The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

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

平成10年9月

井上 博

①

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

目　次

第１章　緒論 …… 1
１．１　本研究の背景 …… 1
１．２　本研究の目的と範囲 …… 4
１．３　本論文の構成 …… 5

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 …… 7
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 …… 7
２．１．１　溶接金属の組織形態と凝固モード …… 7
２．１．２　溶接金属の元素分配と凝固モード …… 11
２．１．３　溶接金属組織および凝固モードの予測 …… 11
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 …… 14
２．２．１　溶接金属の高温割れ …… 14
２．２．２　溶接金属の靭性 …… 15
２．２．３　溶接金属の耐食性 …… 16
２．３　本研究への展開 …… 17

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 …… 19
３．１　緒言 …… 19
３．２　供試材料および実験方法 …… 19
３．２．１　供試材料 …… 19
３．２．２　実験方法 …… 19
（１）　溶接方法 …… 19
（２）　液体スズ急冷方法 …… 21
（３）　組織観察方法 …… 21
（４）　δフェライト量測定方法 …… 22
（５）　結晶方位解析方法 …… 22
（６）　元素分配測定方法 …… 24
３．３　溶接のまま組織 …… 24
３．３．１　δフェライトおよびオーステナイトの形態 …… 24
３．３．２　元素分配 …… 27

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　溶接冷却中の組織変化 …… 36
３．４．１　凝固挙動 …… 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
５．２．２　δフェライト晶出時の結晶学的特徴に関する検討 …… 98

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

６．６　結言 …… 150

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
７．２．２　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δ量測定方法 …… 155
７．３　低温靭性に及ぼすδフェライト形態の影響 …… 155
７．３．１　低温靭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靭性の改善 …… 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

謝　辞

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－フェライト二相系に分類される。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靭性や高温強度などの面でCr系ステンレス鋼より優れており、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

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、γ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δ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δ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δ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、Fig.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

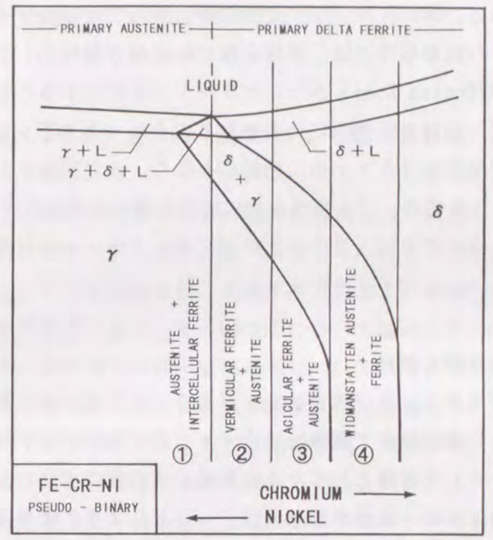


Fig.1.1 Schematic pseudo-binary phase diagram of Fe-Cr-Ni ternary system illustrating the effect of composition on austenite-ferrite morphology in austenitic stainless steel weld metal.

必ずしも明らかになっていない。さらに、δ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／γ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δ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

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、ＨＡＺと記す：Heat Affected Zone）からエピ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ＨＡＺ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δで凝固し、δ＋γ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δ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γ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、組織ー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、

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δとレーシーδ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バミキュラーδ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。

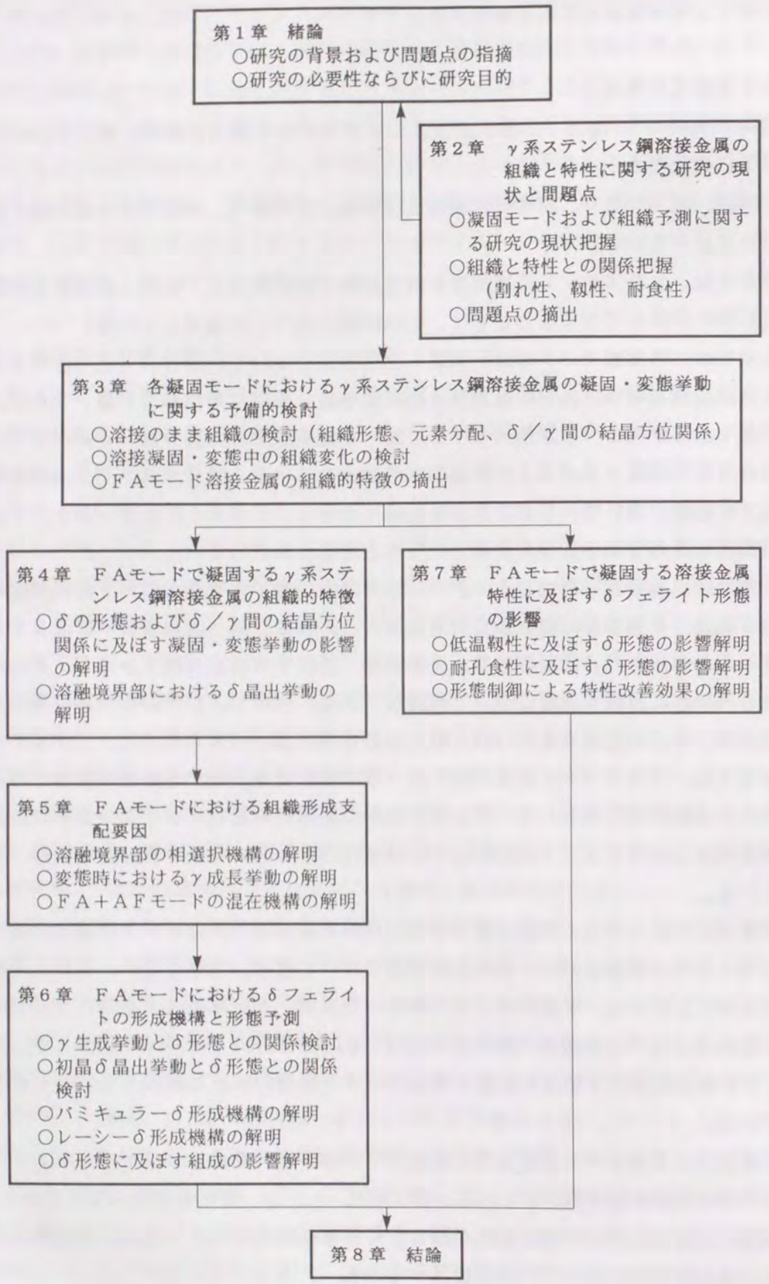


Fig.1.2　Flow chart of this study.

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.2.1[13]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.2.2[3]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）

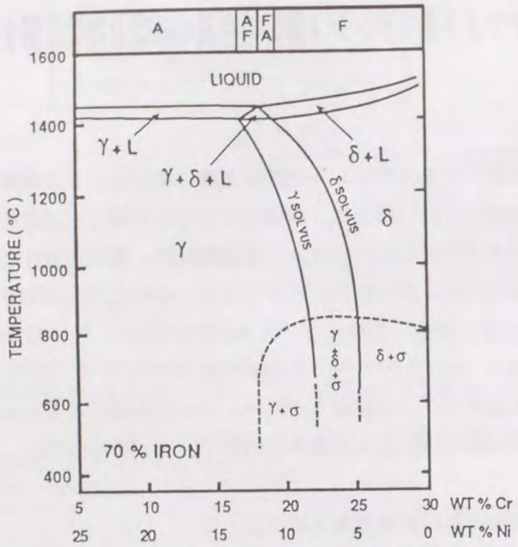


Fig. 2. 1 Pseudo-binary phase diagram of Fe-Cr-Ni ternary system at 70wt% Fe.

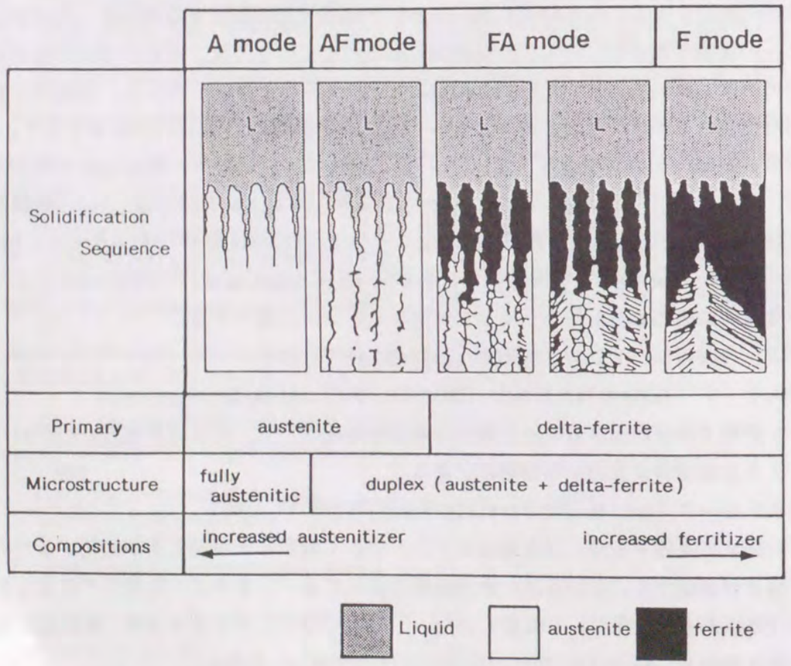


Fig. 2. 2 Schematics of solidification modes of austenitic stainless steel welds.

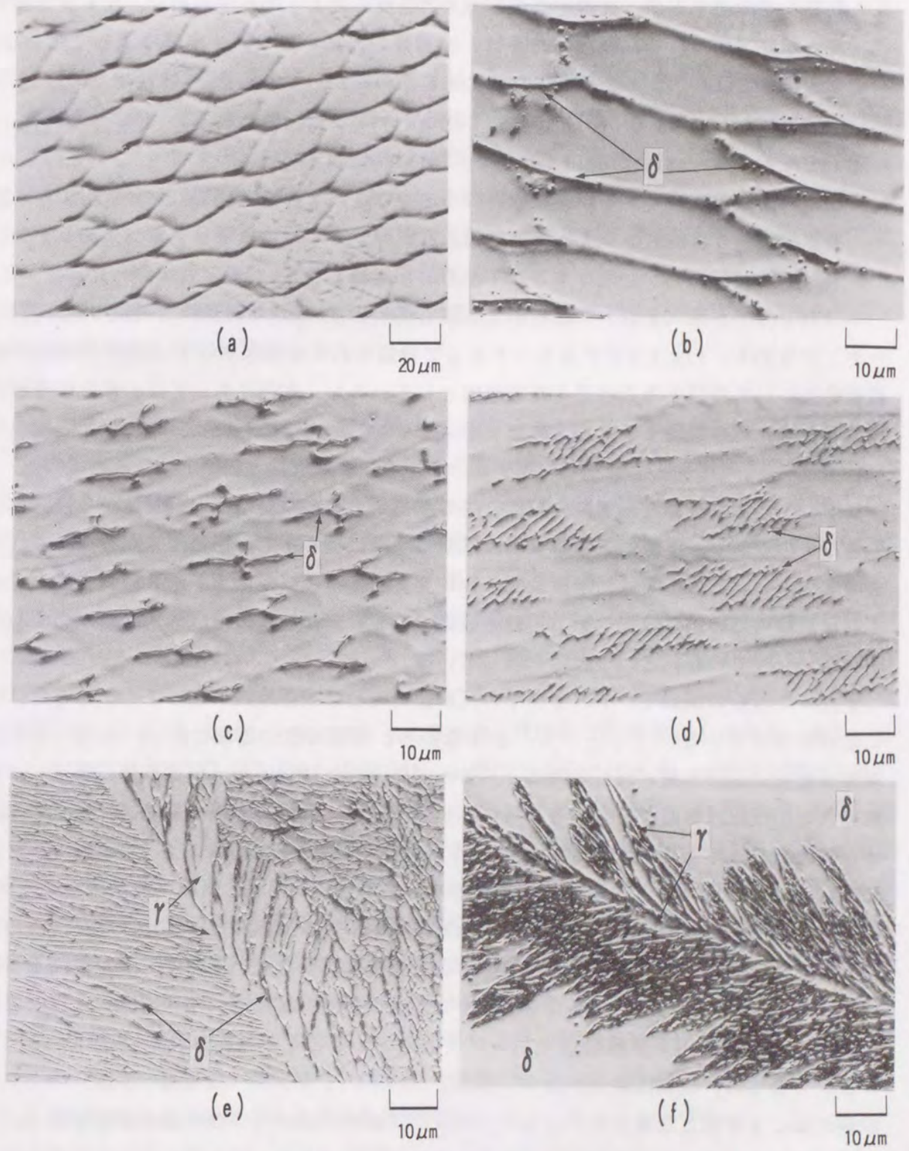


Fig. 2. 3 Typical microstructures of weld metals solidified as each solidification mode.

(a) A mode : Fully austenite (b) AF mode : Globular ferrite
(c) FA mode: Vermicular ferrite (d) FA mode : Lacy ferrite
(e) F mode : Acicular ferrite (f) F mode : Widmanstatten austenite

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、δ＋γ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δ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T_0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、δ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σ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[68]。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、100%ラインは高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。

一方、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[7]。さらに、前述のWRC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δ量と同時に凝固モードから決定されるδ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δ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-Calc[71]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δ量の予測の可能性を示している。

Table 2.1 Various Chromium and Nickel equivalents developed.

Author	Chromium Equivalent										
	Cr	Mo	Si	Nb	Ti	W	Ta	V	Al	Const.	Ref.
Schaeffler	1	1	1.5	0.5	—	—	—	—	—	—	18
DeLong	1	1	1.5	0.5	—	—	—	—	—	—	19,58
DeLong	1	1	1.5	0.5	—	—	—	—	—	—	59
Hull	1	1.21	0.48	0.14	2.20	0.72	0.21	2.27	2.48	—	60
Pryce et.al.	1	1	3	4Nb'	10Ti'	—	—	—	—	—	61
Guiraldenq	1	2	1.5	1	4	—	—	—	—	—	62
Schoefer	1	1	1.5	1	—	—	—	—	—	-4.99	63
Hammar et.al.	1	1.37	1.5	2	3	—	—	—	—	—	64
Schneider	1	1.5	2	—	—	—	—	5	—	—	65
Kotecki	1	1	1.5	0.5	—	—	—	—	—	—	66
Siewert et.al.	1	1	—	0.7	—	—	—	—	—	—	67
Siewert et.al.	1	1	—	0.7	—	—	—	—	—	—	68

$Nb' = Nb - 8[(C-0.03)+N]$　　$Ti' = Ti - 4[(C-0.03)+N]$

Author	Nickel Equivalent							
	Ni	Mn	C	N	Cu	Co	Const.	Ref.
Schaeffler	1	0.5	30	—	—	—	—	18
DeLong	1	0.5	30	30	—	—	—	19,58
DeLong	1	0.5	30	30(N-0.06)	—	—	—	59
Hull	1	Mn'	24.5	18.4	0.44	0.41	—	60
Pryce et.al.	1	0.5	21	11.5	—	—	—	61
Guiraldenq	1	—	30	30	—	—	—	62
Schoefer	1	0.5	30	26(N-0.02)	—	—	+2.77	63
Hammar et.al.	1	0.31	22	14.2	1	—	—	64
Schneider	1	0.5	30	—	—	1	—	65
Kotecki	1	—	30	30	—	—	+0.35	66
Siewert et.al.	1	—	35	20	—	—	—	67
Siewert et.al.	1	—	35	20	0.25	—	—	68

$Mn' = 0.11Mn - 0.0086Mn^2$

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、母材や多パ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δ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δ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。ＡＦ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γ／γ凝固粒界がδ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δ凝固では、不純物元素の固液間分配がγ凝固のそれより小さく、また、初晶δ中での溶質拡散がγ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、δ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δの方がγ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δ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δ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。δ凝固の場合、γ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、Mn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。δ／γ界面の形成により、界面面積がγ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。δ／γ界面の方がγ／γ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γ／γ界面に比べて、δ／γ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。

一方、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、Lippold[47]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δ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δ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δの形態の影響について報告しており、バミキュラーδでは剥離や劈開からなる脆性破面となるが、レース状δ（本論文の分類ではアシキュラーδ：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。

これは、<100>$_\delta$方向に優先成長したバミキュラーδでは、{100}$_\delta$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}$_\delta$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ＡＦ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[57]。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[57]。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$M_{23}C_6$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[89]。

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。

一方、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[101,102]。

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δ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についても検討を行っている。

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ＦＡ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-Calc[71]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 materials used. (wt%)

Mark	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	N	O	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

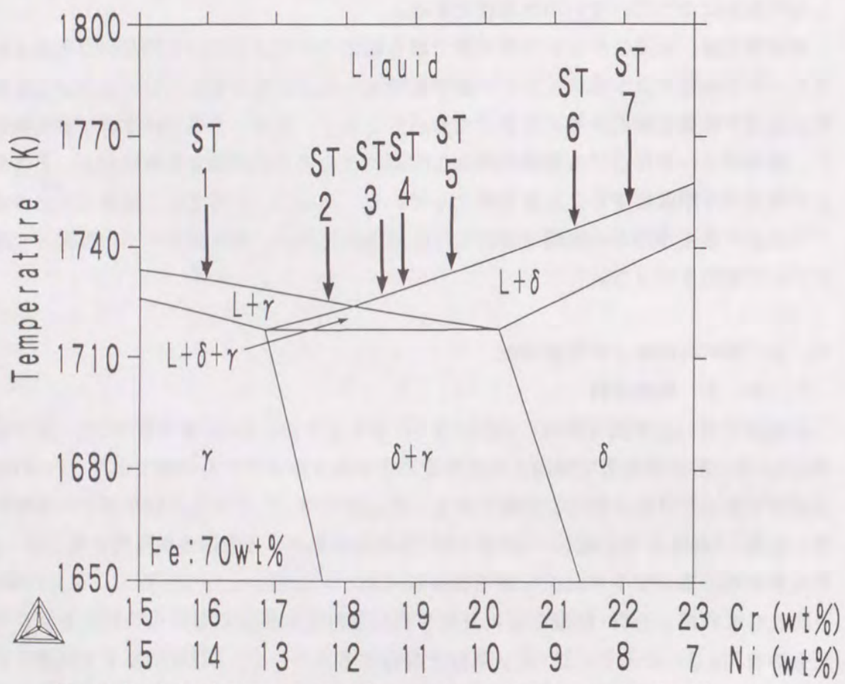


Fig. 3.1 Calculated pseudo-binary phase diagram of Fe-Cr-Ni ternary system at 70wt% Fe with the locations of the material compositions.

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、0.5mmφ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。

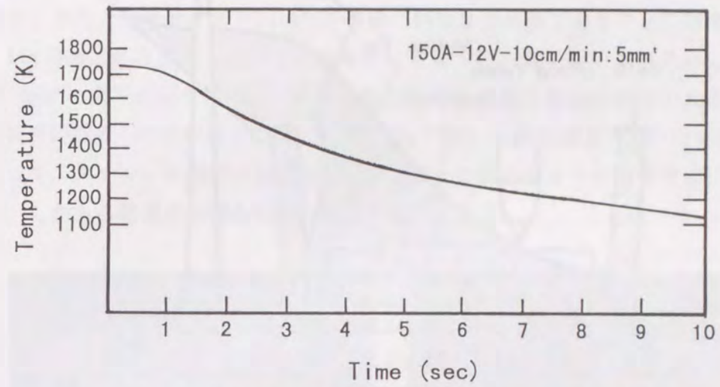


Fig. 3.2 Cooling curve measured in the weld metal (5mm':150A-12V-10cm/min)

（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である。

（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δ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。

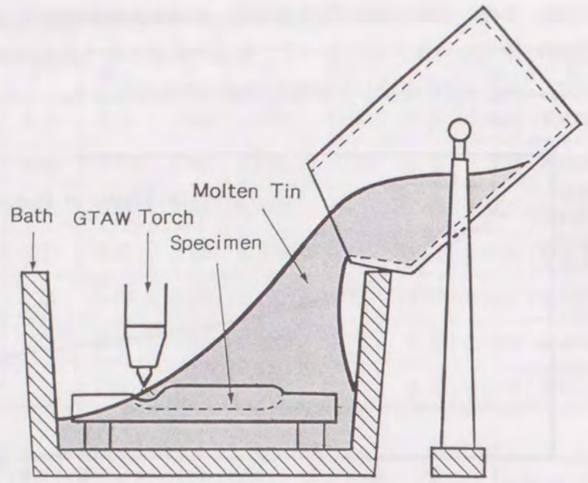


Fig.3.3 Schematic view of liquid tin quenching method.

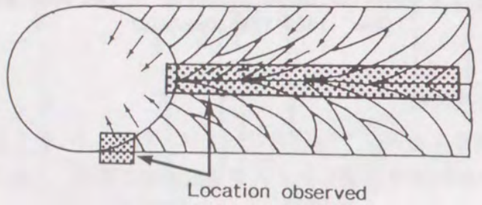


Fig.3.4 Location observed in the welds obtained by liquid tin quenching method.

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δ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。

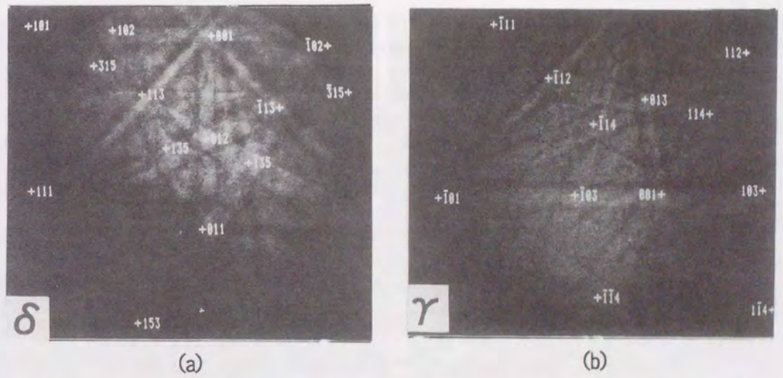


Fig.3.5 Kikuchi-line patterns and indices obtained from ferrite and austenite in the weld metal by EBSP.
(a)Ferrite (b)Austenite

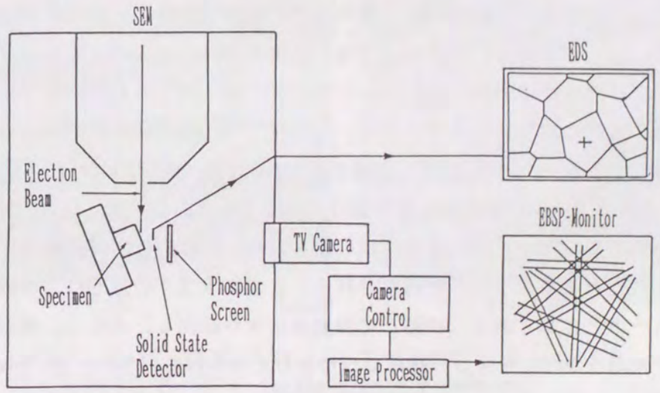


Fig.3.6 Construction of EBSP systems.

（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、Fig.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。

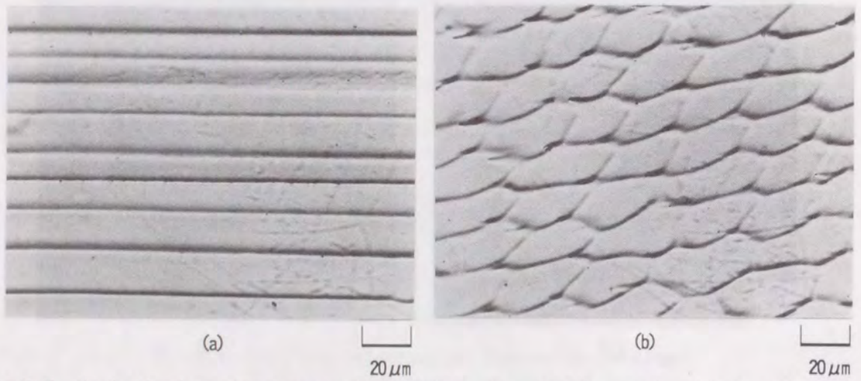


Fig.3.7 Typical microstructures of the ST1 weld metal(A mode). (a) Parallel to the growth direction. (b) Vertical to the growth direction.

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δの形態は、ＡＦモードとして分類されたものであり、初晶γ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

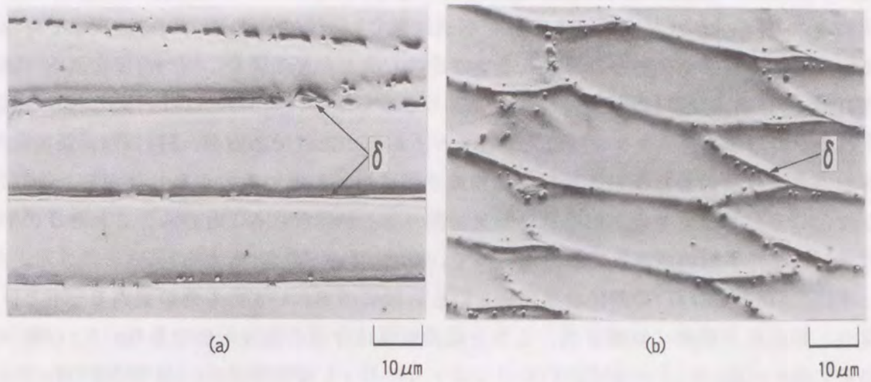


Fig.3.8 Typical microstructures of the ST2 weld metal(AF mode). (a) Parallel to the growth direction. (b) Vertical to the growth direction.

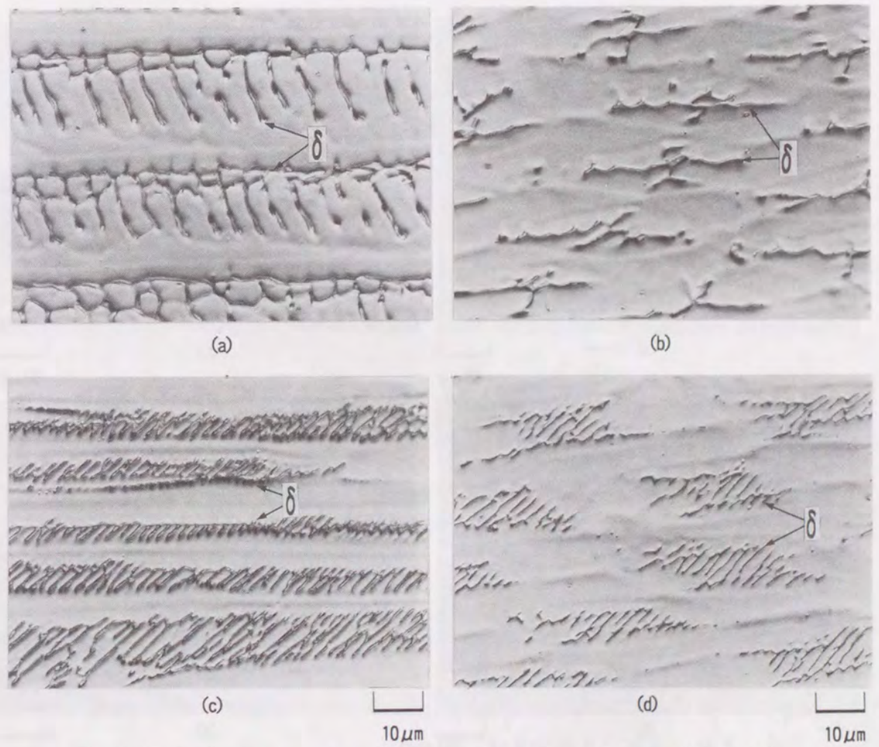


Fig.3.9 Typical microstructures of the ST3 weld metal(FA mode).
(a)(c) Parallel to the growth direction.
(b)(d) Vertical to the growth direction.

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δ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δの形態はFig.3.9とほぼ同様であり、観察されるδの形態もバミキュラーδとレーシーδ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δとレーシーδの混在が見られることから、これらδ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

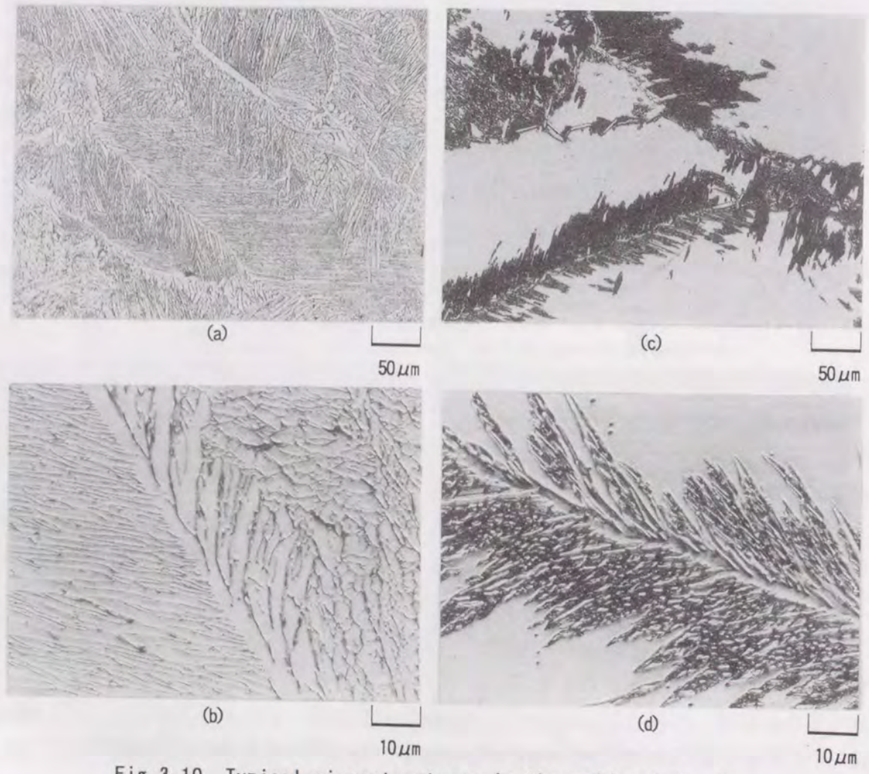


Fig. 3.10 Typical microstructures in the weld metals of: (a) (b) ST6, (c) (d) ST7.

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δ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。

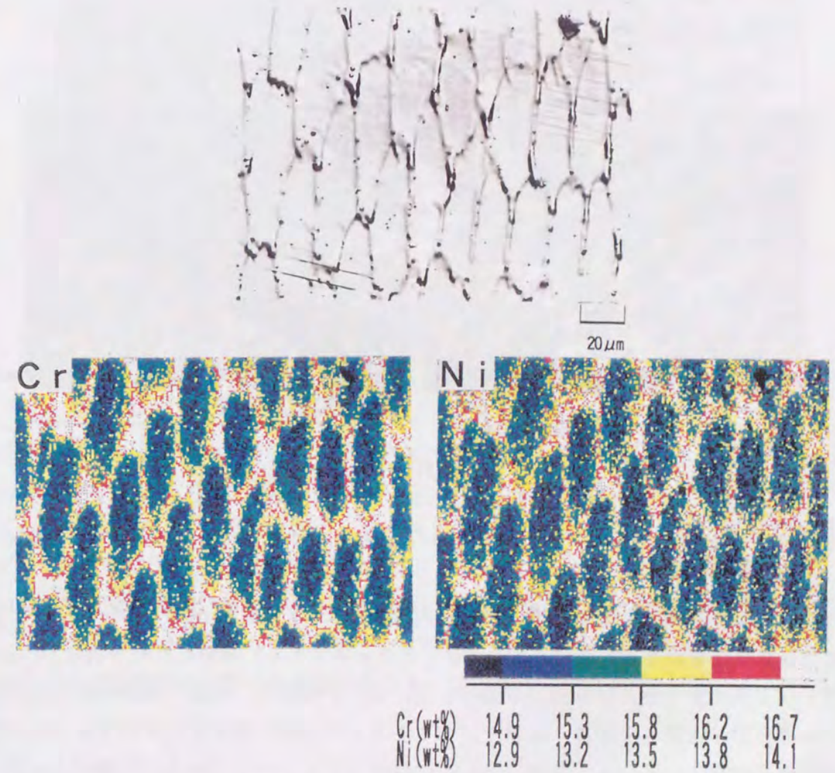


Fig. 3.11 Concentration profiles of Cr and Ni in the ST1 weld metal (A mode).

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ＡＦ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。

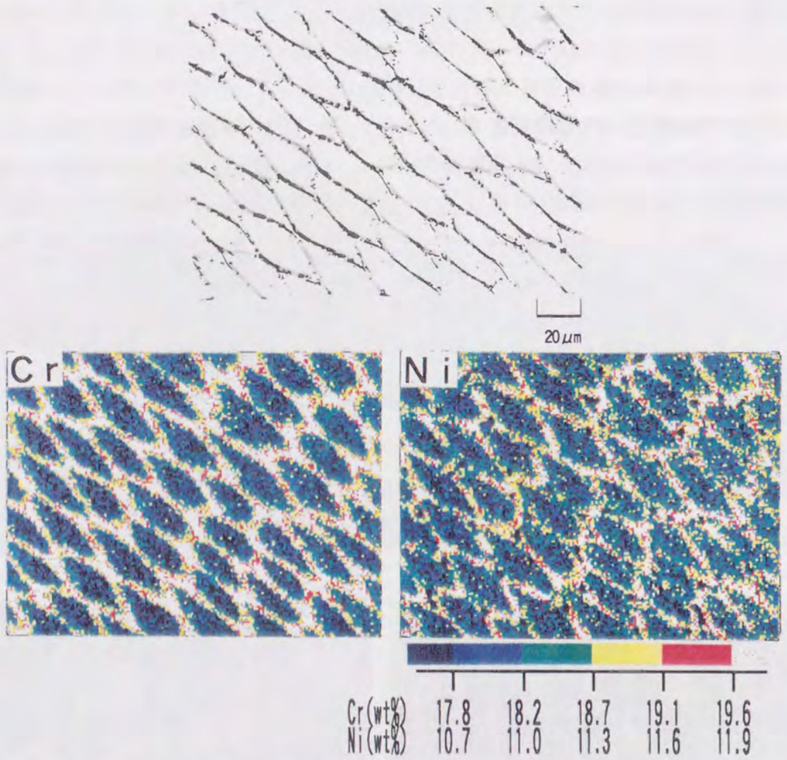


Fig.3.12 Concentration profiles of Cr and Ni in the ST2 weld metal (AF mode).

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。

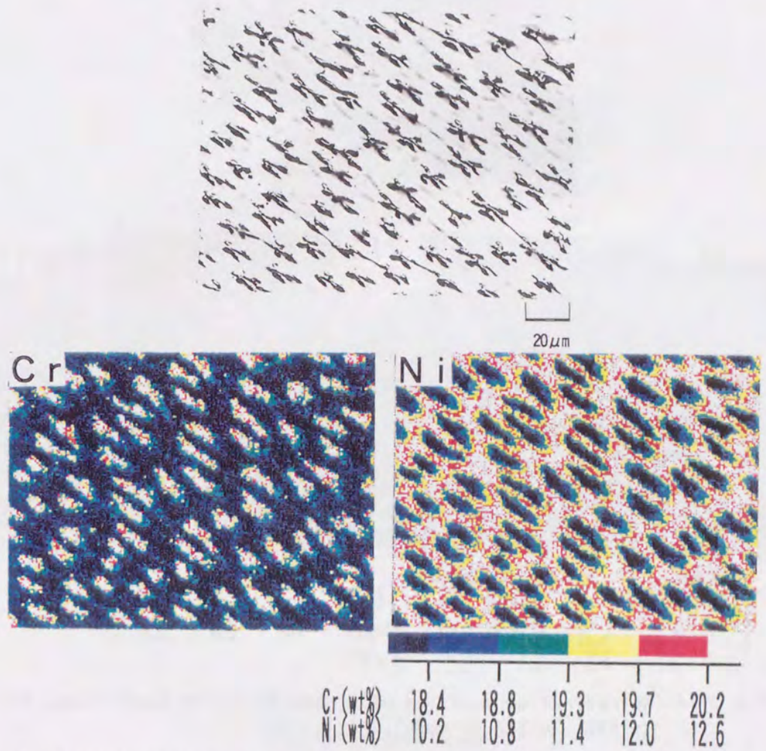
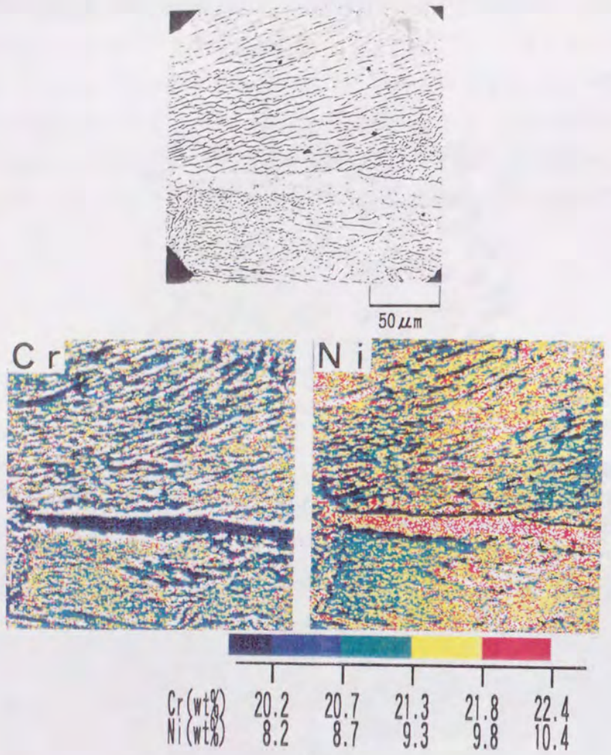


Fig.3.13 Concentration profiles of Cr and Ni in the ST4 weld metal (FA mode).

