技術資料

境界部組織と剥離割れ*

—ステンレス鋼肉盛溶接境界部の剥離割れと対策(3)—

荒 木 孝 雄**

Microstructures on Hydrogen Induced Disbonding of
Stainless Steel Overlay Weld*

by Takao Araki**

1. 緒 言

剥離割れが生じる領域は、境界部の粗大なオーステナイト粒界、および後熱処理による母材からの炭素拡散領域があり、明確ではない。

一般に、境界部の組織は剥離割れの生成の一つの因子と考えられるが、その組織はシェフラーの状態図およびデュロングの状態図で理解されるように Cr 当量および Ni 当量に支配される。したがって、境界部の組織は使用溶接材料による境界部の化学組成、および、溶接条件での溶接電流、溶接電圧および溶接速度に依存する希釈率の変化に伴う化学組成により複雑に変化するものと考えられる。そこで、本稿は剥離割れが生じる境界部の組織について解説する。

2. オーバレイ溶接金属境界部のマイクロ組織

2.1 境界部のマイクロ組織におよぼす溶接速度の影響

図1は SAW において、溶接速度を変化させ、700℃、20 hrs の後熱処理条件での代表的な境界部のマイクロ組織を示した¹⁾。図1 (a) および (b) は溶接電流 1200 A、溶接電圧 27 V および溶接速度 16 cm/min (通常

溶接条件) で、18.5% Cr-10% Ni 組成の境界部のマイクロ組織を示し、いずれもオーステナイト組織に δ フェライトが5%含まれていたが (b) は試作フラックスを用いて、(a) のような粗大なオーステナイト粒の生成を防止した組織を示した。(c) は溶接電流 1900 A、溶接電圧 27 V および溶接速度 32 cm/min (高速溶接条件) で、15% Cr-8% Ni 組成の境界部マイクロ組織を示し、オーステナイト組織と45% マルテンサイト組織であった。

剥離割れ試験は上記組織について内熱式オートクレーブを用いて水素圧 150 kgf/cm² で 24 hrs、種々試験温度にて保持し、冷却後実施した。剥離割れは試験温度が (a) では 375℃ 以上、(b) では 450℃ 以上、および (c) では 400℃ 以上とした場合にそれぞれ生じた。このように剥離割れは (b) に示す境界部での粗大なオーステナイト粒の生成を防止した組織が生じにくく、また (c) に示すオーステナイト組織とマルテンサイト組織の二相組織の場合その発生が減じられる。

2.2 境界部の粗大なオーステナイト粒の消失

図2は 2 $\frac{1}{4}$ Cr-1 Mo 鋼に 309 L を初層として ESW を行い、670℃ にて 30 hrs の後熱処理を付した後の組

図1 オーバレイ溶接金属境界部のマイクロ組織におよぼす溶接条件の影響、溶接後熱処理；700℃ x 20 hrs、溶接条件；1200 A、27 V、16 cm/min a および b、1900 A、27 V、32 cm/min c

*原稿受付 昭和60年6月10日

**正 員 大阪大学工学部 Member, Faculty of Engineering Osaka University

図2 境界部のオーステナイト成長状況；aおよびb，粗大なオーステナイトの消失；c

織を示した²⁾。(a)の境界部は母材から $M \rightarrow M+A \rightarrow A \rightarrow A+F$ と遷移しており，境界部のAはボンドとほぼ平行に粗大なオーステナイト粒の生成が認められる。(b)は完全オーステナイト組織で， δ フェライトを含んでおらず，オーステナイト粒が自由に成長しているのが認められる。一方， δ フェライトを含む場合の組織は，(c)に示すようにボンドに平行な粗大なオーステナイト粒の成長が認められない。

安田らはこのオーステナイト粒の消失について δ フェライトがオーステナイト粒の成長を抑制しているものとして，実際の溶接金属における，A+MとAの境界を示すA-M線を図3のように求めて，デュロングの状態図上でのフェライト量線との交点から $\delta_{(A-M)}$ 量をパラメータとすることを提案している²⁾。図4はボンドに平行な粗大なオーステナイト粒の割合と $\delta_{(A-M)}$ 量の関係を示し，粗大なオーステナイト粒の生成は $\delta_{(A-M)}$ 量が4%以上にて消失することが明らかとなった。粗大オーステナイト粒の割合はボンド長さに対する粗粒が形成している長さの比で示した。

