

JAERI - M
89-206

ハスティロイXR系合金用溶加材の開発研究

1989年12月

渡辺 勝利・中島 甫・佐平 健彰^{*1}・倉内 伸好^{*1}
竹入 俊樹^{*1}・斎藤貞一郎^{*2}・高津 玉男^{*2}・仲西 恒雄^{*3}

日本原子力研究所
Japan Atomic Energy Research Institute

JAERI-M レポートは、日本原子力研究所が不定期に公刊している研究報告書です。
入手の問合せは、日本原子力研究所技術情報部情報資料課（〒319-11茨城県那珂郡東海村）あて、お申しこしください。なお、このほかに財團法人原子力弘済会資料センター（〒319-11 茨城県那珂郡東海村日本原子力研究所内）で複写による実費頒布をおこなっております。

JAERI-M reports are issued irregularly.

Inquiries about availability of the reports should be addressed to Information Division
Department of Technical Information, Japan Atomic Energy Research Institute, Tokai-
mura, Naka-gun, Ibaraki-ken 319-11, Japan.

©Japan Atomic Energy Research Institute, 1989

編集兼発行 日本原子力研究所
印 刷 いばらき印刷株

ハステロイ XR 系合金用溶加材の開発研究

日本原子力研究所東海研究所燃料・材料工学部

渡辺 勝利・中島 南・佐平 健彰^{*1}・倉内 伸好^{*1}
竹入 俊樹^{*1}・斎藤貞一郎^{*2}・高津 玉男^{*2}・仲西 恒雄^{*3}

(1989年11月13日受理)

本報はハステロイ XR 系合金の溶接部について母材と同等以上のクリープ強度を得ること及び溶接割れ感受性の低減を図ることを目標とした溶加材の開発を目指して行った一連の共同研究の成果をまとめたものである。重回帰分析結果を基に合金設計を行った試作材及びハステロイ XR - II の化学組成を基本にして硼素含有量を調整した共材の 2 系列の溶加材を溶製し、一連の特性評価試験を行った。これらの結果より高温工学試験研究炉の高温部構造材料として起用される予定のハステロイ XR の溶接部に要求される諸性能を満足する可能性の極めて高い溶加材の開発に成功するとともに、ハステロイ XR - II 用溶加材の開発についても確かな見通しを得ることが出来た。他方、ハステロイ XR 母材の高温割れ発生機構の解明ならびに高温割れ感受性の支配因子を硼素含有量との関連で明らかにした。

東海研究所 : 〒319-11 茨城県那珂郡東海村白方字白根 2-4

*1 三菱金属株

*2 日本ウェルディング・ロッド株

*3 株富士電機総合研究所

Filler Metal Development for Hastelloy Alloy XR

Katsutoshi WATANABE, Hajime NAKAJIMA, Kensho SAHIRA^{*1}
Nobuyoshi KURAUCHI^{*1}, Toshiki TAKEIRI^{*1}, Teiichiro SAITO^{*2}
Tamao TAKATSU^{*2} and Tsuneo NAKANISHI^{*3}

Department of Fuels and Materials Research
Tokai Research Establishment
Japan Atomic Energy Research Institute
Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken

(Received November 13, 1989)

A method of alloy designing has been proposed and validated to develop the filler metal for Hastelloy alloy XR(nuclear reactor grade of Hastelloy alloy X), which is the candidate material for high temperature structure of High-Temperature Engineering Test Reactor (HTTR). In the filler metal development for Hastelloy alloy XR, materials of two heats were melted and fabricated with special emphasis placed on manufacturing process. One is the trial products (alloy termed "C") designed by using multiple regression analysis in the range of the chemical composition specified as Hastelloy alloy X. The other is filler metal (alloy termed "D") with optimum boron content in the same chemical composition as Hastelloy alloy XR. The results of the tests on several key items may be summarized as follows:

(1) Weldments with alloy "C" showed higher strength and ductility at elevated temperatures than those of alloy "D". (2) Weldments with alloy "D" had more excellent strength characteristics at elevated temperatures than those of the other conventional filler metals.

*1 Mitsubishi Metal Corporation

*2 Nippon Welding Rod Corporation

*3 Fuji Electric Corporate Research and Development, Ltd.

(3) As for weldability, the crater cracks were slightly observed in the FISCO cracking test, but those were out of the problem in the degree of cracking from the viewpoint of practical application. The results of qualification tests on weldability showed good performance for all welding conditions of the present experiments. On the other hand, the mechanism of hot cracking initiation and the controlling factors in hot cracking susceptibility with relation to boron content have been clarified for Hastelloy alloy XR base metal.

Keywords: Alloy Designing, High Temperature Structure, HTTR, Filler Metal, Hastelloy Alloy XR, Manufacturing Process, Multiple Regression Analysis, Boron Content, Weldment, Strength and Ductility at Elevated Temperatures, Weldability, Crater Crack, FISCO Cracking Test, Hot Cracking Susceptibility

目 次

1. 概 要.....	1
2. 第1期溶加材開発.....	3
2.1 まえがき.....	3
2.2 溶加材の合金設計.....	3
2.3 供試材料.....	5
2.4 評価結果.....	6
2.4.1 溶接性.....	6
2.4.2 引張性質.....	7
2.4.3 クリープ性質.....	8
2.5 まとめ.....	10
3. 第2期溶加材開発.....	45
3.1 まえがき.....	45
3.2 供試材料.....	45
3.3 評価結果.....	46
3.3.1 溶接性.....	46
3.3.2 引張性質.....	47
3.3.3 クリープ性質.....	48
3.4 まとめ.....	51
4. 母材の高温割れ感受性試験.....	83
4.1 まえがき.....	83
4.2 供試材料.....	83
4.3 実験方法.....	83
4.4 実験結果及び考察.....	85
4.5 まとめ.....	89
5. 総括と展望.....	114
謝 辞.....	115
参考文献.....	116
付 錄 金属中のB及びCの拡散データ.....	118

Contents

1. Introduction	1
2. First phase filler metal development	3
2.1 Introductory remarks	3
2.2 Alloy design for filler metals	3
2.3 Materials	5
2.4 Results	6
2.4.1 Weldability	6
2.4.2 Tensile properties	7
2.4.3 Creep properties	8
2.5 Conclusion	10
3. Second phase filler metal development	45
3.1 Introductory remarks	45
3.2 Materials	45
3.3 Results	46
3.3.1 Weldability	46
3.3.2 Tensile properties	47
3.3.3 Creep properties	48
3.4 Conclusion	51
4. Hot cracking susceptibility tests for base metal	83
4.1 Introductory remarks	83
4.2 Materials	83
4.3 Experimental procedure	83
4.4 Results and discussion	85
4.5 Conclusion	89
5. Concluding remarks	114
Acknowledgements	115
References	116
Appendix Diffusion data of boron and carbon in metals	118

1. 概 要

日本原子力研究所が平成元年度から建設を開始する予定の高温工学試験研究炉は原子炉出口温度が950°Cと極めて高いほか、冷却材としてヘリウムガスを使用する等従来の原子炉システムにはない特異性を有している^{(1)～(4)}。このため、同炉の高温部構造材料として、ASTMの規格で定められているハステロイXの化学組成のうちCo含有量を規格値以下にし、Mn, Si, Ti, Alの成分範囲を調整することにより、原子炉系及びヘリウム冷却系との適合性を改良したハステロイXRが開発された⁽⁵⁾。本材料についてはその後さらに特性向上要求に応えるべくハステロイXRの化学組成範囲内で硼素(B)含有量を調整することにより高温強度特性、特にクリープ強度の改良を図ったハステロイXR-II^{※1}が開発され現在に至っている^{(6), (7)}。これらハステロイX系材料に対する実機を想定した高温溶接構造物としての健全性ないしは信頼性評価は原子炉の建設に直面している現在の段階では焦眉の急であると言えよう。

「発電用原子力設備に関する構造等の技術基準（告示）」所謂通産省告示第501号⁽⁸⁾などを参考して当面達成すべき溶接部に要求される性能としては①ハステロイXRの溶接部の有すべき強度は他の材料の溶接部と同様に母材と同等以上とするのが妥当である。②ハステロイXRの溶接部のクリープデータ、使用実績等が少ない現状では、ハステロイXRの破断モードが変る2000～3000時間程度以上の長時間側のクリープ強度について、母材と同等以上であることを確認する等が考えられる。しかしながら、これまでのハステロイX系合金についての溶接性に関する試験研究では母材に比較して溶接部のクリープ強度の低下の著しいこと等がしばしば指摘されており、上述の要求事項を必ずしも満足出来ない状況にあった^{(9)～(14)}。

本研究はハステロイX系材料の中でもハステロイXRより高温強度特性の優れているハステロイXR-IIを対象に溶接部について母材と同等以上のクリープ強度を得ること及び溶接割れ感受性の低減を図ることを目標とした溶加材を開発することを目的としている。溶加材の開発研究の全期を通じて、溶接性及びクリープ試験データの重回帰分析結果に基づいて合金設計を行った試作材ならびにハステロイXR-IIの化学組成を基本にB含有量を調整した共材の2系列の溶加材を溶製し、一連の特性評価試験を行った。第1期試験ではこれら2系列の材料を試作し、溶加材の製造性、溶接性及び高温強度特性について検討した。しかしながら、この段階においていずれの溶加材ともクリープ特性に影響の大きいB等が目標組成からはずれていることが明らかとなった。その主な原因是溶加材の製造工程（熱処理工程及び線引工程）の製造条件に起因してこれらの元素含有量が変動するためであると結論された。このため第2期試験では溶加材の製造工程の最適化を図ることによって目標とする組成範囲内の溶加材の再試作を行い諸試験に供した。一方、ハステロイXR母材について高温割れ感受性に及ぼすBの影響を明らかにし、その最適B量を求

※1 ハステロイXRの化学組成のうちB量については100 ppm以下と規定している。本報告書では便宜的に高B量（目標50 ppm程度）のものをハステロイXR-IIとし、低B量（目標10 ppm以下程度）のものをハステロイXRとして区別して取扱うこととする。

めるための評価試験も行った。

以下にこれらの研究結果を解析して得られた成果を要約して述べる。

- 1) 溶接性については、割れ感受性加速試験（フィスコ割れ試験）においてクレーター割れの発生が一部に認められたものの、実用上問題となる程度ではなかった。また、曲げ試験等の溶接性評価結果はいづれの溶接条件下でも良好であった。
- 2) 溶接部の引張性質のうち強度については母材と同程度以上であり、高温延性については著しい改善が認められ、全てが30%以上の破断伸びを有しており、しかも高温における絞りについては母材と同等以上であった。
- 3) 2000時間程度のクリープ破断試験の結果では、溶接部のクリープ強度はハスティロイXR母材のそれと同等以上であった。特に合金設計により作製した溶加材では溶接条件によらず安定したクリープ特性を示した。
- 4) ハスティロイXR合金母材の溶接割れ性について拘束割れ試験（バレストレイン試験）を行い、Bが50 ppm程度以下では母材の高温割れ感受性は低く、実用上問題はない判断した。
- 5) 高温工学試験研究炉のヘリウム冷却系への起用が予定されているハスティロイXRの溶接部に要求される諸性能を満足する可能性が極めて高い溶加材を開発した。

なお、これら一連の研究はそれぞれの分野において特色を有する三菱金属(株)、日本ウェルディングロッド(株)、(株)富士電機総合研究所及び日本原子力研究所の4つの研究機関の協力のもとに実施した。

2. 第1期溶加材開発

2.1 まえがき

ハステロイ X の規格組成範囲内において重回帰分析結果に基づいて合金設計を行った組成 (A 案) 及びハステロイ X R - II の化学組成を基本に B 量を調整した組成 (B 案) の溶加材を試作した。これらの試作過程において製造性を検討するとともに、ハステロイ X R - II の母材を用いてこれら 2 系列の溶加材の溶接性及び高温強度特性などの評価を行った。

2.2 溶加材の合金設計

高温工学試験研究炉の高温部構造用の耐熱合金として開発されたハステロイ X R の溶接部に要求される性能としては、特に、800～1000 °C の高温領域で使用されるためクリープ特性が優れていること、また、中間熱交換器の厚板溶接があるため耐溶接割れ性が優れていることなどが要求される。

本合金を溶接する場合には主に TIG 溶接が考えられており、これらの溶接継手の高温強度について多くの研究がなされている^{(6), (15)～(18)}。

これらの研究の中でも、TIG 溶接継手のクリープ強度が母材より弱い結果が報告されており、溶接金属のクリープ特性の一層の改良が必要であると指摘されている。

本研究の溶加材の合金組成の選定に当っては、まず基本組成を Table 2.1 に示す AMS⁽¹⁹⁾, AWS⁽²⁰⁾, JIS⁽²¹⁾ の規格を参考にした。

本研究では、ハステロイ X R - II 母材と同程度のクリープ強度を有すると考えられる 2 種類 (A 案, B 案) の合金を試作した。A 案は、従来の試験データ^{(22)～(24)} から化学組成とクリープ特性及び溶接割れとの関係を重回帰分析し、その結果溶接性を害することなく、最もクリープ特性の良好となる化学組成を決定した。B 案は合金の製造性を考慮して母材と同一の組成であるが、溶接により B が減少することが考えられるのでやや高めとした。

以下 A 案についての合金設計について述べる。

JIS の合金成分の内、主成分と見られる C, Si, Cr, Mo, W, Fe 及び Cu については、重回帰分析の結果、影響が少なかったので規格どおりとした、ただ主成分元素の Co についてのみ、母材組成に合せて含有量を減らし、また、高温クリープ特性を改善する元素として B を添加した。

次にワイヤーに含まれる各種元素の含有量とクリープ破断時間との関係を試験温度 900 °C, 応力 4.5 kgf/mm² の条件で求めた線図を Fig. 2.1.2.2 及び Fig. 2.5～2.11 に示した。

なお、これらの各図には元素含有量 (X) とクリープ破断時間 (Y) が $Y = AX + B$ なる関係をもつとして求めた相関係数を付記した。

各元素の最適な含有量については以下のとおりである。

Co については Fig. 2.1 に示すように含有量の増加とともにクリープ破断時間は短くなる傾向

を示した。また、相関係数が -0.0816 と小さいので、ほとんど影響を及ぼさない。

しかし、高温工学試験研究炉用としてこの合金を使用する場合には Co の放射化を考慮して、JIS の Co 范囲である 0.5 ~ 2.5 % をハステロイ XR 母材組成の 0.5 % 以下とした。

B については Fig. 2.2 に示すように含有量の増加とともにクリープ破断時間は長くなる傾向を示した。また、相関係数が 0.5139 と大きく B の添加は高温クリープ強度の改善に最も有効な元素である。

しかし、合金元素の選定に当ってはクリープ特性及び溶接性の両者を考慮して合金設計しなければならない。

Fig. 2.3 に溶接継手の曲げ試験結果⁽²³⁾ を示したが $0.05 \text{ Zr} + 0.39 \text{ B} + 0.11 \text{ P} + 0.004 \text{ S} \leq 33 \text{ ppm}$ と云う関係を満足すれば溶接割れは生じないことが確かめられている。

これらの結果から B については、曲げ性能及び溶接割れ性も考慮して 40 ~ 80 ppm の範囲とした。最低値 40 ppm は既報⁽⁶⁾ から高温強度を考慮して決定し、最大値 80 ppm は上記の式から溶接割れを考慮して決定した。

Mn については Fig. 2.4 に示すように含有量の増加とともにクリープ破断時間は短くなる傾向を示した。また、相関係数も -0.7059 と大きい。Mn は耐酸化性に寄与する元素であるが多過ぎるとクリープ特性を低下させるため、このことを重視して 0.3 ~ 0.7 % の範囲とした。

P については Fig. 2.5 に示すように含有量の増加とともにクリープ破断時間が長くなる傾向を示した。また、相関係数も 0.5197 と大きく P 含有によってクリープ強度の改善が望めるが、反面 Fig. 2.3 に示すように P 含有量が多過ぎると溶接継手の曲げ延性が劣化するので 0.01 % 以下とした。

S については Fig. 2.6 に示すように含有量の増加とともにクリープ破断時間は短くなる傾向を示した。また、相関係数も -0.4281 と大きく S は少ない方が望ましく Fig. 2.3 に示した溶接継手の曲げ延性でも極力低く抑えることが望ましいので 0.01 % 以下にした。

Aℓ については Fig. 2.7 に示すように含有量の増加とともにクリープ破断時間は短くなる傾向を示した。また、相関係数は -0.2990 で Aℓ は少ない方が良いが Fig. 2.3 に示すように溶接継手の曲げ延性に対しては、Aℓ はある程度添加した方が良好なので 0.05 ~ 0.09 % の範囲とした。

Ti については Fig. 2.8 に示すように含有量の増加とともにクリープ破断時間は長くなる傾向を示した。また、相関係数も 0.4318 と大きく Ti 添加によってクリープ強度の改善が望めるが、Ti 含有量が多くなると内部酸化を受けると云う問題があるため Fig. 2.3 に示すように溶接継手の曲げ延性の向上にも寄与することから 0.005 ~ 0.015 % の範囲とした。

Mg については Fig. 2.9 に示すように含有量の増加とともにクリープ破断時間は短くなる傾向を示した。また、相関係数が -0.1477 と小さいのでほとんど影響を及ぼさない。

しかし、Fig. 2.3 に示した溶接継手の曲げ延性に対しては、Mg はある程度添加した方が良好なので 0.02 ~ 0.026 % の範囲とした。

O については Fig. 2.10 に示すように含有量の増加とともにクリープ破断時間は短くなる傾向を示した。また、相関係数は -0.4973 と大きく O は極力少ない方が望ましいので 50 ppm 以下とした。

N については Fig. 2.11 に示すように含有量の増加とともにクリープ破断時間は短くなる傾向を示した。また、相関係数も -0.7036 とかなり高いので N は極力少ない方が望ましいので 50 ppm

以下とした。以上の結果を各元素についてクリープ破断時間に対する相関係数及び割れ感受性に対する回帰係数としてまとめ Table 2.2 に示す。

以上の事を満足するため、溶解は真空溶解にて行った。Table 2.3 に A 案及び B 案の化学成分を示す。A 案については重回帰式により求めた 900 °C, 4.5 kgf/mm²におけるクリープ特性の予測値も示す。なお、B 案は組成範囲が重回帰式が有効な範囲から外れるものがあるので、予測値は求められなかった。

2.3 供試材料

(1) 溶接性試験用母材

溶接性試験用母材として、厚さ 15 mm のハステロイ X R - II 合金板を商用規模で製造した。

製造方法は、既報⁽⁶⁾と同じであり、VI (真空高周波誘導溶解) + ESR (エレクトロスラグ再溶解) の二重溶解で 2 ton インゴットを溶製し、熱間鍛造・熱間圧延により厚さ 15 mm の板とした。その後、最終熱処理を 1190 °C で実施し、試験に供した。

その分析結果及び試験成績表を、Table 2.4, Table 2.5 にそれぞれ示す。

分析結果では、主要成分、微量添加成分、不純物成分いずれの成分も規格を満足しており、B 量は、60 ppm であった。また、常温引張性質、クリープ破断性質、硬さ、結晶粒度も規格を十分満足しており、板の圧延方向による差異も小さく均質性も高い板が得られた。

(2) 溶接性試験用溶加材

主としてハステロイ X の B, Al, Ti, Mg, P 等の微量元素を調整した溶加材用改良提案合金 (A 案合金) 及びハステロイ X R - II 母材相当合金 (B 案合金) の溶加材の製造工程を Fig. 2.12 に示す。

真空溶解により溶製した、直径 120 × 高さ 250 (mm) の 20 kg インゴットを、直径 10 mm まで熱間鍛造・熱間圧延し、その後、中間焼鈍・冷間加工を繰り返し最終寸法として直径 1.6 mm の溶加材を製造し、溶接評価試験に供した。直径 5.5 mm までの加工は三菱金属(株)で、それ以降の加工は日本ウェルディングロッド(株)で実施した。

A 案、B 案合金のインゴット及び直径 1.6 mm 溶加材の分析結果を、目標成分範囲及び溶着金属のそれと併せて Table 2.6 に示す。直径 1.6 mm 溶加材の分析は、溶加材製造工程で変動する可能性のある B, P, O, N に限って実施した。C, Mn, Si, S, Cr, Co, Mo, W, Fe に関しては、A 案、B 案合金ともに目標成分範囲を満足した。B については、インゴットに比べ直径 1.6 mm 溶加材で A 案合金で 80 → 10 ppm, B 案合金で 60 → 21 ppm と著しく減少した。A 案合金における微量調整元素である Al, Ti, Mg, P のうち、Al は目標成分範囲を満足し、Ti は目標成分上限を僅かに超えていた。Mg 及び P は、インゴットの段階で目標値を下回った。また、直径 1.6 mm 溶加材の P は、インゴットに比べ増加した。O, N などのガス成分については、A 案、B 案合金とともにインゴットに比べ直径 1.6 mm 溶加材で、それぞれ、約 30 - 40, 50 - 60 ppm 増加した。

上記の B の低減や、O, N の増加は、線引加工工程で、材料表面手入れ不良のため大気中中間焼鈍の繰り返し数が、多かった等の理由によるものと判断され、従って、第 2 期試験では、中

間焼鈍温度や雰囲気の変更等により対処することとした。また、Mg, Pについては、真空溶解時の歩留りを設定し直すこととした。

(3) 引張及びクリープ試験片の溶接施行要領と試験片採取要領

試験片の溶接はTable 2.7に示す条件で溶接装置HST-40を使用して行った。第1期溶加材開発では、Table 2.7における(1)の条件でのみ行った。溶接金属の試験片を採取した開先形状をFig. 2.13に、溶接継手の試験片を採取したものについてはFig. 2.14に各々示す。

全部の試験片についてX線透過試験を行い、溶接欠陥の無いことを確認した後に試験に供した。

2.4 評価結果

2.4.1 溶接性

(1) 目的

供試溶加材にはクリープ特性を向上させるためにBが添加されており（実際には10-20 ppm程度しか添加されていなかった），さらにA案については同様の目的でPが若干多く添加されている。これらの元素はいずれも過度に添加すると溶接割れの原因となることが分かっている⁽²⁵⁾⁻⁽²⁸⁾。そこで本研究において試作した溶加材は化学成分と溶接割れとの関係の重回帰分析結果⁽²⁸⁾から、いずれの元素も溶接割れが発生しないと考えられる範囲内の添加量に抑えられているが、溶接性試験によってそれを確認する。

(2) 実験方法

母材は、ハステロイXR-IIを用い、溶接はTable 2.8に示す条件で全自動TIG溶接装置を用いて行った。割れ感受性加速試験（フィスコ割れ試験）については、溶接装置HELIWELDER-300を使用したが、その他の試験板の溶接には溶接装置HST-40を使用した。使用した開先形状をFig. 2.15に示す。溶接性の評価は、溶接材料と溶着金属との成分変化の調査、溶接継手の型曲げ試験、フィスコ割れ試験、硬さ試験及びミクロ組織試験により行った。

型曲げ試験はJIS Z 3122に準じて3号試験片(9.5t)を用い、表曲げ、裏曲げ及び側曲げ試験を行った。高温割れの評価としてはJIS Z 3155に準じてフィスコ割れ試験を行った。硬さ試験は測定ピッチは0.5 mmとし、測定位置は溶接部断面の板厚1/2tとした。ミクロ組織試験は10%シュウ酸の電解エッチを行い、観察位置は溶接部断面の板厚1/2tにおけるボンド部と溶接金属中央部とし、顕微鏡倍率100倍、400倍にて行った。

(3) 実験結果並びに考察

第2.3節のTable 2.6に溶接材料、溶着金属の化学成分を示す。溶着金属中の各元素の移行率はMg, Tiが減少傾向を示しているほかは、著しい低下は認められなかった。溶着金属中のBの移行率の低下も認められることはなく、分析誤差の範囲内であった。Table 2.9及びFig. 2.16に溶接継手の型曲げ試験結果を示す。なお、曲げ試験前に浸透深傷試験を行ったところ、割れ等の欠陥は全ての試験片について認められなかった。曲げ試験の結果、A案、B案共に著しい延性低下による割れの発生はなく、良好な曲げ性能を示した。フィスコ割れ試験結果をTable 2.10に示す。発生した割れはA案、B案共にクレータ割れにとどまり、ビード割れ

は発生しなかった。これは通常のハステロイ X とほぼ同程度の割れ感受性のものであり、特に耐高温割れ性に関しては、問題はなかった。硬さ試験結果を Fig. 2.17 に示す。溶接金属の硬さは A 案で HV 250 前後、B 案で HV 235 前後であった。また、溶接金属に比較して母材の方が若干硬さは低下する傾向を示した。ミクロ組織を Fig. 2.18 に示す。A 案、B 案共に異常は認められることではなく、良好なミクロ組織を呈していた。

(4) まとめ

A 案および B 案溶加材の溶接性の評価結果は以下のとおりである。

- 1) 溶接施行時には Mg, Ti を除いては B をはじめ他の元素含有量の減少は認められなかった。
- 2) 型曲げ試験結果は、良好であった。
- 3) フィスコ割れ試験でクレータ割れが一部に発生したが、これは通常のハステロイ X とほぼ同程度の割れ感受性のものであり実用上問題はなかった。
- 4) 硬さ試験結果では、異常は認められなかった。
- 5) ミクロ組織試験においては、異常は認められなかった。

2.4.2 引張性質

(1) 目的

ハステロイ X R-II について、A 案および B 案溶加材を用いた TIG 溶接を施し、これらの溶接部について引張性質に対する検討を行う。

(2) 実験方法

引張試験には GL = 30 mm, $\phi 6$ なる試験片を用いた。引張試験は島津製オートグラフ試験機を用い、試験方法は JIS Z 2241 及び JIS G 0567 に準拠して行った。試験温度は室温及び 900 °C とし、いづれも大気中にて行った。

(3) 実験結果及び考察

Table 2.11 に引張試験により得られた測定結果及び破断位置についてまとめた結果を示す。Fig. 2.19 に室温における 0.2 % 耐力及び引張強さの結果を示す。0.2 % 耐力については母材（試料 5 D）に比べて溶接部はいづれも高い値を示し、とりわけ試料 A (A 案合金溶接金属) が最も高い値を示した。一方、引張強さについては母材に比べて溶接部の方が高い値を示すことは 0.2 % 耐力の場合と同様であるが相対的にはそれらの差がいづれも少なくなっていた。Fig. 2.20 に室温における破断伸び及び絞りの結果を示す。破断伸びについては試料 A 及び試料 B (B 案合金溶接金属) ともに約 30 % 前後の値を有していた。また絞りについては試料 AJ (A 案合金溶接継手) 及び試料 BJ (B 案合金溶接継手) ともに 50 % 以上の値を示した。これらのことについて A 案合金及び B 案合金との間の有意差は認められなかった。Fig. 2.21 に 900 °C における 0.2 % 耐力及び引張強さの結果を示す。0.2 % 耐力及び引張強さともいづれの溶接部も母材とほぼ同程度であった。Fig. 2.22 に 900 °C における破断伸び及び絞りの結果を示す。破断伸びについては溶接部のうちでもとりわけ試料 AJ (A 案合金溶接継手) では低下が著しかった。しかしながら、絞りについてみると他の溶接部試料のそれと同程度であった。これら溶接部の高温延性についての合金間の有意差は認められなかった。Fig. 2.23 に室温における引張試験後の破断部の外観観察結果を示す。溶接継手材ではいづれも母材部において破断したこと

が明らかである。Fig. 2.24 に 900 °C における引張り試験後の破断部の外観観察結果を示す。溶接継手材では A 案合金及び B 案合金の両者とも溶接金属部において破断が観察された。また、試料 B (母材共金溶接金属) において著しいネッキングが見られることが特徴的である。

(4) まとめ

引張性質についての評価結果は以下のとおりである。

- 1) 引張強度についてはいづれの溶接部も室温及び 900 °C とも母材のそれと同程度かないしは若干上回っていた。
- 2) 溶接部の高温延性についての合金間の有意差は認められなかった。

2.4.3 クリープ性質

(1) 目的

A 案及び B 案溶加材を用いて TIG 溶接法によって得た溶接部について、溶接金属及び溶接継手のクリープ試験並びに母材ハステロイ X R - II のクリープ試験を行い、それらを比較検討することによって試作溶加材のクリープ特性を評価することを目的とする。

(2) 実験方法

・試験片

試験片の形状は Fig. 2.25 に示す。平行部の直径は 6 mm、長さ 30 mm で両ネジ部の内側間隔 (図の E で示した間隔) をマイクロメーターで測定し、伸びを算出した。試験片の種類は次に述べる 5 種類とした。溶接部からの試験片採取要領は Fig. 2.13 及び 2.14 に示すとおり、溶接線に平行な溶接金属から採取したものと、直角方向で母材と溶接金属を含んだ溶接継手の 2 種類とした。

試験片記号	溶 加 材	試験片採取方向
A	A案 最適化合金	溶接金属
AJ	A案 最適化合金	溶接継手
B	B案 母材 共金	溶接金属
BJ	B案 母材 共金	溶接継手
5J	母材長手方向	

・クリープ試験方法

クリープ試験にはマルチ型クリープ試験機を用いた。所定時間ごとに試験片を炉から引き出して、Fig. 2.25 の E 部を測定し、伸びを算出することによってクリープ曲線を求めた。

試験温度は 900 °C、応力は 4.7, 5.2 及び 6.0 kgf/mm² の 3 レベル、雰囲気は大気中とした。

(3) 実験結果

試験結果をまとめて、Table 2.12 に示す。また、各応力ごとのクリープ曲線を Fig. 2.26 ~ 2.28 に示す。A 案及び B 案溶加材については溶接金属及び継手共いづれのクリープ強度も母材に比べかなり弱い。それらのクリープ破断時間を母材に対する割合で示すとほぼ次のようになり

A案溶加材の方がより弱い傾向が認められた。

A案溶加材 最適化合金 (溶接金属) 20~60 %

A案溶加材 最適化合金 (溶接継手) 20 %

B案溶加材 母材共金 (溶接金属) 30~60 %

B案溶加材 母材共金 (溶接継手) 45~70 %

また、破断延性ではA案溶加材の方は破断伸び及び絞りとも10%以下であるのに対し、B案溶加材の溶接金属では破断伸び及び絞り共に20%以上あり、溶接金属の破断延性としてはかなり高い値を示している。ただ、B案の溶接継手では10%以下のものもあり、方向性が認められる。

Fig. 2.29は応力と破断時間の関係を示した図である。母材に比べて溶接金属や溶接継手のクリープ強度は弱く、特にA案溶加材は応力が低いところで母材との差が大きい。また、B案溶加材は溶接継手の方が溶接金属よりわずかに強かった。

Fig. 2.29にはハステロイ XRの応力一破断線図も示している。溶接部のクリープ強度が弱いといっても、ハステロイ XRの母材を十分上まわる強度が得られている。

Fig. 2.30は試験片の破断状況を示す。母材の伸びが大きいのは当然としても、B案の溶接金属(B-7, B-8, B-9)もよく伸びている。また、溶接継手(AJ及びBJ)はいずれも試験片平行部の中央の溶接金属部で破断しており、溶接金属が母材に比べ弱いことを示している。

応力 4.7 kgf/mm^2 の試験片について断面を光学顕微鏡による組織観察を行った。Fig. 2.31はA案溶加材溶接金属(A-3)の破断部断面である。柱状晶の一次粒界に沿って剥離するように破断している。Fig. 2.32はA案溶加材溶接継手(AJ-6)の破断部断面である。これも溶接金属と同じような破断形態を呈している。このように結晶の変形をほとんど伴わずに破断したため、破断延性が10%以下と低くなったものと思われる。Fig. 2.33はB案溶加材の溶接金属(B-9)の場合である。やはり柱状晶の一次粒界で破断しているが、一次粒界の形状が複雑であるため、単なる剥離ではなく結晶粒の変形を伴った破壊をしているので、破断延性が20%以上にも達したものと思われる。しかし、Fig. 2.34に示すB案の溶接継手(BJ-12)では直線的な一次粒界に沿って破断しているので、破断延性は10%以下になっている。このように破断延性は柱状晶の成長状況に大きく依存するようである。Fig. 2.35は母材の破断部断面組織である。粒界の3重点にポイドが形成し、それが成長して連なり破断にいたっており、結晶粒の変形も認められる。

(4) 考 察

今回の試験において、溶接金属及び継手のクリープ強度が母材に比べ弱かったのは次のように考えられる。

溶接金属の化学成分を分析した結果はTable 2.6に示されているが、A案溶加材を用いた溶接金属のB含有量は13 ppmで、B案の母材共金の場合は20 ppmであり、いずれも目標とした60 ppmよりかなり少なかった。これは2.3節で述べたように、既に溶加材の製造工程でBが減少し、線径1.6 mmの線材の段階でそれぞれ10及び21 ppmにまで減少していたためである。このように溶接金属中のB含有量が少なくなったため、母材よりクリープ強度が低下したのは当然で、なかでもA案の方がクリープ強度が低かったのは、B含有量がB案の半分しかなかったためと思われる。特に、B含有量が少ないと粒界強度が弱くなり、破断延性が低下するとい

われており^{(10), (29)}, B含有量が少ないA案の方が粒界が剥離するように破断し, 破断延性も小さくなっているのとよく対応している。

(5) まとめ

ハステロイXR-IIの母材と同等またはそれ以上のクリープ強度をもつ溶接継手を得る目的で, 2種類の溶加材を試作し, それらによるTIG溶接部のクリープ試験を実施した。得られた結果は次のとおりである。

- 1) 最適化合金設計をしたA案溶加材及びハステロイXR-IIの母材の共材であるB案溶加材ともにクリープ強度は母材ハステロイXR-IIよりかなり弱かった。
- 2) その理由は溶加材の製造過程で, Bが大幅に減少したため, Bの残留量の少ないA案溶加材の方がクリープ強度及び破断延性とも低かった。
- 3) 今回の溶接継手のクリープ強度でもBを10 ppm程度含有しているハステロイXRの母材よりは十分高い値であった。

2.5 まとめ

第1期試験により得られた結果を要約すると次のようにある。

- 1) 溶加材の両者につきB等についていづれも目標組成からは離れていることがわかった。
- 2) 溶加材の両者につき製造工程(熱処理工程及び線引工程)において脱B現象が起こることが明らかになった。
- 3) 溶接部の化学成分は溶加材のそれとほぼ近い値を示したことから, 溶接による成分変動は少ないと言える。
- 4) 溶接性については割れ感受性加速試験(フィスコ割れ試験)によりクレータ割れの発生が一部に認められたが, これは通常のハステロイXとほぼ同程度の割れ感受性であり実用上問題となる程度ではないと考えられる。この他の溶接性に関わる特性評価結果はいづれの溶接条件下でも良好であった。
- 5) 高温強度に関してはねらい通りの結果は得られなかった。このことは上記1)項及び2)項の事象と密接に関連していると考えられる。

Table 2.1 Chemical composition of filler metals for Hastelloy alloy X
specified by AMS, AWS and JIS

	Ni(%)	C	Mn	Si	P	S	Cr	Co	Mo	W	Fe	Ni	B	Al	Ti	Cu
AMS	max	0.15	1.00	1.00	0.40	0.030	23.00	2.50	10.00	1.00	20.00	REM	0.010	—	—	—
	min	0.05	—	—	—	—	20.50	0.50	8.00	0.20	17.00	REM	—	—	—	—
AWS	max	0.15	1.0	1.0	0.04	0.03	23.0	2.5	10.0	1.00	20.0	REM	—	—	—	0.50
	min	0.05	—	—	—	—	20.5	0.50	8.0	0.20	17.0	REM	—	—	—	—
JIS	max	0.15	1.0	1.0	0.040	0.030	23.0	2.5	10.0	1.0	20.0	REM	—	—	—	0.50
	min	0.05	—	—	—	—	20.5	0.50	8.0	0.20	17.0	REM	—	—	—	—

Table 2.3 Specification of filler metals and estimated value of creep strength

Alloy	C	Mn	Fe	P	S	Si	Cu	Ni	Co	Cr	Mo	W	B(ppm)	Mg	Al	Ti	D(ppm)	N(ppm)	*
A	Spec.	0.08	0.3	18.0	≤ 0.01	0.3	≤ 0.2	REM.	≤ 0.05	20.5	8.0	0.2	40	0.02	0.05	0.005	≤ 50	W.M.	Joint
	Spec.	0.13	0.7	19.0	≤ 0.04	0.9	≤ 0.3	REM.	≤ 0.25	21.5	9.5	0.6	80	0.026	0.09	0.015	≤ 50	2758	2213
	Spec.	0.05	0.75	17.00	≤ 0.04	0.25	≤ 0.50	REM.	≤ 2.50	20.50	8.00	0.20	30	-	≤ 0.05	≤ 0.03	-	-	-
B	Spec.	0.15	1.00	20.00	≤ 0.04	0.50	≤ 0.3	REM.	≤ 0.25	23.00	10.00	1.00	70	-	≤ 0.05	≤ 0.03	-	-	-

*Estimated value of creep rupture
time at 900°C 4.5kgf/mm²

Table 2.2 Effect of alloying elements on crack susceptibility and creep rupture time

Element	Multiple regression coefficient on crack susceptibility※	Correlation coefficient on creep rupture time※※
Zr	(+)0.05	-
B	(+)0.39	(+)0.5139
P	(+)0.11	(+)0.5197
S	(+)0.004	(-)0.4281
Cu	(-)0.44	-
Mg	(-)0.15	(-)0.1477
Ti	(-)0.026	(+)0.4318
Al	(-)0.005	(-)0.2990
Co	-	(-)0.0816
Mn	-	(-)0.7095
O	-	(-)0.4973
N	-	(-)0.7036

※ (+); Increasing crack susceptibility, (-); Decreasing crack susceptibility
 ※※ (+); Increasing creep rupture time, (-); Decreasing creep rupture time

Table 2.4 Check analysis results of chemical composition of Hastelloy XR-II plate for the weldability tests. (ch.No.6-537)

(wt. %)								
C	Mn	Si	P	S	Cr	Co	Mo	W
0.07	0.94	0.34	<0.001	<0.001	21.89	0.02	9.05	0.47

Fe	Ni	B	Al	Ti	Cu	Mg	O	N
18.58	REM.	0.006	0.02	0.01	—	—	—	0.009

Table 2.5 Inspection results of XR-II 15mm thickness plate
for the weldability tests. (ch.No.6-537)

1) Tensile Property at RT

<u>Location</u>	<u>UTS</u> (kg/mm ²)	<u>0.2%YS</u> (kg/mm ²)	<u>Elongation</u> (%)
T	72.4	38.0	56
L	72.2	38.0	56
Spec.	66.8	24.6	40

2) Hardness & Grain size

<u>Location</u>	<u>HRB</u>	<u>Grain Size</u> (ASTM No.)
T	89	3.0
L	—	3.0
Spec.	—	< 5

3) Creep rupture property (900 °C×5, 2kg/mm²)

<u>Location</u>	<u>Life(h)</u>
T	1509
L	1295

Table 2.6 Chemical composition of alloy A and B for welding of Hastelloy XR-II and their weld metals

Alloy	C	Mn	Si	P	S	Cr	Co	Mo	W	Fe	Ni	B (ppm)	Al	Ti	Cu	Mg	O (ppm)	N (ppm)	(wt. %)
Spec.	0.08-0.13	0.3-0.7	0.3-0.9	≤0.01	≤0.01	20.5-21.5	≤0.05	8.0-9.5	0.2-0.6	18.0-19.0	REM.	40-80	0.05-0.09	0.005-0.015	≤0.2	0.02-0.026	≤50	≤50	
Aim point	0.11	0.5	0.6	0.004	0.001	21.0	-	8.7	0.4	18.5	REM.	60	0.07	0.01	0.005	0.023	4	20	
As Cast	0.1	0.49	0.58	0.001	0.001	20.7	<0.05	8.36	0.36	19.1	REM.	80	0.08	0.017	<0.01	<0.01	20	20	
Φ1.6Wire	-	-	0.005	-	-	-	-	-	-	10	-	-	-	-	-	55	72		
Depo.	0.091	0.53	0.53	0.01	0.001	20.37	0.01	8.41	0.43	18.52	REM.	13	0.076	0.000	0.03	<0.001	42	100	
Spec.	0.05-0.15	0.75-1.00	0.25-0.50	≤0.04	≤0.03	20.50-23.00	≤2.50	8.00-10.00	0.20-1.00	17.00-20.00	REM.	30-70	≤0.05	≤0.03	≤0.50	-	-	-	
As Cast	0.08	0.94	0.31	<0.001	<0.001	21.91	0.03	9.16	0.50	18.07	REM.	60	0.04	<0.01	<0.05	-	20	20	
Φ1.6Wire	-	-	0.001	-	-	-	-	-	-	21	-	-	-	-	-	52	82		
Depo.	0.068	0.86	0.31	0.007	0.001	21.85	0.01	9.15	0.46	18.05	REM.	20	0.050	0.000	0.04	0.002	58	124	

Table 2.7 Welding condition

No.	Welding equipment	Dia. of wire	Peak current(A)	Base current(A)	Wire feed rate (mm/min.)	Arc voltage (V)	Travel speed (mm/min.)	Ar flow rate (l/min.)
(1)	HST-40	1.6	270	250	790	10	50-100	Torch 15-20, after 15-20
(2)	HST-40	1.6	170	150	590	8.7	50-100	Torch 15-20, after 15-20

Table 2.8 Welding condition

Welding equipment	Dia. of wire	Welding current (A)	Peak current (A)	Base current (A)	Wire feed rate (mm/min.)	Arc voltage (V)	Travel speed (mm/min.)	Ar flow rate(l/min.)
HST-40	1.6	-	270	250	600	9-11	50-100	Torch 15-20, after 15-20
HELIWELDER -300	1.6	260	-	-	600	9-11	50-100	Torch 15-20, after 15-20

Table 2.9 Result of guided bend test
on welded joint
(Crack length(mm)*number)

	Face		Root		Side	
	TP.1	TP.2	TP.1	TP.2	TP.1	TP.2
A	Good	Good	Good	0.5*1 1.0*1	0.5*1	0.5*1
B	Good	Good	Good	2.0*1	Good	Good

Table 2.10 Result of FISCO cracking test

Repeat no.		1	2	3	4	Total	Crack ratio (%)	Travel speed (mm/min.)
A	Length of weld(mm)	56.0	57.1	50.0	-	163.1	-	130
	Length of crack(mm)	*	*	*	-	45.6	28.0	
	Length of weld(mm)	63.6	53.3	59.6	-	176.5	-	130
	Length of crack(mm)	13.8	13.8	12.8	-	40.4	22.9	
B	Length of weld(mm)	60.8	49.5	42.7	-	153.0	-	130
	Length of crack(mm)	*	*	*	-	36.9	24.1	
	Length of weld(mm)	54.0	56.2	51.4	-	161.6	-	130
	Length of crack(mm)	*	*	*	-	38.1	24.1	

* Crack in crater

Table 2.11 Results of tensile properties at room temperature and 900C

Heat		Test Temp (°C)	0.2%P.S (kg/mm ²)	UTS (kg/mm ²)	Total Elongation (%)	Reduction in Area (%)	Fracture Location
A	X 1	R T	44.4	68.9	29.3	30.9	A
	X 2	R T	45.9	71.8	27.8	30.0	B
	\bar{X}		45.2	70.4	28.6	30.5	
A J	X 1	R T	39.8	66.0	36.8	58.0	Base metal
	X 2	R T	39.5	66.1	40.5	58.3	"
	\bar{X}		39.7	66.0	38.7	58.1	
B	X 1	R T	39.7	66.8	31.0	28.2	B
	X 2	R T	41.4	66.4	33.0	42.3	A
	\bar{X}		40.5	66.6	32.0	35.3	
B J	X 1	R T	38.1	65.4	40.2	55.8	Base metal
	X 2	R T	38.4	65.4	40.5	60.1	"
	\bar{X}		38.3	65.4	40.3	57.9	
5 D	X 1	R T	29.3	63.3	58.8	63.2	A
	X 2	R T	29.6	63.3	57.5	60.8	A
	\bar{X}		29.5	63.3	58.2	62.0	
A	X 1	900	12.5	18.3	54.0	48.7	B
	X 2	900	13.6	19.5	38.8	48.6	A
	\bar{X}		13.1	18.9	46.4	48.7	
A J	X 1	900	13.9	19.4	10.5	43.8	Weld metal
	X 2	900	13.5	19.6	26.3	54.9	"
	\bar{X}		13.7	19.5	18.4	49.3	
B	X 1	900	13.5	19.6	41.2	64.0	A
	X 2	900	12.7	19.7	59.0	65.0	A
	\bar{X}		13.1	19.7	50.1	64.5	
B J	X 1	900	13.8	20.1	54.0	52.6	Weld metal
	X 2	900	14.0	20.0	63.0	41.6	"
	\bar{X}		13.9	20.1	58.5	47.1	
5 D	X 1	900	12.7	19.8	89.8	86.7	B
	X 2	900	12.8	19.7	96.5	83.7	B
	\bar{X}		12.8	19.8	93.2	85.2	

A : Alloy" A ", Weld metal

A J : Alloy" A ", Welded joint

B : Alloy" B ", Weld metal

B J : Alloy" B ", Welded joint

5 D : , Base metal

Table 2.12 Results of creep tests for Hastelloy XR-II at 900°C in air
(first trial)

Specimen No.	Applied Stress (kg/mm ²)	Rupture Time (h)	Elongation (%)	Reduction Area (%)	Failed position
A - 1	5. 2	291.9	8.0	6.6	
A - 2	6. 0	160.3	6.8	12.9	
A - 3	4. 7	279.2	4.6	3.3	
A J - 4	5. 2	210.0	9.1	9.8	WM
A J - 5	6. 0	57.1	5.7	19.0	WM
A J - 6	4. 7	302.5	4.5	4.9	WM
B - 7	5. 2	298.1	25.1	27.8	
B - 8	6. 0	165.1	21.1	27.8	
B - 9	4. 7	635.8	23.1	24.9	
B J - 10	5. 2	411.7	9.7	22.0	WM
B J - 11	6. 0	183.5	17.0	33.3	WM
B J - 12	4. 7	827.2	8.8	9.8	WM
5 F - 13	5. 2	893.2	57.7	48.7	
5 F - 14	6. 0	261.6	66.7	64.0	
5 F - 15	4. 7	1449.8	42.2	43.7	

Specimen notation

A : Filler wire A Weld metal
 A J : Filler wire A Welded joint
 B : Filler wire B Weld metal
 B J : Filler wire B Welded joint
 5 F : Hastelloy XR-II base metal

Failed position

WM : Weld metal

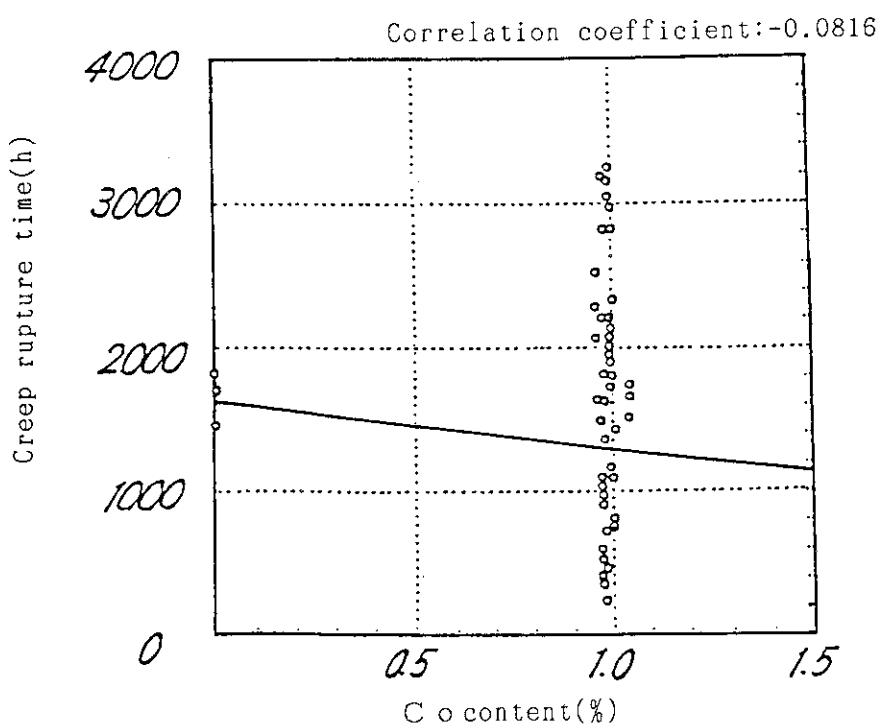


Fig. 2.1 Relationship between creep rupture time and Co content in filler metals

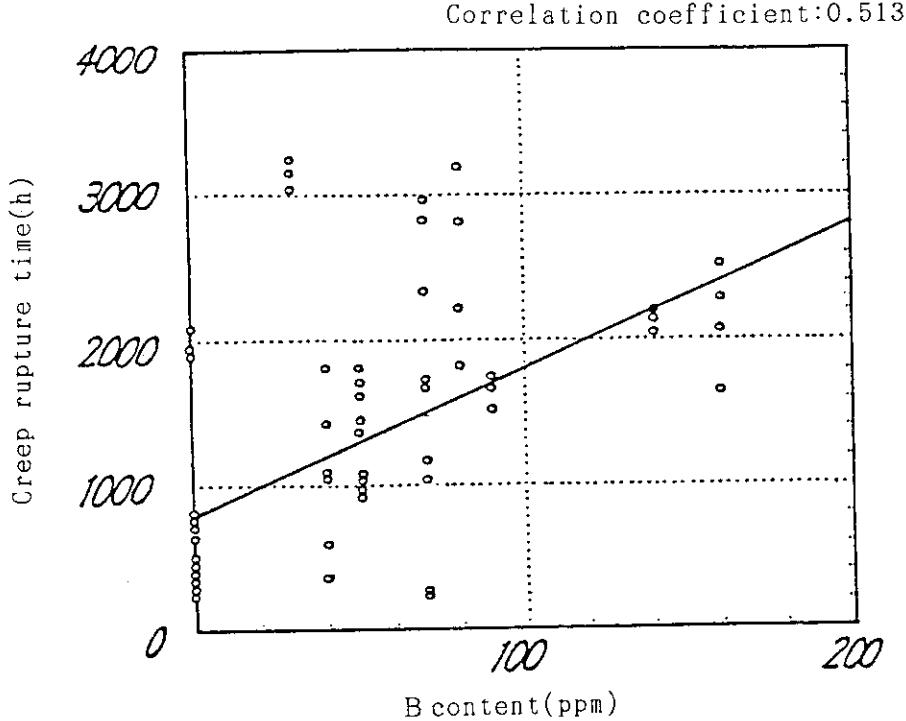


Fig. 2.2 Relationship between creep rtpure time and B content in filler metals

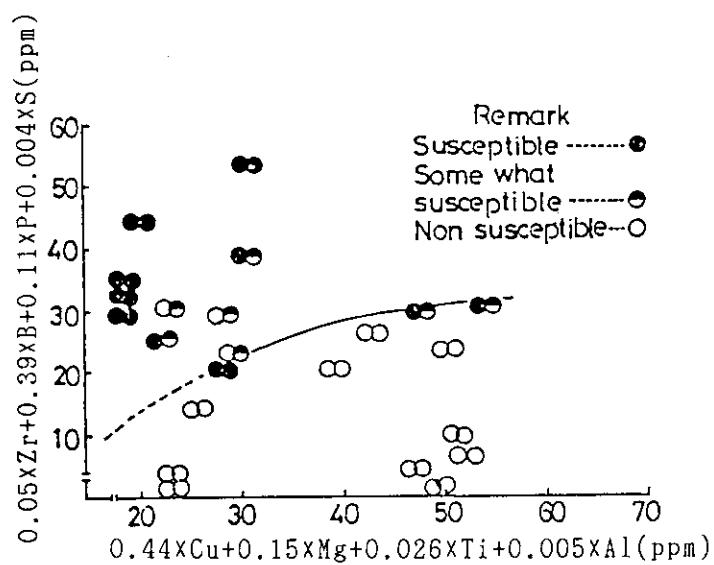


Fig. 2.3 Effect of minor elements on cracking susceptibility by the fissures bend test

