The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	完全オーステナイト系ステンレス鋼SUS310Sの溶接凝固割れの改善に関する基礎的研究
Author(s)	片山, 聖二
Citation	大阪大学, 1981, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/2149
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

完全オーステナイト系ステンレス鋼SUS310Sの溶接凝固割れの改善に関する基礎的研究

昭和56年5月

片山聖二

完全オーステナイト系ステンレス鋼SUS310Sの溶接凝固割れの改善に関する基礎的研究

昭和56年5月

片山聖二

目　　次

第１章　緒　　論…… 1
第２章　市販オーステナイト系ステンレス鋼の高温割れ挙動と
その特徴に関する検討 …… 9
2.1　緒　　言…… 9
2.2　使用材料および実験方法…… 10
2.2.1　使用材料…… 10
2.2.2　使用した各種高温割れ試験法…… 11
(1)　Trans-Varestraint および Vastra-Varestraint
割れ試験法…… 11
(2)　他の実用的な割れ試験法…… 14
2.2.3　破面観察法…… 17
2.2.4　熱分析法…… 17
2.3　高温割れ試験結果…… 18
2.3.1　凝固延性特性の比較…… 18
2.3.2　Trans-Varestraint 割れ試験結果と他の割れ試
試験結果との比較…… 26
2.4　凝固割れ破面の特徴…… 29
2.4.1　SUS 310Sの高温割れ破面…… 29
2.4.2　SUS 304，321 および 347 の凝固割れ破面…… 32
2.4.3　SUS 316 の凝固割れ破面 …… 35
2.5.　SUS 310Sの凝固割れの発生・伝播特性に及ぼす
ひずみ速度の影響…… 37
2.5.1　Vastra-Varestraint 割れ試験による高温割れと
その発生条件に関する検討…… 37
2.5.2　凝固割れの発生・伝播破面に及ぼすひずみ速度の影響… 41

2. 6　各種割れ試験法によるSUS310S溶接金属の割れのフラクトグラフィ的検討…… 45
2. 7　結　　言…… 52
第 3 章　溶接時における凝固過程とミクロ偏析に関する基礎的検討… 55
3. 1　緒　　言…… 55
3. 2　使用材料および実験方法…… 56
3. 2. 1　使用材料…… 56
3. 2. 2　ミクロ組織の現出および観察方法…… 56
3. 2. 3　薄膜作製法…… 58
3. 3　SUS 310S および SUS 304 の凝固組織…… 58
3. 3. 1　凝固過程に対する状態図的検討…… 58
3. 3. 2　凝固・冷却過程におけるミクロ組織の比較検討…… 62
3. 4　SUS 310S および SUS 304 における合金元素のミクロ偏析… 73
3. 4. 1　δ 相と γ 相間における合金元素の分配…… 73
3. 4. 2　凝固時における合金元素のミクロ偏析…… 75
3. 5　結　　言…… 79
第 4 章　溶接凝固時におけるPおよびSのミクロ偏析ならびにPおよびSと凝固過程の延性特性に及ぼす影響…… 81
4. 1　緒　　言…… 81
4. 2　使用材料および実験方法…… 82
4. 2. 1　使用材料…… 82
4. 2. 2　燐化物および硫化物の同定法…… 83
4. 2. 3　燐化物および硫化物の形成量の測定法…… 84
4. 3　凝固時におけるPおよびSのミクロ偏析…… 84
4. 3. 1　燐化物と凝固組織の関係…… 85
4. 3. 2　硫化物と凝固組織の関係…… 91
4. 3. 3.　PおよびSのミクロ偏析量に及ぼすPおよびS含有量ならびに凝固過程の影響…… 98

4. 3. 4　PおよびSのミクロ偏析量の比較…… 103
4. 4　凝固延性特性に及ぼすPおよびSの影響…… 106
4. 4. 1　凝固延性特性に及ぼすPの影響…… 106
4. 4. 2　凝固延性特性に及ぼすSの影響…… 110
4. 5　凝固延性特性に及ぼす凝固過程の影響…… 115
4. 5. 1　SUS 310S，304および430の凝固延性曲線の特徴 … 115
4. 5. 2　SUS 310Sの凝固延性特性に関する組織学的および
フラクトグラフィ的検討…… 118
4. 6　結　　言…… 124
第5章　SUS 304の耐凝固割れ性に及ぼすδ-γ変態の有益効果に
関する検討…… 129
5. 1　緒　　言…… 129
5. 2　凝固割れ発生形態に対する組織学的およびフラクトグラフィ
的検討…… 129
5. 2. 1　市販SUS 304の凝固割れの発生形態 …… 129
5. 2. 2　Sの多いSUS 304（0.22%S）の凝固割れの
伝播経路と残留融液の関係 …… 133
5. 3　凝固割れの伝播停止機構に関する組織学的検討…… 134
5. 4　凝固割れ感受性に及ぼすδ量の減少の影響…… 139
5. 5.　結　　言…… 141
第6章　SUS 310Sの凝固割れ感受性の改善に関するPおよびSの
低減効果の検討…… 143
6. 1　緒　　言…… 143
6. 2　使用材料および実験方法…… 144
6. 3　不純物元素の低減による効果…… 145
6. 3. 1　Trans-Varestraint割れ試験法による検討 …… 145
6. 3. 2　他の高温割れ試験法による検討…… 151
6. 4　結　　言…… 155

第７章　ＳＵＳ310Sの凝固割れ感受性の改善に関する合金元素の
添加効果の検討…… 157
7.1　緒　　言…… 157
7.2　使用材料および高温割れ試験法…… 158
7.2.1　耐割れ性の改善に対する有効な合金元素の選定…… 158
7.2.2　使用材料の作製と化学組成…… 160
7.2.3　高温割れ試験法…… 163
(1)　Trans-Varestraint 割れ試験法 …… 163
(2)　改良型Cast-pin tear 試験法 …… 163
(3)　ＧＴＡ溶接による割れ試験 …… 166
(4)　電子ビーム溶接によるビード割れ試験…… 166
7.3　ＳＵＳ310Sに対する耐割れ性を改善する合金元素の選択に
関する検討…… 166
7.3.1　合金元素の添加とＢＴＲの関係 …… 166
7.3.2　凝固組織学的検討と合金元素の選定…… 169
7.4　ＳＵＳ310Sの耐割れ性に対するLaおよびＲＥＭの効果…… 174
7.4.1　LaおよびＲＥＭとＢＴＲの関係 …… 174
7.4.2　実用的な割れ試験による検討…… 176
7.4.3　耐割れ性の改善に対するLaの添加効果に関する
冶金学的検討…… 179
7.4.4　電子ビーム溶接による凝固割れ感受性の検討…… 190
7.5　結　　言…… 191
第８章　結　　論…… 195
謝　　辞 …… 203
参考文献 …… 204
本論文に関連した発表論文…… 210

第1章　緒　論

オーステナイト系ステンレス鋼は，耐食性，耐熱性，延性および低温靱性が優れているため，化学工業，石油精製，火力発電プラント，原子力発電などの各種装置およびそれらの構造物に広く利用されている。[1),2)] これらのオーステナイト系ステンレス鋼では18Cr－8Ni ステンレス鋼（SUS304）が代表的なステンレス鋼であり，それを基にしてその性質と用途に従ってCr，Ni，Mo，Ti，Nb(Cb)などの各種合金元素を添加したSUS 308（20Cr－10Ni），309S（22－12），310S（25－20），316（18－12Mo），321（18－10Ti），347（18－10Nb）などが開発されてきた。このうちのSUS310S は完全オーステナイト系ステンレス鋼で，耐食性がきわめて良好な上に高温引張りおよびクリープ強さが優れている。このため，SUS304 などよりより苛酷な耐食性および耐熱性が要求される用途に使用されている。[1),3)]

しかるに，SUS310S などの完全オーステナイト系ステンレス鋼では，その溶接時に高温割れが非常に発生しやすいことが古くから知られている。この割れの発生が完全オーステナイト系ステンレス鋼の溶接施工上において最も重大な問題[1)－16)]であり，これに関して数多くの研究が行われてきた。[7)－32)] それらの結果によれば，すべての報告が，室温における溶接部のオーステナイト（以下，γとする）組織中にデルタ・フェライト（以下，δ，また，生成相としてはδ相とする）が約5％以上含まれるようにすると割れ感受性は著しく減少し，割れの発生が防止できるとしている。このため，オーステナイト系ステンレス鋼の溶接においては，実用上，上述のようなδ量を含有するγ組織を得るようにその鋼板と溶接棒の組成を調整して用いているのが普通である。[1)－6)]

しかしながら，δが存在すると，一般に，耐食性，切欠き靱性，高温の機械的性質などが低下し，また，550～900℃の高温においてはシグマ（以下，σとする）相の形成が促進され，[33),34)] σ相による脆化，水素脆性および耐食性の急激な低下が起こるという諸問題が発生する。[1)－8)] したがって，最近では，火

力発電プラントや原子力発電の需用の高まりと関連して，より苛酷な腐食条件下や高度の高温高圧下における優れた継手性能が要求されるようになり，安全性と信頼性の観点から一部ではδの少ないかまたは全くない溶接部が望まれている。また，ごく最近，核融合炉の炉壁材料としてほとんどδを含まない完全オーステナイト系ステンレス鋼が利用されてきているが，この溶接において溶接部にのみδが存在すると，核融合炉の炉壁において磁性特性の変化が生じる。このため発生するプラズマ特性にも影響を起こすことが考えられ，完全オーステナイト系ステンレス鋼の炉壁ではδの存在しない溶接部が要求されるようになってきている。[35] さらに，近年，電子ビーム（EB）溶接（以下，EBW と略記する）ならびにガス・タングステン・アーク（以下，GTA，溶接法としてはGTAW と略記する）およびプラズマアーク溶接が盛んに使用されるようになってきている。[36),37] このような溶接法では，通常，溶接棒を使用せず，素材をそのまま溶融して溶接を行うことが多い。特に，EBWでは厚板を単層で溶接することがしばしば行われてきている。しかし，このような溶接法を採用すると，現在市販のSUS310S 鋼 の溶接金属にはほとんど例外なく高温割れが発生するので，一般に，SUS310Sなどの完全オーステナイト系ステンレス鋼に対して上記の溶接は不可能とさえいわれている。以上のことから，最近特に，δを含有しない完全オーステナイト系ステンレス鋼で高温割れを発生しない溶接部を得る必要性が強く要望されるようになってきており，これらに対する研究も活発化してきている。

従来，一般に，オーステナイト系ステンレス鋼中のδの存在が耐割れ性に良好な効果をもたらす理由として種々の説明がされてきた。[2),5)-13)] これらのうち，代表的なものを示すと次のようなことがいわれている。

(1) δの方がγより有害な元素や不純物元素（P，S，Si，Oなど）に対する固溶度が大きい。このため，δの存在により凝固時の残留融液中においてこれらの元素の偏析が減少し，その結果として低融点の液膜が減少するため凝固温度範囲が狭くなって割れにくくなる。

(2) δとγの界面エネルギはγ同志の粒界エネルギより低いと推測されている。このため，凝固の最終段階でδが存在すると，残留融液はぬれにくく球状化し，固相間の結合が強固になり，冷却中の収縮ひずみによく耐えて割れにくくなる。

その外にも多くの諸説があり，それらは必ずしもそれぞれが独立的なものではなく，相互に効果を及ぼし合っていることが十分考えられる[10]が，現在，その中で(1)の説が最も多くの研究者に受け入れられている。[2] (1)を支持する研究には，Feに対する2元系状態図からδとγ中の各元素の溶解度を求めて比較したもの，[5] X線マイクロアナライザ（以下XMAと略記する）により組織の分析と割れの関係を調べたもの[11),12] などがある。また，(2)を支持するHull[10]は，大きな高温割れの先端にδが認められたと報告している。しかし，このような諸説を支持する研究の大部分は，室温にまで冷却した後のミクロ組織を観察し，また，そのミクロ分析を行ったもので，その結果から凝固時の挙動を類推しており，基礎的な検討の面からではいずれも不十分である。また，δを含有するオーステナイト系ステンレス鋼の実際の溶接凝固途上におけるδの挙動およびそのミクロ偏析に及ぼす効果について割れとの関連から基礎的に検討したものは全く見られない。

一方，割れ感受性に及ぼす合金元素の影響に関しては，一般に，δの形成と関連して，フェライト形成元素（Cr，Mo，Tiなど）の添加は割れを減少させ，オーステナイト形成元素（C，Ni，Cuなど）の添加は割れを助長すると考えられている。[2),5] また，完全γ組織の溶接金属の場合には，低融点の共晶を生成したり，生成を促進させる元素（P，S，Si，Nbなど）は耐割れ性に悪影響を与え，Mo，Mnなどの元素は良好な影響を与えると報告されている。[2),5),6),14] そして，割れ感受性に最も悪影響を及ぼす元素はPおよびSとされている。しかし，PおよびSの悪影響に関してさえ，その割れに及ぼす挙動などについて必ずしも明らかでない。また，PとSのどちらがより有害であるかということについては見解もわかれている。たとえば，Bernsteinら[15]および川島ら[16]

は，SUS 310S でPの方がSより悪影響が大きいと報告し，一方，益本ら[17]は，割れ開口部にSの方が検出されやすかったことからSの悪影響が大きいと推論している。このようにはっきりしないためか，Brooksら[18]はPとSの悪影響を分けずにP＋S量を用いて，それとδ量の関係で割れ感受性を示した。また，Goochら[14]は完全オーステナイト系ステンレス鋼の溶接金属では，PおよびS量をともに0.015％以下にすべきであると提案した。

現在，高温割れ感受性の評価に関しては，再現熱サイクルによる延性試験[19)-26)，38)-50)]またはTrans-Varestraint割れ試験[27),28)]により高温延性特性を求めて合理的かつ定量的に行えるようになった。その結果，Hemsworthら[51]は，延性の低いことが高温割れの原因であるという理論に基づいて，溶接金属部の高温割れを融液と関連して初晶の凝固粒界に発生する凝固割れと固相中の移動粒界に発生する延性低下割れに分類した。そして，一般的には，完全オーステナイト系ステンレス鋼の溶接部における高温割れは，凝固割れであることが圧倒的に多いと考えられている。しかし，Haddrillら[23]およびソ連の研究者らの一部[52),53)]は，単相の完全オーステナイト系ステンレス鋼では粒界の移動が容易に起こり，割れがセルを横切り移動粒界に連結しているようすがしばしば観察されることなどから延性低下割れも重要であると主張している。

一方，最近，走査型電子顕微鏡（SEM）の発達によって高温割れに対するフラクトグラフィ的アプローチが行われるようになった。[17),29)] その結果，凝固割れ破面は主にデンドライト的であり，延性低下割れ破面は平坦で辷り線が認められることが明らかとなった。[29),51)] したがって，SEMによるフラクトグラフィ的手法を適用すれば，高温割れ発生の本質的現象を明らかにすることが可能であると考えられる。しかし，通常の割れ破面の観察結果では，デンドライト的な凹凸の形態が見られ，凝固割れが発生していたという報告[17]が多く，溶接金属の高温割れに関して，その破面の詳細な観察とその解析はあまり行われていないのが現状である。

以上，多くの文献[3)-16)]によれば，完全オーステナイト系ステンレス鋼の

溶接割れの防止策に関しては，溶接部の常温組織に約5％以上のδ量を含有させることが有効である，P，Sなどの不純物元素量を減少させるべきであるなどの提案が多く報告されている。しかし，これらの多くはいずれも溶接割れ感受性と組織および成分との関係を単純に比較した結果からの結論であり，溶接時の凝固現象や割れ機構に立脚した系統的かつ詳細な検討は少ない。このため，凝固現象や割れ機構とδの挙動およびその効果についてはほとんど不明であり，また，P，Sなどの挙動およびそれらの悪影響に関しても不明な点が多い。さらに，割れの防止に及ぼすPおよびSの限界量ならびに特殊添加元素特に希土類元素（REM）の冶金的効果などほとんど未解明であり，結果的に，完全オーステナイト系ステンレス鋼の健全な溶接部を得るための工学的，技術的な発展に支障をきたしている。

このため，本論文では，δを含有するSUS 304と含有しないSUS 310Sならびに試作した各種310S鋼などを用い，溶接凝固時におけるδの形成挙動ならびにPおよびSの偏析挙動について基礎的な検討を行い，その結果に基づいてδの割れ防止に対する機構を解明するとともに，その役割に対する新しい提案を行った。続いて，完全オーステナイト系ステンレス鋼SUS 310S の溶接凝固割れを防止するためにはその凝固割れ機構より低融点の残留融液量を低減させることが最も重要であるとの結果より，その主要因元素であるPおよびSの溶接凝固割れ防止のための許容限界値を明らかにした。さらに，現在市販のSUS 310S におけるPおよびSの含有レベルで，溶接凝固割れを防止するための添加合金元素の種類とその最適添加量について検討を行い，これを明らかにした。

本論文の構成とその内容は次のとおりである。

第1章は緒論であり，従来の研究経過とその問題点ならびに本研究の必要性および目的について述べている。

第2章では，本論文の出発点として，市販の各種オーステナイト系ステンレス鋼の割れ感受性を高温延性特性との関係で比較検討を行い，耐割れ性に対す

るδの効果を確認している。そして，各鋼種における割れ破面の特徴を明確にしている。さらに，割れ感受性の最も高いSUS 310S に対しては，凝固割れと延性低下割れの発生条件を決定し，これと実際の溶接金属における割れの破面観察から本合金においても凝固割れが圧倒的に発生しやすいことを確認している。このことから，SUS 310S の溶接においては，凝固割れの発生・伝播機構の解明とその防止が最重要課題となることを明らかにし，その割れの発生・伝播機構について論及している。

第3章では，SUS 310SとSUS 304 を用い，溶接中の急冷法により，凝固冷却過程におけるδの挙動および合金元素のミクロ偏析について基礎的な検討を行っている。そして，SUS 310S はγ単相で凝固を完了するのに対し，SUS 304 の凝固過程では初晶がδで凝固末期にはδとγの包共晶で凝固を完了することを確認している。また，ミクロ偏析の度合は凝固時の固相－液相間の分配係数に支配されることを明らかにしている。

第4章では，PおよびSを種々添加したSUS 310S系および304系の材料を用い，溶接金属部のPおよびSのミクロ偏析現象についてさらに詳細な検討を行い，実際の溶接金属中のPおよびSのミクロ偏析量はSUS 304 系では初晶がδとなる凝固過程をとるため，γ単相凝固を行うSUS 310S 系に比し減少していることを確認している。また，凝固延性曲線に及ぼすPおよびSならびに凝固過程の影響について検討を行った結果，SUS 304 系の延性特性が優れているのはPおよびSのミクロ偏析量が減少していることによる効果に加えて，凝固過程による効果も考えられることを明らかにしている。一方，SUS 310S系ではPおよびSのなかでも特にP含有量の増加が悪影響を及ぼすことを明確にするとともに，その理由として，低融点（約1,060～1,100℃）の燐化物が多量に生成されることをあげている。そして市販鋼では，まずP，次にSの悪影響に対する改善が必要であることを示している。

第5章では，Trans－Varestraint割れ試験により発生させたSUS 304系の凝固割れの伝播経路および$\delta \rightarrow \gamma$変態途上における粒界挙動について組織

学的な検討を行い，SUS 304 系における凝固割れ防止に対するδの有益効果の主原因の一つを明らかにしている。すなわち，SUS 304系における凝固割れは，一般に，包共晶凝固完了温度以上の高温側において，初晶であるδの凝固粒界に発生し，包共晶凝固完了後の低温側においては，発生・伝播をしない。しかし，付加ひずみ量が特に大きい場合には包共晶凝固完了後の低温側でも割れの発生が見られるが，その割れは残留融液を連結するようには発生せずに，δとγの変態界面の方へ方向を変えてしまい，すぐに停止している。このように方向がそれる理由は，包共晶凝固完了後の凝固粒界が単一結晶のγで占められ，残留融液がそのγの結晶粒内に閉じ込められてしまうためである。このような割れ挙動により，SUS 304系ではBTRの狭い延性特性を示し，耐割れ性が一段と良好となっているのである。

第6章では，SUS 310Sにおいて，PおよびSを単独または共に低減させることによる効果を系統的に検討し，耐割れ性の優れた完全γ組織のSUS310Sを得るために必要なPおよびSの許容限界量を明らかにしている。また，PおよびS量のきわめて低いSUS 310Sの耐割れ性をEBWにより検討し，水平割れが防止できることを確認している。

第7章では，現在の市販鋼と同等レベルのPおよびSを含有するSUS 310Sに対して，凝固割れを防止するための添加合金元素の効果について検討を行っている。すなわち，まず，PおよびS量の比較的高いSUS 310Sに対して，耐割れ性の改善に効果があると考えられる数種類の合金元素（Mn，Ti，Zr，Nb，Ta，MoおよびLa）を添加した材料を作製し，Trans-Varestraint割れ試験，Cast-pin tear試験などを行い，Laが完全γ組織を示し，耐割れ性の改善に最も効果的であることを見出している。続いて，PおよびS量の比較的低いSUS 310SにLaを添加した材料を作製し，耐割れ性の向上に対するLaの効果についてTrans-Varestraint割れ試験などで確認すると共に，冶金学的に検討を行っている。また，この結果から，適量のLaまたはREM（La入りのミッシュメタル）を添加したSUS 310Sを作製し，それがEBW

において水平割れが防止できることを確認している。以上の結果に基づき，耐割れ性の良好な完全オーステナイト系合金の開発に対する指針を与えている。

第 8 章は結論であり，本研究で得られた諸結果を総括している。

第2章　市販オーステナイト系ステンレス鋼の高温割れ挙動とその特徴に関する検討

2・1　緒　言

オーステナイト系ステンレス鋼の高温割れに関してすでに数多くの研究が行われている。[3)-32)] その結果によれば，25Cr－20Ni系のようなγ単相の溶接金属では，割れがきわめて発生しやすく，実用的にはそのままでは溶接が不可能とされており，このため，室温で約5％以上のδ量を含有する溶接金属を利用する以外に割れは防止できないという点で意見が一致している。[1)-10)]

最近，VarestraintおよびTrans－Varestraint割れ試験を行うことにより高温延性特性を求めて，材料の高温割れ感受性を合理的かつ定量的に評価しようとする試みがなされつつある。[27),28)] また，高温割れの内容についても検討され，溶接金属部の高温割れには融液と関連する初晶粒界に発生する凝固割れと固相中の移動粒界に発生する延性低下割れの2種類があるとされ，それらは延性との関係で表現されている。[2),51)] そして，一般的には，凝固割れがまず発生し，続く冷却中に応力およびひずみの集中があれば，その先端に延性低下割れが発生すると考えられている[29)]が，どちらの割れが実際の溶接構造物に発生しやすいのかについては意見が分かれている。[6)] また，高温割れの発生・伝播機構についての詳細も必ずしも明らかでない。一方，前章で述べたように割れ防止に及ぼすδの効果についても十分に解明されているとはいえない。[2)-13)]

このため，本章では，完全オーステナイト系ステンレス鋼の高温割れ感受性を検討するのに先立ち，まず，市販の各種オーステナイト系ステンレス鋼に対して，Trans－Varestraint割れ試験を行い，各鋼種の溶接高温割れ感受性を高温延性曲線により評価した。また，これらの曲線とδ量の関係についても検討した。さらに，各鋼種について，その高温割れ破面をSEMにより観察して破面の特徴を明らかにした。

次に，凝固割れと延性低下割れが発生する完全オーステナイト系ステンレス鋼のSUS310Sについて，高温割れのひずみ速度依存性を検討するため，ひずみ速度を広範囲に変化させることができるTrans-Varestraint割れ試験〔Vastra-Varestraint割れ試験[31),54)]（詳細は2.2.2(1)において述べる）〕を行った。さらに，その割れ破面と実際の溶接割れ破面をSEMにより観察を行った。これらの結果に基づき，現在市販のオーステナイト系ステンレス鋼における高温割れは，一般に凝固割れが主であることを明らかにした。

2.2　使用材料および実験方法

2.2.1　使用材料

本章で使用した材料は，市販の各種オーステナイト系ステンレス鋼であり，その化学組成を **Table 2.1** に示す。SUS 304，SUS 316およびSUS 310Sの末尾のアルファベットはチャージの異なるものであることを示す。Trans-Varestraint割れ試験，GTAスポット溶接による割れ試験，抵抗

Table 2.1　Chemical compositions of commercially available austenitic stainless steels used.

Materials (AISI, SUS)	Composition (wt%)									Thickness (mm)
	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	N	Other	
304-(A)	0.052	0.75	0.97	0.026	0.005	18.26	8.97	0.019	0.005 O	3
304-(B)	0.072	0.52	0.91	0.030	0.005	18.12	8.74	0.023	0.008 O	3
304-(C)	0.070	0.70	1.18	0.027	0.010	18.26	8.44	0.025	0.05 Mo	3
321	0.050	0.89	1.19	0.029	0.011	17.47	9.43	0.015	0.31 Ti	3
347	0.040	0.61	1.26	0.026	0.007	18.18	9.69	0.032	0.62 Nb	3
316-(A)	0.078	0.53	1.29	0.032	0.013	17.04	11.03	0.035	2.27 Mo	3
316-(B)	0.050	0.92	1.40	0.030	0.009	17.43	12.01	0.014	2.53 Mo	3
310S-(A)	0.078	0.93	1.56	0.021	0.007	25.06	20.30	0.029	0.10 Mo	3
310S-(B)	0.082	0.94	1.58	0.022	0.007	24.45	19.90	0.028	0.015 O	3
310S-(C)	0.066	0.56	1.41	0.032	0.013	24.70	19.86	0.024	0.034 O	3
310S-(D)	0.070	0.97	1.44	0.023	0.005	24.81	20.00	—	0.04 Mo	12
310S-(E)	0.10	0.43	1.41	0.020	0.010	25.90	20.80	—	—	—

スポット溶接による割れ試験およびHouldcroft型割れ試験では板厚3mmのものを用いた。SUS 310S-(D)の鋼板(板厚12mm)はEBWおよびGTAWによるビード溶接割れ試験に用いた。また，SUS 310S-(E)はフィスコ割れ試験[7),32)](FISCO cracking test；JIS Z3155-1962 C形ジグ拘束突合せ溶接割れ試験[55)])を行ったさいに得られた溶着金属であり，母材には市販のSUS 310S(板厚12mm)を，また，溶接棒にはD310Sを用いた。

2.2.2 使用した各種高温割れ試験法

(1) Trans-VarestraintおよびVastra-Varestraint割れ試験法

オーステナイト系ステンレス鋼の溶接金属中に発生する高温割れは，その発生温度によって凝固割れと延性低下割れに分類される。[2),6),51)] 割れと高温における溶接金属の延性との関係を模式的に **Fig.2.1** に示すが，それぞれの割れは，延性の低下した二つの温度範囲，すなわち，凝固脆性温度範囲(Solidification brittleness temperature range，以下，BTR，ΔT_B と略す)および延性低下温度範囲(Ductility-dip temperature

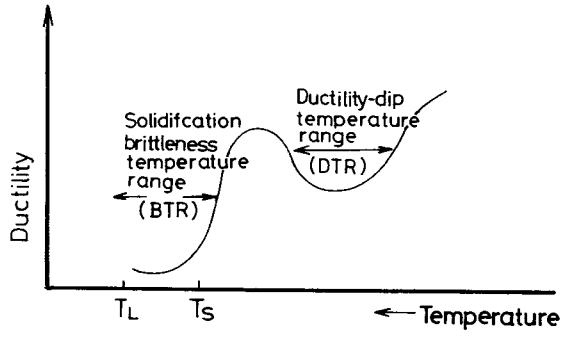


Fig.2.1 Schematic representation of ductility curve for weld metal at high temperature.

range，以下，DTR，ΔT_D と略す）内で発生するものと考えられている。[51] したがって，各材料について高温延性曲線を求めて割れ感受性を評価することができるTrans－Varestraint割れ試験法を本研究では主に用いた。この試験装置の外観を **Photo．2．1** に示すが，この装置は，長さ100mm，幅40mmで，曲率半径40～600mm の種々の曲げブロックと油圧により種々の速度で落下することができる2個のヨークから構成されている。2.5で用いたヨークの落下速度を種々変化させた試験は，特に，Variable strain rate型Varestraint割れ試験[31]（以下，Vastra－Varestraint割れ試験と略す）と呼び，このうちの落下速度の最も速いときのTrans－Varestraint割れ試験と区別した。さて，これらの試験方法においては，まず，板長100mm，板幅100mmおよび板厚3mm（以後．板長，板幅および板厚をそれぞれl，wおよびtで示す）の試験板を曲げブロック上にネジで固定する。そして，試験板上をGTAWによるビード溶接（板裏まで溶けない条件）を行い，その溶接中にアークが所定の位置に移動してきたとき，2個のヨークを同時に落下させる。これによって試験板を曲げ変形させ，溶接金属に付加ひずみを与えることができる。本実験では曲げブロックの曲率半径とヨークの落下距離を種々変

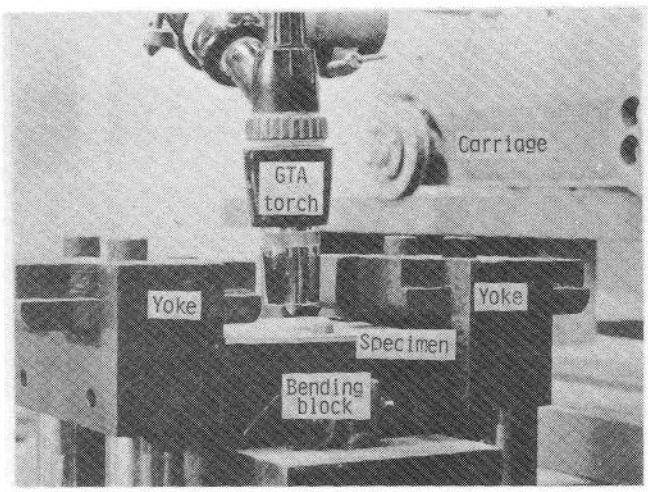


Photo.2.1 Close-up view of Trans-Varestraint device.

えることにより，試験板表面に付加するひずみ量を約0.02 ～ 3.75％に変化させた。さらに，ヨークの落下速度を任意に変えることにより，付加ひずみ速度を約0.2～60％／secに変化させた。なお，このひずみ量とひずみ速度は，割れ感受性評価用試験片を用い，ひずみゲージ，動ひずみ計および電磁オシログラフを用いて溶接前にあらかじめ実測したものである。採用した溶接条件は溶接電流100 A，アーク電圧12～13 V（直流正極性（DCSP））および溶接速度150 mm／minである。電極には3.2 mm$^{\phi}$のトリウム入りタングステン電極棒を使用した。また，シールド用のアルゴン・ガス流量は15 ℓ／min とした。この溶接条件において溶接ビードの溶込み深さは約1～2 mmであった。

試験後，溶接ビード表面をそのままの状態で16～40倍の実体顕微鏡で観察し，溶接ビードの中央部において発生した割れのうちの「最大凝固割れ長さ」および「延性低下割れの発生領域の長さ（延性低下割れは小さな割れでその領域内に多数発生する）」を測定した。そして，これらの値を溶接ビード中央部の温度分布の測定結果と組み合せて温度に換算し，BTRおよびDTRの延性曲線を求めた。なお，溶接ビード中央部での温度変化は，W・5％Re－W・26％Re熱電対（0.3 mm$^{\phi}$）の接点部を溶接中にアークの後方から溶融池に直接に投入し，溶接金属の凝固・冷却過程の熱起電力を自動平衡型ペンレコーダに記録して実測した。

高温割れ感受性を定量的に評価するための指標[27]としては高温延性曲線から求められる「BTR，ΔT_B」，「DTR，ΔT_D」，BTRとDTRの「最低延性値（${}_B\varepsilon_{min}$と${}_D\varepsilon_{min}$）」および「温度降下に対する割れ発生の臨界変形速度（Critical strain rate for temperature drop；以下CSTと略す）」を採用することにした。そして，これらの指標を用いて各市販鋼の間でその割れ感受性を比較した。また，第4章，6章および7章では，本試験法をSUS 310S系鋼などの高温割れ感受性に対する合金元素の影響を検討するために用いた。

さらに，2.5では，市販鋼のうちで割れ感受性の非常に高いSUS 310Sに

対してVastra－Varestraint 割れ試験を行った。この試験法はヨークの落下速度を任意に変化させることにより種々のひずみ速度を溶接金属部に付加することができる方法[54]で，さらに，ひずみ量を変化させることにより割れの発生・伝播の特性について知ることも可能である。そこで，まず，種々のひずみ速度に対して付加ひずみ量を種々変化させて，凝固割れと延性低下割れのそれぞれの発生限界ひずみ量を求めて，実際にどちらの割れが発生しやすいのかということについて検討した。また，Trans－Varestraint割れ試験法で求めた臨界ひずみ速度（CST）とVastra－Varestraint 割れ試験法で求めた臨界ひずみ速度を比較した。次に，凝固割れの発生・伝播機構について，凝固脆性曲線とSEMによる割れ破面観察を組み合せて検討した。

（2） 他の実用的な割れ試験法

(a) フィスコ（FISCO）割れ試験法（JIS Z3155－1962 C形ジグ拘束突合せ溶接割れ試験方法）[55]

フィスコ割れ試験[7),32),55]では，$150^{l} \times 80^{w} \times 12^{t}$ mmの市販SUS310S鋼板2板を突き合せて，Y型開先（開先角度：90°，ギャップ：3 mm）をとり，締め付けボルトで上方から締め付け外的な拘束を与えた状態で，D310S被覆アーク溶接棒により断続溶接を行った。この時の溶接条件は，溶接電流140 A（AC），アーク電圧約30 Vおよび溶接速度約150 mm／minで，開先内に溶接長が約40 mmのビードを約10 mm間隔に3本作成した。パス間温度は150 ℃ 以下とした。そして，発生した割れの個所を切り出し，その破面をSEM で観察した。

(b) Houldcroft（Fish－bone）型割れ試験法

Houldcroft型割れ試験法[56]は，試験板の中央に一端からGTAによるビード溶接を行い，ビード中央部に始端部から割れを発生させ，割れの止まった位置により割れ感受性を評価する方法である。第2章では，2種類の試験板

（スリットのない $100^{l} \times 40^{w} \times 3^{t}$ mmおよび約1mm幅のスリットの入った $100^{l} \times 80^{w} \times 3^{t}$ mm）を用いた。溶接電流，アーク電圧，溶接速度はそれぞれ150 A，13 V，150 mm／minおよび130 A，13 V，100 mm／minであった。発生した割れの破面をSEMにより観察した。第2章および6章では，割れ感受性を比較評価するため，通常のHouldcroft 型割れ試験法とは溶接方向が逆で，スリット長さの長い方から溶接する改良型のHouldcroft型割れ試験法[57]を用いた。割れ感受性は，溶接ビードの始端部を20 mm除いたビード長さ80 mmに対して，その中で発生した割れ長さの割合で評価し，その値は2試験片の平均値とした。

(c) 電子ビーム溶接による割れ試験

電子ビーム溶接（EBW）法[36]は，エネルギ密度がきわめて高く，深い溶込みが得られ，1層で厚板の溶接ができるので，溶接棒を用いない溶接法として広く利用されている。また，今後，ますますその利用が増加することが予想される。したがって，完全オーステナイト系ステンレス鋼のSUS 310S などでは，この溶接部に割れの発生しない素材であることが要求される。そこで，EBWの実際のビードにより割れ感受性の評価を行うことにした。

EBWは，$100^{l} \times 50^{w} \times 12^{t}$ mmのSUS 310S鋼板を用い，ビーム電流，加速電圧，溶接速度がそれぞれA：40 mA，150 kV，2,000 mm／min およびB：30 mA，150 kV．1,000 mm／min で真空度 10^{-4} mmHg以下，a_b＝1.0（$a_b \equiv D_O / D_F$；D_O：ビームの対物距離，D_F：ビームの焦点距離）なる条件で行った。

その後，割れ破面をSEMで観察した。第6章では，ビード溶接後，各溶接ビードから溶接方向に垂直な5断面を切り出し，各断面における割れの有無を金属顕微鏡で調査し，5断面中に割れの見られる断面の割合（割れ率：％）で割れ感受性を評価した。したがって，1断面に割れが見られると割れ率は20％となる。また，第7章では，ビードの3断面を観察し，1断面当たりの溶接金属

部内で発生した各割れの長さを総計した「全割れ長さ（L_T）」で割れ感受性を評価した。使用した電子ビーム溶接機は，高電圧タイプの出力6 kW（150 kV，40 mA）の装置である。

(d)　GTAビード溶接による割れ試験

GTA溶接法は，，ステンレン鋼のパイプ，圧力容器などの溶接に広く利用されている。[37] したがって，実用的な割れ試験の一つとしてGTAビード溶接による割れ試験を行った。

第2章では，$100^l \times 50^w \times 12^t$ mmのSUS 310 鋼板上に，溶接電流，アーク電圧，溶接速度がそれぞれ350 A，20 V（直流正極性），1,000 mm／min の条件でビード溶接を行い，割れを発生させた。なお，ハンピング ビードを防止するため，トーチ角度は前進角45°とした。割れ破面はSEMにより観察した。また，第7章では，$100^l \times 50^w \times 5^t$ mmの試験板を用い，溶接条件が溶接電流250 A，アーク電圧約20 V，溶接速度700または1,400 mm／min で溶接を行った。割れ感受性は，一つの溶接ビードの表面上における長さ35または50 mm内で見られる割れの各長さを合計した「全割れ長さ L_T」で評価した。表示した値は二つの溶接ビードの値を平均したものである。

(e)　GTAスポット溶接による割れ試験

完全オーステナイト系ステンレス鋼の溶接部においてはほぼ常にクレータ割れが発生し，この防止対策も大きな問題となっている。[37] このため，試験片形状も小さくてすむGTAスポット溶接による割れ試験を行った。この試験では，$40^l \times 40^w \times 3^t$ mm 試験板の中央部にGTAによるスポット溶接を行い，割れの発生傾向を検討した。溶接条件は溶接電流150 A，アーク電圧15 V，アーク点弧時間10 sec であった。2.3.2および6.3.2では，各鋼材の割れ感受性を評価するために用いた。割れ感受性は，アークスポットの表面上で見られる各割れの長さを実体顕微鏡で測定し，合計した「全割れ長さ L_T 」で評価

した。なお，L_Tとしては4試験片の平均値を用いた。また，第7章では，$100^l \times 50^w \times 5^t$または$12^t$ mmの鋼材を用い，溶接電流300 A，アーク電圧20 V，アーク点弧時間2 secの条件で割れ試験を行った。

(f) 抵抗スポット溶接による割れ試験

抵抗スポット溶接法はオーステナイト系ステンレス鋼に対して実用上よく用いられている。[37] このため，実用的な割れ試験として，この溶接部における割れを調査した。

抵抗スポット溶接は，$30^l \times 30^w \times 3^t$ mmの試験板を2枚重ねて行った。この時の溶接条件は，予備的検討および一般に3 mmの板厚に用いられている条件から，加圧力 P＝700 kg，溶接電流 I＝12,000 A，溶接時間 t＝15 c／sおよびP＝1,400 kg，I＝17,000 A，t＝20 c／s を採用した。割れ感受性は，ナゲットの中央部縦断面に現われる各割れ長さを100倍の金属顕微鏡で4断面について測定し，1断面当たりの「全割れ長さL_T」で評価した。

2.2.3 破面観察法

高温割れ破面は，試験板から小形に切り出した試片を室温で強制的に破断させて現出した。そして，その破面をSEMで観察した。また，破面観察のほか波長分散型のマイクロアナライザ（XMA）およびエネルギ分散型のマイクロアナライザ（EDX）を用いて破面上の元素分析を必要に応じて行った。観察および分析の場合の条件は，観察およびEDX分析のとき，加速電圧20 kV，試料電流$2 \sim 3 \times 10^{-11}$ Aで，XMA分析のときはそれぞれ20 kV（CおよびOのとき15 kV），約10^{-8} Aであった。

2.2.4 熱分析法

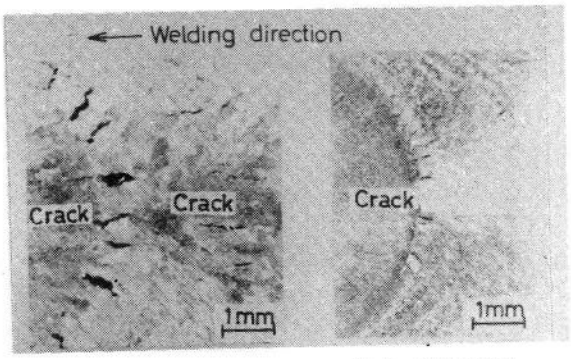
本研究で用いた各試料について液相線温度，固相線温度，共晶線温度などを熱分析法により測定した。試料（約70～100 g）の溶解は電気炉（アルゴン

雰囲気）内のアルミナるつぼ中で行い，冷却曲線はPt－Pt・13Rh熱電対（0.5mm$^{\phi}$）および自動平衡型ペンレコーダを用いて測定した。また，各温度の検出を容易にするため，冷却曲線から逆示曲線を求めた。

2.3　高温割れ試験結果

2.3.1　凝固延性特性の比較

溶接金属の高温割れ感受性を評価するため，Trans－Varestraint割れ試験により高温延性曲線を求めた。この試験法において，付加ひずみ量（ε）が3.75％の場合のSUS 310SおよびSUS 304の溶接ビード外観をそれぞれ**Photo．2．2**(a)および(b)に示す。完全オーステナイト系のSUS 310Sでは，写真(a)上において2種類の割れが別々に認められる。すなわち，一方は，急速にひずみを付加した時に溶融池の後端であったことを示すリップル線から，これにほぼ垂直に発生している多数の大きな割れであり，他方は，それから溶接



(a) SUS 310S　　(b) SUS 304

Photo.2.2 Surface appearance of SUS 310S-(A) and SUS 304-(C) weld metal subjected to Trans-Varestraint test at ε=3.75%, showing occurrence of hot cracks.

進行方向と逆の方向に少し離れて低温側に発生している数個の放射状の小さな割れである。これらの割れは，Fig．2.1に示した凝固脆性温度範囲（BTR，ΔT_B）および延性低下温度範囲（DTR，ΔT_D）で発生した割れである（詳細は後記）。このため，前者を凝固割れ，後者を延性低下割れと呼ぶ。一方，写真(b)に示すSUS 304では，凝固割れだけが発生し，その長さはSUS 310Sの半分以下である。しかも，延性低下割れは全く見られない。

以上のような割れを各種市販鋼に対して付加ひずみ量を変化させて発生させ，溶接ビード中央における最大凝固割れ長さおよび延性低下割れの発生領域の長さをそれぞれ実測した。そして，それらの値をビード中央の温度分布から温度に換算して延性曲線を求めた。その結果を**Fig. 2.2**に示す。横軸は温度，縦軸は付加ひずみ量を表わす。斜線部の曲線は割れの発生から考慮したBTRを表わし，その他の曲線はDTRを表わす。なお，BTRの上限温度は冷却途上

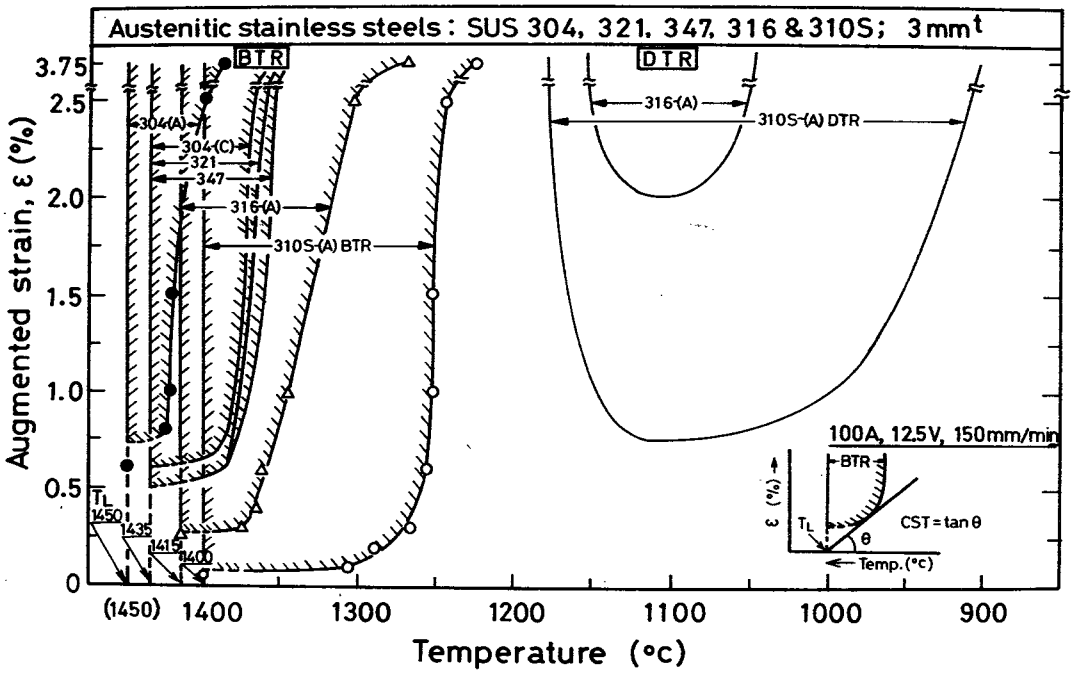


Fig.2.2 Solidification ductility curves obtained for typical commercial austenitic stainless steel weld metals.

の液相線温度（Liquidus temperature ; T_L）とした（溶接中の T_L はるつぼによる熱分析で求めた T_L とほぼ一致していることがわかった[27] ので，各鋼材とも検出が容易である後者の T_L を採用した）。さて，Fig．2.2によれば，各種市販鋼において，その延性曲線の傾向には明らかに差異があることがわかる。SUS 310Sでは，BTRとDTRが存在し，BTRは約1,400～1,240℃ 間の約160℃ と非常に広く，また，その最低延性値（$_B\varepsilon_{min}$）は約0.08％と非常に小さい。そして，DTRは約1,200～900℃間の約300℃ときわめて広く，その $_D\varepsilon_{min}$ は約0.8％である。SUS 316では，BTRとDTRが存在するが，BTRは付加ひずみ量が増大するにつれて約40から140℃にしだいに拡大し，その $_B\varepsilon_{min}$ は約0.25％と小さい。しかし，DTRは $_D\varepsilon_{min}$ が約2％以上あり狭い。

これらに対して，SUS 304，SUS 321およびSUS 347では，BTRはその $_B\varepsilon_{min}$ が約0.5％以上で，約50～80°c と狭く，しかも，DTRは測定したひずみ量（約3.8％以下）の範囲では存在していない。以上のような延性曲線から割れ感受性を評価するための重要な指標，すなわち，BTR（$\varepsilon \fallingdotseq 2.5\%$），$_B\varepsilon_{min}$，凝固割れ発生に対する限界のひずみ速度（CST），DTRおよび $_D\varepsilon_{min}$ を各材料について求め，**Table 2.2**にまとめて示す。本来，材料の凝固割れ感受性はCST値の大小によって評価されるべきであろうと考えられる。[27] したがって，このCST値が減少していく（割れ感受性が高くなっていく）順番に鋼種を列挙すると，304-（A），316-（B），304-（B），304-（C），321，347，316-（A），310S-（A），310S-（B）および310S-（C）となる。以上のことからみて，実際の割れ発生に関しては，SUS 310Sの場合には凝固割れが発生しやすく，しかも，延性低下割れの発生する可能性も考えられる。しかし，SUS 304などの場合には，凝固割れと延性低下割れのいずれも発生しにくいことが推察される。ところで，CST値を求めるためには多数の試験片を必要とする。そこで，もし一枚のTrans-Varestraint割れ試験片によってCST値を推定することができればきわめて便利である。

Table 2.2 Summary of BTR(upper-lower limit temp.) at ε=2.5%, $B^{\varepsilon}min$, CST, DTR(upper-lower limit temp.) at ε=2.5%, $D^{\varepsilon}min$, for commercial austenitic stainless steel weld metals obtained by Trans-Varestraint test.

Materials (SUS, AISI)	BTR at $\varepsilon \fallingdotseq 2.5\%$ (upper-lower temp.) (℃)	$B^{\varepsilon}min$ (%)	CST (%/℃)	DTR (℃) at $\varepsilon \fallingdotseq 2.5\%$ (upper-lower temp.)	$D^{\varepsilon}min$ (%)
304-(A)	50 1450~1400	0.7	32×10^{-3}	0	>3.8
304-(B)	55 1450~1395	0.65	23	0	>3.8
304-(C)	65 1435~1370	0.6	14.8	0	>3.8
321	75 1435~1360	0.5	11.1	0	>3.8
347	80 1435~1355	0.5	11.1	0	>3.8
316-(A)	110 1415~1305	0.28	7.3	100 1150~1050	2
316-(B)	50 1415~1365	0.55	28.6	0	>3.8
310S-(A)	160 1400~1240	0.08	1.1	270 1180~910	0.8
310S-(B)	165 1400~1235	0.08	1.05	280 1180~900	0.8
310S-(C)	225 1400~1175	0.05	0.65	280 1180~900	0.3

このため，**Fig**.2.3にCST値とBTR($\varepsilon \fallingdotseq 1.0$，2.5および3.75%)の関係を示した。この図よりみて，CST値とBTRの間にはほぼ良好な相関関係があることがわかる。特にひずみ量の大きい値においては両対数で直線的関係にあった。このことから，オーステナイト系ステンレス鋼では，Trans-Varestraint割れ試験法で大きなひずみによってBTRを求めればその材料の凝固割れ感受性が予想できることになる。したがって，後章での材料の割れ感受性の判定には主に大きなひずみ量によるTrans-Varestraint割れ試験によって求めたBTRを使用した。

さて，上記のような割れ感受性については，第1章の緒論で記述したようにγ中の残留δ量と関連づけられている。[2), 10), 18), 58)] そこで次に，溶接金属部

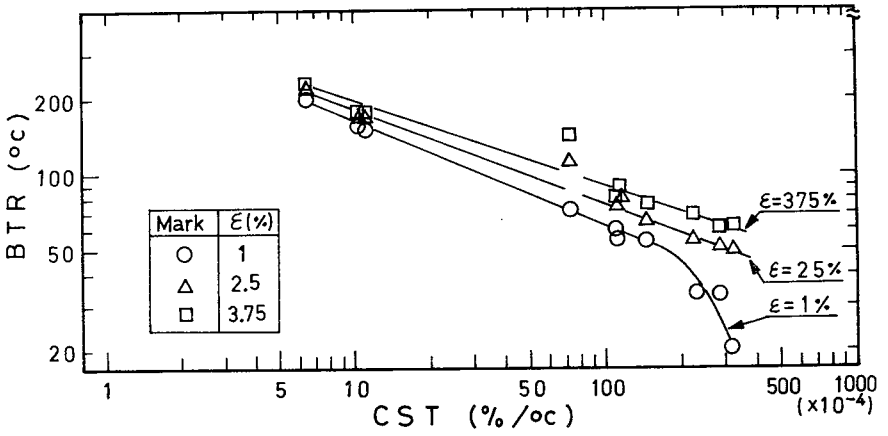


Fig.2.3 Relationship between CST(Critical strain rate for temperature drop) and BTR(Solidification brittleness temperature range) in commercial austenitic stainless steels.

のミクロ組織について検討した。

Photo. 2. 3 (a)～(f)は延性曲線の傾向に明白な差異が認められたSUS 310S-(A), SUS 316-(A)およびSUS 304-(C)の組織と割れ発生位置の関係を低倍率と高倍率で示したものである。Photo. 2.3(a)～(c)はSUS 310Sがγ単相組織であることを示し，凝固割れは，(a)から明らかなように主に柱状晶粒界に形成し，(b)の低温側では，セル内を貫通してその先端が移動粒界に連なっている。このように凝固割れでもその低温側における割れは移動粒界に形成していることが認められる。この低温側での割れは，後記の2.5.2および4.5.2で詳細に述べるが，融液の多い高温側で発生した割れが，デンドライト・セルの二次アーム間に閉じ込められた低融点の融液を連結するように移動粒界を伝播したものである。次に，これに対して，延性低下割れは，(c)に示すように明らかに移動粒界に発生している。移動粒界の組織を明らかにするため，SUS 310S 鋼板を溶接中に急冷し，延性低下割れが発生する温度領域の

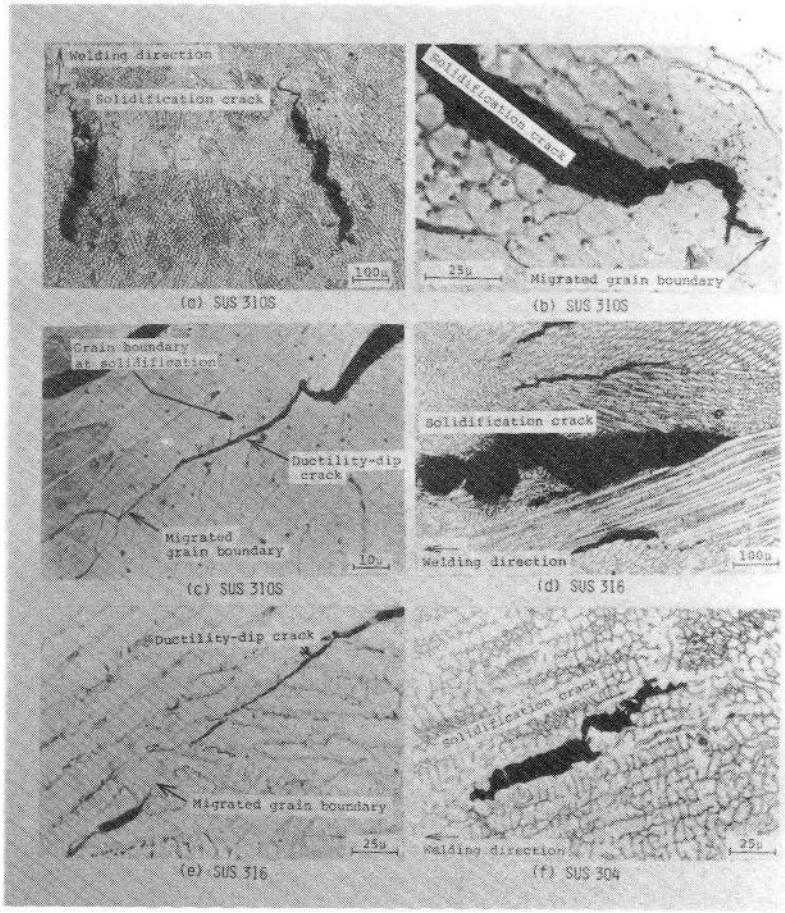


Photo.2.3 Light micrographs of hot cracks in SUS 310S, 316 and 304 weld metals;---(a) solidification cracks, (b) solidification crack at lower temperature of BTR and (c) ductility-dip cracks, in SUS 310S-(B); (d) solidification cracks and (e) ductility-dip cracks, in SUS 316-(A) and (f) solidification crack in SUS 304-(C).

ミクロ組織の抽出レプリカ膜を作製して透過電子顕微鏡（Transmission electron microscope, 以下，TEMと略す）で観察した。約 1,100 ℃から急冷した例を示したのが**Photo. 2.4** (a)であり，(b)および(c)は組織中の黒い小さな介在物（本論文ではγおよびδのような主な生成相以外の生成相（生成物）を

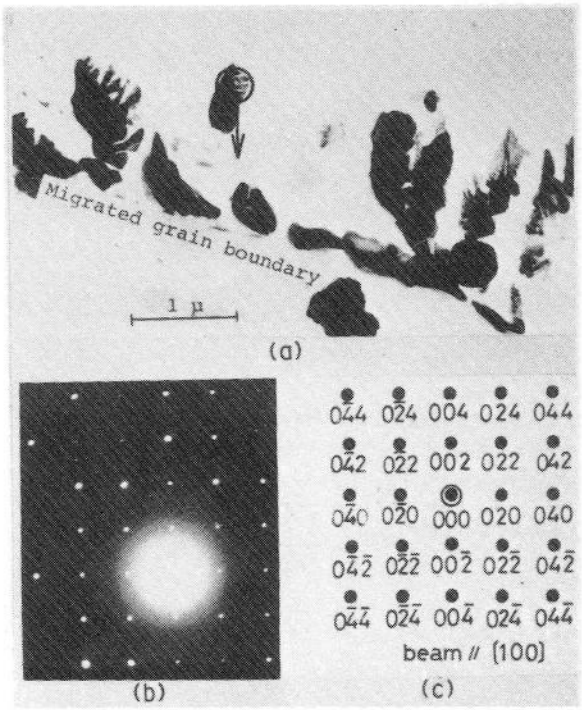


Photo.2.4 TEM microstructure of extraction replica of SUS 310S weld metal quenched from about 1100°C during cooling after weld-solidification, revealing precipitation of $M_{23}C_6$ carbides(identified in (b) and (c)) along migrated grain boundary;--- (a) TEM micrograph, (b) electron diffraction pattern from particles in (a), and (c) key-diagram of (b).

