オーステナイト系ステンレス鋼溶接金属の鋭敏化に関する理論的解析*

—オーステナイト系ステンレス鋼溶接金属の低温鋭敏化とレーザ表面溶融処理によるその改善 (第5報)—

西本 和俊**, 森 裕章**

Theoretical Analysis of Sensitization in Weld Metal of Austenitic Stainless Steels*

—Study on Low Temperature Sensitization in Weldments of Austenitic Stainless Steels and Its Improvement by Laser Surface Melting Treatment (Report 5)—

by Kazutoshi NISHIMOTO** and Hiroaki MORI**

The formation of chromium depleted zone due to the precipitation of chromium carbides along grain boundaries in weld metal of Type 308 stainless steels with δ - γ duplex structure was theoretically analyzed in this study.

The kinetics theory of grain boundary precipitation, which was developed by modifying the nucleation and growth theory proposed by Johnson, was applied to the theoretical analysis to predict precipitation of chromium carbides at grain boundaries. Profiles of chromium concentration adjacent to grain boundaries were analyzed by using a two-dimensional finite difference method which included the impinging effect of the chromium profile along grain boundaries. Calculation of nucleation time showed that precipitation of chromium carbides in δ/γ boundary occurred faster than that in γ/γ boundary. Numerical analysis for the chromium distribution around chromium carbides revealed that chromium depleted zone in δ grain side of δ/γ boundary increased much faster than in γ grain side. It was also indicated that the continuous network of chromium depleted zone along δ/γ boundaries formed in shorter time than in γ/γ boundary. Thus provided that the δ/γ boundary was linked continuously in weld metal, serious intergranular corrosion and intergranular stress corrosion crack may take place in weld metal in much shorter time.

Key Words: Chromium depleted zone, Chromium carbide, Weld metal, Type 308 stainless steel, Kinetics theory of grain boundary precipitation, Nucleation, Two-dimensional finite difference model

1. 緒 言

304鋼や316鋼などのオーステナイト系ステンレス鋼の溶接に際しては、高温割れを防止する観点より、溶接金属中に δ フェライトを含むように成分調整がなされている。 δ - γ 二相組織を有する溶接金属では、 δ フェライトがCr炭化物の粒界析出を加速する効果を有していることから、鋭敏化挙動が γ 単相のステンレス鋼とは大きく異なることが報告されている¹⁾。一方、オーステナイトステンレス鋼溶接熱影響部では、溶接直後は問題とならない鋭敏化度であっても573 K程度の比較的低い温度で長時間使用した場合に問題となる低温鋭敏化現象が生じることが知られている。前述のごとく δ フェライトは鋭敏化を加速することから、 δ - γ 二相組織を有する溶接金属においても低温鋭敏化が発生する可能性がある。前々報において、308型オーステナイトステンレス鋼を用いて溶接金属における低温鋭敏化現

象について検討した結果、溶接金属中には溶接直後の状態ですでに δ/γ 粒界にCr炭化物が析出しており、それに起因して低温鋭敏化現象が生じること、ならびに溶接金属中の δ フェライトの存在により、鋭敏化の進行はHAZのそれに比べて大幅に加速される事実を明らかにした²⁾。さらに、鋭敏化域の生成量に相当する粒界腐食に関する理論パラメータ ΔS を用いることによって、溶接金属における低温鋭敏化挙動を計算により予測することが可能であることを報告するとともに、この解析結果を基に、実験室では再現不可能な条件(例えば、573 Kで1.29 Gs (40年))で熱処理された場合の鋭敏化度に相当する加速熱処理条件の決定手法を提案した³⁾。本報では、 δ - γ 二相組織を有するステンレス鋼溶接金属の低温鋭敏化現象に関してCr欠乏域の形成に関する理論的検討を加えることにより、その発生機構ならびに発生条件を明らかにすることを目的とした。

