られる。

これまでアーク溶解過程における Fe-Si 合金試料の酸素吸収・脱酸素挙動について考えてきたが、アーク溶接過程において Fe-Si 溶接金属⁹⁾ 更には Fe-Mn¹⁰⁾ および Fe-Al¹¹⁾ 溶接金属の場合にも本実験と同様な特徴が示されていることから、アーク溶接過程において脱酸素素を含有する溶接金属の場合には、合金量に対応する溶解度まで酸素を吸収する他に多くの反応生成物を含有することになり、見掛けの上では物理化学的に計算される酸素量より多くの酸素が存在するように観察されたと考えることができる。このことは、溶接金属中の酸素量を化学組成から求められる物理化学的平衡値まで低減することが理論的には可能であり、鋼溶接金属の酸素量の制御・調整の可能性を示すものと考えられる。

4. 結 論

高純度な Fe-Si 合金試料を用いて、Ar-O₂ および Ar 雰囲気中アーク溶解を行い、酸素吸収挙動を調べ、次のような結果を得た。

(1) Fe-Si 合金試料温度は、本実験ではアーク電流 150 A の場合には約 1895 K である。この温度は、試料中の Si 量および雰囲気中の酸素分圧ではほとんど変化しない。

(2) Ar-O₂ 雰囲気中において溶解時間の増加とともに Fe-Si 合金試料中の酸素量は増加するが、初期 Si 量の高い試料程酸素量は低い。また、Si 量は溶解時間の増加とともに一様に減少する。

(3) Fe-Si 合金試料に観察される介在物は球状であり、SiO₂ に近い成分である。

(4) Fe-Si 合金試料を Ar-O₂ 雰囲気中で溶解すると酸素量は、熔融試料温度から計算される平衡酸素量よりも高く、見掛け上 2100~2200 K の温度に対応する酸素量と

なる。しかし、酸素分圧が非常に低い雰囲気中溶解を続けると酸素量は、熔融試料温度の平衡酸素量に近くなる。

(5) Fe-Si 合金の酸素吸収・脱酸素挙動をモデルを用いて物理化学的立場から検討した。その結果、アーク溶接過程において脱酸素素を含有する溶接金属の場合には、合金量に対応する溶解度まで酸素を吸収する他に多くの反応生成物を含有することになり、見掛けの上では物理化学的に計算される酸素量よりも多くの酸素を吸収するように観察されたと考えられる。

終りに臨み、本実験遂行のために協力をいただいた東北大学工学部 本田明技官ならびに金田創太郎工学士に対し深く感謝いたします。なお、本研究は文部省科学研究費補助金によるものであることを記し、謝意を表します。

参 考 文 献

- 1) 桑名武, 佐藤嘉洋, 小野寺紀昭: アーク溶解における純鉄の酸素吸収について, 溶接学会論文集, 9-3 (1991), 405-409.
- 2) 桑名武, 佐藤嘉洋: アーク溶接過程における鉄溶接金属の酸素吸収と酸化物系介在物について, 溶接学会論文集, 5-3 (1987), 396-402.
- 3) 桑名武, 佐藤嘉洋: Fe-Si 溶接金属の酸素吸収について, 溶接学会論文集, 7-1 (1989), 43-49.
- 4) 桑名武, 佐藤嘉洋: Fe-Mn および Fe-Si-Mn 溶接金属の酸素吸収について, 溶接学会論文集, 7-1 (1989), 49-56.
- 5) 桑名武, 佐藤嘉洋: Fe-Al 鉄溶接金属の酸素吸収について, 溶接学会論文集, 7-3 (1989), 330-336.
- 6) 桑名武, 佐藤嘉洋, 乙部厚志, 大西秀貴: Fe-Ti 溶接金属の酸素吸収および酸化物系介在物について, 溶接学会論文集, 8-1 (1990), 91-97.
- 7) 的場幸雄, 郡司好喜, 桑名武: 溶鉄中の珪素と酸素の平衡, 鉄と鋼, 45-12 (1959), 1328-1334.
- 8) 日本學術振興会第19委員会: 製鋼反応の推奨平衡値, 日刊工業新聞社, (1968), 40.

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 フェライトの影響

中尾 嘉邦**, 西本 和俊**, 石崎 光範***

Influence of Delta-ferrite on Sensitization of the Austenitic Stainless Steel Weld Metal

by Yoshikuni Nakao**, Kazutoshi Nishimoto** and Mitsunori Ishizaki***

Sensitization behavior of the delta-ferrite containing stainless steel weld metal was investigated using Type 304 and Type 308 alloys with the carbon content ranging from 0.04% to 0.09%, respectively. The weld metals heat treated at 923 K for times varying between 1 sec and 100 hr were tested for intergranular corrosion susceptibility in the acidified copper sulfate solution. The delta ferrite containing weld metal with lower carbon content indicated rapidly healing of sensitization after the short heat treatment, whereas ones with higher carbon content than a critical value behaved as a fully austenitic

