

オーステナイト系耐熱合金の管溶接継手部の
経年劣化割れの支配因子

園 家 啓 嗣*・富 沢 幸 雄*

Main Factors of Cracking by Elevated Temperature Embrittlement in the
Weld Heat Affected Zone of Austenitic Heat-resistant Alloy Pipe

Keiji SONOYA and Yukio TOMISAWA

Synopsis:

Cracking may occur in the weld Heat Affected Zone (HAZ) of Alloy 800 H, one of the austenitic heat-resistant alloys during long-term service in the temperature range of 600 ~ 700°C. The authors have conducted a series of restraint cracking tests to consider the mechanism of this crack formation and method of ameliorating the cracking. The following results were obtained.

(1) This HAZ cracking can be reproduced by a cylindrical type restraint cracking test.

(2) Intergranular oxidation and cracking were detected at the bottom of notched HAZ area of as-welded specimens in the temperature range of 600 ~ 650°C. The area of cracking coincided with the area of γ' phase precipitation.

(3) The intergranular cracking occurs when weld tensile residual stress acts upon grain boundaries whose cohesive forces are severely reduced by the intergranular oxidation and precipitation of γ' phases in matrix.

(4) A solution treatment which reduces initial weld residual stress, plating of Ni-1%B for preventing oxidation, and the reduction of Ti and/or Al contents which prevents the precipitation of γ' phases are all effective to reduce this type of cracking.

Key words: weld residual stress; γ' phase precipitation; solution heat treatment; intergranular oxidation; intergranular cracking; plating.

1. 緒 言

各種オーステナイト系耐熱鋼のうち特に高温特性の良好な Alloy 800H は、クリープ強度等の高温強度、耐食性および耐酸化性が優れているので、高温機器用材料として広範囲に用いられている。しかし、600~700°C の温度域で長時間使用中に管溶接継手部に割れが発生する場合がある。この種の割れは、溶接熱影響部 (HAZ) に発生し溶接線に平行に伝播するとされているが、割れ事例の報告は少ない¹⁾。この温度領域では HAZ のクリープ脆化等の要因も考えられ、Al, Ti 量の増加に伴って γ' 相析出による切欠き弱化傾向が示されるとされている²⁾。また、使用中の熱応力の影響も考えられるが、割れが発生する要因や発生機構の詳細は明らかでない。

本報告では、Alloy 800H 溶接継手部について、切欠

付きの小さな円筒型試験片による拘束割れ試験を行って、割れ感受性に及ぼす熱処理条件および化学成分の影響を明らかにして HAZ 割れのメカニズムを検討した。また、数種類の割れ感受性についても言及した。

2. 試 験 方 法

2.1 供試材

供試母材として用いた Alloy 800H は、割れ感受性に影響を及ぼすと考えられる Al, Ti 量をおのおの 0.17% に押さえた A 材、市販材 (Al: 0.35%, Ti: 0.58%) の N 材および Al, Ti 量をおのおの 0.75% に増量した H 材である。母材の化学成分を Table 1 に示す。また、溶接に使用した溶加材は Ni 基耐熱合金の Filler 82 を用いた。溶加材の化学成分を Table 2 に示す。

平成 2 年 4 月本会講演大会にて発表 平成 2 年 6 月 19 日受付 (Received June 19, 1990)

* 石川島播磨重工業(株)技術研究所 (Research Institute, Ishikawajima-Harima Heavy Industries Co., Ltd., 3-1-15 Toyosu Koto-ku, Tokyo 135-91)

Table 1. Chemical composition of base metals used (mass %).

Heat No.	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Al	Ti	B	Nb	N
A	0.08	0.50	1.00	0.014	0.006	32.24	22.07	0.17	0.17	0.0021	0.06	0.032
N	0.07	0.41	1.04	0.013	0.001	31.76	20.30	0.35	0.58	—	—	0.014
H	0.09	0.51	1.00	0.014	0.006	32.94	22.36	0.75	0.75	—	—	0.021
Spec. JIS G 3467 (NCF800HTF)	0.05 to 0.10	≤1.00	≤1.50	≤0.030	≤0.015	30.00 to 35.00	19.00 to 23.00	0.15 to 0.60	0.15 to 0.60	—	—	—

Table 2. Chemical composition of filler wires used (mass %).

