

ステンレス鋼溶接部の熱時効による2相分離

工藤 之裕*・桑野 寿*²・三浦 孝之*²・吉村 敏彦*³・石川 雄一*³

Phase Decomposition of Stainless Steel Weldment by Thermal Aging

Yukihiro KUDOH, Hisashi KUWANO, Takayuki MIURA, Toshihiko YOSHIMURA and Yuichi ISHIKAWA

Synopsis : A SUS308 stainless steel weldment of which main phases are ferrite and austenite was aged at 450°C for a time period up to 11000 h in order to investigate the compositional evolution of the ferrite by Mössbauer spectroscopy. Changes in the internal magnetic field of Fe with aging time suggest that the ferrite decomposes by spinodal process finally to produce the Fe-rich α and the Cr-rich α' phase. According to the mean internal magnetic field measurement, the Cr content of the former is about 9 at% Cr which is consistent with a calculated phase diagram. The Cr content of the α' phase is evaluated to be about 83 at% Cr by the isomer shift measurement, which shows a slight deviation from the calculated phase diagram. The phase decomposition is accompanied by an increase in the hardness of ferrite, while that of austenite is remained unchanged.

Key words : Mössbauer effect; weld metal; phase decomposition; spinodal decomposition; α' phase; internal magnetic field; isomer shift; age hardening.

1. 緒言

Fe-Cr-Ni系を基本組成としてオーステナイトとフェライトが混在する2相ステンレス鋼は、高い強度と韌性に加えて優れた耐食性と耐応力腐食割れ性を備えた構造用材料として耐食性と耐熱性を要求される装置に広く使用されている¹⁾。しかし、300°C付近で極めて長時間使用されると、たとえば2相ステンレス鋼のように熱時効により耐食性とシャルピー衝撃値が次第に低下する、いわゆる経年劣化が起こる²⁻⁴⁾。これらの経年劣化の原因は、2相ステンレス鋼中のフェライトがスピノーダル分解により最終的にCr濃縮 α' 相とFe濃縮 α 相に相分解するためであることが、メスバウアー分光法^{5,6)}やアトムプローブ法^{7,8)}で明らかになりつつある。

オーステナイト系ステンレス鋼は2相ステンレス鋼よりもはるかに広範囲な用途に使用されているが、それらの接合部は多くの場合溶接される。通常、接合部の溶接金属は完全オーステナイトであると熱間割れを起こしやすいため、少量の δ フェライトを含むように合金設計されている⁹⁾。したがって溶接金属部はオーステナイトとフェライトの2相組織からなるので、2相ステンレス鋼と同様に熱時効により経年変化を起こす。たとえば400°Cでの長時間時効により延性脆性遷移温度(DBTT)が上昇したり¹⁰⁾、あるいは343°C時効においてDBTTが上昇するとともに、フェライトのスピノーダル分解とG相析出が起こることが報告されている¹¹⁾。

2相ステンレス鋼とステンレス鋼溶接金属の熱時効挙動は基本的には類似していると考えられるが、フェライト量とその化学成分が微妙に異なると、スピノーダル分解速度も異なり全寿命も変わると予想されるので、2相ステンレス鋼に関するこれまでの研究成果を参考にしながら、溶接金属部自身の熱時効挙動も明らかにする必要がある。溶接部のフェライト量は2相ステンレス鋼よりも少量で、通常の研究手段では定量的で精度の高い研究が困難なため、本研究においてはメスバウアー分光法を用いて相分離過程を調べることを目的とした。実用的な観点から考えると300°C付近の熱時効挙動が重要であるが、この温度で熱時効を行うと完了まで数十万時間以上の長い時効が必要と予想される。そこで本研究では、まず2相分離の基本的現象を明らかにするため、試験温度を実用温度より高くして450°Cで時効の加速試験を行った。

2. 試料および実験方法

Fig. 1に示すような厚さ41 mmのSUS304ステンレス鋼板を、SUS308ステンレス鋼溶接棒を用いてV字形に多層盛り溶接した。試料作製に用いた溶接母材および溶接棒の化学組成をTable 1に示す。溶接金属部はオーステナイトとフェライトの2相からなり、光学顕微鏡組織の面積割合から求めたフェライト量は13%であった。エネルギー分散型分光器(EDS)による組成分析によると、溶接金属中のフェライトの化学組成はFe-3.9at%Ni-29.6at%Cr-

平成11年6月14日受付 平成11年8月17日受理 (Received on June 14, 1999; Accepted on Aug. 17, 1999)

* 室蘭工業大学大学院生 (現: 太平工業(株)) (Graduate Student, Muroran Institute of Technology, now Taihei Co. Ltd.)