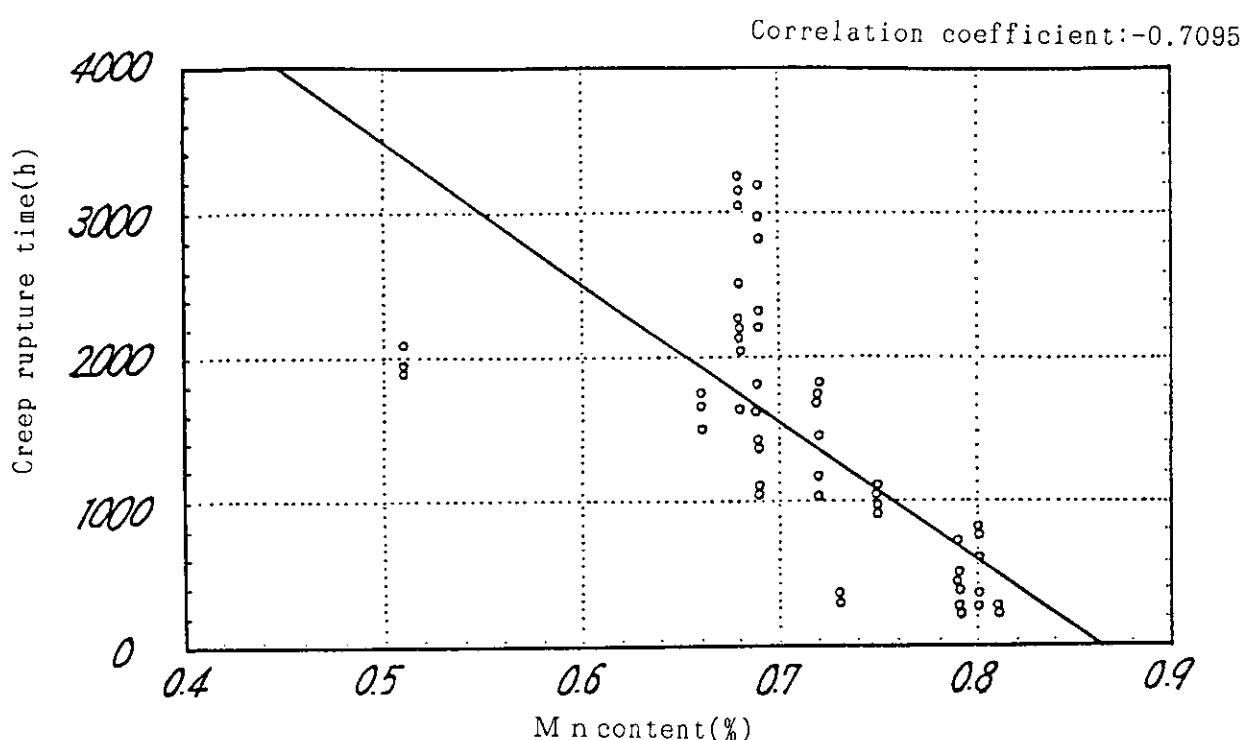


Fig. 2.4 Relationship between creep rupture time and Mn content in filler metals

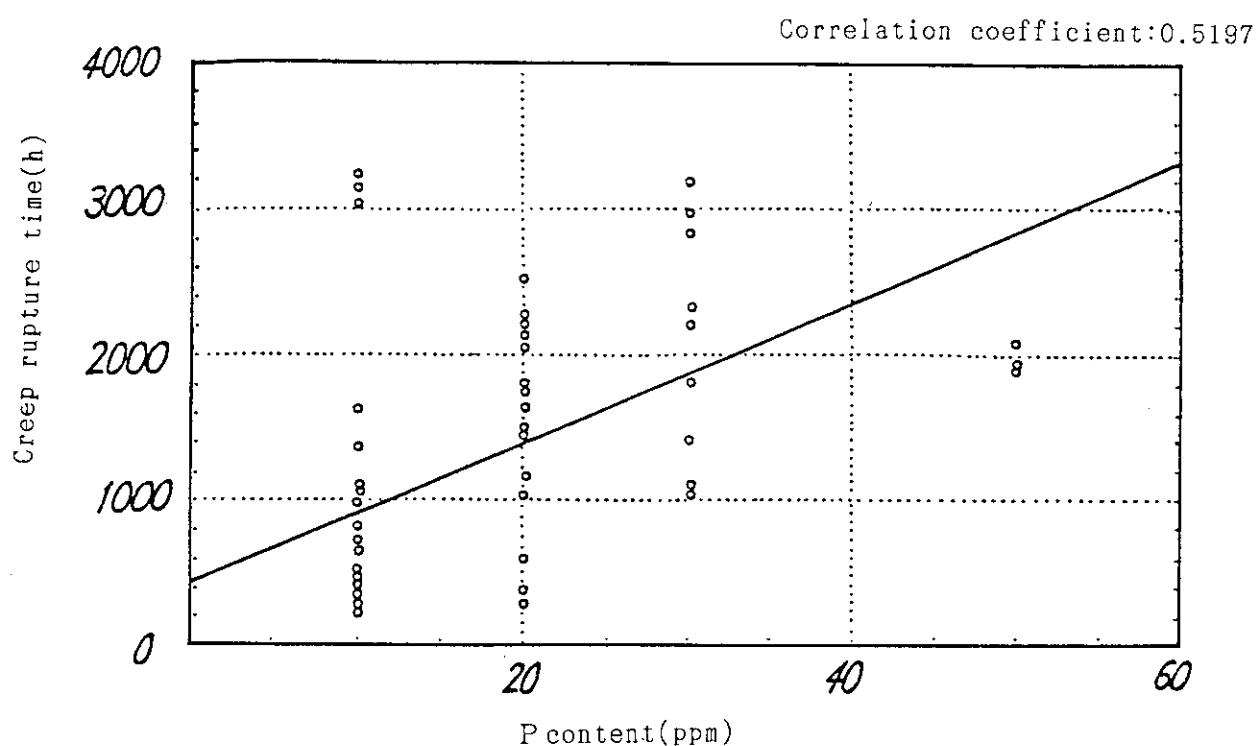


Fig. 2.5 Relationship between creep rupture time and P content in filler metals

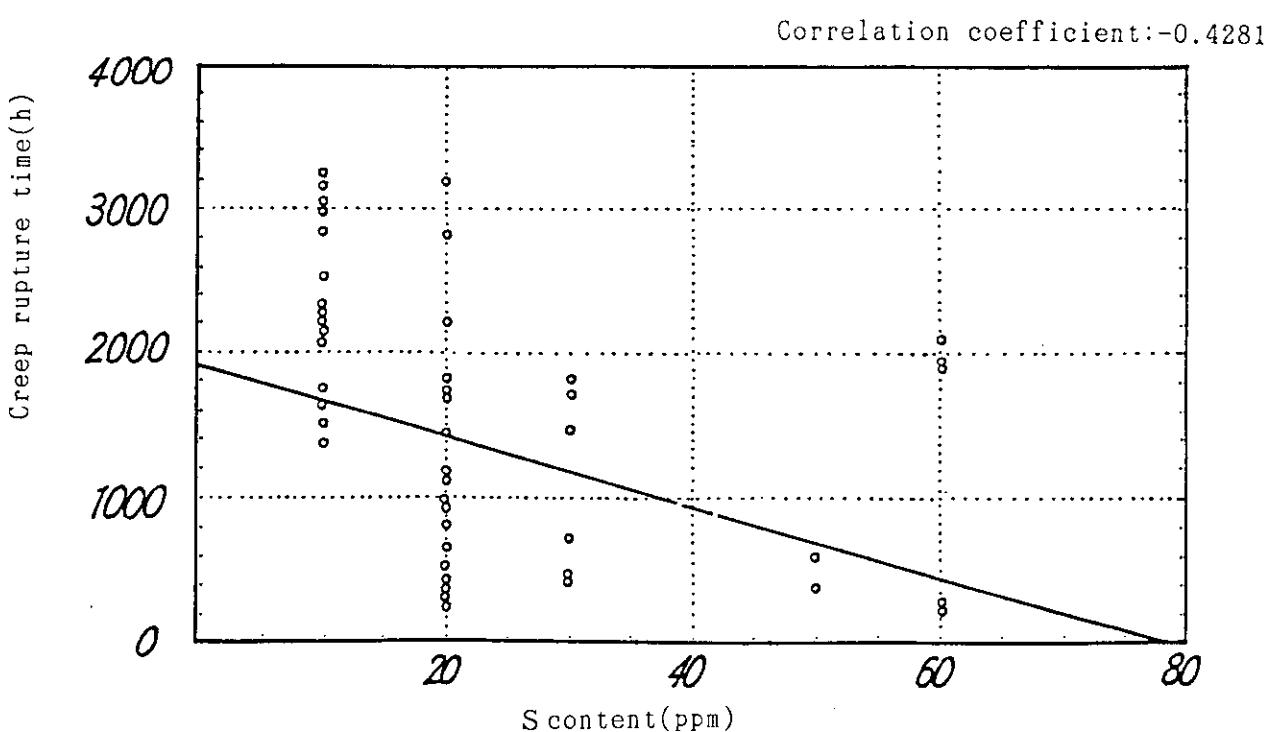


Fig. 2.6 Relationship between creep rupture time and S content in filler metals

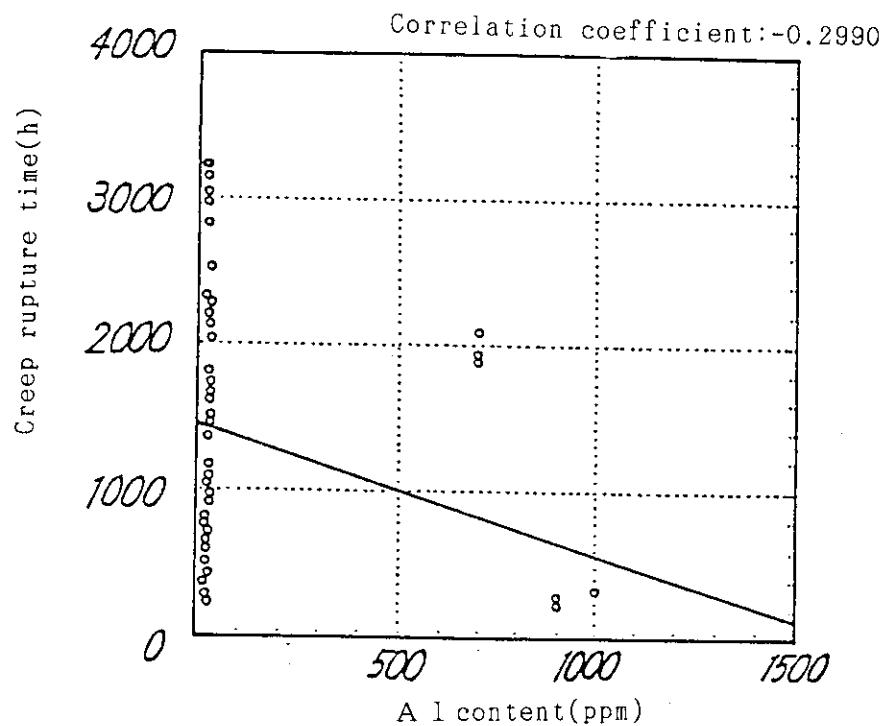


Fig. 2.7 Relationship between creep rupture time and Al content in filler metals

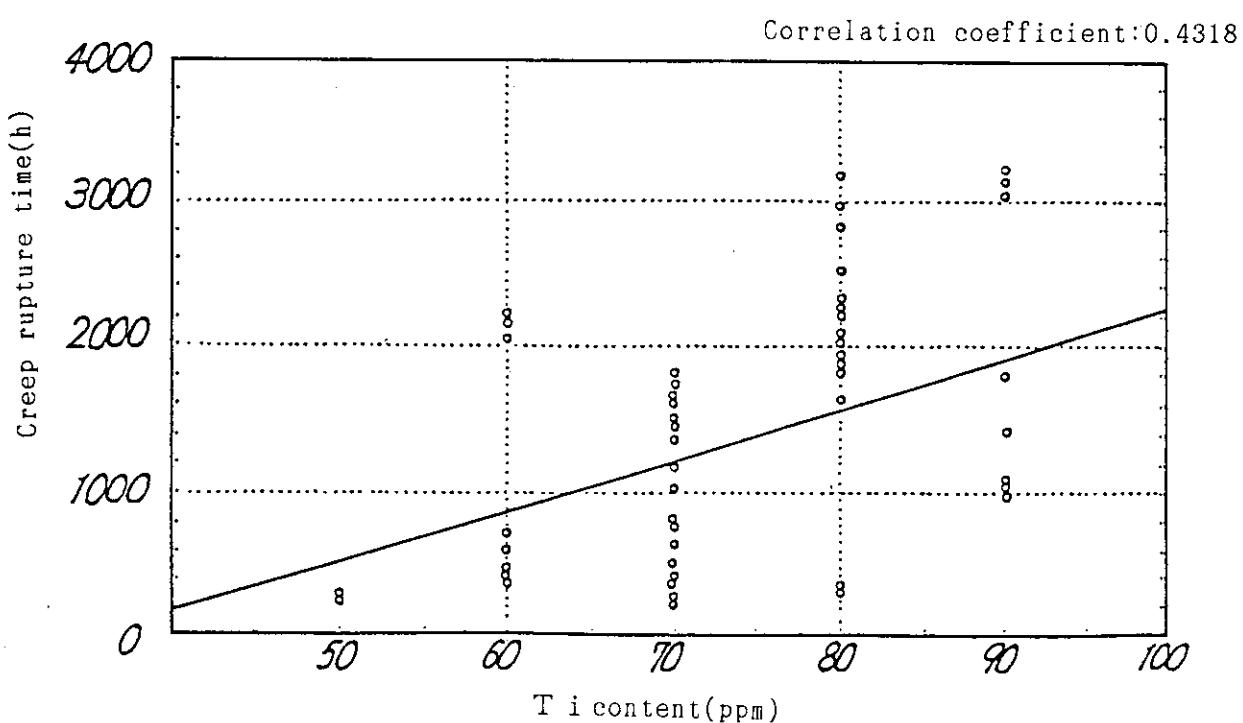


Fig. 2.8 Relationship between creep rupture time and Ti content in filler metals

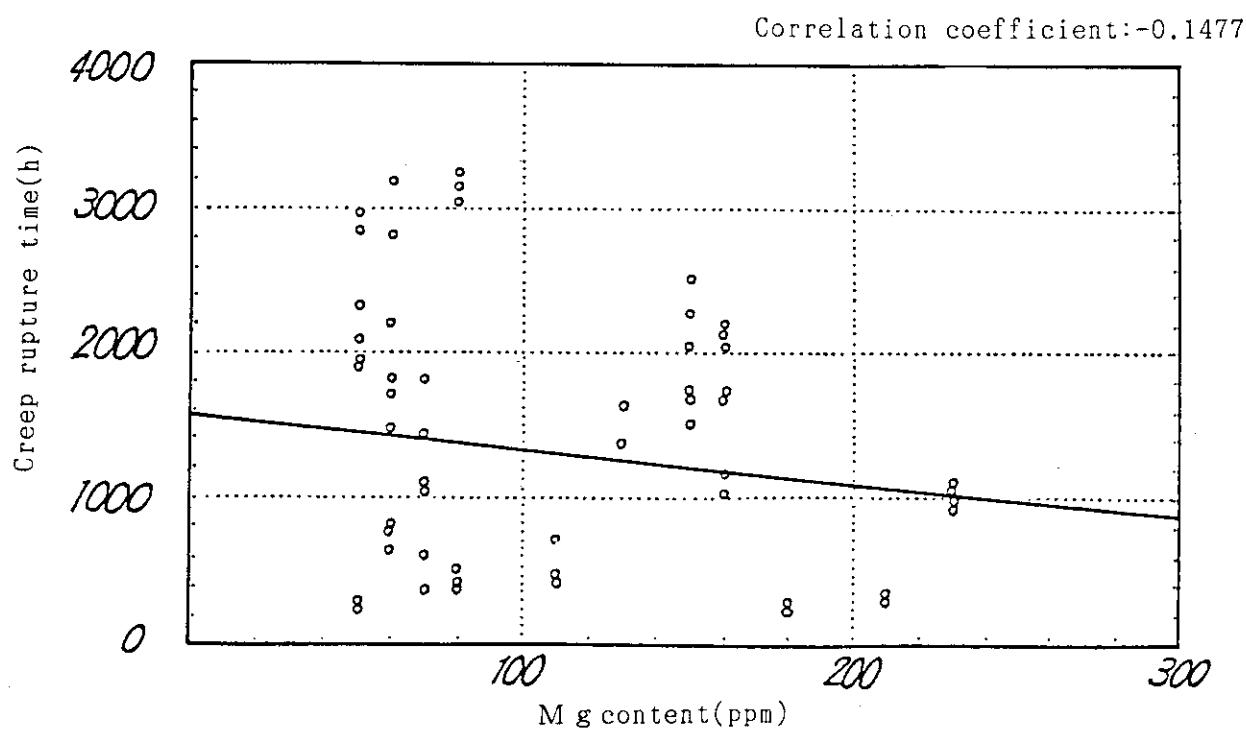


Fig. 2.9 Relationship between creep rupture time and Mg content in filler metals

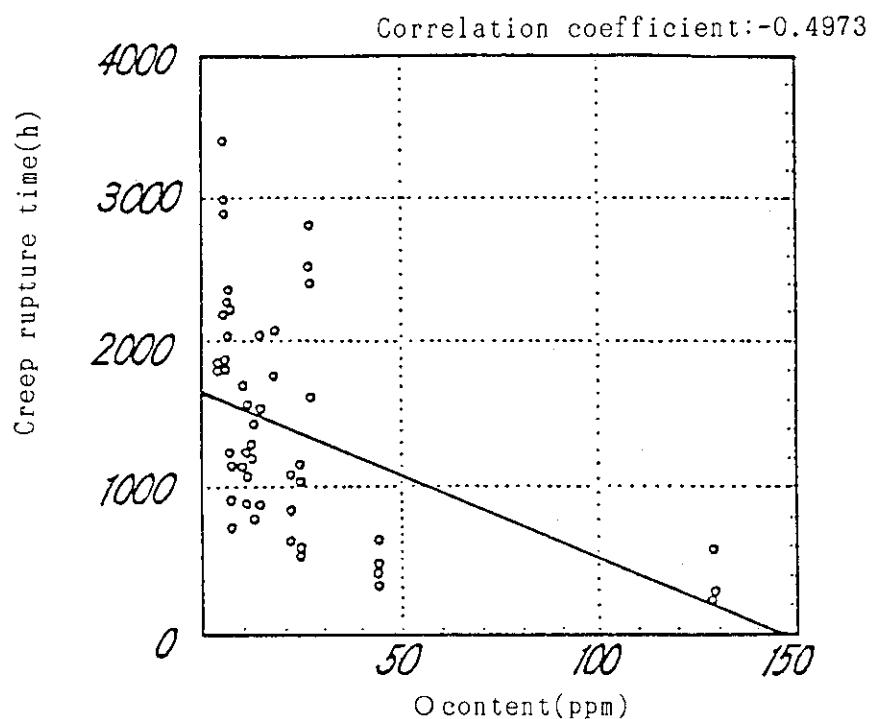


Fig. 2.10 Relationship between creep rupture time and O content in filler metals

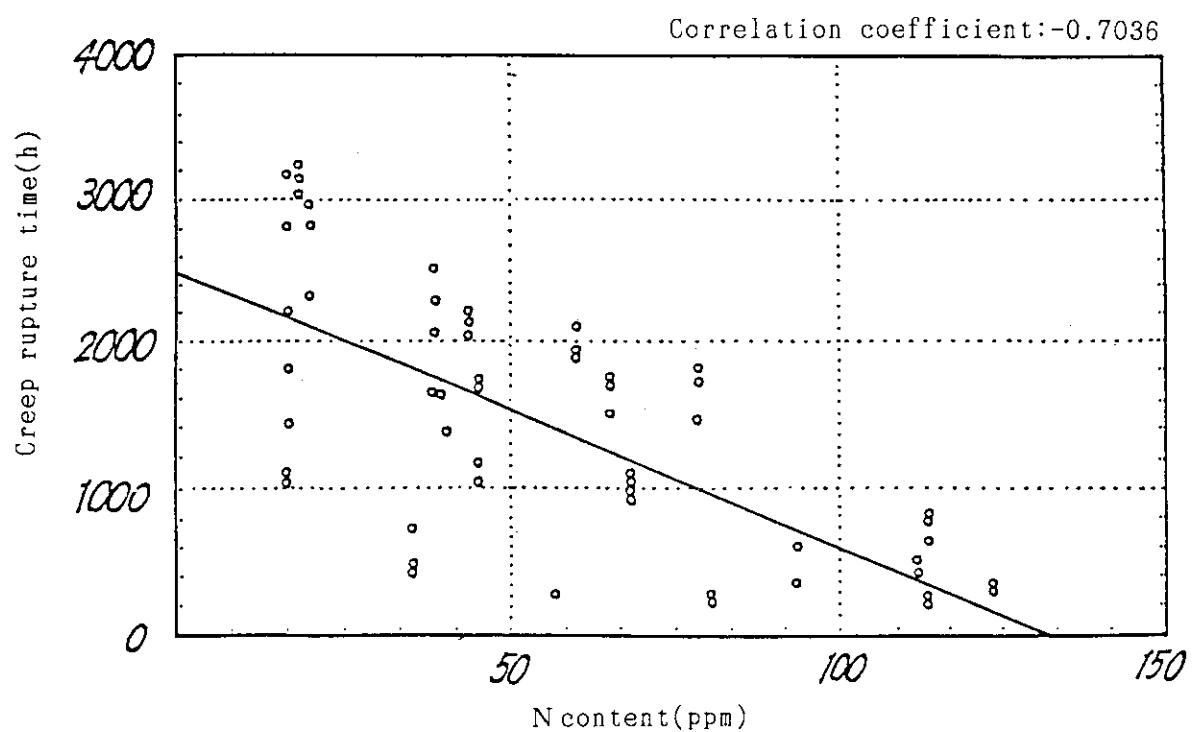


Fig. 2.11 Relationship between creep rupture time and N content in filler metals

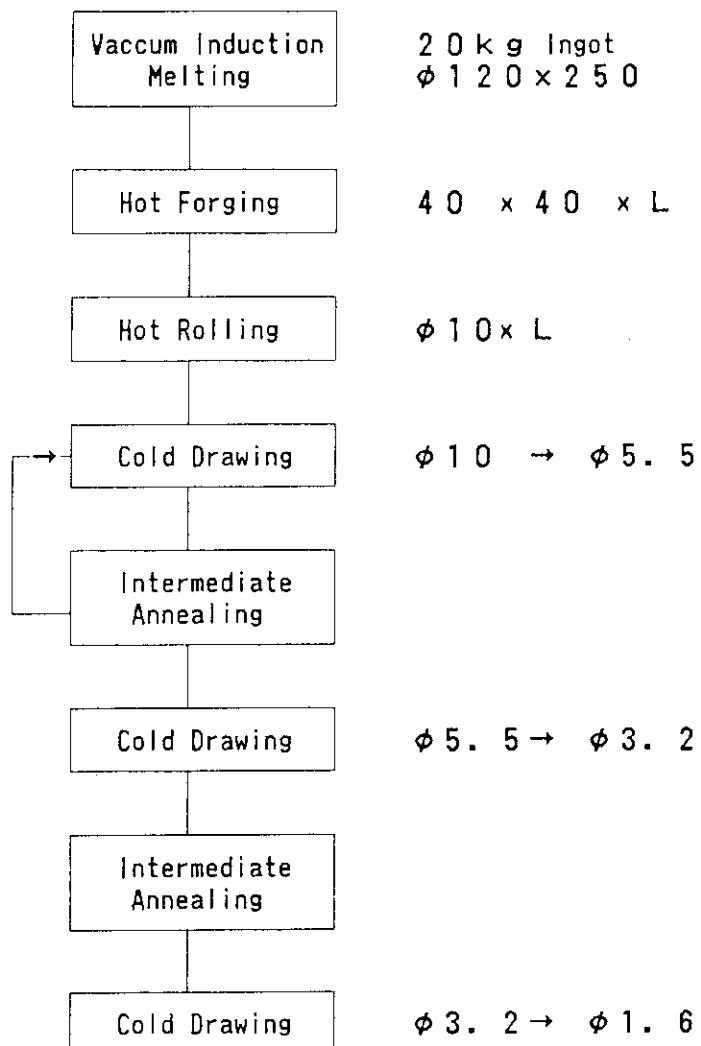


Fig. 2.12 Production flow diagram of filler metals of alloys A and B for Hastelloy XR-II

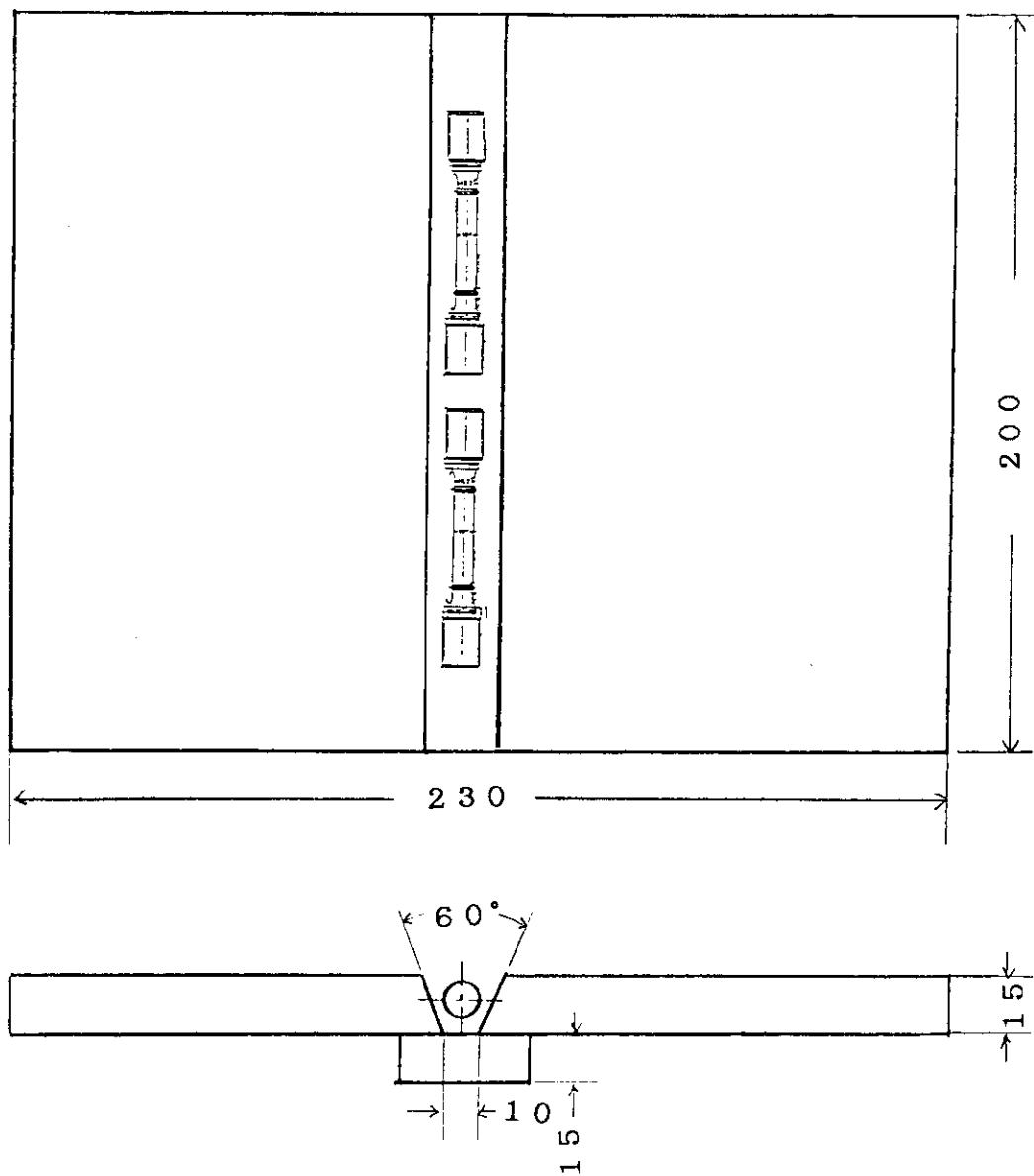


Fig. 2.13 Groove geometry and method of sampling
for weld metal specimen

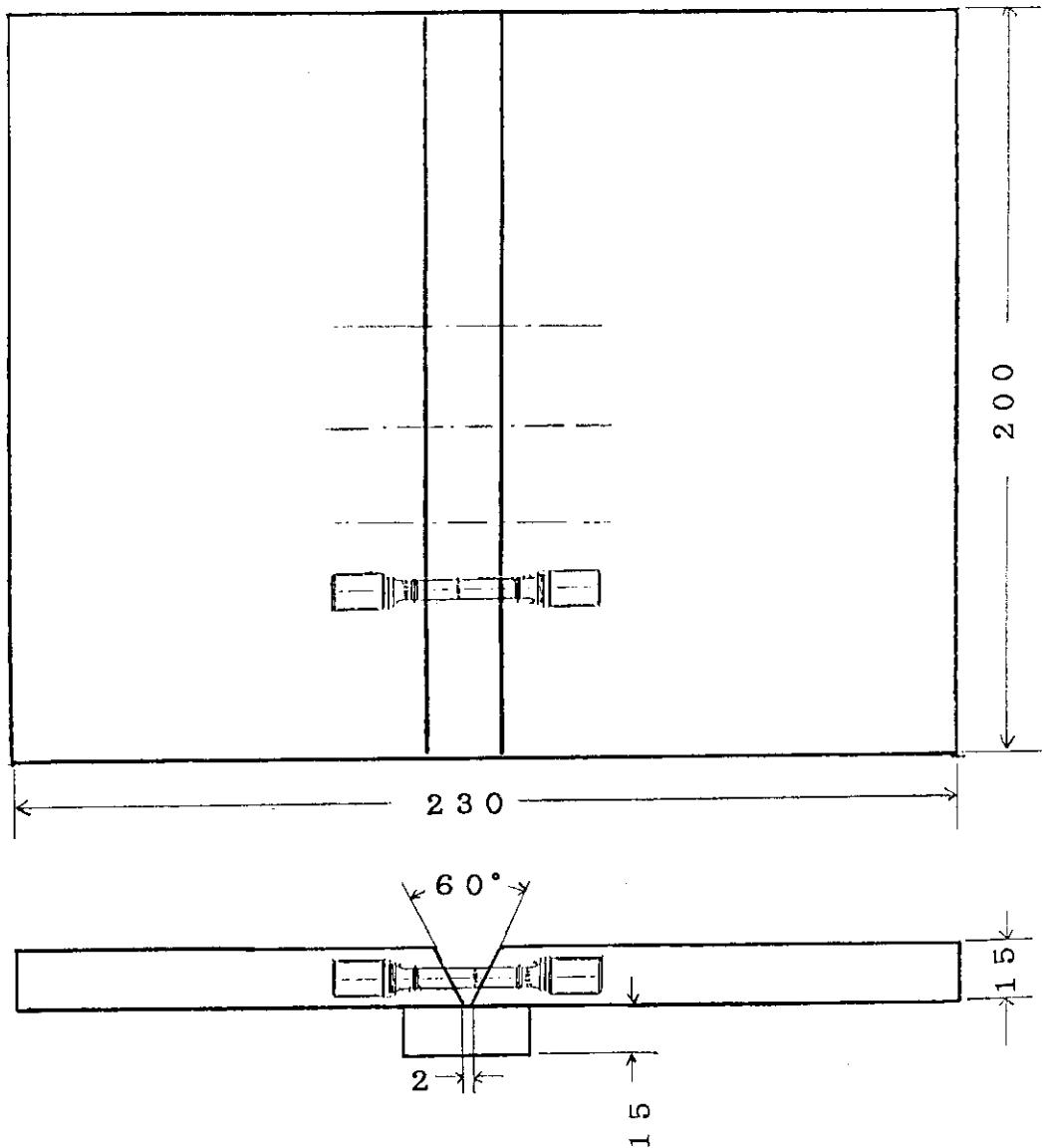


Fig. 2.14 Groove geometry and method of sampling
for welded joint specimen

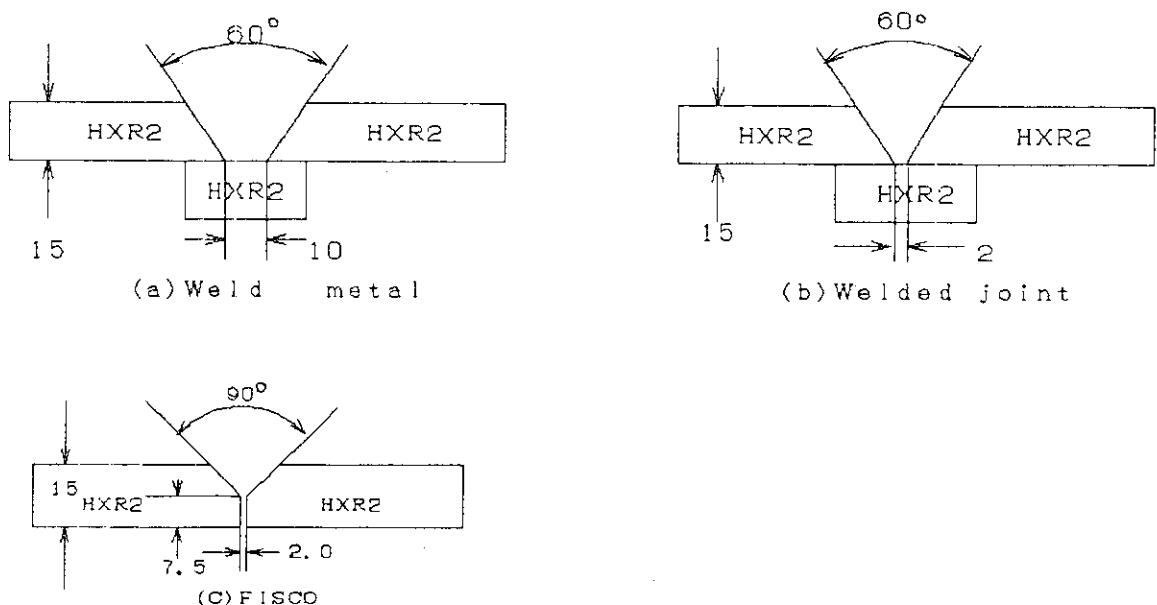


Fig. 2.15 Groove geometry

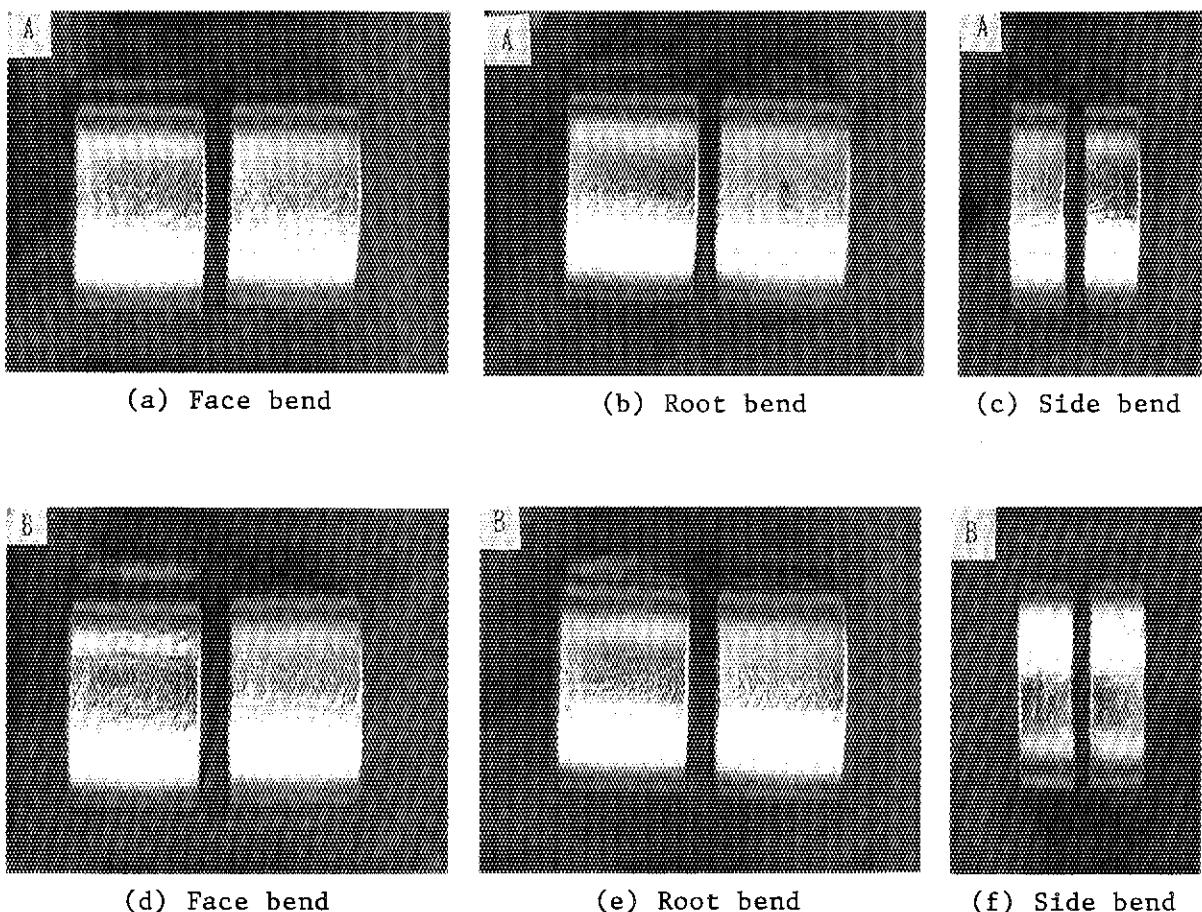


Fig. 2.16 Appearance of bend specimens

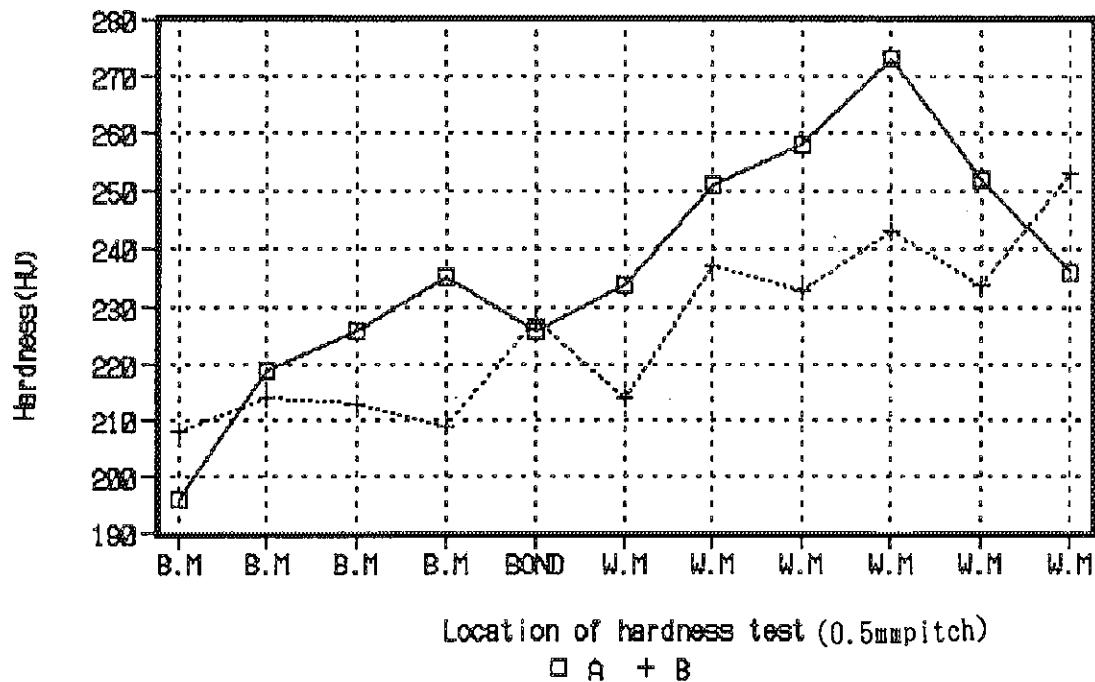


Fig. 2.17 Hardness distribution of welded joint

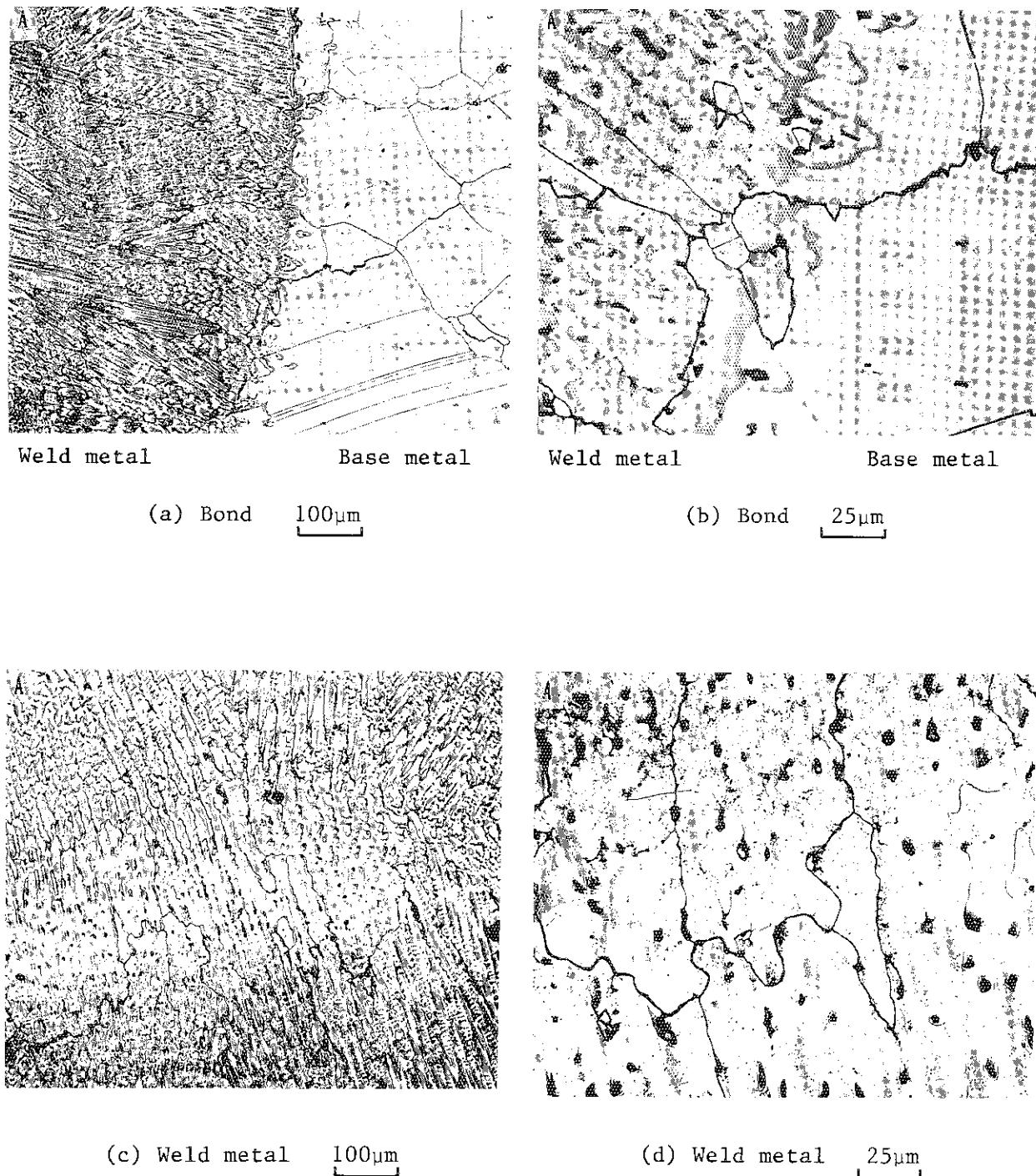


Fig. 2.18 Microstructures of welded joints

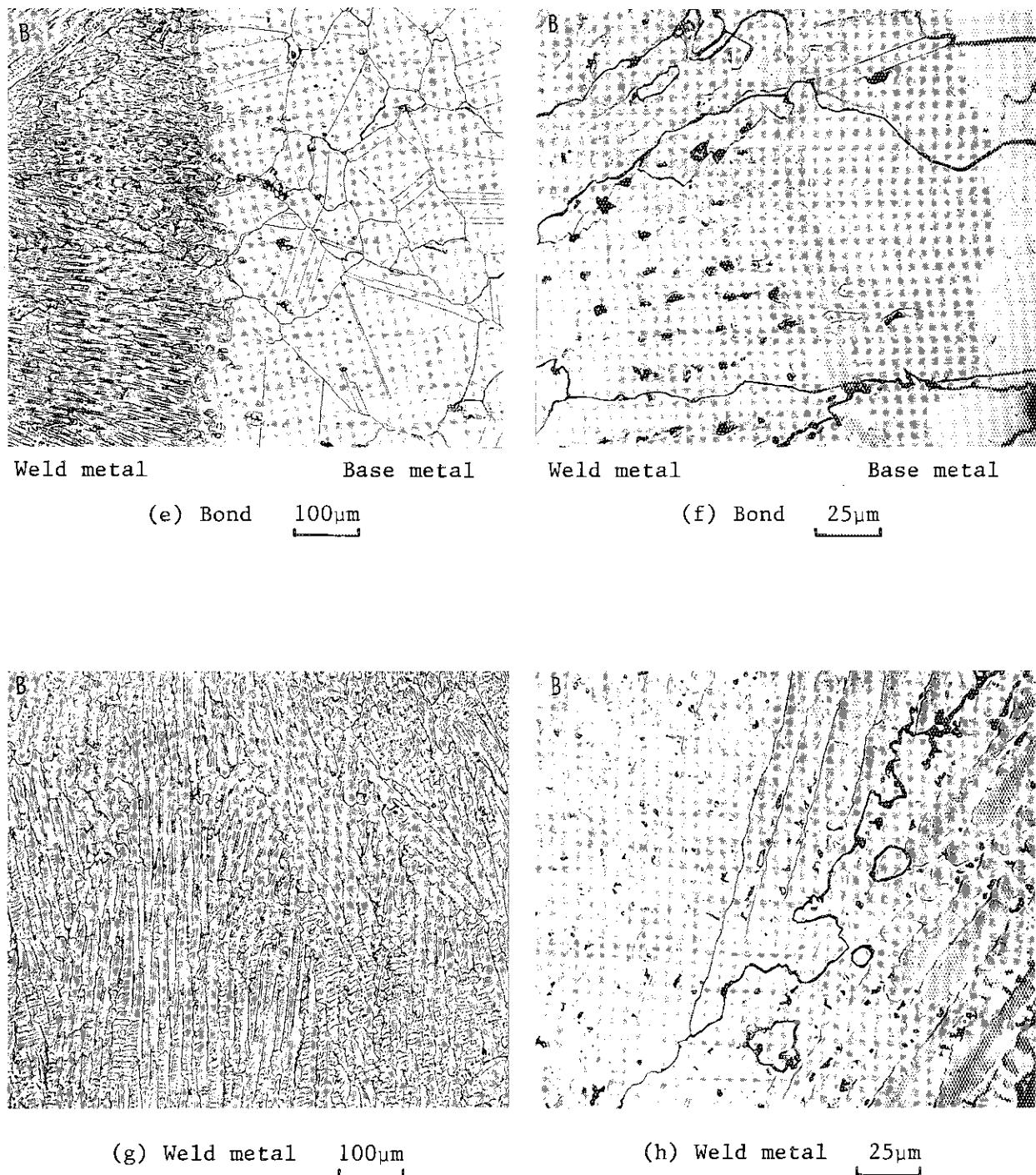


Fig. 2.18 (continued)