剥離割れは水素圧 150 kgf/cm²，455℃の環境下で30 hrs 保持し，空冷した後，一週間後に超音波探傷試験によ

図3 $\delta_{(A-M)}$ 量の推定法

り調べたが，剥離割れは図2(a)では最も顕著で(b)では完全オーステナイトにもかかわらず生じた。しかし， $\delta_{(A-M)}$ 量が7.33%とした場合の(c)では生じなかった。したがって，剥離割れに対して，粗大なオーステナイト粒の消失は重要であるが，その消失に対して $\delta_{(A-M)}$ 量は有効と考えられる。

図4 粗大なオーステナイトの成長と δ フェライト量との関係

3. 剥離割れの発生状況

図5は剥離割れの典型例を示す³⁾。剥離割れは炭化物層に位置する割れ(Type IG_C)と，その割れの両端が平坦に成長したオーステナイト粒界に沿って進展する割れ(Type IG_T)が認められる。酒井らはそれぞれ Type I および Type II と称し，308 および 347 材では

図5 典型的な剥離割れの形態

図6 陰極電解法により再現した剥離割れ形態の分類

図7 陰極電解法により再現した剥離割れ率とその形態の比率

Type II が多いほど剥離割れ感受性が高いとしている⁴⁾。これら二種類の割れの形態は森重⁵⁾および木下ら⁶⁾も示している。

図6は陰極電解法により母材側から水素を添加し、剥離割れの形態を模式的に示した⁷⁾。Type A は前述の Type IG_r に相当し、ボンドからわずかに離れたオーステナイト粒界での割れであり、Type B はマルテンサイトとオーステナイト組織との境界付近での割れを示す。Type C はマーブル試液により二つに分類され、黒色の炭化物層でのマルテンサイト組織中の褐色のマルテンサイト中の割れを示している。Type B および Type C は前出の Type IG_c。なお、Type B' および Type C' は高速、高電流で溶接を行った場合の湯流れの変化によって内部に生じた形態を示す。

図7は 0.2 A/cm^2 , 24 hrs の水素添加条件下で、各肉盛溶接材に生じた割れのタイプ別比率を示した。P 310 S 材にて Type B の比率が高く、剥離割れ率が低いものの、他の材料では剥離割れ率が高いほど Type B の比率が高い。この傾向は前述の酒井らの結果と同様と考えられる。

4. 剥離割れにおよぼす化学組成の影響

4.1 剥離割れと化学組成

大前らは Type IG_c について被溶接材中の C 量を 0.04 % と低くし、Nb+Ta を 0.87% 添加した場合、マルテンサイト層の侵炭抑制に有効であるとしている⁸⁾。一方、溶接金属に炭化物安定元素である Nb あるいは Ti を添加しても剥離割れはほとんど軽減できず、後熱処理後のボンド近傍のごとく C 量が極端に高い領域ではこれらの元素によって炭化物の粒界析出を制御することは実用的範囲では困難である⁹⁾。また、溶接金属に Ni を添加した場合、あるいはインコネルを肉盛溶接した場合、剥離割れは軽減するが、完全には防止するには至っていない⁹⁾。ただし、インコネルは剥離割れが生じないとする結果もある⁴⁾。

次に、溶接金属中の Si を軽減した場合、あるいは B を添加した場合、剥離割れは著しく抑制され、これらの両効果の複合的に付与すると、剥離割れは全く生じない⁹⁾。

