

冷間加工後の熱処理による 9Cr-1Mo 鋼の組織変化*

羽木 秀樹^{*1}

Change in Structure of 9Cr-1Mo Steel by Heat-treatment after Cold Working

Hideki HAGI^{*1}

^{*1} Department of Mechanical Engineering

The change in structure of 9Cr-1Mo steel caused by heat-treatment after cold working was investigated on the basis of Vickers hardness test, X-ray diffraction, and SEM observation. Many precipitates of chromium carbide were observed in the surface of cold-rolled specimens. By the heat-treatment at 700°C, the growth of grain and precipitate were observed. We measured Vickers hardness, HV, and the half-value width of X-ray diffraction peak for the specimen heat-treated after the cold-rolling. By heat-treatment at 100-200°C, HV slightly increased, but the half-value width was nearly constant. At the heat-treatment temperature at 200-500°C, Vickers hardness, HV, increased slightly, and the half-value width decreased. These phenomena result from the diffusion of interstitial impurities around dislocations. At 500-700°C, both HV and the half-value width decreased. The decrease in HV and the half-value width is caused by recrystallization, that is, large decrease in dislocation density.

Key Words : 9Cr-1Mo Steel, Hardness, X-ray Diffraction, Heat-treatment, Dislocation Density

1. 緒 言

我々の豊かな生活を維持するためには電力の確保が必須条件である。しかしながら、東北地方太平洋沖地震に伴う津波によって福島第一原子力発電所で大事故が起こり、国内の原子力発電所のほとんどが稼働停止となり、電力の需給が逼迫状態になっている。また、政党によっては、原子力発電からの脱却を政策に掲げており、原子力利用の将来は見えてこない。太陽光発電や風力発電など、自然エネルギーを利用した発電が注目されているが、原子力発電に代わることができるのか、発電量と時間変動に関して大きな心配がある。

原子力発電所が再稼働されなければ、化石燃料による火力発電に頼ることになり、CO₂などによる地球温暖化や酸性雨の問題が更に大きくなる。このような環境問題解決には、原子力発電所の稼働が効果的である。一方、ウランを燃料としている原子力発電にはウランの確保の点で課題がある。ウランは政情不安定な国での産出量が多く、安定的に確保できない可能性がある。このために、ウランを効率的に利用する高速増殖炉による発電が検討されている。

福井県敦賀市にある原子力発電所「もんじゅ」は高速増殖炉の原型炉であり、商用炉としての次世代高速増殖炉の炉構造などが検討され、現状では、その冷却用配管の材料として 9Cr-1Mo 鋼が有力な候補に挙げられている⁽¹⁾⁽⁴⁾。また、「もんじゅ」と同様に、その次世代高速増殖炉でも冷却材として熔融ナトリウムが用いられ、その温度は約 550°Cとされている⁽¹⁾⁽⁴⁾。この温度は比較的高温であり、鉄鋼材料における再結晶温度⁽⁵⁾に近いので、この温度で長時間保持すると組織変化が起こる可能性がある。特に、我々が入手した市販の 9Cr-1Mo 鋼に含まれる C と N の不純物濃度は大きく、それらは 550°C で大きな拡散速度を有するので、炭化物（クロム炭化物 (Cr₂₃C₆, Cr₇C₃), セメントイト(Fe₃C)など)の分解やひずみ時効が起こる可能性がある。

そこで本研究では、冷間加工した 9Cr-1Mo 鋼を適当な温度で熱処理した際の組織変化を調べることにした。走査電子顕微鏡による組織観察、硬さ測定に基づく転位と侵入型不純物原子の相互作用の調査、析出物の存在と転

* 原稿受付 2014年2月28日

^{*1} 機械工学科

E-mail: hagi@fukui-ut.ac.jp

位密度を調べるための X 線回折を行い、これらの結果を総合的に検討して、加熱に伴う 9Cr-1Mo 鋼の組織変化を明らかにした。

2. 実験方法

2.1 試料

試料の素材として、Table 1 に示す化学成分を有する市販の板厚 5.5mm の 9Cr-1Mo 鋼を入手した。(1)電気マッフル炉による大気中での 800°C×30 分の熱処理、(2)ベルトサンダーでの表面研磨、(3)小型圧延機による冷間圧延を繰り返して行い、板厚約 2mm にした。その後、電気マッフル炉を用いて 800°C で 1 時間熱処理した。その後、ベルトサンダーでの表面酸化皮膜の除去を行った後、小型圧延機で板厚約 0.4mm (冷間圧延率約 80%) にした。この鋼板を 5×20mm の形状に切断した後、超高真空排気装置に接続した赤外線加熱装置に入れて、0~900°C の温度で 1 時間熱処理した後、徐冷した。また、200°C、400°C、700°C では、熱処理時間を 0.6~600min と変化させた。このようにして、冷間加工後の熱処理条件の異なる種々の試料を作製して、その試料の組織を調べた。

Table 1 Chemical composition of 9Cr-1Mo steel specimen used in the present work .