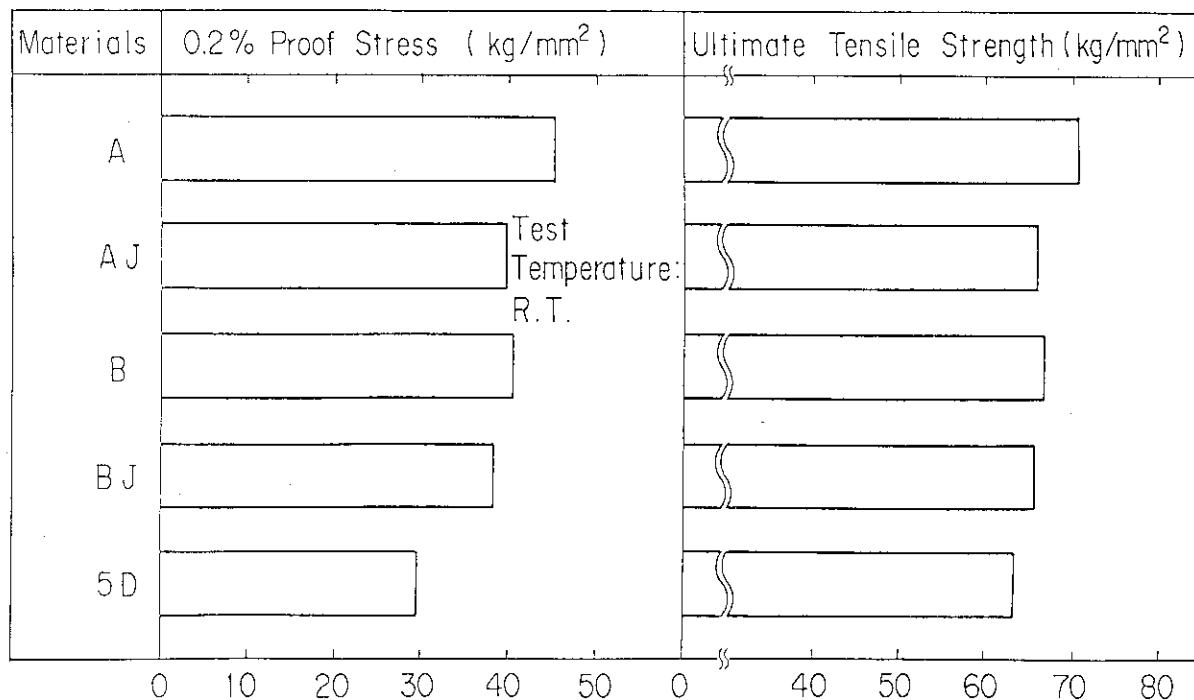


Fig. 2.19 0.2% proof stress and ultimate tensile strength at room temperature

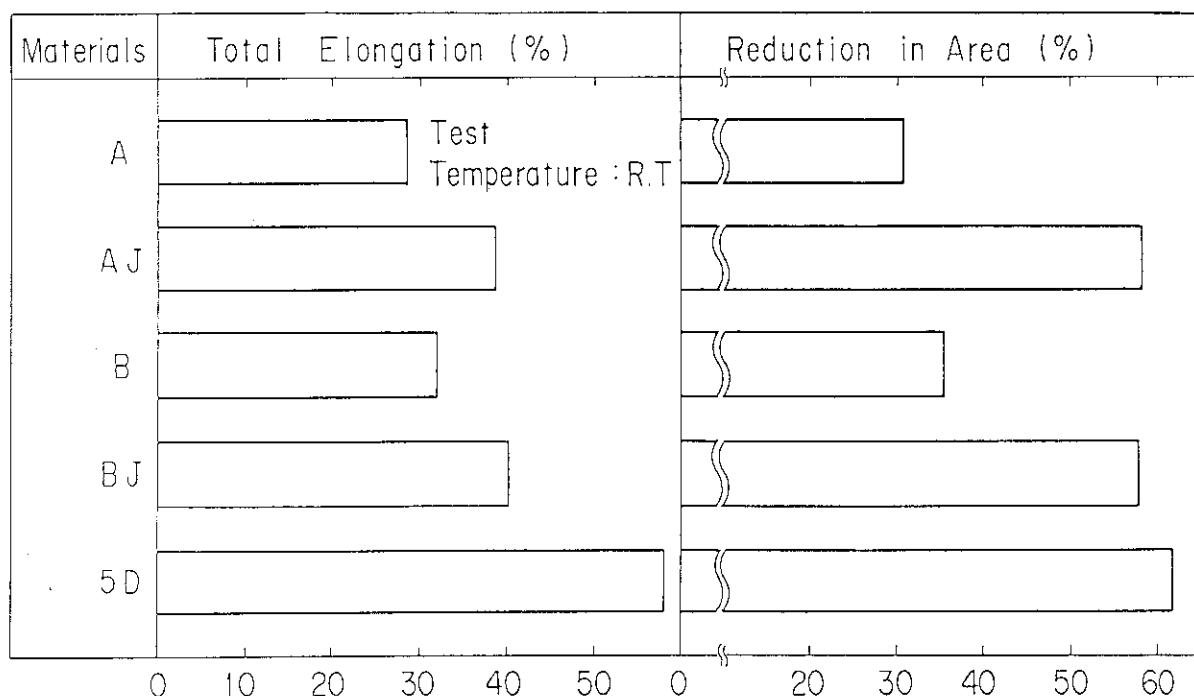


Fig. 2.20 Total elongation and reduction in area at room temperature

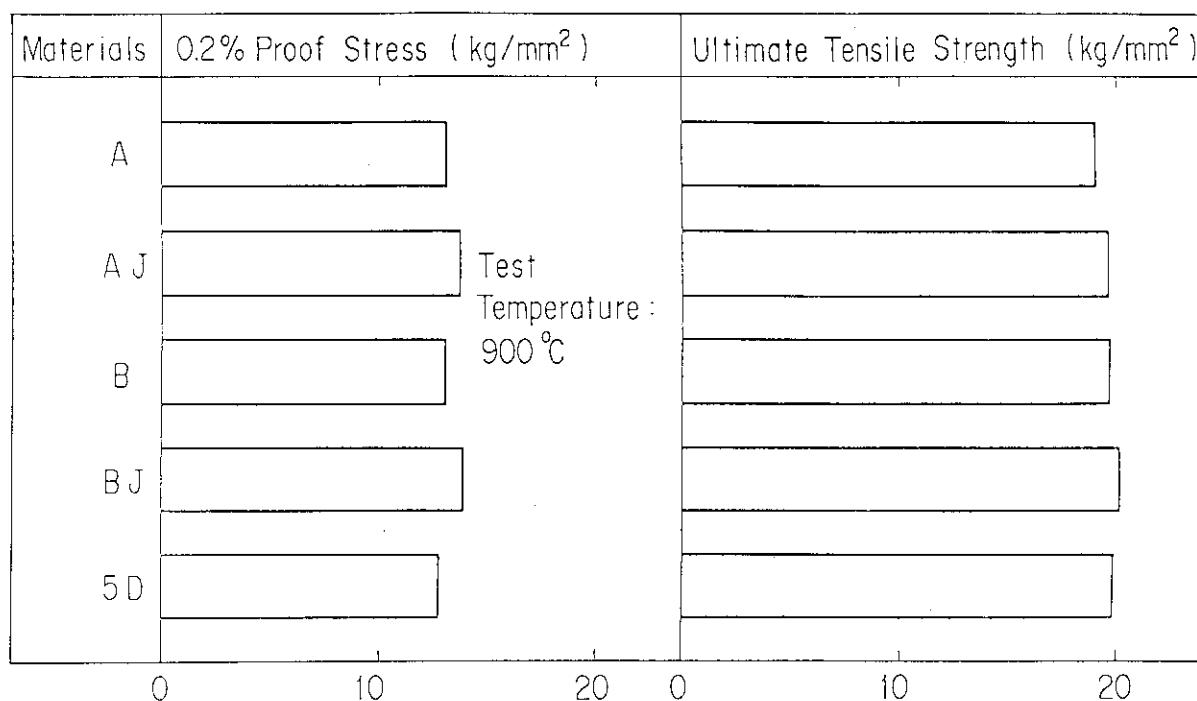


Fig. 2.21 0.2% proof stress and ultimate tensile strength at 900°C

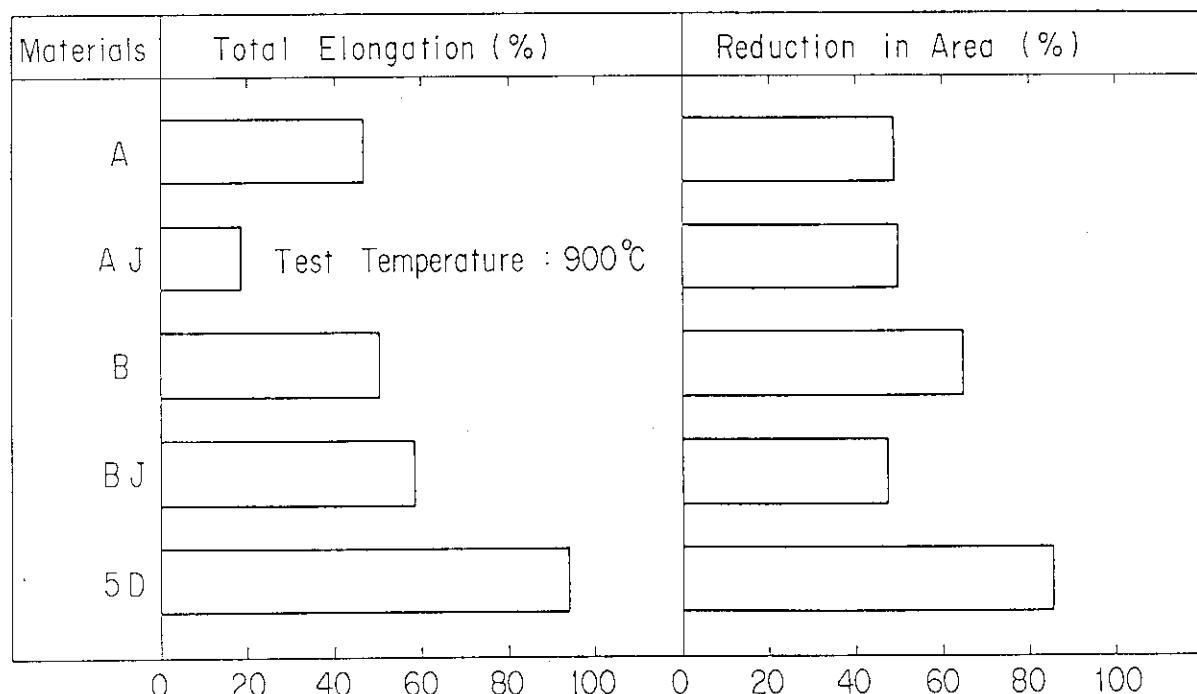


Fig. 2.22 Total elongation and reduction in area at 900°C

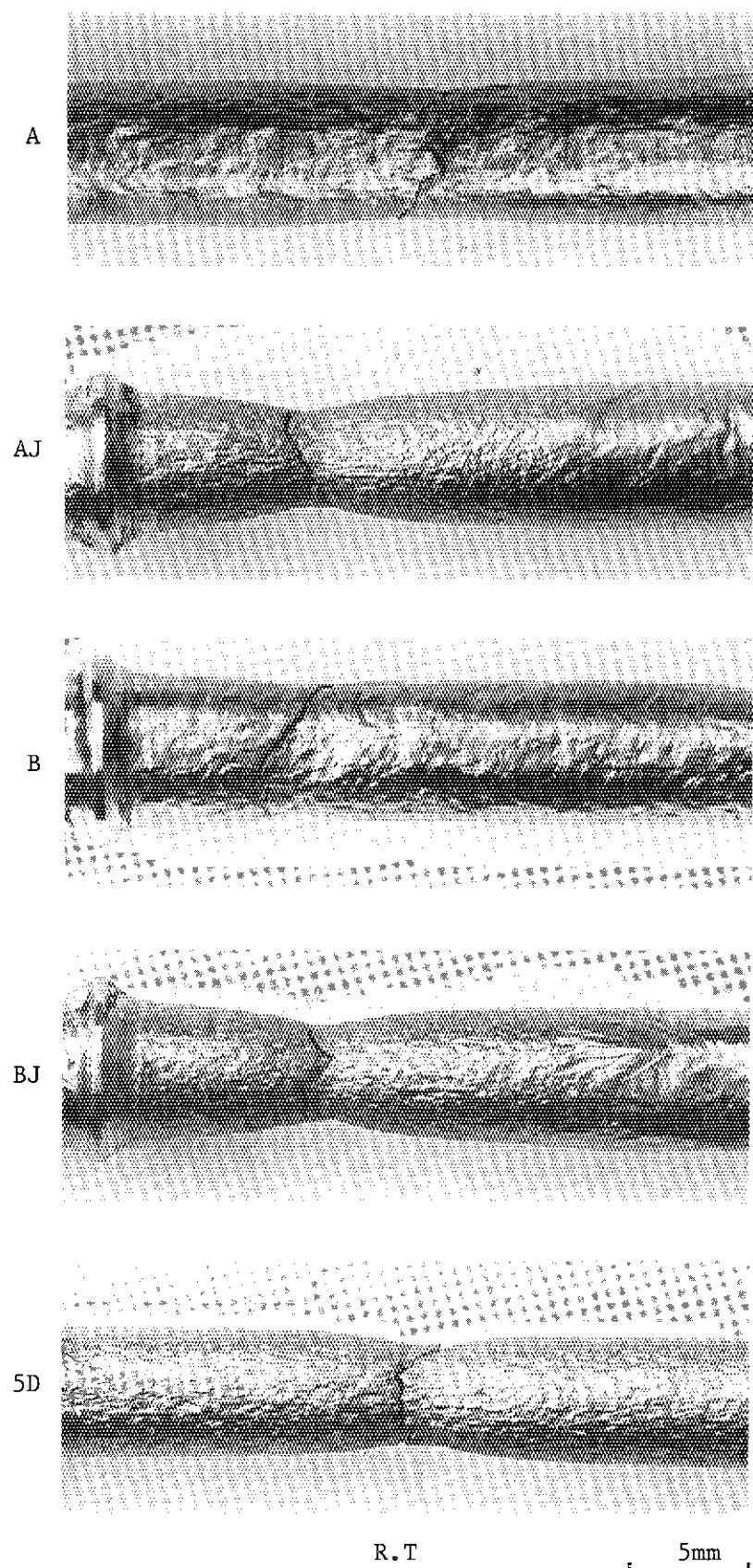


Fig. 2.23 Tensile specimens of weldments after testing in air at room temperature

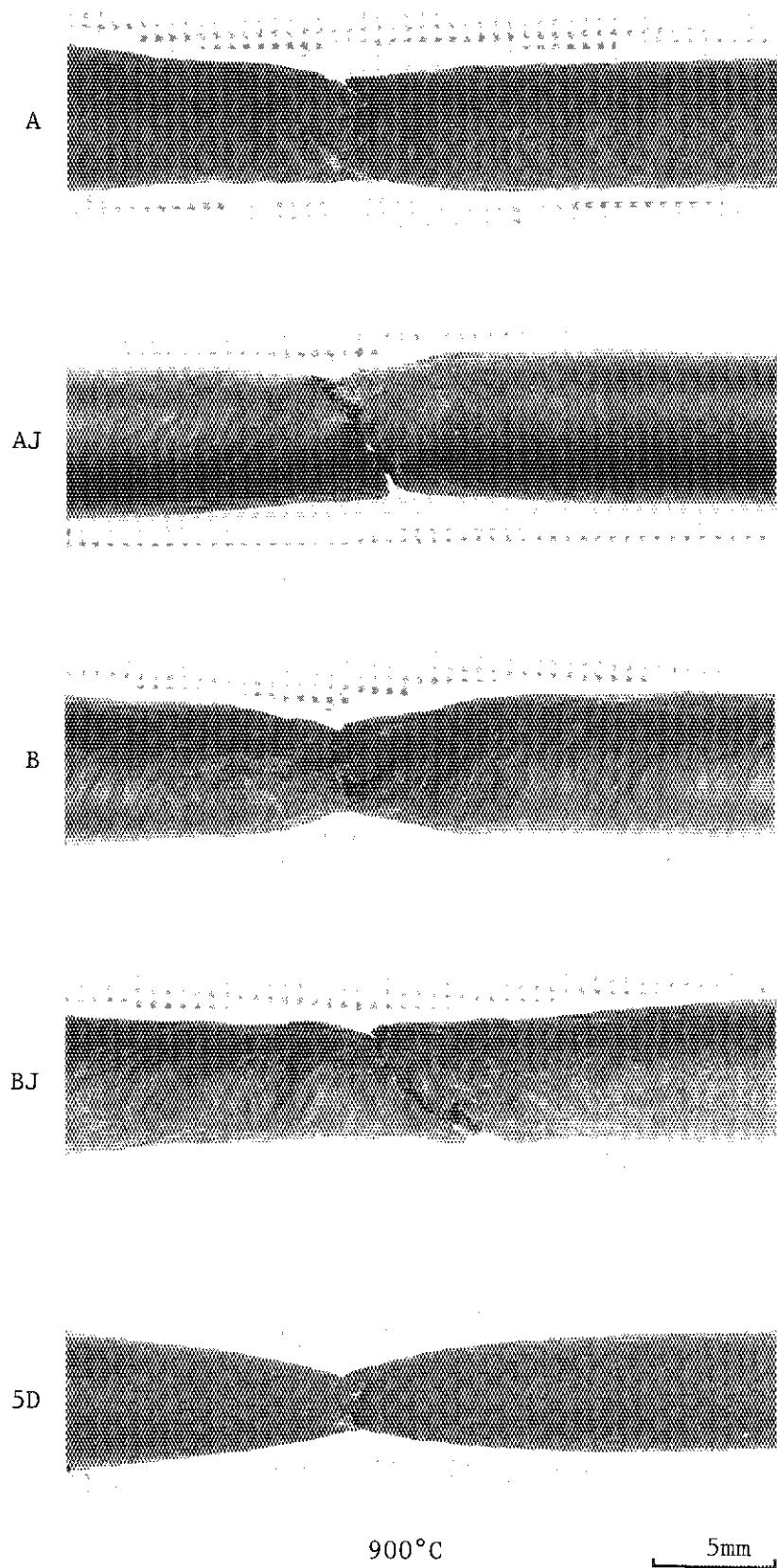


Fig. 2.24 Tensile specimens of weldments after testing in air at 900°C

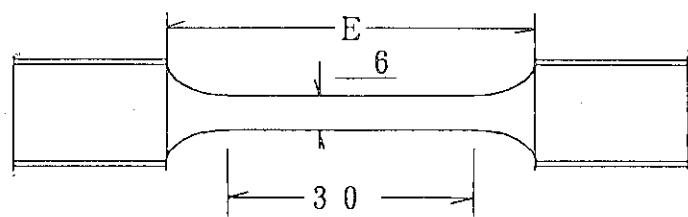


Fig. 2.25 Geometry of creep specimen

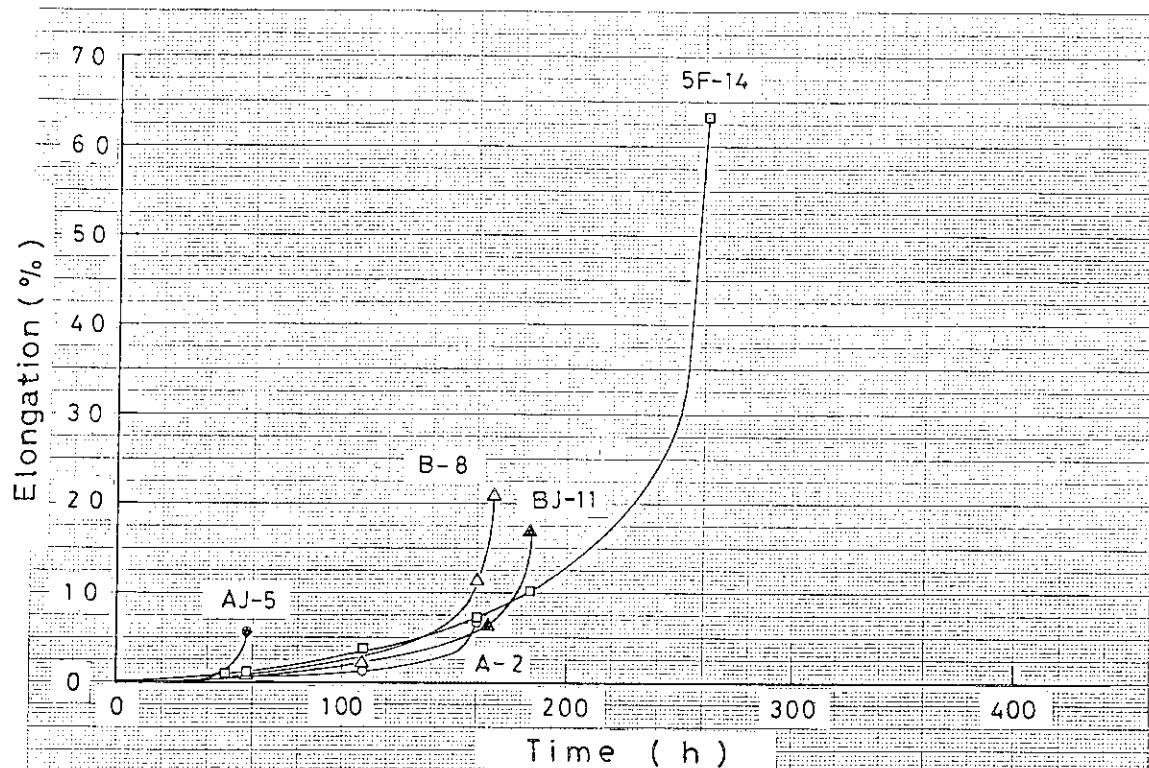


Fig. 2.26 Creep curves of Hastelloy XR-II and its weld metal subjected to stress of 6.0kgf/mm^2 (58.8MPa) at 900°C in air

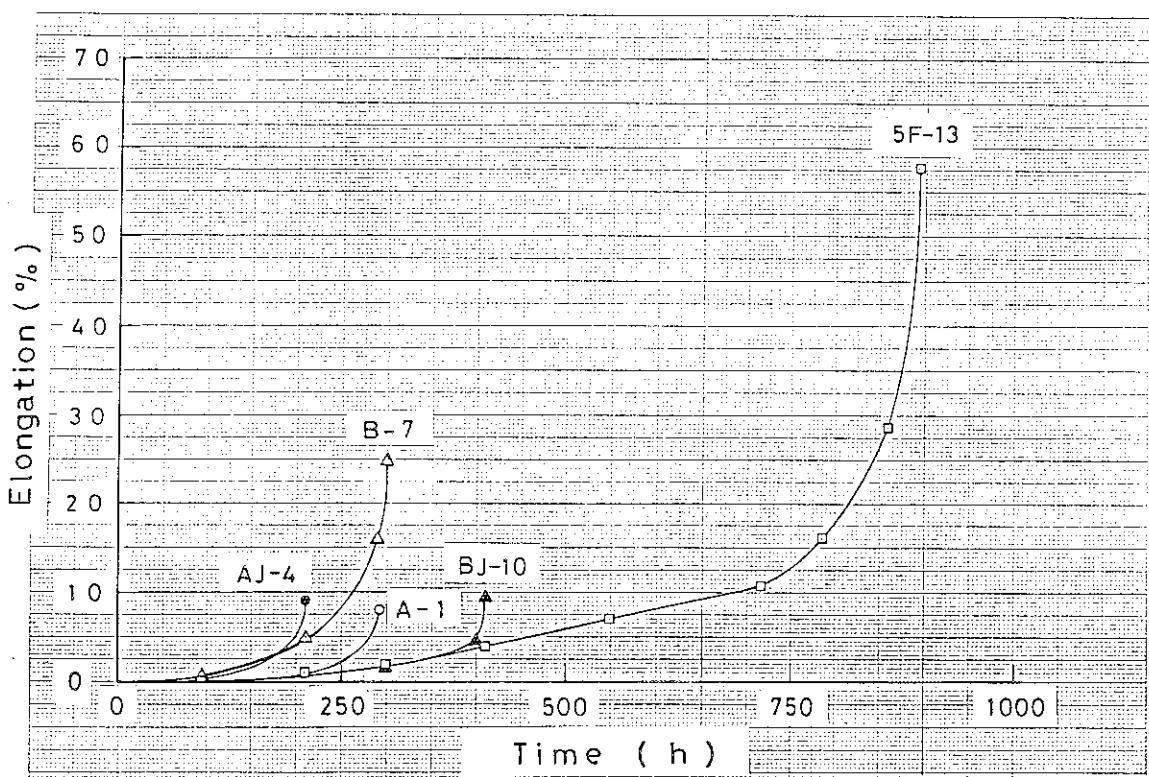


Fig. 2.27 Creep curves of Hastelloy XR-II and its weld metal subjected to stress of 5.2kgf/mm^2 (51.0MPa) at 900°C in air

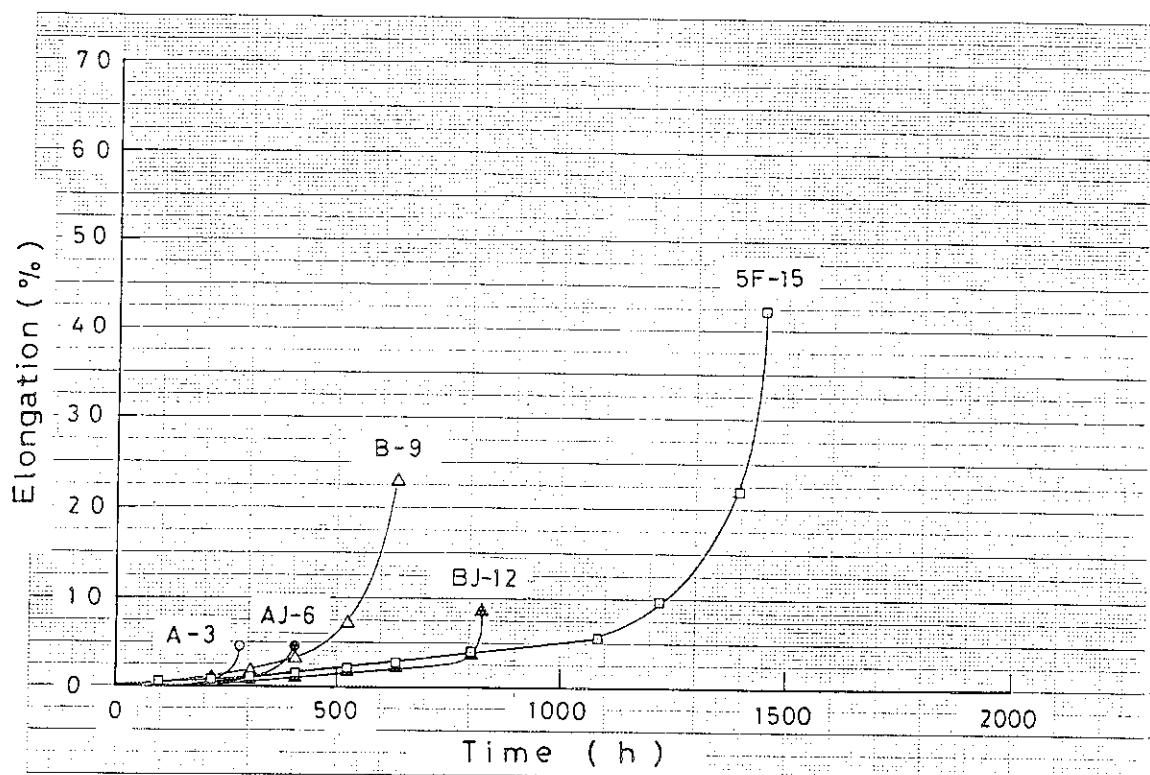


Fig. 2.28 Creep curves of Hastelloy XR-II and its weld metal subjected to stress of 4.7kgf/mm^2 (46.1MPa) at 900°C in air

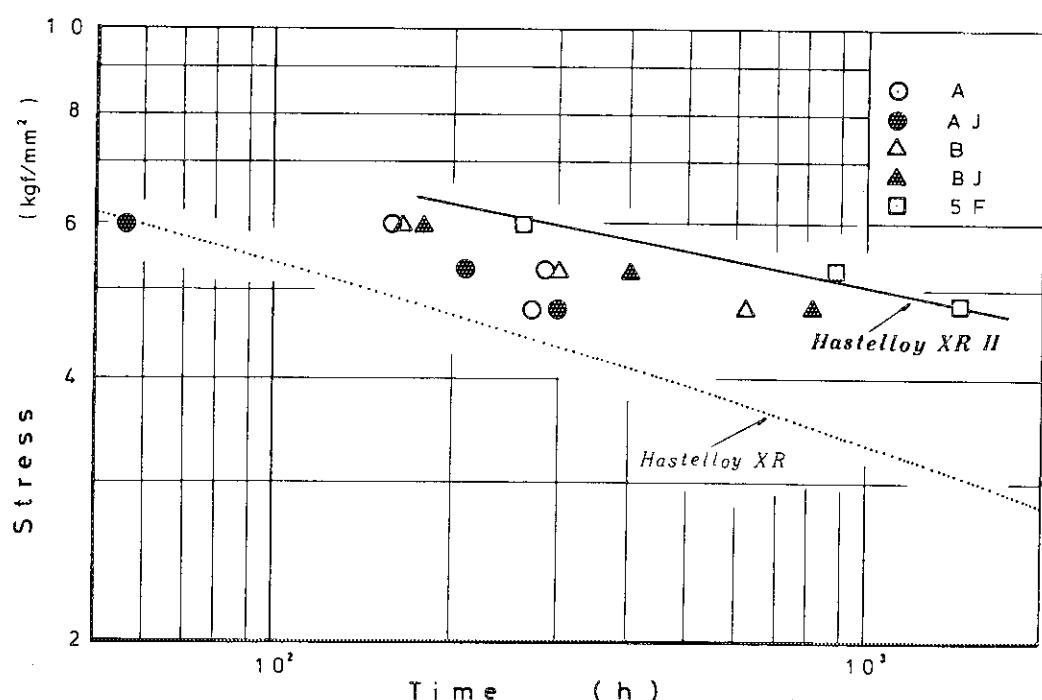


Fig. 2.29 Stress versus rupture time for Hastelloy XR-II and its weld metal comparing with those of Hastelloy XR

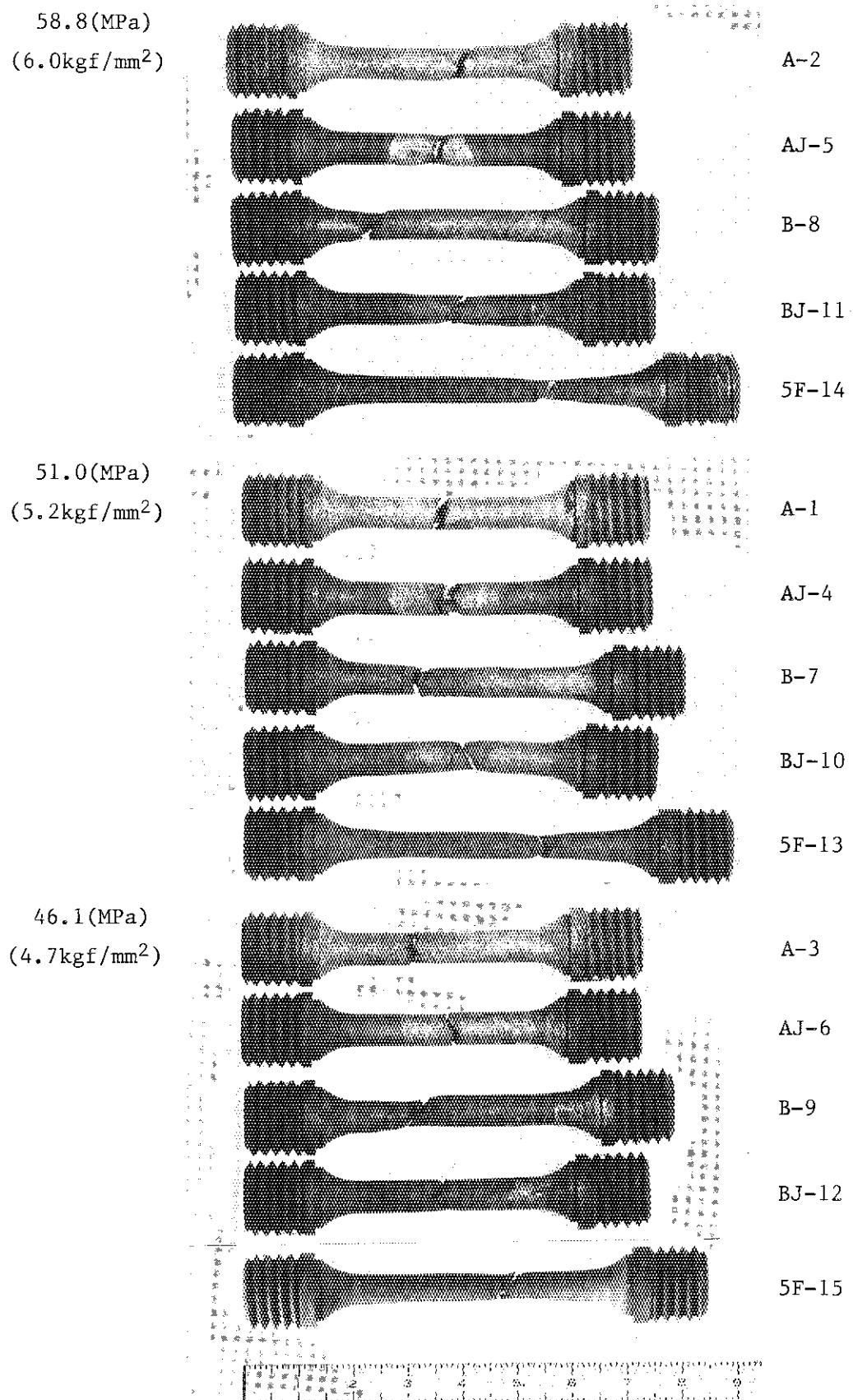


Fig. 2.30 Appearance of creep specimens after testing

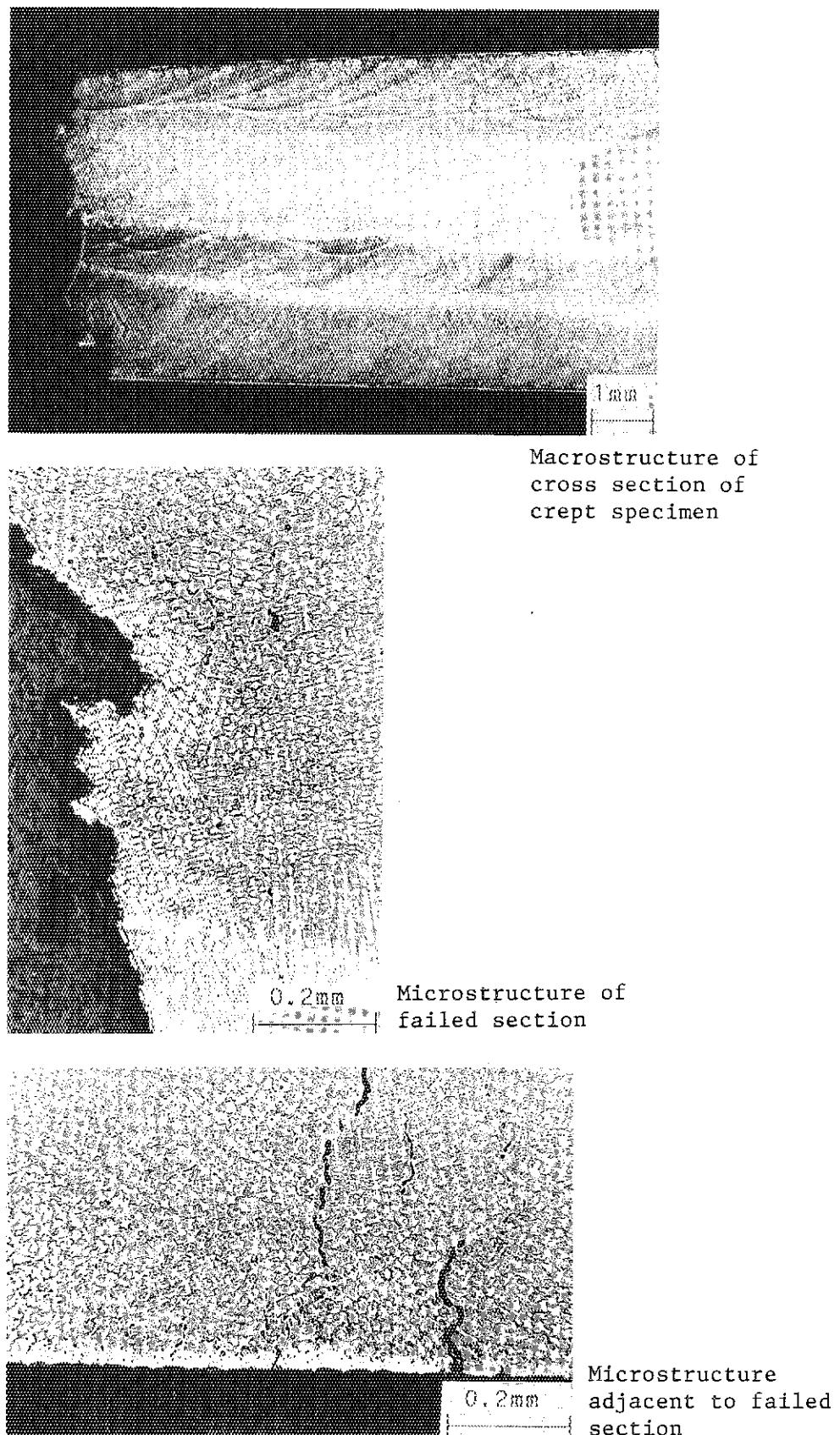
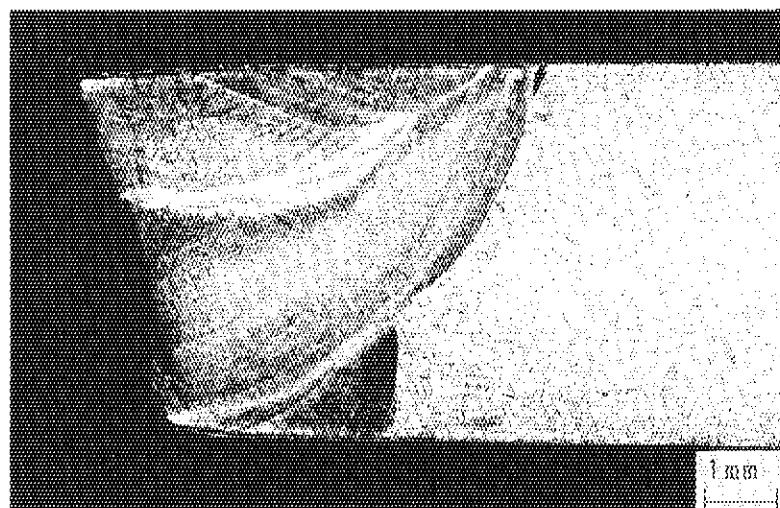
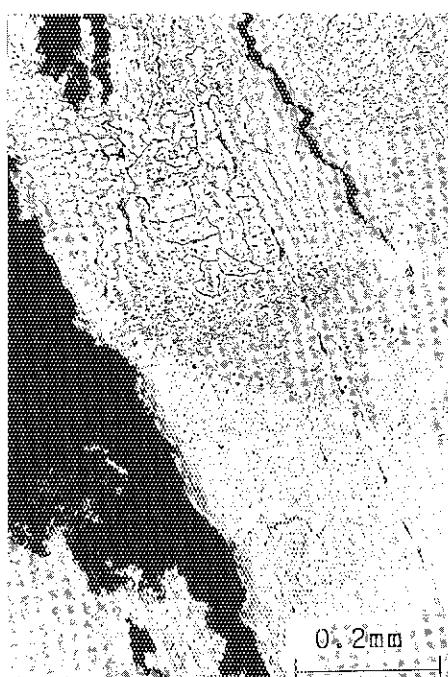


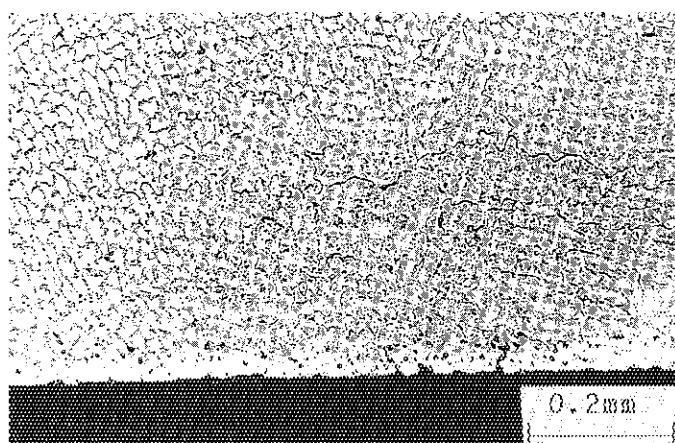
Fig. 2.31 Macro and microstructure of creep specimen No.A~3
(Filler metal A, Weld metal, Stress 4.7kgf/mm^2)



Macrostructure of
cross section of
crept specimen

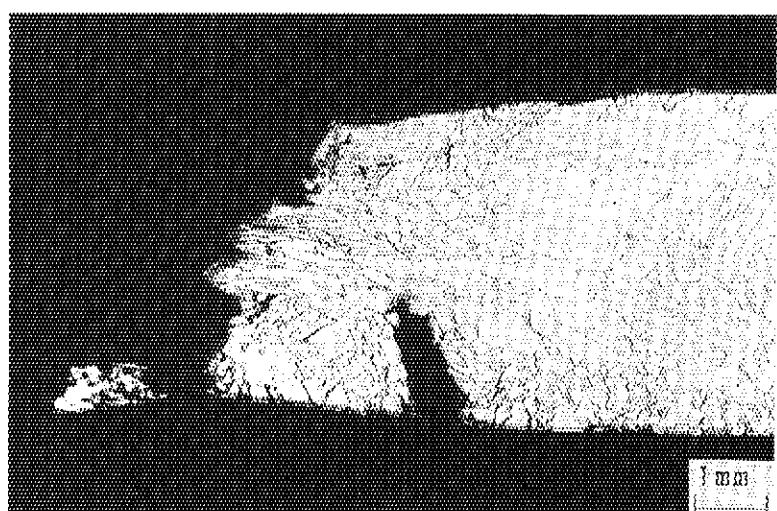


0.2mm Microstructure of
failed section

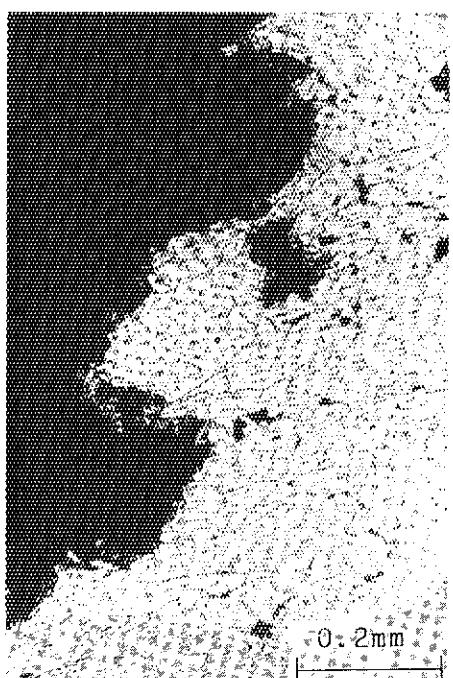


0.2mm Microstructure
adjacent to failed
section

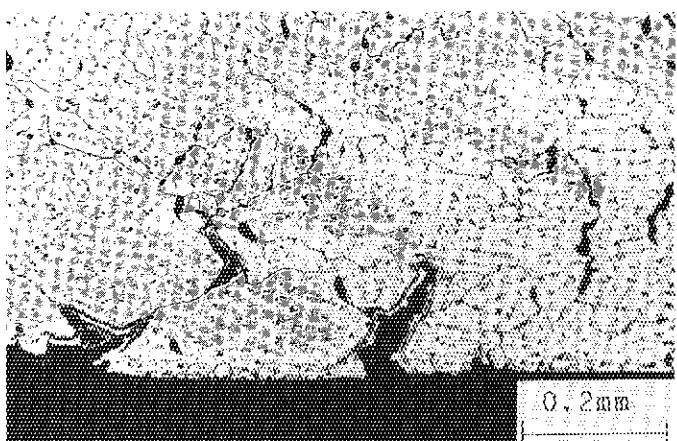
Fig. 2.32 Macro and microstructure of creep specimen No.AJ-6
(Filler metal A, Welded joint, Stress 4.7kgf/mm²)



Macrostructure of
cross section of
crept specimen



0.2mm Microstructure of
failed section



Microstructure
adjacent to failed
section

Fig. 2.33 Macro and microstructure of creep specimen No.B-9
(Filler metal A, Weld metal, Stress 4.7kgf/mm²)

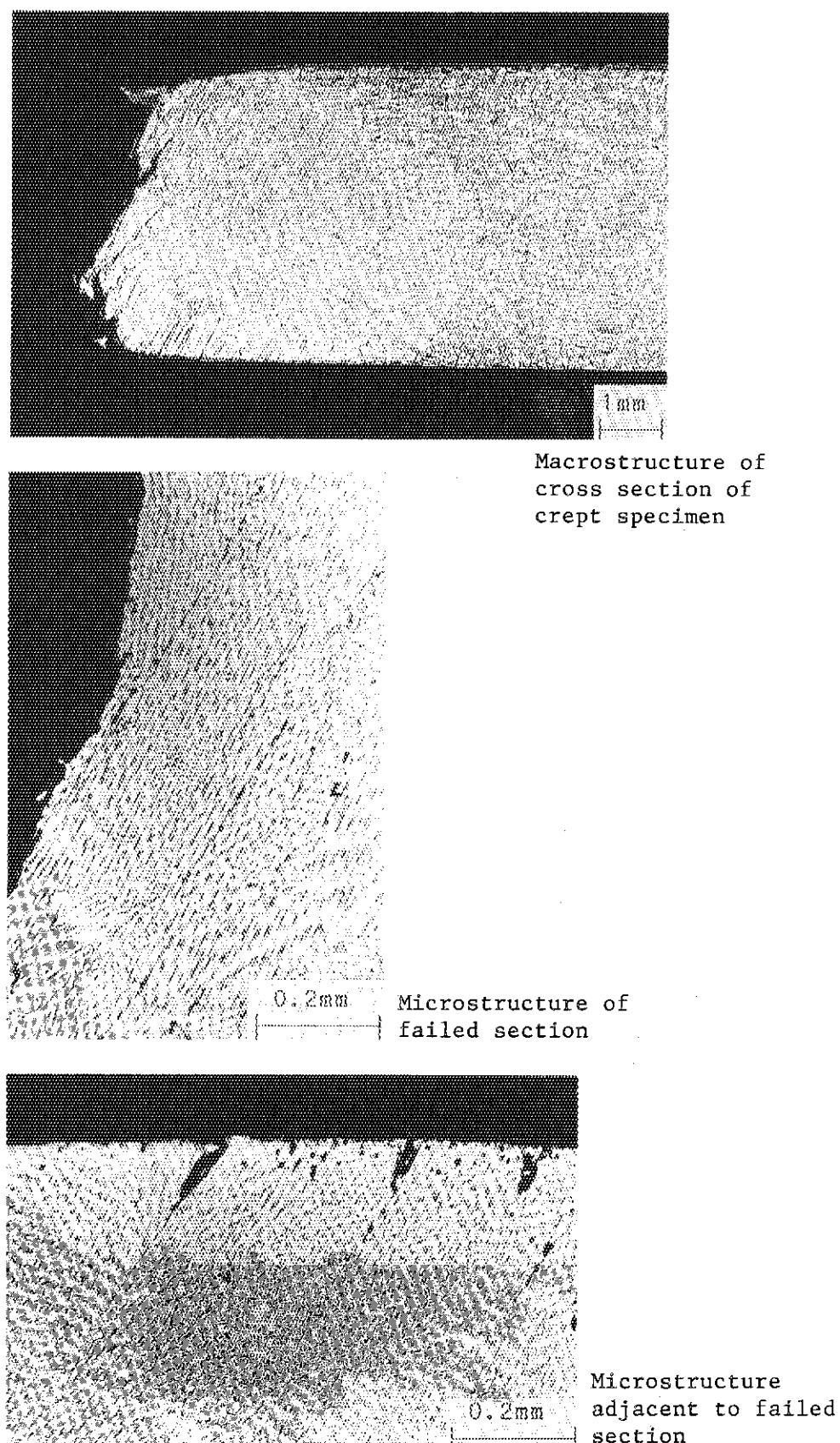


Fig. 2.34 Macro and microstructure of creep specimen No. BJ-12
(Filler metal B, Welded joint, Stress 4.7kgf/mm^2)

