

## 2相ステンレス鋼の熱時効機構に関する研究

### Study on Thermal Aging Mechanism of Cast Duplex Stainless Steel

山田 卓陽 (Takuyo Yamada) \* 根岸 和生 (Kazuo Negishi) \*

工藤 大介 (Daisuke Kudo) † 桑野 寿 (Hisashi Kuwano) †

**要約** 加圧水型原子力発電所の1次冷却材管として使用される鋳造2相ステンレス鋼は、長時間の熱時効により靱性が低下する。この熱時効の程度を共用期間中に評価する非破壊検査手法の開発研究が行われているが、実用的な精度の評価法ははまだ開発されていない。これは材料の微細組織変化と機械的性質変化との関係に不明確な部分があるためと思われる。そこで本研究では、この熱時効を析出物の生成過程という観点から調べ、機械的性質変化との関係を検討し、熱時効程度評価の指標を得ることを目的とした。

供試材はSCS14A遠心鋳造材で、フェライト含有量を8、15と23%の3種類準備した。この材料を350と400で10,000時間まで時効した。機械的性質をシャルピー衝撃試験とヴィッカーズ硬さ試験で、微細組織変化を、透過型電子顕微鏡、アトムプローブ分析およびメスバウアー分光法により調べた。その結果、シャルピー衝撃値は、フェライト含有量の多いものが最も低下した。一方オーステナイト相の硬さはあまり変化せず、フェライト相では顕著に増加した。硬さの増加傾向と相分離の進行速度はフェライト含有量の違う3試料でほぼ同程度であった。長時間の熱時効で15と23%フェライト材ではG相が観察された。従って、フェライト相の相分離の程度、フェライト含有量およびG相の析出を検出すれば、熱時効程度を評価可能である。

**キーワード** 鋳造2相ステンレス鋼, 熱時効, 相分離, 透過型電子顕微鏡, アトムプローブ分析, メスバウアー分光法, G相

**Abstract** Cast duplex stainless steel is used for reactor coolant piping in pressurized water reactors. However, its toughness is reduced by aging after long time operation. R&D on non-destructive techniques for evaluating the level of aging during in-service inspections has been carried out. A practical technique to evaluate accuracy has not, however, been developed yet. This is because the relationship between microstructural changes and mechanical property changes has not been clearly identified. The aim of this study is to clarify the relationship between the microstructural and mechanical property changes due to aging by examining the process of generation of precipitates.

The specimens used in this study were SCS 14A centrifuged cast stainless steel with three different ferrite content types of 8, 15 and 23%. They were aged at temperatures of 350 and 400 for up to 10,000 hours. The mechanical properties were investigated with Charpy impact testing and Vickers hardness testing, and microstructural changes studied with a transmission electron microscope, atom probe analysis and Mössbauer spectroscopy. As a result, the Charpy impact value of the specimen with larger ferrite content decreased the most. The hardness of the austenite phase remained almost unchanged while the hardness of the ferrite phase significantly increased. The ferrite hardness increase and the phase decomposition rate were almost the same among the three specimens with different ferrite contents. G phase precipitation was observed for the ferrite materials of 15% and 23% after the long period of thermal aging. In conclusion, the thermal aging degradation can be evaluated by detecting the ferrite phase decomposition rate, the ferrite content and the G phase precipitation.

**Keywords** Cast duplex stainless steel, thermal aging, phase decomposition, transmission electron microscope, atom probe analysis, Mössbauer spectroscopy, G phase.

\* (株)原子力安全システム研究所 技術システム研究所

† 室蘭工業大学 材料物性工学科

## 1. はじめに

鑄造2相ステンレス鋼は、加圧水型原子炉（以下PWR）の1次冷却材管として290～325℃で使用されているが、この温度で長時間使用されると熱時効により靱性が低下することが問題となっている<sup>(1)～(3)</sup>。そのため、熱時効の特性について調べるとともに、共用期間中にその熱時効に伴う脆化度を非破壊的に検出する方法の開発が望まれている<sup>(4)</sup>。この熱時効による材料の微細組織変化は、フェライト相中の相分離により生成するFeリッチな相とCrリッチな相の生成や、G相<sup>(4)～(7)</sup>、粒界に生成する炭化物<sup>(4)～(6)</sup>、窒化物<sup>(5)</sup>、 $\sigma$ 相などの析出物<sup>(8)</sup>、オーステナイト相中のスピノーダル様分解<sup>(5)</sup>などが報告されている。熱時効を非破壊的に検出する手法は、多くの場合、そのフェライト相中の相分離により発生する物理的变化を検出している<sup>(9)～(12)</sup>。そこで、本研究では析出物の組成変化と機械的性質変化との関係を調べ、非破壊検査手法開発の一つの指標を得ることを目的とした。

1次冷却材管の直間部に使用される材料は遠心鑄造法により製造され、国内のPWRプラントで使用される配管は8～23%のフェライト相を含んでいる。そこで供試材はSCS14A遠心鑄造材（CF8M相当）で、フェライト含有量を8、15と23%の3種類用意した。この材料を350℃と400℃で10,000時間まで時効し、その機械的性質をシャルピー衝撃試験およびヴィッカーズ硬さ試験で評価した。またその試料の微細組織変化は、透過型電子顕微鏡（TEM）および3次元アトムプローブ、メスバウアー分光法により調べた。

## 2. 実験方法

### 2.1 供試材

供試材はSCS14A 2相ステンレス遠心鑄造管（CF8M相当）で、（株）クボタ製造によるものであり、フェライト目標含有量を8、15と23%（以降それぞれF8、F15とF23と呼ぶ）の3種類用意した。表1に供試体作製時の化学組成を示す。オーステナイト生成元素であるNiとフェライト生成元素であるCrがフェライト相量調節のため、F8、F15とF23で微妙に変えられている。また、Si量がF8<F15<F23の順に、Mn量はF8>F15>F23の順に多くなっている。その他の含有元素に化学組成の大きな違いはなかった。

各相における化学成分のSEM-EDS分析結果を表2示す。Cr、Moはフェライト相に、Niはオーステナイト相に多く固溶する傾向がみられた。相分離に大きく影響を与えると思われるCrとNiの量は、3試料でほぼ同程度で、SiとMnはフェライト相、オーステナイト相ともに初期組成と同様の傾向で、F8<F15<F23、F8>F15>F23の順に多くなっている。Moについては、初期組成においてはほぼ同程度のものが、フェライト中ではF8>F15>F23順に多くなっていた。

図1に、製造した配管の模式図と光学顕微鏡観察によるフェライト含有量測定結果を示す。どの試料も配管の内面側で目標フェライト含有量に近いフェライトを含んでおり、外面側では少ない傾向がみられた。F23材では2%程度、F8材では4%程度配管の厚さ方向にフェライト含有量が異なる。光学顕微鏡観察の代表例を写真1～6に示す。フェライト相

表 1 供試材の化学組成<sup>a</sup> (wt.%)

	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	N(ppm)
規格値	<0.08	1.50	1.50	0.040	0.040	9-12	18-21	2-3	-
F23	0.044	1.46	0.68	0.029	0.016	9.57	20.02	2.23	501
F15	0.039	1.07	0.84	0.023	0.008	9.28	18.80	2.14	558
F8	0.047	0.79	0.90	0.026	0.017	10.67	18.85	2.22	562

