

## スーパー二相ステンレス鋼の複合型摩擦攪拌接合法に関する研究

杉本, 一等

<https://hdl.handle.net/2324/1959148>

---

出版情報 : Kyushu University, 2018, 博士 (工学), 課程博士  
バージョン :  
権利関係 :

スーパー二相ステンレス鋼の  
複合型摩擦攪拌接合法に関する研究

杉本 一等

# 目 次

第 1 章 序 論.....	4
1.1 本研究の背景.....	4
1.2 スーパー二相ステンレス鋼の概要.....	5
1.3 スーパー二相ステンレス鋼の溶接課題.....	9
1.4 鉄鋼材料の摩擦攪拌接合.....	14
1.5 本研究の目的および構成.....	18
第 2 章 アーク溶接および摩擦攪拌接合の複合型接合法の従来の研究.....	20
2.1 緒言.....	20
2.2 実験方法.....	21
2.3 実験結果および考察.....	23
2.4 結言.....	27
第 3 章 窒素添加法およびその微細組織への影響に関する研究.....	28
3.1 緒言.....	28
3.2 実験方法.....	29
3.3 実験結果および考察.....	32
3.4 結言.....	38
第 4 章 摩擦攪拌接合部の析出物の挙動に関する研究.....	40
4.1 緒言.....	40
4.2 数値解析による析出物の調査結果.....	41
4.3 実験方法.....	43
4.4 実験結果および考察.....	44
4.5 結言.....	58
第 5 章 総 括.....	60
文 献.....	63
資 料.....	69
謝 辞.....	70

## 記号及び略号

- PREN (Pitting Resistance Equivalent Number):耐孔食性指数
- CPT (Critical Pitting Temperature): 臨界孔食発生温度
- PWHT (Post weld heat treatment): 溶接後熱処理
- FSW (Friction Stir Welding): 摩擦攪拌接合
- GTAW (Gas Tungsten Arc Welding): ガス—タングステンアーク溶接
- SZ (Stir Zone): 攪拌部
- TMAZ (Thermo-Mechanically Affected Zone): 熱加工影響部
- HAZ (Heat Affected Zone): 熱影響部
- AS (Advancing Side): 前進側
- RS (Retreating Side): 後進側
- SEM (Scanning Electron Microscope): 走査型電子顕微鏡
- EBSD (Electron Back Scatter Diffraction): 電子後方散乱回折法
- EPMA (Electron Probe Micro Analyzer): 電子線マイクロアナライザ分析
- TEM (Transmission Electron Microscope): 透過型電子顕微鏡
- STEM (Scanning Transmission Electron Microscope): 走査型透過電子顕微鏡
- FIB (Focused Ion Beam): 集束イオンビーム装置
- HAADF (High-angle Annular Dark Field): 高角度環状暗視野
- EDX (Energy Dispersive X-ray spectrometry): エネルギー分散型 X線分析
- TTT diagram (Time-Temperature-Transformation diagram): 恒温変態曲線

# 第1章 序 論

## 1.1 本研究の背景

2015年9月、ニューヨーク国連本部において開催された「国連持続可能な開発サミット」において、150を超える加盟国首脳が参加する中、その成果文書である「Transforming our world: the 2030 Agenda for Sustainable Development（我々の世界を変革する：持続可能な開発のための2030アジェンダ）」が採択された<sup>1)</sup>。この中で定められた Sustainable Development Goals (SDGs)は2001年に策定された Millennium Development Goals (MDGs)の15年間の成果を踏まえてさらに強化する分野を明記し、後継の国際開発目標として定められた行動計画である。「持続可能な開発」に関する議論は1980年ごろから環境保全や文化財保護などの専門分野の識者の間で取り上げられてきた話題であったが、国際的な運動の高まりにより現在ではあらゆる技術分野で考慮すべき課題と認識されるようになってきている。これは金属材料の研究開発においても例外ではない。例えば、SDGsで定める17個の目標の中で「Goal 9: Build resilient infrastructure, promote sustainable industrialization and foster innovation（目標9：強靱（レジリエント）なインフラ構築，包摂的かつ持続可能な産業化の促進及びイノベーションの推進を図る）」では、高品質・高効率で環境に優しいインフラストラクチャーの再構築を各国が努力することが明記されている。国内においても、防災や老朽化対策を含め、強靱なインフラ整備を進める機運が高まっており、これらの社会課題は構造材料の研究開発が貢献すべき分野の一つである。その他にも、「Goal 6: Ensure access to water and sanitation for all（目標6：すべての人々の水と衛生の利用可能性と持続可能な管理を確保する）」、「Goal 7: Ensure access to affordable, reliable, sustainable and modern energy for all（目標7：すべての人々の、安価かつ信頼できる持続可能な近代的エネルギーへのアクセスを確保する）」および「Goal 11: Make cities inclusive, safe, resilient and sustainable（目標11：包摂的で安全かつ強靱（レジリエント）で持続可能な都市及び人間居住を実現する）」などのそれぞれの目標において、先端材料の研究開発の成果を活用することが期待される。

ステンレス鋼は1890年代から1900年代初頭にかけて、ドイツ、米国および英国でそれぞれ開発が本格化し、英国のFirth Brown Steels研究所のHarry Brearleyが発明したマルテンサイト系ステンレス鋼は1915年のニューヨークタイムズで「A non-rusting

steel（錆びない鋼）」として紹介された<sup>12)</sup>。これらのステンレス鋼は開発当初からメッキや塗装を施さなくても使用できる利点が認められ、爆発的に生産されるようになった。各種の構造物や鉄道車両などに多用されることで日本の高度経済成長期においても重要な役割を担った材料と言える。JIS 規格などによる分類では常温の金属組織によって、マルテンサイト系ステンレス鋼，フェライト系ステンレス鋼，オーステナイト系ステンレス鋼，オーステナイト・フェライト系ステンレス鋼，および析出硬化系ステンレス鋼の5種類に分類される。しかし，多種多様な用途に応じて様々なステンレス鋼が開発されており，安価で汎用に使用される材料から，過酷環境下で他の材料が代替できない最高品質の材料まで素材開発の幅は広い。本研究において取り上げるスーパー二相ステンレス鋼は，オーステナイト・フェライト系ステンレス鋼の一種であり，高強度と高耐食性を同時に求められる構造材料の中で最高品質を誇るステンレス鋼として開発された材料である。鋼材単価が高く，溶接課題が深刻であることから，これまでに製品適用された事例は限定的であるが，研究開発の進展とともに次世代構造材料として注目されている。スーパー二相ステンレス鋼の具体的な適用先として，橋梁やパイプラインのように長期に渡って耐食性が求められるもの，海水淡水化設備，原子力プラントおよび化学産業プラントのように過酷な腐食環境に置かれるものへの応用が期待できる。国際的な SDGs の取組みに代表されるように，社会インフラとして永く使用される構造材料には，安価で使い捨てられる材料ではなく，よりハイスペックで耐久性の高い材料への社会ニーズが高まっている。本研究は，スーパー二相ステンレス鋼の製品適用の最大の妨げとなっている溶接課題に対して，摩擦攪拌接合の最新技術を応用することで高品質の接合技術を開発し，その解決に寄与することを目的とする。

## 1.2 スーパー二相ステンレス鋼の概要

二相ステンレス鋼は，フェライトとオーステナイトの体積比率がおおよそ 1:1 で構成されたステンレス鋼であり，Fe-Ni-Cr の三元系をベースに，各種の元素を添加して強度特性，耐食性，加工性，易溶接性を考慮して作製される。以下の式で示される耐孔食性指標 PREN (Pitting resistance equivalent number) はステンレス鋼の耐孔食性を示す指標として使用されており，ステンレス鋼は Cr, Mo, W および窒素を多く含むことで耐孔食が向上することが知られている<sup>13)</sup>。

$$\text{PREN} = 1 \cdot \% \text{Cr} + 3.3 ( \% \text{Mo} + 0.5 \cdot \% \text{W} ) + 16 \cdot \% \text{N} \quad (1)$$

Table 1 JIS-SUS329J4L および UNS-S32750 の組成範囲および PREN

(wt%)

鋼種記号	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	N	Cu	PREN
JIS SUS304	0.08 以下	1.00 以下	2.00 以下	0.045 以下	0.030 以下	8.00 ~ 10.5	18.0 ~ 20.0	—	—	—	> 18
JIS SUS316	0.08 以下	1.00 以下	2.00 以下	0.045 以下	0.030 以下	10.0 ~ 14.0	16.0 ~ 18.0	2.00 ~ 3.00	—	—	> 22
JIS SUS329J4L	0.030 以下	1.00 以下	1.50 以下	0.040 以下	0.030 以下	5.50 ~ 7.50	24.0 ~ 26.0	2.5 ~ 3.5	0.08 ~ 0.3	—	> 33
UNS S32750	0.030 以下	0.80 以下	1.20 以下	0.035 以下	0.020 以下	6.0 ~ 8.0	24.0 ~ 26.0	3.0 ~ 5.0	0.24 ~ 0.32	0.50 以下	> 38

Table 1 は JIS 規格の中で最もスーパー二相ステンレス鋼に近い SUS329J4L と UNS 規格の S32750, オーステナイト系ステンレス鋼である SUS304 および SUS316 の組成 および PREN を比較したものである。標準的な二相ステンレス鋼には PREN が 35 付近のものが多く, PREN が 30 以下で汎用向けのものをリーン二相 (Lean duplex), 40 以上で高い耐食性を持つものをスーパー二相 (Super duplex) として分類している<sup>9)</sup>。スーパー二相ステンレス鋼は JIS (Japanese Industrial Standards) に該当する鋼材がなく, 米国規格の UNS (Unified Numbering System) では S32520, S32750, S32760, S39226, S39274 および S39277 の一部が該当する。比較的良好に知られている米国の Sandvik 社の SAF2507 は, Fe-25Cr-7Ni を基本組成にした S32750 で規定される鋼材であり, PREN は 42.5 以上に調整されている<sup>14)</sup>。スーパー二相ステンレス鋼である S32750 は基本組成のクロム以外にも PREN を高める元素が多く添加されており, その中でも窒素を多く含む点が特徴である。SUS329J4L においても 0.08wt%以上の窒素含有を指定しているが, S32750 はその 3 倍である 0.24 wt%以上の窒素を含まなければならない。

Table 2 JIS-SUS329J4L および UNS-S32750 の機械特性

鋼種記号	引張試験				硬度			耐食性
	0.2%耐力 MPa	引張強度 MPa	伸び %	絞り %	HB	HRC	HV	PREN
JIS SUS304	205 以上	520 以上	40 以上	60 以上	187 以下	90 以下	200 以下	>18
JIS SUS316	205 以上	520 以上	40 以上	60 以上	187 以下	90 以下	200 以下	>22
JIS SUS329J4L	450 以上	620 以上	18 以上	40 以上	302 以下	32 以下	320 以下	>33
UNS S32750	550 以上	800 以上	15 以上	—	320 以下	32 以下	—	>38

Table 2 は Table 1 で示したステンレス鋼の規格における機械特性を比較したものである。また、Figure 1 は一般に市販されている各種ステンレス鋼の孔食発生臨界温度と 0.2%耐力を比較した図である。スーパー二相ステンレス鋼の機械特性は、Table 2 に示す通り、SUS304 や SUS316 などのオーステナイト系、SUS329J4L などの汎用二

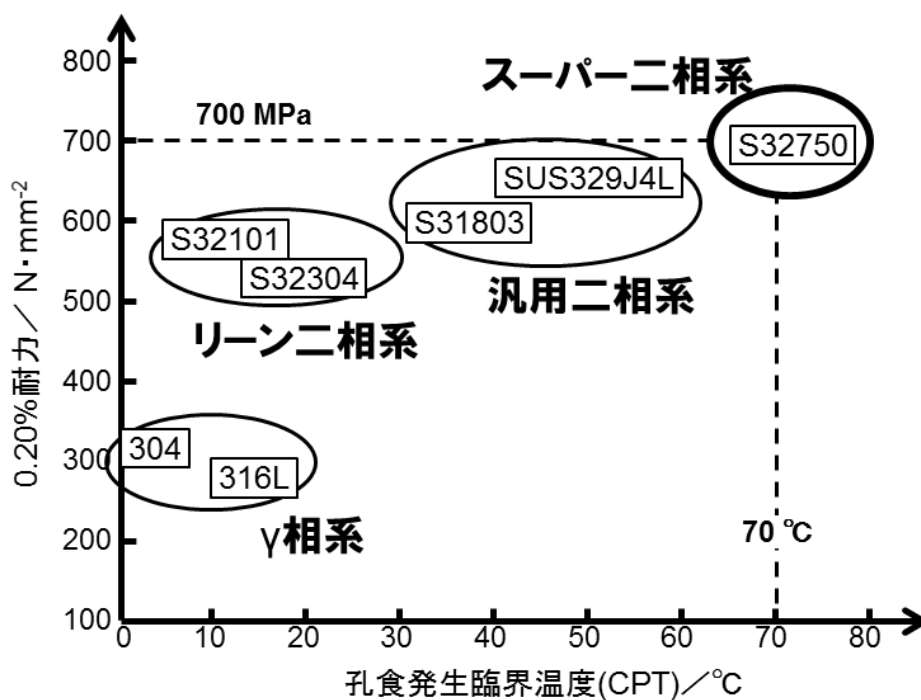


Figure 1 各種ステンレス鋼の孔食発生臨界温度および 0.2%耐力の比較<sup>[4]-[6]</sup>



相系に比べて高い特性が指定されており，Figure 1 で示す市販の鋼材の 0.2%耐力を比較すると，オーステナイト系ステンレス鋼の約 2 倍の 700MPa 程度を有している。また孔食への耐久性を示す孔食発生臨界温度は PREN が高い鋼材ほど高くなる傾向があるが，PREN が 40 を越えるスーパー二相ステンレス鋼は他のステンレス鋼材では得られない約 70°C の孔食発生臨界温度を得ることが可能である。このようにスーパー二相ステンレス鋼は強度特性と耐食性の両方で高い特性を有しており，橋脚，ポンプ，海水淡水化プラント，化学タンカー，原子力プラントなどの社会インフラへの適用が期待される次世代の構造材料である。

Figure 2 は Fe-Cr-Ni 状態図において 70%Fe および 60%Fe の断面を示したものである<sup>[3]</sup>。鉄鋼材は 60～70 %Fe の組成において Ni と Cr の含有量を調整することでフェライト ( $\alpha$ ,  $\delta$ ) とオーステナイト ( $\gamma$ ) を含む二相組織を形成することができるが，この状態図から明らかなように，この組成領域では高温相である  $\delta$ -フェライトとオーステナイトとの二相領域が低温領域まで広がっている。市販されているスーパー二相ステンレス鋼は状態図の 1000～1100°C の温度領域で得られる  $\delta$  相と  $\gamma$  相との二相組織を基本的な構造としている。ただし，二相領域は高温領域において Ni 濃度が高い側に傾いており，二相組織は一定ではない。Figure 2 (a)においてグレーで示される領域は開発されたスーパー二相ステンレス鋼を元に窒素添加により拡張された二相領域を調査した結果である<sup>[3][7]</sup>。窒素添加は耐食性を向上させるだけでなく，高温での二相組織を安定化させる効果を有することが分かる。

二相ステンレス鋼は二相組織を持つことにより強度特性と耐食性を高度に両立することができるが，高耐食性ステンレス鋼の代表格であるオーステナイト系ステンレス鋼を超える特性を持つスーパー二相ステンレス鋼が開発されている。二相ステンレス鋼の素材開発から各種溶接の知見までを総括した書籍としては，英国の The Welding Institute (TWI)が編集した ABINGTON 出版の”Duplex Stainless Steels”<sup>[3]</sup>が参考になる。また各種の金属間化合物を含めた二相ステンレスの平衡相／非平衡相の形成に関しては，数多く報告されているが，例えば Sandvik Steel 社（当時）の J.O. Nilsson らの研究成果は統計的によくまとめられており，示唆に富む内容である<sup>[7][8]</sup>。二相ステンレス鋼の耐食性に関する報告としては，R.A. Perren らがまとめた文献があり，析出物を含まない場合<sup>[9]</sup>と析出物の影響を受ける場合<sup>[10]</sup>とを分けてそれぞれ報告されている。これらの先行文献にも明示されているが，二相ステンレス鋼における溶接プロセ

スの研究開発は金属の溶接部で一般的に知られる凝固組織や粗大粒成長のメカニズムだけではなく、 $\delta/\gamma$  の二相組織が母材から変化する現象や、母材に存在しない二次的な析出物により、固有の溶接課題を有している。次項では二相ステンレス鋼の溶接課題に関して述べる。

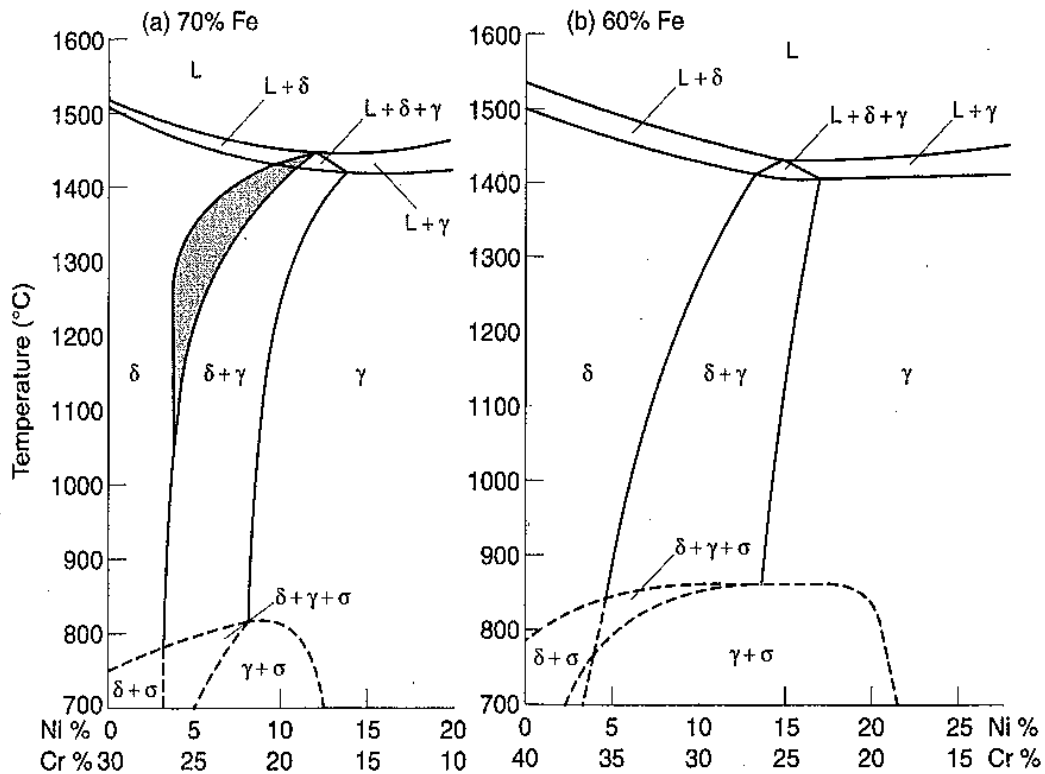


Figure 2 Fe-Cr-Ni 状態図における(a)70%Fe および(b)60%Fe の組成からの断面図。  
(a)70%Fe の図中で示されるグレーの領域は窒素添加により拡張された二相領域<sup>13)</sup>。

### 1.3 スーパー二相ステンレス鋼の溶接課題

二相ステンレス鋼の溶接においては凝固組織や粗大粒成長などの一般的な金属材料での課題とは別に、二相ステンレス鋼固有の溶接課題が存在する。本章では金相学的側面から、 $\delta/\gamma$  相比バランスと析出物に着目して二相ステンレス鋼の溶接課題を述べる。

二相ステンレス鋼の耐食性を調査した報告の中で、 $\delta/\gamma$  の相比バランスと耐食性との間に明確な相関があることを示すデータはまだ少なく、詳細な腐食メカニズムの解明には至っていないと言える。例えば、R. A. Perren ら<sup>14)</sup>や J. D. Kordatos ら<sup>15)</sup>は、腐食環境の違いにより、腐食の起点となる相が異なることを述べている。具体的には、孔食が発生する環境ではフェライトが腐食の起点になり、面腐食や粒界腐食が発生す