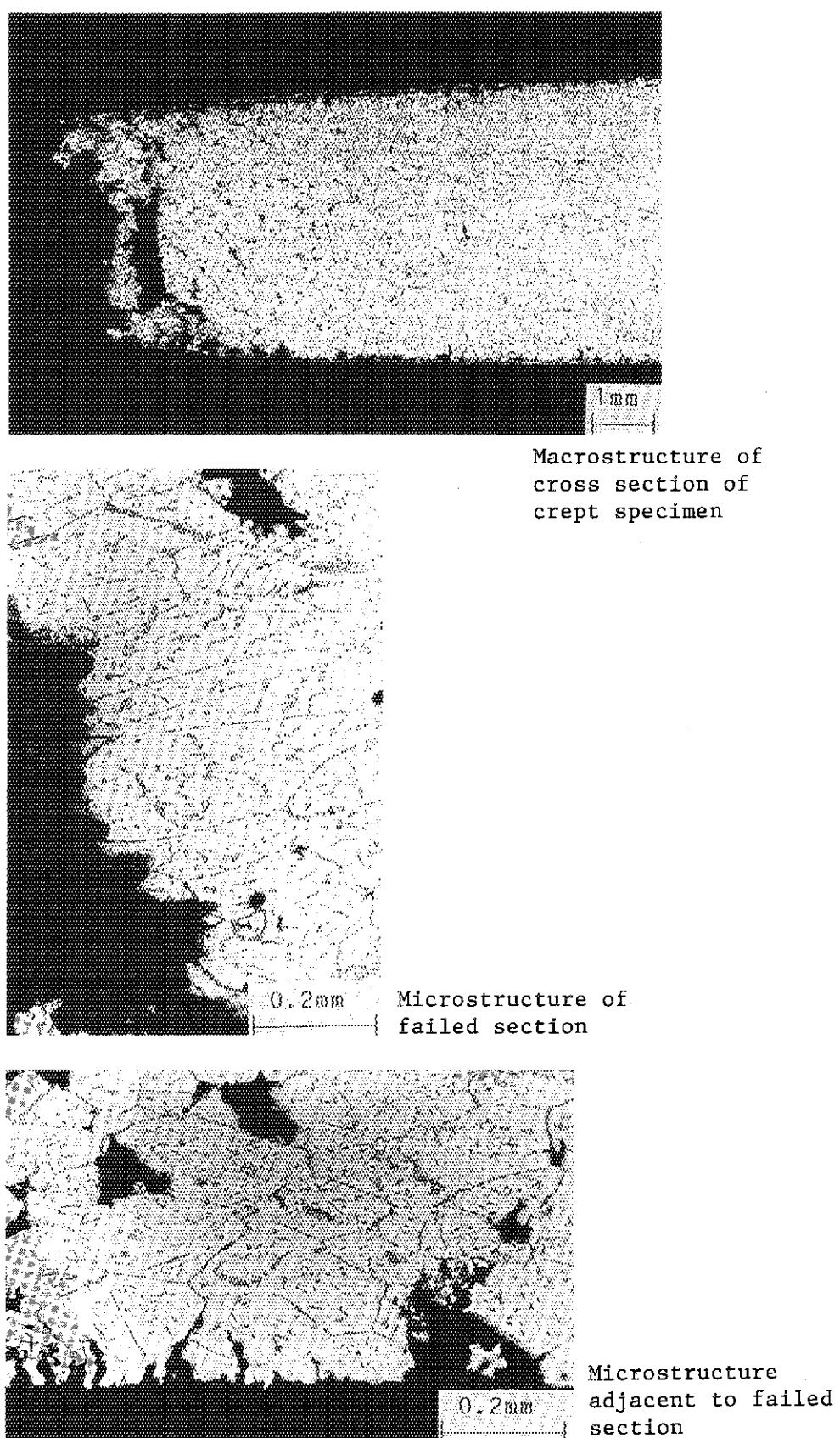


Fig. 2.35 Macro and microstructure of creep specimen No.5F-15
(Base metal B, Stress 4.7kgf/mm^2)

3. 第2期溶加材開発

3.1 まえがき

前期試験に供した溶加材の両者ともそれらの化学成分のうちクリープ特性に影響の大きいB等についていづれも目標組成からはずれ、しかも材料の製造工程において成分変動が生じることについては前節において詳しく述べた。今期はこれらのこととふまえて製造工程の見直しを行い、適正なる対策を構じて溶加材の再試作を行った。即ち、ハステロイXの規格成分範囲内において重回帰分析結果に基づいて合金設計を行ったC案合金及び母材の共材でB量を調整したD案合金の溶製を行い、これらを溶加材として用いた一連の特性評価試験により溶加材としての特性を検討した。

3.2 供試材料

(1) 溶接性試験用母材

溶接性試験用母材として用いた厚さ15mmのハステロイXR-II合金板は、2.2節で述べた第1期試験と同一チャージ、同一ロットの商用規模製造品である。その分析結果及び試験成績結果についても、すでに、Table 2.4, Table 2.5にそれぞれ示したように、分析結果、試験成績結果いずれも規格を十分満足していた。

(2) 溶接性試験用溶加材

第1期試験の溶接性試験用溶加材の製造で、とくに、Bが所定量より著しく低減したためA案の再試験としてC案合金を選定した。また、実用上の観点より、Mg, P, Ti, Aℓ等の微量成分調整の必要の無い、ハステロイXR-II母材組成のやや高B(60ppm程度)を狙ったD案合金を比較合金として選んだ。

加工工程に伴うB低減の原因として、

① 熱間加工温度のような高温では、ハステロイXR-II中のBの拡散速度は大きいと推測されること(Bの拡散データは、ハステロイXR-II中はもとより、純Ni中の正確なデータも無いが、純Fe中のB, Cの拡散データから推測した。付録のTable A-1, Fig.A-1参照)。

② 材料表面に拡散してきたBが、何らかの形態で酸化し系外に逸散されること。
が考えられた。

そのため、事前にハステロイXR-II中のBの逸散に及ぼす温度及び雰囲気の熱処理条件の影響を調べた。その結果を反映させ、Bの逸散防止を図った溶加材の製造条件を設定し、C案及びD案合金の溶加材を製造した。

その製造工程は、すでにFig. 2.12に示したA案、B案合金溶加材製造工程と基本的に同様であるが、上記熱処理条件を変更した点及び第1期試験で目標値を下回ったB, Mg, Pについて

て真空溶解時の歩留りを再設定した点が異なる。

C案, D案合金のインゴット及び直径 1.6 mm 溶加材の分析結果を、目標成分範囲及び溶着金属のそれと併せて Table 3.1 に示す。インゴットの分析値においては、C案, D案合金ともにほぼ全元素が、目標成分範囲を満足した（但し、C案合金の Cr, Ti が分析誤差程度で上限を満足できなかった）。Bについては、インゴットでは、溶加材加工での低減を考慮したため、やや高い値となっているが直径 1.6 mm 溶加材では、C案, D案合金とともに約 50 ppm の B 量であり、目標を達成することができた。また、第 1 期試験で調整困難であった C案合金の Mg, P も目標範囲を満足したが、第 1 期試験同様、直径 1.6 mm 溶加材では P が増加した。直径 1.6 mm 溶加材のガス成分、O については、C案, D案合金とともに約 20–30 ppm、N については、それぞれ、約 50–60 ppm、約 80–90 ppm であり、やや N の増加が認められた。しかし、合金成分の調整においては、第 1 期試験に比べ大幅な改善が得られた。

(3) 引張及びクリープ試験片の溶接施行要領と試験片採取要領

試験片の溶接は 2.2 節に示す条件と同一条件とした。但し、第 2 期溶加材開発では、Table 2.7 における(1)と(2)の 2 種類の条件で行い、引張及びクリープ特性に及ぼす溶接条件の影響についても調査した。

溶接金属の試験片を採取した開先形状を 2.3 節(3)の Fig. 2.13 に、溶接継手の試験片を採取したものについては同項の Fig. 2.14 に各々示す。全部の試験片について X 線透過試験を行い、溶接欠陥の無いことを確認した後に試験に供した。

3.3 評価結果

3.3.1 溶接性

(1) 目的

第 1 期試験では、溶加材中の B 含有量が著しく減少したため、C案およびD案溶加材を再試作し、それらの溶接性の検討を行った。

(2) 実験方法

母材はハステロイ XR-II を用い、溶接は Table 3.2 に示す条件で全自動 TIG 溶接装置を用いて行った。割れ感受性加速試験（フィスコ割れ試験）については溶接装置 HELIWELDER-300 を使用したが、その他の溶接については溶接装置 HST-40 を使用した。なお、実施工では厚板により溶接条件が異なるので第 2 期試験では溶接は高電流と低電流の 2 条件で行った。Fig. 3.1 に使用した開先形状を示し、Table 3.3 に試験片記号の内容について説明した。溶接性の評価は、溶接材料と溶接金属との成分変化の調査、溶接継手の型曲げ試験、フィスコ割れ試験、硬さ試験及びミクロ組織試験により行った。試験の詳細は先に述べた第 1 期試験における 2.4.1 項の(2)と同一であるのでここでは省略する。

(3) 実験結果並びに考察

3.2 節の Table 3.1 に溶接材料及び溶接金属の化学成分を示す。溶接金属中への各元素の移行率は、Mg が減少傾向を示しているほかは、著しい低下は認められなかった。溶接金属中への B の移行率の低下も認められることはなく、分析誤差の範囲内であった。Table 3.4 及び

Fig. 3.2 に溶接継手の型曲げ試験結果を示す。なお、曲げ試験後に浸透深傷試験を行った結果、いずれの溶接条件においても C 案、D 案共に著しい延性低下による割れの発生はなく、良好な曲げ性能を示した。フィスコ割れ試験の結果を Table 3.5 に示す。発生した割れは C 案、D 案共にクレータ割れにとどまり、ビード割れはまったく発生しなかった。これは通常のハステロイ X とほぼ同程度の割れ感受性であり、特に耐高温割れ性に関しては問題なかった。硬さ試験結果を Fig. 3.3 に示す。C 案の溶接金属の硬さはいずれの溶接条件においても HV 240 ~ 270 前後で溶接電流の相違による硬さへの影響は認められなかった。また、D 案の溶接金属の硬さは HV 230 前後であった。ミクロ組織を Fig. 3.4 に示す。いづれの溶接条件においても C 案、D 案共に異常は認められることなく、良好なミクロ組織を呈していた。

(4) まとめ

線引工程を改善し、所要量の B を含有させた C 案 (A 案相当) 及び D 案 (B 案相当) 合金の溶接性に関する評価結果は以下のとおりである。

- 1) 溶接施工時には Mg を除いては B をはじめ他の元素含有量の減少は認められなかった。
- 2) 型曲げ試験結果はいずれの溶接条件においても良好であった。
- 3) フィスコ割れ試験ではクレータ割れが一部に発生したが、これは通常のハステロイ X とほぼ同程度の割れ感受性であり実用上問題はなかった。
- 4) 硬さ試験ではいずれの溶接条件のものにおいても異常は認められなかった。
- 5) ミクロ組織試験ではいずれの溶接条件のものにおいても異常は認められなかった。

3.3.2 引張性質

(1) 目的

ハステロイ XR-II について C 案合金及び D 案合金の 2 種の溶加材を用いた TIG 溶接を施し、これらの溶接部について引張性質に対する検討を行う。

(2) 実験方法

実験方法については 2.3.3 項において述べた内容と同じであるので割愛することとする。

(3) 実験結果及び考察

Table 3.6 に引張試験により得られた測定結果及び破断位置についてまとめた結果を示す。Fig. 3.5 に 0.2 % 耐力と試験温度との関係を示す。いずれの溶接部も母材に比べて室温においては 0.2 % 耐力は同程度ないしはやや高めであり、900 °Cにおいてはほぼ同程度であることが分る。Fig. 3.6 に引張り強さと試験温度との関係を示す。これらの結果は 0.2 % 耐力において見られた結果と概ね類似の傾向を示していることが分る。一方、第一期試験における A 案合金及び B 案合金の溶接部に比べて、C 案合金及び D 案合金における溶接部の強度はいずれも特性の向上が認められた。Fig. 3.7 に破断伸びと試験温度との関係を示す。室温延性については試料 DH (D 案合金溶接金属、高溶接電流) が溶接金属の中では最も高い破断伸びを示し、約 30 % であった。一方、高温延性については C 案および D 案合金の溶接部の両者とも母材共金溶接部に比べて高い延性を示し、30 % ~ 70 % の破断伸びを有しており、特に溶接金属 (試料 CL, CH, DL 及び DH) においてこのことが顕著であった。Fig. 3.8 に絞りと試験温度との関係を示す。室温における絞りは試料 CJL (C 案合金溶接継手、低溶接電流) 及び試料 DJH (D 案合

金溶接継手、高溶接電流)では母材のそれと同程度であった。900 °Cにおける絞りはいずれも50 %～80 %を有しており、このうちC案合金の溶接部はとりわけ良好であり、母材のそれを上回っていることが分る。これらの高温における延性及び絞りについてはA案及びB案合金の溶接部に比べてC案及びD案合金の溶接部はいずれも著しい改良が認められた。このことは製造工程の見直しによる溶加材の微量元素の逸散防止のうち、とくにBの効果が支配的な影響を及ぼしたものと考えられる。なお、以上の図中において実線で示した結果は著者らが過去に実施した実験データによるものである⁽⁶⁾。Fig. 3.9 及び Fig. 3.10 に引張り試験後の破断部の外観観察結果を示す。室温において試験後の溶接継手材はいずれも母材において破断が生じた。これに対して、900 °Cにおいて試験後の溶接継手材はいずれも溶接金属部において破断が生じた。また、溶接金属材ではいずれの試料においてもネッキングが観察された。

(4) まとめ

引張性質に関する評価結果を要約すると次のようである。

- 1) 強度についてはいずれの溶接部も母材とはほぼ同程度かないと若干上回っていた。
- 2) 高温延性についてはいずれの溶接部も特性の向上が認められた。即ち、破断伸びについては30 %～70 %、絞りについては50 %～80 %の値を有し、とくに後者については母材と同等以上であった。

3.3.3 クリープ性質

(1) 目的

Bなどが目標とした組成範囲に添加されているC案及びD案溶加材を用いて、TIG溶接した溶接部から、溶接線に直角方向の継手試験片及び溶接線に平行で試験部が全て溶接金属になる溶接金属試験片を採取し、クリープ試験を行った。その結果と2.4.3項で述べた試験結果とを合わせて、試作溶加材のクリープ特性を評価することを目的とした。

(2) 実験方法

・試験片

試験片の形状及びその採取要領はFig. 2.11 及び Fig. 2.12 に示した通りであり、試験片は次の8種類とした。今回は溶接電流について、実際の溶接作業では低くなることも指摘されたので、2レベルについて試験した。

試験片記号	溶加材	試験片採取方向	溶接電流
CH	C案 最適化合金	溶接金属	高
CL	C案 最適化合金	溶接金属	低
CJH	C案 最適化合金	溶接継手	高
CJL	C案 最適化合金	溶接継手	低
DH	D案 母材共金	溶接金属	高
DL	D案 母材共金	溶接金属	低
DJH	D案 母材共金	溶接継手	高
DJL	D案 母材共金	溶接継手	低

- クリープ試験方法

試験方法は 2.4.3 項で述べたとおりで、試験温度 900 °C、応力は 3 レベル、雰囲気は大気中とした。

(3) 実験結果及び考察

- クリープ特性

クリープ試験結果をまとめて、Table 3.7 に示す。また、クリープ曲線を Fig. 3.11 ~ 3.16 に示す。これらのクリープ曲線には第 1 期溶加材の開発において得られたクリープ曲線も比較のために併記している。Fig. 3.17 にはクリープ破断時間と応力との関係を示している。ここではハスティロイ X R 及びハスティロイ X R - II の母材の値も示している。C 案溶加材の場合は溶接金属及び溶接継手ともほぼ同じ強度で、ばらつきも少なく、いずれもハスティロイ X R - II の母材の強度を超えている。これに対し、D 案溶加材の場合はハスティロイ X R - II の母材の強度を超えるものや低いものもあってばらつきが大きい。高電流密度の溶接継手の強度は、C 案溶加材と同等であるのに対し、低電流密度の溶接継手や溶接金属の強度は弱いもののが多かった。

また、溶接金属の破断延性も C 案溶加材の方がやや大きく、破断伸びで 10% 程度である。D 案溶加材ではそれを少し下回る傾向がある。溶接継手の破断位置は、C 案溶加材で溶接電流が高い場合のみが母材破断で、それ以外は溶接金属で破断している。溶接金属で破断しているのに、破断強度が母材より強い理由は、溶接金属のクリープ速度が母材に比べて小さいため、母材が溶接金属と変形の少ないネジ部で拘束されてクリープ変形が少なくなり、クリープ寿命が長くなったためと考えられる。

クリープ曲線についてみると、2 次クリープ域がどの試験片でも明瞭に認められ、クリープ伸びが 1 ~ 2 % に達してから 3 次クリープ域に入るようである。Fig. 3.18 に破断伸び及び破断絞りのそれぞれに対する破断時間との関係を示す。D 案溶加材に比べて C 案溶加材の方が概ね破断伸び及び破断絞りともに大きな値を有していることが特徴的である。Table 3.8 にクリープ試験後の試料中の B 量について分析した結果を示す。これより本試験範囲内では試験前後において B 量は殆んど変化しないことから脱 B 現象は生じていないことが分る。

- クリープ強度推定の試み

2.2 節で述べた各元素とクリープ強度との関係から重回帰式を求め、それによって 4.5 kgf/mm^2 におけるクリープ強度を推定した値と、Fig. 3.17 に示す応力 - 破断時間のデータから外挿して求めた値を Table 3.9 に示す。ここで用いた回帰式は Fig. 2.1, 2.2 及び Fig. 2.5 ~ 2.12 に示す実験データが得られている範囲に限って有効である。Table 3.8 の C 案溶加材は各成分が有効範囲内に調整できたものであり、推定値と実験値はよく一致している。ただ、推定値は溶接金属の方が強く、溶接継手の方が弱い結果を得ているが、実験結果では両者間にほとんど差がみられなかった。その他の溶加材については推定値と実験値は一致しない。これは Mn と N の含有量が有効範囲を外れているためである。特にここで用いた回帰式は、Mn の回帰係数が大きかった。

• 断面顕微鏡観察結果

Fig. 3.19は試験後のクリープ試験片を示す。絞りが大きいのは母材破断である。Fig. 3.20～3.26には、応力 5.2kgf/mm^2 の試験片の断面顕微鏡組織を示す。いずれの試験片も結晶粒界にボイドが発生し、それが発展して破断に至ったと思われる状況を呈している。これは2.4.3項で述べたA案及びB案溶加材の溶接金属の粒界が剥離するように破断したのとは状況が異なる。今回の試作溶加材は溶接金属の粒界がかなり強化改善されているといえる。なお、Fig. 3.22に示す試験片CJH 2は母材で破断しており、破断部付近には丸いボイドが多く生成しており、溶接金属とは破断状況が異なる。

• 今後の課題

以上述べたように、C案溶加材を用いて得た溶接部のクリープ強度は、ハステロイXR-IIの母材の強度を確実に上回るものが得られ、しかもクリープ強度のばらつきも少ないという優れた結果を得た。D案溶加材でもハステロイXR-IIの母材と同程度のクリープ強度が得られたが、母材より確実に強くすることはできなかった。このように溶接継手のクリープ特性を優れたものにするための溶加材は、Bを調整した母材の共材では不十分で、溶接割れに対する配慮もし、きめ細かい合金設計が必要であることが明らかになった。ただ、C案溶加材はハステロイXR-IIの組成範囲を外れる元素がある。例えば、He中の耐酸化性に有効なMnを低く抑えている。もし、溶加材に対しても酸化への配慮をしたハステロイXRと同じ組成を要求されるなら、合金を再設計し、母材よりクリープ強度が確実に強くなる解があるかどうか検討してみる必要がある。しかし、D案溶加材でも、母材がB含有量の少ないハステロイXRに適用すると、溶接部のクリープ強度は母材に較べ十分に強く、「溶接継手のクリープ強度は母材と同等以上」という現行の溶接技術基準案を満足できる可能性がある。

本研究においては、クリープ試験を 900°C で行っただけであるが、 1000°C のような高温ではBの移動速度が速く、長時間使用中にBの強化効果が期待できなくなることも考えられるので、試験温度範囲を広げ、かつ雰囲気効果についても試験を行っておくことが望ましい。

(4) まとめ

第2期溶加材開発によって試作したC案及びD案溶加材を用いて、TIG溶接を行い溶接部のクリープ試験を実施し次のことが明らかになった。

- 1) C案溶加材の場合は、ハステロイXR-IIの母材を上回るクリープ強度が得られ、強度のばらつきも少なかった。また、合金設計時に予測したクリープ破断強度とほぼ一致した値が得られた。
- 2) D案溶加材の場合も、ハステロイXR-IIの母材と同程度のクリープ強度が得られたが、必ずしも母材より強いとは限らなかった。特に、溶接電流が低い場合はクリープ強度が弱くなる傾向がみられた。
- 3) 破断伸びは両溶加材とも10%程度であるが、C案溶加材の方がやや優れていた。
- 4) 母材にハステロイXR-IIを用いる場合はC案溶加材が適当であるが、ハステロイXRではD案溶加材でも十分であると思われる。
- 5) C案溶加材の一部の組成はハステロイXRの規格値を外れるものがあるため、再度合金設

計を行って、規格範囲内で強度の優れたものがあるかどうかを探ることも有益である。また、より高温長時間でBが有効であることを確認する試験も重要である。

3.4 まとめ

第2期試験により得られた結果を要約すると次のようである。

- 1) 溶加材の製造工程を改善することにより、目標化学組成の溶加材を製造出来た。
- 2) 溶接性については割れ感受性加速試験（フィスコ割れ試験）によりクレータ割れの発生が一部に認められたが、これは通常のハステロイXとほぼ同程度の割れ感受性であり実用上問題はないと判断した。この他の溶接性に関わる特性評価結果はいずれの溶接条件下でも良好であった。
- 3) 溶接部の引張性質のうち強度については母材と同程度であり、高温延性については著しい改善が認められた。即ち溶接金属及び溶接継手ともに30%～70%の破断伸び及び50%～～80%の破断絞りを有しており、特に高温における絞りは母材と同等以上であった。
- 4) ハステロイXR-IIの化学組成を基本にして、B量を調整した溶加材を用いた溶接部のクリープ強度はハステロイXR母材のそれより十分高かった。また、合金設計により作製した溶加材ではハステロイXR-IIの母材のそれと同等以上のクリープ強度が得られ、しかも溶接条件によらず安定したクリープ特性を示した。
- 5) 溶加材の合金元素含有量とクリープ破断時間との関係を重回帰分析することによる合金設計法により予測したクリープ破断時間と実験値はよく一致した。即ち、提案した合金設計法の妥当性が証明されたと言える。
- 6) 高温工学試験研究炉の高温部構造材料として起用が予定されているハステロイXRの溶接部に要求される諸性能を満足する可能性の極めて高い溶加材が開発出来たと言える。
- 7) ハステロイXRの化学組成範囲内で微量元素の含有量を最適化することにより、優れた高温強度特性とヘリウム中での耐食性を均衡良く兼ね備えたハステロイXR-II用溶加材を開発出来る可能性が示唆された。

Table 3.1 Chemical composition of alloy C and D for welding of Hastelloy XR-II and their weld metals

Alloy	C	Mn	Si	P	S	Cr	Co	Mo	W	Fe	Ni	B (ppm)	Al	Ti	Cu	Mg	O (ppm)	N (ppm)
Spec.	0.08- 0.13	0.3- 0.7	0.3- 0.9	≤ 0.01	≤ 0.01	20.5- 21.5	≤ 0.05	8.0- 9.5	0.2- 0.6	18.0- 19.0	REM.	40- 80	0.05- 0.09	0.005- 0.015	≤ 0.2	0.01- 0.03	≤ 50	≤ 50
C	Aim point	0.11	0.5	0.6	0.004	0.001	21.0	-	8.7	0.4	18.5	REM.	60	0.07	0.01	0.005	0.023	4
9-302	As Cast	0.12	0.5	0.6	0.004	0.001	21.7	<0.05	9.0	0.5	18.1	REM.	80	0.058	0.016	<0.05	0.015	10
Φ 5.5 Rod	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	67* 62**	-	-	-	-	-	
Φ 1.6 Wire	-	-	-	0.008	-	-	-	-	-	-	-	49* 50**	-	-	-	20* 29**	60* 54**	
Depo.	0.11	0.5	0.57	0.008	0.001	21.58	0.01	9.16	0.54	18.1	REM.	47	0.053	0.011	0.04	0.004	41	
Spec.	0.05- 0.15	0.75- 1.00	0.25- 0.50	≤ 0.04	≤ 0.03	20.50- 23.00	≤ 2.50	8.00- 10.00	0.20- 1.00	17.00- 20.00	REM.	30- 70	≤ 0.05	≤ 0.03	≤ 0.50	-	-	
D	As Cast	0.08	0.9	0.35	<0.001	<0.001	21.9	<0.05	9.1	0.50	18.1	REM.	90	<0.01	<0.01	<0.05	-	20
9-303	Φ 5.5 Rod	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	69* 56**	-	-	-	-	-	
Φ 1.6 Wire	-	-	<0.001	-	-	-	-	-	-	-	-	52* 51**	-	-	-	20* 27**	90* 80**	
Depo.	0.065	0.89	0.3	<0.001	0.001	21.77	0.01	9.1	0.53	18.1	REM.	50	0.014	0.003	0.05	<0.001	52	
																	70	

* : HMC Data
** : NMR Data

Table 3.2 Welding condition

Welding equipment	Dia. of wire	Welding current(A)	Peak current(A)	Base current(A)	Wire feed rate (mm/min.)	Arc voltage (V)	Travel speed (mm/min.)	Ar flow rate(1/min.)
HST-40	1.6	-	270	250	600	9-11	50-100	Torch 15-20, after 15-20
HELIWELDER -300	1.6	260	-	-	600	9-11	50-100	Torch 15-20, after 15-20

Table 3.3 Remarks of specimens

Remark	Filler metal	Sampling location	Welding current
CH	C	Weld metal	High
CL	C	Weld metal	Low
CJH	C	Welded joint	High
CJL	C	Welded joint	Low
DH	D	Weld metal	High
DJH	D	Welded joint	High
DL	D	Weld metal	Low
DJL	D	Welded joint	Low

Table 3.4 Result of guided bend test
on welded joint
(Crack length(mm)*number)

	Face		Root			Side	
T.P.	CH	CH	CH	CJH	CJL	CH	CH
C	Good	Good	Good	Good	Good	Good	0.5*2
T.P.	DH	DH	DH	DJH	DJL	DH	DH
D	Good	Good	Good	Good	-	Good	0.5*3

Table 3.5 Result of FISCO cracking test

Repeat no.		1	2	3	4	Total	Crack ratio (%)	Travel speed (mm/min.)
C	1	Length of weld(mm)	58.3	56.9	-	-	115.2	-
		Length of crack(mm)	*	*	-	-	19.5	16.9
	2	Length of weld(mm)	44.4	46.6	46.2	-	137.1	-
		Length of crack(mm)	*	*	*	-	27.1	19.8
D	1	Length of weld(mm)	47.0	52.5	-	-	99.5	-
		Length of crack(mm)	*	*	-	-	17.0	17.1
	2	Length of weld(mm)	54.0	45.0	48.1	-	147.1	-
		Length of crack(mm)	*	*	*	-	17.5	11.9

* Crack in crater

Table 3.6 Results of tensile properties at room temperature and 900C

Heat	Test Temp (°C)	0.2%P.S (kg/mm ²)	UTS (kg/mm ²)	Total Elongation (%)	Reduction in Area (%)	Fracture Location
C H	R T	52.1	78.1	18.3	15.3	A
C H	R T	49.7	66.0	8.1	9.2	C
C L	R T	50.0	78.5	20.6	22.8	A
C L	R T	49.5	80.3	23.3	25.7	A
C J H	R T	44.8	74.4	38.0	53.5	Base metal
C J H	R T	43.9	74.1	31.0	19.9	"
C J L	R T	42.1	73.6	31.9	55.7	Base metal
C J L	R T	43.0	74.1	33.3	50.9	"
D H	R T	46.3	73.8	30.0	34.3	A
D H	R T	45.8	72.0	29.5	25.9	A
D J H	R T	44.3	74.1	37.1	55.1	Base metal
D J H	R T	44.6	74.2	40.6	56.7	"
D J L	R T	44.6	66.3	16.2	15.2	Base metal
C H	900	14.0	22.3	66.7	69.5	A
C H	900	14.6	22.1	51.8	77.3	A
C L	900	14.9	23.3	52.5	77.4	B
C L	900	15.0	23.2	73.8	67.7	A
C J H	900	15.2	23.1	36.9	74.2	Weld metal
C J H	900	15.4	23.1	49.8	78.6	"
C J L	900	15.0	23.1	34.7	78.3	Weld metal
C J L	900	15.1	23.0	40.6	79.2	"
D H	900	14.3	21.0	72.8	71.5	B
D H	900	14.4	21.7	60.0	71.4	A
D L	900	15.7	23.5	66.0	55.3	B
D J H	900	14.4	21.7	34.6	68.8	Weld metal
D J H	900	15.4	23.3	34.8	61.2	"
D J L	900	15.7	23.7	33.4	63.6	Weld metal

CH: Alloy" C " , Weld metal, High Welding current

CL: Alloy" C " , Weld metal, Low Welding current

CJH: Alloy" C " , Welded joint, High Welding current

CJL: Alloy" C " , Welded joint, Low Welding current

DH: Alloy" D " , Weld metal, High Welding current

DL: Alloy" D " , Weld metal, Low Welding current

DJH :Alloy" D " , Welded joint, High Welding current

D JL :Alloy" D " , Welded joint, Low Welding current

Table 3.7 Results of creep tests for Hastelloy XR-II at 900°C in air
(Second trial)

Specimen No.	Applied Stress (kg/mm ²)	Rupture Time (h)	Elongation (%)	Reduction Area (%)	Failed position
CH-3	6.0	413.6	11.77	27.75	
CL-3	6.0	393.4	11.88	31.94	
CJH-3	6.0	450.5	64.97	58.83	BW
CJL-3	6.0	413.6	13.68	39.94	WM
DH-3	6.0	251.2	11.33	41.23	
DL-3	6.0	181.4	10.18	33.29	
DJH-3	6.0	460.9	8.46	30.56	WM
DJL-3	6.0	197.9	9.42	26.32	WM
CH-2	5.2	968.6	13.55	11.32	
CL-2	5.2	1121.3	8.68	12.88	
CJH-2	5.2	1068.0	15.69	53.1	BM
CJL-2	5.2	1001.7	10.68	31.94	WM
DH-2	5.2	701.5	9.44	24.87	
DJH-2	5.2	1082.0	7.78	9.73	WM
DJL-2	5.2	471.6	4.28	9.73	WM
CH-1	4.7	1722.6	9.02	24.87	
CL-1	4.7	1628.9	6.96	24.87	
CJH-1	4.7	1798.4	16.51	46.20	BM
CJL-1	4.7	1558.2	8.09	15.95	WM
DH-1	4.7	1068.2	6.74	15.95	
DJH-1	4.7	1792.7	6.81	12.88	WM
DJL-1	4.7	593.2	7.73	15.95	WM

Specimen notation

Filler wire	Weld metal or Welded joint	Welding current
CH : C	Weld metal	High
CL : C	Weld metal	Low
CJH : C	Welded joint	High
CJL : C	Welded joint	Low
DH : D	Weld metal	High
DL : D	Weld metal	Low
DJH : D	Welded joint	High
DJL : D	Welded joint	Low

Failed position

WM : Weld metal

BM : Base metal

Table 3.8 B content of creep test specimens after testing

Alloy No.	B content of deposited metal (ppm)	T.P.No.	Applied stress (kgf/mm ²)	Rupture time(h)	B content after testing(ppm)
C	47	CH-1	4.7	1722.6	54
		CL-1	4.7	1628.9	53
		CJH-1	4.7	1798.2	47
D	50	DH-1	5.2	1068.4	51

Table 3.9 Comparison of creep rupture time between estimated values and experimental ones under stress of 4.5kgf/mm² at 900°C (h)

Filler Metal	A		B		C		D	
	WM	WJ	WM	WJ	WM	WJ	WM	WJ
Estimated value by multiple regression analysis	1406	1944	-	851	2912	1812	440	459
Experimental value	<500	380	700	1000	1850 ~2300		1300	800 ~ 2300

Note: A, B and D are invalid in multiple regression analysis because some elements, such as Mn and N, are out of the range of valid contents.

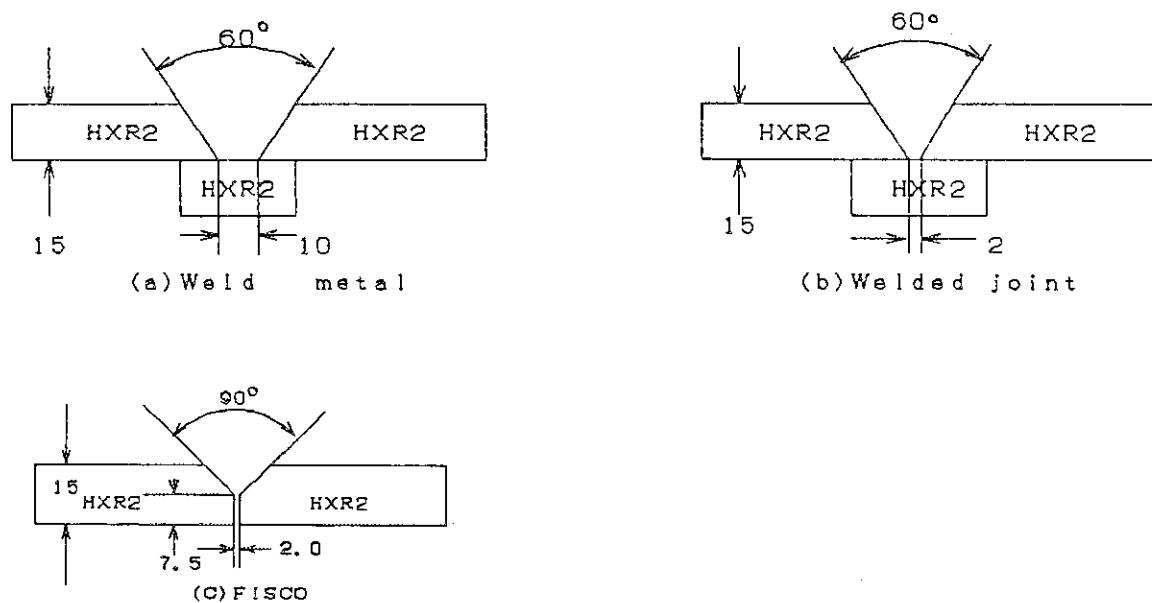
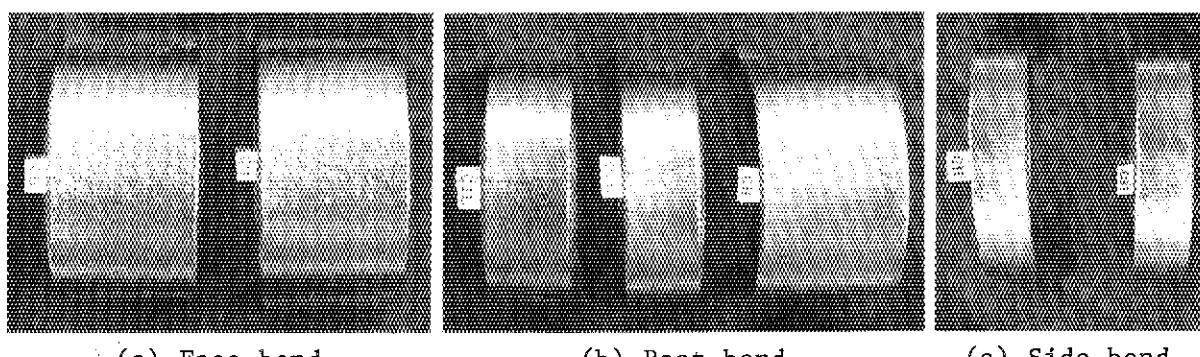


Fig. 3.1 Groove geometry



(a) Face bend

(b) Root bend

(c) Side bend

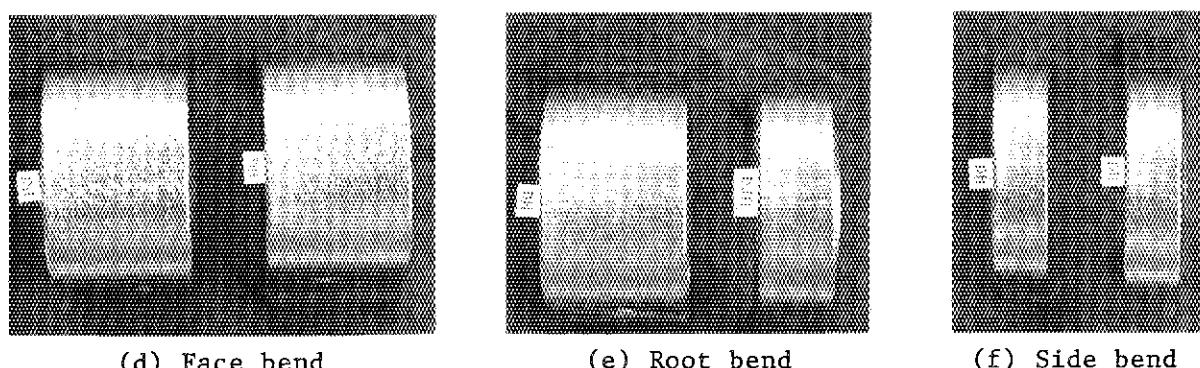


Fig. 3.2 Appearance of bend specimens

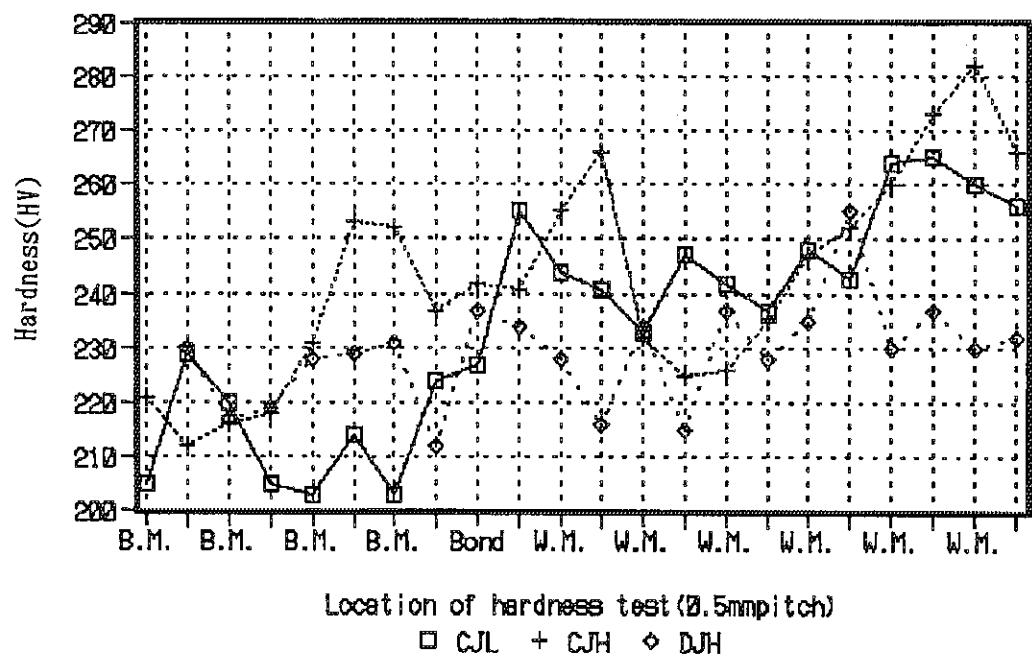


Fig. 3.3 Hardness distribution of welded joint

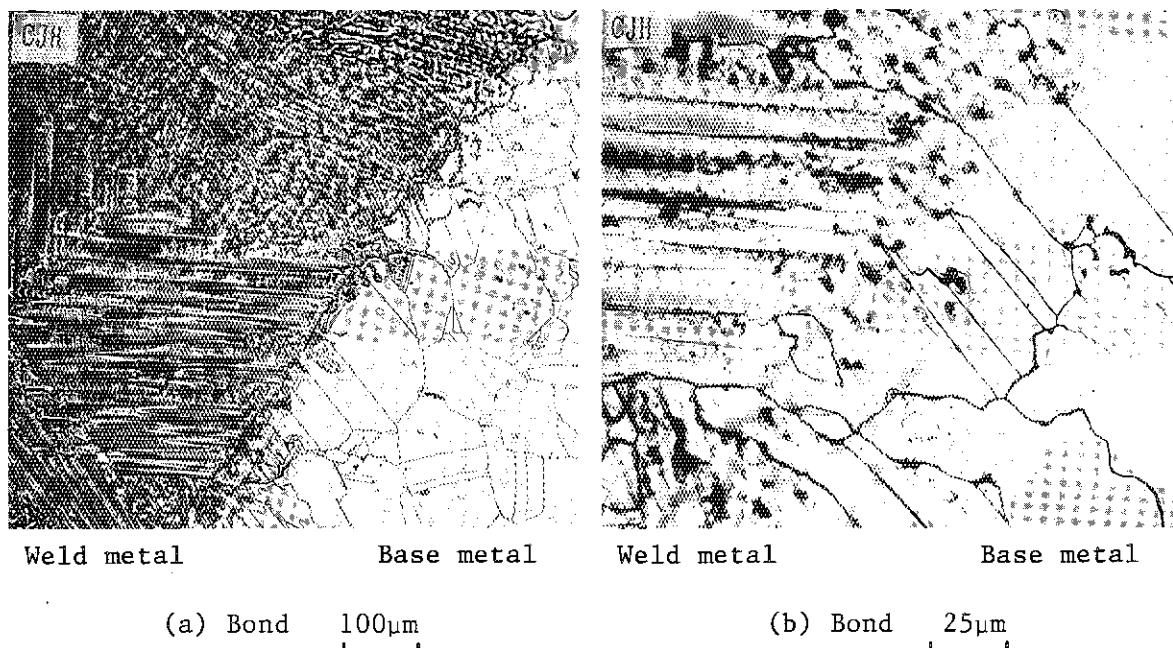


Fig. 3.4 Microstructures of welded joints

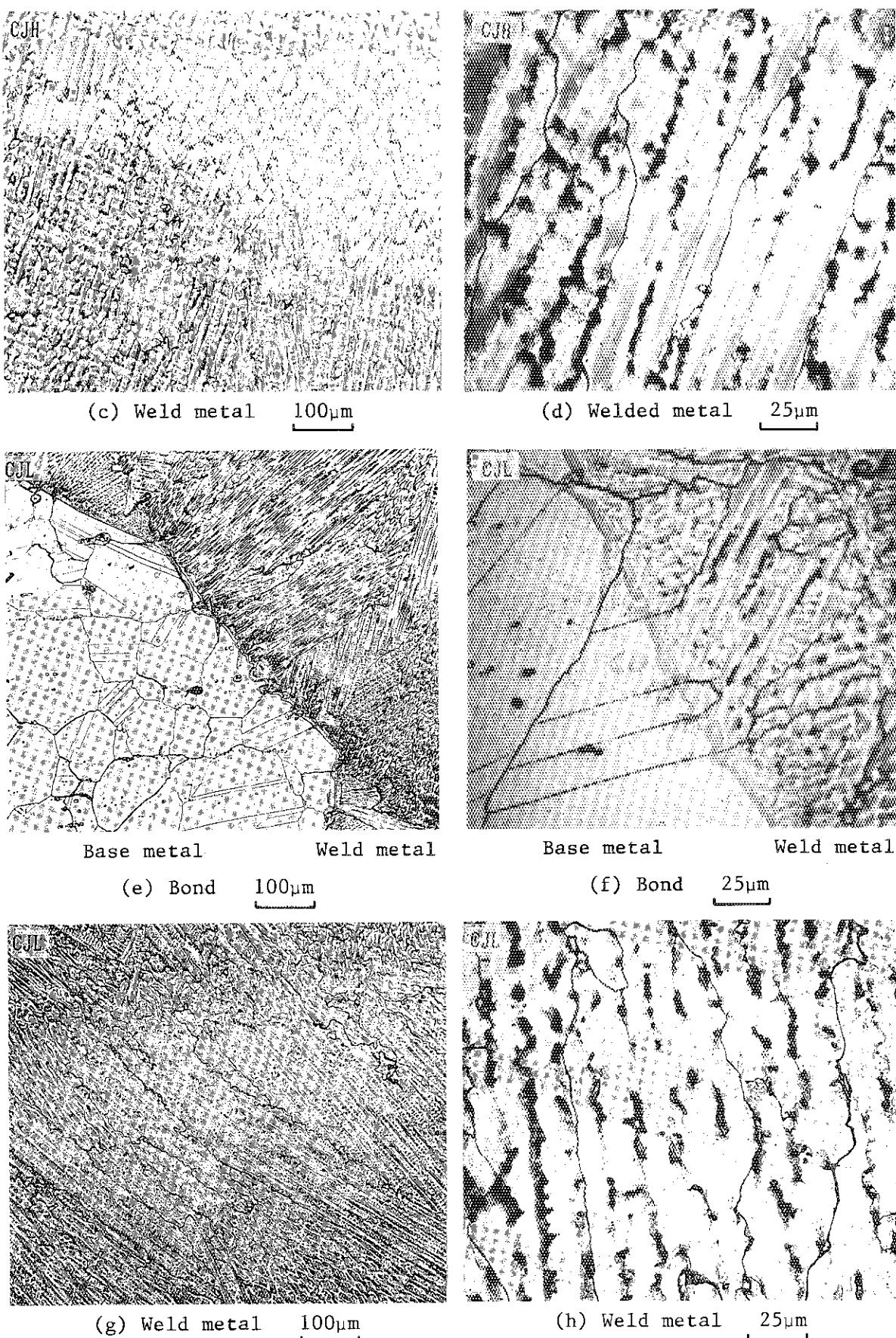


Fig. 3.4 (continued)

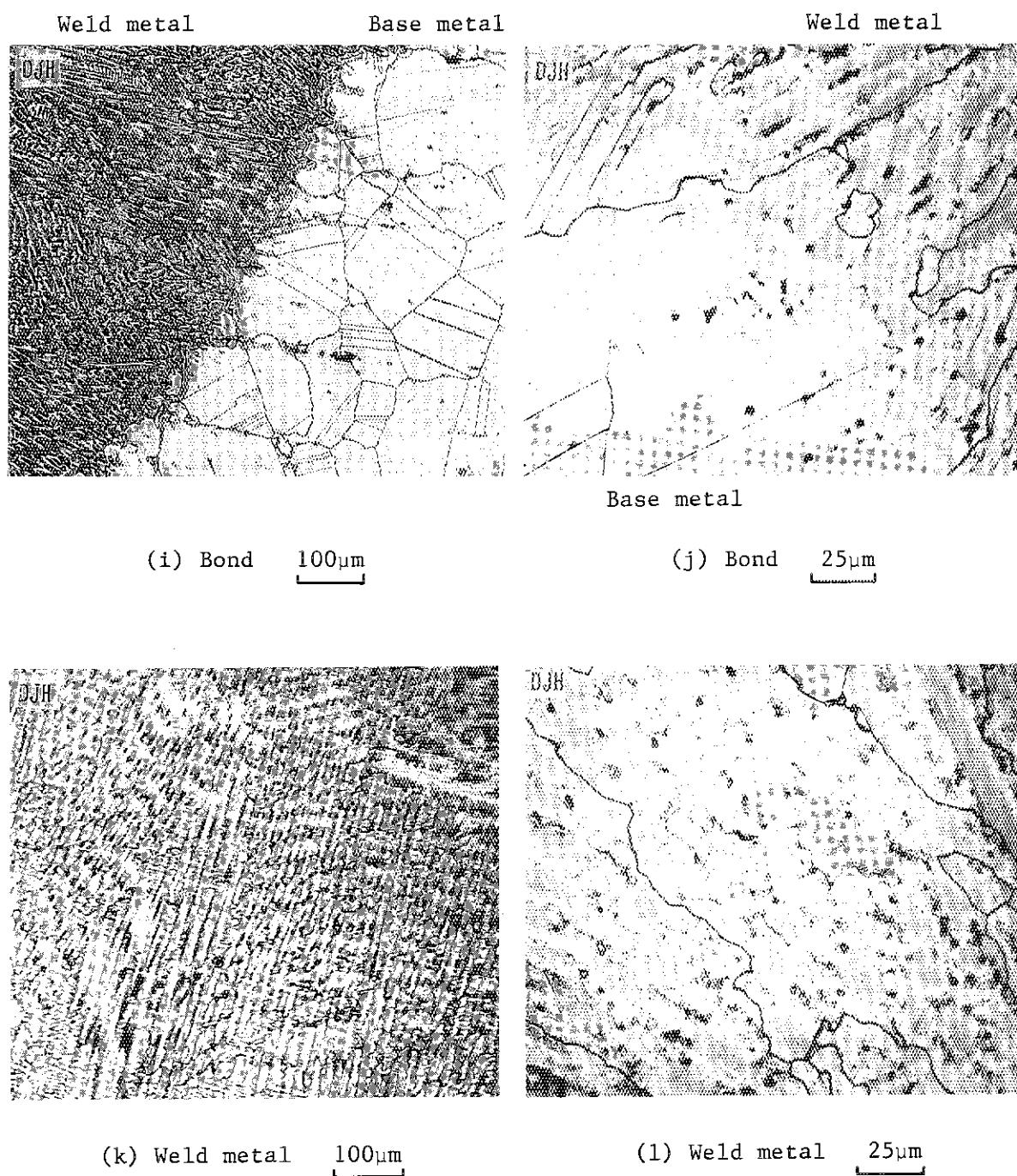


Fig. 3.4 (continued)

