レーザ表面溶融による異材溶接金属部の耐孔食性改善法の構築

大阪大学　接合科学研究所
准教授　門井　浩太
（2023 年度 一般研究開発助成 AF-2023214-B2）

キーワード：オーステナイト系ステンレス鋼，溶接金属，耐孔食性，レーザ表面溶融

１．研究の目的と背景

機械・構造物の製造では，材料を継ぐ溶接・接合が不可欠である．製造工程の半数近くを溶接が占める場合も多く，構造体の一部となる溶接・接合部の品質が，機械・構造物の性能や寿命を決める大きな要因と言っても過言ではない．ステンレス鋼は，耐熱性や耐食性に優れる材料であるが，溶接を行うと，溶接熱影響部において Cr を主体とした $M_{23}C_6$ が析出し，これに伴い近傍に Cr 欠乏層が生成することで鋭敏化するいわゆるウェルドディケイが生じやすいことが知られている．この耐食性の改善には，Cr や Mo の添加，鋭敏化温度域での滞在時間の減少，安定化元素である Ti，Nb などの添加などが適用されてきた．

一方，溶接金属は，一般的に母材よりも高い耐食性を有するように成分設計されることが多く，熱影響部などに比して腐食の発生事例も少ない．しかしながら，著者らの最近の研究において，Nb や Ti が溶接金属に混入すると，Ti を添加した場合でのみ耐孔食性が著しく低下する．特に，Ti を含有する場合，TiC 近傍に $M_{23}C_6$ が析出し，Cr 欠乏層が生成することで鋭敏化が促進され，耐孔食性が著しく劣化することを見出してきた．しかしながら，Nb を含有する場合では，TiC と同様に NbC が晶出するにも関わらず，耐孔食性はほとんど変化せず，Ti 含有の場合での耐孔食性劣化の要因は不明確である．

また，熱処理によって $M_{23}C_6$ を固溶することで耐孔食性を改善する手法も知られているが，構造物の形状や大きさによる制約や，表面酸化の影響などにより産業的に用いられる場面は限られている．そこで，環境に触れる溶接部表面に対してレーザなどを用いた表面溶融を行い，局所的な急速冷却を付与することにより，$M_{23}C_6$ の析出を低減，すなわち耐食性を改善できる，と着想した．

本研究ではオーステナイト系ステンレス鋼溶接金属における耐孔食性劣化の組織的要因を検討すると共に，鋭敏化した溶接金属部へのレーザ表面溶融による耐孔食性の改善効果を検討した．オーステナイト単相凝固となる Fe-22 mass%Cr-26 mass%Ni 合金を基本組成とし，Ti や Nb，C の含有量を変化させ，各種炭化物の生成挙動と耐孔食性の関係やレーザ表面溶融によるミクロ組織形態への影響を調査した．

２．実験方法

２・１　供試材料

本研究に用いた供試材料の化学組成を表 1 に示す．オーステナイト単相凝固する Fe-22 mass%Cr-26 mass%Ni（以下単純に%）を基本組成とした．Ti と Nb は MC 型炭化物の生成量を考慮し，原子百分率が同等となるように，それぞれ 0.3%，0.6%とし，C は 0.04%，0.20%とした．鋼材は 7 mm まで熱間圧延した後，5 mm の厚さとなるように機械加工を行った．

表 1　供試材の化学組成（mass%）

	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Ti	Nb
Non-added	0.039	0.49	0.98	0.023	<0.001	25.84	21.97	-	-
60Nb-04C	0.037	0.50	0.99	0.024	<0.001	25.88	21.97	-	0.59
30Ti-04C	0.042	0.51	0.99	0.023	<0.001	25.97	22.01	0.28	-
30Ti-20C	0.20	0.52	0.99	0.023	<0.001	25.93	21.92	0.29	-

２・２　溶接金属試験片の作製

溶接金属試験片作製のためティグ溶接でビードオンプレート溶接を行った．溶接速度 3 mm/s，溶接電流 180 A，アーク長 3 mm，ガス流量 15 L/min とした．また，ビード表面の酸化を抑制するため，試料表面に Ar を 15 L/min で吹きつけた．得られた溶接部の表面をフライス加工した後，溶接ビードの表面側から 10 × 10 × 2 mm の溶接金属片を切り出し，腐食試験ならびに組織観察に供した．

