二相ステンレス鋼溶接金属の窒素吸収と組織*

粉川 博之**, 岡田 純二***, 桑名 武**

Nitrogen Absorption and Microstructure of Duplex Stainless Steel Weld Metal*

by Hiroyuki Kokawa**, Junji Okada*** and Takeshi Kuwana**

A type 329J1 duplex stainless steel was welded by gas tungsten arc welding in argon-nitrogen gas mixture atmospheres. The penetration depth of weld metal increased with an increase of the nitrogen partial pressure of atmosphere. No porosity was observed in the weld metals. The nitrogen content and microstructure of the weld metal were studied. The nitrogen content increased and the ferrite content decreased with an increase of the nitrogen partial pressure of atmosphere. The ferrite content decreased linearly with an increase of nitrogen content. Fine chromium nitride precipitates were observed in ferrite grains of weld metals, and the amount of precipitates decreased with increases of nitrogen and ferrite contents.

Key Words: Duplex stainless steel, Arc welding, Weld metal, Gas absorption, Nitrogen, Microstructure, Ferrite, Austenite, Chromium nitride.

1. 結 言

二相ステンレス鋼は通常フェライトとオーステナイトの相比がほぼ等しくなるように熱処理されている¹⁾が、溶接熱サイクルによって溶接部のフェライト相は著しく増加し組織が大きく変化し、諸特性を変える^{2,3)}。フェライト相増加を抑えるためにオーステナイト安定化元素であるニッケルや窒素の添加が効果がある⁴⁻⁶⁾ことから、本研究では雰囲気から窒素を吸収させた場合の二相ステンレス鋼溶接金属の窒素量と組織変化について調べた。すなわち、アルゴンと窒素の混合ガスで満たした溶接雰囲気調整装置内で窒素分圧を変えて溶接し、窒素吸収に伴う溶接金属の窒素量変化を調べ、それに伴う組織変化を系統的に観察した。

2. 実 験 方 法

供試材は市販の SUS329J1 ステンレス鋼でその化学組成を Table 1 に示す。これを 50×150×9 mm の試験片に切り出し、表面の酸化スケールなどを除いてから溶接雰囲気調整装置⁷⁾内にセットし、装置内を 10 Pa 以下に排気した後、Ar-N₂ 混合ガス全圧 0.1 MPa 雰囲気調整

Table 1 Chemical composition of SUS329J1 stainless steel used in this study (mass%).

C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	N
0.019	0.50	0.30	0.003	0.002	4.71	25.05	1.90	0.1414

*原稿受付 平成 4 年 2 月 12 日 平成 3 年度春季全国大会で発表、平成 3 年 11 月第 126 回溶接冶金研究委員会で発表

**正 員 東北大学工学部 Member, Faculty of Eng., Tohoku Univ.

***正 員 東北大学大学院 (現在: 動力炉・核燃料開発事業団) Member, Graduate School of Tohoku University (Present Address: Power Reactor & Nuclear Fuel Development Corporation)

Table 2 Welding condition and atmosphere.

Polarity :	Electrode negative
Electrode :	W-1.7%Th (6mm in dia.)
Arc length :	5mm
Welding current :	250A
Arc voltage :	16~18V
Travel speed :	2mm/s (12cm/min)
Atmosphere :	Ar-N₂, P_{Ar} + P_{N₂} = 0.1MPa
	P_{N₂} = 0 ~ 0.1MPa

