技術報告

UDC 669.245'26'71 : 669.245'26'1'295 : 669.245'26'295 :
669.245'26'295'25 : 621.791.019 : 620.192.46

Ni 基超耐熱合金の再熱割れ*

井 川 博**・中 尾 嘉 邦***

Reheat Crackings in Nickel-Base Superalloys

Hiroshi IKAWA and Yoshikuni NAKAO

Synopsis:

In this report, factors which influence the susceptibility to reheat crackings in Ni-base superalloys were clarified and the mechanism of reheat cracking was discussed.

Decreasing S content in Ni-base superalloys is practically very useful to improve susceptibility to reheat of Ni-base superalloys. It is also important to select proper heat treatment conditions before welding to avoid reheat crackings in Ni-base superalloys.

1. 緒 言

Ni 基超耐熱合金を溶接するときに問題となる主な事項として高温割れと再熱割れの問題があげられる¹⁾。高温割れは溶接時に発生する割れであつて、溶接金属部に発生する凝固割れと溶接熱影響部(HAZ)の液化割れに大別される。一方再熱割れは溶接後の熱処理過程あるいは溶接構造物として使用中に発生する割れで、溶接後熱処理割れあるいはひずみ時効割れとも呼ばれ、その機構や防止策について多数の研究がなされている^{2)~7)}。

本報告においては著者らの研究を中心として再熱割れの現象を整理するとともに、その結果に基づき再熱割れの機構について考察を加えることにする。

2. 割 れ の 特 徴

これまでの報告によると、再熱割れは Waspaloy²⁾、Inconel 702³⁾、Inconel X-750⁴⁾、René41⁵⁾、Udimet500⁶⁾、Udimet700⁷⁾、Nimonic RK33⁸⁾、Nimonic100⁹⁾ など、 γ' 相による析出強化型合金において発生している。通常これらの合金は溶体化処理状態で溶接されるが、継手として十分な機械的特性をもたせるため、溶接後溶体化処理+時効処理なる熱処理が行なわれる¹⁾。再熱割れは溶接後溶体化処理温度へ加熱中に γ' 相の析出温度範囲で発生する場合が多く、拘束度が大きくしかも残留応力が高い継手ほど発生しやすいといえる。また溶体化処理温度への加熱速度が遅いほど発生しやすいといわれてい

る⁶⁾。

Photo. 1 は Inconel 702 に発生した再熱割れの例で⁸⁾、余盛止端部の HAZ 粗粒域の粒界において発生し、粒界を伝播している。このように Ni 基超耐熱合金に発生する再熱割れも鉄鋼の再熱割れと同じように粒界割れであることがその特徴の一つとしてあげられる。余盛止端部や割れなどの溶接欠陥がある場合には、局部的に応力が集中するため、再熱割れがとくに発生しやすくなる。

ところで再熱割れの第一要因としては応力があげられるが、このような応力には溶接や加工にともなう残留応力、加熱中の不均一な温度分布による熱応力、 γ' 相の析出にともなう収縮応力があげられる¹⁰⁾。いま残留応力を有する溶接継手を溶体化処理温度へ加熱して行くと、余盛止端部や溶接欠陥などの応力集中部でやがて塑性変形が生じはじめる。このとき応力集中部においてき裂が生じるまでの塑性変形能を δ_c とし、残留応力の解放にともない継手の応力集中部に要求される力学的な塑性変形量を δ_p とすると、 $\delta_p \geq \delta_c$ のとき再熱割れが発生することになる。したがって、合金の δ_c に影響をおよぼす因子は再熱割れ感受性を左右する因子になるものと考えられる。

3. 割れ感受性に影響する因子

3-1 γ' 相の析出温度領域における塑性変形能

Ni 基超耐熱合金は主要な化学成分に変動がない場合

* 昭和 53 年 9 月 25 日受付 (Received Sep. 25, 1978)

** 大阪工業大学 工博 (Osaka Institute of Technology)

*** 大阪大学工学部 工博 (Faculty of Engineering, Osaka University, Yamadagami Suita, 565)

Photo. 1. Typical reheat cracking in welded Inconel 702.

