

Title	オーステナイト系ステンレス鋼溶接金属の凝固・変態 挙動に関する基礎的研究
Author(s)	井上, 裕滋
Citation	大阪大学, 1998, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.11501/3155554
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

https://ir.library.osaka-u.ac.jp/

The University of Osaka



オーステナイト系ステンレス鋼溶接金属の 凝固・変態挙動に関する基礎的研究

平时成10年8月



オーステナイト系ステンレス鋼溶接金属の 凝固・変態挙動に関する基礎的研究

平成10年9月

井 上 裕 滋

第1章 緒論1.1 本研究の背景
 1.2 本研究の目的と範囲 ····· 1.3 本論文の構成 ·····
1.5 平丽文仍再成
第2章 オーステナイト系ステンレ 研究の現状と問題点 ····
 2.1 オーステナイト系ステンレン 2.1.1 溶接金属の組織形態
 2.1.2 溶接金属の元素分配 2.1.3 溶接金属組織なとび
2.2 オーステナイト系ステンレ
 2.2.1 溶接金属の高温割れ 2.2.2 溶接金属の靱性 ···
 2.2.3 溶接金属の耐食性 2.3 本研究への展開 ·······
第3章 各凝固モードにおけるオー
の疑固・変態挙動に関する 3.1 緒言 ······
 3.2 供試材料および実験方法・ 3.2.1 供試材料 ・・・・・・・
 3.2.2 実験方法 ······· (1) 溶接方法 ······
(2) 液体スズ急冷方法(3) 組織観察方法 ···
 (4) δフェライト量測定 (5) 結果支付解析支法
(6) 元素分配測定方法
 3.3.1 δフェライトおよびス
3.3.2 元素分配



	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•		•	•	1
•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	1
•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	4
•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	5

ス鋼溶接金属の組織と特性に関する

• • •	• •	• •	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	7	,
ス金	闭	深	NA.	接	1	È	厚	禹	0	0	次	泛	E	5	57	E	-	_	1	14	2	-	彩	EL.	新	我	1	1	浿	IJ					•			7	,
と漢	マ正	固	-	E	-	-	1	11			•	•	•			•	•			•		•	•	•	•				•									7	,
二海	Ē	古	IT	E	_	-	F	4.																					•	•	•							11	
疑目	5	E		-	1	14	0	0	17	F	淮	IJ									•			•	•	•	•	•		•		•						11	
ス釗	岡	泽	1	接	1	È	原	禹	0	0	牛	寺	化	ŧ	2	1	次	ご正	E	5	7	111	-	_	F	14	2	1	σ.)	関	司	仔	NY.				14	
		• •			•		•		•		•		•	•	•	•	•			•		•		•	•						•	•	•		•	•	•	14	-
• •	•	• •						•	•	•	•		•		•	•					•	•	•	•		•			•	•			•		•			15	5
	•	• •					•		•	•	•	•			•			•			•		•					•							•			16	1
	•	• •			•	•				•							•			•	•			•			•						•	•				17	

ステナイト系ステンレス鋼溶接金属

1 miles	F	1	備	jE	Y])	杨	è	-	+			•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•		1	9
•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•		•	•	•		•	•	•	•		1	9
•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•		•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•				1	9
•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•		•	•		•		•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•		•	•		•	•		1	9
• •			•		• •		• •	•	• •		•	•	•	•	• •		• •									•	•	•	•	•	•	•	•	•			•			1	9
•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•		•	•	•	•	•		1	9
		•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•			2	1
•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•		•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•		2	1
E	大	ī	注	E1			•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•		•	•		•	•	•	•	•	•	•	•	•	•		•	•	2	2
	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•		•	•			2	2
	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•		2	1
• •		•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•		24	1
+.	-	-	7	5	ラ	-)		1	,	F	-	0)	刑	11	能	2011			•	•	• •	•	•				•	•			•		•		•		•	24	1
			•			•	•	•		•			•						•	•				•					•			•							•	27	7

i

3. 3. 3	δフェライト/オ	ーステナイ	ト間の結晶方位関係		30
3.4 溶接剂	分却中の組織変化				36
3.4.1	凝固举動	•••••			37
3.4.2	変態挙動	• • • • • • • • • • • • • •			43
3.5 結言				•••••	51

第4章 FAモードで凝固するオーステナイト系ステンレス鋼溶接金属	
の組織的特徴	53
4.1 緒言	53
4.2 供試材料および実験方法	53
4.3 δフェライト形態の分類	54
4.3.1 溶融境界部のδフェライト形態	54
4.3.2 定常凝固部のδフェライト形態	57
4.3.3 準安定オーステナイトの晶出形態 ・・・・・	60
4. 4 凝固·変態挙動の結晶学的検討 ······	62
4.4.1 溶融境界部におけるδフェライト/オーステナイト間の	
結晶方位関係	62
4.4.2 定常凝固部におけるδフェライト/オーステナイト間の	
結晶方位関係	69
4.4.3 オーステナイトの成長挙動と結晶学的特徴との関係 ・・・・・	72
 4.5 凝固・変態挙動の熱力学的検討 	78
4. 6 結言	80
付録4A.1 AFモードの凝固時におけるδフェライト/オーステナイト間の	
結晶方位関係	81
付録4A. 2 溶接金属の凝固解析モデル ・・・・・・・・・・・・・・・・・・	82
第5章 FAモードにおける組織形成支配要因	85
5. 1 緒言	85
5. 2 溶融境界部における相選択に関する検討	85
5.2.1 δフェライトの晶出機構に関する検討	85
 (1) δフェライトの核生成 ····· 	85
(2) オーステナイトの成長 ・・・・・	90
(3) δフェライトの晶出機構	90

5.2.3 準安定オーステナイトの晶出機構に関する検討 ・・・・・	101
5.3 変態時におけるオーステナイト成長挙動に及ぼす結晶学的特徴の影響 …	103
5. 4 FA+AF混合モードに関する検討	107
5. 4. 1 凝固モードに及ぼす過冷度の影響	107
5. 4. 2 凝固モードの遷移機構に関する検討	109
5. 5 結言	112
付録5A.1 AFモードの溶融境界部における結晶学的特徴	114
第6章 FAモードにおけるδフェライトの形成機構と形態予測 ·····	115
6.1 緒言	115
6.2 オーステナイトの生成形態に基づく δ フェライト形成機構	
に関する仮説	115
6.2.1 オーステナイトの晶出形態に依存する場合の仮説とその妥当性・	115
 (1) 仮説1 分離共晶反応の場合	115
(2) 仮説2 包晶反応の場合	117
(3) 仮説の妥当性の検討	119
6.2.2 固相変態を原因とする仮説とその妥当性	121
 (1) 仮説3 拡散変態の場合	121
(2) 仮説4 マッシブ変態の場合	121
(3) 仮説の妥当性の検討 ······	123
6.3 δフェライトの晶出形態に基づくδフェライト形成機構の検討 ······	126
6.3.1 溶融境界部におけるδフェライトの形態とδフェライト/オース	
テナイト間の結晶学的特徴の関係 ・・・・・・・・・・・・・	127
6.3.2 δフェライトの形態とδフェライトおよびオーステナイトの優先	
成長方向との関係	133
6. 4 δフェライトの形成機構に関する考察 ·····	136
6.4.1 バミキュラーδフェライトの形成機構 ·····	136
6.4.2 レーシーδフェライトの形成機構	138
 6.4.3 δフェライト形成機構に関する実験的検証 ······ 	139
(1) 実験方法	139
(2) 溶接金属組織	140
6.5 δフェライトの形態に及ぼす組成の影響と形態予測 ·····	145
6.5.1 供試材料および実験方法	145
6.5.2 δフェライトの形態と組成との関係 ······	147

5. 2. 2 δフェライト晶出時の結晶学的特徴に関する検討 ····· 98

iii

 第7章 FAモードで凝固する溶接金属の特性に及ぼするフェライト形態の影響 の影響 151 7.1 結言 7.2 供試材料および実験方法 151 7.2.1 供試材料 151 7.2.2 実験方法 (1) 溶接方法 (2) シャルビー衝撃試験方法 (3) 耐孔食性試験方法 (4) 組織観察方法およびる量測定方法 (5) 7.3.1 低温靱性に及ぼするフェライト形態の影響 155 7.3.2 るフェライトの形態制御による低温靱性の改善 156 7.4 耐孔食性に及ぼするフェライト形態の影響 160 7.4.1 耐孔食性に及ぼす参辺ェライト形態の影響 160 7.5 結言 167 第8章 結論 167 本論文に関する発表論文 184 	6. 6 結言	150
の影響 151 7.1 緒言 151 7.2 供試材料および実験方法 151 7.2.1 供試材料 151 7.2.1 供試材料 151 7.2.2 実験方法 152 (1) 溶接方法 152 (2) シャルピー衝撃試験方法 153 (3) 耐孔食性試験方法 153 (4) 組織観察方法およびる量測定方法 155 7.3 低温物性に及ぼするフェライト形態の影響 155 7.3.1 低温報性に及ぼす参フェライト形態の影響 155 7.3.2 るフェライトの形態制御による低温靱性の改善 160 7.4.1 耐孔食性に及ぼす愛固モードの影響 160 7.4.2 るフェライトの形態制御による耐孔食性の改善 162 7.5 結言 165 第8章 結論 167 参考文献 173 本論文に関する発表論文 184	第7章 FAモードで凝固する溶接金属の特性に及ぼすδフェライト形態	
7.1 緒言 151 7.2 供試材料および実験方法 151 7.2.1 供試材料 151 7.2.2 実験方法 152 (1) 溶接方法 152 (2) シャルピー衝撃試験方法 153 (3) 耐孔食性試験方法 153 (4) 組織観察方法およびる量測定方法 155 7.3 低温靱性に及ぼするフェライト形態の影響 155 7.3.1 低温靱性に及ぼす凝固モードの影響 155 7.3.2 るフェライトの形態制御による低温靱性の改善 157 7.4 耐孔食性に及ぼするフェライト形態の影響 160 7.4.1 耐孔食性に及ぼす凝固モードの影響 160 7.5 結言 165 第8章 結論 167 参考文献 173 本論文に関する発表論文 184	の影響	151
 7.2 供試材料および実験方法	7.1 緒言	151
7. 2. 1 供試材料 151 7. 2. 2 実験方法 152 (1) 溶核方法 152 (2) シャルピー衝撃試験方法 153 (3) 耐孔食性試験方法 153 (4) 組織観察方法およびる量測定方法 155 7. 3 低温靱性に及ぼす δフェライト形態の影響 155 7. 3. 1 低温靱性に及ぼす凝固モードの影響 155 7. 3. 2 δフェライトの形態制御による低温靱性の改善 157 7. 4 耐孔食性に及ぼす δフェライト形態の影響 160 7. 4. 1 耐孔食性に及ぼす凝固モードの影響 160 7. 5 結言 166 第8章 結論 167 参考文献 173 本論文に関する発表論文 184	7.2 供試材料および実験方法	151
7.2.2 実験方法 152 (1) 溶接方法 152 (2) シャルピー衝撃試験方法 153 (3) 耐孔食性試験方法 153 (4) 組織観察方法およびる量測定方法 155 7.3 低温物性に及ぼするフェライト形態の影響 155 7.3.1 低温物性に及ぼす凝固モードの影響 155 7.3.2 るフェライトの形態制御による低温物性の改善 157 7.4 耐孔食性に及ぼするフェライト形態の影響 160 7.4.1 耐孔食性に及ぼす凝固モードの影響 160 7.5 結言 165 第8章 結論 167 参考文献 173 本論文に関する発表論文 184	7.2.1 供試材料 ······	151
 (1) 溶接方法	7.2.2 実験方法	152
 (2) シャルピー衝撃試験方法	(1) 溶接方法	152
 (3) 耐孔食性試験方法	(2) シャルビー衝撃試験方法	153
 (4) 組織観察方法およびδ量測定方法	(3) 耐孔食性試験方法	153
 7.3 低温靱性に及ぼすδフェライト形態の影響	(4) 組織観察方法およびδ量測定方法	155
7.3.1 低温靱性に及ぼす疑固モードの影響 155 7.3.2 δフェライトの形態制御による低温靱性の改善 157 7.4 耐孔食性に及ぼすδフェライト形態の影響 160 7.4.1 耐孔食性に及ぼす凝固モードの影響 160 7.4.2 δフェライトの形態制御による耐孔食性の改善 162 7.5 結言 166 第8章 結論 167 参考文献 173 本論文に関する発表論文 184	 3 低温靱性に及ぼすδフェライト形態の影響 	155
7.3.2 δフェライトの形態制御による低温靱性の改善 157 7.4 耐孔食性に及ぼすδフェライト形態の影響 160 7.4.1 耐孔食性に及ぼす凝固モードの影響 160 7.4.2 δフェライトの形態制御による耐孔食性の改善 162 7.5 結言 166 第8章 結論 167 参考文献 173 本論文に関する発表論文 184	7.3.1 低温靱性に及ぼす凝固モードの影響 ・・・・・	155
 7.4 耐孔食性に及ぼすδフェライト形態の影響	7.3.2 δフェライトの形態制御による低温靱性の改善・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	157
7.4.1 耐孔食性に及ぼす凝固モードの影響 160 7.4.2 δフェライトの形態制御による耐孔食性の改善 162 7.5 結言 166 第8章 結論 167 参考文献 173 本論文に関する発表論文 184	7.4 耐孔食性に及ぼすδフェライト形態の影響	160
7.4.2 δフェライトの形態制御による耐孔食性の改善・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	7. 4. 1 耐孔食性に及ぼす凝固モードの影響	160
7.5 結言 166 第8章 結論 167 参考文献 173 本論文に関する発表論文 184	7. 4. 2 δフェライトの形態制御による耐孔食性の改善	162
第8章 結論 167 参考文献 173 本論文に関する発表論文 184	7.5 結言	166
第8章 結論 167 参考文献 173 本論文に関する発表論文 184		
参考文献 ······ 173 本論文に関する発表論文 ····· 184	第8章 結論	167
参考文献 ······ 173 本論文に関する発表論文 ····· 184		
本論文に関する発表論文184	参考文献	173
本論文に関する発表論文		
	本論文に関する発表論文	184

第1章 緒論

1.1 本研究の背景

近年における科学技術の進歩はめざましいものがあるが、一方では、地球環境保全や資 源・エネルギー問題などが深刻化してきている。このため、公害防止対策やエネルギー効 率向上などを目的とした新規プロセスの開発が盛んに進められており、それらを背景にし て、各種装置および構造物には一層の高機能化、高効率化が求められている。さらに、最 近のバブル経済崩壊後の構造不況を反映して、生産財や消費財への投資が低迷し、新規装 置の長期的な安定使用性も求められている。このような現状にあって、材料へ対する要求 特性の多様化、使用環境の過酷化はますます厳しくなり、一層の高性能化・高付加価値化 が材料に求められている。このような背景下で、ステンレス鋼は、Ni基、Ti基などの超合 金には及ばないまでも、優れた耐食性、耐熱性および良好な機械的特性を有し、しかも溶 接性や加工性も良好であるという特徴を有している。また、性能対比の価格が比較的安価 であるため、ライフ・サイクル・コストを考慮して普通鋼市場へ普及し易い時代背景にな りつつある。そのため、ステンレス鋼の需要範囲の拡大はめざましく、重化学工業をはじ めとして、原子力、船舶、自動車、建物、家電、家庭用品などに至るまで多岐にわたって 使用されている。また、このような需要の増加と共に、要求特性や用途に合わせた性能改 善も積極的に行われ、今後もますます、省資源、省エネルギーなど時代の要請に応える材 料として期待される。

ステンレス鋼は、通常、Crを約12%以上含み不銹性を有した高合金鋼と定義される¹⁾が、 その主要構成元素から、Cr系ステンレス鋼とCr-Ni系ステンレス鋼に大別される。また、 その金属組織の面からは、Cr系ステンレス鋼ではフェライト系およびマルテンサイト系、 Cr-Ni系ステンレス鋼ではオーステナイト系およびオーステナイトーフェライトニ相系に 分類される。これらの中でも、オーステナイト系ステンレス鋼は、加工性、溶接性、耐食 性および極低温靱性や高温強度などの面でCr系ステンレス鋼はり優れており、各種化学工 業用プラントや原子力関連施設、液化天然ガスの輸送システムなど厳しい環境下での使用 も多く、ステンレス鋼全生産量の約7割を占めている。この中でも特に、SUS304系ステン レス鋼は汎用性が広く、極薄板、冷延板、熱延板から極厚板に至るまで用途に応じた品種 が豊富であり、オーステナイト系ステンレス鋼全体の約8割以上を占めている。 一方、これらステンレス鋼の多くは溶接構造物として適用されるため、溶接時の耐高温 割れ性など良好な溶接性の確保に加え、各種環境での溶接部の特性確保が構造物全体の使 用性能の点から極めて重要となってくる。このことは、これまで数多くの鋼構造物の破壊 や腐食事例において、溶接部が損傷の起点や伝播部分であったことからも明らかである。 溶接のまま(凝固のまま)で使用されることの多いステンレス鋼の溶接金属は、圧延、熱

- 1 -

謝 辞

処理を経た同組成の母材と比較すると、凝固による溶質偏析や組織の不均質性に起因して 特性的に劣る。また、このような特性劣化に起因した問題は、海水利用や排煙脱硫など厳 しい腐食環境や極低温、超高温など、使用環境が過酷になるほど顕著になる²⁾。特に、厳 しい使用環境下で使用されることの多いオーステナイト系ステンレス鋼溶接金属では、凝 固およびその後の固相変態によって決定する相や溶質分配の不均質性と特異性、例えば、 ①凝固偏析、②フェライト(以下、δと記す:フェライトは通常、その生成過程からδも しくはαで表されるが、オーステナイト系ステンレス鋼の場合のフェライトは凝固時に生 成されるため、δに統一する)およびオーステナイト(以下、γと記す)の分率、③最終 組織におけるδおよびγの形態と分布位置、④δ、γ各相間の溶質分配、などが諸特性に 及ぼす影響は大きい。また、Cr系ステンレス鋼の溶接においては、低温靱性確保の観点か ら、γ系ステンレス鋼溶接材料を使用する場合が多く、溶接金属に限れば、γ系ステンレ ス鋼の使用頻度は母材のそれに比べてはるかに大きい。したがって、γ系ステンレス鋼溶 接金属の諸特性に及ぼす金属組織の影響を把握しておくことは、ステンレス鋼を溶接構造 物として適用するにあたり極めて重要である。

このような背景から、溶接分野を中心に、ア系ステンレス鋼の凝固・変態挙動が活発に 検討されてきた³⁻¹⁷⁾。Fig.1.1にFe-Cr-Ni三元系平衡状態図においてFe量を70%一定とし た場合の縦断面図14) (Cr-Ni擬二元系平衡状態図)を示すが、 γ系ステンレス鋼は、初晶 δあるいは初晶γで凝固し、凝固途中から包・共晶凝固へ遷移する場合と単相で凝固が完 了する場合とがある。また、γ単相で凝固する以外は、凝固後にδ/γ変態を経る。この ような状態図的な特徴は、実際の組織変化とかなり対応しており、溶接金属の諸特性を支 配する最終的な組織的特徴を決定する凝固モードとして分類・系統化されてきた3.5.10)。 なお、前述のSUS304系ステンレス鋼の組成範囲は、Fig.1.1では②(VERMICULAR FERRITE + AUSTENITE)の領域内で初晶分岐組成に近い側、すなわち、初晶るで凝固し、凝固途中か らγも晶出して、δ+γの二相で凝固が完了する領域に対応している。また、溶接金属特 性の支配因子の一つである室温組織におけるδ量の予測に関しては、凝固モードの解明以 前から検討されており、化学組成の影響をCr当量、Ni当量で表し、それを用いてチャート 式でる量を求める方式が種々提案されてきた^{18,19)}。この手法は、実際の溶接金属中のる 量と比較的よく対応しており、例えば、高温割れ制御の観点から実用上有効な手法となっ ている。また、冷却速度が大きい場合に対しても改良状態図20.21)の提案がなされている。

ところが、このようなγ系ステンレス鋼溶接金属の組織研究および凝固モードの研究は、 主に、平衡状態図と室温組織との対比から検討されたものがほとんどである。例えば、Fi g.1.1で分類された組織形態は、室温組織での判別であり、組織の形成挙動についての検 討は平衡状態図から類推しているに過ぎない。また、凝固時のミクロ偏析挙動¹⁷⁾やδ/ γ間の溶質分配挙動⁸⁻¹⁰⁾の検討も室温組織のそれであり、したがって、高温割れの制御 や最終組織を予測する上で必要な、凝固段階での溶質偏析の程度、第二相の生成量などは

- 2 -



必ずしも明らかになっていない。さらに、**6**の形態の差異が、耐食性^{22,23)}、高温割れ感 受性²⁴⁾および破壊靱性^{25,26)}などに影響を与えることが報告されており、これらは、δ $/ \gamma$ 界面の整合性、すなわち、 δ / γ 間の結晶方位関係に起因していることが指摘されて いる。しかしながら、これらも室温組織での解析であり、溶接金属の諸特性を支配する最 終組織の形成段階、すなわち、異相界面が形成する段階での結晶方位関係については推測 の域を出ていない。また、SchaefflerやDeLongの状態図^{18,19)}で代表される化学組成から δ量を予測する手法は、実験結果から回帰的に導入されたものであり、相平衡や相安定性 などについての理論的な裏付けは少なく、かつ、組織形態や分布状態などについて得られ る情報も少ない。

このように、溶接金属の諸特性を支配する組織的因子を解明し、あるいは、最適な溶接 金属を成分設計するためには、それらの凝固挙動およびそれに続く変態挙動を正確に理解 するとともに、これら溶接金属の組織形成機構を十分把握する必要があるにもかかわらず、 実際に凝固段階から室温に至るまでの組織変化から検討されたものがほとんどないのが現 状である。さらに、溶接という急速冷却過程での相変化は非平衡であるため、固液間の溶 質分配や相の安定性などは単純な平衡状態だけでは議論できない場合が多く、溶接金属特 有の組織変化も現れる。冷却速度の大きい溶接金属で報告されているマッシブ変態12,27. ²⁸⁾による 5 から γ への組織変化や準安定 γ 晶出^{20,27,29-31)}による 凝固モードの 混在な

Fig. 1.1 Schematic pseudo-binary phase diagram of Fe-Cr-Ni ternary system illustrating the effect of composition on austenite-ferrite morphology in austenitic stainless steel weld metal.

- 3 -

どがその一例である。特に、マッシブ変態機構については諸説32-41)があり、不明な点も 多い。また、通常の溶融溶接では、溶接金属の柱状晶が粗粒化した熱影響部(以下、HA Zと記す:Heat Affected Zone)からエビタキシャル成長することによって始まる。しか しながら、例えば、前述のSUS304に代表されるようなγ系ステンレス鋼では、母材はγ単 相であっても、溶接金属はδ+γの二相組織となり、δが初晶として凝固することが知ら れている。このような場合、HAZのγ上に溶接金属のδがどのような機構で晶出するか、 すなわち、溶接金属のδとΗΑΖのγとの間にエピタキシャルな関係が存在するか否かの 報告はほとんどない。

1.2 本研究の目的と範囲

以上のような背景から、本研究では、γ系ステンレス鋼の中で最も幅広く使用されてい るSUS304に代表される初晶るで凝固し、 $\delta + \gamma$ 二相で凝固が完了する γ 系ステンレス鋼溶 接金属(FAモード)を対象として、その組織形成過程、すなわち、凝固段階から室温に 至るまでの連続的な凝固・変態挙動を検討することにより、従来ほとんど検討されていな い組織形成機構、特に、形態の異なるるの形成機構の解明を目的としている。さらに、こ れら組織形態の予測手法の可能性を検討するとともに、これら組織的特徴が溶接金属の特 性に及ぼす影響を明確にし、組織の形態制御による特性改善の可能性を明らかにすること を目的としている。すなわち、本研究で対象とするところは、最も使用頻度の高いア系ス テンレス鋼溶接金属において、その特性劣化現象に対する効果的な防止手段の確立、組織 -特性の最適化による溶接金属特性の抜本的な改善手法の開発、最適溶接材料の開発およ び安全性の評価診断、さらには新しい合金設計などの観点から極めて重要な研究課題であ る。加えて、このような溶接金属の組織形成の解明・理解は、組織制御やそれに基づく材 質制御のみならず、冷却速度が溶接に近いストリップ鋳造42)やレーザービームを用いた 表面溶融処理43)などの急冷凝固プロセスへも適用し得るものである。

ところで、γ系ステンレス鋼は多元系の広い組成範囲にわたっているため、系統的な検 討が必要である。本研究では、まず、Fe量を70%一定とし、Cr/Ni比を変化させ、凝固モー ドを系統的に変化させたステンレス鋼を用い、それぞれの凝固モードについての凝固・変 態挙動を検討している。次に、Fe量が55~70%の範囲でCr/Ni比を変化させた初晶δで凝固 するγ系ステンレス鋼を用い、溶接金属の組織形態に及ぼす組成の影響を検討している。 また、耐食性の評価には、Cr量を18%一定とし、Ni量を変化させたステンレス鋼を用いて 検討を行っている。一方、溶接金属の組織的特徴は、化学組成と冷却速度(溶接条件)の 両者に依存するが、本研究では、TIG溶接を対象とし、厚板溶接で一般的に使用される 溶接条件を用いた。本研究における凝固後の冷却速度は、100~300K/secの狭い範囲であ り、組織変化の冷却速度依存性については議論せず、組織変化の成分依存性についてのみ 検討している。なお、マッシブ変態や準安定γ晶出のような非平衡相の検討に際しては、

- 4 -

必要に応じて冷却速度を変化させている。

1.3 本論文の構成

本論文の構成は、Fig.1.2に示すように、次の8章から構成されている。各章の主な内 容を以下に列記する。

第1章は、緒論であり、研究の背景および問題点を指摘し、本研究の必要性ならびに目 的について述べている。

第2章では、γ系ステンレス鋼溶接金属の組織学的研究および組織と諸特性との関係に 関する研究の現状を把握するとともに、その問題点について論述している。

第3章では、各凝固モードの溶接凝固・変態挙動について、液体スズ急冷法によって得 られた凍結組織を用い、各相の晶出および析出挙動を検討、考察している。さらに、本研 究の対象であるFAモードが他のモードに比べて組織形態、元素分配、δ/γ間での結晶 方位関係などで相違する点および特徴的な点を述べている。特に、ステンレス鋼溶接金属 の結晶方位解析において、EBSP法を初めて適用し、FAモードにおけるδ/γ間の結 晶方位関係が凝固挙動の影響を受けていることを明らかにしている。

第4章では、初晶δで凝固しδ+γの二相で凝固が完了するFAモード溶接金属の組織 的特徴を凝固・変態挙動の観点から検討している。特に、同一溶接金属中に混在するバミ キュラーδとレーシーδの凝固形態、元素分配、結晶学的特徴を明らかにし、それらが最 終的なδの形態に及ぼす影響について検討している。加えて、γ単相の母材に対して溶融 境界部で起こるδの晶出挙動について明らかにしている。

第5章では、FAモードの溶接金属における組織形成を支配する要因を抽出するととも に、それら支配要因、すなわち、溶融境界部での晶出相の選択挙動および変態時における γの成長機構に及ぼすδ/γ間の結晶学的特徴の影響などについて理論的な検討、考察を 行っている。

第6章では、第4章および第5章で得られた知見を基に、FAモードの溶接金属で見ら れるバミキュラーるとレーシーるの形成挙動について検討、考察を行い、それらの形成機 構を明らかにしている。すなわち、δの形態の差異は、δが核生成する時のδ/γ間の結 晶方位関係およびδ、γ各相の優先成長方向と溶接熱源方向との関係に起因している。さ らに、δの形態に及ぼす組成の影響を検討し、δの形態が組成に起因しないことを明らか にしている。

第7章では、FAモード溶接金属の低温靱性および耐孔食性に及ぼすパミキュラーSお よびレーシーδの影響を検討している。その結果、レーシーδの比率を増加させることで、 溶接金属の低温靱性および耐孔食性が向上することを明らかにし、δの形態制御による溶 接金属の特性改善の可能性について議論している。 第8章は、結論であり、本研究で得られた結果を総括している。

- 5 -



Fig. 1.2 Flow chart of this study.

- 6 -

第2章 オーステナイト系ステンレス鋼溶接金属の組織と特性に関する研究の現状と 問題点

2.1 オーステナイト系ステンレス鋼溶接金属の凝固モードと組織予測 γ系ステンレス鋼の溶接金属では、凝固およびそれに続く固相変態によって決定される 最終的な組織的特徴が溶接金属の耐食性や高温割れ性、機械的特性などの諸特性に大きく 影響を及ぼすため、その予測と制御が重要である。そのため、1970年代後半以降、 γ 系ス テンレス鋼溶接金属の凝固·変態挙動が活発に検討され³⁻¹⁷⁾、形態の異なるδおよびγ の形成過程が凝固モードとして分類・系統化されてきた3,5,10)。本項では、 γ系ステン レス鋼溶接金属の凝固モードと組織学的特徴について概説するとともに、これまで検討・ 実用化されてきた組織予測手法とそれらの問題点について述べる。

2.1.1 溶接金属の組織形態と凝固モード

Fe-Cr-Ni三元系においてFe量を70%一定とした平衡状態図(Cr-Ni擬二元系平衡状態図) をFig.2.1¹³⁾に示すが、γ系ステンレス鋼は、Cr/Ni比により、初晶γで凝固するものと 初晶δで凝固するものに大別される。また、γ単相で凝固するものを除き、凝固後にδか らγへの変態が起こる。このような組成による相変化の特徴は、最終的な組織を決定する ものであり、Fig.2.2³⁾に模式的に示すような四つのタイプに分類され、凝固モードとし て体系化されてきた。なお、各凝固モードの出現組成範囲をFig.2.1に併せて示す。また、 各々の凝固モードの典型的な室温組織をFig.2.3に示す。ここで、δおよびγの形態の呼 称は、研究者³⁻¹⁷⁾により多少の違いが見られるが、本論文においては、(a)の組織を完全 γ 、(b)に示したような δ の形態をグロビュラー δ 、(c)の δ をバミキュラー δ 、(d)の δ をレーシー δ 、(e)のような形態をアシキュラー γ (もしくは δ)、(f)に示したような粒 界から粒内に成長したγをウィッドマンステッテンγに統一する。 次に、各凝固モードにおける相変化の特徴を以下に示す。 ①Aモード (Austenitic Single Phase Solidification Mode) γ単相で凝固が完了し、その後の固相変態は起こらず、室温組織はFig.2.3(a)に示す ような凝固のままのγ単相組織となる。 ②AFモード (Austenitic-Ferritic Solidification Mode) 初晶γで凝固するが、凝固末期のデンドライト境界にδ生成元素が濃化するため、共 晶δが晶出する。このδは、室温組織においてもデンドライト境界にグロビュラー (球状あるいは棒状)に残留し、Fig.2.3(b)に示すようなδ+γの二相組織となる。 ③FAモード (Ferritic-Austenitic Solidification Mode)

- 7 -



Fig. 2.2 Schematics of solidification modes of austenitic stainless steel welds.

- 8 -







- 9 -

初晶 δ で凝固するが、凝固途中から包/共晶反応によって γ が晶出し、 $\delta + \gamma$ 二相で 凝固が完了する。初晶凝固したδは、凝固後の冷却中にδ/γ変態によって減少し、 室温組織では、デンドライト中心部に未変態のδがバミキュラー (Fig.2.3(c)) もし くはレーシー (Fig.2.3(d)) に残存したδ+γの二相組織となる。

④Fモード (Ferritic Single Phase Solidification Mode)

δ単相で凝固は完了するが、凝固後の冷却中にδ/γ変態を経て、γが析出する。室 温組織は、δ粒内にアシキュラー (Fig.2.3(e)) もしくはウィッドマンステッテン (Fig.2.3(f))の γ が残存する δ + γ の二相組織となる。

本研究では、γ系ステンレス鋼の中でも最も使用頻度の高いSUS304に代表される凝固モ ード、すなわち、Fig.2.2でFAモードとして分類されたγ系ステンレス鋼溶接金属の組 織変化について検討することを主たる目的としているが、本章においては、さらに理解を 深めるため、他の凝固モードも含めたγ系ステンレス鋼全体の組織研究の現状と問題点に ついて述べる。

まず、上述した凝固モードの分類は、主に平衡状態図と室温組織との対比から検討され てきたものであり、実際に起こる凝固段階から室温に至るまでの組織変化から検討された ものは少ない。このことは、溶接金属の特性を支配する最終組織を予測・制御する上で必 要な凝固段階での溶質分配や第二相の生成量、形態の異なるδの形成機構などが必ずしも 明らかになっていないという課題を残している。

また、これらの凝固モードおよびその出現組成範囲は凝固速度によっても影響を受ける ことが知られている^{27,29,30,44-47)}。すなわち、凝固速度の増加に伴い、Aモードの出 現組成範囲は高Cr当量/Ni当量側に、Fモードのそれは低Cr当量/Ni当量側に移行し、そ れぞれの出現組成範囲が拡大する。特に、FAモードで凝固する成分系では、初晶 6の晶 出が抑えられ、準安定 γ が容易に生成・成長することが報告されている30)。また、凝固 速度が大きくなった場合、微細なγとδの共晶からなる二相混合組織(共晶凝固モード) や凝固に伴う固液間の成分分配を生ぜず液相の組成のまま凝固した γ (一部 δ を含む) 組 織(マッシブ凝固モード)など、通常の溶接金属では見られない凝固モードが現れるとの 報告がある48.49)。一方、初晶δで凝固する組成の溶接金属では、冷却速度が大きい場合 にδからγへの固相変態機構がマッシブ変態で生じることが報告されている12.27.28)。 マッシブ変態は、組成に変化がなく、界面での原子のジャンプ(短範囲の拡散)によって 成長が起こる変態と定義されているが、マッシブ変態にはいくつかの論点が存在する。一 つは、マッシブ生成相と母相間の結晶方位関係32-39)であり、従来からマッシブ生成相と 母相との間で特定の結晶方位関係は存在しないと言われてきた。しかしながら、最近の研 究では、マッシブ変態においても特定の結晶方位関係が存在するとの報告もされている33 -35)。もう一つの論点は、マッシブ変態が起こる温度域^{32,36,37,40,41)}であり、Hillert ³⁶⁾およびAaronsonら⁴⁰⁾は平衡単相域でのみ生成すると主張しているが、Massalskiら³².

³⁷⁾はマッシブ相の生成限界は母相と生成相の自由エネルギーが等しくなるTo線であると 主張している。

さらに、 γ 系ステンレス 鋼溶接金属では、 Aモードとなる成分系を除き、 通常 δ + γ の 二相組織となり、この場合のδ/γ間の結晶方位関係については、二通りの関係が報告さ れている^{5-6,11,50-51}。一つは両相の<100>方向が平行な関係であり、主にδが共晶反応 で生成した場合に確認されている。もう一つは δ / γ 間にKurdjumov-Sachsの結晶方位関 係⁵²⁾(以下、K-S関係と記す)が成立する場合であり、Sの形態がレーシーもしくは アシキュラーの場合に確認されている。しかしながら、いずれも透過型電子顕微鏡による 薄膜の微小領域での解析であるため、異相界面での結晶方位関係と各相の結晶成長方向と の関係などについては明確にはなっていない。

2.1.2 溶接金属の元素分配と凝固モード 凝固偏析および各相間の溶質分配は、溶接金属の耐食性の低下やの相などの金属間化合 物析出による脆化などに大きな影響を及ぼす因子である。Brooksら^{8,9)}は、各凝固モード の室温組織におけるδ/γ間の元素分配を測定し、Aモードでは、セル中央よりセル境界 でCr,Niとも濃化するが、NiよりCrの濃化の程度の方が大きく、AFモードでは、初晶 γ 中の元素分配はAモードと同様であり、セル境界のδ中ではCrの著しい濃化とNiの減少が 起こっていることを報告している。一方、FAモードでも、δ中ではCrの著しい増加とNi の激減が、γ中ではCrの減少とNiの濃縮が起こっており、その程度はいずれもδ/γ界面 よりδ中ではセル中央が、γ中ではセル境界が最も大きいことを報告している。また、こ のようなδ中でのCr(およびMo)の濃縮は、γ単相の母材に比べて、σ相やχ相など脆い 金属間化合物の析出を助長することが報告されている53-56)。

Cieslakら¹⁷⁾は、室温組織の解析から凝固モードごとの凝固時のCrとNiのミクロ偏析挙 動を報告しており、AFモードのδ晶出は、初晶γ凝固中のセル境界のCr濃化によるもの であり、FAモードのγ晶出は、初晶δ凝固中のセル境界のNi濃化によるものであること を示している。特に、初晶γ凝固の場合のセル境界におけるCr (およびMo)の濃化の程度 は大きく、σ相などの金属間化合物の析出が加速される^{53,57)}。しかしながら、このよう な凝固中の第二相の生成および金属間化合物の析出は、溶接金属特性を制御する上で重要 であるにもかかわらず、第二相や金属間化合物の生成に必要な溶質の分配程度や生成量な どは室温組織からの検討では必ずしも明確でない。

 2.1.3 溶接金属組織および凝固モードの予測 溶接金属の組織形態や元素分配は、溶接金属の諸特性を支配する大きな因子であるため、 組織および凝固モードの予測は重要な課題である。 従来から、室温組織におけるδ量予測には種々の方法が検討されているが、現在最も広

範に用いられているのは、Schaefflerの状態図¹⁸⁾およびNの影響を考慮した DeLongの状態図¹⁹⁾である。これらは、 δ 安定化元素と γ 安定化元素をそれぞれCr当量およびNi当量として表し、化学組成からチャート式で δ 量を予測する方法である。ここで、Cr当量およびNi当量における各々の元素の係数は実験から回帰的に導入されたものであるが、これらの当量式に関しては、Table 2.1に示すように多くの研究者^{18,19,58-68)}によって係数の改良がなされている。これらの状態図により、一般的なステンレス鋼の通常の溶接金属中の δ 量は比較的精度良く予測が可能である。さらに、米国WRC(Welding Research Council)では最近、当量式と状態図の再構築が試みられている⁶³⁾。また、前述の凝固モードと同様に δ 量も冷却速度に影響を受けるため、冷却速度を考慮した改良状態図も提案されている^{20,21)}。これらでは、冷却速度の増加に伴い、 δ 量の0%ラインは低Ni当量側に移行し、 δ + γ の二相混合域の組成域が縮小することが示されている。

ー方、凝固モードの予測も、Cr当量、Ni当量を用いて検討されてきた^{6、7)}。Table 2.1 に示したSchaefflerの当量式¹⁸⁾を用いた場合(ただし、N添加鋼ではDeLongのNi当量式⁵⁹⁾、 Ti添加鋼では2×TiをCr当量に加算したものを用いる)、凝固モードの変化はCr当量/Ni 当量比で以下のように整理できることが報告されている⁶⁾。

A, AFモード: Cr当量/Ni当量 < 1.48

FAモード : 1.48 < Cr当量/Ni当量 < 1.95

Fモード : Cr当量/Ni当量 > 1.95

また、Hammarらの当量式⁶⁴⁾を用いた場合は、

A, AFモード: Cr当量/Ni当量 < 1.52

FAモード : 1.52 < Cr当量/Ni当量 < 1.90

Fモード : Cr当量/Ni当量 > 1.90

と記述できることも報告されている⁷¹。さらに、前述のWBCから提案された新たな状態図 中⁶⁸⁾には凝固モードの領域も提示されている。また、溶接金属の耐高温割れ性やその他 の使用性能には、残留る量と同時に凝固モードから決定されるるの形態も重要な支配因子 であり、片山ら⁶⁹⁾はSchaeffler状態図中に室温組織の形態を分類している。しかしなが ら、これらの予測はいずれも実験結果から回帰的に導入されたものであり、相平衡や相安 定性は考慮されていない。また、広範な組成範囲のステンレス鋼では、凝固モードと残留 る量は必ずしも直線的な相関にないことから、両者を予測、比較できる理論に基づいた手 法の開発は重要である。小関ら⁷⁰⁾は、ステンレス鋼の凝固解析では多元系の相平衡に関 する情報が不可欠として、多元系平衡計算ソフトウェアであるThermo-Calc⁷¹⁾を用いて凝 固の数値解析モデルを開発し、各凝固モードの凝固時の相組成と溶質分配挙動、さらには 室温組織での残留る量の予測の可能性を示している。

18 9,58 60 61 62 63 63 Ref. 1 | | | | 66 | | | 2 1 1 1 1 1 48 AI 2.27 > 0.21 Ta valent 0.72 Equ mium ÷

developed.

equivalents

Nickel

and

m

Chromi

Various

2.1

Table

Siewert et.al.	-		1	0.7	1	1	1	1	I	I	68
			Nb' = Nb	- 8[(C-0.03	=,!1 [N+(: Ti - 4[((C-0. 03) +N	0			
				2	ickel Equivale	Int					
Author	Ni		Mn	0	z	Ö	-	Co	0	Const.	Ref.
Schaeffler	1		0.5	30	1			I		1	18
DeLong	1		0.5	30	30	1		I	_	1	19, 58
DeLong	1		0.5	30	30 (N-0. 06)	1		1		1	59
Hull	1	-	Mn'	24.5	18.4	0.7	44	0.41		1	60
Pryce et.al.	-		0.5	21	11.5	1		1		1	61
Guiraldenq	-		1	30	30	1		1		1	62
Schoefer	1		0.5	30	26 (N-0. 02)	1		1	Ŧ	+2.77	63
Hammar et.al.	1		0.31	22	14.2		-	1		1	64
Schneider	1		0.5	30	1	1		1		1	65
Kotecki	1		1	30	30	1		1	+	+0.35	99
Siewert et.al.	-		1	35	20	1		I		1	67
Siewert et.al.	1		1	35	20	0. 2	25	I		1	68
			Mn' = 0.1	1 Mn-0. 0086M	n²						

