 件)

日本鉄鋼協会 材料の組織と特性部会「非平衡組織とクリープ強度」自主フォーラム，一般社団法人日本鉄鋼協会，改良 9Cr-1Mo 鋼の HAZ 再現熱処理材を用いた共同実験報告書，2016 年，85 ページ(徳永辰也:61-71 ページ，駒崎慎一:72-84 ページ)。

6. 研究組織

(1)研究代表者

徳永 辰也 (TOKUNAGA Tatsuya)
九州工業大学・大学院工学研究院・准教授
研究者番号：40457453

(2)研究分担者

駒崎 慎一 (KOMAZAKI Shin-ichi)
鹿児島大学・理工学域工学系・教授
研究者番号：70315646