	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Ti	Nb+Ta	Cu	Fe
Filleses 82	0.02	0.17	3.0	0.01	0.007	73.5	19.9	0.46	2.6	0.06	0.25
Spec. AWS A 5.14 (ER NiCr-3)	≤0.0	≤0.50	25 to 3.5	≤0.03	≤0.015	≤67.0	18.0 to 22.0	≤0.75	18.0 to 22.0	≤0.50	≤3.0

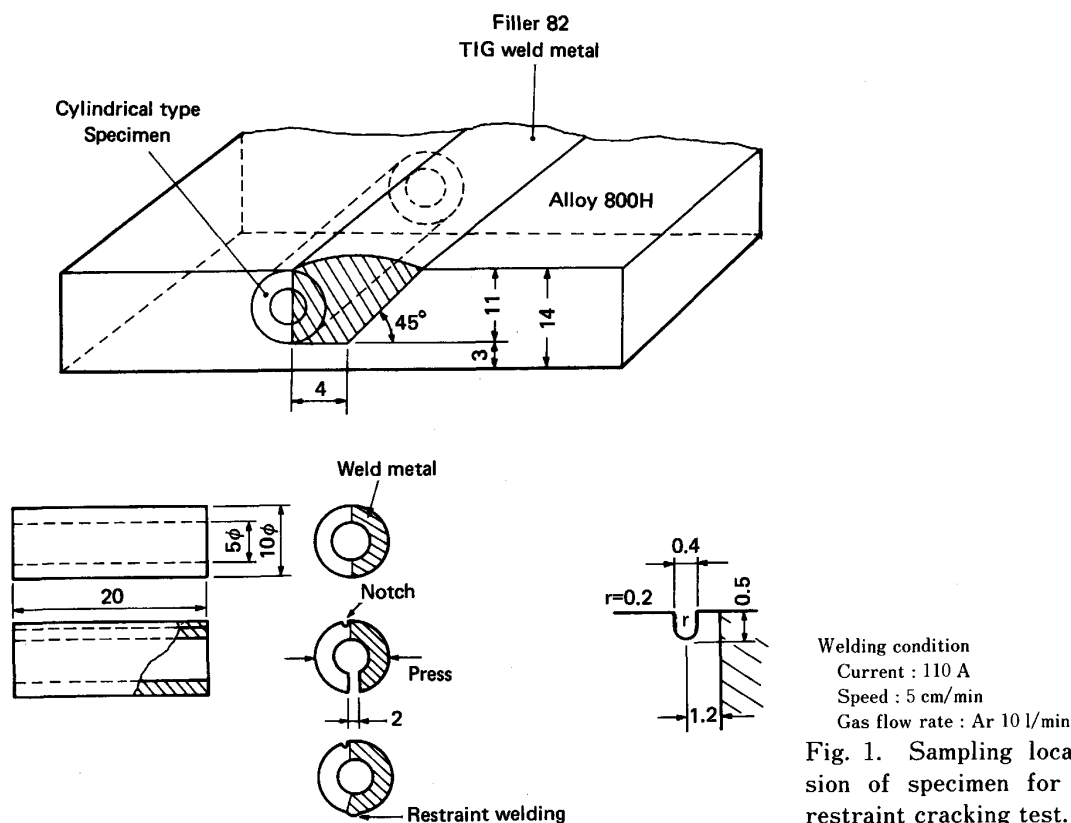


Fig. 1. Sampling location and dimension of specimen for cylindrical type restraint cracking test.

2.2 実験方法

拘束割れ試験方法としては、応力除去焼なまし割れの評価等に使用される円筒型拘束割れ試験³⁾を行った。円筒型拘束割れ試験片の採取位置および形状を Fig. 1 に示す。厚さ 14 mm の Alloy 800H 板材の長手方向にレ形開先の溝を加工し、その溝を Filler 82 の溶加材で肉盛った後円筒型試料を切り出した。その円筒型試料に、最終ビードのボンドより 1.2 mm 離れた熱影響部に切欠きおよびその反対側に幅 2 mm のすきまを入れた。そして、外力によってすきまを密着、溶接して切欠き底部に

応力が集中するようにして円筒型拘束割れ試験片を作製した。この円筒型拘束割れ試験片について、切欠きの存在しない場合の円筒方向の内部応力 (σ) を次式⁴⁾より求めた結果を Fig. 2 に示す。切欠部の形状係数は 2.4 程度と考えられる⁵⁾ ので切欠部の応力も求めて図示した。

$$\sigma = (E/4\pi a) \cdot [\rho^2(1 - 3\rho^2) + \lambda^2(1 + \rho^2)] \cdot s \cdot \cos \theta / (1 + \lambda^2)\rho^3$$

