補修溶接部における高温割れ発生機構*

—改良型 HP 系耐熱鋳鋼の経年使用材の補修溶接割れ (第3報)—

西本 和俊**, 才田 一幸**, 乾 正弘***, 高橋 誠****

Mechanism of Hot Cracking in HAZ of Repair Weldments*

—Repair Weld Cracking of Long Term Exposed HP-Modified Heat-Resisting Cast Alloys (Report 3)—

by Kazutoshi NISHIMOTO**, Kazuyoshi SAIDA**, Masahiro INUI*** and Makoto TAKAHASHI****

Mechanism of hot cracking, especially ductility-dip cracking in HAZ during repair welding was investigated using modified HP-type heat-resistant cast alloys. The change in hot ductility was evaluated with the reduction of area at 773 K by the Gleeble test. The hot ductility of each alloy was almost at the level of 20% in as-cast situation, while decreased with aging and fell down below about 8% after service exposure or long term aging at elevated temperature. Microscopic observation revealed that the brittle fracture occurred in service exposed alloys, and that cracks initiated and propagated preferentially through microconstituents. Hot ductility was decreased remarkably with increasing the amount of microconstituents on dendritic boundary, and with proceeding the phase transformation of microconstituents as $\text{NbC} \rightarrow \eta$ phase or $\text{M}_{23}\text{C}_6 \rightarrow \text{G}$ phase. It was deduced that the hot ductility would be deteriorated by the stress concentration in microconstituents and/or the plastic constraint on dendritic grain due to the formation of continuous network of microconstituents surrounding the dendritic boundary. It follows that ductility-dip cracking susceptibility during repair welding was enhanced by the reduction of hot ductility.

Key Words: HP-modified cast steel, Thermal embrittlement, Microstructure, Microconstituents, Hot ductility, Gleeble test, Ductility-dip cracking, Cracking susceptibility

1. 緒 言

高温での長時間使用により劣化した HP 系耐熱鋳鋼の交換補修において、新材と実機使用材の間で溶融溶接が行われる。その際、実機使用材の溶接熱影響部において溶接割れが発生しやすいことが問題となっている¹⁻³⁾。これまで、HP 系耐熱鋳鋼実機使用材の補修溶接過程において発生する溶接割れは、溶接熱影響部において生成相を選択的に伝播する延性低下割れであり、長時間に及ぶ経年使用により溶接割れ感受性が増加するものと考えられてきた。しかしながら、HP 系耐熱鋳鋼母材の化学組成や使用環境により材料の受けた材料学的因子が異なるため、経年使用された HP 系耐熱鋳鋼の溶接性の劣化機構に関しては、未だ十分な解明がなされていないのが現状である。

本研究の一連の報告において、改良型 HP 系耐熱鋳鋼経年使用材の補修溶接割れは、主として溶接熱影響部において生成相を選択的に伝播する延性低下割れであることを明

らかにし、小型スポットバレストレイン試験により補修溶接時の高温割れを再現できるとともに、高温割れ感受性が時効に伴う母材の組織変化と密接に関連することを示唆した⁴⁾。また、改良型 HP 系耐熱鋳鋼の長時間時効に伴う組織および生成相の変化について検討を加えた結果、いずれの HP 系耐熱鋳鋼においても、長時間時効に伴い生成相は相変化ならびに形態変化し、母材の機械的特性や溶接性に大きな影響を及ぼす可能性を指摘した^{5,6)}。これまでの研究では、耐熱鋳鋼を長時間時効した場合のクリープ特性の変化については、比較的多くの研究がなされているが⁷⁻¹⁰⁾、補修溶接性の観点から機械的特性の変化やその機構を解明した事例はほとんど報告されていない。また、補修溶接時の高温割れ発生機構ならびに経年使用に伴う補修溶接割れ感受性の変化原因に関してもほとんど明らかになっていない。

そこで、本報告では、長時間時効による改良型 HP 系耐熱鋳鋼の高温延性低下と母材組織変化の対応関係について注目し、改良型 HP 系耐熱鋳鋼の経年使用による熱脆化の程度を評価するとともに、補修溶接部における高温割れ発生機構の解明を行うこととした。

