フェライト系高温用鋼溶接熱影響部のクリープ強度と組織変化に及ぼすC量の影響*

－フェライト系高温用鋼のHAZ軟化抑制－

平田 弘征**, 小川 和博**

Effect of Carbon content on Creep Rupture Strength and Microstructure in Heat Affected Zone of Heat Resistant Ferritic Steel*

－Alleviation of Deterioration of Creep Rupture Strength in Heat Affected Zone of Heat Resistant Ferritic Steel－

by HIRATA Hiroyuki** and OGAWA Kazuhiro**

The effect of carbon content on creep rupture strength and microstructural change in heat affected zone (HAZ) in high temperature service was investigated in order to alleviate the deterioration of creep rupture strength in HAZ of heat resistant ferritic steel. Simulated weld thermal cycle at 1273K was applied to test specimens machined from 10%Cr-3%Co-3%W-V, Nb ferritic steel plates with carbon content ranging from 0.005% to 0.1%. After heat treatment at 1013K for 1.8ks, simulating post weld heat treatment (PWHT), the creep rupture strength was evaluated at 823K, and the various microstructural examinations were carried out.

By decrease of carbon content, the creep rupture time of simulated HAZ got longer and the deterioration of creep rupture strength in HAZ was alleviated. In HAZ with lower carbon content, the density of fine particles in diameter of less than $0.1\mu\text{m}$, which were effective for dispersion strengthening, was higher after long term heating. Additionally, the growth rate of particles such as M_{23}C_6 type carbide and MX type carbo-nitride was slower in HAZ with low carbon content compared with in that with high carbon content. The growth of particle was roughly in accordance with the theoretical Ostwald ripening considering the proportion of growth of each particle.

The mechanism to explain the effect of carbon content was considered as the following. The proportion of M_{23}C_6 and MX dominated by chromium diffusion, which has a higher growth rate than that of MX dominated by vanadium diffusion, contributing to Ostwald ripening of particles becomes lower by decrease of carbon content because of the decrease of partially-dissolved M_{23}C_6 during weld thermal cycle. As a result, the growth of particle is delayed during heating and the dispersion strengthening by fine particle is maintained for long term in HAZ with lower carbon content.

Key Words: Welding, Heat affected zone, Creep rupture strength, Ferritic steel, Heat resistant steel

1. は じ め に

火力発電プラントにおける主蒸気管材料など高温で使用される高Crフェライト系耐熱鋼では、溶接継手の熱影響部（以下HAZ）でクリープ強度が20%以上低下する、いわゆるHAZ軟化が生じることが知られている¹⁾。この現象はHAZの細粒部で母材に比べて、短時間で破断（Type IV破断）することが特徴であり、母材の強度特性を十分に活用する上での障害となっている。

HAZのクリープ強度低下現象については、これまで多くの研究^{1)~6)}が行われているものの、その多くは溶接熱サイクル過程における基質ならびに析出物の形態変化、もしくは長時間加熱時の固溶元素量の変化に着目した検討であり、クリープ強度に寄与すると言われている微細析出物の経時

変化に着目した研究例はほとんどなかった。

そのため、微細炭化物の成長挙動の観点から、高Crフェライト系耐熱鋼HAZの強度低下現象について検討、報告した⁷⁾。そこでは、クリープ強度の低下は、炭化物が一部固溶するピーク温度1273K付近に加熱されたHAZで顕著に生じることを明らかにするとともに、この現象が、溶接熱サイクル過程で炭化物が一部固溶することに起因し、微細 M_{23}C_6 が生成するため、微細炭化物の長時間安定性が低下することによるとのHAZ軟化組織の形成モデルを提案した。さらに、Cr量の異なるフェライト系耐熱鋼における微細析出物の成長挙動について検討し、提案したHAZ軟化組織形成モデルの普遍性を検証した⁸⁾。

一方、プロセス側から、HAZのクリープ強度低下を抑制する手法として、電子ビーム溶接継手ではType IV破断は生じるものの、GTA溶接継手に比べて破断時間が長くなること等が示されている^{9), 10)}。さらに、溶接後に再焼ならし、焼戻し熱処理を実施することにより、HAZのクリープ強度低下を防止することが報告されている¹¹⁾。材料面からは、最近、B添加が溶接熱サイクル過程における細粒化を抑制し、HAZのクリープ強度低下の抑制ならびにType IV破断

*受付日 平成19年1月9日 受理日 平成19年3月29日 平成17年度秋季全国大会で発表、平成18年11月 溶接構造シンポジウム2006で発表

**会 員 住友金属工業株式会社 Member, Sumitomo Metal Industries, Ltd.

の防止に有効であることが示されている¹²⁾。しかしながら、高B化による溶接割れ感受性の低下も併せて指摘されている¹³⁾。このように、HAZのクリープ強度低下に関しては、未だ汎用性および実用性の高い抑制手法は確立されていない。

