

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 4 年 4 月 30 日現在

機関番号：14401

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2019～2021

課題番号：19H02461

研究課題名(和文) ステンレス鋼の異相界面性格制御に基づく高耐食溶接金属の材料設計・開発原理の構築

研究課題名(英文) Construction of material design principle for highly corrosion-resistant weld metal based on controlling heterophase interface characteristics of stainless steel

研究代表者

井上 裕滋 (Inoue, Hiroshige)

大阪大学・接合科学研究所・教授

研究者番号：60373693

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,300,000円

研究成果の概要(和文)：オーステナイト系ステンレス鋼の溶接金属では、レーシーフェライトの生成を促進させることで耐食性の向上が期待される。オーステナイトの成長方向を制御した1パス目の溶接金属上に2パス目の溶接を行うことにより、1パス目および2パス目のオーステナイトがほぼ同一方向に成長し、2パス目のフェライトがオーステナイトとK-S関係を満たして核生成もしくは成長する頻度が高くなる。この機構により2パス目のレーシーフェライトの生成比率が大きくなることを明らかにした。また、このプロセスで作製した溶接金属では、レーシーフェライト量が少ない従来の溶接金属に比べて、耐食性が向上することを確認した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

ステンレス鋼の溶接構造物では、溶接金属の耐食性確保が使用性能の点から極めて重要となる。ステンレス鋼溶接金属の耐食性の改善には、Cr、Mo等の増量や溶接後の熱処理が行われてきたが、コストアップや環境負荷低減の観点から、化学組成や熱処理実施の有無に依らない耐食性改善技術の確立が喫緊の課題である。オーステナイト系ステンレス鋼では、溶接凝固割れ抑制の観点から、溶接金属中にフェライトが含有されるが、フェライトの形態により、耐食性が大きく異なる。したがって、耐食性が良好なレーシーフェライトの生成を促進させることが、化学組成制御に依らないマイクロ組織制御に基づく高耐食溶接金属実現に極めて有効である。

研究成果の概要(英文)：Weld metals of austenitic stainless steel are expected to improve corrosion resistance by promoting the formation of lacy ferrite. By performing the second pass welding on the first pass weld metal whose growth direction of austenite is controlled, austenite in the first pass weld metal and austenite in the second pass weld metal grow in almost the same direction. And the frequency which ferrite in the second pass weld metal nucleates on austenite while satisfying with K-S relationship and grows while maintaining K-S relationship with austenite becomes high. It was clarified that this mechanism increases the formation ratio of lacy ferrite in the second pass weld metal. It was also confirmed that the weld metal produced by this process has improved corrosion resistance as compared with the conventional weld metal having a small amount of lacy ferrite.

研究分野：材料組織学 溶接工学

キーワード：ステンレス鋼 溶接金属 異相界面 フェライト オーステナイト ミクロ組織 結晶方位関係 耐食性

1. 研究開始当初の背景

(1) ステンレス鋼は耐食性のみならず、耐熱性や良好な機械的特性を有し、さらに、溶接性や加工性にも優れているため、消費材、生産材として多岐にわたって使用されている。これらステンレス鋼の多くは溶接構造物として適用されているため、各種環境での溶接部の特性確保が構造物全体の使用性能の観点から極めて重要となってくる。特に、オーステナイト系ステンレス鋼は耐食性に優れているものの、圧延・熱処理を経た母材に比べて、凝固のままで使用される溶接金属では、凝固による溶質偏析や組織の不均質性に起因して耐食性が低下するため、構造物の溶接部において頻繁に腐食損傷が起こることが報告されている。オーステナイト系ステンレス鋼の中で最も汎用性が高く、使用用途が多岐に渡る SUS304 や SUS316 は、溶接過程において FA モード(初晶 δ フェライトで凝固し、その後の凝固過程でオーステナイトがデンドライト境界に晶出して二相で凝固が完了するモード)で凝固し、室温組織では 10% 程度の δ フェライトを含む、 δ フェライト + オーステナイトの二相組織となることが知られている¹⁾。このような FA モードで凝固するオーステナイト系ステンレス鋼の溶接金属では、 δ フェライトは耐凝固割れ性には有効であるが、 δ フェライト/オーステナイト界面で孔食が発生しやすい。これは、 δ フェライト/オーステナイト界面での Cr 炭化物の析出によって形成される Cr 欠乏層に起因するとされている。ところで、FA モードで凝固するオーステナイト系ステンレス鋼溶接金属では、図 1 に示すように、形態の異なるバミキュラー δ フェライトとレーシー δ フェライトが形成する。特に、レーシー δ フェライトはオーステナイトとの間で凝固過程において成立した Kurdjumov-Sachs の関係 (K-S 関係) を維持することで形成されると報告されており^{2,3)}、K-S 関係の良好な界面整合性を有するため、レーシー δ フェライト/オーステナイト界面では Cr 炭化物の析出が抑制されやすく、これによって、ランダムに生成するバミキュラー δ フェライト/オーステナイト界面に比して耐食性に優れていることが報告されている⁴⁾。

