SUS 304 L 型ステンレス鋼溶接金属の透過電子顕微鏡観察*

桑 名 武** 粉 川 博 之**

Transmission Electron Microscope Observations of SUS304L Stainless Steel Weld Metal*

by Takeshi Kuwana** and Hiroyuki Kokawa**

Many previous studies have reported that various properties of stainless steel weld zone depend sensitively on the micro-structure. Generally the micro-structure is locally different in the weld zone. Therefore, in the present study the micro-structure distribution of SUS304L stainless steel weld zone by TIG arc welding was investigated mainly with a transmission electron microscope. In this paper, the observations of the weld metal are reported. The results are as follows:

- (1) The ferrite content in the weld metal was higher at the surface region and lower at the fusion boundary region, while both Cr and Ni contents were nearly about constant all over the weld metal.
- (2) The ferrite structure was acicular or Widmanstätten-like only in the surface layer and vermicular in the other region. The ferrite shape was roundish in the upper region and rectangular in the central region. The ferrite phases formed networks, or were connected each other by sub-boundaries.
- (3) Cr and Ni contents, and Vickers hardness changed according to the ferrite structure distribution in the weld metal.

1. 緒 言

溶接部の諸性質は微視的組織に敏感に依存することが知られている。殊にオーステナイトステンレス鋼中のフェライト量、形態及び分布は、高温割れ¹⁾、高温強度²⁾、応力腐食割れ³⁾などの特性を左右する重要な因子であることが明らかにされてきている。しかしこれまでの溶接部の組織学的研究の多くは光学顕微鏡を用いたものであり、透過電子顕微鏡を用いて微視的組織を調べた研究は比較的少ない。また、溶接部における熱履歴は場所によって非常に異なり、金属組織もそれに依りて異なる。したがって、溶接部の微視的組織分布を調べることもまた重要と考えられる。例えば、SUS304L 型ステンレス鋼は Fe-Cr-Ni 系状態図⁴⁾で見るとフェライトとオーステナイトの共晶組成に近く、凝固による合金元素のマクロ偏析や冷却速度によって溶接金属の組織は場所的にかなり異なるものと考えられる。そこで本研究は、SUS304L 型ステンレス鋼溶接部の透過電子顕微鏡組織及びその場所的分布を詳細に調べることが目的として行われた。本報では溶接金属の組織観察結果について報告する。

2. 試料及び実験方法

供試材は SUS304L 型ステンレス鋼で Table 1 にその化学組成を示す。これは Delong 線図⁵⁾で溶接金属中に約 7% のフェライトが現われることが予想される組成である。90×150×10.5 mm の試片を TIG 溶接(溶加材なし)した。溶接条件は、電流 340 A、電圧 19 V、アーク長 10 mm、走行速度 10 cm/min で、空気の混入を防ぐためにアルゴン 1 気圧の雰囲気調整チャンバー中で行った。溶接した試片から Fig. 1 に示すような手順で各種観察、測定及び薄膜試料作製を行った。まず溶接線に垂直な断面を研摩した後、10% シュウ酸水溶液中で電解エッチングし、光学顕微鏡観察、マイクロビッカース硬度測定及び X 線マイクロアナライザー分析 (EPMA) を行った。なお定量型テレビジョン顕微鏡 (ルーゼックス) を用いてフェライト量の測定も行った。その後、精密切

Table 1 Chemical composition of SUS 304L stainless steel used in the present study (wt.%)

C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	Cu	Nb-Ta	N
0.022	0.64	1.54	0.021	0.008	10.19	18.56	0.25	0.16	tr.	0.032

*原稿受付 昭和57年1月22日(昭和56年度秋季全国大会にて発表)