4.2 境界部における化学組成の分布

一般に、境界部は Cr, Ni, Mn, Mo および Si などが遷移しており^{3, 4, 10-12)}、図8はその一例を示す¹⁰⁾。剥離割れの Type IG_c は境界近傍の高炭素域に位置して認められ、破面形態では粒界面上に $0.1 \sim 0.5 \mu\text{m}$ の析出物で、同定により Cr_{23}C_6 が多数存在する。境界部への炭素の集積傾向(X線強度)は大西ら¹³⁾により調べられており、後熱処理により炭素の拡散および集積ピーク高さは後熱処理温度が $500 \sim 690^\circ\text{C}$ にて上昇するほど高くなるが 750°C では一度境界部に析出した後、分解し、さらに、溶接金属内部に拡散して結果的に減少する。

図8 境界部の遷移域での化学組成の分布

Type IG_r は溶接金属側の Cr および Ni の平均組成に近い箇所に位置し、破面形態では粒界面上に Cr 炭化物は前者はほとんど多数認められなかった³⁾。

5. 剥離割れによぼす組織構成因子

5.1 剥離割れが生じる粒界での TEM 組織

剥離割れは水素擬へき開破面 (QC_{HE}) も一部認められるものの、粒界破面が主であり、粒界における組織構成について詳細な検討を要するものと考えられる。

図9は700℃、20 hrsの後熱処理を付した二相組織における制限視野電子線回折結果を示した、組織はラス状マルテンサイトの間にオーステナイトが分散して認められる。オーステナイト量は前出の通常溶接条件の場合、溶接ままで約94%、後熱処理後で約90%で若干減少し、高速溶接条件では、それぞれ52~62%、32~38%であった¹⁾。

500℃、20 hrsの後熱処理では、組織は溶接ままの状態で存在するマルテンサイトがオーステナイトに逆変態することが少なく、大部分がラス状焼戻しマルテンサイトと考えられ、600℃以上の後熱処理では、組織はマルテンサイトの大部分がオーステナイトに逆変態した後、室温まで冷却する間に再びマルテンサイトへ変態するものとしている。

図10はCr当量19%、Ni当量12%の境界部の極近傍におけるオーステナイト粒界を示す。粒界は灰色の帯状の層、微細な黒い析出物および積層欠陥が認められた。電子線回折の結果、図10(a)および(c)に示すように、灰色の帯状の層はα'マルテンサイトであり、およ

図9 境界部二層組織のTEM写真、
a; 明視野像, b; γ ,
c; α' -マルテンサイト,
d; 回折パターン

図10 境界部の組織構成、a; 明視野像, b; α' -マルテンサイト, c; Cr_{23}C_6 , d; 回折パターン, e; キーダイアグラム

び微細な黒い析出物は Cr_{23}C_6 であった。図10(d)および(e)は回折スポットおよびキーダイアグラムを示すが、twin spotが認められ、変形あるいは双晶を伴っている。したがって、剥離割れが生じる粒界は炭化物の析出、それに伴うCr欠損域の形成、およびα'マルテンサイトの形成などの組織構成が変化することが考えられ、これはオーステナイト組織の安定度が関与するものと考えられる。

5.2 オーステナイト組織の安定度

図11は、現在までに報告されている結果から、剥離割れ発生の有無をシェフラー状態図のA-M線およびM線を併記したデュロングの状態図にまとめて、プロットして示した。なお、2.2項に記した実際のA-M線も示した。

剥離割れは太い実線で囲んだ領域に認められ、組織的にマルテンサイト組織およびマルテンサイト組織とオー

図11 剥離割れ発生におよぼす化学組成と Ni^* 当量

ステナイト組織との混合組織では生じにくい、 δ フェライトを含むマルテンサイト組織とオーステナイトとの混合組織およびオーステナイト組織で、Cr 当量が約 18～22% および Ni 当量が約 10～15% である領域にて生じやすい傾向が認められた³⁾。図中に等 Ni^* 当量線をも示したが、剥離割れは Ni^* 当量が約 20.6～28% の領域にて生じる。また、剥離割れが生じる領域は前出の実際の A-M 線から推定した $\delta(A-M)$ 量の 4% 以内とほぼ一致しており、興味深い。ただ、 Ni^* 当量が 32% の場合は一致しない。