し、1パスのGTAメルトラン溶接(溶加材なし)を行った。なお、封入するガスは高純度ガス精製装置を通して脱酸脱水精製した。溶接条件は Table 2 に示すように、アーク長 5 mm、溶接電流 250 A、溶接走行速度 2 mm/s 一定で、Ar-N₂ 混合ガス 0.1 MPa 雰囲気下で、窒素分圧を 0 ~ 0.1 MPa の範囲で変化させることによって、溶接金属の窒素量ならびにフェライト量を変化させた。なお、雰囲気窒素の窒素分圧は水銀マンオメーターを用いて測定した。溶接した試験片は、外観及び透過 X 線検査により気孔の発生状況を調べた後、溶接線に垂直に切断し溶け込み形状の測定を行った。次に、溶接金属断面を研磨し、10% しょう酸水溶液で電解エッチングし、光学顕微鏡及び走査電子顕微鏡観察を行った。走査電子顕微鏡観察はトプコン ABT-32 型を用いて加速電圧 25 kV で行った。溶接金属中のフェライト量はフェライトスコープと点算法を用いて測定した。析出相については、溶接金属よりブロック状の試料を切り出し、定電位電解装置を用いて、電圧 -100 mV (vs. SCE)、電流 150 mA 以下の条件で 10% アセチルアセトン-1% テトラメチルアンモニウムクロライド-アルコール電解液中で 0.2 μm 孔径有孔質フィルターを用いて電解抽出⁸⁾し、その抽出残さを X 線ディフラクトメーターで分析することにより同定した。また、溶接金属の窒素量は、溶接金属中央部より分析試料を採取し水蒸気蒸留ネスラー吸光度法にて定量した。

3. 実験結果及び考察

3.1 溶接金属の窒素吸収

Fig. 1 に、Ar-N₂ 混合ガス全圧0.1 MPa 溶接雰囲気において、窒素分圧 (P_{N_2}) を0から0.1 MPa まで変化させた時の二相ステンレス鋼溶接金属の窒素量変化を示す。窒素量は、窒素分圧が0.02 MPa 付近までは窒素分圧の増加とともに増加するが、それ以上では約0.4%一定の値を示している。窒素量の絶対値は異なるものの、同様な傾向はGTA 溶接したSUS304L ステンレス鋼の場合^{7,9)}にも認められている。

ここで、二相ステンレス鋼溶接金属の窒素吸収挙動について、オーステナイト系ステンレス鋼⁹⁾及びFe-Cr-Ni 合金¹⁰⁾ 溶接金属で行ったと同様に、以下のような熱力学的な検討を行った。前報¹⁰⁾ のアーク溶解時のFe-Cr-Ni 溶融合金温度測定結果によると、本溶接条件でのGTA 溶融合金温度と200 A でアーク溶解した溶融合金温度がほぼ等しいことから、本実験で用いた二相ステンレス鋼のGTA 溶接時における平均溶融池温度は、ほぼ1880 K と考えられる。Wada ら¹¹⁾ は、Fe-Cr-Ni-Mn-Mo 合金の窒素溶解度を平衡測定し、窒素の活量係数 f_N を合金組成と温度の関数式で示している。その式にTable 1 のCr, Ni, Mn, Mo 量と1880 K を代入し、さらに石井らの実験結果¹²⁾ からC, Si, P の影響を加えて本実験で用いた二相ステンレス鋼の1880 K における窒素の活量係数 f_N (DSS) を求めると0.123 となる。前報^{9,13)} で述べたように、平衡状態では同一温度同一窒素分圧において純鉄の窒素溶解度 [% N (iron)] と二相ステンレス鋼の窒素溶解度 [% N (DSS)] の間には、一般的に(1)式が成り立つ。

$$f_N \text{ (DSS)} \cdot [\% \text{ N (DSS)}] = [\% \text{ N (iron)}] \quad \dots\dots\dots(1)$$

Fig. 1 Relationship between the nitrogen content of weld metal and the nitrogen partial pressure of welding atmosphere.

Fig. 2 Comparison between the experimental and calculated nitrogen contents of the stainless steel weld metal, together with the equilibrium solubility of nitrogen.