*原稿受付 平成11年10月4日 平成9年5月溶接冶金研究委員会で発表

**正 員 大阪大学大学院 Member, Osaka University

***正 員 ㈱クボタ Member, Kubota Co.

**** 員 ㈱クボタ Kubota Co.

2. 供試材料および実験方法

2.1 供試材料

使用した母材は、前報^{4,5)}と同じ遠心鑄造法により製作された Nb, Mo, W などを含む 7 種類の改良型 HP 系耐熱鋳鋼である。これらの化学組成を Table 1 にまとめて示す。このうち、HP43AZ は Zr 添加材であり、補修溶接割れ感受性の改善を目的とした試作材料である。これらの鋼種について、時効に伴う母材の高温延性の変化を調査するために、鑄造のまま材(鑄放し材)と、それらをクラッキングチューブの使用温度範囲内の 1323 K で、3.6~36000 ks 時効させた材料(時効材)を用いた。また、長時間時効材として、一部実構造物に使用されていた材料(実機使用材)も用いた。各鋼種における時効条件ならびに実機使用条件を Table 2 にまとめて示す。なお、HP43AZ は実機使用材のみである。

2.2 実験方法

母材の高温延性は Fig. 1 に示すような丸棒試験片を用いて、グリーン試験機にて測定した。1.7×10⁴ Pa の He 雰囲気中で、加熱速度 100 K/s で加熱し、所定の温度で 5 s 保持した後、0.33 mm/s の引張速度で破断させた。加熱温度は 673~1373 K (100 K ごと) である。

高温引張破断面の観察は、走査型電子顕微鏡 (SEM) を用いた。破断位置を調査するにあたり、割れ破面を突き合わせる時や研磨する際の組織の脱落を避けるために、イ

Fig. 1 Dimension of specimen for Gleeble test.

Table 1 Nominal compositions of materials used (mass %).

Material	C	Si	Mn	Cr	Ni	Nb	Mo	W	Ti	Zr
HP35C	0.45	1.75	1.0	25	35	1.0	-	-	-	-
HP35H	0.45	1.75	1.0	25	35	-	1.2	-	-	-
HP35CW	0.45	1.75	1.0	25	35	1.3	0.4	1.0	-	-
HP35W	0.45	1.75	1.0	25	35	-	-	4.0	-	-
HP35CT	0.45	1.75	1.0	25	35	0.5	-	-	0.1	-
HP43A	0.45	1.75	1.0	31	43	1.3	-	-	0.1	-
HP43AZ	0.40	1.70	1.0	31	43	0.5	-	0.5	0.28	0.20

Table 2 Aging and service conditions.

Material	Conditions	
	Temp. (K)	Time (ks)
HP35C	Aged 1323	3.6, 36, 360, 3600, 10800, 36000
	Used max.1373	~9.46×10 ⁴ (~3 year)
HP35H	Aged 1323	3.6, 36, 360, 3600, 10800, 36000
	Used max.1373	1.26×10 ⁵ (4 year)
HP35CW	Aged 1323	3.6, 36, 360, 3600, 10800, 36000
	Used 1273-1353	U1 : 1.26×10 ⁵ (4 year) U2 : 2.47×10 ⁵ (7 year 10 month)
HP35W	Aged 1323	3.6, 36, 360, 3600, 10800, 36000
	Used -	-
HP35CT	Aged 1323	3.6, 36, 360, 3600, 10800, 36000
	Used -	-
HP43A	Aged 1323	3.6, 36, 360, 3600, 10800, 36000
	Used max.1423	1.26×10 ⁵ (4 year)
HP43AZ	Aged -	-
	Used max.1423	3.15×10 ⁴ (1 year)

オンプレティング装置により破断面上に Ti をコーティングし、両破断面がマッチングするように慎重に突き合わせて樹脂埋した。この断面を Speed 法（メタノール90%+アセチルアセトン9%+塩化テトラメチルアンモニウム1%溶液を用いる電解腐食法）を用いて、電圧14 V、時間15 s により組織を現出した。生成相の同定方法ならびに形態変化（生成相の量、大きさおよびデンドライトセル境界占有率）の調査方法は前報⁹⁾に示した通りである。

