



Title	二相ステンレス鋼溶接金属の475 ° C脆化に関する研究
Author(s)	坂田, 幹宏
Citation	大阪大学, 2023, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.18910/92949
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

博士学位論文

二相ステンレス鋼溶接金属の
475 °C 脆化に関する研究

坂田 幹宏

2023 年 06 月

大阪大学大学院工学研究科

目次

第1章 緒論	1
1.1 本研究の背景.....	1
1.2 本研究の目的.....	5
1.3 論文の構成.....	5
第1章の参考文献	8
第2章 二相ステンレス鋼の475 °C脆化に関する既往知見および課題	10
2.1 緒言	10
2.2 凝固形態とマイクロ組織.....	10
2.3 二相分離.....	13
2.3.1 二相分離現象とその機構.....	13
2.3.2 二相分離の計測.....	15
2.3.3 二相分離に及ぼす各種合金元素の影響.....	18
2.4 金属間化合物の析出.....	20
2.4.1 析出物の種類と結晶構造.....	20
2.4.2 G相の析出挙動.....	20
2.4.3 χ 相およびR相の析出挙動.....	23
2.5 475 °C脆化の組織的な要因	23
2.5.1 脆化におよぼす二相分離の影響.....	23
2.5.2 脆化におよぼす金属間化合物の影響.....	25
2.6 本研究への展開	26
2.6.1 475 °C脆化に関する研究の現状と問題点.....	26
2.6.2 本研究が取り組むべき課題.....	27
第2章の参考文献	29
第3章 22% Cr系二相ステンレス鋼溶接金属の400 °C時効に伴う脆化現象	34
3.1 緒言	34
3.2 供試材および実験方法.....	35
3.2.1 供試材と熱処理.....	35
3.2.2 化学組成分析とマイクロ組織観察.....	36
3.2.3 衝撃試験および硬さ試験.....	36
3.3 結果	38

3.3.1	化学組成とマイクロ組織	38
3.3.2	衝撃試験	43
3.3.3	硬さ試験	44
3.4	考察	46
3.4.1	母材と溶接金属のフェライト量	46
3.4.2	脆化挙動	46
3.4.3	時効に伴う組織の変化	49
3.5	結言	50
	第3章の参考文献	52
	第4章 22% Cr系二相ステンレス鋼溶接金属の400 °C時効に伴うナノ組織形成	54
4.1	緒言	54
4.2	供試材と実験方法	54
4.2.1	供試材と熱処理	54
4.2.2	化学組成分析とナノ組織観察	55
4.3	結果	55
4.3.1	化学組成	55
4.3.2	フェライト相のナノ組織	56
4.4	考察	61
4.4.1	二相分離による硬化	61
4.4.2	溶質元素クラスターによる硬化	62
4.5	結言	67
	第4章の参考文献	69
	第5章 22% および 25% Cr系二相ステンレス鋼溶接金属の475 °C脆化の支配因子	72
5.1	緒言	72
5.2	供試材および実験方法	73
5.2.1	供試材と熱処理	73
5.2.2	化学組成分析とマイクロ・ナノ組織観察	74
5.2.3	硬さ試験	75
5.3	結果	75
5.3.1	化学組成とマイクロ組織	75
5.3.2	硬さ試験	78
5.3.3	フェライト相のナノ組織解析	79
5.4	考察	80

5.4.1	二相分離とその促進要因.....	80
5.4.2	溶質元素クラスター生成とその促進要因.....	80
5.4.3	Cr量の異なる溶接金属における475℃脆化の支配因子.....	90
5.5	結言.....	92
	第5章の参考文献.....	94
第6章	結論.....	97

第 1 章 緒論

1.1 本研究の背景

二相ステンレス鋼は、Fe に主に Cr, Ni, Mo, N を添加した合金鋼で、Fig. 1.1¹⁾ に示すようにフェライトとオーステナイトの相率が概ね 1 : 1 となるマイクロ組織を呈する。二相ステンレス鋼は、機械強度、耐食性、および溶接性に優れ、原油・天然ガス精製設備、製油所、製紙プラント、金属精錬プラントなど様々な用途に使用されている。特に、耐孔食性や耐応力腐食割れ性に優れることから、塩化物を多く含む湿潤環境に適用されている²⁾。これら二相ステンレス鋼の工業的利用においては、主にアーク溶接で製作された溶接構造物が用いられる。

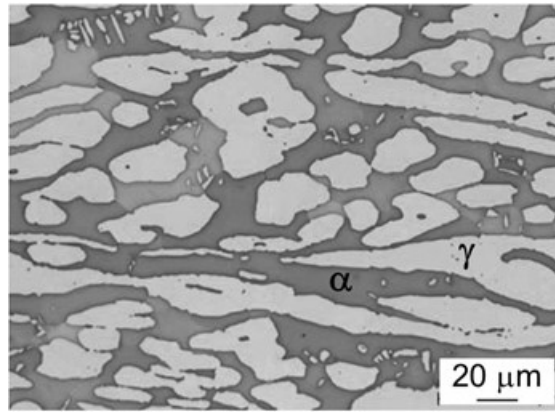


Fig. 1.1 Typical microstructure of duplex stainless steel¹⁾.

二相ステンレス鋼は、1950 年頃に開発された第一世代を基本として、これまでに様々な改良を重ねられてきた。現在では、1970 年代以降に開発され、概ね 0.1 mass% (以下, %) 以上の N 添加による溶接性の向上を特徴とした第二世代 (第二世代のうち、耐食性を向上させたグレードを第三世代と称する場合³⁾もある) が広く利用されている。二相ステンレス鋼の各世代の代表的な化学組成を Table 1.1^{3,4)} に示す。第二世代以降の二相ステンレス鋼は、Cr 含有量と耐孔食指数 (Pitting Resistance Equivalent Number (PREN) = % Cr + 3.3 (% Mo + 0.5% W) + 1.6% N) によって分類され⁴⁾、Cr を 22% 含有し、かつ PREN が 30~40 のものをスタンダード二相ステンレス鋼、Cr を 25% 含有し、かつ PREN が 40~48 のものをスーパー二相ステンレス鋼、Cr を 27~32% 含有し、かつ PREN が 48~55 のものをハイパー二相ステンレス鋼と呼ぶ。現在では、スタンダード二相ステンレス鋼の 1 つである Grade 2205 (22% Cr-5% Ni-3% Mo) , スーパー二相ステンレス鋼の 1 つである Grade 2507 (25% Cr-7% Ni-4% Mo) が最も広く使用されてい

る。また、近年では、Ni 含有量を低く抑え、Mo をほとんど含まない省資源化した二相ステンレス鋼であるリーン二相ステンレス鋼も実用化されており、Grade 2101 (21% Cr-1.5% Ni-5% Mn) などが使用されている³⁻⁵⁾。

二相ステンレス鋼は、高温で一定時間以上さらされると、種々の相が析出し、材料特性に影響を及ぼすことが知られている^{5,6)}。Fig. 1.2⁶⁾ に二相ステンレス鋼の典型的な時効析出曲線を示す。600~900 °C においては、主に、 σ 相、 χ 相や炭窒化物が生成し、靱性や耐食性の劣化を招く²⁻⁴⁾。一方、250~500 °C では、主としてフェライト相が Fe が濃化した α 相と Cr が濃化した α' 相に分離、すなわち二相分離することによって著しい脆化ならびに硬化が生じる²⁻⁴⁾。一般に、後者は前者よりも長い時間を必要とする。また、前者は二相ステンレス鋼の製造または部材の溶接施工過程で、後者は供用中に生じる場合が多いことが知られている⁶⁾。

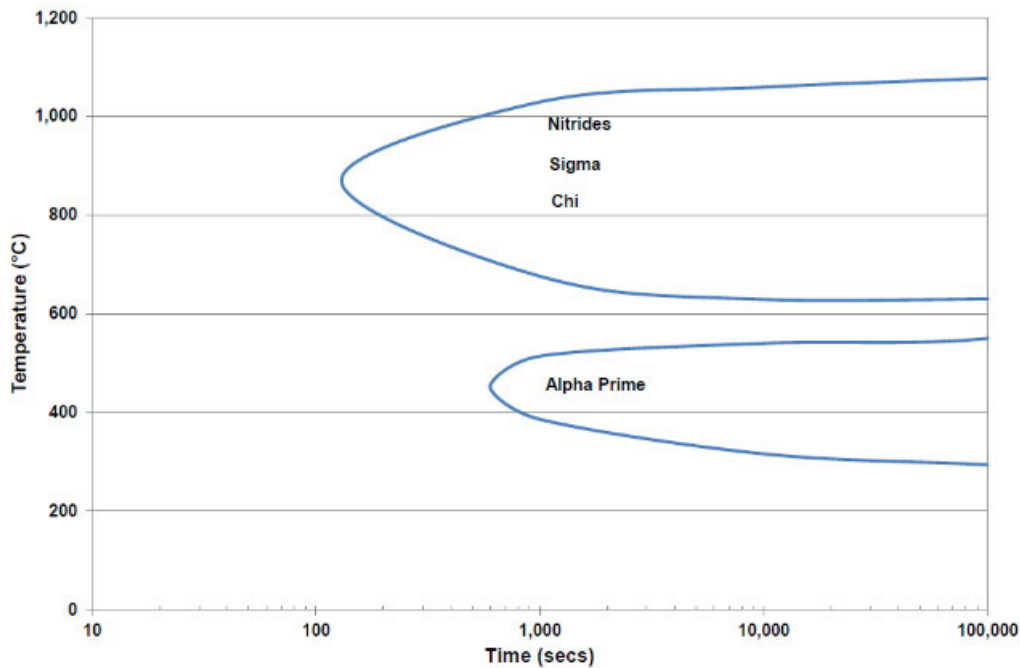


Fig. 1.2 Typical time-temperature-precipitation curve of duplex stainless steels⁶⁾.

250~500 °C での脆化ならびに硬化は、475 °C 近傍で最も進行が速いことから、475 °C 脆化と呼ばれる⁷⁾。二相ステンレス鋼が 250~500 °C に一定時間以上さらされると、フェライト相の二相分離に加え、G 相等の金属間化合物の析出^{8,9)}ならびに溶質元素クラスターの生成¹⁰⁾が生じると報告されている。一方、二相分離以外の組織変化が二相ステンレス鋼の脆化に及ぼす影響については、従来研究において統一的な見解は得られておらず¹¹⁻¹³⁾、二相ステンレス鋼の 475 °C 脆化を支配する組織的な要因は未だ不明確な点が多い。

Table 1.1 Chemical compositions of wrought duplex stainless steels (%) ^{3,4)}.

	Grade	UNS No.	JIS	C	Mn	Si	Cr	Ni	Mo	N	Cu	Others	Typical PREN
First Generation	329	S32900	329J1	0.08	1.00	0.75	23.0 -28.0	2.5 -5.0	1.00 -2.00	---	---	---	30-31
		S31500	---	0.030	1.20 -2.00	1.40 -2.00	18.0 -19.0	4.2 -5.2	2.50 -3.00	0.05 -0.10	---	---	28-29
<i>Standard duplex stainless steel</i>													
		S31803	329J3L	0.030	2.00	1.00	21.0 -23.0	4.5 -6.5	2.5 -3.5	0.14 -0.20	---	---	33-35
	2205	S32205		0.030	2.00	1.00	22.0 -23.0	4.5 -6.5	3.0 -3.5	0.08 -0.20			33-36
		S31200		0.030	2.00	1.00	24.0 -26.0	5.5 -6.5	1.20 -2.00	0.14 -0.20			32-36
		S31260	329J4L	0.030	1.00	0.75	24.0 -26.0	5.5 -7.5	2.5 -3.5	0.10 -0.30	0.20 -0.80	W: 0.10 -0.50	35-39
<i>Super duplex stainless steel</i>													
	255	S32550		0.04	1.50	1.00	24.0 -27.0	4.5 -6.5	2.9 -3.9	0.10 -0.25	1.50 -2.50		38-41
	2507	S32750		0.030	1.20	0.80	24.0 -26.0	6.0 -8.0	3.0 -5.0	0.24 -0.32	0.50		40-43
Second Generation		S32760		0.030	1.00	1.00	24.0 -26.0	6.0 -8.0	3.0 -4.0	0.20 -0.30	0.50 -1.00	W: 0.50 -1.00	40-43
	(DP3W)	S39274		0.030	1.00	0.80	24.0 -26.0	6.0 -8.0	2.5 -3.5	0.24 -0.32	0.20 -0.80	W: 1.50 -2.50	40-42
<i>Hyper duplex stainless steel</i>													
		S32707		0.030	1.50	0.50	26.0 -29.0	5.5 -9.5	4.0 -5.0	0.30 -0.50	1.0	Co: 0.5 -2.0	49-50
		S33207		0.030	1.50	0.80	29.0 -33.0	6.0 -9.0	3.0 -5.0	0.40 -0.60	1.0		52-53
<i>Lean duplex stainless steel</i>													
	2101	S32101		0.040	4.0 -6.0	1.00	21.0 -22.0	1.35 -1.70	0.10 -0.80	0.20 -0.25	0.10 -0.80		25-27
		S32202		0.030	2.00	1.00	21.5 -24.0	1.00 -2.80	0.45	0.18 -0.26			25-28
	2304	S32304		0.030	2.50	1.00	21.5 -24.5	3.0 -5.5	0.05 -0.60	0.05 -0.20	0.05 -0.60		25-28

PREN = Cr + 3.3 (Mo + 0.5W) + 16N (%)

二相ステンレス鋼の溶接構造物の使用温度は、原則として、475 °C 脆化を避けるように設定される。例えば、米国機械学会が発行している圧力容器の設計基準 ASME Boiler and Pressure Vessel Code ¹⁴⁾ においては、二相ステンレス鋼の設計温度上限は 260~343 °C の範囲で規定されている。しかしながら、数十年に及ぶ長期の運転においては、使用温度が偶発的に設計温度を

上回る場合がある^{15, 16)}。さらに、設計基準で決められた温度上限よりも低い温度であっても、475 °C 脆化の発生リスクが完全に無くなるわけではなく、極めて長い期間の使用によって脆化が生じることが知られている^{9, 17)}。

二相ステンレス鋼の 475 °C 脆化に関して、溶体化処理を施した母材を対象とした報告は多数あるが、溶接金属を対象とした研究報告は極めて少ない。先述のように、二相ステンレス鋼は、その工業的利用の大部分において溶接構造物として使用されていることから、溶接構造物を長期に渡って安全に使用・管理していくためには、母材のみならず溶接金属の 475 °C 脆化の支配因子を明確化し、脆化のリスク評価、使用する温度条件の見直し、装置の余寿命評価などに反映していく必要がある。

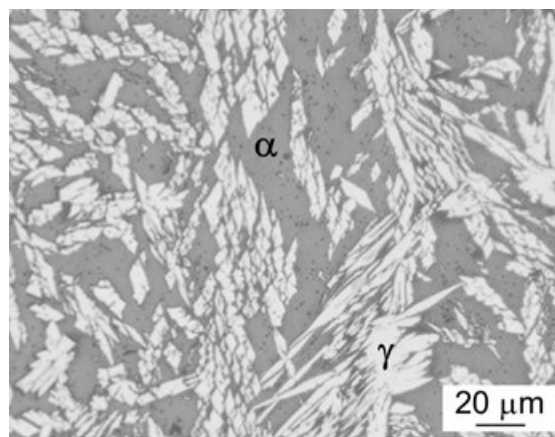


Fig. 1.3 Typical microstructure of duplex stainless steel weld metal²²⁾.

二相ステンレス鋼を溶加材なしで溶接すると、溶接熱サイクル過程での急速な冷却により、オーステナイト相の析出が抑制され、その結果、母材に比してフェライト相の割合が高いマイクロ組織を呈する^{18, 19)}。フェライト相の割合が高い溶接金属の靱性、耐食性などの諸特性は、母材よりも劣ることが知られている^{16, 20)}。そのため二相ステンレス鋼の溶接には、オーステナイト相の析出を促進するために、母材に比してNi含有量を2~4%高めた溶加材が使用される²⁾。

二相ステンレス鋼の母材、例えば圧延鋼板においては、圧延後、1000~1150 °Cで溶体化処理し、直ちに冷却することによって、フェライトとオーステナイトの相率が概ね1:1となるマイクロ組織を得る²¹⁾。これに対して溶接金属は、溶接熱サイクル過程での急速な冷却によって形成されたままのマイクロ組織を呈する。このため二相ステンレス鋼の母材が、圧延方向に伸長したフェライト相中に島状または塊状のオーステナイト相が生成した組織形態である (Fig. 1.1) のに対し、溶接金属は、フェライト結晶粒の粒界および粒内からオーステナイト相が生成、成

長したマイクロ組織形態を呈する (Fig. 1.3²²⁾) .

以上のように、二相ステンレス鋼の溶接金属は、化学組成や熱履歴に由来するマイクロ組織形態が母材のそれとは異なるため、母材とは異なる 475 °C 脆化挙動を示す可能性がある。一方、これら溶接金属特有の因子が 475 °C 脆化に及ぼす影響はこれまで検討されてこなかった。

1.2 本研究の目的

二相ステンレス鋼は、溶接構造物として工業的に広く使用されているにも関わらず、溶接部における 475 °C 脆化に関する研究はごく僅かしかなく、二相ステンレス鋼溶接金属の 475 °C 脆化現象は未だ不明な点が多い。加えて、475 °C 脆化は主にフェライト相の二相分離によると考えられているが^{6,7)}、二相ステンレス鋼において、二相分離と重畳して生じるとされている金属間化合物の析出や溶質元素クラスターの生成が 475 °C 脆化に及ぼす影響は未だ明らかとなっていない¹¹⁻¹³⁾。そこで本研究では、二相ステンレス鋼溶接金属における 475 °C 脆化の支配因子を解明することを目的として、商用の溶加材を用いてアーク溶接により作製した 22% Cr および 25% Cr 系多層盛溶接金属について、溶接金属特有のマイクロ組織形態を明確にするとともに、溶接金属特有のマイクロ組織形態が 400 °C における 1000 h までの時効に伴って生じる脆化に及ぼす影響を調査する。さらに、時効に伴ってフェライト相中で生じるナノメートルオーダーの組織変化と脆化挙動の関係を明らかにする。

本研究の成果は、250~500 °C にさらされる二相ステンレス鋼製溶接構造物の脆化挙動を理解し、脆化のリスク評価、使用する温度条件の見直し、装置の余寿命判断を行うために有益な知見となる。さらには、二相ステンレス鋼製溶接構造物に適用する溶加材の選定および化学組成の最適化に有効である。ひいては、二相ステンレス鋼製の溶接構造物の長期に渡る安全な運用に貢献するものである。

1.3 論文の構成

本論文の構成は、Fig. 1.4 に示す通りであり、全 6 章から構成されている。各章の主な内容を以下に記す。

第 1 章は、緒論であり、研究の背景と課題を示し、本研究の目的を述べている。また、本研究の構成を示している。

第 2 章では、二相ステンレス鋼の母材、溶接金属それぞれの凝固形態とマイクロ組織、それらの相違点を述べる。次いで、250~500 °C におけるフェライト相中のナノ組織形成を二相分離と金属間化合物の析出に大別して論述し、それらに伴って生じる脆化について、従来研究に

よって明らかとなっている知見と問題点を示すとともに、本研究で取り組むべき内容を明確にする。

第3章では、汎用性の最も高い二相ステンレス鋼である 22% Cr 系二相ステンレス鋼について、母材と多層盛溶接金属の比較によって、溶接金属特有のマイクロ組織形態を明確にし、溶接金属特有のマイクロ組織形態が、400 °C における 1000 h までの時効に伴って生じる脆化ならびにフェライト、オーステナイト各相の硬化に及ぼす影響を調査することで、二相ステンレス鋼

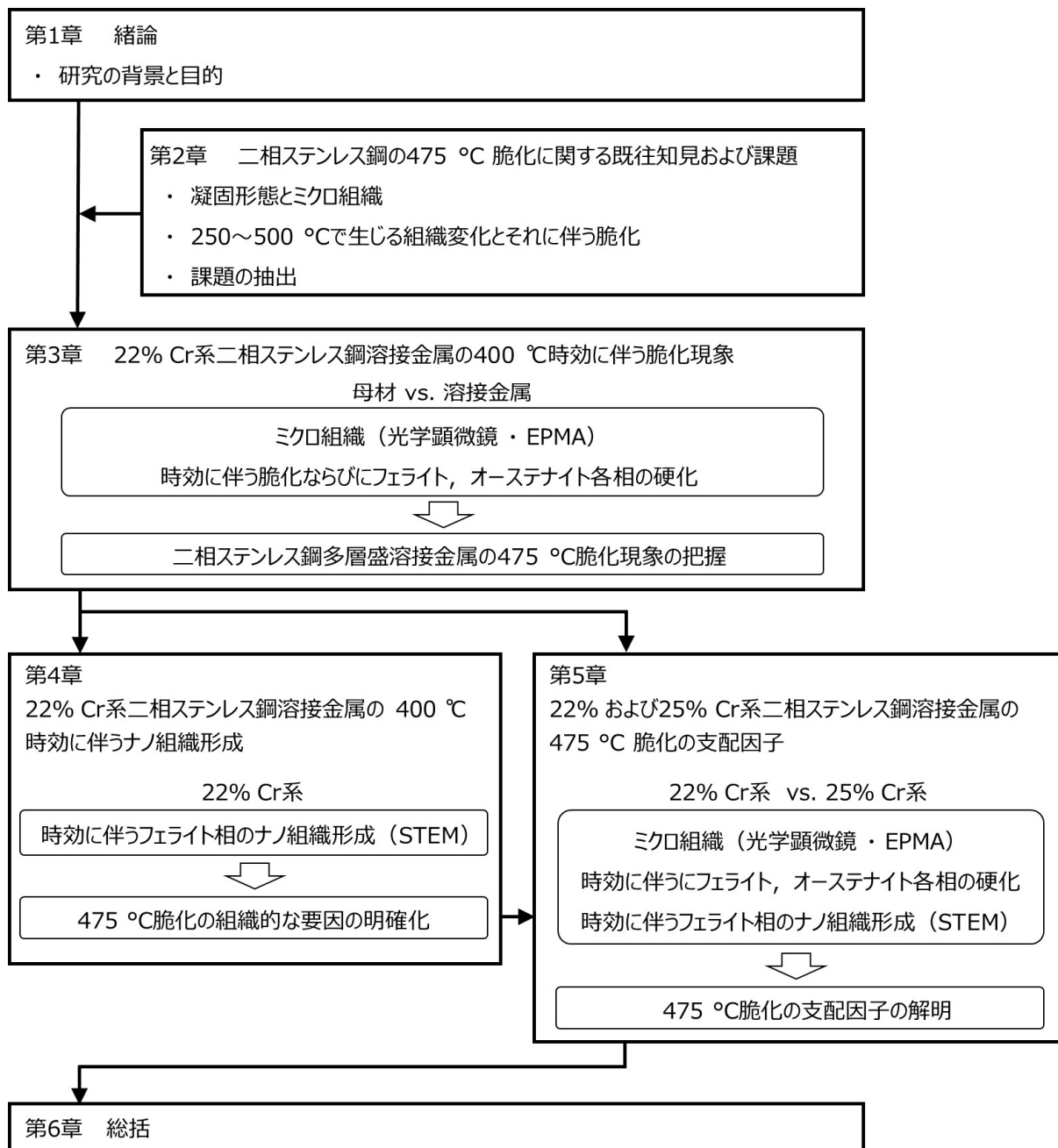


Fig. 1.4 Flow chart of this study.

多層盛溶接金属の 475 °C 脆化現象を明らかにしている。加えて、溶接金属の 475 °C 脆化を促進する因子について考察している。

第 4 章では、400 °C で 1000 h 時効した 22% Cr 系二相ステンレス鋼の母材と溶接金属に対して、主に走査型透過電子顕微鏡 (Scanning Transmission Electron Microscope, 以下 STEM) を用いた組織観察を行い、フェライト相内で生じる二相分離や金属間化合物の析出などナノメートルオーダーの組織変化を把握することによって、フェライト相における硬化、すなわち 475 °C 脆化の組織的な要因を明らかにしている。

第 5 章では、二相分離に影響するとされている Cr の含有量に着目し、前章までで得られた 22% Cr 系に加え、25% Cr 系二相ステンレス鋼溶接金属について、400 °C における 1000 h までの時効がマイクロ組織形態やフェライト、オーステナイト各相の硬化挙動に及ぼす影響を調査する。さらに、STEM による観察と熱力学平衡計算の援用によってフェライト相内でのナノ組織形成挙動を把握し、Cr 含有量の異なる二相ステンレス鋼溶接金属について、475 °C 脆化の支配因子を明らかにしている。

第 6 章は結論であり、本研究で得られた主な結果を通観し、総括している。

第 1 章の参考文献

- 1) Outokumpu, Handbook of Stainless Steel, 1.1 edition (2013), pp.11–13.
- 2) R.N. Gunn: Duplex Stainless Steels: Microstructure, Properties and Applications, first edition: Woodhead Publishing Ltd, Cambridge (1997), pp.1–5.
- 3) 二相ステンレス鋼の溶接施工ガイドライン, (一社) 日本溶接協会 化学機械溶接研究委員会 二相ステンレス鋼溶接小委員会, 平成 29 年 10 月, pp.46–52.
- 4) Practical guidelines for the fabrication of duplex stainless steel, third edition: International Molybdenum Association, London (2014), pp.1–5.
- 5) R. Francis and G. Byrne: Duplex stainless steels—Alloys for the 21st century: a review, Metals, 11 (2021), p.836.
- 6) R. Francis and G. Byrne: The detection of alpha prime in duplex stainless steels, NACE International Corrosion Conference Proceeding (2016), Paper No. 7025.
- 7) R.O. Williams, H.W. Paxton: The nature of aging of binary iron-chromium alloys around 500 °C, Journal of the Iron and Steel Institute, 185 (1957), pp.358–374.
- 8) A. Mateo, L. Llanes, M. Anglada, A. Redjaimia, G. Metauer: Characterization of the intermetallic G-phase in an AISI 329 duplex stainless steel, Journal of Materials Science, 32 (1997), pp.4533–4540.
- 9) J.D. Tucker, M.K. Miller, G.A. Young: Assessment of thermal embrittlement in duplex stainless steels 2003 and 2205 for nuclear power applications, Acta Materialia, 87 (2015), pp.15–24.
- 10) M. Thuvander, J. Zhou, J. Odqvist, S. Hertzman, P. Hedström: Observations of copper clustering in a 25Cr-7Ni super duplex, Philosophical Magazine Letters, 92 (2012), pp.336–343.
- 11) K.L. Weng, H.R. Chen, J.R. Yang: The low-temperature aging embrittlement in a 2205 duplex stainless steel, Materials Science and Engineering A, 379 (2004), pp.119–132.
- 12) X. Xu, S. Wessman, J. Odqvist, S.M. King, P. Hedström: Nanostructure, microstructure and mechanical properties of duplex stainless steels 25Cr-7Ni and 22Cr-5Ni (wt.%) aged at 325 °C, Materials Science and Engineering A, 754 (2019), pp.512–520.
- 13) W. Guo, D.A. Garfinkel, J.D. Tucker, D. Haley, G.A. Young, J.D. Poplawsky: An atom probe perspective on phase separation and precipitation in duplex stainless steels, Nanotechnology, 27 (2016), 254004.
- 14) ASME Boiler and Pressure Vessel Code, Section VIII, Division 1: American Society of Mechanical Engineers, New York (2021).
- 15) M. Sakata, I. Seshimo, T. Kiso, T. Okabe: In-service embrittlement of 25% Cr super duplex stainless

- steel, NACE International Corrosion Conference Proceeding (2018), Paper No. 10612.
- 16) API Technical report 938-C: Use of duplex stainless steels in the oil refining industry, third ed., American Petroleum Institute, Washington (2015).
 - 17) C. Pettersson and G. Chai: Effect on mechanical properties at ageing or stress relieving weld metal of grade UNS 32750, Stainless Steel World Conference Proceeding (2005), P5054.
 - 18) 岩崎, 福元 : 二相ステンレス鋼の溶接部における γ 相生成挙動, 溶接学会論文集, 37 (2019), pp.24–34.
 - 19) T. Ogawa, T. Koseki: Effect of composition profiles on metallurgy and corrosion behavior of duplex stainless steel weld metals, Welding Journal, 68 (1989), pp.181s–191s.
 - 20) 小川, 小関 : 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 (1988), pp.92–105.
 - 21) ASTM A480: Standard Specification for General Requirements for Flat-Rolled Stainless and Heat-Resisting Steel Plate, Sheet, Strip, ASTM International, West Conshohocken (2020).
 - 22) A. Putz, V.A. Hosseini, E.M. Westin, N. Enzinger: Microstructure investigation of duplex stainless steel welds using arc heat treatment technique, Welding in the World 64 (2020), pp.1135–1147.

第2章 二相ステンレス鋼の475 °C脆化に関する

既往知見および課題

2.1 緒言

二相ステンレス鋼は、250～500 °C に一定時間以上さらされると脆化する。この現象は475 °C 近傍で最も速く進行することから475 °C 脆化と呼ばれる¹⁾。250～500 °C にさらされた二相ステンレス鋼のフェライト相では、二相分離と重畳してG相などの金属間化合物が析出することが報告されている^{2,3)}。これら金属間化合物の析出は、Fe-Cr二元系またはNiやMoを添加したFe-Cr-X三元系合金を用いた475 °C脆化に関する研究では確認されておらず⁴⁻⁶⁾、SiやMn等の合金元素が添加される商用合金鋼特有の現象と言える。

本章では、まず初めに、二相ステンレス鋼の母材と溶接金属の凝固形態とマイクロ組織について述べる。次いで、250～500 °Cにおけるフェライト相中のナノ組織形成を二相分離と金属間化合物の析出に大別して論述し、それらに伴って生じる脆化について、従来研究によって明らかとなっている知見と問題点を示すとともに、本研究で取り組むべき内容を明確にする。なお、本章では、本研究で対象とする22% および25% Cr系に代表される二相ステンレス鋼に加えて、10～40%のフェライトを含有するオーステナイト系ステンレス鋼ならびにオーステナイト系ステンレス鋼溶接金属に関する知見についても取り扱う。

2.2 凝固形態とマイクロ組織

Figure 2.1⁷⁾にFe-Cr-Ni三元系においてFe含有量を70%一定とした擬二元系平衡状態図を示す。圧延鋼板や鋼管に代表される二相ステンレス鋼母材の凝固形態とマイクロ組織は、化学組成A₁ (Fe-22.5% Cr-7.5% Ni)の冷却過程と同様に考えることができる。この状態図に従えば、組成A₁の液相は、フェライト単相で凝固が完了した後、オーステナイトが析出する。フェライト、オーステナイトの二相領域で一定時間以上保持した後、直ちに冷却することで任意の相比を得ることができる。状態図上では、約800 °Cよりも低温側でσ相が存在するが、冷却速度を十分に速くすることでσ相の析出を抑制でき^{8,9)}、フェライト、オーステナイトの二相組織を得ることができる。なお、工業的に使用される二相ステンレス鋼板や鋼管の熱処理(溶体化処理)温度は、1000～1150 °C^{10,11)}であり、溶体化温度から水冷または不活性ガスを用いたガス冷却を行うことで、σ相等の金属間化合物や炭窒化物の析出を防止している。溶接部において

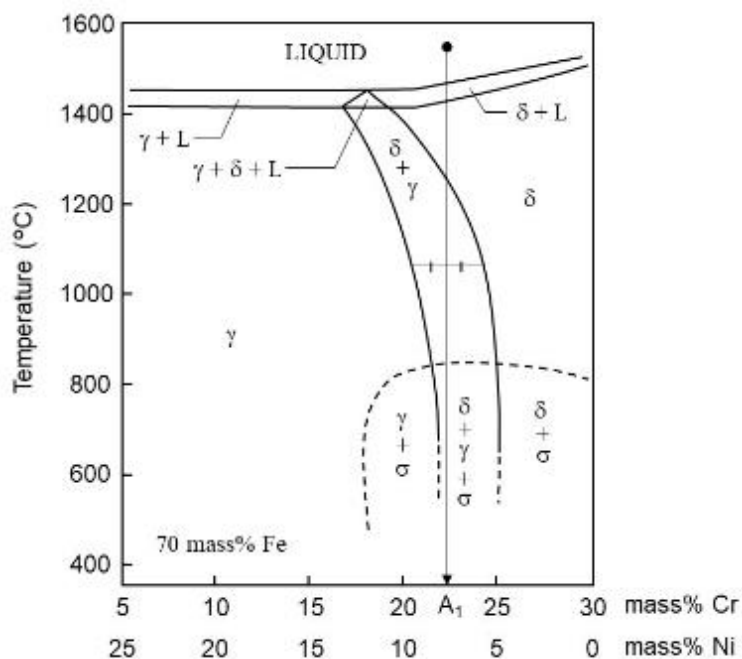
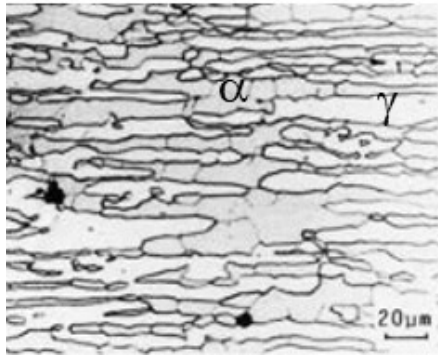


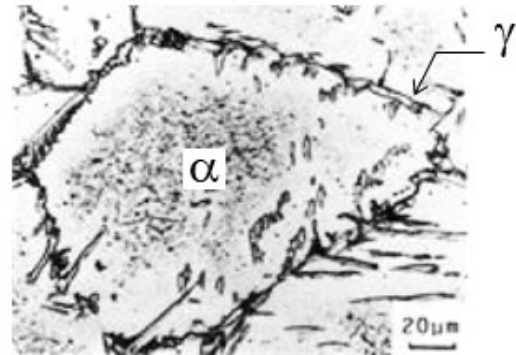
Fig. 2.1 Pseudo-binary phase diagram of Fe-Cr-Ni ternary system at 70% Fe ⁷⁾.

は、溶接熱サイクル過程での急速な冷却により、オーステナイトの析出温度域にさらされる時間が短くなる。そのため、母材と同じ化学組成を適用した溶接金属は、母材に比してフェライト相の割合が高いマイクロ組織となる。

Figure 2.2 ¹²⁾に、22% Cr系を例に、母材ならびにティグ溶接によって作製した二相ステンレス鋼溶接金属のマイクロ組織を示す。母材のマイクロ組織は圧延方向に伸長したフェライトの中に島状（または塊状）のオーステナイト相が生成した組織形態となる。一方、溶接金属では、フェライト結晶粒の粒界からウィドマンステッテン状のオーステナイトが生成している。母材（Fig. 2.2 (a)）のフェライトとオーステナイトが概ね1:1、すなわちフェライト量が約50%であるのに対して、溶接金属（Fig. 2.2 (b)）ではフェライト量が過多の組織となっている。二相ステンレス鋼においては、相比が1:1から大きく外れると、耐食性が劣化することが知られている ¹²⁾。このため、二相ステンレス鋼の溶接には、溶接熱サイクル過程でのオーステナイト相の生成を促進するために、Ni含有量を母材に比して2~4%高めた溶加材が一般的に使用される。Fig. 2.3 ¹³⁾に、25% Cr系を例に、溶加材を用いて二相ステンレス鋼の多層盛溶接を行った際の1層目（初層）のマイクロ組織の変化を示す。使用された母材はGrade 2507、溶加材はGrade 2594（25% Cr-10% Ni-4% Mo）である。後続溶接パスによる再熱によって、ウィドマンステッテン状の粒界オーステナイトおよびアシキュラー状の粒内オーステナイトがより多く析出し、フェライト量が減少していることがわかる。



(a) Base metal



(b) Weld metal

Fig. 2.2 Microstructures of 22% Cr duplex stainless steel ¹²⁾.

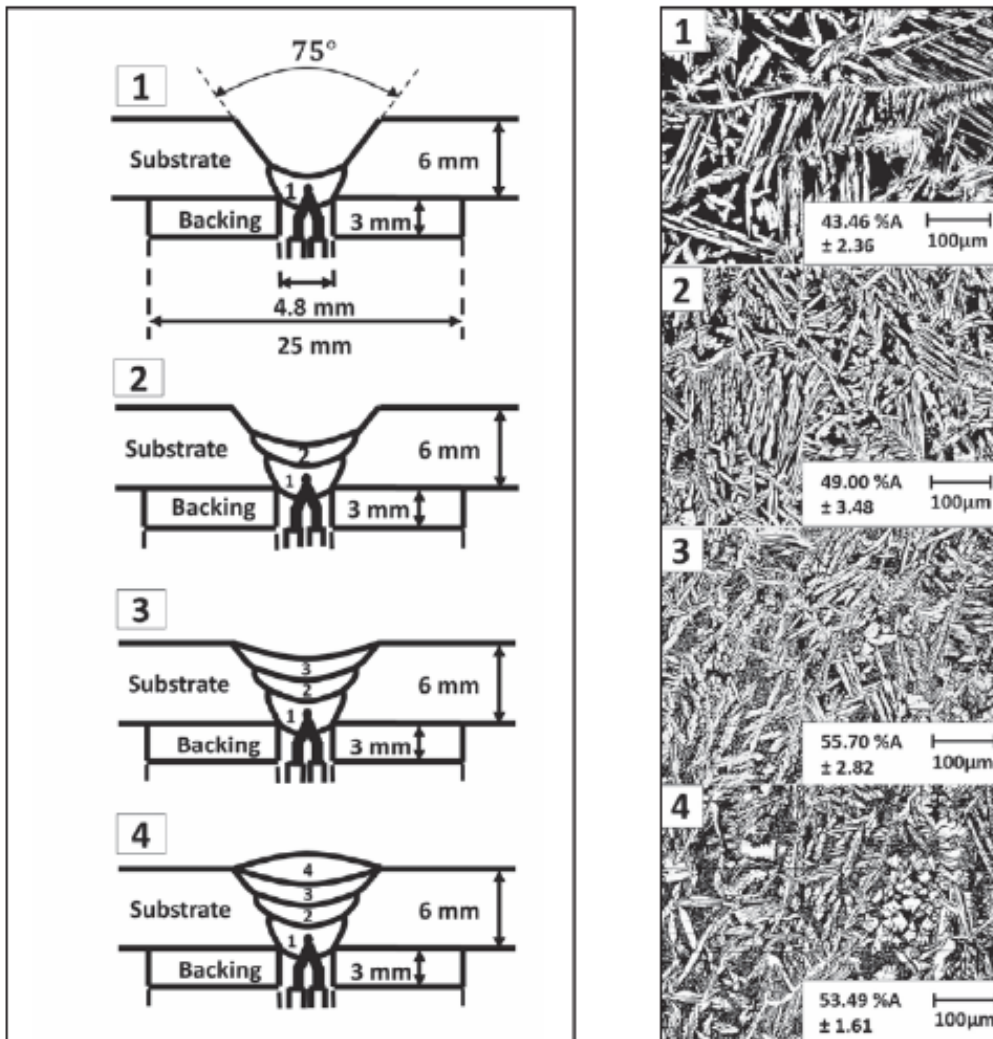


Fig. 2.3 Effect of reheating induced by subsequent weld passes on root pass microstructure in 25% Cr duplex stainless steel (%A represents an austenite fraction) ¹³⁾.