**正 員 東北大学工学部 Member, Faculty of Engineering, Tohoku University

Fig. 1 Experimental procedures and the schematic illustrations

断機にて厚さ約 1 mm の薄板に切り出し、約 0.3 mm 厚になるまで電解研摩（電解液；過塩素酸 20% + 氷酢酸 80%）後、放電加工機で 3 mm 径の小円板に無ひずみに切り出し、ジェット式電解研摩法にて薄膜試料を作製し透過電顕観察に供した。以上の薄膜作製過程で切断の際生じる加工ひずみ層の厚さは精密切断で 100~200 μm 、放電加工で 50 μm 程度であることを X 線ラウエ斑点などを利用して求め、透過電顕観察視野が加工表面から 500 μm 以上離れた場所に位置していることから加工ひずみの影響はほとんど受けないと考えた。透過電顕観察は JEM200B 型を用い加速電圧 200 kV で行った。なお光学顕微鏡観察、電顕観察、硬度測定及び EPMA 分析において互いに場所的対応がつくよう十分な注意が払われた。また、透過電顕観察に用いた薄膜試料を 10% シュウ酸水溶液で電解エッチング後光学顕微鏡観察を行い、電顕組織と光学顕微鏡組織とのより直接的な対応を試みた。

3. 実験結果及び考察

3.1 フェライト量の分布

Fig. 2 は TIG 溶接したビード断面の模式図である。

Fig. 2 Schematic illustration of the cross section

透過電顕 (TEM) 観察を行った場所を番号で示した。溶接金属中の組織にはフェライト (δ) とオーステナイト (γ) の 2 相が存在するが、その形態及び分布は場所によってかなり異なっている。Fig. 3 はルーゼックスを用いて溶接中心線のビード表面から深さ方向へのフェライト量の変化を示したものである。フェライト量は表面のごく近傍でかなり高く、ビード中央部ではほぼ一定となりボンド付近で低下する傾向を示している。また、Fig. 4

Fig. 3 Ferrite content distribution in the weld metal

Fig. 4 EPMA analysis of the weld metal; Cr and Ni profile

Fig. 5 Cr and Ni profile in the vicinity of the fusion boundary

Fig. 6 Cr and Ni profile in the central region of the weld metal

～6 は EPMA で Cr と Ni の濃度分布を調べたものである。Fig. 4 は電子線を 100 μm 幅で sweep させながら線分析を行ったものであるが、溶接金属中の Cr 及び Ni 濃度は大まかに見れば場所的にそれほど大きな変化は見られない。したがって Fig. 3 に見られるビード表面近傍及びボンド近傍でのフェライト量の変化の原因については、Cr 及び Ni の濃度変化では説明できない。後でも述べるがビード表面近傍およびボンド近傍は中央部とは組織的にかなり異なっており、恐らく冷却速度の差が原因しているのではないかと推測される。

Fig. 4 では溶接金属中と熱影響部中との間にも Cr 及び Ni 濃度の差は見られない。しかし Fig. 5 に示すようにボンド付近 (Fig. 5 中の光学顕微鏡組織写真に直線で示された場所) を EPMA で詳細に線分析を行ったところ、熱影響部では濃度変化は小さいが溶接金属に入ると Cr, Ni ともに大きな変化を示し、組織写真との対応からフェライト中に Cr が濃縮し Ni が減少していることがわかる。Fig. 6 は溶接金属中央部の組織と Cr, Ni の濃度分布であるが、フェライト分布に応じて濃度が激しく変化している。このように溶接金属中では巨視的には Cr, Ni の場所的濃度変化がなくても、微視的には組織変化に応じてかなり変化している。

3.2 透過電子顕微鏡組織観察

次に溶接金属の表面近傍、中央部及びボンド付近について光学顕微鏡組織と透過電顕 (TEM) 組織を対比させながら示してゆく。

Fig. 7 (a) はビード表面に近い Fig. 2 の⑥付近の光学顕微鏡組織である。白地のオーステナイトの中に黒いフェライトの入り組んだ組織が見られる。ビード表面のごく近傍 (深さ約 0.1 mm) のみにかかなり密なアシキュラー状⁶⁾の組織が見られ、この領域はちょうど Fig. 3 でフェライト量が著しく増加している部分に対応する。そのすこし内部にはウィドマンステッテン状の組織が見られる。これらの領域よりビード中央部に位置する領域のフェライトはバミキュラー状のネットワークを形成しているものが多い。Fig. 7 (b) は (a) は同じ場所から切り出した TEM 用薄膜試料を電解エッチングした光学顕微鏡組織である。(a) と同様な密なフェライト組織が見られる。中心の黒い部分がジェット式電解研磨で作られた穴で、その周辺の膜厚の薄い領域が TEM の観察視野であるが、その TEM 組織を (c) に示す。ほぼ平行に細長く伸びたフェライト (δ) が多く観察される。各フェライトの間はサブバウンダリーあるいは転位密度の高い領域でつながっている。(c) のオーステナイト (γ) 領域から得られた電子線の制限視野回折パターンが (d) である。(d) からわかるように (c) に見られる細いフェライト