3. 高温引張試験による高温延性の評価

3.1 引張試験温度と高温延性の関係

母材の高温延性に及ぼす引張試験温度の影響について予備的に調査した。一例として、HP35C および HP35H の鑄放し材および実機使用材について、引張温度を変化させたときの絞りの測定結果をそれぞれ Fig. 2 (a) および (b) に示す。いずれの鋼種においても、試験温度1073 K 以上では鑄放し材と実機使用材の間に絞りの差は認められない。試験温度1073 K 以下では、試験温度の低下に伴いいずれの材料も絞り値は低下するが、実機使用材の絞りの低下は鑄放し材のそれに比べて大きく、試験温度773 K においてその差が約11% (HP35C) あるいは約14% (HP35H) まで拡大する。一方、試験温度が1000~1200 K 付近では、鑄放し材および実機使用材とも高温延性は回復するが、1200 K を越えるといずれも絞り値は急激に低下する。このような傾向は、HP35CW, HP35W, HP35CT および HP43A についても認められ、試験温度773 K 付近で鑄放し材と実機使用材の高温延性差が顕著となっていた。

一方、前報⁹⁾によると、小型スポットバレストレイン試験において改良型 HP 系耐熱鋳鋼溶接熱影響部に発生する延性低下割れの温度範囲は500~1200 K であり、グリーンブル試験による高温延性が低い温度領域 (600~1000 K) にほぼ対応することがわかる。以上のことを総合的に考慮して、ほとんどの鋼種において、鑄放し材と実機使用材の間に高温延性の明確な差が認められた773 K を本実験における高温引張試験温度に選定した。

3.2 母材の高温延性に及ぼす時効の影響

HP35C, HP35H, HP35W および HP43A の高温延性（試験温度：773 K）に及ぼす時効時間の影響を Fig. 3 にまとめて示す。Fig. 3 (a) に示した HP35C についてみると、鑄放し材では絞りが約18%であるが、3.6 ks 時効することにより約11%まで低下する。時効時間が長くなると、絞りは一時約13%まで回復するが（時効時間360 ks）、その後再び絞りは低下し、94.6 Ms 使用の実機使用材の絞りは約7%となる。HP35H では、鑄放し材で約18%の絞りを示すが、実機使用材では約7%にまで低下する (Fig. 3 (b))。HP43A でも同様な傾向を示し、鑄放し材では他鋼種より絞り値は高

(a) HP35C

(b) HP35H

Fig. 2 Comparison of reduction of area between as cast and used alloys with testing temperature of the Gleeble test.

く約23%であるものの、実機使用材では約6%の絞りに低下する (Fig. 3 (d))。なお、同様な時効に伴う高温延性の変化は HP35CW⁶⁾ および HP35CT においても認められるが、HP35W では Fig. 3 (c) に示すように、時効初期段階における絞りの低下は生じず、時効時間360 ks 以上において絞りが急激に低下する。

以上のように、鋼種により高温延性値には若干の差異があるが、いずれも実機使用のような長時間時効を受けると高温延性は低下することが明らかとなった。

(a) HP35C

(c) HP35W

(b) HP35H

(d) HP43A

Fig. 3 Effects of aging time and microconstituents on hot ductility at 773 K using the Gleeble test.

3.3 破断形態および破断位置の調査

試験温度773 Kにおける鋳造材と実機使用材の高温引張破断形態を調査した。一例として、HP35Cの場合の破断形態をFig. 4に示す。鋳造材の破面にはシャローストック様の破断形態を有し、起伏に富んだ延性的な破断が生じている。しかしながら、実機使用材の破面では、デンドライト状の形態が観察され、凹凸の少ない明らかに脆弱な破断形態を呈している。このような傾向は他鋼種においても観察されている。

Fig. 5はHP35C実機使用材の破断経路を示したもので

ある。破面のマッチングする部分(AおよびB)に生成相が認められ、破面全体が生成相を選択的に伝播している様子が観察される。また、破断部近傍の二次クラックについてみると、生成相に著しい割れが発生しているのに対して、マトリクス(デンドライトセル)には割れがほとんど認められない。

以上のことから、高温引張試験時に生成相内に発生した微小割れが生成相に沿って伝播し、最終破断に至ることが示唆される。このことから、時効に伴う高温延性低下には、生成相を主としたマイクロ組織形態の変化が大きく関与していることが判明した。また、グリーブル試験による高温引

Fig. 4 Comparison of fractographs between as cast and used HP35C after the Gleeble test at 773 K.

Fig. 5 SEM microstructures of the cross section of fracture surface in used HP35C after the Gleeble test at 773 K.