Ni^* 当量は、一般にオーステナイト組織の安定度、オーステナイト組織からフェライト (athermal なマルテンサイトおよび α' マルテンサイト) への変態するしやすさを示し、化学組成により評価しうる^{3, 14)}。オーステナイト組織からフェライトへの変態する自由エネルギー変化、 Δf ^{3, 15)}は Ni^* 当量が約 20.6% 以下で -500 cal/mol となり、athermal なマルテンサイトが生じる。 Ni^* 当量が約 20.6～28% で α' マルテンサイトが生じ、24.5% にて、その量は最大となる³⁾。

平山ら¹⁴⁾は飽和磁束密度から各種 Cr-Ni 鋼につきマルテンサイト量を求めており、 α' マルテンサイトは Ni^* 当量が約 20.7% で最大になるとしている。この値は筆者らの結果より約 4% 低い値であったが、野村ら¹⁶⁾は熱処理温度、時間が大なるほど α' マルテンサイトが生じる Ni^* 当量が高 Ni^* 当量側に移行する傾向を示しており、検討を要するが、溶接部ではその影響を受けたものと考えられる。また、Lackey ら¹⁷⁾はオーステナイト粒界では Cr 欠損によりバルクの Cr 量より約 4～5% 低下することを TEM-Scan により観察している。したがって、厳密には平山らの結果が妥当と思われるが、本稿の結果は、ボンドから 1 mm 以内の化学組成でもつ

での評価であり、工学的には差し支えないものと考えられる。

5.3 α' マルテンサイトの生成と剥離割れ

α' マルテンサイトは前述のごとく twin spot を呈し、積層欠陥が生じ、積層欠陥エネルギー¹⁸⁾に依存するものと考えられる。したがって、 α' マルテンサイトは双晶などの変形を伴って生じ、その場合、生成する温度 M_D ¹⁹⁾ が材料により異なり、それが認められた境界部において、なんらかの変形が生じたものと考えられる。

筆者らは Ni^* 当量が約 21～28% の剥離割れが生じた材料について M_D 点を求めたが、それぞれ、50～170℃ の範囲であり、とくに、剥離割れは 50～120℃ の材料が顕著であった³⁾。一般に、剥離割れは冷却後に生じ、アコスティックエミッション法により遅れ割れとして検出される²⁰⁾。森重ら⁵⁾はオートクレーブ中、水素添加温度から T2 温度に 180℃/hr または 1200℃/hr で冷却し、T2 温度に保持し、割れが発生する温度 T2 を求めている。その結果、T2 が 100℃ 以下になると割れ率が増加した。したがって、T2 温度は前述の M_D 温度と関連を有するものと考えられ、剥離割れは、詳細な検討を要するが、冷却時に M_D 温度以下になると、 α' マルテンサイトが生成し、 M_D 温度が上記 50～120℃ となる化学組成の材料が剥離割れを伴うものと考えられる。

さて、境界部に α' マルテンサイトが認められることから、なんらかの変形を伴うものと考えられるが、オーバーレイ境界部または剥離割れ再現試片の境界部にそのような変形または応力が伴うか否か疑問がもたれる。渡辺²¹⁾はオーステナイトとフェライトの熱膨張係数の差により 400℃ では降伏点に近い熱応力が発生するとして、压力容器が定常状態の際は境界部に圧縮応力がかかるが、運転停止時の冷却過程で引張応力に転じるとしている。

内藤ら²⁰⁾は境界部に生じる応力として、内圧による压力容器内表面応力および運転中の熱履歴によって生じる熱応力が圧縮応力であり、問題がないものとしているが、压力容器製作時の残留応力が無視しえないとしている。残留応力の分布は境界部に垂直な方向に 1.6 mm のドリルによる窄孔法で調べているが、オーバーレイビード重なり部およびオーバーレイビード中心にて、それぞれ 21 kgf/mm² および 14 kgf/mm² の引張応力が存在することを示している。したがって、詳細に検討を要するが、境界部に垂直な応力が存在するものと考えられる。

