

高速炉—構造用の低炭素・中窒素型316系溶接材料の 高温特性と微細組織

中澤 崇徳*・藤田 展弘*・木村 英隆*・小松 肇*²・高鍋 清志*³・川口 聖一*⁴

High Temperature Properties and Micro-structure of Low Carbon-Medium Nitrogen Type
316 Weld Metals for Fast Breeder Reactor Structures

Takanori NAKAZAWA, Nobuhiro FUJITA, Hidetaka KIMURA, Hajime KOMATSU, Kiyoshi TAKANABE and Seiichi KAWAGUCHI

Synopsis : The 316MN steels with improved creep rupture properties were developed for structural materials of fast breeder reactors. To develop weld materials for the 316MN steels the effects of C, N, Mo, and delta ferrite on creep rupture properties of weld metals were investigated. Creep rupture strength and rupture ductility were improved by reducing carbon and increasing nitrogen content. Delta ferrite, which is necessary for preventing hot weld cracking, reduces the rupture strength but increases rupture ductility. On the basis of these test results, low carbon and medium nitrogen type 316 and 16-8-2 weld materials were developed. Creep rupture strength of both weld metals is equivalent to that of base metal. Rupture ductility is also comparatively high and independent of rupture time. Some intermetallic compounds such as Laves and sigma phases, etc., which precipitate in delta ferrite during creep or high temperature aging, do not affect creep rupture properties, but the sigma phase seriously reduces the Charpy impact toughness. The loss of toughness of type 16-8-2 weld metal is less than that of type 316 weld metals.

Key words : fast breeder reactor ; austenitic stainless steel ; weld metal ; creep ; toughness ; metallography ; precipitation.

1. 緒言

高速増殖炉 (FBR) の構造材料として、高温長時間クリープ破断強度を窒素添加により改善した低C-中N型316鋼 (316MN) を開発した¹⁾。本鋼は高温長時間特性にすぐれ²⁾、FBR用材料としての評価³⁾が進められている。FBRは大型の溶接構造物であるため溶接材料が必要となるが、既存の溶接材料では十分なクリープ破断強度と破断延性が得られず⁴⁾、新たな溶接材料の開発が必要となる。なお、316系の溶接材料のクリープ破断特性をTi等の添加により改善した報告⁵⁾もあるが、高温で長時間使用されるFBR用構造材料として組織安定性の点に懸念が残る。したがって、本研究においては高温での長時間特性の安定性を重視するため、母材の場合¹⁾と同様、強化元素として溶解度の小さなCの代わりに溶解度の大きなNを利用することにより溶接金属の高温長時間特性の改善を試みた。すなわち、長時間クリープ破断強度はNによる固溶強化、またクリープ破断延性は低C化による δ - γ 界面の脆化防止により、それぞれ確保することを狙いとした。また、耐溶接割れ性の点から必要とされる δ フェライト (以後 δ 相とする) についてもクリープ破断特性への影響が予想されるため、検討対象とした。

2. 供試材および試験方法

化学成分および δ フェライト量 (以後 δ 量とする) の影響を調査するために用いた溶接金属の化学成分とフェライトスコープにより測定した δ 量をTable 1に示す。低C-中N系を基本成分系とし、Cは許容限界を明らかにするため最高0.03%まで、Nは強化元素としての有効性を評価することを目的に0.08%から0.11%まで、さらにMoは1.4%から2.7%の範囲を検討対象とした。また、耐溶接割れ性を確保するために必要な δ 相は0.7%から9.9%まで変化させた。試料は100

Table 1. Chemical composition and δ -ferrite content of weld metal.

	Chemical composition (mass%)							δ -ferrite (vol.%)
	C	P	S	Ni	Cr	Mo	N	
1	0.011	0.031	0.0037	12.6	17.6	2.16	0.074	0.7
2	0.009	0.032	0.0038	11.7	18.2	2.18	0.076	4.3
3	0.009	0.032	0.0037	11.7	19.0	2.18	0.079	7.4
4	0.011	0.028	0.0033	11.2	19.4	2.16	0.080	9.9
5	0.016	0.033	0.0035	12.8	19.2	2.20	0.082	4.1
6	0.027	0.028	0.0037	12.8	19.2	2.16	0.080	2.9
7	0.008	0.030	0.0033	12.8	19.2	2.15	0.087	4.3
8	0.009	0.030	0.0035	12.7	19.6	2.14	0.107	4.2
9	0.011	0.027	0.0036	11.1	18.2	1.41	0.074	4.0
10	0.011	0.029	0.0034	13.0	18.4	2.67	0.077	2.7