$$\lambda = b/a, \quad \rho = r/a \dots\dots\dots (1)$$

すきまを 2 mm にした場合、この図からも明らかなよう

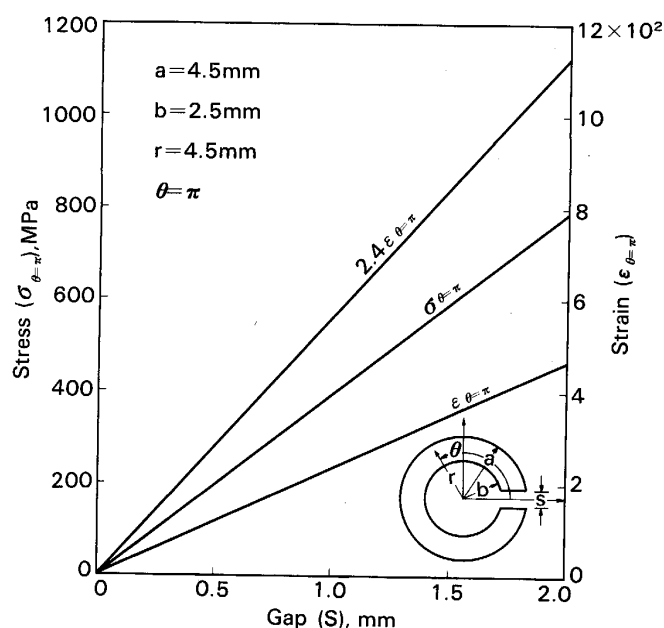


Fig. 2. Stress and strain circumferential direction of ring whed ends of ring are joined by welding.

に切欠部は塑性変形を受けた状態となっている。試験片は、溶体化熱処理 ($1090^{\circ}\text{C} \times 30 \text{ min AC}$)、時効 ($850^{\circ}\text{C} \times 24 \text{ h AC}$) および溶体化熱処理+時効の各種溶接後熱処理を行った。おのおのの処理を施された試験片は電気炉中で $550, 600, 650$ および 700°C の温度で最高 $10\,000 \text{ h}$ まで時効し、切欠き底部近傍の酸化・割れ調査、硬さ測定および析出相分析のため電子顕微鏡観察を行った。また、割れ感受性軽減策を検討するために①試験片を溶体化熱処理して、溶接残留応力を模擬した曲げひずみを減少させたもの (N 材) ②試験片に無電解ニッケルめっき ($\text{Ni-1\% B}$) して酸化を防止したもの (N 材) ③Al, Ti 量を押さえたもの (A 材) を用い、電気炉中で割れ感受性が高くなると考えられる 600°C で $10\,000 \text{ h}$ まで時効して割れ調査、ミクロ観察を行った。

3. 実験結果および考察

3.1 割れ感受性に及ぼす時効条件の影響

円筒型拘束割れ試験片を高温で時効すると、条件によっては切欠き底部直下の粒界に酸化現象や割れが発生することが明らかとなった。N 材について時効条件と切欠き底部の粒界酸化および割れ感受性の関係を整理して Fig. 3 に示す。粒界酸化と割れの区別は 200 倍で観察して開口しているものを割れとした。同図には炭化物や γ' 相 ($\text{Ni}_3(\text{Al, Ti})$) の析出物曲線⁶⁾ も併せて示した。その結果によると、 $600 \sim 650^{\circ}\text{C}$ の温度領域で切欠き底部に粒界酸化と割れが認められた。割れが発生する温度

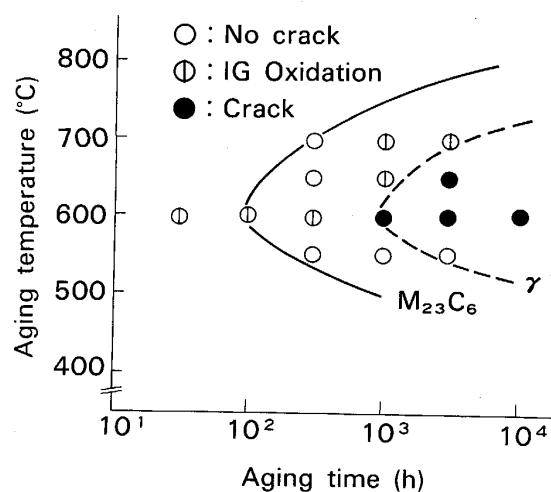


Fig. 3. Result of cylindrical type restraint cracking test and precipitation curves⁶⁾ heat No. N.

