低炭素・中窒素型 16Cr-8Ni-2Mo 溶接金属の 長時間クリープ破断材の析出挙動†

本 郷 宏 通* 山 崎 政 義* 渡 部 隆*
田 辺 龍 彦** 門 馬 義 雄***

Precipitation Behavior of Long Term Creep-Rupture in Low Carbon-Medium Nitrogen Type 16Cr-8Ni-2Mo Weld Metal

by

Hiromichi HONGO *, Masayoshi YAMAZAKI *, Takashi WATANABE *,
Tatsuhiko TANABE ** and Yoshio MONMA ***

In the past the microstructural observation was mostly applied to understand the materials behavior qualitatively in the R&D of new materials and life prediction for the fast breeder reactor components. However, the correlation between the changes in properties and microstructures must be clarified quantitatively to ensure the structural integrity. Particularly we are interested in the method to correlate the long-term properties with microstructural changes at high temperatures. The current research is to quantify the changes in microstructure of the weld metal for the welded structure of the reactor vessel.

In this research we have conducted creep testing of a 16Cr-8Ni-2Mo weld metals at 823, 873 and 923K up to 76,320h. Based on the change in area fraction of the precipitates, the evaluation of creep-rupture properties with time and temperature was attempted. Correlation between ferrite content and the area fraction of the precipitates was not recognized. It was possible to correlate linearly the amount of the precipitates to log(creep exposure time) with the Larson-Miller parameter.

Key words : Creep rupture properties, Weld metal, 316FR, Stainless steel, Precipitation

1 緒 言

高速炉容器用構造材料として開発された低炭素・中窒素型の 316 鋼 (316FR 鋼)¹⁾とその溶接材料 (共金系, 16Cr-8Ni-2Mo 系) は, 従来型の 316 鋼およびその溶接材料よりも高温長時間特性が優れていることが確認されており,^{2)~7)} 将来プラントの設計において, 高温化および安全裕度の向上に寄与することが期待されている。これらの高温構造物は長時間にわたり信頼性を損なうことなく稼動させることが重要である。そのために, 長時間使用した高温構造材料の材質劣化を診断する技術の確立, 高度化が必要である。従来, 材料組織の微視的観察結果は強度評価の補強資料として定性的理解のみに用いられてきたが, その解析データを定量的に把握し, 高温長時間の組織変化挙動を明らかにする技術開発が必要である。最近, 画像処理技術を用いて SUS304H 鋼および Cr-Mo-V 鋼における析出物の量を定量した結果が報告^{8), 9)}されている。これらの報告は, 比較的均質な組織を有する母材部の長時間クリープ損傷に影響を及ぼす炭化物および金属間化合物の析出状態に着目して観察を行なったものであり, 不均質な溶接金属組織を対象として行ったも

のではない。また, 溶接継手は一般に母材よりも長時間のクリープ強度が低く, 高温長時間使用による経年劣化の影響も受けやすい。特に, オーステナイト系の溶接継手の場合, 長時間のクリープで破断する位置は溶接金属部であることが明らかにされている。^{10), 11)} このため, 溶接プラントの構造健全性を確保し長寿命化を図る上で, 溶接金属の健全性がキーポイントとなり, 溶接金属の長時間クリープを行なった試料について詳細に組織観察を行ない定量的に評価することが要求されている。しかし, 316FR 鋼溶接金属のクリープに伴う組織変化の検討は比較的短時間破断材のみで行なわれているにすぎず^{4)~6)} 長時間データに基づく報告はない。

そこで, 本報告では 316FR 鋼の溶接材料の一つである低炭素・中窒素型の 16Cr-8Ni-2Mo 系溶接金属の長時間クリープに伴う析出物の挙動を明らかにすることを目的として, その溶接金属の短時間から長時間までのクリープ破断試験により破断した試験片の組織観察を行なった。そして, 組織観察結果に基づきそれら析出物の定量を行ないクリープに伴う析出挙動について検討した。

† 原稿受理 平成 14 年 5 月 10 日 Received May 10, 2002

* 正 会 員 物質・材料研究機構 〒305-0047 つくば市千現, National Inst. for Materials Sci., Sengen, Tsukuba, 305-0047

** 物質・材料研究機構 〒305-0047 つくば市千現, National Inst. for Materials Sci., Sengen, Tsukuba, 305-0047

*** 正 会 員 高知工科大学工学部物質・環境システム工学科 〒785-8502 高知県香美郡土佐山田町, Dept. of Environmental Sys. Eng., Kouchi Univ. of Tech., Kami-gun, Kochi, 872-8502

Table I. Chemical composition of base metal and welding wire (mass%).

