る直前に最大値をとり, 以後は減少する。冷却過程になれば結晶粒成長速度の減少は急激になる。溶接入熱が大きくなれば溶接熱サイクルの加熱・冷却速度が遅くなるので, 結晶粒成長速度は減少する。

おわりに, 本実験の遂行に際しご協力いただいた神田耕治工学修士ならびに伊達洋彦, 内川啓両工学士に謝意を表します。

参 考 文 献

- 1) 井川, 新, 大重, 野井, “溶接熱影響部の結晶粒粗大化に関する研究(第3報)”, 本誌, 44巻(1975), 2号, 161-167.
- 2) 井川, 新, 大重, “同上(第1報)”, 本誌, 42巻(1973), 2号, 134-145.
- 3) 井川, 新, 大重, 馬久地, “同上(第4報)”, 本誌, 46巻(1977), 5号, 270-278.

安定形オーステナイトステンレス鋼における炭化物の挙動とナイフラインアタック現象(第5報)*

—溶接熱サイクル過程における炭化物の固溶現象—

井川 博** 新 成夫*** 中尾嘉邦**

西本和俊** 田中 隆****中浜修平*****

Study on Behaviour of Carbides and Knife Line Attack Phenomenon in Stabilized Austenitic Stainless Steels (Report V)*

—Dissolution Phenomenon of Carbides During Weld Thermal Cycle—

by Hiroshi Ikawa**, Shigeo Shin***, Yoshikuni Nakao**,
Kazutoshi Nishimoto**, Takashi Tanaka****, Shuhei Nakahama*****

In the previous report, theoretical consideration was carried out in regard to the dissolution phenomenon of Nb(C,N) in SUS 347 under the isothermal heat treatment, and it was made clear that good agreement was obtained between experimental results and theoretical values.

In this report, the theoretical equation on the dissolution phenomenon during the thermal cycles was derived. By comparing experimental results with theoretical values, this theoretical equation was discussed.

The dissolution phenomenon of TiC in HAZ of SUS 321 was also considered experimentally. The results obtained in this report are as follows;

- (1) Good agreement between experimental results and theoretical values was found in the dissolution phenomenon of Nb(C,N) in SUS 347 under heating, and heating and cooling thermal cycles.
- (2) The theoretical equation under the thermal cycles was applicable to the dissolution phenomenon of Nb(C,N) in HAZ of SUS 347.
- (3) Over about 50% of Nb(C,N) in stabilized SUS 347 had dissolved in the knife line attacked region of HAZ during welding.
- (4) Over about 55% of TiC in stabilized SUS 321 had also dissolved in the knife line attacked region of HAZ during welding.

*原稿受付 昭和51年9月20日(昭和50年度春季全国大会にて発表)

**正 員 大阪大学工学部 Member, Faculty of Engineering Osaka Univ.

***正 員 日本ウェルディングロッド(株) Member, Nippon Welding Rod Co., Ltd.

****正 員 新日本製鉄(株) Member, Nippon Steel Corporation

*****正 員 荏原製作所(株) Member, Ebara Manufacturing Co., Ltd.

1 緒 言

前報¹⁾においては, 安定形オーステナイトステンレス鋼のナイフラインアタック現象の原因の発端となる HAZ における MC 形炭化物の固溶現象に対して定量的な解明を行なうための初段階として, SUS 347 を対象に恒温過程での Nb(C,N) の固溶現象に関する理論

式の導出を行ない、その実験的検討を行なった。

本報では、これにひきつづき、この理論式を熱サイクル過程に拡張し、SUS 347 の HAZ における Nb(C, N) の固溶現象に対する理論式の適応性について検討を行なった。

さらに、SUS 321 の HAZ における TiC の固溶現象については現象論的な取扱いを行なった。

2 実験方法ならびに供試材料

実験に用いた試料は第1報²⁾で用いたと同じ市販の SUS 321 および SUS 347 である。

HAZ における Nb(C, N) の固溶率の測定に用いた試料は Fig. 1 に示すような形状のもので、その中央部に被覆溶接棒を用いて、自動溶接機でシングルビードをおいた。

Fig. 1 Schematic diagram of specimen for measurement of weld thermal cycle

溶接熱サイクルは、この図に示すごとくビード直下の裏面から深さを種々変えた 1.5φ のドリル孔をあけ、その底部に溶接した Pt-Pt-Rh 熱電対によって測定した。溶接後、ビードに直角方向の断面で溶融境界線に対して垂直方向の Nb(C, N) の分布の測定を行なった。

Nb(C, N) の析出量の測定は前報¹⁾で述べたと同じ方法で行なった。

TiC の析出量の測定法としては試料からの抽出残渣を化学分析する方法を採用した。抽出残渣の採取はポテンシオスタットを用いた定電位電解法で行なった。電解抽出条件を下記に示す。

電 位: -100 mV (vs. S.C.E.)

