

大出力レーザー溶接による2相ステンレス鋼の溶接金属部の窒素分配と耐孔食性の相関

大村 朋彦*・櫛田 隆弘*・工藤 越夫*・林 智隆*・松廣 克之*・疋田 敏博*²

Effect of Nitrogen Distribution on Pitting Corrosion Resistance in High Power LASER Welded Duplex Stainless Steels

Tomohiko OMURA, Takahiro KUSHIDA, Takeo KUDO, Tomotaka HAYASHI, Yoshiyuki MATSUHIRO and Toshihiro HIKIDA

Synopsis : Microstructural features and pitting corrosion properties of duplex stainless steel weld metal have been studied by means of 25kW CO₂ LASER welding process without filler metals from viewpoints of nitrogen distribution and nitrides precipitation. Two types of pitting mechanisms have been clarified depending upon the cooling rate of the weld metal.

One is the local nitrogen depletion in the ferrite phase, where pitting occurred, due to the migration of nitrogen from ferrite to austenite when the cooling rate was higher. Pitting resistance was improved by supersaturated nitrogen in the ferrite phase when the cooling rate was extremely high. These behaviors could be explained by the calculation based on nitrogen diffusion.

The other is Cr depletion due to chromium nitrides precipitation in the ferrite phase when the cooling rate was not so high. The composition was Cr₂N, which lowered the pitting corrosion resistance, although CrN precipitated when the cooling rate was higher, which did not affect the pitting corrosion resistance.

Key words : LASER welding ; duplex stainless steel ; pitting resistance ; cooling rate ; depletion ; supersaturation.

1. 緒言

2相ステンレス鋼の溶接金属では、溶融状態から冷却される速度に依存してフェライト/オーステナイト相比が変化することが従来の研究で良く知られている¹⁻³⁾。この相比の変化に伴い、フェライト/オーステナイト相間の元素濃度分布の変化、および窒素の析出という2つの特徴的な現象が起こる。

元素濃度の分配に関して論じた例には、溶接金属では置換型元素は母材ほど分配を起さず、窒素の拡散移動によってオーステナイトの成長が律速される^{4,5)}との報告がある。2相ステンレス鋼ではCr, Mo, Nの分布が耐孔食性を決定づけている⁶⁻⁹⁾、溶接金属中ではこれらの元素濃度の分布の寄与は明らかとなっていない。

一方、Cr窒化物に関しては、周囲にCr欠乏層を形成し耐孔食性を劣化させると言われている¹⁰⁻¹⁴⁾。しかしその形態や組成は溶接金属の冷却速度に依存して変化するはずであり、それらが耐孔食性に及ぼす影響も明確でない。

溶接金属の冷却過程での挙動を明らかにすることが解決法の1つであろうが、冷却のそれほど速くない一般の溶融溶接法では、冷却中の過渡的な状態を観察することは困難

である。そこで本報では溶接金属の冷却が極めて速いことを特徴とするレーザー溶接法を用いて、より非平衡な状態の特性を観察することにより、元素の分布とCr窒化物の析出挙動を明らかにした。ただしレーザー溶接法は近年開発の始められた新手法であり、オーステナイト系ステンレス鋼へ適用した場合の凝固組織に関する研究は多い¹⁵⁻¹⁷⁾、2相ステンレス鋼を用いた例は少ない^{18,19)}。

本報ではレーザー溶接された2相ステンレス鋼の溶接金属に於ける元素分配とCr窒化物の析出形態の特徴を冷却速度を変えて検討し、それらが耐孔食性に及ぼす影響を調査した。その結果、レーザー溶接金属の高速で冷却された組織では、フェライト相中に窒素欠乏層が生成することと、Cr₂Nに優先してCrNが析出することを見出し、これらが耐孔食性を決定づけていることが明らかとなった。この2点に関して報告する。

2. 実験方法

供試材にはTable 1に示す22%Cr-5.2%Ni-0.14%N鋼および25%Cr-6.4%Ni-0.27%N鋼の2種の2相ステンレス鋼の固溶化熱処理材を用いた。上記鋼をTable 2に示す条件で、

平成9年3月3日受付 平成9年5月16日受理 (Received on Mar. 3, 1997; Accepted on May 16, 1997)

* 住友金属工業(株)総合技術研究所(Corporate Research & Development Laboratories, Sumitomo Metal Industries, Ltd., 1-8 Fuso-cho Amagasaki 660)

* 2 住友金属工業(株)和歌山製鉄所(Wakayama Steel Works, Sumitomo Metal Industries, Ltd.)