このように、母材と溶接金属ではマイクロ組織形態が大きく異なる。加えて、多層盛溶接においては、後続の溶接パスによる再熱によって、オーステナイト相の析出や元素の拡散が促される。したがって、溶接金属におけるフェライト量や元素分配は、後続の溶接パスによる再熱に依存する¹²⁾。

2.3 二相分離

2.3.1 二相分離現象とその機構

A-B二元系置換型固溶体において、相互作用パラメーターが正であるような系の自由エネルギーと状態図は Fig. 2.4¹⁴⁾ に示すような関係にある。Fig. 2.4 (a) は、温度 T_1 における系の自由エネルギー曲線である。組成 x_0 から微小な濃度変動（ゆらぎ）が生じると、系の自由エネルギーは減少 ($G_0 \rightarrow G_1$) する。つまり、微小な濃度変動から相分離が開始し、連続的に濃度変動が大きくなり、最終的に、温度 T_1 における平衡組成である組成 x_i と x_{iv} に達する。このような相分離の過程をスピノーダル分解と呼ぶ。温度 T_1 において、スピノーダル分解が生じるのは、 $\partial^2 G / \partial x^2 < 0$ となる組成 x_{ii} と x_{iii} の間の領域である。各温度における自由エネルギー曲線の変曲点 ($\partial^2 G / \partial x^2 = 0$) の軌跡を状態図上に示すと Fig. 2.4 (b) の破線のようになり、この曲線をスピノーダル線と呼ぶ¹⁵⁾。なお、同図の実線は、Aを主とする α_1 相とBを主とする α_2 相の固溶限界を示す曲線であり、バイノーダル線と呼ばれる¹⁵⁾。バイノーダル線の内側では、熱力学的に $\alpha_1 + \alpha_2$ が安定となる。バイノーダル線とスピノーダル線に囲まれた範囲では、核生成と成長により、 α_1 相と α_2 相への二相分離が生じるとされている¹⁶⁾。

Fe-Cr 二元系合金が二相分離を生じるとは、Williamら^{1,17)} の実験によって最初に明らかとなった (Fig. 2.5¹⁷⁾)。Fig. 2.5 において、約550 °Cより低温側の破線は、Feが濃化した α 相とCrが濃化した α' 相の固溶限を示すバイノーダル線である。約550 °Cよりも高温側には σ 相を生成する領域が認められるが、Fe-Cr 二元系における σ 相の析出には極めて長い時間が必要となることが知られている⁸⁾。Hertzmanら⁹⁾ は、Cr含有量の異なる種々のFe-Cr 二元系合金を500 °Cで18ヶ月時効した結果、 σ 相はほとんど認められなかったと報告している。 σ 相が析出しない条件下において、Williamらが実験的に求めたバイノーダル線と熱力学計算によって求めたスピノーダル線を Fig. 2.6¹⁸⁾ に示す。Fe-Cr二元系合金は、約550 °C以下で、核生成と成長、またはスピノーダル分解によって α 相と α' 相に二相分離することが示唆される。二相分離は、Fe-Cr基のフェライトに共通する現象であり、フェライト系合金のみでなく、二相ステンレス鋼を含む二相合金のフェライト相においても生じることがわかっている^{19,20)}。

二相分離にはFeとCrの拡散が必要であるので、温度が低いほどより長い時間が必要である。

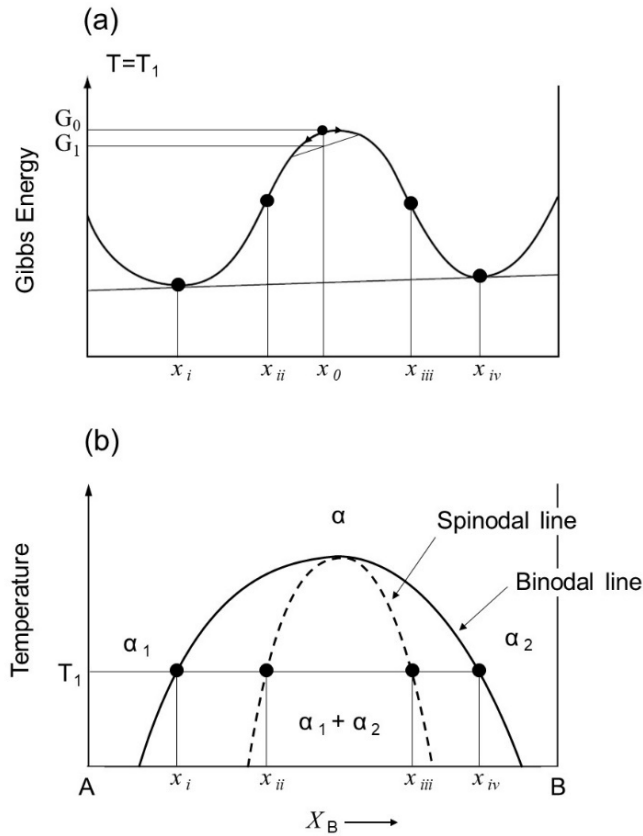


Fig. 2.4 Relationship between Gibbs free energy curve and phase diagram of A-B binary system containing miscibility gap¹⁴⁾.

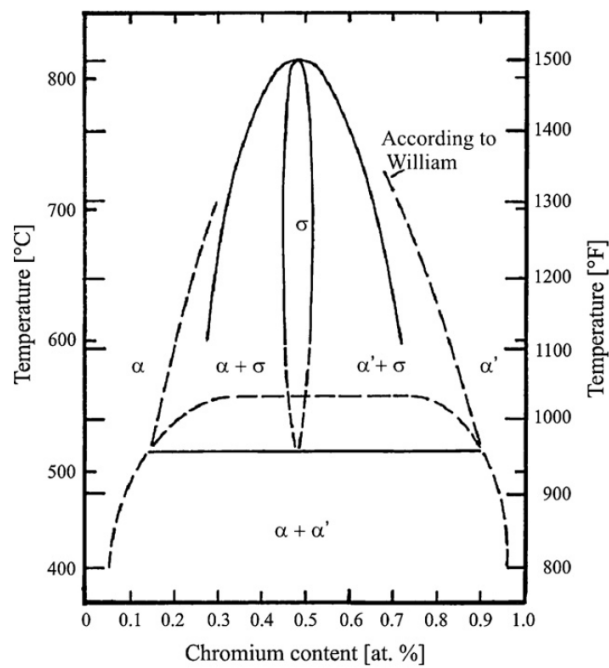


Fig. 2.5 Fe-Cr binary partial phase diagram indicating miscibility gap¹⁷⁾.

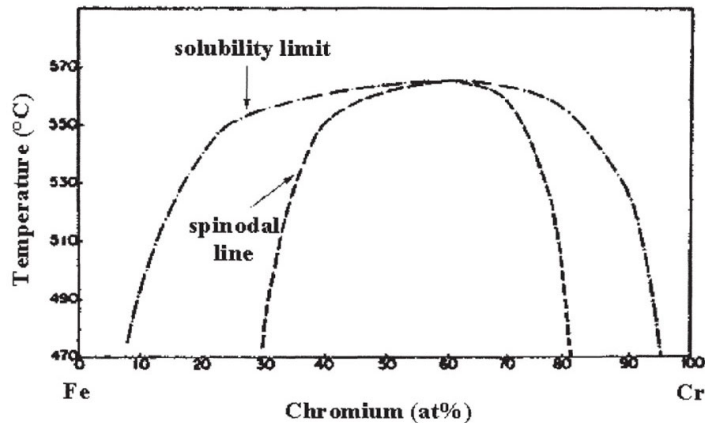


Fig. 2.6 Fe–Cr binary partial phase diagram indicating binodal line (solubility line) and spinodal line¹⁸⁾.

一般に、二相ステンレス鋼の二相分離は 250～500 °C^{3, 21)} で生じるとされているが、下限温度については、厳密には定義されていない¹⁸⁾。

2.3.2 二相分離の計測

二相ステンレス鋼の二相分離現象の評価のための実験的な計測には、古くは、メスバウアー分光法 (Mössbauer Spectroscopy) が用いられてきた²²⁾。この手法は、試料から得られるメスバウアースペクトルを解析することで、強磁性を有するフェライト中のFe濃度を読み取る方法である。二相分離によって生成するFeが濃化した α 相は強磁性、Crが濃化した α' 相は常磁性であるため、メスバウアースペクトルの時間変化から、二相分離に伴って生じる α 相中のFe濃度の変化を検知することが出来る。しかしながら、この方法は、ミリメートルオーダーの箔状または粉末状の試験片を用いるために、局所領域の解析には不向きである。さらに、メスバウアー分光法から得られる情報は、化学組成に関わる情報のみであり、二相分離によって生成する組織の大きさなどを識別することは出来ない²²⁻²⁴⁾。これらの理由により近年の研究ではあまり使用されていない。

一方、透過型電子顕微鏡 (Transmission Electron Microscope, 以下 TEM) によって得られる明視野像において、モットル組織と呼ばれるコントラストの現出を確認する方法は、二相ステンレス鋼の二相分離の評価に現在も広く利用されている²⁵⁻²⁷⁾。モットル組織は、 $\langle 001 \rangle$ 晶帯軸入射において最も鮮明に観察できるとされている^{25, 26)}。Fig. 2.7²⁶⁾に Grade 2205 二相ステンレス鋼を475 °Cで種々の時間保持した際にフェライト相で観察されたモットル組織を示す。時効時間の増大とともに、モットル組織が粗大化していることから、モットル組織は、二相分離の進行に伴う α 相、 α' 相の成長を何らかの形で反映していると考えられている²⁵⁻²⁷⁾。一方、モッ

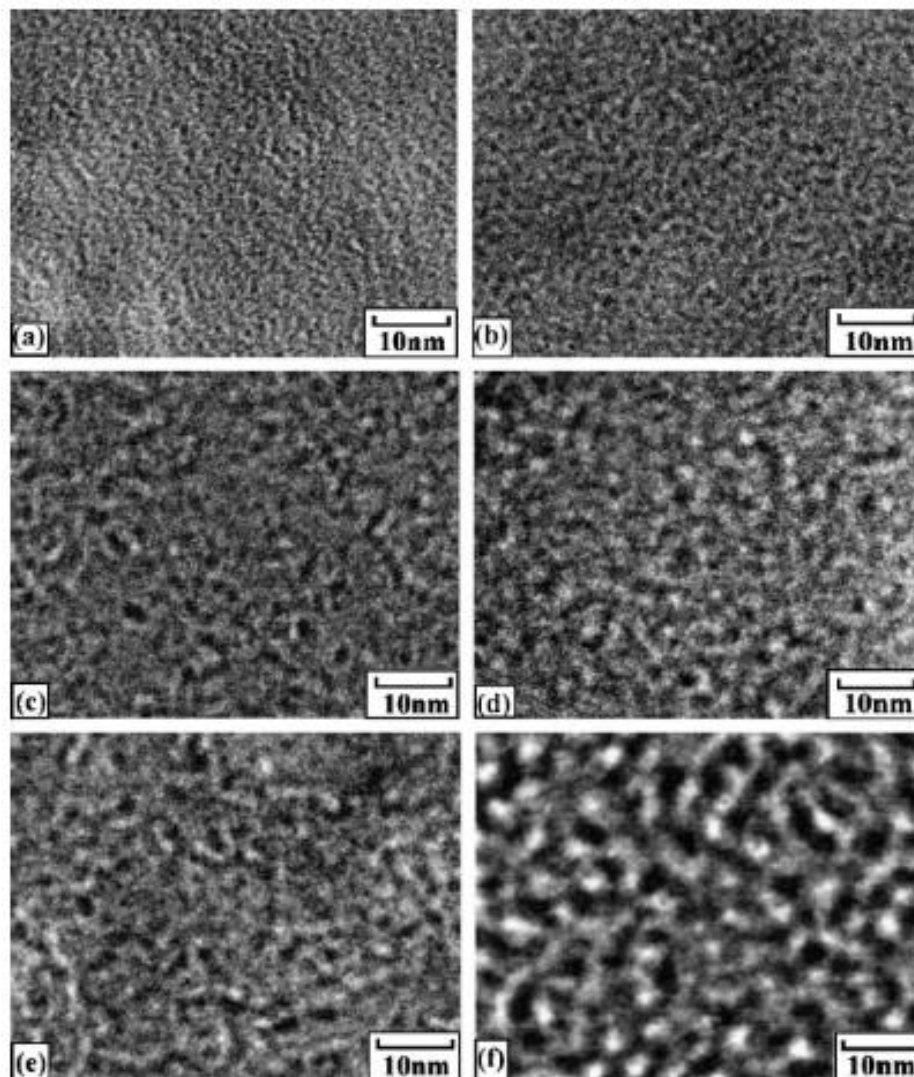


Fig. 2.7 TEM bright field images of ferrite phase in grade 2205 duplex stainless steel aged at 475 °C for different time durations: (a) 2 h; (b) 4 h; (c) 8 h; (d) 16 h; (e) 32 h and (f) 64 h ²⁶⁾.

トル組織の像質は、薄膜試料の厚さのばらつき、酸化の程度、および試験片表面の汚染などに影響されると報告されている⁶⁾。また、モットル組織が現出する明確な理由は明らかとなっていない²⁶⁾。

近年の研究では、モットル組織の観察に加えて、高性能なエネルギー分散型 X 線分析 (Energy dispersive X-ray spectroscopy, 以下 EDS) や電子エネルギー損失分光法 (Electron Energy Loss Spectroscopy, 以下 EELS) を用いて、Fe と Cr の分配を検知する手法が用いられている^{6, 28, 29)}。Suzuki ら²⁸⁾は、アーク溶解によって作製した二相ステンレス鋼モデル合金 (25% Cr-10% Ni-2.5% Mo-1% Mn) を 450 °C で 3400 h 時効し、EDS を備えた STEM を用いてフェライト相の組織解析を行った。その結果、 α 相と Cr が濃化した α' 相が互いに相反する位置で生成

することを確認している (Fig. 2.8²⁸⁾) . Örnek ら²⁹⁾ は, Grade 2205 二相ステンレス鋼を 475 °C で 255 h 時効し, EELS を備えた STEM を用いてフェライト相の元素マップを取得し, Suzuki らの結果と同様に, 二相分離によって生じた α 相と α' 相を確認している (Fig. 2.9²⁹⁾) .

最近では, アトムプローブトモグラフィー (Atom Probe Tomography, 以下 APT) を用いることによって, 材料の三次元的な微細構造を原子単位で観察することができるようになってきており^{30, 31)}, 二相ステンレス鋼のフェライト相の二相分離の解析にも使用されている³²⁾. Hosseini ら³³⁾ は, Grade 2507 二相ステンレス鋼を 475 °C で 10 h 時効し, APT を用いてフェライト相の組織解析を行った. その結果, 三次元的に成長した α 相と α' 相を捉えることに成功している (Fig. 2.10³³⁾) . これらの手法に加えて, 二相分離した試料に中性子線を照射し, 散乱角の小さい範囲 ($2\theta \leq 5 \sim 10^\circ$ ³⁴⁾) で得られる散乱中性子の干渉を解析する中性子散乱法 (Small Angle Neutron Scattering) を用いて, 二相分離の濃度振幅と波長を求める手法も利用されている³²⁾. このように, 現在では, 二相ステンレス鋼のフェライト相において, ナノメートルオーダーで生じる二相分離現象を α 相, α' 相中の合金元素の濃度分布と合わせて検知できるようになってきている.

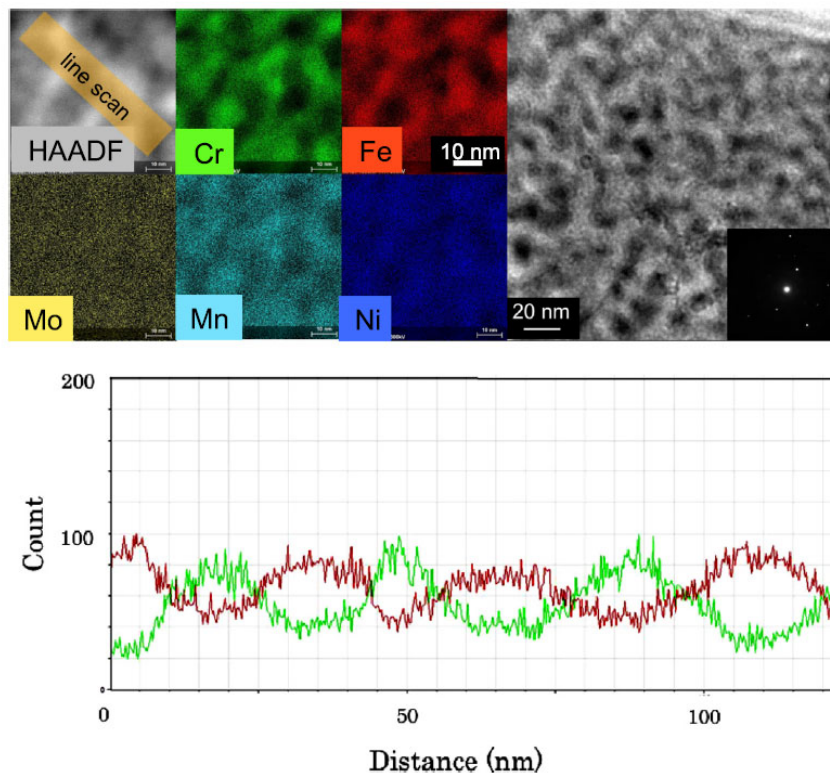


Fig. 2.8 STEM-EDS maps and line analysis of ferrite phase

in duplex alloy (Fe-25% Cr-10% Ni-2.5% Mo-1% Mn) aged at 450 °C for 3400 h²⁸⁾.

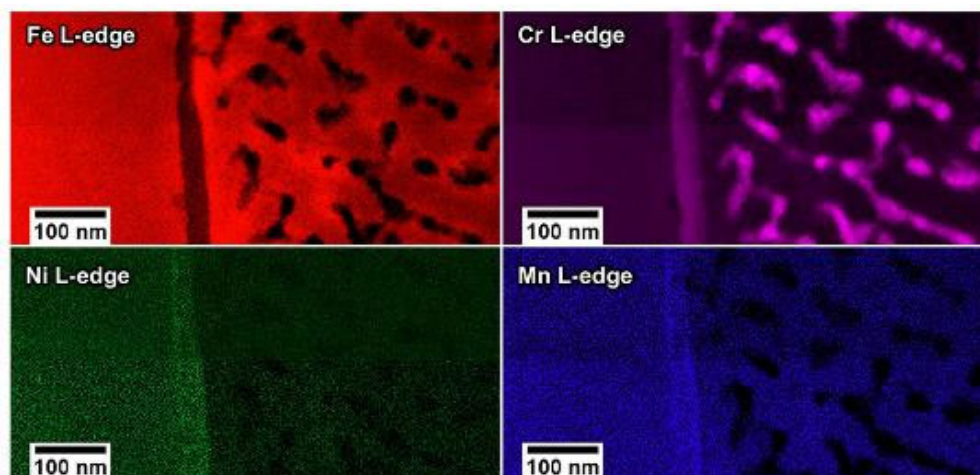


Fig. 2.9 STEM-EELS maps of ferrite phase in grade 2205 duplex stainless steel aged at 475 °C for 255 h ²⁹⁾.

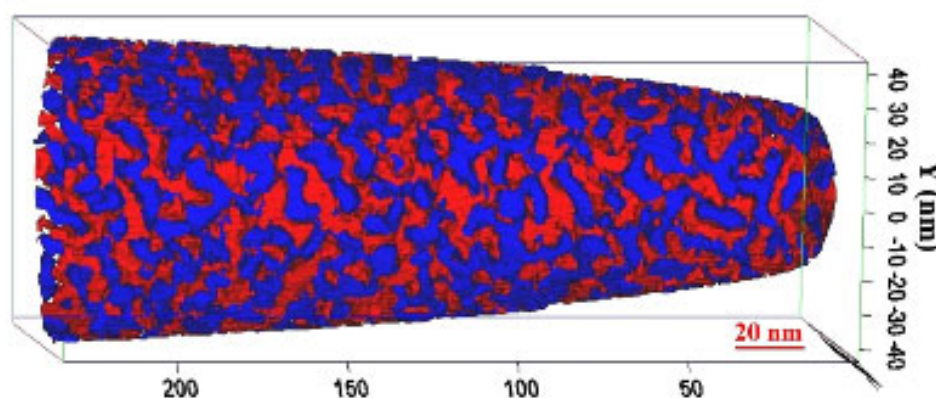


Fig. 2.10 APT three dimensional elemental map in ferrite phase in grade 2507 duplex stainless steel aged at 475 °C for 10 h: Iso-concentration surfaces for high Cr, shown in blue (> 30 at.%), and high Fe regions, shown in red (> 70 at.%) ³³⁾.

2.3.3 二相分離に及ぼす各種合金元素の影響

(1) Crの影響

Fe-Cr二元系合金において、Cr含有量を増加させるとフェライト相中に析出する α' 相の析出量が増加する⁴⁾。また、Cr含有量の増加は、二相分離の速度増大にも寄与することが報告されている¹⁾。この傾向は二相ステンレス鋼においても報告されており、Xuら³⁵⁾は、325 °Cで6000 hまで時効したGrade 2205および2507二相ステンレス鋼について、フェライト相の二相分離は、前者よりも後者においてより促進され、これは主にフェライト相中のCr含有量が高いことによると述べている。彼らの研究においては、後述するように、Crの他にフェライト相

中の Ni も二相分離の加速に寄与することが示唆されている。

(2) Mo の影響

Mo は古くは Fe-Cr 基のフェライト相の二相分離にはほとんど影響しない^{22,36)}と考えられていた。一方、近年の APT を活用した研究^{37,38)}によって、Mo はフェライト相の二相分離を促進することが明らかとなってきた。Pareige ら³⁷⁾は、323~350 °C における CF3 (Grade 304L) および CF3M (Grade 316L) オーステナイト系ステンレス鋼の二相分離挙動について、フェライト相に分配した約 2.0 at.% の Mo が二相分離の促進に寄与したと報告している。また、Lach ら³⁸⁾は、Mo 含有量を 3.7 at.% まで高めた CF3M を 290~400 °C で時効し、その結果、Mo 添加によって二相分離が加速されたと述べている。

(3) Ni の影響

二相分離に及ぼす Ni の影響については、実験室的に作製した Fe-Cr-Ni 三元系合金を用いた研究において、これまで多く検討されている。Solomon ら²²⁾は、Fe-28% Cr に Ni を 5% 添加し、475 °C で時効することで二相分離に対する Ni の影響を調べ、その結果、Ni 添加によってフェライト相の二相分離が促進されたと報告している。Trindade ら³⁹⁾は、Fe-45 at.% Cr に Ni を 5 at.% まで添加した試験片を用いて同様の試験を行い、Ni 添加によって二相分離が加速されたと述べている。Ni の役割について、Miller ら⁴⁰⁾は、Ni が二相分離に伴って生成する α' の粗大化に寄与すると報告している。また、Ponomareva ら⁴¹⁾は、第一原理計算によって Ni がフェライト相の熱力学的安定性を低下させること、Hosseini ら⁴²⁾は、Dictra を用いた拡散シミュレーションによって Ni が Cr の拡散速度を上昇させることを各々報告している。これらの報告^{22,39-42)}はフェライト単相合金を用いたものであるが、Ni 添加による二相分離の加速は二相ステンレス鋼のフェライト相についても当てはまると考えられており^{43,44)}、Xu ら³⁵⁾は、Grade 2507 二相ステンレス鋼におけるフェライト相の二相分離が Grade 2205 よりも加速される要因について、Cr 含有量に加えて Ni 含有量が高いためであると述べている。

(4) Mn の影響

二相分離に対する Mn の影響は、Hedström ら⁴⁴⁾によって報告されており、Fe-20% Cr に Mn を 4.4% 添加した試験片を 500 °C で時効し、その結果、Mn 添加によって僅かに二相分離が加速されたと報告している。一方、二相分離に及ぼす Mn の影響について、二相ステンレス鋼を用いて検討した事例はこれまでに報告されていない。

(5) Siおよびその他の元素の影響

Siについては、これまでに、Fe-Cr基のフェライト相の二相分離に及ぼす影響に着目した研究は行われておらず、その効果は明確でない。なお、商用の二相ステンレス鋼を用いた従来研究においては、少量の合金元素が二相分離挙動に影響する可能性が示唆されており^{35, 43)}、特に、二相ステンレス鋼の主要合金元素 (Cr, Ni, Mo) 以外の元素の含有量に着目した二相分離現象の調査は今後の課題とされている³⁵⁾。

2.4 金属間化合物の析出

2.4.1 析出物の種類と結晶構造

二相ステンレス鋼や二相組織を有するオーステナイト系ステンレス鋼は、主要構成元素であるFe, Cr, Niに加えて、Mo, Si, Mnなどを含有するため、250~500 °Cにさらされると、フェライト相中では、2.3節で述べた二相分離と重畳して、種々の金属間化合物が析出することが報告されている^{25, 29)}。従来研究においては、G相, χ 相, またはR相の析出が報告されており、G相は面心立方構造 (Face-Centered Cubic, 以下 FCC) を有し、 $\text{Ni}_{16}\text{Si}_7\text{Mn}_6$ を基本組成とする金属間化合物^{45, 46)}、 χ 相は体心立方構造 (Body-Centered Cubic, 以下 BCC) を有し、 $\text{Fe}_{36}\text{Cr}_{12}\text{M}_{10}$ を基本組成とする金属間化合物^{47, 48)}、R相は、Mo-Fe-Crが富化した菱面体晶系の金属間化合物である⁴⁸⁻⁵⁰⁾。

2.4.2 G相の析出挙動

Chungら⁵¹⁾は、400 °Cで70000 hまで時効したCF8 (Grade 304) およびCF8M (Grade 316) オーステナイト系ステンレス鋼のフェライト相のナノ組織をTEMおよびAP-FIMを用いて観察し、その結果、フェライト相中には、二相分離と重畳して、G相の析出が認められたと報告している。二相ステンレス鋼におけるG相の析出については、Mateoら⁴⁶⁾によって報告されており、375~475 °Cで30000 hまで時効したAISI 329 (25% Cr-5% Ni-1.5% Mo) 二相ステンレス鋼をTEMを用いて観察した結果、二相分離と重畳して、フェライト相中にG相の生成が認められたと報告している。彼らはさらに、G相の析出には潜伏期間が必要であることを指摘しており、潜伏期間はSiの拡散によって支配されると考察している。Fig. 2.11⁴⁶⁾に475 °Cで15000 h時効したAISI 329のフェライト相において観察されたG相のTEM写真を示す。

Tuckerら⁴³⁾は、427 °Cで10000 hまで時効したGrade 2003ならびにGrade 2205 二相ステンレス鋼について、二相分離はいずれの試験片でも認められたが、G相の析出はGrade 2205でのみ観察されたと報告している (Fig. 2.12⁴³⁾)。また、Guoら⁵²⁾は427 °Cで10000 hまで時効し

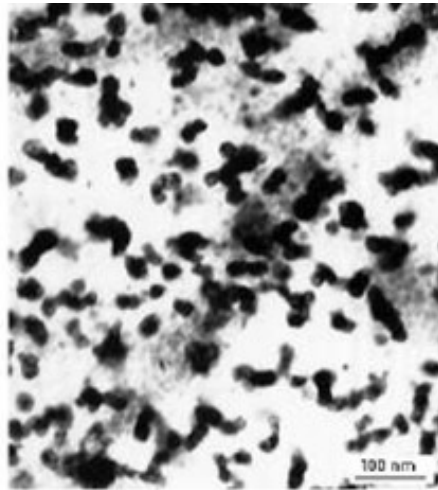


Fig. 2.11 G-phase precipitation in AISI 329 duplex stainless steel aged at 475 °C for 15000 h ⁴⁶⁾.

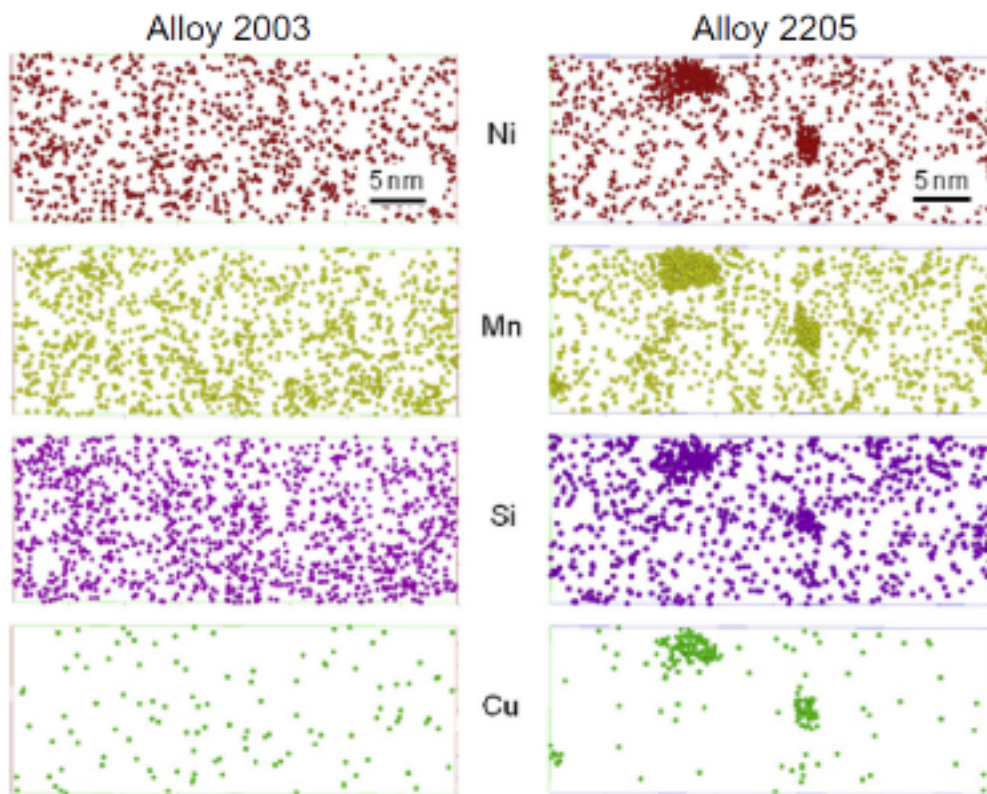


Fig. 2.12 APT maps of Ni, Mn, Si, Cu in ferrite phase in grades 2003 and 2205 duplex stainless steels age at 427 °C for 10000 h ⁴³⁾.

たGrade 2101 二相ステンレス鋼について、時効時間の経過とともに粗大化する α' 相と潜伏期間を経て生成するG相を3次的に観察することに成功している (Fig. 2.13 ⁵²⁾)。一方、Weng ら ²⁶⁾ の報告では、475 °Cで64 h まで時効したGrade 2205二相ステンレス鋼においてG相の析出は

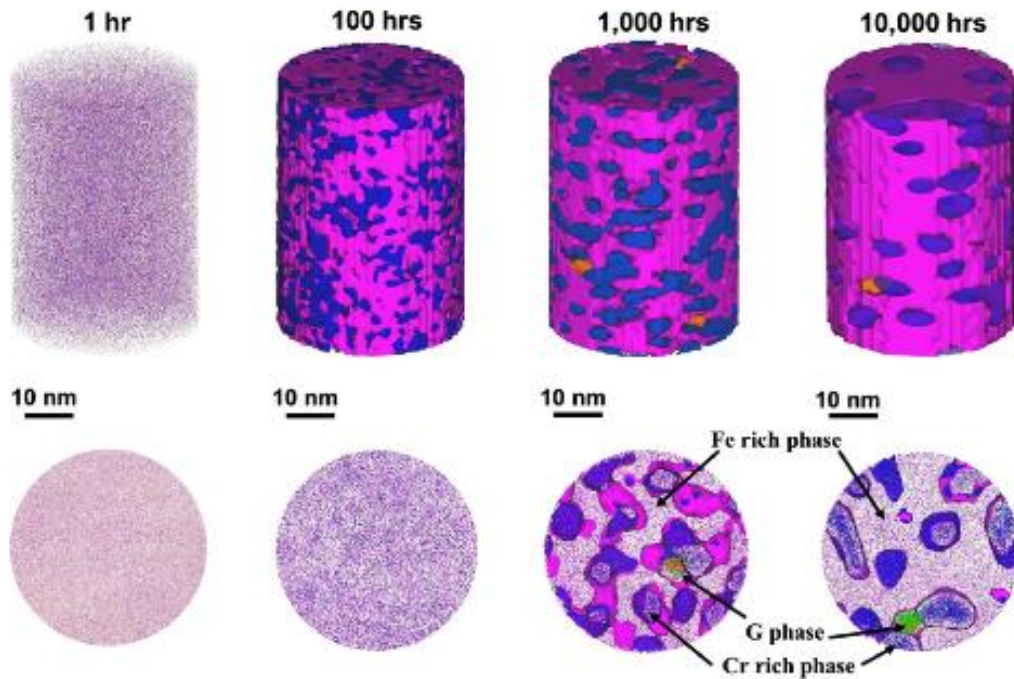


Fig. 2.13 Three dimensional elemental distribution images (Fe (pink), Cr (blue), Ni (green) and Cu (orange)) of ferrite phase in grade 2101 duplex stainless steel aged at 427 °C up to 10000 h; the isoconcentration surfaces of 20 at.% Cr (blue) and 65 at.% Fe (pink) highlights the location of the α and α' phases ⁵²).

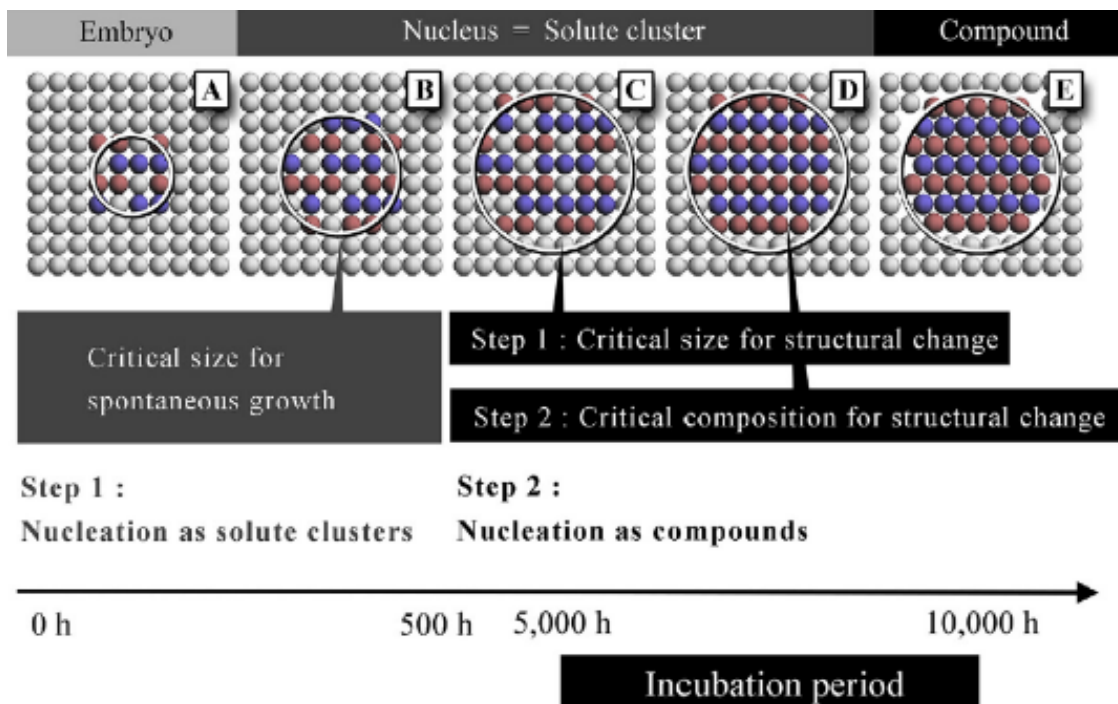


Fig. 2.14 Proposed mechanisms for nucleation of Ni-Mn-rich solute clusters prior to G-phase precipitation ⁵⁴).

確認されていない。同様に、Petterssonらの報告⁵³⁾においても、300 °Cで1200 h まで時効した Grade 2507二相ステンレス鋼においてG相の析出は確認されていない。

このように、G相の析出挙動は試料の化学組成や時効温度、時間によって異なっており、未だ不明な点が多い。また、最近の研究によって、フェライト相からG相が析出する過程で、その前駆体として、G相生成元素を主成分とする溶質元素クラスターが生成することが分かってきている^{38,54)}。Matsukawaら⁵⁴⁾は、Grade 308 オーステナイト系ステンレス鋼肉盛溶接金属のフェライト相からのG相の析出挙動について、400 °Cにおいては、時効開始後500 h からG相前駆体である溶質元素クラスターが生成し、その後、10000 h 時効以降でこれらのクラスターがG相に変態すると報告している (Fig. 2.14⁵⁴⁾)。

2.4.3 χ 相およびR相の析出挙動

Nilsson ら²⁵⁾は、400 °Cで100 h まで時効した二相ステンレス鋼肉盛溶接金属 (22% Cr-8% Ni-3% Mo) のナノ組織をTEMを用いて観察し、その結果、フェライト相内に金属間化合物の析出は認められなかったと報告している。一方、Örnek ら²⁹⁾は、475 °Cで255 h 時効した Grade 2205 二相ステンレス鋼のナノ組織を走査型電子顕微鏡 (Scanning Electron Microscope, 以下SEM) によって観察した結果、フェライト相内に χ 相と考えられる析出物が認められたと報告しており、Nilsson らの見解²⁵⁾とは異なっている。Örnek ら²⁹⁾はさらに、475 °Cで255 h 時効した Grade 2205 のナノ組織をSTEM-EELSによって解析し、その結果、フェライト相内にMo, Siが濃化したR相と考えられる析出物が認められたと報告している。一方、Nilsson ら²⁵⁾は二相ステンレス鋼におけるR相の析出温度範囲は550~700 °Cであると述べており、Örnek ら²⁹⁾の報告と矛盾する。このように、二相ステンレス鋼のフェライト相からの χ 相およびR相の析出挙動に関しても、G相と同様、不明な点が多く、従来研究において統一的な見解は得られていない。

2.5 475 °C 脆化の組織的な要因

2.5.1 脆化におよぼす二相分離の影響

フェライト相中にCrが濃化した α' 相が微細に析出すると、BCC格子に整合歪が生じ、これによってフェライト相が脆化し、475 °C脆化が生じるとされている^{18,26)}。Fig. 2.15 に二相分離に伴う溶質元素の濃度変調を模式的に示す。この図において、 A は二相分離の濃度振幅、 λ は二相分離の波長である。二相分離とそれに伴う臨界分解せん断応力上昇 τ_{CRSS} の関係は、Ardell⁵⁵⁾によってモデル化されており、式(2.1)によって表すことができる。

$$\tau_{CRSS} = K A^{5/3} \lambda^{2/3} \quad (2.1)$$

ここで、 K は定数である。式 (2.1) からわかるように、二相分離の濃度振幅と波長の増大に伴い、臨界分解せん断応力上昇が大きくなる。すなわち硬化する。なお、二相分離は可逆的な現象であり、二相分離した試料をフェライト単相となる温度域 (550~600 °C) で短時間 (20~60 min) 保持する (以下、Reversion heat treatment (R-HT)) ことで、Feが濃化した α 相ならびにCrが濃化した α' 相は、フェライト単相となり、二相分離によって生じる脆化は回復する^{44, 56, 57)}。

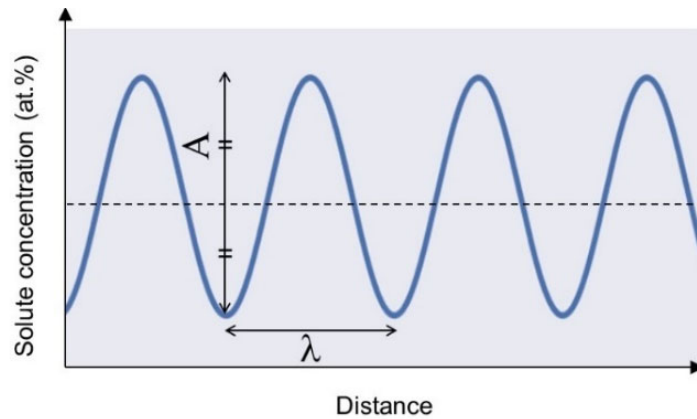
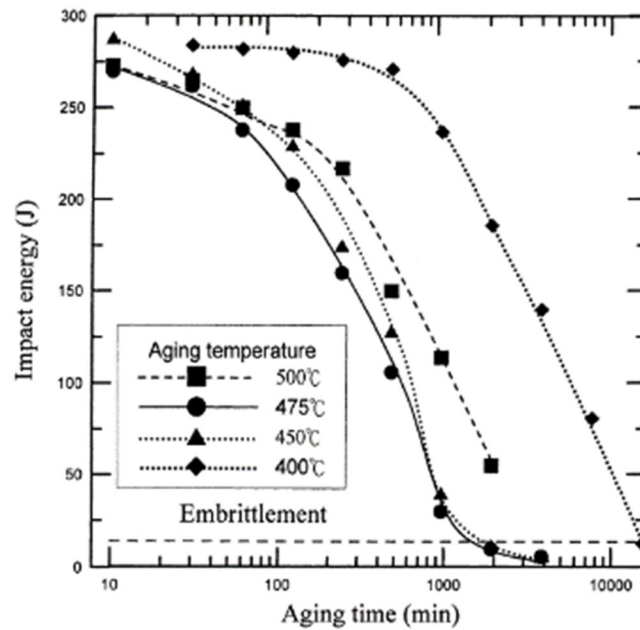
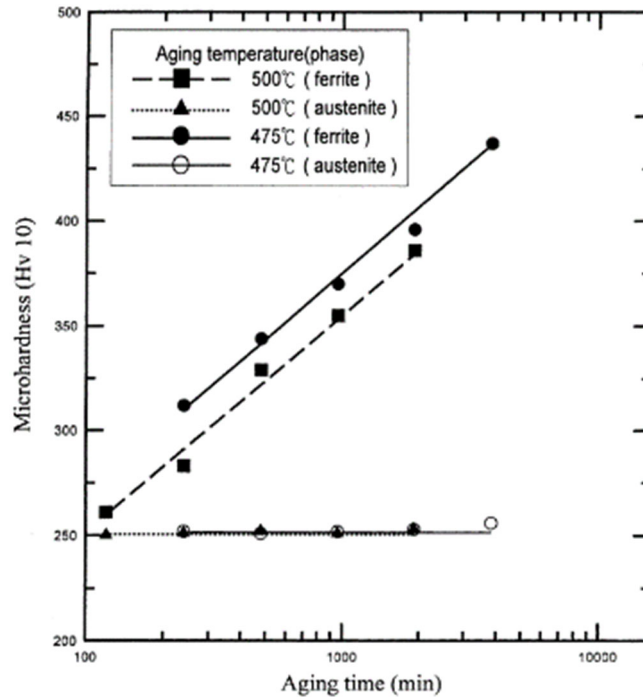


Fig. 2.15 Schematics of phase separation depicting fluctuations of solute concentration.