る環境ではオーステナイトが起点になりやすいとされている。いずれにしても、厳格に調整された母材の微細組織から相比バランスが変化することは耐食性悪化につながると考えることが自然であり、経験的な知見を踏まえて、各種の溶接法で相比バランスが母材から大きく変化しないように工夫することが一般的に図られる。二相ステンレス鋼を溶接した際の相比バランスに関しては、Figure 2 の平衡状態図から明らかなように、融点近傍の高温に曝される溶融凝固部や熱影響部（Heat Affected Zone, 以下 HAZ）でフェライトリッチの組織を形成しやすい。そこで、アーク溶接では消耗電極やフィラーなどの溶加材に Ni, W, Cu および N などのオーステナイト安定化元素を多く含むものを用いることが一般的である。例えば、スーパー二相ステンレス鋼向けの溶加材として規定されている AWS (American Welding Society)規格の A5.9/A5.9M: ER2594, A5.4/A5.4M: ER2594-16 および A5.22/A5.22M: E2594T1-1/4 はいずれも Ni を 9% に増量した 25Cr-9Ni-4Mo-0.2N を基本組成としている。なお、上述した AWS 規格は、順にガスタングステンアーク溶接、被覆アーク溶接およびフラックス入りワイヤ溶接にそれぞれ用いる溶加材である。S. Atamert および J.E. King<sup>[12]</sup>は二相ステンレス鋼の溶接部に対し、各元素が  $\delta$  相と  $\gamma$  相にどの程度分配されるかを詳細に調査した結果を報告している。これによれば、ステンレス鋼に添加される各種元素の中でも窒素は最も相比バランスへの影響力を持ち、微量の窒素添加によりオーステナイトの体積比率（以下、 $\gamma$  相比率と呼ぶ）を高めることができる。レーザー溶接やプラズマ溶接のキーフォール溶接では溶加材を用いない場合があるが、このような溶接手法に対しては、シールドガスに窒素ガスを混合して窒素添加する方法が検討されている<sup>[13]-[17]</sup>。本論文の第 3 章では、摩擦攪拌接合部に窒素を添加する手法に関して取り上げるが、ここでもシールドガスから窒素添加を図る手法を検討した。シールドガスから二相ステンレス鋼に窒素を添加する試みを行っている先行研究を調査したところ、GTAW<sup>[14]</sup>、プラズマ溶接<sup>[16]</sup>および CO<sub>2</sub> レーザー溶接<sup>[17]</sup>などで報告が見られ、いずれもアルゴンに 2~10 vol% の範囲で窒素を含ませた混合ガスを用いている。K. Migiakis ら<sup>[16]</sup>は、Ar ガスによるプラズマ溶接で  $\gamma$  相比率が 41% であったのに対し、Ar-2%N<sub>2</sub> の混合ガスを用いることで 56% に高まったことを報告している。以上に述べた通り、オーステナイト安定化元素の添加により相比バランスを調整することは可能である。しかしながら、一般的な溶接手法では HAZ と溶融凝固部で添加元素の量が大きく異なり、母材と同等の相比を溶接部全体で実現することは困難である<sup>[11]</sup>。HAZ における  $\gamma$  相比

率の変化を数値解析した S. Hertzman ら<sup>[18]</sup>の結果によれば、溶接時の冷却速度が速くなるほど  $\gamma$  相比率は小さくなり、SAF2507 の  $\gamma$  相比率は一般的な冷却速度である 100 ~ 1000 °C/s の領域で 20% ~ 30% 台に低下する。

元素添加を用いずに相比バランスを母材に近づける手法としては、溶接後熱処理 (Post weld heat treatment, 以下 PWHT) を実施することも考えられる。実際に、V. Muthupandi ら<sup>[19]</sup>および R. Cervo ら<sup>[20]</sup>は、二相ステンレス鋼の PWHT に関して報告しており、1030°C ~ 1100°C の温度領域で 30 分 ~ 1 時間程度の熱処理を実施し、水冷することで  $\gamma$  相比率を 50% 程度に調整できることを示している。しかし、二相ステンレス鋼は、次に述べる通り、PWHT の対象温度の直下の温度領域において金属間化合物などの析出物を形成する別の問題が存在する。特にスーパー二相ステンレス鋼は析出物を形成しやすく、部材全体を均一かつ正確に温度制御できる高精度の熱処理技術が求められ、スーパー二相ステンレス鋼製の製品の生産工程に PWHT を組み込むことは実用的でない。よって、元素添加による相比バランスの維持に努めることが現状の溶接指針の一つとなる。

金属間化合物などの析出挙動が二相ステンレス鋼の耐食性や強度特性へ与える影響は非常に顕著であり、よく知られた事実である。Figure 3 は二相ステンレス鋼において二次的に析出する各種の金属間化合物、窒化物および炭化物をまとめた模式図である<sup>[3]</sup>。

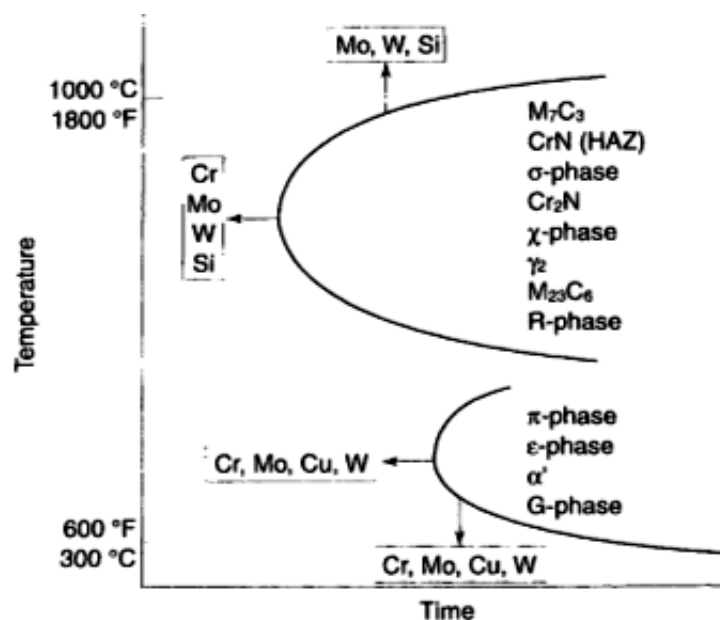


Figure 3 二相ステンレスに形成される析出物をまとめた模式図<sup>[3]</sup>

二相ステンレス鋼は一定以上の時間に加熱されると、材料組成や加熱環境に応じて様々な析出物を生成する。特に、高温領域で形成される析出物は溶接時の熱サイクルにより析出することがあり、溶接条件を制約する重要な因子の一つである。なお、低温領域においても、475°C脆化として有名な $\alpha'$ 相の析出などが知られているが、溶接部で見られることは少ないため本論文では省略する。オーステナイト安定化元素に起因して、フェライトから新たに形成されるオーステナイトを $\gamma'$ 相（または二次 $\gamma$ 相）と呼ぶが、これも二次的な析出物の一つと言える。 $\gamma'$ 相は温度領域により析出挙動が異なり、650°C以下ではマルテンサイト変態に類似した無拡散変態によりフェライト粒内に析出し、650°C～800°Cでは主にウィドマンシュテッテン状の結晶粒が形成され、700°C以上では $\delta/\gamma$ 粒界で優先的に粒界析出により形成される<sup>[3][7][8][10][21]</sup>。粒界析出型の $\gamma'$ 相に関しては、後で述べる通り、 $\sigma$ 相や $\text{Cr}_2\text{N}$ の析出を伴うことが報告されている。またC. M. Garzon および A. J. Ramirez<sup>[22]</sup>は、1100°C以上の熱処理を加えた溶接部のHAZを想定した試験片において、フェライトと接する結晶粒界の近傍で $\gamma'$ 相に含まれるCrやNなどの元素が局所的に欠乏する現象を報告している。この元素欠乏層の存在は、 $\gamma'$ 相が各種の析出物を伴うだけでなく、 $\gamma'$ 相そのものが耐食性悪化の要因になることを示している。

Figure 3の中でも、とりわけ大きな体積率をとる析出物として $\sigma$ 相が知られている。 $\sigma$ 相は600°C～1000°Cの温度領域で析出する化合物であり<sup>[3][10][23]</sup>、溶接部でよく観察され<sup>[24][25]</sup>、成長した際には脆性や耐食性への影響が特に大きい化合物である<sup>[26]</sup>。 $\sigma$ 相はFe-Cr(-Mo)系の正方晶の構造を持ち、二相ステンレス鋼の中ではCrやMoの濃化とともに観察される<sup>[27]</sup>。二相ステンレス鋼の粒界エネルギーは $\delta$ 相と $\gamma$ 相との結晶粒界が最も高いため、 $\sigma$ 相は $\delta/\gamma$ 粒界で析出しやすい<sup>[28]-[30]</sup>。 $\sigma$ 相の析出挙動はオーステナイト系ステンレス鋼でも詳しく調査されており、いわゆる鋭敏化と呼ばれる $\text{M}_{23}\text{C}_6$ の析出が起こる際に、 $\text{M}_{23}\text{C}_6$ の副生成物として $\sigma$ 相が形成されることが知られている<sup>[31]</sup>。なお、 $\text{M}_{23}\text{C}_6$ のMはFe-CrやFe-Moを示す金属群である。しかし二相ステンレス鋼では、 $\text{M}_{23}\text{C}_6$ と $\sigma$ 相との相互作用を論じる文献もあるものの<sup>[29]</sup>、多くの文献では $\text{M}_{23}\text{C}_6$ を伴わずに $\sigma$ 相の析出が確認されている。これに関連する重要な指摘としては、前述の $\gamma'$ 相の形成と同時に $\sigma$ 相が形成するメカニズムが報告されている<sup>[3][7][8][10][32][33]</sup>。すなわち、 $\delta$ から $\gamma'$ への変態が起こった際、各元素の溶解度の違いから $\gamma'$ 相の周囲ではNiが吸収され、CrやMoが排出される現象が起こり、これが $\sigma$ 相析出に寄与する

と考えられている。

$\sigma$ 相と同時に観察されることが多い金属間化合物として、 $\chi$ 相が知られている。 $\chi$ 相は  $\text{Fe}_{36}\text{Cr}_{12}\text{Mo}_{10}$  の組成を持つ立方晶の化合物である<sup>[34]</sup>。析出する温度領域が  $\sigma$ 相と重複しており、一般的には  $\sigma$ 相よりも遅れて析出し、その体積も小さい<sup>[31][7][8][10][24][35]~[37]</sup>。また、 $\chi$ 相は熱平衡相では無く準安定の相であり、熱処理環境下で長時間保持すると  $\sigma$ 相に変態するという報告もある<sup>[38]</sup>。その際に注意すべき現象として、 $\delta/\delta$ の結晶粒界で  $\chi$ 相が  $\sigma$ 相よりも優先して成長し、その後  $\sigma$ 相に変態するメカニズムが報告されている<sup>[7][8][33][38][39]</sup>。

窒素を含むスーパー二相ステンレス鋼の場合では、六方晶の  $\text{Cr}_2\text{N}$  が析出することも良く知られている<sup>[3][19][21][40]~[42]</sup>。一般的には  $\text{Cr}_2\text{N}$  の析出事例が多いが、HAZ で  $\text{Cr}_2\text{N}$  以外に立方晶の  $\text{CrN}$  が形成されることも一部で報告されている<sup>[41][42]</sup>。 $\text{Cr}_2\text{N}$  の析出挙動に関しては、フェライト粒内でロッド状に形成されるものと  $\delta/\gamma$  粒界で  $\gamma'$ 相の成長と共に観察されるものが報告されている<sup>[7][8][43]</sup>。A. J. Ramirez ら<sup>[43]</sup>は二種類の  $\text{Cr}_2\text{N}$  に対して析出メカニズムを調査した結果、 $\delta/\gamma$  粒界に形成される  $\text{Cr}_2\text{N}$  は界面で窒素の供給を受けて  $\delta$  粒側に核形成し、 $\text{Cr}_2\text{N}$  の成長により窒素が不足した界面に  $\gamma$  相の窒素が時間をかけて拡散されることで  $\gamma'$ 相が成長すると結論づけている。さらに、粒内型の  $\text{Cr}_2\text{N}$  に関しては、 $1000^\circ\text{C}$  で 1 秒間のみ晒した試験片においてフェライト粒内で微細な  $\gamma'$ 相が不均一核生成を観察し、 $\text{Cr}_2\text{N}$  が  $\gamma'$ 相から変態して形成されるメカニズムを示している。いずれにしても、 $\text{Cr}_2\text{N}$  は  $\sigma$ 相に比べて析出物の体積率は限定的であるが、比較的短時間で形成されることが特徴的である。 $\text{Cr}_2\text{N}$  に対しても、 $\sigma$ 相と同様に耐食性<sup>[42][44][45]</sup>や疲労強度<sup>[46]</sup>の悪化が報告されている。走査型ケルビンプローブフォース顕微鏡により各相の表面電位を調査した N. Sathirachind ら<sup>[44]</sup>や Sathirachinda ら<sup>[45]</sup>の結果によれば、 $\text{Cr}_2\text{N}$  は隣接する結晶粒との間に大きな電位差を発生させており、孔食の起点になりやすいことが示されている。

本節では二相ステンレス鋼の溶接課題として、相比バランスの変化と析出物の析出に着目した。二相ステンレス鋼の溶接においては、高精度に入熱を制御する方法などが検討されているが、前述した通り、複雑に変化する二相ステンレス鋼の組織を完全に制御することは極めて困難であり、従来の溶接法では母材と同等の材料特性を持つ溶接部を得ることはできない。現状では、各製品の使用環境に合わせて求められる材料特性を満たす溶接プロセスを開発する方針が取られており、過酷環境下で高い耐久

性を有するスーパー二相ステンレス鋼の母材特性を全て活かしてきれていない。そのため、溶接部での特性不足が技術ネックとなり、より安価な鋼材に比べて製品適用が進んでいない。そこで、本研究では固相接合法である摩擦攪拌接合 (Friction Stir Welding, 以下 FSW) に着目し、スーパー二相ステンレス鋼の母材特性を保持できる接合手法の開発を進めた。FSW は溶融凝固工程を経ない接合法であり、相比バランスを大きく崩すことなく接合することが期待できる手法である。次節では、鉄鋼材料に向けた FSW の開発に関して概説する。

#### 1.4 鉄鋼材料の摩擦攪拌接合

FSW は 1991 年に英国の TWI (The Welding Institute) で発明された金属の接合方法であり、溶融凝固のプロセスを経ない固相接合の一種である<sup>[47][48]</sup>。Figure 4 は(a)FSW の概略を示す鳥瞰図および (b)接合部の断面模式図である。FSW は先端にプローブとショルダを持つ攪拌ツールと、接合材を強固に固定する治具とで構成される。回転させたツールを被接合材に挿入し、荷重を負荷した状態で接合線に沿って移動させて接合する。このとき被接合材は、摩擦熱で軟化した箇所が攪拌されて塑性流動し、ツールの後方で再結合して接合される。接合後の断面組織は中央の攪拌部 (Stir Zone, 以下 SZ), 攪拌されていないものの塑性変形の影響を残す熱加工影響部 (Thermo-Mechanically Affected Zone, 以下 TMAZ), 塑性変形の影響がない熱影響部 (Heat Affected Zone, 以下 HAZ) および母材からなる。一方、溶融溶接の溶接部は溶融金属 (Weld Metal, 以下 WM), HAZ および母材からなり、FSW は塑性変形による固有組織を持つ点が特徴的である。接合面の左右はツールの回転方向と接合方向が一致する前進側 (Advancing Side, 以下 AS) と反対を向く後進側 (Retreating Side, 以下 RS)

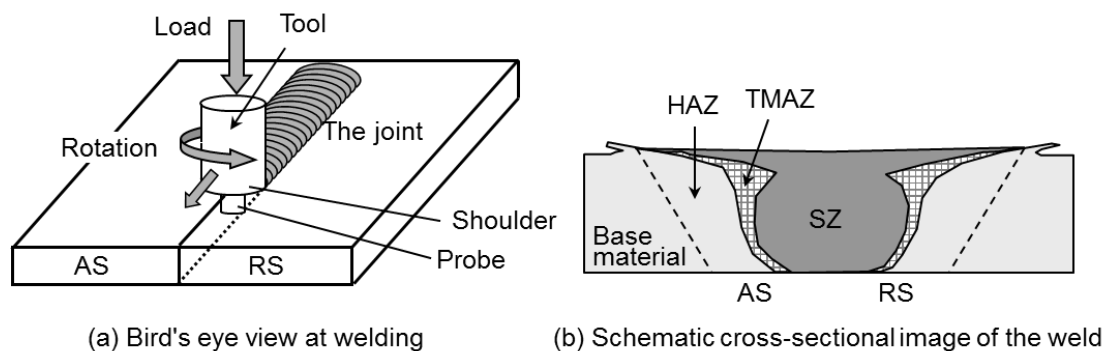


Figure 4 (a)FSW の概略を示す鳥瞰図および(b)接合部の断面模式図

で区別され、対称な組織にならない場合が多い。FSW は融点以下で接合する固相接合の一種であることから、特に熱伝導性が良く一般的な溶融溶接が難しいアルミニウム合金の接合に好適である。また、施工後の粒粗大化、残留応力、変形、ポロシティおよび凝固割れ等の熱的影響が少なく、施工は熟練を必要とない機械的作業であり、ヒュームやスパッタなどの問題もない。

FSW は発明から二十数年の間に、特にアルミニウム合金の低コスト接合技術として確立しており、鉄道、船舶およびロケット燃料タンクなどの製品には欠かせない接合法として活用されている。接合プロセスの応用技術も年々と進化しており、例えば、Figure 5 はドイツの KUKA Robotics 社が販売している 6 軸の垂直多関節ロボットの先端にツールを備えた FSW ロボットである。FSW の発明当初は荷重を厳密に制御するためにガントリークレーンにツールを備えた装置を用いて二次元空間で直線や曲線の接合を行っていたが、産業ロボットなどを用いて三次元空間の接合線でも接合できる技術が開発されている。FSW にはロボットを含めて様々な周辺技術が整備され、アルミニウム合金の接合においては溶融溶接などの他の手法と比較して圧倒的に有利な接合方法として認識されている。一方で、鉄鋼などの高融点材に対しては接合時の塑性流動が起こりにくいことから接合技術開発の難度が非常に高い。しかし、微細組織への熱影響が少なく、ブローホールや凝固割れ等の溶融溶接由来の欠陥を発生させないなどの利点から、溶接部の特性劣化が深刻な課題である高級鋼材やチタン合金などにおいて、高品質を損なわない接手法である FSW の適用が期待されている。

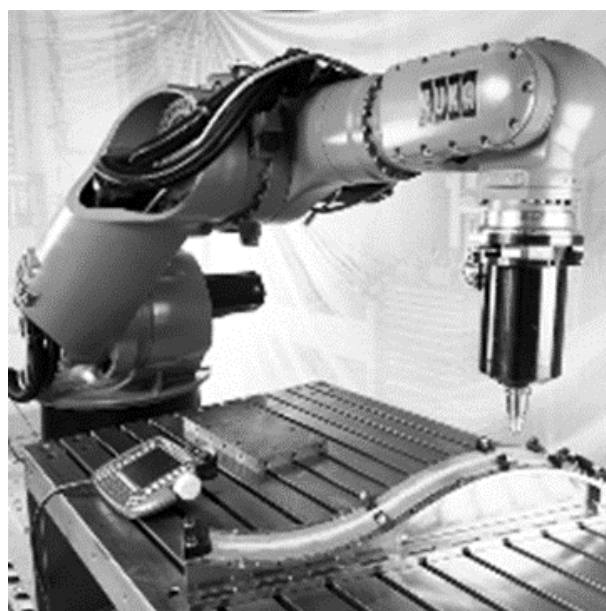


Figure 5 KUKA Robotics 製の FSW ロボット [49]



Figure 6 は各種金属に対する FSW の製品適用および研究開発における接合実績を示す図であり、各種金属の融点と接合厚さをグラフに示したものである。融点が高いアルミニウム合金では厚さ 100 mm の接合が可能であり、製品に適用されているものの中ではロケットの燃料タンクなどに厚さ数十 mm の接合が行われている。

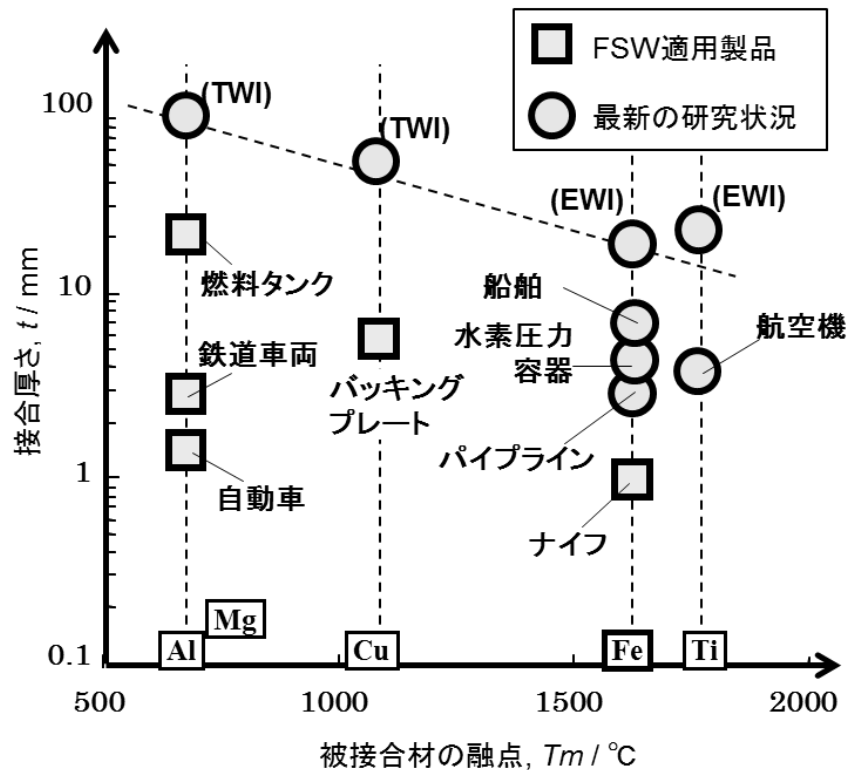


Figure 6 各種金属に対する FSW の製品適用および接合実績<sup>[47]~[56]</sup>

鉄鋼などの高融点材の製品適用は厚さ約 1 mm のナイフの刃先を硬化させる技術として適用されている例があるものの、信頼性が問われる構造部材への製品適用はまだなされていない。しかし、高融点材の FSW に関する研究開発は精力的に行われており、将来的には水素圧力容器、パイプライン建設、航空機などへ適用されることが期待されている<sup>[50]~[54]</sup>。高融点材に関する検討は 2000 年初頭から盛んに研究されていたが、研究当初は接合を可能にするツール材料が見つからずに接合そのものが困難であった。アルミニウム合金の FSW では工具鋼や超硬合金のツールが使用されるが、これらのツール材料では高融点材の接合に耐えることができない。摩擦熱による極高温と強制的に塑性流動させるための高負荷荷重に耐えるツール素材を開発することが