<sup>a</sup>: ミルシートデータ

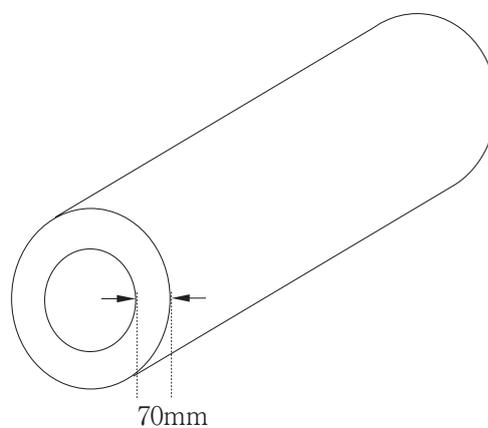
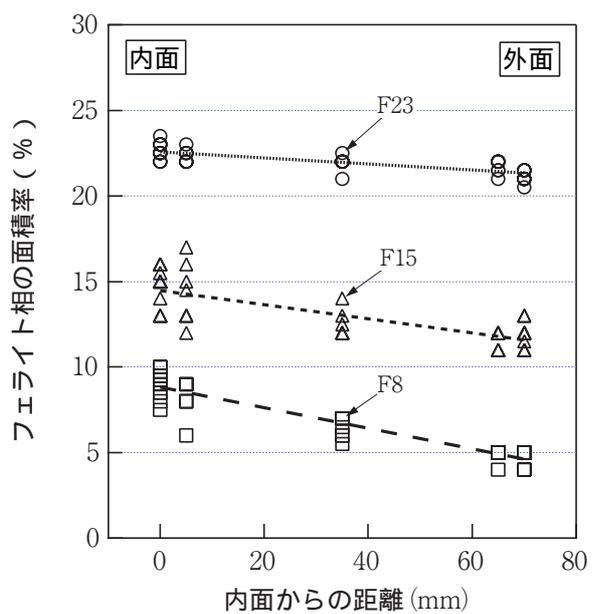


図1 各試料のフェライト相の面積率（光学顕微鏡観察による面積率で求めた）

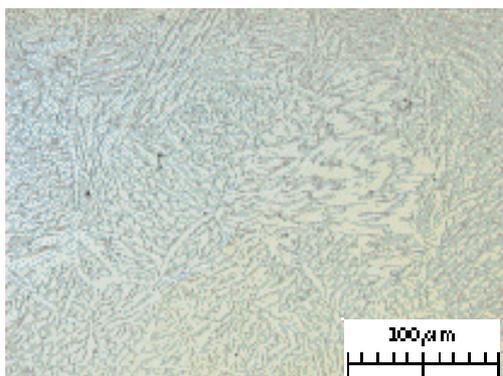


写真1 F23材の50倍観察

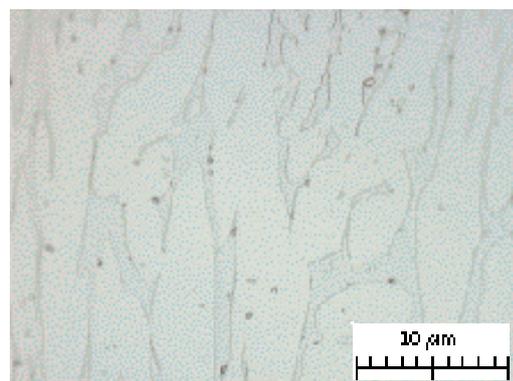


写真2 F23材の500倍観察

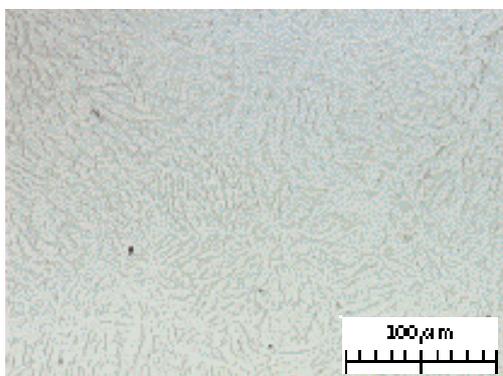


写真3 F15材の50倍観察

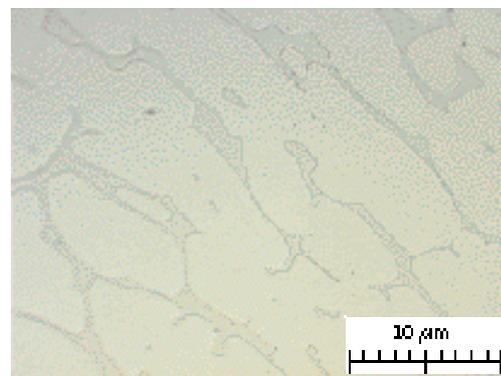


写真4 F15材の500倍観察

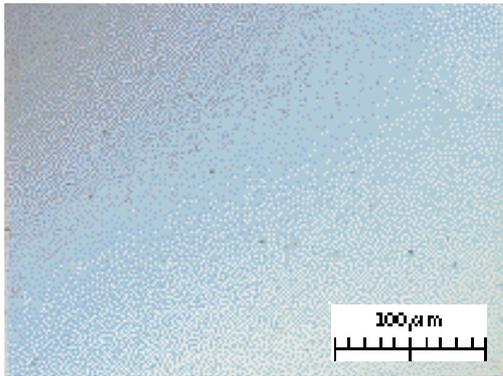


写真5 F8材の50倍観察

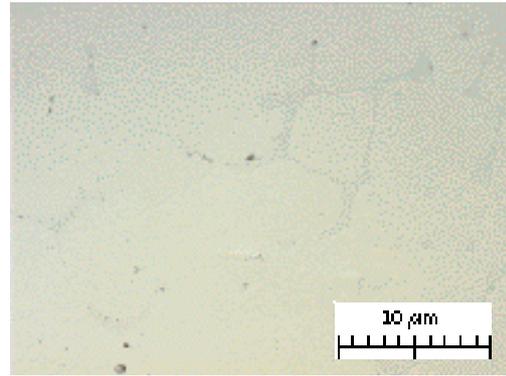


写真6 F8材の500倍観察

表2 供試材 (F23,F15,F8) 各相の化学組成<sup>b</sup> (wt.%)

	Fe	Ni	Cr	Si	Mo	Mn
F23	63.78	5.57	25.52	1.67	2.91	0.55
F15	64.67	5.17	24.62	1.35	3.39	0.80
F8	63.55	5.54	25.32	1.05	3.65	0.89
F23	66.28	9.46	20.13	1.40	1.84	0.89
F15	66.98	9.15	19.64	1.24	2.02	0.97
F8	65.82	10.0	20.03	0.94	2.20	1.01

<sup>b</sup>: 各相6点測定の前平均値, 加速電圧20kV, スタンダードレス法により定量計算した。

はオーステナイト地に, 太さ数 $\mu\text{m}$ , 長さ数十 $\mu\text{m}$ の島状に分散している。F23とF15材はそのフェライト相が比較的連続的に存在し, F8材では不連続に存在していた。

また, 実機における微細組織を確認するため, 2ループプラント1次冷却材管エルボ部(CF8M相当, 静鑄造材)の試料を入手し, TEM観察を行った。この材料の時効条件は317 $^{\circ}\text{C}$ , 109,000時間であった。

## 2.2 時効処理

この供試体には図1のようなフェライト含有量のばらつきが存在したので, 供試体内面側から適宜切り出したブロックを大気中電気炉にて, 350 $^{\circ}\text{C}$ と400 $^{\circ}\text{C}$ で10,000時間まで熱時効し, 各機械試験, 微細組織観察に供した。

## 2.3 シャルピー衝撃試験

シャルピー衝撃試験はJIS4号試験片(Vノッチ)を用い常温で行った。

## 2.4 硬さ試験

適宜切り出した熱時効材を, 鏡面仕上げまで研磨した後, エタノール:0.1N硝酸=1:4溶液中5~10V, 30~60secで電解エッチングし, フェライト相とオーステナイト相の組織を出した。硬さ評価は, アカシ社製マイクロビッカース硬度計(MVK-H2)を用い, 荷重25g, 押し込み保持時間15secにて両相の測定を行った。

## 2.5 TEM観察

TEMディスクは, 熱時効材をマイクロカッターにより0.3mm程度に切り出した後, 機械研磨にて0.1mm程度まで薄片化し, パンチにより3mmに打ち抜いた。このTEMディスクをツイングジェット電解研磨法により, -60 $^{\circ}\text{C}$ の5%過塩素酸+メタノール溶液中, 25~55Vで孔を空け観察試料とした。観察は日立製透過型電子顕微鏡(HF3000)により加速電圧300kVで行った。また, 一部の試料はGATAN社製イメージングフィルター(EELS-GIF)により, FeとCrの元素マッピングを行った。