Fig. 1. Comparison of ductility minima and weld circle patch test results in René 41. Minimum tensile elongations were obtained between 816°C and 899°C. Weld Circle Patch test⁶⁾ [test specimen; 5.7×102×102 mm, welding method; automatic TIG, filler metal; Hasteloy W, welding current; 80A, arc voltage; 8V, welding speed; 17.8 cm/min].

でも機械的性質が異なることが多い。René41 についても同様なことがいえ、高温の延性にばらつきが生じる場合がある¹¹⁾。Fig. 1 は高温における塑性変形能の異なる René41 について Weld Circle Patch 試験を行なった結果で¹¹⁾、縦軸には本試験で発生した割れの平均長さを、また横軸には高温引張試験により得られた延性低下領域の最小伸びの値をとっている。図にみるように、最小伸びの値が大きくなるほど再熱割れ感受性は低下し、最小伸びの値が 3.4% 以上になると再熱割れは発生しなくなる。すなわち、塑性変形能と再熱割れ感受性との間には密接な関係のあることがうかがえる。

(a)

(b)

Fig. 2. Effect of temperature on the hardness and ϕ_c of Ni-base superalloys.

3.2 γ' 相

すでに指摘したように、再熱割れが発生する温度領域はほぼ γ' 相の析出温度領域に対応しているので、 γ' 相の析出現象が再熱割れの重要な要因になっていることが容易に想像できる。例えば Inconel 718 よりも時効硬化能の高い¹²⁾ René41 の方が再熱割れが発生しやすいといわれている¹¹⁾。

Fig. 2(a) は Table 1 に示す Ni 基超耐熱合金を溶体化処理後 (1 150°C×5h, W.Q.) Fig. 3 に示す試験片に加工し、試験温度に急熱後、その温度に 60s 間保持し、引張試験により限界開口変位 (ϕ_c)* を実測した結果である¹³⁾。このようにして得られた ϕ_c 値の最小値は種々検討の結果再熱割れ感受性と密接な関係のあることが判明している⁸⁾。Fig. 2(b) は引張試験直前までの熱サイクルを再現後各温度から水冷した試料について硬さを測定した結果を示したものである¹³⁾。Fig. 2(a) にみらるように、いずれの合金においても 900°C 付近で ϕ_c 値は最小となっている。一方 Fig. 2(b) に示す硬さ曲線においては 900°C で硬さはほぼ最高となっており、 γ' 相の析出にともなう硬さの上昇と ϕ_c 値の低下はよく対応

* $\phi_c = N_f - N_t - C$, N_f : 試験後のノッチ幅, N_t : 試験前のノッチ幅, C : き裂の幅

Fig. 3. Test specimen.

Table 1. Chemical compositions of materials (%).

Heat mark	C	Cr	Fe	Al	Ti	Co	Ni
702C	0.052	15.16	—	3.27	0.70	—	Bal.
722B	0.053	14.45	6.34	0.62	2.22	—	〃
1B	0.042	14.50	—	1.79	2.23	—	〃
2A	0.033	14.82	—	2.64	2.24	—	〃
3A	0.032	14.97	—	1.88	3.07	9.85	〃
4A	0.040	13.93	—	2.14	2.42	20.69	〃

している。また Inconel 702 (Heat 702C) より時効硬化速度の遅い¹³⁾Inconel 722 (Heat 722B) の ϕ_c 値は Inconel 702 のそれにくらべ大きく、再熱割れ感受性はきわめて低くなっている。

Nimonic 75, C263, 80 A ならびに PK33 に関する再熱割れ試験においても γ' 相の析出による硬化能が大きい合金ほど再熱割れ感受性が高くなることが報告されている⁹⁾。すなわち、 γ' 相の析出挙動と再熱割れ感受性との間にはきわめて密接な関係があると考えられる。

ところで γ' が析出すると、素地中の Al や Ti を γ' 相中に取り込むため、Ni より原子半径の大きい Al や Ti が減少し、素地の格子定数が低下する結果収縮ひずみが発生するといわれている¹⁴⁾。このような収縮ひずみは René 41 については約 0.1%、Inconel X-750 については約 0.05% と報告されている¹⁰⁾。Fig. 4 は溶体化処理した René 41 を種々の温度に急熱後一定温度に保持し、応力弛緩過程における応力時間依存性について検討を加えたものである¹⁴⁾。図にみるように、いずれの温度においても応力はいつたん低下した後上昇し、その後再び低下する傾向が認められる。このような応力の上昇は γ' 相の析出に伴い素地が収縮する結果現われた現象といえる。

