

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	<a href="https://hdl.handle.net/11094/2149">https://hdl.handle.net/11094/2149</a>
rights	
Note	

*Osaka University Knowledge Archive : OUKA*

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

Osaka University

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 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 SUS 310S 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マイ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	マイ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・冷却過程におけるマイ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マイクロ偏析	73
3. 4. 1	$\delta$ 相と $\gamma$ 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マイクロ偏析	75
3. 5	結 言	79
第 4 章	溶接凝固時における P および S のマイクロ偏析ならびに 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 のマイクロ偏析	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 のマイ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 $\delta$ - $\gamma$ 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 $\delta$ 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	SUS 310S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	SUS 310S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	SUS 310S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。<sup>1),2)</sup> 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 (SUS 304) 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 SUS 310S 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、SUS 304 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。<sup>1),3)</sup>

しかるに、SUS 310S 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<sup>1)-16)</sup>であり、これに関して数多くの研究が行われてきた。<sup>7)-32)</sup> 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、 $\gamma$ とする) 組織中にデルタ・フェライト (以下、 $\delta$ , また、生成相としては  $\delta$  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  $\delta$  量を含む  $\gamma$  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。<sup>1)-6)</sup>

しかしながら、 $\delta$  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°C の高温においてはシグマ (以下、 $\sigma$  とする) 相の形成が促進され、<sup>33),34)</sup>  $\sigma$  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ふ諸問題が発生する。<sup>1)-8)</sup> 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 $\delta$ 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 $\delta$ 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 $\delta$ 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及ぼすことが考えられ、完全オーステナイト系ステンレス鋼の炉壁では $\delta$ 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。<sup>35)</sup> 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。<sup>36), 37)</sup> 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きえいわれている。以上のことから、最近特に、 $\delta$ 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 $\delta$ 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。<sup>2), 5)-13)</sup> 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)  $\delta$ の方が $\gamma$ 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、 $\delta$ 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)  $\delta$ と $\gamma$ の界面エネルギーは $\gamma$ 同志の粒界エネルギーより低いと推測されている。このため、凝固の最終段階で $\delta$ 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<sup>10)</sup>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。<sup>2)</sup> (1)を支持する研究には、Feに対する2元系状態図から $\delta$ と $\gamma$ 中の各元素の溶解度を求めて比較したもの、<sup>5)</sup> 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<sup>11), 12)</sup> などがある。また、(2)を支持するHull<sup>10)</sup>は、大きな高温割れの先端に $\delta$ 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マイクロ組織を観察し、また、そのマイ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、 $\delta$ 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 $\delta$ の挙動およびそのマイ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、 $\delta$ 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。<sup>2), 5)</sup> また、完全 $\gamma$ 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。<sup>2), 5), 6), 14)</sup> 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ない。たとえば、Bernsteinら<sup>15)</sup> および川島ら<sup>16)</sup>

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<sup>17)</sup>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<sup>18)</sup>はPとSの悪影響を分けずにP+S量を用いて、それと $\delta$ 量の関係で割れ感受性を示した。また、Goochら<sup>14)</sup>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量とともに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<sup>19)-26)</sup>、<sup>38)-50)</sup> または Trans-Varestraint 割れ試験<sup>27), 28)</sup> 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<sup>51)</sup>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<sup>23)</sup> およびソ連の研究者らの一部<sup>52), 53)</sup> 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。<sup>17), 29)</sup> 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迂り線が認められることが明らかとなった。<sup>29), 51)</sup> 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<sup>17)</sup>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<sup>3)-16)</sup>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 $\delta$ 量を含む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 $\delta$ 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、 $\delta$ を含むSUS 304と含まない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 $\delta$ 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 $\delta$ 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 $\delta$ 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 $\delta$ の挙動および合金元素のマイ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 $\gamma$ 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 $\delta$ で凝固末期には $\delta$ と $\gamma$ の包共晶で凝固を完了することを確認している。また、マイ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のマイ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のマイクロ偏析量はSUS 304系では初晶が $\delta$ となる凝固過程をとるため、 $\gamma$ 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のマイ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  $\delta$  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  $\delta$  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、 $\delta$  と  $\gamma$  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  $\gamma$  で占められ、残留融液がその  $\gamma$  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 310 S 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  $\gamma$  組織の SUS 310 S 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 310 S 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 310 S 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 310 S 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  $\gamma$  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 310 S 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 310 S 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。<sup>3) - 32)</sup> その結果によれば、25Cr-20Ni系のような $\gamma$ 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 $\delta$ 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。<sup>1) - 10)</sup>

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。<sup>27), 28)</sup> 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。<sup>2), 51)</sup> 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<sup>29)</sup>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。<sup>6)</sup> 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 $\delta$ の効果についても十分に解明されているとはいえない。<sup>2) - 13)</sup>

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 $\delta$ 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 SUS 310S 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<sup>3), 5)</sup>(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%)										Thick- ness (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<sup>7), 32)</sup>(FISCO cracking test; JIS Z 3155-1962 C形ジグ拘束突合せ溶接割れ試験<sup>55)</sup>)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。<sup>2), 6), 51)</sup>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,  $\Delta T_B$ と略す)および延性低下温度範囲(Ductility-dip temperature

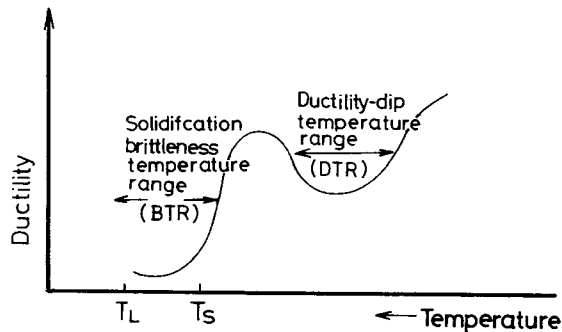


Fig.2.1 Schematic representation of ductility curve for weld metal at high temperature.

range, 以下, DTR,  $\Delta T_D$  と略す)内で発生するものと考えられている。<sup>51)</sup>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 100 mm, 幅 40 mm で, 曲率半径 40 ~ 600 mm 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<sup>31)</sup> (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 100 mm, 板幅 100 mm および板厚 3 mm (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

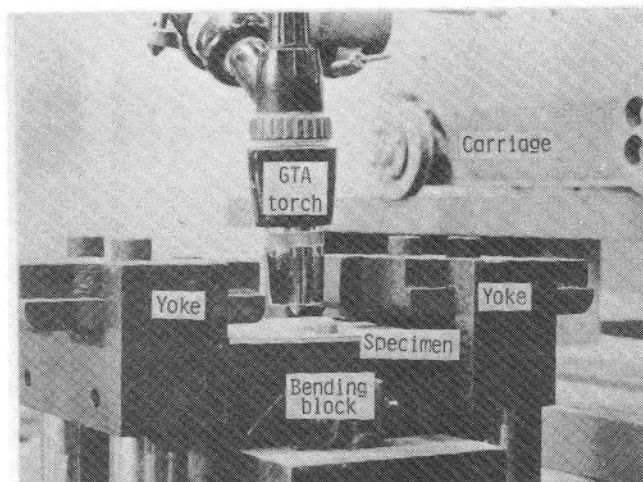


Photo.2.1 Close-up view of Trans-Varestraint device.

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ガ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に 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わせて温度に換算し、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、 $W \cdot 5\%Re - W \cdot 26\%Re$  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<sup>27)</sup>としては高温延性曲線から求められる「BTR,  $\Delta T_B$ 」, 「DTR,  $\Delta T_D$ 」, BTR と DTR の「最低延性値 ( $B\epsilon_{min}$  と  $D\epsilon_{min}$ )」 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 310 S 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 310 S 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<sup>54)</sup>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わせで検討した。

## (2) 他の実用的な割れ試験法

### (a) フィスコ(FISCO)割れ試験法(JIS Z 3155-1962 C形ジグ拘束突合せ溶接割れ試験方法)<sup>55)</sup>

フィスコ割れ試験<sup>7), 32), 55)</sup>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:  $90^\circ$ , 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<sup>56)</sup>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 1 mm 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<sup>57)</sup> 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<sup>36)</sup> は, エネルギー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 310 S 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 310 S 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,  $a_b = 1.0$  ( $a_b \equiv D_0 / D_F$ ;  $D_0$ : 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。<sup>37)</sup> 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  $45^\circ$  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。<sup>37)</sup> 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。<sup>37)</sup> 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)およびエネルギー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( $\epsilon$ )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

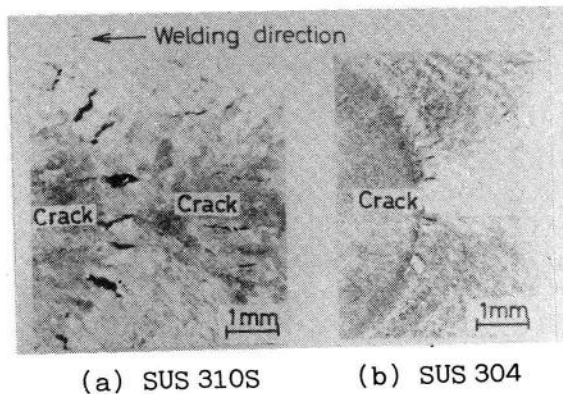


Photo.2.2 Surface appearance of SUS 310S-(A) and SUS 304-(C) weld metal subjected to Trans-Varestraint test at  $\epsilon=3.75\%$ , showing occurrence of hot cracks.

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,  $\Delta T_B$ ) および延性低下温度範囲 (DTR,  $\Delta T_D$ ) 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中

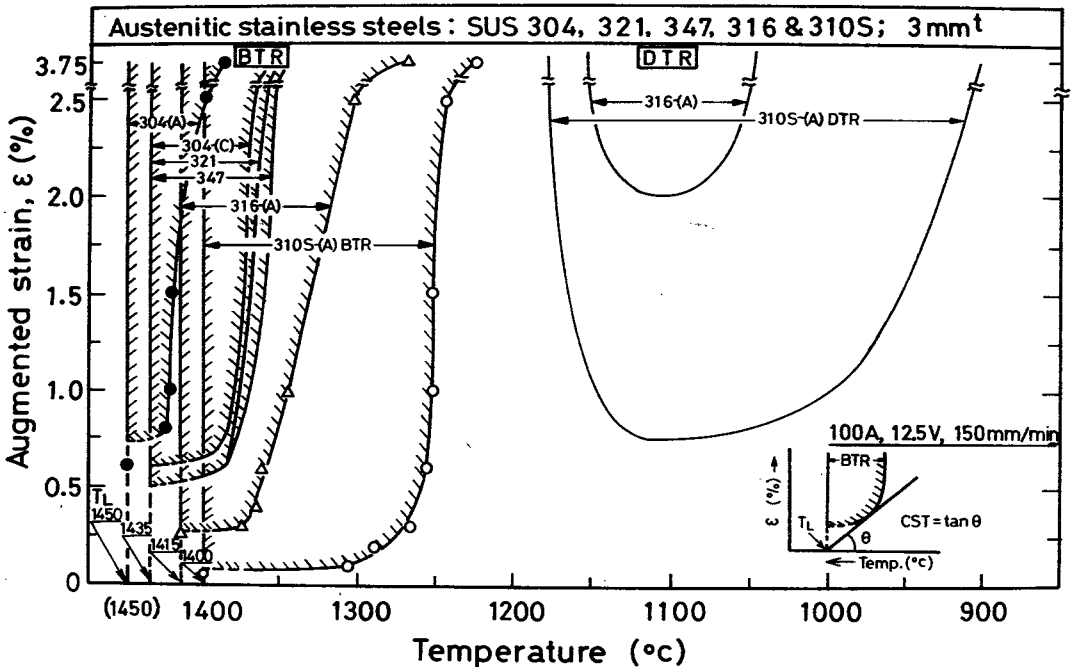


Fig.2.2 Solidification ductility curves obtained for typical commercial austenitic stainless steel weld metals.

の液相線温度 (Liquidus temperature ;  $T_L$ ) とした (溶接中の  $T_L$  はるつば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<sup>27)</sup> ) 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 °C 間の約 160 °C と非常に広く、また、その最低延性値 ( $B\epsilon_{min}$ ) は約 0.08 % と非常に小さい。そして、DTR は約 1,200 ~ 900 °C 間の約 300 °C ときわめて広く、その  $D\epsilon_{min}$  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 °C にしだいに拡大し、その  $B\epsilon_{min}$  は約 0.25 % と小さい。しかし、DTR は  $D\epsilon_{min}$  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  $B\epsilon_{min}$  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 ( $\epsilon \div 2.5\%$ )、 $B\epsilon_{min}$ 、凝固割れ発生に対する限界のひずみ速度 (CST)、DTR および  $D\epsilon_{min}$  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。<sup>27)</sup> 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  $\epsilon=2.5\%$ ,  $B\epsilon_{min}$ , CST, DTR(upper-lower limit temp.) at  $\epsilon=2.5\%$ ,  $D\epsilon_{min}$ , for commercial austenitic stainless steel weld metals obtained by Trans-Varestraint test.

Materials (SUS, AISI)	BTR at $\epsilon=2.5\%$ (upper- lower temp.) (°C)	$B\epsilon_{min}$ (%)	C S T (%/°C)	DTR (°C) at $\epsilon=2.5\%$ (upper- lower temp.)	$D\epsilon_{min}$ (%)
304-(A)	50 1450~1400	0.7	$32 \times 10^{-3}$	0	> 3.8
304-(B)	55 1450~1395	0.65	2.3	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 ( $\epsilon = 1.0, 2.5$  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  $\gamma$  中の残留  $\delta$  量と関連づけられている。<sup>2), 10), 18), 58)</sup> そこで次に、溶接金属部

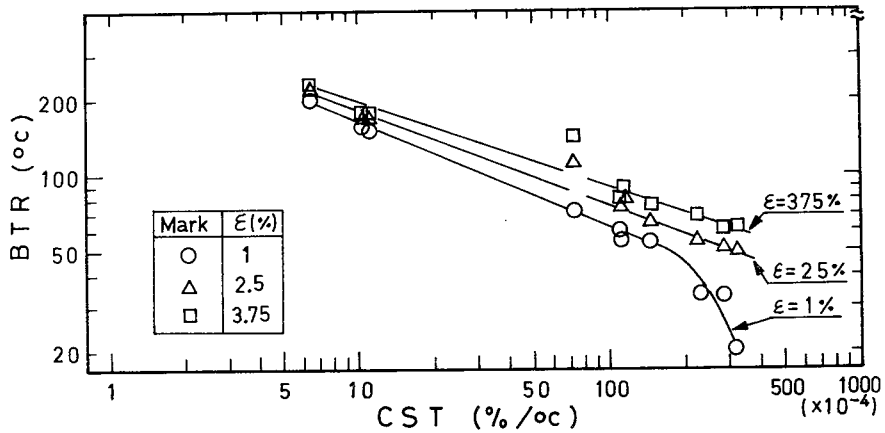


Fig.2.3 Relationship between CST(Critical strain rate for temperature drop) and BTR(Solidification brittleness temperature range) in commercial austenitic stainless steels.

のマイ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  $\gamma$  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

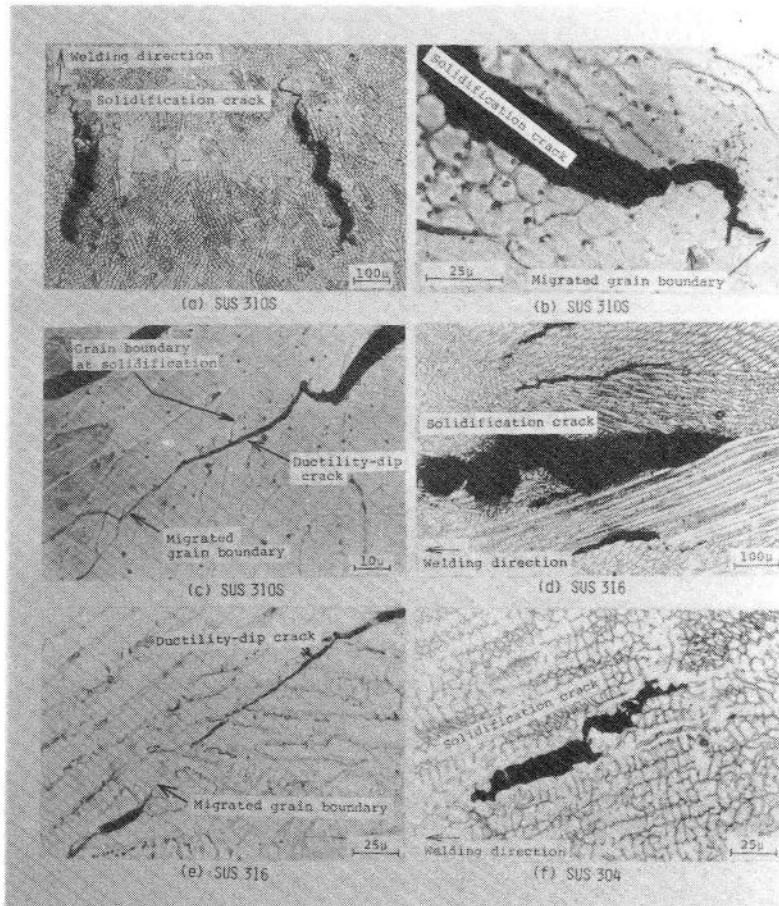


Photo.2.3 Light micrographs of hot cracks in SUS 310S, 316 and 304 weld metals;---(a) solidification cracks, (b) solidification crack at lower temperature of BTR and (c) ductility-dip cracks, in SUS 310S-(B); (d) solidification cracks and (e) ductility-dip cracks, in SUS 316-(A) and (f) solidification 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 °C 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  $\gamma$  および  $\delta$  のような主な生成相以外の生成相 (生成物) を

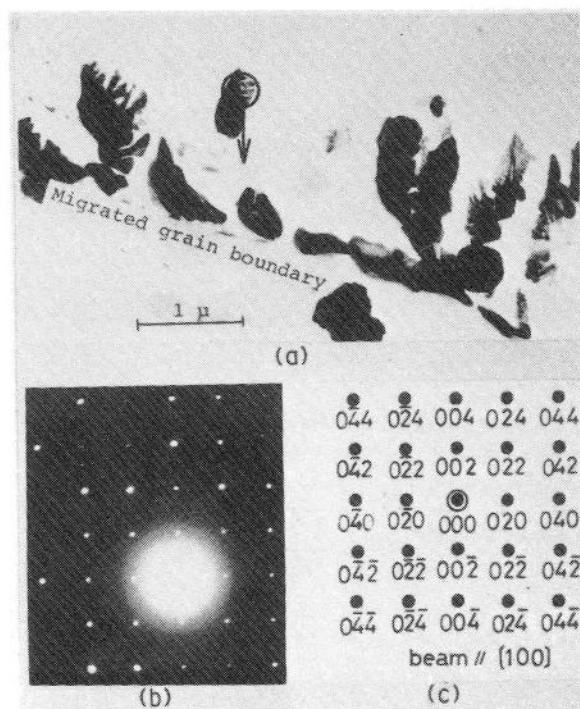


Photo.2.4 TEM microstructure of extraction replica of SUS 310S weld metal quenched from about 1100°C during cooling after weld-solidification, revealing precipitation of  $M_{23}C_6$  carbides (identified in (b) and (c)) along migrated grain boundary; --- (a) TEM micrograph, (b) electron diffraction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

Basic open hearth steelmaking<sup>59)</sup>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 $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$ の炭化物( $a=10.6\text{ \AA}$ )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、 $\text{M}_{23}\text{C}_6$ 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ヶ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、 $\text{M}_{23}\text{C}_6$ 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 $\delta$ を含む $\gamma$ 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 $\delta$ を含む $\gamma$ 組織を示し、凝固割れは、高温側では主に白色に見える $\gamma$ 中、すなわち、 $\delta$ の柱状晶粒界に発生し、低温側では $\delta$ と $\gamma$ 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。)

以上のようなマイクロ組織を用いて、点算法( $\times 1,000$ , 視野数50)で $\gamma$ 中の残留 $\delta$ 量を求め、これとBTR( $\varepsilon \doteq 2.5\%$ )との関係をFig. 2.4に示す。BTR( $\Delta T_B$ )は $\delta$ 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、 $\delta$ 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 $\delta$ 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



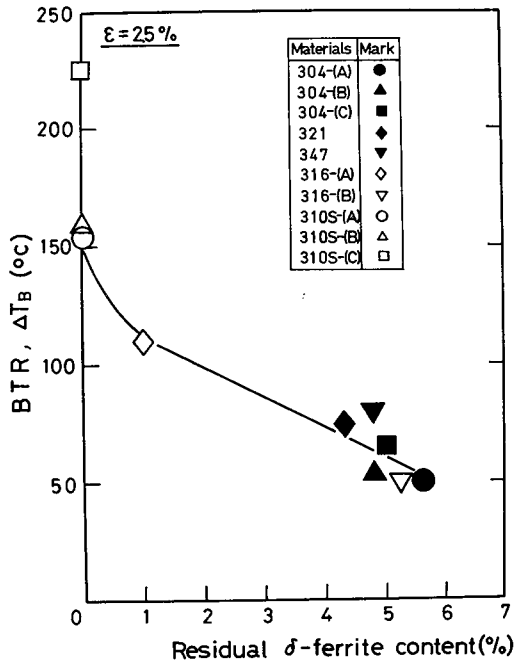


Fig.2.4 Relationship between residual  $\delta$ -ferrite content and BTR at  $\epsilon=2.5\%$  in commercial austenitic stainless steel weld metals.

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)	Number 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 $\gamma$ 組織の SUS 310S は割れ感受性がきわめて高く、 $\delta$ 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 ( $\Delta T_B$ ) ( $\epsilon \doteq 2.5\%$ ) 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°C 以上で発生している。そして、 $C_R$  および  $L_T$  は

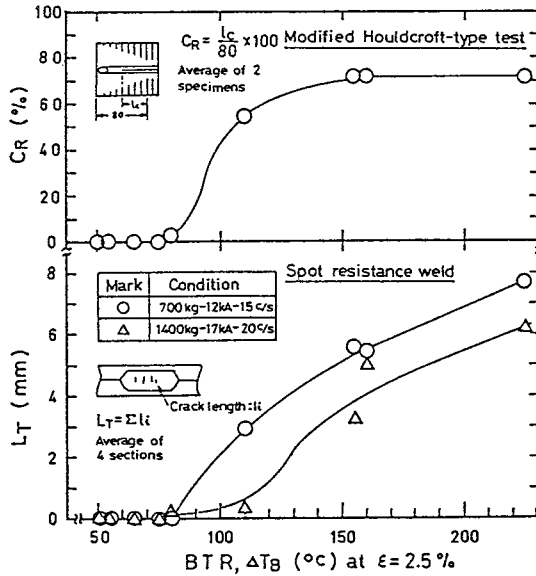


Fig.2.5 Relation between BTR(at  $\epsilon=2.5\%$ ) and cracking susceptibility(total crack length,  $L_T$ , in resistance spot weld and cracking ratio,  $C_R$ , in modified Houldcroft-type test) for commercial austenitic stainless steels.

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  $B\epsilon_{\min}$  値がそれぞれ約  $11 \times 10^{-3}$  ( $\%/^{\circ}\text{C}$ ) 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 ( $B\epsilon_{\min}$  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

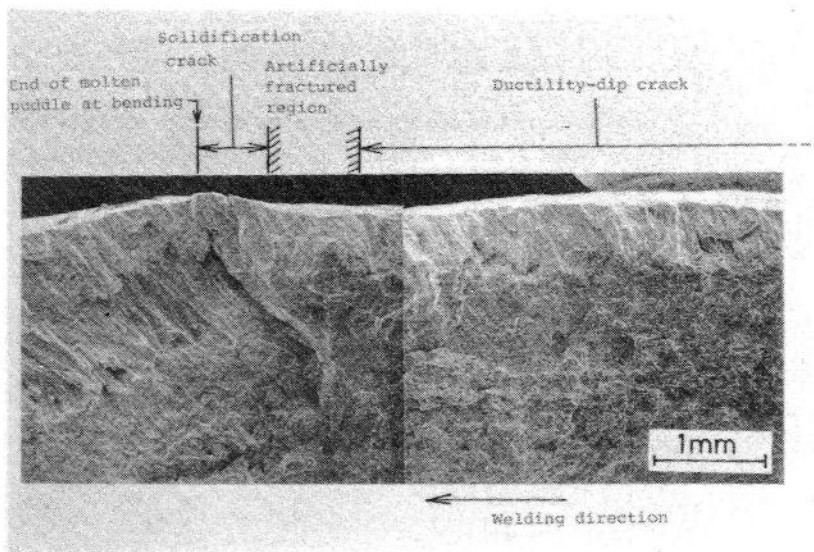


Photo.2.5 General appearance of hot crack surface in SUS 310S-(B) weld metal subjected to Trans-Varestraint test at  $\epsilon=3.75\%$ .

は、この割れ試験法の  $\epsilon \div 3.75\%$  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

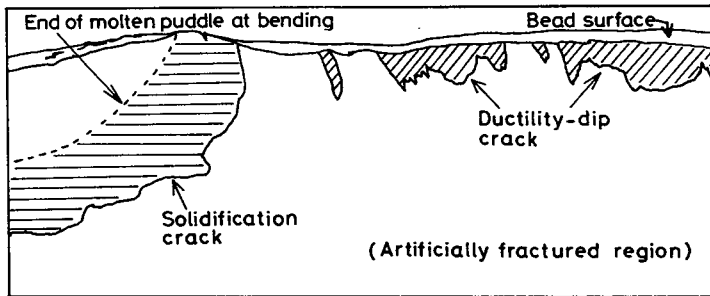


Fig.2.6 Sketch of Photo.2.5 showing location of solidification crack and ductility-dip cracks on fracture surface.

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 ( $\Delta T_D$ ) 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、<sup>60)</sup> 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）に次第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。

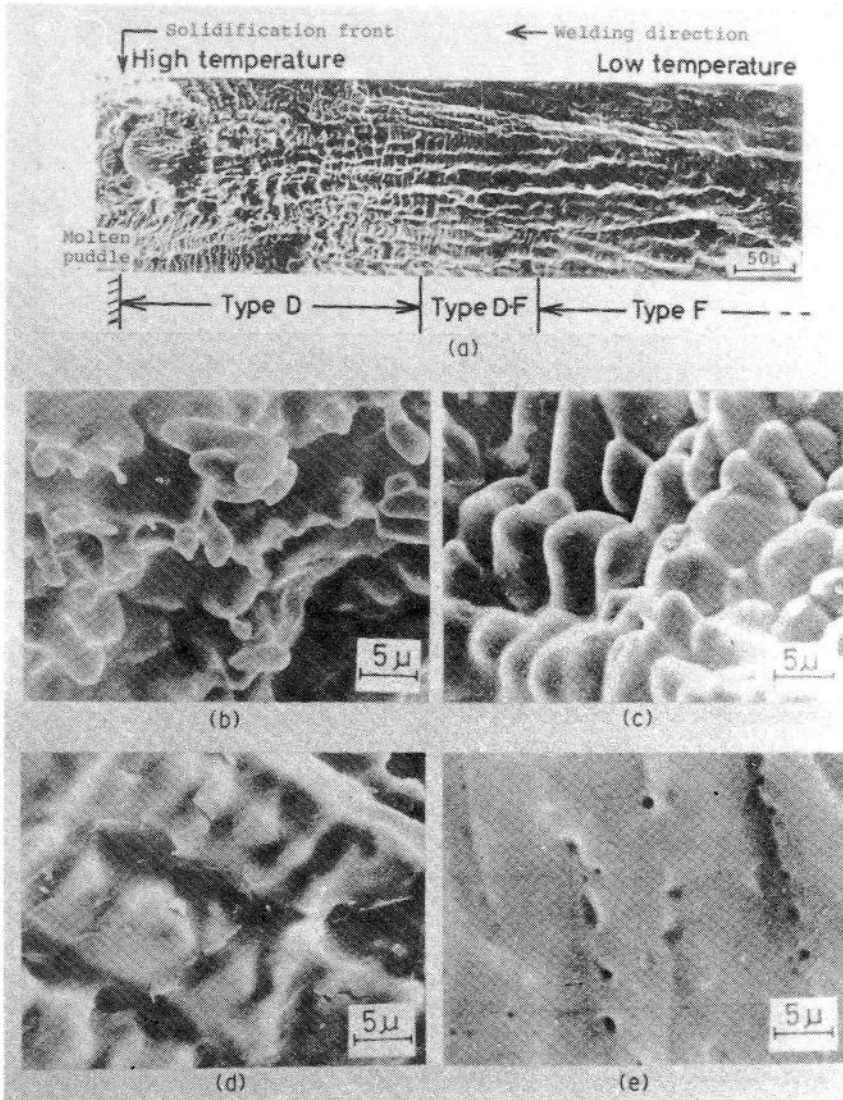


Photo.2.6 SEM micrographs of solidification crack surface in SUS 310S-(B) weld metal;---  
 (a) general appearance of crack surface showing change in surface morphology from dendritic feature to flat feature depending on temperature drop; and (b) Type D (Type D<sub>T</sub>), (c) Type D, (d) Type D-F 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

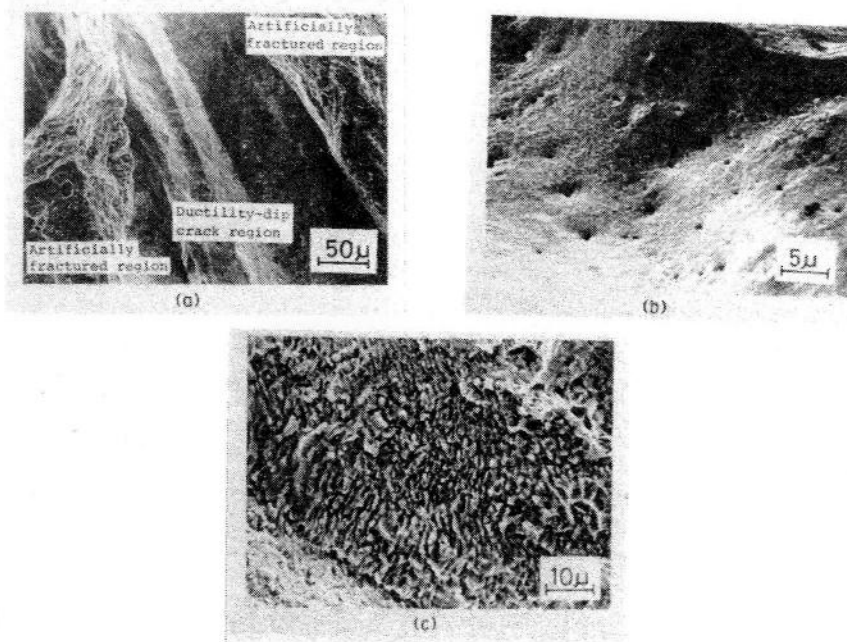


Photo.2.7 SEM micrographs showing features of ductility-dip crack surface in SUS 310S weld metal;--- (a) ductility-dip crack surface in low magnification; (b) and (c) typical examples in high magnification.