求められた。高融点材向けのツールとして最初に注目された素材は PCBN (Polycrystalline Cubic Boron Nitride)であり，米国の Mega-Stir 社により PCBN 製のツールが販売されている<sup>[50][51]</sup>。その後，様々な高温高強度材のツール材料が開発されており，現在では PCBN 以外にも W-Re 合金，Co 基合金，Ir 基合金，SIALON などでの接合試験が行われている<sup>[50]-[56]</sup>。米国の EWI (Edison Welding Institute)は W-Re 合金製ツールを用いて鉄鋼やチタン合金の接合を検討し，Figure 6 に示すように厚さ 20mm 超の接合を実現している<sup>[52]</sup>。

前述のように，鉄鋼などの高融点材の FSW は当初，接合そのものが困難な状況であったが，各種のツール材料の開発が進展したことで加速度的に接合事例が報告されている。今後は，他の溶接手法と比較して生産性のある接合プロセスを開発することが肝要である。具体的には，接合速度の高速化や接合荷重の低減が課題である。下記の(2)式は FSW の入熱量を検討する際に簡易的に表す式であり，単位時間当たりの発熱量  $W_c$  [W]である<sup>[47]</sup>。

$$W_c = \frac{4}{3} \pi^2 \mu P R D^3 \quad (2)$$

$$N = \frac{V}{R} \quad (3)$$

ここで， $\mu$  は摩擦係数， $P$  は垂直方向の圧力[N/m<sup>2</sup>]， $R$  はツール回転速度[s<sup>-1</sup>]， $D$  はショルダ直径[m]および  $V$  は接合速度[m/s]である。また，(3)式に示す  $N$  はツールが 1 回転する間に移動する距離を示す回転ピッチ[m]であり，接合速度  $V$  [m/s]と  $R$  [s<sup>-1</sup>]との比で表される。 $N$  はツールが接合線に沿って移動する際の接合入熱を適切に選定する際に参考にすることができ， $N$  が小さいときは入熱が大きいと言える。接合入熱が小さい場合は流動不足により接合線に沿って続くトンネル状の欠陥が発生し，接合入熱が大きい場合はバリなどで外に送出される肉が増え，内部が欠落することで欠陥が発生する。被接合材によって適切な  $N$  の範囲は異なるが，経験的に概ね  $10^{-1} < N < 10^1$  の範囲に設定する必要がある。塑性流動しにくい高融点材を接合する際は入熱量を大きくする必要がある。一方で，ツールは高温強加工の過酷な環境に曝されるために，ツール回転数  $R$  や接合速度  $V$  は制限される。先行文献<sup>[50]-[56]</sup>の中で報告されている  $R$  や  $V$  は，アルミニウム合金の接合に比べて 10 分の一以下に設定されることが一般的である。また，十分な入熱を加えるためにショルダ直径  $D$  を増大させることが効果的であるが，製品設計の上で接合部の大きさは制限される。そのため，高融点材の FSW で

は一般的に接合荷重  $P$  を大きくして入熱を確保する必要がある。TWI や EWI を初め、各国の研究機関では高融点材向けの FSW として重厚な装置を導入し、接合実績を積み重ねている。しかし、接合荷重の増大に合わせて装置剛性の増強を図ることは FSW の加工コストを増大させる課題となっている。例えば、アルミニウム合金の接合においては厚さ十 mm 程度の厚板接合においても接合荷重が 10 kN を超えることは少なく、上述した産業用ロボットや汎用の加工機でも装置設計が可能である。これに対して高融点材の FSW には数十 kN 以上の荷重が必要であり、接合装置は耐荷重性能を確保できるガントリークレーン駆動の大型装置に限定されている。

高融点材の FSW における荷重低減や高速化のニーズに対して、今後、接合入熱に着目した研究開発が活発に行われると予想され、摩擦攪拌を補助する予熱源の開発が一つの解決策として考えられている。これまでにレーザーや高周波コイルの熱源を FSW に組み合わせた研究開発が報告されている<sup>[57]-[69]</sup>。

本研究では、後述するとおり、二相ステンレス鋼の接合部に窒素を添加する目的でガス・タングステンアーク溶接 (Gas Tungsten Arc Welding, 以下 GTAW) と FSW とを組み合わせた複合型接合法を検討する。ただし、このハイブリッド手法の開発は、FSW の予熱源を比較検討する研究トレンドの中で見出したプロセス技術である。そのため、本論文では、二相ステンレス鋼の窒素添加法へ応用する前の検討として、まず初めに GTAW と FSW の複合型接合法の研究開発に触れるものとする。

## 1.5 本研究の目的および構成

1.3 節で述べた通り、スーパー二相ステンレス鋼は固有の溶接課題を有している。本研究では FSW を活用することでその溶接課題を解決し、スーパー二相ステンレス鋼に対して高品質な接合技術を開発することを目的とする。Table 3 はスーパー二相ステンレス鋼固有の溶接課題と本研究における解決手段の方針をまとめたものである。

Table 3 スーパー二相ステンレス鋼固有の溶接課題および解決手段

溶接課題	解決手段
① 相比バランスの保持	<ul style="list-style-type: none"> <li>● 低温接合である FSW を活用</li> <li>● 窒素元素を添加</li> </ul>
② 各種析出物の防止	<ul style="list-style-type: none"> <li>● 析出温度領域での保持時間を制御</li> </ul>

スーパー二相ステンレス鋼の固有の溶接課題として、相比バランスが保持しにくい点、および各種の析出物が生成される点が挙げられる。Figure 2 に示した通り、スーパー二相ステンレス鋼は融点直下ではフェライトリッチの組織となりやすいが、接合温度を 1000°C 程度まで低温化することができれば相比バランスのズレを小さく抑えることができる。そこで本研究では、固相接合法の FSW を用いることを基本方針として研究開発を開始した。その中で、さらに相比の安定性を確保するため、接合部に窒素添加を施す検討を行った。FSW は元来、フィラーやガスシールドを用いない接合法であり、元素添加が難しい接合プロセスである。そこで、本研究では、元素添加を行うために GTAW を FSW の前方に備えた複合型の接合法を活用した。一方で、 $\sigma$  相に代表されるスーパー二相ステンレス鋼の析出物に関しては、Figure 3 で示した通り、1000°C 以下の温度領域で析出する可能性が高まる。そこで、FSW の接合部における金属間化合物などの析出挙動を調査し、析出を回避する方法を検討した。まず、FSW の接合部を詳細に調査し、その後、FSW の接合速度を従来よりも遅くすることにより析出しやすい条件で接合試験を行った。接合部の微細組織を詳細に調査することで、各種析出物の析出挙動の解明を図った。

本論文は第 1 章にて、本研究に及んだ背景や課題を明記し、本研究の目的を示した。第 2 章は本研究のキー技術である GTAW-FSW の複合型接合法に関して、GTAW を FSW の予熱源として備えた場合の高速化および低荷重化に関して考察する。第 3 章では、スーパー二相ステンレス鋼の相比バランスを保持することを目的に FSW の接合部に窒素を添加する実験を行い、そのときの効果を検証する。このとき、第 2 章により構築した GTAW-FSW の複合型接合法をスーパー二相ステンレス鋼への窒素添加法へ応用する手法に関しても論じる。第 4 章では、スーパー二相ステンレス鋼の FSW 接合部における各種析出物の析出挙動を詳細に分析して考察する。接合速度を遅くすることで析出しやすい条件を選定し、その接合部の微細組織を各種の分析装置を用いて詳細に解析する。以上の研究結果を踏まえ、第 5 章では、本研究で得られた知見を総括する。

## 第2章 アーク溶接および摩擦攪拌接合の複合型接合法の従来の研究

### 2.1 緒言

FSW は難溶接材であるアルミニウム合金の接合方法として多用されている手法である。一方で、その接合部はブローホールや凝固割れ等の溶接由来の欠陥を持たず、FSW 特有の微細な結晶粒からなる攪拌組織を形成して高硬度特性を持つことなどから、継手品質が優れていることでも知られている<sup>[47][48]</sup>。既に FSW の適用が進んでいるアルミニウム合金や銅などの低融点材に比べて、鉄鋼やチタン合金などの高融点材は塑性流動が起こりにくく FSW による接合が困難であるが、高融点材に対しても高温で優れた耐久性を有する超合金やセラミックを用いたツールが開発されたことで接合ができるようになった<sup>[50][51]</sup>。FSW の継手品質は高いため、本研究の対象材であるスーパー二相ステンレス鋼を含む高級鋼材やチタン合金に対して、FSW の適用が期待されている。高融点材の FSW において、今後の重要な課題は、実用面での生産性を向上させることである。その一つの解決方法として、接合に要する入熱を補助するための熱源を付加した FSW の開発が考えられる。FSW は摩擦攪拌により被接合材を塑性流動させて接合しているが、他の熱源を組み合わせることにより被接合材の塑性流動を促進することができ、接合速度の高速化や接合荷重の低減に寄与することが期待される。予熱技術として、比較的初期に報告された誘導コイルを用いた検討において、予熱により荷重および軸トルクを低減できることが既に報告されている<sup>[57]</sup>。また、均一かつ高エネルギーの入熱が得られるレーザーを予熱源に用いた事例が多数報告されており<sup>[58]-[63]</sup>、例えば、低炭素鋼を接合した事例において、レーザー予熱を施すことで高速で無欠陥の接合ができることや、延性が乏しいマルテンサイトまたはベイナイトを形成しにくいことが報告されている<sup>[60]</sup>。それ以外にも、通電設備を用いてジュール熱で加熱するハイブリッド法なども報告されている<sup>[64]-[66]</sup>。本研究では、エネルギー密度が高く局所加熱に好適な熱源として、GTAW を予熱に用いたハイブリッド法に着目した。Figure 7 は GTAW トーチを FSW ツールの前方に備えた GTAW-FSW ハイブリッド接合法（以下、GTAW-FSW と略す）の模式図である。GTAW-FSW では溶加材を用いない GTAW 熱源により FSW ツール前方で被接合材を一度溶融させ、再度凝固した箇所を FSW で接合する。この GTAW-FSW を異材接合に用いた事例が報告されており、FSW 接合部と同等の引張強度や硬度の特性が得られる<sup>[67]-[69]</sup>。

しかし、レーザー、誘導コイルおよび抵抗加熱などを非溶融の熱源として使用する場合と異なり、GTAWを熱源に用いた場合はFSWツールの前方で被接合材を一度溶融させるため、溶融凝固に由来する脆弱な材料組織が現れる可能性があり、より詳細な調査が必要である。本研究では、低炭素鋼の接合方法としてFSWとGTAW-FSWを比較検討し、予熱による接合速度の高速化および荷重の低減を図ると同時に、GTAWを予熱に用いることが摩擦攪拌部の微細組織に与える影響を調査することを目的とした。

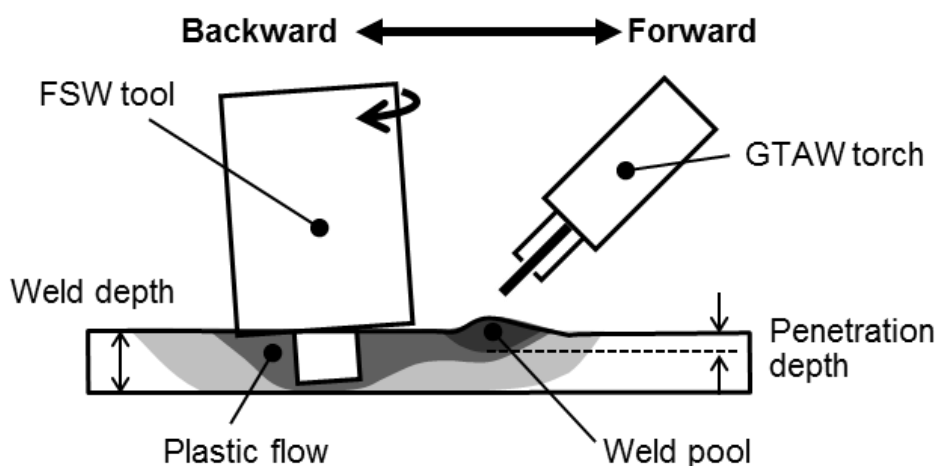


Figure 7 GTAW-FSW ハイブリッド溶接法の模式図

## 2.2 実験方法

本研究では、FSW、GTAW および GTAW-FSW をそれぞれ実施した。被接合材として、炭素濃度が 0.17 wt% である低炭素鋼（JIS SS400）を 200 mm×100 mm×5 mm の板状に加工したものを用い、その中央でビードオンプレート試験を実施した。

Table 4 接合試験条件の一覧

Test No.	Welding method	Welding speed	Rotation speed	Weld current	Weld voltage
1	GTAW-FSW	11.7 mm/s	150 rpm	300 A	17 V
2	GTAW-FSW	8.3 mm/s	150 rpm	300 A	17 V
3	GTAW-FSW	5.0 mm/s	150 rpm	300 A	17 V
4	GTAW-FSW	3.3 mm/s	150 rpm	300 A	17 V
5	FSW	5.0 mm/s	150 rpm	N/A	N/A
6	FSW	3.3 mm/s	150 rpm	N/A	N/A
7	GTAW	3.3 mm/s	N/A	300 A	17 V

Table 4 に接合試験条件の一覧を示す。FSW はツールの押込み深さを 3.0mm で一定になるように制御し、前傾角を  $3^\circ$ 、回転数を 150 rpm とした条件で接合した。接合速度  $v$  は FSW において無欠陥の接合部が得られる 3.3 mm/s を基準とし、GTAW-FSW では 3.3~11.7 mm/s の範囲から選択した。FSW のツールは、Figure 8 に示す通り、Co 基合金で作製し、接合深さが約 3mm となるようにプローブ長を 2.8mm、ショルダ直径を 17 mm とした。なお、用いた Co 基合金は  $L_{10}$  構造を有す  $Co_3(Al,W)$  を形成することで  $\gamma/\gamma'$  の二相からなる高温強化組織を持つ超合金である<sup>[55][56]</sup>。GTAW-FSW の接合試験は、GTAW トーチと FSW ツールとを組合せた接合装置を構成して実施した。



Figure 8 Co 基合金製の FSW ツール

Figure 9 は本研究に用いた GTAW-FSW の装置の外観(a)および接合部断面を前方から見たときの断面構成を模擬した図(b)である。GTAW トーチは FSW のツールの支持部と固定し、被接合材に対して  $45^\circ$  となるように配した。シールドから突き出したタングステン電極の先端を被接合材表面から 3 mm の高さに設置し、電極先端と FSW ツールとの距離は 10 mm とした。また、Figure 9(b)に示すように、GTAW による熔融部の大きさが FSW の攪拌部よりも過剰に大きくなならないよう、FSW の攪拌部が熔融部の全領域を覆うサイズとした。GTAW は電流を 300 A、電圧を 17 V とした条件で行い、GTAW の溶込み深さが全ての速度範囲で FSW のプローブ長よりも浅い 2mm 以下であることを確認した。GTAW-FSW の接合試験では、回転ツールを被接合材に挿入し、挿入が完了する直前に GTAW の電源スイッチを入れ、被接合材を乗せたステージ側を稼動させて長さ 100mm の接合を実施した。その際、FSW 装置は接合中に

押し込み深さが一定となるように制御し、ツールに負荷される垂直荷重およびツールを回転させるモータの消費電力を接合中に観測した。また、接合試験後の試験片を断面加工したものを3%硝酸含有エタノールでエッチングして実体顕微鏡および光学顕微鏡で観察した。また、接合した試験片はビッカース硬度試験機で硬さを評価した。

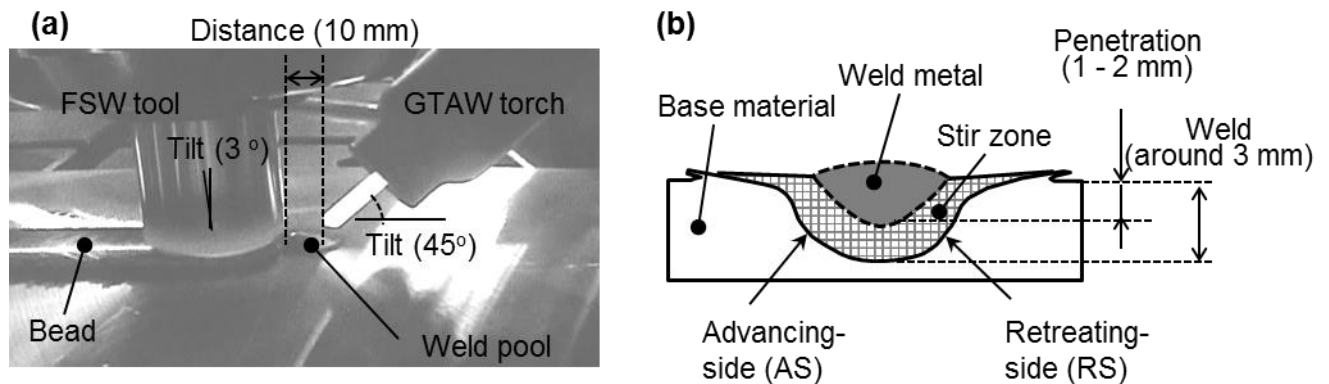


Figure 9 GTAW-FSW における(a)試験時の外観および(b)接合部断面の模式図

### 2.3 実験結果および考察

Figure 10 は接合速度  $v$  を変えて実施した GTAW-FSW および FSW の接合部の断面を実体顕微鏡で観察した像である。FSW では  $v=5.0 \text{ mm/s}$  のときに接合部に欠陥が形成され、無欠陥の接合部を得るためには  $v$  を  $3.3 \text{ mm/s}$  以下に制限する必要がある。一方、GTAW-FSW の場合は  $v=11.7 \text{ mm/s}$  のときに欠陥が発生するが、 $8.3 \text{ mm/s}$  以下の速度領域では欠陥が発生せず、FSW に比べて高速での接合が可能であることが分かる。Figure 10 で見られる接合部の欠陥は接合速度が速くなることで被接合材の塑性流動を起こす入熱が不足し、十分に結合されないことで発生した欠陥であり、熱源を組み合わせた GTAW-FSW ではより高速の接合速度で無欠陥の接合部を得られることが確認できている。Figure 11 は GTAW-FSW および FSW の接合部表面をカメラで撮影した外観観察像である。FSW の接合部表面には、特有の環状のトラックを重ねた表面が形成される。GTAW-FSW の場合も同様の表面形状が形成されていることが確認できるが、 $v=3.3 \text{ mm/s}$  のときには荒れた表面性状が得られている。接合中の FSW ツールのモータ消費電力を観測したところ、FSW は  $15\sim 17 \text{ kW}$  の範囲であり、GTAW-FSW は  $v=5.0\sim 11.7 \text{ mm/s}$  のときに  $14\sim 16 \text{ kW}$  であるのに対して、 $v=3.3 \text{ mm/s}$  のときに著しく低い  $9.5 \text{ kW}$  であった。モータ消費電力の大きさはツールにかかるトルク量と相



関する値である。すなわち、 $v = 3.3 \text{ mm/s}$  の低速の条件で接合した際にはモータにかかる FSW のトルクが小さくなった事を示している。これは GTAW の溶融部が拡大し、FSW のツールが通過する際の被接合材の一部が融点を超えていたために、塑性流動を起こすために必要なトルクが小さかったと考えられる。接合部の表面が荒れた性状を呈した原因は、一部が溶融した被接合材をツールで攪拌したことによるものと考えられる。

垂直荷重への影響として、Figure 12は $v = 5.0 \text{ mm/s}$ としたときのFSWおよびGTAW-FSWの垂直荷重をモニタリングした結果である。FSW中にツールへ負荷される垂直荷重は、ツールの挿入に伴って31kNまで増大した後、摩擦熱により温められることで17kNまで低下するが、接合線に沿って接合する際に再度上昇して接合中は32kN程度で一定となる。これに対して、GTAW-FSWはツール挿入時には同様に大荷重が負荷されるが、GTAWを開始した後の接合時に大きく荷重が低減し、垂直荷重は12kN程度で一定の値をとっていることが分かる。このことから、GTAWで予熱することで被接合材を軟化させ、FSWによって被接合材を塑性流動させる際に補助する効果を与えていることが分かった。

