恒温保持過程における溶接金属の組織変化*

—ステンレス鋼 FCAW 溶接金属における再熱割れに関する研究 (第5報)—

西本 和俊**, 森 裕章**, 岡崎 司***, 松永 泰三****

Change in Microstructures of Weld Metal During Isothermal Process*

—Study of Reheat Cracking in FCAW Stainless Steel Weld Metal (Report 5)—

by Kazutoshi NISHIMOTO**, Hiroaki MORI**, Tsukasa OKAZAKI*** and Taizo MATSUNAGA****

In this report, the effect of microstructural change during aging at around 1000 K on the susceptibility of reheat cracking in the FCAW weld metal of Type 308 stainless steel was investigated. Precipitates in the weld metal sampled from actual equipment, which was damaged during operation, were identified and the change in the microstructures were observed with aged weld metals which were made from the flux cored wires with various Bi contents.

Ferrite contents were depressed compared with the as-welded condition and it was observed that most of the ferrite phases were transformed to σ phases and carbides in the weld metal sampled from the actual equipment. As for the aged specimen, σ phases and carbides precipitation were observed under specific aging conditions, however, Bi had no effect on incubation time for precipitation of the σ phase. Therefore, Bi does not promote the precipitation of the brittle phase. On the other hand, oxygen contents of the weld metal and hardness of the austenite phases increased with increasing Bi contents in the weld metal. This phenomenon is considered to be the dispersion hardening by oxide particles including Bi oxide and can be the secondary factor that increases the susceptibility of the reheat cracking in the FCAW weld metal.

Key Words: stainless steel, FCAW, weld metal, bismuth, ferrite content, σ phase, carbide, oxygen, oxide, dispersion hardening

1. 緒 言

前報までにおいて^{1,2)}, 308系 FCAW 溶接金属の再熱割れの主たる原因は, Bi による柱状晶粒界の脆化であることが明らかとなった。一方, 1000 K 近傍温度で保持された場合の割れの一部は δ/γ 粒界を伝播しており, 308系 FCAW 溶接金属の脆化には Bi による脆化のほかに σ 相などの析出物による脆化も関与している可能性も考えられる。しかしながら前報で実施した機械的試験では, 溶接金属の 1000 K 近傍での熱処理が再熱割れ感受性に及ぼす影響は顕著には認められておらず, その影響は明らかにされていない³⁾。

本報では, 実機において割れの発生した溶接金属の 1000 K 近傍での高温保持中の組織変化を調査した。さらに, Bi を変量させた溶接金属を種々の条件で熱処理を行い, 恒温

保持過程における σ 相や炭化物などの溶接金属の脆化に密接に関わっている析出物の析出挙動に及ぼす Bi の影響を調査した。また, Bi の溶接金属中での存在形態を検討するため, 溶接金属中の介在物の分析を行った。これらの結果に基づき, 割れ発生に影響を及ぼす組織変化に関連する諸因子について考察を加えた。

2. 供試材料と実験方法

2.1 供試材料

組織観察用には, 実機溶接部から採取した試験片と, 試作したワイヤにより得られた溶接金属を時効した試験片を用いた。

実機溶接部の試験片は, 第1報で用いた石油精製装置内の流動接触分解装置の高温機器において割れの発生した溶接部から採取したものであり, 通常運転温度が約 923 K で, 約 6 年間運転されたものである。

時効試験に用いた 4 種のフラックス入りワイヤは, 前報までに用いた Bi を変量させた試作ワイヤである。試験片は前報と同じ, U 溝溶接部から採取した。ワイヤを溶接して得られる全溶着金属の化学成分を Table 1 に示す。

*原稿受付 平成11年7月21日 平成8年2月溶接冶金研究委員会で発表

**正 員 大阪大学大学院工学研究科 Member, Osaka University

***正 員 ㈱タセト Member, TASETO Co.

****学 生 員 大阪大学大学院工学研究科(現:中部電力㈱) Student member, Osaka University (CHUBU ELECTRIC POWER CO.)

Table 1 Chemical compositions of all deposited metals.

