

図2 造形まま材のIQ+IPFマップ
(a) 111J/mm³-90°材, (b) 125J/mm³-67°材

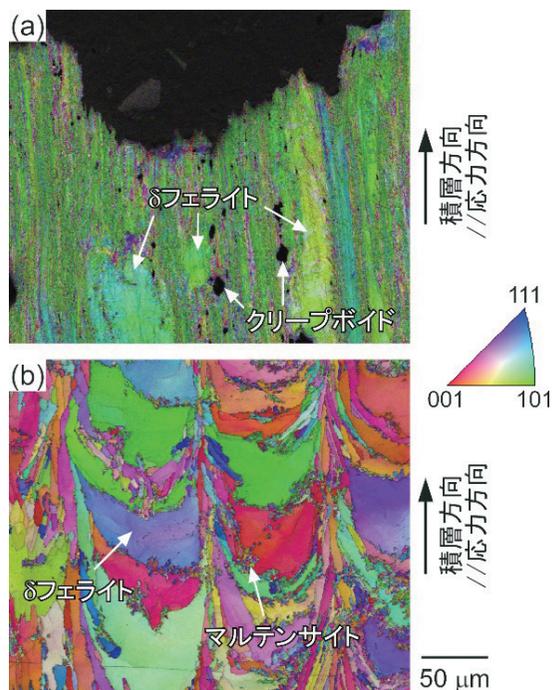


図5 111J/mm³-90°材の650°C, 120MPa破断材
(破断時間6339.1h)のIQ+IPFマップ
(a) 破断部, (b) 平行部

三次元積層造形法により作製した改良9Cr-1Mo鋼のクリープ特性

物質・材料研究機構 構造材料研究センター
畠山友孝, 澤田浩太, 草野正大, 渡邊 誠Creep Properties of Additively Manufactured Modified 9Cr-1Mo Steels
Research Center for Structural Materials, National Institute for Materials Science

by Tomotaka Hatakeyama, Kota Sawada, Masahiro Kusano, Makoto Watanabe

近年注目されている三次元積層造形法により作製した材料を高温・高圧部材に適用するためには、そのクリープ特性評価が必要である。高効率火力発電プラントのボイラ配管等で広く用いられている改良9Cr-1Mo鋼をレーザー粉末床溶融結合法 (LPBF) により作製し、クリープ試験を実施した結果、LPBFにより作製した改良9Cr-1Mo鋼は通常製法材よりも優れたクリープ強度を有していた。クリープ破断材の組織観察を行い、LPBF特有の超急冷によって得られた δ フェライト相がクリープ強度に寄与していることを明らかにした。

キーワード：三次元積層造形, レーザー粉末床溶融結合法, 耐熱鋼, クリープ, ミクロ組織

1. 緒言

三次元積層造形 (Additive Manufacturing, AM) は、複雑形状部材が製造可能であることから、構造部材の新規製造プロセスとして様々な材料への適用が期待されている。高い信頼性が要求される高温・高圧部材としてAM材を規格化・実用化していくためには、クリープ特性等の材料特性データが不可欠であるが、その蓄積は十分に進んでいないのが現状である。

改良9Cr-1Mo鋼 (ASME Grade 91鋼) は、高効率火力発電プラントのボイラ配管等で広く用いられる高強度フェライト耐熱鋼である¹⁾。同鋼のAM材は核融合炉の構造部材等への適用が検討されている²⁾。

著者らはこれまで、改良9Cr-1Mo鋼を代表的なAM法であるレーザー粉末床溶融結合法 (Laser Powder Bed Fusion, LPBF) により作製し、同鋼の通常製法材で得られるマルテンサイト単相組織ではなく、 δ フェライト+マルテンサイトの二

相組織が得られることを明らかにしてきた³⁾。高温相である δ フェライトは、LPBFによる超急冷凝固により冷却中に固相変態せず凍結されたものであり、マルテンサイトは一度凝固した δ フェライトがレーザーの熱影響部で再加熱されオーステナイトに変態した結果得られたものである³⁾。この組織形成メカニズムを踏まえ、エネルギー密度や一層毎のレーザー走査の回転角 (スキャンストラジェー) といった造形条件によって各相の面積率を制御できることが分かっている³⁾。