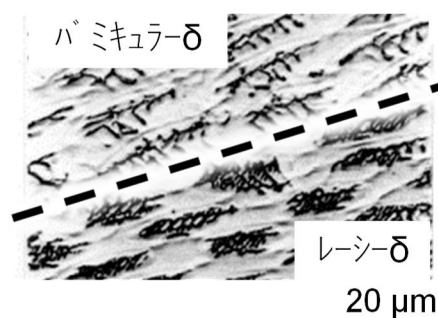


図 1 SUS304 の溶接金属組織

(2) 溶接金属の耐食性を向上させる一つ的手段として、レーシー δ フェライトの生成比率を高めることが考えられる。多くのレーシー δ フェライトを生成させるには、凝固過程において δ フェライトとオーステナイトの間で K-S 関係を維持し続けることが必要となる。これを満たす条件の一つとして、オーステナイトの $\langle 100 \rangle_{\gamma}$ 方向と熱流方向とを一致させることが挙げられる^{2,4)}。これは、初晶 δ フェライトと第二相のオーステナイトが、結晶学的に相互に干渉せず独立して成長を続けるためであり^{5,6)}、オーステナイトの $\langle 100 \rangle_{\gamma}$ 方向が熱流方向に一致しない場合は、そのオーステナイトより $\langle 100 \rangle_{\gamma}$ 方向が熱流方向に近いオーステナイトに置き換わり、 δ フェライトが核生成時にオーステナイトとの間で成立した K-S 関係が、成長過程で消滅してしまうためとされている。オーステナイト系ステンレス鋼溶接金属の凝固は、母材のオーステナイト結晶粒からのエピタキシャル成長で開始するため、上記条件を満たすには、 δ フェライトの核生成の下地となるオーステナイトの $\langle 100 \rangle_{\gamma}$ 方向を指向性凝固⁷⁾等により、予め制御し、その方向を溶接時の熱流方向(温度勾配方向)に一致させる必要がある。溶接プロセスを用いてこれを制御するには、急速かつ指向性が強い温度勾配の付与が可能なレーザ溶接の適用が有効であると考えられる。

2. 研究の目的

(1) FA モードで凝固するオーステナイト系ステンレス鋼の溶接金属では、レーシー δ フェライトの生成比率増大により、溶接金属の耐食性の向上が期待できる。レーシー δ フェライトは、オーステナイトと K-S 関係を満足することで形成するとされているが、その機構については未だ不明な点も多い。そこで本研究では、初晶 δ フェライトと第二相として凝固するオーステナイトそれぞれの生成・成長挙動を検討し、レーシー δ フェライトが生成する異相界面性格などの条件を明らかにすることにより、レーシー δ フェライトの生成機構を解明するとともに、レーシー δ フェライトの生成を促進する手法を確立することを目的とした。加えて、 δ フェライトの形態や分布などの組織的特徴が溶接金属の耐食性に及ぼす影響を調査し、組織形態制御による耐食性改善の可能性について明らかにすることを目的とした。

(2) 本研究では、レーシー δ フェライトの生成ならびに成長を促進するため、急峻かつ指向性の強い温度勾配の付与が可能なレーザ溶接を用いた 2 パス溶接を行うこととした。すなわち、1 パス目の溶接で下地となるオーステナイトの結晶方位と成長方向の制御し、その溶接金属を再度レーザ溶接することで、2 パス目の溶接金属内において、1 パス目オーステナイトからの初晶 δ フェライトと第二相オーステナイトの生成・成長挙動、ならびに δ フェライト/オーステナイト間の界面性格制御を試み、2 パス目溶接金属においてレーザ溶接条件がレーシー δ フェライトの

生成比率および生成挙動に及ぼす影響を検討することを目的とした。(図2参照)