平成6年3月30日受付 平成6年7月8日受理 (Received on Mar. 30, 1994; Accepted on July 8, 1994)

* 新日本製鉄(株)鉄鋼研究所 (Steel Research Laboratories, Nippon Steel Corp., 20-1 Shintomi Futtsu 299-12)

* 2 (株)日鉄テクノリサーチ (Nippon Steel Techno Research Corp.)

* 3 三菱重工業(株)神戸造船所 (Kobe Shipyard & Machinery Works, Mitsubishi Heavy Industries, Ltd.)

* 4 三菱重工業(株)高砂研究所 (Takasago Research & Development Center, Mitsubishi Heavy Industries, Ltd.)

Table 2. Chemical composition and δ -ferrite content of weld metal.

	Chemical composition (mass%)							δ -ferrite (vol.%)
	C	P	S	Ni	Cr	Mo	N	
Y316MN	0.007	0.028	0.003	11.6	19.0	2.22	0.100	6.9
16-8-2	0.007	0.031	0.004	8.8	16.3	1.90	0.088	5.9
Y316	0.050	0.023	0.004	12.5	19.0	2.22	0.024	8.1

kgの真空溶解後、熱間圧延により5mm ϕ とし、さらに伸線加工により1.6mm ϕ の溶接ワイヤーとしたものである。これらのワイヤーを用い、板厚40mmの316MN鋼厚板(0.010% C-11.1% Ni-16.5% Cr-2.1% Mo-0.070% N)に狭開先TIG溶接を行い、溶接金属部から試験片を採取した。クリープ破断試験は平行部径6mm、標点間距離30mmの試験片を用い600°Cで行い、破断試験片の断面を光学顕微鏡および電子顕微鏡により観察した。また、550~650°Cで3000hまでの時効後、組織観察および0°Cでのシャルピー試験を行った。

これらの試験結果を基に、開発した低C-中N型の共金系と16-8-2系溶接材料について、その溶接金属部の高温特性を従来材と比較した。試料はいずれも工業規模で製造したもので、その化学成分をTable 2に示す。なお、溶接条件および溶接金属の高温特性の調査は、先に示した溶接および試験条件により行ったが、550°Cのクリープ破断試験を追加した。

3. 試験結果および考察

3.1 化学成分および δ フェライト量の影響

3.1.1 クリープ破断特性

600°Cで最長4000hまでのクリープ破断試験結果から、1000hおよび5000hの破断強度および破断延性を求め、化学成分と組織の影響を評価した。

C量の影響についてFig. 1に示す。いずれの破断時間においてもC量の増加とともに破断強度は上昇するが、破断延性は低下する。破断延性は破断時間に対して安定であり、低C材では5000hにおいても40%近い破断伸びを示す。破断試験片の平行部断面の光学顕微鏡組織には、 δ - γ 界面に沿った亀裂が観察されるが、これらは0.01%C材に比べ0.03%C材の方が発達している。低C材(0.01%C)および高C材(0.03%)の破断試験片の抽出レプリカの透過電子顕微鏡組織をFig. 2に示す。析出物を電子回折およびEDS分析により同定した結果、低C材では δ 相中に粗大な σ 相、 δ - γ 界面に微細なLaves相がそれぞれ観察された。高C材においては、 δ 相中と δ - γ 界面に主として $M_{23}C_6$ 型の炭化物が析出する。なお、低C材で炭化物、高C材でLaves相が δ - γ 界面に析出するが、その量は極めて少ない。したがって、C量の増加ともなう破断延性の低下は、 δ - γ 界面に炭化物が析出することによる界面強度の減少が原因と考える。