LPBF材の δ フェライトとマルテンサイトの間で溶質元素濃度差は確認されていない³⁾。同鋼の通常製法材でも δ フェライトが観察される場合があるが、それは凝固中にフェライト安定化元素が偏析することで安定化されたものであり、LPBF材の δ フェライトとは生成メカニズムが全く異なる。改良9Cr-1Mo鋼の通常製法材はマルテンサイト組織によって強化されており、 δ フェライトが存在するとクリープ強度が低下することが知られ

ている⁴⁾。一方で、Cr量を増加しフェライト相を母相とした場合には、マルテンサイト組織を有する耐熱鋼よりも優れたクリープ強度が得られることが報告されている⁵⁾。したがって、LPBFにより作製した δ フェライト+マルテンサイトの複雑な二相組織がクリープ特性に及ぼす影響は不明である。

本研究では、LPBF条件により組織を変化させた改良9Cr-1Mo鋼の造形まま材のクリープデータを取得し、組織解析を行うことで、クリープ変形挙動に及ぼす組織の影響を解明することを目的とした。

2. 方法

ガスアトマイズ法によりASME Grade 91鋼相当の原料粉末を作製した。ASMEで規定されている成分範囲⁶⁾とガスアトマイズ粉末の化学組成を表1に示す。この粉末を用いて、LPBFにより直径15mm、高さ90mmの丸棒を三次元積層造形した。造形条件は、これまでの研究³⁾により緻密な造形体が得られることがわかっている表2に示した2条件とした。以降、それぞれの条件で作製したLPBF材を、エネルギー密度とスキャンストラテジーの値を用いて111J/mm³-90°材、125J/mm³-67°材と呼ぶ。積層造形した丸棒の写真を図1に示す。この丸棒から積層方向と応力方向が平行となるように平行部径6mm、標点間距離30mmのツバ付き丸棒クリープ試験片を機械加工により作製し、クリープ試験を大気中、650℃で実施した。

造形まま材とクリープ破断材のマイクロ組織は走査型電子顕微鏡 (Scanning electron microscopy, SEM) に付属した電子線後方散乱回折法 (Electron back-scatter diffraction, EBSD), 走査透過型電子顕微鏡 (Scanning transmission electron microscopy, STEM), エネルギー分散型分光分析法 (STEM-energy dispersive spectroscopy, STEM-EDS) を用いて解析した。SEM-EBSD用の試料は樹脂埋めし、エメリー紙とダイヤモンド研磨剤を用いて機械研磨した後、コロイダルシリカを用いて化学機械研磨することでひずみのない表面に仕上げた。STEM観察用の試料は、

表1 ASME Grade 91鋼, Type 1の規格値⁶⁾とガスアトマイズ粉末の化学組成 (mass%)

	規格	粉末
C	0.07-0.14	0.10
Si	0.20-0.50	0.38
Mn	0.30-0.60	0.47
P	≤0.020	0.006
S	≤0.010	0.002
Ni	≤0.40	0.06
Cr	8.0-9.5	8.8
Mo	0.85-1.05	0.95
Al	≤0.02	<0.01
Ti	≤0.01	<0.01
V	0.18-0.25	0.25
Nb	0.06-0.10	0.09
Zr	≤0.01	<0.01
Fe	-	Bal.
N	0.030-0.070	0.06

表2 LPBF条件

	①	②
レーザー出力 (W)	200	300
走査速度 (mm/s)	600	800
ハッチ幅 (mm)	0.1	0.1
積層厚さ (mm)	0.03	0.03
エネルギー密度 (J/mm ³)	111	125
一層毎の回転角 (°)	90	67

直径3mmの円板試料をエメリー紙による機械研磨で厚さ60 μ m程度まで薄片化したのち、10%過塩素酸-10%メタノール-80%氷酢酸溶液を用いたツイングレット電解研磨することで仕上げた。