領域は γ' 相析出域と対応していた。特に 600°C では 30 h で粒界酸化が生じ、その後 $1\,000 \text{ h}$ で割れが発生した。Photo. 1 に N 材の HAZ 割れの一例を、また、破面の走査型電子顕微鏡写真を Photo. 2 に示す。割れは実際の構造物に発生するものと良く似ており、粒界に沿って板厚方向に伝播していた。割れ先端部近傍の粒界には酸化膜が生成された。割れ先端部に析出している酸化物を X 線マイクロアナライザー (EPMA) で分析した結果を Fig. 4 に示す。割れ部には Ti, Al および Cr が Rich な酸化物が認められ、割れ近傍は割れ部に沿って Cr が枯渇していた。また、破面の粒界壁面にはボイドも観察された。

3.2 割れ感受性に及ぼす Al, Ti の影響

円筒型拘束割れ試験によると割れは γ' 相が析出する温度範囲で発生していることから、 γ' 相生成元素である Al, Ti の含有量を押さえた A 材および逆に増量した H 材についても円筒型拘束割れ試験を行った。A 材および H 材について時効条件と切欠き底部の粒界酸化および割れ感受性の関係をまとめて Fig. 5 および Fig. 6 に示す。N 材の場合は $1\,000 \text{ h}$ で割れが発生したが H 材では 300 h 経過すると粒界酸化と割れが発生しており割れ感受性は高かった。一方、A 材の場合は割れ感受性が著しく低下し、 $10\,000 \text{ h}$ 経って初めて割れが認められた。Fig. 7 に Al, Ti 量と γ' 相の析出の有無の関係を示す⁷⁾。この図によると N 材および H 材には γ' 相が析出するが、A 材には γ' 相は析出しないことが分かる。A 材の割れ感受性が低いことから、 γ' 相の存在が割れ感受性を高めるものと推定される。ところで H 材では γ' 相が析出する $600 \sim 650^{\circ}\text{C}$ の温度範囲で割れが発生していたが、A 材では γ' 相が析出しないにもかか

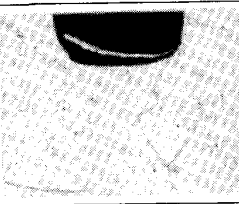
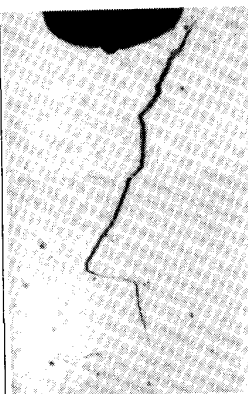
Aging time (hr)	Microstructure	Result	Aging time (hr)	Microstructure	Result
0		No Oxidation	3000		IG Oxidation (Depth : 0.25 mm)
30		IG Oxidation (Depth : 0.3 mm)			Crack (Depth : 0.55 mm)
100		IG Oxidation (Depth : 0.4 mm)			
300		IG Oxidation (Depth : 0.55 mm)	10000		IG Oxidation (Depth : 0.1 mm)
1000		IG Oxidation (Depth : 0.5 mm) Crack (Depth : 0.05 mm)			Crack (Depth : 0.55 mm)

Photo. 1. IG oxidation and cracks in HAZ of Alloy 800H after 0~10⁴ hours' heat treatment at 600°C, heat No. N.

わずら時間効効時間が 10 000 h で割れが認められた。これは高温での粒界酸化と残留応力に起因するものであると考えられる。次に、切欠部近傍の硬さの時効時間 (600°C) による変化を Fig. 8 に示す。A 材は時効時間による変化は認められないが、N 材と H 材は時効時間とともに硬化し、特に H 材の硬化は著しい。これは透過型電子顕微鏡 (TEM) の結果からもわかるように、時効によって Photo. 3 のごとくマトリックスに微細な γ' 相が析出して硬化するためである⁸⁾。粒界に酸化膜が生じると

粒界の固着力は弱まり、また、マトリックスが硬くなると粒内の変形能が小さくなる⁹⁾ ため、粒界割れ発生の要因になると考えられる。

3・3 割れ発生のメカニズム

Alloy 800H の管溶接継手部を高温に保持した場合に発生する HAZ 割れについて、熱処理および化学成分の面から各種検討を加えた。その結果、この割れは 600~650°C の γ' 相析出領域で発生することが分かった。この割れの発生機構を模式図化すると Fig. 9 のごとく

