

(論文)

9Cr-3W-3Co-Nd-B鋼用溶接材料のクリープ特性に及ぼすWの影響

小山田宏美*¹・高内英亮*¹・難波茂信*²

Effect of W on Creep Properties of 9Cr-3W-3Co-Nd-B Steel Weld Metals

Hiromi OYAMADA・Hideaki TAKAUCHI・Shigenobu NANBA

要旨

ASME Gr.93鋼は、従来の9Crフェライト系耐熱鋼にW, B等を添加してクリープ強度を高めた耐熱鋼である。Gr.93鋼用溶接金属を対象に、W添加量がクリープ破断時間および金属組織に及ぼす影響を調査した。W添加量を変化させた溶接金属のクリープ破断試験では、Wを増やすとクリープ破断時間が増大した。650℃で熱時効を施した試験片の観察から、Laves相の存在が確認され、Laves相による粒子分散強化によりクリープ破断時間が増大したと考えられる。W添加量が増加するとLaves相の数密度が増加し、さらに熱時効中のLaves相の粗大化が抑制された。熱時効中のLaves相の粗大化速度は、オストワルド成長の理論式から求めた計算値とよく合致した。Laves相は $M_{23}C_6$ 同様にラスの粗大化を抑制することによりクリープ強化に寄与している可能性がある。

Abstract

ASME Gr. 93 steel is a heat-resistant steel, in which creep strength is increased by adding elements such as W and B to the conventional 9% Cr ferritic heat-resistant steel. An investigation has been conducted on the effects of W addition on the creep rupture time and metallographic structure of weld metals for Gr.93 steel. The results of the creep rupture test on weld metals with varying additions of W show that creep rupture time increases with the increasing amount of W. Observations of specimens thermally aged at 650°C have confirmed the presence of the Laves phase, suggesting that the increase in creep rupture time is attributable to particle dispersion strengthening by the Laves phase. Increasing the additive amount of W increases the number density of the Laves phase and, furthermore, suppresses the coarsening of the Laves phase during thermal aging. The coarsening rate of the Laves phase during thermal aging has been in good agreement with the calculated value obtained from the theoretical equation for Ostwald ripening. Like $M_{23}C_6$, the Laves phase may contribute to the creep strengthening by suppressing the coarsening of the lath size.

検索用キーワード

火力発電ボイラ, 9Crフェライト系耐熱鋼, 溶接材料, クリープ, 粒子分散強化, Laves相, オストワルド成長

ま え が き = 日本では、2021年10月に第6次エネルギー基本計画¹⁾が閣議決定された。この政策により、石炭炊き火力発電が発電量に占める割合は縮小され、火力発電にはアンモニア・水素等の脱炭素燃料の混焼・専焼が主体になると考えられている。火力発電は供給力が不安定な再生可能エネルギーを補う調整力・供給力として運用する想定になっているため、従来よりも稼働停止の頻度が上がり、ボイラの熱疲労特性が問題視されるようになる。熱疲労特性の改善策の一つに、鋼材を高強度化して配管を薄肉化することが挙げられる。鋼材の高強度化に伴うメリットとして、配管の長寿命化によるメンテナンスコスト低減も期待されている。

ASME Gr. 93鋼(9Cr-3W-3Co-Nd-B鋼)は従来の9Crフェライト系耐熱鋼のクリープ強度やクリープ破断延性を改善した²⁾鋼種である。本鋼種の特徴として、溶接HAZ(Heat Affected Zone)の細粒化抑制およびクリープ強度改善を目的にほう素を添加していること、固溶強化およびLaves相(Fe_2W)の粒子分散強化を目的にWを添加していること等が挙げられる²⁾。ほう素添加は $M_{23}C_6$ の粗大化速度を抑制するため、Gr.92鋼用溶接金属

のクリープ強化に寄与することが名古ら³⁾により報告されている。FedoseevaらはASME Gr. 92鋼(9Cr-1.8W-0.5Mo-Nb-V鋼)に対してW含有量を2 mass%から3 mass%に増加させると、10,000 hまでのクリープ強度は向上するが、100,000 hではクリープ強度に対するWの影響は消失すると報告⁴⁾している。しかし、Gr.93鋼用溶接金属の場合は同様の傾向を示すか否かは明らかではない。本稿では、Wに焦点を当て、Gr.93鋼用溶接金属に対してW添加量がクリープ破断時間および金属組織に及ぼす影響を調査した結果を報告する。

