308 系ステンレス鋼溶接金属のクリープ中における組織変化 とこれに及ぼす V 添加および溶接法の影響[†]

財 前 孝* 乙 黒 靖 男** 青 木 司 郎*
鈴 木 克 巳* 板 東 誠 志 郎*

Effects of V-Addition and Welding Method on the Change of Microstructure during Creep Process for 308 Type Stainless Steel Weld Metals

by

Takashi ZAIZEN, Yasuo OTOGURO, Shiro AOKI, Katsumi SUZUKI
and Seishiro BANDO

(Products Research and Development Laboratories, Nippon Steel Co., Sagamihara)

In order to improve the high temperature properties of austenitic stainless steel weld metals, it is important to clarify the mechanism of formation and growth of brittle structures as well as the relation between brittle structure and fractograph of the creep ruptured specimens.

The microstructure and the fractograph were determined by transmission and scanning electron microscopies on Tp 308 and Tp 308-V stainless steel weld metals made by GTAW. and SAW. methods. The results obtained are summarized as follows.

(1) In the early stage of the creep process, dislocations are multiplied in austenite and locked by fine precipitates formed in austenite. Besides, the precipitates formed in δ ferrite grow up to 0.05μ diameter.

(2) The formation of cell structure in austenite and the growth of precipitates in δ ferrite proceed during the creep process. These microscopic changes are affected by dissolution of the fine precipitates formed in austenite and their reprecipitation in δ ferrite. The addition of V restrains such dissolution and reprecipitation. These effects of V improve the creep rupture properties of Tp 308 stainless steel weld metals.

(3) Fractograph of GTAW. weld metal of Tp 308V consists of dimple patterns which have similar forms and sizes with δ ferrite network. In the case of submerged arc weld metal of Tp308V, the dimple patterns are found to be formed by inclusion and δ ferrite network on the fractograph. Both of the elongated dimple patterns formed by precipitated δ ferrite and the small dimple patterns (clearly distinguishable from the elongated one) which have similar forms and sizes with small cell structure in austenite are observed on GTAW weld metal of Tp308.

(Received Oct. 29, 1982)

キー・ワード：溶接金属，オーステナイトステンレス鋼，高温クリープ

1 緒 言

溶接金属は溶接過程で後行ビードの熱サイクルで組織変化¹⁾が起るが，溶接金属が鋼構造物・機械設備などの溶接部として，高温で外圧のかかった状態²⁾で長時間使用されると，この組織変化はさらに進行する。しかしながら組織変化は一様には進まず，機械的にぜい弱

な組織が局部的に現出し，最もぜい弱な部分から割れが発生しやすい。高温使用時におけるぜい弱組織の現出を抑制して溶接金属の高温特性を改善するための有効・適確な手法を確立するためには，このぜい弱組織の実体，生成過程・生成のメカニズムを明らかにすることが重要である。^{3,4)}このような考えに立って 308 系ステンレス鋼溶接金属の溶接過程と高温クリープ過程における電子顕微鏡による組織変化，光学顕微鏡によるクリープ破断面近傍に見られる 2 次割れの起点や伝ば

[†] 原稿受理 昭和57年10月29日

* 新日本製鉄(株)製品技術研究所 相模原市潤野辺

** 正 会 員 新日本製鉄(株)製品技術研究所 相模原市潤野辺

Table I. Welding condition and chemical composition of the weld metal and wire for the welding heat cycle test.

Wire and specimen	Chemical composition (%)								Welding condition				
	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	V	Current (A)	Voltage (V)	Speed (cm/min)	Heat input (kJ/cm)	Inler pass temp. (°C)
Wire Weld metal	0 064	0.095	1.75	0 032	0 004	10.4	20.2	0.10	600	30	22	49	150
	0 07	0 48	1.40	0 022	0 004	10 4	19 6	0 08					

Table II. Welding condition and chemical composition of the weld metals for creep and creep rupture specimens.