(a) Effect of aging time on Charpy impact energy.

Fig. 2.16 Mechanical property degradation of grade 2205 duplex stainless steel due to aging²⁶⁾.



(b) Effect of aging on microhardness of ferrite and austenite phases.

Fig. 2.16 Continued

二相分離に伴う脆化は、シャルピー衝撃試験によって得られる吸収エネルギーの低下またはビッカース硬さの上昇の程度によって評価することができる^{1-4, 26, 27, 35, 36}。この評価方法は二相ステンレス鋼に対して広く適用されている。Fig. 2.16²⁶⁾にGrade 2205 二相ステンレス鋼を400～500 °Cで10000 hまで時効した際の、時効に伴う吸収エネルギーの低下およびフェライト相の硬化を示す。なお、この図からわかるように、オーステナイト相の硬さは、時効によってほとんど変化しない^{26, 27)}。

2.5.2 脆化におよぼす金属間化合物の影響

フェライト相中で二相分離と重畳して析出する金属間化合物は、475 °C脆化に寄与することが指摘されている。特に G相の影響については、時効によって二相分離を生じた試験片に対して、組織をフェライト単相に戻すR-HTを施す手法 (Fig. 2.17⁴⁵⁾) によって検討されている。

Danoix ら⁵⁶⁾は400 °Cで30000 h まで時効したCF8Mオーステナイト系ステンレス鋼に対してR-HT (600 °C, 0.5 h) を施すことにより、フェライト相中にG相のみを析出させた試験片を用意し、硬さ試験によってG相の硬化に対する寄与を調べた。その結果、G相はフェライト相の硬化に寄与すると結論づけている。Lee ら⁵⁸⁾は、400 °Cで30000 h まで時効したGrade 316オーステナイト系ステンレス鋼溶接金属において、同様の傾向を確認している。一方、Li ら⁴⁵⁾

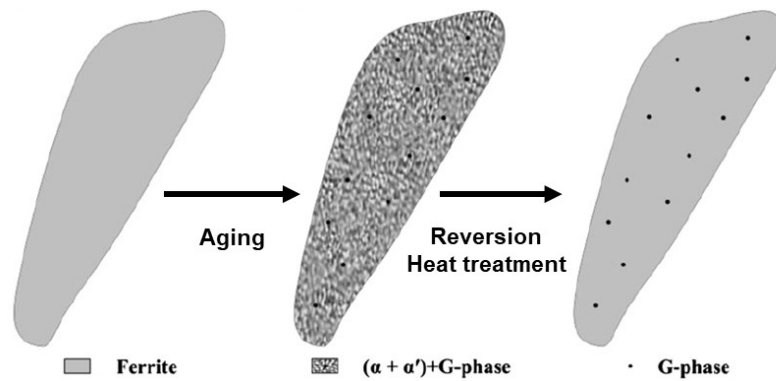


Fig. 2.17 Schematic illustrations showing nanostructural evolution of ferrite phase induced by isothermal aging and the subsequent reversion heat treatment⁴⁵⁾.

は、400 °Cで20000 h まで時効したGrade Z3CN20-09M オーステナイト系ステンレス鋳鋼（20% Cr-9% Ni）と、これにR-HT（550 °C, 1 h）を施した試験片の硬さを比較した結果、フェライト相の硬化に対するG相の寄与はほとんど認められなかったと報告している。このように、二相ステンレス鋼の475 °C脆化に対するG相の影響については、これまでの報告において異なった主張が述べられており、統一的な見解は得られていない。また、 χ 相およびR相についても、二相ステンレス鋼の475 °C脆化に寄与する可能性が示唆されているが²⁹⁾、それを実験的に確認した報告は見当たらない。

2.4.2項で述べたように、金属間化合物の析出過程ではその前駆体として溶質元素クラスターが生成することが明らかになってきている。このような数ナノメートルオーダーの元素クラスターは、フェライト相の硬化に寄与することが報告されている⁵⁹⁻⁶¹⁾。一方、二相ステンレス鋼の475 °C脆化挙動に及ぼす元素クラスターの影響については、従来研究において検討されていない。

2.6 本研究への展開

2.6.1 475 °C 脆化に関する研究の現状と問題点

2.2 節で述べたように、二相ステンレス鋼の溶接金属は、溶接熱サイクル過程での急速な冷却と後続の溶接パスによる再熱、さらに、高い Ni 含有量によって母材とは異なるマイクロ組織を呈する¹²⁾。また、2.4 節で述べたように、250~500 °C にさらされた二相ステンレス鋼のフェライト相では、二相分離のみならず、金属間化合物の析出^{29, 43, 45-51)}や溶質元素クラスターの生成^{38, 54)}を生じる場合がある。2.5 項で述べたように、これらは475 °C脆化に寄与する^{29, 57, 59-61)}と考えられるものの、従来研究において統一的な見解は得られておらず、金属間化合物や溶質

元素クラスターが脆化に及ぼす影響については、未だ明らかとなっていない。特に、二相ステンレス鋼の溶接金属を対象として、これらナノメートルオーダーの組織形成と脆化挙動との関係を示した研究は報告されていない。

Figure 2.18 に、1970年から2019年の間に主要な学術誌に掲載された二相組織を有するステンレス鋼の475°C脆化に関する論文において、調査対象とされたステンレス鋼の種類とその割合を示す。二相ステンレス鋼の溶接金属を対象としたものは全78報のうち3報（全体の4%）のみであることがわかる。この3報について見てみると、Nilssonら²⁵⁾は、TEMを用いて400〜

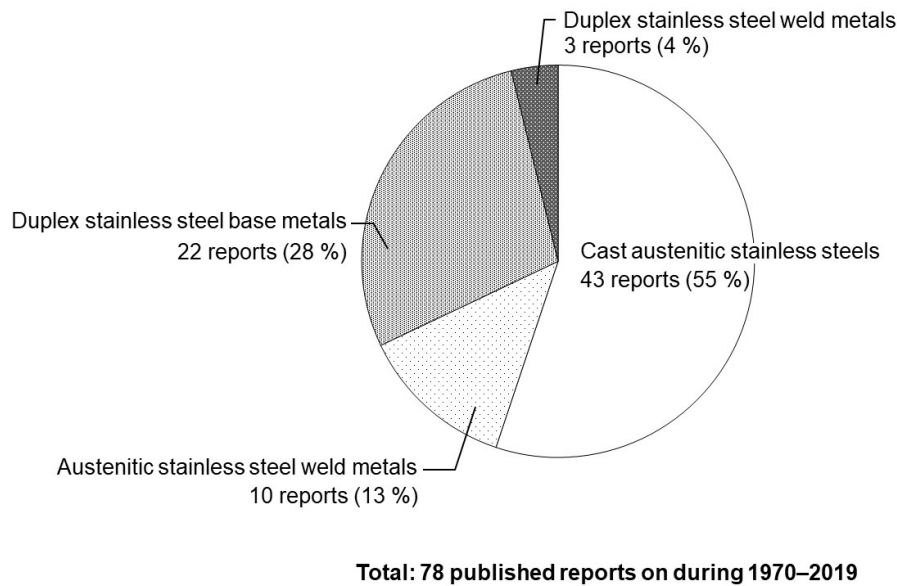


Fig. 2.18 The number of published literatures addressing 475 °C embrittlement in stainless steels comprising duplex structures.

600 °Cでの時効過程におけるフェライト相の組織変化を調査しているが、溶接金属特有の熱サイクルや化学組成の影響は述べられていない。Zhouら⁶²⁾ならびにHosseiniら³³⁾は、APTを活用して、それぞれ325 °C、475 °Cでの時効過程におけるフェライト相のナノ組織形成を調査しているが、それらが、脆化に及ぼす影響は検討されていない。

このように、溶接金属特有のマイクロ組織形態が475 °C脆化に及ぼす影響を、二相分離や金属間化合物の析出などナノ組織形成の観点から説明した研究は現在までに報告されていない。

2.6.2 本研究が取り組むべき課題

工業的に使用される二相ステンレス鋼のほとんどは溶接構造物であり、二相ステンレス鋼

を使用する際は、必然的に、溶接金属も母材と同じ温度条件下にさらされる。二相ステンレス鋼製の溶接構造物を長期に渡って安全に使用・管理していくためには、母材のみならず溶接金属の475 °C 脆化の支配因子を明確化し、脆化のリスク評価や予測、使用する温度条件の見直し、装置の余寿命評価などに反映していく必要がある。

本研究では、溶接金属特有のマイクロ組織形態を明確にするとともに、溶接金属特有のマイクロ組織形態が475 °C 脆化に及ぼす影響を調査し、さらに、時効に伴ってフェライト相中で生じる二相分離や金属間化合物の析出などナノメートルオーダーの組織変化と脆化挙動との関係を把握する。まず初めに、汎用性の最も高い22% Cr系二相ステンレス鋼母材ならびに溶接金属について調査を行う。次いで、二相分離に影響するとされているCrの含有量に着目し、22% Cr系に加えて25% Cr系二相ステンレス鋼溶接金属についても検討を行う。これらによって、二相ステンレス鋼溶接金属における475 °C脆化の支配因子を明らかにする。

第2章の参考文献

- 1) R.O. Williams, H.W. Paxton: The nature of aging of binary iron-chromium alloys around 500 °C, *Journal of the Iron and Steel Institute*, 185 (1957), pp.358–374.
- 2) 吉村, 石川 : 2 相ステンレス鋼における時効によるフェライト相の相分離の原子プローブによる検討, *日本金属学会誌*, 56 (1992), pp.873–880.
- 3) Y. Fan, T.G. Liu, L. Xin, Y.M. Han, Y.H. Lu, T. Shoji: Thermal aging behaviors of duplex stainless steels used in nuclear power plant: a review, *Journal of Nuclear Materials*, 544 (2021), 152693.
- 4) M.K. Miller, J.M. Hyde, M.G. Hetherington, A. Cerezo, G.D.W. Smith, C.M. Elliott: Spinodal decomposition in Fe-Cr alloys: experimental study at the atomic level and comparison with computer models–I. Introduction and methodology, *Acta Metallurgica et Materialia*, 43 (1995), pp.3385–3401.
- 5) L. Zhu, Y. Li, C. Liu, S. Chen, S. Shi, S. Jin: Effect of applied strain on phase separation of Fe–28 at.% Cr alloy: 3D phase-field simulation, *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*, 26 (2018), 035015.
- 6) J.E. Westraadt, E.J. Olivier, J.H. Neethling, P. Hedström, J. Odqvist, X. Xub, A. Steuerer: A high-resolution analytical scanning transmission electron microscopy study of the early stages of spinodal decomposition in binary Fe–Cr, *Materials Characterization*, 109 (2015), pp.216–221.
- 7) J.C. Lippold, W. F. Savage: Solidification of austenitic stainless steel weldments: Part I–A proposed mechanism, *Welding Journal*, 58 (1979), pp.362s–374s.
- 8) S. Baghsheikhi: Spinodal decomposition in the binary Fe-Cr system, Master Thesis (School of Industrial Engineering and Management, Department of Materials Science and Engineering), KTH Royal Institute of Technology, Stockholm (2019), pp.10–18.
- 9) S. Hertzman, B. Sundman: A thermodynamic analysis of the Fe–Cr system, *CALPHAD*, 6 (1982), pp.67–80.
- 10) ASTM A480, Standard Specification for General Requirements for Flat-Rolled Stainless and Heat-Resisting Steel Plate, Sheet, and Strip, ASTM International, West Conshohocken (2020).
- 11) ASTM A790, Standard Specification for Seamless and Welded Ferritic/Austenitic Stainless Steel Pipe, ASTM International, West Conshohocken (2020).
- 12) T. Ogawa, T. Koseki: Effect of composition profiles on metallurgy and corrosion behavior of duplex stainless steel weld metals, *Welding Journal*, 68 (1989), pp.181s–191s.
- 13) T. Pickle, N. Henry, P. Morriss, L. Tennis, D. Wagner, And R. E. Baumer: Root pass microstructure in super duplex stainless steel multipass welds, *Welding Journal*, 98 (2019), pp.123s–134s.

- 14) D.A. Porter, K.E. Easterling, M.Y. Sherif: Phase Transformations in Metals and Alloys, third edition, CRC Press, Boca Ration (2009), pp.302–309.
- 15) 宮崎, 小坂 : スピノーダル分解について, 電気製鋼, 49 (1978), pp.251–261.
- 16) 宮崎 : 材料の組織形成とその理論 (第 2 回) ~スピノーダル分解, 析出粒子の形状と配向~, まてりあ, 54 (2014), pp.419–426.
- 17) R.O. Williams: Further studies of the iron-chromium system, Transactions of the Metallurgical Society of AIME, 212 (1958), pp.497–502.
- 18) F. Danoix, P. Auger: Atom probe studies of the Fe–Cr system and stainless steels aged at intermediate temperature: A review, Materials Characterization, 44 (2000), pp.177–201.
- 19) A. Trautwein, W. Gysel: Influence of long-time aging of CF8 and CF8M cast steel at temperatures between 300 and 500 °C on impact toughness and structural properties, ASTM STP, 756 (1982), pp.165–185.
- 20) J.E. Brown, G.D.W. Smith: Atom probe studies of spinodal processes in duplex stainless steels and single- and dual-phase Fe–Cr–Ni alloys, Surface. Science, 246 (1991), pp.285–291.
- 21) R.N. Gunn: Duplex Stainless Steels: Microstructure, Properties and Applications, first edition: Woodhead Publishing Ltd, Cambridge (1997), pp.35–38.
- 22) H.D. Solomon, L.M. Levinson: Mössbauer effect study of 475 °C embrittlement of duplex and ferritic stainless steel, Acta Metallurgica, 26 (1978), pp.429–442.
- 23) 桑野, 飯岡, 濱口 : 50% Cr 近傍の組成を持つ Fe–Cr 合金のスピノーダル分解, 日本金属学会誌, 51 (1987), pp.385–389.
- 24) 桑野, 飯岡, 濱口 : スピノーダル分解した Fe–Cr 合金の内部磁場分布の解析, 日本金属学会誌, 51 (1987), pp.496–502.
- 25) J.-O. Nilsson, P. Liu: Aging at 400–600 °C of submerged arc welds of 22Cr–3Mo–8Ni duplex stainless steel and its effect on toughness and microstructure, Materials Science and Technology, 7 (1991), pp.853–862.
- 26) K.L. Weng, H.R. Chen, J.R. Yang: The low-temperature aging embrittlement in a 2205 duplex stainless steel, Materials Science and Engineering A, 379 (2004), pp.119–132.
- 27) J.K. Sahu, U. Krupp, R.N. Ghosh, H.-J. Christ: Effect of 475 °C embrittlement on the mechanical properties of duplex stainless steel: A review, Materials Science and Engineering A, 508 (2009), pp.1–14.
- 28) Y. Suzuki, N. Hashimoto: Microstructure change of duplex stainless steels after thermal aging and

- electron beam irradiation, *Nuclear Materials and Energy*, 15 (2018), pp.208–213.
- 29) C. Örnek, M.G. Burke, T. Hashimoto, J.J.H. Lim, D.L. Engelberg: 475 °C embrittlement of duplex stainless steel—outprehensive microstructure characterization study, *Materials Performance and Characterization*, 6 (2017), pp.409–436.
- 30) 高橋, 川上, 小林, 山田 : 3次元アトムプローブによる鋼材解析技術の進展—鋼材中の特定領域の針試料作製技術の開発—, *新日鉄技報*, 390 (2010), pp.21–27.
- 31) 佐々木, 埋橋, 大久保, 宝野 : 3次元アトムプローブ解析法の最近の進展, *まてりあ*, 61 (2022), pp.72–77.
- 32) J. Liu: Phase separation in duplex stainless steel: characterization and mitigation, Doctoral Thesis (Materials Science and Engineering), KTH Royal Institute of Technology, Stockholm (2022), pp.11–33.
- 33) V.A. Hosseini, M. Thuvander, S. Wessman, L. Karlsson: Spinodal decomposition in functionally graded super duplex stainless steel and weld metal, *Metallurgical And Materials Transactions A*, 49 (2018), pp.2803–2816.
- 34) 柴山 : 中性子小角散乱 (SANS) によるナノ構造解析の基礎, *Radioisotopes*, 59 (2010), pp.395–403.
- 35) X. Xu, S. Wessman, J. Odqvist, S.M. King, P. Hedström: Nanostructure, microstructure and mechanical properties of duplex stainless steels 25Cr-7 Ni and 22Cr-5Ni (wt%) aged at 325 °C, *Materials Science and Engineering A*, 754 (2019), pp.512–520.
- 36) P.J. Grobner: The 885 °F (475 °C) embrittlement of ferritic steels, *Metallurgical transactions*, 4 (1973), pp.251–260.
- 37) C. Pareige, J. Emo, S. Sallet, C. Domain, P. Pareige: Kinetics of G-phase precipitation and spinodal decomposition in very long aged ferrite of a Mo-free duplex stainless steel, *Journal of Nuclear Materials*, 465 (2015), pp.383–389.
- 38) T.G. Lach, D.A. Collins, T.S. Byun: Evolution of the role of molybdenum in duplex stainless steels during thermal aging: From enhancing spinodal decomposition to forming heterogeneous precipitates, *Journal of Nuclear Materials*, 557 (2021), 153268.
- 39) B. Trindade, R. Vilar: Influence of nickel on 475 °C embrittlement of Fe–Cr–Ni alloys: Mössbauer effect study, *Hyperfine Interactions*, 66 (1991), pp.351–358.
- 40) M.K. Miller, K.F. Russell: Comparison of the rate of decomposition in Fe-45%Cr, Fe-45%Cr-5%Ni, and duplex stainless steels, *Applied. Surface. Science*, 94–95 (1996), pp.398–402.

- 41) A.V. Ponomareva, A.V. Ruban, B.O. Mukhamedov, I.A. Abrikosov: Effect of multicomponent alloying with Ni, Mn and Mo on phase stability of bcc Fe-Cr alloys, *Acta Materialia*, 150 (2018), pp. 117–129.
- 42) V.A. Hosseini, M. Thuvander, K. Lindgren, J. Oliver, N. Folkesson, D. Gonzalez, L. Karlsson: Fe and Cr phase separation in super and hyper duplex stainless steel plates and welds after very short aging times, *Material & Design*, 210 (2021), 110055.
- 43) J.D. Tucker, M.K. Miller, G.A. Young: Assessment of thermal embrittlement in duplex stainless steels 2003 and 2205 for nuclear power applications, *Acta Materialia*, 87 (2015), pp.15–24.
- 44) P. Hedström, F. Huyan, J. Zhou, S. Wessman, M. Thuvander, J. Odqvist: The 475 °C embrittlement in Fe–20Cr and Fe–20Cr–X (X = Ni, Cu, Mn) alloys studied by mechanical testing and atom probe tomography, *Materials Science and Engineering A*, 574 (2013), pp.123–129.
- 45) S.L. Li, H.L. Zhang, Y.L. Wang, S.X. Li, K. Zheng, F. Xue, X.T. Wang: Annealing induced recovery of long-term thermal aging embrittlement in a duplex stainless steel, *Materials Science and Engineering A*, 647 (2015), pp.241–248.
- 46) A. Mateo, L. Llanes, M. Anglada, A. Redjaimia, G. Metauer: Characterization of the intermetallic G-phase in an AISI 329 duplex stainless steel, *Journal of Materials Science*, 32 (1997), pp.4533–4540.
- 47) J.S. Kasper: The ordering of atoms in the chi-phase of the iron-chromium-molybdenum system, *Acta Metallurgica*, 2 (1953), pp.456–461.
- 48) J.-O. Nilsson: Super duplex stainless steels, *Materials Science and Technology*, 8 (1992), pp.685–700.
- 49) A. Redjaimia, J.P. Morniroli, P. Donnadieu, G. Metauer: Microstructural and Analytical Study of Heavily Faulted Frank-Kasper R-Phase Precipitates in the Ferrite of a Duplex Stainless Steel, *Journal of Material Science*, 37 (2002), pp.4079–4091.
- 50) A. F. Padilha, P. R. Rios: Decomposition of austenite in austenitic stainless steels, *ISIJ International*, 42 (2002), pp.325–337.
- 51) H. M. Chung, T. R. Leax: Embrittlement of laboratory and reactor aged CF3, CF8, and CF8M duplex stainless steels, *Materials Science and Technology*, 6 (1990), pp.249–262.
- 52) W. Guo, D.A. Garfinkel, J.D. Tucker, D. Haley, G.A. Young, J.D. Poplawsky: An atom probe perspective on phase separation and precipitation in duplex stainless steels, *Nanotechnology* 27 (2016), 254004.
- 53) N. Pettersson, S. Wessman, M. Thuvander, P. Hedström, J. Odqvist, R.F.A. Pettersson, S. Hertzman: Nanostructure evolution and mechanical property changes during aging of a super duplex stainless

- steel at 300 °C , *Materials Science and Engineering A*, 647 (2015), pp.241–248.
- 54) Y. Matsukawa, T. Takeuchi, Y. Kakubo, T. Suzudo, H. Watanabe, H. Abe, T. Toyama, Y. Nagai: The two-step nucleation of G-phase in ferrite, *Acta Materialia*, 116 (2016), pp.104–113.
 - 55) A.J. Ardell: Precipitation Hardening, *Metallurgical Transactions A*, 16 (1985), pp.2131–2165.
 - 56) F. Danoix, P. Bas, J.P. Massoud, M. Guttman, P. Auger: Atom probe and transmission electron microscopy study of reverted duplex stainless steels, *Applied Surface Science* 67 (1993), pp.348–355.
 - 57) T. Yamada, S. Okano, H. Kuwano: Mechanical property and microstructural change by thermal aging of SCS14A cast duplex stainless steel, *Journal of Nuclear Materials*, 350 (2006), pp.47–55.
 - 58) H.J. Lee, B.S. Kong, G.O. Subramanian, J. Heo, C. Jang, K.S. Lee: Evaluation of thermal aging of δ -ferrite in austenitic stainless steel weld using nanopillar compression test, *Scripta Materialia*, 155 (2018), pp.32–36.
 - 59) K. Fukuya: Current understanding of radiation-induced degradation in light water reactor structural materials, *Journal of Nuclear Science and Technology*, 50 (2013), pp.213–254.
 - 60) F. Bergner, C. Pareige, M.H. Mayoral, L. Malerba, C. Heintze: Application of a three-feature dispersed-barrier hardening model to neutron-irradiated Fe–Cr model alloys, *Journal of Nuclear Materials*, 448 (2014), pp.96–102.
 - 61) G.R. Odette, T. Yamamoto, T.J. Williams, R.K. Nanstad, C.A. English: On the history and status of reactor pressure vessel steel ductile to brittle transition temperature shift prediction models, *Journal of Nuclear Materials*, 526 (2019), 151863.
 - 62) J. Zhou, J. Odqvist, M. Thuvander, S. Hertzman, P. Hedström: Concurrent phase separation and clustering in the ferrite phase during low-temperature stress aging of duplex stainless steel weldment, *Acta Materialia*, 60 (2012), pp.5818–5827.

第3章 22% Cr系二相ステンレス鋼溶接金属 の400℃時効に伴う脆化現象

3.1 緒言

配管や圧力容器など二相ステンレス鋼製の溶接構造物の製作において、部材同士の接合は主にアーク溶接によって行われる。この時、溶接熱サイクル過程での炭窒化物や金属間化合物の析出を防ぐために、投入熱量を一定値以下に抑えて施工する必要がある¹⁾。このため、1パス当たりの溶着量が制限されるので、結果的に多層盛溶接を採用することになる。

2.2節で述べたように、工業的に使用される二相ステンレス鋼の母材では、成型後、フェライト、オーステナイトの二相領域に一定時間保持（溶体化処理）した後、直ちに冷却することでフェライトとオーステナイトの相率が概ね1:1となるように調整される²⁾。一方、溶接部は、溶接熱サイクル過程で急速に冷却されるため、フェライト相が過多となりやすい。そのため、二相ステンレス鋼の溶接には、オーステナイトの生成を促進するために、Ni含有量を母材に比して2~4%高めた溶加材が使用される。加えて、多層盛溶接においては、後続の溶接パスによる再熱によっても、オーステナイト相の析出や元素の拡散が促される³⁾。したがって、溶接金属におけるフェライト量や元素分配は、後続の溶接パスによる再熱に大きく依存する⁴⁾。しかしながら、溶接熱サイクル過程での急速な冷却、後続の溶接パスによる再熱、さらには高いNi含有量に起因して母材とは異なるマイクロ組織形態を有する溶接金属を対象として、475℃脆化現象を調査した研究はほとんどない。加えて、多層盛溶接金属において後続の溶接パスによる再熱が475℃脆化に及ぼす影響についても、これまで検討されてこなかった。

1.1節で述べたように、二相ステンレス鋼には、主にCr含有量が異なる種々のグレードが存在する。これらのうち、Grade 2205に代表される22%Cr系二相ステンレス鋼は、最も広く利用されている二相ステンレス鋼の1つである^{1,2)}。Grade 2205二相ステンレス鋼の溶接には、Ni量を9%まで高めたGrade 2209溶加材が用いられる。

本章では、Grade 2205圧延鋼板とGrade 2209溶加材を用いて作製した多層盛溶接金属の比較によって、溶接金属特有のマイクロ組織形態を明確にするとともに、溶接金属特有のマイクロ組織形態が、400℃における1000hまでの時効に伴って生じる脆化ならびにフェライト、オーステナイト各相の硬化挙動に及ぼす影響を調査することで、多層盛溶接金属の475℃脆化現象を明らかにする。加えて、溶接金属の475℃脆化を促進する因子について検討する。

3.2 供試材および実験方法

3.2.1 供試材と熱処理

本章で用いた供試材は、溶体化処理（1055 °C，5 min）後に水冷した厚さ 12 mm の Grade 2205 圧延鋼板（ASTM A240 準拠）と径 2.4 mm の Grade 2209 溶加材（AWS A5.4 準拠）である。これら供試材の公称組成を Table 3.1 に示す。先述のように，溶加材の Ni 量は母材よりも高くなっている。

Table 3.1 Nominal chemical compositions of grade 2205 rolled plate and grade 2209 filler wire (%).

Material	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	N	Fe
Grade 2205 rolled plate	0.014	0.58	1.81	0.026	0.001	22.6	5.8	3.1	0.16	Bal.
Grade 2209 filler wire	0.014	0.50	1.62	0.015	0.001	23.0	8.9	3.2	0.17	Bal.

The values are from the mill test certificates.

Table 3.2 Welding conditions.

Welding current (A)	Arc voltage (V)	Welding speed (mm/min)	Heat input (kJ/mm)
200	12	110 ± 20	1.3 ± 0.2

Interpass temperature: 150 °C

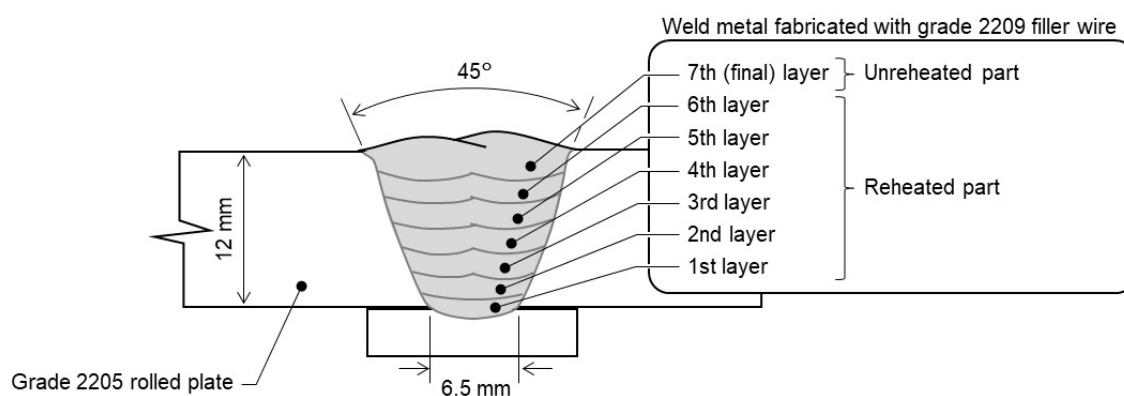


Fig. 3.1 Schematic illustration of multi-layered welds.

Figure 3.1 に示すように，Grade 2205 圧延鋼板を用いて作製したルート間隔 6.5 mm の 45° V 開先に対し，Grade 2209 溶加材を用いてティグ溶接による多層盛溶接を行った。1 層目（初層）のみ 1 パス／層，2 層目以降は 2 パス／層とし，7 層 13 パスで施工した。1～6 層目は後続の溶

接パスによる熱影響を受ける再熱部，7層目（最終層）は受けない溶接ままの箇所である。

シールドガスには純 Ar を用い，流量は 15 L/min とした．試験材の作製に用いた溶接条件を Table 3.2 に示す．溶接電流は 200 A，アーク電圧は 12 V，溶接速度は 110 ± 20 mm/min とし，各パスの溶接入熱を 1.3 ± 0.2 kJ/mm とした．さらに，パス間温度は 150 °C を上限とした．以後，本章で用いた母材，溶接金属試験片を各々 2205BM，2209WM と呼ぶ．

溶接構造物の高温での使用を模擬するために，2205BM および 2209WM に対して，400 °C の静止大気中で 1000 h までの等温時効を行った．なお，時効温度は，22% Cr 系二相ステンレス鋼の最高使用温度に近く，かつ，比較的短時間で 475 °C 脆化が起こるとされている報告に基づいて，400 °C とした⁵⁻⁸⁾．さらに，二相分離に伴う脆化からの回復挙動を確認するため，2205BM および 2209WM の 1000 h 時効材を 550 °C の静止大気中で 1 h 保持^{7,8)}した後，急冷した試験材も用意した．

3.2.2 化学組成分析とマイクロ組織観察

2205BM，2209WM の未時効材と時効材について，各々圧延方向，溶接方向に垂直な断面から化学組成分析とマイクロ組織観察に用いる試験片を機械加工によって切り出した．化学組成分析は，未時効の試験片の断面中央で，発光分光分析装置（Optical Emission Spectrometer，以下，OES，ARL4460 Metals Analyzer, Thermo Fisher Scientific）を用いて行った．マイクロ組織観察は，未時効材と時効材に対して光学顕微鏡を用いて行い，2205BM は試験片の中央部を，2209WM は，各層の中央部を観察した．観察に用いた試験片の断面は，鏡面研磨した後，40% NaOH 水溶液中に浸漬し，1~3 V で 10~30 s の電解腐食を行った．なお，電解腐食の条件は，未時効材と時効材ともに同一とした．さらに，得られた組織写真（未時効材と時効材）から ASTM E562 に準拠した点算法によってフェライト量を測定した．フェライト量の測定は，観察倍率 500 倍，格子点数 400（20 × 20）とし，観察視野を変えて 10 回の測定を行い，平均値を算出した．

フェライト，オーステナイト各相での主要合金元素（Cr，Mo，Ni）の分布形態を調査するため，未時効材と 1000 h 時効材に対して，電子線マイクロアナライザー（Electron Probe Micro Analyzer，以下 EPMA，JXA-8530 F, JEOL）による面分析を行った．面分析は，各相上の 175 μm 四方の範囲を 0.3 μm 毎に計測することにより行い，さらに，各相上の 100 箇所以上の点で点分析を行い，その平均値を算出することで，各々の相中における合金元素の含有量を求めた．

3.2.3 衝撃試験および硬さ試験

2205BM と 2209WM の未時効材と 1000 h までの時効材について，板厚中央から 2 mm の V

ノッチを有する標準サイズ（長さ：55 mm，厚さ：10 mm，幅：10 mm）試験片を採取し，室温でシャルピー衝撃試験を行った． Fig. 3.2 に示すように，試験片の長手方向が，母材の圧延方向および溶接金属の溶接線方向と垂直になるように採取し，V ノッチは，母材および溶接金属最終層の表面と垂直に加工した．なお，2209WM から採取した試験片は，1 層目を除く 6 層（2～7 層目まで）を含むように切り出した．2205BM，2209WM とも，1 条件あたりの試験数は 3 とし，測定結果の平均値によって吸収エネルギーを導出した．

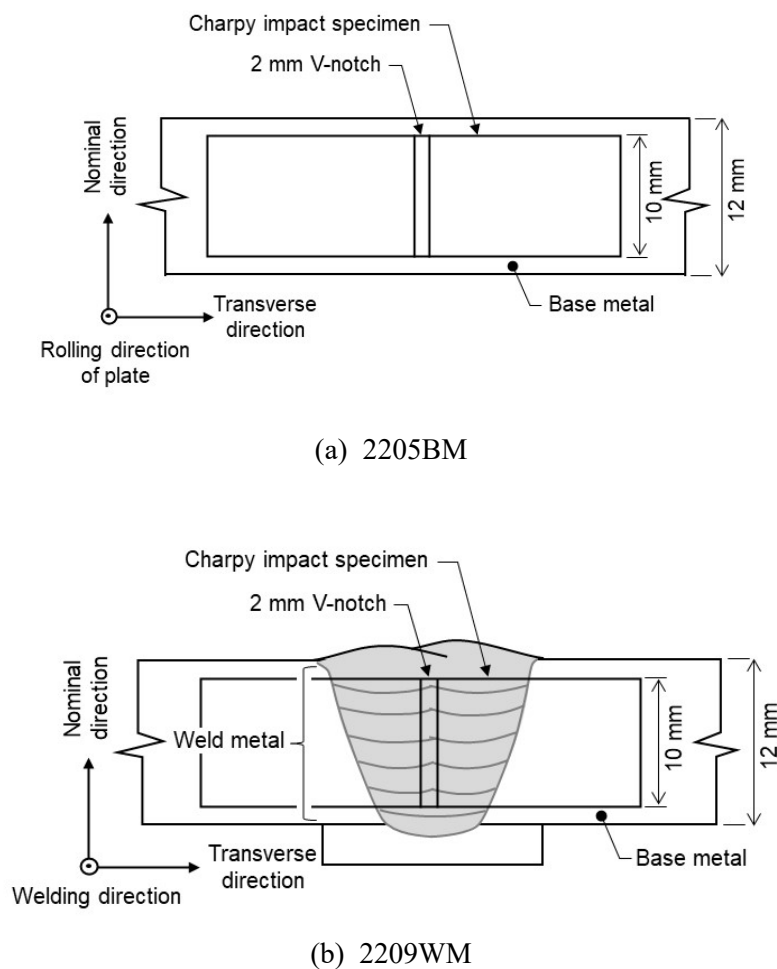


Fig. 3.2 Schematic illustration of impact test specimens.

2205BM と 2209WM のフェライト相，オーステナイト相の脆化の程度を評価するため，マイクロビッカース試験機を用いて，未時効材および 1000 h までの時効材の各々の相の硬さを測定した．測定に用いる荷重は 0.01 kgf とし， Fig. 3.3 に示すように，圧痕が各相内におさまるように，それぞれ 10 点測定し，平均値を求めた．なお，2209WM については，シャルピー試験片に含まれない 1 層目を除く 2 層目から 7 層目までの硬さを測定した．

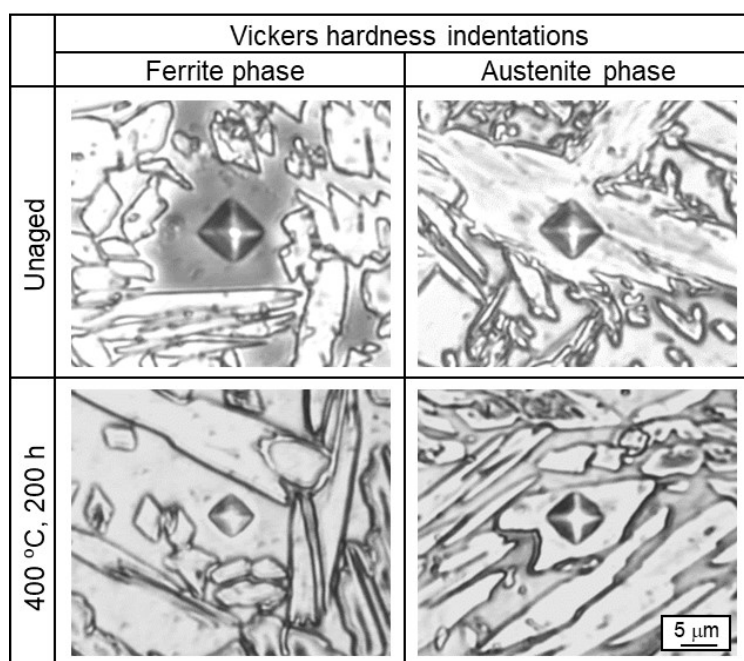


Fig. 3.3 Vickers hardness indentations on ferrite and austenite phases in unaged and aged (400 °C, 200 h) 2209WM.

3.3 結果

3.3.1 化学組成とマイクロ組織

2205BMと2209WMの化学組成の分析結果をTable 3.3に示す。2209WMのNi量は、2205BMに比して高い値を示す。これは、溶加材の高いNi量に起因していると考えられる。一方、Ni以外の元素については、2205BMと2209WMで顕著な差は認められない。

Table 3.3 Measured chemical compositions of base and weld metals (%).

Material	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	N	Fe
2205BM	0.016	0.57	1.77	0.024	0.001	22.4	5.9	3.1	0.16	Bal.
2209WM	0.013	0.60	1.64	0.016	0.001	22.9	8.4	3.2	0.12	Bal.