2. 理 論 モ デ ル

これまでの報告においては、低温鋭敏化の原因である溶接熱サイクル過程におけるCr炭化物の核生成までの潜伏期間の消費や、核生成後、Cr炭化物近傍に形成されるCr

*原稿受付 平成11年1月26日 平成9年2月第147回溶接冶金研究委員会発表

**正 員 大阪大学大学院工学研究科 Member, Osaka University

欠乏域の生成および成長挙動すなわち鋭敏化現象の初期段階については詳細な検討が加えられていない。溶接金属における低温鋭敏化機構を解明するうえで、これらの点を明らかにすることは必要不可欠であることから、本報ではCr炭化物の核生成および鋭敏化の初期段階について理論的に検討した。

従来より、オーステナイト系ステンレス鋼における鋭敏化現象の解明を目的として、多くの理論解析が行われてきた⁴⁻⁸⁾ものの、低温鋭敏化現象では重要な要素である溶接熱サイクル過程における鋭敏化開始までの潜伏期間の消費について取り扱った例は少ない⁹⁾。秋山ら^{10,11)}は、溶接熱影響部(以下、HAZと略す)を対象として鋭敏化に関する潜伏期間を粒界上に点在する鋭敏化域が粒界上で連続するまでの時間であるとして、鋭敏化挙動に加えて潜伏期間の消費に関しても評価することが可能な数学的モデルを提案しており、これを用いた解析結果が実験値と良好に対応していると報告している。溶接金属中における低温鋭敏化挙動について理論的解析を行う場合、溶接熱サイクル過程で析出した炭化物による鋭敏化の加速効果に加えて、 δ フェライトにより炭化物の析出が大幅に加速されることから、HAZとは異なる理論モデルを構築することが必要である。著者ら¹⁾は、溶接金属における鋭敏化挙動に関する理論的解析手法を提案しており、923 Kにおける実験結果と良好な対応関係が得られたことを報告している。この解析モデルは、 δ フェライトの存在下での鋭敏化を取り扱っている点で参考となるが、溶接熱サイクル過程における潜伏期間の消費あるいは炭化物の析出によるその後の熱処理過程での鋭敏化の加速効果等は考慮されていない。また、鋭敏化挙動の解析にあたって、初期状態ですでにCr炭化物が粒界上にほぼ連続的に析出している状態を仮定しているため鋭敏化の初期段階、すなわち、 δ/γ 粒界におけるCr炭化物の析出挙動、およびそれに伴うCr欠乏域の生成挙動については明らかにされていない。

そこで、本報告では、溶接熱サイクル過程で消費された δ/γ 粒界上にCr炭化物が核生成するまでの潜伏期間について理論的検討を加えるとともに、核生成後、Cr炭化物/マトリックス界面にCr欠乏域が生成し成長する過程について、粒界に対して垂直方向と平行方向へのCrの二次元拡散を取り扱う理論モデルを構築し解析することを試みた。

溶接金属の鋭敏化に関する理論を構築するうえで、その原因となるCr炭化物の核生成までの潜伏期間と核生成後のCr炭化物の析出および成長に伴う鋭敏化域の生成挙動を同一の理論で解析することは困難である。したがって、本研究では鋭敏化挙動をFig. 1に示すように、Cr炭化物の核生成までの潜伏期間(Stage I)、および核生成後のCr炭化物の析出・成長に伴う鋭敏化域の生成挙動(Stage II)の2段階に分割して取り扱った。さらに、Stage IIにおける鋭敏化挙動の取り扱いに関しては、Fig. 2に示すように、粒界上にある間隔をもってCr炭化物が析出したと仮定し、

Fig. 1 Schematic diagram of sensitizing behavior.

Fig. 2 Schematic illustration of Cr-profile at the grain boundary.

