放射光を利用したオーステナイト系ステンレス鋼溶接凝固過程の解析*

－オーステナイト系ステンレス鋼溶接金属凝固組織の解析－

小薄 孝裕**, 米村 光治**, 小川 和博**, 小溝 裕一***, 寺崎 秀紀***

Analysis of solidification process on austenitic stainless steel weld metal using synchrotron radiation*

－ Study of solidification structure on austenitic stainless steel weld metal －

by OSUKI Takahiro**, YONEMURA Mitsuharu**, OGAWA Kazuhiro**, KONIZO Yu-ichi*** and TERASAKI Hidenori***

In order to verify the validity of the developed numerical model to predict the solidification microstructure of austenitic stainless steel weld metal proposed in the previous report, spatially resolved X-ray diffraction measurements using synchrotron radiation have been carried out for Fe-20Cr-11.5Ni and Fe-20Cr-12.7Ni weld metals, quenched in liquid tin. X-ray diffraction analysis of Fe-20Cr-11.5Ni quenched weld metal, solidifying in FA mode ($L \rightarrow L + \delta \rightarrow L + \delta + \gamma \rightarrow \delta + \gamma$), showed that the leading γ phase crystallized in a eutectic growth mode down to a temperature drop of 6 K from the initiation of solidification. Also, from X-ray diffraction analysis of Fe-20Cr-12.7Ni quenched weld metal, which solidified in AF mode ($L \rightarrow L + \gamma \rightarrow L + \gamma + \delta \rightarrow \gamma + \delta$), it was found that the leading δ phase crystallized in a eutectic growth mode within the temperature drop range between 18 and 24 K from the initiation of solidification. The crystallization temperatures predicted by the developed numerical model for leading γ and δ phases in Fe-20Cr-11.5Ni and Fe-20Cr-12.7Ni weld metals agreed with experimental data. These agreements support the validity of the developed numerical model. Furthermore, time-resolved in-situ observation of welding solidification process using synchrotron radiation have been carried out for Fe-20Cr-12.5Ni and Fe-20Cr-11.4Ni weld metals, it was found that γ and δ phase crystallized down to a temperature drop within about 47 K and 55 K from the initiation of solidification respectively. These results also coincided with the calculated results for Fe-20Cr-12.5Ni and Fe-20Cr-11.4Ni weld metal using the developed numerical model.

Key Words: Austenitic stainless steel weld metal, Numerical model, Spatially resolved X-ray diffraction, Synchrotron radiation, Time-resolved in-situ observation, δ phase, γ phase

1. 緒 言

溶融溶接部の多くは凝固のままで使用されており、特にオーステナイト系ステンレス鋼溶接金属の多くは γ 相と δ 相の二相組織を呈している。一方、オーステナイト系ステンレス鋼溶接金属の凝固割れ感受性は、凝固時に晶出する δ 相の影響を受けることが知られている¹⁾。そのため、オーステナイト系ステンレス鋼溶接金属の凝固割れ感受性に対する γ 相の影響を理解するためには、液相状態を経て凝固する溶融溶接プロセスでの組織変化を把握する必要がある。そこで、著者らは、レーザ溶接のような高速溶接条件下でも対応しうるオーステナイト系ステンレス鋼溶接凝固過程における初相及び初相の後に晶出する相の成長挙動を予測しうる数値モデル（以後速度依存性を考慮したオーステナイト系ステンレス鋼溶接凝固モデルと称す）を提案し²⁾、凝固割れ感受性予測への適用性をトランスバレストレイン試験結果に基づいて検証した。しかし、初相の後に晶出する相

の晶出温度即ち δ/γ 相の相選択挙動の妥当性は未だ検証されていなかった。一方、オーステナイト系ステンレス鋼溶接金属組織は凝固挙動に支配されているものの、 δ/γ 変態を経た後に得られた組織であるため、通常の溶接金属の組織観察により δ/γ 相の相選択挙動を調査することは困難であると考えられる。つまり、 δ/γ 相の相選択挙動を解明するためには、溶接凝固過程の速度論的な組織変化に関する情報を得る必要がある。

しかしながら、通常の溶接凝固プロセスでの速度論的情報を得るためには、高い時間分解能にて観察する必要がある。そこで1990年代後半より、高輝度且つ優れた指向性を有する放射光を用いた溶接プロセス下での組織変化のその場観察手法がElmerらによって開発され、大変興味深い成果が報告されている³⁻¹²⁾。我々の研究グループも、より輝度の高いアンジュレータビームを用いた放射光による溶接凝固過程のその場観察システムを開発中であり、米村や小溝らによりその結果が報告されている¹³⁻¹⁸⁾。よって本研究では、液体Snを用いて作製された溶接金属急冷凝固組織に対して、アンジュレータビームを用いて高空間分解能の組織変化の解析を行うことで、オーステナイト系ステンレス鋼溶接金属凝固過程での組織変化を調査した¹⁹⁾。また開発された放射光による溶接凝固過程のその場観察システムを用いて、実際の溶接金属凝固過程における δ/γ 相の相選択挙動を調査した。そして、これら観察結果と提案された速度依存性を考慮したオーステナイト系ステンレス鋼溶接凝固