*² 室蘭工業大学 (Muroran Institute of Technology, 27-1 Mizumoto-cho, Muroran 050-8585)

*³ (株)日立製作所機械研究所 (Mechanical Engineering Research Laboratory, Hitachi Ltd.)

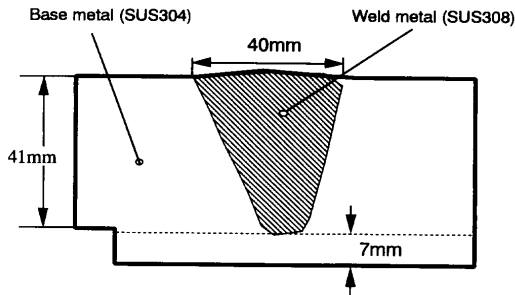


Fig. 1. Schematic view of a weld metal.

Table 1. Chemical compositions of base and weld metals (mass%).

	C	Si	Mn	P	S	Cu	Ni	Cr	Mo	N
base	0.05	0.59	0.92	0.023	0.002	0.08	9.15	18.46	0.12	0.0003
weld	0.05	0.94	1.69	0.025	0.011	0.04	10.02	20.21	0.06	0.0004

2.1at%Mn (以後, at%を単に%と記す)であった。溶接金属部から19mm×12mm×15mmの寸法の試験片を紙面に垂直に切断した。さらにそれから紙面に垂直に厚さ約1mmの薄板を切断し、450°Cの大気中で最高11000hまで時効した。時効試料をエメリー研磨したのち、過塩素酸と無水酢酸を1:4の割合で混合した電解液で電解研磨して約50μm厚さにしたものをメスbauer効果測定に供した。メスbauer効果測定は常温において⁵⁷Co(Rh)線源を用いて±10.0mm/sのドップラー速度範囲を透過法で行った。常磁性スペクトルを精密に測定する場合は、測定速度範囲を±2.0mm/sと狭くした。ドップラー速度軸の検量にはFeを90%以上濃縮した純鉄箔を用いた。得られたメスbauerスペクトルよりLe CaërとDuboisが提案した方法を用いて内部磁場分布を計算した¹²⁾。メスbauer効果測定後の試料から透過電子顕微鏡観察用の薄膜試料を採取し、JEOL2000FX型分析電子顕微鏡で析出相を観察した。これらとはべつに非時効材から1~2mm厚さの薄板を切り出し硬度測定試料とした。マイクロピッカース硬度計MVK-Eを用いて荷重50gfと500gfでそれぞれオーステナイト相と全体の硬さを測定した。さらに荷重1gfのダイナミック超微小硬度計を用いてフェライト相の硬さを測定した。

3. 実験結果

3.1 Fe濃縮α相の生成過程

Fig. 2に溶接されたままの未時効試料と、それを450°Cで種々の時間時効したときのメスbauerスペクトル変化を示す。黒点は実測スペクトル、実線は実測スペクトルから最小自乗法で内部磁場分布を求めてフィットされた計算スペクトルである。吸収スペクトルはドップラー速度のゼロ付近にある大きな常磁性吸収ピークと、その裾に広がる強磁性吸収ピークから構成されている。前者はオーステナ