Basic open hearth steelmaking[59] に従って介在物（Inclusion）と呼ぶことにした）からの回折パターン（Diffraction pattern）とそのキー・ダイヤグラム（Key-diagram）である。これらによれば，移動粒界上の介在物のほぼすべてが$Cr_{23}C_6$の炭化物（a＝10.6 Å）であると同定された。なお，Cr中には少量のFeが固溶しうるので，以下では，$M_{23}C_6$炭化物と呼ぶ。以上のように，溶接凝固冷却中の各温度領域から急冷した数ケ所の抽出レプリカ膜および薄膜をTEMにより観察したところ，$M_{23}C_6$炭化物は約1,200℃以下の温度領域において移動粒界上に析出していることが判明した。このことから，約1,200～900℃内で発生する延性低下割れの界面は炭化物の析出した移動粒界に発生していることが考えられる。

次に，SUS 316-（A）の場合には約1％のごく少量のδを含むγ組織であり，Photo. 2.3(d)によれば，凝固割れは圧倒的に柱状晶粒界に発生し，低温側では移動粒界に進展している。また，Photo. 2.3(e)に示すように，延性低下割れは移動粒界に発生していることが認められた。なお，これらはSUS 310Sの場合とほぼ同様であると考えられた。

SUS 304-（C）の場合，Photo. 2.3(f)によれば，約5％のδを含むγ組織を示し，凝固割れは，高温側では主に白色に見えるγ中，すなわち，δの柱状晶粒界に発生し，低温側ではδとγの境界に伝播したようすが認められる。また，SUS 321，347および316-（B）の場合にも，SUS 304と同様の組織および割れの発生が認められた。（このようなSUS 304の凝固組織および割れ発生位置に関しては3.3，5.2および5.3において詳細な検討を行う。）

以上のようなミクロ組織を用いて，点算法（×1,000，視野数50）でγ中の残留δ量を求め，これとBTR（$\varepsilon \fallingdotseq 2.5$％）との関係を **Fig. 2.4** に示す。BTR（ΔT_B）はδ量が0から約1％に増加すると急激に減少し，さらに，その後，δ量が増加するとしだいに減少することがわかる。このことから，Trans-Varestraint割れ試験により得られた高温延性曲線の示す結果は，室温における残留δ量が多くなるにつれて割れが発生しにくくなるという従来から報告

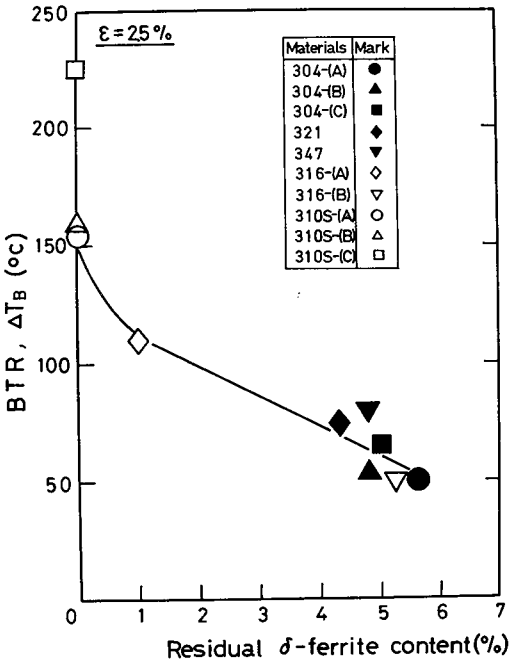


Fig.2.4 Relationship between residual δ-ferrite content and BTR at ε=2.5% in commercial austenitic stainless steel weld metals.

されている結果とほぼよく一致することがわかった。

2.3.2 Trans-Varestraint 割れ試験結果と他の割れ試験結果との比較

前項では，数種の市販オーステナイト系ステンレス鋼に対して Trans-Varestraint 割れ試験を行い，高温延性曲線を求めて割れ感受性を定量的に評価した。そこで，本項では，延性曲線による評価の妥当性を吟味するため，その他の割れ試験結果および実際の溶接金属部の割れ感受性と比較検討を行った。

Table 2.3は改良 Houldcroft 型割れ試験，2条件の抵抗スポット溶接による割れ試験および GTA スポット溶接による割れ試験の結果をまとめて示

Table 2.3 Summary of results of crack susceptibility of modified Houldcroft-type test, resistance spot weld and GTA spot weld in austenitic stainless steels.

Materials (SUS, AISI)	Modified Houldcroft-type test	Resistance spot weld				GTA spot weld
		700kg, 12kA, 15c/s		1400kg, 17kA, 20c/s		
	Cracking ratio, C_R (%)	Total crack length, L_T(mm)	Nember of cracks (count/cross section)	Total crack length L_T(mm)	Number of cracks (count/cross section)	Total crack length L_T(mm)
304-(A)	0	0 0	0	0	0	0
304-(B)	0	0	0	0	0	0
304-(C)	0	0	0	0	0	0
321	0	0	0	0	0	0
347	3	0.0 1	1	0.2 6	2	0
316-(A)	5 2	2.9	5	0.3 2	3	0
310S-(A)	7 2	5.6	1 0	3.2	1 4	4.3
310S-(B)	7 2	5.4	2 0	5.0	1 6	4.6
310S-(C)	7 3	7.7	1 8	6.2	1 4	5.2

したものである。改良Houldcroft 型割れ試験によれば，割れ率C_RはSUS 304および321では0で，SUS 347，316-(A)および310S の順にしだいに増加した。抵抗スポット溶接による割れ試験においても同様に，SUS 304および321では割れが発生せず，SUS 347，316-(A)および310Sの順に発生した割れの長さ L_T が増加した。また，GTA スポット溶接による割れ試験結果によれば，3種類のSUS 310S にだけ割れが発生した。以上のいずれ

の結果からも，完全γ組織のSUS 310S は割れ感受性がきわめて高く，δを含有するSUS 304 は割れ感受性がきわめて低いことが明白となった。

さて，改良Houldcroft 型割れ試験および抵抗スポット溶接による割れ試験により発生した割れが凝固割れであること（2.6 で検討する）が明らかとなったので，両試験結果をTrans－Varestraint 割れ試験により求めたBTRと比較した。その結果を**Fig. 2. 5** に示す。横軸はBTR（ΔT_B）（$\varepsilon \doteqdot 2.5\%$）であり，縦軸は上部が$C_R$（割れ率）（％），下部が$L_T$（全割れ長さ）（mm）を表わす。改良Houldcroft 型割れ試験および抵抗スポット溶接割れ試験における割れはBTRが約80℃以上で発生している。そして，C_RおよびL_T は

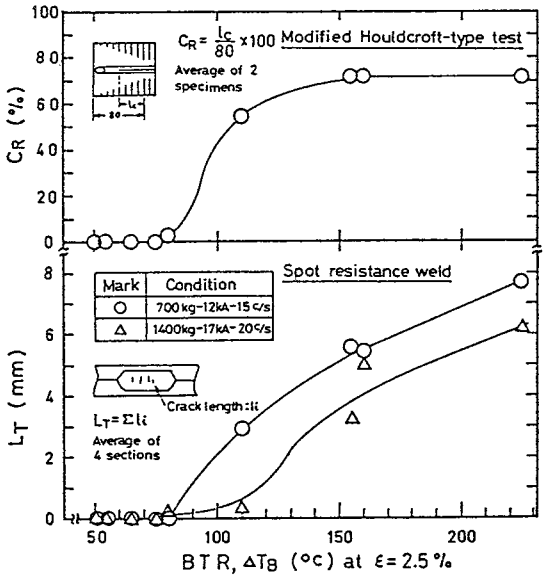


Fig.2.5 Relation between BTR(at ε=2.5%) and cracking susceptibility(total crack length, L_T, in resistance spot weld and cracking ratio, C_R, in modified Houldcroft-type test) for commercial austenitic stainless steels.

BTR の増加に比例して増加している。また，このような割れが発生する場合はCST値および ${}_B\varepsilon_{min}$ 値がそれぞれ約 11×10^{-3}（%／°c）以下および0.5%以下の場合に相当している。したがって，SUS 310S の割れ感受性の高い理由は，その延性曲線のBTRが広い（ ${}_B\varepsilon_{min}$ 値およびCST値が小さい）ためであり，このことに対する改善が必要であることがわかる。以上の結果から，Trans-Varestraint 割れ試験法は，広範囲な実際の割れ感受性を十分満足にしかも合理的に評価できる試験法であると判断される。

2.4　凝固割れ破面の特徴

2.4.1　SUS 310S の高温割れ破面

Trans-Varestraint 割れ試験法では，試験板にひずみを急速に付加するため，割れを瞬間的に発生・伝播させることができ，割れ破面上での特徴を割れ開口時の各温度に対応させることができるものと考えられる。Photo. 2.5

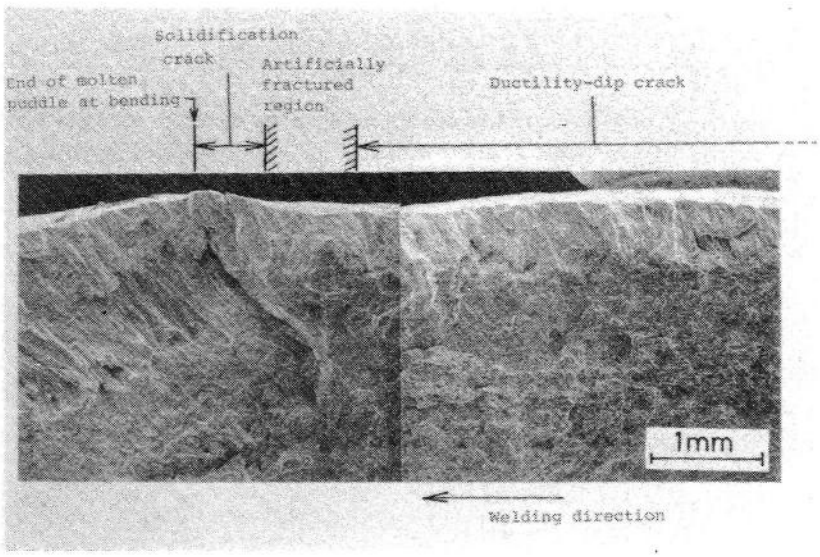


Photo.2.5　General appearance of hot crack surface in SUS 310S-(B) weld metal subjected to Trans-Varestraint test at ε=3.75%.

は，この割れ試験法の $\varepsilon \fallingdotseq 3.75\,\%$ によって発生させた高温割れ破面を低倍率で観察したもので，その模式図を **Fig.2.6** に示す。凝固割れは，ひずみを付

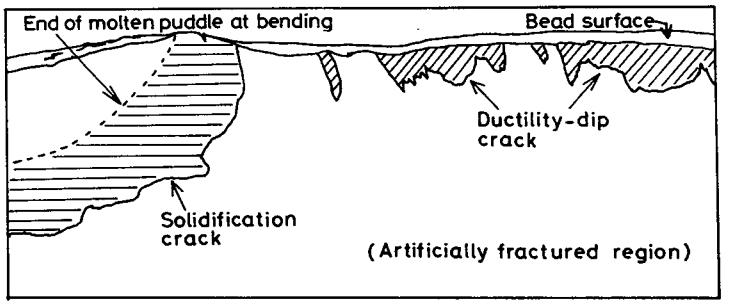


Fig.2.6 Sketch of Photo.2.5 showing location of solidification crack and ductility-dip cracks on fracture surface.

加した時の溶融池の後端の固液界面からBTRの下限温度の等温度線に達する所まで開口している。また，延性低下割れはDTR（ΔT_D）内で数個発生することが多く，各延性低下割れの間は，強制破断により発生したディンプル破面である。なお，このようなディンプル破面は強制破断によって発生した粒内延性破壊の特徴を示し，[60] 凝固割れおよび延性低下割れの破面とは明確に異なるものとして識別できる。

次に，SUS 310S の凝固割れ破面全体について **Photo. 2. 6** (a) に示すが，ひずみ付加時の固液界面近傍の高温側（左側）から低温側（右側）に向かって破面形態はデンドライト的な特徴（Dendritic feature）から平坦な特徴（Flat feature）にしだいに変化するようすが見られる。それで，その特徴をもつ破面形態を高温側から低温側にかけて，Type D（Dendrite），Type D-F（Dendrite と Flat の中間）および Type F（Flat）に分類した。それぞれの典型例を Photo. 2. 6 (b)～(e) に示す。Photo. 2. 6 (b)および(c)は，それぞれ Type D の高温側で液相線温度近傍および通常の Type D の典型例を示す。

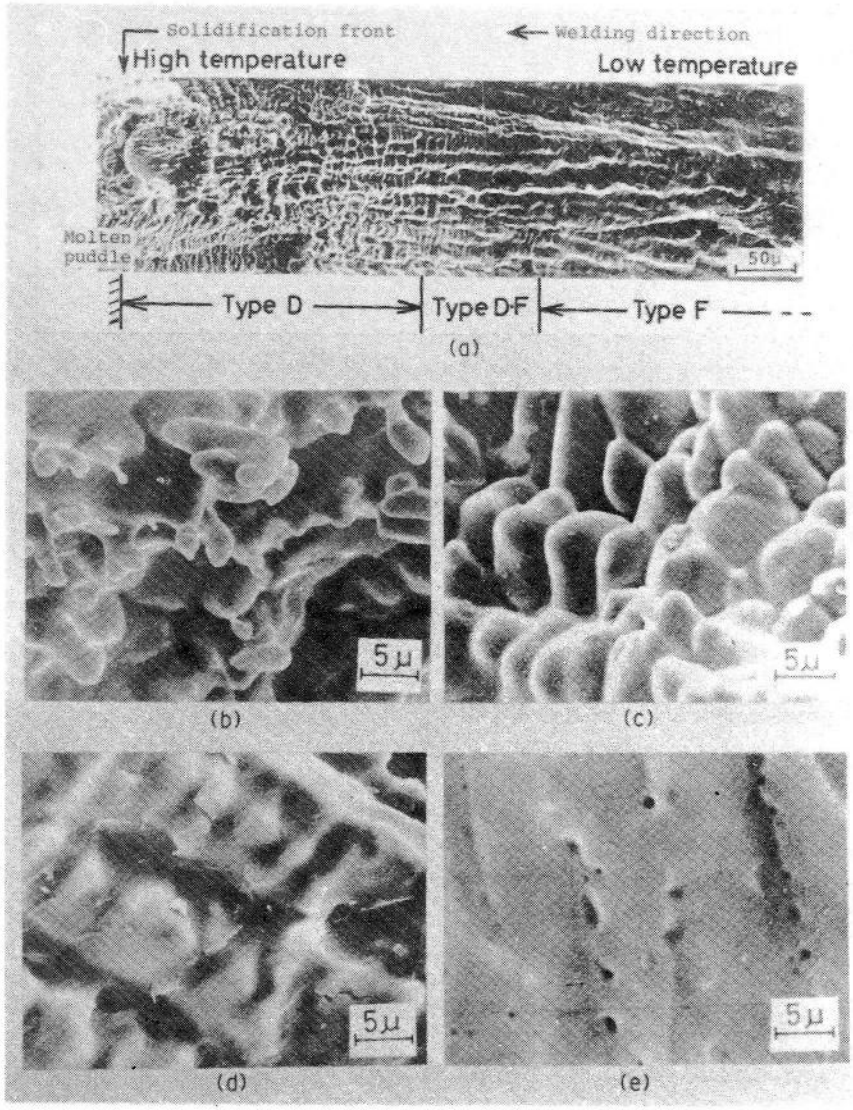


Photo.2.6 SEM micrographs of solidification crack surface in SUS 310S-(B) weld metal;--- (a) general appearance of crack surface showing change in surface morphology from dendritic feature to flat feature depending on temperature drop; and (b) Type D (Type D_T), (c) Type D, (d) Type D-F and (e) Type F in high magnification, showing typical features of crack surfaces.

(b)では，セルラー・デンドライトの２次アームの先端が溶滴あるいは涙滴状に引き伸ばされた形跡が明りょうに見える。したがって，一般に，Type D では粒界面上に残留融液が比較的多量に存在し，全面をおおっていたものと推定される。Photo. 2.6 (d)は，Type D-Fの例で，Type D-F では１次のデンドライトの境界は認められるが，デンドライトの２次アームの境界は浅く，低温側になるに従ってしだいに不明りょうになってくる。したがって，ここではデンドライトの２次アームが接触し十分に成長したため残留融液も少なく，接触面が平坦になったことが考えられる。Photo. 2.6 (e)はType Fの例で デンドライトの２次アームの突起はすでに認められなくて１次のデンドライトの境界には浅く，凹んだ部分が点在している。そして，全体的にはフラットな形態となっている。このType F領域において，微視的にくぼんだ部分は低融点介在物を生成する残留融液が島状またはフィルム状に取り残されたところに相当し，一見フラットな所は介在物または残留融液以外の所で移動した粒界面に相当するものと考えられる。これらの詳細は 4.5.2 で検討する。

次に，延性低下割れ破面を **Photo. 2. 7** (a)～(c)に示す。(a)の低倍率によれば，上記の凝固割れのType F領域と類似した形態に見える。しかし，(b)および(c)のような高倍率に拡大すると，Type Fに比べて凹凸が多数存在し，全体的にざらざらした（Rough）破面形態に見える。それで，この破面をType Rと呼び，Type Fと区別した。低倍率でフラットな形態に見えるのは，延性低下割れが移動粒界に発生したためであると考えられる。**Fig. 2. 7** は延性低下割れ破面上の凹部においてCrとCのXMA分析を行った結果で，CrとCは明らかに多く検出された。このことは，すでにTEMの観察により明らかにしたように，延性低下割れが$M_{23}C_6$炭化物の形成している移動粒界に発生したことを意味している。

2.4.2 SUS 304，321 および 347 の凝固割れ破面

Photo. 2. 8 (a)，**2. 9** および **2. 10** はそれぞれSUS 304-（A），321 お

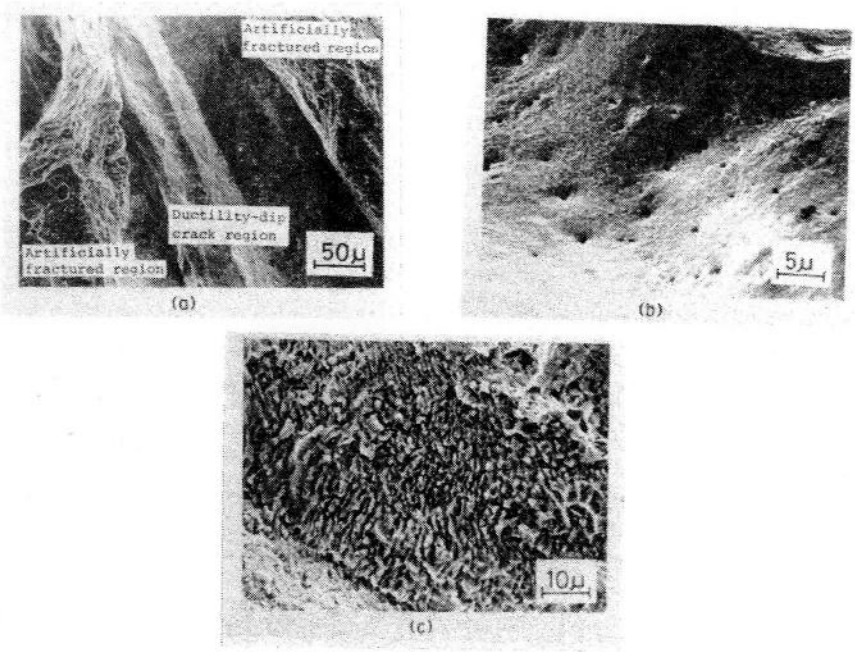


Photo.2.7 SEM micrographs showing features of ductility-dip crack surface in SUS 310S weld metal;--- (a) ductility-dip crack surface in low magnification; (b) and (c) typical examples in high magnification.

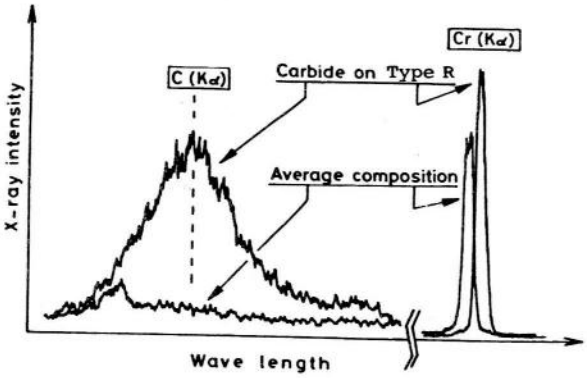


Fig.2.7 Results of XMA point analyses of Cr and C on ductility-dip crack surface, implying existence of carbides.

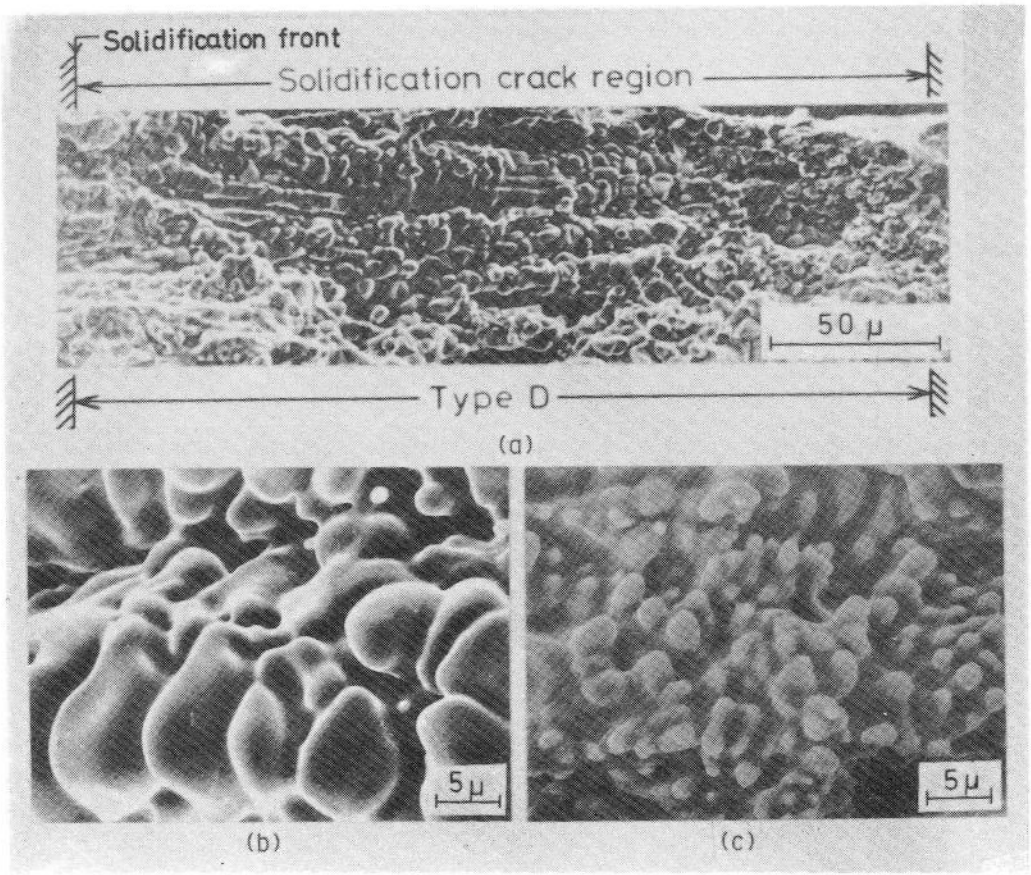


Photo.2.8 SEM micrographs showing features of solidification crack surface in SUS 304-(A) weld metal;-- (a) appearance of solidification crack surface in low magnification; (b) Type D_1(part of upper temp.) and (c) Type D_2(part of lower temp.).

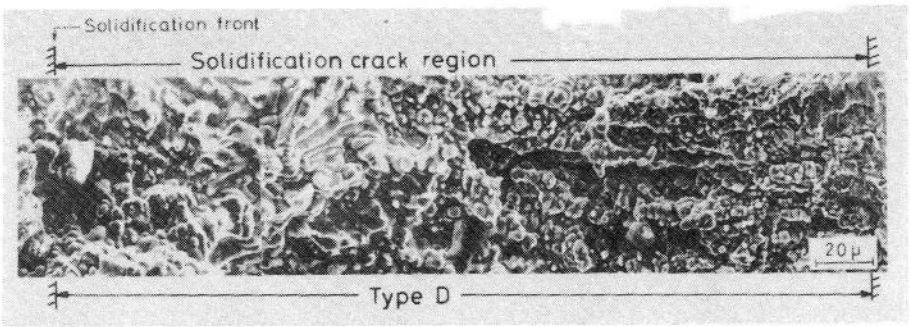


Photo.2.9 SEM micrograph of solidification crack surface in SUS 321 weld metal.

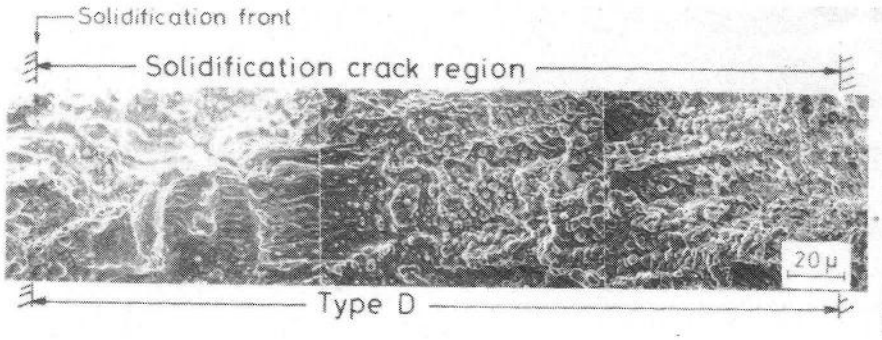


Photo.2.10 SEM micrograph of solidification crack surface in SUS 347 weld metal.

よび347の凝固割れ破面をSEMにより低倍率で観察したものである。これらはすべて高温側から低温側まで全体的にデンドライトのよく発達したType Dの破面形態のみを示している。これらの高温域と低温域をそれぞれ拡大して観察すると，その一例としてSUS 304－(A)の場合をPhoto. 2.8(b)および(c)に示すように，デンドライトの突起の大きさが異なることが認められる。すなわち，高温側(b)では直径約7μの比較的粗大なデンドライトの2次アームが見られ，低温側(c)では直径約2μのやや微細なデンドライトの2次アームが見られる。このため，これらを分けてそれぞれType D_1 およびType D_2 とした。いずれにしても，SUS 310Sで見られたType D－FおよびType Fの形態は全く認められず，Type Dの破面形態だけが見られた。

2.4.3 SUS 316 の凝固割れ破面

Photo. 2.11 および 2.12 はそれぞれ約1％δのSUS 316－(A)および約5％δのSUS 316－(B)の凝固割れ破面を示したものである。SUS316－(A)の場合，Photo. 2.11(a)でわかるように，SUS 310Sと同様に3種類の破面形態の特徴を示す。すなわち，高温側ではデンドライトの2次アームのよく発達したType D，次にType D－Fおよび最後の低温側では平坦なType

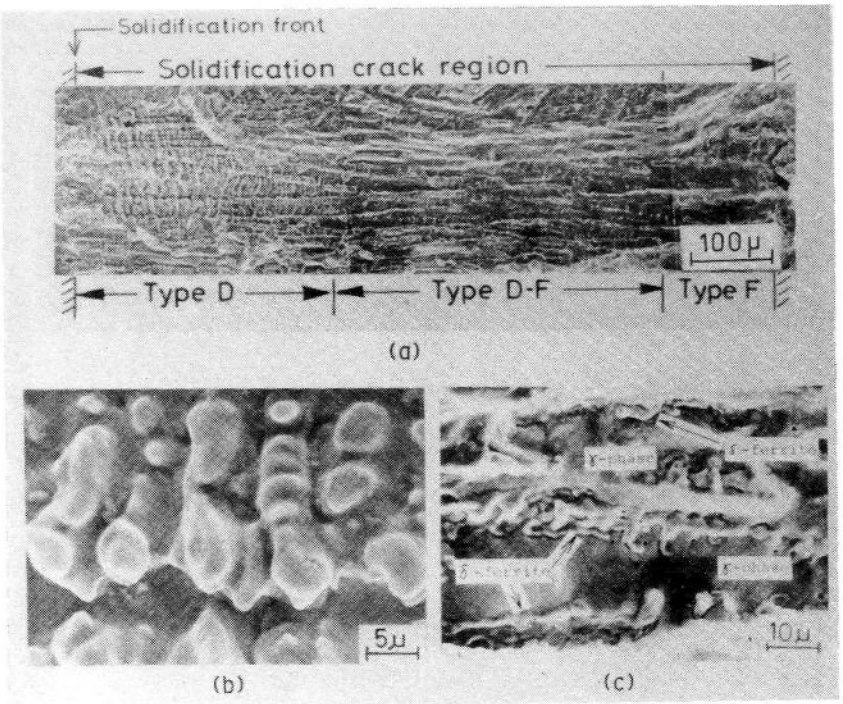


Photo.2.11 SEM micrographs of solidification crack surface in SUS 316-(A) weld metal;---(a) general appearance of crack surface showing dendritic mode or smooth morphology depending on temperature; (b) typical Type D and (c) Type D-F showing feature slightly different from that of SUS 310S in residual δ-ferrite.

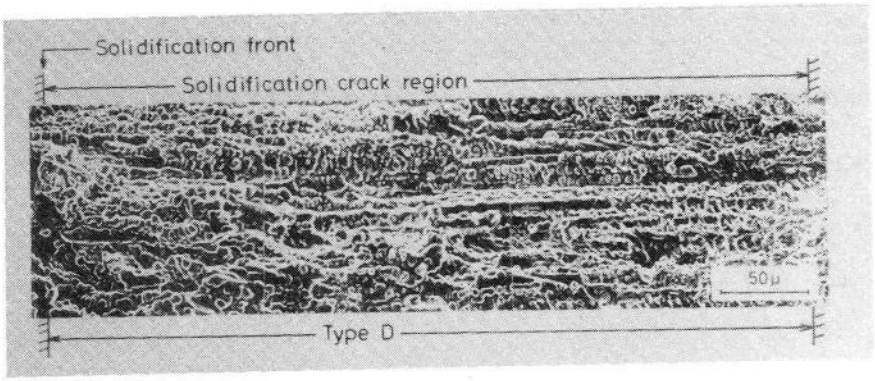


Photo.2.12 SEM micrograph of solidification crack surface in SUS 316-(B) weld metal, showing dendritic feature.

Fである。Type DおよびType D－Fの典型例であるPhoto. 2.11 (b)および(c)によれば，Type DはSUS 310Sのものとほぼ同様であるが，Type D－FおよびType Fは詳細に観察すればSUS 310Sのものと少し様相が異なり，1次のデンドライト・セルの境界に細かいデンドライト状の相が存在しているのが観察される。この相は，EDX分析およびミクロ組織の観察によりδであると考えられた。

次に，SUS 316－(B)の場合，Photo. 2.12からわかるように，SUS 304などと同様にType Dの破面形態だけが見られ，Type D－FおよびType Fの形態は全く見られない。

以上の結果から，オーステナイト系ステンレス鋼の凝固割れ破面はSUS 304，316，310Sなどという鋼種には依存していないことがわかった。したがって，第3章および4章において一部検討するが，いずれもまさに凝固過程を反映した形態となっていると考えられる。

2.5　SUS 310S の凝固割れの発生・伝播特性に及ぼすひずみ速度の影響

2.5.1　Vastra－Varestraint 割れ試験法による高温割れとその発生条件に関する検討

2.3.1におけるTrans－Varestraint割れ試験の結果によれば，SUS 310S溶接金属では凝固割れと延性低下割れのどちらも発生しやすい傾向が認められた。そこで，本項では，SUS 310S－(B)に対してVastra－Varestraint割れ試験法を適用し，ひずみ速度が変化する場合における凝固割れおよび延性低下割れの発生傾向の変化について検討した。

Fig. 2. 8は，Trans－Varestraint割れ試験法で求めたSUS 310S 溶接金属の延性曲線(破線)に対して，Vastra－Varestraint割れ試験法で設定した各ひずみ速度($\varepsilon \fallingdotseq 2.5$%まで)の一部を液相線温度($T_L$)から低温側

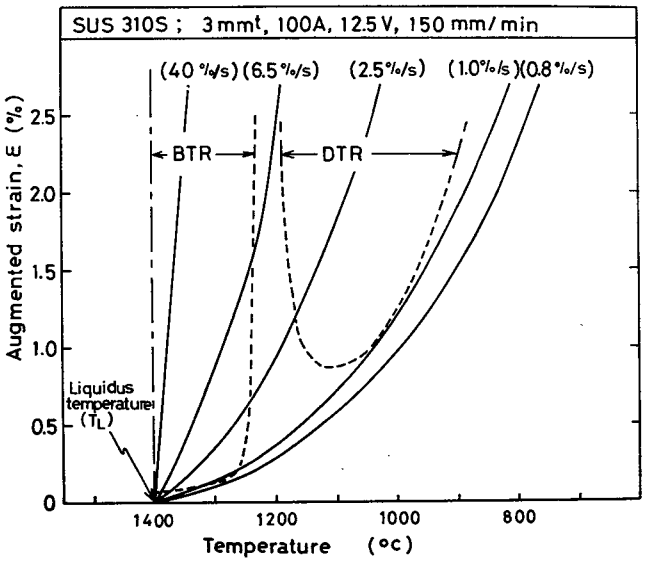


Fig.2.8 Relation of several typical curves of strain rates applied on specimen surface during Vastra-Varestraint test to ductility curve for SUS 310S obtained by Trans-Varestraint test.

にかけて図示したものである。なお，これらのひずみ速度の曲線は，時間に対して実測したひずみ速度を溶接ビード中央部の温度分布の計測結果から温度の関数に変換したものである。まず，Vastra-Varestraint 割れ試験により $\varepsilon \fallingdotseq 3$ %まで付加したときに発生した高温割れの一例を **Photo. 2. 13** に示す。(a)，(b)および(c)はそれぞれひずみ速度が 1. 3， 12. 5 および 60 %／sec の場合のものである。ひずみ速度 12. 5 %／sec の(b)によれば，大きな凝固割れがひずみ付加開始時の溶融池の後端を示すリップル線から溶接の進行方向側とその反対方向側にまたがって発生している。以下，このリップル線の後方と前方の割れをそれぞれ後方割れ（Back crack）と前方割れ（Front crack）と呼ぶ。ひずみ速度の遅い場合の(a)では前方割れが長くなり，逆に，ひずみ速度の速い場合の(c)では後方割れがやや長くなる。このようなひずみ速度の変化に伴う割

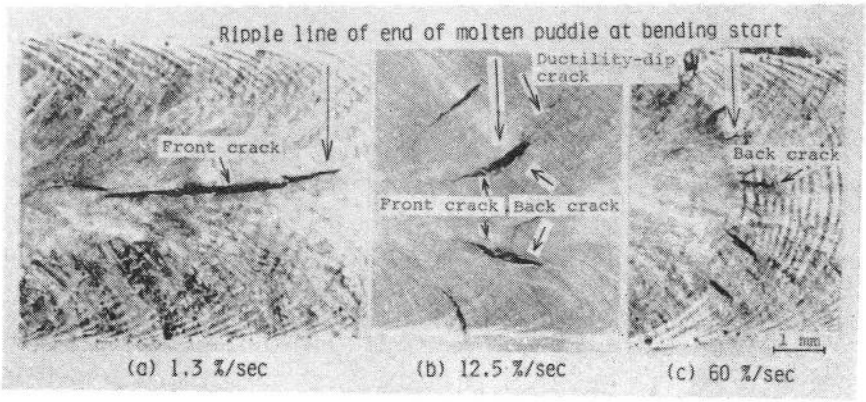


Photo.2.13 Surface appearance of SUS 310S-(B) weld bead showing typical hot cracks produced by Vastra-Varestraint test:---(a) $\dot{\varepsilon}$=1.3%/sec, (b) $\dot{\varepsilon}$=12.5%/sec and (c) $\dot{\varepsilon}$=60%/sec.

れ長さの変化は，溶融池の進行に伴うBTRの移動によって十分に説明ができる。凝固割れに関するこの現象は，すでに報告されたAl合金の場合[61]とほぼ同様の傾向を示す。しかし，SUS310Sでは，Photo. 2.13(b)から明らかなように別の延性低下割れが後方割れの低温側先端またはそれから少し低温側に離れた個所に発生することがある。**Photo. 2. 14** (a)および(b)はこのような場合の割れをビード表面からSEMにより低倍率と高倍率で観察した例である。(b)によれば，延性低下割れの破面は，すでに述べたようにざらざらしたType Rの特徴を示していた。このように，凝固割れと延性低下割れの区別は，それらの破面をSEMで観察することにより可能であった。

したがって，両者の割れ発生の有無については，ひずみ速度（$\dot{\varepsilon}$）と付加ひずみ量（ε）を種々変化させた試験片を用い，SEMにより調査した。その結果を**Fig. 2. 9** に示す。図中の記号●，□および▣は，それぞれ凝固割れのみ，延性低下割れのみおよびその両者の割れの発生を表わし，記号の○は割れの発生しなかった場合を表わす。割れ発生の有無による結果から，凝固割れお

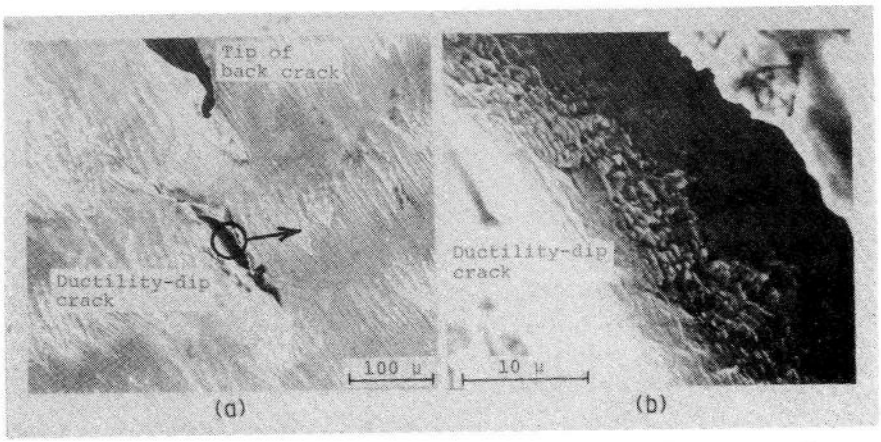


Photo.2.14 SEM micrographs showing occurrence of ductility-dip crack characteristic of Type R surface apart from tip of back crack at $\dot{\varepsilon}$=2.5%/sec and ε = 3%;---(a) bead surface and (b) high magnification of (a).

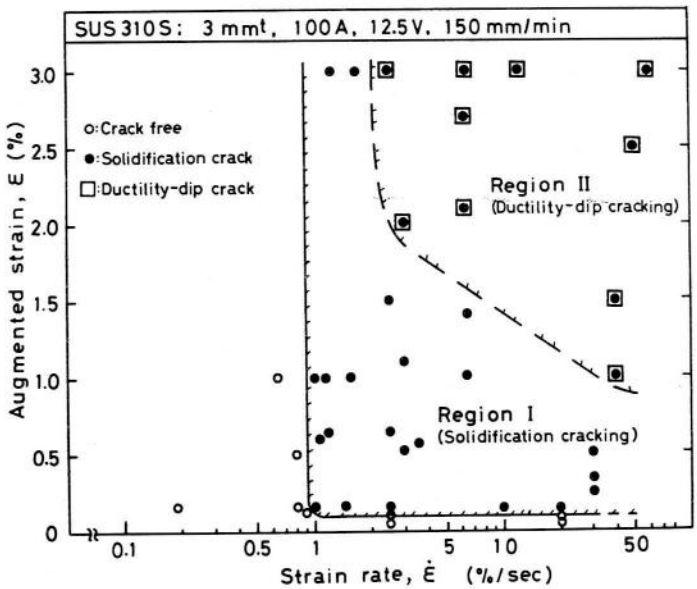


Fig.2.9 Effects of augmented-strain(ε) and strain rate($\dot{\varepsilon}$) on occurrence of solidification cracks and/or ductility-dip cracks in SUS 310S weld metal.

よび延性低下割れの発生する条件範囲をそれぞれRegion ⅠおよびRegion Ⅱとしている。この結果によれば，Region Ⅰの凝固割れは，ひずみ速度が約0.9％／sec 以上でしかもひずみ量が約0.08％ 以上の範囲で起こる。すなわち，ひずみ速度が約1％／sec 以上の場合には，ほぼ一定値のひずみ量以上で発生し，この限界ひずみ量（$_B\varepsilon_{min}$）はひずみ速度に依存しない。また，約0.9％/secの限界ひずみ速度より遅い速度では，大きなひずみ量が付加されても凝固割れは発生しない。一方，RegionⅡ の延性低下割れについては，ひずみ速度が速い場合には，最低ひずみ量（$_D\varepsilon_{min}$）はTable 2.2に示すように約0.8％であるが，ひずみ速度が遅くなるにつれて $_D\varepsilon_{min}$ はしだいに大きくなり，延性低下割れが発生しにくくなることがわかる。

以上の結果から，実際の溶接施工において特に問題となる高温割れは，本来，凝固割れであろうと推定される。

2.5.2　凝固割れの発生・伝播破面に及ぼすひずみ速度の影響

前項では，SUS 310S 溶接金属部で実際上問題となる割れは凝固割れであろうと推定した。そこで，本項では，実際の割れ破面を解析する場合の基礎知識を得るため，各Vastra-Varestraint 割れ試験片に発生している凝固割れの破面をSEMにより観察し，その破面に及ぼすひずみ速度の影響について検討した。

Fig. 2.8とFig. 2.9を組み合わせると割れ発生の限界のひずみ量を表わす延性曲線が求まる。また一方，Trans-Varestraint割れ試験により求めた延性曲線と，それに凝固割れの破面形態Type D，D-FおよびFを組み合わせると各温度での割れとその破面形態の関係を求めることができる。これらを組み合わせて，割れの発生および伝播の延性曲線と割れ破面形態の関係ならびにそれらに対するひずみ速度の曲線をまとめて図示すると**Fig. 2.10**となる。図中，Vastra-Varestraint 割れ試験により求めた曲線は割れの発生特性の延性曲線を表わすと考えられ実線で示し，従来のTrans-Varestraint割れ

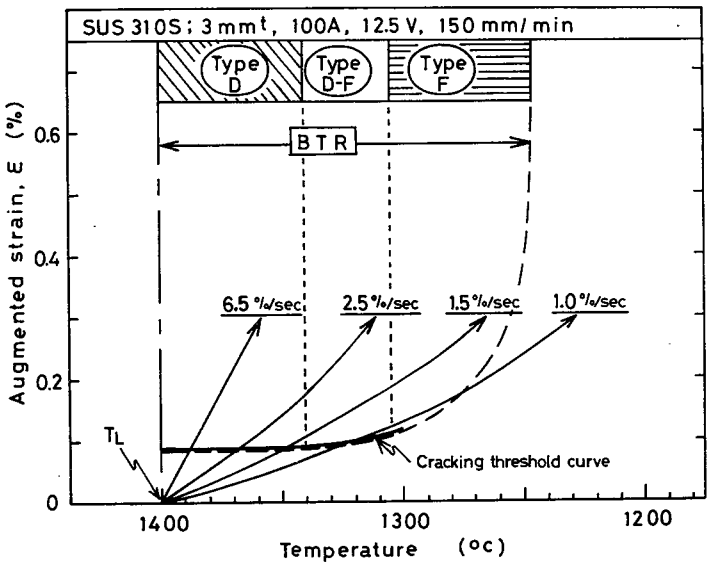


Fig.2.10 Synthetic relation among ductility curves of cracking threshold and propagation, surface morphology of solidification crack and strain rates, and intersection of typical strain rate curves to ductility curve, available for estimation of cracking temperature and crack surface morphology.

試験により得られた曲線は割れの伝播特性の延性曲線を意味すると考えられ破線で示している。しかるに，両者の曲線はほぼ同様であり，一つの曲線にまとめることができる。すなわち，SUS 310 Sの場合，Vastra-Varestraint割れ試験の結果とTrans-Varestraint割れ試験の結果はよく一致することがわかった。このことは，今後，測定の簡単な急速なひずみ速度のTrans-Varestraint割れ試験のみで凝固割れ感受性の比較ができることを意味している。さて，Fig. 2.10 から凝固割れの発生する温度およびその時の割れ破面形態ならびに前方割れおよび後方割れの伝播の破面形態を推定してみた。まず，後方割れ発生の破面形態について検討すると，たとえば，$\dot{\varepsilon} = 2.5$ %/sec の場合，ひずみ速度曲線と割れ発生の延性曲線が交差する温度は，図からみて

約1,370℃となる。すなわち，約1,370℃で割れが発生し，その破面形態はType Dとなることが推定される。同様に，ひずみ速度が6.5，1.5および1.0％／secの場合，曲線の交差温度は約1,385，1,350および1,320℃となり，これらの交差温度から割れ発生部での破面形態を判断すると，割れ破面はそれぞれType D，低温側のType Dおよび典型的なType D-Fの形態を示すことが推定される。**Photo. 2.15**は上記の各ひずみ速度における割れ発生部の破面をSEMで観察したものである。この写真によれば，各ひずみ速度での割れ破面形態は，Fig. 2.10の曲線から上述のように予想した結果ときわめてよく一致している。このことから，SUS 310Sにおける凝固割れの発生部での破面形態はひずみ速度の遅速によってType DまたはType D-Fとな

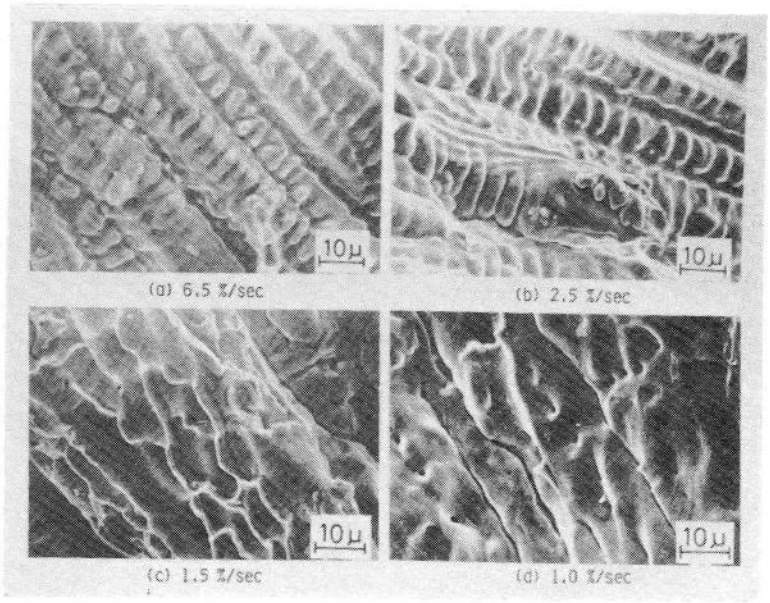


Photo.2.15 SEM micrographs showing effect of strain rate($\dot{\varepsilon}$) on crack surface morphology at solidification cracking occurrence;---(a) $\dot{\varepsilon}$=6.5%/sec, (b) $\dot{\varepsilon}$=2.5%/sec, (c) $\dot{\varepsilon}$=1.5%/sec and (d) $\dot{\varepsilon}$=1.0%/sec.

り，割れは約1,400～1,300℃の温度範囲内で発生することが推察される。

次に，後方割れの破面形態の変化について検討した。**Photo. 2. 16** (a)および(b)は，ひずみ量が約0.6％の場合でひずみ速度が約1.0および2.5％／sec のときの後方割れ破面の例である。後方割れの破面形態は，(a)の $\dot{\varepsilon} \doteqdot 1.0$％／sec の場合Type D－FおよびFであり，また，(b)の $\dot{\varepsilon} \doteqdot 2.5$％／sec の場合，高温側から低温側（写真の右方向側）に向かってType D，D－FおよびFとなっていることが観察された。このような観察によれば，平坦なType F形態の領域は，後方割れの低温側で見られ，Photo. 2. 16 (a)および(b)の比較から明らかなようにひずみ速度が遅くなるにつれて狭くなっていくことが認められた。以上の結果から，後方割れの破面にはFig. 2. 10中のひずみ速度曲線と割れ発生

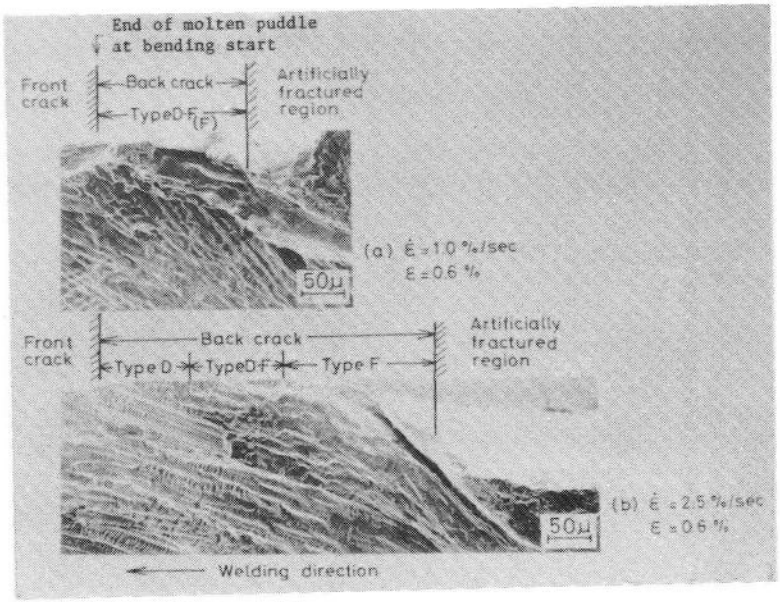


Photo.2.16 SEM micrographs showing effect of strain rate($\dot{\varepsilon}$) on appearance of back crack surface at ε=0.6%;---(a) $\dot{\varepsilon}$=1.0%/sec and (b) $\dot{\varepsilon}$=2.5%/sec.

の延性曲線との交差温度以下でのBTR（割れ伝播の延性曲線により決まる）内で発生する破面が見られることがわかった。また，Type F領域がひずみ速度が減少するにつれて狭くなることは，Fig. 2.10 中の割れの伝播特性を示す延性がその領域において温度の降下とともに大きくなっていることから理解された。

次に，前方割れの破面形態について観察し検討したところ，その破面形態は，ひずみ量の大小による影響を受けず，ひずみ速度の影響により，その減少につれてType DからType D-F に変化することがわかった。このことをふたたびFig. 2.10を用いて推測すると，前方割れの破面にはひずみ速度曲線と割れ発生の延性曲線の交差する温度に対応する破面形態が現われていると解釈できた。

以上のように，凝固割れの破面形態は，ひずみ速度が変化した場合でも，Fig. 2.10 により説明できることがわかった。

2.6 各種割れ試験法によるSUS 310S 溶接金属の割れのフラクトグラフィ的検討

本節では，各種割れ試験法や実用の溶接法において，SUS 310S 溶接金属部に発生した高温割れの破面観察を行い，前節で得られた結果について検討を行った。

フィスコ割れ試験（JIS； C形ジグ拘束突合せ溶接割れ試験[55]）では，溶着金属の始端部および終端のクレータ部に縦割れが発生した。これを図解すると**Fig. 2. 11** となる。**Photo. 2. 17**(a)は始端部の割れ発生部の破面を示す。始端部の割れはこのように大部分がType Dの破面形態を示し，その溶接方向の下部周辺部がType D-F であった。また，Photo. 2. 17(b)および(c)はクレータ割れの典型的な破面Type Dおよび割れ伝播停止部の破面Type D-Fを示す。そして，これらの割れ破面にはType Fおよび特にType Rの形態は認められなかった。したがって，これらの割れは凝固割れで，しかも比較的高

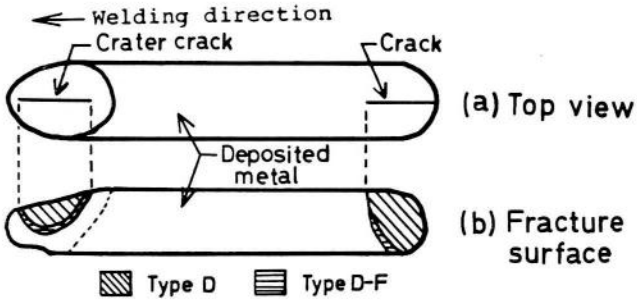


Fig.2.11 Schematic illustration of crack surfaces in deposited metal in FISCO cracking test showing features of solidification crack surface morphology.

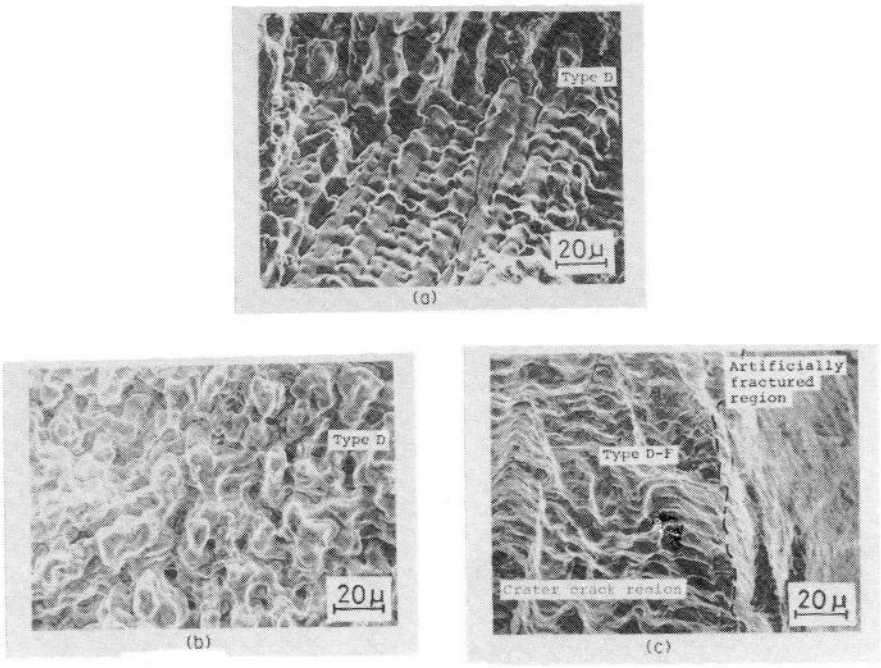


Photo.2.17 SEM micrographs of crack surfaces in center of bead starting part(a) and in center part and at back tip of crater crack, (b) and (c), respectively, in SUS 310S deposited metal(FISCO test), showing features of Type D and Type D-F of solidification crack surface.

温域の割れであると考えられる。

次に，Houldcroft 型割れ試験法による割れは，溶接ビードの中央線近傍に発生する縦割れである。**Photo. 2. 18** (a)および(b)は改良 Houldcroft 型割れ試験板で発生した典型的な割れ破面および伝播停止部の例を示したものである。割れ破面はほぼ全面 Type D の特徴を示し，Type F および Type R の破面形態は認められなかった。また，スリットを入れていない $100^{l} \times 40^{w} \times 3^{t}$mmの試験板での割れも，その破面は割れ停止部の一部に Type D-F が認められたがほぼ全面 Type D であった。この試験法における割れは，母材と溶接金属の回転変形により発生すると考えられており，割れの発生・伝播の状況について実際の溶接中に写真撮影[62]を行い観察した結果，Photo. 2. 18 (c)

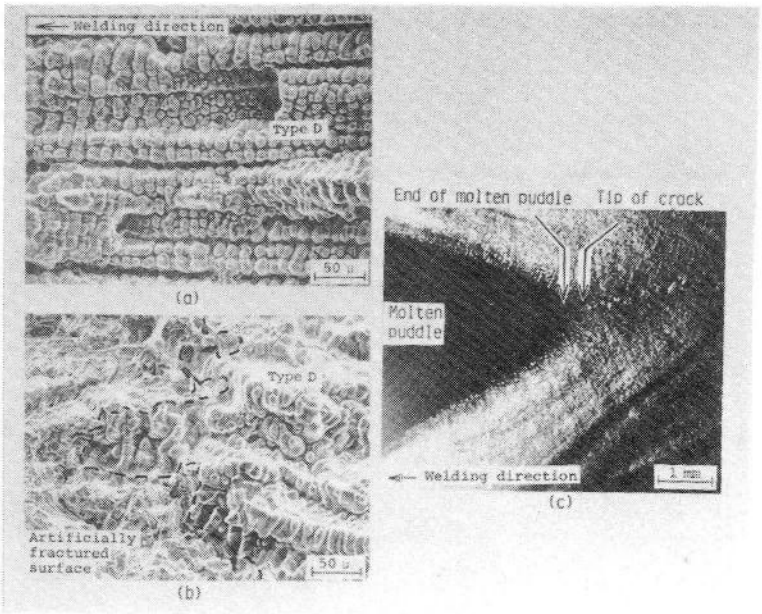


Photo.2.18 SEM micrographs of typical crack surfaces formed during propagation of crack (a) and at arrested part of crack (b), and direct observation of weld puddle(solid-liquid interface) and cracking during GTA welding (c) (modified Houldcroft-type test), revealing that cracking occurs at higher temperature of BTR in SUS 310S weld metal.