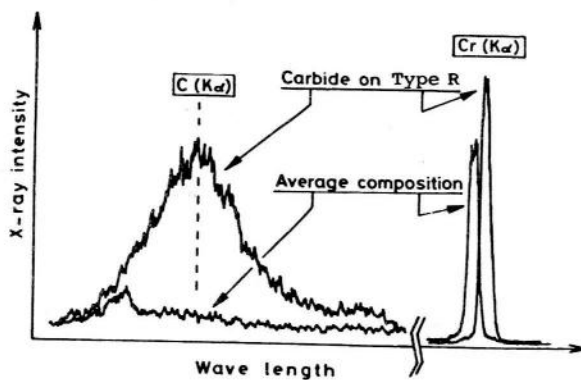


Fig.2.7 Results of XMA point analyses of Cr and C on ductility-dip crack surface, implying existence of carbides.



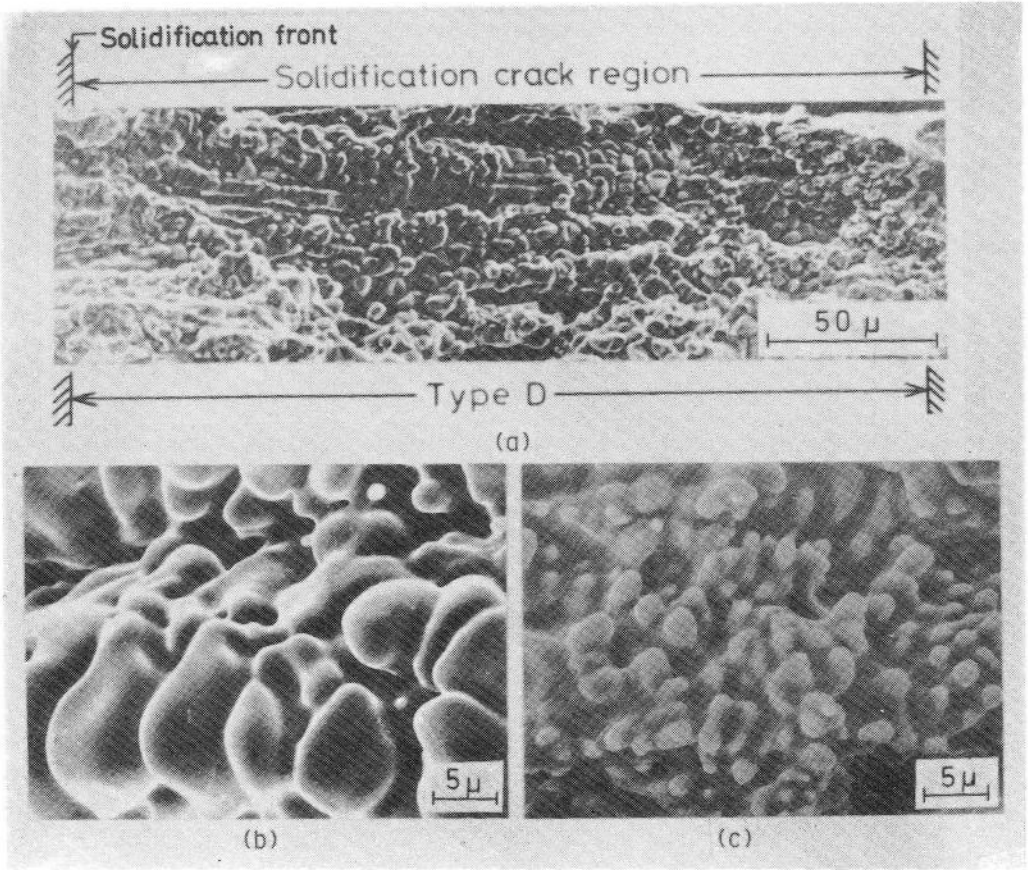


Photo.2.8 SEM micrographs showing features of solidification crack surface in SUS 304-(A) weld metal;-- (a) appearance of solidification crack surface in low magnification; (b) Type D<sub>1</sub>(part of upper temp.) and (c) Type D<sub>2</sub>(part of lower temp.).

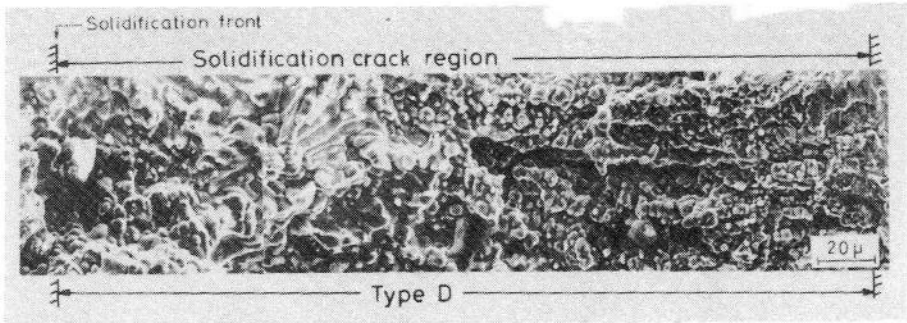


Photo.2.9 SEM micrograph of solidification crack surface in SUS 321 weld metal.

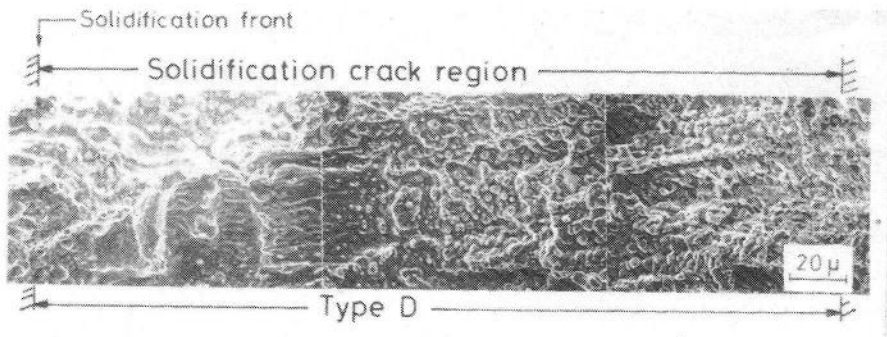


Photo.2.10 SEM micrograph of solidification crack surface in SUS 347 weld metal.

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 dendrait 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、 dendrait 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  $7\mu$  の比較的粗大な dendrait の 2 次アームが見られ、低温側(c)では直径約  $2\mu$  のやや微細な dendrait 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<sub>1</sub> および Type D<sub>2</sub> 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  $1\% \delta$  の SUS 316-(A) および約  $5\% \delta$  の SUS 316-(B) の凝固割れ破面を示したものである。 SUS 316-(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 dendrait 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

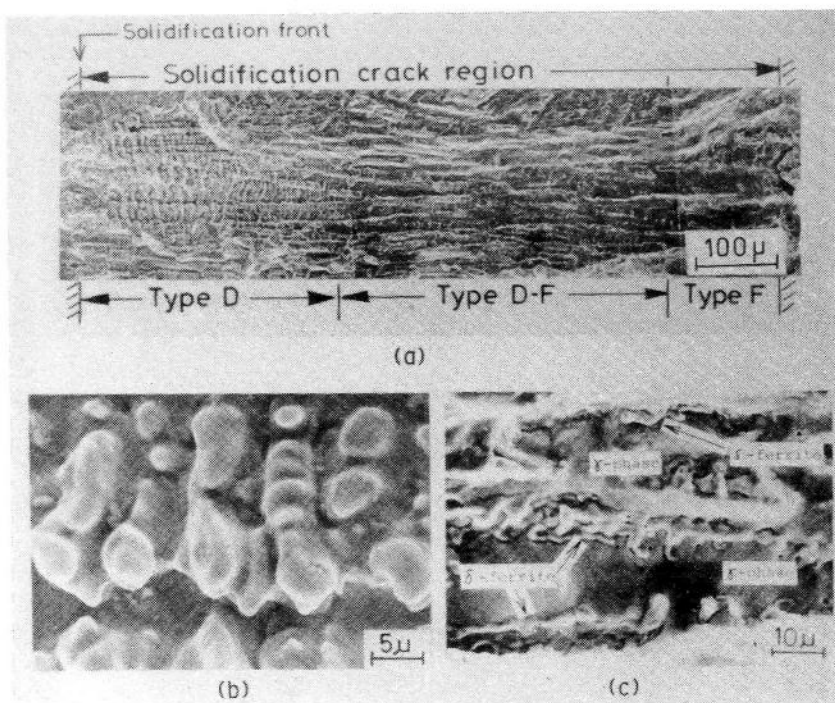


Photo.2.11 SEM micrographs of solidification crack surface in SUS 316-(A) weld metal;---(a) general appearance of crack surface showing dendritic mode or smooth morphology depending on temperature; (b) typical Type D and (c) Type D-F showing feature slightly different from that of SUS 310S in residual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

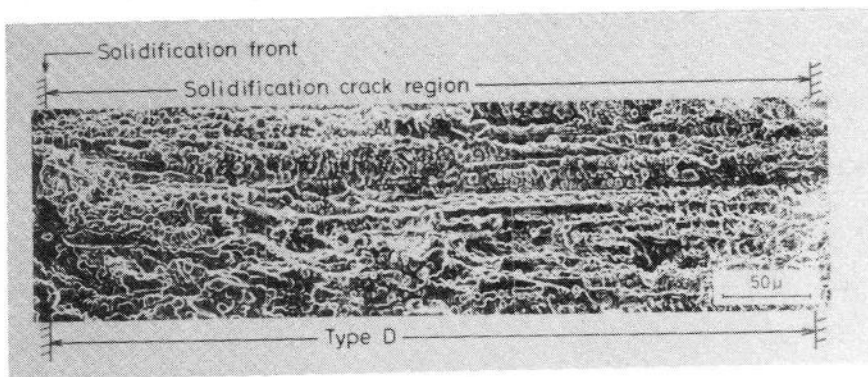


Photo.2.12 SEM micrograph of solidification crack surface in SUS 316-(B) weld metal, showing dendritic feature.

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 310 Sのものとはほぼ同様であるが、Type D-FおよびType Fは詳細に観察すればSUS 310 S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分析およびマイクロ組織の観察により $\delta$ 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, 310 S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 310 S 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 310 S 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 310 S-(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 310 S 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( $\epsilon \div 2.5\%$ まで)の一部を液相線温度( $T_L$ )から低温側

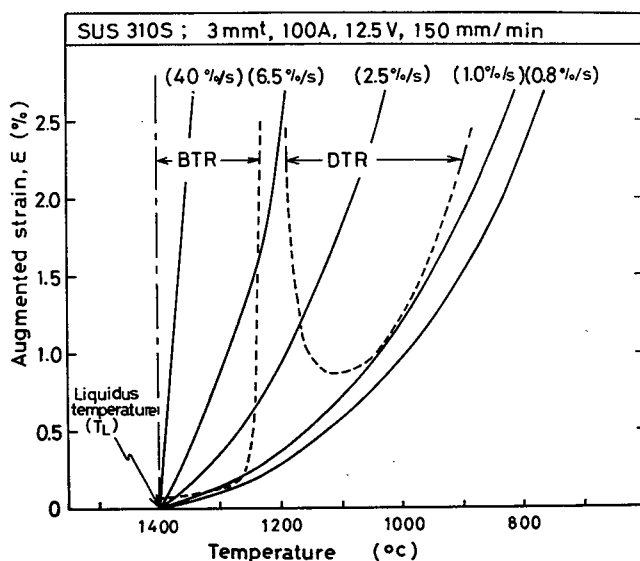


Fig.2.8 Relation of several typical curves of strain rates applied on specimen surface during Vastra-Varestraint test to ductility curve for SUS 310S obtained by Trans-Varestraint test.

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  $\epsilon \div 3\%$  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熔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

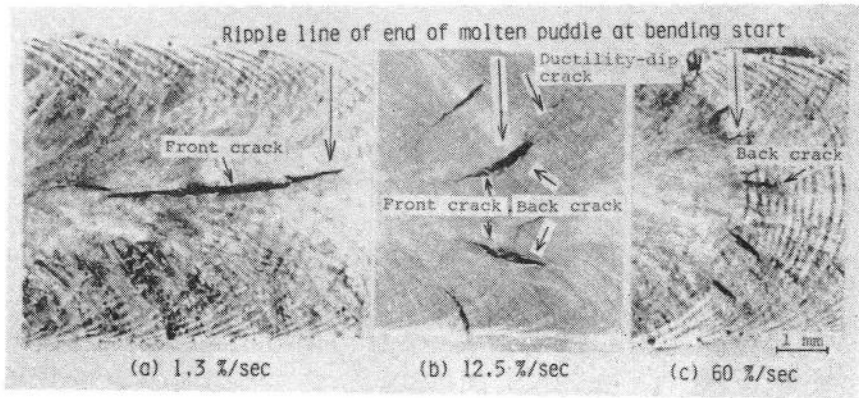


Photo.2.13 Surface appearance of SUS 310S-(B) weld bead showing typical hot cracks produced by Vastra-Varestraint test:---(a)  $\dot{\epsilon}=1.3\%/sec$ , (b)  $\dot{\epsilon}=12.5\%/sec$  and (c)  $\dot{\epsilon}=60\%/sec$ .

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<sup>61)</sup>とほぼ同様の傾向を示す。しかし、SUS 310 Sでは、Photo. 2. 13 (b)から明らかの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 ( $\dot{\epsilon}$ ) と付加ひずみ量 ( $\epsilon$ ) 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



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 ( $B\epsilon_{min}$ ) 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、Region II 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 ( $D\epsilon_{min}$ ) 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  $D\epsilon_{min}$  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 溶接金属部で實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



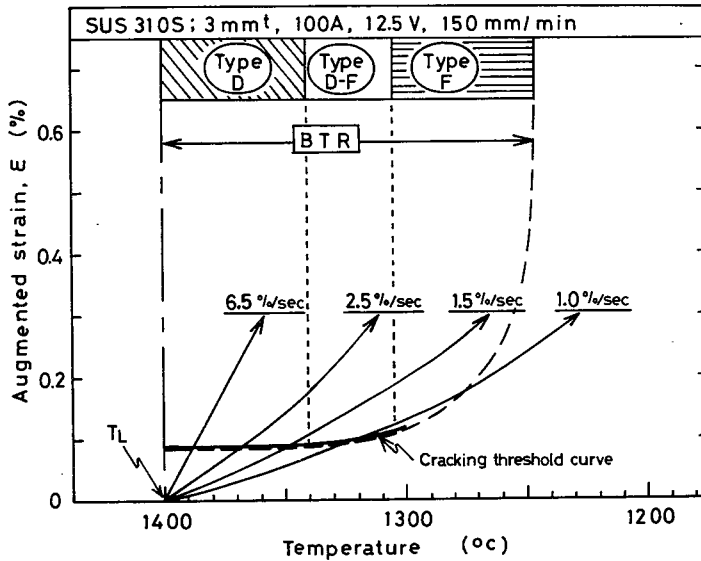


Fig.2.10 Synthetic relation among ductility curves of cracking threshold and propagation, surface morphology of solidification crack and strain rates, and intersection of typical strain rate curves to ductility curve, available for estimation of cracking temperature and crack surface morphology.

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  
 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、SUS310S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、後方割れ発生時の破面形態について検討すると、たとえば、 $\dot{\epsilon} = 2.5\%/sec$   
 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 °C となる。すなわち，約 1,370 °C 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 °C 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 310 S 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

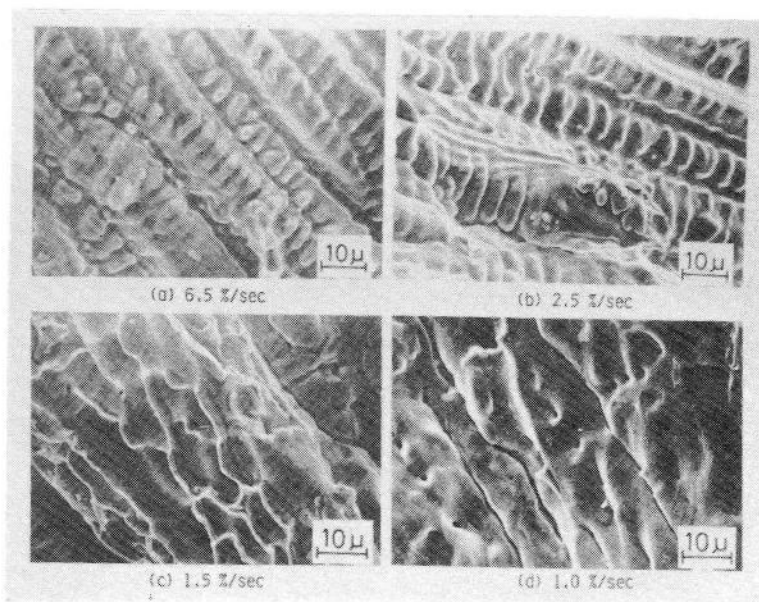


Photo.2.15 SEM micrographs showing effect of strain rate( $\dot{\epsilon}$ ) on crack surface morphology at solidification cracking occurrence;--- (a)  $\dot{\epsilon}=6.5\%/sec$ , (b)  $\dot{\epsilon}=2.5\%/sec$ , (c)  $\dot{\epsilon}=1.5\%/sec$  and (d)  $\dot{\epsilon}=1.0\%/sec$ .

り、割れは約 1,400 ~ 1,300 °C 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  $\dot{\epsilon} \div 1.0\%/sec$  の場合 Type D-F および F であり、また、(b) の  $\dot{\epsilon} \div 2.5\%/sec$  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

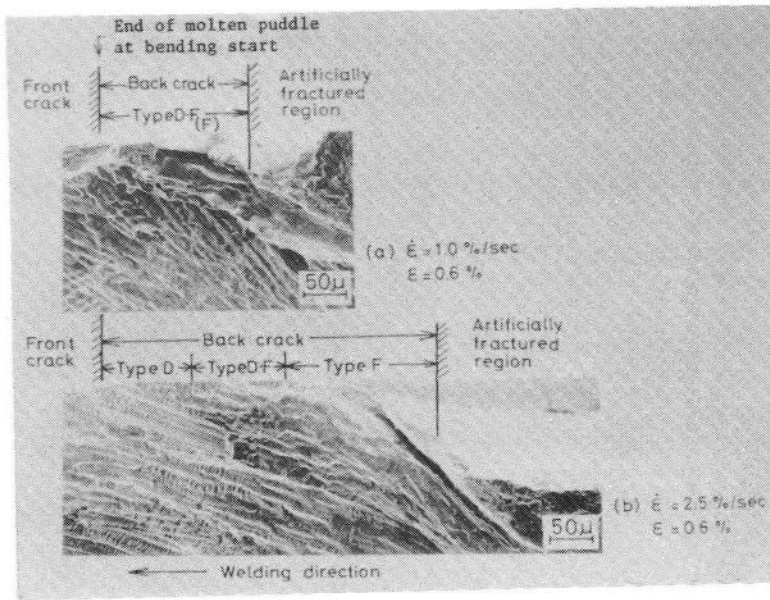


Photo.2.16 SEM micrographs showing effect of strain rate( $\dot{\epsilon}$ ) on appearance of back crack surface at  $\epsilon=0.6\%$ ;---(a)  $\dot{\epsilon}=1.0\%/sec$  and (b)  $\dot{\epsilon}=2.5\%/sec$ .

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は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 310 S 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 310 S 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<sup>55)</sup>）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

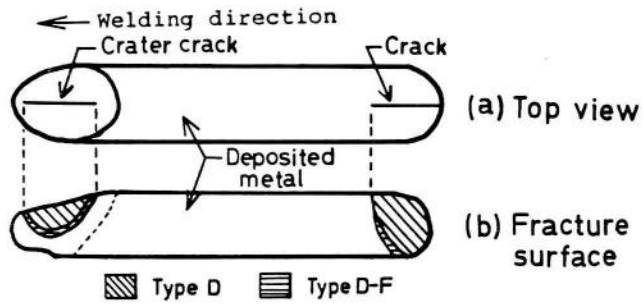


Fig.2.11 Schematic illustration of crack surfaces in deposited metal in FISCO cracking test showing features of solidification crack surface morphology.

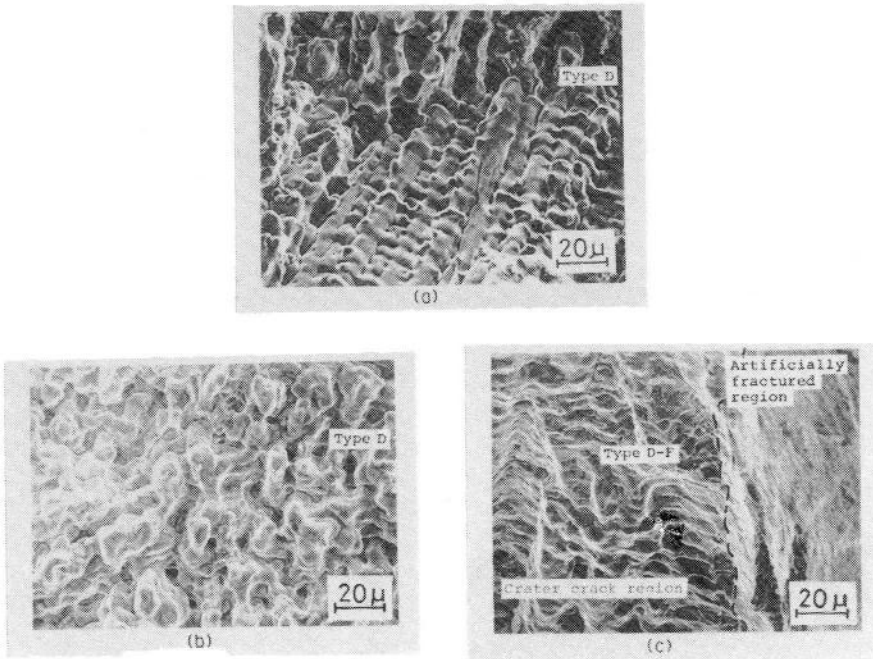


Photo.2.17 SEM micrographs of crack surfaces in center of bead starting part(a) and in center part and at back tip of crater crack, (b) and (c), respectively, in SUS 310S deposited metal(FISCO test), showing features of Type D and Type D-F of solidification crack surface.

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  $100^1 \times 40^w \times 3^t$  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<sup>62)</sup>を行い観察した結果、Photo. 2.18 (c)

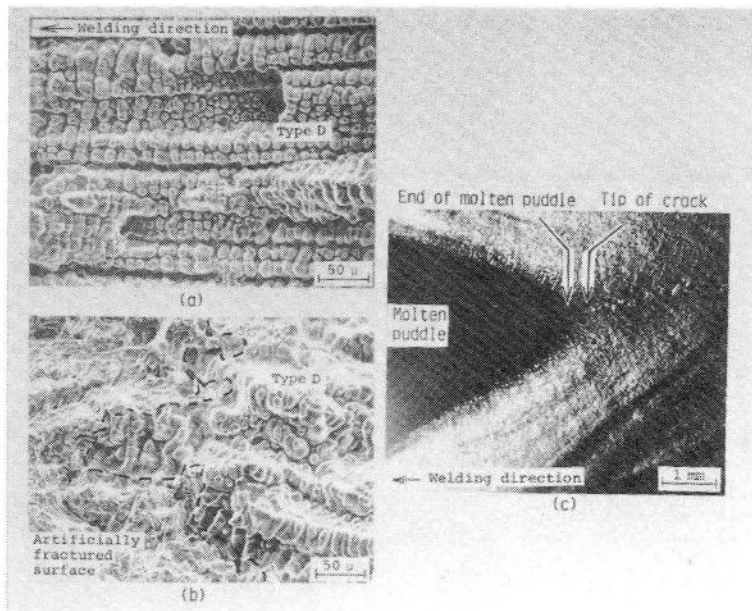


Photo.2.18 SEM micrographs of typical crack surfaces formed during propagation of crack (a) and at arrested part of crack (b), and direct observation of weld puddle(solid-liquid interface) and cracking during GTA welding (c) (modified Houldcroft-type test), revealing that cracking occurs at higher temperature 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 310 S の圧延板 (12 mm<sup>t</sup>) 上での GTA による高速ビード溶接 (溶接電流 350 A, アーク電圧 20 V, 溶接速度 1,000 mm/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 7 mm, 溶込み深さ約 1 mm) 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 ~ 0.7 mm

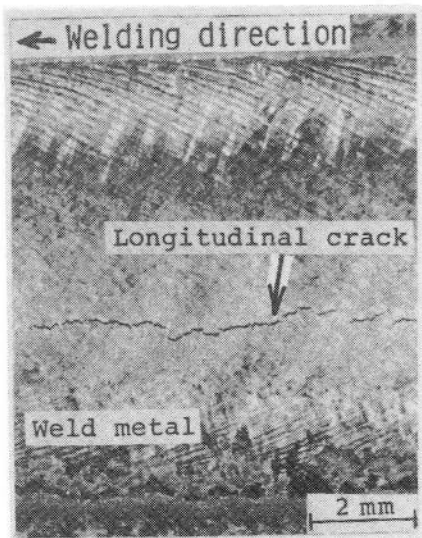


Photo.2.19 Longitudinal cracks in SUS 310S-(D) weld metal made by GTA bead welding at high speed of 1000mm/min.

までの深さの領域に発生し、上部約 0.4 mm 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。

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 310 S の圧延板 (12 mm<sup>t</sup>) 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マイ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

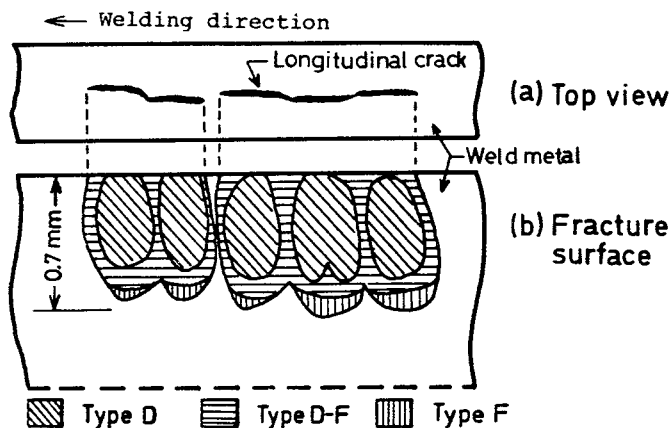


Fig.2.12 Schematic illustration of surface morphology of longitudinal cracks in GTA bead weld metal(350A, 20V, 1000mm/min), indicating features of solidification crack.

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<sup>t</sup>)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1,400kg, 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



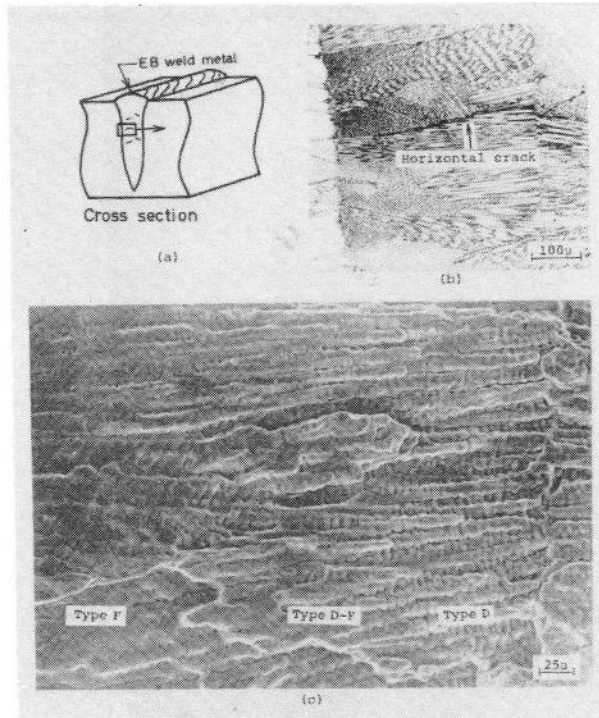


Photo.2.20 Horizontal cracks in SUS 310S-(D) weld metal made by electron beam welding;---(a) schematic illustration of cross section, (b) polished and etched section including typical horizontal crack, and (c) fracture surface of horizontal crack in (b) showing features of Type D, Type D-F and Type F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

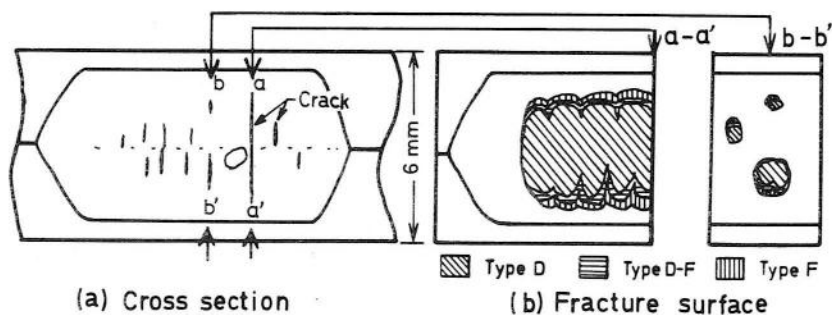


Fig.2.13 Schematic illustration of cross section of resistance spot weld metal showing location of cracks and features of solidification crack surface morphology.

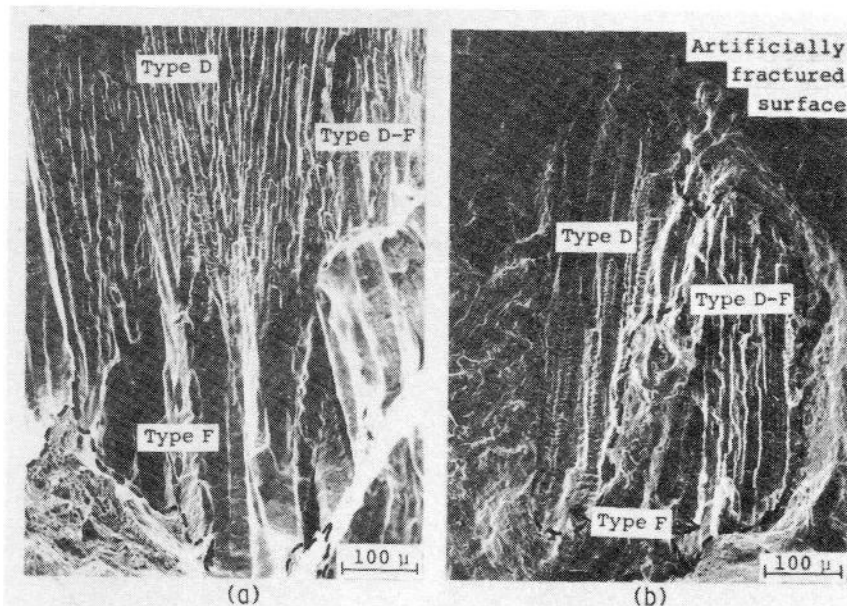


Photo.2.21 SEM micrographs of crack surface in SUS 310S-(A) weld metal made by resistance spot welding;---(a) part of large crack and (b) small crack.