*受付日 平成18年11月17日 受理日 平成19年2月28日 平成17年度春季全国大会で発表、平成17年2月 溶接冶金委員会で発表

**正 員 住友金属工業(株) Member, Sumitomo Metals Industries, Ltd

***正 員 大阪大学接合科学研究所 Member, Osaka University JWRI

モデルより得られた計算結果とを比較することで、提案された数値モデルとの整合性を検証した。

2. 実験

2-1 供試材料

今回はまず Fe-20%Cr 鋼をベースに Ni 量を変量させることで凝固モードを変化させた 12.7%Ni 鋼板及び 11.5%Ni 鋼板を微小領域 X 線回折測定実験用の供試材として使用した。Table 1 に使用した供試鋼板の化学組成を示す。各供試鋼板は、実験室にて真空溶解し、熱間鍛造、熱間圧延により成形した後、1473 K に 1.8 ks 加熱し、水冷する熱処理を行い、機械加工により厚さ 12 mm、表面粗さ $100\mu\text{mR}_{\text{max}}$ の供試鋼板とした。溶接凝固過程での溶接金属の組織変化を観察するため、液体 Sn を用いて溶接中の溶接金属凝固組織を凍結した^{20, 21)}。その手順は、まず厚さ 4 mm、幅 50 mm、長さ 100 mm の試験片表面に、溶接電流 100 A、溶接電圧

Table 1 Chemical composition of materials used for spatially resolved X-ray diffraction measurement2). (mass%)

	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	N	O
A1	0.019	0.14	0.12	0.010	0.001	12.69	20.04	0.0008	0.013
F1	0.021	0.14	0.12	0.012	0.001	11.47	19.90	0.0009	0.005

Table 2 Chemical composition of materials used for time-resolved in-situ observation of weld metals. (mass%)

	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	N	O
A2	0.022	0.16	0.12	0.009	0.001	12.53	19.81	0.001	0.008
F2	0.021	0.15	0.12	0.011	0.001	11.41	19.89	0.0009	0.008

Fig. 1 Schematic illustration of spatially resolved X-ray diffraction measurement.

15 V、溶接速度 2.5 mm/s の条件にて TIG 溶接によりビードオンプレート溶接を行った。そして溶融池が試験片長手方向の中央部に達したとき、アークを消弧すると同時に、約 473 K に保持された液体 Sn 中に試験片を落下させ、急冷した。一方、溶接凝固過程のその場観察を行うため、新たに Table 2 で示した化学組成を有する 12.5%Ni 鋼板及び 11.4%Ni 鋼板を供試材として使用し、機械加工により $12^{\circ}\times 50^{\circ}\times 150\text{mm}$ 、表面粗さ $100\mu\text{mR}_{\text{max}}$ の供試鋼板を作製した。

2-2 微小領域 X 線回折測定

2-1 にて作製された溶接金属急冷凝固組織を用いて溶接凝固過程における凝固組織の変化を調査するためには、照射領域を微小にした X 線回折測定を実施することが有効である。しかしながら、X 線照射領域の微小化のためには、単色且つ波長分散しない X 線を用いる必要がある。そこで本研究では、第 3 世代の放射光施設である SPring-8 (JASRI) に設置されているアンジュレータビームライン BL46Xu を使用して微小領域 X 線回折測定を実施した。Fig. 1 には実施した X 線回折測定の模式図を示している。図に示すように幅 400 mm のスリットを水平方向に対し仰角 50° の位置に固定し、記録版としてイメージングプレートのスリットにセットした²²⁾。次に X 線のエネルギーを最も強度が高い 12 keV に単色化し、液体 Sn にて作製された溶接金属急冷凝固組織に対して 20° 方向に入射することで、低角度側の高強度の回折ピークを抽出した。X 線回折パターンはビード中心部において凝固初期（即ち、溶融境界部）より初相の成長方向に沿って $1200\mu\text{m}$ まで測定された。空間分解能は $30\mu\text{m}$ （溶接方向に平行） $\times 500\mu\text{m}$ （溶接方向に垂直）とした。各々の X 線回折パターン測定に要した露光時間は 10 s とした。また、 $\langle 001 \rangle$ 配向の影響を低減し且つ可能な限り多くの X 線回折ピークを検出するため、Fig. 2 に示しているように試料を -50° から -130° の範囲内で揺動させながら回折パターンを測定した。カメラ長はダイレクトビームを

Fig. 2 Schematic illustration of time-resolved in-situ observation under rapid cooling for TIG welding.

5°間隔にて5点記録し、各々のカメラ長を平均化することで480.5017 mmと決定した。また入射X線の波長は標準試料であるLaB₆ (格子定数 $0.41569162 \pm 0.00000097$ nm) のX線回折パターンをReitveld法^{23, 24)}にて最適化することで0.10285 nmと決定した。

2-3 溶接凝固過程のその場X線回折測定¹⁸⁾

実際の溶接凝固過程での組織変化を調査するため、Fig. 2に示している実験系にて溶接凝固過程のその場X線回折測定を実施した。その場観察実験ではTIG溶接にてX線入射方向に対して垂直方向にビードオンプレート溶接しながら凝固過程のX線回折パターンの変化を測定した。また、強い配向性を考慮して二次元ピクセル検出器を仰角33°の位置に固定して利用した。二次元ピクセル検出器はSLS (Swiss Light Source) と高輝度光科学研究センター (JASRI) が共同開発中のものであり、今回は露光時間0.15 s 且つ測定間隔0.35 s の計0.5 s の時間分解能にて二次元測定を実施した。溶接条件は溶接電圧12 V、溶接電流150 A、溶接速度0.001 m/sとした。その際の発熱による装置系への影響は水冷銅板で抜熱して防止した。さらにPR熱電対にて溶接金属部位の測温を実施し、回折データとの対応を図った。