粒界に対して垂直方向と平行方向へのCrの二次元拡散で取り扱う二次元モデルを考えた。以下にこれらのモデルに関する理論の概略を示す。

2.1 Cr炭化物析出開始までの潜伏期間に関する理論

核生成に関しては古くから多数の理論がある。その中の一つであるGibbsの示した理論では、有限な厚みを持ち、濃度が連続的に変化する界面における核生成についての取り扱いがなされている。しかし、この理論では、適用でき

るのが母相と生成相の結晶構造が同一で、しかも均一核生成の場合に限られるため、一部の理想的な場合を除くと、一般的には未だ古典核生成理論に依拠せざるを得ないのが現状である。現在までに古典核生成理論に基づき種々の場合について発展させた理論モデルも数多く提案されている¹²⁻¹⁴⁾。

例えば、Johnson ら¹⁵⁾により、固相中での結晶粒界上への析出物の核生成に関して、古典的核生成理論を発展させた理論が提案されている。この理論では、結晶方位関係のずれおよび核生成に伴い析出物周囲に発生するひずみエネルギー等を見捨てる程度に微小であると仮定した上で、析出物の形状を考慮した均一核生成理論が単相および二相組織の粒界上への析出物の核生成に対して適用できるように展開されている。さらに、Johnson らは同報告において、オーステナイト相からのフェライト相の析出に代表される面心立方 (f.c.c.) 構造の相から体心立方 (b.c.c.) 構造の相が析出する場合に対して、前述の仮定が妥当であると報告している。以上のことから、本報告における δ/γ 粒界への Cr 炭化物の析出に対してこの理論を応用することを試みた。また、比較として γ/γ 粒界における Cr 炭化物の析出に関しても検討を加えた。

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

Russell¹⁶⁾により、核生成までの潜伏期間 τ は次式で近似できることが報告されている。

$$\tau = (2\beta^* Z^2)^{-1} \quad (1)$$

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

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

$$\beta^* = \frac{16\pi\sigma_{K\gamma}^2 D\chi_{\gamma} L_j}{a^4 \Delta G_v^2} \quad (3)$$

$$Z = \frac{V_K \Delta G_v^2}{8\pi(kTK_j\sigma_{K\delta}^3)^{1/2}} \quad (4)$$

$$Z = \frac{V_K \Delta G_v^2}{8\pi(kTK_j\sigma_{K\gamma}^3)^{1/2}} \quad (5)$$

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

なお、 ΔG_v は体積自由エネルギー変化であり、Lee¹⁷⁾により次式で近似できることが示されている。

$$\Delta G_v = \frac{kT}{V_K} \ln \left(\frac{X_K}{X_K^0} \right) \quad (6)$$

ここで、 X_K はマトリックス中での Cr 濃度、 X_K^0 は $M_{23}C_6$ /マトリックス界面での平衡 Cr 濃度である。

したがって、式(2)、(4)および式(3)、(5)を式(1)に代入することにより、 τ は次式で求められる。

$$\tau = \frac{8kT\sigma_{K\delta}^4}{V_K^2 \Delta G_v^2 D\chi_{\delta}} \left(\frac{K_j}{L_j} \right) \quad (7)$$

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

また、 K_j 、 L_j は析出物の析出形態に起因した幾何学因子であり、Fig. 3 (a)、(b)に示すような形状の場合、Table 1 に示す式でそれぞれ表される。なお、本研究では組織観察の結果に基づき、 δ/γ および γ/γ 界面における Cr 炭化物の析出形態を、それぞれ Fig. 3 (a) および (b) であると仮定した。

計算に使用した数値および数式を Table 2 にまとめて示す。ここで、 $f(\psi) = \frac{2-3\cos\psi + \cos^3\psi}{4}$ と定義する。

2.2 Cr 炭化物析出後の鋭敏化域生成挙動に関する理論

前節において、オーステナイト系ステンレス鋼溶接金属の低温鋭敏化現象に関する理論モデルにおける Cr 炭化物の核生成までの潜伏期間に関する部分、すなわち Fig. 1 に示す Stage I に関する理論を示した。そこで、本節では、核生成後、Cr 炭化物の周囲に形成される鋭敏化域の生成挙

Fig. 3 Schematic illustration of the shapes of the chromium carbides at δ/γ and γ/γ boundaries.
(a) δ/γ boundary
(b) γ/γ boundary

Table 1 Equations for K_j and L_j .

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

Table 2 Data used in theoretical analysis.