って、SUS 310 S 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 $\delta$ 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 310 S 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 310 S 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 $\gamma$ 組織の SUS 310 S-(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 $\delta$ 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 ( $D\epsilon_{\min} > 3.8\%$ ) 特性を示した。このような高温延性曲線における BTR と  $B\epsilon_{\min}$  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)、310 S-(B)、310 S-(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 $\delta$ 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 $\delta$ 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 $\gamma$ 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 $\delta$ 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 $\gamma$ 組織のSUS310S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、SUS310S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 $\delta$ 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 $\delta$ または $\gamma$ 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、 $\gamma$ 単相のSUS310Sおよび $\delta$ 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、SUS310SおよびSUS304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、 $\gamma$ 組織における各元素の挙動および $\delta$ 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  $\delta$  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  $\delta$  の挙動などを検討するため、**Table 3.1** の SUS 310S 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°C 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、0.06  $\mu$  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 20 mm/min の条件のものを用いた。

エッチング液<sup>1)</sup>(1): 王水; HCl 30 cc, HNO<sub>3</sub> 10 cc, H<sub>2</sub>O 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)	(2)	(3)	(4)	(5)
	Low speed	Middle speed	Medium speed	High speed	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 <sub>2</sub> -W electrode (mm $\phi$ )	4	4	3.2	3.2	3.2
GTA, DCSP, Ar shielding atmosphere,					

エッチング液<sup>1)</sup>(2) : カーリング試薬 ; CuCl<sub>2</sub> 5g, HCl 100 cc,  
C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH 100 cc, H<sub>2</sub>O 100 cc。

腐食条件 : 常温で約 30 ~ 60 秒。

備考 :  $\delta$  が容易に腐食される (SUS 304 系に用いる)。

エッチング液<sup>63)</sup>(3) : 塩化第二鉄, 塩化第二銅, 塩酸アルコール ; FeCl<sub>3</sub> 5g,  
CuCl<sub>2</sub> 5g, HCl 100 cc, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH 80 cc,  
H<sub>2</sub>O 300 cc。

腐食条件 : 常温で約 1 分

備考 : SUS 304 系の凝固組織の現出

エッチング液<sup>64)</sup>(4) : オーバホッファー液 ; FeCl<sub>3</sub> 30g, CuCl<sub>2</sub> 1g,  
SnCl<sub>2</sub> 0.5g, HCl 50 cc, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH 500 cc,  
H<sub>2</sub>O 500 cc



腐食条件 : 常温で約 5 時間

備考 : 隣偏析および樹枝状組織を示す (SUS 304 系に用いる)。

エッチング液<sup>65), 66)</sup> (5) : 1 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 100 mg/l NH<sub>4</sub>SCN

腐食条件 : 20 ~ 50 °C -0.1 ~ -0.3 V, 3 ~ 6 分

備考 : ポテンショスタットを使用

- 0.1 V ;  $\delta$  の示差組織の現出,

- 0.15 V ; エッチピットの発生 (SUS 304 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 1 mm 厚の小板 (約  $10^1 \times 10^w$  mm) を切り出し, 約 0.1 mm 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<sup>67)</sup> 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 10 cc, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH 70 cc,

電圧 : 80 ~ 90 V, 液温 : < - 10 °C

2 段目, 電解研磨液 : HClO<sub>4</sub> 10 cc, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>O<sub>3</sub> 20 cc,

C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH 70 cc, 電圧 : 20 ~ 30 V,

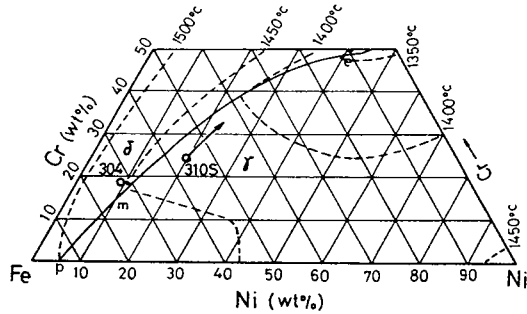
電流 : 0.14 A, 液温 : < - 30 °C

## 3.3 SUS 310S および SUS 304 の凝固組織

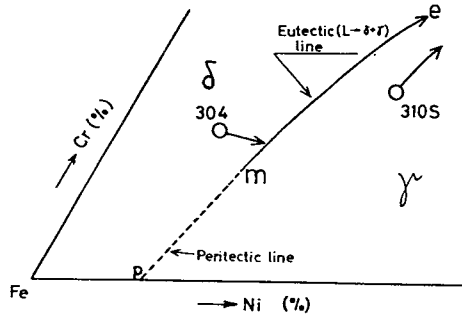
### 3.3.1 凝固過程に対する状態図的検討

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<sup>68)</sup> 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  $\delta$  および高 Ni 側で初晶  $\gamma$  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.<sup>68)</sup>).

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  $L + \delta \rightarrow \gamma$  の包晶反応、曲線 me では  $L \rightarrow \delta + \gamma$  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 三元系で比較的良好に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)<sup>69)</sup> をここでは便宜上利用した。

$${}_A C_1 = ({}_A C_0 / {}_B C_0^{(1-k_A)/(1-k_B)}) \cdot {}_B C_1^{(1-k_A)/(1-k_B)} \quad (3.1)$$

ここで  ${}_A C_0$  および  ${}_B C_0$  : 元素 A および B の初期濃度

${}_A C_1$  および  ${}_B C_1$  : 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  $\gamma$  凝固のとき 0.5 および 0.7<sup>69), 70)</sup> ならびに  $\delta$  凝固のとき 1.1 および 0.5<sup>68)</sup> 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。

$\gamma$  凝固:  $c_r C_1 = (c_r C_0 / Ni C_0^{5/3}) \cdot Ni C_1^{5/3}$  または

$$c_r C_1^3 / Ni C_1^5 = 4.65 \times 10^{-3} \quad (3.2)$$

$\delta$  凝固:  $c_r C_1 = (c_r C_0 \cdot Ni C_0^{1/5}) / Ni C_1^{1/5}$  または

$$c_r C_1^5 \cdot Ni C_1 = 2.03 \times 10^7 \quad (3.3)$$

ここで、 $c_r C_0$  および  $Ni C_0$  : Cr および Ni の初期濃度

$c_r C_1$  および  $Ni C_1$  : 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、SUS 310S の場合には、初晶として  $\gamma$  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  $\gamma$  単相で凝固を完了する。また一方、SUS 304 の場合には、初晶として  $\delta$  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  $\delta$  と  $\gamma$  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  $\delta$  と  $\gamma$  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

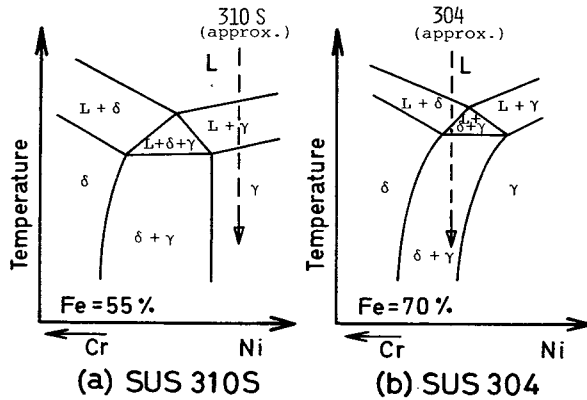


Fig.3.2 Schematic vertical section (at 55 and 70%Fe) of Fe-Cr-Ni ternary system showing approximate compositions of SUS 310S and SUS 304 stainless steel.

模式的に示したものである。<sup>11), 71), 72)</sup> この図より凝固・冷却過程の相変化を予想すると, SUS 310Sでは  $Liquid(L) \rightarrow L + \gamma \rightarrow \gamma$  であり, SUS 304では  $L \rightarrow L + \delta \rightarrow L + \delta + \gamma \rightarrow \delta + \gamma$  である。

Fig. 3. 3はSUS 310S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 310Sの場合は, Fig. 3. 3(a)および(b)からわかるように, 1,400°C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,  $\gamma$ 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°C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 310Sおよび304の凝固・冷却の相変化を検討した結果, SUS 310Sでは $\gamma$ 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 $\delta$ であり,  $\delta$ と $\gamma$ の2相で凝固を完了

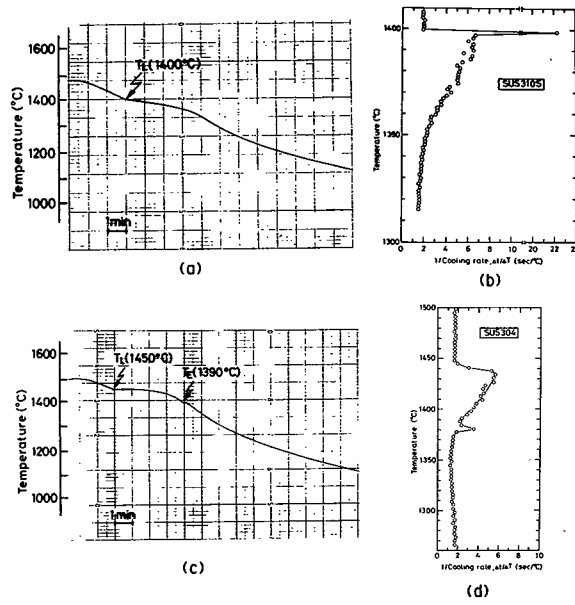


Fig.3.3 Cooling curves and their differential curves ---(a) and (b) for SUS 310S, and (c) and (d) for SUS 304.

し、固相変態を伴うことが推察された。なお、従来の鑄造における凝固過程の研究<sup>63), 73) - 75)</sup>によれば、市販の SUS 304 では、純粋な Fe - Cr - Ni 3 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<sup>74)</sup>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 SUS 310 S 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マイクロ組織であり、(a)は低倍率で示し、(b)および(c)は約 1,350 および約 1,300 °C 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熔融池後端の完全に融液であった所であり、その下部に $\gamma$ 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

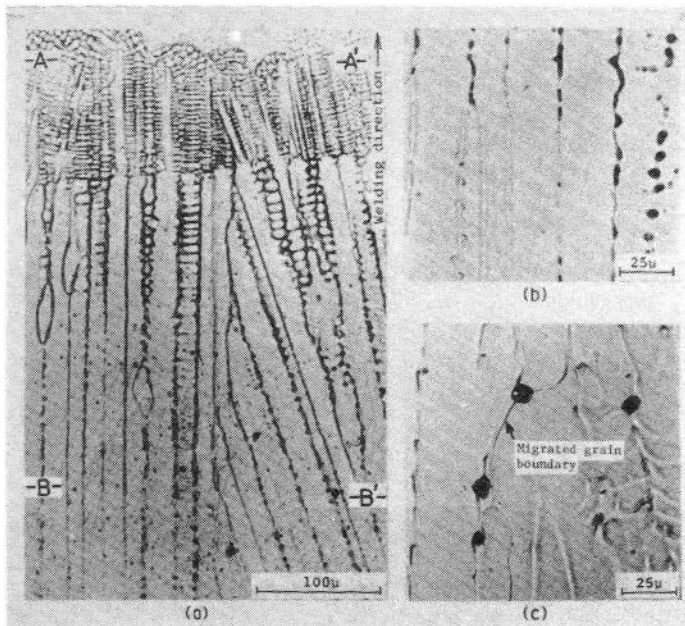


Photo.3.1 Microstructures near solidification interface of SUS 310S weld metal quenched during GTA bead welding at 350A, 20V, 20mm/min;---(a) microstructure(x60) showing cellular dendritic growth of austenite ( $\gamma$ ); (b) and (c) microstructures(x400) quenched from 1350 and 1300°C, respectively.

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°C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 $\gamma$ 相と同定された。そして、約1,200°C以上の各温度域における $\gamma$ 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、

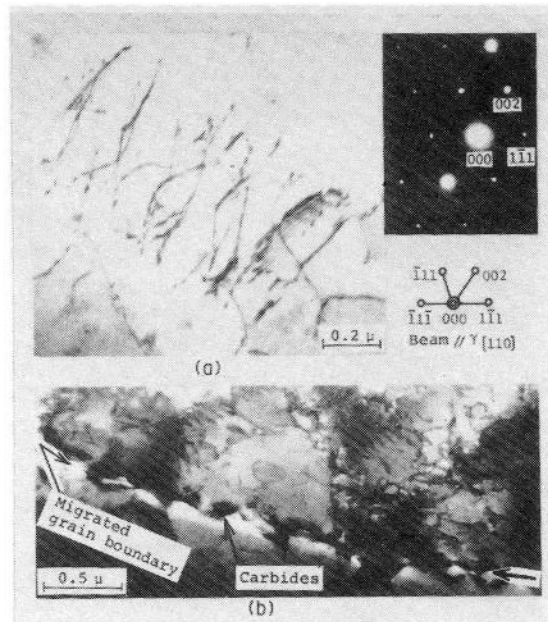


Photo.3.2 TEM microstructures quenched from about 1300°C and 1150°C; ---(a) micrograph showing dislocations only and (b) micrograph showing precipitation of carbides along migrated grain boundary.

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ンド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，その急冷したマイ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マイ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。

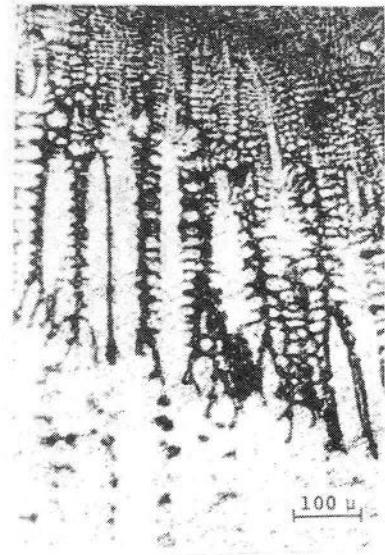


Photo.3.3 Microstructure near solidification interface of SUS 304 weld metal (350A, 20V, 20mm/min) showing solidification mode of cellular dendritic growth.



次に、凝固・冷却過程における $\delta$ 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マイクロ組織であり、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 $\delta$ が容易に腐食されて黒く見え、 $\gamma$ は腐食されず白く見える。写真上部において $\delta$ はデンドライト的な形態に見られ、中部近辺で $\delta$ が最も多く、その黒色塊部の位置(写真中の「A A'」)は凝固完了時と考えられる。そして、下部(写真中の「B B'」)では温度が低下しているため、 $\delta$ が $\gamma$ に変態

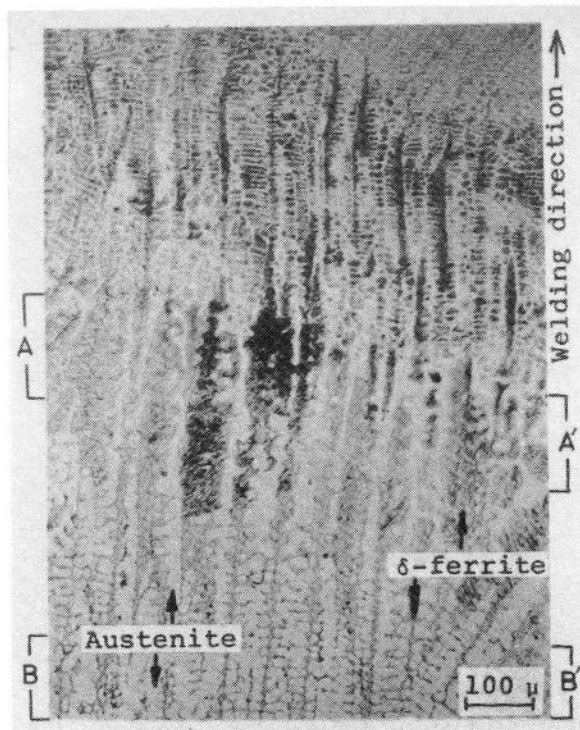


Photo.3.4 Microstructure of SUS 304 weld metal(350A, 20V, 7 mm/min) quenched, showing behavior of  $\delta$ -ferrite dependent on temperature from initial stage of solidification to lower temperature.

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  $\delta$  は、Photo. 3.3 との比較から、セルの幹に初晶として晶出した  $\delta$  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  $\gamma$  および  $\delta$  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  $a = 3.58 \text{ \AA}$  の面心立方晶の  $\gamma$  相であり、デンドライト状または島状のものは  $a = 2.87 \text{ \AA}$  の体心立方晶の  $\delta$  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

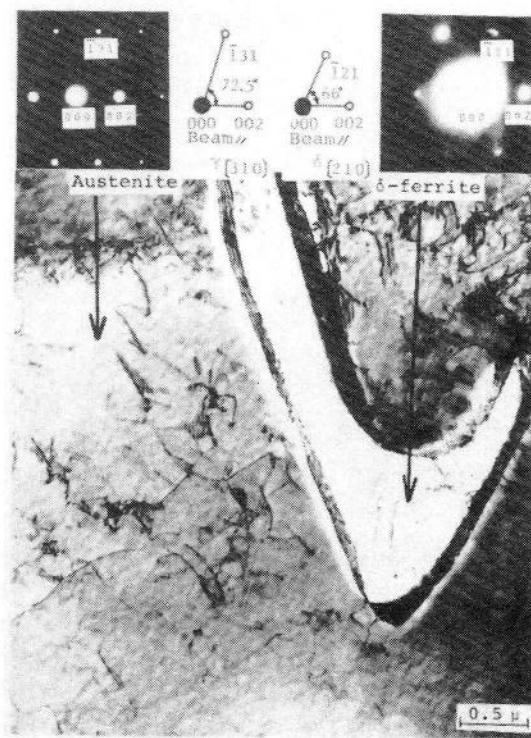


Photo.3.5 TEM microstructure of austenite and  $\delta$ -ferrite in SUS 304 weld metal.

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、マイ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℃)の領域のマイクロ組織を示したものである。(a)では、 $\delta$ 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 $\delta$ が $\gamma$ にウィッドマンステッテン状に急速に変態<sup>63)</sup>したためである)が、白色の $\gamma$ で囲まれたアシキュラ

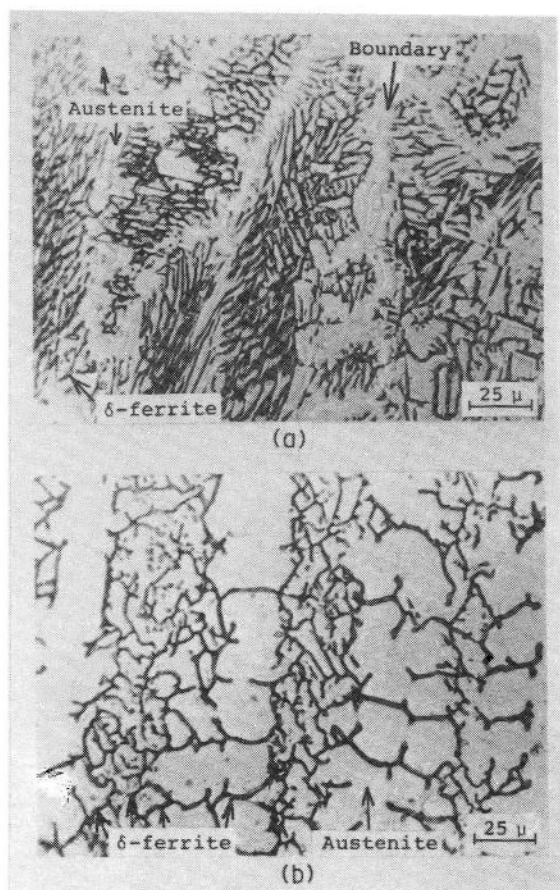


Photo.3.6 Microstructures of SUS 304 weld metal quenched from about 1400°C (a) and about 1300°C (b).

一状組織<sup>76)</sup>(レース状の部分)の輪郭から判断すると、多量の $\delta$ 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 $\delta$ が(a)に比較し、およそ半分ほどに減少していた(その $\delta$ の一部はさらに急冷中にウィッドマンステッテン状 $\gamma$ <sup>63)</sup>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 $\delta$ は大部分が $\gamma$ に変態してそこを $\gamma$ が占めるようになり、また、一部の $\delta$ 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 $\delta$ の形態についてエッチング液(5)(1N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 100 mg/l NH<sub>4</sub>SCN; 40℃, -0.1 V, 6 min)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 $\gamma$ が深く腐食されている。したがって、 $\delta$ 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、 $\delta$ 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 $\delta$ のデンドライトは2次アームが直接的にまたは共晶の $\delta$ を介して接触することがあったことが推察され

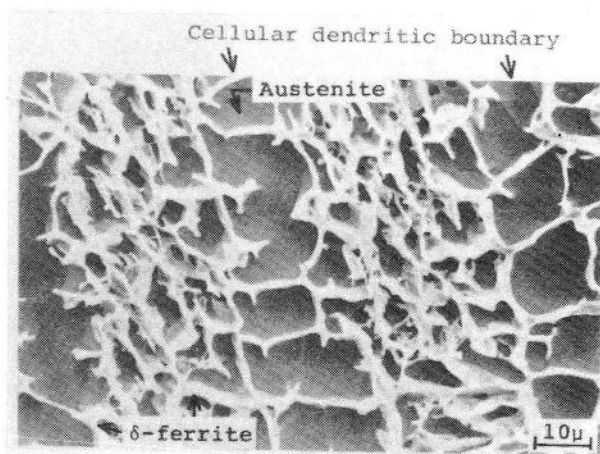


Photo.3.7 SEM microstructure of SUS 304 weld metal, showing continuous plate-like  $\delta$ -ferrite of white phase in austenite; --- potentiostatic etch(x1000).

る。Photo.3.8は凝固方向の主軸に垂直な面の組織(約1,350°C)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 $\delta$ である。これからみても、網目状の $\delta$ を含む明るい色の領域は $\delta$ 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 $\gamma$ )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 $\delta$ 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 $\delta$ の大部分が凝固完了後の冷却中に $\gamma$ 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。

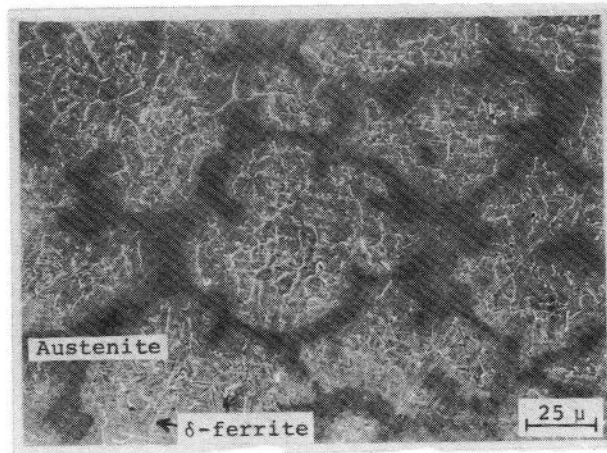


Photo.3.8 SEM microstructure of cross section of dendritic cells in SUS 304 weld metal, representing that  $\delta$ -ferrite forms at cores of cellular dendrites.

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<sup>3)-18)</sup>の多くは室温での残留 $\delta$ 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 $\delta$ 量と凝固時の初晶 $\delta$ の量的な関係について GTAW の溶接入熱を1~600 kJ/cm (板厚約20 mm) 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 $\delta$ 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<sup>76)</sup>から測定した値であり、下部に示す残留 $\delta$ 量は通常の溶接金属部において点算法( $\times 1,000$ , 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 $\delta$ 量を含む SUS 304 の溶接組織は、本来、凝固時には $\delta$ 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。

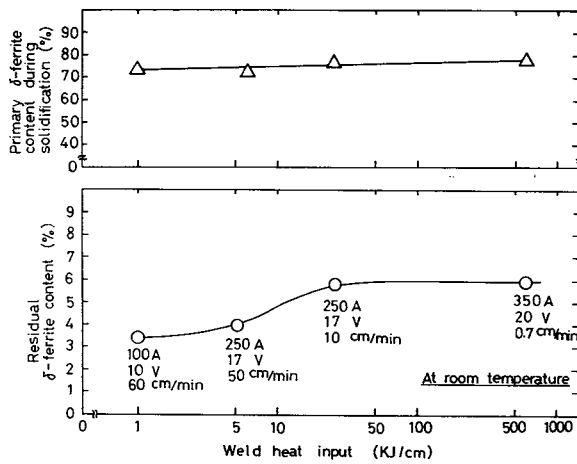


Fig.3.4 Effect of weld heat input on primary  $\delta$ -ferrite content during solidification and residual  $\delta$ -ferrite content at room temperature.

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  $L \rightarrow L + \gamma \rightarrow \gamma$  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  $\gamma$  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

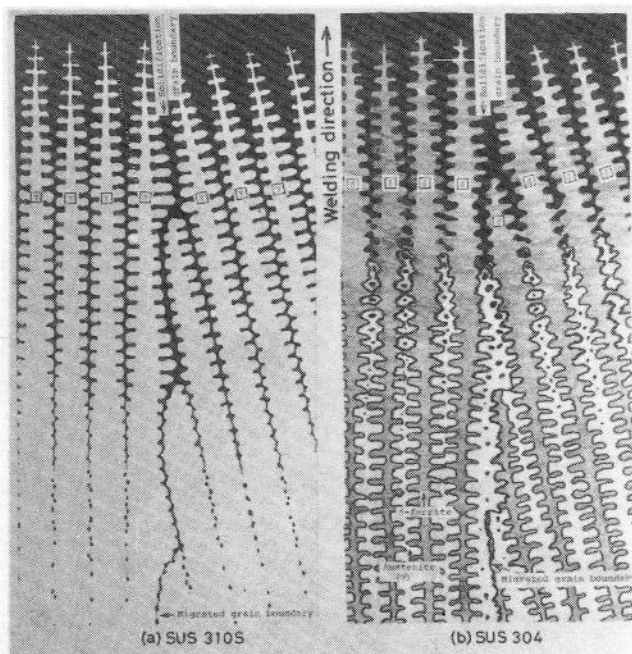


Fig.3.5 Schematic illustration of liquid-solid interface and microstructural change during solidification in weld metals of (a)SUS 310S and (b)SUS 304.

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°C 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 SUS 304 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  $\delta$  と  $\gamma$  の共晶 ( $\gamma$  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  $\delta$  が  $\gamma$  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  $\delta$  の大部分は  $\gamma$  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  $\delta$  の一部が約 5% ほど残留することになる。

### 3.4 SUS 310 S および SUS 304 における合金元素のミクロ偏析

#### 3.4.1 $\delta$ 相と $\gamma$ 相間における合金元素の分配

Photo. 3.9 は SUS 304 鋼板を大入熱 GTA による溶接 (350 A, 20 V, 7 mm/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 0.5 mm 以内) における  $\delta$  は、融点近くの高温に約 1 分間保持されたため母材の  $\delta$  よりもさらに粗大化していた。この  $\delta$  とそのまわりの  $\gamma$  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  $\delta$  相と  $\gamma$  相に対する各元素の分配について XMA (ビーム径: 2~5  $\mu$ ) 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<sup>77)</sup> 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  $\gamma$  相中



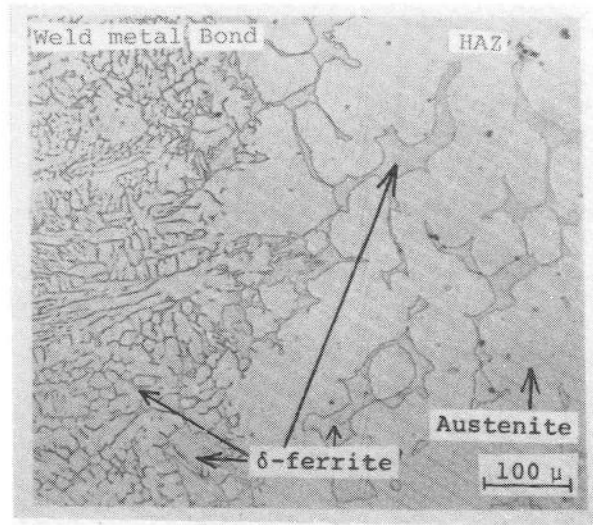


Photo.3.9 Microstructure of SUS 304 weld, showing large  $\delta$ -ferrite in HAZ quenched from high temperature.

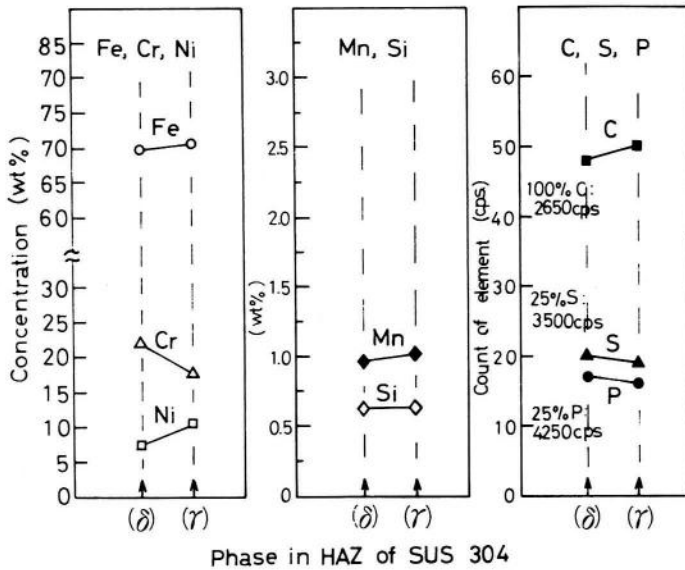


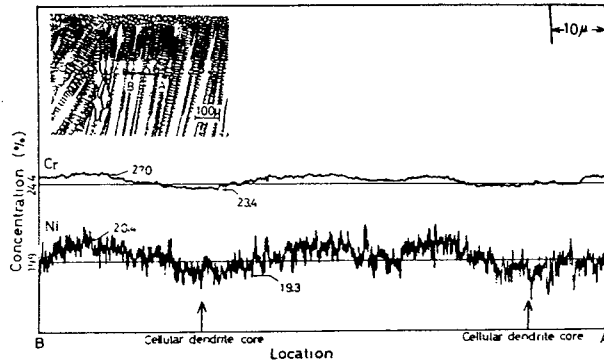
Fig.3.6 XMA results showing concentration distribution of each alloying element between  $\delta$ -ferrite and austenite in HAZ of SUS 304.

