

(論文)

高Crフェライト系耐熱鋼溶接金属におけるクリープ特性および靱性に及ぼすV, Nb, Tiの影響

Effects of V, Nb and Ti on Creep Property and Toughness of Weld Metals for High Cr Ferritic Heat Resisting Steels



畑野 等*
Hitoshi HATANO



村上俊夫*
Toshio MURAKAMI



佐藤統宣**
Munenobu SATO



中川 武***
Takeshi NAKAGAWA



後藤明信****
Akinobu GOTOH

The effects of V, Nb and Ti on the creep property and the toughness of weld metals for high Cr ferritic heat resisting steels were investigated. It was clarified that the addition of Nb improves the balance between the creep property and toughness more than the addition of V and Ti. The changes of the properties due to V, Nb and Ti could be explained by changes in the morphology of MX. In addition the changes in morphology of MX could be explained by changes of driving force and grain growth kinetics.

まえばき = 地球温暖化防止のため、温室効果ガスの削減が人類の喫緊の課題である。削減対象となる温室効果ガスは二酸化炭素、メタンなど6種類あるが、日本では排出割合の90%以上を占める二酸化炭素の削減が重要である。特に火力発電分野での二酸化炭素の排出量が多いことから、発電効率の向上による二酸化炭素排出量の削減は、日本におけるエネルギー政策上の最も重要な技術課題の一つとなっている。火力発電のうち、蒸気タービンを用いたプラントの発電効率の向上には、ボイラから発電タービンに送り込まれる蒸気をより高温・高圧にすることが有効であるが、その実現には高温高圧下においても長時間安定して使用できる鉄鋼材料が必要である。

このような観点から、Crを9~12%程度添加した高Crフェライト系耐熱鋼が開発され、一層の高温・高圧化を目指して活発な研究が行われている^{1)~5)}。高Crフェライト系耐熱鋼は、Cr添加量を高めることで耐酸化性、耐クリープ特性を高め、高温・高圧化を可能とした材料であり、当社においてもすでに高Crフェライト系耐熱鋼用の溶接材料を実用化している。しかしながら、上記地球温暖化などの問題からさらなる高温・高圧化が求められており、そのニーズに対応できる溶接材料の開発には基礎的知見をもとにしたブレークスルーが必要となってきた。前述のとおり、高Crフェライト系耐熱鋼に関して多くの基礎的な研究が進められているが、それらのほとんどは母材に関するものであり、溶接材料の開発、実用化に際して重要となる溶接金属に関する基礎的な研究は少ないのが現状である⁶⁾⁷⁾。

一層の高温・高圧化のための高Crフェライト系耐熱鋼用溶接金属に対する最大の課題は、クリープ特性の改善である。クリープ特性の向上には母相の焼戻しマルテン

サイト組織の安定化¹⁾²⁾に加えて析出強化が重要であり、特に、V, Nbなどを添加した高Crフェライト系耐熱鋼においては、V, Nbを主な構成元素とするMX型炭窒化物(以下MXという)による析出強化が重要な役割を果たしている。母材中のMXに関しては多数の基礎的な研究³⁾⁴⁾が行われ、母材におけるV, Nbの最適成分の提案⁵⁾などもされるに至っている。しかしながら、溶接金属においてはMXの析出挙動に関する研究は少なく、その材料設計指針などは未解明のままとなっている。非常に遅い凝固速度に加え、焼入れ前にオーステナイト域に加熱保持される母材に対し、溶接金属は溶融状態から著しく速い速度で凝固・冷却されてマルテンサイト組織となるため、MXの析出挙動も母材とは大きく異なることが推測される。また、MXはマトリックスと整合析出することから靱性劣化の原因にもなりうると考えられ、溶接金属の性能を確保するうえでMXの析出形態の制御は非常に重要であると考えられる。

これらの背景のもと著者らは、高Crフェライト系耐熱鋼用溶接金属のクリープ特性改善のための基礎的な知見の獲得を目的として、MXの析出形態の観点からクリープ特性、靱性に与えるV, Nb, Tiの影響について研究した。ここでは、MXの主構成元素であるV, Nb, Tiがクリープ特性、靱性およびMXの析出形態に及ぼす影響と、クリープ特性、靱性の変化をMXの析出形態の変化から考察した結果について報告する。

1. 実験方法

V, NbおよびTi量を変化させた9%Cr鋼溶接金属に溶接後熱処理(Post Weld Heat Treatment, 以下PWHTという)を行い、クリープ特性および靱性を評価することに

*技術開発本部 材料研究所 **溶接カンパニー 技術開発部 ***溶接カンパニー 技術開発部(現:神鋼溶接サービス) ****溶接カンパニー 技術開発部(現:財工業所有権協力センター)

表 1 溶接金属の化学成分 (質量%)
Table 1 Chemical compositions of weld metals (mass%)

Weld metal	C	Si	Mn	Ni	Cr	Mo	W	V	Nb	Ti	N	O
V1	0.066	0.28	0.93	0.70	8.40	0.18	1.88	0.01	0.025	0.005	0.048	0.035
V2	0.068	0.29	0.91	0.70	8.63	0.18	1.93	0.11	0.029	0.005	0.049	0.036
V3	0.066	0.25	0.97	0.69	8.40	0.19	1.87	0.17	0.027	0.004	0.046	0.038
V4	0.073	0.29	0.90	0.67	8.72	0.21	1.83	0.18	0.027	<0.002	0.046	0.034
V5	0.070	0.28	0.98	0.69	8.68	0.18	1.89	0.18	0.032	0.004	0.048	0.036
V6	0.068	0.29	0.88	0.69	8.45	0.18	1.83	0.19	0.033	0.005	0.050	0.036
Nb1	0.072	0.32	0.88	0.65	8.60	0.20	1.68	0.18	<0.002	<0.002	0.045	0.031
Nb2	0.068	0.26	0.89	0.69	8.48	0.18	1.86	0.19	0.014	0.005	0.050	0.037
Nb3	0.075	0.28	0.89	0.67	8.78	0.21	1.76	0.18	0.057	<0.002	0.045	0.032
Ti1	0.073	0.30	0.97	0.67	8.56	0.18	1.93	0.19	0.035	0.008	0.051	0.028
Ti2	0.091	0.46	0.94	0.69	9.08	0.20	1.77	0.22	<0.002	0.020	0.046	0.033