溶加材を用いずにレーザー溶接実験を行った。

組織観察は10%シュウ酸電解法でエッチ後、点算法によりオーステナイト率を算出した。

耐孔食性は試験液にASTM-D-1141法による人工海水を用い、JIS-G-0577法に従って孔食電位測定により評価した。Ar脱気した333Kの人工海水中で電位を掃引し、100 μ A/cm²の電流密度に達した電位を孔食電位とした。

溶接金属中の元素濃度の分布はEPMAにより分析した。

Cr窒化物は抽出レプリカ法によるTEM観察で組成を同定した。

3. 結果

3.1 フェライト/オーステナイト相比

2相ステンレス鋼の溶接部は状態図²⁰⁾に認められるように、

Table 1. Chemical composition (mass%).

	C	Si	Mn	Cr	Ni	Mo	W	N
22%Cr-0.14%N	0.017	0.47	1.64	21.85	5.20	2.70	-	0.135
25%Cr-0.27%N	0.018	0.36	0.44	24.42	6.36	3.27	2.11	0.267

Table 2. Welding conditions.

Thickness of the plates (mm)	4 ~ 9
LASER power (kW)	20
Welding speed (m/s)	0.017 ~ 0.133
Shielding gas	He
Post weld heat treatment temperature (K)	1323 ~ 1373

高温の溶融状態から一度フェライト単相域を通過して冷却されることが特徴である。従ってFig. 1 (a) (b)に示すように粗大フェライトの粒界に沿ってオーステナイトが細く析出し、Fig. 1 (c)に示す母材よりもフェライトの多い組織となる。オーステナイトの析出量は溶接金属の冷却速度に依存し¹⁻³⁾、本実験ではFig. 2のように冷却速度と直線関係にあり、下式(1)で回帰できた。

$$\gamma = 25 - 7.6 \log V_{CR} \dots\dots\dots (1)$$

γ はオーステナイト率(%), V_{CR} は973Kでの溶接金属の冷却速度(K/s)である。ここでレーザー溶接金属は下式(2)に従う2次元冷却的な温度変化をすることから²¹⁾、冷却速度 V_{CR} は式(2)から導かれる下式(3)に示すAdamsの計算式²²⁾を用いている。

$$T - T_0 = \frac{Pf}{2hV\sqrt{\pi\lambda c\rho t}} \dots\dots\dots (2)$$

$$V_{CR} = \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{2\pi\lambda c\rho}{(Pf)^2} (hV)^2 (T - T_0)^3 \dots\dots\dots (3)$$

λ , c , ρ はそれぞれ熱伝導率(=32.3W/m/K), 比熱(=681.1J/kg/K), 密度(=7.85 $\times 10^3$ kg/m³)である。 h , V , P , f , t はそれぞれ素材板肉厚(m), 溶接速度(m/s), レーザ出力(W), 出力の反射による減衰率(=0.7), 溶接直後からの時間(s)を示す。 T は溶接金属の温度(=973K), T_0 は室温(=298K)である。物理定数はすべて温度依存性を無視し一定値とした。またレーザービームの発振器から照射部までの伝送時の出力の減衰率は、実測により0.7の値を得た。

