低放射化フェライト鋼の介在物形成に及ぼすTiの影響

澤 島 篤 司^{1,*} 谷 川 博 康² 芝 清 之² 榎 本 正 人³

¹茨城大学理工学研究科

²日本原子力研究開発機構

³茨城大学工学部マテリアル工学科

J. Japan Inst. Metals, Vol. 71, No. 2 (2007), pp. 244-248

© 2007 The Japan Institute of Metals

Influence of Ti on Inclusion Formation of Reduced Activation Ferritic/Martensitic Steels

Atsushi Sawahata^{1,*}, Hiroyasu Tanigawa², Kiyoyuki Shiba² and Masato Enomoto³

¹Graduate School of Science and Engineering, Ibaraki University, Hitachi 316-8511

²Japan Atomic Energy Agency, Tokai 319-1195

³Department of Materials Science, Faculty of Engineering, Ibaraki University, Hitachi 316-8511

Reduced activation ferritic/martensitic steels (RAFs), such as F82H (Fe-8Cr-2W-0.2V-0.04Ta-0.1C), are the leading candidates for structural materials of fusion reactors, and it is essential for the development of RAFs to assure its good for fusion application. In this study, the influence of Ti on impact property was studied based on microstructural analyses and charpy impact tests which were performed in general-purity F82H (0.004Ti-0.0060N) and high-purity F82H (<0.001Ti-0.0014N). In general-purity F82H, its impact property around DBTT showed both 100% brittle fracture and brittle-ductile, and this tendency did not appear in high-purity F82H. SEM observation on those brittle fracture surfaces of general-purity F82H revealed the presence of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ta(V, Ti)O}$ composite oxides at the fracture initiation point. The size distribution analyses of oxides indicate that the complex oxide in general-purity F82H showed a higher number density than in high-purity F82H. In addition to this, EDS analyses showed that complex oxides in general-purity F82H had a strong peak of Ti, but they were not detected in the oxides in high-purity F82H. These results suggest that Ti has a significant influence on the formation of oxides, which in turn affects impact property.

(Received October, 13, 2006; Accepted December 28, 2006)

Keywords: reduced activation ferritic/martensitic steels, microstructural analyses, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ta(V, Ti)O}$ complex oxide, general-purity F82H, high-purity F82H

1. 緒 言

低放射化フェライト鋼は核融合実証炉の第一候補構造材料として研究が進められている¹⁾。低放射化フェライト鋼は、フェライト/マルテンサイト系耐熱鋼(T91等)の主要成分のうち、長寿命核種となる元素(Mo, Nb等)を、核変換しにくい、あるいは短寿命核種にしかない元素(W, Ta)に置換することで、放射化のレベルが低く、減衰が比較的速くなるように改質した構造用鋼である²⁾。このうち、日本原子力研究所(現:日本原子力研究開発機構)とNKK(現JFE)が共同開発した低放射化フェライト鋼がF82H(Fe-8Cr-2W-V-Ta)である³⁻⁵⁾。

低放射化フェライト鋼F82Hの研究は、二国間あるいは多国間の国際協力により行われており、なかでも国際エネルギー機関(International Energy Agency: IEA)の低放射化フェライト鋼ワーキンググループを中心に進められた国際協力研究では、F82Hの大型溶解材(IEAヒート材)が溶製され、

各国で非照射および照射特性についての試験(IEAラウンドロビン)が大規模に行われている。これらの研究を通して、低放射化フェライト鋼は良好な耐スウェリング性を示すなど⁶⁾、優れた特性を示す一方で、400℃未満で照射を受けた場合には、照射による延性脆性遷移温度(DBTT)の上昇を抑制することが課題となることが明らかになっている⁷⁾。