に多く固溶し、また、MnおよびCは $\gamma$ 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 $\delta$ 相中に多く固溶し、SおよびPは $\delta$ 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。

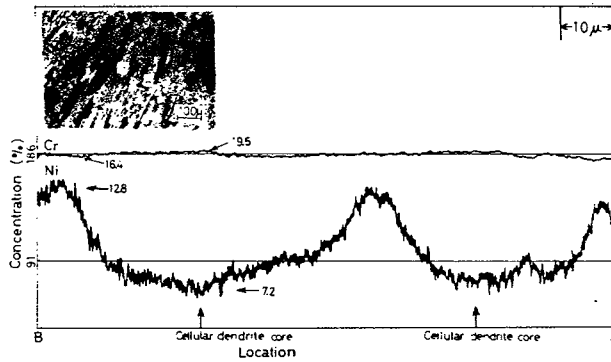
以上の結果から、高温の融点近傍においては、Feに対してオーステナイト形成元素であるNi、MnおよびCは $\gamma$ 相に多く固溶し、フェライト形成元素であるCrは $\delta$ 相中に多く固溶することがわかった。このことは従来から言われている結果<sup>7), 78), 79)</sup>とよく一致している。

### 3.4.2 凝固時における合金元素のミクロ偏析

SUS 310S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。SUS 310S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 $\gamma$ 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鑄造の研究で報告されてきた値<sup>63), 70), 74)</sup>とほぼ一致している。一方、SUS 304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鑄造の場合の結果<sup>63)</sup>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<sup>68)</sup>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、SUS 310Sでは全面 $\gamma$ 单相であったことおよびSUS 304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 $\delta$ 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 のマイ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、

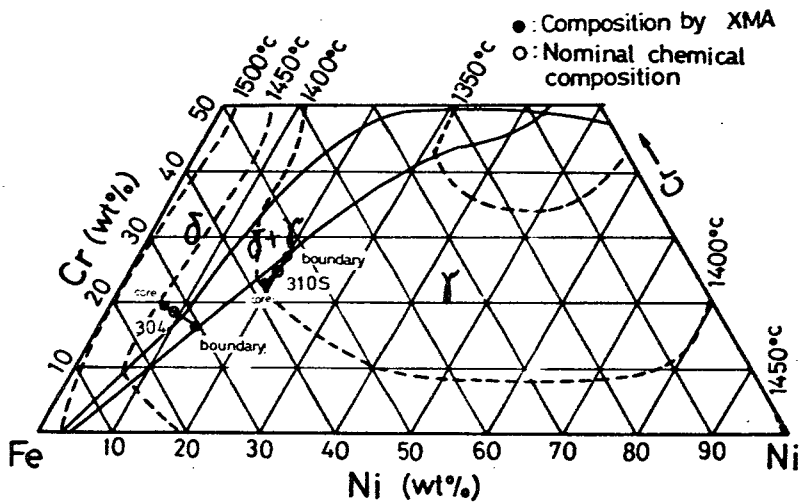


Fig.3.8 XMA results of Fe, Cr and Ni in SUS 310S and SUS 304 weld metal projected on solidus surface of Fe-Cr-Ni ternary system, showing primary solidification of  $\gamma$  and  $\delta$ , respectively.

P, S, Si, Mn および Ni の各元素はいずれも SUS 310S および 304 の両者において凝固粒界およびセル境界にマイ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<sup>80)</sup> ために大入熱溶接では粒界でのマイ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  $\delta$  相と  $\gamma$  相間の分配の傾向と凝固時における初晶  $\delta$  相と粒界の  $\gamma$  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  $\delta$  相と  $\gamma$  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  $\gamma$  相と  $\delta$  相であるため、それぞれの固相と液相間における分

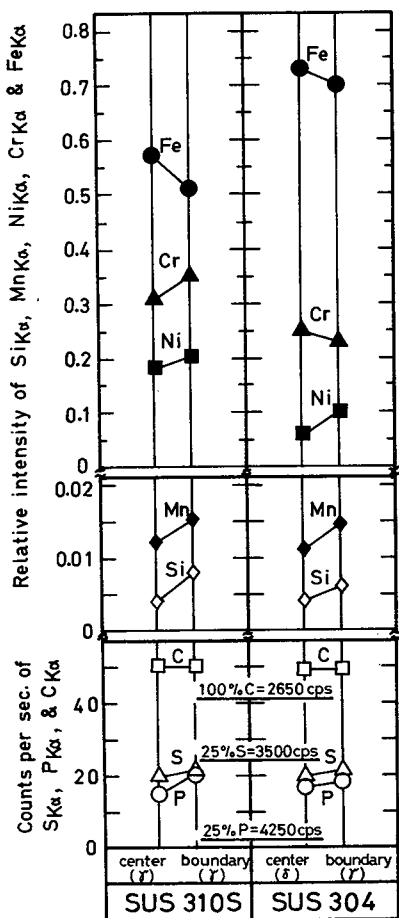


Fig.3.9 XMA results exhibiting segregation tendency of each alloying element in boundaries in SUS 310S and SUS 304 weld metal.

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 $\delta$ 相と $\gamma$ 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 $4 \times 6 \mu^2$ )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。

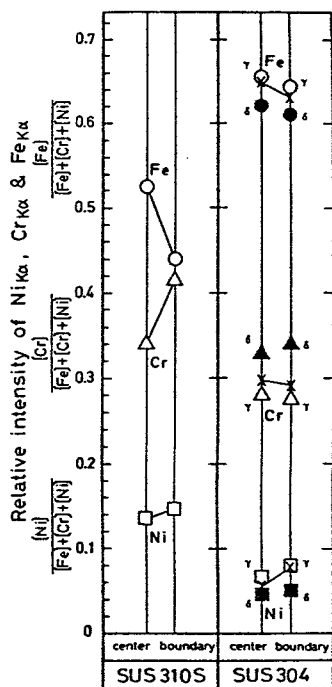


Fig.3.10 EDX results showing Fe, Cr and Ni distribution between center and boundary of cellular dendrites in SUS 310S and SUS 304 weld metal.

### 3.5 結 言

本章では、凝固割れ感受性の高い完全 $\gamma$ 組織のSUS 310Sおよび凝固割れ感受性の低い、 $\delta$ 含有の $\gamma$ 組織のSUS 304を用いて、溶接金属の凝固冷却過程におけるマイクロ組織の挙動およびCr, Niなどのマイクロ偏析について金属組織学的な検討を行い、 $\delta$ の挙動およびマイ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 310S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マイ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 $\gamma$ 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、SUS 304 は、初晶として  $\delta$  が約 70～80% ほど晶出し、続いて  $\delta$  と  $\gamma$  の共晶 ( $\gamma$  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、 $\delta$  は温度の低下とともにしだいに  $\gamma$  に変態していく。すなわち、 $\gamma$  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  $\delta$  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  $\delta$  の効果については、本質的には、室温に残留する約 5% の  $\delta$  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、SUS 304 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  $\gamma$  相中に多く固溶し、Cr などのフェライト形成元素は  $\delta$  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、SUS 310S では Cr, Ni, Mn, Si, P および S がまた、SUS 304 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 $\gamma$ 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。<sup>1)-18)</sup>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 $\delta$ 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、 $\delta$ 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 310 S 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 110 mm $\phi$ ) 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<sup>t</sup> 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 $\phi$  × 3 (2.6)<sup>t</sup> 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<sup>l</sup> × 100<sup>w</sup> × 3<sup>t</sup> mm または 110 $\phi$  × 3<sup>t</sup> 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、 $\delta$  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 $^{\circ}$ C で、その温度差は約 40 $^{\circ}$ C 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<sup>81)</sup>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 20 mA/cm<sup>2</sup> 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 $\alpha$ ）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  $8 \times 12 \mu$  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( $\times 400$ )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によるマイクロ組織を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

( $\times 10,000$ )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ーが大きいことから理解される。<sup>69)</sup>

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

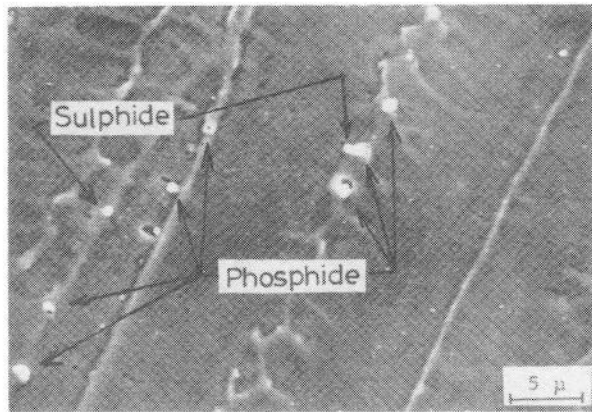


Photo.4.2 SEM microstructure of SUS 310S-(A) weld metal containing 0.021%P and 0.007%S, showing formation of phosphides and sulphides in cellular dendritic and columnar brain boundary.

回折法により検討を行った。Photo. 4.3 (a)および(b)は SUS 310-P3 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  $(Cr, Fe, Ni, \text{etc.})_3P$  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

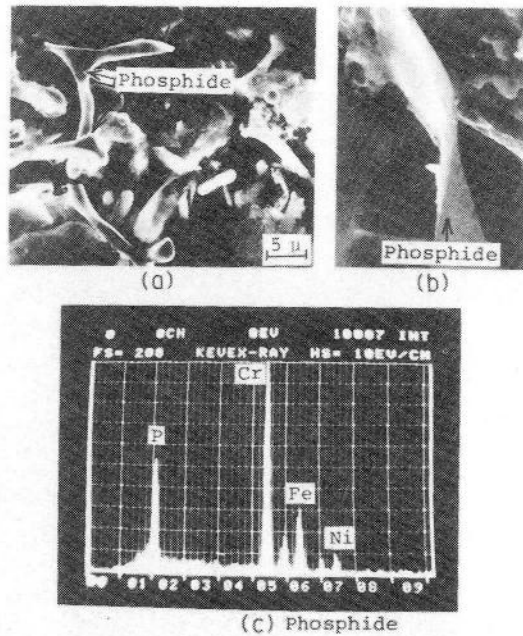


Photo.4.3 SEM photographs and energy dispersive x-ray spectrometer result of residues extracted electrolytically from SUS 310-P3 weld metal containing 0.24%P;--- (a) rod-like phosphides, (b) film-like phosphide; and (c) EDX result showing enrichment of Cr and P in residue.

Trans - Vareststraint 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マイクロ組織を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 (CrK $\alpha$ )	ASTM Powder Data File	
		Cr <sub>3</sub> P (a=9.14Å) (c=4.57Å) (CrK $\alpha$ )*	austenite (a=3.58Å) (CrK $\alpha$ )**
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)	1.79(50)
		1.70(25)	
		1.30(15)	
1.27	30	1.25(100)	1.266(80)

\* Relative intensity by CrK $\alpha$  calibrated from that by CuK $\alpha$  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<sub>3</sub>P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 $\mu$ 以上の大きな燐化物はM<sub>3</sub>P燐化物と $\gamma$ の共晶として見られ、その共晶中にM<sub>3</sub>P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 $\mu$ 以下のものについては、その中に $\gamma$ 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 $^{\circ}$ 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。

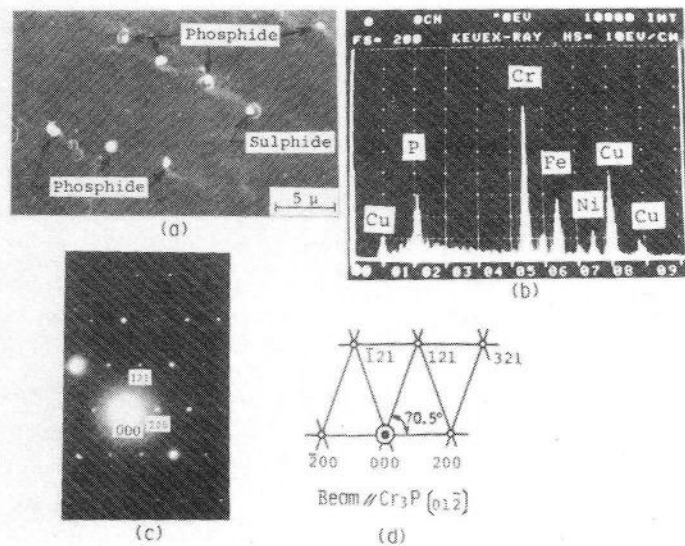


Photo.4.4 SEM micrograph (a), EDX result (b), electron diffraction pattern (c) and key-diagram of (c) (d) of extraction replica of SUS 310S-(A) weld metal containing 0.021%P and 0.007%S, showing formation of  $M_3P$  type phosphides enriched in Cr and P.

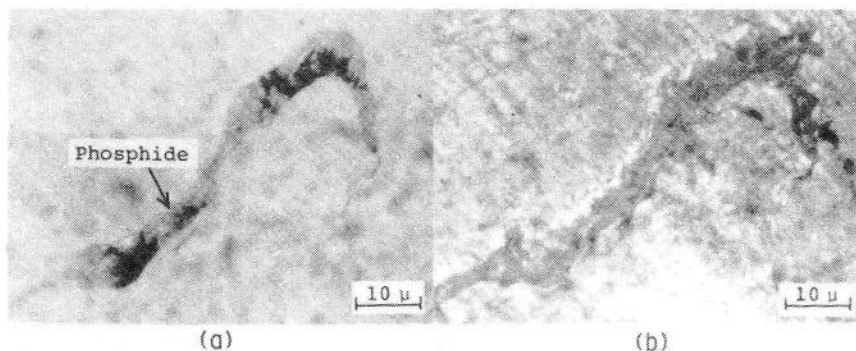


Photo.4.5 Microstructure of SUS 310S cast ingot containing 0.24%P through hot stage microscope, showing melting behavior of phosphide;---(a) room temperature and (b) about 1100°C on heating cycle.



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 250 A, アーク電圧 17 V, 溶接速度 100 mm/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 350 A, アーク電圧 20 V, 溶接速度 20 mm/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

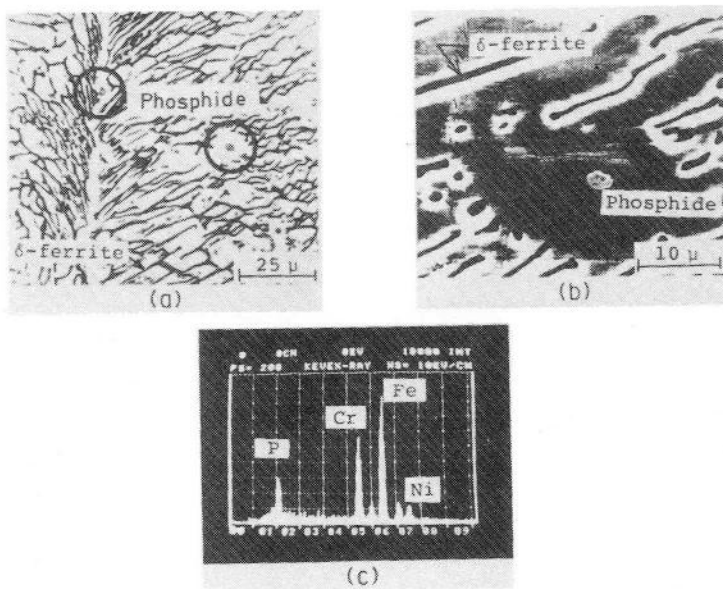


Photo.4.6 Light microstructure (a) and SEM microstructure (b) of SUS304-P3 weld metal (0.25%P) quenched from about 1350℃, showing small amount of granular phosphides, and EDX result (c) of phosphide in (b), indicating enrichment of Fe, Cr and P.

化物近傍を拡大した SEM 写真 ( $\times 4,000$ ) 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  $\gamma$  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  $\gamma$  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,  $\delta - \gamma$  包共晶凝固後において凝固粒界またはセル境界の  $\gamma$  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  $\delta$  相の場合は,  $\gamma$  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  $\delta$  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  $\delta$  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 溶接金属のマイクロ組織を金属顕微鏡の高倍率 ( $\times 1,000$ ) 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  $\gamma$  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 ( $\times 2,000 \sim 10,000$ ) して観察した結果, 燐化物のように  $\gamma$  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。

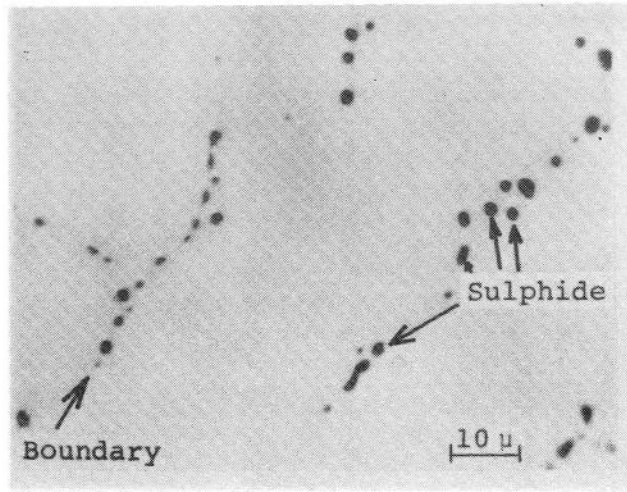


Photo.4.7 Microstructure of SUS 310-S3 weld metal (about 0.2% S), showing formation of globular or rod-like sulphides in a row in cellular dendritic boundaries.

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、特に棒状のもの個数が減少し、球状のも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( $\times 10,000$ )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  $\alpha$ -MnS および  $\gamma$  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 ( $\alpha$ -MnS) であることが判明し

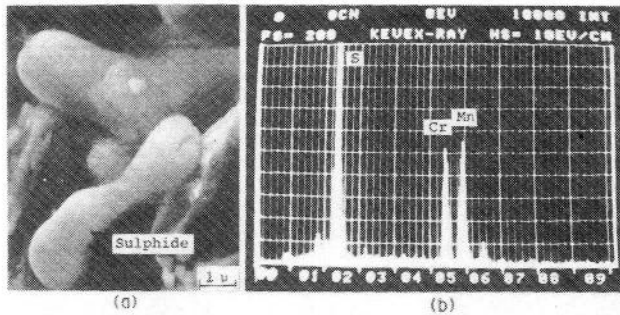


Photo.4.8 SEM micrograph (a) and EDX result (b) of residues extracted electrolytically from SUS 310-S3 weld metal (about 0.2% S), showing formation of rod-like sulphides enriched in S, Mn and Cr.

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 (CrK $\alpha$ )	ASTM Powder Date File	
		$\alpha$ - MnS ( $a = 5.224 \text{ \AA}$ ) (CrK $\alpha$ )*	austenite ( $a = 3.58 \text{ \AA}$ ) (CrK $\alpha$ )**
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 CrK $\alpha$  calibrated from that by CuK $\alpha$  in ASTM Powder Data File.

\*\* W. P. Röss et al. (1949) 162, 325, & J. Cook et al. (1952) 171, 345 J. 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 $\alpha$ -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。

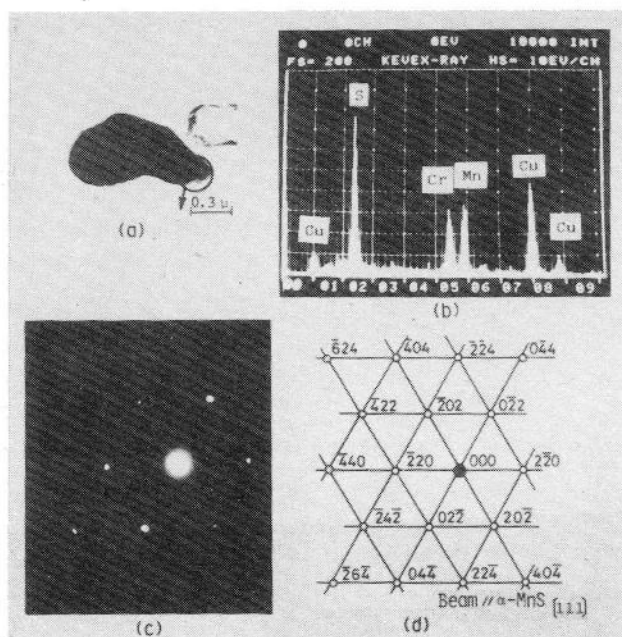


Photo.4.9 TEM microstructure (a), EDX result (b), electron diffraction pattern (c) and key-diagram (d) of sulphide in extraction replica of SUS 310S-(A) weld metal(0.007%S), showing  $\alpha$ -MnS type sulphide consisting of Mn, Cr and S.

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 100 mm/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°C 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°C であることが推定された。この温度は, 市販 SUS 310 S の公称の固相線温度 (約 1,330°C) より約 20 ~ 50°C 低い, その BTR の下限温度 (Fig. 2.2; 約 1,240°C) より約 50°C 高い温度である。また, 燐化物の溶融温度 (約 1,075 ~ 1,100°C) と比較すると約 200°C も高温であることがわかった。

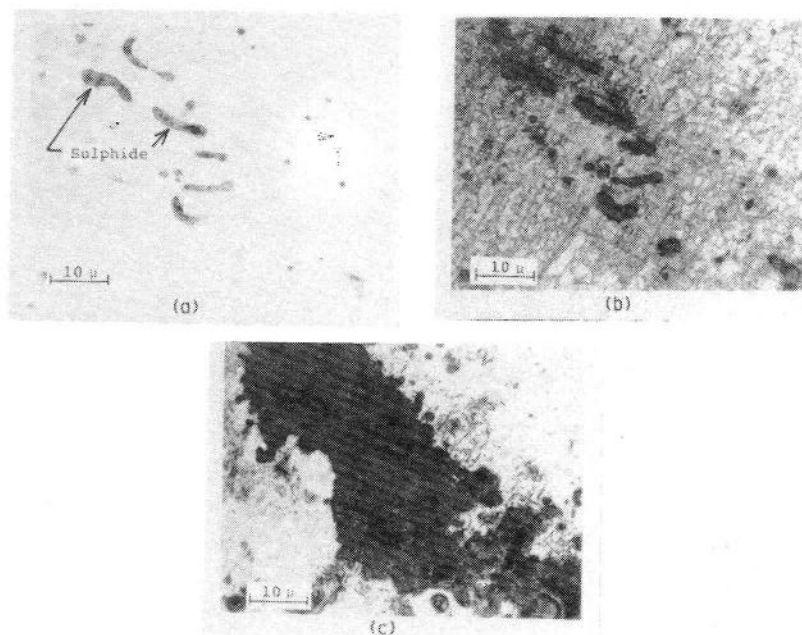


Photo.4.10 Microstructures of SUS 310-S3 weld metal(0.2% S) observed on heating cycle through hot stage microscope, showing no liquation of sulphides in (a) room temperature and (b) 1200°C, and melting of sulphides in (c) 1300°C.

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SUS304-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°Cから急冷したマイクロ組織である。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 $\gamma$ 相中に形成している。

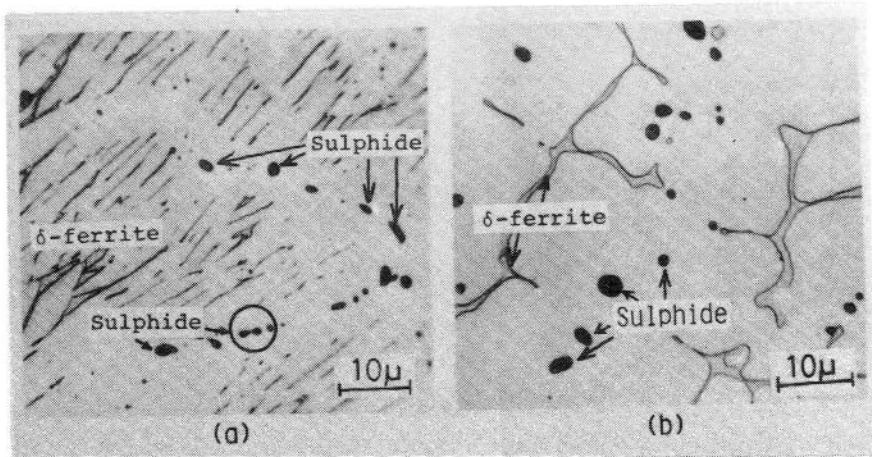


Photo.4.11 Microstructures of SUS 304-S3 weld metal (about 0.22%S) quenched from about 1400°C (a) and 1100°C (b), indicating that globular sulphides are formed in austenite phase in dendritic grain boundaries.

このことから、一般に観察される凝固組織の(b)において、 $\gamma$ 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、 $\delta$ と $\gamma$ の相境界の $\gamma$ 中にもきわめて細かい球状の硫化物(約0.5  $\mu$ 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 $\delta$ が固溶度の小さい $\gamma$ 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 SUS 304-(B) の場合を示している。

次に、Photo. 4.12 (a) は SUS 304-S3 溶接金属 (GTAW; 溶接電流 250 A, アーク電圧 17 V, 溶接速度 100 mm/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

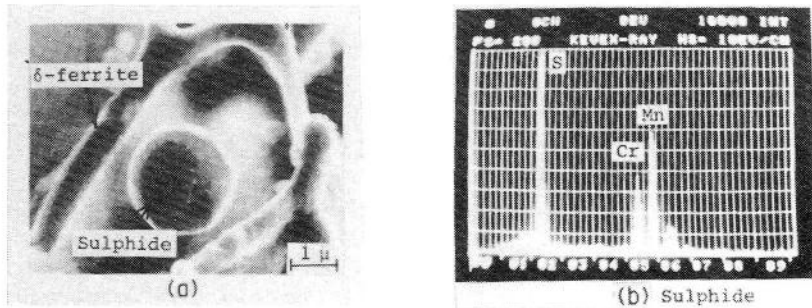


Photo.4.12 SEM micrograph (a) and EDX result (b) of residues extracted electrolytically from SUS 304-S3 weld metal (0.22% S), showing formation of globular sulphide enriched in S, Mn and Cr.

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、 $\delta$  および硫化物が抽出され、硫化物は SUS 310 S 系と同様に Cr を相当固溶した  $\alpha$ -MnS タイプの硫化マンガンであることがわかった。さらに、SUS 304-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、鑄造 (0.35% S) での金子らの報告<sup>8)</sup> とほぼ一致していた。

一方、SUS 304-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°C で溶融を開始した。したがって、硫化物の溶融温度は SUS 304 系と SUS 310 S 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  $\delta$ - $\gamma$  包共晶温度より約 50 ~ 100°C 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 (CrK $\alpha$ )	ASTM Powder Data File		
		$\alpha$ -MnS (a=5.224Å) (CrK $\alpha$ )	ferrite (a=2.866Å) (CrK $\alpha$ )*	austenite (a=3.58Å) (CrK $\alpha$ )**
2.58	100	3.015 (6)		
2.07	50	2.612 (100)		
2.02	100		2.0268 (40)	2.067 (100)
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 CrK $\alpha$  calibrated from that by CuK $\alpha$  in ASTM Powder Data File.

\*\* W. P. Röss 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のマイ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 $\delta$ の存在が割れ防止に有効な理由として、初晶の $\delta$ が $\gamma$ 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マイ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 $\delta$ 相がPおよびSのマイ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  $\gamma$  相であるが, SUS 304 では中心部は主に  $\delta$  相で粒界は  $\gamma$  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

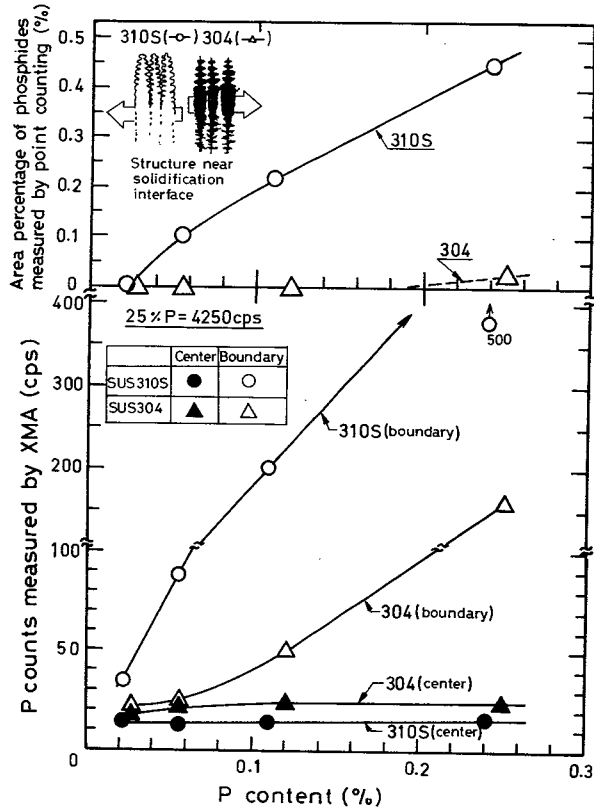


Fig.4.1 Comparison of P counts in center and boundary of cellular dendrites and phosphide content between SUS 310S and SUS 304 weld metals containing various P contents.

界部のマイ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の粒界のマイ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 $\gamma$ とSUS304の初晶 $\delta$ の間にもかかわらず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

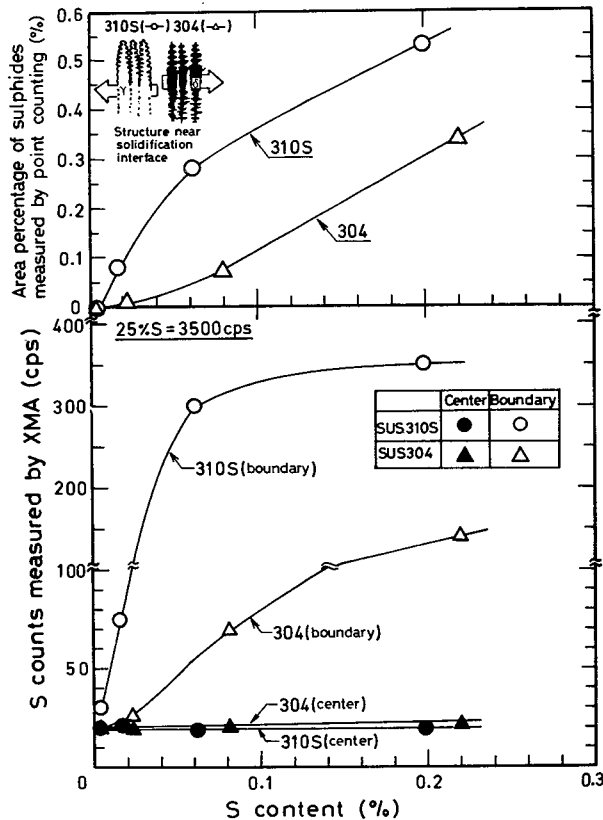


Fig.4.2 Comparison of S counts in center and boundary of cellular dendrites and sulphide content between SUS 310S and SUS 304 weld metals containing various S contents.