3.2 耐孔食性

22%Cr-0.14%N鋼について333Kの人工海水中で求めた孔

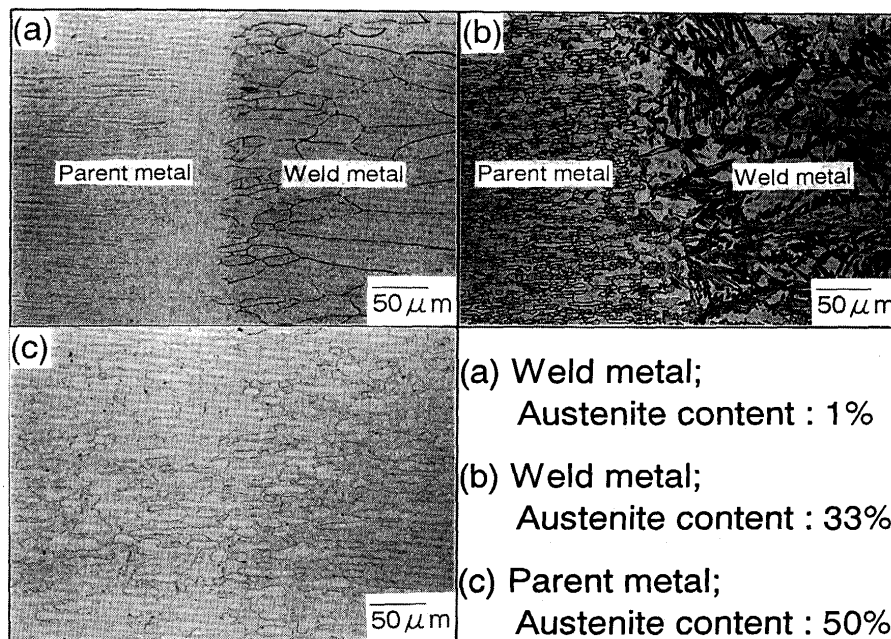


Fig. 1. Optical microstructures.

食電位をFig. 3に示す。レーザー溶接金属部の耐孔食性は冷却速度に対して極小値を持つ特異な依存性を示した。

孔食起点はいずれも溶接金属中のフェライト相であったが、溶接金属の冷却速度に依存して異なる2種の部位で生じていることが観察された。冷却速度 V_{cr} が100K/s以上の場合はFig. 4 (a)のように、フェライト相中のオーステナイトとの相界面近傍が孔食起点であった。冷却速度が100K/s以下の場合はFig. 4 (b)のように、フェライト相中央のCr窒化物の近傍で孔食が発生した。従って耐孔食性に関しては極小値を持つ挙動に加え、孔食の発生機構が冷却速度に応じ

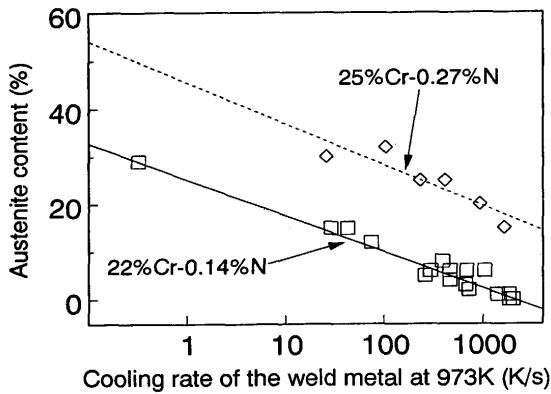


Fig. 2. Effect of cooling rate on austenite content in the weld metal.

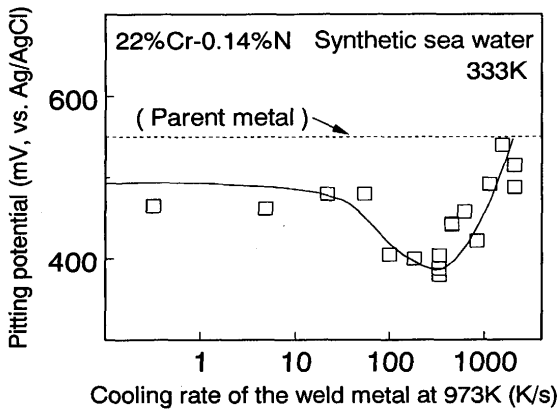


Fig. 3. Effect of cooling rate of the weld metal on pitting potential.

て変化していることが特徴である。

3・3 元素濃度分布

EPMAによる22%Cr-0.14%N鋼の溶接金属中の主要元素の濃度分析によれば、Fig. 5のようにCr, Ni, Mo等の置換型元素はフェライト相、オーステナイト相に関わらず等濃度で分布した。母材では本来Cr, Moはフェライト相に濃化し、Niはオーステナイト相に濃化するが、急速に凝固したレーザー溶接金属では拡散移動する時間が無いことが均一分布の理由と考えられる。

一方、窒素はFig. 5 (a) (b) (c)のように、溶接金属の冷却速度に依存してフェライト-オーステナイト相界面近傍で特徴的な分布を示した。冷却速度が(b) 316K/sの溶接金属では、孔食起点であるフェライト相中の端部の相界面近傍に窒素が欠乏する傾向が確認された。この冷却速度はFig. 3に於い