ところで、これまでに提案したHAZ軟化組織の形成モデル⁷⁾からは、溶接熱サイクルによる炭化物の一部固溶に起因した微細 $M_{23}C_6$ の生成を防止することにより、HAZのクリープ強度低下の抑制が期待できる。そのため、HAZ軟化の観点から、C量の影響について改めて検討することは価値があると考えられる。

本報では、フェライト系耐熱鋼のHAZにおけるクリープ強度低下の抑制手法を確立することを目的に、クリープ強度低下現象ならびに析出物成長挙動に及ぼすCの影響について検討した。

2. 供試材料および実験方法

2.1 供試材料

C量の異なる厚さ15もしくは12mmの9~10%Cr-3%Co-3%W,V,Nb,N系鋼板を供試材料として用いた。Table 1に供試材料の化学成分を示す。代符Aは、既報⁷⁾で使用した材料であり、実験室にて180kg規模で真空溶解し、鍛造、圧延後、1323K×3.6ks、ACの焼ならしを行った後、1053K×5.4ks、ACの焼戻しを行うことにより作製した。その他の代符については、実験室にて10kg規模で真空溶解し、鍛造、圧延後、1323K×3.6ks、ACの焼ならしを行った後、1053K×1.8ks、ACの焼戻しを行うことにより作製した。

2.2 実験方法

供試鋼板から機械加工により採取した厚さ10mm、幅

10mm、長さ100mmの試験片に高周波誘導加熱により、これまでの検討^{7, 8)}からHAZでのクリープ強度の低下が顕著であったピーク加熱温度1273Kに昇温速度100K/sにて加熱し、10s保持した後、50K/sで冷却するHAZ再現熱サイクルを付与し、その後、1013K×1.8ksの溶接後熱処理（以下PWHT）を行った。Fig. 1に付与した熱サイクルを模式的に示す。得られた再現HAZ試験材から、5%ブロムアルコール溶液中で抽出レプリカ膜を作製し、透過型電子顕微鏡（TEM）観察に供した。さらに、再現HAZ試験片から、HAZ再現加熱による均熱帯10mmを平行部長さとする、平行部径6mm、長さ70mmの段付丸棒クリープ破断試験片を採取し、923Kでのクリープ試験に供した。加えて、再現HAZ試験片を923Kにおいて、最大10.8Msまでの時効熱処理を行った。破断もしくは途中で試験を中断したクリープ試験片および時効後の試験片から、5%ブロムアルコール溶液中でレプリカ膜を抽出し、透過型電子顕微鏡（TEM）観察を行った。得られたレプリカ膜は、10000倍で3ないしは5視野ずつ観察し、観察された全ての析出物の長辺および個数を測定し、析出物の密度を求めるとともに球形近似により析出物の平均径を求めた。

3. 実験結果

3.1 HAZのクリープ強度に及ぼすC量の影響

Fig. 2は、母材およびピーク温度1273Kに加熱した再現HAZ材のクリープ破断試験結果に及ぼすC量の影響を示す。C量が減少するに従い、母材ならびに再現HAZ材のクリープ破断時間が長くなり、再現HAZ材の母材に対するクリープ強度の低下の度合いが小さくなり、HAZ軟化抑制の効果が認められた。

Table 1 Chemical compositions of material used (mass%)

Heat	C	Si	Mn	Cr	W	Co	V	Nb	N
A	0.1	0.25	0.52	10.4	2.96	3.05	0.19	0.06	0.019
B	0.100	0.25	0.51	8.93	3.08	3.00	0.20	0.038	0.023
C	0.052	0.26	0.52	8.94	3.09	3.00	0.20	0.038	0.025
D	0.025	0.26	0.52	8.96	3.09	3.01	0.20	0.039	0.024
E	0.011	0.22	0.50	8.95	3.09	3.01	0.20	0.038	0.022
F	0.005	0.24	0.51	9.01	3.11	3.03	0.20	0.040	0.024

Fig. 1 Simulated HAZ thermal cycle

Fig. 2 Effect of carbon content on creep rupture time of base metal and simulated HAZ

3.2 HAZの組織変化

Fig. 3は、母材ならびにHAZ再現加熱ままの試験材の光学顕微鏡によるミクロ組織観察結果を示す。母材組織は、C量が0.025%未満となると旧オーステナイト粒界の3重点にごく僅かに δ フェライトが観察されるものの、ほぼ焼戻しマルテンサイト単相組織であった。ピーク温度1273KのHAZ再現加熱を受けた場合の組織は、母材と同様、ほぼマルテンサイト単相組織であるが、母材に比べて細粒となっていた。加えて、C量が減少した場合、細粒化の程度が僅かに小さくなる傾向が認められたものの、旧オーステナイト粒径には、C量は大きく影響を及ぼさないと考えられた。