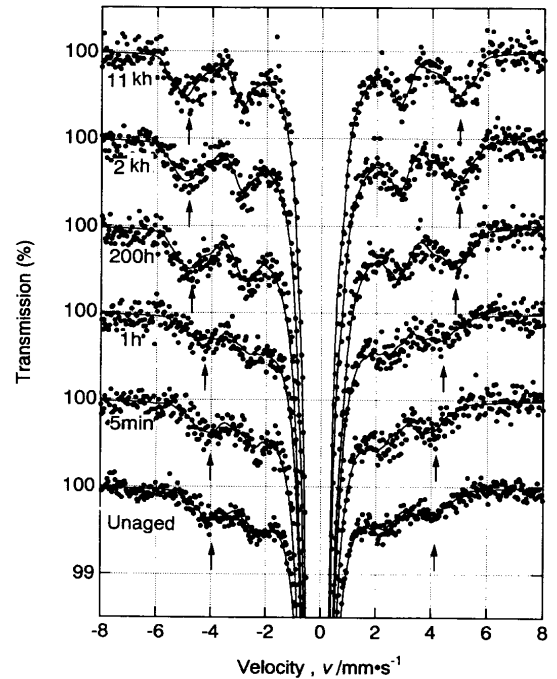


Fig. 2. Mössbauer spectra of stainless steel weldments unaged and aged at 450°C for the labelled times.

イト相、後者はフェライト相に起因する吸収スペクトルである。溶接金属部のフェライト量が少ないため強磁性スペクトルの強度は常磁性スペクトルに比べて極端に弱い。そこで、強磁性スペクトルを拡大して見やすくしたため、常磁性ピークの先端部は図の枠内に収まっていない。

矢印で示された強磁性スペクトルの第1, 第6吸収ピーク間の間隔は、時効時間が長くなるとともに広がる。このピーク間隔の広がりFeの平均内部磁場の増加によるもので、フェライト相で濃度変化が起こり、局所的にFe濃度が時効時間とともに増加することを意味している。

Fig. 2のメスbauerスペクトルを内部磁場 $H=7\sim 37$ Tの範囲で解析して求めた内部磁場分布曲線(以後、 $P(H)$ カーブと称する)の代表例をFig. 3に示す。解析においては強磁性成分と常磁性成分に区分して、前者のみを選択して計算し、内部磁場の確率の総和が100%になるようにした。通常、溶体化処理されたFe-30%Cr-(4~5)%Ni合金の $P(H)$ カーブは対称的な形になるはずであるが¹³⁾、溶接金属部のそれは対称的な形状となっていない。これは多層盛り溶接した凝固組織のため場所により組成が変動するためと思われる。非時効材の $P(H)$ カーブのピーク位置は $H=25$ Tにあるが、時効時間の増加とともにそのピーク位置は次第に高内部磁場側へ移動し、2khでは $H=30$ Tに到達する。溶体化処理されたFe-Cr-5%Ni合金においては平均内部磁場 $\langle H \rangle$ とCr含有量 x (%)との間に

$$\langle H \rangle = 33.5 - 0.36 \cdot x \dots \dots \dots (1)$$

の実験式が求められている¹³⁾。この式によると上述の内部磁場は $x \sim 10\%$ Crに相当し、後述するバイノーダル線のFe

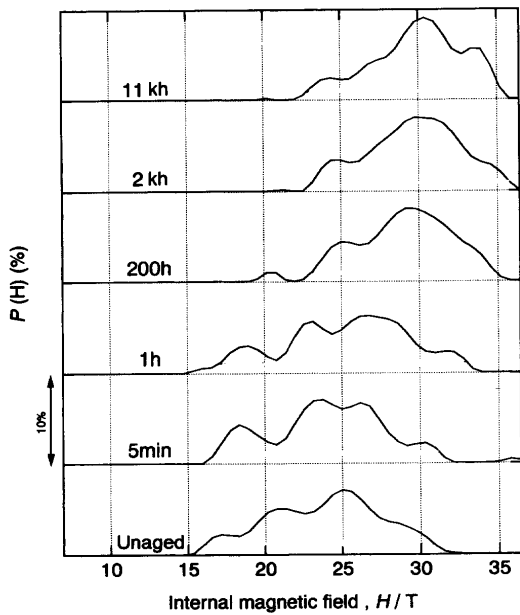


Fig. 3. Internal magnetic field distributions of stainless steel weldments unaged and aged at 450°C for the labelled times.