Test	Material	Chemical composition (%)										Welding condition			
		C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	V	N	O	Current (A)	Voltage (V)	Speed (cm/min)	Heat input (kJ/cm)
Creep rupture	308-V TIG	0.055	0.25	1.68	0.030	0.004	10.15	19.72	0.092	0.0326	0.0028	150	13	15	7.8
	308-V SAW	0.052	0.36	1.42	0.031	0.004	10.20	19.54	0.079	0.0252	0.0789	250	27	50	8.1
	308 TIG	0.033	0.51	1.17	0.021	0.005	9.98	19.40	0.049	0.0282	0.0042	200	12	13	11.1
	308 SAW	0.035	0.56	1.16	0.018	0.004	9.47	20.21	0.044	0.0374	0.0603	250	27	50	8.1
Creep	308-V SAW	0.06	0.36	1.48	0.036	0.003	10.0	19.9	0.060	—	—	500	26	35	22

状況, および走査型顕微鏡によるクリープ破断後の破面組織の特徴などを調べ, これらの観察結果からクリープ中の割れの生成・発達に及ぼすVや溶接法の影響について考察した.

2 試験片および試験方法

高速増殖炉の本体および配管系の一部のパイプには SUS 304 ステンレス鋼 (18Cr-8Ni) が用いられる. この SUS 304 の溶接部には高温特性が SUS 304 より優れている 308 系ステンレス鋼の溶接材料が使用されている. したがって本報では母材として SUS 304 ステンレス鋼を用い, 溶接材料として 308 系ステンレス鋼を用いて試験を進めた.

2・1 溶接熱サイクル試験片

SUS 304 ステンレス鋼の厚板 ($40^t \times 400^w \times 500^l$) に Fig.1 (a)の開先 (長さ 500 mm) を切り, Table I に示すワイヤを用い, 同表の溶接条件でサブマージアーク溶接 (以下 SAW と略記) を行って, Fig.1 (b) に示すように1パス, 3パス, 7パス溶接した溶接金属を作った. それぞれの溶接金属について同図 A₁, A₂, A₃ (○印の部分) から薄膜試験片を採取し, 電子顕微鏡による観察を行った.

Fig. 1. Groove geometry and sampling positions of the specimens for the microstructure subjected to the welding heat cycle.

2・2 クリープ中組織変化試験片

Table II に示す溶接条件で, Fig.2 (a)に示すx開先の突合せ溶接を行い, 同図の要領で Fig.2 (b)の試験片を採取した. この試験片を550℃, 18 kgf/mm²の荷重で, 1 000 hr, 3 000 hr および 5 000 hr クリープ試験をした後, 試験機からとりはずし, ボンド近傍溶接金属を長手方向と直角に, 厚さ 0.3mm の小片を切出し, これより薄膜試験片を作製した.

2・3 クリープ破断後の組織および破面観察に用いた試験片

Fig. 2. Sampling position and the dimensions of the creep specimen.

Table II の条件で溶接し Fig.3 (a)の要領で Fig.3 (b)の形状の試験片を採取し, 550℃および600℃でクリープ破断試験を行い, クリープ破断後破面を切出し走査型電子顕微鏡による観察を行った. また試験片破面近傍から長手方向と直角に厚さ 0.3 mm の小片を切

Fig. 3. Sampling position and the dimensions of the creep rupture specimen.

Fig. 4. The transmission electron microstructures for the root pass weld metals.

Fig. 5. Changes of the transmission electron microstructure for the 308-V weld metal in the creep process, at 550°C, 18kgf/mm².