Cr	Mo	C	N	P	S	Ni	Si	Mn	Nb	Al
8.48	0.88	0.096	0.05	0.007	0.002	0.05	0.28	0.44	0.076	0.005

2.2 X線回折

X線回折にはフィリップス製試料水平型 X線回折装置を用いた。Cu ターゲット管球を用い、管電圧 40kV、管電流 30mA で X線回折図形を測定した。この X線回折図形において、相と析出物を同定するとともに、比較的高角度側に出現する回折ピークに注目して、その回折角から格子定数を、半価幅から転位密度を検討した。また、X線回折図形の解析の際には、装置に付属のソフトを利用した。

2.3 マイクロビッカース硬さ試験

試料の硬さ試験にはアカシ製超微小荷重マイクロビッカース硬さ試験機を用いた。硬さ測定条件としての負荷荷重は 25g、荷重負荷時間は 15s とした。

2.4 走査電子顕微鏡による組織観察

試料の組織を調べるために、試料を樹脂に埋め込んだ後、それをベルトサンダー、エメリー紙、バフで研磨して、試料表面を鏡面にした後、化学研磨液 (過酸化水素水 80cc、水 15cc、フッ化水素酸 5cc の混合液) でエッチングした。この表面を高分解能走査電子顕微鏡 (日本電子製 JSM7001F) で観察した。

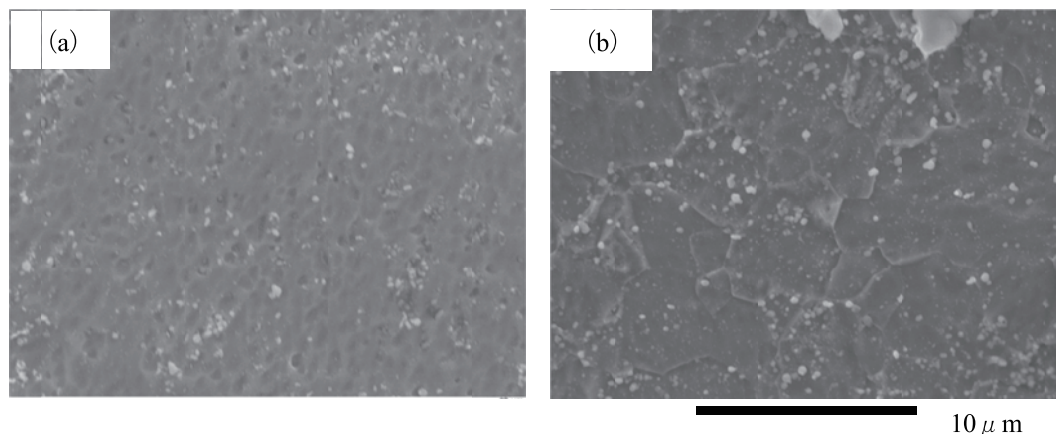


Fig.1 Scanning electron micrographs showing the structures of the cold-rolled 9Cr-1Mo steel specimen (a) and the structure of the specimen heat-treated at 700°C (b).

3. 実験結果および考察

3.1 熱処理温度の異なる試料での組織観察

冷間圧延後、熱処理していない試料と、700°Cで熱処理した試料の組織を走査電子顕微鏡で観察した結果を Fig.1 に示す。冷間圧延し、熱処理していない試料では、結晶粒径が約 1 μm で、比較的小さいことがわかる。また、粒径 1 μm 以下の小さな析出物の存在が認められる。一方、700°Cで熱処理した試料では、結晶粒径が数 μm に成長している。また、いくつかの大きな析出物の存在も認められるようになる。これらのように、本研究で用いた 9Cr-1Mo 鋼試料では、析出物が存在することと、結晶粒と析出物の粒径が高温での熱処理によって大きくなることが分かる。Table 1 に示した試料の化学成分からすれば、それらの析出物は炭化物(クロム炭化物(Cr_{23}C_6 , Cr_7C_3), セメントナイト(Fe_3C)など)と推測される。