Parameter	Value
D	$0.08 \times 10^{-4} \exp(-58500/1.986/T) \text{ m}^2/\text{s}$
$\sigma_{K\delta}$	0.134 J/m^2
σ_{Ky}	0.668 J/m^2
a	$3.599 \times 10^{-10} \text{ m}$ ($\gamma/\text{M}_{23}\text{C}_6$) $2.44 \times 10^{-10} \text{ m}$ ($\delta/\text{M}_{23}\text{C}_6$)
k	$1.38062 \times 10^{-23} \text{ J/K}$
V_α	$2.5 \times 10^{-23} \text{ m}^3$
ψ	57° (Fig.3(a)) 60° (Fig.3(b))
ψ'	10° (Fig.3(b))

Fig. 4 Schematic illustration of the parameters and the Cr-profiles in and normal to the grain boundary for the 2-D finite difference model of sensitization.

動, すなわち Fig. 1 に示す Stage II について, 粒界に平行方向および垂直方向への Cr の二次元拡散に基づく理論モデルについて述べる.

解析に用いた理論の概要を以下に示す.

Benett ら¹⁸⁾ により, 結晶粒界上およびマトリックスから粒界への一つの成分の拡散が粒界における析出物の析出を律速する場合において, その成分の濃度分布を二次元有限差分法を用いて求める手法が提案されている. この理論に関する概念図を Fig. 4 に示す.

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

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

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{D \partial^2 c}{\partial x^2} + \frac{D \partial^2 c}{\partial y^2} \quad (9)$$

ここで, c は位置 (x, y) における Cr 濃度, D は Cr の拡散定数, t は時間である.

この式(9)を差分化することにより次式が得られる.

$$C_{(m,n)}^+ = C_{(m,n)} + \frac{D_{vol} \Delta t}{\Delta x^2} (C_{(m+1,n)} - 2C_{(m,n)} + C_{(m-1,n)}) + \frac{D_{vol} \Delta t}{\Delta y^2} (C_{(m,n+1)} - 2C_{(m,n)} + C_{(m,n-1)}) \quad (10)$$

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

粒界上での Cr の拡散に関しては, 粒界上に析出した隣り合う Cr 炭化物の近傍に形成される鋭敏化域が重なり合うことも考慮するために, Fig. 5 の模式図に示すモデルに基づき次式を導き出した.

$$\frac{\Delta C}{\Delta t} = \frac{J_1 - J_2}{\Delta x} + \frac{2J_3}{\delta} \quad (11)$$

ここで, ΔC は Cr 濃度の変化量, J_1, J_2, J_3 はそれぞれ Fig. 5 の模式図に示す粒界の単位体積あたりの Cr 移動量, δ は粒界幅を表す.

この式(11)を差分化することにより, 次式が得られる.

$$C_{(m,n)}^+ = C_{(m,n)} + \frac{D_{gb} \Delta t}{\Delta x^2} (C_{(m+1,n)} - 2C_{(m,n)} + C_{(m-1,n)}) + 2 \frac{D_{vol} \Delta t}{\Delta y \delta} (C_l - C_{(m,n)}) \quad (12)$$

ここで, D_{gb} は粒界における Cr の拡散係数, C_l は Cr 炭化

Fig. 5 Schematic illustration of Cr-transport in and out of a finite element of the grain boundary.

Table 3 Data used in theoretical analysis of 2-D Cr content profile.

Parameter	Value	Source reference
D_{gb}	$0.3 \times 10^2 \times \exp(-191000/(8.31 \times T))$ (m^2/s)	14
D_{vol}	$0.08 \times \exp(-58500/(1.986 \times T))$ (m^2/s (in γ)) $0.46 \times \exp(-52500/(1.986 \times T))$ (m^2/s (in δ))	3 19
K	$\exp(9.9+36680/T)$	6
δ	$1.0 \times 10^{-9} m$	18

物/マトリックス界面での平衡 Cr 濃度である。

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

$$K = \frac{1}{(\chi_{Cr}\gamma_{Cr})^{23}(\chi_C\gamma_C)^6} \quad (13)$$

ここで、 K は平衡定数、 χ_{Cr} 、 χ_C はそれぞれ Cr および C の濃度、 γ_{Cr} 、 γ_C は Cr および C の活量係数である。

計算で使用した各定数を Table 3 に示す。

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

3. 計算結果

3.1 Cr 炭化物の核生成

Stage I に関する前述の理論を用いて計算した δ/γ およ

Fig. 6 Isothermal precipitation curve at δ/γ and γ/γ boundary.