- 13 -

2.2 オーステナイト系ステンレス鋼溶接金属の特性と凝固モードとの関係

γ系ステンレス鋼の溶接金属は、溶接のままで使用されることが多いため、その組織的 要因に起因して母材に比べ特性的に劣る。以下では、ステンレス鋼の溶接において特に問 題となる溶接金属の高温割れ性、靱性、耐食性について、それらに及ぼす凝固モードおよ びそれによって決定される組織的特徴の影響について概説する。

2.2.1 溶接金属の高温割れ

ステンレス鋼の溶接において、高温割れは大きな問題であり、従来より数多くの研究が 行われてきた^{10,24,47,72-80)}。高温割れは、大きく分けて、液膜が関与する凝固割れ及 び液化割れと高温の固相時に起こる延性低下割れとがある。ここで、液化割れ及び延性低 下割れは、母材や多バス溶接金属の熱影響部の粒界で発生するが、主としてNi基合金の溶 接部で報告されており、γ系ステンレス鋼溶接金属での報告例は比較的少ない^{81,82)}。そ れに対し、凝固割れはγ系ステンレス鋼の実施工において数多く経験され、凝固モードと も密接に関わっている。

ステンレス鋼溶接金属の凝固割れに関しては、γ単相の場合に割れ感受性は最も高く、 δ 量が増加することによって割れ感受性は低減することがよく知られている。松田ら^{72、} ⁷³⁾は、室温段階のδ量が約10%程度で割れ長さは最小となり、さらにる量が増すと再び 割れ感受性が若干増加することを報告している。しかしながら、これらは室温組織での整 理であり、実際に割れが発生する凝固段階での相バランスとは異なる。室温組織でのる量 制御と割れ感受性予測は工学的には有効であるが、凝固割れ発生の理解と制御には凝固モ ードの考慮も必要である。Suutalaら⁷⁸⁾は凝固割れ感受性に及ぼすP+S量とHammarらの当 量式⁶⁴⁾によるCr当量/Ni当量比の関係から、通常のアーク溶接では、Cr当量/Ni当量比 が1.48以下で凝固割れ感受性が極端に増加することを示している。これは、前述の凝固モ ードの予測式(Hammarらの当量式を用いた場合)において、Cr当量/Ni当量比が1.52以下 では初晶γで凝固することにほぼ対応している。すなわち、凝固割れ感受性はγ単相凝固 であるAモードで最も高く、初晶δ凝固となるFAモードで割れ感受性が改善されること を示しており、このような凝固割れ感受性と凝固モードとの関係については、以下のよう なことが考えられている。

完全 γ 凝固の Aモードでは、 δ 凝固より PやSなどの不純物元素の固液間分配が大きいた め、樹間での不純物元素が濃化し、固相線温度が下がる。これにより凝固割れが発生する 脆性温度域 (BTR)が大きくなって、 γ / γ 凝固粒界で割れ感受性は高まると言われて いる。これに対し、 δ は凝固割れの防止に有効であり、凝固割れ感受性の低減に及ぼす δ 晶出の影響については種々の考察がなされている^{10,17,75-77,79)}。その中で、最もよく 指摘されているのは、 δ が γ に比べ PやSなどの不純物元素の固溶限が大きい点である。 A Fモードの場合、凝固末期に樹間で晶出する δ によって残留融液中での PやSの濃化の程度 がある程度低減されるとともに、割れ感受性の高いア/ア凝固粒界がるによって占有され ることにより割れ感受性が低下する。FAモードの場合、初晶る凝固では、不純物元素の 固液間分配がア凝固のそれより小さく、また、初晶る中での溶質拡散がア中のそれより速 いため、樹間での不純物元素の濃化が比較的小さくなる。このことにより、融点降下が初 晶γ凝固の場合より小さくなり、割れ感受性は低下する。その他、るによる凝固割れ改善 の効果としては、以下のようなことが考えられている。高温ではるの方がアより熱膨張係 数が小さく、また、延性も大きいので変形しやすい。その結果、分散されたるによって、 凝固収縮およびその後の冷却過程での熱収縮が緩和される。特に、FAモードでは初晶る がネットワーク状にインターロックしている場合、この効果が大きい。る凝固の場合、ア 凝固に比べてSiの樹間偏析が軽減されるため、割れ感受性は下がる。これに対し、Muは樹 間に偏析するが、SをMnSとして固定するため、Sによる融点降下を改善する。る/ア界面 の形成により、界面面積が7単相凝固の場合より増大し、単位界面面積当たりの不純物の 偏析が分散される。る/ア界面の方が7/7界面より界面エネルギーが低く、安定なため、 液膜に対する濡れ性が低く、界面強度も高い。平滑な7/7界面に比べて、δ/7界面は 形状が複雑であるため、割れの伝播抵抗が増す、などである。

ー方、前項で述べたように、高速のレーザー溶接や電子ビーム溶接などの凝固速度が大きい場合、Aモードとなる成分範囲が拡大する。そのため、鋼種によっては、高速溶接時に凝固割れ感受性が増すことが報告されている⁸³⁾。また、Lippold⁴⁷⁾はYAGレーザー溶接の場合、Hammarらの当量式⁶⁴⁾によるCr当量/Ni当量比が1.68以下で初晶 γ 凝固となり、凝固割れ感受性が増大することを報告している。

2.2.2 溶接金属の靱性

γ系ステンレス鋼は優れた低温靱性を有しているため、凝固のまま組織である溶接金属 の低温靱性確保は重要な課題である。γ系ステンレス鋼では、前節で述べたように、耐高 温割れ性確保のために、δを室温組織で数%含有するように成分設計されている。しかし ながら、このδ量の増加とともに低温靱性は急激に低下する⁸⁴⁾。

低温靱性に及ぼす凝固モードの影響については、AモードおよびAFモードの初晶γ凝 固の場合はモード間に大きな差は認められないが、初晶る凝固のFAモードの溶接金属で は初晶γ凝固の場合より靱性は低下する。さらに、初晶γ凝固の溶接金属は延性的なディ ンプル破面を呈し、破壊経路も特に強い選択性は認められないが、FAモードの溶接金属 ではデンドライト組織に対応した破面単位が見られ、破壊経路はバミキュラー状に残留す るるを選択的に伝播する傾向にあることが報告されている⁸⁵⁾。さらに、神谷ら^{25,26)}は、 低温靱性に及ぼするの形態の影響について報告しており、バミキュラーるでは剥離や劈開 からなる脆性破面となるが、レース状る(本論文の分類ではアシキュラーる:Fモード) の場合はディンプル破面を呈し、脆性破壊はほとんど観察されていないと報告している。

- 15 -

これは、<100>s方向に優先成長したバミキュラー δ では、{100}s面は劈開面と一致するた め、 δ 内部の劈開面に沿う連続した破壊が生じ、靱性が低下するのに対し、レース状 δ は γ とK-S関係を満足し、 δ / γ 間の整合性が良好であり、さらに、 δ / γ 界面は δ の {110}s面と平行であり、劈開面と異なるために、ほとんど劈開破壊しないと考察している。 一方、 δ を含む溶接金属では、2.1.2節で述べたように、800~1100Kの温度域で再 熱を受けると、 δ 中に σ 相や χ 相などの非常に脆い金属間化合物が短時間で析出し、靱性 が著しく劣化する^{55,86-88)}。これは、 σ 相など脆化相の構成元素であるCr,Mo,Nb,Siなど が、脆化相析出前から既に δ 生成元素として δ 中に濃化しており、かつ、 δ 中の拡散速度 が γ 中のそれと比較して大きいためである。また、この傾向はMo含有鋼で激しく、特にA Fモードで凝固する溶接金属ではFAモードに比べて、凝固時のセル境界の δ 中に濃縮す るMo量が著しいため、 σ 相脆化を起こしやすい⁵⁷¹。これに対し、溶接金属中のNi量を増 加することにより、初晶 γ 凝固のままでセル境界へのCrおよびMoの凝固偏析を低減し、 σ 相の析出が抑制できることが報告されている⁵⁷¹。また、 δ / γ 界面では、 δ からのCr,Mo などの供給と γ からのCの供給によりM₂sCoなどの炭化物が析出し、溶接金属の靱性が低下 することも報告されている⁸⁹¹。

2.2.3 溶接金属の耐食性

溶接金属はデンドライト組織を有し、凝固による溶質偏析や組織の不均質性に起因して、 耐食性は一般に母材より劣る^{2,22,90-95)}。ステンレス鋼溶接金属で発生する腐食のうち、 特に問題となるのは粒界腐食と孔食であるが、その発生場所からデンドライト中心部とδ /γ界面の二つに分類される。

デンドライト中心部で発生する腐食は、初晶γ凝固するAモードおよびAFモードの溶 接金属に見られる孔食であり、CrおよびMoが凝固偏析によりデンドライト中心部で減少す るために発生する⁹¹⁻⁹³⁾。Garner^{91,92)}は、Moの増加とともに母材および溶接金属とも耐 孔食性は向上するが、母材の向上と比較して溶接金属の向上傾向が小さいことを見いだし た。それに対し、小川ら⁹³⁾は、デンドライト中心部に負偏析したCr、Mo量を耐孔食性の 成分的指標であるPI値(Pitting Index;Cr+3.3Mo+13N)⁹⁶⁾で評価することにより、溶 接金属の耐孔食性傾向が母材のそれに近づくことを示している。

ー方、 δ/γ 界面で発生する腐食は、 δ/γ 界面におけるCr炭化物の析出によるCr欠乏 層の生成およびS、Pの偏析に起因する粒界腐食と孔食である^{22-23、94-95)}。 δ を含んだ溶 接金属では、Crの拡散速度がγ中より δ 中の方が大きいため、 δ 中でのCrの拡散がCr炭化 物析出の主な支配因子となる。そのため、 γ/γ 界面への析出に比べて δ/γ 界面への析 出は著しく速くなる^{94、95)}。また、低温鋭敏化も δ を含んだ溶接金属中で生じることが明 らかとなり、HAZに比べてCr炭化物の析出が速くなることが報告されている⁹⁷⁾。とこ ろで、このような δ/γ 界面へのCr炭化物の析出は、 δ/γ 界面の整合性にも影響を受け ると予想される。すなわち、粉川ら⁹⁸⁻¹⁰⁰⁾は γ 系ステンレス鋼のHAZにおいて、 γ / γ 粒界の規則度が高い粒界では炭化物が析出しにくいことを報告しているが、同様の現象 が δ / γ 界面でも起こり、例えば、K-S関係を満足するような整合性の良好な δ / γ 界 面では炭化物の析出が抑制されることが予想される。また、Grekulaら²³⁾は、耐孔食性に 及ぼす凝固モードとSの影響について報告しており、S量が低い場合はAFモードで凝固す る溶接金属で耐食性は低下し、S量が高い場合はFAモードで耐食性が低下することを報 告している。これは、S量によって孔食の起点となる硫化物の生成が凝固モードの影響を 受けるためであり、低SではAFモードのデンドライト樹間の δ / γ 界面、高SではFAモ ードのバミキュラー δ と γ の界面で硫化物が支配的に生成し、孔食発生に至るためと考察 している。さらに、 δ が熱処理などにより σ 相や χ 相に変態した場合は、溶接のままに比 べて耐食性が低下することが報告されている^{101,1021}。

凝固速度の大きいレーザー溶接金属などの耐食性については、初晶γ凝固の場合はCr、 Moのミクロ偏析が急冷凝固により軽減される。また、通常溶接では初晶δ凝固する成分系 でも凝固速度が大きいため、初晶γ凝固となり、耐食性が改善されることが報告され、こ れらはレーザー表面溶融処理による耐食性改善技術として提案されている^{43,103)}。

2.3 本研究への展開

以上述べたように、 γ 系ステンレス鋼溶接金属の諸特性は、凝固モードおよびそれによ って決定される組織的特徴に大きく影響を受ける。したがって、溶接金属の特性劣化現象 を理解、予測し、さらには、制御・改善する技術を開発するには、これら溶接金属組織の 形成挙動を解明し、正確に把握する必要がある。ところが、前述したように、凝固モード や組織形成の検討の多くは、室温組織と平衡状態図との対比から考えられたものであり、 溶接冷却中での初晶凝固相の成長挙動およびそれに対する第二相の生成・成長挙動との関 係、さらには形態の異なるるの形成機構などについては必ずしも明らかになっていない。 そこで、本研究では、 γ 系ステンレス鋼、特にその中でも、使用量の多いFAモードで凝 固する溶接金属の特性改善技術の確立に不可欠な溶接金属組織の形成機構を解明すること を目的として、実際の凝固段階から室温に至る冷却過程での組織変化を主として結晶学的 な観点から検討を行っている。加えて、溶接金属組織の形態制御による特性改善の可能性

第3章 各凝固モードにおけるオーステナイト系ステンレス鋼溶接金属の凝固・変態挙動 に関する予備的検討

3.1 緒言

γ系ステンレス鋼溶接金属の相変化は、Cr/Ni比により大きく四つの凝固モードに分類 され^{3,5,10}、それぞれの最終組織が決定される。しかしながら、前章で述べたように、 これら凝固モードおよび最終組織の形成挙動の検討は、主に平衡状態図と室温組織との対 比から考えられたものであり、実際の凝固段階から室温に至る冷却過程での組織変化から 検討されたものは少ない。したがって、従来の組織研究では、各凝固モードにおける凝固 段階での溶質偏析の程度、第二相の生成量および形態の異なる組織の形成機構などが必ず しも明らかになっていないのが現状である。

本研究では、γ系ステンレス鋼の中で最も幅広く使用されているSUS304に代表されるF Aモードで凝固するγ系ステンレス鋼溶接金属の組織形成挙動およびそれらが溶接金属特 性に及ぼす影響を解明することを主たる目的としているが、本章ではその予備的検討とし て、各凝固モードにおける凝固段階から室温に至るまでの組織変化を検討し、FAモード との相違点を明確にすることを目的としている。そこで、本章では、液体スズ急冷法¹⁰⁴⁻ ¹⁰⁶⁾により溶接冷却中の組織を凍結した溶接金属を用い、各凝固モードの凝固・変態挙動 について検討を行った。

3.2 供試材料および実験方法

3.2.1 供試材料

本研究に用いた供試材料は、Table 3.1に示すように、Cr+Ni量をほぼ30%一定となるようにし、Cr/Ni比を変えて凝固モードを変化させたγ系ステンレス鋼であり、Cr,Ni以外の 元素はできるだけ低く抑えた材料である。供試材料は、いずれも25kg小型真空溶解炉で溶 製した後、5mm厚まで圧延し、1373Kで1時間保持後水冷する固溶化熱処理を施した。また、 多元系平衡計算ソフトウェアであるThermo-Calc⁷¹⁾を用い、Fe-Cr-Ni三元系でFe量を70% 一定として作成したCr-Ni擬二元系計算平衡状態図上に供試材料の化学組成をプロットし たものをFig.3.1に示す。ST1はγ単相で凝固するAモード、ST2は初晶γで凝固するAF モード、ST3,ST4,ST5は初晶δで凝固するFAモード、ST6,ST7はδ単相で凝固するFモー ドのγ系ステンレス鋼であり、これらは後述する凝固組織からも確認された。

3.2.2 実験方法
 (1)溶接方法

Table 3.1	Chemical	compositions	of	material	s used.	(wt%
-----------	----------	--------------	----	----------	---------	------

)

Mark	С	Si	Mn	Р	S	Cr	Ni	N	0	Cr+Ni
ST1	0.0045	0.02	0.01	0.003	0.0007	15.97	14.22	0.0022	0.0155	30.19
ST2	0.0022	0.01	0.01	0.001	0.0005	17.69	12.17	0.0025	0.0097	29.86
ST3	0.0028	0.01	0.01	0.001	0.0005	18.47	11.68	0.0037	0.0064	30.15
ST4	0.0034	0.01	0.01	0.001	0.0004	18.82	11.20	0.0022	0.0030	30.02
ST5	0.0033	0.01	0.01	0.001	0.0003	19.46	10.57	0.0007	0.0031	30.03
ST6	0.0017	0.01	0.01	0.001	0.0006	21.30	9.23	0.0019	0.0139	30.53
ST7	0.0014	0.01	0.01	0.001	0.0004	22.11	8.12	0.0016	0.0183	30.23



溶接方法は、TIG溶接法でメルトランのシングルビードを150A-12V-10cm/minの溶接 条件でおいた。なお、溶接に際しては、溶接部のシールドを完全にするため、トーチ周囲 に二重のシールド治具を用いると共に、試料裏面には水冷銅板を設置し、裏面からもシー

ルドを行っている。また、溶接金属の温度測定は、0.5mm ØのW-5%Re/W-26%Re熱電対をト ーチ後方の溶融池に挿入し、挿入点において、熱源の移動に伴う凝固時から室温までの冷 却曲線を測定した。Fig.3.2に測定した溶接金属の冷却曲線を示す。



(5mm^t:150A-12V-10cm/min)

(2) 液体スズ急冷方法

溶接冷却中の組織変化を検証するにあたっては、Fig.3.3に示すように、溶接途中にト ーチ後方・直上より約600Kで溶融したスズを溶接金属に素早く大量に注ぎ、凝固中あるい は変態中の溶接金属を急冷凍結する液体スズ急冷法106)を採用した。従来の液体スズ急冷 法104、105)では、溶接のアーク消弧と同時に液体スズ浴中へ試験片を落下させる方法が行 われていたが、この方法では試験片が液体スズ浴中へ落下するまでに時間差が生じ、正確 な凝固組織の現出が困難であった。これに対し、Fig.3.3で示したようにアーク発生中に 液体スズで溶接金属を覆うことにより、凝固中および溶接冷却中の溶接金属をそのまま凍 結することを可能とした。なお、この場合の溶接条件も同じく、150A-12V-10cm/minであ 3.

(3) 組織観察方法

組織の観察箇所は、溶接方向に対し垂直な溶接金属の断面およびスズ急冷溶接金属では Fig.3.4に示すように、凝固速度が溶接速度とほぼ同じである溶接ビードの中央付近をビ ード表面側から観察を行った。スズ急冷組織中の各部位での温度は、Fig.3.2で示した溶 接金属の冷却曲線と凝固前面からの距離とから換算した。また、溶融境界部でのエピタキ シャル凝固および初晶るの晶出の観察にあたっては、クレータ部と母材に挟まれた領域を ビード表面側から観察を行った。



Fig. 3.3 Schematic view of liquid tin quenching method.



Fig. 3.4 Location observed in the welds obtained by liquid tin quenching method.

組織観察用試験片は、いずれも、バフ仕上げ研磨した後、10%蓚酸水溶液を用いて電源 電圧5V、腐食時間15secの条件で電解腐食を行った。作製した試験片は、光学顕微鏡およ び走査型電子顕微鏡(SEM)により観察を行った。

(4) δフェライト量測定方法

δ量の測定には、フェライトスコープ (Fischer社製 MP3、探触子は一点接触定圧式) を用い、試料表面の10点を測定し、その平均値をその試料のδ量とした。また、形態の異 なるる量の測定には、光学顕微鏡を用い、500倍の倍率で任意の40視野を観察し、面積定 量にて測定した。

(5)結晶方位解析方法

結晶方位の解析は、EBSP(Electron Back Scattering Pattern)^{107,108)}を用い、E

BSPで得られた菊池線図を自動解析ソフトで指数付けを行うことにより結晶方位を解析 した。Fig.3.5にEBSPで得られた菊池線像および指数付けを行った一例を示す。なお、 EBSPの測定条件は、加速電圧15kVである。

ところで、EBSPによる結晶方位解析は、表面を電解研磨したバルク試料で測定が可 能であり、また、測定サイズも1µm以下の微小領域まで可能であることに特徴がある。こ れは、Fig.3.6にEBSPシステムの概略を示すように、電子線の入射方向に対して、試 料を70°傾けて測定を行うために、非弾性散乱波のうち前方散乱の寄与が大きくなり、ま た、回折波の試料への吸収量が低減されるため、パターンの強度が大きくなるためである。 したがって、ステンレス鋼溶接金属中のδおよびγの解析にも十分適用でき、試料調整が 簡易で、しかも広範囲の組織を同時に測定が可能である。







Fig. 3.5 Kikuchi-line patterns and indices obtained from ferrite and



(6)元素分配測定方法

溶接金属中の元素分配は、CMA (Computer aided Microprobe Analyzer) ¹⁰⁹⁾を用い た面分析により測定を行った。なお、CMA測定条件は、ビーム径1μm、加速電圧15kV、 試料電流1µA、照射時間50msec/spotである。

3.3 溶接のまま組織

3.3.1 δフェライトおよびオーステナイトの形態

ST1の溶接金属組織をFig.3.7に示す。Fig.3.7(a)は結晶の成長方向にほぼ平行な面、Fi g.3.7(b)は結晶の成長方向にほぼ垂直な面を観察したものであるが、いずれも凝固時のセ ルが明瞭に観察され、δの存在は確認されない。すなわち、ST1はγ単相で凝固したAモ ードであることが確認される。



Fig. 3.7 Typical microstructures of the ST1 weld metal(A mode). (a) Parallel to the growth direction. (b) Vertical to the growth direction.

Fig.3.8にST2の溶接金属組織を示す。Aモードの場合と同様に、凝固時のセルが明瞭に 観察されるが、γのセル境界、特にセル境界の三重点近傍にδが棒状あるいは球状に観察 される。このようなるの形態は、AFモードとして分類されたものであり、初晶 y で凝固 末期にδがセル境界に晶出したものである。

Fig.3.9にST3の溶接金属の代表的な組織を示す。Fig.3.9(a)(c)は結晶の成長方向にほ ぼ平行な面、Fig.3.9(b)(d)は結晶の成長方向にほぼ垂直な面を観察したものである。Fig. 3.9(a)では連続したバミキュラーδが帯状に観察され、Fig.3.9(b)では凝固セルの中央で γに取り囲まれたバミキュラーδが観察される。このようなδの形態は、凝固モードの分 類ではFAモードとされており、初晶 δ で凝固中に γ が晶出し、さらに、凝固後の δ/γ 変態により、初晶δがバミキュラー状になったものと言われている。一方、Fig.3.9(c)(d) では個々の凝固セル内で独立したレーシーδが観察される。凝固モードにおいて、このよ









Fig. 3.8 Typical microstructures of the ST2 weld metal(AF mode). (a) Parallel to the growth direction. (b) Vertical to the growth direction.

> (a) (c) Parallel to the growth direction. (b) (d) Vertical to the growth direction.

うなレーシーδもFAモードとして分類されているが、δ単相で凝固が完了するFモード であるとのBrooksら¹¹⁾の提案もあり、判別は難しい。このことについては次章で考察す る。また、このような形態の異なる二つのるは、ほとんどの場合、同一溶接金属中で確認 される。ST4およびST5の溶接金属についてもるの形態はFig.3.9とほぼ同様であり、観察 されるるの形態もバミキュラーるとレーシーるの二つだけであるが、ST3, ST4, ST5とCr/Ni 比が大きくなるにしたがい、溶接金属中のδ量は増加している。しかしながら、Cr/Ni比 が変化しても、バミキュラーるとレーシーるの混在が見られることから、これらるの形態 の違いは単に平均組成からのみで決まっているとはいえないと考えられる。

次に、ST6およびST7の溶接金属組織をFig.3.10に示す。いずれも他の凝固モードとは異 なり、結晶粒が明瞭に観察され、しかも結晶粒径は今回の溶接条件でも1mm以上に粗大化 している。また、いずれもδ粒の粒界にはγ(粒界γ)が観察され、さらにその粒界γか らδ粒内に向かい、ほぼ同一方向に成長したγが観察される。このようなδおよびγの形 態は、凝固モードの分類ではFモードとされており、δ単相で凝固が完了し、凝固後の冷





10 µm





50 µm

Fig. 3.10 Typical microstructures in the weld metals of: (a) (b) ST6, (c) (d) ST7.

却中にγが析出・成長したものである。さらに、δ単相で凝固する場合は、フェライト系 ステンレス鋼も含めて、凝固時に形成した粗大なるの結晶粒が観察されることに一つの特 徴がある。ところで、ST7ではFig.3.10(c)に示すように、γはδ粒内全域には成長せず、 δ粒内の中央では未変態のδが大きく残っているのに対し、ST6ではFig.10(a)のようにδ 粒内全域にγは成長している。さらに、成長したγが初晶凝固したδよりも多くなるため、 あたかもγマトリックス内にδがアシキュラー状に析出したように観察される。これは、 Fig.3.1に示すように、Cr/Ni比が大きいほど低温までδが安定となり、ST7ではδ中でγ の核生成と成長が起こりにくくなるためである。

3.3.2 元素分配

Aモードで凝固するST1溶接金属で、Fig.3.7(b)に相当する箇所の元素分配をFig.3.11 に示す。CrおよびNiともにセル (デンドライト) 境界に濃化し、組織と対応していること が確認される。また、この場合、NiよりもCrの方が分配の程度は大きくなっている。





Fig. 3.11 Concentration profiles of Cr and Ni in the ST1 weld metal (A mode).

AFモードで凝固するST2溶接金属で、Fig.3.8(b)に相当する箇所の元素分配をFig.3. 12に示す。Fig.3.11のAモードの場合と同様に、CrおよびNiはともにセル (デンドライト) 境界に濃化しているが、セル境界の三重点ではNiが局部的に減少、Crが濃化し、δと対応 しているのが認められる。すなわち、初晶γで凝固するAモードおよびAFモードの溶接 金属の元素分配は、セル境界にCrとNiの両方を濃化させるが、セル境界にδが残留するA Fモードにおいては、δ中で局部的なNiの減少とCrのさらなる濃化が起こっている。



Fig. 3.12 Concentration profiles of Cr and Ni in the ST2 weld metal(AF mode).

Fig.3.13はFAモードで凝固するST4の溶接金属で、 δの形態がバミキュラー状である 箇所の元素分配を測定した結果である。デンドライト(セル)境界にはNiが濃化し、逆に、 Crはデンドライト (セル) 中央部に濃化している。すなわち、初晶γ凝固の場合と比較す るとCrの分配が逆転しており、室温でデンドライト中央部に残留するδ中では、Crの濃化 とNiの減少が起こっている。なお、Fig.3.13はバミキュラーδが形成した箇所の元素分配 であるが、レーシーδが形成した箇所でもFig.3.13と同様の元素分配を示しており、また、

ST3、ST5の他のFAモードで凝固する溶接金属においてもFig.3.13と同様の元素分配が認 められる。





次に、Fモードで凝固するST6およびST7の溶接金属の元素分配をFig.3.14に示す。いず れも、γ中にCrが減少し、Niが濃化している。また、粒界γとδとの界面のδ側ではCrの 著しい濃化とNiの減少が確認され、γの成長が拡散を伴っていることを示唆している。さ らに、ST7のδ粒内ではCrはほぼ均一に分配しているのに対し、Niは凝固偏析に起因した ミクロ的な濃淡が確認される。これは、初晶 δ 凝固の場合はCrの分配に対UNiの分配が大 きくなる¹¹⁰⁾ためである。しかしながら、ST6ではγがδ粒内の全域へ成長しているため、 δからγへの変態時に溶質の再分配が起こり、凝固時の偏析はほとんど消失している。





3. 3. 3 δフェライト/オーステナイト間の結晶方位関係

Αモードを除く他の凝固モードの溶接金属では、δ+γの二相組織となる。そこで、次 に、各凝固モードにおけるδとγの結晶方位関係について調査した。

Fig.3.15にAFモードで凝固するST2の溶接金属中のδおよびγをEBSPで測定した ECC像および各々の(200)、(110)、(111)極点図を示す。異なったセル境界にあるδ (No. 1~No.3の測定点)はすべて同一結晶方位を有し、 γマトリックス (No.4~No.9の測定点) もまた同一結晶方位を持っている。また、δの[0ī0]。方向とγの[0ī0],方向もほぼ平行な 関係が成立している。さらに、 $\delta の(0\overline{1})_{\delta}$ 面と $\gamma の(1\overline{1})_{\gamma}$ 面および $\delta の[\overline{1}\overline{1}]_{\delta}$ 方向と $\gamma の$ [011],方向の間にも平行に近い関係が見られる。ところで、この関係はK-S関係⁵²⁾に 近いため、δ/γ間の方位関係がK-S関係からどの程度ずれているかを規則粒界理論 ¹¹¹⁾に基づいて計算した。その結果、ずれ角 ($\Delta \theta$) は14.4°となり、K-S関係が成立



しているとは言い難い。すなわち、AFモードのδとγとの間には、δの<100>。方向とγ の<100>,方向がほぼ平行な関係(<100>s//<100>,)が成立しているが、特定の面平行関係 はないと考えられる。このように両相の<100>方向が平行な関係は、Brooksら¹⁰⁾は初晶る 凝固の場合に、また、桑名ら⁵¹⁾は共晶δの場合に認めているが、いずれも透過型電子顕 微鏡 (TEM) による微小領域での解析であり、本研究では、かなり広い領域にわたって 上記の関係が成立していることが判明した。 次に、FAモードで凝固するST4の溶接金属中で観察されたバミキュラーるとγをEB SPで測定したECC像および(200)、(110)、(111)極点図をFig.3.16に示す。バミキュラ -δ (No.1~No.9の測定点)およびγマトリックス (No.10~No.19の測定点)は、それぞ れ同一結晶方位を有するδおよびγの集合体であることがわかる。また、δの[100]。方向 とアの[100],方向はほぼ平行な関係が成立しており、写真の上方向に対応している。さら

Fig. 3.14 Continued.





に、 $\delta o([10)_{\delta}$ 面と $\gamma o([111)_{\gamma}$ 面および $\delta o([111]_{\delta}$ 方向と $\gamma o([101]_{\gamma}$ 方向の間には、Fig. 3.15で示したAFモードの場合と同様に平行に近い関係が見られる。そこで、 $co\delta/\gamma$ 間の方位関係がK-S関係からどの程度ずれているかを計算した結果、そのずれ角は15.6° となり、K-S関係が成立しているとは言い難い。また、別のバミキュラーると γ との結 晶方位解析の結果では、 $\delta o([100]_{\delta}$ 方向と $\gamma o([100]_{\gamma}$ 方向はほぼ平行な関係が成立してい るが、K-S関係の平行関係からは大きくずれ (K-S関係からのずれ角は38.3°)、そ れに代わって、 $\delta o([010]_{\delta}$ 方向と $\gamma o([010]_{\gamma}$ 方向および $\delta o([001]_{\delta}$ 方向と $\gamma o([001]_{\gamma}$ 方向 がそれぞれほぼ平行な関係が成立していた。すなわち、バミキュラーると γ との間には、 AFモードにおける初晶 γ と共晶 δ 間の結晶方位関係と同様に、 $\delta o([100]_{\delta}$ 方向と $\gamma o([100]_{\gamma}$ 方向がほぼ平行の関係 ([100]_{\gamma})が成立しているが、特定の面平行関係は ないと考えられる。ところで、 δ および $\gamma o(100)$ 方向は、それぞれの優先成長方向であ ることから、 $(100)_{\delta}/((100)_{\gamma})$ の結晶学的特徴は凝固挙動に強く依存し、AFモードおよび FAモードのように δ + γ の二相で凝固する場合は、両相ともに凝固時における優先成長 方向をそのまま維持して室温まで至っていると考えられる。



ー方、同じくFAモードで凝固するST4の溶接金属中で観察されたレーシーるとアの結 晶方位を測定した結果をFig.3.17に示す。 δ (No.1~No.3の測定点)の[100]。方向とア (No.4~No.13の測定点)の[100],方向は、ほぼ平行に近くなっているが、Fig.3.16に示 したバミキュラーるの場合に比べると、平行方向からのずれは若干大きくなっている。そ れに対し、レーシーるとア間には、K-S関係(($\bar{1}10$)。//($\bar{1}11$), ($\bar{1}\bar{1}1$]。//($\bar{1}\bar{1}0$],)がほ ぼ成立している(K-S関係からのずれ角は3.1°)。また、このようなレーシーるとア間 の結晶学的特徴は、本研究で用いた三種類のFAモードで凝固するすべて成分系において 確認された。すなわち、レーシーるとアとの間には、K-S関係が成立しており、かつ、 るおよびアの優先成長方向であるそれぞれの[100]方向も平行に近いが、平行関係からは 若干ずれていることが判明した。このことは、レーシーるの生成にも凝固挙動が強く影響 していることを示唆するものと考えられる。既に、Suutala⁵、Brooks¹¹⁾、桑名^{50,51)}ら は、レーシーるとアマトリックス間にK-S関係が成立していることを報告している。し

- 33 -

かしながら、 δ および γ それぞれの[100]方向の関係、すなわち、レーシー δ / γ 間の結 晶学的特徴に及ぼす凝固挙動の影響については触れておらず、今回の結果は新しい知見と 言える。





Fig.3.18はFモードで凝固するST6の溶接金属においてδと粒界γおよびアシキュラー γをEBSPで測定、解析した結果である。一つのδ粒内にあるδ (No.1~No.7の測定点) は同一結晶方位を持ち、また、アシキュラーγ (No.8~No.18の測定点)と粒界γ (No.19 ~No.21の測定点)も同じ結晶方位を有している。さらに、δとγの間にはK-S関係 ((0ī1)s//(1ī1), [111]s//[110], が成立している。また、Fig.3.19は同じくFモード で凝固するST7の溶接金属において粒界を挟んだ二つのδ (δ(A)、δ(B)) とそれぞれ の δ 粒内に成長したウィッドマンステッテン γ (γ (A)、 γ (B))の結晶方位解析結果で ある。なお、二つのδ間の方位差は16.3°であり、かつ、お互いの[001]。方向はほぼ平行 である。この場合もそれぞれの δ および γ は同一結晶方位の δ と γ であり、さらに、 γ (A) (No.7~No.9の測定点) とγ(B) (No.10~No.12の測定点) もほぼ同じ結晶方位を有







している。また、γ(A)とγ(B)はそれぞれ異なる最密平行面および最密平行方向でδ (A)、δ(B)とK-S関係が成立している ((110)δ-A//(111)γ-A、[Ī11]δ-A//[Ī01]γ-A、 (Ī10)_{δ-B}//(Ī11)_{γ-B}、[ĪĪ1]_{δ-B}//[ĪĪ0]_{γ-B})。さらに、これらの結果は他の試料からも再 現性よく得られている。すなわち、o単相で凝固するFモードの溶接金属では、凝固完了 後のδ中でγが析出するが、その時、δ/γ間の界面エネルギーをできるだけ小さくする ように、γはδとK-S関係を満たして核生成・成長することが判明した。また、δから γ への変態が起こった場合には、 δ と γ の間にK-S関係が成立することは既に報告^{5,51} 112) されているが、本研究では、この関係がかなり広範囲にわたって成立していることが 確認された。

以上の測定結果より、溶接のまま組織におけるδとγ間の結晶方位関係をまとめたもの をTable 3.2に示す。凝固モードによりδ/γ間の結晶方位関係は異なり、Fモードを除 いてはそれらが凝固挙動の影響を受けていることがわかる。さらに、同じFAモードでも δの形態によりδ/γ間の結晶方位関係が異なっている。このことは、これらδの形成挙 動が異なっていることを示唆するものと考えられる。

Fig. 3. 18 EBSP analyses results on acicular ferrite and austenite

- 35 -









3. 4 溶接冷却中の組織変化

前項では、γ系ステンレス鋼溶接金属の溶接のまま組織が凝固モードにより著しく異な っていることを示した。また、それぞれの元素分配およびδ/γ間の結晶方位関係が凝固 挙動の影響を強く受けていることも判明した。そこで、本項では、スズ急冷法で得られた 凍結組織を用い、各凝固モードにおける凝固段階から室温に至るまでの組織変化を調査し、 各々の凝固挙動およびそれに続く変態挙動について検討した。

Solidification Mode	Morphology of δ or γ	Or ientation Relationship			
AF mode	Globular δ	<100>\$//<100>r (No Habit Plane)			
	Vermicular <i>&</i>	<100>s//<100>r (No Habit Plane)			
FA mode	Lacy δ	{110} \$\$//{111}; <111>\$//{110}; (K-S Relationship) *<100>\$//{100};			
	Acicular γ	{110} \$//{111}, <111>\$//<110>, (K-S Relationship)			
F mode	Widmanstatten γ	{110} «//{111}, <111>«//(110>, (K-S Relationship)			

3.4.1 凝固挙動 Aモードで凝固するST1をTIG溶接中にスズ急冷して得た溶接金属組織をFig.3.20に



Table 3.2 Orientation relationship between ferrite and austenite in the weld metals solidified as each solidification mode.

*Close to parallel

示す。凝固は写真の右から左方向に進行しており、左端が凝固界面の前面である。スズ急 冷時に液相であった部分では微細なセルが観察され、その大きさからスズ急冷法による冷 却速度は10⁴K/sec以上と推察される¹¹³⁾。Fig.3.20では、γのセル/デンドライト状晶が 明瞭に観察され、δは確認されない。また、Fig.3.7(a)で示した溶接のまま組織とほとん ど同じであることから、Aモードで凝固する溶接金属では、凝固時に形成された組織的特 徴がほとんど変化せずにそのまま室温にまで至っていることが判明した。さらに、この場 合の元素分配をFig.3.21に示すが、Cr,Niともにセル境界に濃化しており、初晶γ凝固で



Fig. 3. 21 Concentration profiles of Cr and Ni during solidification in the ST1 weld metal(A mode).

はCr,Niの両元素を液相中に排出しながら凝固が進行することが確認された。また、この 場合、NiよりもCrの方が分配の程度は大きいことがわかる。このことは、Fig.3.11に示し た溶接のまま組織での元素分配傾向と同じであり、凝固時の偏析の大部分がそのまま室温 まで残存していることが明らかとなった。

Fig.3.22に、AFモードで凝固するST2のスズ急冷溶接金属組織を示す。なお、Fig.3 22は、Fig.3.2に示した溶接金属の冷却曲線と凝固前面から測定した距離および凝固速度 とから換算して、凝固開始温度から約30~40K冷却された領域を観察したものである。凝 固開始から約50μmの領域ではγ単相のセル状晶が明瞭に観察される。なお、スズ急冷時 に液相であった凝固前面の微細セル中には細かいセル/デンドライト組織の成長が見られ るが、これはスズ急冷に伴う過冷により急激に成長したγであり、溶接凝固時には形成さ れていなかったものと考えられる。さらに、初晶γで凝固した後のセル境界では、残留融 液から連続してδが球状あるいは棒状に晶出しているのが認められ、ΑFモードであるこ とが確認できる。また、この場合のるの晶出は、状態図から判断して共晶反応によるもの と考えられる。次に、この場合の元素分配をFig.3.23に示す。Fig.3.21に示したAモード の場合と同様に、Cr,Niの両方がセル境界に濃化し、その程度はNiよりCrの方が大きい。 したがって、初晶γで凝固するAモードおよびAFモードともに、CrとNiの分配係数は、 1以下であり、かつ、Crの分配係数の方が小さいことがわかる。さらに、セル境界の液相 中ではCrの濃化が大きいため、Aモードに比べてCr/Ni比が大きなAFモードではるの相 対的な安定性が増し、また、δ/液相間の固液界面エネルギーも小さいことから、液相中 でδは新たに核生成して分離共晶的に晶出すると考えられる。一方、セル境界に晶出した δ中では、Ni濃度が急減し、Cr濃度が増しているのが確認される。すなわち、δが第二相 として晶出するセル境界は、初晶γが先行凝固した時の偏析でCrおよびNiが濃化した領域 に対応するが、δの晶出には、CrおよびNiが再分配し、δ中ではNiが減少する必要がある ⁷⁰⁾ことを示唆している。また、この元素分配は、Fig.3.12に示した室温組織での元素分



growth direction

Fig. 3. 22 Microstructural change during solidification and subsequent transformation in the ST2 weld metal. obtained by liquid tin quenching method (AF mode).

- 39 -

配と同じであり、この場合も凝固完了時の偏析の大部分がそのまま室温まで残存している ことが明らかとなった。

シンは	*****	et			+	
Think the second	53444	1111	-	11.11	VIII	AN GAL
		mu	19994		htt	IIII,
The second s		thiss.	added a	****	-	-
		1144	1344	79791	1111	Hu
のないのである。	PT : 1 .					
C -1514 Contract	7.7.374	2-2-3-4				20 µm
Cr			and the second			4456
at the state	insui	He ist	Mag	den.		AuA
		1.77 B 2. 1 /	works	-	1	an a
Marting And	ther	the fine	ed and		Anna in	
2. 2. 2. 2					CA SURAN	
Ni				a series		
A State	1114-2	high	al an	Jan 1		
	(The					
A. Starte	ante				and and	12-14
		Cardela			- teks	
		CTODA				-
	Cr (wt%)	16.8	17.3	17.7	18.2	18.6
	N1 (wt%)	11.3	11.6	11.9	12.2	12.5

Fig. 3.23 Concentration profiles of Cr and Ni during solidification and subsequent transformation in the ST2 weld metal(AF mode).