5.4 剥離割れにおよぼす組織構成因子と水素挙動

剥離割れは δ フェライト、粒界での Cr 炭化物の析出、それに伴う Cr 欠損域の形成、および α' マルテン

図12 剥離割れにおよぼす組織構成因子

サイトの形成などの組織構成因子、それに関連する化学組成、境界部の平坦なオーステナイト粒界の形成、境界部の炭化物層の形成、境界部に垂直な応力の存在および境界部への水素集積挙動が複雑に関与するものと考えられる。

図12²⁾は組織構成因子と剥離割れとの関係を示した。Ni* 当量が増加すると積層欠陥エネルギーの増加、粒界での α' マルテンサイトの幅の減少、 M_p^A 温度の低下、Cr欠損域での幅の減少および α' マルテンサイトはNi* 当量が20%~28%の間で増加する傾向が認められた。Ni* 当量が14.5%および20.3%の場合、組織はマルテンサイト組織およびオーステナイト組織が混合し、マルテンサイト界面に水素集積を伴い粒界での水素濃度が低く、剥離割れが生じにくいものと考えられる。前出の図1(c)の高速溶接条件にて剥離割れが生じにくくなったのはこの現象と考えられる。Ni* 当量21.8%の場合、オーステナイト組織が上記二者より多量で逆にマルテンサイト組織が少なく、そのために、粒界での水素濃度が上記二者より多くなる。また、粒界での α' マルテンサイトは前述のごとく増加し、それらが相まって剥離割れが生じやすくなったものと考えられる。

さらに、Ni* 当量が増加し、23.9%から27.1%では δ フェライトが6.9%から2.4%に若干変化するが、Ni* 当量の増加に伴う α' マルテンサイトの増加から減少する傾向となり、さらに、境界部近傍でのマクロ的な炭化物層幅の44 μ mから53 μ mと増加し、Ni* 当量が25.7%では7 μ mに減少した。したがって、粒界での組織構成はTEM観察結果から模式的に図12に示したが、粒界での水素集積挙動が炭化物界面および α' マルテンサイト中に生じ、剥離割れは生じやすくなったものと考えられる。しかしながら、 α' マルテンサイト幅が小さくなると、剥離割れは生じにくくなるものと考えられる。このことは大前らが指摘したように母材からの炭素の拡散を防止することと関連があるものと思われる。

一方Ni* 当量が25.2および28%では δ フェライトが10%および29%と増加する場合、剥離割れ率が低く、あるいは割れが発生せず、これらは δ フェライトの占める割合が多く、炭化物は一般に δ フェライト界面の方が γ 界面より析出しやすい。このために、水素は δ フェライト界面の炭化物近傍に集積し、粒界での水素濃度が減じられるものと考えられる。したがって、オーステナイト組織が安定になるとともに、 δ フェライトが存在する場合、剥離割れは生じにくくなるものと考えられる。この事象は δ フェライトの存在により図2(c)のように粗大オーステナイトを消失すると共に、水素のtrap siteとしての役割を有し、2-2項で述べた $\delta_{(A-M)}$ 量が4%以上にて剥離割れに対して有効であることと関連するものと思われる。

6. 結 言

本稿は剥離割れが生じる境界部の組織について解説した。剥離割れは境界部の平坦なオーステナイト粒界および、境界部の炭化物層に生じるが、この割れは境界部の組織構成因子、それらに関する化学組成、境界部に垂直な応力の存在および境界部への水素集積挙動が複雑に関与するものと考えられる。