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の分配に対しNi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。



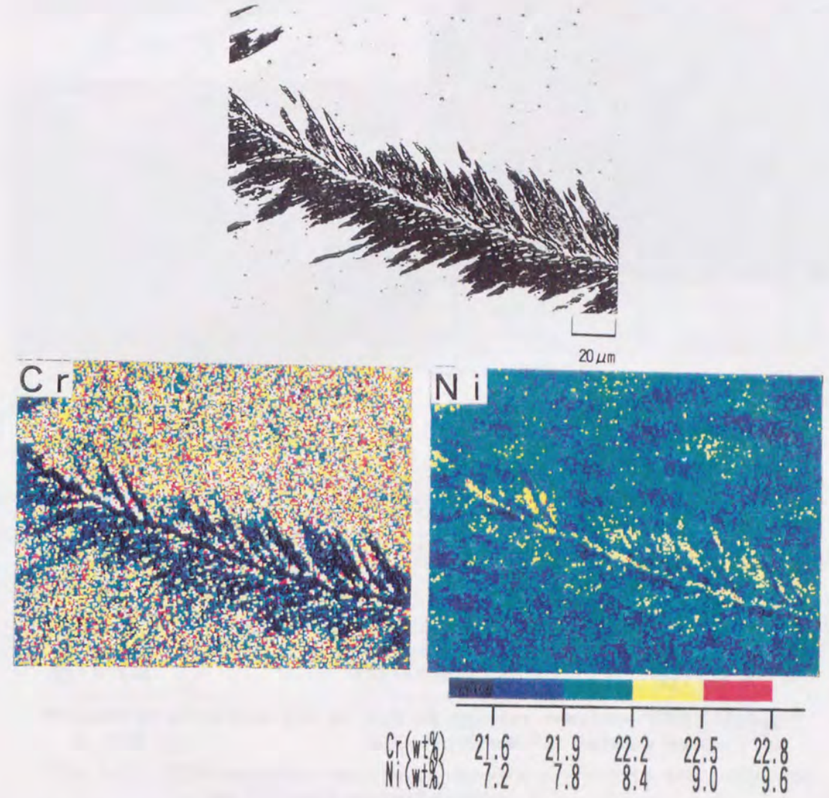
(a)

Fig.3.14 Concentration profiles of Cr and Ni in the weld metals of: (a) ST6, (b) ST7 (F mode).

3．3．3　δフェライト／オーステナイト間の結晶方位関係

A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$[0\bar{1}0]_\delta$方向とγの$[0\bar{1}0]_\gamma$方向もほぼ平行な関係が成立している。さらに、δの$(0\bar{1}1)_\delta$面とγの$(1\bar{1}1)_\gamma$面およびδの$[\bar{1}\bar{1}1]_\delta$方向とγの$[0\bar{1}1]_\gamma$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（Δθ）は14.4°となり、Ｋ－Ｓ関係が成立



(b)

Fig.3.14 Continued.

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$\langle 100\rangle_\delta$方向とγの$\langle 100\rangle_\gamma$方向がほぼ平行な関係（$\langle 100\rangle_\delta // \langle 100\rangle_\gamma$）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。このように両相の<100>方向が平行な関係は、Brooksら[10]は初晶δ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δとγをＥＢＳＰで測定したＥＣＣ像および(200)、(110)、(111)極点図をFig.3.16に示す。バミキュラー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$[100]_\delta$方向とγの$[100]_\gamma$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

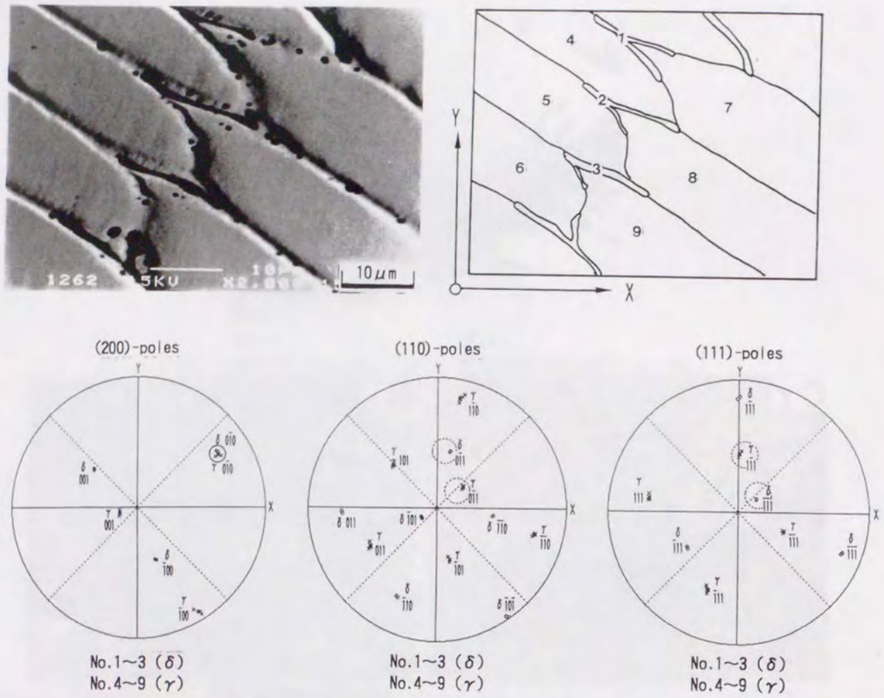


Fig.3.15 EBSP analyses results on ferrite and austenite in the ST2 weld metal (AF mode).

に、δの$(\bar{1}10)_\delta$面とγの$(\bar{1}11)_\gamma$面およびδの$[111]_\delta$方向とγの$[101]_\gamma$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、この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δとγとの結晶方位解析の結果では、δの$[100]_\delta$方向とγの$[100]_\gamma$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、δの$[010]_\delta$方向とγの$[010]_\gamma$方向およびδの$[001]_\delta$方向とγの$[001]_\gamma$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δ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、δの$[100]_\delta$方向とγの$[100]_\gamma$方向がほぼ平行の関係（$[100]_\delta//[100]_\gamma$）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γの<100>方向は、それぞれの優先成長方向であることから、$\langle 100\rangle_\delta//\langle 100\rangle_\gamma$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。

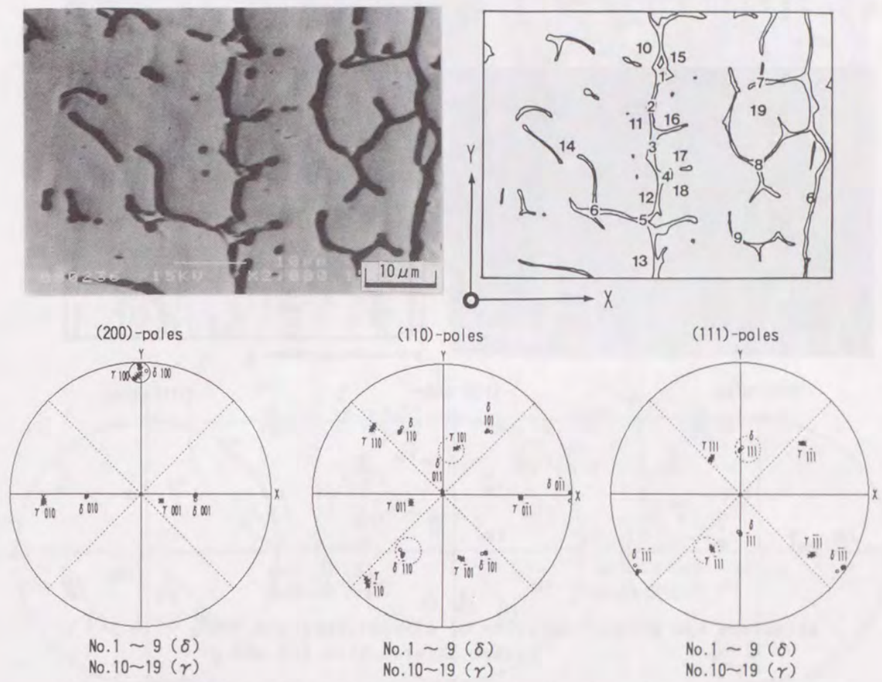


Fig.3.16 EBSP analyses results on vermicular ferrite and austenite in the ST4 weld metal (FA mode).

一方、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δとγ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$[100]_\delta$方向とγ（No.4～No.13の測定点）の$[100]_\gamma$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δ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δとγ間には、Ｋ－Ｓ関係（$(\bar{1}10)_\delta//(\bar{1}11)_\gamma$、$[\bar{1}\bar{1}1]_\delta//[\bar{1}\bar{1}0]_\gamma$）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δとγ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δ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、Suutala[5]、Brooks[11]、桑名[50,51]らは、レーシーδとγ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

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。

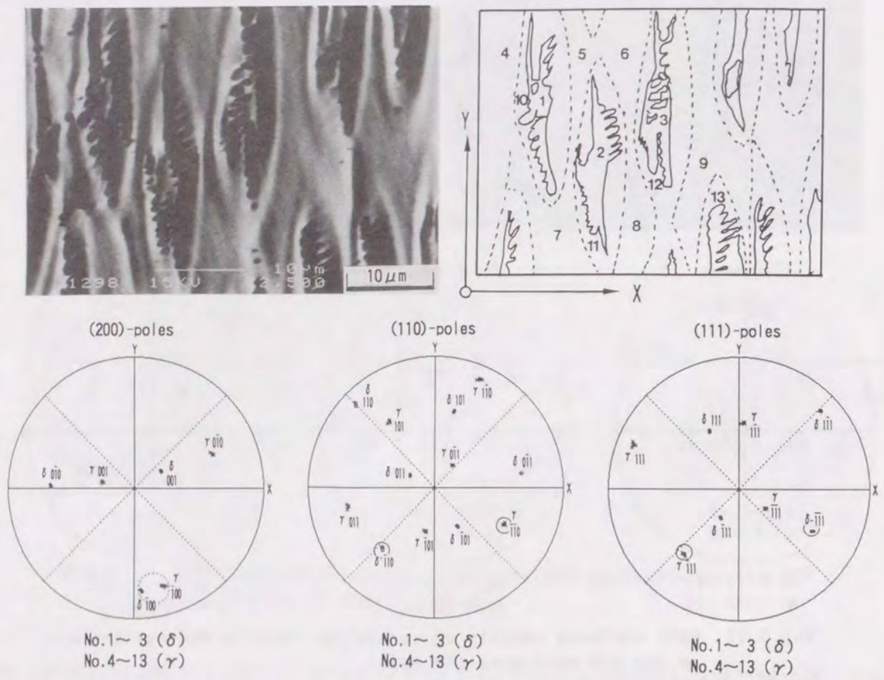


Fig. 3.17 EBSP analyses results on lacy ferrite and austenite in the ST4 weld metal (FA mode).

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（$(0\bar{1}1)_{\delta}//(1\bar{1}1)_{\gamma}$、$[111]_{\delta}//[110]_{\gamma}$）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$[001]_{\delta}$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

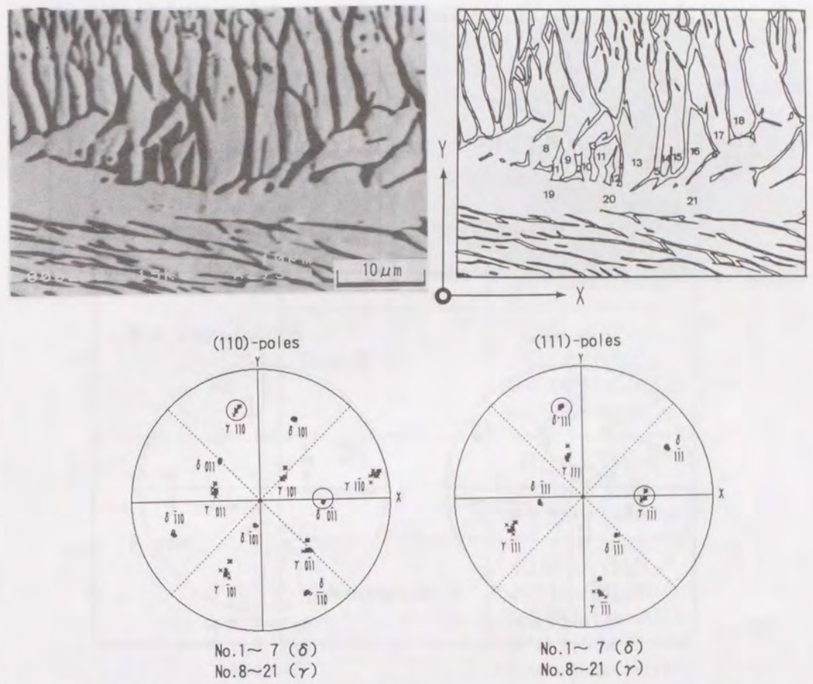


Fig. 3.18 EBSP analyses results on acicular ferrite and austenite in the ST6 weld metal (F mode).

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（$(110)_{\delta-A}//(111)_{\gamma-A}$、$[\bar{1}11]_{\delta-A}//[\bar{1}01]_{\gamma-A}$、$(\bar{1}10)_{\delta-B}//(\bar{1}11)_{\gamma-B}$、$[\bar{1}\bar{1}1]_{\delta-B}//[\bar{1}\bar{1}0]_{\gamma-B}$）。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、δ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。

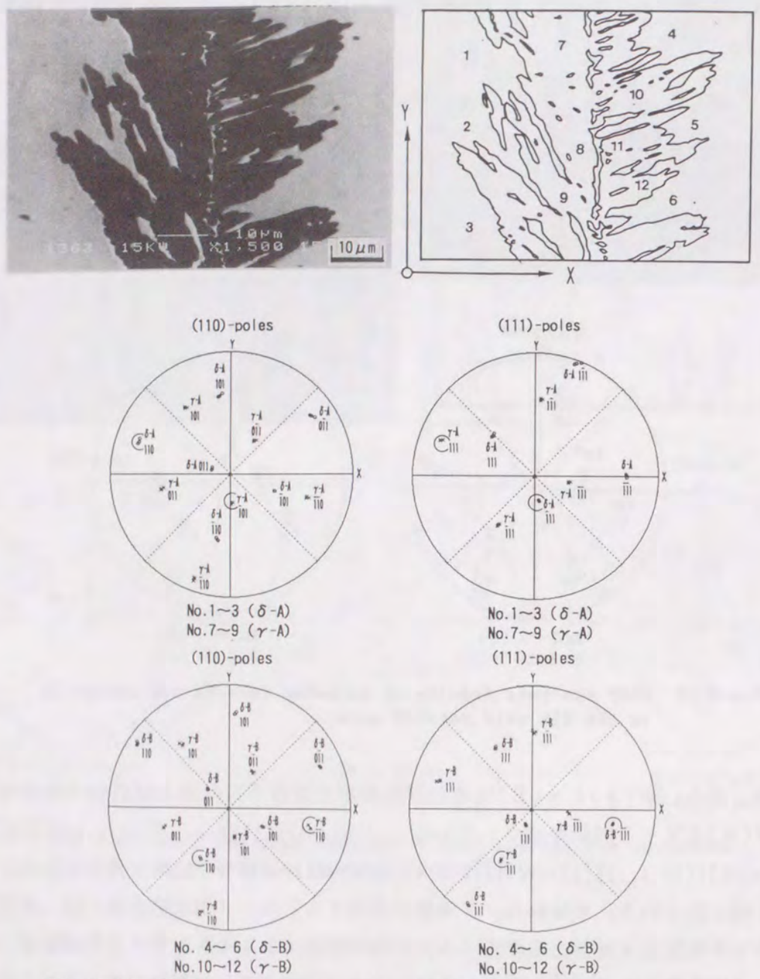


Fig. 3.19 EBSP analyses results on Widmanstatten austenite and ferrite matrix in the ST7 weld metal (F mode).

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。

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

Solidification Mode	Morphology of δ or γ	Orientation Relationship
A F mode	Globular δ	$\langle 100\rangle_\delta // \langle 100\rangle_\gamma$ (No Habit Plane)
F A mode	Vermicular δ	$\langle 100\rangle_\delta // \langle 100\rangle_\gamma$ (No Habit Plane)
	Lacy δ	$\{110\}_\delta // \{111\}_\gamma$ $\langle 111\rangle_\delta // \langle 110\rangle_\gamma$ (K-S Relationship) * $\langle 100\rangle_\delta // \langle 100\rangle_\gamma$
F mode	Acicular γ	$\{110\}_\delta // \{111\}_\gamma$ $\langle 111\rangle_\delta // \langle 110\rangle_\gamma$ (K-S Relationship)
	Widmanstatten γ	$\{110\}_\delta // \{111\}_\gamma$ $\langle 111\rangle_\delta // \langle 110\rangle_\gamma$ (K-S Relationship)

*Close to parallel

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

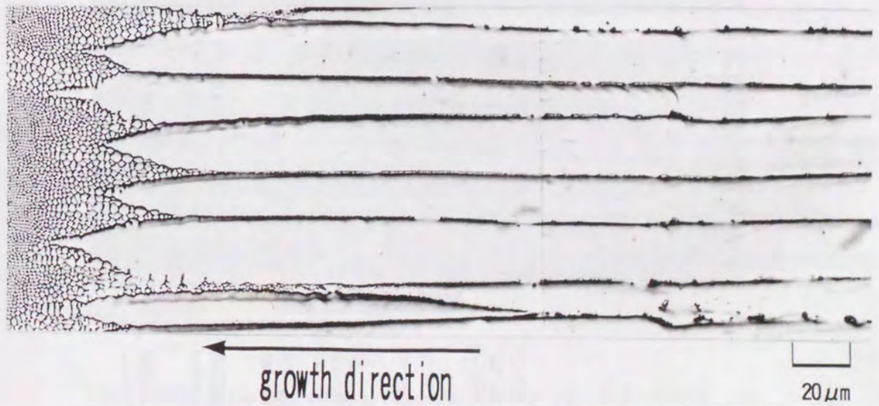


Fig. 3.20 Solidification microstructure in the ST1 weld metal, obtained by liquid tin quenching method (A mode).

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10^4K/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

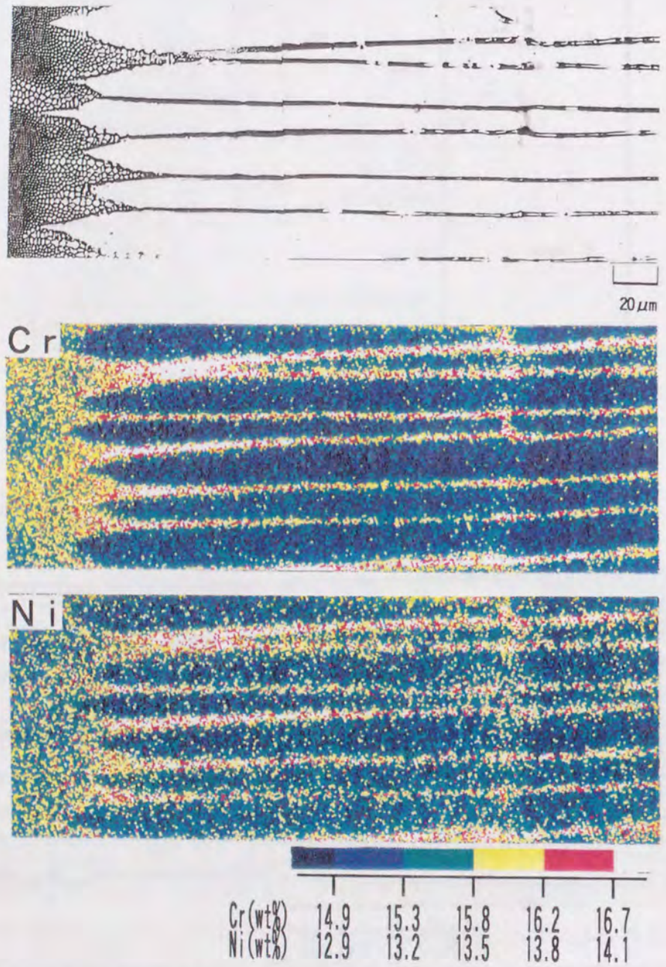


Fig.3.21 Concentration profiles of Cr and Ni during solidification in the ST1 weld metal(A mode).

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、ＡＦモードであることが確認できる。また、この場合のδ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δ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

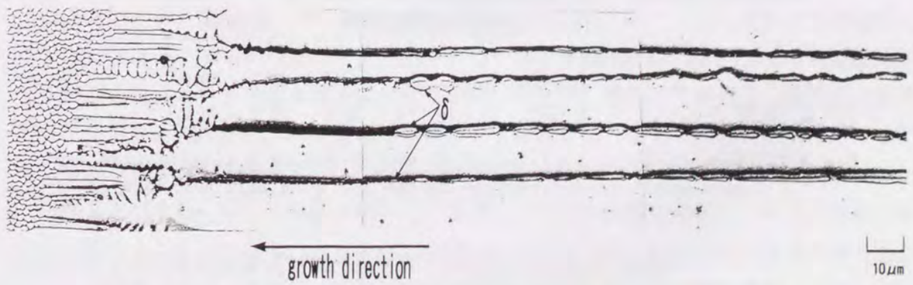


Fig.3.22 Microstructural change during solidification and subsequent transformation in the ST2 weld metal, obtained by liquid tin quenching method(AF mode).

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。

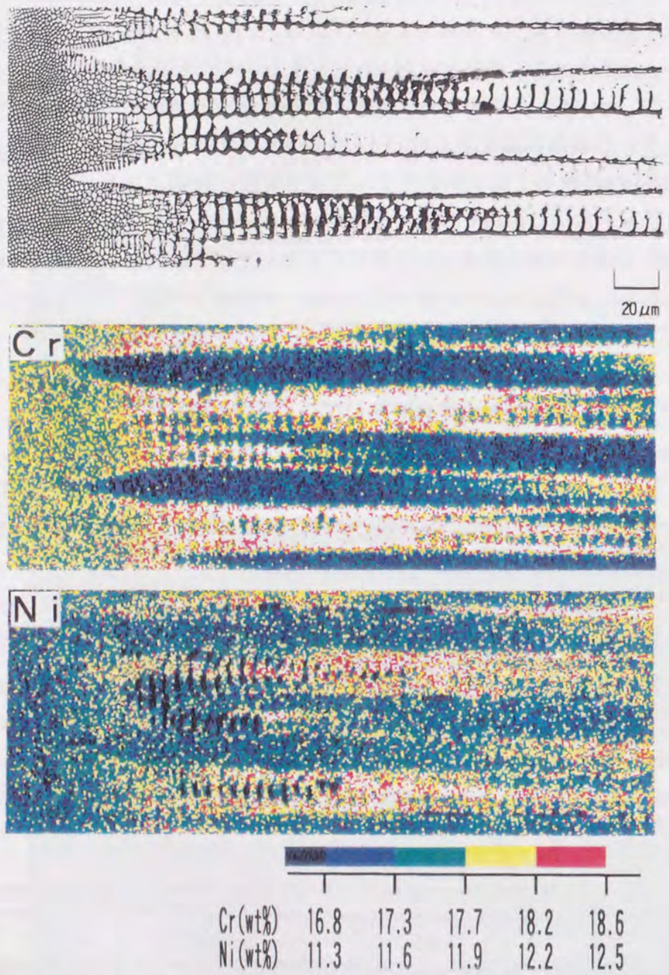


Fig.3.23 Concentration profiles of Cr and Ni during solidification and subsequent transformation in the ST2 weld metal(AF mode).

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δ単相の明瞭なデンドライトが観察される。また、δ／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

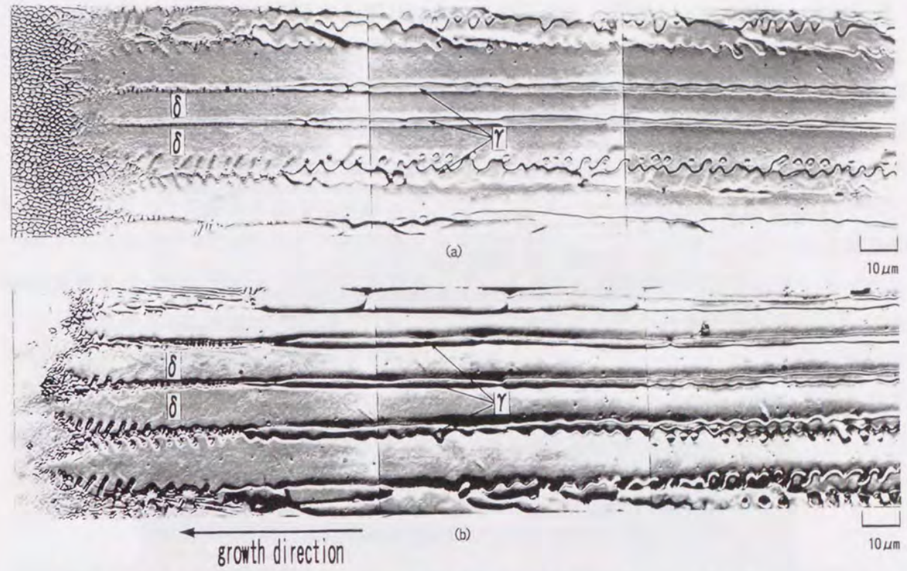


Fig.3.24 Microstructural change during solidification and subsequent transformation in the weld metal, obtained by liquid tin quenching method. (a)ST3, (b)ST5 (FA mode)

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δ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

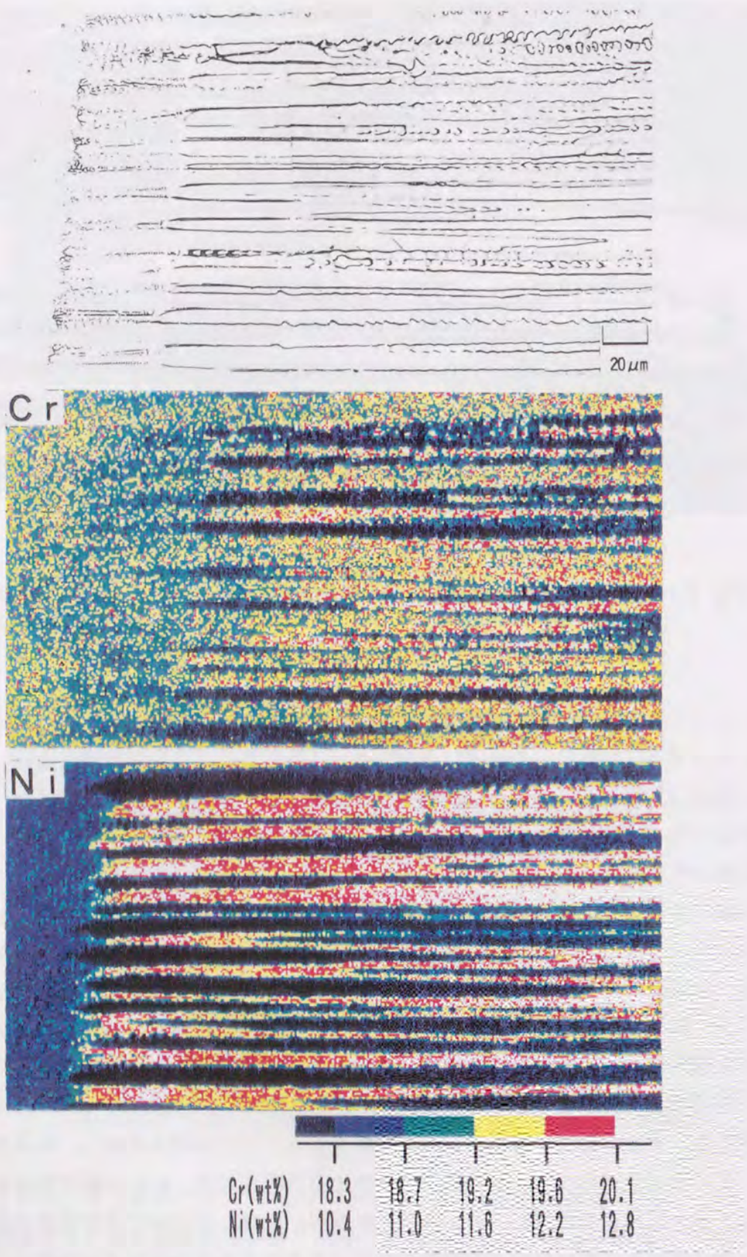


Fig. 3.25 Concentration profiles of Cr and Ni during solidification and subsequent transformation in the ST4 weld metal (FA mode).

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、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δおよびレーシーδの差は確認されなかった。

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δ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た。

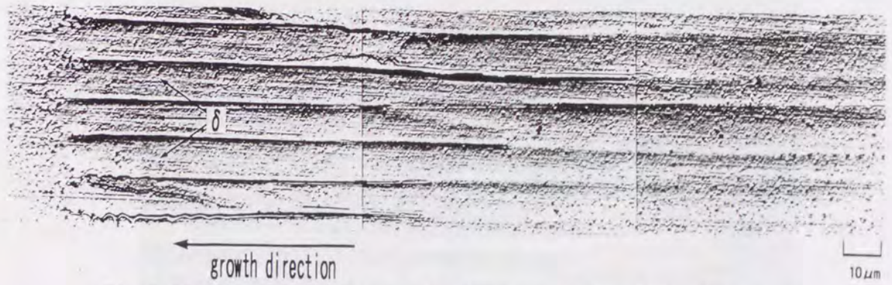


Fig. 3.26 Solidification microstructure in the ST7 weld metal, obtained by liquid tin quenching method (F mode).

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δ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δ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

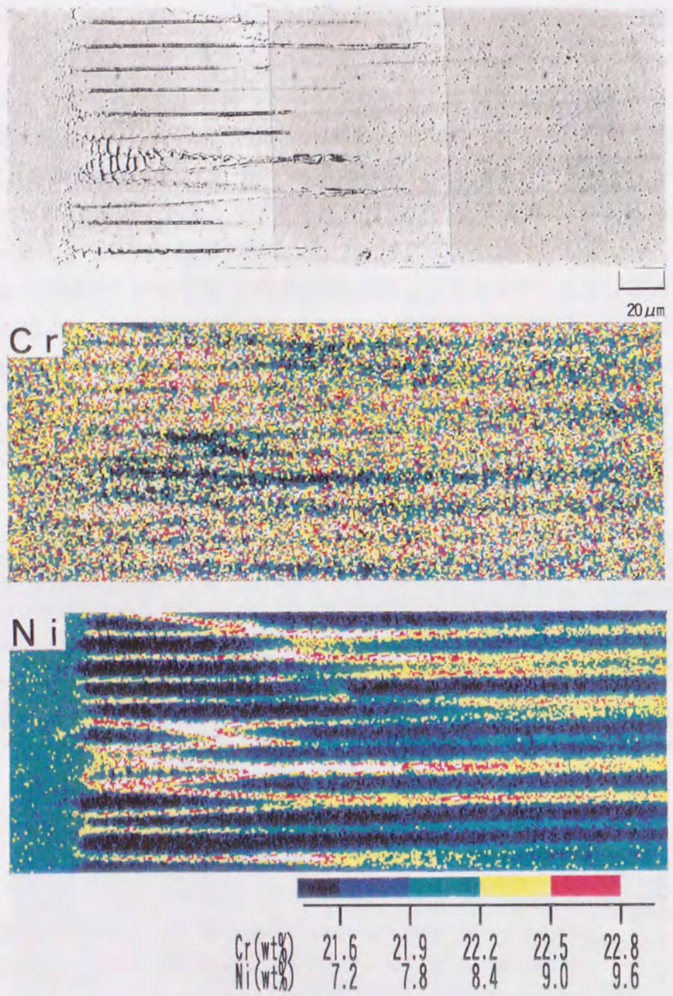


Fig. 3.27 Concentration profiles of Cr and Ni during solidification in the ST7 weld metal (F mode).

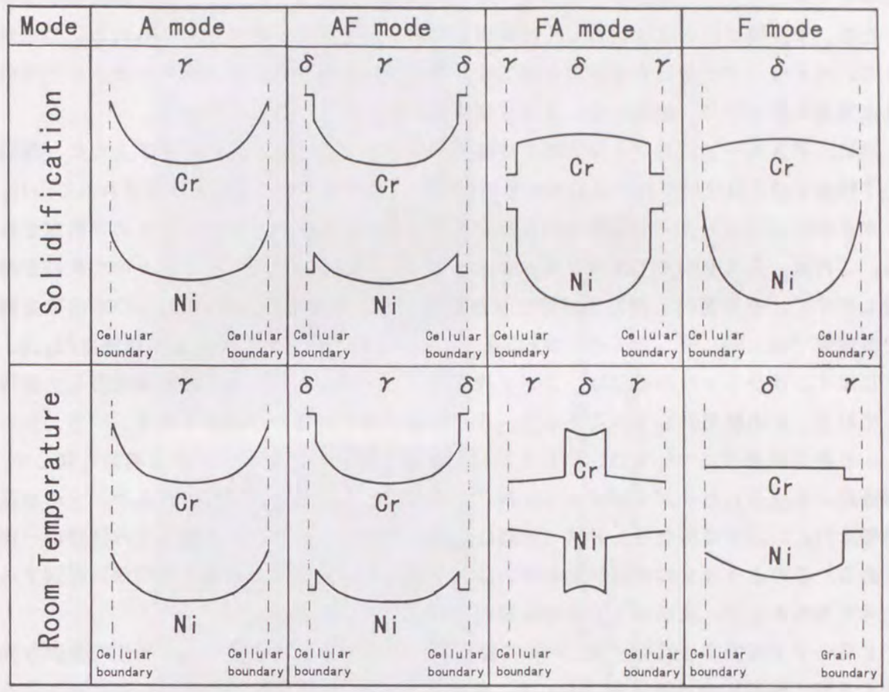


Fig. 3.28 Schematic distributions of Cr and Ni during solidification and at room temperature in the weld metal solidified as each solidification mode.

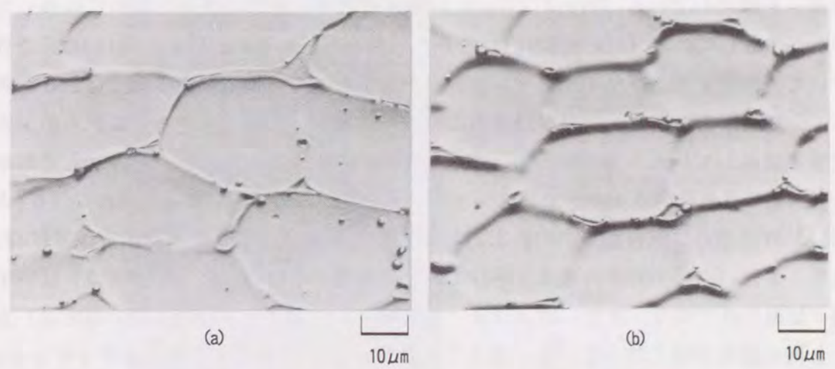


Fig. 3.29 Microstructural change during transformation in the ST2 weld metal, obtained by liquid tin quenching method (AF mode). (a) Just after solidification. (b) Room temperature.