3.2 熱処理温度の異なる試料での硬さ測定

冷間圧延した熱処理前の試料のマイクロビッカース硬さ(HV)は HV340 であった。これを 100~900°Cで熱処理して HV の変化を調べた結果を Fig.2 に示す。100~500°Cの低温での熱処理では、熱処理温度が高温になると僅かに HV は増加し、500°Cで熱処理した試料では HV360 になる。熱処理温度が 500°C以上になると HV は急減し、700~800°Cで極小値 HV160 を示す。しかしながら、900°Cで熱処理をすると HV が急増して、HV350 になった。これらのように、熱処理に伴って HV は複雑に変化する。この HV の熱処理温度依存性から、再結晶温度が 500~700°Cであることが分かる。従って、500°C以下の低温での熱処理では、転位密度はあまり変化しないことになる。また、900°Cでの熱処理に伴う HV の急増は熱処理に伴うマルテンサイト変態に起因する⁶⁾。

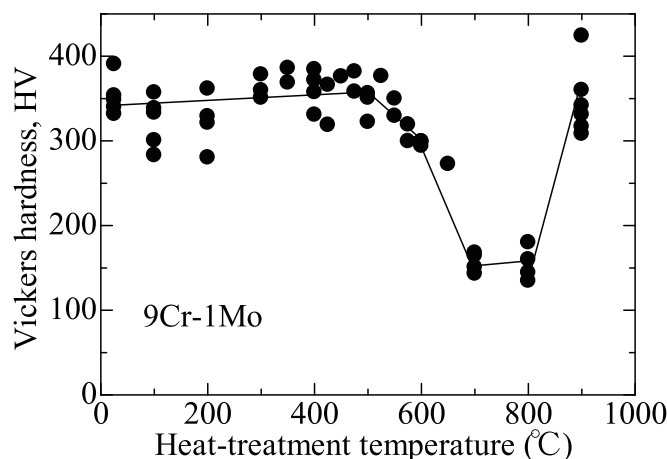


Fig.2 Vickers hardness, HV, measured for the 9Cr-1Mo steel specimen before heat-treatment and the specimens heat-treated at 100-900°C.

3.3 熱処理温度の異なる試料での X線回折図形の測定

冷間圧延後、熱処理していない試料と、800°Cで熱処理した試料の X線回折図形を Fig.3 に示す。これら 2 種類の試料はともに、ほぼ α 相単相である。また、顕微鏡観察では析出物の存在が認められたが、X線回折図形の測定からは析出物を検出できない。

このような X線回折図形において、回折ピークの幅に注目すると、熱処理温度が高温になるとともに回折ピークの幅が小さくなっているように見える。そこで、回折ピークの幅(半価幅)を測定することにして、 2θ が 82° 付近の α (211)ピークを高精度に測定した。熱処理前の試料と 800°Cで熱処理した試料における α (211)ピークの X線回折図形を Fig.4 に示す。熱処理前の試料で測定された X線回折ピークは幅の広いピークであり、高温で熱処理すると、ピークの幅が狭くなって、2つに分離することが分かる。

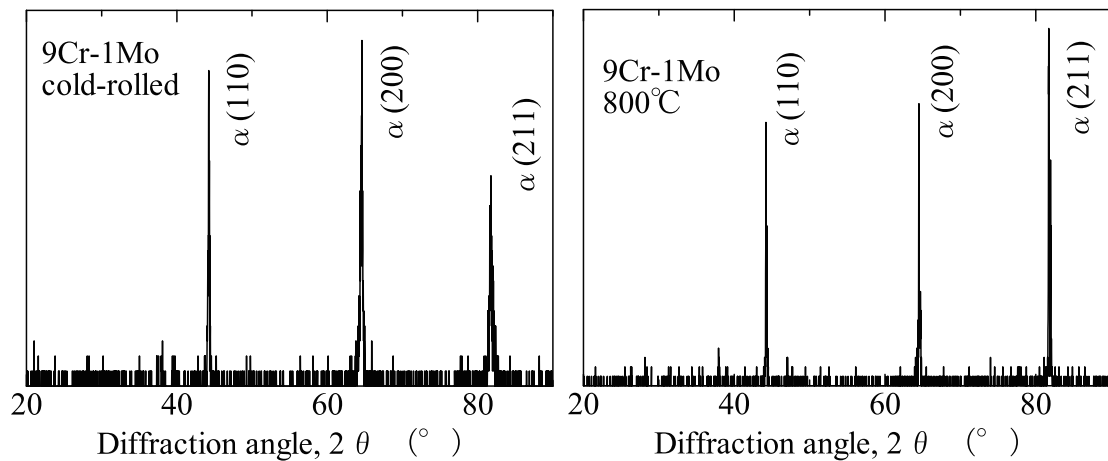


Fig.3 X-ray diffraction profiles measured for the 9Cr-1Mo steel specimen before heat-treatment and the specimens heat-treated at 800°C.