に示すように，割れは溶融池のすぐ後方の高温域を溶融池の進行に追従して進展していくことが確認された。このため，割れ破面はほぼ常にType Dとなったものと考えられる。

次に，**Photo. 2. 19** はSUS 310Sの圧延板（12mm^t）上でのGTAによる高速ビード溶接（溶接電流 350A，アーク電圧 20V，溶接速度1,000mm／min）を行ったときの溶接ビードとその中央部の割れ外観を示したものである。溶接ビード（幅約7mm，溶込み深さ約1mm）のほぼ中央に自己拘束割れの縦割れが見られた。この割れ破面の観察結果を模式的に**Fig. 2. 12**に示す。割れは表面から約0.5～0.7mmまでの深さの領域に発生し，上部約0.4mmまではType DとType D-Fが混在しており，その下部にType D-Fおよび最下部にわずかにType Fが見られた。この破面からみると，割れは断続的にビード表面近傍で発生し，そこからビード内で深さ方向に進展し，このようない発生・伝播の繰り返しによりビードの縦割れが，その長さ方向に伸びていったものと考えられる。

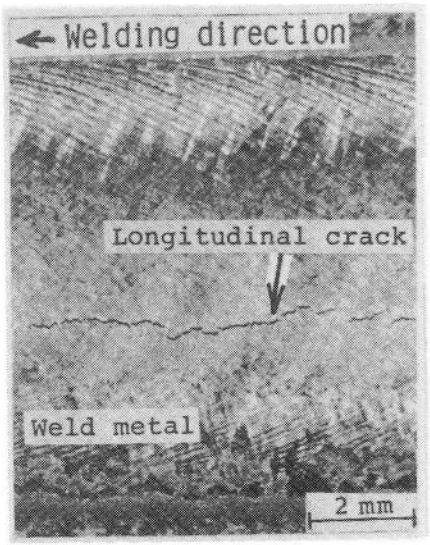


Photo.2.19 Longitudinal cracks in SUS 310S-(D) weld metal made by GTA bead welding at high speed of 1000mm/min.

次に，電子ビーム溶接部に発生した割れの破面を検討した。**Photo. 2. 20** (a)および(b)は，SUS 310Sの圧延板（12mm^t）上に電子ビームによるビード溶接を行った場合の溶接部の断面の割れの発生位置のスケッチとそのミクロ組織を示したものである。溶接金属内にほぼ柱状晶粒界に沿って水平割れが見られる。この割れの破面に対するSEM写真がPhoto. 2. 20(c)である。右端近傍にビードの縦中央部が見られる。この写真から明らかなように，割れ破面の形態は，溶接金属の中央部からHAZに向かって，Type D，Type D-Fおよ

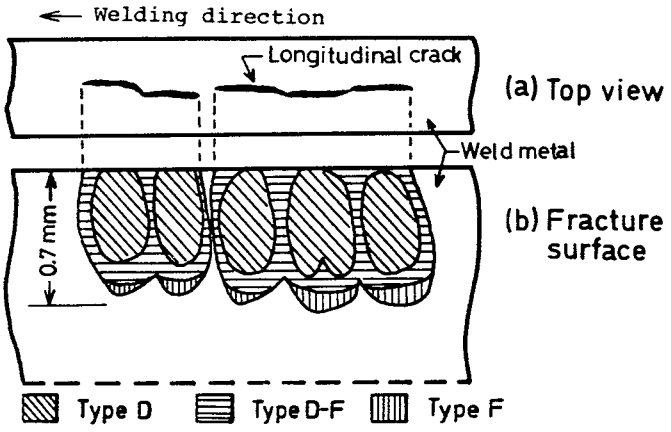


Fig.2.12 Schematic illustration of surface morphology of longitudinal cracks in GTA bead weld metal(350A, 20V, 1000mm/min), indicating features of solidification crack.

びType Fの順に変化していた。しかし，Type Rは認められなかった。この割れ破面の発生状況からみて，割れは凝固割れであり，溶接金属の中央部で両境界部から成長してきた柱状晶のデンドライト界面の先端が衝突する高温の時期にひずみが加わり，Type D，Type D-FおよびType Fの割れがほぼ同時期に発生したものと考えられる。さらに，他の種々の電子ビーム溶接条件で発生させた割れの破面を観察した結果においても，上記の割れ破面の発生状況と同様に中央部の方からType D，Type D-FおよびType Fが順に認められた。

次に，薄板（3mm^t）を2枚重ね合せて抵抗スポット溶接（溶接電流17,000A，加圧力1,400 kg，溶接時間 20c／s）を行い，そのとき，ナゲットに発生した割れ破面を検討した。破面観察の結果から，ナゲットの中心を通る縦断面における割れの発生状況および割れ破面形態の形成状況を図解したもの

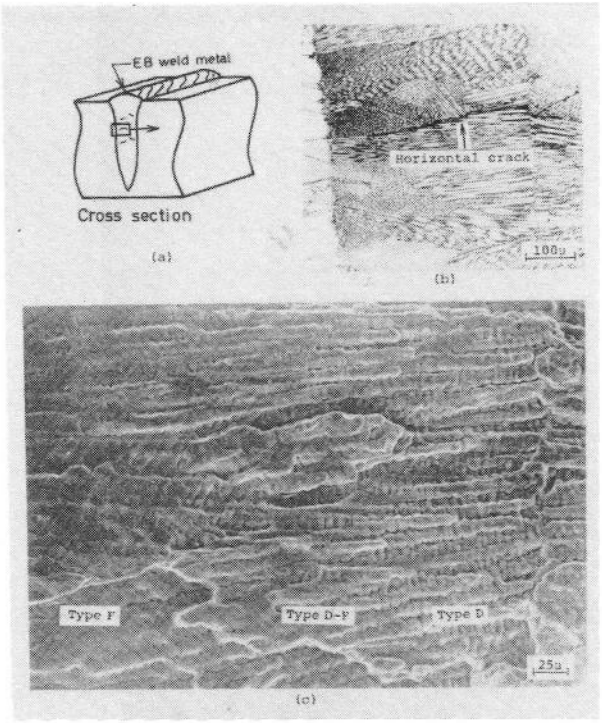


Photo.2.20 Horizontal cracks in SUS 310S-(D) weld metal made by electron beam welding;---(a) schematic illustration of cross section, (b) polished and etched section including typical horizontal crack, and (c) fracture surface of horizontal crack in (b) showing features of Type D, Type D-F and Type F of solidification crack surface.

が，**Fig. 2. 13** である。**Photo. 2. 21** (a)および(b)は大きな割れの破面および小さな割れの破面の一例を示したもので，凝固方向は上方である。割れはType D の領域が圧倒的に多く，溶融境界の方向に一部，Type D - F および Type F が順に見られた。しかし，この割れ破面でも Type R の形態は見られなかった。

以上，完全オーステナイト系ステンレス鋼SUS 310S の溶接金属に対し，各種割れ試験片および実際の溶接ビードに発生した割れの破面をフラクトグラフィ的に検討した結果，割れはいずれの場合にも凝固割れと判定することができ，延性低下割れは実際上特に発生していないことが明らかとなった。したが

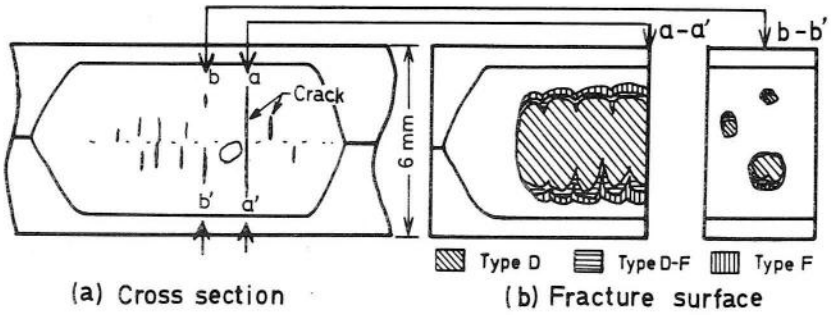


Fig.2.13 Schematic illustration of cross section of resistance spot weld metal showing location of cracks and features of solidification crack surface morphology.

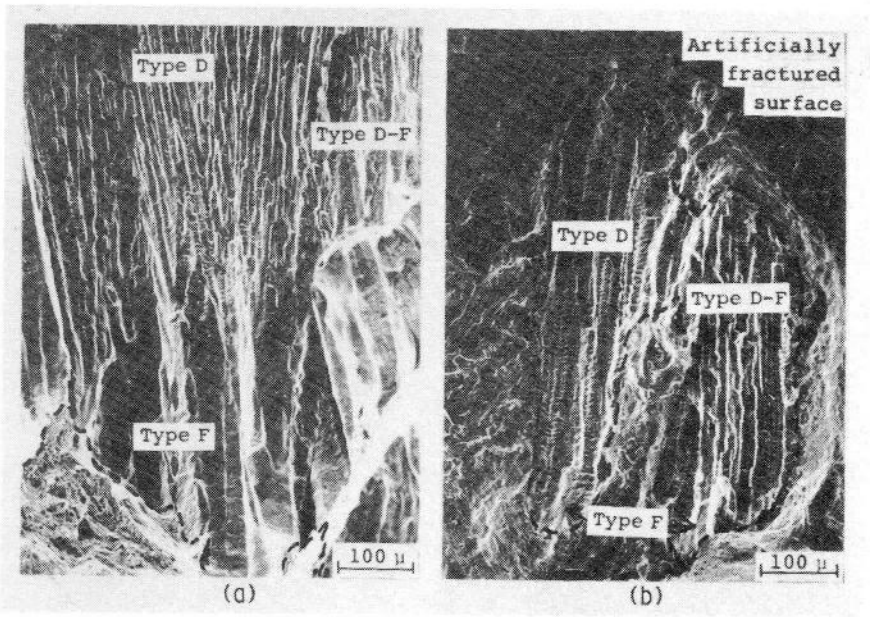


Photo.2.21 SEM micrographs of crack surface in SUS 310S-(A) weld metal made by resistance spot welding;---(a) part of large crack and (b) small crack.

って，SUS 310Sの高温割れ感受性を改善するためには，凝固割れの原因を究明し，それに対する対策が重要であることがわかる。このため，本研究では以後，凝固割れを取り扱うことにした。

2.7 結　　言

本章では，まず，市販オーステナイト系ステンレス鋼の溶接金属の高温割れ感受性についてTrans-Varestraint割れ試験法により延性曲線を求めて評価した。そして，その延性曲線と残留δ量の関係を明らかにした。また，Trans-Varestraint割れ試験による評価の妥当性を他の割れ試験や実際の溶接金属における割れ感受性と比較検討を行うことにより確認した。さらに，高温割れ破面の特徴をSEMにより明らかにした。次に，割れ感受性の高いSUS 310Sに対しては，Vastra-Varestraint割れ試験とフラクトグラフィ的手法を適用して，凝固割れと延性低下割れのひずみ速度依存性について検討を行い，さらに，実際の割れ破面を調査し，SUS 310Sで本質的に問題となる割れがどちらであるかを判定した。得られた結果を要約すると次のとおりである。

(1) 完全γ組織のSUS 310S-(A)は，約1,400から1,240℃までの広いBTRおよび約1,200から900℃までの広いDTRの特性を示した。一方，約5%のδを含有するSUS 304は，材質によって多少異なるが，約1,450～1,400℃または約1,435～1,370℃の狭いBTRを示し，DTRが存在しない($_D\varepsilon_{min}$>3.8%)特性を示した。このような高温延性曲線におけるBTRと$_B\varepsilon_{min}$を考慮したCST値により，本実験に使用した材料の凝固割れ感受性を判定すると，割れ感受性はSUS 310-(C)，310S-(B)，310S-(A)，316-(A)，347，321，304-(C)，304-(B)，316-(B)および304-(A)の順に低下することがわかった。

(2) 上記の材料において，CST値とBTRの間にはほぼ良好な相関関係が認められ，CST値は測定のより簡便なBTRで代用できることがわかった。

したがって，今後，BTR で凝固割れ感受性の検討を行うことにした。

(3) (1)で得られた割れ感受性の低下する順序は，他の実用的な割れ試験による結果とよく一致していることが確認された。また，室温に残留したδ量の増加する順序とほぼ同様であり，従来からの定性的な報告と一致していた。

(4) 凝固割れおよび延性低下割れの破面の特徴を明らかにした。すなわち，SUS 310 S および SUS 316 -(A)における凝固割れ破面は，高温側ではデンドライト的形態であり，低温側になるにつれてしだいに平坦になっていく。このため，その特徴より割れ破面形態を Type D, D-F および F に分類した。また，延性低下割れ破面は，移動粒界に発生しているために平坦に見え，高倍率で観察すると，その表面はざらざらした特徴を有していた。このため，その形態を Type R と名づけた。一方，残留δ量が約5%となった SUS 304, 321, 347 および 316 -(B)では，その凝固割れ破面は全面デンドライト的な特徴(Type D)を示した。これらの結果から，凝固割れ破面は凝固過程をよく反映していると考えられた。

(5) SUS 310 S の延性特性を Vastra-Varestraint 割れ試験法により検討した結果，BTR の延性曲線は，ひずみ速度を変化させた場合でも，Trans-Varestraint 割れ試験により求めた延性曲線とほぼ一致していることが判明した。しかし一方，DTR の脆化特性はひずみ速度が遅くなるに従って緩和された。このことからみて，延性低下割れは実際の溶接時には発生しにくくなることが考えられた。

(6) Vastra-Varestraint 割れ試験片の割れ破面についても検討した。その結果，割れ破面には，急速なひずみ速度の Trans-Varestraint 割れ試験のときと同様に Type D, D-F, F または R の形態が見られ，これらの破面形態は，延性曲線とひずみ速度曲線の組合せにより説明できることがわかった。

(7) フィスコおよび Houldcroft 型割れ試験ならびに GTA 溶接，電子ビーム溶接および抵抗溶接による溶接部における割れの破面を検討した結果，割れ

破面はほぼすべて凝固割れの破面であり，一般にType Dの占める割合が多く，続いて，Type D－FおよびFが見られた。しかし延性低下割れのType Rは認められなかった。このことから，完全γ組織のSUS310S の溶接割れについては，主に，凝固割れのみを対象として，その検討を進めていけばよいことがわかった。

第3章　溶接時における凝固過程とミクロ偏析に関する基礎的検討

3.1　緒　　言

第2章では，市販のオーステナイト系ステンレス鋼の溶接金属の高温割れ感受性について検討した。その結果，従来の報告と同様に，割れ感受性は室温における残留δ量が増加するに従って低下することが確認された。また，完全γ組織のSUS 310Sは，それらの内で割れ感受性が最も高く，凝固割れと延性低下割れの両方が発生する可能性が認められた。しかし，これに関しては，実際の溶接部に発生した割れについてフラクトグラフィ的な観察を行った結果より，割れは主としてBTRの比較的高温側で発生する凝固割れであることを明らかにした。したがって，SUS 310Sの耐溶接割れ性を改善するためには，まず，凝固割れ感受性の改善に着目すべきことがわかった。この凝固割れ感受性を改善するためには，初めに，未解明な点の多い溶接凝固過程とそれに伴うミクロ偏析について明確にしておくことが重要である。また，溶接凝固割れに及ぼすδの有益な効果を究明することも耐割れ性の良好な完全オーステナイト系ステンレス鋼の開発にとってきわめて必要なことであると考えられる。しかし，実際の溶接凝固時におけるδまたはγの挙動について基礎的に詳細な検討を行った研究はほとんど見られない。

これらのことから，本章では，γ単相のSUS 310Sおよびδを含むSUS304を用い，GTAによるビード溶接中にそれらの溶接ビードを急冷した。そして，SUS 310SおよびSUS 304における溶接時の凝固過程を明らかにするとともに，凝固時のミクロ偏析について検討を行い，γ組織における各元素の挙動およびδの挙動を明確にし，耐溶接割れ性の改善に対する金属組織学的な基礎知識を得た。

3.2　使用材料および実験方法

3.2.1　使用材料

使用した材料は，完全オーステナイト系ステンレス鋼SUS 310Sおよびδを含有するオーステナイト系ステンレス鋼 SUS 304 であり，その化学組成を**Table 3.1**に示す。本章では，作製したインゴットから切り出した板厚約20 mm，直径約 110 mm（以下，$20^t \times 110^\phi$ mmと書く）の円板状試験板を用いた。

Table 3.1　Chemical compositions of SUS 310S and SUS 304 used.

Materials (SUS)	Composition (wt%)							
	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	N
310S	0.07	0.78	1.08	0.022	0.004	24.40	19.90	0.036
304	0.05	0.63	1.00	0.027	0.004	18.60	9.10	0.026

3.2.2　ミクロ組織の現出および観察方法

凝固界面の形態，凝固・冷却過程におけるδの挙動などを検討するため，Table 3.1のSUS 310 Sおよび 304の円板状試験板を用い，直径方向にGTAによるビード溶接を行い，その溶接中に試験板を 0℃ の氷水中へ急速に投入保持し，溶接ビードを急冷させた。このようにして，一つの溶接ビードに凝固界面から低温域までの組織を同時に現出させた。その後，0.06μアルミナを用いて研磨して以下に示すエッチング液で腐食し，光学顕微鏡（Light microscope，以下，LMと略す）またはSEMで組織観察を行った。なお，溶接条件は**Table 3.2**に示すが，主として溶接電圧350 A，アーク電圧20 V，溶接速度20mm/minの条件のものを用いた。

エッチング液[1)](1)：王水；HCl 30 cc，HNO_3 10 cc，H_2O 20 cc。

腐食条件　：常温で約30～60秒。

備　　考　：SUS 310S系の凝固組織の現出。

Table 3.2 Welding conditions used.

Welding condition	(1) Low speed	(2) Middle speed	(3) Medium speed	(4) High speed	(5) High speed
Arc voltage (V)	20	17	12~13	17	10
Welding current (A)	350	250	100	250	100
Welding speed (mm/min)	7~25	100	150	500	600
ThO_2-W electrode(mm$^{\phi}$)	4	4	3.2	3.2	3.2
GTA, DCSP, Ar shielding atmosphere,					

エッチング液[1)](2)：カーリング試薬；$CuCl_2$ 5g, HCl 100cc,
C_2H_5OH 100cc, H_2O 100cc。

腐食条件 ：常温で約30～60秒。

備　　考 ：δが容易に腐食される（SUS304系に用いる）

エッチング液[63)](3)：塩化第二鉄，塩化第二銅，塩酸アルコール；$FeCl_3$ 5g,
$CuCl_2$ 5g, HCl 100cc, C_2H_5OH 80cc,
H_2O 300cc。

腐食条件 ：常温で約1分

備　　考 ：SUS304系の凝固組織の現出

エッチング液[64)](4)：オーバホッファー液；$FeCl_3$ 30g, $CuCl_2$ 1g,
$SnCl_2$ 0.5g, HCl 50cc, C_2H_5OH 500cc,
H_2O 500cc

腐食条件　：常温で約5時間

備　　考　：燐偏析および樹枝状組織を示す（SUS304系に用いる）。

エッチング液[65), 66)] (5)：1N H_2SO_4，100mg／l NH_4SCN

腐食条件　：20～50℃　－0.1～－0.3V，3～6分

備　　考　：ポテンショスタットを使用

－0.1V；δの示差組織の現出，

－0.15V；エッチピットの発生（SUS304系に用いる）

3.2.3　薄膜作製法

溶接金属の内部現象を観察するために薄膜を作製した。まず，溶接金属部から約1mm厚の小板（約$10^l \times 10^w$mm）を切り出し，約0.1mm厚まで湿式エメリ紙で研磨した。その後，ジェット法を用いて電解研磨[67)]を行った。電解研磨条件は下記に示すとおりである。

1段目，電解研磨液：HCl 10cc，C_2H_5OH 70cc，

電圧：80～90V，液温：＜－10℃

2段目，電解研磨液：$HClO_4$ 10cc，$C_3H_8O_3$ 20cc，

C_2H_5OH 70cc，電圧：20～30V，

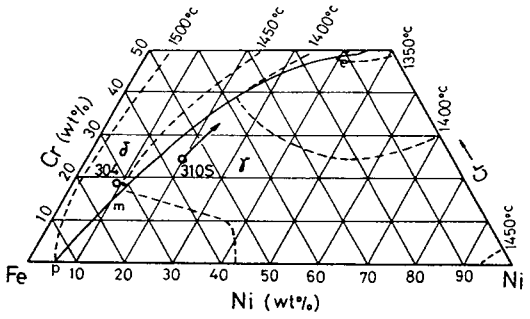
電流：0.14A，　液温：＜－30℃

3.3　SUS310SおよびSUS304の凝固組織

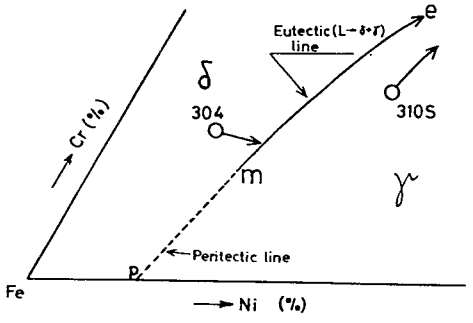
3.3.1　凝固過程に対する状態図的検討

凝固過程における濃度変化および相変化についてFe－Cr－Ni 3元系平衡状態図を用いて検討した。

Fig.3.1(a)はFe－Cr－Ni 3元系平衡状態図の液相面[68)]であり，そのFe近傍の定性図をFig.3.1(b)に示す。両図中の曲線peは高Cr側で初晶δおよび高Ni側で初晶γの晶出する組成範囲を示す境界線であり，そのpe線上にお



(a) Liquidus surface of Fe-Cr-Ni system



(b) Qualitative liquidus surface of Fe-Cr-Ni system

Fig.3.1 Predicted change in liquid compositions during solidification of SUS 310S and SUS 304 weld metal projected on liquidus surface and its qualitative schematic for Fe-Cr-Ni ternary system (according to Jenkins, et al.[68]).

ける点m（約14％Cr－10％Ni－Fe）は包晶反応から共晶反応への遷移点である。すなわち，曲線pmではL＋δ→γの包晶反応，曲線meではL→δ＋γの共晶反応が起こる。いま，図中に本章で用いたSUS 310Sおよび304の組成の位置をCrおよびNiだけの組成で丸印で示す。次に，凝固中の融液の濃度変化の軌跡は，一般に，簡単には求まらない。このため，近似的な方法として，Fe－Mn－S 3元系で比較的よく凝固中の融液の濃度変化を表わすといわれている式（3.1）[69]をここでは便宜上利用した。

$$ {}_{A}C_{l} = ({}_{A}C_{0} / {}_{B}C_{0}^{(1-k_A)/(1-k_B)}) \cdot {}_{B}C_{l}^{(1-k_A)/(1-k_B)} \qquad (3.1) $$

ここで　${}_{A}C_{0}$および${}_{B}C_{0}$：元素AおよびBの初期濃度

${}_{A}C_{l}$および${}_{B}C_{l}$：元素AおよびBの融液中の濃度

k_Aおよびk_B：元素AおよびBの平衡分配係数

式（3.1）において，いま，凝固中のCrおよびNiの平衡分配係数をそれぞれγ凝固のとき0.5および0.7[68),70)]ならびにδ凝固のとき1.1および0.5[68)]と推定して代入すると，その凝固中の融液の組成変化曲線は定性的に式（3.2）および（3.3）で表わされる。

γ凝固：$ {}_{Cr}C_{l} = ({}_{Cr}C_{0} / {}_{Ni}C_{0}^{\frac{5}{3}}) \cdot {}_{Ni}C_{l}^{\frac{5}{3}}$ または

$$ {}_{Cr}C_{l}^{3} / {}_{Ni}C_{l}^{5} = 4.65 \times 10^{-3} \qquad (3.2) $$

δ凝固：$ {}_{Cr}C_{l} = ({}_{Cr}C_{0} \cdot {}_{Ni}C_{0}^{\frac{1}{5}}) / {}_{Ni}C_{l}^{\frac{1}{5}}$ または

$$ {}_{Cr}C_{l}^{5} \cdot {}_{Ni}C_{l} = 2.03 \times 10^{7} \qquad (3.3) $$

ここで，${}_{Cr}C_{0}$および${}_{Ni}C_{0}$：CrおよびNiの初期濃度

${}_{Cr}C_{l}$および${}_{Ni}C_{l}$：CrおよびNiの融液中の濃度

その結果が図中の丸印から出た矢印である。この矢印によれば，SUS310Sの場合には，初晶としてγが晶出し，温度降下に伴い残留融液中のCrおよびNiの濃度はともに増加する方向に進行する。そして，通常，共晶線meに到達しないうちにγ単相で凝固を完了する。また一方，SUS304の場合には，初晶としてδが晶出し，融液中には主にNi濃度が増加する。そして，共晶線meに到達するとδとγの2相が晶出し，次に，融液は共晶線meに沿ってeに向かって変化する。それに従ってδとγの2相はともにCrとNi量の増加する方向に変化し，その途上で凝固を完了する。

Fig. 3.2 はFe－Cr－Ni 3元系平衡状態図の等Fe量における縦断面図を

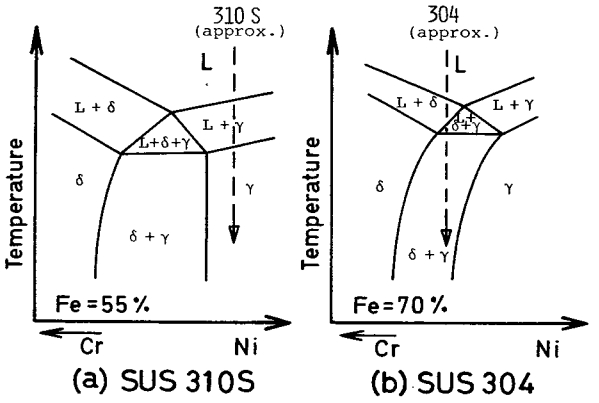


Fig.3.2 Schematic vertical section (at 55 and 70%Fe) of Fe-Cr-Ni ternary system showing approximate compositions of SUS 310S and SUS 304 stainless steel.

模式的に示したものである。[11), 71), 72)] この図より凝固・冷却過程の相変化を予想すると，SUS 310 S では Liquid（L）→L＋γ→γ であり，SUS 304 では L→L＋δ→L＋δ＋γ→δ＋γ である。

Fig. 3. 3 は SUS 310 S および 304 を熱分析することにより得られた冷却曲線とそれから求めた逆示曲線を示す。SUS 310 S の場合は，Fig. 3. 3(a)および(b)からわかるように 1,400℃ に液相線温度を示す顕著な屈曲点が存在するだけであり，γ 単相で凝固が完了したものとみなされる。これに対して，SUS 304 の場合には，Fig. 3. 3(c)および(d)から明らかなように約 1,450 および 1,390℃ の 2 個所に屈曲点が存在した。すなわち，高温側の屈曲点は液相線温度を示し，低温側の屈曲点は共晶（または包晶）反応の開始を示すものであろう。

以上，状態図と熱分析の結果に基づいて，SUS 310 S および 304 の凝固・冷却の相変化を検討した結果，SUS 310 S では γ 単相で凝固を完了し，固相変態を行わないが，SUS 304 では初晶が δ であり，δ と γ の 2 相で凝固を完了

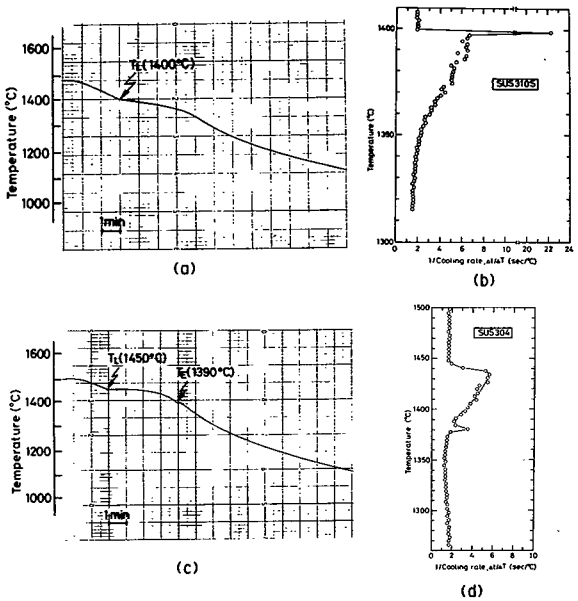


Fig.3.3 Cooling curves and their differential curves ---(a) and (b) for SUS 310S, and (c) and (d) for SUS 304.

し，固相変態を伴うことが推察された。なお，従来の鋳造における凝固過程の研究[63),73)-75)] によれば，市販のSUS 304では，純粋なFe-Cr-Ni3元系合金とは異なり，若干の組成の差違によりその凝固時に包晶または共晶反応が起こるようであり，どちらの反応が起こるのか意見が一致していない。したがって，本論文では，これらの詳細を明らかにすることが目的ではないので，ここでは包共晶反応[74)] という表現で取り扱うことにした。

3.3.2 凝固・冷却過程におけるミクロ組織の比較検討

Table 3.1のSUS 310 Sおよび304を使用し，GTAによるビード溶接中に溶融池近傍を急冷して，凝固中およびその直後の組織変化を連続的に観察した。

Photo.3.1はSUS310S溶接ビード中央部の凝固界面近傍をビード表面から観察した典型的なミクロ組織であり，(a)は低倍率で示し，(b)および(c)は約1,350および約1,300℃から急冷した組織を高倍率で示したものである。(a)において，－A－と－A′－を結ぶ直線より上部の領域は溶融池後端の完全に融液であった所であり，その下部にγ単相のセルラー・デンドライト状の固液界面であった所が見られる。そして，(a)の中部近辺（－B－と－B′－を結ぶ直線より上部）および(b)では，柱状晶粒界（以下，凝固粒界とする）およびセルラー・デンドライト境界（以下，セル境界とする）においてまだ融液が液膜状に残っ

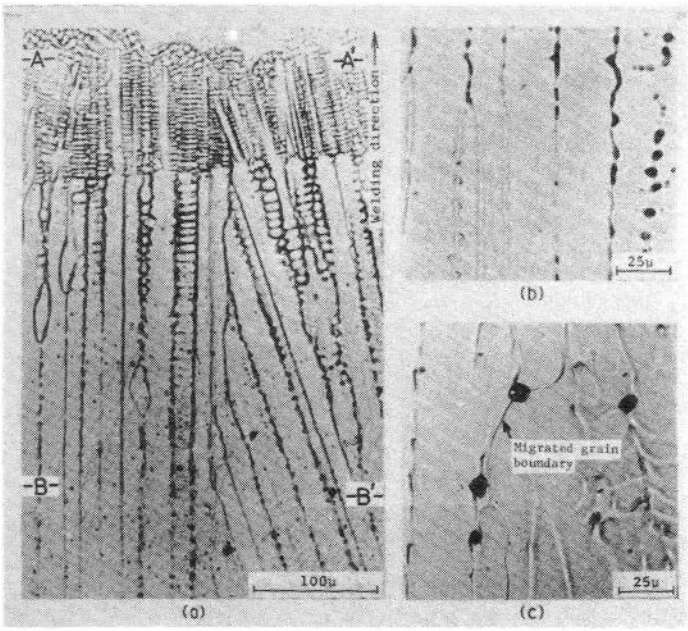


Photo.3.1 Microstructures near solidification interface of SUS 310S weld metal quenched during GTA bead welding at 350A, 20V, 20mm/min;---(a) microstructure(x60) showing cellular dendritic growth of austenite (γ); (b) and (c) microstructures(x400) quenched from 1350 and 1300°C, respectively.

ていたようすが認められる。そして，さらに温度が降下して(a)の－B－と－B′－を結ぶ直線より下部および(c)になると，その融液は島状に球状化していき，凝固粒界では，一部が残留融液の所以外で移動し始めていたようす（移動粒界の出現）が観察される。

次に，各温度域から急冷した溶接金属の内部組織について，薄膜を用いてTEMで観察した。その一例として約1,300および1,150℃からの急冷組織を**Photo. 3. 2**(a)および(b)に示す。その組織は電子線回折パターンの解析からγ相と同定された。そして，約1,200℃以上の各温度域におけるγの内部組織には，(a)のように転位だけが観察され，析出物はとくに見られなかった。しかし，

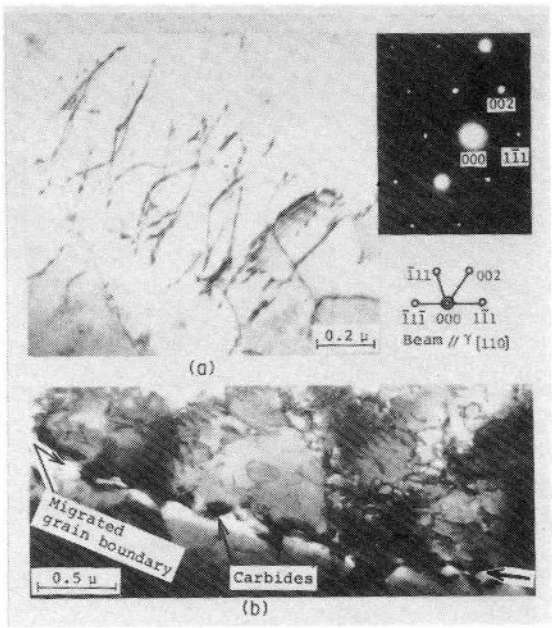


Photo.3.2 TEM microstructures quenched from about 1300°C and 1150°C; ---(a) micrograph showing dislocations only and (b) micrograph showing precipitation of carbides along migrated grain boundary.

約 1,200℃以下の組織，たとえば(b)によれば，移動粒界上にのみ黒い粒状もしくは棒状または時にデドンライト状に見られる$M_{23}C_6$型炭化物（同定結果はすでに述べた 2.3.1 の Photo. 2.4 と同様であった）が析出形成することがわかった。したがって，これらのことから，約 1,200℃以上で発生する凝固割れについては，それに悪影響を及ぼす冶金的因子としては凝固粒界への不純物元素などの偏析およびその結果として生成する低融点の残留融液の生成量とその形態などを考慮すればよいものと判断される。

次に，SUS 304 の溶接金属について，その急冷したミクロ組織を観察した。**Photo. 3.3** は，まず，凝固界面の形態を検討するためオーバホッファー液で腐食した凝固界面近傍のミクロ組織を示したもので，上方が凝固方向である。この写真から，凝固部がセルラー・デンドライト界面成長を行っていたことがわかる。また，写真中央部近辺ではデンドライト模様が急激に消失しているのが見られ，この領域で凝固を完了したものと考えられる。

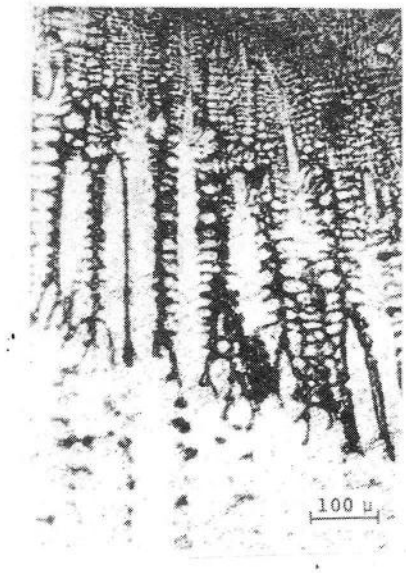


Photo.3.3 Microstructure near solidification interface of SUS 304 weld metal(350A, 20V, 20mm/min) showing solidification mode of cellular dendritic growth.

次に，凝固・冷却過程におけるδの挙動に着目して検討した。**Photo. 3.4**はGTAW（溶接電流 350 A，アーク電圧 20 V，溶接速度 7 mm／min ） 中に急冷した凝固界面近傍のミクロ組織であり，上方が凝固方向である。カーリング試薬で腐食したためにδが容易に腐食されて黒く見え，γは腐食されず白く見える。写真上部においてδはデンドライト的な形態に見られ，中部近辺でδが最も多く，その黒色塊部の位置（写真中の$\overset{\ulcorner}{\underset{\llcorner}{A}}$　$\overset{\urcorner}{\underset{\lrcorner}{A'}}$）は凝固完了時と考えられる。そして，下部（写真中の$\overset{\ulcorner}{\underset{\llcorner}{B}}$　$\overset{\urcorner}{\underset{\lrcorner}{B'}}$）では温度が降下しているため，$\delta$が$\gamma$に変態

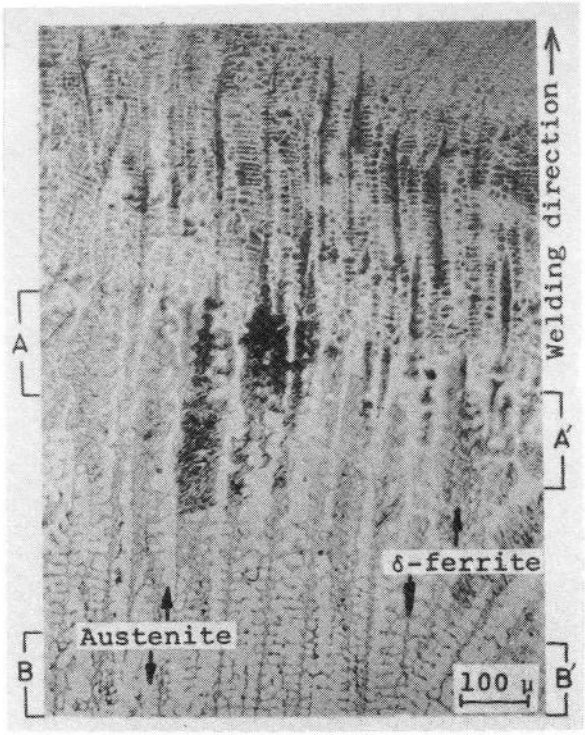


Photo.3.4 Microstructure of SUS 304 weld metal(350A, 20V, 7 mm/min) quenched, showing behavior of δ-ferrite dependent on temperature from initial stage of solidification to lower temperature.

してその量がしだいに減少していくようすが見られる。したがって，室温における残留δは，Photo. 3.3との比較から，セルの幹に初晶として晶出したδが，凝固後の冷却中に$\delta \rightarrow \gamma$変態により細くなっていった結果，セル中心部の一部が残留したものと判断される。次に，薄膜を用いてTEMによりγおよびδの同定を行った。**Photo.3.5**は内部組織の観察結果の一例であるが，電子線回折パターンの解析結果より，マトリックスは$a=3.58$ Åの面心立方晶のγ相であり，デンドライト状または島状のものは$a=2.87$ Åの体心立方晶のδ相であることが判明した。そして，それぞれの内部組織は，主に転位のみに

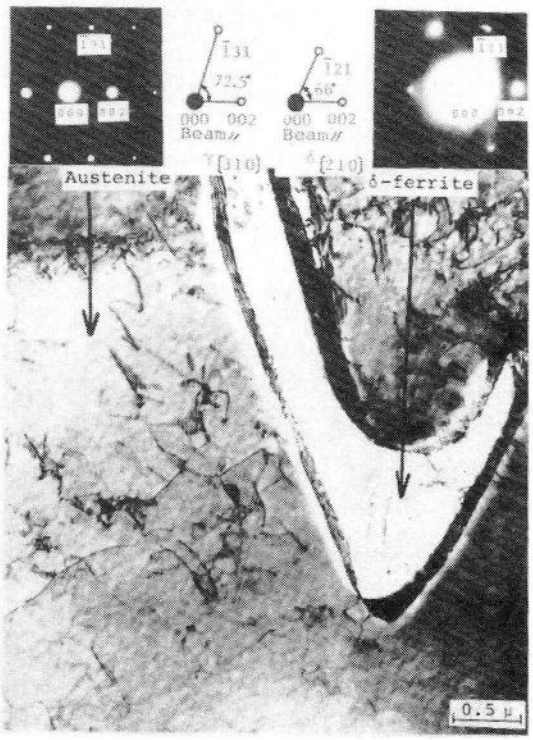


Photo.3.5 TEM microstructure of austenite and δ-ferrite in SUS 304 weld metal.

より構成されていることが明らかとなった。次に，凝固・冷却過程の詳細をさらに明確にするため，ミクロ組織を高倍率で観察した。**Photo.3.6** (a)および(b)はそれぞれ凝固完了直前（約1,400℃）および凝固完了後（約1,300℃）の領域のミクロ組織を示したものである。(a)では，δは黒色でレース状に見られる（急冷を行ったにもかかわらず，その急冷中にδがγにウィッドマンステッテン状に急速に変態[63]したためである）が，白色のγで囲まれたアシキュラ

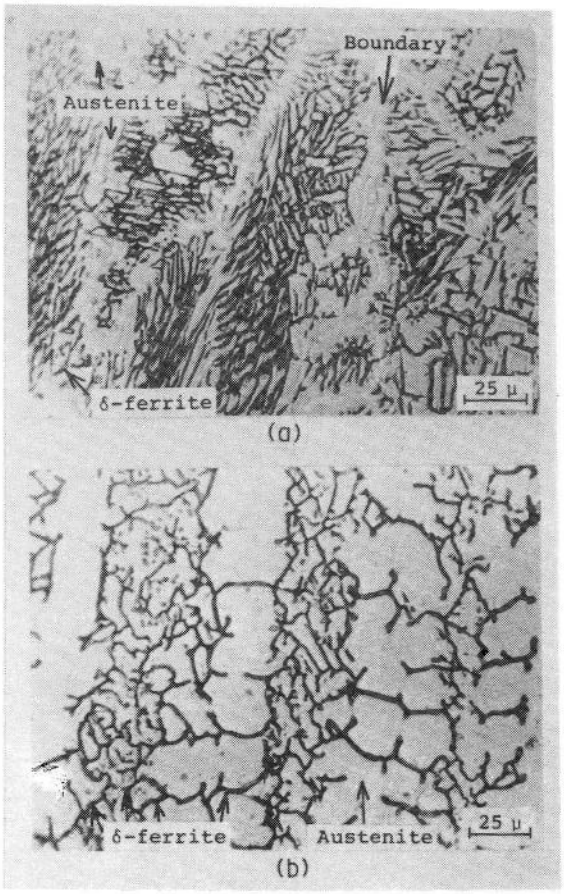


Photo.3.6 Microstructures of SUS 304 weld metal quenched from about 1400°C (a) and about 1300°C (b).

ー状組織[76]（レース状の部分）の輪郭から判断すると，多量のδが初晶としてデンドライト・セルの主軸に形成していたことが認められる。(b)では，初晶δが(a)に比較し，およそ半分ほどに減少していた（そのδの一部はさらに急冷中にウィッドマンステッテン状γ[63]に変態した）。すなわち，凝固粒界およびセル境界近傍におけるδは大部分がγに変態してそこをγが占めるようになり，また，一部のδは境界を横切って互いに連結した様相で残留していた。このような凝固後に残留するδの形態についてエッチング液(5)（1NH_2SO_4＋100mg/l NH_4SCN；40℃，−0.1V，6min）で示差腐食を行い，その組織をSEMで観察し，明確にした。その一例をPhoto.3.7に示す。この組織はPhoto.3.6(b)に類似しているが，ここではγが深く腐食されている。したがって，δはデンドライト・セルの残がいとしてセル内およびセル境界の一部で薄板状につながって存在していることが明らかとなった。また，δは凝固粒界でもつながっている場合があった。これらのことから，初晶δのデンドライトは2次アームが直接的にまたは共晶のδを介して接触することがあったことが推察され

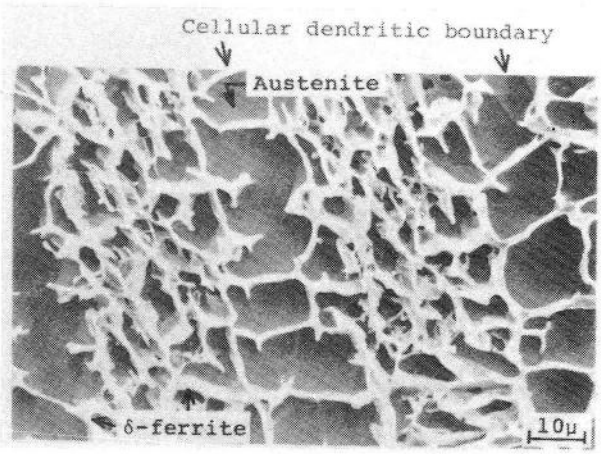


Photo.3.7 SEM microstructure of SUS 304 weld metal, showing continuous plate-like δ-ferrite of white phase in austenite;--- potentiostatic etch(x1000).

る。**Photo.3.8** は凝固方向の主軸に垂直な面の組織（約 1,350℃）をエッチング液(3)（塩化第二鉄＋塩化第二銅＋塩酸アルコール溶液）で腐食した後，SEM で観察したものである。この写真では，白い網目状のものが δ である。これからみても，網目状の δ を含む明るい色の領域は δ が初晶としてデンドライト状に晶出した所であり，その周囲の薄暗い領域（主に γ）は凝固末期に形成した所と考えるのが妥当であろう。

以上の観察結果から，SUS 304 溶接金属において室温での δ は，デンドライト的な形態で見られたとしても，凝固時にデンドライト・セルの幹に晶出した初晶 δ の大部分が凝固完了後の冷却中に γ に変態し，その後，主としてセル中心部近傍の一部が残留したものであり，凝固粒界やセル境界に形成したものではないことがわかった。

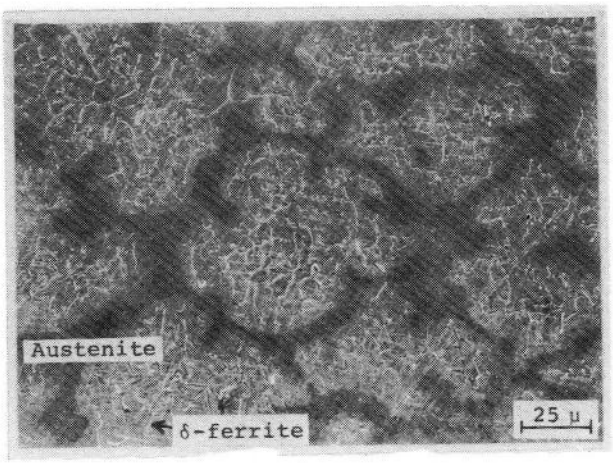


Photo.3.8 SEM microstructure of cross section of dendritic cells in SUS 304 weld metal, representing that δ-ferrite forms at cores of cellular dendrites.

すでに第１章で述べたように，従来からのオーステナイト系ステンレス鋼の凝固割れ防止に関する研究[3)-18)]の多くは室温での残留δ量により議論されている。しかし，本来，これは凝固時における状態との関係において検討するのが妥当であろう。このため，次に，室温に残留したδ量と凝固時の初晶δの量的な関係についてＧＴＡＷの溶接入熱を１～600 ｋＪ／cm（板厚約20ｍｍ）の範囲に変化させて検討した。その結果を示したのが**Fig. 3.4** である。上部に示す初晶δ量は溶接中に急冷することにより得られたウィッドマンステッテン状組織またはアシキュラー組織[76)]から測定した値であり，下部に示す残留δ量は通常の溶接金属部において点算法（×1,000，視野数100）で測定した値である。この図から，室温で約３～６％のδ量を含むＳＵＳ304 の溶接組織は，本来，凝固時にはδ量が約70～80％もの多量に存在していたものであることがわかった。

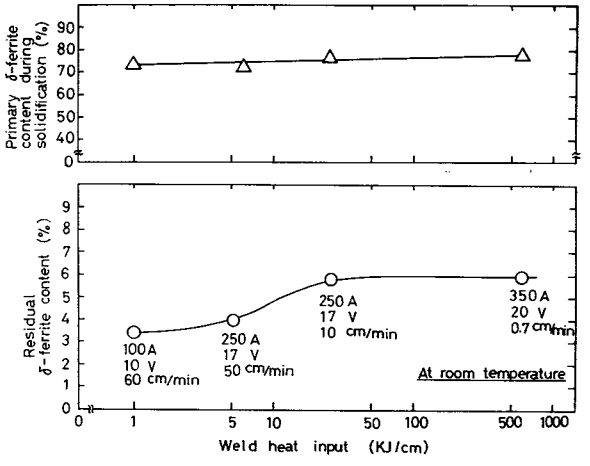


Fig.3.4 Effect of weld heat input on primary δ-ferrite content during solidification and residual δ-ferrite content at room temperature.

以上，GTA溶接中の急冷法によるSUS 310 Sおよび304 の溶接金属のミクロ組織を観察した結果から，それらの凝固形態および凝固組織の挙動について模式的に図示してみると，**Fig. 3.5** となる。（なお，図は4.5.2および5.3.1の結果も参考にしている。）(a)に示すSUS 310 S 溶接金属の凝固冷却過程はL→L＋γ→γであり，さらに，その詳細は次のように推察される。まず，初晶γがセルラー・デンドライト状界面成長の形態で凝固の最終段階まで晶出する。そして，凝固最終段階における公称の固相線温度近傍の粒界では，液膜状の融液が形成する。さらに，温度が降下すると，セルラー・デンドライトの2次アームの突起がしだいに合体し始め，凝固粒界およびセル境界では低融点の残留融液が島状に固体中に取り残された形で点在する。一方，このとき，凝

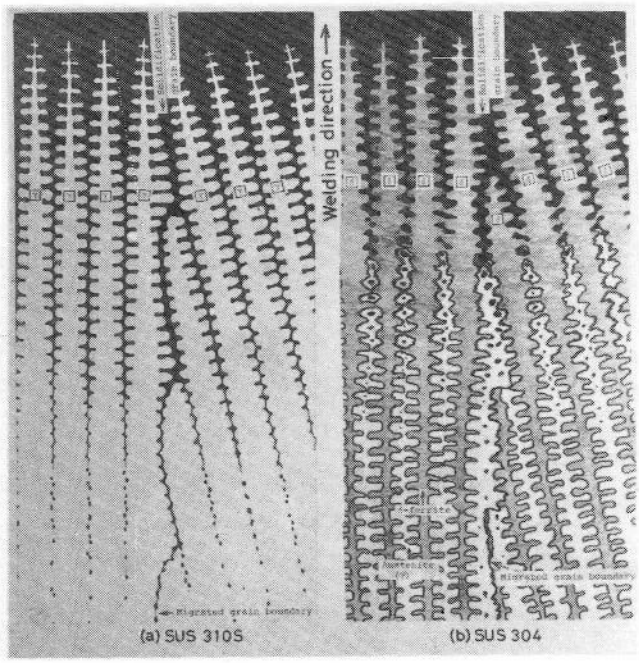


Fig.3.5 Schematic illustration of liquid-solid interface and microstructural change during solidification in weld metals of (a)SUS 310S and (b)SUS 304.

固粒界の界面は，残留融液の所を除いて移動し始め，新しい粒界，いわゆる移動粒界が形成する。この移動粒界の割合とその移動の程度は温度降下とともに増加する。また，約1,200℃以下の温度における冷却中には，この移動粒界上に$M_{23}C_6$の炭化物が析出する。

一方，(b)に示すSUS304溶接金属の凝固・冷却過程は，包共晶反応についてのきわめて細部にわたるところは不明であるが，$L \rightarrow L+\delta \rightarrow L+\delta+\gamma \rightarrow \delta+\gamma$と考えられ，次のように推察される。まず，$\delta$がセルラー・デンドライト状界面成長の形態で初晶として約80％まで晶出し，続いてδとγの共晶（γのみの分離共晶もありえる）が凝固粒界およびセル境界に晶出して凝固を完了する。そして，温度が低下すると粒界および境界近傍のδがγに変態する。さらに，温度が低下すれば，初晶（および共晶）として晶出したδの大部分はγに変態し，結局，室温においてはセル中心部近傍に晶出したδの一部が約5％ほど残留することになる。

3.4　SUS310SおよびSUS304における合金元素のミクロ偏析

3.4.1　δ相とγ相間における合金元素の分配

Photo. 3.9 はSUS304鋼板を大入熱GTAによる溶接（350A，20V，7mm/min）中に急冷した溶接部のボンド近傍のミクロ組織である。写真の右半分は熱影響部（HAZ）であり，この領域（ボンドから約0.5mm以内）におけるδは，融点近くの高温に約1分間保持されたため母材のδよりもさらに粗大化していた。このδとそのまわりのγの間では各元素の分配がかなり行われていたことが予想される。そこで，このHAZのδ相とγ相に対する各元素の分配についてXMA（ビーム径：2～5μ）により検討した。その結果が**Fig. 3.6**である。Fe，Cr，Ni，MnおよびSiの組成はXMA補正図表[77]により補正した値（wt％）であり，また，C，PおよびSの値はXMAによるカウント数（cps）を表わしている。この図から，FeおよびNiは明らかにγ相中

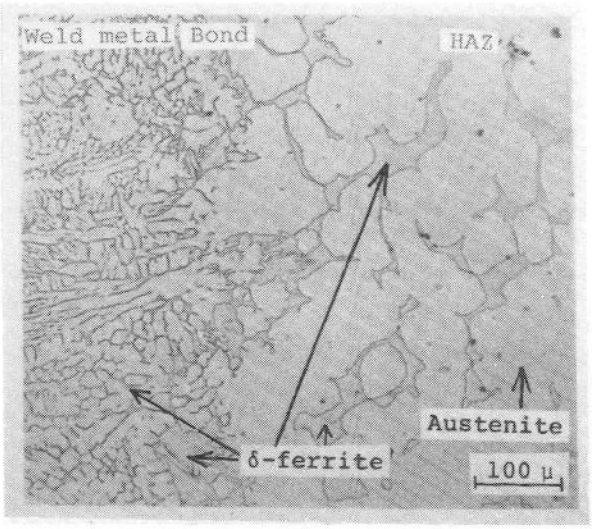


Photo.3.9 Microstructure of SUS 304 weld, showing large δ-ferrite in HAZ quenched from high temperature.

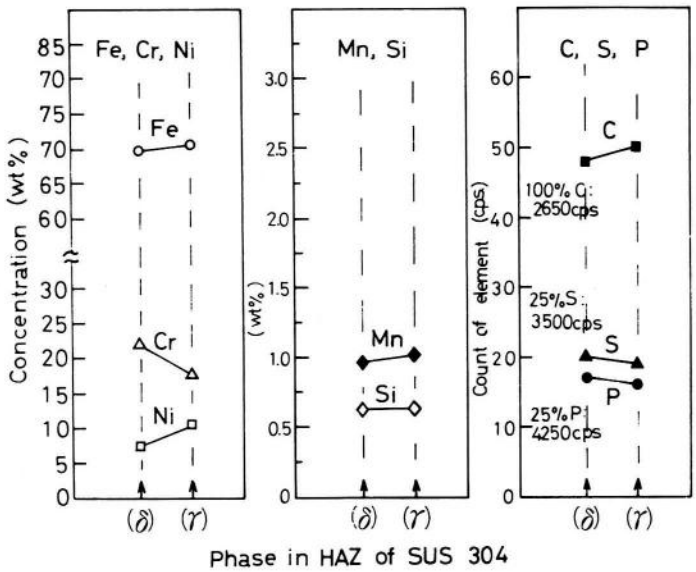


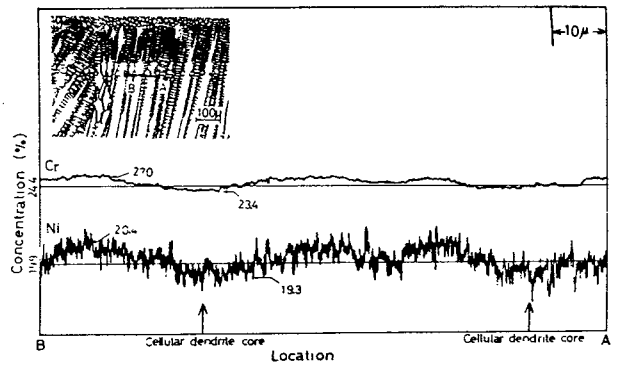
Fig.3.6 XMA results showing concentration distribution of each alloying element between δ-ferrite and austenite in HAZ of SUS 304.

に多く固溶し，また，MnおよびCはγ相中にわずかに多く固溶している。これに対して，Crは明らかにδ相中に多く固溶し，SおよびPはδ相中にわずかに多く固溶していることがわかる。しかし，Siには明りょうな差は見られなかった。

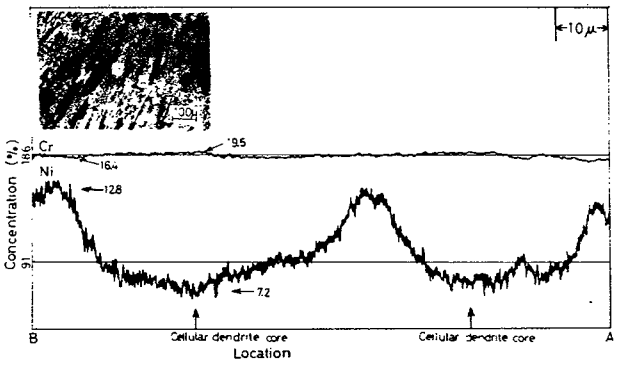
以上の結果から，高温の融点近傍においては，Feに対してオーステナイト形成元素であるNi，MnおよびCはγ相に多く固溶し，フェライト形成元素であるCrはδ相中に多く固溶することがわかった。このことは従来から言われている結果[5),78),79)]とよく一致している。

3.4.2 凝固時における合金元素のミクロ偏析

SUS310Sおよび304の溶接金属における各合金元素の濃度分布について凝固完了直後から急冷したデンドライト・セルに対して横方向にXMAによる線分析を行い測定した。**Fig.3.7**はCrおよびNiの濃度分布の一例である。SUS310Sの場合，(a)によればセル中心部の組成は約23.4 Cr－19.3 Niであり，境界の組成は約27 Cr－20.4 Niと測定された。したがって，初晶γ凝固においては，CrおよびNiの分配係数は，それぞれ0.96および0.97と求められ，いずれも凝固時の粒界へ偏析していた（各偏析比約1.15および1.05）。この分配係数の値は従来から鋳造の研究で報告されてきた値[63),70),74)]とほぼ一致している。一方，SUS304の場合，(b)によれば，セル中心部の組成は約19.5 Cr－7.2 Niであり，凝固時の粒界にはNiが顕著に偏析しており，その組成は約16.4 Cr－12.8 Niとなっていた。このときのCrおよびNiの分配係数は約1.05および0.79となる。この値はすでに報告された鋳造の場合の結果[63)]とほぼ一致している。次に，凝固中の固相の濃度変化をFe－Cr－Ni 3元系平衡状態図の固相面[68)]である**Fig.3.8**に書き入れた。この図によれば，3.3.1で近似計算式を用いて検討した凝固過程がほぼ妥当なものであり，3.3.2で観察したように，SUS310Sでは全面γ単相であったことおよびSUS304では凝固完了時に相当するミクロ組織において黒色の塊状部が初晶δの所



(a)



(b)

Fig.3.7 Cr and Ni distribution across primary cellular dendrites in weld metals of (a)SUS 310S and (b)SUS 304.