Material	(mass%)										
	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	N	O	Bi	FN
308F	0.063	0.38	2.21	0.027	0.005	10.31	19.37	0.023	0.067	<0.001	3.5
308B2	0.063	0.40	2.15	0.028	0.005	10.25	19.36	0.023	0.11	0.020	3.8
308B4	0.064	0.37	2.12	0.026	0.006	10.28	19.36	0.025	0.13	0.041	3.4
308E	0.047	0.38	2.15	0.028	0.006	10.06	20.36	0.025	0.093	0.020	10.0

2.2 実験方法

2.2.1 フェライト量測定方法

溶接金属のフェライト量はフェライトスコープを用いて測定した。各試料についてフェライト量を50箇所測定を実施して、その平均値をもってその試料のフェライト量とした。

2.2.2 X線回折方法

実機溶接金属におけるσ相および炭化物の析出状況を調査するため、X線分析装置により、X線回折を行った。X線回折は、対陰極としてCrを用い、管電圧30 kV、管電流10 mA の条件で行った。

2.2.3 TEM 観察方法

σ相および炭化物の析出状況を詳細に調査するため、TEM 組織観察を行った。溶接金属を機械研磨により約100 μm の薄さにし、10%過塩素酸アルコールを用いて電解ジェット研磨により薄膜試料を作製した。この試料を、加速電圧200 kV の TEM を用いて観察を行った。

2.2.4 硬さ試験方法

溶接金属の特性評価の一つとして、粒内硬さを調査した。硬さはマイクロビッカース硬さ試験機を用いてオーステナイト相について、7点以上測定を行い、最高点と最低点の2点を除き残りの平均値をとって評価した。荷重は0.049 N である。

3. 実機溶接金属における組織解析

3.1 フェライト量の調査

Fig.1(a)に示すA～Hの実機溶接金属の割れ近傍におけるフェライト量について測定した結果を Fig.1(b)に示す。フェライト量は実機溶接金属の全域にわたって、市販の308系溶接金属の溶接のままの状態のそれと（6～12%）比較してかなり低い値となっているのがわかる。第1報にて報告したように、化学成分から予想される実機溶接金属のフェライト量は7%程度である。このことより実機溶接金

(a) Location for measurement of ferrite content

	A	B	C	D	E	F	G	H
avg.	0.15	3.07	2.20	2.26	3.16	1.76	3.56	2.29
max.	1.0	4.5	3.2	3.7	4.2	2.5	5.0	3.2
min.	0.2	1.6	1.2	1.2	1.9	0.7	1.6	1.1

(unit : %)

(b) Ferrite content

Fig.1 Ferrite content in weld metal sampled from actual equipment.

属は、操業中において高温条件下にさらされることにより、フェライト相の大部分が他の相に変態していることが予想される。

3.2 X線回折

一般に、308系ステンレス鋼溶接金属は、供試した実機装置の運転温度である923 K 付近において長時間保持された場合、フェライト中にσ相および炭化物が析出することが知られている^{4,5)}。そこで、これらの相変化の有無を検討するため実機溶接金属の割れ近傍および割れの認められない部分から試験片を採取しそれぞれについてX線回折を行った。その結果を Fig.2 に示す。割れ部近傍および割れの認められない部分のいずれの試験片からもσ相のピークが認められたが、炭化物のピークは認められなかった。後述

Fig. 2 Results of X-ray diffraction for weld metal sampled from actual equipment.