*原稿受付 平成3年1月16日 平成3年度春季全国大会及び平成2年8月溶接冶金研究委員会で発表

**正 員 大阪大学工学部 Member, Osaka University

***非 員 大阪大学大学院 Non-Member, Graduate Course of Osaka Univ.

steel regardless the existence of ferrite without showing the sign of rapid healing. SEM observation revealed that $M_{23}C_6$ precipitated preferentially at the ferrite-austenite boundary and also at the austenite-austenite boundaries although its amount at the latter boundaries was much less than the other in the both weld metals which indicated rapid healing of sensitization and behaved as a fully austenitic steel. A mathematical model is developed for the sensitization of the ferrite containing austenitic stainless steel weld metal. The degree of sensitization calculated using this model has shown a good agreement with the experimental corrosion test results. The calculation also demonstrated that for a given carbon content there exist the critical values for not only the total amount but the thickness of ferrite, above which the weld metal develop the rapid healing of sensitization.

Key Words: Stainless steel, Sensitization, Intergranular corrosion, Rapid healing, Delta-ferrite, Chromium carbide

1. 緒 言

オーステナイト（以下 γ と記す）系ステンレス鋼溶接部における鋭敏化に関連した問題としては、HAZ に生じるウェルドディケイや、粒界 SCC がよく知られているが、溶接金属における鋭敏化に関連した現象については、研究例は比較的少ない。しかしながら、溶接金属における鋭敏化は、高温水やその他の環境下で粒界 SCC¹⁾ や、鋼種によっては、溶接金属の耐孔食性劣化の主原因となること²⁾ が指摘されており、HAZ におけるそれと同様に極めて重要な問題である。一般に δ を含む γ 系ステンレス鋼溶接金属は、著しく短時間の鋭敏化温度域での加熱保持によって鋭敏化され、さらに長時間保持した場合、耐食性が回復するヒーリング現象が母材の場合の約 1/100~1/1000 の短時間で起こる特徴的なラピッドヒーリング（以下 R.H. と記す）を生じるなど、母材とはかなり異なった鋭敏化挙動を示す。

溶接金属が短時間の鋭敏化処理によって R.H. を生じる機構に関しては Devine らによる鍛造材で得られた結果に基づく検討例³⁾ はあるものの、溶接金属に関しては、その詳細は十分解明できていない。その結果、溶接金属における R.H. の発生条件が不明確であり、実用面では重要と考えられる溶接金属の耐粒界腐食特性を評価するための熱処理条件に対しての明確な基準も得られていないのが現状である。

本研究では、 δ フェライトを含む γ 系ステンレス鋼溶接金属の特徴的な鋭敏化挙動を理解するため、 δ - γ 2 相組織における粒界近傍の Cr 欠乏層の挙動を Cr 拡散モデルを用いて理論的に検討すると同時に、この結果に基づき R.H. の発生条件について考察を加える。

2. 供試材料ならびに実験方法

実験に用いた材料は、C 量を変化させた SUS304, 308 系の鋼種で、実験溶解炉にて溶解後、鍛造、圧延し、板厚 6 mm に仕上げたものである。Table 1 に、供試材料の化学組成を示す。いずれの材料も実験に先立ち、1373 K×1200 s の溶体化処理を行った。溶接は、GTAW 法を用いて、アーク電圧：15 V、溶接電流：300 A、溶接速度：0.0017 m/s の条件で 1 パスのメルトラン溶接を行った。溶接に際しては、溶接金属の大気からの汚染ならびに溶落ちを防ぐため、試料裏面側に、水冷鋼板を具備したバックシールド用治具を設置し、試料裏面側からバックシールド用として、アルゴンガスを 5 l/min で流した。鋭敏化処理には鉛浴炉を用い、溶融した鉛（923 K）

Table 1 Chemical composition of materials used (mass%)

Alloy	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	N
304MA	.042	.76	.99	.026	.0050	19.08	8.77	-
304MB	.057	.51	.98	.002	.0009	17.92	7.90	.008
304MC	.077	.50	.98	.001	.0009	17.90	7.90	.004
304MD	.092	.87	1.49	.031	.0008	18.98	8.94	-
308MA	.038	.50	1.03	.001	.0009	20.17	9.84	.004
308MB	.059	.38	1.02	.002	.0010	20.20	9.93	.004
308MC	.078	.47	.99	.002	.0010	20.12	9.92	.008

の中で試料を所定の時間保持後、水冷した。試料は溶接金属から切出した全溶接試験片で、5×10×20 mm の形状とした。耐粒界腐食性は、JISG0575 に準じた硫酸-硫酸銅試験（シュトラウス試験）を行い、260 ks 間の浸漬後、洗浄、乾燥させ、重量減により評価した。 δ フェライト量は、一点探触子によるフェライトスコープを用いて測定した。粒界面積は走査電子顕微鏡により撮影した倍率 1000 倍の写真を用いて、リニアインセプト法⁴⁾ により測定した。測定視野数は 15 視野とした。炭化物の同定は、10% 塩酸-エチルアルコール溶液中で電解腐食を行った試料から作製した抽出レプリカ膜を用いて TEM による電子線回折法により行った。炭化物の析出挙動の観察は TEM ならびに SEM を併用して行った。