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の場合の粒界のマイクロ偏析量が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、粒界のマイ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つた。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%である場合のマイクロ偏析量は 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つたが、Pと同様に初晶 $\delta$ の方が初晶 $\gamma$ 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ほど検出できなかつた理由としては、実際のSの固溶量が $\delta$ と $\gamma$ 相のいずれにおいてもきわめて少ないため<sup>79), 83)</sup>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の粒界でのマイ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 $\delta$ 凝固によりPおよびSのマイ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 $\delta$ 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 $\gamma$ 安定化元素であるNを添加し、残留 $\delta$ 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100 A, アーク電圧12.5 V, 溶接速度100 mm/min)においてシールド・ガスにAr-N<sub>2</sub>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<sub>2</sub> および Ar-20% N<sub>2</sub> の各シールド・ガス雰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)のマイクロ組織を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のマイクロ偏析量として、組織中の燐化物および硫化物の個数(約0.01 mm<sup>2</sup>あたり)を測定した。

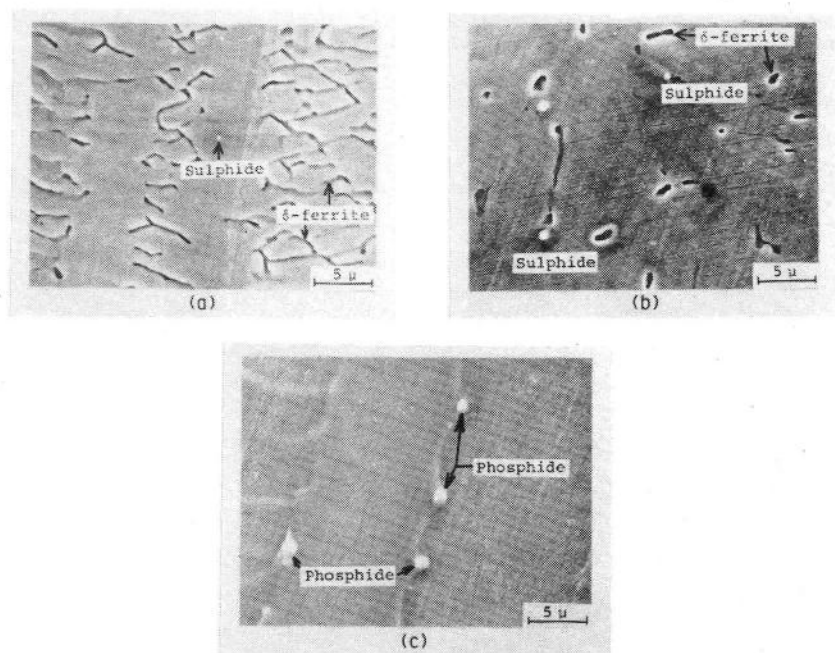


Photo.4.13 SEM microstructures of SUS 304-(B) weld metals welded in shielding atmosphere: (a) Ar, (b) Ar-5%N<sub>2</sub> and (c) Ar-20%N<sub>2</sub>, showing decrease in residual δ-ferrite and increase in number of phosphides and/or sulphides.

その結果をN含有量，初晶 $\delta$ 量および残留 $\delta$ 量とともにTable 4.5に示す。この結果から，SUS304において初晶 $\delta$ 量が減少し，残留 $\delta$ 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， $\delta$ 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SUS310S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 $\delta$ 相が粒界へのPおよびSのマイ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  $\delta$ -ferrite content and amount of inclusions enriched in P and/or S in SUS304-(B) weld metals in shielding gas of Ar, Ar-5%N<sub>2</sub> and Ar-20%N<sub>2</sub>.

Materials (SUS)	Shielding gas	N content (%)	Primary $\delta$ -ferrite (%)	Residual $\delta$ -ferrite (%)	Inclusions (count/0.0096 mm <sup>2</sup> ) 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 <sub>2</sub>	0.09	30	0.5	6	2	7	15
0.005%S	Ar-20%N <sub>2</sub>	0.15	0	0	25	9	4	38
310S-(A)	Ar	0.02	0	0	32	5	7	44
0.021%P								
0.007%S								

#### 4.3.4 PおよびSのマイクロ偏析量の比較

SUS310Sおよび304の各鋼種におけるPおよびSの粒界のマイ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SUS310Sの割れにおいては，PおよびSの少

量のマイ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 SUS310S weld metals containing respective same levels of P and S contents.

P content (%)	Number of phosphides (count/0.0096mm <sup>2</sup> )					S content (%)	Number of sulphides (count/0.0096mm <sup>2</sup> )				
	size (μ) 0.2 ≤ l	0.4 ≤ l	0.6 ≤ l	0.8 ≤ l	l ≥ 1.0		size (μ) 0.2 ≤ l	0.4 ≤ l	0.6 ≤ l	0.8 ≤ l	l ≥ 1.0
0.003	<0.4	<0.6	<0.8	<1.0		0.003	<0.4	<0.6	<0.8	<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0.01mm<sup>2</sup>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。SUS310S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

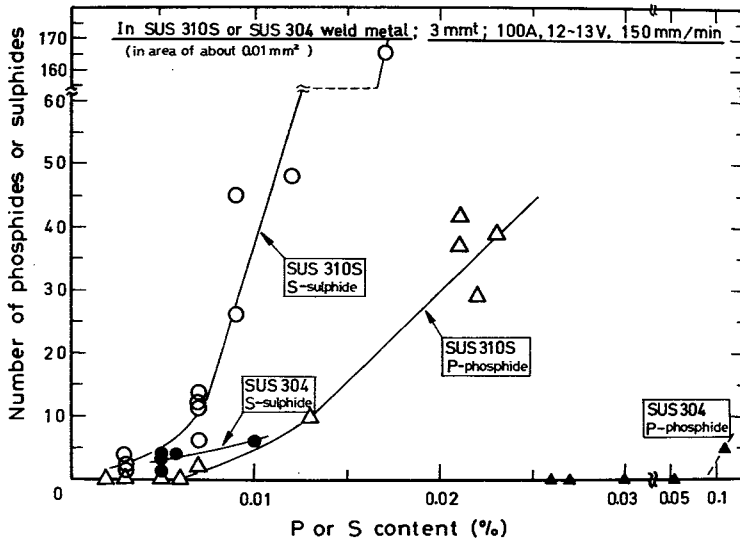


Fig.4.3 Effect of P or S content on number of phosphides and sulphides in SUS 310S and SUS 304 weld metals.

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、SUS310SおよびSUS304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SUS310S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。SUS 304 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、 $B\epsilon_{min}$  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  $B\epsilon_{min}$  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

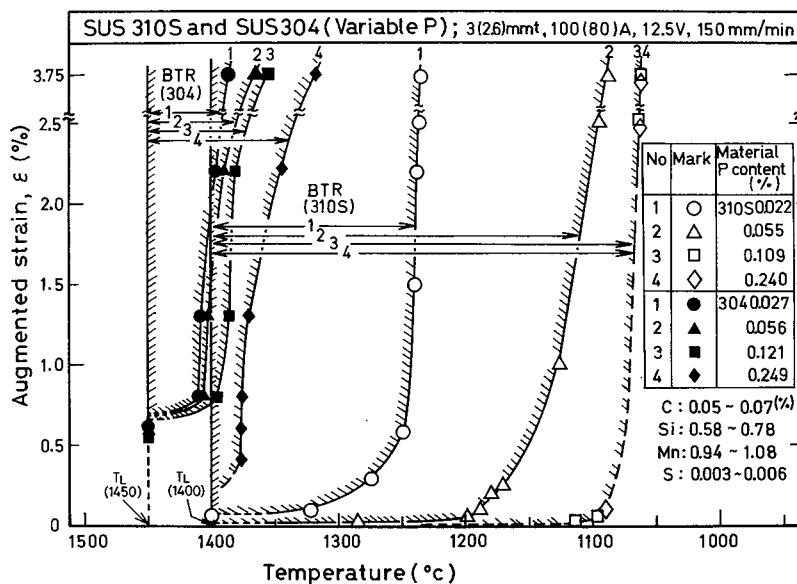


Fig.4.4 Effect of P content on ductility curves of BTR for SUS 310S and SUS 304 weld metals.

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 (  $\epsilon \div 2.5 \%$  ) はその下限温度が約 1,100 °C にまで低下して約 300 °C に急激に拡大し, また,  $B\epsilon_{\min}$  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,  $B\epsilon_{\min}$  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 (  $\epsilon \div 3.75 \%$  ) 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 °C 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 °C 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熔融温度 ( 約 1,075 ~ 1,100 °C ) 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,  $\gamma$  凝固において P がミクロ偏

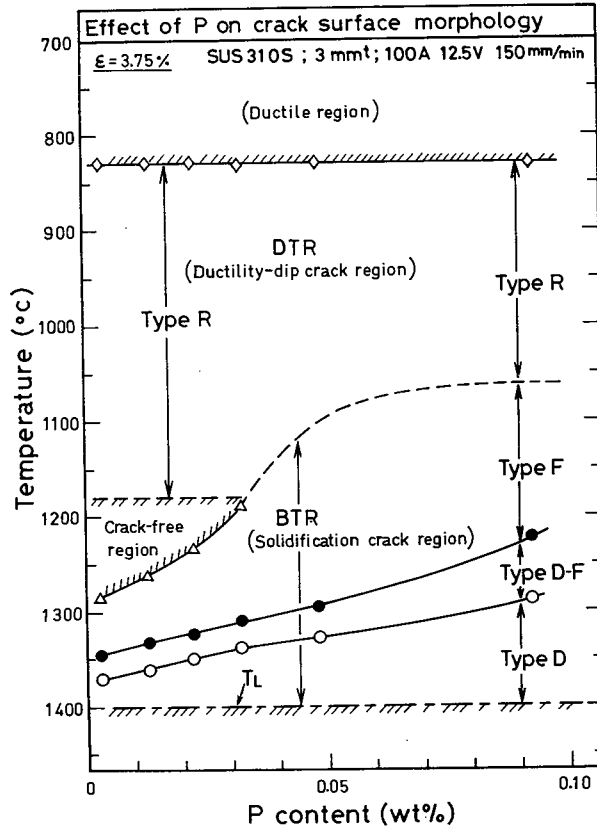


Fig.4.5 Effect of P content on temperature range of each crack surface morphology in SUS 310S weld metals.

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°C 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

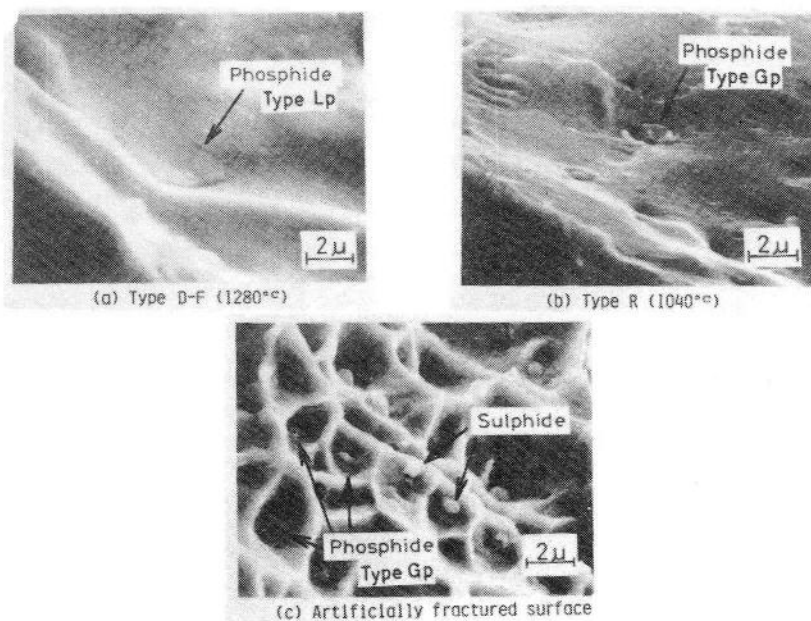


Photo.4.14 SEM micrographs of fracture surfaces of SUS 310-P5 weld metal(0.092%P), displaying change in phosphide morphology on crack surfaces;---(a) Type D-F of solidification crack at 1280°C, (b) Type R of ductility-dip crack at 1040°C and (c) artificially fractured surface at room temperature.

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は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<sub>p</sub>およびG<sub>p</sub>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<sub>p</sub>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<sub>p</sub>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<sub>p</sub>からType G<sub>p</sub>への遷移温度は約1,060°Cであり、燐化物の融点(約1,075~1,100°C)とはほぼ一致している。したがって、燐化物はBTRの下限温度約1,060°C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

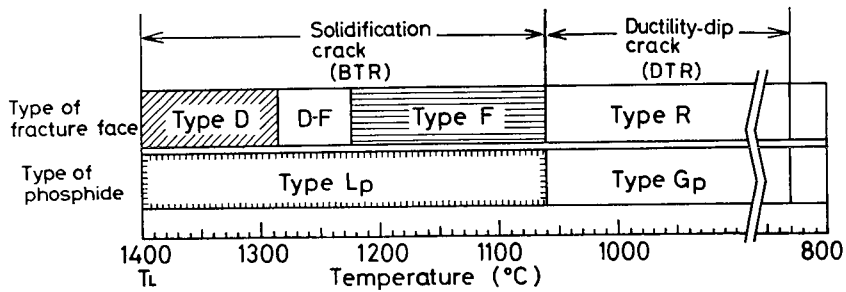


Fig.4.6 Correlation of phosphide morphology on crack surface and solidification crack surface morphology depending on temperature drop for SUS 310-P5 containing 0.092%P.

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 の効果を見捨てるが、SUS 310S では P 量が約 0.022 ~ 0.023% 含有されているので、この P の効果を見捨てることはできない）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、 $B\epsilon_{min}$  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、 $B\epsilon_{min}$  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、SUS 304 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

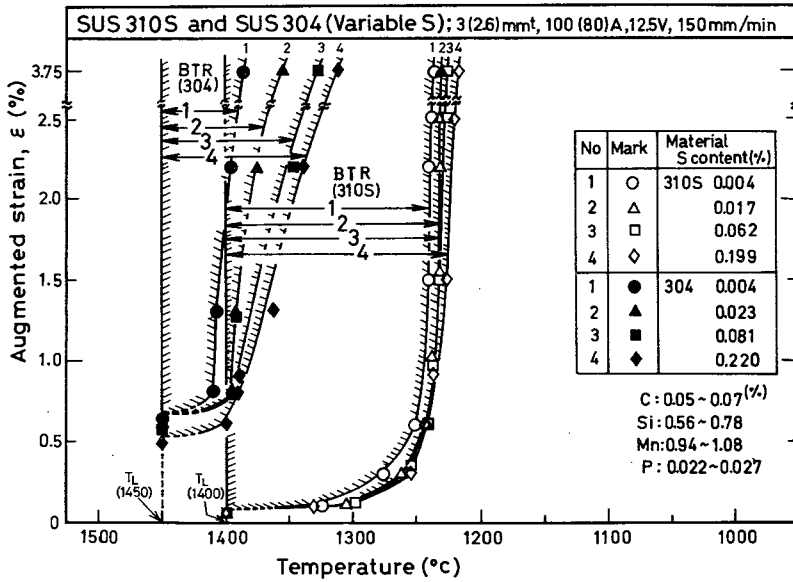


Fig.4.7 Effect of S content on ductility curves of BTR for SUS 310S and SUS 304 weld metals.

( 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 のマイ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, SUS 310S 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、SUS 304 系の割れ感受性が低い理由については、P および S のマイクロ偏析量を減少させるという  $\delta$  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,  $B\epsilon_{min}$  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 °C 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 °C 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 °C 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 が粒界へきわめてマイ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 °C）より高温側において硫化物（約 1,270 ~ 1,310 °C）として凝固を行うためと考えられる。し

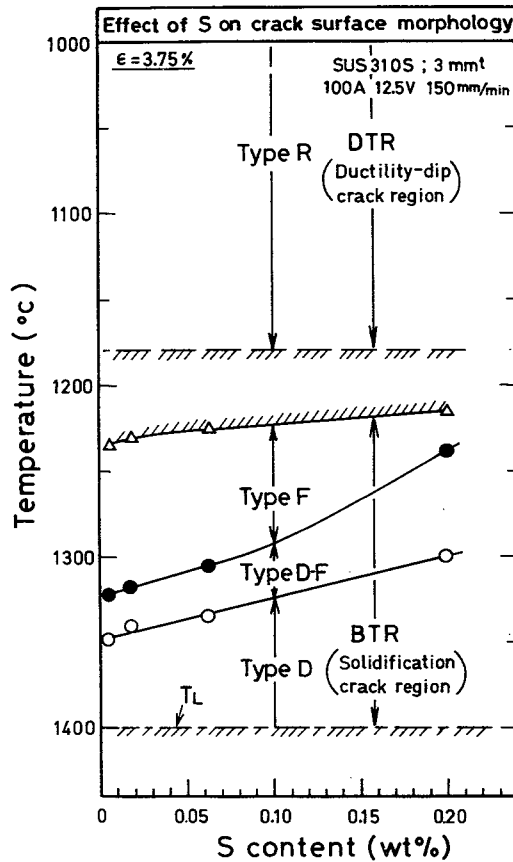


Fig.4.8 Effect of S content on temperature range of each crack surface morphology in SUS 310S weld metals.

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 ( $\times 1,000 \sim 10,000$ ) 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-S2 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。



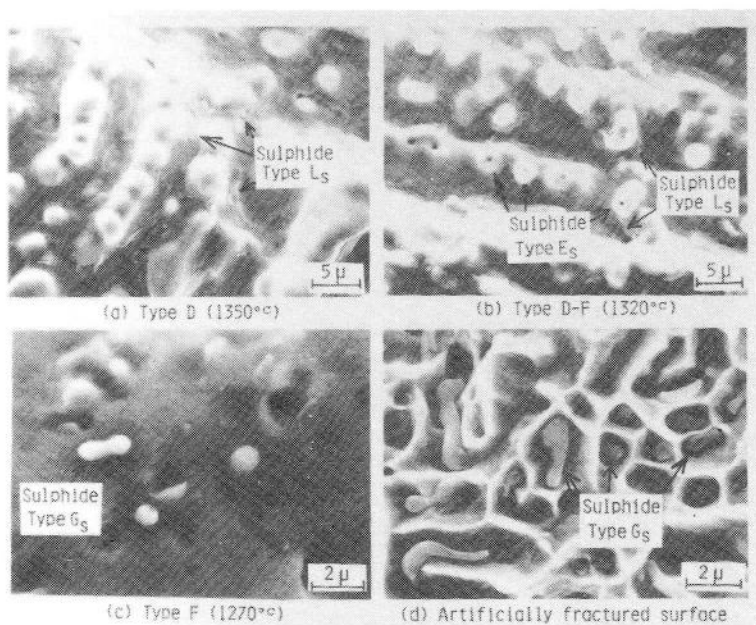


Photo.4.15 SEM micrographs of fracture surfaces of SUS 310-S2 weld metal(0.062%S), showing change in sulphide morphology on crack surfaces;---(a) Type D at 1350°C, (b) Type D-F at 1320°C, (c) Type F at 1270°C and (d) artificially fractured surface at room temperature.

また、眼球のように白色の突起物（ $\gamma$ 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はほぼ同様の塊状（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<sub>s</sub>、魚の目のような球状のものを Type E<sub>s</sub> および塊状または棒状のものを Type G<sub>s</sub> と分類した。 Fig. 4.9 は SUS 310-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<sub>s</sub>の硫化物は約 1,300°C までの Type D, D-F および F の破面上に、Type G<sub>s</sub>の硫化物は約 1,300°C 以下の Type F の破面に、また、Type E<sub>s</sub>の硫化物は約 1,340 ~ 1,280°C の Type D-F および F の破面上

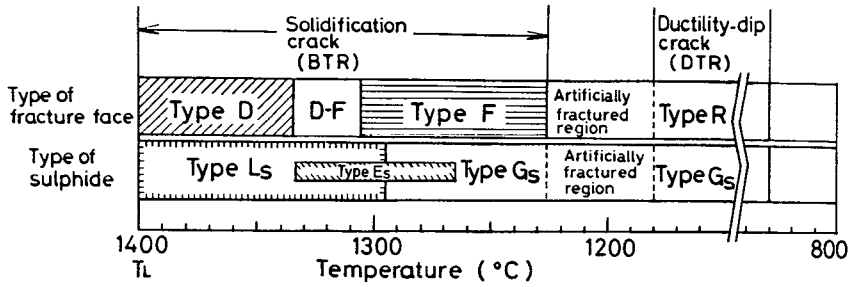


Fig.4.9 Correlation of sulphide morphology on crack surface and solidification crack surface morphology depending on temperature drop SUS 310-S2 containing 0.062%S.

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解開始温度が約 1,280 ~ 1,310 °C 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 °C）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 SUS 310 S, 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  $\delta$  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 SUS 430の凝固割れ破面 ( $\epsilon \doteq 3.75\%$ ) 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 310 S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  $\delta$  か  $\gamma$  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

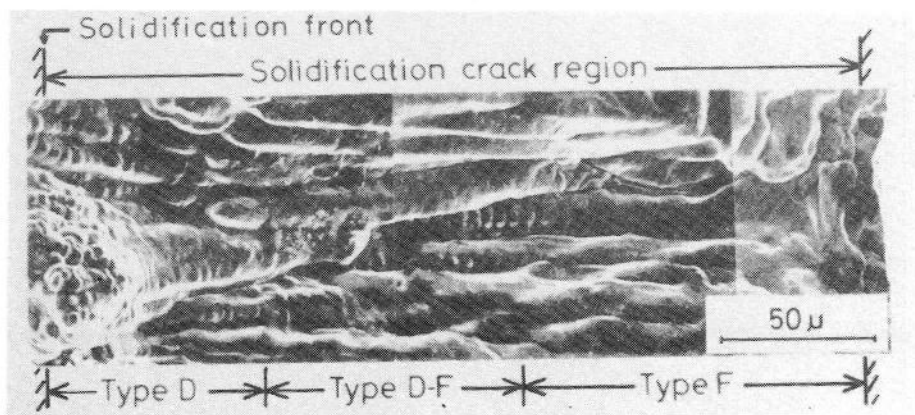


Photo.4.16 SEM micrograph of solidification crack surface in SUS 430 weld metal (0.021%P, 0.006%S), showing crack surface morphology of Type D, D-F and F depending on temperature drop.

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、 $\delta$ 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 SUS 310 S, 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、SUS 310 S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、 $B\epsilon_{min}$ 値は小さい。この BTR などの差異は主に  $\gamma$  単相凝固と  $\delta$  単相凝固の差異に起因すると考えられ、 $\gamma$  凝固時には  $\delta$  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 $B\epsilon_{min}$ 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

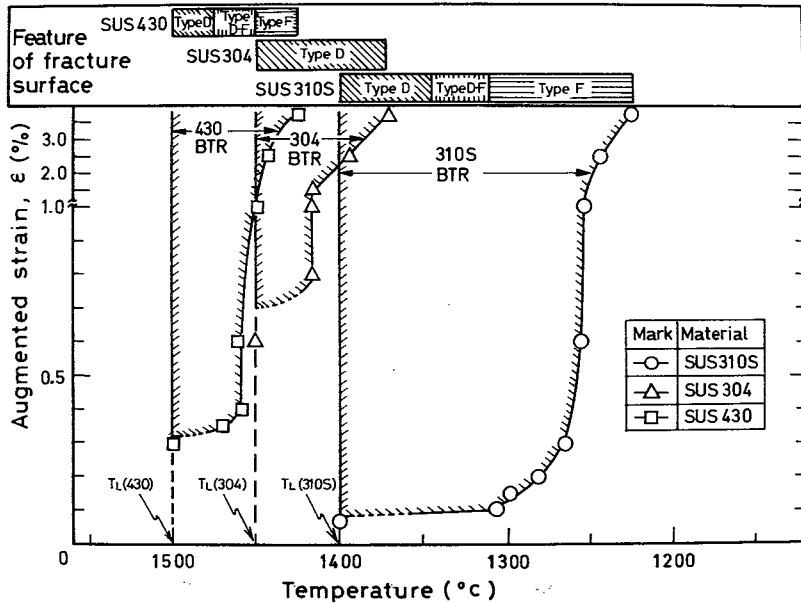


Fig.4.10 Comparison of ductility curves of BTR and surface morphology of solidification crack among SUS 310S, SUS 304 and SUS 430.

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、SUS 304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 $\delta$ 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 $\gamma$ 単相凝固の SUS 310S、 $\delta$ 単相凝固の SUS 430 および初晶 $\delta - (\delta + \gamma)$ 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、 $\delta$ 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 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

2.3 および前項において、SUS 310S溶接金属に凝固割れが発生しやすい現象は $\gamma$ 単相凝固に起因して凝固延性曲線の BTR が広くしかも $B\epsilon_{min}$ 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、SUS 304の優れた延性特性を理解し、SUS 310S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次第に変化していき、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次第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 SUS 304 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 SUS 310S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、

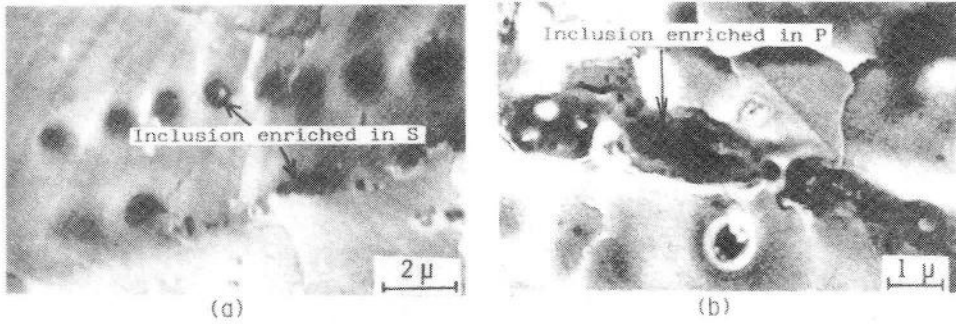


Photo.4.17 SEM micrographs of Type F solidification crack surface showing existence of inclusions such as sulphides(a) and/or phosphides(b) in most of hollows on smooth surface.

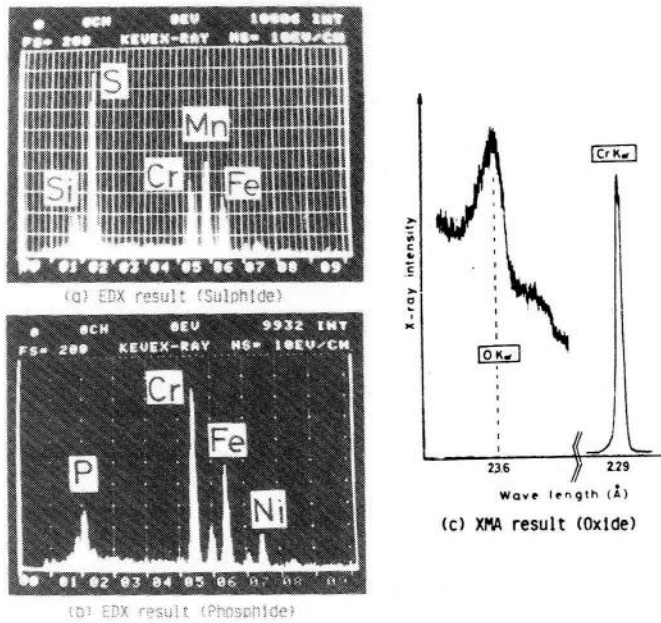


Fig.4.11 EDX and XMA results of inclusions in hollows in Type F crack surface in SUS 310S weld metal indicating enrichment of P, S, O and/or Cr, namely, implying formation of phosphides, sulphides and/or oxides in final stages of solidification.

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, 凝固時のマイ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°C 以上で, 燐化物は約 1,060°C 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 ( $40 \times 30 \mu$ ) 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, 凝固時のマイクロ偏析挙動(分配係数が 1 より小さい<sup>70), 84</sup>)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。

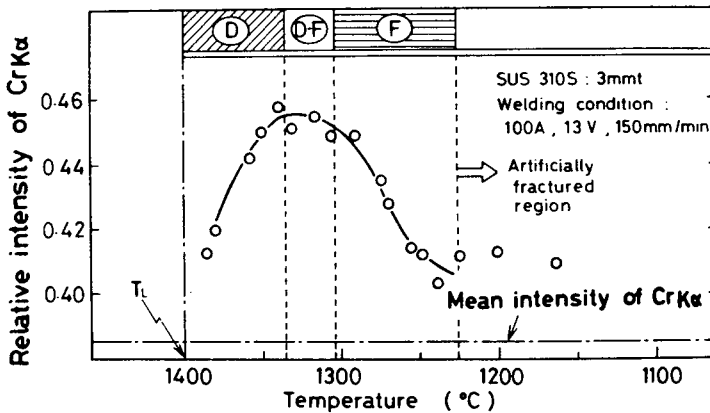


Fig.4.12 EDX result showing change in x-ray count of CrKα on solidification crack surface in SUS 310S-(B) weld metal.

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 によるマイ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 の温度領域のマイクロ組織である。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

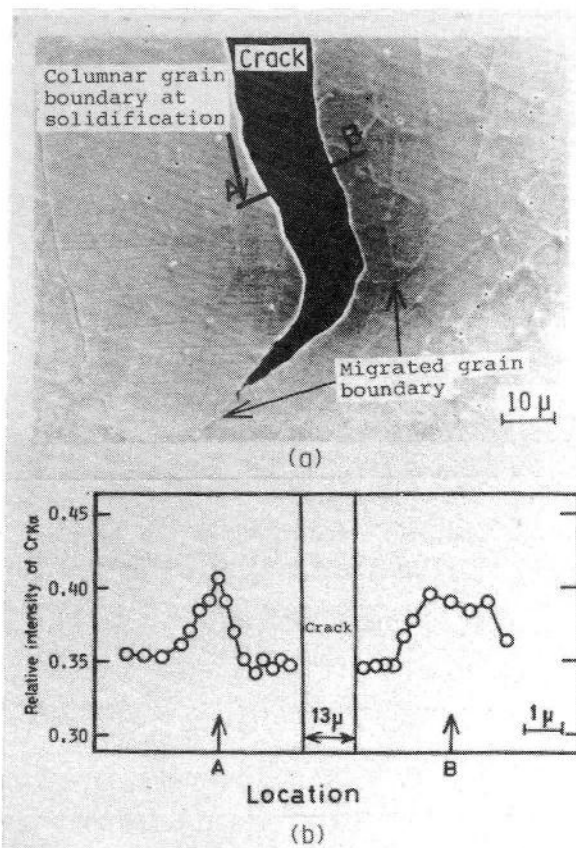


Photo.4.18 SEM microstructure of solidification crack at lower temperature of BTR in SUS 310S weld metal (a) and EDX result of Cr distribution across cells (b), revealing propagation of crack across cells along migrated grain boundary.