Material	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	N
316FR base metal	0.009	0.58	0.84	0.026	0.002	11.13	16.89	2.25	0.07
16-8-2 Wire	0.012	0.56	1.31	0.022	0.001	8.08	16.22	1.81	0.117

2 供試材および実験方法

2・1 供試継手

低炭素・中窒素型の 16Cr-8Ni-2Mo 系ワイヤを用いて、板厚 50mm の 316FR 鋼をガスタングステンアーク溶接法 (GTAW) で狭開先の突合わせ溶接を行ったものを供試継手とした。母材および溶接ワイヤの化学組成を Table I に、溶接施工条件を Table II にそれぞれ示す。この溶接材料は母材の成分設計と同様に低炭素化により炭化物の析出を抑制し、窒素添加によりクリープ特性を改善したものである。溶接の積層はフロント側 1～13 層およびバック側 1～14 層を 1 層 1 パス、フロントおよびバックの最終層を 1 層 3 パスで、パス間温度 423K 以下で行った。製作した供試継手は溶接金属の幅がビード表裏面で約 20mm、中央で約 5mm の欠陥のない良好な溶接部であった (Fig. 1)。

2・2 クリープ試験片

供試継手より、溶接金属単体の試験片 (WM) および母材試験片 (316FR-BM) を採取しクリープ試験に供し

た。WM は、Fig. 2 に示すように板厚の 1/4 の位置から、溶接線方向に採取した直径 6mm 標点距離 30mm の標準試験片である。

2・3 実験方法

クリープ試験は温度 823, 873 および 923K で行い、最長約 76 000h までのクリープ破断データを取得した。組織観察は、溶接まま材およびクリープ破断試験片について走査電子顕微鏡 (SEM) および透過電子顕微鏡 (TEM) を用いて行った。析出物の分析は、析出物を抽出レプリカ法で採取し、エネルギー分散型 X 線検出器 (EDS) および電子線回折装置を用いて行った。SEM 観察および析出物の定量はクリープ破断試験片について、Fig. 2 に示すように試験片平行部とつかみ部の 2 箇所から採取した試料について実施した。溶接まま材およびクリープ破断材の SEM 組織は、蒸留水：1、硝酸 (60%)：1、塩酸 (36%)：0.4 の割合の腐食液を用いて化学腐食した後観察した。フェライト量の測定は磁力式被膜計による被膜計法を用いて JIS Z 3119¹²⁾ に準じて行なった。

3 実験結果および考察

3・1 クリープ破断特性

WM および 316FR-BM の応力と破断時間の関係を M. Ueta らの 316 鋼圧延材のデータ⁷⁾ のバンドと併せて Fig. 3 に示す。WM のクリープ破断強度は 823K の低応力長時間側で 316FR 母材より小さく、試験温度が高くなるにつれ WM と 316FR 母材とのクリープ強度の差は小さくなり、923K ではその差が認められなくなる。

3・2 16Cr-8Ni-2Mo 溶接金属の組織

3・2・1 溶接まま材の組織 16Cr-8Ni-2Mo 溶接金属の溶接まま材の SEM および TEM 組織を Fig. 4 に示す。 γ 相中に δ 相が存在する二相組織であることがわかる。磁

Table II. Procedure of gas tungsten arc welding.

Side	Layer	Number of passes	Current (A)	Voltage (V)	Speed (cm/min)
Front	14	3	190/230	9~11	10
	13	1	210/250	10~11	
	6~12	1	240/270		
	2~5	1	240/270		
	1	1	240/280		
Back	1~11	1	240/270	10~11	10
	12,13	1	210/250	9~11	
	14	1	170/220		
	15	3	130/175		

Interpass temperature ≤ 423 K

Fig. 1. Macrostructure of 316FR welded joint.

Fig. 2. Sampling orientation of creep rupture specimens and their observed part by SEM.

Fig. 3. Comparison of stress-rupture time curves for 16-8-2 weld metal and 316FR base metal.

Fig. 4. Micrographs of 16-8-2 weld metal (as welded).