次に、FAモードで凝固するST3およびST5のスズ急冷溶接金属組織をFig.3.24に示す。 ST3およびST5のいずれの組成もほぼ同じ凝固形態を示しており、凝固開始から約50µmの 領域ではる単相の明瞭なデンドライトが観察される。また、る/液相界面の界面エネルギ ーはγ/液相間のそれより小さい^{114,115)}ため、Fig.3.20およびFig.3.22の初晶γ凝固の



場合と比べて、デンドライトの二次枝が発達している。さらに、凝固開始から約50µmの 領域におけるデンドライトの境界は、デンドライト組織より前面の液相状態から急冷した 組織と類似していることから、凝固中の残留融液が急冷凍結されたものであり、固液共存 領域であったことが確認できる。また、初晶るで先行凝固した後のデンドライト境界では、 残留融液から連続してγが晶出しているのが認められる。したがって、ST3およびST5とも に、初晶δで凝固した後、γが晶出するFAモードであることが急冷組織により確認でき る。さらに、FAモードにおける凝固時の元素分配をFig.3.25に示す。固液共存領域にお いては、Crはデンドライト境界で若干減少しているのが観察されるが、分配の程度は小さ い。一方、Niはデンドライト境界にかなり濃縮しており、初晶δで凝固する場合は、固相 中にCrを僅かに濃化させ、Niを液相中に排出して凝固が進行するのが確認された。すなわ ち、Niの固液間分配係数は1以下であり、Crのそれは1以上であるが、かなり1に近いこと が判明した。また、初晶γ凝固の場合と比較すると、Crの分配は逆転し、Niの分配も大き くなっていることがわかる。さらに、γが晶出した時点では、Niの分配は固液共存領域と ほとんど変わらないのに対し、デンドライト境界に晶出したγ中ではCr濃度が急減してい るのが確認される。すなわち、γが第二相として晶出するデンドライト境界は、初晶δで 凝固する時にNiが濃化し、Crが減少した領域に対応するが、γが晶出するには、γ中での

Fig. 3. 24 Microstructural change during solidification and subsequent transformation in the weld metal, obtained by liquid tin quenching method. (a) ST3, (b) ST5 (FA mode)

- 41 -

さらなるCrの減少が必要であることがわかる。このことは、FAモードの凝固パスとして、 とを示唆している。また、Fig.3.13で示した室温組織の元素分配と比較すると、室温組織 Fモードで凝固するST7のスズ急冷溶接金属組織をFig.3.26に示す。δのセル状晶が明

凝固中の液相組成が初晶δ凝固組成から共晶組成へ突入し、共晶γが晶出している⁷⁰⁾こ でのδ中のCr濃度が凝固時より増加している。これは、凝固後のδ/γ変態により、γか ら拡散したCrがδ中に濃化したためである。なお、凝固形態および凝固時の元素分配にお いて、FAモードで観察されるバミキュラーるおよびレーシーるの差は確認されなかった。 瞭に観察され、γは確認されない。したがって、δ単相で凝固が完了するFモードである ことが確認される。また、Fig.3.27に、ST7の凝固段階における元素分配を示す。Crはセ ル境界で若干減少しているが、その程度は小さくほぼ均一に分配している。一方、Niはセ ル境界に著しく濃化している。このような元素分配はFig.3.25のFAモードで確認された 元素分配傾向と同じであり、初晶るで凝固する場合は、FAおよびFモードともに、Niの 固液間分配係数は1以下であり、Crのそれは1以上であるが、かなり1に近いことが判明し to



growth direction Fig. 3.26 Solidification microstructure in the ST7 weld metal,

以上の結果より、凝固時および室温における元素分配の概略をFig.3.28にまとめる。凝 固時の元素分配は、初晶凝固相がγかδかで大きく異なる。また、初晶γ凝固する溶接金 属では、凝固時の偏析がそのまま室温まで残存するが、初晶る凝固する溶接金属では、凝 固後のδ/γ変態により溶質元素の再分配が起こっている。

3.4.2 変態挙動

AFモードで凝固したST2の溶接金属の凝固完了時点でのδと室温組織でのδをFig.3. 29に示す。凝固後、冷却されることにより、δは若干小さくなり、δがγへ変態している のが確認されるが、その変態量は少ない。また、この場合のるの形態がFAモードのよう なバミキュラーを呈さないのは、初晶γ凝固では固液界面の界面エネルギーが初晶δ凝固

Salandar and the same and a 0000000000000000 Frank -Sec. 25 TEFFE in the second Phase and the second Cr Ni

Cr(wt%)	18.3	1 19.2 19.8	20.1				
Ni(wt%)	10.4	11.0 11.8 12.2					
	Cr(wt%)	Cr(wt%) 18.3	Cr(wt%) 18.3 18.7 19.2 19.6				
	Ni(wt%)	Ni(wt%) 10.4	Ni(wt%) 10.4 11.0 11.6 12.2				



Trans to Frinters a share the state of the state of the state of the state of the 10 µm

obtained by liquid tin quenching method(F mode).



Fig. 3. 27 Concentration profiles of Cr and Ni during solidification in the ST7 weld metal(F mode).



each solidification mode.



Fig. 3. 29 Microstructural change during transformation in the ST2 weld metal, obtained by liquid tin quenching method (AF mode). (a) Just after solidification. (b) Room temperature.

Fig. 3. 28 Schematic distributions of Cr and Ni during solidification and at room temperature in the weld metal solidified as

よりも大きい^{114,115)}ために、デンドライトの二次枝が発達しにくく、セル状になりやす いため、セル境界のδは球状もしくは棒状にならざるを得ないためと考えられる。したが って、AFモードで凝固する溶接金属では、凝固時に形成されたδの形態がほとんどその まま室温にまで至り、組織形成に及ぼす変態の影響は小さいことがわかる。

次に、FAモードにおける凝固後の変態挙動については、Fig.3.24に示すように、凝固 完了時点でのる量はいずれの成分系でも約80vol%以上であるが、凝固後冷却されるにつれ、 γ がる中に成長してる/ γ 界面の滑らかな凹凸がしだいに大きくなっているのが観察され る。これは、FAモードではAFモードとは異なり、凝固時にデンドライトの二次枝が発 達しやすく、その発達した二次枝間に γ が成長するためである。そこで、ST3の溶接金属 で凝固完了後、同じデンドライトが約50K、100K、200K冷却された時点での組織をFig.3. 30に示す。るから γ への変態は、 δ / γ 界面から γ が δ 中へバルク状に平滑成長して進行 しており、その結果としてバミキュラー δ が形成されているのが観察される。一方、レー シー δ の形成過程については、Fig.3.31に示すように、バミキュラー δ の場合と同じく、 凝固時に形成された δ / γ 界面から γ が δ 内へ成長しているのが観察されるが、 γ の成長 形態はFig.3.30とは異なり、針状(実際は板状)であり、かつ、その成長方向はほぼ一定 である。このような γ の成長挙動の違いは、前述した δ / γ 間の結晶方位関係に起因する と考えられるため、次章以下で詳細な検討を行うことにする。

Fモードで凝固する溶接金属については、Fig.3.26で示したように、δ単相で凝固が完 了するが、凝固後の冷却過程において、例えば、ST7の溶接金属ではFig.3.32に示すよう に、凝固後、約210~230K冷却された時点でる粒界にγが析出を開始しているのが確認さ れる。そこで、δ粒界にγが析出を開始した時点での粒界γの成長過程をFig.3.33に示す。 γはδ粒界に微細な棒状として析出し(Fig.3.33(a))、それらがつながってフィルム状 の粒界γを形成している (Fig.3.33(b))。またその後、粒界γからδ粒内に向かって針 状のγが生成している (Fig.3.33(c)) ことが判明した。さらに、Fig.3.14(b)の元素分配 において、粒界γおよびウィッドマンステッテンγとδの界面近傍のδ側では、δ粒内に 比べてCrが局部的に濃化し、Niが局部的に減少しており、このことから、これらのアが拡 散変態で成長していることがわかる。次に、ST7の溶接金属において、粒界 y とそれから 成長を開始した直後のウィッドマンステッテンγおよび粒界を形成する二つのδ (δ(A)、 δ(B))の結晶方位解析結果をFig.3.34に示す。この場合、二つのδ間の方位差は12.3° であり、お互いの[100]。方向もほぼ平行である。粒界γ (No.7~No.9の測定点) はいずれ も同一結晶方位であり、また、ウィッドマンステッテンγ (No.10~No.12の測定点)も粒 界γと同じ結晶方位を持っている。さらに、粒界γおよびウィッドマンステッテンγは、 δ(A) (No.1~No.3の測定点)およびδ(B) (No.4~No.6の測定点)の両方のδとそれぞ れ異なる最密平行面および最密平行方向でK - S関係が成立している ((110) $_{\delta-A}$ //(11 $\overline{1}$)₇、 [1ī1] δ-A//[1ī0] x、(0ī1) δ-B//(1ī1) x、[ī11] δ-B//[011] x)。この関係は、Fig.3.19の溶





48

49

1

Fig. 3.31 Formation of lacy ferrite during transformation in the ST3 weld metal, obtained by liquid tin quenching method (FA mode).
 (a) 50K below solidification. (b) 100K below solidification. (c) 200K below solidification.



growth direction

Fig. 3. 32 Microstructural change during solidification and subsequent transformation in the ST7 weld metal, obtained by liquid tin quenching method (F mode).



Fig. 3. 33 Precipitation of intergranular austenite in the ST7 weld metal, obtained by liquid tin quenching method (F mode); temperature becomes lower in the order of (a), (b) and (c).



Fig. 3.34 EBSP analyses results on Widmanstatten austenite and ferrite matrix after transformation in the ST7 weld metal (F mode).

接のまま組織での結果と一致している。なお、粒界γが片方のδとのみK-S関係が成立 している場合も確認されたが、Fig.3.19およびFig.3.34で示したように両方のδとK-S 関係を満足している場合は他の試料からも比較的頻繁に確認されている。ところで、この ように多くの粒界γが両側のδと同時にK-S関係を成立させるのは極めて難しいと考え られるが、溶接金属では、ランダムな結晶方位を有する母材とは異なり、隣接するδの結 晶成長方向が近く、一つの粒界γに対し、二つのδがそれぞれ異なるK-Sバリアントを 選択できる結晶方位関係にある確率が高くなる¹¹⁶⁾ため、二つのδと同時にK-S関係が 成立しやすくなるものと考えられる。

3.5 結言

本章では、ア系ステンレス鋼溶接金属の凝固段階から室温に至るまでの組織変化を明ら かにすべく、液体スズ急冷法により溶接冷却中の組織を凍結した溶接金属を用い、Cr/Ni 比を変化させた各凝固モードのア系ステンレス鋼溶接金属の凝固・変態挙動について検討 を行った。以下に本章で得られた結果を要約する。 (1) Aモードで凝固する溶接金属は、ア単相で凝固し、凝固時に形成された組織的特徴 は変化せずにそのまま室温にまで至る。 (2) AFモードで凝固する溶接金属は、初晶アで凝固後、δが共晶反応でセル境界に晶 出する。その時形成されたるはほとんど変化せずにそのまま室温にまで至り、セル境界に 球状もしくは棒状のδが残存する。初晶アと共晶δの間には、アの<100>,方向とるの<100 >₆方向がほぼ平行な関係が成立しており、両相の凝固成長方向と一致しているが、特定の 面平行関係は見られない。

(3) 初晶γで凝固する場合は、Cr、Niの両元素を液相中に排出しながら凝固するため、 セル境界にはCrおよびNiが濃化するが、その程度はCrの方が大きい。γ単相で凝固するA モードは、この分配がそのまま室温まで残存する。一方、Cr/Ni比の大きいAFモードで は、セル境界でのCr濃化が大きく、δの相対的な安定性が増すため、δが分離共晶的に晶 出する。共晶δが晶出した時点で、セル境界のδ中ではNi濃度は局所的に急減し、Cr濃度 は増大するが、この場合も凝固時の偏析がそのまま室温まで残存する。 (4) FAモードで凝固する溶接金属は、初晶δが先行凝固したデンドライト境界でγが 晶出する。凝固完了直後のδ量は約80vol%以上あるが、その後の冷却過程でのδ/γ変態 でδ量は減少し、最終的には、デンドライト中心部にバミキュラーδもしくはレーシーδ として残る。バミキュラー δ と γ との間には、 δ の[100] $_{\delta}$ 方向と γ の[100] $_{\gamma}$ 方向が凝固成 長方向に対してほぼ平行の関係が成立しているが、特定の面平行関係は持たない。一方、 [100]方向も凝固成長方向に対し平行に近いが、平行関係からは若干ずれている。 (5) FAモードで凝固する場合の初晶δ中にはCrが僅かに濃化し、Niは液相中に濃化し て凝固が進行する。γが晶出した時点では、Niの分配は固液共存領域とほとんど変わらな いのに対し、デンドライト境界で晶出したγ中ではCr濃度が急減する。また、凝固後のδ /γ変態により、室温組織のδ中にはCrが著しく濃化する。 (6) Fモードで凝固する溶接金属は、δ単相で凝固するが、この時、セル境界にはCrが 僅かに減少し、Niは著しく濃化する。δ単相で凝固完了後は、まずδ粒界上に微細な棒状

- 51 -

γが析出し、それらが成長・合体してフィルム状の粒界γを形成する。次に、この粒界γ からδ粒内へ一方向に伸びるウィッドマンステッテンγが形成される。この場合の粒界γ は、同一結晶方位のγの集合体であり、粒界を挟む両側のδとそれぞれ異なる最密平行面 および最密平行方向でK-S関係を有している場合が多い。また、ウィッドマンステッテ ンγは、粒界γと同じ結晶方位を持っている。

第4章 FAモードで凝固するオーステナイト系ステンレス鋼溶接金属の組織的特徴

4.1 緒言

前章では、各凝固モードにおける γ 系ステンレス 鋼溶接金属の凝固段階から室温までの 組織変化を検討し、 δ フェライトの形態、元素分配および δ / γ間の結晶方位関係が凝固 モードにより著しく異なっていることを明らかにした。特に、本研究の対象である F A モ ードで凝固する γ 系ステンレス鋼の溶接金属では、形態および γ マトリックスとの結晶方 位関係が異なる二種類の δ が確認され、それぞれの δ 形成機構が凝固挙動および δ / γ間 の結晶学的特徴に強く影響を受けていることが推測された。そこで、本章では、F A モー ドで凝固する γ 系ステンレス鋼溶接金属における凝固・変態挙動を主として結晶学的な観 点から調査を行い、溶接金属の組織形成について検討を加えた。

ところで、従来の溶接金属組織の検討は、主に、ビード中央付近の定常凝固部における 組織変化に関するものであった。一方、通常の溶融溶接では、溶接金属の柱状晶がHAZ からエビタキシャル成長することによって始まることが知られている。すなわち、粗粒化 したHAZ結晶粒の一部が溶融し、その残りの結晶粒が凝固の核となり、それと同一結晶 方位を持った結晶粒が凝固・成長することによって溶接金属の形成が始まる。このことは、 多くの研究によって確かめられているが、いずれも母材の相と同一相が単相で凝固する場 合であり、FAモードで凝固するγ系ステンレス鋼のようにγ単相の母材上で、初晶δ+ γの二相凝固の場合にどのような機構で晶出するかの報告はない。そこで、FAモードで 凝固する溶接金属の溶融境界部における組織形成挙動についても併せて検討を行った。

また、FAモードで凝固する成分系では、冷却速度が大きい場合、準安定γの晶出によ り、初晶γ凝固となることが報告されている^{20,27,29-31)}。さらに、FAモードで凝固す るステンレス鋼とAFモードで凝固するステンレス鋼の異材溶接では、FAモードのステ ンレス鋼側で初晶γ凝固した組織が形成されやすく、さらに、溶接方向によって初晶γ凝 固する領域に差が生じることが報告されている^{117,118)}。そこで、FAモードにおける準 安定γの晶出挙動についても検討を加えた。

4.2 供試材料および実験方法

供試材料は、前章でも使用したTable 4.1に示すST3,ST4,ST5の三種類のγ系ステンレス 鋼であり、いずれもFAモードで凝固する成分系であることは前章で確認している。また、 Fe-Cr-Ni三元系において、Fe量を70%一定としたCr-Ni擬二元系計算平衡状態図⁷¹⁾上にそ れぞれの化学組成をプロットしたものをFig.4.1に併せて示す。 溶接方法および溶接条件も前章と同じで、150A-12V-10cm/minの条件でメルトランのT IG溶接を行っている。また、溶接冷却中の組織変化の観察にあたっても、同じく液体ス

able 4.1 Chemical com	positions of material	s used.	(wt%)
-----------------------	-----------------------	---------	-------

Mark	С	Si	Mn	Р	S	Cr	Ni	N	0	Cr+Ni
ST3	0.0028	0.01	0.01	0.001	0.0005	18.47	11.68	0.0037	0.0064	30.15
ST4	0.0034	0.01	0.01	0.001	0.0004	18.82	11.20	0.0022	0.0030	30.02
ST5	0.0033	0.01	0.01	0.001	0.0003	19.46	10.57	0.0007	0.0031	30.03



Fig. 4.1 Calculated pseudo-binary phase diagram of Fe-Cr-Ni ternary system at 70wt% Fe with the locations of the material compositions.

ズ急冷法を採用している。組織観察は、光学顕微鏡および走査型電子顕微鏡(SEM)に より行い、δ量はフェライトスコープにて測定した。形態の異なるδ量の測定は面積定量 により行い(500倍×40視野/1試料)、結晶方位解析はEBSP、元素分布測定にはCM Aを用いた。また、δ/γ界面方位は、加速電圧200kVの透過型電子顕微鏡(TEM)に よる薄膜観察とトレース解析により決定した¹¹²⁾。

- 54 -

4.3 δフェライト形態の分類

4. 3. 1 溶融境界部のδフェライト形態

各ステンレス鋼溶接金属の溶融境界部近傍をビード表面側から観察した組織をFig.4.2 に示す。なお、いずれもほぼ写真中央より下側が母材(HAZ)、上側が溶接金属である。 溶融境界部近傍のるは、母材のγ粒からγが平滑的に成長した後に観察されるもの(Fig. 4.2(a))と、溶融境界線上で既に観察されるもの(Fig.4.2(b))がある。そこで、この溶







Fig. 4.2 Typical microstructures near fusion boundary in: (a) ST3(FA mode), (b) ST4(FA mode), (c)ST4(FAmode).



Fusion line

融境界線上にδが観察された領域の元素分配をFig.4.3に示す。溶融境界線上では明らか にCrが減少しているのが確認される。3.4.1節で示したように、初晶δ凝固の場合の Crの分配係数は1以上であることから、溶融境界線上では初晶δ凝固ではなく、初晶γで 母材のγ粒から凝固していることがわかる。すなわち、この場合も、Fig.4.2(a)で示した ような母材のγ粒からγが平滑界面成長しているが、その領域が非常に小さいために、δ が母材のγ粒から直接生成したように観察されたものと思われる。また、この平滑的なγ の成長の幅はCr/Ni比が大きいものほど小さくなる傾向がある。さらに、溶融境界から約 30μmの領域では、Niは全体的に減少傾向にあるが、Crの分配と負の相関関係があること から、3.4.1節で示したように、この領域でδが初晶として晶出を始めたことがわか る。したがって、母材がγ単相で、δが初晶で晶出するFΑモードでも、溶融境界部では、 まずγが最初に晶出することによって凝固が始まることが判明した。また、Fig.4.2(c)に 示すように、溶接熱サイクルによって母材のγ粒界に析出したδを核としてδが溶接金属



中にエピタキシャル成長している箇所も観察される。FAモードでは、これと同様なる成 長形態の報告もあるが²⁷⁾、初晶δで凝固する溶融境界部の大部分では、前述のように、 γが最初に平滑成長し、エビタキシャル成長するδが認められない。したがって、母材の γ粒界に析出したδからのエピタキシャル成長がFAモードで凝固する溶接金属の溶融境 界部におけるδの生成を支配するものではないと思われる。

4.3.2 定常凝固部のδフェライト形態 溶融境界部から凝固が進行し、定常凝固になった領域におけるST3およびST5の溶接金属 組織をFig.4.4に示す。3.3.1節で示した通り、いずれの溶接金属でもバミキュラー δ (Fig.4.4(a)(c)) とレーシーδ (Fig.4.4(b)(d)) が観察される。また、Cr/Ni比の大 きいST5の方が、δ量は多く、δの幅も若干大きくなっている。ところで、このような形 態の異なる二つのδは、ほとんどの場合、Fig.4.5に示すように同一溶接金属中で確認さ れ、さらに結晶成長方向の異なる結晶粒単位でそれぞれ形成されている。また、このよう





(a) (b) ST3, (c) (d) ST5.



- 56 -

10 µm

Fig. 4.4 Typical microstructures in the weld metals of:

10µm







なバミキュラー δ とレーシー δ の混在はCr/Ni比が変化しても確認されている。そこで、 一般的なステンレス鋼圧延材であるST3~ST5をシングルビードでTIGメルトラン溶接し た場合の各溶接金属中の全る量、レーシーる量およびレーシーる量の全る量に対する比率 を測定した結果をFig.4.6に示す。前述の通り、全る量はCr/Ni比に比例して増加している。 また、レーシーδも、Cr/Ni比が大きくなるほど、増加しているが、その増加分は僅かで あり、δ量の多いST5でも溶接金属中には1vol%程度しか存在していない。一方、全δ量に 対するレーシーδの存在比率は、4~12%程度と若干のばらつきはあるものの、平均的に見 るといずれも8%前後であり、Cr/Ni比が変化してもほとんど変わらない。このことは、一 般的な圧延材において、Cr/Ni比(鋼種)が変わっても、レーシーδとバミキュラーδが、 ほとんど同じ割合で分布していることを示唆しており、これらのδの形態の違いが単に平 均組成からのみで決まっているとは言えないと考えられる。そこで、このようなバミキュ ラー δ とレーシー δ が混在した箇所の元素分配をFig.4.7に示す。バミキュラー δ の領域



Fig. 4.6 Amounts of the total ferrite, lacy ferrite contents and the proportion of lacy ferrite to the total ferrite in the each weld metal.



Fig. 4.7 Concentration profiles of Cr and Ni in the ST4 weld metal mixed with vermicular ferrite and lacy ferrite.

およびレーシーδの領域のいずれの領域においても、Fig.3.13で示した元素分配と同様に、 デンドライト (セル)境界におけるNiの濃化と、 S中でのCrの濃化というFAモードにお ける典型的な元素分配が認められるが、その分配の程度に差は見られない。このことから も、δの形態の差異に及ぼす成分的な影響の関与は少ないと思われる。

4.3.3 準安定オーステナイトの晶出形態

Cr/Ni比の小さいST3の溶融境界部では、溶接条件が同じ溶接金属中であっても、Fig.4. 2(a)に示した組織以外に、Fig.4.8に示したような平滑界面成長したγの前方にγがさら にセル状に成長している箇所が確認される。すなわち、平衡状態図的にはFAモードで凝 固する成分系でありながら、初晶γでセル状凝固が進行しており、相平衡の観点から、こ のγは熱力学的に準安定なγであると考えられる。また、γのセル状成長の前方では、バ ミキュラーδが観察され、約100μm程度初晶γで凝固した後に、初晶δ凝固であるFAモ ードに遷移していることが確認できる。なお、Cr/Ni比の大きいST4およびST5では、この ような準安定γの成長は確認されなかった。そこで、このような平滑界面成長したγから γがそのままセル状成長した部位とδが晶出した部位が混在した溶融境界部の元素分配を Fig.4.9に示す。γがセル状成長した部位(写真の右側)では、δが晶出した部位(写真 の左側)と比べて、 yの平滑界面成長部前方におけるCrの濃化の程度が小さくなっている。 このことから、アが平滑界面凝固する際に固液界面前方の液相中に濃化するCrが多くなる とδの晶出が優位となるが、Crの濃化の程度が少ない場合はδの晶出よりγの成長の方が 優位となり、さらに、固相中の抜熱量と液相中の温度勾配が減少することで平滑界面成長 がセル状成長に移行し、γがそのままセル状成長を続けると考えられる。







また、同じ溶接条件のST3溶接金属では、溶接金属中央付近の定常凝固部でもFig.4.10 に示すように、バミュキュラーδとセル境界のグロビュラー(球状あるいは棒状)δが混 在した組織、すなわち、FAモードとAFモードが混在した組織が現れる。さらに、Fig. 4.11はST3溶接金属をスズ急冷して得られた凝固組織であるが、初晶δがデンドライト凝 固した領域と初晶γがデンドライト凝固した領域が明瞭に観察できる。また、Fig.4.12は Fig.4.11と同様な箇所のCrとNiの分配を測定した結果であるが、デンドライト中央にCrが 濃縮した箇所とデンドライト境界にCrが濃縮した箇所が同時に確認できる。これらはそれ ぞれ、3.4.1節で得られたFAモードの凝固形態とAFモードの凝固形態を示すもの であり、FAモードで凝固した領域とAFモードで凝固した領域が混在していることが確 認される。さらに、この場合、Fig.4.8の溶融境界部とは異なり、FAモードおよびAF モードそれぞれの凝固がほぼ同時に起こっていることを示している。なお、このような凝 固モードの混在組織は、Cr/Ni比の大きいST4,ST5の溶接金属では確認されなかった。した

and AF mode coexist, near fusion boundary in the ST3 welds.

- 61 -


Fig. 4.10 Microstructure showing FA mode and AF mode coexist in the ST3 weld metal.

がって、FAモードの中でもCr/Ni比の小さい溶接金属では、溶融境界部に限らず、溶接 金属全域において準安定γが晶出し、FAモードとAFモードが混在する組織となること が判明した。

4. 4 凝固・変態挙動の結晶学的検討

4.4.1 溶融境界部におけるδフェライト/オーステナイト間の結晶方位関係
4.3.1節で述べたように、FAモードで凝固する溶接金属の溶融境界部では、まず、 γが平滑界面的に凝固・成長することによって形成されることを示した。そこで、次に、
この平滑界面成長したγ上で、初晶δがどのように晶出するかについて検討を行った。

まず、ST4の溶接金属を液体スズ急冷法で急冷凍結した凝固段階および変態途中の溶融 境界近傍組織をFig.4.13に示す。凝固段階 (Fig.4.13(a))ではるはセル状であるが、δ のセル状晶と母材のγ粒の間には、δとは異なる相の晶出が認められ、この領域が前述し た母材γ粒から凝固・成長したγ相である。また、冷却されるにしたがい、セル境界のγ がδ中へ成長し、δが縮小してバミキュラー状に変化しているのが観察され (Fig.4.13(b) (c))、これらの組織からも初晶δが母材のγから直接に生成していないことが確認でき る。

そこで、溶融境界部近傍における初晶δの晶出機構を明らかにするため、初晶δとγマトリックス間の結晶方位関係について調査した。Fig.4.14は、ST4の溶接金属の溶融境界部をEBSPで解析した結果である。測定点のNo.1~No.2は母材のγ、No.3~No.4は平滑界面成長部、No.5~No.12は二相混合域のγ、No.13~No.16はδを示す。まず、母材、平



quenching uo 0 F P liqui by ation and sub al, obtained | metal, solidifi weld me soli s and s the dur 0 5 chang coexist 8 uctur mode AF mo Micr W 4 -

- 63 -



Fig. 4.13 Microstructural change near fusion boundary in the ST4 weld metal, obtained by liquid tin quenching method. (a) during solidification, (b) (c) during transformation

of Cr and Ni during solidification mode coexist in the ST3 weld metal. ion profiles of mode and AF r Concentration generation showing FA mode 4.12 Fig.



- 64 -

()



Fig. 4.14 EBSP analyses results on ferrite and austenite near fusion boundary in the ST4 welds.

滑界面成長部および二相混合域のγは、すべて同一結晶方位をもち、γは母材γからエビ タキシャル成長しているのが確認される。一方、No.13~No.16の6はすべて異なる結晶方 位を有し、3.3.3節においてバミキュラーδおよびレーシーδとγとの間で確認され たδの[100]。方向がγの[100],方向と平行もしくは平行に近いという関係は成立していな い。ところが、No.15およびNo.16のδは、γとそれぞれ異なる最密平行面および最密平行 方向でK-S関係が成立しているのが確認される ((0ī1) 615//(īī1), [111] 615//[011],: (110)δ16//(111)γ、[111]δ16//[011]γ)。また、No.13およびNo.14のδは、γとはK-S 関係の最密面平行関係((011)δ13//(Ī11)γ、(Ī01)δ14//(ĪĪ1)γ)は成立しているものの、 特定の方向平行関係は持っていないことが判明した。すなわち、[111]613//[10],および [Ī11] 614//[Ī01],の関係は、(011) 613//(Ī11),(Ī01) 614//(ĪĪ1),をK-S関係の最密面 とした場合、Table 4.2に示すように最密平行方向とは異なっている。なお、Table 4.2は δの6通りの{110}。面およびγの4通りの{111},面が最密面となった場合にそれぞれの最密 方向となる δ の<111> δ 方向および γ の<110> γ 方向を示したものである。さらに、Fig.4.15 は同じくST4溶接金属を急冷凍結した場合の凝固段階での溶融境界部の結晶方位解析結果 である。この場合も母材、平滑界面成長部および凝固セル境界のγ (No.1~No.3の測定点) はすべて同一結晶方位である。また、セル状晶の形態から凝固はほぼ写真の下側から上側 に垂直に成長していると推察され、γの[100],方向もほぼ写真上方向に平行な関係が成り 立っている。ところが、δの[100]。方向は写真の上方向とは一致しておらず、γの[100], 方向とも平行な関係は見られない。また、この場合のδとγとの間にはK-S関係が成立 している((011)δ//(111)γ、[111]δ//[10]γ)。したがって、溶融境界部で晶出したδと 平滑界面成長した γ との間には、K-S関係が成立する場合とK-S関係に近い場合(最

Table 4.2 Relation between close-packed plane and close-packed direction of ferrite and austenite.

	8		r
Plane	Close-packed direction	Plane	Close-packed direction
(110) s	[1]]0, [1]]0	(111) r	[110], , [101], , [011],
(110) *	[111] . , [11]] .	(1 <u>1</u> 1) r	[110], , [10]], , [011],
(101) ø	[11]]0, [1]]0	(111) r	[1]]0], [101], [011],
(101) &	[111]. , [1]].	(1 <u>1</u>]) r	[110], [101], [01]],
(011) &	[11]], [1]],		
(011) 0	[111] . , [1]]] .		

- 66 -

- 67 -





以上のことから、母材が γ 単相の場合に δ が初晶として晶出する溶接金属の溶融境界部 における凝固挙動は次のように考えられる。まず、母材の γ 粒から γ がエビタキシャルに 平滑界面的に成長する。ところで、前述したように、 δ / 液相間の固液界面エネルギーは、 γ / 液相間のそれより小さい^{114,115)}ため、核生成的には δ 生成の方が有利であると言わ れている^{48,119,120)}。しかしながら、母材の γ 粒からの γ のエビタキシャル成長は、核 生成を必要としないため、 δ が核生成するよりも容易である。したがって、FAモードの 溶融境界部では、 δ の核生成と γ のエビタキシャル成長が競合した結果、母材と同一結晶 方位の γ がまず最初に生成されるものと考えられる。その後、 γ の平滑界面成長に伴い、 固相中の抜熱効果が弱まり、また液相中の温度勾配が小さくなるために、 平滑界面の安定 性が崩れ、セル凝固に移行する¹²¹⁾。したがって、この平滑界面成長幅は抜熱量および液 相中の温度勾配などによって変化すると思われる。また、この時の γ は、Fig.4.3に示し

たように溶質元素を液相中に排出しながら平滑界面凝固をするため、固液界面前方の液相 中ではCrが濃化し、δの相対的な安定性が大きくなるとともに、前述したとおり、δ/液 相間の固液界面エネルギーは、γ/液相間のそれより小さい114.115)ため、γ上でのδの 核生成は比較的容易である。これにより、次の過程では、この平滑界面成長したγを下地 として初晶となるδが新たに核生成するものと考えられる。一方、δ/γ間にK-S関係 が成立する場合に核生成能は最も大きくなるが、最密面平行関係のみでも核生成は十分可 能であることが報告されている¹¹²⁾。したがって、γ上でのδ核生成の容易さを考慮する と、溶融境界部におけるすべてのδ/γ間にK-S関係もしくはK-S関係に近い関係 (最密面平行関係のみを持つ)が成立している事実は、γ上で初晶δが核生成したことを 裏付けている。また、Cr/Ni比の大きい材料の方が、固液界面前方の液相中での溶質濃化 の程度が小さくともδが安定になりやすく、γからδへの初晶凝固相の遷移が早期に起こ る。そのため、初期のアの平滑界面成長領域は小さくなると思われる。さらに、このよう にして新たに核生成したδとγとの間にはK-S関係もしくはK-S関係に近い関係が確 認されたわけであるが、K-S関係の最密平行面がランダムであるということは、Sの核 生成がγ上でランダムであることを示唆している。そのため、溶融境界部近傍のδは、Fi g.4.15に示したように凝固の成長方向とδの優先成長方向である[100]。方向が一致しない 場合もある。また、その後のδの成長は、δの優先成長方向と熱流方向が一致するものが 選択的に伸びるが、δの核生成がランダムなK-Sバリアントをもって起こるため、δの 優先成長方向と熱流方向が一致するものは少なく、FAモードでは、初晶δのセル状晶が 長く伸び難く、その結果、溶融境界近傍のバミキュラーるも断続的になると考えられる。 一方、δのセル境界で第二相として晶出するγは、平滑界面成長したγを核としたエビタ キシャル凝固となり、母材γ粒と同一結晶方位を有する。

4. 4. 2 定常凝固部におけるδフェライト/オーステナイト間の結晶方位関係 4. 3. 2節で述べたように、FAモードで凝固する溶接金属で観察されるバミキュラ ーδとレーシーδの違いに及ぼす成分的な影響は少ないと考えられる。一方、3. 3. 3 節では、FAモードの溶接金属中のδとγの間には、二通りの結晶方位関係があることを 示した。すなわち、バミキュラーδとγとの間には、それぞれの[100]方向がほぼ平行で あるが、特定の面平行関係はない関係があり、レーシーδとγとの間では、K-S関係を 満足しており、かつ、それぞれの[100]方向も凝固成長方向に対して平行に近い関係が成 立している。ところで、これらのδ/γ間には、δの形態に関わらず、いずれの場合もδ の[100]_δ方向と_γの[100]_γ方向が平行もしくは平行に近い関係が成立している。また、そ れぞれの[100]方向は、凝固成長方向ともほぼ一致している。したがって、このような結 晶学的特徴は、凝固挙動に強く影響を受けており、FAモードのようなδ+γの二相で凝 固する場合でも、両相が揃って凝固時における優先成長方向をそのまま維持して室温まで

- 69 -

至っていると考えられる。そこで、次に、室温組織で確認された二通りのる/γ間の結晶 方位関係が、組織形成のどの段階で成立したのかについて検討を行った。

Fig.4.16は、FAモードで凝固するST5の溶接金属において、室温組織がバミキュラー δとなる場合に、そのδと同じδのデンドライトの凝固段階における結晶方位解析結果で ある。なお、Fig.4.16の写真上方向が凝固成長方向とほぼ一致している。デンドライト中



1 a 011 mar 0 8 011 6 * in · III . 72 T2





No.1 ~12 (S)

No.19-27 (72)

央部のすべての初晶 δ (No.1~No.12の測定点)は同一の結晶方位を有し、初晶 δ が δ の 優先成長方向である[100]₀方向に成長しているのが確認される。一方、デンドライト境界 のγ (No.13~27の測定点)からは、二通りの結晶方位パターン (γ1、γ2)が現れてい るが、いずれのγも凝固方向がγの優先成長方向である[100],方向と一致しており、また、 この二つのγは、それぞれの[100],方向を軸として回転させた関係になっている。すなわ ち、この場合の初晶 δ と γ の間には、 δ の[100] δ 方向と γ の[100] γ 方向が凝固成長方向に 対してほぼ平行の関係が成立しているが、初晶δとγの間には特定の面平行関係は存在し ていない。この関係は、3.3.3節 (Fig.3.16) で示した溶接のまま組織におけるバミ キュラーδとγの結晶方位関係と一致しており、凝固時に形成された結晶学的特徴が、そ のまま室温まで維持されることが判明した。また、この関係は、付録4A.1に示したA Fモードで凝固する溶接金属中の初晶γと共晶δとの結晶方位関係とも同様である。 一方、同じくFAモードで凝固するST5の溶接金属の中で、室温組織がレーシーるとな

る場合に、そのδと同じδのデンドライトの凝固段階における結晶方位解析結果をFig.4. 17に示す。この場合も写真上方向が凝固成長方向とほぼ一致している。δ (No.1~No.8の





Fig. 4.17 EBSP analyses results on primary ferrite which became lacy and austenite during solidification in the ST5 weld metal.

測定点)の[100]。方向は、凝固成長方向とほぼ一致しているが、γ (No.9~No.16の測定 点)の[100],方向は、凝固成長方向から若干ずれている。すなわち、δの[100]。方向とγ の[100],方向は、ほぼ平行であるが、Fig.4.16で示したバミキュラーδの場合と比べて、 平行関係からのずれが若干大きい。さらに、初晶δとγの間には、K-S関係((101)δ// $(111)_{\gamma}$ 、 $[\bar{1}11]_{\delta}//[\bar{1}10]_{\gamma}$)がほぼ成立しているのが確認される(K-S関係からのずれ角 は2.8°)。したがって、この場合のδ/γ間には、K-S関係が成立し、かつ、δおよび γの優先成長方向である[100]方向は凝固成長方向に対してほぼ平行に近いが、平行関係 からは若干ずれている関係が存在している。この関係は、3.3.3節 (Fig.3.17) で示 した溶接のまま組織におけるレーシームとアの結晶方位関係と合致している。したがって、 この場合も溶接のまま組織で確認されたる/γ間の結晶方位関係は、凝固段階で既に成立 しており、それがそのまま室温まで維持されることが判明した。

ところで、結晶構造が b c c あるいは f c c の場合の優先結晶成長方向が[100]方向で あることは良く知られたことであるが、二相が同時に凝固する場合の二相間の結晶方位関 係についての報告は少ない。いくつかの共晶合金についての報告¹²²⁾はあるが、Fe基で あるステンレス鋼のδとγとの方位関係についての報告はない。本研究では、二通りの結 晶方位関係が判明したが、δの形態にかかわらず、いずれの場合もδの[100]δ方向とγの [100],方向が平行もしくは平行に近い関係にあり、それぞれの優先成長方向に対応してい ることが判明した。

4.4.3 オーステナイトの成長挙動と結晶学的特徴との関係

3.4.2節において、FAモードで凝固する溶接金属中でのバミキュラーδおよびレ ーシーδの形成は、凝固後の変態過程でのγの成長形態の違いに起因していることを示し た。また、そのようなγの成長挙動の違いは、δ/γ間の結晶方位関係に因るのではない かと推察した。そこで、次に、γの成長挙動、すなわち、形態の異なるδの形成挙動に対 して、4.4.2節で判明した凝固時の結晶学的特徴がどのように影響を与えているかに ついて検討を行った。

まず、バミキュラーδについては、凝固時に形成されたδ/γ界面からγがδ中へバル ク状に平滑成長することにより形成されていることを3.4.2節 (Fig.3.30) で示した。 そこで、このγの成長挙動とδ/γ間の結晶学的特徴との関係を調査するため、ST3溶接 金属の凝固後約200K冷却された組織でバミキュラーδが観察される箇所をEBSPで測 定した結果をFig.4.18に示す。バミキュラーδ (No.1~No.5の測定点)の[100]。方向とγ (No.6~No.13の測定点)の[700],方向はほぼ平行であり、さらに、セル境界における凝 固完了時点での γ (γ 1: No.6~No.9の測定点)とセル内の冷却中に δ から変態した γ (γ2:No.10~No.13の測定点)とは完全に同じ結晶方位を有している。すなわち、冷却 中におけるδからγへの変態は、凝固時に晶出したγからδ中へのγのエビタキシャル成

長によって起こっている。言い換えると、変態時にはγの新たな核生成は生じず、凝固時 に形成されたδ/γ界面からγが粒成長していることが確認された。このことは、凝固時 に形成されたδとγ間の結晶方位関係が冷却中もそのまま維持されていることを裏付けて いる。ところで、この場合の初晶δとγとの間には、δの[100]。方向とγの[100],方向が 凝固成長方向に対してほぼ平行な関係が成立しているだけで、特定の面平行関係がないた め、初晶δと凝固時に形成されたγとの整合性は悪い。したがって、Smith¹²³⁾が指摘し たように、δからγへの変態に際しては、δ/γ界面形成による界面エネルギーの増大を 抑えるべく、γは整合性の悪いδ中へバルク状¹²³⁾に成長しやすくなり、Fig.3.30および Fig.4.18に示すような組織変化によって、δはバミキュラーになると考えられる。さらに は、6/液相界面エネルギーはγ/液相間のそれより小さい114,115)ため、FAモードで はデンドライトの二次枝が発達しやすく、その発達した二次枝間にγが成長するなどの理 由で、γは波状かつ平滑的にδ中へ成長し、その結果、最終的なδの形態がバミキュラー になると考えられる。





Fig. 4.18 EBSP analyses results on vermicular ferrite and austenite at 200K below solidification in the ST3 weld metal.