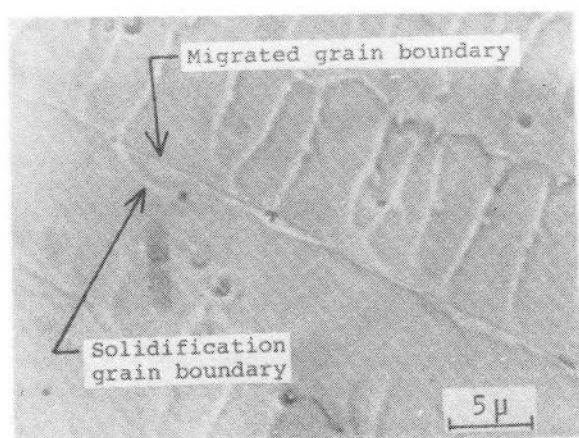
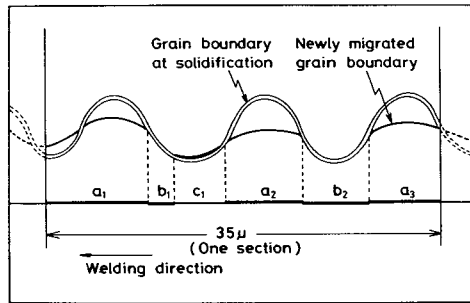


Photo.4.19 Microstructure of SUS 310S-  
(A) weld metal quenched  
from about 1280°C during  
welding, showing formation  
of migrated grain boundary.

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°C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。

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

ここで、 $a_i$  および  $C_i$  は Fig. 4. 13 の模式図に示すように、粒界を凝固方向には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°C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( $R_m$ )

$$R_m = (\sum a_i + 0.5 \sum c_i) / 35 \times 100 \quad (\%)$$

(  $i = 1, 2, 3, \dots$  )

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

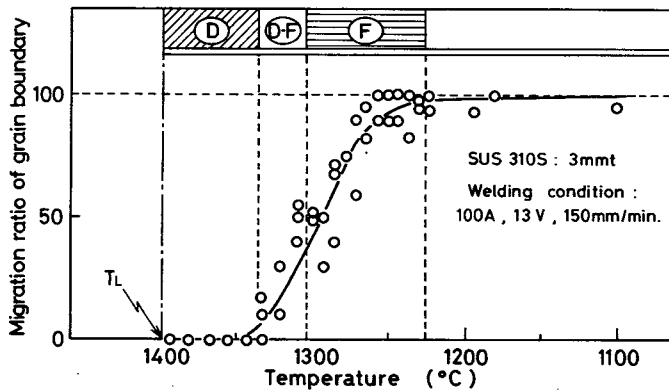


Fig.4.14 Effect of temperature on migration ratio of grain boundary in SUS 310S -(B) weld metal quenched during welding.

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る、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、 $\gamma$  単相凝固の SUS 310S および 初晶  $\delta - (\delta + \gamma)$  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  $\delta$  単相凝固の SUS 430 を用いて、P および S のマイ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 SUS 304 系の溶接金属において P および S のマイ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 のマイ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  $\delta$  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 SUS 304 溶接金属に N を添加して初晶  $\delta$  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  $\delta$  相の存在が P および S のマイ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 (°C)
Phosphide	310S	$M_3P$ b. c. tetragonal	Cr, Fe, P	granular (rod-like) film-like	0.007~ (0.02~) 0.05 ~	about 1075~ 1100
	304	$\begin{cases} a=9.14\text{\AA} \\ c=4.57\text{\AA} \end{cases}$	Fe, Cr, P	granular	0.1~	—
Sulphide	310S	$\alpha$ -MnS f. c. cubic	Mn, Cr, S	globular rod-like	lower than 0.003~ 0.01~	about 1280 ~1310
	304	$a=5.22\text{\AA}$	Mn, Cr, S	globular (rod-like)	lower than 0.004~ (0.05~)	about 1280 ~1320

(3) SUS 310S 系および SUS 304 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 SUS 310S (0.02~0.03% P, 0.004~0.01% S) より低い。このことはマイクロ偏析に及ぼす初晶  $\delta$  の効果だけでは説

明ができないことが判明した。

(5) SUS 304 の耐凝固割れ性は  $\delta$  単相凝固の SUS 430 より優れていることが明らかになった。このことから  $\delta$  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  $\delta - (\delta + \gamma)$  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) SUS 310S 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) SUS 310S 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 がマイ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、SUS 310S 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) SUS 310S 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)。

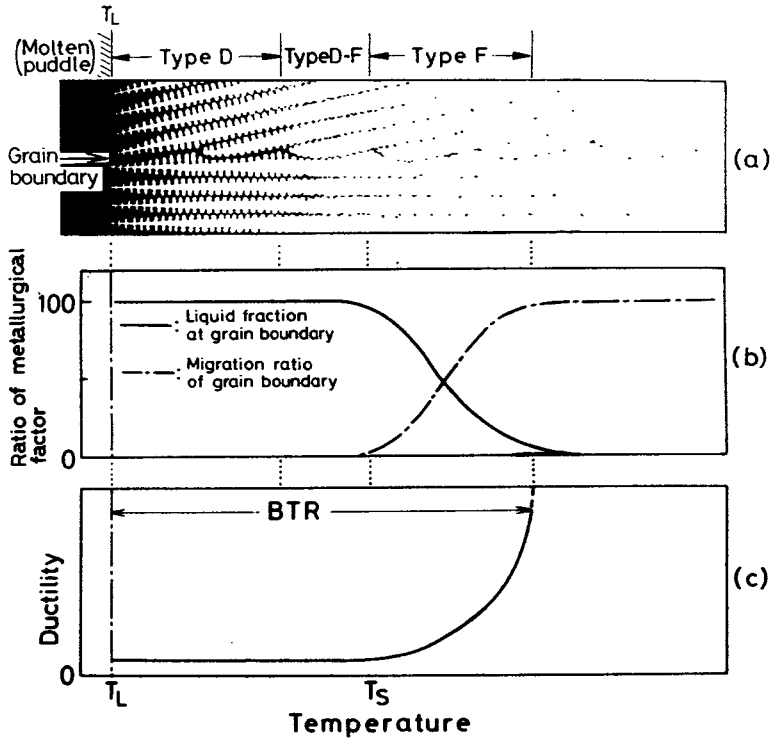


Fig.4.15 Schematic of correlation among solidification mode of cellular dendrites, solidification crack surface morphology, liquid fraction in grain boundary and ductility curve of BTR depending on temperature drop in SUS 310S weld metal.



## 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 $\delta$ 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 ( $\varepsilon \div 3.75\%$ ) 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マイ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 $\gamma$ 内に見られるが、低温側ではそこからそれで $\delta - \gamma$ 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 $\delta$ 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、 $\delta$ 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 $\delta$ はほとんど見られな



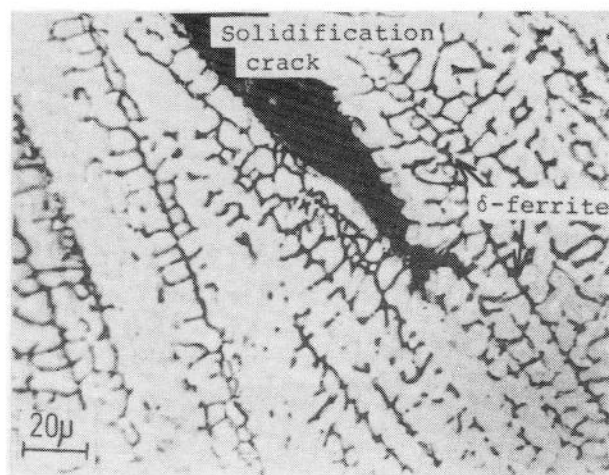


Photo.5.1 Microstructure of solidification crack at lower temperature of BTR in SUS 304-(B) weld metal subjected to Trans-Varestraint test at  $\epsilon=3.75\%$ .

ったが、低温側では対応面のいずれか一方に $\delta$ が一部認められる。このことより、高温側では割れは初晶 $\delta$ 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 $\gamma$ 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 $\delta \rightarrow \gamma$ 変態によりしだいに細くなっていく初晶 $\delta$ と成長していく $\gamma$ 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 $\delta$ 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 $\delta$ または $\gamma$ および $\delta \rightarrow \gamma$ 変態途上の $\delta - \gamma$ 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（ $40 \times 30 \mu$ ）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、

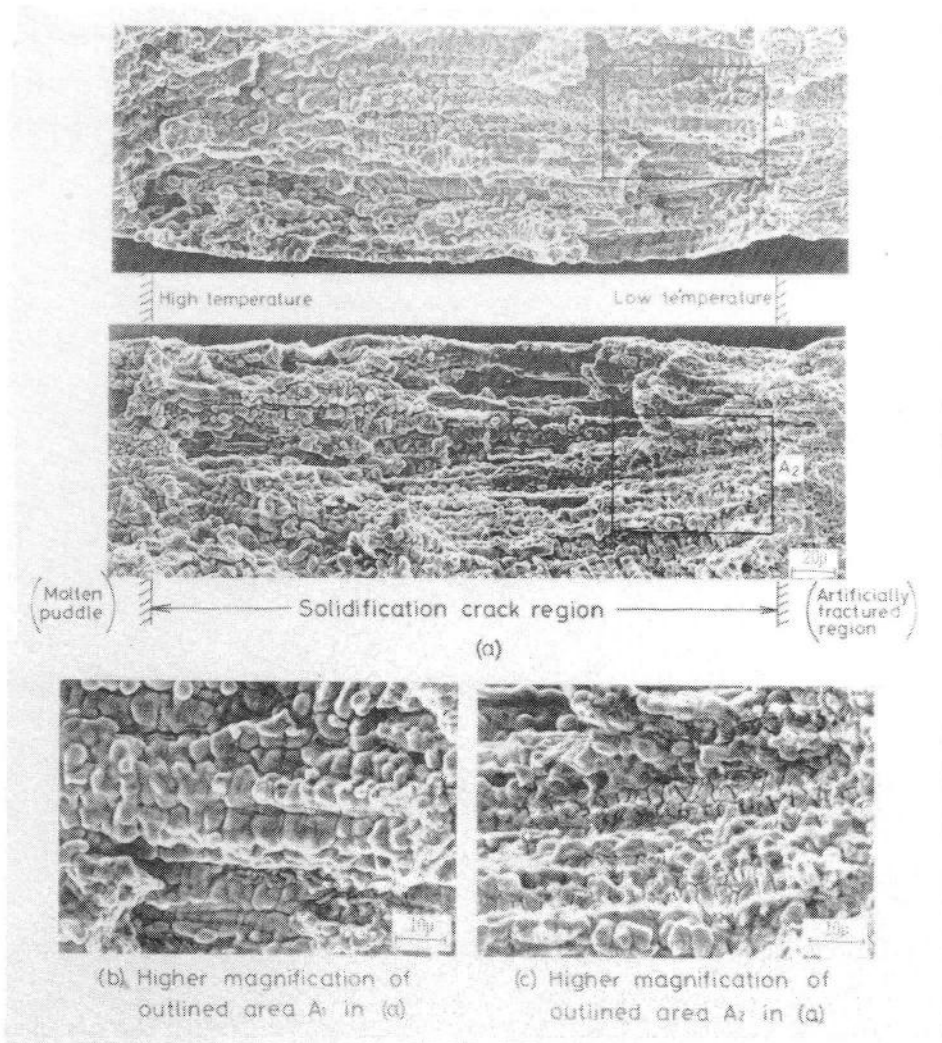


Photo.5.2 SEM micrographs of solidification crack surfaces in SUS 304-(B) weld metal fractured at  $\epsilon=3.75\%$  by Trans-Varestraint test, etched in Kalling's reagent for 30 sec;---(a) pair of crack surface, (b) and (c) outlined area A<sub>1</sub> and A<sub>2</sub> in (a), respectively.

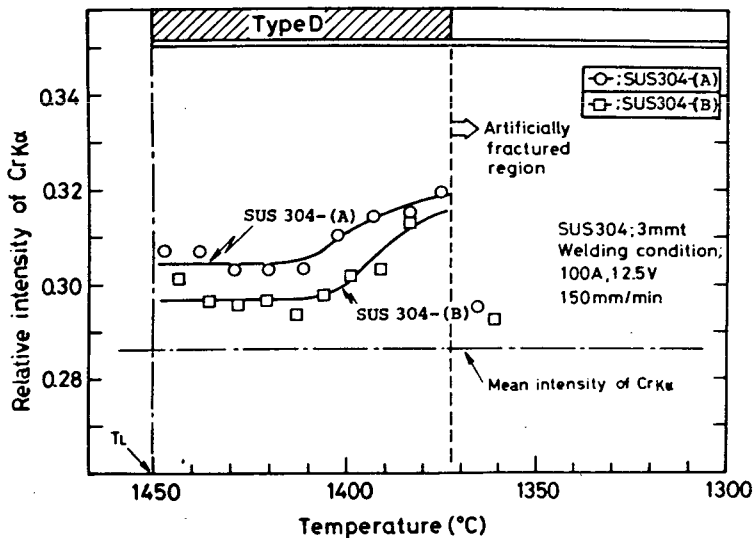


Fig.5.1 EDX results showing change in x-ray count of  $CrK\alpha$  on solidification crack surface in SUS 304-(A) and SUS 304-(B) weld metal.

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はほぼ一致している。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  $\delta$  凝固における Cr の分配係数がおよそ 1 に近い値である<sup>63)</sup>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  $\gamma - \delta$  境界にそって Cr を多く固溶した残留  $\delta$  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する方向を変えるが、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事が明確になった。そこで、本項では、約0.22% Sを含むSUS 304-S 3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-S 3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 $\epsilon = 2 \sim 3.75\%$ 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-S 3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( $\times 1,500$ )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 $\delta$ 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-S 3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。

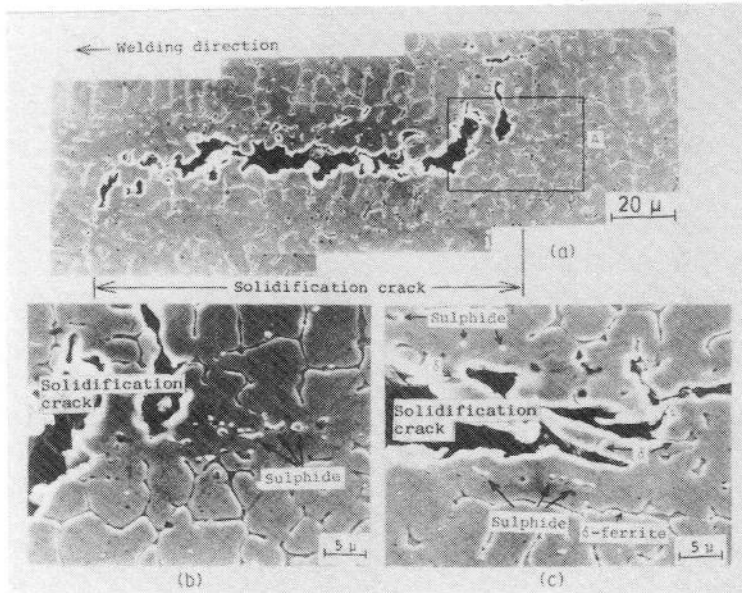


Photo.5.3 SEM microstructures of solidification cracks in SUS 304-S3 weld metal(0.22%S) after Trans-Varestraint test;---(a) overall appearance of solidification crack, (b) outlined area A in (a), and (c) another crack at lower temperature of BTR in higher magnification.

### 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 $\gamma$ 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<sup>6), 13)</sup>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<sup>65), 66)</sup>を利用して検討を行った。Photo. 5.4は

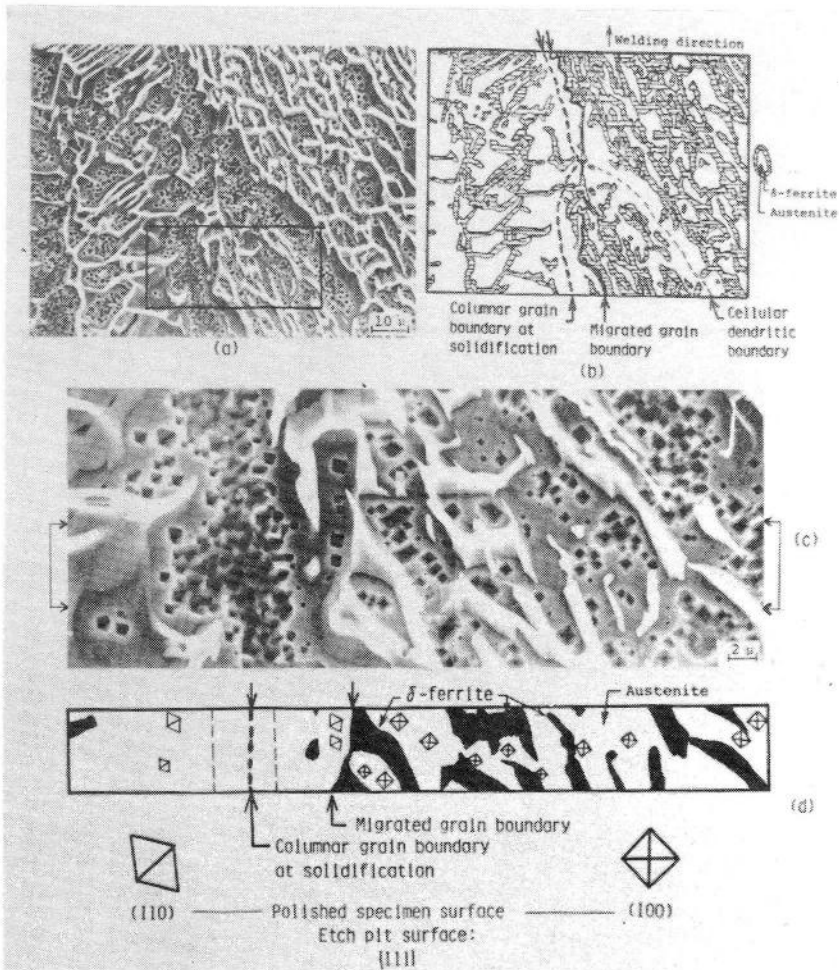


Photo.5.4 SEM microstructures((a),(c)) and their schematic representation((b),(d)) of SUS 304 weld metal quenched from high temperature after completion of solidification, showing formation of migrated grain boundary along ferrite:austenite boundary apart from solidification grain boundary on basis of 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マイ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・ピットの形態とマイ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 $\delta$ であり、マトリックスが $\gamma$ で、その中に多数のエッチ・ピットが見られる。そして、 $\delta$ 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 $\gamma$ と $\delta$ 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マイクロ組織であり、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 $\gamma$ と $\delta$ 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 $\delta$ の $\gamma$ への変態に伴って

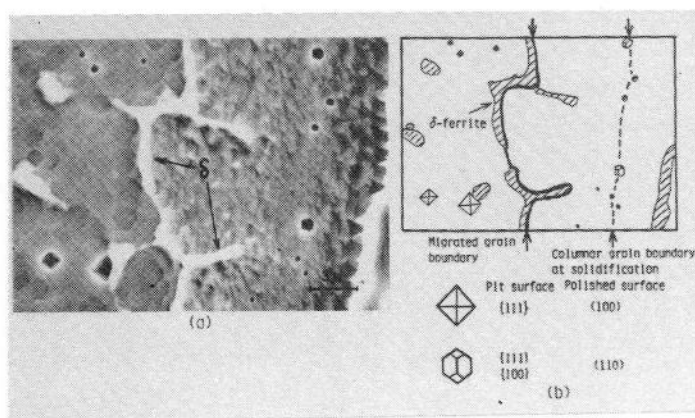


Photo.5.5 SEM microstructure (a) and its schematic illustration of etch-pits and  $\delta$ -ferrite in austenite (b) in SUS 304 weld metal, showing existence of migrated grain boundary along ferrite:austenite boundary.

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、 $\delta$ が $\gamma$ 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 $\gamma$ 組織となっているのである。

次に、約0.22% Sを含むSUS 304-S3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 $\gamma$ 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 $^{\circ}$ Cから急冷したマイクロ組織である。(a)によれば、凝固粒界に生成した硫化物のまわりの $\gamma$ 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 $\gamma$ 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 $\gamma$ とその近傍の $\delta$ 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 $^{\circ}$ Cから急冷したマイ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のが明らかとなった。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 $\delta$ 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



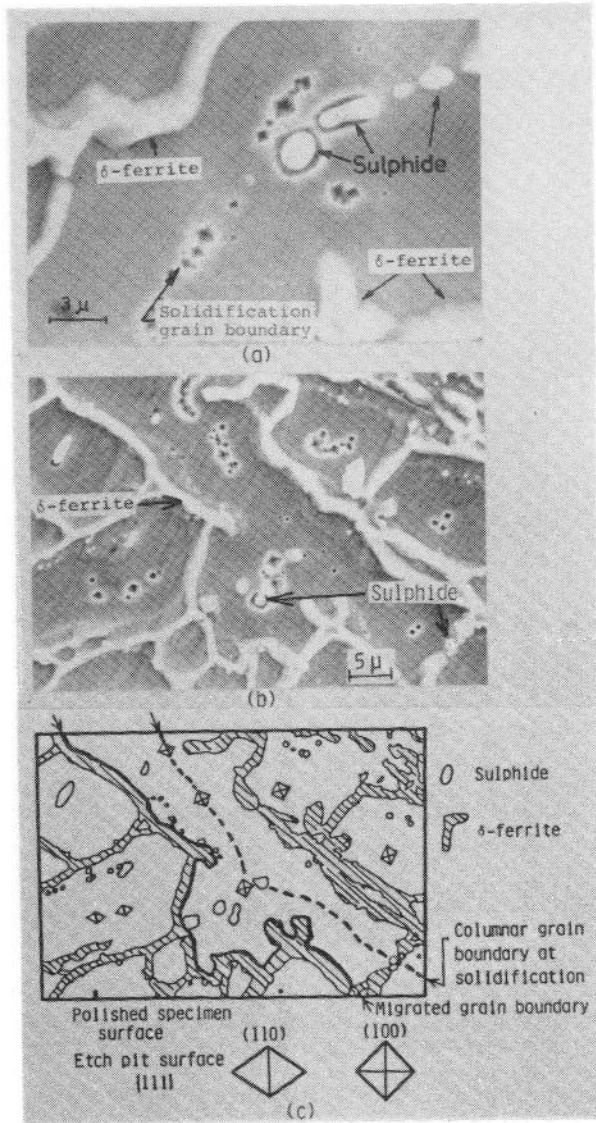


Photo.5.6 SEM microstructures and schematic of etch-pits around sulphides at solidification grain boundary in SUS 304-S3 weld metal(0.22%) showing existence of migrated grain boundary along ferrite: austenite boundary.

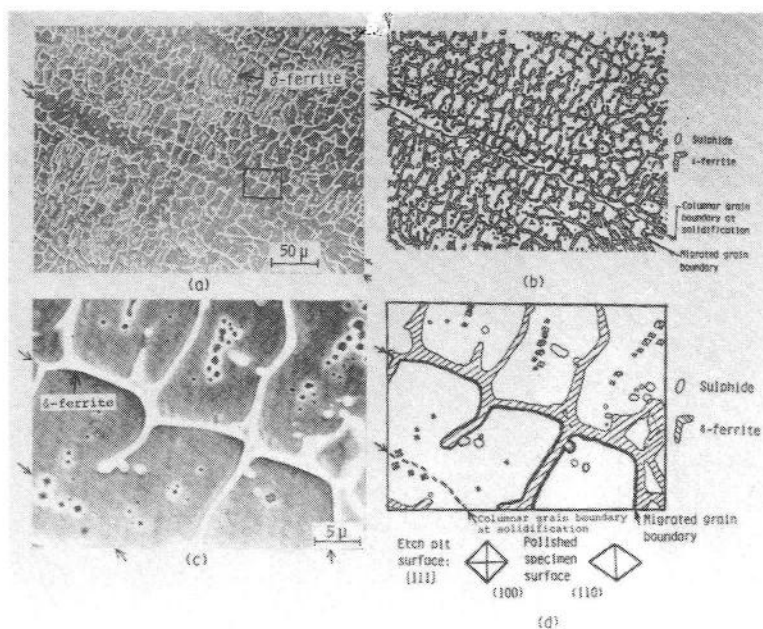


Photo.5.7 SEM microstructures((a),(c)) and their schematic representation((b),(d)) of SUS 304-S3 weld metal(0.22%) quenched from about 1250°C, indicating location of solidification and migrated grain boundary.

304がSUS310S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 $\delta$ 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 $\delta$ 量の減少の影響

すでに述べたようにSUS304は凝固延性曲線の特徴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 $\delta$ または残留 $\delta$ 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 $\delta$ 量が減少した場合に市販のSUS304の凝固延性曲線が市販のSUS310S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、 $\delta$ 量を減少させる手段として、SUS304-(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<sub>2</sub> およびAr-20%N<sub>2</sub> 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 $\delta$ 量は約4.8, 0.5および0%と減少していった。なお、初晶 $\delta$ 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( $\delta$ 量)の影響を示したものである。N量が約0.09%(残留 $\delta$ 量:0.5%)に増加すると、BTRは $\epsilon \approx 2.5\%$ で約55°Cから約155°Cに拡大し $B\epsilon_{min}$ 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%( $\delta$ 量:0%)になると、BTRは $\epsilon = 2.5\%$ で約155°Cに、 $\epsilon = 0.3\%$ で約110°Cに拡大し、 $B\epsilon_{min}$ 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 $\delta$ 相が消失すると、BTRがきわめて拡大し、

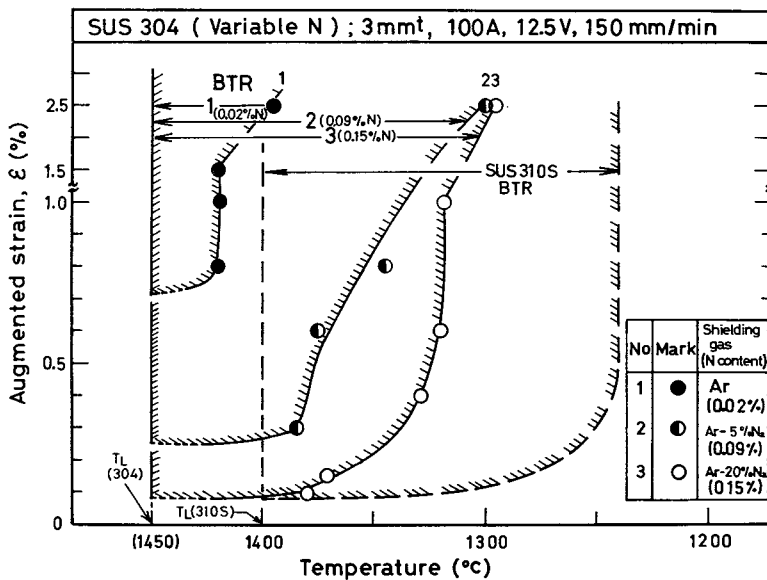


Fig.5.2 Effect of N content or  $\delta$ -ferrite content on ductility curves of BTR for SUS 304 weld metals.

$B\epsilon_{min}$  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 SUS 304 の  $\delta$  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 SUS 304 でも  $\delta$  量が減少して  $\gamma$  単相組織になれば、その凝固割れ感受性は  $\gamma$  単相の SUS 310S 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  $\delta - (\delta + \gamma)$  包共晶反応 -  $\delta \rightarrow \gamma$  固相変態という凝固過程をとるものの中で特に、凝固時に初晶  $\delta$  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 SUS 310S 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  $B\epsilon_{min}$  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  $\gamma$  組織の SUS 310S 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 SUS 304 および約 0.22% S を含む SUS 304 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、SUS 304 における凝固割れ防止に対する  $\delta$  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) SUS 304 における凝固割れは、一般に初晶  $\delta$  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  $\gamma$  と  $\delta$  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、 $\gamma$ と $\delta$ 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 $\delta$ の界面には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 $\gamma$ 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を添加してマイクロ組織を $\gamma$ 組織に変化させると、初晶および残留 $\delta$ 量が減少するにつれてBTRは拡大していき、 $B\epsilon_{\min}$ 値は低下していった。そして $\gamma$ 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 $\delta$ 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 $\gamma$ 単相凝固に起因してBTRが広くかつ $B\epsilon_{\min}$ 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 $\delta - (\delta + \gamma)$ 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： $\leq 0.08\%$  Si： $\leq 1\%$ （溶接用ステンレス棒またはワイヤでは、 $\leq 0.6\%$ ）P： $\leq 0.04\%$ （同じく $\leq 0.03\%$ ）およびS： $\leq 0.03\%$ 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 $0.06 \sim 0.07\%C$ 、 $0.5 \sim 0.8\%Si$ 、 $0.02 \sim 0.025\%P$ および $0.005 \sim 0.015\%S$ 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 $\gamma$ 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 SUS 310S (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 SUS 310S 系、Table 4.1 の Group I の SUS 310-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

SUS 310S-(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、SUS 310S-(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  $B\epsilon_{min}$  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。

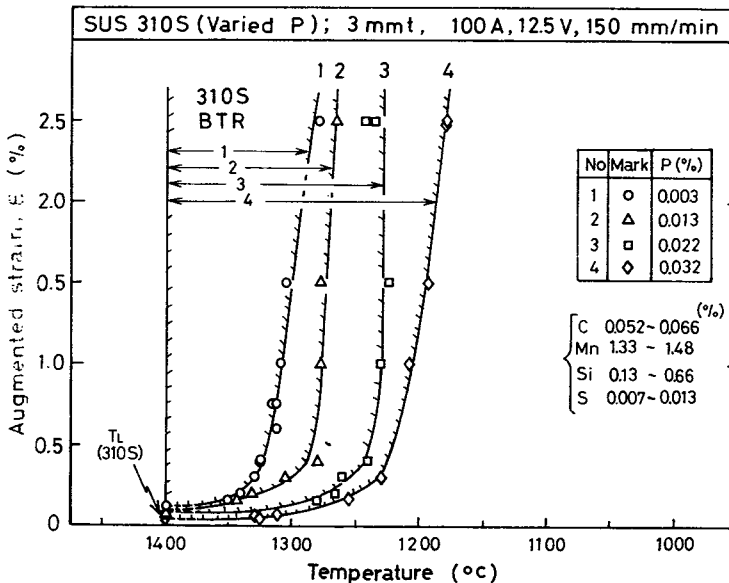


Fig.6.1 Effect of decrease in P content on ductility curves of BTR for SUS 310S weld metals.