Fig. 4には、ビッカース硬さとC量の関係を示す。母材のビッカース硬さは、C量に係らず、230~250 Hv程度と、ほぼ一定であった。HAZ再現加熱を受けた場合、ビッカース硬さは、C量の増加により単調に増加した。このHAZ再現加熱による硬さの増大は、 A_{c1} 変態点以上への加熱により、オーステナイト変態した部分が、冷却過程で再度マルテンサイト変態することによるフレッシュマルテンサイトの生成に起因すると考えられた。加えて、C量の増加による硬さの増大は、マルテンサイト中のC固容量の増加に対応するものと考えられた¹⁴⁾。PWHT後には、再現HAZ材のビッカース硬さは低下し、C量に係らず、約240 Hvとなり、母材と同程度となった。Fig. 2およびFig. 4の結果より、硬さとその後のクリーブ破断試験における破断時間との間に明瞭な関係は認められなかった。

Fig. 5およびFig. 6は、母材および再現HAZ材から抽出

Fig. 3 Effect of carbon content on microstructures of base metal and simulated HAZ

Fig. 4 Effect of carbon content on Vickers hardness change during simulated HAZ thermal cycle and PWHT

Fig. 5 Effect of carbon content on chromium content as extracted residue during simulated HAZ thermal cycle and PWHT

Fig. 6 Effect of carbon content on vanadium content as extracted residue during simulated HAZ thermal cycle and PWHT

した残渣の化学分析結果を示す。母材中の残渣として分析されたCr量は、C量の増加により増加した。加えて、残渣として分析されたCr量は、HAZ再現熱サイクルにより減少し、その後のPWHTにより母材と同程度まで増加し、そのHAZ再現熱サイクル前後での差（以下、変化量と記述）は、C量の増加とともに大きくなることが明らかとなった。一方、母材中に残渣として分析されたV量は、C量による影響をほとんど受けなかった。さらに、残渣として分析されたV量はCrと同様にHAZ再現熱サイクルにより一旦減少し、その後、PWHTにより母材と同程度まで増加するものの、HAZ再現熱サイクル前後における変化量に対するC量の影響はほとんど認められなかった。

母材中に存在した析出物は、Crを含む $M_{23}C_6$ 型炭化物お

Fig. 7 Effect of carbon content on ratio of chromium to vanadium content as extracted residue dissolved by simulated HAZ thermal cycle

よびVを含むMX型炭窒化物であったことならびに残渣として分析されたCrおよびV量は、HAZ再現熱サイクル前後で減少し、その後のPWHTで再び母材と同程度まで増加したことから、母材中に存在した $M_{23}C_6$ およびMXの一部は、HAZ再現熱サイクルにより固溶し、その後のPWHTにより、再び析出すると考えられた。加えて、C量の増加とともに、再現熱サイクル前後での残渣として分析されたCrの変化量は大きくなるのに対し、Vの変化量はC量の影響をほとんど受けなかった。このことから、C量の増加により、HAZ再現熱サイクルならびにその後のPWHTにおいて、一部固溶、再析出する $M_{23}C_6$ 量は増加するのに対して、MX量はほとんど影響を受けないことがわかった。

Fig. 7には、残渣として分析されたCrならびにV量のHAZ再現熱サイクル前後における変化量の比とFig. 1に示したクリープ破断時間の関係を示す。Cr変化量とV変化量の比と再現HAZ材のクリープ破断時間の間には相関が認められ、Cr変化量-V変化量比が小さい、即ち、一部固溶、再析出する炭化物に占める $M_{23}C_6$ の割合が少ない程、破断時間が長くなった。

以上のように、再現HAZ材のクリープ強度に及ぼすC量の影響についても、既報^{7, 8)}で示したピーク温度の影響と同様に再現HAZ加熱による炭化物の固溶、析出現象と密接に関係するものと考えられた。そのため、析出物の固溶、析出現象および成長挙動に着目して検討を行った。

Fig. 8に、C量がそれぞれ0.1、0.025および0.005%の供試材の母材、再現HAZ材および加熱後の再現HAZ材から採取したレプリカ膜のTEM観察結果を示す。母材では、0.1%C材の場合、粒界の粗大な塊状析出物および粒内の微細析出物が観察された。既報⁷⁾より、これらはそれぞれ主として $M_{23}C_6$ およびMXであると考えられた。C量の減少に

Fig. 8 Effect of carbon content on morphology change of precipitates during simulated HAZ thermal cycle and subsequent heat cycle

従い、その析出量は少なくなり、特に、0.005%C材では、粒界の塊状析出物は、ほとんど観察されなかった。ピーク温度1273 KのHAZ再現加熱により、0.1%Cおよび0.025%C材では、析出物量が減少した。しかしながら、0.1%C材では、HAZ再現加熱後も比較的大きな塊状析出物が粒界に認められるものの、0.025%C材では、粗大な析出物はほとんど観察されなくなった。その後、PWHTにより、C量に係らず、いずれの材料においても、新たに析出が生じていた。加えて、923 Kで約1.8 Ms加熱された後には、粒内析出物の大きさに顕著な差異が認められ、C量の増加とともに、粒内析出物が大きくなった。特に、0.025%Cおよび0.005%C材では、粒内に微細な析出物が観察されたのに対し、0.1%C材では、粒内の微細析出物はほとんど観察されなかった。