一方、レーシーδの形成過程については、凝固時に形成されたδ/γ界面からγが板状 (写真では針状に観察されるが、実際は板状成長している)にる中へ成長することにより 形成されていることを3.4.2節 (Fig.3.31) で示した。そこで、ST4の溶接金属で観 察されたレーシー δ と γ の結晶方位を測定した結果をFig.4.19 (Fig.3.17と同じ)に示す。 セル境界における凝固完了時点でのγ (No.4~No.9の測定点)とセル内の冷却中にδから 変態したγ (No.10~No.13の測定点)とは完全に同じ結晶方位を有しており、この場合も δからγへの変態は、凝固時に晶出したγから板状γのエピタキシャル成長であることが わかる。したがって、この場合も凝固時に形成された初晶δとγ間の結晶方位関係、すな わち、 δ / γ 間には、K - S関係が成立し、かつ、 δ および γ の[100]方向は凝固成長方 向に対してほぼ平行に近い関係がそのまま室温まで維持されており、初晶δとγ間の整合 性は常に良好である。次に、同じくST4溶接金属で観察されたレーシーδおよび板状に成 長したγの結晶方位を測定した結果をFig.4.20に示す。凝固時に形成されたγ (No.5,No. 8の測定点)と板状に成長したγ (No.6,No.7,No.9の測定点)は同一結晶方位を有し、前 述のとおり、アがエピタキシャル成長したことが確認される。また、これらアとレーシー δ (No.1~No.4の測定点)とはK-S関係 ((10ī)s//(11ī)x、[111]s//[101]x)を満足し













ており、さらに、板状γの成長方向は、写真上方向、すなわち、K-S関係の最密平行方 向であるδの[111]。方向およびγの[101],方向とほぼ一致している。このことは、二相ス



Fig. 4. 20 EBSP analyses results on lacy ferrite and acicular austenite

テンレス鋼において粒界γからα粒内へγがスパイク状に成長する場合、スパイク状γの 成長方向がK-S関係の最密平行方向であるαの<111>a方向(//<110>,)であるという報 告¹¹²)とも一致している。また、Fig.4.21はレーシーるとアをTEMでトレース解析した 結果であり、写真中の矢印で示されたレーシーるとγ間にはK-S関係が確認されるとと









 $Beam//[3 \ 1 \ 1] s//[2 \ 1 \ 1]_r$



- 76 -

もに、δの[011]。方向とγの[111],方向も平行となり、写真上方向とほぼ一致している。 さらに、薄膜試料を種々の角度傾斜させて観察した結果、このレーシーδは試料面にほぼ 垂直に板状で存在しており、δ/γ界面が試料面に対してほぼ垂直であることを確認して いる。したがって、Fig.4.21の写真中で横方向に形成されたδ/γ界面は、δの[011]。方 向および γ の[111],方向とほぼ垂直となり(約4°ずれている)、 δ の(011) δ 面および γ の (111),面とほぼ平行であることがわかる。すなわち、このことは、 S / y 界面の方位がK -S関係の面平行関係となる δ および γ の最密面((011) δ 、(111) γ)とほぼ一致しており、 レーシー δ と γ との界面は、(011) $_{\delta}//(111)_{\gamma}$ なる整合な晶癖面を持っていることが明らか となった。したがって、初晶 δ と γ の間にK-S関係が成立する場合は、 δ / γ 間の整合 性が良好なため、γは容易にδ中へ晶癖面に沿って板状にエピタキシャル成長し、δはレ ーシー状を呈すると考えられる。

一般的に、二つの固相間には大きな界面エネルギーが存在するため、共晶合金で見られ るように一定の最低エネルギーを有する結晶方位が相間で発達し、それによって界面エネ ルギーを最小にする傾向がある¹²²⁾。したがって、凝固時においてδ/γ間に特定な結晶 方位関係を持たない場合は、いずれのδ/γ界面も整合界面とはなり得ず、界面エネルギ ーが大きいため、その結果、δ/γ界面面積の増加を抑えるようにγは平滑的に成長して、 前述のようにδはバミキュラーになると考えられる。それに対し、凝固時においてδ/γ て板状に成長した方が界面エネルギーの増加が抑えられることが予想され、その結果とし て、レーシーδが形成されるものと推察される。また、この挙動は、3.4.2節で示し 以上のことから、FAモードで凝固する溶接金属で観察されるバミキュラーるおよびレ

間にK-S関係なる整合性の良好な結晶方位を有する場合は、γが平滑的に成長して非整 $合な \delta / \gamma
 界面を持続するよりは、 \delta / \gamma
 界面が整合界面となるように <math>\gamma$ が晶癖面に沿っ
 たFモードで凝固する溶接金属の固相変態において、粒界アからウィッドマンステッテン γがδ粒内へ成長する過程と同じであり、その成長方向はK-S関係の最密平行方向と-致するために、δのレーシー形態は、Fig.4.4(b)(d)およびFig.4.20で見られるように、 初晶るの成長方向に対して、規則正しい一定の傾きを持って観察されるものと思われる。 $- \hat{\nu} - \delta$ の形成は、凝固時に形成された δ / γ 間の結晶方位関係、すなわち、 δ / γ 間の 整合性の良否に起因していると考えられる。

ところで、4.4.1節で述べたように、溶融境界近傍ではδとγの間には常にK-S 関係もしくはK-S関係に近い関係が成立しており、また、δおよびγそれぞれの[100] 方向に平行もしくは平行に近い関係は認められない。すなわち、この関係は定常凝固部で 確認されたバミキュラー δ / γ 間およびレーシー δ / γ 間の結晶方位関係とは異なってい るため、このことについては、次章以下で詳細な検討を行うことにする。

4.5 凝固・変態挙動の熱力学的検討

本論文では、溶接金属の諸特性に大きな影響を及ぼす溶接金属の組織形成機構の解明を 目的として、FAモードで凝固するγ系ステンレス鋼溶接金属の凝固・変態挙動を主に、 結晶学的な観点から検討を行い、δの形成機構について考察している。一方、これら凝固 ・変態挙動の検討には、多元系の相平衡に基づく熱力学的な検討も重要である。そこで、 本項では、多元系平衡計算ソフトウェアであるThermo-Calc⁷¹⁾とリンクして開発した凝固 解析モデル^{70,124)}(付録4A.2)を用い、ST4溶接金属の凝固・変態挙動の解析を行っ た。

Fig.4.22は、本実験で採用した150A-12V-10cm/minの溶接条件から計算によって得られ た冷却曲線である。固液共存域での温度降下は非常に小さく、凝固後の冷却速度は約300K /secである。これは、実際に測定して得られた冷却曲線 (Fig.3.2) より若干大きくなっ ているが、オーダー的には良く対応している。Fig.4.23は、凝固中および凝固後の各相の 分率を横軸に(a)時間および(b)温度で整理したものである。計算からも初晶δで凝固する FAモードであることを示している。すなわち、初晶δは液相が無くなるまで単調に増加 し、凝固完了時点の固相率は約0.6程度となっている。また、γはδの凝固開始後、約0.2 sec (δ の固相率が約0.3程度)で晶出を開始している。凝固完了後は、 δ が δ / γ 変態に よって減少し、凝固完了後約1sec(約1400K)でδ量は室温組織とほぼ同程度となってい る。Fig.4.24は、横軸にセル中心からセル境界までの規格化した距離をとって、(a)γが 晶出を開始した時点および(b)凝固完了時点でのCrとNiの分布を示したものであり、いず れもγ中でCrは減少し、Niは増加している。また、凝固完了時点でのデンドライト境界の γ中では、Cr、Niとも濃化している。これらの計算結果は、3.4.1節において液体ス



- 78 -



ズ急冷法で得られた実際の相変化、相分率および元素分配の結果とほぼ良い対応を示して おり、組織予測手法としては有効であることがわかる。しかしながら、本論文で対象とし ているδ/γ間の結晶方位関係およびδ形態の差異についての予測は、熱力学的な検討だ けからでは難しいと言える。

- 79 -

4.6 結言

本章では、FAモードで凝固するγ系ステンレス鋼溶接金属の凝固・変態挙動を主とし て結晶学的な観点から調査を行い、溶接金属の組織形成について検討を行った。以下に本 章で得られた結果を要約する。

(1) 溶融境界部では、母材の γ 粒からまず最初に γ が平滑界面成長する。これは、 δ の 核生成とアのエビタキシャル成長が競合した結果、アの成長が優先したためである。次に、 固液界面前方の液相中のCr濃化に伴い、初晶となるδが新たに核生成し晶出する。またこ の時、初晶凝固したるは平滑界面成長したγとK-S関係もしくはK-S関係に近い関係 (最密面平行関係のみを持つ)を満たしているが、その最密面平行関係となるバリアント はランダムである。さらに、FAモードでセル境界に第二相として晶出する γ は平滑界面 成長したγからエビタキシャルに成長する。

(2) Cr/Ni比を変化させたいずれの溶接金属でも、バミキュラーるとレーシーるが混在 する。Cr/Ni比が大きくなるにしたがい、全δ量は増加し、レーシーδも増加するが、そ の増加分は僅かではある。一方、全δ量に対するレーシーδの存在比率は、Cr/Ni比が変 化してもほとんど変わらない。また、バミキュラーδの領域とレーシーδの領域では元素 分配の程度に差は見られない。これらのことから、るの形態の差異に及ぼす成分的な影響 の関与は少ないと思われる。

(3) FAモードで凝固する成分系でも、Cr/Ni比の小さいものでは、通常の溶接条件に おいて溶融境界近傍で準安定γのセル成長が優先し、AFモードとFAモードが混在した 組織形態となる。また、溶接金属中央付近の定常凝固部でも準安定 γ が晶出し、AFモー ドとFAモードが混在する組織となる。

(4) δの形態がバミキュラーになる場合、凝固時の初晶δとγ間には、δの[100]。方向 とγの[100],方向がほぼ平行な関係が成立しており、凝固成長方向と一致しているが、特 定な面平行関係は見られない。凝固後の冷却過程では、γは凝固時に形成されたγからエ ビタキシャルに δ 中へ成長するが、 δ / γ 間の整合性が悪いため、 γ の成長はバルク状に 平滑的となり、最終的なδの形態はデンドライトの中心部でバミキュラーとなる。

(5) δの形態がレーシーになる場合、凝固時の初晶δとγの間には、K-S関係が成立 するとともに、δおよびγの[100]方向は凝固成長方向に対してほぼ平行に近い関係が存 在する。凝固後の冷却過程では、γは凝固時に形成されたγからエピタキシャルにδ中へ 成長するが、 δ / γ 間の整合性が良好なため、 γ の成長は板状となり、最終的な δ の形態 はデンドライトの中心部でレーシーとなる。この場合、 yの成長方向は、K-S関係の最 密平行方向である δ の<]1]> δ 方向となり、 δ / γ 界面方位はK-S関係の最密面とほぼー 致する。。

(6) 凝固解析モデルを用いて溶接金属の凝固・変態挙動を熱力学的に解析した結果、実 際の相変化、相分率および元素分配とは良い相関が得られた。

-80 -

関係

AFモードで凝固するST2溶接金属の凝固段階における初晶γと共晶δとの結晶方位解 析結果をFig.4A.1に示す。なお、写真上方向が凝固成長方向とほぼ一致している。セル中 央部のすべてのγ (No.1~No.7の測定点) は同一の結晶方位を有し、初晶γがγの優先成 長方向である[100],方向に凝固しているのが確認される。一方、異なるセル境界の共晶る (No.8~12の測定点)のすべてからも同一の結晶方位が得られ、共晶るも凝固方向がるの 優先成長方向である[100]。方向と一致している。その結果、共晶δの[100]。方向は初晶γ の[100],方向にほぼ平行となっている。また、 δ / γ 間に特定な結晶方位関係は認められ ない。この関係は、3.3.3節 (Fig.3.15) で示した溶接のまま組織における δ と γ 間 の結晶方位関係と一致しており、凝固時に形成された結晶学的特徴が、そのまま室温まで 維持されることが判明した。





付録4A.1 AFモードの凝固時におけるδフェライト/オーステナイト間の結晶方位

Fig. 4A.1 EBSP analyses results on primary austenite and ferrite during solidification in the ST2 weld metal(AF mode).

- 81 -

付録4A.2 溶接金属の凝固解析モデル^{70.124)}

本解析モデルでは、Fig.4A.2に示すように、断面六角形のセルを仮定し、伝熱はセル主 軸方向、固相内拡散は半径方向を仮定している。対称性から、計算領域はセル断面の1/6 の正三角形とし、その内部は半径方向に垂直に差分要素に分割されている。解析フローは Fig.4A.3に示すように、伝熱、固液界面移動(凝固)、固相内の溶質拡散、および化学ポ テンシャルに基づいたNの分配、δ/γ変態を順次、繰り返し計算している。その中で必 要な熱力的情報は随時Thermo-Calc⁷¹⁾より得ている。なお、Table 4A.1および Table 4A. 2 に計算条件および計算に使用した物理常数を示す。



Fig. 4A. 2 Longitudinal and transverse section of a cell considered in the model.



- λ dendrite arm spacing(m) NE number of segments
- Q heat input($J \cdot s^{-1}$)
- v solidification rate(m·s
- A fitting parameter for in

Sector States and	Value
	3X10 ⁻⁵ 10 1800
⁻¹) nterface undulation	1.5X10 ⁻³ 30

Table 4A.2 Parameter values for ST4 used for the calculation.

	Parameter	Value	Ref.	
ρ	density(= $\rho^{L} = \rho^{S}$)(kg·m ⁻³)	7.5X10 ³		
C.	specific heat of liquid(J·K ⁻¹ ·kg ⁻¹)	8.2X10 ²	125)	
Cps	specific heat of $\delta(J \cdot K^{-1} \cdot kg^{-1})$	7.5X10 ²	125)	
Cp7	specific heat of $\gamma(J \cdot K^{-1} \cdot kg^{-1})$	6.7X10 ²	125)	
L	latent heat of fusion(= $L^{\sigma}=L^{\gamma}$)(J·kg ⁻¹)	2.47X10 ⁵	126)	
K∟	thermal conductivity of liquid(J·K ⁻¹ ·m ⁻¹ ·s ⁻¹)	40	127)	
Ks	thermal conductivity of solid($J \cdot K^{-1} \cdot m^{-1} \cdot s^{-1}$)	35	127)	
DNi	diffusivity of Ni in $\delta(m^2 s^{-1})$			
	D_{\circ} diffusion constant(m ² s ⁻¹)	2.4X10 ⁻⁴	126)	
	Q activation energy $(J \cdot mol^{-1})$	2.42X10 ⁵	126)	
Dor	diffusivity of Cr in $\delta(m^2s^{-1})$	-		
	D_{\circ} diffusion constant(m ² s ⁻¹)	2.3X10 ⁻⁴	126)	
	Q activation energy(J·mol ⁻¹)	2.39X10 ⁵	126)	
DNi	diffusivity of Ni in γ (m ² s ⁻¹)			
	D_{\circ} diffusion constant(m ² s ⁻¹)	1.08X10 ⁻⁵	126)	
	Q activation energy(J·mol ⁻¹)	2.73X10 ⁵	126)	
Dor	diffusivity of Cr in γ (m ² s ⁻¹)			
	D_{\circ} diffusion constant(m ² s ⁻¹)	1.69X10 ⁻⁵	126)	
	Q activation energy(J·mol ⁻¹)	2.64X10 ⁵	126)	

第5章 FAモードにおける組織形成支配要因

4

5.1 緒言

前章では、FAモードで凝固するγ系ステンレス鋼溶接金属の溶融境界部近傍および定 常凝固部における凝固・変態挙動を主に結晶学的な観点から検討し、各相の晶出・成長形 態を定性的に明らかにした。また、これらの晶出および成長過程は溶接金属の最終的な組 織を決定する重要な因子であることも明らかとなった。そこで、本章では、FAモードに おける形態の異なるるの形成機構を解明するために必要な組織形成の支配要因を改めて抽 出するとともに、それら要因に対して理論的な検討を加え、個々の挙動およびその機構に ついての考察を行った。

5.2 溶融境界部における相選択に関する検討 4.4.1節において、FAモードの溶融境界部では、δの核生成とγの成長とが競合 した結果、γの成長が優先し、母材γから、まずγが平滑的に晶出することを明らかにし た。また、4.3.3節で、Cr/Ni比の小さい材料では、準安定 γのセル状成長が優先し、 AFモードとFAモードが混在した組織形態となることを確認している。そこで本項では、 溶融境界部におけるδおよびγの相選択挙動について検討を行った。

5. 2. 1 δフェライトの晶出機構に関する検討 まず、FAモード溶接金属の溶融境界部において、δの核生成とγのエピタキシャル成 長が競合した結果、γの平滑成長が優先する機構およびこのγが平滑成長した前方で、δ が晶出する機構について検討を行った。

(1) δフェライトの核生成

母材γ上で δ が核生成する場合について、Fig.5.1に示すSpherical-Capモデル¹²⁸⁾を仮 定し、不均質核生成理論より検討を行った。平滑な液相/γ界面で、δがカップ状に核生 成する場合、核生成の臨界自由エネルギー△G*は次式で表される。

O 1/0 7 OL/T

Fig. 5.1 Schematics of the spherical-cap nucleus model.



ここで、 ΔGv. Lig to sは液相から δへの体積自由エネルギー変化であり、 θはγ上での δのぬれ角度ある。また、

$$\Delta G_{v, Lig to \delta} = \frac{\Delta H_{L/\delta} (T_{L\delta} - T_N)}{V_m T_{L\delta}} \qquad \cdots \cdots (5.2)$$

$$\cos\theta = \frac{\sigma_{L/\gamma} - \sigma_{\delta/\gamma}}{\sigma_{L/\delta}} \qquad \cdots \cdots (5.3)$$

$$f(\theta) = \frac{2 - 3\cos\theta + \cos^3\theta}{4} \qquad \cdots \cdots (5.4)$$

となる。ここで、T_Lはるの液相線温度、T_Nはるの核生成温度、V_mはモル体積であり、 ΔΗ L/δは温度 T Lδにおける液相からδへのエンタルピー変化である。また、σL/δ、σL/γ は液相/δ間および液相/γ間の界面エネルギーであり、液相/固相間の界面エネルギー は次式で表される129)。

$$\sigma_{\rm L/S} = \frac{\alpha_{\rm L/S} \Delta H_{\rm L/S}}{(\rm N V_m^2)^{1/3}} \qquad \cdots \cdots (5.5)$$

 $\alpha_{L/s}$ は、界面エネルギーパラメーター^{114,115)}で、 $\alpha_{L/y} = 0.86$ 、 $\alpha_{L/\delta} = 0.71$ 、Nはア ボガドロ数である。

この時、核生成の臨界自由エネルギー△G*が△G*≦60kBTNなる条件を満足する場合 に核生成が起こると言われている^{38,130)}。なお、k_Bはボルツマン定数である。そこで、 ST4の組成において、 δ / γ 間の界面エネルギー ($\sigma_{\delta/\gamma}$)を変数とし、 $\Delta G^* = 60 k_B T_N$ となる温度から、δが核生成する臨界過冷度ΔTN=TL6-TNの変化を求めた結果をFig. 5.2に示す。なお、計算に用いた係数をTable 5.1に示すが、この中の熱力学的データは、 Thermo-Calc⁷¹⁾ (version JのSGTEデータベース) にて求めたものである。Fig.5.2で 示すように、δ/γ間の界面エネルギーが増加するにしたがい、核生成臨界過冷度ΔTN も増加している。

ところで、δ/γ間の界面エネルギーの評価であるが、多くの研究にかかわらず、いま だ、十分な精度で計算されていない¹³¹⁾。たとえば、Gjosteinら¹³²⁾はFe-C系において、

- 86 -

	Parameter	Value	Ref.
TLS AH. 10	liquidus temperature of δ (K)	1728.28	
AIIL/S	(δ)	8924.665	
a L/S	dimensionless interfacial energy parameter(-)		0.01
	$\alpha_{L/\gamma}$ (between liquid and γ)	0.86	114)
	$\alpha_{L/\delta}$ (between liquid and δ)	0.71	115)
Vm	molar volume (m ³ ·mol ⁻¹)	7.71X10 ⁻⁶	1.00
Ν	Avogadro's number (mol ⁻¹)	6.022136X10 ²³	
kв	Boltzmann constant (J·K ⁻¹)	1.380658X10 ⁻²³	



Fig. 5.2 Relation between interfacial energy and critical nucleation undercooling on the spherical-cap nucleus model for ST4 weld.

Table 5.1 Parameter values for ST4 used for the calculation of nucleation.

σ_{a/y}を0.46~0.64J/m²、Aaronsonら^{133.134)}は非整合界面の場合に0.8J/m²、部分整合界 面の場合に0.2J/m²を用いている。また、Vlack¹³⁵⁾は $\sigma_{a/y}=0.7\sigma_{y/y}, \sigma_{a/a}=0.9\sigma_{y/y}$ の関係を導き、 $\sigma_{a/y} \ge 0.6 J/m^2 \sim 0.9 J/m^2 \ge 0.7$ る。さらに、Murr¹³⁶⁾は $\sigma_{a/a} \ge 0.47$

- 87 -

 J/m^2 と評価しており、この値をVlackの関係式に入れると、 $\sigma_{a/v}$ は0.37J/m²となる。この ように、δ/γ間の界面エネルギーには、不確定な要素が多い。一方、(5.5)式よりσι/γ ≒0.3J/m²、σ_{L/δ} = 0.2J/m²と計算されるが、一般的に固相/固相間の界面エネルギーは 固相/液相間のそれより大きくなる。したがって、これらの値から、 σ «/ 」は少なくとも 0.3J/m²以上と考えるのが妥当と思われる。Fig.5.2において、 σ_{δ/γ}>0.3J/m²でΔTNを 評価すると、δの核生成に必要な過冷度は約500Kという極めて大きな値となり、不均質核 生成理論によりδの核生成に必要な過冷度の定量的評価は困難であると思われる。

一方、界面エネルギーを支配する因子は種々137-140)報告されているが、その中でも、 定量的評価が困難な界面エネルギーに対しては、結晶相互の格子歪み (Disregistry) に 基づく考え方が提案され137.140)、核生成の臨界過冷度を精度良く説明できることが報告 されている。ここで、結晶間の格子歪みS(%)は、Bramfitt¹³⁷⁾のPlanar Disregistryによ り次式として取り扱われる。

 $S_{(hk1)n}^{(hk1)s} = \sum_{i=1}^{3} \frac{1}{3} \frac{|d[uvw] s \cos \theta_{d} - d[uvw]_{n}|}{d[uvw]_{n}} \times 100 \cdots (5.6)$

ただし、(hkl)s:核生成下地の低次指数面、[uvw]s:(hkl)s面の低次指数方向、(hkl)n: 結晶核の低次指数面、[uvw]n:(hkl)n面の低次指数方向、d[uvw]s:[uvw]sに沿う原子間 距離、d[uvw]n: [uvw]nに沿う原子間距離、 θa: [uvw]sと[uvw]nの角度である。

大橋ら¹⁴¹⁾はδ-Feの不均質核生成の臨界過冷度に及ぼす酸化物の影響を測定し、(5.6) 式を用いて、Fig.5.3¹⁴¹⁾に示す格子歪みと臨界過冷度の関係を得ている。また、Fig.5.3 中の曲線はBramfitt¹³⁷⁾が測定した炭化物および窒化物によるδ-Feの核生成臨界過冷度 であり、次の関係式を得ている。

> 5 S $\Delta T_{N} = \frac{0}{9} \cdot \frac{1}{8}$ $\dots (5.7)$

(なお、文献137)中では、華氏温度表示で、△TN(°F)=S²/8となっている。)

このように、臨界過冷度に対しては格子歪みをパラメータとして精度良く整理できること が示されており、また、Fig.5.2で示したように臨界過冷度が界面エネルギーと正の相関 関係になることとも一致している。このことから、界面エネルギーと格子歪みが一義的に 対応していることがわかる。

ここで、核生成下地としてのγの低次指数面を(100), (110), (111), 面、核としての δ の低次指数面を(100) δ 、(10) δ 、(111) δ 面とし、 γ 上に δ が核生成した場合の δ / γ 間 の格子歪みについて、γとδのそれぞれの面をマッチングさせ、(5.6)式から計算した結

- 88 -



果をTable 5.2に示す。なお、Table 5.2には計算で用いたそれぞれの低次指数面における 低次指数方向もあわせて示す。また、γおよびδの格子定数(a₀)は、凝固温度では膨 張していることを考慮して、γのaoは3.7065、δのaoは2.9233とした。Table 5.2より $\gamma O(111)_{\gamma}$ 面と $\delta O(\bar{1}10)_{\delta}$ 面の組合せがすべての組合せの中で最も格子歪みが小さく、 $(111)_{\gamma}//(\bar{1}10)_{\delta}$ の界面が最も安定であることを示している。すなわち、この δ / γ 間の関 係は、K-S関係⁵²⁾であり、 δ/γ 間でK-S関係が成立する場合に δ/γ 間の界面エ ネルギーは最も小さく、核生成能が最も大きいことを示している。また、δ/γ間にΚ-S関係((110)s//(111)x、[111]s//[110]x)が成立している場合の核生成臨界過冷度は、 (5.7)式から△T_N=2.4Kと計算されるが、誤差を含めてδの核生成には、10K程度の過冷 度(ΔTN)が必要であると推測される。なお、Fig.5.3において、大橋、Bramfittら¹³⁷ 141)は、核生成の下地として酸化物や窒化物などの介在物を扱っており、下地/結晶核の 組合せが本研究のγ/δとは異なる。しかしながら、ここで検討されている結晶核は本研 究と同じbcc構造のδ-Feであり、また、下地としての介在物は立方晶、六方晶など種

Fig. 5.3 Relation between the planar disregistry and undercooling of various nucleant. 14

	(100) ,		(110),		(111) ,	
(100) *	[010]。[011], [011]。[010], [001]。[011],	11.5	[010]。[110], [011]。[221], [001]。[001],	14.3	[010]。[ī10], [011]。[ī11], [001]。[ī01],	9.0
(110) 。	[110]。[010], [111]。[011], [001]。[001],	12.5	[111] & [110] r [110] & [221] r [111] & [001] r	17.7	[11]。[10], [110]。[211], [111]。[101],	5.9
(111) a	[21]]。[01]], [101]。[010], [211]。[011],	12.6	[211]。[110], [101]。[221], [211]。[001],	23.5	[21],[10], [10],[211], [211],[10],	8.9

Table 5.2 Planar disregistry of ferrite and austenite. (%)

々の結晶構造であるにも関わらず、結晶間の格子歪みと核生成臨界過冷度が精度良く整理 されている。このことは、fcc構造の γ を核生成の下地とした場合に、 γ/δ 間の格子 歪みを核生成臨界過冷度のバラメーターとして適用しても少なくとも定性的には妥当であ ることを示唆しているものと思われる。

(2) オーステナイトの成長

3.4.1節の結果より、γ凝固の場合、Crの分配が大きい。そこで、Fig.5.4に、Ni を11.20% (ST4のNi濃度) に固定した場合のFe-Cr擬二元系平衡計算状態図⁷¹⁾を示すが、 γは平衡状態図的には初晶として晶出しない。しかしながら、凝固速度などが極めて特定 な条件下で準安定相として晶出することが報告されている^{20,27,29-31)}。この場合、γの 核生成障壁の有無が重要な因子となるが、γ系ステンレス鋼の溶接の場合、母材はγ単相 であるため、凝固速度に関係なく、溶融境界部においてγの核生成障壁は無く、γの核生 成の必要性も無い。したがって、γの成長が安定な温度まで冷却されると、準安定γは容 易に母材 γ からエピタキシャルに成長すると考えられる。すなわち、Fig.5.4中に、 γの 仮想液相線および仮想固相線を破線で示すが、熱力学的にはγの仮想液相線温度(T_L) まで冷却されればγの晶出は可能である。そこで、δの液相線温度(T_{Lδ})とγの仮想液 相線温度($T_{L\gamma}$)との差を γ が準安定相として成長するのに必要な過冷度 ΔT_{G} (= $T_{L\delta}$ $-T_{Ly}$)とすると、ST4組成における ΔT_{G} は、Thermo-Calc⁷¹による計算結果(T_L) 1728.28K, $T_{Ly} = 1721.05K$) $b \in \Delta T_{g} = 7.23K \ge c_{s} = 7.23K \ge c_{s}$

(3) δフェライトの晶出機構

FAモードで凝固する成分系では、平衡状態図的にはδが初晶として凝固するが、前述 したように、初晶δが晶出するにはδの核生成が必要であり、そのためには核生成臨界過 冷度(△TN)を越える過冷が必要となる。一方、γは平衡状態図的に初晶としては晶出



しないが、γ系ステンレス鋼の溶融境界部ではγの核生成障壁がないため、γの成長が安 定な温度(ΔT_{c})だけ過冷されると γ は容易に成長する。したがって、 δ の核生成と γ のエピタキシャル成長の優先度については、δが核生成する温度(T_N)とγが準安定相 として成長を始める温度(TLy)との高低によって決定されると考えられる。言い換える と、 δ が核生成するために必要な過冷度(Δ T_N)と γ が準安定相として成長するために 必要な過冷度(△T_G)の大小を比較することにより判別は可能と考えられる。すなわち、

$\Delta T_N > \Delta T_G$

$T_N < T_{L\gamma}$

なる条件を満たす場合、溶融段階からの冷却過程において、準安定γのエピタキシャル成 長の方がδの核生成より高温で起こることになり、溶融境界部ではγの成長の方が優先す るものと考えられる。しかしながら、△T∧の定量的評価は、前述したように困難なため、 (5.8)(5.8')式の評価も困難である。ところが、FAモードで凝固する γ 系ステンレス鋼 溶接金属では、4.3.1節で示したように、すべての溶融境界部では母材 γ から γ が平



Fig. 5.4 Calculated pseudo-binary phase diagram of Fe-Cr-Ni ternary system at 11.20wt% Ni with the location of ST4 composition.

.....(5.8)

....(5.8')

滑的にエピタキシャル成長することにより始まる。したがって、FAモードの溶融境界部 では常に(5.8)(5.8')式が成立しているものと考えられる。

次に、4.4.1節で示したように、母材 γ から γ が平滑界面成長した後、その γ を下 地として初晶となるδが新たに核生成し、晶出を開始する。ところで、このような平滑界 面の先端温度(T_i)は次式¹⁴²⁾で表される

$$T_{i} = T_{s} + \left(\frac{m_{L}}{k} - \frac{m_{L}}{k_{e}}\right) C_{0} - \frac{V}{\mu} \qquad \cdots \cdots (5.9)$$

ここで、Tsは組成Coでの固相線温度、kは分配係数で、速度依存を考慮した次のAzizの 関係式143)を満たす。

なお、k。は平衡分配係数、a。は液相中の原子間距離(a。=1×10⁻⁹m)¹⁴⁴⁾、Vは平滑 界面の成長速度、Dは液相中の溶質拡散係数である。また、m1'は、m1を液相線の傾き として次式145)で表される。

$$m_{L}' = m_{L} \left(1 + \frac{k_{e} - k (1 - l n (k / k_{e}))}{1 - k_{e}}\right) \cdots (5.11)$$

また、μは、Vsを液相中の音速(Vs=2000m/sec)¹⁴⁵⁾、ΔStを溶融エントロビー、Rc を気体定数、TLを液相線温度として、

$$\mu = \frac{V_{s}\Delta S_{f}}{R_{g}T_{L}} \qquad \cdots \cdots (5.12)$$

となる。ここで、平滑界面の成長速度は、溶接速度(1.67mm/sec)との対比から、1X10-3 m/sec以下と予想され、この成長速度の範囲では、

> $T_i = T_s$(5.13)

となり、平滑界面の先端温度は、組成Coでの固相線温度と一致する。したがって、Fig.5. 4の平衡状態図において、γの平滑成長が進行すると、γの平滑界面先端温度は初期濃度 核生成温度TNとの大小関係が逆転し、

$$\Delta$$
 T N < Δ T G

$$T_N > T_S$$

なる関係へ移行することが考えられる。すなわち、溶融境界近傍でアが平滑成長すると、 γの平滑界面先端温度が下がり、δの核生成温度TNの方がγの平滑界面先端温度TSyよ り高温となるため、δの核生成が優先し、晶出を開始するものと考えられる。 一方、この時の固液界面の液相濃度CLは、液相中では拡散以外の混合は起こらないと 仮定すると、母材からの距離Zとの間に次式¹⁴⁶⁾が成立する。ただし、C₀は初期濃度、 k。は平衡分配係数し、Vは凝固界面の成長速度、Dは液相中の拡散係数である。

$$C_{L} = \frac{C_{0}}{k_{e}} [1 - (1 - k_{e}) exp($$

3.

 C_0 での γ の固相線温度(T_{s_7})となり、この平滑 γ /液相界面の液相温度(T_{L_Y} ^s)は Tsγと一致する。そこで、Tsγおよびこの平滑γ/液相界面の液相濃度におけるδの液相 線温度 (T_{Lo}^s) をThermo-Calc⁷¹ により計算すると、T_{Lo}^s=1733.73K、T_{Ly}^s=T_{sy}= 1705.93Kとなり、 $\Delta T_{G} = T_{Ls}^{s} - T_{Ly}^{s} = 27.8K となる。以上のことより、 <math>\gamma$ が平滑成長す ると、γが準安定相として成長する温度(Tsy)はTLyより下がり、ΔTcは大きくなる。 したがって、(5.8)(5.8')式におけるδの核生成臨界過冷度△TNとの大小関係およびδの

 $\dots (5.14)$

 $\dots (5.14')$

 $\frac{-k_e Z V}{D}$)] ·····(5.15)

そこで、ST4組成における固液界面の液相濃度CLの計算結果をFig.5.5に示す。また、Tab le 5.3に計算で用いた係数を示す。なお、平衡分配係数k。はThermo-Calc⁷¹⁾より求め、 成長速度(V)は溶接速度(1.67mm/sec)との対比から、溶融境界近傍では1X10⁻⁴m/secと した¹⁴⁸⁾。γが成長するにしたがい、Niの液相濃度は僅かに減少するものの、ほとんど変 化しないのに対し、固液界面の液相中ではCr濃度が濃化している。そこで、Niを11.20% (ST4のNi濃度)に固定し、固液界面の先端温度(Tsy=1705.93K)における液相からるお よびγへの自由エネルギー変化のCr濃度依存性をThermo-Calc⁷¹にて計算した結果をFig. 5.6に示す。Cr濃度が増すと、液相から δ への自由エネルギー変化(ΔG_{1ig} to δ)の方 が液相からアへのそれより大きくなり、固液界面前方の液相中ではるの相対的な安定性が 大きくなることがわかる。また、δ/液相間の固液界面エネルギーは、γ/液相間のそれ より小さいため^{114、115)}、平滑成長したγ上でのδの核生成が容易である。したがって、 これらのことより、平滑成長したγ上でのδの晶出が定性的に説明されるものと考えられ

- 93 -

Table 5.3 Parameter values for ST4 used for the calculation of the concentration in liquid at liquid/solid boundary.

Parameter		Value	Ref.
Cocr initial composition of Cr(wt%)		18.82	
Cont inotial composition of Ni(wt%)		11.20	
$T_{L\delta}$ liquidus temperature of $\delta(K)$		1728.28	
$T_{L\gamma}$ liquidus temperature of $\gamma(K)$		1721.05	
keer partition ratio of Cr	(liq/γ)	0.8568	1.2.2
koni partition ratio of Ni	(liq/γ)	1.0226	
Der diffusivity of Cr in liquid(m ² ·s	5 ⁻¹)		
D_0 diffusion constant(m ² ·s ⁻¹)		2.67X10 ⁻⁷	147)
Q activation energy(J·mol ⁻¹)		6.69X10 ⁴	147)
D _{N:1} diffusivity of Ni in liquid(m ² ·s	5 ⁻¹)		
D_0 diffusion constant(m ² ·s ⁻¹)		4.92X10 ⁻⁷	147)
Q activation energy $(J \cdot mol^{-1})$		6.77X104	147)
<pre>velocity(m·s⁻¹)</pre>		1X10 ⁻⁴	



Fig. 5.5 Relation between the distance from fusion boundary and the concentrations of Cr and Ni in liquid at liquid/solid boundary for ST4 weld.

ところで、γが平滑成長した前方でδが核生成した場合、δが初晶凝固相として成長を 続けるには、液相/δ界面の安定性が重要であり、そのためには、δのデンドライト先端 温度がγの平滑界面先端温度より高くなる必要がある。そこで次に、δの成長安定性につ いて、デンドライト成長理論から検討を行った。溶接プロセスの温度勾配は、Fig.5.7に







示すように、熱源方向に向かって固相および液相中の温度場がともに正であり、このよう な温度勾配下での凝固形態は、Kurz-Giovanola-Trivediが提案したモデル¹⁴⁹⁾(KGTモ デル)で記述される。このモデルによる過冷度 ΔT totalは、組成的な過冷 ΔT e、デンド

a dendrite tip for welding process.

ライト先端の曲率による過冷 ΔTr、および動的過冷 ΔTkの和で表され、デンドライト先 端温度Ttipは、液相線温度TLと過冷度△Ttotalの差で表される。

$$T_{tip} = T_L - \Delta T_{total} \qquad \cdots \cdots (5.16)$$

$$\Delta T_{total} = \Delta T_{c} + \Delta T_{r} + \Delta T_{k} \qquad \cdots \cdots (5.17)$$

$$\Delta T_{c} = m_{L}C_{o} (1 - \frac{1}{1 - (1 - k) I v (P_{c})}) \dots (5.18)$$

$$\Delta T_{r} = \frac{2\Gamma}{R} \qquad \cdots \cdots (5.19)$$

$$\Delta T_{k} = \frac{V}{\mu} \qquad (5.20)$$

$$R = 2\pi \left(\frac{\Gamma}{m_{L}G_{c}\xi_{c}-G}\right)^{1/2} \cdots (5.21)$$

$$\xi_{\rm c} = 1 - \frac{2k}{\left[1 + (2\pi/P_{\rm c})^2\right]^{1/2} - 1 + 2k}$$
(5.22)

$$G_{c} = \frac{-2C_{0}P_{c}(1-k)}{R[1-(1-k)Iv(P_{c})]} \cdots (5.23)$$

$$\mu = \frac{V_{s} \Delta S_{f}}{R_{G} T_{L}} \qquad \cdots \cdots (5.24)$$

ここで、P。は

$$P_{c} = \frac{VR}{2D} \qquad \cdots \cdots (5.25)$$

で表される溶質Peclet数、Vはデンドライト先端の成長速度、mLは液相線の傾き、C。は 平均組成、kは分配係数で、(5.10)式のAzizの関係式¹⁴³⁾より求めた。ΓはGibbs-Thomson

- 96 -

係数 $(=\sigma / \Delta S_f)$ 、 σ は固液界面エネルギーで(5.5)式より求め、 ΔS_f は溶融エント ロビー、Rはデンドライト先端曲率、G。は液相中の溶質濃度勾配、Gは温度勾配、Dは 液相中の溶質拡散係数、Vsは液相中の音速、Rcは気体定数である。また、Iv(P)は P·exp(P)·E₁(P)で表されるIvantsov 関数¹⁵⁰⁾であり、E₁(P)は指数積分関数 である。ところで、КGTモデルは基本的には二元系合金を対象としているが、3.4. 1節の結果より、δ凝固の場合はNiの分配が、およびγ凝固の場合はCrの分配が大きいこ とから、Fe-Cr-Ni三元系合金においては近似的に、 δ 凝固の場合はNiを溶質としたFe-Ni 擬二元系、γ凝固の場合はCrを溶質としたFe-Cr擬二元系として検討を行った。ST4組成に おいて計算に用いた係数をTable 5.4に示すが、この中の熱力学データは、Thermo-Calc⁷¹⁾ にて求めたものである。Fig.5.8に、液相中の温度勾配(G)が1X10⁵K/mの場合のデンド ライトの先端温度(Ttip)とデンドライト先端の成長速度(V)との関係および(5.9)~ (5.12)式より求めた γの平滑界面先端温度の計算結果を示す。ここで、本実験における溶 接金属のデンドライト成長速度は、溶接速度(1.67mm/sec)との対比から、1X10⁻³m/sec以

Parameter		Value	Ref.
T _L liquidus temperature(K)	(δ)	1728.28	
m∟ slope of liquidus(K·wt% ⁻¹)	$\begin{pmatrix} \delta \\ \gamma \end{pmatrix}$	-6.4719 -4.3942	
Keni partition ratio of Ni	(liq/δ)	0.7709	
Kecr partition ratio of Cr	(liq/γ)	0.8568	1111
$\alpha_{L/s}$ dimensionless interfacial energy para	ameter(-)		
$\alpha_{L/\gamma}$ (between liquid and γ)		0.86	114)
$\alpha_{L/\delta}$ (between liquid and δ)		0.71	115)
ΔS_f entropy of fusion $(J \cdot mol^{-1} \cdot K - 1)$	(8)	5.6188	
	(7)	6.4409	
ΔH_f enthalpy of fusion $(J \cdot mol^{-1})$	(8)	8924.67	
	(γ)	11172.06	
C_P specific heat of liquid(J·mol ⁻¹ ·K-1)		41.883	
D_{Ni} diffusivity of Ni in liquid($m^2 \cdot s^{-1}$)			
D_0 diffusion constant($m^2 \cdot s^{-1}$)		4.92X10 ⁻⁷	147)
Q activation energy(J·mol ⁻¹)		6.77X10 ⁴	147)
D_{cr} diffusivity of Cr in liquid($m^2 \cdot s^{-1}$)			
D_0 diffusion constant($m^2 \cdot s^{-1}$)		2.67X10 ⁻⁷	147)
Q activation energy $(J \cdot mol^{-1})$	1000	6.69X10 ⁴	147)
Vs sound velocity in liquid(m·s ⁻¹)		2000	145)
ao interatomic distance in liquid(m)		1X10 ⁻⁹	144)
V_m molar volume (m ³ ·mol ⁻¹)		7.71X10 ⁻⁶	
N Avogadro's number (mol ⁻¹)		6.022136X10 ²³	

Table 5.4 Parameter values for ST4 used for the K-G-T model.