3. 結果

図2 (P.4) に、(a)111J/mm³-90°材および(b)125J/mm³-67°材のImage Quality (IQ) マップとInverse Pole Figure (IPF) マップを重ねて示す。IQマップは各測定点のEBSDパターンの鮮明さを示しており、結晶性が良いほど明るいコントラストとなるようにグレースケールで表示した。IPFマップは測定点の紙面上側 (積層方向) の結晶方位を図の右側に示した標準ステレオ三角形の色に

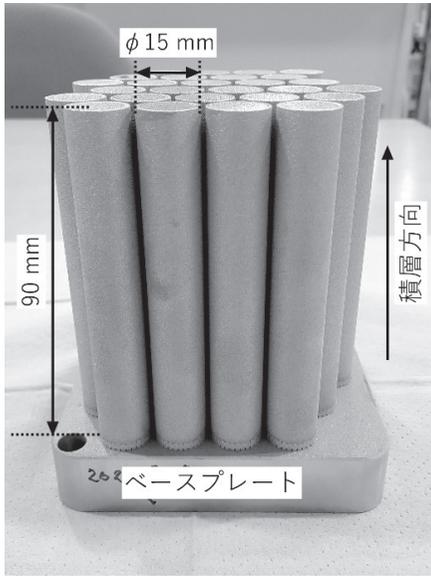


図1 LPBFにより作製した改良9Cr-1Mo鋼の丸棒

より表示した。

図に矢印で示した通り、粗大な結晶粒が、LPBFによる超急凝固によって熔融池で晶出し凍結された δ フェライトであり、微細な結晶粒が、熔融池周辺の熱影響部での固相変態により生じたマルテンサイトである。エネルギー密度が大きく、不規則なスキャンストラテジーを採用した方がマルテンサイトの面積率は大きくなり³⁾、 δ フェライトとマルテンサイトの面積率は、111J/mm³-90°材でそれぞれ約80%と約20%、125J/mm³-67°材で約40%と約60%である。また、造形方向に<001>が配向した集合組織がいずれの条件でも得られた³⁾。

図2に示した2種類のLPBF材を用いて、650°Cでクリープ試験を実施した。最長で6,339.1hのクリープ破断データが応力120MPaで得られている。低応力・長時間側のクリープ試験は10,000hを超えて現在進行中である。クリープ試験により得られた2種類のLPBF材の応力-破断時間線図を図3に示す。比較のため、NIMSクリープデータシートで報告されている改良9Cr-1Mo鋼の通常製法材（T91鋼）の破断時間も示す⁷⁾。