1. 実験方法

1.1 供試材

心線径 ϕ 4.0 mmの被覆アーク溶接棒を用いて、溶接金属を作製した。組成が異なる2種類の溶接金属(AおよびB)に対して、それぞれの組成のなかでさらにW量を1.6~2.8 mass%の範囲で変化させた試料を用意した。溶接条件は、電源極性DCEP、溶接入熱1.5~2.5 kJ/mmとした。作製した溶接金属には760℃×4 hの溶接後熱処理(Post Weld Heat Treatment, 以下PWHT

*¹ 溶接事業部門 技術センター 溶接開発部 *² 技術開発本部 材料研究所 材質制御研究室

表 1 溶接金属の化学成分
Table 1 Chemical composition in weld metals

Specimen mark	W	(mass%)									
		C	Si	Mn	Ni	Cr	V	Co	B	Nb	N
2.8W-A	2.8	0.1	0.3	0.5	0.5	9	0.2	3	0.007	0.05	0.02
1.6W-A	1.6		~0.4						~0.012		
2.7W-B	2.7	0.1	0.3	0.5	0.5	9	0.2	3	0.004	0.08	-
1.7W-B	1.7										

という)を施した。溶接金属の化学成分を表1に示す。

1.2 クリープ破断試験

溶接方向と平行にビード幅中央かつ板厚中央位置の溶接金属部のみからクリープ破断試験片を採取した。試験片形状は平行部直径φ6 mm, 原標点距離30 mmの丸棒とした。試験温度は650°C, 応力条件は170 MPa, 80 MPaとした。

1.3 組織観察

電界放射形走査電子顕微鏡 (Field Emission Scanning Electron Microscope, 以下FE-SEMという)により溶接金属の組織形態を評価した。観察位置は溶接金属のクリープ試験片同軸に相当する再熱部とした。析出物を同定するために、エネルギー分散型X線分析装置 (Energy Dispersive X-ray spectroscopy, 以下EDXという)を用いて元素マッピングデータを取得した。

2. 実験結果および考察

2.1 クリープ破断試験に及ぼすWの影響

種々の応力条件における溶接金属中のW量とクリープ破断時間の関係を図1に示す。応力条件によらず、Wの増加はクリープ破断時間を向上させる傾向にある。木村ら⁵⁾は15Crフェライト系耐熱鋼において、WとCoの同時添加がクリープ強度を向上させ、その要因は析出物であるとしている。森本ら⁶⁾は溶接金属中のW量が1.6~1.7 mass%の場合、600°Cにおけるクリープ破断試験中(約100~1,000 h以降)にLaves相が析出するとしている。本検討においても、Laves相がクリープ破断時間に影響を及ぼすと考え、組織観察を実施した。

2.2 溶接金属組織に及ぼすWの影響

PWHTままおよび650°Cで3,000~20,000 hの熱時効を施した溶接金属の組織を観察した。なお、熱時効は応力付加の有無の影響により、クリープ試験に比べて拡散が進行しにくい、試験コストを考慮して、傾向を把握する目的で採用した。FE-SEMで撮影した反射電子像を図2、2.8W-Aの5,000 h熱時効後におけるEDXマッピング画像を図3に示す。FE-SEM観察では、白色および灰色の2種類の析出物が観察された。析出位置は主にマルテンサイト組織のラス境界と思われる位置である。1.6W-AはPWHTままの状態では白色析出物が確認されず、5,000 hの熱時効後に白色析出物が確認されるが、その数密度は2.8W-Aに比べて明らかに少ない。2.8W-Aで