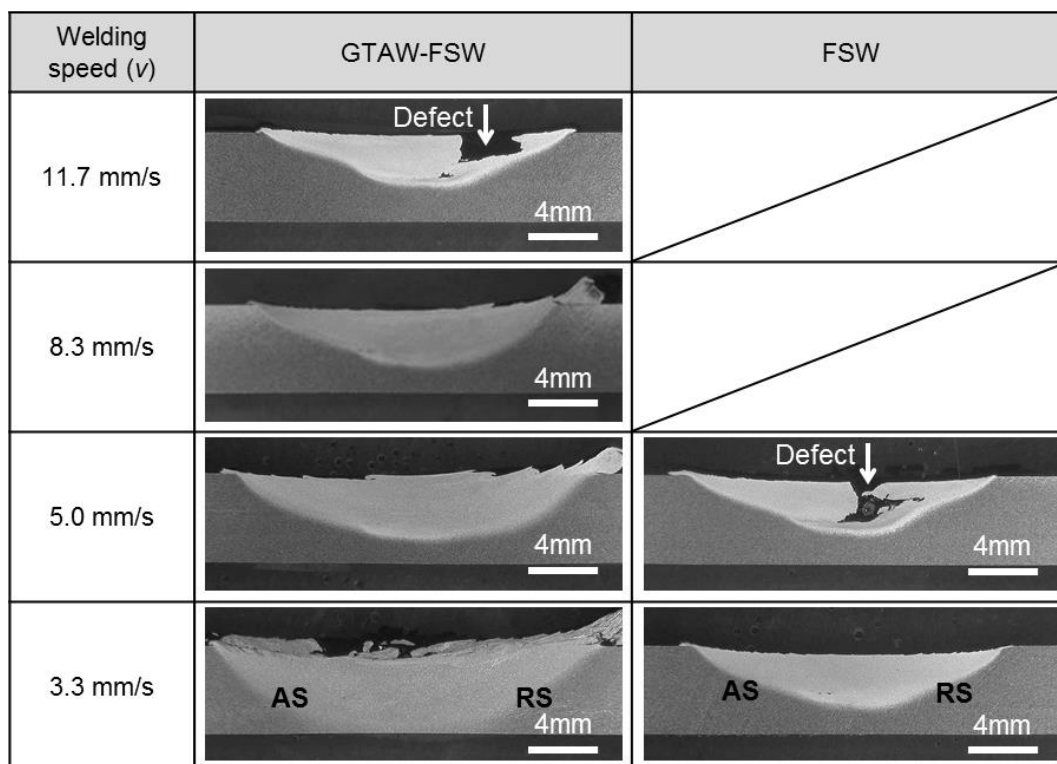


Figure 10 接合速度を変えた GTAW-FSW および FSW の各接合部の断面観察像

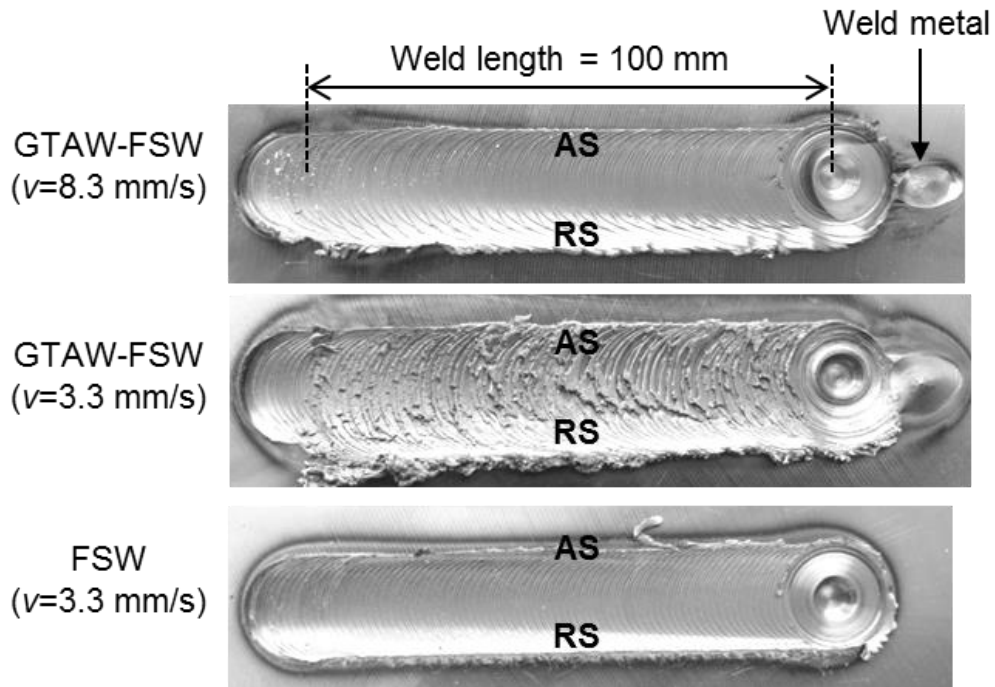


Figure 11 GTAW-FSW および FSW の接合部表面の外観写真

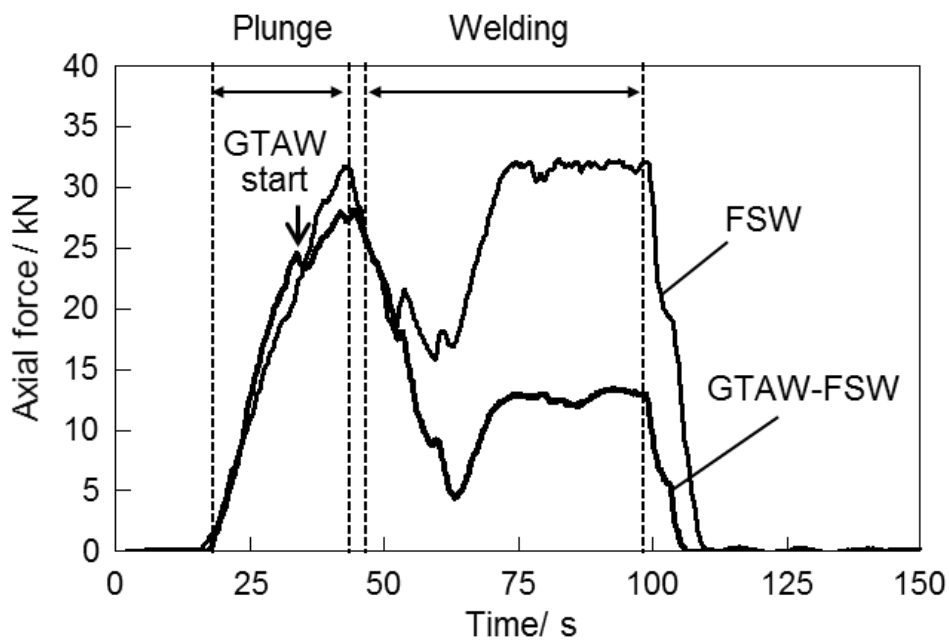
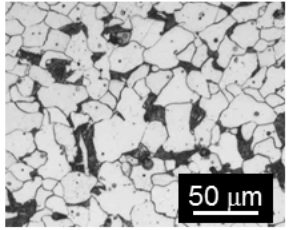
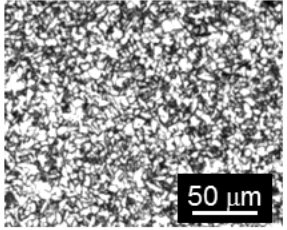
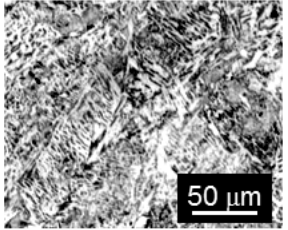


Figure 12  $v = 5.0 \text{ mm/s}$  における FSW および GTAW-FSW の垂直荷重プロフィール

さらに、GTAW を予熱に用いた際の微細組織を評価した。Figure 13 は、母材とそれぞれの接合部の断面において攪拌部もしくは溶融部中央の微細組織を光学顕微鏡で観察した結果である。本研究に使用した被接合材の母材は粒径が数十  $\mu\text{m}$  のフェライ

トとパーライトからなる亜共析組織を持つ低炭素鋼であり、ビッカース硬度 Hv は 140 であった。それに対して FSW の接合部は粒径が数  $\mu\text{m}$  に微細化された FSW 固有の攪拌組織が見られ、Hv=190 を示した。GTAW の溶接部にはデンドライト状の凝固組織がベイナイト化したものが見られ、Hv=230 を示した。一方、 $v = 8.3 \text{ mm/s}$  で接合した GTAW-FSW の接合部には、前方の GTAW で形成される溶融凝固の影響が確認されず、FSW と同様の微細結晶粒からなる攪拌組織が得られており、硬さも Hv=190 と FSW に近い値を示した。GTAW の溶接部では、過冷却状態の溶融鉄が固化して髭状のオーステナイトが急冷されてベイナイトを形成する。GTAW-FSW では、GTAW により溶融された箇所でオーステナイトの組織を形成するが、オーステナイトの状態でも FSW ツールにより攪拌されて微細化するため、冷却後に形成される組織は FSW と同様にフェライトおよびパーライトからなる微細組織であると考えられる。また、FSW ツールが通過する際に過剰に高温化された状態であった  $v = 3.3 \text{ mm/s}$  で接合した GTAW-FSW では、Figure 13 に示す微細組織において形状が扁平化した結晶粒が形成

Method	Base material	FSW	GTAW
v	N/A	3.3 mm/s	3.3 mm/s
OM image			
Hv	140	180	230

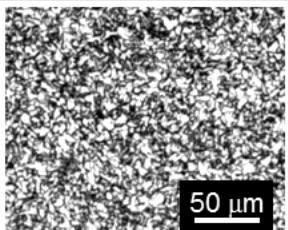
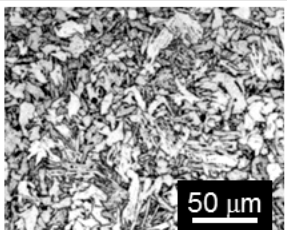
Method	GTAW-FSW	
v	8.3 mm/s	3.3 mm/s
OM image		
Hv	190	180

Figure 13 母材，FSW，GTAW および GTAW-FSW の光学顕微鏡像およびビッカース硬度の比較

されていることが分かる。ただし、硬さは  $Hv=180$  と FSW の接合部に近い値であり、こちらにも溶接部に見られるベイナイトは形成されていない。扁平状の結晶粒は、髭状に形成されたオーステナイトが摩擦攪拌中に十分に分断されないまま残り、フェライトとパーライトに変態した組織であると考えられる。

## 2.4 結言

低炭素鋼に対して FSW の接合速度の高速化および荷重の低減を目的に、GTAW を予熱源に用いた GTAW-FSW の装置を試作し、FSW の場合と比較した。下記に得られた知見を示す。

- 1) ツールの回転数を 150 rpm に固定して接合速度の高速化を検討した結果、無欠陥の接合部が得られる接合速度  $v$  は、FSW では 3.3 mm/s 以下に制限されたのに対し、GTAW-FSW では 8.3 mm/s まで高速化することができた。ただし、GTAW-FSW において  $v=3.3$  mm/s の低速で接合した場合、GTAW により過剰に高温化された被接合材に FSW ツールが進入して攪拌を起こし、接合部表面が荒れた性状を呈した。
- 2) GTAW の予熱によりツールに負荷される荷重は低減し、 $v=5.0$  mm/s で接合した際は FSW の接合中の垂直荷重が 32 kN であったのに対し、GTAW-FSW ではその 40% 以下の 12 kN であった。
- 3)  $v=8.3$  mm/s での GTAW-FSW の接合部は、GTAW の熔融凝固の組織を含まず、FSW 固有の微細結晶粒からなる攪拌組織が得られた。一方、 $v=3.3$  mm/s で接合した GTAW-FSW の接合部には扁平状の結晶粒を含む攪拌組織が得られた。

低炭素鋼を被接合材に用いた今回の実験により、GTAW-FSW は FSW よりも約 2 倍の高速化を達成し、FSW と同等の継手品質が得られることを明らかにした。高融点材の接合において、GTAW-FSW は継手品質の高さと生産性を両立し得る手法として期待できる。熔融させる熱源である GTAW を FSW と組み合わせる試みは世界的に見てもまだ検討が少なく、GTAW-FSW により FSW に近い接合部を得られた結果は貴重な成果である。本研究の第 3 章では本章の結果を元に、FSW 接合部への窒素添加として GTAW-FSW を応用した検討を行う。

## 第3章 窒素添加法およびその微細組織への影響に関する研究

### 3.1 緒言

二相ステンレス鋼はオーステナイト ( $\gamma$ 相) とフェライト ( $\delta$ 相) の二相組織からなるステンレス鋼であり、中でもスーパー二相ステンレス鋼は高度に耐食性および強度特性を両立する次世代の構造材料である。しかし、スーパー二相ステンレス鋼には第1章で述べたとおり、溶接部で耐食性が著しく悪化する課題がある。第一の溶接課題として、融点直下の高温に晒される溶融凝固部やHAZでは $\delta$ 相を拡大しやすく、 $\delta$ 相と $\gamma$ 相の相比が母材のものからずれる問題がある。それに対応する策として、消耗電極やフィラーを用いた溶接手法ではそれらの溶加材にNiなどの $\gamma$ 安定化元素を多く含有させたものが用いられる<sup>[3][7][8]</sup>。また溶接部への窒素添加として、GTAW、プラズマ溶接およびレーザー溶接などでシールドガスに窒素ガスを混入させて窒素を添加する手法が報告されている<sup>[13]-[17]</sup>。窒素は強力な $\gamma$ 相安定化元素であり<sup>[12]</sup>、同時に第1章の(1)式で示したPRENを向上させる元素である。窒素混合ガスを用いたGTAWの接合部は窒素添加されて高い孔食発生臨界温度を有することが可能となる。一方、固相接合法であるFSWを用いて二相ステンレス鋼を接合することが検討されている。これまでに、摩擦攪拌接合部では結晶粒が微細化されるものの、母材と比較的近い相比バランスを持つ二相組織が形成されることが報告されている<sup>[70]-[72]</sup>。またFSWで接合された二相ステンレス鋼の耐食性は母材と同等またはそれ以上の特性を有することが報告されている<sup>[70][71][73]</sup>。二相ステンレス鋼の中でもPRENが40以上を示すスーパー二相ステンレス鋼は比較的多くの窒素を含むことを特徴としており、UNS-S32750で規定される代表的なスーパー二相ステンレス鋼は0.24 mass%以上の窒素を有する。なお、窒素は精錬中の鋼材へ添加しにくい元素でもあり、UNS-S32750として市販されている鋼材は規定の下限值である0.24 mass%Nの窒素濃度を持つものが多い。

本研究では、スーパー二相ステンレス鋼において高耐食の接合部を形成することを目的とし、FSWの接合部に窒素を富化し、その微細組織へ与える影響を評価する。FSWは溶加材やシールドガスを用いず、原理的に元素添加を行わない接合手法であるため、元素添加に関する手法も検討する必要がある。具体的には、第2章で構築したGTAW-FSWの複合型接合法を用いた手法を含めて、2種の窒素添加法を検討した。

窒素添加を施していない FSW と，窒素添加した FSW，および GTAW の接合試験を実施し，その接合部の微細組織を評価することで FSW 接合部への窒素添加の効果を評価する。

### 3.2 実験方法

本研究に用いた被接合材は圧延された厚さ 12mm の板材であり，UNS-S32750 で指定されるスーパー二相ステンレス鋼である。

Table 5 本研究に用いたスーパー二相ステンレス鋼の化学組成

Material welded	Chemical composition / mass%										
	Fe	C	Si	Mn	P	S	Cu	Ni	Cr	Mo	N
Duplex Stainless Steel UNS-S32750	Bal.	0.017	0.50	0.84	0.024	0.001	0.19	6.9	25.0	4.0	0.24

Table 6 接合試験条件の一覧

Test No.	Welding method	Shield gas composition	Welding speed	Rotation speed	Weld Current
1	FSW	N/A	1.7 mm/s	200 rpm	N/A
2	FSW	N/A	3.3 mm/s	200 rpm	N/A
3	FSW	Pure N <sub>2</sub>	1.7 mm/s	200 rpm	N/A
4	GTAW	Pure Ar	1.7 mm/s	N/A	300 A
5	GTAW	Ar-10%N <sub>2</sub>	1.7 mm/s	N/A	300 A
6	GTAW	Ar-10%N <sub>2</sub>	3.3 mm/s	N/A	300 A
7	GTAW-FSW	Ar-10%N <sub>2</sub>	1.7 mm/s	200 rpm	300 A
8	GTAW-FSW	Ar-10%N <sub>2</sub>	3.3 mm/s	200 rpm	300 A

Table 5 に被接合材の化学組成を示す。窒素濃度は UNS-S32750 で窒素含有の下限として指定される 0.24 wt% を含み，また二相の体積比率は  $\gamma$  相が約 55% になるように調整されている。FSW，GTAW および GTAW-FSW の試験はビードオンプレートで 300 mm×100 mm×12 mm の板に長さ 100 mm に渡って実施した。

Table 6 はそれぞれの接合試験の条件の一覧を示す。FSW ツールは Figure 14 に示すとおり，プローブ長が 4.2mm，ショルダ直径が 23.0mm の PCBN 製のツールを用い，ツール前傾角を 3°，回転数を 200rpm として実施した。GTAW はトーチを 45°に傾けてベース電流を 300A，電圧を 17V として実施し，シールドガスには純アルゴンガス

または Ar-10%N<sub>2</sub> 混合ガスを用いた。Figure 15 は本研究で検討した 2 種の窒素添加法の実験の様子である。Figure 15 (a) は FSW のツール周辺を覆うガスシールドを設け、  
接合中に純窒素ガスを流して窒素中で FSW を実施する手法である。Figure 15 (b) は  
GTAW-FSW を用い、GTAW のシールドガスに Ar-10%N<sub>2</sub> 混合ガスを使用して、FSW  
の前段で窒素添加を図る手法である。GTAW-FSW の実験は FSW ツールの外周面と  
GTAW の電極の先端との距離が 10mm となるように固定した。GTAW-FSW は、第 2  
章の結果より、FSW よりも高速条件にすることが好適であるため、接合速度は 1.7  
mm/s および 3.3 mm/s の 2 水準の試験を実施した。Figure 16 は、GTAW-FSW において  
左側の始点から右側の終点までのビード全体を観察した外観写真である。GTAW-  
FSW の接合部において、ツールを挿入した始点付近は GTAW と FSW の入熱が過剰  
となり表面欠陥 (Defect) が発生した。しかし、始点以外の領域では欠陥の無い接合  
部を形成できており、本研究では表面欠陥の影響がないように、ビードの中央部を抜  
き出して断面の組織観察や窒素濃度分析を実施した。断面の微細組織は、光学顕微鏡、  
走査型電子顕微鏡 (Scanning Electron Microscope, 以下 SEM) , および電子後方散乱  
回折法 (Electron Back Scatter Diffraction, 以下 EBSD) を用いて観察した。断面試験片  
の窒素濃度は電子線マイクロアナライザ分析 (Electron Probe Micro Analyzer, 以下  
EPMA) で測定し、測定値のバラつきを小さくするために測定領域から 10 箇所を測定  
して平均値を求めた。また、EPMA での測定結果は、接合部を測定した同じ方法で母  
材の窒素濃度を測定し、Table 5 の結果と比較して大きな誤差が生じていないことを  
確認した。