溶 液: 10% HCl-C₂H₅OH

液 温: 20°C

参照電極: 飽和カロメル電極 (S.C.E.)

抽出した残渣は、吸引ろ過後、洗浄し紙ごと化学分析に供した。化学分析は若松³⁾らが提唱するジアンチピリルメタンを発色剤とした吸光光度法を用いた態別定量法を採用した。なお、予備実験の結果、化学分析による

態別定量では TiC と TiN の分離が必ずしもじゅうぶんでないことが判明した。したがって、この方法を用いて TiC+TiN 量をまず測定し、その後残渣中の C 量を測定することにより、その中の TiC 量を決定した。C 量の測定は JIS で定める高周波燃焼式ガス容量法を用いた。

3 SUS 347 における Nb(C, N) の固溶現象に関する理論式の熱サイクル過程への拡張

HAZ における Nb(C, N) の固溶現象に適用する理論式を得るため、前報¹⁾で導出した理論式の熱サイクル過程への拡張を行なった。理論式の誘導に際して用いた記号ならびに式番号は前報¹⁾のそれと共通である。また、理論的取扱いにあたって、前報で述べた理由から Nb(C, N) を NbC として考察を行なった。

熱サイクル過程においては、恒温熱処理過程における理論式の中で温度に依存する項についての考慮が必要である。(10)¹⁾および(13)式¹⁾の中で温度に依存する項は D および C_B である。このなかで、温度依存性の大きい拡散定数 D に着目して、この項のみを温度の関数として取扱った。 C_B に対しては熱サイクルの最高加熱温度でのそれをとることにした。

この結果、NbC を均一粒径と仮定した場合(3)式¹⁾は次のようになる。

$$\left(\frac{C_B}{V_B} - \frac{C_B}{V_m}\right) \frac{dR}{dt} = \frac{D(t)}{V_m} \left(\frac{\partial C}{\partial r}\right)_{r=R} \quad \dots\dots\dots(15)$$

(7)¹⁾、(8)¹⁾および(15)式から熱サイクル過程における NbC の固溶現象の理論式として次式を得る。

$$\begin{aligned} \int_0^t D_0 \exp\left(\frac{-Q}{Gf(t)}\right) dt &= \frac{1}{K} \left\{ \frac{3}{2(M-L)^{1/3}} \right. \\ &\times \ln \left/ \frac{(y+M)^{1/3}}{(y+L)^{1/3} + (M-L)^{1/3}} + \frac{\sqrt{3}}{(M-L)^{1/3}} \right. \\ &\times \tan^{-1} \frac{2(y+L)^{1/3} + (M-L)^{1/2}}{\sqrt{3}(M-L)^{1/3}} - \frac{3}{2(M-L)^{1/3}} \\ &\times \ln \left/ \frac{M^{1/3}}{L^{1/3} + (M-L)^{1/3}} - \frac{\sqrt{3}}{(M-L)^{1/3}} \right. \\ &\times \tan^{-1} \frac{2L^{1/3} - (M-L)^{1/3}}{\sqrt{3}(M-L)^{1/3}} \quad \dots\dots\dots(16) \end{aligned}$$

但し、 K , L , M は(10)式¹⁾中のものと同一である。 $f(t)$ は温度を時間の関数として表わしたものである。

また、NbC の粒径分布を考慮した場合は(15)式は次のようになる。

$$\left(\frac{C_B}{V_B} - \frac{C_B}{V_m}\right) \frac{dR}{dt} = \frac{D(t)}{V_m} \frac{C_B - C_f}{R} \quad \dots\dots\dots(17)$$

(8)¹⁾および(17)式より、この場合の熱サイクル過程の理論式として次式が得られる。

$$y = \frac{\sum_i \left[N_i R_{0i}^3 - N_i \left\{ R_{0i}^3 + 2D_0 \frac{C_f - C_B}{C_B - C_H} \exp\left(\frac{-Q}{Gf(t)}\right) dt \right\}^{3/2} \right]}{\sum_i (N_i R_{0i}^3 - N_i R_{fi}^3)} \quad \dots\dots\dots (18)$$

なお、前報¹⁾で述べたごとく、Nb(C, N) の固溶現象の実測値は均一粒径の仮定から導びいた理論式よりも、粒径分布を考慮して導びいたそれからの計算値によりよい対応を示す。そこで、以下の考察に際しては粒径分布を考慮した場合に得られる (18) 式を用いて理論値の算出を行なった。