本来ならTaはNaCl型の強化炭化物であるMX(TaC)を形成することによる耐熱性、靱性の向上が見込まれていた。しかし、大型溶解により製造されたIEAヒート材(以下、F82H-IEA鋼)では、TaはMXを形成せずに酸素と結合し、酸化物を形成しているということが明らかになってきており、これがF82H-IEA鋼における新たな問題点となっている。さらに、脱酸剤として添加していたAlが $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ta(Ti, V)O}$ 複合酸化物を形成し、破壊の基点に存在していることが確認されたことから⁸⁾、これらが靱性に影響を与えている可能性が大きいといえる。

一方、不純物元素であるTi, Nを測定限界以下まで抑制することにより衝撃特性が改善出来ることが明らかになっている⁹⁾。しかしながら、衝撃特性の改善の要因について、微細組織解析による論議はされてこなかった。このような状況か

*茨城大学大学院生(Graduate Student, Ibaraki University)

Table 1 Chemical composition of F82H studied (mass%).

Steels	Cr	W	V	Ta	C	Ti	N	Si	Mn	B	P	S
F82H-IEA	8.0	2.0	0.20	0.020	0.1	0.004	0.0060	0.1	0.1	0.0002	0.003	0.001
High purity	8.0	2.0	0.20	0.040	0.1	<0.001	0.0014	0.1	0.1	0.0004	0.005	0.001
General purity	8.0	2.0	0.20	0.046	0.1	0.004	0.0071	0.1	0.1	0.0004	0.005	0.001

ら、酸化物形成と衝撃特性の関係を調査することは重要であると考えられる。

よって本報では、Ti 元素が衝撃特性および、介在物形成に与える影響について、シャルピー衝撃試験と、ミクロ組織観察より検討を行った。

2. 供試材および実験方法

2.1 供試材

供試材には、低放射化フェライト/マルテンサイト鋼 (RAFs) F82H-IEA (Fe-8Cr-2W-0.2V-0.04Ta-0.1C) の組成から、靱性向上と誘導放射能低減のために Ti と N の組成を可能な限り低減した高純度 F82H 鋼 (<0.001Ti-0.0014N) と、F82H-IEA に近い組成を有する一般純度 F82H 鋼 (0.004Ti-0.0071N) である。それらの組成を Table 1 に示す。

2.2 シャルピー衝撃試験

本研究におけるシャルピー衝撃試験に用いた試験片の形状は、ハーフサイズの 2 mmV ノッチシャルピー試験片 (55L × 5w × 10t) を用いた。また、比較のために参考にした過去に実施されたシャルピー試験の試験片は、フルサイズ 2 mmV ノッチシャルピー試験片 (55L × 10w × 10t) である⁹⁾。

Fig. 1 Positions of V-notches and specimens of Charpy impact tests in the matrix. Positions of V-notches are (a) L-s and (b) L-T.

それら試験片のノッチの向きおよび試験片採取位置を Fig. 1 に示す。本研究に使用した試験片は供試材の板厚の中心部分から採取し、ノッチの向きは L-s 方向 (板厚方向) で、過去に実施した試験片のノッチの向きは L-T 方向 (圧延方向に対し垂直方向) である。試験終了後、遷移温度付近の試験片について、FE-SEM および EDS 分析により破断面組織解析を行った。

2.3 ミクロ組織観察

試験片の表面を #2000 までエメリー紙で湿式研磨および 0.06 μm の Al₂O₃ 粉末を用いたバフ研磨を施し鏡面に仕上げた。それらの析出介在物を分解せずに金属マトリックスだけ溶解し、析出介在物を抽出できる SPEED Method (定電位電解エッチング法) にてクーロン量 2.5 × 10⁴ C/m²、電位 -200 mV と設定し、電解液はアセチルアセトン (C₅H₈O₂) + テトラメチルアンモニウムクロライド ((CH₃)₄N⁺Cl⁻) + メチルアルコール (CH₃OH) を用いエッチングを施した。