クリープ破断特性に及ぼすN量の影響を同様にFig. 3に示

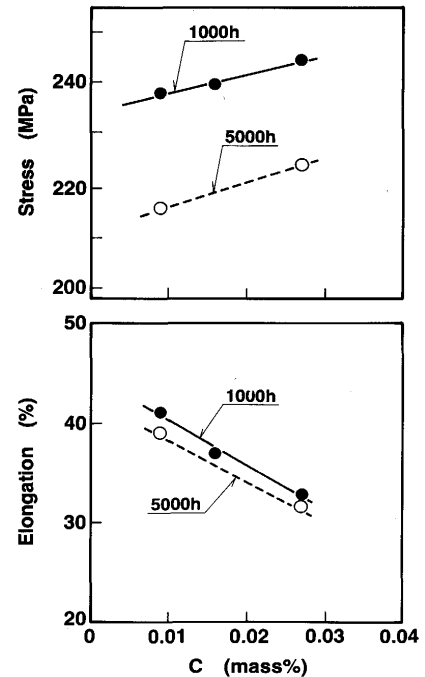
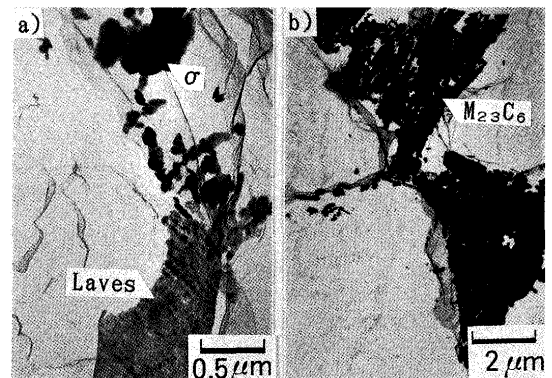


Fig. 1. Effect of carbon on creep rupture properties at 600°C.



a)0.01%C, tr=2872h b)0.03%C, tr=4092h

Fig. 2. Transmission electron microstructure of specimens creep ruptured at 600°C.

す。いずれの破断時間においても、N量の増加とともに破断強度は上昇するが、破断延性は低下する。しかし、その低下傾向はCの場合よりも小さい。破断延性の破断時間の増加ともなう低下傾向は、N量の増加とともにやや大きくなる。 δ - γ 界面に亀裂が発生するが、その程度は高N系の方がやや大きい。破断材の組織観察から、クリープ中の σ 相あるいはLaves相の析出挙動に及ぼすN量の影響は小さく、また4056hで破断した高N材(0.11%)においても窒化物の析出のないことを確認している。このため、N量の増加ともなう破断延性の劣化はマトリックス強度の上昇による界面強度の相対的な低下によるもので、Cの場合のような界面への析出による脆化がないため、Cに比べ劣化の程度が小さくなったものとする。

Mo量のクリープ破断特性に及ぼす影響をFig. 4に示す。

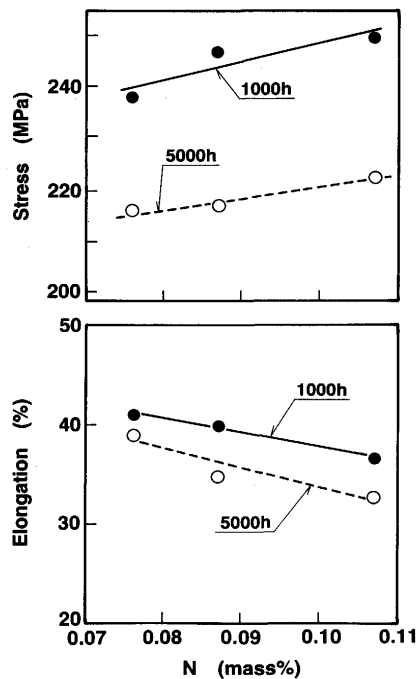


Fig. 3. Effect of nitrogen on creep rupture properties at 600°C.

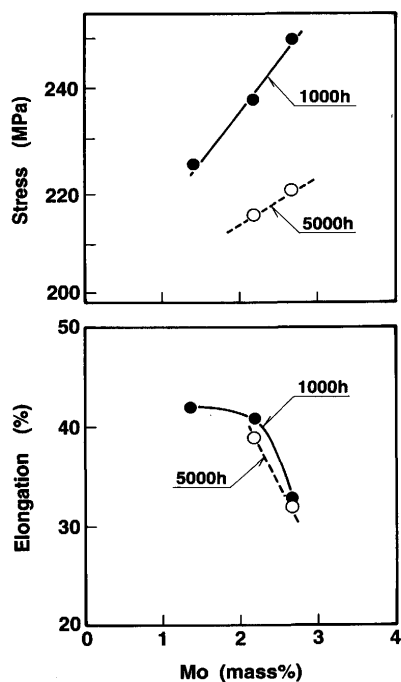


Fig. 4. Effect of Mo on creep rupture properties at 600°C.