したがって、 γ' 相の析出は素地を強化することならびに収縮応力を発生させることにより再熱割れの発生に対してきわめて重要な影響を及ぼすといえる。

3.3 化学成分

Fig. 5 は Fig. 2 の結果に基づき、合金中の (Al+Ti) 量と 700, 800, 900°C における ϕ_c 値との関係を示したもので¹³⁾、 γ' 相析出元素である Al や Ti の量が増加するにしたがつて ϕ_c 値は低下しており、上述の γ' 相の析出挙動が再熱割れ感受性に対して重要な影響を及

Fig. 4. Effect of time and temperature on the isothermal stress relaxation behavior of solution annealed René 41.

Fig. 5. Effect of Al+Ti content on ϕ_c of Ni-base superalloys. Fig. 6. Effect of Mg content on ϕ_c at 800°C of Inconel X-750.

ぼすことをうらづけている。

Fig. 6 は Inconel X-750 の 800°C における ϕ_c 値と Mg 量との関係を示したものである¹³⁾。Inconel X-750

Fig. 7. Effect of S content on ϕ_{cr} of Inconel X-750.

Fig. 8. Effect of S content on the reheat cracking susceptibility of Inconel X-750.

では 800°C において ϕ_c 値がほぼ最小となる。試験に先立ち、再熱割れが発生する HAZ の粗粒域を再現するため、試験片 (Fig. 3) にはノッチ加工前に 1330°C へ急熱後直ちに空冷する熱サイクルを与えている。Fig. 6 に示すように、硬さに変化がみられないのに Mg 量が 0.001% から 0.006% と増加するにしたがつて 800°C における ϕ_c 値は大きくなっている。また破面の様相も粒界割れ破面から粒内割れ破面へと推移した¹³⁾。すなわち、Mg が Inconel X-750 の再熱割れ感受性に対して

Fig. 9. Distribution of S content from grain boundary to grain interior measured by AES.

影響を及ぼすことは明らかである。

Fig. 7 は Inconel X-750 の ϕ_{cr} 値と本合金中に含まれる S 量との関係について整理したグラフである¹⁵⁾。 ϕ_{cr} は一種の応力弛緩試験により実測した 800°C における限界開口変化である⁹⁾。試験片には上述と同じ 1330°C へ急熱後空冷する熱サイクルを与えている。図にみるように、硬さはほぼ一定にもかかわらず、 ϕ_{cr} の値は S 量が減少するにしたがつて増加しており、再熱割れ感受性が低くなるのがうかがえる。Fig. 8 は余盛つきの実継手を用いて再熱割れ試験を行なった結果である¹⁵⁾。試験片に 600°C で種々の荷重を负荷後 15 min で 800°C に加熱し、800°C に達すると直ちに除荷して余盛止端部の割れの有無を確認した。このようにして 800°C において再熱割れを発生させるに必要な 600°C における负荷応力を決定した結果が Fig. 8 である。図に示すように S 量が減少するにしたがつて再熱割れを発生させるに必要な负荷応力は増加しており、Fig. 7 の結果と同様、S 量の減少にともなつて Inconel X-750 の再熱割れ感受性は低下することがわかる。

Fig. 9 は S を 25ppm 含む Inconel X-750 のオージェ電子分光分析結果である¹⁵⁾。試験片に HAZ 粗粒域の熱サイクル (ピーク温度: 1330°C) を再現後、真空中 ($\sim 10^{-5}$ Torr) で上述の再熱割れ試験と同じ条件で 800°C へ加熱し、引張破断させた。破面観察の結果破面はほぼ粒界破面であつた。この試験片を用いてオージェ電子分光分析を行なった。Fig. 9 にみるように、粒界面上約 40 Å は汚染のため S 量に変動が認められるが、40 Å 以降は粒内に向つて S 量はしだいに減少しており、S が粒界近傍に偏析していることは明白である。

以上の結果より、 γ' 相の析出による粒内の強化効果がほぼ一定の場合には、粒界に偏析する S により Inconel X-750 の再熱割れ感受性はいちじるしい影響をうける

Fig. 10. Minimum tensile elongation in air plotted as a function of the reciprocal of the square root of grain size. Heats with greater than 0.10% Si are shown with solid circles. Minimum elongations were obtained between 816°C and 899°C.