以上の結果より、母材中のC量により、析出物の経時変化に差異があることが明らかとなった。既報⁷⁾で示したように、再現HAZ材と母材とのクリープ破断時間比は、クリープ強度に寄与すると言われている¹⁵⁾ 0.1 μm 以下の微細析出物密度と良い対応が認められた。そのため、0.1 μm 以下の微細析出物密度の経時変化に及ぼすC量の影響について検討した。結果をFig. 9に示す。加熱開始時の微細析出物の密度は、C量に関わらずほぼ等しいが、その後の加熱により、0.1%C材では、析出物密度の低下が著しいのに対し、C量の減少に従い、析出物密度の低下の度合いが小さくなった。Fig. 10は、析出物の平均半径の経時変化に及ぼすC量の影響を示す。加熱開始時の析出物の平均半径はC量に関わらずほぼ等しいが、その後の加熱において、0.1%C材の析出物の成長が著しいの比べ、C量の減少とともに析出物の成長が遅くなった。これらの結果より、C量が減少した場合に再現HAZ材の強度が向上した理由は、微細析出物の成長が遅く、その結果、粒子分散強化による強度向上効果が長時間まで維持されるためと考えられた。

4. HAZでの析出物成長挙動に及ぼすCの影響に関する理論的検討

上述のように、低C化による再現HAZ材のクリープ強度の向上は、微細析出物の成長が遅く、その結果、粒子分散強化による強度向上効果が長時間まで持続するためであると考えられた。ここでは、析出物の成長挙動に及ぼすC量の影響について理論的検討を行った。

Fig. 9に示したように、C量に係らず、析出物密度は、加熱開始後、約1 Msまでは増加し、その後、減少した。加えて、Fig. 11に示すように、0.1%C、0.005%Cのいずれの材料においても残渣として存在したCr、V量は、加熱初期には増加するものの、加熱時間が約1 Msでほぼ飽和した。一方、Fig. 10に示したように、析出物の平均半径は、加熱時間が1 Msを超えても大きくなった。

これらのことから、析出物は、微細な粒子の消滅により

Fig. 9 Effect of carbon content on density change of fine precipitates with diameter below 0.1 μm after heating at 923 K

Fig. 10 Effect of carbon content on growth of precipitates during heating

Fig. 11 Effect of carbon content on chromium and vanadium contents as extracted residue during heating

Table 2 Physical constant for calculation

Heat	Diffusion constant D_M (m ² /s)		u_M		u_M^θ	
	Cr	V	Cr	V	$M_{23}C_6$	MX
A	6.7×10^{-18}	9.2×10^{-18}	0.101	0.001	0.998	0.999
B			0.085	0.001	0.999	0.999
D			0.094	0.001	0.959	0.999
E			0.096	0.001	0.998	0.999
F			0.097	0.001	0.998	0.999

Fig. 12 Effect of carbon content on calculated theoretical growth of $M_{23}C_6$ and MX

粒子が粗大化する，いわゆるオストワルド成長しているものと判断される。

析出物の成長が，拡散律速による成長と仮定すると，析出相のオストワルド成長式は (1) 式で与えられ¹⁶⁾， $M_{23}C_6$ 型炭化物の場合，(2) 式で与えられる¹⁷⁾。

$$r^3 - r_0^3 = \left(\frac{2}{3}\right)^2 \cdot \frac{2\sigma \cdot V \cdot D_M}{R \cdot T \cdot (K_M - 1)^2 \cdot x_M} \cdot t = K \cdot t \quad (1)$$

r ：平均半径 (m) r_0 ：初期平均半径 (m)

σ ：界面エネルギー (J/m²) V ：モル体積 (m³/mol)

D ：分散粒子の成長を律速する M 原子の拡散速度 (m²/s)

K_M ：析出相と母相間の M の分配係数

x_M ：基質中の M 濃度 [原子分率]

R ：気体定数 (J/mol/K) T ：温度 (K)

$$r^3 - r_0^3 = \left(\frac{2}{3}\right)^2 \cdot \frac{a+b}{a} \cdot \frac{2\sigma \cdot V \cdot D_M \cdot u_M}{R \cdot T \cdot (u_M^\theta - u_M)^2} \cdot t = K \cdot t \quad (2)$$

r ：平均半径 (m) r_0 ：初期平均半径 (m)

σ ：界面エネルギー (J/m²) V ：モル体積 (m³/mol)

D_M ：炭化物の成長を律速する M 原子の拡散速度 (m²/s)

u_M^θ , u_M ：炭化物および基質中の金属原子中に占める M 濃度

R ：気体定数 (J/mol/K) T ：温度 (K)

$$\text{ここで, } u_M^\theta = \frac{x_M}{1-x_C}, \quad u_M = \frac{x_M}{1-x_C} \quad (3)$$

x_M ：炭化物および基質中の M 濃度 [原子分率]

x_C ：炭化物および基質中の C 濃度 [原子分率]