力式被膜計で測定した δ 相の量は 6.5FN であった。また、薄膜による TEM 組織観察からは析出物は観察されない。

3・2・2 クリープ破断材の組織変化 クリープに伴う析出挙動を調べるために、クリープ破断材平行部の組織観察を行なった。クリープ破断した試験片平行部の SEM 組織を Fig. 5 に示す。各温度 300h 前後でクリープ破断した SEM 組織 (Fig. 5 (a), (c), (e)) はいずれの温度においても δ 相内に析出物が観察されるが γ 相では

Fig. 5. Scanning electron micrographs of creep ruptured specimens.

観察されない。また、温度が高いほど粗大な析出物が観察される。一方、長時間破断材では、823K, 76 320h (Fig. 5 (b)) で δ 相内に短時間破断材よりも粗大な析出物が観察されるが、 γ 相に析出物は観察されない。しかし、873K, 63 234h では明確な δ 相は観察されなくなり、823K, 76 320h よりも粗大化した析出物が多数観察されるようになる。さらに、923K, 13 858h では 873K, 67 232h よりもより粗大化した析出物が観察される。

Fig. 6. Micrographs of creep ruptured specimens.

クリープ破断材平行部を対象に TEM 観察を行った。Fig. 6 にクリープ破断試験片平行部の TEM 組織を示す。823K, 311h では δ 相内で主に粒状の Fe-Cr-Mo 系の金属間化合物 ($\text{Fe}_{63}\text{Mo}_{37}$) および Laves 相が、また、 δ 相と γ 相界面にフィルム状に見える Laves 相が観察された (Fig. 6 (a))。より長時間の 76 320h (Fig. 6 (b)) では δ 相内で短時間側で観察された $\text{Fe}_{63}\text{Mo}_{37}$ が僅かになり、 σ 相等とは異なる Cr 主体の析出物 (Cr.r.p) および粗大な σ 相が観察され、短時間側で δ 相と γ 相界面に析出したフィルム状の Laves 相は粒状化している。873K, 63 234h では粗大な σ 相に隣接して δ 相が僅かに確認され、 γ 相内に棒状および粒状の Laves 相が観察される (Fig. 6 (c))。これらの析出物の他に長時間側では G 相および χ 相等が観察された。また、いずれの試料においても炭化物および窒化物が δ 相と γ 相の界面に観察されたがその量は非常に少なかった。このことから、母材と同様に低炭素化により δ 相と γ 相の界面および粒界に析出する炭化物の析出が抑制され、窒素添加による固溶強化作用が長時間側でも安定して有効に働いていると推察される。

3・3 フェライト量の変化

組織観察結果から、析出物は主に δ 相内およびその界面で観察され、 γ 相内での析出は少なかった。これは、 γ 相と比較して δ 相における合金元素の拡散が速いために析出が主に δ 相で進んだものと考えられる。 δ フェライト相は強磁性を有するが、これらから分解する析出物等は非磁性である。そこで、クリープ破断材の δ フェライト相の分解量を調べるため、クリープ破断材の平行部およびつかみ部を被膜法により測定した。被膜計法は試験機に付属する永久磁石と試料との間の吸引力を測定するものである。Fig. 7 にクリープ破断材平行部のフェライト量とクリープ保持時間の関係を示す。溶接まま材で約 6.5FN であったフェライト量が 823K では約 300h までに約 4 ~ 5FN に減少し、その後変化しない。一方、873K では約 300h までに 2.5FN 程度までに減少した後、時間の増加に伴い緩やかな減少傾向を示す。923K では 873K

Fig. 7. Relationship between ferrite content and creep exposure time for specimen gauges.

と同様な傾向を示すが、フェライト量の減少はより多く約 10 000h でほぼゼロになる。また、時間の経過に伴うフェライト量はいずれの温度においても平行部よりもつかみ部の方が多く、平行部と同様の傾向を示した。

3・4 析出物の定量

3・4・1 析出物の測定方法 組織観察結果から、クリープに伴いサイズ・種類の異なる多くの析出物が観察された。それら析出物のサイズ、数密度、面積率の測定を行い、クリープ破断材平行部およびつかみ部の析出挙動についての検討を行なった。なお、フィルム状の Laves 相は SEM による観察が困難なため測定を行なわなかった。析出物の定量はクリープ破断材について 3 000 倍の SEM 画像を約 200 μm 間隔で 25 視野取得し、その画像の中で観察可能な析出物のサイズ、数および面積率を画像解析装置により求めた。計測対象となる析出物を画像解析装置により自動抽出した場合は、対象物の輝度レンジの設定等により測定結果が大きく異なった。そこで、本測定ではそれらの測定の誤差をなるべく少なくするため、画像内の析出物を手動により抽出した。また、析出物是不定形の形態をしているが、等価な面積を有する円としてその直径を析出物のサイズとした。析出物のサイズ、数密度、面積率の測定例を Fig. 8 に示す。SEM 画像で認識された析出物はすべて白線で囲われており、この画像で検出される最小の析出物の直径は約 0.1 μm である。また、この白線内の面積を析出物面積として面積率を求めた。