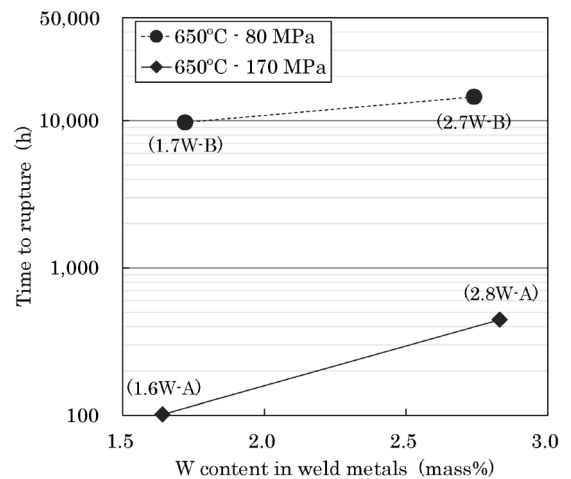


図1 溶接金属中のW量とクリープ破断時間の関係
Fig.1 Relationship between time to rupture and W content in weld metal

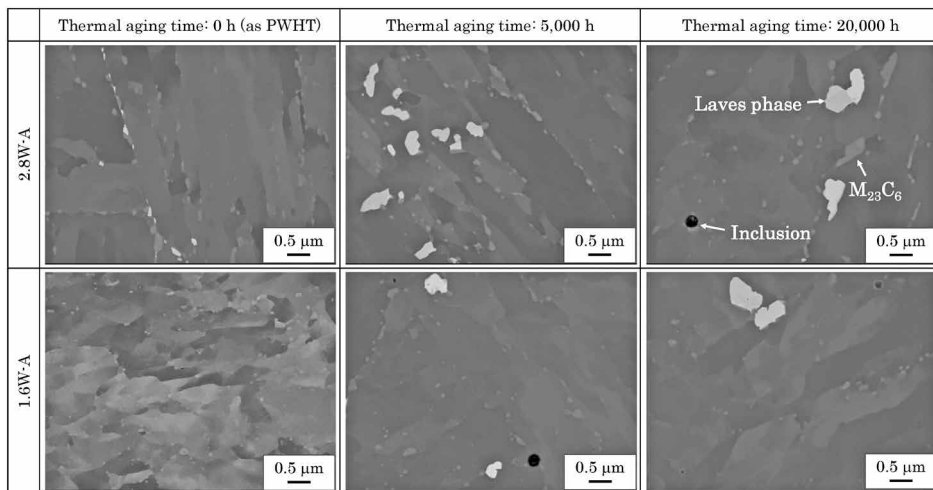


図2 溶接金属の反射電子像
Fig.2 Backscattered electron images of weld metals

確認される白色析出物は、PWHT ままでは楕円に近く、熱時効時間の増加とともに成長して塊状になる。また、灰色析出物は白色析出物に比べて粒子径が小さく、円または楕円に近い形状である。EDX マッピングから、白色析出物にはW、灰色析出物にはCrが濃化していることが確認された。

表2に示した組成の760°Cおよび650°Cの平衡状態で生成する析出物を熱力学計算ソフトThermo-Calc (Data base: TCFE9)を用いて同定した結果を表2に示す。生成相としては $M_{23}C_6$ 、Laves相、MX、 Cr_2B 、Z相が挙げられる。9Crフェライト系溶接金属中のMXの粒子径は数十nmと微細である⁷⁾こと、 Cr_2B は平衡状態における析出量が少ないこと、Z相は数万時間を超える熱処理条件で生成するとされていることから、図2で確認された析出物の多くは $M_{23}C_6$ とLaves相であると考えられる。これらの結果から、白色析出物はLaves相、灰色析出物はCr主体の $M_{23}C_6$ であり、以降の考察ではWの影響がより顕著に確認されるLaves相に着目した評価を実施した。なお、一部の試料に存在する黒く見える介在物は、被覆アーク溶接中に生成した酸化物である。

図2から得られた、熱時効時間の変化に伴うLaves相の円相当半径の平均値、数密度の変化を図4に示す。1.6W-Aでは、PWHT ままではLaves相は確認されず、これはThermo-Calcの計算結果と合致する。Laves相の円相当半径は、2.8W-A、1.6W-Aともに熱時効時間の経過に伴って粗大化する傾向にあるが、2.8W-Aでは熱時効時間が10,000 hを超えると150 nm程度で粗大化が停滞するのに対して、1.6W-Aでは20,000 hの熱時効により200 nm程度まで粗大化が進行する。Laves相の数密度はPWHT ままから比較的短時間の熱時効までは増大し、その後20,000 hの熱時効までは減少する。いずれの熱時