するように、電子顕微鏡観察からは炭化物が認められることから、その析出量が少ないため検出できなかったものと思われる。

3.3 TEM 組織観察

実機溶接金属中の析出物の状況を詳しく調査するため、TEM 組織観察を行った。その結果を Fig. 3 に示す。Fig. 3 (a) に示すように、溶接金属中のフェライト相内に板状の σ 相が多数析出しているのが認められた。また、溶接金属中には Fig. 3 (e) に示す σ 相よりサイズの小さい析出物が δ/γ 粒界上に連続して析出しているのが認められる。これらの析出物は電子線回折パターンから炭化物 ($M_{23}C_6$, M_7C_3) であることが明らかとなった。

以上の溶接金属のフェライト量測定結果、X線回折結果および TEM 観察結果から、実機 FCAW 溶接金属中のフェライト相は高温で長時間使用されている過程で σ 相及び炭化物の析出に伴い、その残りの部分もオーステナイト相へと変態していることが判明した。

4. ビスマス変量材による検討

4.1 時効によるフェライト量の変化

溶接金属中のフェライト中での組織変化に及ぼす Bi の影響を明らかにするため、Bi 及びフェライト量を变量させた 308B2, 308B4, 308E および 308F のそれぞれの溶接金属について、873, 973 および 1073 K の温度で熱処理を加え、フェライト量に及ぼす時効時間の影響を調査した。これらの結果を、Fig. 4 に示す。いずれの溶接金属においても、保持温度が低くなると、フェライトの分解速度は小さくなる事がわかる。また 973 K 以上では、比較的短時間 (約 10 ks) で溶接のままのフェライト量の約 50% 程度まで低下し、その後は保持時間が長くなると、フェライト量は徐々に低下する傾向が認められた。このフェライトの分解挙動

は次に述べる σ 相の析出挙動と密接な関連があるものと考えられる。一方、308B2, 308B4 および 308F の比較からフェライト量の変化に及ぼす Bi の影響は、ほとんどないことがわかった。

4.2 σ 相および炭化物析出挙動

高温保持過程の析出物の析出挙動に及ぼす Bi 及びフェライト量の影響を調べるために、一定時間時効後のフェライト相中の σ 相および炭化物の析出挙動について、薄膜試料の TEM 観察により検討を行った。観察には Bi が σ 相析出に及ぼす影響を検討するため 308B4 と 308F を、フェライト量が σ 相析出に及ぼす影響を検討するため 308E を選んだ。時効温度は 873 K, 973 K および 1073 K の 3 水準とし、時効時間は 973 K で 3.6 ks から 3.6 Ms まで、その他の温度は 18 ks から 360 ks まで変化した条件で、各試料に熱処理を施した。308B4, 308F および 308E の σ 相析出の TTP 曲線を Fig. 5 に示す。析出した σ 相の形態はブロック状およびラメラ状の 2 種類の形態のものが見られた。Bi 無添加と Bi を 0.04% 含む溶接金属で析出した σ 相の代表例 (ブロック状) を Fig. 6 に示す。973 K の時効温度では、約 18 ks の保持で各溶接金属において σ 相の析出が確認され、873 K および 1073 K では 973 K に比べ、若干析出開始時間が遅れる傾向が見られた。この析出開始時間ならびに析出形態は、恩沢ら⁹⁾が報告している 308 系溶接金属のそれとほぼ一致するものであった。308F と 308B4 を比較すると、Bi 量を変化させた場合でも σ 相の析出開始時間には差異はほとんど見られず、Bi 添加による σ 相析出の加速効果はないものと思われる。また、溶接のままのフェライト量を変化させた場合についても σ 相の析出に特に明確な差異は認められなかった。一方、炭化物の析出に関しては、いずれの試験片においても $M_{23}C_6$ ならびに M_7C_3 の形で、 δ/γ 界面に最も短時間の熱処理 (973 K-3.6 ks, 873 K-18 ks, 1073 K-18 ks) でも析出していることが観察された。炭化物観察結果の代表例を Fig. 7 に示す。炭化物の析出に関して

Fig. 3 TEM microstructures of σ phase and carbides precipitated in weld metal sampled from actual equipment.

(a) 873K

(b) 973K

(c) 1073K

Fig. 4 Effect of eging time at various temperatures on ferrite content.

(a) 308F

(b) 308B4

(c) 308E

Fig. 5 TTP-curves for σ phase transformation.

Fig. 6 TEM microstructures of σ phase in 308F and 308B4 weld metal.