既報⁷⁾で示したように，PWHT 後の再現 HAZ 材に認められた析出物は，Cr を含む $M_{23}C_6$ 型炭化物および V を含む MX 型炭窒化物であった。さらに，強度低下が顕著であった再現 HAZ 材にのみ，MX 中に多量の Cr が含まれていた。このことから，Cr 拡散律速による $M_{23}C_6$ ，V 拡散律速による MX に加え，Cr の拡散律速による MX の理論成長挙動を求めた。(2) 式において， $M_{23}C_6$ および MX の界面エネルギー σ は， $Cr_{23}C_6$ や VC 等の炭化物ならびに Fe_4N 窒化物の成長が，フェライト中のセメンタイトの界面エネルギーを使用することにより理論的に近似できることが示されている^{17, 18)}ことから，本検討においても 0.7 J/m^2 とした¹⁹⁾。さらに，モル体積 V は， $Cr_{23}C_6$ および VC の格子定数から計算して求めた $6.2 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{mol}$ および $5.5 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{mol}$ を使用した。炭化物および基質中の合金元素濃度 u_M^θ および u_M は，供試材料の組成から，Thermo-calc により計算した。計算には，データベースとして SSOL2 を用い，合金元素として，不純物元素である Al, O を除く全てを，平衡相として，液相，FCC (γ および MX)，BCC (α)， $M_{23}C_6$ ， M_7C_6 ， M_6C ，Laves 相を考慮した。尚，炭化物中の合金元素濃度 u_M^θ については，実際に観察された炭化物が，Cr, W および Fe を固溶した $M_{23}C_6$ ならびに V, Nb および Cr を固溶した MX 型炭化物であったことから，(3) 式における x_M をそれぞれ，Cr, W, Mo と Fe の合計量および V, Nb と Cr の合計量とし，加えて，MX が炭窒化物であることから，(3) 式における x_C を C と N の合計量として導出した。計算に使用した u_M^θ および u_M を Table 2 に示す。また，923 K での Cr, V の拡散係数を Table 2 に併せて示す。さらに，Fig. 9 および Fig. 11 に示した結果より，析出物密度および残渣中の Cr, V 量は，加熱開始後，約 1 Ms で飽和した。これらの結果より，析出完了時間を約 1 Ms と仮定し，ここでの析出物半径を内挿により求め，初期半径 r_0 とした。

Fig. 12 は，(2) 式により計算した Cr 拡散律速による $M_{23}C_6$ ，V 拡散律速による MX ならびに Cr の拡散律速による MX の理論成長に及ぼす C 量の影響を示す。Cr 拡散律速による

Fig. 13 Effect of carbon content on presumed rate of $M_{23}C_6$ in precipitates consumed by Ostwald ripening

$M_{23}C_6$ およびMXの成長は、V拡散律速によるMXの成長に比べて非常に早いことがわかる。しかしながら、C量が0.1%C材と0.005%C材において、それぞれの炭化物の成長速度には、ほとんど差異がなく、C量の影響はほとんどないことがわかった。この結果は、Fig. 10に示したC量の減少による析出物の成長の遅延が、低C化により炭化物のオストワルド成長の速度定数が小さくなるためではないことを意味すると考えられる。加えて、Fig. 12中に併せて示すように、0.1%C材の場合、実験により求めた析出物の成長は、Crの拡散律速による $M_{23}C_6$ の理論成長もしくはCrの拡散律速によるMXの理論成長と良く対応するのに対し、0.005%C材の場合、析出物の成長速度は小さくなり、Crの拡散律速による $M_{23}C_6$ もしくはMXの成長よりも、むしろVの拡散律速によるMXの理論成長と良く一致した。

実際の析出物のオストワルド成長過程では、微細な $M_{23}C_6$ が消失し、溶質元素であるCrが、その周囲に存在する粗大な $M_{23}C_6$ およびMXの成長に供給されると同時に、微細なMXも消失し、溶質元素であるVが、その周囲のMXの成長に供給されると考えられる。Fig. 12に示したように、C量により個々の炭化物の理論成長速度に差がなく、かつC量の減少により、実際の析出物の成長は、Crの拡散律速による $M_{23}C_6$ およびMXの成長よりも、むしろVの拡散律速によるMXの成長に近づいた。この結果は、C量が減少により析出物の成長速度が遅くなる理由が、個々の炭化物成長の速度定数が小さくなるためではなく、析出物の成長に対する、Crの拡散律速による $M_{23}C_6$ 、MXの成長およびVの拡散律速によるMXの成長の寄与の仕方に差があることを示唆すると考えられた。そのため、それぞれの炭化物の構成比を考慮した理論成長について次の通り検討した。

オストワルド成長過程において消失し、成長に供給される微細炭化物のうち、微細な $M_{23}C_6$ およびMXの構成比をそれぞれ $x_{M_{23}C_6}$ 、 x_{MX} とすると、 $x_{M_{23}C_6}$ および x_{MX} は(4)式で表

Fig. 14 Comparison of experimental growth to calculated theoretical growth of precipitates