表 2 開先形状および溶接条件
Table 2 Joint design and welding conditions

Joint design			Welding conditions				
Plate thickness (mm)	Groove angle (°)	Root gap (mm)	Welding position	Electrode size (mm)	Welding current (A)	Heat input (kJ/cm)	Preheat and interpass temp. (°C)
20	20	16	Flat	4.0	165	16~18	200~260

よって、各元素がクリープ特性、靱性に与える影響を調査した。溶接金属の化学成分を表 1 に示す。9%Cr-Mo-W 系において V3 を基準成分系とし、V 量を 0.01 ~ 0.22mass%、Nb 量を 0 ~ 0.057mass% および Ti 量を 0 ~ 0.020mass% まで変化させた溶接金属を、被覆アーク溶接法により作製し、供試材とした。表 2 に開先形状および溶接条件を示す。PWHT 条件は 740 × 8 時間とした。クリープ特性は、温度 650 °C、応力 123MPa でのクリープ破断時間、靱性は 0 °C におけるシャルビ吸収エネルギー (E_0) により評価した。

さらに、V、Nb、Ti が MX の析出形態に与える影響を調査するために、溶接まま (As welded) および PWHT 後のものについて透過型電子顕微鏡 (Transmission Electron Microscope, 以下 TEM という) を用いてカーボン抽出レプリカ法により、析出物の形態を調査した。また、光学顕微鏡を用いてミクロ組織の観察も行った。観察位置は、TEM 観察、光学顕微鏡観察ともに、後続パスによる熱影響を受けない溶接最終パスの中央部とした。

熱処理による析出物の析出量の変化についても調査した。溶接金属を電解抽出し、得られた残さの Cr、V、Nb 量を化学分析により測定することで析出量を求めた。さらに、熱力学計算ソフト Thermo-calc を用いて熱力学平衡計算も行った。

2. 結果

2.1 クリープ破断時間および靱性に及ぼす V、Nb、Ti 量の影響

図 1 にクリープ破断時間に及ぼす V 量の影響を、図 2 に靱性に及ぼす V 量の影響を示す。クリープ破断時間は

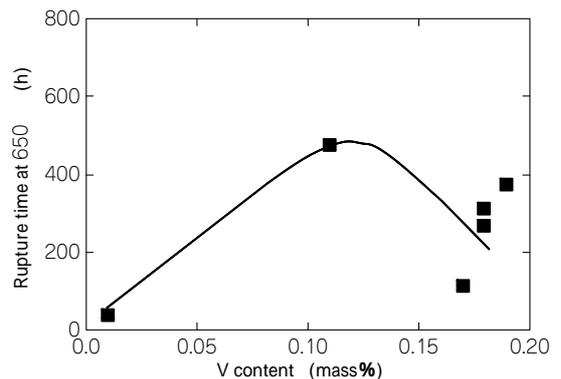


図 1 溶接金属のクリープ破断時間に与える V 量の影響 (σ = 123MPa)
Fig. 1 Effect of V content on rupture time of weld metals (σ = 123MPa)

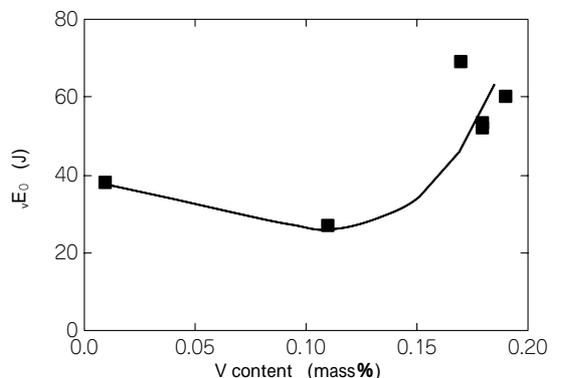


図 2 溶接金属の靱性に与える V 量の影響
Fig. 2 Effect of V content on toughness of weld metals

0.11mass%V で最大を示すが、靱性は逆に最小を示す。

図 3 にクリープ破断時間に及ぼす Nb 量の影響を、図 4 に靱性に及ぼす Nb 量の影響を示す。クリープ破断時

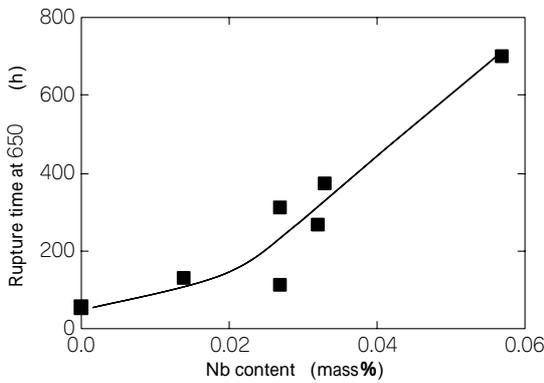


図3 溶接金属のクリーブ破断時間に与える Nb 量の影響 (σ = 123MPa)

Fig. 3 Effect of Nb content on rupture time of weld metals (σ = 123MPa)