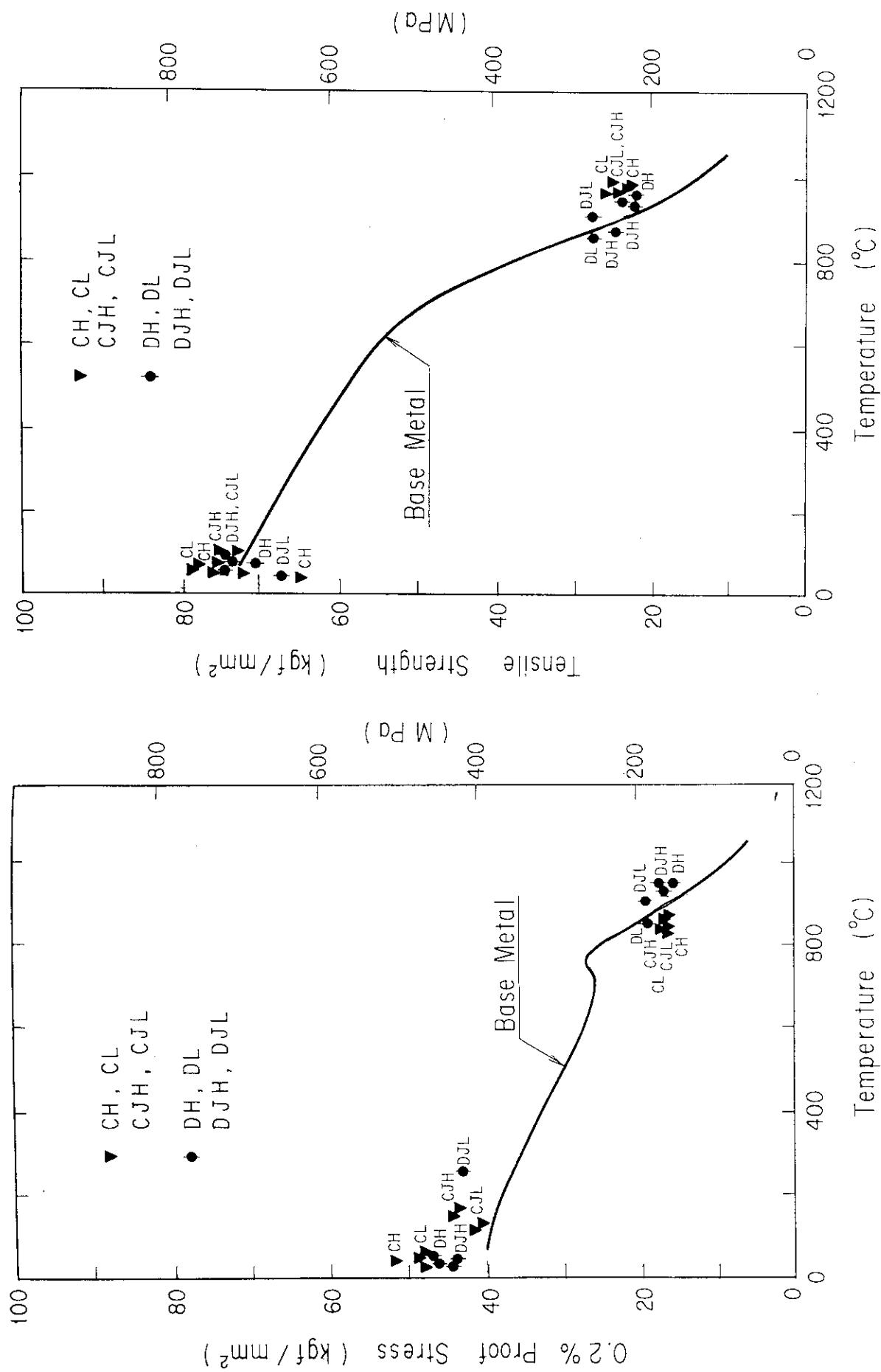


Fig. 3.5 0.2% proof stress versus test temperature for weldments

Fig. 3.6 Ultimate tensile strength versus test temperature for weldments

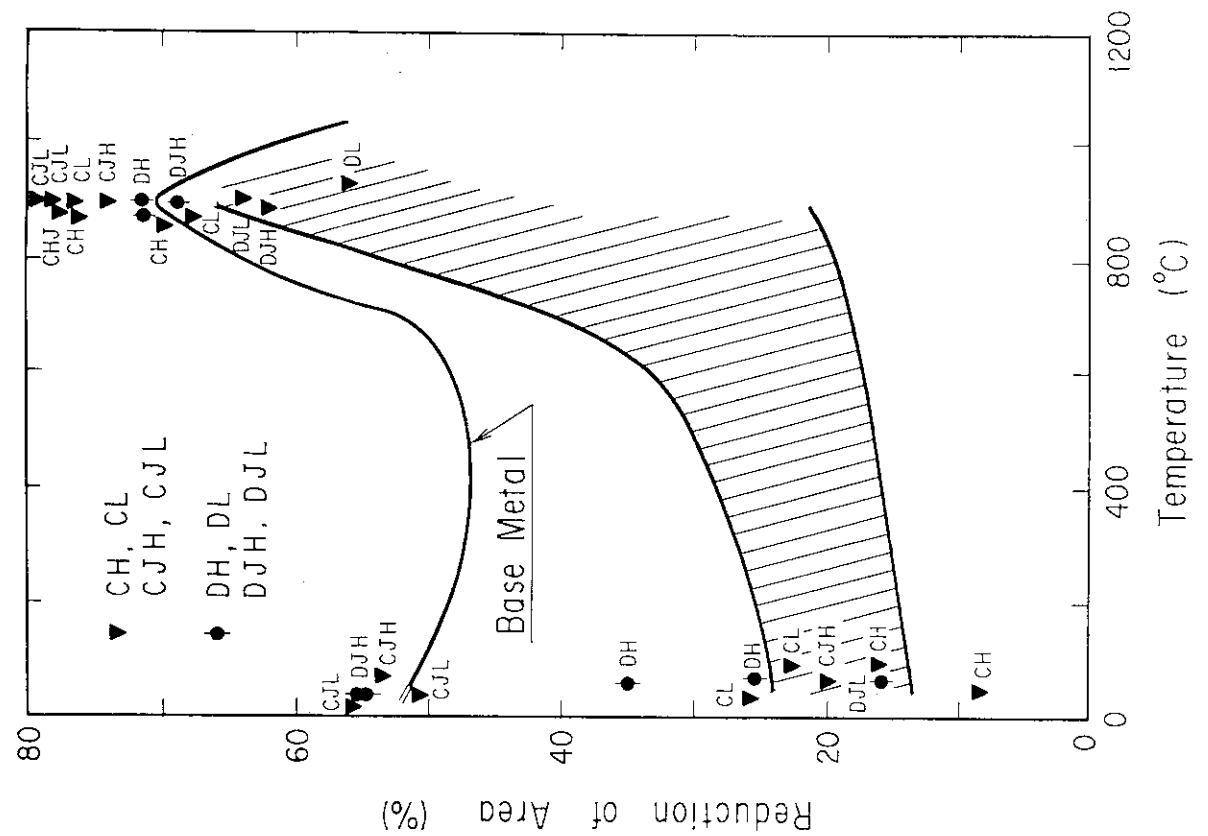


Fig. 3.8 Reduction in area versus test temperature for weldments

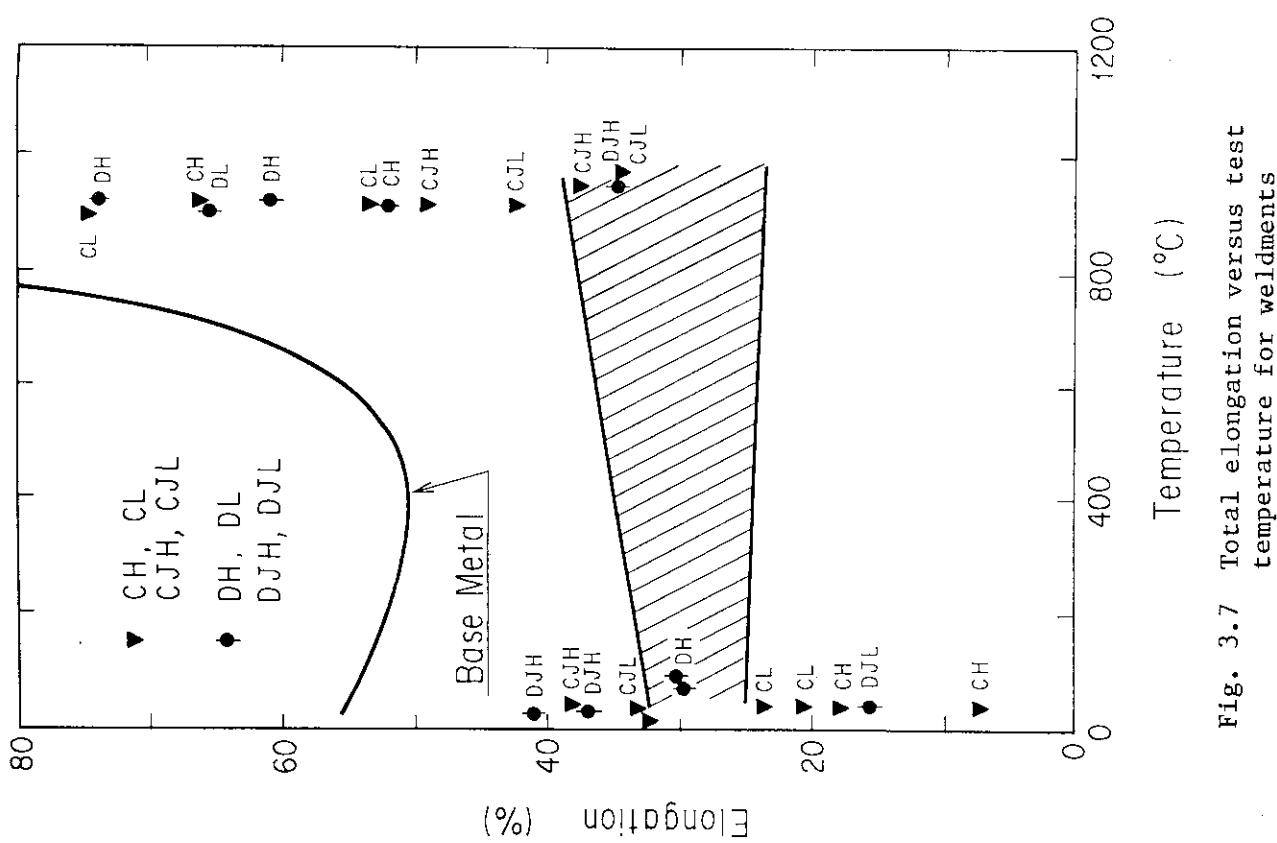


Fig. 3.7 Total elongation versus test temperature for weldments

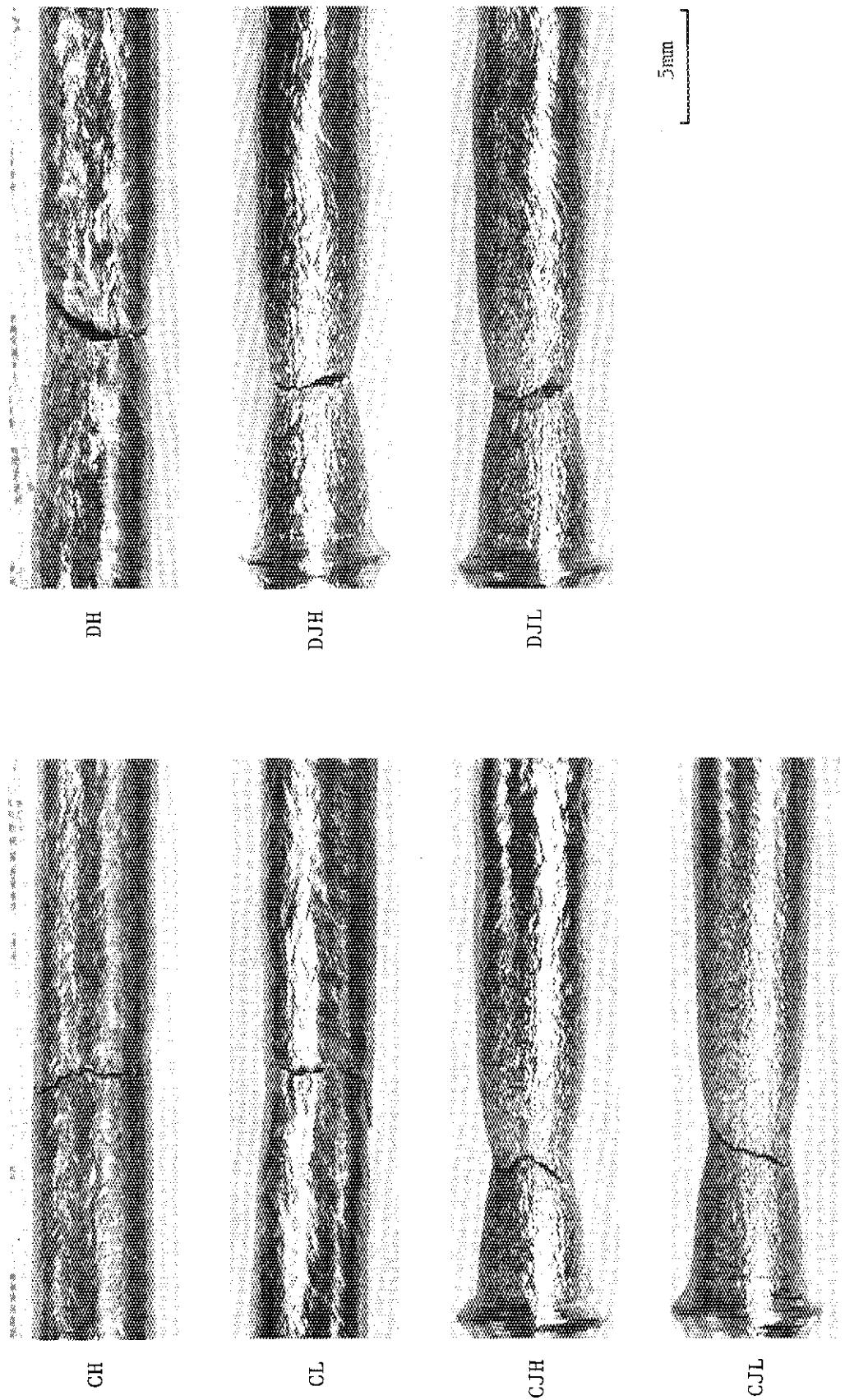


Fig. 3.9 Tensile specimens of weldments after testing in air at room temperature
R.T

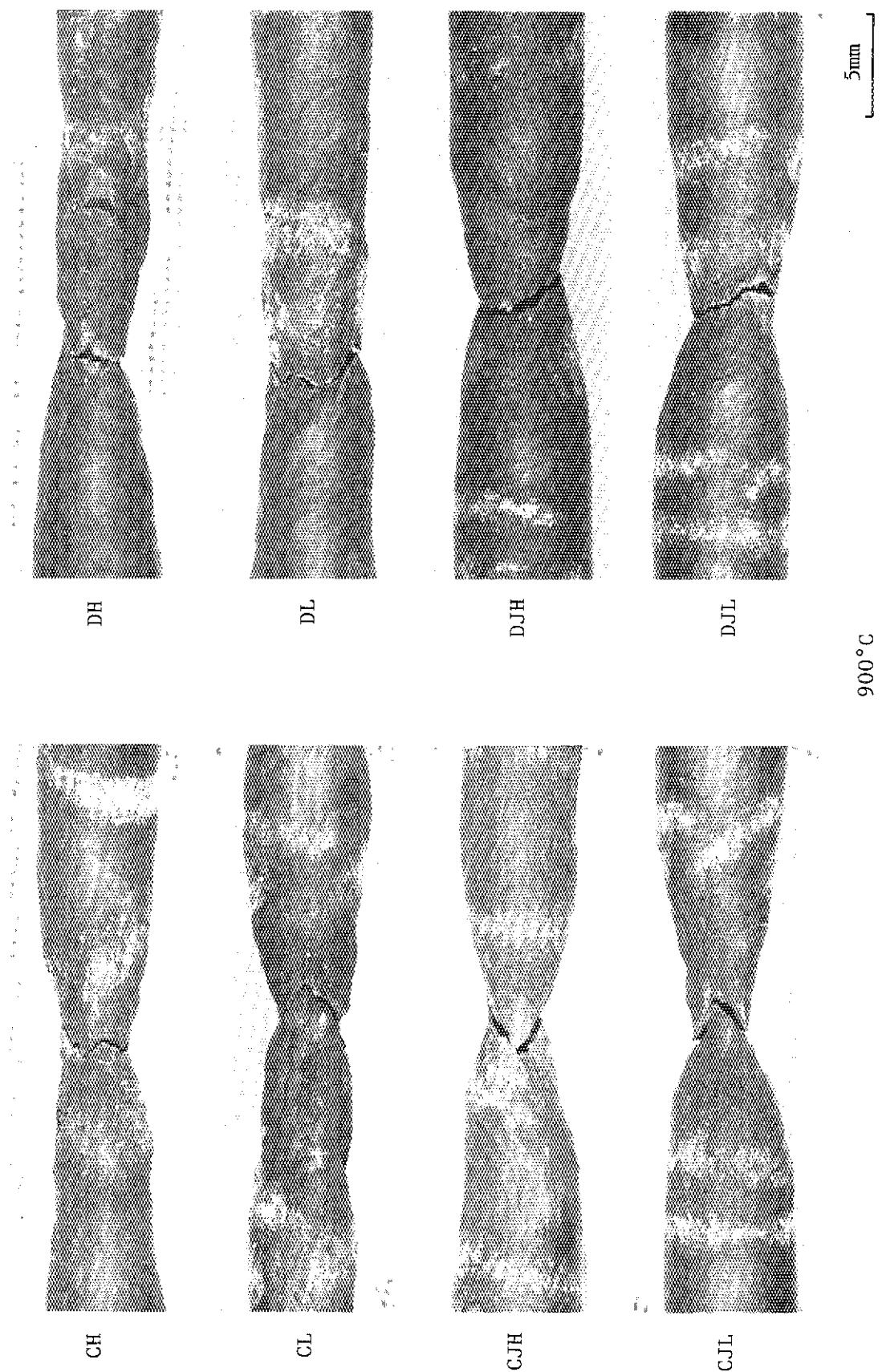


Fig. 3.10 Tensile specimens of weldments after testing in air at 900°C

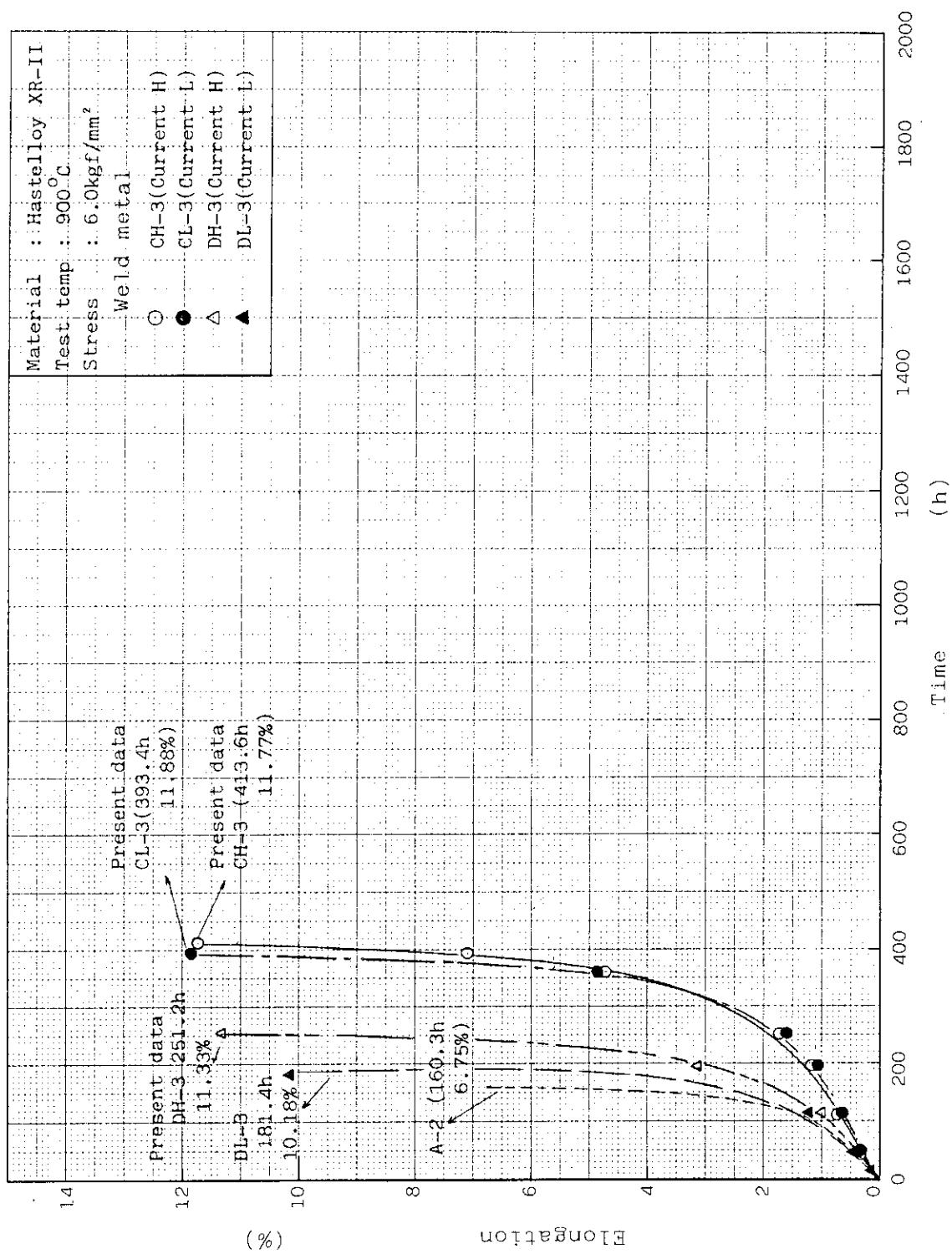


Fig. 3.11 Creep curves of Hastelloy XR-II and its weld metal subjected to stress of 6.0kgf/mm² (58.8MPa) at 900°C in air

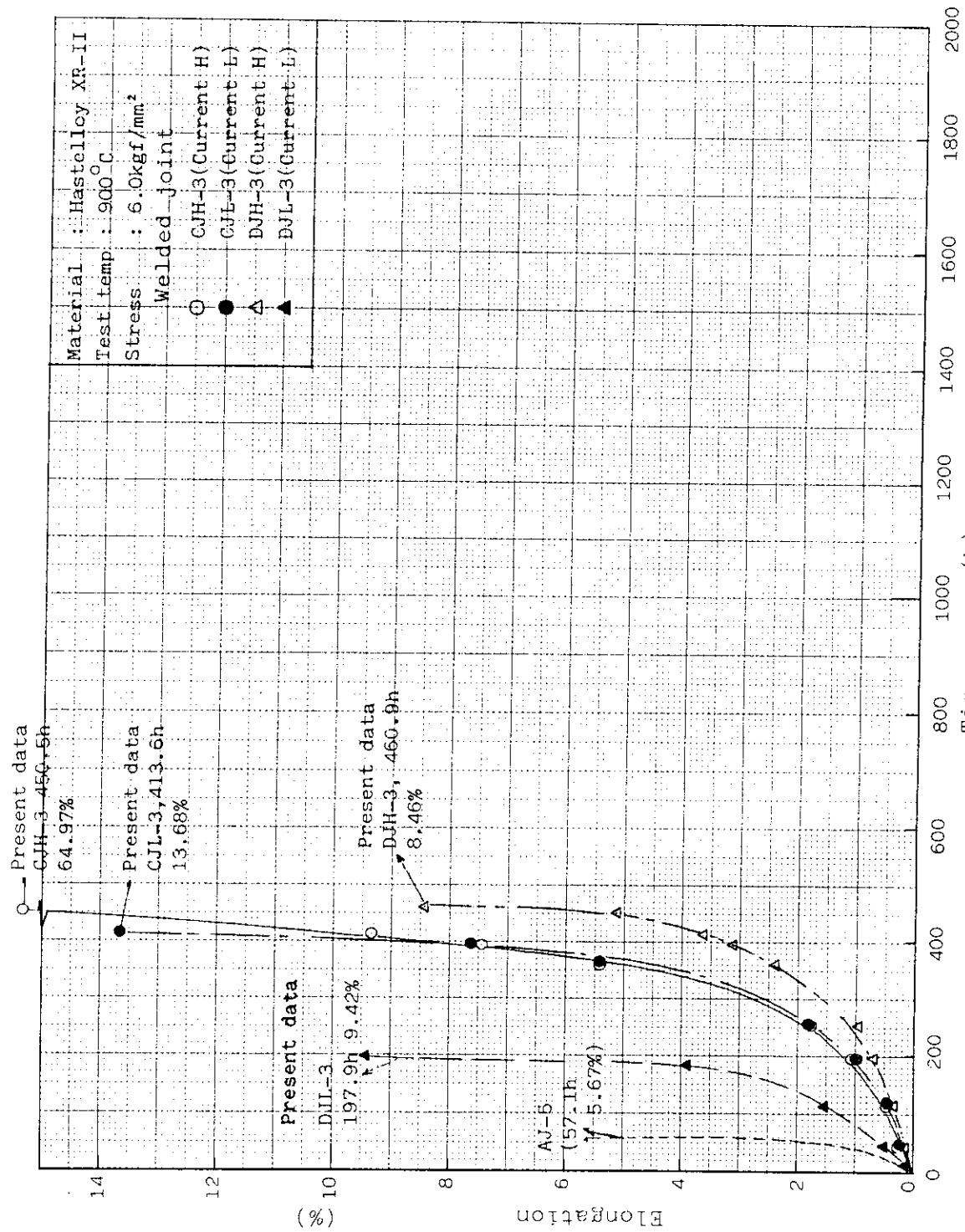


Fig. 3.12 Creep curves of Hastelloy XR-II and its welded joint subjected to stress of 6.0kgf/mm² (58.8MPa) at 900°C in air

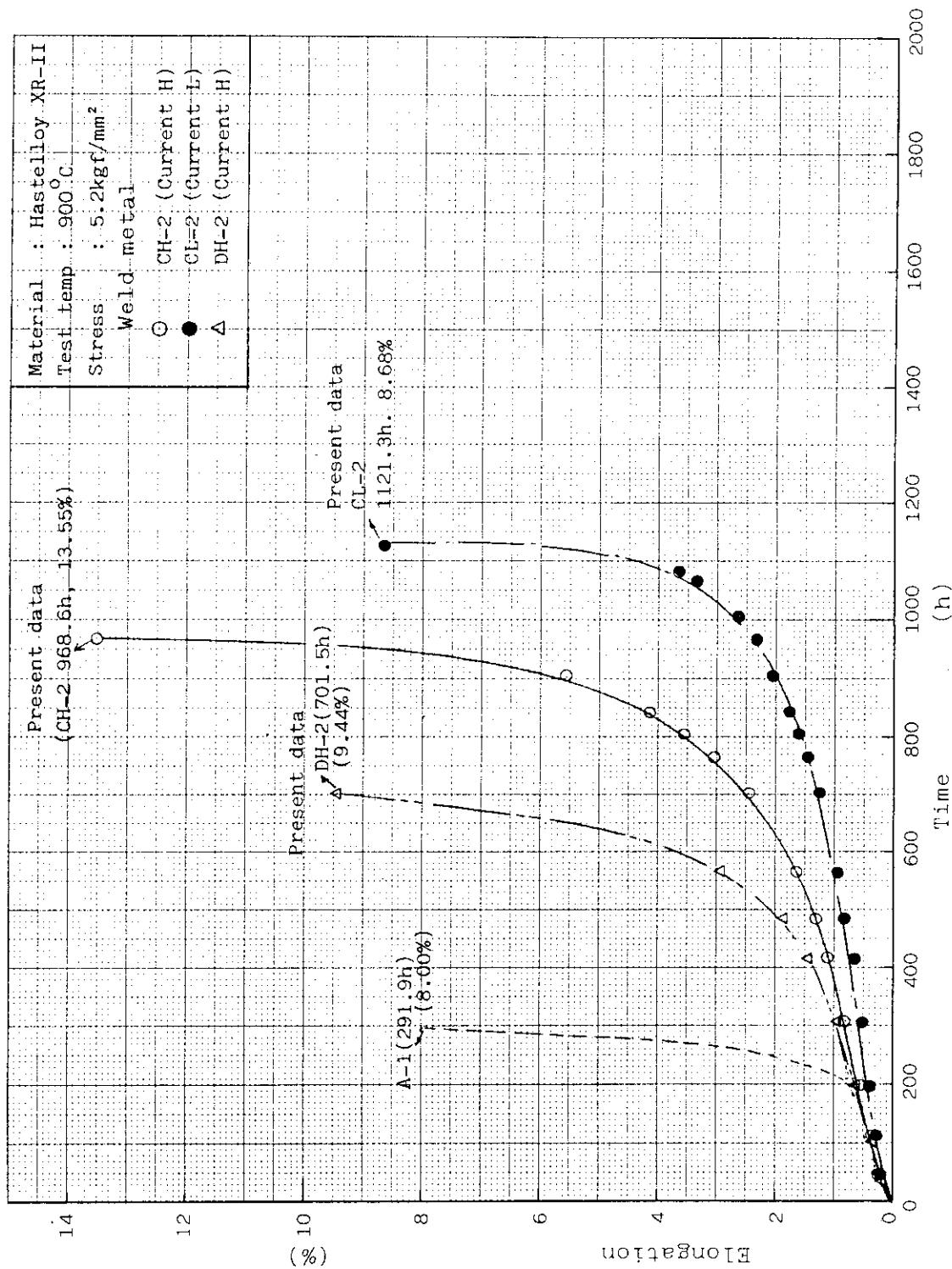


Fig. 3.13 Creep curves of Hastelloy XR-II and its weld metal subjected to stress of 5.2kgf/mm² (51.0MPa) at 900°C in air

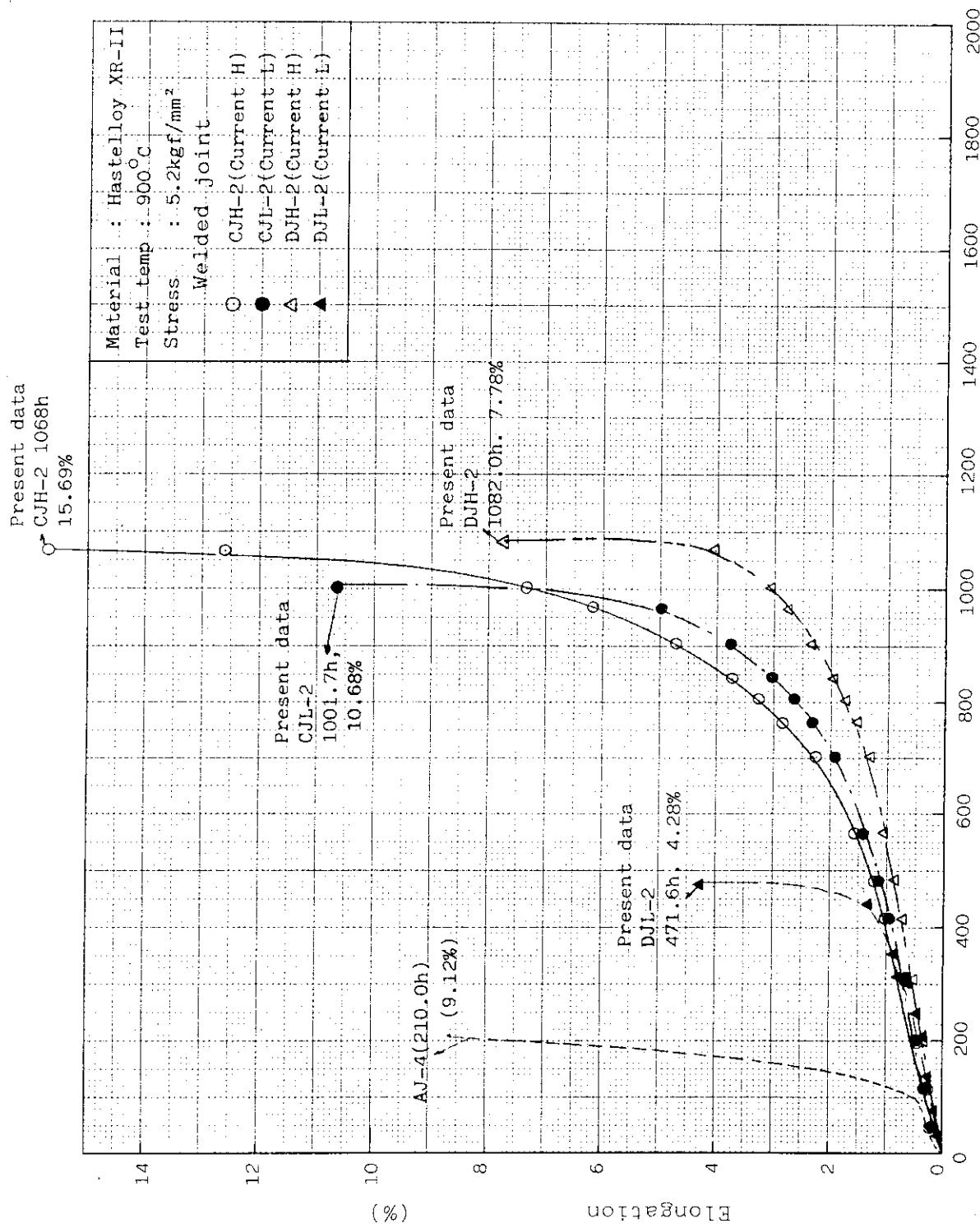


Fig. 3.14 Creep curves of Hastelloy XR-II and its welded joint subjected to stress of 5.2kgf/mm² (51.0MPa) at 900°C in air

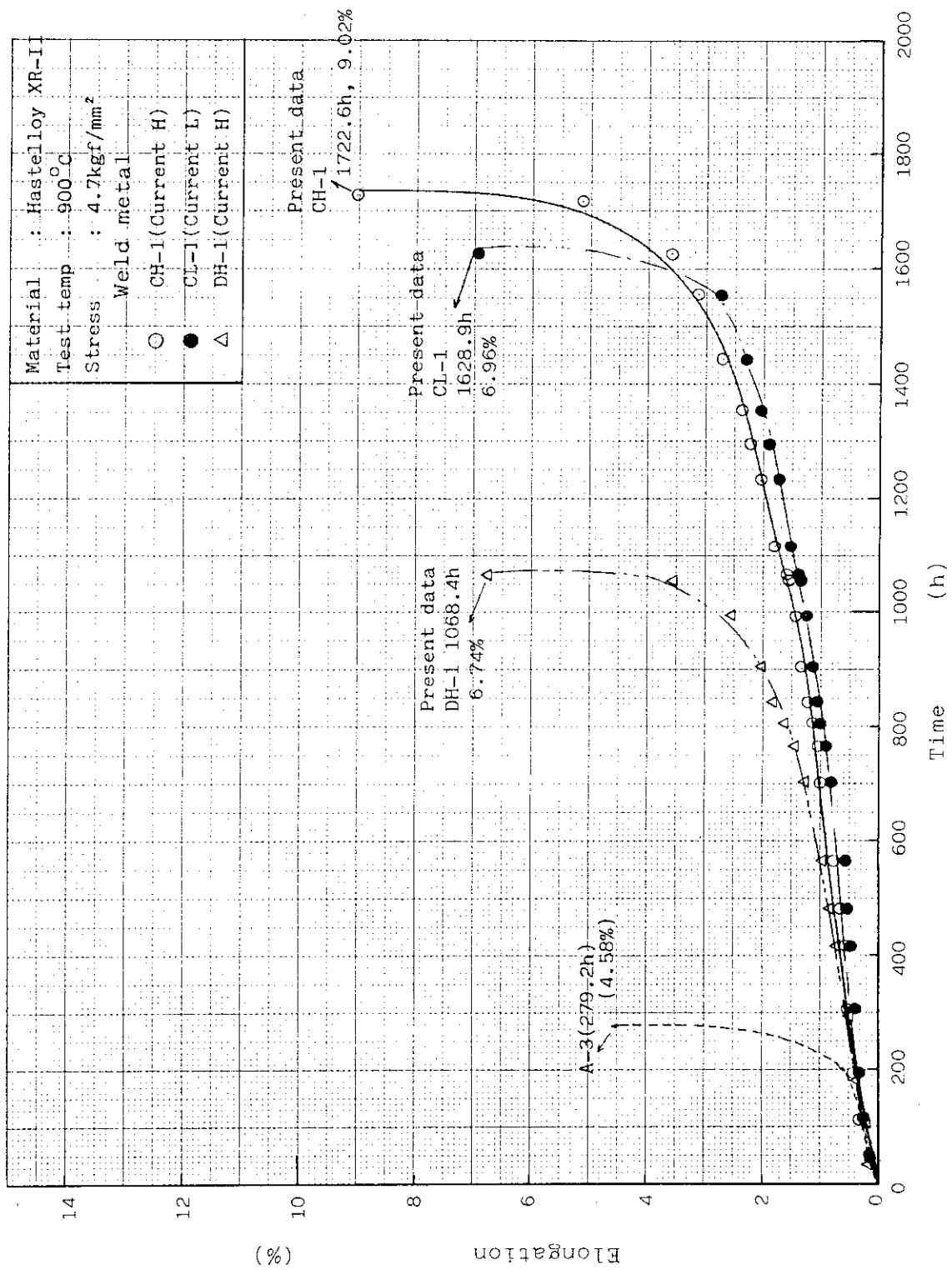


Fig. 3.15 Creep curves of Hastelloy XR-II and its weld metal subjected to stress of 4.7kgf/mm² (46.1MPa) at 900°C in air

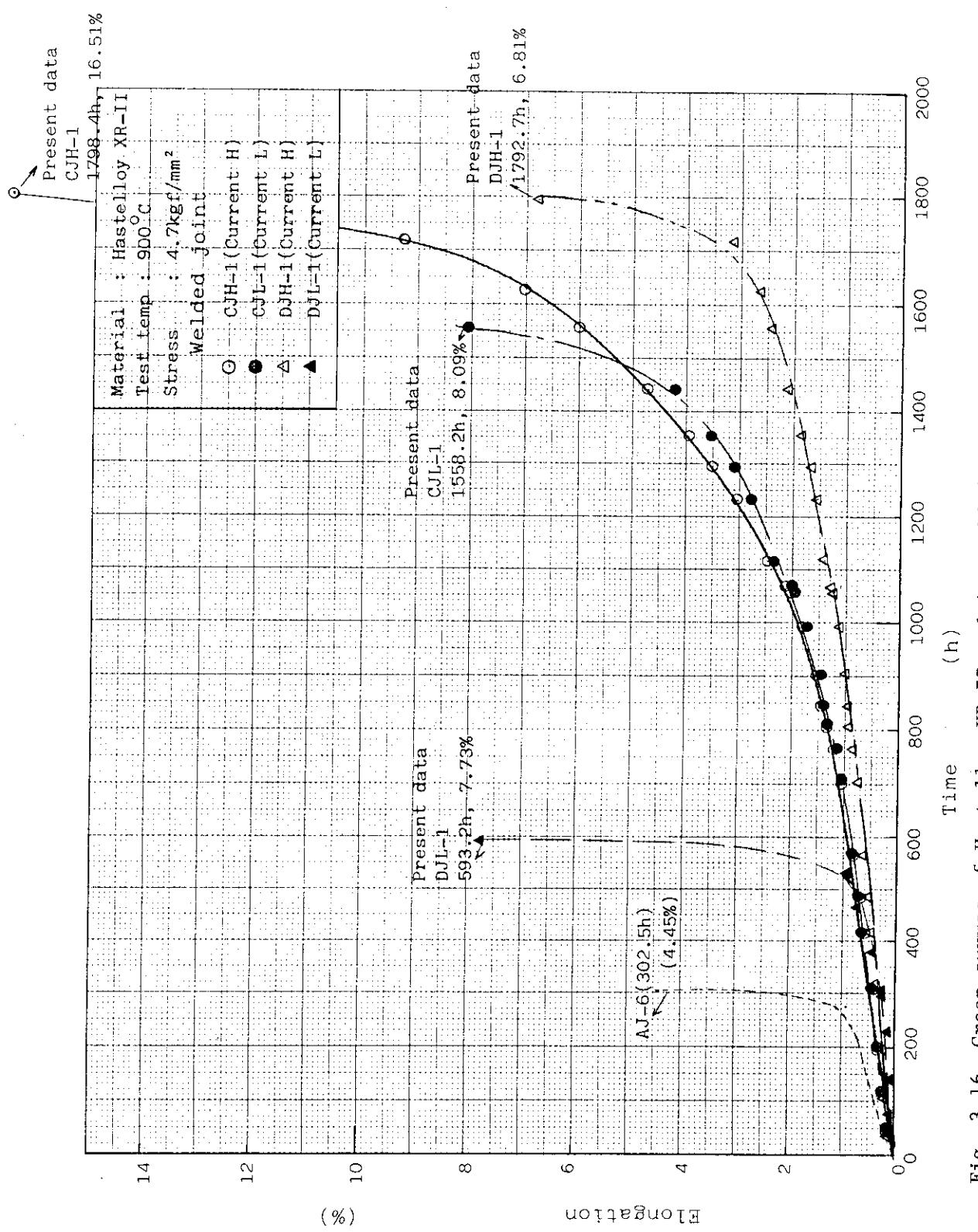


Fig. 3.16 Creep curves of Hastelloy XR-II and its welded joint subjected to stress of 4.7kgf/mm² (46.1MPa) at 900°C in air

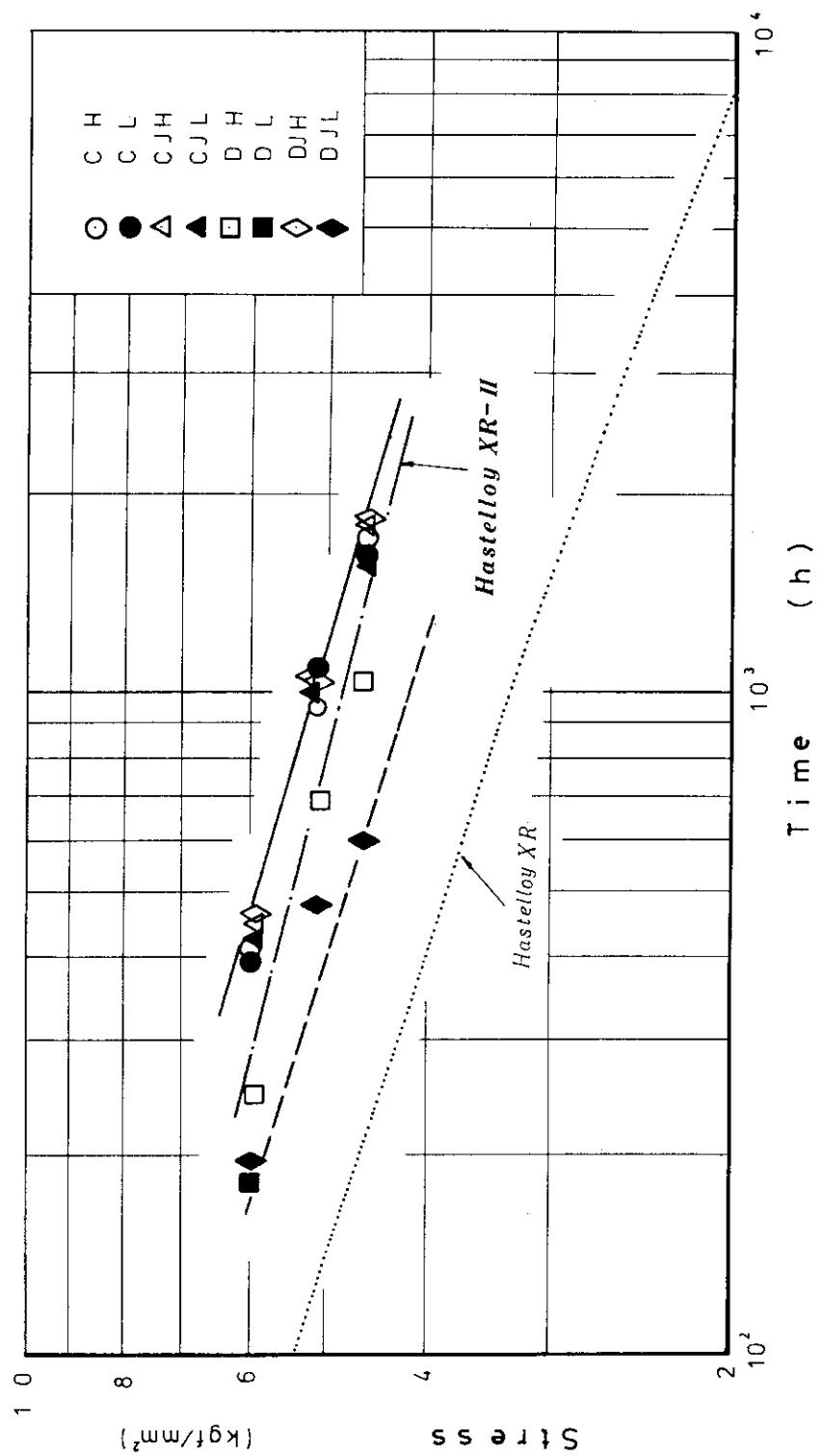
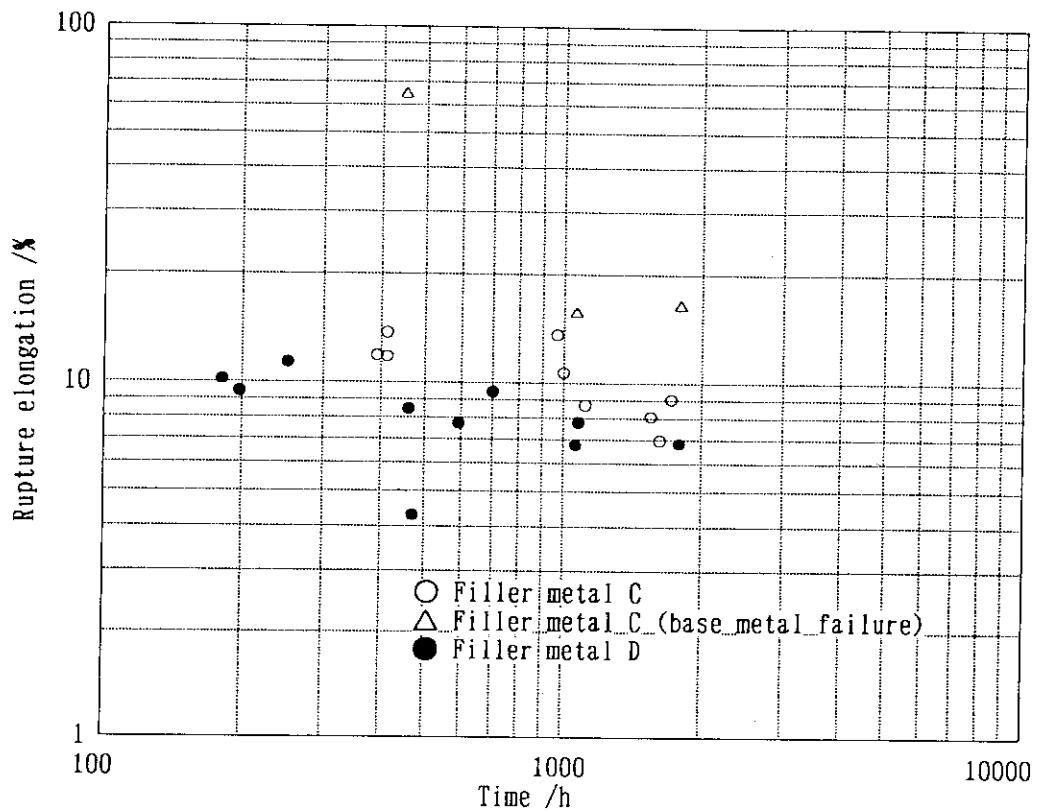
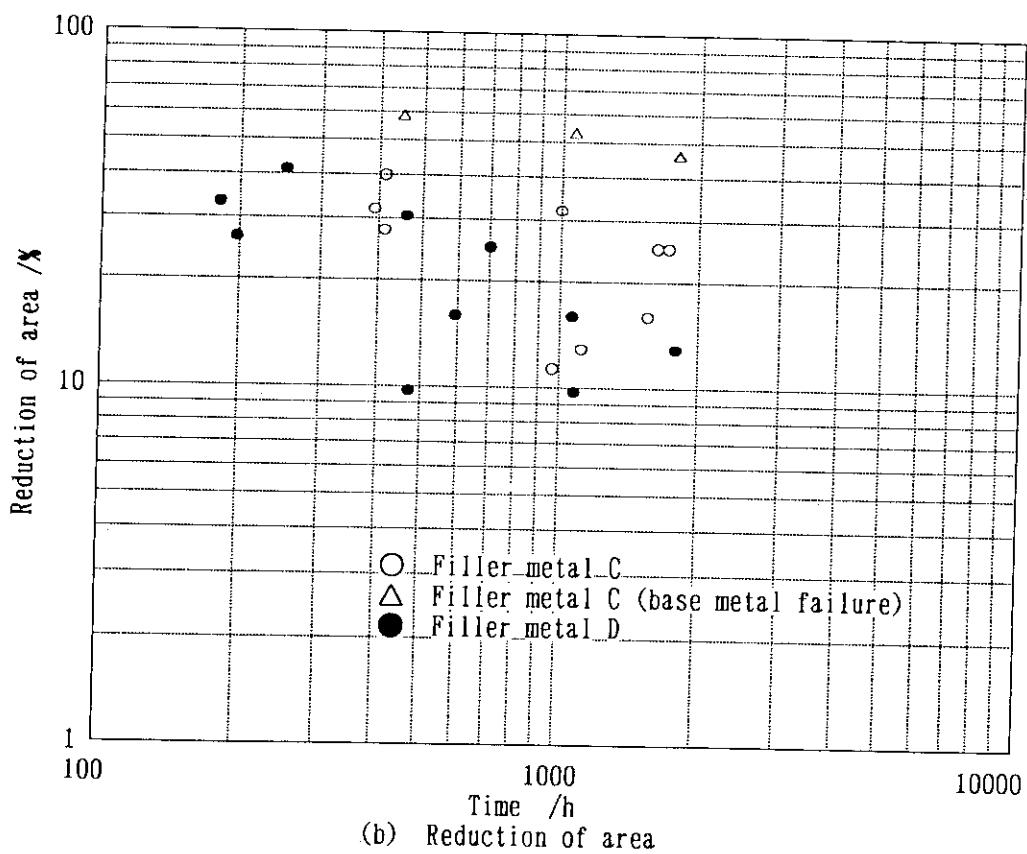


Fig. 3.17 Stress versus rupture time for Hastelloy XR-II welded joint at 900°C in air
(Second trial)