張破断形態のうち実機使用材のそれは、前報⁴⁾に示した補修溶接部に発生した HAZ 割れあるいは小型スポットバレストレイン試験による延性低下割れの破面形態とよく類似していることが明らかとなった。

4. 時効に伴う母材組織変化と高温延性低下の関係

4.1 高温延性に及ぼす生成相の影響

長時間時効による HP 系耐熱鋳鋼の高温延性の低下要因を検討するため、前報⁵⁾において示した時効に伴う組織変化と高温延性の関連性について検討した。まず、生成相の種類と高温延性の関係を調査した。HP35C, HP35H, HP35W および HP43A の高温延性の変化と生成相の種類⁵⁾を対比させた結果を Fig. 3 にあわせて示す。HP35C および HP43A では、 M_7C_3 および NbC (一次炭化物) が生成している鋳放し材に比べ、時効により $M_{23}C_6$ (二次炭化物) が生成すると高温延性は低下し、 η 相が生成するような長時間時効では高温延性の低下は著しいことがわかる (Fig. 3 (a) および (d))。このような傾向は HP35CW⁶⁾ および HP35CT についても認められる。HP35H では、 $M_{23}C_6$ の生成により高温延性が低下し、 $M_{23}C_6$ に加えて G 相が生成すると、高温延性はさらに低下することがわかる (Fig. 3 (b))。なお、生成相量と高温延性の関係についてみると、本実験範囲では η 相や G 相の生成量が増加すると、高温延性が低下することを確認している。しかしながら、 $M_{23}C_6$ に関しては、その生成量が少ない範囲では高温延性との関連は必ずしも明確ではない。この原因については、以下のように考えられる。すなわち、前述のデンドライトセル境界に生成する粗大な生成相とは異なり、デンドライトセル内に生成する二次炭化物 $M_{23}C_6$ は、ごく短時間の時効で微細析出するため高温延性を低下させるが、時効時間の増加に伴うデンドライトセル内微細炭化物同士の合体・成長、あるいはデンドライトセル境界の粗大炭化物への一部凝集のために、逆に高温延性のわずかな回復が生じるなど、生成形態や挙動が複雑なことに起因するものと推察される。一方、HP35W では、時効に伴い生成相の種類は変化しない ($M_{23}C_6$ のみが存在) が、長時間時効により高温延性は同様に低下することがわかる (Fig. 3 (c))。

高温延性に及ぼす生成相の形態変化を明確にするため、生成相のデンドライトセル境界占有率および生成相の大きさ⁵⁾と高温延性の関係について調査した。Fig. 6 は HP35C, HP35H, HP35W および HP43A の生成相のデンドライトセル境界占有率と高温延性の関係を示したものである。いずれの鋼種においても、生成相のデンドライトセル境界占有率が増加すると、高温延性は減少することがわかる。特に、HP35H においては、その傾向がより顕著に認められる。このことは、生成相がデンドライトセルを密に取り囲むと、高温延性が低下することを示すものである。同様に Fig. 7 に生成相の大きさ (生成相幅) と高温延性の関係を示す。いずれの鋼種においても、生成相幅が増加すると高温延性が明らかに低下する傾向が認められる。

Fig. 6 Relation between percentage of microconstituents on dendritic boundary and hot ductility at 773 K.

Fig. 7 Relation between width of microconstituents and hot ductility at 773 K.

4.2 高温延性に及ぼす母材組成の影響

実機使用材あるいは長時間時効材における生成相の種類および形態を比較することにより、鋼種（母材組成）による高温延性の差異について検討を加えた。HP35C, HP35H, HP35W, HP35CT, HP35CW[®], HP43A および HP43AZ の鋳放し材および実機使用材（一部36 Ms 時効

Fig. 8 Comparison of hot ductility at 773 K between as cast and used/aged materials.

Fig. 9 Comparison of area fraction of microconstituents between as cast and used/aged materials.

材)の高温延性を比較して Fig. 8 に示す。HP35C, HP35H, HP35W, HP35CT, HP35CW および HP43A では、実機使用材や長時間時効材の高温延性は鋳放し材の1/3~1/4程度に低下する。特に、HP43Aは、鋳放し材の高温延性が高い値を有するにもかかわらず、実機使用材での高温延性は他鋼種とほとんど同程度にまで低下する。しかしながら、HP43AZ 実機使用材では、高温延性の低下は抑制され、12%程度の絞り値を維持することがわかる。Fig. 9は鋳放し材と実機使用材に生成する生成相の種類および生成量を鋼種間で比較したものである。いずれの鋼種においても、実機使用材の生成相量は鋳放し材に比べ増加する傾向が認

Fig. 10 Comparison of percentage and width of microconstituents on dendritic boundary between as cast and used/aged materials.