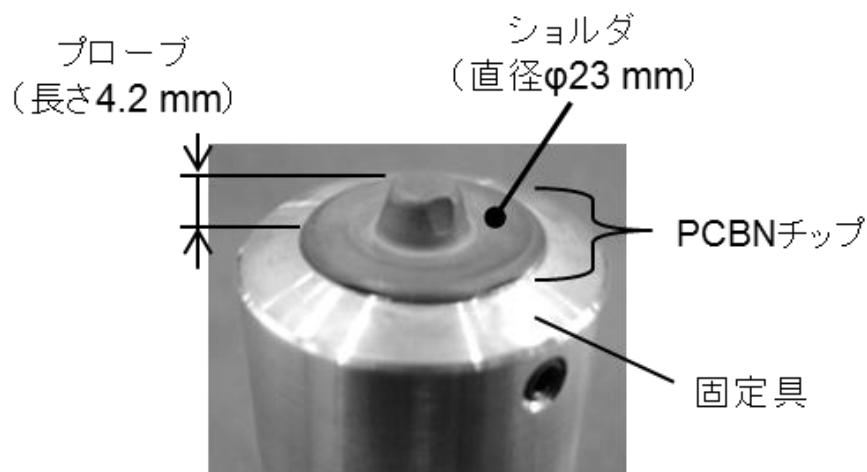


Figure 14 PCBN 製の FSW ツール

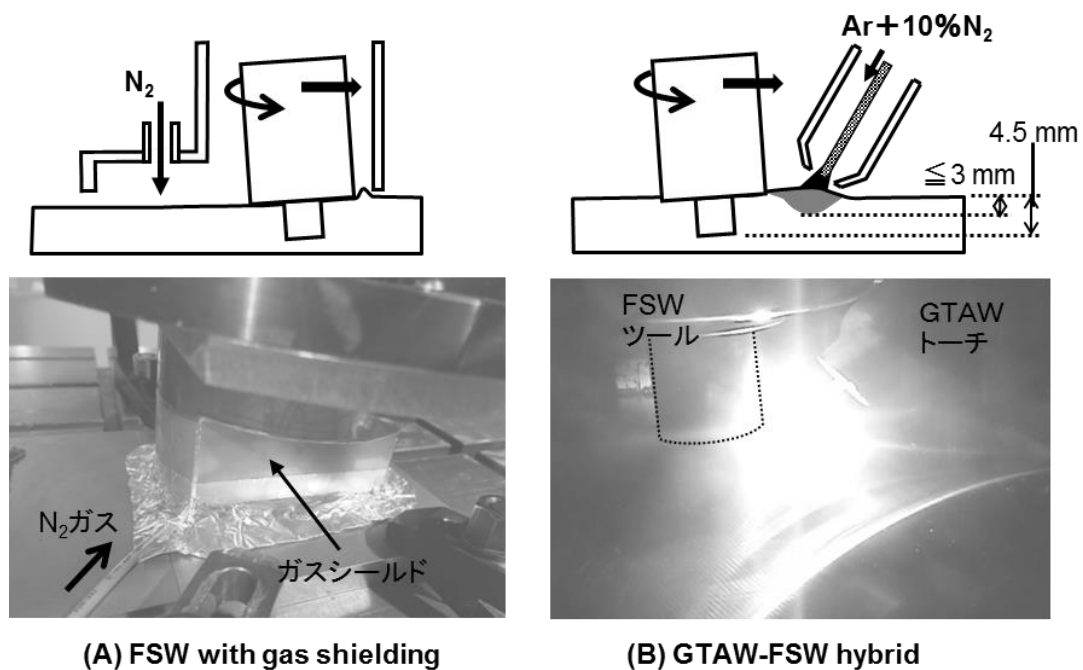


Figure 15 本研究で検討した窒素添加法。(a)窒素ガス中での FSW, および(b)窒素含有ガスを用いた GTAW-FSW

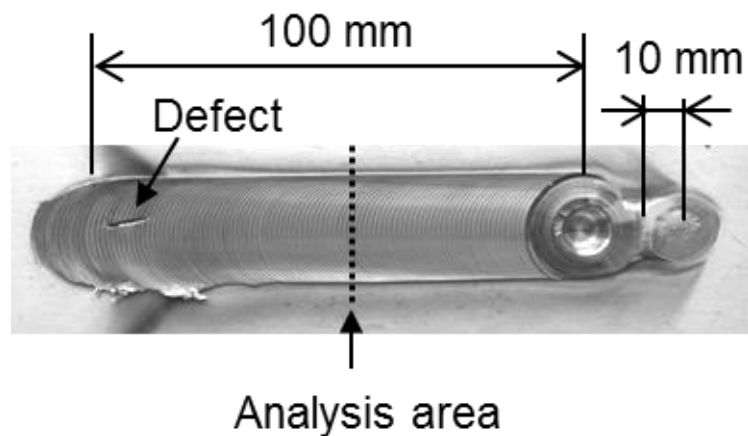


Figure 16  $v = 3.3 \text{ mm/s}$  における GTAW-FSW の接合部表面の外観

また、耐食性試験として、ASTM 規格の G48 の Method C として規定される浸漬試験を実施した。Figure 17 は浸漬試験に供した試験片形状およびマントルヒータを用いた加熱保持実験の外観写真である。ASTM-G48 Method C の浸漬試験は、加熱した腐食性溶液  $6\% \text{FeCl}_3 + 1\% \text{HCl}$  に試験片 ( $N=2$ ) を浸漬し、72 時間保持したのちに取り出して腐食の有無を確認する手法である。同様の試験を同一の試験片に対し、 $45^\circ\text{C}$  を初期



温度として 5°C 間隔で最高 75°C まで昇温させて実施し、各温度での腐食状況を確認した。そのとき、腐食が発生する温度を調査し、それぞれの試験片の耐食性を評価した。ASTM-G48 Method C は均質な母材試験片に対して孔食発生臨界温度を同定する評価手法であるが、本研究では接合部を含む試験片に対して実施し、孔食以外の面状の腐食なども観察した。なお、最高到達温度は母材の UNS-S32750 の孔食発生臨界温度である 75°C とした。

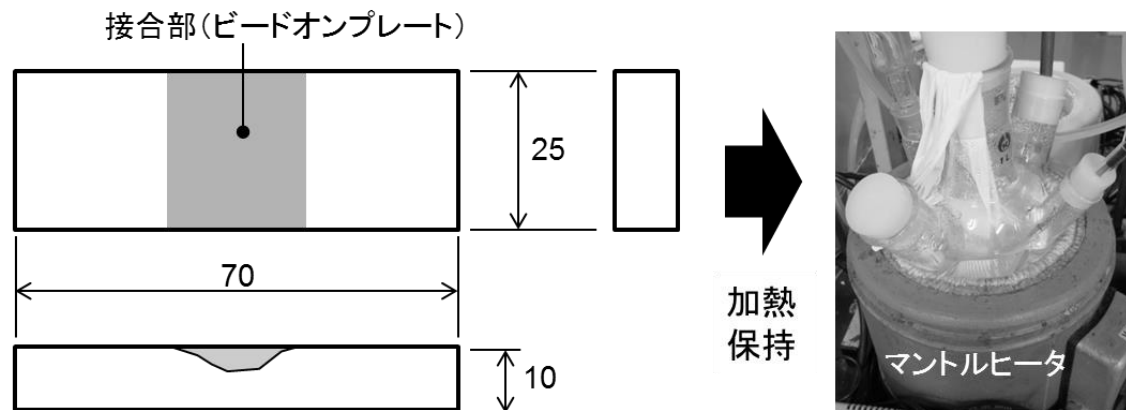


Figure 17 ASTM-G48 Method C の浸漬試験における試験片形状およびマントルヒータでの加熱実験の外観写真

### 3.3 実験結果および考察

まず、FSW、GTAW および GTAW-FSW において接合条件の選定を行った。Figure 18 は FSW、GTAW および GTAW-FSW における各接合速度での断面観察像である。FSW は 1.7 mm/s で深さ約 5 mm の無欠陥の摩擦攪拌部が得られたが、3.3 mm/s では PCBN ツールが破損して接合ができなかった。GTAW はいずれの速度でも無欠陥の溶金部を形成し、低速の 1.7 mm/s ではより大きな溶金部を形成した。一方、GTAW-FSW は、FSW に比べてツールへの負荷が減ることから、より高速の 3.3 mm/s とした場合でもツールが破損せずに深さ約 5 mm の攪拌部を形成することができた。Figure 19 はそれぞれの接合速度における GTAW-FSW の AS 外部の熱影響部を観察した光学顕微鏡像である。低速の 1.7 mm/s では攪拌部の外側の熱影響部において、Figure 19(a)の Region-A で示す通り、AS および RS の両方で針状の結晶組織が見られた。これは GTAW で形成された熱影響部の組織がそのまま攪拌されずに残存したものである。Figure 19 (b)の 3.3 mm/s で接合した GTAW-FSW では GTAW の熱影響部が残されずに攪拌部の組織が形成されており、この結果、FSW の接合速度はツールの耐久性により

1.7 mm/s とする必要があるが、GTAW-FSW では 3.3 mm/s とした条件でより FSW に近い接合部が得られることが分かった。接合速度を倍化することで、生産現場では接合にかかるタクトタイムを半減することができ、大幅な生産性向上を期待できる。

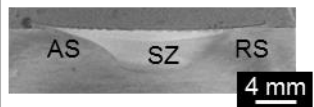


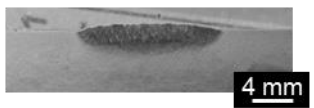

Speed	FSW	GTAW using Ar-10% N <sub>2</sub>	GTAW-FSW using Ar-10% N <sub>2</sub>
1.7 mm/s			
3.3 mm/s	No photo (Tool was broken.)		

Figure 18 FSW, GAW, GTAW-FSW の各接合速度における断面観察像

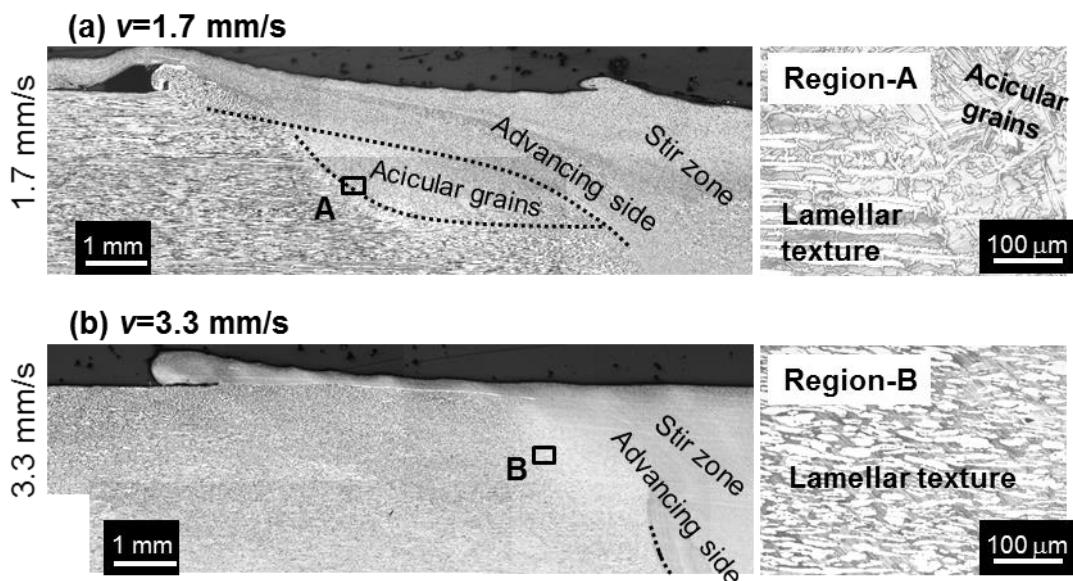


Figure 19 GTAW-FSW の熱影響部の光学顕微鏡像

次に、EBSDを用いて各接合試験片の $\delta$ 相および $\gamma$ 相のフェーズマップを調査した。Figure 20は母材(a)と、FSW(b)およびGTAW(c, d)の接合部をEBSDで分析したフェーズマップである。接合部は、表層からの深さが1.0 mmの位置を分析した。分析した面内で $\gamma$ 相が全体に占める面積率を $\gamma$ 相比率 $R_\gamma$ として計算し、調査したそれぞれの断面で比較した。ベースとなる母材は $\gamma$ 相比率 $R_\gamma$ が55%であり、圧延方向に沿ってラメラ状に伸びた二相組織を持つ材料である。純Arガスで接合したGTAWは $\delta$ 相が増大し、 $R_\gamma$ は溶金部で22%、HAZで36%となった。それに対して、窒素を混合したシールドガスで接合したGTAWは、溶金部で著しく $\gamma$ 相が増大して $R_\gamma=86\%$ を示す一

方で、HAZでは逆に $\delta$ 相が増大して $R_\gamma=37\%$ である。一方、FSWは母材の $R_\gamma$ に近い値を示し、SZおよびTMAZの $R_\gamma$ は51~52%である。FSW接合部の $R_\gamma$ が母材から変化しない結果は先行文献<sup>[70]-[73]</sup>の報告と一致する。ただし、本研究では接合部をさらに詳細に分析した結果、 $\delta$ 相が増大している箇所があることを確認した。Figure 21はFSWの接合部における断面観察像(a)および各箇所から分析したフェーズマップ(b)である。FSWはFigure 20(b)に示した通り、深さ1.0mmの位置では、ほとんど母材と変わらない $R_\gamma$ を示すが、一方で、表層に $\delta$ 相が増大している箇所が見られた。Figure 21(a)の表層を拡大した光学顕微鏡像により、最表面に厚さ約200 $\mu\text{m}$ の層が形成されていることが分かる。この場所をEBSDで分析したCのフェーズマップでは $\delta$ 相が増大して $R_\gamma=42\%$ の組織を形成している。本研究では、 $\delta$ 相が増大した数百 $\mu\text{m}$ の層をフェライトリッチ層と呼ぶことにする。接合部の断面試験片から、EPMAを用いて窒素濃度を測定した結果、表層から深さ1.0mmの位置では母材と同等の0.24wt%Nであるのに対し、フェライトリッチ層内の深さ100 $\mu\text{m}$ の位置では0.19wt%Nであり、窒素濃度が下がっていることがわかった。金属の表層は表面拡散により部材内部よりも早い拡散が起こる。FSW接合部の表層では、拡散により運ばれてきた窒素元素が $\text{N}_2$ または原子Nとしてガス化し、表層から脱離したと考えられる。フェライトリッチ層は、FSWの表層において脱窒素反応に起因したことで形成されたと考えられる。

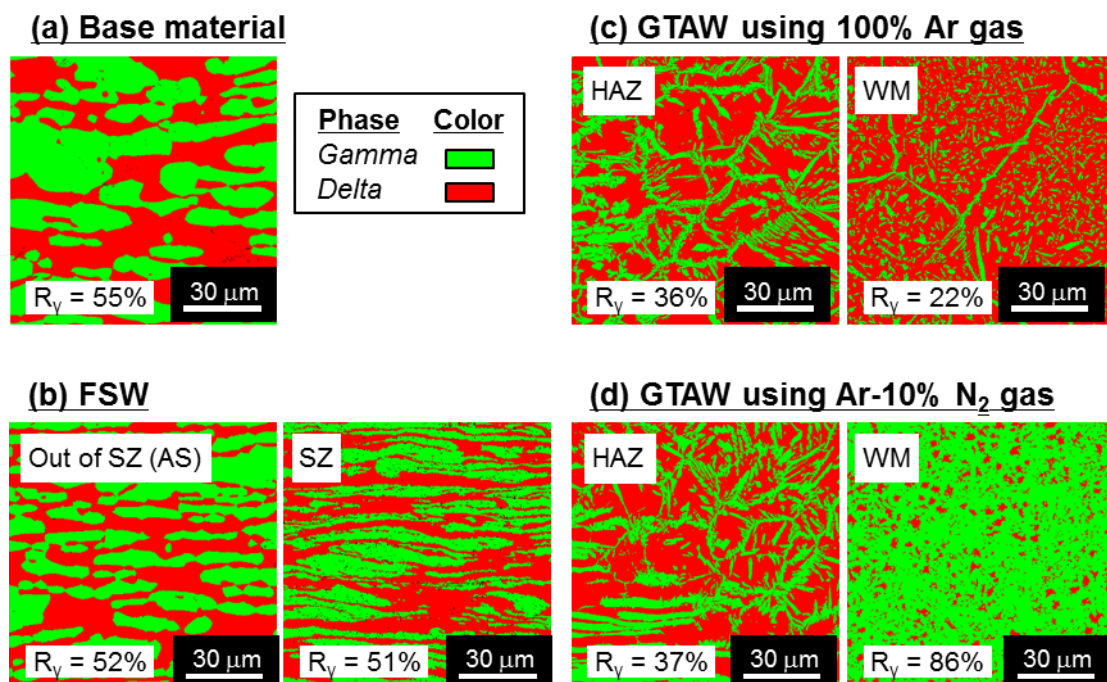


Figure 20 母材(a)とFSW(b), Pure Ar ガスによるGTAW(c), およびAr-10% $\text{N}_2$ ガスに

よる GTAW(d)の接合部における EBSD フェーズマップ (深さ 1.0 mm)

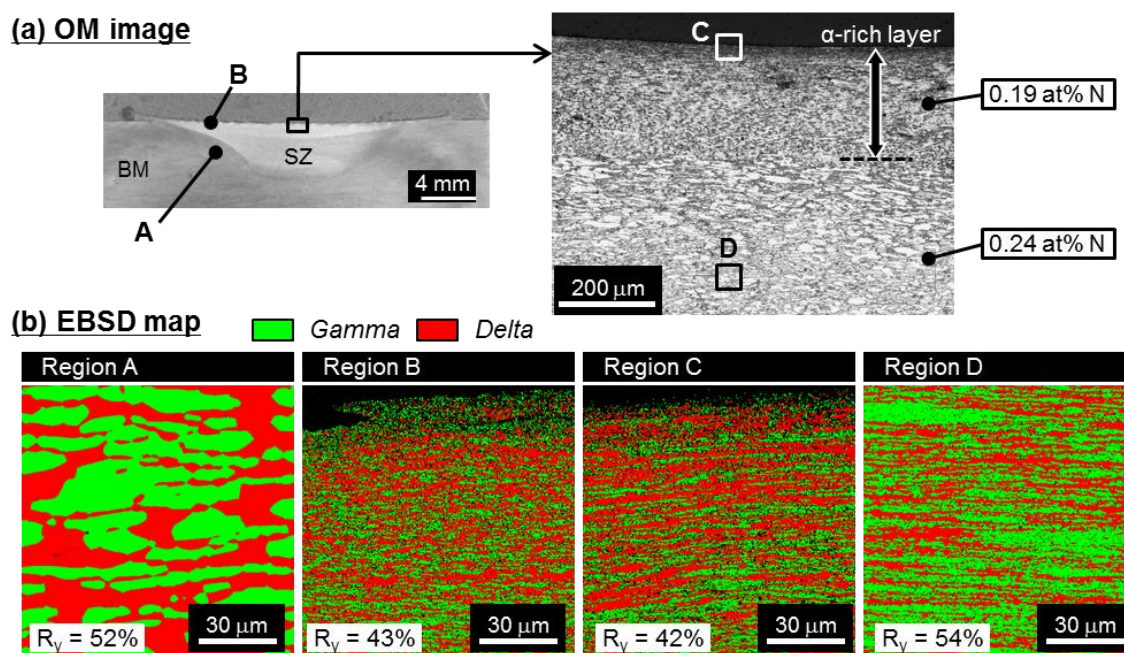


Figure 21 FSW における (a)接合部断面像および (b)EBSD のフェーズマップ

Figure 22 は GTAW-FSW により窒素添加を施した接合部の断面観察像(a)および EBSD によるフェーズマップ(b)である。また, Figure 23 は FSW(a), 窒素雰囲気中の FSW(b), 窒素混合ガスを用いた GTAW-FSW(c)の各接合部の表層を比較した EBSD のフェーズマップである。GTAW-FSW で接合した攪拌部は, Figure 22(b)に示す通り, 表層においても  $R_\gamma$  が 52~55% であり, 母材の  $R_\gamma$  が保持された。Figure 22(a)の光学顕微鏡像を見ても, フェライトリッチ層は確認されず, 表層から深部まで含めて  $R_\gamma$  は約 55% で一定である。深さ 100  $\mu\text{m}$  の位置での窒素濃度は 0.22 wt% N であり, 母材よりも僅かに窒素が減っているが, FSW に比べると GTAW-FSW は母材に近い窒素を保持している。一方, ガスシールドを用いて窒素雰囲気中の FSW を行った接合部 (Figure 23(b)) は表層にフェライトリッチ層が形成されており, 窒素添加を施さなかった FSW (Figure 23(a)) とほとんど同じ  $R_\gamma=53\%$  であった。



