

# 長期間使用した 9Cr 系鋼構造物の電気化学計測を用いたじん性評価

Electrochemical technique for toughness evaluation on 9Cr type steel components by long-term used

(財) 発電設備技術検査協会 西川 聡 Satoru NISHIKAWA Member  
大北 茂 Shigeru OHKITA Member  
山口 篤憲 Atsunori YAMAGUCHI Member

The weld metal of modified 9Cr-1Mo steels is most low toughness in its MIG weld joint. It is necessary to pay attention to the toughness of weld metal because of securing toughness of weld joint. The weld metal of precipitated Laves phase after long-term thermal aging decreased toughness. Peak of the current density ( $I_p$ ) in the electrochemical technique was appeared in the weld metals of precipitated a lot of large Laves phase. It seemed that appearance of  $I_p$  was caused by the dissolution of the Laves phase. The good correlation between toughness and  $I_p$  was observed. Therefore, it can be said that toughness of the weld metals suppose to be predict using  $I_p$  of electrochemical technique.

Key Words: 9Cr type steel, Toughness, Laves phase, Electrochemical technique, Peak of current density

## 1. 緒言

9Cr 系鋼は耐クリープ特性に優れた材料であることから、超々臨界圧プラントのスーパーヒータや主蒸気系配管、ならびに高速増殖炉の配管等に用いられている。しかし、9Cr 系鋼は運転温度近傍における長期間の熱時効で Laves 相が析出し、じん性が低下することが報告されている。例えば、C.R.Brinkman ら<sup>1)</sup>は改良 9Cr-1Mo 鋼で、駒崎ら<sup>2)</sup>は W 強化型 9Cr 鋼で、さらに細井ら<sup>3)</sup>は 9Cr-2Mo 鋼について、長期間の熱時効によりじん性が低下することを確認している。したがって、実機の経年化対策上、9Cr 系鋼のじん性の変化を非破壊的に簡易評価することができれば、有効な手法となる。本研究では Cr 系鋼の材質劣化評価について、電気化学計測を用いた報告がある<sup>2,4)</sup>ことから、精度の良いじん性の簡易評価手法を検討した。

## 2. 実験方法

### 2.1 溶接継手の製作と熱処理

Table 1 に母材と溶接材料の化学成分を示す。Nb, V を含む改良 9Cr-1Mo 鋼を用いた。板厚 35 mm, 外径 318.5 mm, 長さ 1000 mm の突合せ溶接継手を製作した。Fig. 1 に溶接金属の積層図を示す。予熱・パス間温度は

200~300 °C として、3 パス目までは TIG 溶接 (溶接入熱 0.85~2.02 kJ/mm), それ以降のパスは Ar-5%CO<sub>2</sub> をシールドガスに用いた MIG 溶接 (溶接入熱 1.17~2.93 kJ/mm) とした。なお、溶接金属の評価は MIG 溶接金属部とした。Fig. 2 に示すように 750 °C, 1.5 hour での溶接後熱処理 (PWHT) と実機運転温度を模擬した 600 °C の熱時効を行った。そして、熱時効による材質劣化を回復させる目的で、1 年間の熱時効後に PWHT と同じ熱処理 (HT) を付与した。

Table 1 Chemical compositions of materials used (wt%)

Materials	C	Si	Mn	Cr	Mo	Nb	V
Base metal	0.11	0.24	0.46	8.81	0.97	0.07	0.19
Filler wire	0.08	0.27	1.29	8.86	0.98	0.03	0.19

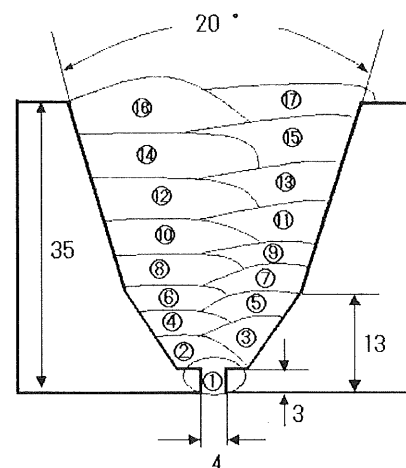


Fig.1 Schematic cross-section of pass sequence of weld joint

連絡先: 西川 聡, 〒230-0044 神奈川県横浜市鶴見区弁天町 14-1, 財団法人 発電設備技術検査協会, 電話: 045-511-1375, e-mail: nishikawa-satoru@japeic.or.jp