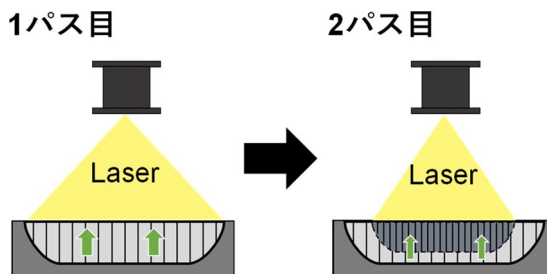


図2 レーザ溶接方法の概略図

3. 研究の方法

(1) 供試材料には、板厚 5 mm の SUS304 鋼板 (Fe-0.06 mass% C-18.03 mass% Cr-8.05 mass% Ni) を用い、2 パスのレーザビードオンプレート溶接を行った。レーザの種類や照射条件の影響を調査するため、1 パス目はディスクレーザを、2 パス目にはディスクレーザならびにファイバーレーザを用いた。1 パス目は出力 9.75 kW、溶接速度 1.0 m/min、スポット径 2.1 mm とした。1 パス目溶接後に溶接部表面を機械加工した後、2 パス目の溶接を行った。いずれのレーザにおいても出力 4 kW、溶接速度 1.0 m/min とし、レーザの焦点外し距離を設けることでレーザスポット径を 2.1 mm (ディスクレーザ)、4.6 mm (ファイバーレーザ) とした。

(2) 得られた溶接金属に対し、溶接方向に平行ならびに垂直な断面の組織形態をデジタルマイクロコップ、SEM-EBSD により観察した。レーシー δ フェライト生成量の定量的評価として、レーシー δ フェライト生成率を、レーシー δ フェライト生成量を全 δ フェライト生成量で除すことで求めた。 δ フェライト/オーステナイト界面近傍の Cr 濃度分布測定には、透過型電子顕微鏡を用いたエネルギー分散型 X 線分析による元素分析を行った。

(3) 溶接金属の耐孔食性評価には、JIS G 0578 に準じた塩化第二鉄腐食試験を採用した。試験溶液には、6 mass% $\text{FeCl}_3 + \text{N}/20$ HCl 水溶液を用い、試験温度を 303 K とした。耐孔食性評価には、溶接のまま材と溶接後に 923 K \times 3.6 ksec(1 h)の鋭敏化熱処理を施した材料を使用した。各試験片の浸漬時間は、溶接のまま材で 86.4 ksec(24 h)、鋭敏化材で 1.2 ksec(20 min)とした。孔食起点の観察には、試験片を#2000 まで湿式エメリー紙を用いて研磨し、ダイヤモンドペースト(粒度 6 μm と 1 μm)、コロイダルシリカを用いて鏡面仕上げした後、王水を用いて 10 s のエッチングを行い、わずかに組織現出をさせた。浸漬試験後、SEM を用いて孔食発生起点の観察をし、また、定量的評価としては、2500 倍のデジタルマイクロコップで任意の 30 視野を観察し、孔食数を測定して孔食密度を求めた。

4. 研究成果

(1) 2 パス溶接した溶接金属の 1 パス目と 2 パス目の溶融境界近傍の組織を図 3 に示す。2 パス目でレーシー δ フェライトが増加していることが確認できる。2 パス目で観察されるレーシー δ フェライトについては、1 パス目のレーシー δ フェライトから連続して成長している場合(図 3 中の ①)と、1 パス目ではバミキュラー δ フェライトだった箇所が 2 パス目でレーシー δ フェライトに遷移して成長する場合(図 3 中の ②)が確認される。

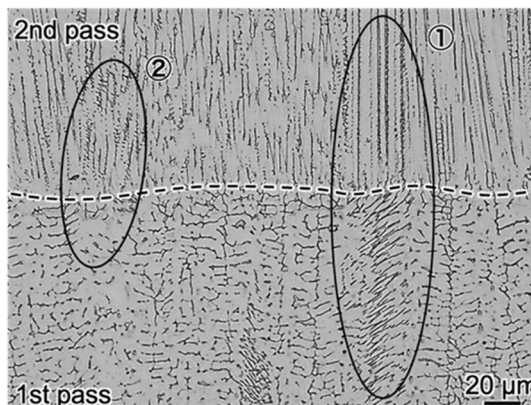


図3 1パス目と2パス目の溶融境界近傍の溶接金属組織

(2) 2 パス目溶接金属におけるレーシー δ フェライト生成率に及ぼす 2 パス目の溶接方法、照射方法の影響を図 4 に示す。ディスクレーザを用いた 1 パス目の溶接のみの溶接金属では、レーシー δ フェライトの生成率は全 δ フェライト生成量に対して 8.3 %であるのに対し、2 パスのレーザ溶接を行った溶接金属では、2 パス目がスキャンしたディスクレーザ溶接では 7.3%、ディスクレーザ溶接では 19.4%、ファイバーレーザでは 41.3%となる。したがって、1 パス目溶接金属のオーステナイトの結晶成長方向を制御することで、2 パス目溶接金属のレーシー δ フェライトの生成は著しく増大することが確認された。また、比較的スポット径の大きいファイバーレーザは、他のレーザに比べてレーシー δ フェライトの生成を促進すると考えられる。