Table 4 Nucleation time of chromium carbide at δ/γ and γ/γ boundary.

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

び γ/γ 粒界における Cr 炭化物が析出するまでの潜伏期間 τ の計算結果を Fig. 6 に示す。この図より、 γ/γ 粒界に比べて δ/γ 粒界への Cr 炭化物の析出開始曲線は著しく短時間側へ移行しているのがわかる。両粒界における 573, 673 および 773 K での τ の計算値をまとめて Table 4 に示す。この結果から、同一温度条件での δ/γ 粒界における τ の値は γ/γ 粒界のその約 300 分の 1 となっており、 δ/γ 粒界での Cr 炭化物の核生成は γ/γ 粒界に比べて著しく早期に生じるといえる。これらの計算結果の妥当性を検証すべく、Cr 炭化物の析出開始時点の実測値と前述の計算結果の対応について調査した。ここで、 δ/γ 粒界における Cr 炭化物の析出は極めて短時間で生じるために析出開始時点の特定が困難であることから、 γ/γ 粒界における計算値と実測値の関係について検討した。 γ 単相組織である母材に対して加熱温度と保持時間を種々に変化させて熱処理を行った後、粒界における Cr 炭化物の析出の有無を TEM を用いた組織観察により確認し、析出開始時点を特定した。このようにして求めた γ/γ 粒界における Cr 炭化物の析出開始時点を図 6 にプロットしたところ、 γ/γ 粒界における τ の計算結果が実測値と比較的近い値となっている。このことから、前述の理論を用いて Cr 炭化物の核生成までの潜伏期間を算出することが可能であるものと考えられる。

Fig. 7 Calculated Cr concentration profiles in and normal to δ/γ boundary during aging at 773 K.

- (a) 773 K $\times$ 2 s
(b) 773 K $\times$ 10 s
(c) 773 K $\times$ 50 s

Fig. 8 Calculated Cr concentration profiles in and normal to γ/γ boundary during aging at 773 K.

- (a) 773 K $\times$ 2 s
(b) 773 K $\times$ 10 s
(c) 773 K $\times$ 50 s

3.2 Cr 欠乏層の生成挙動

前述の理論に基づき、Cr 炭化物の核生成後にその周囲に形成される Cr 欠乏域の成長挙動 (Stage II) に関する理論計算を行った。二次元有限差分法を用いて計算した δ/γ および γ/γ 粒界に Cr 炭化物が析出した後、773 K で 2, 10 および 50 s 保持されたときの粒界近傍における Cr 濃度分布変化をそれぞれ Fig. 7 および 8 に示す。いずれの粒界においても Cr 炭化物近傍に形成された Cr 欠乏域が時間の増加とともに成長していく様子がうかがわれる。各粒界における Cr 欠乏域の成長挙動の差異に着目すると、 δ/γ 粒界における γ 側および γ/γ 粒界においては、Cr 炭化物の近傍に形成される Cr 欠乏域が粒界に対して垂直方向および平行方向に成長する挙動が認められるのに対して、 δ/γ 粒界の δ 側における Cr 欠乏域は粒界に平行な方向へ極めて短時間で成長し、その後粒界に垂直方向へ成長することがわかる。一方、粒界に垂直方向への Cr 濃度分布を比較した場合、 δ/γ 粒界の γ 側および γ/γ 粒界に比べて δ/γ 粒界