- 97 -





下と予想され、この成長速度の範囲では、δのデンドライト先端温度がγの平滑界面先端 温度およびγのデンドライト先端温度より高く、δのデンドライト成長が最も安定である ことがわかる。

以上のことより、母材γからγが平滑界面成長した前方でδが新たに核生成し、晶出を 開始する機構は、①溶融境界近傍でγが平滑成長すると、γの平滑界面先端の液相温度が δの核生成温度より下がる。②固液界面の液相中でのCr濃度が濃化し、δの相対的な安定 性が大きくなるとともに、界面エネルギー的にγ上ではδの核生成は容易である。③δの デンドライト先端温度はγの平滑界面先端温度より高く、δのデンドライト成長は安定と なる。などにより定性的に説明しうる。

5.2.2 δフェライト晶出時の結晶学的特徴に関する検討

前節のようにして、溶融境界部近傍で核生成したδとγの間には、4.4.1節で示し たように、K-S関係もしくは最密面のみが平行な関係が存在する。そこで次に、この二 通りの結晶方位関係の成立について、核生成臨界過冷度の観点から検討を行った。核生成 臨界過冷度は、δ/γ間の界面エネルギーにより比較できるが、前節で述べたように、δ /γ間の界面エネルギーの評価は非常に困難である。したがって、ここではδ/γ界面エ

ネルギーと一義的に対応している結晶間の格子歪みを用いて評価を行った。

Fig.5.9はδとγの界面における結晶学的関係を示したものであり、Fig.5.9(a)は、δ / γ間にK – S関係(($\overline{1}10$) $_{\delta}$ //(111)_γ、[$11\overline{1}$] $_{\delta}$ //[$\overline{1}10$]_γ)が成立している場合、Fig.5.9 (b)は、 δ の($\bar{1}10$)₈面と γ の(111)₇面が平行で、かつ、 δ の[$1\bar{1}0$]₈方向を軸に δ をK-S 関係から角度少回転させた場合(最密面平行関係)である。ここで、(5.6)式を用いて計 算した角度ψ回転させた場合の δ / γ 間の格子歪みの変化をFig.5.10に示す。K-S関係 が成立する場合に格子歪みは最も小さく、角度*ψ*が増加するにしたがい、すなわち、K-S関係からずれるにしたがいδ/γ間の格子歪みは増加している(ψは結晶構造的に24.7° の周期性を持つ)。このことは、Fig.5.3より、 δ / γ 間の結晶方位関係がK - S関係か ら最密面平行関係に変化すると、δの核生成に必要な核生成臨界過冷度(ΔTN)が大き くなることを示唆しているが、最も格子歪みが大きくなった場合でもΔTNは最大30K程度 である。すなわち、溶融境界部においては、この最大過冷度以下の任意の過冷度でるの核 生成が起こり、K-S関係もしくは最密面のみが平行な二つの結晶方位関係が成立するも のと考えられる。このことはδが核生成する時の過冷の程度により、δ/γ間の結晶方位 関係が決定されることを示唆しているものと考えられる。したがって、アが平滑成長して



Fig. 5.9 Crystallographic relationship at the interface between the $(\overline{1}10)_{s}$ of ferrite and the $(111)_{\tau}$ of austenite. (a) K-S orientation relationship between δ and γ (b) Rotate δ on the axis of $[1\overline{1}0]_{\delta}$ direction of δ





いる前方で温度低下が起こった場合、それより高い任意の温度でδが核生成し、この時の 核生成温度に対応したδ/γ間の格子歪み、すなわち、K-S関係もしくは最密面平行関 係のどちらかの結晶方位関係を有するδが核生成するものと考えられる。

ところで、このようなδ/γ間の結晶方位関係を決定すると考えられるδの核生成温度 もしくは核生成臨界過冷度を支配する要因の解明は難しいが、一つの可能性として、熱流 方向とγの凝固成長方向との関係が考えられる。すなわち、熱源方向に沿った平滑界面の 成長速度Vは、優先成長方向への成長速度(V₁)および熱流方向と優先成長方向のなす 角度(ゆ)とから、

 $V = V_t c o s \phi$

....(5.26)

となる152、153)。したがって、溶接の熱流方向と平滑γの優先成長方向が一致しない場合 は、平滑界面 γの成長(凝固)が遅れる。また、溶融境界近傍では、温度勾配が大きいた め、僅かの凝固遅れでも、平滑界面前方の液相温度の低下は大きいと考えられる。したが って、γの優先成長方向が熱流方向と一致しない場合は、熱流方向と一致する場合に比べ、 平滑界面前方の液相温度が下がるため、大きな核生成臨界過冷度を必要とするδ(最密面 平行関係を有するδ)でも核生成が可能である。一方、γの優先成長方向が熱流方向と一 致する場合は、平滑界面前方の液相温度の低下が小さいため、大きな核生成臨界過冷度を 必要とするδの核生成は困難となる。これらのことより、γの優先成長方向が熱流方向と

一致する場合は、δ / γ 間に K – S 関係が成立しやすく、熱流方向と一致しない場合は最 密面平行関係になる確率が大きくなると考えられる。

5.2.3 準安定オーステナイトの晶出機構に関する検討 4.3.3節では、FAモードで凝固する成分系でも、Cr/Ni比の小さいものは、通常 の溶接条件の溶融境界部において、準安定γのセル状成長が優先する場合があることを示 した。このような初晶δ凝固する成分系における準安定γの晶出については、従来から、 レーザー溶接や電子ビーム溶接、レーザーによる表面改質など凝固速度が大きい場合に報 告されており、準安定γの核生成障壁がなければ、δとγの成長条件が同じ場合、デンド ライト先端温度が高くなるγの方が優先的に成長するためと考察されている^{20,27,29-31)}。 一方、溶融境界近傍は、凝固時に最も抜熱が大きく、したがって液相中の温度勾配も大き い。加えて、母材がγ単相のためγの核生成障壁はない。また、溶接金属における凝固速 度は、熱源が移動しているため、鋳造などの場合とは逆に、溶融境界部が最も小さく、溶 接金属中央へ進むにつれて大きくなる。そこで、このような溶融境界部において、本実験 で実施したTIG溶接条件(150A-12V-10cm/min)で準安定γのセル状成長が可能かどう か、前述のKGTモデル¹⁴⁹⁾を用いてデンドライト成長理論の観点から検討を行った。な お、Table 5.5に準安定γの晶出が確認されたST3組成における計算に用いた係数を示す。 Fig.5.11(a)はデンドライト先端の成長速度(V)が1X10⁻⁴m/secの場合のδおよび γ そ れぞれのデンドライトの先端温度(Ttip)と液相中の温度勾配(G)との関係を、Fig.5. 11(b)は液相中の温度勾配(G)が1X10⁵K/mの場合のデンドライトの先端温度(T_{tip})と デンドライト先端の成長速度(V)との関係を示した計算結果である。ここで、本実験に おける溶接金属のデンドライト成長速度は定かではないが、溶接速度(1.67mm/sec)との対 比から、溶接金属中央では1X10⁻³m/sec前後と予想され、溶融境界近傍では1X10⁻⁴m/secの 成長速度とした¹⁴⁸⁾。Fig.5.11(a)では、温度勾配が大きい場合は平滑界面成長するが、 温度勾配が小さくなるにつれ平滑界面の安定性が崩れ、る凝固およびγ凝固ともにデンド ライト成長へ移行し、デンドライトの先端温度は急激に上がる。この場合、デンドライト 成長へ移行直後の温度勾配(約4X10⁵K/m)ではγの先端温度の方がδのそれに比べて高く、 γのデンドライト成長の方が安定である。また、さらに、温度勾配が小さくなるとδの先 端温度の方が高くなり、ほぼ一定の先端温度となって、るのデンドライト成長の方が安定 となることを示している。一方、Fig.5.11(b)では、成長速度が2X10⁻⁵m/sec前後で、平滑 成長からデンドライト成長へ移行し、成長速度が大きくなるにつれて、δ凝固およびγ凝 固ともに、デンドライトの先端温度は下がるが、成長速度が小さい場合はδの先端温度の 方が高く、δのデンドライト成長の方が安定であり、成長速度が大きい場合はγの先端温 度の方が高く、液相中の正の温度勾配下でγのデンドライト成長の方が安定となることを 示している。また、デンドライト凝固から平滑界面凝固への遷移(絶対安定限界)は、γ

- 101 -

Table 5.5	Parameter	values	for	ST3	used	for	the	K-G-T	model.
-----------	-----------	--------	-----	-----	------	-----	-----	-------	--------

	Parameter		Value	Ref.
T. liqu	uidus temperature(K)	(δ)	1725.14	
		(7)	1722.37	
m _L slop	pe of liquidus(K·wt% ⁻¹)	(8)	-6.5491	
		(γ)	-4.2996	
(eNi part	cition ratio of Ni	(liq/δ)	0.7698	
lecr part	tition ratio of Cr	(liq/γ)	0.8592	112
als di	mensionless interfacial energy	parameter(-)		-
α	L/γ (between liquid and γ)		0.86	114)
α	L/δ (between liquid and δ)		0.71	115)
∆Sr entr	opy of fusion (J·mol ⁻¹ ·K-1)	(8)	5.6316	
		(γ)	6.4726	
∆Hr enth	alpy of fusion (J·mol ⁻¹)	(8)	8908.97	
		(γ)	11216.27	
CP spec	ific heat of liquid(J·mol ⁻¹ ·K-1)	43.789	
DN1 diff	usivity of Ni in liquid(m ² ·s ⁻¹)			
Do	diffusion constant($m^2 \cdot s^{-1}$)		4.92X10 ⁻⁷	147)
Q	activation energy(J·mol ⁻¹)		6.77X10 ⁴	147)
Der diff	usivity of Cr in liquid($m^2 \cdot s^{-1}$)			
Do	diffusion constant($m^2 \cdot s^{-1}$)		2.67X10 ⁻⁷	147)
Q	activation energy $(J \cdot mol^{-1})$	1	6.69X10 ⁴	147)
s soun	d velocity in liquid(m·s ⁻¹)		2000	145)
ao inte	ratomic distance in liquid(m)	and the second second	1X10 ⁻⁹	144)
/m mola	r volume $(m^3 \cdot mol^{-1})$		7.71X10 ⁻⁶	,
Avog	adro's number (mol ⁻¹)		6.022136X10 ²³	





(b) Growth velocity and tip temperature $(G=1X10^5 K/m)$

の場合約0.1m/sec、δの場合約0.4m/secと評価された。

Fig.4.8で示したようなST3の溶融境界近傍におけるγの平滑界面成長は、Fig.5.10(a) で計算されたように、溶融境界近傍では凝固時の抜熱が大きく、液相中の温度勾配が大き いためであり、かつ、5.2.1節で述べたように、6の核生成とアのエピタキシャル成 長が競合し、より容易なγの平滑界面成長が優先したためと考えられる。また、溶融境界 から離れるにしたがい、液相中の温度勾配が小さくなるため、γの平滑界面成長からγの デンドライト成長へ移行する (Fig.4.8で示したように、準安定 γのセル状成長領域は溶 融境界から約100µm程度であるため、成長速度は溶融境界部とほとんど変化していないと 考えられる)。すなわち、Fig.5.11(a)に示したように、平滑成長からデンドライト成長 へ移行した直後の温度勾配では、デンドライト先端温度の高いγの方が安定となり、かつ、 この時のアのデンドライトは、付録5A.1に示すように、平滑界面成長したアからのエ ビタキシャル成長となるため、 γの核生成障壁はない。また、5.2.1節で考察したよ うにγの平滑界面先端の温度低下がδの核生成臨界過冷度より小さいため、δの核生成よ り優先して成長したと考えられる。なお、本実験における溶融境界近傍の温度勾配は定か ではないが、Fig.5.11(a)の結果は松田¹⁴⁸⁾の報告とほぼ対応している。さらに、溶融境 界から離れ、温度勾配が小さくなるとFig.5.11(a)より、δのデンドライト先端温度が高 成長速度も大きくなるが、成長速度が最も大きいと考えられる溶接金属中央でも約1X10-3 m/secと考えられるため、Fig.5.11(b)においても成長速度が1X10⁻³m/sec以下ではるのデ ンドライト先端温度の方が高く、δのデンドライト成長が安定となり、準安定γの成長は 困難となる。さらに、5.2.1節で考察したように、固液界面の液相温度の低下と液相 中のCr濃度の濃化によりδの核生成が容易になる。そのため、Fig.4.8で示すように、γ のセル状成長の前方ではFAモードが現れるものと考えられる。以上のことから、Fig.4. 8の組織変化はKGTモデルの結果より定性的に説明が可能であり、溶融境界近傍での準 安定γの晶出は、Fig.4.9で示したような液相中の溶質元素の揺らぎに加えて、液相中の 大きな温度勾配によってγのデンドライト先端温度の方が高く、かつ、γの核生成障壁が ないためと考えられる。

5.3 変態時におけるオーステナイト成長挙動に及ぼす結晶学的特徴の影響 4.4.3節において、 δ / γ 間にK-S関係が成立している場合、 γ の成長は針状と なってレーシーδを形成し、δおよびγの[100]方向に平行な関係のみが成立して、特定 な面平行関係がない場合は、γの成長は平滑的となってバミキュラーδが形成されること を示した。結晶間にK-S関係を有する場合はスパイク状あるいは板状に成長するとの報 告がある^{112,154-156)}。このことより、**る**の形態を決定する**ア**の成長挙動は**る**/ア間の整 合性に依存することが推察される。そこで、δ/γ変態時におけるγの成長挙動およびδ

 $/\gamma$ 界面の界面移動の違いに及ぼす δ / γ 間の整合性の影響について検討を行った。

バミキュラーδおよびレーシーδの形成におけるγの成長挙動と形態が類似しているも のとして、Fe-C系の初析フェライトで見られる粒界アロトリオモルフフェライトとサイド プレート (ウィッドマンステッテン) フェライトがある。特に、サイドプレート (ウィッ ドマンステッテン)フェライトの成長機構については、歪みの剪断エネルギーに起因する 説¹⁵⁷⁻⁵⁹⁾と界面反応に起因する説^{154、160-162)}がある。剪断エネルギー説によると、核 生成も考慮し、母相から新相へ変態する自由エネルギー変化が50J/mol以下であればサイ ドプレート型に成長するとしているが、これは初析フェライトの析出温度が低温であるた めに提案されたモデルであり、本研究の δ / γ 変態温度や第3章に示した元素分配の結果 を考慮するとγの成長は剪断エネルギー支配ではなく拡散支配によると考えられる。一方、 界面反応説では、反応をCの拡散律速とし、界面エネルギーに起因した表面張力(Capillar ity)とプレート先端の曲率との関係から成長速度を導いている。ところで、 y の成長には δ / γ間の整合性もしくは界面の安定性が大きく影響を及ぼしていると考えられため、本 研究においても、 γ の成長の違いを δ / γ 界面の安定性および γ 成長の安定性の観点から 考察を行うことにし、界面反応説に従うものとする。

まず、プレートの成長については、プレート先端は母相とは非整合界面、プレート側面 は母相とは部分整合界面から成っていると考えられており、これは、Fig.4.21で示した板 状γとレーシーδの界面が整合な晶癖面を有していることと一致する。また、プレート先 端の成長する速度は、プレート側面の移動により厚みの増す速度より大きいと考えられて おり、この時、先端の曲率Rが減少すると、拡散の点効果により成長速度Vは増加するが、 一方では、表面張力(Capillarity)が大きくなって、成長速度Vを減少させる方向に働く ようになる。したがって、先端曲率Rはこの両効果が折衷されて速度Vが最大となるよう な値になると言われている。そこで、Trivedi¹⁶⁰⁾は、先端形状を放物面柱と仮定し、界 面反応も取り入れて二次元の拡散方程式を次のように展開している。R。をCapillarityに より成長が停止する臨界半径、V。を界面反応による移動速度とすると、先端の成長速度 Vは次式を満たす。

 $\Omega_0 = (\pi P_c)^{1/2} \exp(P_c) \exp(P_c) \left[1 + \frac{1}{2}\right]$ $(V/V_c) \Omega_0 S_1 (P_c) + (R_c/R) \Omega_0 S_2 (P_c)] \cdots (5.27)$

ここで、Ω₀は過飽和度を表す定数で、Cmを界面での母相中の平衡濃度、Cpを界面での 析出物中の平衡濃度、Coを初期濃度とすると(いずれもモル分率)、

- 104 -

P。は溶質Peclet数で、母相中の溶質拡散係数をDとして、

$$P_{c} = \frac{VR}{2D}$$

第3項はCapillarityによる補正項を表している。 さらに、界面反応による移動速度V。は、

$$V_{c} = \mu_{0} (C_{m} - C_{0})$$

Capillarityにより成長が停止する臨界半径R。は、Capillarity係数をFとして、

$$R_{c} = \frac{C_{m}\Gamma}{C_{m}-C_{0}}$$

$$= \frac{1}{R_{G}T_{T}(C_{m}-C)}$$

Г

$$\frac{R_{c}}{R} = \frac{3}{32} \Omega *$$

$$* = \frac{\Omega_{0}}{1 - \frac{2}{\pi} \Omega_{0} - \frac{1}{2\pi}}$$

ところで、このモデルは基本的にはFe-C二元系を対象としているが、 γ 系ステンレス鋼 におけるδ中へのγの成長段階にはCrおよびNiの両方が同時に分配する。そこで、ここで は、近似的にγの成長はγからδへのCrの拡散によって起こると仮定して、Fe-Cr擬二元

·····(5.29)

となる。また、erfc(Z) \equiv 1 - erf(Z) でerf(Z) はガウスの誤差関数、 S₁(Z)、S₂(Z)はZの複雑な関数¹⁶⁰⁾である。ここで、(5.27)式の右辺の第1項は Ivantsovによって得られた等濃度界面における結果¹⁶³⁾、第2項は界面反応による補正項、

....(5.30)

....(5.31)

(g (

....(5.32)

となる。ただし、 μ_0 は界面kinetics係数、 σ は界面エネルギー、 V_m はモル体積、 R_0 は 気体定数、Trは変態温度である。ここで、変態時の固相/固相界面の原子の移動は極め て速いため¹⁶¹⁾、µ₀=∞と仮定すると、(5.27)式は次式で近似できる¹⁶¹⁾。

....(5.33)

 $\dots (5.34)$

 $-\Omega_0^2$

系で検討を行った。また、変態開始温度(δ solvus)は、凝固が完了した温度(液相が消 失した温度)とし、その温度でのδおよびγの組成を界面での平衡濃度(Cm、Cp)とし てThermo-Calc⁷¹⁾より求めた。Fig.5.12にST4組成における δ / γ 間の界面エネルギー (σ δ/γ)と界面先端の曲率(R)との関係の計算結果を示す。また、Table 5.6に計算に 用いた係数を示す。界面エネルギーが増加するにしたがい界面先端の曲率も増加している。 ここで、δ/γ間の界面エネルギーと結晶方位関係との関係を定量的に評価することは困 難であるが、5.2.1節で述べたように、σ_{6/2}は少なくとも0.3J/m²以上と考えられる。 また、Fig.5.10に示したように、 δ / γ 間にK-S関係が成立する場合に結晶間の格子歪 み、すなわち、界面エネルギーが最も小さくなる。したがって、δ/γ間にK-S関係が 成立する場合に界面先端の曲率は最も小さくなることが、Fig.5.12より定性的に説明され る。さらに、界面先端の曲率Rはプレートのスペーシングんと近似的に等しいことが報告 されており ($\lambda = R$) ¹⁶⁴⁾、例えば、Fig.4.4の組織観察によるレーシー δ のラス間隔 (約1 μ m)から、レーシーδが形成される場合のγ先端の曲率は1×10⁻⁶m程度と推察され る。この値は、Fig.5.12で δ / γ 間の界面エネルギー ($\sigma_{\delta/\gamma}$)が0.3J/m²程度の場合の曲 率Rとほぼ一致している。

以上のことから、 δ / γ 間にK-S関係が成立している場合は、 δ / γ 界面の先端曲率 が小さくなるため、γの成長は板状となり、その成長速度は溶質拡散とCapillarityの相 互作用に支配されると考えられる。また、4.4.3節で述べたように、γの成長により 新たなδ/γ界面が形成され、界面エネルギーは増加するが、この場合、δ/γ界面が非 整合なままでγが成長するよりも、δ/γ界面が整合界面となるように成長した方が全体 としての界面エネルギーの増加が抑えられると考えられるため、Fig.4.21に示したように、 γ プレートの側面が晶癖面となるように選択的に成長する。このことにより、レーシーδ が形成されると考えられる。一方、 δ / γ 間にK - S関係が成立しない場合は、 δ / γ 界 面の先端曲率が大きくなるとともに、非整合なδ/γ界面の増加を抑えるため、γの成長 は平滑的となり、その成長速度は溶質の拡散のみに支配される。このことにより、るの形

Table 5.6 Parameter values for ST4 used for the the calcularion of growth of austenite.

Pa	Value	Ref.	
Tr Ccr. 0 Ccr. 0 ^{6/7} Ccr. 7 ^{6/7} Dcr	δ solvus temperature(K) initial composition of Cr(mol fractition) concentration of Cr in $δ$ at $δ/γ$ boundary(mol fraction) concentration of Cr in $γ$ at $δ/γ$ boundary(mol fraction) diffusivity of Cr in $δ$ (m ² ·s ⁻¹) D ₀ diffusion constant(m ² ·s ⁻¹) Q activation energy(J·mol ⁻¹) molar volume (m ³ ·mol ⁻¹)	1717.52 0.20043 0.21531 0.17940 2.3X10 ⁻⁴ 2.39X10 ⁵ 7.71X10 ⁻⁶	126) 126)



of austenite for ST4 weld.

状はバミキュラーになると考えられる。なお、今回用いたモデルは、Fe-C系の初析フェラ イトの析出理論によるものであり、本研究のFe-Cr-Ni 三元系とは異なる。また、プレート の成長が真に界面反応によるものかの検証はいまだされていない1310。しかしながら、上 述したように、形態の異なるδの形成挙動については、δ/γ間の整合性の差によるγの 成長挙動により定性的な説明が可能であると考えられる。

5. 4 FA+AF混合モードに関する検討 4.3.3節では、FAモードで凝固する成分系の中でCr/Ni比の小さいものは、溶融 境界部だけではなく、溶接金属中央付近の定常凝固部においても、準安定γが晶出し、A FモードとFAモードが混在した組織となることを示した。そこで、溶融境界部以外での 晶出相の選択挙動について検討を行った。

5.4.1 凝固モードに及ぼす過冷度の影響 本実験における溶接金属のデンドライト成長速度は定かではないが、溶接速度(1.67mm /sec)との対比から、溶接金属中央付近のデンドライト成長速度は、1X10⁻³m/sec前後と

 $\sigma_{s/r}$ (J/m²)

Fig. 5.12 Relation between interfacial energy and tip radius

予想され、また、液相中の温度勾配も溶融境界部より小さい。したがって、Fig.5.11(b) のKGTモデルの計算結果では、この場合のデンドライト先端温度はγよりδの方が高く なり、δ凝固の方が安定である。すなわち、溶接金属中央付近では、準安定γが晶出して AFモードで凝固することは難しいと考えられる。

FAモードで凝固する成分系の中でも、凝固モードが混在した組織が観察されるのは、 Cr/Ni比の小さいものである。そこで、このような凝固モードが混在する機構に及ぼす成 分の影響について検討を行う。Fig.5.13にFeを70%一定としたCr-Ni擬二元系平衡計算状態 図⁷¹⁾を示す。ST3の組成は、状態図的にはFAモードであるが、AFモードで凝固する組 成に非常に近い。したがって、溶鋼中の流動などにより液相中の溶質元素に揺らぎが生じ、 状態図上で組成が左方向(低Cr方向)へ移行し、初晶γ凝固となる可能性があると考えら れる。





また、ST3組成では、δの液相線温度(1725.14K)とγの仮想液相線温度(1722.37K) との温度差は約3K弱と非常に小さい。さらに、Fig.5.14は、5.2.3節のKGTモデル による計算で液相中の温度勾配(G)が1X10⁵K/mの場合のデンドライト先端の過冷度(△ Ttotal)とデンドライト先端の成長速度(V)との関係を示した結果である。成長速度





が1X10⁻³m/sec前後の場合、δ凝固およびγ凝固ともに約5K前後の過冷度が得られる。し たがって、この場合、δ凝固しても凝固時の過冷により、容易にγの液相線温度に到達で きることが推察される。また、δおよびγそれぞれの固液界面エネルギーの差から、核生 成的にはδ生成の方が有利であるが^{48,119,120)}、γの成長は常にエピタキシャル成長で あるため、γの核生成障壁はない(5.4.2節で示す)。したがって、γが安定な温度 域まで過冷されると、 γ が初晶として晶出することは可能であると考えられる。また、Fi g.5.15は、同じくST3の溶融境界部であるが、平滑界面成長したγから初晶δが晶出して いるのが確認されるが、初晶るの晶出直後に再び初晶γでセル凝固しているのが観察され る。このことからも、初晶δで凝固しても、その時の過冷によって再度γが初晶で晶出し たものと考えられる。

以上のことから、ST3の溶接金属中央において、AFモードとFAモードが混在した形 態になるのは、液相中の溶質元素の揺らぎに加えて、γの液相線温度まで十分過冷が可能 であり、γの核生成障壁がないためであると考えられる。

5.4.2 凝固モードの遷移機構に関する検討 準安定γが晶出し、FAモードとAFモードの混在した凝固形態になる場合、Fig.5.15

Fig. 5.14 Effect of growth velocity on undercooling for ST3 welds. (G=1X10⁵K/m)

に示すように凝固モードの遷移が繰り返されることが観察される。特に、リップルが形成 された領域でしばしば観察される。そこで、このような凝固モードが遷移した場合のるお よびγの成長挙動について次に検討を行った。



Fig. 5.15 Transition from FA mode to AF mode of solidification near fusion boundary of ST3.

凝固モードが変化した時のδおよびγの形態をFig.5.16に示す。AFモードからFAモ ードへ遷移した場合(Fig.5.16(a))、AFモードのセル境界の延長上にFAモードで凝 固する初晶δが晶出しているように観察されるが、AFモードにおけるセル境界のδとF Aモードの初晶δとは連続していない。一方、FAモードからAFモードへ遷移した場合 (Fig.5.16(b))は、FAモードで初晶凝固したδの延長上にAFモードで凝固した共晶 δが存在し、両方のδは連続している。また、FΑモードにおけるセル境界のγとΑFモ ードの初晶γも連続している。Fig.5.17は、凝固モードが遷移した場合のδおよびγをE BSPで測定した結晶方位解析結果である。最初のFAモードで凝固した領域をFA1、 FA1から遷移したAFモードで凝固している領域をAF1、AF1から再度遷移したFA モードの凝固領域をFA2とすると、FA1のγ (No.1~No.3の測定点)、AF1のγ (No. 4~No.7の測定点)およびFA2のγ (No.8~No.10の測定点)のすべてのγは同一結晶方 位を有している。また、FA1の 6 (No.11~No.12の測定点) とAF1の 6 (No.13~No.14 の測定点)も同一結晶方位であり、γの[100],方向とδの[100]。方向はほぼ平行である。



(a) AF mode to FA mode

しかしながら、FA2のる (No.15~No.16の測定点) はAF1の るとは結晶方位が異なって おり、さらに、FA2のδとγの間には最密面平行関係((101)δ-FA2//(111)γ)が成立し、 特定な方向平行関係はない([1]1] 6-FA2//[101],の関係は、(101) 6-FA2//(111),をK-S 関係の最密面とした場合の最密平行方向とは一致しない)。この関係は、4.4.1節で 示した溶融境界部近傍でγ上に核生成した初晶δとγ間の結晶方位関係と同様である。

以上のことから、凝固モードがAFモードからFAモードへ遷移した場合(Fig.5.15(a)) は、γのセル中央からセル境界への成長はエピタキシャル成長であるが、δがセル境界か らセル中央へ成長する時はδが新たに核生成している。これは、δおよびγそれぞれの固 液界面エネルギーの差に起因し、γ上にはδが核生成しやすいためと考えられる。また、 凝固モードがFAモードからAFモードへ遷移した場合(Fig.5.16(b))は、δのセル中 央からセル境界への成長およびγのセル境界からセル中央への成長はともにエピタキシャ ル成長である。特に、AFモードにおける初晶γは、δ上に核生成しにくいため、FAモ ードにおけるセル境界のγを核として成長したものと考えられる。すなわち、γは常に凝 固モードが変化する前のγからエピタキシャル成長を続け、δはAFモードからFAモー ドへ遷移する場合にのみ核生成することが明らかとなった。このことは、Fukumotoら¹¹⁷ の実験結果とも一致している。また、γは常にエピタキシャル成長するため、FAモード で凝固する組成でもアの核生成障壁はない。したがって、前節で述べたように、アの液相 線温度まで過冷されると、γは容易に初晶として晶出が可能となり、AFモードとFAモ ードが混在した組織になると考えられる。また、リップル部でこのような凝固モードの遷





Fig. 5.17 EBSP analyses results on ferrite and austenite showing change in solidification mode in the ST3 weld metal.

5.5 結言

本章では、FAモードにおける形態の異なるるの形成機構を解明するために必要な組織 形成の支配要因を抽出し、それら要因に対して理論的な検討を加え、個々の挙動およびそ の機構についての考察を行った。以下に本章で得られた結果を要約する。 (1) 溶融境界部において γ のエビタキシャル成長が優先する挙動に対しては、 γ の核生 成障壁がないため、δが核生成するために必要な過冷度(ΔTN)とγが準安定相として 成長するために必要な過冷度(△T_G)の比較により定性的に説明できる。 (2) 溶融境界部において平滑成長した γ の前方で δ が核生成する機構に対しては、 γ の 平滑界面前方の液相温度がδの核生成温度より下がり、かつ、固液界面の液相中のCr濃度 が濃化することにより、るの相対的な安定性が増すとともに、界面エネルギー的にるの核 生成が容易となる。また、δのデンドライト先端温度がγの平滑界面先端温度より高くな るなどの検討結果より定性的に説明が可能である。 (3) 溶融境界部において核生成した δ と γ との間の結晶方位関係は、 δ / γ 間の格子歪 み(界面エネルギー)と核生成臨界過冷度の関係から、δが核生成する時の過冷度の程度 に依存しているものと推察される。 (4) Cr/Ni比の小さい成分系において溶融境界近傍で観察される準安定 γのセル状成長 に対しては、液相中の溶質元素の揺らぎに加えて、溶融境界近傍では、 γの核生成障壁が なく、かつ、液相中の温度勾配が大きいため、δよりγのデンドライト先端温度の方が高 くなって、γの成長が安定になるためと考えられる。 (5)変態時におけるγの板状成長および平滑成長挙動に対しては、δ/γ間の界面エネ ルギーと γ 先端の曲率との関係から、 δ / γ 間の整合性の差により定性的に説明が可能で ある。

 (6) Cr/Ni比の小さい成分系において溶接金属中央付近の定常凝固部で観察される準安 定γの晶出に対しては、液相中の溶質元素の揺らぎに加えて、通常の溶接条件でもγの液 相線温度まで十分過冷が可能であり、かつ、γの核生成障壁がないためと考えられる。
 (7) 凝固モードがFAモードからAFモードへ遷移した場合、δおよびγともにFAモ ードでのδおよびγからのエビタキシャル成長を続ける。一方、凝固モードがAFモード からFAモードへ遷移した場合、γはAFモードでのγからのエビタキシャル成長を続け るが、δは新たに核生成して晶出する。

付録5A.1 AFモードの溶融境界部における結晶学的特徴

Fig.5A.1は、AFモードで凝固する溶接金属の溶融境界部をEBSPで解析した結果で ある。一つの母材結晶粒に対して、母材の γ (No.1の測定点)、平滑界面成長部の γ (No. 2の測定点)およびはセル成長部の γ (No.3~No.4の測定点)はすべて同じ結晶方位であ り、母材の γ 粒からエピタキシャル成長しているのが確認される。また、No.5~No.6の測 定点は δ を示すが、 δ の[001] $_{\delta}$ 方向と γ の[$\overline{1}$ 00] $_{\gamma}$ 方向はほぼ平行である。







第6章 FAモードにおける&フェライトの形成機構と形態予測

6.1 緒言

前章までに、FAモードで凝固する γ 系ステンレス鋼の溶接金属ではバミキュラー δ と レーシー δ の二つの δ が確認され、これら形態の異なる二つの δ は同一溶接金属中に混在 していることを示した。また、これら二つの δ と γ マトリックスの間には、 δ の形態に対 応した二通りの結晶方位関係があり、形態の異なる δ の形成が、この δ / γ間の結晶方位 関係に依存していることを明らかにした。そこで本章では、この δ / γ間における結晶学 的特徴がいかなる条件によって成立するかについて検討し、FAモードにおける形態の異 なる二つの δ の形成機構に考察を加えるとともに、 γ 系ステンレス鋼溶接金属における δ の形態予測の可能性について検討を行った。

6.2 オーステナイトの生成形態に基づくδフェライト形成機構に関する仮説 定常凝固部においてδ/γ間に成立する二通りの結晶方位関係は、4.4.2節で述べたように凝固段階において既に決定しており、それがそのまま室温まで維持されることが判明した。すなわち、FAモードで凝固する溶接金属では、初晶δが先行凝固した後、デンドライト(セル)境界に第二相であるγが晶出した段階でδ/γ界面が形成され、この段階で二通りの結晶方位関係が成立するものと考えられる。一方、Brooksら¹¹は、レーシーδはδ単相で凝固した後の固相変態によって形成されると報告している。確かに、レーシーδとγとの間にはK-S関係が成立しており、この関係は、3.3.3節で述べたFモードで凝固する溶接金属のδ/γ間の結晶方位関係の成立要因として、複数のγ晶出もしくはδからγへの変態機構を仮定し、それぞれの可能性について検討を行った。まず、γの晶出機構に依存するとした仮説では、(仮説1)分離共晶反応、(仮説2)包 晶反応、の二つのγ晶出形態を仮定した場合について検討した。また、δ単相凝固後のδからγへの変態機構に依存するとした仮説では、(仮説3)拡散変態、(仮説4)マッシブ変態、の二つのγ析出機構を仮定した場合について検討を行った。

6.2.1 オーステナイトの晶出形態に依存する場合の仮説とその妥当性
(1)仮説1 分離共晶反応の場合
Fig.6.1は、3.4.1節で示したST5溶接金属を溶接中に液体スズ急冷して得られた凝固組織において、第二相であるγが晶出を開始した領域を拡大したものである。Fig.6.1
(a)では、初晶として先行凝固したるのデンドライト境界において、固液前面に曲率を持って張り出したγがセル状に晶出している。この形態は、初晶凝固相がデンドライト状に



先行凝固した後、その樹間で共晶的に凝固が追従する凝固形態¹⁶⁵⁾に類似している。この ことから、Fig.6.1(a)で観察されたγは共晶的に晶出したものと考えられる。しかしなが ら、この場合の共晶はラメラー共晶ではなく、液相/γ界面およびδ/γ界面形成による 界面エネルギーの増大を抑えるべく、γの生成は分離共晶的であり、Fig.6.1(a)に見られ

界面エネルギーの増大を抑えるべく、γの生成は分離共晶的であり、Fig.6.1(a)に見られ るようにバルク状になったと考えられる。そこで、このようにγの晶出形態が分離共晶的 になった場合に、δ/γ間にどのような結晶方位関係が成立するかについて考えてみる。

初晶δが先行凝固し、そのデンドライト境界にγが分離共晶として晶出する場合、分離 共晶によるγは、樹間のNi濃化に伴い、液相中で新たに核生成して晶出すると考えられる ため、共晶γと初晶δの間には特定な結晶方位関係は存在しないと予想される。しかしな がら、FAモードの溶接金属中におけるγの凝固は、4.4.1節および5.4.2節で 述べたように、母材および既に凝固したγからのエビタキシャル凝固であり、加えて、分 離共晶的に晶出したγも熱流方向に一致したγの[100]₇方向へ優先成長すると考えられる。 すなわち、初晶δが優先成長方向に先行凝固した後でも、その樹間における分離共晶γの 凝固は初晶δから結晶学的な拘束を受けず、γ本来の優先成長方向である[100],方向へ成 長すると考えられる。このことから、初晶δと分離共晶γの間には、δの[100]。方向とγ の[100],方向が熱源方向に一致し、両者の[100]方向にはほぼ平行な関係が成立するが、 δとγとの間には特定な面平行関係は存在しないと考えられる。この関係は、4.4.2 節 (Fig.4.16)で得られたバミキュラーδとγとの結晶方位関係と一致する。 したがって、この仮説では、バミキュラーδはγが分離共晶で晶出した場合に形成され るものと考える。

(2) 仮説2 包晶反応の場合

Fig.6.1(b)では、初晶として先行凝固したδと液相との界面からγが晶出しているよう に観察され、デンドライト境界の中央では液相が残っているのが認められる。このことか ら、形態的にはFig.6.1(b)で示されたγは、初晶δと液相から包晶反応で晶出したものと 推察される¹⁶⁶⁾。そこで、このようにγの晶出形態が包晶的になった場合に、δ/γ間に どのような結晶方位関係が成立するかについて考えてみる。

γが包晶反応で晶出する場合、γは初晶δと接触して核生成する必要がある。しかしな がら、γ/液相間の固液界面エネルギーは、δ/液相間の固液界面エネルギーより大きい ^{114、115)}ため、δの上にγは核生成しにくい。したがって、γの核生成にはδ/γ間の界 面エネルギーの増加をできるたけ小さくするような結晶方位関係が二つの相間で選択され ると予想され、5.2.1節で述べたように、δ/γ間にK-S関係が成立する可能性が 大きい。逆に、凝固時のδとγ間にK-S関係が成立していれば、γの晶出において、γ の核生成が初晶δ上で必要であったことを示唆していると考えられる。また、同一結晶方 位を有する隣接した初晶δのデンドライトからそれぞれ包晶反応で晶出したγは凝固最終 段階で合体するが、この場合、二つの包晶γが異なった結晶方位を有していれば、デンド ライト境界のγ中で粒界あるいは亜粒界が形成されるはずである。しかしながら、通常観 察されるデンドライト境界のγ中でそのような粒界の存在は確認されていないことから、 隣接したるのデンドライトから包晶反応で晶出したγは同一結晶方位を持っていると考え られる。このことは、初晶δと包晶γの間に特定な結晶方位関係が存在することを示唆し ている。

以上のことから、包晶 γ と初晶 δ との間にはK-S関係が成立していると考えても妥当 と思われる。ところで、包晶反応は、液相 $/\delta/\gamma$ の三相が接する点で起こる反応である ため、 δ/γ 間の結晶方位関係は、この段階で決定し、その後の γ が液相中および δ 中へ 成長する段階では結晶方位関係はもはや変化しないと予想される。したがって、包晶凝固 では、まず γ の核生成によって初晶 δ との間にK-S関係が最初に成立すると考えられる が、その後の γ の液相中への成長は、熱流方向に一致した γ の優先成長方向である[100] γ

-117 -

方向になると予想される。一方、初晶るも優先成長方向である[100]。方向へ凝固するため、 $\delta o [100]_{\circ}方向と \gamma o [100]_{\prime}方向はともに熱流方向に対し平行になると考えられる。しか$ $しながら、<math>\delta / \gamma$ 間にK-S関係が成立した場合、 $\delta o [100]_{\circ} 方向と \gamma o [100]_{\prime}方向との$ 間に平行関係([100]_{\circ}//[100]_{\prime})は結晶学的に同時に成立しない。したがって、 γo の優先 成長方向である[100]_{\cdot}方向は熱流方向に近づこうとするが、完全には一致せず、 $\delta o [100]_{\circ}$ 方向とは平行に近い関係が成立するものの、分離共晶凝固の場合の[100]_{\circ}//[100]_{\prime}の関係 より若干ずれた関係が成立するものと考えられる。

この可能性を検証するため、 δ および γ それぞれの<100>方向の中の一つの<100>方向が 平行である場合を仮定し、 δ あるいは γ の一方をその<100>方向を軸として回転させた場 合に、 δ の{110} $_{\delta}$ 面と γ の{111} $_{\gamma}$ 面のなす角度および δ の<111> $_{\delta}$ 方向と γ の<110>,方向の なす角度の変化を計算した結果をFig.6.2に示す。 δ あるいは γ の一方を<100>方向を軸に 45°回転させると、{110} $_{\delta}$ 面と{111} $_{\gamma}$ 面のなす角度および<111> $_{\delta}$ 方向と<110>,方向のなす 角度が約10°となる結晶方位関係、すなわち、K-S関係から約10°ずれた結晶方位関係と なる δ と γ が存在する。このことは、初晶 δ とK-S関係を満足しつつ、かつ、 γ の[100] $_{\gamma}$ 方向が初晶 δ の[100] $_{\delta}$ 方向と平行に近い関係(約10°程度平行関係からずれている)にな るように γ が晶出する可能性があることを示唆しており、 γ が包晶反応で晶出した場合に、 この関係が満たされるものと考えられる。







この考察は、4.4.2節 (Fig.4.17)で得られたレーシーるとγとの結晶方位関係の 結果を説明しうるものであり、この根拠に基づき、この仮説では、レーシーるはγが包晶 反応で晶出した場合に形成されるものと考える。

(3) 仮説の妥当性の検討

 δの形態が、バミキュラーもしくはレーシーに決定される機構について、以上で述べた 仮説が妥当か否かについて考察を加える。
 前述の考察を基に推測したるの形成機構の模式図をFig.6.3に示す。γが分離共晶的に 晶出した場合は、初晶δの[100]。方向とγの[100]、方向が熱源方向に対してほぼ平行な関 係が成立するだけで、特定の面平行関係はない。したがって、δ/γ間の整合性が悪いた め、5.3項で述べたような機構でγはδ中へバルク状に平滑成長し、最終的なるの形態 はバミキュラーとなる。一方、γが包晶的に晶出した場合は、初晶δとγ間にはK-S関 係が成立し、かつ、初晶δおよびγの[100]方向は熱源方向に対してほぼ平行に近くなる。 したがって、δ/γ間の整合性は良好となり、同じく5.3項で述べたような機構でγは δ中へ板状に成長し、最終的なるの形態はレーシーになると考えられる。

ところで、 γ 系ステンレス鋼の凝固においては、Cr含有量が増すと包晶反応が共晶反応 へ遷移すると言われている¹⁶⁷⁻¹⁷⁴⁾。その遷移点の組成は、多くのFe-Cr-Ni 三元系状態図 の検討^{168,170-174)}にもかかわらず必ずしも明確ではないが、一般的には、Fig.6.4¹⁶⁸⁾ に一例を示したように、Cr:14.6~15.0wt%、Ni:9.5~10.0wt%付近とされている。この場 合、本実験に供した材料はすべて共晶凝固する成分系となり、包晶凝固は起こり得ない。 ところが、上述の仮説では、同一組成の溶接金属において共晶反応と包晶反応が混在して いることになる。また、4.3.2節 (Fig.4.7)で示したように、バミキュラーるとレ ーシーるの生成には元素分配に差は認められず、包晶反応が起こるような溶質元素の揺ら ぎは確認されていない。さらに、同一溶接金属中の隣接する結晶粒単位で、共晶反応と包 晶反応が同時に起こりえるとは考えにくい^{175,176)}。また、同一組成中において、いかな る条件で共晶/包晶の晶出形態が変化しうるかについての明確な説明は熱力学的には不可 能である。

これらのことから、形態の異なるδの形成機構を、γの晶出形態の違いから説明するに は矛盾点が多く、上述の仮説には無理があると思われる。そこで次に、Brooksら¹¹⁾が報 告しているように、レーシーδの形成機構がδ単相凝固後の固相変態に依存すると仮定し た場合について検討を行った。



Fig. 6.3 Schematics of the formation mechanism of different ferrite morphologies.