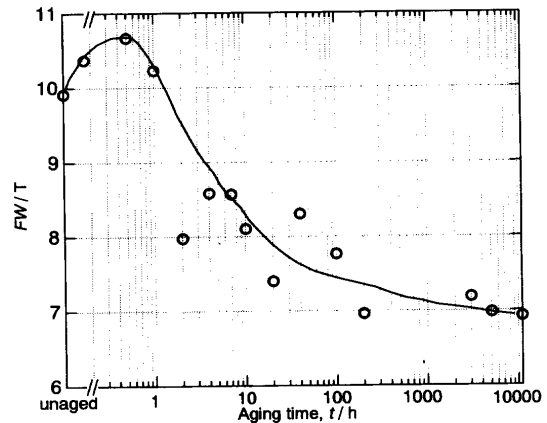


Fig. 5. Full width at the half maximum of the internal magnetic field distribution of ferrite as a function of aging time at 450°C.

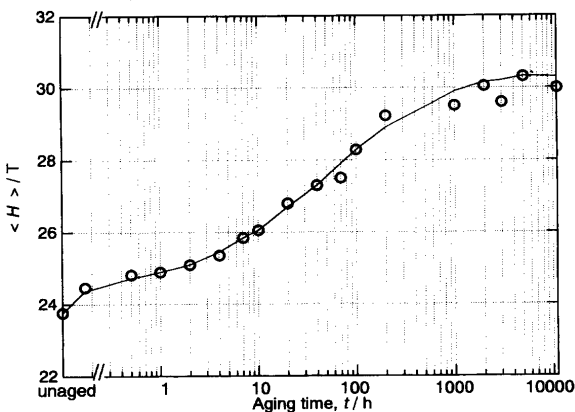


Fig. 4. Mean internal magnetic field of ferrite as a function of aging time at 450°C.

濃縮 α 相の組成とほぼ一致するので、フェライトの濃度変化は2相分離によるものであることが結論される。2khから11khに時効時間が増加しても、 $P(H)$ カーブのピーク位置と形状に大きな変化は起こらないので、2相分離はほぼ最終点に達したものとみなされる。

Fig. 4は、各時効時間における $P(H)$ カーブからFeの平均内部磁場 $\langle H \rangle$ を、

$$\langle H \rangle = (\sum H \cdot P(H)) / \sum P(H) \dots\dots\dots (2)$$

より求めたものである。 $\langle H \rangle$ は最初の数百時間で急激に増加するが、その後は増加速度が緩やかとなり4khで最高値 $\langle H \rangle = 30.3\text{T}$ に達するので、ここで2相分離反応は完了したものとみなした。したがって、この $\langle H \rangle$ は2相分離の最終生成相の一つであるFe濃縮 α 相中のFeが持つ平均内部磁場に対応する。(1)式によるとこの値は9%Crに相当

する。ただし(1)式は厳密にはFe-Cr-5%Ni合金に対する実験式で、溶接金属部のフェライトのNi量は4%のため厳密には補正が必要であるが、8~10%CrのFe-Cr-Ni合金のFeの内部磁場にNi量はほとんど影響しないので⁶⁾、(1)式はそのまま使用できる。Fig. 3によると、 $\langle H \rangle = 30.3\text{T}$ での $P(H)$ 値は1hから200hにかけて顕著に増加するので、Fe濃縮 α 相はこれらの時効時間で急激に増加するものと考えられる。

スピノーダル分解に特徴的な濃度ゆらぎは、メスバウアー分光法においては $P(H)$ カーブの幅の増加をとみなす¹⁴⁾。 $P(H)$ カーブのピーク値の1/2高さにおける半値幅(FW)の時効時間変化をFig. 5に示す。フェライト量が少ないためにFWのばらつきは大きい、1hより短い時効時間で一度増加する傾向がある。このような $P(H)$ カーブの幅増加は2相ステンレス鋼の時効においても観測されており⁵⁾、スピノーダル分解による組成ゆらぎの振幅成長によると考えられる¹⁴⁾。1h以上の時効でFWが減少するのは、上述のFe濃縮 α 相および後述するCr濃縮 α' 相の生成と関係しており、これらの相の生成・成長にともない、短時間時効で生成した濃度ゆらぎは吸収されて消滅するためと考えられる。