4 再現熱サイクル過程における SUS 347 中の Nb(C, N) の固溶現象

先に述べた熱サイクル過程における Nb(C, N) の固溶現象の理論式の妥当性を検討するため、二つの単純な形の熱サイクル過程について実験的検討を行なった。

一つの熱サイクルは最高加熱温度まで種々の加熱速度で加熱後、急冷する加熱サイクルである。他の一つは最高加熱温度までは急熱し、その後種々の冷却速度で 1100°C まで冷却後、水冷する加熱・冷却サイクルである。

それぞれの熱サイクル過程において 1100°C 以上の温度範囲の固溶現象を検討の対象とした。実験に用いた試料は 5 mm 角に切断し、熱電対をパーカッション溶接後、熱サイクル制御装置を備えた高周波誘導加熱装置により所定の熱サイクルを与えた。その後、試料のほぼ中央断面での抽出レプリカ膜を作成し、Nb(C, N) の析出量の測定を行なった。

Fig. 2 に加熱サイクル過程における SUS 347 中の Nb(C, N) の固溶率の実測値を示す。図中の実線は (18) 式より算出した理論曲線である。理論値の算出にあたっては C_B の値としてそれぞれの熱サイクルの最高加熱温度における値を採用している。このことは、拡散現象が温度にきわめて影響される現象であり、熱サイクル過程の比較的低い温度域より、最高加熱温度付近における拡散が固溶現象を支配することから考えて妥当であるといえる。その他の定数は、前報¹⁾で用いたと同様の値を採用した。

この結果、図にみられるように、加熱サイクル過程において、実測値は理論曲線とよく一致している。このことから、このような熱サイクル過程における SUS 347 中の Nb(C, N) の固溶現象を (18) 式を現いて理論的に取扱いすることが明らかとなった。

一方、加熱サイクル過程で固溶しなかった Nb(C, N) は最高加熱温度から徐冷した場合、冷却途中においても固溶が進行すると考えられる。そこで、このような場合

Fig. 2 Dissolution phenomenon of Nb(C, N) in heating thermal cycles

Fig. 3 Dissolution phenomenon of Nb(C, N) in heating and cooling thermal cycles

の固溶現象を究明するため、前述の加熱、冷却サイクル過程における固溶現象を検討した。

Fig. 3 に加熱、冷却を含む熱サイクル過程における Nb(C, N) の固溶率の実測値を示す。図中の実線は理論曲線である。理論値の算出方法は前述のとおりである。図にみられるように、加熱、冷却を含む熱サイクル過程においても、理論曲線と実測値とはよく対応しているといえる。

ところで、最高加熱温度からの冷却過程においても Nb(C, N) の固溶が進行することはこの実験事実からも明らかであるが、さらに徐冷される場合には Nb(C, N) が冷却過程で再析出する可能性がある。この場合には、これまで述べたような固溶現象の理論的取扱いは不可能となる。したがって、冷却サイクルを含む熱サイクル過程においては理論式の適用範囲を明確にしておく必要がある。そこで、熱サイクルの冷却過程での再析出量について検討を行なった。

Fig. 4 は最高加熱温度 1300°C まで約 10 min で加熱後、1100°C まで 10 sec から 100 sec の時間で直線的に冷却した試料における Nb(C, N) の固溶率の実測値を示す。1300°C までの加熱時間を 10 min としたのは加熱過程で Nb(C, N) をすべて固溶させるためである。したがって、熱サイクル付加後の Nb(C, N) の析出量の増加は冷却過程の再析出量である。この図から、最高加熱温度から 1100°C まで約 100 sec 以内に冷却した場合には Nb(C, N) の析出量の変化はほとんどみられず、

Fig. 4 Quantity of Nb(C,N) precipitated during cooling from 1300°C to 1100°C

その後析出量が増加することがわかる。

すなわち、この冷却速度の範囲では再析出量の影響を考慮なくともよいことがわかる。したがって、本研究で取扱った熱サイクルの加熱冷却過程での固溶現象においては再析出の影響が無視できると判断される。

これらの事実より、冷却過程を含む熱サイクル過程においても(18)式で示した理論式の適用が可能であることが明らかとなった。

5 SUS 347 の溶接熱影響部における Nb(C,N) の固溶現象

前節において、熱サイクル過程における固溶現象の理論式の妥当性を再現熱サイクル過程について明らかにした。本節では、ナイフラインアタック現象の生じる領域での Nb(C,N) の固溶現象を解明すべく、実際の HAZ への理論式を適用する場合の可否について検討することにした。