Fig. 7 Micro-structures in the surface layer (No. 5 in Fig. 2);
 (a) optical micrograph, (b) optical micrograph of the thin foil specimen, (c) transmission electron micrograph of (b) specimen, (d) diffraction pattern of γ in (c)

はオーステナイトの最稠密原子面である $\{111\}$ 面に沿って伸びており、これはウィドマンステッテン組織の特徴である。アシキュラー状あるいはウィドマンステッテン

状の組織はバミキュラー状のフェライト組織に比べて拡散が抑制された場合に現われ易い⁶⁾と考えられることから、表面近傍と中央部の冷却速度の差が主にこのような

組織を特徴づけたものと思われる。

Fig. 8 と 9 はそれぞれ Fig. 2 の③および⑥の薄膜試料の光学顕微鏡組織 (a) と TEM 組織 (b) であるが、フェライト同士は Fig. 8 (b) のように互いに互いにつながっているか、あるいは Fig. 9 (b) のようにサブバウンダリーでつながっているものが多い。またフェライトの端は Fig. 9 (b) に見られるように丸みをもったいわゆるバミキュラー的な形状をしている。Lippold と Savage⁶⁾ の提案した凝固機構によれば、このようなフェライトは初晶フェライトのうち初期に凝固した領域であって、温度が下がってまわりがオーステナイトに変態してもこの領域は Cr が濃縮し Ni が欠乏しているため室温までフェライトとして残されたものと考えられる。Fig. 5, 6 の EPMA の結果でもフェライトでの Cr の増加と Ni の減少が認めら

れる。また本研究ではこのような機構を支持すると思われる TEM 組織がいくつか観察された。例えば Fig. 10 に見られるように、フェライトと粒界が非常に近くに存在するがフェライトの一部しか粒界と接してなく、粒界は真直に伸びている。これは Lippold らの機構を支持するものと思われる。つまりこの領域では冷却速度が速くこれらのフェライトを残してまわりはマッシブ変態⁷⁾をおこしてオーステナイトになるものと推察される。

溶接金属の中央部すなわち Fig. 2 の⑩になると、Fig. 11 (a), (b) のように光学顕微鏡組織ではそれほど変化は見られないが、TEM 組織 (c) で見ると比較的角ばった形状のフェライトが粒界あるいはサブバウンダリーとつながって存在するようになる。更に中央部にゆくに従って幅の広いフェライトが見られるようになる。

Fig. 8 Micro-structures in the upper region (No. 3 in Fig. 2);
(a) optical micrograph, (b) transmission electron micrograph

Fig. 9 Micro-structures in the upper region (No. 6 in Fig. 2);
(a) optical micrograph, (b) transmission electron micrograph

Fig. 12 はボンド付近すなわち Fig. 2 の⑩の組織である. Fig. 12 (a) に見られるようにボンド付近から溶接金属の中央に向かってデンドライトが伸びており, その樹枝

間あるいはコアと思われるところにフェライトが見られる. (b) の薄膜は (a) のデンドライトの成長方向に対してちょうど垂直に切り出した面の組織を示している. (c) の

Fig. 10 Transmission electron micrograph showing an interaction between the ferrite phase and the grain boundary

(a)

(b)

(c)

Fig. 11 Micro-structures in the central region (No. 10 in Fig. 2);
(a) optical micrograph, (b) optical micrograph of the thin foil specimen,
(c) transmission electron micrograph

Fig. 12 Micro-structures in the fusion boundary region (No. 13 in Fig. 2);
 (a) optical micrograph, (b) optical micrograph of the thin foil specimen,
 (c) transmission electron micrograph

TEM 組織ではフェライトが粒界あるいはサブバウンダリーから粒内に向かって比較的丸みをおびた形で伸びているのが見られる。Fig. 13 は Fig. 2 の ⑭付近の組織である。この付近は Fig. 3 でボンド近くのフェライト量がかなり少なくなった部分でいわゆるグロブユラーな組織⁹⁾を示す。Fig. 13(a) の光学顕微鏡組織に見られるように比較的まばらにフェライトが存在する。TEM 組織を見ると(c)のように孤立したフェライトが粒界あるいはサブバウンダリーの三重点に存在している。