防止対策は、詳細を要するものの、マイクロ組織の検討により理解しうる事項もある。本稿が剥離割れ防止の基本的な資料となりさらに防止対策が確立されれば幸甚である。

参 考 文 献

- 1) 富士, 工藤, 真野; ステンレスはく離割れ防止オーバーレイ溶接部の冶金学的性質について, 溶接冶金研究委員会, WM-1004-84, (1984).
- 2) 安田, 中野, 今中; 耐剥離割れ性のすぐれた γ 系ステンレス鋼肉盛溶接金属, 溶接学会全国大会講演概要集, Vol.35, (1984), 130-131.
- 3) 菊田, 荒木, 米田; オーステナイト系ステンレス鋼オーバーレイ溶接部の高温高圧水素環境下の暴露試験による水素剥離割れ, 溶接学会論文集, Vol.2, No.3, (1984), 103-109.
- 4) T.Sakai, K.Asami, et al; Hydrogen Induced Disbonding of Weld Overlay in Pressure Vessels and Its Prevention, Proceeding of the First International Conference on Current Solutions to Hydrogen Problems in Steels, Washington DC, November, 1-5, (1982), 340-348.
- 5) 森重, 衆, 岡林; 肉盛部における水素による剥離性の割れについて(第1報)一肉盛部における水素濃度分布と割れとの関係, 溶接学会論文集, Vol.2, No.1, (1984), 69-75.
- 6) 木下, 服部, 能戸; ステンレス鋼肉盛溶接部のDisbondingについて, 溶接学会全国大会講演

- 概要集, Vol.31, (1982), 94-95.
- 7) 松田, 中川, 霍田; オーステナイト系ステンレス鋼肉盛部の剥離割れ (第2報), 溶接学会全国大会講演概要集, Vol.36, (1985), 48-49.
 - 8) 大前, 吉田, 岩元; ステンレス鋼肉盛溶接部の剥離割れに関する研究 (第1報) 溶接学会全国大会講演概要集, Vol.34, (1984), 210-211.
 - 9) 安田, 中野, 今中; 化学反応容器肉盛溶接部の使用中剥離割れ, 溶接学会全国大会講演概要集, Vol.32, (1983), 26-27.
 - 10) 安田, 中野, 西山; 圧力容器肉盛溶接部に発生する割れについて—化学反応容器ステンレス鋼オーバーレイ部の剥離割れ, 溶接冶金研究委員会, WM-891-82, (1982)
 - 11) 渡辺, 大西, 千葉; 高温水素ふん囲気で使用される圧力容器のステンレス鋼オーバーレイ金属の水素誘起はく離割れに影響を及ぼす因子について, 溶接冶金研究委員会, WM-887-82, (1982).
 - 12) 大西, ; 剥離割れの展望, ステンレス鋼肉盛溶接部の剥離割れと対策 (1), 溶接学会誌, Vol.54, No.3, (1985), 44-53.
 - 13) 大西, 千葉, 村上; ステンレス鋼オーバーレイ溶接部の剥離現象に関する研究 (第3報), 溶接学会全国大会講演概要集, Vol.31, (1982), 90-91.
 - 14) 平山, 小切間; Fe-Cr-Ni 系ステンレス鋼のマルテンサイト変態に対する化学組成の影響, 日本金属学会誌, Vol.34, (1970), 507-509.
 - 15) T.C.Fisher; The Free Energy Change Accompanying the Martensite Transformation in Steels, Metal Trans., Vol.185, Oct., (1949) 688-690.
 - 16) 野村, 長谷川; オーステナイトステンレス鋼の水素損傷におよぼす金属組織の影響, 鉄と鋼, No.3, Vol.64, 2. (1978), 288-296.
 - 17) M. G. Lackey and F. J. Humphreys; Intergranular Stress Corrosion Cracking of Sensitised Austenitic Stainless Steel—A Micro-compositional and Structure Investigation, Hydrogen Effect in Metals, The Metallurgical Society of AIME, (1981), 665-673.
 - 18) R.Schramm and R.P.Reed; Stacking Fault Energies of Seven Commercial Austenitic Stainless Steels, Metallurgical Trans., Vol. 6 A, July, (1975), 1345-1351.
 - 19) T.Angel; Formation of Martensite in Austenitic Stainless Steel—Effects of Deformation, Temperature and Composition, JISI, Vol.177, (1954), 165-174.
 - 20) 内藤, 渡辺, 大西; ステンレス鋼オーバーレイを施した圧力容器の水素ぜい化に関する研究, 第2報, オーバレイ/母材の水素ぜい化, JHPI, Vol.18, No.5, (1980), 44-55.
 - 21) 渡辺; 11-5, 化学装置用鋼溶接構造物の損傷と対策, 溶接学会誌, Vol.52, No.8, 14-29.
- ~~~~~