で，白い部分が凝固粒界またはセル境界の所であったことが理解される。

次に，その他の元素C，Mn，Si，P，SおよびFeのミクロ偏析についても検討を行った。その結果をセルの中心および粒界の組成としてFig.3.7の結果とともにまとめて**Fig.3.9**に示す。なお各元素とも，数個のセルの平均値を表わしている。(SUS 310 SにおけるPおよびSの濃度分布については，粒界においてPまたはSの高いピークが認められることがあったが，この図ではこのような値は除外したこれについては4.3.3で検討する。) この結果から，

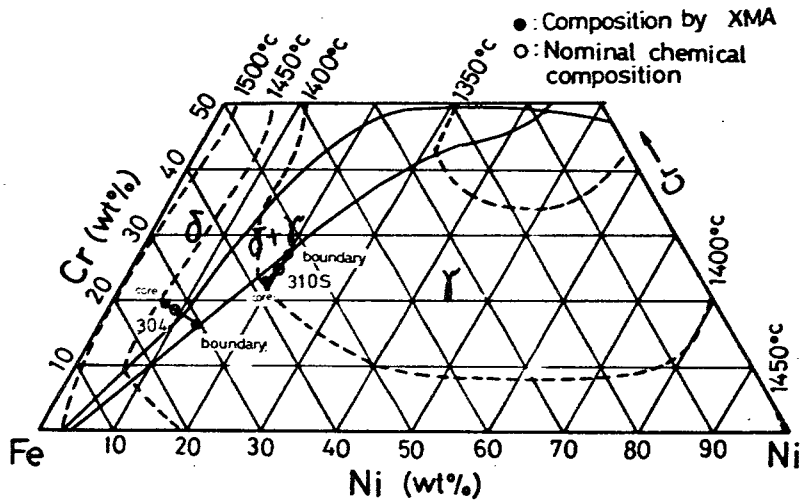


Fig.3.8 XMA results of Fe, Cr and Ni in SUS 310S and SUS 304 weld metal projected on solidus surface of Fe-Cr-Ni ternary system, showing primary solidification of γ and δ, respectively.

P, S, Si, Mn および Ni の各元素はいずれもSUS 310 Sおよび 304の両者において凝固粒界および セル境界にミクロ偏析をしていることがわかる。そのうち，Pおよび Si の偏 析はSUS 310Sの方が顕著であった。一方，Cは両者において粒界への偏析が とくに見られなかった。これは，C含有量が少なかったために偏析の検出が困 難であったことおよび高温でのCの固相内拡散が速い[80]ために大入熱溶接では 粒界でのミクロ偏析が凝固中に減少していたことなどの理由によると考えられる。

以上の結果からみて，SUS 304 において 3. 4. 1 で得られた δ相と γ 相間の分配の傾向と凝固時における初晶 δ相と粒界の γ 相間の偏析の傾向に差異が認められた元素はFe， Si， S およびPである。このことは各元素の偏析が δ相と γ 相間の分配係数より凝固時の液相と固相間の分配係数によって決定されることを意味している。また，SUS 310Sと 304においてPの偏析の程度が異なるのは，初晶が γ 相と δ 相であるため，それぞれの固相と液相間における分

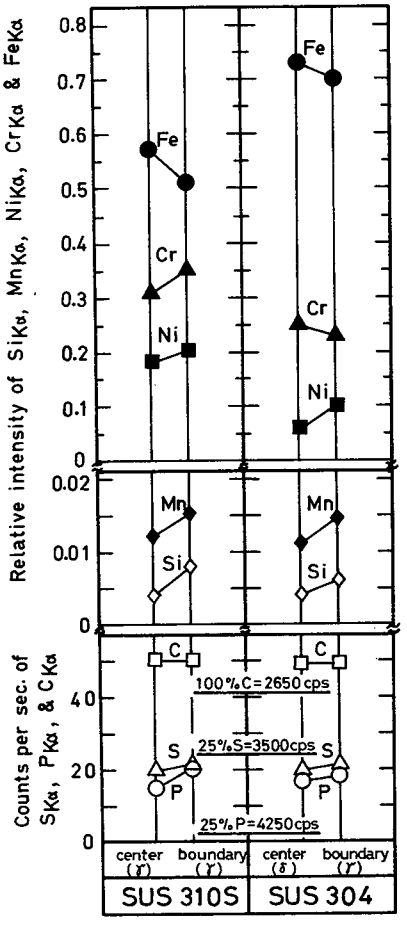


Fig.3.9 XMA results exhibiting segregation tendency of each alloying element in boundaries in SUS 310S and SUS 304 weld metal.

配係数が異なることによるのであろう。なお，SUS 310Sでは粒界においてPまたはSの顕著な偏析が認められることがあった。このため，PおよびSのミクロ偏析については，さらに詳細な検討を第4章で行うことにした。

また，EDXによるスポット分析（ビーム径：約200 Å）を行った。その結果，Fe，CrおよびNiの相対強度を**Fig. 3. 10**に示す。SUS 310Sの場合EDX分析結果はFig. 3.9のXMA分析結果とよく対応している。また，SUS 304の場合，スポット分析ではセル中心部と境界においてそれぞれδ相とγ相の組成を区別し，その記号を●，▲，■および○，△，□とし，また，面分析（分析面積：約4×6μ^2）では記号×を用いている。面分析の結果はXMA分析結果の傾向と同様であることがわかった。

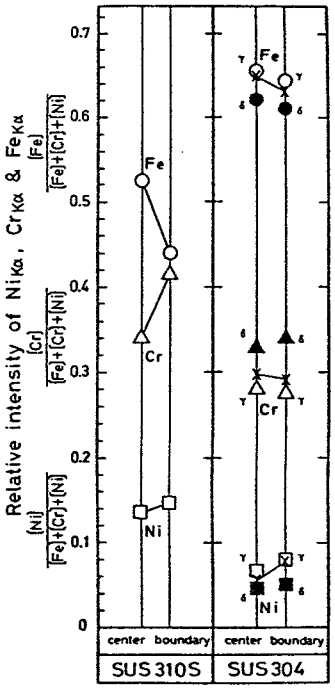


Fig.3.10 EDX results showing Fe, Cr and Ni distribution between center and boundary of cellular dendrites in SUS 310S and SUS 304 weld metal.

3.5 結　　言

本章では，凝固割れ感受性の高い完全γ組織のSUS 310Sおよび凝固割れ感受性の低い，δ含有のγ組織のSUS 304を用いて，　溶接金属の凝固冷却過程におけるミクロ組織の挙動およびCr，Niなどのミクロ偏析について金属組織学的な検討を行い，δの挙動およびミクロ偏析に関する基礎的な知識を得た。得られた結果を要約すると次のとおりである。

(1)　SUS 310 Sおよび 304 はともに溶接凝固中にセルラー・デンドライト界面成長を行う。しかし，凝固冷却過程およびその途上のミクロ組織の挙動に大きな差異があることがわかった。すなわち，SUS 310Sはγ単相で凝固を完了し，室温までそのままの状態である。そして，凝固中では低融点の残留融液が柱状晶粒界およびセル境界に液膜状に形成しているが，公称の固相線温度以

下においては，これが断続的となる。そして一方，凝固を完了した柱状晶粒界の界面は温度の低下とともに移動して直線状の移動粒界となる。また，約1,200℃以下では移動粒界上に$M_{23}C_6$炭化物が析出する。これに対して，SUS304は，初晶としてδが約70～80％ほど晶出し，続いてδとγの共晶（γの分離共晶もありうる）が凝固粒界およびセル境界に晶出して凝固を完了する。その後，δは温度の低下とともにしだいにγに変態していく。すなわち，γははじめ粒界および境界の近傍に多く形成し，温度の低下とともにセル中心部に向かって成長していく。そして室温では，セル中心部近傍に形成していたδがデンドライト状の形態で約3～6％ほど残留する。このことから，割れ防止に対するδの効果については，本質的には，室温に残留する約5％のδによるものではなく，上記の凝固過程により検討されるべきであることが明らかとなった。

(2) 高温における$\delta-\gamma$相間の合金元素の分配について，SUS304の熱影響部で高温加熱状態から急冷された領域を検討した結果，Ni，Mnなどのオーステナイト形成元素はγ相中に多く固溶し，Crなどのフェライト形成元素はδ相中に多く固溶することが確認された。

(3) 溶接凝固時において，SUS310SではCr，Ni，Mn，Si，PおよびSがまた，SUS304ではNi，Mn，Si，PおよびSが凝固粒界およびセル境界にミクロ偏析をしていた。そして，各元素のミクロ偏析は凝固時の固相－液相間の分配係数によって支配されていることが明らかとなった。

第4章　溶接凝固時におけるPおよびSのミクロ偏析ならびにPおよびSと凝固過程の延性特性に及ぼす影響

4.1　緒　　言

第2章では，オーステナイト系ステンレス鋼の溶接金属の凝固割れ感受性については凝固延性曲線により定量的に評価できることを示した。また，第3章では，SUS310Sおよび304はそれぞれγ単相凝固および初晶$\delta-(\delta+\gamma)$包共晶凝固を行い，凝固過程が全く異なることを明示した。そして，それらのミクロ偏析は凝固時の固相－液相間の分配係数に支配されることを明らかにした。さらに，PおよびSのミクロ偏析も認められた。また，従来からPおよびSは割れ感受性にきわめて悪影響を及ぼすことが報告されている。[1)-18)] したがって，凝固割れ感受性を理解するためには，PおよびSのミクロ偏析ならびにその割れ感受性に及ぼす影響についてさらに系統的な研究を行うことが必要であると考えられた。

そこで，本章では，PおよびSをそれぞれ種々添加したSUS310S系および304系の材料を用い，溶接金属部のPおよびSのミクロ偏析について詳細な検討を行った。そしてSUS310Sに比してSUS304系材料では実際の溶接凝固中に多量の初晶δが形成されるため，PおよびSのミクロ偏析量が減少していることを確認した。さらに，凝固延性曲線に及ぼすPおよびSの影響について検討を行い，また，δ単相凝固を行うSUS430を参考的に追加し，凝固延性曲線に及ぼす凝固過程の影響について検討した。そしてこれらの内でSUS304がきわめて優れた延性特性を有することを確認した。また，SUS310Sの凝固割れ感受性が高い原因について明らかにし，この割れ感受性を改善するための指針を得た。

4.2　使用材料および実験方法

4.2.1　使用材料

Table 3.1のSUS 310Sと304に対して，PおよびSを種々添加したインゴット（約25 kg，約110mm$^{\phi}$）を作製した。その組成を**Table 4.1**のGroup Ⅰに示す。組織の観察などにはインゴットから切り出した110$^{\phi}$ × 20^{t}mm円板状試験板を用いた。また，Trans-Varestraint割れ試験には

Table 4.1　Chemical compositions of materials used.

Group	Materials (SUS)	Composition (wt%)								
		C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	N	O
Ⅰ	310-P1	0.07	0.77	1.04	0.055	0.005	23.75	19.55	0.033	
	310-P2	0.06	0.79	1.05	0.109	0.003	23.90	18.80	0.033	
	310-P3	0.06	0.78	1.02	0.240	0.003	24.10	19.67	0.033	
	310-P4	0.066	0.59	1.44	0.048	0.014	25.08	19.86	0.037	
	310-P5	0.079	0.59	1.43	0.092	0.014	25.09	19.98	0.038	
	310-S1	0.07	0.73	1.05	0.022	0.017	24.45	19.90	0.034	
	310-S2	0.07	0.75	1.03	0.023	0.062	24.40	20.00	0.032	
	310-S3	0.06	0.73	1.01	0.023	0.199	24.40	19.95	0.033	
	304-P1	0.05	0.58	0.94	0.056	0.006	18.50	9.10	0.026	
	304-P2	0.06	0.61	0.99	0.121	0.005	18.60	9.10	0.021	
	304-P3	0.06	0.60	1.00	0.249	0.005	18.55	9.05	0.026	
	304-S1	0.06	0.60	0.98	0.026	0.023	18.40	9.05	0.027	
	304-S2	0.06	0.60	1.00	0.024	0.081	18.80	9.15	0.029	
	304-S3	0.06	0.56	0.94	0.025	0.220	18.50	9.10	0.030	
Ⅱ	310S-(1)	0.063	0.69	1.15	0.023	0.003	24.60	20.20	0.052	0.043
	310S-(2)	0.065	0.70	1.90	0.022	0.003	25.15	19.90	0.045	0.045
	310S-(3)	0.053	0.54	1.33	0.013	0.012	25.05	19.94	0.053	0.030
	310S-(4)	0.067	0.51	1.47	0.007	0.007	24.92	19.97	0.016	0.017
	310S-(5)	0.068	0.22	1.46	0.005	0.009	24.99	19.85	0.016	0.025
	310S-(6)	0.071	0.11	1.44	0.006	0.007	24.99	20.08	0.017	0.025
	310S-(7)	0.052	0.13	1.36	0.003	0.009	24.68	20.28	0.002	0.026
	310S-(8)	0.014	<0.01	1.41	0.002	0.003	23.88	21.13	0.048	0.024
Ⅲ	430	0.060	0.61	0.52	0.021	0.006	16.54	0.13	0.022	0.006

$110^{\phi} \times 3(2.6)^{t}$ mmの試験板を用いた。なお，SUS 310－P4およびSUS 310－P5は4.4.1で割れ破面の観察に用いた。

また，SUS 310S溶接金属に形成する燐化物および硫化物の形成限界を検討するため，PおよびSの含有量がそれぞれ約0.003～0.023%である10種類の試験板を用いた。それらはTable 4.1のGroup Ⅱに示すSUS 310S－(1)～SUS 310S－(8)ならびにTable 2.1のSUS 310S－(A)およびTable 4.1のGroup ⅠのSUS 310－S1である。試験板形状は$100^{l} \times 100^{w} \times 3^{t}$ mmまたは$110^{\phi} \times 3^{t}$ mmであった。

さらに，凝固延性曲線に及ぼす凝固過程の影響を検討するためにSUS 430を参考として用いた。その組成をTable 4.1のGroup Ⅲに示す。SUS 430ではC含有量がやや多い場合には凝固末期に包晶反応が起こるとされているが，このSUS 430については，C量が低く，熱分析結果では冷却曲線上で包晶反応を示す屈曲点は全く見られず，δ単相で凝固を完了するとみなされた。また，液相線および固相線温度は約1,500および1,460℃で，その温度差は約40℃であった。

4.2.2 燐化物および硫化物の同定法

溶接金属部に形成する介在物（または生成相）を同定する一つの方法として，電解抽出法[81]により抽出した残渣のX線回折を行った。電解抽出は電解液として1%NaCl－5%EDTA（エチレンジアミン4酢酸）の中性水溶液を用い，1：1塩酸水溶液およびpHメータによって電解液のpHを6～7に保持し，約20mA／cm^{2}の電流密度で行った。その後，遠心分離器にて捕集した抽出残渣をエチルアルコールで洗浄し，乾燥させ，X線回折法（Debye－Scherrer粉末カメラ法，カメラ直径：114.6 mm，CrK_{α}）により同定した。また，Al板上にAgペーストを塗り，その上に一部の抽出残渣を散布して乾燥させた後，その形態をSEMで観察し，EDXでその構成元素を分析した。

介在物の観察および同定を行うための他の方法として，抽出レプリカ膜を用

いてTEMおよびSEMにより観察を行った。抽出レプリカ膜の作製は，試料を研磨ならびに腐食（王水中　約1分間）し，その腐食面にアセチルセルロース膜を酢酸メチル中に約5秒浸してから張り付け，酢酸メチルの揮発後にセルロース膜をはく離させた後，腐食面に接着したレプリカ面にカーボンによる真空蒸着処理を施した。次に，セルロース膜を酢酸メチルで完全に溶解させるカーボン蒸着レプリカ膜を作製する方法にそって行った。作製した抽出レプリカ膜はTEM（加速電圧125 kV）および前述のSEMで観察した。そして，介在物の同定をTEMの電子線回折で行い，その構成元素の成分をSEMのEDXで分析した。

4.2.3　燐化物および硫化物の形成量の測定方法

Table 4.1のGroup Iに示す試料において溶接金属中の燐化物および硫化物の形成量の測定は点算法により行った。研磨後王水で軽く腐食した試料を金属顕微鏡で400格子点メッシュの接眼レンズ（×10：JIS規格）を用いて観察し，燐化物および硫化物の面積率を求めた。燐化物または硫化物の場合の観察倍率は400または1,000倍で，視野数は100とした。

また，Table 4.1のGroup IIに示す試料において，燐化物および硫化物の形成量は次の方法で測定した。まず，試料の腐食面をSEMにより高倍率（×10,000）で観察した。そして，その時の視野8×12μ内で認められる介在物を個々にEDXにより分析を行い，燐化物か硫化物を判別してそれらの大きさと個数を測定した。また，視野数は100とした。

4.3　凝固時におけるPおよびSのミクロ偏析

SUS 310Sおよび304におけるPおよびSのミクロ偏析について，PおよびS量をそれぞれ0.003 ～ 0.25％に変化させ，各溶接金属中に生成する燐化物および硫化物に着目して検討した。

4.3.1　燐化物と凝固組織の関係

Photo.4.1 はGTAによるビード溶接を行った約0.24％Pを含むSUS310－P3溶接金属の凝固組織（×400）の一例を示したものである。組織中の粒界およびセル境界に見られる黒灰色の介在物は，EDXの分析結果ではPが多量に検出され，燐化物（同定は後記）であると考えられた。観察結果によれば，約0.05％P以上では，写真に見られるように凝固粒界には膜状の燐化物が形成し，セル境界には球状または棒状の燐化物が形成していた。また，0.05％以下では凝固粒界およびセル境界のいずれにおいても球状または楕円形状の燐化物が見られた。その例として，0.021％Pを含む市販のSUS310S－（A）溶接金属（0.007％S；GTAW，溶接電流100A，アーク電圧12.5V，溶接速度150mm／min）のSEMによるミクロ組織を **Photo.4.2** に示す。この写真では燐化物は粒界および境界上に白色の介在物として認められる。（同時に硫化物も見られるが，これは4.3.2で述べる）　このようなSEM観察（×10,000）によれば，P含有量が減少すると，燐化物の形成量，特に膜状および棒状のものの個数が減少していった。そして，0.006％P以下では燐化物は認められなくなった。なお，P量の多い場合に凝固粒界で選択的に膜状の燐化物が形成する理由は，粒界ではセル境界に比し，一般に界面エネルギが大きいことから理解される。[69]

Photo.4.1　Microstructure of SUS 304-P3 weld metal containing about 0.24%P, showing film-like phosphides along columnar grain boundary.

次に，これらの燐化物についてEDX法，X線回折法およびTEMの電子線

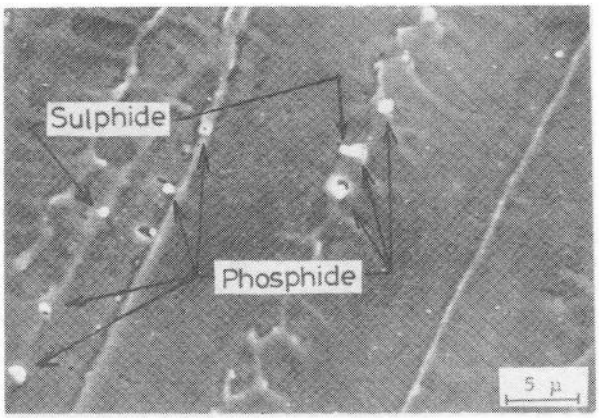


Photo.4.2 SEM microstructure of SUS 310S-(A) weld metal containing 0.021%P and 0.007%S, showing formation of phosphides and sulphides in cellular dendritic and columnar brain boundary.

回折法により検討を行った。**Photo. 4. 3** (a)および(b)はSUS 310 -P 3 溶接金属から電解抽出した残渣をSEMにより立体的に観察したものであり，そのEDX分析結果を(c)に示す。(a)および(b)から，残渣には棒状，球状および膜状のものが認められる。したがって，その切り口は棒状または球状および膜状となり，Photo. 4.1に示した研磨面での燐化物の観察とよく一致している。また，(c)に見られるように各燐化物はいずれもその組成がほぼ同一であってCrおよびP量が多いことがわかった。これらの残渣をX線回折法により同定を行った。その結果を**Table 4-2**に示すが，正方晶系のM_3Pタイプの燐化物が同定された。なお，EDX分析により燐化物中にはCrが多いことがわかったので，Table 4.2中ではCr_3Pを比較として示した。この結果ではほぼCr_3Pに近いと判断されるが，実際には（また状態図的にも）Cr_3P中のCrはかなりのFeおよび少量のNiなどとそれぞれ置換して$(Cr, Fe, Ni, etc.)_3P$となっていることが考えられる。したがって，以下ではこの燐化物をM_3Pと呼ぶ。さらに，P量が0.021，0.109および0.24％である実際の

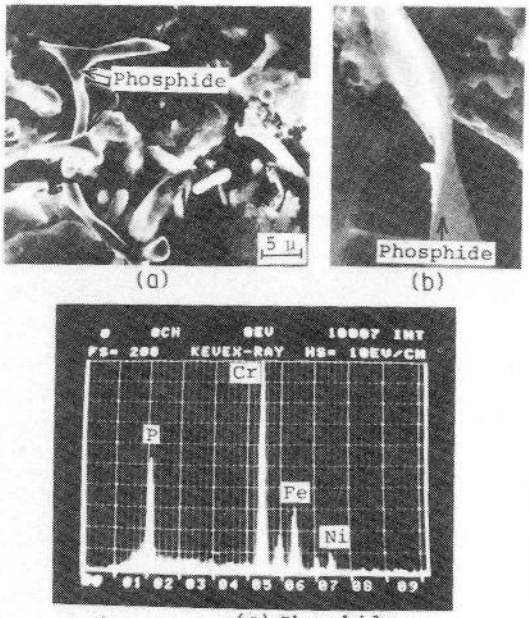


Photo.4.3 SEM photographs and energy dispersive x-ray spectrometer result of residues extracted electrolytically from SUS 310-P3 weld metal containing 0.24%P;-- (a) rod-like phosphides, (b) film-like phosphide; and (c) EDX result showing enrichment of Cr and P in residue.

Trans-Varestraint割れ試験片の溶接金属中の個々の小さい燐化物についても，抽出レプリカ膜により，EDX分析法とTEM電子線回折法を併用して同定を行った。**Photo. 4.4**(a)はPhoto. 4.2に示したSUS 310S-(A)溶接金属からの抽出レプリカ膜のミクロ組織をSEMにより観察したもので，燐化物は球状に見られる。この燐化物のEDX分析結果および制限視野電子線回折結果をPhoto. 4.4(b)～(d)に示す（なお，(b)でCuのカウント数が認められるのはホルダとCuメッシュからの影響によるものである）。以上の結果より燐

Table 4.2 X-ray diffraction result observed with weld metal residues of SUS 310-P3 containing 0.24%P.

d measured (Å)	Observed diffraction line relative intensity (CrKα)	ASTM Powder Data File	
		Cr_3P (a=9.14Å) (c=4.57Å) (CrKα)*	austenite (a=3.58Å) (CrKα)**
2.23	80	2.22(46)	
2.16	50	2.16(41)	
2.10	100		2.067(100)
2.06	50	2.05(32)	
2.00	80	1.99(46)	
1.82	50	1.87(19)	
1.79	50	1.79(43) 1.70(25) 1.30(15)	1.79(50)
1.27	30	1.25(100)	1.266(80)

* Relative intensity by CrKα calibrated from that by CuKα in ASTM Powder Data File.
** W. P. Ress et al. (1949) 162, 325, & J. Cook et al. (1952) 171, 345J. Iron and Steel Inst.

化物はいずれも，その形態によらず，Cr を主とし，他にFeおよび少量のNiを固溶したM_3Pタイプであることが判明した。また，燐化物を 2,000～10,000倍に拡大して観察した結果によれば，約 2 μ以上の大きな燐化物はM_3P燐化物とγの共晶として見られ，その共晶中にM_3P燐化物の占める割合は約 50 % 以上であり，そして，冷却速度が速い場合ほどその割合が増加することが認められた（なお，約 2 μ以下のものについては，その中にγ相が存在しているのか，分離共晶となっているのか明らかにできなかった）。

次に，SUS 310Sで生成する燐化物の溶融および凝固温度を高温顕微鏡により測定した。**Photo. 4. 5** はSUS 310－P3インゴット材の柱状晶粒界に形成していた大きな膜状燐化物である。(a)は加熱前の状態で，(b)は Ar ふん囲気中で約 1,100°c に加熱された状態のものであり，すでに溶融していることを示す。

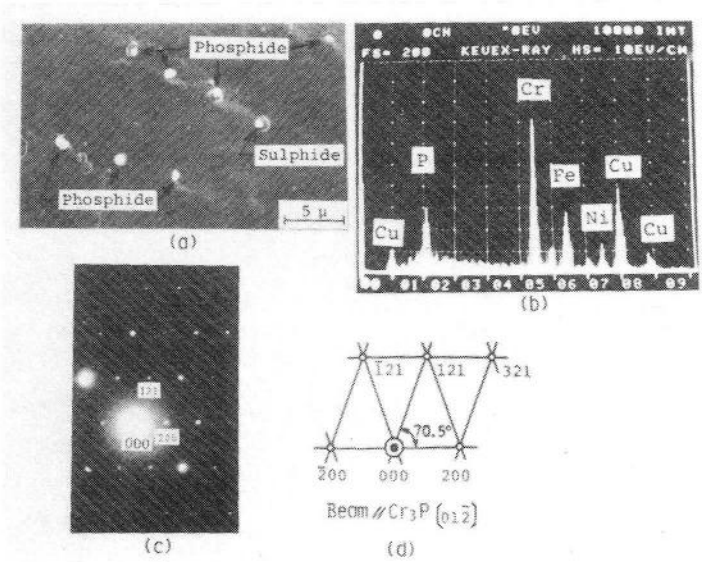


Photo.4.4 SEM micrograph (a), EDX result (b), electron diffraction pattern (c) and key-diagram of (c) (d) of extraction replica of SUS 310S-(A) weld metal containing 0.021%P and 0.007%S, showing formation of M_3P type phosphides enriched in Cr and P.

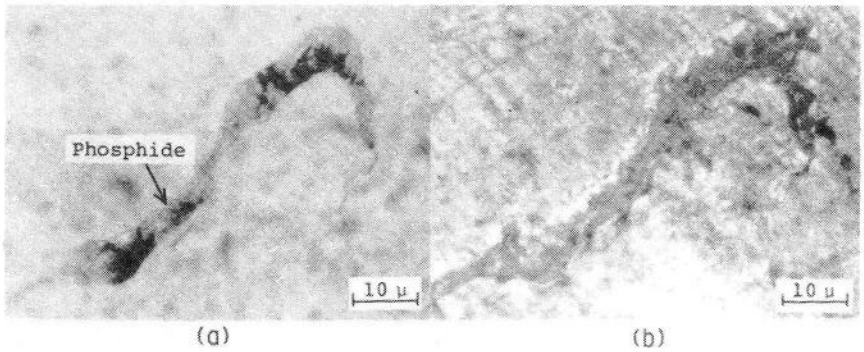


Photo.4.5 Microstructure of SUS 310S cast ingot containing 0.24%P through hot stage microscope, showing melting behavior of phosphide;---(a) room temperature and (b) about 1100°C on heating cycle.

この燐化物は約1,090℃で溶融を開始した。さらに，約0.022，0.055，0.109および0.24％Pを含有する溶接金属（GTAW；溶接電流250A，アーク電圧17V，溶接速度100mm／min）を用いて燐化物の溶融温度を各3回以上測定した結果，燐化物が小形で測定には多少の困難があったが，すべてPhoto. 4.5と同様の溶融状況が観察された。そして，この溶融温度は球状，棒状および膜状のいずれの形態においても約1,075～1,100℃であることが推定された。

一方，SUS304溶接金属中に生成する燐化物についても検討を行った。その結果，燐化物は約0.06％P以下では溶接金属部のSEM観察（倍率×10,000）では全く認められず，約0.1％P以上ではじめて粒状の形態のものが少数認められた。その一例として約0.25％Pを含むSUS304－P3溶接金属（GTAW；溶接電流350A，アーク電圧20V，溶接速度20mm／min）のミクロ組織をPhoto. 4.6 (a) および(b)に示す。(a)は光学顕微鏡写真（×400）で，(b)は燐

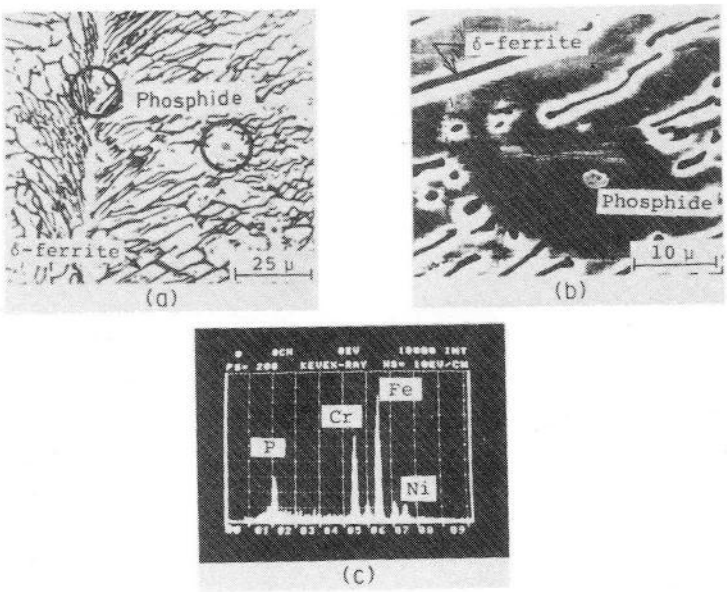


Photo.4.6 Light microstructure (a) and SEM microstructure (b) of SUS 304-P3 weld metal(0.25%P) quenched from about 1350°C, showing small amount of granular phosphides, and EDX result (c) of phosphide in (b), indicating enrichment of Fe, Cr and P.

化物近傍を拡大したSEM写真（×4,000）であり，(c)はこの燐化物のEDX分析結果である。(b)では燐化物はγと燐化物の共晶状に見える。そして，(a)から，燐化物は，丸印の中央に示しているように，凝固粒界およびセル境界のγ中に形成していることがわかる。このような観察結果によれば，燐化物は，δ－γ包共晶凝固後において凝固粒界またはセル境界のγ中に閉じ込められた残留融液が，その凝固過程において生成したものと考えられる。また，SUS 304系における燐化物はSUS 310S系に比べてきわめて形成されにくいことがわかる。このことからみても，凝固時に初晶がδ相の場合は，γ相に比してPの溶解がきわめて大きかったことが考えられる。これはすでに第1章で述べた割れに対するδの有益な効果の(1)を裏付けるものである。また，市販のSUS 304系では，P量が0.03％以下であるため，約5％程度のδが残留する実際上の溶接金属中には燐化物の形成は特に考えられない。

4.3.2　硫化物と凝固組織の関係

Photo.4.7は硫化物の観察が容易な例として約0.2％Sを含むSUS 310-S3溶接金属のミクロ組織を金属顕微鏡の高倍率（×1,000）で示したものである。その組織中の黒色（実際には赤かっ色）の介在物は，EDXにより分析した結果，マトリックスのγ相よりSおよびMnの値が高く，硫化物（同定は後記）と考えられた。すなわち，硫化物は，写真から明らかなように粒（球）状または棒状の形態を示し，凝固粒界およびセル境界において断続して存在していた。なお，粒界と境界における硫化物の形態，大きさ，形成量および分布状態については特に差異は認められなかった。さらに，このような硫化物の形成状況は溶融境界から溶接ビード中央部の間においても特に差異は見られなかった。これらの硫化物を拡大（×2,000 ～ 10,000）して観察した結果，燐化物のようにγとの共晶形態は認められず，硫化物は，通常，分離共晶となっているものと考えられた。

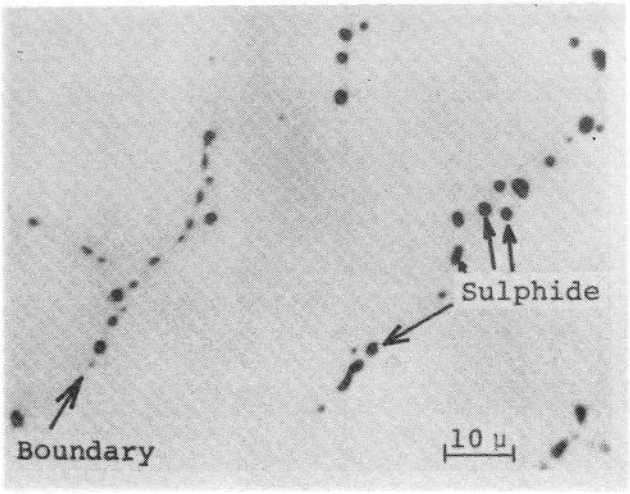


Photo.4.7 Microstructure of SUS 310-S3 weld metal(about 0.2%S), showing formation of grobular or rod-like sulphides in a row in cellular dendritic boundaries.

さらに，S含有量が減少すると，硫化物の形成量は減少していき，特に棒状のものの個数が減少し，球状のものの比率が増加するようになることがわかった。また，それぞれに対して溶接入熱の影響を検討したところ，入熱が減少するにつれて硫化物の大きさは小さくなっていった。しかし，形態，分布状態などは上述の結果とほぼ同様であった。また，SEM観察（× 10,000 ）によれば，0.007％Sの場合の例をすでに Photo.4.2に示したが，0.003％Sでも球状の硫化物が少数認められた。

次に，硫化物の同定を行った結果について述べる。**Photo. 4.8** (a)はSUS 310－S3溶接金属から電解抽出した残渣をSEMにより立体的に観察したもので，抽出残渣のEDX分析結果をPhoto. 4.8(b)に示す。また，残渣をX線回折法により同定した結果をα－MnSおよびγとの比較において**Table 4.3**に示す。これらの結果から，硫化物は，Crをかなり固溶し，FeおよびNiの固溶がきわめて少ないNaCl型硫化マンガン（α－MnS ）であることが判明し

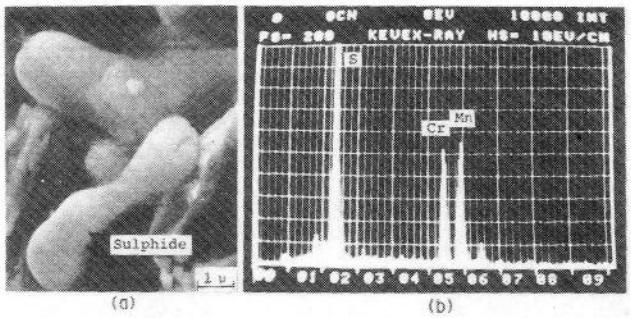


Photo.4.8 SEM micrograph (a) and EDX result (b) of residues extracted electrolytically from SUS 310-S3 weld metal(about 0.2%S), showing formation of rod-like sulphides enriched in S, Mn and Cr.

Table 4.3 X-ray diffraction result observed with weld metal residues of SUS 310-S3 containing 0.2%S.

d measured (Å)	Observed diffraction line relative intensity (CrKα)	ASTM Powder Date File	
		α - MnS (α = 5.224 Å) (CrKα)*	austenite (α = 3.58 Å) (CrKα)**
3.02	20	3.015 (6)	
2.62	100	2.612 (100)	
2.07	30		2.067 (100)
1.85	80	1.847 (48)	
1.82	30		1.790 (50)
		1.575 (6)	
1.50	50	1.509 (19)	
1.30	40	1.306 (8)	
1.27	50		1.266 (80)
1.18	40	1.168 (19)	

* Relative intensity by CrKα calibrated from that by CuKα in ASTM Powder Data File.

** W.P. Ress et al. (1949) 162, 325, & J.|Cook et al. (1952) 171, 345J. Iron and Steel Inst.

た。さらに，個々の硫化物の同定について，S量が0.007，0.017および0.199%である各溶接金属の腐食面からの抽出レプリカ膜を用い，EDX分析法と制限視野電子線回折法を併用して検討した。**Photo. 4.9** (a)は0.007%Sの場合の硫化物の例であり，その硫化物からのEDX分析結果および電子線回折パターンとそのキー・ダイヤグラムを(b)〜(d)に示す。このような解析結果から，個々の硫化物はいずれもCrをかなり固溶したα-MnSであることが確認された。また，溶接金属にはFeおよびNiがそれぞれ約55および20%含有されているが，硫化鉄（FeS）および硫化ニッケル（たとえばNi_3S_2）は特に形成していないことがわかった。

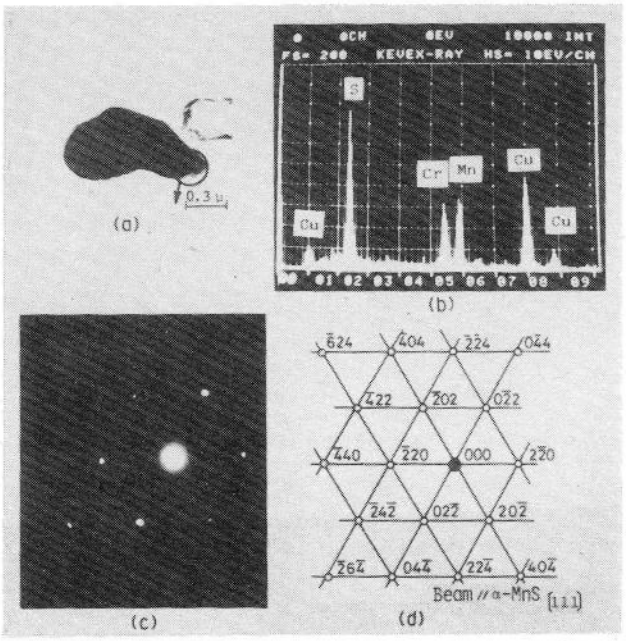


Photo.4.9 TEM microstructure (a), EDX result (b), electron diffraction pattern (c) and key-diagram (d) of sulphide in extraction replica of SUS 310S-(A) weld metal(0.007%S), showing α-MnS type sulphide consisting of Mn, Cr and S.

次に，硫化物の凝固・溶融温度について高温顕微鏡の観察により測定した。**Photo. 4.10** はSUS 310－S 3溶接金属（GTAW；溶接電流 250 A，アーク電圧 17 V，溶接速度 100mm／min）の硫化物の例であり，(a)は加熱前，(b)および(c)はArふん囲気中で約 1,200 および 1,300℃ に加熱した状態のものである。硫化物は，(b)では溶融していないが(c)では硫化物中に融液の動きが見られすでに溶融していた。5回以上の測定結果から，硫化物の溶融開始温度は約 1,280 ～ 1,310℃であることが推定された。この温度は，市販SUS 310Sの公称の固相線温度（約 1,330℃）より約 20 ～ 50℃ 低いが，そのBTRの下限温度（Fig. 2.2；約 1,240℃）より約 50℃ 高い温度である。また，燐化物の溶融温度（約 1,075 ～ 1,100℃ ）と比較すると約 200℃ も高温であることがわかった。

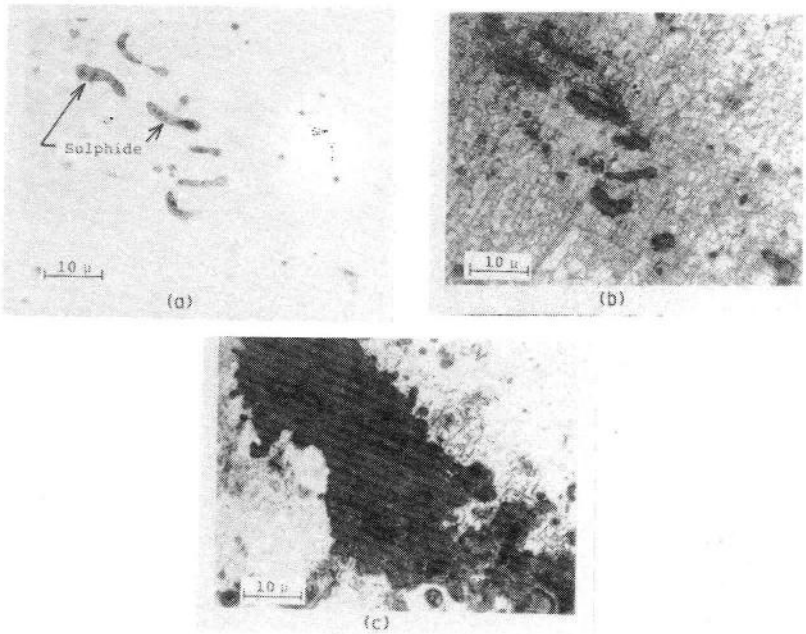


Photo.4.10 Microstructures of SUS 310-S3 weld metal(0.2%S) observed on heating cycle through hot stage microscope, showing no liquation of sulphides in (a) room temperature and (b) 1200°C, and melting of sulphides in (c) 1300°C.

次に，SUS304溶接金属中に生成する硫化物について検討した。**Photo. 4.11**は約0.22%Sを含むSUS 304－S3溶接金属の凝固組織の例であり，(a)および(b)はそれぞれ凝固完了時および冷却中の約1,100℃から急冷したミクロ組織である。硫化物は黒色の球状および楕円形状に見られる。(a)によれば，硫化物はほとんどすべてが凝固時の粒界およびセル境界のγ相中に形成している。

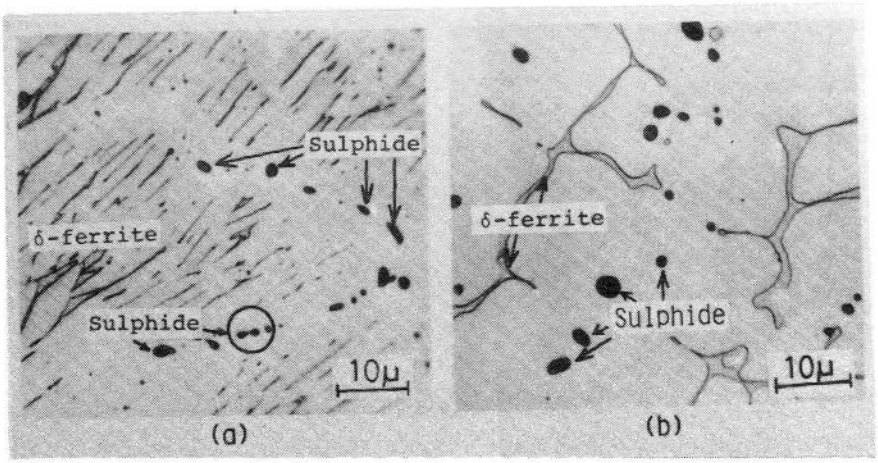


Photo.4.11 Microstructures of SUS 304-S3 weld metal(about 0.22%S) quenched from about 1400°C (a) and 1100°C (b), indicating that globular sulphides are formed in austenite phase in dendritic grain boundaries.

このことから，一般に観察される凝固組織の(b)において，γ中に断続して形成している硫化物の位置は，凝固中および完了時の粒界または境界であったことが考えられる。なお，一部，δとγの相境界のγ中にもきわめて細かい球状の硫化物（約0.5μ以下）が見られることがあったが，これは，Sの固溶度の大きいδが固溶度の小さいγに変態したために析出したものと考えられる。

そして，S含有量が減少すると，硫化物の個数はしだいに減少していった。また，形態は主として球状であった。また，形成位置は凝固粒界またはセル境界であった。SEM観察によれば，硫化物は0.004%SのSUS304でも少数

生成していることが認められた。その例として4.3.3のPhoto.4.13(a)に0.005%SのSUS304-(B)の場合を示している。

次に，**Photo.4.12**(a)はSUS304-S3溶接金属(GTAW；溶接電流250A，アーク電圧17V，溶接速度100mm/min)からの抽出残渣をSEMにより観察したものであり，そのEDX分析結果を(b)に示す。また，X線回折法に

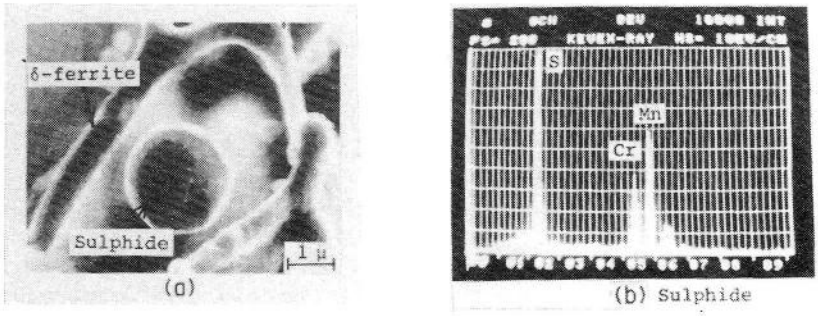


Photo.4.12 SEM micrograph (a) and EDX result (b) of residues extracted electrolytically from SUS 304-S3 weld metal (0.22%S), showing formation of globular sulphide enriched in S, Mn and Cr.

よる残渣の同定結果を**Table 4.4**に示す。これらの結果から，残渣として，δおよび硫化物が抽出され，硫化物はSUS310S系と同様にCrを相当固溶したα-MnSタイプの硫化マンガンであることがわかった。さらに，SUS304-S3溶接金属中の個々の硫化物についてTEMの電子線回折法により同定を行ったところ，上述と同様の結果が確認された。この結果は，鋳造(0.35%S)での金子らの報告[82]とほぼ一致していた。

一方，SUS304-S3溶接金属中の硫化物の溶融温度について高温顕微鏡により測定した結果，硫化物は，約1,280～1,320℃で溶融を開始した。したがって，硫化物の溶融温度はSUS304系とSUS310S系においてほぼ同一温度であることがわかった。また，この温度はδ-γ包共晶温度より約50～100℃低いことになる。

Table 4.4 X-ray diffraction result observed with weld metal residues of SUS 304-S3 containing 0.22%S.

d measured (Å)	Observed diffraction line relative intensity (CrKα)	ASTM Powder Data File		
		α-MnS (a=5.224Å) (CrKα)	ferrite (a=2.866Å) (CrKα)*	austenite (a=3.58Å) (CrKα)**
		3.015 (6)		
2.58	100	2.612 (100)		
2.07	50			2.067(100)
2.02	100		2.0268(40)	
1.82	50	1.847 (29)		1.79 (50)
		1.575 (2)		
1.48	30	1.509 (13)		
1.43	30		1.4332(10)	
		1.306 (10)		1.266(80)
1.17	80	1.1682(100)	1.1702(100)	

* Relative intensity by CrKα calibrated from that by CuKα in ASTM Powder Data File.
** W. P. Ress et al. (1949) 162, 325, & J. Cook et al. (1952) 171, 345, J. Iron and Steel Inst.

4.3.3 PおよびSのミクロ偏析量に及ぼすPおよびS含有量ならびに凝固過程の影響

オーステナイト系ステンレス鋼においてδの存在が割れ防止に有効な理由として，初晶のδがγより有害な不純物元素P，Sなどをより多量に固溶するため，粒界割れが発生しにくいという考えが現在最も有力視されていることを第1章で述べた。そしてこのことはすでに，4.3.1および4.3.2において述べたように本実験でも認められている。このことを系統的に検討するためにPおよびS量を種々変化させたSUS310Sおよび304を用い，PおよびS含有量と溶接金属中のミクロ偏析量の関係およびそれに及ぼす凝固過程の影響について比較検討を行い，初晶δ相がPおよびSのミクロ偏析量を減少させるという効果が実際の溶接凝固時に起こっているかどうかについて検討した。

Fig. 4.1 および **Fig. 4.2** は，種々のＰおよびＳ量を含むSUS 310S系および304系の凝固中の試験板（ＧＴＡＷ；溶接電流 350 Ａ，アーク電圧 20 Ｖ，溶接速度 20 mm／min）を急冷し，その凝固完了直後の部分についての偏析を検討したものである。これらの下図は，ＰおよびＳについて凝固時のセル中心部（center）と粒界（boundary）での量的差異を XMA による線分析で求めた結果である。SUS 310Sでは中心部も粒界もいずれもγ相であるが，SUS 304では中心部は主にδ相で粒界はγ相である。なお，中心部のＰおよびＳ量はセル中心部のカウント数を数個のセルについて平均した値で表わし，粒界におけるそれらは得られた最大のカウント数で表わしている。次に，上図は，粒

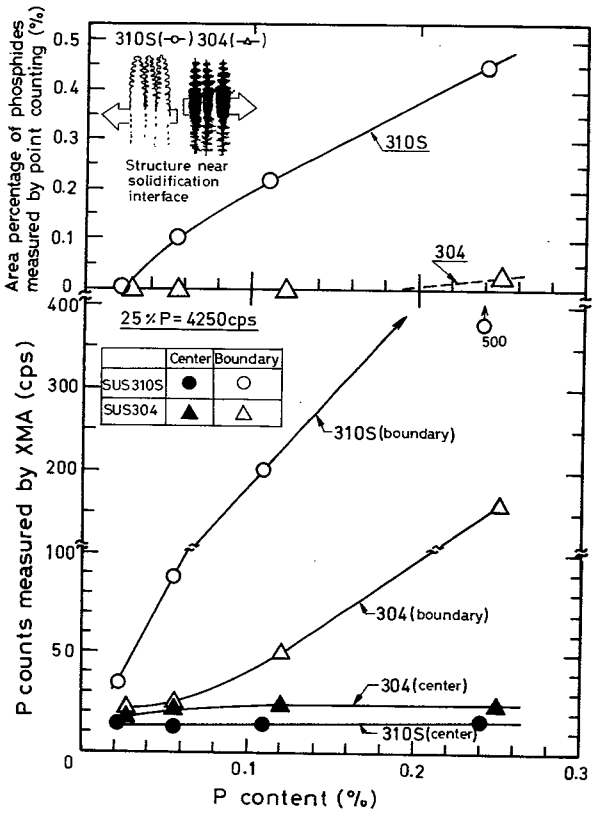


Fig.4.1 Comparison of P counts in center and boundary of cellular dendrites and phosphide content between SUS 310S and SUS 304 weld metals containing various P contents.

界部のミクロ偏析量が燐化物および硫化物の形成量と対応していることが考えられるので，それらの形成量を点算法（接眼レンズの交点400，倍率×400または×1,000，視野数100）により測定した結果を示しており，PおよびSの粒界のミクロ偏析量を評価するために利用した。Fig. 4.1の下図によれば，セル中心部におけるP量は，SUS 310Sの初晶γとSUS304の初晶δの間にわずかではあるが差異が明らかに認められた。また，粒界でのPの偏析濃度および燐化物の面積率についてはSUS 310Sの方が明らかに大きな値であることがわかった。たとえば，0.1％Pの場合を比較すると，中心部のP量に相当するカウント数はSUS 310Sで約15cpsであり，SUS 304では約25 cpsであ

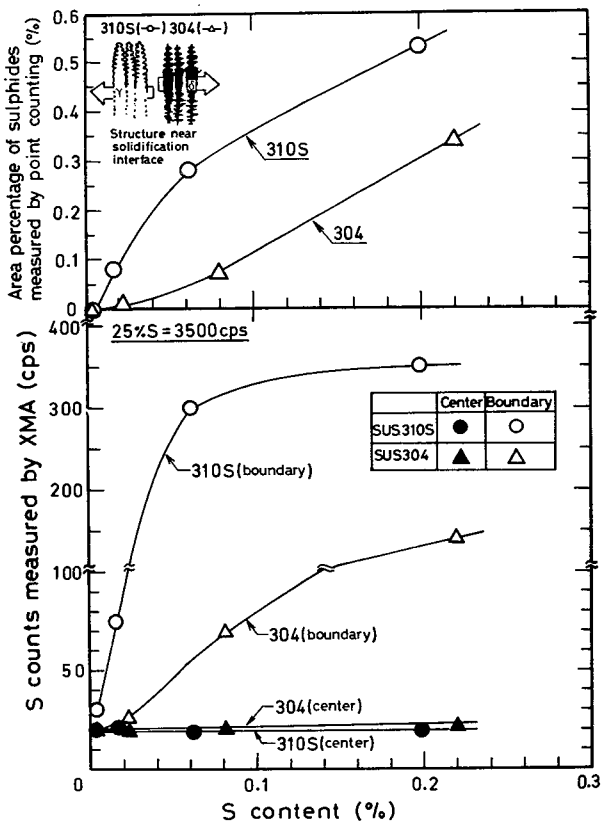


Fig.4.2 Comparison of S counts in center and boundary of cellular dendrites and sulphide content between SUS 310S and SUS 304 weld metals containing various S contents.

る。そして，Pの偏析濃度に相当するカウント数および燐化物の面積率は，SUS 310Sでは約180 cpsおよび約0.2％であるのに対し，SUS 304では約40 cpsおよび約0％であり，SUS 310Sの方が約4倍以上大きい。また，SUS 310Sの約0.02％Pの場合の粒界のミクロ偏析量がSUS304での約0.1％Pの場合に相当している。これらの結果から明らかにSUS 304においてはSUS 310Sに比してセル中心にPを多く固溶し，粒界のミクロ偏析量が少ないことがわかった。一方，Fig. 4.2によれば，Sについてはセル中心部での差異はとくに検出できなかった。しかし，Sの粒界での偏析濃度および硫化物の形成量についてはSUS 310Sの方が顕著に大きいことがわかった。たとえば，0.05％Sで比較すると，Sの粒界での偏析量に相当するカウント数および硫化物の面積率は，SUS 310Sでは約250 cpsおよび約0.2％であり，SUS 304では約50 cpsおよび約0.03％であり，SUS 310Sの方が約5～7倍程度大きい。また，SUS 310SでS量が0.02％である場合のミクロ偏析量はSUS 304では約0.08～0.12％Sの場合に相当している。これらのことから，セル中心部での差は顕著には見られなかったが，Pと同様に初晶δの方が初晶γよりSの固溶量もやや大きいことが推察され，また，粒界の偏析状況についてもPと同様のことがいえる。なお，XMA分析でセル中心部の差異がPほど検出できなかった理由としては，実際のSの固溶量がδとγ相のいずれにおいてもきわめて少ないため[79),83)]であろうと考えられる。

以上のPおよびS量を系統的に変化させた実験結果からでも，PおよびSの粒界でのミクロ偏析量はともにSUS310Sの方がSUS304より約5倍程度も大きいことが判明した。すなわち，SUS304の場合には初晶δ凝固によりPおよびSのミクロ偏析量がきわめて低減するという現象が実際の溶接凝固時においても起こっていることが確認された。

さらに，PおよびSの偏析の低減に及ぼすδの効果について次のような確認実験を行った。すなわち，実用のSUS 304 -(B)溶接金属部にγ安定化元素であるNを添加し，残留δ量を徐々に減少させることにより燐化物および硫化物

の偏析量の差の検討を行った。Nの添加はGTAW(溶接電流100A，アーク電圧12.5V，溶接速度100mm/min)においてシールド・ガスにAr-N_2混合ガスを利用して行った。**Photo. 4.13**(a), (b)および(c)はそれぞれAr，Ar-5%N_2およびAr-20%N_2の各シールド・ガスふん囲気中でビード溶接を行ったSUS304-(B)溶接金属(0.03%P，0.005%S)のミクロ組織をSEMで観察したものである。組織中の介在物はEDX分析によりそれぞれ燐化物または硫化物と判定された。そして，これらの燐化物および硫化物の大きさはそれぞれ近似的にはほぼ同じ値のものであったので，PおよびSのミクロ偏析量として，組織中の燐化物および硫化物の個数(約0.01mm^2当たり)を測定した。

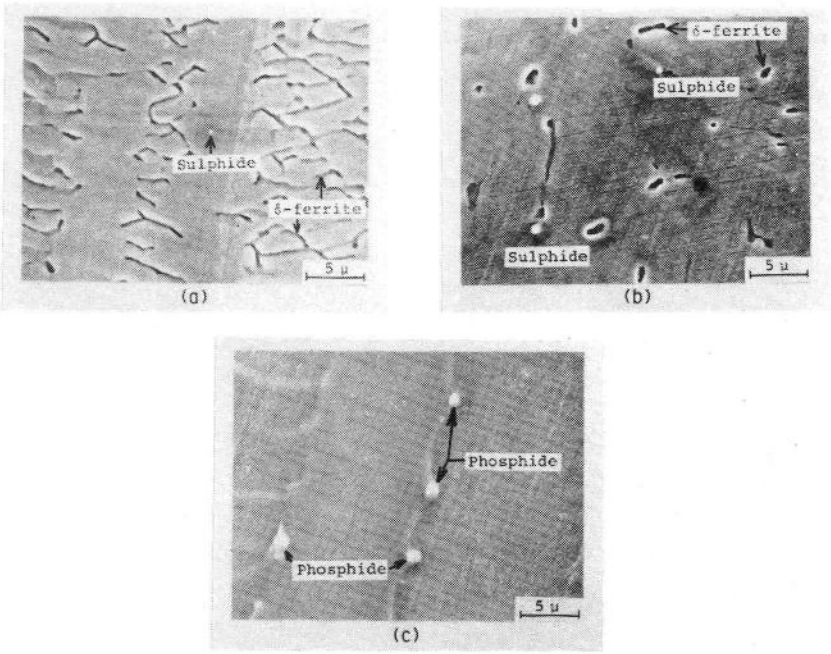


Photo.4.13 SEM microstructures of SUS 304-(B) weld metals welded in shielding atmosphere: (a) Ar, (b) Ar-5%N_2 and (c) Ar-20%N_2, showing decrease in residual δ-ferrite and increase in number of phosphides and/or sulphides.