められる。Nb 添加された HP35C, HP35CT, HP35CW⁶⁾ および HP43A は、鑄放し材において $M_{73}C_6$ と NbC が存在するが、実機使用材においてはより脆弱な $M_{23}C_6$ と η 相に変化している。Nb 添加量の少ない HP35CT (0.5 mass% Nb 添加) では、NbC あるいは η 相の量は他鋼種に比べ少ないことがわかる。HP43AZ 実機使用材でも、生成相の種類は類似しているが、生成相の生成量は他鋼種に比べ若干低い傾向が認められる。一方、Nb 添加されていない HP35H では、鑄放し材では $M_{73}C_6$ および少量の $M_{23}C_6$ が存在し、実機使用材において多量の $M_{23}C_6$ に加え G 相が生成することがわかる。HP35W では、鑄放し材および時効材のいずれにおいても $M_{23}C_6$ のみで、本時効条件範囲では相変化は観察されていない。実機使用材における生成相の形態について比較した結果、Fig. 10 に示すように、すべての鋼種において、実機使用材あるいは長時間時効材のデンドライトセル占有率および生成相幅は鑄放し材に比べ増加する傾向が認められる。実機使用材あるいは長時間時効材のデンドライトセル境界占有率は Nb 添加材 (HP43A, HP35CW, HP35C および HP35CT) が Nb 無添加材 (HP35H および HP35W) よりやや大きい。生成相の大きさは逆に Nb 無添加材の方が大きくなる。HP43AZ 実機使用材では、生成相幅は他鋼種と大差ないが、デンドライト境界占有率は低くなることわかる。

5. 延性低下割れ感受性に及ぼす高温延性の影響

小型スポットバレストレイン試験による延性低下割れ感受性とグリーブル試験による高温延性の関連性について検討した。Fig. 11 は延性低下割れ感受性 (割れ数および総割

Fig. 11 Relation between ductility-dip cracking susceptibility and hot ductility at 773 K.

れ長さ)に及ぼす高温延性値 (試験温度: 773 K) の影響を示したものである。高温延性値が高いプロットは鑄放し材に相当し、高温延性値が低くなる領域におけるプロットは時効材あるいは実機使用材に相当する。いずれの鋼種においても、高温延性が低下するに伴い延性低下割れの割れ数および総割れ長さとも明確に増加する傾向がわかる。また、高温延性値と延性低下割れ感受性の間には、鋼種および時効条件によらず、ほぼ一対一の対応関係が認められ、単一の相関関係により整理されることがわかる。HP43AZ 実機使用材においては、高温延性が高い値を維持することから、割れ感受性は低い値にとどまる。

以上のことから、補修溶接過程における高温割れ (延性低下割れ) 感受性は、母材の高温延性とよく対応し、高温延性の低下が延性低下割れ感受性の上昇の主たる要因であることが判明した。

6. 補修溶接部における高温割れ発生機構に関する考察

6.1 長時間時効に伴う高温延性の低下機構

長時間時効による HP 系耐熱鋳鋼の高温延性の劣化原因を生成相の生成挙動と関連させて考察する。実機使用あるいは長時間時効後の HP 系耐熱鋳鋼の組織変化を Fig. 12 に模式的に示す。Nb 添加材 (HP35C, HP35CW, HP35CT および HP43A) は長時間時効することにより、マトリックスに比べて非常に硬い $M_{23}C_6$ およびさらに硬い η 相が生成し⁵⁾、これらの生成相は塊状化するとともにデン

Service exposed	Nb addition	Nb free
Phases & morphology of microconstituents	□ $M_{23}C_6$ ■ η phase	□ $M_{23}C_6$ ■ G phase
Percentage of microconstituents on dendritic cell boundary	Very high	High
Size of microconstituents	Coarse	Very coarse
Cause of deteriorating hot ductility	Increment in stress concentration at microconstituents	Increment in plastic constraint on dendritic cell

Fig. 12 Schematic illustrations of microconstituents and factors deteriorating the hot ductility after service exposure.