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δ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δ中に成長してδ／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。δ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δ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γ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γ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$[\bar{1}00]_{\delta}$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（$(110)_{\delta\text{-A}}//(11\bar{1})_{\gamma}$、$[1\bar{1}1]_{\delta\text{-A}}//[1\bar{1}0]_{\gamma}$、$(0\bar{1}1)_{\delta\text{-B}}//(1\bar{1}1)_{\gamma}$、$[\bar{1}11]_{\delta\text{-B}}//[011]_{\gamma}$）。この関係は、Fig.3.19の溶

Fig.3.30 Formation of vermicular 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.

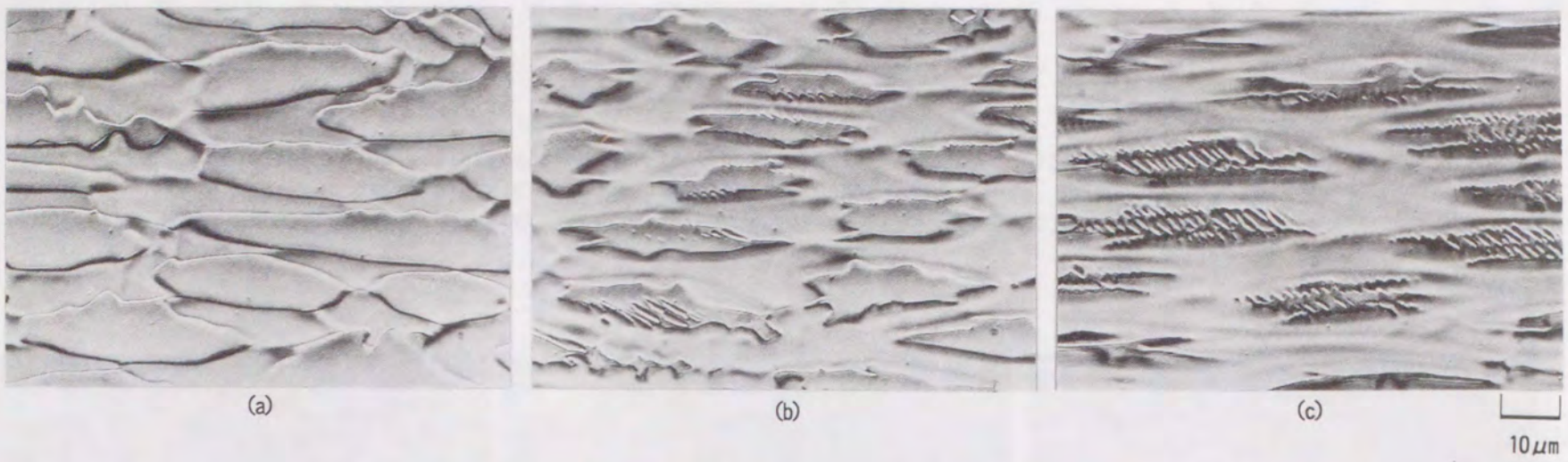


Fig. 3.31 Formation of lacy ferrite during transformation in the ST3 weld metal, obtained by liquid tin quenching method (FA mode).
(a) 50K below solidification. (b) 100K below solidification. (c) 200K below solidification.

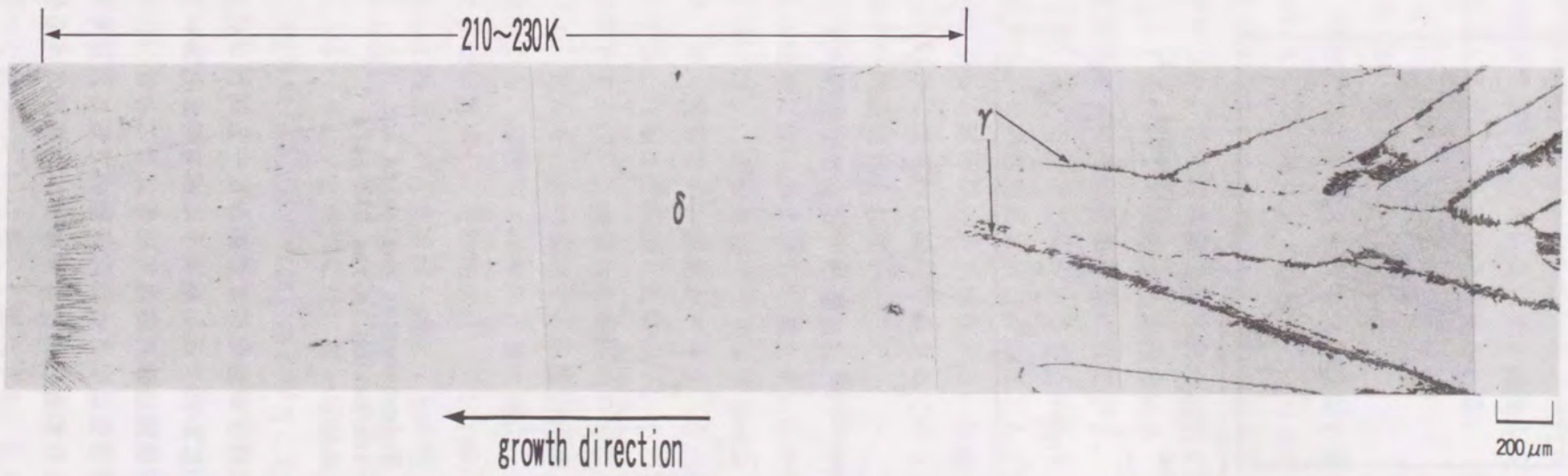


Fig. 3.32 Microstructural change during solidification and subsequent transformation in the ST7 weld metal, obtained by liquid tin quenching method (F mode).

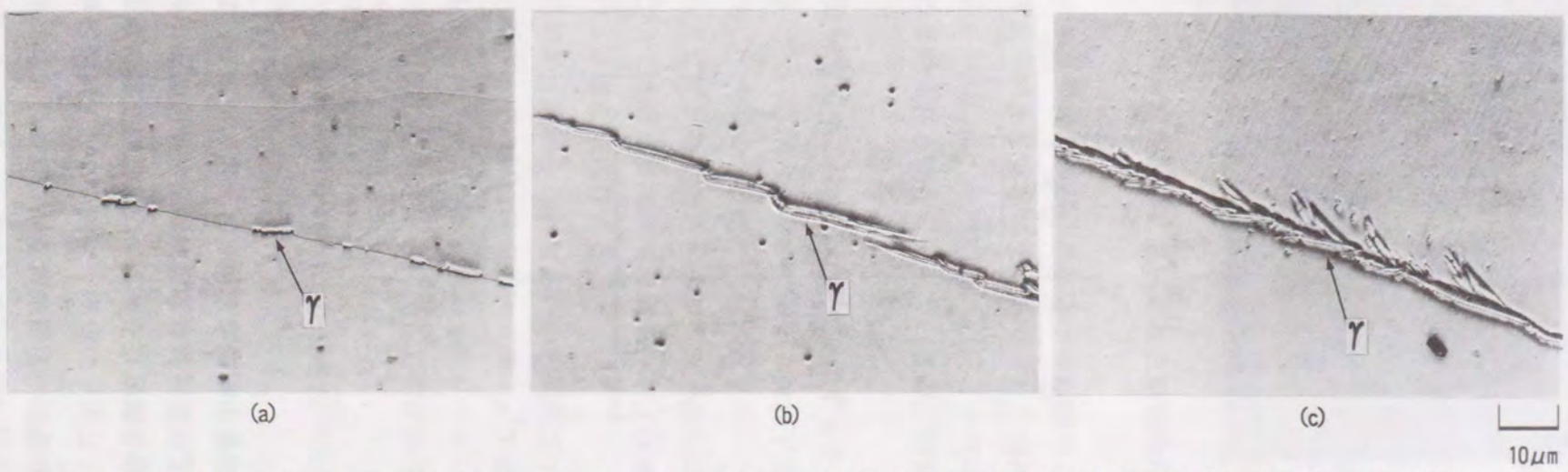


Fig. 3.33 Precipitation of intergranular austenite in the ST7 weld metal, obtained by liquid tin quenching method (F mode); temperature becomes lower in the order of (a), (b) and (c).

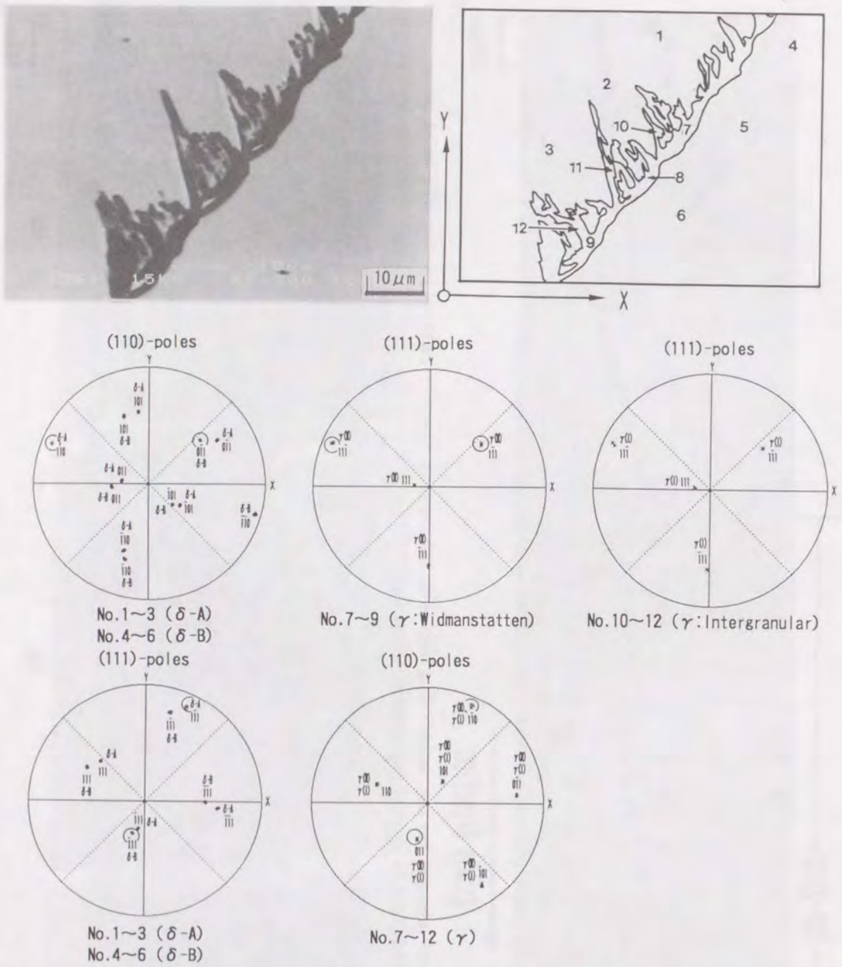


Fig.3.34 EBSP analyses results on Widmanstatten austenite and ferrite matrix after transformation in the ST7 weld metal(F mode).

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、γ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γ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、γ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δ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γと共晶δの間には、γの$\langle 100\rangle_\gamma$方向とδの$\langle 100\rangle_\delta$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、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

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ＦＡ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、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からエピ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ＴＩＧ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

Table 4.1 Chemical compositions of materials used. (wt%)

Mark	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	N	O	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

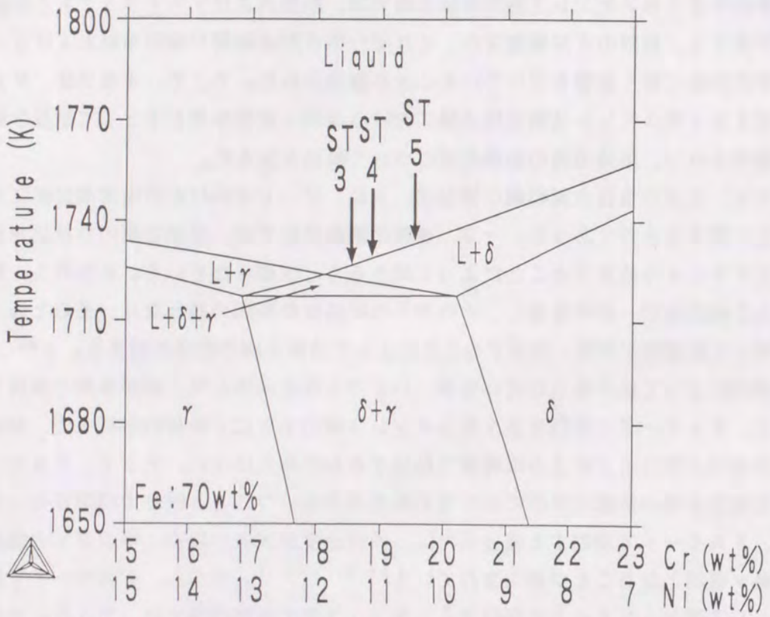


Fig.4.1 Calculated pseudo-binary phase diagram of Fe-Cr-Ni ternary system at 70wt% Fe with the locations of the material compositions.

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ＣＭＡ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]。

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δ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

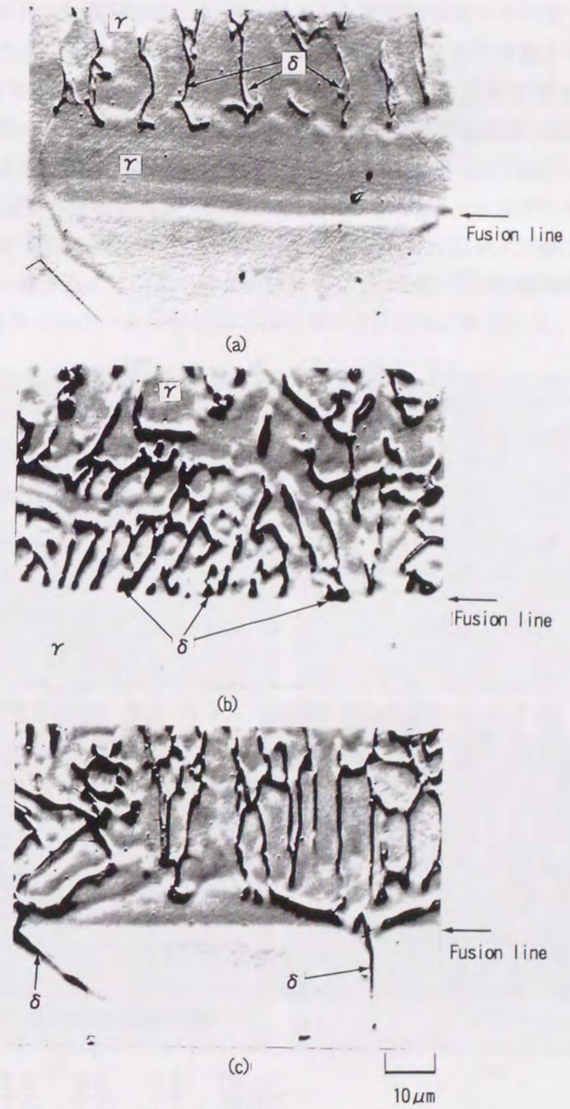


Fig.4.2 Typical microstructures near fusion boundary in: (a) ST3(FA mode), (b) ST4(FA mode), (c)ST4(FAmode).

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ＦＡ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

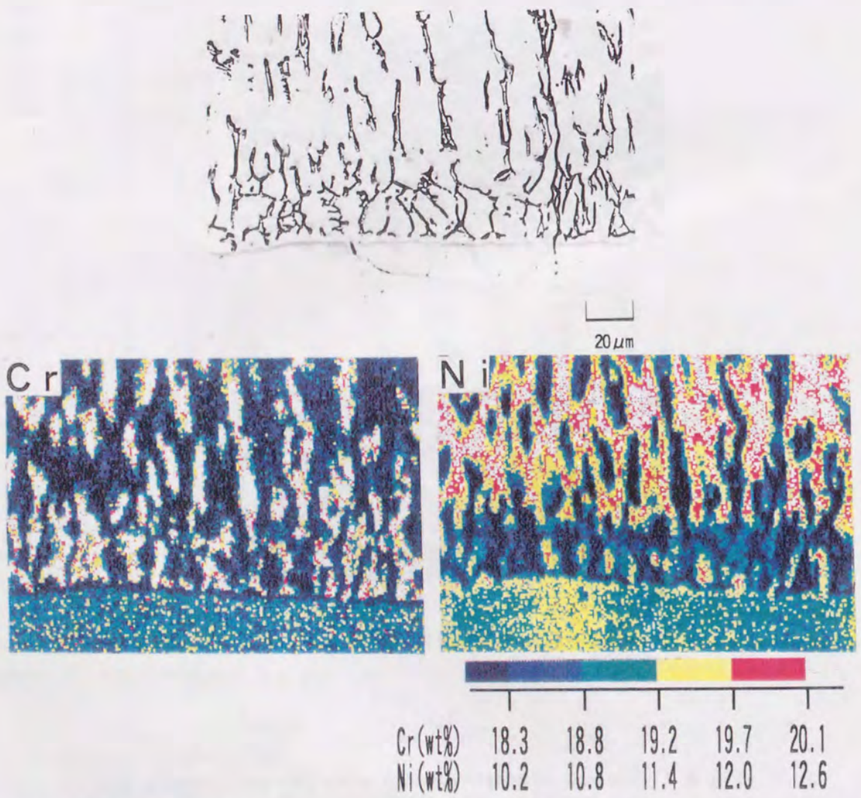


Fig.4.3 Concentration profiles of Cr and Ni near fusion boundary of ST4 weld.

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δ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、エピ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

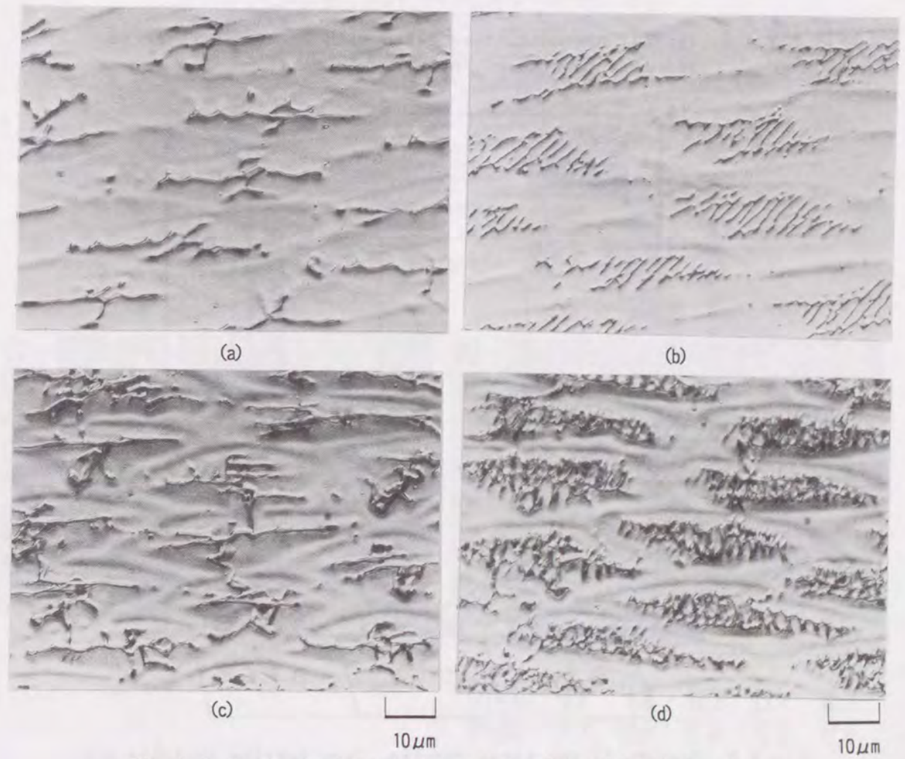


Fig.4.4 Typical microstructures in the weld metals of: (a)(b)ST3, (c)(d)ST5.

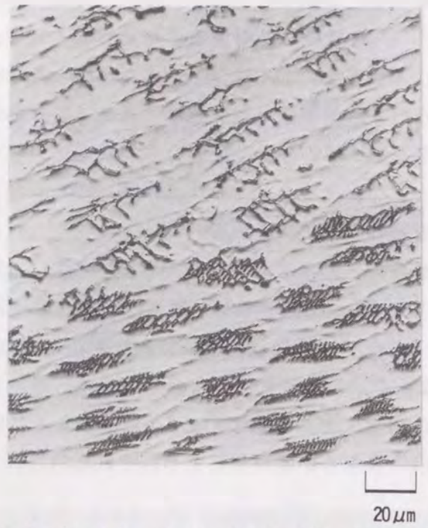


Fig.4.5 Typical microstructure mixed with vermicular ferrite and lacy ferrite of the ST3 weld metal.

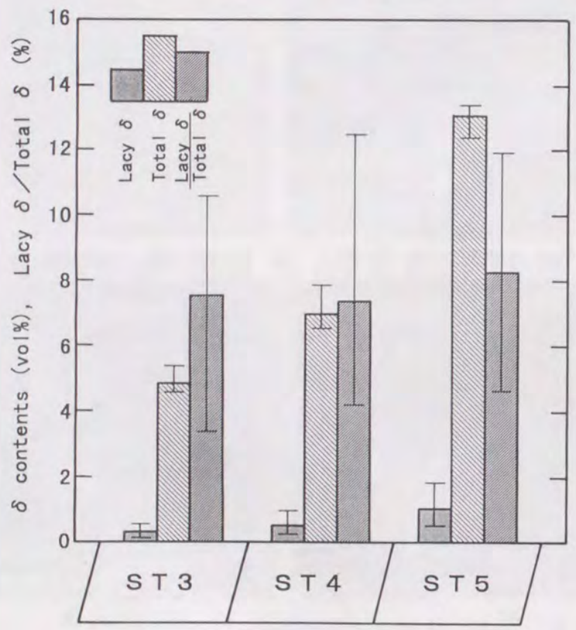


Fig.4.6 Amounts of the total ferrite, lacy ferrite contents and the proportion of lacy ferrite to the total ferrite in the each weld metal.

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δ量、レーシーδ量およびレーシーδ量の全δ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δ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

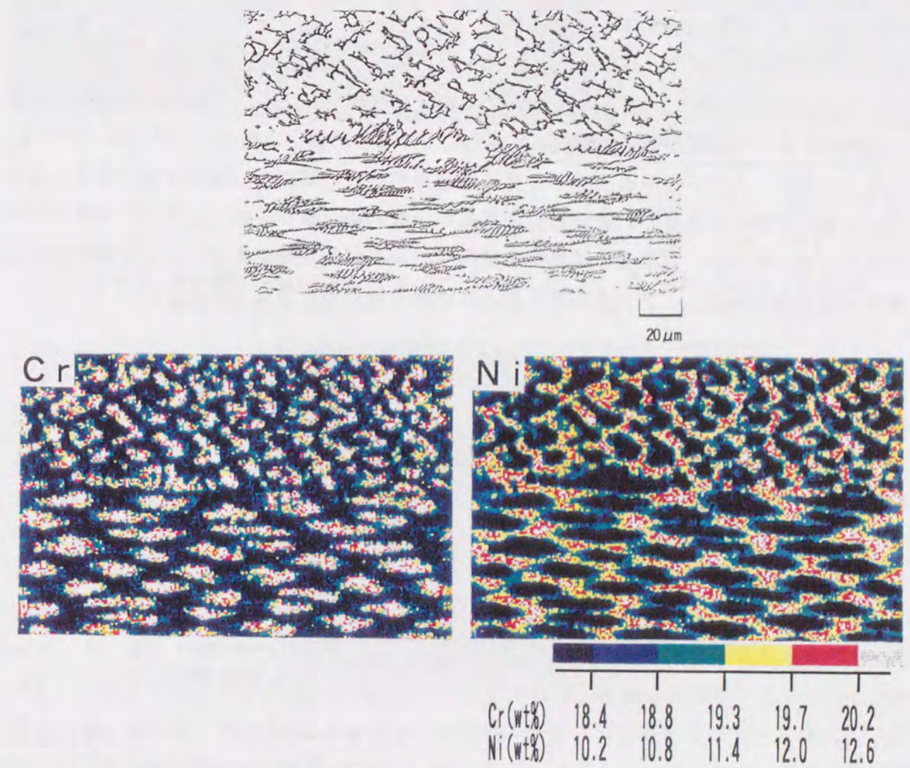


Fig.4.7 Concentration profiles of Cr and Ni in the ST4 weld metal mixed with vermicular ferrite and lacy ferrite.

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、δ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、γ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、γ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。

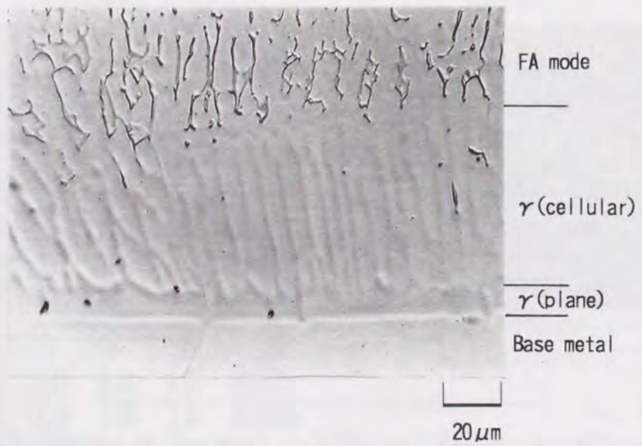


Fig.4.8　Microstructural change near fusion boundary in the ST3 weld metal.

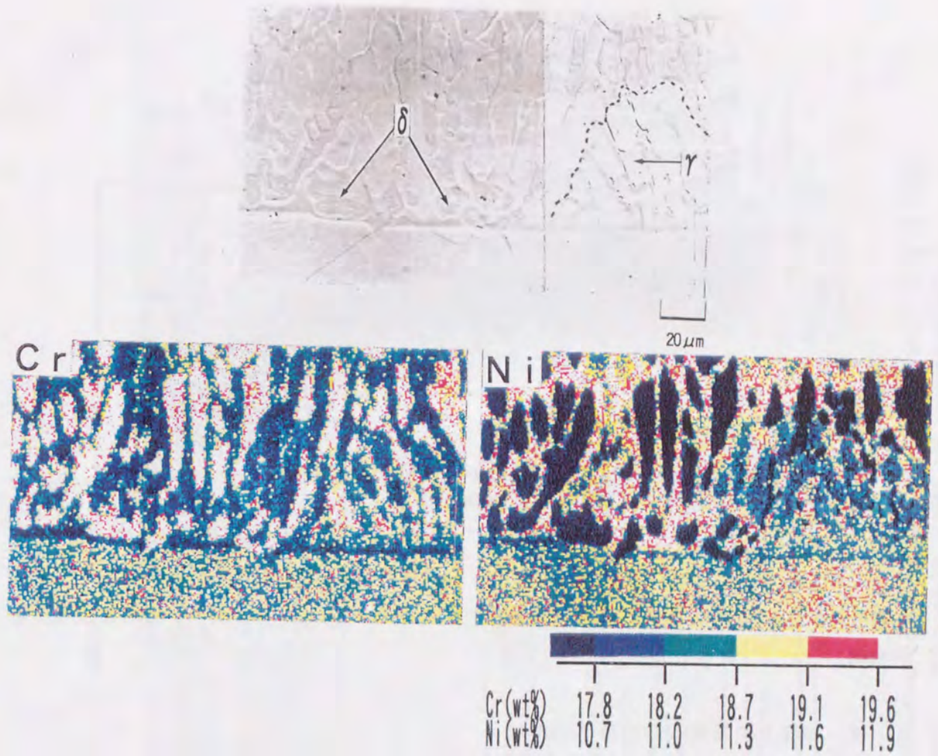


Fig.4.9　Concentration profiles of Cr and Ni in the area where FA mode and AF mode coexist, near fusion boundary in the ST3 welds.

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

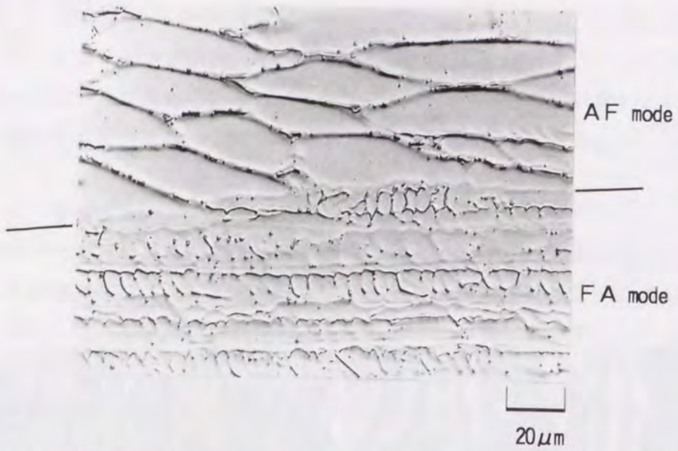


Fig.4.10 Microstructure showing FA mode and AF mode coexist in the ST3 weld metal.

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δ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

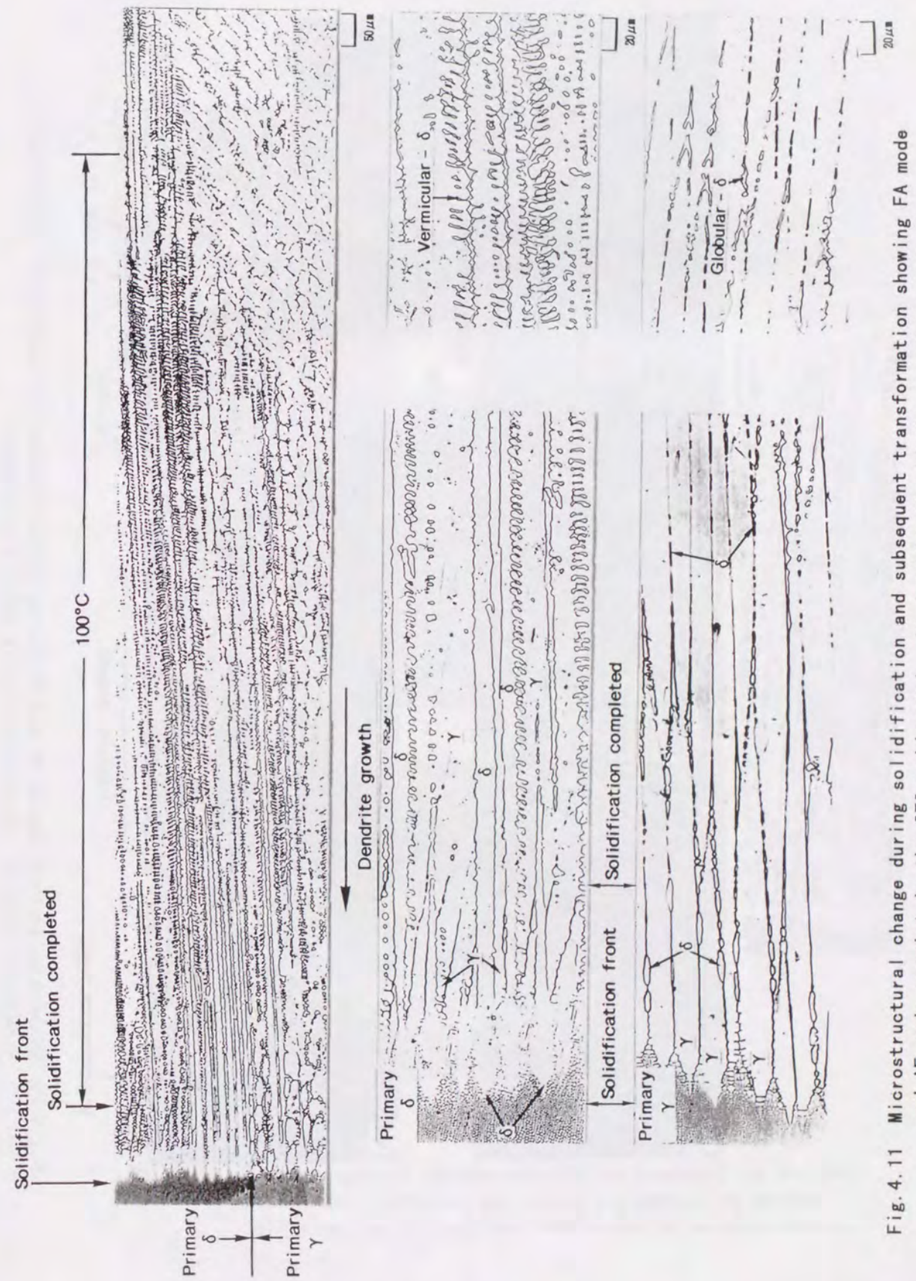


Fig.4.11 Microstructural change during solidification and subsequent transformation showing FA mode and AF mode coexist in the ST3 weld metal, obtained by liquid tin quenching method.

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

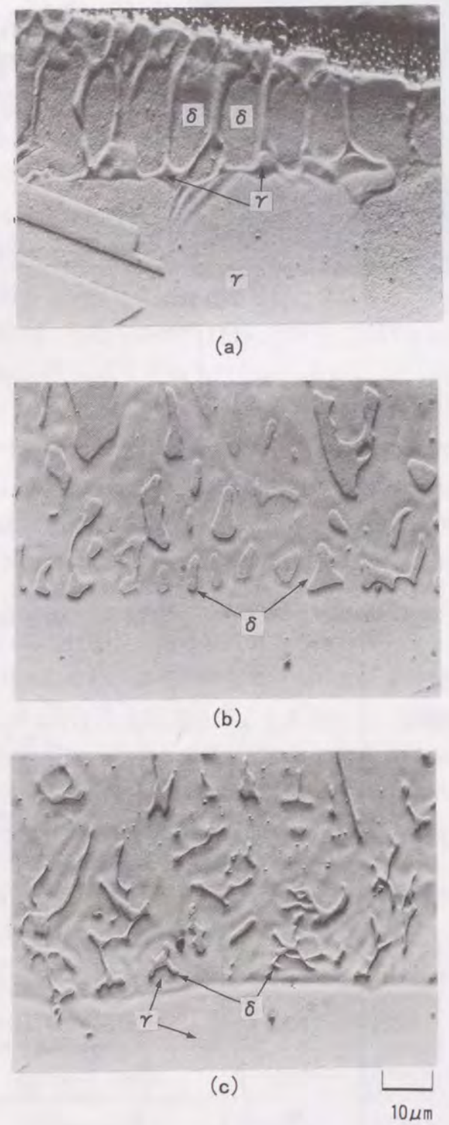


Fig. 4.13 Microstructural change near fusion boundary in the ST4 weld metal, obtained by liquid tin quenching method. (a) during solidification, (b) (c) during transformation

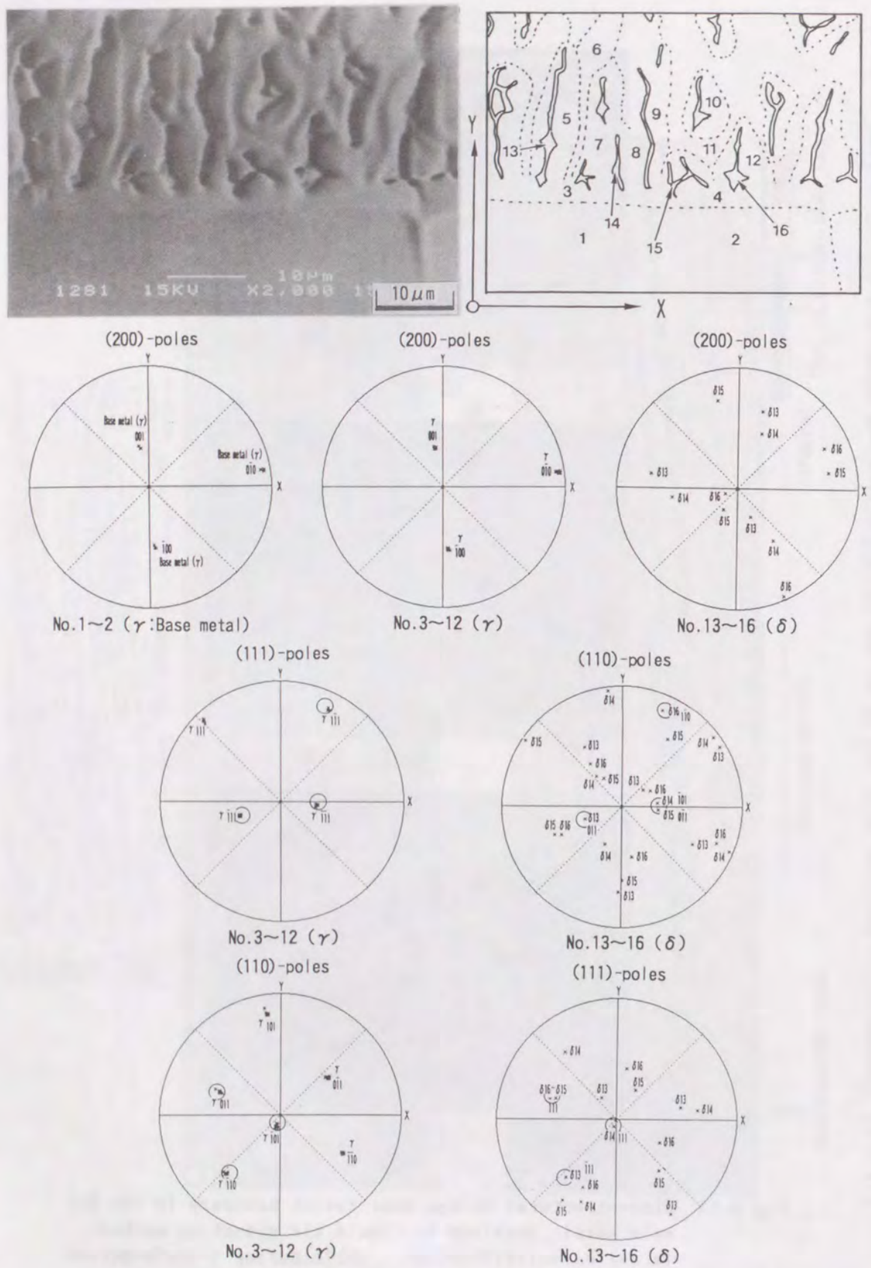


Fig. 4.14 EBSP analyses results on ferrite and austenite near fusion boundary in the ST4 welds.

