The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	オーステナイト系ステンレス鋼溶接金属の低温鋭敏化とレーザ表面溶融処理によるその改善
Author(s)	森, 裕章
Citation	大阪大学, 1997, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.11501/3129048
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

オーステナイト系ステンレス鋼溶接金属の低温鋭敏化とレーザ表面溶融処理によるその改善

平成 8年12月

森　裕章

オーステナイト系ステンレス鋼溶接金属の低温鋭敏化とレーザ表面溶融処理によるその改善

平成8年12月

森　裕章

目　次

頁

第1章　緒論 …… 1

第2章　オーステナイト系ステンレス鋼溶接部の低温鋭敏化と
レーザ表面処理に関する研究における現状と問題点 …… 6

2.1 オーステナイト系ステンレス鋼溶接部の低温鋭敏化 …… 6

2.1.1 鋭敏化が関与するステンレス鋼HAZの
耐食性劣化現象とその特徴 …… 6

2.1.2 鋭敏化が関与するステンレス鋼溶接金属の
耐食性劣化現象とその特徴 …… 10

2.2 レーザ処理による耐食性改善 …… 12

第3章　ステンレス鋼溶接金属における低温鋭敏化に関する検討 …… 15

3.1 緒言 …… 15

3.2 供試材料および実験方法 …… 15

3.2.1 供試材料 …… 15

3.2.2 実験方法 …… 15

3.3 ステンレス鋼溶接継手腐食特性に及ぼす鋭敏化の影響 …… 18

3.4 溶接金属における低温鋭敏化挙動 …… 24

3.4.1 溶接熱サイクル過程での鋭敏化挙動 …… 24

3.4.2 後熱処理過程での鋭敏化挙動 …… 24

3.5 溶接金属の低温鋭敏化に及ぼすCr炭化物の影響 …… 28

3.5.1 溶接熱サイクル過程におけるCr炭化物の析出挙動 …… 28

3.5.2 鋭敏化熱処理過程におけるCr炭化物の析出挙動 …… 32

3.6 溶接金属における低温鋭敏化に関する考察 …… 32

3.7 結言 …… 36

第4章　低温鋭敏化現象に関する理論的検討 …… 38

4.1 緒言 …… 38

4.2 理論モデル …… 38

4.2.1 Cr炭化物析出開始までの潜伏期間に関する理論 …… 39

4.2.2 Cr炭化物析出後の鋭敏化域生成挙動に関する理論 …… 42

4.2.3 鋭敏化度評価パラメータの検討 …… 45

4.3 計算結果 …… 49

4.3.1 Cr炭化物の核生成 …… 49
4.3.2 Cr欠乏層の生成挙動 …… 50
4.4 実験的検証 …… 55
4.5 加速熱処理条件の理論的検討 …… 56
4.6 結言 …… 58

第5章　レーザ表面溶融処理による鋭敏化の改善 …… 60
5.1 緒言 …… 60
5.2 供試材料および実験方法 …… 60
5.2.1 供試材料 …… 60
5.2.2 実験方法 …… 61
5.3 レーザ表面溶融処理に関する予備的検討 …… 62
5.4 レーザ表面溶融処理部の金属組織学的検討 …… 62
5.5 鋭敏化改善効果の検討 …… 64
5.5.1 EPR試験による耐粒界腐食特性の評価 …… 64
5.5.2 レーザ表面溶融処理部の再鋭敏化挙動 …… 65
5.6 レーザ表面溶融処理による鋭敏化の改善に関する考察 …… 66
5.7 結言 …… 69

第6章　窒素をシールドガスとして用いたレーザ表面溶融処理による
鋭敏化改善効果の向上 …… 70
6.1 緒言 …… 70
6.2 供試材料および実験方法 …… 70
6.2.1 供試材料 …… 70
6.2.2 実験方法 …… 71
6.3 レーザ表面溶融処理部の凝固組織に及ぼす窒素の影響 …… 72
6.4 窒素シールドガスを用いたレーザ表面溶融処理部における
金属組織学的検討 …… 72
6.5 鋭敏化改善効果に及ぼす窒素シールドガスの影響 …… 74
6.6 レーザ表面溶融処理部の再鋭敏化挙動に及ぼす
シールドガスの影響 …… 75
6.7 レーザ表面溶融処理時の窒素吸収現象 …… 76
6.7.1 レーザ処理部の窒素吸収量 …… 76
6.7.2 レーザ処理部の窒素吸収に及ぼす諸因子の影響 …… 77
6.8 レーザ表面溶融処理による鋭敏化改善効果に関する考察 …… 80

6.8.1 レーザ処理による鋭敏化改善効果に及ぼす
窒素の影響に関する考察 …… 80
6.8.2 レーザ処理時の窒素吸収現象に関する考察 …… 81
6.9 結言 …… 84

第7章　総括 …… 86

謝辞 …… 90

参考文献 …… 91

付録 …… 100

本論文に関連した発表論文 …… 101

第1章　緒論

わが国をはじめとする先進諸国において科学技術は飛躍的な進歩を遂げてきた．これに伴い，近年では化学工業，原子力産業あるいは航空宇宙産業における最先端技術が急速に発展し，それらに使用される材料に対するニーズの多様化および複雑化，使用環境の苛酷化は，益々エスカレートする傾向にある．耐食材料を例にとると，現在，最も厳しい耐食性に対する要求を満足する金属材料としてはTi, Zr, Ta, NiおよびCr等をベースとした超耐食材料が開発されている．しかしながら，これらの材料は非常に高価であり，しかも溶接施工性あるいは加工性に問題点が多く，実用上ごく限られた部分にしか使用できない．一方，今世紀初頭に開発・実用化されたステンレス鋼は上記の超耐食合金には及ばないまでも，優れた耐食性および耐熱性を有しており，しかも加工性や溶接施工性も良好であることから，その需要の拡大はめざましく，耐久消費財から，高温高圧の化学プラント容器や原子炉の配管系，極低温用部材，高強度部材等にいたるまで多岐にわたって使用されている[1-7]．

現在使用されているステンレス鋼は，大別して，オーステナイト系，フェライト系，マルテンサイト系およびオーステナイト－フェライト二相系の4種類に分類される．中でも304鋼に代表されるオーステナイト系ステンレス鋼は，他のフェライト系，マルテンサイト系，オーステナイト－フェライト二相系等に比べて加工性，溶接性および耐食性の面で最も優れており，各種化学工業用プラントや原子力関連施設等における，厳しい腐食環境下にさらされる部分の構造用材料，あるいは様々な工業製品の材料として広範囲にわたって利用されている[7-9]．また，オーステナイト系ステンレス鋼はフェライト系・マルテンサイト系に比べて高温強度およびクリープ特性にも優れていることから，耐熱用部材としても応用が可能であるなど，その応用範囲は広く，今後もその需要は増加の一途をたどることが予想される．

しかしながら，数多くの優れた特性を有するオーステナイト系ステンレス鋼も，各種腐食環境下で使用される場合，粒界腐食，粒界応力腐食割れ，孔食および隙間腐食等の問題が生じることが指摘されている[10-15]．そのため，オーステナイト系ステンレス鋼の耐食性に関しては，これまでにも種々の研究が行われ，耐食性向上のさらなる追求がなされている[16,17]．オーステナイト系ステンレス鋼の優れた特性は，1273～1373Kの温度域へ加熱・保持後急冷する溶体化処理によりオーステナイト単相(以下γ単相と略記する)組織とすることに負うところが大きい．しかしながら，元来オーステナイト一次固溶体とCr炭化物の共存する状態の方がより安定であるため，823～1173Kの温度域にさらされると比較的早期において，過飽和に固溶された炭素が粒界でCrと反応してCr系炭化物$M_{23}C_6$として析出する．これに伴い粒界近傍のCr濃度が低下し，不動態を維持するのに必要な12mass%以下のCr濃度となるCr欠乏域が粒界近傍に形成された場合，ステンレス鋼は粒界腐食に対して高い感受性を示すようになる．こうして，耐食性を失う現象は"鋭敏化(Sensitization)"と呼ばれ，実施工上の問題点となることが古くから指摘されている[18-20]．

鋭敏化したステンレス鋼を腐食環境下にさらすと，結晶粒界が選択的に腐食される現象，

すなわち粒界腐食(IGC：Inter Granular Corrosion)が発生し，短期間の間に重大な腐食損傷を生じる．また，鋭敏化現象，およびそれに伴う粒界腐食は，粒界型応力腐食割れ(IGSCC：Inter Granular Stress Corrosion Cracking)の発生に対する冶金的な原因となることが指摘されており[19-21]，これまでにも，この現象が主要因と思われる損傷事例が，数多く報告されている[22-28]．

構造用ステンレス鋼の場合，使用に際して溶接が適用されることが多いため，その熱影響部(HAZ：Heat Affected Zone)にCr炭化物が析出し，それによって溶接HAZ部(以下HAZと略記する)が鋭敏化されることが問題となる．このHAZにおける鋭敏化による耐食性の劣化現象は，"ウェルドディケイ(Weld Decay)"として古くから知られており，これに関する研究も多くなされている[19-28]．一般に，固溶化熱処理によりγ単相化されたオーステナイト系ステンレス鋼は，773K以下の低温では鋭敏化するにはかなりの長時間を要する．これに対して，HAZのように溶接熱サイクル過程において既に粒界上にCr炭化物($M_{23}C_6$)が析出しているもしくはその核が存在する場合は，その後の573K程度の低温での熱処理過程においてもCr炭化物($M_{23}C_6$)の成長が比較的容易に起こり，それに起因して短時間で鋭敏化が進展することが近年知られるようになった[25,27]．Povich[29,30]は，この現象を"低温鋭敏化(LTS： Low Temperature Sensitization)"と呼び，304型鋼管のHAZにおける粒界応力腐食割れと関連づけて詳細な実験を行うとともに，その危険性を指摘している．従来，低温鋭敏化はHAZの中でも溶接過程において，ピーク温度がCr炭化物析出域に入る領域で生じる現象であると認識されてきたため，その研究の多くは，主としてHAZを中心として行われてきた[31-34]．

しかしながら，鋭敏化を生じるのは必ずしもHAZに限らず，以下に述べるように溶接金属も場合によってはHAZよりも厳しい鋭敏化を生じることが指摘されている[35,36]．オーステナイト系ステンレス鋼は，溶接に際して高温割れを防止するため，通常は溶接金属内に数パーセント以上のδフェライトを含有するように，成分を調整することが推奨されている[37-40]．したがって，オーステナイト系ステンレス鋼といえども溶接金属はオーステナイト－フェライト(以下γ-δと記す)混合組織を有する二相ステンレス鋼となっている．このようにオーステナイトとδフェライトの二相が共存するステンレス鋼溶接金属においては，δフェライトの存在に伴う種々の問題点が生じることが指摘されている[41-46]．耐食性に関する問題もその一つである．例えば，δフェライトはCr炭化物($M_{23}C_6$)の析出を助長することが知られており，δフェライト/オーステナイト粒界(以下δ/γ粒界と略記する)におけるCr炭化物の析出はオーステナイト/オーステナイト粒界(以下γ/γ粒界と記す)のそれと比較して著しく速い．したがって，δフェライトを含む一般のオーステナイト系ステンレス鋼溶接金属はδフェライトの存在によりCr炭化物の析出が大幅に加速され，その鋭敏化速度も同鋼種の母材もしくはHAZと比較して著しく速くなることが指摘されている[35,36]．このことから類推して，溶接金属中においてもHAZと同様に溶接熱サイクル過程ですでにδ/γ粒界上にCr炭化物が析出した場合には，その後の低温(773K以下)での加熱および保持によって，低温鋭敏化を生じる

可能性は十分に考えられる．しかしながら，溶接金属における低温鋭敏化現象に関してはこれまでほとんど研究は行われておらず，現象の特徴や発生条件に関しても未解明である．さらに，その加速試験方法および改善方策についてもほとんど解決されていないのが現状である．

一方，鋭敏化を改善し耐食性を回復させるためには，粒界に析出したCr炭化物を固溶することが必要である．これを達成するための手段としては様々なものが考えられているが，中でも1323～1373Kに加熱後，急冷することによりCr炭化物を固溶する溶体化熱処理は，鋭敏化した材料の耐食性を完全に元の状態にまで回復でき，かつ余分な添加元素や成分調整が必要ないことからコストを低減できるという利点があり，実用上極めて有効な改善策といえる．しかしながら，大型構造物に適用するには高温での熱変形や冷却速度の問題からこの方策は現実的ではなく，一部の小型工業生産物のみに適用されているのが現状である．ところが，腐食環境下にさらされる表面部分の耐食性のみを回復させれば良いという観点にたてば，必ずしも構造物全体を溶体化処理する必要は無く，必要な部分である表面近傍のみを溶体化し急冷する局部溶体化処理を行えば良いことになる．この局部溶体化処理のための熱源としてレーザの使用が考えられる．レーザビームはエネルギー密度が高いことから，材料表面よりある深さまでを溶体化温度以上へ急熱し，粒界に析出したCr炭化物を完全に固溶させた後，急峻な冷却速度で急冷することが可能である．また，レーザは光学系によりその照射領域を自由に変化させられることから，前述の局部溶体化処理を実施する上で極めて有効な熱源であると考えられる．実際に，このレーザを用いた局部溶体化処理により，脱鋭敏化が可能であることが報告されている[47-49]．しかしながら，この手法ではごく表面近傍の浅い部分しかCr炭化物を固溶することができず，有効な処理条件範囲が非常に狭いことが実施工上の問題点とされてきた．ところで，レーザ照射時には急峻な冷却速度が得られることから，表面近傍を局部的に溶融した場合でも，かなりの急冷凝固が可能であると予想される．また，溶融することによりCr炭化物を完全に固溶することが可能となることが考えられることから，レーザを用いた表面溶融処理によっても十分に鋭敏化が改善されるものと推察される．

以上のような問題点の認識に基づき，本研究では従来未解明であったδフェライトを含有するオーステナイト系ステンレス鋼溶接金属(以下，溶接金属と記す)における低温鋭敏化現象の発生機構および発生条件を明確にするとともに，実用上重要となるこの現象に関する加速熱処理方法を確立することを目的の一つとした．加えて，鋭敏化した溶接金属の耐食性改善を意図し，レーザ表面溶融処理を適用した場合の有効性を明らかにすることを目的とした．

本論文の構成をFig.1.1に図式化して示す．これに基づき各章の論旨と章間のつながりについて説明する．

第1章は，緒言であり，従来のオーステナイト系ステンレス鋼の溶接部における耐食性の

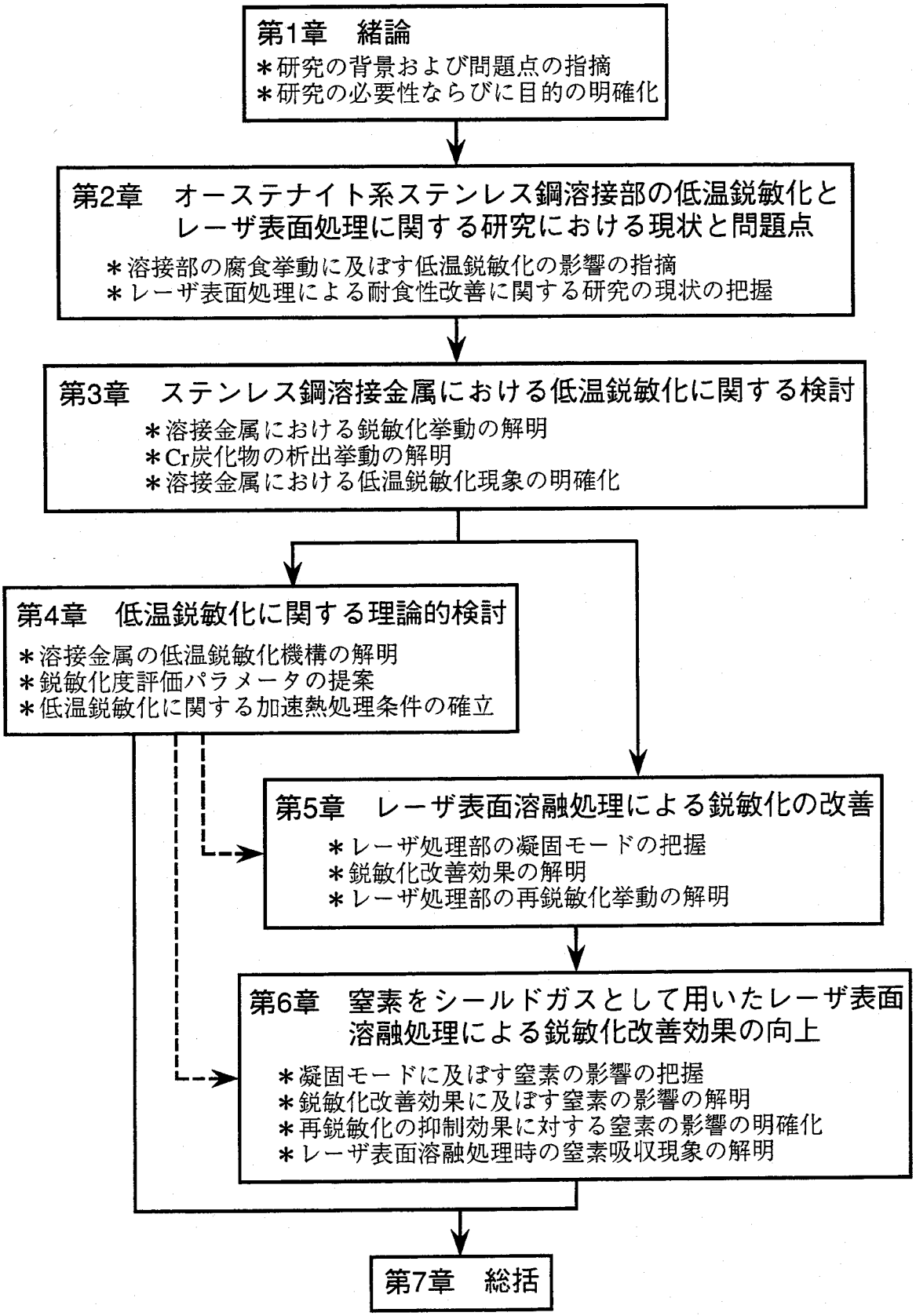


Fig.1.1 Structure of this research issue

劣化現象に関連した研究の経過とそれらにおける問題点，および本研究の必要性並びに目的について述べた．

第2章では，オーステナイト系ステンレス鋼溶接部の低温鋭敏化およびレーザ表面溶融処理に関する研究の現状を述べ問題点を指摘した．

第3章では，溶接金属における低温鋭敏化現象の発生機構および発生条件を解明すべく，溶接熱サイクル過程およびその後の熱処理過程におけるCr炭化物の析出挙動およびそれに伴う鋭敏化挙動について検討を行った．

第4章では，溶接金属における低温鋭敏化に関して理論的解析を行い，溶接金属の鋭敏化挙動を計算により明らかにするとともに，この結果に基づき低温鋭敏化の加速熱処理条件の決定手法を提案した．

第5章では，溶接金属の鋭敏化を改善する手段としてのレーザ表面溶融処理の有効性について調査し，この手法による鋭敏化の改善機構に関して考察した．

第6章では，前章の結果に基づき，より有効なレーザ表面溶融処理技術の確立を目的として，シールドガスに窒素を用いた場合の鋭敏化改善効果について検討を行った．また，この場合の鋭敏化改善機構および窒素のレーザ処理部中への吸収機構に関しても考察を加えた．

第7章では，本研究で得られた結果を総括した．

第2章　オーステナイト系ステンレス鋼溶接部の低温鋭敏化とレーザ表面処理に関する研究における現状と問題点

2.1 オーステナイト系ステンレス鋼溶接部の低温鋭敏化

オーステナイト系ステンレス鋼をはじめとするステンレス鋼は，不動態皮膜と呼ばれる数十Å程度の薄い酸化皮膜を形成すること，すなわち不動態化することによって耐食性を維持しており，この皮膜が健全である限り，十分な耐食性を有することが知られている．ステンレス鋼が不動態皮膜を生成するためには，12～13%以上のCrを固溶していることが必要である．しかしながら，Crは炭素との親和力が強く，ステンレス鋼がある温度範囲で加熱・保持されると結晶粒界にCr炭化物$M_{23}C_6$を生成する．Fig.2.1に示すように，析出したCr炭化物近傍では固溶Cr濃度が低下するため，不動態皮膜の維持が不可能となり，腐食環境中での粒界腐食に対して感受性を示す，いわゆる鋭敏化が生じる．

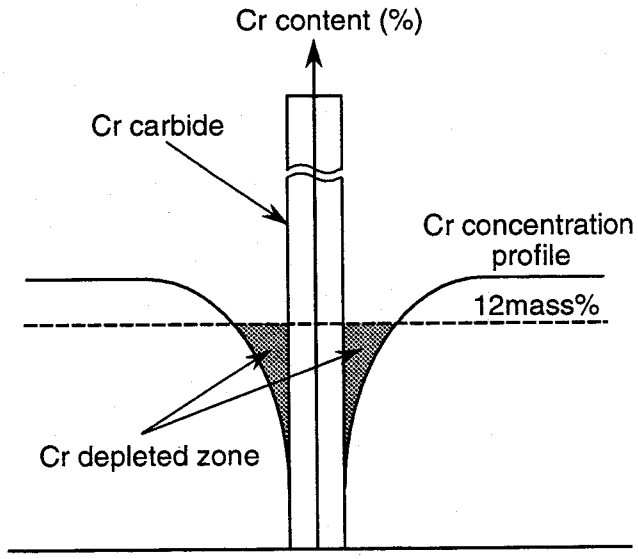


Fig.2.1 Schematic chromium concentration profile around chromium carbide

本研究で対象とした溶接部における低温鋭敏化現象の位置付けを明確にするため，鋭敏化が関連するオーステナイト系ステンレス鋼溶接部における腐食現象について，その種類とそれぞれの発生機構を以下に概説する．

一般的に溶接部では金属組織の不均一や析出物の生成により，有効成分の局部的な低下や有害成分の偏析が生じることから，母材に比べて耐食性が劣る傾向にある．以下では溶接部をHAZと溶接金属に分類し，それぞれにおいて生じる腐食現象の特徴および機構についての研究の現状と問題点について述べる．

2.1.1 鋭敏化が関与するステンレス鋼HAZの耐食性劣化現象とその特徴

ステンレス鋼を溶接すると，溶接熱サイクルを受けるためにHAZにおいてCr炭化物の粒界析出が発生し，これに伴う耐食性の劣化が問題となる．以下ではオーステナイト系ステンレス鋼のHAZにおける腐食形態としてよく知られているウェルドディケイ，ナイフラインアタック，および応力腐食割れについてそれぞれ概説する．

(a)ウェルドディケイ

ウェルドディケイは，304鋼に代表されるオーステナイト系ステンレス鋼で中程度の炭素

量を含有する鋼種において，溶接過程においてピーク温度が約923～1173Kに達するHAZが腐食環境下で厳しい粒界腐食をうける現象である．この現象は，腐食領域が溶接金属から少し離れて溶接線にほぼ平行に形成されるのが特徴であり，その原因は，溶接過程でのCr炭化物の粒界析出にともなう鋭敏化であることが古くから知られている[1]．最近の研究では，益本ら[50]は溶接法によるウェルドディケイの発生挙動の差違について検討しており，その結果，304鋼では被覆アーク溶接，MIG溶接の場合に比べて電子ビーム溶接ではウェルドディケイがかなり防止できることを報告している．また，井川ら[31,32]により，溶接部近傍は溶接過程において鋭敏化温度域に加熱されるため，通常0.05～0.07%の炭素を含む304，316鋼では，溶接熱サイクル過程において$M_{23}C_6$が析出すること，およびそれにともなうある程度の鋭敏化の発生は避けられないことを明らかにしている．また，この溶接過程における$M_{23}C_6$の析出挙動に対して，加算則(付録参照)を用いた理論的解析によりその予測が可能であることを明らかにするとともに，ウェルドディケイの予防策として溶接入熱制限および炭素量の低減条件に関する定量的な検討を行い，両者の関係を明確にしている．粉川ら[51-53]は，304型オーステナイト系ステンレス鋼HAZにおけるウェルドディケイの発生と粒界構造の関係を検討し，粒界構造の規則度が高い粒界においてはCr炭化物の粒界析出は生じにくいことを明らかにするとともに，このような粒界の頻度を高めることによって，ウェルドディケイがある程度防止できることを示唆している．

一方，HAZにおける鋭敏化の特徴の一つとして”低温鋭敏化”と呼ばれる現象が生じることが，Povich[29,30]によって報告されている．Fig.2.2に示すように，この現象はオーステナイト系ステンレス鋼HAZにおいて，溶接直後はほとんど問題とならないような程度の鋭敏化を生じている場合でも，通常の鋭敏化温度域よりも低い温度，例えば573K程度の温度に長時間保持した場合，著しい鋭敏化が生じる現象である．この現象は発生温度が原子炉配管系の溶接部がさらされる温度にも対応するところから，社会的にも大きな問題となっている．この現象の原因

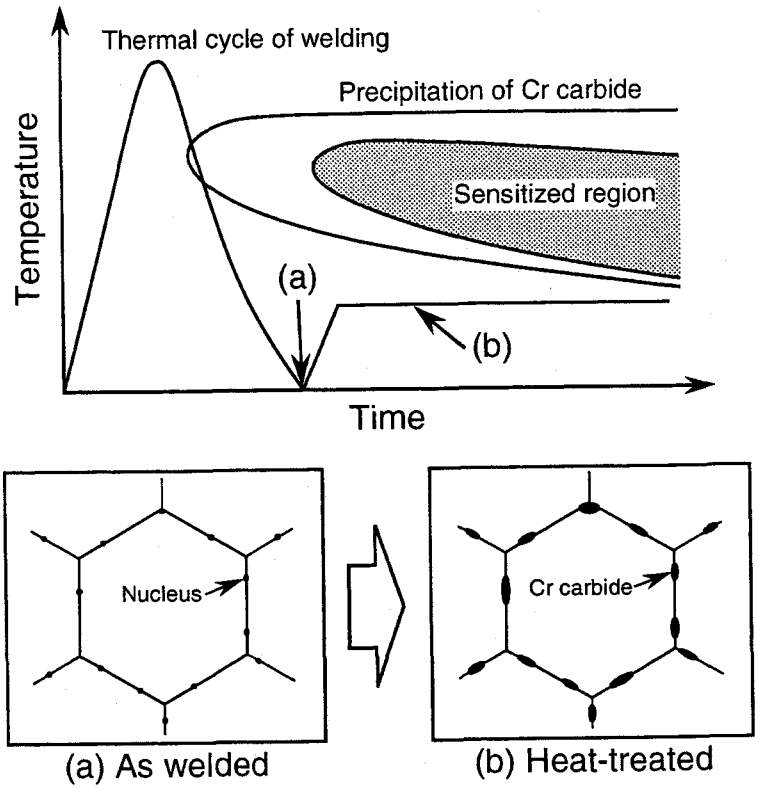


Fig.2.2 Schematic illustration of low temperature sensitization

は，溶接熱サイクル過程で粒界にCr炭化物が核生成し，それがその後の低温での熱処理過程において核が存在しない場合に比べて著しく速く成長することによるとされている．HAZの低温鋭敏化に関しては比較的多くの研究がなされており[22-27]，その発生機構ならびに加速熱処理条件などはすでに解明されている．

(b)ナイフラインアタック(Knifeline attack)

炭素の安定化元素であるTi，Nbの添加された鋼種である安定型オーステナイト系ステンレス鋼の溶接時において，溶接金属に沿った極めて狭い領域のHAZが腐食され，深い溝状の粒界腐食を生じる現象があり，ナイフラインアタックと呼ばれている．この現象に関しては，西本[54]により，溶接過程でHAZにおいてTiCあるいはNbCが再固溶される，いわゆる脱安定化が生じるために安定化効果が消失し，その後に鋭敏化温度域の熱履歴を受けた場合，$M_{23}C_6$の粒界析出にともなう鋭敏化による耐食性の劣化を生じることに起因するものであることが明らかにされている．また，321鋼HAZ中において溶接過程でTiCが固溶することによりδフェライトが析出し，このδフェライト中およびδ/γ粒界への$M_{23}C_6$の優先析出が，この鋼種のナイフラインアタック感受性を高める要因となっていることを指摘している．さらに，ナイフラインアタックの改善策としてMC型炭化物の析出を促進させ，$M_{23}C_6$の析出を抑制するのに効果のある希土類元素の添加が有効であることを示している．また，現行の材料におけるナイフラインアタック感受性に関する改善方法としては溶接後の安定化熱処理が唯一であると報告している．さらに，橋本は[55]TiおよびNbの炭化物が1573K以上に加熱された部分で固溶すること，およびナイフラインアタックの防止には約1173Kに加熱する安定化熱処理が有効であることを報告している．

以上のように，安定型オーステナイト系ステンレス鋼といえども，溶接時に受ける熱履歴により安定化効果が失われた場合，その後の鋭敏化温度域への加熱により鋭敏化が生じ，ナイフラインアタックのような厳しい粒界腐食を生じるといえる．このことから，この鋼種を多層盛溶接した場合，安定化効果をなくしたHAZもしくは溶接金属が，比較的低い鋭敏化の熱履歴を受けることにより，前述の低温鋭敏化を生じることは十分に考えられる．しかしながら，この現象は現在まで全く検討されておらず，未解明のまま残されている．また，ナイフラインアタックを生じた溶接継手部に溶接時の残留応力あるいは外部応力が負荷された場合，この溝状の粒界腐食部先端において応力集中が生じ，この部分を起点として次に示す粒界応力腐食割れが生じることが予想される．

(c)応力腐食割れ(SCC)

応力腐食割れ(以下SCCと略記する)は各種の腐食環境下において生じるが，主なものとして，塩酸溶液中[56,57]，硫酸溶液中[58,59]，硝酸溶液中[10,11]，ポリチオン酸溶液中[29,60]，アルカリ溶液中[14]，および，原子炉(BWR)配管系の腐食損傷により近年注目を集めている高温純水中[23,25,61]等が挙げられる．一般に，溶接部においては高い残留応力および偏析や析出などの材質変化のために，母材に比べて低温および低イオン濃度においてもSCCが発生しやすいこ

とが知られている．一般にSCCは割れ発生形態より，粒内を割れが伝播する粒内SCCと粒界を割れが伝播する粒界SCCに大別される．溶接部で発生するSCCも，この二つのタイプが生じる．

粒内SCCは，例えば，末沢ら[56]により304鋼のHAZにおけるSCCについて粒界選択腐食性のない溶液である42%$MgCl_2$沸騰水溶液を用いた検討が行われており，耐SCC感受性を向上させるためには60%以上の残留応力を除去することが必要であるために，1073K以上の温度での加熱が有効であることを報告している．このタイプのSCCは，HAZにおける鋭敏化の有無にかかわらず発生する．

一方，粒界SCCに関しては，細谷ら[62]はオーステナイト系ステンレス鋼の溶接部に鋭敏化熱処理を加えた試料に対して，1%ポリチオン酸水溶液中におけるSCC感受性を調査した結果，粒界SCCを生じたこと，およびγ/γ粒界におけるCr炭化物の析出に伴うCr欠乏域の生成とポリチオン酸SCC感受性は密接に関連していることを明らかにしている．また，炭素濃度の低減がCr炭化物の析出を抑制することから，耐ポリチオン酸SCC感受性に対して有効であると報告している．藤原ら[57]は304鋼および316鋼の溶接部に対して低濃度のNaCl水溶液中においてSCC試験を行った結果，粒界SCCを生じることを報告している．また，同報告では窒素を添加した二相ステンレス鋼についても同様の検討を行っており，その結果，窒素がγ生成元素として作用し，窒素および炭素の固溶限が大きいγ相が多量に析出することから炭化物あるいは窒化物の粒界析出が生じず，粒界SCCが抑制されることを報告している．

最近では，原子炉配管系の耐食安全性の保証に関連して，オーステナイト系ステンレス鋼のHAZにおける高温純水中SCCに関しての研究が多数行われている．例えば，国谷ら[23]は304型および316型ステンレス鋼のこの粒界SCCについて研究を行い，HAZの鋭敏化が材料側の主な発生原因となっていること，および低温鋭敏化によりSCC感受性が著しく増大することを報告している．また，中原ら[26]は304鋼製容器のHAZにおいて発生した損傷が，粒界SCCに起因したものであることを明らかにするとともに，比較的低温である653KにおいてHAZが鋭敏化したのは低温鋭敏化が原因であると報告している．304鋼HAZの耐高温水中SCC感受性の劣化に及ぼす低温鋭敏化の影響については，明石[25]および柘植ら[61]も同様の報告を行っているが，特に明石は厚肉304鋼管多層肉盛溶接継手内面のHAZにおいて溶接ままで既に，高温純水中で粒界SCCを示すほどに鋭敏化していることを示しており，多層肉盛溶接時に後続の連続冷却熱サイクルを受けた場合，低温鋭敏化による鋭敏化の加速効果がより顕著となることを報告している．特に高温純水中における粒界SCCは，前述のように原子炉配管系における腐食損傷の材料側の原因となることが危惧されることから，社会的にも注目を集めている．

これらの研究結果からも予想されるように，現行の構造物の溶接継手のHAZの中には，すでに低温鋭敏化により粒界SCCが加速されている可能性が考えられる．これに対する改善手法についても検討されつつあるが，十分な改善策が必ずしも確立されていないのが現状とい

える．

2.1.2 鋭敏化が関与するステンレス鋼溶接金属の耐食性劣化現象とその特徴

溶接金属はデンドライト組織を有し，組織的にも成分的にも不均一となることから，耐食性は一般に母材より劣ることが知られている．以下では溶接金属において発生する腐食に関して，その特徴と発生機構について述べる．

(a)粒界腐食

従来，ステンレス鋼溶接金属は溶接ままの状態であれば，粒界腐食に対する感受性が低いといわれている．特にシングルパスの溶接の場合は，低炭素グレードのオーステナイト系ステンレス鋼である304Lおよび316L鋼だけでなく，通常の304, 308, 316鋼でも粒界腐食感受性をほとんど示さないとされている．しかしながら，中尾ら[35]は溶接入熱が約300J/mの条件でシングルパスの溶接を行った場合，304鋼および308鋼の炭素含有量が約0.08%のものでは，溶接ままの状態ですでにCr炭化物が析出したことを報告している．また，この原因としてδフェライトがCr炭化物の析出を加速することを挙げている．δフェライト中のCrの拡散速度はオーステナイト中のそれに比べて923Kでは約50倍程度も大きいために，Cr炭化物の析出はδフェライト中のCrの拡散が主な因子となることから，δ/γ粒界への析出はγ/γ粒界へのそれに比べて著しく速くなるとともに，これともない鋭敏化も極めて短時間で生じることを報告している．同様に松島[20]も，δフェライトがCr炭化物の析出を加速することを指摘しており，δフェライトを含む溶接金属は，溶接後熱処理されるとLグレード鋼種であっても$M_{23}C_6$の析出，あるいはδフェライトのσ相，$M_{23}C_6$などへの変態に伴い粒界腐食感受性を示すようになり，この傾向は，多層盛溶接において熱サイクルを重複して受けた場合さらに顕著となることを報告している．

このように，より厳しい基準でみたとき，溶接金属は粒界腐食に対してこれまで信じられてきたほどに安全であるとは必ずしも言い難いといえる．さらに，溶接金属ではCr炭化物の析出を加速するδフェライトが存在するために，δ/γ粒界へのCr炭化物の析出はγ/γ粒界よりも速いこと，ならびに炭素含有量の高い鋼種では溶接熱サイクル過程においてδ/γ粒界にCr炭化物が析出することなどから，低温鋭敏化が生じることも十分に考えられるとともに，この現象が生じた場合，HAZの場合と比べて鋭敏化の加速効果はさらに顕著なものとなることが予想される．しかしながら，溶接金属における低温鋭敏化に関してはほとんど検討されておらず，その解明が課題となっている．

(b)孔食

溶接金属の耐孔食性は，Fig.2.3[63]に示すように，母材のそれに比べて大幅に低下する．溶接金属で発生する孔食は，その発生箇所から二つのタイプに分類される．まず一つのタイプは，304鋼や316鋼の溶接金属に発生するタイプであり，δ/γ粒界を起点として孔食が発生し，孔食はγ粒内方向に成長する．その耐孔食性の劣化の程度は鋼種に依存し，Fig.2.3に示

すように，304鋼では316鋼より大きく，同一鋼種でも炭素含有量が多いほど耐食性の劣化は著しい．孔食の発生原因としては，溶接過程において粒界への$M_{23}C_6$の析出によりCr欠乏域が生成すること，SあるいはPが偏析することなどの諸説が報告されている[20]．もう一方のタイプは，γ初晶凝固するステンレス鋼溶接金属にみられるもので，孔食は主としてデンドライトコア部で発生する．このタイプの孔食の原因は，耐食性強化元素であるCrおよびMoが凝固偏析によりデンドライトコア部で減少するためである．Garner[64]は溶接入熱の増加にともない耐孔食性が劣化することを示しており，デンドライト組織が大きく，初晶デンドライトが溶接金属表面に存在した場合に耐孔食性を失うことを明らかにしている．また，これを防止する対策として，溶加材として耐孔食性の高いよりMoおよびCrを多く含有するステンレス鋼を使用することが有効であると報告している．

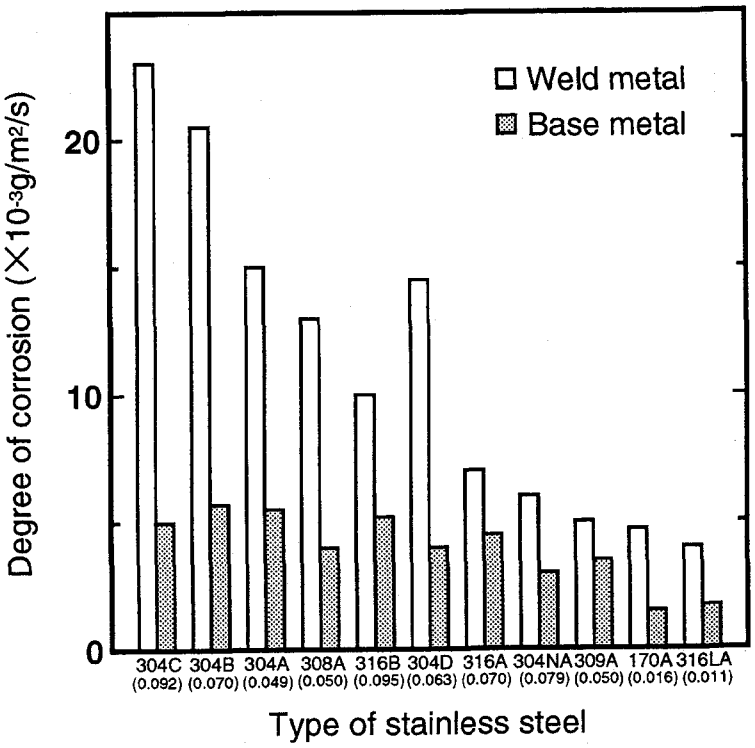


Fig.2.3 Pitting corrosion resistance of various austenitic stainless steels[63]

以上のことから，溶接金属では組織中における凝固偏析，もしくはδ/γ粒界における不純物元素の粒界偏析，およびCr炭化物の粒界析出が耐孔食性劣化の原因となるといえる．その中でも使用頻度の高い304および308鋼の溶接金属はδ初晶凝固であり，δ/γ粒界におけるCr炭化物の粒界析出にともなう鋭敏化が孔食の原因となる．したがって，これらの鋼種の多層溶接金属では，後続パスの熱影響もしくは溶接後の低温鋭敏化温度域での使用などにより鋭敏化された場合，著しい耐孔食性の劣化を生じることが危惧される．

(c)隙間腐食

溶接金属部においては，不適正な条件で溶接した場合に生じるアンダーカット，オーバーラップおよび融合不良などに加えて，ビード表面が酸化スケールあるいは除去不十分のスラグで覆われていると，これらの場所で隙間腐食が生じる．また，溶接にともなう材質的な変化も隙間腐食の発生原因となり，Cr炭化物の粒界析出にともなう鋭敏化および凝固偏析にともなう局部的なCrあるいはMo濃度の低下が，材料側の主な因子となることが知られている．橋本[55]は，酸化スケール付の304L鋼溶接金属では150ppmCl^-+500ppmSO_4^{2-}溶液中にお

いて，また同様の316L鋼溶接金属については人工海水中において，それぞれ酸化スケールと溶接金属の間において隙間腐食が発生することを明らかにしている．その防止には溶接欠陥を極力少なくするような溶接施工管理および溶接設計面からの配慮が必要であり，ビード表面の溶接スラグや酸化スケールをグラインダーやワイヤーブラシ等を用いた機械的手法あるいは酸洗などにより除去することが重要であると報告している．

この場合の隙間腐食の原因は，溶接金属内におけるCr系の酸化スケール下においてCr欠乏層が形成されることに起因することが知られている．

以上述べてきたように，溶接部における耐食性の劣化現象は，Cr炭化物の粒界析出にともなう鋭敏化に起因したものが多いことがわかる．さらに，Cr炭化物の核生成あるいは粒界析出が溶接過程で生じることにより鋭敏化の発生が著しく加速される，いわゆる低温鋭敏化が生じることが耐食性劣化に重大な影響を及ぼすのも，溶接部の耐食性劣化の大きな特徴の一つである．したがって，溶接継手における寿命予測あるいは腐食損傷の予知および防止に対して，低温鋭敏化現象の理解は極めて重要であると考えられる．

従来より，低温鋭敏化はHAZで発生するという認識から，多くの研究が主としてHAZを対象に行われてきた[22-27]が，前述のように，溶接金属中には鋭敏化の原因となるCr炭化物の析出を加速するδフェライトが含まれるため，Cr炭化物の溶接熱サイクル過程における核生成あるいは析出，およびその後の熱処理による析出や成長が比較的容易に生じることが予想される．特に多層盛溶接により多重熱サイクルの熱影響を受ける場合や固溶限以上に炭素を固溶した鋼種などでは，さらにCr炭化物の粒界析出が促進されることが推察されることから，溶接金属においてもHAZと同様に低温鋭敏化について検討する必要があるものと考えられる．しかしながら，これまでに溶接金属の低温鋭敏化に関する研究はほとんどなされておらず，溶接熱サイクル過程におけるCr炭化物の析出およびそれにともなう鋭敏化に及ぼすδフェライトの影響等，その発生機構や発生条件などいまだ不明な点が数多く存在するのが現状である．

2.2 レーザ処理による耐食性改善

溶接部の耐食性劣化の一つである鋭敏化を改善し耐食性を回復させる手段としては，粒界に析出したCr炭化物を固溶する溶体化熱処理が有効である．しかしながら，通常の処理方法は高温での熱変形や急峻な冷却速度での冷却が実現し難い等の問題から実構造物への適用は極めて困難である．一方，劣化した構造物の耐食性改善は，腐食環境下にさらされる部分のみの耐食性を回復させる方法が考えられる．すなわち，構造物全体に対して溶体化処理を施すことは必ずしも必要無く，耐食性が劣化した部分の表面近傍にのみ溶体化処理を行えば良いことになる．レーザはエネルギー密度が高いために，照射部表面近傍をCr炭化物が固溶する温度域まで急熱した後，急峻な冷却速度で急冷することが可能であり，かつ光学系により照射領域を比較的自由に変化させることが可能であることから，上述の局部溶体化処理を実

現し得る熱源であると考えられる．

しかしながら，レーザ照射部を溶融することなく，しかも有効な領域を溶体化するための条件は設定可能な範囲が非常に限定されるものと考えられる．これに対して，照射部近傍を溶融させた場合，粒界に析出したCr炭化物をより確実に固溶することが可能であると同時に，かなりの急峻な冷却速度が得られるものと考えられる．さらに，照射条件の範囲も大きくなることが予想されることから，レーザ表面溶融処理の方が固相状態で行う溶体化処理と比べてより有効であり，かつ実用的であると考えられる．

このような観点より，本研究ではレーザ表面溶融処理の適用を検討したが，本章では本研究と関連の深い，耐食性の改善を目的としたレーザを熱源とする溶体化処理および溶融処理に関して，改善機構およびその適用例，ならびに現在課題として残されている点について述べる．

(a)耐孔食性改善

γ初晶凝固するオーステナイト系ステンレス鋼の溶接金属における孔食の発生は，前述のようにCrおよびMoの凝固偏析にともなうこれらの元素の貧化域の形成が主な原因である．一方，レーザを照射し表面を溶融させた後急冷凝固させることにより，これらの凝固偏析を低減し，耐孔食性を向上することが可能である．例えば，中尾ら[65]は高Moオーステナイト系ステンレス鋼の溶接金属に対してレーザ表面溶融処理を施した場合，耐孔食性が改善されることを報告しており，この原因は，レーザ処理による耐孔食性の改善は凝固初晶域でのCrおよびMo等の耐食性強化元素の貧化が，急冷凝固により軽減されることに起因していると推察している．一方，レーザ表面溶融処理はCr炭化物析出に起因した耐孔食性劣化改善にも有効である．中尾ら[47,48]は304，316系ステンレス鋼にレーザ表面溶融処理を行い，Cr炭化物を固溶させることにより，その耐食性を改善できることを報告している．

以上のことから，冷却速度が大きくレーザ表面溶融処理時に鋭敏化温度域を極めて短時間で通過する冷却過程が得られた場合，粒界に析出したCr炭化物の固溶および冷却過程での再析出の防止による鋭敏化の改善，および合金元素の凝固偏析を抑制することによる耐孔食性の回復が可能であることがわかる．

(b)耐粒界腐食性改善

前述のように，Cr炭化物の粒界析出にともなう鋭敏化の改善にはCr炭化物を固溶させる溶体化処理を行うことが有効である．レーザを照射し表面を溶融処理した場合，粒界に析出していたCr炭化物を溶融することができるとともに，急峻な熱サイクルによって冷却過程における粒界へのCr炭化物の析出を抑えることができる．中尾ら[47,48]は，鋭敏化した304, 316および316L型ステンレス鋼にレーザ表面溶融処理を施すことにより，Cr炭化物を溶解させ，耐粒界腐食性が改善されると報告している．同様に，Damborenaら[66]，あるいはAkgunら[67]により，レーザ表面溶融処理によって鋭敏化した304鋼HAZにおける鋭敏化が改善され，耐食性が大幅に回復したことが報告されている．また浦城ら[68,69]は，304鋼表面にレーザを照射