その結果をN含有量，初晶δ量および残留δ量とともにTable 4.5 に示す。この結果から，SUS304において初晶δ量が減少し，残留δ量が減少していくと，燐化物および硫化物の形成量が増加していくことがわかる。そして，δ量が0％になると，比較のために示したほぼ同様のPおよびS組成のSUS 310Sの値に近づくことがわかる。したがって，この実験結果からでも初晶δ相が粒界へのPおよびSのミクロ偏析量を減少させることが溶接凝固時に起こっていることが確認されたことになる。なお，これらの割れ感受性に関する検討は5.4で行っている。

Table 4.5 Relationship between primary or residual δ-ferrite content and amount of inclusions enriched in P and/or S in SUS 304-(B) weld metals in shielding gas of Ar, Ar-5%N_2 and Ar-20%N_2.

Materials (SUS)	Shielding gas	N content (%)	Primary δ-ferrite (%)	Residual δ-ferrite (%)	Inclusions (count /0.0096 mm^2) enriched of			
					P	P and S	S	sum
304-(B)	Ar	0.02	70	4.8	0	0	3	3
0.030%P	Ar-5%N_2	0.09	30	0.5	6	2	7	15
0.005%S	Ar-20%N_2	0.15	0	0	25	9	4	38
310S-(A) 0.021%P 0.007%S	Ar	0.02	0	0	32	5	7	44

4.3.4 PおよびSのミクロ偏析量の比較

SUS 310Sおよび304の各鋼種におけるPおよびSの粒界のミクロ偏析量について，すでに示したFig. 4.1とFig. 4.2を比較すると，両鋼種とも同一PおよびSの含有量において硫化物の方が燐化物よりその形成量が多く，Sの方がPより偏析しやすいことが定性的に推定される。

しかし，第6章以後で述べるSUS 310Sの割れにおいては，PおよびSの少

量のミクロ偏析量が特に問題になると考えられるので，PおよびS量がそれぞれ約0.025%以下の微量組成範囲にある溶接金属（溶接電流100A，アーク電圧12.5V，溶接速度150mm／min）を用い，燐化物および硫化物の形成量とそれらの形成限界についてさらに詳しく比較検討を行った。**Table 4.6**はP

Table 4.6 Comparison of formation tendency between phosphides and sulphides in SUS 310S weld metals containing respective same levels of P and S contents.

P content (%) \ size (μ)	Number of phosphides (count／0.0096mm²)					S content (%) \ size (μ)	Number of sulphides (count／0.0096mm²)				
	0.2≦ℓ<0.4	0.4≦ℓ<0.6	0.6≦ℓ<0.8	0.8≦ℓ<1.0	ℓ≧1.0		0.2≦ℓ<0.4	0.4≦ℓ<0.6	0.6≦ℓ<0.8	0.8≦ℓ<1.0	ℓ≧1.0
0.003	0	0	0	0	0	0.003	1	1	0	0	0
0.007	0	1	1	0	0	0.007	6	3	2	0	0
0.013	0	6	4	1	0	0.012	8	20	15	5	0
0.021	1	13	18	5	5	0.017	32	55	36	16	26

およびS量がほぼ等しい各レベルについて凝固粒界またはセル境界に形成していた燐化物および硫化物の個数をその大きさ（直径）で分類して表わしたものである。また，**Fig. 4. 3**は燐化物または硫化物の総個数（面積約0.01 mm²当たり）をPまたはSの含有量との関係で示したものである。なお，この図には比較のためSUS304の結果も示している。SUS 310Sの場合，PおよびS量の増加とともに燐化物または硫化物の個数は増加し，特に寸法のより大きなものが多数認められるようになる。また，PとSの同一含有量で介在物量を比較す

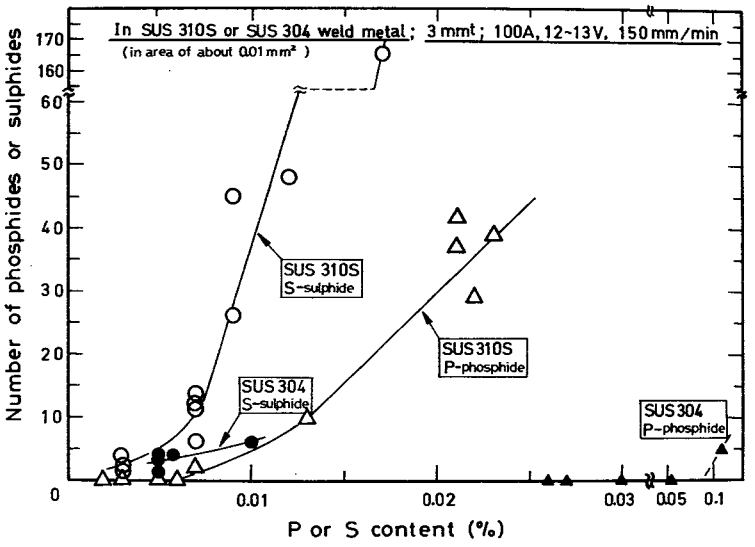


Fig.4.3 Effect of P or S content on number of phosphides and sulphides in SUS 310S and SUS 304 weld metals.

ると，硫化物の方が燐化物より明らかに多数形成していることがわかる。さらに，硫化物および燐化物の形成限界については，すでに一部述べたように，硫化物は 0.003％Ｓでも認められるのに対し，燐化物はＳＥＭ観察（× 2,000 ～ × 10,000）では 0.006％P 以下で認められなかった。なお，市販のＳＵＳ310Ｓ（0.021％Ｐ－0.007％Ｓ）では，Ｐ量がＳ量より多いため，実際には燐化物の方が硫化物より多数認められた。一方，ＳＵＳ304の場合には，硫化物は 0.004％（Fig.4.3 の使用材料では 0.005％）Ｓで認められるのに対し，燐化物は約 0.06％Ｐ以下では全く認められず，硫化物の方が圧倒的に形成しやすいことがわかる。

以上の結果から，ＳＵＳ 310 ＳおよびＳＵＳ 304 において，ＰとＳの両者の化学組成が同一の材料では，硫化物の方が燐化物より凝固時の形成傾向が大きいことが明らかとなった。また，0.021％Ｐ－0.007％Ｓの市販ＳＵＳ 310Ｓ鋼板では，そのＧＴＡＷ溶接金属部には，実際，燐化物の方が硫化物より多数形成されていることがわかった。

4.4　凝固延性特性に及ぼすPおよびSの影響

4.4.1　凝固延性特性に及ぼすPの影響

Fig.4.4 はSUS310Sと304の凝固延性曲線に及ぼすPの影響（S：0.003～0.006％）を示したものである。SUS304に及ぼすPの影響について，P量が約0.027％から約0.25％に増加するに従って，BTRはしだいにやや拡大しているが，$_B\varepsilon_{min}$値は約0.12％Pまではほとんど変化せず，約0.25％Pになってはじめてかなり低下している。しかし，市販鋼(約0.02～0.03％P)に比べて約5～10倍のP量（0.1～0.25％）の場合でも，市販のSUS310S（約0.02～0.03％P，0.003～0.02％S）に比し，BTRは狭く，しかも$_B\varepsilon_{min}$およびCST値は大きい。このため，実際の溶接施工における割れは依然として発生しにくいことが考えられる。このことをGTAWおよびEBWによるビード溶接（2.2.2(2)(c)および(d)）を行うことにより確認したところ，市販

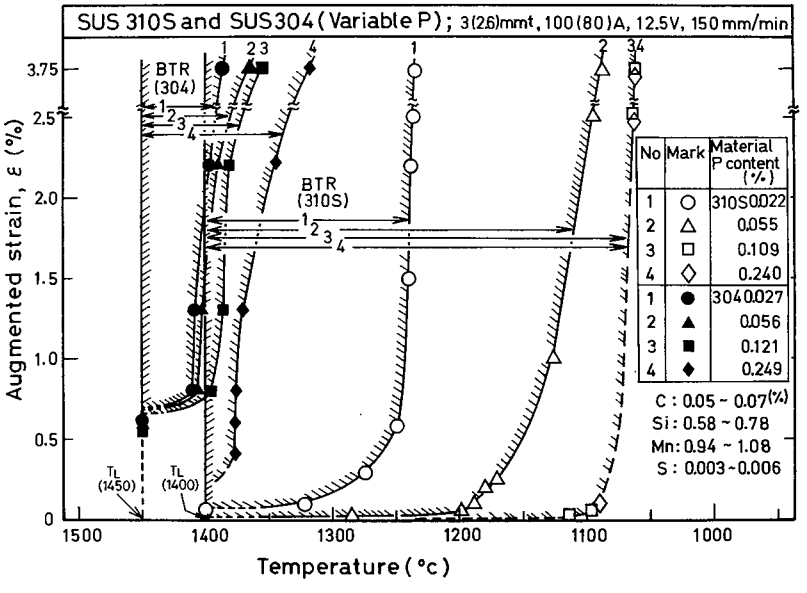


Fig.4.4　Effect of P content on ductility curves of BTR for SUS 310S and SUS 304 weld metals.

のSUS 310S（0.023％P，0.005％S)溶接金属部に割れが発生した（2.6のPhoto.2.19および2.20ならびに6.3.2のFig.6.8)のに対し，SUS304系では約0.1および0.25％Pでも割れの発生は見られなかった。これらのことから，SUS304系におけるPは，凝固割れ感受性を増大させる元素ではあるが，その効果はあまり大きくないことが明らかとなった。そして実用鋼（約0.03％P以下）ではPのミクロ偏析量が比較的少ないためPの効果はほとんど無視できるくらいであると判断される。

一方，SUS 310Sに及ぼすPの影響については，P量が約0.05％に増加すると，BTR（$\varepsilon \doteqdot 2.5$％）はその下限温度が約1,100℃にまで低下して約300℃に急激に拡大し，また，${}_{B}\varepsilon_{min}$値は約0.02％に低下している。さらにP量が0.1～0.24％に増加すると，BTRはさらに拡大している。このようにSUS 310SにおけるPは，BTRをきわめて拡大し，${}_{B}\varepsilon_{min}$値を低下させることから，凝固割れ感受性をきわめて増大させる元素であることが判断される。**Fig.4.5**はSUS 310S系について各凝固割れ破面形態が得られる温度範囲（$\varepsilon \doteqdot 3.75$％)を各P含有量に対して示したものである。P含有量が約0.04％以上の材料において凝固割れと延性低下割れが合体して形成される大きな割れの発生が見られたが，P量の多少にかかわらず高温側から低温側にかけてType D，D－F およびFの凝固割れ破面ならびにType Rの延性低下割れ破面が観察された。しかし，これら以外に新たな破面形態は特に見られなかった。この図によれば，P量が0.003％の場合（S：0.009％）におけるType D，D－FおよびFの下限温度はそれぞれ約1,370，1,350および1,280℃である。しかし，それらはP量の増加に従ってそれぞれしだいに低下し，BTRは拡大される。そして，多量のPの添加ではType Fの下限温度は約1,060℃程度にまで低下する。この温度は高温顕微鏡により測定した燐化物の溶融温度（約1,075～1,100℃）とほぼ一致している。これらのことから，PがSUS 310SのBTRを拡大し，凝固割れ感受性を増大させる理由は，γ凝固においてPがミクロ偏

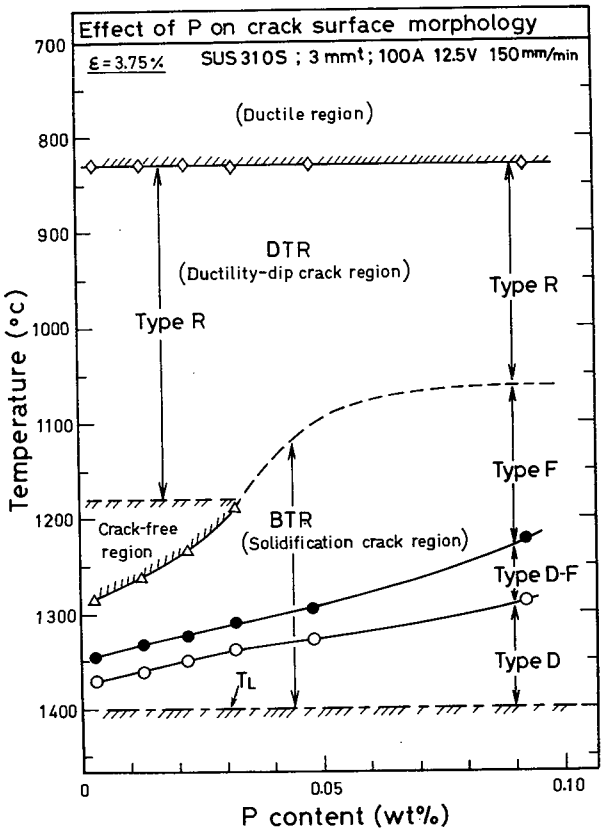


Fig.4.5 Effect of P content on temperature range of each crack surface morphology in SUS 310S weld metals.

析をしやすいためであり，その結果として，低融点の残留融液（約1,060℃以下で燐化物を生成する）量を増加させるためである。そこで，次に，SUS 310Sの割れ破面上におけるPの富化した残留融液（燐化物）の挙動について検討した。**Photo. 4.14**(a)～(c)はSUS 310－P5（約0.09%P）の場合の割れ破面のSEM写真である。(a)のType D－F破面上では燐化物は破面に粘着した膜状の形態で見られ，未凝固であった様相を示している。また，(b)のType R破

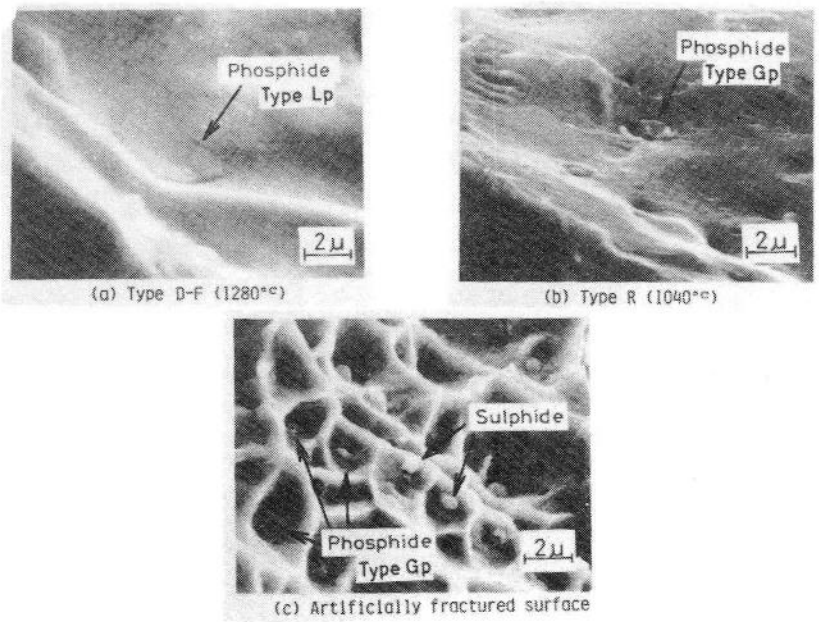


Photo.4.14 SEM micrographs of fracture surfaces of SUS 310-P5 weld metal(0.092%P), displaying change in phosphide morphology on crack surfaces;---(a) Type D-F of solidification crack at 1280°C, (b) Type R of ductility-dip crack at 1040°C and (c) artificially fractured surface at room temperature.

面上では，燐化物は(c)の強制破断部におけるディンプルの核の一部として見られる燐化物とほぼ同様に破面に付着した塊状の形態で認められる。以下では膜状および塊状の形態をそれぞれ Type L_p および G_p と呼び区別する。**Fig. 4.6** はこのような形態が見られた温度範囲を割れ破面形態と対応させて示したものである。この図から Type L_p の燐化物は Type D, D－F および F の低温側にまでわたって存在し， Type G_p の燐化物は Type R の破面上に存在していることがわかる。また， Type L_p から Type G_p への遷移温度は約 1,060℃であり，燐化物の融点（約 1,075～1,100℃）とほぼ一致している。したがって，燐化物は BTR の下限温度約 1,060℃まで，すなわち，Type F の温度範囲内では未凝固で残留融液として存在していたことが考えられる。このため，P 含有量が増加するにつれて BTR が拡大していった理由は，P に富む低融点

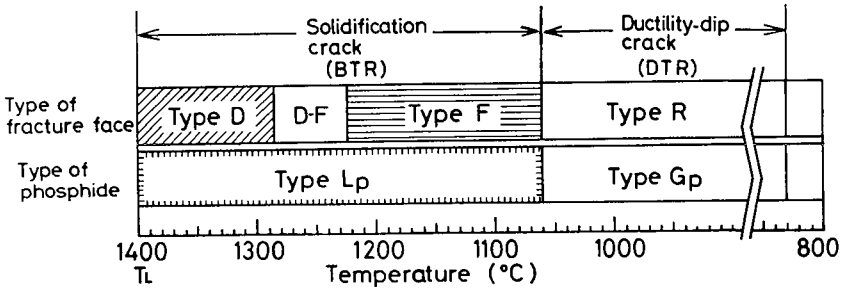


Fig.4.6 Correlation of phosphide morphology on crack surface and solidification crack surface morphology depending on temperature drop for SUS 310-P5 containing 0.092%P.

の残留融液量（凝固温度が約 1,060℃ である）が増加したためと解釈される。このことから，市販のSUS 310Sの凝固割れ感受性を改善するためには，P含有量を減少させて低融点の残留融液量を減少させる方策または燐化物の融点をBTRの下限温度以上に上昇させることができる元素を添加する方策が必要であることがわかる。

4.4.2 凝固延性特性に及ぼすSの影響

Fig. 4.7はSUS 310Sと 304 の凝固延性曲線に及ぼすSの影響を示したものである。（しかし，この場合，すでに述べたようにSUS 304（約 0.024 ～ 0.027％P）ではPの効果を無視できるが，SUS 310SではP量が約 0.022 ～ 0.023％含有されているので，このPの効果を無視することはできない）この結果では，SUS 304 の凝固延性曲線に及ぼすSの影響について，S量が約 0.004％から約 0.22％まで増加するにつれて，BTRはしだいに拡大しているが，$_B\varepsilon_{min}$ 値は約 0.08％Sまではほとんど低下せず，約 0.22％Sでやや低下している。しかし，$_B\varepsilon_{min}$ およびCST値は，市販のSUS 310S（0.02～0.03％P，0.005～0.02％S）に比べて依然大きい。このことより，SUS304におけるSは，凝固割れ感受性を増大させる作用を及ぼすが，その効果はあまり大きくないものと考えられる。実際にGTAWおよびEBWによるビード溶接

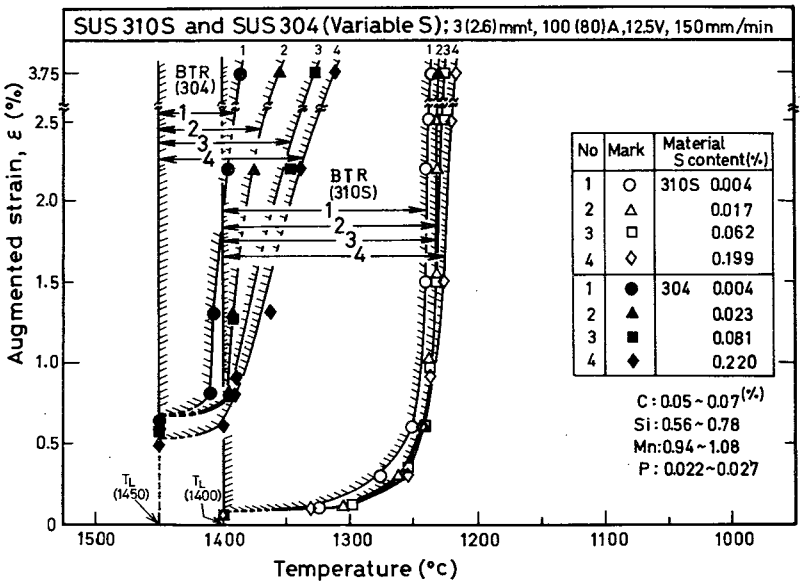


Fig.4.7 Effect of S content on ductility curves of BTR for SUS 310S and SUS 304 weld metals.

（ 2.2.2(2)(c)および(d)）を行い，その溶接金属部の割れ感受性について検討したところ，実用のSUS 310S（ 0.023%P ， 0.005%S ）で割れが見られた(2.6のPhoto. 2.19および2.20ならびに6.3のFig. 6.8 ）のに対し，SUS 304系では約0.08および0.22%Sの場合でも割れの発生は全く認められなかった。この結果から，SUS 304系ではSまたはP（ 4.4.1で検討した）を0.08～0.25%程度と多量に含有している場合でも，その割れ感受性は市販のSUS 310S（P：0.02～ 0.03%，S：0.005～0.02%）に比し明らかに低いことがわかった。すでに4.3.3.においてSUS 310S系とSUS 304系におけるPおよびSのミクロ偏析量について比較検討を行った結果であるFig.4.1および4.2によれば， SUS 304系における約0.12～0.25%Pまたは約0.08～0.22%Sの場合，ミクロ偏析量に相当する粒界でのPまたはSのカウント数はそれぞれ約50～150 cpsまたは70 ～ 140 cpsであり，SUS310S系における約0.02%Pまたは約0.01%Sの場合の粒界でのカウント数約35

または50 cpsに比し，大きいことがわかる（燐化物または硫化物の生成量の比較からもほぼ同様のことがいえる）。しかし，上述のように，耐割れ性は，PまたはSを多量に含むSUS 304系（0.12 ～ 0.25%Pまたは0.08～0.22%S）の方が，実用のSUS 310S系（0.023%P，0.005%S）より優れているのである。このことから，SUS304系の割れ感受性が低い理由については，PおよびSのミクロ偏析量を減少させるというδの効果だけでは説明ができないことは明白である。このため，その理由については，凝固過程の効果を考慮しながら，4.5.1および第5章で検討することにした。

一方，SUS 310Sの凝固延性曲線に及ぼすSの影響については，Fig. 4.7によれば，S量が約0.004から0.2%まで増加しても，BTR，$_B\varepsilon_{min}$値およびCST値はほとんど変化していない。このことから，約0.022%Pを含有しているSUS 310Sでは，Sの増加は凝固割れ感受性を増大させる効果がPに比し顕著ではないことがわかった。**Fig. 4.8**はSUS 310S（P：0.022～0.023%)におけるType D，D－FおよびFの各凝固割れ破面形態が得られる温度範囲とS含有量の関係を示したものである。S量が約0.2%まで変化するにもかかわらず，破面形態の特徴は市販鋼の場合（2.4.1のPhoto. 2.6）と同様であった。約0.004%Sの場合（約0.022%P）のType DおよびD－Fの下限温度は約1,350および1,320℃であるが，これらはS量が約0.2%まで増加するにしたがってそれぞれ約1,300および1,240℃までしだいに低下している。これに対してType Fの下限温度（BTRの下限温度）は約1,235から約1,215℃までわずかに低下しているにすぎない。S量の増加により，Type DおよびD－Fの下限温度がかなり低下した理由は，Sが粒界へきわめてミクロ偏析をしやすく，粒界においてSの富化した残留融液量が増加したためと考えられる。これに対して，Type F（BTR）の下限温度があまり低下しなかった理由は，Sの富化した残留融液が，そのとき含有されている約0.02%Pにより支配されるBTRの下限温度（Fig. 4.5によれば約1,240℃）より高温側において硫化物（約1,270～1,310℃）として凝固を行うためと考えられる。し

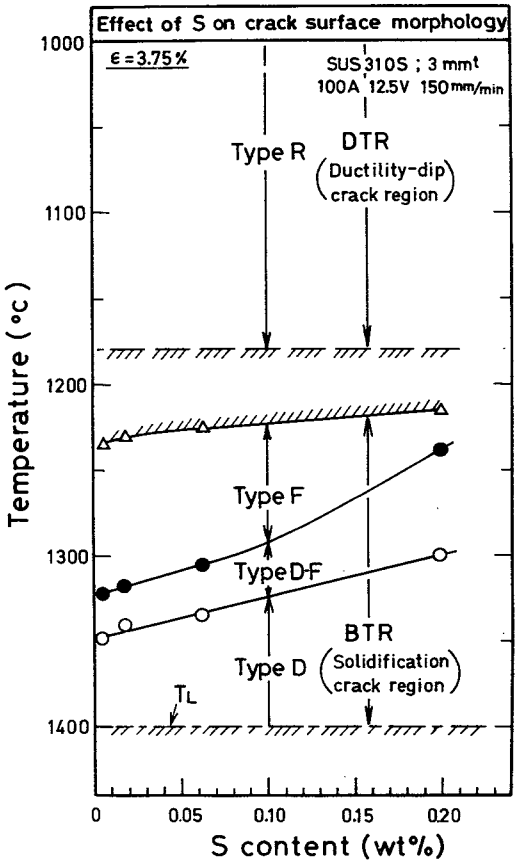


Fig.4.8 Effect of S content on temperature range of each crack surface morphology in SUS 310S weld metals.

たがって，BTRの下限温度は一般に硫化物より燐化物を生成する残留融液量とその凝固温度に支配されていると判断される。次に割れ破面を高倍率（×1,000 ～ 10,000)に拡大して，Sの濃化した残留融液の挙動について検討した。**Photo. 4. 15** (a)～(d)は約0.06%Sを含むSUS 310－S 2の割れ破面上の硫化物を示したものである。(a)のType Dでは，膜状の形態の硫化物のみがセル境界およびセルの2次アームの谷間に存在しており，よくぬれていた様相を示している。(b)のType D－F破面ではセル境界に膜状の硫化物が見られる。

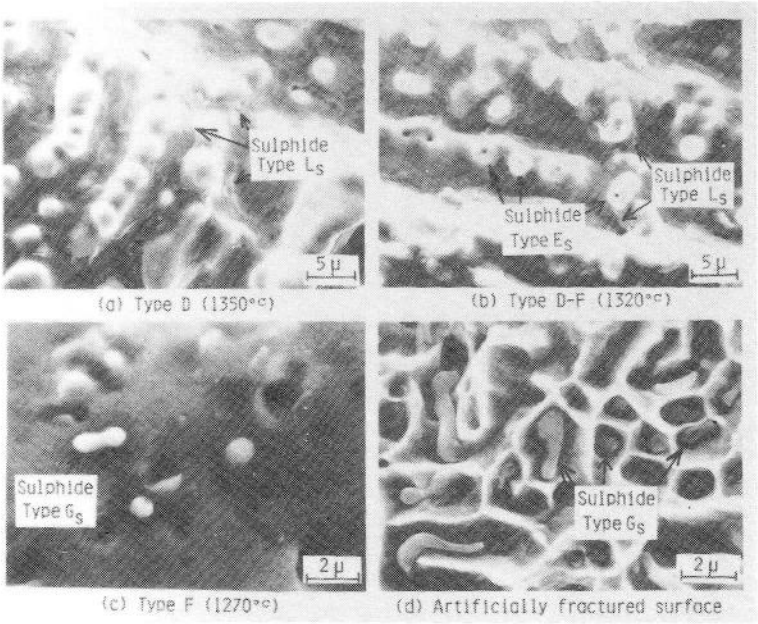


Photo.4.15 SEM micrographs of fracture surfaces of SUS 310-S2 weld metal(0.062%S), showing change in sulphide morphology on crack surfaces;---(a) Type D at 1350°C, (b) Type D-F at 1320°C, (c) Type F at 1270°C and (d) artificially fractured surface at room temperature.

また，眼球のように白色の突起物（γ相）の中に黒く見える硫化物も一部存在することが認められるが，その生成量は非常に少なかった。(c)のType F破面では(d)の強制破断部中のディンプルの核となっている硫化物とほぼ同様の塊状（棒状）の硫化物が見られる。そこで，写真に示したように，硫化物の形態が膜状のものをType L_s，魚の目のような球状のものをType E_sおよび塊状または棒状のものをType G_sと分類した。**Fig.4.9**はSUS310-S2（約0.06%S）の割れ破面上での硫化物の形態が存在する温度範囲を示したものである。この図によれば，Type L_sの硫化物は約1,300℃までのType D，D-FおよびFの破面上に，Type G_sの硫化物は約1,300℃以下のType Fの破面に，また，Type E_sの硫化物は約1,340～1,280℃のType D-FおよびFの破面上

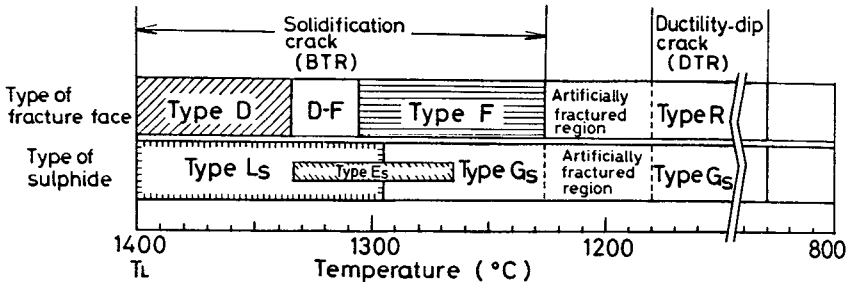


Fig.4.9 Correlation of sulphide morphology on crack surface and solidification crack surface morphology depending on temperature drop SUS 310-S2 containing 0.062%S.

に存在している。しかるに，燐化物の場合に Type L_p から Type G_p への遷移温度が燐化物の凝固温度と考えられたことおよび高温顕微鏡により硫化物の溶融開始温度が約 1,280 ～ 1,310 ℃と測定されたことから，硫化物の場合，Type L_s から Type G_s への遷移温度（約 1,300 ℃ ）がその凝固温度と考えられる。また，Type E_sの硫化物は形状から判断して凝固をしていたことが考えられる。

以上の結果から，約 0.02%Pを含有するＳＵＳ 310 Ｓの場合， 硫化物の凝固温度は ＢＴＲ の下限温度より高温であり，このため， ＢＴＲはＳ量が増加してもＰの場合ほど拡大しなかったものと考えられる。したがって，Ｓの悪影響が問題となるのは，Ｐの影響が無視できるまでその含有量が減少している場合であると考えられる。

4.5　凝固延性特性に及ぼす凝固過程の影響

4.5.1　SUS310S，304 および 430 の凝固延性曲線の特徴

前節において， ＳＵＳ 304 系ではＰおよびＳ量がそれぞれ 0.05 ～ 0.25%に増加した場合でも実際の割れは発生しにくくその凝固延性特性がきわめて優れていることがわかった。そこで，本項では， ＳＵＳ 310 Ｓと 304 の他に， 完全に δ 単相凝固を行うＳＵＳ 430 を参考として追加し，これら 3 鋼種の凝固延性

曲線を比較検討することによりその延性曲線に及ぼす凝固過程の効果を明らかにした。

Photo. 4. 16はSUS430の凝固割れ破面（$\varepsilon \fallingdotseq 3.75\%$）をSEMにより観察したものである。SUS 430の破面形態は，すでに2.4.1で示したSUS 310Sの破面形態と同様に高温側から低温側に向かって，Type D，D－FおよびFに分類できた。したがって，単相で凝固を完了する場合の破面形態は初晶がδかγかにかかわらず，Type D，D－FおよびFの特徴を示して変化し

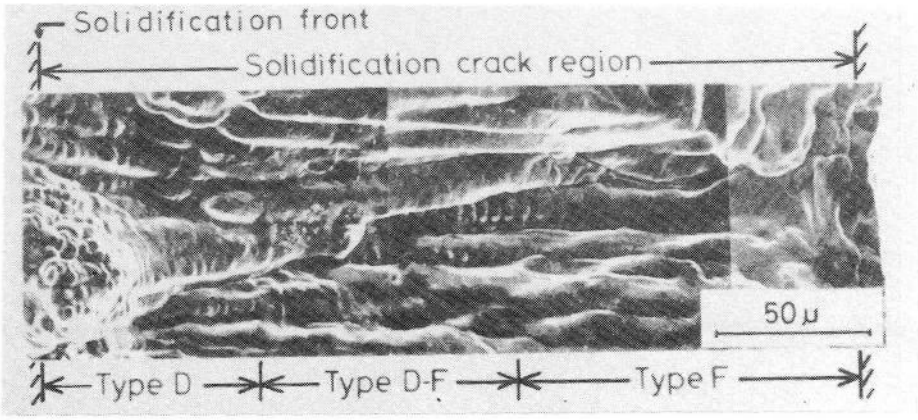


Photo.4.16 SEM micrograph of solidification crack surface in SUS 430 weld metal(0.021%P, 0.006%S), showing crack surface morphology of Type D, D-F and F depending on temperature drop.

ていくことが明らかとなった。しかし，破面を高倍率で観察した結果によれば，認められる介在物の数はきわめて少なく，δ凝固の特長を示していた。

さて，**Fig. 4. 10**は凝固過程の異なるSUS310S，304および430の凝固延性曲線を破面形態と対応させて比較したものである。この図によれば，SUS310SはSUS 430と同じ破面形態の変化を示しているにもかかわらず，そのBTRならびにType D，D－FおよびFの各温度範囲はそれぞれ広く，かつ，${}_{B}\varepsilon_{min}$値は小さい。このBTRなどの差異は主にγ単相凝固とδ単相凝固の差異に起因すると考えられ，γ凝固時にはδ凝固時よりPおよびSがミク

ロ偏析をしやすく，低融点の融液が形成されやすいことから理解される。

これに対して，SUS 304 は SUS 430 より BTR がやや狭くかつ $_B\varepsilon_{min}$ 値が大きい。このことは SUS 304 の方が SUS 430 より割れ感受性が低いことを意味している。実際に抵抗スポット溶接（ 2. 2. 2 (2)(f) ）を行い，そのときの割れ感受性を検討した結果， SUS 430 では溶接条件（加圧力，溶接電流，通電

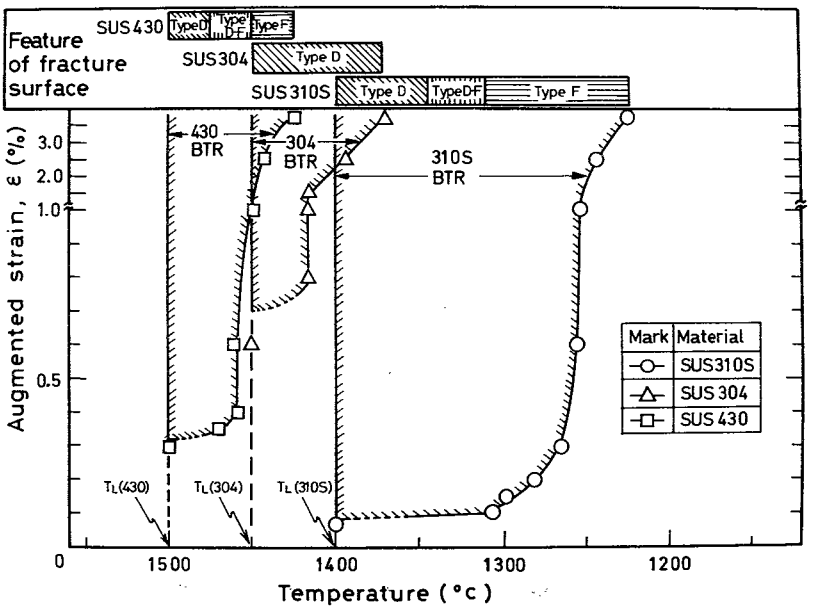


Fig.4.10 Comparison of ductility curves of BTR and surface morphology of solidification crack among SUS 310S, SUS 304 and SUS 430.

時間）700 kg，12,000 A，15 c／s および 1,400 kg，17,000 A，20 c／s においてそれぞれ 1 断面当たりの全割れ長さが約 0. 2 および 0. 5 mm の割れが発生したのに対し，SUS304 ではすでに 2. 3. 2 で示したように割れは全く発生していなかった。これらのことからみて，SUS 304 の凝固延性曲線が非常に優れた特性を示すのは，初晶 δ で凝固をする上に，凝固末期に $\delta+\gamma$ の包共晶凝固を行うことと関係があるように思われる。したがって，このことについては次章でさらに詳細に検討することにした。

以上の結果から，凝固割れ感受性はγ単相凝固のSUS310S，δ単相凝固のSUS 430 および初晶δ－（$\delta+\gamma$）包共晶凝固の SUS 304の順に低下することが明らかとなった。すなわち，δ単相だけが必ずしも凝固割れ感受性を低くするものではないことが判明した。

4.5.2　SUS310Sの凝固延性特性に関する組織学的およびフラクトグラフィ的検討

2.3および前項において，SUS310S溶接金属に凝固割れが発生しやすい現象はγ単相凝固に起因して凝固延性曲線の BTR が広くしかも$_B\varepsilon_{min}$値が低いことから理解できることがわかった。そこで，この延性曲線の特性を明らかにしておくことが，SUS304 の優れた延性特性を理解し，SUS310Sの耐割れ性を改善するうえで重要であると考えられる。このため，本項では，フラクトグラフィ的手法を適用して凝固割れ破面の検討を行った。

2.4.1で記述したように，凝固割れ破面形態の様相は，高温側から低温側に向かってデンドライト的な特徴から平坦な特徴にしだいに変化していき，セル樹枝状晶の突起が認められるType D，その2次枝の境界がやや不明りょうになるType D－F および概して平坦であるがくぼみが断続して連なっているType F の3領域に大別された。これらを延性曲線と対応させた結果（2.5.2および4.4.1），Type D および D－F の温度範囲では延性が低く，Type F の温度範囲で延性はしだいに上昇していくことがわかった。しかるに，このType F の形態は延性のとくに優れた SUS304 などでは観察されないのである。このため，以下では主にType F 破面がどのようにして形成されるかについて検討した。

市販SUS310SのType F 破面を SEM で高倍率に拡大して観察すると，その凹部にしばしば介在物が認められた。その一例を**Photo. 4. 17** に示す。また，その観察される介在物をEDXまたはXMAで分析した結果の一例を**Fig. 4.11** に示す。これらの結果によれば，凹部には Cr が濃化しており，また，

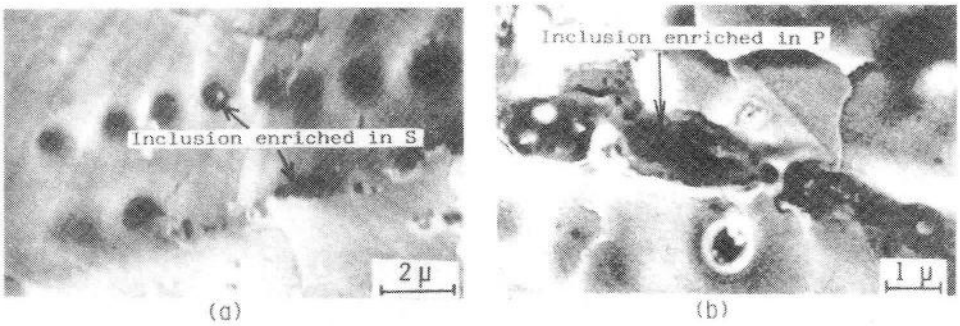


Photo.4.17 SEM micrographs of Type F solidification crack surface showing existence of inclusions such as sulphides(a) and/or phosphides(b) in most of hollows on smooth surface.

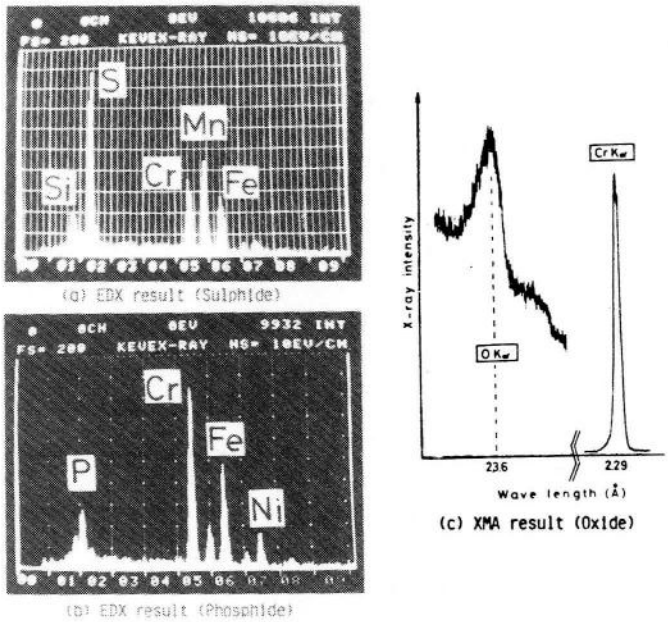


Fig.4.11 EDX and XMA results of inclusions in hollows in Type F crack surface in SUS 310S weld metal indicating enrichment of P, S, O and/or Cr, namely, implying formation of phosphides, sulphides and/or oxides in final stages of solidification.

硫化物系(a)，燐化物系(b)または酸化物系(c)の介在物が存在していることが判明した。したがって，凹部（または一部凸部）は，凝固時のミクロ偏析により柱状晶粒界に形成した最終凝固部であると考えられる。なお，前節の結果から，硫化物は約 1,300℃ 以上で，燐化物は約 1,060℃ 以上で未凝固の状態であったことが推定される。

次に，凝固割れ破面上のCr濃度についてEDXにより面分析（40 × 30μ）を行った。その結果が **Fig. 4.12** である。縦軸は Cr の相対強度を表わし，ほぼ等温度の 3 個所の平均値で示している。Cr濃度はType D 領域でしだいに増加していき，Type D − F領域で最大となり，Type F領域では逆に減少していく。このうち，Type D領域におけるCr の増加は，凝固時のミクロ偏析挙動（分配係数が 1 より小さい[70), 84)]）により粒界の融液中に Crが順次排出されたためである。しかし，Type F領域における Cr の減少は，溶接時の冷却速度が速いために拡散による均質化などの効果とは考えられない。すなわち，2.3.1 の Photo. 2.3(b)で見られたように，割れが移動粒界に形成し，一部セル内を貫通しているためと考えるのが妥当である。次に，このことを確認するための実験を行った。

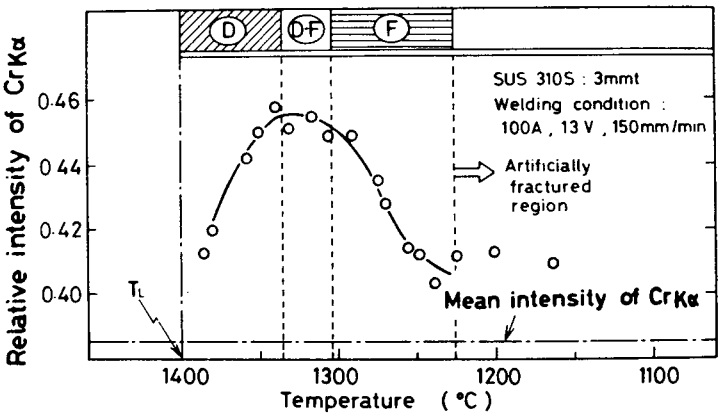


Fig.4.12 EDX result showing change in x-ray count of $Cr_{K\alpha}$ on solidification crack surface in SUS 310S-(B) weld metal.

Photo. 4. 18 (a)および(b)はType Fの温度領域における割れを示すSEMによるミクロ組織写真とその中の割れを横切ってEDX線分析を行った結果である。これから，凝固割れはType F領域ではCr濃度の少ないセル内を貫通している所があることが明らかにわかる。また，**Photo. 4. 19**は，割れ試験と同一条件の溶接中に急冷したType Fの温度領域のミクロ組織である。この写真によれば，Type F領域では凝固時の初晶粒界に存在する介在物（黒い点状のもの）の部分を除いて粒界の移動が起こっている。すなわち，低融点の残

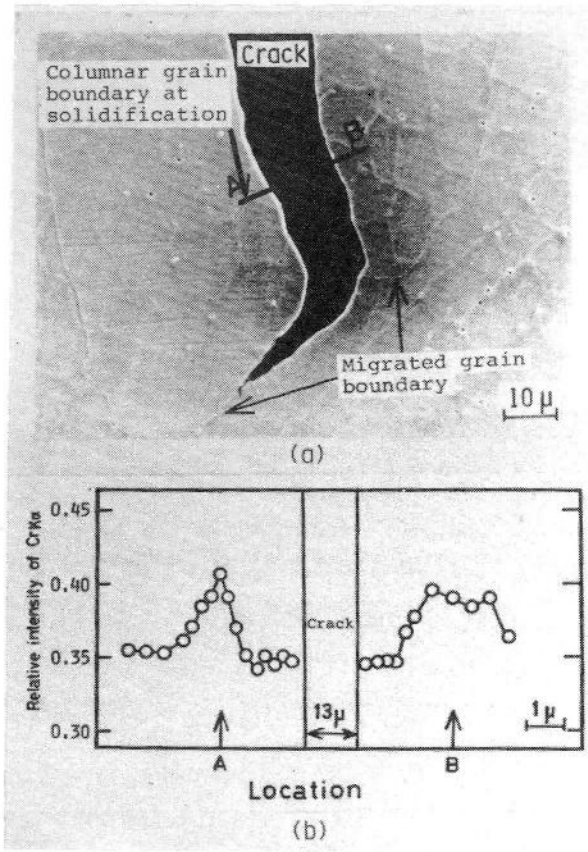


Photo.4.18 SEM microstructure of solidification crack at lower temperature of BTR in SUS 310S weld metal (a) and EDX result of Cr distribution across cells (b), revealing propagation of crack across cells along migrated grain boundary.

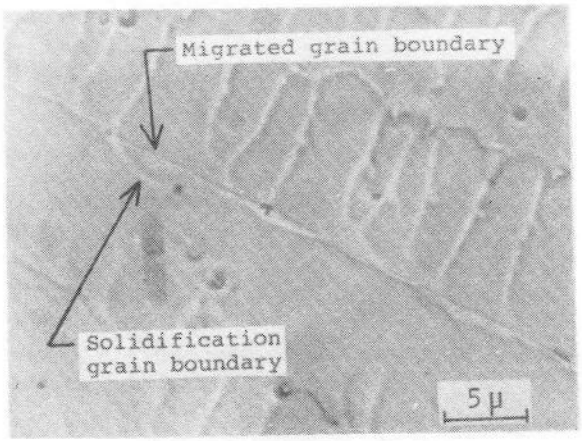
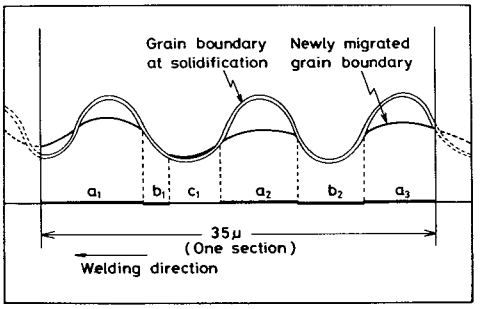


Photo.4.19 Microstructure of SUS 310S-(A) weld metal quenched from about 1280°C during welding, showing formation of migrated grain boundary.

留融液または介在物の所で粒界の移動は停留されるが，それ以外の所ではすでに粒界が移動し，凝固時の粒界の凹凸が平坦になっている。このため，Type F の破面は，全体的には平坦でところどころに低融点介在物の存在する形態となるのである。次に，上記の急冷したミクロ組織を用いて凝固界面から約1,200℃までの温度範囲で粒界の移動割合を測定した。なお，粒界移動率（R_m）は次式で定義した。

$$R_m = \{ (\Sigma a_i + 0.5 \Sigma C_i) / 35 \} \times 100 \quad (\%) \qquad (4.1)$$

ここで，a_i および C_i は **Fig. 4. 13** の模式図に示すように，粒界を凝固方向にほぼ平行な直線上に投影して求めた「粒界移動を起こした部分の長さ」および「粒界移動を起こしたかどうか判定しにくい部分の長さ」である。また，温度差を約10℃以内とし，統計的処理上の誤差を考慮して測定区間を 35 μ とした。**Fig. 4. 14** は上述の方法で測定した粒界移動率 R_m を凝固割れ破面形態とともに各温度に対して示したものである。R_m は Type D の領域で 0 % であり，Type D－F および F の領域内で温度降下とともに 0 から 100％近く



Migration ratio of grain boundary(R_m)

$$R_m = (\Sigma a_i + 0.5\,\Sigma C_i)/35 \times 100 \quad (\%)$$
$$(\ i = 1, 2, 3, \cdots)$$

Fig.4.13 Illustration of method for determining migration ratio of grain boundary.

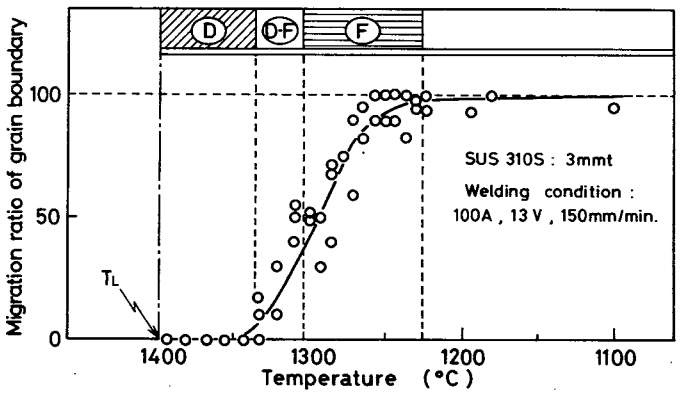


Fig.4.14 Effect of temperature on migration ratio of grain boundary in SUS 310S -(B) weld metal quenched during welding.

まで増加している。このようにType F 領域内で粒界移動の割合が急速に増加していることから，この温度領域では凝固粒界における残留融液量が急に減少していることが考えられる。したがって，Fig. 4.12のType F領域で Cr濃度が減少した理由は，粒界面を占める残留融液量が減少し，それに伴って粒界

移動の割合が増加し，その移動部分の組成がしだいに主となり，その一部の組成がセル内のマトリックス組成に近づいていったためと解釈できる。

以上の結果から，BTRの延性は，破面形態がType D および D－F の領域において低く，Type F 領域内では温度の低下に従ってしだいに上昇していくが，この特性は，Type D および D－F 領域では融液が粒界ほぼ全面をぬらしているため割れの発生が容易であることに起因しており，これに対して，Type F 領域内では残留融液量が減少していくため，少量の残留融液と移動粒界の固相中を割れが伝播する必要があり，それがしだいに困難となるためと考えられる。しかし，4.3.1で述べたように，特にP量が増加すると，Pに富む低融点の残留融液量が増加するためType F における割れの伝播も容易になり延性は低下するのである（Fig. 4.4 ）。

4.6 結　　言

本章では，γ 単相凝固のSUS310Sおよび初晶 δ －（ $\delta+\gamma$ ）包共晶凝固のSUS 304 にPおよびSを種々添加したステンレス鋼ならびに参考として δ 単相凝固のSUS 430 を用いて，PおよびSのミクロ偏析に関して金属組織学的な検討を行うとともに，凝固延性曲線に及ぼすP，Sおよび凝固過程の影響についてTrans－Varestraint割れ試験により検討した。さらに，フラクトグラフィ的手法を用いてSUS 310Sの凝固延性曲線の冶金的特性について明らかにした。得られた結果を要約すると次のとおりである。

(1)　SUS 310S系およびSUS304系の溶接金属においてPおよびSのミクロ偏析により生成する燐化物および硫化物について，その形成限界，構造，主要構成元素，形態および融点を検討した。その結果をまとめると**Table 4.7** となった。

(2)　PおよびSのミクロ偏析量はいずれもSUS 310S系に比し，SUS 304系の方がきわめて少ないことが明らかとなった。また，Pの固溶量を XMA で測定した結果では，SUS 304 系の初晶 δ の方がPをわずかに多く固溶してい

ることが認められた。さらに，市販のSUS304溶接金属にNを添加して初晶δ量を減少させると，明らかに燐化物および硫化物の形成量が増加することが認められた。これらの結果から，初晶δ相の存在がPおよびSのミクロ偏析量を減少させることが実際の溶接中にも起こることを確認できた。

Table 4.7 Summary of physical properties such as structure type, main elements consisting, melting point, etc., of phosphides and sulphides in SUS 310S and 304 weld metal.

	Materials (SUS)	Structure type	Main element	Morphology	Limit content to form (wt%)	Melting point (℃)
Phosphide	310S	M_3P b. c. tetragonal a=9.14Å c=4.57Å	Cr, Fe, P	granular (rod-like) film-like	0.007～ (0.02～) 0.05 ～	about 1075～ 1100
	304		Fe, Cr, P	granular	0.1～	–
Sulphide	310S	α-MnS f. c. cubic a=5.22Å	Mn, Cr, S	globular rod-like	lower than 0.003～ 0.01～	about 1280 ～1310
	304		Mn, Cr, S	globular (rod-like)	lower than 0.004～ (0.05～)	about 1280 ～1320

(3) SUS310S系およびSUS304系のいずれにおいても同一のPおよびS含有量では硫化物の方が燐化物より多量に形成することがわかった。

(4) PおよびSはSUS 304の凝固割れ感受性を増大させるが，その効果はいずれも無視できる程度に小さい。0.25％Pまたは0.22％Sを含有する場合でも，その割れ感受性は市販のSUS310S（0.02～0.03％P，0.004～0.01％S）より低い。このことはミクロ偏析に及ぼす初晶δの効果だけでは説

明ができないことが判明した。

(5) SUS304の耐凝固割れ性はδ単相凝固のSUS430より優れていることが明らかになった。このことからδ相凝固のみが耐凝固割れ性を改善するものではないことが判明した。したがって，(4)およびこの結果から耐凝固割れ性に初晶δ－（$\delta+\gamma$）包共晶凝固の凝固過程が重要な役割を果たしていることが推察された。

(6) SUS310SにおけるPは，BTRならびにType D，D-F・およびFの各温度範囲を拡大させ，凝固割れ感受性を増大させる効果がきわめて大きいことが判明した。これは低融点（約1,060～1,100℃）の残留融液が形成するためであり，これに対する改善策を考える必要があることが明らかとなった。

(7) SUS310SにおけるSは，Type DおよびD－Fの温度範囲は拡大させるが，全体のBTRはほとんど拡大させないことが明らかとなった。前者の理由は，Sがミクロ偏析をしやすく，粒界においてSの富化した残留融液量が増加するためであり，後者の理由は，その残留融液が比較的高温（約1,300℃）において硫化物として凝固するためであると考えられる。いいかえれば，SUS310S系の材料が一般に含有している約0.02%Pがすでに BTR の下限温度を支配しており，Pの悪影響が無視できないことを意味している。したがってSの悪影響が問題となるのはP含有量をさらに減少させた場合である。

(8) SUS310Sの凝固延性曲線について，凝固形態，凝固割れ破面形態，移動粒界の形成割合および粒界または破面上での残留融液の存在割合との相互関係を明らかにした。その結果を温度低下に対して定性的にまとめて示すと**Fig. 4.15**となる。Type D および一部 D－F の領域においては融液が粒界ほぼ全面をぬらしているため，延性は最も低い。しかし，Type F 領域内に入ると残留融液量が減少し，また，それが球状化していき（(a)図），これと共に残留融液を連結していた凝固粒界がしだいに直線状に移動していき（移動粒界），この粒界はセル粒内を貫通するようになる。このように移動粒界の割合が増加していくと，一度高温側で発生した割れが，この新しい粒界に沿って伝播しよう

とするとき，伝播すべき固相の割合が増加するため，その粒界の延性は比較的大きくなる。このため，Type F の温度領域において延性はしだいに増加するのである（(c)図）。

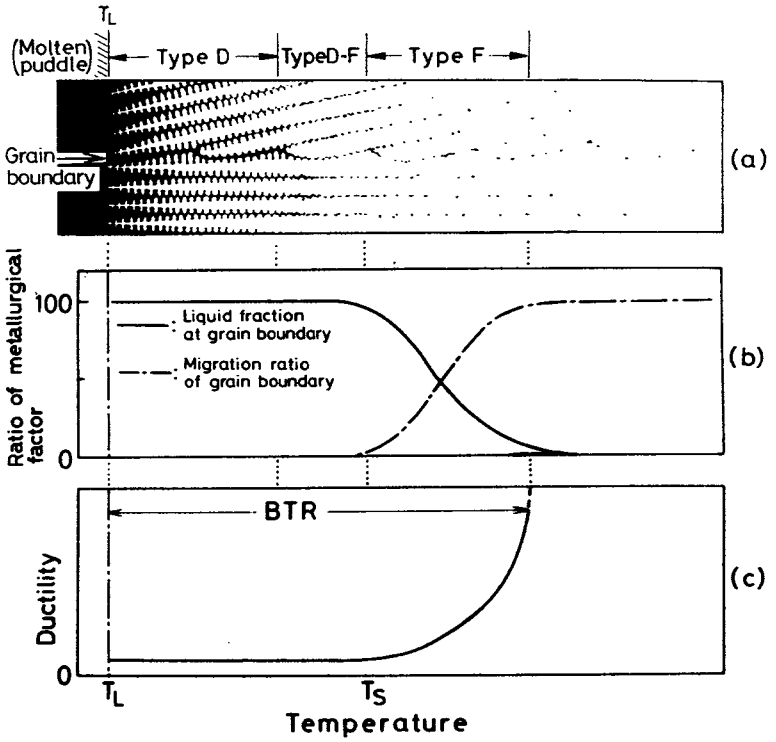


Fig.4.15 Schematic of correlation among solidification mode of cellular dendrites, solidification crack surface morphology, liquid fraction in grain boundary and ductility curve of BTR depending on temperature drop in SUS 310S weld metal.