Mo量の増加とともに破断強度が上昇するが、この傾向は長時間側でやや小さくなる。破断延性はMo量の増加により低下するが、これはMo量の増加にともない δ - γ 界面の亀裂が顕著になる傾向と対応する。Fig. 5に高Mo材(2.7%)の破断試験片・薄膜の透過電子顕微鏡組織を示す。先に示した2%Mo材に比べ、 σ 相とLaves相の析出量が多く、とくに σ 相の成長は著しく、 δ 相を置換するまでに粗大化する。したがって、破断延性の低下は、このような析出形態の変化

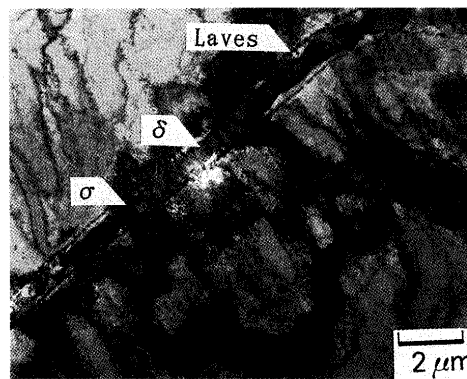


Fig. 5. Transmission electron microstructure of high Mo specimen creep ruptured at 600°C for 4062h.

によるものと考える。

δ 量のクリープ破断特性に及ぼす影響をFig. 6に示す。 δ 量による特性の変化は必ずしも一様ではないが、おおよその傾向としては、 δ 量の増加とともに破断強度が低下し、破断延性は向上するとみることができる。 δ 量の多い試験片では、 δ 相が連続的に分布しているにもかかわらず δ - γ 界面亀裂の成長は遅い。一方、低 δ 材においては、 γ 粒界と推定される位置にわずかに亀裂が認められる。従来型の材料における δ 量の影響については、クリープ破断延性に対して最適値が存在するとされている⁶⁾。これは従来材はC量が高いため、クリープ中に δ - γ 界面あるいは γ 粒界に炭化物が析出し、これらの界面が脆化することに関係している。すなわち、クリープ亀裂が δ - γ 界面を伝播するため、 δ 量が増加すると δ 相の分布が分散型から連続型に変化するため亀裂の伝播が容易になる。一方、 δ 量が減少すると粗大な γ 粒界が炭

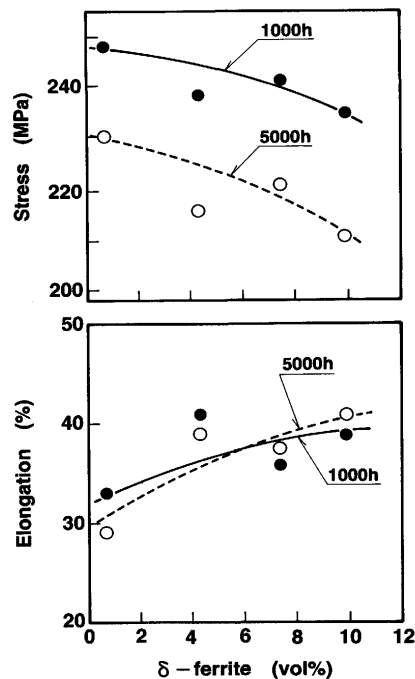


Fig. 6. Effect of δ -ferrite on creep rupture properties at 600°C.

化物析出により脆化するため破断延性が低下する。このため δ 相を適量含有した材料の破断延性が最も高くなるとされている。これに対し、低C化した本試験材では δ - γ 界面あるいは γ 粒界への炭化物の析出が少ないため、界面の脆化程度が小さい。その結果、従来材のような最適値が現れず、クリープ抵抗の小さな δ 相の増加にともない破断強度が低下し、また界面が増加することによる一種の細粒化効果により破断延性が向上したと考える。