Fig. 11. Effect of grain diameter on Φ_c at 800°C of Inconel X-750.

ものと考えられる。

3.4 結晶粒徑

再熱割れにおよぼす粒徑の影響については T. F. BERRY らが René 41 を用いて検討を加えている⁶⁾。その結果によれば、ASTM 粒度 No. 1 の粗粒材を使用した場合、760°C において再熱割れが発生する時間は 4 min であったが、粒度 No. 4~8 の細粒材ではその時間が 50 min になることを報告している。一方、Fig. 10 は René 41 の粒徑と高温延性曲線における最小伸びの値との関係について検討を加えた結果である¹⁶⁾。この場合にも粗粒になるほど塑性変形能が減少している。

Fig. 11 は著者らが Inconel X-750 の 800°C における Φ_c 値に及ぼす粒徑の効果について検討した結果¹³⁾でやはり粒徑が増大するにしたがつて Φ_c 値は低下している。また破面組織も粒徑が増大するとともに粒界破面組織を呈するようになる。

以上のことより粒徑も Ni 基超耐熱合金の再熱割れに

Fig. 12. Crack susceptibility C-curve as generated by the patch test (René 41). Preweld heat treatment; overaged. The dotted curve, show for comparison, is the C-curve for mill annealed René 41.

影響をおよぼす因子といえる。

3.5 母材の熱処理状態

Fig. 12 は René 41 の溶体化処理材ならびに過時効

処理材 (1 080°C × 30 min $\xrightarrow{1.7 \sim 6.7^\circ\text{C/min 冷却}}$ 982°C × 4 h $\xrightarrow{1.7 \sim 6.7^\circ\text{C/min 冷却}}$ 871°C × 4 h $\xrightarrow{1.7 \sim 6.7^\circ\text{C/min 冷却}}$ 760°C × 16 h $\xrightarrow{\text{空冷}}$ 室温) について Weld Circle Patch 試験

を行なった結果である⁶⁾。図中の点線は溶体化処理材の再熱割れ発生限界曲線で、点線より右側は再熱割れが発生する領域である。しかし溶接前に過時効処理を行なうと、図中の白丸で示すように、再熱割れが生じる領域においても割れは発生せず、再熱割れ感受性がかなり改善される。この原因としては γ' 相が後熱処理過程で析出しないため収縮応力が発生しないことならびに素地の硬さが溶体化処理材 (後熱処理過程で γ' 相の析出により硬化する) にくらべ過時効処理材の方が低くなり、結果として塑性変形能が大きくなることがあげられる。

3.6 γ' 相の析出温度領域における加熱速度

Fig. 13 は T. F. BERRY らが René 41 について Weld Circle Patch 試験を行ない、溶体化処理温度への加熱サイクルが再熱割れが発生におよぼす影響について実験を行なった結果である⁶⁾。図中の斜線部は Weld Circle Patch 試験により決定した再熱割れが発生領域であり、 γ' 相の析出温度領域とはほぼ対応している。図にみるように、このような斜線部と交わらない熱サイクルで溶体化処理温度まで加熱された場合には再熱割れは発生しないが、加熱速度が遅くなつて斜線部と交わりはじめると再熱割れが発生するようになる。したがって、溶体化処理温度への加熱速度を速くし、 γ' 相の析出を極力

Fig. 13. Crack susceptibility C-curve as generated by the patch test with superimposed continuous heating curves (René 41) Mill annealed prior to welding.

Fig. 14. Tensile elongation of René 41 sheet tested in vacuum and air.