第5章　SUS304の耐凝固割れ性に及ぼす $\delta-\gamma$ 変態の有益効果に関する検討

5.1　緒　　言

第4章では，SUS304の耐凝固割れ感受性がδ単相凝固のSUS430より優れていることが明らかとなった。また，SUS304においては，PまたはSが多量に添加された場合でも，その凝固延性特性が良好であることが判明した。

そこで，本章では，SUS310Sの耐凝固割れ性を改善するための基礎資料を得るため，SUS310S，SUS430などの単相凝固材料に比してSUS304の耐凝固割れ性が優れている理由について，Trans-Varestraint割れ試験において発生する凝固割れの発生・伝播停止機構に着目して検討を行った。

5.2　凝固割れ発生形態に対する組織学的およびフラクトグラフィ的検討

5.2.1　市販SUS304の凝固割れの発生形態

Photo. 5.1はひずみ（$\varepsilon \fallingdotseq 3.75\%$）を付加すると同時に急冷したSUS304-(B)溶接金属に発生した割れの低温側を示すミクロ組織写真である。この写真およびすでに2.3.1に示したPhoto. 2.3(f)によれば，SUS304における凝固割れは，一般に高温側では凝固粒界のγ内に見られるが，低温側ではそこからそれて$\delta-\gamma$界面に沿って伝播して停止している様相が見られる。このことを明らかにするため，SEMにより割れ破面を詳細に検討した。Photo. 5.2(a)はSUS304-(B)の一つの凝固割れの対応破面を示したもので，その内の四角形で囲んだ低温側の対応破面を拡大したものがPhoto. 5.2(b)および(c)である。なお，割れ破面は破面上におけるδ相の存在位置を知る目的でカーリング試薬で腐食している。このため，δは網目状に少しくぼんで見える。これらの写真によれば，高温側ではいずれの割れ破面上にもδはほとんど見られなか

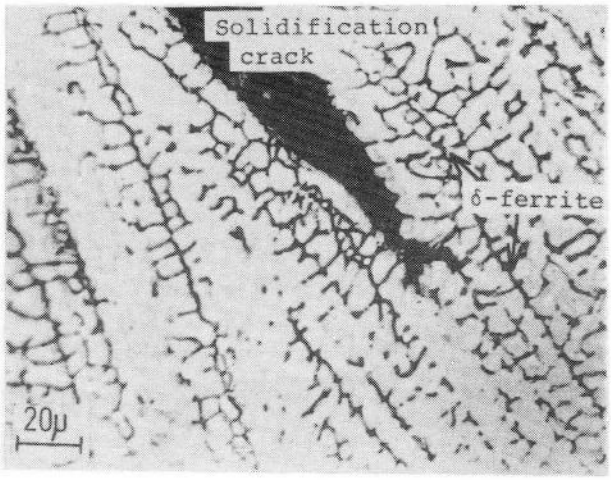


Photo.5.1 Microstructure of solidification crack at lower temperature of BTR in SUS 304-(B) weld metal subjected to Trans-Varestraint test at ε=3.75%.

ったが，低温側では対応面のいずれか一方にδが一部認められる。このことより，高温側では割れは初晶δのデンドライト状の柱状晶粒界で起こり，その破面の両面が凝固中の融液（凝固すると主にγ相を形成する）でおおわれていることが考えられる。そして低温側ではその割れがδ→γ変態によりしだいに細くなっていく初晶δと成長していくγの相境界の方へそれていく。このため，どちらかの破面に残留δが存在していることが推察される。また，すでに2.4.2のPhoto. 2.8にも示したが，一般に低温側の割れ破面では高温側に比し微細なデンドライト状の突起が見られた。これは包共晶反応によって晶出したδまたはγおよびδ→γ変態途上のδ－γ境界面の形態を表わしているものと推察される。

そこで，次に，SUS 304－(A)および304－(B)の凝固割れ破面（エッチングをしていない）上のCr量をEDXによる面分析（40 × 30μ）で測定した。その結果を**Fig. 5. 1**に示す。 Cr量は高温側ではほぼ一定で低い値であるが，

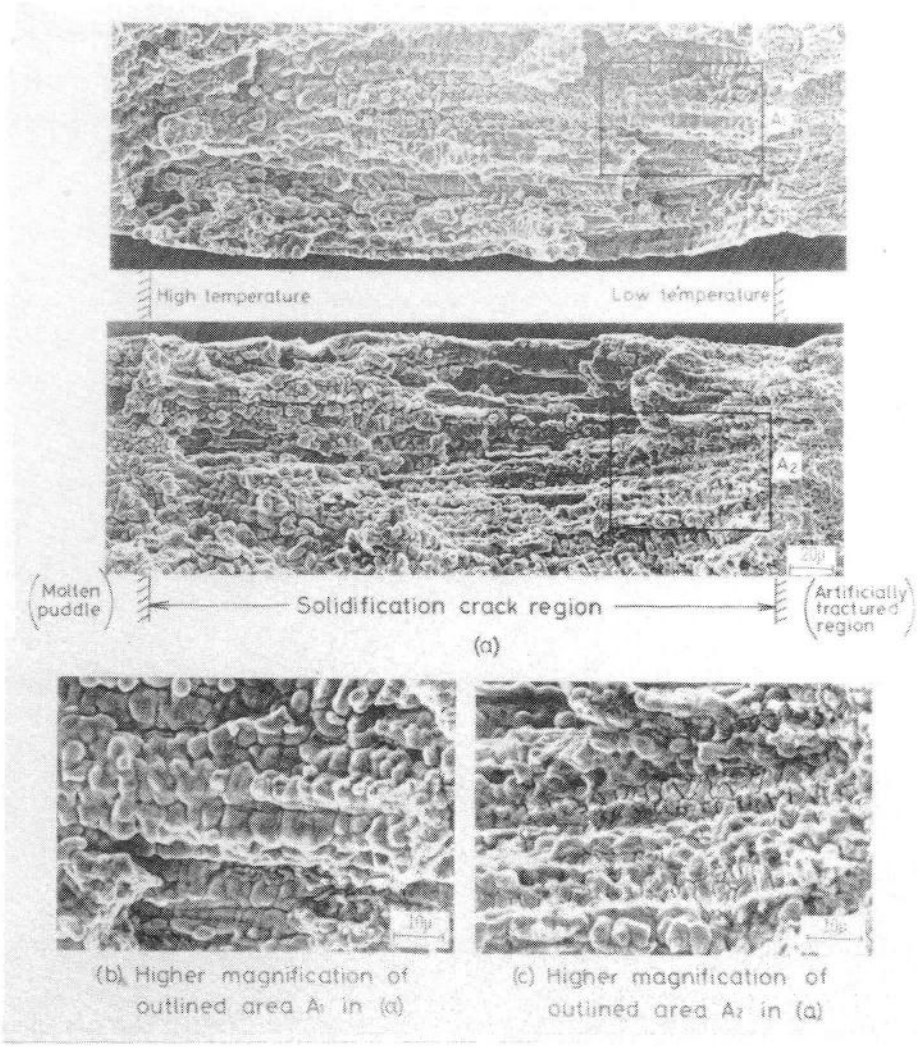


Photo.5.2 SEM micrographs of solidification crack surfaces in SUS 304-(B) weld metal fractured at ε=3.75% by Trans-Varestraint test, etched in Kalling's reagent for 30 sec;---(a) pair of crack surface, (b) and (c) outlined area A_1 and A_2 in (a), respectively.

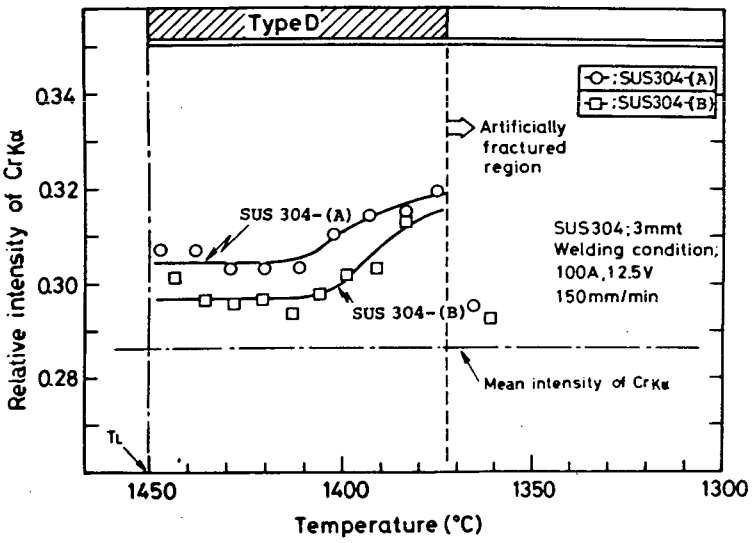


Fig.5.1 EDX results showing change in x-ray count of $Cr_{K\alpha}$ on solidification crack surface in SUS 304-(A) and SUS 304-(B) weld metal.

低温側になるに従ってしだいに増加する傾向が認められる。この増加開始温度は，凝固途上での包共晶反応開始温度にほぼ一致している。したがって，破面上における Cr 濃度が，高温側でほぼ一定であった理由は初晶 δ 凝固における Cr の分配係数がおよそ 1 に近い値である[63]ためと考えられる。また，低温側で Cr 量が増加していた理由は，3.3.1 で Fig. 3.1 を用いて述べたように，凝固が包共晶反応により Cr 量の増加する方向に進行したためであり，さらに，その低温側では割れ伝播経過が $\gamma-\delta$ 境界にそれて Cr を多く固溶した残留 δ の影響が現われたためと考えられる。

以上の結果から，SUS 304 における凝固割れは，その低温側では $\delta\rightarrow\gamma$ 変態途上のジグザグした $\delta-\gamma$ 境界面を伝播しようと方向を変えるが，その固相中の境界面での伝播は延性が大きいため一般に困難で急に停止する。このため，SUS 304 系の BTR はきわめて狭いものと考えられる。

5.2.2　Sの多いSUS 304（0.22％S）の凝固割れの伝播経路と残留融液の関係

前項の結果では，市販のSUS 304の凝固割れは液相線温度近傍から包共晶反応温度までの高温側では柱状晶粒界で発生し，付加ひずみ量がとくに大きい場合包共晶反応温度以下の低温側では$\gamma-\delta$境界面を伝播しようとすることが明確になった。そこで，本項では，約0.22％Sを含むSUS 304-S3溶接金属を用いて，多量の低融点の硫化物が生成する場合における割れの伝播停止挙動について検討を行った。SUS 304-S3溶接金属では，包共晶反応は約1,380～1,350℃で起こり，硫化物の凝固完了温度は高温顕微鏡による測定結果では約1,310～1,280℃と推定された。また，BTRの下限温度は$\varepsilon=2\sim3.75$％で約1,350～1,310℃となる。これらのことから，凝固割れは付加ひずみ量が約2％以上の場合には包共晶凝固完了後の低温側においても少し発生することになり，硫化物は割れの発生する温度範囲（BTR）内で未凝固のものもあると判定される。

Photo. 5.3はSUS 304-S3の凝固割れを示すSEMによるミクロ組織写真である。(a)は割れのほぼ全体を低倍率で示し，(b)は(a)中の割れが停止した低温側近傍を高倍率（×1,500）で示したものである。また，(c)は他の割れの同様な部分の拡大写真である。写真(b)および(c)では，割れは黒色で深くくぼんだ部分であり，少しくぼんでデンドライト状のものはδである。また，白色で球状または楕円形状のものが硫化物であり，それらはほぼ一列に並んでいる。(b)によれば，割れは，主割れの方向に並んで生成している凝固粒界の硫化物を連結するように伝播せず，途中から明らかに上方へ曲がり，$\delta-\gamma$境界方向にそれている。また，(c)からも，割れは明らかに硫化物を断続して生成している凝固粒界を伝播せずに$\gamma-\delta$境界に沿って伝播していることが認められる。

以上，多量の硫化物を生成するSUS 304-S3の場合においても，包共晶凝固完了後の温度において伝播してきた割れは，溶融硫化物を連結するように伝播せず，変態中の$\gamma-\delta$境界面を伝播するように方向が変わっていくことが明

らかとなった。

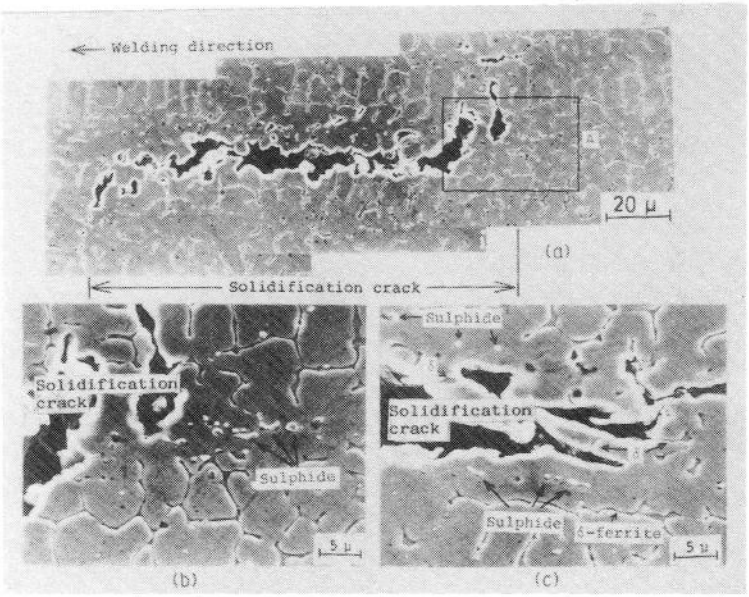


Photo.5.3 SEM microstructures of solidification cracks in SUS 304-S3 weld metal(0.22%S) after Trans-Varestraint test;---(a) overall appearance of solidification crack, (b) outlined area A in (a), and (c) another crack at lower temperature of BTR in higher magnification.

5. 3 凝固割れの伝播停止機構に関する組織学的検討

前節では，低温側での割れは低融点の硫化物などが残留している凝固時の粒界の方向へ直進せず，$\gamma-\delta$境界へ方向を変えることが明らかとなった。この理由については割れ防止の観点からたいへん興味のある現象である。一方，すでに3. 3. 2および4. 5. 2において述べたようにγ単相凝固のSUS 310S溶接金属では凝固完了後に粒界移動が明りょうに認められた。しかし，$\delta-\gamma$変態を伴って凝固するSUS 304系の場合についての粒界移動に関する報告はほとんどない。わずかにソ連において報告[6),13)]がなされているが，これらでは完全オ

ーステナイト系ステンレス鋼のような移動粒界は存在しないと述べている。

そこで，本節では，SUS 304系溶接金属の各温度域における粒界の挙動についてエッチ・ピット法[65),66)]を利用して検討を行った。Photo.5.4は

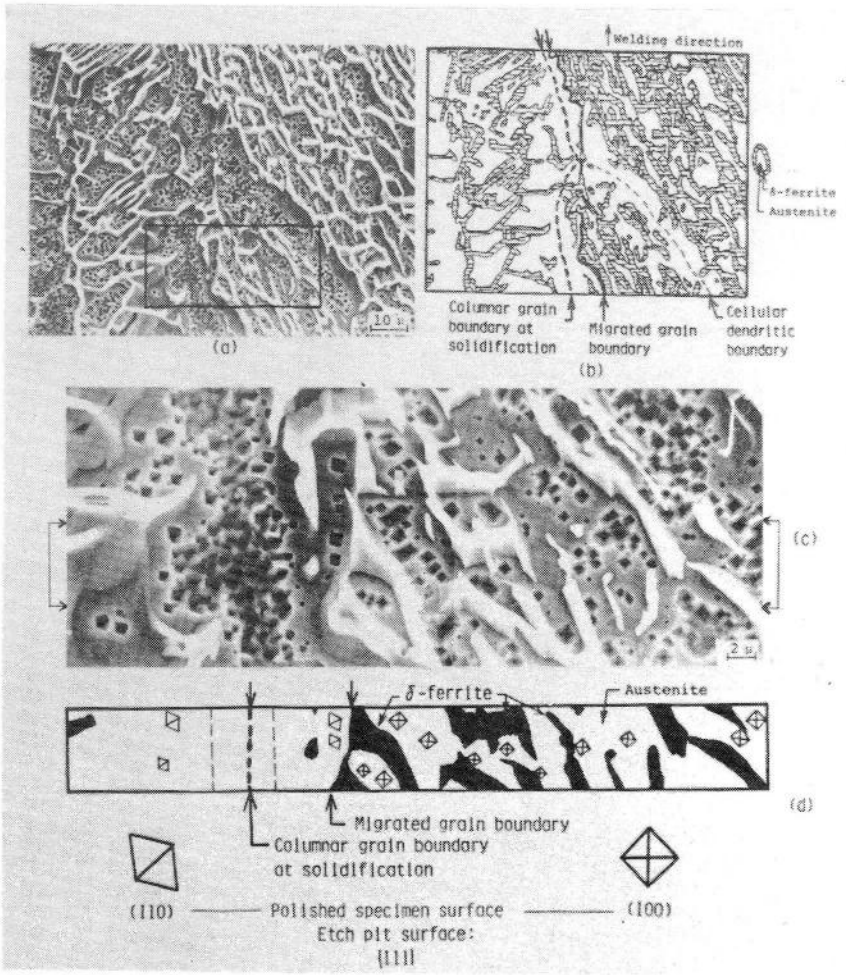


Photo.5.4 SEM microstructures((a),(c)) and their schematic representation((b),(d)) of SUS 304 weld metal quenched from high temperature after completion of solidification, showing formation of migrated grain boundary along ferrite:austenite boundary apart from solidification grain boundary on basis of difference in morphology of etch-pits. (Potentiostatic etch-pit method)

SUS 304 溶接金属の凝固完了直後にあたる温度域のミクロ組織を示したものである。(a)はエッチ・ピットを現出させた後の低倍率の SEM 写真で，この説明図を(b)に示す。そして，(a)内の四角形のわくで囲んだ領域の拡大を(c)に示す。また，(c)の中央矢印の範囲におけるエッチ・ピットの形態とミクロ組織との関係を(d)に説明している。(a)および(c)において，網目状，棒状またはデンドライト状の白色の相がδであり，マトリックスがγで，その中に多数のエッチ・ピットが見られる。そして，δの形態の差異から凝固時の柱状晶粒界の位置がほぼ推定される。また，エッチ・ピットの形態と方位の差異から，この時点での実際の結晶粒界の位置が推定される。これらの結果を表わしたものが(b)および(d)の図であるが，これらによれば，凝固時の粒界の位置から少し離れた位置((c)では右側)におけるγとδの変態途上の界面に結晶粒界（以下，移動粒界と呼ぶ）が存在していたことがわかる。次に，**Photo. 5.5**(a)は凝固完了温度よりやや温度の低下した領域から得られたミクロ組織であり，その説明図が(b)である。この温度域においても，移動粒界は凝固粒界の位置から少し（写真の左側に）離れたγとδの相境界面に沿って形成していた。

以上のことから，凝固完了後には，凝固時の粒界はδのγへの変態に伴って

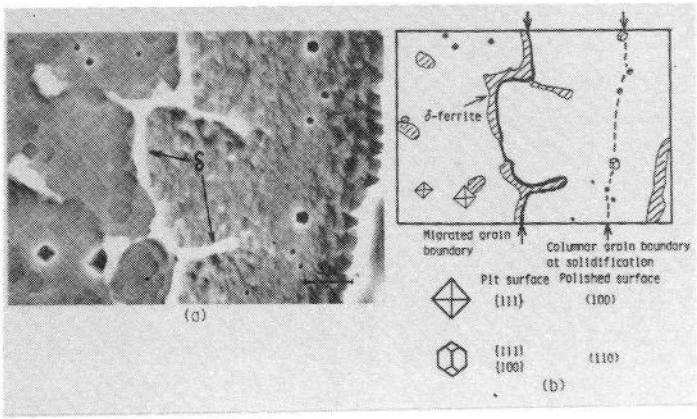


Photo.5.5 SEM microstructure (a) and its schematic illustration of etch-pits and δ-ferrite in austenite (b) in SUS 304 weld metal, showing existence of migrated grain boundary along ferrite:austenite boundary.

進行する$\delta-\gamma$界面の移動に従い，しだいにその元の位置から移動していくことがわかった。したがって，凝固が完了する頃に，δがγへの変態を開始していくため，結晶粒界は凝固時の粒界から$\delta-\gamma$変態面へと移動していくことになる。このため，凝固完了後には凝固粒界近傍は同一結晶方位を有するγ組織となっているのである。

次に，約0.22%Sを含むSUS 304－S 3溶接金属を用い，凝固時の残留融液の硫化物が上記で述べたように同一のγ結晶粒内に存在しているかどうかを確認した。**Photo. 5.6**(a)および(b)は大入熱GTAW（溶接電流350 A，アーク電圧20 V，溶接速度20 mm／min）中に約1,350および1,300℃から急冷したミクロ組織である。(a)によれば，凝固粒界に生成した硫化物のまわりのγ中に形態と方位が同一であるエッチ・ピットが見られ，凝固粒界に存在していた硫化物は同一結晶方位のγ粒内に存在していたものと判断される。また，(b)とその模式図(c)によれば，やはり，結晶粒界は凝固粒界の位置に生成した硫化物を連結せず，凝固粒界のγとその近傍のδの境界にほぼ沿って存在しているとみなされる。さらに，**Photo. 5.7**(a)および(b)は約1,250℃から急冷したミクロ組織とそのスケッチを示したもので，(c)および(d)は(a)中の四角形で囲んだ所の拡大である。これらの写真からも，移動粒界が主として$\delta-\gamma$境界に沿っていることが明らかに確認された。

以上の結果から，SUS 304溶接金属において，凝固割れは一般に包共晶凝固温度までの狭い領域（BTR）のみで発生するが，付加ひずみ量が特に大きいときには，これに加えて，低温側では新しく形成していく$\delta-\gamma$境界の移動粒界中を伝播しようとすることが明らかとなった。そして，一般に移動粒界となった変態途上の$\delta-\gamma$界面はジグザグした完全な固体の粒界であるため割れの伝播は，液相を含むSUS 310Sの移動粒界の場合より困難で直ちに停止してしまうのであろう。以上のように，SUS 304系では，初晶δ凝固－($\delta+\gamma$)包共晶反応－$\delta\rightarrow\gamma$固相変態という一連の凝固過程をとることがSUS 304の凝固割れ長さがSUS 310Sに比べてはるかに短いことの大きな理由であり，SUS

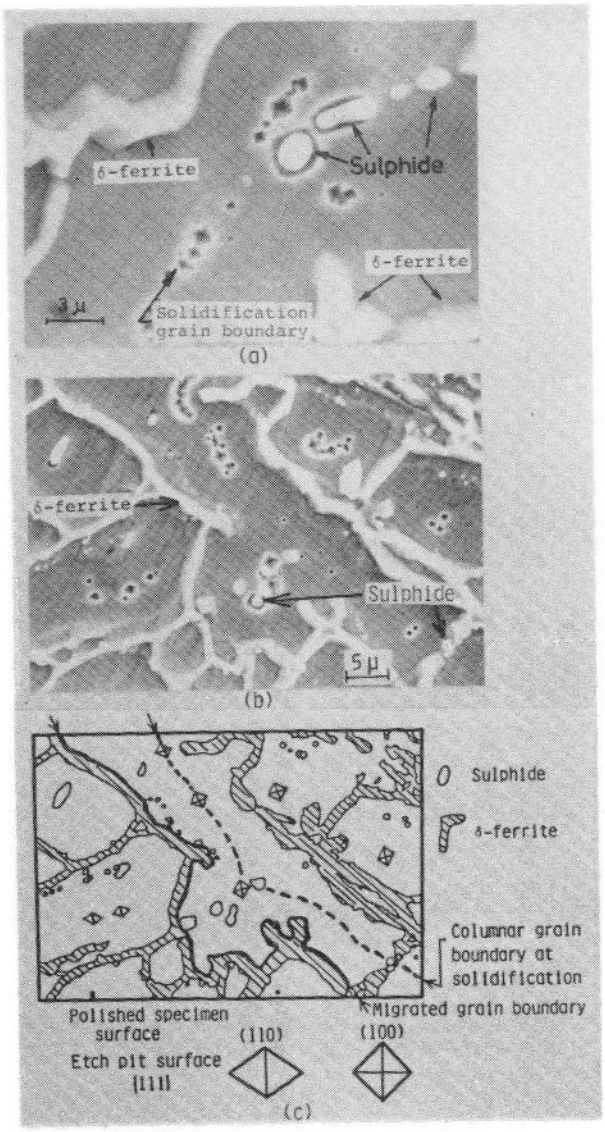


Photo.5.6 SEM microstructures and schematic of etch-pits around sulphides at solidification grain boundary in SUS 304-S3 weld metal(0.22%) showing existence of migrated grain boundary along ferrite: austenite boundary.

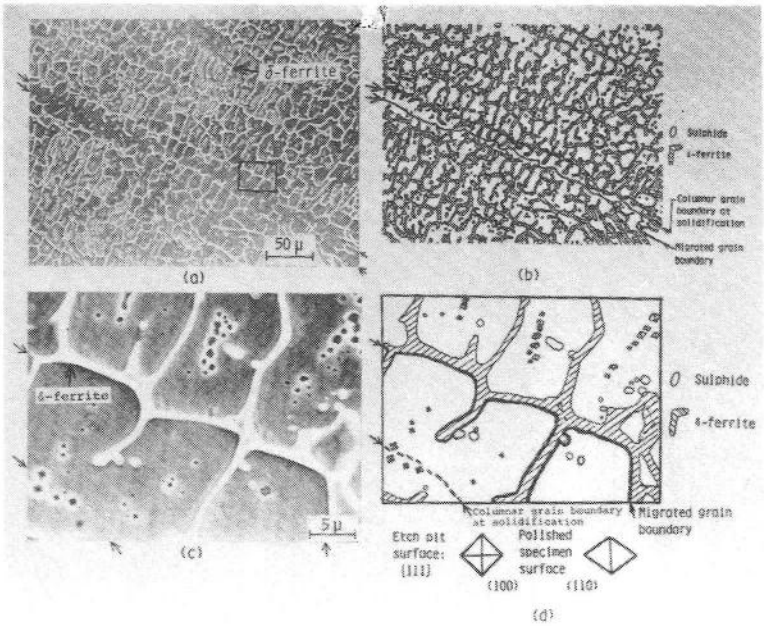


Photo.5.7 SEM microstructures((a),(c)) and their schematic representation((b),(d)) of SUS 304-S3 weld metal(0.22%) quenched from about 1250°C, indicating location of solidification and migrated grain boundary.

304がSUS 310Sおよび430に比し耐凝固割れ感受性がきわめて優れている大きな理由の一つである。そのうち,($\delta+\gamma$)包共晶反応および$\delta\rightarrow\gamma$固相変態における粒界の挙動による耐割れ性の改善効果はδの効果に関する従来の考え方では全く指摘されていない点である。

5.4 凝固割れ感受性に及ぼすδ量の減少の影響

すでに述べたようにSUS 304は凝固延性曲線の特性がきわめて優れていることが確認された。そこで,この延性特性が初晶δまたは残留δ量とどのように関連しているのかを知ることはきわめて重要である。このため,残留δ量が減少した場合に市販のSUS 304の凝固延性曲線が市販のSUS 310Sの凝固延性曲線に近づくかどうかについて検討を行った。ここでは,δ量を減少させる手段として,SUS 304-(B)(0.03%P, 0.005%S)溶接金属に強力なオ

ーステナイト形成元素であるNを添加した。この添加方法は4.3.3と同様の条件でシールド・ガスにAr，Ar－5％N_2およびAr－20％N_2を用いて行った。この場合，溶接金属中のN量はそれぞれ約0.02，0.09および0.15％と増加し，そして，残留δ量は約4.8，0.5および0％と減少していった。なお，初晶δ量は約70，30および0％と推定された。**Fig. 5. 2** はSUS304の凝固延性曲線に及ぼすN（δ量）の影響を示したものである。N量が約0.09％（残留δ量：0.5％）に増加すると，BTRは$\varepsilon \doteqdot 2.5$％で約55℃から約155℃に拡大し$_B\varepsilon_{min}$値は約0.7％から約0.25％に急激に低下している。さらに，N量が約0.15％（δ量：0％）になると，BTRは$\varepsilon = 2.5$％で約155℃に，$\varepsilon = 0.3$％で約110℃に拡大し，$_B\varepsilon_{min}$値はさらに約0.1％にまで低下している。この場合の値は，SUS310Sの凝固延性曲線の値にほぼ相当している。このように，N量の増加により残留δ相が消失すると，BTRがきわめて拡大し，

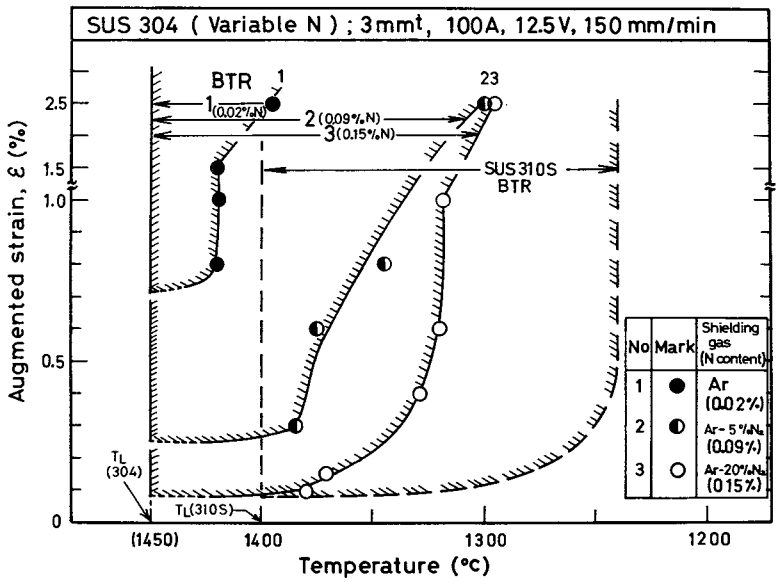


Fig.5.2 Effect of N content or δ-ferrite content on ductility curves of BTR for SUS 304 weld metals.

$_B\varepsilon_{min}$ 値もBTRにほぼ比例して低下していくことがわかった。すなわち，NはSUS304のδ量を減少させ，その分だけ凝固割れ感受性を増大させること，および，同一のSUS304でもδ量が減少してγ単相組織になれば，その凝固割れ感受性はγ単相のSUS310Sに近くなることがわかった。したがってSUS 304において凝固割れ感受性が低いことに対して意味を持っているのは，初晶δ－（δ＋γ）包共晶反応－δ→γ固相変態という凝固過程をとるもののうちで特に，凝固時に初晶δが多量に晶出するものであることになる。

なお，参考までにSUS310S溶接金属の凝固延性曲線に及ぼすN量の影響について検討した。その結果では，N量が約0.03%から約0.1～0.2%に増加した場合でもBTRおよび $_B\varepsilon_{min}$ 値はいずれもほとんど変化しなかった。このことから，完全γ組織のSUS310Sでは，Nは約0.2%までの添加では凝固割れ感受性にほとんど影響を及ぼさないものと考えられた。

5.5 結　　言

本章では，市販のSUS304および約0.22%Sを含むSUS304を用い，Trans-Varestraint割れ試験により発生する凝固割れの伝播経路および凝固完了後の冷却中における粒界の挙動について組織学的な検討を行い，SUS304における凝固割れ防止に対するδの有益効果について解明した。得られた結果を要約すると次のとおりである。

(1) SUS304における凝固割れは，一般に初晶δの凝固粒界で発生するが，付加ひずみ量が特に大きい場合には，この割れが包共晶凝固完了後の低温側において主にγとδの界面に沿って伝播しようとする。このため，割れは延性の高いこの界面の固相中を伝播するのが困難であり直ちに停止する。また，Sを多く添加し，硫化物量（低融点残留融液量）を多くした場合でも低温側での凝固割れの伝播挙動は上記と同様であり，残留融液を連結するような割れの伝播は行い難いことが確認された。

(2) 凝固割れが低融点の残留融液を連結するように伝播せず，γとδの界面に方向を変える理由は，包共晶反応温度以下では結晶粒界が移動し，それが$\delta \rightarrow \gamma$変態による$\gamma$と$\delta$の界面にほぼ沿って形成するためであり，その結果として低融点残留融液の間をつなぐような粒界が消滅し，融液が同一結晶のγ中にとじ込められるためであると考えられる。これに対して，SUS 310Sでは$\delta \rightarrow \gamma$変態過程がないため低融点の残留融液が粒界に点在し，割れはそこを伝播するため大きく成長するようになる。以上のように，SUS 310S とSUS 304 は凝固割れの伝播機構が全く異なることを明らかにした。

(3) SUS 304 溶接金属において，Nを添加してミクロ組織をγ組織に変化させると，初晶および残留δ量が減少するにつれて BTR は拡大していき，${}_{B}\varepsilon_{min}$値は低下していった。そしてγ単相組織になるとSUS 310Sと同様の延性曲線を示すことが明らかとなった。したがって，SUS 304 において耐凝固割れ性が良好であるためには凝固時に十分なδが必要であることがわかった。

第6章　SUS310Sの凝固割れ感受性の改善に関するPおよびSの低減効果の検討

6.1　緒　　言

第4章において，SUS310Sではγ単相凝固に起因してBTRが広くかつ$_B\varepsilon_{min}$およびCST値が小さいことを明らかにした。特にP量の増加により低融点の燐化物量が増加し，BTRが急激に拡大することなどを明らかにした。さらに，第5章においてはSUS304では初晶δ－（$\delta+\gamma$）包共晶凝固および$\delta\rightarrow\gamma$変態に起因してSUS310Sとは凝固割れの伝播停止機構が根本的に異なることを明らかにした。

したがって，SUS310SではSUS304のような包共晶凝固や変態は存在しないため，SUS310Sの凝固割れ感受性を改善するためには，基本的には凝固延性曲線のBTRの下限温度を上昇させ，BTRを縮小させる材質的方策が必要となる。そのためには，まず，不純物元素を減少させること，すなわち，まずPを，次にSを低減させることが必要であると考えられる。

現行の日本工業規格（JIS）によれば，SUS310Sにおける不純物元素の許容含有量は，C：≦0.08％　Si：≦1％（溶接用ステンレス棒またはワイヤでは，≦0.6％）P：≦0.04％（同じく≦0.03％）およびS：≦0.03％と規定されている。そして，現在，市販鋼の化学組成は一般に0.06～0.07％C，0.5～0.8％Si，0.02～0.025％Pおよび0.005～0.015％Sに近いものが多いようである。

そこで，本章では，市販のSUS310Sに対してPおよびSを単独にまたは同時に減少させて凝固割れ感受性の改善に及ぼすPおよびSの低減による効果についてTrans-Varestraint割れ試験により検討を行った。さらに，Houldcroft割れ試験ならびに実際のGTAによるスポット溶接および抵抗スポット溶接を行い，耐凝固割れ性の優れた完全γ組織のSUS310Sを得るため

に必要な各不純物元素の許容限界量について求めた。また，電子ビームによるビード溶接を行い，その改善効果を確認した。

6.2　使用材料および実験方法

使用した材料は，ＪＩＳに適合した市販および研究用のＳＵＳ310Ｓ（25 Cr－20 Ni）鋼であり，主としてＰおよびＳ含有量を変化させたものである。それらはTable 2.1のＳＵＳ310Ｓ系，Table 4.1のGroup ⅠのＳＵＳ310－Ｓ1，Group Ⅱの各材料および**Table 6.1**の各材料である。Table 6.1 において

Table 6.1　Chemical compositions of materials used.

Materials (SUS)	Composition (wt%)								
	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	N	O
310S−(a)	0.066	0.66	1.48	0.022	0.007	24.59	20.03	0.024	0.033
310S−(b)	0.070	0.53	0.83	0.022	0.004	25.35	19.80	0.041	0.059
310S−(c)	0.065	0.74	1.55	0.012	0.008	24.85	20.05	0.031	0.010
310S−(d)	0.070	1.03	1.44	0.008	0.008	24.84	20.01	0.020	0.005
310S−(e)	0.068	0.31	1.48	0.006	0.007	24.87	19.90	0.017	0.020
310S−(f)	0.070	0.67	1.62	0.002	0.010	25.30	19.60	0.003	0.011
310S−(g)	0.016	<0.01	1.41	0.002	0.003	24.67	20.78	0.038	0.018
310S−(h)	0.060	0.55	0.97	0.001	0.003	24.62	19.52	0.020	0.005
310S−(i)	<0.05	<0.01	<0.01	0.002	0.005	24.45	20.31	0.008	0.034

ＳＵＳ310Ｓ－(g)はＰおよびＳのみならずＣおよびＳｉもできる限り低減させたものであり，ＳＵＳ310Ｓ－(i)はFe－Cr－Ni 3元系の基本組成として作製したものである。なお，材料の作製上Ｓｉ，Ｃ，Ｏ，Ｎなどの含有量も多少異なっている。しかし，この差による割れ感受性の変化については，後に述べるようにＰおよびＳの影響に比べて小さい。

また，割れ試験法の詳細は2.2.2と同一である。

6.3　不純物元素の低減による効果

6.3.1　Trans-Varestraint割れ試験法による検討

使用した各組成のSUS 310Sに対してそれぞれ凝固延性曲線を求めた。**Fig. 6.1**は特にP量が減少していく場合の凝固延性曲線の例を示す。P量の減少によりBTRはしだいに縮小し，この結果，CST値は増大することがわかる。このような曲線から凝固割れ感受性の重要な指標である$_B\varepsilon_{min}$およびCST値を求めた。その結果を**Table 6.2**にBTRとともにまとめて示す。また，BTRとCST値の関係を示すと，**Fig. 6.2**になる。Table 6.2およびFig. 6.2よりCST値とBTRの間にはほぼ一対一の対応関係が見られる。このことから，SUS 310SにおいてもCST値は測定のより簡便なBTRで代用できるものとみなされる。したがって，以下では凝固割れ感受性の指標として主としてBTRを用いることにした。

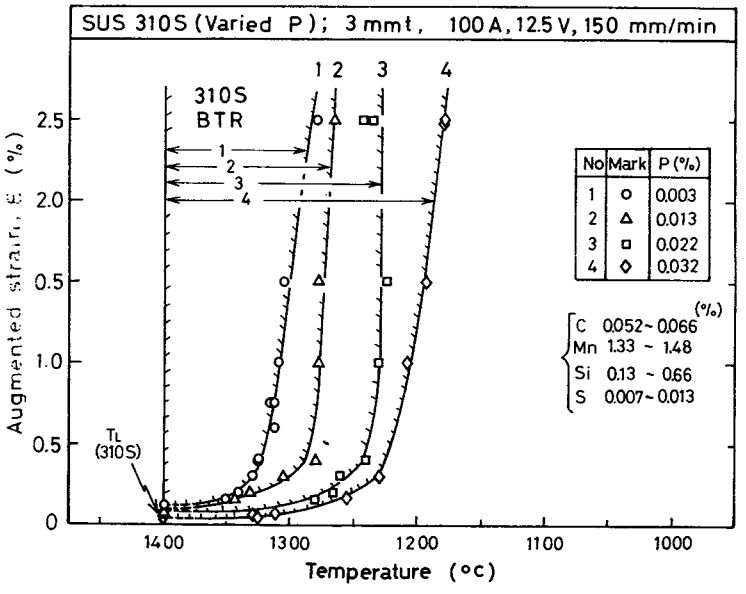


Fig.6.1　Effect of decrease in P content on ductility curves of BTR for SUS 310S weld metals.

Table 6.2 Summary of BTR at ε=0.3, 2.5 and 3.75%, $B^{\varepsilon}min$ and CST for SUS 310S weld metals containing various P and S contents in range 0.001-0.032% and 0.003-0.017%, respectively.

Materials (SUS)	Composition (wt%)		BTR (℃)			$B^{\varepsilon}min$ (%)	CST (%/sec) ($\times 10^{-3}$)
	P	S	ε≒0.3%	ε≒2.5%	ε≒3.75%		
310S-(C)	0.032	0.013	160	225	230	0.04	0.65
310S-S1	0.022	0.017	145	175	180	0.08	1.0
310S-(B)	0.022	0.007	125	165	175	0.08	1.05
310S-(a)	0.022	0.007	140	160	170	0.08	1.05
310S-(A)	0.021	0.007	125	155	175	0.08	1.1
310S-(1)	0.023	0.003	120	155	160	0.08	1.1
310S-(b)	0.022	0.004	125	165	170	0.08	1.0
310S-(3)	0.013	0.012	115	135	140	0.1	1.5
310S-(c)	0.012	0.008	100	135	155	0.09	1.2
310S-(d)	0.008	0.008	100	135	145	0.09	1.2
310S-(4)	0.007	0.007	95	130	130	0.09	1.2
310S-(5)	0.005	0.009	95	120	120	0.09	1.25
310S-(e)	0.006	0.007	95	120	120	0.09	1.25
310S-(6)	0.006	0.007	90	115	120	0.09	1.25
310S-(7)	0.003	0.009	70	110	130	0.1	2.6
310S-(f)	0.002	0.010	95	115	120	0.1	1.3
310S-(g)	0.002	0.003	60	75	85	0.18	5.0
310S-(8)	0.002	0.003	60	75	75	0.18	4.2
310S-(h)	0.001	0.003	65	100	110	0.22	4.3
310S-(i)	0.002	0.005	65	80	85	0.12	2.8

Fig. 6. 3 は市販鋼レベルのPおよびSを含有するSUS 310Sに対してPおよびS量をそれぞれ単独に低減させた場合についてBTRに及ぼすPおよびSの低減効果を示したものである。市販鋼の場合の約130（ε≒0.3％）～175℃（ε≒3.75％）のBTRは，(a)によれば，P量の減少に従って約95（ε≒0.3％）～120℃（ε≒3.75％）にまでしだいに減少し，(b)によれば，S量の減少に従って約120（ε≒0.3％）～155℃（ε≒3.75％）にまでわずかに減少していることがわかる。このことから，市販鋼（約0.022％P－0.007

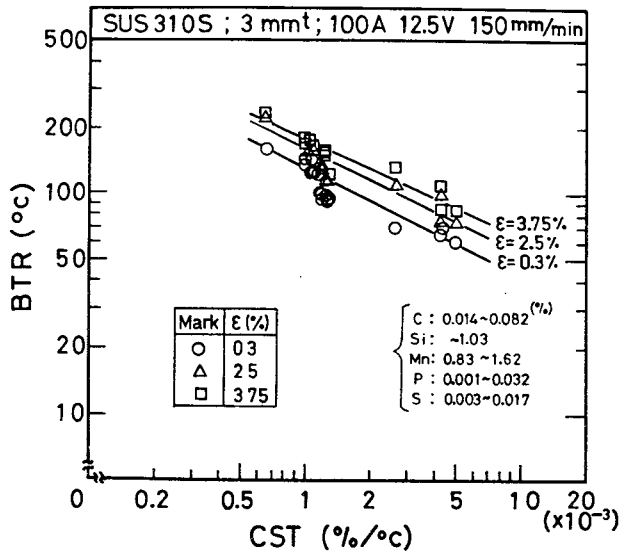


Fig.6.2 Relationship between CST and BTR at ε=0.3, 2.5 and 3.75% for SUS 310S weld metals.

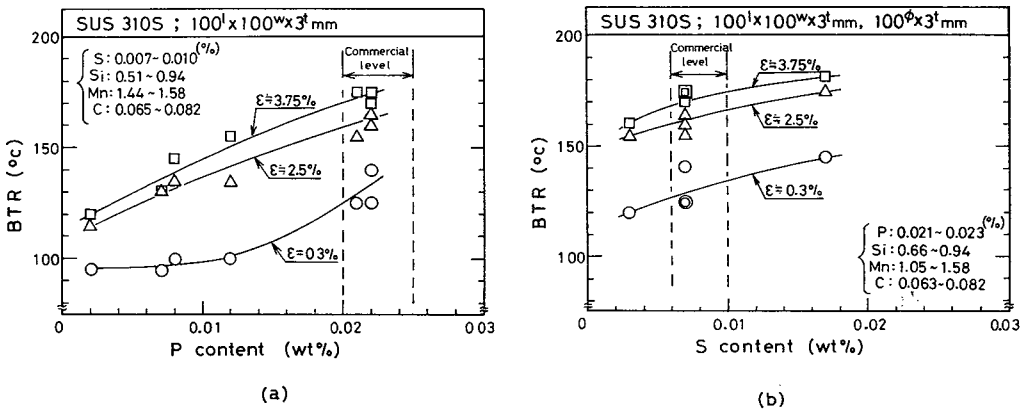
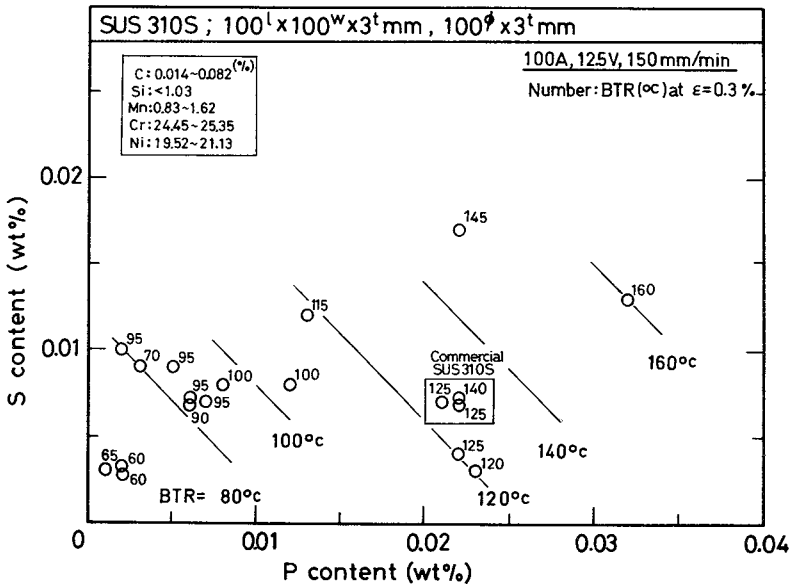


Fig.6.3 Effect of decrease in P or S content on BTR at ε=0.3, 2.5 and 3.75% of commercially available SUS 310S weld metals.

％S付辺）に対してBTRを減少させ，割れ感受性を改善するためには，まず，P量を低減させることが必要であることがわかる。ところで，第4章においてPおよびSのミクロ偏析量ならびに燐化物および硫化物の融点について検討した結果（Fig. 4.3およびTable 4.7）によれば，約0.022％では燐化物（融点1,075～1,100℃）が生成し，0.007～0.01％Sでは硫化物（融点1,280～1,310℃）が生成していた。このことから，S量を低減させた場合には，そのとき含有されていた約0.021－0.023％Pの影響を無視することができないのであり，また，P量を約0.007％以下に低減させた場合にはそのとき含有されていた約0.007～0.01％Sの影響を無視できなくなっていることが考えられる。このため，PおよびSの微量の組成範囲では，PおよびS量を同時に低減させた場合の効果についても考慮する必要がある。そこで，$\varepsilon \fallingdotseq 0.3$％および$\varepsilon \fallingdotseq 2.5$％におけるBTRをP量とS量の関係で表示してみた。この結果が**Fig. 6.4**である。図中の○印近くの数字はすべてBTR（℃）を示している。この結果から，BTRはPおよびS量の両者の低減により狭くなっていくことがわかる。特に，市販鋼（約0.021％P，約0.007％S）近辺のBTRの減少に対しては，低ひずみ量においてPとSの効果がほぼ同様であり，また，高ひずみではPの低減の方がSよりやや有効であることが見られる。しかし，高ひずみの場合でも，Pが低減したときにはPとSの効果がほぼ同様になっていることがわかる。以上の結果から，PとSが微量の範囲ではPとSはほぼ同様の影響を及ぼすものとみなされる。このため，次に，P＋S量（すでに低合金鋼[85]や一部のステンレス鋼[18),86)]について用いられている）とBTRの関係について検討してみた。その結果が**Fig. 6.5**である。P＋S量が低減すると，BTRはしだいに狭くなっていき，P＋S量とBTRの関係は近似的に直線的な関係として求められることがわかる。たとえば，$\varepsilon \fallingdotseq 2.5$％において，P＋S量が約0.025％から約0.005％に低減すると，BTRは約150℃から約100℃になった。また，$\varepsilon \fallingdotseq 2.5$および3.75％のBTRの例でわかるようにP＋S量がき



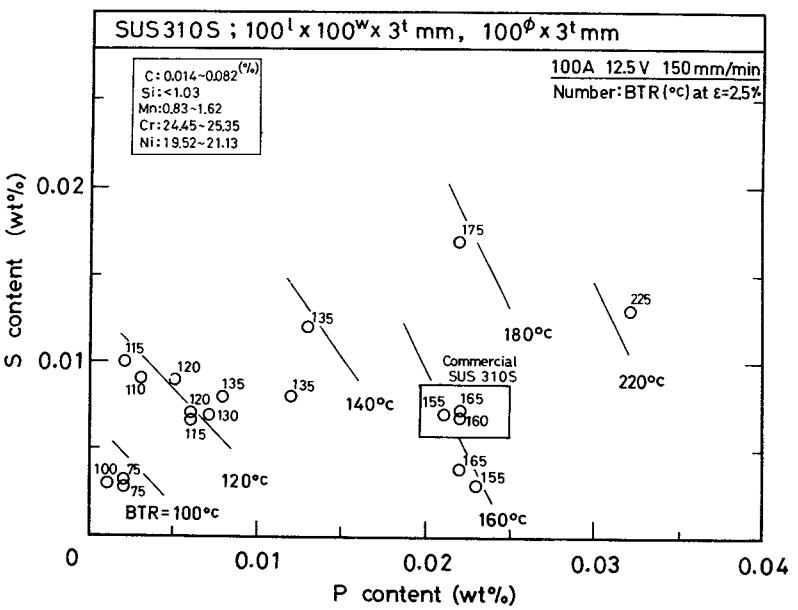


Fig.6.4 Effects of P and S content on BTR at ε=0.3%(a) and ε=2.5%(b) for SUS 310S weld metals.

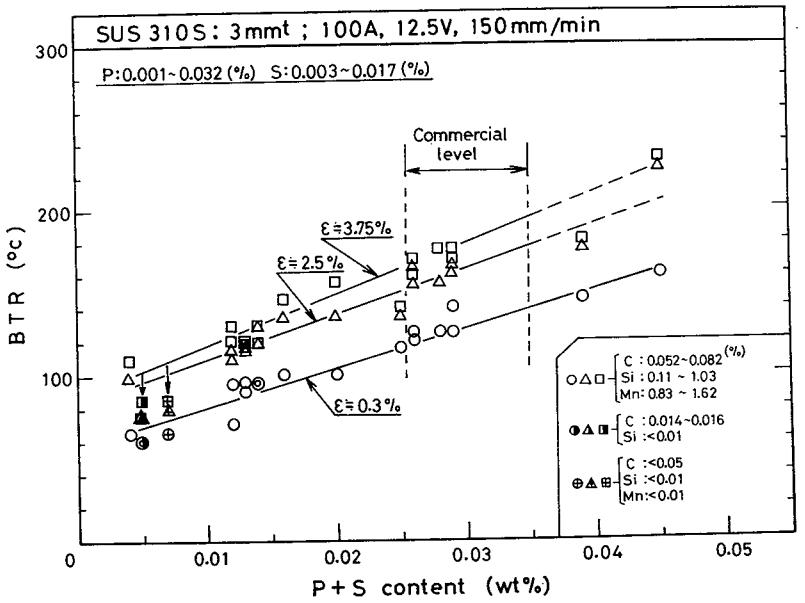


Fig.6.5 Effect of P+S content on BTR at ε=0.3, 2.5 and 3.75% for SUS 310S weld metals.

わめて低い場合，さらにC，Siなどが特に低くなると，その材料のBTRは同一のP＋S量の材料よりもさらに狭くなることがわかる。

なお，次に，各種元素の影響について，Table 6.2に示すSUS 310S-(i)以外の19種の材料を用い，ε≒0.3％およびε≒2.5％におけるBTRに及ぼす影響を最小自乗法により実験式を求めて評価した。その結果は次式で表わされた。

$$BTR(℃)(\varepsilon \fallingdotseq 0.3\%) = 1890[P] + 1860[S] + 450[O] + 290[C] + 14[Si] + 10[Mn] + 18 \qquad (5.1)$$

$$BTR(℃)(\varepsilon \fallingdotseq 2.5\%) = 3280[P] + 1580[S] + 230[C] + 3.4[Si] - 11[Mn] - 450[N] + 95 \qquad (5.2)$$

ここで，〔　〕は各元素の組成値（wt％）である。

上式の適用範囲はC：0.01～0.08％，Si：≦1％，Mn：0.8～1.6％，P：≦0.03％，S：≦0.02％，Cr：24.5～25.5％，Ni：19.5～21％，N：≦0.055％およびO：≦0.06％である。式（5.1）および（5.2）の

標準偏差は約5.5および6.4℃であった。両式によれば，平均的に見ると，BTRに対するPの影響はSと同一ないし2倍程度大きく，P量を約0.01%程度低減させると，$\varepsilon \fallingdotseq 0.3 \sim 2.5$%におけるBTRは約19～33℃ほど縮小することになる。また，従来からの定性的な報告と同様に，割れ感受性に及ぼすPおよびSの悪影響が他の元素に比して特に大きいことがわかる。なお，式(5.1)と式(5.2)において，各元素の係数が異なり，特にMnの係数の符号が異なっているが，この理由は次のように考えられる。すなわち，付加ひずみ量が約0.3%と小さいときには，BTRは比較的狭く，Type DおよびD-Fの割れ破面形態の温度範囲が主となっており，この温度範囲では各元素とも粒界へミクロ偏析を行うため，その程度に従って，Mnも例外ではなく，このBTRを拡大する影響を及ぼしたものと考えられる。これに対して，付加ひずみ量が約2.5%と大きくなると，Type Fの温度範囲だけが拡大するのであり式(5.2)の定数が95°C であることから式(5.2)の係数は主としてType Fの形成傾向に対する影響を示しているものと解釈される。したがって，Mnは，硫化物(融点は約1,280～1,310℃)を生成することによりSの悪影響を軽減する作用を及ぼすため大きな付加ひずみ量におけるBTRを縮小させる効果を示したものと考えられる。

以上，Trans-Varestraint割れ試験による結果から，SUS310Sの凝固割れ感受性を改善するためにはPおよびSの含有量をともに低減させることが特に有効であると結論される。さらに，低Pと低Sの場合，CおよびSiの含有量も低減させることが好ましいことになる。

6.3.2 他の高温割れ試験法による検討

前項では，SUS310SにおいてPおよびS量をともに低減させるとBTRが狭くなることが明らかとなった。そして，割れ感受性が改善されることが推察された。そこで，本項では，その結果を実際的な面から確認する意味で，改良型Houldcroft型割れ試験ならびに実際のGTAによるスポット溶接，抵抗ス

ポット溶接およびEBビード溶接を施行し，各溶接金属の凝固割れ感受性についてPおよびS量の関係で検討した。

Fig. 6. 6はP＋S量と実際の割れ試験の結果との関係をまとめて示したものである。3種類の割れ試験ではいずれの結果からも，P＋S量の低減に伴い割れ率（C_R）および割れ長さ（L_T）は減少し，耐割れ性が向上していくことがわかる。たとえば，P＋S量を0.015％以下または0.01％以下に低減させると上図の改良型Houldcroft型割れ試験法では約75％のC_Rが20％以下また

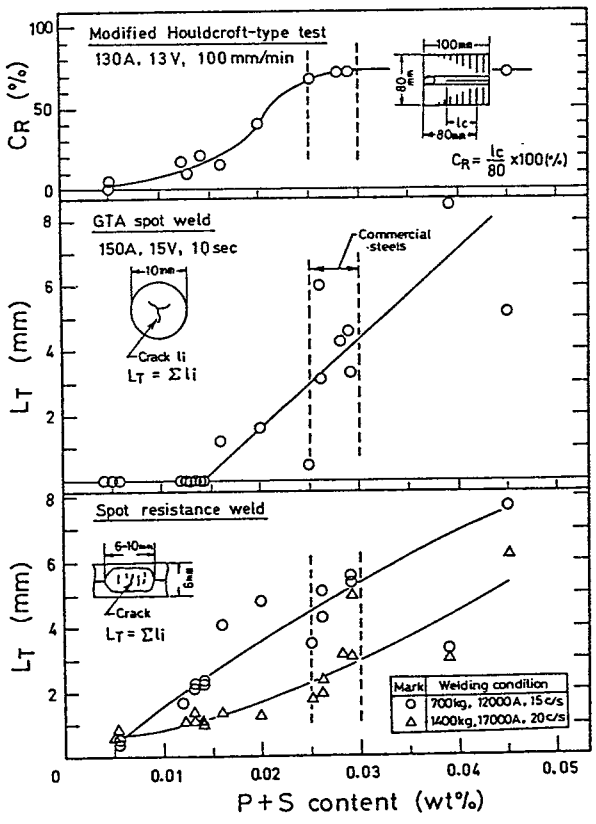


Fig.6.6 Effect of P+S content on crack susceptibility(i.e. C_R in modified Houldcroft-type test, and L_T in GTA spot weld and resistance spot weld) of SUS 310S weld metals.