LPBF材のクリープ破断時間は、焼戻しマルテンサイト組織を有する通常製法材と比較して著しく長いことがわかった。応力-破断時間の傾きは

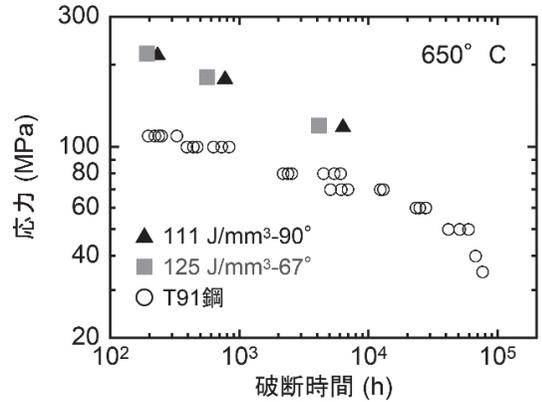


図3 LPBF材とT91鋼⁷⁾の応力-破断時間線図

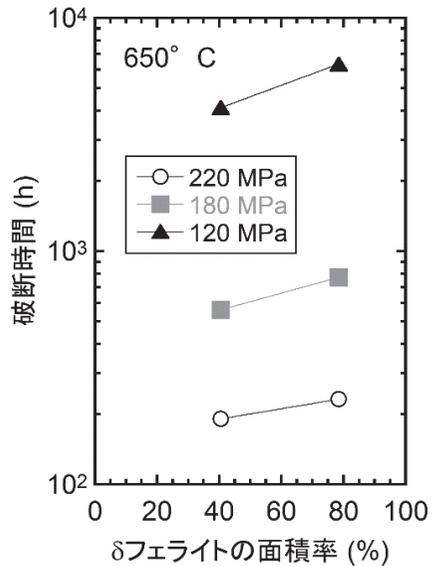


図4 δ フェライトの面積率と破断時間の関係

通常製法材の高応力側より大きいものの、その外挿からは、低応力・長時間側でも優れたクリープ強度が得られると予想された。

δ フェライトの面積率とクリープ破断時間の関係を図4に示す。 δ フェライトの面積率が大きくなると破断時間が長くなることから、 δ フェライトの存在がT91鋼と比較して優れたクリープ強度に寄与していると考えられた。また、 δ フェライトの面積率増加による破断時間の増加は、低応力・長時間側の方が顕著であった。

δ フェライトとマルテンサイトがクリープ変形

挙動に及ぼす影響を評価するため、クリープ破断材の組織解析を行った。図5 (P.4)に、 $111\text{J}/\text{mm}^3\text{-}90^\circ$ 材の 650°C 、 120MPa 破断材のSEM-EBSDにより得られたIQマップとIPFマップを重ねて示す。表示方法は図2と同じである。(a)は破断部近傍の組織、(b)は破面から十分に離れた平行部の組織である。

図5 (a)の破断部では、ネッキングに伴う顕著な塑性変形によって、応力方向に $\langle 101 \rangle$ が強く配向する集合組織が形成した。組織の大部分は動的再結晶によって微細化していたが、一部、粗大な δ フェライトが観察された。クリープボイドは主に δ フェライト近傍の再結晶粒で発生しており、 δ フェライト内では観察されなかった。

図5 (b)の平行部では、造形まま材で観察された δ フェライトの特徴的な組織形態が維持されており、クリープ変形により大きな組織変化は生じていないことがわかった。一方で、マルテンサイトは顕著に回復が進行しており、IQ値が改善したことでIPFマップの方位情報が鮮明に確認できるようになった。このことから、 δ フェライトの組織安定性は高く、マルテンサイトでクリープに伴う組織劣化が顕著に生じていることがわかった。

続いて、析出挙動の調査のため、STEMを用いた組織解析を実施した。図6に、 $111\text{J}/\text{mm}^3\text{-}90^\circ$ 材の 650°C 、 120MPa 破断材のマルテンサイトの(a)STEM明視野像とSTEM-EDSにより得た(b)Cr, (c)Mo, (d)V, (e)Nbマップを示す。粒子径が数 100nm 程度のCrとMoを含む M_{23}C_6 炭化物と、それよりも微細なVあるいはNbを含むMX炭窒化物が析出していることが確認された。この析出挙動は、改良9Cr-1Mo鋼の通常製法材のマルテンサイトで観察されるものと類似していた。

図7に、 $111\text{J}/\text{mm}^3\text{-}90^\circ$ 材の 650°C 、 120MPa 破断材の δ フェライトの(a)STEM明視野像とSTEM-EDSにより得た(b)Cr, (c)Mo, (d)V, (e)Nbマップを示す。マルテンサイトとは異なり、粒子径が $1\mu\text{m}$ 程度の粗大な M_{23}C_6 が δ フェライトの粒界に析出していた。しかし、その数密度はマルテンサイトよりも明らかに小さかった。また、MXが δ フェライトの粒界に高密度に析出して