した場合，レーザ走行速度の低い条件において凝固形態がδ初晶凝固となりδ-γ二相組織を有するのに対して，レーザ走行速度が速い条件ではγ初晶凝固へと変化しγ単相組織となることを示している．また，いずれの組織を有する場合でも，鋭敏化の原因である粒界に析出したCr炭化物を固溶または溶融し，レーザの移動に伴う冷却過程においても，急冷効果によって冷却時の鋭敏化を防止することが可能であるため，レーザ表面溶融処理部の耐食性は良好であると報告している．さらに，レーザ処理部に再度鋭敏化温度域への熱処理を加えた場合，δ-γ二相組織を有するレーザ処理部ではδフェライトがCr炭化物の析出を加速するために再び鋭敏化が生じ，耐粒界腐食性が劣化するのに対して，γ単相組織を有するレーザ処理部は鋭敏化が抑制され，耐粒界腐食性は良好であることを報告している．しかしながら，同報告ではこの現象に関する耐食性改善機構の詳細な解明はなされておらず，有効な耐食性改善効果を得るためには，冷却速度を速くすることによってレーザ処理部をγ初晶凝固とすれば良いとする定性的な提案にとどまっている．その結果，有効なレーザ照射条件を行うための具体的な条件を明確にするまでには至っていない．

(c)耐応力腐食割れ感受性改善

高温水中もしくはポリチオン酸中での粒界SCCをはじめとしてSCCにおいても，材料側の発生原因が析出したCr炭化物の周囲に形成されるCr欠乏層であることは前述のとおりである．したがって，このCr炭化物を固溶させることにより耐SCC感受性が改善できるものと考えられる．実際に，Anthonyら[70]により，鋭敏化した304鋼にレーザ表面溶融処理を行った場合，サート試験によるSCC破断寿命が伸び，耐粒界SCC感受性が改善できることが報告されている．また，Stewart[71]により，鋭敏化した304型オーステナイト系ステンレス鋼に対してレーザ表面溶融処理を行った結果，シュトラウス試験結果が良好となり，耐粒界SCC感受性を回復する方法として有効であると報告している．これらの報告より，レーザ表面溶融処理による粒界に析出したCr炭化物の溶体化は，粒界SCCの材料側の原因である鋭敏化を防止し，耐粒界SCC感受性を改善する手法として有効であるといえる．

以上のことから，レーザ表面溶融処理を行った場合，レーザ照射部における溶融とその後の急冷凝固の効果により，耐食性強化元素の偏析の軽減，先在Cr炭化物の固溶および再析出の抑制が可能となることから，耐食性の改善に対して極めて有効であると考えられる．

このような観点から，本研究ではレーザ表面溶融処理が鋭敏化したステンレス鋼溶接金属の耐食性改善に対しても有効な効果が期待できるものと考え，その適用についての検討を行った．

第3章 ステンレス鋼溶接金属における低温鋭敏化に関する検討

3.1 緒言

前章で述べたように，従来より低温鋭敏化に関する研究は，そのほとんどがHAZを対象として行われてきた．しかしながら，通常オーステナイト系ステンレス鋼の溶接金属中には数%以上のδフェライトが含まれることから，δ/γ粒界へのCr炭化物の析出が大幅に加速され，その鋭敏化挙動もHAZのものとは異なった様相を呈することが知られている[35,36]．このことから類推して，溶接金属における低温鋭敏化挙動はHAZにおけるそれとは異なったものとなることが予想されるが，これまでに溶接金属の低温鋭敏化現象に関する研究はほとんどなされておらず，その詳細はいまだ不明であるのが現状である．

そこで，本章ではオーステナイト系ステンレス鋼の中で最も幅広く利用されている304鋼の溶接時に溶加棒として使用される308鋼を主な対象として，その溶接金属における鋭敏化挙動を明かにすると同時に，低温鋭敏化の発生の可能性およびその条件を明確にすることを目的として，シュトラウス(Strauss)試験およびEPR試験を用いて，溶接後低温鋭敏化の生じる温度域で熱処理した溶接金属の鋭敏化挙動に関する検討を行った．

3.2 供試材料及び試験方法

3.2.1 供試材料

供試材料はSUS308相当の実験溶解材で，炭素濃度の違いによる鋭敏化挙動の差異を検討するために，炭素濃度を約0.04, 0.06, 0.08%と3段階に変化させた．Table3.1に供試材料の化学組成を示す．供試材料は，いずれも20kgインゴットにて鋳造後，Table3.2に示すように，1473Kでの熱間鍛伸および1473Kでの熱間圧延で所定の板厚に仕上げた後，1323Kで600s保持後水冷する固溶化熱処理を施した．

Table 3.1 Chemical compositions of materials used (mass%)

Alloy	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	N	Mo	Cu
308A	.038	.52	1.80	.023	.003	9.81	19.84	.0253	.02	<.01
308B	.054	.53	1.71	.019	.002	9.45	19.85	.0212	.01	<.01
308C	.072	.52	1.72	.021	.002	9.60	19.92	.0224	.01	.01

3.2.2 実験方法

(a) 熱処理方法

溶接金属を作製するため，Fig.3.1に示すように$200^l \times 60^w \times 5^t$の試験片を用いて，その中央部にTIG溶接法を用いてメルトランによるシングルビードを置いた．溶接条件をTable3.3に示す．メルトラン溶接を行った試料から，Fig.3.2に示す$10^l \times 10^w \times 5^t$の大きさの試験片を溶接金属中より切り出し，以下のような熱処理を行った．

Table 3.2 Preparation conditions for materials used

Hot forging	Treating condition	1473K×5400s
	Working temperature (K)	1473～1273
	Size (mm)	$300^{l}\times100^{w}\times20^{t}$
Hot rolling	Treating condition	1473K×3600s
	Working temperature (K)	1473～1273
	Size (mm)	$1200^{l}\times100^{w}\times5^{t}$
Heat treatment	1323K×600s (Water quench)	

(i) Cr炭化物固溶化熱処理

溶接金属中のδフェライトの析出形態を変化させることなくCr炭化物を固溶させるため，各鋼種の溶接金属を1273Kまで高周波加熱装置を用いて0.17K/sで加熱し，300s保持した後水冷した．

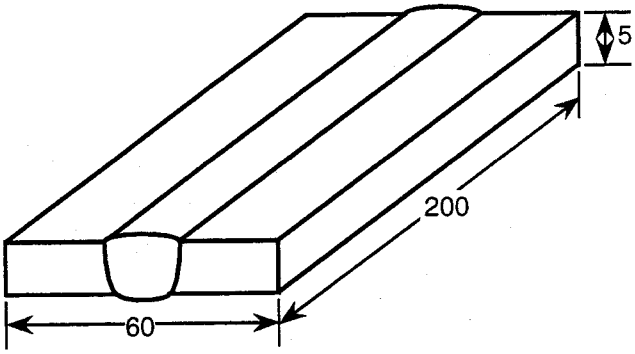


Fig.3.1 Dimensions of specimen

(ii) 鋭敏化熱処理

各鋼種の溶接金属を前述のCr炭化物固溶化熱処理した試料と溶接したままの試料に，673K～1073Kの温度域で30～30ks保持する鋭敏化熱処理を行った．この熱処理のうち熱処理時間10ks以下については，高周波加熱装置を用いてAr雰囲気中で行い，10ks以上の長時間保持条件については，シリコニット加熱方式の真空炉を用いて真空度2.66mPaの雰囲気中で熱処理を行なった．

Table 3.3 Welding conditions

Current (A)	300
Voltage (V)	15
Welding speed (m/s)	1.67×10^{-3}
Flow gas late (m^3/s)	1.7×10^{-4}

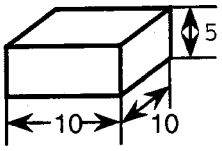


Fig.3.2 Dimensions of welded material for heat-treatment

(b) 組織観察方法

粒界腐食状況を観察するための試験片は，バフ仕上げまで施した後，10%蓚酸水溶液を用いて電源電圧6Vで腐食時間9sの条件で電解腐食を行った．組織観察には走査型電子顕微鏡(Scanning Electron Microscope：以後SEMと記す)を用いた．また，Cr炭化物の析出挙動を観察するための試験片作製には，10%塩酸アルコール溶液中で常温にて電圧30Vで30s保持する電解研磨の後，電圧3Vで腐食時間30sの条件で電解腐食を行った後，抽出レプリカ法により炭化物を抽出する方法，および試験片を機械研磨により約100μmの厚さにした後，10%過塩素酸アルコールを用いて電解ジェット研磨によって薄膜試料

を作製する方法を併用した．作製した試料は，加速電圧200kVの透過型電子顕微鏡(Transmission Electron Microscope：以後TEMと記す)を用いて観察し，Cr炭化物の析出挙動を調査した．

(c) シュトラウス(Strauss)試験方法

試験片に所定の熱処理を施したものについて，その鋭敏化度を調査するために硫酸・硫酸銅水溶液を用いた腐食試験を行った．この腐食試験は，一般に"シュトラウス試験"と呼ばれており，その試験方法は，腐食試験溶液中において試験片が常に銅片に接触するようにしながら，連続2.592×10^5sの沸騰浸漬を行うものである．実験装置および方法の詳細は，JIS G 0575に準じた．試験片は腐食状態を観察するために，観察面をバフ仕上げまで行った後，腐食試験に供した．粒界腐食の有無は腐食試験の後，SEMを用いた組織観察により粒界が腐食されているか否かによって判断した．一方，腐食損傷の程度を調査するために，Fig.3.3に示すサイズの試験片を作製し，前述の腐食試験を施した後，Fig.3.4に示すように，曲げ半径R≒2 t (t：板圧)での曲げ角度180°の曲げ試験を行った．

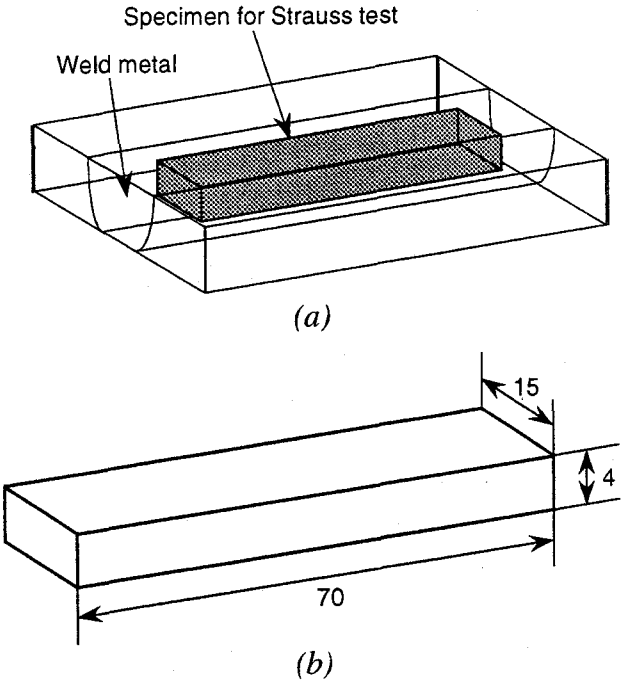


Fig.3.3 Schematic appearance of specimen for Strauss and bend tests

(d) 電気化学的再活性化率の測定方法 (EPR試験方法)

鋭敏化度の評価方法は，前述のシュトラウス試験やJIS G 0571～G0575の試験方法等が，古くから規格化されている．しかしながら，これらの試験では定性的な評価しかできない，あるいは，定量的な評価ができてたとしても長時間を要する等の問題がある．これに対して，電気化学的再活性化率を測定する腐食試験方法(電気化学的再活性化法：Electrochemical Potentiokinetic Reactivation method；以後，EPR試験と略記する)は，近年規格化され

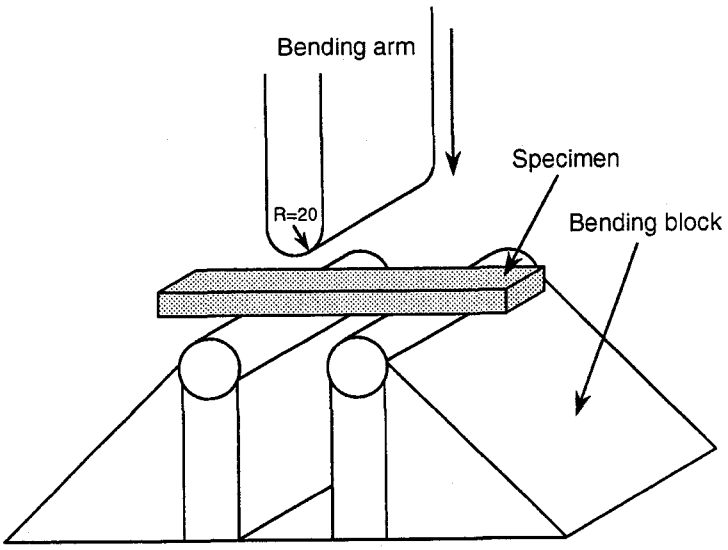


Fig.3.4 Schematic diagram of side-bend test

た試験法であり，現場における装置材料の非破壊的な診断および損傷調査等にも広く用いられている．この方法では，H_2SO_4－KSCN水溶液中で供試材を自然電極電位から一定の速度でアノード分極させ，活性溶解および不動態化を経た後，活性域へ逆掃引することにより，往復のアノード分極曲線を測定する．活性化域への逆掃引の際に，鋭敏化されている材料の場合は，Cr欠乏層上に形成される不動態皮膜が不安定なために，破壊され，Cr欠乏層を起点として溶解が生じる．したがって，逆掃引時の溶解電流値の大小がCr欠乏の程度，すなわち鋭敏化度の指標となりうる．EPR試験は，迅速かつ定量的に鋭敏化度を評価することが可能であるとともに，粒界腐食および粒界応力腐食割れの評価に対しても有効であることが報告されている[72,73]．そこで，本研究においても鋭敏化度に関する定量的評価に対してEPR試験を採用した．

電気化学的再活性化率(以後，再活性化率と記す)は，往復の陽極(アノード)分極曲線を測定し，得られたアノード分極曲線から往路及び復路の活性態における最大アノード電流密度を求め，次式に示すように往路に対する復路の比で定義される．

$$Ra\,(\%) = ir / ia \times 100 \qquad (3.1)$$

ここで，Ra は再活性化率(Reactivation ratio)であり，ia, ir はそれぞれ往路および復路の活性態における最大アノード電流密度である．

再活性化率は，材料の再不動態化が困難な局部の溶解を定量的に示す指標となり，鋭敏化度が高いほど再活性化率の値も大きくなる．

アノード分極曲線を測定するにあたり，測定試験片は試験面以外の部分に2mm ϕ の被覆導線をパーカッション溶接した後，試験面以外をエポキシ樹脂で被覆した．また，すきま腐食を防ぐために測定面と樹脂の境界部分をトルエン系有機塗料で被覆した．アノード分極曲線の測定は，ポテショスタット，ファンクションジェネレータ，X-Y記録計，電解槽及び恒温槽等を，Fig.3.5に示すように組み合わせ，Table3.4に示す測定条件を用いて行った．測定方法のその他の詳細はJIS G 0580に準じた．

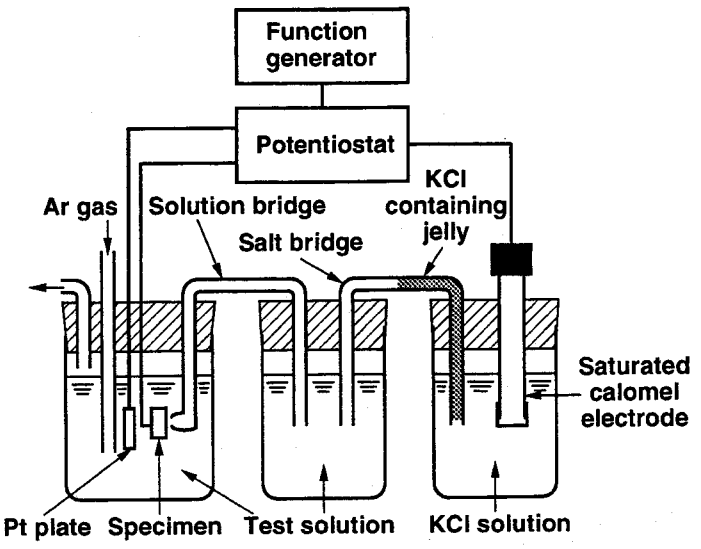


Fig.3.5 Schematic illustration of anodic polarization measuring system

3.3 ステンレス鋼溶接継手腐食特性に及ぼす鋭敏化の影響

オーステナイト系ステンレス鋼の溶接金属中には δ フェライトが含まれ，しかも δ/γ 粒界へのCr炭化物の析出が γ/γ 粒界に比べて大幅に加速される事実より，溶接継手部の腐食に伴う損傷に対して，溶接金属の鋭

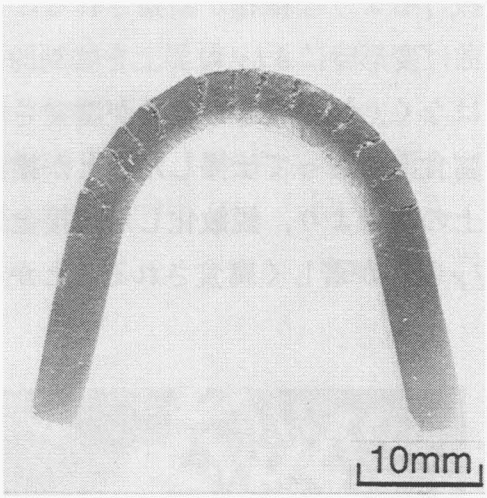
Table 3.4 Conditions for critical density measurement

Solution	0.5mol/l H_2SO_4 − 0.01mol/l KSCN
Temperature (K)	303±0.5
Voltage sweep rate (mV/s)	1.67

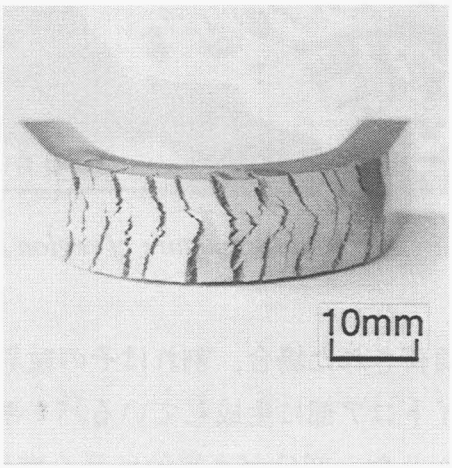
敏化が影響を及ぼすことは十分に予想される．そこで，本節では実際の使用に際して溶接金属の鋭敏化が溶接継手の腐食特性に及ぼす影響を明確にすることを目的として，鋭敏化した溶接金属中の粒界腐食挙動を調査した．

同一鋼種で比較した場合，炭素含有量が高いものほど厳しい鋭敏化が生じることはよく知られた事実であることから，本研究で用いた308鋼の中で最も炭素濃度の高い鋼種である308C鋼を調査の対象とした．溶接後に溶接金属中より所定のサイズの試験片を切り出し，オーステナイト系ステンレス鋼における低温鋭敏化に関する加速試験条件として知られている773Kで86.4ks保持する鋭敏化熱処理を施した．その後熱処理した試験片をシュトラウス試験に供した後，側曲げ試験を行った．

まず，曲げ試験後の試験片の外観をFig.3.6に示す．Fig.3.6(a)より，数mmの間隔をおいて多数の割れが発生しており，溶接金属内で著しい粒界腐食が生じていることが推察される．また，Fig.3.6(b)に示すように，割れを表面側から観察すると，表面における割れの伝播経路は柱状晶の成長方向にほぼ沿って伝播しているように見受けられる．



(a) Cross section



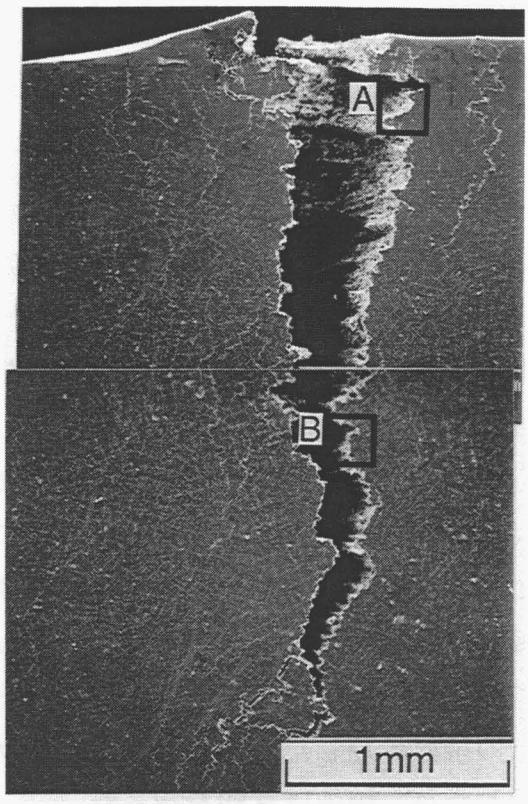
(b) Surface

Fig.3.6 Appearance of bend-tested specimen

次に，試験片断面をSEMを用いて観察し，割れの伝播経路に関してより詳細に調査した．その結果をFig.3.7に示す．(a)は曲げ先端部近傍に生じた割れの全体像である．この図より，試験片の板厚が4mmであるのに対して，割れが板表面より約3mmまで達している．割れの各部をさらに詳細に観察した結果を(b)～(d)に示す．(b)は(a)の中にAと記した部分の拡大したものであり，(c)は同じくBの部分のものである．これらの図より割れがδ/γ粒界に沿って伝播している様子がうかがえる．このことは(d)に示した割れ

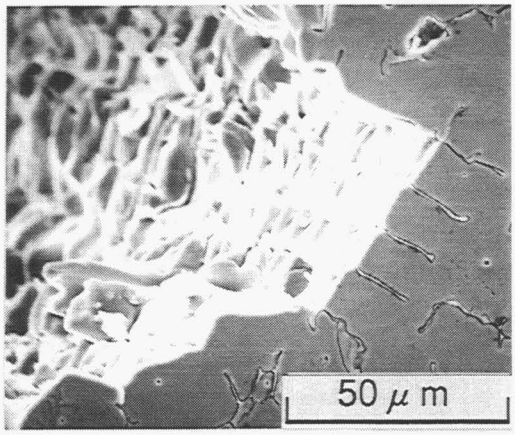
の先端部近傍の拡大図においてより明確に示されている．また，(d)においては所々にδフェライトが割れ破面上で突出した形となっているのが観察される．Fig.3.8は同じ試料の他の割れを観察した結果である．(a)に示した割れの全体像におけるA～Dの部分を拡大したものがそれぞれ(b)～(e)であり，これらからもFig.3.7と同様にδ/γ粒界に沿って割れが伝播している様子が認められる．一方，(f)に示した割れ先端部近傍の観察結果より，主クラックの周辺の微細な割れもδ/γ粒界を伝播しているのが観察される．特に，(g)～(i)に示した結果において，バミキュラー状δフェライトの枝部が滑り抜けるような様相が観察されることより，割れは曲げ変形時にδ/γ粒界上を強制的に伝播するのではなく，鋭敏化した粒界が腐食されたため，その腐食溝に沿って伝播したことが推察される．

以上の結果より，鋭敏化した溶接金属においてはδ/γ粒界が著しく腐食されることから，外部応

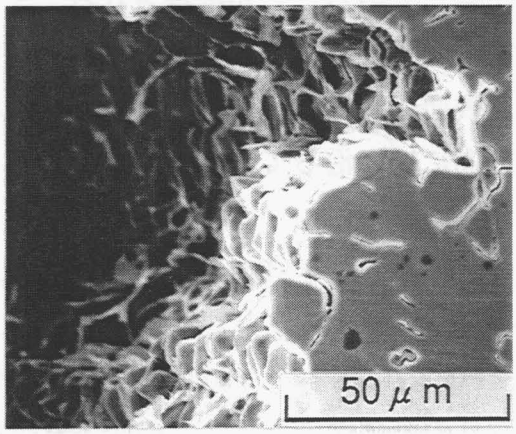


(a) Microstructure of crack

Fig.3.7 Cross section of weld metal after Strauss and bend tests



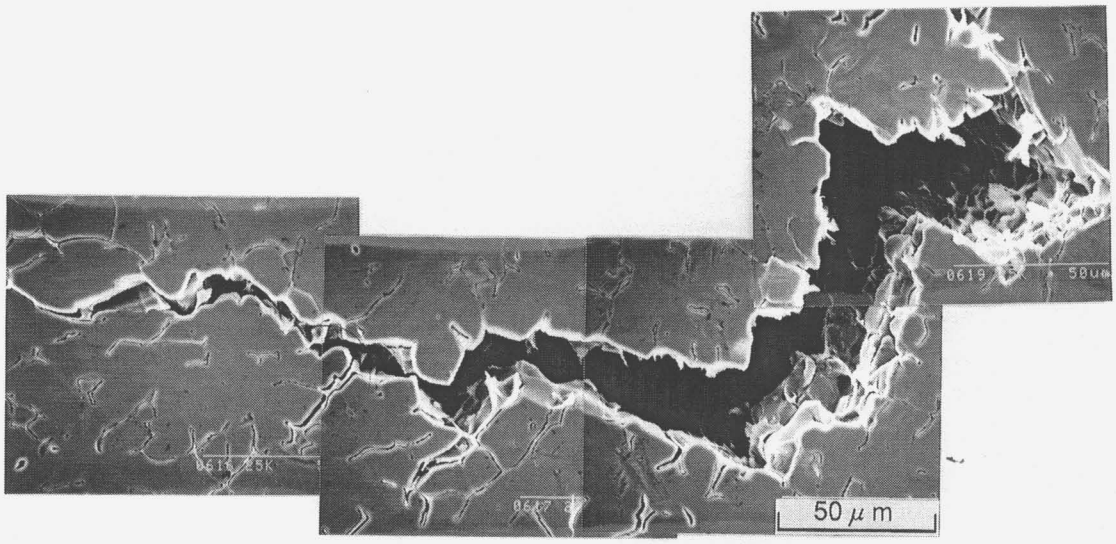
(b) Microstructure of region A



(c) Microstructure of region B

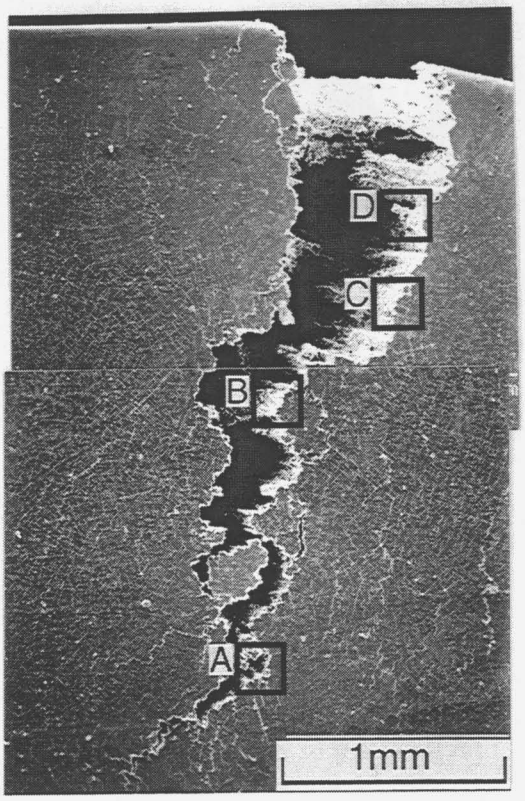
Fig.3.7 Continued

力が負荷された場合，割れはその粒界に沿って進展することが明らかとなった．特に，デンドライトコア部に生成しているバミキュラー状のδフェライトにおいてデンドライトの一次アームとなる部分が連続的に長く成長していた場合には，δ/γ粒界の選択的な腐食による割れの進展がより容易となると考えられる．このような場合は，溶接金属において粒界腐食が生じると，溶接継手は重大な損傷を受けることが予想される．

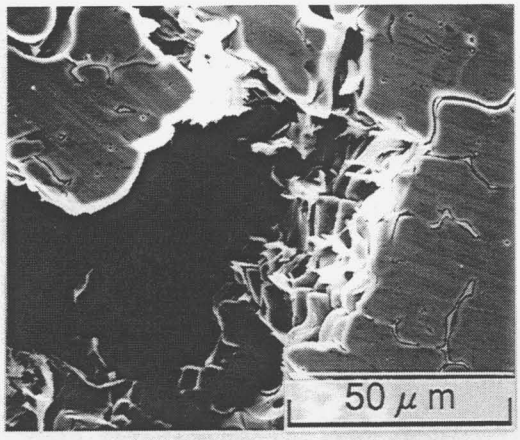


(d) Tip of crack

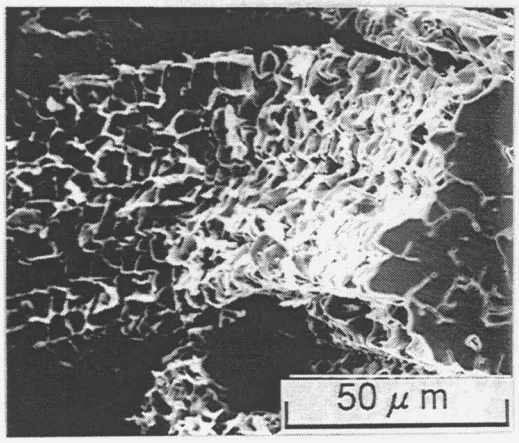
Fig.3.7 Continued



(a) Microstructure of crack

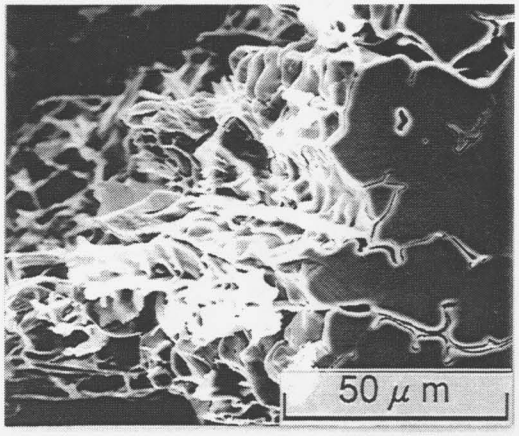


(b) Microstructure of region A

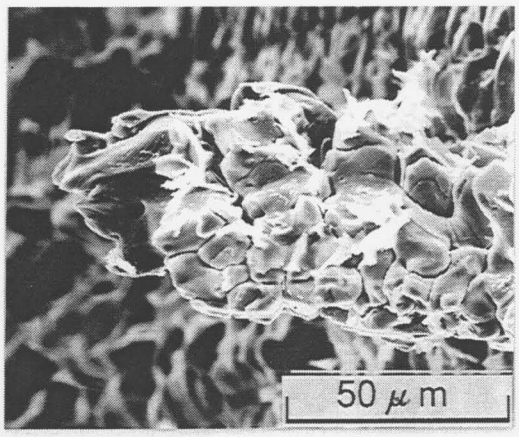


(c) Microstructure of region B

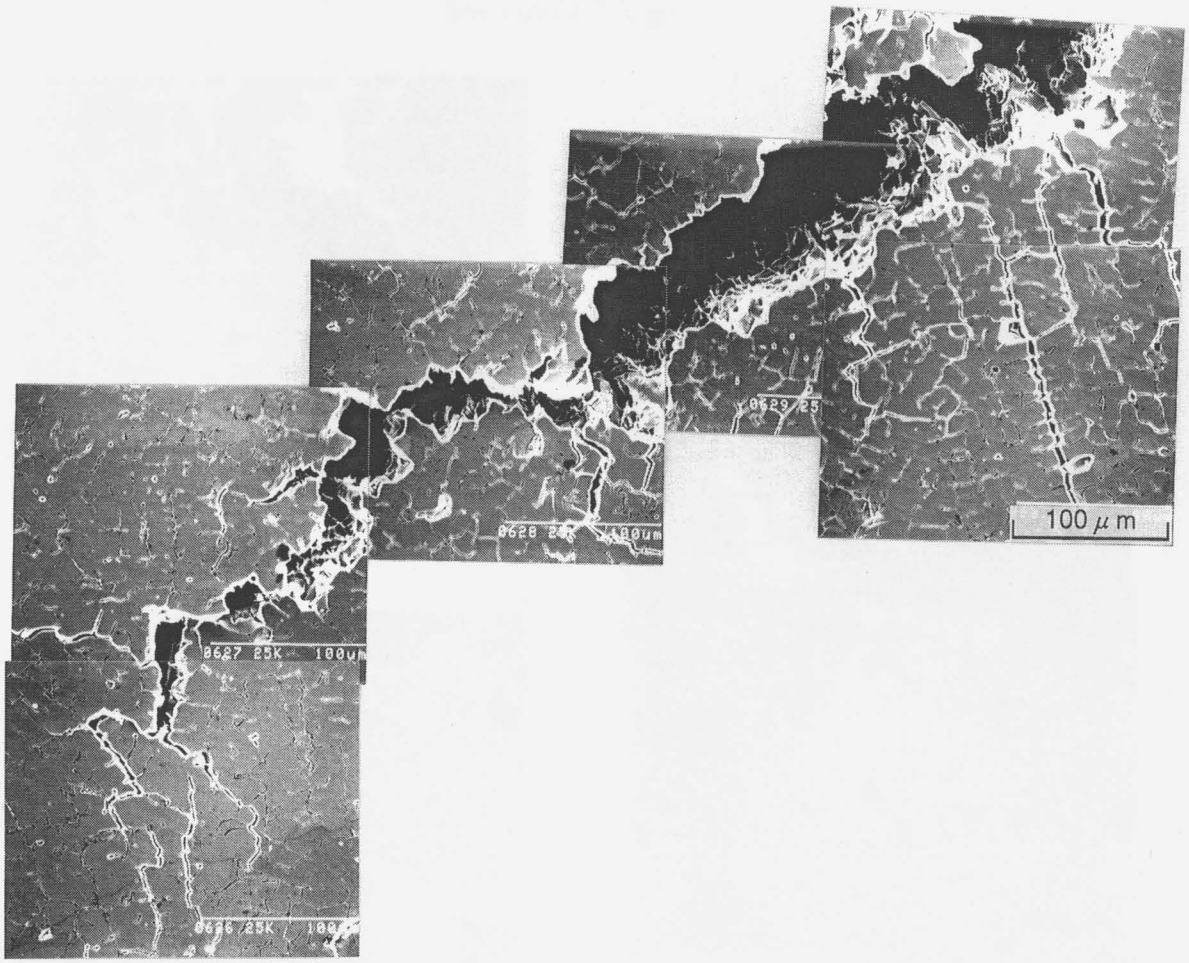
Fig.3.8 Cross section of weld metal after Strauss and bend tests



(d) Microstructure of region C

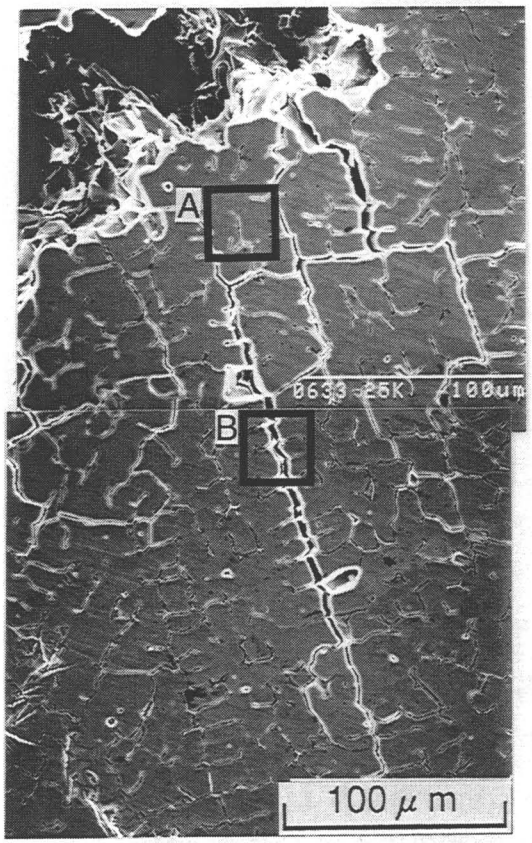


(e) Microstructure of region D

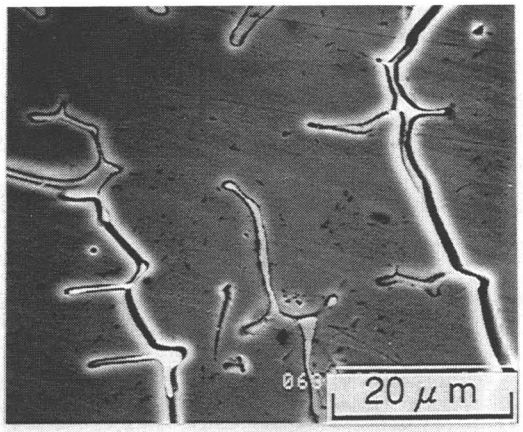


(f) Tip of crack

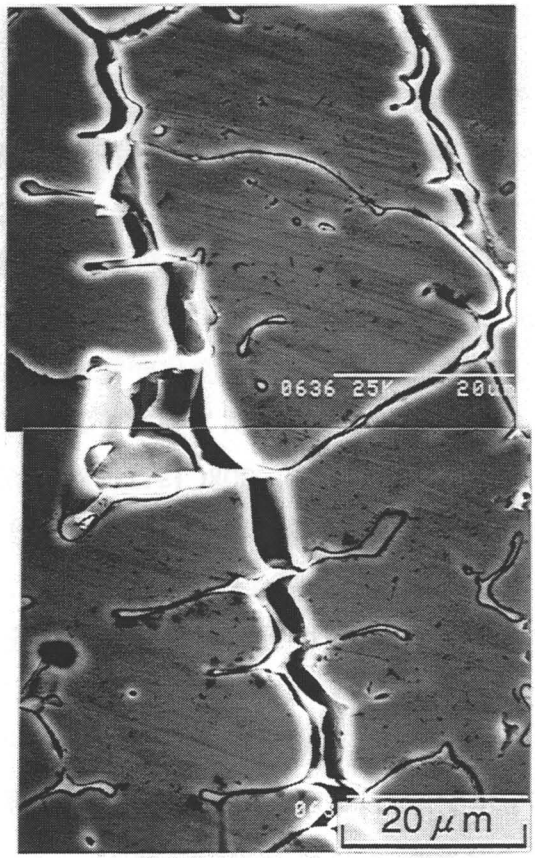
Fig.3.8 Continued



(g) Micro structure of crack derived from main crack



(h) Microstructure of region A



(i) Microstructure of region B

Fig.3.8 Continued

3.4 溶接金属における低温鋭敏化挙動

低温鋭敏化とは，前述のごとく熱履歴をうけて粒界上にCr炭化物の析出あるいは核生成が生じることにより，通常の鋭敏化温度域よりも低い温度(以後，低温と略記す)における鋭敏化が著しく加速される現象である．HAZに関しては低温鋭敏化が生じることが既にこれまでの研究により明らかとなっている．溶接金属においても低温鋭敏化が生じるか否かを明らかにするためには，溶接ままの状態ですでにδ/γ粒界にCr炭化物あるいはその核が生成していること，およびその影響により低温での鋭敏化が加速されることを明確にする必要がある．そこで，本節では溶接金属における低温鋭敏化の発生を確認すべく，まず，溶接熱サイクル過程およびその後の熱処理過程でのδ/γ粒界の鋭敏化挙動について調査した．

3.4.1 溶接熱サイクル過程での鋭敏化挙動

Table3.1に示した各鋼種について10%蓚酸水溶液で電解腐食した溶接のまま状態での溶接金属の組織観察結果をFig.3.9に示す．いずれの溶接金属においても鋭敏化の影響と考えられるδ/γ粒界に腐食された部分が認められる．このことから，溶接金属においてはTable3.3に示した条件で溶接した場合，溶接ままの状態ですでにCr炭化物の析出が生じていることが推察される．

このことを確認するため，溶接熱サイクル過程において発生した粒界腐食の原因となっていると考えられるCr炭化物を固溶させる目的で，各鋼種の溶接ままの溶接金属(以後AW材と略記する)に対して1273Kで300s保持した後急冷する溶体化処理を行った(以後ST処理と記す)．まず，このST処理前後におけるδフェライトの析出形態および析出量について検討した．各鋼種のST処理を施した試料(以後ST材と記す)の組織をSEMにより観察した結果をFig.3.10に示す．Cr炭化物の析出サイトとなるδ/γ粒界の性状すなわちδフェライトの析出形態および形状にはほとんど変化が認められない．また，AW材とST材中におけるδフェライトの含有量をフェライトスコープを用いて調査した結果，Fig.3.11に示すように308Aには約13%，308Bには約11%，308Cには約8%のδフェライトがそれぞれ含まれており，AW材とST材の間に含有量の差違は認められない．また，全ての鋼種においてAW材にみられたδ/γ粒界における選択的な腐食は認められない．

各鋼種におけるAW材とST材の鋭敏化度をEPR試験を用いて調査し比較した．その結果をFig.3.12に示す．ST材ではいずれの鋼種においても再活性化率がほぼ0%に近い低い値となっているのに対して，AW材においては308Aが0.09%，308Bでは0.7%，308Cでは1.7%の再活性化率を示す．このことより，AW材では溶接熱サイクル過程で鋭敏化が生じていることが明らかといえる．

3.4.2 後熱処理過程での鋭敏化挙動

(a) シュトラウス試験結果

前述のごとく，ST処理によりδフェライトの析出形態および析出量を変化させることな

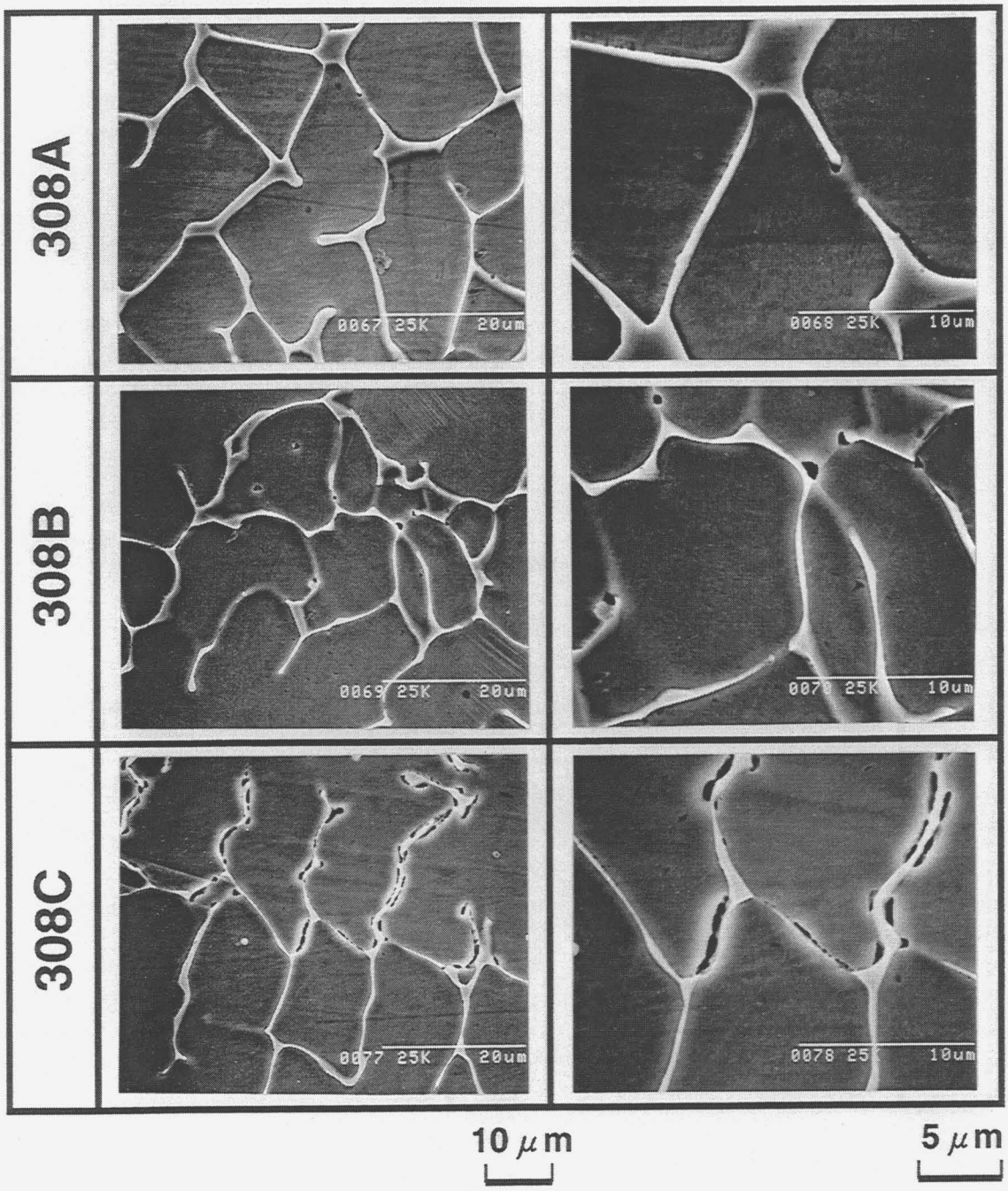


Fig.3.9 SEM microstructures in weld metal (AW)

く，溶接金属のAW材における鋭敏化を解消させることができた．したがって，以下では溶接熱サイクル過程で生じた鋭敏化が溶接後の熱処理過程における鋭敏化に及ぼす影響を検討するため，溶接金属のAW材とST材を用いてそれぞれの鋭敏化挙動を調査した．

まず，シュトラウス試験により各熱処理温度における鋭敏化開始時間について検討を行った．試料には308B溶接金属を用い，ST材とAW材に種々の条件で鋭敏化熱処理を施した後，シュトラウス試験を行い，試料の粒界腐食状況をSEMによって観察した．組織観察に際して2000倍で50×100mmの観察領域内において，γ/δ粒界が一部でも腐食を受けている場合には鋭敏化，粒界腐食が全く認められなかった場合には非鋭敏化とした．この基準で描いた鋭