は10％以下に低下し，中図のGTAスポット溶接では割れの発生が見られなくなり，そして下図の抵抗スポット溶接では L_T が約$\frac{1}{2}$以下または$\frac{1}{3}$以下になっていることがわかる。GTAスポット溶接による割れはクレータ割れに相当するもので，このようなSUS 310Sでクレータ割れが発生しなくなることは従来のSUS 310Sの溶接では考えられなかったことである。次に，これらの割れ試験結果をBTR（$\varepsilon \doteqdot 2.5$％）と比較した。その結果を**Fig. 6. 7**に示す。各割れ試験における割れ感受性はBTRの減少とともに低下し，BTRと良好

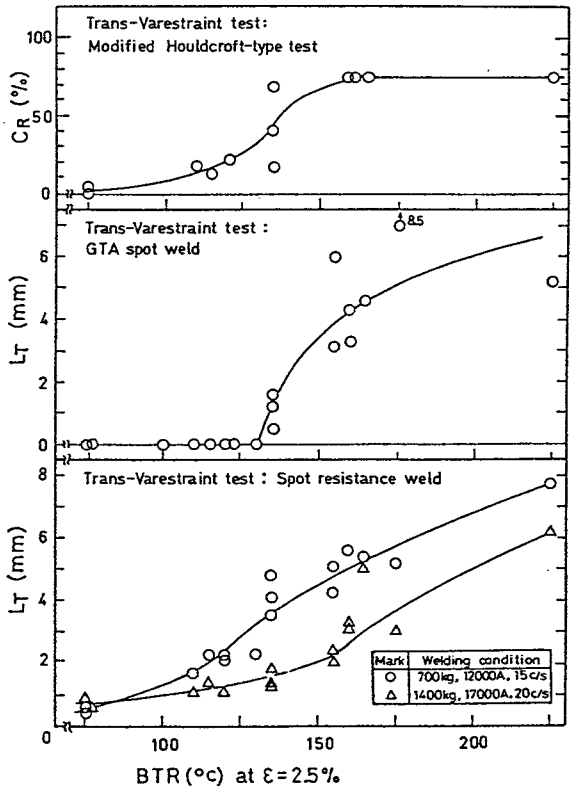


Fig.6.7 Relation between BTR at ε=2.5% and crack susceptibility of SUS 310S weld metals by modified Houldcroft-type test and in practical sopt welds.

な対応関係が認められる。すなわち，Houldcroft型割れ試験ではBTRが約110℃以下，GTAスポット溶接では約130℃以下，抵抗スポット溶接では約110℃以下になると，耐割れ性が格段に優れたものとなり，全く割れが発生しなくなる場合も起こることがわかる。このような結果から考えると，BTRが約110℃以下（$\varepsilon \fallingdotseq 3.8$％では115℃以下）の特性をもつSUS 310Sの出現によって実用上十分な耐割れ性のあるSUS 310Sが得られたことになる。なお，この材料のP＋S量は0.01％以下の場合となっている。

さらに，本論文の主目標の一つはEBWの溶接部において割れの発生しない完全γ組織のSUS 310S鋼を得ることである。したがって，板厚12 mmの低Pおよび低SのSUS 310Sを試作し，市販のSUS 310SとともにEBWを行い，溶接金属部の割れ感受性の改善に及ぼすPおよびSの低減効果について確認を行った。**Fig. 6.8**はP＋S量が異なる3種類のSUS 310Sに対して2溶接条件（A：加速電圧150 kV，ビーム電流40 mA，溶接速度2,000 mm／min；B：加速電圧150 kV，ビーム電流30 mA，溶接速度1,000 mm／min）でEBWを行い，その溶接金属の断面における水平割れの発生状況を比較した結

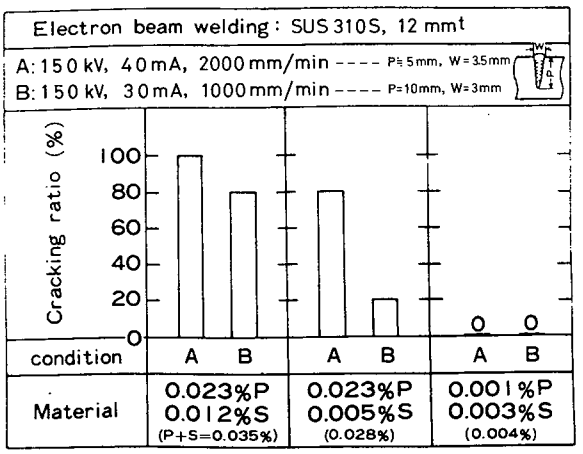


Fig.6.8 Effect of decrease in P and S contents on crack susceptibility of electron beam weld metal of SUS 310S.

果である。P＋S量が0.035％の場合，割れ断面率はAおよびBの溶接条件で100および80％であり，0.028％（P＋S）になると80および20％に減少している。さらに，0.004％（P＋S）に低減すると，いずれの条件でも割れの発生は全く認められなくなった。すなわち，P＋Sの低減はEBWの水平割れの防止に対しても有効であることがわかった。

6.4 結　　言

本章では，SUS310Sの凝固割れ感受性を改善するため，各種SUS310Sを作製し，不純物元素，特に微量範囲のPおよびSの割れ感受性に及ぼす影響についてTrans-Varestraint割れ試験およびその他二，三の割れ試験を行い検討した。得られた結果を要約すると次のとおりである。

(1) Trans-Varestraint割れ試験によりSUS310Sの凝固割れ感受性について検討した結果，PおよびS量の減少はともにBTRを縮小させ，割れ感受性の改善に対して有効であった。さらに，PおよびSの微量範囲ではそれらの低減効果はほぼ同等であり，近似的にP＋S量によりBTRすなわち割れ感受性を評価することができることがわかった。

(2) 改良Houldcroft型割れ試験，抵抗スポット溶接およびGTAスポット溶接による割れ試験を行った結果，P＋S量の減少により割れ感受性はきわめて改善されることが確認された。また，$\varepsilon \fallingdotseq 2.5$％でのBTRが約110℃（$\varepsilon \fallingdotseq 3.75$％でのBTRは約115℃）以下のSUS310S鋼では実用上溶接割れは発生しなくなることが認められた。そして，このような材料の組成はP＋S＜0.01％であることがわかった。すなわち，SUS310Sは，上記の条件の場合，耐割れ性が格段に向上することが明らかとなった。

(3) 上記の結果を確認するため，P＋S量が異なる3種類のSUS310S（12 mm^t）に対し，EBWを行い，その断面に発生する水平割れの検討を行った。この結果でも，P＋S量が0.035および0.028％の場合には多くの割れが発生したが，0.004％と低い場合には割れが全く発生しなくなることが確認された。

第7章　SUS310Sの凝固割れ感受性の改善に関する合金元素の添加効果の検討

7.1 緒　　言

前章では，SUS310Sにおいて不純物元素PおよびSを低減させた場合の凝固割れ感受性について検討を行い，PおよびSを低減させることにより割れ感受性が著しく改善されることを明らかにした。そして，耐割れ性の見地からみて，PとSの含有量の和を0.01％以下に低減させることを推奨した。そして，このようにすると，BTR（ε≒2.5％）を110℃（ε≒3.75％でのBTR=115℃）以下に低減させることができ，割れのほとんど起こらないSUS310Sとなることを明らかにした。しかし，ステンレス鋼において，一般にSの除去は比較的容易とされているが，Pの除去については従来の通常の製鋼法では除去することがきわめて困難であるとされている。[87] したがって，ステンレス鋼中のPを低減するためには，Crを添加する前に溶鋼の脱燐を強化する[88]か，初めから低Pの原材料（電解Crなど）を使用するか，または最近開発されたCa－CaF_2融体を用いるエレクトロスラグ再溶解（ESR）法（MSR法[89),90)]）のような特殊な溶解を行う必要があるとされている。しかし，このような方法はいずれも材料のコストが高くつき，工業的にも，また，技術的にもまだ問題が多いようである。しかし，将来は第6章に述べたような低Pかつ低SのSUS310S の製造が安価で容易になるものと考えられるが，現段階ではP，S などを極端に低下させた材料を工学的に得ることは容易なことではないようである。

したがって，溶接施工時の凝固割れ感受性を改善するための他の一つの方策としては，合金元素の添加によりPおよびSの悪影響を制御する方法が考えられる。この方法により，現在市販鋼レベルのPおよびS量を含む材料において完全γ組織のままでその耐割れ性を向上させることができればきわめて有意義である。このため，この方法に関する研究は，従来より種々の完全オーステナ

イト系ステンレス鋼で行われてきている。しかし，それらの多くは系統的な実験ではなく，このため有効な元素とその効果についてその詳細は必ずしも十分解明されているとはいえない。また，割れ感受性の評価についても延性曲線などを使用した定量的な検討はほとんど行われていない。

このため，本章では，まず，耐割れ性の改善に効果があると考えられる数種の合金元素，すなわちMn，Ti，Zr，Nb（Cb），Ta，MoおよびLaについて，PおよびS量が比較的高いSUS 310Sに対して種々の量を添加した鋼板を作製し，Trans-Varestraint 割れ試験を行い，割れ感受性に及ぼす各合金元素の影響について比較検討を行った。そのうち，完全γ組織のままでBTRを減少できた微量のTi，Laなどについては改良型Cast-pin tear試験（以下，改良型CPT試験と略す。その詳細は7.2.3(2)に記述）ならびにGTAによるスポットおよびビード溶接を行い，耐割れ性に及ぼす効果を確認した。そして，Laが少量で最も効果的であることを明らかにした。このため，次に，PおよびS量が比較的低い市販鋼レベルのSUS 310Sに対してLaを種々添加して溶解し，上記の各割れ試験を行い，Laの割れ感受性に及ぼす影響について詳細な検討を行った。さらに，Laの耐割れ性の向上に対する効果について冶金学的な検討を行い，それに考察を加えた。そして，これらの成果を踏え，LaおよびREM（Ce，Laなど混合のミッシュメタル）を添加したSUS310SをEBWにより検討し，水平割れがほぼ完全に防止できることを確認した。

7.2 使用材料および高温割れ試験法

7.2.1 耐割れ性の改善に対する有効な合金元素の選定

Hull[91]は，16Cr-20Ni 鋼の割れ感受性の改善についてCPT試験の結果から，Cr，Mn，NまたはMo の添加が有効であり，Ni，Ta，Cu，Si，Nb（Cb），Ti，Zr，Hf，CまたはBの添加は有害であると述べている。なお，この試験はPおよびS量が0.0005～0.005および0.004～0.011％と

ともに低い範囲で行われている。Kazennov ら[92] は16Cr−20Ni 鋼（P, S, Si：0.005%以下）でMo, Mn および Ceが割れ感受性に無害であり，Al, N, C, Nb および Zrは有害であることを示した。 Gueusier ら[9] は鋳造試験の結果から17Cr−13Ni鋼（P：0.015%，S：0.01%）の割れ感受性の改善に対して2〜6%Mn または約0.1%Ceがわずかに有効であり，Zr, Nb, Sb および Cu は有害であることを示した。 Hoerl ら[93] は AISI347（19Cr−13Ni−0.62〜0.88Nb）に対して，分割円周みぞ割れ試験結果から Mn または C がそれぞれ1〜4%および0.07〜0.11%の組成範囲内で増加するに従って割れ感受性が低下することを示した。長谷部ら[94] は SUS 347（P, S：0.01%以下）において Nb の代りに Ta を添加し，割れ感受性が改善されたと報告している。Sadowski の溶接割れ試験結果[95] によれば，26Cr−17Ni 鋼（P：0.02%，S：0.015%）に対しては0.25%Ti または0.01%REM（50%Ce，27%La，16%Nd など）および25Cr−20Ni 鋼 に対しては約3%Nb の添加が効果的であったと報告している。Haddrill ら[23] および大野ら[96] は 25Cr−20Ni 鋼においてそれぞれ0.07〜0.17% および 0.25〜0.55%C の範囲で検討を行い，C量の増加により割れ感受性は減少したと報告している。 Gooch ら[14),97] によれば，AISI310Sなどの完全オーステナイト系ステンレス鋼の割れ感受性の改善に対して C および Si をそれぞれ0.1%および0.3%以下にするか。または3〜6%Mn，2.5〜3%Mo もしくは約0.2%N を添加することを推奨している。しかし，割れの発生を完全に防止することはできなかったと述べている。また，益本ら[98] は3.5%Ni鋼の高温割れ防止に Mn より Zr または Ti の方が効果が大きいことを示した。

以上の諸実験は，すべて完全γ組織において行われたものかどうかが不明であるため，すべての結果が本実験に直ちに参考になるものではない。しかし，一応，これらを整理してみると，完全オーステナイト系ステンレス鋼の凝固割れ感受性を改善させるかまたはその可能性のある元素としては，Mn，Ti，Zr，

Nb, Ta, Mo, Ce, REM, C, N などが考えられる（REM中のLaもCeと同様の作用を有するものと考えられる）。すなわち，従来の研究結果において，耐割れ性の向上の可能性がある元素としては，まず第一に考えられるのは鋼中における合金元素の硫化物形成傾向[99]の強い元素または強力な脱硫剤として知られている元素であることがうかがわれる。一方，鋼中における燐化物形成傾向の大きい合金元素，燐化物の共晶温度を上昇させることができる元素などに関する検討はほとんど報告されていないが，Fe−P−X系の状態図[102),103)]的な検討によれば，Ti，Zrなどの元素が一応予想される。ところで，Nの影響については，すでに5.4で述べたように約0.2％までの添加ではSUS310Sの凝固割れ感受性にほとんど効果を及ぼさないことがわかっている。また，NはEBWにおいて過度のスパッタや気孔の原因となることが報告されている。[86)] また，Cについては，すでに6.3で述べたように，0.08％C 以下ではCを低減させるとBTRが若干縮小することがわかっている。一方，SUS310Sの規格からはずれた0.08％C 以上の組成では，特に約0.4〜0.55％C が耐割れ性に効果的であることが認められた[96),104)]が，その組織中には$\gamma-M_7C_3$共晶が多量に生成し，完全γ組織ではなくなっていることが明らかにされている。[104),105)] これらのため，本章では，NおよびCの添加による効果についての検討は行わなかった。

以上のことから，本章においては，耐割れ性の向上を期待する合金元素としてMn, Ti, Zr, Nb, Ta, Mo, La および REM を選び，これらの効果について検討した。

7.2.2 使用材料の作製と化学組成

高周波真空溶解装置を用いて，一部，改良型CPT試験用に鋳造するとともに，約$100^l\times50^w\times5^t$mm の鋳造板を各2枚作製し，Trans−Varestraint割れ試験およびGTAW割れ試験に使用した。

材料の溶製は，主として**Table 7.1**に示す市販のSUS310S−F およびG

Table 7.1 Chemical compositions of SUS 310S used as base materials.

Materials (SUS)	Composition (wt%)						
	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni
310S-F	0.08	1.0	1.2	0.03	0.05	24.5	19.5
310S-G	0.052	0.54	1.02	0.022	0.003	24.6	19.25

材（F材のSの比較的高い材料は建築用丸棒（10mm$^{\phi}$）およびG材のSの低い材料は圧延鋼板（12mm^{t}））ならびに一部Mnの影響についてTable6.1のSUS 310S-(f)および(h)材をベースとして使用し，これに合金元素を種々の量だけ添加した目標組成の原材料（それぞれ約1 kg)を高アルミナるつぼ中で高周波誘導炉（FVM-10）により溶解した（高真空（1～3×10^{-4} mmHg）に排気後の約1気圧のArふん囲気中）。鋳込み温度は約1450℃であり，改良型CPT試験用モールド（7.2.4）と試験板用モールドに鋳込んだ。

以上のようにして作製した材料の化学組成を**Table 7.2**に示す。すなわち，グループⅠはTable7.1のSUS 310S-F材に合金元素としてTi，Zr，Nb，TaおよびMoを約5％以下，また，MnおよびLaの場合にはそれぞれ約7および1％以下の範囲で添加したもので，7.3においてその効果を検討した。なお，Ceは，本実験結果では歩留りが悪く，0.01％以下の微量しか添加ができず，その効果について検討できなかった。また，グループⅡ，ⅢおよびⅣは，Table7.1のSUS 310S-FとG材を調合した材料およびSUS 310S-G材にMnおよびLaを添加したもので，La添加材は7.4において用いた。また，グループⅤ～ⅧはTable7.1の鋼材およびTable6.1のSUS 310S-(f)または(h)を用いてMnの影響を検討するために作製した。さらに，LaおよびREMの効果については別途に板厚3および12mmの試験板を真空溶解法により作製した。それらの化学組成をTable7.3に示すが，これらは7.4で用いた。

Table 7.2 Chemical compositions of SUS 310S containing various contents of added alloying elements.

Group	Added element	Composition (wt%)
Ⅰ	(310S−Ⅰ)	0.08C−0.97Si−1.21Mn−0.028P−0.05S−24.38Cr−19.49Ni
	Mn	(1)2.22 (2)3.23 (3)4.94 (4)6.45
	Ti	(1)0.05 (2)0.10 (3)0.14 (4)0.25 (5)0.48 (6)0.93 (7)1.39 (8)2.99 (9)4.96
	Zr	(1)0.1 (2)0.25 (3)0.41 (4)1.0 (5)1.5 (6)2.0 (7)3.15 (8)5.21
	Nb	(1)0.58 (2)1.05 (3)2.09 (4)3.10
	Ta	(1)0.57 (2)1.10 (3)2.01 (4)2.95 (5)4.0 (6)5.12
	Mo	(1)1.0 (2)1.48 (3)1.82 (4)2.68 (5)3.94
	La	(1)<0.01 (2)0.012 (3)0.23 (4)0.28
Ⅱ	(310S−Ⅱ)	0.06C−0.68Si−1.1Mn−0.025P−0.015S−24.5Cr−19.5Ni
	Mn	(1)2.88 (2)5.71
	La	(1)0.063 (2)0.20 (3)0.35 (4)0.70
Ⅲ	(310S−Ⅲ)	0.06C−0.6Si−1.06Mn−0.025P−0.007S−24.5Cr−19.5Ni
	Mn	(1)3.21 (2)6.08
Ⅳ	(310S−Ⅳ)	0.05C−0.5Si−1.0Mn−0.024P−0.002S−24.6Cr−19.3Ni
	Mn	(1)3.25 (2)6.25
	La	(1)0.035 (2)0.074 (3)0.15 (4)0.2 (5)0.28 (6)0.5
Ⅴ	(310S−Ⅴ)	0.06C−0.7Si−1.46Mn−0.011P−0.007S−25.0Cr−19.5Ni
	Mn	(1)2.90 (2)6.22
Ⅵ	(310S−Ⅵ)	0.05C−0.6Si−1.05Mn−0.014P−0.003S−24.5Cr−19.5Ni
	Mn	(1)3.86 (2)6.03
Ⅶ	(310S−Ⅶ)	0.07C−0.7Si−1.76Mn−0.002P−0.007S−25.3Cr−19.5Ni
	Mn	(1)3.40 (2)6.95
Ⅷ	(310S−Ⅷ)	0.06C−0.6Si−1.08Mn−0.002P−0.004S−24.5Cr−19.5Ni
	Mn	(1)2.93 (2)4.86 (3)6.92

Table 7.3 Chemical compositions of SUS 310S containing various contents of La and REM.

Materials (SUS)	Composition (wt%)							
	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	La or REM
310S−0	0.07	0.61	1.05	0.021	0.011	25.8	20.1	0
310S−La1	0.059	0.59	1.06	0.020	0.007	26.0	20.3	0.053La
310S−La2	0.072	0.56	0.92	0.018	0.005	22.8	18.4	0.145La
310S−La3	0.063	0.59	1.04	0.020	0.004	26.1	20.1	0.335La
310S−REM1	0.067	0.62	1.03	0.021	0.008	25.7	20.5	0.006REM
310S−REM2	0.058	0.62	1.03	0.021	0.007	25.9	20.3	0.072REM
310S−REM3	0.060	0.60	1.05	0.017	0.004	26.3	20.3	0.17REM
310S−REM4	0.066	0.60	1.04	0.020	0.002	26.1	20.3	0.21REM

7.2.3 高温割れ試験法

(1) Trans−Varestraint 割れ試験法

Table7.2に示した組成の鋳造板（$100^{l}\times50^{w}\times5^{t}$mm）を用いてTrans−Varestraint 割れ試験（ε≒4％；溶接条件；溶接電流150A, アーク電圧20V, 溶接速度100mm/min）を行い，BTRを測定した。また，Table 7.3 に示した組成の鋼板を用いて 2.2.2（1）と同一条件でTrans−Varestraint 割れ試験を行った。

(2) 改良型 Cast−pin tear 試験法

Cast−pin tear試験法（Hull[10),91),106)] が提案）はCast−pinの上部および下部を拘束固定する銅鋳型に溶湯を鋳込み，凝固時の収縮ひずみによりCast−pin に凝固割れを発生させる試験法である[107)]。本研究では，将来，

厚板が電子ビーム溶接に使用されることを考慮し，その際に発生する水平割れを想定して改良型Cast-pin tear試験法（改良型ＣＰＴ試験法）を採用した。したがって，本実験ではHullが使用したCast-pin銅鋳型より大きなものを用いた。すなわち，銅鋳型の形状については，拘束長さおよび銅鋳型の肉厚を各数段階に変化させて検討を行ったが，その再現性と割れ変化量の測定に容易なことより**Fig.** 7.1に示す形状の鋳型（外側直径３０mm）を採用した。なお，図中の長さⓁは100, 125 および 150mm と変化させた。（それぞれの鋳型をType1, 2および３とした）。この場合，拘束距離が長くなるほど（Type1，2および３の鋳型の順に）割れは発生しやすくなった。

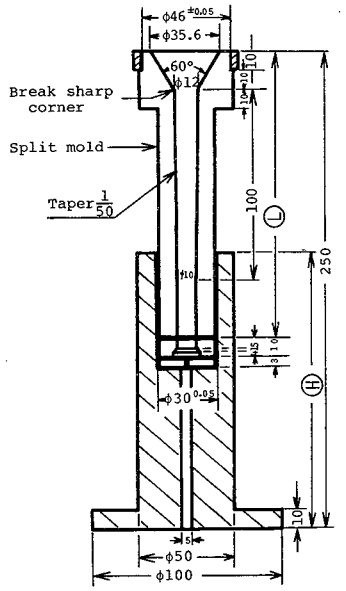


Fig.7.1 Mold type for cast-pin tear test.

各Cast-pin 銅鋳型には約２～３秒間で鋳込み，また６鋳型の全鋳込み所要時間は約３０秒以内であった。一方，鋳型の上部くびれ部（Break sharp corner）から約7.5 mm 下方の位置（割れ発生頻度が最も高い位置）に約３mm の穴をあけた鋳型を用い，そこにアルミナで保護したW・５％Re-W・26％ Re 熱電対（0.5 mmφ）を挿入して凝固冷却速度を実測した。その結果では，たとえば，Ⓛが１２５mmのType 2 鋳型への鋳造の場合，外周部近傍から中央部までの凝固速度は約２秒と測定された。また，中央部近傍における約1,４００から1,２５０℃までの冷却時間は約１～1.５秒で，これは板厚約１０mm のステンレス鋼板を溶接電流約２５０～３００A，アーク電圧２０V，溶接速度１０cm/min（溶接入熱３０～３６kJ／cm）の条件でＧＴＡによるビード溶接を行った場合の溶接金属中央部のそれに対応している。

Photo.7.1(a)−(d)はSUS 310S−I(0.14%Ti)のCPT試験(Mold type1)後の割れとその破面の例をスケッチを含めて示すが,(a)はマクロ割れ,(b)〜(d)は割れ破面を低倍率と高倍率で観察したものである。(c)および(d)から明らかなようにType D, Type D−F および一部Type Fの割れ破面形態が見られ,割れは凝固割れであることが判明した。

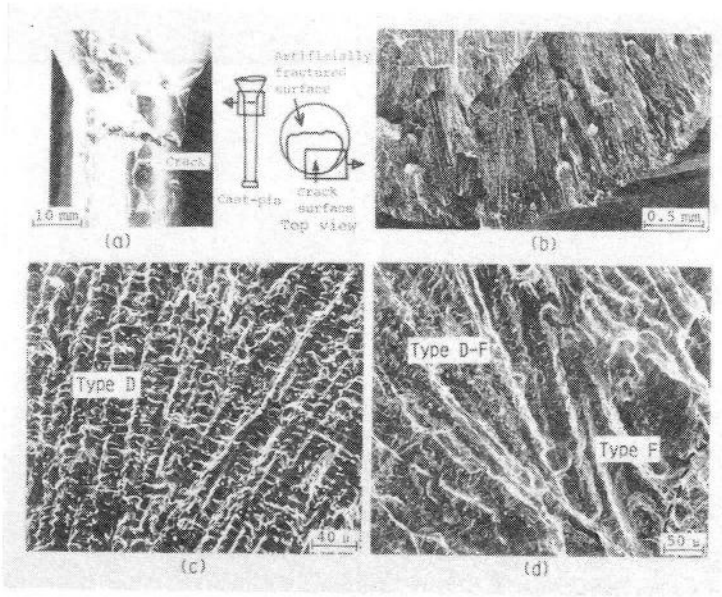


Photo.7.1 Crack and its fracture surfaces in SUS 310S-I (0.14%Ti) cast-pin;---
(a) crack in cast-pin, (b), (c) and (d) SEM micrographs of crack surfaces, showing characteristics of solidification cracking.

鋳造後,常温でCast−pin表面における割れの有無を実体顕微鏡で調べ,円周上での割れ長さを測定した。そして,割れ感受性の評価は円周長さに対する割れ長さの比(割れ率 $C_R = \frac{l_C}{35} \times 100(\%)$)により行った。

(3) ＧＴＡ溶接による割れ試験

$100^{l}\times50^{w}\times5^{t}$ mm の鋼板に対してＧＴＡによるスポット溶接（溶接電流３００Ａ，アーク電圧２０Ｖ，アーク点弧時間２ sec ）およびビード溶接（溶接電流２５０Ａ，アーク電圧２０Ｖ，溶接速度７００または1,４００mm/ｍｉｎ）を行い，アークスポットおよび溶接ビード表面に見られる割れの長さを測定した。なお，詳細は 2.2.2.（２）（ｄ）および（ｅ）に示したとおりである。

(4) 電子ビーム溶接によるビード割れ試験

板厚１２mmの ＬａおよびＲＥＭを添加したＳＵＳ３１０Ｓに対してＥＢＷによるビード溶接（ビーム電流３０または４０mA，加速電圧１５０kＶ，溶接速度1,０００または1,５００mm/ｍｉｎ，$a_b \fallingdotseq 1.0$）を行い，３断面について水平割れの有無およびその全割れ長さの測定を行った。なお，詳細は 2.2.2（２）(ｃ)と同様である。

7.3 SUS310Sに対する耐割れ性を改善する合金元素の選択に関する検討

7.3.1 合金元素の添加とＢＴＲの関係

Table7.2 のグループ①の材料（$100^{l}\times50^{w}\times5^{t}$ mm）に対して Trans-Varestraint 割れ試験を行い，凝固割れ感受性の非常に高い市販のSUS310S（Ｐ：0.0２８%，Ｓ：0.05%，Ｐ+Ｓ：0.0７８%）のＢＴＲに及ぼすMn，Ｔｉ，Ｚｒ，Ｎｂ（Ｃｂ），Ｔａ，Ｍｏ およびＬａ の効果について比較検討を行った。ＰおよびＳの高い材料を選定した理由は，各元素の効果を特に顕著に示すためである。

Fig. 7.2は Trans-Varestraint 割れ試験（$\varepsilon \fallingdotseq 4\%$）により求めた BTR を上記各合金元素の添加量との関係で示したものである。図の右半分は実験の全範囲を，また，左半分はＴｉ，ＺｒおよびＬａについて約 0.５% までの範囲を拡大して示す。ベースのＳＵＳ３１０ＳのＢＴＲは約３２０℃ で合金元素量が０および約1.２% （Ｍｎの場合のみ）の位置に×印で示した。 Ｔｉまたは

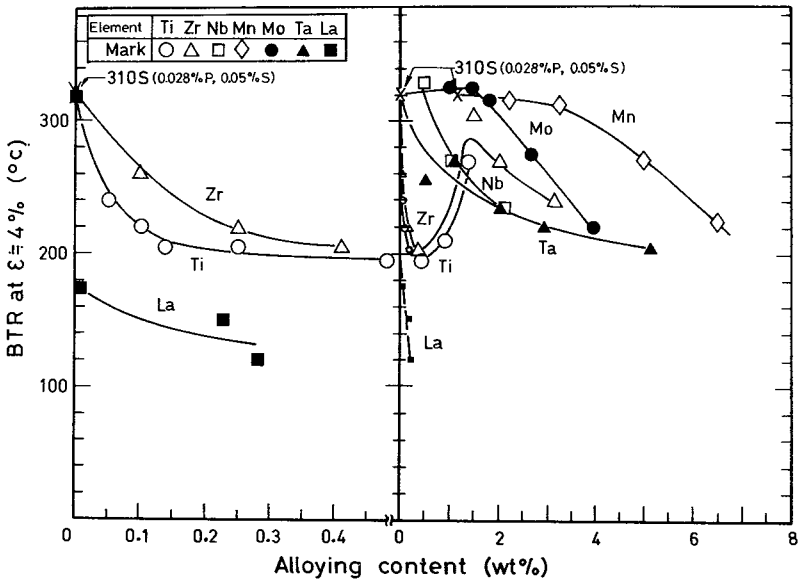


Fig.7.2 Effects of Ti, Zr, Nb, Mn, Ta and La content on BTR at ε=4% of SUS 310S-I(0.028%P, 0.05%S) weld metals.

Ｚｒを添加した場合，ＢＴＲはほぼ同様の変化をして約0.５％まではその増加に従ってそれぞれ約２００℃にまで減少し，その後，約1.５％まで再び拡大して約２６０℃になった。したがって，ＢＴＲを減少させるには効果的な適量があり，ＴｉおよびＺｒでは約0.５％前後が最も有効であることがわかった。Laの場合には，そのごく微量の添加でＢＴＲは約１７０～１８０℃にまで急速に低下し，その後さらに減少して１２０～１３０℃となった。すなわち，第６章で述べたように，ＳＵＳ３１０Ｓが割れないために望まれるＢＴＲの値近くにまで低下した。したがって，Ｌａの添加は凝固割れ感受性の改善に対して，ＴｉおよびＺｒよりさらに有効であると考えられた。ＴａおよびＮｂではそれぞれ約0.５および1.０％以上でＢＴＲは減少していき，約２～５％で約２４０～２００℃になった。ＭｏまたはＭｎではＢＴＲは約1.５または３％以上で添加量の増加にほぼ従ってしだいに減少していき，それぞれ約４または6.５％で約２２０℃にまで低下した。

以上の結果から，ＰおよびＳの比較的多い市販のＳＵＳ３１０Ｓの場合，上記の各元素はいずれも，約３２０℃ のきわめて広いＢＴＲを減少させる効果があることが明らかとなった。すなわち，一応，ＢＴＲを約２３０℃ 以下に低下されることができた元素とその添加量を挙げると次のとおりである。0.1～1.2％Ｔｉ，0.2～0.8％Ｚｒ，2.5％Ｔａ 以上，2.5％Ｎｂ以上，約４％Ｍｏ，約6.5％Ｍｎおよび.0.01～0.3％Ｌａ。 第６章で述べたように耐割れ性を十分に改善するためにはＢＴＲを約１１５℃（ε≒3.75％）以下に低下させる必要があるが，この条件を満す元素は見当らない。しかし，Ｌａはそれに最も近いことがわかる。

なお，従来から，割れ感受性の改善に対してＭｎが有効であることが最も多く報告されてきている[2),5),9),14),91),97)]。このため，次に，ＰおよびＳを微量範囲内で変化させた７種類のＳＵＳ３１０ＳにＭｎを添加した材料（Table7.2のグループⅡ～Ⅷ）に対してTrans-Varestraint 割れ試験（ε≒4％）を行った。その結果をＭｎ量とＢＴＲの関係でＰおよびＳ量の異なる各グループ別に**Fig.7.3**に示す。なお，図中にはFig. 7.2 のＭｎの結果Ⅰ）も示す。この図によれば，約１～1.5％Ｍｎの場合のＢＴＲは，第６章で明らかにしたようにＰおよびＳ量の増加につれて増大している。そして，それぞれに対してＭｎ量を増加させた場合，ⅠではＢＴＲがＭｎ量の増加とともに約１００℃ 程度減少し，ⅡおよびⅢでは約２０℃ほど減少している。しかし，Ⅳ～Ⅶではほとんど変化せず，Ⅷでは逆にわずかに増加していく傾向があらわれた。このことから，Ｍｎの添加によりＢＴＲを減少できるのは，Ｓ量の比較的多い場合であり，それが多いほど効果的であることがわかる。そして，Ｓ量がきわめて低い場合（例：Ｓ≦0.005％）には，Ｍｎの添加はほとんど有効ではなく，場合によってはむしろ割れ感受性に悪影響を及ぼすことがわかる。すなわち，Ｓが低い場合は，Ｐの含有量によってＢＴＲが決まるのであってＭｎはＢＴＲにほぼ無関係となることがわかる。したがって，日本の現在の市販鋼板では主としてＰおよびＳによってＢＴＲが決まることになる。

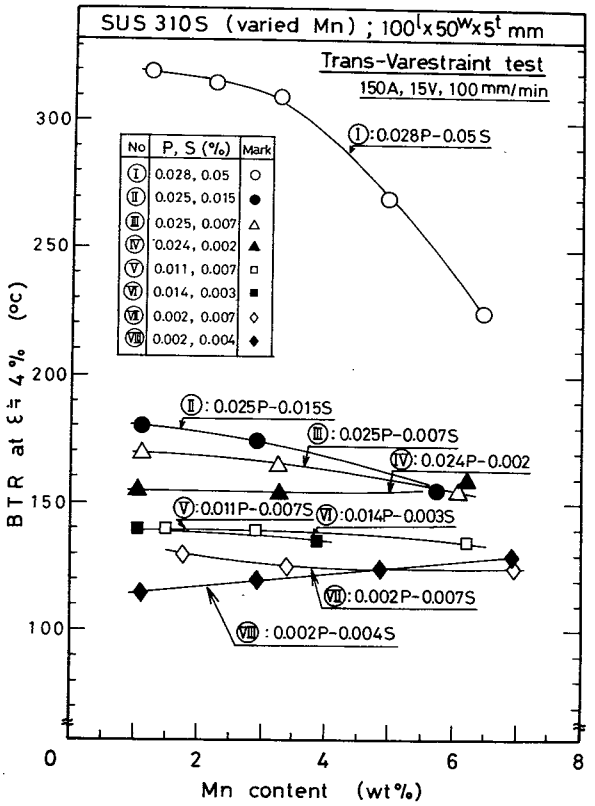


Fig.7.3 Effect of Mn content on BTR at ε=4% of SUS 310S weld metals containing different combination of P and S contents.

7.3.2 凝固組織学的検討と合金元素の選定

本節の主目的は，完全γ組織のままで耐割れ性が向上できる合金元素を見い出すことにある。したがって，ミクロ組織の観察を行い，完全γ組織の材料だけを選別して割れ感受性の改善に有効な合金元素とそのＢＴＲの限界について検討した。

まず，各元素を添加した場合におけるミクロ組織の観察を行い，その組織中の主な生成相または介在物については，Ｘ線ディフラクトメータ法，ＥＤＸ分

析法およびフェライト・インジケータにより同定を行った。その結果を，熱分析結果とともにまとめてTable 7.4に示す。また，ミクロ組織の一例として5％Taの場合の組織をPhoto.7.2に示す。γ－TaCの共晶が凝固粒界およびセル境界に多量に形成していることがわかる。このような共晶の組織はTa，NbおよびZrにおいてその添加量が多い場合に顕著に見られた。一方，0.7～1.5％Ti，1～2％Zrおよび約1.5％以上のMoの場合にはフェライト・イ

Table 7.4 Summary of main secondary phases or eutectic products formed and solidus or eutectic temp. in the case of Mn, Ti, Zr, Nb, Ta, Mo and La added to SUS 310S-F.

Added element (wt%)		Secondary phase or eutectic product	Solidus temperature(TS) or eutectic temperature(TE) (℃)
Mn	1～7	(MnS)	(TS)1,330(3%Mn)～1,300(5%Mn)
Ti	0.5	(TiS)	(TS)1,325(0.5%Ti)
	1～5	δ, γ－TiC	(TE)1,160～1,155(5%Ti)
Zr	0.25～0.5	(ZrC)	
	1～5	δ, γ－ZrC	(TE)1,235～1,230(3%Zr)
Nb	0.5～5	γ－NbC,	(TE)1,275～1,270;
		γ－$(Fe,Cr,Ni)_2Nb$	1,240～1,235(3%Nb)
Ta	0.5～5	γ－TaC	(TE)1,270～1,265(5%Ta)
Mo	1.5～4	δ	(TS)1,340 (TE)1,310(4%Mo)
La	～0.3	(LaP)	(TS)1,335 (0.3%La)

ンジケータによって残留δ量が0.1～1％の少量であったが，検出され，また，組織観察でも，細長い膜状のδ相が凝固粒界およびセル境界に見られた。また，2％以上のZrの場合には，約1％以上のδ（約5％Zrで約5％δ）が見られた。このように，Fig. 7.2の結果を見ると，多くの元素はその添加によりBTRが減少していくことがわかったが，その多くはTable 7.4の結果から，δまたは多量の共晶生成物を形成することによりBTRを低下させているのであることがわかった。したがって，SUS 310Sと同様の完全γ組織を示す元素とその添加量のみを求めると，約0.5％以下のTi，約0.2％以下のZr，0.3％以下のLa，約1％以下のMoおよび約7％以下のMnの場合となった。

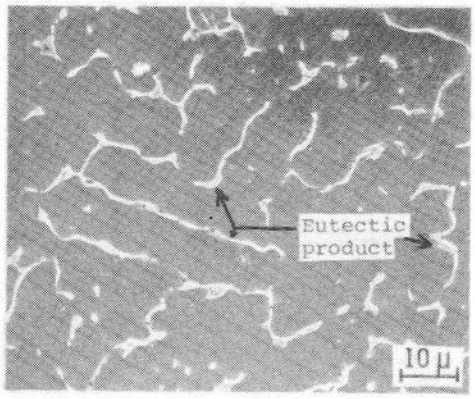


Photo.7.2 SEM microstructure of SUS 310S-I containing about 5%Ta, showing eutectic products in cell and grain boundaries.

しかし，Mnの添加は7.3.1で述べたことおよび耐食性を低下させることが報告されていること[97]から，以下の検討を行わなかった。さて，次に，Ti，La，ZrおよびMoを少量添加した完全γ組織の材料に対して，改良型CPT試験ならびにGTAスポットおよびビード溶接による割れ試験を行い，Ti，Laおよび一部Zr，Moの割れ感受性に及ぼす効果について検討した。**Fig.7.4**は上記割れ試験結果を各元素の添加量に対して示したものである。まず，図の下部の改良型CPT試験の結果では，C_Rが60％以下になると割れの発生傾向が外見上きわめて減少したように見えるのであるが，これを達成できる元素は約0.25～0.3％Laのみであった。また，図の中部のGTAスポット溶接における結果では，L_TはLa，TiおよびZrの添加により減少しているが，Laの場合が最も少量でしかも顕著に減少していることがわかる。ま

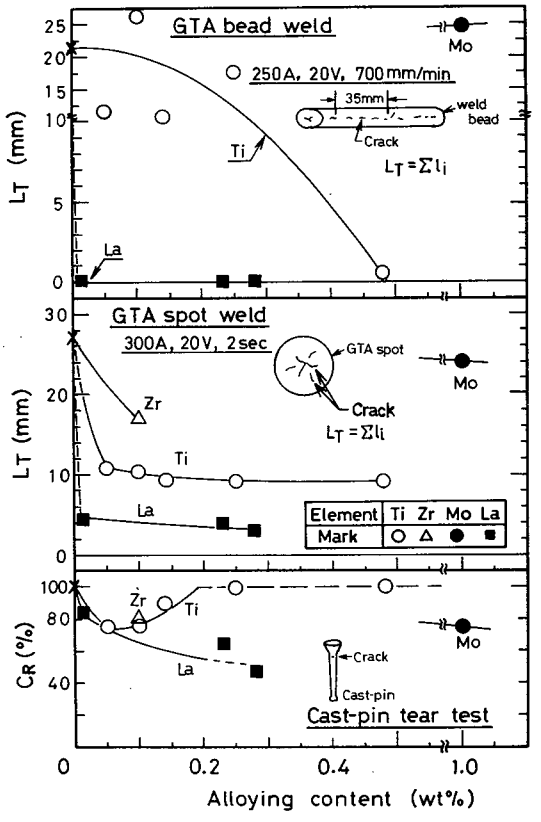


Fig.7.4 Effects of Ti, Zr, Mo and La content on crack susceptibility of SUS 310S (characteristic of fully austenitic microstructure) by Cast-pin tear test and in practical GTA bead and spot welds.

た，１％ Mo では L_Tはほとんど減少しなかった。さらに，上図のＧＴＡビード溶接の結果によれば，約１％ Mo および 0.２５％以下の Ｔｉではほとんど効果がなく，約 0.５％ Ｔｉになってはじめて L_Tは約１ mm 以下にまで低下している。また， Ｌａでは 0.0１～0.3％ で割れは完全に発生しなかった。次に，以上の完全γ組織の材料における実用的な割れ試験結果とその材料のＢＴＲとの

関係を **Fig.7.5** に示す。この図から，比較的PおよびSの高いSUS 310Sにおいて完全γ組織の状態を保ったままで減少できるBTRの値は，La，Ti，Zr および Mo の添加によりそれぞれ約120，195，260および320℃までとなることがわかる。一方，実用的な割れ試験では，若干データのバラツキが見られるが，BTRの減少により割れ率 C_R および全割れ長さ L_T は減少し，ビード溶接では約180℃以下のBTRで割れが発生しなくなったことがわかる。以上の結果から総合的に見ると，Ti，Zr および Mo は L_T および C_R

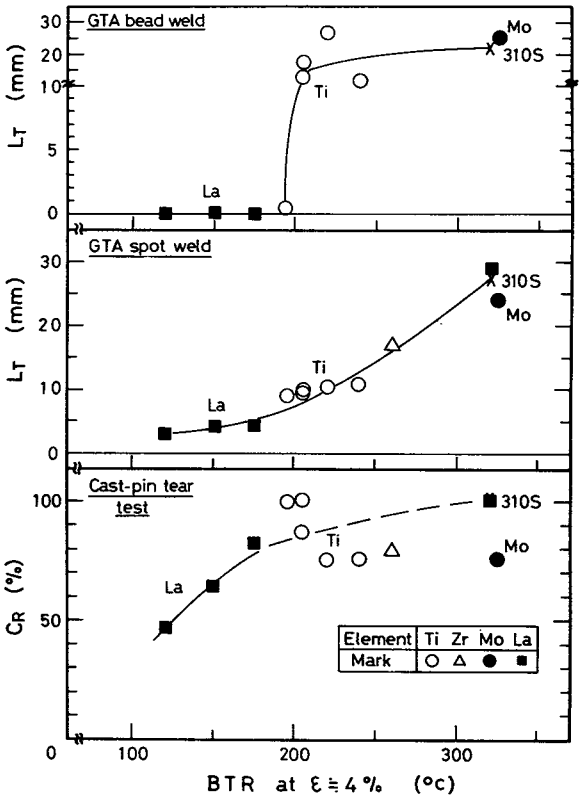


Fig.7.5 Relation between BTR at ε= 4 % of weld metals and crack susceptibility of cast and weld metals for SUS 310S containing small amount of Ti, Zr, Mo and La.

を大幅に低下させることができず，割れの防止に対してはその効果は不十分であることがわかる。これに対して，LaはC$_R$を約50％以下に低下でき，スポット溶接でのL$_T$を約3 mm程度にまで低下でき，さらに，ビード溶接部では，割れの発生を完全に防止することができた。以上のことから，PおよびSの比較的多いSUS 310Sにおいて完全γ組織のままで割れ感受性を最も改善できる元素はLaであることが判明した。

7.4　SUS310Sの耐割れ性に対するLaおよびREMの効果

前節では，PおよびSの比較的高いSUS 310Sに対して，Laの添加は，完全γ組織のままで耐割れ性をきわめて改善できることを明らかにした。そこで，本節では，実用的な溶接用鋼板として使用されているPおよびSの比較的低いSUS 310Sの組成に対して，LaおよびLa，Ce などを含みかつLaより安価で実用的に広く利用されているREMの効果について検討を行った。

7.4.1　LaおよびREMとBTRの関係

Table 7.2 のグループⅢおよびⅣならびにTable 7.3 の各材料について$\varepsilon \fallingdotseq 4.0$または3.8％でのBTRを求めた。その結果を **Fig.7.6** にLaまたはREMの添加量とBTRの関係でまとめて示す。この図によれば，各実用鋼のBTRは，いずれもS量により異なるが0.07～0.4％のある添加量までLaまたはREMの増加に従ってしだいに低下していき，それ以上では再び増加していく傾向が見られる。たとえば，（Ⅰ）0.002％S の場合，添加なしで約155℃のBTRが約0.08％Laで約75℃に，（Ⅱ）0.011％S の場合，約160℃のBTRが約0.15％Laで約80℃に，さらに，（Ⅲ）0.015％S の場合，約180℃のBTRが約0.3％Laで約115℃にまでそれぞれしだいに低下している。一方，REM（Ⅳ）の場合には，約160℃のBTRが約0.15％REMで約105℃にまで低下している。しかし，その最適添加量での低下の程度はLaのみの場合（Ⅱ）に比べて少ないようである。以上の結果より，

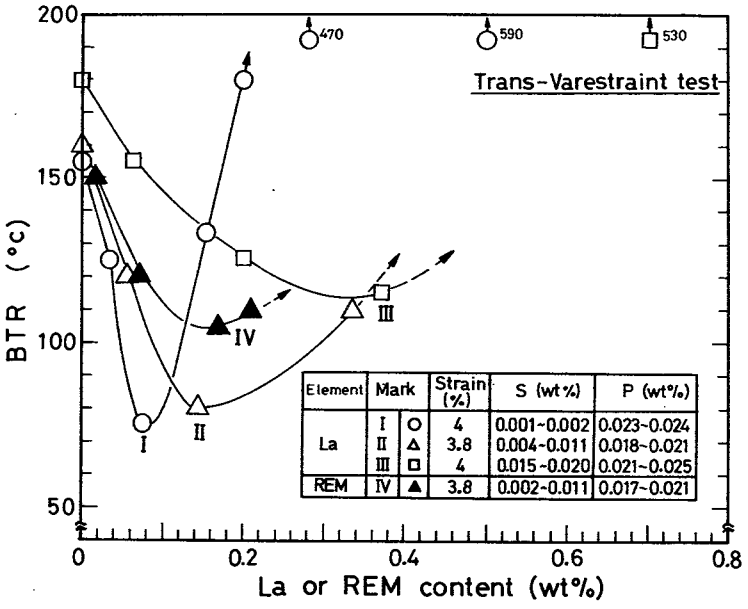


Fig.7.6 Effect of La or REM content on BTR ε=3.8-4% of SUS 310S weld metals containing various S contents (P:0.017-0.025%).

BTRを約130℃以下に減少できる添加量を求めると，約0.002％ 以下のSの場合0.03～0.15％La，0.002～0.007％S の場合，0.04～0.4％La，または0.05～0.25％ REM，および0.015％Sの場合，0.17～0.45％Laとなる。以上のことから，実用のSUS 310Sに対して適量のLaまたはREMを添加すると，BTRをきわめて縮小できることがわかった。そこで次に，凝固延性曲線に及ぼすLaの効果について検討した。その結果を **Fig.7.7** に示す。Laの増加に従って材料中のS量は若干減少しているようであるが，明らかにBTRはLaの添加により減少することがわかる。BTRは0, 0.05, 0.34 および0.15％Laの順に縮小し，大きなひずみ量でのBTRが減少するとそのまま小さなひずみ量でも減少し，それにつれてCST値が増大していくことが予想される。なお，約0.15％Laの場合に，ε≒2.5～4％でのBTRは約70～80℃にまで縮小しているが，低ひずみ量でのBTRおよび $_B\varepsilon_{min}$ はSUS

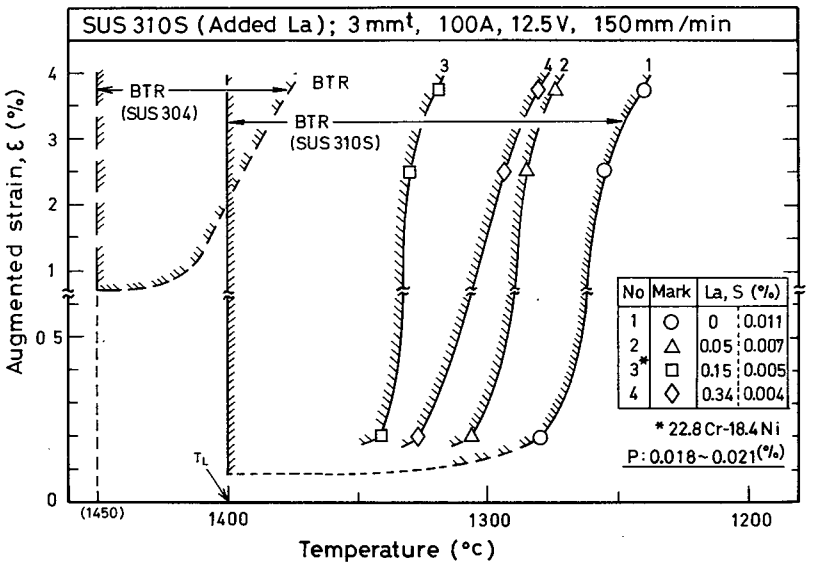


Fig.7.7 Effect of La content on ductility curves of BTR for SUS 310S weld metals containing 0.018-0.021%P and 0.004-0.011%S.

304 ほどの改善は見られなかった。

7.4.2 実用的な割れ試験による検討

前項では，ＢＴＲに及ぼすＬａおよびＲＥＭの影響について検討を行い，適量の添加がＢＴＲの縮小に対して効果的であることを明らかにした。そこで，本項では，改良型ＣＰＴ試験ならびにＧＴＡスポット溶接およびビード溶接による割れ試験を行い，ＢＴＲの縮小に効果的であった適量の添加量が実際の溶接施工時における割れ感受性の改善に対しても同様に有効であるかどうかを確かめた。

Fig.7.8 および 7.9 は Table7.2 のⅡ－２およびⅣ－２ならびに Table 7.3 の各材料に対して各種割れ試験を行った結果である。Fig. 7.8によれば，0.002％Ｓの場合，改良型 ＣＰＴ試験，ＧＴＡスポット溶接およびビード溶

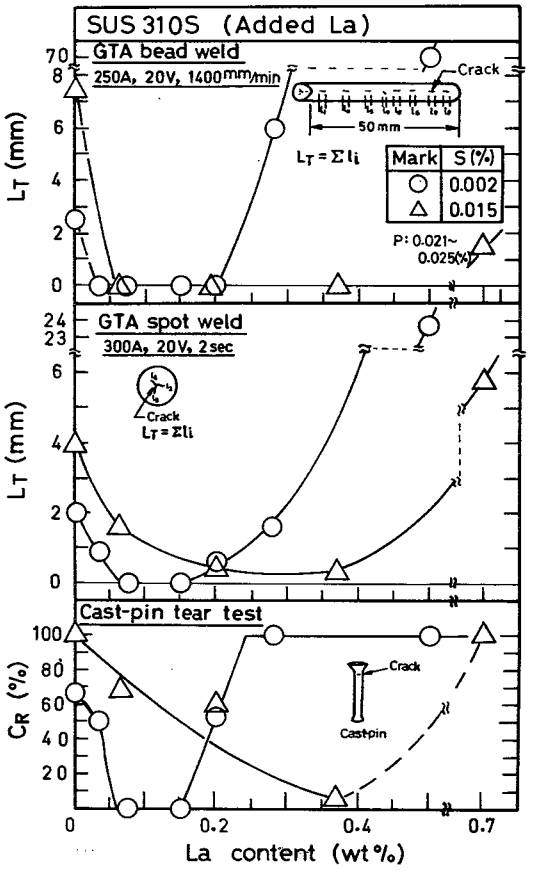


Fig.7.8 Effect of La content on C_R in cast-pin tear test and L_T in GTA spot and GTA bead welds for SUS 310S(P:0.025%,S:0.002 and 0.015%).

接の割れ試験においてそれぞれ0.06～0.15, 0.06～0.15 および 0.03～0.2％ La で割れは発生しなかった。また，約0.015％Sの場合，100％の C_Rが約0.35～0.4％ La で約5％にまで，また，4 mmの L_T が0.2～0.4％ Laで0.5 mm 以下にまで低下し，さらに，L_T が約7.5 mmのものは0.05～0.4％ La で割れは発生しなくなった。また，Fig. 7.9によれば，0.003～0.011％Sの

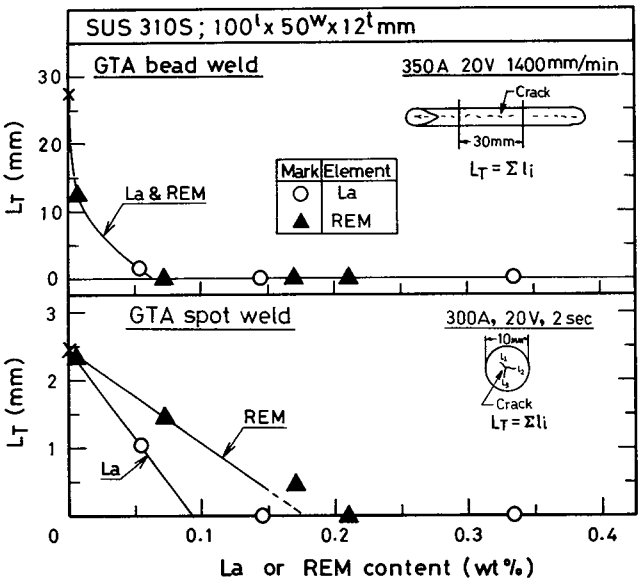


Fig.7.9 Effect of La or REM content on L_T in GTA spot and GTA bead welds for SUS 310S.

場合，スポット溶接ではL_T≒2.5mmの割れが生ずるが，約0.09～0.35％Laまたは約0.21％ REMの添加により割れが発生しなくなった。また，ビード溶接では，約27mmのL_TがLa またはREMの増加により減少し，約0.07％以上のLaまたはREMの添加によりL_T=0（割れの発生がない）となった。

以上の結果から，実用のSUS310Sの割れ感受性の改善に対して微量のLaまたはREMの添加はきわめて有効であることが確認された。そしてその適量はS含有量により異なるが，0.003％S以下では0.06～0.15％La，0.003～0.013％Sでは0.09～0.35％Laまたは約0.2～0.25％REM，さらに0.013％S以上では0.2～0.4％La であることが明らかとなった。

7．4．3　耐割れ性の改善に対するＬａの添加効果に関する冶金学的検討

本節では，Ｌａの添加によりＢＴＲがきわめて減少し，耐割れ性が向上した理由について冶金学的な検討を行った。まず，Ｌａが強力な脱硫および脱酸剤として知られている[120]ことから，母材およびＧＴＡＷ（溶接電流２５０Ａ，アーク電圧２０Ｖ，溶接速度１００mm／min）による溶接金属部のＳおよびＯならびに参考的にＰおよびＮの成分分析を行い，実際の溶製中および溶接中に脱硫，脱酸などの反応が起こっているかどうかについて調査した。その結果をTable 7.2 のＩ－７，Ⅱ－２およびⅣ－２に示す材料の一部について**Table7.5**に示

Table 7.5　Chemical analyses of La, P, S, O and N in base metals and weld metals in the case of SUS 310S containing various La and S contents.