一方、アーク溶接過程においては、同一溶接条件であっても、純鉄とステンレス鋼の溶融池温度は異なる⁹⁾。溶接金属の窒素量は溶融状態での窒素吸収により支配されると考えられるので、純鉄とステンレス鋼それぞれの溶融池温度における平衡窒素溶解度の比が、両溶接金属の窒素量の比に対応するのではないかと推定し、以下の計算を試みた。

前報⁹⁾ の同一溶接条件で測定された鉄のGTA 溶融池温度が約1900 K であったので、その鉄の1900 K での平衡窒素溶解度 [% N (iron)] と本実験で用いた二相ステンレス鋼の1880 K での平衡窒素溶解度 [% N (DSS)] をWada らの式¹¹⁾ と f_N (DSS) から求め、それらの比をとると(2)式のように約8.1 となる。

$$\frac{[\% \text{ N (DSS)}] \text{ at } 1880 \text{ K}}{[\% \text{ N (iron)}] \text{ at } 1900 \text{ K}} = 8.1 \quad \dots\dots\dots(2)$$

そこで、この比を同一GTA 溶接条件で得られた鉄と二相ステンレス鋼溶接金属の窒素量の比に置き換えると、(3)式になる。

$$[\% \text{ N (DSS) w}] c = 8.1 \times [\% \text{ N (iron) w}] e \quad \dots\dots\dots(3)$$

ここで、[% N (DSS) w] c は二相ステンレス鋼溶接金属の推定窒素量、[% N (iron) w] e は同一条件で得られた鉄溶接金属の窒素量(実験値)である。Fig. 2 に、二相ステンレス鋼溶接金属の窒素量(実験値)と推定窒素量(計算値)及びその1880 K での平衡窒素溶解度の窒素分圧依存性を示した。また、前報⁹⁾ で得られた鉄溶接金属の窒素量(実験値)とその1900 K での平衡窒素溶解度の窒素分圧依存性もあわせて示した。二相ステンレス鋼溶接金属の窒素量は平衡値より高く、その差は窒素分圧が0.1 MPa 付近ではあまりないものの低窒素分圧においては顕著である。これは、前報^{9,10)} でも述べたように、高

Fig. 3 Effect of nitrogen partial pressure on the penetration depth of weld metal.

温のアーク内で解離した原子状窒素の吸収への関与に起因するものと考えられる。一方、推定窒素量は実測値より幾分高いものの全窒素分圧範囲で比較的良好一致を示すことから、上述のような見掛け上の熱力学的な取扱によりステンレス鋼溶接金属の窒素量にある程度推定できるものと思われる。

Fig. 3 は、溶接金属の溶け込み深さと雰囲気中の窒素分圧の関係を示したものである。溶け込み深さは窒素分圧の増加とともに増加しており、シールドガス中への窒素ガス添加が溶け込み改善に効果があることがわかる。これは、二原子分子ガスである窒素が、単原子ガスでかつ重いアルゴンに比べて熱的ピンチ効果が大きいいため、窒素分圧が増加するにつれてアークが絞られてくるためではないかと思われる。

なお、これらの試験片の外観、断面及び透過X線検査の結果、いずれの溶接金属にも気孔及びピットは観察されず、欠陥も認められなかった。

3.2 溶接金属のフェライト量に及ぼす窒素吸収の影響

Fig. 4 に、溶接金属のフェライト量と窒素分圧の関係を示す。フェライト量は、窒素分圧が0.02 MPa 付近までは窒素分圧の増加とともに急激に減少するが、それ以上では約40%程度で一定の値を示している。このようなフェライト量の窒素分圧に伴う変化は、本実験範囲では溶接金属の窒素量変化に対応するので、溶接金属の窒素量とフェライト量の関係をとると、Fig. 5 に示すようにほぼ直線関係で示される。すなわち、溶接金属のフェライト量は窒素量の増加と共にほぼ直線的に減少している。ここで、窒素のオーステナイト安定化元素としての役割を定量的に評価する目的で、DeLongの組織図¹⁴⁾を基にして、ニッケル当量(Nieq)の窒素係数を求めてみた。本鋼の場合、溶接による化学組成の変化を窒素量のみと仮定すると、クロム当量(Creq)は27.7一定となる。そこ

Fig. 4 Relationship between the ferrite content of weld metal and the nitrogen partial pressure.

Fig. 5 Relationship between the ferrite content and the nitrogen content of weld metal.