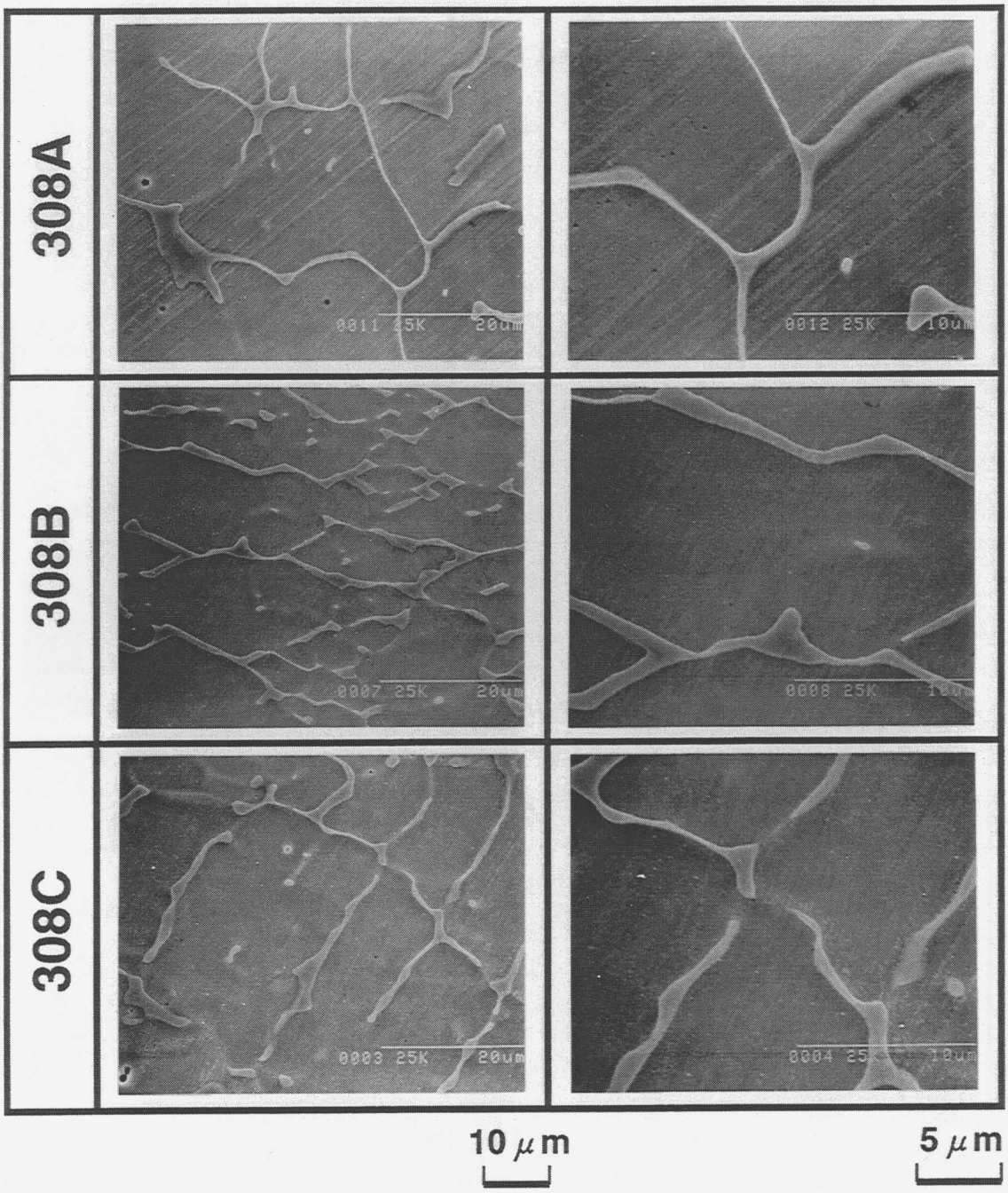


Fig.3.10 SEM microstructures in weld metal (ST)

敏化開始曲線をFig.3.13に示す．AW材とST材を比較すると，いずれの温度域においてもAW材はST材に比べて鋭敏化開始曲線が短時間側に移行していることがわかる．また，その差異は高温側(873K以上)ではあまり顕著ではないが，低温側(873K以下)では大きく，ST材に比べてAW材の鋭敏化開始曲線が大幅に短時間側に移行しているのがみられる．この結果より，溶接金属において溶接熱サイクル過程で発生した鋭敏化による溶接後の熱処理過程での鋭敏化が明らかに加速されており，その影響は鋭敏化温度域の低温側においてより顕著であることがわかった．

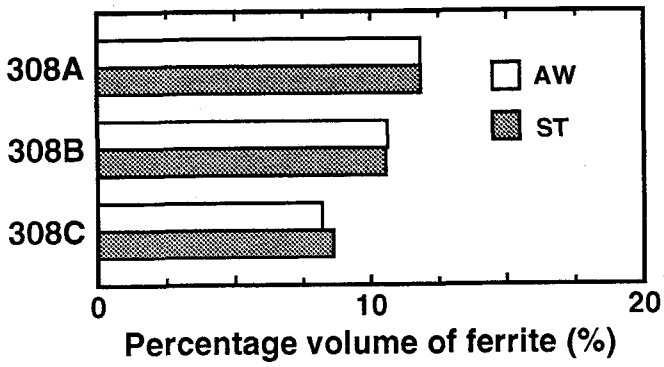


Fig.3.11 Percentage volume of δ ferrite measured by ferrite-scope

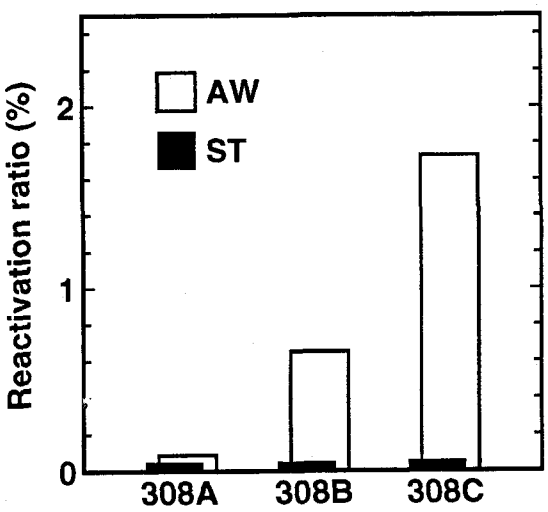


Fig.3.12 Reactivation ratio measured by EPR test as a function of carbon content for weld metal

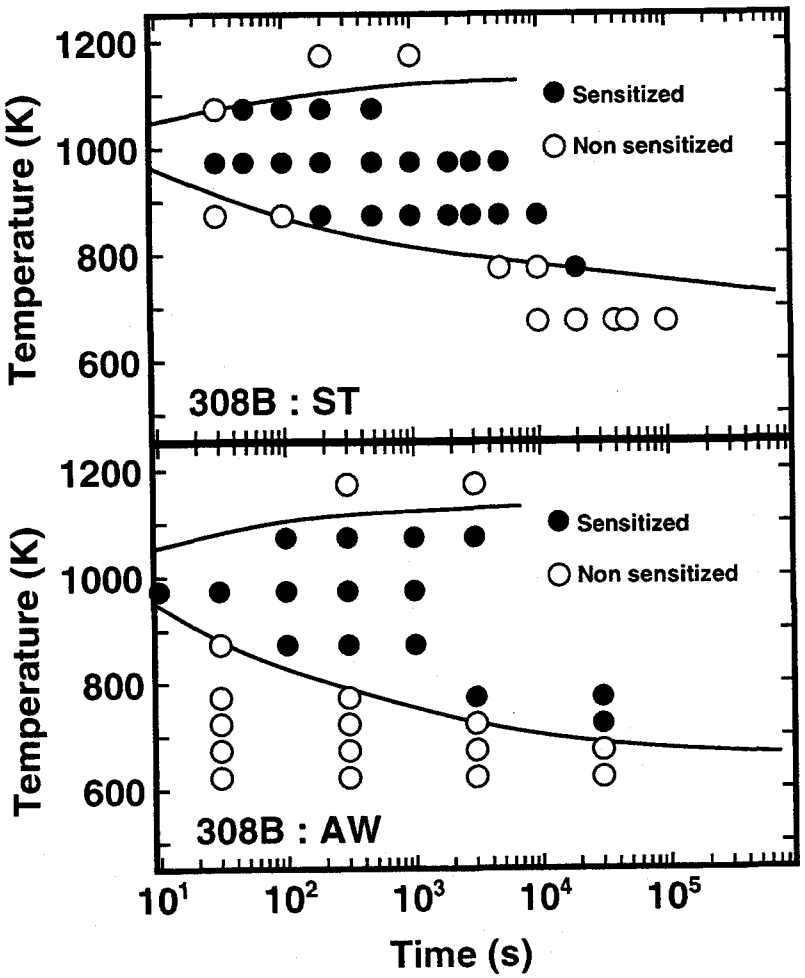


Fig.3.13 TTS diagram developed by Strauss test

(b) EPR試験結果

溶接金属のAW材とST材の鋭敏化挙動の差異を定量的に評価するためにEPR試験を用いた評価を行った．各鋼種のAW材およびST材に対して鋭敏化熱処理を施した後，EPR試験によって再活性化率を測定した結果をFig.3.14およびFig.3.15に示す．AW材での各鋼種における鋭敏化挙動に及ぼす鋭敏化熱処理温度の影響についてみると，例えば，308Bにおいて973および1073Kでは100s付近で再活性化率はピーク値約6%に達し，その後はヒーリングをおこして減少傾向を示す．それに対して，873K以下の熱処理温度では再活性化率はピークを示さず，単調に増加傾向を示す．各鋼種間の鋭敏化挙動の差異についてみると，含有する炭素濃度の増加にともなって再活性化率の上昇が早期において生じ，その値も大きくなる．すなわち，鋭敏化が加速されるとともに鋭敏化の程度もより厳しくなることがわかる．一方，ST材においては大略の傾向はAW材と同様であるが，各鋼種とも再活性化率の値が同条件で鋭敏化したAW材よりも低い値となっている．この傾向は特に873K以外の温度条件においてより顕著である．また，308Bおよび308Cにおける773Kの条件では，長時間側において再活性化率は増加傾向がみられる．Fig.3.16およびFig.3.17はそれぞれAW材およびST材における再活性化率の測定結果(Fig.3.14およびFig.3.15)に基づき各鋼種についての等再活性化率曲線を描いたものである．AW材とST材を比較すると，AW材のTTS曲線がST材のそれと比べて大幅に短時間側に移行しており，AW材の鋭敏化がST材に比べて加速されていることは明らかである．

溶接金属のAW材とST材における鋭敏化度の変化の差異をより明確にするために，308Bの試料を対象として，ST材とAW材に対して773Kで鋭敏化熱処理を行った際の，両者の再活性化率の変化を比較した結果をFig.3.18に示す．例えば，再活性化率が20%に達する時間を比較した場合，AW材では2×10^4sであるのに対してST材では1.3×10^5sであり，約6.5倍の時間を要するのがわかる．以上の結果より，AW材における鋭敏化はST材のそれと比較して大幅に加速されており，その加速効果は低温側においてより顕著となることが明らかとなった．

3.5 溶接金属の低温鋭敏化に及ぼすCr炭化物の影響

鋭敏化はCr炭化物の粒界析出に起因した耐食性劣化現象であり，低温鋭敏化は溶接熱サイクル過程においてCr炭化物の核生成あるいは析出が生じることによる低温保持時の鋭敏化が加速される現象と理解されている．そこで，本節では溶接金属における低温鋭敏化の発生機構と密接に関連のある溶接熱サイクル過程，および溶接後の熱処理過程におけるCr炭化物の析出挙動の調査を行った．

3.5.1 溶接熱サイクル過程におけるCr炭化物の析出挙動

前節においてAW材では溶接ままの状態ですでにδ/γ粒界が部分的に腐食されたのが観察された．そこで，この現象の原因を解明すべく，308B鋼のAW材におけるδ/γ粒界をTEMを用いてより詳細に組織観察を行った．その結果，Fig.3.19に示すごとく，δ/γ粒界の所々

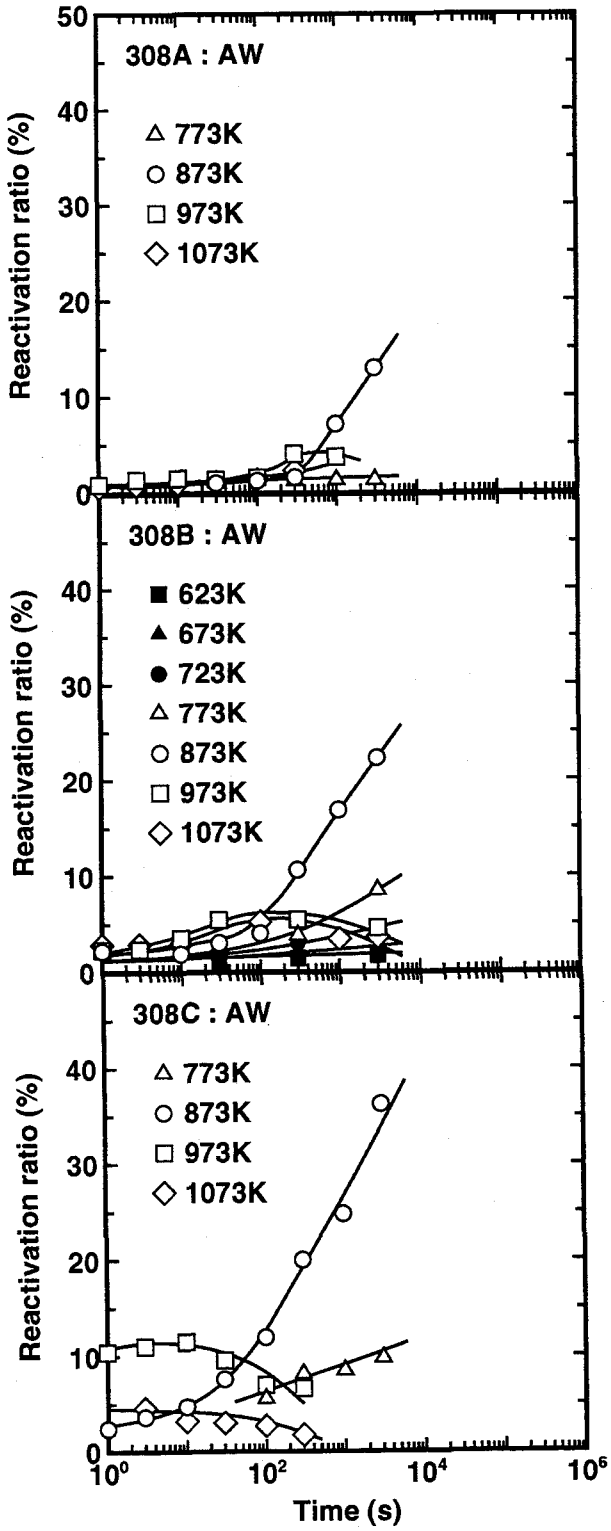


Fig.3.14 Reactivation ratio measured by EPR test as a function of time for weld metal (AW)

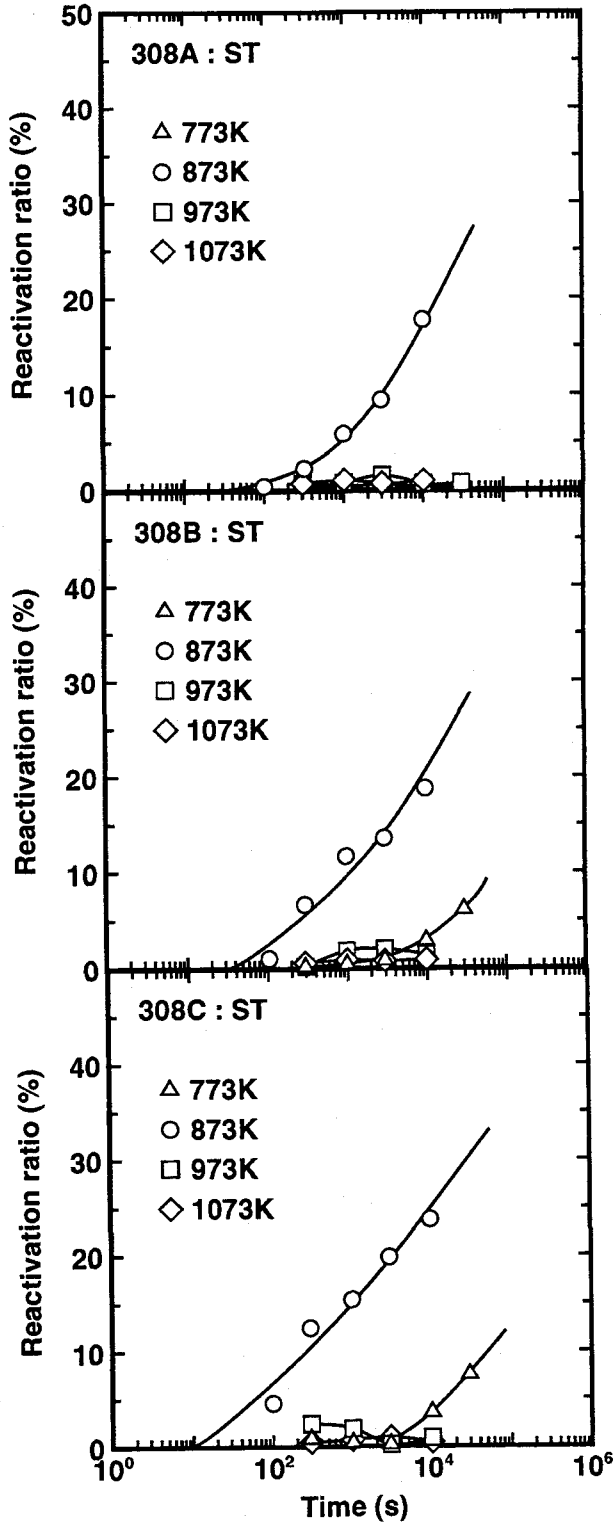


Fig.3.15 Reactivation ratio measured by EPR test as a function of time for weld metal (ST)

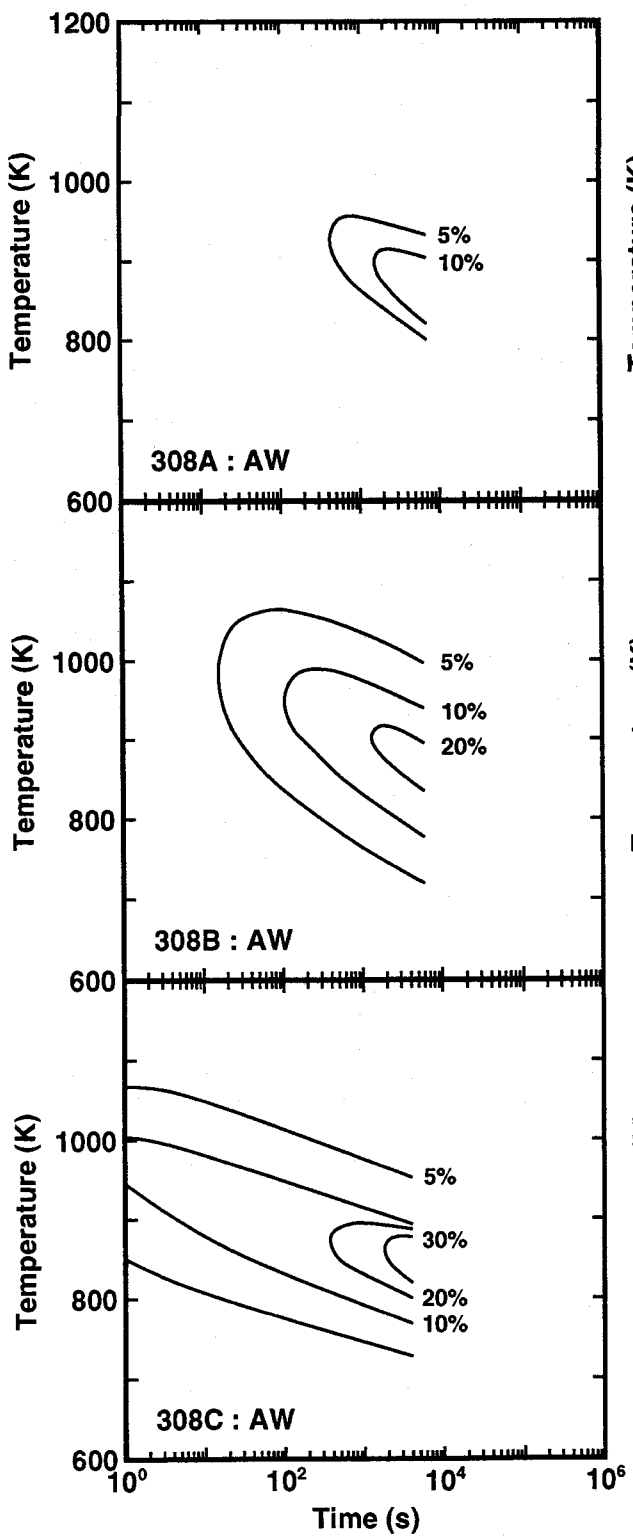


Fig.3.16 TTS diagram developed by EPR test (AW)

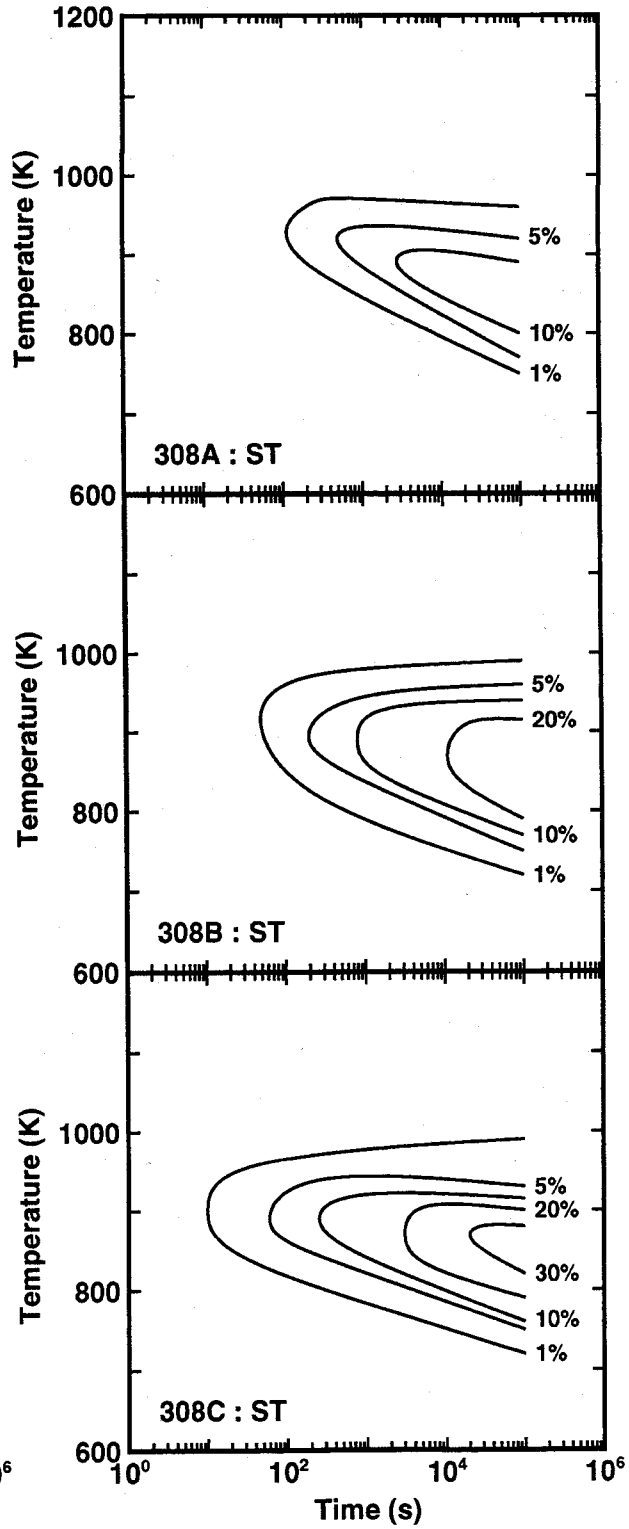


Fig.3.17 TTS diagram developed by EPR test (ST)

において析出物が確認された．この析出物を電子線回折パターンの解析により同定を行った結果，$M_{23}C_6$であることがわかった．同様の析出物に対してエネルギー分散型X線分析装置(EDX)を用いて析出物の構成元素を分析した結果，Fig.3.20に示すようにこの析出物中ではCrおよびFeが検出されたことから，Fig.3.19にて同定した$M_{23}C_6$は$(Cr,Fe)_{23}C_6$であると考えられる．以上の結果より，308B鋼のAW材において確認されたδ/γ粒界における腐食は，溶接熱サイクル過程において粒界に析出したCr系炭化物$M_{23}C_6$に起因したものであると考えられる．

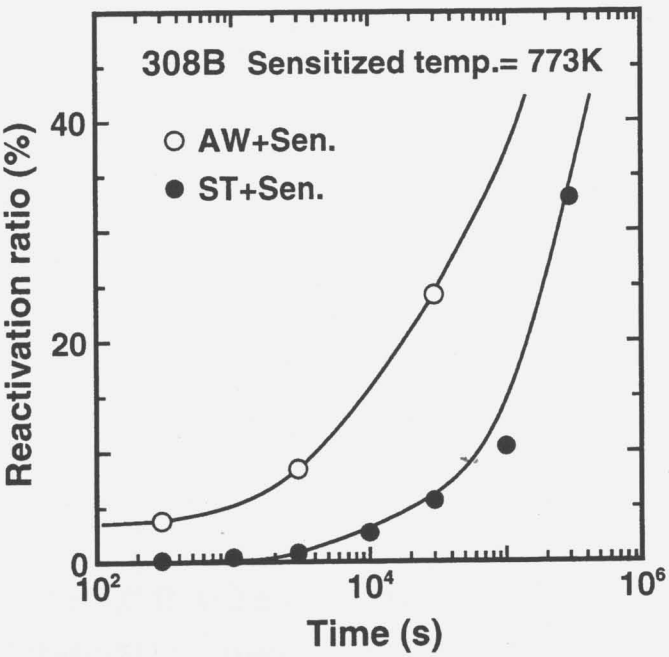


Fig.3.18 Reactivation ratio measured by EPR test as a function of time for weld metal

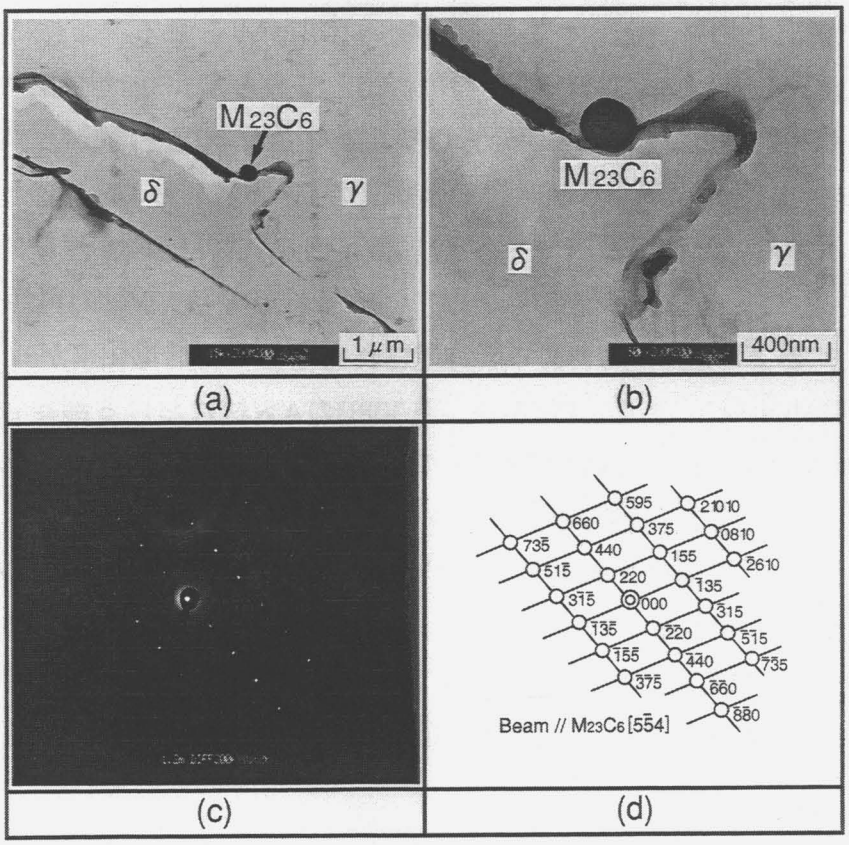


Fig.3.19 TEM microstructure, diffraction pattern and key diagram of observed phase in weld metal of 308B

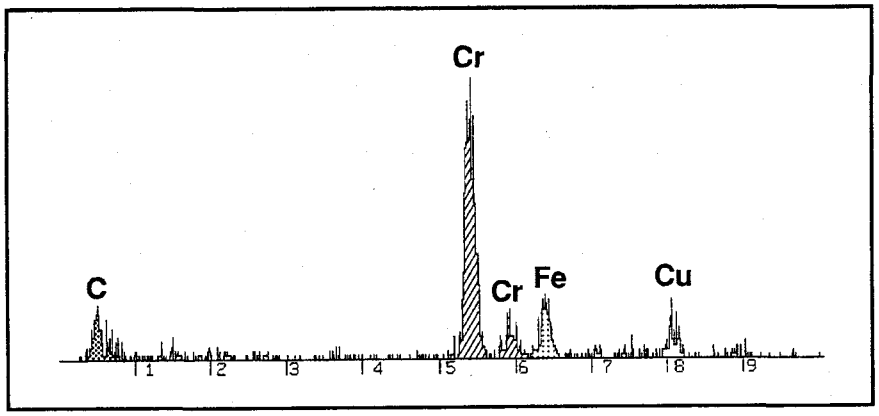


Fig.3.20 EDX spectrum of chromium carbide in weld metal of 308B

3.5.2 鋭敏化熱処理過程におけるCr炭化物の析出挙動

前述の組織観察結果より，AW材とST材の鋭敏化挙動の差異は，両者におけるCr炭化物の粒界析出挙動の違いによるものであると考えられることから，AW材とST材に対して773Kで300s，1ks，3ks保持する鋭敏化熱処理を施し，それぞれのCr炭化物の析出挙動についてTEMを用いて調査した．その結果をFig.3.21に示す．AW材では保持時間0sにおいてすでに溶接熱サイクル過程で析出したと考えられるCr炭化物の存在がみられる．これに対して，ST材では保持時間が300s，1ksにおいてはCr炭化物は析出しておらず，3ksで析出しているのが認められた．また，保持時間3ksにおける両者のCr炭化物の析出状況を比較した場合，AW材の方がST材に比べて析出量が多いことが確認できる．さらに，5ksおよび10ksと保持時間を長くした場合には，AW材においてはほぼδ/γ粒界上にCr炭化物$M_{23}C_6$が連続的に析出するのがわかる．この結果はFig.3.18に示されるように同一条件下ではAW材の再活性化率がST材よりも大きいこと，およびST材の773Kで熱処理された場合の再活性化率が3ks以降で増加することとよく対応している．また，Fig.3.12より308BのAW材における溶接したままの状態での再活性化率は約0.7%であり，ST材を773Kで3ksの条件で鋭敏化した場合の再活性化率とほぼ一致する．このことより，溶接金属においては溶接熱サイクル過程で，Cr炭化物が析出し，これに起因して，溶接後比較的低温の773Kで熱処理を行った場合，Cr炭化物の析出は加速されることが明らかとなった．一般に，低温側ではCr炭化物の析出に対してより長時間を要することから，773K以下の温度においては溶接熱サイクル過程でCr炭化物が析出することによる鋭敏化の加速効果はより顕著になることが推察される．

3.6 溶接金属における低温鋭敏化に関する考察

前節までの実験結果より，AW材，すなわち溶接ままの溶接金属において低温鋭敏化の要因である溶接熱サイクル過程でのCr炭化物の析出が認められ，ごく軽微ではあるもののすでに鋭敏化が生じていることがわかった．例えば，Fig.3.12に示すように308Bの溶接金属では

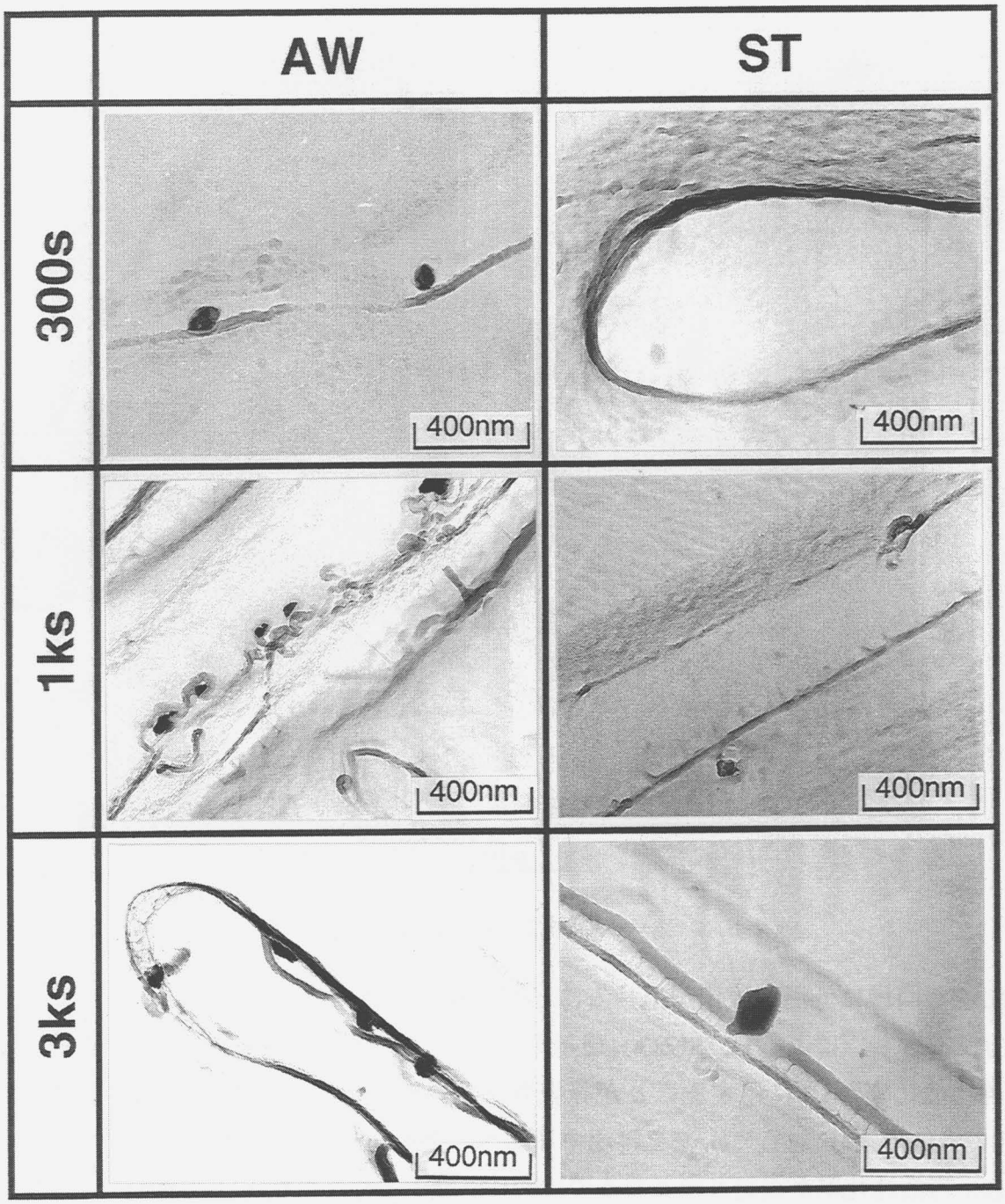


Fig.3.21 TEM microstructures in weld metal of 308B

溶接ままの状態で，すでに再活性化率にして0.7%に相当する鋭敏化を生じており，Fig.3.22に示す溶接金属のAW材とST材を熱処理温度773Kで鋭敏化した結果によると，この状態はST材を773Kで3ks保持した場合の鋭敏化状態にあることがわかった．さらに，AW材とST材の同一再活性化率に達する時間を比較すると，AW材およびST材が再活性化率10%に至るまでの時間はそれぞれ約4ksおよび60ksであるのに対して，再活性化率が30%に至るまでの時間は，AW材が50ksであるのに対してST材は220ksとなり，両者の差違はさらに大きなものとなる．すなわち，溶接金属においても溶接過程でδ/γ粒界に析出したCr炭化物により，鋭敏化が加速される現象が確認された．以上の結果より，Fig.3.23に示すように溶接金属におい

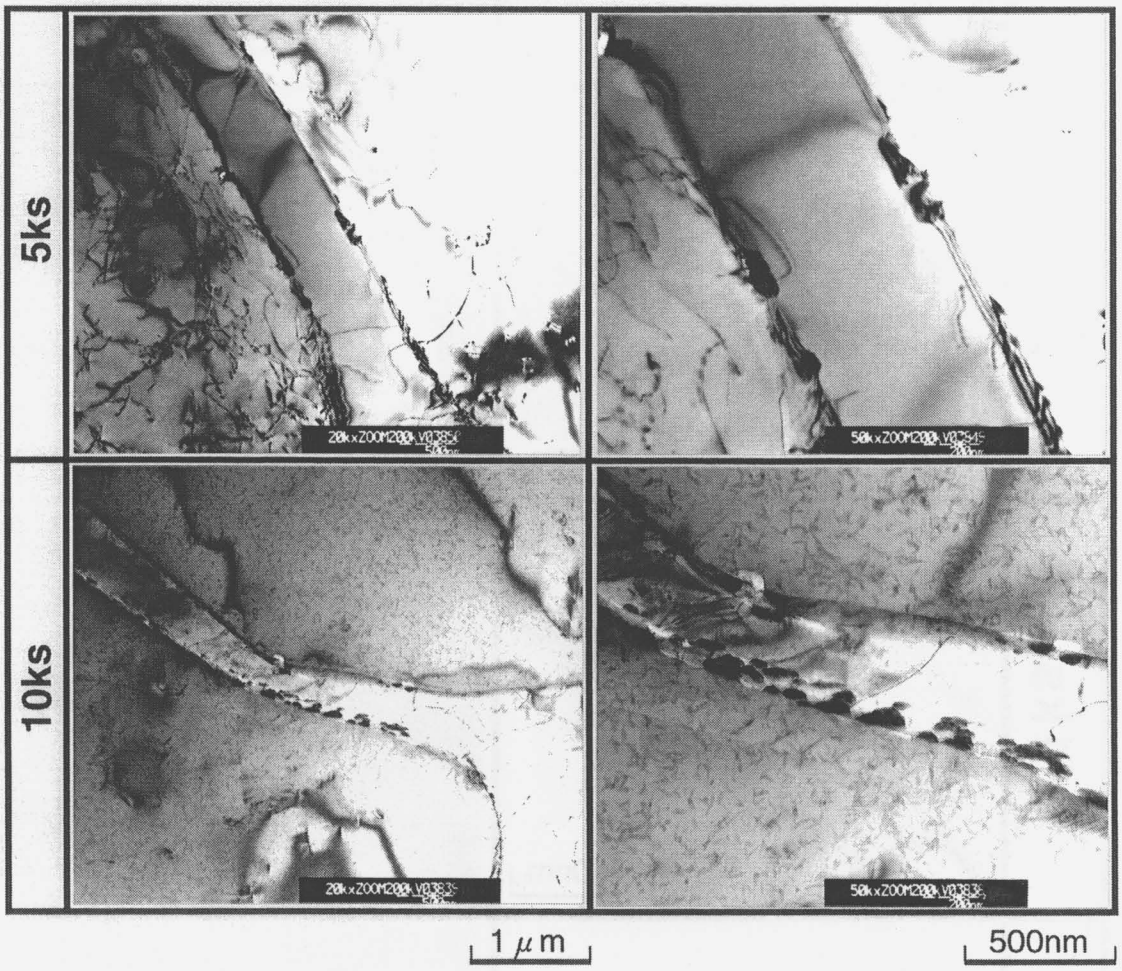


Fig.3.21 Continued

てもHAZと同様に低温鋭敏化が生じることが明らかとなった．

一方，梅村ら[74]によると，SUS304鋼の母材に対して800Kで約36ksの条件で鋭敏化した場合，再活性化率が1%に達することが報告されている．また，向井ら[75]によると炭素濃度0.06%のSUS304鋼に対してHAZを再現する熱サイクルを施した試料に800Kで熱処理を加えた場合，再活性化率が測定可能となるのに約10ks要することが報告されている．本研究で用いた308B鋼溶接金属のST材では，Fig.3.17に示すように800Kの条件で鋭敏化された場合，約700sで再活性化率が1%に達する．以上の事実からわかるように，溶接金属の鋭敏化は先在Cr炭化物が無い場合でも一般のオーステナイト系ステンレス鋼の母材あるいはHAZに比べて著しく速い．この現象は，δ-γ二相組織においてはδ/γ粒界へのCr炭化物の析出はδフェライト中におけるCrの拡散に律速され，しかもそれがγ中と比べて著しく速いことに起因している．すなわち，Fig.3.24に示すように溶接金属では溶接熱サイクル過程で析出したCr炭化物による低温鋭敏化現象の影響に加えて，溶接金属中に存在するδフェライトがCr炭化物の析出およびそれに伴う鋭敏化を加速することから，HAZに比べてはるかに著しい低温鋭敏化が生じるといえる．

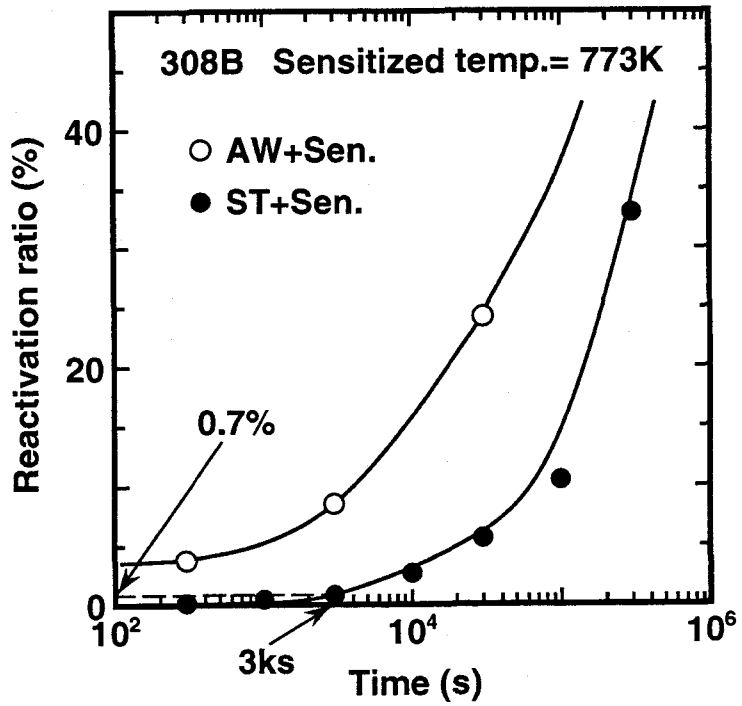


Fig.3.22 Reactivation ratio measured by EPR test as a function of time for weld metal

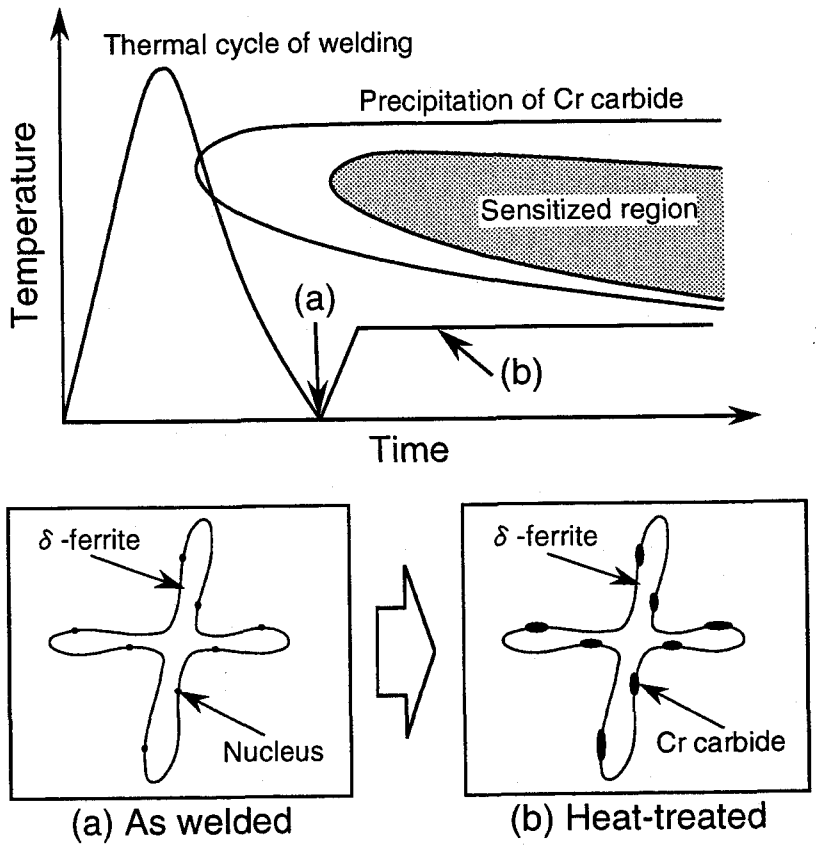


Fig.3.23 Schematic illustration of low temperature sensitization in weld metal

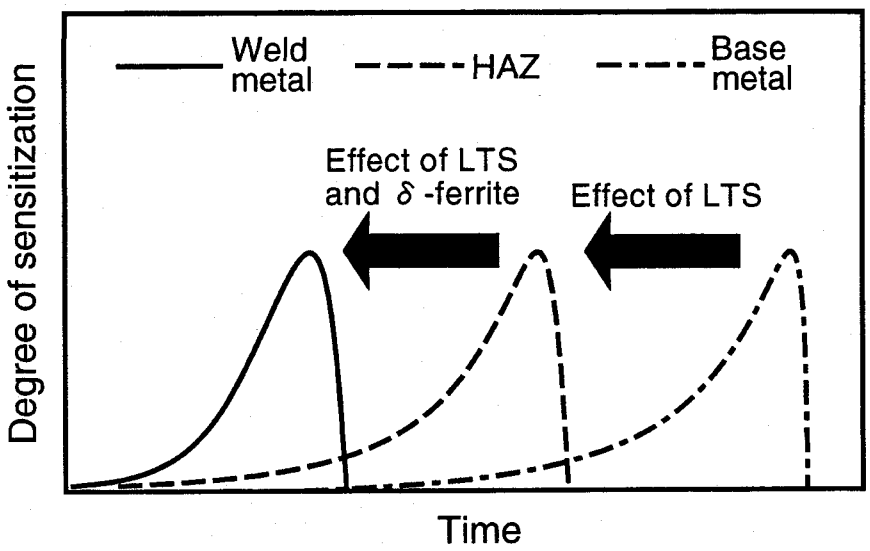


Fig.3.24 Schematic illustration of sensitizing behavior in weld metal, HAZ and base metal