Fe latte 10 5 0

6.2.2 固相変態を原因とする仮説とその妥当性 (1) 仮説3 拡散変態の場合 仮説3、仮説4では、δ単相で凝固が完了した後、δからγへの固相変態によりδの形 態が決定されることを前提とする。ここでは、第3章で用いたδ単相で凝固する組成の材 料 (ST6)を対象に、これらの仮説を説明する。まず、レーシーδの形成が拡散変態によ り生じたと仮定した場合を考える。 Fig.6.5は、ST6を石英セル中で溶融後、室温まで徐冷し、δ単相で凝固後に拡散変態に よってγを析出・成長させた場合の組織である。この場合、δ粒界から粒界γが析出・成 長するとともに、δ粒内全体がアシキュラー状のδ+γ組織となっている。したがって、 4.3.2節 (Fig.4.4(b)(d)) に示したような凝固セルの中央で独立したレーシーδが γに囲まれて形成されるには、この仮説では、固相中の個々のセル境界においてγが析出 するものと考える。

(2) 仮説4 マッシブ変態の場合 初晶δで凝固する溶接金属では、冷却速度が大きい場合に、マッシブ変態によってδか らγが析出・成長することが報告されている^{12,27,28)}。そこで、この仮説では、レーシ -δの形成がマッシブ変態により生じるものと考える。.



Fig. 6.4 Liquidus and solidus projection of Fe-Cr-Ni ternary system with the location of the peritectic/eutectic transition point.





マッシブ変態は、母相と新相の自由エネルギーが等しくなるT。温度以下の二相領域で 起こる¹⁷⁷¹ため、ST6の材料を石英セル中にて1823Kで溶融後、ST6のT。温度(1607K)以 下である1573Kまで100K/secで急冷し、5sec保持した後、室温までHeガスにて急冷した場 合の組織をFig.6.6に示す。Fig.6.6は、これまで観察されたレーシーるの形態と類似して いる。これらの相をEBSPで同定した結果、帯状のネットワークはるであり、マトリッ クスはアであることが確認された。Fig.3.1に示す状態図から考えて、この組織は帯状の るを残して、るマリックスの一部がアにマッシブ変態したものと考えられる。さらに、こ れらの帯状のるのネットワークは、凝固時のデンドライト形状に類似している。また、そ れらの間隔も約30~40μmと溶接凝固時のデンドライト形状に類似している。また、そ れらの間隔も約30~40μmと溶接凝固時のデンドライトの一次アームスペーシングとほぼ 同じある。この場合のCrとNiの分配をFig.6.7に示す。負の相関関係を持ったCrとNiの元 素分配が観測され、Niの濃化領域とアと同定された領域は対応している。さらに、この分 配傾向は、3.4.1節で示したFモードで凝固した場合の凝固偏析と対応している。こ れらのことから、Fig.6.6の組織は、凝固偏析によるデンドライト境界でのNiの濃化によ り、1573Kまでの急冷段階でデンドライト境界のみが局部的にアへマッシブ変態したもの



20μm Fig. 6.6 Microstructures of the ST6 melted metal after cooling to 1573K at 100K/sec and holding at 1573K for 5sec and cooling to room temperature by He gas quenching.

と考えられる¹⁷⁷⁾。また、この時のるとマッシブ変態で生成したγの間にはK−S関係が 成立していることも確認されている¹⁷⁷⁾。 以上のように、δ単相で凝固後、T₀温度以下まで急冷した場合に起こる凝固偏析に起 因した局部的なマッシブ変態による組織は、形態およびその結晶学的特徴においてレーシ ーδとよく一致していることから、この仮説では、レーシーδはマッシブ変態によって形 成されたと考える。

(3) 仮説の妥当性の検討

 るの形態が、凝固後のδからγへの固相変態の様式により決定されることを仮定して、
 前述の二つの仮説の妥当性について考察を加える。
 まず、拡散変態でδからγが析出した場合、Fig.6.5に示すように、δ粒内全体がアシ
 キュラー状のδ+γ組織となり、FAモードで見られるレーシーδもしくはバミキュラー



Fig. 6.7 Concentration profiles of Cr and Ni in the ST6 melted specimen after cooling to 1573K at 100K/sec and holding at 1573K for 5sec and cooling to room temperature by He gas quenching.

δは確認されない。また、仮説3では、レーシーδが形成されるには、固相中の個々のセ ル境界においてアの析出が必要であるが、そのようなア析出の痕跡は本研究では確認され ていない。さらに、レーシーδとγ間で確認されたΚ-S関係を満足しつつ、かつ、お互 いの[100]方向が平行に近いという関係は固相変態で析出したγとδ間では考えにくい。 このことは、3.3.3節で示したFモードのウィッドマンステッテンγとδ間ではK-S関係を満足するものの、お互いの[100]方向に特定な関係が存在しないことからも裏付 けられる。したがって、レーシーδの形成は、δ単相凝固後の拡散変態によるγの析出・ 成長に因らないと結論付けられる。

次に、マッシブ変態によるレーシーδ形成の妥当性を考える。本研究で採用した溶接条

件では、Fig.3.2およびFig.4.22で示したように、高温のTo温度(1607K)近傍での冷却 速度は100K/sec以上となるため、溶接金属中でもマッシブ変態が起こっている可能性が考 えられる。しかしながら、Fig.6.8は3.3.1節に示したST6の溶接のまま組織であるが、 粗大なδ粒の粒界で粒界γが観察され、δ粒内ではアシキュラー状のδとγの混合組織と なり、レーシーるは観察されない。



一方、ST6を石英セル中で溶融(1823K)した後、T₀温度直下である1573Kまで100K/sec で急冷した後、室温まで10K/secで徐冷した場合の組織をFig6.9に示す。室温まで徐冷し たものは、δ粒内の全域がアシキュラー組織を呈しており(Fig.6.9(a))、Fig.6.5およ びFig.6.8とほぼ同じ組織が観察される。また、Fig.6.9(b)はFig.6.9(a)を拡大したもの であるが、γ中には多数の双晶が観察される。マッシブ相は転位密度が高く、多くの双晶 が存在する³⁴⁾との報告があることから、この場合の γ がマッシブ変態で生成されたこと を示唆している。すなわち、Fig.6.6でも確認されたように、溶融段階から1573Kまで直接 急冷した時点では既にマッシブ変態を起こしているが、δからγへマッシブ変態が起こっ ても、その後の冷却速度が小さい場合は、マッシブ変態で生成したγが再度δへ変態して ¹⁷⁸⁾、マッシブ変態の痕跡をほとんど残さず、Fig.6.5で示したマッシブ変態に因らない 組織と同じく、アシキュラー組織を形成するものと思われる。 このように、通常のTIG溶接条件でもマッシブ変態は起こるが、その後の冷却過程で の固相変態でアシキュラー組織となる。したがって、レーシーるの形成機構にマッシブ変 態は関係なく、長範囲拡散変態(マッシブ変態も短範囲の拡散変態であるため、6.2. 2(1)で示した通常の拡散変態を長範囲拡散変態として区別する)も含めて、Brooksら ¹¹⁾が指摘したような、レーシーδがδ単相で凝固した後のγの析出によって形成される ことはありえないと結論付けられる。

Fig. 6.8 Typical microstructures in the ST6 weld metal.

- 125 -



Fig. 6.9 Microstructures of the ST6 melted metal after cooling to 1573K at 100K/sec and then cooling to room temperature at 10K/sec. (a) Low magnification (b) High magnification

以上のことから、形態の異なるδの形成機構は、γの晶出機構の差異(仮説1、2)も しくはδからγへの固相変態の差異(仮説3、4)により説明できないことが明らかであ 3.

6.3 δフェライトの晶出形態に基づくδフェライト形成機構の検討

前項では、FAモードのδの形態の違いに対して、第二相として生成されるγの生成機 構に依存するものとして、γの晶出もしくはδからγへの変態機構を仮定して仮説を立て、 その妥当性について検討した。しかしながら、いずれの場合の仮説に因ってもδ形態の差 異を説明し得ないことが判明した。

一方、FAモードで凝固する溶接金属においては、4.4.1節および5.2.1節で 述べたように、*δ*/γの異相界面が最初に形成されるのは、溶融境界部においてHAZか ら平滑界面成長したγ上にδが晶出した時点である。したがって、この段階でδ/γ間の 結晶学的特徴が決定されると考える方が妥当と思われる。そこで本項では、δの形成機構 を明確にするため、初晶凝固するるの晶出挙動について検討を行った。

間の結晶学的特徴の関係

溶融境界部近傍で母材γ粒から平滑界面成長したγ上に晶出するδはすべて、γとはそ Fig.6.10は、FAモードで凝固するST4溶接金属の溶融境界部において、バミキュラー

れぞれ異なる最密平行面でK-S関係もしくはK-S関係に近い関係(最密面のみの平行 関係を持ち、特定な方向平行関係は持たない)が成立し、平滑界面成長したγを下地とし てδがランダムに核生成していることを4.4.1節および5.2.2節で示した。とこ ろが、この場合、定常凝固部のバミキュラーるとアおよびレーシーるとア間で確認されて いるそれぞれの[100]方向が平行もしくは平行に近いという関係は認められなかった。そ こで、この溶融境界部でのδの晶出とδ/γ間の結晶方位関係について再度検討を行った。 δとレーシーδが混在した部位をEBSPで解析した結果である。測定点No.1およびNo.7, 8は二つの異なる母材 y 粒 (y1、y2)、No.2~No.6およびNo.9~No.10はそれぞれ y1お よび γ 2の母材 γ 粒から成長した溶接金属中の γ 、No.11~No.13はレーシーる(δ 1)、No. 14はバミキュラー δ (δ 2)を示す。No.2~No.6の γ はNo.1の母材 γ (γ 1)と、また、No. 9~No.10の y もNo.7.8の母材 y (y 2) と同一結晶方位を有し、いずれの溶接金属中の y もそれぞれの母材γ(γ1、γ2)よりエビタキシャル成長しているのが確認される。した がって、写真では観察されないが、溶接金属中には破線で示したようなγの結晶粒界が存 在する。

そこで、まず、レーシーδ (δ1) とγ1との結晶方位関係について検討を行った。レー シー δ の[100] δ 1方向と γ 1の[100] γ 1方向とはほぼ平行に近い関係があり、写真の上方向、 すなわち、レーシーδの成長方向とほぼ一致している。また、レーシーδとγ1の間には K-S関係((110)61//(111)y1、[Ī11]61//[Ī01]y1)がほぼ成立している。これらの関係 は、3.3.3節および4.4.2節で報告している定常凝固部でのレーシーると γとの 結晶方位関係に一致している。一方、バミキュラー δ (δ 2)と γ 2との結晶方位関係につ いては、最密面平行関係のみを満足し((101)62//(111)72)、それに対応した最密方向の 平行関係はない。また、それぞれの<100>方向にも平行関係はなく、凝固成長方向と思わ れる写真上方向とも一致していない。この関係は、4.4.1節で示した溶融境界部近傍 でのδ/γ間の結晶方位関係と同様であるが、3.3.3節および4.4.2節で示した 定常凝固部でのバミキュラーδとγ間の結晶方位関係とは異なっている。

次に、溶融境界部において一つのγ粒からレーシーδとバミキュラーδが同時に生成し た部位のEBSP解析結果をFig.6.11に示す。測定点No.1~No.3は母材のγであり、同一 結晶方位を有した一つの γ 粒である。また、No.4~No.8は溶接金属中の γ であり、No.1~ No.3の母材 γと同じ結晶方位を持ち、No.1~No.3の母材 γからエピタキシャル成長した一 つの γ 結晶粒であることが確認される。No.9~No.10はレーシーる(δ 1)、No.11~No.12 はバミキュラーδ (δ2) であり、いずれもNo.4~No.8で示した同一結晶方位を有する一

6.3.1 溶融境界部におけるδフェライトの形態とδフェライト/オーステナイト

- 127 -





Continued Fig. 6.10





つの γ 粒内で生成している。さらに、レーシーる (δ 1) は γ とは K - S 関係 (($\overline{101}$) $_{61}$ // ($\overline{111}$) $_{\gamma}$ 、[111] $_{61}$ //[110] $_{\gamma}$) を満足し、かつ、 δ 1の[100] $_{61}$ 方向は γ の[100] $_{\gamma}$ 方向とほぼ 平行であり、溶接熱源方向ともほぼ一致している。この関係は、Fig.6.10で示したレーシ ー δ と γ 間の結晶方位関係と同じである。一方、バミキュラー δ (δ 2) は γ とは最密面 平行関係のみが成立し (($\overline{101}$) $_{62}$ //($\overline{111}$) $_{\gamma}$)、特定な方向平行関係はない。また、 δ 2の <100> $_{62}$ 方向のいずれもが γ の<100> $_{\gamma}$ 方向と平行関係から大きくずれており、これらの関 係もFig.6.10で示したバミキュラー δ と γ 間の結晶方位関係と同じである。すなわち、こ の場合のバミキュラー δ も γ とは、お互いの[100]方向が凝固成長方向に対して平行であ り、かつ、特定な面平行関係を持たないという4.4.2節の定常凝固部で得られたバミ キュラー δ と γ 間の結晶方位関係は見られない。また、この場合のバミキュラー δ は、溶 接熱源方向、すなわち、写真の上方向に伸びているが、その成長は途中で止まり、新たな δ の核生成、例えば、No.9~No.10で示したレーシー δ の核生成が起こっているのが観察 される。これは、バミキュラー δ の[100] $_{62}$ 方向が溶接熱源方向(写真の上方向)とは一 致していないためと思われる。

そこで、溶融境界部におけるバミキュラーδとγとの結晶方位関係をさらに検討するた め、一つのγ粒から成長方向が異なるバミキュラーδが生成した場合のEBSP解析結果 をFig.6.12に示す。測定点No.1~No.3は母材のγであり、No.4~No.11は溶接金属中のγ であるが、すべて同一結晶方位を有しており、溶接金属中のγが母材γからのエピタキシ ャル成長で生成された一つの γ 結晶粒であることが確認される。一方、No.12~No.19はバ ミキュラーδであり、いずれもNo.4~No.11の同一結晶方位を有する一つのγ粒内で生成 している。しかしながら、その成長方向は異なり、No.12~No.17の δ (δ 1)は写真の上 方向に長く成長しているが、No.18~No.19のδ (δ2)の成長方向は写真の上方向からは 傾き、その成長も短い。また、この場合、写真上方向に長く成長したNo.12~No.17のδ (δ1)の[100]δ1方向は写真の上方向とほぼ一致しているが、成長が短いNo.18~No.19の δ (δ 2) の[100] δ_2 方向は写真の上方向からはずれている。さらに、この二つのバミキュ ラーδ (δ1、δ2)は、それぞれ異なる結晶方位を有するが、共に、γとは最密面平行関 係のみを持ち((011)δ1//(111)x、(101)δ2//(111)x)、特定な方向平行関係は持たない。 また、これらδの[100]。方向はγの[100],方向と平行関係から大きくずれ、この関係は、 Fig.6.10およびFig.6.11で示したバミキュラーδとγ間の結晶方位関係と全く同じである。 以上のことから、FAモードで凝固する溶融境界部において初晶るが晶出した時点では、 初晶δのすべてがγとK-S関係もしくは最密面平行関係を満足しているという4.4. 1節および5.2.2節で示した事象が再度確認された。そして、この初晶δがγとK-S関係を満たし、かつ、δの[100]。方向とγの[100],方向とが凝固成長方向に対してほぼ 平行に近い関係がある場合は、δはレーシーとなるが、初晶δとγ間に最密面平行関係の みが成立し、δおよびγそれぞれの<100>方向に平行関係がない場合は、δはバミキュラ





ーになる。また、この時のバミキュラーδの[100]。方向が溶接熱源方向とほぼ一致している場合は、長く成長を続けるが、一致していない場合は、δの成長は途中で止まり、新たなδの核生成が起こることが判明した。

6.3.2 δフェライトの形態 との関係

前節の結果から、溶融境界部近傍におけるるの形態は、 δ / γ 間の結晶方位関係、すな わち、K-S関係が成立しているか、それとも最密面平行関係のみが成立しているかで決 まっていると考えられる。一方、溶融境界部近傍でのバミキュラーるの場合、 δ の[100]。 方向と γ の[100],方向との間に平行関係はなく、レーシー δ の場合は、 δ の[100]。方向と γ の[100],方向とが熱流方向に対して平行に近い関係が常に成立していることが判明した。 ところで、これら初晶 δ は γ とK-S関係もしくは最密面平行関係を満たして晶出するた め、その[100]。方向は δ 核生成時に決定される。一方、 γ の凝固は母材 γ からのエビタキ シャル成長のため、その[100],方向は母材 γ の結晶方位で決定される。そこで本節では、 このような δ および γ の優先成長方向が δ の形態に影響があるか否かについて検討を行っ た。

前節で示したように、溶融境界部近傍のバミキュラーδとγ間には、お互いの[100]方 向間に平行関係はなく、3.3.3節および4.4.2節で示した定常凝固部におけるる の[100]。方向とγの[100]、方向に平行関係があり、それぞれの凝固成長方向と一致すると いう関係は確認されなかった。すなわち、バミキュラーδとγ間には二通りの結晶方位関 係が存在していることになるが、おそらく、FAモードの溶接金属では、るの核生成の必 要性から考えて、バミキュラーδとγ間には最密面平行関係が存在することが本来の結晶 方位関係であるように思われる。

そこで、通常、定常凝固部のバミキュラーるで観察されるるとアの[100]方向が平行と なるような結晶学的特徴は如何に形成されたかについて検討を行った。Fig.6.13は、バミ キュラーるが写真上方向に成長している箇所のEBSP解析結果であるが、測定点No.1~ No.4のるは、すべて同一結晶方位を有し、その[100]。方向は写真上方向、すなわち、溶接 熱源方向とほぼ一致している。一方、測定点No.5~No.13はアであるが、二通りの結晶方 位を持つア(ア1:No.5~No.9、ア2:No.10~No.13)が認められ、写真では確認されないが、 溶接金属中には破線で示したようなアの粒界が存在する。この場合、るとア1の間には最 密面平行関係((0ī1)。//(īī1),1)が存在するが、お互いの[100]方向に平行関係は見られ ない。一方、るとア2の間には特定な面平行関係は存在しないが、ア2の[100],2方向は写 真の上方向、すなわち、熱源方向に近づき、るの[100]。方向と平行関係に近くなっている。 この結晶方位関係は、4.4.2節で示した定常凝固部におけるバミキュラーるとア間の 結晶方位関係に近いものである。

6.3.2 δフェライトの形態とδフェライトおよびオーステナイトの優先成長方向


これらの結果よりバミキュラーるとアとの間の結晶方位関係は次のように考えられる。 γとランダムな最密面平行関係のバリアントをもって核生成したδは、δの優先成長方向 である[100]。方向が熱源方向と一致することは少なく、ほとんどの場合、δの成長は早期 に停止する。その結果、溶融境界部近傍のバミキュラーδは断片的となるが、δの[100]。 方向と熱源方向が一致する場合は、Fig.6.12のδ1のように長く成長する。また、δの成 長が止まっても、次々と新しいδが核生成し、その中でδの[100]。方向が熱源方向に一致 したものだけが成長を続ける。一方、これまでの解析結果より、γの成長は常にエピタキ シャル成長であり、初晶凝固したδから結晶学的な拘束を受けない。したがって、γもま た単独で成長を続け、γの柱状晶もその[100],方向が熱源方向に一致したものだけが選択 成長する。このことにより、最終的には、δの[100]。方向とγの[100],方向が熱源方向に 対して平行となり、δ/γ間に特定な面平行関係が存在しなくなると考えられる。すなわ ち、通常、定常凝固部のバミキュラー δ で観察される δ / γ 間の結晶方位関係は、 δ およ びγがそれぞれの選択成長を経た後の関係であると推察される。 一方、レーシー δ の場合、 δ の[100] δ 方向と γ の[100] γ 方向とが熱流方向に対して常に 平行に近い関係が成立している。Fig.6.10において、レーシー δ が生成した γ (γ 1)の [100] パ方向は、溶接熱源方向(写真の上方向)と最初からほぼ一致しており、そのアか らK-S関係を満たして核生成したδの[100]。1方向も熱源方向に向かってほぼ一致して いる。また、レーシー δ が形成されているFig.6.11においても、 γ の[100],方向は、写真 の上方向とは若干ずれているものの、その凝固成長方向は溶接熱源方向とほぼ一致してお り、Fig.6.10で示したγ1とレーシーδ間の関係と同様の方位関係を有している。これら のことから、レーシーδが形成される場合は、γの優先成長方向である[100],方向が最初 から溶接熱源方向に一致していることが、一つの条件のように考えられる。このことは、 5.2.2節で示した熱流方向とγの優先成長方向が一致する場合は、γの平滑界面前方 の液相温度の低下が小さく、大きな核生成臨界過冷度を必要とするるの核生成が困難とな るため、 δ / γ 間にはK - S関係が成立しやすくなるという考察と合致している。したが って、δが核生成した段階では既に、定常凝固部のレーシーδとγ間で見られる結晶方位 関係、すなわち、K-S関係およびお互いの[100]方向が凝固成長方向に対し平行関係に 近い関係を満たしており、その関係を保ったままで成長すると思われる。

ところで、 δ / γ 間にK-S関係が成立した場合、 δ および γ の<100>方向が平行となる関係は結晶学的に同時に成立しないが、Fig.6.2に示したように、 δ が γ とK-S関係を満足しつつ、かつ、 δ の[100] $_{\delta}$ 方向が γ の[100] $_{\gamma}$ 方向と平行に近い関係(平行関係から約10°ずれた関係)になるように δ が γ 上で核生成して晶出ことは可能である。さらに、このような結晶方位関係は、24通りのK-Sバリアントの中で8通りあり、1/3の確率で起こり得る。したがって、母材 γ の[100] $_{\gamma}$ 方向が溶接熱源方向に近い場合には、 δ の[100] $_{\delta}$ 方向が熱源方向にほぼ一致するように、1/3の確率で δ はK-S関係を満たして核生成で

-135-

きることが示唆される。

一方、δ/γ間にK-S関係が成立しておれば、4.4.3節および5.3項で述べた ようにδはレーシーになると考えられることから、上述のようにδとγの[100]方向が平 行関係に近くなる必要性はないと思われる。すなわち、γの[100],方向が熱源方向に一致 した場合に、残りの2/3の確率でK-S関係を満たし、その[100]。方向が熱源方向に一致 しないようにして核生成するδ、および、γの[100],方向が熱源方向と一致していない場 合に、そのγとK-S関係を満たして核生成するδはすべてレーシーになるはずである。 しかしながら、本研究では、そのようなレーシーるはほとんど確認されていない。その原 因としては、δの[100]。方向が熱源方向に一致していない場合は、その成長が早期に停止 するためであり、また、γの[100],方向が熱源方向と一致していない場合は、5.2.2 節で述べたように、γの凝固遅れが起こり、γの平滑界面前方の液相温度の低下が大きく なるため、大きな核生成臨界過冷度を必要とするδでも核生成が可能となり、γと最密面 平行関係のみを有するδの核生成頻度が大きくなるためであると考えられる。また、この 場合、γとK-S関係を満たし、かつ、[100]。方向が熱源方向にほぼ一致するように核生 成したδはそのまま成長するが、γの方でも選択成長が起こり、[100],方向が熱源方向に 一致していないγより、[100],方向が熱源方向に近いγの方が優先成長する。このように 優先成長したγと成長を続けるδの間にはもはやK-S関係は成立しなくなり、δはバミ キュラーに変化するものと考えられる。したがって、連続したレーシーδの形成には、γ の[100],方向がまず溶接熱源方向とほぼ一致し、そのγからК-S関係を満たして核生成 したδの[100]δ方向も熱源方向に向かってほぼ一致していることが必要であり、この結晶 方位関係を維持したまま成長すると考えられる。

6.4 δフェライトの形成機構に関する考察

前項までの結果に基づき、FAモードで凝固するγ系ステンレス鋼溶接金属における形 態の異なるδの形成機構を以下に考察する。また、Fig.6.14は、それぞれのδの形成過程 を模式的に示したものである。

6.4.1 バミキュラーδフェライトの形成機構

母材γから平滑的にγがエピタキシャル成長した後で初晶δが新たに核生成して晶出す る場合、初晶δとその核生成の下地となる平滑成長したγとの間には、二通りの結晶方位 関係が成立する。すなわち、δ/γ間の結晶方位関係の一つは、K-S関係であり、もう 一つは、最密面平行関係である。

核生成能の観点からは、K-S関係が成立する場合に核生成能は最も大きくなる。しか しながら、通常の溶接凝固においては、5.2.2節の考察より最密面平行関係のみが成 立する場合でも核生成は十分可能であり、このような結晶方位関係の違いは、δが核生成





Fig. 6.14 Schematics of the formation process and mechanism of different ferrite morphologies in the weld metal する時の過冷の程度に起因するものと考えられる。すなわち、母材γの優先成長方向が溶 接熱源方向と一致しない場合は、平滑γの凝固遅れが起こり、γの平滑界面前方の液相温 度の低下が大きくなるため、γと最密面平行関係のみを満たして核生成するδの頻度は大 きくなると考えられる。そして、このδ / γ間に最密面平行関係のみを満たす場合に、δ の形態はバミキュラーとなることを前項で示した。最密面平行関係のみを満たす場合の結 品間の格子歪みはK-S関係の場合より大きく、 δ/γ 間の整合性はK-S関係を満たす 場合に比べて悪い。したがって、5.3項での考察およびSmith¹²³⁾が指摘したように、 γは整合性の悪いδ中へバルク状に平滑的に成長するもとの考えられる。また、飴山ら¹¹²⁾ は、二相ステンレス鋼の粒界γとフェライトとが最密面平行関係を持つ場合は、スパイク 状γのフェライト中への成長は困難となり、粒界γがそのままフェライト粒内へ平滑的に 成長すると報告している。これらのことから、FAモードの溶接金属中でγと最密面平行 関係のみを満足して晶出したるは、最終的にバミキュラーを呈すると考えられる。

このような過程で晶出したるは、6.3.2節で述べたように、その[100]。方向が熱源 方向に一致したものだけが成長を続け、γの柱状晶もまた単独でその[100],方向が熱源方 向に一致したものだけが成長する。このようにδおよびγがそれぞれの選択成長を繰り返 した結果、最終的にると γ の間には、熱源方向に対して δ の[100] δ 方向と γ の[100] γ 方向 が平行となり、特定な面平行関係が存在しない結晶方位関係が成立するものと考えられる。 選択成長の途中では、特定な結晶方位関係を全く持たないδ / γ 界面も存在すると思われ るが、いずれの場合においても、δ / γ間の整合性は悪い。したがって、これらの場合の δも、前述した同様の機構で、バミキュラーになると考えられる。

6.4.2 レーシーδフェライトの形成機構

平滑γの[100],方向が溶接熱源方向と一致している場合は、γの平滑界面前方の液相温 度の低下は小さいため、δはγとK-S関係を満たして核生成しやすい。そして、このδ と γ との間にK-S関係が成立している場合、 δ / γ 間の整合性が良好なため、5.3項 で示したようにγは板状にδ中へ成長して、δはレーシーとなる。また、この時のγの成 長方向は、K-S関係の最密平行方向である<111>6方向(//<110>,方向)となり^{112,179)}、 δ / γ 界面方位はK-S関係の最密面とほぼ一致する。しかしながら、 γ とK-S関係を 満たして核生成したδの[100]₀方向が熱源方向に一致しない場合は、レーシーδの成長は 早期に停止する。また、δの[100]₀方向が熱源方向に一致する場合でも、そのδ核生成の 下地となったγの[100],方向が熱源方向に一致しない場合は、γの成長は選択成長に淘汰 され、もはや新しい y との間には K-S 関係が成立しなくなり、6.4.1節で示したよ うにるはバミキュラーを示す。

以上のことから、δが連続したレーシーとなるためには、δの核生成段階で成立したδ / γ間の結晶方位関係(K-S関係)を維持したまま成長を続ける必要がある。すなわち、

K-S関係を満足するとともに、そのδの[100]。方向も熱源方向に向かってほぼ平行に近 い関係で核生成することが必要であると考えられる。したがって、バミキュラームの形成 は、初晶るの核生成段階のみならず、その後の成長過程においても起こり得るが、レーシ $-\delta$ の形成は初晶 δ の核生成段階でのみ決定される。 ところで、このようなレーシーδの形成される確率については、まず、①初晶δ核生成 の下地となるアの結晶方位に規定されると考えられるが、このことはアの形成プロセス (例えば、圧延、再結晶もしくは一方向凝固など)に依存する。次に、②δが核生成した 場合のK-S関係が成立する頻度に規定される。これは、5.2.2節で述べたように、 δが核生成する時の過冷の程度により決定されると考えられる。また、この過冷の程度は、 ①に示した γの結晶方位と熱源方向との関係に因るところが大きいと考えられる。最後に、 ③[100],方向が溶接熱源方向にほぼ一致したγとK-S関係を満たして核生成したδにお いて、その[100]。方向が熱源方向にほぼ平行になる確率は前述のとおり1/3である。した がって、レーシー6が形成されるには、これら①②③の条件のすべてを満足する必要があ り、その確率はかなり低いと考えられる。事実、4.3.2節(Fig.4.6)で示したよう に、一般的なステンレス鋼の圧延材をシングルビードでTIGメルトラン溶接した場合、 レーシーδは全δ量の約1割程度であり、レーシーδが形成されにくいことを裏付けてい

3.

6.4.3 δフェライト形成機構に関する実験的検証 (1) 実験方法

前節で示した形態の異なるδ形成機構を検証するため、以下のような実験を行った。レ ーシーδの形成には、上述した①②③の条件が必要と考えられるが、この中で人為的に操 作が可能な条件は、①に示した母材 γ 粒の結晶方位である。そこで、母材 γ 粒の結晶方位 を変化させ、レーシーるの形成の変化について検討を行った。

Fig.6.15は、ステンレス鋼鋳片の鋳造方向に対して垂直な断面の組織であるが、鋳片中 央に向かって柱状晶が規則正しく揃って成長しているのが観察される。そこで、SUS304鋳 片をFig.6.16に示すように、切断方向を変えて母材 γ 粒の結晶方位が異なるように作製し た板にメルトランのTIG溶接を行った。すなわち、Aに示すように、鋳片表面に平行に 切断したものは、 y の柱状晶を垂直に切断しており、板厚方向が y 柱状晶の優先成長方向 である[100],方向とほぼ一致している。一方、Bに示すように、鋳片表面に垂直に切断し たものは、γ柱状晶の[100],方向にほぼ平行に切断したため、板厚方向のγの結晶方位は 個々の結晶粒で異なりランダムになっている。

δ核生成の下地となるγの[100],方向がまず溶接熱源方向とほぼ一致し、かつ、δがγと



Fig. 6.15 Macrostructure of the cross section of stainless steel ingot.

(2) 溶接金属組織

このように母材 γ 粒の結晶方位を変えた板にTIGメルトラン溶接した時の溶接金属組 織の一例をFig.6.17,Fig.6.18およびFig.6.19に示す。Fig.6.17は母材 γ の[100],方向が 板厚方向にほぼ揃っている板 (Fig.6.16 A)を溶接した場合の断面組織、Fig.6.18は母材 γ の結晶方位がランダムな板 (Fig.6.16 B)を溶接した場合の断面組織であり、Fig.6.19 はそれぞれの溶接金属中央で溶接方向に平行な断面組織である。なお、SUS304鋳片中にも るが残留しており、残留る量は約7vol%程度であった。

母材 γ 粒の[100],方向が板厚方向にほぼ揃っている板を溶接した場合、溶接金属の底部 から成長したるは、写真上下方向からは若干傾いてはいるものの、ほぼー直線上に伸びて おり、Fig.6.17のA,B部において、レーシーるが多く観察される。また、破線で囲んだ領 域がレーシーるが観察された領域であり、特に、溶接金属底部でレーシーるの形成されて いる領域が大きく拡がっていることが確認される。さらに、Fig.6.19(a)でも同様にレー シーるが多く観察され、面積定量の結果、全る量に対し、約30%強の比率でレーシーるが 存在している。この比率は、4.3.2節 (Fig.4.6) で測定した値に比べかなり大きく なっている。ところが、Fig.6.17 Cに示すように、溶接金属の両サイドから中央へ成長し たるのほとんどはバミキュラーを呈しており、レーシーるは観察されない。これらの事実 より、母材 γ 粒の[100],方向が溶接熱源方向とほぼ一致している領域でレーシーるが多く 生成されていることがわかる。

一方、板厚方向の母材γ粒の結晶方位がランダムな板を溶接した場合、Fig.6.18および Fig.6.19(b)に示すように、レーシーδは少ない。また、その存在比率は全δ量の約5%程 度であり、この値はFig.4.6の結果とほぼ対応する。以上のことから、全く同じ鋳片であ



Fig. 6.16 Schematics of cutting direction and making plate from ingot.
(A) Cutting austenite columnar vertically.
(B) Cutting parallel to austenite columnar.

っても、その切断方向を変えて作製した板を溶接するだけでレーシー δ の生成量に著しい 差が認められた。したがって、レーシー δ の形成に組成の影響はなく、前節の考察通り、 δ 核生成の下地となる γ の[100],方向が溶接熱源方向にほぼ平行である場合に、その確率 は大きくなり、その条件は、 γ とK-S関係を満たして核生成した δ の[100]。方向が γ の [100],方向と平行関係に近く、熱源方向とも平行に近い場合と考えられる。





-144-

Davidら¹⁵⁾は、 γ 系ステンレス鋼を多層盛溶接した場合に、 三層目以降でレーシー δ が 多く現れることを報告している。このことについての理由は示されていないが、本実験の 結果から、二層目まではδの晶出が母材γの結晶方位に依存し、ランダムな結晶方位を有 する母材γでは、その[100],方向と溶接熱源方向とが一致するγ粒が少ないことが推察さ れる。それに対し、三層目以降では、γの[100],方向が熱源方向にほぼ揃っている二層目 以前の溶接金属中のγをδ核生成の下地としているため、上述したような結晶方位関係で 核生成するるの頻度が大きくなり、レーシーるが多く観察されたものと思われる。

以上の結果は、FAモードで凝固するγ系ステンレス鋼溶接金属で観察されるバミキュ γそれぞれの優先成長方向と溶接熱源方向との関係によって決定されるとする前述の考察 を支持するものであるといえる。

6.5 δフェライトの形態に及ぼす組成の影響と形態予測 δの形態が、初晶δの核生成段階における γ との結晶方位関係およびδ、 γ それぞれの 優先成長方向と熱源方向との関係に起因していることが明らかとなった。一方、4.3. 2節で述べたように、これらδの形態の差異に成分的な影響の関与はほとんどないと考え られる。しかしながら、これらの結果は、Cr+Ni含有量を約30%と限定した狭い組成範囲で 検討したものであり、広い組成範囲を有するγ系ステンレス鋼全体については確認されて いない。そこで、市販材および実機で製造可能なγ系ステンレス鋼の組成であるFe量が55 ~70%の範囲でCr/Ni比を変化させた材料について、δの形態に及ぼす組成の影響を検討す るとともに、これらδの形態予測の可能性について検討を行った。

6.5.1 供試材料および実験方法 供試材料は、これまでの実験で使用したST2~ST6以外に、実験溶解で作製した合計44種 のγ系ステンレス鋼であり、それらの化学組成をTable 6.1に示す。なお、Fe-Cr-Ni三元 系の他に一部Mo含有鋼も検討している。NZKおよびNSシリーズは、真空溶解で溶製した後、 1523Kで熱間圧延を行い、板厚6mmの板材とした。また、ASBおよびSSシリーズはSTシリー ズと同様、真空溶解後、5mm厚まで圧延し、1373Kで1時間の固溶化熱処理を施した。 溶接方法は、TIG溶接でメルトランのシングルビードを200A-13V-10cm/min (15.6kJ/ cm)の条件でおいた。組織は、溶接金属断面で観察を行い、δ量は組織観察面上をフェラ イトスコープ (Fischer社製 MP3)にて10点測定し、その平均値とした。また、レーシーδ 量の測定は、光学顕微鏡にて500倍の倍率で、任意の40視野を観察し、面積定量にて求め た。なお、δ量の測定にあたっては、それぞれの鋼種について、試料数を各6断面ずつと した。

Steel	C	Si	Mn	Р	S	Cr	Ni	Mo	Creq.	Nieq.
NZK1	0.002	0.01	0.01	0.001	0.008	17.22	10.57	-	17.24	10.64
NZK2	0.002	0.01	0.01	0.001	0.007	17.21	12.11	-	17.23	12.18
NZK3	0.005	0.01	0.01	0.001	0.008	17.15	12.82	-	17.17	12.98
NZK4	0.006	0.01	0.01	0.001	0.008	19.46	11.64	-	19.48	11.83
NZK5	0.005	0.01	0.01	0.001	0.008	19.61	13.04	-	19.63	13.20
NZK6	0.003	0.01	0.01	0.001	0.008	19.63	14.05	-	19.65	14.15
NZK7	0.004	0.02	0.01	0.001	Ó. 009	20.66	11.02	-	20.69	11.15
NZK8	0.003	0.02	0.01	0.001	0.008	21.09	8.24	-	21.12	8.34
NZK9	0.005	0.01	0.01	0.001	0.009	25.74	9.88	-	25.76	10.04
NZK10	0.004	0.01	0.01	0.001	0.009	25.73	12.87	-	25.75	13.00
NZK11	0.003	0.01	0.01	0.001	0.008	25.81	15.65	-	25.83	15.75
NZK12	0.003	0.01	0.01	0.001	0.009	26.04	16.53		26.06	16.63
NZK13	0.005	0.02	0.01	0.001	0.009	25.83	17.97	-	25.86	18.13
NZK14	0.005	0.02	0.01	0.001	0.010	27.54	13.10	-	27.57	13.26
NZK15	0.004	0.01	0.01	0.001	0.009	27.79	15.96	-	27.81	16.09
NS1	0.009	0.51	0.53	0.004	0.003	23.73	21.00	-	24.50	21.54
NS2	0.010	0.49	0.53	0.005	0.002	26.06	19.14	-	26.80	19.71
NS3	0.013	0.49	0.52	0.004	0.002	27.30	18.10	-	28.04	18.75
NS4	0.014	0.47	0.50	0.004	0.003	28.13	16.97	-	28.84	17.64
NS5	0.010	0.49	0.51	0.006	0.004	29.03	16.21	-	29.77	16.77
NS6	0.009	0.47	0.52	0.005	0.002	30.24	15.07	-	30,95	15.60
NS7	0.010	0.31	0.46	0.003	0.003	30.75	14.05	-	31.22	14.58
ASB5	0.003	0.08	0.10	0.037	0.0021	25.03	16.08	-	25.15	16.22
ASB6	0.002	0.09	0.11	0.036	0.0025	24.97	17.58	-	25.11	17.69
ASB7	0.003	0.08	0.09	0.036	0.0021	25.09	19.01	-	25.21	19.14
ASB8	0.004	0.08	0.08	0.037	0.0022	25.04	21.02	-	25.16	21.18
ASB11	0.004	0.09	0.10	0.035	0.0024	22.02	13.09	2.48	24.63	13.26
ASB12	0.002	0.07	0.08	0.034	0.0026	21.95	15.50	2.49	24.54	15.60
ASB13	0.003	0.08	0.10	0.033	0.0023	21.98	18,10	2.45	24.55	18.24
ASB14	0.003	0.08	0.11	0.038	0.0021	22.04	21.11	2.48	24.64	21.25
ASB25	0.003	0.08	0.11	0.037	0.0024	21.98	13.52	_	22.10	13.66
ASB26	0.003	0.07	0.12	0.036	0.0023	22.03	15.03	-	22.13	15.18
ASB27	0.002	0.09	0.08	0.036	0.0021	22.07	16.54	-	22.21	16.64
ASB28	0.003	0.07	0.09	0 039	0.0025	22 01	18 02	-	22 11	18 16
SS4	0.024	0.46	0.87	0.033	0.0065	18.38	9 62	-	19 07	10.78
SS6	0.027	0.51	0.89	0.025	0.0004	17 70	12 28	2 19	20.66	13 54
SS7	0.023	0.63	1.47	0.029	0.0004	18.37	13 79	3 06	22 38	15 22
SS8	0.016	0.34	1 94	0.016	0.0018	19.85	9.85	-	20.36	11 30
SS9	0.013	0.34	1.84	0.008	0.0048	23 49	13 68	_	24.00	14 00
ST2	0.0022	0.01	0.01	0.001	0.0005	17 60	12 17	_	17 71	12 24
ST3	0.0022	0.01	0.01	0.001	0.0005	19 47	11 60	-	18.40	11.77
STA	0.0028	0.01	0.01	0.001	0.0003	19.92	11.00		10.49	11.77
STE	0.0034	0.01	0.01	0.001	0.0004	10.82	10.57		10. 84	10.07
STE	0.0033	0.01	0.01	0.001	0.0003	19.46	10.57	-	19.48	10.67
310	0.0017	0.01	0.01	0.001	0.0006	21.30	9.23	-	21.32	9.29

Table 6.1 Chemical compositions of materials used. (wt%)

6.5.2 δフェライトの形態と組成との関係 Table 6.2に、各溶接金属について組織から判断した凝固モード、フェライトスコープ で測定した(全)δ量、面積定量にて測定したレーシーδ量および全δ量に対するレーシ $-\delta$ 量の比率を示す。また、各溶接金属の凝固モードと組成位置をSchaeffler状態図¹⁸⁾ 上に整理したものをFig.6.20に示す。今回の溶接条件では、Schaeffler状態図で約5%δラ インより高Ni当量側で初晶γ凝固、低Ni当量側で初晶δ凝固となり、その境界線は低Cr当 量側で若干高Ni当量側に移行している。また、4.3.3節で示したAFモードとFAモ ードが混在する溶接金属は、ほぼこの境界線上の組成に限られている。さらに、Schaeffler 状態図で10%δラインと20%δラインの中央より低Ni当量側でδ単相凝固のFモードとなり、 これらの中間にFAモードが存在する。

Steel	Mode	Total S (vol%)	Lacy S (vol%)	Lacy δ Total δ (%)	Steel	Mode	Totalδ (vol%)	Lacy δ (vol%)	Lacy δ Total δ (%)
NZK1	FA	3.2	0.13	4.1	ASB5	FA	11.8	0.70	5.9
NZK2	A	0.0	-		ASB6	AF	5.6	-	-
NZK3	A	0.0	-	-	ASB7	AF	2.8	-	-
NZK4	FA	7.6	0.41	5.4	ASB8	AF	0.1	-	-
NZK5	AF	1.4	-	-	ASB11	F	16.3	-	-
NZK6	A	0.0	-	-	ASB12	FA	13.0	0.82	6.3
NZK7	FA	13.3	1.39	10.5	ASB13	AF	3.1	-	-
NZK8	F	77.9	-	-	ASB14	A	0.0	-	-
NZK9	F	80.2	-	-	ASB25	FA	9.5	0.84	8.8
NZK10	F	27.4	-	-	ASB26	AF	2.3	-	-
NZK11	FA	14.6	0.80	5.5	ASB27	AF	0.3	-	-
NZK12	FA	12.6	0.59	4.7	ASB28	A	0.0	-	-
NZK13	AF+FA	7.4	0.0	0.0	SS4	FA	5.9	0.35	5.9
NZK14	F	32.9	-	-	SS6	AF	4.2	-	-
NZK15	FA	22.0	2.41	11.0	SS7	AF	2.4	-	-
NS1	A	0.0	-	-	SS8	FA	5.7	0.42	7.4
NS2	AF	4.7	-	-	SS9	FA	9.6	0.67	7.0
NS3	FA	13.8	0.35	2.5	ST2	AF	0.5	-	-
NS4	FA	19.6	0.92	4.7	ST3	AF+FA	4.9	0.37	7.6
NS5	FA	29.2	2.13	7.3	ST4	FA	7.0	0.52	7.4
NS6	F	72.9	-	-	ST5	FA	13.1	1.08	8.3
NS7	F	86.9	-	-	ST6	F	43.4	-	-

Table 6.2 Solidification modes and amounts of the total ferrite, lacy ferrite in the each weld metal.