対象としたのは 20,000 joule/cm の入熱で溶接した HAZ である。HAZ における Nb(C,N) の固溶率の分布の測定にあたっては、抽出レプリカによる連続写真を撮影後、溶融境界線から 12μ 間隔を一つの区切りとし、この間の析出量の測定からその領域の平均固溶率を算出した。

Fig. 5 に 20,000 joule/cm の入熱で溶接した場合の実際の HAZ における Nb(C,N) の固溶率の分布を示す。図中の ×印は実測値、●印は実測した熱サイクルをもとに(18)式より算出した理論値である。固溶率の理論値は Fig. 6 に示すように、実測した熱サイクルの 1100°C 以上の部分を 0.1 sec 間隔に区切り、その間を直線と近似して算出した。その結果、Fig. 5 に示すように、Nb(C,N) の固溶率の理論値と実測値とがほぼ対応することが判明した。

このことから、熱サイクル過程に拡張した Nb(C,N) の固溶現象の理論式は実際の HAZ においても適用可能

Fig. 5 Dissolution phenomenon of Nb(C,N) in HAZ of SUS 347

Fig. 6 Schematic diagram of weld thermal cycle

であるといえる。

一方、第2報⁴⁾で述べたように、20,000 joule/cm の入熱で溶接した場合、ナイフラインアタック現象の生じる領域は溶融境界線から約 700μ となるが、Fig. 5 では、これは Nb(C,N) の固溶率にして約 0.2 以上の領域に対応する。但し、この固溶率は 1100°C×3h の熱処理材を初期状態としたものである。したがって、これを安定化熱処理材を初期状態とした場合について換算すると固溶率が約 0.5 以上となる領域に相当する。さらに、Nb(C,N) の固溶量をマトリックス中の固溶 C 量に換算すると、約 0.025% 以上になる領域でナイフラインアタック現象の生じることが固溶率の実測結果から明らかとなった。

6 SUS 321 の溶接熱影響部における TiC の固溶現象

SUS 321 中に析出する TiC には、Photo. 1 に示すように、粒状および糸状の 2 種類の形態がある。したがって、TiC の固溶現象に対して前節までに論考したような取扱いを行なうのはきわめて困難である。

しかしながら、SUS 321 のナイフラインアタック現象の詳細な機構解明のためには、HAZ における TiC の固溶現象の定量的な把握が是非必要である。そこで、SUS 321 の HAZ における TiC の固溶現象に関しては現象論的な検討を行なうことにした。

Photo. 1 Electron microstructure of SUS 321

TiC 量の測定は TiC の形態が一定していないため Nb(C, N) の場合に用いた方法を採用することは不可能である。したがって、抽出残渣を採取後、化学分析により析出量を測定する方法を採用した。このため、試料には $2 \times 10 \times 50$ mm の板材に 20,000 joule/cm の入熱の溶接条件に相当する熱サイクルを与えた再現 HAZ 材を用いた。

Fig. 7 に再現 HAZ における TiC ならびに TiC+TiN の固溶率の分布を示した。固溶率は安定化熱処理材を基準とした。図にみられるように、TiC は溶融境界線からの距離が約 2 mm から固溶していることがわかる。TiC+TiN の固溶率と TiC のそれとの差は最高加熱温度が高くなるほど大きくなり、TiN の存在割合が増加する傾向が示されている。第 2 報⁴⁾で述べた組織観察の結果から推論して、TiN は高温まで固溶しにくく、かつ HAZ において高温に加熱された領域において Photo. 2 に示すごとく主に δ フェライト中に TiN が再析出することに起因すると考えられる。

ところで、SUS 321 においてナイフラインアタック現象の生じる領域は、先に明らかにしたように、この溶接条件の場合は約 1.3 mm の幅の領域であるが、Fig. 7 において、この領域は TiC の固溶率にして約 0.55 以上の領域に相当する。すなわち、この領域は固溶 C 量に換算すると約 0.027% 以上の領域ということになる。

一方、溶接入熱が増加した場合、HAZ の溶融境界線近傍の領域においても溶接熱サイクルの冷却過程で TiC が再析出してくることが予想される。SUS 321 の HAZ における TiC の as welded 状態の分布状態を把握するために、この現象について検討を加える必要があると考えられる。そこで、溶接入熱が変化した場合を想定して溶融境界線近傍の HAZ における TiC の再析出量について検討した。各試料は 1350°C まで約 10 sec で加熱後、種々の冷却速度で室温まで冷却した。その