3. 結 果

3-1 Fe-20%Cr-11.5%Ni 鋼溶接金属急凝固組織の微小領域X線回折測定結果

Fig. 3にはFe-20%Cr-11.5%Ni 鋼溶接金属急凝固組織のSEM観察結果を示している。この図は左側から右側へ向かって凝固が進行しており、左端には凝固前面が観察される。また図中には、凝固前面を凝固開始温度として、その位置から右側へ進んだ距離を冷却速度を用いて温度に換算した値も示している。この図より、溶接金属中心部では、初晶 δ 相及び第二晶出相である γ 相はいずれも溶接方向である<001>方向に沿って成長していることがわかる。よって本研究では、溶接凝固過程における溶接金属凝固組織の変化に

関する情報を得るために、<001>溶接方向に沿って6 Kの温度分解能 (2-2に記載の空間分解能を温度に換算) にてX線回折測定を実施した。

γ 相や δ 相のような立方晶系結晶構造に対しては以下に示すブラッグの回折条件が成立する²⁵⁾。

$$\sin \theta = \frac{\lambda}{2d} = \frac{\lambda \cdot \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}{2a} \quad (1)$$

ここで、 d は面間隔、 λ はX線波長、 a は格子定数であり(h, k, l)はミラー指数である。測定されたFe-20%Cr-11.5%Ni 鋼中での γ 相及び δ 相の格子定数を求めるために、実験にて得られたブラッグ角 θ にミラー指数を対応させ、式(1)を用いて最小二乗法により格子定数を精密化した²⁶⁾。Fig. 4にはFe-20%Cr-11.5%Ni 鋼溶接金属急凝固組織において凝固の進行に伴うX線回折パターンの変化を示している。図中の縦軸は凝固前面からの距離を温度に換算することで得られた凝固開始からの温度降下を表している。また、同図中で見られる個々の長方形バンドは各々の測定個所にて平均化されたX線回折パターンを示している。初晶 δ 相に対応する δ 110及び δ 200回折ピークは凝固の初期段階に

Fig. 3 SEM image of quenched solidification microstructure of Fe-20Cr-11.5Ni weld metal.

Fig. 4 Change in X-ray diffraction patterns of Fe-20Cr-11.5Ni quenched weld metal with temperature drop from liquid/solid interface.

高い強度を示しており、第二晶出相である γ 相に対応した $\gamma 200$ 、 $\gamma 220$ 回折ピークも凝固初期に高い強度を示すことがわかる。また、その面指数より、これら全ての回折ピークは溶接方向である $\langle 001 \rangle$ 方向に対して垂直な格子面による回折ピークであることがわかる。しかしながら、 $\langle 001 \rangle$ 方向に対して垂直では無い格子面による散乱ピーク $\gamma 111$ 、 $\gamma 222$ 、 $\gamma 311$ もまた凝固の初期段階にて高い強度を示す。その後、凝固の進行につれて $\gamma 111$ 及び $\gamma 311$ の回折強度は減少し、代わって $\gamma 400$ 及び $\delta 112$ 回折ピークの強度が増大することがわかった。

3-2 Fe-20%Cr-12.7%Ni 鋼溶接金属急冷凝固組織の微小領域X線回折測定結果

Fe-20%Cr-12.7%Ni 鋼溶接金属中の γ 相及び δ 相の格子定数も3-1と同様にして精密化された。Fig. 5にはFe-20Cr-12.7Ni 鋼溶接金属急冷凝固組織において凝固の進行に伴うX線回折パターンの変化を示している。図中の縦軸もまた、凝固前面からの距離を温度に換算することで得られた凝固開始からの温度降下を表している。初晶 γ 相に対応した γ

111、 $\gamma 200$ 、 $\gamma 220$ 、 $\gamma 311$ 及び $\gamma 222$ 回折ピークは凝固の初期段階に高い強度を示している。しかしながら、凝固開始後18 Kから24 Kまで温度が低下した際、第二晶出相である δ 相に対応した $\delta 220$ 回折ピークの強度が急激に増大することがわかった。

3-3 Fe-20%Cr-12.5%Ni 及び 11.4%Ni 鋼溶接金属凝固過程の温度測定結果

Fig. 6(a)にはFe-20%Cr-12.5%Ni 鋼溶接金属凝固過程のその場観察実験にて測定された溶接金属の冷却時の温度変化を示している。同様にFig. 7(a)にはFe-20%Cr-11.4%Ni 鋼溶接金属凝固過程のその場観察実験にて測定された溶接金属冷却時の温度変化も示している。これらの図より溶接金属の低温側での温度変化は緩やかに減少しているが、1273 K以上の高温側での温度変化は急激に減少することがわかる。よってFe-20%Cr-12.5%Ni 及び 11.4%Ni 鋼において高温領域を抽出した結果をFig. 6(b)及びFig. 7(b)にそれぞれ示している。この領域での温度変化を直線近似することにより冷却速度を算出した結果、Fe-20%Cr-12.5%Ni 鋼の場合は約

Fig. 5 Change in X-ray diffraction patterns of Fe-20Cr-12.7Ni quenched weld metal with temperature drop from liquid/solid interface.