	La (wt%)		P (wt%)		S (wt%)		O (ppm)		N (ppm)	
	Aimed content	Base metal	Base metal	Weld metal	Base metal	Weld metal	Base metal	Weld metal	Base metal	Weld metal
Ⅰ	0	0	0.028		0.050		83		374	
	0.3	0.012	0.023		0.002		7		319	
	0.5	0.23	0.021		0.007		30		336	
	1.0	0.28	0.022		0.001		22		320	
Ⅱ	0	0	0.025	0.026	0.015	0.017	60	45	219	228
	0.1	0.063	0.021	0.024	0.014	0.011	67	15	238	209
	0.3	0.2	0.024	0.023	0.018	0.012	73	12	227	197
	0.5	0.35	0.023	0.024	0.015	0.010	61	25	239	226
Ⅲ	0	0	0.024	0.024	0.002	0.002	70	58	140	130
	0.2	0.15	0.024	0.025	0.001	0.001	19	14	130	134
	0.3	0.2	0.023	0.024	0.001	0.001	11	12	148	131
	1.0	0.5	0.024	0.023	0.001	0.001	16	17	133	138

す。Table 7.5 のⅠによれば，約0.03%P－0.05%Sの組成をベースとした材料は，Laの添加によりSは約0.05から0.001%にまで，また，Oも約83から7～30ppmにまで極度に低減していることがわかる。すなわち，溶解中にはLaによる脱硫および脱酸の反応が顕著に行われたことがわかった。また，PおよびNもそれぞれ約0.028%および374ppmから約0.021～0.023%および約319～336ppmに多少減少していることがわかった（しかし，ⅡおよびⅢの結果も考慮に入れると，脱燐および脱窒の反応は顕著には起こらないものと考えられる）。次に，Table7.2のⅡに示す材料は母材中のSおよびO量をほぼ等しく調整して作製したものであるが，Table7.5のⅡによれば，その溶接金属部では，Laの無添加の場合，Sは0.015から0.017%になり，Oは約60から45ppmになっていた。これに対して，たとえば，約0.35%Laの場合，Sは0.015から0.010%になり，Oは61から25ppmになっており，Laの添加による脱硫および脱酸が認められた。一方，Ⅲによれば，Laを添加した場合，母材ではSおよびOのわずかな減少が認められるが，その溶接金属部ではいずれもほとんど変化をしていなかった。以上の結果より，脱硫および脱酸の反応はSおよびO量が多い場合に材料の溶製時のみならず実際の溶接中においても起こることが考えられた。しかし，脱燐の反応については溶接中には特に起こらないと考えられた。

一方，Laを添加した材料では，その溶接ビード表面にスラグが多量に付着していることが認められた。このスラグについて，SEMで観察すると共にEDXおよびXMA法により構成元素の分析を行い，さらにX線ディフラクトメータ法により構造解析を行って，脱硫および脱酸の機構について検討を行った。**Photo.7.3**（a）～（c）および **Fig.7.10** は0.023%P－0.015%S－0.35%Laの場合の例である。これらの結果から，Laを添加した場合のスラグの大部分はLa_2O_2Sであり，一部La_2O_3であることがわかった。さらに，ビード表面からの抽出レプリカ膜を作製し，その抽出物のTEMによる電子線回折とSEMによるEDX分析を行った結果，同様に，La_2O_2S，La_2O_3およ

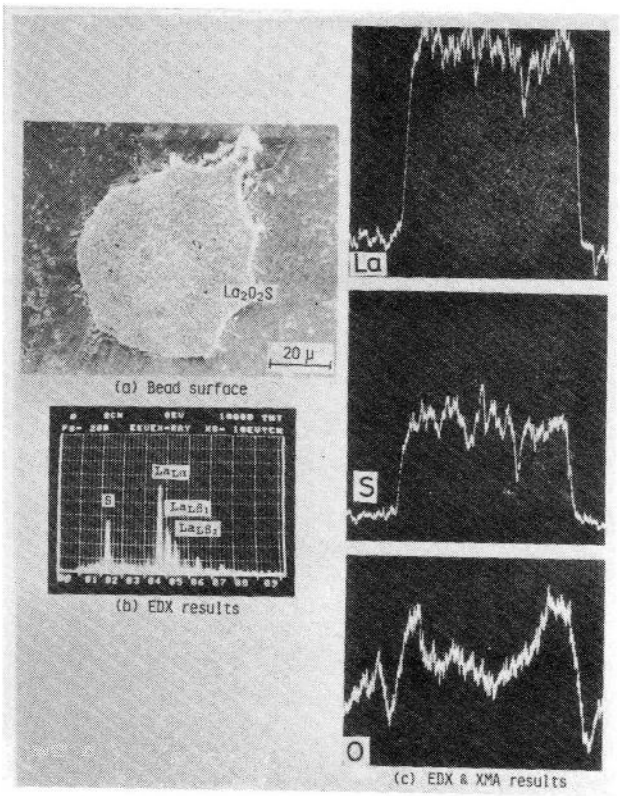


Photo.7.3 SEM micrograph (a) and EDX and XMA results of slag (b),(c) on SUS 310S-II (0.35% La) weld bead surface, showing enrichment of La, S and O in slag.

び一部 LaS が同定された。次に，脱硫および脱酸の機構について熱力学的な面から考察した。**Table7.6** に La の硫化物，酸化物およびオキシ硫化物について Vahed ら[100] のデータから求めた 1,700K（1,427℃）における標準自由エネルギおよび平衡定数ならびに米国[108]およびソ連[109]のデータ集から引用した融点および比重を示す。平衡定数の大きい方が脱硫または脱酸に対して

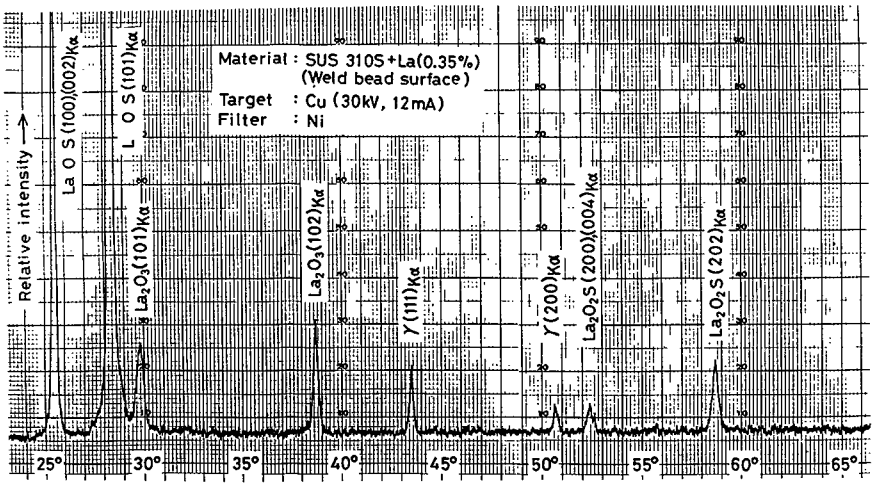


Fig.7.10 X-ray diffraction result on bead surface of SUS 310S-II(La:0.35%).

Table 7.6 Summary of standard free energies of formation(ΔG^0), equilibrium constants at 1700K(K_{1700K}), melting points(°C) and gravity for La compounds in steelmaking.

	Reaction	ΔG°(Kcal)	K1700k	Melting paint(℃)	gravity
(1)	$\underline{La}+\underline{S}=LaS$	48	1.6×10^{6}	1970 (2200) (2300)	5.7 (5.75)
(2)	$2\underline{La}+2\underline{O}+\underline{S}=La_2O_2S$	198	3.0×10^{25}	1940	5.77
(3)	$2\underline{La}+3\underline{O}=La_2O_3$	208	5.7×10^{26}	2210 (2300)	6.56

より効果的である。したがって，S量に比べてO量が多い場合にはLa_2O_3 が生成し，S量が多い場合にはLa_2O_2S が生成しやすく，O量がきわめて低減すると，LaS が生成することが理解される。このことは，上述の実験結果にお

いて溶接ビード表面上のスラグとして主にLa_2O_2S および一部La_2O_3 が生成していたことと一致している。したがって，脱硫および脱酸は主にLa_2O_2S およびLa_2O_3 を生成することにより行われたものと考えられる。

次に，母材および溶接金属中の介在物について検討を行った。**Photo.7.4**(a)は0.018%P−0.005%S−0.15%La の溶接金属部の強制破断面のSEM写真である。その破断面のディンプルの中央部には球状および粒状の介在物が見られ，その分析結果をPhoto.7.4(b)および(c)に示している。これらからLa

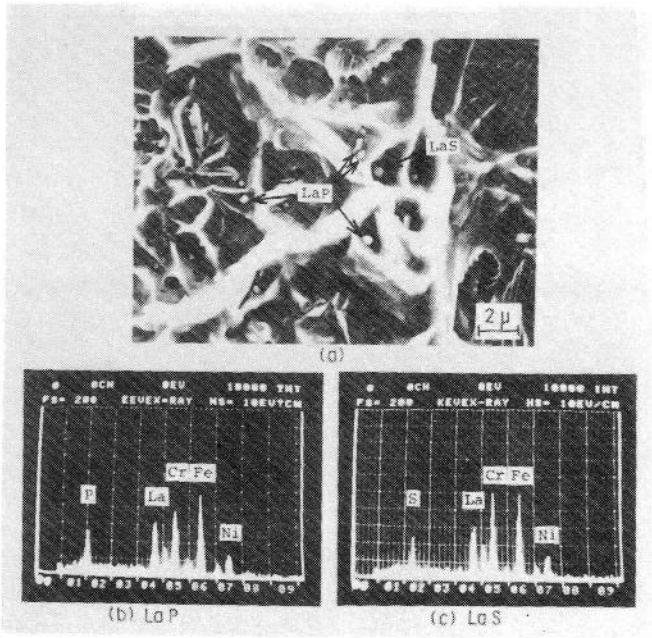


Photo.7.4 SEM micrograph of artificially fractured surface of SUS 310S-La2(0.018%P,0.005%S,0.15%La) weld metal (a) and EDX results (b), (c) of inclusions in (a), showing formation of LaP and LaS.

およびPまたはLaおよびSが富化していることがわかった。さらに，破断面からの抽出レプリカ膜を用いて介在物を解析した結果，Cr, Fe, NiおよびMnをほとんど含有していないLaPタイプの燐化物およびLaSタイプの硫化物が同定された。また，母材中には特に約0.015%Sの場合，La_2O_2S または La_2O_3 のスラグが巻き込まれていることが観察された。以上の結果から，La添加の溶接金属中には主にLaPが見られ，また，LaSが少数見られることがわかった。

次に，介在物，特にLaPの燐化物に関して，その凝固温度がLaを含まないときの M_3P 燐化物より上昇しているかどうかについて検討した。**Photo. 7.5** はるつぼにより約0.5%PのSUS310S系材料にLaを添加して新たに作製した試料を高温顕微鏡（ふん囲気：Ar）を用いて検討したもので，(a)および(b)は加熱前および約1,150℃に加熱後のSEM組織である。(a)によれば，$\gamma-M_3P$ の膜状燐化物共晶が粒界に形成しているのに対し，LaP燐化物は主に球状または粒状の形態として粒内に形成していることがわかる。このことから，LaPは $\gamma-M_3P$ より高温側で凝固を開始したことが予想される。このことは，写真(b)によれば，明白であり，M_3Pが約1,070～1,100℃

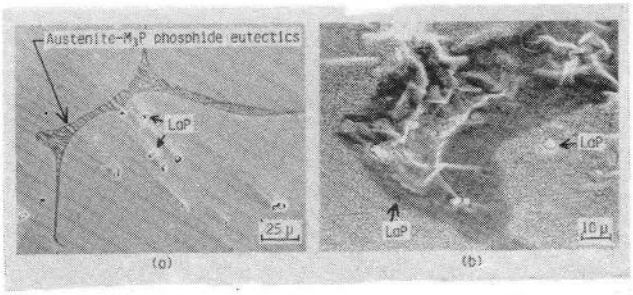


Photo.7.5 SEM microstructures of SUS 310S type cast (0.5%P and La added), showing melting of M_3P type phosphides but no liquation of LaP type phosphides at 1150°C;- (a) before heating and (b) after heating to 1150°C.

で溶融してしまっているのに対し，LaP は約1,150℃に加熱されてもまだ溶融していなかったことが観察される。したがって，LaPの溶融温度は約1,150℃以上であると判定される。そこで，さらに，Table 7.2 の 0.024%P−0.018%S−0.2%La および 0.023%P−0.001%S−0.2%Laの試料を強制破断させて，その破面を片面にもつ円柱小片（約 $10^{\phi}\times10^{t}$ mm）を作製し，それを高温顕微鏡装置により Ar 中または真空中で約 800〜1,350℃ の各設定温度まで約 800℃/min の加熱速度で加熱を行い，その破断面に見られる LaP の溶融温度について検討を行った。**Photo.7.6**は各設定温度までの加熱冷却後の破断面をSEMで観察したもので，比較のため M_3P 燐化物を有するSUS310S（Table 4.1 の SUS310−P2；0.1%P）の例も併せて示す。第4章で検討した結果によれば，$\gamma-M_3P$ 燐化物共晶は約 1,100℃以上においては溶融していることが予想されるが，La を添加していないSUS310−P2の例では，予想どおり燐化物は約 1,100℃でその数がきわめて減少し，約 1,150℃では全く見られなくなった。これに対して，Ar 中の 0.024%P−0.018%S−0.2%La および真空中の 0.023%P−0.001%S−0.2%Laの場合，LaPは約1,250℃までは認められ，約 1,300℃以上で個数がきわめて減少することがわかった。これらの結果から $\gamma-$LaP の凝固・溶融温度は約 1,250〜1,300℃以上の高温であることが考えられる。なお，La_2O_2S および LaS は約 1,350℃ でも認められた。以上のようにSUS310S の P を La の添加により LaP の形で生成させることにより燐化物の溶融温度を約 150〜200℃ 以上高温側に上昇させることができることがわかった。このことはまさにBTRを狭くすることを意味している。

以上の結果によれば，La は主として高融点の La_2O_2S および一部 LaS を生成することにより脱硫を行い，さらに凝固中高融点の LaS を生成する。また，P とは凝固温度が高く（推定1,250〜1,300℃以上）しかも球状の形態になりやすい LaP を生成する。そして，これらを生成することにより，適量の La の添加は S および特に P の悪影響を除去または軽減することができ，

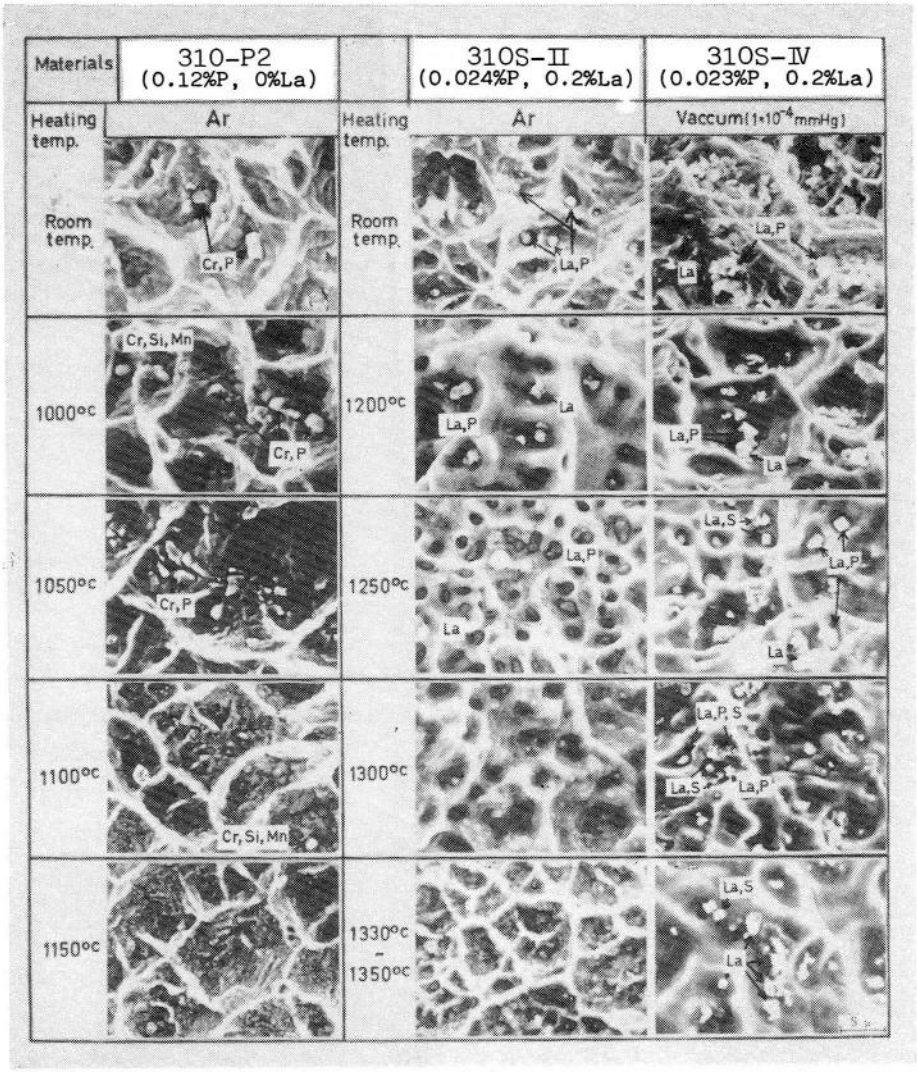


Photo.7.6 SEM micrographs of artificially fractured surfaces of 310-P2(0.12%P, 0%La), 310S-II-La(2)(0.024%P, 0.2%La) and 310S-IV-La(4)(0.023%P, 0.2%La) after heating to various peak temperature in temperature range 1000 - 1350°C.

SUS310Sに対してBTRを縮小し，耐割れ性を向上させることができたものと考えられる。

一方，Ｌａを過剰に添加した場合，ＢＴＲの下限温度は逆に拡大した。**Photo. 7.7**（ａ）および（ｂ）はTable 7.3 の３１０Ｓ－Ｌａ２（0.15％Ｌａ）および３１０Ｓ－Ｌａ３（0.34％Ｌａ）の凝固割れ破面の一部を拡大して示したものである。３１０Ｓ－Ｌａ３では，Ｌａ添加量が過剰となるため，（ａ）と（ｂ）を比較するとわかるようにその破面上および組織中にPhoto. 7.7（ｃ）に示すようなＬａの富化した介在物の形成量が増加していた。また，0.００１％Ｓ－0.7％Ｌａおよび0.０１９％Ｓ－0.5％ＬａではBTRの下限温度がそれぞれ約810および870℃にまで低下していた。ところでＦｅ－ＬａおよびＣｒ－Ｌａの２元系状態図[83),110),111)]によれば，Ｌａの多い側（約９５％）にその共晶温度が７８０±5℃であるＬａ－Ｆｅ共晶および約９００℃であるＬａ－Ｃｒ共晶が存在する。以上，ＢＴＲの下限温度とＬａの共晶温度との比較からみて，Ｌａ過剰添加の場合に見られる

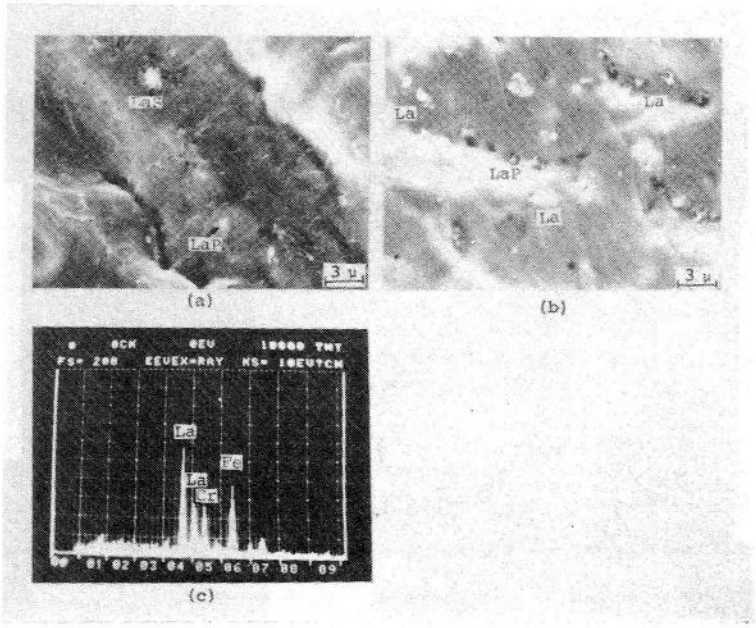


Photo.7.7 SEM micrographs of solidification crack surfaces in SUS 310S-La2(0.15%La) (a) and SUS 310S-La3(0.35%La) (b) weld metal after Trans-Varestraint test and EDX result (c) of inclusion in (b), demonstrating formation of larger number of inclusions enriched in La in SUS 310S-La3.

La の多い介在物は低融点のLa－γ 共晶と考えられる。そして，その形成量が増加したためにＢＴＲが拡大し，逆に耐割れ性が低下したものと考えられる。したがって，La の添加量には一定の限界値があり，最適添加量があるのである。

そこで，次に，La の最適添加量に関する予測式について概略的に検討してみた。いま，ここではＳおよびＰがすべて La と La_2O_2S および LaP の形で結合すると仮定した。La，P および Sの原子量はそれぞれ138.91，30.974 および 32.064 である。したがって，LaP および La_2O_2S が生成する場合，La／P≒4.5 および 2La／S≒8.7 となる。すなわち，Pおよび S と結合するために必要な La は式（7.1）で示される。

$$[La] \fallingdotseq 4.5[P] + 8.7[S] \qquad (7.1)$$

ここで，各元素の〔　〕は母材中の各成分の濃度（wt%）を表わす。そこで，7.4.1 および 7.4.2 において実験によって得られた La の最適添加量と式（7.1）により求められた La 添加量を比較する意味でともに **Table** 7.7 に示す。式

Table 7.7 Comparison of suggested optimum La content given by experiments(Trans-Varestraint test, etc.) and formula (7.1) in respective levels of P, S and O.

	S, P, O (wt%)	Optimum La (wt%)	La given by formula(7.1) (wt%)
I	0.001－0.024－0.015	0.06～0.15（0.1）	0.12
II	0.005－0.020－0.025	0.09～0.24（0.15）	0.13
III	0.016－0.024－0.006	0.17～0.4（0.3）	0.25

（7.1）で推定した値はいずれの組成においても実験による値とほぼ対応しているものとみなされる。言い換えれば，ＰとＳの悪影響は主として LaP と La_2O_2S を生成することにより軽減させられたものと考えられる。

さらに，ＲＥＭの効果についても検討した。 **Photo.7.8**（a），（b）および（c）は310S－REM4（0.02%P－0.002%S－0.21%REM）の溶接ビード表

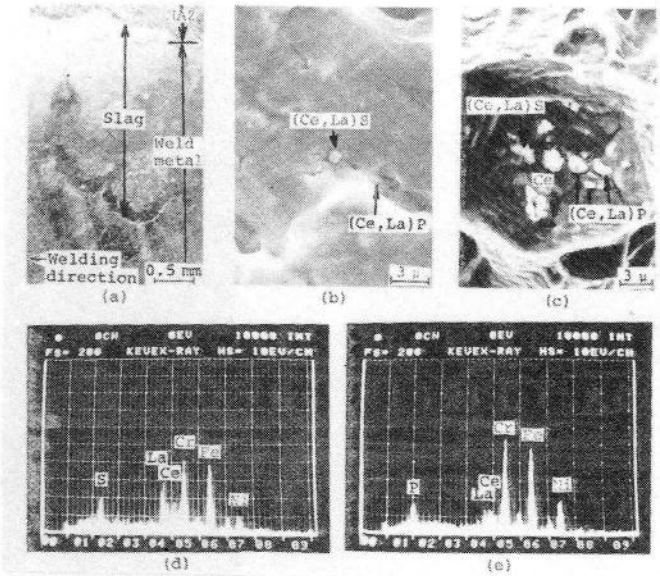


Photo.7.8 SEM micrographs of SUS 310S-REM 4(0.02%P, 0.002%S, 0.21% REM) weld metal and EDX results, showing formation of slags enriched in Ce, La and S and inclusions enriched in Ce, La and P;---(a) weld bead surface, (b) solidification crack surface, (c) artificially fractured surface, (d) EDX result of slag on bead surface in (a), and (e) EDX result of inclusion in (c).

面，凝固割れ破面および溶接金属の強制破断面を示すＳＥＭ写真である。EDX分析結果の一例を(d)および(e)に示すが，溶接ビード表面には主として$(Ce,La)_2O_2S$が形成し，溶接金属中および凝固割れ破面上には(Ce,La)Pが形成しているのが認められた。このことからＲＥＭ(Ce,La などのミッシュメタル)は La のみの場合とほぼ類似の挙動および効果を及ぼすことが考えられる。したがって，La の代用としてより安価なＲＥＭを用いることも推奨される。

7.4.4 電子ビーム溶接による凝固割れ感受性の検討

7.4.1および7.4.2においては，市販のSUS310Sに対してLaまたはREMを添加することにより，その割れ感受性が改善することがわかった。そこで，本項では，LaまたはREMを添加したSUS310S（Table7.3；12mm^t）に対してEBWを行い，その溶接部の割れ感受性の改善効果について確認を行った。**Fig.7.11**は2溶接条件（加速電圧，ビーム電流および溶接速度はそれぞれA：150kV，40mA，2,000mm/min，$\alpha_b \fallingdotseq 1.0$；B：150kV，30mA，1,000mm/min，$\alpha_b \fallingdotseq 1.0$）でのEB溶接金属の断面における水平割れの全割れ長さを各添加量で比較したものである。約0.02%P－0.01%SのSUS310S－0に対してLaまたはREMを添加すると脱硫が起こり，S含有量が0.002～0.004%に減少していた。310S－0（0.011%S）の場合，AおよびB条件で約10および6.5mmのL_Tが，310S－G（0.003%S）になると，

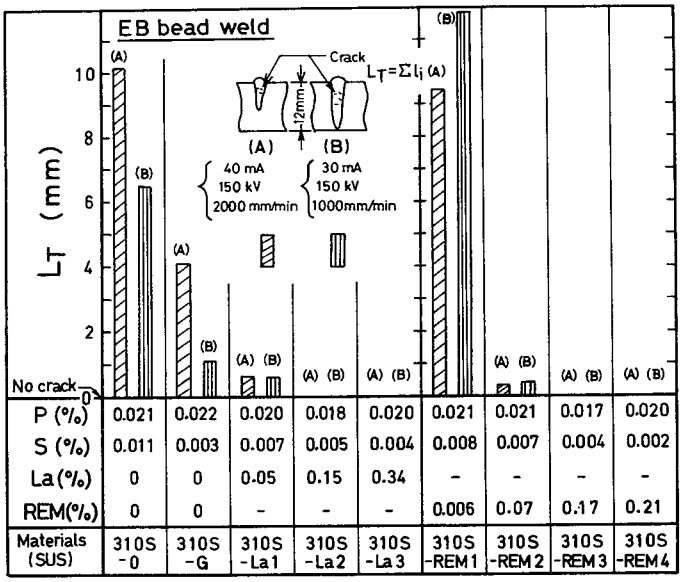


Fig.7.11 Effect of La or REM content on L_T in cross section of electron beam weld metals of SUS 310S.

約4および1 mmに減少していた。一方，約0.05％La（0.007％S）の場合，L_Tは2条件においてともに約0.5 mmとなり，約0.15および0.34La（0.004～0.005％S）の場合には割れが全く発生しなくなった。また，約0.07％REM（0.007％S）の場合，L_Tは約0.3mmとなり，0.17および0.21％ REMの場合には割れは全く発生しなくなった。以上，EBWにおける結果からも，LaまたはREMの添加は耐割れ性を向上させることができることが確認された。

7.5 結　言

本章では，現在市販のSUS310Sの凝固割れ感受性を改善するため，主に0.02～0.03％Pを含有するSUS310Sに対して数種類の合金元素，特に，LaまたはREMを添加し，その添加による影響について検討を行った。得られた結果を要約すると次のとおりである。

(1) 市販材であるSUS310S（0.03％P，0.05％S）に対して，0.1～1.2％Ti，0.2～0.8％Zr，2.5％以上のTaもしくはNb，約4％Mo，約6.5％Mn，または0.01～0.3％Laの添加により，BTRを約320℃から約230℃以下に減少できた。しかし，このTaおよびNbまたは一部TiおよびMoでは，炭化物共晶またはδが生成していることがわかった。したがって，完全γ組織を示す範囲のみを取扱った場合では，約0.3％La，6％Mn，0.5％Tiおよび0.1％Zrの添加により，BTRを約120，130，195および260℃にまで減少することができた。しかし，割れ試験の結果では，TiおよびZrは実際の割れ防止に対して不十分であることがわかった。そして，最も効果的な元素はLaであることがわかった。

(2) SUS310SのBTRの改善に対するMn添加の効果は，S含有量が多い場合においてのみ顕著であり，一般の市販のSUS310Sに対してはMn添加の効果は減少することがわかった。このため，現在市販のSUS310Sに対してはMn添加の有益効果は特に考えられなかった。

(3) 約0.02～0.025%PのSUS310SのBTRはLaの適量の添加によりきわめて縮小することが明らかになった。たとえば，約0.002%Sでは約155℃のBTRが0.08%Laで約75℃に，約0.01%Sでは約160℃のBTRが0.15%Laで約80℃に，また，約0.015%Sでは約180℃のBTRが約0.3%Laで約115℃にまで低下した。そして，0.003%S以下では0.06～0.15%La，0.003～0.013%Sでは0.09～0.24%Laおよび0.013～0.02%Sでは0.17～0.4%Laをそれぞれ添加した材料はBTRを約130℃以下に縮小でき，その割れ感受性も実用上十分に低下した材料となることが確認された。

(4) Laの添加が耐割れ性の改善に対して効果的である理由について検討した結果では，まず，材料の溶製時および溶接時に高融点のLa_2O_2Sおよび一部LaSが生成するため脱硫を行い，さらに，その凝固中，高融点（約1350℃以上）のLaSを生成することがわかった。さらに，Pとは凝固温度が高く（約1,250～1,300℃以上）しかも球状の形態になりやすいLaPを生成することがわかった。以上のことより，Laの添加によりSUS310SのPおよびSの凝固割れ感受性に対する悪影響を除去または軽減させることができることが明確となった。しかし一方，Laの過剰添加の場合には，低融点（推定：800～900℃）のLa－γ共晶を生成するため逆にBTRを拡大し，耐割れ性を低下させることが考えられた。したがって，Laの添加には適量が存在することが明らかとなった。

(5) この適量は近似的に次式によって推定することができた。

$$[La] \fallingdotseq 4.5[P] + 8.7[S]$$

なお，実験および上式により求められたLaの最適添加量は実用のSUS310SのPおよびS含有量に対しては次のような値となる。

PおよびS含有量（wt%）	最適La量（実験）（wt%）	最適La量（式）（wt%）
0.024－0.001	0.06～0.15（0.1）	0.12
0.020－0.005	0.09～0.35（0.15）	0.13
0.024－0.016	0.2～0.4（0.3）	0.25

(6) ＲＥＭの効果についてはＬａと同様の挙動および効果が見られ，約0.0２％Ｐ－0.0０３～0.0１％Ｓでは約0.1～0.2２％ＲＥＭの添加により約１６０℃のＢＴＲを約１１０℃にまで低下させることができ，実用上十分な材料となることがわかった。

(7) 上記の結果に基づくＬａまたはＲＥＭの適量添加によりＳＵＳ３１０Ｓに対する電子ビーム溶接金属において，水平割れが完全に防止できることが確認された。すなわち，従来，割れ感受性がきわめて高いと言われていたSUS３１０Ｓも，ＬａまたはＲＥＭを適量添加させることによりきわめて耐割れ性の良好な材料に変化させることができることが明らかとなった。

第８章　結　　論

本研究は，オーステナイト系ステンレス鋼の中で耐食性と耐熱性に最も優れた特性を有する完全オーステナイト系ステンレス鋼の溶接施工上最も重大な問題となる凝固割れに関して，その改善策の指針を得ることを目的として凝固割れ現象に及ぼすＰおよびＳの悪影響の解明ならびに耐割れ性の改善に及ぼすδ相，ＰおよびＳの減少およびＬａ，ＲＥＭなどの添加による影響について実験的検討を行ったものである。

本研究で得られた結果は各章において詳述したが，ここでは，その主要な結果を以下に総括する。

第１章は緒論であり，オーステナイト系ステンレス鋼の高温割れに関する従来の研究を通覧し，本研究の必要性および目的を述べた。

第２章においては，市販オーステナイト系ステンレス鋼の溶接金属の高温割れ感受性についてTrans−Varestraint 割れ試験により延性曲線を求め，残留δ量との関係を検討した。また，高温割れ破面の特徴を検討した。さらに，SUS３１０S の溶接時において実際には凝固割れと延性低下割れのいずれが発生しやすいかについて，Vastra−Varestraint 割れ試験および実際の割れ破面の調査により検討した。得られた結果を要約すると次のとおりである。

(1)　完全γ組織のSUS３１０Sは約１６０℃ の広いＢＴＲ（凝固脆性温度範囲）と約３００℃ の広いＤＴＲ（延性低下温度範囲）の特性を示した。これに対して，δを含有するSUS３０４，３２１，３４７などは約５０〜８０℃ の狭いＢＴＲとＤＴＲが存在しないという特性を示した。そして，ＣＳＴ（割れ発生の臨界変形速度）値により，凝固割れ感受性を判定すると，SUS３１０S−（Ｃ），３１０S−（Ｂ），３１０S−（Ａ），３１６−（Ａ），３４７，３２１，３０４−（Ｃ），３０４−（Ｂ），３１６−（Ｂ）および３０４−（Ａ）の順に低下することが明らかとなった。

(2)　ＣＳＴ値とＢＴＲの間にほぼ良好な相関関係が認められた。このことより，

凝固割れ感受性は，より測定の簡便なＢＴＲで代用できることが判明した。

(3) (1)での割れ感受性の低下する順序は他の割れ試験法により実際の割れ感受性としても順当であることが確認された。また，室温での残留δ量の増加する順序とほぼ同様であり，従来の定性的な報告とよく一致していることが確認された。

(4) 高温割れ破面の特徴を明らかにした。すなわち，SUS310SおよびSUS316−(A) における凝固割れ破面は高温側ではデンドライト的形態であり，低温側になるにつれてしだいに平担になっていく。この特徴より割れ破面形態をTypeD，D−F およびFに分類した。また，延性低下割れ破面は，全体的に平担に見えるが高倍率ではきわめて微細な凹凸部が見られざらざらした印象を与える。その形態をTypeR とした。一方，残留δ量が約５％のSUS304，321，347 および316−(B) では，凝固割れ破面は全面デンドライト的なTypeD の特徴を示した。

(5) SUS310S に対してひずみ速度を変化させて試験を行った場合，ＢＴＲでの延性曲線はTrans−Varestraint割れ試験により得られる延性曲線とほぼ一致していた。一方，ＤＴＲの脆化特性はひずみ速度が遅くなると緩和された。このことから，延性低下割れが実際には発生しにくいことが考えられた。

(6) フィスコおよび Houldcroft 型割れ試験ならびにＧＴＡ，電子ビームおよび抵抗溶接部におけるSUS310S の割れ破面を観察した結果，すべて凝固割れ破面の特徴を示していた。このことから，SUS310S の溶接高温割れに関する研究は凝固割れを対象とすればよいことが明らかとなった。

第３章においては，完全γ組織のSUS310S とδを含有するSUS304 を用いて，溶接金属の凝固冷却過程におけるミクロ組織の挙動およびCr，Ｎｉなどのミクロ偏析について金属組織学的な検討を行い，δの挙動およびミクロ偏析に関する基礎知識を得た。その結果を要約すると次のとおりである。

(1) SUS310S および 304 はともに溶接凝固中にセルラー・デンドライト界面成長を行うが，凝固冷却過程が異なり，ミクロ組織に大きな差異があるこ

がわかった。すなわち，SUS310S はγ単相で凝固を完了し，その後変態を行わずγのままである。そして，凝固中，柱状晶粒界およびセル境界には残留融液が液膜状に形成し，公称の固相線温度以下において断続的となっている。そして，このとき，凝固した柱状晶粒界が移動し，しだいに直線的な移動粒界を形成する。また，約1,200℃以下ではこの移動粒界上に$M_{23}C_6$炭化物が析出していた。これに対して，SUS304 は，初晶δ相が約70～80％ほど晶出し，続いて柱状晶粒界およびセル境界に$\delta-\gamma$共晶（γの分離共晶もありうる）が晶出して凝固を完了する。その後，温度の低下とともにδ相はγ相に変態し，室温では約3～6％ のδが残留する。このことから，割れ防止に対するδの効果については，室温での残留δ量によるものではなく，本来上記の凝固過程におけるδの効果などによって検討されるべきであることが明らかとなった。

(2) $\delta-\gamma$相間の合金元素の分配について，SUS304のHAZを検討した結果，Ni，Mnなどのオーステナイト形成元素はγ相中に多く，Cr などのフェライト形成元素はδ相中に多く固溶することが確認された。

(3) 溶接凝固時において，SUS310S ではCr，Ni，Mn，Si，PおよびSが，また，SUS304では，Ni，Mn，Si，PおよびSが凝固粒界にミクロ偏析をしていた。そして，このミクロ偏析は凝固時の固相－液相間の分配係数により支配されることが明らかとなった。

第4章においては，SUS310S および304にPおよびSを種々添加した材料を用い，PおよびSのミクロ偏析について金属組織学的な検討を行い，それらの凝固延性曲線の特性に及ぼす影響について検討した。さらに，参考として，δ単相で凝固するSUS430 を用い，延性曲線に及ぼす凝固過程の影響についても検討を加えた。そして，延性特性と凝固過程が密接に関係していることを明らかにするとともに，フラクトグラフィ的手法を用い，SUS310S の延性曲線の冶金学的特性についても明らかにした。得られた主な結果を要約すると次のとおりである。

(1) SUS310S系および304系の溶接金属部においてPおよびSのミクロ偏

析により生成する燐化物および硫化物についてその構造，成分，形態，融点などを測定した。その結果はTable4.7 に示している。

(2) PおよびSのミクロ偏析量はSUS304系よりSUS310S系の方が多いことがわかった。また，市販のSUS304溶接金属にNを添加して初晶δ量を減少させた場合，燐化物および硫化物量が増加した。これらの結果より，実際の溶接中において初晶δの存在がPおよびSのミクロ偏析量を減少させていることが確認された。

(3) PおよびSはSUS304の凝固割れ感受性を増大させるが，その効果はいずれも無視できる程度に小さいことがわかった。

(4) SUS310SにおけるPは低融点の残留融液を生成するためTypeD, D−FおよびFの各温度範囲を拡大させ，凝固割れ感受性を増大させる効果がきわめて大きい。また，Sはミクロ偏析をしやすいため，TypeD および D−Fの温度範囲を拡大させるが，BTR自体はほとんど拡大させないことがわかった。これらの結果から，市販のSUS310SのBTRの下限温度は主として燐化物の形成量と凝固温度に支配されていることが明らかとなった。

(5) SUS310Sの凝固延性特性に関する検討結果では，延性はTypeD およびD−Fの温度領域において融液が粒界のほぼ全面をぬらしているため低い。また，TypeF の温度領域内では融液量が減少し，融液が断続的となる。そして，その間の粒界が移動し，割れはこの移動粒界の一部固相中を伝播しなければならないため延性は温度低下に従ってしだいに上昇していく。

(6) SUS304の耐凝固割れ性はδ単相凝固のSUS430より優れていることが判明した。すなわち，SUS304において耐凝固割れ性が良好な理由としてδ相凝固が挙げられているが，δ相凝固のみで耐凝固割れ性がきわめて優れたものとなるのではないことが明らかとなった。

第5章においては，SUS304系の材料を用い，凝固割れの伝播経路およびδ→γ変態における粒界の挙動について組織学的な検討を行い，SUS304の優れた耐凝固割れ性に及ぼすδの有益効果について解明した。その結果を要約

すると次のとおりである。

(1) SUS304における凝固割れは，限界ひずみ量（最低延性値）以上に大きなひずみ量が付加されると，通常初晶δの凝固粒界でのみ発生する。しかし，特に付加ひずみ量が大きい場合には，割れはさらに包共晶凝固完了後の低温側にまで進展しようとする。このときの割れは残留融液を連結するように伝播をするのではなく，γとδの界面に沿って伝播しようとして急速にその割れの方向が変化する。しかし，この割れは一般に延性の高い固相粒界を伝播できず直ちに停止することが明らかとなった。

(2) (1)で述べた割れの伝播挙動について検討した結果，次のように説明するのが妥当であると考えられた。すなわち，SUS304の包共晶反応温度以下において凝固時の粒界はγとδの変態界面へ移動し，その後，$\delta \rightarrow \gamma$変態における$\gamma$と$\delta$の界面と共に移動する。このため，残留融液を連結するような結晶粒界は消滅し，その融液は一つのγ粒内にとじ込められたようになる。したがって，包共晶反応温度以下での割れは残留融液の点在する凝固粒界を進展せず，移動結晶粒界のある$\gamma - \delta$界面へと向きを変えて直ちに停止する。これに対して，SUS310S のように変態過程のない材料では残留融液が粒界に点在し，割れはそこを伝播するため大きく成長する。このように，SUS310SとSUS304ではそれぞれ初晶がγ相またはδ相であることによる違いの外に$\delta \rightarrow \gamma$変態により割れの伝播停止機構が全く異なることが明らかとなった。

第6章においては，SUS310S の凝固割れ感受性を改善するため，各種SUS310Sを試作し，不純物元素，特にPおよびSの低減効果が割れ感受性に及ぼす影響について各種割れ試験により検討を行った。得られた結果を要約すると次のとおりである。

(1) PおよびSの低減はいずれもBTRを縮小できる。特に，現時点における市販鋼に対してはPを低減する必要がある。そして，PおよびSの微量範囲では，これらの低減効果はほぼ同等であり，近似的にP＋S量でBTRすなわち凝固割れ感受性を評価できることがわかった。

(2) 改良型Houldcroft型割れ試験ならびに抵抗スポット溶接およびＧＴＡスポット溶接を行った結果，Ｐ＋Ｓ＜0.01％の場合，SUS310Sの耐割れ性が格段に向上し，実用上，溶接割れが発生しなくなることが認められ，これは付加ひずみ量が2.5％でのＢＴＲが約110℃（付加ひずみ量が3.75％でのＢＴＲは約115℃）以下に相当した。

(3) Ｐ＋Ｓ量が３種類のSUS310S鋼板（12mm^t）に対して電子ビーム溶接を行い，その断面に発生する水平割れについて検討を行った結果，Ｐ＋Ｓ量が0.035および0.028％の場合には割れが発生したが，0.004％と低い場合（ε＝2.5％でのＢＴＲ≒100℃）には割れが全く発生しなくなることが確認された。すなわち，Ｐ＋Ｓ量を減少させると，SUS310Sの電子ビーム溶接部に割れが発生しなくなることがわかった。

第７章においては，現在市販のSUS310Sの凝固割れ感受性を改善するため，まず，0.03％P－0.05％SのSUS310Sに対して数種の合金元素を添加し，完全γ組織のままでその耐割れ性を改善する微量元素の選定に関して検討を行った。その結果，Ｌａの添加が最も有望であるとの結果を得ることができたので，市販のSUS310S鋼板にＬａを添加し，耐割れ性の向上に対するＬａの効果について冶金学的な検討を行った。得られた成果を踏えて，ＬａおよびＲＥＭ（La入り）を添加したSUS310S鋼板（12mm^t）の割れ感受性を電子ビーム溶接により検討し，水平割れが防止できることを確認した。得られた結果を要約すると次のとおりである。

(1) ＰおよびＳの比較的高いSUS310Sに対して，0.1～1.2％Ｔｉ，0.2～0.8％Ｚｒ，2.5％以上のＴａもしくはNb，約4％Mo，約6.5％Mn または0.01～0.3％Ｌａの添加は，約320℃のＢＴＲ（付加ひずみ量約４％）を約230℃以下に減少できた。このうち，完全γ組織を示す範囲においては，約0.3％La，6％Mn，0.5％Ｔｉおよび0.1％Ｚｒの添加がＢＴＲをそれぞれ約120，230，195および260℃にまで減少でき，そのうちＬａが最も効果的であることがわかった。また，これらの効果を改良型Cast－pin tear 試験，ＧＴＡスポ

ットおよびビード溶接による割れ試験により確認した結果，Laは耐割れ性の改善に対して最も有効であることならびにTiおよびZrは実際の割れ防止に対して不十分であることがわかった。

(2) SUS310SのBTRの改善に対するMn添加の効果は，S含有量がきわめて多い場合には顕著に効果があることがわかった。しかし，市販のSUS310S鋼板ではS量をすでに約0.005%以下に比較的容易に低減できる。このようにS含有量の低い鋼材ではMnのBTRに及ぼす効果は特に期待できなかった。

(3) 約0.02～0.025%Pの市販SUS310SにおけるBTRは，S量により異なるがLaの適量の添加によりきわめて縮小し，過剰の添加では逆に拡大することが明らかとなった。たとえば，約0.002%Sでは約155℃のBTRが約0.08%Laで約75℃に，約0.01%Sでは約160℃のBTRが約0.15%Laで約80℃に，また，約0.015%Sでは約180℃のBTRが約0.3%Laで約115℃にまで低下した。そして，0.003%S以下では0.06～0.15%La，0.003～0.013%Sでは0.09～0.25%Laおよび0.013～0.02%Sでは0.2～0.4%Laをそれぞれ添加した材料はBTRを約130℃以下に縮小でき，その割れ感受性は実用上十分に低下することが確認された。

(4) Laの添加が効果的である理由について検討した結果では，まず第1に材料の溶製時および溶接時に高融点のLa_2O_2Sおよび一部LaSを生成して脱硫効果があることが判明した。また，凝固中，高融点のLaSを生成し，さらに，Pとは凝固温度が高く（約1,250～1,300℃以上）しかも球状の形態になりやすいLaPを生成することが明らかとなった。このようにして，LaはSおよびPの悪影響を除去または軽減することができるものと考えられた。しかし一方，Laの過剰添加の場合には，低融点のLa－γ共晶が生成し，その形成量が増加するため，逆にBTRが拡大し，耐割れ性が低下したものと考えられた。このため，Laの添加には適量が存在することが明らかとなった。その適量は(3)において述べた値であるが，この量の推定には近似的に次式が利用できる。

〔La〕 ≒ 4.5〔P〕 ＋ 8.7〔S〕

(5) ＲＥＭについても，Ｌａと同様の挙動および効果が見られ，0.0２％Ｐ－0.0０３～0.0１％Ｓでは約0.1～0.2２％ＲＥＭの添加により無添加の場合の約１６０℃のＢＴＲが約１１０℃にまで低下し，実用上十分な材料となることが明らかとなった。

(6) ＬａまたはＲＥＭを適量添加したＳＵＳ３１０Ｓは，その電子ビーム溶接金属において水平割れが全く発生しなくなることが確認された。このようなことから，今後，溶接棒を使用しないＳＵＳ３１０Ｓの溶接施工時にはＬａまたはＲＥＭの適量添加した材料の使用が好ましいといえる。

謝　　辞

本研究は，大阪大学大学院工学研究科博士課程において，大阪大学溶接工学研究所教授荒田吉明博士および大阪大学溶接工学研究所教授松田福久博士の御指導と御教示を賜わって遂行し得たものである。また，本研究を進めるにあたり大阪大学溶接工学研究所助手中川博二博士に終始懇切な御指導と御討論をいただいた。

本論文をまとめるにあたり，大阪大学教授菊田米男博士，中尾嘉邦博士および岡本平博士より有益な御指示と御討論をいただいた。さらに，大阪大学溶接工学研究所の諸先生より種々の御助言と御激励をいただいた。

実験の遂行にあたっては，大阪大学溶接工学研究所技官塔本健次，卒業生尾形誠司郎修士および上原壮夫修士の多大の御協力をいただいた。また，試料の作製にあたっては新日本製鉄㈱製品技術研究所および工作事業部，日本ステンレス㈱，住友金属工業㈱中央技術研究所，住金溶接棒㈱，光洋精工㈱，トヨタ自動車工業㈱，大阪変圧器㈱の関係各位から多大の御援助をいただいた。本論文を終えるにあたり，これらの方々に心から御礼を申しあげます。

参　考　文　献

1) たとえば長谷川,他:“ステンレス鋼便覧”, 昭和48年, 日刊工業新聞社

2) 田村：溶接学会誌, 41(1972)2, 127−147

3) 鈴木：鉄と鋼, 46(1960)4, 498−520

4) H. Thielsch : Welding J., 29(1950)12, 577S−621S

5) J. C. Borland, et al. : British Welding J., 7(1960)1, 22−59

6) エヌ．イ．カホフスキ：“ステンレス鋼の溶接(日ソ通信社編集部訳)”, 昭和45年(原本1968), 日ソ通信社, 86−102

7) 鈴木, 他：溶接学会誌, 29(1960)1, 35−43

8) W. T. DeLong : Welding J., 53(1974)7, 273S−286S

9) A, Gueussier, et al : Revue de Métallurgie, 57(1960)2, 117−134

10) F. C. Hull : Welding J., 46(1967)9, 399S−409S

11) 益本, 他：溶接学会誌, 41(1972)11, 1306−1314

12) H. Fredriks, et al.: British Welding J., 15(1968)4, 178−182

13) A. E. Runov : Weld. Prod., (1971)6, 37−42

14) T. G. Gooch, et al.: Metal Construction, 7(1975)3, 146−148

15) A. Bernstein, et al.: Welding J., 44(1965)11, 504S−508S

16) 川島, 他：鉄と鋼, 62(1976)10, 1386−1391

17) 益本, 他：溶接学会誌, 39(1970)6, 565−575

18) J. A. Brooks, et al.: Welding J., 57(1978)5, 139S−143S

19) 鈴木，他：溶接学会誌，２９(１９６０)１，３０－３５
20) 鈴木，他：溶接学会誌，３２(１９６３)１１，１０５９－１０７２
21) 鈴木，他：溶接学会誌，３２(１９６３)１２，１１４９－１１６０
22) J. N. Cordea, et al.: Welding J., 43(1964)11, 481S－491S
23) D. H. Haddrill, et al.: British Welding J., 12(1965)8, 411－419
24) 斉藤，他：溶接学会誌，４０(１９７１)１１，１１７８－１１８０
25) J. A. Brooks : Welding J., 53(1974)11, 517S－523S
26) W. Dahl, et al.: IIW-Doc. II－６６０－７３, IIW-Doc. IX－８５０－７３
27) 仙田，他：溶接学会誌，４１(１９７２)６，１１３－１２７
28) Y. Arata, et al.: Trans. of JWRI, 5(1976)2, １５３－１６７
29) J. Honeycombe, et al.: Metal Const. and British W. J., ２(１９７０)９，３７５－３８０
30) R.D. Thomas : Metal Progress, ５０(１９４６)，４７４－４７８
31) 尾形：大阪大学工学部溶接工学科修士卒業論文，昭和５２年
32) 鈴木，他：溶接学会誌，３１(１９６２)１０，８４０－８５０
33) F.C. Hull : Welding J., ５２(１９７３)３，１０４S－１１３S
34) M.O. Malone : Welding J., ４６(１９６７)２，２４１S－２５３S
35) 核融合炉研究会：“接合班パネルディスカッション議事録より”，昭和５５年４月１３－１５日，核融合炉特別研究会
36) たとえば，メレカ（寺井清訳）：“電子ビーム溶接，原理と実際”，昭和４７年，産報
37) 大森，他：“ステンレス鋼・耐熱鋼溶接のかんどころ”，溶接シリーズ編集委員会

38) E.F. Nippes, et al.: Welding J., 34(1955)4, 169S−179S
39) E.F. Nippes, et al.: Welding J., 34(1955)4, 183S−196S
40) H.M. Soldan, et al.: Welding J., 36(1957)3, 141S−147S
41) R.P. Sopher : Welding J., 37(1958)11, 481S−492S
42) H.R. Mishler, et al.: Welding J., 40(1961)1, 1S−7S
43) M.D. Randall, et al.: Welding J., 40(1961)9, 385S−392S
44) C.H. Kreischer : Welding J., 42(1963)2, 49S−59S
45) W.A. Owczarski, et al.: Welding J., 45(1966)4, 145S−155S
46) W. Yeniscavich : Welding J., 45(1966)8, 344S−356S
47) D.S. Duvall, et al.: Welding J., 46(1967)9, 423S−432S
48) B. Weiss, et al.: Welding J., 49(1970)10, 471S−487S
49) J.R. Donati, et al.: Revue de Métallurgie, 71(1974)12, 905−915
50) J.R. Donati, et al.: Revue de Métallurgie, 71(1974)12, 917−929
51) B. Hemsworth, et al.: Metal Const. and British Weld. J., 1(1969)2, 5−16
52) B.A. Movchan : Svar. Proiz., (1962)4, 6−8
53) N.K. Shorshorov, et al.: Svar. Proiz.,(1962)4, 9−11
54) Y. Arata, et al.: Trans. of JWRI, 6(1977)1, 91−104

55) 日本溶接協会規格委員会編："溶接規格要覧"，昭和４６年　９６－９７
56) P.T. Houldcroft : British Welding J., 2(1955)2, 471－475
57) 安藤，他：溶接学会誌，　42(1973)9，　37－47
58) Y. Arata, et al.: Trans. of JWRI, 3(1974)1, 79－88
59) AIME："Basic Open Hearth Steelmaking", 3rd edition, 1964
60) たとえば，小寺沢：日本金属学会会報，16(1977)8, 463－467
61) Y. Arata, et al.: Trans. of JWRI, 6(1977)2, 207－212
62) 原田：大阪大学工学部溶接工学科修士卒業論文，昭和５１年
63) H. Fredriksson : Metallurgical Trans., 3(1972)11, 2989－2997
64) 郡司：日本金属学会誌，14(1975)5，　361－364
65) 大谷，他：日本金属学会誌，33(1963)4，　432－436
66) 村田，他：日本金属学会誌，33(1963)4，　432－436
67) 西山，他："金属の電子顕微鏡写真と解説"，昭和５０年，丸善
68) C.H.M. Jenkins, et al.: J. Iron & Steel Inst., 136(1937)2，　187－222
69) 中川：大阪大学工学部溶接工学科博士論文，昭和５０年
70) 椙山，他：鉄と鋼，60(1974)8，　1094－1113
71) J.W. Pugh, et al.: Trans. AIME, 188(1950)2, 268－276
72) J.C. Lippold, et al.: Welding J., 58(1979)12, 362S－374S
73) G. Blanc, et al.: Mémoires Sci. Rev. Met., 68(1971)11，　735－753

74) 加藤, 他：鉄と鋼, 63(1977)10, 1681−1690
75) B. Leffler, et al.: Metals Technology, (1977)2, 81−90
76) J.C. Lippold, et al.: Welding J., 59(1980)2, 48S−58S
77) Toyota Central R & D Labs., Inc.: "Diagrams and Tables for Quantitative Electron Probe Microanalysis"
78) 乙黒, 他：鉄と鋼, 49(1963)7, 989−993
79) 松田："溶接冶金学", 昭和47年, 日刊工業新聞社
80) 幸田："金属物理学序論", 昭和39年, コロナ社
81) 若松：鉄と鋼, 55(1969)14, 1359−1369
82) 金子, 他：日本金属学会誌, 25(1961)9, 560−564
83) M.Hansen："Constitution of Binary Alloys", 2nd addition, 1958, McGraw Hill
84) 梅田, 他：鉄と鋼, 63(1977)3, 441−449
85) N.Kenyon, et al.: Welding J., 50(1971)1, 46S−48S
86) J.A. Brooks：Welding J., 54(1975)6, 189S−195S
87) 中村, 他：鉄と鋼, 64(1978)3, 402−410
88) 神居, 他：鉄と鋼, 63(1977)13, 2064−2069
89) 中村, 他：鉄と鋼, 63(1977)14, 2287−2291
90) 中村：日本金属学会会報, 15(1976)6, 387−391
91) F.C. Hull：Proceedings Amer. Soc. for Testing and Materials, 60(1960). 667−690
92) Kezennov, et al.: Svar. Proiz., (1978)11, 29−32
93) A. Hoerl, et al.: Welding J., 36(1957), 442S−448S
94) 長谷部, 他：住友金属, 27(1975)1, 1−11
95) E.P. Sadowski：Welding J., 53(1974)2, 49S−58S

96) 大野, 他：日本ステンレス技報, 9(1972), 1−37
97) J.Honeycombe, et al.: Metal Const. and British W.J., 4(1972)12, 456−460
98) 益本, 他：溶接学会誌, 42(1973)4, 333−342
99) 金子, 他：日本金属学会誌, 27(1963)7, 299−304
100) A.Vahed, et al.: Metallurgical Trans. 7B(1976)9, 375−383
101) R.D.Pehlke : Proc. Natl. Open Hearth Basic Oxygen Steel Conf., 61(1978), 511−521
102) R.Vogel, et al.: Archiv für das Eisenhüttenwesen, 29(1958)2, 129−138
103) R.Vogel, et al.: Archiv für das Eisenhüttenwesen, 30(1959)9, 565−576
104) Y.Arata, et al.: Trans. of JWRI, 6(1977)1, 105−116
105) 西野, 他：鉄と鋼, 58(1972)1, 107−118
106) F.C. Hull : Welding J., 38(1959)4. 176S−181S
107) 益本, 他：溶接学会誌, 42(1973)7, 674−684
108) G.C.Y.Wang. et al.: "Thermophysical Properties of High Temperature Solid Materials, Volume 5", 667,684
109) ゲ・ヴェ・サムソノフ, 他："硫化物便覧"、 昭和49年, 日ソ通信社
110) R.P.Elliott : "Constitution of Binary Alloys, first Supplement", 1965, McGraw−Hill, 349,417−418
111) F.A.Shunk : Constitution of Binary Alloys, Second Supplement", 1969, McGraw−Hill, 272,332

本論文に関連した発表論文

1. "Solidification Crack Susceptibility in Weld Metals of Fully Austenitic Stainless Steels (Report I)", Trans. of JWRI, 5(1976)2, 135-151
2. "Solidification Crack Susceptibility in Weld Metals of Fully Austenitic Stainless Steels (Report II)", Trans. of JWRI, 6(1977)1, 105-116
3. "Solidification Crack Susceptibility in Weld Metals of Fully Austenitic Stainless Steels (Report III)", Trans. of JWRI, 6(1977)2, 197-206
4. "Fractographic Investigation on Solidification Crack in the Varestraint Test of Fully Austenitic Stainless Steel", Trans. of JWRI, 7(1978)1, 59-70
5. "Solidification Crack Susceptibility in Weld Metals of Fully Austenitic Stainless Steels (Report IV)", Trans. of JWRI, 7(1978)2, 169-172
6. "A New Explanation for Role of Delta-Ferrite Improving Weld Solidification Crack Susceptibility in Austenitic Stainless Steel", Trans. of JWRI, 8(1979)1, 105-112
7. "Weld Metal Cracking of 25Cr-20Ni Fully Austenitic Stainless Steel", Welding Journal, (掲載予定)