3. Cr 炭化物の析出挙動ならびに粒界腐食特性

3.1 Cr 炭化物の析出挙動

Fig. 1(a)および(b)にそれぞれ304鋼および308鋼溶接金属を溶接後923 Kで鋭敏化処理を行った試料についてのSEM観察に基づき作成した炭化物の析出開始曲線を示す。なお、この鋭敏化処理過程において粒界に析出する炭化物を抽出レプリカ膜を用いた電子線回折により同定した結果、いずれも $M_{23}C_6$ であることが確認された。304鋼に関しては、文献⁵⁾ による母材の γ/γ 粒界における析出開始時間を参考として併記した。両鋼種共、 γ/δ 粒界の炭化物の析出開始時間は γ/γ 粒界のそれと比べて著しく短時間側にあることがわかる。また、304鋼の母材および溶接金属において、 γ/γ 粒界の炭化物析出開始時間を比較すると、母材よりも溶接金属の方が長時間側に移行しているのが見られる。これは溶接金属では δ/γ 粒界に優先的に炭化物が析出する結果、母材よりも γ 粒内の C 量の低下が速くなるためと考えられる。

Fig. 1 Time-Temperature-Precipitation diagram for chromium carbide at ferrite/austenite and austenite grain boundaries
(a) SUS 304 (b) SUS 308

3.2 粒界腐食特性

923 K で熱処理時間を変化させて、鋭敏化処理を行った溶接金属についてのシュトラウス試験結果を Fig. 2 に示す。304 MC および 304 MD を除く他の溶接金属ではある熱処理時間以上で耐食性が回復するヒーリング現象が見られる。ヒーリングのほぼ完了する時間は C 量の増加と共に長時間側へ移行する傾向が見られるが、304 鋼および 308 鋼共、C 量が約 0.06% の鋼種でも約 3600 s 以内であり、これは同量の C 量を含有する完全 γ 組織の母材がこの温度の鋭敏化処理でヒーリングが完了する時間⁹⁾の約 1/100~1/500 となっている。このように、短い鋭敏化処理によって耐食性が回復する現象が R.H. であり、 δ - γ 2 相組織を有する溶接金属の粒界腐食特性の大きな特徴である。しかしながら、 δ フェライトを含む溶接金属であっても、304 MD のように R.H. を生ぜず、完全 γ 組織の母材と類似な特性を示すものも見られるところから、溶接金属が R.H. を生じるには、何らかの条件を満足する必要があることがわかる。

4. δ - γ 粒界および γ - γ 粒界近傍の Cr 欠乏層に関する理論的検討

δ - γ 相組織を有する溶接金属の粒界腐食特性に見られる R.H. 現象は、粒界腐食の原因となる Cr 炭化物が γ - γ 粒界より優先して δ - γ 粒界に析出することと密接な関連があることが推察される。そこで、Cr 炭化物の析出に伴う δ - γ 粒界ならびに γ - γ 粒界近傍の Cr 欠乏層の形成挙動に関して、Cr の拡散律建モデルを適用し理論的

Fig. 2 Corrosion resistance in the weld metal as a function of the holding time at 923 K
(a) SUS 304 (b) SUS 308

検討を行い、 δ - γ 2 相組織を有する溶接金属の鋭敏化挙動との対応を検討する。

4.1 理論モデル

鋭敏化は Cr 炭化物の粒界への析出に伴い、粒界近傍に Cr 量がある臨界量より低下するいわゆる Cr 欠乏層が形成されることに起因したものである。したがって、鋭敏化挙動は粒界近傍の Cr 欠乏層の Cr 量ならびにその幅と何らかの対応関係があることが考えられる。 γ システムステンレス鋼母材についての検討結果では、Fig. 3 に示すごとく粒界近傍の Cr 濃度分布曲線を炭化物/マトリクス界面より Cr 濃度が臨界量である 13 at % を越える地点まで積分した理論パラメータ ΔS で、粒界腐食感受性が評価できることを報告されている⁷⁾。そこで、同様な考え方を δ - γ 2 相組織の溶接金属に適用し、その鋭敏化

Fig. 3 Schematic chromium concentration profile adjacent the austenite grain boundary

Fig. 4 Schematic chromium concentration profile adjacent the ferrite/austenite grain boundary