Fig. 7 TEM microstructures of carbides in 308F and 308B4 weld metal.

も Bi 量による明確な差異は見られなかった。

4.3 介在物

Table 1 の溶接金属の化学成分からわかるように, Bi 量の増加に伴い, 溶接金属中の酸素量が増加する。Fig. 8 に 308B4 溶接金属中の介在物を EDX 分析により, その構成元素により分類した結果を示し, 介在物の EDX 分析結果の一例を Fig. 9 に示す。全介在物中, Bi-Ti 系酸化物, Bi-Si-Ti 系酸化物および Bi 酸化物など Bi を含む酸化物よりなる介在物が約 20% の割合で存在していることが確認された。なお Ti, Si, Al はフラックス中のスラグを構成する元素の酸化物で, Fe, Cr, Ni は合金成分の酸化物であると考えられる。

4.4 粒内硬さ

前述のように Bi 量の増加により粒内の酸素量が増えることが確認されたことから, この酸化物が粒内を強化し, 再熱割れ感受性に影響を及ぼす二次的な要因となる可能性が考えられる。そこで, 溶接まま及び時効した溶接金属について粒内硬さの調査を行った。その結果を Fig. 10 に示す。明らかに溶接まま, 時効材ともに Bi を添加した溶接金属では粒内硬化が起きていることがわかる。一方, Fig. 11 は各溶接金属における粒内硬さの時効条件に対する影響を調べたものであるが, いずれも, 多少ばらつきは認め

られるが, 全体的には粒内硬さは時効によってほとんど変化しない。以上の結果は, Bi の添加により溶接過程で生成

Fig. 8 Number of inclusions categorized by oxide composition of inclusions.

Fig. 9 SEM microstructure and X-ray spectrum measured by EDX for Bi containing inclusions.

Fig. 11 Effect of aging time at various temperatures on hardness of austenite phase.

Fig. 10 Effect of Bi content on Vickers hardness of austenite phase in weld metal.

される介在物量が増加し、その分散強化効果により、マトリックスが強化されていることを示している。このような、酸化物の効果は再熱割れ感受性を上昇させる一つの要因となっていることを示唆するものと言える。

5. 考 察

オーステナイト系ステンレス鋼溶接金属は1000 K 付近で長時間保持するとフェライト相から σ 相や炭化物が析

出し、フェライト量が低下する。実機の溶接金属においても、大部分のフェライト相が、運転中に σ 相や炭化物及びオーステナイトに変態し、溶接のままの状態に比べフェライト量が大幅に低下したものと考えられる。しかし、前報で報告したとおり、ノッチ付き試験片を用いた定荷重引張試験において、Biの有無に関わらず、973 Kで熱処理を施しても、割れ感受性を示す限界開口変位 Φ_c の低下はほとんど認められなかった。Bi変量材での時効試験の結果から明らかなように、973 Kでは18 ks以上の保持時間で σ 相の析出が見られることから、前報にて973 Kで熱処理を施した溶接金属では σ 相が析出していたと考えられる。このことより、 σ 相の析出は再熱割れ感受性を支配する主要な因子であるとは考えがたい。このように σ 相が再熱割れ感受性にあまり影響を及ぼさない理由は、本試験で用いた溶接金属の凝固モードがFAモードであり、 σ 相の析出サイトであるフェライト相は主にデンドライトセル内に存在し、割れの伝播経路となる柱状晶粒界にはほとんど存在しないためと推察される。しかし、第1報¹⁾で報告したように、実機の割れの伝播経路の観察では大きな割れをつなぐ比較的小さな割れが δ/γ 粒界に伝播していることが観察されることから、 σ 相や δ/γ 粒界に析出する炭化物は、二次的な割れに影響を及ぼしていると考えられる。

一方、溶接金属のBi量の増加とともに溶接金属の酸素

量が増加しこれに伴い、主にオーステナイト相粒内の硬さが上昇する。この硬さの上昇は介在物による分散強化が原因と考えられる。すなわち、Bi添加により、溶接金属中の酸化物系介在物の量が増加し、硬さが上昇したものと推察される。