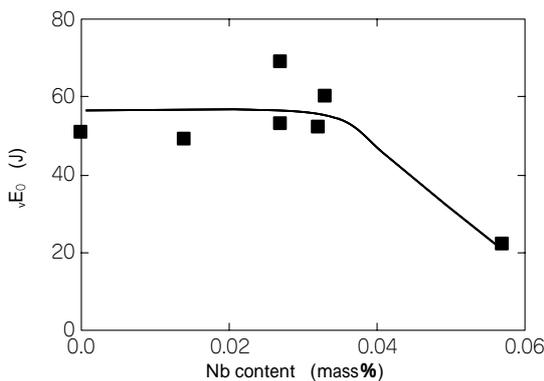


図4 溶接金属の靱性に与える Nb 量の影響

Fig. 4 Effect of Nb content on toughness of weld metals

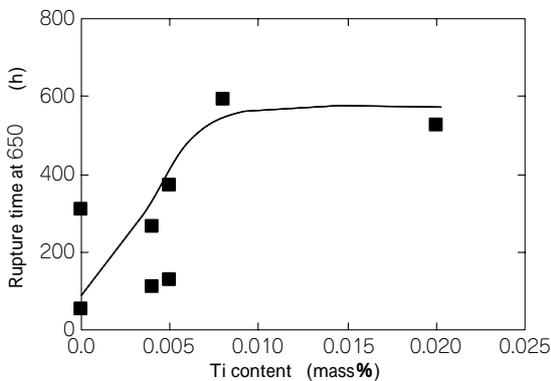


図5 溶接金属のクリーブ破断時間に与える Ti 量の影響 (σ = 123MPa)

Fig. 5 Effect of Ti content on rupture time of weld metals (σ = 123MPa)

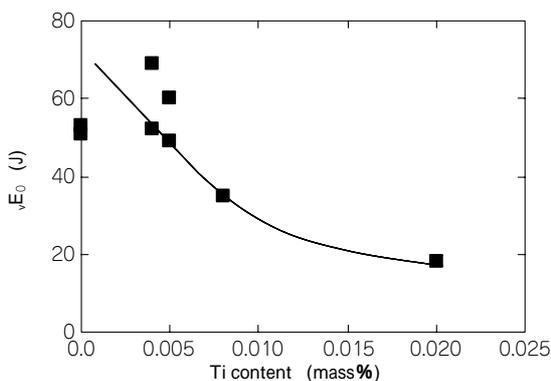


図6 溶接金属の靱性に与える Ti 量の影響

Fig. 6 Effect of Ti content on toughness of weld metals

間は Nb 量の増加とともに長くなり、靱性は 0.03mass% 以上で大きく劣化する。

図5にクリーブ破断時間に及ぼす Ti 量の影響を、図6に靱性に及ぼす Ti 量の影響を示す。0.010mass%の微量の Ti 添加によりクリーブ破断時間は大幅に改善されるが、一方、靱性は Ti 量の増加とともに大きく劣化する。

以上の結果から、V 量が 0.11mass%において、クリーブ破断時間は最大を示し、靱性は最小を示すが、Nb, Ti については添加量とともに、クリーブ破断時間は改善するものの、靱性は劣化することが明らかとなった。また本研究での検討範囲では、クリーブ破断時間と靱性とはほぼトレードオフの関係にあることがわかった。

2.2 溶接金属のマトリックス組織

図7に代表的な溶接金属(V1, V6, Nb3, Ti2)のPWHT後の光学顕微鏡組織を示す。光学顕微鏡像からはいずれも典型的な焼戻しマルテンサイト組織を示しており、V, Nb, Ti 量が変化しても溶接金属組織に大きな差異は見られていない。この結果から、V, Nb, Ti 量の変化によって生じるクリーブ特性の差異は、マトリックス組織の違いに起因するものではないと推察できる。

2.3 MXの析出形態に及ぼす保持時間の影響

図8に基準成分系溶接金属(V3)の溶接ままおよびPWHT後における析出物をTEMにより観察した結果を示す。溶接ままでは、酸化物の他にはマルテンサイトがオートテンパされ析出したと考えられる M_3C が一部観察されるのみで、他の析出物は観察されなかった。PWHT-2時間後には数nmの微細なMXが多量に析出するとともに、旧粒界およびラス境界と考えられる位置に数十nmの粗大な $M_{23}C_6$ が析出していた。PWHT-8時間後にはPWHT-2時間後に比べMXは針状に粗大化する傾向がみられたが、 $M_{23}C_6$ には大きな変化は見られなかった。MXは微細に析出するが、その後の粒成長が速いのに対し、 $M_{23}C_6$ は粗大に析出し、その後の粒成長は小さい。また、図8からPWHT-8時間後のMXの形態には、比較的微細で角状となっているものと針状に粗大化したものの2種類が存在することがわかった。エネルギー分

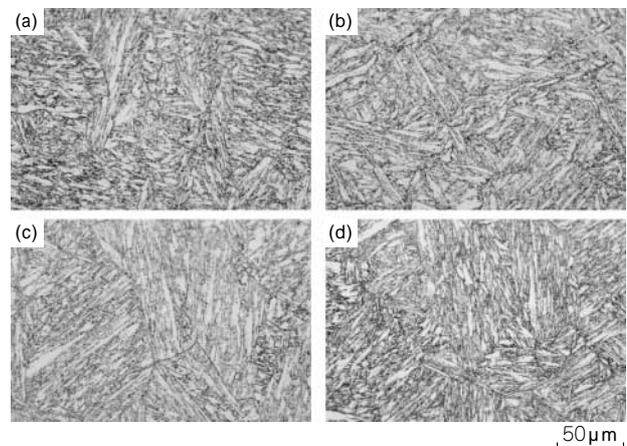


図7 PWHT後の溶接金属の光学顕微鏡像

(a)溶接金属 V1, (b)溶接金属 V6, (c)溶接金属 Nb3, (d)溶接金属 Ti2

Fig. 7 Optical microstructures of weld metals after PWHT (740 °C - 8h) (a)Weld metal V1, (b)Weld metal V6, (c)Weld metal Nb3, (d)Weld metal Ti2