3・2 Cr濃縮 α' 相の生成過程

Fig. 2に示したメスバウアースペクトル中の常磁性ピークは、時効時間とともに次第に増加することが確認された。そこで常磁性ピーク面積の全吸収スペクトル面積に対する百分率をとり、非時効材に対する増加量 ΔA_p をFig. 6に示す。時効によりオーステナイト相量に変化がないと仮定すると、 ΔA_p の増加は2相分離により生成する常磁性相、すなわちこの場合はCr濃縮 α' 相の析出によるものと考えられる。時効の初期段階から時効時間とともに ΔA_p は徐々に増加する。上述したように1h以上ではFWは減少するが、 ΔA_p はむしろ反対に著しく増加する。これは常磁性相の生成が活発化すると初期に生成した濃度ゆらぎが次第に消滅

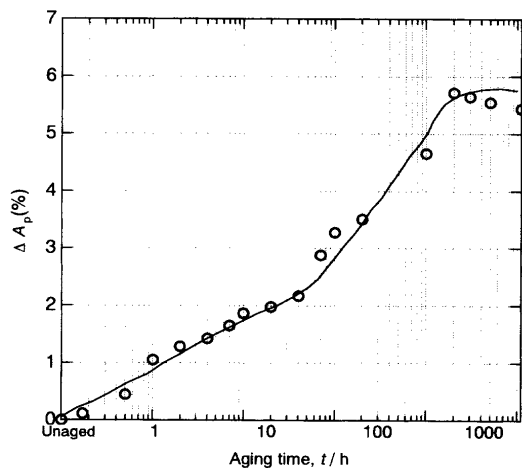


Fig. 6. Increase in the paramagnetic absorption peak as a function of aging time at 450°C.

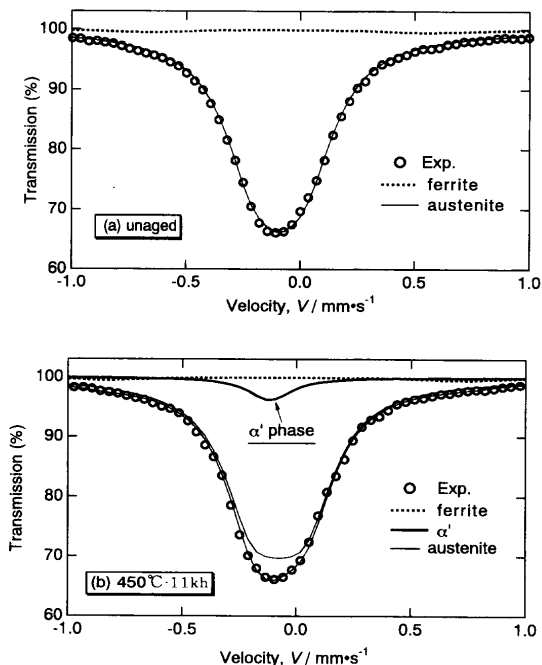


Fig. 7. Paramagnetic Mössbauer peaks of the stainless steel weldment. (a): unaged, (b): aged at 450°C for 11000 h.

することを示している。10h以上の時効では ΔA_p は $\langle H \rangle$ とほぼ同じ時間依存性をもって増加しており、双方とも2kh時効後は飽和値に達するので、2相分離は完了したものとみなされる。

Fig. 7(a)は未時効試料のゼロ速度付近に存在する常磁性ピークを拡大したもので、バックグラウンド付近に弱く存在するフェライトのスペクトル(鎖線)と中央部の大きなオーステナイトのピーク(細い実線)から構成される。(b)は11kh時効後のスペクトルで、未時効のものに比べて常磁性ピークの吸収面積は大きく半値幅は広くなり、中心位置は負側にずれている。測定試料の厚さはほぼ等しいので、このようなスペクトル変化は時効によりオーステナイト相とは異なる新たな常磁性相が生成したものと解釈でき

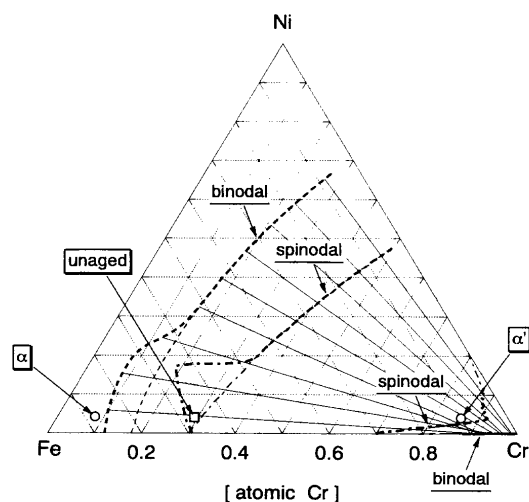


Fig. 8. Compositions of the Fe-rich α and Cr-rich α' phases in the stainless steel weldment aged for 11000 h at 450°C.