3.7 結言

本章では，オーステナイト系ステンレス鋼の溶接金属における低温鋭敏化の現象を明らかにすべく，308型オーステナイト系ステンレス鋼の溶接金属を用いて，溶接熱サイクル過程でのCr炭化物の核生成あるいは析出の有無について調査するとともに，溶接後673～1073Kの温度域で熱処理を施した溶接金属の鋭敏化挙動について検討を行った．以下に本章で得られた結果を要約する．

1)308Bの鋼種の溶接金属における溶接のままの試料(AW材)と1273Kで300sの条件で加熱保持後急冷するCr炭化物固溶化熱処理を施した試料(ST材)に鋭敏化熱処理を施した後，シュトラウス試験を用いて鋭敏化開始時点を比較した結果，AW材の鋭敏化がST材よりも大幅に短時間側で開始することがわかった．特に873K以下の低温側でその傾向が顕著であった．

2)炭素濃度が異なる3鋼種のAW材とST材に鋭敏化熱処理を施し，EPR試験を用いてそれらの鋭敏化挙動を比較した結果，シュトラウス試験と同様にAW材の鋭敏化開始はST材のそれに比べて大幅に短時間側に移行する結果が得られた．また，両者とも炭素濃度の増加にともない鋭敏化度が厳しくなることがわかった．

3)308Bの溶接金属について，溶接したままの組織をTEMを用いて観察した結果，δ/γ粒界上に析出物が確認された．この物質を電子線回折パターンの解析により同定した結果，$M_{23}C_6$型のCr炭化物であることがわかった．このことから，溶接金属においては溶接過程でδ/γ粒界にCr炭化物が析出し，これに伴い溶接後，鋭敏化域の熱履歴を受けることにより，低温鋭敏化が生じることが推察された．

4)AW材とST材に対して773Kで鋭敏化熱処理を行い，両者の炭化物析出挙動の差異をTEMを用いて調査した結果，AW材では溶接したままの状態ですでにCr炭化物が析出しているのに対して，ST材では保持時間3ksから炭化物の析出が開始していることがわかった．この

結果は，ST材の773Kで3ks保持した場合において再活性化率が増加し始めることとよく一致した．

5) δフェライトを含む308型オーステナイト系ステンレス鋼の溶接金属における低温鋭敏化は，溶接過程でδ/γ粒界に析出するCr炭化物の存在によりその後の鋭敏化が加速される効果に加えて，Crの拡散速度の大きいδフェライトが存在することによるCr炭化物の析出加速効果により，より顕著な低温鋭敏化が生じることが明らかとなった．

第4章　低温鋭敏化に関する理論的検討

4.1 緒言

前章において，308鋼溶接金属では溶接のままの状態でδ/γ粒界にCr炭化物が析出し，それに起因した低温鋭敏化が生じること，ならびに溶接金属中のδフェライトの存在により，鋭敏化の進行はHAZのそれに比べて大幅に加速される事実を明らかにした．本章では，溶接金属における低温鋭敏化機構をより明確にするため，低温鋭敏化に関する理論的解析を行った．さらに，この結果に基づき低温鋭敏化に関する加速熱処理条件について検討を加えた．

オーステナイト系ステンレス鋼の鋭敏化についての理論的解析に関する報告は数多く存在する[76-86]ものの，低温鋭敏化現象に関して鋭敏化開始までの潜伏期間の消費について取り扱った例は少ない[75,87-89]．秋山ら[90,91]は鋭敏化に関する潜伏期間を粒界上に点在する鋭敏化域が粒界上で連続するまでの時間であるとして，鋭敏化挙動に加えて潜伏期間の消費に関しても評価することが可能な数学的モデルを提案しており，これを用いた解析結果が実験値と良好に対応していると報告している．一方，溶接金属中における低温鋭敏化挙動について理論的解析を行う場合，溶接熱サイクル過程で析出した炭化物による鋭敏化の加速効果に加えて，δフェライトにより炭化物の析出が大幅に加速されることから，母材あるいはHAZとは異なる理論モデルを構築することが必要である．中尾ら[35,36]は，溶接金属における鋭敏化挙動に関する理論的解析手法を提案しており，923Kにおける実験結果と良好な対応関係が得られたことを報告している．本研究で対象とした溶接金属の低温鋭敏化に対する理論的解析を考える場合，δフェライトの存在下での鋭敏化を取り扱っている点で中尾らのモデルが参考となる．しかしながら，この解析理論では溶接熱サイクル過程における潜伏期間の消費あるいは炭化物の析出による鋭敏化の加速効果に関しては取り扱われていない．

そこで本研究では，溶接熱サイクル過程で消費されたδ/γ粒界上にCr炭化物が核生成するまでの潜伏期間，および核生成後の中尾らのモデルの仮定条件となっているCr欠乏層が一次元の成長モデルとして取り扱えるまでの範囲についても理論的解析を行った．さらに，それ以降の鋭敏化現象については中尾らのモデルを用いて解析を行った．

4.2 理論モデル

前章において，308鋼の約0.06%の炭素濃度を有する試料(308B)では，溶接熱サイクル過程でδ/γ粒界上にCr炭化物が析出していると同時に，鋭敏化までの潜伏期間をすでに消費し軽微な鋭敏化が進行した状態にまで達していることを示した．したがって，この鋼種における低温鋭敏化挙動を理論的に解析する場合，溶接したままでの鋭敏化度を初期値として，その後の鋭敏化挙動を取り扱うことが必要である．そこで本節では，溶接のまま状態における溶接金属の初期鋭敏化度を実験的に評価し，その後の鋭敏化挙動に関して理論的な検討を加えた．

溶接金属の鋭敏化に関する理論を構築するうえで，その原因となるCr炭化物の核生成まで

の潜伏期間と核生成後のCr炭化物の析出および成長に伴う鋭敏化域の生成挙動を同一の理論で解析することは困難である．したがって，本研究では鋭敏化挙動をFig.4.1に示すように，Cr炭化物の核生成までの潜伏期間(StageI)，および核生成後のCr炭化物の析出・成長に伴う鋭敏化域の生成挙動(StageII)の2段階に分割して取り扱った．さらに，StageIIにおける鋭敏化挙動の取り扱いに関しては，Fig.4.2に示すように，粒界上に薄膜状のCr炭化物が生成したとの仮定に基づきCr欠乏層の生成をCrの一次元拡散で取り扱う一次元モデルと，粒界上にある間隔をもってCr炭化物が析出したと仮定し，粒界に対して垂直方向と平行方向へのCrの二次元拡散で取り扱う二次元モデルを考えた．以下にこれらのモデルに関する理論の概略を示す．

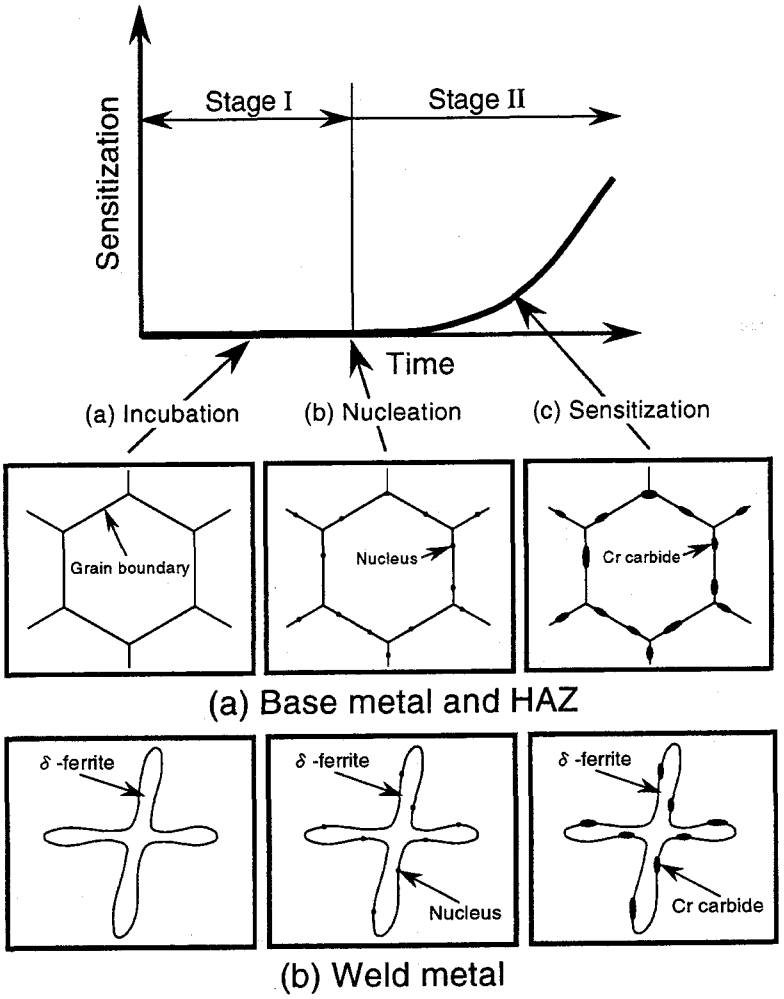


Fig.4.1 Schematic diagram of sensitizing behavior

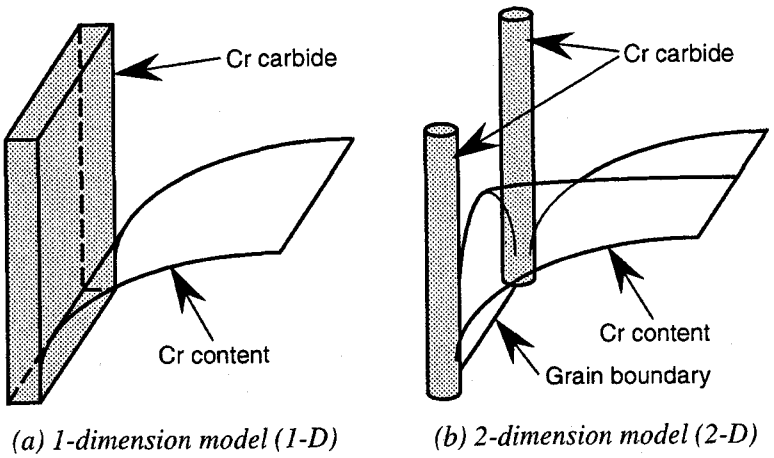


Fig.4.2 Schematic illustration of Cr-profile at the grain boundary

4.2.1 Cr炭化物析出開始までの潜伏期間に関する理論

核生成理論に関する研究は古くからなされており，約一世紀前にGibbsにより創始された核生成理論はその後の進展により，金属をはじめとする固体内における核生成現象への適用が可能となるに至った．Gibbsの示した理論には，有限な厚みを持ち，濃度などが連続的に変化する界面における核生成を取り扱った非古典核生成理論も含まれているが，適用できるのが母

相と生成相の結晶構造が同一で，しかも均一核生成の場合に限られるため，一部の理想的な場合を除くと，一般的には未だ古典核生成理論に依拠せざるを得ないのが現状である．現在までに古典核生成理論に基づき種々の場合について発展させた理論モデルも数多く提案されている[92-100]．

例えば，Johnsonら[101]により，固相中での結晶粒界上への析出物の核生成に関して，古典的核生成理論を発展させた理論が提案されている．この理論では，結晶方位関係のずれおよび核生成に伴い析出物周囲に発生するひずみエネルギー等を無視できる程度に微小であると仮定した上で，析出物の形状を考慮した均一核生成理論を単相，および二相組織の粒界上への析出物の核生成に対して適用できるように理論が展開されている．また，この理論によるとオーステナイト相からのフェライト相の析出に代表される面心立方(f.c.c.)構造の相から体心立方(b.c.c.)構造のものが析出する場合に対して，前述の仮定が妥当であると報告している．

このことから，本研究におけるδ/γ粒界へのCr炭化物の析出に対してこの理論を適用することを試みた．また，比較としてγ/γ粒界におけるCr炭化物の析出に関しても検討を加えた．

以下に，前述の核生成理論に基づく，核生成までの潜伏期間τに関する理論の概略を示す．

Russell[102]により，核生成までの潜伏期間τは次式で近似できることが報告されている．

$$\tau = \left(2\beta^* Z^2\right)^{-1} \tag{4.1}$$

ここで，β^*は臨界核へ加えられる原子の割合，ZはZeldovich因子であり，それぞれ次式で表される．

$$\beta^* = \frac{16\pi\sigma_{K\delta}^2 D\chi_\delta L_j}{a^4 \Delta G_v^2} \tag{4.2}$$

$$\beta^* = \frac{16\pi\sigma_{K\gamma}^2 D\chi_\gamma L_j}{a^4 \Delta G_v^2} \tag{4.3}$$

$$Z = \frac{V_K \Delta G_v^2}{8\pi \left(kTK_j \sigma_{K\delta}^3\right)^{1/2}} \tag{4.4}$$

$$Z = \frac{V_K \, \Delta G_v^2}{8\pi \left(kTK_j \, \sigma_{K\gamma}^3 \right)^{1/2}} \tag{4.5}$$

ここで，$\sigma_{K\delta}$, $\sigma_{K\gamma}$はそれぞれδおよびγから$M_{23}C_6$が析出する際の各界面における界面自由エネルギー，DはCrのマトリックス中での拡散係数，X_δ, X_γはマトリックス中でのCrのモル濃度，aはマトリックスの格子定数，V_Kは$M_{23}C_6$のモル体積，kはボルツマン定数，Tは温度である．

なお，ΔGvは体積自由エネルギー変化であり，Lee[103]により次式で近似できることが示されている．

$$\Delta G_v = \frac{kT}{V_K} \, ln \left(\frac{X_K}{X_K^{K\theta}} \right) \tag{4.6}$$

ここで，X_Kはマトリックス中でのCr濃度，$X_K^{K\theta}$は$M_{23}C_6$/マトリックス界面での平衡Cr濃度である．

したがって，式(4.2), (4.4)および式(4.3), (4.5)をを式(4.1)に代入することにより，τは次式で求められる．

$$\tau = \frac{8kT\sigma_{K\delta} \, a^4}{V_K^2 \, \Delta G_v^2 \, D\chi_\delta} \left(\frac{K_j}{L_j} \right) \tag{4.7}$$

$$\tau = \frac{8kT\sigma_{K\gamma} \, a^4}{V_K^2 \, \Delta G_v^2 \, D\chi_\gamma} \left(\frac{K_j}{L_j} \right) \tag{4.8}$$

また，K_j, L_jは析出物の析出形態に起因した幾何学因子であり，Fig.4.3(a), (b)に示すような形状の場合，Table 4.1に示す式でそれぞれ表される．なお，本研究では組織観察の結果に基づき，δ/γおよびγ/γ界面におけるCr炭化物の析出形態を，それぞれFig.4.3(a)および(b)であるとした．

計算に使用した数値および数式をTable 4.2にまとめて示す．

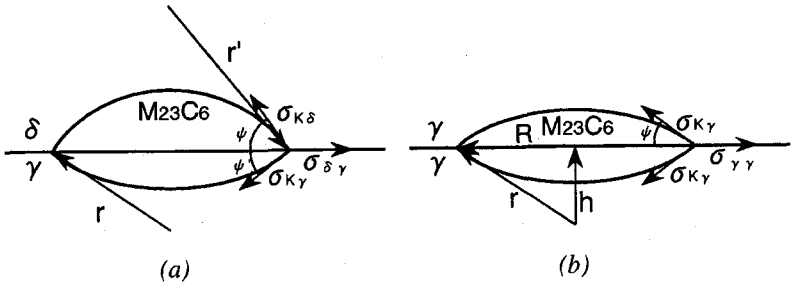


Fig.4.3 Schematic illustration of the shapes of the chromium carbides at δ/γ and γ/γ boundaries

Table 4.1 Equations for K_j and L_j

Fig. No.	K_j	L_j
Fig.4.2(a)	$2f(\psi)$	$1-\cos\psi$
Fig.4.2(b)	$f(\psi)+\frac{\sin^3\psi}{\sin^3\psi'}f(\psi')$	$\frac{1}{2}\left[(1-\cos\psi)+\left(\frac{\sigma_{K\gamma}}{\sigma_{K\delta}}\right)^3(1-\cos\psi')\right]$

ここで，　$f(\psi)\equiv\frac{2-3\cos\psi+\cos^3\psi}{4}$　と定義する．

Table 4.2 Data used in theoretical analysis

Parameter	Value
D	$0.08\times10^{-4}\exp(-58500/1.986/T)$ m^2/s
$\sigma_{K\delta}$	0.134 J/m^2
$\sigma_{K\gamma}$	0.668 J/m^2
a	3.599×10^{-10} m　($\gamma/M_{23}C_6$) 2.44×10^{-10} m　($\delta/M_{23}C_6$)
k	1.38062×10^{-23} J/K
V_α	2.5×10^{-23} m^3
Ψ	57°　(Fig.4.3(a)) 60°　(Fig.4.3(b))
Ψ'	10°　(Fig.4.3(b))

4.2.2 Cr炭化物析出後の鋭敏化域生成挙動に関する理論

前項において，オーステナイト系ステンレス鋼溶接金属における低温鋭敏化現象に関する理論的検討における，Cr炭化物の核生成までの潜伏時間に関する部分，すなわちFig.4.1に示すStageIに関する理論を示した．そこで，本項では核生成後Cr炭化物の周囲に形成される鋭敏化域の生成挙動，すなわちFig.4.1に示すStageIIについて，δ/γ 粒界に平行方向および垂直方向へのCrの二次元拡散に基づいて解析する理論モデルについて述べる．

まず，解析に用いた理論の概要を以下に示す．

Benettら[104)]により，結晶粒界上およびマトリックスから粒界への一つの成分の拡散が粒界における析出物の析出を律速する場合において，その成分の濃度分布を二次元有限差分法を用いて求める手法が提案されている．この理論に関する概念図をFig.4.4に示す．

同報告において，例としてオーステナイト系ステンレス鋼における粒界へのCr炭化物の析出にともなうCr欠乏域の形成に関して検討した結果，実験値との良好な対応関係が得られたことが示されている．そこで，本研究ではこの理論を拡張させ，溶接金属内の δ/γ 粒界に

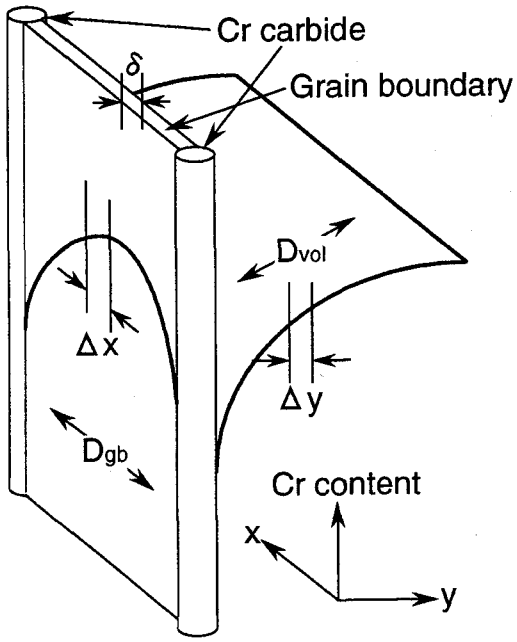


Fig.4.4 Schematic illustration of the evaluation parameters and the Cr-profiles around the grain boundary based on the 2-D finite difference model of sensitization

おけるCr欠乏域の形成現象に対して応用することを試みた.

粒界上にCr炭化物が析出し，粒界に対して平行方向および垂直方向の二次元的にCrが拡散する場合のCr濃度変化はFickの拡散方程式より次式で表される.

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{D\partial c^2}{\partial^2 x} + \frac{D\partial c^2}{\partial^2 y} \tag{4.9}$$

ここで，c は位置(x, y)におけるCr濃度，D はCrの拡散定数，t は時間である.
この式(4.9)を差分化することにより次式が得られる.

$$\begin{aligned} C^{+}_{(m,n)} = C_{(m,n)} &+ \frac{D_{vol}\Delta t}{\Delta x^2}\left(C_{(m+1,n)} - 2C_{(m,n)} + C_{(m-1,n)}\right) \\ &+ \frac{D_{vol}\Delta t}{\Delta y^2}\left(C_{(m,n+1)} - 2C_{(m,n)} + C_{(m,n-1)}\right) \end{aligned} \tag{4.10}$$

ここで，$C_{(m,n)}^{+}$はΔt 後の位置(x, y)におけるCr濃度，$C_{(m,n)}$は現時点でのCr濃度，D_{vol} はおよび方向へのCrの拡散定数，$C_{(m-1,n)}$, $C_{(m+1,n)}$ はそれぞれ位置$(x-\Delta x, y)$および$(x+\Delta x, y)$におけるCr濃度，$C_{(m,n-1)}$, $C_{(m,n+1)}$ はそれぞれ位置$(x, y-\Delta y)$および$(x, y+\Delta y)$におけるCr濃度，Δx, Δy はそれぞれ空間きざみである.

粒界上でのCrの拡散に関しては，粒界上に析出した隣り合うCr炭化物の近傍に形成される

鋭敏化域が重なり合うことも考慮するために，Fig.4.5の模式図に示すモデルに基づき次式を導き出した．

$$\frac{\Delta C}{\Delta t} = \frac{J_1 - J_2}{\Delta x} + \frac{2J_3}{\delta} \qquad (4.11)$$

ここで，ΔCはCr濃度の変化量，J_1, J_2, J_3はそれぞれFig.4.5の模式図に示す粒界の単位体積あたりのCr移動量，δは粒界幅を表す．

この式(4.11)を差分化することにより，次式が得られる．

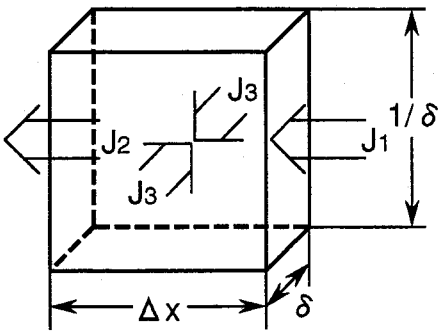


Fig.4.5 Schematic illustration of diffusion flux of Cr in the finite element of the grain boundary

$$C^{+}_{(m,n)} = C_{(m,n)} + \frac{D_{gb}\Delta t}{\Delta x^2}\left(C_{(m+1,n)} - 2C_{(m,n)} + C_{(m-1,n)}\right) + 2\frac{D_{vol}\Delta t}{\Delta y \delta}\left(C_l - C_{(m,n)}\right) \qquad (4.12)$$

ここで，D_{gb}は粒界におけるCrの拡散係数，C_lはCr炭化物/マトリックス界面での平衡Cr濃度である．

また，Cr炭化物/マトリックス界面では熱力学的局部平衡が成り立つものと仮定し，次式により平衡Cr濃度を算出した．

$$K = \frac{1}{\left(\chi_{Cr}\gamma_{Cr}\right)^{23}\left(\chi_C\gamma_C\right)^{6}} \qquad (4.13)$$

ここで，Kは平衡定数，X_{Cr}, X_CはそれぞれCrおよびCの濃度，γ_{Cr}, γ_CはCrおよびCの活量係数である．

次に，計算で使用した各定数をTable 4.3に示す．

Table 4.3 Data used in theoretical analysis of 2-D Cr content profile

Parameter	Value	Source reference
D_{gb}	$0.3\times10^{-2}\times\exp(-191000/(8.31\times T))$ (cm²/s)	105
D_{vol}	$0.08\times\exp(-58500/(1.986\times T))$ m²/s (in γ) $0.46\times\exp(-52500/(1.986\times T))$ m²/s (in δ)	76 106
K	exp(9.9+36680/T)	82
δ	1.0×10^{-9} m	104

恒温保持された場合には，Cr炭化物は成長し続けることから，保持時間の増加にともないCr炭化物の粒界占有率が増加することが予想される．すなわち，前述の理論モデルにおいてCr炭化物の析出間隔を設定した後，時間の増加とともに両Cr炭化物間にさらなるCr炭化物が析出してくることを考慮しなければならないといえる．しかしながら，このような取り扱いは極めて複雑であるとともに，核生成の終了時点，すなわちStageIからStageIIへ移行する時点の特定も困難となることから，本研究ではCr炭化物の間隔は一定であると仮定した．δフェライトの両端にCr炭化物が析出した場合，Cr炭化物の間隔が最大となると考え，その間隔をδフェライトの長手方向の平均粒径として計算を行った．

4.2.3 鋭敏化度評価パラメータの検討

前項までに述べた鋭敏化過程の理論的取扱いは，若干複雑であり，計算にも時間を要する．そこで，本項ではより簡便に鋭敏化過程を定量的に取り扱う手法について検討する．オーステナイト系ステンレス鋼の溶接金属における鋭敏化を定量的に評価する手法として，中尾ら[35,36]の提案した理論パラメータΔSを用いた評価手法がある．このΔSは，一次元のFickの拡散方程式を解くことにより粒界に垂直方向へのCr濃度分布を求めた後，粒界単位面積あたりについて，粒界から耐食性を維持しうる臨界Cr濃度である13mol%を越える点までの微小領域内におけるCr濃度を重みの因子として微小距離で積分したものである．すなわち，ΔSはCr欠乏域の生成量に対応したパラメータである．

そこで，本研究においても溶接金属の低温鋭敏化に関する理論解析に際して，このパラメータΔSの適用を試みた．以下にこの理論の概略を示す．

Fig.4.6にΔSの概念に関する模式図を示す．

ΔSは次式で定義される．

$$\Delta S = \Delta S_{\gamma/\gamma} + \Delta S_{\delta/\gamma} \qquad (4.14)$$

$$\Delta S_{\gamma/\gamma} = \Delta S_{\gamma} + \Delta S_{\gamma} \qquad (4.15)$$

$$\Delta S_{\gamma/\delta} = \Delta S_{\gamma} + \Delta S_{\delta} \qquad (4.16)$$

ここで，$\Delta S_{\gamma/\gamma}$，$\Delta S_{\delta/\gamma}$はそれぞれγ/γおよびδ/γ粒界におけるΔS値，ΔS_{γ}，ΔS_{δ}はγ/Cr炭化物界面およびδ/Cr炭化物界面におけるΔS値である．

ΔS_{γ}およびΔS_{δ}は次式で定義される．

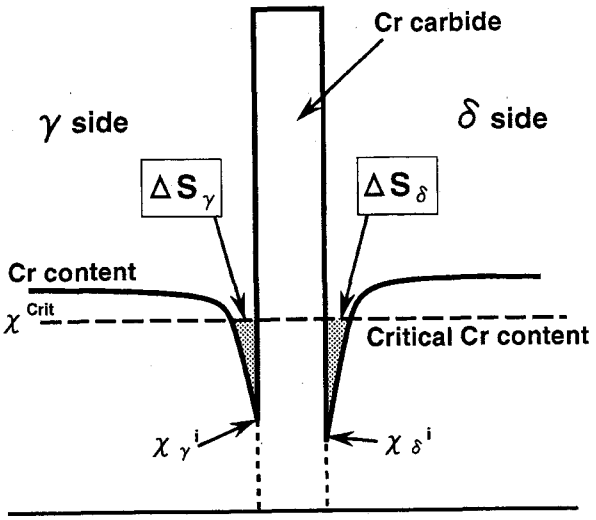


Fig.4.6 Schematic chromium concentration profile around chromium carbide

$$\Delta S_{\gamma}=\int_{0}^{l_{\gamma}^{F}}\left\{\chi_{Cr}^{Crit}-\chi_{Cr}^{\gamma}(l,t)\right\}dl \tag{4.17}$$

$$\Delta S_{\delta}=\int_{0}^{l_{\delta}^{F}}\left\{\chi_{Cr}^{Crit}-\chi_{Cr}^{\delta}(l,t)\right\}dl \tag{4.18}$$

ただし，$l^{F}{}_{\gamma}$,$l^{F}{}_{\delta}$はそれぞれ$X_{Cr}{}^{\gamma}$および$X_{Cr}{}^{\delta}$が$X_{Cr}{}^{Crit}$ (13mol%)となる距離である．

γおよびδ相内のCr濃度は，粒界に対して垂直な方向へのCrの一次元拡散を仮定し，Fickの第2法則を用いた次式を解くことによって求めた．

$$\frac{\partial\chi_{Cr}^{\gamma}}{\partial t}=D_{\gamma}\frac{\partial^{2}\chi_{Cr}^{\gamma}}{\partial l^{2}} \tag{4.19}$$

$$\frac{\partial\chi_{Cr}^{\delta}}{\partial t}=D_{\delta}\frac{\partial^{2}\chi_{Cr}^{\delta}}{\partial l^{2}} \tag{4.20}$$

ここで，$X_{Cr}{}^{\gamma}$,$X_{Cr}{}^{\delta}$はそれぞれ時間t，距離lの時のγおよびδのCr濃度，lは粒界からの距離である．

また，D_{γ},D_{δ}はγおよびδ相中のCrの拡散定数であり，次式で表される[76,106]．

$$D_{\gamma}=0.08\times exp\left(-58500.0/1.986/T\right) \tag{4.21}$$

$$D_{\delta}=0.46\times exp\left(-52500.0/1.986/T\right) \tag{4.22}$$

また，γ/Cr炭化物界面におけるCr濃度は，各界面において熱力学的局部平衡が成立すると仮定し，次式が成り立つものとした[107]．

$$K_{\gamma}=\frac{1}{\left[\gamma_{Cr}\chi_{Cr}^{i}\right]^{23}\left[\gamma_{C}\chi_{C}^{i}\right]^{6}} \tag{4.23}$$

ここで，K_{γ}はCr炭化物/γ界面での反応の平衡定数であり，大沢ら[82,83]の報告により次式で表される．

$$K_{\gamma}=exp\left(9.9+36680.0/T\right) \tag{4.24}$$

ただし，$\gamma_{Cr}{}^{\gamma}$,$\gamma_{C}{}^{\gamma}$はそれぞれγ中でのCrおよびCの活量係数，$X_{Cr}{}^{\gamma i}$, $X_{C}{}^{\gamma i}$：Cr炭化物/γ界面でのCrおよびC濃度である．

γ中のCrの活量係数$\gamma_{Cr}{}^{\gamma}$は，菊池[108]の報告により次式で表される．

$$
\begin{aligned}
ln\,\gamma_{Cr}^{\gamma} = &\left(\frac{2060}{T} - 0.689\right) + \left(\frac{2219}{T} - 4.239\right)\chi_{Cr}^{\gamma} \\
&+\left(\frac{1003}{T} - 0.230\right) + \left(-\frac{7506}{T} + 11.171\right)\chi_{Cr}^{\gamma^2}
\end{aligned}
\tag{4.25}
$$

また，Fe-Cr-Ni系のγ中のCの活量係数$\gamma_C{}^{\gamma}$は，次式で与えられる[76]．

$$
\begin{aligned}
ln\,\gamma_{C}^{\gamma} = &\left(\frac{7562}{T} - 1.510\right) + \left(\frac{1736}{T} - 3.774\right)\left(1 - \chi_{Cr}^{\gamma}\right)^2 \\
&-\frac{13587}{T}\chi_{Cr}^{\gamma}\left(1 - \chi_{C}^{\gamma}\right) + \frac{654}{T}\chi_{Cr}^{\gamma^2}
\end{aligned}
\tag{4.26}
$$

ここで，中尾ら[35,36]の報告によりγ/Cr炭化物界面におけるC濃度$X_C{}^{\gamma i}$は次式で表される．

$$
\begin{aligned}
-\left(A\frac{V_{\delta}}{V_{m}^{\delta}} + \frac{V_{\gamma}}{V_{m}^{\gamma}}\right)\frac{d\chi_{C}^{\gamma i}}{dt} = S\,\Bigg\{&\frac{D_{\gamma}}{\pi}\frac{1}{V_{m}^{\gamma}}\frac{1}{t} \\
&\times\frac{\left(\chi_{Cr}^{\gamma 0} - \chi_{Cr}^{\gamma i}\right)\left(1 - \chi_{C}^{\gamma i}\right)\left(\chi_{C}^{K} - \chi_{C}^{\gamma 0}\right)}{\chi_{Cr}^{K}\left(1 - \chi_{C}^{\gamma i}\right) - \chi_{Cr}^{\gamma i}\left(1 - \chi_{C}^{K}\right)} \\
&+\frac{4D_{\delta}}{\ell\,V_{m}^{\delta}} \times \sum_{n=1}^{\infty} exp\left[-D_{\delta}\left\{\frac{(2n-1)\pi}{\ell}\right\}^2 t\right] \\
&\times\frac{\left(\chi_{Cr}^{\delta 0} - \chi_{Cr}^{\delta i}\right)\left(1 - A\chi_{C}^{\gamma i}\right)\left(\chi_{C}^{K} - A\chi_{C}^{\gamma 0}\right)}{\chi_{Cr}^{K}\left(1 - A\chi_{C}^{\gamma i}\right) - \chi_{Cr}^{\gamma i}\left(1 - \chi_{C}^{K}\right)}\Bigg\}
\end{aligned}
\tag{4.27}
$$

ただし，V_{δ},V_{γ}はそれぞれδおよびγの体積，$V_m{}^{\delta}$,$V_m{}^{\gamma}$はそれぞれδおよびγのモル体積，$X_{Cr}{}^{K}$, $X_C{}^{K}$はそれぞれCr炭化物内のCrおよびC濃度，$X_{Cr}{}^{\gamma 0}$, $X_C{}^{\gamma 0}$はそれぞれγ中の初期CrおよびC濃度，Sはδ/γ粒界の界面面積，Aはδ-γ相間のCの分配率[109]である．計算に必要な数値をTable 4.4に示す．なお，γ中のCrおよびC濃度はTable 3.1に示した化学組成より308Bの数値を代入した．

一方，熱力学の公式より$Cr_{23}C_6$の生成自由エネルギーΔGは次式で表される．

$$\Delta G = -RT \ln K \qquad (4.28)$$

また，δ中の$Cr_{23}C_6$の生成自由エネルギーΔG_δは，Smallら[110]の報告によると次式のように表される．

$$\Delta G_\delta = -241400 - 79.8T \qquad (4.29)$$

したがって，(4.28)および(4.29)式よりδ/Cr炭化物界面における平衡定数K_δが求められる．

Table 4.4 Constants used in calculation

Parameter	Value
A	exp(-26360/RT)
S	1980
$V^\delta{}_m$	6.845
$V^\gamma{}_m$	6.898
V_γ	.8859

一般に，γ/Cr炭化物粒界およびδ/Cr炭化物粒界において，完全に熱力学的局部平衡関係が成立し，Cr炭化物は化学量論的な組成で表され，成分の変化がないと仮定すると各成分の化学ポテンシャル$\mu_i{}^\delta$，$\mu_i{}^\gamma$，$\mu_i{}^K$の間には次式が成立する[111]．

$$\mu_i^\delta = \mu_i^\gamma = \mu_i^K \qquad (4.30)$$

また，長谷部ら[112]の報告によりA-B-C三元系においてδ相およびγ相の成分Aの化学ポテンシャルは次式で表される．

$$\begin{aligned}\mu_A^\delta = {}^0G_A^\delta + RT \ln \chi_A^\delta + \Omega_{AB}^\delta\left(1-\chi_A^\delta\right)\chi_B^\delta - \Omega_{BC}^\delta \chi_B^\delta \chi_C^\delta \\ + \Omega_{AC}^\delta\left(1-\chi_A^\delta\right)\chi_C^\delta + \Omega_{ABC}^\delta\left(1-2\chi_A^\delta\right)\chi_B^\delta \chi_C^\delta\end{aligned} \qquad (4.31)$$

$$\begin{aligned}\mu_A^\gamma = {}^0G_A^\gamma + RT \ln \chi_A^\gamma + \Omega_{AB}^\gamma\left(1-\chi_A^\gamma\right)\chi_B^\gamma - \Omega_{BC}^\gamma \chi_B^\gamma \chi_C^\gamma \\ + \Omega_{AC}^\gamma\left(1-\chi_A^\gamma\right)\chi_C^\gamma + \Omega_{ABC}^\gamma\left(1-2\chi_A^\gamma\right)\chi_B^\gamma \chi_C^\gamma\end{aligned} \qquad (4.32)$$

ただし，

$$\Omega_{AB}^\delta = \left[\Omega_{AB}^\delta\right]_0 + \left[\Omega_{AB}^\delta\right]_0' T + \left(\left[\Omega_{AB}^\delta\right]_l + \left[\Omega_{AB}^\delta\right]_l' T\right) \qquad (4.33)$$

$$\Omega_{ABC}^\delta = \left[\Omega_{ABC}^\delta\right]_0 + \left[\Omega_{ABC}^\gamma\right]_0' T \qquad (4.34)$$

$$\Delta^0 G_A^{\gamma\to\delta} = {}^0G_A^\delta - {}^0G_A^\gamma \qquad (4.35)$$

計算に必要な各相の相互作用パラメータをTable4.5に，標準自由エネルギー^{0}ΔGをTable4.6

Table 4.5 Ω values of austenite and ferrite (J/mol)

Alloy	Phase	$[\Omega ij]_0$	$[\Omega ij]_0'$	$[\Omega ij]_1$	$[\Omega ij]_1'$
Fe-Cr	δ	24710	-11.76	-660	-1.74
	γ	13840	-13.61	-6280	3.31
Fe-Ni	δ	575	-3.297	0	0
	γ	-14650	3.325	10570	-2.397
Cr-Ni	δ	23370	-17.22	26030	-4.67
	γ	4270	-15.80	31080	-19.23
Fe-Cr-Ni	δ γ	$[\Omega FeCrNi]_0=0$ $[\Omega FeCrNi]_0'=0$			

Table 4.6 Free energy change from δ to γ phase (J/mol)

Elememt	${}^0\Delta G^{\gamma\rightarrow\alpha}$
Fe	$6108.4-3.4618T-7.472\times10^{-3}T^2+5.124\times10^{-3}T^3$
Cr	-10460-0.628T
Ni	4623+7.050T-1.024T lnT

に示す．これらの式(4.31)～(4.35)のA, B, Cにそれぞれ Cr, Fe, Niを当てはめて求められた数値および先に求めた$Xcr^{\gamma i}$を用いて，式(4.30)により$Xcr^{\delta i}$が算出される．

4.3 計算結果

4.3.1 Cr炭化物の核生成

StageIに関して前述の理論を用いて計算したδ/γおよびγ/γ粒界においてCr炭化物が析出するまでの潜伏期間τの計算結果をFig.4.7に示す．この図より，γ/γ粒界に比べてδ/γ粒界へのCr炭化物の析出開始曲線は著しく短時間側へ移行しているのがわかる．両粒界における573, 673および773Kでのτの計算値をまとめてTable4.7に示す．この結果から，同一温度条件でのδ/γ粒界におけるτの値はγ/γ粒界のそれの約300分の1となっており，δ/γ粒界でのCr炭化物の核生成はγ/γ粒界に比べて著しく早期に生じるといえる．これらの計算結果の妥当性を検証すべく，Cr炭化物の析出開始時点の実測値と前述の計算結果の対応について調査した．ここで，δ/γ粒界におけるCr炭化物の析出は極めて短時間で生じるために析出開始時点の特定が困難であるため，γ/γ粒界における計算値と実測値の関係について検討した．γ/γ粒界におけるCr炭化物の析出開始時点をFig.4.7にプロットしたところ，γ/γ粒界におけるτの計算結果が実測値と比較的近い値となっている．このことから，前述の理論を用いてCr炭化物の核生成までの潜伏期間を算出することが可能であるものと考えられ

る．ここで，前章において示した溶接金属における溶接熱サイクル過程でのCr炭化物の析出現象に関して理論的考察を加えるべく，Fig.4.7に示したδ/γ粒界における核生成時間τの計算結果とFig.4.8に示す溶接金属内における溶接熱サイクルの実測結果に対して加算則(付録参照)を適用し，溶接熱サイクル過程においてCr炭化物が核生成するまでの潜伏期間の消費度λを計算した．その結果， Table 4.7に示すようにλの値は2500となり，核生成までの潜伏期間の消費が完了した時点，すなわちCr炭化物の核生成が開始した時点のλ値である1を大幅に超えることが明らかとなった．このことから，溶接金属におけるδ/γ粒界では溶接熱サイクル過程においてCr炭化物の核生成が生じることが理論的にも裏付けられたといえる．

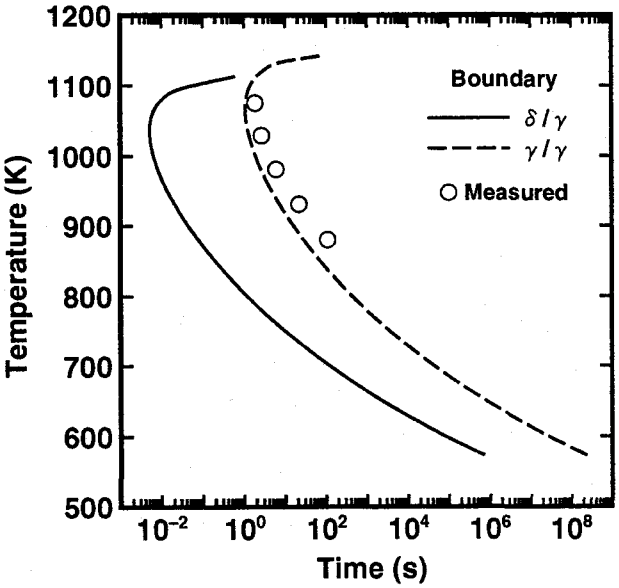


Fig.4.7 Isothermal precipitation curve at δ/γ and γ/γ boundary

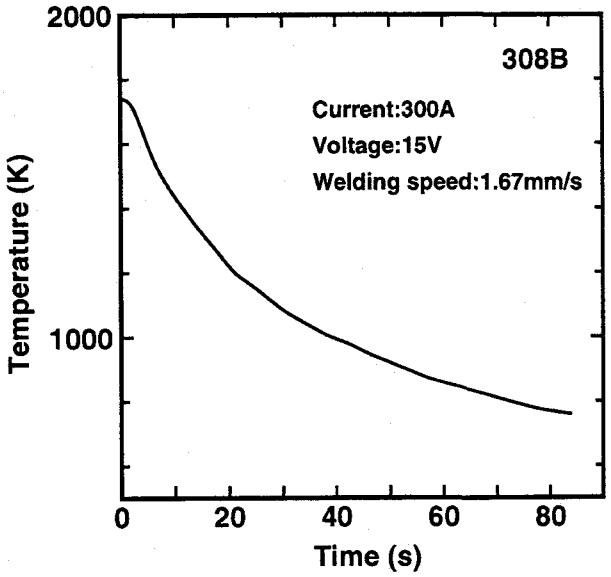


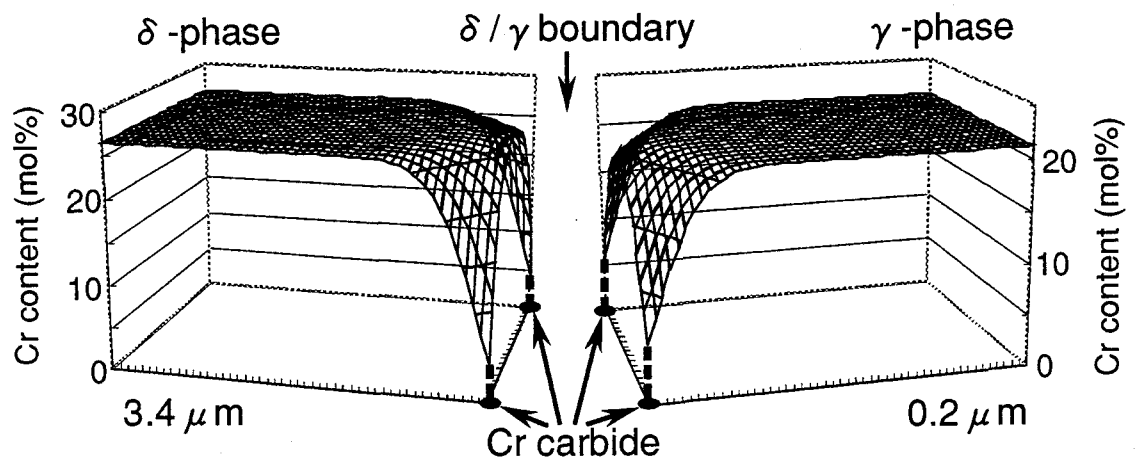
Fig.4.8 Thermal cycle during welding

4.3.2 Cr欠乏層の生成挙動

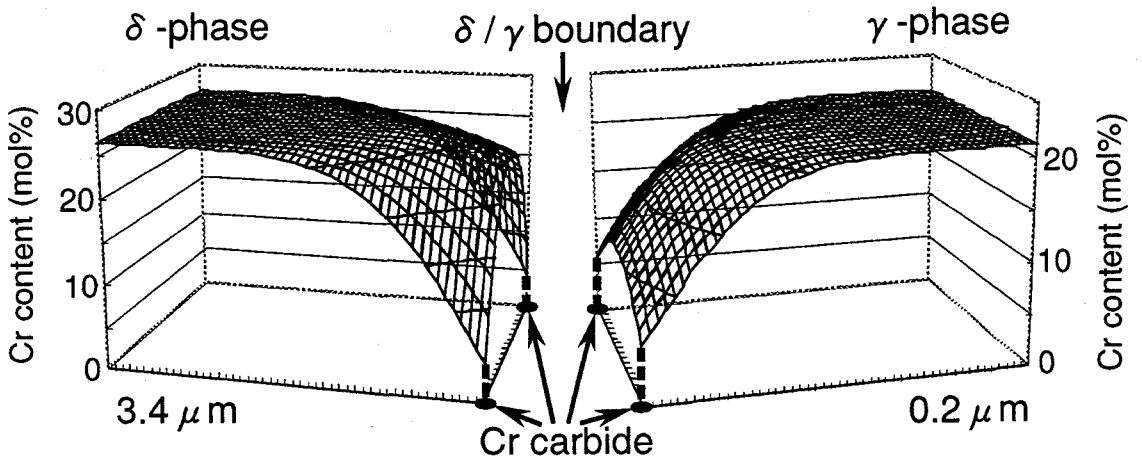
次に，Cr炭化物が析出後，その周囲のCr欠乏層が連続するまでのStageIIに関するCr欠乏層の成長挙動に対する理論計算を行った．二次元有限差分法を用いて計算したδ/γおよびγ/γ粒界にCr炭化物が析出した後，773Kで100，500および1ks保持されたときの粒界近傍におけるCr濃度分布をそれぞれFig.4.9および4.10に示す．各粒界ともCr炭化物近傍に形成されたCr欠乏域が時間の増加と