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からエピ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δ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$[100]_\delta$方向がγの$[100]_\gamma$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（$(0\bar{1}1)_{\delta 15}//(\bar{1}\bar{1}1)_\gamma$、$[111]_{\delta 15}//[011]_\gamma$：$(1\bar{1}0)_{\delta 16}//(1\bar{1}1)_\gamma$、$[111]_{\delta 16}//[011]_\gamma$）。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（$(011)_{\delta 13}//(\bar{1}11)_\gamma$、$(\bar{1}01)_{\delta 14}//(\bar{1}\bar{1}1)_\gamma$）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、$[\bar{1}11]_{\delta 13}//[\bar{1}10]_\gamma$および$[\bar{1}11]_{\delta 14}//[\bar{1}01]_\gamma$の関係は、$(011)_{\delta 13}//(\bar{1}11)_\gamma$、$(\bar{1}01)_{\delta 14}//(\bar{1}\bar{1}1)_\gamma$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$\{110\}_\delta$面およびγの4通りの$\{111\}_\gamma$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$\langle 111\rangle_\delta$方向およびγの$\langle 110\rangle_\gamma$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$[100]_\gamma$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$[100]_\delta$方向は写真の上方向とは一致しておらず、γの$[100]_\gamma$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（$(011)_\delta//(111)_\gamma$、$[\bar{1}1\bar{1}]_\delta//[\bar{1}10]_\gamma$）。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.

δ		γ	
Plane	Close-packed direction	Plane	Close-packed direction
$(110)_\delta$	$[1\bar{1}1]_\delta$, $[1\bar{1}\bar{1}]_\delta$	$(111)_\gamma$	$[1\bar{1}0]_\gamma$, $[10\bar{1}]_\gamma$, $[01\bar{1}]_\gamma$
$(1\bar{1}0)_\delta$	$[111]_\delta$, $[11\bar{1}]_\delta$	$(1\bar{1}1)_\gamma$	$[110]_\gamma$, $[10\bar{1}]_\gamma$, $[011]_\gamma$
$(101)_\delta$	$[11\bar{1}]_\delta$, $[1\bar{1}\bar{1}]_\delta$	$(11\bar{1})_\gamma$	$[1\bar{1}0]_\gamma$, $[101]_\gamma$, $[011]_\gamma$
$(10\bar{1})_\delta$	$[111]_\delta$, $[1\bar{1}1]_\delta$	$(1\bar{1}\bar{1})_\gamma$	$[110]_\gamma$, $[101]_\gamma$, $[01\bar{1}]_\gamma$
$(011)_\delta$	$[11\bar{1}]_\delta$, $[1\bar{1}1]_\delta$		
$(01\bar{1})_\delta$	$[111]_\delta$, $[1\bar{1}\bar{1}]_\delta$		

密面平行関係のみを持つ）とが存在し、また、この時お互いの[100]方向に平行もしくは平行に近い関係はないことが判明した。

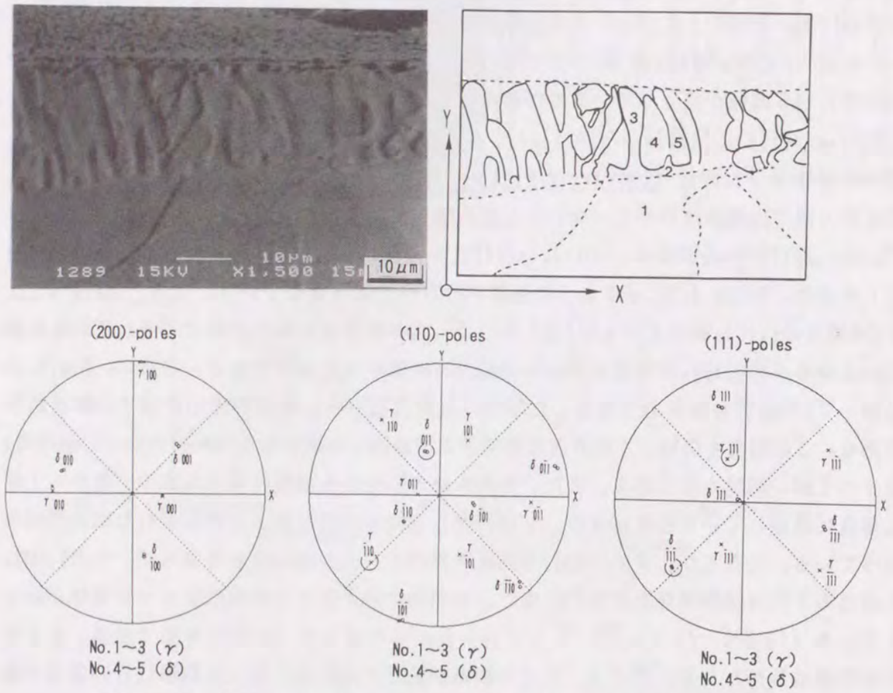


Fig.4.15 EBSP analyses results on ferrite and austenite near fusion boundary during solidification in the ST4 welds.

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がエピ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のエピタキシャル成長は、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のエピ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γ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、δ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、Fig.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$[100]_\delta$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δ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を核としたエピ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$[100]_\delta$方向とγの$[100]_\gamma$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

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δ／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

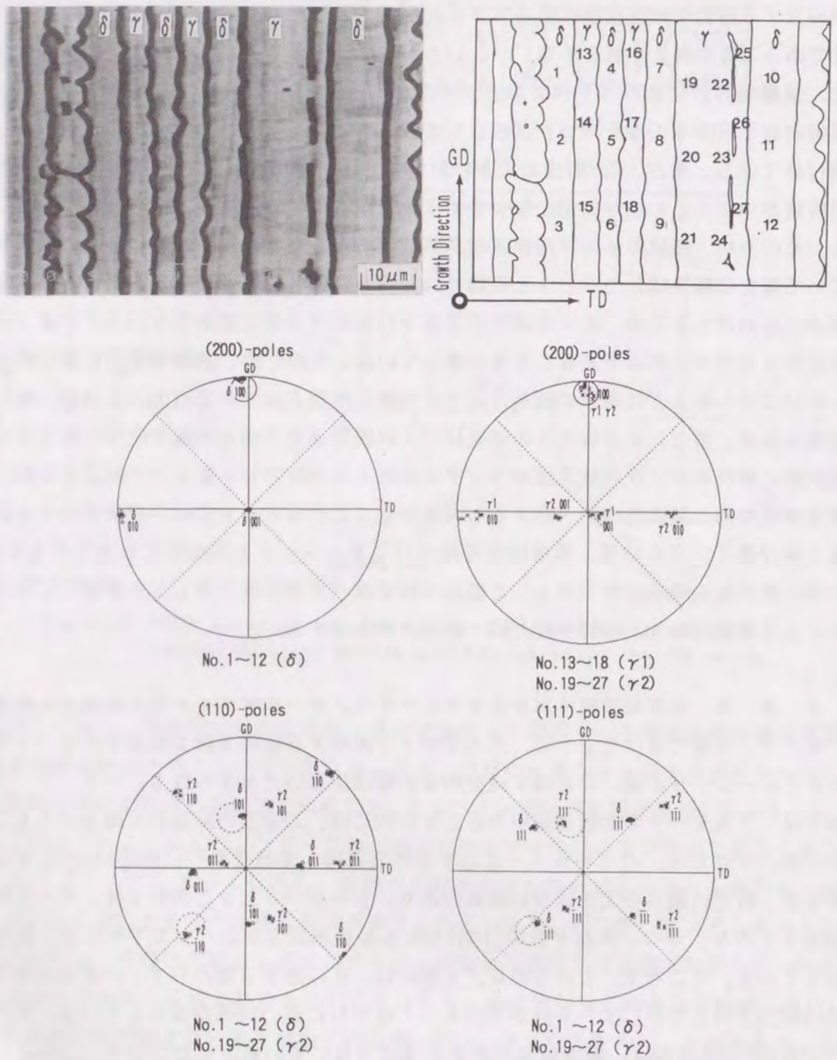


Fig.4.16 EBSP analyses results on primary ferrite which became vermicular and austenite during solidification in the ST5 weld metal.

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$[100]_\delta$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$[100]_\gamma$方向と一致しており、また、この二つのγは、それぞれの$[100]_\gamma$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$[100]_\delta$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、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ＡＦ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

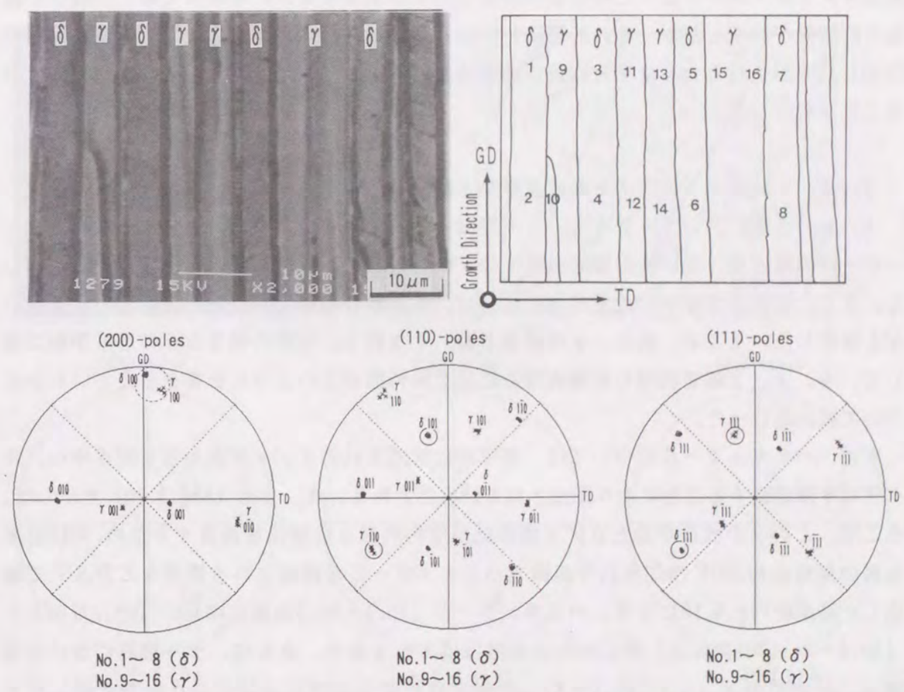


Fig.4.17 EBSP analyses results on primary ferrite which became lacy and austenite during solidification in the ST5 weld metal.

測定点）の$[100]_\delta$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$[100]_\gamma$方向は、凝固成長方向から若干ずれている。すなわち、δの$[100]_\delta$方向とγの$[100]_\gamma$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（$(101)_\delta//(111)_\gamma$、$[\bar{1}11]_\delta//[\bar{1}10]_\gamma$）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δとγ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δ／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ｂｃｃあるいはｆｃｃ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$[100]_\delta$方向とγの$[100]_\gamma$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$[\bar{1}00]_\delta$方向とγ（No.6～No.13の測定点）の$[\bar{1}00]_\gamma$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（γ1：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のエピタキシャル成

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$[100]_\delta$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、Smith[123]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、δ／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。

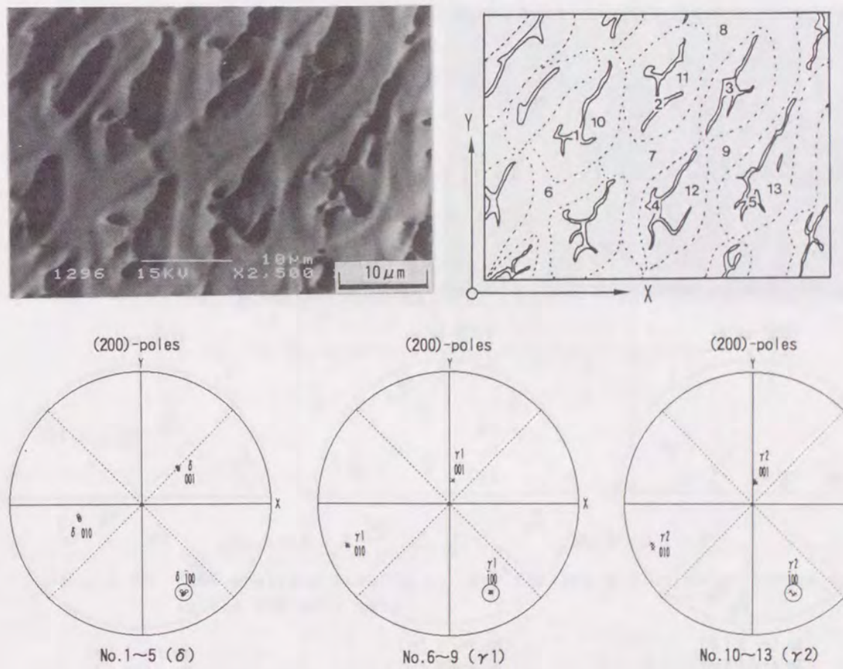
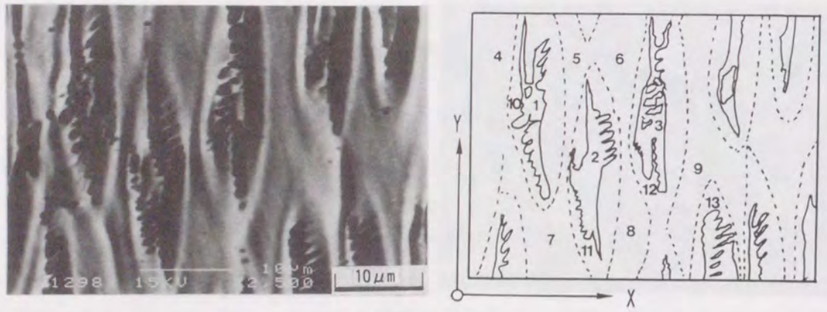


Fig.4.18 EBSP analyses results on vermicular ferrite and austenite at 200K below solidification in the ST3 weld metal.

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δ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、γ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γとレーシーδ（No.1～No.4の測定点）とはＫ－Ｓ関係（$(10\bar{1})_\delta//(11\bar{1})_\gamma$、$[111]_\delta//[101]_\gamma$）を満足し



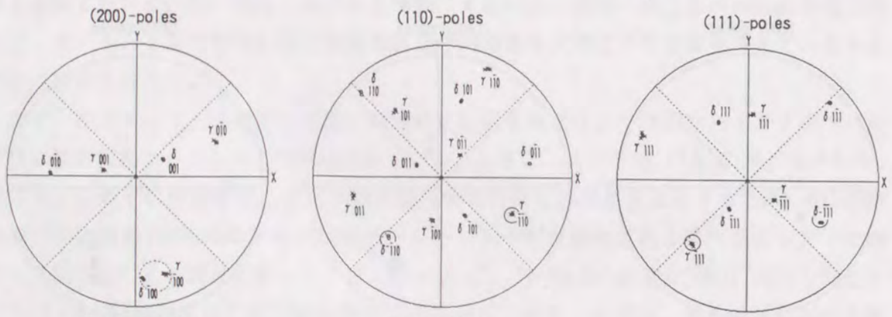


Fig. 4. 19 EBSP analyses results on lacy ferrite and austenite in the ST4 weld metal.

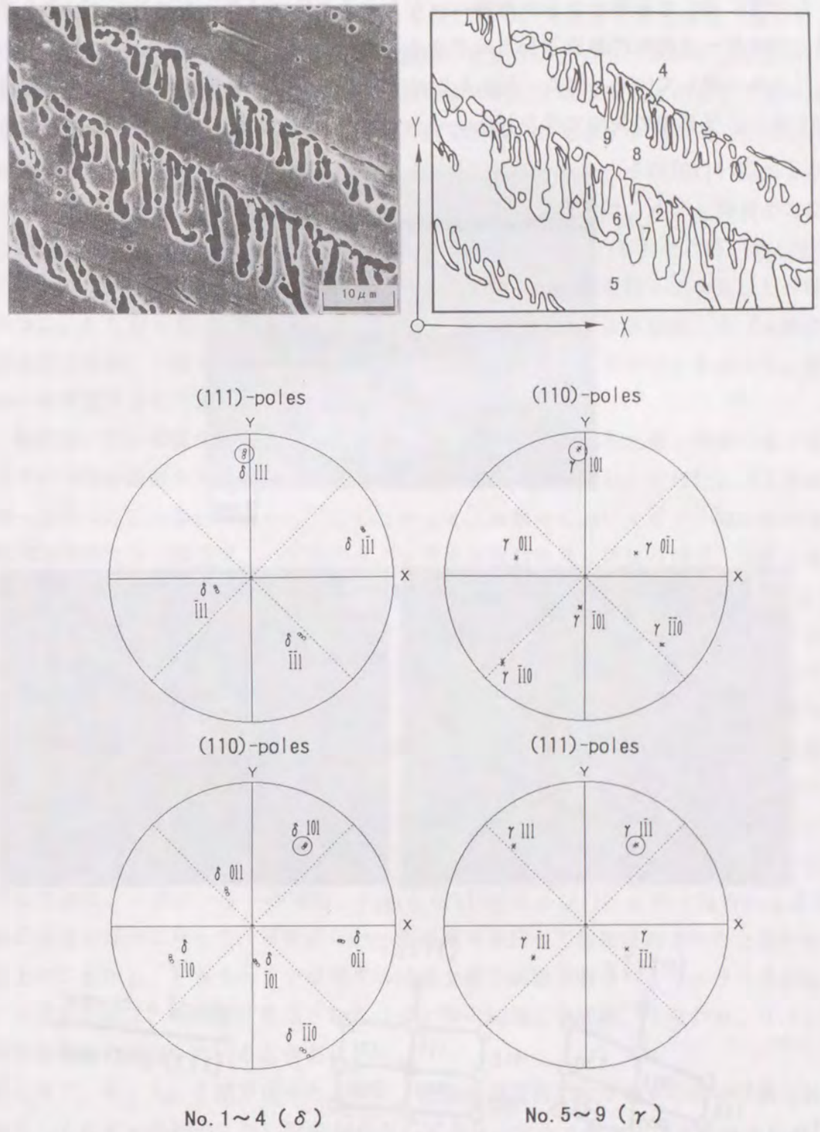
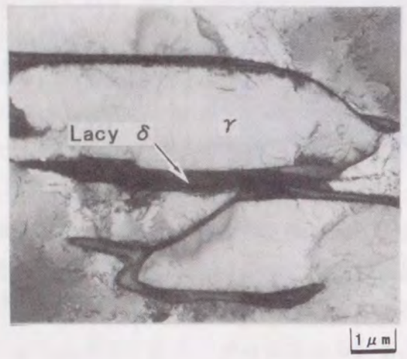


Fig. 4. 20 EBSP analyses results on lacy ferrite and acicular austenite in the ST4 weld metal.

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$[111]_\delta$方向およびγの$[101]_\gamma$方向とほぼ一致している。このことは、二相ス

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$\langle 111\rangle_\alpha$方向（$//\langle 110\rangle_\gamma$）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δとγ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δとγ間にはK－S関係が確認されるとと



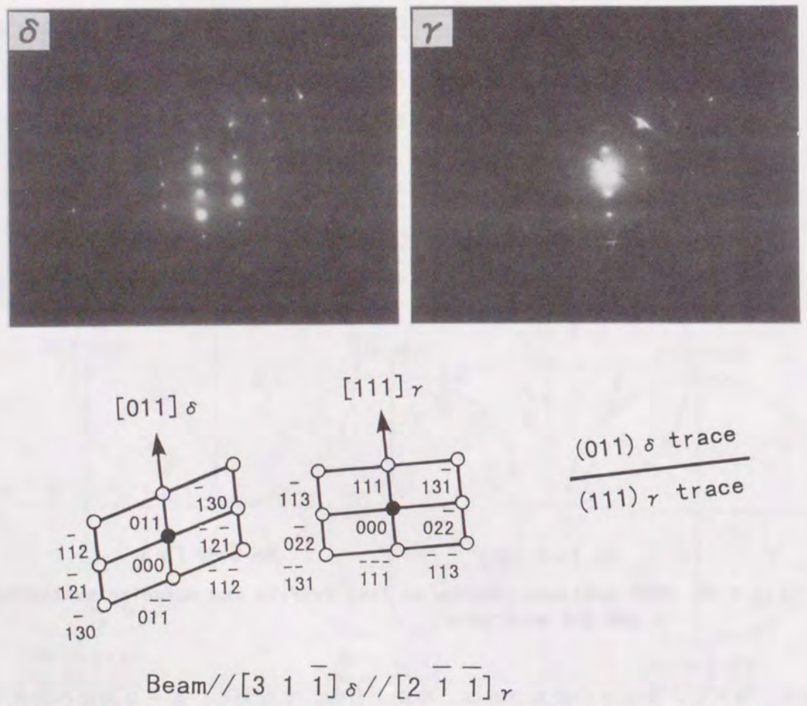


Fig.4.21 TEM analyses results on lacy ferrite and acicular austenite in the ST4 weld metal.

もに、δの$[011]_\delta$方向とγの$[111]_\gamma$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$[011]_\delta$方向およびγの$[111]_\gamma$方向とほぼ垂直となり（約4°ずれている）、δの$(011)_\delta$面およびγの$(111)_\gamma$面とほぼ平行であることがわかる。すなわち、このことは、δ／γ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（$(011)_\delta$、$(111)_\gamma$）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δ／γ界面を持続するよりは、δ／γ界面が整合界面となるようにγが晶癖面に沿っ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γ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一致するために、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δ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。

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δおよびレーシーδ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-Calc[71]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

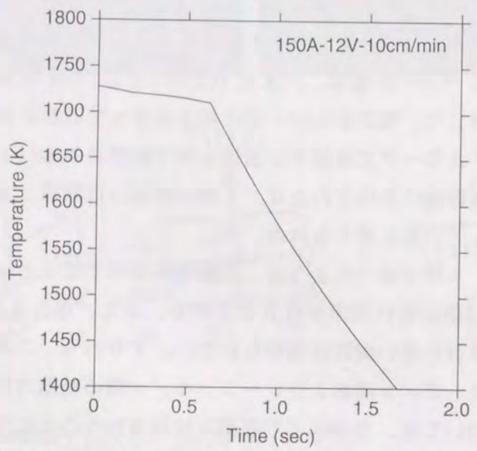


Fig.4.22　Calculated cooling curve in the weld metal (150A-12V-10cm/min)

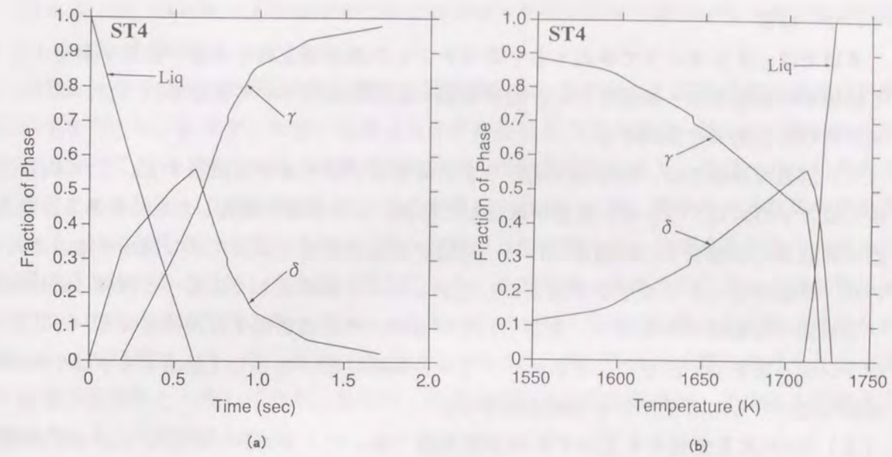


Fig.4.23　Calculated changes in fraction of phases during solidification and transformation in the ST4 weld metal.
(a) Time vs. fraction,　(b) Temperature vs. fraction

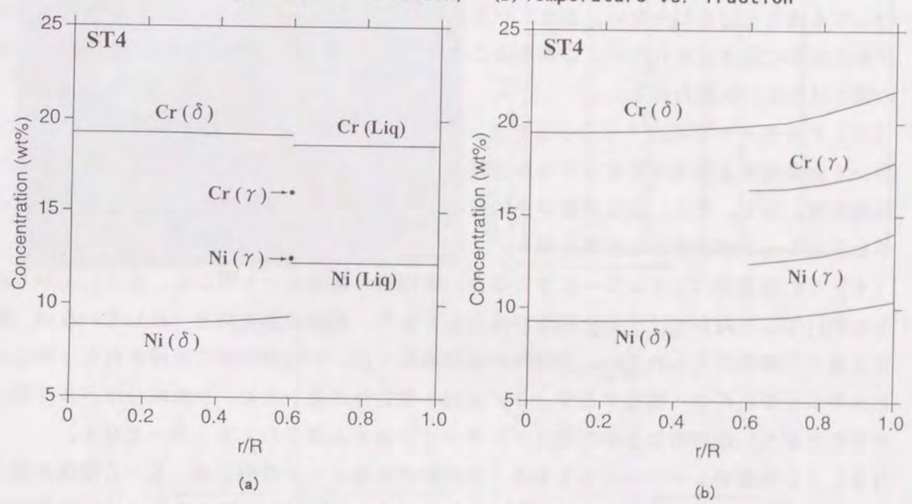


Fig.4.24　Calculated solute profiles in the ST4 weld metal.
(a) The moment when austenite starts to crystallize
(b) Final stage of solidification

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。

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γのエピタキシャル成長が競合した結果、γ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。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からエピ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δとレーシーδ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、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。

（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$[100]_\delta$方向とγの$[100]_\gamma$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からエピタキシャルに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、γの成長方向は、Ｋ－Ｓ関係の最密平行方向であるδの$\langle 111\rangle_\delta$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。。

（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。

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

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$[100]_\gamma$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δ（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δも凝固方向がδの優先成長方向である$[100]_\delta$方向と一致している。その結果、共晶δの$[100]_\delta$方向は初晶γの$[100]_\gamma$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。

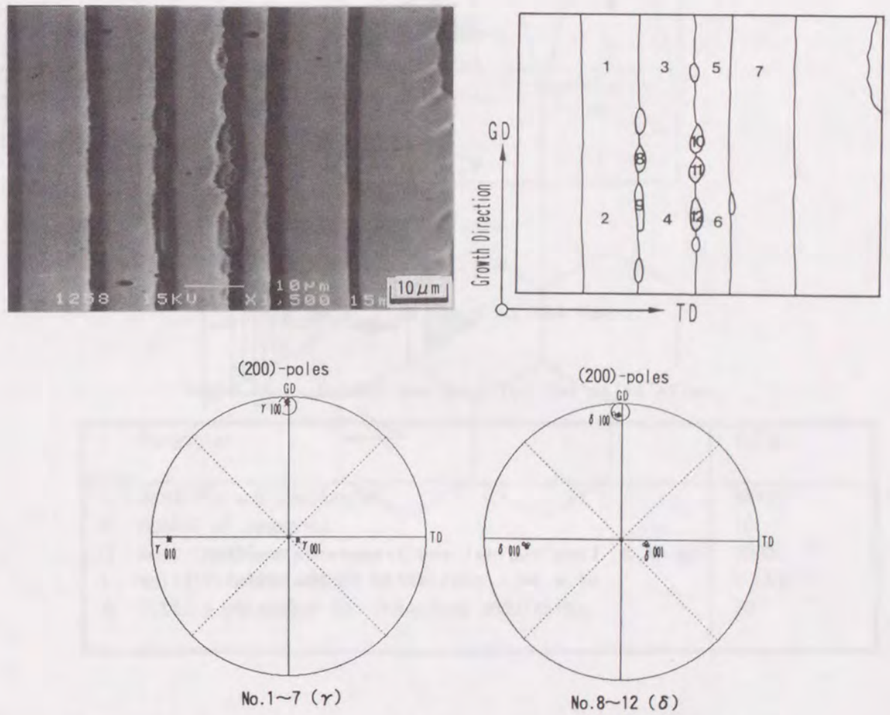


Fig.4A.1　EBSP analyses results on primary austenite and ferrite during solidification in the ST2 weld metal (AF mode).

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-Calc[71]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。

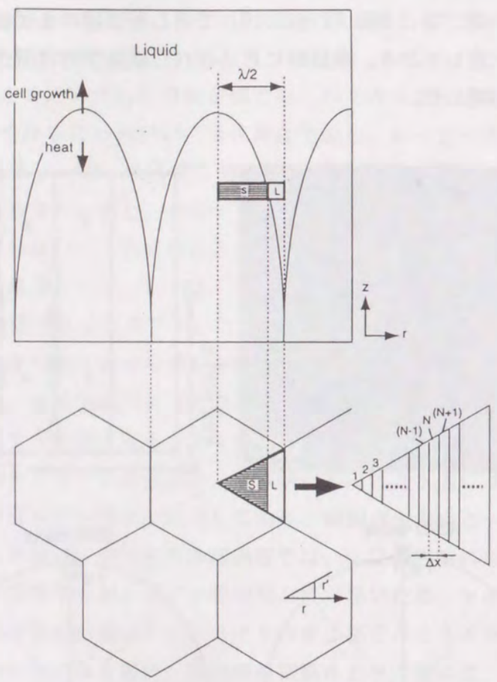


Fig. 4A. 2　Longitudinal and transverse section of a cell considered in the model.

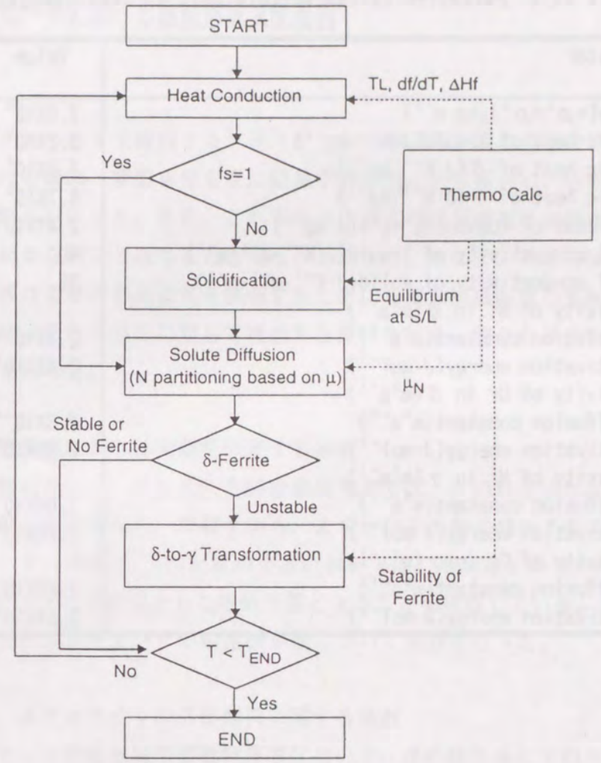


Fig. 4A. 3　Flow chart of the model.

Table 4A. 1　Conditions used for the calculation.