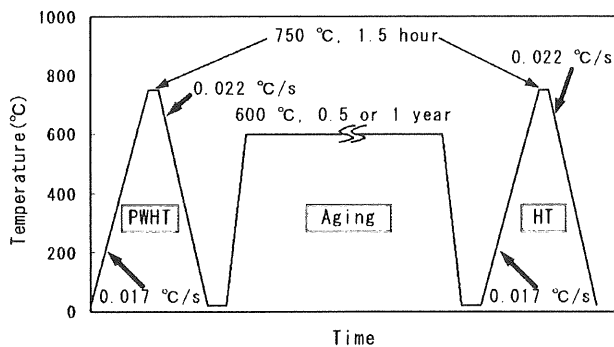


Fig. 2 Thermal history of weld metal

## 2.2 シャルピー衝撃試験

Fig. 2 で示した熱処理と熱時効を受けた溶接金属について 2 mmV ノッチシャルピー衝撃試験片を作製し、30 °C で衝撃試験を行った。なお、衝撃試験片の採取位置は板厚中央として、ビード幅中央がノッチ部となるように採取した。

## 2.3 電気化学計測

2.1 節で製作した溶接金属の最終パス、すなわち 17 パス目より、ビード表面を評価面として電気化学計測試験片を作製した。最終パスより採取した試験片に銅線をはんだ付けし、評価面のみが露出するようにアクリル樹脂で埋め込みを行い、試料電極とした。試料は 1 μm までのダイヤモンドペーストまで湿式研磨して、計測時の隙間腐食を防止するため、計測面の周囲をパラフィンにより被覆した後、万能投影機を用いて計測面積を測定した。

電気化学計測は、5% $H_2SO_4$  水溶液を用いた。500 ml の水溶液を 30 ± 1 °C で 25 ml/s の流量で 1 hour 以上 Ar 脱気を行い、試験溶液とした。飽和カロメル電極を照合電極として、自然電位からアノード方向に電位掃引速度 1.67 mV/s で 0.5 V vs SCE まで掃引させ、得られた電流値を計測面積で除して電流密度とした。なお、計測中は電解槽の上部から Ar を流し続け、試験溶液は毎回交換した。

## 2.4 金属組織観察

衝撃試験片の破面近傍から薄膜試料と抽出レプリカを作製し、加速電圧 200 kV の透過型電子顕微鏡 (TEM) で組織観察を行い、EDS 分析と電子線回折により析出物を同定した。また、電界放出型走査電子顕微鏡 (FE-SEM) で電気化学計测试験片表面を観察して、析出物を EDX 分析により調査した。そして、TEM 観察における EDS 分析結果を参考にして析出物を推定した。

## 3. 実験結果および考察

### 3.1 溶接継手の衝撃吸収エネルギー

Fig. 3 に熱処理と熱時効による溶接金属の衝撃吸収エネルギーの変化を示す。溶接のままでは  $\langle vE_{30\text{ }^\circ\text{C}} \rangle_{AV} = 15 \text{ J}$  であるが、PWHT により  $\langle vE_{30\text{ }^\circ\text{C}} \rangle_{AV} = 134 \text{ J}$  に上昇する。そして、熱時効を受けると衝撃吸収エネルギーが半年後で  $\langle vE_{30\text{ }^\circ\text{C}} \rangle_{AV} = 62 \text{ J}$ 、1 年後で  $\langle vE_{303\text{ K}} \rangle_{AV} = 53 \text{ J}$  となり、熱時効時間が長くなるのに伴いじん性は低下する傾向を示した。しかし、1 年間の熱時効後に PWHT と同じ熱処理 (HT) を付与することで、衝撃吸収エネルギーが PWHT のままと同等の  $\langle vE_{303\text{ K}} \rangle_{AV} = 137 \text{ J}$  に回復した。