現象について検討を加えた。 δ/γ 粒界に Cr 炭化物が析出する場合、 δ/γ 粒界におけるそれぞれ γ 粒界側及び δ 粒界側に関するパラメータ ΔS_γ 及び ΔS_δ は、Fig. 4 のごとく示される。また、 γ/γ 粒界についての ΔS_γ は、Fig. 3 に示す通りである。いずれの粒界における理論パラメータ ΔS を求めるために粒界近傍の Cr 濃度分布を求める必要がある。まず、 δ/γ 粒界近傍での Cr 濃度分布を求めるために、 δ フェライトを平板と仮定し、 δ 内での拡散を有限平板内でのそれとして取り扱った。また、 γ 内での拡散は δ フェライト相互の平均間隔が Cr の拡散距離に比べて十分大きいことから半無限固体中のそれと取扱えると仮定した。これらの仮定の下で粒界に直角方向の Cr の一次元拡散を考える事により、Cr の濃度分布を求めた。 δ 相および γ 相中の Cr の一次元拡散は Fick の第 2 法則より次式で示される。

$$\frac{\partial X_{Cr}^\delta}{\partial t} = D_\delta \frac{\partial^2 X_{Cr}^\delta}{\partial \ell^2} \quad \text{.....(1)}$$

$$\frac{\partial X_{Cr}^\gamma}{\partial t} = D_\gamma \frac{\partial^2 X_{Cr}^\gamma}{\partial \ell^2} \quad \text{.....(2)}$$

ℓ : 粒界からの距離

D_δ , D_γ : δ 及び γ 相中の Cr の拡散定数

$X_{Cr}^\delta(\ell, t)$, $X_{Cr}^\gamma(\ell, t)$: 時間 t , 距離 ℓ の時の δ および γ の Cr 濃度

δ 相および γ 相側の拡散に関する初期条件ならびに境界条件は次のごとくになる。

i) δ 側に関して

[初期条件]

$$X_{Cr}^\delta(\ell, 0) = X_{Cr}^{\delta 0}$$

[境界条件]

$$X_{Cr}^\delta(0, t) = X_{Cr}^{\delta i}$$

$$X_{Cr}^\delta(\omega_\delta, t) = X_{Cr}^{\delta i}$$

但し、 ω_δ : δ フェライトの厚さ

ii) γ 側に関して

[初期条件]

$$X_{Cr}^\gamma(-\ell, 0) = X_{Cr}^{\gamma 0}$$

[境界条件]

$$X_{Cr}^\gamma(0, t) = X_{Cr}^{\gamma i}$$

この解析から得られる時間 t での各位置での Cr 濃度 $X_{Cr}(\ell, t)$ を用いることにより、 γ 側及び δ 側における Cr 欠乏層に関するパラメータ、それぞれ ΔS_δ および ΔS_γ は Fig. 4 に示す定義より次式によって求められる。

$$\Delta S_\delta = \int_0^{\ell^{\delta i}} \{X_{Cr}^{\delta i} - X_{Cr}^\delta(\ell, t)\} d\ell \quad \text{.....(3)}$$

$$\Delta S_\gamma = \int_0^{\ell^{\gamma i}} \{X_{Cr}^{\gamma i} - X_{Cr}^\gamma(\ell, t)\} d\ell \quad \text{.....(4)}$$

ここで $\ell^{\delta i}$: X_{Cr}^δ が $X_{Cr}^{\delta i}$ (13 at%) となる距離

$\ell^{\gamma i}$: X_{Cr}^γ が $X_{Cr}^{\gamma i}$ (13 at%) となる距離

したがって、単位体積中の δ/γ 粒界に関するパラメータ、 $\Delta S_{\gamma/\delta}$ は、次の様に表される。

$$\Delta S_{\gamma/\delta} = (\Delta S_\gamma + \Delta S_\delta) S_{\gamma/\delta} \quad \text{.....(5)}$$

$\Delta S_{\gamma/\delta}$: 単位体積中の γ/δ 粒界面積

一方、 γ/γ 粒界に関しては、Cr 炭化物の析出開始時間が大幅に遅れることを考慮して、次のような境界条件の下に(2)式を解いた。

[初期条件]

$$X_{Cr}^\gamma(0, t^*) = X_{Cr}^{\gamma i}$$

$$X_{Cr}^\gamma(\ell, t^*) = X_{Cr}^{\gamma 0}$$

[境界条件]

$$X_{Cr}^\gamma(0, t) = X_{Cr}^{\gamma i}$$

t^* : γ/γ 粒界での Cr 炭化物の析出開始時間

$X_{Cr}^{\gamma i}$: γ/γ 粒界における炭化物の析出開始時間 t^* での γ 側界面の平衡 Cr 濃度

この条件の下に(2)式から求められる Cr 濃度分布を用いて、 γ/γ 粒界における Cr 欠乏層に関する理論パラメータ $\Delta S_{\gamma/\gamma}$ は γ/δ 粒界の ΔS_γ と同様に求められる。したがって、単位体積中の γ/γ 粒界に関するパラメータ $\Delta S_{\gamma/\gamma}$ は次式で示される。

$$\Delta S_{\gamma/\gamma} = 2 \cdot \Delta S_{\gamma/\delta} \cdot S_{\gamma/\gamma} \quad \text{.....(6)}$$