Table 4.7 Nucleation time of chromium carbide at δ/γ and γ/γ boundary

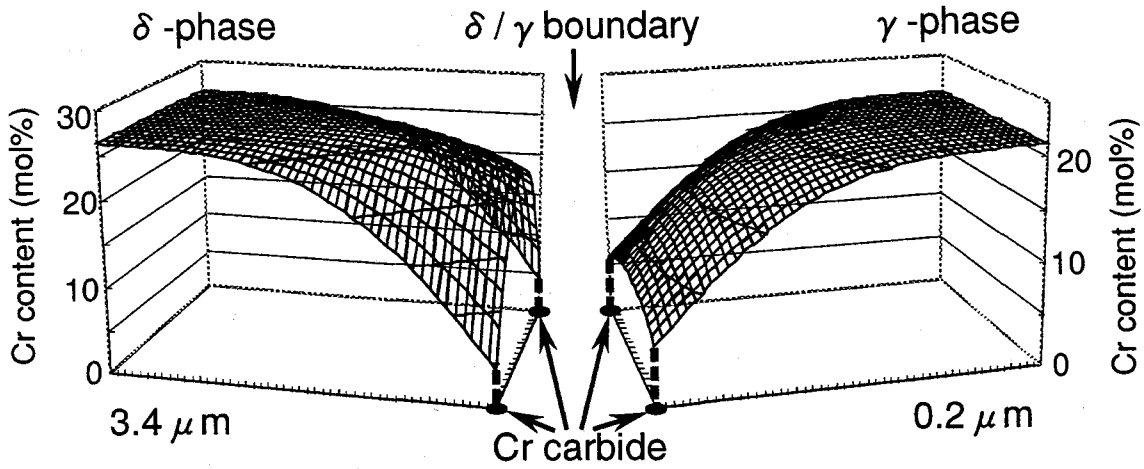
Temperature (K)	Nucleation time (s)	
	δ/γ boundary	γ/γ boundary
773	3.51	1.27×10^{3}
673	5.64×10^{3}	1.98×10^{5}
573	7.12×10^{5}	2.38×10^{8}



(a) 773K×100s

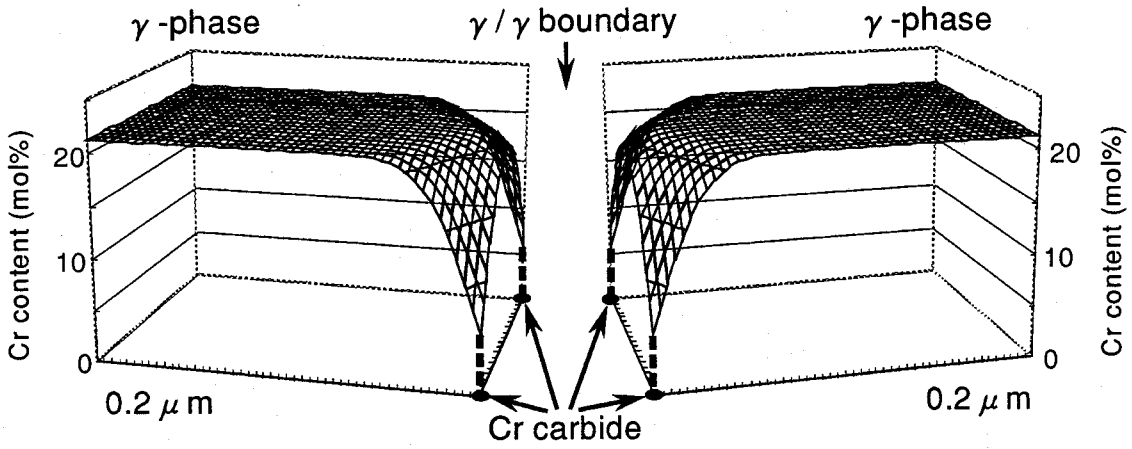


(b) 773K×500s

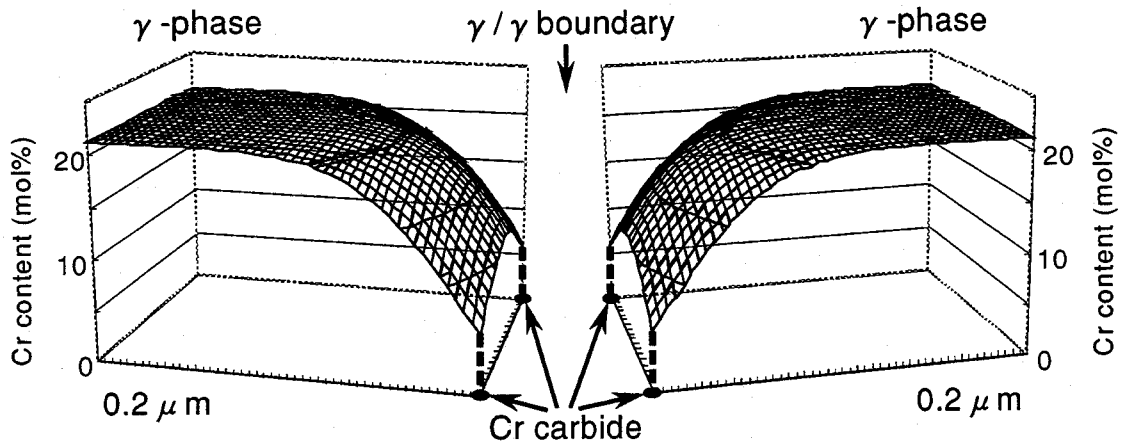


(c) 773K×1ks

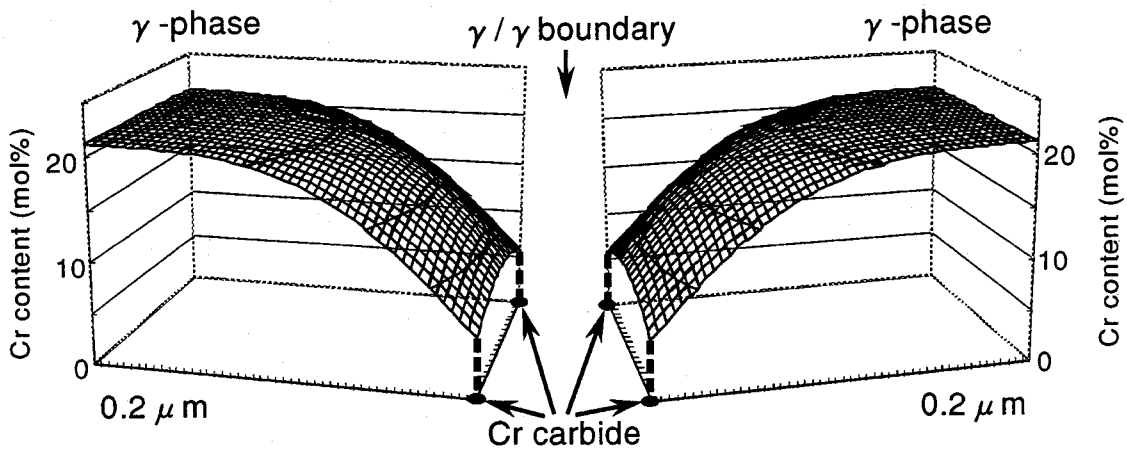
Fig.4.9 Calculated Cr concentration profiles around to δ / γ boundary during aging at 773K



(a) 773K×100s



(b) 773K×500s



(c) 773K×1ks

Fig.4.10 Calculated Cr concentration profiles around to γ / γ boundary during aging at 773K

ともに成長していく様子がうかがわれる．ここで，各粒界におけるCr欠乏域の成長挙動の差違に着目すると，δ/γ粒界におけるγ側およびγ/γ粒界においては粒界に沿って急速にCr欠乏域が成長するのに対して，δ/γ粒界のδ側におけるCr欠乏域は粒界と平行方向へはほとんど成長しない．一方，粒界に垂直方向へのCr濃度分布を比較した場合，δ/γ粒界のγ側およびγ/γ粒界に比べてδ/γ粒界のδ側へは著しく大きくCr欠乏域が成長していることがわかる．これらの現象はδ中とγ中および粒界におけるCrの拡散速度の差異によって生じるものと考えられる．すなわち，δ中では比較的Crの拡散が速いためδ側からは粒界へ比較的容易にCrが拡散する．したがって，Cr炭化物の成長にともないその近傍にCrが拡散する場合，粒界上およびδ中の両側から二次元的に拡散するのに対して，γ中ではCrの拡散が遅いために，Cr炭化物の成長時にCrが拡散する場合，選択的にCrの拡散が速い粒界上から炭化物中へ拡散するため，全粒界近傍の極狭い領域で鋭敏化域が形成されるものと考えられる．

以上の計算結果より明らかとなったδ/γ粒界におけるCr炭化物の析出挙動および鋭敏化域の生成挙動の特徴をまとめると以下のようになる．δ/γ粒界においては，析出を律速するCrの拡散速度が大きいδフェライトの存在によりγ/γ粒界に比べてCr炭化物の析出が著しく早期に生じる．一方，Cr炭化物近傍に形成される鋭敏化域は，粒界に対して垂直方向へはγ側に比べてδ側へ大きく成長する．これに対して，粒界に沿った鋭敏化域の成長はγ相の影響が大きく，このためδ/γ粒界における粒界方向への鋭敏化域の成長はγ/γ粒界と同程度に比較的短時間で進行する．以上のことから，溶接金属中のδフェライト含有量が高くδ/γ粒界が連続している場合には，短時間で連続的に厳しい鋭敏化を生じることが推察される．

ところで，StageIIにおいてCr炭化物の成長に伴い鋭敏化域が拡大し，粒界上の全てのCr濃度がCr炭化物/マトリックス界面における平衡Cr濃度に極めて近い値となった場合，その後のCr欠乏層の成長は粒界に対して垂直方向への成長にほぼ限定される．このような場合は，Fig.4.2(a)に示したようにδ/γ粒界において薄膜状にCr炭化物が析出するものと仮定し，δ/γ粒界に垂直方向への一次元のCrの拡散現象を解析することによりCr欠乏層の生成挙動を求める理論モデルを用いて鋭敏化挙動を解析することが可能となるものと推察される．すなわち，鋭敏化挙動の解析に対して前述の鋭敏化域の成長に関する一次元モデルの適用が可能であると考えられる．そこで，以下では前節で述べた理論に基づき308B鋼溶接金属を対象としたCr欠乏層の生成挙動に関する計算結果について述べる．まず，Fig.4.11にこのモデルを用いて計算した各温度条件におけるγ/Cr炭化物粒界でのC濃度変化を示す．この図より，C濃度は各温度とも時間の増加にともなって減少傾向を示す．これは粒界におけるCr炭化物の析出およびその成長過程においてCが消費されていくことを示している．これに対して，Fig.4.12に示すγ/Cr炭化物およびδ/Cr炭化物粒界におけるCr濃度変化は各温度とも増加傾向を示すことがわかる．以上の結果より，δ/γ粒界上にCr炭化物が析出し成長することにより，マトリックス中のCが消費され，それにともないCr炭化物/マトリックス界面において熱

力学的局部平衡を保持するために必要となるCr濃度が増加する現象が生じるといえる．また，γ側に比べてδ側の方が粒界でのCr濃度の初期値が小さいにもかかわらず，短時間で不働態形成に必要な臨界濃度13mol%に達することがわかる．これはδ中でのCrの拡散速度がγ中に比べて速いことを示していると考えられる．

以上のような粒界での各元素の濃度変化にともない，各温度での鋭敏化度を評価する理論パラメータΔSはFig.4.13に示すような変化を示す．この図より，573，673，773KにおけるΔS値は，いずれの温度においても時間の増加とともに増加し，やがてそれぞれピーク値に達した後，減少傾向を示す．その後粒界でのCr濃度が13mol%の臨界濃度に達したときΔS値は0となる．また，鋭敏化熱処理温度の増加にともなってΔSの増加傾向も大きくなり，ピーク値に至る時間も短時間側に移行していることがわかる．これらのΔSの計算結果はステンレス鋼における一般的な鋭敏化とヒーリング現象の傾向とよく対応しているといえる．

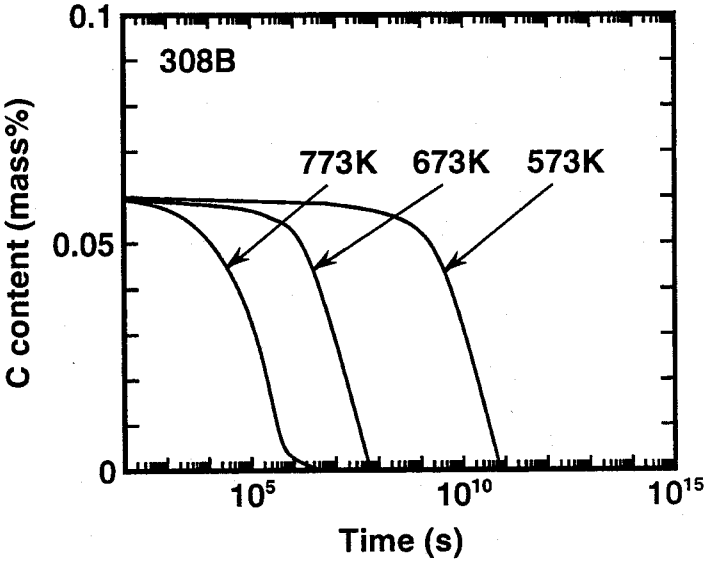


Fig.4.11 Calculated C concentration at γ /Cr carbide boundary as a function of time

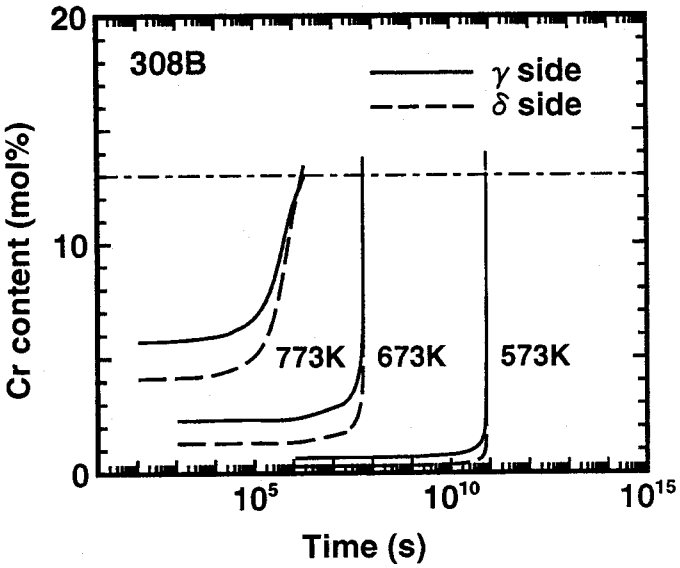


Fig.4.12 Calculated Cr concentration at δ /Cr carbide boundary and γ /Cr carbide boundary as a function of time

以上の理論解析はFig.4.2(a)に示すように，δ/γ粒界上にCr炭化物が薄膜状に析出していること，および粒界に垂直方向への一次元のCr濃度分布よりCr欠乏層の成長挙動を求めていること等の比較的粗い近似のもとに鋭敏化挙動の解析を行った結果である．したがって，より厳密なモデルである二次元のCr濃度分布を求めることによる鋭敏化挙動の解析結果とは誤差が生じるものと予想される．そこで，次に両モデルによる鋭敏化挙動の解析結果の差違について調査した．Fig.4.1に示した理論モデルに基づき，核生成時間τおよび核生成後のCr炭化物近傍におけるCr濃度分布を二次元有限差分法を用いて求めた結果より算出した単位粒界長さあたりの鋭敏化域生成挙動，およびΔSの計算結果をFig.4.14に併記した．両者による鋭

敏化挙動の解析結果は極めて短時間で一致することがわかった．このことから，本来はCr炭化物の周囲に形成される鋭敏化域の生成挙動を前節に示した二次元の理論モデルを用いて検討すべきであるが，近似的に粒界に垂直方向にCr欠乏層が成長する一次元モデルに基づいて，鋭敏化挙動を理論的に解析することが可能であるといえる．したがって，以下では粒界腐食に関する理論パラメータΔSを用いた解析結果を用いて議論する．

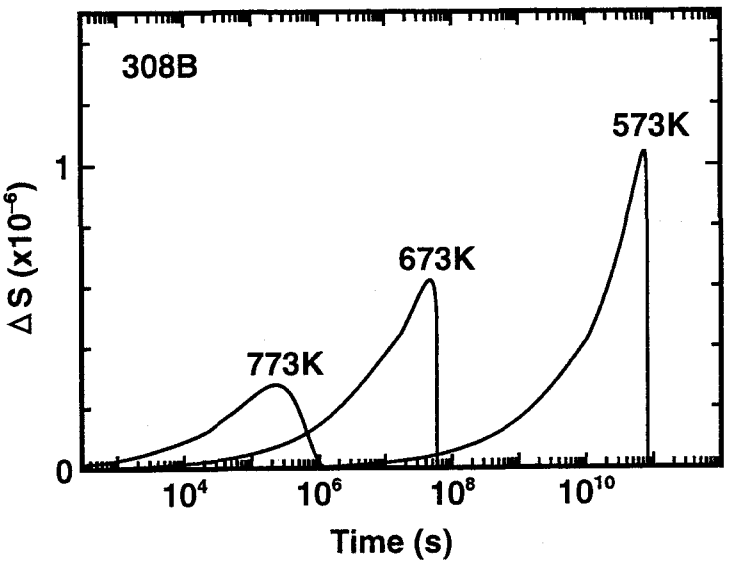


Fig.4.13 Calculated ΔS at δ/γ boundary as a function of time

4.4 実験的検証

前節で示したΔSにおける鋭敏化度を評価するパラメータとしての妥当性を検討するために，308Bの試料について773Kで鋭敏化熱処理を行なった後，EPR試験を用いて再活性化率を測定した結果と，この温度で計算したΔSの計算値の比較を試みた．

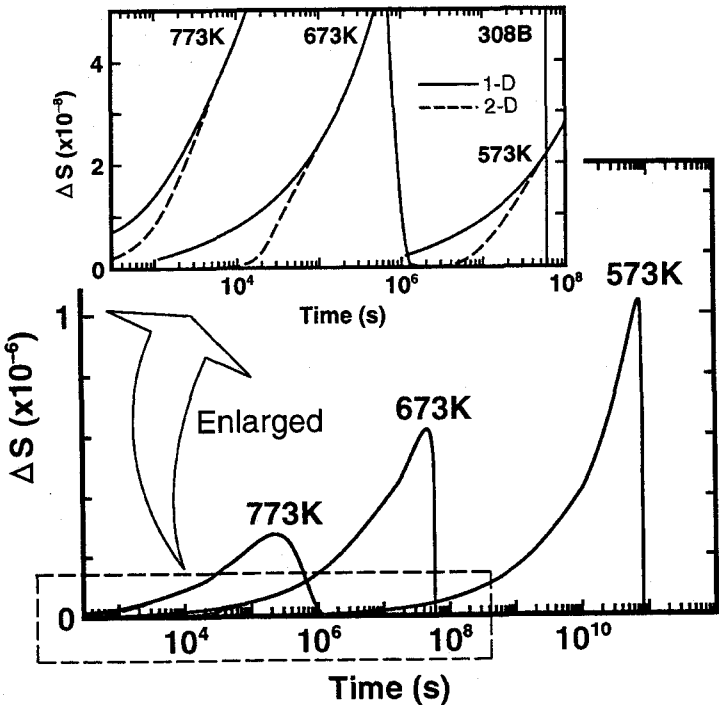


Fig.4.14 Calculated sensitizing behavior at δ/γ boundary as a function of time

ここで，ΔSの算出においては，粒界におけるCr炭化物の析出と同時に鋭敏化が開始すると仮定して計算を行った．しかしながら，実際の溶接金属内には粒界上にすでにCr炭化物が析出し，ある程度の鋭敏化が生じていることは前章で示したとおりである．そこで，溶接したままの試料，すなわちAW材の鋭敏化度が，各温度でどれだけの時間の鋭敏化熱処理を施した状態にまで進行したことに相当するのかについてまず検討を行った．Fig.3.12に示すように，308Bでは溶接のまま状態で既に再活性化率にして0.7%となる鋭敏化された状態にある．これをST材における773Kでの鋭敏化時間に換算するとFig.3.22より3ksに相当することがわかった．Fig.4.13に示した308BにおけるΔSの計算結果より，773K×3ksのときのΔSは4.5×10^{-8}と算定される．すなわ

ち，溶接したままの状態ですでにΔS値にして4.5×10^{-8}にまで鋭敏化が進行していると考えられる．そこで，溶接後の鋭敏化挙動を取扱うにあたって新たにΔS=4.5×10^{-8}をΔSの基準軸として計算結果を整理した．573Kおよび673KでのΔSが4.5×10^{-8}となる時間を計算結果より求めたところ，それぞれ300ksおよび2×10^{8}sであることがわかった．そこで，573，673および773Kでの時間軸の原点をそれぞれ2×10^{8}s，300ks，3ksとし，それ以後の時間経過にともなうΔSの変化を溶接金属の鋭敏化挙動として考えた．このような整理をした結果をFig.4.15に示す．上述の計算によって求められたΔS値と，EPR試験より得られたAW材の再活性化率との間には，Fig.4.16に示すとおり良好な直線関係が得られた．以上のことからCr炭化物が先在した溶接金属についても溶接後の鋭敏化過程での鋭敏化挙動が粒界腐食パラメータΔSで一義的に評価できることが明らかとなった．

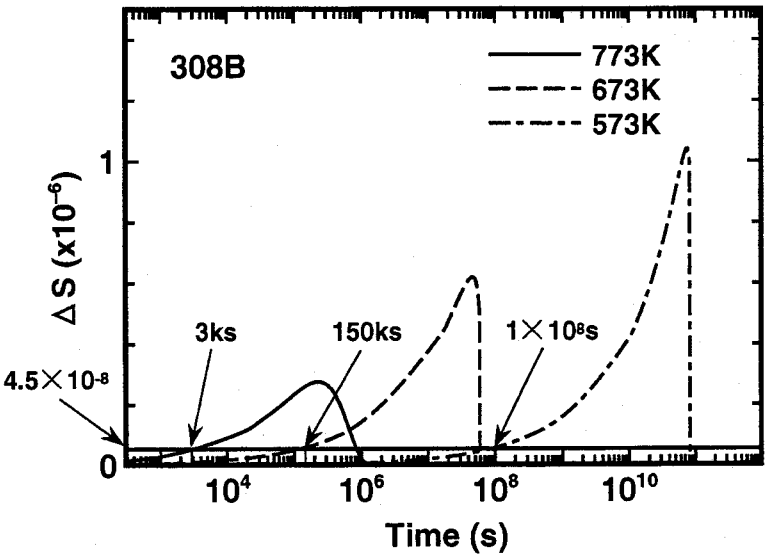


Fig.4.15 ΔS for weld metal of 308B as a function of time

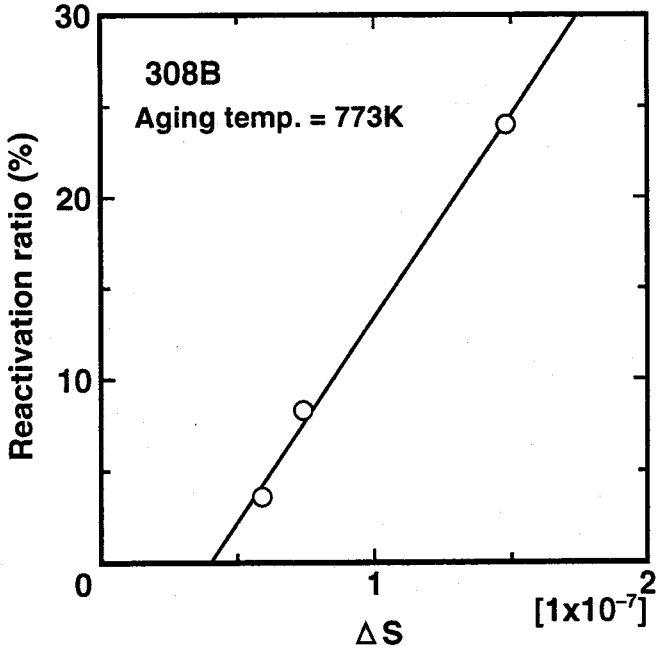


Fig.4.16 Relationship between ΔS and reactivation ratio measured by EPR test

4.5 加速熱処理条件の理論的検討

一般に，オーステナイト系ステンレス鋼の低温鋭敏化に関する加速熱処理条件としては，773Kで86.4ks保持する条件が用いられている[22]．しかしながら，δフェライトを含む溶接金属では，この加速熱処理条件は必ずしも適切であるとは言い難い．そこで，本節では，前節で求めた計算結果を用いて低温鋭敏化をより高温，短時間での鋭敏化熱処理で再現する加速熱処理条件について検討を加える．ここで，本研究ではδ-γ二相組織を有する溶接金属に関する加速熱処理条件について検討するため，その例として，原子炉配管系の使用年限の基

準とされている573Kの温度環境で1.26×10^9s(=40年間)使用された場合について検討した．Fig.4.17より，308Bにおいては熱処理温度573Kで1.26×10^9s保持された場合，ΔS値は1.5×10^{-7}となる．そこで，熱処理温度673，773KにおけるこのΔS値となる時効時間を求めると，それぞれ1.5×10^6s(=約17.4日)および30ks(=約8.3時間)とわかった．すなわち，鋭敏化熱処理条件573K×1.26×10^9sでの鋭敏化度は，673K×1.5×10^6sおよび773K×30ksの鋭敏化度に対応するものと考えられる．このように，ΔSの計算により，実際には実験が困難である低温，長時間における鋭敏化度の予測ならびに，それを再現する加速熱処理条件の推定が可能であると考えられる．

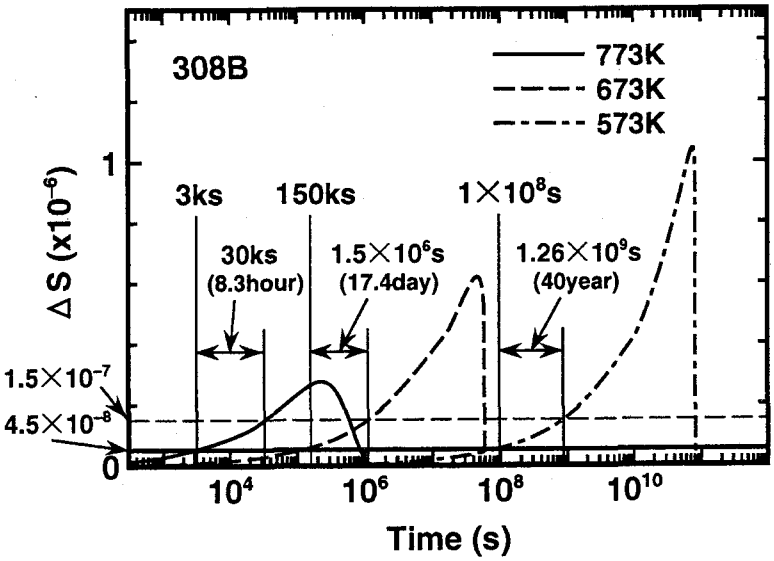


Fig.4.17 ΔS for weld metal of 308B as a function of time

一方，前述のΔSの計算結果による加速熱処理条件の決定方法は非常に時間と労力を要することから，より簡便に加速熱処理条件を決定する手法として以下の手法を検討した．ΔSは粒界近傍におけるCr濃度を一次元拡散方程式を解くことにより求め，不動態の形成に必要な臨界濃度を下回った部分を濃度の積分値として表したものである．ここで，Fig.4.12に示した各温度条件でのマトリックス/Cr炭化物粒界における平衡Cr濃度変化において，それぞれ短時間側でCr濃度がほとんど変化していないことがわかる．しかしながら，ΔS値は，Fig.4.13, 4.14, 4.15あるいはFig.4.17に示すように，時間の増加とともに増加する傾向を示していることから，ΔSは各温度条件でのピーク値に達するまでの短時間側での条件下では，ΔSはCr濃度が不動態の形成に必要な臨界濃度を下回った部分の生成幅の成長挙動に支配されるものと考えられる．この生成幅の成長はCrの拡散に律速される現象であることから，第一近似としては拡散係数をD，時間をtとすると$(Dt)^{1/2}$に比例することが推察される．また，この推論が妥当であれば，ΔSの計算結果がアレニウスプロットにより整理でき，加速熱処理条件の決定が可能であることが予想される．このような考察に基づき，573K×1.26×10^9s(=40年間)に相当する各温度における加速熱処理条件をアレニウスプロットした．その結果，各温度における加速熱処理条件の間にはFig.4.18に示すとおり良好な直線関係が得られた．この図を利用することにより，ΔSで573K×1.26×10^9s(=40年間)の鋭敏化度を再現するより高温・短時間での加速熱処理条件は，この直線上の点を読みとることにより求めることができると考えられる．この加速熱処理条件の決定手法の妥当性を検証するために，実際にFig.4.18から得られる条件で溶接金属を鋭敏化熱処理し，それらの鋭敏化度をEPR試験を用

いて評価した．Fig.4.18より573K×1.26×10^9sの鋭敏化条件に相当する加速熱処理条件を求めると，823Kおよび873Kではそれぞれ1ksおよび4ksであることがわかった．そこで，これらの条件で熱処理を行った溶接金属の鋭敏化度の測定結果をFig.4.19に示す．溶接金属を823K×4ksおよび873K×1ksで熱処理した後，EPR試験により再活性化率を測定した結果，両条件とも773K×30ksでの実験結果である再活性化率24%にほぼ近い値が得られた．以上の結果より，ΔSの計算結果を元にΔSが等しい値となる熱処理温度と保持時間を用いてアレニウスプロットすることによって求められたFig.4.18を用いることにより，低温で長時間保持された場合に相当する高温での加速熱処理条件の決定が可能であることが明らかとなった．

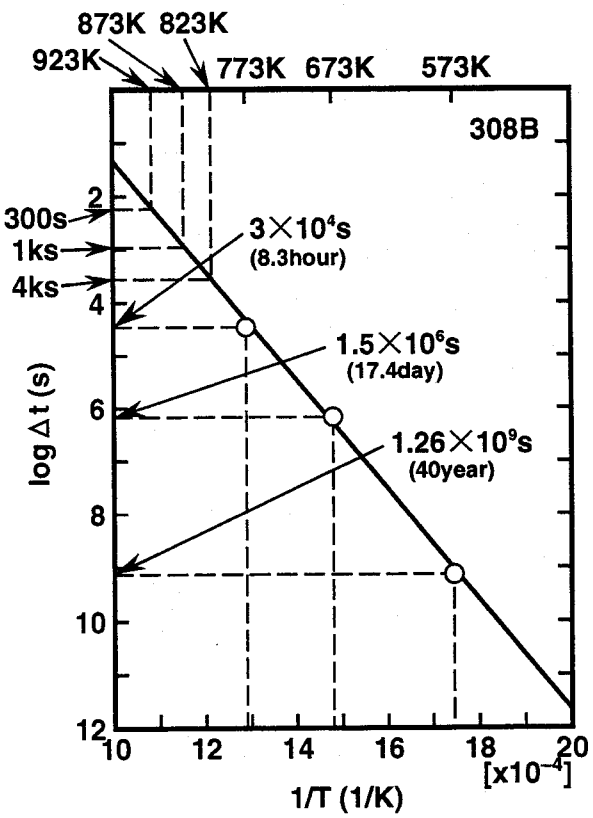


Fig.4.18 Arrhenius plot of ΔS cor -responding to the initiation of sensitization in weld metal of 308B for ΔS=1.5×10^{-7}

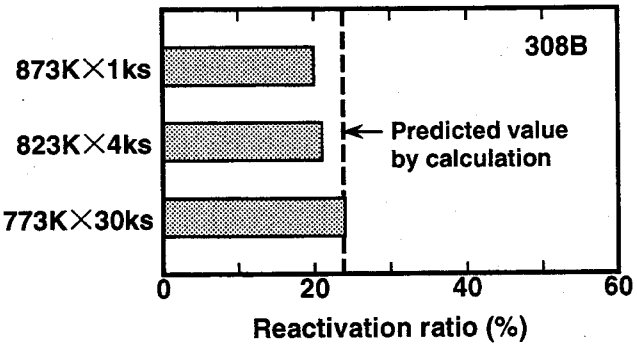


Fig.4.19 Reactivation ratio of weld metal heat-treated on the condition corresponding to ΔS=1.5×10^{-7} measured by EPR test

4.6 結言

本章では，オーステナイト系ステンレス鋼溶接金属の低温鋭敏化の機構の解明およびその加速熱処理条件の確立を目的として，Cr炭化物の析出開始までの潜伏期間，ならびにCr欠乏域の生成挙動に関する理論モデルを用いて溶接金属の鋭敏化挙動の理論的解析を行った．以下に本研究で得られた結果を要約する．

1) δ/γ および γ/γ 粒界におけるCr炭化物の核生成時間 τ を理論モデルより求めた計算結果より，δ/γ 粒界では γ/γ 粒界の約300分の1程度の極めて早期に生じることが明らかと

なった．また，γ/γ 粒界における核生成時間をこの理論モデルを用いて計算した計算値は実測値と良い対応を示した．

2) δ/γ 粒界におけるCr炭化物の核生成時間 τ の計算結果と溶接熱サイクル過程の実測結果に対して加算則を適用し，核生成までの潜伏期間の消費度 λ を計算した．その結果，潜伏期間の消費を完了したことを示す λ 値である1を大幅に超えたことから，溶接金属中の δ/γ 粒界では溶接熱サイクル過程においてCr炭化物の核生成が生じることが理論的解析から裏付けられた．

3)二次元有限差分モデルを用いて δ/γ および γ/γ 粒界近傍におけるCr濃度分布を計算した結果，δ/γ 粒界の δ 側では大きくCr欠乏域が形成されるのに対して，δ/γ 粒界の γ 側および γ/γ 粒界では粒界に沿って形成されるとともに，鋭敏化域の生成量も γ/γ 粒界に比べて δ/γ 粒界の方が著しく大きいことがわかった．

4)Cr欠乏層が粒界に対して垂直方向への一次元に成長すると仮定した一次元モデル，および粒界に対して平行方向への成長も考慮した二次元モデルを用いて鋭敏化挙動を解析した結果，鋭敏化挙動の極めて初期段階において両者はほぼ一致した．このことから，一次元モデルに基づく理論パラメータ ΔS を用いて鋭敏化挙動の解析が可能であることが明らかとなった．

5)溶接後773Kで鋭敏化した場合を想定した溶接金属の理論パラメータ ΔS の計算結果と，AW材を773Kで鋭敏化した後EPR試験で鋭敏化度を実測した結果は良好な対応関係を示したことから，溶接金属における鋭敏化挙動を理論パラメータ ΔS を用いることによって一義的に評価できることが明らかとなった．

6)理論パラメータ ΔS の計算結果に基づき，308Bの溶接金属における低温・長時間で生じる低温鋭敏化を高温・短時間の加速熱処理で再現できることを明らかにした．例えば，573Kで 1.26×10^{9}s(=40年)熱処理された場合の鋭敏化度を再現する加速熱処理条件は，673Kおよび773Kでそれぞれ 1.5×10^{6}sおよび30ksとなることを示した．

7) ΔS の計算結果より得られた等しい鋭敏化度を再現する鋭敏化時間と温度の関係をアレニウスプロットした結果，良好な直線関係が得られた．この結果に基づき，低温・長時間で生じる溶接金属の低温鋭敏化を再現する，より高温での加速熱処理条件を簡便に求めることが可能であることがわかった．

第5章　レーザ表面溶融処理による鋭敏化の改善

5.1 緒言

鋭敏化により劣化したステンレス鋼の耐食性を改善する手段としてはFig.5.1の模式図に示すように，脱鋭敏化域内の1323～1373Kに加熱後急冷する溶体化処理が有効であることが知られている．しかしながら，通常の溶体化処理では熱変形あるいは酸化等の問題が生じることから，実際の構造物へ適用できる場合は限られる．この問題を克服することを目的として，エネルギー密度が高く急熱・急冷が可能なレーザビームを用いて鋭敏化した材料に対する表面の局部溶体化処理を行うことにより既存構造物の耐粒界腐食性を大幅に改善できることが報告されている[47-49,113-115]．しかしながら，このような溶体化処理は表面を溶融せず，しかも試料表面からある程度の深さまでの領域に対して有効な溶体化処理を行わねばならないことから，脱鋭敏化を実現し得る条件範囲は狭い範囲に限定される．レーザを用いた場合，Fig.5.2に示すように試料表面を融点以上にまで加熱し溶融させた後急冷凝固させる表面溶融処理も可能であり，この処理によって鋭敏化改善をより幅広い条件範囲で達成できることが予想される．そこで，本章ではCO_2レーザを用いた表面溶融処理を鋭敏化された溶接金属に適用した場合の耐粒界腐食性改善効果について検討を行った．

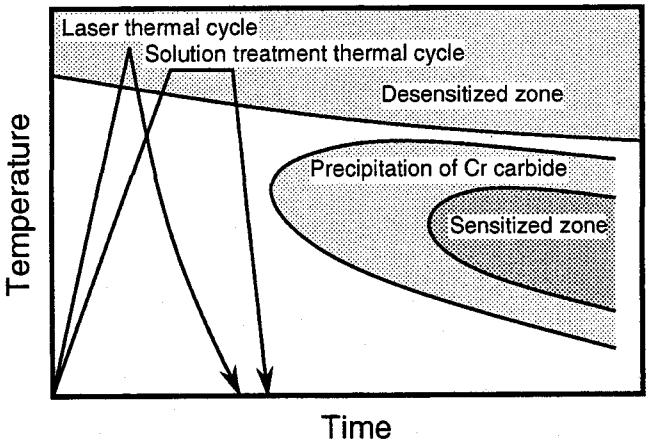


Fig.5.1 Schematic illustration of solution treatment for desensitization

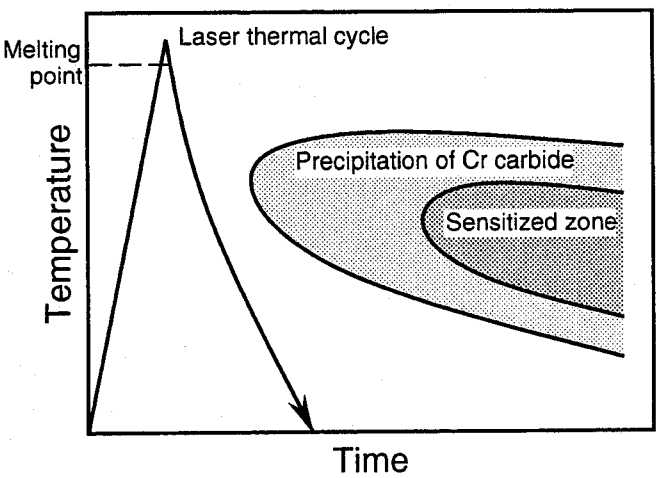


Fig.5.2 Schematic illustration of laser surface melting treatment aimed for improvement of sensitization

5.2 供試材料および実験方法

5.2.1 供試材料

前章までにおいて使用してきたTable3.1に示す炭素濃度の異なる3種類の308鋼を供試材料として用いた．

5.2.2 実験方法

$5^t \times 60^w \times 100^l$mmのサイズの試験片に対してTable3.3に示す条件でTIG溶接法を用いてメルトランによるシングルビードを置き溶接金属を作製した．レーザ表面溶融処理前の鋭敏化熱処理としては，溶接金属を573Kで1.26×10^9s(=40年)保持した場合の鋭敏化状態を再現するための加速熱処理条件である773Kで30ks保持する鋭敏化熱処理を施した．レーザ表面溶融処理は，定格出力2.5kWのCO_2レーザ加工装置を使用しシールドガスにアルゴンを用いて，Table5.1に示す条件で行った．レーザ処理に際してFig.5.3に示すように試験片の垂直上方よりレーザを照射し，GTA溶接方向に対して垂直方向に試験片を移動させ，レーザのビードの1/3ずつが重なるようにマルチパスの表面溶融処理を行った．レーザ処理後の組織観察は試料表面をバフ仕上げまで行った後，10%蓚酸水溶液および10%塩酸アルコールを用いて電解腐食を行い，SEMを用いて観察した．レーザ処理部における析出物の析出挙動を検討するための組織観察は，予め表面からの溶込み深さを確認したうえでレーザ処理部のみを切り出した後，厚さ100μm以下にまで研磨し，その後電子顕微鏡試料作成装置(テヌポール)により観察用試料を作製し，TEMを用いて行った．耐粒界腐食性は，JIS G 0580に準じてEPR試験を行い再活性化率で評価した．

Table 5.1 Conditions for laser surface melting treatment

Laser power (kW)	2.5
Focal length of optical lens (mm)	127.0
Distance between focal point and specimens (mm)	5.0, 7.5, 10.0, 15.0
Beam traveling velocity (mm/s)	1.67, 8.33, 16.7, 83.3, 167
Mode	Multi mode
Assist gas	Ar

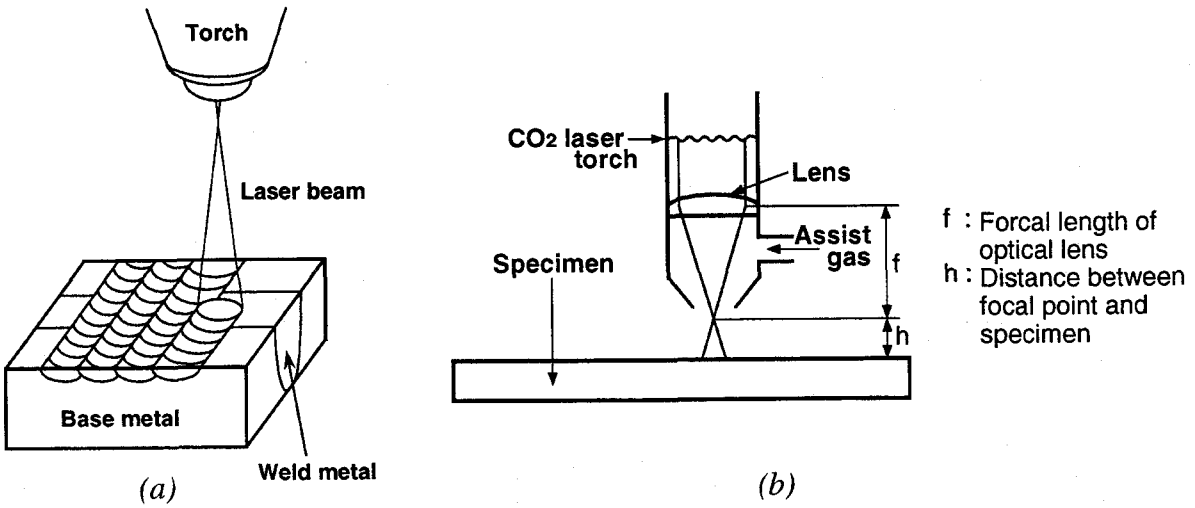


Fig.5.3 Schematic illustration of CO_2 laser irradiation system

5.3 レーザ表面溶融処理に関する予備的検討

レーザ照射に際し，レーザ出力を2.5kWに固定し，焦点より下方に試料を設置し焦点からの距離(以後，ディフォーカス距離と記す)およびレーザ走行速度を変化させた．この場合の表面の溶融状況を調査した結果をFig.5.4に示す．この図より，ディフォーカス距離の増加に伴いレーザ処理部を溶融することが可能なレーザ走行速度の限界値が小さくなることがわかる．例えば，ディフォーカス距離が5.0mmの条件ではレーザ走行速度が167mm/sにおいても処理部が溶融するのに対して，ディフォーカス距離が10.0mmとなるとレーザ走行速度83.3m/sでもレーザ処理部は溶融しない．

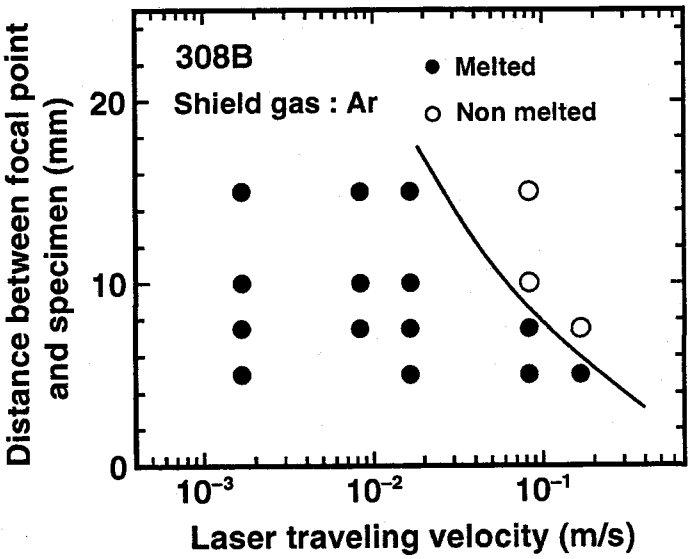


Fig.5.4 Effect of the laser treating condition on the melting of surface

ディフォーカス距離を7.5mmに固定した場合の溶け込み深さおよび溶融幅の変化をFig.5.5に示す．この図より，レーザ走行速度が1.67mm/sの条件において溶け込み深さおよび溶融幅は，それぞれ約2mmおよび0.5mmであり，両者ともにレーザ走行速度の増加に伴って減少する傾向を示すことがわかる．以上の予備検討の結果に基づきレーザを照射する条件として，表面溶融処理としての実用性および急冷効果が期待できる溶け込み形状を勘案し，以下では主としてディフォーカス距離は5.0および7.5mmとし，レーザ走行速度は1.67, 8.33, 16.7および83.3mm/sとしたレーザ処理条件について検討を行った．