2205BMと2209WMの未時効材および1000h時効材のマイクロ組織をFig. 3.4に示す。2209WMについては、再熱を受けた4層目と再熱を受けていない7層目のマイクロ組織を示している。なお、Fig. 3.4において、(a)–(c)は未時効材、(d)–(f)は1000h時効材のマイクロ組織である。未時効材(Fig. 3.4(a)–(c))において暗く見える領域がフェライト、明るく見える領域がオ

ーステナイトである。2205BM (Fig. 3.4 (a)) では、圧延方向に伸長したフェライトの中に島状のオーステナイト相が観察される。一方、2209WM の4層目 (Fig. 3.4 (b)) と7層目 (Fig. 3.4 (c)) では、フェライト素地にウィッドマンステッテン状の粒界オーステナイトとアシキュラー状の粒内オーステナイトが観察される。また、フェライト量は7層目の方が4層目よりも多いことがわかる。1000 h 時効材においても、同様のマイクロ組織形態が確認される (Fig. 3.4 (d)–(f))。また、組織のコントラストに着目すると、2205BM, 2209WM とともに、未時効材では暗く見えていたフェライト相が、1000 h 時効材では、明るく見えていることがわかる。なお、この変化によって、2209WM の7層目 (Fig. 3.4 (f)) ではフェライト、オーステナイト間のコントラストが逆転している。また、2205BM, 2209WM とともに時効の有無によらず、フェライト、オーステナイトからなる二相組織を呈しており、 σ 相などの金属間化合物は観察されない。

2205BM, 2209WM の未時効材と 1000 h 時効材のフェライト量の測定結果を Fig. 3.5 に示す。未時効材のフェライト量は2205BMでは47.8%, 2209WMでは、2層目で35.5%, 3層目で35.8%,

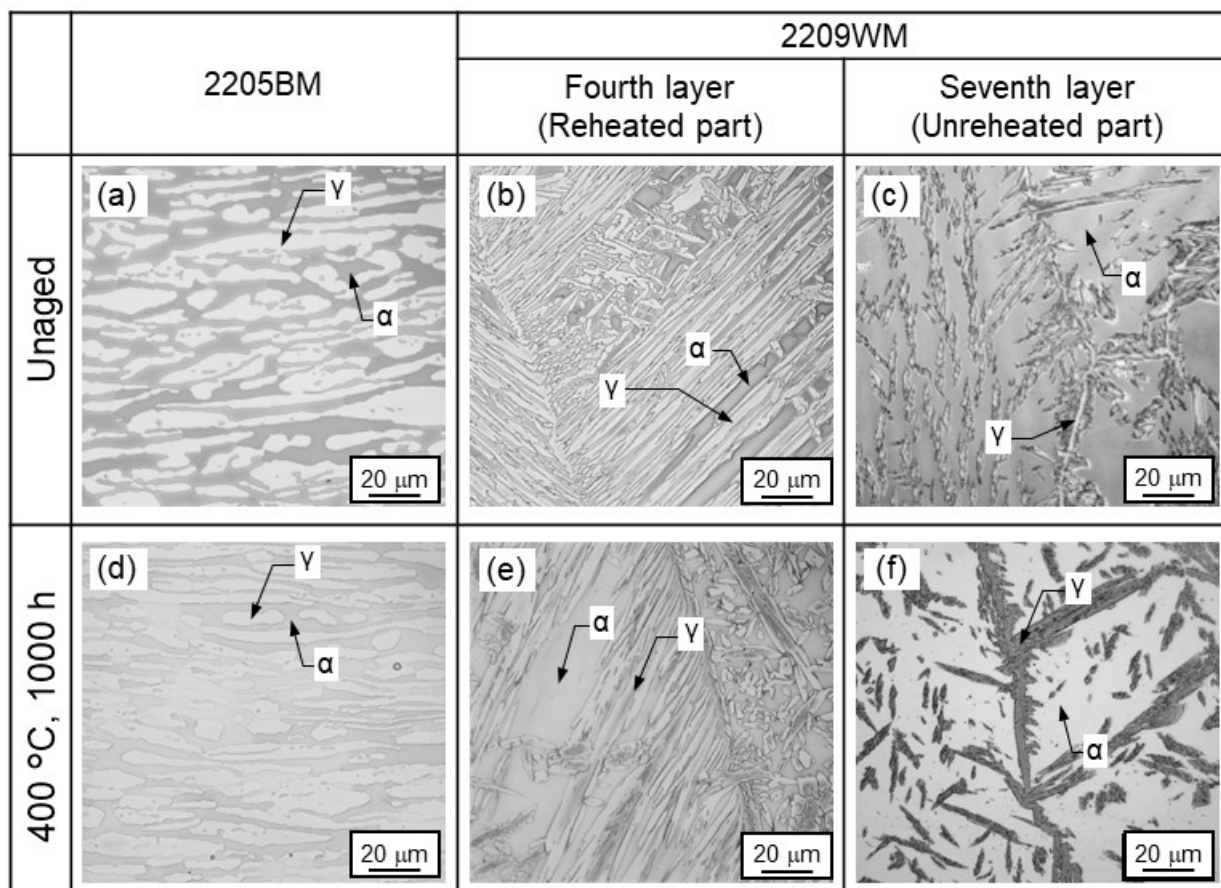


Fig. 3.4 Microstructures of unaged and 1000 h-aged base and weld metals (fourth and seventh layers).

4層目で41.9%、5層目で36.4%、6層目で51.6%、7層目で66.9%であった。すなわち、フェライト量は2~5層目では概ね同等の値を示すのに対し、6、7層目では、2~5層目に比して増加している。また、時効によるフェライト量の変化は認められない。

2205BM, 2209WMについて、EPMAにより得られたCr, Mo, Niの元素マップをFig. 3.6に示す。マイクロ組織の観察結果 (Fig. 3.4) と同様に、2205BMと2209WMの4、7層目の結果を示す。なお、元素マップは未時効材と1000 h時効材とで差が認められなかったため、ここでは未時効材の結果を示す。2205BMでは、フェライト相にCrとMoが、オーステナイト相にはNiが濃化しており、相間の合金元素濃度の差（元素分布の濃淡）が明瞭に認められる。2209WMの4層目では、2205BMに比してやや明瞭ではないが、相間の合金元素濃度の差が確認できる。一方、7層目では、フェライト、オーステナイト相間の濃度差が著しく小さい。したがって、多層盛溶接においては、後続の溶接パスに伴う再熱によって、元素の拡散が生じ、元素分配が促進されることがわかる。

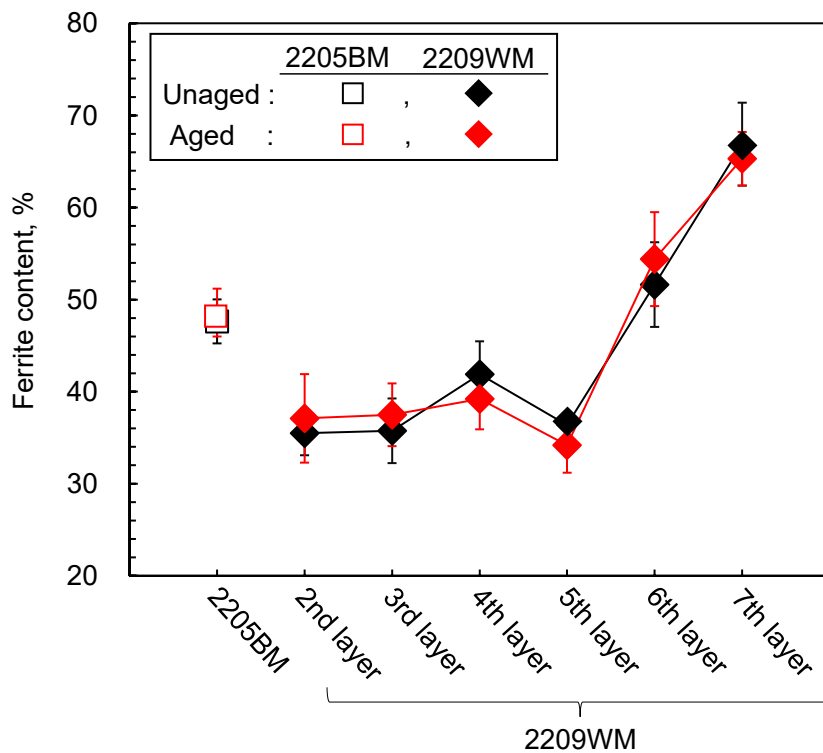


Fig. 3.5 Ferrite content of unaged and 1000 h-aged base and weld metals.

Figure 3.6 に示した元素マップから、2205BMと2209WMの各層におけるフェライト、オーステナイト各相中のCr, Mo, Niの含有量を求めた。得られた結果をFig. 3.7 (a)-(f)に示す。フェ

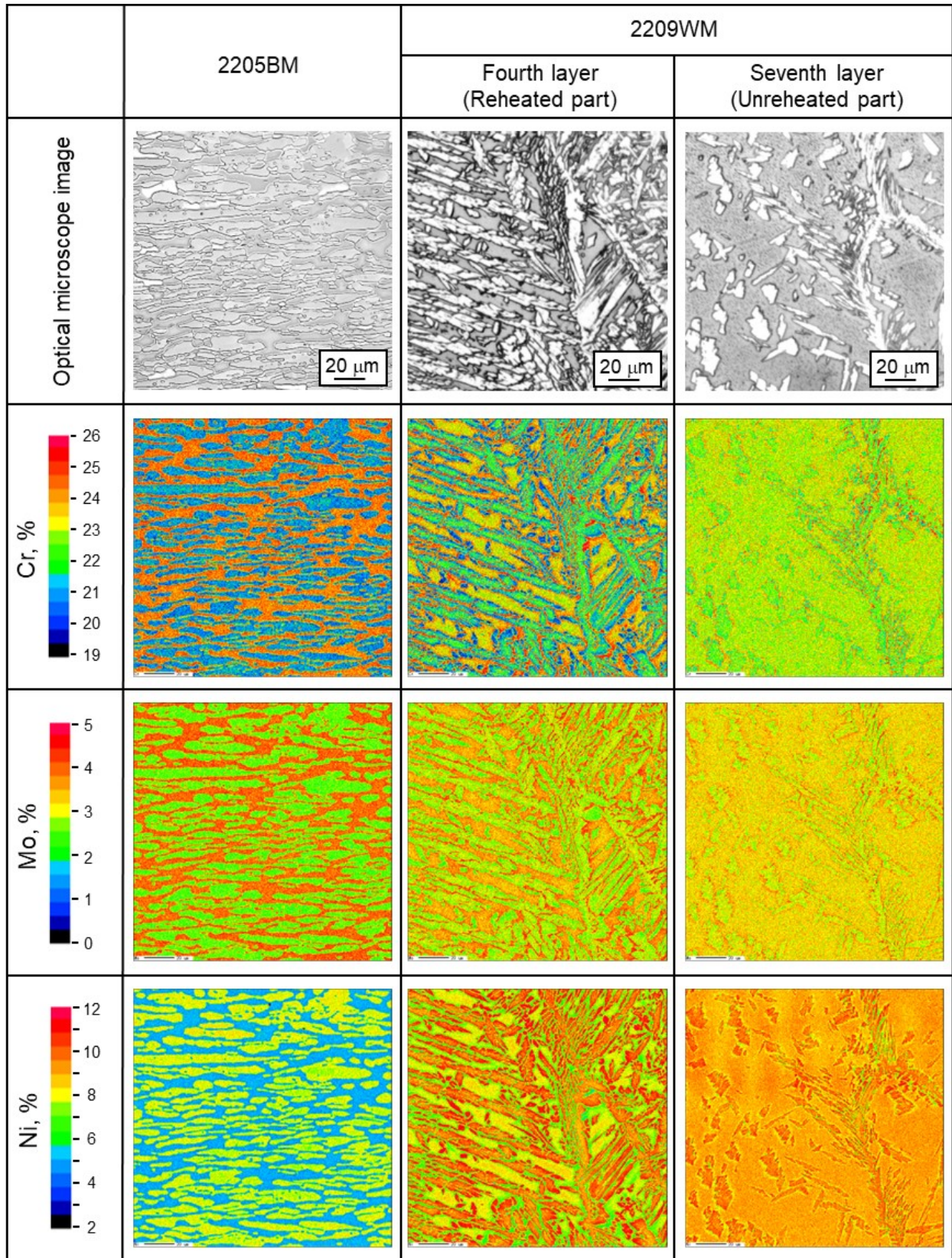
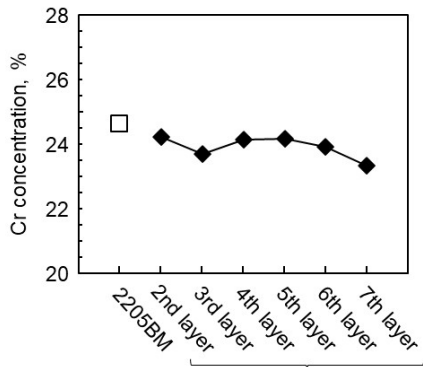
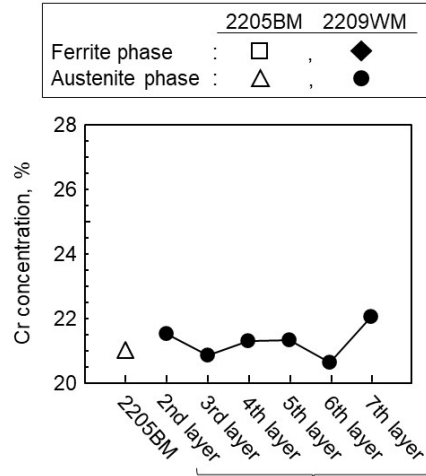


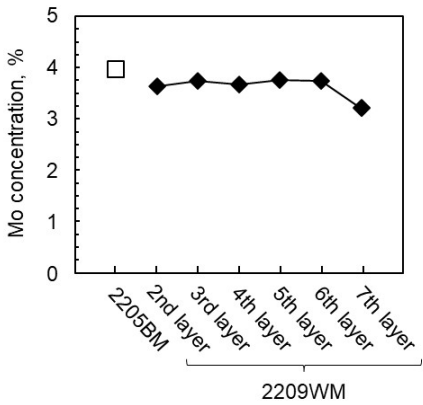
Fig. 3.6 Quantitative elemental maps of Cr, Mo, and Ni for unaged base and weld metals.



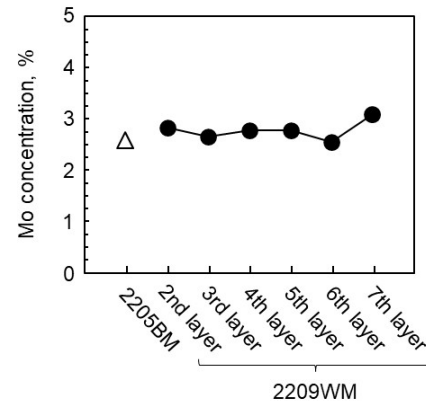
(a) Cr concentration in ferrite phase



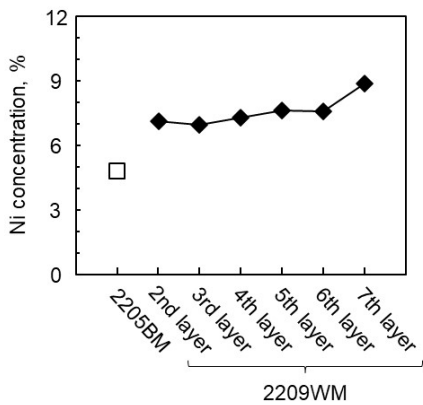
(d) Cr concentration in austenite phase



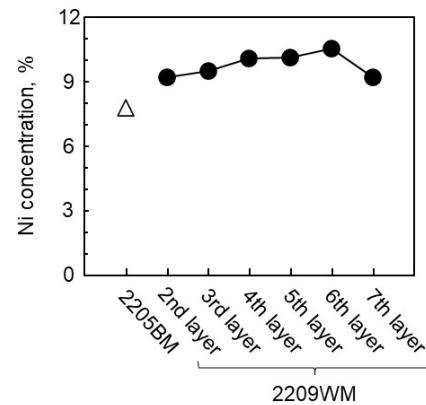
(b) Mo concentration in ferrite phase



(e) Mo concentration in austenite phase



(c) Ni concentration in ferrite phase



(f) Ni concentration in austenite phase

Fig. 3.7 Concentrations (%) of Cr, Mo, and Ni in ferrite and austenite phases

of unaged base and weld metals.

ライト相中の合金元素の含有量に着目すると、Cr含有量は、2205BMでは24.6%、2209WMでは23.3~24.2%（2層目で24.2%、3層目で23.7%、4層目で24.1%、5層目で23.9%、6層目で23.3%）であり、いずれの層においても、2205BMの方が高い（Fig. 3.7 (a)）。Mo含有量は、2205BMでは4.0%、2209WMでは3.2~3.8%（2層目で3.6%、3層目で3.7%、4層目で3.7%、5層目で3.8%、6層目で3.7%、7層目で3.2%）であり、いずれの層においても、2205BMの方が高い（Fig. 3.7 (b)）。一方、Ni含有量は、2205BMでは4.8%、2209WMでは7.0~8.9%（2層目で7.1%、3層目で7.0%、4層目で7.3%、5層目で7.6%、6層目で7.6%、7層目で8.9%）であり、いずれの層においても、2209WMの方が高く（Fig. 3.7 (c)）、すなわちCr、Mo含有量とは逆の傾向を示す。このように、フェライト相におけるCr含有量は、2205BMの方が2209WMよりも0.4~1.3%高く、Mo含有量は、2205BMの方が2209WMよりも0.2~0.8%高い。一方、Ni含有量は、2209WMの方が2205BMよりも2.2~4.1%高い。

これに対し、オーステナイト相中の含有量については、Cr含有量は2205BMでは21.0%、2209WMでは20.6~22.1%（2層目で21.5%、3層目で20.9%、4および5層目で21.3%、6層目で20.6%、6層目で22.1%）であり、2205BMと2209WMとで顕著な差は認められない（Fig. 3.7 (d)）。Mo含有量は、2205BMでは2.6%、溶接金属では2.5~3.1%（2層目で2.8%、3層目で2.7%、4層目で2.8%、5層目で2.8%、6層目で2.5%、7層目で3.1%）であり、Crと同様に2205BMと2209WMとで顕著な差異は認められない（Fig. 3.7 (e)）。一方、Ni含有量は、2205BMでは7.8%、2209WMでは9.2~10.5%（2層目で9.2%、3層目で9.5%、4および5層目で10.1%、6層目で10.5%、7層目で9.2%）であり、いずれの層においても、2209WMの方が高い（Fig. 3.7 (f)）。このように、オーステナイト相におけるCr、Mo含有量は2205BMと2209WMとで顕著な差は認められず、一方、Ni含有量は、2209WMの方が2205BMよりも1.4~2.7%高い。

3.3.2 衝撃試験

時効に伴う2205BMおよび2209WMのシャルピー吸収エネルギーの変化をFig. 3.8に示す。図中の0h、すなわち未時効材の吸収エネルギーは、2205BMで270J、2209WMでは280Jであり、ほぼ同等の値を示す。時効時間が増大すると、2205BM、2209WMともに吸収エネルギーは減少し、特に、100~200hで顕著な低下を示す。その傾向は2209WMの方が大きく、1000h時効材の吸収エネルギーは、2205BMで41J、2209WMでは7Jである。これに対し、1000h時効材に550℃、1hの熱処理を施した試験片の吸収エネルギーは、2205BMで283J、2209WMで295Jであり、未時効材とほぼ等しい値を示した。

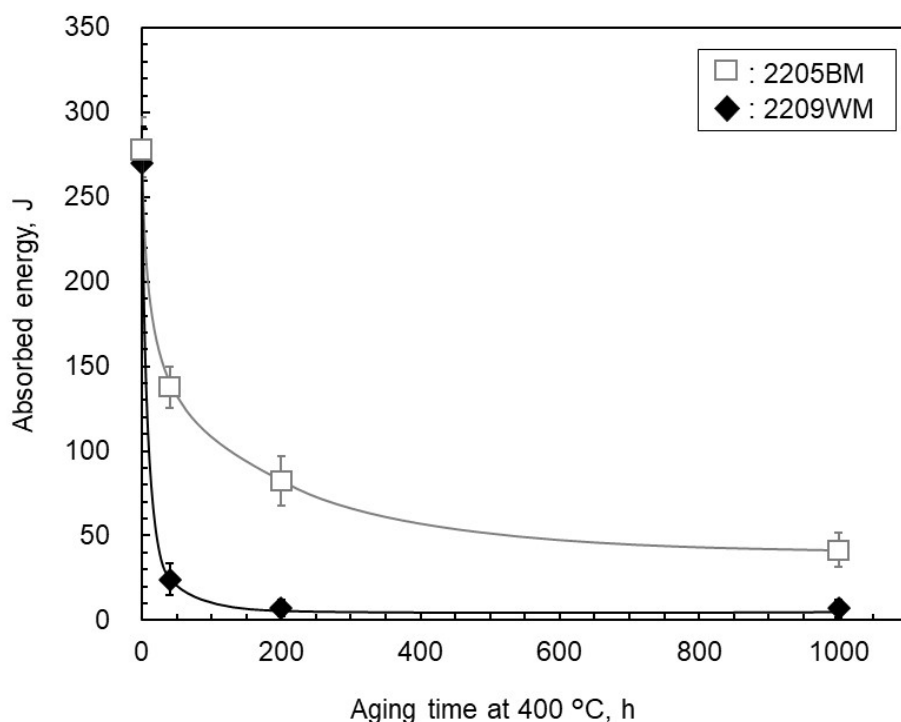
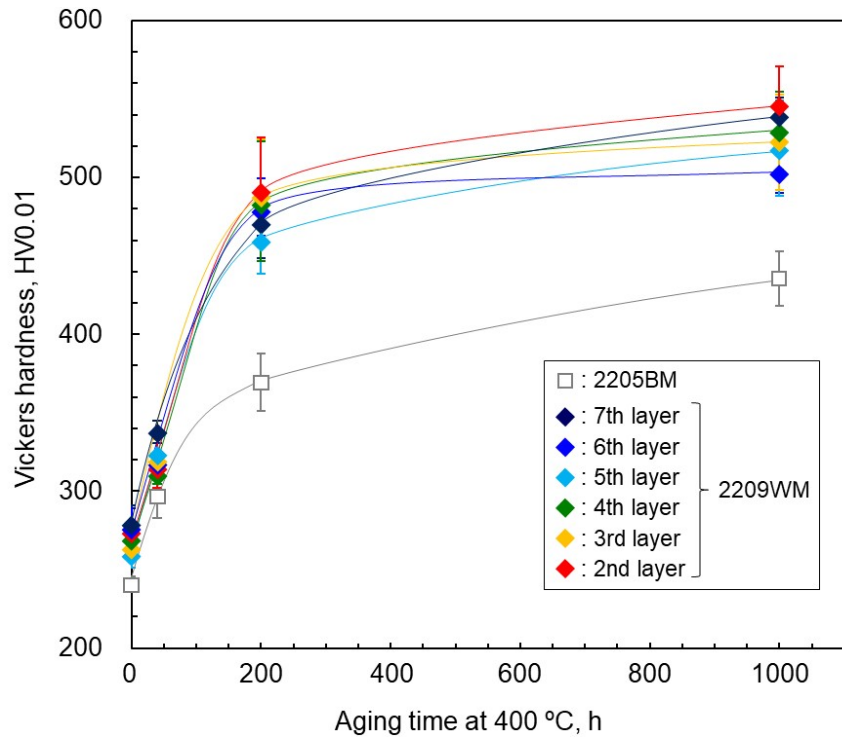


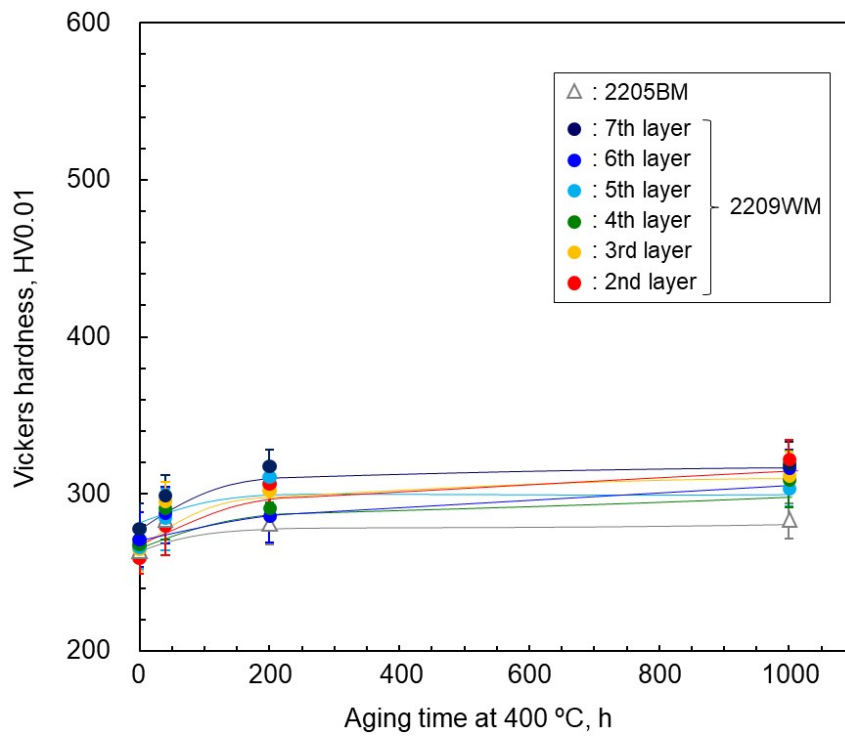
Fig. 3.8 Effect of aging time at 400 °C on Charpy impact toughness of base and weld metals.

3.3.3 硬さ試験

時効に伴う 2205BM および 2209WM のフェライト相，オーステナイト相のビッカース硬さの変化を Fig. 3.9 に示す．未時効材のフェライト相の硬さは，2205BM で 241 HV，2209WM で 260～280 HV である．2209WM の未時効材の硬さは，層によらずほぼ同等の値を示し，2205BM よりもやや高い．1000 h までの時効時間の増大とともに硬さは増加し，その傾向は，時効後 100～200 h で顕著である．200 h 時効材のフェライト相の硬さは，2205BM で 370 HV，2209WM で 461～492 HV である．1000 h 時効材のフェライト相の硬さは，2205BM で 435 HV，2209WM で 505～548 HV である．また，2209WM の層ごとの硬化挙動に顕著な差は認められない．一方，いずれの時効時間においても，フェライト相の硬さは，2209WM において 2205BM よりも高い．さらに，これらフェライト相の硬化の傾向は，シャルピー吸収エネルギーの低下の傾向 (Fig. 3.8) とよく一致する．1000 h 時効材に対して，550 °C，1 h の熱処理を施した試験片のフェライト相の硬さは，各々 263 HV，259～279 HV であった．すなわち，未時効材のフェライト相の硬さとほぼ等しい値を示した．一方，オーステナイト相の硬さは 2205BM の未時効材では 261 HV，2209WM の未時効材では 275～291 HV であり，時効に伴う硬さの変化はほとんど認められない．



(a) Ferrite phase



(b) Austenite phase

Fig. 3.9 Effect of aging time at 400 °C on Vickers hardness of ferrite and austenite phases in base and weld metals.

3.4 考察

3.4.1 母材と溶接金属のフェライト量

Figure 3.4 に示したように、2205BM のフェライト量は約 50%、2209WM のフェライト量は後続の溶接パスによる再熱を受けない 7 層目では 2205BM よりも高い値 (約 65%)、再熱を受ける 2~6 層目では 2205BM と同等か低い値 (約 35~50%) を示した。

一般に、二相ステンレス鋼の母材におけるフェライト量は、溶体化処理とその後の冷却によって調整される¹⁻³⁾。2205BM は 1050 °C で溶体化処理後、水冷された結果、約 50%を示した。一方、多層盛溶接金属については、層によって後続の溶接パスによる再熱の程度が異なり、すなわち、溶接金属がオーステナイト析出温度域にさらされる時間が異なる。このため、溶接金属のフェライト量は、オーステナイト生成元素である Ni 含有量が高いにもかかわらず、必ずしも母材よりも低くなるわけではなく、溶接熱サイクルに応じた種々の値を示す⁴⁾。

2209WM の 7 層目では、急速な冷却によりオーステナイト相の析出が制限され、かつ再熱を受けないため、2205BM よりも高いフェライト量を示したと考えられる。6 層目およびそれよりも下の層では、再熱によってオーステナイト相が析出する。1 層目に近い層ほど、再熱を受ける回数が多いため、オーステナイト相の析出、すなわちフェライト量の減少が促進されると考えられる。一方、熱源、すなわち溶接される位置から一定の距離以上離れるとその効果は飽和する。このため、2~5 層目のフェライト量は、ほぼ一定で、かつ 2205BM よりも低く、6 層目については、再熱の効果が飽和に達しておらず、その結果、7 層目と 2~5 層目のフェライト相の中間の値を示したと理解される。

本章で採用した時効温度 400 °C は、オーステナイト析出温度域に比して十分に低いため、フェライト相からオーステナイト相への変態が生じず、またフェライト、オーステナイト相間での元素分配も生じなかったと考えられる。本章で採用した時効温度 (400 °C) は従来研究⁵⁻⁸⁾でも多く採用されており、いずれの研究においても時効によるフェライト量の変化やフェライト、オーステナイト相間の元素分配は報告されておらず、本章で得られた結果と一致する。

3.4.2 脆化挙動

(1) 脆化の要因

2205BM、2209WM とともに、400 °C での時効に伴うフェライト量の変化は認められず (Fig. 3.5)、時効に伴う σ 相など金属間化合物の析出も認められなかった (Fig. 3.4)。2205BM、2209WM とともに、時効時間の増大とともに、著しい吸収エネルギーの低下 (Fig. 3.8) とフェライト相の硬化 (Fig. 3.9(a)) が認められ、これら 2 つの傾向はよく一致していた。一方、時効に伴

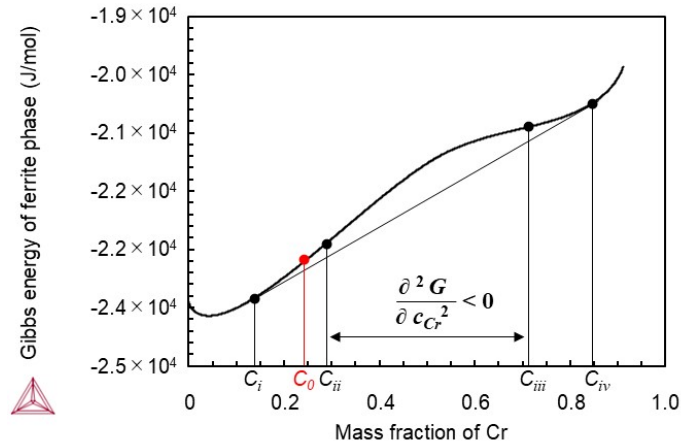
うオーステナイト相の硬さの変化はほとんど認められなかった (Fig. 3.9 (b)) . したがって、時効に伴う脆化は主にフェライト相で生じたことが示唆される。

Yamada ら⁸⁾は、350~400 °C で 30000 h まで時効した CF8M (Grade 308) オーステナイト系ステンレス鋼に 550 °C, 1 h の R-HT を施すことにより、フェライト相で生じる組織変化と硬さの関係を調査した。その結果、二相分離と重畳して G 相が析出する場合は、R-HT を施しても時効によって上昇したフェライト相の硬さは、未時効材の硬さまでは低下せず、一方、G 相が析出しない場合は、R-HT によって未時効材の硬さまで低下すると報告している。このように、二相分離と重畳してフェライト相中に金属間化合物が析出する場合には、R-HT 後の試験片においても、一定レベルの脆化およびフェライト相の硬化が認められると推察される。3.3.2, 3.3.3 項で述べたように、本章での検討においては、時効によって低下した吸収エネルギーとフェライト相における硬さの上昇は、Yamada らの検討と同様の条件である 550 °C, 1 h の R-HT によって未時効材とほぼ等しい値まで回復しており、フェライト相の脆化は二相分離によるものであったと推察される。

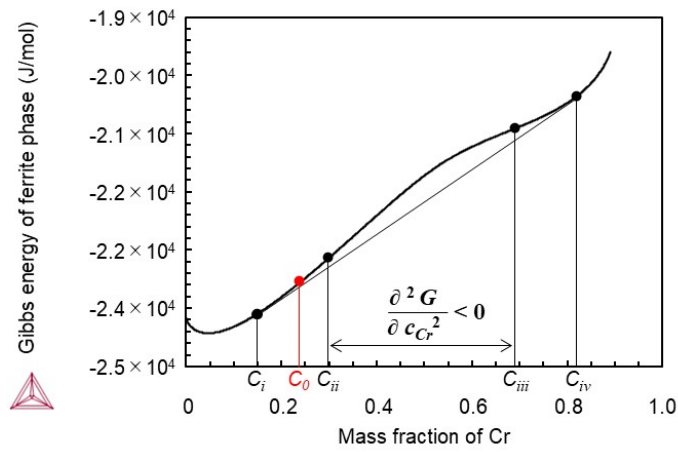
2205BM, 2209WM のフェライト相における二相分離を熱力学的に検討するため、ThermoCalc (version: 2021b, database: TCFE11) を用いて、フェライト相中の Cr 含有量と相の自由エネルギーの関係を導出した。計算に用いるフェライト相中の合金元素含有量は、EPMA によって実験的に求めた値 (Fig. 3.7 (a)~(c)) とし、計算温度は 400 °C とした。Fig. 3.10 (a), (b), (c) に、それぞれ 2205BM, 2209WM の 4 および 7 層目における計算結果を示す。各々の図における点 C_0 はフェライト相の組成を示している。2.3.1 項で述べたように、自由エネルギー曲線の低 Cr 濃度側、高 Cr 濃度側での共通接線の接点 C_I と C_{IV} の間の化学組成においては、フェライト相は Fe が濃化した α 相と Cr が濃化した α' 相に分離する。Fig. 3.10 からわかるように、2205BM, 2209WM の 4 および 7 層目のいずれにおいても、フェライト相の化学組成は二相分離を生じる領域にあることがわかる。一方、フェライト相の化学組成は変曲点 C_{II} と C_{III} の間の $\partial^2 G / \partial c_{Cr}^2 < 0$ となるスピーノダル領域^{9, 10)}の外側にあることから、時効に伴う二相分離は核生成と成長によって進むことが示唆される。しかしながら、本章では、フェライト相中において、ナノメートルオーダーで生じる⁵⁻⁸⁾とされている二相分離の特定には至っておらず、これらフェライト相の詳細な組織解析は第 4 章で行う。

(2) 母材と溶接金属の脆化挙動の違い

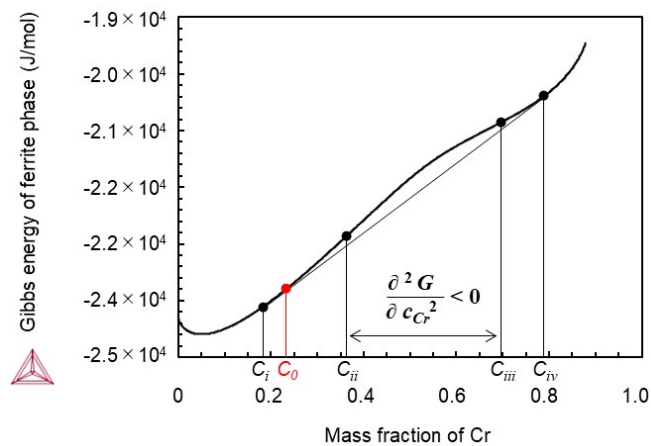
2209WM における吸収エネルギーの低下 (Fig. 3.8) やフェライト相の硬化 (Fig. 3.9 (a)) は、2205BM に比して顕著であり、すなわち、475 °C 脆化は、2209WM において 2205BM よりも促



(a) Fe (-4.0 Mo-4.8 Ni)-Cr system (in %) depicting 2205BM



(b) Fe (-3.7 Mo-7.3 Ni)-Cr system (in %) depicting the fourth layer of 2209WM



(c) Fe (-3.2 Mo-8.9 Ni)-Cr system (in %) depicting the seventh layer of 2209WM

Fig. 3.10 Computed Gibbs energy curves for ferrite phase.

進されたと判断される。ところで、2209WM では、後続の溶接パスによる再熱の程度の違いによってフェライト量が大きく異なり (Fig. 3.5) , かつ、フェライト相への合金元素の分布も大きく異なっていた (Fig. 3.6) にも関わらず、2209WM の層ごとの硬化挙動に顕著な差は認められず、いずれの層においても、フェライト相の硬化は 2205BM よりも顕著であった。このことから、溶接金属における 475 °C 脆化の促進は、溶接時の熱履歴やそれに起因して生じるマイクロ組織変化に対して不変の因子、すなわち溶接金属特有の化学組成によるものであると推察される。

本項 (1) で述べたように、時効による脆化がフェライト相の二相分離によるものであると仮定し、2205 BM, 2209 WM のフェライト相の化学組成の差に着目すると、フェライト相の Cr, Mo 含有量は、2209WM の方が 2205BM よりも各々 0.4~1.3, 0.2~0.8 % 低く (Fig. 3.7 (a), (b)) , 一方、Ni 含有量は、2209WM の方が 2205BM よりも 2.2~4.1 % 高い (Fig. 3.7 (c)) . 2.3.3 項で述べたように、Cr^{11, 12)}, Mo^{13, 14)}, Ni¹⁵⁻¹⁹⁾ はいずれも二相分離の促進に寄与すると報告されており、すなわち、2209WM においては、高い Ni 含有量に起因してフェライト相の二相分離が促進されたため、母材よりも著しい脆化とフェライト相の硬化が生じたと推察される。

3.4.3 時効に伴う組織の変化

同一の条件において電解腐食した 2205BM, 2209WM において、1000 h 時効材では、未時効材と比較してフェライト相は着色され難く、明るくなった (Fig. 3.4 (a)-(c) vs. (d)-(e)) . これまでに、350 °C で 10000 h 時効した CF8M オーステナイト系ステンレス鋼²⁰⁾ や、475 °C で 10 h 時効した Grade 2507 二相ステンレス鋼²¹⁾ をアルカリ溶液中で電解腐食した検討において、フェライト相の着色は時効に伴って緩和すると報告されている。また、フェライト相の着色は、過不働態域において顕在化することも示されている²²⁾ .

Fig. 3.7 (a) と (d) の比較から、2205BM, 2209WM とともに、フェライト相中の Cr 含有量は、オーステナイト相よりも高い。ところで、Fe-Cr 合金においては、Cr 含有量が高いほど、フェライト相の過不働態溶解が促進されることが知られている²³⁾ . したがって、未時効材 (Fig. 3.4 (a)-(c)) において、高い Cr 含有量がフェライト相の過不働態溶解を促進し、その結果、フェライト相のみが黒く着色されたと考えられる。1000 時効材 (Fig. 3.4 (d)-(f)) のフェライト相においては、Fe が濃化した α 相が微細に析出していると推察され、Fe が濃化した α 相の存在によってフェライト相全体の過不働態溶解が抑制され、その結果として、着色が緩和されたと推察される。

3.5 結言

本章では、400 °C で 1000 h まで時効した 22% Cr 系二相ステンレス鋼圧延鋼板 (2205BM) と、2209 溶加材を用いて作製した多層盛溶接金属 (2209WM) の比較によって、溶接金属特有のマイクロ組織形態を明確にするとともに、溶接金属特有のマイクロ組織形態が 400 °C における 1000 h までの時効に伴って生じる脆化ならびにフェライト、オーステナイト各相の硬化挙動に及ぼす影響を調査することで、二相ステンレス鋼多層盛溶接金属の 475 °C 脆化現象を明らかにした。加えて、溶接金属の 475 °C 脆化を促進する因子について検討し、以下の結果が得られた。

- 1) 2205BM は圧延方向に伸長したフェライト素地に島状のオーステナイト相が析出したマイクロ組織を呈したのに対して、2209WM はフェライト素地にウィッドマンステッテン状の粒界オーステナイトとアシキュラー状の粒内オーステナイトが析出したマイクロ組織を呈した。なお、2205BM、2209WM とも σ 相などの金属間化合物は観察されなかった。また、フェライト量は 2205BM では約 50%、2209WM では後続の溶接パスによる再熱を受けない 7 層目 (最終層) では 2205BM よりも高い値 (約 65%)、再熱を受ける 2 ~ 6 層目では 2205BM と同等か低い値 (約 35~50%) を示した。主要合金元素の分配については、2205BM では、Cr、Mo はフェライト相に、Ni はオーステナイト相に多く分配し、2209WM の再熱を受ける箇所では 2205BM と同様の傾向を示した。一方、2209WM の再熱を受けない箇所では合金元素の分配はほとんど認められなかった。このように、2205BM と 2209WM とでは、フェライトから析出するオーステナイトの形状、フェライト量、合金元素の分配が大きく異なっていた。一方、時効に伴うこれらのマイクロ組織形態の変化は認められなかった。
- 2) 2205BM、2209WM の吸収エネルギーは時効に伴って大きく低下した。この傾向とよく一致して、フェライト相の硬さは著しく上昇した。一方、オーステナイト相の硬さは時効によってほとんど変化しなかった。これより、時効に伴う二相ステンレス鋼の脆化は主にフェライト相で生じていることが示唆される。また、時効によって生じた脆化ならびにフェライト相の硬化は、550 °C、1 h の R-HT によって未時効材とほぼ等しい値まで回復したことから、脆化はフェライト相の二相分離によるものであったと推察される。
- 3) 時効に伴う吸収エネルギーの低下とフェライト相の硬化は、2209WM において 2205BM よりも顕著であり、すなわち、475 °C 脆化は、2209WM において、2205BM よりも促進されたと判断される。2209WM の層ごとの硬化挙動に顕著な差は認められず、いずれの

層においても、フェライト相の硬化は2205BMよりも顕著であった。これらの結果から、2209WMにおける475 °C脆化の促進は、溶接時の熱履歴やそれに起因して生じるミクロ組織形態に対して不変の因子、すなわち溶接金属特有の化学組成によるものであることが示唆される。2209WMのフェライト相では二相分離促進元素であるNiの含有量が2205BMに比して高く、これによってフェライト相の二相分離が加速され、結果として475 °C脆化が促進されたと推定される。

第3章の参考文献

- 1) The Avesta Welding Manual, Practice and products for stainless steel welding: Avesta Welding, Avesta (2004), pp.4–12.
- 2) Practical guidelines for the fabrication of duplex stainless steel, third edition: International Molybdenum Association, London (2014), pp.1–5.
- 3) T. Ogawa, T. Koseki: Effect of composition profiles on metallurgy and corrosion behavior of duplex stainless steel weld metals, *Welding Journal*, 68 (1989), pp.181s–191s.
- 4) A. Putz, M. Althuber, A. Zelić, E. M. Westin, T. Willidal, N. Enzinger, Methods for the measurement of ferrite content in multipass duplex stainless steel welds, *Welding in the World*, 63 (2019), pp.1075–1086.
- 5) H. Jang, S. Hong, C. Jang, J.G. Lee: The effects of reversion heat treatment on the recovery of thermal aging embrittlement of CF8M cast stainless steels, *Materials and Design*, 56 (2014), pp.517–521.
- 6) H.J. Lee, B.S. Kong, G.O. Subramanian, J. Heo, C. Jang, K.S. Lee: Evaluation of thermal aging of δ -ferrite in austenitic stainless steel weld using nanopillar compression test, *Scripta Materialia*, 155 (2018), pp.32–36.
- 7) H.M. Chung, T.R. Leax: Embrittlement of laboratory and reactor aged CF3, CF8, and CF8M duplex stainless steels, *Materials Science and Technology*, 6 (1990), pp.249–262.
- 8) T. Yamada, S. Okano, H. Kuwano: Mechanical property and microstructural change by thermal aging of SCS14A cast duplex stainless steel, *Journal of Nuclear Materials*, 350 (2006), pp.47–55.
- 9) 宮崎, 小坂:スピノーダル分解について, *電気製鋼*, 49 (1978), pp.251–261.
- 10) 宮崎:材料の組織形成とその理論(第2回)～スピノーダル分解,析出粒子の形状と配向～, *まてりあ*, 54 (2014), pp.419–426.
- 11) R.O. Williams, H.W. Praxton: The nature of aging of binary Iron-Chromium alloys as around 500 °C, *Journal of the Iron and Steel Institute*, 185 (1957), pp.358–374.
- 12) M.K. Miller, J.M. Hyde, M.G. Hetherington, A. Cerezo, G.D.W. Smith, C.M. Elliott: Spinodal decomposition in Fe-Cr alloys: experimental study at the atomic level and comparison with computer models–I. Introduction and methodology, *Acta Metallurgica et Materialia*, 43 (1995), pp.3385–3401.
- 13) C. Pareige, J. Emo, S. Sallet, C. Domain, P. Pareige: Kinetics of G-phase precipitation and spinodal decomposition in very long aged ferrite of a Mo-free duplex stainless steel, *Journal of Nuclear Materials*, 465 (2015), pp.383–389.