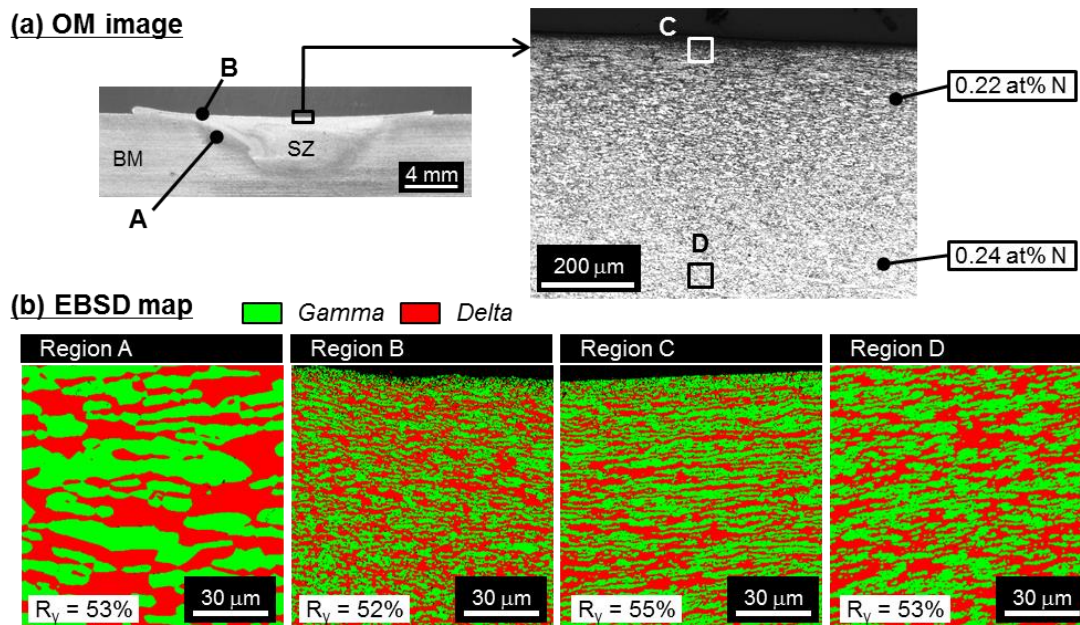


Figure 22 窒素混合ガスを使用した GTAW-FSW における(a)接合部断面像, および (b)EBSD のフェーズマップ

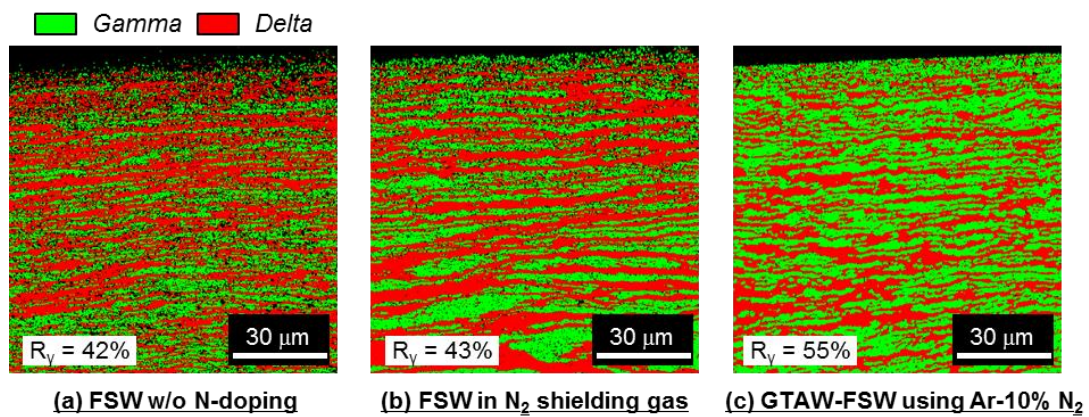


Figure 23 FSW および GTAW-FSW の表層のフェーズマップの比較

Table 7 EPMA で分析した窒素濃度および母材からの窒素濃度の変化量の比較

Test No.	Specimen	Welding speed	Nitrogen concentration	Increment from BM
1	FSW	1.7 mm/s	0.19 wt%	- 0.05 wt%
3	FSW in N <sub>2</sub> shielding gas	1.7 mm/s	0.19 wt%	- 0.05 wt%
4	GTAW using pure Ar	1.7 mm/s	0.15 wt%	- 0.09 wt%
5	GTAW using Ar-10%N <sub>2</sub>	1.7 mm/s	0.34 wt%	+ 0.10 wt%
8	GTAW-FSW using Ar-10%N <sub>2</sub>	3.3 mm/s	0.22 wt%	- 0.02 wt%
-	Base material (BM)	Not applicable	0.24 wt%	Not applicable

Table 7 は EPMA で分析した窒素濃度および母材からの変化量を比較した結果である。FSW の表層を測定した No.1 および 3 の結果は、窒素ガスシールドの有無に関わらず、母材より 0.05 wt% 低減していることが分かった。FSW の表層では窒素の脱離が発生し、 $\delta$  が安定化しやすい組成となったことでフェライトリッチ層が形成されたと考えられる。No.4 の GTAW の接合部の窒素濃度は Ar ガスを用いた場合に 0.09 wt% 低減するのに対し、No.5 の Ar-10% N<sub>2</sub> 混合ガスを用いた場合は反対に 0.10 wt% 増大している。窒素濃度の変化が大きく、溶融したスーパー二相ステンレス鋼は窒素の脱離や吸収が起こりやすい環境であると言える。それらの結果と比較して、No.8 の Ar-10% N<sub>2</sub> 混合ガスを用いた GTAW-FSW の接合部の窒素濃度は 0.22 wt% であり、比較したものの中で最も母材に近い値を実現している。前方の GTAW により局部的に窒素が吸収されていると考えられるが、その後の FSW により、窒素は再度脱離しているように見える。スーパー二相ステンレス鋼は母材の精錬時に 0.24 wt% の窒素濃度で安定になるように調整された鋼材であり、FSW ツールによる固相での摩擦攪拌が結果的にスーパー二相ステンレス鋼の組成にとって安定的な窒素濃度に近づけたと考えられる。GTAW-FSW の表層の窒素濃度は僅かに母材よりも低下するが、フェライトリッチ層を形成するほどの差ではなく、その結果、相比バランス自体は母材と同等の 55% 付近を維持したものと考えられる。

Table 8 浸漬試験 (ASTM G48 Method-C) における試験片の耐食性評価結果

Temperature [°C]	FSW (Test No.1)	GTAW-FSW using by Ar-10%N <sub>2</sub> (Test No. 8)	GTAW using by 100% Ar (Test-No.4)
45	No corrosion	No corrosion	No corrosion
50	No corrosion	No corrosion	No corrosion
55	No corrosion	No corrosion	Crevice corrosion
60	No corrosion	No corrosion	Crevice corrosion
65	No corrosion	No corrosion	Crevice corrosion
70	Crevice corrosion	No corrosion	Crevice corrosion
75	Crevice corrosion	Cracking	Crevice corrosion and pitting corrosion

Table 8 は ASTM G48 Method-C の浸漬試験における試験片の耐食性評価の結果である。浸漬試験は 45°C を開始温度とし、スーパー二相ステンレス鋼の母材の孔食発生臨

界温度である 75°C を終了温度として実施した。Figure 24 は 75°C で浸漬させた後の試験片の外観および拡大像を比較したものであり、FSW(a)、GTAW-FSW(b)およびGTAW(c)をそれぞれ示す。GTAW の試験片は 55°C の試験において孔食が発生する前に面腐食が発生し、溶接部を中心に大きく減肉した。減肉を引き起こす面腐食の発生により試験片表面は孔食が発生しにくい状態であるが、Figure 24(c) で示す通り、75°C では腐食により減肉した箇所の近傍に孔食によるピットも確認された。Figure 24(a) の FSW の試験片は GTAW よりも高い耐食性を示して 65°C 以下では目立った腐食が見られなかったが、70°C ~75°C の試験で腐食が起こり、孔食は発生しないものの GTAW と同様に接合部で腐食して減肉した。これらの試験片に対して、窒素添加を施した Figure 24(b) の GTAW-FSW の試験片は最終の 75°C の試験を終えても大きく減肉されておらず、接合部の近傍にクラックが確認されたのみであった。浸漬試験の結果、GTAW-FSW により窒素添加を施した接合部は FSW よりも高い耐食性を示し、母材の孔食発生臨界温度である 75°C の試験では僅かにクラックを発生させる微小な腐食が発生した。

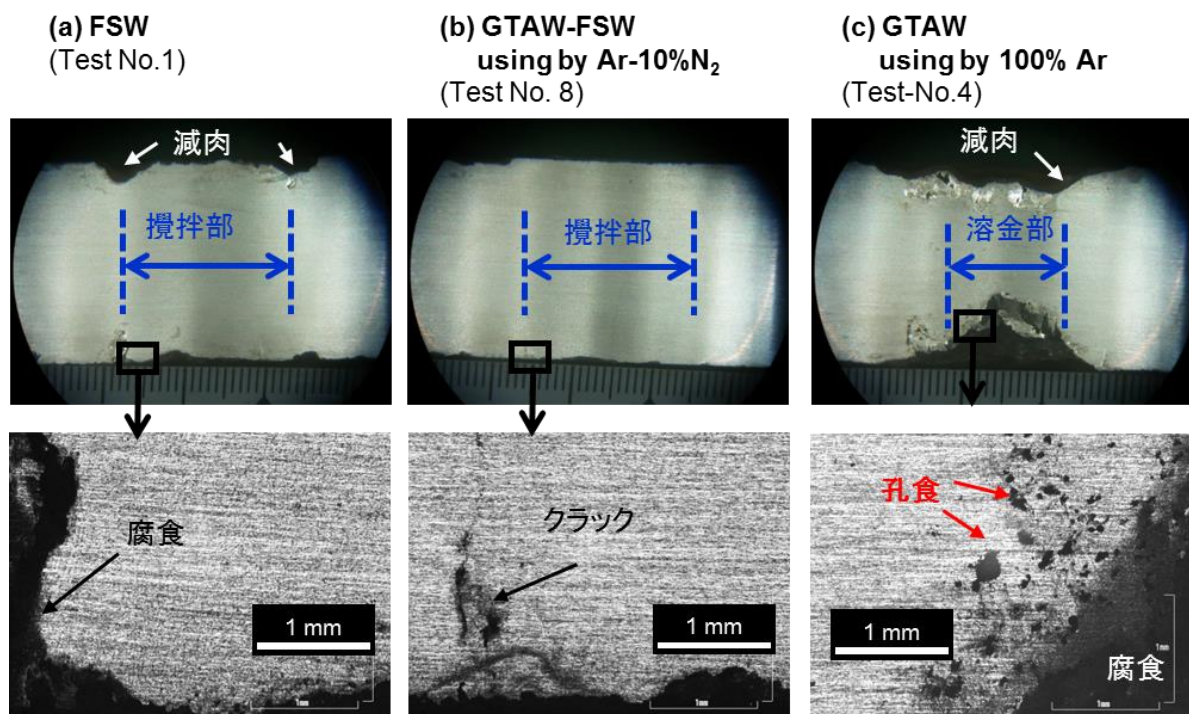


Figure 24 75°C の浸漬試験を終了した後の試験片表面の観察像の比較

### 3.4 結言

スーパー二相ステンレス鋼 (UNS-S32750) の FSW において、 $\delta/\gamma$  の相比バランスの

保持を目的に窒素添加手法の開発および微細組織へ与える効果に関して検討した。下記にその結果を示す。

- 1) FSW の接合部では、GTAW の溶接部に比べて母材に近い相比バランスが得られた。しかし、FSW においても表層約 200  $\mu\text{m}$  の領域で窒素濃度が欠乏し、フェライトの体積比率が増大したフェライトリッチ層が形成されることが分かった。
- 2) 二種類の窒素添加法を検討した結果、窒素雰囲気中で FSW を行う方法では効果が得られなかった。一方、Ar-10%N<sub>2</sub> 混合ガスを用いた GTAW-FSW により従来の FSW よりも窒素の欠乏を抑止することができ、フェライトリッチ層を有さない接合部を形成することができた。
- 3) ASTM G48 Method-C の浸漬試験により耐食性を評価した結果、窒素添加を施した GTAW-FSW は窒素添加を施していない GTAW や FSW よりも高い耐食性を示し、母材の孔食臨界発生温度においても微小な腐食に限定された。

スーパー二相ステンレス鋼の第一の溶接課題である  $\delta/\gamma$  の相比バランスに着目し、GTAW-FSW を用いることで接合部に窒素添加を施し、高い耐食性を得られることを確認した。スーパー二相ステンレス鋼のもう一つの溶接課題は固有の析出物による特性悪化である。FSW の接合温度はその析出温度領域に近く注意が必要である。次の第 4 章では FSW 接合部における析出の挙動に関して調査する。本章の FSW および GTAW-FSW の実験では、いずれの接合部にも析出が確認されなかった。次章では接合条件を変えて析出物の析出を誘導し、微細組織の観察を行うこととする。



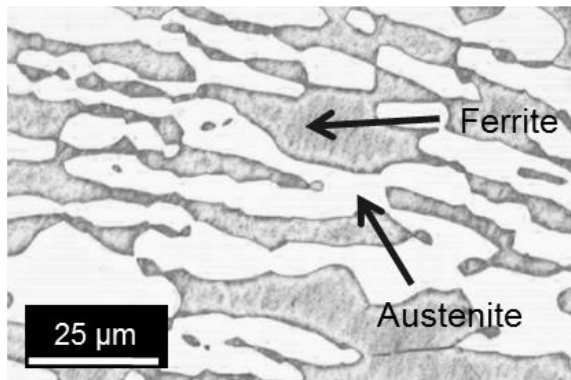
## 第4章 摩擦攪拌接合部の析出物の挙動に関する研究

### 4.1 緒言

スーパー二相ステンレス鋼は優れた材料特性を有することで知られているが、溶接部で複数種の金属間化合物や窒化物が析出する可能性があり、これらの析出により耐食性などの特性が著しく損なわれることが知られている。Figure 25 は、本研究に用いたスーパー二相ステンレス鋼の断面を光学顕微鏡像として、熱処理していない母材(a)および 800°C で 30 分間加熱した熱処理材(b)を示す。熱処理前の母材では、 $\delta$  相と  $\gamma$  相がラメラ状に並んだ二相組織が確認できる。一方、熱処理材の光学顕微鏡像では  $\sigma$  相が析出しており、析出物は最も暗いコントラストとして観察できる。 $\sigma$  相は二相ステンレス鋼を熱処理した際に見られる析出物としてよく知られており、 $\sigma$  相の析出は耐食性の悪化などを引き起こす<sup>[10]</sup>。二相ステンレス鋼の界面エネルギーは  $\delta$  相と  $\gamma$  相との結晶粒界が最も高く、 $\sigma$  相は  $\delta/\gamma$  粒界で析出しやすい<sup>[28]-[30]</sup>。 $\delta$  から  $\gamma'$  への変態が起こり、各元素の溶解度の違いから  $\gamma'$  相の周囲で Ni が吸収されて、Cr や Mo が排出される現象が起こり、Cr や Mo を多く含む  $\sigma$  相が析出すると考えられ、 $\sigma$  相は  $\delta$  結晶粒側に析出するとされる<sup>[32][33]</sup>。Figure 25(b)においても、 $\sigma$  相は  $\delta$  相を侵食するように析出している様子が観察できる。

本研究では第 3 章において、スーパー二相ステンレス鋼の  $\delta$  相および  $\gamma$  相の相比バランスに着目し、FSW では相比バランスが保持されやすく、さらに窒素添加を施した GTAW-FSW により母材とほとんど同等の相比バランスを持つことを示した。これまでに観察した FSW および GTAW-FSW の接合部には  $\sigma$  相などの析出は確認されていない。しかし、FSW の接合部の温度は融点の約 8 割とされ、その接合温度は Figure 3 に示した通り、いくつかの析出物が析出する温度領域と重複する可能性が高い。析出物は耐食性などの材料特性へ与える影響が大きいため、スーパー二相ステンレス鋼の FSW において析出挙動を把握することが非常に重要である。本研究では析出物が析出しやすい接合条件を選定し、そのときの接合部での析出挙動を分析する。析出の条件は温度と時間で決定づけられる。析出に適した温度領域に長時間に渡って保持することにより、金属間化合物や窒化物は析出する。そこで、本研究では、接合速度を遅くした接合試験を実施し、その微細組織を詳細に分析することで、FSW の接合部における析出挙動を把握することとする。

(a) Base material without heating



(b) Heat treated material (800°C, 30min)

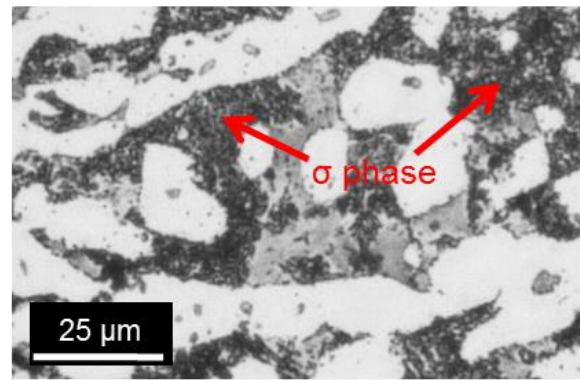


Figure 25 スーパー二相ステンレス鋼の母材(a)および 800°Cで 30 分間加熱処理した熱処理材(b)の断面試験片の光学顕微鏡像

#### 4.2 数値解析による析出物の調査結果

まず、析出物の種類を把握するために、数値解析による調査を行った。Figure 26 は本研究の被接合材と同じ化学組成を持つスーパー二相ステンレス鋼に対して Thermo-calc.により平衡相を計算した結果である。700°C以上の温度域での平衡相を示す。スーパー二相ステンレス鋼は 1000°C以上の温度領域では、 $\delta$ 相と $\gamma$ 相の相比が変化するものの、析出物は現れない。しかし、1000°C以下では、熱安定相として $\sigma$ 相および $\text{Cr}_2\text{N}$ が主に析出する。特に、 $\sigma$ 相は析出物の体積率が数十%近くまで増大する可能性がある金属間化合物であることがわかる。さらには Figure 27 は同じスーパー二相ステンレス鋼に対して JmatPro を用いて恒温変態曲線 (TTT 図: Time-temperature-transformation diagram) を計算した結果である。各相が体積率で 0.5%以上となるときの領域をプロットした。恒温変態曲線を算出した結果、スーパー二相ステンレス鋼は比較的短い時間領域において、 $\sigma$ 相、 $\text{Cr}_2\text{N}$ に加えて、 $\chi$ 相および LAVES 相を形成する可能性があることが分かった。すなわち、これらの金属間化合物および窒化物は、FSW の接合部において析出する可能性が高いと言える。

$\sigma$ 相は Fe-Cr (-Mo) 系の正方晶の構造を持つ金属間化合物であり<sup>[27]</sup>、二相ステンレス鋼の代表的な析出物である<sup>[31][10][23]</sup>。 $\chi$ 相は  $\text{Fe}_{36}\text{Cr}_{12}\text{Mo}_{10}$  の組成を持つ立方晶の金属間化合物である<sup>[34]</sup>。Figure 26 に現れないことから分るとおり、平衡相では無く準安定の相であり、熱処理環境下で長時間保持すると $\sigma$ 相に変態するという報告もある<sup>[31][10][36]-[38]</sup>。 $\text{Cr}_2\text{N}$ は窒素を多く含むスーパー二相ステンレス鋼でよく見られる析出物

であり，六方晶の構造を持つ<sup>[3][10][40]</sup>。一部では，立方晶の CrN の析出も報告されているが<sup>[41][42]</sup>，Figure 27 から分かるとおり，Cr<sub>2</sub>N は CrN よりも遥かに短い時間で析出する。LAVES 相は二種の金属の組成が AB<sub>2</sub> となる金属間化合物であり，diamond または hexagonal diamond の構造を持つ<sup>[3][10]</sup>。

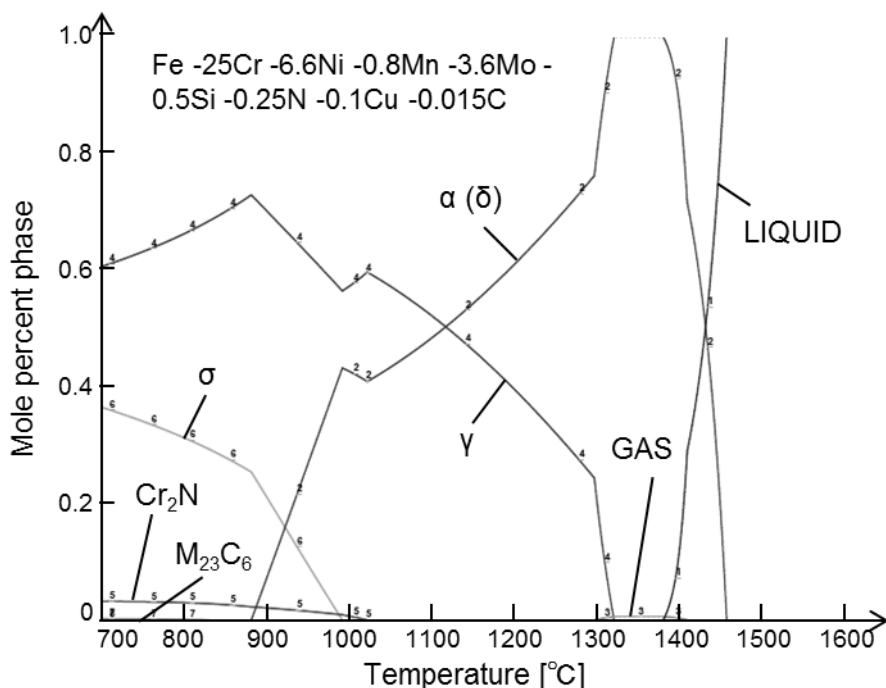


Figure 26 Thermo-calc.を用いて計算したスーパー二相ステンレス鋼 (UNS-S32750) の平衡相

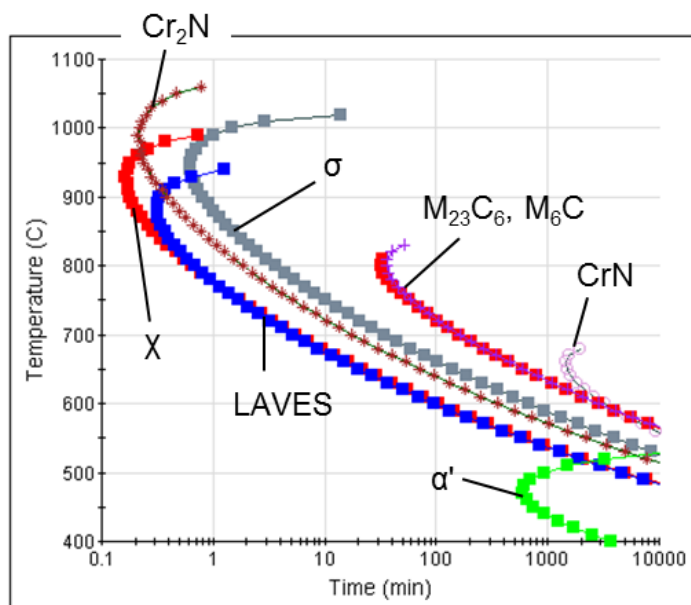


Figure 27 JmatPro を用い，各相が 0.5vol% 以上となる領域を計算したスーパー二相ステンレス鋼 (UNS-S32750) の恒温変態曲線

### 4.3 実験方法

本研究には第 3 章に引き続き、Table 5 で用いた同一のスーパー二相ステンレス鋼を使用した。FSW の試験はビードオンプレートで 200 mm に渡って実施した。