る。そこでオーステナイト相の体積分率と組成に変化がないものと仮定して、11kh時効の常磁性スペクトルをオーステナイト相による常磁性ピークとさらにもう1本のローレンツ曲線の重畳として解析した結果、アイソマーシフト $\delta = -0.116 \pm 0.001$ mm/sの常磁性ピークが存在することがわかった。この δ 値はこれまでに報告された α' 相に起因する吸収ピークの値と一致する¹⁵⁾。 α' 相のNi濃度は非時効材のフェライト相のそれと同じで4% Niと仮定し、Fe-Cr-Ni合金においてすでに報告されている δ のCr, Ni濃度依存性を表す実験的ダイアグラム¹⁵⁾を用いて、上述の δ 値をCr量に換算すると約83% Crとなる。

ChuangとChang¹⁶⁾によって提案された熱力学的数式とパラメータを用いて再計算されたFe-Cr-Ni 3元系状態図の450°Cにおける等温断面図をFig. 8に示す¹⁷⁾。図中の太い破線と一点鎖線はそれぞれ強磁性項を取り入れた2相分離線とスピノーダル線を表し、細い破線および一点鎖線はフェライト相に対する自由エネルギーの強磁性項を無視した2相分離線およびスピノーダル線である¹⁶⁾。図中の白丸(○)は上述の実験で得られた結果で、Fe濃縮 α 相の組成は磁気変態を考慮した計算結果とよい一致を示す。しかし α' 相のそれは計算結果から若干ずれているが、その原因の一つは α' 相による吸収ピークが小さく、さらにそれが大きなオーステナイト吸収ピークに重なっているため、ピーク分離の精度が十分あがらないことである。

3.3 時効による組織と硬度変化

Fig. 9(a)は450°Cで1h時効した溶接部のフェライト相の透過電子顕微鏡による明視野像である。視野全体に分布して直径8nm程度の析出物が存在する。析出相と母相との格子定数が接近しているためと思われるが、電子線回折図形において両者を区別することはできなかった。Fig. 9(b)はbccの(011)スポットによる暗視野像であり、明視野像中の黒い粒子が白く反転しているため、これらの析出相は