(3) レーシー δ フェライトの生成条件を確認するため、得られた溶接金属中の δ フェライトとオ

ーステナイト間の結晶方位関係を調査した結果を図5に示す。K-S 関係に近い方位関係となる場合ではレーシー δ フェライト、K-S 関係を満たさない場合はバミキュラー δ フェライトとなり、従来の報告^{2,3,4)}と一致する。K-S 関係からの方位差を見ると、K-S 関係から最密面においては $\Delta\theta_{\text{cpp}}$ が 7° 以下、最密方向においては $\Delta\theta_{\text{cpd}}$ で 9° 以下の時にレーシー δ フェライトが形成され、それより大きい方位差の場合はバミキュラー δ フェライトが形成されることが明らかになった。すなわち、この結果は、厳密にK-S 関係が成立していなくても、レーシー δ フェライトの生成が可能であることを示唆している。また、レーシー δ フェライトの生成は、最密面の方位差 $\Delta\theta_{\text{cpp}}$ が 0° 、最密方向の方位差が $\Delta\theta_{\text{cpd}}$ で $0\sim 7^\circ$ の範囲に集中している傾向がある。この範囲の方位関係は K-S 関係($\Delta\theta_{\text{cpp}}=0^\circ$, $\Delta\theta_{\text{cpd}}=0^\circ$)だけでなく、N-W 関係($\{111\}_\gamma/\{110\}_\delta$, $\langle 110 \rangle_\gamma/\langle 100 \rangle_\delta$) ($\Delta\theta_{\text{cpp}}=0^\circ$, $\Delta\theta_{\text{cpd}}=5.3^\circ$)にも相当し、この関係も δ フェライトとオーステナイト間の整合性が比較的良好であり、レーシー δ フェライトとオーステナイト間にはN-W 関係が成立するとの報告⁷⁾にも一致する。

(4) レーシー δ フェライト生成・成長挙動を組織観察と結晶方位関係の観点から考察した模式図を図6に示す。2パス目のレーシー δ フェライトの生成挙動としては次の3つに分類できる。1パス目のオーステナイト(γ_1)とそのオーステナイトとK-S 関係を満たして生成したレーシー δ フェライト(δ_1)が、2パス目でもそのK-S 関係を維持したままエピタキシャル成長を続けるために、レーシー δ フェライトがそのまま成長する。

1パス目のオーステナイトと δ フェライトは2パス目でもエピタキシャル成長するが、2パス目においてオーステナイトの選択成長が起こり、 δ フェライトとK-S 関係を満たさないオーステナイト(γ_1)からK-S 関係を満たすオーステナイト(γ_2)に置き換わるために、バミキュラー δ フェライト(δ_1)からレーシー δ フェライト(δ_2)に遷移する。1パス目のオーステナイトからエピタキシャル成長したオーステナイト(γ_1)上で、新たな δ フェライト(δ_2)がK-S 関係を満たして核生成するため、2パス目でレーシー δ フェライトが生成する。