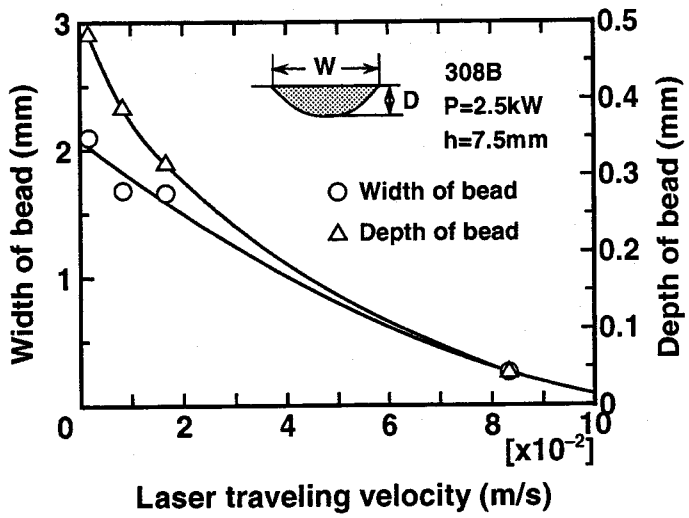


Fig.5.5 Relationship among width and depth of the bead and laser traveling velocity Distance between focal point and specimen : 7.5mm

5.4 レーザ表面溶融処理部の金属組織学的検討

レーザ表面溶融処理部の断面組織をSEMを用いて観察した．その結果をFig.5.6に示す．レーザ走行速度を1.67，8.33および16.7mm/sと変化させたいずれの条件においても，バミ

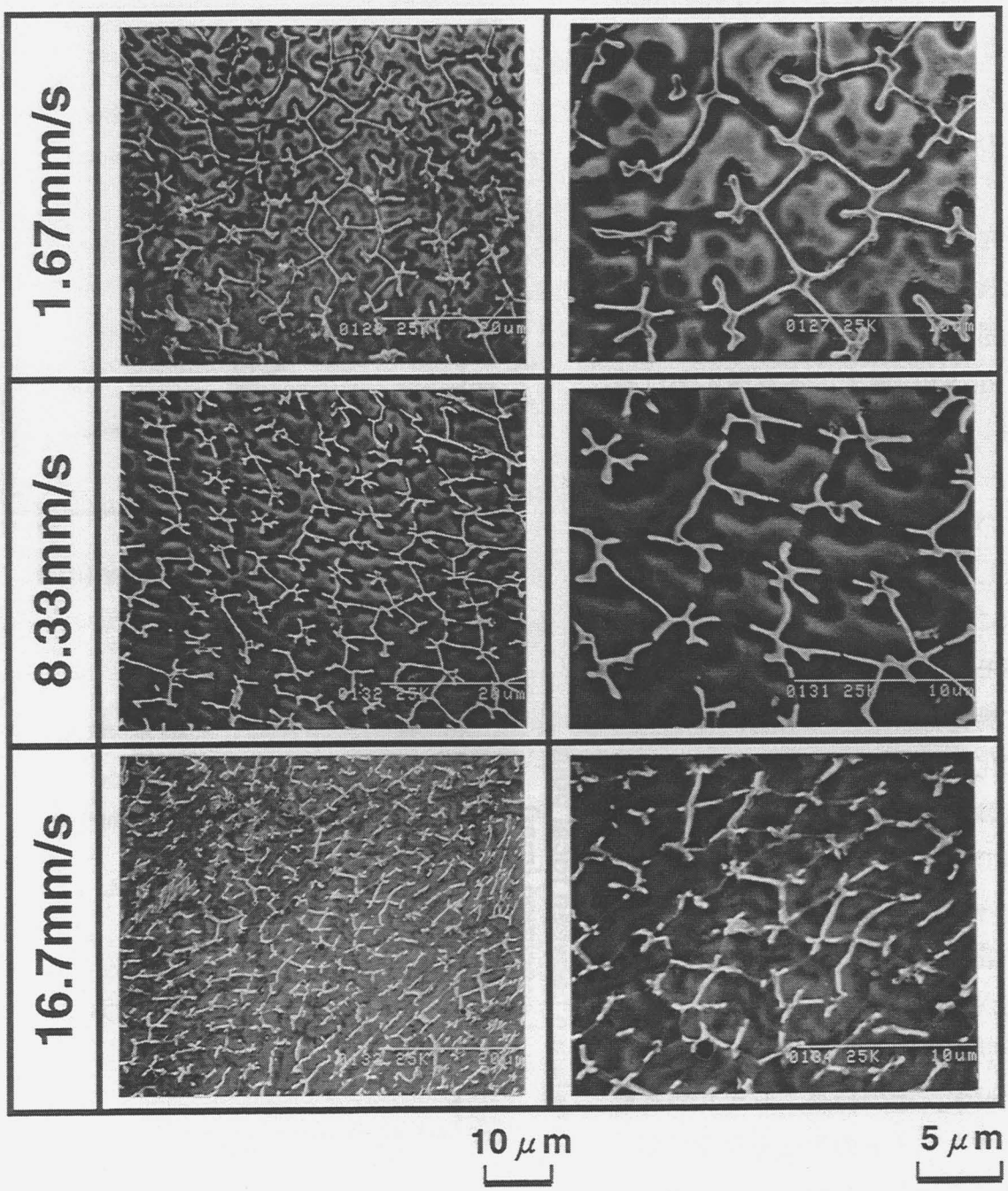


Fig.5.6 Effect of laser traveling velocity on microstructure of treated region
Distance between focal point and specimen : 7.5mm

キュラー状のδフェライトが凝固セルのコア部に存在するのが認められる．このことより，レーザ処理部はδフェライトを初晶として晶出した後，δ-γ二相凝固した組織(以後FAモードと記す)となっていることがわかる．また，レーザ走行速度の増加にともないδフェライトの析出量が減少する傾向がみられる．このことをより詳細に調べるため，各条件でレーザ表面溶融処理を行ったレーザ処理部内におけるδフェライト量をフェライトスコープを用いて定量的に評価した．その結果をFig.5.7に示す．レーザ処理部のδフェライト量は，ディフォーカス距離によりほとんど変化しておらず，レーザ走行速度が1.67mm/sの場合は約4%

となる．これに対して，いずれのディフォーカス距離の場合においてもレーザ走行速度の増加にともなってδフェライトの生成量は減少していることが確認された．

本研究において採用したレーザ照射条件で表面溶融処理されたレーザ処理部の凝固モードの調査結果をまとめたものをFig.5.8に示す．本実験における全てのレーザ照射条件範囲内において，レーザ処理部では凝固モードはFAモードのみとなることが観察の結果から判明した．オーステナイト系ステンレス鋼におけるレーザ表面溶融処理部の凝固モードは，冷却速度が著しく増加した場合δ初晶凝固からγ初晶凝固へと変化することが知られている．本研究において採用したレーザ照射条件範囲内では，レーザ走行速度の増加に伴いレーザ処理部中に含まれるδフェライト量は減少するものの，凝固速度の増加がさほど大きくなく，凝固モードがγ初晶凝固あるいはγ単相組織には変化せず，その結果，レーザ処理部中のδフェライトの生成を完全に阻止するまでには至らなかったものと考えられる．

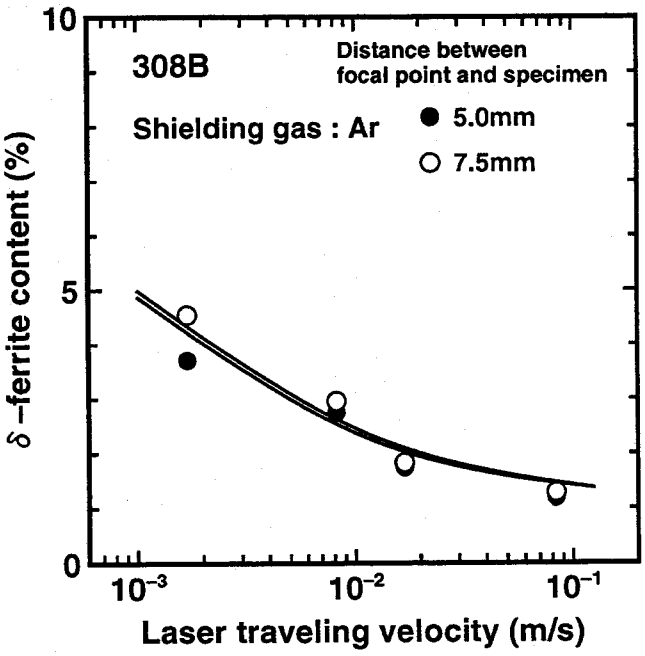


Fig.5.7 Relationship between δ-ferrite content and laser traveling velocity

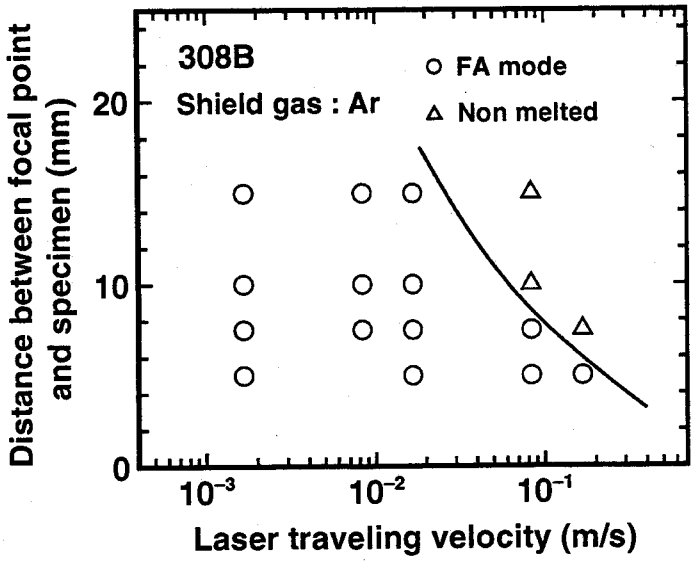


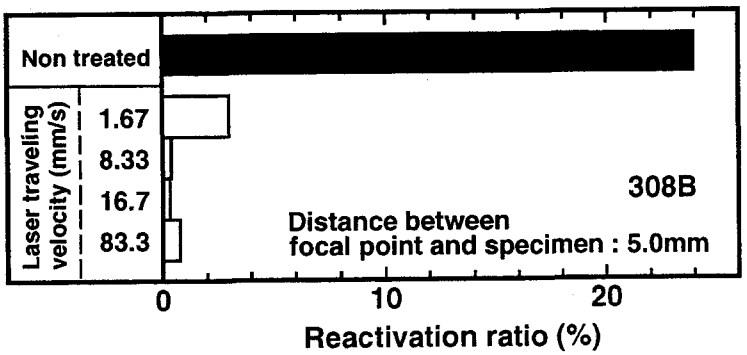
Fig.5.8 Effect of the condition of laser surface melting treatment on solidification mode

5.5 鋭敏化改善効果の検討

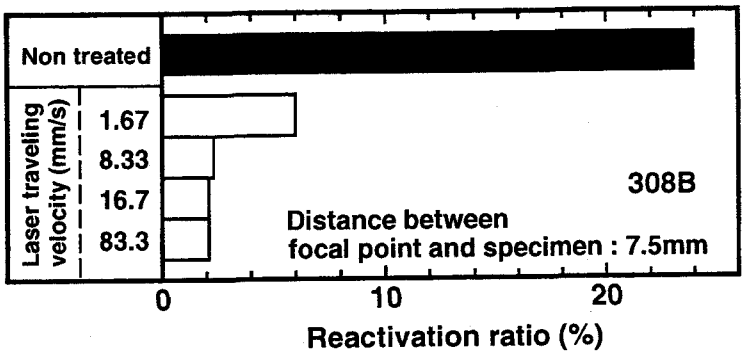
5.5.1 EPR試験による耐粒界腐食特性の評価

鋭敏化熱処理された溶接金属にレーザ表面溶融処理を施した場合の鋭敏化改善効果についてEPR試験を用いて調査した結果をFig.5.9に示す．レーザ表面溶融処理を施さなかったものに比べてレーザ表面溶融処理材は全ての条件において再活性化率が低減されている．このことから，レーザを用いて試料表面を溶融させた場合，耐粒界腐食特性を回復させることができることがわかる．しかしながら，レーザ走行速度が1.67mm/sの条件では他の条件のものに

比べて鋭敏化改善の程度が比較的小さい．この原因としては，レーザ走行速度が非常に低いために十分に急峻な冷却速度が得られず，レーザ処理時における溶融後の冷却過程，もしくは後続パスの熱履歴を受けたことにより，レーザ処理部内において再び鋭敏化が生じた可能性が考えられた．そこで，この原因を解明すべく，まず，レーザビードの進行方向に垂直な断面の組織をSEMを用いて観察した．その結果をFig.5.10に示す．ビードの重なり合った部分近傍におけるレーザ表面溶融処理時の後続パスの熱影響を受けたと考えられる部分において，δ/γ粒界が厳しい腐食を受けているのが観察される．さらに，この部分に関して詳細に調査するため，TEMを用いた組織観察を行った．その結果をFig.5.11およびFig.5.12に示す．Fig.5.11に示したレーザ走行速度が16.7mm/sの条件でレーザ処理した試料においては，δ/γ粒界に析出物は認められない．これに対して，Fig.5.12に示すレーザ走行速度が1.67mm/sの条件では，δ/γ粒界において多数の微細な析出物が粒界上に連続的に析出しているのが認められる．これらの析出物は同定結果より$M_{23}C_6$であることが確認された．したがって，レーザ表面溶融処理においてレーザ走行速度の低い条件ではCr炭化物の析出を助長するδフェライトの存在と冷却速度の低い後続パスの熱サイクルを受けることにより，前層のレーザ溶融部のδ/γ粒界においてCr炭化物の再析出が生じることが明らかとなった．このCr炭化物の再析出が低レーザ走行速度条件において鋭敏化改善効果が十分得られなかった原因と考えられる．



(a) Distance between focal point and specimen : 5.0mm



(b) Distance between focal point and specimen : 7.5mm

Fig.5.9 Comparison of reactivation ratio measured by EPR method in laser-treated and non-treated weld metals

5.5.2 レーザ表面溶融処理部の再鋭敏化挙動

実際の構造物においては，鋭敏化したオーステナイト系ステンレス鋼の溶接継手部はレーザ表面溶融処理により補修された後，再び元の環境下で使用されることが予想される．この場合，レーザ処理部が再び鋭敏化温度域にさらされることになる．前述の実験結果より，

レーザ処理部では鋭敏化が改善されることがわかった．しかしながら，再度鋭敏化域の熱処理が加えられた場合，一度固溶されたCr炭化物が粒界上に再析出し，それにともない再鋭敏化が生じることが懸念される．そこで，レーザ処理材に773Kで熱処理を加えた場合の再鋭敏化挙動をEPR試験により調査した．その結果をFig.5.13に示す．レーザ処理材の再活性化率は溶接金属の溶接したままの試料を同一の条件で鋭敏化した場合と比較すると低い値となっているものの，比較的短時間で再び鋭敏化が生じていることがわかる．また，レーザ走行速度が1.67mm/sの条件でレーザ処理された試料の方が16.7mm/sの条件のものに比べてより短時間側で再鋭敏化が生じていることがわかる．これらの結果から，レーザを用いて表面溶融処理を施したとしても，レーザ処理部中にδフェライトが存在した場合には，冷却速度の低いレーザ処理の熱サイクル過程においてCr炭化物が再析出し，再鋭敏化が引き起こされるだけでなく，鋭敏化温度域の熱処理が再度加えられた場合，鋭敏化が助長されることが明らかとなった．

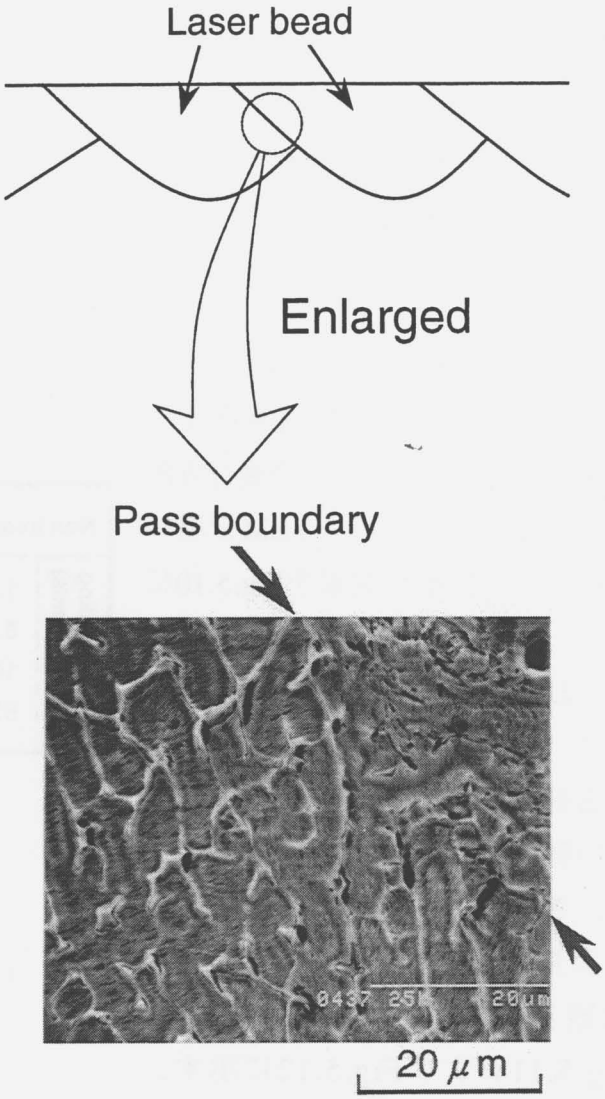


Fig.5.10 SEM microstructure of cross section of laser treated region

5.6 レーザ表面溶融処理による鋭敏化の改善に関する考察

前節までに示した実験結果より，レーザ表面溶融処理により溶接金属における鋭敏化が改善可能であることがわかった．しかしながら，レーザ処理部中にδフェライトが含まれる場合，レーザ走行速度の低い条件において冷却速度の低い後続パスの熱サイクルを受けることにより，レーザ処理のままの状態ですでに熱影響部におけるδ/γ粒界上にCr炭化物が再析出することがわかった．そこで，この実験事実に関して理論的考察を加えるべく，レーザ照射時の熱影響部における熱サイクルを実測した結果と，Fig.4.7に示したδ/γおよびγ/γ粒界におけるCr炭化物の核生成時間τの計算結果に対して加算則(付録参照)を適用し，レーザ熱サイクル過程での熱影響部におけるCr炭化物の核生成までの潜伏期間の消費度について検討した．

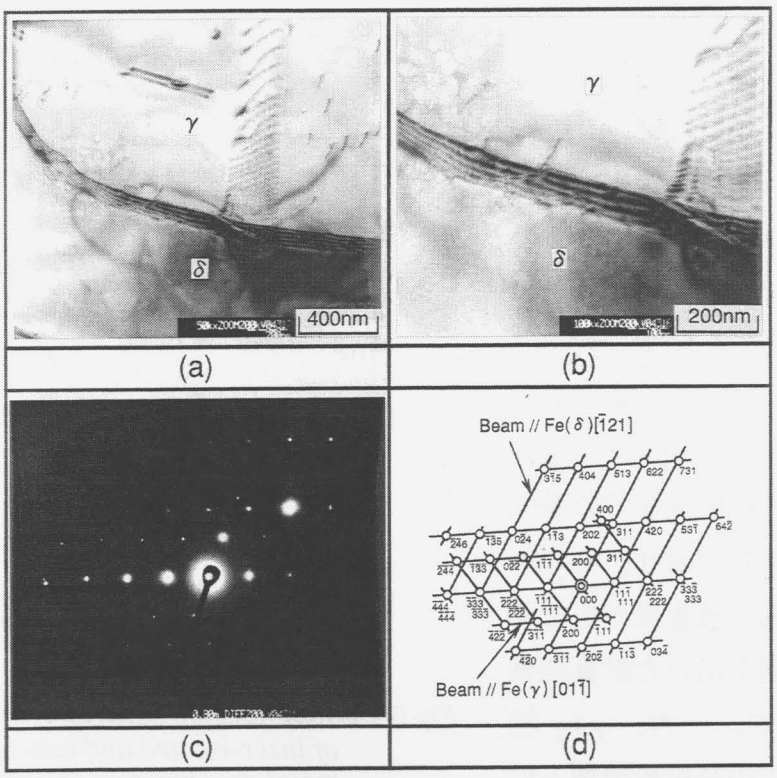


Fig.5.11 TEM microstructure of laser treated region
Laser traveling velocity : 16.7mm/s
(a) Bright image *(b) Bright image*
(c) Diffraction pattern *(d) Key diagram*

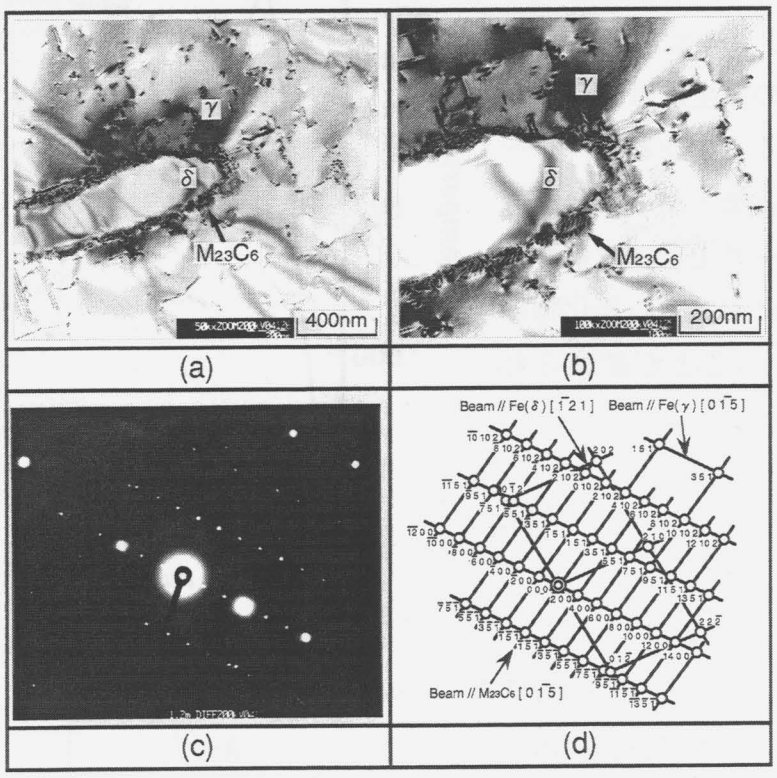


Fig.5.12 TEM microstructure of laser treated region
Laser traveling velocity : 1.67mm/s
(a) Bright image *(b) Bright image*
(c) Diffraction pattern *(d) Key diagram*

Fig.5.14にレーザ照射時の熱影響部における熱サイクルの実測結果を示す．この実測結果とFig.4.7に示すδ/γ粒界におけるCr炭化物の核生成に関するTTP曲線を用いて，核生成までの潜伏期間の消費度λを計算した．その結果，Table 5.2に示すようにλ=348.5となり，1を大きく上回る値となった．すなわち，レーザ熱サイクル過程においてCr炭化物の核生成までの潜伏期間はすでに消費されており，その熱影響部ではCr炭化物の核生成が生じていることが，加算則を用いた計算結果から明らかになった．一方，γ/γ粒界におけるCr炭化物の核生成時間τに関しても同様な検討を行った結果，λ=0.91であり，1より小さい値となった．したがって，γ/γ粒界においてはFig.5.14に示したレーザ熱サイクル過程ではCr炭化物の核生成は起こらないものと考えられる．すなわち，レーザ処理部をγ単相組織とすることが可能であれば，低レーザ走行速度条件でのレーザ処理過程におけるCr炭化物の再析出が抑制できることが推察される．

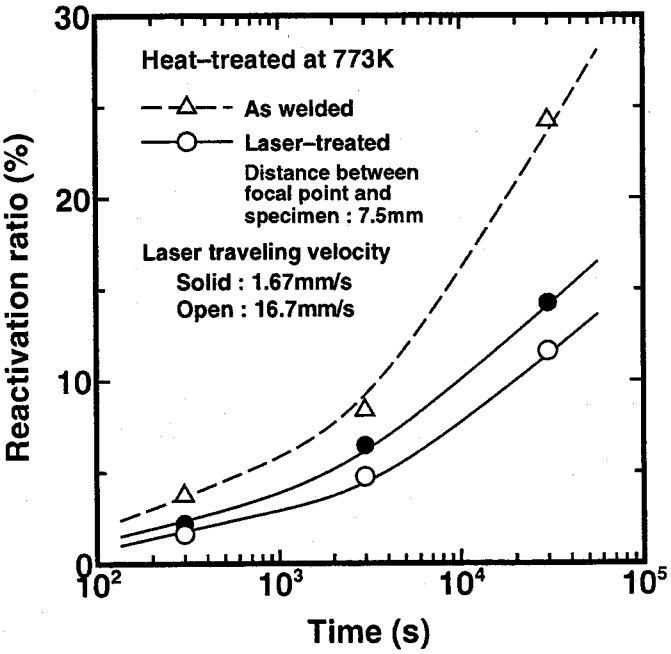


Fig.5.13 Relationship between reactivation ratio of laser-treated and non-treated weld metal as a function of time

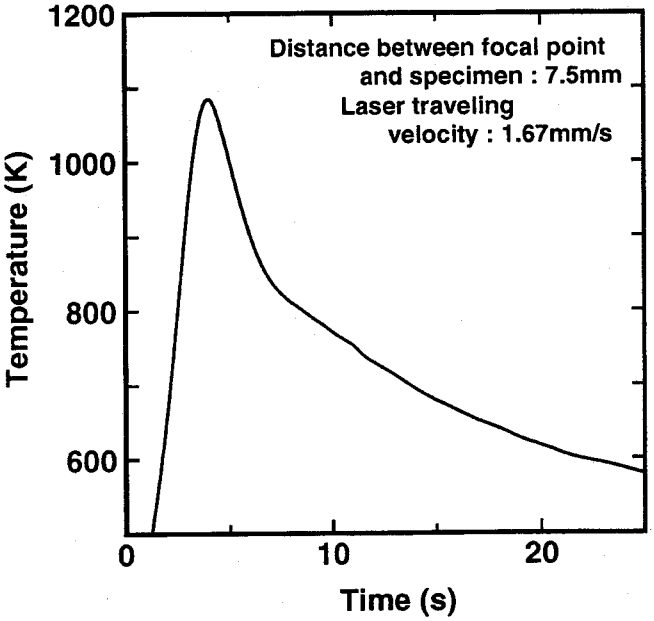


Fig.5.14 Thermal cycle of HAZ during laser treatment

Table 5.2 Calculated results of λ

Grain boundary	λ
δ/γ	348.5
γ/γ	0.91

5.7 結言

本章では，鋭敏化したオーステナイト系ステンレス鋼の溶接金属における耐粒界腐食特性を回復させる手段として，レーザを用いた表面溶融処理を行い，その耐食性改善効果について検討した．以下に得られた結果を要約する．

1)鋭敏化された溶接金属の表面をレーザを用いて溶融処理することにより，鋭敏化が大幅に改善され，耐粒界腐食性が母材レベルにまで回復することがわかった．

2)レーザ走行速度が1.67mm/sの条件におけるレーザ表面溶融処理では，鋭敏化改善効果が8.33mm/s以上の条件と比較してやや不十分であった．この現象はδフェライトの生成および冷却速度が急峻でないレーザ熱サイクルを受けることに起因したδ/γ粒界へのCr炭化物の再析出とそれにともなう再鋭敏化が原因であることが明らかとなった．

3)レーザ表面溶融処理材に再び鋭敏化温度域での熱処理を加えた場合の鋭敏化挙動をEPR試験を用いて調査した結果，再活性化率は同一条件での溶接金属のものと比較すると低減されているものの，δフェライトの存在により比較的短時間でCr炭化物の再析出が生じ，これに伴う再鋭敏化が生じることが明らかとなった．

4)第4章で求めたδ/γ粒界におけるCr炭化物の核生成時間τとレーザ処理時の熱影響部における熱サイクルの実測値に対して加算則を適用し，レーザ熱サイクル過程でのCr炭化物の核生成までの潜伏期間の消費度λを計算した．その結果，λが1を大きく超える値となったことから，レーザ熱サイクル過程でδ/γ粒界ではCr炭化物の再析出が生じることが計算結果からも裏付けられた．

5)第4章で求めたγ/γ粒界でのCr炭化物の核生成時間τとレーザ処理時の熱影響部における熱サイクルの実測値に対して加算則を適用し，λを計算した結果，1より小さい値となったことから，レーザ処理部内の組織をγ単相とすることにより，低レーザ走行速度条件でのレーザ処理時におけるCr炭化物の再析出，およびそれに伴う再鋭敏化が抑制できることが推察された．

第6章　窒素をシールドガスとして用いたレーザ表面溶融処理による鋭敏化改善効果の向上

6.1 緒言

前章において，オーステナイト系ステンレス鋼の溶接金属における鋭敏化を改善する手段として，レーザを用いた表面溶融処理が有効であることを示した．しかしながら，レーザ処理部中にはδフェライトが含まれているため，レーザ走行速度の低い条件では後続パスの熱影響によりCr炭化物がδ/γ粒界上に再析出し，それに伴い再鋭敏化が生じることが問題点となることを指摘した．すなわち，より広範囲のレーザ照射条件において有効な鋭敏化の改善効果を得るためには，低レーザ走行速度条件でのレーザ処理時に発生するCr炭化物の再析出を抑制する必要がある．その手段としては，Cr炭化物の再析出を助長するレーザ処理部内におけるδフェライトの生成を抑えることが有効であると考えられる．レーザ処理部中に含まれるδフェライトの生成量は凝固モードと密接に関係していることから，レーザ処理部中に見られたFAモードの凝固組織をオーステナイト初晶(以後AFモードと記す)へと変化させることにより，δフェライトの生成量を低減し得るものと考え，本章ではその方法について検討した．

窒素はオーステナイト生成元素として知られており，何らかの方法でレーザ処理部へ窒素を添加できればδフェライトの生成量の低減に有効であることが予想される．一方，溶融した鉄あるいは鉄基合金への窒素吸収現象がこれまでにも数多く研究されている[116-123]．また，鉄およびオーステナイト系ステンレス鋼を含む鉄基合金のアーク溶接時において，窒素をシールドガス中に混入させる，あるいは窒素をシールドガスとすることにより，溶接金属中へ窒素を吸収させることが可能であることが報告されている[124-132]．ステンレス鋼の場合は，窒素吸収量の増加とともに溶接金属中のオーステナイト量も増加し，これに伴いδフェライト量が低減することも報告されている[133-136]．したがって，レーザ表面溶融処理時のシールドガスとして窒素を用いることにより，レーザ処理部中へ窒素を吸収させることが可能であると考えられ，窒素のγ化促進効果によりレーザ処理部中におけるδフェライト量が低減できることが期待される．

このような観点の下に，本章ではレーザ処理部内におけるδフェライトの生成を抑制することを目的として，窒素をシールドガスとしたレーザ表面溶融処理を行い，鋭敏化改善効果に及ぼす影響に関して検討を行った．

6.2 供試材料および実験方法

6.2.1 供試材料

本章では，これまでの研究においても使用してきたTable3.1に示す炭素濃度の異なる3種類の308型オーステナイト系ステンレス鋼に加えて，レーザ処理部の凝固モードに及ぼす窒素含有量の影響に関する知見を得ることを目的として，Table6.1に示す種々の窒素濃度を有す

る実験溶解材および市販のステンレス鋼を供試材料として用いた．

Table 6.1 Chemical compositions of materials used (mass%)

Alloy	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	N
HNA-1	0.004	0.49	0.90	0.002	0.0008	20.12	7.96	—	0.022
HNA-2	0.004	0.49	1.02	0.002	0.0010	20.16	7.97	—	0.102
HNA-3	0.006	0.49	1.06	0.001	0.0013	20.29	7.99	—	0.161
HNA-4	0.007	0.54	1.15	0.002	0.0013	20.62	7.72	—	0.246
HNB-1	0.004	0.53	1.08	0.003	0.0013	24.97	7.77	—	0.020
HNB-2	0.006	0.49	1.04	0.002	0.0008	24.70	7.78	—	0.107
HNB-3	0.006	0.50	1.07	0.002	0.0010	25.20	7.93	—	0.205
HNB-4	0.006	0.49	1.06	0.002	0.0012	25.20	7.96	—	0.253
HNC-1	0.033	0.63	1.48	0.015	0.007	25.13	14.26	0.88	0.221
HNC-2	0.032	0.61	1.54	0.020	0.005	25.12	13.89	1.10	0.301
HNC-3	0.029	0.57	1.55	0.020	0.005	25.30	14.00	0.88	0.404
304LN	0.020	0.56	0.93	0.019	0.005	19.17	9.04	0.12	0.168
304N	0.063	0.51	0.87	0.019	0.007	19.33	9.39	0.07	0.161

6.2.2 実験方法

レーザ表面溶融処理による溶接金属における鋭敏化の改善効果を調査するための試料は，前章と同様のサイズの試験片に対してTable3.3に示す条件でTIG溶接法を用いてメルトランによるシングルビードを置いて作製した．レーザ表面溶融処理に先立ち，鋭敏化した溶接金属を作製するために，第4章において提案した，573Kで1.26×10^9s(=40年間)保持した場合の鋭敏化状態を再現するための加速熱処理条件である，773Kで30ks保持する鋭敏化熱処理を施した．

レーザ表面溶融処理は，定格出力2.5kWのCO_2レーザ加工装置を使用し，前章と同様にGTA溶接ビードに対して垂直方向にレーザビードを1/3ずつ重ねるマルチパスの表面溶融処理を行った．レーザ照射条件はTable6.2に示すとおりである．レーザ処理後の組織観察は試料表面をバフ仕上げまで行った後，10%蓚酸水溶液および10%塩酸アルコールを用いて電解腐食を行いSEMを用いて観察した．

耐粒界腐食性は，前章までと同様にJIS G 0580に準じてEPR試験を行い再活性化率を測定し評価した．レーザ処理部中の窒素濃度は，レーザ処理部から10×10×0.1mmの薄膜状の試験片を作製し，LECO社製TC-30型不活性ガス融解酸素/窒素定量分析装置を用いて測定した．

Table 6.2 Conditions for laser surface melting treatment

Laser power (kW)	2.5
Focal length of optical lens (mm)	127.0
Distance between focal point and specimens (mm)	5.0, 7.5, 10.0, 15.0
Beam traveling velocity (mm/s)	1.67, 8.33, 16.7, 83.3, 167
Mode	Multi mode
Assist gas	Ar, N_2

6.3 レーザ表面溶融処理部の凝固組織に及ぼす窒素の影響

δフェライトの析出を抑えることを目的として，γ化促進効果を有する窒素をシールドガスとして用いたレーザ表面溶融処理を行うのに先立って，本節では窒素量を変化させたステンレス鋼を用いて窒素がレーザ処理部の組織に及ぼす影響について検討した．

δフェライトの生成量はステンレス鋼の凝固モードと密接な関連があることが知られている．そこで，まず，Table6.1に示した窒素量を種々に変化させたステンレス鋼を用いてレーザ処理を行った場合の凝固モードに及ぼす窒素量の影響に関して調査した．この結果をFig.6.1に示す．図に示すように，鋼中の窒素濃度が0.22%以上では全てのレーザ走行速度条件においてAFモードおよびγ単相組織(以後Aモードと記す)が出現していることがわかる．特に0.4%以上では全ての条件でAモードとなる．また，窒素濃度0.17%の場合はレーザ走行速度の低い条件ではFAモードとなっているが，レーザ走行速度の増加とともにAFあるいはAモードと変化する．すなわち，レーザ処理部の凝固モード変化は単純に窒素量の変化だけではなく，レーザ走行速度の変化にともなう冷却速度の変化にも影響を受けることがわかる．一方，同一レーザ走行速度条件で比較すると，窒素含有量が大きいほどγ初晶凝固の程度が促進されていることから，レーザ処理部の凝固組織のγ化に対して処理部中への窒素の添加は有効であるといえる．

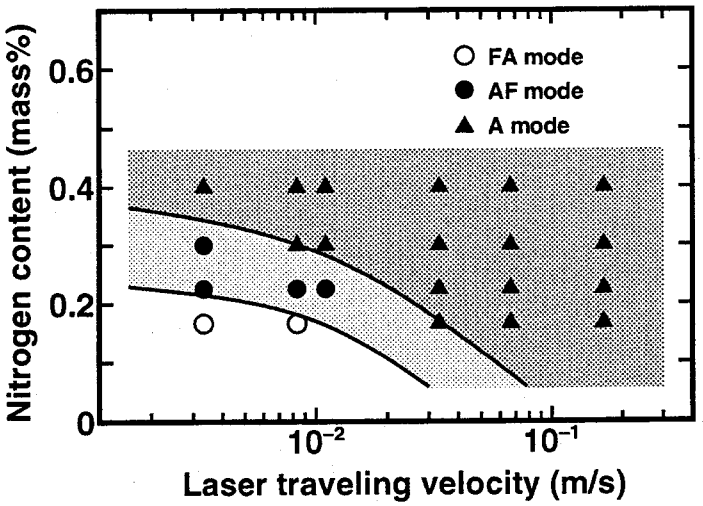


Fig.6.1 Effects of nitrogen content and laser traveling velocity on solidification mode

6.4 窒素シールドガスを用いたレーザ表面溶融処理部における金属組織学的検討

レーザ表面溶融処理に窒素を添加する手段として，シールドガスに窒素を用いてレーザ表

面溶融処理を行う方法について検討を行った．シールドガスに窒素を用いた場合のレーザ処理部の凝固組織を観察した結果をFig.6.2に示す．ディフォーカス距離が7.5mmの場合，レー

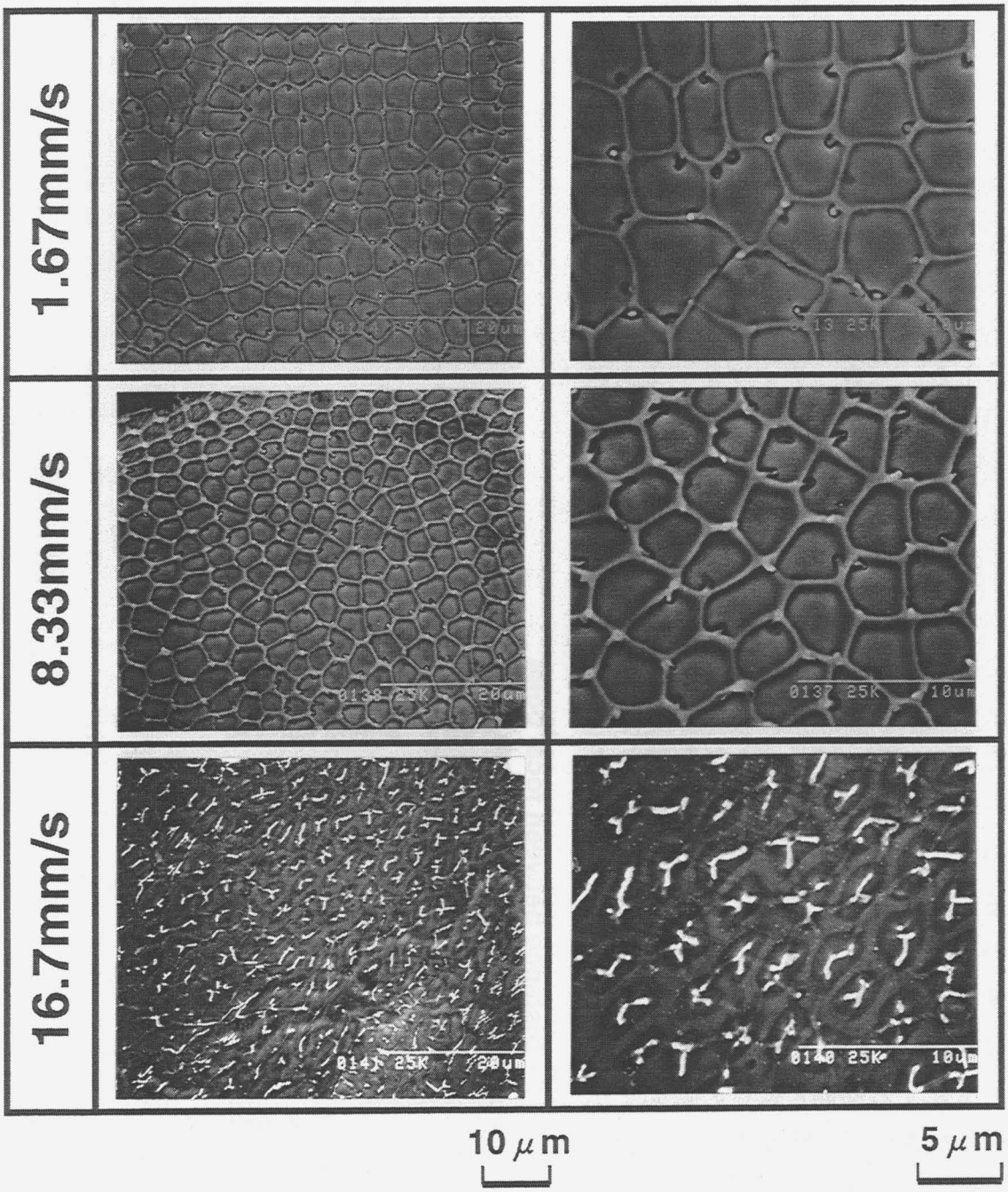


Fig.6.2 Effect of laser traveling velocity on microstructure under the condition of the distance between focal point and specimen being constant (N_2 gas shield) Distance between focal point and specimen : 7.5mm

ザ走行速度が1.67および8.33mm/sではγ相のセル状粒界にわずかにδフェライトが析出したAFモードの組織となる．これに対して，走行速度が16.7mm/sではδフェライトがγ相のセル中央部にバミキュラー状に存在することから，δフェライト初晶凝固のFAモードとなることがわかる．窒素をシールドガスとして用いた場合のレーザ表面溶融処理部中に含まれる

δフェライト量をフェライトスコープを用いて測定した結果をFig.6.3に示す．ディフォーカス距離が7.5mmの条件では，レーザ走行速度の増加に伴い若干δフェライトの生成が認められる．この結果は，前述の組織観察結果に示したようにディフォーカス距離が7.5mmの場合，レーザ走行速度の増加とともに凝固モードがAFモードからFAモードへ変化することに対応しているといえる．一方，ディフォーカス距離が5.0mmの条件ではδフェライトが全く測定されず，δフェライトの生成が十分に抑制されていることがわかる．

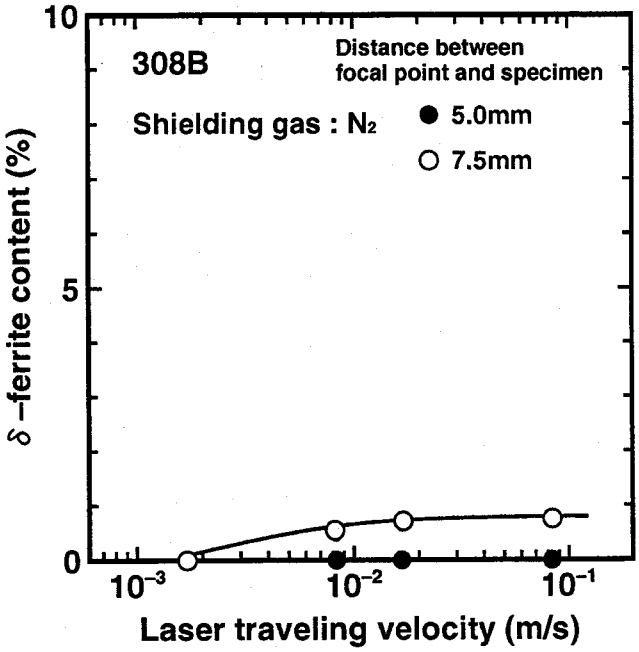


Fig.6.3 Relationship between δ-ferrite content and laser traveling velocity

Fig.6.4は窒素をシールドガスとして用いた場合のレーザ処理部の凝固モードとレーザ処理条件の関係をまとめた結果である．ディフォーカス距離およびレーザ走行速度がともに小さい条件においてγ化が促進されていることがわかる．このような変化は一般に知られている凝固速度と凝固モードとの関係，すなわち，凝固速度が増加するとともにFAモードからAFおよびAモードへと変化する傾向とは逆の傾向を示すものである．この原因については6.7および6.8節で考察する．

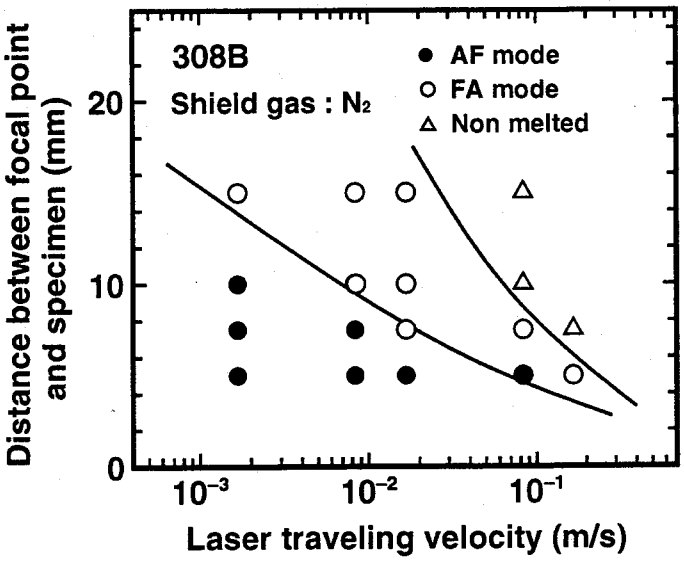
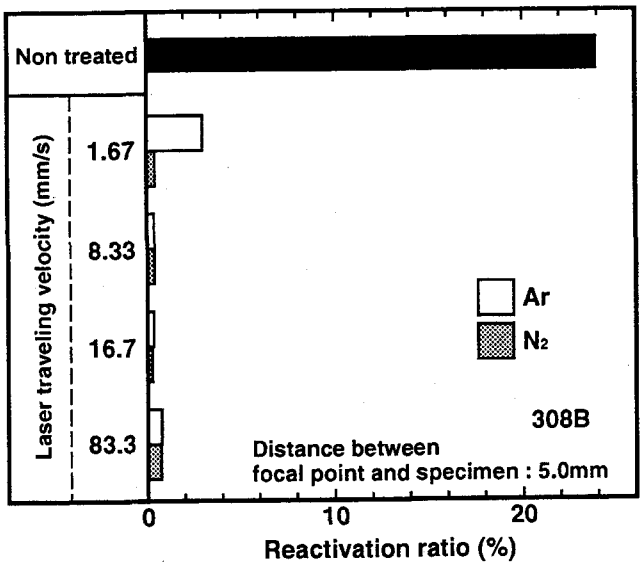