3.1.2 時効材の靱性

従来型の316系溶接金属は、高温時効により靱性が低下することが知られている⁷⁾⁸⁾。本試験に用いた低C-中N系の材料においても同様の靱性低下が観察された。時効温度および時間の増加にともないシャルピー吸収エネルギーは低下するが、温度の影響の方が大きい。Fig. 7はシャルピー衝撃吸収エネルギーをLarson miller parameter表示した時効条件で整理したものである。 δ 量の増加とともに時効による靱性の低下が顕著になる。7% δ 材では550°C、50年相当の条件で20Jにまで低下する。また、10% δ 材ではさらにこの靱性の低下が速く、かつ到達レベルも低い。したがって、耐溶接割れ性を確保するために導入する δ 量は最小限にとどめる必要がある。

シャルピー破断試験片の断面を光学顕微鏡で観察した結果、溶接ままでは延性破壊であるが、時効材では δ 相に沿った破壊となることが確認された。Fig. 8に時効材の透過電子顕微鏡組織を示す。 δ 相に粗大な σ 相が生成し、時効にともないその量が増加するとともに粗大化する。とくに、650°C、1000hでは σ 相がほぼ連続的に存在する。一方、Laves相の析出が δ - γ 界面に認められるが、これらは微細で、かつ成長速度も小さい。したがって、時効による靱性低下の主因は、従来材と同様、 δ 相中に生成する σ 相と考える。時効による δ 相の組織変化は σ 相の析出が主体であることから、フェライトスコープによる磁気測定から σ 相の生成量の推定を試みた。時効時間の増加とともに δ 相の量が減少するが、その傾向は高温あるいは高 δ 材程著しい。この減少量は、組織観察結果からほぼ σ 相の析出量を表していると判断される。

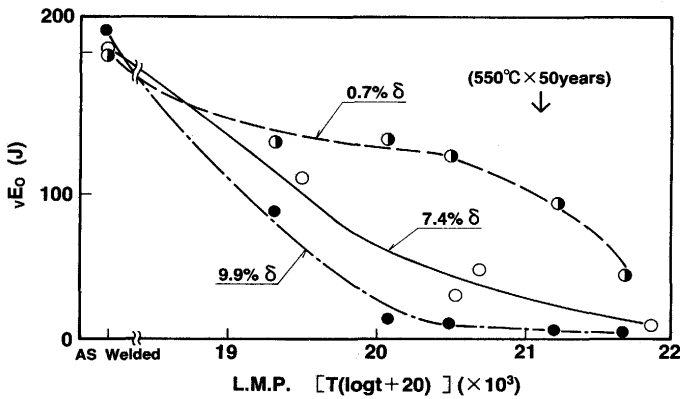


Fig. 7. Effect of high temperature aging on Charpy impact absorbed energy.

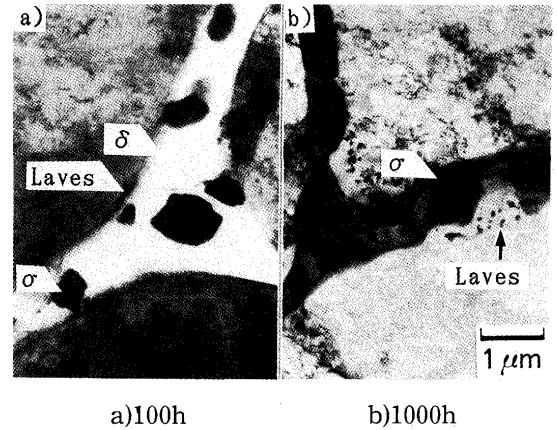


Fig. 8. Effect of aging at 650°C on transmission electron microstructure of 10% δ -specimen.

δ 相の減少量とシャルピー吸収エネルギーの間には相関があり、減少量の増加とともに靱性が低下する傾向が明瞭に認められ、脆化の主因は σ 相の析出であると結論できる。また、 δ 相より程度は小さいが、CあるいはMo量の増加とともに時効後の靱性は低下する。なお、N量の増加による靱性の変化は小さい。

3.2 低C-中N型溶接材料の高温特性

以上の化学成分および組織の影響の調査から、C量を0.01%程度まで低減し、Nを0.10%添加することにより、従来材を大幅に上回るクリープ破断特性を確保できることが明らかになった。また、耐溶接割れ性の点から必要な数%程度の δ 量は許容できることも確認した。この結果を基に、316系と316鋼用の溶接材料として知られている16Cr-8Ni-2Mo系についての低C-中N型の溶接材料を試作し、高温特性を調査した。これらの材料による溶接金属の化学成分を、比較材とした従来型の共合金系とともにTable 2に示す。