- 14) T.G. Lach, D.A. Collins, T.S. Byun: Evolution of the role of molybdenum in duplex stainless steels during thermal aging: From enhancing spinodal decomposition to forming heterogeneous precipitates, *Journal of Nuclear Materials*, 557 (2021), 153268.
- 15) H.D. Solomon, L.M. Levinson: Mössbauer effect study of 475 °C embrittlement of duplex and ferritic stainless steel, *Acta Metallurgica*, 26 (1978), pp.429–442.
- 16) B. Trindade, R. Vilar: Influence of nickel on 475 °C embrittlement of Fe–Cr–Ni alloys: Mössbauer effect study, *Hyperfine Interactions*, 66 (1991), pp.351–358.
- 17) M.K. Miller, K.F. Russell: Comparison of the rate of decomposition in Fe-45% Cr, Fe-45% Cr-5% Ni, and duplex stainless steels, *Applied Surface Science*, 94–95 (1996), pp.398–402.
- 18) Y. Ishikawa, T. Yoshimura, A. Morita, H. Kuwano: Atom probe-field ion microscopy and Mössbauer spectroscopy of low-temperature phase decomposition in a ferritic stainless steel, *Materials Transactions, JIM*, 36 (1995), pp.16–22.
- 19) P. Hedström, F. Huyan, J. Zhou, S. Wessman, M. Thuvander, J. Odqvist: The 475 °C embrittlement in Fe–20Cr and Fe–20Cr–X (X = Ni, Cu, Mn) alloys studied by mechanical testing and atom probe tomography, *Materials Science and Engineering, A*, 574 (2013), pp.123–129.
- 20) L. Mraz, F. Matsuda, Y. Kikuchi, N. Sakamoto, S. Kawaguchi: Temper embrittlement of cast duplex stainless after long-term aging, *Transactions of JWRI*, 23 (1994), pp.213–222.
- 21) V.A. Hosseini, M. Thuvander, S. Wessman, L. Karlsson: Spinodal decomposition in functionally grade super duplex stainless steel and weld metal, *Metallurgical and Materials Transactions, A*, 49 (2018), pp.2803–2816.
- 22) J.H. Potgieter, P. de Visser: Potentiostatic etching of duplex stainless steels and high chromium white cast irons, *Materials Science and Technology*, 9 (1993), pp.336–342.
- 23) 榊孝, 崎山 : 高温濃厚苛性ソーダ溶液中におけるFe–Cr合金の腐食, *日本金属学会誌*, 43 (1979), pp.527–531.

第4章 22% Cr系二相ステンレス鋼溶接金属の

400 °C 時効に伴うナノ組織形成

4.1 緒言

第3章では、22% Cr系二相ステンレス鋼について、475 °C 脆化は溶接金属において母材よりも促進されることを示すとともに、溶接金属のフェライト相における高い Ni 含有量によって二相分離が加速され、これにより脆化ならびにフェライト相の硬化が促進されたと推定した。しかしながら、第3章で得られた結果は、光学顕微鏡および EPMA によるミクロンメートルオーダーの観察結果に基づくものであり、フェライト相の二相分離ならびに G 相等の金属間化合物の析出やその前駆体の生成などナノメートルオーダーで生じるとされている組織変化の特定には至っていない。

そこで本章では、第3章で作製した試験片を用いて、主に STEM を用いた組織観察を行い、22% Cr 系二相ステンレス鋼溶接金属のフェライト相の結晶構造とナノメートルオーダーの合金元素の分布形態を把握することによって、フェライト相における硬化、すなわち 475 °C 脆化に対する組織的な要因を明らかにする。

4.2 供試材と実験方法

4.2.1 供試材と熱処理

本章では、第3章で用いた 400 °C で 1000 h まで種々の時間時効した 2205BM と 2209WM のうち、未時効材と 1000 h 時効材を用いた。なお、化学組成は Table 3.3 に示した通りである。2209WM については、第3章での検討において、層ごとの硬化挙動に顕著な差は認められなかった (Fig. 3.9 (a)) ことから、本章では、全7層で施工した多層盛溶接金属の断面中央に相当する4層目 (Fig. 3.1) から採取した試験片を用いた。

Table 4.1 Hardness increase in ferrite phase of base and weld metals through aging (400 °C, 1000 h).

Material	Vickers hardness of ferrite phase (HV0.01)		
	Unaged	Aged	$\Delta HV_{\alpha} (= HV_{\alpha, \text{Aged}} - HV_{\alpha, \text{Unaged}})$
2205BM	241 ± 3	435 ± 17	194
2209WM (Forth layer)	266 ± 12	530 ± 12	264

Table 4.1 に各試験片におけるフェライト相のビッカース硬さを示す。未時効材のフェライト相の硬さは、2205BM では 241 HV，2209WM では 266 HV，1000 h 時効材のフェライト相の硬さは、2205BM では 435 HV，2209WM では 530 HV であった。1000 h の時効に伴う硬さの上昇は、2205BM では 194 HV，2209WM では 264 HV であり、溶接金属の方が母材よりも硬化の度合いが大きい。

4.2.2 化学組成分析とナノ組織観察

2205BM の圧延方向に垂直な断面中央および 2209WM の溶接線方向に垂直な断面の中央（4 層目に相当）から切り出した未時効材と 1000 h 未時効材の試験片について、EPMA を用いて、フェライト相の化学組成を測定した。フェライト相の化学組成は、試験片に含まれるフェライト相上の 100 箇所以上の点で点分析を行い、その平均値を算出することにより求めた。測定感度の劣る軽元素および微量元素である C，N，P，S は分析から除外した。

ナノメートルオーダーでの組織解析を行うため、2205BM および 2209WM の 1000 h 時効材から直径 3.0 mm，厚さ約 100 μm の円盤状試験片を切り出し、ツイングレット装置（Tenupol-5, Struers）を用いて $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ の 10 vol.% 過塩素酸メタノール溶液中、42 V で電解研磨を行い、薄膜試料片を作製した。薄膜試験片の厚さは母材試験片，溶接金属試験片で各々 90 nm，88 nm であった。作製した薄膜試験片を用い、4 台のエネルギー分散型 X 線分析装置（Energy Dispersive X-ray Spectroscopy, 以下 EDS）を備えた STEM（Talos F200X, Thermo Fisher Scientific）によってフェライト相のナノ組織を観察した。さらに、フェライト相からの析出物の生成をシミュレーションするため、計算ソフト（Thermo-Calc, version: 2021b, database: TCFE11）を用いた熱力学計算を行った。

Table 4.2 Chemical compositions of ferrite in unaged base and weld metals (at.%).

Material	Si	Mn	Cr	Ni	Mo	Fe
2205BM	1.19	1.72	25.6	4.82	2.32	Bal.
2209WM	1.27	1.64	24.6	6.81	2.11	Bal.

4.3 結果

4.3.1 化学組成

Table 4.2 に EPMA により求めた 2205BM と 2209WM の未時効材のフェライト相の化学組成

を示す。3.3.1 項で述べたように、未時効材と 1000 h 時効材とで、フェライト相の化学組成に差異は認められなかったため、ここでは、未時効材の結果を示している。また、後述する二相分離の濃度変調の解析に合わせて at.% で記載する。2209WM のフェライト相の Ni 含有量は、2205BM よりも 1.99 at.% 高い。一方、他の元素について顕著な差は認められない。

4.3.2 フェライト相のナノ組織

2205BM と 2209WM の 1000 h 時効材のフェライト相の STEM 明視野像と制限視野回折像を Fig. 4.1 に示す。いずれも、[0 0 1] 晶帯軸入射による観察結果である。低倍率の明視野像からはフェライト相中の転位組織が、高倍率の明視野像からはモットル組織^{1,2)}と呼ばれる斑模様が観察される。いずれの視野においても析出物は認められない。さらに、モットル組織は 2209WM の方が 2205BM よりも粗いことがわかる。2205BM, 2209WM とともに、制限視野回折像において、1 種類の BCC 構造のみが検出されることからフェライト相内部に金属間化合物は存在しないことが確認される。

Figure 4.2 に、2209WM の 1000 h 時効材におけるフェライト相とオーステナイト相の界面付近の STEM 明視野像を示す。モットル組織はオーステナイト相には認められないことから、フェライト相特有の組織であることがわかる。

Figure 4.1 に示した高倍率の STEM 明視野像と同視野における合金元素 (Cr, Fe, Ni, Mn, Mo, Si) の EDS マップを Fig. 4.3 に示す。Fe, Cr, Ni, Mn は、2205BM, 2209WM とともにフェライト相内で特徴的な分布形態を呈するのに対し、Si と Mo については、明瞭な偏析は認められない。また、Fe, Cr, Ni, Mn の分布形態は 2 つに分類できる。1 つは、Cr と Fe が互いに相反する位置で濃化と欠乏を繰り返す形態、もう 1 つは、Ni と Mn が同一箇所に濃化する形態である。EDS マップ (Fig. 4.3) からフェライト相中で隣接する Cr 濃化領域の距離を無作為に 50 組選び、その平均を求めることで、フェライト相中の Cr の濃化と欠乏の繰り返し距離、すなわち濃度変調の波長を導出した。Fig. 4.4 に測定値のヒストグラムを示す。濃度変調の波長は 2205BM で 3.4 nm, 2209WM で 4.8 nm である。2205BM, 2209WM のフェライト相中における Cr 濃化領域および Fe 濃化領域での Cr 濃度を Fig. 4.5 に示す。Cr 濃度は、EDS マップ (Fig. 4.3) 上で無作為に 10 個抽出した Cr 濃化領域、Fe 濃化領域各々における分析値を平均化することによって求めた。2205BM のフェライト相中の Cr 濃化領域の Cr 濃度は 31.1 at.%, Fe 濃化領域の Cr 濃度は 21.8 at.% であり、これら 2 つの領域の Cr の濃度差 ΔC_{Cr} ($= C_{Cr \text{ in Cr-rich domains}} - C_{Cr \text{ in Fe-rich domains}}$) は 9.3 at.% である。これに対して、2209WM のフェライト相中の Cr 濃化領域の Cr 濃度は 34.6 at.%, Fe 濃化領域の Cr 濃度は 20.9 at.% であり、 ΔC_{Cr} は 13.7 at.% である。したがっ

て、Crの濃度振幅 ($=\Delta C_{Cr}/2$) は、2205BMでは4.7 at.%, 2209WMでは6.9 at.%となる。

2205BM, 2209WMのフェライト相中におけるNiとMnの濃化領域(以下, Ni-Mn濃化領域)の直径と化学組成をTable 4.3に示す。直径, 化学組成とも, EDSマップ(Fig. 4.3)上で無作為に抽出した10個の分析値を平均化したものである。Ni-Mn濃化領域の直径は, 2205BMで4.1 nm, 2209WMで6.1 nmである。また, Ni濃度は2205BMで6.6 at.%, 2209WMで12.5 at.%, Mn濃度は2205BMで3.95 at.%, 2209WMで5.55 at.%である。

Table 4.3 Diameter and chemical composition of Ni-Mn rich domains observed in ferrite phase of base and weld metals aged at 400 °C for 1000 h.

	Diameter (nm)	Chemical composition (at.%)					
		Si	Mn	Cr	Ni	Mo	Fe
2205BM	4.1 ± 0.2	1.96 ± 0.18	3.95 ± 0.34	26.4 ± 0.3	6.6 ± 0.8	2.64 ± 0.24	58.5 ± 1.0
2209WM	6.1 ± 1.0	3.63 ± 0.42	5.55 ± 0.73	22.9 ± 1.4	12.5 ± 2.1	2.01 ± 0.61	53.5 ± 2.3

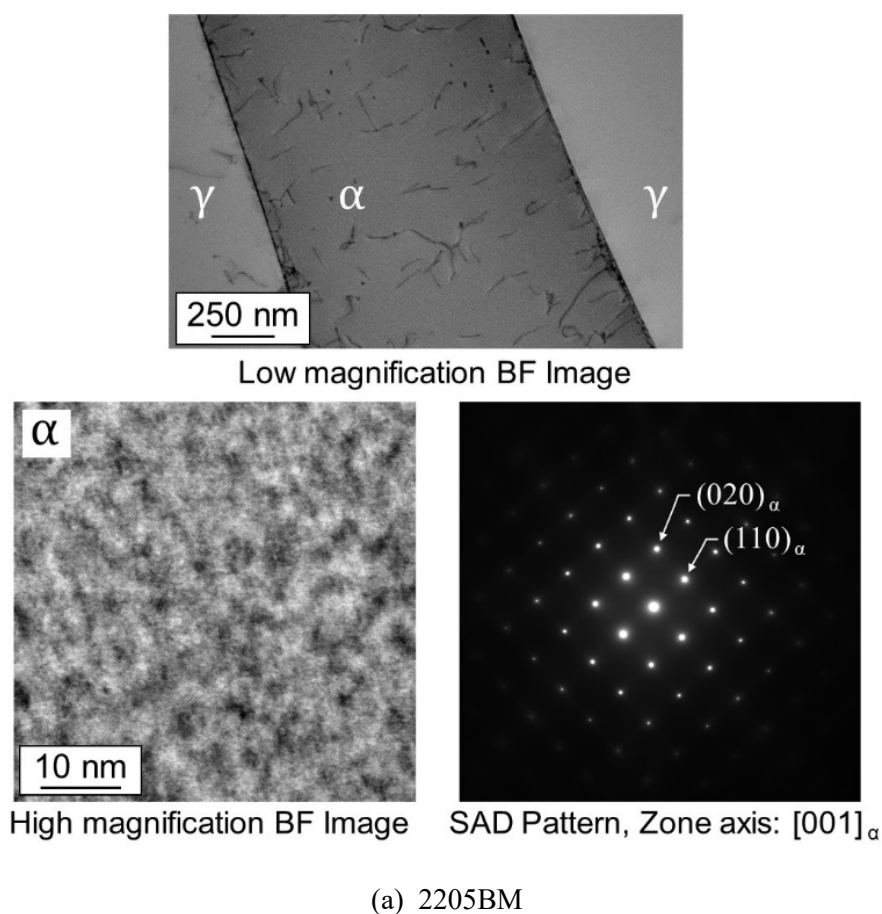
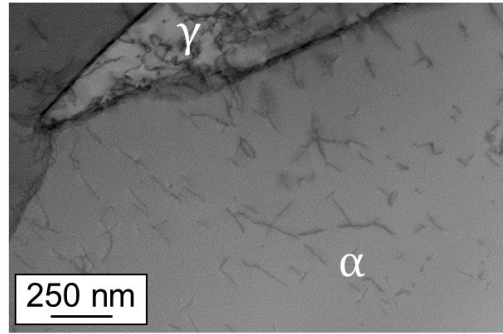
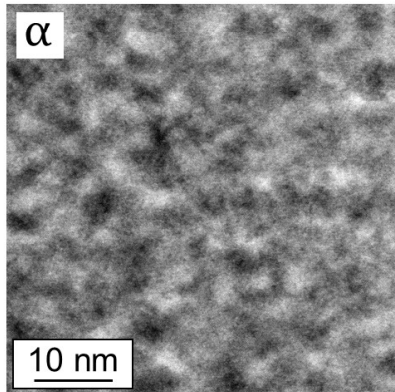


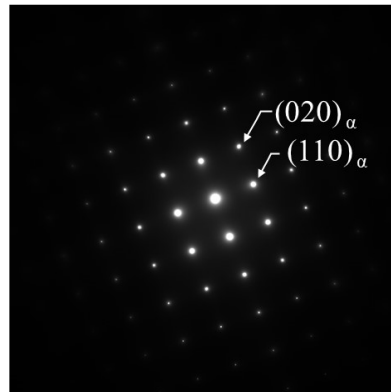
Fig. 4.1 STEM bright field images (high and low magnifications) and selected area diffraction patterns along the $[0\ 0\ 1]$ zone axis of the ferrite in base and weld metals aged at 400 °C for 1000 h.



Low magnification BF Image



High magnification BF Image



SAD Pattern, Zone axis: $[001]_{\alpha}$

(b) 2209WM

Fig. 4.1 Continued

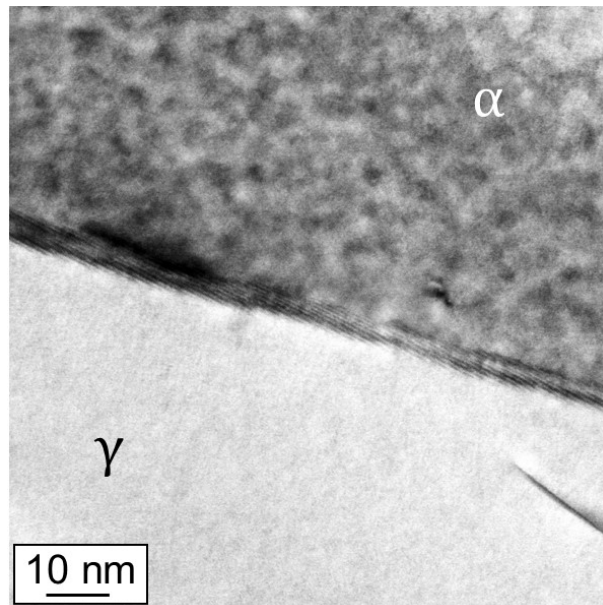
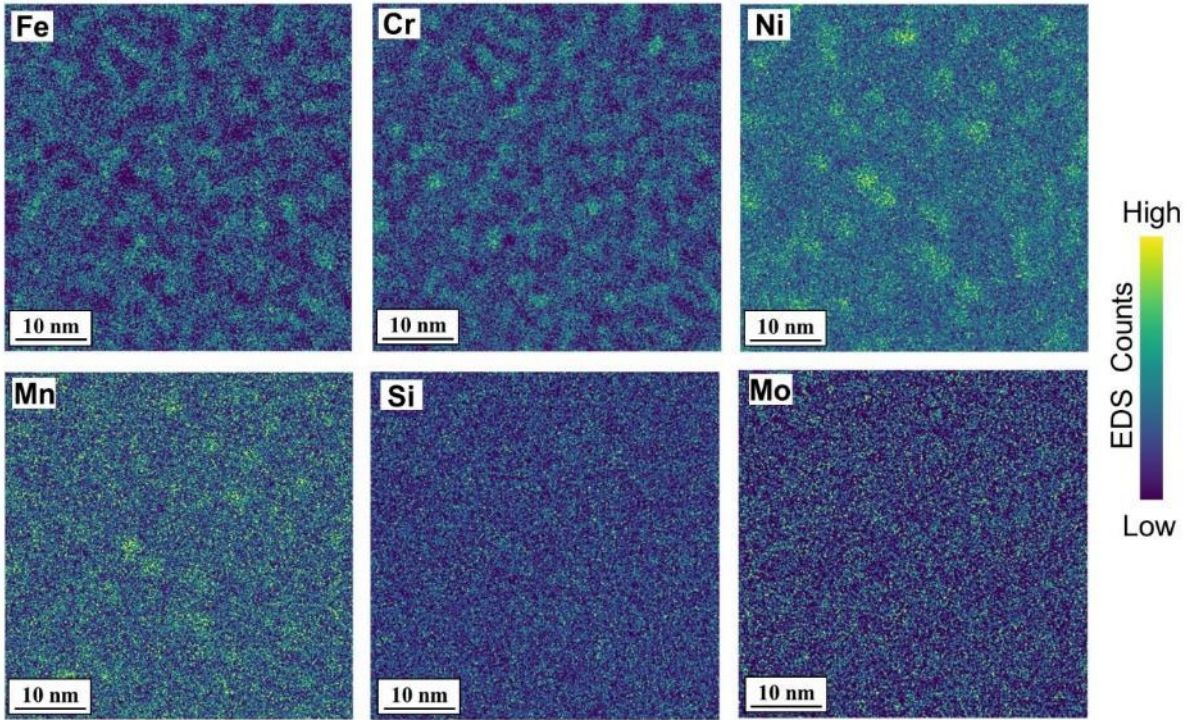
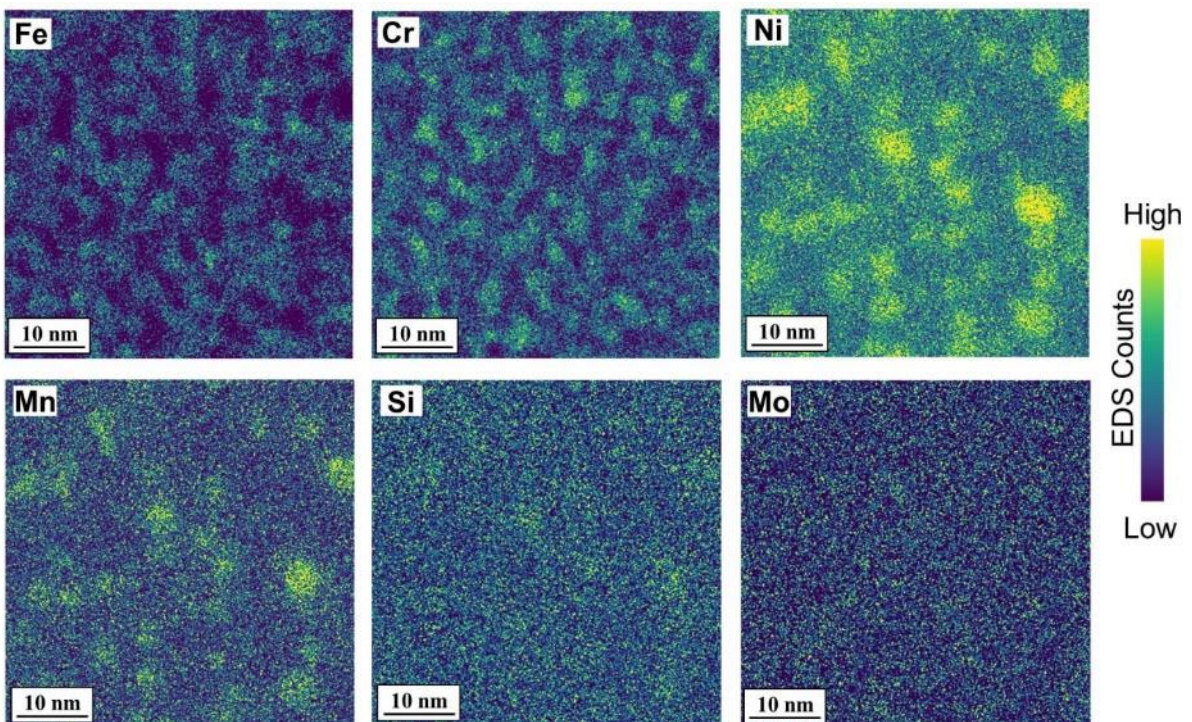


Fig. 4.2 STEM bright field image of near interface between ferrite and austenite phase in 2209WM aged at 400 °C for 1000 h.



(a) 2205BM



(b) 2209WM

Fig. 4.3 STEM-EDS maps of Cr, Fe, Ni, Mn, Si, and Mo in ferrite phase of base and weld metals aged at 400 °C for 1000 h.

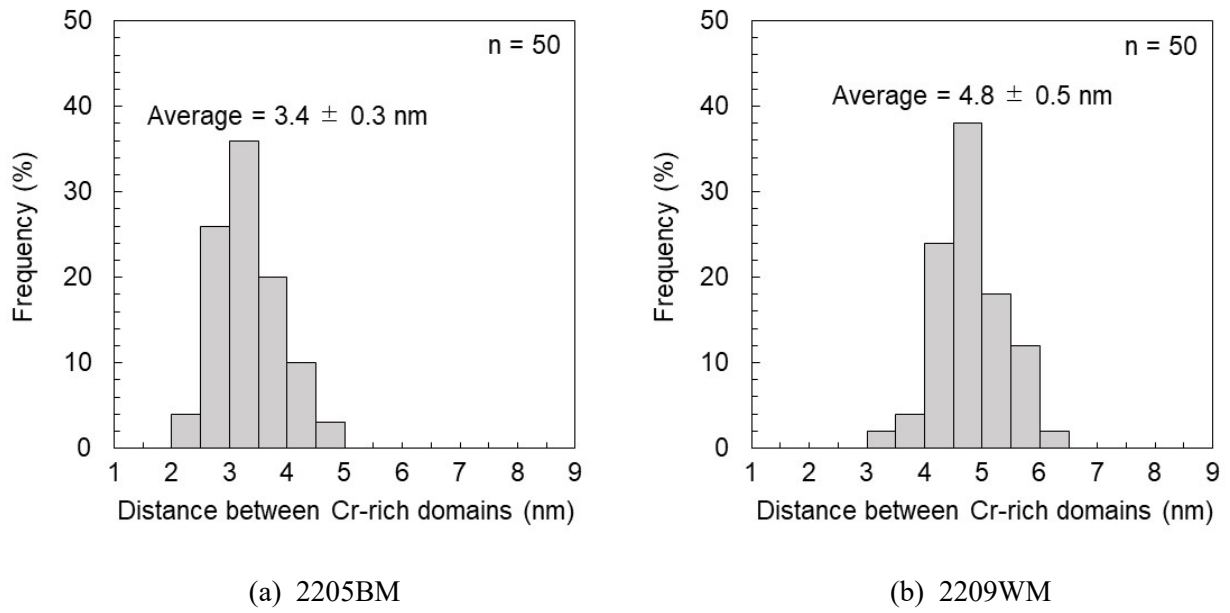


Fig. 4.4 Histograms of distance between neighboring Cr-rich domains in ferrite phase of base and weld metals aged at 400 °C for 1000 h.

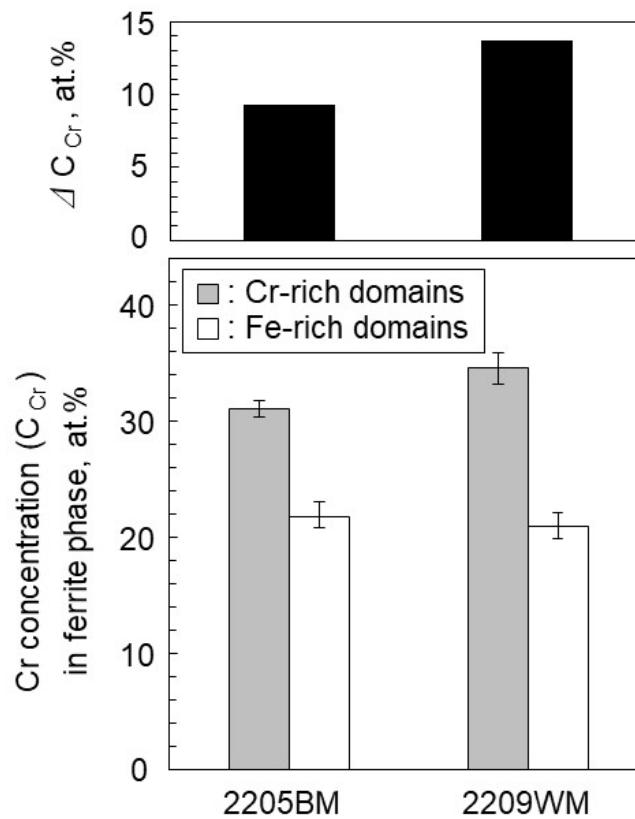


Fig. 4.5 Cr concentration of Cr-rich and Fe-rich domains in ferrite phase of base and weld metals aged at 400 °C for 1000 h and difference in the Cr concentrations ($\Delta C_{Cr} = C_{Cr \text{ in Cr-rich domains}} - C_{Cr \text{ in Fe-rich domains}}$).

4.4 考察

4.4.1 二相分離による硬化

Figure 4.1 に示したように、2205BM、2209WM の 1000 h 時効材のフェライト相の STEM 明視野像において、モットル組織が確認された。このモットル組織はオーステナイト相には認められず (Fig. 4.2) , フェライト相特有の形態であることが示唆された。さらに、本研究で観察されたモットル組織は、過去の研究において二相ステンレス鋼のフェライト相が、Fe が濃化した α 相と Cr が濃化した α' 相に二相分離した際に観察された組織形態と¹⁻³⁾と同様であることから、2205BM、2209WM とも、フェライト相が時効に伴って二相分離したと考えられる。加えて、Fig. 4.3 に示した EDS マップより、1000 h 時効材のフェライト相内では、Cr と Fe の互いに相反する位置での濃化と欠乏の繰り返しが観察されており、これは、モットル組織が二相分離によるものであることを裏付けるものである。

2205BM、2209WM ともに、フェライト相の制限視野回折像からは、1 種類の BCC 構造のみが検出された。これは、 α 相と α' 相の格子定数が、2.866 Å, 2.885 Å と極めて近く、両者の回折像を分離できないことに起因すると考えられる²⁾。2209WM のフェライト相のモットル組織は、2205BM のそれよりも粗く (Fig. 4.1) , この結果は、EDS マップにおいて、2209WM のフェライト相の Cr 濃化領域 (または Fe 濃化領域) が 2205BM のそれよりも粗い (Fig. 4.3) ことと同傾向であった。

フェライト相の硬化が二相分離のみによるものであると仮定すると、2205BM と 2209WM のフェライト相の硬化量の違い (Table 4.1) は、二相分離の進行の差から説明されるはずである。2.4 節で述べたように、二相分離の濃度振幅 (A) , 波長 (λ) とそれに伴う臨界せん断応力上昇 (τ_{CRSS}) の関係は、以下の式で記述できる⁴⁾。

$$\tau_{CRSS} = K A^{5/3} \lambda^{2/3} \quad (4.1)$$

さらに、二相分離による耐力の上昇 ($\Delta\sigma_y$) は、テーラー因子 (M) を用いて以下の式で記述できる⁵⁾。

$$\Delta\sigma_y = M \tau_{CRSS} \quad (4.2)$$

ここで、時効によって生じる二相分離に伴う硬度の上昇 (ΔHV) と $\Delta\sigma_y$ との間には、以下の関係が成り立つ⁶⁾。ここで、 C は硬さ 100~700 HV のフェライト合金において定数となる⁷⁾。

$$HV_{after\ aging} - HV_{before\ aging} = \Delta HV = C \Delta\sigma_y \quad (4.3)$$

式 (4.1) ~ (4.3) より、 ΔHV は以下の式で表される。

$$\Delta HV = C M A^{5/3} \lambda^{2/3} \quad (4.4)$$

M は BCC 構造の多結晶において定数となることが知られている⁸⁾ので、(4.4) 式は二

相ステンレス鋼のフェライト相にも適用することができる。

EDS マップ (Fig. 4.3) から求めた Cr 濃度変調の波長および Cr の濃度振幅は、それぞれ二相分離の波長および振幅と解釈することができる。先述したように、これらの値はいずれも 2209WM において 2205BM よりも大きかった。(4.4) 式から、フェライト相の硬化は、2209WM において 2205BM よりも大きくなると推察され、これは、第 3 章で得られたビッカース硬さ試験結果の傾向 (Table 4.1) と一致する。

2205BM, 2209WM とともに、未時効材と 1000 h 時効材とで EPMA によって測定したフェライト相の化学組成に変化は認められなかった (Table 4.2)。これは EPMA の測定においてはビーム径が数ミクロンメートルであるため⁹⁾、Fig. 4.3 に示した合金元素の分布に対して十分に大きく、フェライト相内の平均的な化学組成を検出しているためと考えられる。2209WM の未時効材のフェライト相では、2205BM のフェライト相に比して Ni 含有量が 1.99 at.% 高く、一方、その他の元素の含有量に顕著な差は認められなかった (Table 4.2)。

Hosseini ら¹⁰⁾は、フェライト相中の Ni 含有量が異なる二相ステンレス鋼を 475 °C で 300 s 時効し、フェライト相で生じる二相分離の振幅と波長を APT によって計測することによって、時効の初期段階で生じる二相分離挙動に及ぼす Ni の影響を考察している。彼らの報告において、フェライト相中の Ni 含有量が高い試験片では振幅、波長とも増大することが示されており、本章の検討において 1000 h 時効材で認められた傾向と一致する。高い Ni 含有量は二相分離の開始初期から振幅と波長の両方を増大させることで、二相分離を促進し、475 °C 脆化を助長したと考えられる。

ところで、2209WM は溶接ままの状態であり、溶接時に蓄積された残留応力が試験片に存在していると考えられる。フェライト相の二相分離は Ni などの合金元素の添加に加えて、引張応力によっても加速することが報告されている¹¹⁾ことから、本研究においても溶接残留応力によって二相分離が促進された可能性も考えられる。しかし、本章の結果から残留応力の影響を導出することは出来なかった。

4.4.2 溶質元素クラスターによる硬化

Figure 4.3 に示したように 2205BM, 2209WM の 1000 h 時効材のフェライト相には二相分離と重畳して、Ni-Mn 濃化領域が観察された。一方、フェライト相の制限視野回折像において、BCC 構造のフェライト母相以外の結晶構造は検出されなかったことから (Fig. 4.1)、この領域は金属間化合物ではないことがわかる。ところで、従来研究において、金属間化合物が析出する過程では、その前駆体として溶質元素クラスターが生成することが報告されている¹²⁻¹⁴⁾。

3.3.3 項で示したように時効による硬化はフェライト相でのみ認められた (Fig 3.9 (a)) . したがって, ここでは, EPMA により測定した 2205BM, 2209WM の未時効材のフェライト相の化学組成 (Table 4.2) を Thermo-Calc を用いた熱力学平衡計算に適用することで, 時効温度 (400 °C) におけるフェライト相からの金属間化合物の析出を評価した. フェライト相に加え, 従来の報告に基づいて G 相¹⁵⁻¹⁷⁾, R 相^{1,18)}, χ 相^{1,18,19)} を選択して熱力学平衡計算を行った. なお, 計算に用いた G, R, χ 相の化学量論組成は, 各々 $\text{Ni}_{16}\text{Si}_7\text{Mn}_6$, $\text{Fe}_{38}\text{Mo}_{18}\text{Mn}_4\text{Cr}_2\text{Ni}_2$, $\text{Fe}_{36}\text{Cr}_{21}\text{Mo}_{10}\text{Ni}_5$ である. 2205BM と 2209WM のフェライト相の化学組成 (Table 4.2) を比較すると, 主に Cr, Ni 含有量が異なることから, 時効温度である 400 °C にて Cr, Ni 濃度を変化させた際の擬三元系状態図 (等温断面図) を導出した. なお, 2205BM と 2209WM の未時効材のフェライト相の化学組成について, Si, Mn, Mo の含有量の差は僅かであり, 以下で行う検討には影響しないことを確認した. したがって, 以降の考察においては, Si, Mn, Mo の含有量は 2205BM, 2209WM ともに 2209WM のフェライト相中の値を適用する.

熱力学平衡計算によって得られた Fe (-1.27 Si-1.64 Mn-2.11 Mo)-Cr-Ni (in at.%) 擬三元系状態図を Fig. 4.6 に示す. 図中の青色 (白抜き) の丸印 2205BM_f, 赤色の丸印 2209WM_f はそれぞれ 2205BM, 2209WM の未時効材のフェライト相の化学組成であり, これら丸印を通る Cr 軸に並行な直線は 1000 h 時効後に認められた二相分離の濃度振幅 (Fig. 4.5) を示している. この図において, 2205 BM_f は, α , α' 相に加えて, χ 相を生成する領域にあり, さらに, 二相分離に伴う Cr の濃度振幅を加味すると, 低 Cr 濃度側でこれらに G 相を加えた 4 相領域に入る. 一方, 2209 WM_f は, Cr の濃度振幅の全範囲において, α , α' , χ , G 相の 4 相領域に入ることがわかる. すなわち, 2205BM, 2209WM ともに, 十分に長い時間時効すると, α , α' 相に加えて χ 相と G 相が析出すると推測される.