	Parameter	Value
λ	dendrite arm spacing(m)	$3X10^{-5}$
NE	number of segments	10
Q	heat input($J\cdot s^{-1}$)	1800
v	solidification rate($m\cdot s^{-1}$)	$1.5X10^{-3}$
A	fitting parameter for interface undulation	30

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

Parameter		Value	Ref.
ρ	density($=\rho^L=\rho^S$)($kg\cdot m^{-3}$)	7.5×10^3	
$C_p{}^L$	specific heat of liquid($J\cdot K^{-1}\cdot kg^{-1}$)	8.2×10^2	125)
$C_p{}^\delta$	specific heat of δ($J\cdot K^{-1}\cdot kg^{-1}$)	7.5×10^2	125)
$C_p{}^\gamma$	specific heat of γ($J\cdot K^{-1}\cdot kg^{-1}$)	6.7×10^2	125)
L	latent heat of fusion($=L^\delta=L^\gamma$)($J\cdot kg^{-1}$)	2.47×10^5	126)
K^L	thermal conductivity of liquid($J\cdot K^{-1}\cdot m^{-1}\cdot s^{-1}$)	40	127)
K^S	thermal conductivity of solid($J\cdot K^{-1}\cdot m^{-1}\cdot s^{-1}$)	35	127)
D_{Ni}	diffusivity of Ni in δ(m^2s^{-1})		
	D_0 diffusion constant(m^2s^{-1})	2.4×10^{-4}	126)
	Q activation energy($J\cdot mol^{-1}$)	2.42×10^5	126)
D_{Cr}	diffusivity of Cr in δ(m^2s^{-1})		
	D_0 diffusion constant(m^2s^{-1})	2.3×10^{-4}	126)
	Q activation energy($J\cdot mol^{-1}$)	2.39×10^5	126)
D_{Ni}	diffusivity of Ni in γ(m^2s^{-1})		
	D_0 diffusion constant(m^2s^{-1})	1.08×10^{-5}	126)
	Q activation energy($J\cdot mol^{-1}$)	2.73×10^5	126)
D_{Cr}	diffusivity of Cr in γ(m^2s^{-1})		
	D_0 diffusion constant(m^2s^{-1})	1.69×10^{-5}	126)
	Q activation energy($J\cdot mol^{-1}$)	2.64×10^5	126)

第5章　ＦＡモードにおける組織形成支配要因

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δ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ΔＧ*は次式で表される。

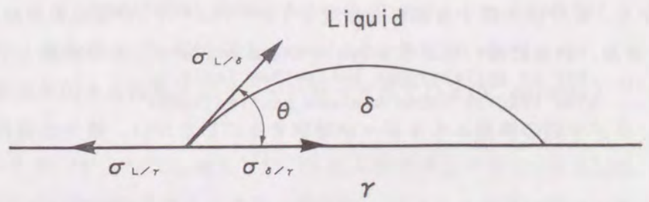


Fig.5.1 Schematics of the spherical-cap nucleus model.

$$\Delta G^* = \frac{16\pi(\sigma_{L/\delta})^3}{3(\Delta G_{v,Liq\ to\ \delta})^2} f(\theta) \qquad \cdots\cdots(5.1)$$

ここで、$\Delta G_{v,Liq\ to\ \delta}$は液相から$\delta$への体積自由エネルギー変化であり、$\theta$は$\gamma$上での$\delta$のぬれ角度ある。また、

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

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

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

となる。ここで、$T_{L\delta}$はδの液相線温度、T_Nはδの核生成温度、V_mはモル体積であり、$\Delta H_{L/\delta}$は温度$T_{L\delta}$における液相からδへのエンタルピー変化である。また、$\sigma_{L/\delta}$、$\sigma_{L/\gamma}$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]。

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

$\alpha_{L/S}$は、界面エネルギーパラメーター[114, 115]で、$\alpha_{L/\gamma}=0.86$、$\alpha_{L/\delta}=0.71$、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ΔG^*が$\Delta G^* \leqq 60k_BT_N$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、$\Delta G^*=60k_BT_N$となる温度から、δが核生成する臨界過冷度$\Delta T_N = T_{L\delta} - T_N$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-Calc[71]（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ΔT_N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、

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

	Parameter		Value	Ref.
$T_{L\delta}$	liquidus temperature of δ (K)		1728.28	
$\Delta H_{L/S}$	enthalpy of fusion ($J\cdot mol^{-1}$)	(γ)	11172.06	
		(δ)	8924.665	
$\alpha_{L/S}$	dimensionless interfacial energy parameter(-)			
	$\alpha_{L/\gamma}$ (between liquid and γ)		0.86	114)
	$\alpha_{L/\delta}$ (between liquid and δ)		0.71	115)
V_m	molar volume ($m^3\cdot mol^{-1}$)		7.71×10^{-6}	
N	Avogadro's number (mol^{-1})		6.022136×10^{23}	
k_B	Boltzmann constant ($J\cdot K^{-1}$)		1.380658×10^{-23}	

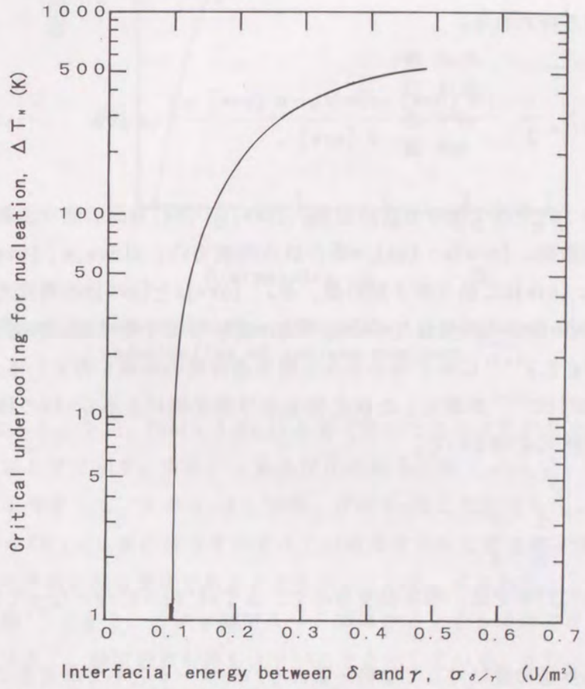


Fig.5.2 Relation between interfacial energy and critical nucleation undercooling on the spherical-cap nucleus model for ST4 weld.

$\sigma_{\alpha/\gamma}$を0.46～0.64J/m^2、Aaronsonら[133, 134]は非整合界面の場合に0.8J/m^2、部分整合界面の場合に0.2J／m^{2}を用いている。また、Vlack[135]は$\sigma_{\alpha/\gamma}=0.7\sigma_{\gamma/\gamma}$、$\sigma_{\alpha/\alpha}=0.9\sigma_{\gamma/\gamma}$の関係を導き、$\sigma_{\alpha/\gamma}$を0.6J/m^2～0.9J/m^{2}としている。さらに、Murr[136]は$\sigma_{\alpha/\alpha}$を0.47

J/m²と評価しており、この値をVlackの関係式に入れると、$\sigma_{\alpha/\gamma}$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$\sigma_{L/\gamma}$≒0.3J/m²、$\sigma_{L/\delta}$≒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、$\sigma_{\delta/\gamma}$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、$\sigma_{\delta/\gamma}$>0.3J/m²でΔT_N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、Bramfitt[137]のPlanar Disregistryにより次式として取り扱われる。

$$S^{(hkl)s}_{(hkl)n} = \sum_{i=1}^{3} \frac{1}{3} \frac{|d[uvw]_s \cos\theta_d - d[uvw]_n|}{d[uvw]_n} \times 100 \qquad \cdots\cdots(5.6)$$

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、θ_d：[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.5.3[141]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Bramfitt[137]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。

$$\Delta T_N = \frac{5}{9} \cdot \frac{S^2}{8} \qquad \cdots\cdots(5.7)$$

（なお、文献137)中では、華氏温度表示で、ΔT_N(°F)=S^2/8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$(100)_\gamma$、$(\bar{1}10)_\gamma$、$(111)_\gamma$面、核としてのδの低次指数面を$(100)_\delta$、$(\bar{1}10)_\delta$、$(111)_\delta$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

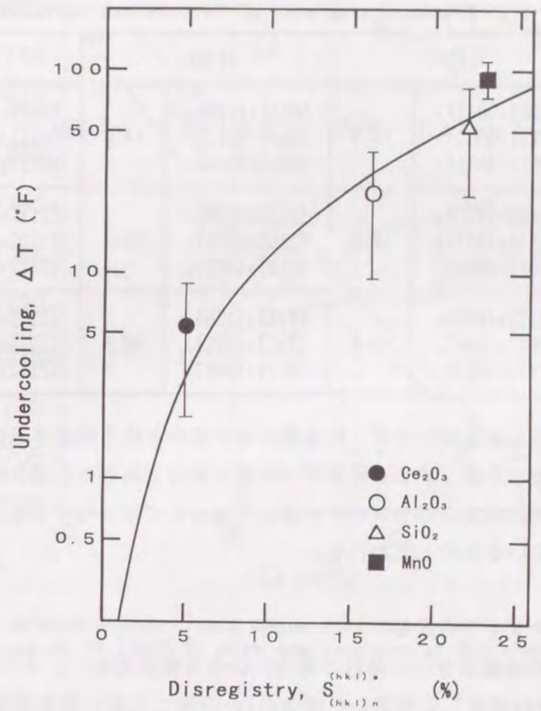


Fig.5.3 Relation between the planar disregistry and undercooling of various nucleant.[141]

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（a_0）は、凝固温度では膨張していることを考慮して、γのa_0は3.7065、δのa_0は2.9233とした。Table 5.2よりγの$(111)_\gamma$面とδの$(\bar{1}10)_\delta$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K－S関係（$(\bar{1}10)_\delta//(111)_\gamma$、$[11\bar{1}]_\delta//[\bar{1}10]_\gamma$）が成立している場合の核生成臨界過冷度は、(5.7)式からΔT_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（ΔT_N）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

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

	$(100)_\gamma$		$(\bar{1}10)_\gamma$		$(111)_\gamma$	
$(100)_\delta$	$[010]_\delta[01\bar{1}]_\gamma$ $[011]_\delta[010]_\gamma$ $[001]_\delta[011]_\gamma$	11.5	$[010]_\delta[110]_\gamma$ $[011]_\delta[221]_\gamma$ $[001]_\delta[001]_\gamma$	14.3	$[010]_\delta[\bar{1}10]_\gamma$ $[011]_\delta[\bar{2}11]_\gamma$ $[001]_\delta[\bar{1}01]_\gamma$	9.0
$(\bar{1}10)_\delta$	$[110]_\delta[010]_\gamma$ $[111]_\delta[011]_\gamma$ $[001]_\delta[001]_\gamma$	12.5	$[11\bar{1}]_\delta[110]_\gamma$ $[110]_\delta[221]_\gamma$ $[111]_\delta[001]_\gamma$	17.7	$[11\bar{1}]_\delta[\bar{1}10]_\gamma$ $[110]_\delta[\bar{2}11]_\gamma$ $[111]_\delta[\bar{1}01]_\gamma$	5.9
$(111)_\delta$	$[\bar{2}1\bar{1}]_\delta[01\bar{1}]_\gamma$ $[\bar{1}01]_\delta[010]_\gamma$ $[\bar{2}11]_\delta[011]_\gamma$	12.6	$[\bar{2}1\bar{1}]_\delta[110]_\gamma$ $[\bar{1}01]_\delta[221]_\gamma$ $[\bar{2}11]_\delta[001]_\gamma$	23.5	$[\bar{2}1\bar{1}]_\delta[\bar{1}10]_\gamma$ $[\bar{1}01]_\delta[\bar{2}11]_\gamma$ $[\bar{2}11]_\delta[\bar{1}01]_\gamma$	8.9

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パ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（$T_{L\gamma}$）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（$T_{L\delta}$）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（$=T_{L\delta}-T_{L\gamma}$）とすると、ST4組成におけるΔT_Gは、Thermo-Calc[71]による計算結果（$T_{L\delta}=1728.28$K、$T_{L\gamma}=1721.05$K）から$\Delta T_G=7.23$Kとなる。

（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（ΔT_N）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

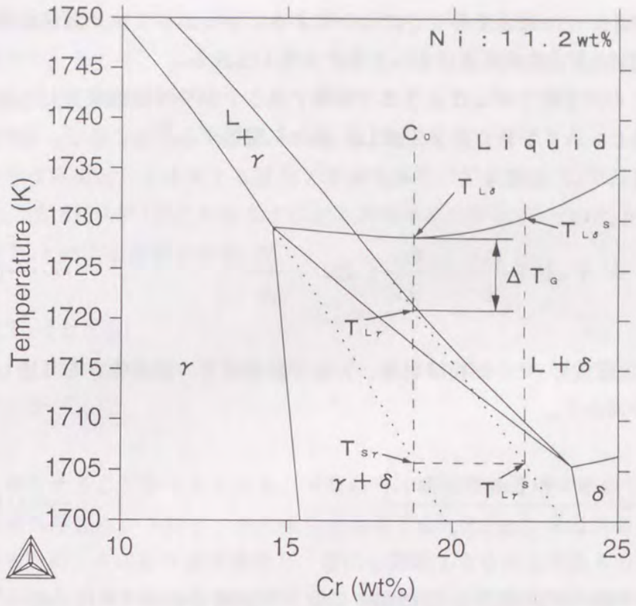


Fig.5.4 Calculated pseudo-binary phase diagram of Fe-Cr-Ni ternary system at 11.20wt% Ni with the location of ST4 composition.

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_G）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（$T_{L\gamma}$）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（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、

$$\Delta T_N > \Delta T_G \qquad \cdots\cdots(5.8)$$

$$T_N < T_{L\gamma} \qquad \cdots\cdots(5.8')$$

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、ΔT_N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

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、T_Sは組成C_0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。

$$k = \frac{k_e + (a_0 V/D)}{1 + (a_0 V/D)} \qquad \cdots\cdots(5.10)$$

なお、k_eは平衡分配係数、a_0は液相中の原子間距離（$a_0 = 1\times10^{-9}$m）[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、m_L'は、m_Lを液相線の傾きとして次式[145]で表される。

$$m_L' = m_L \left(1 + \frac{k_e - k\,(1 - \ln(k/k_e))}{1 - k_e}\right) \qquad \cdots\cdots(5.11)$$

また、μは、V_Sを液相中の音速(V_S=2000m/sec)[145]、ΔS_fを溶融エントロピー、R_Gを気体定数、T_L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、1×10^{-3} m/sec以下と予想され、この成長速度の範囲では、

$$T_i = T_S \qquad \cdots\cdots(5.13)$$

となり、平滑界面の先端温度は、組成C_0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

C_0でのγの固相線温度（$T_{S\gamma}$）となり、この平滑γ／液相界面の液相温度（$T_{L\gamma}^S$）は$T_{S\gamma}$と一致する。そこで、$T_{S\gamma}$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（$T_{L\delta}^S$）をThermo-Calc[71]により計算すると、$T_{L\delta}^S$=1733.73K、$T_{L\gamma}^S = T_{S\gamma}$=1705.93Kとなり、$\Delta T_G = T_{L\delta}^S - T_{L\gamma}^S$=27.8Kとなる。以上のことより、γが平滑成長すると、γが準安定相として成長する温度（$T_{S\gamma}$）は$T_{L\gamma}$より下がり、ΔT_G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ΔT_Nとの大小関係およびδの核生成温度T_Nとの大小関係が逆転し、

$$\Delta T_N < \Delta T_G \qquad \cdots\cdots(5.14)$$

$$T_N > T_{S\gamma} \qquad \cdots\cdots(5.14')$$

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γ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T_Nの方がγの平滑界面先端温度$T_{S\gamma}$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C_L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、C_0は初期濃度、k_e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。

$$C_L = \frac{C_0}{k_e}\left[1-(1-k_e)\exp\left(\frac{-k_e Z V}{D}\right)\right] \qquad \cdots\cdots(5.15)$$

そこで、ST4組成における固液界面の液相濃度C_Lの計算結果をFig.5.5に示す。また、Table 5.3に計算で用いた係数を示す。なお、平衡分配係数k_eはThermo-Calc[71]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1×10^{-4}m/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（$T_{S\gamma}$=1705.93K）における液相からδおよびγへの自由エネルギー変化のCr濃度依存性をThermo-Calc[71]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（$\Delta G_{liq\ to\ \delta}$）の方が液相からγへのそれより大きくなり、固液界面前方の液相中ではδ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る。

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

Parameter	Value	Ref.
C_{0Cr} initial composition of Cr(wt%)	18.82	
C_{0Ni} inotial composition of Ni(wt%)	11.20	
$T_{L\delta}$ liquidus temperature of δ(K)	1728.28	
$T_{L\gamma}$ liquidus temperature of γ(K)	1721.05	
k_{eCr} partition ratio of Cr (liq/γ)	0.8568	
k_{eNi} partition ratio of Ni (liq/γ)	1.0226	
D_{Cr} diffusivity of Cr in liquid($m^2 \cdot s^{-1}$)		
D_0 diffusion constant($m^2 \cdot s^{-1}$)	2.67×10^{-7}	147)
Q activation energy($J \cdot mol^{-1}$)	6.69×10^4	147)
D_{Ni} diffusivity of Ni in liquid($m^2 \cdot s^{-1}$)		
D_0 diffusion constant($m^2 \cdot s^{-1}$)	4.92×10^{-7}	147)
Q activation energy($J \cdot mol^{-1}$)	6.77×10^4	147)
V velocity($m \cdot s^{-1}$)	1×10^{-4}	

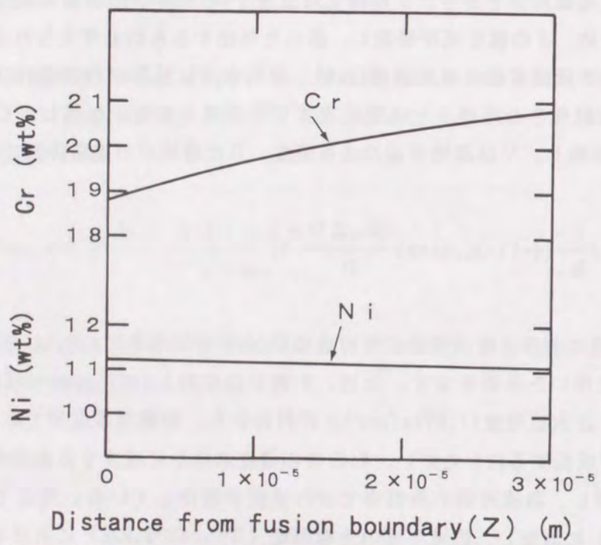


Fig.5.5 Relation between the distance from fusion boundary and the concentrations of Cr and Ni in liquid at liquid/solid boundary for ST4 weld.

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

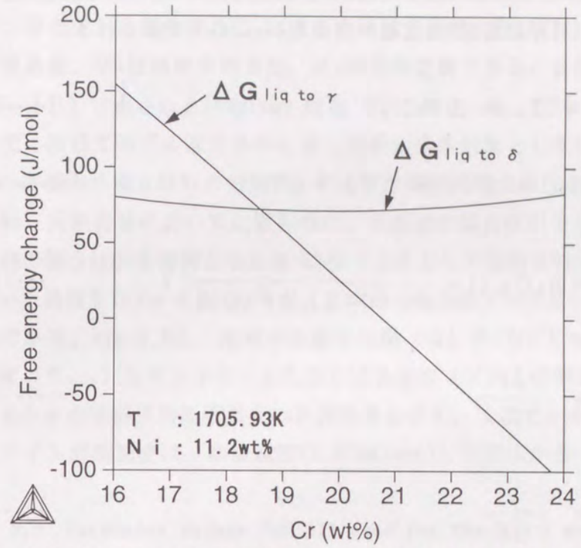


Fig.5.6 Effect of Cr content at liquid/solid boundary on free energy change from liquid to solid for ST4 welds. (Ni=11.20wt%, T=1705.93K)

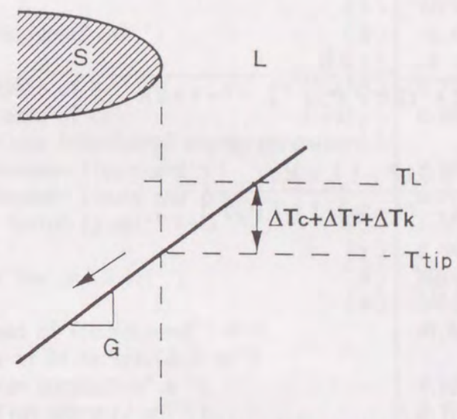


Fig.5.7 Schematics of the thermal field around a dendrite tip for welding process.

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_c、デンド

ライト先端の曲率による過冷ΔT_r、および動的過冷ΔT_kの和で表され、デンドライト先端温度T_{tip}は、液相線温度T_Lと過冷度ΔT_{total}の差で表される。

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

$$\Delta T_{total} = \Delta T_c + \Delta T_r + \Delta T_k \qquad \cdots\cdots(5.17)$$

$$\Delta T_c = m_L C_o \left(1 - \frac{1}{1-(1-k)\,Iv(P_c)}\right) \qquad \cdots\cdots(5.18)$$

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

$$\Delta T_k = \frac{V}{\mu} \qquad \cdots\cdots(5.20)$$

$$R = 2\pi \left(\frac{\Gamma}{m_L G_c \xi_c - G}\right)^{1/2} \qquad \cdots\cdots(5.21)$$

$$\xi_c = 1 - \frac{2k}{[1+(2\pi/P_c)^2]^{1/2} - 1 + 2k} \qquad \cdots\cdots(5.22)$$

$$G_c = \frac{-2C_o P_c (1-k)}{R\,[1-(1-k)\,Iv(P_c)]} \qquad \cdots\cdots(5.23)$$

$$\mu = \frac{V_S \Delta S_f}{R_G T_L} \qquad \cdots\cdots(5.24)$$

ここで、P_c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、m_Lは液相線の傾き、C_o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

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は溶融エントロピー、Rはデンドライト先端曲率、G_c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、V_sは液相中の音速、R_Gは気体定数である。また、Iv（P）はP·exp（P）·E_1（P）で表されるIvantsov 関数[150]であり、E_1（P）は指数積分関数である。ところで、KGT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-Calc[71]にて求めたものである。Fig.5.8に、液相中の温度勾配（G）が$1X10^5$K/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、$1X10^{-3}$m/sec以

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

Parameter			Value	Ref.
T_L	liquidus temperature(K)	(δ)	1728.28	
		(γ)	1721.05	
m_L	slope of liquidus(K·wt%$^{-1}$)	(δ)	-6.4719	
		(γ)	-4.3942	
K_{eNi}	partition ratio of Ni	(liq/δ)	0.7709	
K_{eCr}	partition ratio of Cr	(liq/γ)	0.8568	
$\alpha_{L/S}$	dimensionless interfacial energy parameter(-)			
	$\alpha_{L/\gamma}$ (between liquid and γ)		0.86	114)
	$\alpha_{L/\delta}$ (between liquid and δ)		0.71	115)
ΔS_f	entropy of fusion (J·mol^{-1}·K-1)	(δ)	5.6188	
		(γ)	6.4409	
ΔH_f	enthalpy of fusion (J·mol^{-1})	(δ)	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·s^{-1})			
	D_o diffusion constant(m^2·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·s^{-1})			
	D_o diffusion constant(m^2·s^{-1})		$2.67X10^{-7}$	147)
	Q activation energy(J·mol^{-1})		$6.69X10^4$	147)
V_s	sound velocity in liquid(m·s^{-1})		2000	145)
a_o	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})		$6.022136X10^{23}$	

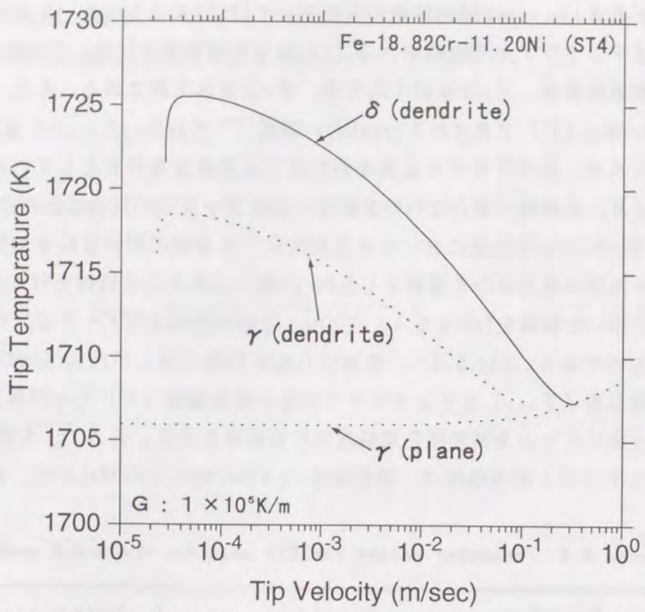


Fig.5.8 Effect of growth velocity on dendrite tip temperature for ST4 weld. ($G=1X10^5$K/m)

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（$(\bar{1}10)_\delta//(111)_\gamma$、$[11\bar{1}]_\delta//[\bar{1}10]_\gamma$）が成立している場合、Fig.5.9(b)は、δの$(\bar{1}10)_\delta$面とγの$(111)_\gamma$面が平行で、かつ、δの$[1\bar{1}0]_\delta$方向を軸にδをK－S関係から角度ψ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（ΔT_N）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ΔT_N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δ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、γが平滑成長して

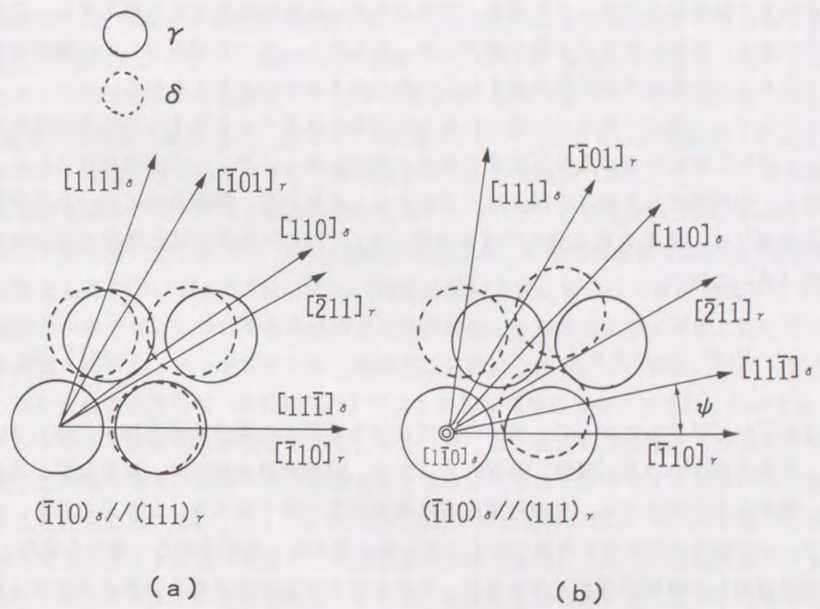


Fig.5.9 Crystallographic relationship at the interface between the $(\bar{1}10)_\delta$ of ferrite and the $(111)_\gamma$ of austenite.
(a) K-S orientation relationship between δ and γ
(b) Rotate δ on the axis of $[1\bar{1}0]_\delta$ direction of δ

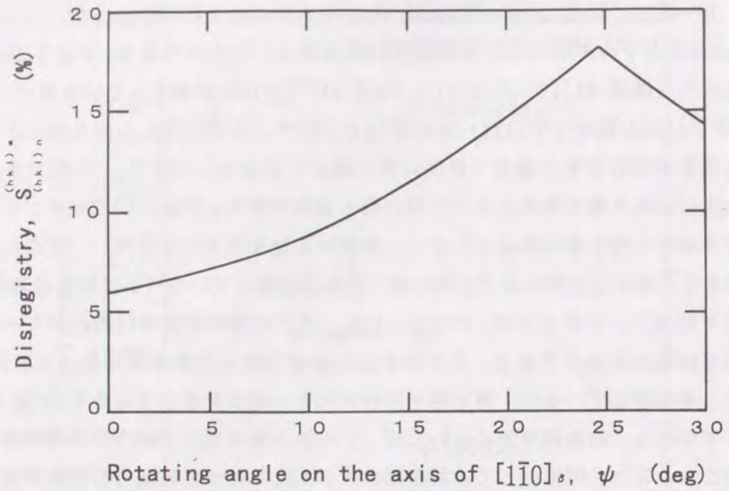


Fig.5.10 Relation between the rotating angle ψ on the axis of $[1\bar{1}0]_\delta$ direction and the planar disregistry.

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（V_t）および熱流方向と優先成長方向のなす角度（φ）とから、

$$V = V_t \cos\phi \qquad \cdots\cdots(5.26)$$

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$1X10^{-4}$m/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（T_{tip}）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$1X10^{5}$K/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$1X10^{-3}$m/sec前後と予想され、溶融境界近傍では$1X10^{-4}$m/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、δ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$4X10^{5}$K/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、δ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$2X10^{-5}$m/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

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

Parameter		Value	Ref.
T_L liquidus temperature(K)	(δ)	1725.14	
	(γ)	1722.37	
m_L slope of liquidus($K\cdot wt\%^{-1}$)	(δ)	-6.5491	
	(γ)	-4.2996	
K_{eNi} partition ratio of Ni	(liq/δ)	0.7698	
K_{eCr} partition ratio of Cr	(liq/γ)	0.8592	
$\alpha_{L/S}$ dimensionless interfacial energy parameter(-)			
$\alpha_{L/\gamma}$ (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)	(δ)	5.6316	
	(γ)	6.4726	
ΔH_f enthalpy of fusion ($J\cdot mol^{-1}$)	(δ)	8908.97	
	(γ)	11216.27	
C_P specific heat of liquid($J\cdot mol^{-1}\cdot K$-1)		43.789	
D_{Ni} diffusivity of Ni in liquid($m^2\cdot s^{-1}$)			
D_0 diffusion constant($m^2\cdot s^{-1}$)		4.92×10^{-7}	147)
Q activation energy($J\cdot mol^{-1}$)		6.77×10^{4}	147)
D_{Cr} diffusivity of Cr in liquid($m^2\cdot s^{-1}$)			
D_0 diffusion constant($m^2\cdot s^{-1}$)		2.67×10^{-7}	147)
Q activation energy($J\cdot mol^{-1}$)		6.69×10^{4}	147)
V_s sound velocity in liquid($m\cdot s^{-1}$)		2000	145)
a_0 interatomic distance in liquid(m)		1×10^{-9}	144)
V_m molar volume ($m^3\cdot mol^{-1}$)		7.71×10^{-6}	
N Avogadro's number (mol^{-1})		6.022136×10^{23}	

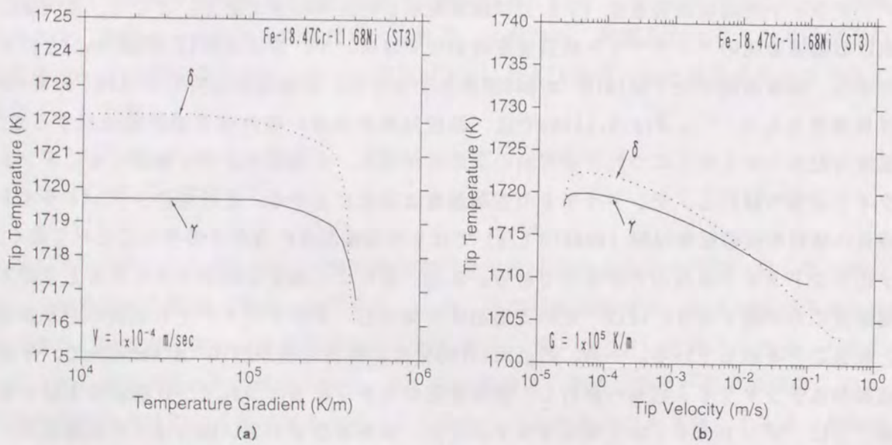


Fig.5.11 Effect of temperature gradient and growth velocity on dendrite tip temperature for ST3 weld.
(a) Temperature gradient and tip temperature ($V=1\times10^{-4}$m/sec)
(b) Growth velocity and tip temperature ($G=1\times10^{5}$K/m)

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、δの核生成とγ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γ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γからのエピ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くなり、δのデンドライト成長の方が安定となる。また、溶融境界から離れるにしたがい、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1×10^{-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1×10^{-3}m/sec以下ではδ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パミキュラー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、δの形態を決定するγの成長挙動はδ／γ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

／γ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(Capillarity)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、γ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、Trivedi[160]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_cをCapillarityにより成長が停止する臨界半径、V_c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。

$$\Omega_0 = (\pi P_c)^{1/2} \exp(P_c)\, \mathrm{erfc}(P_c^{1/2})\,[1 + (V/V_c)\,\Omega_0 S_1(P_c) + (R_c/R)\,\Omega_0 S_2(P_c)] \quad \cdots\cdots(5.27)$$

ここで、Ω_0は過飽和度を表す定数で、C_mを界面での母相中の平衡濃度、C_pを界面での析出物中の平衡濃度、C_0を初期濃度とすると（いずれもモル分率）、

$$\Omega_0 = \frac{C_m - C_0}{C_m - C_p} \quad \cdots\cdots(5.28)$$

P_cは溶質Peclet数で、母相中の溶質拡散係数をＤとして、

$$P_c = \frac{VR}{2D} \quad \cdots\cdots(5.29)$$

となる。また、$\mathrm{erfc}(Z) \equiv 1 - \mathrm{erf}(Z)$で$\mathrm{erf}(Z)$はガウスの誤差関数、$S_1(Z)$、$S_2(Z)$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、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_cは、

$$V_c = \mu_0 (C_m - C_0) \quad \cdots\cdots(5.30)$$

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

$$R_c = \frac{C_m \Gamma}{C_m - C_0} \quad \cdots\cdots(5.31)$$

$$\Gamma = \frac{\sigma V_m}{R_G T_T (C_m - C_p)} \quad \cdots\cdots(5.32)$$

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_Gは気体定数、T_T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]、$\mu_0 = \infty$と仮定すると、(5.27)式は次式で近似できる[161]。

$$\frac{R_c}{R} = \frac{3}{32}\Omega_* \quad \cdots\cdots(5.33)$$

$$\Omega_* = \frac{\Omega_0}{1 - \frac{2}{\pi}\Omega_0 - \frac{1}{2\pi}\Omega_0^2} \quad \cdots\cdots(5.34)$$

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

系で検討を行った。また、変態開始温度（δsolvus）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（C_m、C_p）としてThermo-Calc[71]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（$\sigma_{\delta/\gamma}$）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、$\sigma_{\delta/\gamma}$は少なくとも0.3J/m^{2}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λと近似的に等しいことが報告されており（λ＝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1μm）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^{-6}m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/m^{2}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、δの形

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

Parameter		Value	Ref.
T_T	δ solvus temperature(K)	1717.52	
$C_{Cr,o}$	initial composition of Cr(mol fractition)	0.20043	
$C_{Cr,\delta}^{\delta/\gamma}$	concentration of Cr in δ at δ/γ boundary(mol fraction)	0.21531	
$C_{Cr,\gamma}^{\delta/\gamma}$	concentration of Cr in γ at δ/γ boundary(mol fraction)	0.17940	
D_{Cr}	diffusivity of Cr in δ($m^2\cdot s^{-1}$)		
	D_0 diffusion constant($m^2\cdot s^{-1}$)	2.3×10^{-4}	126)
	Q activation energy($J\cdot mol^{-1}$)	2.39×10^{5}	126)
V_m	molar volume ($m^3\cdot mol^{-1}$)	7.71×10^{-6}	

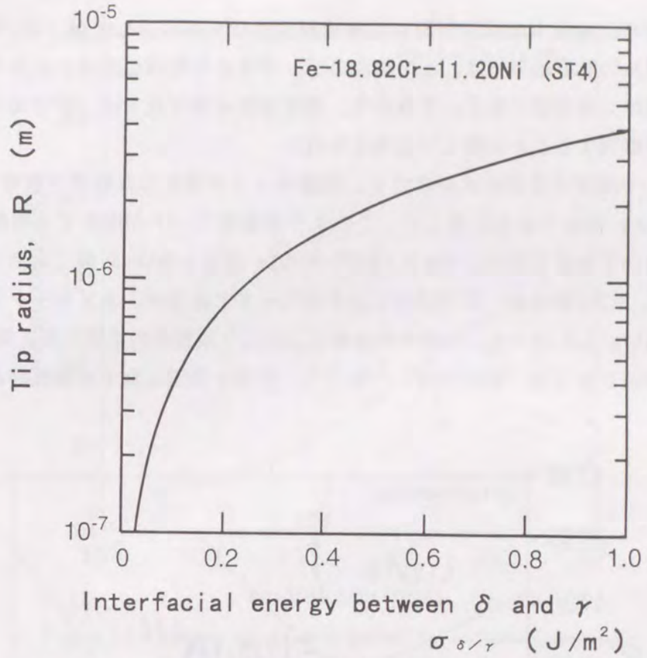


Fig.5.12 Relation between interfacial energy and tip radius of austenite for ST4 weld.

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[131]。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、ＡＦ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、1×10^{-3}m/sec前後と

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。

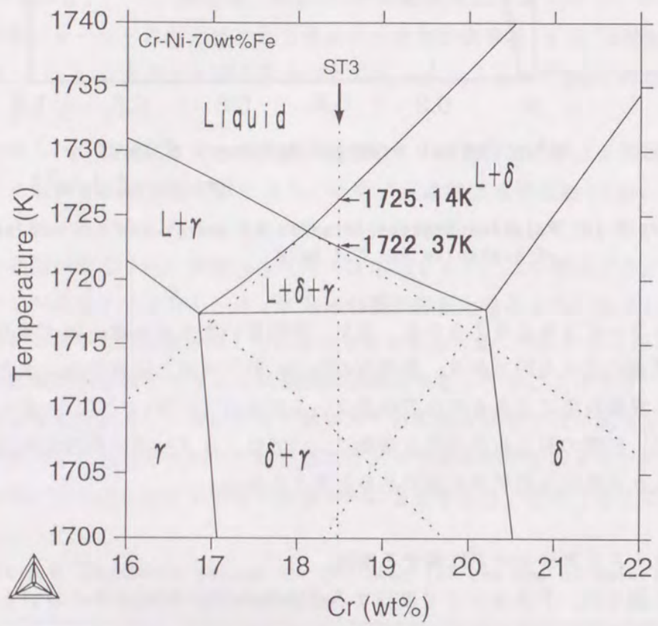


Fig.5.13 Calculated pseudo-binary phase diagram of Fe-Cr-Ni ternary system at 70wt% Fe with the location of ST3 composition.