出し、これより薄膜試験片を作製し電子顕微鏡観察を行った。破断した他方の試験片を長手方向に切半した面の破断面近傍の2次割れの状態を光学顕微鏡によって観察した。

3 実験結果および考察

3・1 溶接熱サイクルによる組織変化

後行ビードの熱サイクルを受けない溶接金属、Fig. 1 (b) A₁ 点近傍の薄膜による電子顕微鏡組織を Fig. 4 (a)(b)に示す。写真(a)のF部は δ フェライト（以下 δF と略記）その周囲のG部はオーステナイト（以下 γ と略記）で、 δF 内 γ 境界近傍では転位密度が高くなっている。しかし析出物の形成は進んでいない（Fig. 4 (a)）。

γ 内では転位密度は低く、微細析出物も少く、堆積転位が認められる（Fig. 4 (b)）。熱サイクルを2回受けた Fig. 1 (b) A₂ 点近傍の電子顕微鏡組織を Fig. 4 (c)に示す。 δF 内転位密度が減少し、これと併行して δF 内 γ 隣接部に析出物がじゅず状に形成され始める。

γ 内にも微細な析出物が形成され転位密度も高くなる。後行ビードの溶接熱サイクルを6回受けた Fig. 1 (b) A₃ 点近傍の組織を Fig. 4 (d)に示す。 δF 内析出物は内部に向かって成長し、径が0.1 μ mに達するものも形成される。 γ 内の微細析出物も多くなり、析出物による転位の拘束が進む。

3・2 クリープ過程における組織変化

550°C, 18 kgf/mm²のクリープ条件で1000, 3000および5000 hr クリープ試験後の薄膜による電子顕

微鏡組織を Fig. 5 (a), (b), (c)に示す。クリープ時間1000 hr（Fig. 5 (a)）では γ 内に転位のセル構造が発達する。 δF 内析出物（矢印A）は内部に向かって成長し、 δF 面積の中で析出物の占める面積の割合は観察した約20視野の電顕組織から約10%と推定された。細長いセル（例えばB印のセル）が見られること、転位密度が高くなっていることからクリープ変形による組織変化が回復・再結晶に優先していると推察される。また γ 内析出物（矢印C）も数百Åに成長し転位はこれに拘束されている。クリープ時間3000 hrになると（Fig. 5 (b)） δF が細長く変形し、 δF 内析出物（矢印D）の成長が進み、この析出物は δF の面積の約50%を占め、また δF の1部の γ 化が進行する。これと併行して γ 内ではセル形成が進行し、セル内（例えばE印のセル）の転位密度が減少し、セル壁（矢印F）の転位密度が高くなる。セル内転位密度の減少はここに存在していた微細析出物がクリープ中溶解して消滅することに起因し、 δF 内析出物の成長は γ 内で溶解した析出物が δF に再析出するためと推察される。

クリープ時間が5000 hr（Fig. 5 (c)）になると、この傾向はさらに進行しセル（例えばG印のセル）が粗大化し、 δF 内析出物（矢印H）が成長発達し、 δF の全域が析出物に占められる領域が現出し、 δF の γ 化がさらに進行する。これらの観察結果から判るように変化が顕著な δF 内の析出や γ 内セル構造は、 γ 内微細析出物の形成・溶解・再析出挙動と一連のかかわりがあるものと推察された。

3.3 クリープ

3.3.1 光学顕微鏡組織 308 ステンレス鋼 (20 Cr-10Ni) に V を 0.1% 添加した 308V ステンレス鋼の TIG 溶接金属をクリープ破断した後, 長手方向に切半した面の破断部近傍に見られる 2 次割れを観察し, この 1 例を Fig. 6 に示した. クリープ過程で発生した割れは γ 粒界と推察される一つの δF の集団 (δF コロニーと呼ぶ) と他の δF コロニーとの境界, またはその近傍の δF (矢印) に生じ (Fig. 6 (a)), 隣接した δF に伝ばしている (Fig. 6 (b)). これよりクリープ破断試験中, δF コロニー境界にある特定の δF に割れが起りやすいことが判った.

Fig. 6. Microcrack at the δ ferrite for the creep ruptured weld metal.