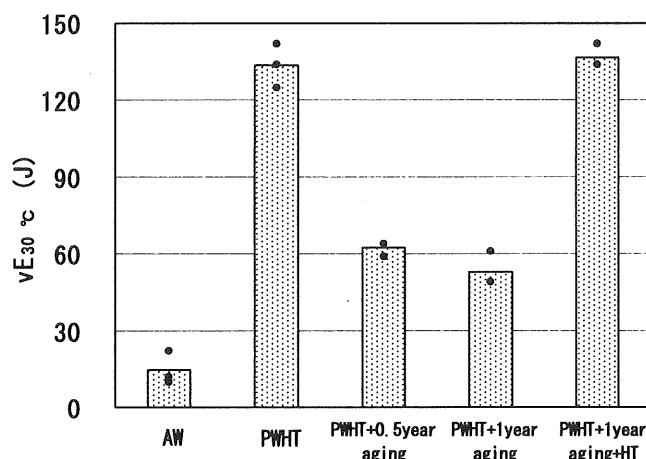


Fig. 3 Effect of PWHT, aging and HT on absorbed energy at 30 °C of the weld metals

### 3.2 衝撃吸収エネルギーと析出物の関係

Table 2 に TEM で観察された析出物を示す。PWHT+1 年間熱時効材と PWHT+1 年間熱時効+HT 材において、母材でじん性低下の一因とされる Laves 相の析出が認められた。ただし、PWHT+1 年間熱時効材では 700 μm<sup>2</sup> 当り 47 個の数密度で、長さが 1 μm 以上の粗大な Laves 相が多く析出していたのに対し、PWHT+1 年間熱時効+HT 材で観察された Laves 相は、長さが 0.7 μm 以下で、かつ 700 μm<sup>2</sup> 当り 3 個しか観察されず、PWHT+1 年間熱時効材と比較して寸法及び数密度ともに小さくなっていた。したがって、PWHT と同じ熱処理を受けることで析出していたほとんどの Laves 相が母相に固溶するため、じん性が回復したと考えられる。

Table 2 Precipitations identified by TEM investigation in the weld metals

PWHT	PWHT+1 year aging	PWHT+1 year aging +HT
	Laves phase	Laves phase
MnSiO <sub>3</sub>	MnSiO <sub>3</sub>	MnSiO <sub>3</sub>
M <sub>23</sub> C <sub>6</sub>	M <sub>23</sub> C <sub>6</sub>	M <sub>23</sub> C <sub>6</sub>
V(Cr,Nb)CN	V(Cr,Nb)CN	V(Cr,Nb)CN

Fig. 4にPWHT+1年間熱時効材の衝撃試験片破面近傍で観察されたLaves相を示す。粗大化したLaves相には、き裂を生じたものが観察された。駒崎らは<sup>2</sup>W強化型9%Cr鋼の母材で、低温引張試験後の試験片を観察しており、長さが1 μm程度に粗大化したLaves相が割れているのを確認している。このように、粗大化したLaves相は母相や他の析出物と比較して割れ易く脆いため、衝撃吸収エネルギーが低下したものと考えられる。