再熱割れ感受性を上昇させる因子としては、粒界強度の低下と粒内の強化が考えられるが⁷⁾、このBi量の増加による粒内の硬さの上昇は再熱割れ感受性を上昇させる一因となっているものと考えられる。しかしながら、Bi添加による粒内硬さの上昇が割れ感受性の増加にどの程度寄与するかについては今後の検討課題としたい。

一方、Biはフェライト相およびオーステナイト相には固溶しないことから、Biはその存在形態として、粒内の介在物またはBi単体として、粒界もしくはその他の箇所に存在する可能性が考えられる。溶接金属中の介在物からもBiが検出されたことから、溶接金属中でのBiの一部は酸化物の形で、介在物中に存在することが確認できた。しかしながら、全介在物に対するBiを含有する介在物は比較的数量が少ない。また、酸素量の増加量は添加したBiが溶接金属中ですべて酸化物として存在すると仮定して算定した量を遙かに上回る。従って、Bi添加鋼での酸素量の増加はBiを添加することにより、TiO₂やSiO₂などの他の酸化物も増加していると考えられるが、その理由の詳細は不明で、これについても今後解明する必要があると言える。

6. 結 言

実機溶接金属およびBi変量材による溶接金属の組織観察を行い、時効による組織変化を調査し、Biの添加がステンレス鋼溶接金属の高温環境中での脆化要因である析出物の析出に影響を与えるか否かについて検討した。得られた結果を以下に要約する。

(1) 実機溶接金属におけるフェライト相は、運転中に873

K付近の温度に長時間さらされることにより、フェライト相の大部分が σ 相、炭化物(M₂₃C₆, M₇C₃)及びオーステナイトに変態する。

- (2) 実機溶接金属中のフェライト内に析出した σ 相、炭化物のうち、 σ 相は塊状の形態で粒界及びフェライト粒内に析出し、炭化物(M₂₃C₆, M₇C₃)は主として δ/γ 粒界に連続して析出する。
- (3) Bi無添加およびBi添加の溶接金属を873~1073 Kで時効した場合の σ 相析出挙動を調査した結果、 σ 相析出に及ぼすBi添加の影響はほとんど認められないことがわかった。
- (4) Bi添加の溶接金属ではBi無添加のそれに比べて、再熱割れ感受性が著しく変化することを考慮すると、 σ 相の析出は再熱割れ感受性を主要な支配因子ではないものと考えられる。
- (5) Bi量の増加に伴い溶接金属の酸素量の増加及びそれに伴う介在物の増加が認められ、これに起因した粒内の硬さの上昇が再熱割れ感受性を上昇させる一因となることが推察される。

参 考 文 献

- 1) 岡崎, 西本, 森: ステンレス鋼 FCAW 溶接金属における再熱割れに関する研究 (第1報), 本誌, 18-1 (2000) 59-67.
- 2) 岡崎, 西本, 森: ステンレス鋼 FCAW 溶接金属における再熱割れに関する研究 (第2報), 本誌, 18-1 (2000) 68-77.
- 3) 西本, 森, 岡崎, 田中: ステンレス鋼 FCAW 溶接金属における再熱割れに関する研究 (第4報), 本誌, 18-1 (2000) 87-94.
- 4) 稲垣, 中村: オーステナイト系ステンレス鋼肉盛溶接金属の後熱処理に関する冶金学的考察, 本誌, 40-6 (1971) 563-569.
- 5) 井川, 末代: 耐熱鋼・耐熱材料の溶接, 産報出版, (1978) 105-111.
- 6) 恩沢忠男, 高崎明人: SUS316L 溶接金属の再熱による M₂₃C₆ 及び σ 相の析出過程, 本誌, 6-1 (1988) 128-132.
- 7) 内木, 岡林: 応力除去焼鈍割れに関する研究 (第3報), 本誌, 39-10 (1970) 1059-1066.