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$1X10^5$K/mの場合のデンドライト先端の過冷度（ΔT_{total}）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

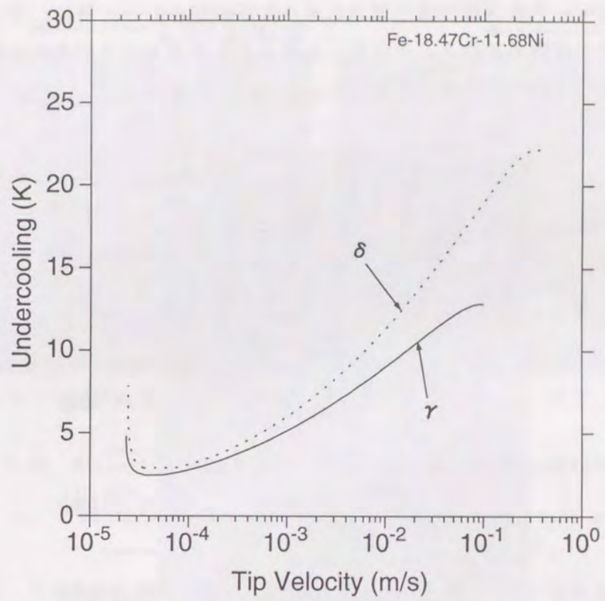


Fig.5.14 Effect of growth velocity on undercooling for ST3 welds. ($G=1X10^5$K/m)

が$1X10^{-3}$m/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、Fig.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δ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

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δおよびγの成長挙動について次に検討を行った。

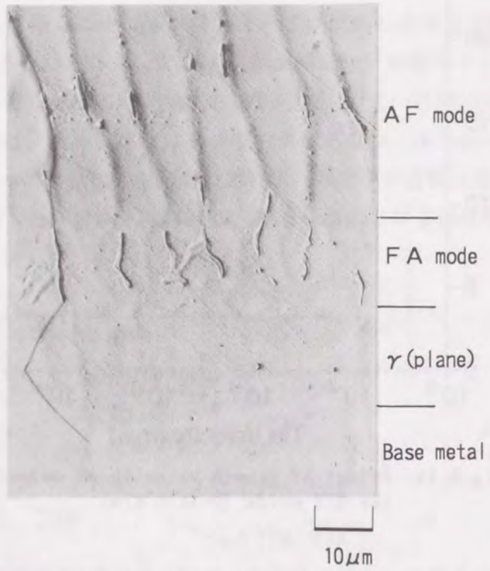


Fig.5.15 Transition from FA mode to AF mode of solidification near fusion boundary of ST3.

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ＦＡ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、ＦＡモードにおけるセル境界のγとＡＦ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ＥＢＳＰ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δ（No.11～No.12の測定点）とＡＦ1のδ（No.13～No.14の測定点）も同一結晶方位であり、γの$[100]_\gamma$方向とδの$[100]_\delta$方向はほぼ平行である。

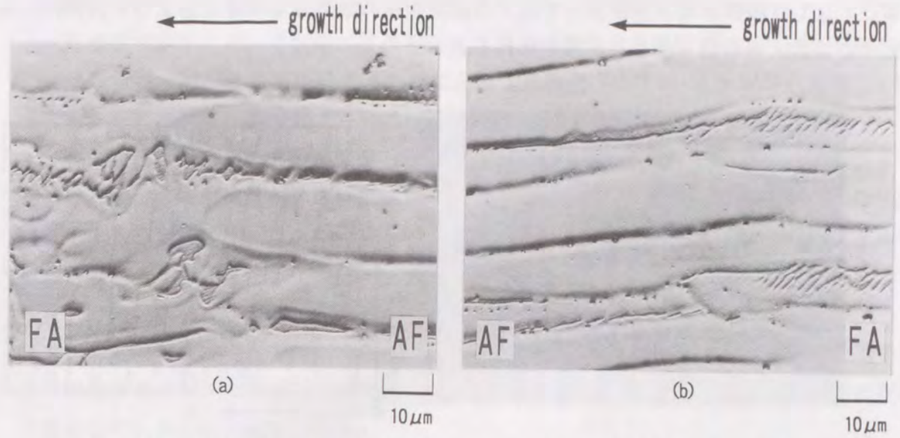


Fig.5.16 Microstructural showing change in solidification mode in the ST3 weld metal.
(a) AF mode to FA mode (b) FA mode to AF mode

しかしながら、ＦＡ2のδ（No.15～No.16の測定点）はＡＦ1のδ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（$(101)_{\delta-FA2}//(111)_\gamma$）が成立し、特定な方向平行関係はない（$[1\bar{1}1]_{\delta-FA2}//[101]_\gamma$の関係は、$(101)_{\delta-FA2}//(111)_\gamma$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γの核生成障壁はない。したがって、前節で述べたように、γ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

移がしばしば観察される原因としては、初晶凝固相の成長速度の変化およびそれに伴う液相中の溶質元素の揺らぎなどが考えられる。

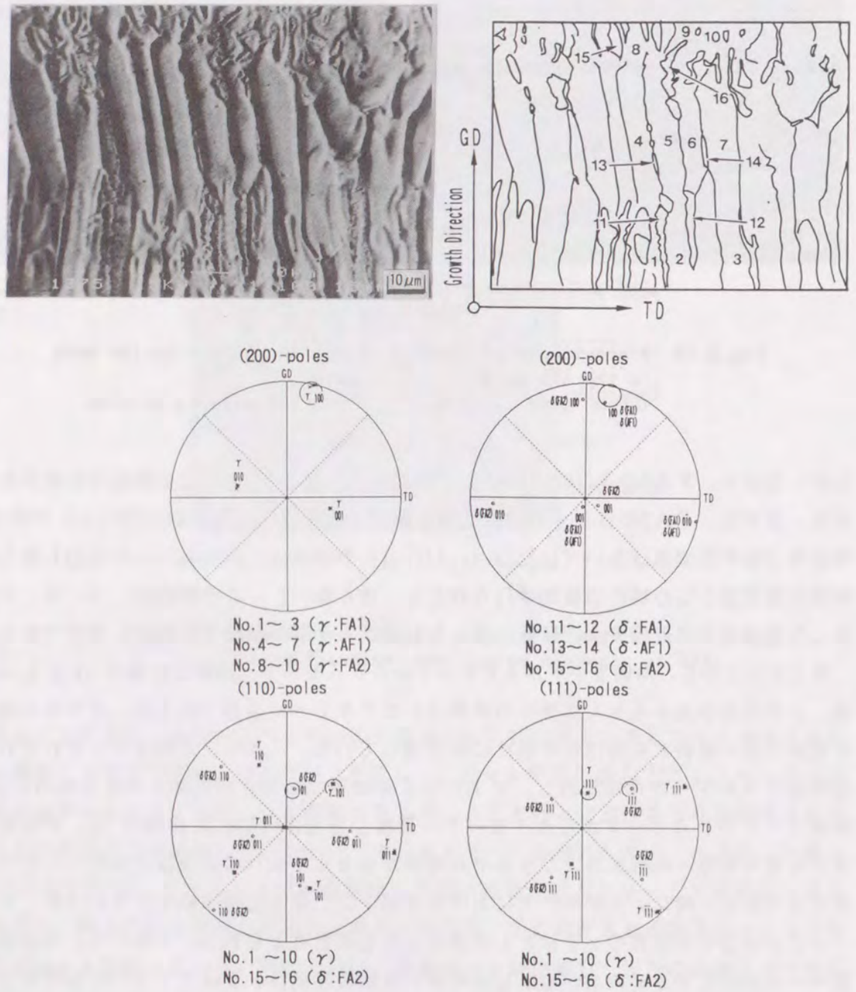


Fig.5.17 EBSP analyses results on ferrite and austenite showing change in solidification mode in the ST3 weld metal.

5．5 結言

本章では、ＦＡモードにおける形態の異なるδ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のエピ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、δの相対的な安定性が増すとともに、界面エネルギー的にδ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。

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$[\bar{1}00]_\gamma$方向はほぼ平行である。

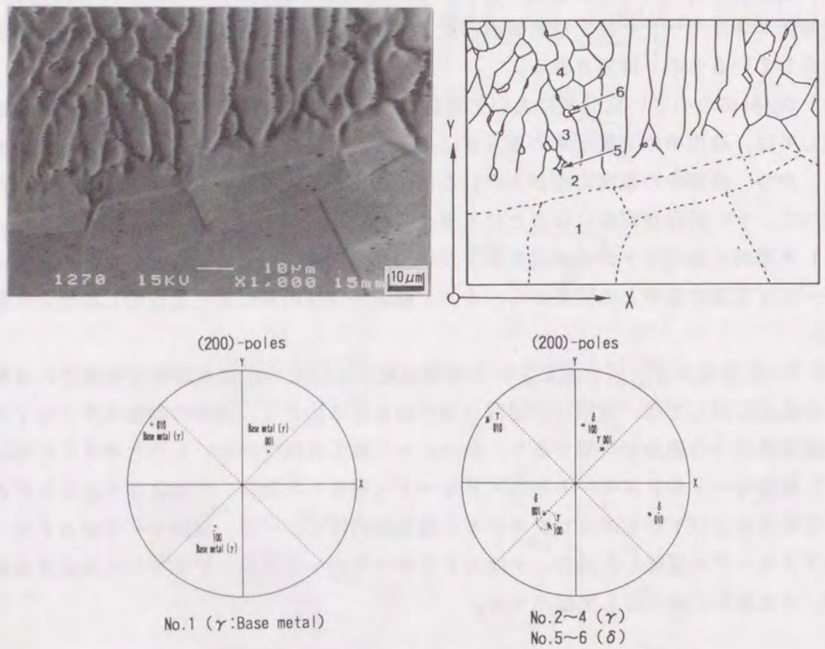


Fig.5A.1　EBSP analyses results on ferrite and austenite near fusion boundary in the ST2 welds(AF mode).

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

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間の結晶方位関係と一致している。

そこで本項では、δ／γ間に見られる二通り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δ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

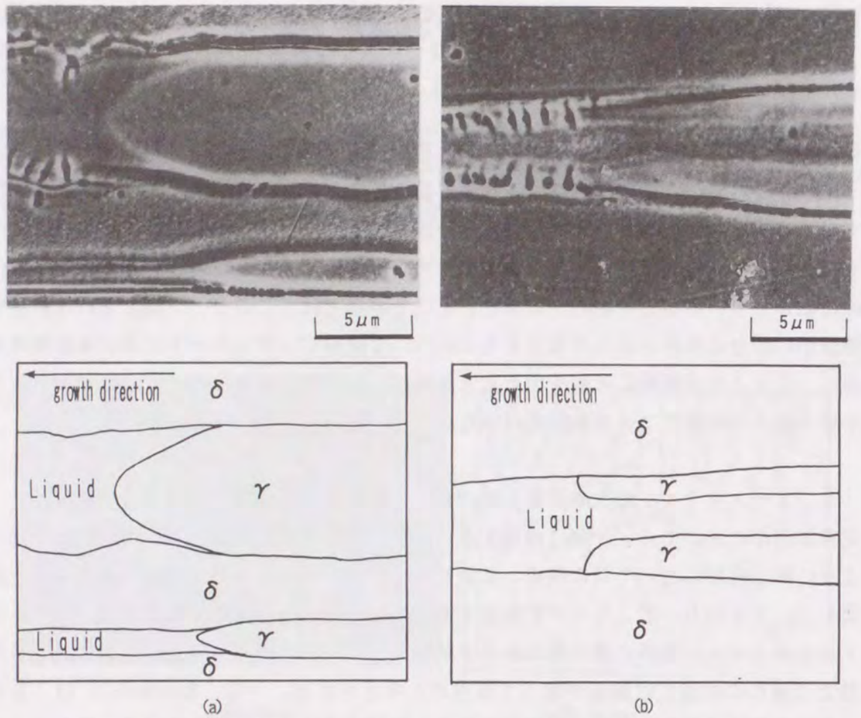


Fig.6.1 Solidification microstructures in the ST5 weld metal obtained by liquid tin quenching method.
(a) Primary ferrite and a like eutectic austenite.
(b) Primary ferrite and a like peritectic austenite.

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からのエピ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$[100]_\gamma$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$[100]_\gamma$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$[100]_\delta$方向とγの$[100]_\gamma$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だ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δ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／δ／γ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$[100]_\gamma$

方向になると予想される。一方、初晶δも優先成長方向である$[100]_\delta$方向へ凝固するため、δの$[100]_\delta$方向とγの$[100]_\gamma$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、δ／γ間にK－S関係が成立した場合、δの$[100]_\delta$方向とγの$[100]_\gamma$方向との間に平行関係（$[100]_\delta//[100]_\gamma$）は結晶学的に同時に成立しない。したがって、γの優先成長方向である$[100]_\gamma$方向は熱流方向に近づこうとするが、完全には一致せず、δの$[100]_\delta$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$[100]_\delta//[100]_\gamma$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$\langle 111\rangle_\delta$方向とγの$\langle 110\rangle_\gamma$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$\langle 111\rangle_\delta$方向と$\langle 110\rangle_\gamma$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。

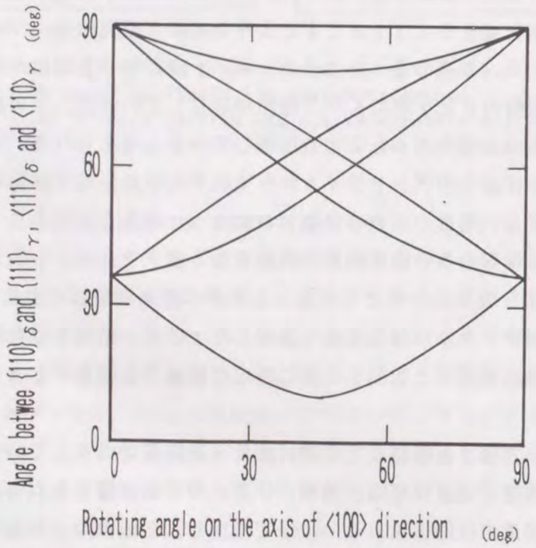


Fig.6.2 Relation between plane/direction angle of ferrite and austenite and rotating angle on the axis of <100> direction.

この考察は、４．４．２節（Fig.4.17)で得られたレーシーδ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δ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δ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$[100]_\delta$方向とγの$[100]_\gamma$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δ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δ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.6.4[168]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δとレーシーδ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。

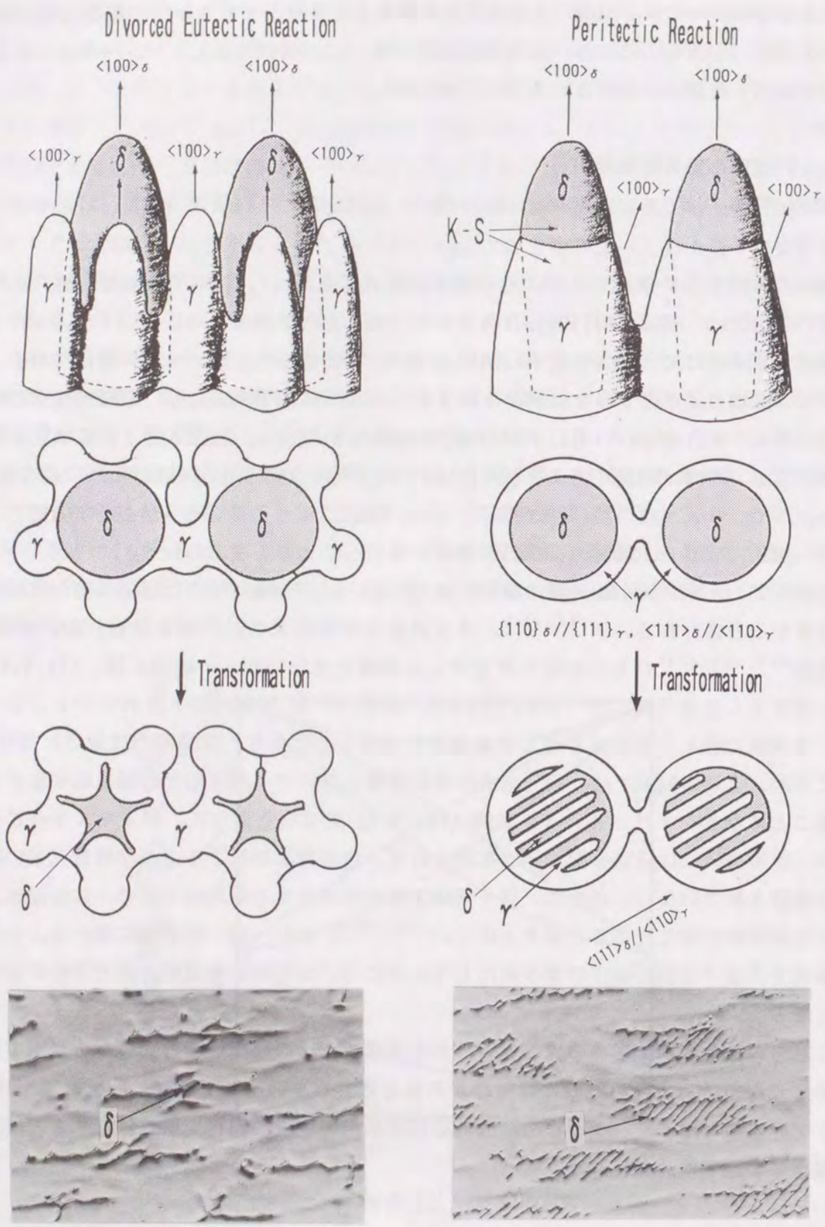


Fig. 6.3 Schematics of the formation mechanism of different ferrite morphologies.

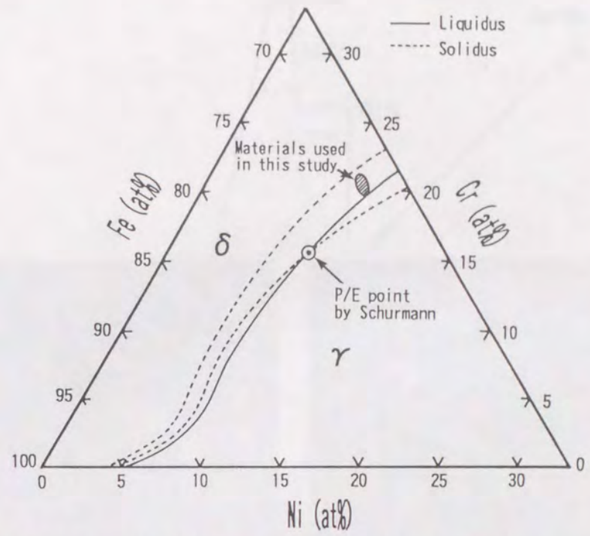


Fig. 6.4 Liquidus and solidus projection of Fe-Cr-Ni ternary system with the location of the peritectic/eutectic transition point.

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、レーシーδの形成がマッシブ変態により生じるものと考える。

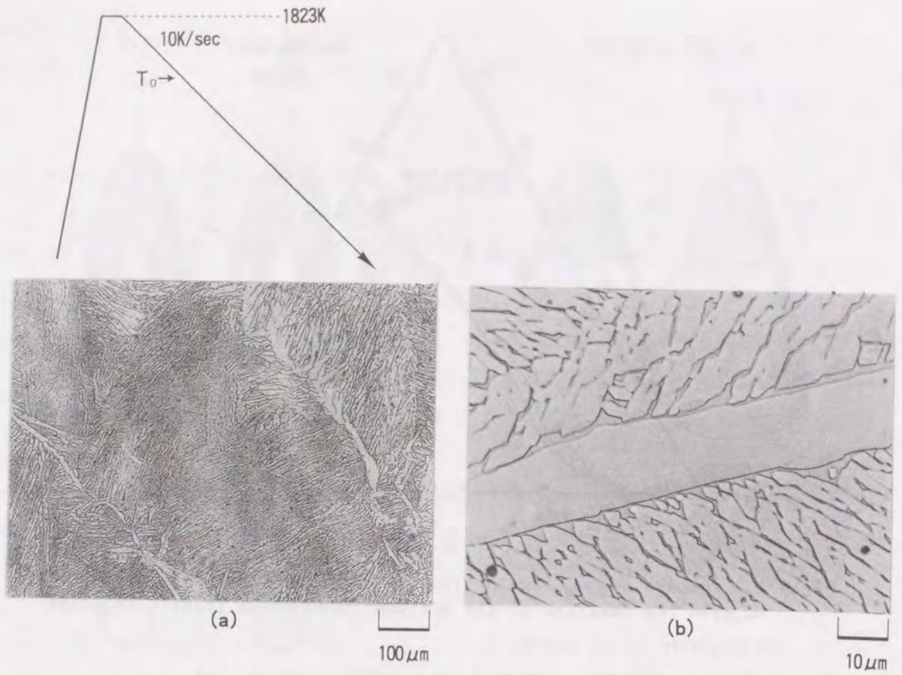


Fig. 6.5 Microstructures of the ST6 melted metal after cooling to room temperature at 10K/sec.
(a)Low magnification (b)High magnification

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_0温度以下の二相領域で起こる[177]ため、ST6の材料を石英セル中にて1823Kで溶融後、ST6のT_0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δ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δであり、マトリックスはγ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δを残して、δマリックスの一部がγ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δ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γ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γへマッシブ変態したもの

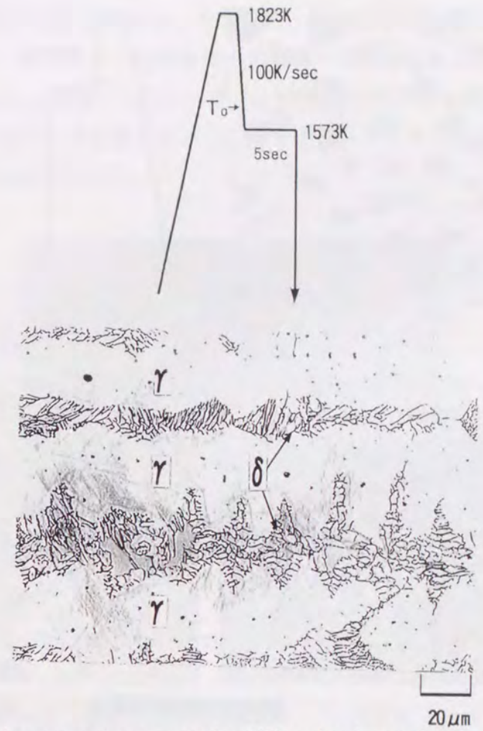


Fig. 6.6 Microstructures of the ST6 melted metal after cooling to 1573K at 100K/sec and holding at 1573K for 5sec and cooling to room temperature by He gas quenching.

と考えられる[177]。また、この時のδ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、T_0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

δ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

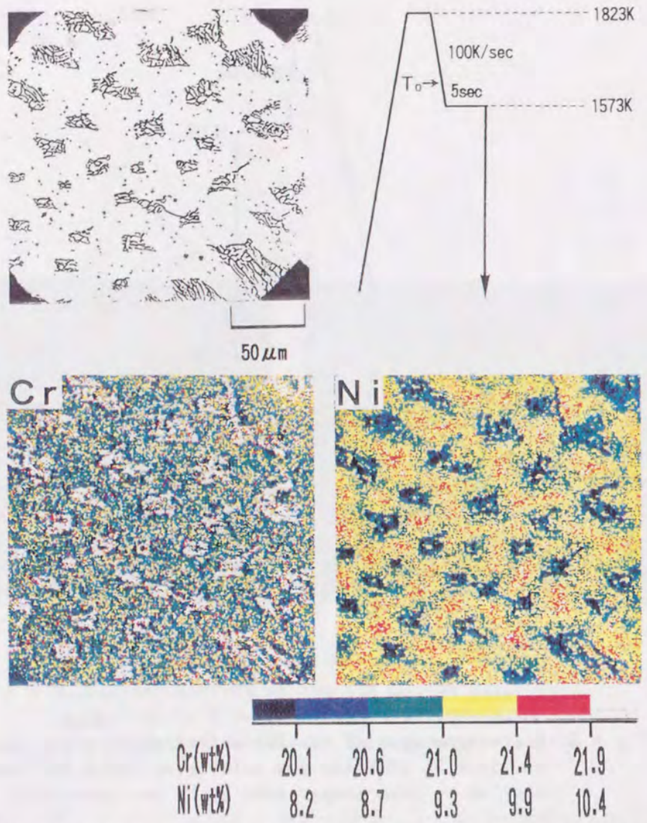


Fig.6.7 Concentration profiles of Cr and Ni in the ST6 melted specimen after cooling to 1573K at 100K/sec and holding at 1573K for 5sec and cooling to room temperature by He gas quenching.

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γの析出が必要であるが、そのようなγ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Ｋ－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Ｔ₀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δは観察されない。

Fig.6.8 Typical microstructures in the ST6 weld metal.

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δ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。

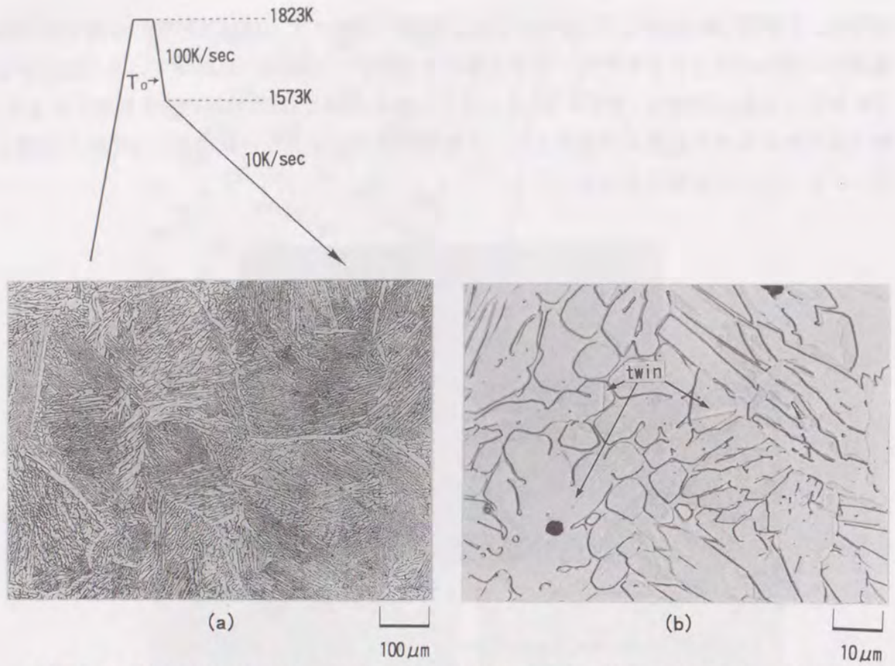


Fig.6.9 Microstructures of the ST6 melted metal after cooling to 1573K at 100K/sec and then cooling to room temperature at 10K/sec.
(a) Low magnification (b) High magnification

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る。

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δの晶出挙動について検討を行った。

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

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δとγおよびレーシーδとγ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。

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γ粒（γ1、γ2）、No.2～No.6およびNo.9～No.10はそれぞれγ1およびγ2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δ（δ1）、No.14はバミキュラーδ（δ2）を示す。No.2～No.6のγはNo.1の母材γ（γ1）と、また、No.9～No.10のγもNo.7,8の母材γ（γ2）と同一結晶方位を有し、いずれの溶接金属中のγもそれぞれの母材γ（γ1、γ2）よりエピ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$[100]_{\delta 1}$方向とγ1の$[100]_{\gamma 1}$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（$(110)_{\delta 1}//(111)_{\gamma 1}$、$[\bar{1}11]_{\delta 1}//[\bar{1}01]_{\gamma 1}$）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δ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（δ2）とγ2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（$(\bar{1}01)_{\delta 2}//(\bar{1}\bar{1}1)_{\gamma 2}$）、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δ（δ1）、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

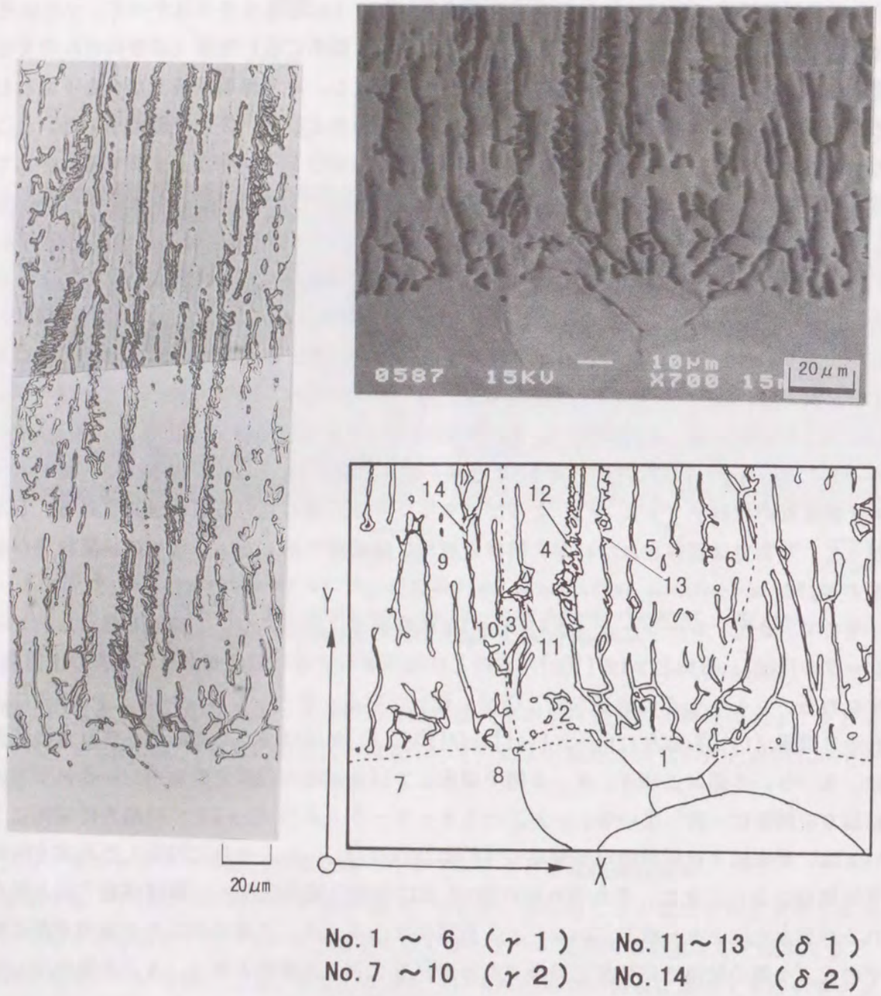


Fig. 6.10 EBSP analyses results on austenite and ferrite showing vermicular and lacy coexist near fusion boundary in the ST4 welds.

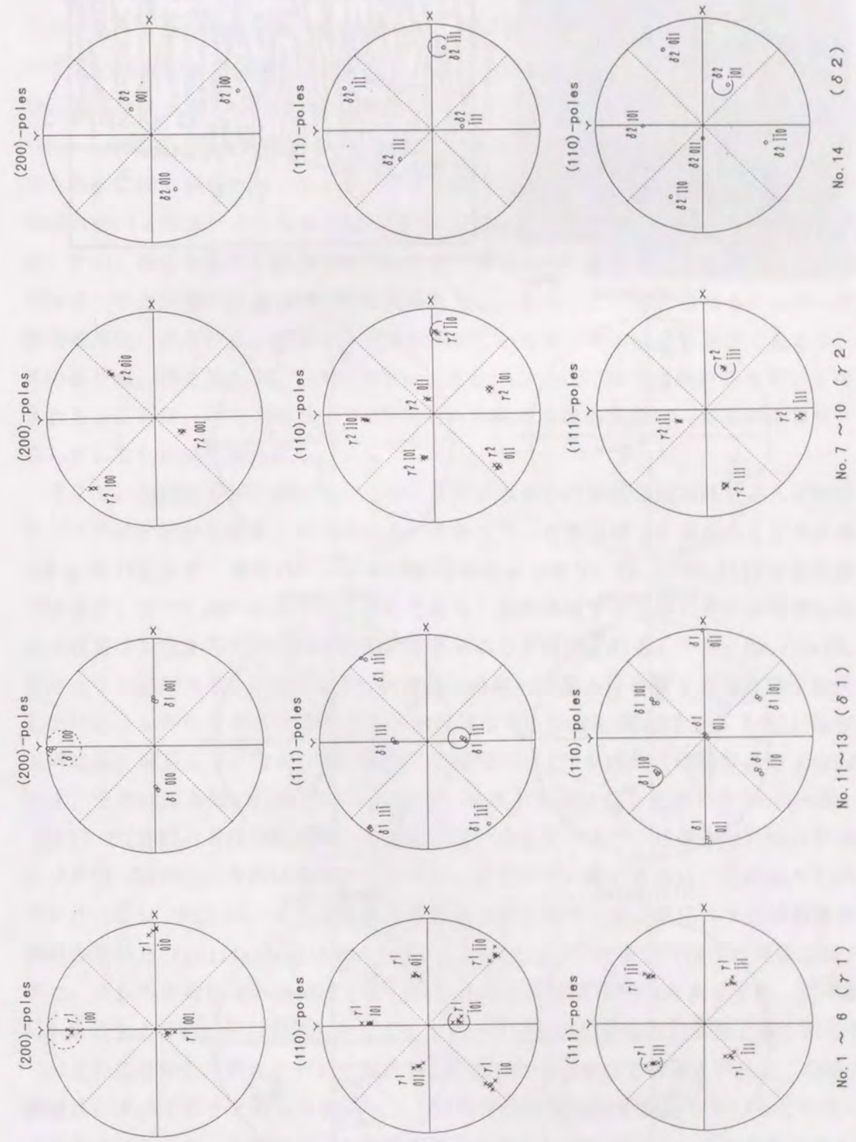
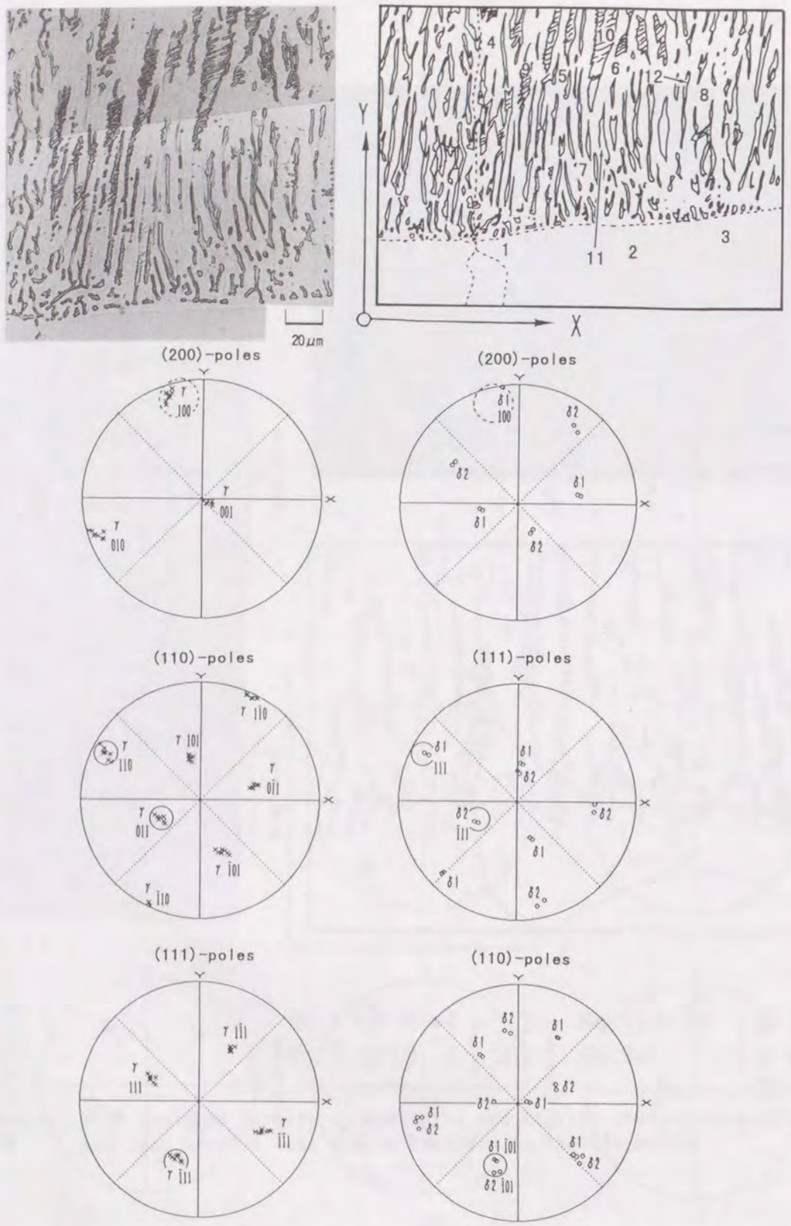


Fig. 6.10 Continued



No.1 ～ 8 （γ）　　No.9 ～10 （δ1:Lacy）
No.11～12 （δ2:Vermicular）

Fig.6.11 EBSP analyses results on austenite and vermicular/lacy ferrite formed at the same austenite grain near fusion boundary in the ST4 welds.