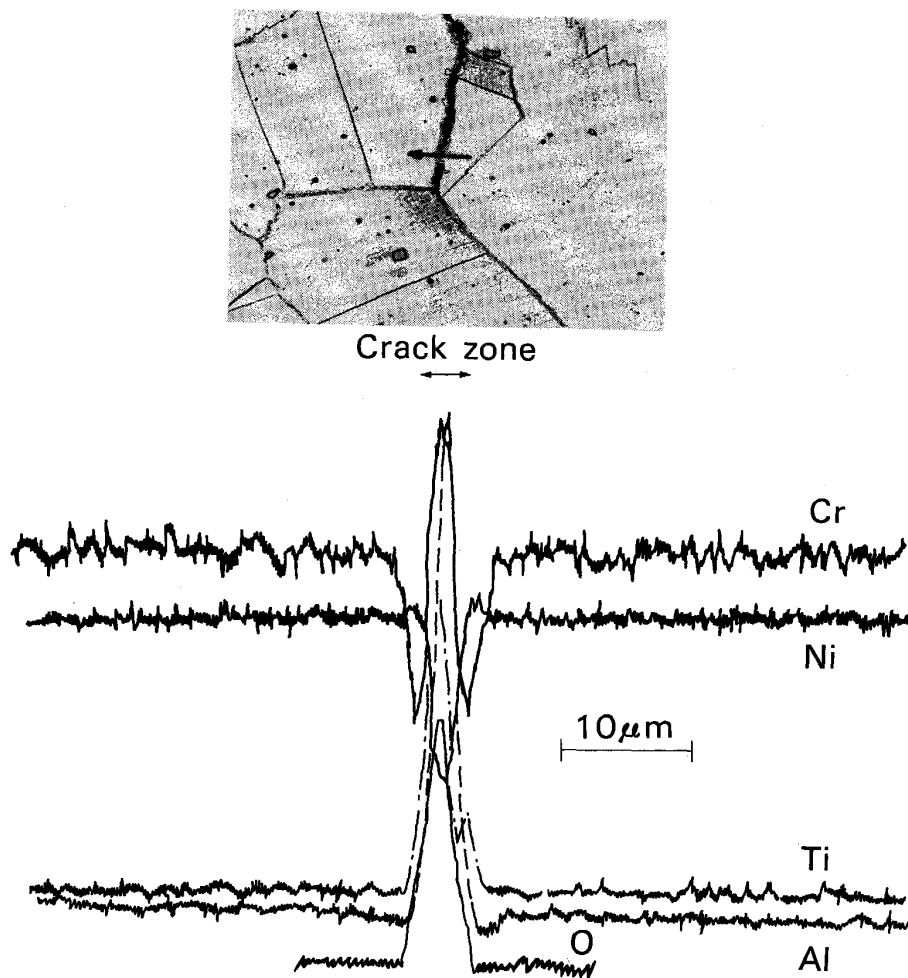


Fig. 4. Results of EPMA analysis in tip of crack.



Photo. 2. SEM microstructure of fractured surface.

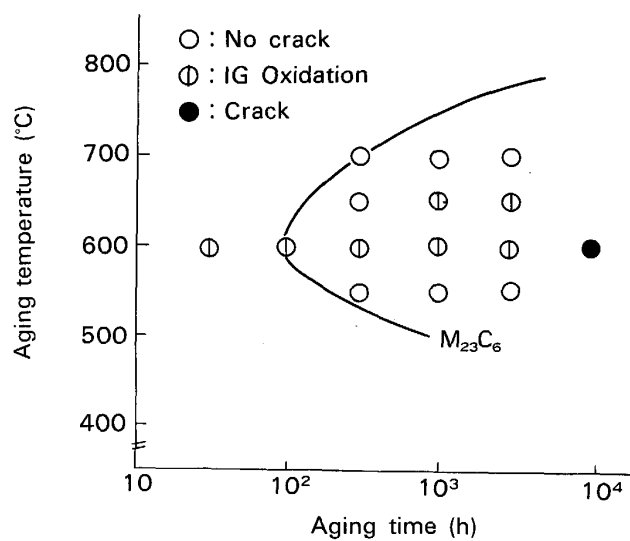


Fig. 5. Result of cylindrical type restraint cracking test and precipitation curves⁶⁾, heat No. A.

ると考えられる。まず、高温では切欠き底部外表面に高温酸化により数 μm 程度の酸化膜が生じ、この酸化膜には引張拘束応力下で多数の割れが生じる。次に、切欠き底部直下の粒界に、主に酸化膜の割れを通して大気中より酸素が供給され粒界に酸化膜ができる。

McLEAN は転位の堆積にもとづく粒内破壊の理論を結晶粒界に適用することによって、次の式を提案してい

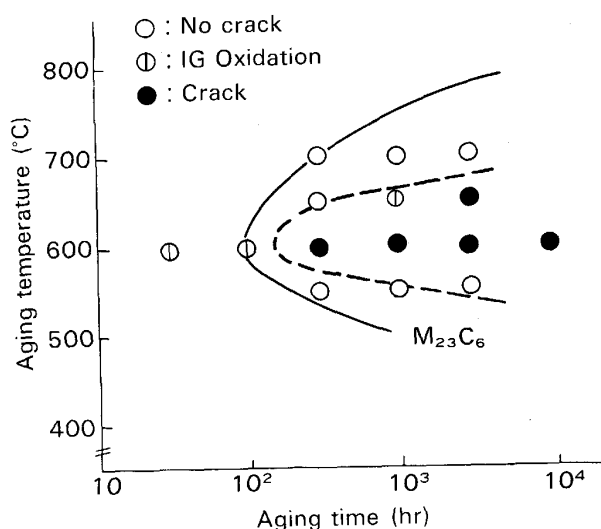


Fig. 6. Result of cylindrical type restraint cracking test and precipitation curves⁶⁾, heat No. H.