-147-



次に、Table 6.2に示した各溶接金属のδ量から決定した等全δ量線(細破線)および 等レーシーδ量線(太実線)をSchaefflerの当量式で整理したものをFig.6.21に示す。実 測した等全 δ 量線は、Fig.6.20で示したSchaeffler状態図の等 δ 量線より高Ni当量側にシ フトしており、傾きも若干大きくなっている。一方、FAモード中での等レーシーδ量線 からは、Ni当量が小さくなるほどレーシーδは僅かであるが増加していることを示してお り、これは、4.3.2節で示したCr+Ni量が30%の場合(Fig.4.6)と同じ傾向である。 また、これらの傾きは等全δ量線よりも若干小さくなっている。さらに、Fe量が55~70% の範囲ではCr当量/Ni当量比が大きくなるほどレーシーδは増加する傾向がみられる。こ のように、Cr当量/Ni当量比により、δ量のみならずδ形態の予測も可能であると思われ 3.

Fig.6.22は、全る量に対するレーシーる量の比率をSchaeffler状態図上にプロットした ものである。レーシーδ量の比率は、若干のばらつきはあるものの、すべてがほぼ5~10% であり、Fe量およびCr/Ni比による変化はほとんどない。すなわち、組成が変化してもレ ーシーδとバミキュラーδの生成比率はほぼ同じである。この傾向は、4.3.2節で示 したCr+Ni量が30%の場合(Fig.4.6)と同様である。したがって、形態の異なるるの形成 機構に組成の影響はほとんどなく、前述した通り、初晶δとγとの結晶方位関係でのみ決 定されていることが確認できる。



以上のことから、一般的なステンレス鋼の圧延材では、レーシームは組成に関係なく、 ほとんど同じ比率で形成されるが、Cr/Ni比が大きいものほどるが安定なため、全る量が 増加し、結果として、レーシーδ量も増すものと思われる。しかしながら、その増加分は 僅かである。したがって、意図的にレーシーδ量を変化させるには、組成による調整では 限界があり、6.4.3節で一例を示したように、初晶δ核生成の下地となるγの結晶方 位を調整することが唯一有効な方法であると思われる。

6.6 結言

本章では、FAモードで凝固する γ 系ステンレス鋼の溶接金属におけるバミキュラーδ およびレーシーるの形成機構について検討を行った。以下に本章で得られた結果を要約す 3.

(1) アの晶出形態の違い(共晶反応、包晶反応)およびアの析出形態の違い(拡散変態、 マッシブ変態)が、FAモードにおけるバミキュラーSおよびレーシーSの形態を決定す る要因ではない。

(2) 初晶δがγと最密面平行関係のみを満たして核生成する場合、δ/γ間の整合性が 悪いため、γはδ中へバルク状に成長し、最終的なδの形態はバミキュラーとなる。また、 その後、δおよびγがそれぞれ熱源方向に向かって選択成長を繰り返す結果、最終的には δ と γ の[100]方向が平行となるが、選択成長の途中も含めて δ / γ 間に特定な面平行関 係が存在しないため、整合性は悪く、δの形態はバミキュラーとなる。

(3) 初晶 δ が γ との間にK-S関係を満たして核生成する場合、 δ / γ 間の整合性が良 好なため、γはδ中へK-S関係の最密平行方向であるδの<111>δ方向に板状に成長し、 最終的なδの形態はレーシーとなる。しかしながら、δが連続したレーシーとなるために は、 δ 核生成の下地となる γ の[100],方向がまず溶接熱源方向とほぼ一致し、かつ、 δ が $\gamma \ge K - S$ 関係を満足するとともに、その δ の[100] δ 方向も熱源方向に向かってほぼ平行 に近い関係で核生成することが必要である。

(4) FAモードにおける形態の異なる δ の形成は、 δ が核生成する時の δ / γ 間の結晶 方位関係およびδ、γそれぞれの優先成長方向と溶接熱源方向との関係によって決定され 3.

(5) Fe量が55~70%の範囲のFAモードで凝固するγ系ステンレス鋼では、組成が変化 してもレーシー δ とバミキュラー δ の生成比率はほぼ同じである。また、Cr/Ni比が大き いものほどるが安定なため、全る量が増加し、結果として、レーシーる量も増すが、その 増加分は僅かである。

第7章 FAモードで凝固する溶接金属の特性に及ぼするフェライト形態の影響

7.1 緒言

FAモードで凝固するγ系ステンレス鋼溶接金属の組織的な特徴およびこれら組織の形 成機構を前章までに明らかにした。ところで、第2章において述べたように、γ系ステン レス鋼溶接金属の諸特性は、凝固モードおよびそれによって決定される室温での組織的特 徴に大きく影響を受け、母材に比べ一般的に低下する。このため、溶接金属の特性劣化を 制御・改善する一つの手法として、溶接金属の組織制御が活用されている。本研究におい ても、FAモードで凝固するγ系ステンレス鋼溶接金属の凝固・変態挙動の検討から、母 材γ粒の結晶方位を制御することで、レーシーδ/バミキュラーδの形態比率を変化させ ることが可能なことを示した。

能性について検討を行った。

7.2 供試材料および実験方法

7.2.1 供試材料

低温靱性評価用に用いた供試材料は、第3章でも使用したFAモードで凝固するST3,ST 4,ST5の3種類およびFモードで凝固するST6の合計4種類のγ系ステンレス鋼である。これ らは、Table 7.1に化学組成を示すように、Cr+Ni量をほぼ30%一定としてCr/Ni比を変化さ せ、Cr,Ni以外の元素はできるだけ低く抑えた材料である。耐孔食性評価用に用いた供試 材料はTable 7.2に示すように、Cr量をほぼ18%一定とし、Ni量を変化させて凝固モードお よびδ量を変化させた7種類のγ系ステンレス鋼であり、同じくCr,Ni以外の元素はできる だけ低く抑えている。なお、CP1およびCP2はFモードで凝固し、それ以外はFAモードで

Table 7.1 Chemical cryogenic

Mark	с	Si	Mn	Р	S	Cr	Ni	N	0	Cr+Ni
ST3	0.0028	0.01	0.01	0.001	0.0005	18.47	11.68	0.0037	0. 0064	30.15
ST4	0.0034	0.01	0.01	0.001	0.0004	18.82	11.20	0.0022	0.0030	30.02
ST5	0.0033	0.01	0.01	0.001	0.0003	19.46	10.57	0.0007	0.0031	30.03
ST6	0.0017	0.01	0.01	0.001	0.0006	21.30	9.23	0.0019	0.0139	30. 53

これらの結果を踏まえ、本章では、γ系ステンレス鋼溶接金属の低温靱性および耐孔食 性に及ぼすδの形態の影響について調査し、溶接金属組織の形態制御による特性改善の可

composit	IONS	ot	ma	ter	1	al	S	usea	Tor	
impact	tough	nes	S	eva	I	ua	ti	on.	(wt%)	

-151-

Mark	С	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	N	0
CP1	0.0025	0.005	0.013	0.037	0.009	18. 13	8.08	0.0014	0.0099
CP2	0.0017	0.010	0.011	0.009	0.001	18.42	9.33	0.0019	0.0139
СРЗ	0.0040	0.005	0.014	0.037	0.010	18.19	9.65	0.0014	0.0119
CP4	0.0020	0. 021	0.027	0.036	0.002	17.91	10. 19	0.0017	0. 0133
CP5	0.0033	0.011	0.012	0.001	0.001	18.46	10. 57	0.0007	0. 0031
CP6	0.0074	0.010	0.010	0.001	0. 001	18.27	11. 10	0.0022	0. 0030
CP7	0.0028	0.010	0.020	0.001	0.001	18.47	11.68	0.0037	0.0064

Table 7.2 Chemical compositions of materials used for pitting corrosion resistance evaluation. (wt%)

凝固することを金属組織から確認している。また、いずれの材料も真空溶解後、5mm厚ま で圧延し、1373Kで1時間保持後水冷の固溶化熱処理を施している。

7.2.2 実験方法

(1) 溶接方法

溶接方法は、Fig.7.1に示すように、250A-13V-10cm/minの溶接条件で鋼板の厚さの1/2 以上が溶け込むように片面からTIGメルトラン溶接でシングルビードをおいた後、反対 の面から同じ条件でTIGメルトラン溶接を行った。この場合、裏面二層目の溶接方向は、 Fig.7.1(a)のように一層目の溶接方向と同じ方向にする場合(Normal)とFig.7.1(b)のよう に逆方向にする場合(Reverse)の二通りとした。

Fig.7.1で明らかなように、一層目の溶接方向と同一方向に二層目の溶接を行った場合 は(Fig.7.1(a))、二層目の溶接の熱源方向と一層目の溶接金属の成長方向が大きくずれ るのに対し、一層目の溶接方向と逆方向に二層目の溶接を行った場合は(Fig.7.1(b))、 二層目の溶接の熱源方向と一層目の溶接金属の成長方向がほぼ一致するようになる。この 方法により、二層目の溶接で晶出する初晶δの核生成の下地となるγ(一層目の溶接金属 中のγ)の[100],方向が、二層目の溶接熱源方向に対して変化するため、Fig.6.16で鋳片 の切断方向を変え母材γ粒の結晶方位を変えて溶接した場合と同じ効果が期待できる。

Fig.7.2にFig.7.1の方法で溶接した時の溶接部断面組織の一例を示す。一層目の溶接方 向と同一方向に二層目を溶接した場合 (Fig.7.2(a):Normal) に比べ、一層目の溶接方向 と逆方向に二層目を溶接した場合 (Fig.7.2(b):Reverse) の方がレーシー るは多く観察さ



(a) Normal

れ、全δ量に対し、約20%の比率でレーシーδが生成されていることが確認された。なお、 この傾向はCr/Ni比およびNi量が変化しても同様であった。

(2)シャルピー衝撃試験方法 溶接金属の低温靱性評価には、JIS Z 2242に準じたシャルビー衝撃試験を採用した。シ ャルビー衝撃試験片は、JIS Z 2202の4号試験片に準じたが、試験片の幅は試料の板厚の 都合上、4mmのサブサイズとし、溶接金属中央に深さ2mmのVノッチを入れた。衝撃試験は、 容量が294J(30kgf·m)のシャルピー衝撃試験機を用い、試験温度は77K(液体窒素温度)と した。

(3) 耐孔食性試驗方法

溶接金属の耐孔食性評価には、JIS G 0578に準じた塩化第二鉄腐食試験を採用した。腐 食試験片は、主として二層目溶接金属から全面が溶接金属となるよう採取し、3mm^t×5mm^w ×20mm¹のサイズとした。表面仕上げは、エメリー紙600番まで湿式研磨し、アセトンで脱 脂後、乾燥させて試験片とした。また、孔食発生起点観察用試験片は、バフ研磨まで仕上 げた後、脱脂、乾燥を行った。試験溶液には、6% FeCl3+1/20N HClを用い、試験温度を303K で86.4ksec(24時間)浸漬した後、試験片を乾燥させ、重量減を計測した。

Fig. 7.1 Schematic view of welding method. (a) Direction of the 2nd pass is identical with that of the 1st pass (Normal). (b)Direction of the 2nd pass is reverse with that of the 1st pass (Reverse).



(a) Normal (correspond with Fig. 7.1(a)) (b) Reverse(correspond with Fig. 7.1(b))

(4) 組織観察方法およびδ量測定方法

シャルビー衝撃試験用の溶接金属の組織観察箇所は、衝撃試験後の試片において溶接方 向に対し垂直な溶接金属の断面とし、腐食試験用の溶接金属の組織観察箇所は、同じく腐 食試験後の試片においてビード表面と平行な面とした。試験片は、いずれもバフ研磨した 後、10%蓚酸水溶液を用いて、電源電圧5V、腐食時間15secの条件で電解腐食を行った。孔 食発生起点観察用の試験片も、孔食試験後に上記と同じ条件で電解腐食を行った。また、 レーシーδ量は、これらの観察面において面積定量により測定を行った(500倍×40視野 /1試料)。全δ量の測定はフェライトスコープにて行い(10点/1試料)、いずれの試験 においても試験前に測定を行った。孔食密度の測定にあたっては、孔食発生起点観察用試 験片を1000倍のSEMで任意の56視野を観察し、孔食数を測定した。

7.3 低温靱性に及ぼすδフェライト形態の影響 7.3.1 低温靱性に及ぼす凝固モードの影響

Fig.7.1に示した方法で溶接を行った4種類のγ系ステンレス鋼溶接金属に対し、77K (液体窒素温度)でシャルビー衝撃試験を実施した。Fig.7.3は、シャルピー吸収エネル ギーを各試験片のδ量(シャルビー試験前に測定)で整理した結果である。FAモードで 凝固する溶接金属では、NormalおよびReverseのいずれの溶接方向においても、 δ 量の増 加に伴って靱性は低下している。この傾向は既に報告されているア系ステンレス鋼溶接金



Fig. 7.3 Effect of ferrite contents and welding direction of the 2nd pass on the impact toughness of weld metals at 77K.

属におけるδ量と低温靱性との関係^{84,85)}と同様である。しかしながら、Fモードで凝固 する溶接金属においては、δ量がFAモードの場合より倍増しているにも関わらず、靱性 はほとんど低下していない。

Fig.7.4に、Normal法で溶接した場合のST5 (FAモード、δ量=15.4%、vE_{77K}=38J)お よびST6 (Fモード、δ量=28.3%、vE_{77K}=39J)のシャルピー試験後の破面を示す。ST5 (Fig.7.4(a)(b)) では、ディンプル的な延性破面の中に、劈開的な脆性破面が網目状に 混在しており、この脆性領域の形態およびサイズはFAモードにおけるバミキュラー6の 形態およびサイズとほぼ対応している。また、ST3およびST4の破面形態もほぼ同様に、延 性破面と脆性破面が混在している。このような破面形態は、Ogawaら⁸⁵⁾、神谷ら²⁵⁾の報 告と一致しており、特に、膜状となったバミキュラーδとγの界面は、δの劈開面である {100}。面と一致するため、劈開破壊が伝播し易いと指摘されている²⁵⁾。したがって、F Aモードで凝固する溶接金属では、バミキュラーδに沿って割れが選択的に伝播するため、



Fig. 7.4 Typical micrographs of the impact fracture surfaces for each solidification mode. (a) (b) ST5 (FA mode:total $\delta = 15.4\%$) (c) (d) ST6 (F mode:total $\delta = 28.3\%$)

δ量の増加に伴い靱性が低下すると考えられる。

一方、ST6 (Fig.7.4(c)(d)) では、全面が延性的なディンプル破面を呈し、Fig.7.4(a) のような脆性破壊はほとんど認められない。このことに対して、神谷ら25)は、レース状 δ (本論文の分類では、Fモードのアシキュラー δ に対応する) は γ とはK-S関係を満 足し、界面エネルギーが低い状態であるのに加えて、膜状のレース状δとγの界面は、δ の劈開面とは異なる{110}。面とほぼ平行であるため、δ/γ界面もしくは膜状δ内部にお ける亀裂伝播に必要なエネルギーが増加し、靱性が向上すると報告している。本研究でも、 ST6の溶接金属は、アシキュラー状を呈し、 δ / γ 間にはK - S関係が成立することを確 認している(3.3.3節)。このことから、Fモードで凝固するST6の溶接金属では、 延性的な破壊様式となり、Fig.7.3で示したように、FAモードのST5に比べて低温靱性は ほとんど低下しないと考えられる。

7.3.2 δフェライトの形態制御による低温靱性の改善 Fig.7.3において、FAモードで凝固する溶接金属では、δ量の増加に伴って低温靱性 は低下しているが、δ量がほぼ同じ場合、溶接方向により衝撃値に差が認められる。すな わち、δ量が約15%以下の成分系では、二層目を一層目の逆方向(Reverse)に溶接した場 合の方が、一層目と同一方向 (Normal) に溶接した場合より吸収エネルギーは若干高くな っている。

二層目の溶接方向を変えることにより、溶接金属中のレーシーる量が変化することは、 Fig.7.2で示したとおりである。そこで、各シャルピー試験片中のレーシーδ量(Fモー ドではアシキュラーδ量)を測定した結果をFig.7.5に示す。FAモードで凝固する溶接 金属では、いずれの溶接方向でも全る量(Cr/Ni比)が増すと、レーシーる量も増加して いるが、全 δ 量に対するレーシー δ 量の比率は、二層目を一層目の逆方向(Reverse)に 溶接した場合が14~25%、同一方向 (Normal) に溶接した場合は6~9%となり、逆方向 (Re verse)に溶接した場合の方が、明らかにレーシーδは多く生成されている。なお、Fモ ードで凝固する溶接金属は、溶接方向に関係なく、δのすべてがアシキュラー状となって いろ。

Fig.7.6は、全δ量がほぼ同じレベルの試験片に対し、シャルビー吸収エネルギーをレ ーシーδ量で整理した結果である。いずれの場合もレーシーδ量が増すと吸収エネルギー が増加しており、その傾向は全る量が13%以下の場合に顕著である。そこで、Reverse法で 溶接した場合のST4 (FAモード、全る量=12.0%、レーシーる量=3.1%、vE77K=80J)のシ ャルピー試験後の破面をFig.7.7に示す。Fig.7.4(a)(b)で示したST5と同様にバミキュラ ーδに対応した脆性領域とγに対応した延性領域が混在しているが、それ以外に、Fig.7. 7(a)に示したようなディンプル径が若干大きい延性領域が帯状に確認される。この帯状延 性領域の幅は約20µmであり、その内部には縞状模様が観察される(Fig.7.7(b))。また、





その形態およびサイズは、レーシーδの形態およびサイズとほぼ対応している。さらに、 Normal法で溶接した溶接金属でほぼ同じる量のST4では、このような延性領域はほとんど 確認されなかった。すなわち、レーシーδは、前章までで判明したように、γとはK-S 関係を満足し、 δ / γ 間の整合性が良好である。また、 δ / γ 界面は晶癖面とほぼ一致し、 界面エネルギーも低い状態にある。そのため、前節で示したFモードで凝固する溶接金属 のアシキュラーδの場合と同様に、δ/γ界面の亀裂伝播に必要なエネルギーが増加し、 延性的な破壊様式になると考えられる。したがって、Fig.7.3において、全δ量および組 成がほぼ同じ場合では、レーシーδが増加したReverse法で溶接した溶接金属の方が、高 い低温靱性を示すものと考えられる。ただし、全る量が15%程度になると、レーシーるが 増加しても、バミキュラーδの絶対量も増すため、Fig.7.6に示したように、溶接方向に よる靱性の差が小さくなったものと推察される。また、Fモードにおいて、溶接方向を変 えても靱性が変わらないのは、δのすべてがγとΚ-S関係を持つアシキュラー状となる ためと思われる。

以上の結果より、FAモードで凝固する溶接金属の低温靱性については、全る量が最も





大きな影響を及ぼし、全る量が増加するにしたがい低温靱性は低下する。しかしながら、 全δ量が同じ場合、レーシーδの比率が増加すると、靱性は向上する。したがって、FA モードの同じ成分系であっても、δの形態をバミキュラー主体からレーシーの比率を増加

(b)

Fig. 7.7 Typical micrographs of the impact fracture surfaces of ST4 weld metal (FA mode:total $\delta = 12.0\%$, lacy $\delta = 3.1\%$).

することで靱性の改善効果が得られることがわかる。

7.4 耐孔食性に及ぼすδフェライト形態の影響

7.4.1 耐孔食性に及ぼす凝固モードの影響

Cr量をほぼ18%一定とした7種類の y 系ステンレス鋼 (CPシリーズ)をFig.7.1に示した 方法で溶接を行い、主として二層目溶接金属から全面が溶接金属となるように試験片を採 取し、303Kの塩化第二鉄水溶液中に24時間浸漬の腐食試験を実施した。Fig.7.8は、腐食 速度を各試験片のδ量(腐食試験前に測定)で整理した結果である。FAモードで凝固す る溶接金属では、溶接方向の如何に関わらず、δ量の増加に伴って腐食速度は著しく増加 している。しかしながら、凝固モードがFモードになると、腐食速度は急激に低下すると ともに、δ量が増加すると腐食速度はさらに減少している。CPシリーズは、Ni量のみを変 えてδ量および凝固モードを変化させているが、Fig.7.8の結果からは、Ni量は耐食性に は直接影響を及ぼさず、Ni量変化に伴うδ量および凝固モードの変化が耐食性に大きく関 与していることが推察される。

腐食試験後の試験片を観察した結果をFig.7.9に示す。腐食形態は、すべて孔食である ことが確認される。また、孔食の発生起点は、大部分がFig.7.9(a)(b)に示すようなδ/









(a) Vermicular ferrite/austenite boundary (b) Lacy ferrite/austenite boundary

(c) Austenite interior

γ界面であるが、一部はFig.7.9(c)に示すようなγ内で発生している。一般的に、初晶 で凝固するγ系ステンレス鋼溶接金属の孔食は、主として δ /γ界面で発生する。その原 因としては、 δ /γ界面におけるCr炭化物析出によるCr欠乏層の生成であることが報告さ れている^{22,23)}。したがって、FAモードで凝固する溶接金属において、Fig.7.8に示す ように δ 量の増加に伴い腐食速度が増すのは、孔食発生起点となる δ /γ界面が増加した ためと考えられる。

一方、Fモードで凝固する溶接金属のる量は、FAモードの溶接金属中のる量よりはる かに多いため、孔食発生起点となるる/ γ界面も多くなるはずであるが、腐食速度は逆に 低減している。これは、孔食が進行する γが減少するとともに、 γの形態もアシキュラー 状となって孔食が進展しにくくなることが一つの要因と考えられる。さらに、Fモードで 凝固する溶接金属中のアシキュラーるは γとの間にK-S関係を満たし、 δ/ γ間の整合 性が良好なことは前述の通りである (3.3.3節)。したがって、このような δ/ γ界 面は界面エネルギーは低く、安定なため、Cr炭化物の析出が抑制されるものと考えられる。 γ系ステンレス鋼のHAZにおいて、 γ/ γ粒界の規則度が高い粒界では炭化物が析出し にくく、粒界腐食が起こりにくいという報告⁹⁸⁻¹⁰⁰⁾も、この推論を支持するものである。 これらのことより、Fモードでは、FAモードの場合より δ/ γ界面が増すにも関わらず、 孔食発生の起点とはならず、耐孔食性が上昇するものと考えられる。

7.4.2 δフェライトの形態制御による耐孔食性の改善

Fig.7.8において、る量がほぼ同じ場合、溶接方向により耐孔食性に差が認められ、二 層目を一層目の逆方向(Reverse)に溶接した場合の方が、一層目と同一方向(Normal) に溶接した場合より腐食速度は小さくなっている。このことは、7.3.2節で示したよ うに、レーシーる量に依存していると推察される。そこで、各腐食試験片中のレーシーる 量(Fモードではアシキュラーる量)を測定した結果をFig.7.10に示す。Fig.7.5と同様 に、FAモードで凝固する溶接金属では、二層目を一層目の逆方向(Reverse)に溶接し た場合の方が、明らかにレーシーるは多く生成されており、全る量に対するレーシーる量 の比率は、逆方向(Reverse)に溶接した場合が16~29%、同一方向(Normal)に溶接した 場合は5~10%となっている。また、いずれの溶接方向でも全る量が増すと、レーシーる量 も増加している。

ー方、Fig.7.9に示したように、孔食発生起点は主として δ / γ 界面であるが、その中でも、バミキュラー δ / γ 界面(Fig.7.9(a))とレーシー δ / γ 界面(Fig.7.9(b))に分類される。そこで、孔食発生起点について定量的な検討を加えるため、溶接方向を変えた場合の各溶接金属中の孔食発生密度の測定を行った。Fig.7.11は、孔食発生起点を γ 粒内、レーシー(アシキュラー) δ / γ 界面およびバミキュラー δ / γ 界面に分類した場合について、溶接方向を変えて溶接した溶接金属中の単位面積当たりの孔食数を示す。孔食発生



Fig. 7.10 Effect of total ferrite contents and welding direction of the 2nd pass on the lacy ferrite and acicular ferrite contents of weld metals (CP series).

数は、凝固モードの差異による比較では、FAモードの方がFモードより多い。また、F Aモードの中では、CP5(全る量=6~7%)よりCP3(全る量=14~15%)とる量の多い方が多 い。さらに、一層目と逆方向(Reverse)に溶接した場合より同一方向(Normal)に溶接 した方が、孔食発生数は多くなっている。これらの実験結果は、Fig.7.8の孔食試験結果 と一致する。また、FAモードで凝固する溶接金属中では、バミキュラーるとアの界面に 孔食発生起点は集中しており、レーシーるとアの界面での孔食発生数は僅かである。さら に、Fig.7.10に示したように、FAモードで凝固する溶接金属では、一層目と逆方向(Re verse)に溶接した方がレーシーるが増えているにも関わらず、Fig.7.11ではレーシーる / ア界面での孔食発生数はほとんど変化せず、バミキュラーる/ア界面での孔食発生数の みが減少している。このことは、溶接方向を逆方向(Reverse)に変えても、全る量に変 化はほとんどないため、レーシーるが増加した分だけバミキュラーるが減少したことに対 応していると考えられる。

そこで、FAモードで凝固する各溶接金属の腐食速度をバミキュラーδ量で整理したも





Fig. 7.11 Effect of solidification mode and the welding direction of the 2nd pass on the pit density and initiation sites of pit in weld metals.

のをFig.7.12に示す。溶接方向に関係なく、腐食速度はバミキュラーδ量にほぼ対応して おり、FAモードで凝固する溶接金属の耐孔食性は、バミキュラー6量に支配されている ことがわかる。この事実は、バミキュラーδが、γとは特定の結晶方位関係を持たず、整 合性が悪いことによるものと思われる。すなわち、バミキュラーδ/γ界面の界面エネル ギーは高く、Cr炭化物が析出し易いため、バミキュラーδ/γ界面が孔食発生起点となる 結果、バミキュラーる量の増加が、溶接金属の耐孔食性を劣化させると考えられる。

一方、レーシーδは、前節で示したFモードのアシキュラーδの場合と同様に、γとは K-S関係が成立しているため、レーシーδ/γ界面の界面エネルギーは低い。したがっ て、Cr炭化物の析出が抑制されるために、孔食発生起点になりにくいと考えられる。この ことを検証するため、FAモードで凝固するCP5およびFモードで凝固するCP2の溶接金属 に923K×1時間の鋭敏化熱処理を施し、腐食試験を実施した。

Fig.7.13は、溶接のまま材および鋭敏化材の孔食発生密度を測定した結果である。FA モードで凝固するCP5では、溶接方向に関わらず、鋭敏化処理をすることにより、孔食発 生数は増加し、増加した孔食の大部分がバミキュラーδ/γ界面で発生している。一方、 レーシーδおよびアシキュラーδとγの界面では、鋭敏化処理を施しても、孔食発生数は



Fig. 7.13 Effect of sensitizing treatment on the pit density and initiation sites of pit in weld metals.

ほとんど変化していない。このことからも、γとΚ-S関係を満たすレーシーδおよびア シキュラーδのδ/γ界面では、Cr炭化物が析出しにくく、その結果として、孔食の発生 が抑えられることが確認できる。また、Fig.7.9(b)に示すように、 Sの形態がレーシー (あるいはアシキュラー)となった場合、γがδにより細分化されるため、孔食の成長が 抑制されることも二次的な要因となっていると考えられる。

以上の結果より、FAモードで凝固する溶接金属の孔食は、主としてる/γ界面で発生 するが、その中でも、 δ / γ 間の整合性が悪いバミキュラー $\delta \geq \gamma$ の界面が支配的となる。 したがって、FAモードの同じ成分系であっても、レーシーSの生成量を増加させること により耐孔食性の改善を図れることがわかる。

7.5 結言

本章では、FAモードで凝固するγ系ステンレス綱溶接金属の低温靱性および耐孔食性 に及ぼするの量および形態の影響について調査し、溶接金属組織の形態制御による特性改 善の可能性について検討を行った。以下に本章で得られた結果を要約する。

(1)鋼板の表裏から一層ずつのTIGメルトラン溶接するにあたり、表面一層目の溶接 方向と同一方向に裏面二層目を溶接した場合に比べ、表面一層目の溶接方向と逆方向に裏 面二層目を溶接した場合の方がレーシーるが多く形成される。

(2) 液体窒素温度(77K) でのシャルピー衝撃試験の結果、δ量の増加に伴って靱件は 低下するが、δ量が同じ場合、レーシーδの比率が増すと衝撃値は上昇する。

(3) 低温における破壊様式は、 δ の形態に影響を受け、バミキュラー δ では脆性的な破 壊を起こし、バミキュラーδに沿って割れは選択的に伝播する。一方、レーシーδではγ とK-S関係を満たし、δ/γ間の整合性が良好で、低い界面エネルギー状態にあるため、 δ/γ界面の亀裂伝播に必要なエネルギーが増加し、ディンプル状の延性破壊を起こす。 (4) 腐食試験の結果、FAモードの溶接金属では、δ量の増加に伴って耐孔食性は著し く低下するが、δ量が同じ場合、レーシーδの比率が増すと耐孔食性は回復する。

(5) 溶接金属の孔食は、主としてる/γ間の整合性が悪いバミキュラーるとγの界面で 発生し、溶接金属の耐孔食性を支配する。一方、レーシーδは、γとはK-S関係を満足 し、δ/γ間の整合性が良好であるため、界面のCr炭化物析出が抑制され、孔食の発生起 点にはなりにくい。

(6) FAモードで凝固する溶接金属の低温靱性および耐孔食性は、る量がほぼ同じ場合、 レーシーSの比率が増加することで向上する。したがって、FAモードの同じ成分系であ っても、
るの形態をバミキュラー
主体からレーシーるを
増加させるように
制御することで 低温靱性および耐孔食性は改善できる。

第8章 結論

本研究では、γ系ステンレス鋼の中で最も幅広く使用されている、初晶δで凝固し、δ + γ 二相で凝固が完了する F A モードで凝固する γ 系ステンレス 鋼溶接金属の組織形成機 構の解明を主たる目的とし、溶接金属の凝固段階から室温に至るまでの連続的な凝固およ び変態挙動について検討・解析を行った。加えて、溶接金属の組織的特徴が低温靱性およ び耐孔食性に及ぼす影響を明らかにし、δの形態制御による溶接金属の特性改善の可能性 についても検討を行った。

括する。

ついて述べた。

第2章では、γ系ステンレス鋼溶接金属の組織形態ならびに組織予測に関する研究の現 状、およびこれら組織的特徴と溶接金属特性との関係に関する研究の現状を論述し、その 問題点を指摘するとともに、本研究の着眼点を明確にした。

第3章では、γ系ステンレス鋼溶接金属の相変化に基づいて分類される四つの凝固モー ド(Aモード、AFモード、FAモード、Fモード)における凝固・変態挙動について、 液体スズ急冷法によって得られた凍結組織を用いて検討するとともに、本研究の対象であ るFAモードで凝固するγ系ステンレス鋼溶接金属が他の凝固モードで凝固する場合に比 べて、組織形態、組織形成挙動、元素分配、δ/γ間の結晶方位関係などで相違する点お よび特徴的な点について検討を行った。本章で得られた結果を要約すると以下のようにな 3.

は変化せずにそのまま室温にまで至る。 ほぼ平行な関係が成立しているが、特定の面平行関係は見られない。

-166-

本研究で得られた結果は、各章ごとに要約しているが、ここでは主たる知見を以下に総

第1章は、緒論であり、研究背景とその問題点、および本研究の必要性ならびに目的に

(1) Aモードで凝固する溶接金属は、 γ 単相で凝固し、凝固時に形成された組織的特徴

(2) AFモードで凝固する溶接金属は、初晶γで凝固後、δが共晶反応でセル境界に晶 出する。その時形成されたるはほとんど変化せずに室温にまで至り、セル境界に球状もし くは棒状のδが残存する。初晶γと共晶δの間には、γの<100>,方向とδの<100>。方向が

(3) 初晶 γ で凝固する場合は、Cr、Niの両元素を液相中に排出しながら凝固するため、 セル境界にはCrおよびNiが濃化するが、その程度はCrの方が大きい。γ単相で凝固するA モードは、この元素分配がそのまま室温まで残存する。一方、Cr/Ni比の大きいAFモー

ドでは、セル境界でのCrの濃化が大きく、δの相対的な安定性が増すため、δが分離共晶 的に晶出する。共晶δが晶出した時点で、セル境界のδ中ではNi濃度は局所的に急減し、 Cr濃度は増大するが、この場合も凝固時の偏析がそのまま室温まで残存する。

(4) FAモードで凝固する溶接金属は、初晶δが先行凝固したデンドライト境界でγが 晶出する。凝固完了直後のδ量は約80vol%以上あるが、その後の冷却過程での δ / γ 変態 でδ量は減少し、最終的には、デンドライト中心部にバミキュラーδもしくはレーシーδ として残る。バミキュラーδとγとの間には、 δ の[100]。方向と γ の[100],方向が凝固成 長方向に対してほぼ平行の関係が成立しているが、特定の面平行関係は持たない。一方、 レーシーδとγとの間には、K-S関係が成立しており、かつ、 δ および γ それぞれの [100]方向も凝固成長方向に対し平行に近い。

(5) FAモードで凝固する場合の初晶 δ 中にはCrが僅かに濃化し、Niは液相中に著しく 濃化して凝固が進行する。 γ が晶出した時点では、Niの分配は固液共存領域とほとんど変 わらないのに対し、Cr濃度はデンドライト境界に晶出した γ 中で急減する。また、凝固後 の δ / γ 変態により、室温組織の δ 中にはCrは著しく濃化する。

(6) Fモードで凝固する溶接金属は、δ単相で凝固するが、この時のセル境界にはCrが 僅かに減少し、Niは著しく濃化する。δ単相で凝固完了後は、まずδ粒界上に微細な棒状 γが析出し、それらが成長・合体してフィルム状の粒界γを形成する。次に、この粒界γ からδ粒内へ一方向に伸びるウィッドマンステッテンγが形成される。粒界γは、粒界を 挟む両側のδとそれそれ異なる最密平行面および最密平行方向でK-S関係を有している 場合が多い。また、ウィッドマンステッテンγは、粒界γと同じ結晶方位を持っている。

第4章では、FAモードで凝固する溶接金属で確認されたバミキュラーδおよびレーシ ーδの形態の異なる二種類のδに対し、その凝固形態および変態挙動を主として結晶学的 な観点から調査を行い、最終的なδの形態に及ぼす影響について検討を行った。加えて、 γ単相の母材に対して溶融境界部におけるδの晶出挙動についても検討を行った。本章で 得られた結果を要約すると以下のようになる。

(1)溶融境界部では、δの核生成とγのエビタキシャル成長が競合した結果、γの成長 が優先するため、母材のγ粒からはまず最初にγが平滑界面成長する。次に、固液界面前 方の液相中のCr濃化に伴い、初晶となるδが新たに核生成し晶出する。この時、初晶凝固 したδは平滑界面成長したγとK-S関係もしくはK-S関係に近い関係(最密面平行関 係のみを持つ)を満たしているが、その最密面平行関係となるバリアントはランダムであ る。また、セル境界に第二相として晶出するγは平滑界面成長したγからエビタキシャル に成長する。

(2) Cr/Ni比が大きくなるにしたがい、全る量は増加し、レーシーるも増加するが、その増加分は僅かではある。一方、全る量に対するレーシーるの生成比率は、Cr/Ni比が変

化してもほとんど変わらない。また、バミキュラーδの領域とレーシーδの領域では元素 分配の程度に差は見られない。

(3) FAモードで凝固する成分系でも、Cr/Ni比の小さいものでは、通常の溶接条件に おいて溶融境界近傍で準安定γのセル成長が優先し、AFモードとFAモードが混在した 組織形態となる。また、溶接金属中央付近の定常凝固部でも準安定γが晶出し、AFモー ドとFAモードが混在する組織となる。 (4) δの形態がバミキュラーになる場合、凝固時の初晶δとγ間には、δの[100]。方向 とγの[100],方向がほぼ平行な関係が成立しており、凝固成長方向と一致しているが、特 定な面平行関係は見られない。凝固後の冷却過程では、γは凝固時に形成されたγからエ ビタキシャルに δ 中へ成長するが、 δ / γ 間の整合性が悪いため、 γ の成長はバルク状に 平滑的となり、最終的なδの形態はデンドライトの中心部でバミキュラーとなる。 (5) δ の形態がレーシーになる場合、凝固時の初晶 δ と γ の間には、K-S関係が成立 するとともに、δおよびγの[100]方向は凝固成長方向に対してほぼ平行に近い関係が存 在する。凝固後の冷却過程では、γは凝固時に形成されたγからエピタキシャルにδ中へ 成長するが、 δ / γ 間の整合性が良好なため、 γ の成長は板状となり、最終的な δ の形態 はデンドライトの中心部でレーシーとなる。また、この場合、γの成長方向は、K-S関 係の最密平行方向である δ の<111> δ 方向となり、 δ / γ 界面方位はK-S関係の最密面と ほぼ一致する。

第5章では、FAモードにおける形態の異なるるの形成機構を解明するために必要な組 織形成の支配要因を抽出し、それら要因に対して理論的な検討を加え、個々の挙動および その機構についての考察を行った。本章で得られた結果を要約すると以下のようになる。 (1)溶融境界部においてγのエビタキシャル成長が優先する挙動に対しては、γの核生 成障壁がないため、δが核生成するために必要な過冷度(ΔT_N)とγが準安定相として 成長するために必要な過冷度(ΔT_G)の比較により定性的な説明が可能である。 (2)溶融境界部において平滑成長したγの前方でδが核生成する機構に対しては、γの 平滑界面前方の液相温度がδの核生成温度より下がり、かつ、固液界面の液相中のCr濃度 が濃化することにより、δの相対的な安定性が増す。界面エネルギー的にδの核生成が容 易となる。δのデンドライト先端温度がγの平滑界面先端温度より高くなるなど検討結果 より定性的な説明が可能である。 (3)溶融境界部において核生成したδとγとの間の結晶方位関係は、δ/γ間の格子歪 み(界面エネルギー)と核生成臨界過冷度の関係から、δが核生成する時の過冷の程度に

依存しているものと推察される。 (4) Cr/Ni比の小さい成分系において溶融境界近傍で観察される準安定γのセル状成長 に対しては、液相中の溶質元素の揺らぎに加えて、溶融境界近傍では、γの核生成障壁が

-169-

なく、かつ、液相中の温度勾配が大きいため、δよりγのデンドライト先端温度の方が高 くなり、アの成長が安定になるためと考えられる。

(5)変態時におけるγの板状成長および平滑成長挙動に対しては、δ/γ間の界面エネ ルギーと γ 先端の曲率との関係から、 δ / γ 間の整合性の差により定性的に説明が可能で ある。

(6) Cr/Ni比の小さい成分系において溶接金属中央付近の定常凝固部で観察される準安 定γの晶出に対しては、液相中の溶質元素の揺らぎに加えて、通常の溶接条件でもγの液 相線温度まで十分過冷が可能であり、かつ、γの核生成障壁がないためと考えられる。 (7)凝固モードがFAモードからAFモードへ遷移した場合、δおよびγともにFAモ ードでのSおよび γ からのエピタキシャル成長を続ける。一方、凝固モードがAFモード からFAモードへ遷移した場合、γはAFモードでのγからのエピタキシャル成長を続け るが、δは新たに核生成して晶出する。

第6章では、δ/γ間における結晶学的特徴がいかなる条件によって成立するかについ て、γの晶出・析出形態およびδの晶出形態の観点から検討し、FΑモードにおけるバミ キュラーδおよびレーシーδの形態の異なる二つのδの形成機構を明らかにした。さらに、 γ系ステンレス鋼溶接金属におけるδの形態に及ぼす組成の影響を調査し、δの形態予測 の可能性について検討を行った。本章で得られた結果を要約すると以下のようになる。

(1) γの晶出形態の違い(共晶反応、包晶反応)およびγの析出形態の違い(拡散変態、 マッシブ変態)が、FAモードにおけるバミキュラーSおよびレーシーSの形態を決定す る要因ではない。

(2) 溶融境界部において、初晶⁶が γ と最密面平行関係のみを満たして核生成する場合、 δ / γ 間の整合性が悪いため、 γ は δ 中へバルク状に平滑的に成長し、最終的な δ の形態 はバミキュラーとなる。また、その後、δおよびγがそれぞれ溶接熱源方向に向かって選 択成長を繰り返す結果、最終的にはδとγの[100]方向が平行となるが、選択成長の途中 も含めてδ/γ間に特定な面平行関係が存在しないため、整合性は悪く、δの形態はバミ キュラーとなる。

(3) 溶融境界部において、初晶δがγとの間にK-S関係を満たして核生成する場合、 δ / γ 間の整合性が良好なため、 γ は δ 中へK – S関係の最密平行方向である δ の<111> δ 方向に板状にエピタキシャル成長し、最終的なるの形態はレーシーとなる。しかしながら、 δが連続したレーシーとなるためには、δ核生成の下地となるγの[100],方向がまず溶接 熱源方向とほぼ一致し、かつ、 δ が γ とK-S関係を満足するとともに、その δ の[100]。 方向も熱源方向に向かってほぼ平行に近い関係で核生成することが必要である。

方位関係およびδ、γそれぞれの優先成長方向と溶接熱源方向との関係によって決定され 3.