Fig. 6 Temperature profile (a) during welding cooling process of Fe-20%Cr-12.5%Ni weld metal in time-resolved in-situ observation and temperature profile (b) extracted from Fig. 6 (a), focusing on higher temperature range.

Fig. 7 Temperature profile (a) during welding cooling process of Fe-20%Cr-11.4%Ni weld metal in time-resolved in-situ observation and temperature profile (b) extracted from Fig. 7 (a), focusing on higher temperature range.

94 K/s, 11.4%Ni 鋼の場合は約 111 K/s となることがわかった。

3-4 Fe-20%Cr-12.5%Ni 及び 11.4%Ni 鋼溶接金属凝固過程のその場 X 線回折測定結果

Fig. 8 には Fe-20%Cr-12.5%Ni 鋼溶接金属凝固過程において (a) 加熱過程 (約 1363 K), (b) 溶融直前 (約 1698 K), (c) 溶融中及び (d) 凝固開始直後の X 線回折パターンを示している。Fig. 8(a) では γ 220, γ 311 及び γ 222 といった γ 相による回折ピークのほかに δ 相による回折ピーク δ 200 も観察された。また個々の回折線はデバイシェラー環を示しており、結晶子は比較的ランダムに配向していることがわかった。より温度が上昇し溶融直前となると Fig. 8(b) で示しているように δ 相による回折ピークは観察されなかった。その後 Fig. 8(c) で示しているように回折ピークが観察されない溶融状態即ち溶融地へと移行した。しかしながらしばらく回折ピークが検出されない溶融状態が続いた後、Fig. 8(d) で示しているように幾つかの回折ピークが同時に記録された。これらを同定した結果、 γ 相による回折ピーク γ 220, γ 311, γ 222 及び δ 相による回折ピーク δ 200 であることがわかった。また個々の回折線は全てスポット状に観察されており、ステンレス鋼溶接金属の凝固は強い配向性を示すことがわかった。同様に Fig. 9 には Fe-20%Cr-11.4%Ni 鋼溶接金属凝固過程において (a) 加熱過程 (約 1213 K), (b) 溶融直前 (約 1693 K), (c) 凝固開始直後の X 線回折パターンを示している。Fig. 9(a) では γ 220, γ 311 及び γ 222 といった γ 相による回折ピークのみ観察された。より温度が上昇すると Fig. 9(b) で示しているように δ 相による回折ピーク δ 200 も観察された。その後回折ピークの観察されない液相状態が記録された後、Fig. 9(c) で示しているような幾つかの回折ピークが同時に記録された。これらを同定した結果、 γ 相による回折ピーク γ 220, γ 311, γ 222 及び δ 相による回折ピーク δ 200 であることがわかった。

Fig. 8 Change in X-ray diffraction patterns of time-resolved in-situ observation of Fe-20%Cr-12.5%Ni weld metal, at (a) $T = 1363$ K and (b) $T = 1698$ K (Heating process), (c) Weld pool and (d) initiation of solidification (Cooling process).

4. 考 察

4-1 微小領域 X 線回折測定結果の検証及びオーステナイト系ステンレス鋼溶接凝固モデルの妥当性検証

デンドライトは凝固する固相の結晶によって優先成長方位を有することが知られている。特に、稠密体心立方晶 (bcc) である δ 相や稠密面心立方晶 (fcc) である γ 相の場合、固相結晶の生成を律速するのはそれぞれ稠密面 (110) 及び (111) 面の成長であるため、これらの面に囲まれた $\langle 001 \rangle$ 方向が優先成長方位となる。加えて、多くの合金では界面エネルギーが等方的であると考えられるため、 δ 相や γ 相に対応するデンドライトは $\langle 001 \rangle$ 方向に向かって回転しながら成長すると理解できる。今回の測定は優先成長方向 $\langle 001 \rangle$ と熱源方向 (溶融池から固体壁にかけての最大温度勾配方向) がほぼ一致している領域に対して行っているため、測定された領域中に見られるデンドライトは、ほぼ同一方向へ成長し、且つ各々ランダムな回転を有していると考えられる。そこでまず Fig. 4 を見てみると、Fe-20%Cr-11.5%Ni 鋼溶接金属の場合、初晶 δ 相に対応すると思われる δ 110 及び δ 200 回折ピークは凝固初期に高い強度を有していることがわかる。これらの回折ピークはデンドライトの優先成長方向である $\langle 001 \rangle$ 方向に垂直であるため、デンドライト自身の回転を考慮すると容易にブラッグの回折条件式 (1) を満足すると理解される。よって δ 110 及び δ 200 回折ピークは $\langle 001 \rangle$ 方向にエピタキシャル成長する初晶 δ 相を表していると考えられる。同様に、第二晶出相である γ 相に対応すると思われる γ 220 及び γ 200 回折ピークもまた、凝固初期に高い強度を示すことがわかる。これらの回折ピーク

Fig. 9 Change in X-ray diffraction patterns of time-resolved in-situ observation of Fe-20%Cr-11.4%Ni weld metal, at (a) 1213 K and (b) 1693 K (Heating process), (c) initiation of solidification (Cooling process).