2205BM および 2209WM のフェライト相中での Ni と Mn の濃度分布の変化を検討するため, 実験的に求めた未時効材のフェライト相 (Table 4.2) および 1000 h 時効材のフェライト相中に認められた Ni-Mn 濃化領域 (Table 4.3) , さらに熱力学平衡計算によって求めた G 相および χ 相, それぞれの Ni と Mn 濃度の比較を行った (Fig. 4.7) . 2205BM では, 1000 h 時効による Ni と Mn の濃度変化, すなわち Fig. 4.7 (a) 中のフェライト相から Ni-Mn 濃化領域への変化は, Ni が 4.82 at.% から 6.6 at.%, Mn が 1.72 at.% から 3.95 at.% である. この濃度変化の傾向は, 未時効材のフェライト相から G 相へ向かう Ni と Mn の濃度変化の傾向とほぼ一致していることがわかる. したがって, Fig. 4.3 で認められた Ni-Mn 濃化領域は, フェライト相から G 相が析出する過程で生じる Ni と Mn の拡散によって生じたものであると考えられる. 加えて, 制限視野回折像において, BCC 構造のフェライト母相以外の結晶構造が認められなかった (Fig. 4.1) ことか

Temperature : 400 °C

○ 2205 BM_f : Ferrite phase in unaged 2205BM

● 2209 WM_f : Ferrite phase in unaged 2209WM

— : Cr concentration fluctuation

α : Fe-rich ferrite

α' : Cr-rich ferrite

G : Ni₁₆Si₇Mn₆

R : Fe₃₈Mo₁₈Mn₄Cr₂Ni₂

X : Fe₃₆Cr₂₁Mo₁₀Ni₅

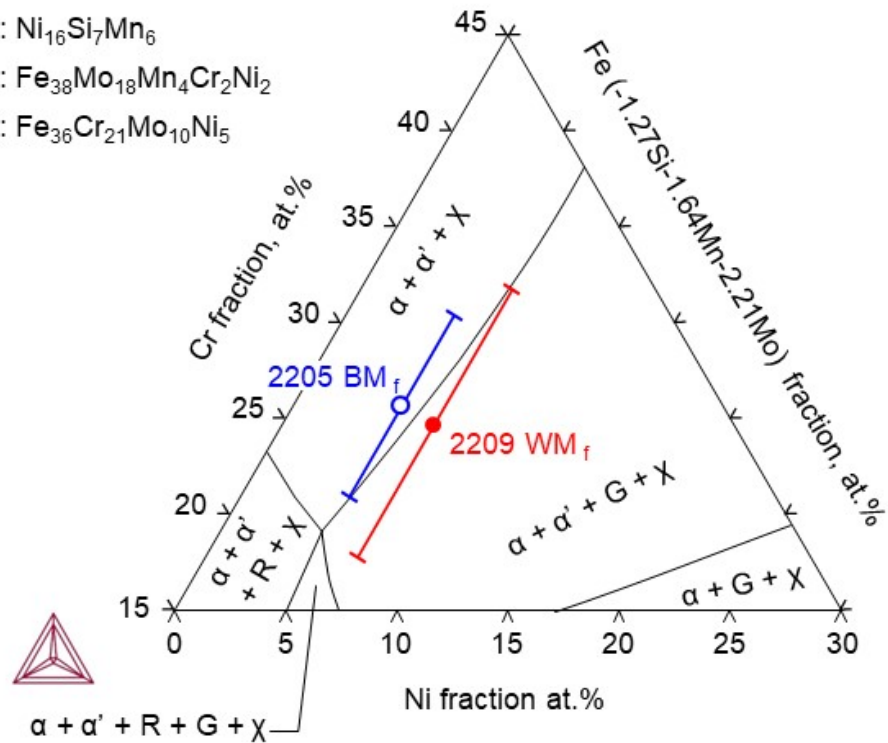
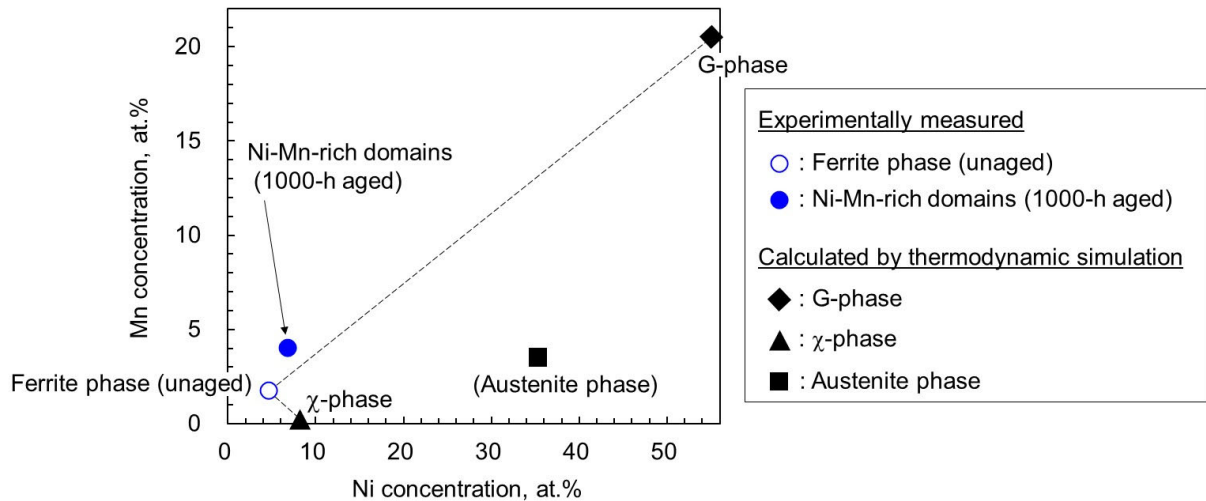


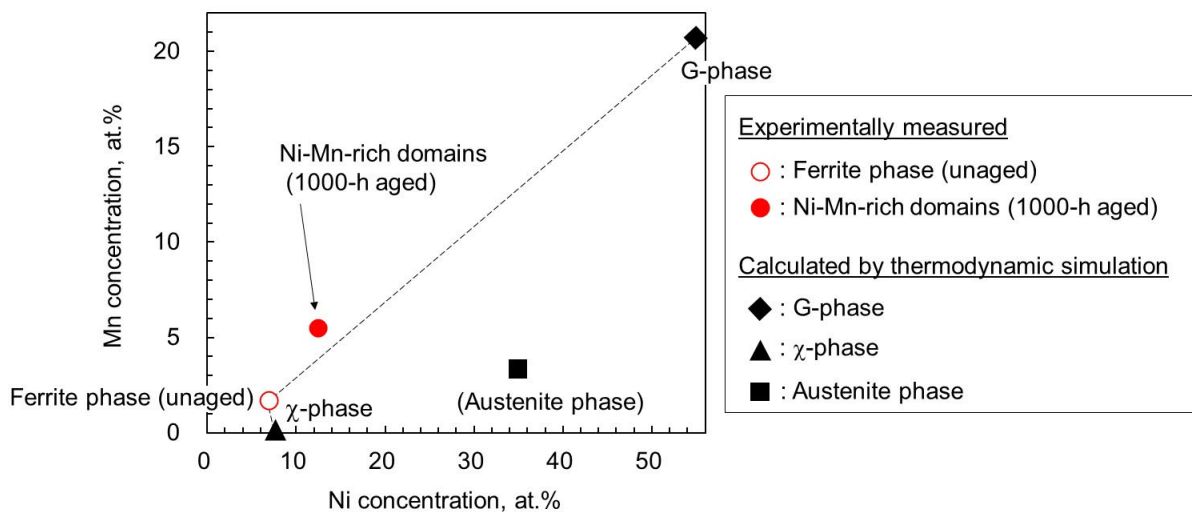
Fig. 4.6 Computed pseudo-ternary phase diagram (at 400 °C) of Fe (-1.27 Si-1.64 Mn-2.21 Mo)-Cr-Ni (in at.%) system.

らも、これら Ni-Mn 濃化領域は、G 相の前駆体として生成した溶質元素クラスターであると推察される。なお、2209WM (Fig. 4.7 (b)) についても、同様の Ni と Mn 濃度の変化傾向が認められ、濃度変化は、Ni が 6.81 at.% から 12.5 at.%, Mn が 1.64 at.% から 5.55 at.% である。このように、同一の時効時間 (1000 h) での濃度変化量は 2209WM の方が 2205BM よりも大きい。

フェライト相から χ 相が析出する場合を考えると、この変態にはフェライト相から Mn を排出する必要があり、本章で認められた Ni-Mn 濃化領域の化学組成的特徴とは異なる。400 °C での平衡計算にオーステナイト相を考慮した場合、G 相に代わってオーステナイト相が安定相として導出される。この時のオーステナイト相の Ni と Mn の濃度は Fig. 4.7 に示す通りであり、主として Ni 濃度の増加が大きく、本章で認められた Ni-Mn 濃化領域の化学組成的特徴とは異なることがわかる。加えて、二相ステンレス鋼を用いた従来研究において、475 °C 以下の時効



(a) 2205BM



(b) 2209WM

Fig. 4.7 Ni and Mn concentrations of ferrite phase in unaged weld metal, Ni-Mn-rich domains in 1000 h-aged weld metal (experimentally measured), G-, χ -, and austenite phases in ferrite phase of base and weld metals (calculated by thermodynamic simulation).

によるオーステナイト相の析出は確認されておらず^{1, 2, 10, 17, 20-22}，かつ，オーステナイト相の析出の前兆として前駆体が生成することを示した研究例も見当たらない．さらに，Garfinkelら²³は，Grade 2205 二相ステンレス鋼母材，Grade 2209 溶接金属を 427 °C で 10000 h まで時効することで，いずれの試料においてもフェライト相中に G 相が析出したと報告している．これらの結果は，1000 h 時効材のフェライト相中で認められた Ni-Mn 濃化領域が G 相前駆体であるとした先の検討結果と矛盾しない．

本章で観察された Ni-Mn 濃化領域と過去の研究において結晶構造の同定を経て確認された G 相¹⁵⁻¹⁷⁾ について、時効温度と時間、直径、G 相生成元素 (Ni, Si, Mn) の合計濃度を Table 4.4 に示す。この表から、次の 3 点が明らかである。

- ① 本章で採用した時効時間 (1000 h) は、従来研究において G 相の生成が確認されている時効時間と比べて短い。
- ② 本章で確認された G 相前駆体の直径 (2205BM : 4.1 nm, 2209WM : 6.1 nm) は、従来研究で確認された G 相の直径の範囲内にある。
- ③ 本章で確認された G 相前駆体中の G 相生成元素の合計量 (2205BM : 12.51 at.%, 2209WM : 21.68 at.%) は、従来研究で同定された G 相中の G 相生成元素の合計量よりも少ない。

Table 4.4 Comparison of aging condition, crystal structure, diameter, and chemical composition between Ni-Mn rich domains (present study) and G-phase (previous studies).

Ref.	Aging temperature	Aging time	Crystal Structure	Diameter	Chemical composition (at.%)			
					Ni	Si	Mn	Ni + Si + Mn
2205BM	400 °C	1000 h	BCC	4.1 ± 0.2 nm	6.6	1.96	3.95	12.51
2209WM	400 °C	1000 h	BCC	6.1 ± 1.0 nm	12.5	3.63	5.55	21.68
Miller et al. ¹⁶⁾	400 °C	7500 h	G-phase	~ 10 nm	31.1	20.9	---	52
Mateo et al. ¹⁵⁾	475 °C	4000 h	G-phase	20–50 nm	11.35	10.13	4.28	25.76
Hamaoka et al. ¹⁷⁾	350 °C	2000 h	G-phase	~ 3 nm	26.2	12.8	4.9	43.9

Matsukawa ら¹²⁾ は、Grade 308 オーステナイト系ステンレス鋼溶接金属のフェライト相における 400 °C での G 相の生成過程に関して詳細な検討を行っており、G 相前駆体である Ni, Mn を主とする溶質元素クラスターは時効開始後 500 h から確認されるが、結晶構造の変化 (溶質元素クラスター → G 相) は 10000 h 時効以降で生じると報告している。さらに、Ni, Mn を主とする溶質元素クラスターは、G 相生成に必要な臨界サイズに達した後に、G 相生成元素の濃化がさらに進み、その後、溶質元素クラスターから G 相へと変態することを明らかにしている。このように、本章で確認された Ni-Mn 系溶質元素クラスターの特徴は、時効時間、直径、G 相生成元素の含有量について、Matsukawa ら¹²⁾ が示した G 相前駆体の特徴とよく一致する。また、本章で確認された G 相前駆体においては、特に Si の濃度 (2205BM : 1.96 at.%,

2209WM : 3.63 at.%) が従来研究の結果と比して低いことがわかる. Mateo ら¹⁵⁾は, G 相の結晶化は溶質元素クラスターの Si 濃度に対して敏感であると報告しており, 溶質元素クラスターが G 相に変態するには Si 含有量が一定値を超える必要があると推察される. 本章の結果においても, Si 濃度が低いことが, Ni-Mn 濃化領域が G 相としてではなくクラスターとして存在していた要因の 1 つであると考えられる.

ところで, 状態図 (Fig. 4.6) によれば, 2205BM のフェライト相は, 二相分離に伴う Cr の濃度振幅の低濃度側でのみ G 相を生成するのに対し, 2209WM のフェライト相は, Cr の濃度振幅の全域で G 相を生成する. したがって, 2209WM のフェライト相の方が, 2205BM のフェライト相よりも G 相を生成しやすく, この傾向は G 相前駆体についても同様であると考えられる. なお, 状態図 (Fig. 4.6) からわかるように, フェライト相の化学組成が G 相の生成領域に入るかどうかは主に Ni 含有量に支配される. すなわち, 2209WM のフェライト相中の高い Ni 含有量によって G 相前駆体の生成が熱力学的に促進されたと考えることができる.

2.5.2 項で述べたように, Ni, Mn, Si や P からなる溶質元素クラスターは, フェライト相の硬化に寄与すると報告されており²⁴⁻²⁹⁾, 本章で確認された G 相前駆体もフェライト相の硬化に寄与すると考えられる. 2209WM のフェライト相においては, 2205BM に比して G 相前駆体の生成が顕著であり, G 相前駆体の硬化への寄与も 2209WM において, 2205BM よりも大きかったと推察される. なお, 特定の結晶構造を持たない元素クラスターによる硬化の機構は現在も明らかになっておらず, 今後の研究課題とされている³⁰⁾.

4.5 結言

本章では, 400 °C で 1000 h 時効した 22% Cr 系二相ステンレス鋼圧延鋼板 (2205BM) と, 2209 溶加材を用いて作製した多層盛溶接金属 (2209WM) の再熱部のフェライト相に対して, 主に STEM を用いた組織観察を行い, フェライト相の結晶構造とナノメートルオーダーの合金元素の分布形態を把握することによって, フェライト相の硬化, すなわち 475 °C 脆化に対する組織的な要因の検討を行い, 以下の結果が得られた.

- 1) 2205BM, 2209WM とともに, 1000 h 時効材のフェライト相では, Fe と Cr の相反する位置での濃化と欠乏, すなわち二相分離が生じるとともに, Ni-Mn 濃化領域が生成した.
- 2) フェライト相の二相分離は, 2209WM において 2205BM よりも顕著であり, これは高い Ni 含有量によって二相分離が促進されたためであると考えられる.
- 3) フェライト相中に認められた Ni-Mn 濃化領域は, 400 °C においてフェライト相中で析

出する平衡相の 1 つである G 相の前駆体であると考えられる。G 相前駆体の生成は、2209WM において 2205BM よりも顕著であり、これは、高い Ni 含有量に起因して、熱力学的に G 相の生成が促進されたためと考えられる。

- 4) 2209WM におけるフェライト相の硬化、すなわち 475 °C 脆化の促進は、二相分離の加速ならびに G 相前駆体生成の促進、これら 2 つの組織的な要因によるものであると考えられる。

第4章の参考文献

- 1) C. Örnek, M.G. Burke, T. Hashimoto, J.J.H. Lim, D.L. Engelberg: 475 °C embrittlement of duplex stainless steel—a comprehensive microstructure characterization study, *Materials Performance and Characterization*, 6 (2017), pp.409–436.
- 2) K.L. Weng, H.R. Chen, J.R. Yang: The low-temperature aging embrittlement in a 2205 duplex stainless steel, *Materials Science and Engineering A*, 379 (2004), pp.119–132.
- 3) Y.C. Hsieh, L. Zhang, T.F. Chung, Y.T. Tsai, J.R. Yang, T. Ohmura, T. Suzuki: In-situ transmission electron microscopy investigation of the deformation behavior of spinodal nanostructured δ -ferrite in a duplex stainless steel, *Scripta Materialia*, 125 (2016), pp.44–48.
- 4) A.J. Ardell: Precipitation Hardening, *Metallurgical Transactions A*, 16 (1985), 2131–2165.
- 5) J.F.W. Bishop, R. Hill, XLVI: A theory of the plastic distortion of a polycrystalline aggregate under combined stresses, *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, 42 (1951), pp.414–427.
- 6) J.R. Cahoon, W.H. Broughton, A.R. Kutzak: The determination of yield strength from hardness measurements, *Metallurgical Transactions*, 2 (1971), pp.1979–1983.
- 7) E.J. Pavlina, C.J. Van Tyne: Correlation of yield strength and tensile strength with hardness for steels, *Journal of Materials Engineering and Performance*, 17 (2008), pp.888–893.
- 8) J.M. Rosenberg, H.R. Piehler: Calculation of the Taylor factor and lattice rotations for bcc metals deforming by pencil glide, *Metallurgical Transactions*, 2 (1971), pp.257–259.
- 9) 副島：電子プローブ微小分析法，*表面科学*，10 (1989)， pp.710–717.
- 10) V.A. Hosseini, M. Thuvander, K. Lindgren, J. Oliver, N. Folkesson, D. Gonzalez, L. Karlsson: Fe and Cr phase separation in super and hyper duplex stainless steel plates and welds after very short aging times, *Material & Design*, 210 (2021), 110055.
- 11) A. Dahlström, F. Danoix, P. Hedström, J. Odqvist, H. Zapolsky: Effect of stress on spinodal decomposition in binary alloys: atomistic modeling and atom probe tomography, *Metallurgical and Materials Transactions A*, 53 (2022), pp.39–49.
- 12) Y. Matsukawa, T. Takeuchi, Y. Kakubo, T. Suzudo, H. Watanabe, H. Abe, T. Toyama, Y. Nagai: The two-step nucleation of G-phase in ferrite, *Acta Materialia*, 116 (2016), pp.104–113.
- 13) T.G. Lach, D.A. Collins, T.S. Byun: Evolution of the role of molybdenum in duplex stainless steels during thermal aging: From enhancing spinodal decomposition to forming heterogeneous precipitates, *Journal of Nuclear Materials*, 557 (2021), 153268.

- 14) J.H. Kim, C.D. Marioara, R. Holmestad, E. Kobayashi, T. Sato: Effects of Cu and Ag additions on age-hardening behavior during multi-step aging in Al–Mg–Si alloys, *Materials Science and Engineering A*, 560 (2013), pp.154–162.
- 15) A. Mateo, L. Llanes, M. Anglada, A. Redjaimia, G. Metauer: Characterization of the intermetallic G-phase in an AISI 329 duplex stainless steel, *Journal of Materials Science*, 32 (1997), pp.4533–4540.
- 16) M.K. Miller, J. Bentley: APFIM and AEM investigation of CF8 and CF8M primary coolant pipe steels, *Materials Science and Technology*, 6 (1990), pp.285–292.
- 17) T. Hamaoka, A. Nomoto, K. Nishida, K. Dohi, N. Soneda: Accurate determination of the number density of G-phase precipitates in thermally aged duplex stainless steel, *Philosophical Magazine A*, 92 (2012), pp.2716–2732.
- 18) J.-O. Nilsson, P. Liu: Aging at 400–600 °C of submerged arc welds of 22Cr–3Mo–8Ni duplex stainless steel and its effect on toughness and microstructure, *Materials Science and Technology*, 7 (1991), pp.853–862.
- 19) J.-O. Nilsson: Super duplex stainless steels, *Materials Science and Technology*, 8 (1992), pp.685–700.
- 20) J.D. Tucker, M.K. Miller, G.A. Young: Assessment of thermal embrittlement in duplex stainless steels 2003 and 2205 for nuclear power applications, *Acta Materialia*, 87 (2015), pp.15–24.
- 21) W. Guo, D.A. Garfinkel, J.D. Tucker, D. Haley, G.A. Young, J.D. Poplawsky: An atom probe perspective on phase separation and precipitation in duplex stainless steels, *Nanotechnology* 27 (2016), 254004.
- 22) X. Xu, S. Wessman, J. Odqvist, S.M. King, P. Hedström: Nanostructure, microstructure and mechanical properties of duplex stainless steels 25Cr-7Ni and 22Cr-5Ni (wt.%) aged at 325 °C, *Materials Science and Engineering A*, 754 (2019), pp.512–520.
- 23) D.A. Garfinkel, J.D. Poplawsky, W. Guo, G.A. Young, J.D. Tucker: Influence of alloying on α - α' phase separation in duplex stainless steels, *Proceedings of the 18th International Conference on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems—Water Reactors*, (2019), pp.2399–2408.
- 24) K. Fujii, K. Fukuya, N. Nakata, K. Hono, Y. Nagai, M. Hasegawa: Hardening and microstructural evolution in A533B steels under high-dose electron irradiation, *Journal of Nuclear Materials*, 340 (2005), 247–258.
- 25) K. Fukuya: Current understanding of radiation-induced degradation in light water reactor structural materials, *Journal of Nuclear Science and Technology*, 50 (2013), 213–254.

- 26) F. Bergner, C. Pareige, M.H. Mayoral, L. Malerba, C. Heintze: Application of a three-feature dispersed-barrier hardening model to neutron-irradiated Fe–Cr model alloys, *Journal of Nuclear Materials*, 448 (2014), pp.96–102.
- 27) L. Liu, K. Nishida, K. Dohi, A. Nomoto, N. Soneda, K. Murakami, Z. Li, D. Chen, N. Sekimura, Effects of solute elements on hardening and microstructural evolution in neutron-irradiated and thermally-aged reactor pressure vessel model alloys, *Journal of Nuclear Science and Technology*, 53 (2016), 1546–1553.
- 28) G.R. Odette, T. Yamamoto, T.J. Williams, R.K. Nanstad, C.A. English: On the history and status of reactor pressure vessel steel ductile to brittle transition temperature shift prediction models, *Journal of Nuclear Materials*, 526 (2019), 151863.
- 29) M.J. Konstantinović, L. Malerba: Mechanical properties of FeCr alloys after neutron irradiation, *Journal of Nuclear Materials*, 528 (2020), 151879.
- 30) Z. Xiong, I. Timokhina, E. Pereloma: Clustering, nano-scale precipitation and strengthening of steels, *Progress in Materials Science*, 118 (2021), 100764.

第5章 22% および 25% Cr 系二相ステンレス鋼溶接金属 の 475 °C 脆化の支配因子

5.1 緒言

第3, 4章では, 22% Cr 系二相ステンレス鋼について, 475 °C 脆化が溶接金属において母材よりも促進されることを示し, また 475 °C 脆化には, 2つの異なる組織的な要因 (二相分離と Ni-Mn 濃化領域 (G 相前駆体) の生成) があり, 溶接金属においては高い Ni 含有量に起因して, 両者ともに母材よりも促進されることを述べた.

二相ステンレス鋼は, 主に Cr 含有量によって種々の鋼種が規格化されており, これらのうち, Grade 2507 に代表される 25% Cr 系二相ステンレス鋼は, 22% Cr 系二相ステンレス鋼と比べて, 特に, 塩化物環境下で, 優れた耐孔食性, 耐すき間腐食性を示すことから近年適用が拡大している^{1,2)}. 一方, Cr は二相分離を促進, すなわち 475 °C 脆化を促進すると考えられている^{3,4)}.

第4章での検討から, 475 °C 脆化に対する G 相前駆体の寄与が明らかになった. しかしながら, Cr 含有量の異なる溶接金属について, G 相またはその前駆体の生成と脆化挙動の関係はこれまでに報告されていない. 加えて, 25% Cr 系二相ステンレス鋼は 22% Cr 系二相ステンレ

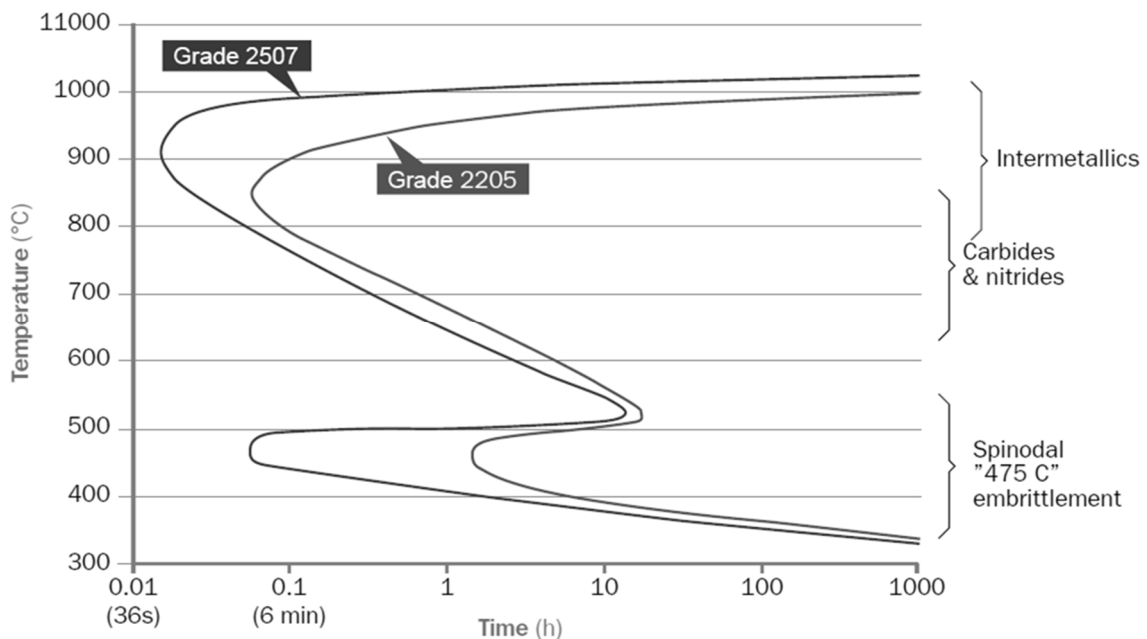


Fig. 5.1 Precipitation kinetics of solution-treated grade 2205 and 2507 duplex stainless steels at 300–1100 °C. The was drawn to indicate 50 % reduction in impact toughness⁶⁾.

ス鋼に比して合金添加量が多いため、一般に、475 °C 脆化感受性が高い⁵⁾と考えられている (Fig. 5.1⁶⁾) が、溶接金属における脆化挙動の相違については、これまでに十分な検討が行われていない。そこで本章では、25% Cr 系 二相ステンレス鋼の溶接金属について、400 °C における 1000 h までの時効がマイクロ組織形態やフェライト、オーステナイト各相の硬化挙動に及ぼす影響を調査する。さらに、STEM による観察と熱力学平衡計算の援用によってフェライト相内で生じる二相分離や金属間化合物の生成など、ナノメートルオーダーの組織変化を把握する。加えて、本章で得られる結果と、第 4 章までで得られている 22% Cr 系である 2209WM の結果との比較によって、Cr 含有量の異なる二相ステンレス鋼溶接金属における 475 °C 脆化の支配因子を明らかにする。なお、第 3 章で示したように、多層盛溶接金属の層ごとのフェライト相の硬化挙動に顕著な差は認められなかったことから、本章では、板厚方向の中央に位置する層を評価に用いる。また、第 3 章から明らかとなったように、時効に伴うシャルピー吸収エネルギーの低下はフェライト相のビッカース硬さの上昇とよく対応していたことから、本章ではビッカース硬さの上昇量によって溶接金属の脆化の程度を評価する。

5.2 供試材および実験方法

5.2.1 供試材と熱処理

本章では、Grade 2594 溶加材を用いて作製した 25% Cr 系二相ステンレス鋼溶接金属（以下、2594WM）を評価に用いた。また、第 3, 4 章で用いた 22% Cr 系二相ステンレス鋼溶接金属（2209WM）も比較として使用した。2209WM, 2594WM それぞれの作製に用いた材料の公称化学組成を Table 5.1 に示す。

2209WM, 2594WM の作製に用いた材料と開先形状の組み合わせを Fig. 5.1 に、溶接条件を Table 5.2 に示す。2209WM の作製に用いた材料と開先形状 (Fig. 3) , 溶接条件 (Table 3.2) は、3.2.1 項に記した通りである。2594WM は、Grade 2507 圧延鋼板を用いて作製したルート間隔 12 mm の 45° V 開先を、被覆アーク溶接によって多層盛溶接を行うことにより作製した。1 層目（初層）のみ 1 パス/層, 2 層目以降は 2 パス/層とし、9 層 17 パスで施工した。溶接電流は 150 A, アーク電圧は 26 V, 溶接速度は 210 ± 20 mm/min とし、各パスの溶接入熱を 1.1 ± 0.2 kJ/mm とした。さらに、パス間温度は 150 °C を上限とした。

溶接構造物の高温での使用を模擬するため、2209WM および 2594WM に対して、400 °C の静止大気中で 1000 h までの等温時効を行った。なお、時効温度は、第 3 章と同様、22% Cr 系、25% Cr 系二相ステンレス鋼の最高使用温度に近く、かつ、比較的短時間で 475 °C 脆化が生じるとされている報告⁷⁻¹⁰⁾に基づいて、400 °C とした。

Table 5.1 Nominal chemical compositions of plates and welding materials (%)*

Weld metal	Plate / Welding material	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	N	Fe
2209WM	Plate: Grade 2205	0.014	0.58	1.81	0.026	0.001	22.6	5.8	3.1	0.16	Bal.
	Wire: Grade 2209	0.014	0.50	1.62	0.015	0.001	23.0	8.9	3.2	0.17	Bal.
2594WM	Plate: Grade 2507	0.016	0.26	0.44	0.025	0.001	25.0	6.9	4.0	0.25	Bal.
	Electrode: Grade 2594 **	0.029	0.61	0.90	0.020	0.004	25.1	9.5	3.8	0.22	Bal.

* The values are from the mill test certificates.

** The reported chemical composition is analyzed on all deposited weld metal.

Table 5.2 Welding conditions.

Material	Welding current (A)	Arc voltage (V)	Welding speed (mm/min)	Heat input (kJ/mm)
2209WM	200	12	110 ± 20	1.3 ± 0.2
2594WM	150	26	210 ± 20	1.1 ± 0.2

Interpass temperature: 150 °C

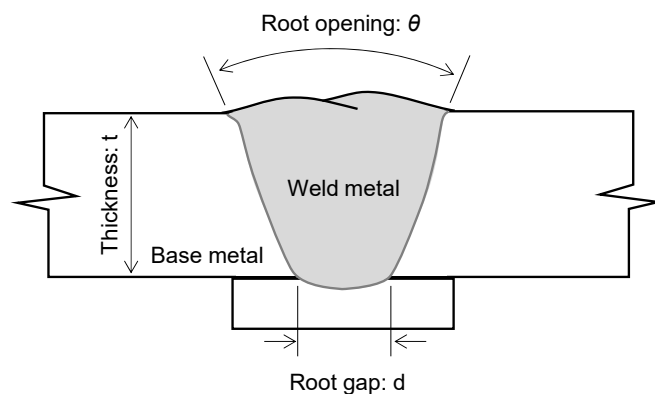


	Plate				Welding material	
	Grade	t (mm)	θ (deg.)	d (mm)	Grade	Dia. (mm)
2209WM	2205	12	45	6.5	2209	2.4
2594WM	2507	20	45	12	2594	4.0

Fig. 5.2 Schematic illustration of welds with dimensions of materials.

5.2.2 化学組成分析とマイクロ・ナノ組織観察

2209WM, 2594WM の未時効材および 1000 h までの時効材の溶接方向に垂直な断面の中央部から化学組成分析とマイクロ・ナノ組織観察に用いる試験片を機械加工によって切り出した。試験片の採取位置は、各々の溶接金属の断面中央部、すなわち 2209WM における 4 層目、2594WM における 5 層目であり、いずれも後続パスによる再熱を受けた部分である。

溶接金属部の化学組成は、未時効材に対して行い、OES 分析 (ARL4460 Metals Analyzer, Thermo Fisher Scientific) によって計測した。一方、フェライト相、オーステナイト相各々の化学組成は、未時効材と 1000 h 時効材に対して行い、EPMA (JXA-8530 F, JEOL) により計測した。各々の相中における合金元素の含有量は、各相上の 100 箇所以上の点で点分析を行い、その平均値を算出することによって求めた。測定感度の劣る軽元素および微量元素である C, N, P, S は分析から除外した。マイクロ組織観察は、光学顕微鏡を用いて行った。観察に用いた試験片の断面は、鏡面研磨した後、40 mass% NaOH 水溶液中に浸漬し、2 V で 5 s の電解腐食を行った。電解腐食の条件は、未時効材、時効材ともに同一とした。なお、第 3 章では、1~3 V で 10~30 s の電解腐食を行ったが、本章では、時効によるマイクロ組織現出の違いをより明瞭に観察するために、電圧を一定に保ち、エッチング時間を短くした。さらに、得られた組織写真 (未時効材と時効材) から 3.2.2 項と同様の方法によってフェライト量を測定した。ナノ組織観察は、4 台の EDS を備えた STEM (Talos F200X, Thermo Fisher Scientific) を用いて 4.2.2 項と同様の方法により実施した。薄膜試験片の厚さは 2209WM の未時効材で 85 nm, 1000 h 時効材で 88 nm, 2594WM の未時効材で 94 nm, 1000 h 時効材で 87 nm であった。加えて、フェライト相からの金属間化合物の析出挙動を検討するため、計算ソフト (Thermo-Calc, version: 2021b, database: TCFe11) を用いて熱力学計算を行った。

5.2.3 硬さ試験

2209WM および 2594WM のフェライト相、オーステナイト相の脆化の程度を評価するため、マイクロビッカース試験機を用いて、未時効材および時効材の各々の相の硬さを測定した。測定に用いた荷重は、0.01 kgf とし、圧痕が各相内におさまるように (Fig. 3.3) それぞれ 10 点測定し、平均値を求めた。

5.3 結果

5.3.1 化学組成とマイクロ組織

2209WM, 2594WM の化学組成の分析結果を Table 5.3 に示す。2594WM の C, Cr, Ni, Mo の含有量は、2209WM に比して高い値を示す。これは、溶加材の高い C, Cr, Ni, Mo 量に起因していると考えられる。一方、他の元素について、顕著な差は認められない。

フェライト、オーステナイト相それぞれの化学組成を Table 5.4 に示す。未時効材と 1000 h 時効材の分析結果は同様であったため、ここでは未時効材の分析結果を示している。なお、後述するフェライト相中の合金元素の濃度分布の解析のため at.% で示している。2209WM,

2594WM とともに、Cr, Mo および Si はフェライト相に、Ni および Mn はオーステナイト相に多く分配している。2209WM と 2594WM とで、フェライト相中の合金元素含有量を比較すると、Cr, Ni, Mo の含有量は 2594WM において 2209WM よりも高く、Mn の含有量は 2209WM において 2594WM よりも高い。一方、Si の含有量は両試験片で同程度である。オーステナイト相中の合金元素含有量の比較においても、同様の傾向が認められる。

2209WM および 2594WM の未時効材および 1000 h 時効材のマイクロ組織を Fig. 5.3 に示す。未時効材 (Fig. 5.3 (a), (e)) において暗く見える領域がフェライト、明るく見える領域がオーステナイトである。2209WM, 2594WM とともに、未時効材では、フェライト素地の粒界から析出したウィッドマンステッテン状のオーステナイトが観察され、2209WM と 2594WM で顕著な差は認められない。2209WM, 2594WM とともに 40 h 時効材では、フェライト・オーステナイト相間のコントラストが未時効材に比して低下し (Fig. 5.3 (b), (f)) , 1000 h までの時効によってそのコントラストはさらに低下している (Fig. 5.3 (c), (d) および (g), (h)) 。なお、2209WM, 2594WM とともに、時効の有無によらず、フェライト相、オーステナイト相からなる二相組織を呈し、 σ 相などの金属間化合物は観察されない。

Table 5.3 Chemical compositions of weld metals determined through OES (%).

Material	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	N	Fe
2209WM	0.013	0.60	1.64	0.016	0.001	22.9	8.4	3.2	0.12	Bal.
2594WM	0.028	0.60	0.86	0.020	0.004	25.0	9.3	3.7	0.19	Bal.

Table 5.4 Chemical compositions of ferrite and austenite phases in weld metals determined through EPMA (at.%).

Material	Phase	Si	Mn	Cr	Ni	Mo	Fe
2209WM	F + A	1.18	1.68	24.4	7.91	1.84	Bal.
	F	1.27	1.64	24.6	6.81	2.11	Bal.
	A	1.07	1.77	23.0	9.15	1.53	Bal.
2594WM	F + A	1.12	0.82	27.5	9.22	2.18	Bal.
	F	1.25	0.74	28.7	7.21	2.72	Bal.
	A	1.09	0.91	25.9	9.65	1.89	Bal.

Ferrite (F) + Austenite (A) : measured through map analysis

Each phase : measured through point analysis (average of more than 100 points)

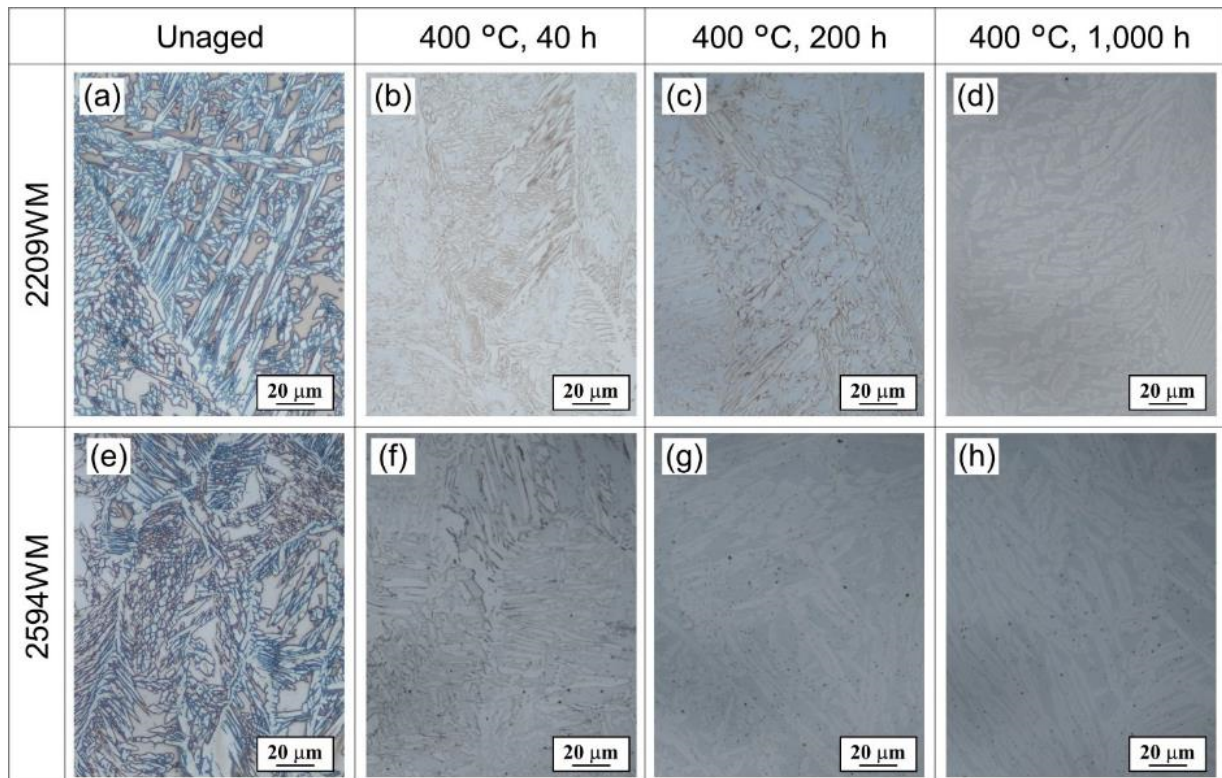


Fig. 5.3 Microstructure of unaged and aged weld metals.

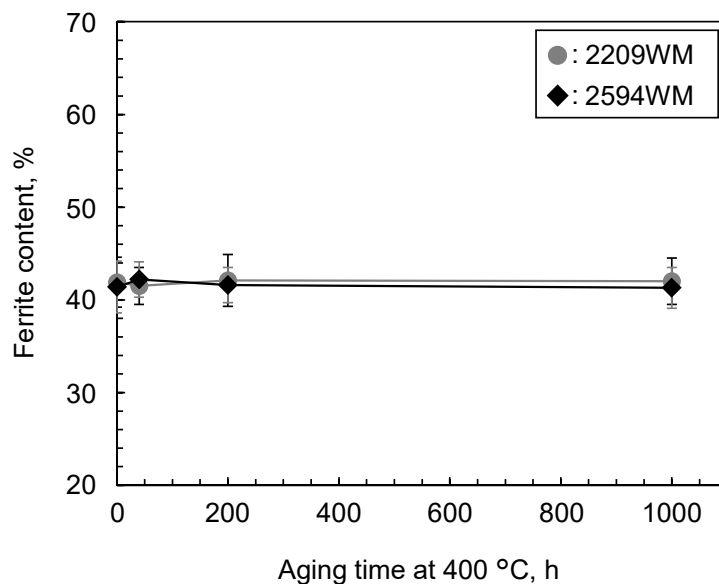


Fig. 5.4 Effect of aging time on ferrite content in weld metals.