$M_{23}C_6$ などの炭化物の生成を制御するため，$M_{23}C_6$ を固溶するための固溶化熱処理，TiC および NbC の生成を促すための安定化処理，続いて $M_{23}C_6$ を生成，成長させるための鋭敏化処理を行った．図 1 に示すように，固溶化熱処理工程は，処理温度 1050℃で 5 h の加熱を行った後に水冷し，安定化処理工程は，処理温度 880℃で 2 h の加熱を行った後に水冷，鋭敏化処理工程は，処理温度 650℃で 2 h の加熱を行った後に水冷した．

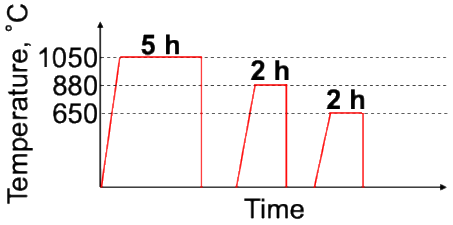


図 1.　熱処理プロセス

2.3　レーザ表面溶融処理試験片作製

鋭敏化処理を行った試験片について，レーザ表面溶融(LSM)処理を行った．レーザには，定格出力 6 kW，波長 1070 nm のファイバーレーザを用いた．レーザ出力を 6 kW，焦点外し距離 0 mm とし，レーザの前進角を 5°，走査速度

を 1 m/min とした．さらにビード表面の酸化を抑制するため，シールド治具を用いて Ar を試料表面に 50 L/min 吹きつけた．図 2 に示すように，溶込み幅が広く，矩形に近い溶融部を得るため，ガルバノスキャナにより，5 mm 角の正方形，周波数 100 Hz で照射した．得られた LSM 部表面から 10 × 10 × 1 mm の試験片を切り出し，腐食試験ならびに組織観察に供した．

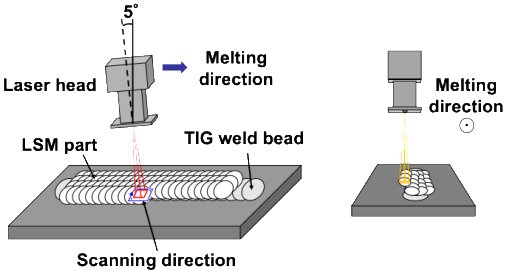


図 2.　レーザ表面溶融の模式図

2・4　ミクロ組織観察

作製した試験片を研磨により鏡面仕上げした後，組織現出させるため，5%のシュウ酸水溶液を用いて，電圧 5 V で 3 s のエッチングを行った．組織観察には光学顕微鏡，SEM- EDS を用いた．また，生成相の詳細な観察，同定および濃度分布測定のため，TEM-EDS 分析も行った．なお，TEM 試料は集束イオンビーム(FIB)を用いて作製した．

2・5　耐孔食性評価試験

耐孔食性評価として塩化第二鉄浸漬試験(JIS G 0578)により臨界孔食温度(CPT)を求めた．試験溶液には塩化第二鉄溶液を用いた．20 ± 1 °C を開始温度とし，溶液に 24 h 浸漬した．試験終了後，重量減少量と最大孔食深さを測定した．試験温度を上昇させた実験を行い，最大孔食深さが 0.025 mm 以上となった温度を CPT とした．また，SEM を用いて孔食の起点を調査した．