はデンドライトの優先成長方向である $\langle 001 \rangle$ 方向に垂直であること及びデンドライト自身が回転成長することを加味することで、第二晶出相である γ 相を表していることが容易に理解される。よって γ 相は初晶 δ 相/液相界面からの包共晶成長ではなく、液相より晶出・成長することで優先成長方向が $\langle 001 \rangle$ 方向となる分離共晶型の成長が支配的であると考えられる。そのため、FA モード凝固する Fe-20%Cr-11.5%Ni 鋼溶接金属では、凝固初期にて既に $\delta[100]//\gamma[100]$ の関係が成立し、第二晶出相である γ 相は凝固開始後 6 K の温度降下以内には既に分離共晶にて晶出・成長していることがわかった。Fig. 10 には、同じ Fe-20%Cr-11.5%Ni 鋼溶接金属において速度依存性を考慮したオーステナイト系ステンレス鋼溶接凝固モデルを用いて²⁾計算された凝固の進行に伴う液相率の経時変化を示している。計算に用いた溶質元素及び物性値は Table 3 に示している。その他計算に用いた物性値として二次アーム間隔を $3.53\mu\text{m}$ とし、今回測定された試料は溶接電流 100 A、溶接電圧 15 V 且つ溶接速度 2.5 mm/s の条件下にて液体 Sn により急冷されたため、前報と同じ 475 Ks^{-1} とした²⁾。また γ 相及び δ 相の液相からの変態温度 $T_{L\gamma(\text{or } \delta)}^0$ は、それぞれ 1719.1 K 及び 1721.7 K とした²⁾。凝固速度は溶接速度 2.5 mm/s と一致するとして計算された²⁾。Fig. 10(b) には第二晶出相の晶出温度範囲を拡大した図も示しているが、第二晶出相である γ 相は凝固開始後約 3 K の温度降下時に晶出すると予測されることがわかる。この予測結果は微小領域 X 線回折測定の結果と良く一致しており、提案された数値モデルの妥当性を支持する一つの結果となることがわかった。一方、優先成長方向 $\langle 001 \rangle$ に垂直では無い $\gamma 111$ 、 $\gamma 222$ 及び $\gamma 311$ の回折ピークもまた凝固初期に検出された。これらの回折ピークは、仮に $[001]$ 方向を γ 相の成長方向と固定してデンドライト自身の回転を考慮した場合、それぞれ $[110]$ ($\gamma 222$ も含む) 及び $[310]$ 方向を含む範囲内にて試料を揺動させながら測定したことで検出されることがわかった。つまり第二晶出相である γ

相は、自身の回転且つ $\langle 100 \rangle$ 、 $\langle 110 \rangle$ 及び $\langle 310 \rangle$ の半径方向を有しながら $\langle 001 \rangle$ 方向に優先成長すると考えられた。また、 γ 相は凝固開始後 6 K の温度降下以内に分離共晶にて晶出することから、第二晶出相の晶出に要する過冷度はせいぜい数 K 程度であると考えられた。

また、凝固の進行に伴い、 $\gamma 222$ を除く上述の全ての回折ピークの強度は減少し、凝固開始後約 18 K 程度温度が降下した時点にて $\gamma 400$ 及び $\delta 112$ の回折ピークの強度が増大することがわかった。そこで $\gamma 400$ 及び $\delta 112$ の間に成立する方位関係を調査するため、以下の関係式を用いて $\gamma 400$ と $\gamma 111$ 及び $\delta 112$ と $\delta 110$ の間のなす角度 α を計算した。

$$\cos \alpha = \frac{h_1 h_2 + k_1 k_2 + l_1 l_2}{\sqrt{h_1^2 + k_1^2 + l_1^2} \cdot \sqrt{h_2^2 + k_2^2 + l_2^2}} \quad (2)$$

ここで、 $\delta 110//\gamma 111$ の関係は Kurdjumov-Sachs 関係（以後、K-S 関係と称す）として知られており²⁷⁾、 γ 相及び δ 相界面での最も安定な結晶方位関係を示しており、井上らによっても初晶 δ 相にて凝固するオーステナイト系ステンレス鋼溶接金属中では δ/γ 変態には K-S 関係が成立することが報告されている²⁸⁾。その結果、いずれのなす角 α も 54.7° となった。つまり $\gamma 400//\delta 112$ の方位関係が成立するということがわかった。従って、これらの回折強度の変化は、 $\delta[100]//\gamma[100]$ の関係を満足するように成長してきた初晶 δ 相及び第二晶出相である γ 相が一部会合し、 δ/γ 固相変態が生じる過程に対応していると考えられる。

一方、Fig. 5 に見られるように、Fe-20%Cr-12.7%Ni 鋼溶接金属の場合、初晶 γ 相に対応する $\gamma 111$ 、 $\gamma 200$ 、 $\gamma 220$ 、 $\gamma 311$ 及び $\gamma 222$ 回折ピークは凝固初期に高い強度を有している。これらの回折ピークは、 $\langle 001 \rangle$ 方向に優先成長するデンドライト自身の回転及び試料の揺動を組み合わせることで検出されるため、これらの回折ピークはいずれも $\langle 001 \rangle$ 方向にエピタキシャル成長する初晶 γ 相を表していることがわかった。一方、凝固開始より 18 K から 24 K 温度降下した時点にて $\delta 220$ の回折ピークが急激に増加することがわかる。これは第二晶出相である γ 相は $\langle 110 \rangle$ 方向に強く配向しており、且つ $\langle 001 \rangle$ 方向に回転しながら成長した場合に観察され

Fig. 10 Variation of liquid ratio calculated using developed numerical model for Fe-20%Cr-11.5%Ni weld metal (a), and (b) extracted from Fig. 10 (a), focusing on temperature range involving crystallization of γ phase.