また, 実機における微細組織を確認するため, 時効条件317 $^{\circ}\text{C}$ で109,000時間の2ループプラント1次冷却材管エルボ部(CF8M相当, 静鑄造材)も合わ

せて観察した。この場合の観察は日本電子製透過型電子顕微鏡 (JEM2010F) により加速電圧200kVで行った。

### 2.6 アトムプローブ分析

アトムプローブ用試料として、鋳造管の軸方向が長手方向になるように、0.25mm角、長さ15mm程度に切り出した。この角棒から電解研磨法により試料先端を曲率半径0.1 μmにした針状試験片を作製し、アトムプローブ分析を行った。

### 2.7 メスバウアー分光測定

メスバウアー分光測定用試料は、機械研磨および電解研磨により厚さ40-50 μmにしたものを測定試料とした。測定は<sup>57</sup>Co線源を用い常温透過法で行った。

2相ステンレス鋼の場合、強磁性のフェライト相は6本のスペクトルで、常磁性のオーステナイト相はドップラー速度0(mm・s<sup>-1</sup>)付近の1本のピークで現れる。実測したメスバウアースペクトルからLe Caer とDubois<sup>(13)</sup>が作成したプログラムで数値解析し、0~40Tの内部磁場範囲を50等分してFeの内部磁場Hの存在確率P(H)を求める。平均内部磁場はこの内部磁場分布から(1)式により求められる。

$$H = \frac{\{ H \cdot P(H) \}}{\{ P(H) \}} \text{----- (1)}$$

ここで、HはFeの内部磁場、P(H)は各内部磁場での存在確率である。また、相分離反応率は一般に平均内部磁場から(2)式のように求められる。

$$y(\%) = \frac{H_t - H_0}{H_e - H_0} \times 100 \text{----- (2)}$$

ここで、H<sub>0</sub>は未時効材の平均内部磁場、H<sub>t</sub>はある時効時間の平均内部磁場、H<sub>e</sub>は時効時間無限大の平均内部磁場である。

平均内部磁場 (<H>) は、平均的な2相ステンレス鋼中のフェライト相のNi量5%で固定とすると、Fe-XCr-5Ni (0% < X < 60%)において、(3)式の関係がある<sup>(14)</sup>。

$$H = 33.5 - 0.36 X_{Cr} \text{----- (3)}$$

従って、この平均内部磁場を測定すれば、相分離に伴うフェライトマトリックス、即ちFe高濃度領域のCr濃度の減少過程をとらえることができる。また、Cr濃度が60%を越える領域は常磁性のピークとして検出可能であるが、この材料ではオーステナイト相の常磁性ピークに重なっているため、常磁性相の検討は行わなかった。

## 3. 実験結果

### 3.1 シャルピー衝撃試験結果

常温試験によるシャルピー衝撃値 (CV<sub>airT</sub>) の時効時間変化を図2に示す。400 ~ 350 の時効熱処理により衝撃値は低下する。400 の時効では、F23材は100時間から、F15材は1,000時間から衝撃値が低下し始め、その低下開始時間は350 時効になると遅くなる。F8材も衝撃値は低下するが、フェライト含有量が少ないため低下開始時間は明確でない。F23材においては、10,000時間時効で衝撃値の低下が停滞し、飽和の傾向がみられる。このことは脆化が終盤にさしかかっていることを示唆している。

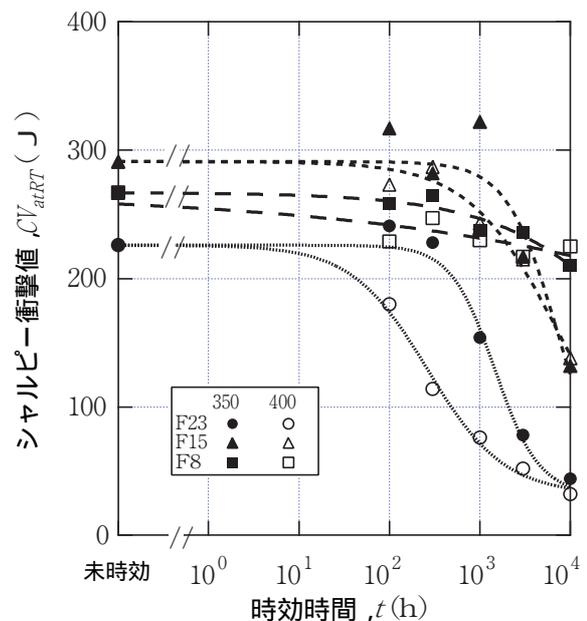


図2 時効時間によるシャルピー衝撃値の変化

表3 他の研究者<sup>(5),(7),(9)-(11),(15)-(17)</sup>による未および時効材のフェライト相の硬さ

未時効硬さ	最長時効時間 硬さ	最長時効時間	出典	荷重条件	フェライト量 (%)
290	600.2 <sup>a</sup>	400 8,000 h	Gonzalez <sup>(15)</sup>	25g	12
280	616.1 <sup>a</sup>				18
280	592.5 <sup>a</sup>				22
290	550	400 10,000 h	西本ら <sup>(7)</sup>	5g	- <sup>b</sup>
305	540	400 3,000h	Gotoら <sup>(10)(11)</sup>	1g	10.8
320	570				25.8
280	550	400 20,000h	Tanakaら <sup>(16)</sup>	25g	10.3
- <sup>b</sup>	496	400 30,000h	Chungら <sup>(5)</sup>	25or50g	10.4
- <sup>b</sup>	662				10.4
357 <sup>c</sup>	519				22
288	639	400 10,000h	Mrazら <sup>(17)</sup>	10g	15.2 ~ 17.7
304	989	400 30,000h	Augerら <sup>(9)</sup>	50g	24

<sup>a</sup>: データ採取100点のうち、上位20点で平均

<sup>b</sup>: 記載なし

<sup>c</sup>: 550 , 1時間回復熱処理後のデータ

未時効材における衝撃値は、F15材が最も高く、特にフェライト含有量との相関は見られない。しかし時効時間が進むにつれて、その低下量はフェライト含有量の多いほど大きい傾向がみられた。このことはこの材料の脆化が主としてフェライト相によって引き起こされていることを示唆している。

### 3.2 硬さ試験結果

硬さ試験は、一般的な測定誤差や表面硬化層の影響を低減するため荷重25gで行った。またフェライト相の下に存在する軟らかいオーステナイト相の影響を受けることによって、硬さがばらつき且つ過小評価が発生することが指摘されている<sup>(15)</sup>ので、そのばらつきを低減し、且つ過小評価しないために以下のようなデータ操作をした。まず、各データ点は5点ずつ採取し、硬さの低い方のデータ2点を誤差として削除し、残った3点で平均した値をフェライト硬さとした。オーステナイト相の硬さは、5点の測定においてもばらつきが少なかったため、5点そのまま平均した値を用いた。400 時効による結果を図3に、350 時効による結果を図4に示す。

図中でフェライト相の硬さの誤差棒はその3点における最大値と最小値である。オーステナイト相の硬さはばらつきが少ないので誤差棒は記載しない。

オーステナイト相の硬さは350 と400 の熱時効ではF8, F15, F23材ともに熱時効による有意な変化は見られない。それに反しフェライト相の硬さは、400 時効では100時間時効程度、350 では3,000時間時効程度から上昇し始め、その後単調に増加する。F23材の硬さの増加が他に比べて若干早い。F15, F8材は同程度の上昇傾向が見られた。また、400 で10,000時間熱時効するとフェライト相の硬さは、それぞれ600を越えた。

ここでJ.J.Gonzalezらの研究結果を含めて他の研究者<sup>(5),(7),(9)-(11),(15)-(17)</sup>のCF8M遠心鑄造材におけるフェライト相硬さと本研究結果のそれを比較する。表4にその未時効材と最長時効時間におけるフェライト相硬さを示す。