効時間においても、2.8W-Aの方がLaves相の数密度は高くなる。

粒子強化材料のクリープ速度 $\dot{\epsilon}$ を表す式として次式⁸⁾が知られている。

$$\dot{\epsilon} = \dot{\epsilon}_0 \left(\frac{\sigma - \sigma_{th}}{E} \right)^m \frac{D}{b^2} \quad \dots\dots\dots (1)$$

ここに、 D は拡散係数、 E はヤング率、 b はバーガースベクトルの長さであり、係数 $\dot{\epsilon}_0$ と有効応力指数 m は材料定数である。 σ_{th} はしきい応力であり、外部応力 σ に依存せず、その応力以下でクリープ速度が0とみなせる値である。

しきい応力 σ_{th} は粒子間隔に逆比例することが知られており、粒子間隔を小さくするとクリープ性能は強化される。W添加量が多いとLaves相の数密度が高く、粒子間隔が小さくなることから、クリープ破断時間が増大したと推察される。

2.3 熱力学的考察

FE-SEM観察で測定したLaves相の析出量の変化を図5に示す。図5中の一点鎖線はそれぞれ表2に示した2.8W-A、1.6W-AのLaves相の体積分率であり、650°Cにおける平衡状態での値である。2.8W-A、1.6W-Aともに熱時効時間が約5,000 h以上でLaves相の析出量が平衡に達する。その後はLaves相の粗大化および数密度の低下が生じており、Laves相がオストワルド成長していると考えられる。オストワルド成長の理論式は以下の式で表される。

$$r^3 - r_0^3 = kt \quad \dots\dots\dots (2)$$

$$k = \frac{8}{9} \frac{\sigma V^P}{\sum_i \frac{(x_i^P - x_i^M)^2}{x_i^M D_i / RT}} \quad \dots\dots\dots (3)$$

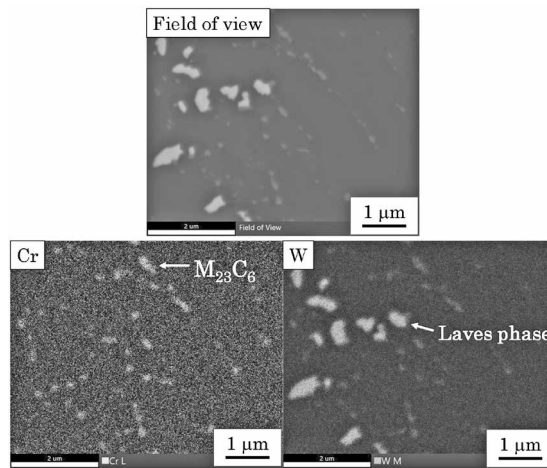


図3 2.8W-Aにおける5,000 h熱時効後のEDX マッピング像
Fig.3 EDX mapping images of 2.8W-A after thermal aging for 5,000 h

表2 Thermo-Calcで計算したPWHT温度および熱時効温度における析出物の体積分率
Table 2 Volume fraction of precipitates at PWHT temp. and thermal aging temp. calculated by Thermo-Calc (vol.%)

Specimen mark	Calculated temp.	$M_{23}C_6$	Laves phase	MX	Cr_2B	Z phase
2.8W-A	760°C [PWHT]	1.49	0.60	0.03	0.10	0.21
	650°C [Aging]	1.55	1.86	0.00	0.10	0.25
1.6W-A	760°C [PWHT]	1.31	0.00	0.19	0.18	0.00
	650°C [Aging]	1.42	0.65	0.03	0.18	0.24