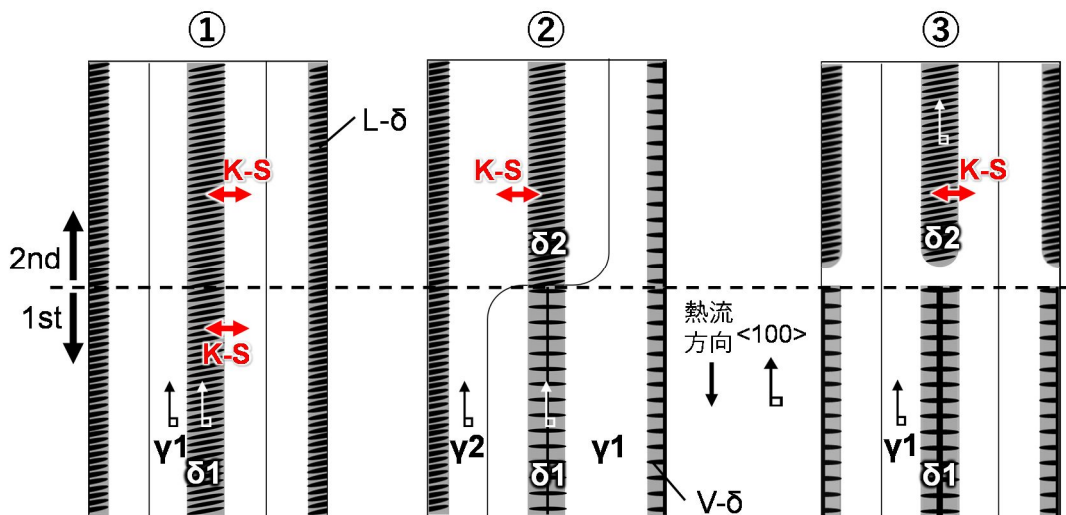


図6 レーシー δ フェライト生成・成長挙動の模式図

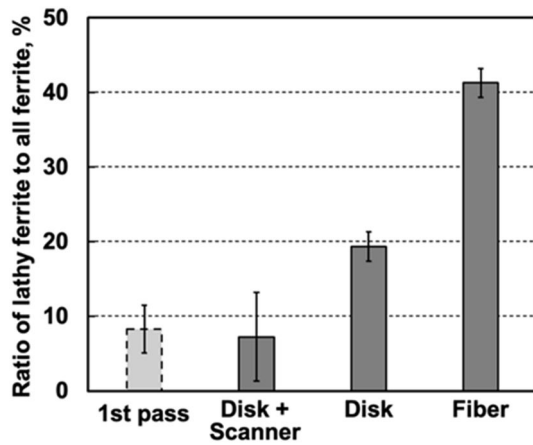


図4 2パス目溶接金属の生成率に及ぼすレーザ溶接方法の影響

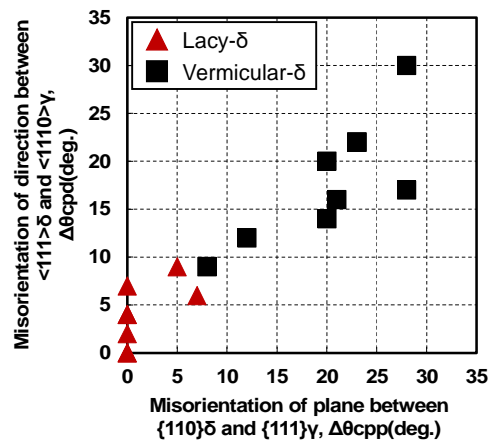


図5 δ フェライトの形態とK-S 関係からの方位差との関係

(5) 全フェライト量が約 15 vol%で、レーシー δ フェライトの生成率が 30%の 2パス目溶接金属に 923 K \times 3.6 ks (1h)の鋭敏化処理を施し、塩化第二鉄腐食試験を行った結果を図7に示す。レーシー δ フェライト/オーステナイト界面に比して、バミキュラー δ フェライト/オーステナイト界面で多くの孔食が発生しているのが確認できる。そこで、2パス目溶接金属中に含まれるバミキュラー δ フェライト量とレーシー δ フェライト量の割合と δ フェライト/オーステナイト界面における孔食発生場所の割合を図8に示す。2パス目溶接金属のレーシー δ フェライト量の割合が約 30%であるのに対し、溶接のまま材においてレーシー δ フェライト/オーステナイト界面での孔食発生割合は約 20%、鋭敏化材においてレーシー δ フェライト/オーステナイト界面での孔食発生割合は約 10%とかなり低くなっている。すなわち、レーシー δ フェライト量の生成率に比べて、レーシー δ フェライト/オーステナイト界面での孔食発生比率は小さくなる。特にその傾向は、鋭敏化処理を行うことでより顕著となる。これは、レーシー δ フェライト/オーステナイト界面では整合性が良好なために、バミキュラー δ フェライト/オーステナイト界面より、Cr炭化物の析出が抑えられるためである。これより、レーシー δ フェライトの生成を促進することが、溶接金属の耐食性を改善する一つの手段と成り得ることが明らかとなった。