表3からフェライト相の硬さの初期値は多少の違いはあるが、概ね280~320程度におさまっている。一方、熱時効により最終的に到達する最大硬さ(最長時効時間での硬さ)も概ね580~640程度となっている。F23, F15とF8材の硬さの初期値は300程度、

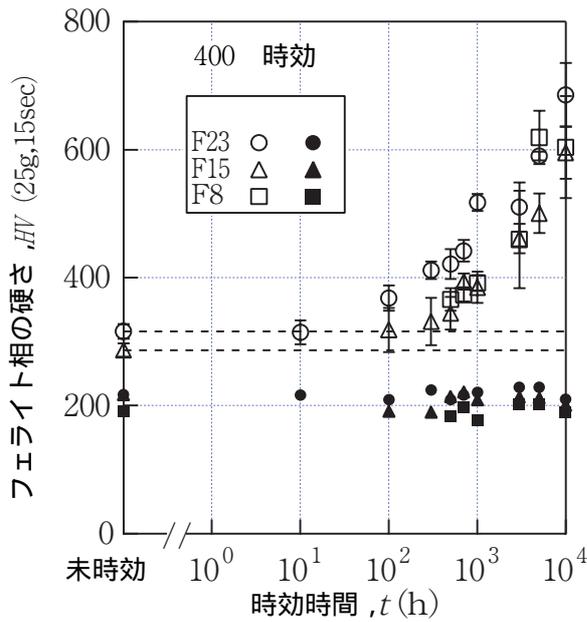


図3 400 時効による硬さの変化

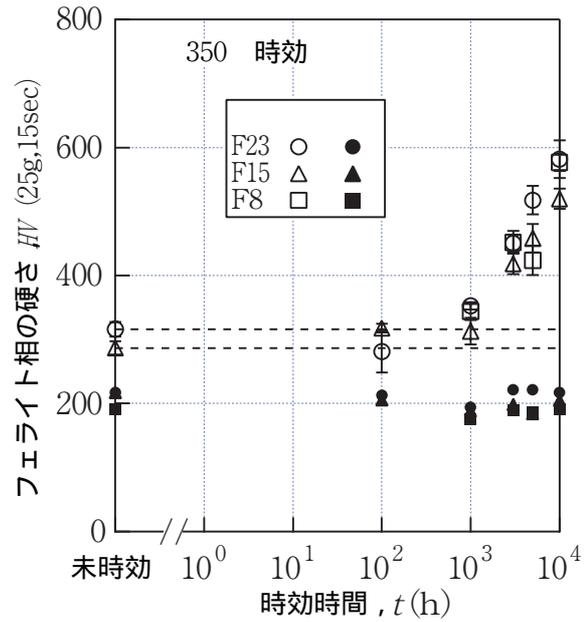


図4 350 時効による硬さの変化

400 10,000時間時効材の硬さが600~640程度なので、少なくとも本研究の結果はフェライト相の硬さを過小評価していないと考えられる。

### 3.3 時効材の微細組織変化

#### 3.3.1 透過電子顕微鏡(TEM)による組織観察

##### a. 長時間時効材の観察

写真7, 8にそれぞれ400 で10,000時間時効したF23材とF8材のフェライト相のTEM組織およびその電子線回折パターンを示す。

まず写真7より、フェライト相中に数nmサイズの析出物が観察された。F23材のこの領域の制限視野電子線回折から、この析出物は格子定数 $a \approx 1.1\text{nm}$ のG相と同定された。また、その同定結果からG相はフェライト相と(100) //(100)cの方位関係で析出している。ここには示さないがF15材においても、G相の析出が確認された。一方、写真8のF8材におけるフェライト相中の電子線回折には、フェライト相以外のパターンは認められなかったことから、この析出物は  $\gamma'$  相である可能性が高い。しかし、G相の電子線回折パターンは、弱いスポットで現出する場合も報告されている<sup>(8)</sup>こと、材料