Fig. 7 Dissolution phenomenon of TiC in HAZ of SUS 321

Photo. 2 Electron microstructure of δ ferrite in HAZ of SUS 321 and diffraction pattern taken from framed area in photograph and its key diagram

Fig. 8 Quantity of TiC precipitated during cooling thermal cycles

後、TiC の析出量の測定を行なった。

一方、1350°C まで同じく約 10 sec で加熱後水冷した試料についての TiC の析出量をあらかじめ測定しておき、前述の試料のそれとの差を冷却過程における再析出量とした。

このようにして測定した再析出量の測定結果を Fig. 8 に示す。図にみられるように、1350°C から室温までの

冷却時間が約 100 sec までの範囲では再析出量はほとんどないことが明らかである。すなわち、20,000 joule/cm の入熱の溶接条件の場合はこの間の冷却時間が約 30 sec に相当することから、この条件では TiC の再析出量はほとんど無視できるものと思われる。しかし、1350°C から室温までの冷却時間が 100 sec 以上になるような冷却速度では as welded 状態での HAZ における TiC の分布状態に再析出の影響がでると判断される。

7 結 論

本報では、安定形オーステナイトステンレス鋼におけるナイフラインアタック現象の原因の発端となる HAZ における MC 炭化物の固溶現象に対して定量的な検討を行なった。

以下に、得られた結論を要約する。

1) 恒温熱処理過程で導出した Nb(C, N) の固溶現象の理論式を熱サイクル過程の現象に拡張し、この式の実験的検討を加熱サイクルおよび加熱、冷却サイクル過程での固溶現象について行なった。その結果、これらの熱サイクル過程においても理論式を適用しうることが証明された。

2) SUS 347 の HAZ における Nb(C, N) の固溶現象に関して実測した溶接熱サイクルをもとに固溶率の理論計算をした結果、実測値との対応から、HAZ における Nb(C, N) の固溶現象に関して理論的取扱いが可能であることが確認された。

3) SUS 347 を 20,000 joule/cm の入熱で溶接した HAZ において、ナイフラインアタック現象の生じる最高加熱温度が 1200°C 以上の領域では、Nb(C, N) が安定化熱処理材における析出量の約 50% 以上が固溶する。すなわち、固溶 C 量にして約 0.025% 以上がマトリックス中に存在する領域となることが判明した。

4) SUS 321 の HAZ における TiC の固溶率の分布を 20,000 joule/cm の入熱条件に相当する再現 HAZ 材において実測した結果、ナイフラインアタック現象を生じる領域では TiC の固溶率が安定化熱処理材を基準にして約 55% 以上となる領域、すなわち固溶 C 量にして約 0.027% 以上がマトリックス中に存在する領域となることが判明した。

謝 辞

本研究を遂行するに際し、材料の面で多大の御援助を賜った日本金属工業㈱ならびに日本冶金工業㈱に対して深く感謝いたします。

文 献

- 1) 井川 博他, 安定形オーステナイトステンレス鋼における炭化物の挙動とナイフラインアタック現象 (第 4 報), 溶接学会誌, 46-5 (1977), 279-285
- 2) 井川 博他, 安定形オーステナイトステンレス鋼における炭化物の挙動とナイフラインアタック現象 (第 1 報), 溶接学会誌, 44-8 (1975), 679-686
- 3) 若松茂雄, チタン処理鋼中のチタンの隠別定量, 鉄と鋼, 54-4 (1969), 287-297
- 4) 井川 博他, 安定形オーステナイトステンレス鋼における炭化物の挙動とナイフラインアタック現象 (第 2 報), 溶接学会誌, 44-9 (1975), 755-762

出 版 案 内 (特価頒布)

現在下記の文献が在庫しております。旧頒価および割引価格で頒布致します。ただし先売御免です。

- 1) "Proceedings of the Metals Technology Conference" 1976, シドニー, I I W 公開討論会論文併載。上下。頒価 15,000円 (送料を含む) 残部 1 セット
- 2) 「三菱油水島製油所タンク事故原因調査報告書および付属書」事故原因調査委員会編 特価 3,000円 残部僅少。
- 3) "Materials and Welding in Offshore Constructions", by H. Wintermark 1975年 I I W 年次大会, ポルトバンレクチャー。英仏文併記 65頁 3,000円 (送料を含む) 残部 2 部

〔申込先〕生々文献サービス

〒151 東京都渋谷区千駄ヶ谷3-3-4 電 03 (478) 4062

(社団法人溶接学会文献サービス係)

〔振込銀行〕三菱銀行新宿支店 (当座) No. 9202993

〔郵便振替〕東京 5/31877