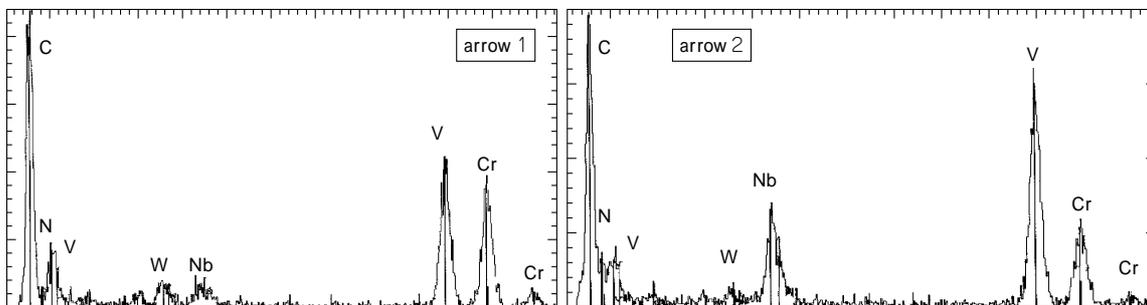
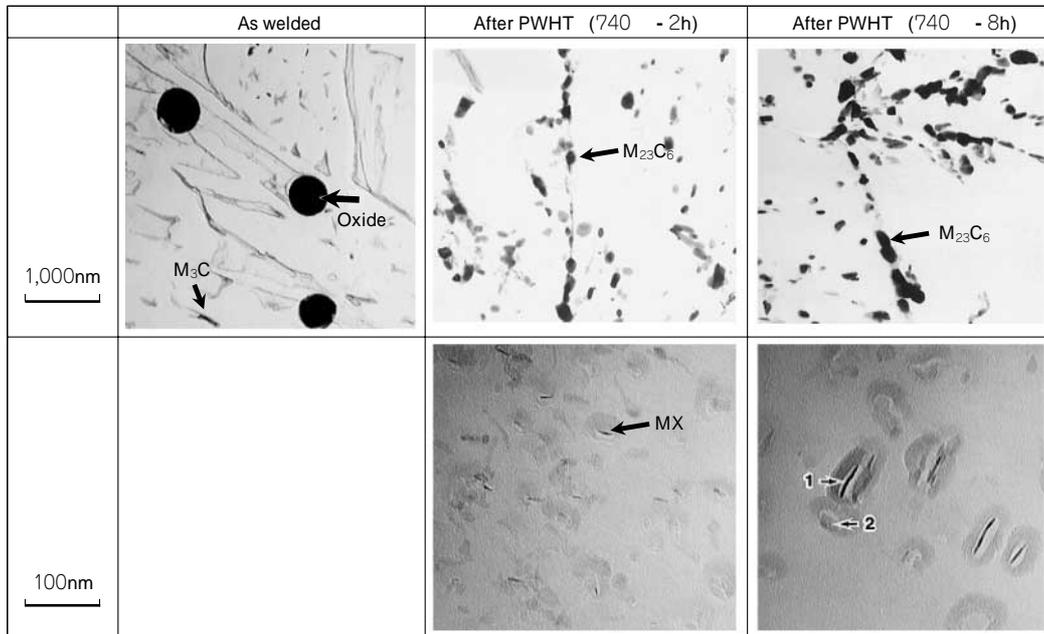


図8 基準成分系溶接金属における析出物の形態に及ぼす熱処理の影響と EDX 測定結果
 (溶接金属V3 : 0.07C - 0.3Si - 1Mn - 0.7Ni - 8.4Cr - 0.2Mo - 1.9W - 0.18V - 0.03Nb - 0Ti - 0.05N)
 Fig. 8 Effects of heat treatments on morphology of precipitates in standard weld metal and EDX spectrums of precipitates
 (Weld metal V3 : 0.07C - 0.3Si - 1Mn - 0.7Ni - 8.4Cr - 0.2Mo - 1.9W - 0.18V - 0.03Nb - 0Ti - 0.05N)

表3 Cr, V, Nb の析出量 (溶接金属 V6) (質量%)

Table 3 Precipitate content of Cr, V and Nb (weld metal V6)(mass%)

Conditions	Cr	V	Nb
As welded	0.061	0.004	0.002
After PWHT (740 - 2h)	1.400	0.100	0.018
After PWHT (740 - 8h)	1.400	0.100	0.020

散型 X 線分析 (Energy Dispersive X-Ray Spectrometer, 以下 EDX という) を用いて析出物中の化学成分の差を調査した結果を図 8 に合わせて示した。MX は V, Cr, Nb, W を含有するが、針状に粗大化した析出物中に比べ角状の微細な MX は Nb の含有割合が高い傾向を示すことがわかった。

$M_{23}C_6$ および MX の PWHT 保持による析出量の変化を調査するため、溶接金属 V6 の溶接まま、PWHT-2 時間後および PWHT-8 時間後の析出物の主要構成元素である Cr, V, Nb の析出量を調査した。その結果を表 3 に示す。溶接ままではいずれもほとんど析出していないが、PWHT-2 時間後には多量析出し、PWHT-8 時間ではあまり変化していない。このことから、 $M_{23}C_6$, MX は PWHT-2 時間ではほぼ析出を完了し、その後はオストワルド成長していると考えられる。

2.4 MX の析出形態に及ぼす V, Nb, Ti 量の影響

図 9 に Nb, Ti 添加が析出物の形態に及ぼす影響を TEM および EDX により調査した結果を示す。Nb-Ti 無添加材 (Nb1) は、PWHT-2 時間後に MX が針状に粗大化しており、8 時間後にはさらに著しく粗大化する。一方、Nb 添加材 (Nb3), Ti 添加材 (Ti2) はともに、MX は比較的微細である。Ti 添加材は、PWHT-2 時間後では非常に微細に析出するものの、PWHT-8 時間後では一部に針状に粗大化した MX が観察される (ただし、その大きさは Nb-Ti 無添加材に比べ微細である)。一方、Nb 添加材は PWHT-2 時間後までに微細に析出し、PWHT-8 時間後でも微細なままであり、Nb-Ti 無添加材、Ti 添加材で観察される針状の MX は観察されず、MX の形状はどれも角状である。この結果は、2.3 節での角状で微細な析出物が Nb を多く含有するという結果とよく対応している。

また、図 9 の EDX の結果から MX の構成元素が変化していることもわかる。Nb-Ti 無添加材では MX は V, Cr を主体としているのに対し、Nb 添加材は V, Cr に加え Nb も含有する。一方、Ti 添加材は、V, Cr を主体とし、Ti を含んでいない。このことから、Ti 添加材の MX は Ti を含まないか、あるいは含んでいても極微量であると考えられる。Ti は酸素および窒素との親和性が高いことが