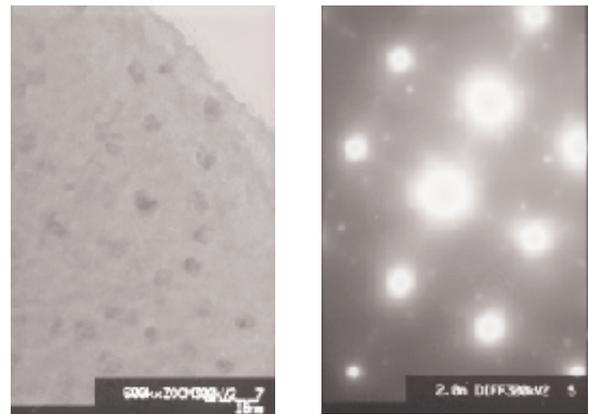


写真7 400 で10,000時間時効したF23材のフェライト相のTEM組織および電子線回折パターン

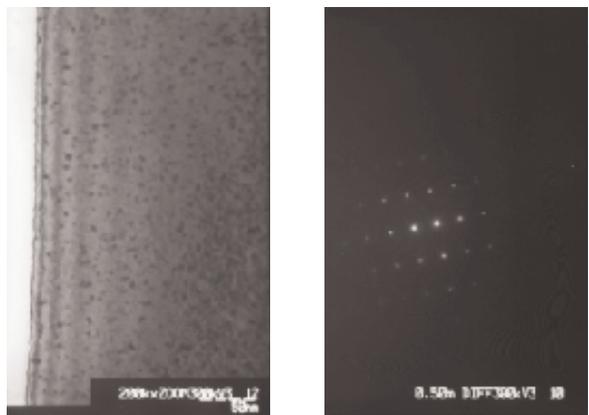


写真8 400 で10,000時間時効したF8材のフェライト相のTEM組織および電子線回折パターン

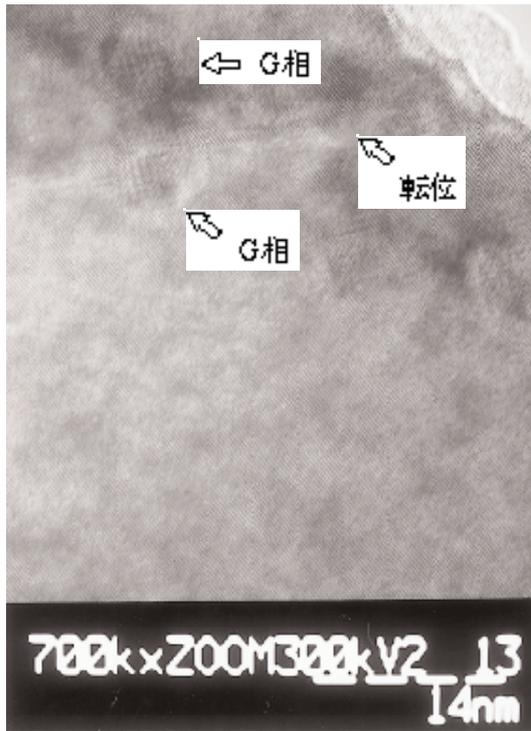


写真9 400 °Cで10,000時間時効したF23材のフェライト相の格子像

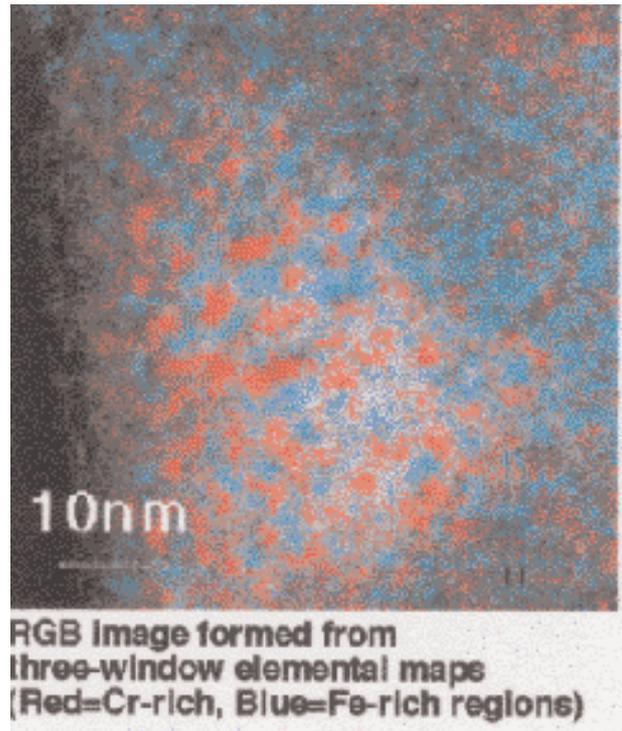


写真10 400 °C、1,000時間時効したF23材のフェライト相のEELS-GIF元素マッピング

中の個別のフェライト相でG相生成の度合いがばらつく可能性があることから、その判断は困難である。これについてはさらに詳細な検討が必要と思われる。

写真9に、F23材400 °C、10,000時間時効材の格子像観察結果を示す。G相は転位や粒界付近に優先析出することが報告されている<sup>(5)</sup>が、本材においてもG相に起因する格子像が転位付近に観察された。またこれにより、G相が約4nmの大きさの球状析出物であることが分かった。

#### b.短時間時効材の観察

短時間の熱時効材においては、相分離の濃度変動を通常のTEM観察で検出するのは困難である。そこで電子線エネルギー損失分光(EELS)において、特定元素のエネルギーをフィルタリングする装置(GATAN社製イメージング フィルター)を用い、元素マッピングにより、CrとFeの元素マッピング像を採取した。400 °C、1,000時間時効したF23材における結果を写真10に示す。

この手法では、材料の濃度変化を直接検出することができるので、相分離がまだ析出段階ではない場

合でも、濃度変動を検出できる。この図で赤はCr高濃度領域で、青がFe高濃度領域である。これによりF23材のフェライト相中では、相分離によるCrの濃度変動が400 °C、1,000時間時効で既に起こっていることが確認された。この写真からCr高濃度領域の平均分布距離は4.7nmであった。また、この時効材では、G相は確認されなかった。

#### c.実機材観察

写真11に2ループプラント1次冷却材管エルボ部のフェライト相のTEM組織を示す。この材料は実

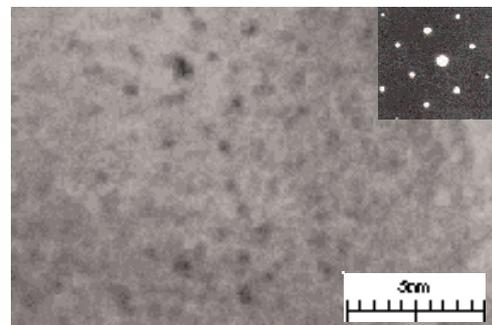


写真11 317 °C、109,000時間時効した実機材のフェライト相のTEM組織

機環境下において317 で109,000時間の熱時効が施されたものである。写真からフェライト相中に黒い斑点状のコントラストが観察された。この領域の制限視野回折にはフェライト相によるスポットのみ検出されたので、このコントラストはG相に起因するものではなくCrリッチな相によるものと考えられる。

### 3.3.2 三次元アトムプローブ (3D-AP)による分析

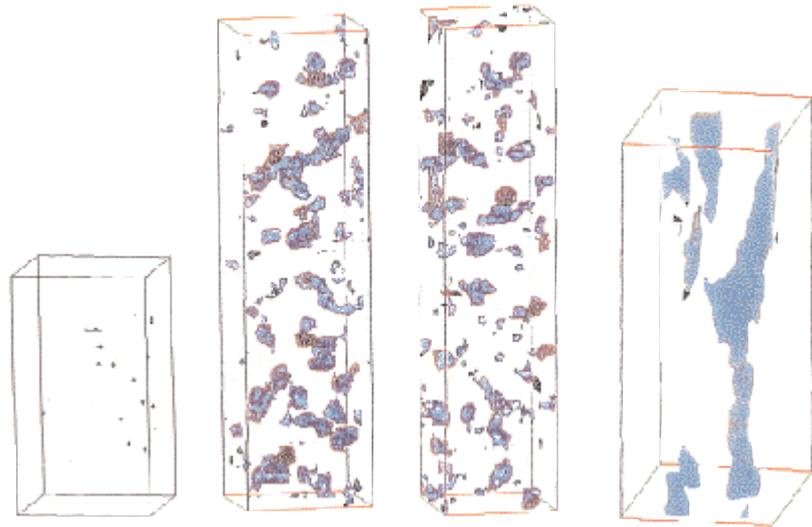


図5 400 時効したF23材のフェライト相のアトムプローブ分析結果 (35at.%以上の領域を青色で示した)

図5に、400 時効材の3D-AP分析結果を示す。図5中Cr濃度35at.%以上の部分に青色を付けて示した。未時効材の平均Cr濃度はF23材のフェライト中で25.5wt.%であるので、図中未時効材の分析では35at.%Cr以上の領域はほとんど存在しない。しかし、500時間時効材でCr元素35at.%以上の領域が周期的に発生し、またその領域は10,000 hの時効で凝集粗大化している。

この局所的なCr濃度変化を定量的に評価するため、Cr濃度の頻度分布をとったものを図6に示す。この頻度分布は、まず図5のような3D-AP分析領域を任意に100元素毎のブロックに分割し、その各ブロックのCr濃度を求める。そして、0~100%のCr濃度に対応するブロックの数をそれぞれ計数し、全体

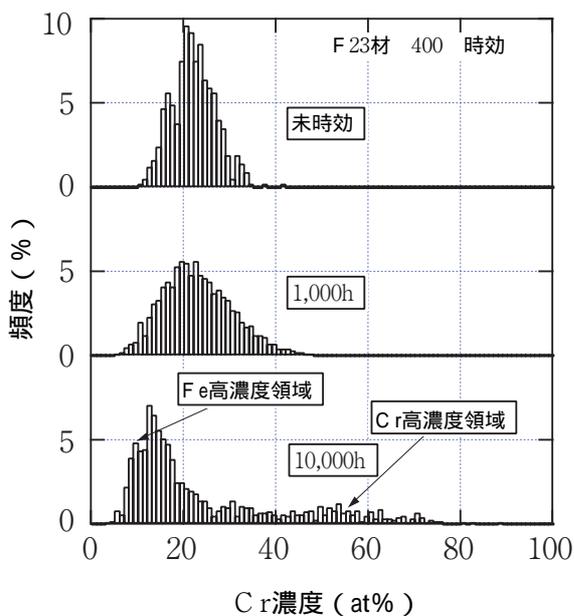


図6 時効に伴うCr濃度の頻度分布の変化

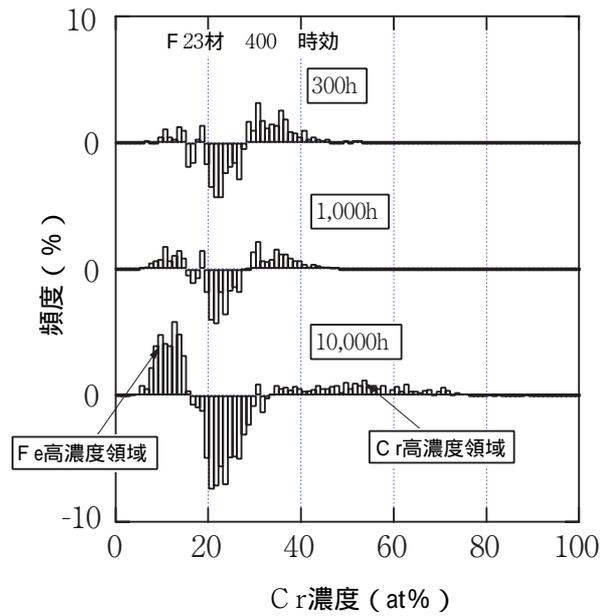


図7 時効に伴うCr濃度の差の頻度分布

が100%になるように規格化したものである。このCr濃度の頻度分布から、局部的に変動したCr濃度を定量的に評価することができる。図から、未時効材では2項分布に近い分布をしているが、時効時間に従いその高さが減少し幅が広がっている。このことから相分離によりCr濃度が高い部分と低い部分に分離していることがわかる。このCr高濃度領域とFe高濃度領域を明確に分離するため、時効材の頻度分布から未時効材のそれを差し引き、差の頻度分布をとったものを図7に示す。400 時の300時間時効から相分離によるCrの濃度変動が既に発生し、10,000時間時効ではその領域が濃縮・増大していることがわかる。