ミクロ組織観察は、主に板厚の中央付近を対象に Ta 酸化物と Al₂O₃-Ta (Ti, V)O 複合酸化物 (以下、複合酸化物とする) の観察を行った。後方散乱電子 (Back Scattered Electron: BSE) モードでは原子量の大きい原子が強いコントラスト (白く光る) を示すことから、原子量の大きな Ta (180.9) を含む介在物を特定し、EDS 分析により個々の介在物の化学組成分析を行った。

3. 結果および考察

3.1 吸収エネルギー曲線

シャルピー衝撃試験によって得られた一般純度 F82H 鋼と高純度 F82H 鋼の吸収エネルギー曲線を Fig. 2(a), (b) に示す。ここで、本研究において実施した L-s 方向の吸収エネルギー値が、過去に実施した L-T 方向の試験と比べて小

Fig. 2 Relationship between test temperature and absorbed energy in the previous report⁹⁾ and present work. (a) General purity F82H, (b) High purity F82H.

Fig. 3 SEM micrographs of fracture surface of general purity F82H steel. (a) and (b) are the area of brittle fracture at -80°C , (d) and (e) are the area of brittle fracture at -70°C , and (g) and (h) are the area of ductile fracture observed at -80°C . (c) and (f) are the EDS spectra of inclusions (arrowed) at the surface fractured at -80°C and -70°C , respectively. $1\text{ eV} = 1.60218 \times 10^{-19}\text{ J}$.

Fig. 4 SEM micrographs of (a) general purity, and (b) high purity F82H steel. (c) and (d) are the enlarged view of the square in (a) and (b), respectively.

さくなっているのは、試験片の幅がフルサイズ(10 mm)からハーフサイズ(5 mm)になったためである。

一般純度 F82H 鋼の L-s 方向の吸収エネルギーの遷移温度は、L-T 方向よりも低温側になったが、L-s 方向の遷移温度付近で吸収エネルギーの値にバラツキがみられた。一方、高純度 F82H 鋼では、一般純度 F82H 鋼の結果とは異

なり、バラツキも少なく遷移温度の値はほとんど変わらなかった。

3.2 破断面観察

一般純度 F82H 鋼のシャルピー衝撃試験の結果から、特に遷移温度付近でバラツキの見られた、 -80°C 、 -70°C の脆

Fig. 5 Size distribution of inclusions in (a) general purity, and (b) high purity F82H steel.

Fig. 6 SEM micrographs of composite inclusions observed in (a) general purity and (c) high purity F82H steel. (b) and (d) are EDS spectra taken from the arrowed portion of the inclusions in (a) and (c), respectively. $1 \text{ eV} = 1.60218 \times 10^{-19} \text{ J}$.

性破壊および、 -80°C の延性破壊された試験片について破断面観察を行った結果を Fig. 3(a)～(h)に示す。脆性破壊した試験片については、 -80°C 、 -70°C のいずれから破壊の基点に介在物が観察され、EDS 分析によりそれらの介在物は複合酸化物であることが確認された。一方、延性破壊された試験片からは、そのような酸化物は観察されなかった。これらのことから、複合酸化物が衝撃特性に影響を与えていることが確認された。

3.3 ミクロ組織観察

一般純度 F82H 鋼と高純度 F82H 鋼の母材の板厚中央付近を観察したミクロ組織を Fig. 4(a)～(d)に示す。白く見える点は Ta を含む酸化物であり、破壊の基点で観察された複合酸化物以外に、 Al_2O_3 を含まない Ta 酸化物も観察された。

一般純度 F82H 鋼には $2\sim 3 \mu\text{m}$ 程度の複合酸化物が分布し、高純度 F82H 鋼には $1 \mu\text{m}$ 以下の Ta 酸化物が分布しているのが確認された。いずれの鋼も介在物は一様に分布しておらず、バラついていた。