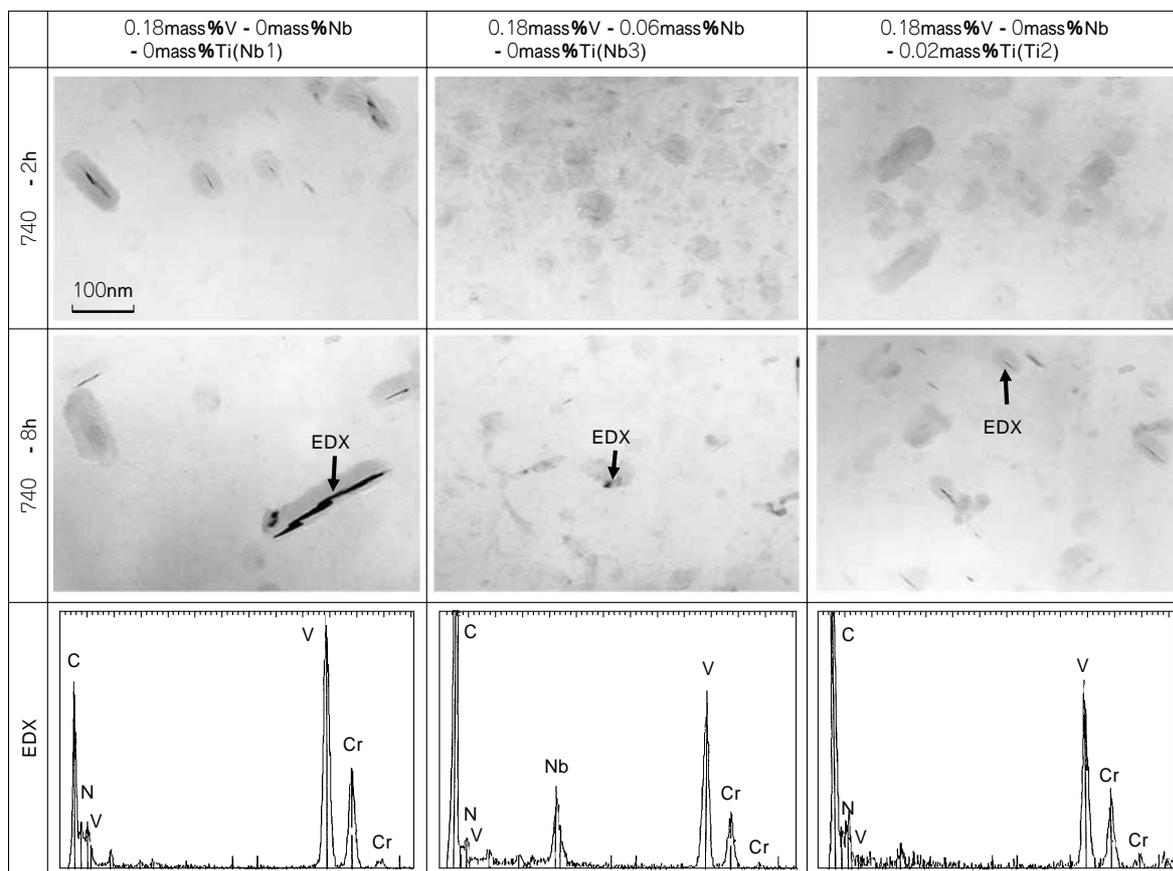


図9 PWHT 後の溶接金属における析出物の形態に及ぼす Nb, Ti の影響と EDX 測定結果
Fig. 9 Effects of Nb and Ti on morphology of precipitates in weld metals after PWHT and EDX spectrums of precipitates

ら溶接時に酸化物あるいは窒化物を形成している可能性があると考えられたため、0.020mass%Ti を含む溶接金属 (Ti2) の溶接まま材から電解抽出により残さを採取し、酸化物および窒化物として生成する Ti 量を求めた。その結果、0.008mass% が残さとして抽出された。溶接ままでは酸化物のみが生成しているという TEM 観察結果とあわせて考えると、0.020mass% の内、少なくとも 0.008mass% は酸化物あるいはその周囲に窒化物を形成しており、MX の析出に影響を与える有効 Ti 量は最大でもわずか 0.012mass% であるといえる。このため、MX 中の Ti 量も微量となり、EDX では検出できなかったものと考えられる。

以上の結果から、Nb-Ti 無添加材では PWHT-2 時間後に MX は比較的粗大となっており、その後の粒成長速度も速く、針状に粗大化することがわかった。また、Nb, Ti の添加はいずれも PWHT-2 時間後の MX のサイズを小さくする。特に Nb は、MX の形状を角状にするとともに、粒成長速度を大幅に低下させることが明らかとなった。

3. 考察

3.1 クリープ破断時間および靱性におよぼす析出物形態の影響

本研究の結果から、V, Nb, Ti 量の変化によりクリープ破断時間および靱性は変化することがわかった。これらの変化について MX の析出形態の観点から考察する。

まずクリープ破断時間と靱性とはほぼトレードオフの関係になっていることに関して考察する。低応力長時間

条件におけるクリープ破断は、析出強化、転位強化などにより強化された初期組織が、高温長時間、応力を加えられた状態となることで、析出物の粗大化、転位組織の回復により徐々に基底クリープ強度（母相本来の変形抵抗）に変化していく過程で生じると考えられている。低応力、長時間クリープになるほど析出物の粗大化、転位組織の回復の影響が大きくなるが、本研究で採用した高応力・短時間クリープの場合は、初期の高温降伏応力がクリープ破断時間に大きく影響を与えられられる。一方、靱性は、破壊応力が一定の場合、有効結晶粒径が大きいほど、また、降伏応力が高いほど低くなる。光学顕微鏡により観察した PWHT 後の溶接金属のマトリックス組織は、V, Nb, Ti 量が異なっても大きくは変化していなかった。そこで、有効結晶粒径も大きくは変化していないと仮定すると、降伏応力が靱性を支配すると推測され、材料間での靱性の変化は降伏応力の変化が支配的になっていると考えられる。また、室温での降伏応力と高温降伏応力は一般に相関がある。これらの理由により本研究の結果では、靱性とクリープ破断時間とはトレードオフの関係になっているものと考えられる。