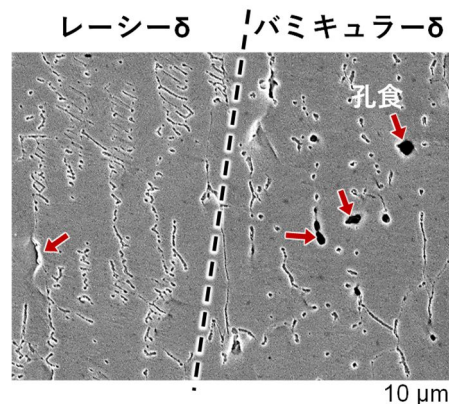


図7 腐食試験後のマイクロ組織

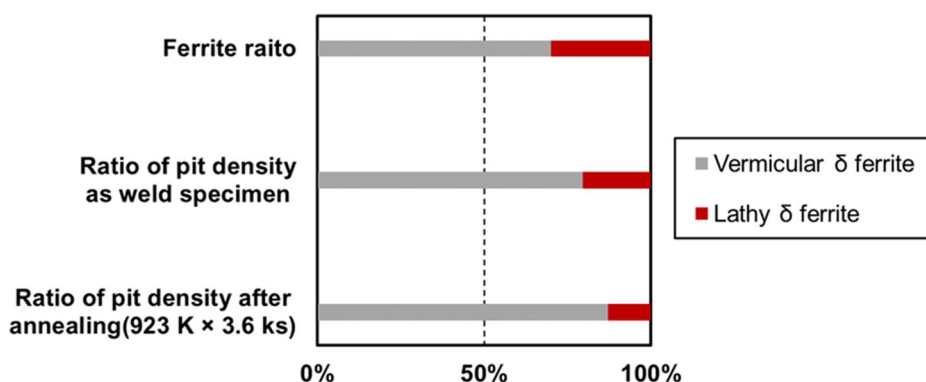


図8 レーシー δ フェライト生成率と孔食発生起点比率の関係

< 引用文献 >

- 1) N.Suutala, T.Takalo, T.Moisio; The Relationship Between Solidification and Microstructure in Austenitic and Austenitic-Ferritic Stainless Steel Welds, Metallurgical and Materials Transactions A, Vol.10A (1979) ,512-514
- 2) H.Inoue, T.Koseki, S.Ohkita, M.Fuji; Formation mechanism of vermicular and lacy ferrite in austenitic stainless steel weld metals, Science and Technology of Welding and Joining, Vol. 5, No. 6 (2000) ,385-396
- 3) 井上裕滋, 小関敏彦, 大北茂, 藤雅雄; 初晶フェライトで凝固するオーステナイト系ステンレス鋼溶接金属の凝固・変態挙動, 溶接学会論文集, 第 15 巻 (1997) 第 1 号, 88-99
- 4) 井上裕滋, 小関敏彦, 藤雅雄, 西本和俊; オーステナイト系ステンレス鋼溶接金属における形態の異なる δ フェライトの形成機構および低温靱性と耐孔食性に及ぼす δ フェライト形態の影響, 溶接学会論文集, 第 19 巻 (2001) 第 1 号, 100-113
- 5) 井上裕滋, 小関敏彦; 二相が独立して成長するオーステナイト系ステンレス鋼の凝固形態の提案, 鉄と鋼, 第 87 巻 (2001) 第 11 号, 692-699
- 6) H.Inoue, T.Koseki; Solidification mechanism of austenitic stainless steels solidified with primary ferrite”, Acta Materialia, Vol.124 (2017) ,430-436
- 7) J.Fu, J.Sun, X.Cen, X.Zhang, F.Li, Y.Wu; Growth behavior and orientation relationships in AISI 304 stainless steel during directional solidification” Materials Characterization, Vol.139 (2018) ,241-248

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計2件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 小暮真莉、門井浩太、井上裕滋
2. 発表標題 オーステナイト系ステンレス鋼溶接金属でのレーシー フェライト生成のための凝固過程制御
3. 学会等名 (一社)溶接学会 2020年度 秋季全国大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 門井浩太、小暮真莉、井上裕滋
2. 発表標題 指向性凝固でのオーステナイト系ステンレス鋼中のフェライト生成挙動
3. 学会等名 (一社)溶接学会 2021年度 秋季全国大会
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	門井 浩太 (Kadoi Kota) (40454029)	大阪大学・接合科学研究所・准教授 (14401)	
研究分担者	鴫田 駿 (Tokita Shun) (60807668)	東北大学・工学研究科・助教 (11301)	

6. 研究組織（つづき）

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究協力者	佐藤 裕 (Sato Yutaka)	東北大学・工学研究科・教授 (11301)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関