ドライトセルを密に覆っている。本研究で使用した鋼種の範囲では、このような傾向に対して Nb 添加量による明確な差異は認められない。一方、Nb 無添加材の長時間時効では、 $M_{23}C_6$ に加え G 相が生成するのに加え (HP35H)、 $M_{23}C_6$ の生成量が多くなる (HP35W) などの変化のみならず、生成相自体が非常に粗大化する傾向も認められる。

このような状態の HP 系耐熱鋳鋼に応力が作用した場合、デンドライトセルが生成相により変形拘束され、生成相内あるいは生成相とマトリックスの界面において局所的な応力・ひずみ集中が生じる。微視的強度不均一を有する二相ステンレス鋼の力学的挙動に関する検討結果¹¹⁾によると、生成相の硬さが高くデンドライトセル境界を占有する割合が大きくなるほど生成相の応力は高く、生成相が粗大で塊状になるほどデンドライトセル内の塑性拘束は厳しくなるものと理解できる。これらの知見を踏まえると、Fig. 12 に示すように、生成相がデンドライトセルを密に取り囲むと、応力は生成相に集中し、硬く脆弱な生成相において割れが発生・伝播しやすく高温延性は低下する。一方、デンドライトセルを取り囲む生成相の大きさや量が増加するほど、デンドライトセルへの変形拘束が大きくなり、やはり高温延性の低下が生じるものと推察される。すなわち、極端に粗大な生成相でなくともデンドライトセル占有率が著しく高い場合 (Nb 添加材に特徴的) と、デンドライトセル占有率があまり高くなくても生成相が非常に粗大な場合 (Nb 無添加材に特徴的) のいずれにおいても、定性的には高温延性の低下を招くものと推論される。したがって、改良型 HP 系耐熱鋳鋼では、長時間時効に伴う生成相の種類や生成相量の変化のみならず、生成相の形態変化が、生成相の応力集中やデンドライトセルの変形拘束を助長し、高

温延性の低下を引き起こす主たる要因となっているものと理解できる。

6.2 高温割れ発生機構

改良型 HP 系耐熱鋳鋼の経年使用材の補修溶接部に発生する割れのほとんどは延性低下割れであるが、小型スポットバレストレイン試験では、延性低下割れに加え液化割れの発生も認められる⁹⁾。一般に、これらの高温割れは、いずれも母材の高温延性に密接に関連しており、溶接熱影響部において、生成相や粒界と粒内の機械的特性差、あるいは生成相の局部溶融などに起因して延性が低下する温度範囲に加熱された領域に熱応力やひずみが付加されたとき、粒界や生成相にき裂が発生し、割れに至るものと理解されている。本研究で対象とした改良型 HP 系耐熱鋳鋼では、約 600~1000 K の中間温度域において、母材の高温延性が乏しく、特に、長期間運転された経年使用材では、生成相の凝集・粗大化により高温延性が低下しているため、延性低下割れ感受性は高くなるものと推察される。すなわち、改良型 HP 系耐熱鋳鋼では、母材の時効挙動、特に、生成相の相変化および形態変化に起因した高温延性の低下が延性低下割れ発生 of 支配的な機構であり、これらに加え、溶融境界線ごく近傍では生成相の局部溶融により液化割れも発生し、高温割れ感受性をいっそう高くするものといえる。

改良型 HP 系耐熱鋳鋼の高温割れ感受性に対する添加元素の影響についてみると、Nb を含有しない HP 系耐熱鋳鋼では、時効に伴い共晶炭化物 (M_7C_3 や $M_{23}C_6$) が塊状あるいは球状化し、二次炭化物 $M_{23}C_6$ も凝集粗大化しやすい¹²⁾。また、鋼種によっては、長時間時効で $M_{23}C_6 \rightarrow G$ 相への相変化も生じ、生成相が硬化する傾向にある。一方、

Nbを含有するHP系耐熱鋳鋼では、鑄放し状態における生成相は共晶状の様相を呈し、二次炭化物 $M_{23}C_6$ の凝集粗大化もある程度抑制されるが、共晶炭化物NbC自身が連結して粗大化しやすく、デンドライトセルを取り囲むように形態変化する¹³⁾。Nb以外にTi、MoやWを複合添加した場合には、二次炭化物の粗大化はやや遅滞するとの報告¹⁴⁾もあるが、長時間時効における生成相の粗大化は防止できない。さらに、Nbを含有することにより、長時間時効においてNbC $\rightarrow\eta$ 相への相変化が生じ、より硬くて脆弱な生成相に変化することは避けがたい。以上のように、HP43AZを除く本研究で供試した6種類の改良型HP系耐熱鋳鋼では、Cr、Ni含有量により鑄放し状態における高温延性には差があるが、長時間時効後の高温延性はいずれも低下する。また、HP系耐熱鋳鋼のクリープ特性や時効特性の改善を目的に添加されたNbやTiなどの合金元素は、高温割れ感受性の低下抑制に対しては、顕著な効果は及ぼさないことも示唆される。