3.3.2 薄膜による電子顕微鏡組織

(1) V の影響

クリープ破断後の 308 ステンレス鋼および 308V ステンレス鋼溶接金属の組織を Fig. 7 (a), (b) に示す. 308V ステンレス鋼溶接金属 (308V と略記 Fig. 7 (b)) は 308 ステンレス鋼溶接金属 (308 と略記 Fig. 7 (a)) に比べ, γ 内に微細析出物 (矢印 J) が多い. またセルの大きさは 308 (Fig. 7 (a)) に比べ 308V (Fig. 7 (b)) は小さく, 例えば K 印のように大きなセルは 308V には見られない. さらに δF 内の析出物を比較すると 308V (Fig. 7 (b)) は 308 (Fig. 7 (a)) に比べ析出物が少ない. Fig. 7 (a) から判るように 308 の場合は δF 全域に 0.1μ 前後の析出物が形成される部分 (矢印 L) も見られる. γ 内に形成される微細析出物は 308 に比べ 308V の方がクリープ中溶解, 再析出し難く, これが 308V のクリープ過程における組織変化を遅らせ, クリープ強さを強化している要因と考えられる.

(2) O 量の影響

SAW 材は TIG 材に比べ O 量が多い. 薄膜を用いた電子顕微鏡の観察によると, SAW 材には Fig. 7 (c) 矢印 M のような球状の物質が多く見られる. 15 000 倍の電子顕微鏡組織 55 視野について介在物の大きさを調べた結果, この介在物は $0.2 \sim 0.4\mu$ のものが 70% 以上を占め, 1μ 以上のものは数% であった. また EPMA によってこれらの介在物を定性分析した結果, Al, Si, Mn を含む酸化物系の介在物であることが確認された. また非分散型 X 線分光分析装置 (EDX) による定性分析を行った結果では, Al, Si, Mn の他に Ti や Cr などを含む介在物も検出された. TIG 材はこれらの介在物が著しく少く, EPMA による分析結果から Al を含む酸化物であることが確認され Al_2O_3 と推定された. これらの観察結果から SAW 溶接金属内に形成される介在物は溶接中フラックスから導入されたものであり, TIG 溶接金属中の介在物は溶接ワイヤ中に存在している介在物が溶接過程で溶融分解し溶融池の表面に浮上せず溶接金属中に残ったものと考えられた. SAW 溶接金属に見られる介在物は数 μ 間隔で主として γ 内に存在し, 介在物周辺ではクリープ中転位密度が低くなる. このため γ 内の平均転位密度も低くなる. SAW 材が TIG 材に比べクリープ強さが弱く, クリープ破断伸びが大きいのは介在物の影響が大きいと考えられる.

3.3.3 破面組織 3.3.1 項および 3.3.2 項の観察結果から δF コロニーの径は数百 μ , δF 間隔は約 10μ , 介在物間隔は 5μ 前後, γ 内セルの大きさは数 μ であること, V が含まれていない 308 の δF には粒状の析出物が δF のほとんど全域に析出する部分が見出ることなどが判った. これらの大きさや形態と破面, 特に Dimple Pattern との形態について比較検討した.

各溶接金属の破面組織を Fig. 8 に示した. 308V TIG 材の場合 (Fig. 8 (a)), 低倍率では滑らかに見えるが, 高倍率で見ると径が 10μ 程度の Dimple Pattern で, δF 網に大きさや形が似ている. 308 TIG (Fig. 8 (b)) の場合, 低倍率組織には数百 μ 間隔で凹み (矢印 N) が見られ, その周囲にしわが多い. このしわを高倍率

Fig. 7. The transmission electron microstructures for the 308 type stainless steel weld metals after creep rupture tests.

Fig. 8. Scanning electron microphotographs for the 308 type stainless steel weld metals after creep rupture tests.