3．実験結果と考察

3・1　溶接金属のミクロ組織形態

各化学組成における溶接まま，固溶化熱処理後，鋭敏化熱処理後の SEM 像を図 3 に示す．なお，安定化熱処理後は組織形態の変化が少なかった．いずれの試験片もすべての熱処理条件で完全オーステナイト組織であることを確認できる．Ti や Nb, C を添加していない Non-added では，溶接ままや鋭敏化熱処理後の結晶粒界に灰色の生成相が認められる．Nb を添加した 60Nb-04C では，いずれの熱処理条件においても，結晶粒界や粒内にて白色の生成相が観察される．Ti を添加した 30Ti-04C では，結晶粒界や粒内において黒色の生成相が認められ，溶接ままおよび鋭敏化熱処理後では，結晶粒界にて灰色の生成相も観察される．また，Ti と C を添加した 30Ti-20C では，いずれの熱処理条件でも，結晶粒界や粒内において黒色の生成相だけでなく，多数の灰色の生成相が，結晶粒界および粒内で観察される．したがって，Nb や Ti，C の添加や熱処理は，第二相の種類および生成量に影響を及ぼすと考えられる．

続いて，各試験片で確認された生成相に対して EDS 分析を行った．鋭敏化熱処理後の試験片での分析結果を図 4 に示す．Non-added の結晶粒界の灰色生成相からは Cr，C が主として，60Nb-04C の結晶粒界および粒内の白色生成相では Nb，C が主として検出された．一方，Ti を添加した場合，30Ti-04C の結晶粒界や粒内の黒色生成相では Ti, C, 結晶粒界の灰色生成相では Cr, C が主に検出され，30Ti-20C でも結晶粒界や粒内の黒色生成相では Ti，C，結晶粒界や粒界近傍の粒内の灰色生成相では Cr，C が主に検出された．そのため，生成相は Cr 炭化物，Ti 炭化物，Nb 炭化物の 3 種類が主に生じていることが示唆された．

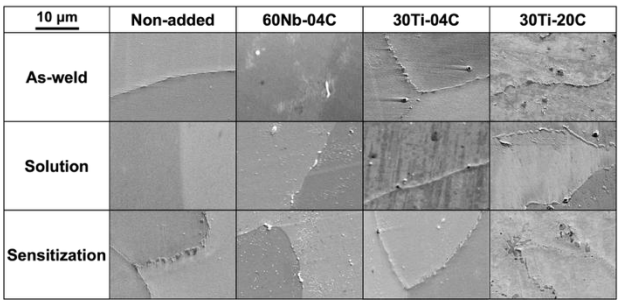


図 3.　各試験片，熱処理での SEM 像

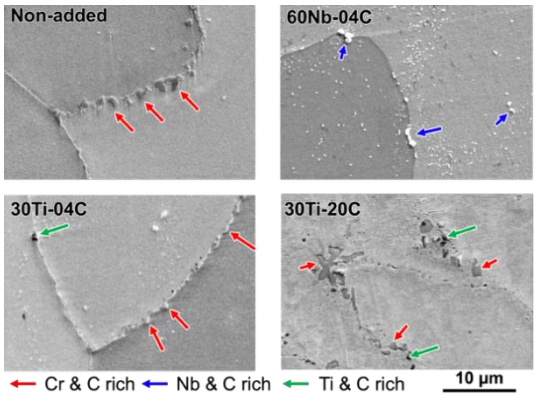


図 4.　各試験片，熱処理での SEM・EDS 分析結果

3・2　TEM による生成相の同定

EDS 分析で認められた 3 種類の生成相を詳細に分析するため，これらの相を含む鋭敏化熱処理後の 60Nb-04C および 30Ti-04C について TEM-EDS 分析を行った．

図 5 に鋭敏化熱処理を行った 60Nb-04C の TEM 生成相の明視野像と TEM-EDS によるマッピング，電子回折像を示す．結晶粒界において Nb および C が濃化した相が認められる．同様に結晶粒内にも Nb が濃化した微細な相も認められる．矢印で示した箇所の電子回折像より NbC と同定できる．また，微細な相も NbC であると示唆される．

続いて，鋭敏化熱処理を行った 30Ti-04C の TEM 明視野像と TEM-EDS によるマッピング，電子回折像を図 6 に示す．明視野像およびマッピング分析の結果から結晶粒界に