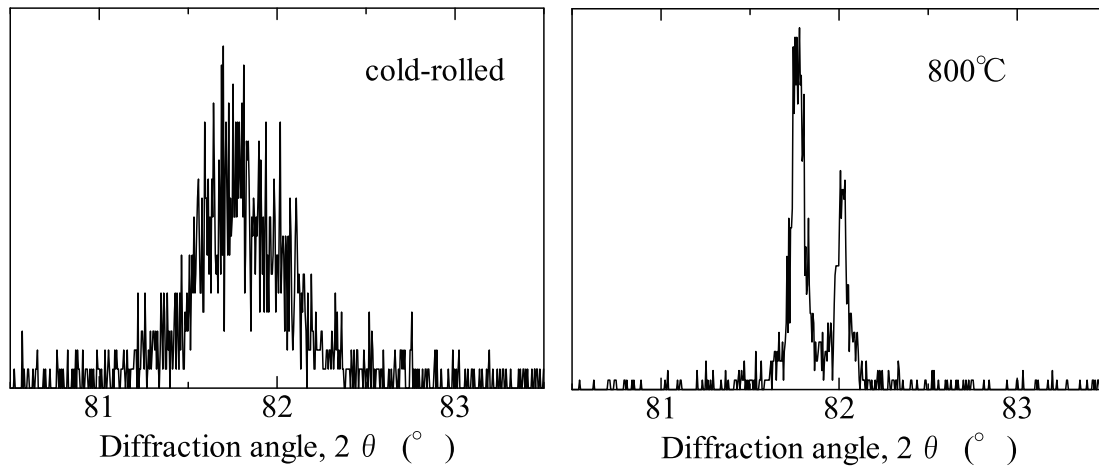


Fig.4 X-ray diffraction profiles of the $\alpha(211)$ peak measured for the 9Cr-1Mo steel specimens before heat-treatment and the specimens heat-treated at 800°C.

Fig.4 に示した $\alpha(211)$ X線回折ピーク近傍の X線回折図形などを解析して求めた回折ピークの半価幅と試料の熱処理温度との関係を Fig.5 に示す. この結果から, 200°C以下の熱処理では, 半価幅はあまり変化しないが, 200~300°Cと 500°C以上で減少する. また 700~800°Cでほぼ一定となり, 900°Cになると急増することが分かる. X線回折ピークの幅は結晶粒の大きさや結晶粒内の内部ひずみ(転位密度)に関係して, 結晶粒が小さくなるほど, また転位密度が大きくなるほど回折ピークの幅が大きくなることが知られている⁽⁷⁾. これらと Fig.2 に示した HV の熱処理温度依存性とを考慮しながら Fig.5 の結果を見ると, 500~700°Cの再結晶温度で内部ひずみが解消されると, HV, X線回折ピークの半価幅ともに大きく減少することが分かる. また, 再結晶温度以下の 200~300°Cでも X線回折ピークの半価幅が減少することが分かる. このことから, 200°C以上に加熱すると転位近傍の応力場の緩和が起こるものと判断される.

Fig.4 に示した $\alpha(211)$ X線回折ピーク近傍の X線回折図形などを解析して, 回折ピークのピーク位置(回折角)を求め, それから格子定数を算出した. その格子定数と熱処理温度の関係を Fig.6 に示す. この図において, 800°Cまでの領域では格子定数の変化は認められない.