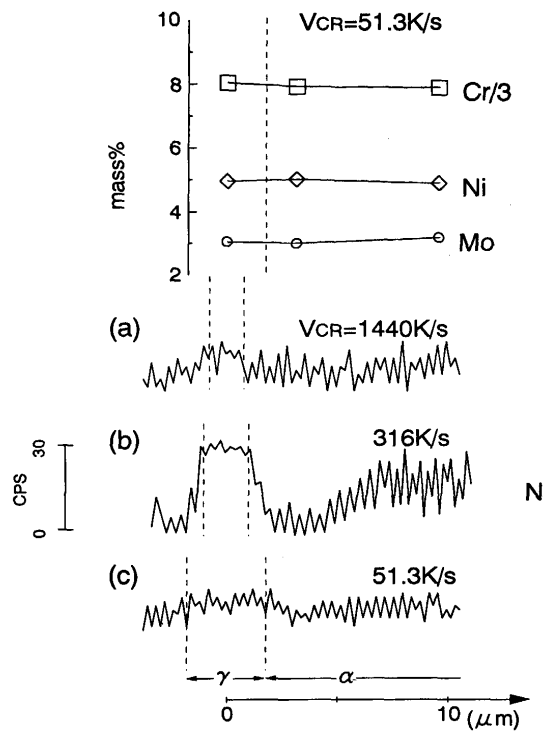


Fig. 5. Distributions of main elements in the LASER weld metal.

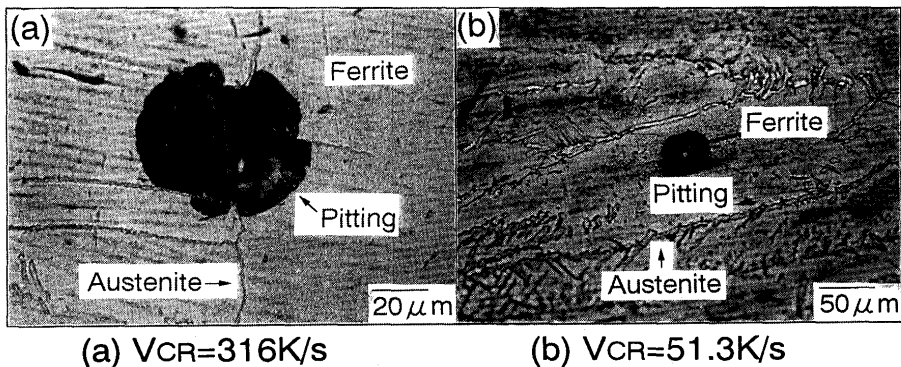


Fig. 4. Initiation sites of pitting in the LASER weld metal.

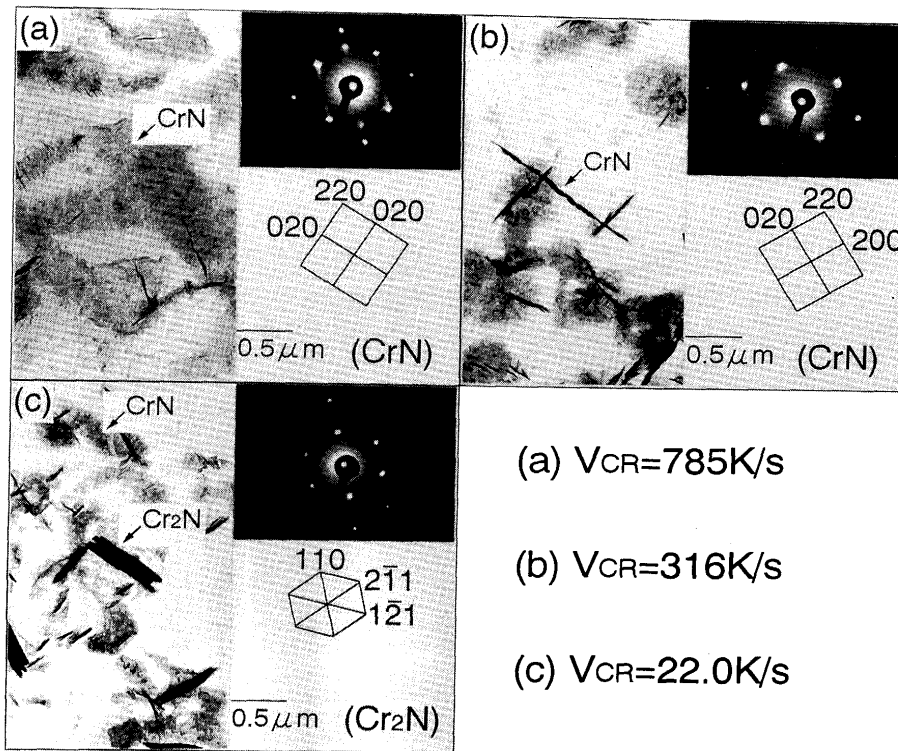


Fig. 6. Extract replicas of Cr nitrides in the weld metal.