$S_{\gamma/\gamma}$: 単位体積中の γ/γ 粒界面積

以上の結果より、 γ - δ 2 相組織を有する溶接金属における Cr 欠乏層に関する理論パラメータ ΔS は(5)及び(6)式で与えられる $\Delta S_{\gamma/\delta}$ および $\Delta S_{\gamma/\gamma}$ を用いて次式のように示される。

$$\Delta S = \Delta S_{\gamma/\gamma} + \Delta S_{\gamma/\delta} \quad \text{.....(7)}$$

一方、(1)および(2)式を用いて Cr 濃度分布を求めるに必要な界面の Cr 濃度は次のように算出した。Cr 炭化物/マトリックス界面で局部平衡が成立すると仮定すると界面では次式の関係が成り立つ⁸⁾。

$$K = \frac{1}{[\gamma_{Cr} X_{Cr}]^{23} [\gamma_C X_C]^6} \quad \text{.....(8)}$$

K : 炭化物/マトリックス界面での反応の平衡定数

γ_{Cr} : マトリックス中の Cr の活量係数

γ_C : マトリックス中の C の活量係数

X_{Cr}^i : 炭化物/マトリックス界面での Cr 濃度

X_C^i : 炭化物/マトリックス界面での C 濃度

(8)式より、Cr 炭化物の析出の進行に伴い、マトリックス中の C 量が低下すれば界面での Cr 濃度が上昇し、Cr 欠乏層の消失、すなわちヒーリングが生じることが理解される。Cr 炭化物に析出に伴う、マトリックスの C 量の変化は Hillert が γ 系ステンレス鋼中の Cr 炭化物の析出に関して報告している計算方法⁹⁾ を本研究に適用して次に示す式を用いて計算した。

i) δ/γ 粒界にのみ Cr 炭化物が析出する場合

$$\begin{aligned} & - \left(A \frac{V_\delta}{V_m} + \frac{V_\gamma}{V_m} \right) \frac{dX_{Cr}^i}{dt} = S_{\gamma/\delta} \left\{ \frac{1}{V_m} \cdot \frac{D_\gamma^{1/2}}{(\pi t)^{1/2}} \right. \\ & \times \frac{(X_{Cr}^{\delta 0} - X_{Cr}^{\delta i})(1 - X_{Cr}^{\delta i})(X_{Cr}^{\delta 0} - X_{Cr}^{\delta 0})}{X_{Cr}^{\delta i}(1 - X_{Cr}^{\delta i}) - X_{Cr}^{\delta i}(1 - X_{Cr}^{\delta 0})} + \frac{4D_\delta}{\omega_\delta V_m} \end{aligned}$$

$$\times \sum_{n=1}^{\infty} \exp \left[-D_{\delta} \left\{ \frac{(2n-1)\pi}{\omega_{\delta}} \right\}^2 t \right] \\ \times \frac{(\chi_{Cr}^{00} - \chi_{Cr}^{01})(1 - A\chi_{Cr}^{01})(\chi_{Cr}^{\delta} - A\chi_{Cr}^{00})}{\chi_{Cr}^{\delta}(1 - A\chi_{Cr}^{01}) - \chi_{Cr}^{01}(1 - \chi_{Cr}^{\delta})} \} \quad \dots\dots(9)$$

V_{δ} , V_{γ} : δ および γ 相の体積

V_m^{δ} , V_m^{γ} : δ および γ 相のモル体積

A : δ/γ 相間の C の分配比 ($\chi_{Cr}^{\delta} = A\chi_{Cr}^{\gamma}$)

ii) δ/γ 粒界および γ/γ 粒界に Ch 炭化物が析出する場合

$$-\left(A \frac{V_{\delta}}{V_m^{\delta}} + \frac{V_{\gamma}}{V_m^{\gamma}}\right) \frac{d\chi_{Cr}^{\delta}}{dt} = S_{\gamma/\delta} \left\{ \frac{1}{V_m^{\delta}} \cdot \frac{D_{\gamma}^{1/2}}{(\pi t)^{1/2}} \right. \\ \times \frac{(\chi_{Cr}^{00} - \chi_{Cr}^{01})(1 - A\chi_{Cr}^{01})(\chi_{Cr}^{\delta} - \chi_{Cr}^{00})}{\chi_{Cr}^{\delta}(1 - \chi_{Cr}^{01}) - \chi_{Cr}^{01}(1 - \chi_{Cr}^{\delta})} + \frac{4D_{\delta}}{\omega_{\delta} V_m^{\delta}} \\ \times \sum_{n=1}^{\infty} \exp \left[-D_{\delta} \left\{ \frac{(2n-1)\pi}{\omega_{\delta}} \right\}^2 t \right] \\ \times \frac{(\chi_{Cr}^{00} - \chi_{Cr}^{01})(1 - A\chi_{Cr}^{01})(\chi_{Cr}^{\delta} - A\chi_{Cr}^{00})}{\chi_{Cr}^{\delta}(1 - A\chi_{Cr}^{01}) - \chi_{Cr}^{01}(1 - \chi_{Cr}^{\delta})} \} \\ \left. + \frac{2S_{\gamma/\gamma}}{V_m^{\gamma}} \cdot \frac{(\chi_{Cr}^{00} - \chi_{Cr}^{01})(1 - \chi_{Cr}^{01})(\chi_{Cr}^{\delta} - \chi_{Cr}^{00})D_{\gamma}^{1/2}}{(\chi_{Cr}^{\delta}(1 - \chi_{Cr}^{01}) - \chi_{Cr}^{01}(1 - \chi_{Cr}^{\delta}))(\pi(t-t^*))^{1/2}} \right\} \quad \dots\dots(10)$$