で、DeLongの組織図から $C_{req}=27.7$ におけるフェライト量とニッケル当量の関係を求めるとFig. 6のようになる。これを窒素量0%の時 $Nieq=5.43$ となる直線関係に近似すると、その傾きよりニッケル当量の窒素係数は18.2になる。この値は、DeLongらの30¹⁴⁾より小さいが、304 L 鋼溶接金属を用いた著者らの17.0⁷⁾やHullの18.4¹⁵⁾に近い。

Fig. 6 Relationship between the DeLong's nickel equivalent and the nitrogen content of weld metal.

3.3 溶接金属組織に及ぼす窒素吸収の影響

Fig. 7 は、母材(a, a')と Ar 雰囲気 ($P_{N_2} = 0.1 \text{ MPa}$) で GTA 溶接した場合の溶接金属(b, b')の光学顕微鏡組織で、(a')と(b')はそれぞれ(a)と(b)を拡大して示したものである。母材は、(a')に見られるようにフェライト母相中に島状のオーステナイトが点在する組織で、フェライト

量は約60%であった。一方、これを Ar 雰囲気中で溶接すると、溶接金属のフェライト量は80%程度に増加し、(b)に見られるように大きなフェライト粒の粒界部分にオーステナイトが少量析出しているような組織となり、フェライト粒内にはたくさんの微細析出物が観察される。Fig. 8 にそのフェライト粒内の走査電子顕微鏡組織を示すが、微細析出物は、長さ $1 \sim 2 \mu\text{m}$ 程度の細い針状あるいは棒状の形態を持ち、方向性を持って析出しているように見える。Fig. 9 に、母材(a)と Ar 雰囲気中で得られた溶接金属(b)の電解抽出残さの X 線ディフラクトメータ分析結果を示す。溶接金属中には Cr_2N 型クロム窒化物のピークがはっきりと認められ母材中には見られないことから、溶接金属中の微細析出物は Cr_2N と考えられる。今井ら¹⁶⁾の報告から、Fig. 8 のような形態の Cr_2N 析出は、冷却過程における高温でのフェライト相の窒素溶解度の急

Fig. 8 SEM structure of precipitates in the weld metal obtained at Ar welding atmosphere.

Fig. 7 Optical microstructures of base metal and weld metal obtained at Ar welding atmosphere.

激な減少に起因すると考えられる。

Fig. 10 に窒素分圧の増加に伴う溶接金属組織変化を示す。(a)~(d)は、それぞれ窒素分圧が0, 0.002, 0.01, 0.1 MPa の雰囲気中で得られた溶接金属の光学顕微鏡鏡

Fig. 9 X-ray diffractometer results from extracted base- and weld-metal obtained at Ar atmosphere.

組織である。窒素分圧の増加に伴って、フェライト粒内にウィドマンステッテン状にオーステナイトが成長し、その量を増している。また、オーステナイト量の増加に伴ってフェライト中のCr₂N量は減少しているように見える。そこで、窒素量の異なる溶接金属の電解抽出残さをX線ディフラクトメータで調べた結果をFig. 11に示す。Fig. 11 (a), (b), (c)は、それぞれ窒素分圧0.002, 0.01, 0.1 MPa で得られた溶接金属の場合である。Ar 雰囲気中で得られた溶接金属 (Fig. 9b) に比べていずれもCr₂Nのピークが低く、窒素分圧0.01 MPa 以上ではほとんど認められない。このように、窒素吸収にともなう窒素量が増加するにも拘らず溶接金属の窒化物量が減少する理由としては、次のようなことが考えられる。Turkdoganら¹⁷⁾や岡本ら¹⁸⁾の報告によれば、Fe-Cr合金の高温での平衡窒素溶解度はオーステナイト相では溶融状態と同様に温度依存性が負でその傾向がCr量が増加するとともに著しく大きくなる。一方、δフェライト相中での窒素溶解度は温度依存性が正でその傾向はCr量が増加するとともに大きくなるが、窒素溶解度の絶対値は液相及びオーステナイト相のいずれよりもかなり小さくCr量の増加に伴う増加量もあまり大きくない。したがって、本実験で用いた二相ステンレス鋼のように母材にすでに0.14 mass%の窒素が含まれている場合には、Ar 雰囲気中で溶接すると溶接金属中の窒素量はわずかに減少するもののほとんど同量の窒素が残留し、その量がフェライト相の窒素溶解度より高いため、フェライト量が80%と多い溶接金属中では、Fig. 7 (b)のようにフェライト相中に多量の窒化物の析出が認められる。しかし、溶接金属の窒素量が増加しオーステナイト量が多くなると、オーステナ