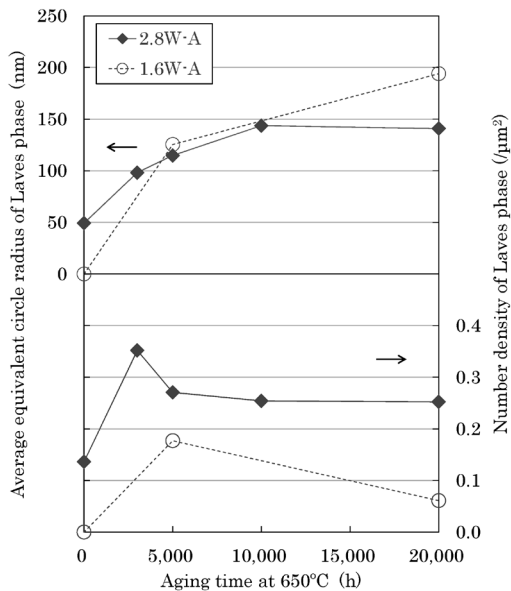


図4 熱時効に伴うLaves相の円相当径の平均値および数密度の変化
Fig.4 Change in average equivalent circle radius and number density of Laves phase with thermal aging

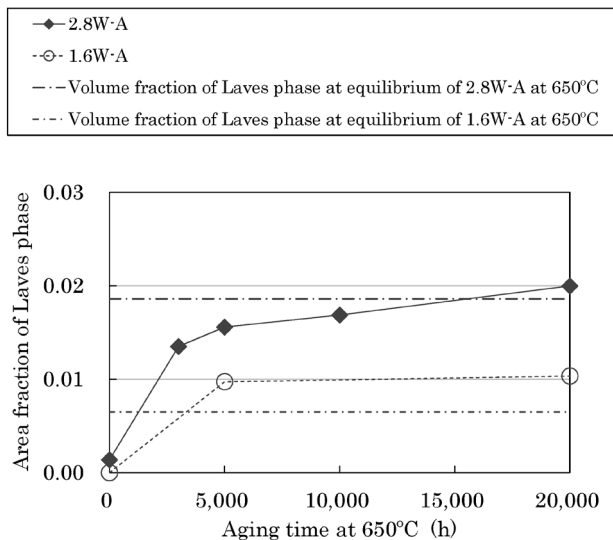


図5 熱時効に伴うLaves相の析出量の変化
Fig.5 Change in amount of Laves phase with thermal aging

ここに、 r 、 r_0 はそれぞれ熱時効中、オストワルド成長開始時の析出物粒子半径、 t は熱時効時間、 σ はマトリクス/析出物の界面エネルギー、 D_i はマトリクス中での溶質原子 i の拡散係数、 V^p は析出物モル体積、 x_i^p は析出物中の溶質原子 i の濃度、 x_i^M はマトリクス中の溶質原子 i の濃度、 R は気体定数、 T は絶対温度である。

理論式から導出されるLaves相のオストワルド成長過程と実験値との比較を図6に示す。前述したように、Laves相の析出量が平衡に達する時間は5,000 h程度であるため、熱時効時間が5,000 hに達した時点からオストワルド成長が開始するとして理論式を計算した。理論式は実験値と良い整合を示した。650°Cで熱時効時間が10,000 hの時点でのLaves相の円相当半径の平均値は、実験値から150 nm程度である。クリーブ破断試験片には応力負荷があるため、熱時効中のLaves相の粗大化速度と一致するとは限らないが、クリーブ試験時間が

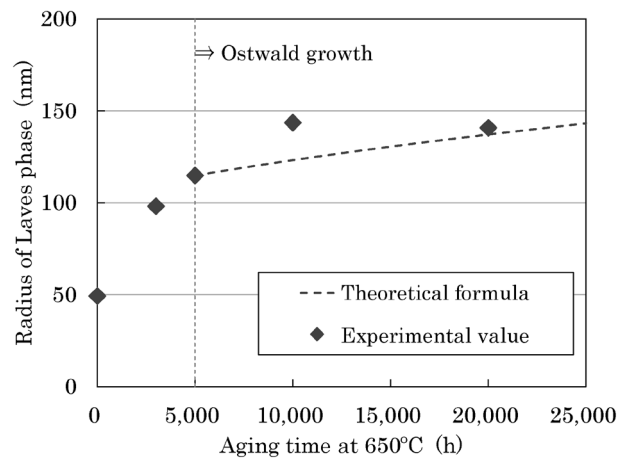


図6 Laves相のオストワルド成長に対する理論式と実験値の比較
Fig.6 Comparison of theoretical formula and experimental values of Ostwald growth in the Laves phase