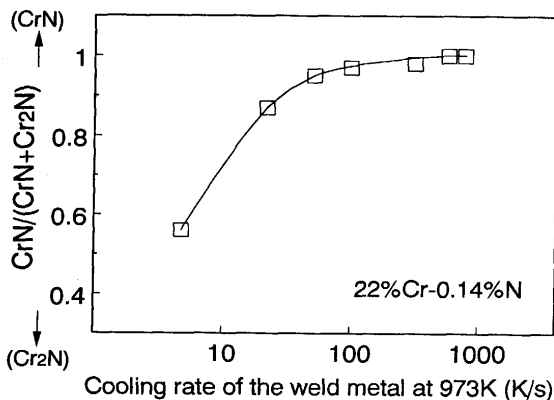


Fig. 7. Effect of cooling rate of the weld metal on CrN/(CrN+Cr₂N) ratio.

て孔食電位が極小であった冷却速度であり、窒素が欠乏した部位はFig. 4 (a)における孔食起点に相当する。一方、冷却が著しく速い場合の(a)1440K/s, 冷却がそれほど速くない場合の(c)51.3K/sの冷却速度ではEPMAの精度ではこの欠乏層は確認されなかった。

3・4 Cr窒化物の析出形態

抽出レプリカ法により、溶接金属中に析出したCr窒化物の形態と組成は冷却速度に依存して変化していることが判明した。冷却が速いレーザー溶接金属ではFig. 6 (a)のように微細な海苔状のCrNが観察された。冷却がやや遅くなると(b)の針状のCrNとなるが、これは海苔状のCrNの集合を縦に観察したものと思われる。(c)の冷却が遅いレーザー溶接金属ではCrNに加え棒状のCr₂Nが析出した。

(a) $V_{CR}=785K/s$

(b) $V_{CR}=316K/s$

(c) $V_{CR}=22.0K/s$

CrNとCr₂Nの析出量比を冷却速度で整理してFig. 7に示す。ここで、Fig. 6 (a)のような微細な海苔状のCrNは個々の区別ができないため、Fig. 7の量比は10000倍のTEM写真上の50×50mm²の視野で観察されたCrNとCr₂Nのそれぞれの面積比で測量した。CrN/(CrN+Cr₂N)比、すなわちCrN分率は冷却速度が大きくなるほど増加し、高速冷却されたレーザー溶接金属ではCrNを優先析出することが認められた。

4. 考察

4・1 窒素欠乏による孔食発生機構

Fig. 5 (b)の窒素欠乏の生成された原因は、オーステナイト相が窒素を、隣接するフェライト相から吸収したためと考えられる。窒素は下式(4)のPRE(Pitting Resistance Equivalence)⁶⁻⁹⁾で示されるように耐孔食性に有効な元素であり、Cr, Moが均一分布していることから、100K/s以上の冷却速度のレーザー溶接金属での孔食発生は窒素欠乏が原因であるとされる。

$$PRE = Cr + 3.3Mo + 16N(\text{mass}\%) \dots\dots\dots (4)$$

これは従来溶接法で報告の多いCr窒化物近傍のCr欠乏層による耐孔食性の劣化¹⁰⁻¹⁴⁾とは異なり、高速冷却のレーザー特有の孔食発生機構であると言える。この窒素欠乏の有無に対応して耐孔食性はFig. 3のように変化し、Fig. 5 (b)のように窒素が欠乏する場合は耐孔食性は低下し、一方、Fig. 5 (a) (c)のように欠乏の認められない冷却速度では比較的

良好な耐孔食性を示す。

この窒素の分布を溶接金属の冷却中の窒素拡散挙動に基づき模式図化するとFig. 8 (a)のようになる。すなわち、フェライト相中を相界面近傍の窒素欠乏によって窒素が拡散し、オーステナイト相へ相界面を通じて移動すると仮定した。温度変化する溶接金属では相界面の濃度を分配係数から予測することは困難であったため、単純にオーステナイト相がその成長量に比例した窒素量を吸収するとして、窒素量収支を下式(5)のように考察した。

$$\frac{1}{2} \times R_\gamma \times (C_\gamma - C_0) = 2(C_0 - C_\alpha) \times \sqrt{\int_{t_1}^{\infty} \frac{Ddt}{\pi}} \quad \dots\dots (5)$$