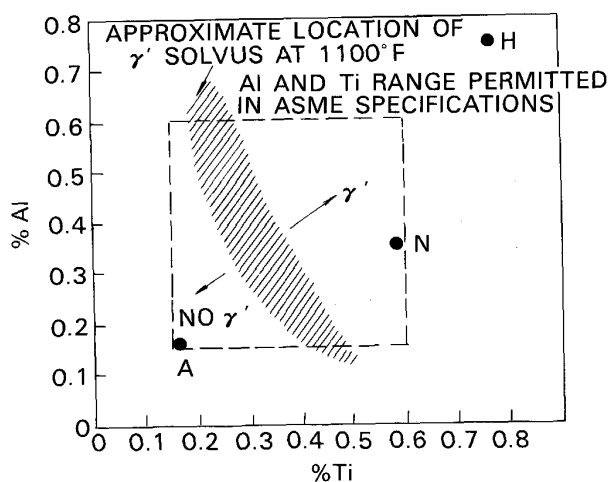


Fig. 7. Relationship between aluminum and titanium contents permitted in U.S. Specifications and approximate location of γ' solvus at 1100°F⁷⁾.

る¹⁰⁾.

$$\sigma_m = (12\lambda\pi d(1-\nu))^{1/2} \dots \dots \dots (2)$$

σ_m : 長さ d の割れが生ずるために必要な最小の応力

λ : 粒界における表面自由エネルギー

d : 結晶粒の平均直径

G : 材料の剛性率

ν : ポアソン比

ところで粒界破壊が生じるか否かは、 σ_m が粒内の臨界すべり応力 (σ_{if}) より高いか低いかに関係する。すなわち $\sigma_{if} < \sigma_m$ ならば粒界に応力が働いても粒内すべりが生じ、応力は粒界の分離応力には到達できない。つまり d の長さの割れが生じるためには

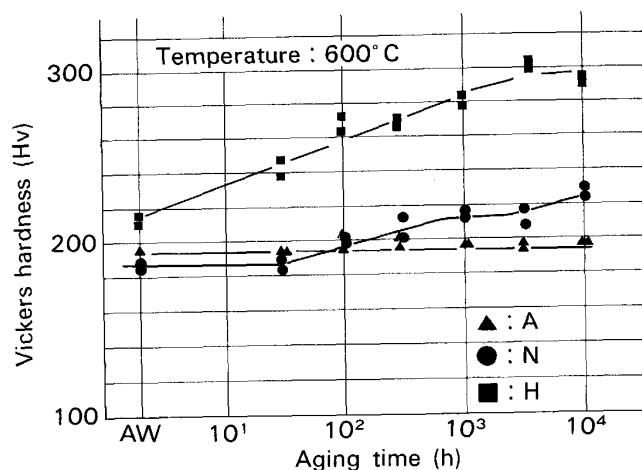
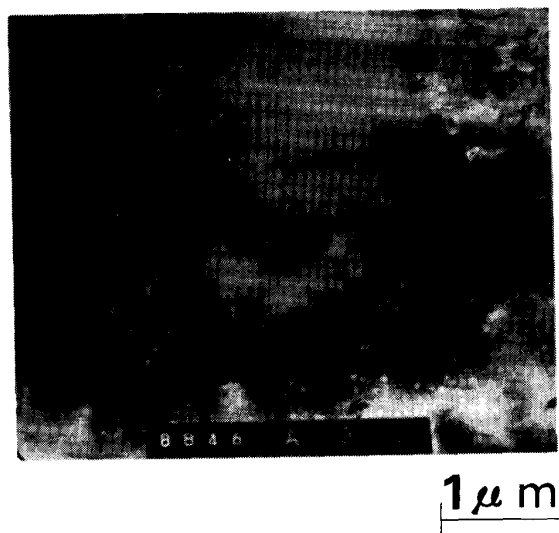


Fig. 8. The relation between hardness and aging time of HAZ.



Aging time: 1 000 h heat No. N
Photo. 3. TEM microstructure of HAZ.