10,000 hを超える条件ではLaves相の粒子半径は約150 nm以上に粗大化していると推察される。Fedoseevaらは、9Cr-3W鋼において、650°C、100~220 MPaの環境下でクリーブ破断時間が約2,000 hを超えるとLaves相の転位ピン止め力が著しく低下すると報告している⁴⁾。しかし、本検討では、破断時間が10,000~20,000 hとなる条件においても、W添加量の増加がクリーブ破断時間の向上に寄与することが示されており、溶接金属中で半径150 nm以上に粗大化したLaves相であってもクリーブ破断時間の増大に有効と考えられる。析出物がフェライト系耐熱鋼のクリーブ強化に寄与するメカニズムとして、転位のピン止め、マルテンサイトラスの粗大化抑制、粒界の強化等が挙げられる。このうち、転位の移動については、粒界に存在するLaves相よりも粒内に微細に存在するMXの方が転位ピン止めにも有効であり、Laves相の寄与は小さい。Laves相はラス境界と思われる粒界上に多く生成しており、クリーブ中のマルテンサイトラスの粗大化を抑制した可能性が示唆される。 $M_{23}C_6$ はLaves相同様にラス境界上に存在し、マルテンサイト組織の粗大化抑制に有効であることが知られており⁹⁾、2.8W-AではWを添加して粒界上に生成する析出物を増加させることにより、その働きをより強化した可能性がある。

むすび = Gr.93鋼用溶接金属においてW添加量がクリーブ破断時間および溶接金属組織に及ぼす影響を調べ、以下の知見を得た。

1. 溶接金属中のW量が増加すると、応力条件によらず、650°Cにおけるクリーブ破断時間が増大する。
2. Laves相の平均円相当径は650°Cの熱時効時間の経過に伴って粗大化し、20,000 h経過後のLaves相の円相当半径の平均値は、W添加量が2.8 mass%では150 nm程度であるものの、1.6 mass%では200 nm程度まで成長する。Laves相の数密度はPWHTままから3,000 hおよび5,000 hの熱時効にかけて増加し、その後減少する。
3. W添加量2.8 mass%では1.6 mass%に比べてLaves

相の数密度が高く粒子間隔が狭いことから、クリープ破断時間が増大すると考えられる。

4. Laves相の生成は、約5,000 hの熱時効でおおむね平衡量に到達する。その後はLaves相の粗大化および数密度の低下が生じるため、オストワルド成長が起きていると考えられる。オストワルド成長の実験値と理論式は良い整合を示す。
5. クリープ破断時間が10,000 h程度となる条件でも、Wの添加がクリープ破断時間の増大に有効であり、300 nm程度に粗大化したLaves相はクリープ強化に有効である。Laves相は $M_{23}C_6$ 同様に、ラスの粗大化を抑制することにより、クリープ破断時間を増大させる可能性がある。

参考文献

- 1) 経済産業省. エネルギー基本計画. 令和3年10月. https://www.enecho.meti.go.jp/category/others/basic_plan/. (参照2022-11-30).
- 2) 伊勢田敦朗ほか. 平成27年度火力原子力発電大会論文集. 火力原子力発電技術協会, 2015, p.49-55.
- 3) 名古屋秀徳ほか. 溶接学会2017年度春季全国大会概要集, 2017-04-19/21, 溶接学会, 2017, p.92.
- 4) A. Fedoseeva et al. Metals. 2017, Vol.7, Issue 12, Article573.
- 5) K. Kimura et al. ISIJ International. 2001, Vol.41, p.S121-S125.
- 6) 森本裕ほか. 溶接学会論文集. 1998, Vol.16, No.4, p.512-521.
- 7) 坂野泰隆ほか. 溶接学会誌. 2016, Vol.85, No.6, p.581-587.
- 8) 丸山公一ほか. 改訂版高温強度の材料科学. 改訂1版, 内田老鶴圃, 2002, p.320.
- 9) 阿部富士雄. ふえらむ. 2012, Vol.17, No.8, p.560-564.