Fig. 10 Effect of nitrogen absorption on optical microstructure of weld metal. The nitrogen partial pressures are 0 MPa (a), 0.002 MPa (b), 0.01 MPa (c) and 0.1 MPa (d).

Fig. 11 X-ray diffractometer results from extracted weld-metals obtained at argon-nitrogen atmospheres. The nitrogen partial pressures are 0.002 MPa (a), 0.01 MPa (b) and 0.1 MPa (c).

イト相の窒素溶解度がその窒素量を上回りしかも溶接金属の冷却と共に窒素溶解度が著しく上昇する^{17,18)}ためフェライト相中の窒素がオーステナイト相に拡散し易くなり、溶接金属の総窒素量が増加するにも拘らずフェライト相中の窒素量が減少するため窒化物析出量が減少するのではないかと推察される。また、オーステナイト量の増加にともなってフェライト相中の窒素がオーステナイト相までの拡散する距離が減少することも窒化物量の減少を加速するのではないかと考えられる。なお、高温での窒素溶解度の温度変化については、Turkdoganら¹⁷⁾のFe-14.1%Cr合金で実験結果によると、 δ/γ 変態温度付近(約1550 K)では δ フェライト相中の窒素溶解度は約0.06%なのに対してオーステナイト相中の窒素溶解度は約0.21%であり、オーステナイト相中の窒素溶解度は温度の低下と共に著しく上昇し、1300 K付近で約1%にも達する。本鋼では、Cr量が約25%であることから、1300 K付近でのオーステナイト相の窒素溶解度はさらに大きいものと考えられる。小野ら¹⁹⁾が行った二相ステンレス鋼中のフェライト相とオーステナイト相間の窒素の分配に関する実験結果によると、1473 Kで均質化処理

したフェライト量約14%の25%Cr-5%Ni-0.49%N鋼の場合、窒素量はフェライト相中で0.03%、オーステナイト相中で0.57%であった。そこで、本溶接金属において仮りにフェライト相の窒素量を零として体積率からオーステナイト相の窒素量を計算すると、窒素分圧、フェライト量に依らず約0.6%程度の値になり、1300 K付近のオーステナイト相の窒素溶解度よりかなり低い。以上の様な理由から、窒素量の増加にも拘らず溶接金属中の窒化物析出が抑えられたのではないかと考えられる。なお、本実験範囲ではジグマ相の析出は観察されなかった。

4. 結 論

SUS329J1二相ステンレス鋼をアルゴンと窒素の混合ガス雰囲気下でGTA溶接し、溶接金属の窒素吸収挙動並びにそれに伴う溶接金属の組織変化を調べ、次の結果を得た。

- (1) 溶接金属の窒素量は、窒素分圧が0.02 MPa付近までは窒素分圧の増加とともに増加するが、それ以上では約0.4%一定の値を示した。また、見掛け上の熱力学的な取扱によりステンレス鋼溶接金属の窒素量を計算したところ実験値とほぼ一致した。
- (2) 溶接金属の溶け込み深さは窒素分圧の増加とともに増加し、シールドガス中への窒素ガス添加による溶け込み改善効果が示された。また、いずれの溶接金属にも気孔及びピットは観察されず、欠陥も認められなかった。
- (3) 溶接金属のフェライト量は、窒素量の増加と共にほぼ直線的に減少した。その際のニッケル当量の窒素係数は18.2であった。
- (4) 溶接金属のフェライト相中に Cr_2N 微細析出が見られ、その量は窒素量とオーステナイト量の増加に伴って減少した。