3.2.1 クリープ破断特性

クリープ破断試験結果をFig. 9に示す。550°C、600°Cともに開発材のクリープ破断強度は従来材を大幅に上回り、316 MN鋼の母材データに比べるとやや低めではあるが、ほぼ母材並の破断強度が得られている。共合金系と16-8-2系の破断強度にはほとんど差が認められない。16-8-2系の破断延性は共合金系に比べやや低めであるが、いずれも破断時間に対し安定しており長時間側での延性低下は小さい。

共合金系および16-8-2系の破断試験片の透過電子顕微鏡組織をFig.10に示す。550°Cではいずれの試料においてもLaves相とFe-Cr-Mo系の金属間化合物が δ 相に観察される。なお、この金属間化合物は、同定には至らなかったが、中間相的なものと考えられる。いずれの試料においても δ - γ 界面に析出するLaves相は従来材の炭化物に比べ微細であるが、 σ 相は共合金系の δ 相中のみ認められる。600°Cクリープ破断材では、550°Cに比べ析出物が粗大化し、量も増加している。とくに、共合金系における σ 相の粗大化が顕著である。16-8-2系においても量的には少ないが、 σ 相が観察される。一方、炭

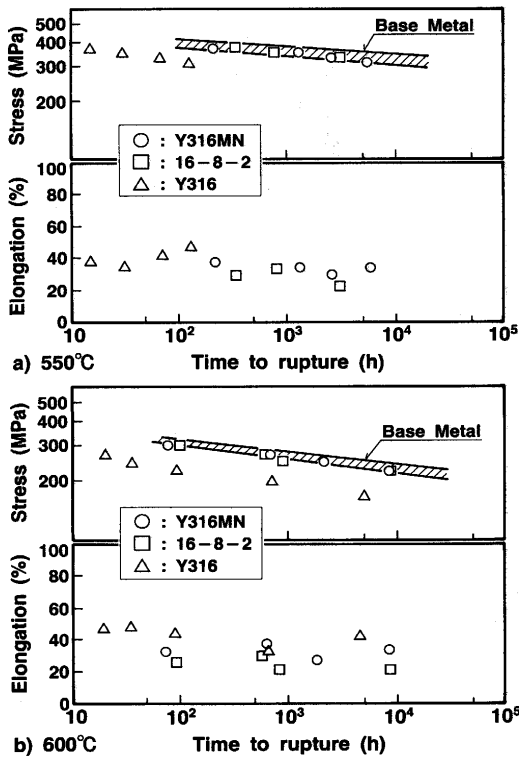
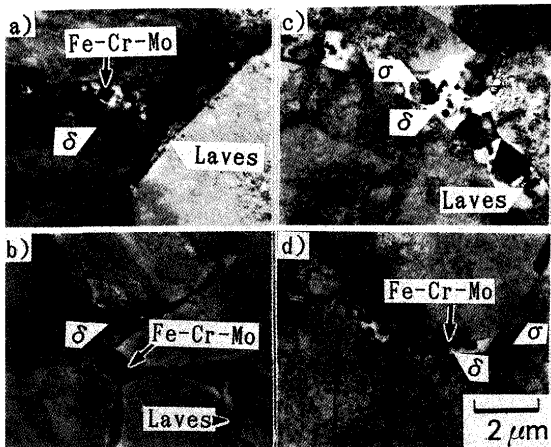


Fig. 9. Creep rupture properties of the developed weld metals.



a) Y316MN, 550°C, tr=6120h
 b) Y316MN, 600°C, tr=6168h
 c) 16-8-2, 550°C, tr=3404h
 d) 16-8-2, 600°C, tr=8299h

Fig. 10. Transmission electron microstructure of specimens creep ruptured at 550°C.