左辺はオーステナイト相の吸収した窒素量である。R_γはオーステナイト相幅(m), C₀は平均窒素濃度(=0.135%)であり、オーステナイト相中の窒素濃度C_γ(mass%)は一般の溶接法での報告例から0.3(%)⁹⁾とした。さらにこの左辺はFig. 8 (b)のようにフェライト粒径R_γ(=4×10⁻⁴m)とオーステナイト率γ(%)に比例し、下式(6)で表せる。

$$R_\gamma \times (C_\gamma - C_0) = R_\alpha \times \frac{\gamma}{100} \times (C_\gamma - C_0) \quad \dots\dots (6)$$

一方、(5)式の右辺はフェライト相から流出した窒素量であり、C_αはフェライト相中の相界面近傍の窒素濃度(mass%), t₁は溶接直後からオーステナイト相の析出開始する時間(s), Dは下式(6)に示すフェライト相中の窒素の拡散係数(m²/s)である。ここでフェライト相中の窒素の拡散は端部濃度一定の場合の誤差関数型とし、オーステナイト相の析出開始する温度1250°C²⁰⁾以下の拡散を考慮した。

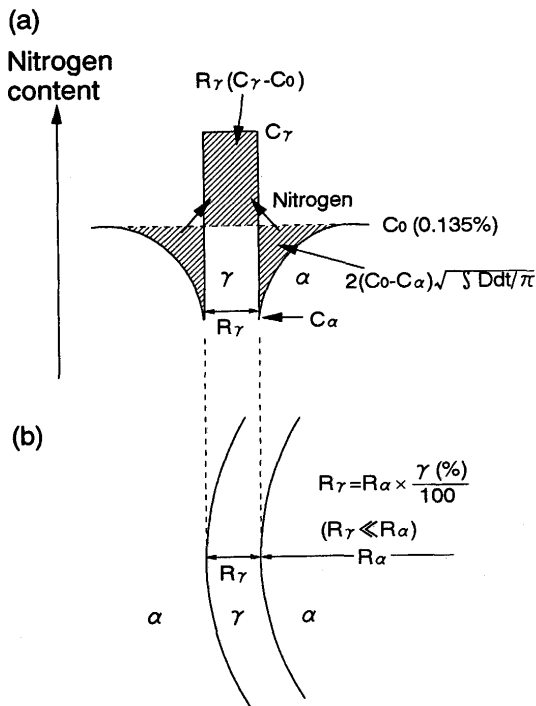


Fig. 8. Calculation of nitrogen distribution based on nitrogen diffusion.

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \quad \dots\dots (7)$$

D₀ = 1.13 × 10⁻⁶ m²/s, Q = 83 {1 - 14.03/T} kJ/mol, R = 8.31 J/kmol, Tは溶接金属の温度(K)である。

この収支の式(5)に前式(1)(2)(3)に示すオーステナイト率と溶接金属の冷却の関係式を代入し、フェライト相中の相界面近傍の窒素濃度C_αを冷却速度V_{CR}の関数として下式(8)のように導いた。

$$C_\alpha = 0.135 - 0.00766(3.29 - \log V_{CR}) \sqrt{V_{CR}} \quad \dots\dots (8)$$

このC_αと均一分布したCr(=21.85%), Mo(=2.70%)を代入した前式(4)のPREを考慮し、孔食電位Vc'(mV)が下式(9)のようにPREに比例するとすれば⁹⁾, Vc'は溶接金属の冷却速度V_{CR}の関数として下式(10)で表せる。

$$Vc' = 125(PRE - 31.65) + 330 \quad \dots\dots (9)$$

$$Vc' = 600 - 15.1(3.29 - \log V_{CR}) \sqrt{V_{CR}} \quad \dots\dots (10)$$

Fig. 9の曲線がこの関数を示し、実測孔食電位が極小値を持つ挙動を良く説明できた。すなわち、本計算では冷却が非常に速い場合、Fig.10 (c)のようにオーステナイト相が少なく窒素を吸収しないため、窒素欠乏はほとんど無い。冷却が遅くなるにつれ(b)のように窒素の流出によりフェライト相の端部には窒素欠乏層が形成され、耐孔食性は低下する。この時の欠乏層に於ける窒素濃度はFig. 9に示すように、冷却速度V_{CR}が260K/sの時に0.027%の極小値となる。さらに冷却が遅くなるとFig.10 (a)のようにフェライト相中を窒