つのγ粒内で生成している。さらに、レーシーδ（δ1）はγとはK－S関係（$(\bar{1}01)_{\delta1}//(\bar{1}11)_{\gamma}$、$[111]_{\delta1}//[110]_{\gamma}$）を満足し、かつ、δ1の$[100]_{\delta1}$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（δ2）はγとは最密面平行関係のみが成立し（$(\bar{1}01)_{\delta2}//(\bar{1}11)_{\gamma}$）、特定な方向平行関係はない。また、δ2の$\langle100\rangle_{\delta2}$方向のいずれもがγの$\langle100\rangle_{\gamma}$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$[100]_{\delta2}$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（δ1）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$[100]_{\delta1}$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（δ2）の$[100]_{\delta2}$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（$(011)_{\delta1}//(111)_{\gamma}$、$(101)_{\delta2}//(111)_{\gamma}$）、特定な方向平行関係は持たない。また、これらδの$[100]_{\delta}$方向はγの$[100]_{\gamma}$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δ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$[100]_{\delta}$方向とγの$[100]_{\gamma}$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$\langle100\rangle$方向に平行関係がない場合は、δはバミキュラ

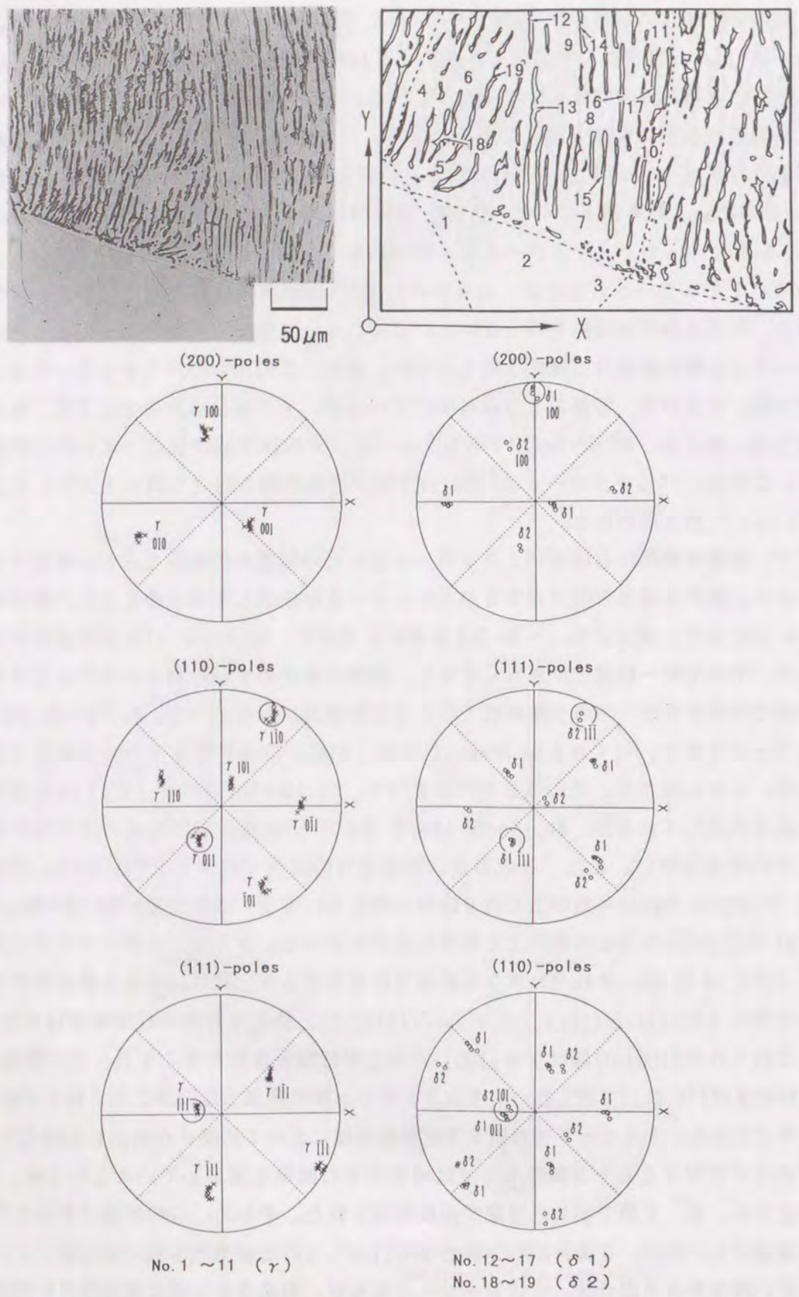


Fig.6.12 EBSP analyses results on austenite and vermicular ferrite which had the different growth directions formed at the same austenite grain near fusion boundary in the ST4 welds.

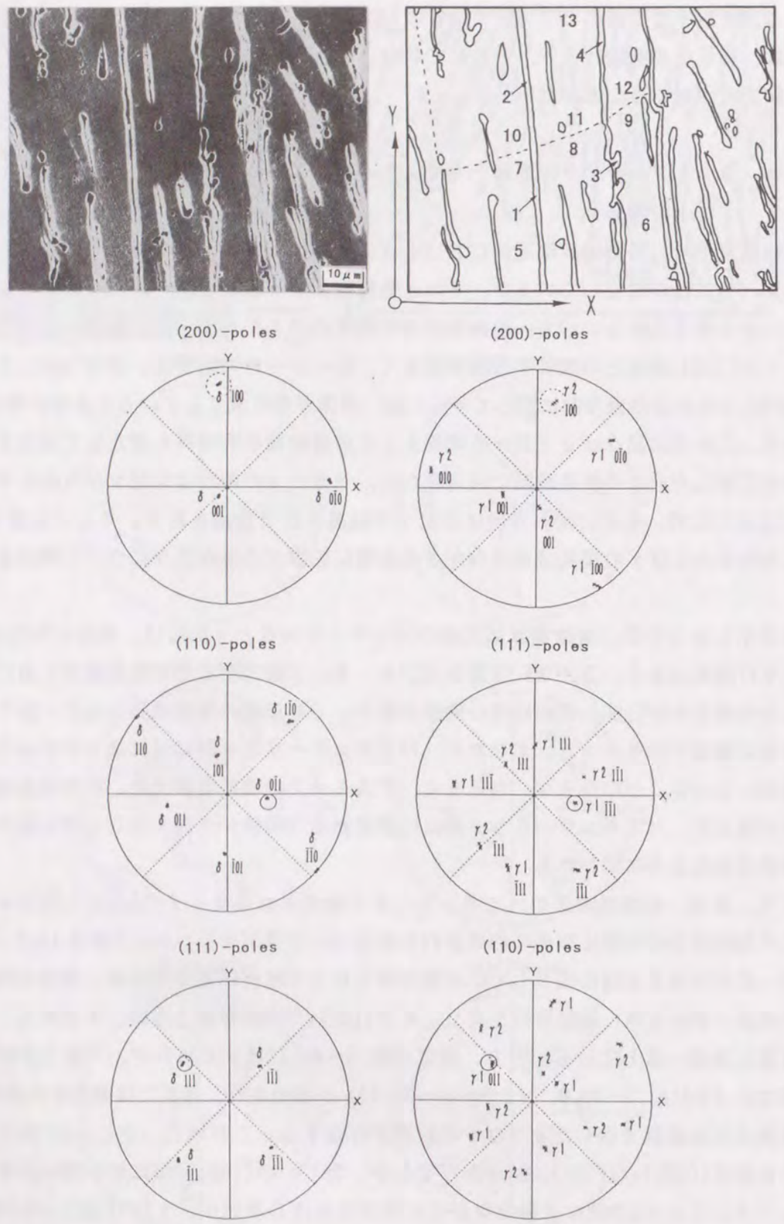
ーになる。また、この時のバミキュラーδの$[100]_\delta$方向が溶接熱源方向とほぼ一致している場合は、長く成長を続けるが、一致していない場合は、δの成長は途中で止まり、新たなδの核生成が起こることが判明した。

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

前節の結果から、溶融境界部近傍におけるδ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δの場合、δの$[100]_\delta$方向とγの$[100]_\gamma$方向との間に平行関係はなく、レーシーδの場合は、δの$[100]_\delta$方向とγの$[100]_\gamma$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$[100]_\delta$方向はδ核生成時に決定される。一方、γの凝固は母材γからのエピタキシャル成長のため、その$[100]_\gamma$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δの$[100]_\delta$方向とγの$[100]_\gamma$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、δ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δで観察されるδとγ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δ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δは、すべて同一結晶方位を有し、その$[100]_\delta$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γであるが、二通りの結晶方位を持つγ（γ1:No.5～No.9、γ2: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γの粒界が存在する。この場合、δとγ1の間には最密面平行関係（$(0\bar{1}1)_\delta//(\bar{1}\bar{1}1)_{\gamma1}$）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、δとγ2の間には特定な面平行関係は存在しないが、γ2の$[100]_{\gamma2}$方向は写真の上方向、すなわち、熱源方向に近づき、δの$[100]_\delta$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δとγ間の結晶方位関係に近いものである。



No. 1～4 (δ)　　No. 5～9 (γ1)
No. 10～13 (γ2)

Fig. 6.13 EBSP analyses results on ferrite and austenite in the ST4 weld metal.

これらの結果よりバミキュラーδとγ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$[100]_\delta$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$[100]_\delta$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$[100]_\delta$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$[100]_\gamma$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$[100]_\delta$方向とγの$[100]_\gamma$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$[100]_\delta$方向とγの$[100]_\gamma$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（γ1）の$[100]_{\gamma 1}$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γからK－S関係を満たして核生成したδの$[100]_{\delta 1}$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$[100]_\gamma$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$[100]_\gamma$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δ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

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$[100]_\gamma$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$[100]_\delta$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$[100]_\gamma$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δはほとんど確認されていない。その原因としては、δの$[100]_\delta$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$[100]_\gamma$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、$[100]_\delta$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、$[100]_\gamma$方向が熱源方向に一致していないγより、$[100]_\gamma$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$[100]_\gamma$方向がまず溶接熱源方向とほぼ一致し、そのγからK－S関係を満たして核生成したδの$[100]_\delta$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

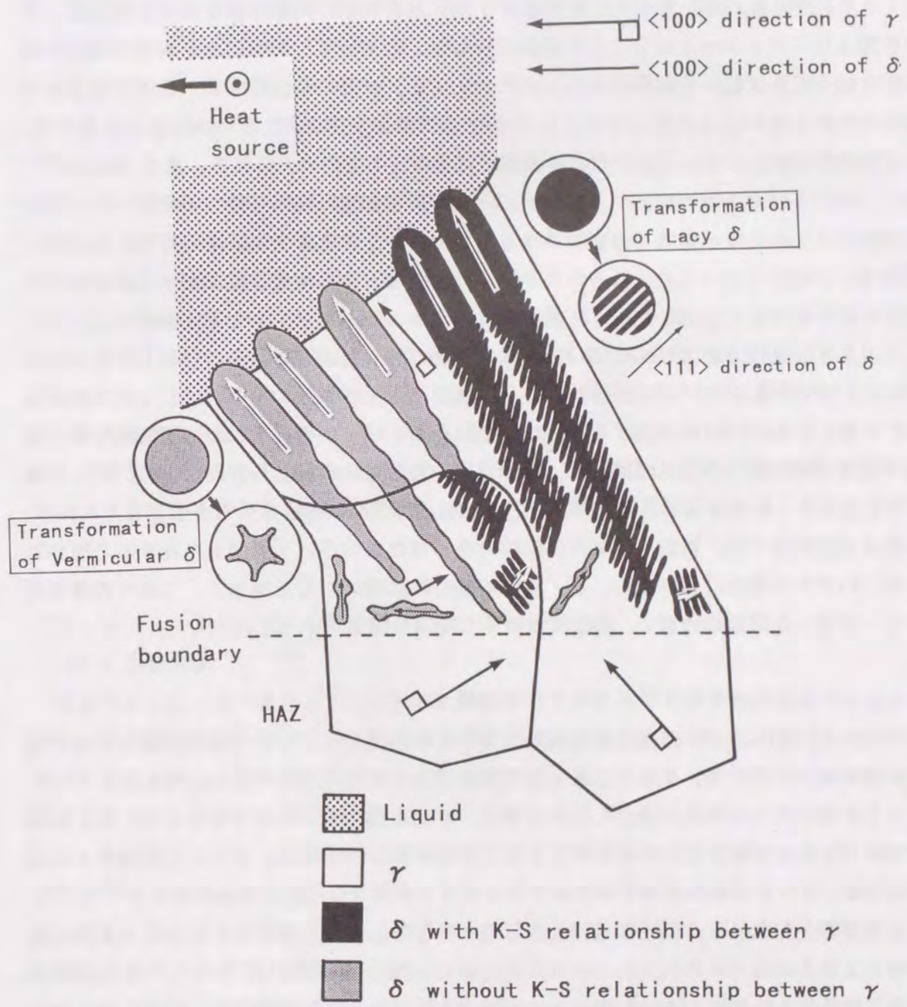


Fig.6.14　Schematics of the formation process and mechanism of different ferrite morphologies in the weld metal solidified as FA mode.

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晶間の格子歪みは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Smith[123]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δ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δは、6．3．2節で述べたように、その$[100]_\delta$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$[100]_\gamma$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δとγの間には、熱源方向に対してδの$[100]_\delta$方向とγの$[100]_\gamma$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$[100]_\gamma$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$\langle 111\rangle_\delta$方向（$//\langle 110\rangle_\gamma$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$[100]_\delta$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$[100]_\delta$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$[100]_\gamma$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γ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δ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、

δ核生成の下地となるγの$[100]_\gamma$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$[100]_\delta$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δの形成は、初晶δ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、レーシーδ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γの結晶方位に規定されると考えられるが、このことはγ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$[100]_\gamma$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$[100]_\delta$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δ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る。

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δ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、γの柱状晶を垂直に切断しており、板厚方向がγ柱状晶の優先成長方向である$[100]_\gamma$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$[100]_\gamma$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。

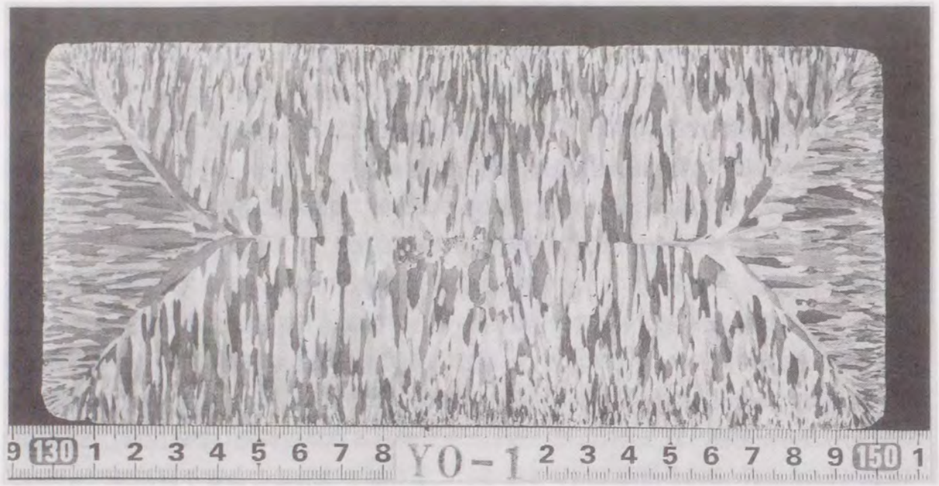


Fig.6.15 Macrostructure of the cross section of stainless steel ingot.

（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$[100]_\gamma$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δが残留しており、残留δ量は約7vol%程度であった。

母材γ粒の$[100]_\gamma$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δは、写真上下方向からは若干傾いてはいるものの、ほぼ一直線上に伸びており、Fig.6.17のA,B部において、レーシーδが多く観察される。また、破線で囲んだ領域がレーシーδが観察された領域であり、特に、溶接金属底部でレーシーδ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δが多く観察され、面積定量の結果、全δ量に対し、約30%強の比率でレーシーδ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δのほとんどはバミキュラーを呈しており、レーシーδは観察されない。これらの事実より、母材γ粒の$[100]_\gamma$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δ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

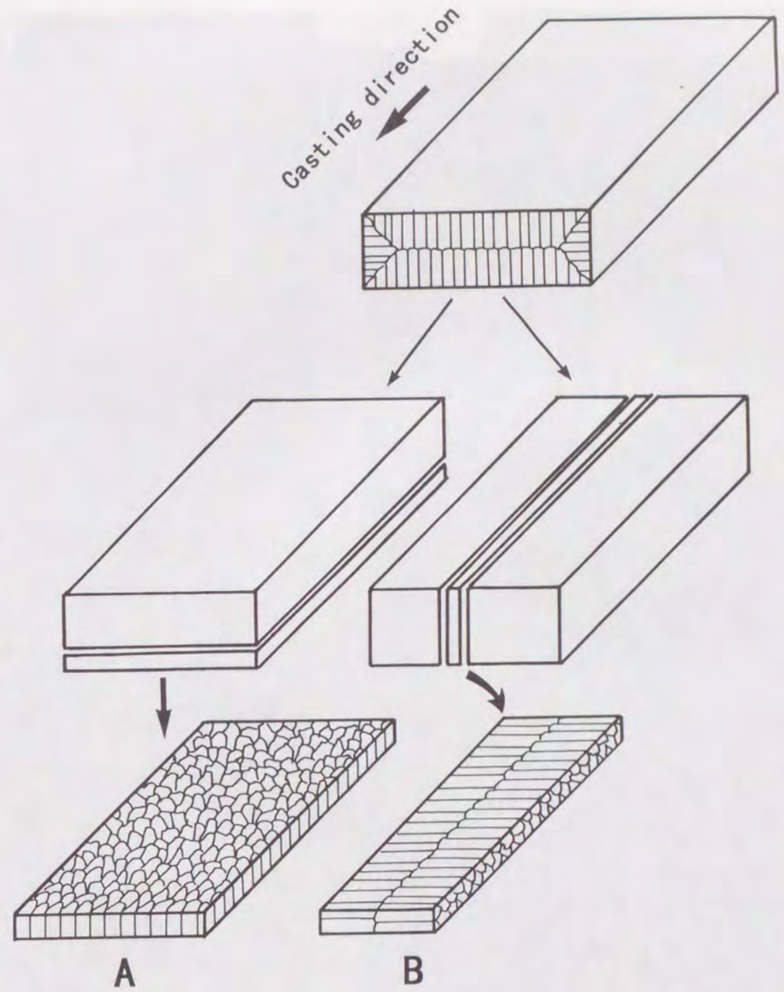
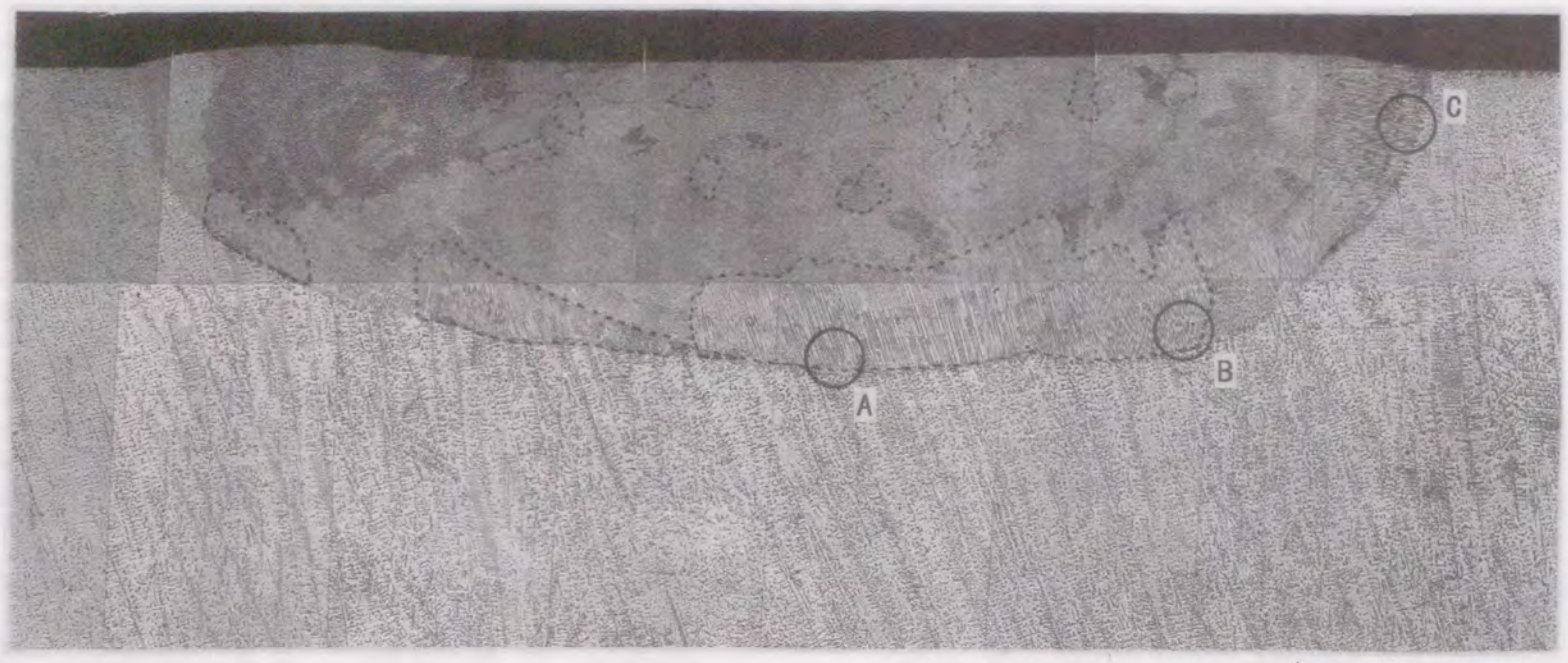


Fig.6.16 Schematics of cutting direction and making plate from ingot.
(A) Cutting austenite columnar vertically.
(B) Cutting parallel to austenite columnar.

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$[100]_\gamma$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$[100]_\delta$方向がγの$[100]_\gamma$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。



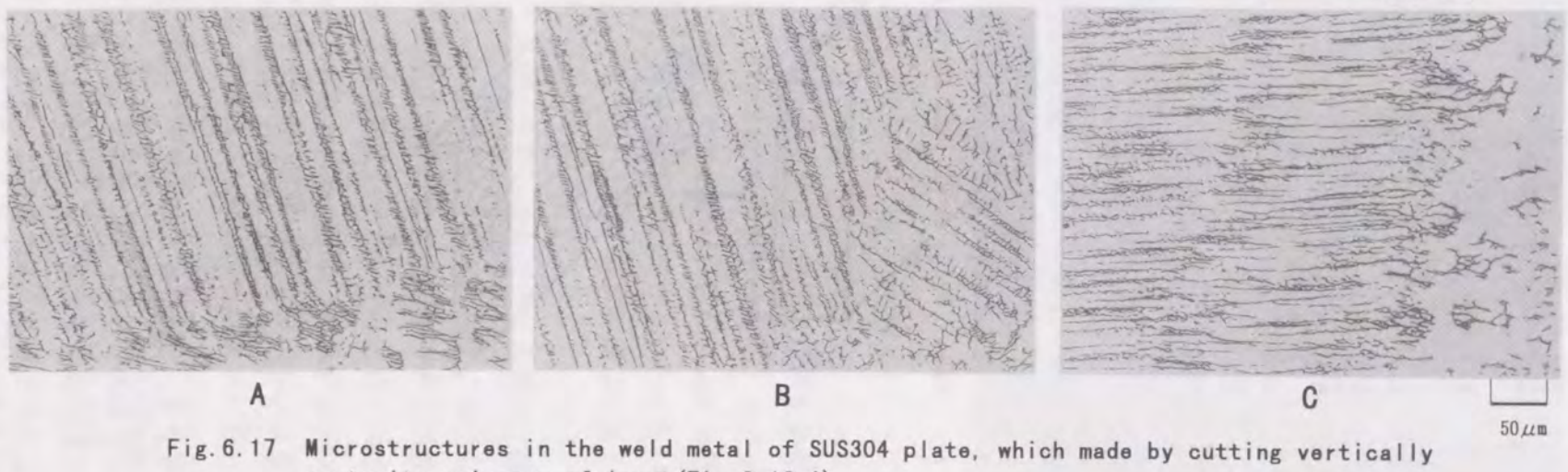
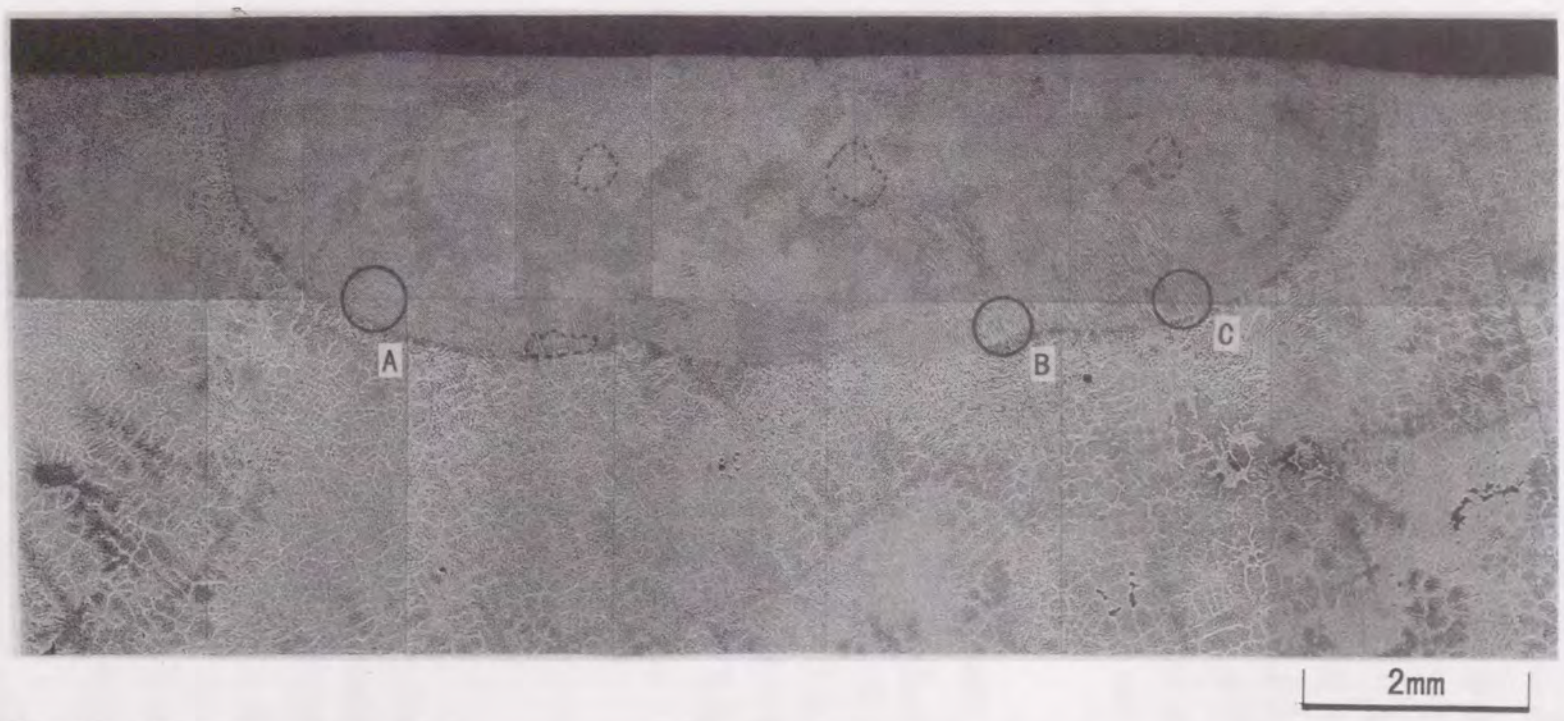


Fig. 6.17 Microstructures in the weld metal of SUS304 plate, which made by cutting vertically austenite columnar of ingot(Fig. 6.16 A).



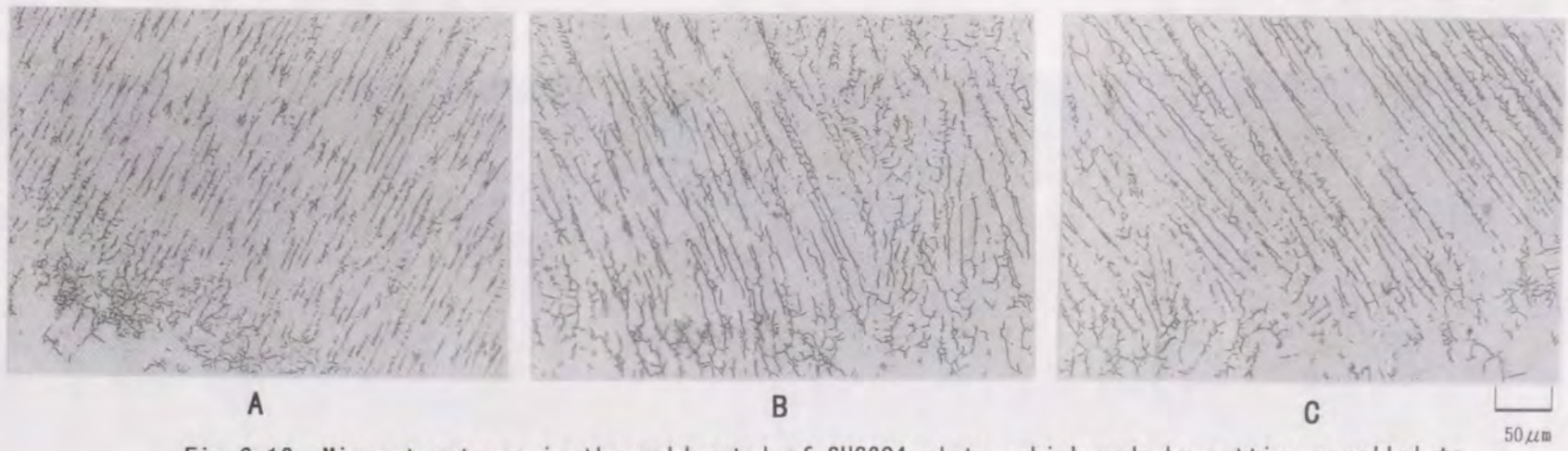


Fig. 6.18 Microstructures in the weld metal of SUS304 plate, which made by cutting parallel to austenite columnar of ingot(Fig. 6.16 B).

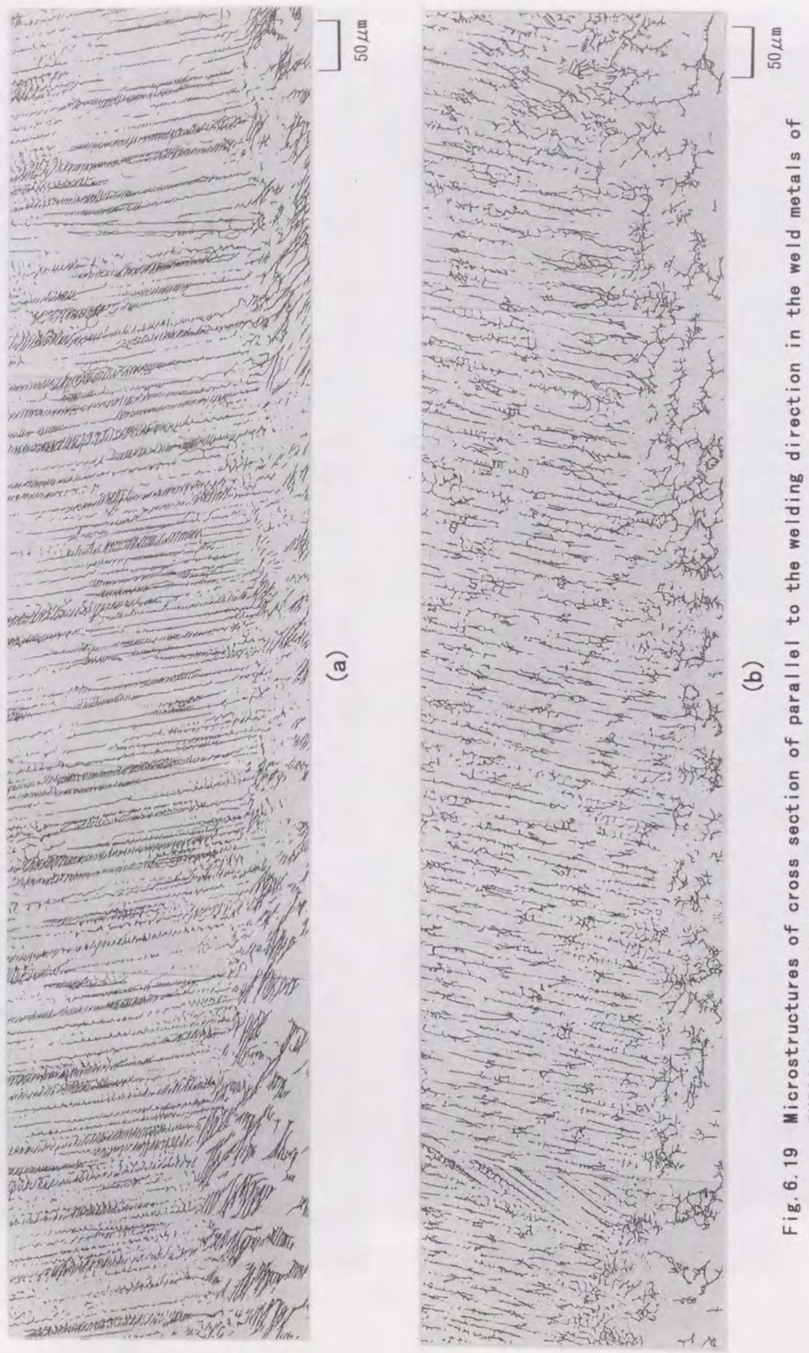


Fig.6.19 Microstructures of cross section of parallel to the welding direction in the weld metals of SUS304 plate made from ingot.
(a)Plate made by cutting austenite columnar vertically(Fig.6.16 A).
(b)Plate made by cutting parallel to austenite columnar(Fig.6.16 B).

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$[100]_\gamma$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$[100]_\gamma$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δの頻度が大きくなり、レーシーδ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ラーδおよびレーシー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。

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

Steel	C	Si	Mn	P	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	0.009	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	14.99
ST2	0.0022	0.01	0.01	0.001	0.0005	17.69	12.17	—	17.71	12.24
ST3	0.0028	0.01	0.01	0.001	0.0005	18.47	11.68	—	18.49	11.77
ST4	0.0034	0.01	0.01	0.001	0.0004	18.82	11.20	—	18.84	11.31
ST5	0.0033	0.01	0.01	0.001	0.0003	19.46	10.57	—	19.48	10.67
ST6	0.0017	0.01	0.01	0.001	0.0006	21.30	9.23	—	21.32	9.29

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量に対するレーシーδ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。

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

Steel	Mode	Total δ (vol%)	Lacy δ (vol%)	Lacy δ / Total δ (%)	Steel	Mode	Total δ (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	—	—

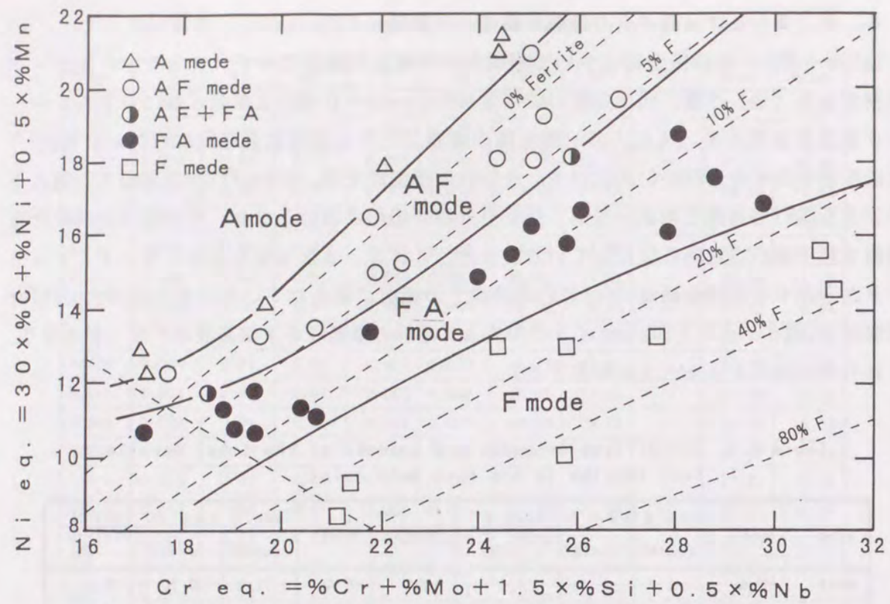


Fig.6.20 Locations of materials compositions and solidification mode used shown in Schaeffler diagram.