の δ 側へは著しく大きく Cr 欠乏域が成長していることがわかる。これらの現象は、 δ 中と γ 中における Cr の拡散速度の差異によって生じるものと考えられる。すなわち、Cr 炭化物の成長にともないその近傍に Cr が拡散する場合、 δ 中では比較的 Cr の拡散が速いため、 δ/γ 粒界の δ 側ではより広範囲から Cr の拡散が生じ、Cr 欠乏域も大きなものとなる。これに対して、 γ 中では δ 中と比較すると Cr の拡散が遅いため、Cr 炭化物の周囲に形成される Cr 欠乏域もより小さいものとなると考えられる。以上の計算結果から、 δ フェライトを含む溶接金属中において δ/γ 粒界が連続的に形成された場合、Cr 欠乏域は粒界に沿って急速に成長するとともに δ 側に広範囲にわたって形成されることから、短時間で厳しい鋭敏化が生じるものと推察される。

4. 溶接金属における低温鋭敏化現象に関する検証

前述の理論モデルを用いて溶接金属における低温鋭敏化現象の発生の可能性を検討するため、溶接熱サイクル過程

Fig. 9 Thermal cycle during welding (measured).

Table 5 Relationship between TIG arc welding conditions and calculated λ for precipitation of chromium carbides in weld metal of Type 308 stainless steels.

TIG arc welding conditions	Calculations of λ
120A $\times$ 14V	1.16×10^3
250A $\times$ 14V	2.30×10^3
300A $\times$ 15V	2.79×10^3

でのCr炭化物の析出開始までの潜伏期間の消費について考察することを試みた。Fig. 6に示した δ/γ 粒界における核生成時間 τ の計算結果と溶接熱サイクルの実測結果に対して加算則を適用し、溶接熱サイクル過程でのCr炭化物が核生成するまでの潜伏期間を計算した。このために必要となる溶接金属中の溶接熱サイクルを、溶接金属中央部において実測することにより求めた。その結果をFig. 9に示す。この熱サイクル曲線を時間分割幅10 sに分割し、溶接熱サイクル過程での粒界上にCr炭化物が核生成するまでの潜伏期間の消費度 λ を加算則により計算した。その結果をTable 5に示す。この表に示すごとく、対象としたすべての溶接金属で、Cr炭化物の核生成が開始した時点における λ 値である1を大幅に超えることが明らかとなった。このことから、溶接金属における δ/γ 粒界では溶接熱サイクル過程においてCr炭化物の核生成が生じることが予想される。また、既報²⁾で述べたごとく、溶接電流300 A、溶接電圧15 Vの条件でTIG溶接した場合、溶接金属中の δ/γ 粒界において溶接直後ですでにCr炭化物が析出していたことが確認されており、この現象が今回の計算結果からも裏付けられたといえる。

5. 結 言

本報告では、オーステナイト系ステンレス鋼溶接金属における低温鋭敏化機構の解明を目的として、Cr炭化物の析出開始までの潜伏期間、ならびに鋭敏化挙動の初期段階に関する理論的解析を行った。以下に得られた結果を要約する。

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

2) 二次元有限差分モデルを用いて δ/γ および γ/γ 粒界近傍におけるCr濃度分布を計算した結果、 δ/γ 粒界の δ 側におけるCr欠乏域は δ/γ 粒界の γ 側および γ/γ 粒界と比較して粒界に沿って極めて短時間で成長するとともに、広範囲にわたって形成されることが明らかとなった。このことから、 δ/γ 粒界における鋭敏化域の生成量は γ/γ 粒界よりも著しく大きくなることがわかった。

3) 溶接金属中の溶接熱サイクルの実測結果と δ/γ 粒界におけるCr炭化物の核生成時間 τ の計算結果に対して加算則を適用し、溶接熱サイクル過程での δ/γ 粒界におけるCr炭化物の核生成までの潜伏期間の消費度 λ を計算した結果、潜伏期間の消費を完了したことを示す λ 値である1を大幅に超えることがわかった。この結果から、溶接金属中の δ/γ 粒界では溶接熱サイクル過程においてCr炭化物の核生成が生じることが裏付けられた。