一方、Nb はクリープ破断時間と靱性とのバランスを改善するといえる。クリープ破断時間と靱性のバランスを (クリープ破断時間) × (V_{E0}) と定義し、Nb 量との関係を図10に示した。V が添加されていない V1 と Ti が多量に添加されている Ti2 を除けば、0.04mass%Nb までは Nb 量の増加とともにクリープ破断時間・靱性バランスは改善される。これは、MX の析出物形態の変化から説

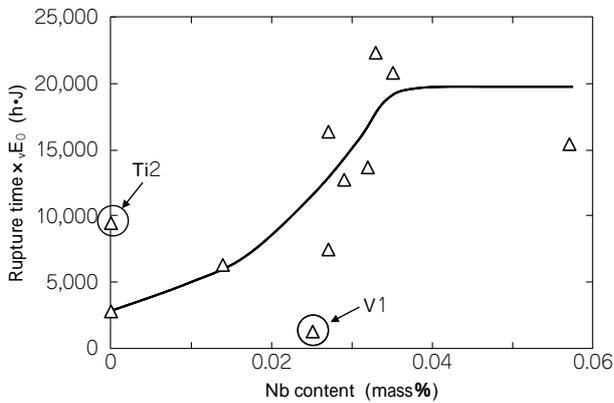


図10 破断時間と $\sqrt{E_0}$ とのバランスに及ぼす Nb 量の影響
Fig.10 Effect of Nb content on balance between rupture time and $\sqrt{E_0}$

明できる。上述したように、本研究の範囲内ではクリープ破断時間と靱性は、PWHT 後の降伏応力の影響が大きいためほぼトレードオフの関係になるが、クリープ中の析出形態を大きく変化させた場合、すなわち、析出物の粒成長速度を変化させた場合は、クリープ破断時間と靱性とのバランスは変化すると考えられる。析出物形態の観察結果から、V、Ti は析出物の粒成長速度を大きくは変化させないが、Nb は MX の粒成長速度を大きく低減させる。これにより、Nb 量の増加は靱性・クリープ破断時間バランスを改善させると考えられる。すなわち、V、Ti は PWHT 後の MX のサイズ・量を変化させるものの、クリープ中の MX の粒成長挙動には変化を与えないため、靱性・クリープ破断時間バランスは改善されないが、Nb は、MX の粒成長を抑制するため、同じ靱性であってもクリープ破断時間を長寿命化させているものと推察できる。

3.2 MX の形態に及ぼす V、Nb、Ti の影響

上記のように、MX の析出挙動に Nb、Ti が大きな影響を与えることがわかった。Nb、Ti の添加は MX の析出サイズを微細化し、また、Nb は MX の粒成長速度を低減させる。これらの Nb、Ti による MX の析出挙動の影響について考察する。

まず、MX の析出サイズの変化について考察する。本研究での溶接金属は溶接ままではほぼ完全なマルテンサイトとなっており、フェライトの過飽和固溶体とみなせ

る。MX は過飽和フェライトから PWHT 中に析出した後、粒成長する。PWHT-2 時間後の組織観察結果で MX はほぼ全面に均一に析出していることから、均質核生成していると思わせる。古典論の均質核生成を考えた場合、析出物の臨界半径 r^* は、一般に下記式で表される⁸⁾。

$$r^* = \frac{2}{G_v}$$

ただし、 r^* は析出物とマトリックスとの界面エネルギー、 G_v は析出物の析出の駆動力である。V、Nb、Ti 量が MX の析出の駆動力に及ぼす影響を、Thermo-calc を用いて計算した結果を図11、図12に示す。PWHT 時(740)の過飽和フェライトにおける MX の析出の駆動力を計算することで G_{MX} を求めた(計算に $M_{23}C_6$ は考慮していない)。V の添加量が多くなっても G_{MX} はほとんど変化しないが、Nb、Ti の添加量が多くなるに従って G_{MX} が大きくなっていることから、Nb、Ti は MX の析出の駆動力を高め、MX の析出サイズを微細化するといえる。ただし、Nb の添加量の増加にともない G_{MX} が緩やかに上昇するのに対し、Ti は 0.002% 程度の微量で G_{MX} を大きく上昇させる。Ti が Nb、Ti により大きくは変化しないと考えた場合、MX の析出サイズに与える影響は Nb よりも Ti の方が著しく大きく、Ti は 0.002mass% の添加で r^* を約半分 (G_{MX} が 2 倍) にする。このように、Ti は微量で MX の析出サイズを微細化することから、図9において Ti 添加材の MX から Ti は検出できなかったが、EDX では検出できないほどの微量の Ti が含有されており、そのために MX が微細化したと考えられる。

一方、粒成長に関しては、Nb はフェライト中の拡散速度が V、Cr に比べ著しく小さいため、MX の粒成長を抑制していると推察できる。Rios⁹⁾ はオーステナイト中の $(Nb_xV_{1-x})C$ のオストワルド成長について解析し、 $D_V C_V \gg D_{Nb} C_{Nb}$ の場合、粒成長速度定数 k は下記(1)式で表されることを導いた。

$$k = (2D_{Nb} V_m^2 C_{Nb} / RT) / x^2 \dots\dots\dots(1)$$

ただし、 D_{Nb} はマトリックス中の Nb の拡散係数、 r^* は析出物とマトリックスとの界面エネルギー、 V_m は析出物のモル体積、 C_{Nb} はマトリックス中の Nb の溶解度、 R は気