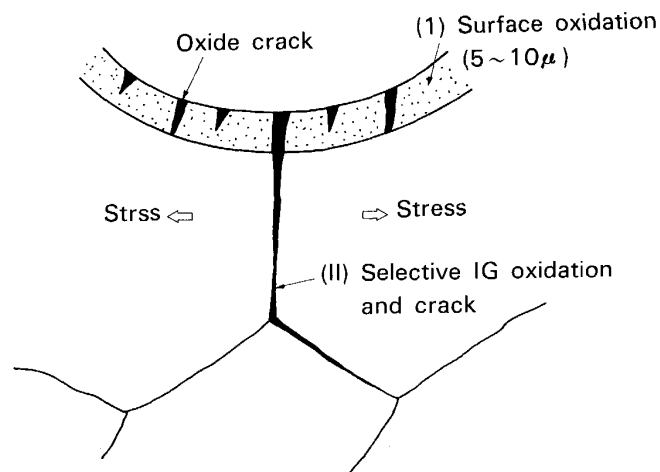


Fig. 9. Mechanism of IG oxidation and cracking.

$$\sigma_{if} \geq \sigma_m \dots \dots \dots (3)$$

を満足する必要がある。

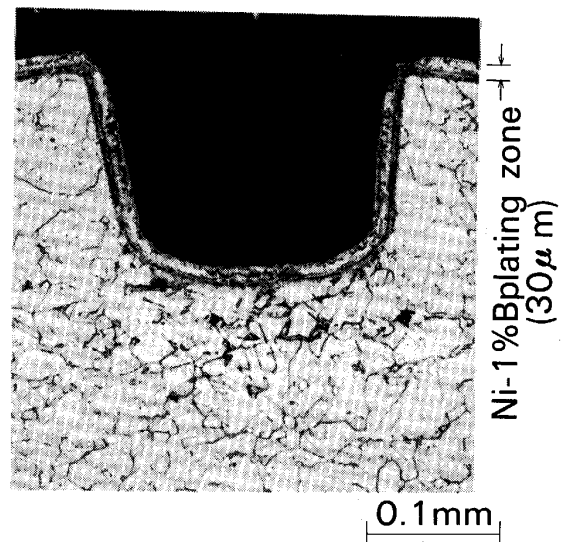
式(2), (3)から結晶粒界が粒内よりも脆弱で表面エネルギーが小さく、粒界と粒内の相対的強度差が大きく、また結晶粒が大きければ割れは発生しやすくなることが分かる。Alloy 800H の HAZ 割れの場合は、粒界に酸化膜が生成されて粒界の表面エネルギーは低下する。一方、マトリックスは時効されて、 γ' 相が析出することにより硬化し粒内すべり応力を高める。そのため、粒界と粒内の相対的な強度差が大きくなり、粒界固着力はマトリックスと比べて相対的に弱化する。粒界固着力が弱くなった粒界に溶接残留応力や使用中に熱応力等の引張応力が作用し、その引張応力が限界値： σ_m を超えると粒界割れが発生する。特に、600～650°C の γ' 相析出領域で割れ感受性が大きくなっている。この現象は、 γ' 相析出域で高温クリープ延性が極端に低くなると言われている⁶⁾ こととも一致する。この温度領域では変形能が低下して割れが粒界を伝播しやすくなるためであると推定される¹¹⁾。

3.4 割れ感受性の軽減法

この種の HAZ 割れは、Fig. 9 の模式図に示すように、一般に高温で拡散により生じる表面の酸化膜（数 μm ）中から酸素が供給されて起きる粒界酸化のために粒界固着力の弱くなった粒界に、引張りの溶接残留応力が作用して開口したものと推定される。従って、割れ感受性を低下させるためには①溶体化熱処理により溶接残留応力を軽減する、②例えば無電解ニッケルめっき (Ni-1% B) して酸化を防ぐ、③Al, Ti 量を減量して γ' 相の析出を抑える、等が考えられる。

3 種類の割れ感受性の軽減策について、600°C での時効時間と円筒型拘束割れ試験片 (N 材) の切欠き底部

の粒界酸化および粒界割れ感受性の関係を整理して Table 3 に示す。As weld のものは 1000 h で割れが認められたが、溶体化熱処理を行うと 10000 h 時効しても粒界酸化は起きるが割れの発生は認められなかった。溶体化熱処理により割れ感受性が著しく低下することが分かる。内木ら⁴⁾ は、オーステナイト系ステンレス鋼管継手の溶接残留応力について応力除去熱処理の効果を調査し、溶接ビードと直角方向の表面の残留応力は溶接のままでは 30 MPa 以上の引張応力が存在しているが、応力除去熱処理により数 MPa 程度に低下するとしている。このことから溶接残留応力等の初期内部応力は、溶体化熱処理により減少し割れ感受性は著しく軽減されることが考えられる。また、外界からの酸素の侵入を抑さえ



Aging time : 1000 h

Photo. 4. Microstructure near Ni-1%B plating zone.