3・4・2 析出物サイズの違いによる析出密度の変化

Fig. 9 にクリープ破断材平行部の析出物サイズと析出物数密度の関係を示す。823K において、311h では 1.0 μm 以上のサイズの析出物は確認されないが、76 320h ではサイズが 4.0 ~ 5.0 μm 程度の析出物が僅かに析出している (Fig. 9 (a))。873K では 63 234h 破断材で 6 ~ 7 μm の粗大な析出物が見られる (Fig. 9 (b))。さらに、923K, 13 858h では 10 μm 以上の析出物が観察されるようになる。いずれの温度においても析出物数密度

Fig. 8. An example of measurement of precipitates area in the creep ruptured specimen at 873K, $t_r = 63\ 234\text{h}$.

Fig. 9. Relationship between number density of precipitates and precipitates size in creep ruptured specimen gauges.

はサイズ $1.0\mu\text{m}$ 以下が最も多く、サイズの大きな析出物ほど少ない。組織観察結果から長時間破断材で σ 相などの析出物が粗大化しているにもかかわらず $1.0\mu\text{m}$ 以下のサイズの析出物数密度が長時間破断材でも多いのは Laves 相の粗大化速度が遅いためであると推察される。

3・4・3 析出物面積率の変化 873K, 30 300h 破断材平行部について 25 視野測定して得られた析出物面積率の分布の一例を Fig. 10 に示す。25 視野測定した中で、析出物面積率の最低が 1.763%, 最大が 6.527% で平均 4.23% であり、平均値を中心に正規分布に近い分布をしている。このような分布の面積率の平均を析出物面積率としてクリープ破断時間との関係を調べた。クリープ破断材平行部およびつかみ部の析出物面積率とクリープ保持時間の関係を Fig. 11 に示す。いずれの温度においても時間の経過と共に析出物面積率は増加する傾向を示すが、その増加率は温度が高いほど大きい。また、平行部よりもつかみ部の方が析出物面積率は少なく、その差はいずれの時間においてもあまり変わらない。

Fig. 10. Relationship between relative frequency and area fraction of precipitates.

Fig. 11. Relationship between area fraction of precipitates and creep exposure time.

3・3 節において示したように、フェライト量は短時間側で急激に減少しその後 823K ではほぼ一定に、また 873 および 923K では緩やかな減少傾向を示した。しかし、いずれの温度においても析出物面積率は増加する傾向を示す。このことから、時間の経過に伴うフェライト量の変化と析出量の変化は対応しないことは明らかである。この原因は、823K では δ フェライトが析出物に合金元素を供給しつつ、低合金化した残留フェライトとして存在するが、873 および 923K では δ フェライト相の一部が析出物にもなり、オーステナイト相に変化するため 823K と比較してフェライトの減少量が大きくなると推定した。また、析出物は δ フェライト相からの合金元素の供給だけでなく、 γ 相からも合金元素を供給され粗大化しているため、フェライト相がほとんど消失した 923K の長時間破断材においても析出量が増加しているものと思われる。

3・4・4 析出量の定式化 これらのデータから長時間の析出物面積率を予測するには、まずクリープに伴う析出物面積率の測定結果を定式化する必要がある。そこ

で、この定式化には代表的な温度・時間パラメータ (TTP: time-temperature parameter) 法である Larson-Miller 法を用いて定式化を試みた。16-8-2WM について、析出物面積率と時間 (t)・温度 (T) を Larson-Miller パラメータ ($LMP = T(\log t + C)$) で整理した結果を Fig. 12 に示す。なお、パラメータ定数 C はクリープ破断材の析出物面積率について最適値を求め、9.4 とした。析出物面積率 (P) と Larson-Miller パラメータの関係は次式で表すことができる。

$$LMP = b_1 + b_2 (\log P) \quad (1)$$

ここで、 b_1 , b_2 は定数であり、クリープ断材平行部では $b_1 = 1.02843 \times 10^4$, $b_2 = 2.94863 \times 10^3$ である。実測データに対してこの式のあてはめ性は、対数クリープ保持時間の標準誤差 (SEE: standard error of estimate) で判断すると 0.085 であり十分な信頼度があることがわかる。同様につかみ部の定数 b_1 , b_2 はそれぞれ、 $b_1 = 1.06246 \times 10^4$, $b_2 = 2.69183 \times 10^3$ で $SEE = 0.154$ であった。これらの式から、823K, 100 000h の析出量を計算すると、平行部では 3.44%, つかみ部では 2.89% であり、応力の作用していた平行部の析出量は無応力状態に近いと考えられるつかみ部よりも約 20% 多いことがわかる。