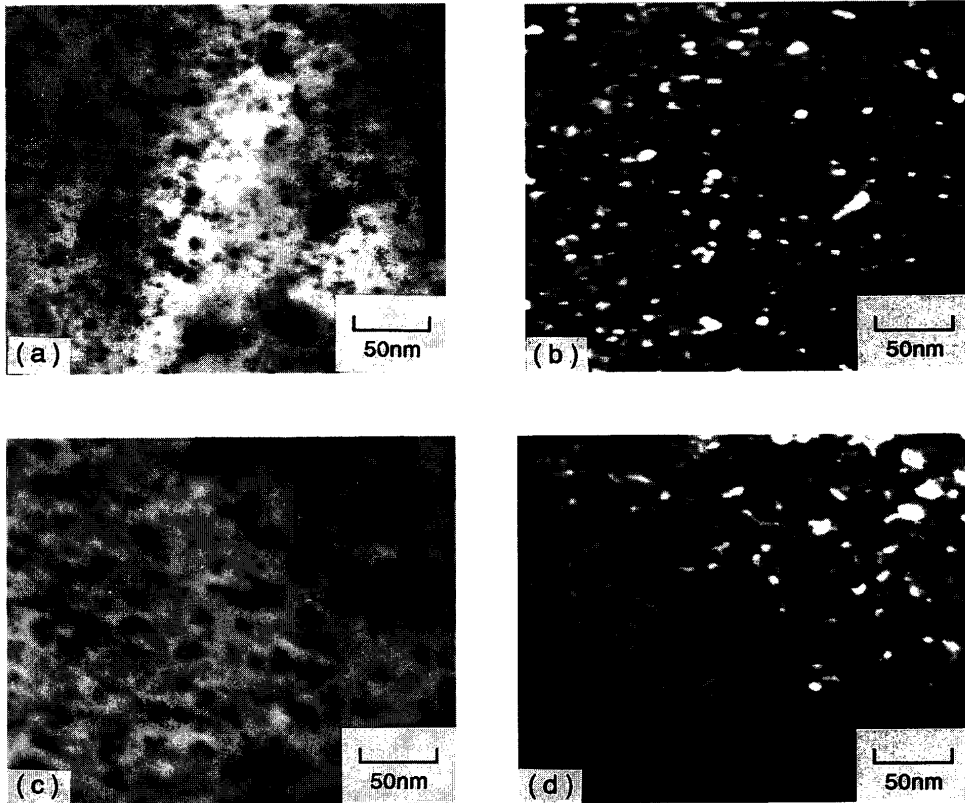


Fig. 9. Bright (left) and dark field (right) images of the precipitate in the ferrite of stainless steel weldments aged at 450°C for 1 h (a, b) and 2000 h (c, d).

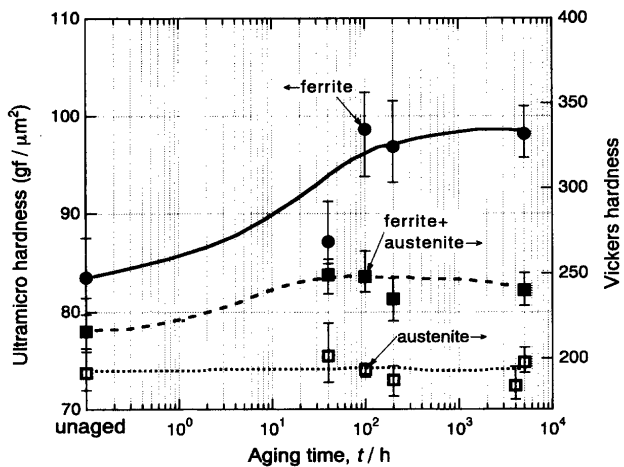


Fig. 10. Hardness change as a function of aging time at 450°C.

bccである。Fig. 9(c), (d) に示すように、2 kh時効では析出物の粒径は13 nm程度まで大きくなるとともに析出量も増加する。これらの挙動は1hから1000hにかけての ΔA_p の増加と定性的に対応するので、これらの析出物はCr濃縮 α' 相と考えられる。

450°C時効によるフェライトおよびオーステナイト相の硬度変化をFig.10に示す。荷重50gfで測定したオーステナイトの硬度は時効時間に対してなんら変化が見られないので、時効によって相分離や析出は起こらないと考えられる。荷重500gfではフェライトとオーステナイトの両方の

硬さを測定していることになるが、この場合は時効時間とともに硬度は増加する。オーステナイトの硬度に変化はないので、この硬度増加はフェライトによるものと考えられる。このことを確認するため、超微小硬度計によるフェライトのみの硬度測定を行った。その結果時効により明らかに硬化することが認められた。この硬度増加は上述した実験結果からCr濃縮 α' 相の析出によるものと考えられる。

4. 考察

Fig. 8 に示したように未時効状態の溶接部のフェライト組成は計算状態図のスピノーダル線の内側にあるので、450°Cでスピノーダル分解が起こるという実験結果は計算結果と合致する。スピノーダル分解で生成するふたつの最終相のうち、Fe濃縮 α 相の組成は計算状態図のバイノーダル線のFe側組成とほぼ一致したので、計算状態図の正確さが確認できる。計算バイノーダル線によると、Cr濃縮 α' 相はNiをほとんど固溶しないが、アトムプローブ法によるとNiを固溶する結果が報告されている。このような実験と計算の不一致の原因については計算と実験の双方からさらに詳細な検討が必要である。

一般に、Fe-Cr系のステンレス鋼が高い耐食性を維持するためには少なくとも13%以上のCrを含有することが必要である。スピノーダル分解が進行すると最終的に10% Cr