Table 6.2 Summary of BTR at  $\epsilon=0.3, 2.5$  and  $3.75\%$ ,  $B^{\epsilon}_{min}$  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 ( $^{\circ}\text{C}$ )			$B^{\epsilon}_{min}$ (%)	CST (%/sec) ( $\times 10^{-3}$ )
	P	S	$\epsilon \doteq 0.3\%$	$\epsilon \doteq 2.5\%$	$\epsilon \doteq 3.75\%$		
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  $130$  ( $\epsilon \doteq 0.3\%$ )  $\sim 175$   $^{\circ}\text{C}$  ( $\epsilon \doteq 3.75\%$ ) の BTR は, (a) によれば, P 量の減少に従って約  $95$  ( $\epsilon \doteq 0.3\%$ )  $\sim 120$   $^{\circ}\text{C}$  ( $\epsilon \doteq 3.75\%$ ) 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  $120$  ( $\epsilon \doteq 0.3\%$ )  $\sim 155$   $^{\circ}\text{C}$  ( $\epsilon \doteq 3.75\%$ ) 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 -  $0.007$

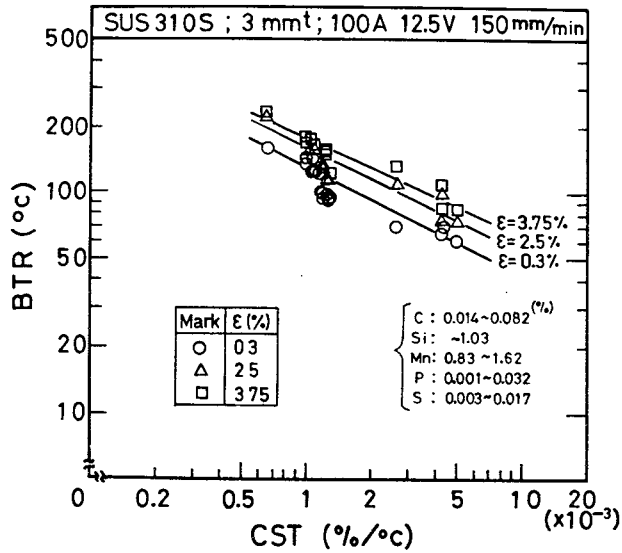


Fig.6.2 Relationship between CST and BTR at  $\epsilon=0.3, 2.5$  and  $3.75\%$  for SUS 310S weld metals.

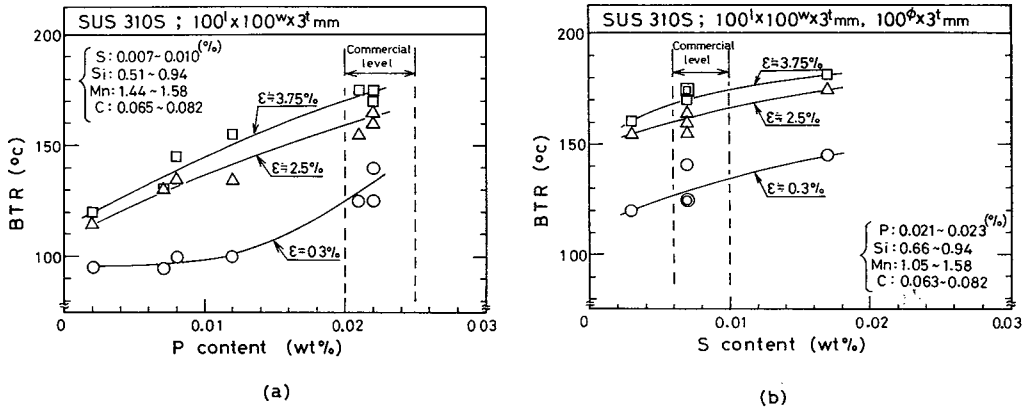


Fig.6.3 Effect of decrease in P or S content on BTR at  $\epsilon=0.3, 2.5$  and  $3.75\%$  of commercially available SUS 310S weld metals.

％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のマイ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、 $\epsilon \div 0.3\%$ および $\epsilon \div 2.5\%$ 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<sup>85)</sup>や一部のステンレス鋼<sup>18), 86)</sup>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、 $\epsilon \div 2.5\%$ 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、 $\epsilon \div 2.5$ および3.75％のBTRの例でわかるようにP+S量がき

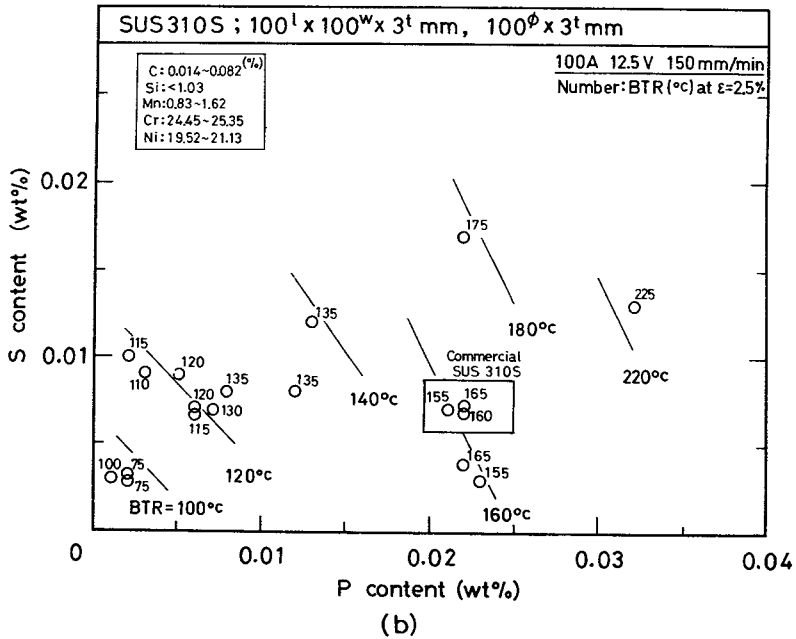
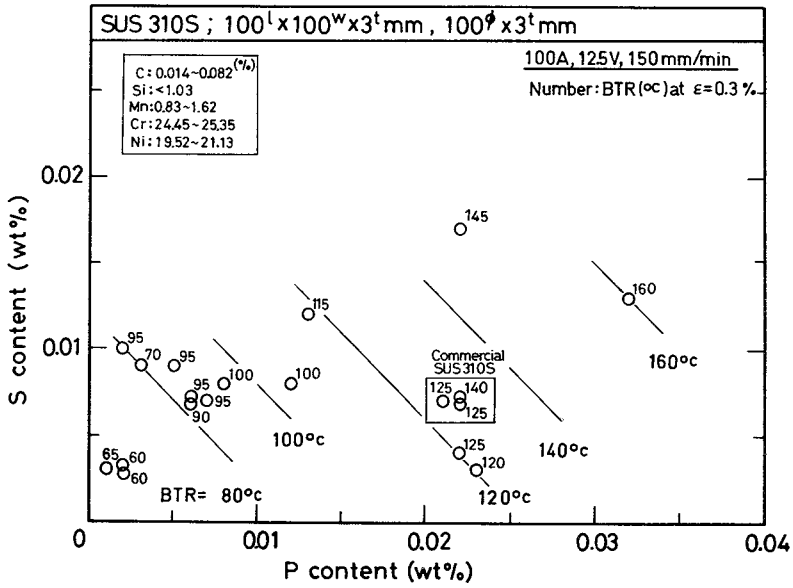


Fig.6.4 Effects of P and S content on BTR at ε=0.3%(a) and ε=2.5%(b) for SUS 310S weld metals.

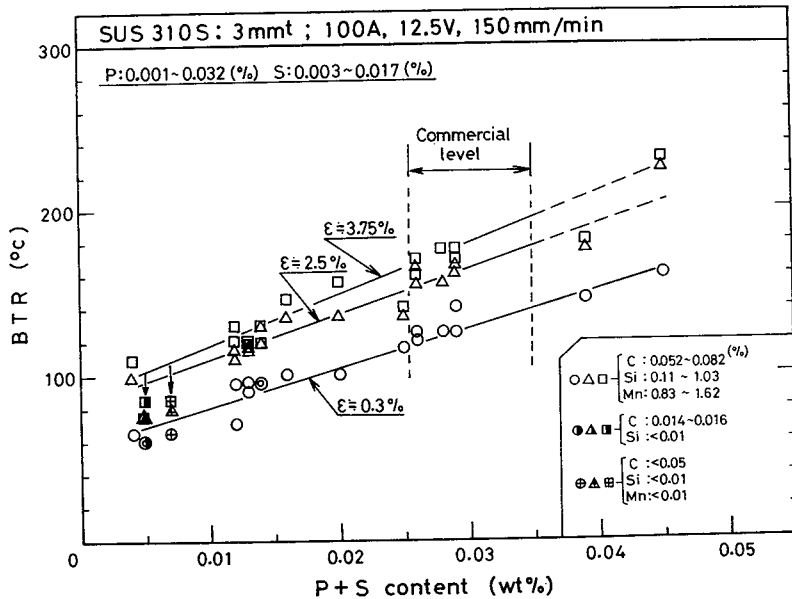


Fig.6.5 Effect of P+S content on BTR at  $\epsilon=0.3$ , 2.5 and 3.75% for SUS 310S weld metals.

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、 $\epsilon = 0.3\%$ および $\epsilon = 2.5\%$ 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。

$$\text{BTR}(\text{°C})(\epsilon = 0.3\%) = 1890\{\text{P}\} + 1860\{\text{S}\} + 450\{\text{O}\} + 290\{\text{C}\} + 14\{\text{Si}\} + 10\{\text{Mn}\} + 18 \quad (5.1)$$

$$\text{BTR}(\text{°C})(\epsilon = 2.5\%) = 3280\{\text{P}\} + 1580\{\text{S}\} + 230\{\text{C}\} + 3.4\{\text{Si}\} - 11\{\text{Mn}\} - 450\{\text{N}\} + 95 \quad (5.2)$$

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:  $\leq 1\%$ , Mn: 0.8~1.6%, P:  $\leq 0.03\%$ , S:  $\leq 0.02\%$ , Cr: 24.5~25.5%, Ni: 19.5~21%, N:  $\leq 0.055\%$  および O:  $\leq 0.06\%$  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、 $\epsilon \div 0.3 \sim 2.5\%$  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子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℃ 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、SUS 310S 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 他的高温割れ試験法による検討

前項では、SUS 310S 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



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 ( $\epsilon \div 2.5\%$ ) 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

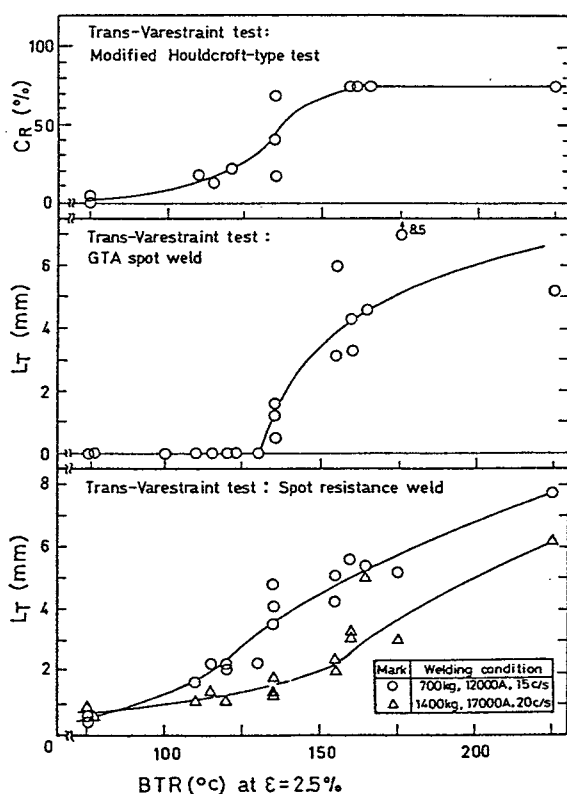


Fig.6.7 Relation between BTR at  $\epsilon=2.5\%$  and crack susceptibility of SUS 310S weld metals by modified Houldcroft-type test and in practical spot welds.



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( $\epsilon \div 3.8\%$ では115℃以下)の特性をもつSUS310Sの出現によって実用上十分な耐割れ性のあるSUS310S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 $\gamma$ 組織のSUS310S鋼を得ることである。したがって、板厚12mmの低Pおよび低SのSUS310Sを試作し、市販のSUS310S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SUS310Sに対して2溶接条件(A:加速電圧150kV, ビーム電流40mA, 溶接速度2,000mm/min; B:加速電圧150kV, ビーム電流30mA, 溶接速度1,000mm/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

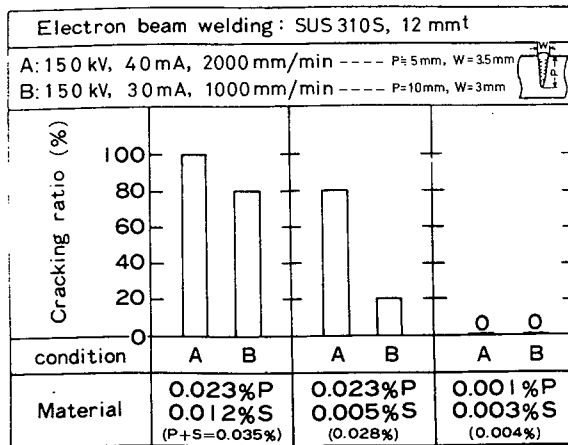


Fig.6.8 Effect of decrease in P and S contents on crack susceptibility of electron beam weld metal of SUS 310S.

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、 $\epsilon \div 2.5\%$ でのBTRが約 $110^{\circ}\text{C}$  ( $\epsilon \div 3.75\%$ でのBTRは約 $115^{\circ}\text{C}$ )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(12mm<sup>t</sup>)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( $\epsilon=2.5\%$ )を $110^\circ\text{C}$ ( $\epsilon=3.75\%$ でのBTR= $115^\circ\text{C}$ )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。<sup>87)</sup>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磷を強化する<sup>88)</sup>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<sub>2</sub>融体を用いるエレクトロスラグ再溶解(ESR)法(MSR法<sup>89),90)</sup>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かつき、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 $\gamma$ 組織のまま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  $\gamma$  組織のまま 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、これらの成果を踏まえ、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<sup>91)</sup>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<sup>92)</sup> 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<sup>9)</sup> は 鑄造試験の結果から 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<sup>93)</sup> は AISI 347 (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<sup>94)</sup> 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<sup>95)</sup> 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<sup>23)</sup> および大野ら<sup>96)</sup> 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<sup>14), 97)</sup> によれば, AISI 310S 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つたと述べている。また, 益本ら<sup>98)</sup> 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 $\gamma$ 組織において行われたものかどうか不明であるため, 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<sup>99)</sup>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<sup>102), 103)</sup>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。<sup>86)</sup>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0.4~0.5% Cが耐割れ性に効果的であることが認められた<sup>96), 104)</sup>が、その組織中には $\gamma$ -M<sub>7</sub>C<sub>3</sub>共晶が多量に生成し、完全 $\gamma$ 組織ではなくなっていることが明らかにされている。<sup>104), 105)</sup>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試験用に铸造するとともに、約100<sup>l</sup>×50<sup>w</sup>×5<sup>t</sup>mmの铸造板を各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<sup>t</sup>））ならびに一部Mnの影響についてTable 6.1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1kg）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 $\times 10^{-4}$  mmHg）に排気後の約1気圧のArふん囲気中）。鑄込み温度は約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鑄込んだ。

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①はTable 7.1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②、③および④は、Table 7.1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⑤~⑧はTable 7.1の鋼材およびTable 6.1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Table 7.3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%)
①	(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
②	(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
③	(310S-III)	0.06C-0.6Si-1.06Mn-0.025P-0.007S-24.5Cr -19.5Ni
	Mn	(1)3.21 (2)6.08
④	(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
⑤	(310S-V)	0.06C-0.7Si-1.46Mn-0.011P-0.007S-25.0Cr -19.5Ni
	Mn	(1)2.90 (2)6.22
⑥	(310S-VI)	0.05C-0.6Si-1.05Mn-0.014P-0.003S-24.5Cr -19.5Ni
	Mn	(1)3.86 (2)6.03
⑦	(310S-VII)	0.07C-0.7Si-1.76Mn-0.002P-0.007S-25.3Cr -19.5Ni
	Mn	(1)3.40 (2)6.95
⑧	(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

Table 7.2に示した組成の铸造板 ( $100^l \times 50^w \times 5^t$  mm) を用いて Trans-Varestraint 割れ試験 ( $\epsilon = 4\%$ ; 溶接条件; 溶接電流 150A, アーク電圧 20V, 溶接速度 100 mm/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<sup>10), 91), 106)</sup> が提案) は Cast-pin の上部および下部を拘束固定する銅铸型に溶湯を铸込み, 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<sup>107)</sup>。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 銅鑄型より大きなものを用いた。すなわち、銅鑄型の形状については、拘束長さおよび銅鑄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 に示す形状の鑄型

（外側直径 30 mm）を採用した。なお、図中の長さ①は 100, 125 および 150mm と変化させた。（それぞれの鑄型を Type 1, 2 および 3 とした）。この場合、拘束距離が長くなるほど（Type 1, 2 および 3 の鑄型の順に）割れは発生しやすくなった。

各 Cast-pin 銅鑄型には約 2～3 秒間で鑄込み、また 6 鑄型の全鑄込み所要時間は約 30 秒以内であった。一方、鑄型の上部くびれ部（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 3

mm の穴をあけた鑄型を用い、そこにアルミナで保護した W・5% Re-W・26% Re 熱電対（0.5 mm  $\phi$ ）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、①が 125 mm の Type 2 鑄型への鑄造の場合、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  $^{\circ}\text{C}$  までの冷却時間は約 1～1.5 秒で、これは板厚約 10 mm のステンレス鋼板を溶接電流約 250～300 A、アーク電圧 20 V、溶接速度 10 cm/min（溶接入熱 30～36 kJ/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。

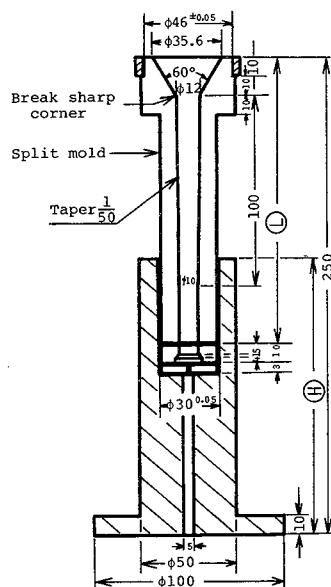


Fig.7.1 Mold type for cast-pin tear test.

Photo. 7. 1(a) - (d) は SUS 310S-I (0.14%Ti) の CPT 試験 (Mold type 1) 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。

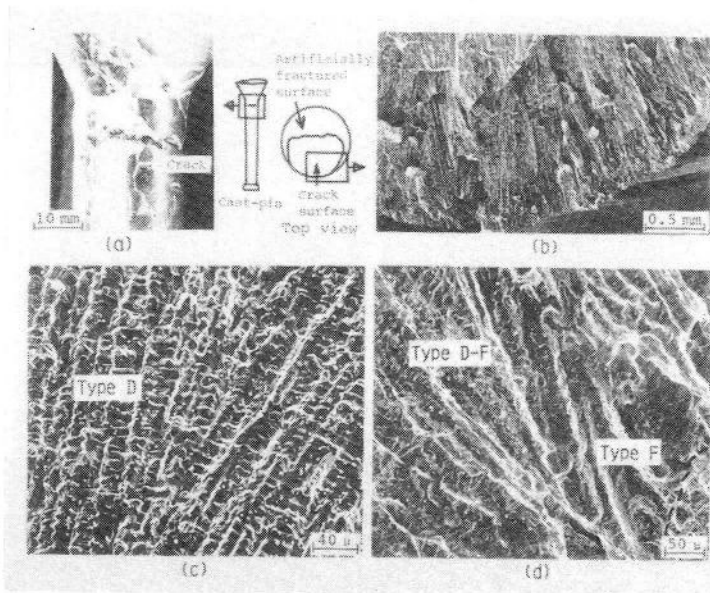


Photo.7.1 Crack and its fracture surfaces in SUS 310S-I (0.14%Ti) cast-pin;--- (a) crack in cast-pin, (b), (c) and (d) SEM micrographs of crack surfaces, showing characteristics of solidification cracking.

铸造後、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  $C_R = \frac{l_c}{3.5} \times 100(\%)$ )により行った。

### (3) G T A 溶接による割れ試験

100<sup>l</sup>×50<sup>w</sup>×5<sup>t</sup> mm の鋼板に対してG T A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， $a_b = 1.0$ ）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

Table 7.2のグループ①の材料(100<sup>l</sup>×50<sup>w</sup>×5<sup>t</sup>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( $\epsilon = 4\%$ )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

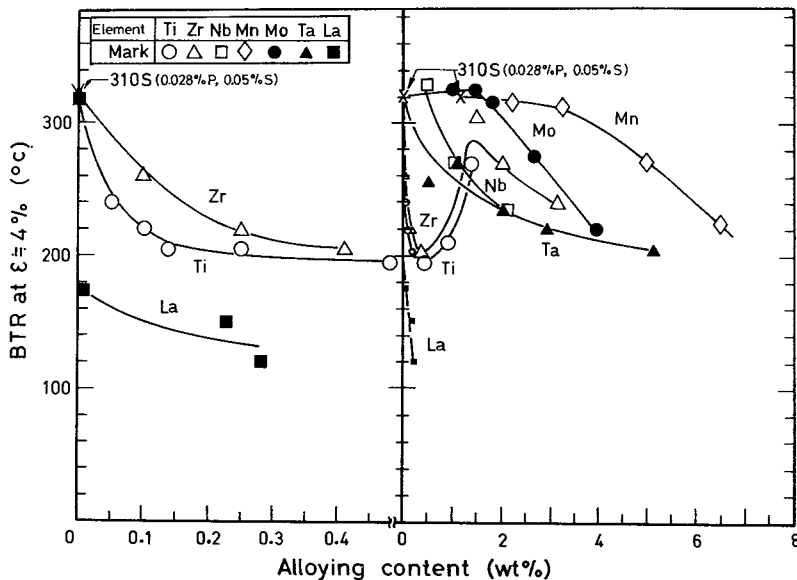


Fig.7.2 Effects of Ti, Zr, Nb, Mn, Ta and La content on BTR at  $\epsilon=4\%$  of SUS 310S-I(0.028%P, 0.05%S) weld metals.

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°C にまで減少し、その後、約 1.5% まで再び拡大して約 260°C 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°C にまで急速に低下し、その後さらに減少して 120~130°C となった。すなわち、第 6 章で述べたように、SUS 310S 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°C 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°C 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SUS 310S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℃以下に低下させ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℃( $\epsilon=3.75\%$ )以下に低下させる必要があるが、この条件を満た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<sup>2), 5), 9), 14), 91), 97)</sup>。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SUS 310SにMnを添加した材料(Table 7.2のグループ⑩~㉑)に対してTrans-Varestraint 割れ試験( $\epsilon=4\%$ )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①)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、①ではBTRがMn量の増加とともに約100℃程度減少し、⑩および㉑では約20℃ほど減少している。しかし、㉒~㉑ではほとんど変化せず、㉑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:  $S \leq 0.005\%$ )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。

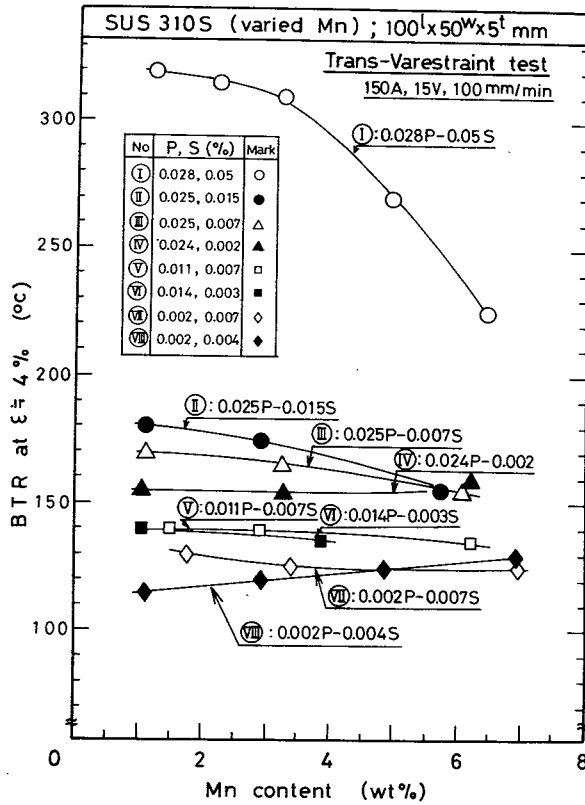


Fig.7.3 Effect of Mn content on BTR at  $\epsilon=4\%$  of SUS 310S weld metals containing different combination of P and S contents.

### 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 $\gamma$ 組織のまま耐割れ性が向上できる合金元素を見出すことにある。したがって、マイクロ組織の観察を行い、完全 $\gamma$ 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マイ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、マイ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。 $\gamma$ -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) (°C)
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	$\delta$ , $\gamma$ -TiC	(TE)1,160~1,155(5%Ti)
Zr	0.25~0.5	(ZrC)	
	1~5	$\delta$ , $\gamma$ -ZrC	(TE)1,235~1,230(3%Zr)
Nb	0.5~5	$\gamma$ -NbC,	(TE)1,275~1,270;
		$\gamma$ -(Fe,Cr,Ni) <sub>2</sub> Nb	1,240~1,235(3%Nb)
Ta	0.5~5	$\gamma$ -TaC	(TE)1,270~1,265(5%Ta)
Mo	1.5~4	$\delta$	(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  $\delta$  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  $\delta$  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  $\delta$  (約 5% Zr で約 5%  $\delta$ ) 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、

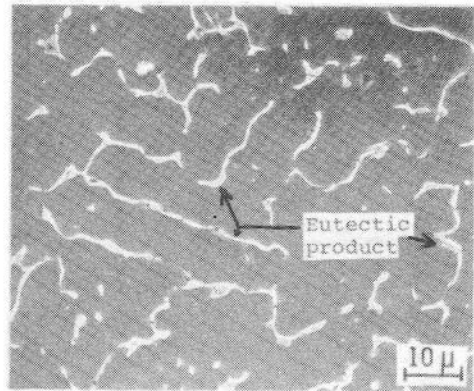


Photo.7.2 SEM microstructure of SUS 310S-I containing about 5%Ta, showing eutectic products in cell and grain boundaries.

$\delta$  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  $\gamma$  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。

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<sup>97)</sup> 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  $\gamma$  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

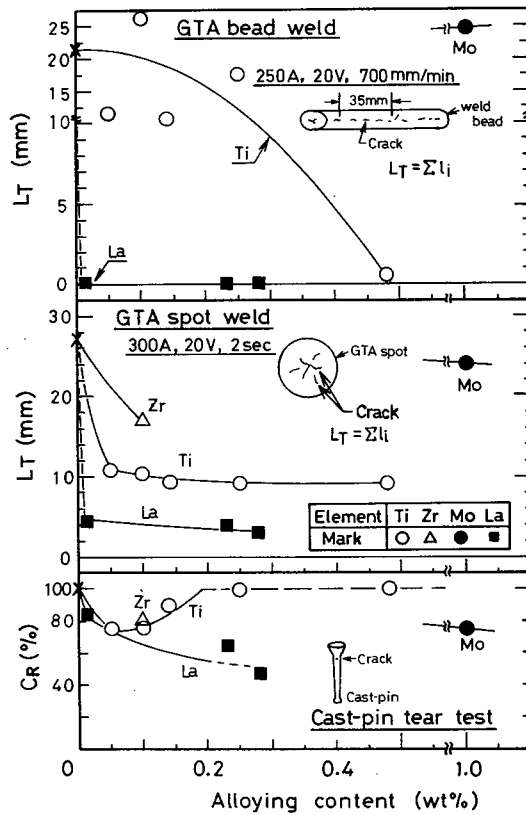


Fig.7.4 Effects of Ti, Zr, Mo and La content on crack susceptibility of SUS310S (characteristic of fully austenitic microstructure) by Cast-pin tear test and in practical GTA bead and spot welds.

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  $\gamma$  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  $\gamma$  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°C 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°C 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  $C_R$

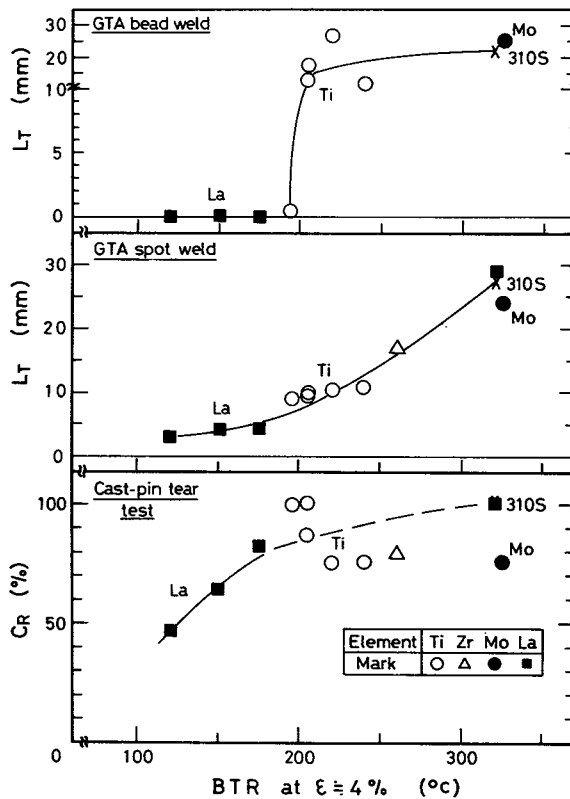


Fig.7.5 Relation between BTR at  $\epsilon = 4\%$  of weld metals and crack susceptibility of cast and weld metals for SUS 310S containing small amount of Ti, Zr, Mo and La.