6.3 Zr添加による高温割れ感受性改善機構

Zrを添加した改良型HP系耐熱鋳鋼HP43AZでは、実機使用材であるにもかかわらず、高温延性の低下が抑制されており、高温割れ感受性に対しても改善効果があることを示した。Zr添加による高温割れ感受性の改善機構については、以下のように考えられる。これまで、ステンレス鋼やFe基耐熱合金にZrを添加すると、①Zr系生成物が溶融金属凝固時の生成核となり結晶粒が微細化する¹⁵⁾、②Zr系生成物が固相状態での結晶粒成長の阻止サイトとして作用することにより結晶粒の粗大化を抑制する¹⁶⁻¹⁸⁾、などの機構により、素材の結晶粒微細化が実現できると報告されている。HP系耐熱鋳鋼の多くは、その基本合金成分に鑑みて長時間の時効に伴う生成相の相変化や生成量の増加ならびに形態変化は避けがたい。したがって、長時間時効による高温割れ感受性の上昇を抑制できたのは、生成相自体の制御よりむしろ、生成相を広く分散させ、デンドライトセル1個当たりの生成相の量を低減させたことによる可能性が大きいものといえる。すなわち、デンドライトセルを微細化することにより、単位体積当たりのデンドライトセルの個数およびデンドライトセル境界面積が増加し、生成相の総量が他の鋼種と大差ないため、デンドライトセルを取り囲む生成相量が相対的に減少したものと理解できる。さらに、前報^{5,6)}で期待されたように、デンドライトセル径は時効時間の増加によってもほとんど変化しないため、この効果は長時間時効材においても持続できたものと推察される。したがって、HP43AZでは、Zr添加によりデンドライトセルの微細化を促し、生成相の増加や形態変化を十分抑制できなくても、生成相のデンドライトセル境界占有率を減少させることができるため、長時間時効後の高温延性低下を抑制し、結果として、高温割れ感受性を改善できたものと考察される。

7. 結 言

本報告では、長時間時効による改良型HP系耐熱鋳鋼の高温延性低下と母材組織変化の対応関係について検討し、HP系耐熱鋳鋼の経年使用による熱脆化の程度を評価するとともに、補修溶接部における高温割れ発生機構の解明を行うことを目的とした。以下に得られた結論を要約する。

(1) HP35Cの高温延性に及ぼす時効時間の影響を調査した結果、773 Kにおける絞りは鑄放し材では約18%であったものが、3.6 ks時効することにより約11%まで低下し、360 ks時効で約13%までやや回復する。その後、絞りは再び低下し、実機使用材(94.6 Ms使用)では約7%になることがわかった。また、HP35H、HP35CTおよびHP43Aに関しても同様の傾向が見られたが、HP35Wでは時効初期段階における絞りの低下は生じず、時効時間360 ks以上において絞りが急激に低下した。

(2) 試験温度773 Kにおける実機使用材の引張試験片の破面形態を観察した結果、いずれの鋼種においても、デンドライト模様が明瞭に観察され、鑄放し材の破面に比べて凹凸が少なく、明らかに脆弱な様相を呈した。また、破面の伝播経路は破面全体において生成相を選択的に伝播している傾向が見られ、補修溶接部のHAZ割れや小型スポットバレストレイン試験の延性低下割れの破面形態とよく類似していた。

(3) 高温延性に及ぼす生成相の影響について検討した結果、 $M_{23}C_6$ 、 η 相およびG相の生成量、デンドライトセル境界占有率および生成相の大きさが増加するに伴い、高温延性が低下する傾向が見られた。また、高温延性と延性低下割れ感受性の間には良好な対応関係が認められ、高温延性の低下により延性低下割れの発生が顕著となった。

(4) Nbが添加されたHP35C、HP35CW、HP35CTおよびHP43Aの実機使用材においては $M_{23}C_6$ に加え、さらに硬い η 相がデンドライトセルを取り囲むように生成したため、外部よりひずみが付加された場合、生成相に応力が集中することにより高温延性が低下し、高温割れが発生したものと考えられた。また、Nb無添加のHP35Hでは $M_{23}C_6$ およびG相の、HP35Wでは $M_{23}C_6$ の生成量が多く、粗大な塊状に形態変化したことから、デンドライトセルへの変形拘束が大きくなり高温延性が低下し、高温割れ感受性も上昇したものと推察された。