時効時間とフェライト量の関係を図. 5.4 に示す。2209WM、2594WM ともに、未時効を含むいずれの時効時間でも同等のフェライト量を示し、2209WM 未時効材で 41.9%、2594WM 未時効材で 41.4% である。

5.3.2 硬さ試験

時効に伴う2209WMならびに2594WM のフェライト相、オーステナイト相のビッカース硬さの変化をFig. 5.5 に示す。なお、ここで示した2209WMのビッカース硬さは第3章で示した4層目の結果 (Fig. 3.9) に対応している。未時効材のフェライト相の硬さは、2209WMで266 HV、2594WMで270 HVであり、両者の硬さは概ね等しい。2209WMでは、40 hで314 HV、200 hで485 HV、1000 hで530 HV、2594WMでは、40 hで341 HV、200 hで464 HV、1000 hで484 HVを示す。フェライト相の硬さは、時効に伴って上昇し、200 hまでの上昇傾向が著しい。40 hまでは、時効に伴うフェライト相の硬化は、2594WMの方が大きく、一方、200~1000 hの時効においては、2209WMの方が大きい。これらの傾向とは対照的に、1000 hの時効によるオーステナイト相の硬さは、2209WMで288 HVから310 HV、2594WMで301 HVから327 HVと、変化はほとんど認められない。

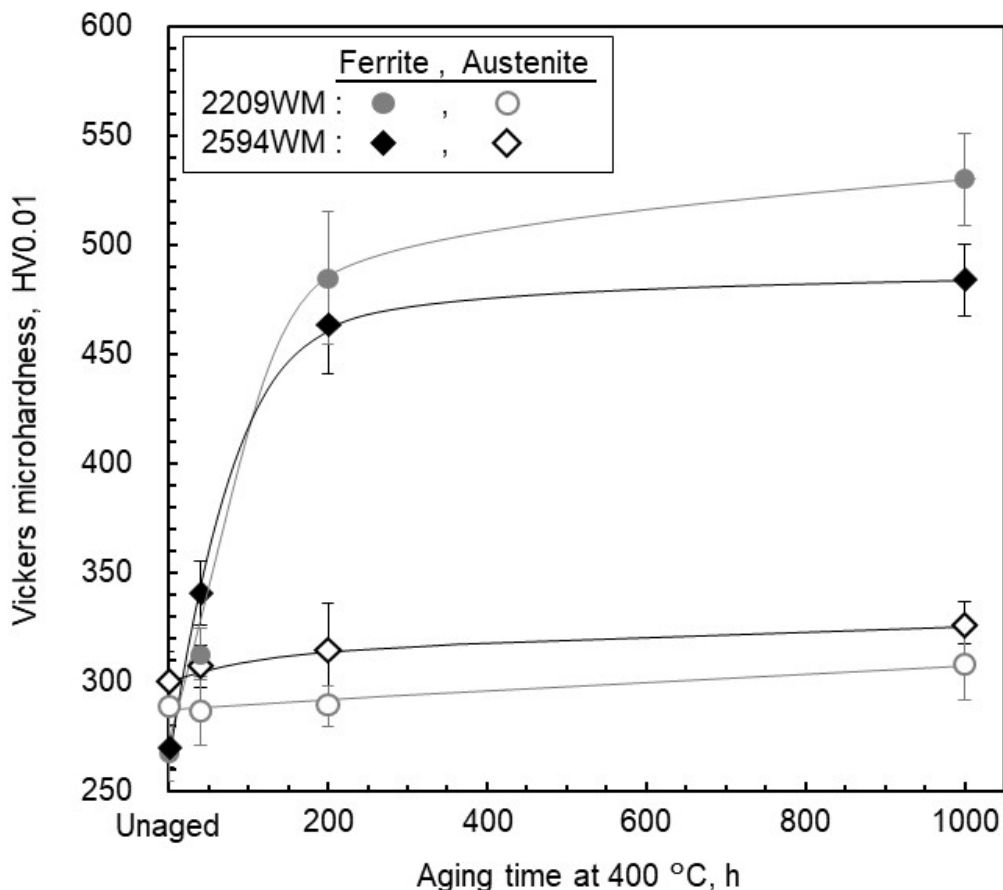


Fig. 5.5 Effect of aging time at 400 °C on Vickers microhardness of ferrite and austenite phases in weld metals.

5.3.3 フェライト相のナノ組織解析

2209WM, 2594WM の未時効材および 1000 h 時効材のフェライト相 STEM 明視野像と制限視野回折像を Fig. 5.6 に示す. いずれも, [0 0 1] 晶帯軸入射による観察結果である. 2209WM, 2594WM とともに, 未時効材の明視野像 (Fig. 5.6 (a), (c)) には, 目立ったコントラストは認められない. 一方, 1000 h 時効材 (Fig. 5.6 (b), (d)) には, モットル組織^{11,12)}と呼ばれる斑模様が認められる. さらに, モットル組織は 2594WM において 2209WM よりも粗いことがわかる. いずれの試験片も制限視野回折像において 1 種類の BCC 構造のみが検出されることから, フェライト相内部に金属間化合物は析出していないことが確認される.

2594WM の未時効材について, Fig. 5.6 (c) に示した STEM 明視野像と同視野における合金元素 (Cr, Fe, Ni, Mn, Mo, Si) の EDS マップを Fig. 5.7 に示す. いずれの元素についても明瞭な偏析は認められない. なお, 2209WM の未時効材については, 点分析によって合金元素の分布を評価した結果, 2594WM と同様, 合金元素の偏析は認められなかった.

2209WM, 2594WM の 1000 h 時効材について, 各々 Fig. 5.6 (b), (d) に示した STEM 明視野像と同視野における合金元素 (Cr, Fe, Ni, Mn, Mo, Si) の EDS マップを Fig. 5.8 (a), (b) に示す. 2209WM, 2594WM いずれの試験片においても, Cr と Fe が互いに相反する位置で濃化と欠乏を繰り返す形態が確認できる. また, Ni と Mn は同一箇所に濃化するのに対し, Si, Mo の明瞭な偏析は認められない.

1000 h 時効材の EDS マップ (Fig. 5.8) からフェライト相中で隣接する Cr 濃化領域の距離を無作為に 50 組選び, その平均を求めることで, フェライト相中の Cr の濃化と欠乏の繰り返し距離, すなわち濃度変調の波長を導出した. Fig. 5.9 に測定した波長のヒストグラムを示す. 濃度変調の波長は 2209WM で 4.8 nm, 2594WM で 6.4 nm である. Ni と Mn の濃化領域 (以下, Ni-Mn 濃化領域) の間隔についても, 同様の方法によって測定を行った. Fig. 5.10 に測定値のヒストグラムを示す. 隣接する Ni-Mn 濃化領域の距離は, 2209WM で 9.4 nm, 2594WM で 9.2 nm である.

2209WM, 2594WM の 1000 h 時効材について, フェライト相中における Cr 濃化領域と Fe 濃化領域の Cr 濃度の差 ΔC_{Cr} ($= C_{Cr \text{ in Cr-rich domains}} - C_{Cr \text{ in Fe-rich domains}}$) を EDS により測定した. ΔC_{Cr} は隣接する Cr 濃化領域と Fe 濃化領域を無作為に 10 組抽出し, これら 10 組の Cr 濃度差を平均化することによって求めた. ΔC_{Cr} は, 2209WM で 13.7 at.%, 2594WM で 18.2 at.% である (Fig. 5.11). 同様に, Ni-Mn 濃化領域を無作為に 10 箇所抽出し, これらの領域で計測した化学組成を平均化することにより Ni-Mn 濃化領域の化学組成を求めた (Table 5.5). 2209WM 中の Ni-Mn 濃化領域の Ni 濃度は 12.5 at.%, Mn 濃度は 5.55 at.% であり, 2594WM 中の Ni-Mn 濃化領域

における Ni 濃度は 9.1 at.% , Mn 濃度は 2.65 at.%である.

5.4 考察

5.4.1 二相分離とその促進要因

Figure 5.6 に示したように, 2209WM, 2594WMの未時効材のフェライト相のSTEM明視野像においては, 時効に伴ってモットル組織^{11, 12)}が現出したことから, フェライト相は, Feが濃化した α 相とCrが濃化した α' 相に二相分離したと考えられる. さらに, Fig. 5.8に示したEDSマップは, 時効に伴ってフェライト相が α 相と α' 相に分離したことを示しており, 二相分離を裏付けるものである. 2209WM, 2594WMともに, フェライト相の制限視野回折像からは1種類のBCC構造のみが検出された. これは, 4.4.1項で述べたように, α 相と α' 相の格子定数がほぼ等しいために, 両者の回折像を分離できないことに起因すると考えられる¹²⁾. さらに, フェライト相のモットル組織は, 2594WMにおいて2209WMよりも粗く (Fig. 5.6) , これは, EDSマップで認められたCr濃化領域 (またはFe濃化領域) が, 2594WMにおいて2209WMよりも粗い (Fig. 5.8) ことと同様の傾向であった.

1000 h 時効材のフェライト相中に認められたCrの濃度変調の波長, すなわち二相分離の波長 (λ_{Cr}) は2209WMで4.8 nm, 2594WMで6.4 nmであった (Fig. 5.9) . また, α 相と α' 相のCrの濃度差 ΔC_{Cr} (Fig. 5.11) から二相分離の濃度振幅 ($\Delta C_{Cr}/2$) を求めると, 2209WMで6.9 at.%, 2594WMで9.1 at.% となる. このように, フェライト相中の二相分離の波長と濃度振幅は, いずれも2259WMにおいて2209WMよりも大きく, フェライト相の二相分離は, 2259WMにおいて2209WMよりも加速していたと判断される. Fig. 5.3 に示したように, 2209WMと2594WMでマイクロ組織に顕著な差は認められなかったことから, 両者の二相分離挙動の相違は, フェライト相の化学組成の違いによるものであることが示唆される.

2209WMと2594WMでフェライト相の化学組成 (Table 5.4) を比較すると, 2594WMのCr, Ni, Moの含有量は, 2209WMよりも各々4.1, 0.40, 0.61 at.% 高い. 一方, 2594WMのMnの含有量は, 209WMよりも0.90 at.% 低く, Siの含有量はほぼ等しい. 2.3.3項で述べたようにCr^{3, 4, 13, 14)}, Ni¹⁵⁻¹⁸⁾, Mo¹⁹⁻²¹⁾, Mn¹⁸⁾は, いずれもフェライト相の二相分離を加速することが知られている. 本章の結果においては, フェライト相中のCr, Ni, Moの含有量が高いことに起因して, 2209WMよりも2594WMの方がフェライト相の二相分離が速いと考えられる.

5.4.2 溶質元素クラスター生成とその促進要因

Figure 5.8に示したように, 2209WM, 2594WMの1000 h 時効材のフェライト相には二相分離

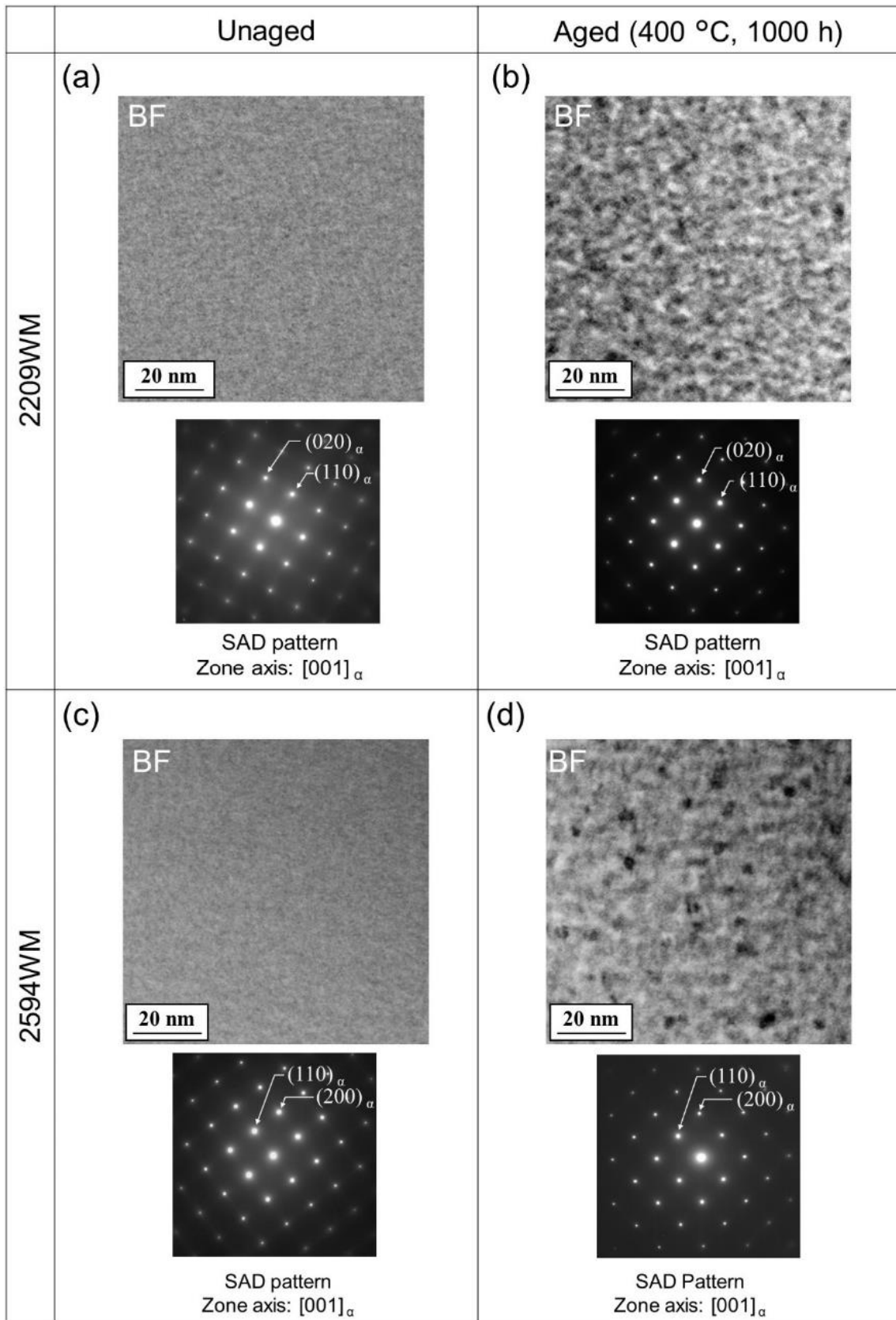


Fig. 5.6 STEM BF images and SAD patterns along $[0\ 0\ 1]$ zone axis of ferrite phase in unaged and aged (400 °C, 1000 h) weld metals.

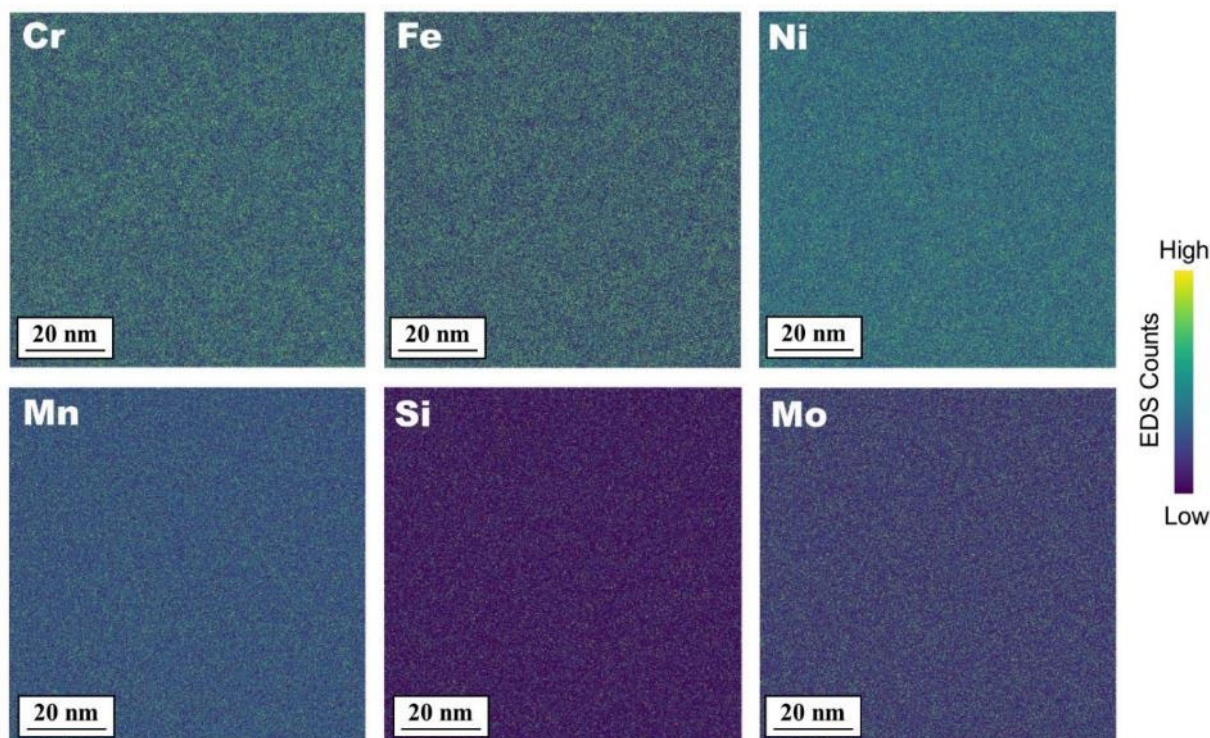
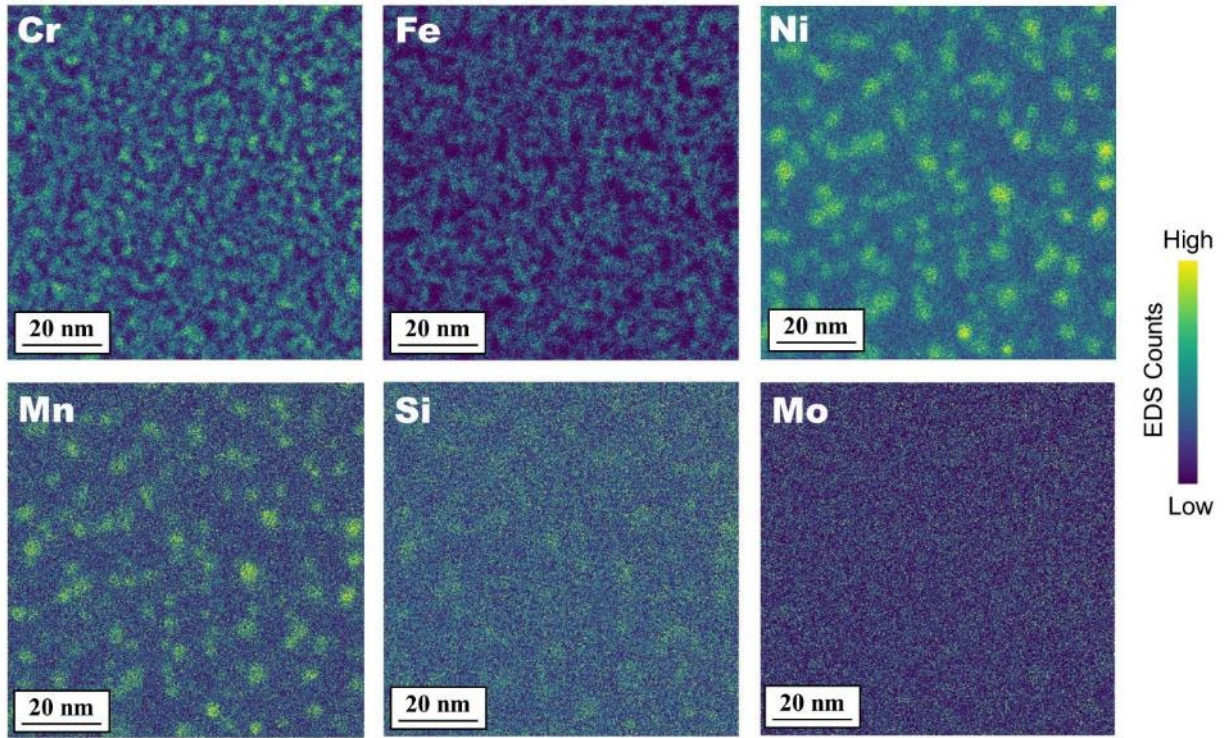


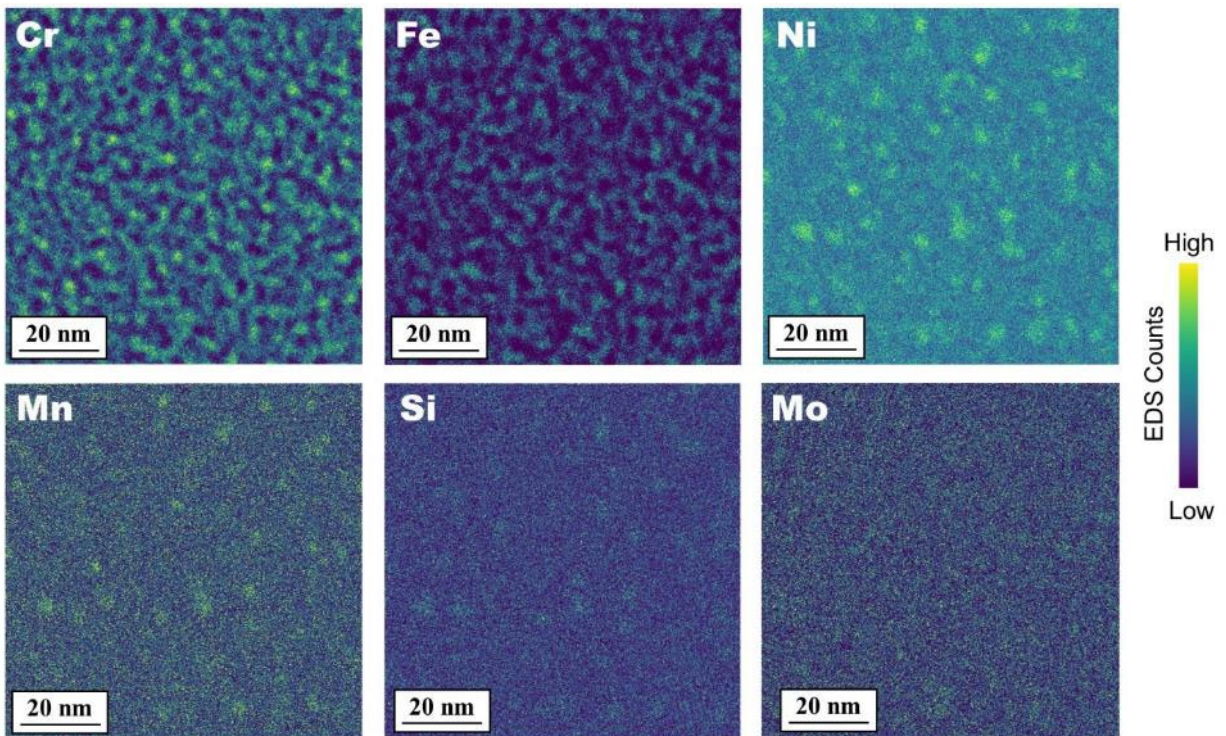
Fig. 5.7 STEM-EDS maps of Cr, Fe, Ni, Mn, Si, and Mo in ferrite phase of unaged 2594WM.

と重畳して、Ni-Mn濃化領域の生成が確認された。一方、フェライト相の制限視野回折像において、BCC構造のフェライト相以外の結晶構造は検出されなかった (Fig. 5.6) ことから、Ni-Mn濃化領域は、金属間化合物ではないことが確認される。4.4.2項 (Fig. 4.7) で述べたのと同様、Ni-Mn濃化領域は、G相生成に向けたNiおよびMnの拡散によって生じた溶質元素クラスター (G相前駆体) であると考えられる。2209WM, 2594WMのフェライト相の化学組成がG相の析出に及ぼす影響を検討するため、EPMAにより測定した未時効材のフェライト相の化学組成 (Table 5.4) を用いて、Thermo-Calcによる熱力学平衡計算を行った。フェライト相に加え、従来の報告に基づいてG相²²⁻²⁴⁾、R相^{11,25)}、 χ 相^{2,11,25)}を選択し、フェライト相中にNi-Mn濃化領域の生成が認められたことから、時効温度である400 °CにてNiとMn濃度を変化させた際の擬三元系状態図 (等温断面図) を導出した。なお、G, R, χ 相の化学量論組成は、4.4.2項に示したものと同様である。

Figure 5.12 (a), (b) は Fe (-24.6 Cr-2.11 Mo-1.27 Si)-Ni-Mn系, Fe (-28.7 Cr-2.72 Mo-1.25 Si)-Ni-Mn (at.%) 系状態図であり、図中の赤色の丸印 2209WM_f (Fig. 5.12 (a)) と青色の丸印 2594WM_f (Fig. 5.12 (b)) は、それぞれ未時効材の 2209WM と 2594WM のフェライト相の化学組成を示しており、2209WM_fはG相を含む4相 (α, α', χ, G) 領域, 2594WM_fはG相を含まない3相 (α, α', χ) 領域にあることがわかる。したがって、2209WMの方が2594WMよりも熱力学的にG相



(a) 2209WM



(b) 2594WM

Fig. 5.8 STEM-EDS maps of Cr, Fe, Ni, Mn, Si, and Mo in ferrite phase of weld metals aged at 400 °C for 1000 h.

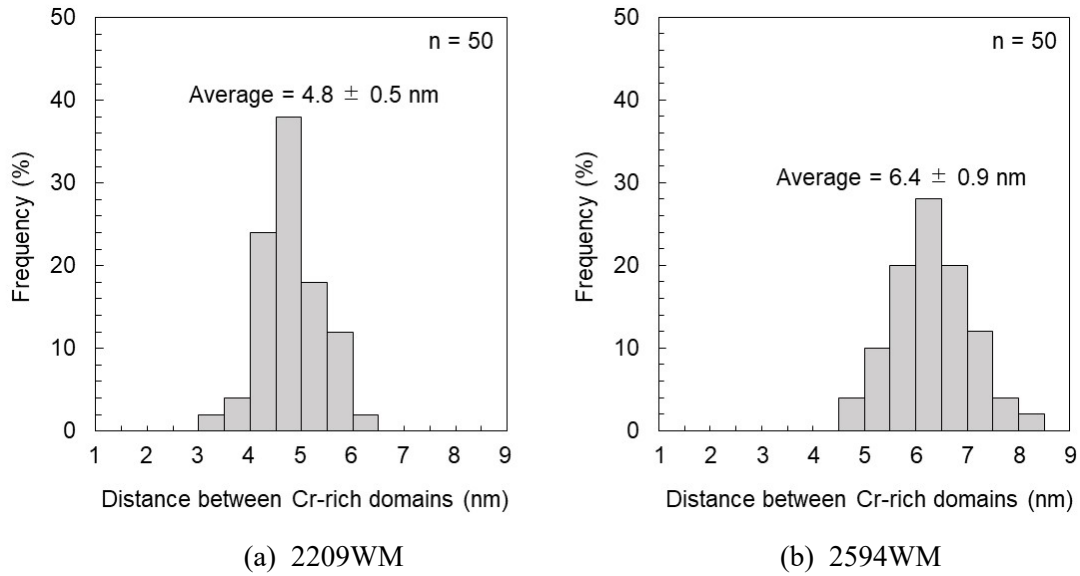


Fig. 5.9 Histograms of distance between neighboring Cr-rich domains in ferrite phase of weld metals aged at 400 °C for 1000 h.

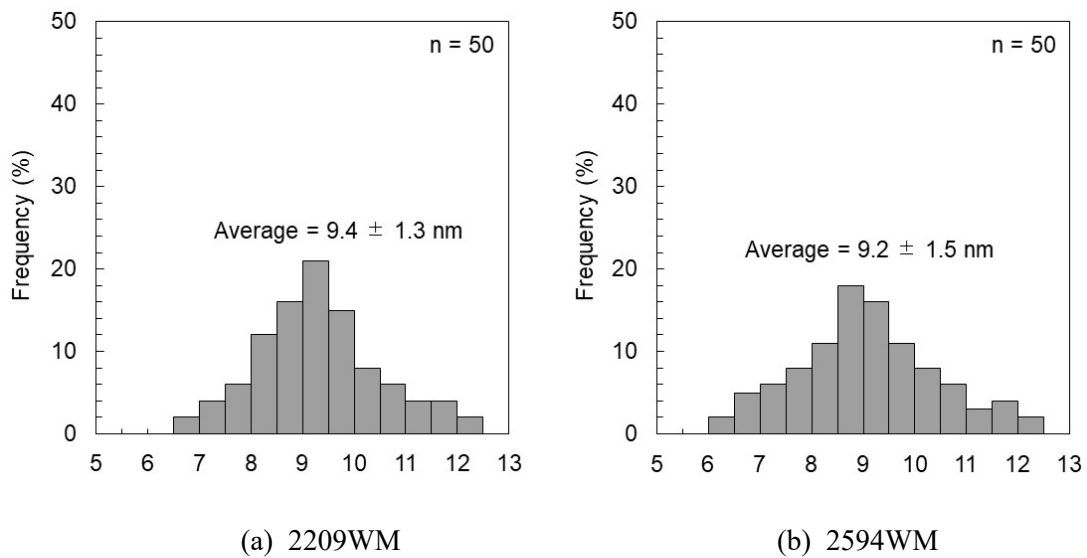


Fig. 5.10 Histograms of distance between neighboring Ni-Mn-rich domains in ferrite phase of weld metals aged at 400 °C for 1000 h.

Table 5.5 Chemical composition of Ni-Mn rich domains observed in ferrite phase of weld metals aged at 400 °C for 1000 h (at.%).

	Si	Mn	Cr	Ni	Mo	Fe
2209WM	3.63 ± 0.42	5.55 ± 0.73	22.9 ± 1.4	12.5 ± 2.1	2.01 ± 0.61	53.5 ± 2.3
2594WM	2.46 ± 0.33	2.65 ± 0.40	26.9 ± 2.7	9.1 ± 1.1	3.34 ± 0.43	55.5 ± 3.0

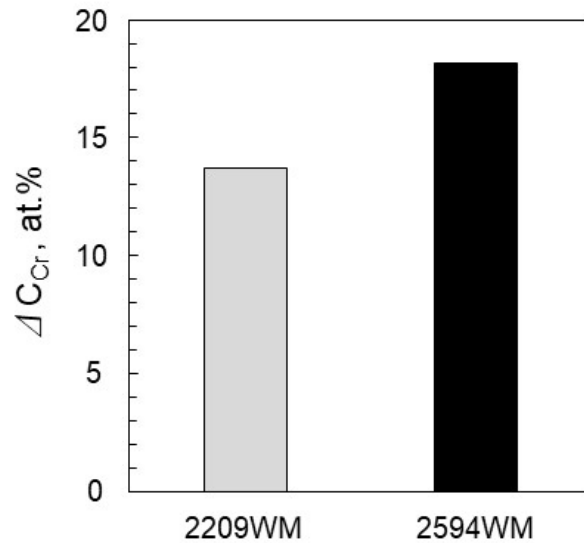


Fig. 5.11 Difference in Cr concentrations between Cr-rich and Fe-rich domains (ΔC_{Cr})
in ferrite phase of weld metals aged at 400 °C for 1000 h.

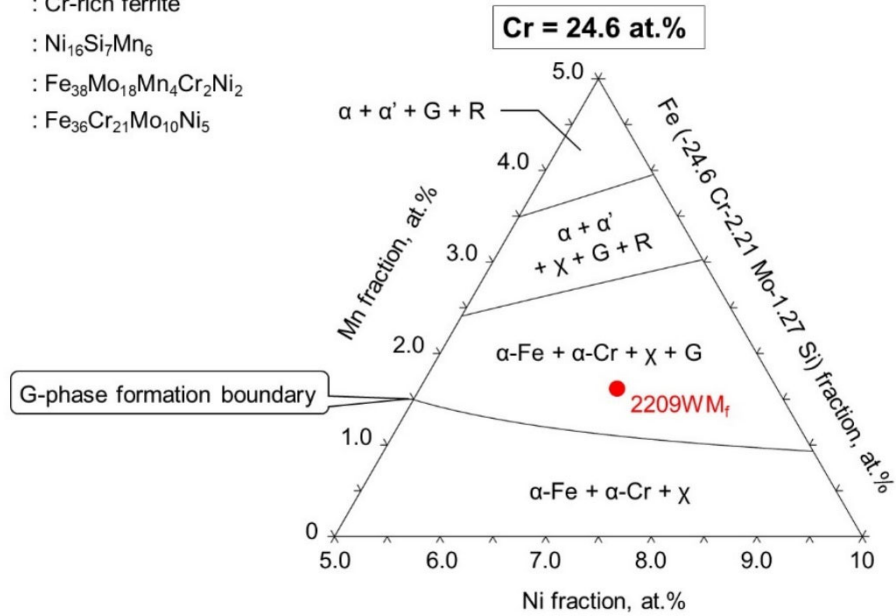
を生成しやすいことが示唆される．ところで，2.4 節で述べたように，フェライト相からの G 相の生成は，二相分離と重畳して生じることが報告されている^{22-24, 26-28}．そこで，以降では，二相分離を考慮した際の G 相の生成について考察する．

1000 h 時効後のフェライト相で認められた二相分離の濃度振幅 ($\Delta C_{Cr}/2$) から Cr 濃化領域と Fe 濃化領域それぞれの化学組成を求め，これらの値を用いて，Fig. 5.12 と同様に Ni, Mn 濃度を変化させた際の 400 °C における等温断面図を熱力学平衡計算によって導出した (Fig. 5.13)．Fig. 5.13 中の上，下向きの三角印は，それぞれ Cr 濃化領域，Fe 濃化領域の化学組成を示している．なお，G 相が生成する場合，Ni および Mn は Cr 濃化領域から排出され，Fe 濃化領域に取り込まれると報告されている^{29, 30} ことから，G 相の生成によって Cr 濃化領域および Fe 濃化領域で生じる Ni と Mn の移動，すなわち濃度変化の方向も三角印を起点とした矢印で示している．1000 h 時効後の 2209WM のフェライト相 (Fig. 5.13 (a)) では，Cr 濃化領域，Fe 濃化領域ともに G 相の生成領域にある (ただし，Cr 濃化領域においては，Ni, Mn 濃度が一定以上低下すると，G 相の生成領域から外れる)．一方，2594WM のフェライト相 (Fig. 5.13 (b)) では Cr 濃化領域は G 相生成領域の外側にあるが，Fe 濃化領域では G 相生成に伴う Ni と Mn の移動は，G 相の生成領域に向かった化学組成の変化となる．G 相は二相分離とは異なる熱力学的駆動力によって現出するが，二相分離に伴うフェライト相中の局所的な Cr 濃度変調 (二相分離の組成振幅) は G 相の生成に影響を及ぼす．さらに，二相分離によって生じる Cr 濃化領域と Fe 濃化領域間の Ni および Mn の移動を考慮することによって，2209WM, 2594WM のフ

Temperature : 400 °C

● 2209WM_f : Ferrite phase in unaged 2209WM

- α : Fe-rich ferrite
- α' : Cr-rich ferrite
- G : Ni₁₆Si₇Mn₆
- R : Fe₃₈Mo₁₈Mn₄Cr₂Ni₂
- X : Fe₃₆Cr₂₁Mo₁₀Ni₅

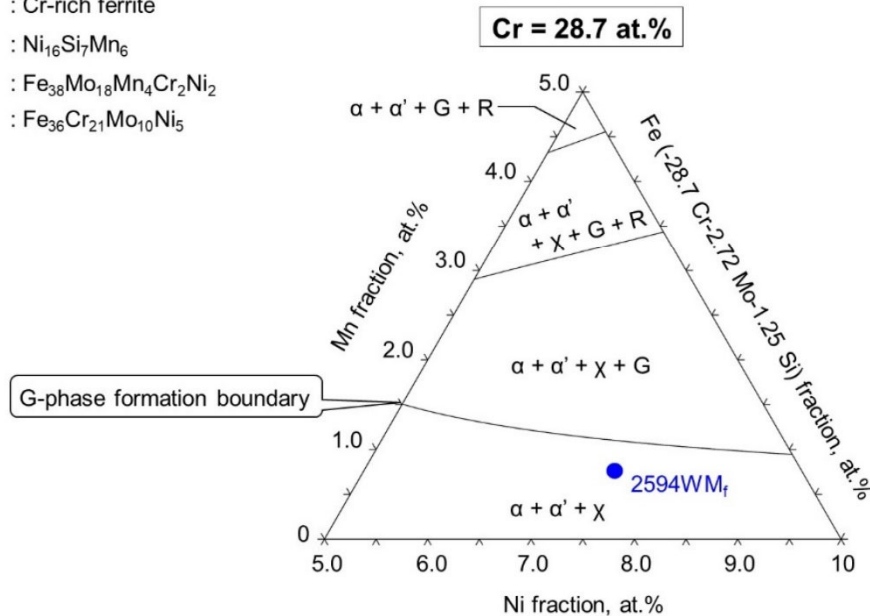


(a) Fe (-24.6 Cr-2.21 Mo-1.27 Si)-Mn-Ni (in at.%) system depicting ferrite phase of unaged 2209WM

Temperature : 400 °C

● 2594WM_f : Ferrite phase in unaged 2594 WM

- α : Fe-rich ferrite
- α' : Cr-rich ferrite
- G : Ni₁₆Si₇Mn₆
- R : Fe₃₈Mo₁₈Mn₄Cr₂Ni₂
- X : Fe₃₆Cr₂₁Mo₁₀Ni₅



(b) Fe (-28.7 Cr-2.72 Mo-1.25 Si)-Mn-Ni (in at.%) system depicting ferrite phase of unaged 2594WM

Fig. 5.12 Computed pseudo-ternary phase diagrams for unaged weld metals (at 400 °C).

Temperature : 400 °C

▲ 2209WM_{Cr-rich} : Cr-rich domains in ferrite phase (1000-h aged)

▼ 2209WM_{Fe-rich} : Fe-rich domains in ferrite phase (1000-h aged)

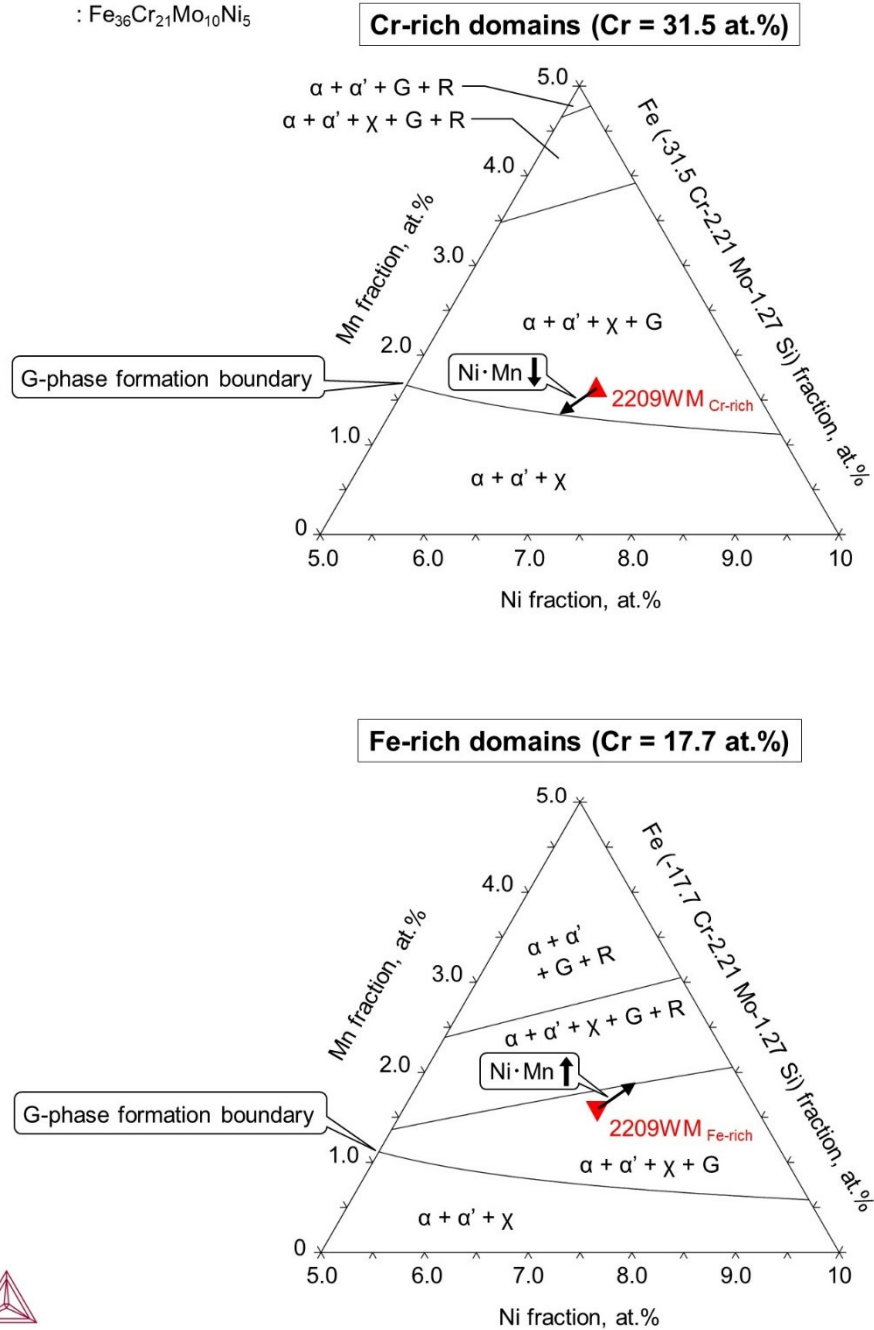
α : Fe-rich ferrite

α' : Cr-rich ferrite

G : Ni₁₆Si₇Mn₆

R : Fe₃₈Mo₁₈Mn₄Cr₂Ni₂

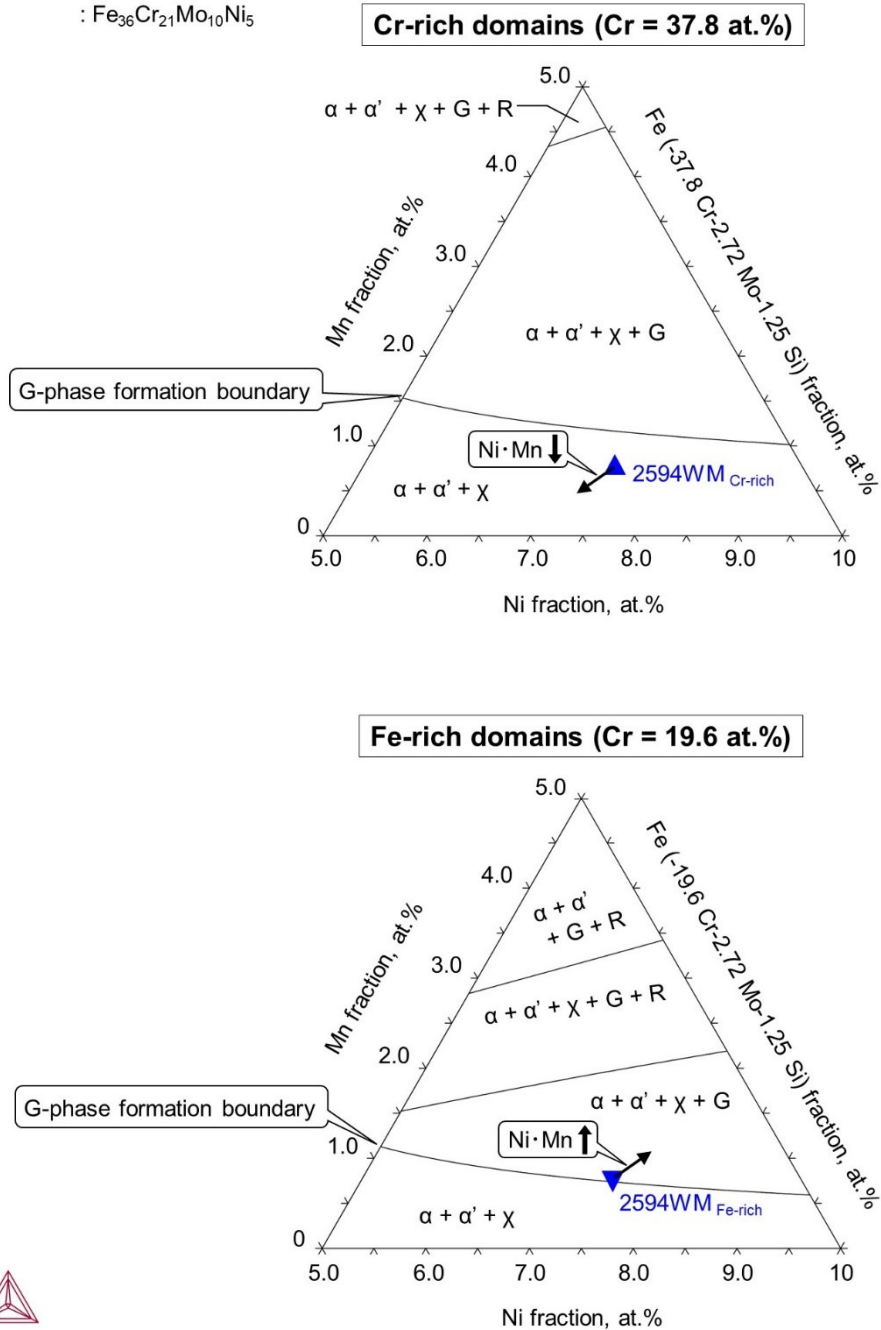
χ : Fe₃₆Cr₂₁Mo₁₀Ni₅



(a) Fe (-17.7/31.5 Cr-2.21 Mo-1.27 Si)-Mn-Ni (in at.%) system depicting Cr-rich and Fe-rich domains within ferrite phase of 1000-h aged 2209WM

Fig. 5.13 Computed pseudo-ternary phase diagrams for aged weld metals (at 400 °C).