Fig. 5(a), (b)にそれら酸化物のサイズ分布を示す。一般純度 F82H 鋼には複合酸化物が多く、高純度 F82H 鋼には微細な Ta 酸化物が数多く分布していることが明らかになった。すなわち、高純度化することにより複合酸化物が減少し、Ta 酸化物が増加するということが確認された。

遷移温度付近での低靱性の破壊基点に複合酸化物が観察されたこと、複合酸化物が多く存在し且つ一様に分布していなかったことを考慮に入れると、複合酸化物のバラツキがシャルピー衝撃値に影響を及ぼしていたのではないかと考えられる。

Fig. 6(a)~(d)に複合酸化物の SEM 写真と EDS 分析結果を示す. 一般純度 F82H 鋼中の酸化物は Ti の EDS ピークが強いが, 高純度 F82H 鋼中の酸化物は Ti の EDS ピークがほとんど無かった.

よって, Ti を低減した鋼では複合酸化物が少なかったことを考えると, Ti は複合酸化物形成に強い影響があるということが考えられた.

4. 結 言

低放射化フェライト/マルテンサイト鋼(RAFs)F82H-IEA から, 靱性向上と誘導放射能低減ために Ti, N の組成を可能な限り低減した高純度 F82H 鋼($<0.001\text{Ti}-0.0014\text{N}$)と, F82H-IEA に近い組成を有する一般純度 F82H 鋼($0.004\text{Ti}-0.0071\text{N}$)を用い, これらの(Ti, N)不純物元素が介在物形成と衝撃特性に及ぼす影響を調査した. シャルピー衝撃試験と母材の微細組織観察から介在物の分布測定, および EDS 分析から以下のことが判明した.

(1) 一般純度 F82H 鋼の低靱性で脆性破壊した破壊の基点に, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ta(V, Ti)O}$ 複合酸化物が存在した.

(2) 一般純度 F82H 鋼には, $2\sim 3\text{ }\mu\text{m}$ 程度の複合酸化物が多く分布していた. 高純度化することで複合酸化物は減少

し, $1\text{ }\mu\text{m}$ 以下の Ta 酸化物が多く形成されるようになる.

(3) 一般純度 F82H 鋼の酸化物中には, より多くの Ti が含まれていたが, 高純度 F82H 鋼の酸化物には Ti はほとんど含まれていない. よって, Ti は複合酸化物形成に影響を及ぼしていると考えられた.

(4) 以上のことから, 低放射化フェライト/マルテンサイト鋼にとって不純物元素である Ti を可能な限り低減することは, 衝撃特性の改善には有効な手段であると考えられた.

文 献

- 1) A. Koyama, Y. Kohno, K. Asakura and H. Kayano: J. Nucl. Mater. **212-215** (1994) 684.
- 2) K. Shiba and A. Hishinuma: J. Nucl. Mater. **283-287** (2000) 474.
- 3) H. Hayakawa, A. Yoshitake, M. Tamura, S. Natsume, A. Gotoh and A. Hishinuma: J. Nucl. Mater. **179-181** (1991) 693-696.
- 4) M. Tamura, H. Hayakawa, M. Tanimura, A. Hishinuma and T. Kondo: J. Nucl. Mater. **141-143** (1986) 1067.
- 5) N. Yamanouchi, M. Tamura, H. Hayakawa, A. Hishinuma and T. Kondo: J. Nucl. Mater. **191-194** (1992) 822.
- 6) D. S. Gelles: J. Nucl. Mater. **104** (1981) 975-979.
- 7) A. Kohyama, A. Hishinuma, D. S. Gelles, R. L. Klueh, W. Dieth and K. Ehrlich: J. Nucl. Mater. **233-237** (1996) 138.
- 8) H. Tanigawa, A. Sawahata, M. A. Sokolov, R. L. Klueh and A. Kohyama: Mater. Trans., JIM (submitted to).
- 9) K. Shiba, M. Enoda and S. Jitukawa: J. Nucl. Mater. **329** (2004) 243-247.