される

$$x_{M_{23}C_6} = \frac{F_{M_{23}C_6}}{F_{M_{23}C_6} + F_{MX}}, \quad x_{MX} = \frac{F_{MX}}{F_{M_{23}C_6} + F_{MX}} = 1 - x_{M_{23}C_6} \quad (4)$$

ここで、 F はオストワルド成長に供給される各炭化物の体積であり、溶接熱サイクルにより一部固溶し、その後PWHTで再析出した微細な $M_{23}C_6$ 、MXがオストワルド成長に供給されるものと仮定すると、 F は(5)式により推定できる。

$$F_{M_{23}C_6} = \frac{\Delta C_{Cr}}{C_{Cr}^{BM} - C_{Cr}^{Eq}} \cdot R_{M_{23}C_6} \cdot V_{M_{23}C_6},$$

$$F_{MX} = \frac{\Delta C_V}{C_V^{BM} - C_V^{Eq}} \cdot R_{MX} \cdot V_{MX} \quad (5)$$

F : オストワルド成長に供給される炭化物の体積 (m^3)

ΔC_M : 溶接熱サイクルで固溶・再析出する炭化物中の合金元素M量 (mass%)

C_M^{BM} : 母材中のM量 (mass%)

C_M^{Eq} : Thermo-Calcにより推定した基質中の平衡M量 (mass%)

R_p : Thermo-Calcにより推定した炭化物の平衡析出量 (mol)

V : 炭化物のモル体積 (m^3/mol)

Fig. 13は、(4)および(5)式から推定されたオストワルド成長過程において消失し、成長に供給される微細炭化物中に占める $M_{23}C_6$ の構成比 $x_{M_{23}C_6}$ に及ぼすC量の影響を示す。この結果より、C量が減少すると、成長に供給される $M_{23}C_6$ の割合が小さくなると推察された。

ここで、(2)式は、時間 t に関する斉次1次式であり、その速度定数 K は、温度が一定であるとする、炭化物および基質中の平衡合金濃度で決まり、互いに影響を及ぼさな

いと考えると、線形加算則が適用できる。

オストワルド成長に供給される炭化物のうち、 $M_{23}C_6$ は同じ重みで $M_{23}C_6$ および MX の成長に、また、MX は全て MX の成長に供給されると仮定し、(2) 式より導出した Cr 拡散律速による $M_{23}C_6$ 、Cr もしくは V 拡散律速による MX の速度定数をそれぞれ $K_{M_{23}C_6}^{Cr}$ 、 K_{MX}^{Cr} および K_{MX}^V とすると、析出物の理論成長は、(6) 式で記述できる。

$$r^3 - r_0^3 = \left\{ \frac{x_{M_{23}C_6} \cdot (K_{M_{23}C_6}^{Cr} + K_{MX}^{Cr})}{2} + x_{MX} \cdot K_{MX}^V \right\} \cdot t = K \cdot t \quad (6)$$

(4) および (5) 式から推定した $x_{M_{23}C_6}$ および x_{MX} を用い、(6) 式により求めた析出物の理論成長挙動の計算結果を Fig. 14 に示す。Fig. 14 中には、実験により求めた析出物の成長挙動を併せて示す。各炭化物の構成比を考慮した理論成長は、実験より求めた析出物の成長と概ね対応した。この結果より、C 量の低減により、HAZ の析出物の成長速度が遅くなる理由は、HAZ 再現熱サイクルおよび PWHT により固溶・再析出する微細な $M_{23}C_6$ が減少することに起因し、オストワルド成長に供給される $M_{23}C_6$ の割合が小さくなるためであると推察された。加えて、本検討の加熱条件範囲において、HAZ における加熱時の析出物の成長挙動が本モデルにて記述できる可能性があることが明らかとなった。

5. 低C化による HAZ のクリープ強度低下抑制機構に関する考察

前述の通り、C 量の低減により、析出物の成長が遅延し、その結果、粒子分散強化による強度向上効果が長時間まで維持されるため、HAZ での強度低下の度合いが小さくなることがわかった。この理由については以下のように考えられる。

既報⁷⁾で示した通り、HAZ でのクリープ強度低下機構は次のように考えられた。即ち、ピーク温度 1273 K 付近に加熱された HAZ では、Cr を固溶した $M_{23}C_6$ および V を固溶した MX が部分的に固溶する。 $M_{23}C_6$ が部分的に固溶した領域では短時間加熱であるため、炭化物から分離した Cr は十分拡散せず、その結果、局所的な Cr 富化領域が形成される。同様に、MX が固溶した部分では V の富化領域が形成される。その後の PWHT により、未固溶の粗大炭化物の周辺からは、その過飽和度を解消するために、微細な $M_{23}C_6$ および MX が析出する。析出が完了した後のオストワルド成長過程では、界面エネルギーを駆動力として成長する²⁰⁾ため、微細な $M_{23}C_6$ および MX は消失し、溶質原子はその周辺に存在する粗大な炭化物の成長に供給されるが、Cr は $M_{23}C_6$ だけでなく、MX 中にも固溶するため MX の成長にも供給されるが、V は $M_{23}C_6$ 中にほとんど固溶しないため²⁰⁾、主として MX の成長にのみ供給される。HAZ 再現熱サイクルで固溶し、PWHT で再析出する $M_{23}C_6$ が多い場合、 $M_{23}C_6$ およ