4 ま と め

16Cr-8Ni-2Mo 溶接金属部の長時間クリープに伴う析出挙動を把握することを目的として、16Cr-8Ni-2Mo 溶接金属のクリープ試験を 823, 873 および 923K の温度で行ない、最長約 76 000h までのクリープ破断データを取得した。そのクリープ破断材の組織変化を検討すると共に微細組織データを解析し、定量的に評価した結果、以下のことが明らかとなった。

(1) クリープ中の主な析出物は、Fe-Cr-Mo 系の金属間化合物 ($\text{Fe}_{63}\text{Mo}_{37}$)、Laves 相、 σ 相、G 相および χ 相と、これらとは異なる Cr 主体の金属間化合物であった。また、 Cr_2N および M_{23}C_6 も析出するが析出量は僅かである。このことから、母材と同様に低炭素化により炭化物の析出が抑制され、窒素添加による固溶強化作用が長時間側でも安定して有効に働いていると考えられる。

(2) いずれの温度においても、短時間側で急激にフェライト量は減少し、その後 823K においては長時間経過してもあまり変化しない。しかし、873 および 923K では時間の経過と共にフェライト量は緩やかな減少傾向を示す。また、時間の経過に伴うフェライト量の変化は平行部とつかみ部では同様な傾向を示すが、フェライト量はいずれの温度時間においても平行部よりもつかみ部の方が多い。

(3) 析出物面積率はいずれの温度時間においても、平行部の方がつかみ部よりも多い。また、いずれの温度・時間においても、時間の経過に伴い析出物面積率は増加する。

(4) 溶接金属のクリープ破断材平行部およびつかみ部

Fig. 12. Relationship between area fraction of precipitates and Larson-Miller parameter of creep exposure time.

の析出物面積率とクリープ保持時間の関係は Larson-Miller パラメータで整理すると一次式で表すことができ、溶接金属の材質変化の指標として利用できるものと考えられる。

本研究の一部は、原子力委員会の評価に基づき、文部科学省原子力試験研究費により実施されたものである。

(平成 12 年 12 月 8 日 日本材料学会第 38 回高温強度シンポジウムにて講演)

参 考 文 献

- 1) 中澤崇徳, 安保秀雄, 谷野 満, 小松 肇, 田下正宣, 西田 隆, 鉄と鋼, **75**, 1346 (1989).
- 2) H. Kaguchi, H. Kaneko, T. Nakazawa, N. Fujita and H. Ueda, SMIRT Trans. E, 131 (1991).
- 3) 中澤崇徳, 木村英隆, 小松 肇, 古藤広之, 鉄と鋼, **84**, 573 (1998).
- 4) 中澤崇徳, 藤田展弘, 木村英隆, 小松 肇, 高鍋清志, 川口聖一, 鉄と鋼, **80**, 783 (1994).
- 5) T. Nishida, M. Ueta, M. Sukekawa, H. Hirayama and Y. Asada, ASME PVP, **262**, 75 (1993).
- 6) 長谷部慎一, 浅山 泰, 材料, **46**, 7 (1997).
- 7) M. Ueta, H. Kaguchi, SG on Elevated Temperature Design ASME Code Meeting-November (1995).
- 8) 村田正治, 田中秀雄, 阿部富士雄, 入江宏定, 学振 123 委員会研究報告, **40**, 115 (1999).
- 9) 相澤威一郎, 長谷川宗司, 渡辺道仁, 土井裕之, 火力原子力発電, **51**, 40 (2000).
- 10) 本郷宏通, 山崎政義, 渡部 隆, 衣川純一, 門馬義雄, 材料, **45**, 1328 (1996).
- 11) 本郷宏通, 山崎政義, 渡部 隆, 衣川純一, 田辺龍彦, 門馬義雄, 中澤崇徳, 材料, **48**, 116 (1999).
- 12) JIS Z3119-1988.