Fig.6.4 Effect of laser surface melting treatment condition on solidification mode

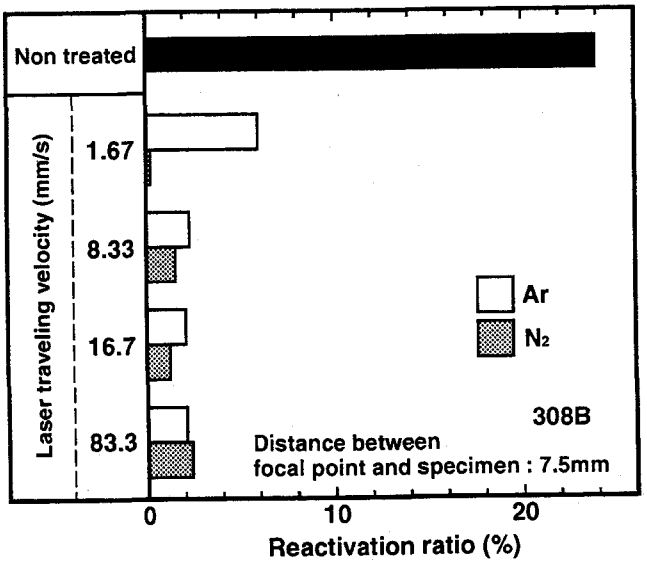
6.5 鋭敏化改善効果に及ぼす窒素シールドガスの影響

アルゴンと窒素をシールドガスとして用いた場合のレーザ表面溶融処理による鋭敏化改善効果の差異をEPR試験を用いて比較した．その結果をFig.6.5に示す．ディフォーカス距離に関わらず全てのレーザ走行速度条件において，窒素をシールドガスとしてレーザ表面溶融処理を行った試料は再活性化率が大幅に低減されていることから，良好な改善効果が得られていることがわかる．特に，アルゴンシールドでは改善効果がやや不十分であったレーザ走行

速度の小さい条件においても，窒素をシールドガスに用いた場合には良好な改善効果が得られている．これは前述のようにレーザ走行速度の小さい条件においても窒素が溶融部中に十分に添加されたことによりδフェライトの生成が大幅に低減され，レーザ処理時の熱影響部におけるCr炭化物の再析出およびそれにともなう再鋭敏化が抑制されたことによると考えられる．



(a) Distance between focal point and specimen : 5.0mm



(b) Distance between focal point and specimen : 7.5mm

Fig.6.5 Comparison of reactivation ratio measured by EPR method in laser-treated and non-treated weld metals (N_2 gas shield)

6.6 レーザ表面溶融処理部の再鋭敏化挙動に及ぼすシールドガスの影響

レーザ表面溶融処理により鋭敏化が改善された溶接継手部は，実際には修復後，元の環境下に戻して再利用されることが考えられる．

そこで，アルゴンおよび窒素をシールドガスとしてレーザ表面溶融処理を行った試料に対して，再度鋭敏化温度域の熱処理が加えられた場合の鋭敏化挙動について，EPR試験を用いて調査し，両者を比較した．まず，シールドガスに窒素およびアルゴンを用いてレーザ走行速度を変化させてレーザ表面溶融処理した各試料に対して，一般にオーステナイト系ステンレス鋼の低温鋭敏化に関する加速試験条件として知られている773Kで86.4ks保持する熱処理を加えた場合の鋭敏化度を評価した．その結果をFig.6.6に示す．アルゴンをシールドガスとしてレーザ処理された試料に比べて窒素シールドのものは大幅に再活性化率が低減されており，再鋭敏化が抑制されていることがわかる．次に，窒素とアルゴンをシールドガスとし，レーザ走行速度を1.67mm/sおよび16.7mm/sでレーザ表面溶融処理した試料について，773Kで熱処理した場合の鋭敏化挙動をEPR試験を用いて調査した．その結果をFig.6.7に示す．アルゴンシールドでのレーザ処理材は熱処理時間の増加とともに再活性化率が増加し鋭敏化を生じているのに比べて，窒素シールドのものは熱処理時間の増加に対してもほとんど

再活性化率は増加しておらず，鋭敏化の発生は認められない．以上の結果より，窒素をシールドガスとしてレーザ表面溶融処理した場合，再度熱処理が加えらることによる再鋭敏化の抑制に対しても，アルゴンをシールドガスとした場合に比べてより有効であるといえる．

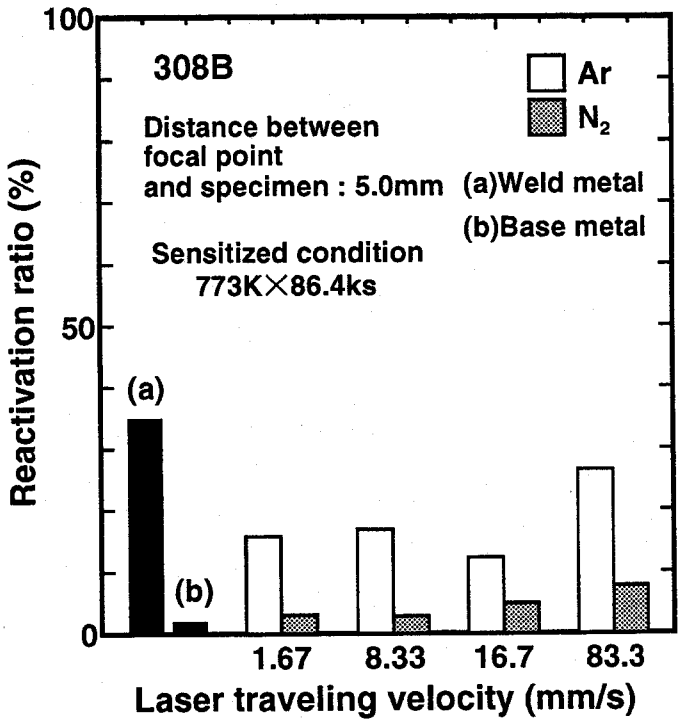


Fig.6.6 Comparison of reactivation ratio measured by EPR method in laser-treated and non-treated weld metals sensitized at 773K for 86.4ks after laser treatment

6.7 レーザ表面溶融処理時の窒素吸収現象

6.7.1 レーザ処理部の窒素吸収量

6.4節で示した窒素をシールドガスとして用いたレーザ処理部の組織変化の原因を究明するため，レーザ表面溶融処理において溶融部中に吸収される窒素量を測定した．その結果をFig.6.8に示す．この図より，レーザ走行速度が1.67mm/sの条件では約0.17%の窒素濃度を有しているのに対して，レーザ走行速度の増加にともないレーザ処理部に吸収される窒素量が減少していることがわかる．この傾向は，ディフォーカス距離が5mmの場合に比べて7.5mmの場合においてより顕著である．レーザ処理部の窒素吸収量の変化と，先に述べたレーザ処理部の凝固モードの関係を検討した結果，窒素吸収量がレーザ走行速度の増加にともない減少するのに対応して，凝固モードがAFモードからFAモードへと変化することがわかった．したがって，6.4節で示した凝固モード変化は，低レーザ走行速度条件においては凝固モードのγ初晶化を成しうるだけの窒素がレーザ処理部中へ十分に吸収されたのに対して，レーザ走行速度の増加とともにレーザ処理部中への窒素吸収量が減少し，

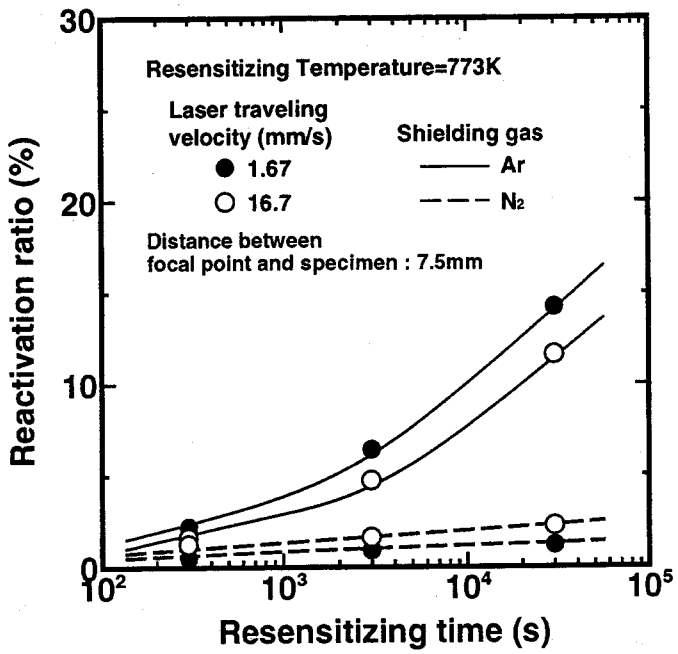


Fig.6.7 Reactivation ratio measured by EPR method as a function of time for laser-treated weld metal sensitized at 773K

γ化効果が得られなくなったことに起因した現象であるものと推察される．

6.7.2 レーザ処理部の窒素吸収に及ぼす諸因子の影響

窒素をシールドガスとした場合，レーザ走行速度の増加に伴いレーザ処理部中への窒素吸収量が減少する現象を解明すべく，レーザ処理部中への窒素吸収に及ぼす諸因子の影響について検討した．

(i)反応時間

窒素吸収量の支配因子の一つとしては，レーザ照射により材料が溶融状態にある時間，すなわち反応時間が考えられる．Fig.6.9に窒素をシールドガスとして用いたレーザ表面溶融処理におけるレーザ走行速度と反応時間の関係を調査した結果を示す．レーザ走行速度の増加にともなう反応時間の減少は認められるものの，ディフォーカス距離の差異による反応時間の変化はほとんど認められない．したがって，前述のディフォーカス距離の増加にともなう窒素吸収量の急激な減少は，反応時間に依存したものとは考えにくい．

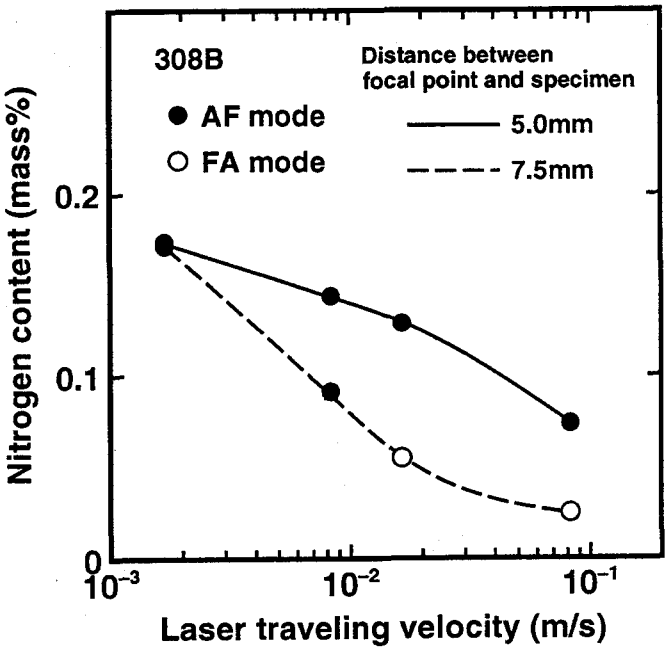


Fig.6.8 Effects of nitrogen content absorbed in the laser treated region and laser traveling velocity on solidification mode

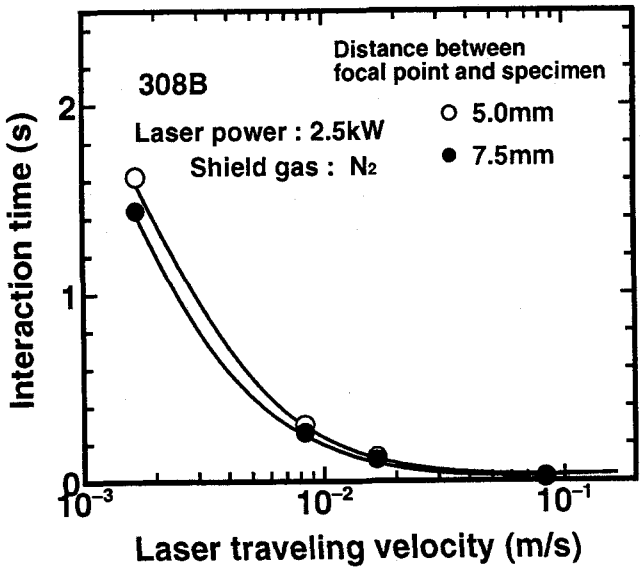


Fig.6.9 Effect of laser traveling velocity on interaction time

(ii)シールドガスへの酸素混入

レーザ処理部への窒素吸収におよぼすその他の要因として，ディフォーカス距離を増加した場合シールドガスが乱れ，周囲の大気中に存在する酸素がシールドガス中に混入したことにより，レーザ処理部の窒素吸収に対して影響を及ぼした可能性が推察された．そこで，以下では，レーザ処理時の窒素吸収に及ぼす酸素の影響について調査した．

(a) 窒素-酸素混合ガスシールドを用いたレーザ処理時における窒素吸収現象

まず，窒素シールドガス中に酸素が混入した状態を再現するために，窒素と酸素の混合ガスをシールドガスとしてレーザ処理を行った場合の窒素吸収現象について検討した．

シールドガスとして窒素と酸素の混合比がそれぞれ100:0, 99:1および95:5のガス(以後，そ

れぞれ純窒素，1%Oガスおよび5%Oガスと略記す)を用いた．1%Oおよび5%Oガスにおける窒素と酸素の混合比に関する詳細な分析結果をTable 6.3に示す．各ガスをシールドガスとして用いたレーザ処理後の試料表面を観察した結果をFig.6.10に示す．純窒素をシールドガスとした場合の試料表面は，(a)に示すようにいずれの条件においても金属光沢が見られるとともに，リップル線が明瞭に観察される．これに対して，(b)および(c)に示すように酸素をシールドガス中に混入させた場合には，酸素混入量の増加とともに表面が緑色から黒色に変化し，表面の酸化が進行する様子がうかがわれる．また，酸素の混入量が増加するにしたがって，リップル線が観察されなくなり，表面が平滑化される傾向がみられる．

次に，レーザ処理部の溶込み形状に及ぼす酸素の影響を調査した．その結果をFig.6.11に示す．図(a)より，酸素混入量の増加とともに溶融幅は減少する傾向を示す．一方，溶込み深さに関しては，図(b)に示すように酸素のわずかな混入により，溶込み深さが大幅に増加している．しかしながら，ディフォーカス距離の変化に伴う溶込み形状の変化は軽微であり，有意的な差は認められない．

次に，レーザ処理部内に吸収される窒素および酸素量に及ぼす酸素混入量の影響を調査した．その結果をFig.6.12に示す．窒素吸収量はシールドガスが純窒素から1%Oとの間で急激に減少しているのがわかる．一方，酸素吸収量は酸素混入量の増加と共に増加する傾向がみられる

Table 6.3 Oxygen mixed ratio in nitrogen and oxygen mixture gas (vol%)

Mark	Mixed ratio (%)
1%O	0.9715
5%O	5.014

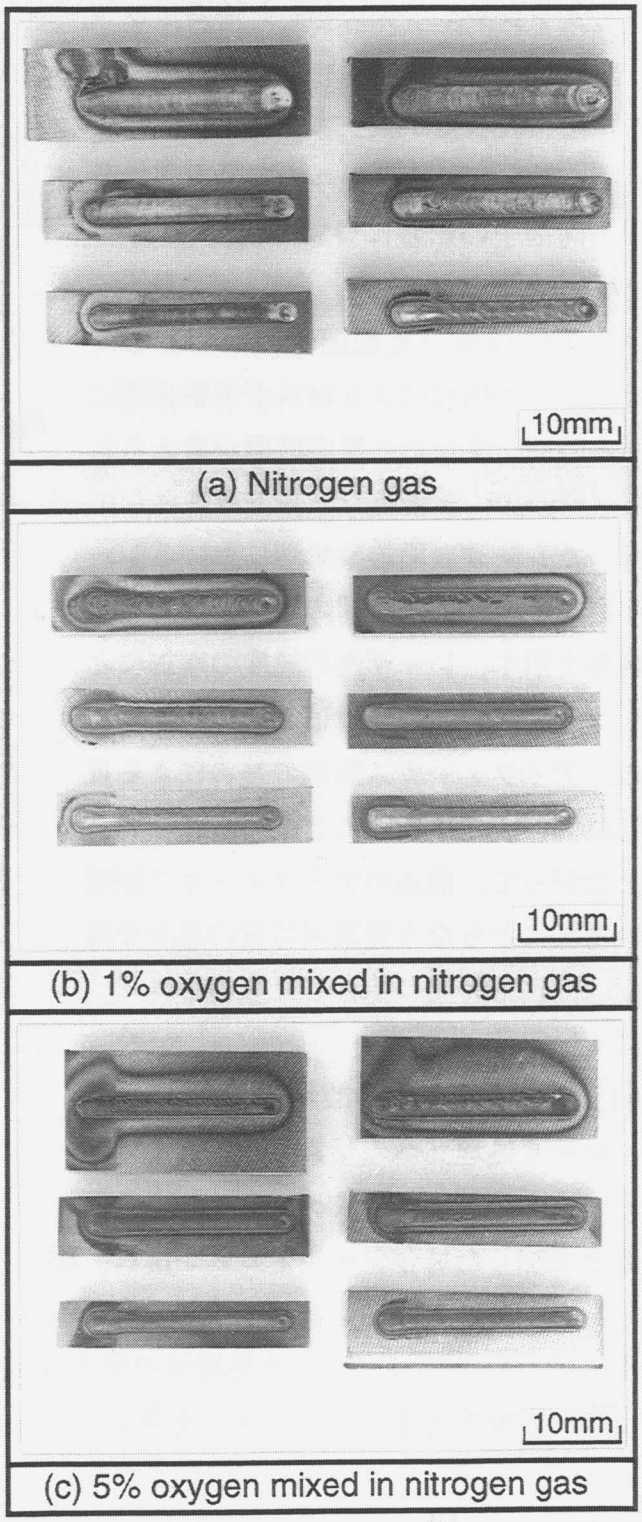


Fig.6.10 Appearances of laser-treated specimens

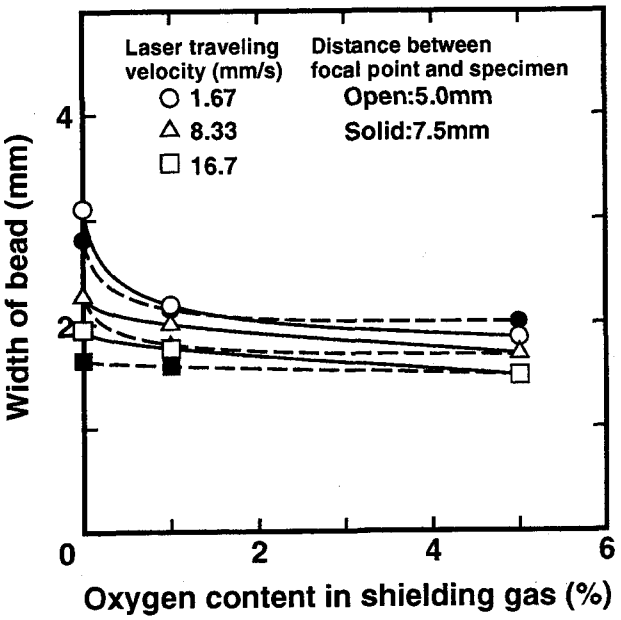
が，その変化は比較的少ない．

以上の結果に示されるように，窒素のシールドガス中への酸素のわずかな混入によりレーザ処理部中への窒素吸収量は大幅に減少することが明らかとなった．

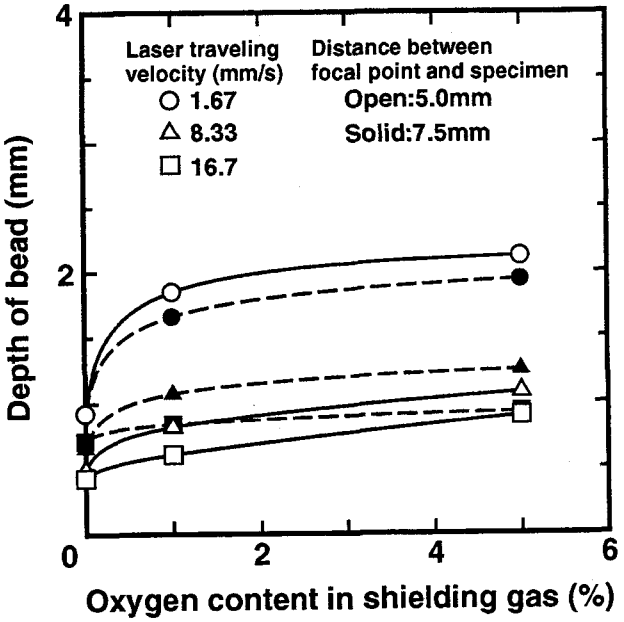
(b) 窒素-酸素雰囲気中でのレーザ処理時における窒素吸収現象

前項において，純窒素シールドガス中に1%の酸素が混入した場合であっても，レーザ処理部中への窒素吸収量が大幅に減少することを明らかにした．このような変化が真に雰囲気の酸素量の変化に起因したものかどうかについて，さらに詳細な検討を加えるべく，Fig.6.13に示すような真空チャンバーを用いて窒素-酸素雰囲気をTable 6.4に示すように段階的に変化させて，レーザ表面溶融処理を行った．

レーザ処理部の窒素濃度は，LECO社製酸素・窒素同時分析装置を用いて測定した．酸素の混入に伴う窒素吸収量の変化を調査するために，酸素の混入度，すなわち酸素分圧/窒素分圧とレーザ処理部の窒素吸収量の関係について検討した．両者の関係をFig.6.14に示す．酸素分圧の増加にともない窒素吸収量は大幅に減少していることがわかる．この現象は前述のシールドガス中へ酸素が混入した場合の



(a) Width



(b) Depth

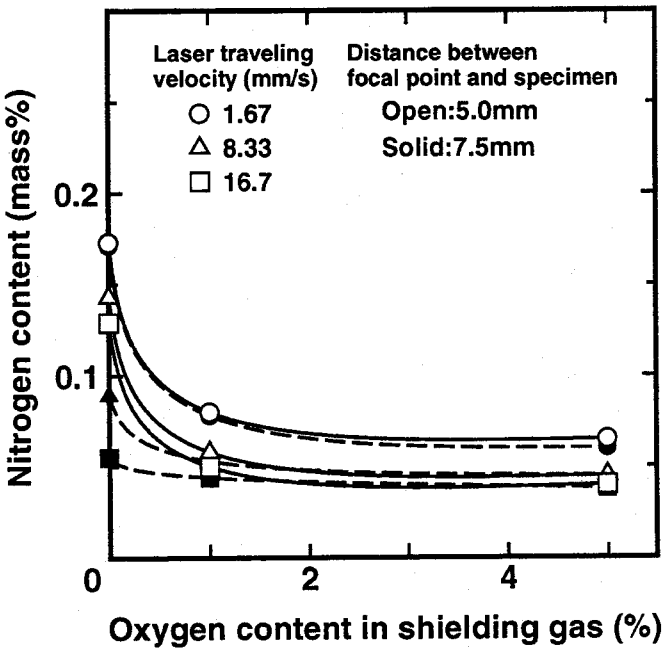
Fig.6.11 Effect of oxygen content in nitrogen shielding gas on width and depth of laser bead

Table 6.4 Conditions of atmosphere for laser surface melting treatment

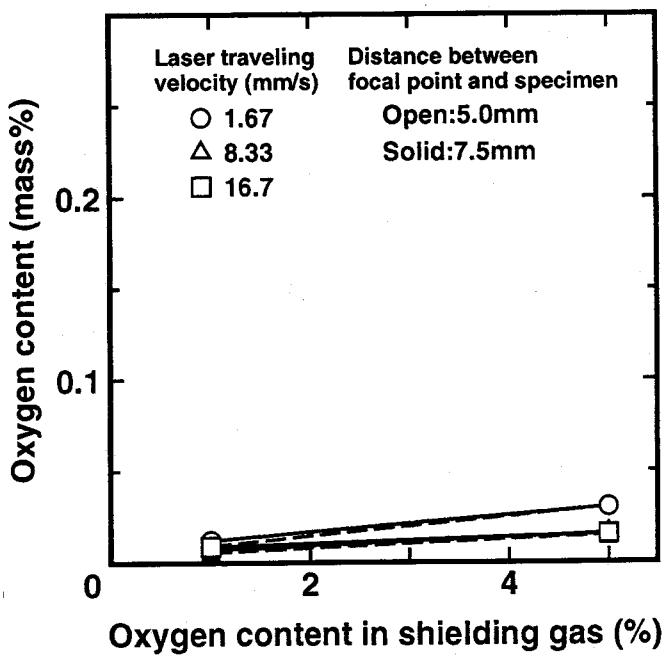
Mark	P_{N_2}—P_{O_2} (MPa)
P_{N_2}:0.1—P_{O_2}:0	0.1—0
P_{N_2}:0.095—P_{O_2}:0.005	0.095—0.005
P_{N_2}:0.09—P_{O_2}:0.01	0.09—0.01
P_{N_2}:0.08—P_{O_2}:0.02	0.08—0.02

変化と一致するものといえる．一方，酸素濃度は酸素分圧の増加に対して若干の増加傾向は示すものの，窒素濃度ほどの雰囲気条件の変化にともなう急激な変化は認められない．

これらの結果より，レーザ表面溶融処理時のレーザ処理部における窒素吸収に対して，雰囲気中の酸素混入量が大きな影響を及ぼすことが明らかとなった．



(a) Nitrogen content



(b) Oxygen content

Fig.6.12 Effect of oxygen content in the shielding gas on nitrogen and oxygen content in laser treated region

6.8 レーザ表面溶融処理による鋭敏化改善効果に関する考察

6.8.1 レーザ処理による鋭敏化改善効果に及ぼす窒素の影響に関する考察

レーザ表面溶融処理時にアルゴンをシールドガスとして用いた場合，レーザ走行速度が小さい条件において鋭敏化改善効果がやや不十分であった．この原因は，δフェライトを含む溶融部が冷却速度の急峻でない熱サイクルを受け，δ/γ粒界でCr炭化物の析出に伴う再鋭敏化が生じたことによることがわかった．これを抑制する手段として，γ化促進効果を有する窒素をシールドガスとして用いて溶融部に窒素を吸収させ，Cr炭化物の再析出を助長するδフェライトの生成を抑制することを試みた．その結果，低レーザ走行速度条件において凝固モードがAFもしくはAモードとなり，良好な鋭敏化の改善効果が得られた．例えば，窒素をシールドガスとしてディフォーカス距離7.5mm，レーザ走行速度1.67mm/sの条件でレーザ表面溶融処理した溶融部内をTEMを用いて組織観察した結果，Fig.6.15に示すように，γ相のセル内あるいはセル境界において析出物等は全く認められなかった．すなわち，Fig.6.16に示すようにレーザ処理による急

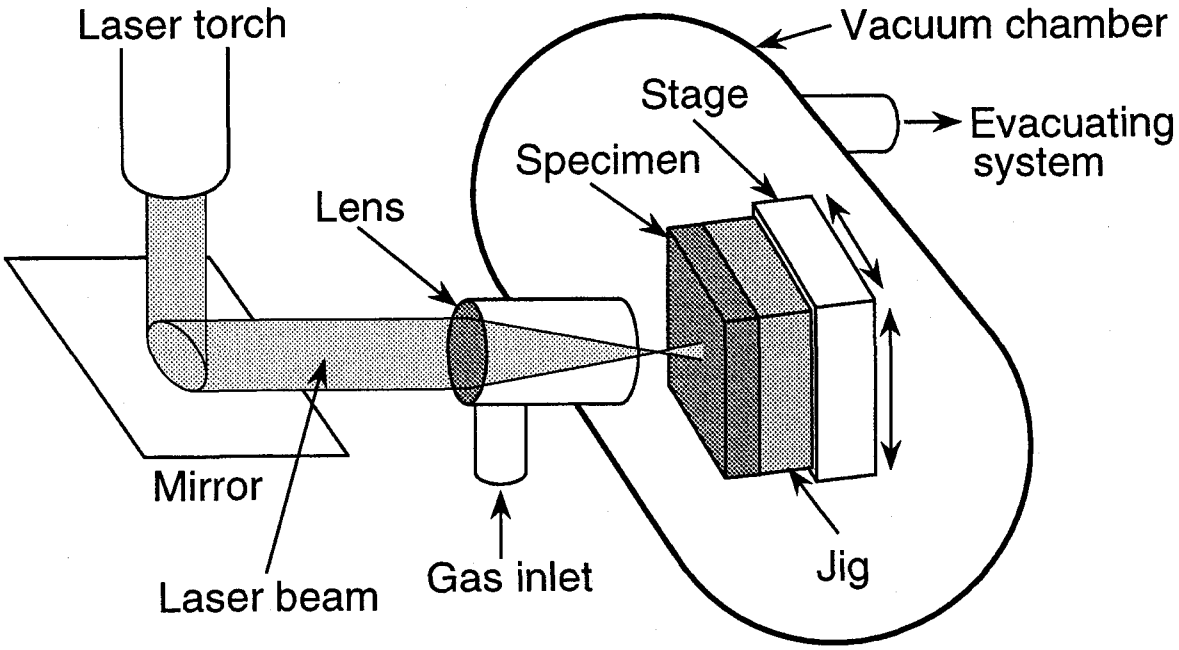


Fig.6.13 Schematic illustration of instrument for laser surface melting treatment in nitrogen and oxygen mixed gas atmosphere

冷効果と窒素の添加により，レーザ走行速度の小さい条件においてδフェライトが低減される結果，Cr炭化物の析出が抑制され，有効な鋭敏化改善効果が得られることがわかった．Fig.6.17は有効な鋭敏化改善効果が得られる凝固モードがAFあるいはAモードとなる窒素量とNi/Crおよびレーザ走行速度の条件範囲を整理した結果である．図中に併記した窒素をシールドガスとして用いた308鋼の窒素吸収量と凝固モードの関係と良好に一致していることがわかる．

一方，γ単相組織を有する場合とδ-γ二相組織の場合で，鋭敏化挙動にどの程度の差異が生じるのかを調査するために，第4章に示した粒界近傍におけるCr欠乏域の生成量に対応する理論パラメータΔSを用いてγ/γおよびδ/γ粒界での773Kにおける鋭敏化挙動を計算し，両者を比較した．その結果をFig.6.18に示す．二相組織となる場合に対してγ単相の場合における鋭敏化を受ける時間は大幅に長時間側へ移行していることがわかる．すなわち，δフェライトの生成を抑制することが鋭敏化の発生を遅延させることに極めて有効であることが，この結果からも明らかである．

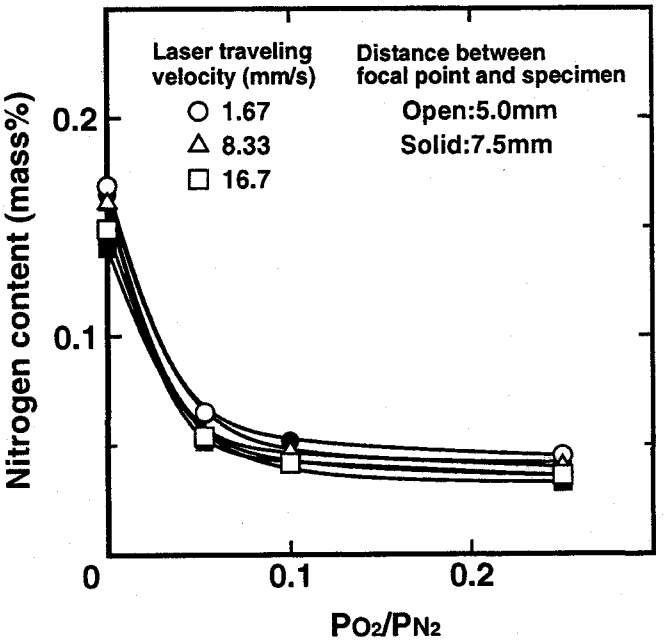
6.8.2 レーザ処理時の窒素吸収現象に関する考察

前述のごとく，レーザ処理に際して窒素をシールドガスとして用いた場合，処理部に窒素が吸収され，有効な耐食性改善効果が得られた．また，シールドガス中に酸素が混入する場合，窒素の吸収が大きく影響を受けることが明らかとなった．本項ではその原因について考察を加える．

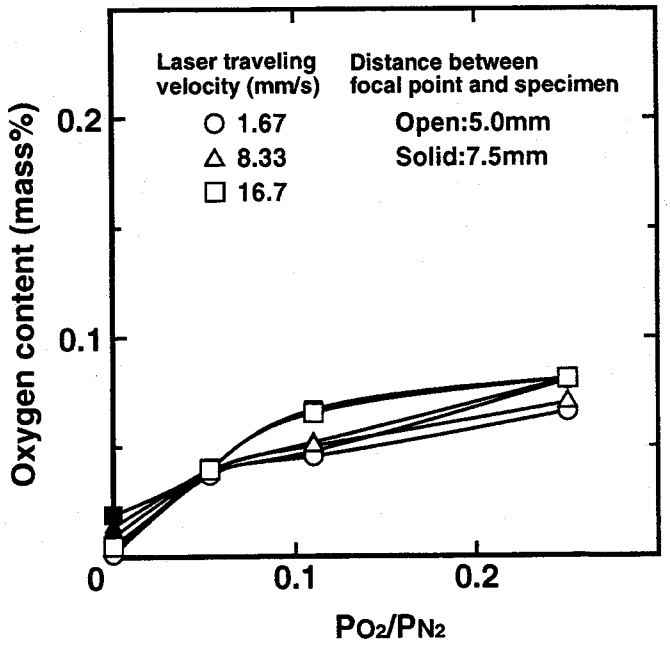
レーザ照射部表面の観察結果より，純窒素シールドのものは表面に金属光沢がみられ，リップル線が明瞭に観察された．これに対して，酸素が混入した場合，酸素の混入により表面に酸化皮膜が形成され，その色の変化から，混入量の増加とともに酸化皮膜の厚さが増加していることが推察される．また，酸素が混入した場合，溶融部のリップル線が不明瞭になる傾向がみられた．

酸素は表面活性成分であり，酸素が表面に吸着した場合，溶融部の表面張力が低下することが知られている[137-139]．前述のごとく，酸素の添加により表面のリップル線が不明瞭となり平滑化されていく現象は，酸素がビード表面に吸着することを裏付ける実験事実といえる．これらの実験事実に基づき，レーザ処理部の窒素吸収量が酸素の混入により大幅に減少する現象に関して以下に考察する．

溶融鉄に対する窒素の吸収に関して，溶融鉄表面に酸素が吸着した場合，窒素の吸着サイトが減少し，窒素の吸収量が低下することが報告されている[140]．また，溶接金属表面が酸化皮膜に覆われた場合，窒素吸収は酸化皮膜を通じて行われるようになるため，その速度は大幅に減少する[141]．



(a) Nitrogen content



(b) Oxygen content

Fig.6.14 Effect of atmosphere on nitrogen and oxygen content in the laser treated region

一方，通常のアーク溶接においては，酸素がシールド中へ混入した場合，溶接金属への窒素の吸収が著しく促進される事実が知られている．アーク溶接時には，アーク中において窒素がプラズマ化して励起されており，活性度の高い窒素が溶融部表面より過飽和に吸収される．また，シールドガス中に酸素が混入した場合，窒素はNOxとなり，溶融部への窒素吸収がより容易となることも知られている．この結果，溶融部中の窒素吸収は著しく速く，溶接金属の窒素量は主としてビード後縁部での放出現象によって規定される．したがって，溶融池の表面において酸化皮膜が形成された

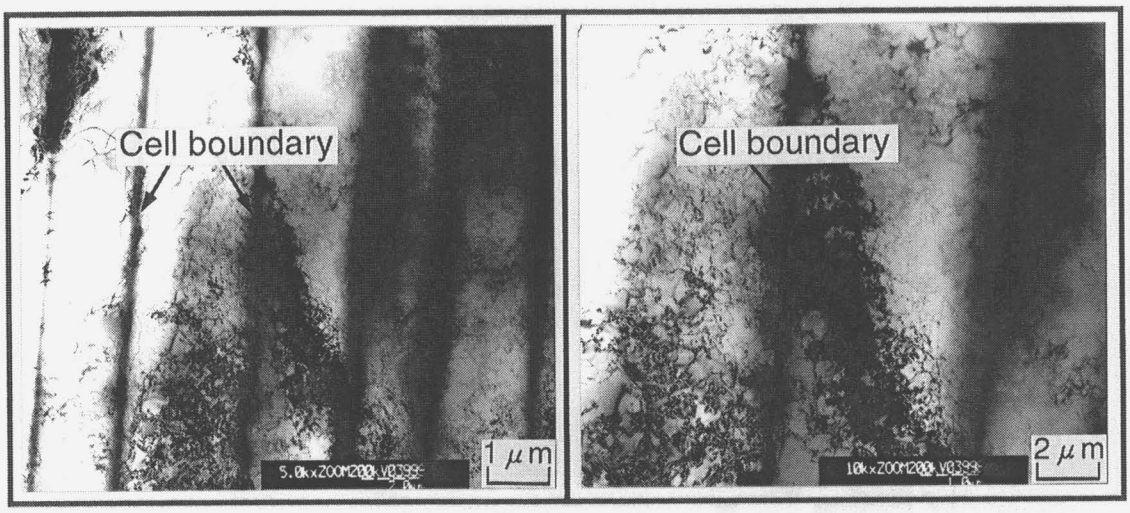


Fig.6.15 TEM microstructures of laser treated region (N_2 gas shield)

場合，窒素の放出が妨害される結果，一般の溶融鉄に対する窒素の吸収現象の場合とは逆に，溶融部中への窒素の吸収量が増加する．

これに対して，レーザ処理時においては，励起される窒素はアーク空間と比較すると著しく少ないものと考えられる．加えてレーザ処理部表面における窒素吸収の反応時間が極めて短時間であることから，溶融部中に対して過飽和に窒素が吸収されるとは考え難い．したがって，レーザ処理部への窒素吸収は放出反応ではなく吸収反応が律速すると考えられる．一般に，溶融金属表面に酸化皮膜もしくは酸素の吸着層が形成された場合，次のような機構で窒素の吸収が抑制されることが報告されている．すなわち，長ら[120]は，表面活性成分を含む溶鉄への窒素溶解速度について絶対速度論の立場から解析しており，その結果，窒素吸収速度が窒素分子の吸着速度に律速されることを報告している．また，宇田ら[141]は非アーク溶解における窒素吸収に関する速度論的研究では，酸素や硫黄のような表面活性成分が含有されるとその吸収速度が著しく低下することを報告している．さらに，同報告により，溶融部表面にFeO組成層が存在する場合，窒素はその層面への吸着および解離等その層内を通過するために余分なエネルギーを必要とすることが明らかにされている．

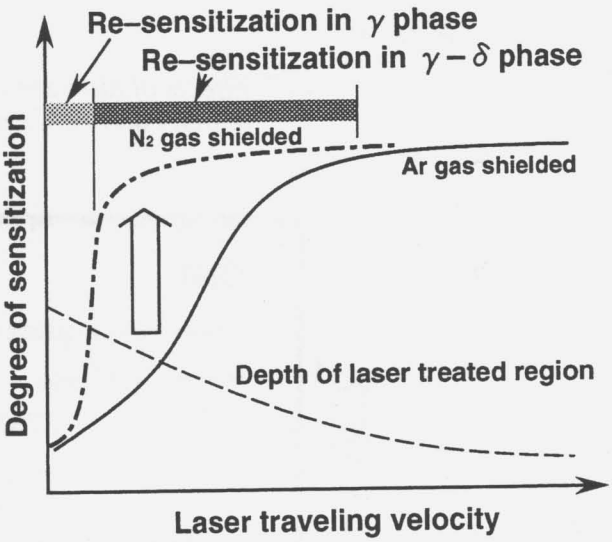


Fig.6.16 Schematic illustration of factors affecting the sensitization with laser surface melting treatment (Shielding gas : Ar, N_2)

以上のことから，レーザ表面溶融処理時における窒素吸収においてシールドガス中に酸素が混入した場合，レーザ処理部表面において酸素の吸着層あるいは酸化皮膜が形成されるこ

とに伴う，窒素の吸着サイトの減少，もしくは形成された酸化皮膜を通しての窒素吸収速度の低下により，レーザ処理部の窒素吸収量が減少するものと推察される．

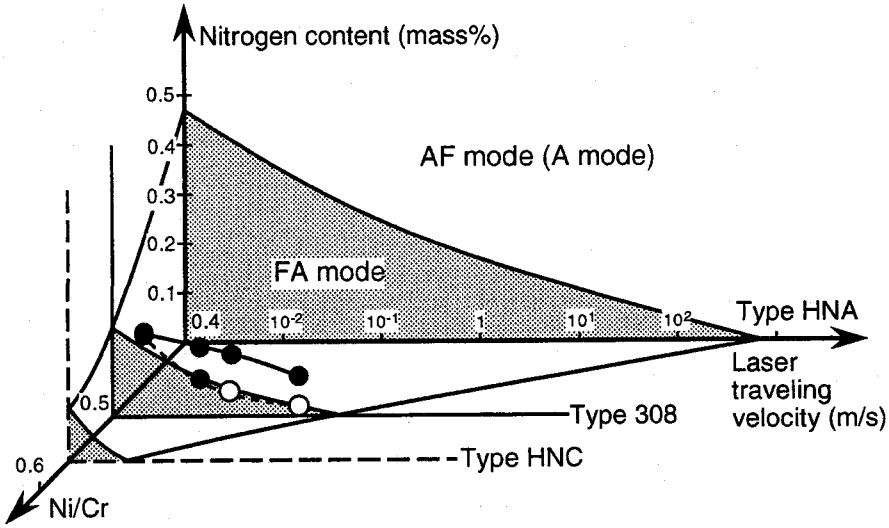


Fig.6.17 Effects of nitrogen content and laser traveling velocity and Ni/Cr on the solidification mode

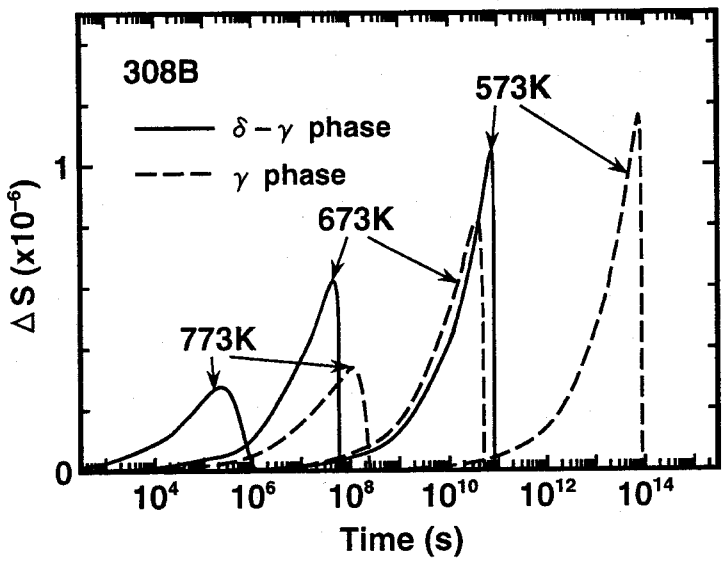


Fig.6.18 Comparison of sensitization behavior based on ΔS for weld metal and HAZ of 308B as a function of time

6.9 結言

本章では，レーザ表面溶融処理によって鋭敏化された溶接金属の耐食性を改善する際に，より有効な改善効果を得るべく，レーザ処理部中におけるδフェライトの生成を低減し，Cr炭化物の再析出を抑制することを目的として，シールドガスに窒素を用いたレーザ表面溶融処理について検討した．以下に得られた結果を要約する．

1)窒素をシールドガスとしてレーザ表面溶融処理を行うことにより，レーザ処理部中へ窒素

が吸収され，アルゴンシールドの場合は凝固モードがFAモードとなる低レーザ走行速度条件においても窒素のγ化促進効果によりAFモードとなることがわかった．

2)シールドガスに純窒素を用いてディフォーカス距離が7.5mmの条件でレーザ表面溶融処理を行った場合，レーザ走行速度の増加にともない窒素吸収量が減少するとともに凝固モードがAFモードからFAモードへと変化した．

3)レーザ処理部の窒素吸収現象に及ぼす酸素の影響について調査した結果，微量の酸素混入によりレーザ処理部の窒素吸収量は著しく減少することが明らかとなった．

4)レーザ表面溶融処理時にシールドガス中に酸素が混入した場合の窒素吸収量の低下は，溶融部表面に酸素の吸着層もしくは酸化皮膜の形成により窒素の吸収速度が低下したことに起因すると推論された．

5)レーザ処理部における耐食性改善効果をEPR試験を用いて調査した結果，アルゴンをシールドガスとした場合では鋭敏化改善効果がやや不十分であったレーザ走行速度が低い条件においても，窒素をシールドガスとしてレーザ表面溶融処理を施した試料は良好な鋭敏化改善効果が得られた．

6)窒素をシールドガスに用いた場合，レーザ走行速度の低い条件でのレーザ処理過程においてもCr炭化物の粒界析出は認められなかった．すなわち，この条件で良好な鋭敏化の改善効果が得られたのは，レーザ処理部がγ初晶凝固となるためにδフェライトの生成が大幅に低減されたことにより，Cr炭化物の再析出が遅延されたことに起因する現象であることが明らかとなった．

7)レーザ処理材に対して再度773Kで熱処理を加えた場合の鋭敏化挙動を調査した結果，アルゴンをシールドガスとしてレーザ表面溶融処理を施した試料と比較して，窒素をシールドガスとした方は大幅に鋭敏化が抑制されていることがわかった．これは，アルゴンシールドの場合レーザ処理部中にCr炭化物の析出を助長するδフェライトが存在するのに対して，窒素シールドではその生成が大幅に抑制されたことによるものと推察された．

第7章　総括

本研究では，オーステナイト系ステンレス鋼溶接金属における低温鋭敏化の現象ならびにその発生機構を解明すると同時に，この現象を短時間で再現するための加速熱処理条件の確立を目的として，308型ステンレス鋼の溶接金属を対象として，その鋭敏化挙動を調査するとともに理論的解析を行った．また，鋭敏化した溶接金属における耐食性を改善する手法としてレーザ表面溶融処理を行い，その鋭敏化改善効果について検討を行った．

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

第1章は，緒言であり，従来のオーステナイト系ステンレス鋼の溶接部における耐食性の劣化現象に関連した研究の経過とそれらにおける問題点，および本研究の必要性並びに目的について述べた．

第2章では，オーステナイト系ステンレス鋼溶接部の低温鋭敏化およびレーザ表面溶融処理に関する研究の現状を述べ問題点を指摘し，本研究の背景ならびに着眼点を明確にした．

第3章では，オーステナイト系ステンレス鋼の溶接金属における低温鋭敏化の現象を明らかにすべく，308型オーステナイト系ステンレス鋼の溶接金属を用いて，溶接熱サイクル過程でのCr炭化物の核生成あるいは析出の有無について調査するとともに，溶接後673～1073Kの温度域で熱処理を施した溶接金属の鋭敏化挙動について検討を行った．本章で得られた結果を要約すると以下のようになる．

1)308Bの鋼種の溶接金属における溶接のままの試料(AW材)と1273Kで300sの条件で加熱保持後急冷するCr炭化物固溶化熱処理を施した試料(ST材)に鋭敏化熱処理を施した後，シュトラウス試験を用いて鋭敏化開始時点を比較した結果，AW材の鋭敏化がST材よりも大幅に短時間側で開始することがわかった．特に873K以下の低温側でその傾向が顕著であった．

2)炭素濃度が異なる3鋼種のAW材とST材に鋭敏化熱処理を施し，EPR試験を用いてそれらの鋭敏化挙動を比較した結果，シュトラウス試験と同様にAW材の鋭敏化開始はST材のそれに比べて大幅に短時間側に移行する結果が得られた．また，両者とも炭素濃度の増加にともない鋭敏化度が厳しくなることがわかった．

3)308Bの溶接金属について，溶接したままの組織をTEMを用いて観察した結果，δ/γ粒界上に析出物が確認された．この物質を電子線回折パターンの解析により同定した結果，$M_{23}C_6$型のCr炭化物であることがわかった．このことから，溶接金属においては溶接過程でδ/γ粒界にCr炭化物が析出し，これに伴い溶接後，鋭敏化域の熱履歴を受けることにより，低温鋭敏化が生じることが推察された．

4)AW材とST材に対して773Kで鋭敏化熱処理を行い，両者の炭化物析出挙動の差異をTEMを用いて調査した結果，AW材では溶接したままの状態ですでにCr炭化物が析出しているのに対して，ST材では保持時間3ksから炭化物の析出が開始していることがわかった．この結果は，ST材の773Kで3ks保持した場合において再活性化率が増加し始めることとよく一

致した.