Ti もしくは Cr が濃化した 2 種類の生成相が連なって生成していることが確認できる．また，結晶粒内に微細な相も確認できる．元素分析の結果より，矢印 1 の生成相は Ti，C，N，矢印 2 の生成相は Cr，Fe，C を主として含有している．電子回折像から，矢印 1 の生成相は Ti(C,N)，矢印 2 の生成相は $M_{23}C_6$ と同定された．

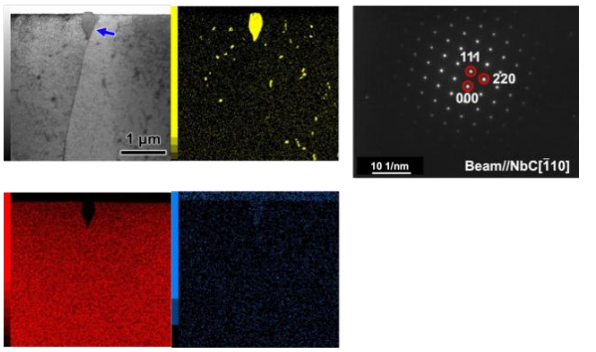


図 5.　TEM 分析結果（60Nb-04C，鋭敏化熱処理）

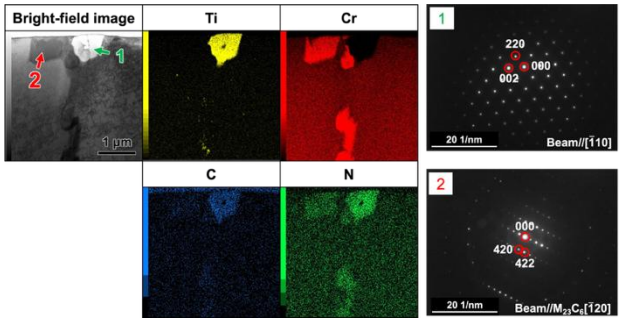


図 6.　TEM 分析結果（30Ti-04C，鋭敏化熱処理）

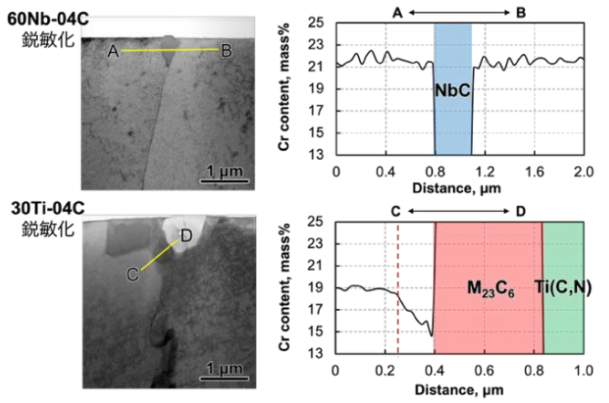


図 7.　生成相近傍の Cr 濃度分布

さらに各試料における生成相近傍の Cr 濃度について TEM-EDS 線分析を行った結果を図 7 に示す．鋭敏化熱処理後の 60Nb-04C では，NbC 近傍の母相では，Cr 濃度の変化は認められず，試験片の化学組成と同等のおよそ 22 mass%を示す．一方，鋭敏化熱処理後の 30Ti-04C では，$M_{23}C_6$ 近傍の母相では 4%程度の Cr 濃度の減少が確認できる．これに対し，Ti (C,N)近傍では Cr 濃度の減少は認められなかった．

表 2 に TEM 分析の結果を元に，各試験片における熱処理での生成相を整理した表を示す．Non-added では，溶接ままおよび鋭敏化熱処理後に結晶粒界で観察された灰色の塊状生成相は $M_{23}C_6$ であると推察できる．30Ti-04C では，溶接ままおよび鋭敏化熱処理後の結晶粒界および粒内に Ti(C,N)，結晶粒界に $M_{23}C_6$ が生成し，固溶化熱処理後には $M_{23}C_6$ が消失している．図 4 で確認された黒色の塊状生成相は Ti(C,N)，灰色の塊状生成相は $M_{23}C_6$ であると推察される．60Nb-04C では，いずれの条件でも結晶粒界および粒内に NbC が生じていると考えられる．30Ti-20C ではいずれの条件においても結晶粒界および粒内に Ti(C,N)，$M_{23}C_6$ が生じている．