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、 $L_a$ 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3mm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SUS310Sにおいて完全 $\gamma$ 組織のままに割れ感受性を最も改善できる元素は $L_a$ であることが判明した。

#### 7.4 SUS310Sの耐割れ性に対する $L_a$ およびREMの効果

前節では、PおよびSの比較的高いSUS310Sに対して、 $L_a$ の添加は、完全 $\gamma$ 組織のままに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SUS310Sの組成に対して、 $L_a$ および $La$ 、 $Ce$ などを含みかつ $L_a$ 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 $L_a$ およびREMとBTRの関係

Table 7.2 のグループ⑩および⑪ならびにTable 7.3 の各材料について $\epsilon = 4.0$ または $3.8\%$ でのBTRを求めた。その結果をFig.7.6に $L_a$ 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 $0.07\sim 0.4\%$ のある添加量まで $L_a$ 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 $155^\circ C$ のBTRが約 $0.08\%La$ で約 $75^\circ C$ に、(II)  $0.011\%S$ の場合、約 $160^\circ C$ のBTRが約 $0.15\%La$ で約 $80^\circ C$ に、さらに、(III)  $0.015\%S$ の場合、約 $180^\circ C$ のBTRが約 $0.3\%La$ で約 $115^\circ C$ 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 $160^\circ C$ のBTRが約 $0.15\%REM$ で約 $105^\circ C$ 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 $L_a$ 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、

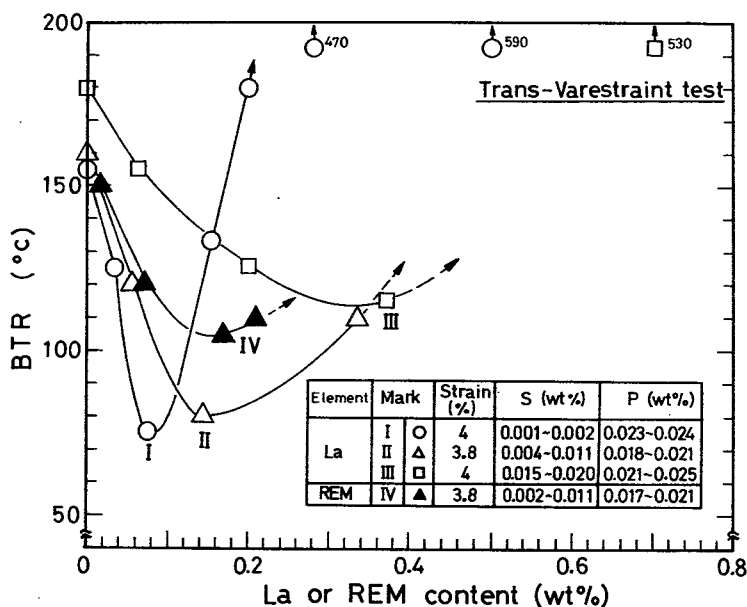


Fig.7.6 Effect of La or REM content on BTR  $\epsilon=3.8-4\%$  of SUS 310S weld metals containing various S contents (P:0.017-0.025%).

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0.005, 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、 $\epsilon=2.5-4\%$ 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 $B\epsilon_{min}$ はSUS

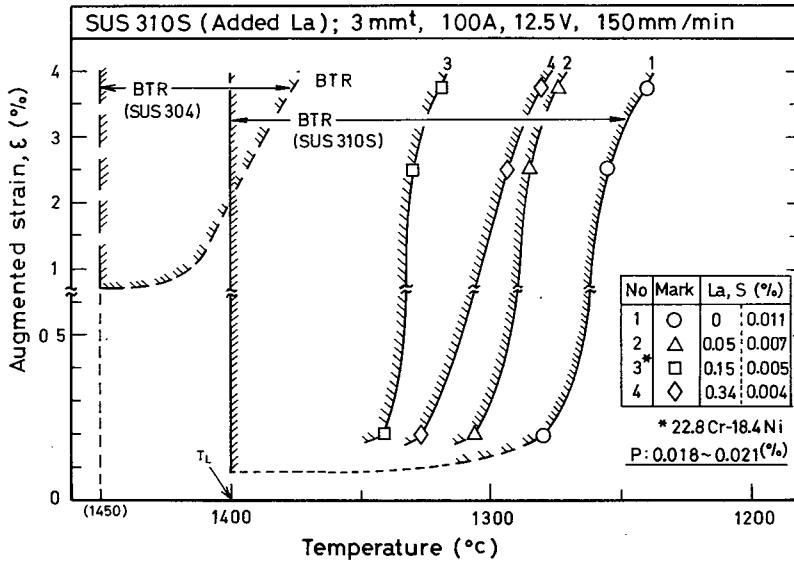


Fig.7.7 Effect of La content on ductility curves of BTR for SUS 310S weld metals containing 0.018-0.021%P and 0.004-0.011%S.

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 Table 7.2 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

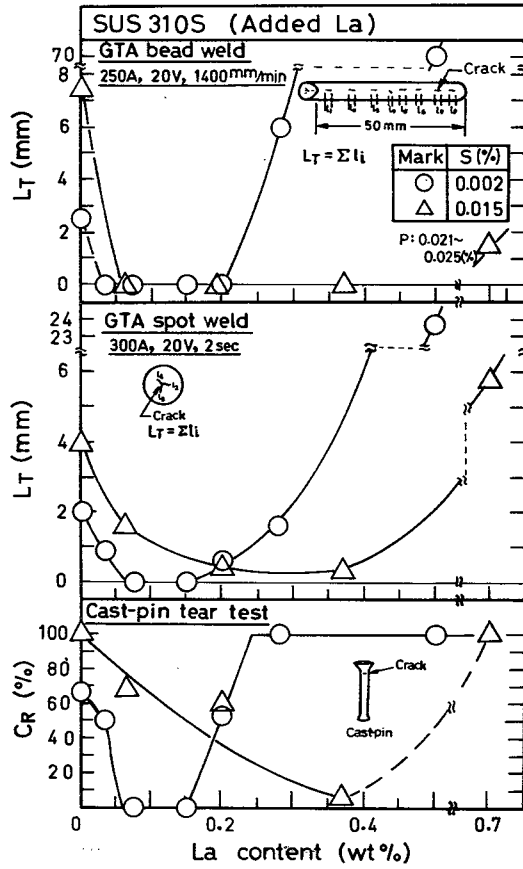


Fig.7.8 Effect of La content on  $C_R$  in cast-pin tear test and  $L_T$  in GTA spot and GTA bead welds for SUS 310S(P:0.025%,S:0.002 and 0.015%).

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



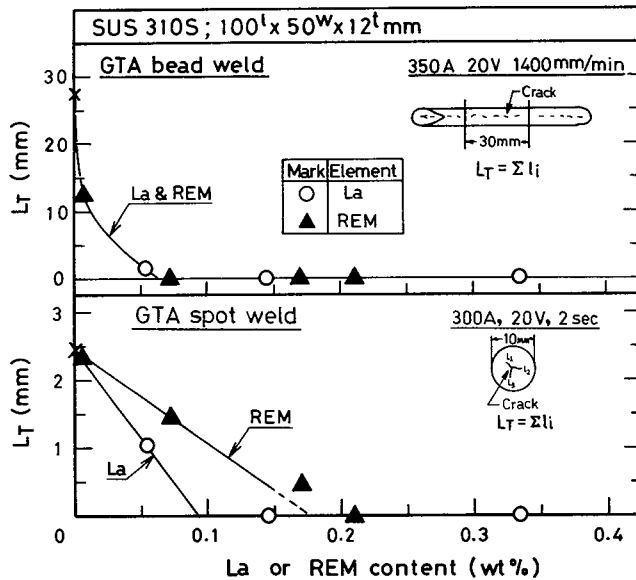


Fig.7.9 Effect of La or REM content on  $L_T$  in GTA spot and GTA bead welds for SUS 310S.

場合、スポット溶接では  $L_T = 2.5$  mm 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 27 mm 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 SUS 310S 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<sup>120)</sup>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Table 7.5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 7~30 ppm 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 374 ppm から約 0.021~0.023% および約 319~336 ppm 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、脱磷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、Table 7.2 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、Table 7.5 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 45 ppm 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 25 ppm 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、脱磷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

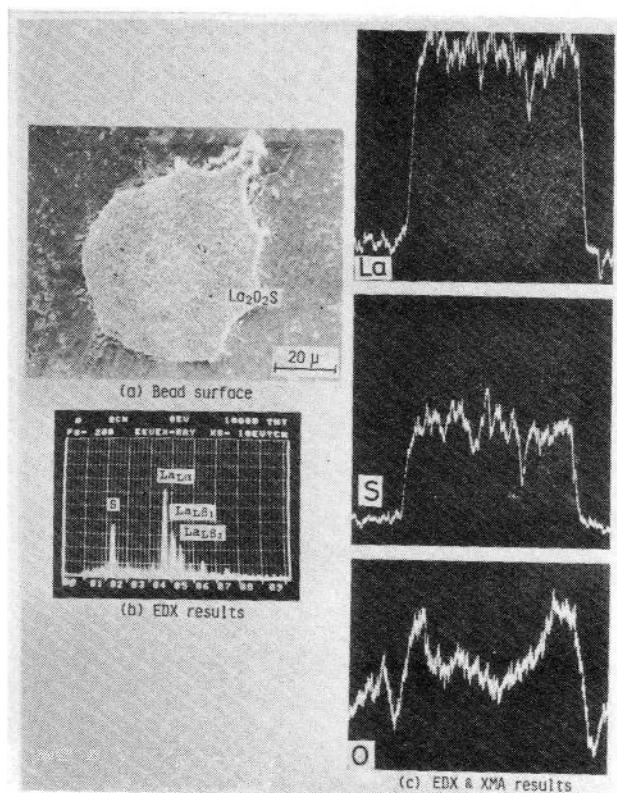


Photo.7.3 SEM micrograph (a) and EDX and XMA results of slag (b),(c) on SUS 310S-II (0.35% La) weld bead surface, showing enrichment of La, S and O in slag.

び一部 La S 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。Table 7.6 に La の硫化物、酸化物およびオキシ硫化物について Vaheed ら<sup>100)</sup> のデータから求めた 1,700 K (1,427°C) における標準自由エネルギーおよび平衡定数ならびに米国<sup>108)</sup> およびソ連<sup>109)</sup> 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

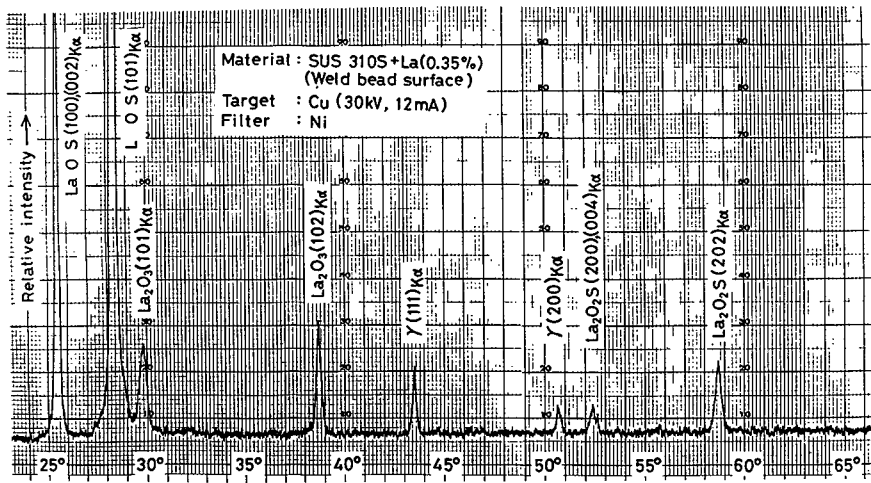


Fig.7.10 X-ray diffraction result on bead surface of SUS 310S-II(La:0.35%).

Table 7.6 Summary of standard free energies of formation( $\Delta G^\circ$ ), equilibrium constants at 1700K( $K_{1700K}$ ), melting points( $^\circ\text{C}$ ) and gravity for La compounds in steelmaking.

	Reaction	$\Delta G^\circ$ (Kcal)	$K_{1700k}$	Melting point( $^\circ\text{C}$ )	gravity
(1)	$\underline{\text{La}} + \underline{\text{S}} = \text{LaS}$	48	$1.6 \times 10^6$	1970 (2200) (2300)	57 (5.75)
(2)	$2\underline{\text{La}} + 2\underline{\text{O}} + \underline{\text{S}} = \text{La}_2\text{O}_2\text{S}$	198	$3.0 \times 10^{25}$	1940	5.77
(3)	$2\underline{\text{La}} + 3\underline{\text{O}} = \text{La}_2\text{O}_3$	208	$5.7 \times 10^{26}$	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  $\text{La}_2\text{O}_3$  が生成し、S量が多い場合には  $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$  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  $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$  および一部  $\text{La}_2\text{O}_3$  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  $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$  および  $\text{La}_2\text{O}_3$  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

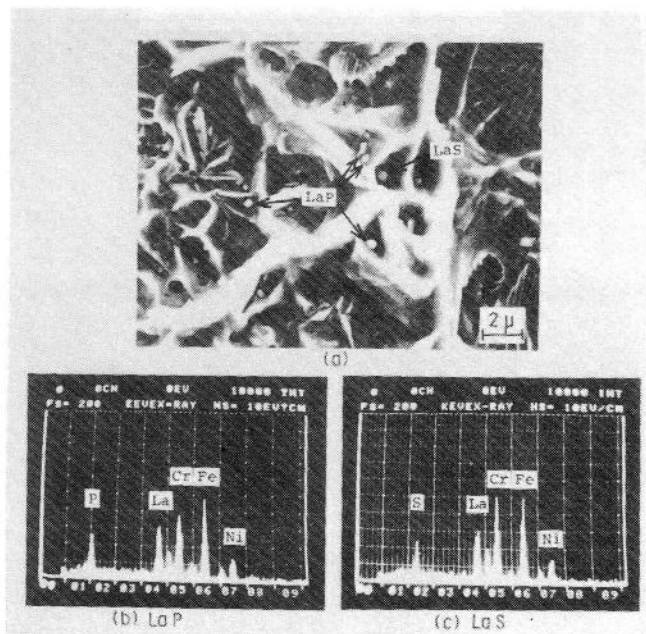


Photo.7.4 SEM micrograph of artificially fractured surface of SUS 310S-La<sub>2</sub>(0.018%P,0.005%S,0.15%La) weld metal (a) and EDX results (b), (c) of inclusions in (a), showing formation of LaP and LaS.

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、 $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$  または $\text{La}_2\text{O}_3$  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 $\text{M}_3\text{P}$ 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はるつばにより約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°Cに加熱後のSEM組織である。(a)によれば、 $\gamma\text{-M}_3\text{P}$ 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 $\gamma\text{-M}_3\text{P}$ 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、 $\text{M}_3\text{P}$ が約1,070~1,100°C

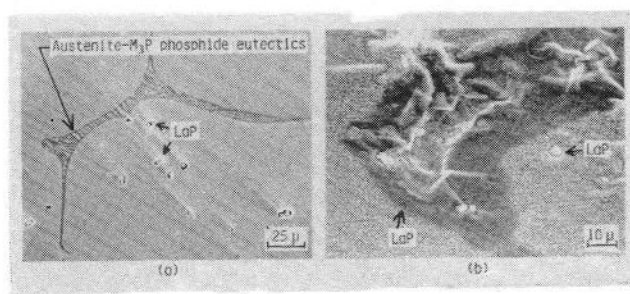


Photo.7.5 SEM microstructures of SUS 310S type cast (0.5%P and La added), showing melting of  $\text{M}_3\text{P}$  type phosphides but no liquation of LaP type phosphides at 1150°C;- (a) before heating and (b) after heating to 1150°C.

で溶融してしまっているのに対し、LaP は約 $1,150^{\circ}\text{C}$ 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 $1,150^{\circ}\text{C}$ 以上であると判定される。そこで、さらに、Table 7.2 の $0.024\% \text{P}-0.018\% \text{S}-0.2\% \text{La}$  および $0.023\% \text{P}-0.001\% \text{S}-0.2\% \text{La}$  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 $10^{\phi} \times 10^{\text{t}} \text{mm}$ )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 $800 \sim 1,350^{\circ}\text{C}$  の各設定温度まで約 $800^{\circ}\text{C}/\text{min}$  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 $\text{M}_3\text{P}$  燐化物を有する SUS310S (Table 4.1 の SUS310-P2;  $0.1\% \text{P}$ ) の例も併せて示す。第 4 章で検討した結果によれば、 $\gamma-\text{M}_3\text{P}$  燐化物共晶は約 $1,100^{\circ}\text{C}$ 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 $1,100^{\circ}\text{C}$ でその数がきわめて減少し、約 $1,150^{\circ}\text{C}$ では全く見られなくなった。これに対して、Ar 中の $0.024\% \text{P}-0.018\% \text{S}-0.2\% \text{La}$  および真空中の $0.023\% \text{P}-0.001\% \text{S}-0.2\% \text{La}$  の場合、LaP は約 $1,250^{\circ}\text{C}$ までは認められ、約 $1,300^{\circ}\text{C}$ 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 $\gamma-\text{LaP}$  の凝固・溶融温度は約 $1,250 \sim 1,300^{\circ}\text{C}$ 以上の高温であることが考えられる。なお、 $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$  および LaS は約 $1,350^{\circ}\text{C}$ 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 $150 \sim 200^{\circ}\text{C}$ 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 $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$  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 $1,250 \sim 1,300^{\circ}\text{C}$ 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、



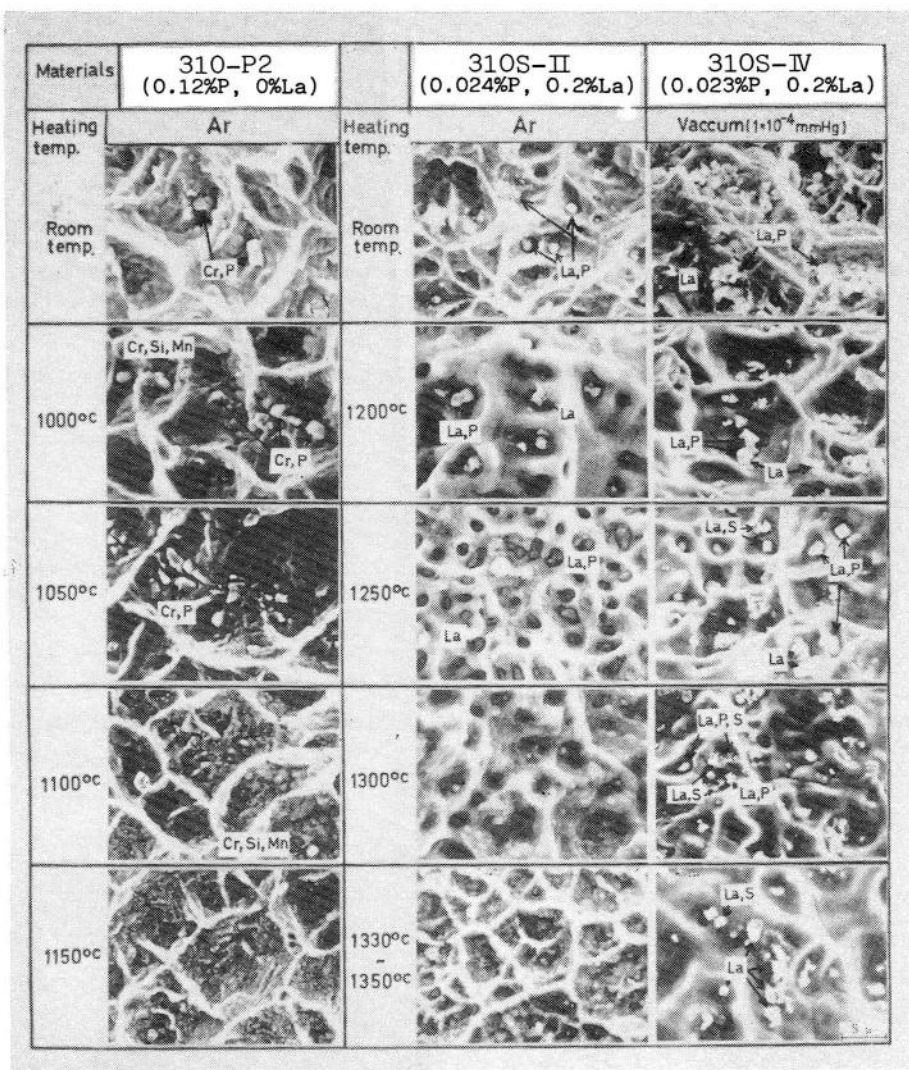


Photo.7.6 SEM micrographs of artificially fractured surfaces of 310-P2(0.12%P, 0%La), 310S-II-La(2)(0.024%P, 0.2%La) and 310S-IV-La(4)(0.023%P, 0.2%La) after heating to various peak temperature in temperature range 1000 - 1350°C.

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°C 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<sup>(83), (110), (111)</sup>によれば、La の多い側 (約 95%) にその共晶温度が  $780 \pm 5^\circ\text{C}$  である La-Fe 共晶および約  $900^\circ\text{C}$  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

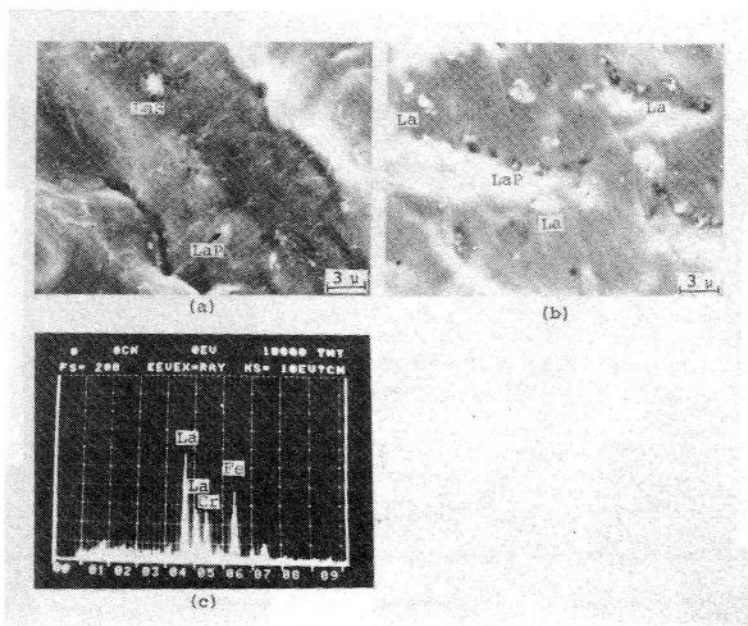


Photo.7.7 SEM micrographs of solidification crack surfaces in SUS 310S-La2(0.15%La) (a) and SUS 310S-La3(0.35%La) (b) weld metal after Trans-Varestraint test and EDX result (c) of inclusion in (b), demonstrating formation of larger number of inclusions enriched in La in SUS 310S-La3.

La の多い介在物は低融点の La- $\gamma$  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<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S 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<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S 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。

$$[La] = 4.5 [P] + 8.7 [S] \quad (7.1)$$

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とともに 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<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S 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

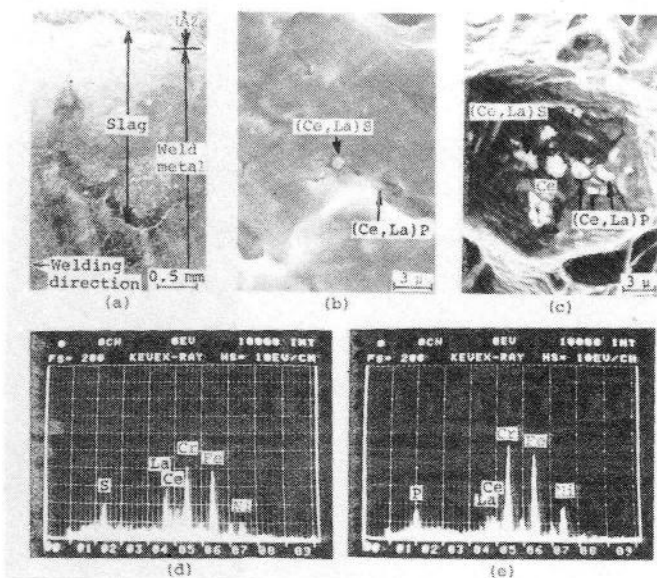


Photo.7.8 SEM micrographs of SUS 310S-REM4(0.02%P, 0.002%S, 0.21%REM) weld metal and EDX results, showing formation of slags enriched in Ce, La and S and inclusions enriched in Ce, La and P;---(a) weld bead surface, (b) solidification crack surface, (c) artificially fractured surface, (d) EDX result 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 (Table 7.3 ; 12mm<sup>t</sup>) 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 : 150 kV, 40 mA, 2,000 mm/min,  $\alpha_b \approx 1.0$  ; B : 150 kV, 30 mA, 1,000 mm/min,  $\alpha_b \approx 1.0$ ) 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 6.5 mm の  $L_T$  が、310S-G (0.003% S) になると、

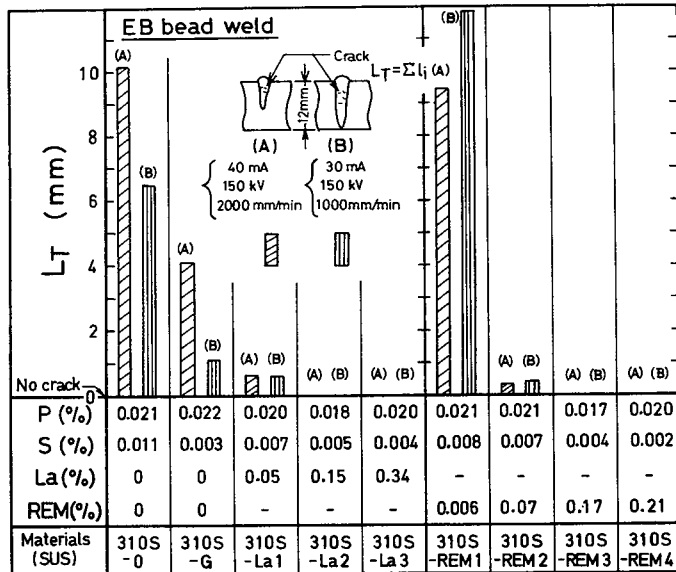


Fig.7.11 Effect of La or REM content on  $L_T$  in cross section of electron beam weld metals of SUS 310S.

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0.34 La (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0.3 mm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 $\delta$ が生成していることがわかった。したがって、完全 $\gamma$ 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°C の BTR が 0.08%La で約 75°C に、約 0.01%S では約 160°C の BTR が 0.15%La で約 80°C に、また、約 0.015%S では約 180°C の BTR が約 0.3%La で約 115°C 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°C 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°C 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°C 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°C)の La- $\gamma$  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。

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

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) R E Mの効果については L a と同様の挙動および効果が見られ、約 0.0 2 % P-0.0 0 3~0.0 1 % S では約 0.1~0.2 2 % R E Mの添加により約 160℃のBTR を約 1 1 0℃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 L a または R E Mの適量添加により S U S 3 1 0 S 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 S U S 3 1 0 S も、 L a または R E M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  $\delta$  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  $\delta$  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  $\gamma$  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、 $\delta$  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 B T R 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  $\delta$  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 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の形態であり、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、全体的に平坦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 Type R とした。一方、残留  $\delta$  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 Type D 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、B T R 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、D T R 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 Houlderoft 型割れ試験ならびに G T A, 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  $\gamma$  組織の SUS310S と  $\delta$  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マイクロ組織の挙動および Cr, Ni などのマイクロ偏析について金属組織学的な検討を行い、 $\delta$  の挙動およびマイ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、マイ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 $\gamma$ 単相で凝固を完了し、その後変態を行わず $\gamma$ 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 $\delta$ 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( $\gamma$ 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 $\delta$ 相は $\gamma$ 相に変態し、室温では約3~6%の $\delta$ が残留する。このことから、割れ防止に対する $\delta$ の効果については、室温での残留 $\delta$ 量によるものではなく、本来上記の凝固過程における $\delta$ 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 $\gamma$ 相中に多く、Crなどのフェライト形成元素は $\delta$ 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が凝固粒界にマイクロ偏析をしていた。そして、このマイ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のマイ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、 $\delta$ 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のマイクロ偏

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 Table 4.7 に示している。

(2) P および S のマイクロ偏析量は SUS 304 系より SUS 310S 系の方が多いことがわかった。また，市販の SUS 304 溶接金属に N を添加して初晶  $\delta$  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  $\delta$  の存在が P および S のマイ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 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ことがわかった。

(4) SUS 310S における P は低融点の残留融液を生成するため 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。また，S はマイクロ偏析をしやすいため，Type D 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 SUS 310S 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) SUS 310S の凝固延性特性に関する検討結果では，延性は Type D 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，Type F 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ぬため延性は温度低下に従ってしだいに上昇していく。

(6) SUS 304 の耐凝固割れ性は  $\delta$  単相凝固の SUS 430 より優れていることが判明した。すなわち，SUS 304 において耐凝固割れ性が良好な理由として  $\delta$  相凝固が挙げられているが， $\delta$  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，SUS 304 系の材料を用い，凝固割れの伝播経路および  $\delta \rightarrow \gamma$  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，SUS 304 の優れた耐凝固割れ性に及ぼす  $\delta$  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 $\delta$ 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、 $\gamma$ と $\delta$ の界面に沿って伝播しようとして急速にその割れの方が変化する。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 $\gamma$ と $\delta$ 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 $\gamma$ 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 $\gamma$ 相または $\delta$ 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 G T A 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 B T R が約  $110^{\circ}\text{C}$  (付加ひずみ量が  $3.75\%$  での B T R は約  $115^{\circ}\text{C}$ ) 以下に相当した。

(3)  $P + S$  量が 3 種類の SUS310S 鋼板 ( $12\text{mm}^t$ ) 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 ( $\epsilon = 2.5\%$  での B T R =  $100^{\circ}\text{C}$ ) 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  $\gamma$  組織のまま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 ( $12\text{mm}^t$ ) 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、 $0.1 \sim 1.2\%Ti$ 、 $0.2 \sim 0.8\%Zr$ 、 $2.5\%$  以上の  $Ta$  もしくは  $Nb$ 、約  $4\%Mo$ 、約  $6.5\%Mn$  または  $0.01 \sim 0.3\%La$  の添加は、約  $320^{\circ}\text{C}$  の B T R (付加ひずみ量約  $4\%$ ) を約  $230^{\circ}\text{C}$  以下に減少できた。このうち、完全  $\gamma$  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 B T R をそれぞれ約  $120$ 、 $230$ 、 $195$  および  $260^{\circ}\text{C}$  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、G T A 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  $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$  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- $\gamma$  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。



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

- (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(株)製品技術研究所および工作事業部、日本ステンレス(株)、住友金属工業(株)中央技術研究所、住金溶接棒(株)、光洋精工(株)、トヨタ自動車工業(株)、大阪変圧器(株)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) 齊藤, 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 JWR I, 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) 梶山, 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) Kezenov, 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 JWR I, 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 Vareststraint 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)