おさえることができれば再熱割れを防止することが可能である。Inconel X-750 や René 41 では再熱割れの発生をさけるため、 $14\sim 17.4^{\circ}\text{C}/\text{min}$ の加熱速度が採用されている¹⁾。

3.7 後熱処理雰囲気

René 41 の溶接継手においては O_2 を含まない雰囲気中で後熱処理を行なうと再熱割れをかなり防止できることが報告されている¹⁷⁾。Fig. 14 は René 41 の高温延性曲線である¹⁷⁾。図に示すように、真空中($\sim 10^{-6}$ Torr)では最小伸び値が空気中のそれに比べ約 7 倍になっている。このほか N_2 の雰囲気も René 41 の伸びを向上させるのに有効である。すなわち、空気中で後熱処理を行なった場合、塑性変形能は低く、粒界で破壊するが、 N_2 、真空あるいは Ar 雰囲気では塑性変形能は向上し、粒内で破壊が発生するようになる。この現象に対して M. PRAGER らは応力下において O_2 が粒界を脆弱にするためであると説明している¹⁷⁾。

4. 割れの機構

以上述べたように、Ni 基超耐合金の再熱割れ感受性は種々の因子により影響をうけるが、そのなかでも基本的には(1) γ' 相の析出状態ならびに析出挙動、(2) 粒径、(3) 粒界の固着力により再熱割れ感受性が左右されるものと考えられる。そこで本章においてはこれら三要因を考慮して再熱割れの機構を論じることとする。

D. McLEAN によれば¹⁸⁾、粒界すべりに基づく結晶粒界の楔型破壊様式は比較的低温度で高応力のもとに短時間で発生する破壊様式とされている。ところで、溶接継手においては降伏応力に相当する高い応力が残留しているのが通例である。しかも Fig. 13 に示したように、Ni 基超耐合金の再熱割れはきわめて短時間で発生する割れである。したがって、Ni 基超耐合金の再熱割れはほぼ粒界すべりによる楔型破壊様式により発生するものと考えられる。D. MCKEOWN らが Nimonic 80A および PK33 を用いて再熱割れの発生状況を観察した結果⁹⁾からも上述の考え方が妥当と思われる。

いま外部応力 σ が作用したとき、粒内の流動応力 σ_f が小さい場合には、粒界三重点で塑性変形が生じるため、粒界三重点では応力は集中しない。しかし粒内析出あるいは加工硬化により σ_f が上昇した場合には、粒界三重点に応力が集中し、微小き裂が発生する。この微小き裂を巨大転位と考え、A. H. COTTRELL の考え方¹⁹⁾に基づき微小き裂を伝播させるに必要な限界応力 σ_G を求めると次式のようになる。

$$\sigma_G = \sqrt{E\{2(\gamma_s + \gamma_p) - \gamma_b\}/2d} \dots\dots\dots (1)$$

さらにき裂が伝播し、次の粒界三重点まで達した場合、このき裂をほぼ粒径に等しいグリフィスキ裂とすれば、このき裂をさらに進展させるに必要な限界応力 σ_B は薄板の場合次式で示される。

$$\sigma_B = \sqrt{2E\{2(\gamma_s + \gamma_p) - \gamma_b\}/\pi d} \dots\dots\dots (2)$$

ここで

γ_s : 真の表面エネルギー

γ_b : 粒界エネルギー

d : 粒径

γ_p, γ_p' : き裂表面のごく近傍でなされた塑性仕事

微小き裂が生長して大きな再熱割れになるためには、 σ_G および σ_B のいずれか大きい方の限界応力を与える式が少なくとも満足されなければならない。先に述べた再熱割れ感受性に影響する要因の一つである γ' 相の析出状態や析出挙動は、 σ_f に重大な影響を与え、三重点でのき裂の発生あるいは(1)および(2)式の成立を支配しているものと考えられ、 γ' 相の析出にともなう収縮応力の

発生とも相まつて、再熱割れの発生しやすい状況を与えているものと考えられる。また粒径に関しては(1)および(2)式に示すように、 σ_G あるいは σ_B と反比例の関係にあり、 r_s , r_p , r_p' , r_b が同一条件であれば、粒径が大なるほど再熱割れが生じやすくなるものと判断される。一方粒界の固着力は結晶の理論的な破壊強さを与える式²⁰⁾から類推して(1)あるいは(2)式の r_s , r_p , r_p' , r_b とくに r_p や r_p' と密接な関係にあるものと推察される。現在のところ定かではないが、Inconel X-750 において、Mg を添加した材料や S 量を減じた材料の再熱割れ感受性が低い事実、さらには S がこの種材料の粒界に富化している事実は S が r_p や r_p' を通じて粒界の固着力を減じているものと考えざるを得ない。また René 41 においては、 O_2 が粒界を脆弱にするため、空気中で後熱処理すると再熱割れが発生しやすくなると考えられているが¹⁷⁾、このことも O_2 が r_p や r_p' に影響を及ぼし、その結果として粒界の固着力を低下させたものと推察される。