表 2　各試験片における熱処理での生成相

	熱処理	結晶粒界	粒内
Non-added	溶接まま	$M_{23}C_6$	—
	固溶化	—	—
	鋭敏化	$M_{23}C_6$	—
60Nb-04C	溶接まま	NbC	NbC
	固溶化	NbC	NbC
	鋭敏化	NbC	NbC
30Ti-04C	溶接まま	Ti(C,N)，$M_{23}C_6$	Ti(C,N)
	固溶化	Ti(C,N)	Ti(C,N)
	鋭敏化	Ti(C,N)，$M_{23}C_6$	Ti(C,N)
30Ti-20C	溶接まま	Ti(C,N)，$M_{23}C_6$	Ti(C,N)，$M_{23}C_6$
	固溶化	Ti(C,N)，$M_{23}C_6$	Ti(C,N)，$M_{23}C_6$
	鋭敏化	Ti(C,N)，$M_{23}C_6$	Ti(C,N)，$M_{23}C_6$

3・3　耐孔食性

各化学組成および熱処理が耐孔食性に及ぼす影響を評価するため，塩化第二鉄腐食試験により，試験温度を変化させ CPT を計測した．図 8 に各試験片および熱処理における CPT を示す．Non-added では，溶接ままは 35℃，固溶化熱処理後は 40℃，安定化熱処理後は 40℃，鋭敏化熱処理後は 25℃である．60Nb-04C は溶接ままから順に 20℃，25℃，20℃，20℃，30Ti-04C では溶接ままから順に 20℃，30℃，30℃，20℃，30Ti-20C はいずれの条件でも CPT は 20℃である．したがって，Ti や Nb を含有することで Non-added と比較して CPT が低下する傾向が認められ，特に鋭敏化熱処理後ではいずれも 20℃を示した．塩化第二鉄腐食試験での腐食速度（試験前後の重量減少量）を図 9 に示す．60Nb-04C では 0.4 g/m²･h，30Ti-04C では 1.6 g/m²･h，30Ti-20C では 2.8 g/m²･h 程度を示す．なお，Non-added は 20℃では孔食が発生しなかったため，重量減少は認められない．以上より，耐孔食性は Non-added，60Nb-04C，30Ti-04C，30Ti-20C の順で劣化することが認められる．

続いて，前節で認められた生成相が孔食発生に及ぼす影響を検討するため，鋭敏化熱処理後の各試験片の孔食発生起点の調査を行った．

Non-added では $M_{23}C_6$ を起点として結晶粒界から，60Nb-04C では，主に NbC を起点として結晶粒界および粒内から，30Ti-04C では，$M_{23}C_6$ を起点として結晶粒界から，30Ti-

20C では，$M_{23}C_6$ を起点として結晶粒界および粒内から，孔食が発生していた．なお，30Ti-04C および 30Ti-20C では，Ti(C,N)やオーステナイト相の中央部（Cr の貧化箇所）を起点とする孔食は確認されなかった．

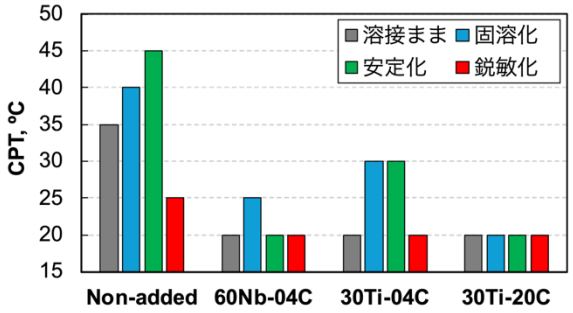


図 8　塩化第二鉄腐食試験(CPT)