Table 3 List of solute elements and these physical values used in numerical calculation.

	δ	γ
k_{Cr} partition coefficient of Cr	1.02	0.90
k_{Ni} partition coefficient of Ni	0.77	0.94
k_{C} partition coefficient of C	0.20	0.36
k_{Si} partition coefficient of Si	0.70	0.60
k_{Mn} partition coefficient of Mn	0.77	0.79
k_{P} partition coefficient of P	0.23	0.13
ΔH_f enthalpy of fusion (kJ/kg)	221.381	237.201
Γ Gibbs-Thomson coefficient (mK)	2.6×10^{-7}	3.2×10^{-7}

る回折ピークであると考えられる。よってAFモード凝固するFe-20%Cr-12.7%Ni鋼溶接金属では、凝固開始後18 Kから24 Kの温度降下時に δ [100]// γ [100]の関係が成立し、第二晶出相である δ 相は分離共晶にて晶出し<001>方向へ成長することがわかった。Fig. 11には、同じFe-20%Cr-12.7%Ni鋼溶接金属において速度依存性を考慮したオーステナイト系ステンレス鋼溶接凝固モデルを用いて計算された凝固の進行に伴う液相率の経時変化を示している。計算に用いた物性値はTable 3に示された値を使用し、その他の値もまたFe-20%Cr-11.5%Ni鋼の場合と同じ値を使用した。Fig. 11(b)には第二晶出相の晶出温度範囲を拡大した図も示しているが、第二晶出相である δ 相は凝固開始後約22 Kの温度降下時に晶出すると予測された。この予測結果は微小領域X線回折測定の結果と良く一致しており、提案された数値モデルの妥当性を支持する一つの結果となることがわかった。

Fig. 11 Variation of liquid ratio calculated using developed numerical model for Fe-20%Cr-12.7%Ni weld metal (a), and (b) extracted from Fig. 11 (a), focusing on temperature range involving crystallization of δ phase.

Fig. 12 Variation of liquid ratio calculated using developed numerical model for Fe-20%Cr-12.5%Ni weld metal (a), and (b) extracted from Fig. 12 (a), focusing on temperature range involving crystallization of γ phase.

4-2 その場観察測定結果の検証及びオーステナイト系ステンレス鋼溶接凝固モデルの妥当性検証

Fe-20%Cr-12.5%Ni鋼溶接金属凝固過程のその場観察測定の結果、 γ 相及び δ 相は同時に記録されたため、FAまたはAFモード凝固することがわかった。また、この記録は冷却速度が94 K/sであることから約14 Kの温度降下範囲にて得られたと考えられる。しかしながら、この記録と直前の溶融状態の記録の間には0.35 sの時間ロスがあり、これらを考慮すると γ 相及び δ 相はいずれも凝固開始後最大でも約47 K温度降下するまでは必ず晶出していると考えられる。Fig. 12(a)にはFe-20%Cr-12.5%Ni鋼溶接金属において速度依存性を考慮したオーステナイト系ステンレス鋼溶接凝固モデルを用いて計算された凝固の進行に伴う液相率の経時変化及びFig. 12(b)には第二晶出相の晶出温度範囲を拡大した図を示している。使用した物性値は4-1で記述したものと同様であるものの、凝固速度に関しては溶接速度が2.5 mm/sより遅い1.0 mm/sのため、溶接速度と同じと仮定して計算された。計算よりFe-20%Cr-12.5%Ni鋼溶接金属はFAモード凝固し、第二晶出相である γ 相は凝固開始後約4.3 K温度降下した時に晶出することが予測された。この結果はその場観察測定より得られた「 γ 相及び δ 相は凝固開始後、約47 K以内には必ず晶出する」という実験結果内に含まれることがわかる。しかし、その場観察実験の温度分解能が非常に大きいため、微小領域X線回折測定のように凝固モード及び第二晶出相の晶出温度範囲との整合性は確認することができなかった。同様にFe-20%Cr-11.4%Ni鋼溶接金属凝固過程のその場観察測定の結果、溶接金属はFAまたはAFモード凝固し、且つ冷却速度が111 K/sであることから、 γ 相及び δ 相は凝固開始後約55 Kの温度降下するまでは必ず晶出することがわかった。Fig. 13(a)にはFe-20%Cr-11.4%Ni鋼溶接金属において速度依存性を考慮したオーステナイト系ステンレス鋼溶接凝固モデルを用いて計

Fig. 13 Variation of liquid ratio calculated using developed numerical model for Fe-20%Cr-11.4%Ni weld metal (a), and (b) extracted from Fig. 13 (a), focusing on temperature range involving crystallization of γ phase.

Fig. 5 Change in X-ray diffraction patterns of Fe-20Cr-12.7Ni quenched weld metal with temperature drop from liquid/solid interface.