び MX ともその成長が Cr の拡散に律速されるため、微細 MX による分散強化の効果が早期に消失することにより、HAZ でのクリープ強度低下が生じると考えられた。

Fig. 5 および Fig. 6 に示したように、C 量を低減した場合、HAZ 再現熱サイクルおよびその後の PWHT により、一部固溶し、微細に再析出する $M_{23}C_6$ 量は減少した。それに対し、一部固溶し、再析出する微細 MX 量は、C 量の影響をほとんど受けなかった。そのため、析出が完了した後のオストワルド成長過程で、消失し、その周辺に存在する炭化物の成長に供される微細析出物に占める $M_{23}C_6$ の割合が小さくなると考えられる。その結果、C 量の減少とともに、析出物成長に寄与する V 拡散律速による MX の割合が大きくなり、MX の成長が、Cr の拡散よりもむしろ V の拡散により律速されるようになるため、長時間までその微細析出物粒子による分散強化の効果が維持され、クリープ強度の低下度合いが小さくなるものと考えられる。Fig. 14 に示したように、オストワルド成長へ供給される炭化物の構成比を考慮した析出物成長の理論検討の結果、オストワルド成長に供給される $M_{23}C_6$ の構成比が大きくなった場合、析出物の理論成長速度が大きくなるともに、実験により求めた析出物の成長と概ね対応していたことは、この考察の妥当性を支持する結果と考えられる。

6. ま と め

- (1) C 量の低減により、母材および再現 HAZ 材ともクリープ破断時間の絶対値が長くなるとともに、母材に対する再現 HAZ 材のクリープ強度低下の度合いが小さくなり、高温強度における HAZ 軟化が抑制された。
- (2) C 量の低減により、HAZ 再現熱サイクルおよび PWHT 前後における Cr の残渣変化量は減少するのに対し、V の残渣変化量はほとんど変化しなかった。このことから、低 C 化により、HAZ 再現熱サイクルおよびその後の PWHT で一部固溶、再析出する $M_{23}C_6$ は減少するのに対し、MX はほとんど変化しないと考えられた。
- (3) HAZ 再現熱サイクル前後における Cr と V の残渣変化量の比と再現 HAZ 材のクリープ破断時間には良い相関が認められ、HAZ 再現熱サイクルで一部固溶し、その後の PWHT で再析出する $M_{23}C_6$ の割合が小さくなる程、クリープ破断時間が長くなった。
- (3) C 量の減少に従い、加熱中の析出物の成長が遅くなり、 $0.1 \mu\text{m}$ 以下の微細析出物密度の低下が小さくなった。このことから、低 C 化による HAZ のクリープ強度低下の抑制は、微細析出物の成長が遅く、粒子分散強化による強度向上効果が長時間まで維持されるためと考えられた。
- (4) $M_{23}C_6$ と MX の構成比を考慮した析出物のオストワルド成長に関する理論検討の結果、オストワルド成長に供給される $M_{23}C_6$ の構成比が大きくなった場合、析出物の理論成長速度が大きくなることが示された。加えて、理論成長

挙動と実験により求めた析出物の成長は概ね対応した。

- (5) 以上より、低C化により、HAZでのクリープ強度低下が抑制された理由は、HAZ再現熱サイクルによる $M_{23}C_6$ の一部固溶量が減少して、オストワルド成長に供給される $M_{23}C_6$ の割合が小さくなることにより、MXの成長が遅延し、長時間側までその微細析出物粒子による分散強化の効果が維持されるためと考えられた。