以上のことより Ni 基超耐熱合金の再熱割れの機構は次のように考えられる。すなわち、溶体化処理した Ni 基超耐熱合金を溶接した場合、溶融境界線に近接した HAZ においては結晶粒の粗大化が生じるとともに冷却過程において高い残留応力が発生する。このような溶接継手を溶体化処理温度へ再加熱して行くとき、 r' 相の析出にともなう収縮応力が残留応力に加算される。このような高い応力のため、高温になるとやがて余盛止端部で塑性変形が生じはじめ、応力は緩和されはじめるが、粗粒域の粒界三重点に作用する応力が、S などの偏析により低下した粒界の固着力をしのぐようになると、じゅう分な塑性変形によつて応力が除去されないうちに粒界において微視的なき裂が発生し、粒界を伝播して大きな再熱割れとなるものと考えられる。

5. む す び

本報告においては Ni 基超耐熱合金の再熱割れ感受性に影響する因子を明確にするとともに、その機構について考察を加えた。その結果、再熱割れを防止するには S に代表される不純物元素の含有量を下げることが有力な手段の一つとして考えられる。したがって、今後は不純物元素の粒界偏析現象あるいは偏析現象と粒界固着力との関連性などについてさらに深く追究することが必要と

思われる。また母材の適切な熱処理条件の選定も再熱割れを防止する観点から重要と考えられる。

文 献

- 1) M. PRAGER and C. S. SHIRA: Welding of Precipitation-Hardening Nickel-Base Alloys, WRC Bulltin, No 128 (1968)
- 2) D. S. DUVAL and W. A. OWCZARSKI: Weld. J., 48 (1969) 1, p. 10S
- 3) J. HINDE and D. R. THORNEYCROFT: British Weld. J., 7 (1960) 10, p. 605
- 4) W. P. HUGHES and T. F. BERRY: Weld. J., 46 (1967) 8, p. 361S
- 5) E. G. THOMSON S. NUNEZ, and M. PRAGER: Weld. J., 47 (1968) 7, p. 299S
- 6) T. F. BERRY and W. P. HUGHES: Weld. J., 48 (1969) 11, p. 505S
- 7) A. T. D'ANNESSA and J. S. OWENS: Weld. J., 52 (1973) 12, p. 568S
- 8) 井川 博, 中尾嘉邦, 香川浩二: 溶接学会誌, 47 (1978) 4, p. 220
- 9) D. McKEOWN and M. H. SCOTT: Post Weld Heat Treatment Cracking in High Nickel Alloy Weldments, The Welding Institute Research Report, (1972), May
- 10) B. S. BLUM, P. SHAW, and A. WICKESSE: Improved Methods for Welding Age Hardenable High Temperature Alloys, Technical Report ASD-TRD-63-601 (1963), June
- 11) R. W. FAWLEY and M. PRAGER: Recent Studies of Cracking During Postwelding Heat Treatment of Nickel Base Alloys, WRC Bulletin, No. 150 (1970), p. 1
- 12) H. T. McHENRY, J. F. BARKER, and R. J. STULIGROSS: Metal Prog., 87 (1965) 12, p. 86
- 13) 井川博, 中尾嘉邦, 新 成夫, 岩沙好二: 溶接学会誌, 47 (1978) 8, p. 494
- 14) J. E. FRANKLIN and W. F. SAVAGE: Weld. J., 53 (1974) 9, p. 380S
- 15) 井川 博, 中尾嘉邦, 香川浩二: 溶接学会誌, 47 (1978), 10, 679
- 16) M. PRAGER and G. SINES: WRC Bulletin, No. 150 (1970), p. 24
- 17) J. B. CARLTON and M. PRAGER: WRC Bulltin, No. 150 (1970), p. 13
- 18) D. McLEAN: J. Metals, 85 (1956-57), p. 468
- 19) A. H. COTTRELL: Trans. AIME, 212 (1958) 4, p. 192
- 20) 横堀武夫: 材料強度学 (第 2 版), (1974), p. 5 [岩波書店]