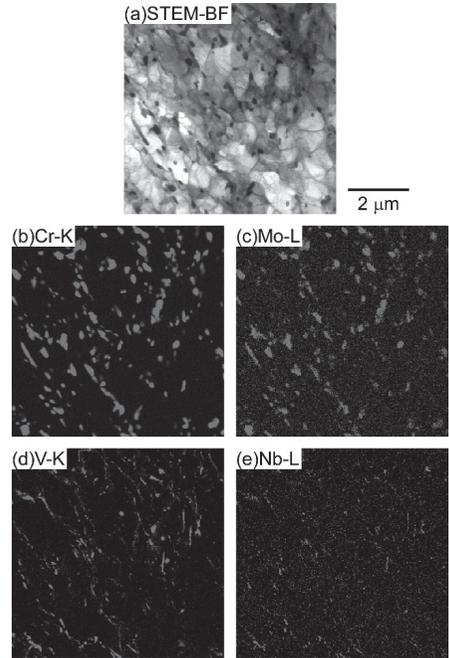


図6 $111\text{J}/\text{mm}^3\text{-}90^\circ$ 材の 650°C 、 120MPa 破断材(破断時間6339.1h)のマルテンサイトの(a)STEM明視野像とSTEM-EDSにより得た(b)Cr, (c)Mo, (d)V, (e)Nbマップ

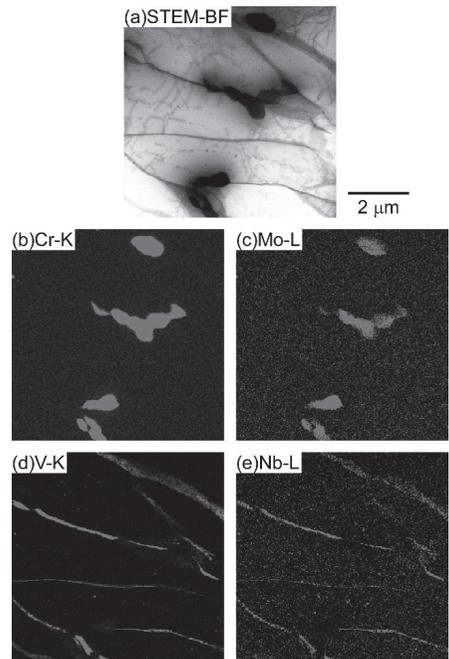


図7 $111\text{J}/\text{mm}^3\text{-}90^\circ$ 材の 650°C 、 120MPa 破断材(破断時間6339.1h)の δ フェライトの(a)STEM明視野像とSTEM-EDSにより得た(b)Cr, (c)Mo, (d)V, (e)Nbマップ

ることが確認された。

4. 考察

δ フェライトとマルテンサイトの二相組織を有する改良9Cr-1Mo鋼のLPBF材のクリープ試験を実施した結果、改良9Cr-1Mo鋼の通常製法材よりも著しく高いクリープ強度が得られた。クリープ強度は δ フェライトの面積率が大きい方が高くなったことから、 δ フェライトの存在によってクリープ強度が向上したと考えられた。

通常製法でフェライト耐熱鋼の母相としてフェライトを得るには、 γ ループを避けるためにCrを15%程度添加する必要がある。一方で、LPBFによる超急冷凝固を用いると、 δ フェライトが冷却中に固相変態することなく室温まで凍結されるため、9%程度のCr添加量でも高い面積率でフェライト相が得られた。このことから、LPBFによる超急冷を活用して相変態を制御することで、レアメタルの使用量を抑えながら δ フェライトを得る組織制御が可能であることが示された。ここで得られた δ フェライトは超急冷凝固によって非平衡に生成した相であるが、室温からAc1点まで安定相であるbcc構造を有している。通常製法で得られる準安定のマルテンサイトとは異なりクリープ中に回復・粗大化が生じにくいため、クリープ中の組織劣化が抑制され、クリープ強度向上に寄与したと考えられた。

クリープ破断材の δ フェライトの粒界にはMXが高密度に析出していた(図7)。Taneikeらは、9Cr鋼の炭素量を0.002mass%程度まで低減することで粒界に析出する $M_{23}C_6$ の量を減らし、粒界にMXを高密度に析出させる組織制御に成功した。Crよりも強い炭(窒)化物形成元素であるVやNbがMXとして炭素を消費したことで $M_{23}C_6$ の形成を抑制したためである⁸⁾。その結果、 $M_{23}C_6$ と比較して粗大化が遅いMXによって粒界がピン止めされ、9Cr鋼のクリープ強度の著しい向上を達成した⁸⁾。このことから、図7に示すように、粒界に高密度で析出したMXが δ フェライトの粒界を効果的にピン止めたことがLPBF材のクリープ強度向上に寄与したと考えられた。