3.3 ビッカース硬度分布

以上に見られた溶接金属の組織とビッカース硬度との関係を調べた。Fig. 14 はビート面から深さ方向へのマイクロビッカース硬度分布を示すが、硬度は場所によってかなり異なりばらついている。硬度はその場所の変形応力に依存すると考えられ、変形応力は転位の平均自由行程が小さい程高いと言われている⁹⁾。溶接金属においては γ/δ 界面が転位の運動を妨げ平均自由行程を決めると思われる。従って硬度に与える影響はフェライト量よ

りむしろフェライト間隔の方が大きいと考えられる。光学顕微鏡組織と硬度との関係をみると、硬度が高い場所はフェライト間隔の小さい密な組織を有し、低い場所は粗なフェライト組織に対応している。

4. 結 論

光学顕微鏡及び透過電顕を用いて SUS304L 型ステンレス鋼溶接金属の組織観察を行い次の結果を得た。

(1) フェライト量はビード表面のごく近傍で高く中央部では一定でボンド付近で低い傾向を示した。一方、Cr と Ni の濃度は微視的にはかなり変化があるものの巨視的かつ平均的には場所によってそれほど大きな変化は見られなかった。

(2) 微視的にはフェライトの分布および形態は同じ溶接金属中でもかなり異なる。すなわち、ビード表面のごく近傍ではアシキュラー及びウィドマンステッテン状であり、それより内部ではバミキュラー状のネットワークをとり、中央部にゆく程丸みをおびた形から角ばって太

Fig. 13 Micro-structures in the fusion boundary region (No. 19 in Fig. 2);

- (a) optical micrograph,
 (b) optical micrograph of the thin foil specimen,
 (c) transmission electron micrograph

Fig. 14 Vickers hardness distribution in the weld metal

いフェライト形状となる傾向を示した。またフェライト同士は互いにつながっているかサブバウンダリーでつながっていた。

(3) 微視的な Cr と Ni の濃度分布及びビッカース硬度分布はフェライト組織に敏感に対応して変化した。

終りにのぞみ実験遂行に御協力下さった東北大学本田明技官ならびに坂野俊朗工学士に深く感謝します。

参 考 文 献

- 1) Y. Arata, F. Matsuda and S. Katayama; Solidification Crack Susceptibility in Weld Metals of Fully Austenitic Stainless Steels (Report I), Trans. JWRI, 5-2 (1976), 35-51.
- 2) R.G. Berggren, N.C. Cole, G.M. Goodwin, J.O. Stiegler, G.M. Slaughter, R.J. Gray and R.T. King; Structure and Elevated Temperature Properties of Type 308 Stainless Steel Weld Metal with Varying Ferrite Contents, Weld. J., 57-6 (1978), 167s-174s.
- 3) W.A. Baeslack III, D.J. Duquette and W.F. Savage; The Effect of Ferrite Content on Stress Corrosion Cracking in Duplex Stainless Steel Weld Metals at Room Temperature, Corrosion, 35-2 (1979), 45-54.
- 4) 益本功, 王置維昭, 香名宗春; オーステナイト鋼溶接金属の熱間割れについて, 溶接学会誌, 41-11 (1972), 1306-1314.
- 5) W.T. Delong, G.A. Ostrom and E.R. Szymachowski; Measurement and Calculation of Ferrite in Stainless Steel Weld Metal, Weld. J., 35-11 (1956), 526s-533s.
- 6) J.C. Lippold and W.F. Savage; Solidification of Austenitic Stainless Steel Weldments (Part 1), Weld. J., 58-12 (1979), 362s-374s, (Part 2), 59-2 (1980), 48s-58s.
- 7) C.E. Lyman; Analytical Electron Microscopy of Stainless Steel Weld Metal, Weld. J., 58-7 (1979), 189s-194s.
- 8) S.A. David; Ferrite Morphology and Variations in Ferrite Content in Austenitic Stainless Steel Welds, Weld. J., 60-4 (1981), 63s-71s.
- 9) H. Fujita and T. Tabata; The Effect of Grain Size and Deformation Sub-Structure on Mechanical Properties of Polycrystalline Aluminum, Acta Met., 21-4 (1973), 355-365.