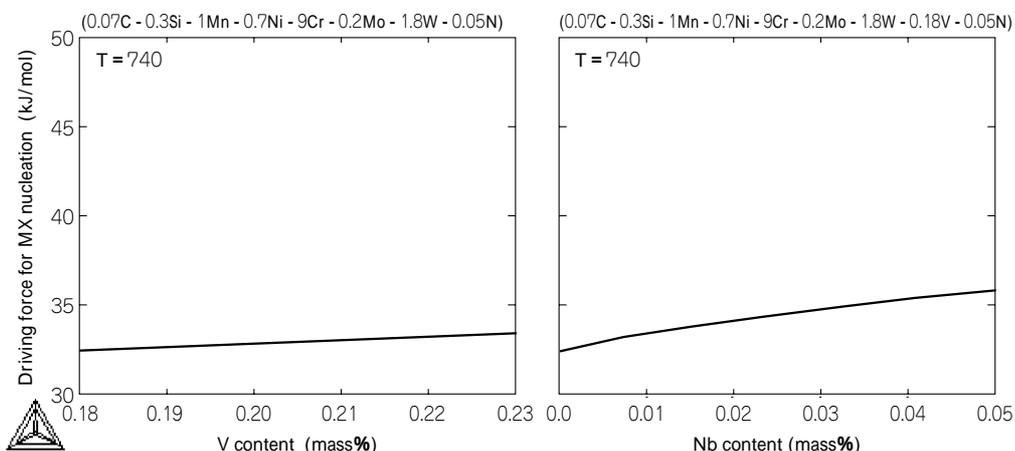


図11 MX の核生成の駆動力に及ぼす V、Nb 量の影響 (Thermo-calc による計算結果)
Fig.11 Effect of V and Nb content on driving force for MX nucleation (calculated by Thermo-calc)

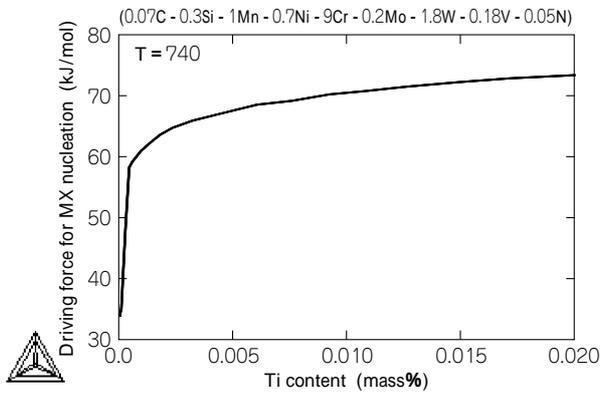


図12 MXの核生成の駆動力に及ぼすTi量の影響(Thermo-calcによる計算結果)

Fig.12 Effect of Ti content on driving force for MX nucleation (calculated by Thermo-calc)

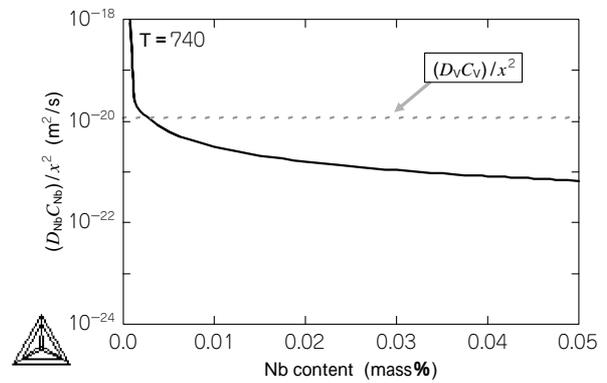


図13 $(D_{Nb}C_{Nb})/x^2$ に及ぼすNb量の影響(Thermo-calcによる計算結果)

Fig.13 Effect of Nb content on $(D_{Nb}C_{Nb})/x^2$ (calculated by Thermo-calc)

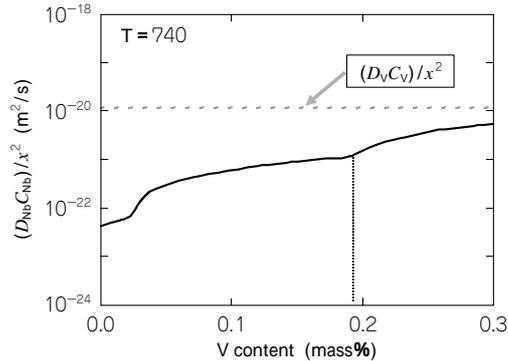
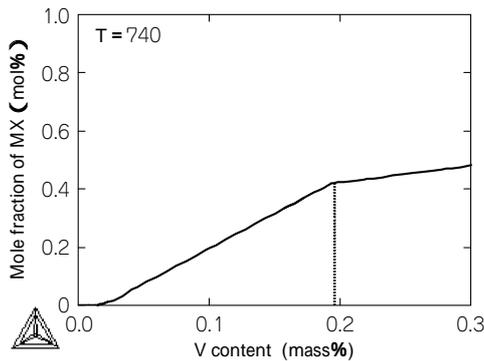


図14 MXのモル分率および $(D_{Nb}C_{Nb})/x^2$ に及ぼすV量の影響(Thermo-calcによる計算結果)

Fig.14 Effects of V content on mole fraction of MX and $(D_{Nb}C_{Nb})/x^2$ (calculated by Thermo-calc)

表4 740 フェライト中のCr, V, Nbの $D_M C_M$ (m^2/s)
Table 4 $D_M C_M$ of Cr, V and Nb in ferrite at 740 (m^2/s)

Compositions	$D_{Cr}C_{Cr}$	$D_V C_V$	$D_{Nb}C_{Nb}$
0.18mass%V	5.7×10^{-18}	1.2×10^{-20}	-
0.18mass%V - 0.01mass%Nb	5.7×10^{-18}	1.2×10^{-20}	3.3×10^{-24}

D_M : Diffusion coefficient of element M
 C_M : Solubility of element M in ferrite