図8に図7におけるCr高濃度領域から求めた平均Cr濃度およびその頻度の総和の時効時間変化を示す。この頻度の総和はフェライト中に生成したCr高濃度領域の体積分率に相当する。体積分率ではそれほど明確ではないが、Cr高濃度領域の平均Cr濃度は時効時間に伴い増加する傾向がみられる。

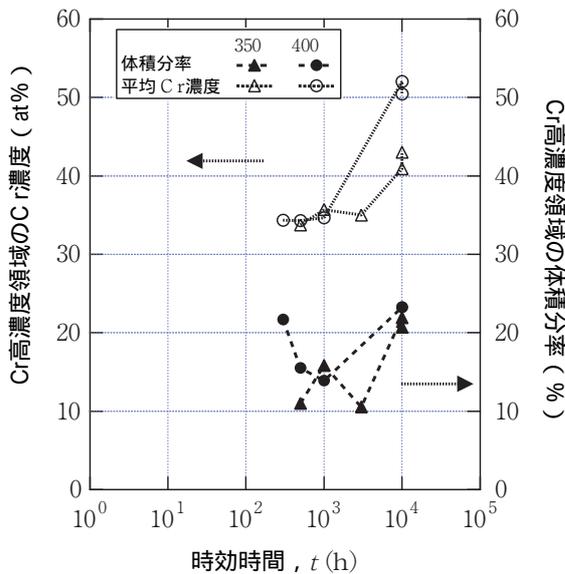


図8 時効時間によるF23材のCr高濃度領域の平均Cr濃度と体積分率の変化

### 3.3.3 メスbauer分光法によるフェライト相の内部磁場解析

400 と350 時効における平均内部磁場の時効時間変化を、図9と図10にそれぞれ示す。図から平

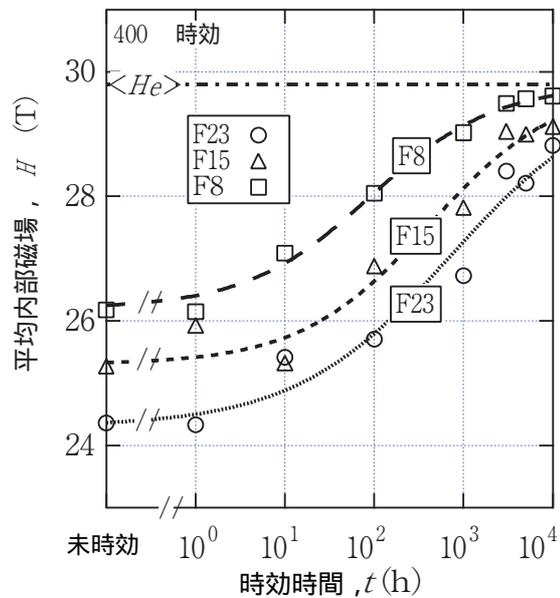


図9 400 時効におけるフェライト相の平均内部磁場の变化

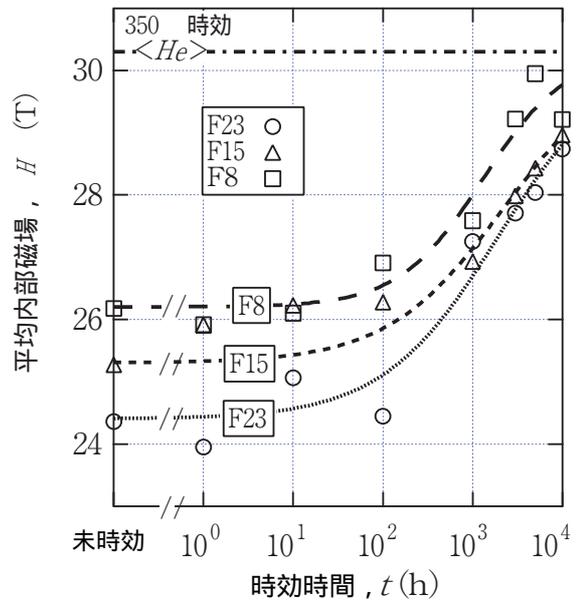


図10 350 時効におけるフェライト相の平均内部磁場の变化

均内部磁場は、いずれの試料 (F23, F15とF8), 時効温度とも時効時間に伴って増加していることがわかる。このことは、熱時効により相分離が進行し、Fe濃度の高い領域が生成していることに対応する。

図11と図12に、(2)式より求めた相分離反応率  $y$  の時効時間変化を示す。これにより相分離反応速度がわかる。400 と350 時効ともにF8材の相分離反応が少し早い、F15, F23材ともにほぼ同程度の相分離速度であることがわかる。この相分離率

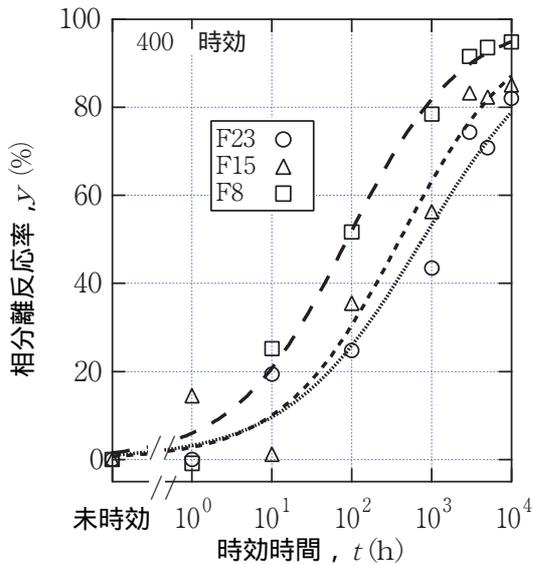


図11 400 時効における時効時間によるフェライト相の相分離率の変化

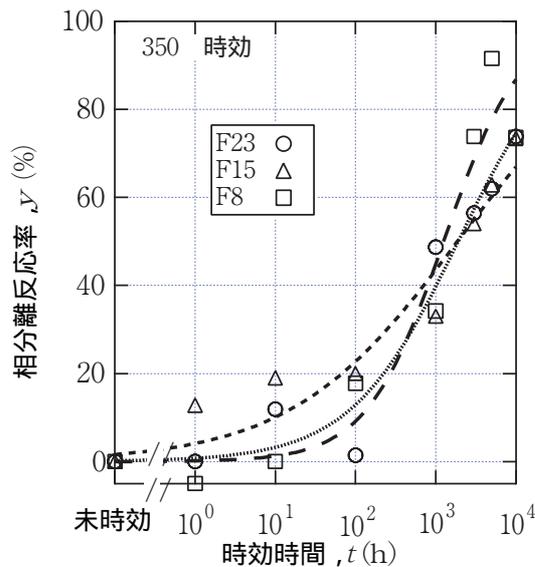


図12 350 時効における時効時間によるフェライト相の相分離率の変化

から、本研究の最長時効時間であるF23材の400の10,000時間時効材では相分離80%に達しており、相分離反応は終盤にさしかかっていることがわかる。

#### 4. 考察

##### 4.1 シャルピー衝撃試験値とフェライト相の硬さの関係

熱時効による硬さの変化は、オーステナイト相には見られず、フェライト相のみで起こっていることから、材料全体の脆化を示すシャルピー衝撃値(常温試験)をフェライト相の硬さに対してプロットしたものを図13に示す。この図でシャルピー衝撃値は、フェライト含有量による違いはあるが、熱時効温度に関わらず一つの曲線にのっている。図中×で示したのは、L.Mrazら<sup>(17)</sup>の300~450 で時効したCF8M遠心鑄造材の結果で、フェライト含有量は15~17%程度である。この場合も、多少のばらつきはあるが、ほぼ一つの曲線にのっている。またその値は、F15材とF23材の間に位置していることから、フェライト含有量に応じた妥当な値に思われる。こ