(8)および(9)(10)式より, 求められる Cr 炭化物/マトリックス界面の Cr 量, $X_{\delta 1}$ および $X_{\gamma 1}$ を(1)および(2)式の境界条件に代入し, コンピュータによる数値計算により Cr 濃度分布ならびに Cr 欠乏層に関するパラメータ ΔS を計算した.

Fig. 5 Values of parameters ΔS^* , ΔS^* and ΔS calculated for the weld metal of Type 304 alloy as a function of the holding time at 923 K

4.2 粒界腐食パラメータ ΔS と実験結果との対応

前節で述べた計算方法に基づき算出した304鋼および308鋼種についての ΔS , ΔS^* ($=S_{\gamma/\delta}\Delta S_{\delta}$) および ΔS^* ($=2S_{\gamma/\gamma}\Delta S_{\gamma} + S_{\gamma/\delta}\Delta S_{\delta}$) の時間的変化をそれぞれ Fig. 5 および Fig. 6 に示す. ΔS の計算にあたって, δ/γ 粒界に関しては, 炭化物の析出開始は $t=0$ で生じると仮定した. γ/γ 粒界については, Fig. 1 から決定された析出開始時間を用いて計算を行った. 計算に用いたその他の定数を Table 2 に示す. 表中の D_{δ} ⁽¹⁰⁾ 及び D_{γ} ⁽¹¹⁾ はそれぞれ文献からの引用であり, その他の定数は供試鋼の化学組成に基づく計算及び実験により決定したものである. 両鋼種共 ΔS は始め増加した後, ある時間をピークにその後減する傾向を示すが, ΔS が減少しはじめる時間は鋼種によって大きく異なっている. 特に, 304鋼でC量の多い304MC および MD では ΔS が減少傾向を示す時間は他の鋼種に比較して大幅に長時間側に移行しているのが注目される. このような ΔS の時間的変化は前述の Fig. 2 に示すシュトラウス試験結果と類似な傾向であるといえる. 一方, 鋭敏化処理過程のほぼ全域にわたって ΔS^* の方が ΔS よりはるかに大きな値を示す. このことより, ΔS の変化はほとんど ΔS^* のそれに依存しているといえる. ただし, パラメータの値が0となる時間は ΔS^* の方が短いため, 理論的にヒーリングが完了する $\Delta S=0$ となる時間は ΔS^* の変化によって決定される.

次に ΔS の計算結果と溶接金属の鋭敏化挙動の対応関

Fig. 6 Values of parameters ΔS^* , ΔS^* and ΔS calculated for the weld metal of Type 308 alloy as a function of the holding time at 923 K

Table 2 Constants used for calculation

(a) SUS 304

constant	304MA	304MB	304MC	304MD
$x_{Cr}^{\delta\alpha}$	0.243	0.243	0.243	0.243
$x_{Cr}^{\gamma\alpha}$	0.177	0.177	0.177	0.177
$x_{Cr}^{\delta\gamma}$	0.793	0.793	0.793	0.793
$x_{Fe}^{\delta\alpha}$	0.698	0.698	0.698	0.698
$x_{Ni}^{\delta\alpha}$	0.072	0.072	0.072	0.072
$x_{Ni}^{\gamma\alpha}$	0.783	0.783	0.783	0.783
$x_C^{\delta\gamma}$	0.207	0.207	0.207	0.207
$S_{\delta/\gamma}$ (cm ² /cm ³)	1990	1950	1510	1260
V_{α}^{δ} (cm ³)	6.865	6.865	6.865	6.865
V_{α}^{γ} (cm ³)	6.898	6.898	6.898	6.898
D_{δ} (cm ² /sec)	2.75×10^{-13}	2.75×10^{-13}	2.75×10^{-13}	2.75×10^{-13}
D_{γ} (cm ² /sec)	5.24×10^{-16}	5.24×10^{-16}	5.24×10^{-16}	5.24×10^{-16}