に向かってフェライトのCr濃度が低下するので、当然耐食性の低下が起これると予想される。またスピノーダル分解で生成するCr濃度の高い領域は最終的には体心立方構造で83% CrのCr濃縮 α' 相に成長する。この相は数nmの大きさで極めて微細で、しかも母相の格子定数にかなり近く、整合関係を保つので、析出硬化によりフェライトを硬化させる。一般に純鉄と純クロムを原料として作製された高Cr-Fe合金は硬くてしかも脆い。スピノーダル分解で生成したCr濃縮 α' 相単独の機械的性質は今のところ不明であるが、Cr-Fe合金の場合と同様に硬く脆いものと思われる。スピノーダル分解により、フェライトは軟らかいFe濃縮 α 相と脆いCr濃縮 α' 相との複合組織となるが、後者は韌性を低下させる要因として作用するので、実用的観点からは、今後硬さ以外の強度変化を研究する必要があると思われる。

5. 結言

SUS308 ステンレス鋼溶接部を450°Cで時効し、溶接金属部に生成したフェライト相の時効挙動をメスバウアー分光法、電子顕微鏡および硬度測定によって調べ、以下の結論を得た。

(1) 溶接部に生成したフェライト量は約13%でFe-30at%Cr-4at%Ni-2at%Mnの組成を持ち、450°Cでの時効によりスピノーダル分解を起こす。

(2) 時効時間が30 minまでの初期段階では濃度ゆらぎの成長が支配的であるが、それ以上の時効では常磁性相の生成が支配的となり、約4000 hで2相に分離して相変態は終了する。

(3) 2相分離で生成する常磁性相はCr濃縮 α' 相で、4000 h時効後のCr濃度は約83 at% Crである。そのときの

フェライト基地 (Fe濃縮 α 相) のCr濃度は9 at% Crで、バインノーダル線の計算結果と一致する。

(4) Cr濃縮 α' 相の生成にともないフェライトの硬度は増加するが、オーステナイトに有意な変化は起これない。

本研究は「室蘭工業大学共同研究取扱規則」に基づき(株)日立製作所機械研究所と共同で研究がなされた。さらに平成10年度文部省科学研究費の交付を受けた。ご協力いただいた関係各位に感謝の意を表す。

文 献

- 1) M.Blair: *Metals Handbook*, vol. 1, 10th ed., ASM International, Materials Park, (1990), 908.
- 2) A.Trautwein and W.Gysel: *ASTM STP*, No. 756, ASTM, Philadelphia, (1982), 165.
- 3) P.H.Pumphrey and K.N.Akhurst: *Mater. Sci. Technol.*, **6** (1990), 211.
- 4) H.M.Chung and O.K.Chopra: *MPC*, vol. 26, ed. by M.Prager, ASME, New York, (1987), 79.
- 5) K.Itoh, H.Kuwano, T.Yoshimura and Y.Ishikawa: *J. Jpn. Inst. Met.*, **58** (1994), 1113.
- 6) H.Kuwano, Y.Ishikawa, T.Yoshimura and Y.Hamaguchi: *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B*, **B76** (1993), 290.
- 7) Y.Ishikawa and T.Yoshimura: *Mater. Trans., JIM*, **35** (1994), 895.
- 8) H.M.Chung and T.R.Leax: *Mater. Sci. Technol.*, **6** (1990), 249.
- 9) M.Strangwood and S.G.Druce: *Mater. Sci. Technol.*, **6** (1990), 237.
- 10) G.E.Hale and S.J.Garwood: *Mater. Sci. Technol.*, **6** (1990), 230.
- 11) K.B.Alexander, M.K.Miller, D.J.Alexander and R.K.Nanstad: *Mater. Sci. Technol.*, **6** (1990), 314.
- 12) G.Le Caër and J.M.Dubois: *J. Phys. E, Sci. Instrum.*, **12** (1979), 1083.
- 13) K.Itoh, T.Yamaguchi and H.Kuwano: *J. Jpn. Inst. Met.*, **59** (1995), 237.
- 14) H.Kuwano, Y.Nakamura, K.Ito and T.Yamada: *Il Nuovo Cimento*, **18** (1996), 259.
- 15) H.Kuwano, Y.Ishikawa, T.Yoshimura and Y.Hamaguchi: *J. Jpn. Inst. Met.*, **57** (1993), 141.
- 16) Y.-Y.Chuang and Y.A.Chang: *Metall. Trans. A*, **18A** (1987), 733.
- 17) T.Miura, K.Itoh, H.Kuwano and Y.Ishikawa: *J. Jpn. Inst. Met.*, Submitted.