(a) Rupture elongation



(b) Reduction of area

Fig. 3.18 Creep rupture ductility versus testing time at 900°C

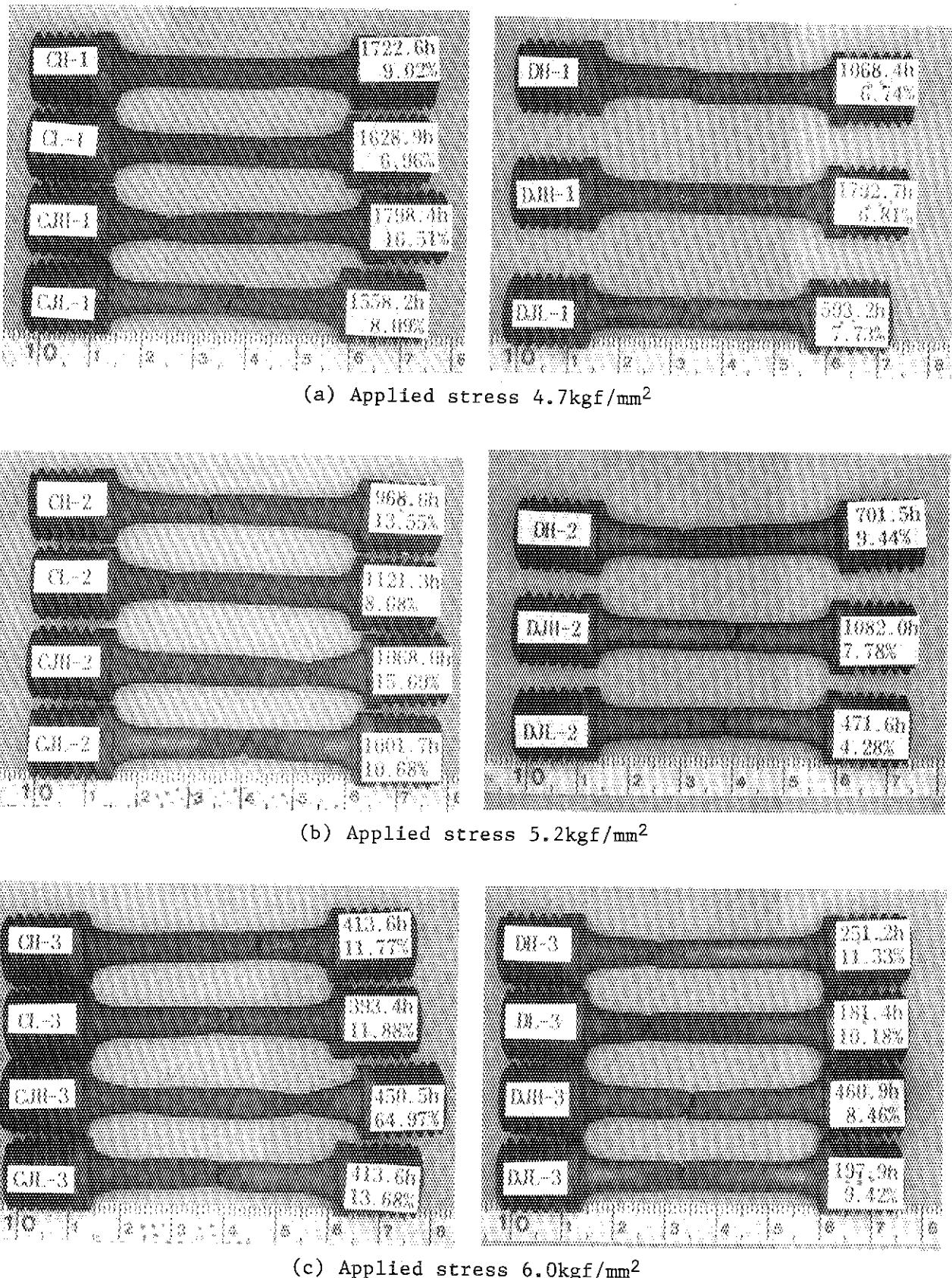


Fig. 3.19 Specimens after creep testings of Hastelloy XR-II at 900°C in air

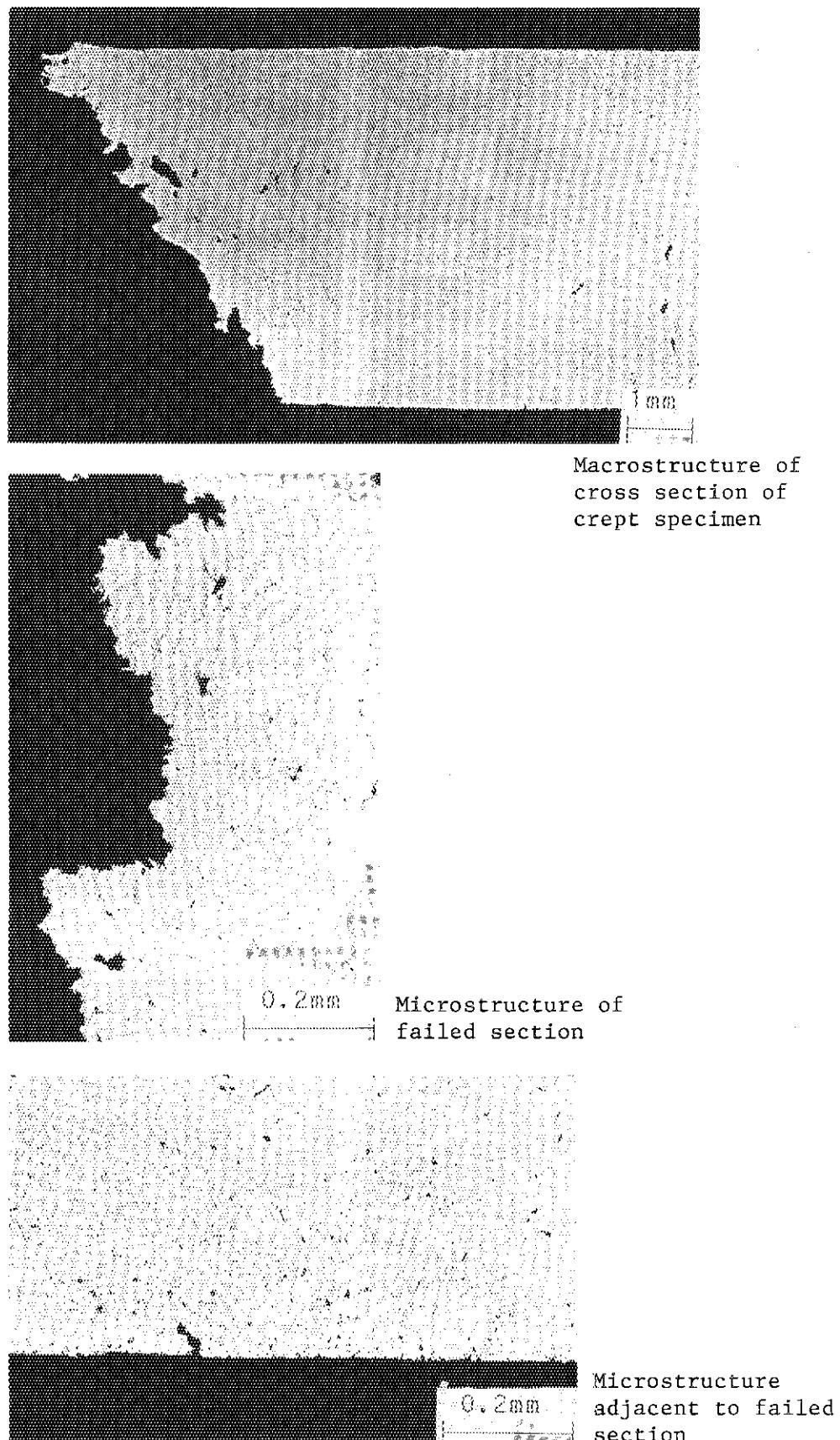


Fig. 3.20 Macro and microstructure of specimen CH-2 crept for 968.6h

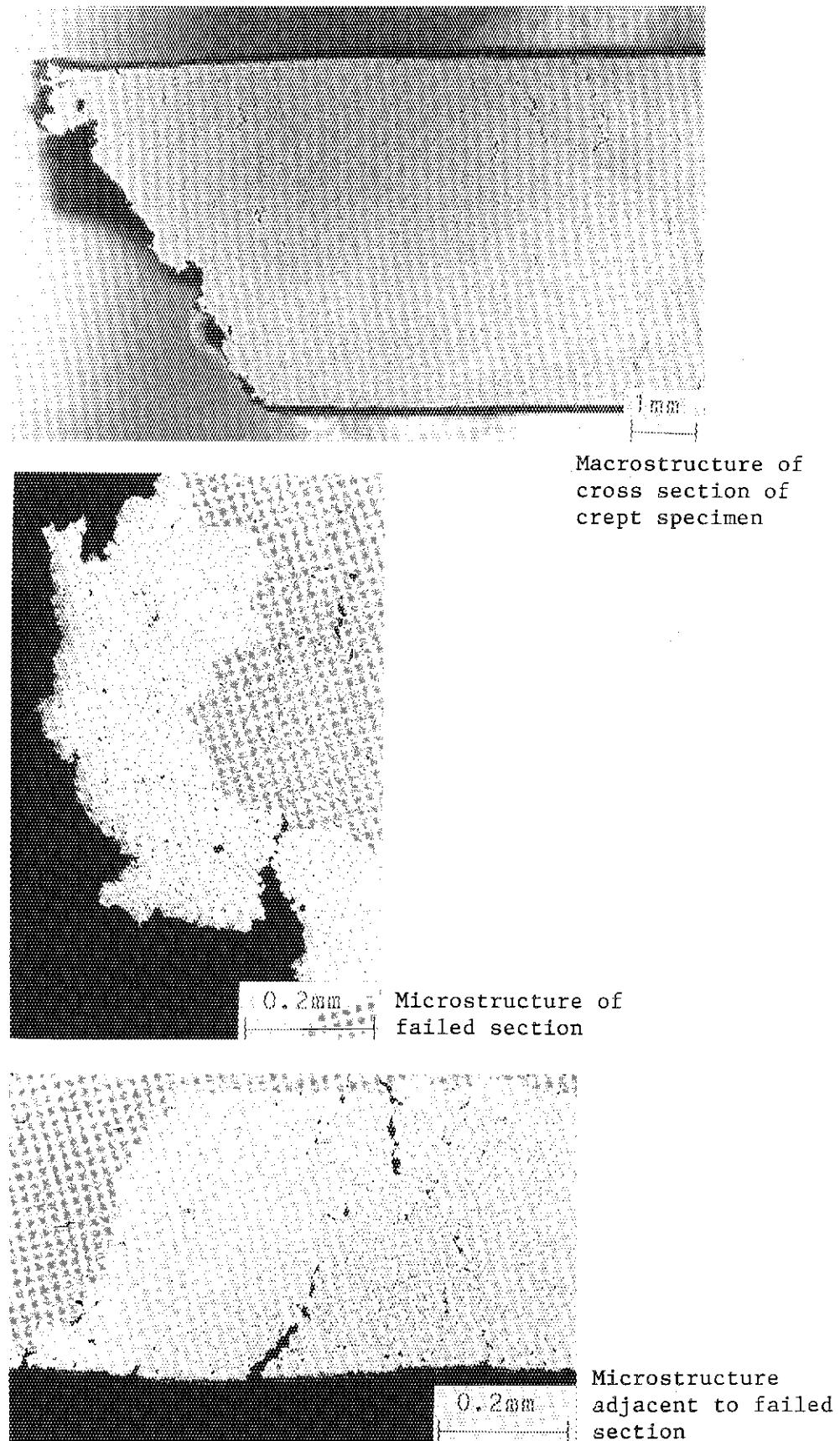
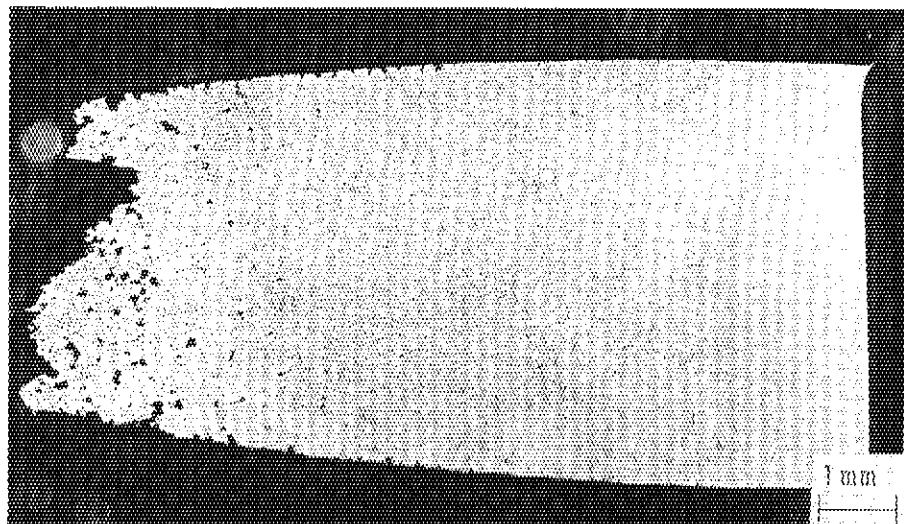


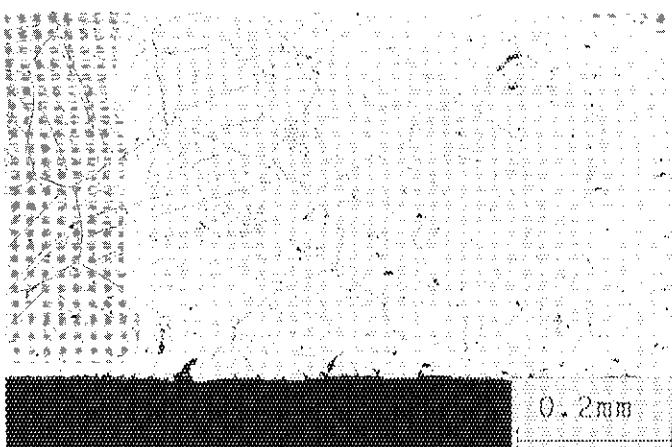
Fig. 3.21 Macro and microstructure of specimen CL-2 crept for 1121.3h



Macrostructure of
cross section of
crept specimen

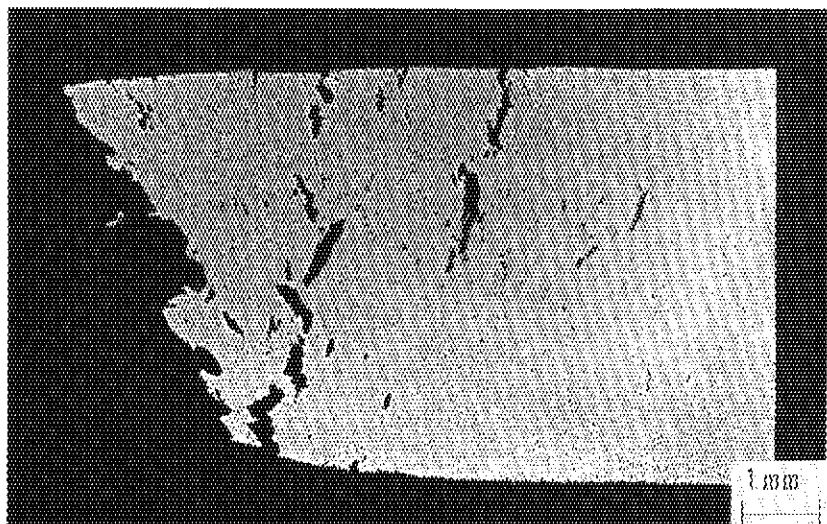


Microstructure of
failed section



Microstructure
adjacent to failed
section

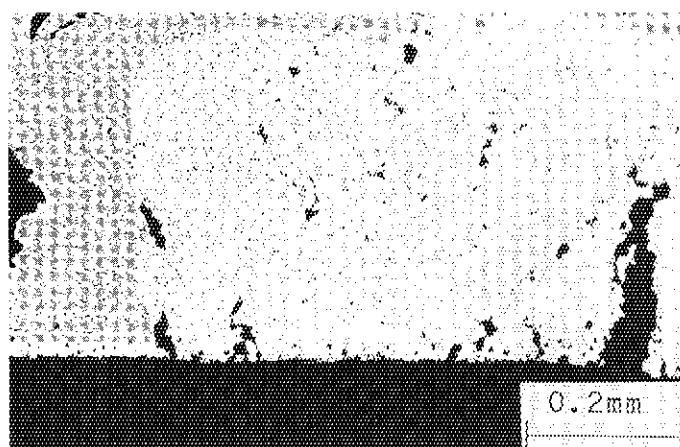
Fig. 3.22 Macro and microstructure of specimen CJH-2 crept for 1068.0h



Macrostructure of
cross section of
crept specimen

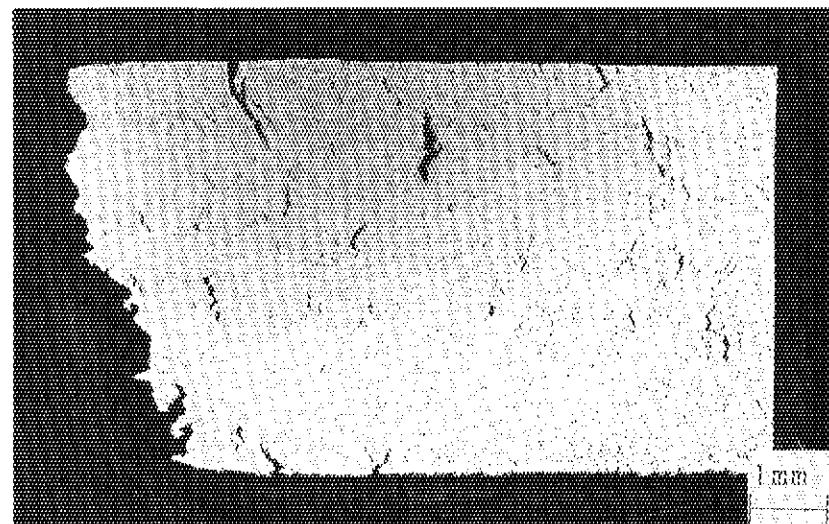


Microstructure of
failed section

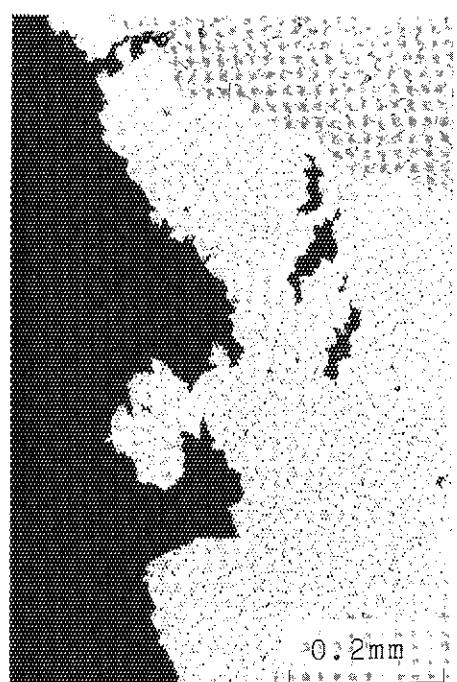


Microstructure
adjacent to failed
section

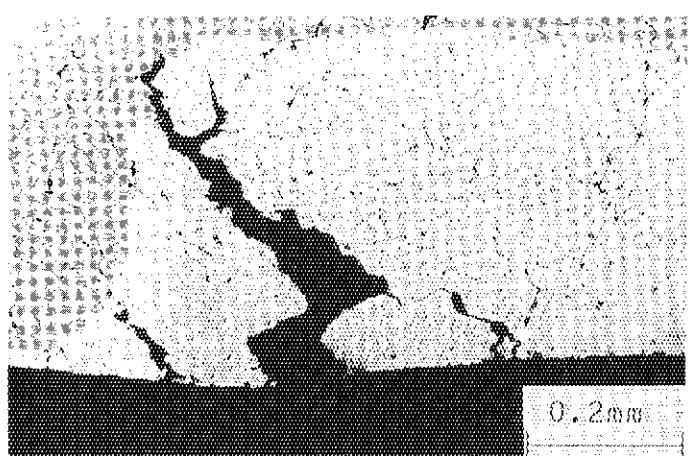
Fig. 3.23 Macro and microstructure of specimen CJL-2 crept for 1001.7h



Macrostructure of
cross section of
crept specimen



0.2mm Microstructure of
failed section



0.2mm Microstructure
adjacent to failed
section

Fig. 3.24 Macro and microstructure of specimen DH-2 crept for 701.5h

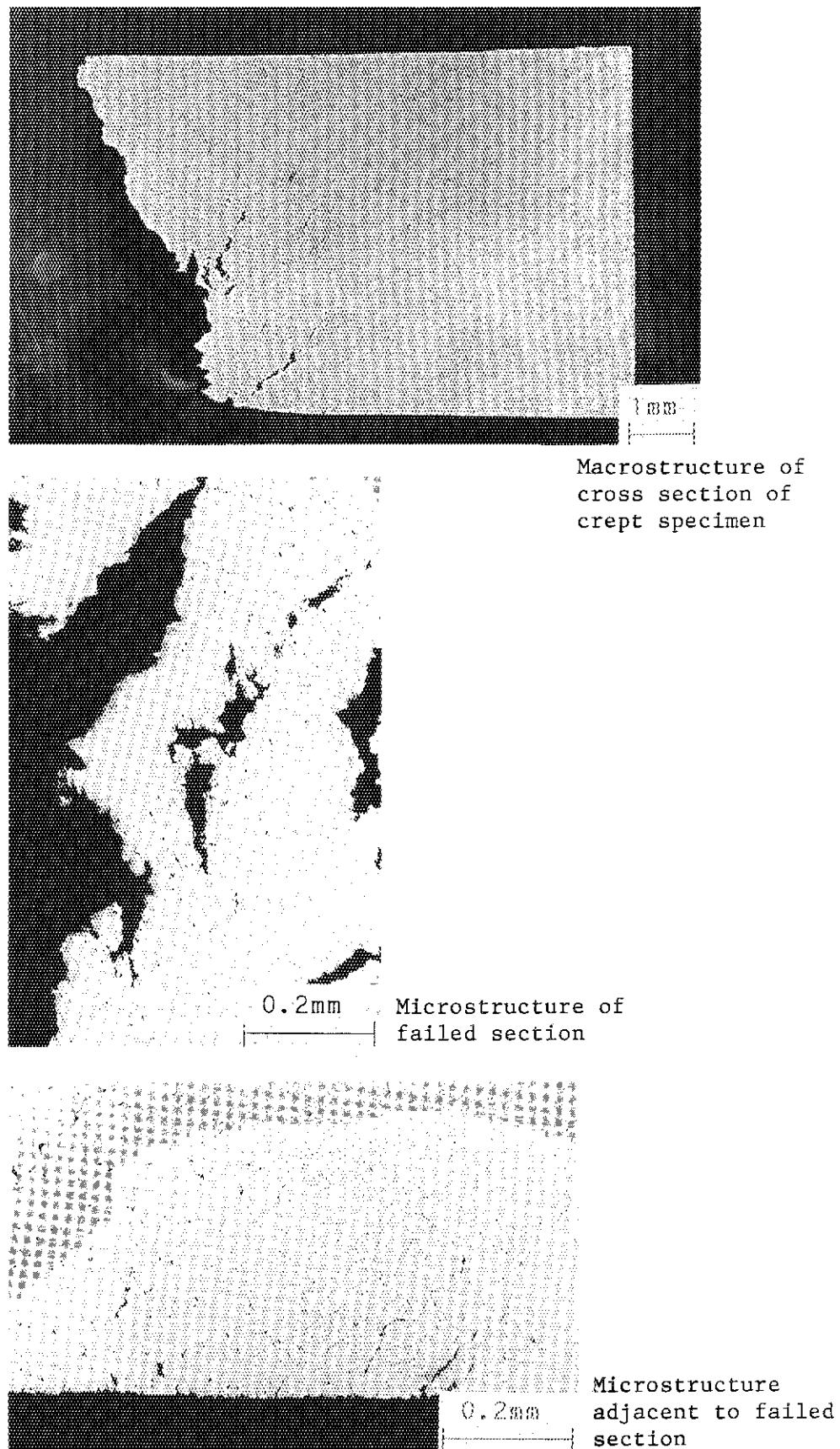


Fig. 3.25 Macro and microstructure of specimen DJH-2 crept for 1082.0h

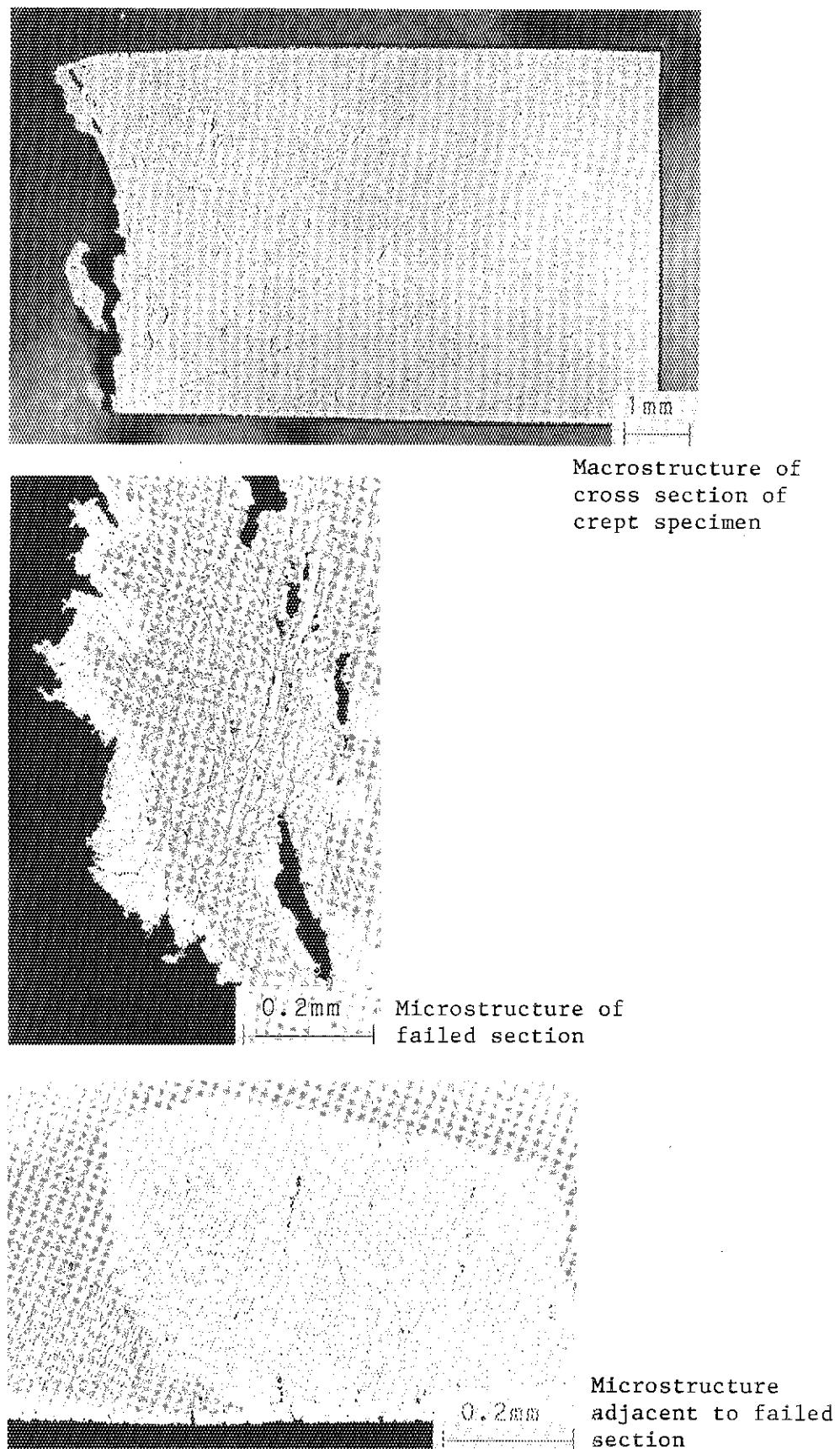


Fig. 3.26 Macro and microstructure of specimen DJL-2 crept for 471.6h

4. 母材の高温割れ感受性試験

4.1 まえがき

ハステロイ XR 母材の高温割れ感受性に及ぼす B 量の影響に関して、前報⁽⁶⁾では電子ビーム溶接ビードオン試験により評価がなされたが、本試験では TIG 热源によるバレストレイン試験により評価することとした。

ハステロイ XR 母材の B 量を、2~98 ppm の間で変量した板材を用いて、高温割れ感受性に及ぼす B 量の影響を明らかにし、その最適値を決定することを目的とした。更に、高温割れ発生機構を解明し、高温割れ感受性の支配因子を明らかにすることも目的とした。

4.2 供試材料

高温割れ感受性評価のためのバレストレイン試験用の試料として、厚さ 3x 幅 5x 長さ 100 (mm) の板を製造した。その溶解・加工工程及び分析結果をそれぞれ Table 4.1, Fig. 4.1 に示した。真空溶解により、B を含まないハステロイ XR をマスターとして再溶解し、B 添加量を変化させてそれぞれ 5kg のインゴットを得た。B 量は、2, 17, 28, 55, 98 ppm の 5 段階である。次いで、熱間鍛造・熱間圧延により厚さ 4 mm の板とし、1180°C × 20 min, AC (空冷) の熱処理後、所定寸法に切断・研磨仕上げを行い母材の高温割れ感受性試験に供した。なお、分析結果は、熱処理後の板の値である。

溶解原料として同一チャージのマスターを使用したため、B を除く成分の合金間の差異はほとんど見られない。Table 4.2, Fig. 4.2 に熱処理後のミクロ組織及び硬さ測定結果をそれぞれ示した。合金によらず、異常な組織は認められず、また、結晶粒度は ASTM 番号 3~4、硬さはビッカース硬さ 160 前後であり、前報⁽⁶⁾と同様な結果が得られた。

以上、本試験の主旨である B の影響を調べるための板を何ら支障無く製造できた。

4.3 実験方法

(1) バレストレイン試験方法

バレストレイン試験は、以下の要領で行った。板長さ 100 mm, 板幅 50 mm 及び板厚 3 mm の試験片の表面を 400 番のエンドレス研磨機で仕上げ、この試験片を Fig. 4.3 に示すように曲げブロック上にネジで固定する。次に、A 点から B 点に向かって GTA 溶接でビード・オン・プレート溶接を行い、溶融池中心が B 点に到達した瞬間に 2 個のヨークを落下速度約 300 m/s で落下させる。この結果、試験片が曲げブロックに沿って曲がり表面に曲げ歪みが付加され HAZ (熱影響部) に割れが発生する。

用いた溶接条件は、溶接電流 100 A, アーク電圧 16 V 及び溶接速度 1.67 mm/s である。溶接

に際しては、ビード表面の酸化を極力防ぐために、Fig. 4. 4 に示すようなシールド治具をトーチに取り付け、アルゴン流量 $6.67 \text{ m}^{-3}/\text{s}$ でアフター・シールドを行った。

曲げブロックの曲率半径を変えることにより付加歪み量を変化させた。本実験においては、曲率半径 40, 60, 100, 300 及び 600 mm の 5 種類の曲げブロックを用いた。このときの付加歪み量は、各々 4.2, 3.4, 1.7, 0.77 及び 0.25 % である。

(2) 粒界液化率の測定方法

液化した粒界が存在する温度範囲 (T_1) を求めるために HAZ の粒界液化率を測定した。

測定はバレストレイン試験後の試片の HAZ の組織を用いて行った。即ち、Fig. 4. 5 に示すように溶融境界線の位置 O から一定の距離 r だけ離れた位置 R に測定線 a-b をとり、これと粒界との交点の総数を N_t 、液化した粒界との交点の数を N_1 として求める。 N_t/N_1 を位置 R の粒界液化率とした。 N_t は 20 点とし r は $25 \mu\text{m}$ 間隔で N_1/N_t が 0 になるところまで測定した。

(3) 生成相の局部溶融開始温度の測定方法

HAZ の生成相が、加熱中に局部溶融を起こし始める温度 T_{p1} の測定は以下の方法で行った。試験片を光学顕微鏡により 1000 倍に拡大した視野 ($100 \times 100 \mu\text{m}$) で溶接方向に連続的に観察を行った。その結果、溶融境界線から離れるにつれ、Fig. 4. 6 に模式的に表したように各視野中の局部溶融を起こしている生成相の数が減少した。そこで、局部溶融を起こしている生成相のうちで溶融境界線から最も離れているものの溶融境界線からの距離 ℓ を測定した。この操作を任意の 20箇所の位置で行った。これらの ℓ の平均値を求め、温度に換算したものを T_{p1} とした。

HAZ の温度分布は、佐々木の方法⁽³⁰⁾により求めた。以下その方法を述べる。

$$T = 2Q / \{\pi e c \rho (r_0 + r')\} + T_0 \quad (1)$$

$$T' = A / (r_0 + r')^2 + T_0 \quad (2)$$

但し T : 温度, T' : 温度, T_0 : 板の初期温度

Q : 入熱, c : 比熱, ρ : 密度

r_0 : 热源から溶融境界線までの距離

r' : 溶融境界線からの距離

即ち(1)式は、半無限板の場合の温度分布を与える式である。これに実測値をあてはめ、材料定数 A のみ代入すれば、温度分布が求まるようにしたのが(2)式である。

ここで、本実験においては、 $Q = 2.371 \text{ MJ/m}$ であり、 $A = 79.30 \times 10^{-3} \text{ m}^2/\text{K}$ である。これらの実験定数及び溶融境界線からの距離を、(2)式に代入し溶融境界線からの温度分布を計算した。

(4) IMA (イオンマイクロアナリシス) 分析方法

HAZ の粒界における B の挙動を把握するために合金 5B 及び合金 4B に対して IMA による分析を行った。

幅 5mm、長さ 50mm 及び厚さ 3mm 程度の短冊状の試料に高周波加熱装置を用いて Fig. 4. 7 (a) のような熱サイクルをかけ再現 HAZ 材を作成する。この再現 HAZ 材に Fig. 4. 7 (b) に示すようなノッチを付ける。そして、この試料を Fig. 4. 7 (c) に示すように 5 % 硫酸に、 $5 \text{ mg}/1$ の亜ひ酸を加えた電解液に入れ、電流密度 $0.005 \text{ A}/\text{mm}^2$ 、電解時間 172.8ks の条件で水素添加

を行った。その後、この試料を大気中で強制破断させ、この破面をIMA分析に供した。

IMA分析装置には(株)日立製作所製IMA-3型を用いた。一次イオンには O^{2+} を用い、加速電圧は15kV、イオン電流は20nAで、イオンビーム径は約50 μm とした。

放出した二次イオンは、原子量0から100まで順次カウントされるようにし、この間の時間を約3分間とした。これを1サイクルとし合計5サイクルの分析を行った。

従って、サイクルを重ねるごとに深さ方向の情報が得られることになる。

4.4 実験結果及び考察

(1) 高温割れ試験結果

1) 付加ひずみ量と割れ長さの関係

バレストレイン試験から得られるデータの中で高温割れ感受性に関するパラメータとしては、最大割れ長さ(L_m)、総割れ長さ(L_t)及び割れ総数(N_t)が考えられる。中でも、 L_m は次項で述べるように、温度との対応関係を明確にでき都合がよい。そこで本項では、各合金について付加歪み量を変化させた場合の L_m の変化を調査した。5合金について付加歪み量と L_m の関係を示したものがFig. 4.8である。付加歪み量の増加とともに L_m は長くなり、多少のばらつきはあるものの、全ての合金について付加歪みが約3%を越えると L_m はほぼ一定となっている。

2) HAZの高温延性曲線

前述の L_m は、溶接条件により変化すると考えられ、材料固有の高温割れ感受性を表すには適切ではない。そこで、 L_m を割れ発生温度範囲に換算して、各合金の割れ感受性を評価することにした。これは、割れ発生温度範囲が材料固有の値であり、高温割れの冶金現象を検討する上でも都合が良いと考えられるためである。

Fig. 4.9に、上記の換算温度と付加歪み量の関係をプロットした。

また、HAZでの割れ感受性を表すパラメータとして、凝固割れにおけるBTR(凝固脆性温度領域)に相当する割れ発生温度範囲($\Delta T_C = T_L - T_C$)、 ϵ_{min} (最低延性値)及びCST(臨界変形速度)をFig. 4.9より求め、これにより各合金の高温割れ感受性におよぼすBの影響を検討した。

Fig. 4.9において付加歪みが約3%を越えると各試料の割れ先端温度がほぼ一定になることから、 ΔT_C は付加歪み量が3.4%の場合の値を用いた。Fig. 4.10はB量と ΔT_C の関係を示したものである。B量が2ppmから17ppmまで増加するに従って ΔT_C は増大する。しかし、B量が17ppmから55ppmの範囲では、 ΔT_C は、ほぼ一定となり、さらにB量が増加すると、再び増加する。これより ΔT_C によれば約50ppm以上のBの添加は高温割れ感受性を高めると考えられる。Fig. 4.11はB量と ϵ_{min} の関係を示したものである。B量が増加するに従って ϵ_{min} は単調に減少する傾向を示す。Fig. 4.12はB量とCSTの関係を示したものである。B量が増加するに従って ϵ_{min} と同様にCSTも単調に減少する傾向を示す。

このように、いずれの割れ感受性パラメータを用いても、Bが増加することにより割れ感受性が増大し、とくに、約50ppm以上で顕著である。

なお、求めた高温割れ感受性を表すパラメータの中で ΔT_C が最も誤差を含みにくいと考えられているため、以後高温割れ感受性については ΔT_C により議論することにする。

(2) 高温割れの支配因子に対する考察

1) 割れ破面の解析

一般に、Ni基超耐熱合金の HAZ では、液化割れとともに延性低下割れも発生し易いことが知られている⁽³¹⁾。バレストレイン試験では、その試験法の性質上液化割れのみならず延性低下割れも発生する可能性がある。高温割れ発生機構を調べるうえで対象とする高温割れの種類を明確にしておく必要がある。そこで、まず発生した高温割れの割れ破面の解析を行うことにした。

Fig. 4.13およびFig. 4.14は合金1B及び合金5Bのバレストレイン試験片の高温割れ破面の形態並びに破面上の生成相の分析結果を示したものである。

Fig. 4.13(a)はこれら試料の割れ破面のSEM観察結果である。割れ破面は全体的になめらかな粒界破面となっている。Fig. 4.13(a)の割れの高温側(A)及び低温側(B)を拡大したものを Fig. 4.13(c)及びFig. 4.13(d)に示す。Fig. 4.13(c)では丸みをおびた起伏が多くみられる。これは融液の多い部分で破断した場合にみられる破面に酷似している。Fig. 4.13(d)にはこのような起伏はみられない。しかしながら、いずれの割れ破面の表面にも水面の波立ったような模様がある。この模様が、液化した粒界破面に見られるパンチング模様に酷似していることより、割れ発生時に粒界に薄層の液膜が存在していたものと推察される。低温側の破面まで、液膜が存在した様相が認められたことより合金1BのHAZに発生した割れは、液化割れであると考えられる。

割れ破面の粒界表面上には、塊状の生成相の拡大写真をFig. 4.13(e)に示す。Fig. 4.13(e)のEDX分析の結果をFig. 4.13(g)に示す。EDX分析の結果によれば、塊状の生成相がCr, Moの富化した相であることがわかる。塊状の生成相は一つの結晶粒表面上に数個存在する程度である。

一方、Fig. 4.14(a)に合金5Bの割れ破面のSEM写真を示す。合金1Bの割れ破面と同じように割れ破面は全体的になめらかな粒界破面を示している。Fig. 4.14(a)の高温側(A)および低温側(B)を拡大し Fig. 4.14(c)及びFig. 4.14(d)に示す。いずれの割れ破面の表面にも合金1Bと同様な水面が波立ったような模様がある。このことより合金5BのHAZに発生した割れも合金1Bと同様に液化割れであると考えられる。

割れ破面の粒界表面上には、合金1Bと同様な塊状の生成相と、合金1Bでは認められなかった膜状の生成相が認められる。塊状の生成相及び膜状の生成相の拡大写真をFig. 4.14(e)及びFig. 4.14(f)に示す。また、各々のEDX分析の結果をFig. 4.14(h)及びFig. 4.14(i)に示す。各々のEDX分析の結果とFig. 4.14(g)に示したマトリックスのEDX分析の結果の比較によれば、いずれの生成相もCr, Moの富化した相であることがわかる。後に示すが、これらの生成相にはBが含まれている。破面上の生成相の分布状態も合金1Bの場合に比して大きな差は認められない。

他の合金においても割れ破面は全体的になめらかな粒界破面を示し、粒界には塊状と膜状の2種類の生成相が観察された。また、EDX分析の結果によれば、いずれの生成相もCr, Moの富化した相であった。

以上のことよりいずれの合金においてもバレストレイン試験片の高温割れは、破面の形態から液化割れであると判断できる。また、B量が変化しても割れ破面の形態に際立った違いは認められなかった。

2) 生成相の局部溶融現象

従来よりNi基超耐熱合金の粒界液化には、生成相の局部溶融現象が関与していることが報告されている^{(32)~(37)}。そこで、本合金においても生成相の局部溶融現象と粒界液化との関係について検討することにした。

Fig. 4.15(a)に合金5BのHAZの組織を示す。生成相は形態的には塊状と膜状の2種類に分類できる。塊状の生成相は局部溶融したと考えられる不定型のものと、溶融していないと思われる球状のものがある。塊状の生成相が粒界にも粒内にも見られるのに対して、膜状の生成相は粒界のみに見られる。Fig. 4.15(a)に見られた生成相の拡大写真がFig. 4.15(b), (c)及び(d)である。他の材料でも同様の生成相が見られた。

小松は⁽³⁸⁾ハステロイX、インコネル625、インコネル718、及びワスパロイについて生成相の局部溶融温度範囲 ΔT_{P1} ($= T_L - T_{P1}$) と ΔT_1 が非常に良い対応を示すという実験結果から粒界液化現象の原因が生成相の局部溶融現象であると結論している。そこで、粒界液化現象と生成相の局部溶融現象の関係について検討を加えた。

Fig. 4.16はB量と ΔT_{P1} との関係を示したものである。多少のばらつきはあるもののB量が変化しても ΔT_{P1} はほぼ一定である。前述したように生成相の構造はB量に関係なく同じであったが、組成は異なっていた。従って、生成相中のB量は、生成相の局部溶融開始温度にはあまり影響しないものと考えられる^{(24), (39)}。

ΔT_{P1} と ΔT_1 の関係をFig. 4.17に示した。Fig. 4.17によれば、XR1(合金1B)では ΔT_{P1} と ΔT_1 がほぼ一致するが、その他の材料では一致せず ΔT_{P1} より ΔT_1 のほうが大きくなっている。即ち、B量が多い材料では生成相の局部溶融開始温度より低い温度で粒界が液化していることになる⁽¹¹⁾⁽¹²⁾。

一方、B量と単位面積当たりの粒界にある生成相の数の関係をFig. 4.18に示した。Fig. 4.18よりB量が増加するに従い粒界にある生成相の数が増加することがわかる。このことより、生成相が一旦局部溶融すれば、B量の多い合金ほど粒界上に存在する液量は多くなることが推察される。

以上の結果より、粒界液化現象と生成相の局部溶融現象の関係について以下のよう考察を行った。BはNi基合金において融点を大きく低下させる元素としてよく知られている。従って、Bを含む生成相が局部溶融し、Bが濃縮した融液が形成された場合、この融液の周囲、特に粒界はBの拡散により急激に液化される可能性がある。このことは、Kellyら⁽⁴⁰⁾のインコネル718における液化割れの研究でも指摘されている。さらに、前述したように液量そのものがあれば、この現象はさらに加速されると考えられる。これらのことより、B量が多い材料では生成相が局部溶融開始温度より低温で粒界が液化したものと推測される。

3) 粒界液化現象

従来より、高温割れ、ことに液化割れの発生には粒界液化現象が重要な役割をはたすと考えられている^{(32)~(37), (41)}。

Fig. 4.19は合金1Bにおける溶融境界近傍のHAZの組織を示したものである。これによれば粒界が幅広く腐食されており、粒界が液化していると判断できる。同様の液化した粒界は他の合金のHAZにも見られた。そこで、HAZ内の液化した粒界がどの程度の温度範囲までみられるかを各材料について検討した。

Fig. 4.20は、HAZ内の各温度での粒界液化率を示したものである。これによると、溶融境界線から離れるに従い、粒界液化率はほぼ直線的に減少し、例えば、2ppmBの合金1Bでは約1563Kで0になることがわかる。即ち約1563K以上の温度範囲では、局部的にではあるが液化粒界が存在すると考えられる。溶融境界線からの距離に対する粒界液化率の変化の傾向は、他の材料においても同様に認められたので、各プロットを直線近似して粒界液化率が0となる温度（粒界液化開始温度 T_1 ）を求めた。そして、融点 T_L と T_1 の差を粒界液化温度範囲 ΔT_1 と定義した。

Fig. 4.21はB量と T_1 及び T_1 との関係を示したものである。Fig. 4.21によればBが増加するに従い T_1 は低下するが T_L はあまり変化しないことがわかる。従って、B量の増加は T_1 を低下させ、Fig. 4.22に示すよう $T_L - T_1$ 、即ち ΔT_1 を増大させると考えられる。

Fig. 4.23に ΔT_1 と ΔT_C の関係を示した。これによれば ΔT_1 と ΔT_C は非常に良い対応を示す。即ち、粒界液化現象が起こっている領域において割れが発生していることが明らかである。

割れ破面の形態並びに ΔT_1 と ΔT_C との関係から判断して、粒界液化現象が液化割れの支配因子であると考えることができる^{(24), (39)}。

4) IMA（イオンマイクロアナリシス）分析結果

液化した粒界が凝固する際にBが濃縮を起こすことを確認するためにIMA分析を行った。分析にあたっては、合金4B及び合金5Bの再現HAZ材を用いた。

Fig. 4.24に、合金5Bの分析試料破断面を示した。先に示した割れ破断との対応からHAZの液化した粒界を再現できたと考えられる。

Fig. 4.25にIMA分析の結果を示す。Fig. 4.25(a)は合金4Bでの分析結果である。B量はスパッタリングの回数増加に伴い減少傾向を示すが、Cr, Moの富化は認められない。分析は合金4Bは4点、合金5Bは3点で各々行ったが、いずれの分析点においても同様の結果が得られた。IMA分析の性質上、分析位置の特定は困難であった。しかしながら、上述の結果より分析点は生成相が存在しない粒界表面であり、更にBが粒界表面に濃縮していると判断できる。

(3) 他のNi基耐熱合金との比較

溶接学会の溶接冶金研究委員会において、Ni基耐熱合金の高温割れ、即ち凝固割れ及び液化割れ感受性を評価する組成パラメータを導出する研究がなされた⁽¹⁴⁾。そこでは、50ppmのBを含むハステロイXR-II(量産品)をはじめ、Table 4.3に示したNi基耐熱合金の、rans・バレストレイン及びバレストレイン試験による高温割れ感受性が比較検討された。

その結果は、次のとおりであった。

凝固割れについては、rans・バレストレイン試験で得られた3.4%の付加ひずみ量の割れ温度範囲をBTRとし、これによって各合金の凝固割れ感受性を評価した結果、

ハステロイC-276、インコネル617、トミロイ、インコネルX-750(H2)、ハステロイXR-II、ハステロイX(H1)、ナイモニック80A、ワスパロイ(H4)、インコネル718

(H1), インコネル 625 (H2), インコネル X-750 (H1) の順に高くなった (Fig. 4.26 参照)。

液化割れについては、バレストレイ試験で得られた 3.4% の付加ひずみ量の場合の割れ温度範囲を ΔT_C として液化割れ感受性を評価した結果,

インコネル 600, ハステロイ C-276, インコネル 617, ハステロイ X (H1), ナイモニック 80A, インコネル X-750 (H3), インコネル 625 (H2), ナイモニック 90, インコネル X-750 (H2), トミロイ, インコネル 625 (H1), ハステロイ XR-II, インコネル 718 (H2), インコネル 718 (H1), インコネル 625 (H1) 及びワスパロイ (H4) の順に高くなつた (Fig. 4.27 参照)。

これらのことより, 50ppm 程度の B を含有するハステロイ XR-II の溶接割れ感受性は, 他の汎用に使用される Ni 基耐熱合金と比べ, 特に劣ることはなく, 実用上, 問題はないと判断される。

4.5 まとめ

ハステロイ XR 母材の高温割れ感受性に及ぼす B 量の影響に関して, バレストレイン試験により評価した。その結果, 高温割れ感受性に及ぼす B 量の影響を明らかにし, その最適値が決定されたこと, 高温割れ発生機構が解明され, 高温割れ感受性の支配因子が明らかになる等の成果が得られた。

得られた結果を要約して以下に述べる。

1) バレストレイン試験による付加ひずみ量と最大割れ長さの関係から得られた高温延性曲線において, 付加ひずみ量が 3% を越えると高温割れ発生温度範囲 (ΔT_C) が飽和した。このことから付加ひずみ量が 3.4% の時の ΔT_C を用いて高温割れ感受性を評価した。

2) ハステロイ XR における B 量と ΔT_C の関係を調べた結果, 次のことが判明した。

B 量が, 2ppm から 17ppm に増加するに従い, 高温割れ感受性は増大した。しかし, B 量が, 17ppm から 55ppm の範囲では, 高温割れ感受性はほぼ一定となり変化しない。更に B 量が増加すると高温割れ感受性は再び増大した。

このように, 高温割れ感受性の観点からは, ハステロイ XR における B 量は, 約 50ppm を上限とするのが望ましい。

3) バレストレイン試験における高温割れ破面観察及び組織観察結果から, ハステロイ XR の HAZ に発生した割れは液化割れであり, 粒界液化現象が高温割れの原因であること分かった。

4) B を添加したハステロイ XR の高温割れ感受性が, B 量の増加とともに増大した理由は, B を含む M_6C 型の炭硼化物が B 量の増加とともに HAZ の粒界に増大していたこと, 更に, これらが局部溶融し B の富化した融液が形成され, 加熱時及び冷却時の融点を低下させたことによるものと考えられる。

5) 50ppm 程度の B を含有するハステロイ XR-II の溶接割れ感受性は, 他の汎用に使用される Ni 基耐熱合金と比べ, 特に劣ることはなく, 実用上, 問題はないと判断された。

Table 4.1 Chemical analysis results of Hastelloy XR-II sheet for Varestraint Test

	Alloy					(wt%)
	1B	2B	3B	4B	5B	
C	0.071	0.075	0.070	0.072	0.077	
Mn	0.86	0.88	0.88	0.86	0.91	
Fe	18.15	18.22	18.22	18.21	18.21	
P	< 0.001	< 0.001	< 0.001	< 0.001	0.001	
S	< 0.001	< 0.001	< 0.001	< 0.001	0.001	
Si	0.31	0.32	0.32	0.34	0.32	
Cu	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	
Ni	Bal.	Bal.	Bal.	Bal.	Bal.	
Co	0.02	0.02	0.02	0.03	0.02	
Cr	22.01	21.98	21.98	21.95	21.92	
Mo	9.09	9.13	9.12	9.13	9.12	
W	0.49	0.49	0.50	0.49	0.49	
B	<u>0.0002</u>	<u>0.0017</u>	<u>0.0028</u>	<u>0.0055</u>	<u>0.0038</u>	
Mg	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	0.01	
Al	0.01	0.02	0.02	0.01	0.01	
Ti	< 0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	
O	0.004	0.004	0.004	0.004	0.005	
N	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005	

Table 4.2 Hardness measurement results of Hastelloy XR-II sheet after solution heat treatment;
1180°C×20 min, AC.