(b) SUS308

constant	308MA	308MB	308MC
$x_{Cr}^{\delta\alpha}$	0.267	0.267	0.267
$x_{Cr}^{\gamma\alpha}$	0.192	0.192	0.192
$x_{Cr}^{\delta\gamma}$	0.793	0.793	0.793
$x_{Fe}^{\delta\alpha}$	0.680	0.680	0.680
$x_{Ni}^{\delta\alpha}$	0.060	0.060	0.060
$x_{Ni}^{\gamma\alpha}$	0.099	0.099	0.099
$x_C^{\delta\gamma}$	0.207	0.207	0.207
$S_{\delta/\gamma}$ (cm ² /cm ³)	2010	1980	1940
V_{α}^{δ} (cm ³)	6.845	6.845	6.845
V_{α}^{γ} (cm ³)	6.898	6.898	6.898
D_{δ} (cm ² /sec)	2.75×10^{-13}	2.75×10^{-13}	2.75×10^{-13}
D_{γ} (cm ² /sec)	5.24×10^{-16}	5.24×10^{-16}	5.24×10^{-16}

(a) SUS 304

(b) SUS308

Fig. 7 Relationship between the corrosion resistance in the weld metal and the theoretical parameter ΔS

(a) SUS 304 (b) SUS 308

係を調べるため、 ΔS とシュトラウス試験による腐食減量の関係をプロットした結果をFig. 7に示す。SUS304および308のいずれの鋼種についても両者の対数の間にはほぼ直線関係が見られる。このことよりCrの拡散律速を仮定して求めたCr欠乏層に関する理論パラメータ ΔS が δ - γ 2相組織を有するステンレス鋼の鋭敏化挙動を定量的に評価するパラメータとして妥当なものであるといえる。

5. ラピッドヒーリングの発生条件に関する考察

前節で溶接金属の鋭敏化挙動をCr欠乏層に関する理論パラメータ ΔS で評価しうること示した。この結果から、R.H.の発生機構は次のように考えられる。

(7)式に示したごとく、単位体積当たりの ΔS は δ/γ 粒界の δ 側のCr欠乏層に関するパラメータ ΔS_{δ}^* および δ/γ 粒界ならびに γ/γ 粒界の γ 側の ΔS_{γ}^* の和として表される。 ΔS の大きさを支配しているのはFig. 3に示したように炭化物と平衡するマトリックスのCr濃度およびCrの拡散距離である。ところで、 δ 相のCrの拡

散速度は γ 相中のそれに比べて923 ksにおいては約50倍大きい。その結果、 δ フェライトが十分大きい場合、炭化物の析出は δ 相中のCrの拡散に律速され、 γ/γ 粒界に析出する場合に比べて著しく速く成長する。これに伴い主なCの供給源である γ 相中のCもFig. 8に示すごとく急速に低下する。同時に炭化物と平衡する γ 側および δ 側の界面のCr濃度が急激に上昇し、その結果 δ フェライトを含まないステンレス鋼に比べて、はるかに速く ΔS が0となり、早期における耐食性の回復、すなわちR.H.を生じる。このように、溶接金属のR.H.はCr欠乏層の生成消滅現象が δ 側のCr拡散に律速されることに起因したものであるといえる。次に、R.H.の発生条件について考察を加える。DevineはR.H.は γ/γ 粒界に炭化物が析出せずかつ δ フェライト中でラメラ状のCr炭化物+ γ 相が生成しない時間内に δ/γ 粒界へのCr炭化物の析出により γ 相中のC量が0.01%以下に低下する場合に生じるとして、その発生条件を満足するC量と δ フェライト量の関係を示している。

しかしながら、本研究で明らかにしたごとく、 γ/γ 粒界にCr炭化物が析出する場合でもR.H.を生じる場合

Fig. 8 Carbon content in the austenite and chromium contents in the austenite and the ferrite at the interface of carbide, and the theoretical parameters ΔS , ΔS_{δ}^* and ΔS_{γ}^* calculated for the weld metal of Type 304 alloy as a function of the holding time at 923 K

Fig. 9 Relationship between the carbon content of the alloy and the minimum area of the austenite/ferrite grain boundary required for rapid healing of sensitization

があり、Devineの指摘は必ずしも適切ではないと言える。

実際にDevineによるR.H.発生範囲を示すC量と δ フェライト量の関係図に本研究の実験結果をプロットしたところ、Fig. 9に示すごとく、R.H.の発生条件がこの図によって整理できないことがわかる。前述のR.H.の機構から判断して、その発生条件として δ 相の量と同時に大きさも因子となることが推察される。Fig. 10に304

Fig. 10 Influence of the width of ferrite on the required time for healing of sensitization

Fig. 11 SEM microstructures in the weld metal of alloy 304 MC immersion tested in Strauss solution for 259 ks
(a) As welded
(b) Heat-treated at 923 K for 3.6 ks