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る。

Fig.6.22は、全δ量に対するレーシーδ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δ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。

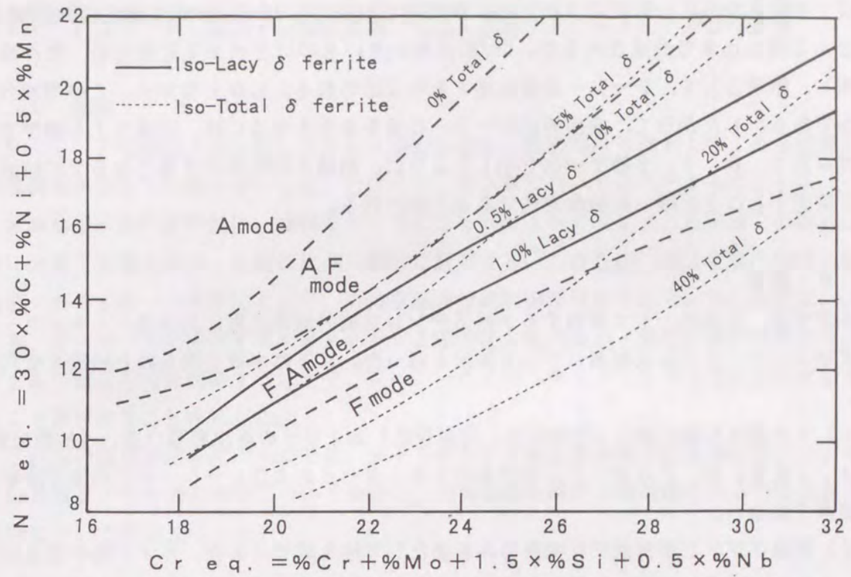


Fig.6.21 Iso-total ferrite contents lines and iso-lacy ferrite contents lines shown in Schaeffler diagram.

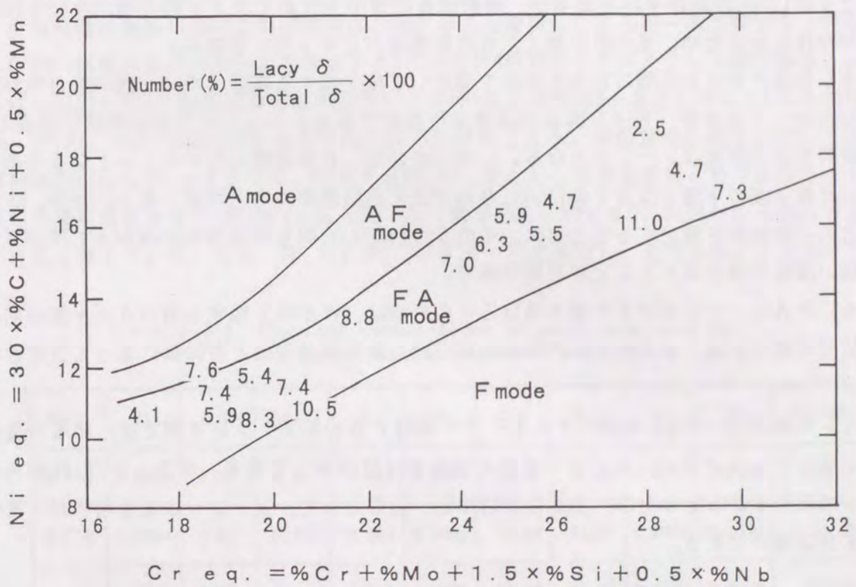


Fig.6.22 Proportion of lacy ferrite to the total ferrite shown in Schaeffler diagram.

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δ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δ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δおよびレーシーδ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$\langle 111 \rangle_\delta$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$[100]_\gamma$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$[100]_\delta$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る。

（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。

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。

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靭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

低温靭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,ST4,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 compositions of materials used for cryogenic impact toughness evaluation. (wt%)

Mark	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	N	O	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

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

Mark	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	N	O
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
CP3	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

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$[100]_\gamma$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δは多く観察さ

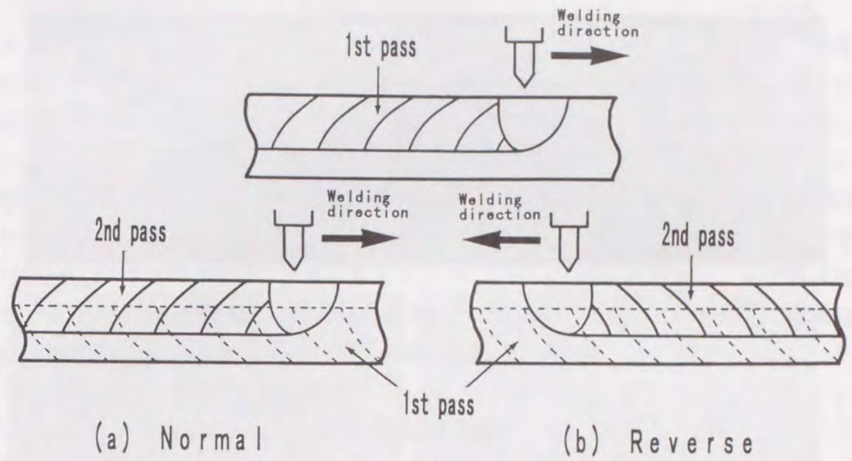


Fig.7.1 Schematic view of welding method. (a)Direction of the 2nd pass is identical with that of the 1st pass (Normal). (b)Direction of the 2nd pass is reverse with that of the 1st pass (Reverse).

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に準じたシャルピー衝撃試験を採用した。シャルピー衝撃試験片は、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）耐孔食性試験方法

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、$3mm^t \times 5mm^w \times 20mm^l$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% $FeCl_3$+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。

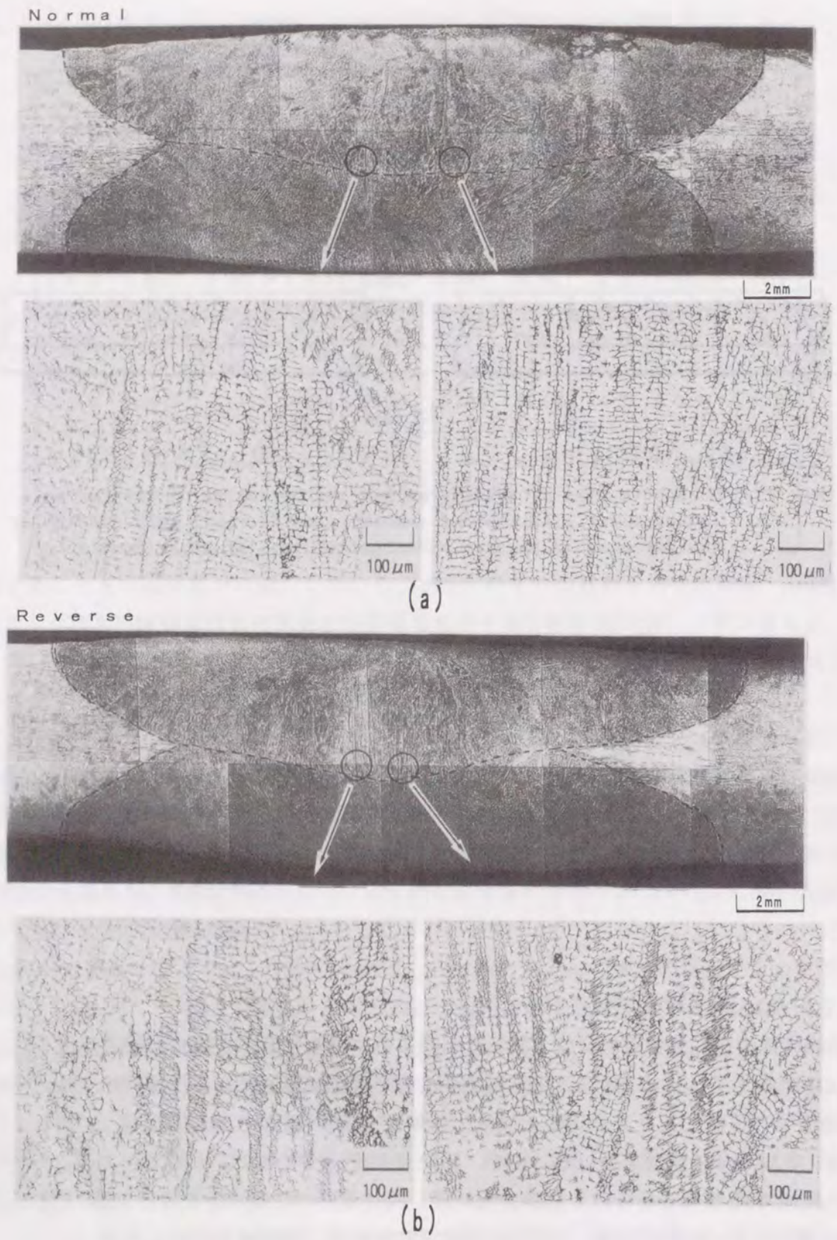


Fig. 7.2 Microstructures in the weld metal formed by different welding direction of the 2nd pass.
(a) Normal (correspond with Fig. 7.1 (a))
(b) Reverse (correspond with Fig. 7.1 (b))

（4）組織観察方法およびδ量測定方法

シャルピ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）でシャルピ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（シャルピー試験前に測定）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γ系ステンレス鋼溶接金

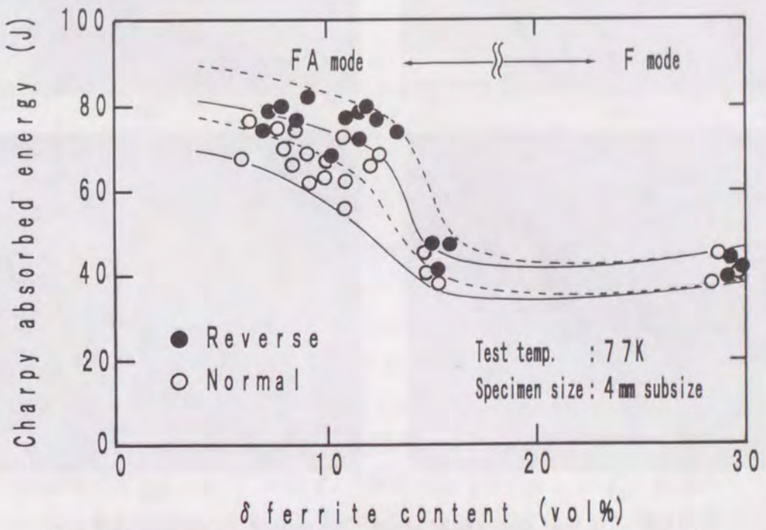


Fig. 7.3 Effect of ferrite contents and welding direction of the 2nd pass on the impact toughness of weld metals at 77K.

属におけるδ量と低温靭性との関係[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、靭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δ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$\{100\}_\delta$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、ＦＡ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、

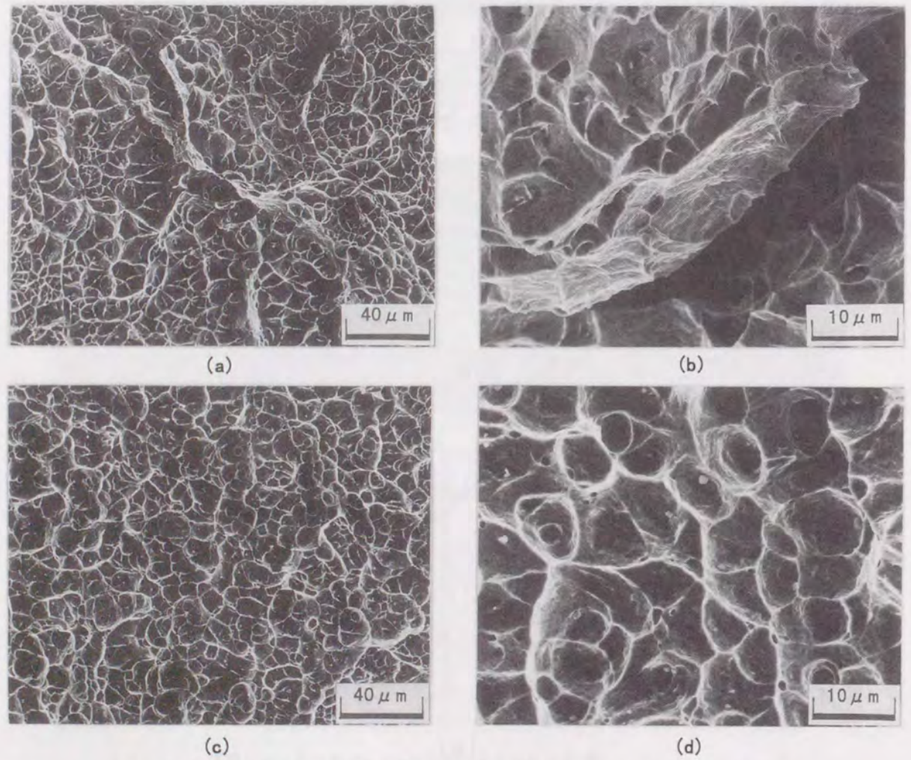


Fig.7.4 Typical micrographs of the impact fracture surfaces for each solidification mode.
(a)(b) ST5(FA mode:total δ=15.4%)
(c)(d)ST6(F mode:total δ=28.3%)

δ量の増加に伴い靭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$\{110\}_\delta$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、靭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に比べて低温靭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靭性の改善

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靭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δ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δ量（Cr/Ni比）が増すと、レーシーδ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（Reverse）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る。

Fig.7.6は、全δ量がほぼ同じレベルの試験片に対し、シャルピ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δ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δ量=12.0%、レーシーδ量=3.1%、vE_{77K}=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、

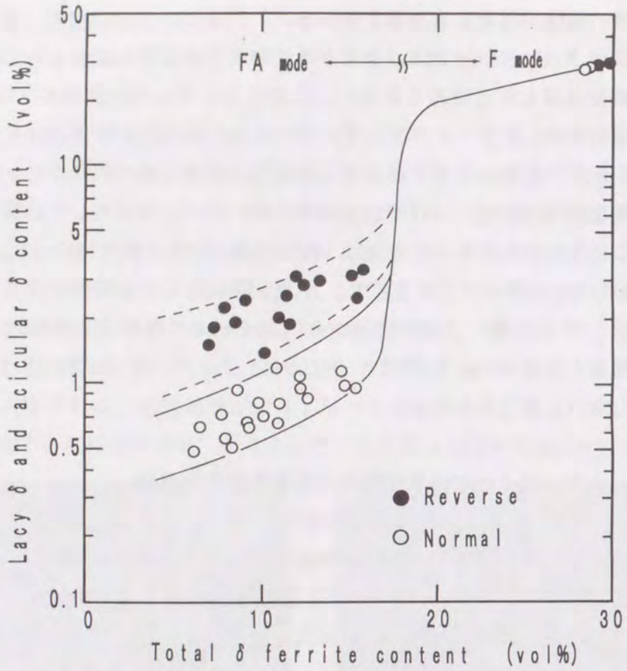


Fig.7.5 Effect of total ferrite contents and welding direction of the 2nd pass on the lacy ferrite and acicular ferrite contents of weld metals(ST series).

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δ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δ量が15%程度になると、レーシーδ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K－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δ量が最も

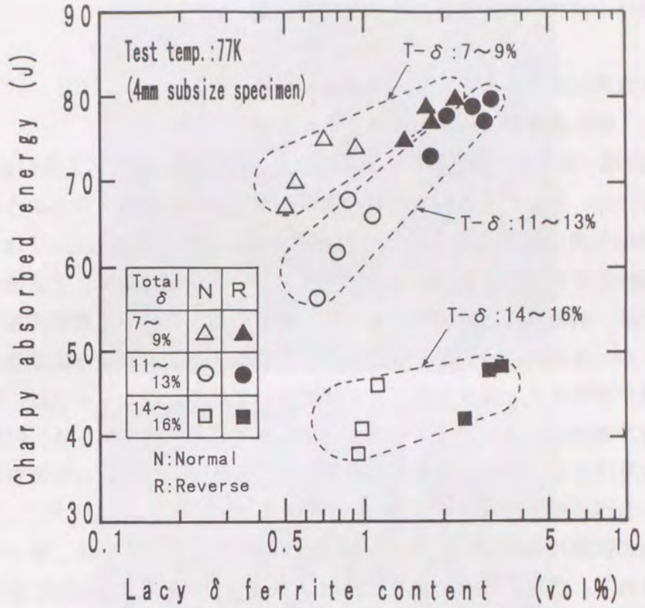
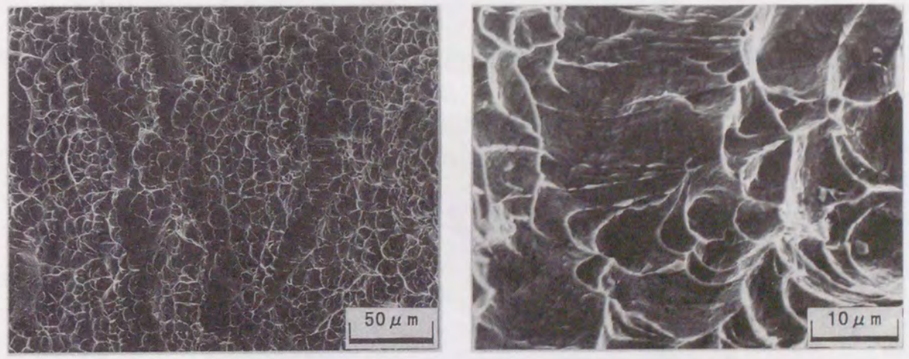


Fig.7.6 Effect of lacy ferrite contents on the impact toughness of weld metal at 77K.



(a) (b)

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

大きな影響を及ぼし、全δ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

することで靭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γ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／

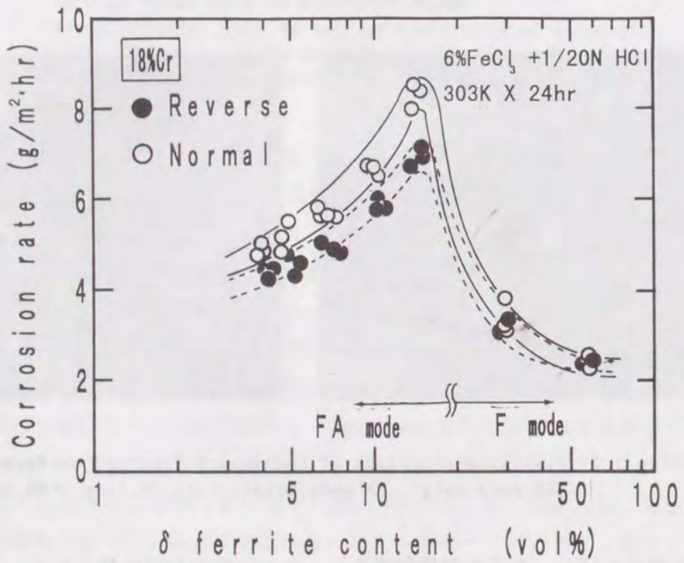


Fig.7.8　Effect of ferrite contents and welding direction of the 2nd pass on the corrosion rate of weld metals at 303K.

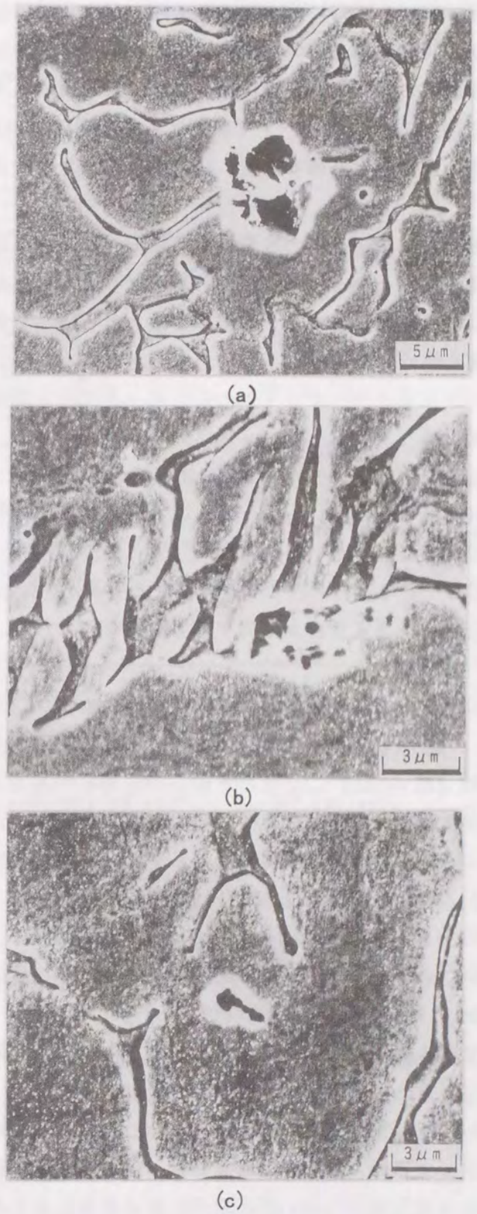


Fig.7.9　Typical microstructures for the initiation of pitting corrosion of weld metal.
(a) Vermicular ferrite/austenite boundary
(b) Lacy ferrite/austenite boundary
(c) Austenite interior

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δ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δ量は、ＦＡモードの溶接金属中のδ量よりはるかに多いため、孔食発生起点となるδ／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δ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、δ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δ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.7.10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δは多く生成されており、全δ量に対するレーシーδ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δ量が増すと、レーシーδ量も増加している。

一方、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

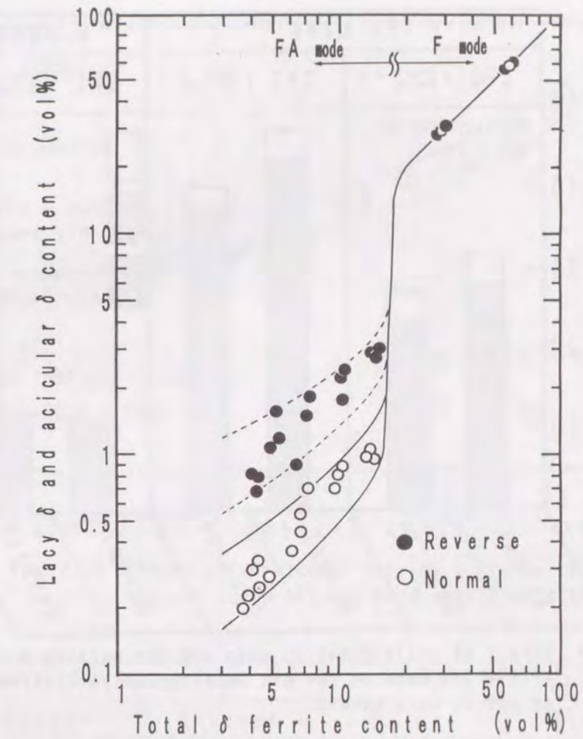


Fig.7.10 Effect of total ferrite contents and welding direction of the 2nd pass on the lacy ferrite and acicular ferrite contents of weld metals(CP series).

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、ＦＡモードの中では、CP5（全δ量=6～7%）よりCP3（全δ量=14～15%）とδ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δとγの界面に孔食発生起点は集中しており、レーシーδとγ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（Reverse）に溶接した方がレーシーδが増えているにも関わらず、Fig.7.11ではレーシーδ／γ界面での孔食発生数はほとんど変化せず、バミキュラーδ／γ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δ量に変化はほとんどないため、レーシーδが増加した分だけバミキュラーδ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

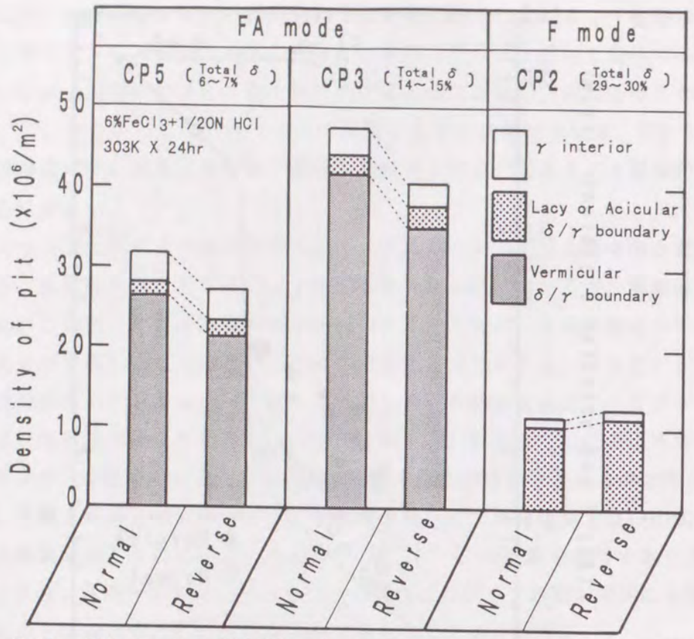


Fig. 7.11 Effect of solidification mode and the welding direction of the 2nd pass on the pit density and initiation sites of pit in weld metals.

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δ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δ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

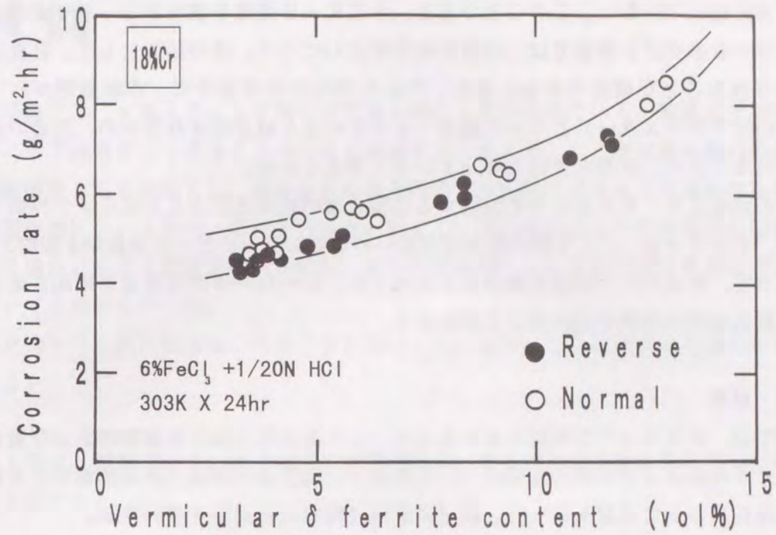


Fig. 7.12 Effect of vermicular ferrite contents on the corrosion rate of weld metals at 303K.

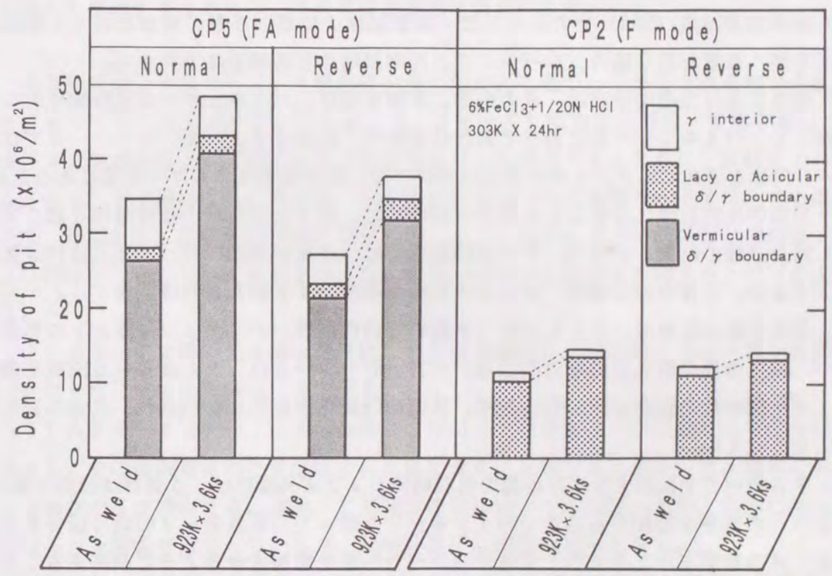


Fig. 7.13 Effect of sensitizing treatment on the pit density and initiation sites of pit in weld metals.

ほとんど変化していない。このことからも、γとK－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、δ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δ／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δとγ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δ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系ステンレス鋼溶接金属の低温靱性および耐孔食性に及ぼすδ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δ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δ／γ間の整合性が悪いバミキュラーδ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、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　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ＦＡ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。

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括する。

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る。

（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δ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$\langle 100\rangle_\gamma$方向とδの$\langle 100\rangle_\delta$方向が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。

（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$[100]_{\delta}$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、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のエピ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からエピ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$[100]_{\delta}$方向とγの$[100]_{\gamma}$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からエピタキシャルに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$\langle 111\rangle_{\delta}$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δ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のエピ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

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、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、ＦＡ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δおよびレーシーδ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$\langle 111\rangle_\delta$方向に板状にエピタキシャル成長し、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$[100]_\gamma$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$[100]_\delta$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る。

（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。

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に裏面二層目を溶接した場合の方がレーシーδ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δ／γ間の整合性が悪いバミキュラーδ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。

参考文献

1) ステンレス鋼便覧,日刊工業新聞社(1973),13

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), 1183-1190

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, Metall.Trans.A,14A(1983),1271-1281

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 (1984),71s-83s

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 (1993),173-180

12) G.L.Leone and H.W.Kerr:The Ferrite to Austenite transformation in Stainless Steels,Weld.J.,61(1982),13s-21s

13) J.C.Lippold and W.F.Savage:Solidification of Austenitic Stainless Steel weldments Part-1,Weld.J.,58(1979),362s-374s

14) J.C.Lippold and W.F.Savage:The Effect of alloy Composition on Ferrite Morphology,Weld.J.,59(1980),48s-58s

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:δ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δフェライト形態の影響,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 Austenitic Stainless Steels by Rapid Solidification,Metall.Trans.A,14A(1983), 1833-1841
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 Metall.,20(1972),1371-1379
34) J.D.Ayers: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 $\beta \rightarrow \xi$ 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 (1984),411-419
37) T.B.Massalski:Distinguishing Features of Massive Transformations,Metall. Trans.A,15A(1984),421-425
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, 15A(1984),427-435
39) J.H.Perepezko:Growth Kinetics and Mechanism of the Massive Transformation, Metall.Trans.A,15A(1984),437-447
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 (1990),433-438
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,材料とプロセス,5(1992),1209-1212
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,溶接学会論文集,9(1991),104-111
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$M_{23}C_6$及びσ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δ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
66) E.R.Szumachowski and D.J.Kotecki:Effect of Manganese on Stainless Steel Weld Metal Ferrite,Weld.J.,63(1984),156s-161s
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 Steel Weld Metals,Weld.J.,71(1992),171s-178s
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(Ⅰ),37(1985),174-175
70) T.Koseki, T.Matsumiya, W.Yamada and T.Ogawa:Numerical Modeling of Solidification and Subsequent Transformation of Fe-Cr-Ni Alloys, Metall.Mater.Trans.A,25A(1994),1309-1321
71) B.Sundman, B.Jansson and J.O.Andersson:The Thermo-Calc Databank System, CALPHAD,9(1985),153-190
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,溶接学会論文集,9(1991),93-99
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靭性と凝固割れ感受性の改善,溶接学会誌,50(1981),1203-1211
75) F.C.Hull:Effect of Delta Ferrite on the Hot Cracking of Stainless Steel, Weld.J.,46(1967),399s-409s
76) J.C.Lippold and W.F.Savage:Solidification of Austenitic Stainless Steel Weldments Part-3,Weld.J.,61(1982),388s-396s
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 austenitic-ferritic stainless steel welds,Weld. Research Int.,9(1979),No.2,55-76

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δ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
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
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,溶接学会論文集,9(1991),264-269
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,溶接学会論文集,9(1991),531-537
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 Intergranular Corrosion,Corrosion,48(1992),579-586
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), 1141-1152
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,溶接学会論文集,9(1991),129-135
107) V.Randle:"Microtexture Determination and Its Applications" The Institute of Materials (1992)
108) D.J.Dingley and V.Randle:Microtexture determination by electron back-scatter diffraction,J.Matr.Sci.,27(1992),4545-4566
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 (1985),59-68
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回溶接冶金研究委員会資料,WM-1370-91(1991)
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徴,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

130) K.C.Russell:Linked Flux Analysis of Nucleation in Condensed Phases,Acta Metall.,16(1968),761-769
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(1984),1648-1658
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", ed.by H.I.Aaronson(1970),ASM,313
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(1964),1298-1301
135) L.H.Van Vlack:Intergranular Energy of Iron and Some iron Alloys,Trans.AIME,191(1951),251-259
136) L.E.Murr:"Interfacial Phenomena in Metals and Alloys", Addison-Wesley Publ.Co.,MA,1975,131
137) B.L.Bramfitt:The Effect of Carbide and Nitride Additions on the Heterogeneous Nucleation Behavior of Liquid Iron,Metall.Trans.,1(1970),1987-1995
138) G.M.Pound:"Liquid Metals and Solidification"ASM,(1958),87
139) B.E.Sundquist and L.F.Mondolfo:Orientation Relationships in the Heterogenous Nucleation of Solid Lead from Liquid Lead,Trans.AIME,221(1961),607-613
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(1976),614-623
142) R.Trivedi and W.Kurz:Dendritic growth,International Materials Reviews,39(1994),No.2,49-74
143) M.J.Aziz:Model for solute redistribution during rapid solidification, J.Appl.Phys.,53(1982),1158-1168
144) W.J.Boettinger,S.R.Coriell and R.F.Sekerka:Mechanisms of Microsegregation-Free Solidification,Mater.Sci.Eng.,65(1984),27-36
145) W.J.Boettinger,S.R.Coriell and R.Trivedi:"Rapid Solidification Processing: Principles and Technologies",eds.R.Mehrabian and P.A.Parrish, Claitor's Publ.Div.,(1988),13
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 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 transformations,Met.Sci.,16(1982),283-294
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), 3-7
169) H.Fredriksson:Transition from peritectic to eutectic reaction in iron-base alloys,"Solidification and Casting of Metals" The Metals Society,(1979), 131-138
170) V.G.Rivlin and G.V.Raynor:Phase Equilibria in Iron Ternary Alloys I, International Metals Reviews,25(1980),No.1,21-38
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面の測定,鉄と鋼,73(1987),1676-1683
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,鉄と鋼,76(1990),2137-2143
174) M.Hillert and C.Qiu:A Reassessment of the Cr-Fe-Ni System,Metall.Trans.A, 21A(1990),1673-1680
175) J.M.Vitek:Oak Ridge National Laboratory,私信,(1996)
176) J.Agren:Royal Institute of Technology,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,溶接学会論文集,15(1997),305-313
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徴,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

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

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

謝辞

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。

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、この研究遂行にあたり、多くの方々の御協力を頂いた。

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　隆博士（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 福元成雄氏には、貴重な御助言と御協力を頂いた。

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。

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.Ａｇｒｅｎ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。