参 考 文 献

- 1) H. Cerjak and E. Letofsky: The Effect of Welding on the Properties of Advanced 9-12%Cr Steel, Science and Technology of Welding and Joining, Vol.1 (1996), No.1, P.36-42.
- 2) A. Iseda, Y. Sawaragi and K. Yoshikawa: Effect of nitrogen and Tempering Treatment on Creep Rupture Properties of 9Cr-1Mo-V-Nb Steel with Simulated HAZ Heating, Tetsu-to-Hagane, Vol.77, No.4 (1991), P.582-589.
- 3) Y. Tsutida Y. Tsuda and Y. Tokunaga: Effect of Alloying Elements on the Creep Rupture Time of High Cr Ferritic Steel Weldment, Tetsu-to-Hagane, Vol.82, No.6 (1996), P.526-531.
- 4) Y. Otsuguro, I. Itoh, T. Ohta, S. Suh, and H. Sakamoto: Effect of Nb and C content on Creep Rupture Strength of a 9Cr-1Mo-V-Nb steel with simulated HAZ heating, Journal. of High Pressure Institute of Japan, Vol.32, No.1 (1994), P.4-12.
- 5) K. Shinozaki, H. Kuroki, K. Ohishi, H. Harada, K. Tamura, T. Sato, K. Mitsuhashi, K. Kubo and M. Tabuchi: Precipitation in HAZ of 11%Cr Steel at Creep Temperature - Study on Weldability of Heat-Resisting Ferritic Steel for USC Boilers (Report IV) -, Preprints of the National Meeting of Japan Welding Society, No.65 (1999), P.504-505.
- 6) K. Shinozaki, H. Kuroki, D. J. Li and K. Ohishi: Modeling of Precipitation in HAZ of 11%Cr Steel During Creep- Study on Weldability of Heat-Resisting Ferritic Steel for USC Boilers (Report V) -, Preprints of the National Meeting of Japan Welding Society, No.67 (2000), P.208-209.
- 7) H. Hirata and K. Ogawa: Relationship between Deterioration of Creep Rupture Strength and Microstructure in Heat Affected Zone of Heat Resistant Ferritic Steel - Modeling of Deterioration of Creep Rupture Strength in Heat Affected Zone of Heat Resistant Ferritic Steel (Report I) -, Quarterly Journal of the Japan Welding Society, Vol.22, No.1 (2004), P.78-86.
- 8) H. Hirata and K. Ogawa: Effect of Chromium Content on Deterioration of Creep Rupture Strength and Microstructure in Heat Affected Zone of Heat Resistant Ferritic Steel - Modeling of Deterioration of Creep Rupture Strength in Heat Affected Zone of Heat Resistant Ferritic Steel (Report II) -, Quarterly Journal of the Japan Welding Society, Vol.22, No.1 (2004), P.87-93.
- 9) M. Tabuchi, T. Watanabe, K. Kubo, M. Matsui, J. Kinugawa and F. Abe: Microstructures and Creep Strength of Welded Joints for W strengthened High Cr Ferritic Steel, Journal of the Society of Materials Science, JAPAN, Vol.50, No.2 (2001), P.116-121.
- 10) Y. Tsuchida, H. Sakurai, K. Okamoto and T. Tokunaga: Study on Creep Rupture Strength on Creep Rupture Strength in 9Cr-1Mo-V-Nb-N Steel Weldment by Double Cycled Welding Heat Cycle Simulation and Electron Beam Welding, Quarterly Journal of the Japan Welding Society, Vol.13, No.4 (1995), P.579-584.
- 11) K. Tamura, T. Sato, R. Ikura and K. Mitsuhashi: Post Weld Normalizing Tempering Heat Treatment for Creep Strength Improvement of Mod.9Cr-1Mo Steel Weldment, Current Advances in Materials and Processes, Vol.14, No.3 (2001), P.660.
- 12) M. Shimizu, S. Tsukamoto, M. Kondo, M. Tabuchi and F. Abe: Suppression of Type IV failure in 9%Cr Ferritic Heat Resistant Steel Welded Joint by Boron Addition, Preprints of the National Meeting of Japan Welding Society, No.78 (2006), P.28-29.
- 13) N. Komai, A. Fujita, M. Yoshizawa, M. Igarashi, H. Semba, M. Tabuchi and F. Abe: Weldability of B added 9Cr-3W-3Co-VNb Heat Resistant Steels, Current Advances in Materials and Processes, Vol.19, No.3 (2006), P.564.
- 14) Edited by M. Hasegawa: Stainless-Kou Binran (In Japanese), Nikkan Kogyo Shinbun-sya, (1973), P.118-120.
- 15) F. Masuyama: Tungsten Strengthening Type 9-12% Cr Steel Pipe for Boiler, The Piping Engineering, Vol.38 (1996), No.6, P.72-79.
- 16) T. Takayama, M. Y. Wey and T. Nishizawa: Grain Growth in Dual-Phase Steel, Tetsu-to-Hagane, Vol.68, No.8 (1982), P.1016-1023.
- 17) M. Y. Wey, T. Sakuma and T. Nishizawa: Growth of Alloy Particles in Austenite, Transaction of Japan Institute of Metals, Vol.22 (1981), No.10, P.733-742.
- 18) P. Hayes and P. Greaveson: The Effect of Surface-Active Elements on the Growth of Iron Nitride Precipitates in Ferrite, Metal Science, Vol.9(1975), P.332-338.
- 19) J. J. Kramer, G. M. Pound and R. F. Mehl: The Free Energy of Formation and the Interfacial Enthalpy in Perlite, Acta Metallurgica, Vol.6 (1958), P.763-771.
- 20) S. W. K. Shaw and A. G. Quarrell: The Formation of Carbide in Low-Carbon, Chromium-Vanadium Steels at 700°C, Journal of Iron and Steel Institute, Vol.185 (1957), P.10-22.
- 21) T. Sakuma: Growth of Carbide and Nitride Particle in Steel, Bulletin of The Japan Institute of Metals, Vol.20 (1981), No.4, P.247-256.