MA, 304 MBおよび304 MCについての δ フェライトの平均厚さ W_{δ} を変化させた場合のヒーリング完了時間をシュミレーションにより計算した結果を示す。ヒーリングが完了する時間は、ある W_{δ} の値以下から急激に増加する。一方、 δ フェライト量のCr濃度変化を調べてみると、 δ 相の厚さがこの限界値以下となる場合にはある鋭敏化処理時間から臨界Cr量である13 at %以下となることが判明した。図中のハッチを施した部分が W_{δ} の実測の範囲を示す。実測の W_{δ} では304 MAおよび304 MBについては δ 相中のCr量が鋭敏化処理より13 at %以下にならないのに対して、304 MCは13 at %以下となる。この事実は、前二者がR.H.を生じるのに対して、304 MCがR.H.を生じないことに対応している。溶接金属のシュトラウス試験後の組織観察の結果から、Fig. 11に示すごとくR.H.を生じない304 MCではある鋭敏化処理時間から δ フェライトが選択的に浸食されることが明らかになっている。この事実は δ フェライト中のCr

濃度がある鋭敏化処理時間で13 at %以下となることを裏づけている。

すなわち、 δ フェライト中のCr量が13 at %以下となる場合は、Cr欠乏層のヒーリングは γ 相からのCrの拡散に律速されるようになり、ヒーリング完了時間が大幅に長時間側へ移行するものと考えられる。したがって、鋭敏化処理過程で δ フェライト中のCr量が13 at %以下とならないことがR.H.の発生条件となることが推論される。このことを確認するため、鋭敏化処理過程で δ フェライト量のCr濃度が13 at %以下にならない δ フェライト量とC量の関係を計算で求め、R.H.発生状況と対応を検討した。この結果をFig. 12に示す。鋭敏化処理過程で δ 相中のCr量が13 at %以下にならない場合

においてR.H.が生じていることがわかる。以上の結果より、溶接金属中の δ フェライトの大きさが δ/γ 粒界に析出するCr炭化物に消費されるCr量を供給するのに十分大きく、鋭敏化処理過程でそのCr濃度が13 at %以下とならないことがR.H.の発生条件となることが明らかとなった。

6. 結 言

本報告では δ - γ 2相組織を有するステンレス鋼溶接金属の鋭敏化挙動に対してCr拡散モデルによる理論的検討を行い、この結果に基づいて溶接金属の粒界腐食特性の特徴であるR.H.の発生機構ならびに発生条件に関して考察を加えた。得られた結果の主要なものを以下に示す。

1) δ - γ 2相組織を有するステンレス鋼におけるCr炭化物析出に伴う鋭敏化挙動は、粒界近傍のCr欠乏層の形成量に関する理論パラメータ ΔS により定量的に評価できることがわかった。

2) 溶接金属では鋭敏化処理においてCr炭化物が優先的に析出した δ/γ 粒界近傍に生じるCr欠乏層の生成、消滅挙動が拡散速度の大きい δ 相内でのCrの拡散に律速される結果、早期に耐粒界腐食性が回復するR.H.を生じることが ΔS の計算結果から明らかになった。

3) 鋭敏化処理過程で γ/δ 粒界のCr炭化物の析出に伴う δ 相内のCr濃度が13 at %以下となる場合はCr欠乏層のヒーリングが γ 相からのCrの拡散に律速されるようになり、ヒーリングの完了時間が大幅に遅れる。このことから、 δ 相内のCr量が鋭敏化処理過程を通じて13 at %以下にならないことがR.H.の発生の条件となる。

参 考 文 献

- 1) 石原, 清水, 伊藤, オーステナイトステンレス鋼肉盛溶接金属の高温水による応力腐食割れ, 日本金属学会誌, 37-11(1973), 1217-1223
- 2) 中尾, 西本, オーステナイトステンレス鋼溶接金属の組織と耐孔食性支配要因, 第67回腐食防食シンポジウム資料(1986), 1~10
- 3) T.M. Devine, Influence of Carbon Content and Ferrite Morphology on the Sensitization of Duplex Stainless Steel, Met. Trans. A, 11A-5 (1980), 791-800
- 4) 牧島邦夫訳, “計量形態学”, 内田老鶴園新社 (1960)
- 5) 井川, 中尾, 西本, 井上, SUS 304のウェルドディケイに関する研究 (第1報), 溶接学会誌, 47-5 (1978), 252-259
- 6) 長谷川正義, ステンレス鋼便覧, (1974), 222
- 7) 中尾, 西本, レーザによるステンレス鋼の表面脱鋭敏化処理, 溶接学会論文集, 5-4 (1987), 445-451
- 8) C.S. Tedmon, et. al., Inter glanular Corrosion of Austenitic Stainless Steel, J. Electrochem. Soc., 118-2 (1971), 192-202
- 9) C.S. Stawstrom and M. Hillert, An Improved Depleted-Zone Theory of Intergranular Corrosion of 18-8 stainless Steel, J. I. S. I., 207 (1969), 77-85
- 10) R.A. Wolfand H.W. Paxton, Trans. Met. Soc. AIME, 230 (1963), 1426
- 11) A. Davin, Rev. Met., 60 (1963), 275

(a) SUS 304

(b) SUS 308

Fig. 12 Relationship between the carbon content of the alloy and the minimum area of the austenite/ferrite grain boundary required for rapid healing of sensitization
(a) SUS 304 (b) SUS 308