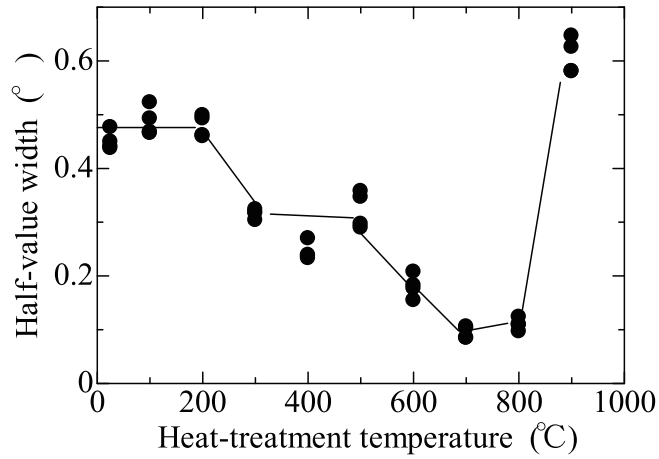


Fig.5 Half-value width of the α (211) peak measured for the 9Cr-1Mo steel specimen before heat-treatment and the specimens heat-treated at 100-900°C.

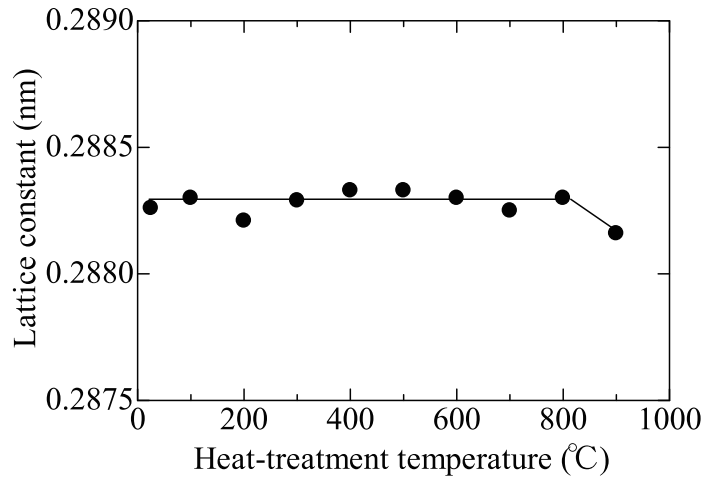


Fig.6 Lattice constant measured for the 9Cr-1Mo steel specimen before heat-treatment and the specimens heat-treated at 100-900°C.

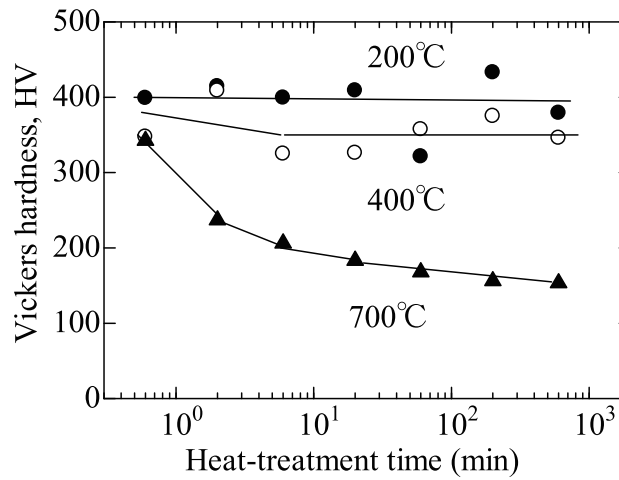


Fig.7 Aging time dependence of Vickers hardness, HV, of the 9Cr-1Mo steel specimens heat-treated at 200, 400, 700°C.

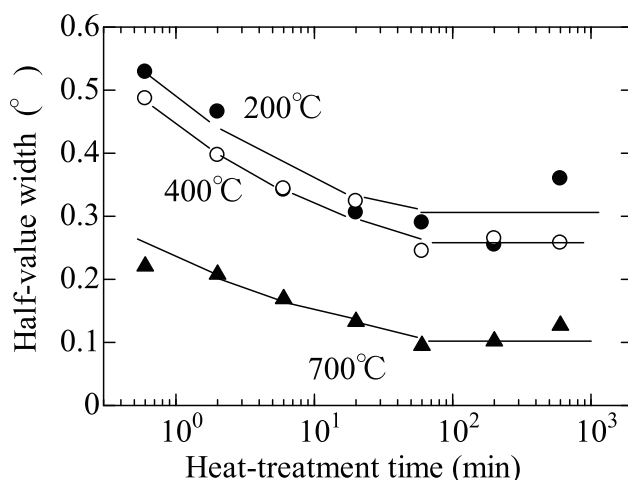


Fig.8 Aging time dependence of the half-value width of α (211) X-ray diffraction peak of the 9Cr-1Mo steel specimens heat-treated at 200, 400, 700°C.