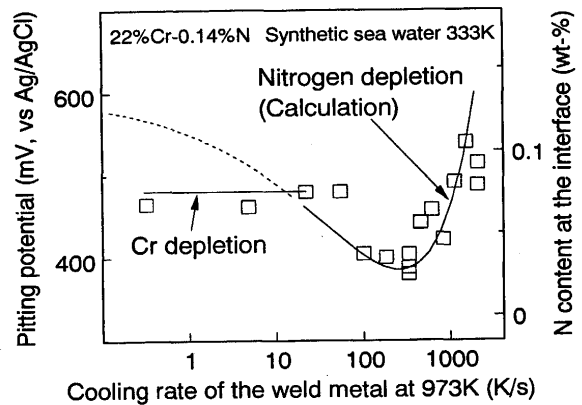


Fig. 9. Calculation of pitting potential based on nitrogen diffusion.

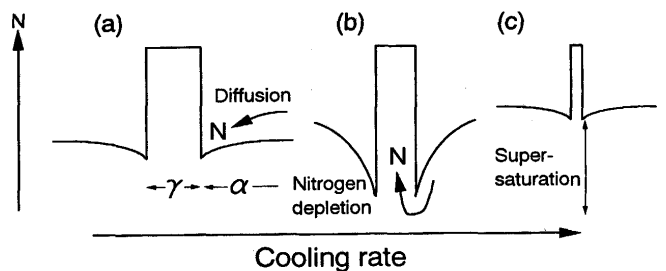


Fig. 10. Schematic illustration of nitrogen distribution.

素が拡散移動する時間が十分となり、窒素欠乏は窒素の流入により消失し、耐孔食性は回復に向かうことが示される。

Fig. 9で冷却が非常に速い場合、フェライト相の耐孔食性が窒素の濃化により向上しているわけだが、これは新しい知見である。従来、オーステナイト相中への窒素濃化による耐孔食性の向上効果は広く認められているが²³⁻²⁵、フェライト相には通常窒素はほとんど固溶しないために、フェライト組織に於ける窒素の効果は不明であった。今回、レーザの高速冷却によってフェライト相中へ窒素を過飽和に固溶させ、また窒素拡散に基づく計算による証明からも、フェライト相中に固溶した窒素も耐孔食性に有効なことが初めて実証できた。

4・2 Cr窒化物による孔食発生機構

冷却が遅い場合にはFig. 9に示すように、孔食電位の実測値は計算値より低くなるが、この理由は3・2節で述べたように実際の孔食起点がフェライト相中の相界面近傍から、フェライト相中央のCr窒化物周辺に移行することが原因である。ただし冷却速度に依存してCr窒化物の形態および組成は3・4節で述べたように変化しており、それらが耐孔食性に及ぼす影響を以下考察する。

冷却の速い場合に確認されたCrNは正方晶構造であり、母材フェライト相との整合性の良い準安定相で、レーザ溶接金属のような高速冷却下では優先析出し易い⁵⁾。このような準安定な析出物ほど周囲の欠乏層は浅いことが、生成の自由エネルギーを考慮することにより導きだせる²⁶⁾。従って冷却の速い場合に析出するCrNは耐孔食性をさほど低下させないと考えられる。

一方、Cr₂Nは900°C近傍に金属間化合物として安定域を持つため^{10,11)}、冷却が遅いほどこの安定域を通過し、Cr₂Nを析出し易い。TIG溶接金属に900°C近傍の後熱処理を施した場合、CrNがすべてCr₂Nに変態するとの報告もあり¹⁴⁾、溶接金属の冷却が遅い場合はCr₂Nへの変態頻度が高いとも言える。従って従来溶接法で多く報告されるCr窒化物による耐孔食性の劣化は主にCr₂Nによるものと推定される。

Fig. 7のCrNとCr₂Nの析出量比と耐孔食性との直接の相関は、Fig. 9のように窒素欠乏層が耐孔食性を決定している冷却速度の領域が広いことから、本実験では完全には明らかとならなかった。しかし、Cr₂Nが析出した場合はCr₂Nを起点として孔食が発生すること、および冷却が著しく速く高い孔食電位を示す場合はCrNしか析出しないことから、Cr₂Nの析出は耐孔食性を低下させると結論できる。