化物の析出が一部の δ - γ 界面に認められるものの、その量は非常に少ない。また、窒化物はいずれの試料においても認められない。

以上の組織観察結果から、低C-中N型溶接金属が従来材より高いクリープ破断強度を示す理由を、次のように考える。低C-中N系はNによる固溶強化のため安定した強化作用が維持される。一方、Cを強化元素とした従来材ではクリープ中に炭化物が δ - γ 界面に粗大に析出するためCの強化効果は時間とともに減少する。低C-中N材と従来材の破断強度の差が母材の場合より大きい点については、溶接金属に

数%含まれる δ 相への炭化物の析出が速く、かつ析出量も多いため、母材に比べCによる強化作用が早期に失われることによると考える。低C-中N系の δ - γ 界面に析出するLaves相は従来材の炭化物に比べ微細であるため、従来材より破断強度が高いにもかかわらず、安定した破断延性が維持されると推定する。なお、クリープ中に σ 相が析出するが、その析出状態は δ 相を分断する形態をとるため破断延性を損なわないと考える。したがって、高温長時間側でさらに σ 相が成長、粗大化した場合にはその影響が現れることが予想される。すなわち、高温長時間側では、 σ 相の析出が顕著な共合金系のクリープ破断特性の低下が懸念されるため、この点を今後評価する必要がある。

3.2.2 時効材の靱性

Fig.11に各溶接金属部の0°Cシャルピー衝撃吸収エネルギーに及ぼす高温時効の影響を示す。時効の進行とともに共合金系は従来型、低C-中N型ともに靱性が著しく低下するが、従来型の方がやや低下傾向が小さい。一方、低C-中N型16-8-2系は時効にともなう靱性低下が小さく、550°Cで50年相当の時効処理後でも100J近い吸収エネルギーを示す。

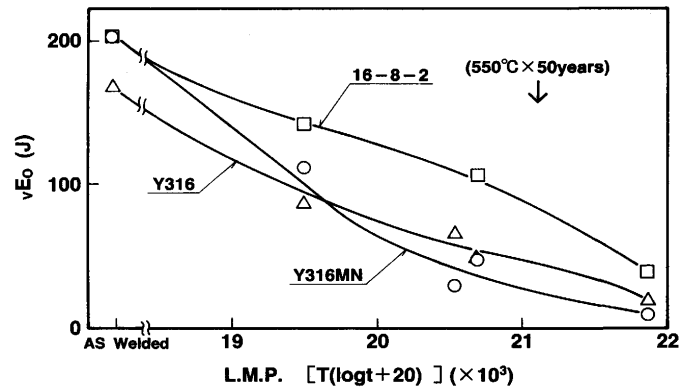
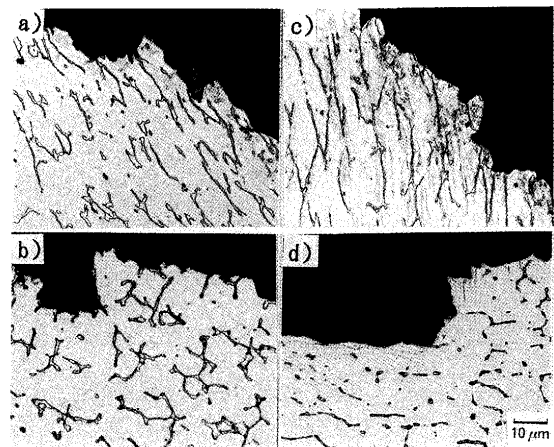


Fig. 11. Effect of high temperature aging on Charpy impact absorbed energy of weld metals.



a) Y316MN, as welded
 b) Y316MN, aged at 600°C for 5000h
 c) 16-8-2, as welded
 d) 16-8-2, aged at 600°C for 5000h

Fig. 12. Optical microstructure of Charpy fractured specimens.

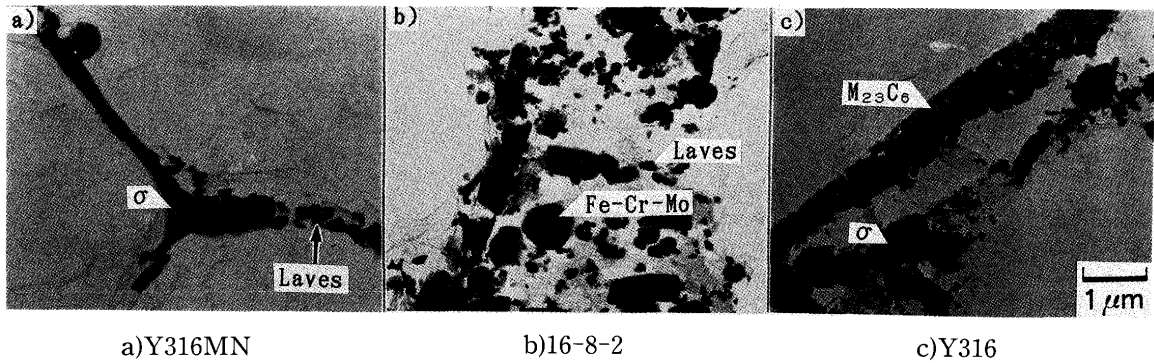


Fig. 13. Transmission electron microstructure of specimens aged at 600°C for 5000h.