3.4 時効に伴う X線回折ピークの半価幅と硬さの変化

Fig.2 と Fig.5 において、硬さと X線回折ピークの半価幅が特徴的な値を示す熱処理温度 200°C, 400°C, 700°C において、熱処理時間を変えてそれらの時効時間依存性を調べた。その結果を Fig.7, Fig.8 に示す。200°C の低温で熱処理した場合には、硬さ値はほぼ一定であるが半価幅は大きく減少する。700°C の高温で熱処理した場合には、硬さ値、半価幅ともに減少する。このように、熱処理に伴う硬さ値と半価幅の変化は同時には起こらないことから、試料に含まれる炭素などの侵入型不純物原子の影響によって試料内部の組織と内部エネルギーが複雑に変化することが示唆される。

4. 結 論

次世代の高速増殖炉用材料として検討されている 9Cr-1Mo 鋼を高温で放置した際の組織変化を組織観察、硬さ測定、X線回折図形の測定から調べた。これらの実験方法から次の結果を得た。

(1) 本研究で用いた 9Cr-1Mo 鋼の冷間圧延材には、炭化物と推測される析出物が存在する。また、結晶粒と析出物の粒径が 700°C の高温での熱処理によって大きくなった。

(2) 冷間圧延後の 9Cr-1Mo 鋼試料を熱処理すると、100~500°C の温度領域でわずかに HV が上昇する。これは、試料に含まれる炭素などの侵入型不純物原子が転位近傍に拡散して、転位が固着されるためである。また、500°C 以上の熱処理で HV の値は急減する。これは、回復・再結晶に伴う転位の再配列（転位近傍の応力場の緩和）と転位密度の減少によるものである。さらに、900°C で熱処理すると HV が大きくなるが、これはマルテンサイト変態に起因する。

(3) X線回折ピークの半価幅は、200°C 以下の熱処理では、あまり変化しない。200~300°C ではわずかに減少するが、これは転位近傍の応力場の緩和のためである。500°C 以上で熱処理すると、回復・再結晶に伴う転位密度の減少が起こり、半価幅は大きく減少する。900°C になるとマルテンサイト変態が起こり、半価幅が急増する。

(4) 格子定数と熱処理温度の関係を調べたが、800°C までの低温では格子定数の変化は認められなかった。

(5) 次世代の高速増殖炉での運転温度と想定されている約 550°C に 9Cr-1Mo 鋼を長時間放置すると、硬さと X線回折ピークの半価幅が減少することが分かった。また、それらの原因は、侵入型不純物の拡散による転位近傍の応力場の緩和と、転位密度の減少にある。

謝 辞

本研究の一部は、特別会計に関する法律（エネルギー対策特別会計）に基づく文部科学省からの受託事業として、福井工業大学が福井大学から再委託されて実施した平成 22～24 年度「「もんじゅ」における高速増殖炉の実用化のための中核的研究開発」の成果である。また、福井大学附属国際原子力工学研究所福元謙一教授には多くの指導と貴重なご意見を賜り、深く謝意を表す。

文 献

- (1) 若井隆純, 井上賢紀, 浅山泰高, “Cr フェライト系耐熱鋼の開発-高速増殖炉の実用化に向けて-”, 金属, Vol.78, No.12 (2008), pp.1160-1167.
- (2) 本郷宏通, 田淵正明, 李永奎, “Mod.9Cr - 1Mo 鋼溶接継手のクリープ損傷挙動材料”, Vol.58, No.2 (2009), pp.101-107.
- (3) 高橋由起夫, “改良 9Cr - 1Mo 鋼の多軸応力下でのクリープ破壊挙動とそのモデル化”, 材料, Vol.58, No.2 (2009), pp.115-121.
- (4) Raj B., Choudhary B. K., “A perspective on creep and fatigue issues in sodium cooled fast reactors”, Trans. Indian Inst. Met., Vol.63, No.2/3, (2010), pp.75-84.
- (5) 打越二蘭, 図解 機械材料, 第 3 版(2001), pp.27-29, 東京電機大学出版局.
- (6) 笹原雅哉, “高速増殖炉用 9Cr-1Mo 鋼の組織評価への水素分析の応用”, 平成 23 年度福井工業大学大学院工学研究科修士論文, (2012), pp.12-16.
- (7) 松村源太郎 訳, カリティ X線回折要論, 新版(1991), pp.260-266, アグネ.

(平成 26 年 3 月 31 日受理)