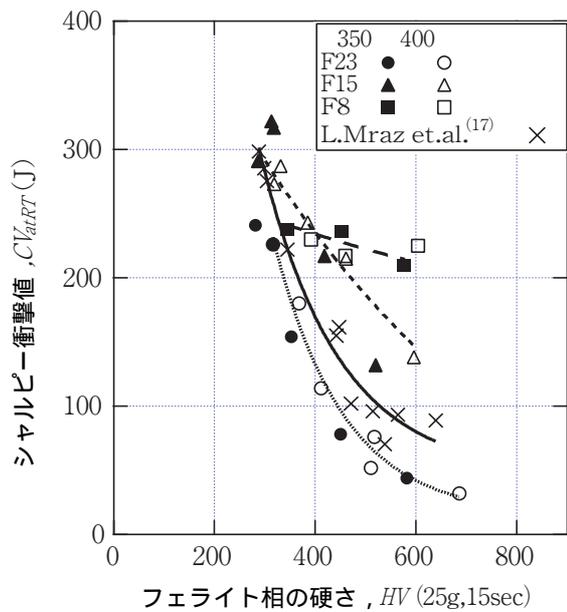


図13 シャルピー衝撃値とフェライト相の硬さの関係

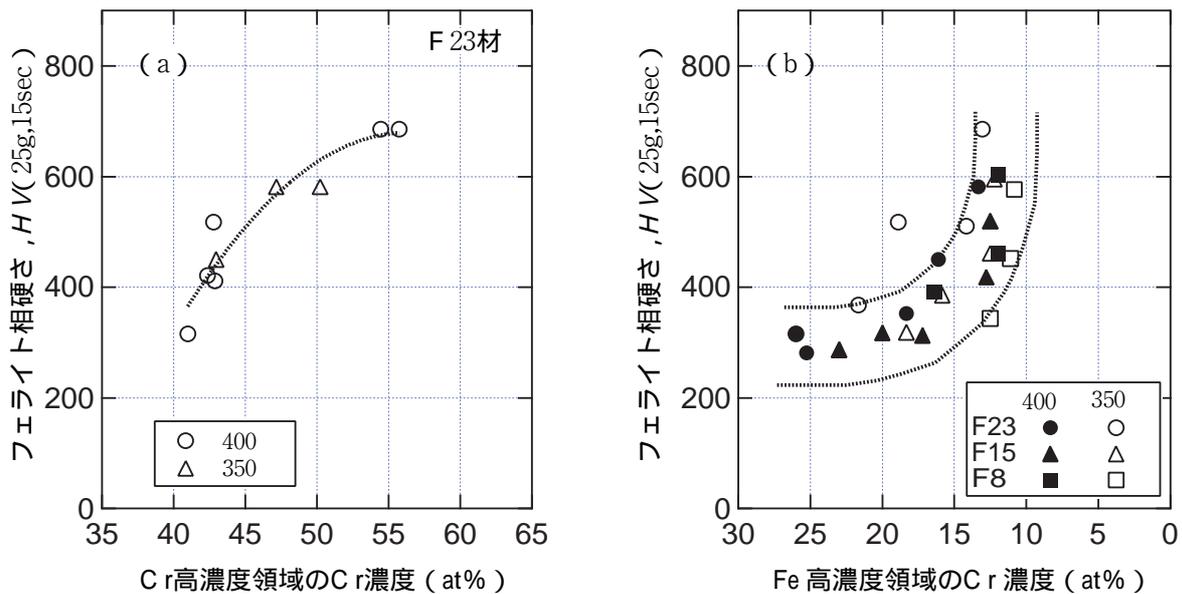


図 14 フェライト相の硬さとCr濃度変化の関係  
(a)Cr高濃度領域, (b)Fe高濃度領域の平均Cr濃度

の結果から材料の脆化度を示す一つの指標であるシャルピー衝撃値は、フェライト相の硬さとフェライト含有量を把握すれば、推定可能であることがわかる。

#### 4.2 フェライト相硬さとCr濃度変化の関係

前項で、フェライト相の硬さとシャルピー衝撃値には一定の相関があることが確認された。そこで次に、そのフェライト相の硬さの上昇と相分離によるCr濃度変化の関係について検討する。

硬さ試験結果から、F23, F15とF8材は熱時効によりフェライト相の硬さが増加し、その上昇傾向はほぼ同じであった。また、メスbauer分光測定結果から、その相分離の速度もほぼ同程度であった。この硬さの上昇挙動と相分離の進行挙動が3試料でほぼ同程度であったので、このCr濃度に関わるパラメータとフェライト相硬さを関係づけることを試みた。

ここでまず、相分離により生成するCr高濃度領域の平均Cr濃度を概算する。Cr高濃度領域の平均Cr濃度として、3D-APの結果から求めたものは既に図8に示した。しかしその値は、Cr濃度のあまり高くない30at.%Cr程度の頻度を多く含んでいるため、Crリッチ相の組成としては過小評価している可能性

がある。そこで、ここでは暫定的にCr濃度40at.%以上の領域からその平均を求め、Cr高濃度領域のCr濃度とした。次に、Fe高濃度領域の平均Cr濃度は、メスbauer分光法で得られた平均内部磁場から(3)式によりCr濃度に換算することができる。

このようにして得られたCr高濃度領域とFe高濃度領域の平均Cr濃度をフェライト相の硬さの対してプロットしたものを図14に示す。図中左からCr高濃度領域のCr濃度増加に伴いフェライト相硬さが増加し、また右図からはFe高濃度領域のCr濃度減少に伴いフェライト相硬さが増加している傾向がみられる。

ここで、この二つのCr濃度変化の内、どちらが硬さにより寄与するか考察する。D.J.Maykuthら<sup>(18)</sup>によれば、Fe-Cr2元系合金において、そのCr濃度を増加させると硬さが上昇する。また宮崎ら<sup>(19)</sup>は、Fe-Cr2元系合金が、熱時効によって硬くなる原因は、形成されたCr高濃度領域そのものが硬いためと考察している。多元系のSCS14A材においても、Cr高濃度領域のCr濃度増加、およびその体積分率の増加が確認されており、これがフェライト相硬さの上昇に大きく寄与しているものと思われる。P.Augerら<sup>(9)</sup>は、Cr濃度振幅がフェライト相硬さと相関があり、またそれは析出物のミスフィットによると推定している。この点で見解が分かれるが、これにつ

いては今後さらに検討が必要だろう。

### 4.3 熱時効による微細組織変化

熱時効による材料の微細組織変化は、フェライト相中の相分離により生成するFeリッチな $\alpha'$ 相とCrリッチな $\alpha''$ 相の生成やG相<sup>(4)-(7)</sup>、粒界に生成する炭化物、窒化物<sup>(4)-(6)</sup>および $\gamma_2$ 相などの析出物<sup>(8)</sup>、またオーステナイト相中のスピノーダル様分解<sup>(5)</sup>などが報告されている。熱時効による組織変化で、これらの析出物の析出時期、析出量が材料の性質に大きく影響を与えるものと期待される。そこで本研究で確認された微細組織変化について、他の研究者の結果との比較により考察を加える。