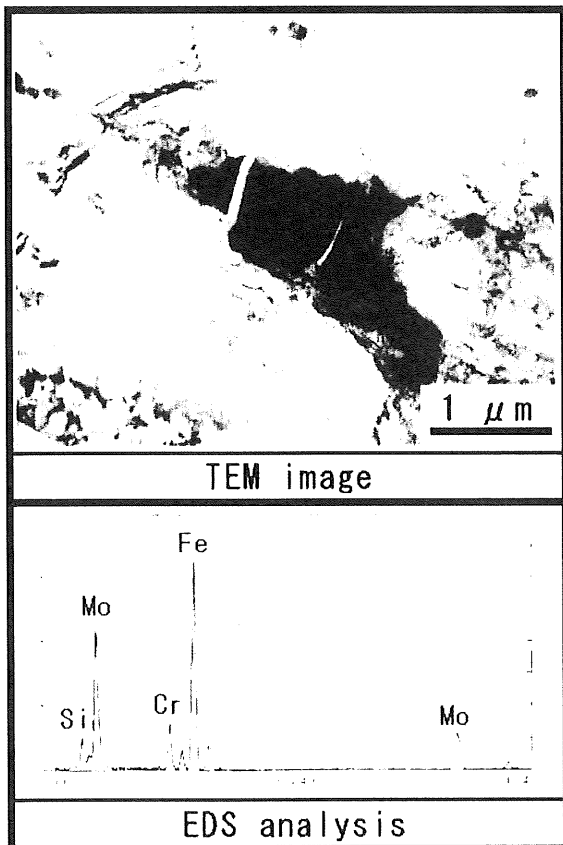


Fig. 4 Laves phase having cracks near the fractured surface of charpy specimen in the weld metal of 1 year thermal aging after PWHT.

### 3.3 Laves 相の析出によるアノード分極時の電流密度の変化

3.2節より、改良9Cr-1Mo鋼の溶接金属が熱時効によりじん性が低下するのは、1 μm以上に粗大化したLaves相の析出によると言える。したがって、Laves相の析出を非破壊的に簡易評価できれば、じん性を評価できる可能性がある。実機で簡易評価を適用する場合は最終層を用いることが想定されるため、最終パスから評価試験片を作製した。なお、FE-SEM観察より、Laves相の寸法や数密度は、最終パスとシャルピー衝撃試験片を採取した板厚中心部では、ほぼ同じであることを確認している。

Fig. 5に、PWHT後に熱時効やHTを行った最終パス溶接金属の電気化学計測結果を示す。自然電位は条件によらずほぼ同じとなり、-0.52 V vs SCEであった。自然電位からアノード方向に電位を掃引させると、0.2 V vs SCE近傍までの電流密度の挙動はほぼ同じであるが、それよりアノード側の電位では、熱時効やHTの有無で電流密度の挙動に変化が生じた。Laves相が多数析出していたPWHT+1年間熱時効材では電流密度のピークが生じ、Laves相が観察されなかったPWHT材、及びLaves相が少量のPWHT+1年間熱時効+HT材では、明瞭な電流密度のピークが認められなかった。したがって、0.2 V vs SCE以上で見られた電流密度のピークは、Laves相の溶解で生じたと考えられるため、PWHT+1年間熱時効材を電流密度のピークが見られた0.35 V vs SCEの定電位に3.6 ks保持した後に表面観察を行い、Laves相の溶解が生じているか確認した。Fig. 6にPWHT+1年間熱時効材の定電位保持後の表面観察結果を示す。所々に、黒点で示される1 μm以上の寸法の穴が観察された。視野中の残存析出物についてEDX分析を行った結果、M<sub>23</sub>C<sub>6</sub>と思われるCrのピークが高い析出物が観察されたが、Fig. 4のEDS分析に示したMoのピークがCrより高い析出物は観察されなかった。したがって、観察された穴はLaves相が溶解した痕跡だと考えられる。今回行った電気化学計測において0.2 V vs SCE以上で生じた電流密度のピークはLaves相が溶解したことによると考えられることから、本手法によりLaves相の析出量を評価できるものと考えられる。駒崎らは<sup>2</sup>W強化型9Cr鋼について1N-KOH水溶液を用いて電気化学計測を行い、得られたピーク電流密度よりLaves相とM<sub>23</sub>C<sub>6</sub>を定量評価できることを報告し

ている。しかし、ピーク電流密度には  $M_{23}C_6$  の溶解も含まれるため、例えば  $M_{23}C_6$  の析出量が材料の化学成分や熱処理条件等の違いで異なる場合は、Laves 相の析出量を評価することが困難となる。しかし、本溶液条件では Laves 相が溶解して  $M_{23}C_6$  は残存していることを確認しており、Laves 相の析出量をより高精度に検出評価できるものと考えられる。一般に水溶液中における酸化還元反応は、水素イオン濃度 (pH) と電位に影響されることが多い。駒崎らが用いている溶液は強塩基溶液で、本研究は強酸溶液を用いているために、両溶液で pH が大きく異なる。このことが  $M_{23}C_6$  の溶解が両溶液で異なった理由だと思われる。