LPBFに用いた粉末の炭素量は0.1mass% (表

1) であるため、バルクの炭素量の低減で δ フェライトでのMX析出が促進されたとは考え難い。一方で、 δ フェライトとマルテンサイトの組織形成メカニズムを考えると、LPBF中に δ フェライトとオーステナイトの二相が共存する瞬間が存在するはずである。オーステナイト中の炭素の固溶限はフェライト中のそれよりも著しく大きいため、超急冷によって δ フェライトに過飽和に固溶した炭素は二相域でオーステナイト側に拡散し分配されると考えられる。これにより δ フェライトの炭素量が局所的に低下したことが δ フェライトの粒界に高密度にMXが析出した原因と考えられた。

5. 結言

ASME Grade 91鋼相当の原料粉末を用いて作製したLPBF材は、 δ フェライトとマルテンサイトの二相組織を有しており、通常の改良9Cr-1Mo鋼よりも著しくクリープ強度が高かった。この理由として、以下の2つの組織学的因子が示唆された。

- (1) LPBF特有の超急冷により凍結された高温相の δ フェライトの組織安定性の高さによってクリープ中の組織劣化が抑制されたこと。
- (2) LPBF特有の加熱・冷却サイクルの結果生じた炭素のマルテンサイトへの分配により、 δ フェライトの粒界に高密度に析出したMXが粒界をピン止めたこと。

謝辞

本研究は日本ボイラ協会 ボイラー・圧力容器等研究助成および中部電力 原子力安全技術研究所 公募研究により実施した。三次元積層造形は物質・材料研究機構 構造材料研究センターの鈴木大氏の支援により実施した。クリープ試験は物質・材料研究機構 技術開発・共用部門 クリープデータユニットの谷内泰志氏、関戸薫子氏、野島健大氏の支援により実施した。組織観察は物質・材料研究機構 技術開発・共用部門 電子顕微鏡ユニットの諸永拓氏、原由佳氏、中村晶子氏の支援により実施した。

〈参考文献〉

- 1) F. Masuyama, History of Power Plants and Progress in Heat Resistant Steels, ISIJ International 41 (2001) 612–625. <https://doi.org/10.2355/isijinternational.41.612>.
- 2) O. El-Atwani, B.P. Eftink, C.M. Cady, D.R. Coughlin, M.M. Schneider, S.A. Maloy, Enhanced mechanical properties of additive manufactured Grade 91 steel, Scr Mater 199 (2021) 113888. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2021.113888>.
- 3) T. Hatakeyama, K. Sawada, M. Suzuki, M. Watanabe, Microstructure development of modified 9Cr-1Mo steel during laser powder bed fusion and heat treatment, Addit Manuf 61 (2023) 103350. <https://doi.org/10.1016/J.ADDMA.2022.103350>.
- 4) S. Kobayashi, K. Sawada, T. Hara, H. Kushima, K. Kimura, The formation and dissolution of residual δ ferrite in ASME Grade 91 steel plates, Materials Science and Engineering A 592 (2014) 241–248. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2013.10.058>.
- 5) K. Kimura, Y. Toda, H. Kushima, K. Sawada, Creep strength of high chromium steel with ferrite matrix, International Journal of Pressure Vessels and Piping 87 (2010) 282–288. <https://doi.org/10.1016/j.ijpvp.2010.03.016>.
- 6) ASME Boiler and Pressure Vessel Code, Section II, Part D, 2019.
- 7) NIMS Creep Data Sheet, No. 43A, National Institute for Materials Science, 2014.
- 8) M. Taneike, F. Abe, K. Sawada, Creep-strengthening of steel at high temperatures using nano-sized carbonitride dispersions, Nature 424 (2003) 294–296. <https://doi.org/10.1038/nature01740>.