算された凝固の進行に伴う液相率の経時変化及び Fig. 13(b) には第二晶出相の晶出温度範囲を拡大した図を示している。使用した物性値は 4-1 で記述したものと同様であり、凝固速度は溶接速度と同じ 1.0 mm/s とした。この図より、Fe-20%Cr-11.5%Ni 鋼溶接金属は FA モード凝固し、第二晶出相である γ 相は凝固開始後約 3.5 K 温度降下した時に晶出することが予測される。この結果もまた「 γ 相及び δ 相は凝固開始後、約 55 K 以内には必ず晶出する」という実験結果内に含まれており、提案された数値モデルの妥当性を支持しているものの、温度分解能が大きいと、より精度の高い整合性を得ることはできなかった。そのため、実際の溶接金属凝固過程のその場観察を用いてより精度の高い数値モデルとの整合性を検証するためには、記録間隔を限りなく 0 s とし且つ露光時間を 0.1 s 以下とすることで温度分解能が 10 K 以下となるほぼ連続的な X 線回折パターンの変化を得る必要があると考えられる。しかしながら、4-1 の結果も含めると提案された速度依存性を考慮したオーステナイト系ステンレス鋼溶接凝固モデルによる計算結果は、液体 Sn を用いて得られた溶接金属急冷凝固組織に対する微小領域 X 線回折測定結果及び溶接凝固過程のその場観察測定結果と非常によく整合しているため、その妥当性は充分に確認されたと考えられる。

5. 結 言

- (1) FA モード凝固する Fe-20%Cr-11.5%Ni 鋼及び AF モード凝固する Fe-20%Cr-12.7%Ni 鋼溶接金属急冷凝固組織に対する微小領域 X 線回折測定の結果、以下のことが解明された。
 - ① Fe-20%Cr-11.5%Ni 鋼溶接金属では第二晶出相である γ 相は凝固開始後 6 K の温度降下以内に $\langle 001 \rangle$ 方向に分離共晶型にて晶出する。
 - ② Fe-20%Cr-12.7%Ni 鋼溶接金属では第二晶出相である δ 相は凝固開始後 18 K から 24 K の温度降下以内に $\langle 001 \rangle$ 方向に分離共晶型にて晶出する。
- (2) 速度依存性を考慮したオーステナイト系ステンレス鋼溶接金属凝固モデルを用いて Fe-20%Cr-11.5%Ni 鋼及び Fe-20%Cr-12.7%Ni 鋼溶接金属における第二晶出相 γ 相及び δ 相の晶出温度を予測した結果、微小領域 X 線回折にて得られた (1) の結果と良く一致しており、数値モデルの妥当性が確認された。
- (3) Fe-20%Cr-12.5%Ni 鋼及び Fe-20%Cr-11.4%Ni 鋼溶接金属凝固過程のその場観察測定の結果、以下のことが解明された。
 - ① Fe-20%Cr-12.5%Ni 鋼溶接金属では、 γ 相及び δ 相は凝固開始後、最大でも約 47 K の温度降下以内には必ず晶出する。
 - ② Fe-20%Cr-11.4%Ni 鋼溶接金属では、 γ 相及び δ 相は凝固開始後、最大でも約 55 K の温度降下以内には必

ず晶出する。

- (4) その場観察測定が実施された Fe-20%Cr-12.5%Ni 鋼及び Fe-20%Cr-11.4%Ni 鋼溶接金属に対して、速度依存性を考慮したオーステナイト系ステンレス鋼溶接凝固モデルを用いて第二晶出相の晶出温度を予測した結果、(3) の結果と一致することが確認された。しかしながら、今回実施された溶接金属凝固過程のその場観察測定の温度分解能は全体で約 50 K 程度と非常に大きいため、数値モデルとの整合性を検証するためにはより高い温度分解能にて測定を実施する必要があった。

謝 辞

放射光実験は高輝度光科学研究センター (JASRI) の承認を得て、SPring-8 において行われた (Proposal No. 2004A0257-NI-np-TU)。本実験の遂行にあたり、多大な協力をして下さりました JASRI のスタッフ (佐藤真直氏、豊川秀訓氏、北野彰子氏、鈴木昌世氏) 及び住友金属工業 (株) の技術スタッフ (井上昭一郎氏及び宮部一宏氏) に深く感謝致します。

参 考 文 献

- 1) K. Nishimoto, S. Natsume, K. Ogawa and O. Matsumoto: in 'Welding of stainless steel', 88 and 130; 2001, Tokyo, Japan, Sanpo.
- 2) T. Osuki, H. Hirata and K. Ogawa: Numerical model of solidification process of austenitic stainless steel weld metal with dependence of welding velocity - Study of solidification structure on austenitic weld metal -, Quarterly Journal of The Japan Welding Society, in accepted (2007).
- 3) J. W. Elmer, T. A. Palmer and S. S. Babu: Synchrotron Radiation Analyses Steel Welds, Advanced Materials and Processes, 160-11 (2002), 23-26.
- 4) J. W. Elmer, S. S. Babu and E. D. Specht: In-situ observations of lattice expansion and transformation rates of a and b phases in Ti-6Al-4V, Materials Science and Engineering A, 391 (2005), 104-113.
- 5) J. W. Elmer, J. Wong, M. Froba, P. A. Waide and E. M. Larson: Analysis of Heat-Affected Zone Phase Transformations Using In-situ Spatially Resolved X-ray Diffraction with Synchrotron Radiation, Metallurgical and Materials Transactions A, 27A-3 (1996), 775-783.
- 6) J. W. Elmer, J. Wong and T. Ressler: Spatially resolved X-ray diffraction mapping of phase transformations in the Heat-Affected Zone of Carbon-Manganese steel arc welds, Metallurgical and Materials Transactions A, 32A-5 (2001), 1175-1188.
- 7) T. A. Palmer, J. W. Elmer and J. Wong: In-situ observations of ferrite-austenite transformations in Duplex stainless steel weldments using synchrotron radiation, Science and Technology of Welding and Joining, 7-3 (2002), 159-171.
- 8) J. W. Elmer, J. Wong and T. Ressler: In-situ observations of phase transformations during solidification and cooling of Austenitic stainless steel welds using time-resolved X-ray diffraction, Scripta Materialia, 43-8 (2000), 751-757.
- 9) S. S. Babu, J. W. Elmer, J. M. Vitek and S. A. David: Time-resolved X-ray diffraction investigation of primary weld solidification in Fe-C-Al-Mn steel welds, Acta Materialia, 50-19