上記析出物のうち、フェライト相の相分離、G相の析出はフェライト相中で起こる。一方、炭化物、窒化物および $\gamma_2$ 相は $\alpha'$ 粒界に析出し<sup>(4)-(8)</sup>、オーステナイト相中のスピノーダル様分解はオーステナイト相中で起こる<sup>(5)</sup>ので、これらの析出はフェライト相の硬さには直接寄与しない。また、TEM観察の結果、F23、F15とF8材に、炭化物、窒化物および $\gamma_2$ 相は観察されなかった。H.M.Chungら<sup>(5)</sup>によれば、炭化物はC量が0.05wt.%以上の鋼材では見られるが、CF8MではC濃度に関わらず観察されていない。また、窒化物は400℃で30,000時間熱時効された0.151wt.%Nを含有するCF8Mだけに見られている。 $\gamma_2$ 相については不明だが、本研究の試料のC量は0.05wt.%以下で、窒素量も0.06wt.%以下なので、これらの析出物は少ないか存在しないものと思われる。また、オーステナイト相は、スピノーダル様分解により、その組織変化とともに硬化することが報告されている<sup>(5)</sup>が、本研究の結果で組織変化および硬化は観察されていない。オーステナイト相のスピノーダル様分解は、400℃あるいは350℃で30,000時間時効したCF8M材に観測されている<sup>(5)</sup>ので、時効時間が長くなれば、あるいは発生するかもしれないが、現時点では不明である。また、Nbを含む鋼種ではNb炭化物がシャルピー衝撃値に影響を与えることが報告されている<sup>(5)</sup>が、F23、F15とF8材にNbは含まれていない。F23材の400℃、1,000および10,000時間時効材でMoの粒界偏析が観察されたが、これが時効により生成したものは現

時点では不明である。以上より、本供試材の熱時効による微細組織変化は、相分離とG相の析出であり、その他の析出物の寄与は少ないものと考えられる。従って、フェライト相中の相分離およびG相の析出が、フェライト相の硬さを上昇させ、その結果衝撃値が低下するものと考えられる。また、G相の析出していないCF3材においても、フェライト相硬さの初期値250~270から400℃で20,000時間の時効により580に硬化している<sup>(20)</sup>。この値はG相の析出した本研究の結果とそれほど変わらないので、G相の影響はそれほど大きくないと思われる。しかしG相に関しては、その析出量が増大すれば影響の可能性がある。またG相の析出する材料は、脆化の活性化エネルギーが低くなることが指摘されている<sup>(5)</sup>ので、これについては今後さらに検討が必要だろう。

本研究で用いたF23、F15とF8材のフェライト中の相分離速度はほぼ同程度(図11, 12参照)で、硬さの上昇傾向もほぼ同じであった。相分離速度は、鋼材のCrとNi量に特に影響を受ける<sup>(21)</sup>が、製造時のフェライト相中の化学組成をみると、そのCrとNi量は、3試料ほぼ同程度である(表2参照)。その結果相分離速度が同程度になり、硬さの変化も同程度になると考えられる。F23、F15とF8材においては、前述した他の析出物の影響も少ないと考えられるので、図2におけるシャルピー衝撃値の低下量、低下開始時間の違いは、フェライト含有量の違いによるものと考えられる。

## 5. まとめ

フェライト量、8、15、23% (F8, F15, F23) のSCS14A遠心鑄造材を350℃と400℃で10,000時間まで時効した試料について機械試験としてシャルピー衝撃試験と硬さ試験を、微細組織観察として透過電子顕微鏡観察、アトムプローブ分析およびメスバウアー分光測定により、析出物の状態を調べた。

その結果、SCS14A遠心鑄造材は

- (1) 熱時効により、フェライト相中で相分離によるCr濃度の変化およびG相の析出が確認され、これらがフェライト相の硬さを上昇させる。
- (2) その硬さの上昇に伴いシャルピー衝撃値が低下するので、フェライト含有量の多い材料ほ

どより脆化する。

- (3) 従って、熱時効を非破壊的に評価するためには、フェライト相の相分離の程度とフェライト含有量をおさえる必要がある。また、G相については、その析出量に応じた硬さへの寄与分について検討する必要がある。
- (4) その他の析出物(炭化物、窒化物、 $\gamma_2$ 相およびオーステナイト相のスピノーダル様分解など)が確認される鋼種についてはその寄与分についての補正が必要と考えられる。

## 6. 謝辞

本研究の遂行に当たり、助言と透過電子顕微鏡観察に多大なご協力を頂きましたオックスフォード大学Dr. R.Dunin-Zbrowski, Prof. J.M.Tichmarsh両氏に深く謝意を表します。また、本研究の試験にご協力いただきました(株)ニュークリア・デベロップメントおよび(株)日立製作所機械研究所の関係者の方々に感謝します。

## 文献

- (1) A.Trautwein and W.Gysel: Stainless Steel Castings, ASTM STP 756, pp.165-189(1982)
- (2) O.K.Chopra: SMiRT 13, pp.349-354(1995)
- (3) G.Bezdikian: PVP-Vol,Plant Systems/Components Aging management ASME, pp95-102(1997)
- (4) S.A.David, J.M.Vitek and D.J.Alexander:Journal of Nondestrucyive Evaluation, Vol.15, Nos3/4, pp129-136(1996)
- (5) H.M.Chung and T.R.Leax: International Workshop on Intermediate-Temperature Embrittlement Processes in Duplex Stainless Steels, August 1-2, Oxford, England(1989)
- (6) J.M.Vitek, S.A.David, D.J.Alexander J.R.Keiser and R.K.Nanstad: Acta Metall. Mater. Vol.39, No.4, pp.503-516(1991)
- (7) 西本 和俊, 山村 達也, 中尾 嘉邦: 溶接学会全国大会概要, 57, 328.(1995)
- (8) Z.W.Hu, S.S.Hsu and X.L.Jiang: SCripta Met. vol. 25, pp.645-650(1991)
- (9) P.Auger, F.Danoix, O.Grisot, J.P.Massoud and J.C.Van Duysen.: Ann Phys Colloq., Vol.20,No.3, C3-143-155(1995)
- (10) 後藤 徹, 内藤 猛, 山岡 隆: 日本機械学会講演論文集, No964-1,226.(1996.3)
- (11) T.Goto, T.Kamimura and T.Yamaoka: Proc. of the 13th Int. National Conf. on NDE in the Nuclear and Pressure Vessel Industries Kyoto Japan,22-25 May, pp.311-319(1995)
- (12) M.Otaka, K.Enomoto, K.Hasegawa and S.Evanson: Proc. of the 11th Int. National Conf. on NDE in the Nuclear and Pressure Vessel Industries Albuquerque, New Mexico, USA,30 April-2 May, pp.159-162(1992)
- (13) Le Caer and Dubois:J.Phys.E.,12,1983.(1979)
- (14) 伊藤 清彦, 山口 智視, 桑野 寿: 日本金属学会誌,59,pp.237-243(1995)
- (15) J.J.GONZALEZ, F.Gutierrez-Solana, L.Sanchez and J.Setien.: J.Test Eval., Vol.25, No.2, pp.154-162(1997)
- (16) T.Tanaka, S.Kawaguchi, N.Sakamoto and K.Koyama: ASME, PVP-Vol.318,pp.141-146(1995)
- (17) L.Mraz, F.Matsuda, Y.Kikuchi, N.Naruo and S.Kawaguchi: Trans. JWRI, Vol.23, No.2, pp.213-222(1994)
- (18) D.J.Maykuth and R.I.Jaffee: Ductile Chromium, The American society for Metals, pp.229(1957)
- (19) 宮崎 亨, 中垣 正敏, 矢島 悦次郎: 日本金属学会誌, 38,pp.70-77(1974)
- (20) J.E.Brown, G.D.W.Smith, P.H.Pumphrey and M.K.Miller: Fifth International Symposium on Environmental Degradation of Materals in Nuclear Power Systems -Water reactors. Monterey, August(1991)
- (21) Y.Ishikawa, T.Yoshimura, A. Moriai and H. Kuwano: Materials Transactions, JIM, Vol. 36, No.1, pp.16-22(1995)