(5) Fe量が55~70%の範囲のFAモードで凝固するγ系ステンレス鋼溶接金属では、レ $- - - \delta$ とバミキュラー δ の生成比率はほぼ同じである。また、Cr/Ni比が大きいものほ どδが安定なため、全δ量が増加し、結果として、レーシーδ量も増すが、その増加分は 僅かである。

に裏面二層目を溶接した場合の方がレーシーるが多く形成される。 合、レーシーδの比率が増すと耐孔食性は回復する。 はなりにくい。

(6) FAモードで凝固する溶接金属の低温靱性および耐孔食性は、δ量がほぼ同じ場合、 レーシーδの比率が増加することで向上する。したがって、FAモードの同じ成分系であ っても、δの形態をバミキュラー主体からレーシーδを増加させるように制御することで 低温靱性および耐孔食性は改善できる。

第8章では、本研究で得られた結果を総括した。

第7章では、FAモードで凝固する γ 系ステンレス鋼溶接金属の低温靱性および耐孔食 性に及ぼするの形態の影響について調査し、溶接金属組織の形態制御による特性改善の可 能性について検討を行った。本章で得られた結果を要約すると以下のようになる。

(1) 鋼板の表裏両面から一層ずつのTIGメルトラン溶接するにあたり、表面一層目の 溶接方向と同一方向に裏面二層目を溶接した場合に比べ、表面一層目の溶接方向と逆方向

(2)液体窒素温度(77K)でのシャルピー衝撃試験の結果、δ量の増加に伴って靱性は 低下するが、δ量が同じ場合、レーシーδの比率が増すと靱性は上昇する。

(3)低温における破壊様式は、δの形態に影響を受け、バミキュラーδでは脆性的な破 壊を起こし、バミキュラーδに沿って割れは選択的に伝播する。一方、レーシーδではγ とK-S関係を満たし、δ/γ間の整合性が良好で、低い界面エネルギー状態にあるため、 δ/γ界面の亀裂伝播に必要なエネルギーが増加し、ディンプル状の延性破壊を起こす。 (4) 腐食試験の結果、δ量の増加に伴って耐孔食性は著しく低下するが、δ量が同じ場

(5) 溶接金属の孔食は、主としてる/γ間の整合性が悪いバミキュラーるとγの界面で 発生し、溶接金属の耐孔食性を支配する。一方、レーシーるは、γとはK-S関係を満足 し、δ/γ間の整合性が良好なため、界面のCr炭化物析出が抑制され、孔食の発生起点に

参考文献

- 1) ステンレス鋼便覧,日刊工業新聞社(1973),13

- 1183-1190

- Metall.Trans.A, 14A(1983), 1271-1281
- (1984),71s-83s
- (1993), 173 180
- Steels, Weld. J., 61(1982), 13s-21s
- weldments Part-1, Weld. J., 58(1979), 362s-374s
- Morphology, Weld. J., 59(1980), 48s-58s

2) A.Garner:Corrosion of High Alloy Austenitic Stainless Steel Weldments in Oxidizing Environments, Mater. Perform. 21(1982), No. 8, 9-14

3) N.Suutala, T.Takalo and T.Moisio: The Relationship Between Solidification and Microstructure in Austenitic and Austenitic-Ferritic Stainless Steel Welds, Metall.Trans.A, 10A(1979), 512-514

4) T.Takalo, N.Suutala and T.Moisio:Austenitic Solidification Mode in Austenitic Stainless Steel Welds, Metall. Trans. A, 10A(1979), 1173-1181 5) N.Suutala, T.Takalo and T.Moisio:Single-Phase Ferritic Solidification Mode in Austenitic-Ferritic Stainless Steel Welds, Metall. Trans. A, 10A(1979),

6) N.Suutala, T.Takalo and T.Moisio:Ferritic-Austenitic Solidification Mode in Austenitic Stainless Steel Welds, Metall. Trans. A, 11A(1980), 717-725 7) N.Suutala:Effect of Manganese and Nitrogen on the Solidification Mode in Austenitic Stainless Steel Welds, Metall. Trans. A, 13A(1982), 2121-2130 8) J.A.Brooks, J.C.Williams and A.W.Thompson:STEM Analysis of Primary Austenite Solidified Stainless Steel Welds, Metall. Trans. A, 14A(1983), 23-31 9) J.A.Brooks, J.C.Williams and A.W.Thompson:Microstructual Origin of the Skeletal Ferrite Morphology of Austenitic Stainless Steel Welds,

10) J.A.Brooks, A.W.Thompson and J.C.Williams: A Fundamental Study of the Beneficial Effect of Delta Ferrite in Reducing Weld Cracking, Weld. J., 63

11) J.A.Brooks, N.Y.C.Yang and J.S.Krafcik: On the Origin of Ferrite Morphologies of Primary Ferrite Solidified Stainless Steel Welds, International Trends in Welding Science and Technology, ASM International

12) G.L.Leone and H.W.Kerr: The Ferrite to Austenite transformation in Stainless 13) J.C.Lippold and W.F.Savage:Solidification of Austenitic Stainless Steel 14) J.C.Lippold and W.F.Savage: The Effect of alloy Composition on Ferrite

- 15) S.A.David:Ferrite Morphology and Variations in Ferrite Content in Austenitic Stainless Steel Welds, Weld. J., 60(1981), 63s-71s
- 16) S.Katayama, T.Fujimoto and A.Matsunawa: Correlation among Solidification Process, Microstructure, Microsegregation and Solidification Cracking Susceptibility in Stainless Steel Weld Metals, Trans. JWRI, 14(1985), 123-138
- 17) M.J.Cieslak, A.M.Ritter and W.F.Savage:Solidification Cracking and Analytical Electron Microscopy of Austenitic Stainless Steel Weld Metals. Weld.J.,61(1982),1s-8s
- 18) A.L.Schaeffler:Metal Progress, 56(1949), 680-680B
- 19) C.J.Long and W.T.DeLong: The Ferrite Content of Austenitic Stainless Steel Weld Metal, Weld. J., 52(1973), 281s-297s
- 20) S.A.David, J.M.Vitek and T.L.Hebble:Effect of Rapid Solidification on Stainless Steel Weld Metal Microstructures and its Implications on the Schaeffler Diagram, Weld. J., 66(1987), 289s-300s
- 21) 中尾,西本,張: るフェライト量に対するレーザ急冷凝固処理の影響並びにシェフラー 組織図の改善,溶接学会論文集,9(1991),111-116
- 22) 西本,中尾:オーステナイトステンレス鋼溶接金属の組織と耐孔食性支配要因, 第67回腐食防食シンポジウム資料,腐食防食協会(1986),1-10
- 23) A.I.Grekula, V.P.Kujanpaa and L.P.Karjalainen:Effect of Solidification Mode and Impurities on Pitting Corrosion in AISI 316 GTA Welds, Corrosion, 401 (1984), 569-572
- 24) F.Matsuda, H.Nakagawa, T.Uehara, S.Katayama and Y.Arata: A New Explanation for Role of Delta-Ferrite Improving Weld Solidification Crack Susceptibility in Austenitic Stainless Steel, Trans. JWRI, 8(1979), 105-112
- 25) 神谷,熊谷,菊地:オーステナイト系ステンレス鋼溶接金属の低温靱性に及ぼするフ エライト形態の影響,溶接学会論文集,9(1991),525-531
- 26) 神谷,熊谷,菊地:ステンレス鋼溶接金属の破壊様式に及ぼすフェライト形態の影響、 溶接学会論文集,12(1994),218-223
- 27) J.W.Elmer, S.M.Allen and T.W.Eagar: Microstructural Development during Solidification of Stainless Steel Alloys, Metall. Trans. A, 20A(1989), 2117-2131
- 28) N.Suutala, T.Takalo and T.Moisio:Comment on the Transformation $\delta \rightarrow \gamma$ by a Massive Mechanism in Austenitic Stainless Steel, Weld. J., 60(1981), 92s-93s
- 29) 中尾, 西本, 張: 凝固モードに対するレーザ急冷凝固処理の影響, 溶接学会論文集, 7 (1989), 414 - 421
- 30) J.M. Vitek, A.Dasgupta and S.A.David:Microstructural Modification of

1833-1841

- Metall., 20(1972), 1371-1379

- (1984), 411 419
- Trans. A, 15A(1984), 421-425
- 15A(1984),427-435
- Metall.Trans.A, 15A(1984), 437-447
- (1990), 433-438
- セス,5(1992),1209-1212
- 溶接学会論文集,9(1991),104-111

Austenitic Stainless Steels by Rapid Solidification, Metall. Trans. A, 14A(1983),

31) M.Bobadilla, J.Lacaze and G.Lesoult: Influence des Conditions de Solidification sur le Deroulement de la Solidification des aciers Inoxydables Austenitiques, J. Crystal Growth, 89(1988), 531-544 32) E.B.Hawbolt and T.B.Massalski:Observations Concerning the $\beta \rightarrow \alpha m$ Massive Transformation in Cu-Zn alloys, Metall. Trans., 1(1970), 2315-2322 33) J.D.Ayers and D.C.Joy: A Crystallographic Study of Massive Precipitates in Cu-Zn and Ag-Zn alloys Utilizing Selected Area Electron Channelling, Acta

34) J.D.Avers: Orientation Relationships for Twinned Massive α Precipitates in Cu-Zn and Ag-Zn, Acta Metall., 28(1980), 1513-1522 35) M.R.Plichta and H.I.Aaronson:Crystallography and Morphology of the $\beta \rightarrow \zeta$ Massive Transformation in Ag-26 a/o Al, Acta Metall., 28(1980), 1041-1057 36) M.Hillert: Thermodynamics of the Massive Transformation, Metall. Trans. A, 15A

37) T.B.Massalski:Distinguishing Features of Massive Transformations, Metall.

38) M.R.Plichta, W.A.T.Clark and H.I.Aaronson: The Nucleation Kinetics, Crystallography, and Mechanism of the Massive Transformation, Metall. Trans. A,

39) J.H.Perepezko:Growth Kinetics and Mechanism of the Massive Transformation,

40) E.S.K.Menon, M.R.Plichta and H.I.Aaronson: Product Phase Composition during the Massive Transformation, Scripta metall., 17(1983), 1455-1457

41) B.Jonsson and J.Agren: On the Massive Transformation, Acta metall.mater., 38

42) 水地,宮崎,田中,竹内:ストリップ鋳片表面形成に及ぼす伝熱・歪の影響,材料とプロ

43) 中尾, 西本, 張、田村: 高Moオーステナイトステンレス鋼溶接金属の耐孔食性に及ぼす レーザ急冷凝固処理の影響,溶接学会論文集,9(1991),122-128

44) 中尾,西本,張:室温組織並びにδフェライト形態に対するレーザ急冷凝固処理の影響,

45) J.A.Brooks, M.I.Baskes and F.A.Greulich: Solidification Modeling and Solid-State Transformations in High-Energy Density Stainless Steel Welds,

Metall.Trans.A,22A(1991),915-926

- 46) N. Suutala: Effect of Solidification Conditions on the Solidification Mode in Austenitic Stainless Steels, Metall. Trans. A, 14A(1983), 191-197
- 47) J.C.Lippold:Solidification Behavior and Cracking Susceptibility of Pulsed-Laser Welds in austenitic Stainless steels, Weld. J., 73(1994), 129s-139s
- 48) 中尾, 西本, 張: レーザ急冷凝固処理部における棒状共晶凝固組織の生成機構, 溶接学 会論文集,8(1991),365-370
- 49) 中尾,西本,張:レーザ急冷凝固処理部におけるマッシブ凝固組織の生成機構,溶接学 会論文集,8(1991),371-377
- 50) H.Kokawa, T.Kuwana and A.Yamamoto:Crystallographic Characteristics of Delta Ferrite Transformations in a 304L Weld Metal at Elevated Temperatures, Weld.J.,68(1989),92s-101s
- 51) 桑名,粉川,辻井:SUS304L型ステンレス鋼溶接金属の透過電子顕微鏡組織に及ぼす窒 素の影響,溶接学会論文集,4(1986),520-526
- 52) G.Kurdjumov and G.Sachs: Uber den Mechanismus der Stahlhartung, Zeitschrift fur Physic, 64(1930), 325-343
- 53) 恩沢,高橋,田村:SUS316L溶接金属の再熱によるM23C6及びの相の析出過程,溶接学会 論文集,6(1988),128-132
- 54) J.M.Vitek and S.A.David: The Sigma Phase Traansformation in Austenitic Stainless Steels, Weld. J., 65(1986), 106s-111s
- 55) 中尾,西本,大谷:熱処理過程におけるるフェライトの変態現象に関する速度論的検討, 溶接学会論文集,2(1984),61-68
- 56) Y.Song, T.N.Baker and N.A.McPherson: A study of precipitation in as-welded 316LN plate using 316L/317L weld metal, Mater.Sci.Eng.A, 212(1996), 228-234
- 57) 小関、小川:Cr-Ni-Fe-Mo高合金の溶接凝固の検討,溶接学会論文集,9(1991),143-149
- 58) W.T.DeLong, G.A.Ostrom and E.R.Szumachowski:Measurement and Calculation of Ferrite in Stainless Steel Weld Metal, Weld. J., 35(1956), 521s-528s
- 59) W.T.DeLong: Ferrite in Austenitic Stainless Steel Weld Metal, Weld.J., 53(1974), 273s-286s
- 60) F.C.Hull:Delta ferrite and Martensite Formation in Stainless Steels, Weld.J., 52(1973),193s-203s
- 61) L.Pryce and K.W.Andrews:Practical estimation of composition balance and ferrite content in stainless steels, J. Iron Steel Inst., 198(1960), 415-417
- 62) P.Guiraldenq: Action alphagene et gammagene des principaux elements d'addition dans les aciers inoxydables nickel-chrome derives du type 18-10,

Mem.Sci.Rev.Met.,64(1967),907-939 63) E.A. Schoefer: Constitution Diagram for Stainless Steel Castings, Metal Progress., Databook 1977(1977), 51 64) O.Hammar and U.Svensson:Solidification and Casting of Metals, TMS, London,

- (1979), 401 410
- 65) H.Schneider: Foundry Trade J., 108(1960), 562-563
- Weld Metal Ferrite, Weld. J., 63(1984), 156s-161s
- Steel Weld Metals, Weld. J., 71(1992), 171s-178s
- (I), 37(1985), 174-175
- Metall.Mater.Trans.A, 25A(1994), 1309-1321
- CALPHAD, 9(1985), 153-190
- 集,9(1991),93-99
- の改善,溶接学会誌,50(1981),1203-1211
- Weld.J., 46(1967), 399s-409s
- Weldments Part-3, Weld. J., 61(1982), 388s-396s

66) E.R. Szumachowski and D.J. Kotecki: Effect of Manganese on Stainless Steel 67) T.A.Sievert, C.N.McCowan and D.L.Olson: Ferrite Number Prediction to 100 FN in Stainless Steel Weld Metal, Weld. J., 67(1988), 289s-298s 68) D.J.Kotecki and T.A.Sievert:WRC-1992 Constitution Diagram for Stainless 69) 片山、松縄:溶接学会全国大会講演概要集,ステンレス鋼溶接金属のミクロ組織の特徴

70) T.Koseki, T.Matsumiya, W.Yamada and T.Ogawa: Numerical Modeling of Solidification and Subsequent Transformation of Fe-Cr-Ni Alloys, 71) B.Sundman, B.Jansson and J.O.Andersson: The Thermo-Calc Databank System,

72) 松田、中川、加藤、村田:二相ステンレス鋼溶接金属の凝固割れ感受性に及ぼすフェラ イト量とミクロ偏析の検討,溶接学会論文集,5(1987),329-335 73) 松田、中川、李:溶接凝固脆性温度領域に関する数値解析法による検討,溶接学会論文

74) 小川、中村、常富:オーステナイトステンレス鋼溶接金属の低温靱性と凝固割れ感受性 75) F.C.Hull:Effect of Delta Ferrite on the Hot Cracking of Stainless Steel,

76) J.C.Lippold and W.F.Savage:Solidification of Austenitic Stainless Steel 77) Y.Arata, F.Matsuda and S.Katayama: Fundamental Investigation on Solidification Behavior of Fully Austenitic and Duplex Microstructures and Effect of Ferrite on Microsegregation, Trans. JWRI, 5(1976), 135-151 78) V.Kujanpaa, N.Suutala, T.Takalo and T.Moisio:Correlation between solidification cracking and microstructure in austenitic and austeniticferritic stainless steel welds, Weld. Research Int., 9(1979), No.2, 55-76

-177-

- 79) J.A.Brooks and A.W.Thompson:Microstructural development and solidification cracking susceptibility of austenitic stainless steel welds, Int.Materials.Reviews, 36(1991), No. 1, 16-44
- 80) T.Ogawa and T.Koseki:Weldability of Newly Developed Austenitic Alloys for Cryogenic Service Prat II, Weld. J., 67(1988), 8s-17s
- 81) B.Hemsworth, T.Boniszewski and N.F.Eaton: Classification and Definition of High-Temperature Welding Cracks in Alloys, Metal.Const., 1(1969), 103-108
- 82) C.D.Lundin, C.H.Lee, R.Menon and V.Osorio:Weldability Evaluations of Modified 316 and 347 Austenitic Stainless Steels, Weld. J., 67(1988), 35s-46s
- 83) J.C.Lippold:Centerline Cracking in Deep Penetration Electron Beam Welds in Type 304L Stainless Steel, Weld. J., 64(1985), 127s-136s
- 84) D.T.Read, H.I.McHenry, P.A.Steinmyer and R.D.Thomas Jr.: Metallurgical Factors Affecting the Toughness of 316L SMA Weldments at Cryogenic Temperatures, Weld.J., 59(1980), 104s-113s
- 85) T.Ogawa and T.Koseki: Weldability of Newly Developed Austenitic Alloys for Cryogenic Service Prat I, Weld. J., 66(1987), 332s-341s
- 86) 恩沢,高崎,原田,田村: SUS316L溶接金属の低温じん性に及ぼす再熱の影響,溶接学会 論文集,5(1987),262-268
- 87)藤田,中沢,安保,小松,川口,西田,高鍋,岡田,田下:FBR構造用316鋼用溶接金属の衝撃 値に及ぼす高温時効の影響,材料とプロセス,4(1991),875
- 88) R.A.Farrar: Microstructure and phase transformations in duplex 316 manual metal arc weld metals, J. Mater. Sci., 22(1987), 363-373
- 89) 広他:溶接冶金研究委員会資料,WM-907-82(1982)
- 90) 中尾、西本、井上:オーステナイトステンレス鋼溶接金属の組織と耐孔食性,溶接学会 全国大会講演概要集,37(1985),176-177
- 91) A.Garner:Corrosion of Weldments in Pulp Bleach Plants, Weld. J., 65(1986), No. 9, 39-44
- 92) A.Garner: Crevice Corrosion of Stainless Steels in Sea Water, Corrosion, 37 (1981), 178-184
- 93) 小川、小関:耐海水6%Moステンレス鋼の溶接性,溶接学会論文集,9(1991),154-160
- 94) 中尾、西本、石崎:オーステナイト系ステンレス鋼溶接金属の鋭敏化挙動に及ぼするフ ェライトの影響,溶接学会論文集,9(1991),415-422
- 95) 松島:ステンレス鋼の溶接部の腐食と対策,溶接学会誌,61(1992),144-152
- 96) N.Suutala and M.Kurkela:Localized corrosion resistance of high alloy austenitic stainless steels and welds, STAINLESS STEELS' 84, TIM, (1984),

240-247

- 集,14(1996),352-358
- 98) 粉川,桑名:SUS304ステンレス鋼溶接熱影響部の粒界腐食と粒界構造,溶接学会論文集, 9(1991),258-263
- 論文集,9(1991),264-269
- 集,9(1991),531-537
- Intergranular Corrosion, Corrosion, 48(1992), 579-586

- 1141-1152
- 溶接学会論文集,9(1991),129-135
- Materials (1992)
- scatter diffraction, J. Matr. Sci., 27(1992), 4545-4566
- (1985), 59-68
- 冶金研究委員会資料,WM-1370-91(1991)

97) 森、西本、中尾:オーステナイト系ステンレス鋼溶接金属の低温鋭敏化、溶接学会論文

99) 粉川,桑名:SUS304ステンレス鋼溶接熱影響部の粒界炭化物析出と粒界構造,溶接学会

100) 粉川,小梁川,桑名:SUS304ステンレス鋼の恒温炭化物析出と粒界構造,溶接学会論文

101) M.G.Pujar, M.U.Kamachi, R.K.Dayal and T.P.S.Gill:Susceptibility of As-Welded and Thermally Aged Type 316LN Weldments Toward Pitting and

102) T.P.S.Gill, U.K.Mudari, V.G.Seetharaman and J.B.Nanamoorthy: Effect of Heat Input and microstructure on Pitting Corrosion in AISI 316L Submerged Arc Welds, Corrosion, 44(1988), 511-516

103) Y.Nakao, K.Nishimoto and W.Zhang:Effect of Laser Surface Melting on

Corrosion Resistance in Weld Metals of Molybdenum Containing Austenitic Stainless Steels, Trans. JWS, 24(1993), 57-62

104) S.Kow and Y.Le: The Effect of Quenching on the Solidification Structure and Transformation Behavior of Stainless Steel Welds, Metall. Trans. A, 13A(1982),

105) 松田,中川,李:液体Sn急冷法によるオーステナイト系ステンレス鋼の凝固過程の検討, 溶接学会論文集,7(1989),229-234

106) 井上,小川:Ti-6Al-4V合金の溶接金属組織に及ぼす冷却速度および不純ガスの影響、

107) V.Randle:"Microtexture Determination and Its Applications" The Institute of

108) D.J.Dingley and V.Randle: Microtexture determination by electron back-

109) I.Taguchi, H.Hamada and S.Tani: Development and Application of Computer-Aided Micro Analyzer(CMA) to Analysis of Iron and Steel, Nippon Steel Tech. Rep. 26

110) 小川,井上:高Cr二相ステンレス鋼溶接金属の凝固組織の検討,溶接学会第124回溶接

111) A.Santoro and A.D.Mighell:Coincidence-Site Lattices, Acta Cryst., A29(1973),

169-175

- 112) 飴山、牧、田村:2相ステンレス鋼におけるα粒界から析出するγ相の形態と結晶学的 特徵,日本金属学会誌,50(1986),602-611
- 113) 荒田,松田,中田:溶接金属の凝固組織に及ぼす凝固速度の影響,高温学会誌,1(1975), 160-168
- 114) F.Spaepen and R.B.Meyer: The Surface Tension in a Structural Model for the Solid-Liquid Interface, Scripta metall., 10(1976), 257-263
- 115) C.V.Thompson:Ph.D.Thesis, Harvard University, (1981)
- 116) 井上,小関,大北,藤:フェライト単相で凝固するCr-Ni系ステンレス鋼溶接金属の凝固 ・変態挙動,溶接学会論文集,15(1997),292-304
- 117) S.Fukumoto and W.Kurz: The δ to γ Transition in Fe-Cr-Ni Alloys during Laser Treatment, ISIJ International, 37(1997), 677-684
- 118) H.K.D.H.Bhadesia, S.A.David and J.M.Vitek: Solidification sequences in stainless steel dissimilar alloy welds, Material Science Tech., 7(1991), 50-61
- 119) T.F.Kelly and J.B.Vander Sande: Int'l.J.Rapid Solidification, 3(1987), 51
- 120) W.Loser and D.M.Herlach: Theoretical Treatment of the Solidification of Undercooled Fe-Cr-Ni Melts, Metall. Trans. A, 23A(1992), 1585-1591
- 121) T.Koseki and M.C.Flemings:Effect of External Heat Extraction on Dendritic Growth into Undercooled Melts, ISIJ International, 35(1995), 611-617
- 122) L.M.Hogan, R.W.Kraft and F.D.Lemkey"Advances in Materials Research (vol.5)" John Wiley & Sons Inc. (1971), 83-216
- 123) C.S.Smith:Microstructure, Trans.of the A.S.M., 45(1953), 533-575
- 124) T.Koseki, H.Inoue, S.Ohkita and M.Fuji: Numerical Modeling of Weld Solidification of Austenitic Stainless Steels, The 7th International Symposium on Physical Simulation, 1997 Tsukuba, 75-80
- 125) Y.S.Touloukian and E.H.Buyco: Thermophysical Properties of Matterials, vol.4, "Specific Heat", 1970, Plenum Press
- 126) 金属データブック第2版,1984,丸善
- 127) Y.S.Touloukian and E.H.Buyco: Thermophysical Properties of Matterials, vol.4, "Thermal Conductivity", 1970, Plenum Press
- 128) W.C.Johnson, C.L.White, P.E.Marth, P.K.Ruf, S.M.Tuominen, K.D.Wade, K.C.Russell and H.I.Aaronson:Influence of Crystallography on Aspects of Solid-Solid Nucleation Theory, Metall. Trans. A, 6A(1975), 911-919
- 129) D.Turnbull: Metastable Structures in Metallurgy, Metall.Trans.A, 12A(1981), 695-708

- Metall., 16(1968), 761-769
- (1984), 1648 1658
- ed.by H.I.Aaronson(1970), ASM, 313
- (1964), 1298 1301
- 191(1951),251-259
- 136) L.E.Murr:"Interfacial Phenomena in Metals and Alloys", Addison-Wesley Publ.Co., MA, 1975, 131
- 1987-1995
- 138) G.M. Pound:"Liquid Metals and Solidification" ASM, (1958), 87
- 607-613
- (1976), 614-623
- (1994), No. 2, 49-74
- J.Appl.Phys., 53(1982), 1158-1168
- 145) W.J.Boettinger, S.R.Coriell and R.Trivedi:"Rapid Solidification Processing: Claitor's Publ.Div., (1988), 13

130) K.C.Russell:Linked Flux Analysis of Nucleation in Condensed Phases, Acta

131) 榎本:Fe-CおよびFe-C-X合金における初析フェライトの核生成と成長,鉄と鋼,70

132) N.A.Gjostein, H.A.Domian, H.I.Aaronson and E.Eichen: Relative Interfacial Energies in Fe-C Alloys, Acta Metall., 14(1966), 1637-1644 133) H.I.Aaronson, C.Laird and K.R.Kinsman:"Phase Transformation". 134) E.Eichen, H.I.Aaronson, G.M.Pound and R.K.Trivedi: Thermionic emission microscopy study of the formation of ferrite sideplates, Acta Metall., 12

135) L.H. Van Vlack: Intergranular Energy of Iron and Some iron Alloys, Trans. AIME,

137) B.L.Bramfitt: The Effect of Carbide and Nitride Additions on the Heterogeneous Nucleation Behavior of Liquid Iron, Metall. Trans., 1(1970),

139) B.E. Sundquist and L.F. Mondolfo: Orientation Relationships in the Heterogenous Nucleation of Solid Lead from Liquid Lead, Trans. AIME, 221(1961),

140) D.Turnbull and B.Vonnegut: Ind.Eng.Chem., 44(1952), 1292 141) 大橋,広本,藤井,塗,浅野:鉄の不均質核生成におよぼす酸化物の影響,鉄と鋼,62

142) R.Trivedi and W.Kurz: Dendritic growth, International Materials Reviews, 39

143) M.J.Aziz: Model for solute redistribution during rapid solidification,

144) W.J.Boettinger, S.R.Coriell and R.F.Sekerka: Mechanisms of Microsegregation-Free Solidification, Mater. Sci. Eng., 65(1984), 27-36

Principles and Technologies", eds. R. Mehrabian and P.A. Parrish,

146) "溶接冶金現象のモデリング":溶接学会溶接冶金研究委員会編(1994),24

- 147) Y.Ono;"The Properties of Liquid Metals", S.Takeuchi ed., Taylor and Francis, London, (1973), 543
- 148) 松田;"溶接冶金学",日刊工業新聞社,(1972),124
- 149) W.Kurz, B.Giovanola and R.Trivedi: Theory of Microstructural Development during Rapid Solidification, Acta metall., 34(1986), 823-830
- 150) G.P.Ivantsov; Dokl.Akad.Nauk., 58(1947), 567
- 151) T.Koseki: Undercooling and Rapid Solidification of Fe-Cr-Ni Ternary Alloys, Sc.D.Thesis,MIT(1994)
- 152) M.Rappaz, S.A.David, J.M. Vitek and L.A.Boatner: Development of Microstructures in Fe-15Ni-15Cr Single Crystal Electron Beam Welds, Metall. Trans. A, 20A(1989), 1125-1138
- 153) H.Nakagawa, M.Kato, F.Matsuda and T.Senda: X-ray Investigation on Modes of Epitaxial and dendritic Growth in Weld Metal, Trans. Jpn. Weld. Soc., 1(1970), 94-103
- 154) R.D.Townsend and J.S.Kirkaldy:Widmanstatten Ferrite Formation in Fe-C Alloys, Trans. of the ASM, 61(1968), 605-619
- 155) K.Ameyama, G.C. Weatherly and K.T.Aust: A Study of Grain Boundary Nucleated Widmanstatten Precipitates in a Two-Phase Stainless Steel, Acta Metall. Mater., 40(1992),1835-1846
- 156) G.Spanos and M.G.Hall: The Formation Mechanism, Morphology, and Crystallography of Ferrite Sideplates, Metall.and Mater.Trans.A, 27A(1996), 1519-1534
- 157) A.Ali and H.K.D.H.Bhadeshia: Nucleation of Widmanstatten ferrite, Mater. Sci. and Tech., 6(1990), 781-784
- 158) H.K.D.H.Bhadeshia: A Rationalisation of Shear Transformations in Steels, Acta Metall., 29(1981), 1117-1130
- 159) H.K.D.H.Bhadeshia: Thermodynamic analysis of isothermal transformation diagrams, Metal Science, 16(1982), 159-165
- 160) R.Trivedi: The Role of Interfacial Free Energy and Interface Kinetics During the Growth of Precipitate Plates and Needles, Metall. Trans., 1(1970), 921-927
- 161) W.P.Bosze and R.Trivedi: On the Kinetic Expression for the Growth of Precipitate Plates, Metall. Trans., 5(1974), 511-512
- 162) H.S.Fong and S.G.Glover: Grain Boundary Widmanstatten Ferrite Spacings in 0.2 Pct SteelMetall.Trans.A, 15A(1984), 1643-1651
- 163) G.P. Ivantsov:"Growth of Crystal, Vol. III", Consultants Bureau, New York, (1960)

- 164) J.S.Langer and H.Muller-Krumbhaar: Stability Effects in Dendritic Crystal
- transformations, Met. Sci., 16(1982), 283-294
- 3-7
- 131-138
- International Metals Reviews, 25(1980), No. 1, 21-38
- 面の測定,鉄と鋼,73(1987),1676-1683
- 鋼,76(1990),2137-2143
- 21A(1990),1673-1680
- 176) J.Agren:Royal Institute of Technology,私信,(1996)
- 集,15(1997),305-313

Growth, J. Cryst. Growth, 42(1977), 11-14 165) M.C.Flemings:"Solidification Processing" McGraw-Hill, (1974), 180-183 166) H.Fredriksson and T.Nylen: Mechanism of peritectic reaction and 167) H.Fredriksson: The Solidification Sequence in an 18-8 Stainless Steel, Investigated by Directional Solidification, Metall. Trans., 3(1972), 2989-2997 168) E.Schurmann and J.Brauckmann: Investigations of the Melting Equilibria in the Fe Corner of the Ternary System Fe-Cr-Ni, Arch. Eisenhuttenwes., 48(1977),

169) H.Fredriksson:Transition from peritectic to eutectic reaction in iron-base alloys,"Solidification and Casting of Metals" The Metals Society, (1979),

170) V.G.Rivlin and G.V.Raynor:Phase Equilibria in Iron Ternary Alloys I,

171) 山田,梅田,鈴木,荒金,木原,木村:Fe-Cr-Ni系鉄高濃度領域における液相面及び固相

172) Y.Chuang and Y.A.Chang: A Thermodynamic Analysis and Calculation of the Fe-Ni-Cr Phase Diagram, Metall. Trans. A, 18A(1987), 733-745

173) 山田,梅田,木村:Fe-Cr-Ni系鉄高濃度領域における液相面および固相面の計算,鉄と

174) M.Hillert and C.Qiu: A Reassessment of the Cr-Fe-Ni System, Metall. Trans. A,

175) J.M.Vitek:Oak Ridge National Laboratory,私信,(1996)

177) H.Inoue, T.Koseki, S.Ohkita and T.Tanaka: Effect of Solidification on

Subsequent Ferrite-to-austenite Massive Transformation in an Austenitic

Stainless Steel Weld metal, ISIJ International, 35(1995), 1248

178) 井上、小関、大北、藤:フェライト単相で凝固するオーステナイト系ステンレス鋼溶接 金属におけるアシキュラー状組織の形成に及ぼすマッシブ変態の影響,溶接学会論文

179) 飴山,牧,田村:2相ステンレス鋼におけるα相から析出するγ相の形態と結晶学的特 徵,日本金属学会誌,50(1986),10-19

本論文に関する発表論文

- 1) 井上裕滋,小関敏彦,大北茂,藤雅雄:"初晶オーステナイトで凝固するオーステ ナイト系ステンレス鋼溶接金属の凝固·変態挙動 - Cr-Ni系ステンレス鋼溶接 金属の凝固・変態に関する研究(第1報)-",溶接学会論文集,15-1(1997)77-87
- 2) 井上裕滋,小関敏彦,大北茂,藤雅雄:"初晶フェライトで凝固するオーステナイ ト系ステンレス鋼溶接金属の凝固・変態挙動 - Cr-Ni系ステンレス鋼溶接金属 の凝固・変態に関する研究(第2報)-",溶接学会論文集,15-1(1997)88-99
- 3) 井上裕滋,小関敏彦,大北茂,藤雅雄:" δ+γ二相で凝固するオーステナイト系 ステンレス鋼溶接金属のエピタキシャル凝固と晶出相の選択 - Cr-Ni系ステン レス鋼溶接金属の凝固・変態に関する研究(第3報)-",溶接学会論文集,15-2 (1997)281-291
- 4) 井上裕滋,小関敏彦,大北茂,藤雅雄:"フェライト単相で凝固するCr-Ni系 ステンレス鋼溶接金属の凝固・変態挙動 - Cr-Ni系ステンレス鋼溶接金属の凝 固・変態に関する研究(第4報)-",溶接学会論文集,15-2(1997)292-304
- 5) 井上裕滋,小関敏彦,大北茂,藤雅雄:"フェライト単相で凝固するオーステナイ ト系ステンレス鋼溶接金属におけるアシキュラー状組織の形成に及ぼすマッシブ変態 の影響 - Cr-Ni系ステンレス鋼溶接金属の凝固・変態に関する研究(第5報)-、 溶接学会論文集, 15-2(1997)305-313

(平成9年度溶接学会論文賞受賞(第1報~第5報):溶接学会)

6) Hiroshige INOUE, Toshihiko KOSEKI, Shigeru OHKITA and Takashi TANAKA:"Effect of Solidification on Subsequent Ferrite-to-Austenite Massive Transformation in an Austenitic Stainless Steel Weld Metal", ISIJ International, 35-10(1995) 1248-1257

(平成7年度澤村論文賞受賞:日本鉄鋼協会)

- 7) Hiroshige INOUE, Toshihiko KOSEKI and Masao FUJI "Formation Mechanism of Vermicular Ferrite and Lacy Ferrite in an Austenitic Stainless Steel Weld Metal", Science and Technology of Welding and Joining, 投稿中
- 8) Hiroshige INOUE, Toshihiko KOSEKI and Shigeru OHKITA:"Effect of Solidification and Subsequent Transformation on Ferrite Morphologies in Austenitic Stainless Steel Welds", IIW Doc.IX-1835-96(1996)
- 9) 井上裕滋,小川忠雄: "Ti-6Al-4V合金の溶接金属組織に及ぼす冷却速度および不純ガ スの影響 -Ti合金の溶接に関する研究(第1報)-,溶接学会論文集, 9-1(1991)129-135

- Japan Welding Society, November, 1996 Nagoya, 417-422

10) Hiroshige INOUE and Tadao OGAWA:"Weld Cracking and Solidification Behavior of Titanium Alloys", Welding Journal, 74-1(1995), 21s-27s

11) Hiroshige INOUE, Toshihiko KOSEKI, Shigeru OHKITA and Masao FUJI:"Effect of Solidification and Subsequent Transformation on Ferrite Morphologies in Austenitic Stainless Steel Welds", The 6th International Welding Symposium of

12) Toshihiko KOSEKI, Hiroshige INOUE, Shigeru OHKITA and Masao FUJI:"Numerical Modeling of Weld Solidification of Austenitic Stainless Steels", The 7th International Symposium on Physical Simulation, 1997 Tsukuba, 75-80

報権

本論文の作成にあたり、終始、懇切なる御指導と御教示を賜った大阪大学大学院 工学 研究科 生産科学専攻 教授 西本 和俊博士に厚く御礼を申し上げます。 また、本論文をまとめるにあたり、大阪大学大学院 工学研究科 生産科学専攻 教授 小林 紘二郎博士、大阪大学 接合科学研究所 教授 菊地 靖志博士から有益な御教示と 御討論を頂いた。ここに、両先生に厚く御礼を申し上げます。

の研究遂行にあたり、多くの方々の御協力を頂いた。 成雄氏には、貴重な御助言と御協力を頂いた。

を頂き、討論にも加わって頂いた。 これら諸氏に心より感謝の意を表します。

感謝の意を表します。

また、米国オークリッジ国立研究所 Jhon.M.Vitek博士、スウェーデン王立 工科大学(RIT)教授 Jhon. Ågren博士には、適切なる御教示と御討論を頂い た。ここに、心より感謝の意を表します。 先の震災により御逝去なされた、元大阪大学工学部生産加工工学科 教授 故中尾 嘉邦 博士には、御生前に頂戴した御指導、御教示に対し深く感謝の意を表すとともに、先生の 御冥福を心よりお祈りいたします。

最後に、妻 奈保子、子供たち 裕晶、裕貴には、本研究の遂行にあたり暖かい理解と協 力を受けた。ここに、感謝いたします。

本研究は、著者が新日本製鐵(株)において行った研究結果をまとめたものであり、こ

新日本製鐵(株)フェロー 百合岡 信孝博士、接合研究センター所長 藤 雅雄氏には 本研究の遂行と論文作成を積極的に薦めて頂き、深い御理解と御指導を頂いた。

元接合研究センター主幹研究員 小川 忠雄博士 (現 埼玉工業大学)、同 田中 隆博 土(現鉄鋼研究所)、接合研究センター主幹研究員大北 茂博士には、研究遂行に関し 多大なる御指導と激励を頂いた。元接合研究センター主任研究員 小関 敏彦博士(現大 分技術研究部)には、懇切なる御教示と御討論を頂いた。光技術研究部主任研究員 福元

また、接合研究センターをはじめ、ステンレス鋼分野の研究に関係する方々、技術スタ ッフの方々には、材料の提供、溶接試験、解析試験などを通じて多大なる御援助、御協力

さらに、本論文作成の機会を与えて頂き、特別の御配慮を頂くとともに、絶えず激励し て頂いた、前鉄鋼研究所所長 大橋 徹郎博士、鉄鋼研究所所長 加藤 忠一博士に心より