Table 9 接合条件の一覧

Test No.	Welding method	Welding speed	Rotation speed	Tilt	Depth
1	FSW	3.3 mm/s	400 rpm	3°	5.1 mm
2	FSW	2.5 mm/s	400 rpm	3°	5.1 mm
3	FSW	1.7 mm/s	400 rpm	3°	5.1 mm
4	FSW	0.83 mm/s	400 rpm	3°	5.1 mm
5	FSW	0.42 mm/s	400 rpm	3°	5.1 mm

Table 9 はそれぞれの接合試験の条件の一覧を示す。接合試験は接合速度を 0.42 mm/s ~ 3.3 mm/s の範囲で変化させ、その影響を評価する。回転数は 400 rpm、ツール前傾角は 3°、挿入深さは 5.1 mm でそれぞれ一定とした。FSW ツールは Figure 28 に示すとおり、プローブ長が 4.5 mm、ショルダ直径が 18.0 mm のサイアロン製のツールを用いた。接合したビードの中央部から断面試験片を抜き出し、微細組織を光学顕微鏡、SEM および EBSD を用いて観察した。なお、光学顕微鏡の観察面は 10 kmol/m<sup>3</sup> KOH 溶液により電解エッチング処理を施して観察した。さらに SEM 観察により析出物が確認された箇所を集束イオンビーム装置 (Focused Ion Beam, 以下 FIB) でサンプリングし、走査型透過電子顕微鏡 (Scanning Transmission Electron Microscope, 以下 STEM) および透過型電子顕微鏡 (Transmission Electron Microscope, 以下 TEM) にて詳細に観察した。

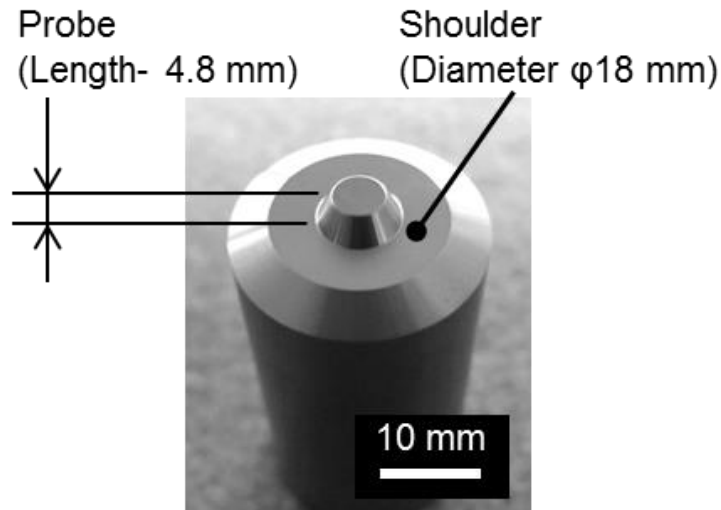


Figure 28 サイアロン製のFSWツール

#### 4.4 実験結果および考察

FSWの接合部温度を評価するため、熱電対を用いて温度を測定した。Figure 29は1.7 mm/sで接合した際の試験片の測定温度プロファイルを示す。攪拌部内に熱電対を挿入するとツールとの接触により機器を故障させる。そのため、温度測定はFigure 29(a)に示すように、シース熱電対の先端を攪拌部の底面に接触させるように配置し、熱電対の直上を接合する事により攪拌部底面の温度を測定した。測定温度プロファイルを見ると、ツールが通過する際に温度が最高点を示し、約900°Cまで上昇している。攪拌部内部ではさらに高温に加熱されていると予想されるが、少なくとも攪拌部の周囲では $\sigma$ 相などが析出する600°C~900°Cの析出温度領域に晒されることが分かる。

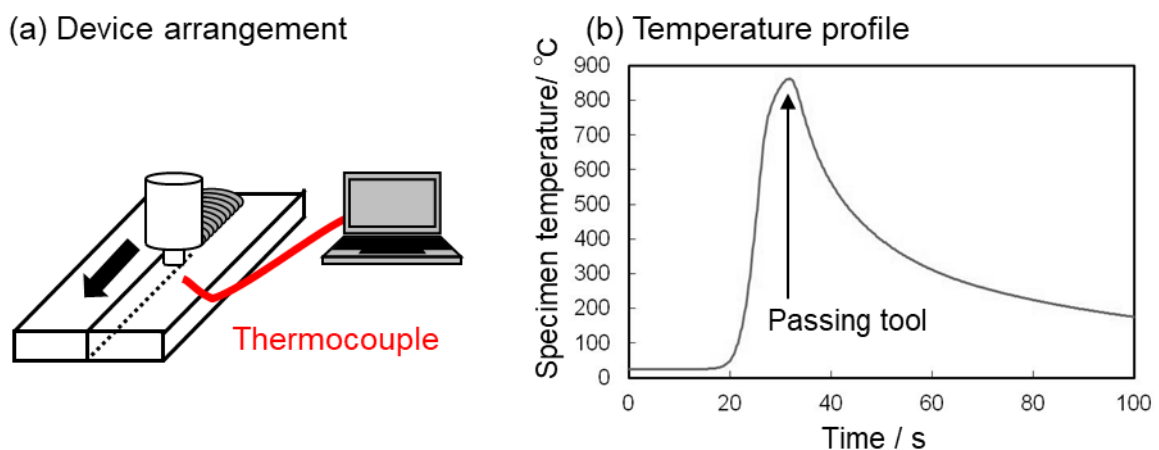


Figure 29 1.7 mm/sで接合した際の試験片の測定温度

Figure 30 は本研究で実験した FSW の接合部の断面を実体顕微鏡で観察した結果である。接合速度  $v$  が  $2.5\sim 3.3\text{ mm/s}$  のとき、攪拌部の AS 近傍に接合欠陥が発生した。これは速度が過剰に速いために入熱が不足し、AS での結合が十分に行われなかったことにより発生するトンネル状の接合欠陥である。それに対して、 $v$  が  $1.7\text{ mm/s}$  以下では欠陥を発生させずに接合することができ、 $v = 1.7\text{ mm/s}$  で接合した接合部はショルダ端部から攪拌部が碗状に広がった理想的な形状が形成されている。 $1.7\text{ mm/s}$  の  $1/2$  および  $1/4$  まで低速化した  $v = 0.83\text{ mm/s}$  および  $0.42\text{ mm/s}$  の試験では、接合欠陥は発生しなかったが、攪拌部の AS 近傍に母材の二相組織と異なるコントラストを持つ正体不明の組織が観察された。

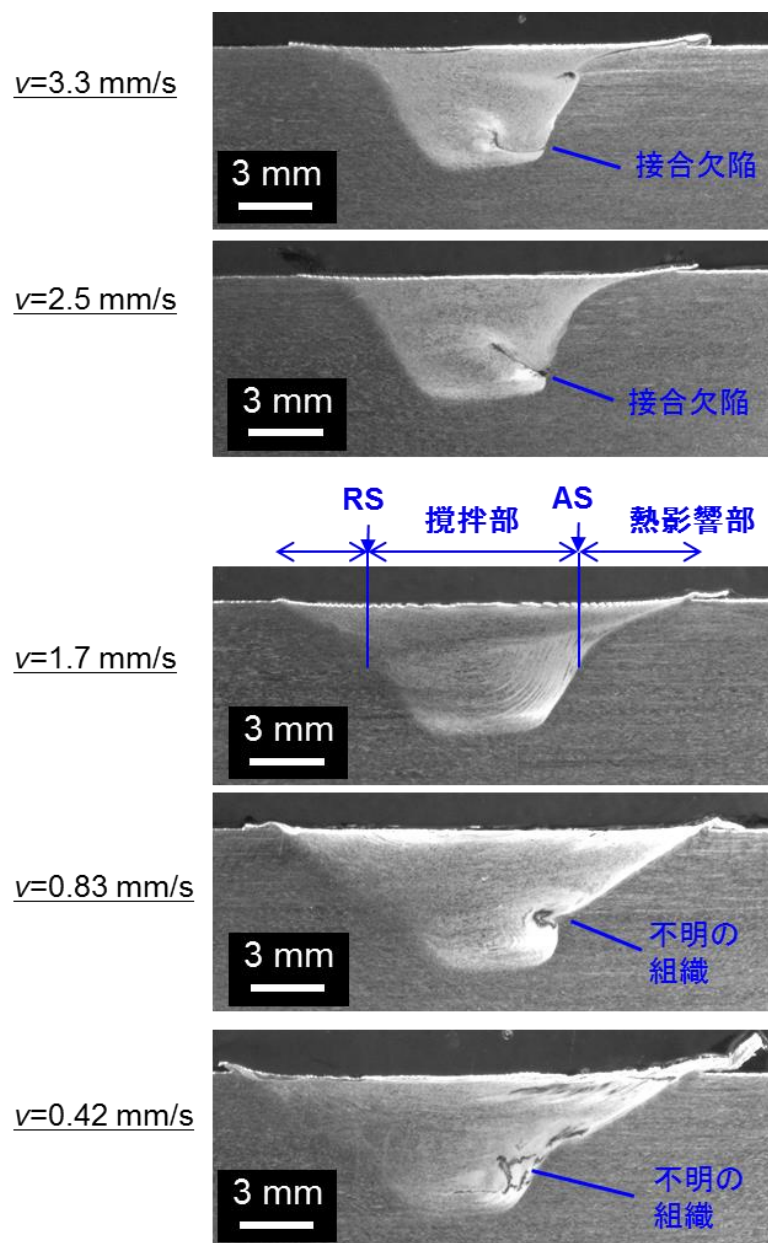


Figure 30 接合速度を変えた際の接合部断面の実体顕微鏡像の比較



Figure 31 は  $v = 0.42 \text{ mm/s}$  の試験片の断面の光学顕微鏡像である。攪拌部内部には AS の壁面に沿って、帯状の集合組織が形成されていることが分かる。本研究では、電子顕微鏡を用いて熱影響部や攪拌部内部の帯状の集合組織に関してさらに詳細な分析を行った。

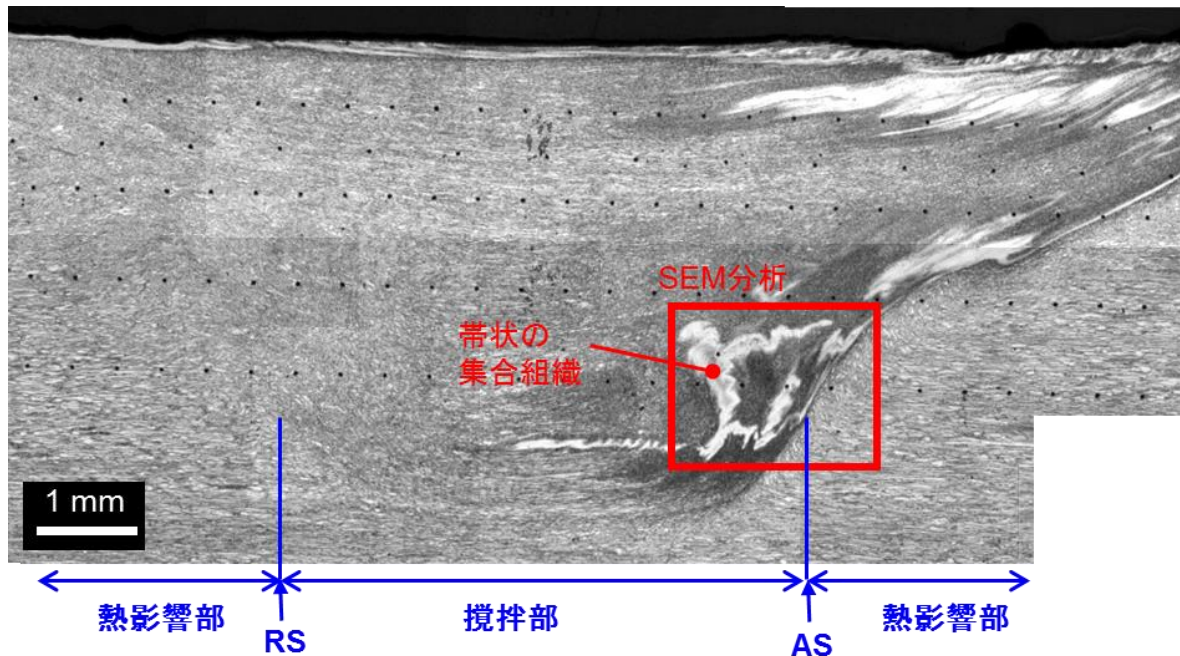


Figure 31  $v = 0.42 \text{ mm/s}$  で接合した攪拌部断面の光学顕微鏡像

Figure 32 は  $v = 0.42 \text{ mm/s}$  で接合した試験片の熱影響部の SEM 観察像である。AS の外周面である攪拌部と熱影響部との境界面から母材の方向に約  $2.0 \text{ mm}$  の範囲を詳細に観察した。熱影響部の中において、境界面の近傍には析出物を示すものは確認されず、境界面から約  $1.5 \text{ mm}$  の位置に母相以外の相として、明るいコントラストを有する析出物が確認された。Figure 33 は Figure 32 の高倍率観察像において析出物が見られた位置を EBSD で分析した結果である。EBSD の分析結果として、イメージオリティマップおよびフェーズマップを示す。イメージオリティマップは菊池線が明確に観察できる箇所を明るく示した像であり、規則構造の周期性が乱れる結晶粒界は暗いコントラストとして観察できる。析出物はフェーズマップ上で黄色に示す  $\sigma$  相であることが確認された。 $\sigma$  相は母相である  $\delta$  相 (赤) と  $\gamma$  相 (緑) がラメラ状に重なった微細組織の中で、 $\delta$  相と  $\gamma$  相の結晶粒界に析出している。これは熱処理試験などで見られる一般的な  $\sigma$  相の析出挙動と同じ結果である<sup>[29][30]</sup>。同様に、RS 外部の EBSD

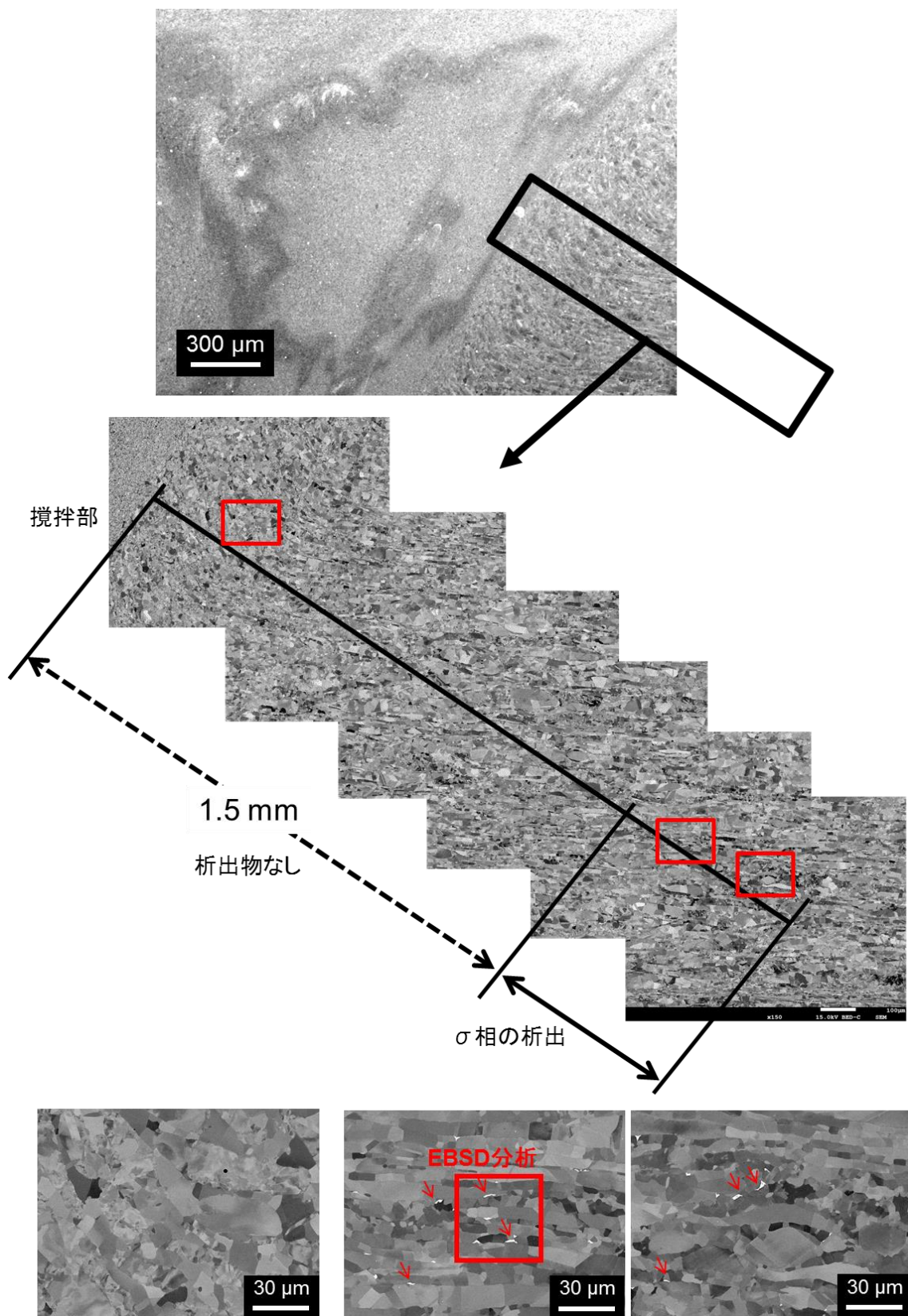


Figure 32 熱影響部 (AS 外部) の SEM 観察像 ( $v=0.42\text{mm/s}$ )



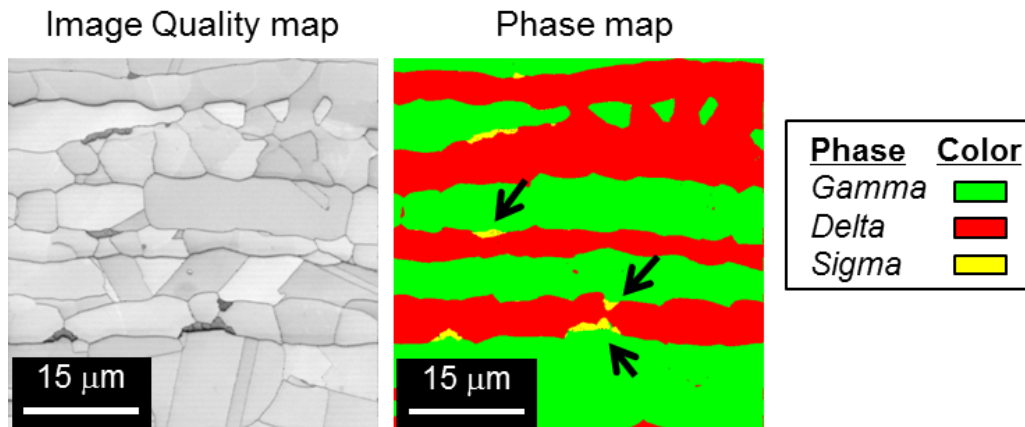
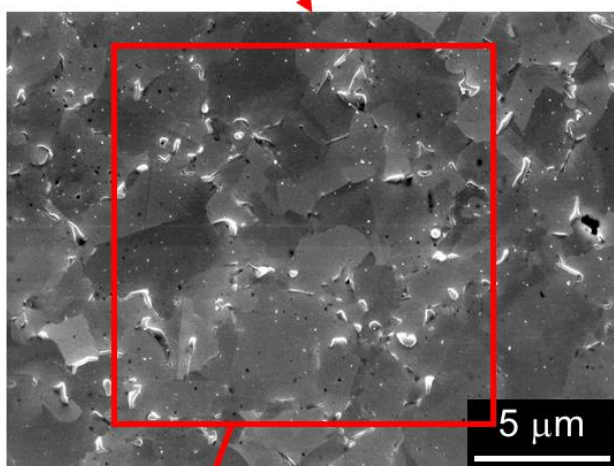
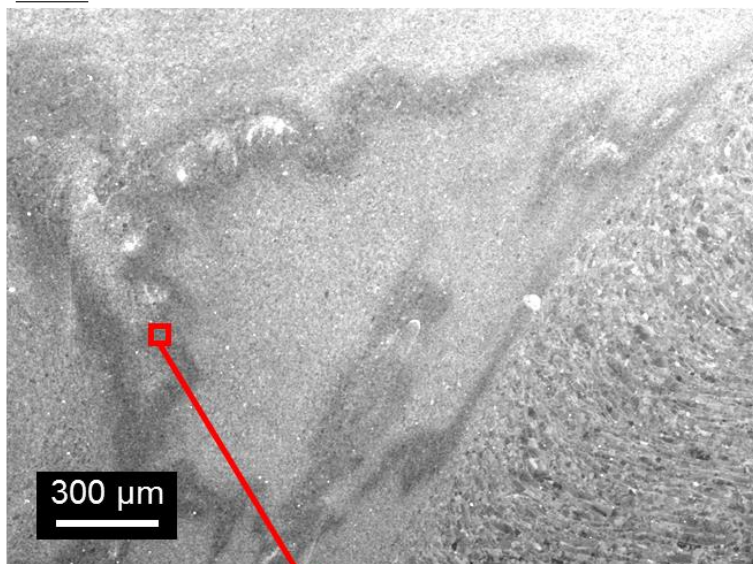