- (2002), 4763-4781.
- 10) S. S. Babu, J. W. Elmer and S. A. David: In-situ observations of non-equilibrium austenite formation during weld solidification of an Fe-C-Al-Mn low-alloy steel, Quintana MA, Proceedings of Mathematical, Physical and Engineering Sciences, 458 (2002), 811-821.
- 11) J. W. Elmer, T. A. Palmer, S. S. Babu, W. Zhang and T. Debroy: Direct observations of austenite, bainite, and martensite formation during arc welding of 1045 steel using time-resolved X-ray diffraction, Welding Journal, 83 (2004), 244-255.
- 12) J. Wong, M. Froba, J. W. Elver, P. A. Waide and E. M. Larson: In-situ phase mapping and transformation study in fusion welds, Advanced Materials and Processes, 32 (1997), 1493-1500.
- 13) Y. Komizo, M. Yonemura, T. Osuki and H. Terasaki: Analysis of Primary Weld Solidification in Stainless Steel using X-ray Diffraction with Synchrotron Radiation, Transactions JWRI, 33 (2004), 143-146.
- 14) Y. Komizo, M. Yonemura, T. Osuki and H. Terasaki: In-situ Observation of Steel Weld Solidification and Phase Evolution using Synchrotron Radiation, Transactions JWRI, 34 (2005), 51-55.
- 15) M. Yonemura, T. Osuki, H. Terasaki, Y. Komizo, M. Sato and A. Kitano: In-situ observation for weld solidification in stainless steels using time-resolved X-ray diffraction, Materials Transactions, 47-2 (2006), 310-316.
- 16) Y. Komizo, H. Terasaki, M. Yonemura and T. Osuki: In-situ observation of phase evolution in fusion welding of hypereutectoid carbon steel, Quarterly Journal of The Japan Welding Society, 24-1 (2006), 57-64.
- 17) H. Terasaki, Y. Komizo, M. Yonemura and T. Osuki: Time-resolved in-situ analysis of phase evolution under the directional-oriented solidification process of carbon steel weld metal, Metallurgical and Materials Transactions A, 37A-4 (2006), 1261-1266.
- 18) M. Yonemura, T. Osuki, Y. Komizo, H. Terasaki, M. Sato, A. Kitano, H. Toyokawa and M. Suzuki: Two-Dimensional Time-Resolved X-ray Diffraction Study of Directional Solidification in Steels, Materials Transactions, 47-9 (2006), in accepted.
- 19) T. Osuki, M. Yonemura, K. Ogawa, Y. Komizo and H. Terasaki: Verification of numerical model to predict microstructure of austenitic stainless steel weld metal using synchrotron radiation and trans Vrestraint testing, Science and Technology of welding and Joining, 11-1 (2006), 33-42.
- 20) F. Matsuda, H. Nakagawa and J. B. Lee: Solidification sequence of Austenitic Stainless steels revealed by Liquid-tin Quenching, Quarterly Journal of The Japan Welding Society, 7-2 (1989), 229-239. (in Japanese)
- 21) S. Kou and Y. Le: The effect of quenching on the solidification structure and transformation behavior of Stainless steel welds, Metallurgical Transactions A, 13A (1982), 1141-1152.
- 22) A. Taniyama, M. Arai, T. Takayama and M. Sato: In-situ observation of growth behavior of Fe-Zn intermetallic compounds at initial stage of galvannealing process, Materials Transactions, 45-7 (2004), 2326-2331.
- 23) F. Izumi and T. Ikeda: A Rietveld-Analysis Program RIETAN-98 and its Applications to Zeolites, Materials Science Forum, 198 (2000), 321-324.
- 24) R. A. Young: 'The Rietveld method', 1995, Oxford University Press.
- 25) C. Kittel: in 'Introduction to solid state physics', 5th edn, (Translated by R. Uno et al.), 36; 1978, Tokyo, Japan, Maruzen (in Japanese).
- 26) B. D. Cullity and S. R. Stock: Elements of X-ray diffraction third edition, (Prenrice hall, New Jersey, 2001).
- 27) G. Kurdjumov and G. Sachs: Zeitschrift fur Physic, 65 (1930), 325.
- 28) Y. Inoue, T. Koseki, S. Ohkita and M. Fuji: Solidification and Transformation Behavior of Austenitic Stainless Steel Weld Metals Solidified as Primary Ferrite - Study on Solidification and Subsequent Transformation of Cr-Ni Stainless Steel Weld Metals (Report 2) -, Quarterly Journal of The Japan Welding Society, 15-1 (1997), 88-99.
- ~~~~~