謝 辞

本実験遂行にあたり御尽力を頂いた大山典男、富田昌考両工学士並びに東北大学本田明技官に深く感謝致します。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) 坂本徹：2相ステンレス鋼の現状と展望，金属，56-2(1986)，30-34。
- 2) 長野博夫，小若正倫：二相ステンレス鋼溶接部の耐食性，鉄と鋼，66-8(1980)，1150-1159。
- 3) T. Ogawa and T. Koseki: Effect of Composition Profiles on Metallurgy and Corrosion Behavior of Duplex Stainless Steel Weld Metals, Weld. J., 68-5 (1989), 181s-191s.
- 4) 小川忠雄，小関敏彦：石油関連用途における二相ステンレス鋼溶接部の課題と材質改善，溶接学会誌，57-2(1988)，92-99。
- 5) 三浦実，小川和博：高耐食性ステンレス鋼の溶接，溶接学会誌，57-6(1988)，421-426。
- 6) 小溝裕一，小川和博，東茂樹：高Cr，Mo二相ステンレス鋼のHAZ脆化機構とNi，Nの作用，溶接学会論文集，8-2(1990)，242-249。
- 7) 桑名武，粉川博之，辻井浩：SUS304L型ステンレス鋼溶接金属の透過電子顕微鏡組織に及ぼす窒素の影響，溶接学会論文集，4-3(1986)，520-526。
- 8) 黒澤文夫，田口勇，谷野満：鉄鋼材料研究における定電位電解選択腐食法(SPEED法)の応用，日本金属学会会報，20-5(1981)，

- 377-384.
- 9) 桑名武, 粉川博之, 内藤賢一郎: 非消耗電極式アーク溶接におけるステンレス鋼溶接金属の窒素吸収について, 溶接学会論文集, 2-4 (1984), 669-675.
- 10) 桑名武, 粉川博之, 中田幸男: 非消耗電極式アーク溶接におけるFe-Cr-Ni三元系溶接金属の窒素吸収, 溶接学会論文集, 10-3 (1992), 403-409.
- 11) H. Wada and R.D. Pehlke: Solubility of Nitrogen in Liquid Fe-Cr-Ni Alloys Containing Manganese and Molybdenum, Metall. Trans. B, 8B-12 (1977), 675-682.
- 12) 石井不二夫, 萬谷志郎, 不破祐: 溶鉄の窒素溶解度におよぼすC, Al, Si, P, MnおよびNiの影響, 鉄と鋼, 68-10(1982), 1551-1559.
- 13) 桑名武, 粉川博之: アーク溶解における鉄及びステンレス鋼溶融金属の窒素吸収, 溶接学会論文集, 5-4 (1987), 497-503.
- 14) W.T. DeLong, G.A. Ostrom and E.R. Szumachowski: Measurement and Calculation of Ferrite in Stainless Steel Weld Metal, Weld.J., 35-11 (1956), 521s-528s.
- 15) F.C. Hull: Delta Ferrite and Martensitic Formation in Stainless Steel, Weld.J., 52-3 (1973), 193s-203s.
- 16) 今井勇之進, 増本健, 前田啓吉: Fe-Cr-N系3元合金の組織および窒化物について, 日本金属学会誌, 29-9(1965), 860-866.
- 17) E.T. Turkdogan and S. Ignatowicz: The Solubility of Nitrogen in Iron-Chromium Alloys, J.I.S.I., 188-3 (1958), 242-247.
- 18) 岡本正三, 田中良平, 藤本六郎, 内藤武志: 高圧窒素中における高Cr鋼の熔製ならびに316L型鋼の耐熱特性について, 鉄と鋼, 48-2 (1962), 123-133.
- 19) 小野長門, 田島至, 澤田滋, 梶原正憲, 菊池實: X線マイクロアナライザーによるCr-Ni-Moオーステナイト鋼における固溶窒素の定量分析, 鉄と鋼, 78-1 (1992), 178-185.
- ~~~~~