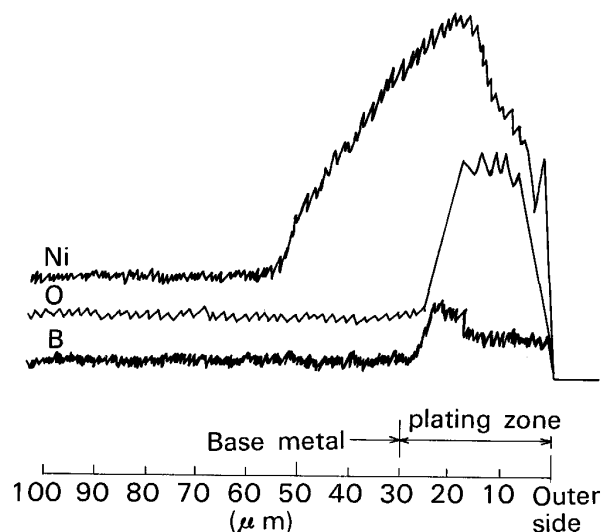


Fig. 10. Results of EPMA analysis near Ni-1%B plating zone.

Table 3. Several reducing methods of HAZ cracking.

Aging time (hr)	30	100	300	1000	3000	10000
Treatment						
As weld (Heat No. N)	○	○	○	●	●	●
SHT after welding (Heat No. N)	○	○	○	○	○	○
Ni-1%B Plating after welding (Heat No. N)	○	○	○	○	○	○
γ' reduced (Al, Ti reduced) (Heat No. A)	○	○	○	○	○	●

Aging temp.: 600°C

SHT : 1090°C × 30 min. AC

○: No crack

⊕: IG Oxidation

●: Crack

るために表面をめっきしたものは、10 000 h 時効しても割れはもちろん粒界酸化も認められなかった。この場合は Photo. 4 に示すように表面のめっき層 (30 μm) の下には第 2 の層が形成され、Fig. 10 の EPMA の結果によるとめっき層は酸化している部分もあるが、第 2 の層はめっき層から Ni が拡散した層となっており、酸化の様相は認められなかった。このことから酸素の供給を絶つことにより割れを防止できそうである。次に、Al, Ti 量を下げて、割れ感受性を助長すると考えられる γ' 相を軽減した A 材の場合、前述したようにマトリックスの硬化は認められず割れ感受性を軽減できるものと考えられる。

4. 結 論

Alloy 800H の管溶接継手について 600~700°C の温度領域で使用中に発生する HAZ 割れの発生機構を解明するために、各種時効条件で円筒型拘束割れ試験を行った。併せて、割れ軽減策も検討した。得られた結果は以下のとおりである。

(1) 高温で使用中に発生する HAZ 割れは円筒型拘束割れ試験によって再現することができる。

(2) 円筒型拘束割れ試験の結果、600~650°C の γ' 相析出領域で切欠き底部に粒界酸化と粒界割れが認められる。割れ部には Ti, Al および Cr が富化した酸化物が存在していた。

(3) γ' 相 ($\text{Ni}_3(\text{Al}, \text{Ti})$) の存在は、マトリックスを硬くし粒内の変形能を小さくするため HAZ 割れ感受性を助長する働きをする。

(4) HAZ 部に発生するこの種の粒界割れは、粒界酸化および粒内に γ' 相が析出して粒界固着力が低下した粒界に、引張りの溶接残留応力や使用中の熱応力が作用することによって生じると推定される。

(5) この種の割れ軽減法としては、①溶体化熱処理を行って溶接残留応力を減少さす、②Ni-1% B めっきを行って酸化を防止する、③Ti, Al 含有量を減量して γ' 相の析出を抑える、等が考えられる。

文 献

- 1) G. B. KOHUT: Trans. ASME J. Tribol. (1975)10, p. 316
- 2) 阿部仲雄, 長江守康: 溶接学会論文集, 3 (1985), p. 582
- 3) 内木虎蔵, 岡林久喜, 桑 亮一: 溶接学会誌, 33 (1963), p. 718
- 4) 内木虎蔵, 岡林久喜, 桑 亮一: 石川島播磨技報, 15 (1975), p. 209
- 5) 川田雄一: 機械便覧 (1958), p. 476 [丸善]
- 6) J. ORR: CEC Conf. Petten (1978 年 3 月)
- 7) D. I. ROBERTS: Alloy 800 (1978), p. 403 [North-Holland Publishing Company]
- 8) A. TAVASSOLI and G. COLOMBE: Metall. Trans. A, 8 (1977), p. 1577
- 9) 玉置維昭: 溶接学会誌, 58 (1989), p. 58
- 10) D. McLEAN: Grain Boundaries in Metals (1957), p. 329 [Oxford University Press]
- 11) 中尾嘉邦, 光畑浩一: 溶接学会論文集, 3 (1985), p. 808