(5) HP43AZでは、Zr添加によりデンドライトセルを微細化させたことにより、デンドライトセルを取り囲む生成相量を低減でき、長時間時効後の高温延性低下を抑制したため、高温割れ感受性が改善されたものと考えられた。

謝 辞

本研究の遂行にあたり、御協力頂いた福岡秀忠工学士(現

大王製紙(株), 鳥居尚之工学士(現 大阪大学大学院)および関本大郷工学士に対しまして, 厚く御礼申し上げます。

参 考 文 献

- 1) 志賀: “分解炉輻射管の補修技術”, 配管技術, '95-4(1995), 79.
- 2) 志賀: “エチレン分解炉のメンテナンス”, 配管技術, '98-1 (1998), 16.
- 3) R.E. Avery and C.M. Schillmoller: “Repair Welding High Alloy Furnace Tubes”, Hydrocarbon Process, 67-1 (1998), 43.
- 4) 西本, 才田, 乾, 高橋: “改良型 HP 系耐熱鋳鋼の経年使用材の補修溶接割れ (第1報)”, 溶接学会論文集, 18-3 (2000), 438.
- 5) 西本, 才田, 乾, 高橋: “改良型 HP 系耐熱鋳鋼の経年使用材の補修溶接割れ (第2報)”, 溶接学会論文集, 18-3 (2000), 449.
- 6) 篠崎, 黒木, 中尾, 西本, 乾, 高橋: “長期間使用した Nb, Mo および W を含む HP 系耐熱鋳鋼の溶接性劣化”, 溶接学会論文集, 16-2 (1998), 223.
- 7) 太田, 小織, 吉田, 山本: “含 Nb 遠心鋳造耐熱鋼管のクリープ破断強度と組織変化 (含 Nb 遠心鋳造管の析出物と強度に関する研究-その2)”, 日本学術振興会耐熱金属材料第123委員会研究報告, 22-3 (1981), 367.
- 8) 福井, 佐々木, 幡谷, 石塚: “HK40 および HP 遠心鋳造管の高温長時間加熱材の高温強度と延性”, 鉄と鋼, 68-3(1982), 444.
- 9) R.C. Ecob, R.C. Lobb and V.L. Kohler: “The Formation of G-Phase in 20/25Nb Stainless Steel AGR Fuel Cladding Alloy and Its Effect on Creep Properties”, J. Mater. Sci., 22 (1987), 2867.
- 10) T. Shinoda, M.B. Zaghloul, Y. Kondo and R. Tanaka: “The Effect of Single and Combined Additions of Ti and Nb on the Structure and Strength of Centrifugally Cast HK40 Steel”, Trans. ISIJ, 18 (1978), 139.
- 11) 寺井, 南, 豊田: “応力・歪分布に及ぼす微視的強度不均一の影響に注目した二相ステンレス鋼の破壊発生特性の考察”, 溶接学会全国大会講演概要, 59 (1996), 130.
- 12) 近藤, 櫻井, 行方, 田中, 半谷: “高温時効に伴う HK40 及び HP 遠心鋳造管の共晶炭化物の形態変化”, 鉄と鋼, 76-7 (1990), 1195.
- 13) G.D. Barbabara, L.H. de Almeida, T.L. da Silveira and I.L. May: “Role of Nb in Modifying the Microstructure of Heat-Resistant Cast HP Steel”, Mater. Characterization, 26 (1991), 193.
- 14) 成田, 山本, 金物, 林: “高炭素オーステナイト系耐熱鋼の1050℃クリープにおける析出物の変化”, 鉄と鋼, 69-1 (1983), 117.
- 15) 三ヶ島, 迎, 橋本: “溶着金属の切欠靱性におよぼす Ti および Zr の影響 (第1報)”, 溶接学会誌, 38-6 (1969), 623.
- 16) 迎, 加藤, 西尾, 中山: “Zr による溶接部の結晶微細化効果について”, 溶接学会誌, 46-4 (1977), 214.
- 17) 足立, 水川, 大本, 平岡: “オーステナイト結晶粒度におよぼすジルコニウムの影響について”, 鉄と鋼, 40-10 (1958), 1192.
- 18) 足立, 水川: “オーステナイト結晶粒度におよぼす Zr の影響について”, 鉄と鋼, 48-5 (1962), 683.