体定数, T は絶対温度である。また, R は, $(M_x N_{1-x})$ Cの炭化物全般に(1)式が適用できるとしており, $D_N C_N \gg D_M C_M$ であるならば,

$$k = (2D_M V_m^2 C_M / RT) / x^2$$

となる。本研究で対象としているMXの粒成長に関して同様に考えられ, Nb添加により, V_m が大きくなるは変化しないと考えると,

$$k = \frac{x(D_M C_M)}{x^2} = (2 V_m^2 / RT)$$

となり, 粒成長速度 k は $(D_M C_M) / x^2$ に比例する。本研究におけるMXのMの構成元素は図9のEDX結果からNb-Ti無添加材ではV, Crであり, Nb添加材ではV, Cr, Nbである。0.18mass%V材, 0.18mass%V-0.01mass%Nb材でのPWHT温度(740)におけるCr, V, Nbの $D_M C_M$ を, Thermo-calcを用いて計算した結果を表4に示す。フェライト中におけるCr, V, Nbの拡散係数 D_M は金属データブック¹⁰⁾の値を引用した。この結果から, Nb-Ti無添加では $D_{Cr}C_{Cr} \gg D_V C_V$ でありVの拡散律速となるが, Nb添加では $D_{Cr}C_{Cr} \gg D_V C_V \gg D_{Nb}C_{Nb}$ となり, Nbの拡散律速となるといえる。 $(D_{Nb}C_{Nb}) / x^2$ に及ぼす

Nb量の影響をThermo-calcで計算した結果を図13に示す。 $(D_V C_V) / x^2$ の値もあわせて図示した。Nb量が増加するにともない $(D_{Nb}C_{Nb}) / x^2$ が小さくなる。すなわち, 粒成長速度が小さくなり, 0.025mass%でNb無添加時の場合 $(D_V C_V) / x^2$ の値)の1/10となる。これらの解析結果から, Nbを添加した場合, $D_{Cr}C_{Cr} \gg D_V C_V \gg D_{Nb}C_{Nb}$ となるためMXの粒成長が著しく抑制されたものと説明でき, 析出物の粒成長挙動の観察結果とよく対応する。

一方, V量の変化によりクリープ破断時間および靱性が, 0.11mass%Vでそれぞれ最大値, 最小値を示した理由に対しては, MXの析出量の変化と粒成長挙動で説明できる。基準成分(0.03mass%Nb)におけるMXの析出量に及ぼすV量の影響と $(D_{Nb}C_{Nb}) / x^2$ に及ぼすV量の影響をThermo-calcで計算した結果を, 図14に示す。V量の増加とともにMXの析出量は増加するが, その増加率は0.19mass%以上では低下する。一方, $(D_{Nb}C_{Nb}) / x^2$ はV量の増加とともに増加し, 特に, 0.19mass%以降は大幅に増加する。V量とともに $(D_{Nb}C_{Nb}) / x^2$ が増加する理由は, V量の増加にともないMX中のNb量の割合(x)が低下するためである。また, 0.19mass%Vを境にして, MXの析出量, $(D_{Nb}C_{Nb}) / x^2$ の濃度依存性が大きく変化する理由は次のように説明できる。MXは主としてVNで構成されているが, N量が0.050mass%であるため, ほぼ化学量論比となる0.19mass%まではVの増加にともないMXの析出量は増加するが, それ以降は余剰NがなくなるためMXの析出量は大きくは増加しなくなる。それ

にともない固溶 V 量が多くなり V の活量が高まるため、MX 中の Nb がマトリックスに吐き出され Nb 量 (C_{Nb}) も増加する。その結果、 $(D_{Nb}C_{Nb})/x^2$ は 0.19mass% を超えると大幅に増加するようになると説明できる。

析出物の析出強化量はオロワン機構で考えた場合、一般に $f/r^{-1/2}$ に比例する。ただし、 f は析出量、 r は析出物の半径を表す。このことから、M 添加量にかかわらず成長速度が一定の場合 (r が一定) は、析出量の増加により析出強化量は増加すると考えられる。一方、析出量 (f) が一定の場合は、粒成長速度の増加 (r の増加) により析出強化量は低下すると考えられる。このことから、V 添加量が少ない領域では添加量の増加にともない、 r よりも f の増加がより顕著なため析出強化量は増加するが、添加量が多くなるに従い粒成長の寄与が大きくなるため析出強化量は少なくなり、析出量の変化がなくなる 0.19mass% 以上では、添加量の増加とともに析出強化量は減少するものと推察できる。すなわち、0~0.19 mass% の間に析出強化量の最大値が存在するといえる。このことは、0.11mass% V でクリーブ破断時間および靱性がそれぞれ最大、最小値を示した本研究での結果とよく対応している。

むすび = 高 Cr フェライト系耐熱鋼溶接金属において、V, Nb, Ti がクリーブ特性、靱性に与える影響について MX の析出形態の観点から研究した。V, Nb, Ti はいずれも MX の析出形態を大きく変化させ、その結果、クリーブ特性、靱性に影響を与えていることがわかった。特に、Nb, Ti は微量の添加により MX の析出形態を劇的に変化させることが明らかとなった。また、それらの MX の析出形態の変化は、MX の析出の駆動力および MX の粒成長速度の変化で説明でき、これらの制御により画期的にクリーブ特性を改善できる可能性が示唆された。本研究で得られた基礎的な知見が、今後の高 Cr フェライト系耐熱鋼溶接材料の開発を後押しすることで地球温暖化防止に貢献できることを願いたい。

参 考 文 献

- 1) R. Hashizume et al. : Tetsu-to-Hagane, 88 (2002) 793.
- 2) N. Nishimura et al. : AMP-ISIJ, 6 (1993) 1646.
- 3) K. Yamada, et al. : ISIJ Int., 41 (2001) 116.
- 4) K. Hamada et al. : CAMP-ISIJ, 6 (1993) 1634.
- 5) T. Fujita : J. Jpn. Soc. Heat Treat, 27 (1987) 4.
- 6) G. R. Faulkner et al. : Mater Sci Technol, 19 (2003) 347.
- 7) Y. Morimoto et al. : 溶接学会論文集, 16 (1998) 512.
- 8) 尾崎良平ほか : 金属材料基礎学, 朝倉書店 (1978) 59.
- 9) P. R. Rois : Mater. Sci. Eng., A171 (1993) 175.
- 10) 日本金属学会編 : 金属データブック, 丸善 (2004) 20.