5. 結論

2相ステンレス鋼の溶接金属組織では、窒素の分布とCr窒化物が耐孔食性を決定づけていることが大出力レーザ溶接法を用いた実験により判明し、以下の知見を得た。

(1) 溶接金属の孔食発生機構は冷却速度に依存して2種

類ある。100K/s以上の場合にはフェライト相中の窒素欠乏層、100K/s以下の場合にはCr窒化物周辺のCr欠乏層が孔食の発生起点となる。

(2) レーザの高速冷却によるフェライト相中への窒素の過飽和固溶と、窒素拡散に基づく計算から、フェライト相中に固溶した窒素も耐孔食性を高めることを明らかにした。

(3) Cr窒化物は冷却速度が100K/s以上ではすべてCrNであり、冷却が遅くなるにつれてCr₂Nの比率が高まる。耐孔食性はCr₂Nの析出によって劣化する。

文 献

- 1) B.Bonnefois, R.Blondeau and D.Catelin: Proc. Conf. Duplex Stainless Steels '86, NIL, The Hague, (1986), 155.
- 2) B.Bonnefois, J.Charles, F.Dupoiron and P.Soulignac: Proc. Conf. Duplex Stainless Steels '91, les Editions de Physique, Beanne, (1991), 347.
- 3) B.E.S.Lindblom and N.Hannerz: Proc. Conf. Duplex Stainless Steels '91, les Editions de Physique, Beanne, (1991), 953.
- 4) T.Ogawa and T.Koseki: Wel. J., **68** (1989), 181s.
- 5) S.Hertzman, W.Roberts and M.Lindenmo: Proc. Conf. Duplex Stainless Steels '86, NIL, The Hague, (1986), 257.
- 6) A.Ikeda, M.Miura, S.Mukai, M.Ueda and K.Koso: Proc. Conf. Corrosion '86, HACE, Houston, (1986), 333.
- 7) Y.Ishizawa and T.Inazumi: Proc. Conf. Duplex Stainless Steels '86, NIL, The Hague, (1986), 392.
- 8) S.Bernhardsson: Proc. Conf. Duplex Stainless Steels '91, les Editions de Physique, Beanne, (1991), 185.
- 9) T.G.Gooch: Proc. Conf. Duplex Stainless Steels '91, les Editions de Physique, Beanne, (1991), 325.
- 10) J.Charles: Proc. Conf. Duplex Stainless Steels '91, les Editions de Physique, Beanne, (1991), 3.
- 11) L.van Nassau, H.Meelker and J.Hilkes: Proc. Conf. Duplex Stainless Steels '91, les Editions de Physique, Beanne, (1991), 303.
- 12) J.C.Lippold, I.Varol and W.A.Baelsack III: Proc. Conf. Duplex Stainless Steels '91, les Editions de Physique, Beanne, (1991), 383.
- 13) S.Å.Fager: Proc. Conf. Duplex Stainless Steels '91, les Editions de Physique, Beanne, (1991), 403.
- 14) R.F.A.Jargelius Pettersson, M.A. LicEng, S.Hertzman, PhD, P.Szakalos and P.J.Ferreira: Proc. Conf. Duplex Stainless Steels '94, TWI, Glasgow, (1994), 461.
- 15) 中尾嘉邦, 西本和俊, 張文平, 田中義樹: 溶接学会論文集, **9** (1991), 117.
- 16) S.Zamfir and R.Vidu: Proc. Conf. Innovation Stainless steels Florence, AIM, Italy, (1993), 3.161.
- 17) J.M.Vitek and S.A.David: The Jnl. of the Minerals, Metals & Materials Society, (1994), 153.
- 18) F.Bonollo, L.Giordano, A.Tiziani and A.Zambon: Proc. Conf. Innovation Stainless steels Florence, AIM, Italy, (1993), 3.251.
- 19) F.Bonollo, G.Brunoro, A.Tiziani and F.Zucchi: Proc. Conf. Innovation Stainless steels Florence, AIM, Italy, (1993), 3.367.
- 20) 幸英昭, 東茂樹, 小川和博, 工藤超夫, 西 嶋夫: 住友金属, **42** (1990), 272.
- 21) 佐藤邦彦: 溶接学会誌, **36**(1967), 154.
- 22) C.H.Adams: Weld. J. **37** (1958), 210s.
- 23) 松島正博, 飯住健爾, 川野謙一, 鈴木隆三, 友田 陽, 田中 勝, 半谷文雄: 茨城大学工学部研究集報, 第42巻(1994), 65.
- 24) T.Komori and M.Nakata: 4th Int. Conf. on High Nitrogen Steels, Japan, (1995), 32.
- 25) A.Srinivasan, B.Reynders and H.J.Grabke: Steel Res., **66** (1995), 439.
- 26) J.Burke: The Kinetics of phase Transformations in Metals, Pergamon Press, Oxford, (1970), 146.