Alloy	HV(5kg)
1B	158
2B	167
3B	160
4B	155
5B	164

Table 4.3 Chemical compositions of Ni-base superalloys for evaluation testing of hot cracking susceptibility

Superalloys	Chemical compositions (wt%)															
	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Co	W	Fe	Al	Ti	Nb+Ta	B	Ir	Ni
Hastelloy C-276	0.005	0.04	0.47	0.014	0.003	15.21	15.64	1.52	3.60	5.39	0.35	-	-	-	-	Bal.
Hastelloy X(H1)	0.06	-	-	-	-	20.64	8.94	1.04	0.58	17.98	0.13	0.05	-	0.001	-	Bal.
Hastelloy X(H2)	0.07	0.46	0.57	0.009	0.001	21.55	8.94	1.31	0.63	17.91	-	-	-	-	-	Bal.
Hastelloy XR-II	0.07	0.31	0.9	< 0.005	0.001	21.95	9.21	0.05	0.45	18.13	0.02	0.05	-	0.005	-	Bal.
Tamilloy	0.07	< 0.05	< 0.05	< 0.005	0.001	21.74	8.87	8.57	2.90	0.05	1.00	0.31	-	0.003	-	Bal.
Nimonic 80A	0.039	0.09	0.001	-	0.004	21.30	-	-	-	1.47	2.92	-	-	-	-	Bal.
Nimonic 90	0.10	0.12	0.30	< 0.001	0.001	19.49	-	16.94	-	0.21	1.47	2.37	-	0.003	0.003	Bal.
Inconel 600	0.025	0.31	0.32	0.008	0.001	16.3	0.02	0.01	-	8.40	0.11	0.20	-	-	-	Bal.
Inconel 617	0.03	0.43	0.04	0.004	0.005	20.5	8.5	12.0	-	-	1.20	0.35	-	0.003	-	Bal.
Inconel 625(H1)	0.015	0.35	0.27	< 0.005	0.001	21.26	8.85	0.37	-	3.44	0.19	0.28	3.66	-	-	Bal.
Inconel 625(H2)	0.025	0.33	0.22	0.004	0.004	21.98	9.10	0.01	-	2.01	-	-	3.42	-	-	Bal.
Inconel 718(H1)	0.026	< 0.05	0.11	< 0.005	0.004	18.89	3.08	< 0.05	-	19.18	0.43	1.05	4.97	0.003	0.002	Bal.
Inconel 718(H2)	0.03	< 0.05	0.14	< 0.005	< 0.001	18.51	3.10	< 0.05	-	18.8	0.54	1.00	5.10	0.004	-	Bal.
Inconel X-750(H1)	0.04	0.20	0.08	0.004	0.002	15.63	-	0.02	-	7.02	0.51	2.37	0.96Nb	-	-	Bal.
Inconel X-750(H2)	0.039	0.04	0.05	< 0.005	< 0.001	14.96	-	< 0.05	-	6.86	0.74	2.46	0.95	-	-	Bal.
Inconel X-750(H3)	0.035	< 0.05	0.08	< 0.005	0.004	15.14	0.05	< 0.05	-	7.00	0.75	2.63	0.95	0.004	0.060	Bal.
Waspaloy (H1)	0.11	0.05	< 0.01	-	0.003	19.40	4.20	13.29	-	< 0.1	1.02	2.89	-	0.0043	0.11	Bal.
Waspaloy (H2)	0.013	0.06	< 0.01	-	0.002	19.20	4.13	13.38	-	< 0.1	1.08	2.93	-	0.0048	0.11	Bal.
Waspaloy (H3)	0.037	0.04	< 0.01	-	0.002	18.54	4.20	13.03	-	< 0.1	1.08	2.95	-	0.0040	0.11	Bal.
Waspaloy (H4)	0.04	0.05	0.05	< 0.005	< 0.001	19.20	4.26	13.0	-	0.11	1.46	2.87	-	0.006	0.075	Bal.

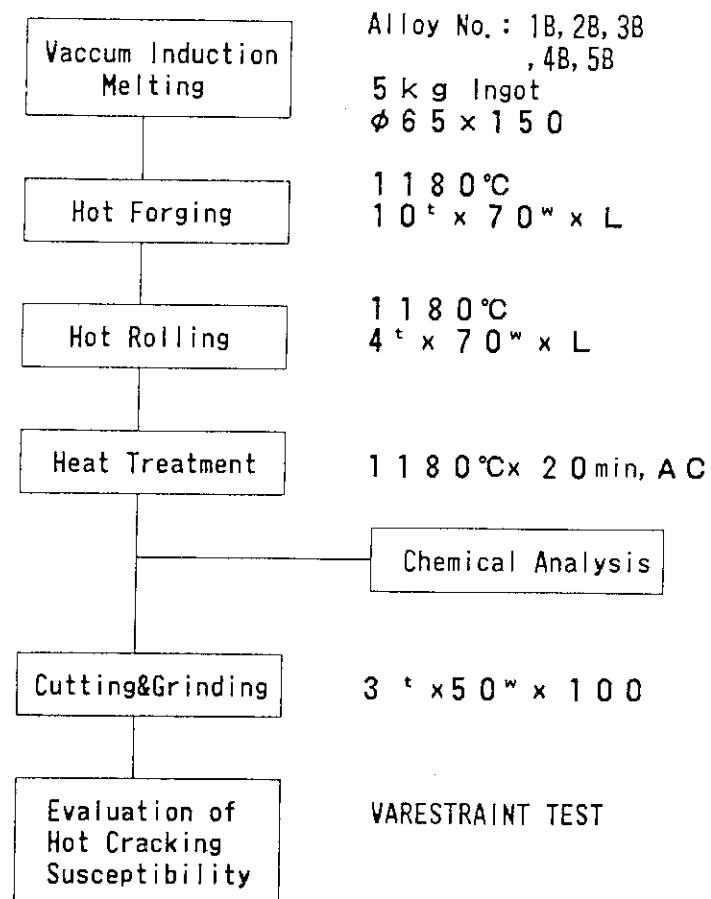


Fig. 4.1 Production flow diagram of Hastelloy XR-II sheets for evaluation of hot cracking susceptibility by varestraint test

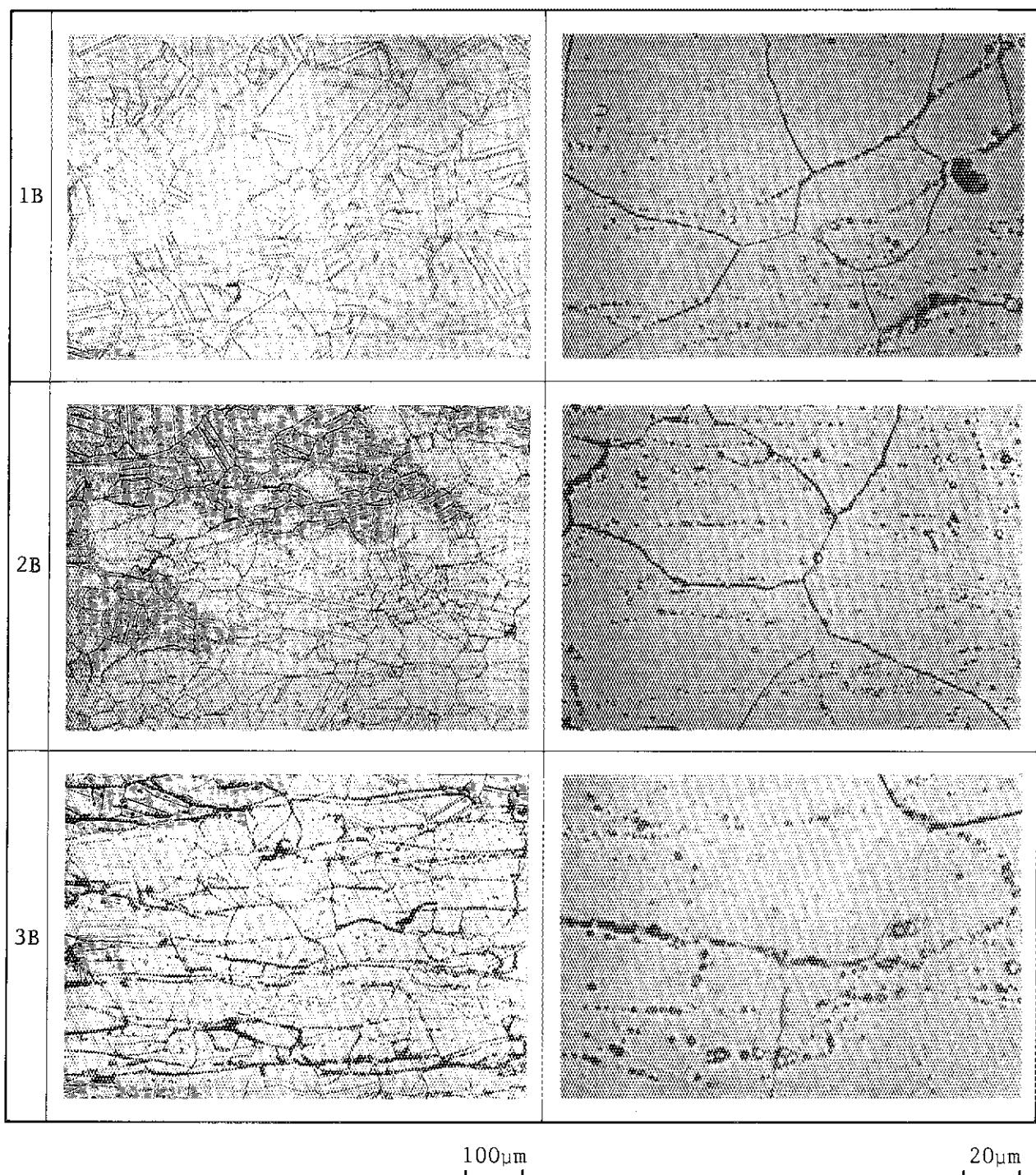


Fig. 4.2 Photomicrographs of Hastelloy XR-II sheets after final heat treatment, $1180^{\circ}\text{C} \times 20$ min AC, for Varestraint test (continue)

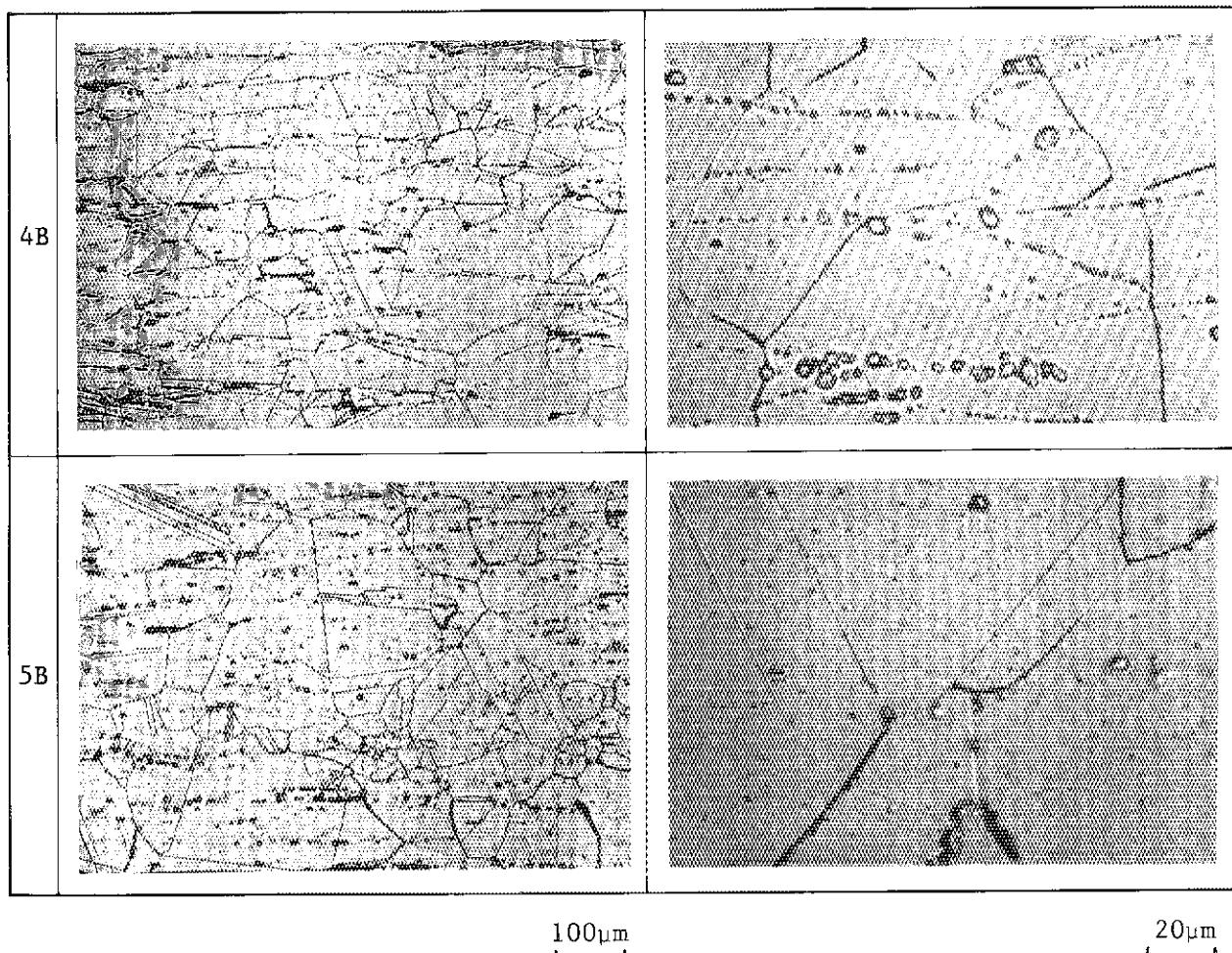


Fig. 4.2 (continued)

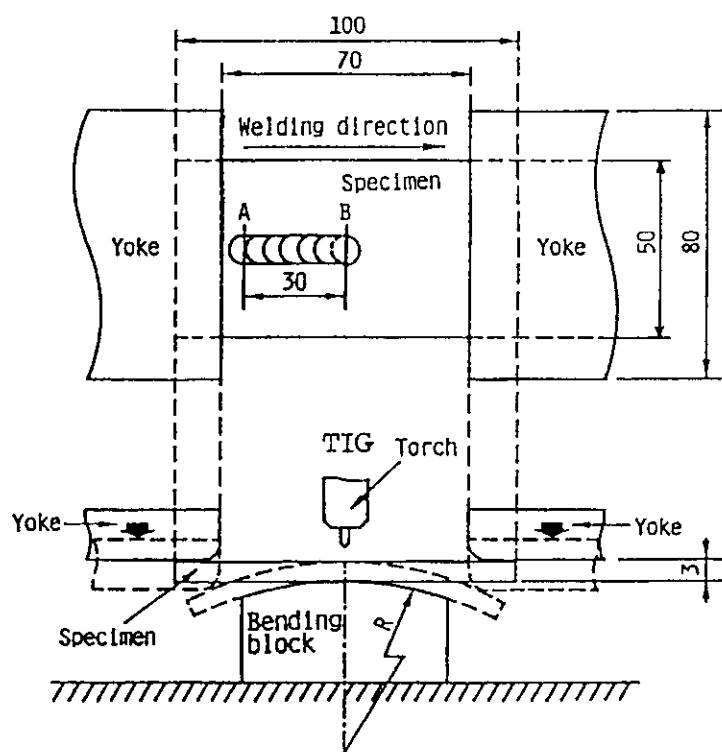


Fig. 4.3 Schematic illustrations of the Varestraint testing device

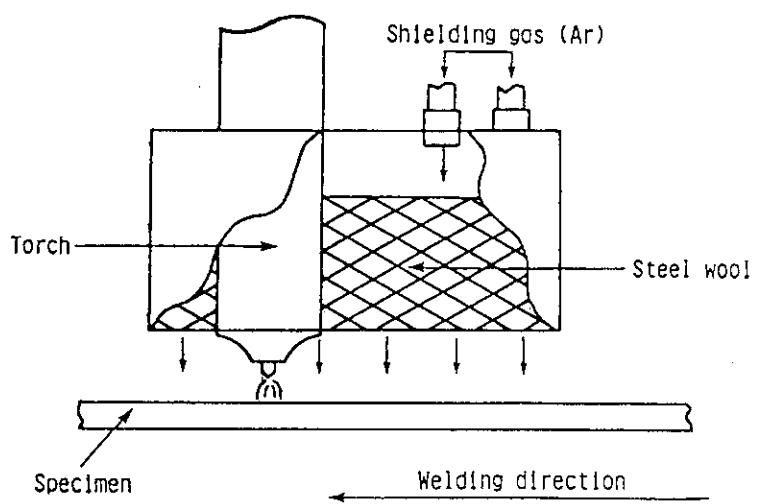


Fig. 4.4 Method for after-shielding during welding

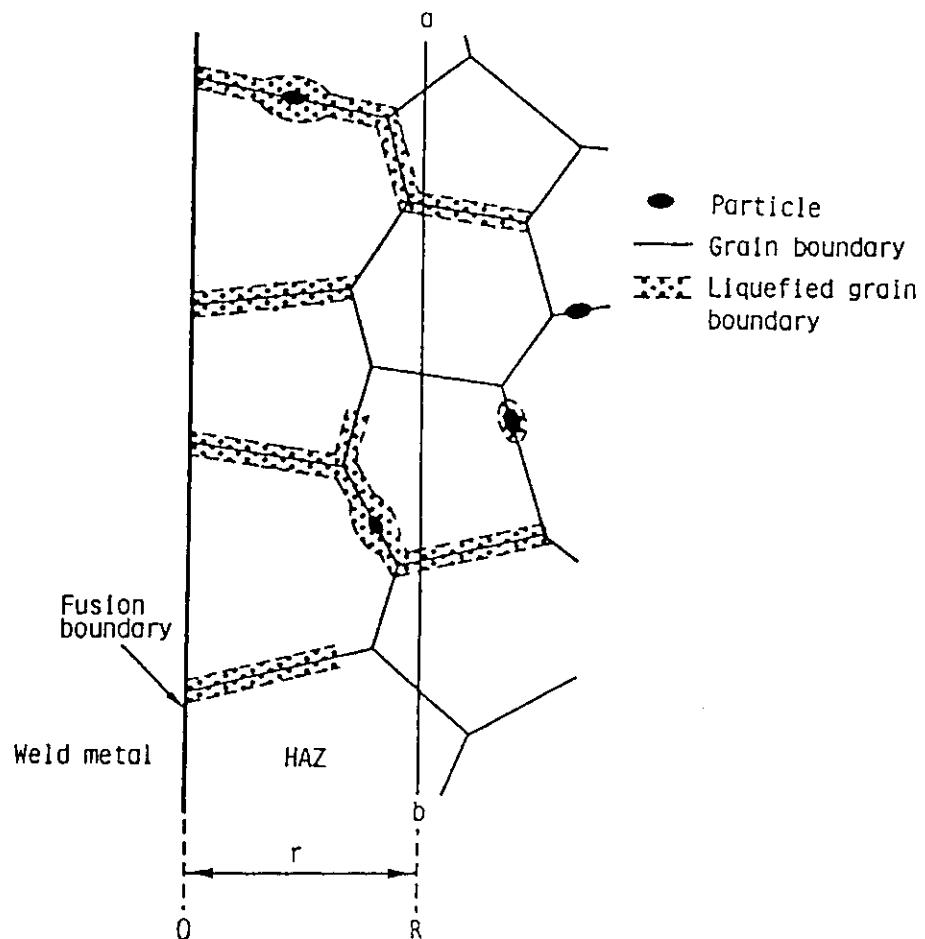


Fig. 4.5 Sketch of grain boundary liquation in HAZ

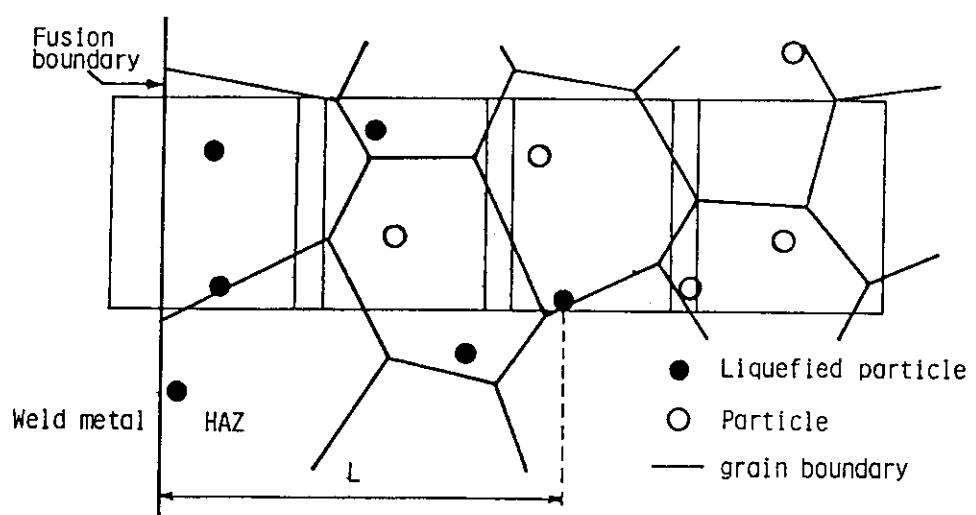
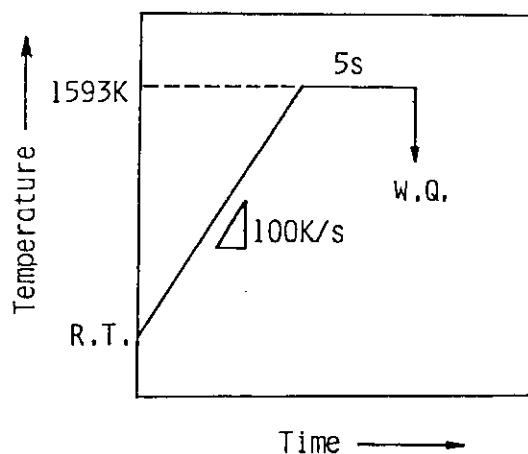
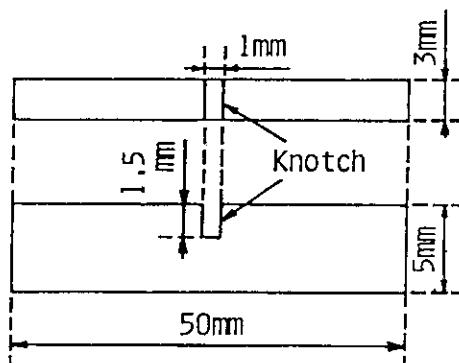


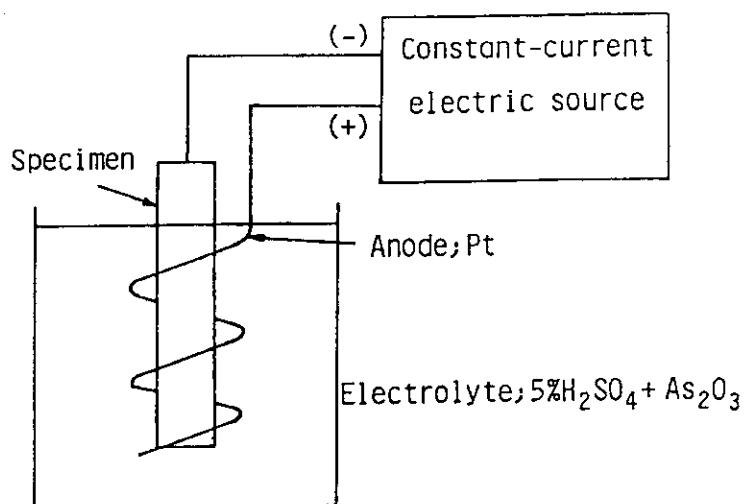
Fig. 4.6 Sketch of particle local melting in HAZ



(a) Thermal cycle for synthetic HAZ



(b) Test piece



(c) Equipment for hydrogen charging into test piece

Fig. 4.7 Preparation of sample for IMA analysis

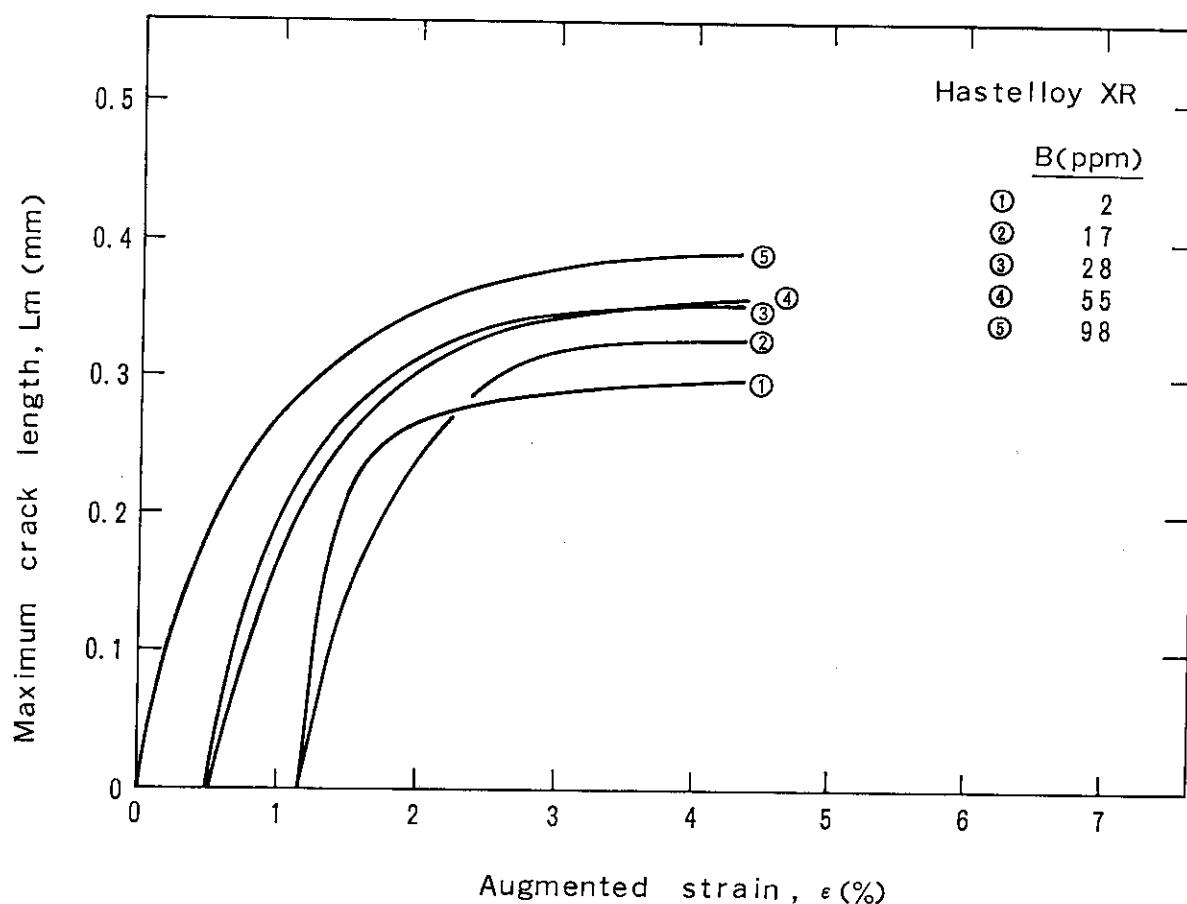


Fig. 4.8 Relation between augmented strain and maximum crack length obtained by the Varestraint testing for boron contents varied Hastelloy XR

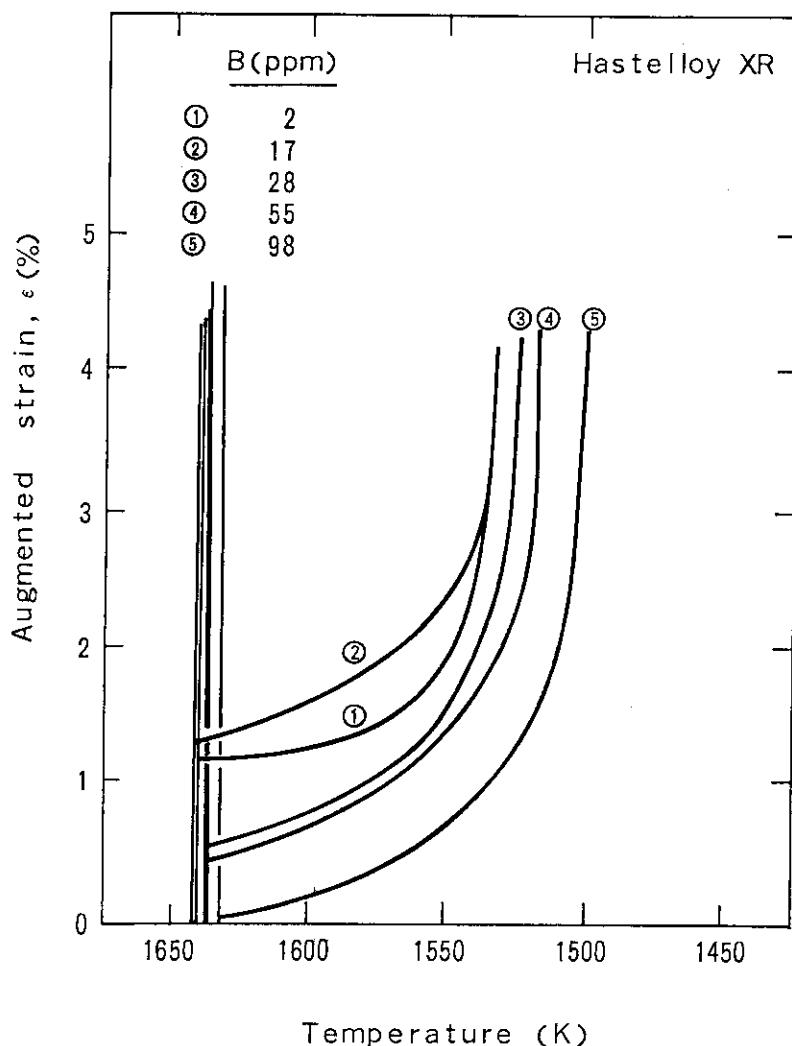


Fig. 4.9 Hot ductility curves measured by Varestraint test for boron contents varied Hastelloy XR

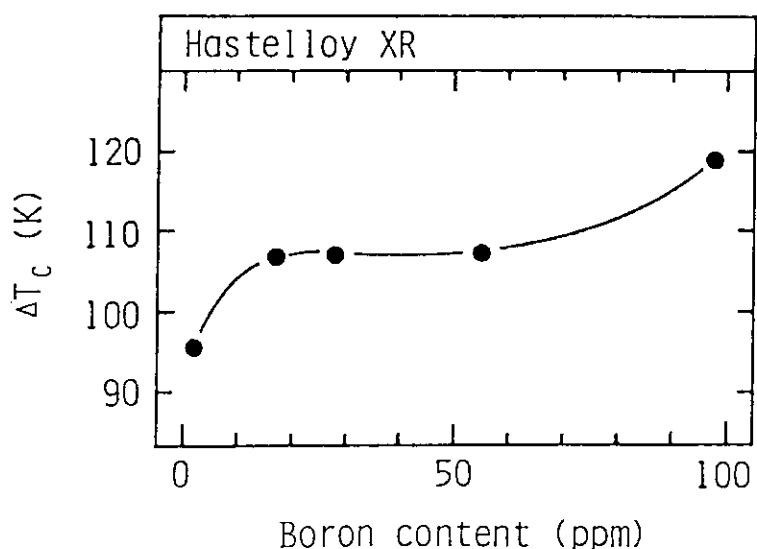


Fig. 4.10 Relation between boron contents and ΔT_c at the strain of 3.4%

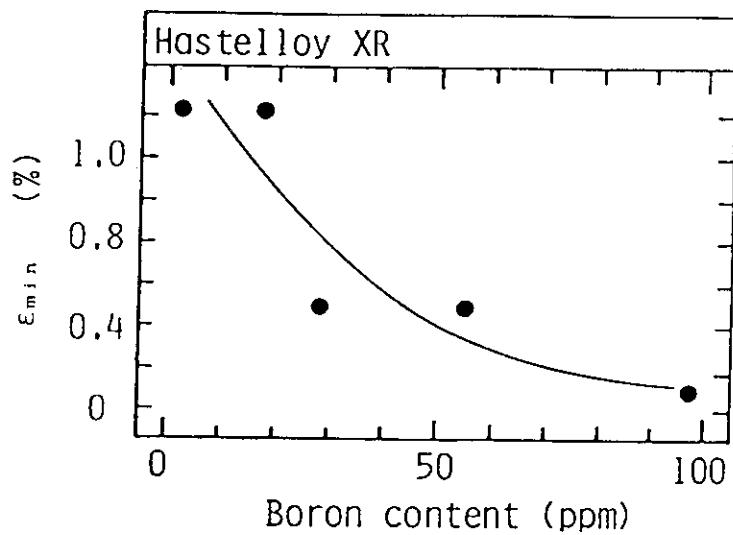


Fig. 4.11 Relation between boron contents and ϵ_{\min}

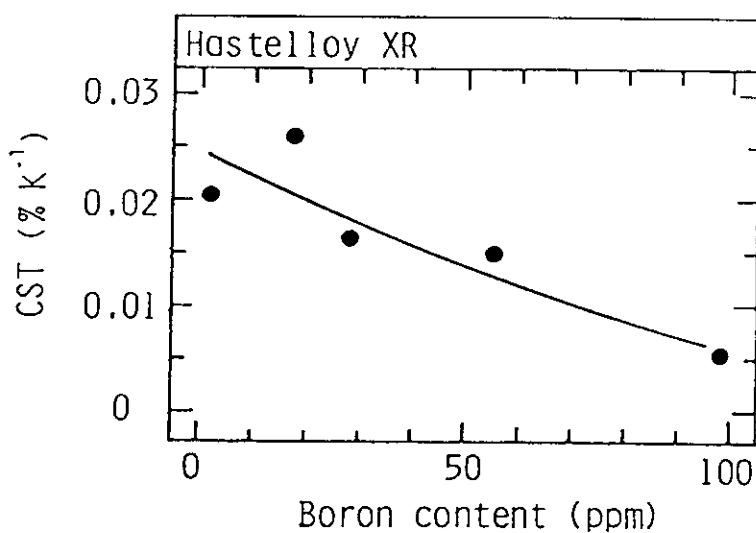


Fig. 4.12 Relation between boron contents and CST

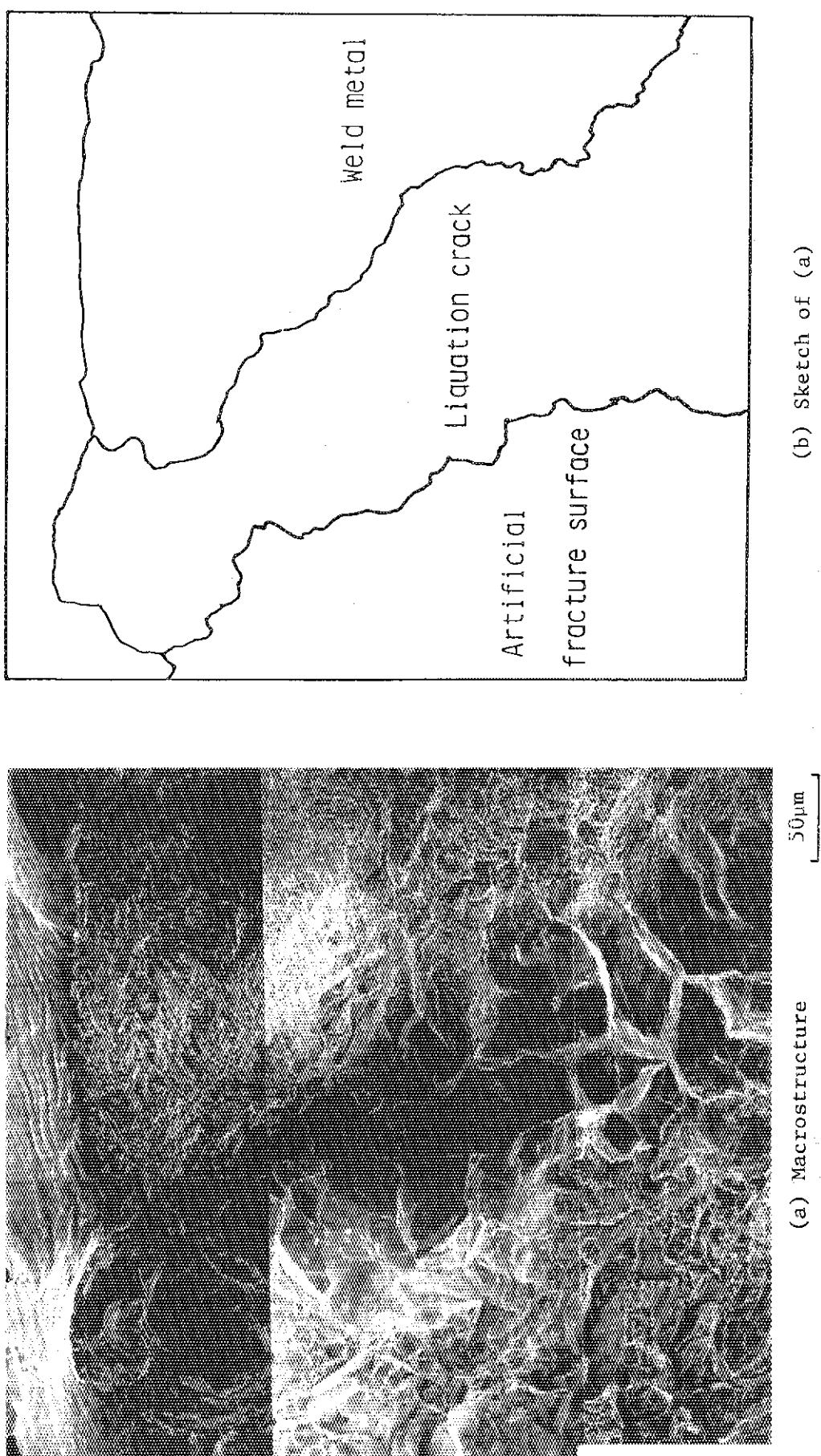
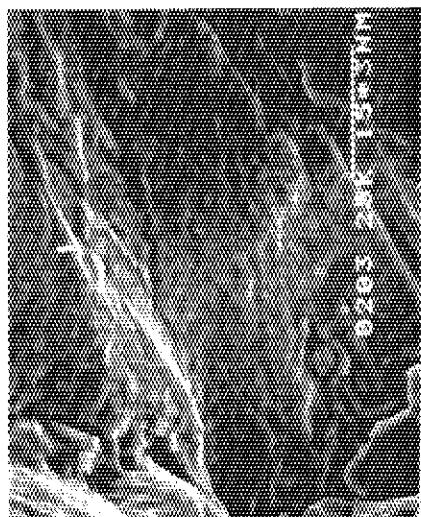


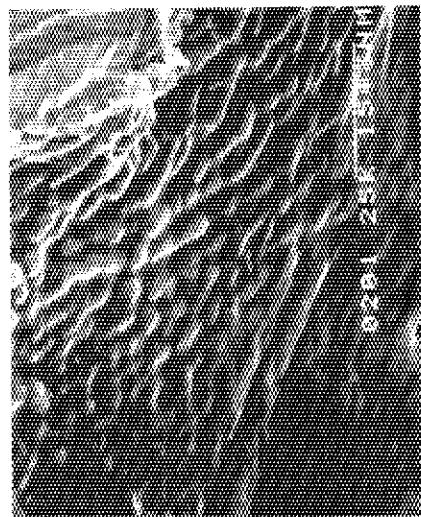
Fig. 4.13 SEM microstructures of liquation cracking fracture surfaces of alloy No.1B obtained by Varestraint testing (continue)



(a) Sketch of (a)

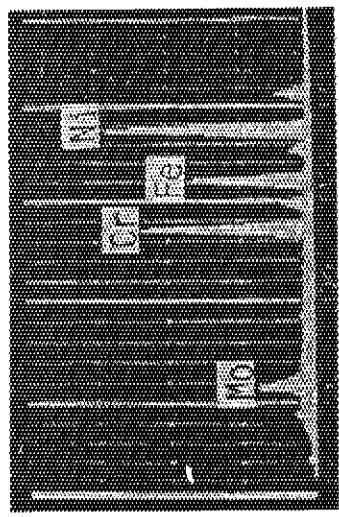


(b) Sketch of (b)

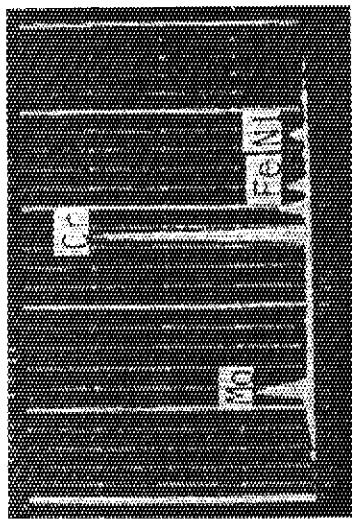


(c) Sketch of (c)

(a) Sketch of (a)



(f) EDX results of matrix



(g) EDX results of (e)

Fig. 4.13 (continued)

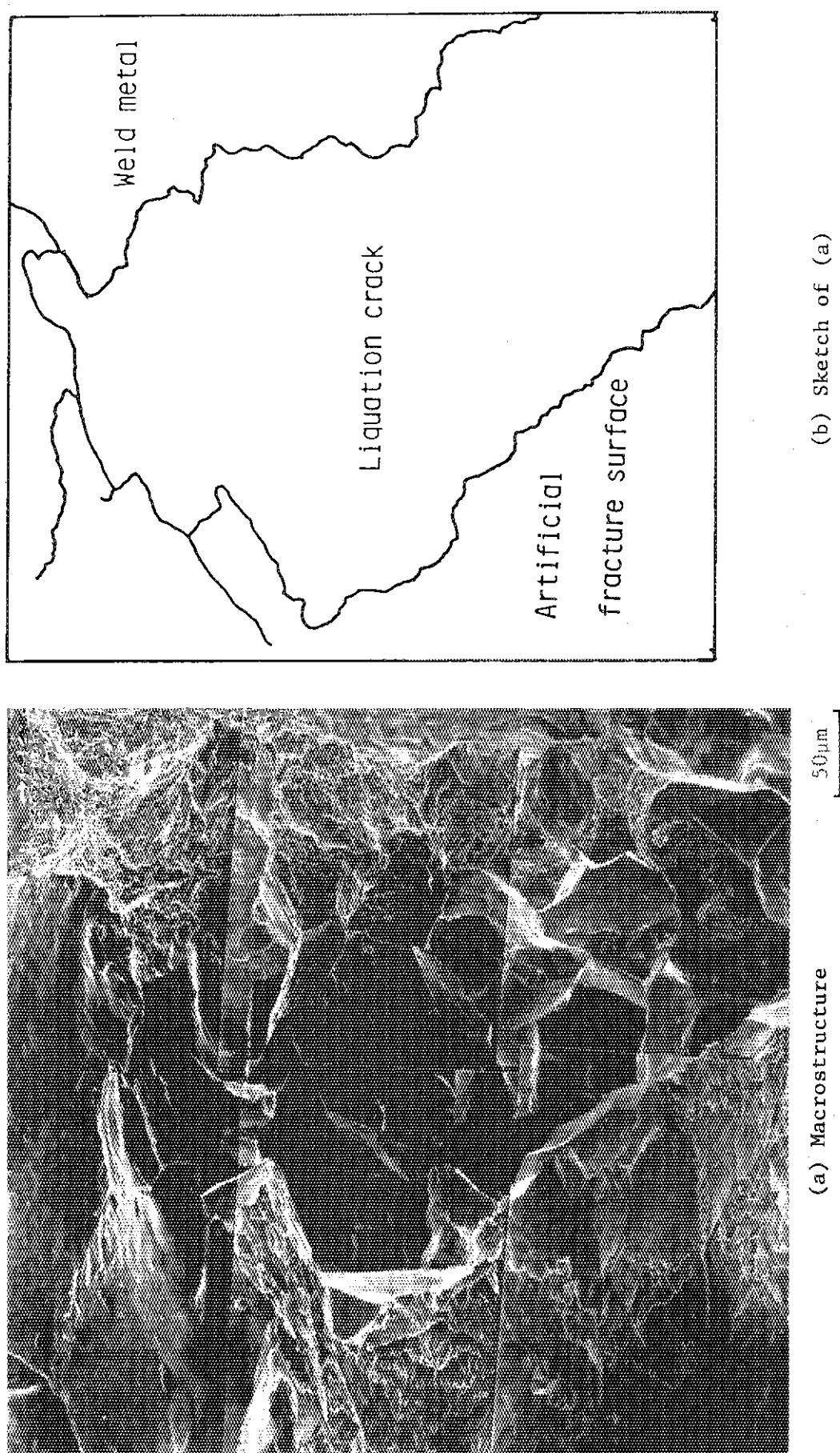


Fig. 4.14 SEM microstructures of liquation cracking fracture (continue)

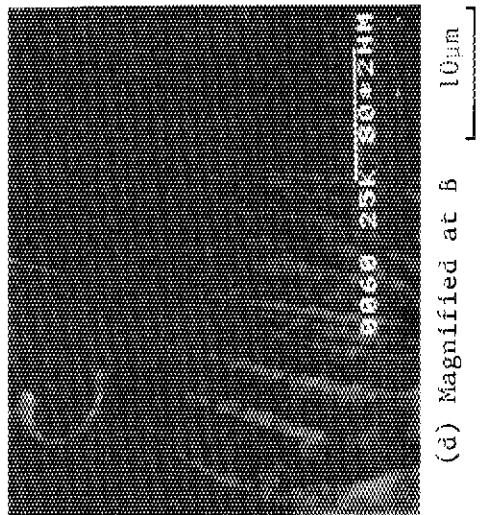
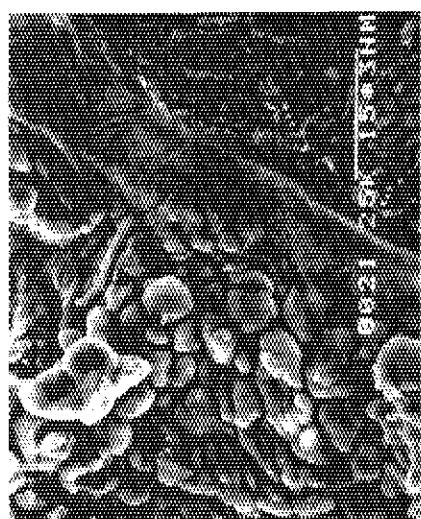


Fig. 4.14 (continued)

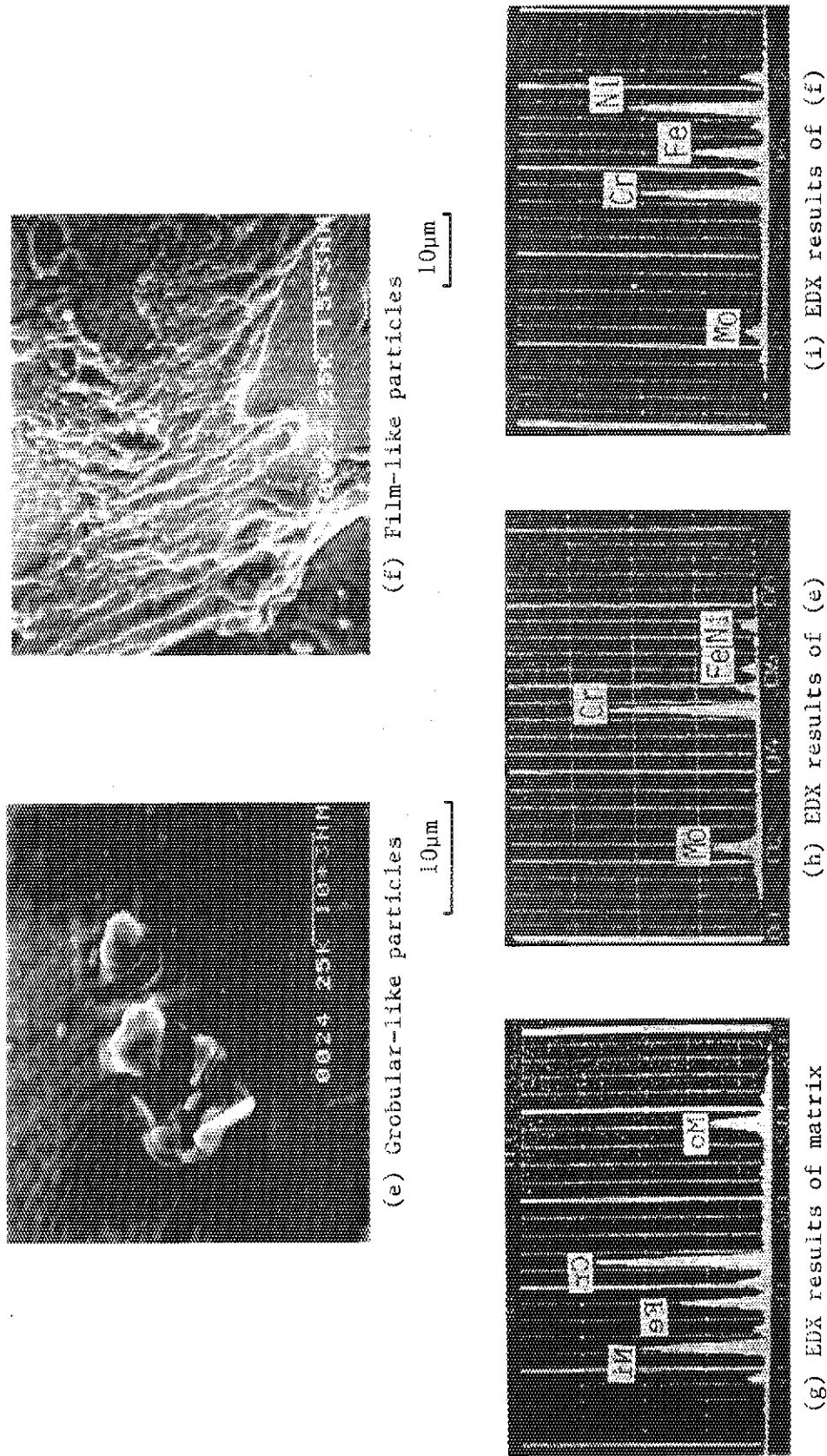


Fig. 4.14 (continued)