シャルピー試験における破壊挙動は、溶接までは延性破壊であるが、時効により δ 相に沿った脆性的な破壊となる。550°C時効では混合型の破壊であるが、時効温度が高くなるにともない δ 相に沿った破壊となる。各材料の破壊形態の600°C、5000h時効による変化をFig.12に示す。低C-中N型共金系では時効により δ 相に沿った亀裂伝播となるが、低C-中N型16-8-2系では δ 相と γ 相との混合型となる。

各材料について、600°C、5000h時効材の透過電子顕微鏡組織をFig.13に示す。低C-中N型共金系では δ 部にLaves相と粗大な σ 相が析出し、とくに σ 相の析出量は多くほとんどの δ 相に生成する。一方、低C-中N型16-8-2系では δ 相にLaves相と粒状のFe-Cr-Mo系の金属間化合物が析出するが、 σ 相の析出量は極めて少ない。従来材においては δ 相にほぼ連続的に多量の炭化物が析出し、また部分的に σ 相も観察されるが、その量は低C-中N型共金系に比べやや少ない。低C-中N型共金系の650°C、5000h時効後では、 σ 相が δ 相を置換するまでに粗大化する。

以上の結果から、時効による靱性低下傾向の鋼種間の差は主として δ 相中に析出する σ 相の量と関係すると言える。すなわち、 σ 相の析出量の少ない16-8-2系は時効による靱性低下が小さい。16-8-2系の σ 相が少ない原因は、Cr量が共金系に比べ少ないことによると考える。低C-中N化した共金系の σ 相の析出量が従来材より多い点については、従来材では $Cr_{23}C_6$ が多量に析出するため σ 相の構成元素であるCr量が減少したためと考える。

4. まとめ

高速増殖炉の構造用として開発したクリープ破断特性の

すぐれた低C-中N型316MN鋼用の溶接材料を開発するため、溶接金属のクリープ破断特性に及ぼすC、N、Moおよび δ 相の影響を調査した。クリープ破断強度はCあるいはNの増加により向上し、破断延性は低下するが、Cによる延性低下の方が大きい。Moは強化に有効な元素であるが、延性の低下をまねく。したがって、クリープ破断強度および破断延性を確保するためには、低C系をN添加により強化し、Mo量は規格下限とする必要がある。一方、耐溶接割れ性の点から必要とされる δ 相は破断強度をわずかに低下させるが、クリープ破断延性の改善効果がある。しかし、 δ 量の増加とともに時効後の靱性は低下する。

以上の結果を基に、低C-中N型の316系および16-8-2系の溶接材料を開発した。TIG溶接にて作成したこれら溶接金属のクリープ破断強度はほぼ母材並みであり、また破断延性は母材よりやや低めであるが、破断時間に対し安定である。高温時効により靱性は低下するが、この低下はCr量の少ない16-8-2系の方が小さい。

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** (1989), p.1346
- 2) H.Kaguchi, H.Kaneko, T.Nakazawa, N.Fujita and H.Ueda : SMIRT Trans. E, (1991), p.131
- 3) Y.Asada, M.Ueta, T.Kanaoka, M.Sukekawa and T.Nishida : ASME PVP, **230** (1992), p.61
- 4) G.M.Slaughter : Welding Design & Fabrication, (1977), p.65
- 5) R.L.Klueh and D.P.Edmonds : Welding Research Supplement, (1986), p.156
- 6) R.G.Thomas : Welding Research Supplement, (1978), p.81
- 7) 高速炉構造用ステンレス鋼の溶接施行に関する研究(日本溶接協会FRW小委員会編), (1972)
- 8) R.G.Thomas and D.Yapp : Welding Research Supplement, (1978), p.361