5) δフェライトを含む308型オーステナイト系ステンレス鋼の溶接金属における低温鋭敏化は，溶接過程でδ/γ粒界に析出するCr炭化物の存在によりその後の鋭敏化が加速される効果に加えて，Crの拡散速度の大きいδフェライトが存在することによるCr炭化物の析出加速効果により，より顕著な低温鋭敏化が生じることが明らかとなった.

第4章では，オーステナイト系ステンレス鋼溶接金属の低温鋭敏化の機構の解明およびその加速熱処理条件の確立を目的として，Cr炭化物の析出開始までの潜伏期間，ならびにCr欠乏域の生成挙動に関する理論モデルを用いて溶接金属の鋭敏化挙動の理論的解析を行った.本章で得られた結果を要約すると以下のようになる.

1) δ/γおよびγ/γ粒界におけるCr炭化物の核生成時間τを理論モデルより求めた計算結果より，δ/γ粒界ではγ/γ粒界の約300分の1程度の極めて早期に生じることが明らかとなった．また，γ/γ粒界における核生成時間をこの理論モデルを用いて計算した計算値は実測値と良い対応を示した.

2) δ/γ粒界におけるCr炭化物の核生成時間τの計算結果と溶接熱サイクル過程の実測結果に対して加算則を適用し，核生成までの潜伏期間の消費度λを計算した．その結果，潜伏期間の消費を完了したことを示すλ値である1を大幅に超えたことから，溶接金属中のδ/γ粒界では溶接熱サイクル過程においてCr炭化物の核生成が生じることが理論的解析から裏付けられた.

3)二次元有限差分モデルを用いてδ/γおよびγ/γ粒界近傍におけるCr濃度分布を計算した結果，δ/γ粒界のδ側では大きくCr欠乏域が形成されるのに対して，δ/γ粒界のγ側およびγ/γ粒界では粒界に沿って形成されるとともに，鋭敏化域の生成量もγ/γ粒界に比べてδ/γ粒界の方が著しく大きいことがわかった.

4)Cr欠乏層が粒界に対して垂直方向への一次元に成長すると仮定した一次元モデル，および粒界に対して平行方向への成長も考慮した二次元モデルを用いて鋭敏化挙動を解析した結果，鋭敏化挙動の極めて初期段階において両者はほぼ一致した．このことから，一次元モデルに基づく理論パラメータΔSを用いて鋭敏化挙動の解析が可能であることが明らかとなった.

5)溶接後773Kで鋭敏化した場合を想定した溶接金属の理論パラメータΔSの計算結果と，AW材を773Kで鋭敏化した後EPR試験で鋭敏化度を実測した結果は良好な対応関係を示したことから，溶接金属における鋭敏化挙動を理論パラメータΔSを用いることによって一義的に評価できることが明らかとなった.

6)理論パラメータΔSの計算結果に基づき，308Bの溶接金属における低温・長時間で生じる低温鋭敏化を高温・短時間の加速熱処理で再現できることを明らかにした．例えば，573Kで1.26×10^9s(=40年)熱処理された場合の鋭敏化度を再現する加速熱処理条件は，673Kおよび773Kでそれぞれ1.5×10^6sおよび30ksとなることを示した.

7)ΔSの計算結果より得られた等しい鋭敏化度を再現する鋭敏化時間と温度の関係をアレニウスプロットした結果，良好な直線関係が得られた．この結果に基づき，低温・長時間で生じる溶接金属の低温鋭敏化を再現する，より高温での加速熱処理条件を簡便に求めることが可能であることがわかった．

第5章では，鋭敏化したオーステナイト系ステンレス鋼の溶接金属における耐粒界腐食特性を回復させる手段として，レーザを用いた表面溶融処理を行い，その耐食性改善効果について検討した．本章で得られた結果を要約すると以下のようになる．

1)鋭敏化された溶接金属の表面をレーザを用いて溶融処理することにより，鋭敏化が大幅に改善され，耐粒界腐食性が母材レベルにまで回復することがわかった．

2)レーザ走行速度が1.67mm/sの条件におけるレーザ表面溶融処理では，鋭敏化改善効果が8.33mm/s以上の条件と比較してやや不十分であった．この現象はδフェライトの生成および冷却速度が急峻でないレーザ熱サイクルを受けることに起因したδ/γ粒界へのCr炭化物の再析出とそれにともなう再鋭敏化が原因であることが明らかとなった．

3)レーザ表面溶融処理材に再び鋭敏化温度域での熱処理を加えた場合の鋭敏化挙動をEPR試験を用いて調査した結果，再活性化率は同一条件での溶接金属のものと比較すると低減されているものの，δフェライトの存在により比較的短時間でCr炭化物の再析出が生じ，これに伴う再鋭敏化が生じることが明らかとなった．

4)第4章で求めたδ/γ粒界におけるCr炭化物の核生成時間τとレーザ処理時の熱影響部における熱サイクルの実測値に対して加算則を適用し，レーザ熱サイクル過程でのCr炭化物の核生成までの潜伏期間の消費度λを計算した．その結果，λが1を大きく超える値となったことから，レーザ熱サイクル過程でδ/γ粒界ではCr炭化物の再析出が生じることが計算結果からも裏付けられた．

5)第4章で求めたγ/γ粒界でのCr炭化物の核生成時間τとレーザ処理時の熱影響部における熱サイクルの実測値に対して加算則を適用し，λを計算した結果，1より小さい値となったことから，レーザ処理部内の組織をγ単相とすることにより，低レーザ走行速度条件でのレーザ処理時におけるCr炭化物の再析出，およびそれに伴う再鋭敏化が抑制できることが推察された．

第6章では，レーザ表面溶融処理によって鋭敏化された溶接金属の耐食性を改善する際に，より有効な改善効果を得るべく，レーザ処理部中におけるδフェライトの生成を低減し，Cr炭化物の再析出を抑制することを目的として，シールドガスに窒素を用いたレーザ表面溶融処理について検討した．本章で得られた結果を要約すると以下のようになる．

1)窒素をシールドガスとしてレーザ表面溶融処理を行うことにより，レーザ処理部中へ窒素が吸収され，アルゴンシールドの場合は凝固モードがFAモードとなる低レーザ走行速度条件においても窒素のγ化促進効果によりAFモードとなることがわかった．

2)シールドガスに純窒素を用いてディフォーカス距離が7.5mmの条件でレーザ表面溶融処理

を行った場合，レーザ走行速度の増加にともない窒素吸収量が減少するとともに凝固モードがAFモードからFAモードへと変化した．

3)レーザ処理部の窒素吸収現象に及ぼす酸素の影響について調査した結果，微量の酸素混入によりレーザ処理部の窒素吸収量は著しく減少することが明らかとなった．

4)レーザ表面溶融処理時にシールドガス中に酸素が混入した場合の窒素吸収量の低下は，溶融部表面に酸素の吸着層もしくは酸化皮膜の形成により窒素の吸収速度が低下したことに起因すると推論された．

5)レーザ処理部における耐食性改善効果をEPR試験を用いて調査した結果，アルゴンをシールドガスとした場合では鋭敏化改善効果がやや不十分であったレーザ走行速度が低い条件においても，窒素をシールドガスとしてレーザ表面溶融処理を施した試料は良好な鋭敏化改善効果が得られた．

6)窒素をシールドガスに用いた場合，レーザ走行速度の低い条件でのレーザ処理過程においてもCr炭化物の粒界析出は認められなかった．すなわち，この条件で良好な鋭敏化の改善効果が得られたのは，レーザ処理部がγ初晶凝固となるためにδフェライトの生成が大幅に低減されたことにより，Cr炭化物の再析出が遅延されたことに起因する現象であることが明らかとなった．

7)レーザ処理材に対して再度773Kで熱処理を加えた場合の鋭敏化挙動を調査した結果，アルゴンをシールドガスとしてレーザ表面溶融処理を施した試料と比較して，窒素をシールドガスとした方が大幅に鋭敏化が抑制されていることがわかった．これは，アルゴンシールドの場合レーザ処理部中にCr炭化物の析出を助長するδフェライトが存在するのに対して，窒素シールドではその生成が大幅に抑制されたことによるものと推察された．

第7章では，本研究で得られた結果を総括した．

謝辞

本研究は，大阪大学工学部生産加工工学科教授 西本和俊博士の御指導および御教示を賜って遂行し得たものである．

本論文の作成にあたっては，大阪大学教授 小林紘二郎博士，豊田政男博士，宮本勇博士より有益な御助言と御討論を賜った．

本研究の遂行にあたり，広島大学工学部助教授 篠崎賢二博士および大阪大学講師 才田一幸博士には，懇切な御指導と御討論を頂いた．

本研究における実験および数値解析を遂行するにあたっては，大阪大学工学部生産加工工学科の諸先生方ならびに技官の方々より数々の御助言と御激励を頂いた．また，大阪大学工学部生産加工工学科博士課程の同期生である金大業氏，および中尾研究室の卒業生である渡辺元喜学士(現 トヨタ自動車(株))，西本研究室の卒業生である山村達也修士(現 三菱重工業(株))，坂田健太郎学士，田中智大学士をはじめ，多くの卒業生ならびに在学生の方々より多大な御支援，御協力を頂いた．

また，実験材料および実験装置については新日本製鐵(株)，住友金属(株)，接合科学研究所，および通商産業省 工業技術院 四国工業技術研究所の関係各位から多大な御援助，御協力を頂いた．

本研究は，以上の方々をはじめ数多くの方々の御指導，御援助を得ることにより成されたものである．本論文を終えるにあたり，これらの方々に対し心より感謝の意を表する次第である．

最後に，先の震災により御逝去なされた，元大阪大学工学部教授 故中尾嘉邦博士より御生前に頂戴した御指導，御教示に対し深く感謝の意を表するとともに，先生の御冥福を心よりお祈りする次第である．

参考文献

1) 長谷川正義，”ステンレス鋼便覧”，日刊工業新聞社，(1974)
2) 野田卓継，”ステンレス鋼うす板溶接の実際(1) ステンレス鋼うす板のアーク溶接と抵抗溶接”，溶接学会誌，62-4 (1993) 232-239
3) 福田俊文，”ステンレス建築構造物の動向”，溶接学会誌，62-4 (1993) 261-266
4) 志村保美，”建築構造用ステンレス鋼”，溶接学会誌，62-4 (1993) 267-272
5) 小川恒司，”建築構造用ステンレス鋼溶接材料”，溶接学会誌，62-4 (1993) 273-277
6) 田原正明，浮辺昭男，千葉弘美，”ステンレス鋼建築構造物の溶接施工”，溶接学会誌，62-4 (1993) 278-283
7) 倉持貢，”建築におけるステンレス鋼溶接部の検査と品質管理”，溶接学会誌，62-4 (1993) 284-290
8) 生島勝之，”ステンレス鋼うす板溶接の実際(2) 車両におけるステンレス鋼のうす板溶接”，溶接学会誌，62-4 (1993) 240-244
9) 増井富雄，”原子力プラント(BWR)”，溶接学会誌，65-2 (1996) 42-43
10) 遅沢浩一郎，”ステンレス鋼の粒界腐食 (その1)”，防食技術，22-7 (1973) 267-273
11) 遅沢浩一郎，”ステンレス鋼の粒界腐食 (その2)”，防食技術，22-8 (1973) 317-322
12) 伊東直也，水野誠，鈴木隆志，伊藤伍郎，”ステンレス鋼の応力腐食割れ (1)オーステナイト系ステンレス鋼”，日本金属学会報，8-10 (1969) 708-716
13) 辻川茂男，張恒，久松敬弘，”すきま腐食における臨界電位-80℃のNaCl水溶液中のType444鋼”，防食技術，32-3 (1983) 149-156
14) 遅沢浩一郎，”ステンレス鋼の耐食性と材料選定”，防食技術，27-5 (1978) 256-266
15) T.Ogawa and T.Koseki, "Effect of Composition Profiles on Metallurgy and Corrosion Behavior of Duplex Stainless Steel Weld Metals", Welding Research Supplement, May (1989) 181s-191s
16) 安保秀雄，野口栄，林巨幸，上田全紀，”耐孔食ステンレス鋼の開発”，防食技術，23-6 (1974) 303-309
17) 小川忠雄，小関敏彦，”石油関連用途における二相ステンレス鋼溶接部の課題と材質改善”，溶接学会誌，57-2 (1988) 92-99
18) 栗林宗孝，岡林久喜，”オーステナイト系ステンレス鋼の粒界近傍のクロム欠乏について”，日本金属学会誌，47-12 (1983) 1094-1100
19) C.H.Samans, "Stress Corrosion Cracking Susceptibility Of Stainless Steels and Nickel-Base Alloys In Polythionic Acids and Acid Copper Sulfate Solution", Corrosion-NACE, 20 (1964) 256t-262t
20) 松島巖，”溶接部の腐食(III) ステンレス鋼溶接部の腐食と対策”，溶接学会誌，61-3 (1992) 144-152
21) 小若正倫，”粒界の化学的構造と粒界応力腐食割れ－各種金属材料のIGSCCの統一的理

解の現状－”，防食技術，32 (1983) 526-545
22) 明石正恒，服部和治，”ステンレス鋼の鋭敏化とBWR模擬環境中における粒界応力腐食割れ感受性との関係”，防食技術，30 (1981) 559-564
23) 国谷治郎，服部成雄，正岡功，佐々木良一，伊藤久雄，”高温水中における各種オーステナイトステンレス鋼管溶接継手部の応力腐食割れ感受性”，防食技術，31 (1982) 261-267
24) 明石正恒，吉田和夫，田中伸治，川本輝明，”沸騰水型原子炉模擬環境中における304ステンレス鋼管溶接継手の粒界応力腐食割れ挙動に及ぼす溶接入熱および管肉厚の影響”，防食技術，31 (1982) 467-472
25) 明石正恒，”ステンレス鋼の「低温鋭敏化」”，防食技術，34 (1985) 528-529
26) 中原正大，高橋克，”ステンレス鋼の外面応力腐食割れ事例”，防食技術，35 (1986) 467-470
27) 今野薫，千葉浩幸，”SUS304ステンレス鋼の低温鋭敏化に及ぼす応力の影響”，鉄と鋼，76-9 (1990) 1504-1511
28) 石原只雄，”軽水型原子力発電プラントにおける腐食の現状と問題点”，防食技術，39-11 (1990) 621-629
29) M.J.Povich, "Low Temperature Sensitization of Type 304 Stainless Steel", Corrosion-NACE, 34-2 (1987) 60-65
30) M.J.Povich, P.Rao, "Low Temperature Sensitization of Welded Type 304 Stainless Steel", Corrosion-NACE, 34-8 (1987) 269-275
31) 井川博，中尾嘉邦，西本和俊，井上倫人，”SUS304におけるウェルドディケイに関する研究(第1報)－熱サイクル過程における$M_{23}C_6$の析出現象－”，溶接学会誌，47-3 (1978) 147-153
32) 井川博，中尾嘉邦，西本和俊，井上倫人，”SUS304におけるウェルドディケイに関する研究(第2報)－予防法に対する定量的検討－”，溶接学会誌，47-5 (1978) 252-259
33) C.D.Lundin, C.H.Lee, R.Menon, and E.E.Stansbury, "Sensitization of Austenitic Stainless Steels; Effect of Welding Variables on HAZ Sensitization of AISI 304 and HAZ Behavior of BWR Alternative Alloys 316NG and 347", Welding Research Council-Bulletin, 319 (November 1986) 1-75
34) 向井喜彦，村田雅人，坂井毅志，”各種溶接継手部におけるLTS感受性とその評価－オーステナイト系ステンレス鋼溶接継手部におけるLTS現象に関する解析的評価法(第1報)－”，溶接学会論文集，8-2 (1990) 211-217
35) 中尾嘉邦，西本和俊，石崎光範，”オーステナイト系ステンレス鋼溶接金属の鋭敏化挙動に及ぼすδフェライト量の影響”，溶接学会論文集，9-3 (1991) 415-422
36) Y.Nakao, K.Nishimoto and M.Ishizaki, "Influence of Delta-Ferrite on the Sensitization of the

Austenitic Stainless Steel Weld Metal", Technology Report of Osaka University, 42 (1992) 85-97

37) R.G.Thomas and D.Yapp, "The Effect of Heat Treatment on Type 316 Stainless Steel Weld Metal", Welding Research Supplement, December (1978) 361-s-366-s

38) J.C.Lippold and W.F.Savage, "Solidification of Austenitic Stainless Steel Weldments: Part I—A Proposed Mechanism", Welding Research Supplement, December (1979) 362-s-374-s

39) T.A.Siewert, C.N.McCowan and D.L.Olson, "Ferrite Number Prediction to 100 FN in Stainless Steel Weld Metal", Welding Research Supplement, December (1988) 289-s-298-s

40) J.W.Elmer and T.W.Eagar, "Measuring the Residual Ferrite Content of Rapidly Solidified Stainless Steel Alloys", Welding Research Supplement, April (1990) 141-s-150-s

41) 長野博夫，小若正倫，”二相ステンレス鋼の溶接部の耐食性”，鉄と鋼，66-8 (1980) 1150-1159

42) 田村博，恩沢忠男，高橋明人，高取徹也，”SUS316Lオーステナイトステンレス鋼溶接金属の低温じん性に及ぼすδフェライトの影響ーオーステナイトステンレス鋼溶接金属の低温じん性(第1報)ー”，溶接学会論文集，4-2 (1986) 353-359

43) 田村博，恩沢忠男，高崎明人，”SUS316L溶接金属の透過電子顕微鏡観察及びミクロ分析ーオーステナイトステンレス鋼溶接金属の低温じん性(第2報)ー”，溶接学会論文集，5-2 (1987) 256-262

44) 恩沢忠男，高崎明人，原田隆，田村博，”SUS316L溶接金属の低温じん性に及ぼす再熱の影響ーオーステナイトステンレス鋼溶接金属の低温じん性(第3報)ー”，溶接学会論文集，5-2 (1987) 262-268

45) 恩沢忠男，高崎明人，田村博，”SUS316L溶接金属の再熱による$M_{23}C_6$及びσ相の析出過程”，溶接学会論文集，6-1 (1988) 128-132

46) 三浦実，小川和博，”小特集 ステンレス鋼の進歩と溶接 高耐食性ステンレス鋼の溶接”，溶接学会誌，57-6 (1988) 421-426

47) Y.Nakao and K.Nishimoto, "Desensitization of Stainless Steels by Laser Surface Heat-Treatment", Transactions of the Japan Welding Society, 17-1 (1986) 84-92

48) 中尾嘉邦，西本和俊，”レーザによるステンレス鋼の表面脱鋭敏化処理”，溶接学会論文集，5-4 (1987) 445-451

49) 益本功，篠田剛，平手利昌，”304オーステナイトステンレス鋼溶接部のレーザ処理によるウェルドディケイの回復について”，溶接学会論文集，7-2 (1989) 239-244

50) 益本功，篠田剛，冷水孝夫，寺井精英，”各種ステンレス鋼溶接部のweld decayにおよぼす溶接法の影響”，溶接学会全国大会講演概要，19 (1976) 92-93

51) 粉川博之，桑名武，”SUS304ステンレス鋼溶接熱影響部の粒界腐食と粒界構造ーオーステナイト系ステンレス鋼のウェルドディケイと粒界構造に関する研究(第1報)ー”，溶

接学会論文集，9-2 (1991) 258-263
52) 粉川博之，桑名武，”SUS304ステンレス鋼溶接熱影響部の粒界炭化物析出と粒界構造ーオーステナイト系ステンレス鋼のウェルドディケイと粒界構造に関する研究(第2報)ー”，溶接学会論文集，9-2 (1991) 264-269
53) 粉川博之，小梁川尚，桑名武，”SUS304ステンレス鋼の恒温炭化物析出と粒界構造ーオーステナイト系ステンレス鋼のウェルドディケイと粒界構造に関する研究(第3報)ー”，溶接学会論文集，9-4 (1991) 531-537
54) 西本和俊，”安定型オーステナイトステンレス鋼におけるナイフラインアタック現象に関する基礎的研究”，大阪大学学位論文 (1976)
55) 橋本哲之祐，”溶接の腐食に及ぼす影響”，防食技術，37 (1988) 559-565
56) 末沢慶忠，竹本幹男，梶泰明，”オーステナイトステンレス鋼溶接継手の応力腐食割れに関する研究”，防食技術，27 (1978) 237-246
57) 藤原和雄，泊里治夫，”1.5Si-19Cr-5Ni-2.7Mo系2相ステンレス鋼の耐食性に及ぼす窒素添加の影響”，防食技術，37 (1988) 657-663
58) 西村六郎，工藤清勝，”酸性溶液中におけるSUS310とSUS430ステンレス鋼の応力腐食割れー破断寿命予測と臨界値”，防食技術，37 (1988) 17-24
59) 陳家福，相馬才晃，松田史朗，杉本克久，”高温水溶液中における鋭敏化SUS304鋼の表面皮膜の性状と応力腐食割れ感受性の関係”，防食技術，38 (1989) 203-210
60) 向井喜彦，村田雅人，”フラクトグラフィと破壊力学 5. オーステナイト系ステンレス鋼の応力腐食割れ破面形態とその機構”，材料，29-320 (1980) 517-523
61) 柘植宏之，長野博夫，”ステンレス鋼の低温鋭敏化挙動”，鉄と鋼，70-5 (1984) S573
62) 細谷敬三，山本勝美，賀川直彦，”酸性化$K_2S_4O_6$水溶液におけるオーステナイトステンレス鋳鋼及び溶着金属のポリチオン酸SCC抵抗性”，防食技術，34 (1985) 679-684
63) 中尾嘉邦，西本和俊，井上裕滋，”オーステナイトステンレス鋼溶接金属の組織と耐孔食性”，溶接学会全国大会講演概要集，37 (1985) 176-177
64) A.Garner, "Pitting Corrosion of High Alloy Stainless Steel Weldments in Oxidizing Environments", Welding Journal, 62 (1983) 27-34
65) 中尾嘉邦，西本和俊，張文平，田村義樹，”高Moオーステナイトステンレス鋼溶接金属の耐孔食性に及ぼすレーザ急冷凝固処理の影響ーステンレス鋼のレーザ表面改質に関する研究(第7報)ー”，溶接学会論文集，9-1 (1991) 122-128
66) J.de Damborena, A.J.Vazquez, J.A.Gonzalez and D.R.F.West, "Elimination of Intergranular Corrosion Susceptibility of A Sensitised 304 Steel by Subsequent Laser Surface Melting", Surface Engineering, 5-3 (1989) 235-238
67) O.V.Akgun and O.T.Inal, "Desensitization of Sensitized 304 Stainless Steel by Laser Surface Melting", Journal of Material Science, 27 (1992) 2147-2153

68) 浦城慶一，”SUS304ステンレス鋼のレーザ表面溶融処理によって得られる組織とその耐食性”，第13回高エネルギービーム加工研究委員会資料，(1993年6月2日)
69) 浦城慶一，薩田寿隆，松本俊美，加藤隆彦，林英策，玉井康方，中尾嘉邦，西本和俊，”SUS304ステンレス鋼レーザ表面溶融部の耐食性に及ぼすミクロ組織の影響”，溶接学会全国大会講演概要，54 (1994) 56-57
70) T.R.Anthony and H.E.Cline, "Surface Normalization of Sensitized Stainless Steel by Laser Surface Melting", Journal of Applied Physics, 49-3 (1978) 1248-1255
71) J.Stewart, P.M.Scott, A.S.Bransden and D.B.Wells, "The Prevention of IGSCC in Sensitized Stainless Steel by Laser Surface Melting", Corrosion, 46-8 (1990) 618-620
72) 梅村文夫，”ステンレス鋼の鋭敏化度の非破壊的診断技術”，溶接学会誌，56-7 (1987) 411-416
73) 渡辺健彦，えい一夫，中村治方，”オーステナイトステンレス鋼ティグ溶接部の粒界腐食に関する研究”，高温学会誌，14-4 (1988) 185-194
74) 梅村文夫，川本輝明，”電気的再活性化法(EPR法)による鋭敏化度の評価”，日本金属学会報，22-10 (1983) 894-903
75) 向井喜彦，村田雅人，中島和彦，坂井毅志，”応力腐食割れ感受性におよぼす低温鋭敏化現象の影響に関する解析的検討”，溶接学会全国大会講演概要，37 (1985-10) 326-327
76) C.Stawström and M.Hillert, "An Improved Depleted-zone Theory of Intergranular Corrosion of 18-8 Stainless Steel", Journal of The Iron and Steel Institute, January (1969) 77-85
77) 新井宏，”オーステナイト系ステンレス鋼における炭化物およびクロム欠乏層の形成に関する理論的検討”，鉄と鋼，56-1 (1970) 44-54
78) 新井宏，竹田誠一，”ステンレス鋼における炭化物粒界析出の理論解析”，鉄と鋼，72-7 (1986) 831-838
79) A.F.Smith, "The Diffusion of Chromium in Type 316 Stainless Steel", Metal Science, 9 (1975) 375-378
80) G.S.Was and R.M.Kruger, "A Thermodynamic and Kinetic Basis for Understanding Chromium Depletion in Ni-Cr-Fe Alloys", Acta Metallurgica, 33-5 (1985) 841-854
81) B.Mintz and P.Campbell, "Importance of Carbide Density in Influencing Grain Boundary Carbide Thickness", Materials Science and Technology, 3 (October 1987) 845-848
82) 大沢基明，池津福治郎，”有限要素法によるオーステナイト・ステンレス鋼の粒界腐食シミュレーション”，防食技術，34 (1985) 331-338
83) 大沢基明，池津福治郎，”オーステナイト系ステンレス鋼の粒界腐食シミュレーション”，防食技術，38 (1989) 473-479
84) T.M.Devine, "The Mechanism of Sensitization of Austenitic Stainless Steel", Corrosion Science, 30-2/3 (1990) 135-151

85) S.M.Bruemmer, "Quantitative Modeling of Sensitization Development in Austenitic Stainless Steel", Corrosion-NACE, 46-9 (1990) 698-709

86) M.Grujicic and S.Tangrila, "Thermodynamic and Kinetic Analyses of Time-Temperature-Sensitization Diagrams in Austenitic Stainless Steels", Material Science and Engineering A, 142-2 (1991) 255-259

87) 向井喜彦，村田雅人，坂井毅志，”低温鋭敏化現象の温度依存性に対するアレニウス型整理に対する検討”，溶接学会全国大会講演概要，38 (1986) 94-95

88) 向井喜彦，村田雅人，坂井毅志，辻本直弘，”SUS304鋼における炭化物成長の律速段階と低温鋭敏化現象の評価”，溶接学会全国大会講演概要，43 (1988) 380-381

89) M.Murata and Y.Mukai, "Evaluation and Prediction of Low Temperature Sensitization in Welded Stainless Steel Joints", The 3rd JSME/ASME Joint International Conference on Nuclear Engineering, 1 (1995, April) 345-350 (in Kyoto, Japan)

90) 秋山哲也，寺崎敏夫，”オーステナイト系ステンレス鋼の粒界腐食に対する鋭敏化および低温鋭敏化予測モデル”，日本金属学会誌，52-3 (1988) 327-335

91) 秋山哲也，寺崎敏夫，”塑性加工を受けていないオーステナイト系ステンレス鋼の溶接部の低温鋭敏化度の予測方法”，日本金属学会誌，52-12 (1988) 1270-1275

92) J. W.Chan, "The Kinetics of Grain Boundary Nucleated Reactions", Acta Metallurgica, 4 (1956) 449-459

93) M.H.Lewis and B.Hattersley, "Precipitation of $M_{23}C_6$ in Austenitic Steels", Acta Metallurgica, 13 (1965) 1159-1168

94) H.B.Aaron and H.I.Aaronson, "Growth of Grain Boundary Precipitates in Al-4%Cu by Interfacial Diffusion", Acta Metallurgica, 16 (1968) 789-798

95) K.C.Russell, "Grain Boundary Nucleation Kinetics", Acta Metallurgica, 17 (1969) 1123-1131

96) R.G.Faulkner and J.Caisley, "The Kinetics of Grain Boundary Carbide Precipitation in Nimonic PE16", Metal Science, June (1977) 200-207

97) R.G.Faulkner, "Letters Intergranular Precipitation in Austenitic Alloys", Journal of Materials Science, 14 (1979) 2249-2253

98) P.D.Southwick and R.W.K.Honeycombe, "Precipitation of $M_{23}C_6$ at Austenite/Ferrite Interfaces in Duplex Stainless Steel", Metal Science, 16 (1982) 475-481

99) W.F.Lange, M.Enomoto and H.I.Aaronson, "Precipitate Nucleation Kinetics at Grain Boundaries", International Materials Reviews, 34-3 (1989) 125-150

100) R.G.Faulkner, "Discontinuous Precipitation Kinetics in Austenitic Steels", Materials Science and Technology, 9 (1993) 118-124

101) W.C.Johnson, C.L.White, P.E.Marth, P.K.Ruf, S.M.Tuominen, K.D.Wade, K.C.Russell, and H.I.Aaronson, "Influence of Crystallography on Aspects of Solid-Solid Nucleation Theory",

Metallurgical Transactions A, 6A (1975) 911-919

102)K.C.Russell, "Linked Flux Analysis of Nucleation in Condensed Phases", Acta Metallurgica, 16 (1968) 761-769

103)J.K.Lee, and H.I.Aaronson, "Application of the Modified Gibbs-Wulff Construction to Some Problems in the Equilibrium Shape of Crystals at Grain Boundaries", Scripta Metallurgica, 8 (1974) 1451-1460

104)B.W.Bennett, and H.W.Pickering, "A Finite Difference Model for the Kinetics of Sensitization", Acta Metallurgica, 36-3 (1988) 539-546

105)R.A.Carolan and R.G.Faulkner, "Grain Boundary Precipitation of $M_{23}C_6$ in An Austenitic Steel", Acta Metallurgica, 36-2 (1988) 257-266

106)R.A.Wolfe and H.W.Paxton, "Diffusion in Bcc Metals", Transactions of The Metallurgical Society of AIME, 230 (1964) 1426-1432

107)C.S.Tedmon, "Interglanular Corrosion of Austenitic Stainless Steel", Journal of Electrochemical Society, 118-2 (1971) 192-202

108)菊池実，”Cr-Niオーステナイト鋼中のCr_2Nの固溶度”，日本学術振興会第123委員会報告，1-15 (1974) 91-102

109)V.E.Baerlecken, W.A.Fischer and K.Lorenz, "Untersuchungen über das Umwandlungsverhalten, die Kerbschlagzähigkeit und die Neigung zur interkristallinen Korrosion von Eisen-Chrom-Legierungen mit Chromgehalten bis 30%", Stahl und Eisen, 81-12 (1961) 768-778

110)M.Small and E.Ryba, "Calculation and Evaluation of the Gibbs Energies of Formation of Cr_3C_2, Cr_7C_3, and $Cr_{23}C_6$", Metallurgical Transactions A, 12A (1981) 1389-1395

111)西沢泰二，長谷部光弘，”鉄合金の状態図のコンピューター解析(1)”，鉄と鋼，67-11 (1981) 1887-1898

112)長谷部光弘，西沢泰二，”最近の状態図に関する研究ーコンピューターによる状態図の計算ー”，日本金属学会報 11-12(1972) 879-891

113)J.Stewart, D.B.Wells, P.M.Scott and A.S.Bransden, "The Prevention of IGSCC in Sensitized Stainless Steel by Laser Surface Melting", Corrosion-NACE, 46-8 (1990) 618-620

114)I.Masumoto, T.Shinoda and T.Hirate, "Weld Decay Recovery by Laser Beam Surfacing of Austenitic Stainless Steel Welded Joints", Transactions of the Japan Welding Society, 21-1 (1990) 12-18

115)P.Chung and S.Szklarska-smialowska, "The Effect of Heat Treatment on the Degree of Sensitization of Type 304 Stainless Steel", Corrosion-NACE, 37-1 (1981) 39-50

116)岡本正三，田中良平，藤本六郎，内藤武志，”高圧窒素中における高Cr鋼の溶製ならびに316L型鋼の耐熱特性について”，鉄と鋼，48-2 (1962) 123-133

117)今井勇之進，増本健，前田啓吉，”Fe-Cr-N系3元合金の組織および窒化物について”，

日本金属学会誌，29-9 (1965) 860-871
118)小林卓郎，桑名武，菊地靖志，”軟鋼溶接金属の窒素含量および気孔”，溶接学会誌，35-3 (1966) 237-245
119)小林卓郎，桑名武，菊地靖志，”ステンレス鋼溶接金属の窒素含量および気孔”，溶接学会誌，35-4 (1966) 330-338
120)長隆郎，井上道雄，”表面活性成分を含む溶鉄の窒素吸収速度に関する研究”，鉄と鋼，54-1 (1968) 19-34
121)源馬国恭，河上護，”オーステナイト系ステンレス鋼の窒化速度の異常温度依存性”，日本金属学会誌，52-7 (1988) 701-710
122)E.T.Turkdogan and S.Ignatowicz, "The Solubility of Nitrogen in Iron-Chromium Alloys", Journal of The Iron and Steel Institute, March (1958) 242-247
123)E.R.Szumachowski and H.F.Reid, "Cryogenic Toughness of SMA Austenitic Stainless Steel Weld Metals : Part II－Role of Nitrogen", Welding Research Supplement, (1979) 34-44
124)桑名武，粉川博之，内藤賢一郎，”非消耗電極式アーク溶接におけるステンレス鋼溶接金属の窒素吸収について”，溶接学会論文集，2-4 (1984) 669-675
125)清水寛一郎，岩本信也，赤松泰輔，浮田静雄，”Ar-N_2混合ガス雰囲気中におけるサブマージアーク溶接について”，溶接学会論文集，9-2 (1991) 211-216
126)清水寛一郎，岩本信也，赤松泰輔，浮田静雄，宮坂勝利，”サブマージアーク溶接における多層溶接金属の酸素並びに窒素含有量について”，溶接学会論文集，9-4 (1991) 512-518
127)W.M.Small, "Analysis of Nitrogen Solubility in Austenitic Fe-Cr and Fe-Ni Alloys", Scripta Metallurgica Material, 24-1 (1990) 107-110
128)R.Menon and D.J.Kotecki, "Literature Review－Nitrogen in Stainless Steel Weld Metal", Welding Research Council Bulletin, 369 (1991/1992) 142-161
129)H.Thier and R.Killing, "Absorption of Oxygen and Nitrogen during Welding－Spatial Sequence of the Reactions", Welding Research Abroad, 38-12 (1992) 5-8
130)J.Rawers, J.Bennett, R.Doan and J.Siple, "Nitrgen Solubility and Nitride Formation in Fe-Cr-Mn-Ni Alloys", Acta Metallurgica Matterial, 40-6 (1992) 1195-1199
131)K.Mukai and N.Shinozaki, "Melting and Flow Behavior of Fe-O Melts Heated by Plasma Arc", Materials Transactions JIM, 33-1 (1992) 45-50
132)A.Bandopadhyay, A.Banerjee and T.Debroy, "Nitrogen Activity Determination in Plasmas", Metallurgical Transactions B, 23B (April 1992) 207-214
133)桑名武，粉川博之，辻井浩，”SUS304L型ステンレス鋼溶接金属の透過電子顕微鏡組織に及ぼす窒素の影響”，溶接学会論文集，4-3 (1986) 520-526
134)粉川博之，岡田純二，桑名武，”二相ステンレス鋼溶接金属の窒素吸収と組織”，溶接

学会論文集，10-4 (1992) 496-502
135)粉川博之，梅田繁，桑名武，”二相ステンレス鋼溶接金属の引張特性に及ぼす窒素の影響”，溶接学会論文集，11-4 (1993) 531-537
136)粉川博之，富田昌孝，桑名武，”二相ステンレス鋼溶接金属の靭性に及ぼす窒素の影響”，溶接学会論文集，12-3 (1994) 404-410
137)新井武二，沓名宗春，宮本勇，”レーザ加工入門シリーズ レーザ加工の基礎(上・下)”，アマダレーザー加工研究会編，マシニスト出版，(1993)
138)田中学，高橋康夫，牛尾誠夫，西口公之，”窒化プロセスに対するプラズマ放電の効果ー直流グロー放電を用いたイオン窒化プロセスに関する基礎的研究 (第1報)ー”，溶接学会論文集，12-2 (1994) 277-283
139)田中学，高橋康夫，牛尾誠夫，西口公之，”ステンレス鋼の窒化達成のためのプラズマ形態ー直流グロー放電を用いたイオン窒化プロセスに関する基礎的研究 (第2報)ー”，溶接学会論文集，12-2 (1994) 284-288
140)佐藤嘉洋，植木一彦，粉川博之，桑名武，”Fe-Ni合金溶接金属の酸素及び窒素吸収”，第140回溶接冶金研究委員会資料，(1995)
141)宇田雅広，大野悟，”アーク溶解時における窒素溶解量(溶鉄)におよぼす表面活性成分の影響”，溶接学会誌，41-7 (1972) 772-780

付録

A1.加算則 (Additivity rule)

井川ら[31,32]により，熱サイクル過程におけるCr炭化物$M_{23}C_6$の粒界析出現象に対して，加算則(Additivity rule)を適用した析出開始時点の予測が可能であることが報告されている．以下に加算則の概要を示す．

Fig.A1に示すように，ある変態現象に関して変態量がX_0となるまでの恒温変態曲線を温度Tの関数としてτ(T)で表す．このとき，熱サイクル過程において変態量がX_0にいたる時間は次式(A1)で表すパラメータλを用いることによって評価できる．

$$\lambda = \int_{t=t_1}^{t=t_f} \frac{dt}{\tau(T)} = \int_{T=T_1}^{T=T_n} \frac{1}{\tau(T)} \frac{dt}{dT} dT \qquad \text{(A1)}$$

すなわち，熱サイクル過程ではλ=1となるとき変態量がX_0となる．

実際の計算では，Fig.A1に示すように熱サイクル過程を微小時間における恒温保持と急冷の連続したものと考えると，式(A1)は次式のように近似できる．

$$\lambda = \frac{\Delta t_1}{\tau_1} + \frac{\Delta t_2}{\tau_2} + \cdots + \frac{\Delta t_i}{\tau_i} \cdots + \frac{\Delta t_n}{\tau_n} = \sum_{i=1}^{i=n} \frac{\Delta t_i}{\tau_i} \qquad \text{(A2)}$$

式(A2)のΔtおよびτにそれぞれ対応する数値を代入し，λを算出する．

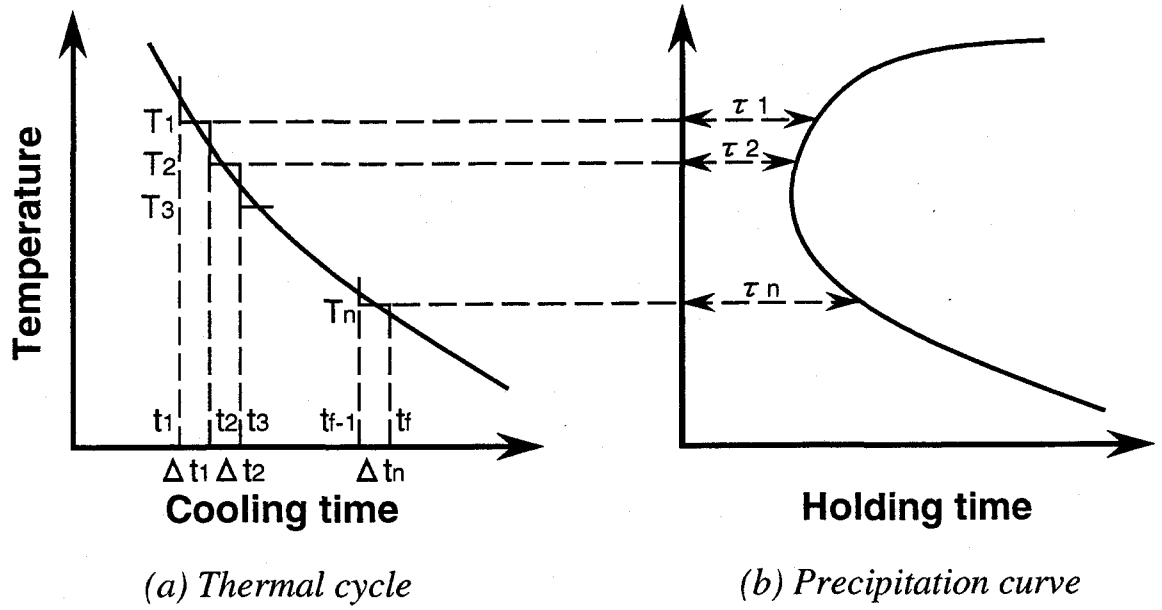


Fig.A1 Schematic illustration of additivity rule

本論文に関連した発表論文

1)Kazutoshi NISHIMOTO, Hiroaki MORI and Yoshikuni NAKAO, "Low Temperature Sensitization in the Weld Metal of Type308 Stainless Steel and Its Improvement by Laser Surface Melting Treatment", ISIJ International, 35-10 (1995) 1265-1271 "Recent Advances in Welding Metallurgy"

2)Kazutoshi NISHIMOTO, Hiroaki MORI and Yoshikuni NAKAO, "Improvement of Intergranular Corrosion Resistance in the Sensitized Type 308 Stainless Steel Weld Metal by Laser Surface Melting Treatment", IIW Doc.IX-1783-94, June (1995)

3)森 裕章，西本和俊，中尾嘉邦，”オーステナイト系ステンレス鋼溶接金属の低温鋭敏化ーオーステナイト系ステンレス鋼溶接部の低温鋭敏化とレーザ表面溶融処理によるその改善 (第1報)ー，溶接学会論文集，14-2 (1996) 352-358

4)西本和俊，森 裕章，中尾嘉邦，”ステンレス鋼溶接金属の低温鋭敏化に関する加速熱処理条件の検討ーオーステナイト系ステンレス鋼溶接部の低温鋭敏化とレーザ表面溶融処理によるその改善 (第2報)ー，溶接学会論文集，14-4 (1996) 703-708

5)西本和俊，森 裕章，山村達也，”レーザ表面溶融処理によるステンレス鋼溶接金属の鋭敏化改善ーオーステナイト系ステンレス鋼溶接部の低温鋭敏化とレーザ表面溶融処理によるその改善 (第3報)ー，溶接学会論文集，(1996) 投稿中

6)西本和俊，森 裕章，坂田健太郎，”レーザ表面溶融処理部の鋭敏化改善効果に及ぼすシールドガスの影響ーオーステナイト系ステンレス鋼溶接部の低温鋭敏化とレーザ表面溶融処理によるその改善 (第4報)ー，溶接学会論文集，投稿予定

7)西本和俊，森 裕章，田中智大，”オーステナイト系ステンレス鋼溶接金属の鋭敏化に関する理論的解析ーオーステナイト系ステンレス鋼溶接部の低温鋭敏化とレーザ表面溶融処理によるその改善 (第5報)ー，溶接学会論文集，投稿予定

8)西本和俊，森 裕章，”レーザ表面溶融処理部の窒素吸収現象ーオーステナイト系ステンレス鋼溶接部の低温鋭敏化とレーザ表面溶融処理によるその改善 (第6報)ー，溶接学会論文集，投稿予定