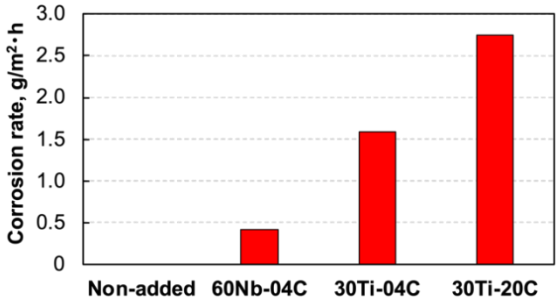


図 9　塩化第二鉄腐食試験（腐食速度）

3・4　LSM による耐孔食性の改善手法の検討

各化学組成の鋭敏化熱処理材での LSM 処理前後の SEM 像を図 10 に示す．Non-added では，LSM 処理前（鋭敏化熱処理後）に結晶粒界で認められていた $M_{23}C_6$ は LSM 処理後には認められず，主としてオーステナイト単相組織を呈している．60Nb-04C では，LSM 処理前では結晶粒界に，LSM 処理後はセル境界に NbC が観察される．一方，30Ti-04C では LSM 処理前では結晶粒界に Ti(C,N)や $M_{23}C_6$ が観察されたが，LSM 処理後では観察されない．30Ti-20C では，LSM 処理前は Ti(C,N)や多数の $M_{23}C_6$ が結晶粒界や粒内において確認される．LSM 処理後は主として $M_{23}C_6$ が観察され，その量は減少している．

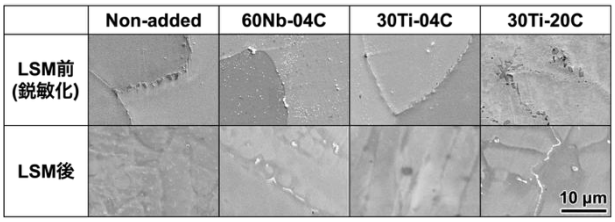


図 10　LSM 前後でのミクロ組織形態

したがって，LSM 処理により，生成相が減少しており，鋭敏化を誘発する $M_{23}C_6$ の析出低減が顕著である．これは LSM 過程の急速冷却に伴い，鋭敏化温度域での滞留の短時間化によるものと推察される．以上より，炭化物の生成挙動が耐孔食性に大きく影響すること，ならびに LSM 処理により鋭敏化組織を改善できる可能性が示された．

4．まとめ

本研究では，オーステナイト系ステンレス鋼溶接金属における炭化物生成挙動と耐孔食性の関係について調査するとともに，LSM 処理による耐孔食性改善効果について検討した．その結果，Ti 添加により Ti(C,N)，Nb 添加により NbC が形成され，C 量の増加により $M_{23}C_6$ の析出が促進された．Non-added 材では，固溶化熱処理により $M_{23}C_6$ が消失し，鋭敏化熱処理により再析出した．60Nb-04C 材では，いずれの熱処理条件においても NbC のみが生成し，$M_{23}C_6$ は認められなかったことから，C が NbC 生成に消費されたと考えられる．一方，30Ti-04C 材では，固溶化熱処理後に $M_{23}C_6$ は消失したものの，鋭敏化熱処理後には再析出が確認され，Ti(C,N)が形成したにもかかわらず，$M_{23}C_6$ の再析出は完全には抑制されなかった．また，30Ti-20C 材では，全ての熱処理条件において Ti(C,N)および $M_{23}C_6$ が生成し，C 過剰により $M_{23}C_6$ が結晶粒界および粒内に析出した．

耐孔食性評価の結果，耐孔食性は「Non-added >> 60Nb-04C > 30Ti-04C >> 30Ti-20C」の順となり，合金元素添加により耐孔食性が低下する傾向が認められた．また，孔食は主として $M_{23}C_6$ および NbC を起点として発生し，固溶化熱処理により耐孔食性は改善する一方，鋭敏化熱処理により劣化する傾向を示した．以上より，炭化物の生成挙動が耐孔食性に大きく影響し，さらに，LSM 処理によって $M_{23}C_6$ 析出量が減少し，鋭敏化組織の改善に有効である可能性が示された．

謝　辞

本研究は，公益財団法人天田財団一般研究開発助成課題により実施した研究に基づいていることを付記するとともに，同財団に深く謝意を表します．