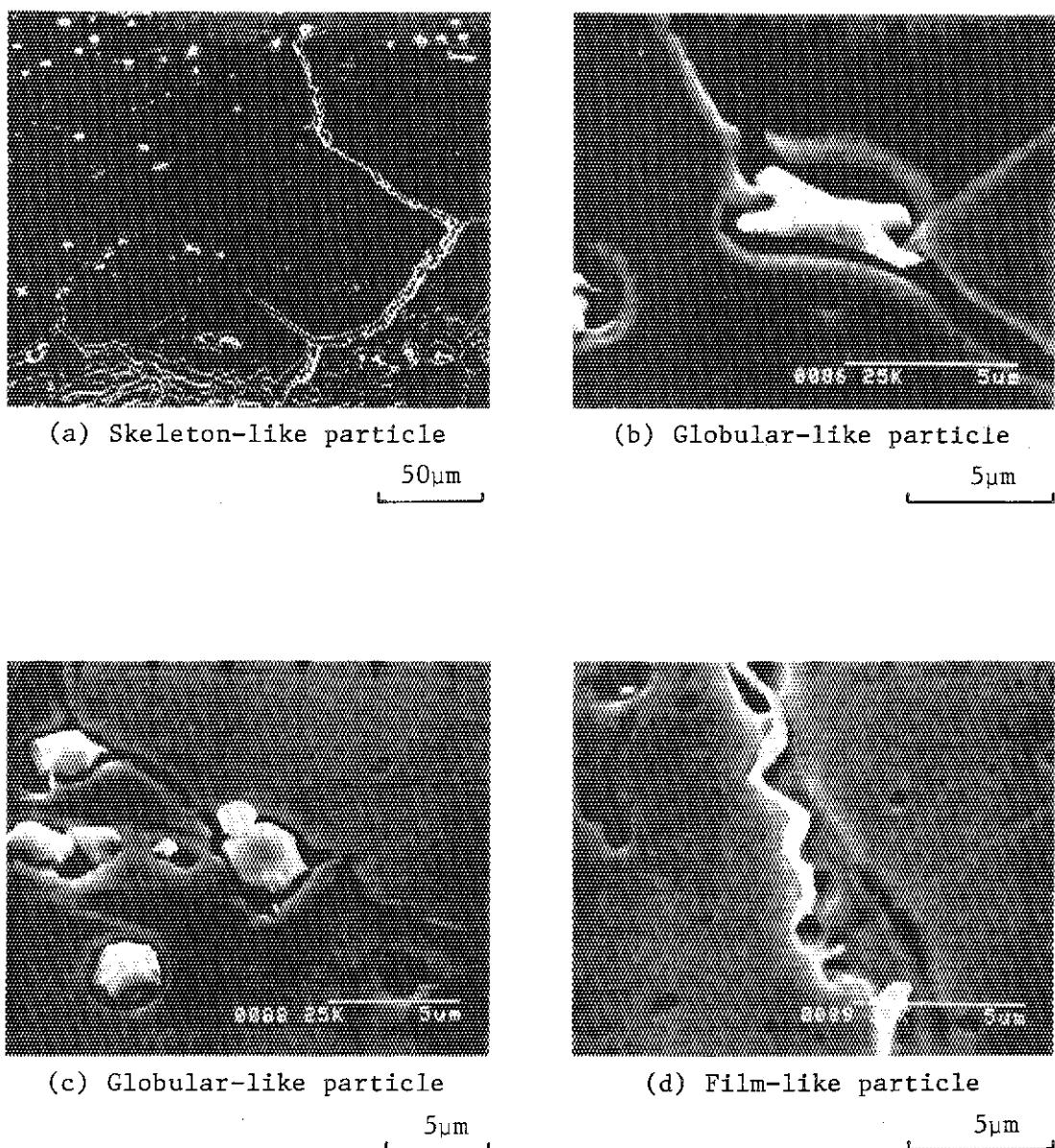


Fig. 4.15 Classification of particles in HAZ (Alloy No.5B)

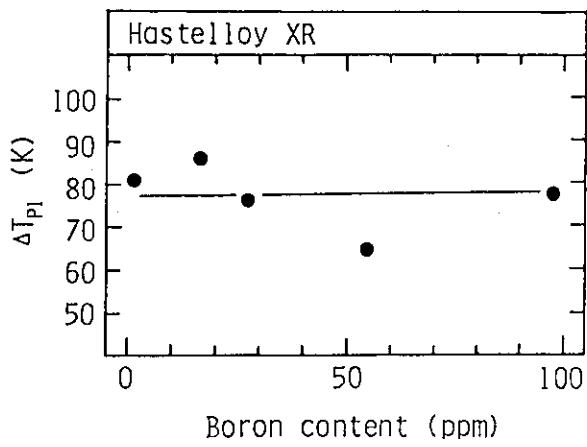


Fig. 4.16 Relation between boron content and local melting temperature range (ΔT_{p1})

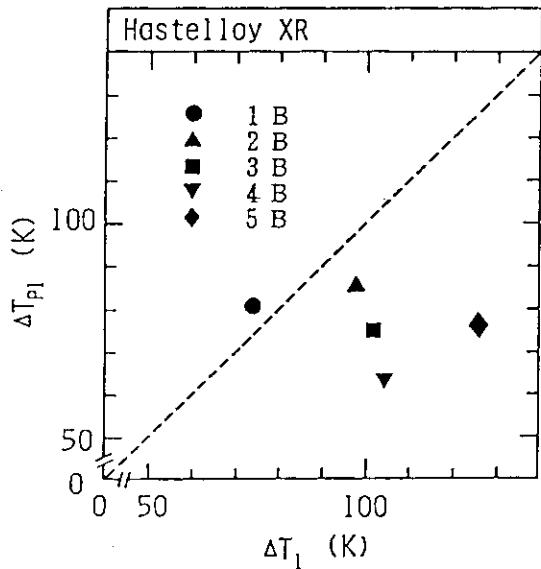


Fig. 4.17 Relation between ΔT_1 and ΔT_{p1}

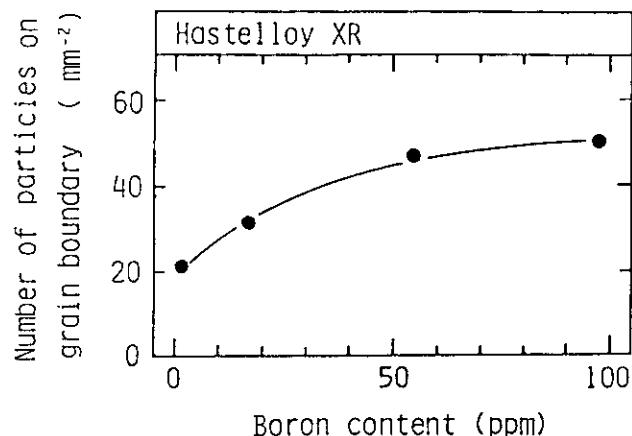


Fig. 4.18 Relation between boron content and number of particles

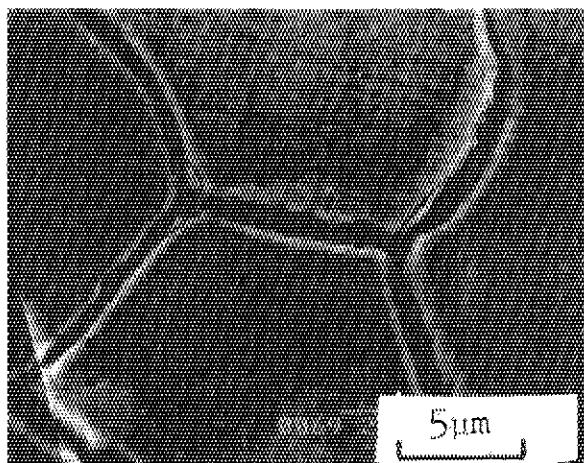


Fig. 4.19 Grain boundary liquation in HAZ
(Alloy No.1B)

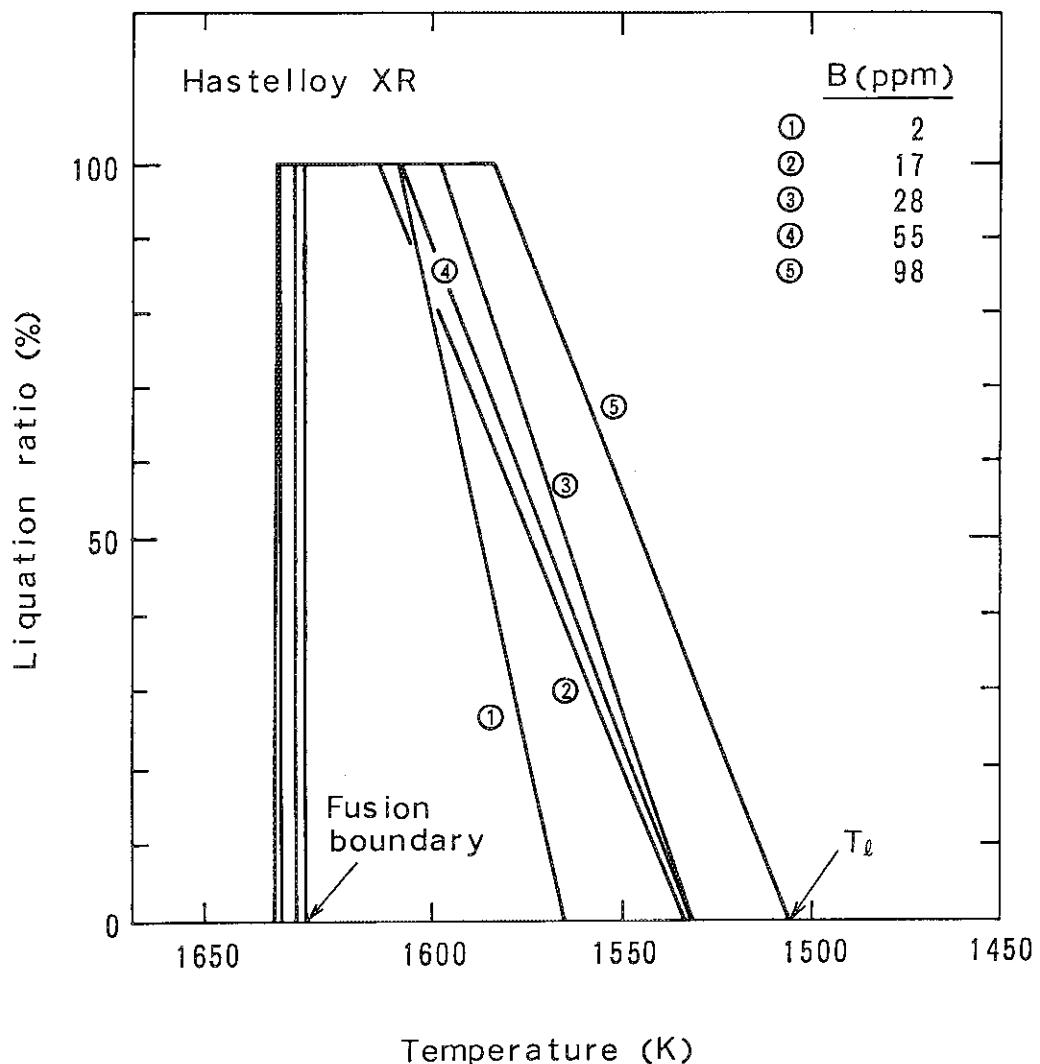


Fig. 4.20 Measurement results of incipient temperature of grain boundary liquation in HAZ for boron contents varied Hastelloy XR

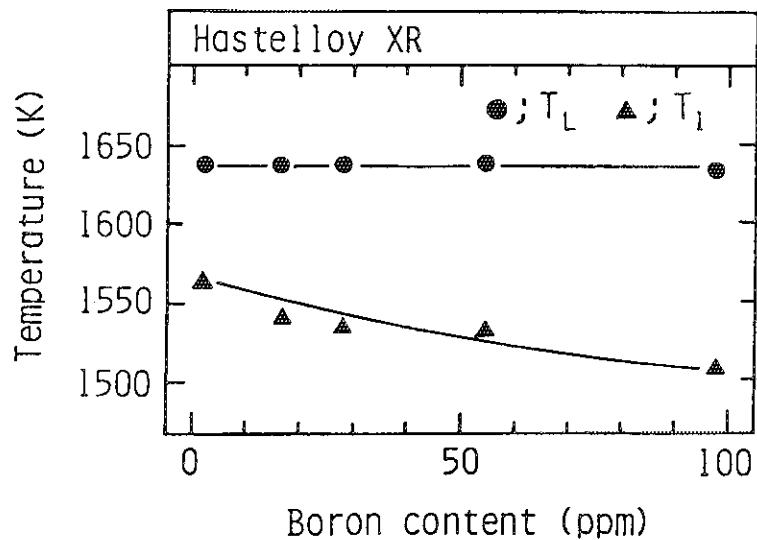


Fig. 4.21 Effect of boron contents on liquidus temperature (T_L) and liquation temperature (T_1)

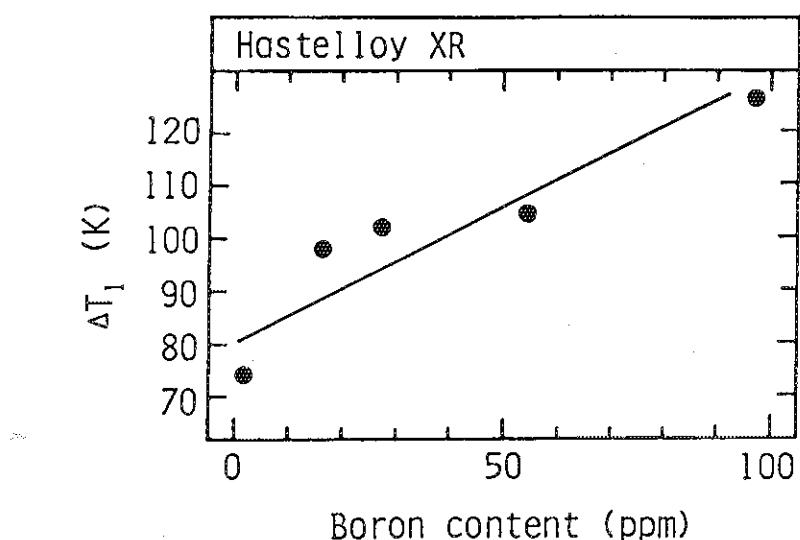


Fig. 4.22 Relation between boron contents and $\Delta T_1 (T_L - T_1)$

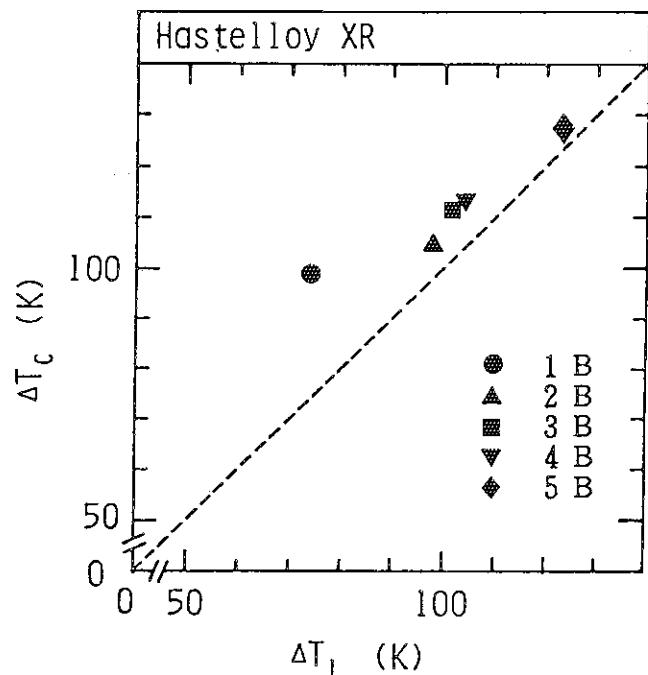
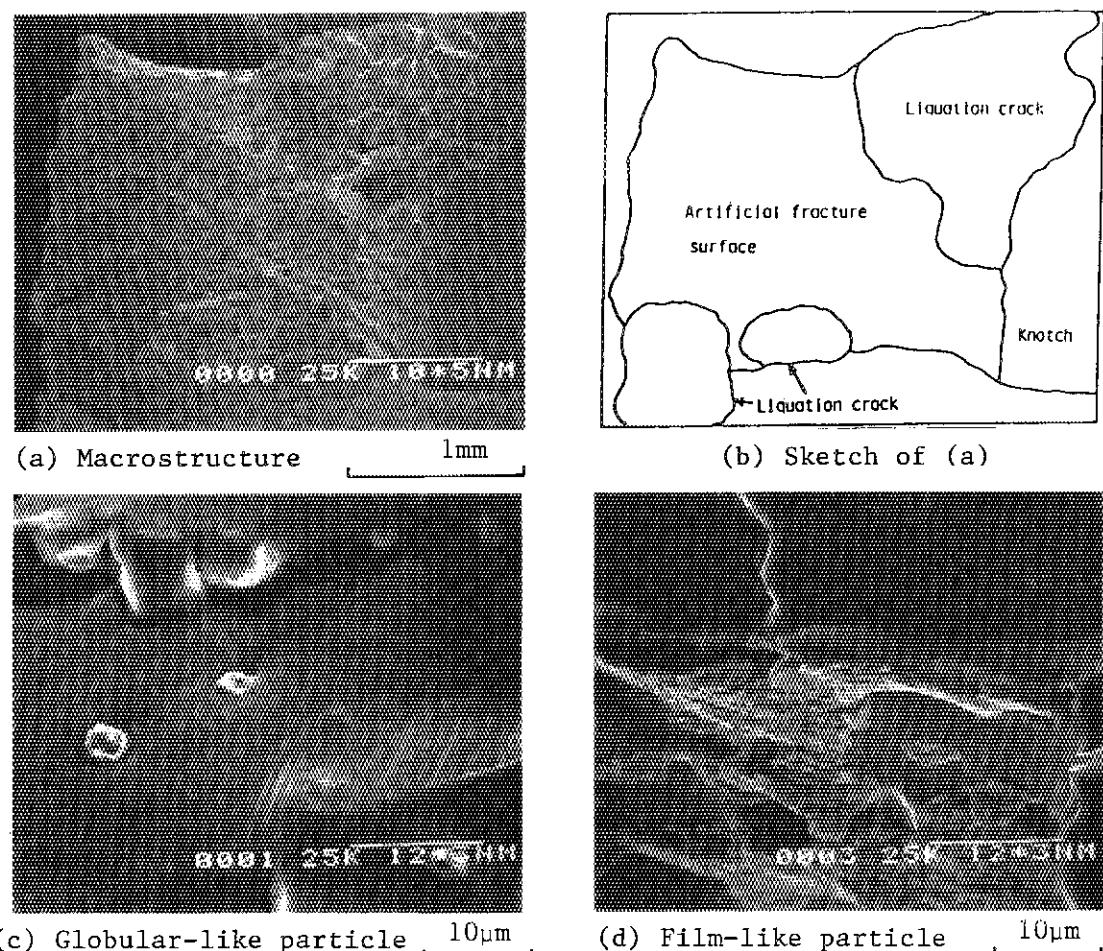
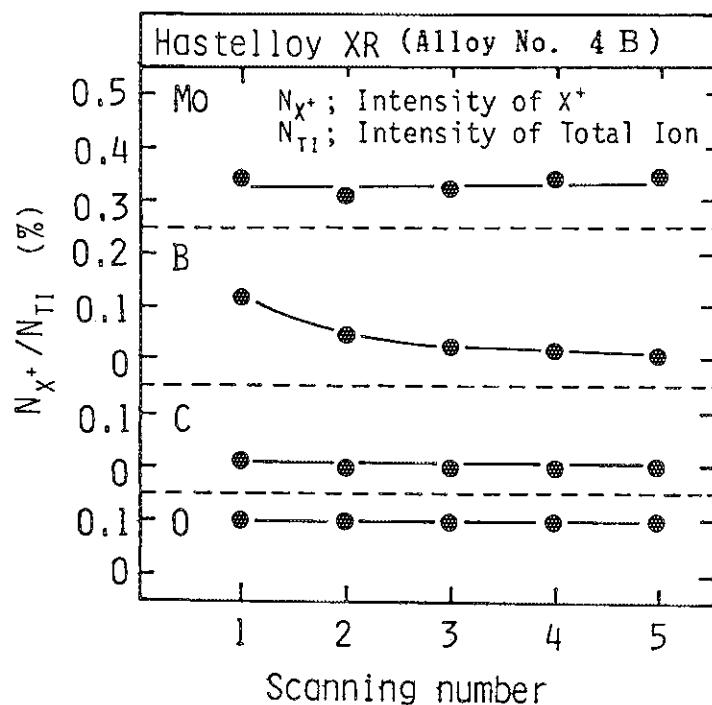
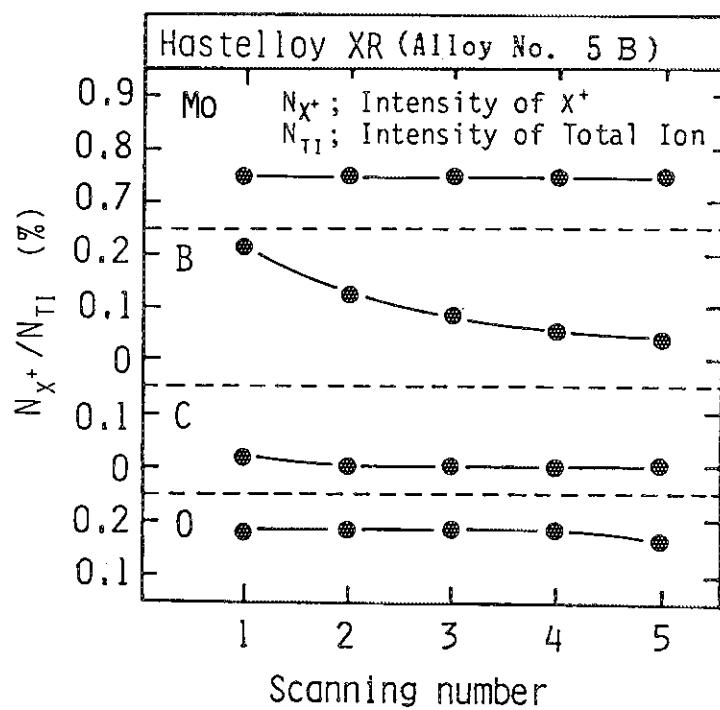
Fig. 4.23 Relation between ΔT_1 and ΔT_c .

Fig. 4.24 SEM microstructures of fracture surfaces of hydrogen-charged synthetic HAZ for IMA analysis (Alloy No.5B)



(a) Alloy 4B



(b) Alloy 5B

Fig. 4.25 IMA analysis results

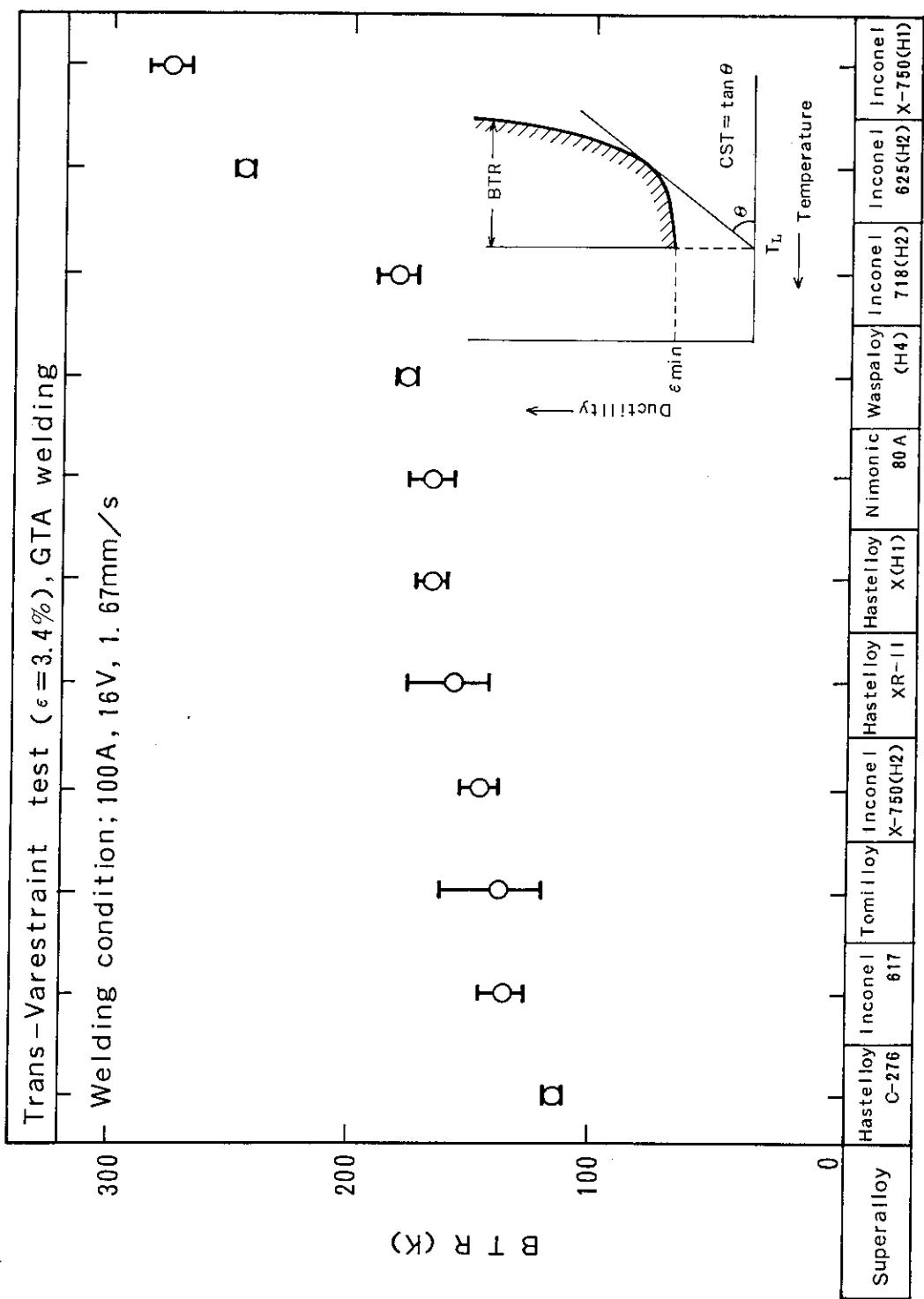


Fig. 4.26 Evaluation of solidification crack susceptibility of various Ni-base superalloys

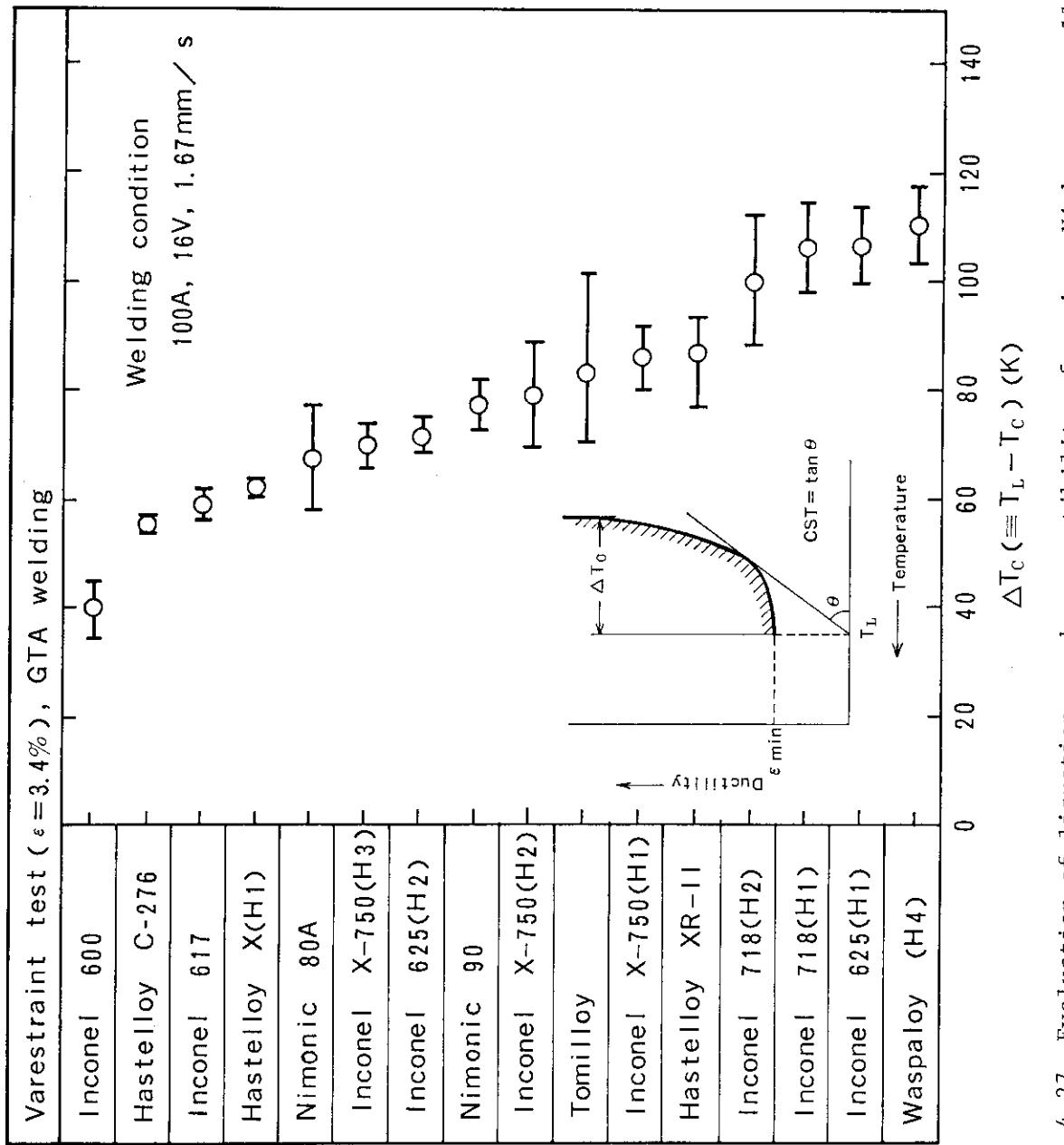


Fig. 4.27 Evaluation of liquation crack susceptibility of various Ni-base superalloys

5. 総括と展望

高温工学試験研究炉は原子炉出口温度が950°Cと極めて高いほか、冷却材としてヘリウムガスを使用するなど従来の原子炉システムにはない特異性を有しているため、高温部構造材料に関わる多くの課題のあることが指摘されていた。これらの課題のひとつである溶接技術についても、その重要性が当初より認識され、広範にわたる研究が行われてきたが、溶接部に要求される諸性能を満足させることの出来る溶加材は未だ開発されていなかったようである。

高温工学試験研究炉の高温部構造材料として起用することが予定されているハステロイ XR 系合金の溶加材を開発することを目的として実施した一連の試験研究により得られた知見及び今後の検討課題を挙げると次のとおりである。

(1) 得られた知見

- 1) 溶加材の製造工程の最適化を図ることにより、ハステロイ XR-II の化学組成を基本とし、B量を調整した溶加材(D案合金)は、従来の溶加材と比較してとくに溶接部の高温強度特性の向上が顕著であった。2000時間弱程度のクリープ破断試験の結果からは、高温工学試験研究炉のヘリウム冷却系に起用することが予定されているハステロイ XR 溶接部に要求される諸性能を満足する可能性がきわめて高い溶加材を開発することが出来たと言えよう。
- 2) ハステロイ X の化学成分仕様の範囲内で重回帰分析により合金設計した溶加材(C案合金)は、D案合金より更に優れた溶接部の高温強度特性を有するとともに優れた延性性能を保持していた。また、溶接条件の変動に対しても安定した溶接部の性能を示すなどの特徴をもっていた。このため、ヘリウム中の耐食性との均衡も併せて持つように合金組成の見直しを行うことにより、ハステロイ XR-II 用溶加材を開発出来る可能性が示唆された。
- 3) 溶加材の合金元素含有量とクリープ破断時間との関係を重回帰分析することによる合金設計法により予測したクリープ破断時間と実験値とがよく一致した。即ち、本研究で提案した合金設計法の妥当性が実証された。
- 4) 溶接性については、割れ感受性加速試験(フィスコ試験)においてクレーター割れの発生が一部に認められたものの実用上問題となる程度ではなかった。また、曲げ試験等の溶接性評価試験においては、いずれの溶接条件下でも良好な結果を示した。
- 5) ハステロイ XR 母材の高温割れ発生機構及び高温割れ感受性の支配因子が B量との関連で明らかにされた。

(2) 今後の検討課題

- 1) D案合金を高温工学試験研究炉の高温部構造材料として起用することが予定されているハステロイ XR の溶加材として実用化するためには、B の拡散拳動解明などの基礎的研究をはじめとして、実機を近似した使用条件下での長期耐久性に関する評価を行う必要がある。
- 2) 合金設計法の基盤が強化されてきたことから、ハステロイ XR の化学成分仕様の範囲内で微量元素の含有量を最適化することにより、優れた高温強度特性とヘリウム中の耐食性を均一よく兼ね備えたハステロイ XR-II 溶加材の開発を試みる。

謝 辞

本研究の遂行にあたり、有益な助言ならびに激励を賜わった日本原子力研究所、燃料・材料工学部近藤達男部長に感謝致します。また、本研究を進める上で絶えざる支援を賜わった日本ウェルディングロッド（株）、技術研究所鬼束義美所長に深謝致します。更に、4章の母材の高温割れ感受性試験につきましては大阪大学工学部生産加工工学科中尾壽邦教授、篠崎賢二助手をはじめ研究室の関係各位には全面的な協力を賜わるとともに、御指導頂きましたことを感謝致します。終りに、本研究を実施する上で三菱金属（株）、日本ウェルディングロッド（株）、（株）富士電機総合研究所及び日本原子力研究所の関係各位に一方ならぬ御協力を得ましたことを感謝致します。

参 考 文 献

- (1) H. Nickel, T. Kondo and P.L. Rittenhouse: Nucl. Technol. 66(1984)12
- (2) K. Hada: Proc. of a Specialists Meeting on High Temperature Metallic Materials for Gas-Cooled Reactors, IAEA, (1989)28
- (3) T. Tanaka and S. Saito: Proc. of the Workshop on Structural Design Criteria for HTR, Juelich (1989)33
- (4) 日本原子力研究所編：高温工学試験研究炉の現状，（1988）
- (5) M. Shindo and T. Kondo: Proc. Conf. on Gas-Cooled Reactors Today, Bristol/UK, BNES, 2(1982)179
- (6) 近藤, 渡辺, 佐藤, 仲西, 佐平, 辻, 倉田, 塚田, 小沢: JAERI-M 86-003, (1986)
- (7) Y. Kurata, K. Sato, T. Nakanishi, K. Sahira and T. Kondo: Proc. of Inter. Conf. on Creep, (1986)97
- (8) 通商産業省資源エネルギー庁 公益事業部原子力発電安全管理課編：解説 原子力設備の技術基準（1986），p75「電力新報社」
- (9) 鵜戸口他：溶接会誌, 50 (1981) 904
- (10) T. Udoguchi and T. Nakanishi: Int. J. Pres. Ves. & Piping, 9(1981) 107
- (11) 清水, 佐藤, 武藤, 小川: 材料, 32 (1983) 1307
- (12) 三菱重工編：三菱重工技報, 24 (1987) 497
- (13) 近藤ほか：未発表データ
- (14) 武藤：私信
- (15) 武藤他：ハステロイ XR 母材及び溶接継手のクリープ破断特性, JAERI-memo 57-395 (82)
- (16) 長渡他：ハステロイ XR ビーム溶接金属の高温強度, FAPIG, 第 112 号 1986-3 18
- (17) 佐藤他：溶接継手のクリープ性能からみた溶接金属の選定に関する考察, FAPIG 第 108 号 1984-12 43
- (18) 鵜戸口他：ハステロイ X TIG 周縫手のクリープ特性改良（第 2 報）
溶接学会誌 Vol. 50-12, (1981) 1158
- (19) AMS S798-1968
- (20) AWS A5. 14-1983
- (21) JIS Z3334-1988
- (22) 新他：微量元素を添加したハステロイ X 溶加材の溶接性, 溶接学会論文集
Vol. 4, No. 2 (1986) 365
- (23) 菊池他：ハステロイ X 溶加材のクリープの特性に及ぼす微量元素の影響

- 溶接学会論文集 Vol. 4, No. 2 (1986) 371.
- (24) 中尾他：ハスティロイ XR-II の溶接熱影響部の高温割れに及ぼすボロンの影響
溶接学会全国大会講演概要 第44集 (1989) 222.
- (25) W.O. Owezrski et al.: Welding J., 44, 6(1965)
- (26) W.O. Owezrski et al.: Welding J., 45, 4(1966)
- (27) N. Stepherson et al.: Britich W. J., 9, 5(1962)
- (28) 中西他：溶接学会論文集 (第1報), 4, 2 (1986).
- (29) T. Nakanishi, A. Kikuchi, T. Takatsu, T. Saito and T. Udoguchi:
Int. Conf. on Creep, April 14-18 (1986) Tokyo 91
- (30) 佐々木 邦裕：“Ni基超耐熱合金溶接部における液化現象と割れ感受性に関する研究”，
大阪大学溶接工学科卒業論文 (1986).
- (31) Savage W.F. and Lundin C.D.: "The Varestraint Test", Welding Journal,
Vol.44(1967), No.10, 433s-442s
- (32) Savage W.F. and Krantz B.M.: "An Investigation of Hot Cracking in
Hastelloy X", Welding Journal, Vol.45(1966), No.1, 13s-25s
- (33) 小泉 勇：“耐食性75Ni-15Cr-Fe合金の溶接熱影響部割れに関する研究”，
大阪大学学位論文 (1973).
- (34) Thompson E.C.: "Hot Cracking Studies of Alloy 718 Weld Heat-Affected
Zones", Welding Journal, Vol.48(1969), No.2, 70s-79s
- (35) Owezrski W.A., Duvall D.S. and Sullivan C.P.: "A Model for Heat-
Affected Zone Cracking in Nickel-Base Superalloys", Welding Journal,
Vol.45(1966), No.4, 145s-155s.
- (36) Wu K.C. and Herfect R.E.: "Microstructural Studies of Rene 41 Simu-
lated Weld Heat-Affected Zones", Welding Journal, Vol.46(1967),
No.1, 32s-38s.
- (37) 田村 博：“オーステナイトステンレス鋼熱影響部における結晶粒界挙動に関する研究
(第1報)”, 溶接学会, Vol. 41 (1972), No.9, 81-89.
- (38) 小松哲郎 “Ni基超耐熱合金の溶接熱影響部における生成相と液化割れ現象”，
大阪大学工学部溶接工学科卒業論文 (1986).
- (39) 中尾嘉邦, 篠崎賢二, 佐平健彰, : "Hastelloy XR-II の溶接熱影響部の高温割れに
及ぼすボロンの影響 (第2報)", 溶接学会全国大会講演集, 第44集, 1986年4月,
P.224~225.
- (40) Kelly T.: "Developments in The Weldability of Nickel-Base Super-
alloys", Annual North American Welding Research Seminar, Columbus,
Ohio, September 29-30 (1987), Pre-Print.
- (41) 中尾嘉邦, 篠崎賢二, 路 文江：“Ni基超耐熱合金の高温割れに関する研究”，
溶接学会第105回溶接冶金研究委員会資料, 1986年8月26日.

付録 金属中のB及びCの拡散データ

2.2項で述べたように、溶加材の製造において、合金中のBが低減する現象がみられた。その原因の一つとして、拡散が考えられ、それに関する調査を行うこととした。同時に、同じく浸入型元素であるCについても調査した。その結果、ハステロイX系合金中での、B, Cの拡散データは検出できなかったが、次の調査結果が得られた。

Table A.1に、純Fe, 純Niその他金属中のB, Cの拡散に関する振動数項、活性化エネルギー等のデータ一覧表を、また、Fig.A.1にそれに基づいて算出した拡散係数と温度との関係を図示した。

純Fe中のB, Cの拡散データは豊富であり、 γ -Fe中のBとCの拡散挙動は類似している。それらの拡散係数はいずれも 1000 °C以上の温度では、 $1 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$ 以上と大きい。一方、純Ni中のCの拡散は、1000 °C以上の温度では純Fe中のCの拡散と同程度である。これらのことより純Ni中のBの拡散も高温では、同程度に速いと推測される。図中の純Ni中のBの拡散データは、検索できた唯一のデータであり、Ni-B合金ろうによる実験のため測定精度にやや難が有ると思われるが、高温でのBの拡散は大きい。但し、316L鋼のBの拡散に見られるように、合金化によりその拡散は遅くなると考えられる。

ちなみに、下記の丸棒の拡散計算式により、拡散元素濃度の半分に減少するに要する時間を計算すると、次のようになる。

		拡 散 係 数	
		$1 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$	$1 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$
丸棒直徑 (mm)	5	$3.9 \times 10^4 \text{ S}$	$3.9 \times 10^3 \text{ S}$
	1	$1.6 \times 10^3 \text{ S}$	$1.6 \times 10^2 \text{ S}$

$$\frac{C - C_f}{C_i - C_f} = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{4}{\xi^n} \exp \left(- \frac{\xi^2 D t}{R^2} \right)$$

C: 濃度, C_i : 初期濃度, C_f : 最終濃度

D: 拡散係数, t: 拡散時間, R: 丸棒半径

ξ : 0次ベッセル関数, $J_0(x) = 0$ の根

Table A.1 Diffusion coefficient data list of boron and carbon in pure iron, nickel and other metals

No.	Metal	Diffusion Element	Applied Temperature	D ₀ Frequency Factor	Q Activation Energy	Ref. No.	Metal	Diffusion Element	Applied Temperature	D ₀ Frequency Factor	Q Activation Energy	Ref. No.																																																																																																																																												
①	β -Co	C	873 ~ 1673K	$2.1 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$	145 KJ/mol	1	②	Ni-B (electroless plating)	1393-1473K	$1.40 \times 10^{-1} \text{ cm}^2/\text{s}$	226 KJ/mol	4																																																																																																																																												
②	δ -Fe	B	—	$2.6 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$	95 KJ/mol	1	③	δ -Fe	234 ~ 1138K	$1.24 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$	99.5(1-30.9/T) KJ/mol	1	④	γ -Fe	B	$2.6 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$	95 KJ/mol	1	⑤	γ -Fe	C	1248 ~ 1348K	$4.7 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$	155 KJ/mol	1	⑥	Ni	C	873 ~ 1673K	$1.2 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$	142 KJ/mol	1	⑦	Co	C	600 ~ 1400C	$2.1 \times 10^{-1} \text{ cm}^2/\text{s}$	1.51 eV	2	⑧	α -Fe	C	-40 ~ 800C	$2 \times 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{s}$	0.87 eV	2	⑨	γ -Fe	C	800 ~ 1400C	$1.5 \times 10^{-1} \text{ cm}^2/\text{s}$	1.39 eV	2	⑩	Ni	C	1020 ~ 1400C	$1.3 \times 10^{-1} \text{ cm}^2/\text{s}$	1.50 eV	2	⑪	Cr	C	1200 ~ 1500C	$9 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$	1.15 eV	2	⑫	Mo	C	800 ~ 1240C	$4.16 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$	3.96 eV	2	⑬	Nb	C	930 ~ 1800C	$3.3 \times 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{s}$	1.64 eV	2	⑭	Ta	C	1450 ~ 2200C	$1.2 \times 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{s}$	1.75 eV	2	⑮	α -Ti	C	600 ~ 800C	$7.9 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$	1.32 eV	2	⑯	W	C	1800 ~ 2800C	$9.2 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$	1.75 eV	2	⑰	Cr	B	—	—	0.89 eV	2	⑱	α -Fe	B	20 ~ 550C	$2.3 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$	0.82 eV, 18.9 kcal/mol	2	⑲	Nb	B	—	$5.6 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$	0.62 eV	2	⑳	Ta	B	—	$5.92 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$	0.73 eV	2	㉑	α -Ti	B	800 ~ 1200C	$2.15 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$	0.40 eV	2	㉒	W	B	—	$3.72 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$	0.89 eV	2	㉓	Ni	C _{0.17}	—	2.48 cm ² /s	$(0=2.4 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s} \text{ at } 1000^\circ\text{C})$	40 kcal/mol	3
D = D ₀ exp(-Q/RT) R=8.3144(J/mol) eV=9.6484x10 ⁴ (J/mol) =1.9872(cal/mol) =2.305x10 ⁴ (cal/mol)																																																																																																																																																								
Ref. No. 1 金属データハンドブック 丸善																																																																																																																																																								
Ref. No. 2 L.A. ジルフアルコ著, 北田訳「入門結晶中の原子の拡散」共立全書																																																																																																																																																								
Ref. No. 3 Ed K.E. Volk "Nickel und Nickellegierungen" Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York 1970, p24.																																																																																																																																																								
Ref. No. 4 三菱金属技術報 150号 (昭和63年5月)																																																																																																																																																								
Ref. No. 5 P.E. Busby, M.E. Warga, and C. Wells, Trans. Metall. AIME, 197 (1953), p1453.																																																																																																																																																								
Ref. No. 6 P.E. Busby and C. Wells, Trans. Metall. Soc. AIME, 200 (1954), p972.																																																																																																																																																								
Ref. No. 7 C. Wells, W. Bartz, and R.F. Mehl, Trans. Metall. Soc. AIME, 188 (1950), p553.																																																																																																																																																								
Ref. No. 8 L. Karlsson and H. Norden, "Grain Boundary Structure and Related Phenomena" Proceeding of JIMIS-4 (1986), Supplement to Trans. of the Japan Institute of Metals, p189.																																																																																																																																																								

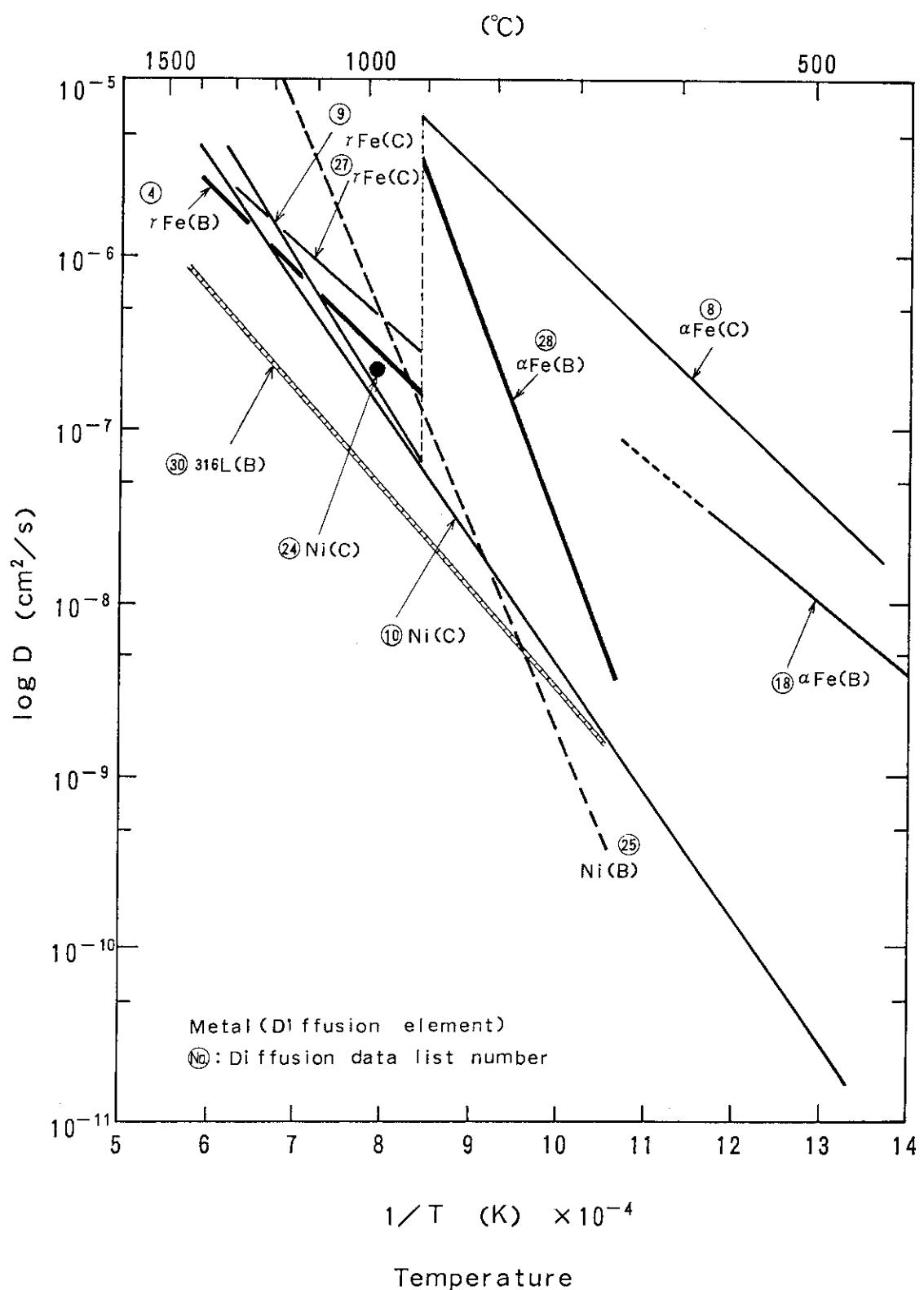


Fig. A.1 Diffusion coefficient of boron and carbon in pure iron and nickel as a function of temperature