参 考 文 献

- 1) 中尾嘉邦, 西本和俊, 石崎光範, “オーステナイト系ステンレス鋼溶接金属の鋭敏化挙動に及ぼす δ フェライト量の影響”, 溶接学会論文集, 9-3 (1991) 415-422.
- 2) 森 裕章, 西本和俊, 中尾嘉邦, “オーステナイト系ステンレス鋼溶接金属の低温鋭敏化—オーステナイト系ステンレス鋼溶接部の低温鋭敏化とレーザ表面溶融処理によるその改善(第1報)—”, 溶接学会論文集, 14-2 (1996) 352-358.
- 3) 西本和俊, 森 裕章, 中尾嘉邦, “ステンレス鋼溶接金属の低温鋭敏化に関する加速熱処理条件の検討—オーステナイト系ステンレス鋼溶接部の低温鋭敏化とレーザ表面溶融処理によるその改善(第2報)—”, 溶接学会論文集, 14-4 (1996) 703-708.
- 4) C. Stawström and M. Hillert, “An Improved Depleted-zone Theory of Intergranular Corrosion of 18-8 Stainless Steel”, Journal of The Iron and Steel Institute, January (1969) 77-85.
- 5) 新井 宏, “オーステナイト系ステンレス鋼における炭化物およびクロム欠乏層の形成に関する理論的検討”, 鉄と鋼, 56-1 (1970) 44-54.
- 6) 新井 宏, 竹田誠一, “ステンレス鋼における炭化物粒界析出の理論解析”, 鉄と鋼, 72-7 (1986) 831-838.
- 7) 大沢基明, 池津福治郎, “有限要素法によるオーステナイト・ステンレス鋼の粒界腐食シミュレーション”, 防食技術, 34(1985)

- 331-338.
- 8) 大沢基明, 池津福治郎, “オーステナイト系ステンレス鋼の粒界腐食シミュレーション”, 防食技術, 38 (1989) 473-479.
- 9) M. Murata and Y. Mukai, “Evaluation and Prediction of Low Temperature Sensitization in Welded Stainless Steel Joints”, The 3rd JSME/ASME Joint International Conference on Nuclear Engineering, 1 (1995) 345-350.
- 10) 秋山哲也, 寺崎敏夫, “オーステナイト系ステンレス鋼の粒界腐食に対する鋭敏化および低温鋭敏化予測モデル”, 日本金属学会誌, 52-3 (1988) 327-335.
- 11) 秋山哲也, 寺崎敏夫, “塑性加工を受けていないオーステナイト系ステンレス鋼の溶接部の低温鋭敏化度の予測方法”, 日本金属学会誌, 52-12 (1988) 1270-1275.
- 12) J.W. Cahn, “The Kinetics of Grain Boundary Nucleated Reactions”, Acta Metallurgica, 4 (1956) 449-459.
- 13) H.B. Aaron and H.I. Aaronson, “Growth of Grain Boundary Precipitates in Al-4%Cu by Interfacial Diffusion”, Acta Metallurgica, 16 (1968) 789-798.
- 14) R.A. Carolan and R.G. Faulkner, “Grain Boundary Precipitation of $M_{23}C_6$ in An Austenitic Steel”, Acta Metallurgica, 36-2 (1988) 257-266.
- 15) W.C. Johnson, C.L. White, P.E. Marth, P.K. Ruf, S.M. Tuominen, K.D. Wade, K.C. Russell, and H.I. Aaronson, “Influence of Crystallography on Aspects of Solid-Solid Nucleation Theory”, Metallurgical Transactions A, 6A (1975) 911-919.
- 16) K.C. Russell, “Linked Flux Analysis of Nucleation in Condensed Phases”, Acta Metallurgica, 16 (1968) 761-769.
- 17) J.K. Lee, and H.I. Aaronson, “Application of the Modified Gibbs-Wulff Construction to Some Problems in the Equilibrium Shape of Crystals at Grain Boundaries”, Scripta Metallurgica, 8 (1974) 1451-1460.
- 18) B.W. Bennett, and H.W. Pickering, “A Finite Difference Model for the Kinetics of Sensitization”, Acta Metallurgica, 36-3 (1988) 539-546.
- 19) R.A. Wolfe and H.W. Paxton, “Diffusion in Bcc Metals”, Transactions of The Metallurgical Society of AIME, 230 (1964) 1426-1432.
- ~~~~~