で見ると細長い Dimple (矢印 P) が 10μ 間隔で存在し、この間に小さな (径数 μ) Dimple (矢印 Q) が存在する。凹み間距離は δF コロニーの径に、細長い Dimple (矢印 P) の間隔は δF 間の距離に、小さな Dimple (矢印 Q) の形や大きさはセルに似ている。308 V, SAW 材 (Fig. 8 (c)) は低倍率ではしわが多いが、これは高倍率で見ると径が数 $\mu \sim 10\mu$ の Dimple Pattern (矢印 R) で介在物 δF 間隔と対応している。

クリープ破面に見られる Dimple Pattern は以下に述べる過程を経て形成されるものと考えられる。

介在物とオーステナイトの界面ではクリープ過程で空格子点の拡散に基づく転位の上昇運動で転位が消滅し、原子的な間けきが形成され、Dimple Pattern に発達するものと推察される。

δF とオーステナイトの界面は δF 内に析出が進んでいないときは、体心立方格子と面心立方格子の異った結晶構造をもつ二つの結晶が、転位を形成しながら接しており、界面をはさんで隣接している二つの原子面は金属結合によって結合している。しかし δF 内に γ との境界に沿って析出物が形成され、これが成長発達し、 δF の 1 部がほとんど析出物群によって占められて了う状態になると、析出物群とオーステナイトとの境界近傍では、析出物形成過程で原子拡散を促進した空格子の濃度が高くなると推察される。また薄膜を

用いた電子顕微鏡観察によると転位は析出物群を形成する微細析出物にからまっていて、析出物群近傍で転位密度が高くなっていることが判る。このような析出物群とオーステナイトの界面近傍におけるクリープ変形挙動は、変形能の大きなオーステナイト側では塑性変形が進むが、析出物群は変形し難く、両者の変形量の差によって界面の整合が劣化し、Dimple Pattern に発達するものと推察される。

δF に囲まれたオーステナイトの径は約 10μ であるが、このオーステナイトは径が $1\mu \sim$ 数 μ の小さなセルで構成されている。このセル境界はセル内に比べ析出物が起りやすく、クリープ過程でオーステナイト内で増殖した転位はセル境界の析出物に拘束される結果、セル境界は転位密度が高くなる。クリープの進行に伴ってセル境界では、析出物や転位の密度が高くなり、オーステナイト結晶粒の中でミクロ的な局部ぜい化が進み、Dimple Pattern の起点になると推察される。

4 結 言

(1) 高温クリープの初期において、 γ 内では増殖した転位が、 γ 内に形成された微細析出物により拘束され、 δF 内の析出物は成長する。この傾向は溶接過程においてもすでに認められた。

(2) クリープが進行すると γ 内ではセルが、 δF 内では析出物がそれぞれ併行して形成・成長する。これらの組織変化には γ 内微細析出物の溶解や再析出挙動の影響が大きい。V 添加はクリープ中 γ 内微細析出物の溶解や再析出を抑制しクリープ特性を高める。

(3) V を添加した 308 V の破面には 308 のように凹みや粒状の析出物が多数形成された δF に似た Dimple Pattern は認められない。また介在物が数 μ 間隔で存在する SAW 材には、数 $\mu \sim 10\mu$ の等軸 Dimple Pattern が、介在物の少い TIG 材には δF 網に似た形状の Dimple Pattern が認められた。

(昭和57年9月16日 第20回高温強度シンポジウムにて講演)

参 考 文 献

- 1) 財前 孝, 青木司郎, 鈴木克己, 板東誠志郎, 耐熱金属材料第123委員会研究報告, **23**, 203 (1982).
- 2) 財前 孝, 常富栄一, 青木司郎, 鈴木克己, 第81回溶接法研究委員会資料 (1981).
- 3) 財前 孝, 青木司郎, 井上史朗, 鈴木克己, 溶接学会誌, **51**, 578 (1982).
- 4) 財前 孝, 青木司郎, 鈴木克己, 橋本勝邦, 溶接学会誌, **51**, 783 (1982).