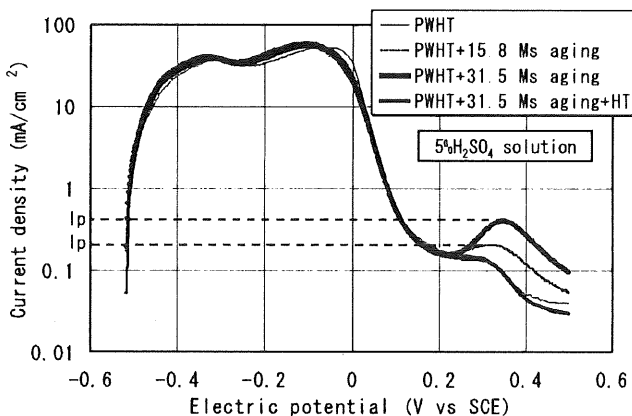


Fig. 5 Anodic polarization curves of the weld metals

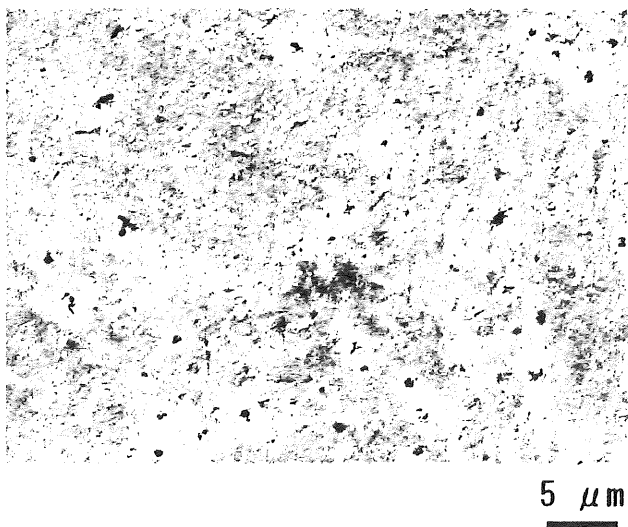


Fig. 6 SEM micrograph of the weld metal of PWHT+1 year aging after holding 1 hour to 0.35 V vs SCE in 5%  $H_2SO_4$  solution.

### 3.4 電気化学計測によるじん性評価の提案

Fig. 5 に示した 0.2 V vs SCE 以上の領域で生じた電流密度のピーク値  $I_p$  と衝撃吸収エネルギーの関係を Fig. 7 に示す。なお、ピークを生じない場合は 0 とした。 $I_p$  の増加で衝撃吸収エネルギーは低下する傾向を示し、両者に相関が見られた。したがって、予め求めた  $I_p$  と衝撃吸収エネルギーの関係が、じん性を評価する上での特性曲線と位置付けることができる。そのため、例えば同溶接金属を有する 9Cr 系鋼構造物において、溶接金属の  $I_p$  が  $0.15 \text{ mA/cm}^2$  となった場合は、本特性曲線を参照することで  $vE_{30^\circ C}$  がおよそ 70 J だと推定できる。

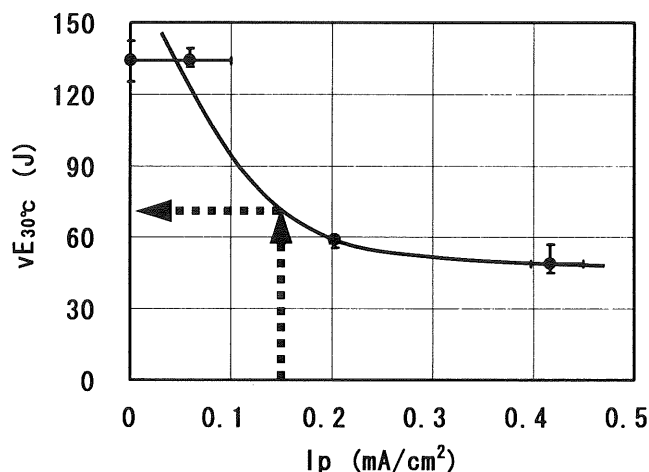


Fig. 7 Relationship between  $I_p$  and absorbed energy at  $30^\circ C$ .