- Temperature : 400 °C
- ▲ 2594WM_{Cr-rich} : Cr-rich domains in ferrite phase (1000-h aged)
- ▼ 2594WM_{Fe-rich} : Fe-rich domains in ferrite phase (1000-h aged)
- α : Fe-rich ferrite
- α' : Cr-rich ferrite
- G : Ni₁₆Si₇Mn₆
- R : Fe₃₈Mo₁₈Mn₄Cr₂Ni₂
- X : Fe₃₆Cr₂₁Mo₁₀Ni₅



(b) Fe (-19.6/37.8 Cr-2.72 Mo-1.25 Si)-Mn-Ni (in at.%) system depicting Cr-rich and Fe-rich domains within ferrite phase of 1000-h aged 2594WM (at 400 °C)

Fig. 5.13 Continued.

フェライト相ともに G 相を生成し、一方で 2209WM の方が G 相を生成しやすく、また、2594WM のフェライト相中の Fe 濃化領域においては G 相生成に伴う Ni および Mn の濃化によってその生成が促進される傾向を見出すことができる。

フェライト相の Cr 濃化領域と Fe 濃化領域を比較すると、Cr 濃度の低い後者の方が熱力学的に G 相を生成しやすいことから、2209WM のフェライト相 (Cr=24.6 at.%) と 2594WM のフェライト相 (Cr=28.7 at.%) の G 相の生成挙動の違いについても、Cr 含有量の差が影響していると考えられる。加えて、Fig. 5.12 および Fig. 5.13 から示唆されるように、高い Mn 量も G 相の生成を促進する。これらのことから、Cr 含有量が低く、Mn 含有量が高い 2209WM の方が 2594WM と比較して G 相を生成しやすいと推定され、この傾向は G 相前駆体についても同様と考えられる。

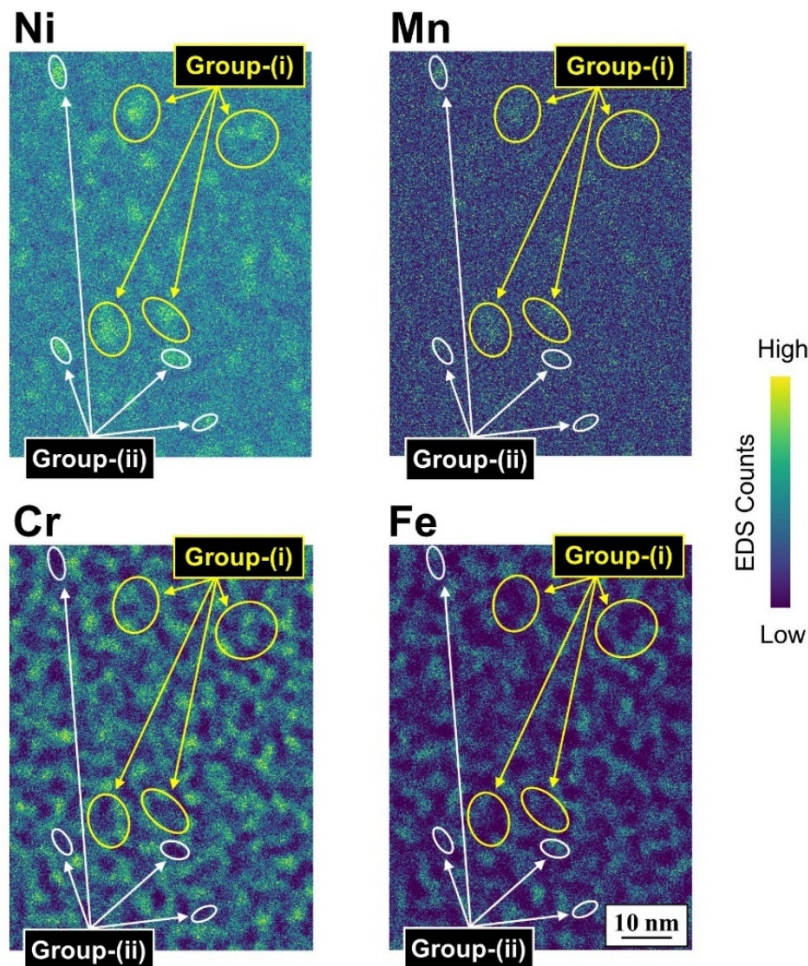


Fig. 5.14 Spatial correlation between Ni-Mn-rich domains and Cr-depleted/Fe-rich domains in ferrite phase of 1000 h-aged 2594WM: Group-(i) and Group-(ii) indicate locations where larger and smaller Ni-Mn-rich domains are present, respectively.

計算状態図を援用した検討の結果、2594WM のフェライト相においては、Cr 欠乏 (Fe 濃化) 領域において、G 相が熱力学的に安定化し、その結果、前駆体を生成することが示唆された (Fig. 5.13 (b)) . 2594WM の 1000 h 時効材のフェライト相において観察された Ni-Mn 濃化領域と Fe 濃化領域の位置を Fig. 5.14 に示す. 比較的サイズの大きな Ni-Mn 濃化領域 (Fig. 5.14 の Group-(i)) について、Cr 欠乏領域の位置との相関は認められないが、サイズの小さな Ni-Mn 濃化領域 (Fig. 5.14 の Group-(ii)) の位置は Cr 欠乏領域の位置と一致する傾向にあり、二相分離によって生じた Cr 欠乏領域は、Ni-Mn 濃化領域、すなわち G 相前駆体の生成サイトとなった可能性が考えられる. しかしながら、5.2.2 項で述べたように、STEM 観察に用いた薄膜試験片の厚さは約 90 nm であり、本章での観察結果に基づいて数ナノメートルオーダーで現出する Cr 欠乏領域と G 相前駆体の位置関係を特定することは難しい. 二相分離の進行に伴って現出する Cr 欠乏領域と G 相前駆体の空間的な位置の相関をより正確に把握するには、APT 等のより高度な分析手法を用いる必要があり、今後の研究課題とされる.

隣接する Ni-Mn 濃化領域 (G 相前駆体) の距離は、2209WM で 9.4 nm, 2594WM で 9.2 nm であり (Fig. 5.10) , 顕著な差は認められなかった. これは、G 相前駆体の生成に対して必要な合金元素の拡散距離が 2209WM と 2594WM とで同程度であることを示唆している. 一方、Ni-Mn 濃化領域の Ni および Mn の濃度は、2209WM の方が 2594WM よりも高かった (Table 5.5) . これらの結果から、2209WM のフェライト相の方がより大きな G 相生成駆動力を生じたために、より多くの G 相生成元素が濃化したと考えることができる.

5.4.3 Cr 量の異なる溶接金属における 475 °C 脆化の支配因子

2209WM, 2594WM とともに、フェライト相は時効に伴って著しく硬化した. 一方、オーステナイト相は時効時間によらずほぼ一定の硬さを示した. これより、2209WM, 2594WM とともに 475 °C 脆化は、主にフェライト相で生じたと判断される.

40 h 時効材のフェライト相の硬化量は 2209WM で 48 HV, 2594WM で 71 HV であり、2594WM において 2209WM よりも 48% 大きかった. 本章において、40 h 時効材に対してフェライト相のナノ組織観察は行っていないが、APT を用いた従来研究^{21, 26)}によって 400 °C における G 相前駆体生成の潜伏期間は 100 h よりも長いことが明らかとなっている. したがって、40 h 時効材におけるフェライト相の硬化は、二相分離のみによるものであると推察される.

1000 h 時効材のフェライト相の硬化量は 2209WM で 264 HV, 2594WM で 214 HV であり、2209WM において 2594WM よりも 23% 大きかった. この時、いずれの試験片でもフェライト相中では、二相分離と G 相前駆体の両方が生じていたことから、1000 h 時効材で認められたフェ

ライト相の硬化は、両者の重畳によって生じたと考えられる。一方、二相分離は2594WMにおいて、G相前駆体の生成に伴うNi, Mnの濃化は2209WMにおいて、より顕著であり、1000 h 時効材の硬化の程度は、二相分離の程度よりむしろG相前駆体の生成に伴うNi, Mnの濃化の程度と対応していた。2.5.2項で述べたように、ナノメートルオーダーの元素クラスターがフェライトの硬化に寄与することは、従来研究^{20, 31-35)}において指摘されており、G相前駆体は、二相分離と同様、転位の移動を阻害することにより、硬化に寄与すると考えられる。しかしながら、特定の結晶構造を持たない元素クラスターによる硬化機構は現在も明らかになっておらず³⁶⁾、今後の研究課題である。

時効に伴うフェライト相の硬化、すなわち475 °C 脆化は、時効の初期段階では二相分離に、後半ではG相前駆体の生成に律速されることが明らかとなった。二相分離は、Cr, Ni, Mo含有量が高いほど加速されることから、これらの含有量の高いフェライト相を有する2594WMの方が、2209WMに比して短い時効時間で脆化する。一方、G相前駆体は、Cr含有量が低く、また、Mn含有量が高いほど熱力学的に生成が促進されることから、フェライト中のCr含有量が低く、Mn含有量が高い2209WMの方が、長時間側での脆化が助長される。そのため、Fig. 5.5で示したように、150 h 程度までの時効では2594WMの方が、それ以降の時効時間では2209WMの方がフェライト相の硬化の度合いが大きくなったと考えられる。Fig. 5.15 に、2209WMと2594WMにおいて生じる二相分離とG相前駆体生成それぞれに起因するフェライトの硬化を模式的に示す。二相ステンレス鋼溶接金属の475 °C 脆化の抑制には、短時間側では二相分離を促進する元素 (Cr, Ni, Mo, Mn 含有量 (2.3.3項より)) を低く抑えることが有効であり、長時間側ではG相 (前駆体) の促進を抑制するためにCr含有量を高く、Mn含有量を低くすることが有効であ

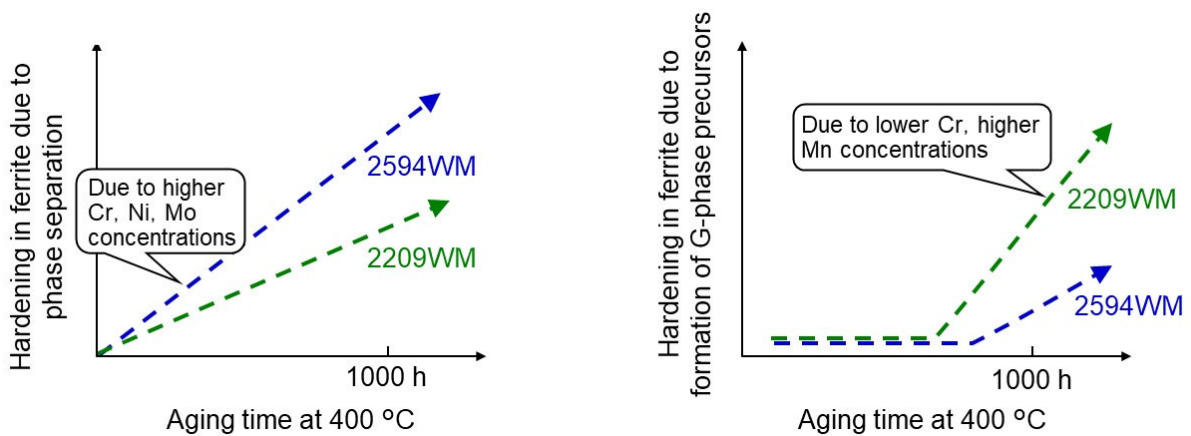


Fig. 5.15 Schematics depicting hardening in ferrite phase due to phase separation and formation of G-phase precursors.

ると考えられる。Cr, Moの含有量は使用環境において要求される耐食性によって決まり、かつ、Ni含有量は、フェライトとオーステナイト相の相比を保つ観点から低減が難しい。高いCr含有量においてはスラグの焼き付きが生じやすいものの、Mn含有量を低減させることによって焼き付きを抑制し、溶接作業性の向上を図ることができる³⁷⁾。さらに、二相ステンレス鋼は Grade 304, 316など汎用のオーステナイト系ステンレス鋼と比べて合金元素量が多く、加工性が劣ることから、Mn含有量の低減は、伸線加工など溶加材の製造工程で求められる加工性の向上にも効果的である。したがって、二相ステンレス鋼溶接金属の475 °C 脆化の抑制には、Mn含有量の低減が工業的にも有効である。

5.5 結言

本章では、二相分離に影響するとされているCrの含有量に着目し、22%Cr系二相ステンレス鋼溶接金属(2209WM)に加え、25%Cr系二相ステンレス鋼溶接金属(2594WM)について、400 °Cにおける1000 hまでの時効がマイクロ組織形態やフェライト、オーステナイト各相の硬化挙動に及ぼす影響を調査した。さらに、STEMによる組織解析と熱力学平衡計算の援用によって、フェライト相中で生じる二相分離や金属間化合物の析出などナノメートルオーダーの組織変化を明らかにするとともに、これらがフェライト相の硬化挙動に及ぼす影響を検討した。加えて、二相ステンレス鋼溶接金属の475 °C脆化抑制のための化学組成について考察し、以下の結果が得られた。

- 1) 2209WM, 2594WMとも、フェライト素地の粒界からウィッドマンステッテン状のオーステナイトが析出したマイクロ組織を呈し、フェライト量は約40%であった。溶接金属中では、Cr, MoおよびSiはフェライト相に、NiおよびMnはオーステナイト相に多く分配していた。なお、これらのマイクロ組織形態は時効の前後で変化しなかった。
- 2) 2209WM, 2594WMとも、フェライト相は時効に伴って著しく硬化した。一方、オーステナイト相は時効時間によらずほぼ一定の硬さを示した。これより、2209WM, 2594WMともに、475 °C脆化は、主にフェライト相で生じたと判断される。
- 3) 2209WM, 2594WMともに、1000 h時効材のフェライト相では、FeとCrの相反する位置での濃化と欠乏、すなわち二相分離が生じるとともに、G相前駆体であるNi-Mn濃化領域が生成した。G相前駆体は二相分離とは異なる熱力学的駆動力によって現出するが、二相分離に伴うフェライト相中の局所的なCr濃度変調(二相分離の組成振幅)はG相前駆体の生成に影響を及ぼす。

- 4) 1000 h 時効材におけるフェライト相の硬化は、2209WMにおいて2594WMよりも顕著であった。この時、二相分離は後者において、G相前駆体の生成に伴うNiとMnの濃化は前者においてより顕著であった。1000 h 時効材におけるフェライト相の硬化、すなわち475 °C脆化の程度は、二相分離よりもむしろG相前駆体の生成に伴うNiとMnの濃化の程度と対応していた。
- 5) 時効に伴う脆化は、初期段階では二相分離に、後半ではG相前駆体の生成に律速されると考えられる。二相分離はCr, Ni, Mo含有量が高いほど加速されることから、これらの含有量の高いフェライト相を有する2594WMの方が2209WMに比して短い時効時間で脆化し、一方、G相前駆体は、Cr含有量が低く、また、Mn含有量が高いほど熱力学的に生成が促進されることから、長時間側ではフェライト中のCr含有量が低く、Mn含有量が高い2209WMの方が、脆化が助長されたと考えられる。
- 6) 二相ステンレス鋼溶接金属の475 °C脆化の抑制には、Mn含有量の低減によって時効の後半で生じるG相（前駆体）の生成を抑制することが有効であると考えられる。

第5章の参考文献

- 1) Practical guidelines for the fabrication of duplex stainless steel, third edition: International Molybdenum Association, London (2014), pp.5–9.
- 2) J.-O. Nilsson: Super duplex stainless steels, *Materials Science and Technology*, 8 (1992), 685–700.
- 3) R.O. Williams, H.W. Praxton: The nature of aging of binary Iron-Chromium alloys as around 500 °C, *Journal of the Iron and Steel Institute*, 185 (1957), pp.358–374.
- 4) M.K. Miller, J.M. Hyde, M.G. Hetherington, A. Cerezo, G.D.W. Smith, C.M. Elliott: Spinodal decomposition in Fe-Cr alloys: experimental study at the atomic level and comparison with computer models–I. Introduction and methodology, *Acta Metallurgica et Materialia*, 43 (1995), pp.3385–3401.
- 5) R.N. Gunn: Duplex Stainless Steels: Microstructure, Properties and Applications, first edition, Woodhead Publishing Ltd, Cambridge (1997), pp.30–35.
- 6) R. Pettersson, M. Johansson, and E.M. Westin: Corrosion performance of welds in duplex, superduplex and lean duplex stainless steels, *A corrosion management and applications engineering magazine from outokumpu* (2014), pp.2–3.
- 7) H. Jang, S. Hong, C. Jang, J.G. Lee: The effects of reversion heat treatment on the recovery of thermal aging embrittlement of CF8M cast stainless steels, *Materials and Design*, 56 (2014), pp.517–521.
- 8) H.J. Lee, B.S. Kong, G.O. Subramanian, J. Heo, C. Jang, K.S. Lee: Evaluation of thermal aging of δ -ferrite in austenitic stainless steel weld using nanopillar compression test, *Scripta Materialia*, 155 (2018), pp.32–36.
- 9) H. M. Chung, T. R. Leax: Embrittlement of laboratory and reactor aged CF3, CF8, and CF8M duplex stainless steels, *Materials Science and Technology*, 6 (1990), pp.249–262.
- 10) T. Yamada, S. Okano, H. Kuwano: Mechanical property and microstructural change by thermal aging of SCS14A cast duplex stainless steel, *Journal of Nuclear Materials*, 350 (2006), pp.47–55.
- 11) C. Örnek, M.G. Burke, T. Hashimoto, J.J.H. Lim, D.L. Engelberg: 475 °C embrittlement of duplex stainless steel—a comprehensive microstructure characterization study, *Materials Performance and Characterization*, 6 (2017), pp.409–436.
- 12) K.L. Weng, H.R. Chen, J.R. Yang: The low-temperature aging embrittlement in a 2205 duplex stainless steel, *Materials Science and Engineering A*, 379 (2004), pp.119–132.
- 13) ASM International Handbook Committee, *ASM Handbook Volume 1, Properties and selection: Irons, steels, and high-performance alloys*, tenth ed., ASM International, Materials Park, 1990, pp.709–710.
- 14) D.A. Garfinkel, J.D. Poplawsky, W. Guo, G.A. Young, J.D. Tucker: Influence of alloying on α - α'

- phase separation in duplex stainless steels, Proceedings of the 18th International Conference on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems—Water Reactors (2019), pp.2399–2408.
- 15) H.D. Solomon, L.M. Levinson: Mössbauer effect study of 475 °C embrittlement of duplex and ferritic stainless steel, *Acta Metallurgica*, 26 (1978), pp.429–442.
 - 16) A.V. Ponomareva, A.V. Ruban, B.O. Mukhamedov, I.A. Abrikosov: Effect of multicomponent alloying with Ni, Mn and Mo on phase stability of bcc Fe-Cr alloys, *Acta Materialia*, 150 (2018), pp.117–129.
 - 17) V.A. Hosseini, M. Thuvander, K. Lindgren, J. Oliver, N. Folkesson, D. Gonzalez, L. Karlsson: Fe and Cr phase separation in super and hyper duplex stainless steel plates and welds after very short aging times, *Materials and Design*, 210 (2021) ,110055.
 - 18) P. Hedström, F. Huyan, J. Zhou, S. Wessman, M. Thuvander, J. Odqvist: The 475 °C embrittlement in Fe-20Cr and Fe-20Cr-X (X= Ni, Cu, Mn) alloys studied by mechanical testing and atom probe tomography, *Materials Science and Engineering A*, 574 (2013), pp.123–129.
 - 19) P.J. Grobner: The 885 °F (475 °C) embrittlement of ferritic steels, *Metallurgical Transactions*, 4 (1973), pp.251–260.
 - 20) C. Pareige, J. Emo, S. Sallet, C. Domain, P. Pareige: Kinetics of G-phase precipitation and spinodal decomposition in very long aged ferrite of a Mo-free duplex stainless steel, *Journal of Nuclear Materials*, 465 (2015), pp.383–389.
 - 21) T.G. Lach, D.A. Collins, T.S. Byun: Evolution of the role of molybdenum in duplex stainless steels during thermal aging: From enhancing spinodal decomposition to forming heterogeneous precipitates, *Journal of Nuclear Materials*, 557 (2021), 153268.
 - 22) A. Mateo, L. Llanes, M. Anglada, A. Redjaimia, G. Metauer: Characterization of the intermetallic G-phase in an AISI 329 duplex stainless steel, *Journal of Materials Science*, 32 (1997), 4533–4540.
 - 23) M.K. Miller, J. Bentley: APFIM and AEM investigation of CF8 and CF8M primary coolant pipe steels, *Materials Science and Technology*, 6 (1990), pp.285–292.
 - 24) T. Hamaoka, A. Nomoto, K. Nishida, K. Dohi, N. Soneda: Accurate determination of the number density of G-phase precipitates in thermally aged duplex stainless steel, *Philosophical Magazine A*, 92 (2012), pp.2716–2732.
 - 25) J.-O. Nilsson, P. Liu: Aging at 400–600 °C of submerged arc welds of 22Cr–3Mo–8Ni duplex stainless steel and its effect on toughness and microstructure, *Materials Science and Technology*, 7

- (1991), pp.853–862.
- 26) Y. Matsukawa, T. Takeuchi, Y. Kakubo, T. Suzudo, H. Watanabe, H. Abe, T. Toyama, Y. Nagai: The two-step nucleation of G-phase in ferrite, *Acta Materialia*, 116 (2016), pp.104–113.
 - 27) S. Li, Y. Wang, X. Wang, F. Xue: G-phase precipitation in duplex stainless steels after long-term thermal aging: A high-resolution transmission electron microscopy study, *Journal of Nuclear Materials*, 452 (2014), pp.382–388.
 - 28) W. Guo, D.A. Garfinkel, J.D. Tucker, D. Haley, G.A. Young, J.D. Poplawsky: An atom probe perspective on phase separation and precipitation in duplex stainless steels, *Nanotechnology*, 27 (2016), 254004.
 - 29) G.O. Subramanian, B.S. Kong, H.J. Lee, C. Jang: Evaluation of the thermal aging of δ -ferrite in austenitic stainless steel welds by electrochemical analysis, *Scientific Report*, 8 (2018), 15091.
 - 30) Y. Ishikawa, T. Yoshimura, A. Morita, H. Kuwano: Atom probe-field ion microscopy and Mössbauer spectroscopy of low temperature phase decomposition in a ferritic stainless steel, *Materials Transactions, JIM*, 36 (1995), pp.16–22.
 - 31) K. Fukuya: Current understanding of radiation-induced degradation in light water reactor structural materials, *Journal of Nuclear Science and Technology*, 50 (2013), pp.213–254.
 - 32) K. Fujii, K. Fukuya, N. Nakata, K. Hono, Y. Nagai, M. Hasegawa: Hardening and microstructural evolution in A533B steels under high-dose electron irradiation, *Journal of Nuclear Science and Technology*, 340 (2005), pp.247–258.
 - 33) F. Bergner, C. Pareige, M.H. Mayoral, L. Malerba, C. Heintze: Application of a three-feature dispersed-barrier hardening model to neutron-irradiated Fe–Cr model alloys, *Journal of Nuclear Materials*, 448 (2014), pp.96–102.
 - 34) G.R. Odette, T. Yamamoto, T.J. Williams, R.K. Nanstad, C.A. English: On the history and status of reactor pressure vessel steel ductile to brittle transition temperature shift prediction models, *Journal of Nuclear Materials*, 526 (2019), 151863.
 - 35) M.J. Konstantinović, L. Malerba: Mechanical properties of FeCr alloys after neutron irradiation, *Journal of Nuclear Materials*, 528 (2020), 151879.
 - 36) Z. Xiong, I. Timokhina, E. Pereloma: Clustering, nano-scale precipitation and strengthening of steels, *Progress in Materials Science*, 118 (2021), 100764.
 - 37) 加納, 太田 : サブマージアーク溶接用フラックス, 国際特許 (国際公開番号 : WO 2015/019684 A1), 国際公開日 : 2015年02月12日.

第6章 結論

本研究では、二相ステンレス鋼溶接金属の 475 °C 脆化の支配因子を明らかにすることを目的として、400 °C で 1000 h まで時効した 22% および 25% Cr 系二相ステンレス鋼の多層盛溶接金属について、溶接金属特有のマイクロ組織形態を把握するとともに、溶接金属特有のマイクロ組織形態が脆化挙動に及ぼす影響を調査した。さらに、主に STEM によって、フェライト相内の結晶構造や合金元素の分布形態を調査し、二相分離や金属間化合物の析出など、時効に伴うナノ組織形成挙動を把握し、これらが溶接金属の脆化挙動に及ぼす影響を検討した。本章では、本研究の結果から明らかとなった事項を通観し、その概要を述べることで、本研究を総括する。

第 1 章 は緒論であり、研究の背景と課題を示し、本研究の目的を述べた。

第 2 章 では、二相ステンレス鋼の母材、溶接金属それぞれの凝固形態とマイクロ組織、それらの相違点を述べた。次いで、250～500 °C におけるフェライト相中のナノ組織形成を二相分離と金属間化合物の析出に大別して論述し、それらに伴って生じる脆化について従来研究によって明らかとなっている知見および問題点を示すとともに、本研究で取り組むべき内容を明確化した。

第 3 章 では、汎用性の最も高い二相ステンレス鋼である 22% Cr 系二相ステンレス鋼に着目し、Grade 2205 圧延鋼板 (2205BM) と Grade 2209 溶加材を用いて作製した多層盛溶接金属 (2209WM) の比較によって、溶接金属特有のマイクロ組織形態を明確にするとともに、溶接金属特有のマイクロ組織形態が 400 °C における 1000 h までの時効に伴って生じる脆化ならびにフェライト、オーステナイト各相の硬化挙動に及ぼす影響を調査することで、二相ステンレス鋼多層盛溶接金属の 475 °C 脆化現象を明らかにした。加えて、溶接金属の 475 °C 脆化を促進する因子について検討した。第 3 章で得られた結果を要約すると以下ようになる。

- 1) 2205BM は圧延方向に伸長したフェライト素地に島状のオーステナイト相が析出したマイクロ組織を呈したのに対して、2209WM はフェライト素地にウィッドマンステッテン状の粒界オーステナイトとアシキュラー状の粒内オーステナイトが析出したマイクロ組織を呈した。なお、2205BM, 2209WM とも σ 相などの金属間化合物は観察されなかった。また、フェライト量は 2205BM では約 50%, 2209WM では後続の溶接パスによる再

熱を受けない7層目（最終層）では2205BMよりも高い値（約65%），再熱を受ける2～6層目では2205BMと同等か低い値（約35～50%）を示した．主要合金元素の分配については，2205BMでは，Cr, Moはフェライト相に，Niはオーステナイト相に多く分配し，2209WMの再熱を受ける箇所では2205BMと同様の傾向を示した．一方，2209WMの再熱を受けない箇所では合金元素の分配はほとんど認められなかった．このように，2205BMと2209WMとでは，フェライトから析出するオーステナイトの形状，フェライト量，合金元素の分配が大きく異なっていた．一方，時効に伴うこれらのミクロ組織形態の変化は認められなかった．

- 2) 2205BM, 2209WMの吸収エネルギーは時効に伴って大きく低下した．この傾向とよく一致して，フェライト相の硬さは著しく上昇した．一方，オーステナイト相の硬さは時効によってほとんど変化しなかった．これより，時効に伴う二相ステンレス鋼の脆化は主にフェライト相で生じていることが示唆される．また，時効によって生じた脆化ならびにフェライト相の硬化は，550℃, 1hのR-HTによって未時効材とほぼ等しい値まで回復したことから，脆化はフェライト相の二相分離によるものであったと推察される．
- 3) 時効に伴う吸収エネルギーの低下とフェライト相の硬化は，2209WMにおいて2205BMよりも顕著であり，すなわち，475℃脆化は，2209WMにおいて，2205BMよりも促進されたと判断される．2209WMの層ごとの硬化挙動に顕著な差は認められず，いずれの層においても，フェライト相の硬化は2205BMよりも顕著であった．これらの結果から，2209WMにおける475℃脆化の促進は，溶接時の熱履歴やそれに起因して生じるミクロ組織形態に対して不変の因子，すなわち溶接金属特有の化学組成によるものであることが示唆される．2209WMのフェライト相では二相分離促進元素であるNiの含有量が2205BMに比して高く，これによってフェライト相の二相分離が加速され，結果として475℃脆化が促進されたと推定される．

第4章では，第3章で作製した試験片を用いて検討を行った．400℃で1000h時効した22%Cr系二相ステンレス鋼圧延鋼板（2205BM）と2209溶加材を用いて作製した多層盛溶接金属（2209WM）の再熱部のフェライト相に対して，主にSTEMを用いた組織観察を行い，フェライト相の結晶構造とナノメートルオーダーの合金元素の分布形態を把握することによって，フェライト相の硬化，すなわち475℃脆化に対する組織的な要因を明らかにした．第4章で得られた結果を要約すると以下のようなになる．

- 1) 2205BM, 2209WM とともに、フェライト相では、Fe と Cr の相反する位置での濃化と欠乏、すなわち二相分離が生じるとともに、Ni-Mn 濃化領域が生成した。
- 2) フェライト相の二相分離は、2209WMにおいて2205BMよりも顕著であり、これは高いNi含有量によって二相分離が促進されたためであると考えられる。
- 3) フェライト相中に認められた Ni-Mn 濃化領域は、400 °C においてフェライト相中で析出する平衡相の 1 つである G 相の前駆体であると考えられる。G 相前駆体の生成は、2209WM において 2205BM よりも顕著であり、これは、高い Ni 含有量に起因して、熱力学的に G 相の生成が促進されたためと考えられる。
- 4) 2209WM におけるフェライト相の硬化、すなわち 475 °C 脆化の促進は、二相分離の加速ならびに G 相前駆体生成の促進、これら 2 つの組織的な要因によるものであると考えられる。

第 5 章では、二相分離に影響するとされている Cr の含有量に着目し、22% Cr 系二相ステンレス鋼に加えて、22% Cr 系よりも耐食性に優れ、近年適用が拡大している 25% Cr 系二相ステンレス鋼の溶接金属（Grade 2594 溶加材を用いて作製した溶接金属（2594WM））について、400 °C における 1000 h までの時効がマイクロ組織形態やフェライト、オーステナイト各相の硬化挙動に及ぼす影響を調査した。なお、第 3 章で示したように、多層盛溶接金属の層ごとのフェライト相の硬化挙動に顕著な差は認められなかったことから、第 5 章では、板厚方向の中央に位置する層を検討に用いた。また、第 3 章で明らかとなったように、時効に伴うシャルピー吸収エネルギーの低下はフェライト相のビッカース硬さの上昇とよく対応していたことから、本章ではビッカース硬さの上昇量によって溶接金属の脆化の程度を評価した。さらに、STEM による組織観察と熱力学平衡計算の援用によって、フェライト相中で生じるナノメートルオーダーの組織変化を明らかにするとともに、これらがフェライト相の硬化挙動に及ぼす影響を検討し、Cr 含有量の異なる二相ステンレス鋼溶接金属における 475 °C 脆化の支配因子を明らかにした。最後に、二相ステンレス鋼溶接金属の 475 °C 脆化抑制のための化学組成について考察を行った。第 5 章で得られた結果を要約すると以下のようになる。

- 1) 2209WM, 2594WM とともに、フェライト素地の粒界からウィッドマンステッテン状のオーステナイトが析出したマイクロ組織を呈し、フェライト量は約 40%であった。溶接金属中では、Cr, Mo および Si はフェライト相に、Ni および Mn はオーステナイト相に多く分配していた。なお、これらのマイクロ組織形態は時効の前後で変化しなかった。

- 2) 2209WM, 2594WM とも、フェライト相は時効に伴って著しく硬化した。一方、オーステナイト相は時効時間によらずほぼ一定の硬さを示した。これより、2209WM, 2594WM ともに、475 °C 脆化は、主にフェライト相で生じたと判断される。
- 3) 2209WM, 2594WM ともに、1000 h 時効材のフェライト相では、Fe と Cr の相反する位置での濃化と欠乏、すなわち二相分離が生じるとともに、G 相前駆体である Ni-Mn 濃化領域が生成した。G 相前駆体は二相分離とは異なる熱力学的駆動力によって現出するが、二相分離に伴うフェライト相中の局所的な Cr 濃度変調（二相分離の組成振幅）は G 相前駆体の生成に影響を及ぼす。
- 4) 1000 h 時効材におけるフェライト相の硬化は、2209WM において 2594WM よりも顕著であった。この時、二相分離は後者において、G 相前駆体の生成に伴う Ni と Mn の濃化は前者においてより顕著であった。1000 h 時効材におけるフェライト相の硬化、すなわち 475 °C 脆化の程度は、二相分離よりもむしろ G 相前駆体の生成に伴う Ni と Mn の濃化の程度と対応していた。
- 5) 時効に伴う脆化は、初期段階では二相分離に、後半では G 相前駆体の生成に律速されると考えられる。二相分離は Cr, Ni, Mo 含有量が高いほど加速されることから、これらの含有量の高いフェライト相を有する 2594WM の方が 2209WM に比して短い時効時間で脆化し、一方、G 相前駆体は、Cr 含有量が低く、また、Mn 含有量が高いほど熱力学的に生成が促進されることから、長時間側ではフェライト中の Cr 含有量が低く、Mn 含有量が高い 2209WM の方が、脆化が助長されたと考えられる。
- 6) 二相ステンレス鋼溶接金属の 475 °C 脆化の抑制には、Mn 含有量の低減によって時効の後半で生じる G 相（前駆体）の生成を抑制することが有効であると考えられる。

第 6 章では、本研究で得られた結果を総括した。

謝辞

本論文の作成にあたり懇切なご指導を賜りました大阪大学 接合科学研究所准教授 門井浩太博士に心より感謝の意を表します。

本論文をまとめるにあたり，大阪大学工学研究科生産科学専攻教授 才田一幸博士，平田弘征博士に貴重なご助言とご指導を賜りました。ここに，厚く御礼を申し上げます。また，本研究の遂行に際し，有益なご教示ならびにご討論を賜りました大阪大学 元接合科学研究所教授（現招へい教授）井上裕滋博士に心より感謝の意を表します。

本研究は，著者が日揮グローバル株式会社 ENテクノロジーセンター在籍時に行ったものであり，研究遂行と論文作成の機会を与えて頂いた前プロセステクノロジーセンター本部長代行 細谷敬三博士，前ENテクノロジーセンター部長 門謙一郎氏，同部長 木曾朋顕氏に深く感謝いたします。

また，本研究の実験遂行にあたっては，コベルコ溶接テクノ株式会社 岡部俊明博士，木部奈緒子氏，清田幸二氏に多くのご助言とご協力を賜りました。ここに，厚く御礼を申し上げます。

本論文は，以上の方々に加えて，ここにお名前を挙げることのできなかつた方を含む，多くの方々のご支援とご協力によって完成させることができたものであり，本研究を終えるにあたり，ここに改めて感謝の意を表します。

本論文に関わる研究業績

雑誌掲載論文

1. Mikihiro Sakata, Kota Kadoi, Hiroshige Inoue
Acceleration of 475 °C embrittlement in weld metal of 22 mass% Cr-duplex stainless steel
Materials Today Communications, 29 (2021), 102800
2. Mikihiro Sakata, Kota Kadoi, Hiroshige Inoue
Mechanism for enhanced age hardening of 22% Cr duplex stainless steel weld metal fabricated with grade 2209 filler material
Materials Today Communications, 33 (2022), 104201
3. Mikihiro Sakata, Kota Kadoi, Hiroshige Inoue
Age-hardening behaviors of the weld metals of 22% Cr and 25% Cr duplex stainless steels at 400 °C
Journal of Nuclear Materials, 581 (2023), 154438

学会発表

1. 坂田幹宏, 門井浩太, 井上裕滋
22Cr系二相ステンレス鋼溶接金属の475 °C脆化
(一社) 溶接学会 第243回 溶接冶金研究委員会, WM-2540-21 (2021年01月19日)
2. 坂田幹宏, 門井浩太, 井上裕滋
二相ステンレス鋼溶接金属の400 °Cでの時効脆化挙動
(一社) 溶接学会 第250回 溶接冶金研究委員会, WM-2590-22 (2022年08月29日)
3. 坂田幹宏, 門井浩太, 井上裕滋
22% Cr系二相ステンレス鋼溶接部の475 °C脆化に関する研究 (第1報) –二相ステンレス鋼多層盛溶接金属の475 °C脆化現象–
(一社) 溶接学会 溶接学会全国大会講演概要, 111 (2022), pp.188–189

4. 坂田幹宏, 門井浩太, 井上裕滋

22% Cr系二相ステンレス鋼溶接部の475 °C脆化に関する研究 (第2報) –二相ステンレス鋼多層盛溶接金属の475 °C脆化現象–

(一社) 溶接学会 溶接学会全国大会講演概要, 111 (2022), pp.190–191

5. 坂田幹宏, 門井浩太, 井上裕滋

二相ステンレス鋼溶接金属においてG相の前駆体が時効硬化に及ぼす効果

(一社) 日本鉄鋼協会 材料とプロセス (第184回秋講演大会), 35 (2022), S167