## 4. 結言

本研究は PWHT ( $750^\circ C$ , 1.5 hour) を受けた改良 9Cr-1Mo 鋼 MIG 溶接金属に対して、実機運転温度を模擬した  $600^\circ C$  での熱時効、及び熱時効後に PWHT と同じ熱処理を行い、5%  $H_2SO_4$  水溶液を用いた電気化学計測を適用して、じん性の簡易評価方法について検討を行った。以下に得られた結果をまとめる。

- (1) 改良 9Cr-1Mo 鋼 MIG 溶接継手のじん性を確保する上では、溶接金属のじん性に着目する必要がある。
- (2) 熱時効時間の増加に伴いじん性は低下し、1 年間の熱時効で衝撃吸収エネルギーは  $\langle vE_{303 K} \rangle_{AV} = 53 \text{ J}$  になった。しかし、再び PWHT と同じ条件で熱処理を行うと、PWHT のままと同等の  $\langle vE_{303 K} \rangle_{AV} = 137 \text{ J}$  に回復した。1 年間熱時効材は長さが  $1 \mu m$  以上の粗大な Laves 相が多数析出していたが、回復材では

ほとんどの Laves 相が消失していた。そのため、Laves 相の析出と消失が衝撃吸収エネルギーの低下と回復の一因だと考えられた。

(3)電気化学計測で熱時効材は 0.2 V vs SCE 以上の電位で電流密度のピークが生じたが、PWHT のままや熱時効後に PWHT と同じ熱処理を行ったものでは電流密度の明瞭なピークは生じなかった。電流密度のピークは Laves 相の溶解によると考えられることから、Laves 相の析出を本電気化学計測で簡易評価できるものと思われる。

(4)電流密度のピーク値( $I_p$ )と衝撃吸収エネルギーとは相関が見られた。そのため、予め  $I_p$  と衝撃吸収エネルギーの特性曲線を求めておき、長期間使用された本溶接金属の  $I_p$  を特性曲線に当てはめることで、衝撃吸収エネルギーを推定することができる。

## 5. 今後の課題

長期間使用された 9Cr 系鋼構造物のじん性を把握することは、実機の経年化対策上重要である。本研究結果を踏まえ、今後の課題として以下が考えられる。

- (1) 実機で使用されている SMAW 等の溶接金属、および母材についても特性曲線を求める必要がある。
- (2) 本研究では、じん性として衝撃吸収エネルギーを用いたが、K 値や破面遷移温度等についての特性曲線も求める必要がある。

## 参考文献

- 1) C.R.Brinkman, D.J.Alexander and P.J.Maziasz: Modified 9Cr-1Mo steel for advanced steam generator applications, ASME/IEEE Power Generation Conference, Boston, 1990
- 2) 駒崎 慎一, 岸 繁男, 庄子 哲雄, 千葉 秀樹, 鈴木 康史: W 強化型 9%Cr フェライト系耐熱鋼の熱時効ぜい化と電気化学的手法によるその評価, 材料 Vol.49, No.8 (2000) 919-926
- 3) 細井 祐三, 和出 昇, 國光 誠司, 瓜田 龍実: 9Cr-2Mo 耐熱鋼の長時間熱時効による脆化機構に関する考察, 鉄と鋼 第 76 年 第 7 号(1990) 1116-1123
- 4) 大和 丈浩, 斎藤 潔, 小早川 紘一, 佐藤 祐一: 経年劣化した低合金鋼の 2,4-ジニトロ安息香酸溶液中におけるアノード分極挙動, 電気化学 Vol.59 No.11 (1991)958-960