Figure 33 AS 外部の熱影響部における EBSD のイメージオリティマップおよびフェーズマップ ( $v=0.42\text{mm/s}$ )

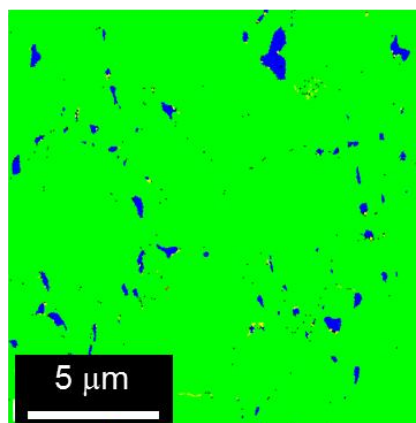
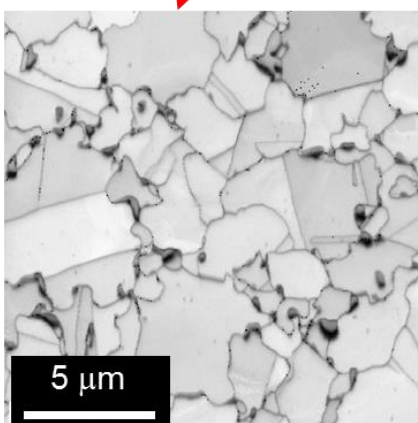
においても、攪拌部との境界から 1 mm 程度離れた場所で  $\sigma$  相の析出が確認された。なお  $v=0.83\text{mm/s}$  で接合した接合部では  $\sigma$  相の析出は確認されなかった。以上の結果から、 $\sigma$  相は十分に遅い接合を行った際に FSW の攪拌部から 1~2 mm 程度離れた場所において析出することが分かった。Figure 27 の恒温変態曲線によると、 $\sigma$  相は最も析出しやすい温度が約  $900^{\circ}\text{C}$  であり、析出にはその温度で約 1 min 以上の時間を要する。 $\sigma$  相が析出した攪拌部から 1~2 mm 離れた箇所は、析出に適した  $900^{\circ}\text{C}$  に近い温度に晒され、低速の接合により  $\sigma$  相が析出する結果となったと考えられる。

次に、攪拌部内部の AS 近傍に見られた特異な組織に関して調査した。Figure 34 は攪拌部を観察した SEM 像と、EBSD のイメージオリティマップおよびフェーズマップである。攪拌部は全体的に結晶粒が数  $\mu\text{m}$  まで微細化された組織であるが、SEM 像において、周囲よりも暗いコントラストで示され、流動体が攪拌された跡のような形状を持つ集合体が確認された。この暗いコントラストで示される集合体を EBSD により分析した結果、 $\delta$  相が存在しないオーステナイトの集合体であることが分かった。さらにフェーズマップで青色に示す  $\text{Cr}_2\text{N}$  の微小な結晶粒がオーステナイトの粒界に形成されていることが分かった。母相の中で、 $\delta$  相に比べて  $\gamma$  相は窒素の固溶度が大きい相であり、33 at% を窒素で占める  $\text{Cr}_2\text{N}$  と  $\gamma$  相とが集合した組織が観察されたことは非常に興味深い結果であると言える。

**SEM**



**EBSD**



Phase	Color
Gamma	Green
Delta	Red
Cr <sub>2</sub> N	Blue

Image Quality map

Phase map

Figure 34 攪拌部の AS 近傍の SEM 観察像および EBSD 分析 ( $v=0.42\text{mm/s}$ )

Figure 35 は  $\text{Cr}_2\text{N}$  が析出した箇所を FIB によりサンプリングして STEM で観察した高角度環状暗視野像 (High-angle Annular Dark Field, 以下 HAADF) である。複数の結晶粒を含む低倍像において, 暗いコントラストで示される  $\text{Cr}_2\text{N}$  はオーステナイトの粒界に沿って並んで析出している様子が観察できる。しかし, 3つのオーステナイト粒が接する三重点では  $\text{Cr}_2\text{N}$  と異なる明るいコントラストの析出物も確認できる。また  $\gamma$  相の粒内には球状の物体が確認された。Figure 36 は STEM で観察した箇所から分析した EDX の元素マップである。オーステナイトの粒界に析出した  $\text{Cr}_2\text{N}$  は明確に Cr および窒素の濃化として確認できる。三重点に析出した析出物に目立った濃度変化は見られず, Mo の濃度がわずかに周囲よりも大きい傾向が見られた。また, オーステナイト粒内に見られた物体は窒素, 酸素, Al が検出されることから, サイアロン工具の摩耗粉であると考えられる。

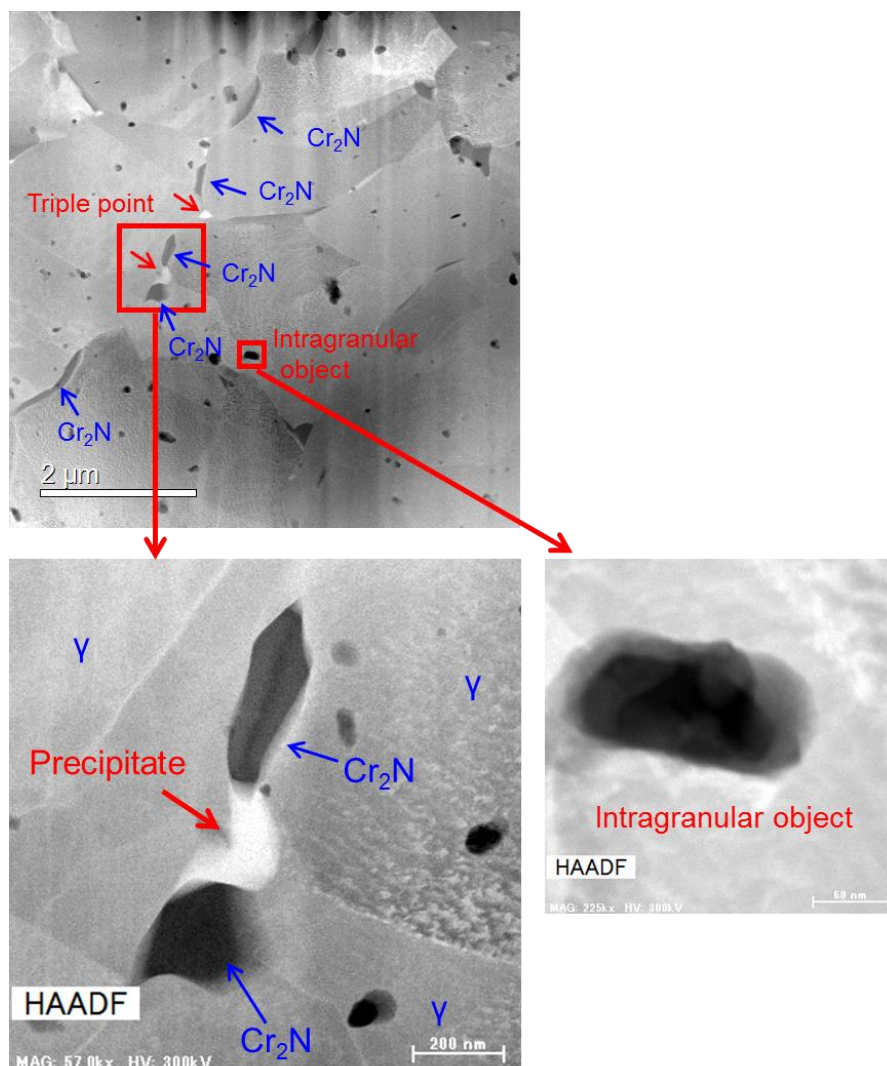
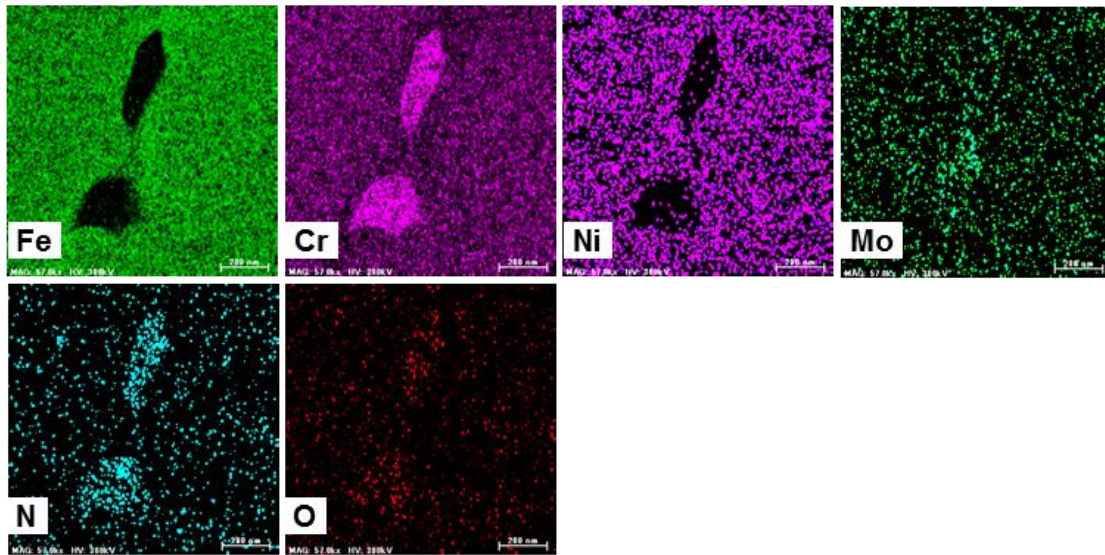


Figure 35  $\text{Cr}_2\text{N}$  が析出した攪拌部内部の STEM-HAADF 像



(a) Triple point



(b) Intragranular object

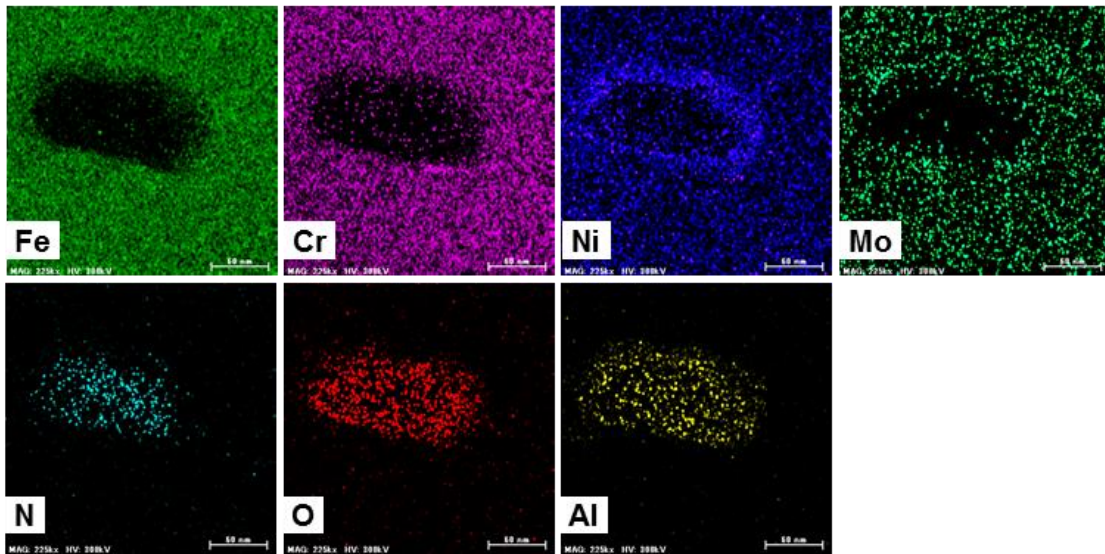


Figure 36  $\text{Cr}_2\text{N}$  が析出した攪拌部内部の STEM-EDX 元素マップ

Figure 37 は三重点を TEM で観察したものであり，Figure 35 で観察した STEM 像と同視野の明視野像である。Figure 38 は Figure 37 の明視野像内で示される A~C の箇所直径 200 nm の制限視野絞りを用いて観察した制限視野回折図形である。A の回折図形は  $\gamma$  相の FCC の結晶を示している。B では A と同一の FCC の回折スポットが得られたが，そのスポットの周囲に細かいスポットが観察された（この細かい回折スポットに関しては詳細が不明である）。後述するとおり， $\text{Cr}_2\text{N}$  の析出は  $\gamma$  相の析出を誘導するメカニズムが考えられる。よって，B で見られたオーステナイトは  $\gamma$  相である可能性が考えられる。

**Bright-field image**

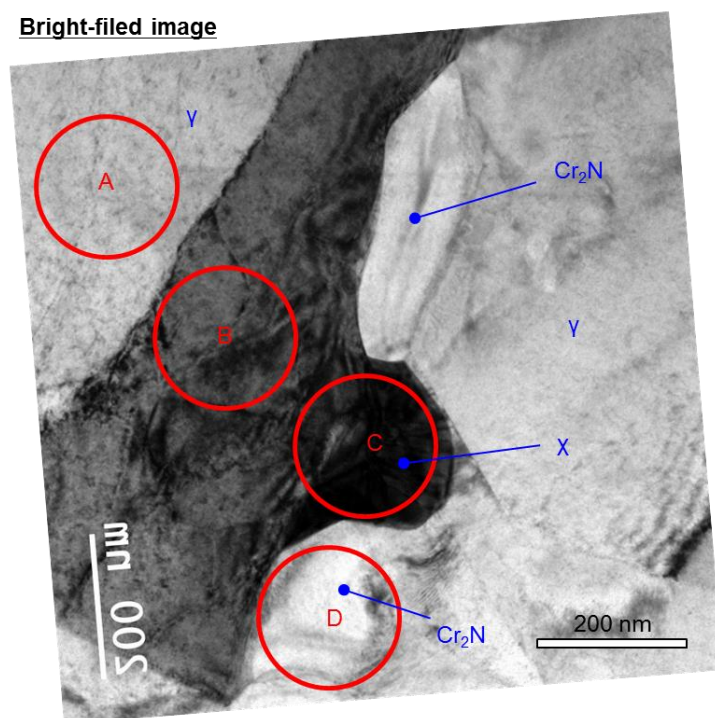


Figure 37 析出物が確認された三重点の TEM 明視野像 (Figure 35 と同一視野)

**Selected area diffraction patterns**

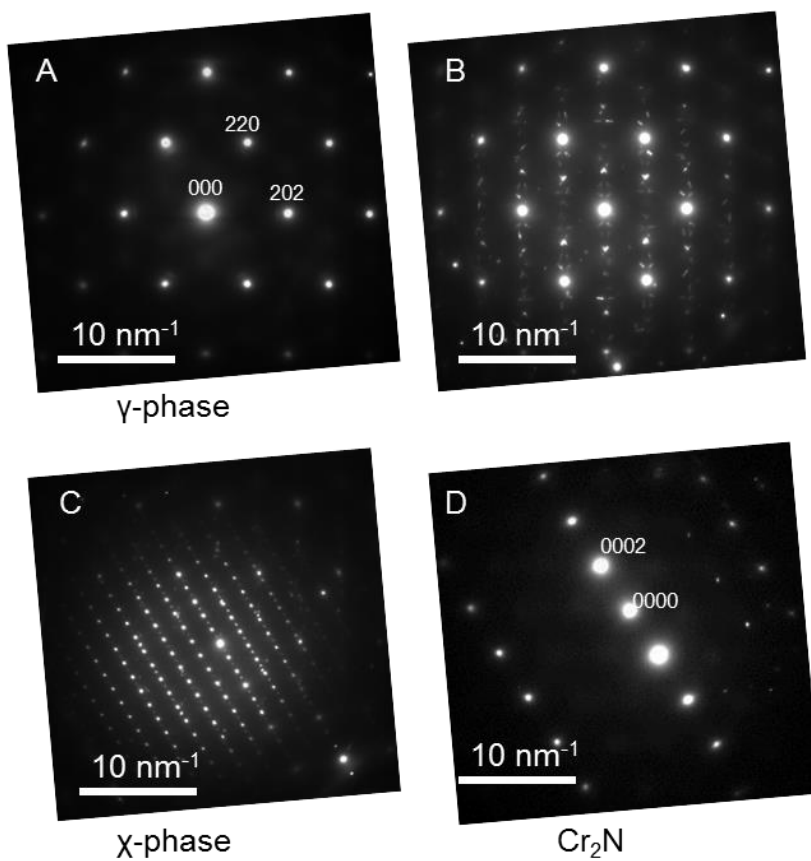


Figure 38 TEM 明視野像 (Figure 37) の中から観察した制限視野回折図形

Table 10 制限視野回折図形から解析した  $\gamma$  相,  $\chi$  相および  $\text{Cr}_2\text{N}$  の格子間距離の測定値と文献値<sup>[74]</sup>との比較

Phase	Pearson Symbol	Diff. point	Interstitial distance (Measured)	Interstitial distance (Literature)
$\gamma$ phase	<i>cF4</i>	220	0.13 nm	0.129 nm
$\chi$ phase	<i>cI58</i>	110	0.65 nm	0.6307 nm
$\chi$ phase	<i>cI58</i>	200	0.46 nm	0.446 nm
$\text{Cr}_2\text{N}$	<i>hP9</i>	0002	0.22 nm	0.2221 nm

また Figure 35 の STEM 像で明るいコントラストとして観察された三重点の析出物は Figure 38 の C の回折図形を解析した結果,  $\chi$  相であることが分かった。 $\chi$  相は立方晶の構造を持ち  $\text{Fe}_{36}\text{Cr}_{12}\text{Mo}_{10}$  の化学量論組成を持つ金属間化合物である<sup>[34]</sup>。Table 10 は制限視野回折図形から算出した  $\gamma$  相,  $\chi$  相および  $\text{Cr}_2\text{N}$  の格子間距離の測定値と文献値<sup>[74]</sup>とを比較した表である。 $\gamma$  相および  $\text{Cr}_2\text{N}$  の測定値は文献値とよく一致することが分かる。 $\chi$  相の格子間距離は文献値に比べて約 3%大きい, これは組成の違いや歪みの導入などの影響と考えられる。Figure 39 は Figure 38 の C に示す  $\chi$  相を含む回折図形を詳細に解析した結果であり,  $\chi$  相の回折スポットは青い円で示した。また, B で示した隣接するオーステナイト粒の回折スポットを含んでおり, 赤い四角で示した。Figure 39 の回折図形から, 立方晶の  $\chi$  相の 055 の回折スポットと隣接する FCC の  $\gamma$  相の 022 の回折スポットが重複した場所に存在しており, 二つの結晶相が明確な方位関係を有していることを示している。

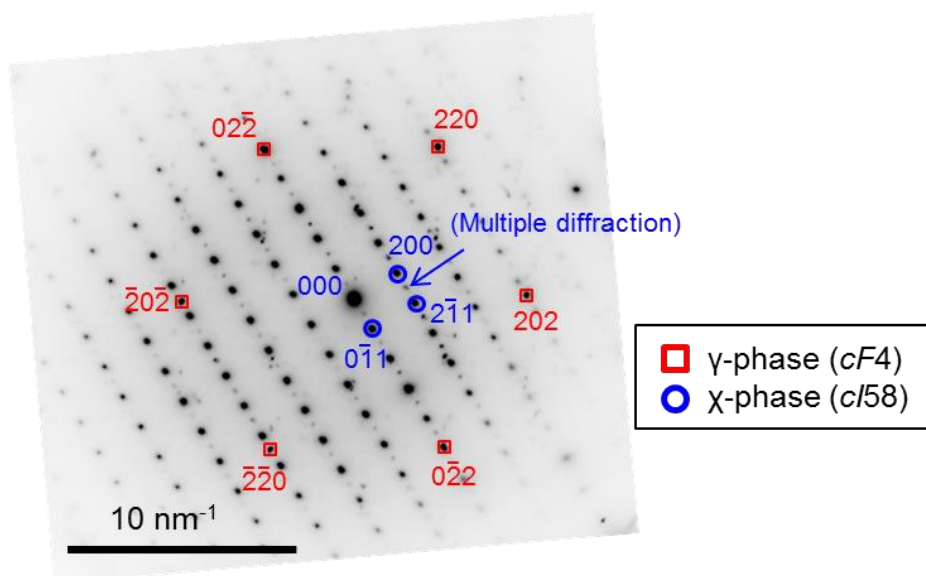


Figure 39  $\chi$  相を含む制限視野回折像の解析

STEM および TEM を用いた微細組織の観察結果により、FSW の攪拌部内のオーステナイトの集合体の中に  $\text{Cr}_2\text{N}$  と  $\chi$  相が析出していることが確認された。 $\text{Cr}_2\text{N}$  はオーステナイトの結晶粒界に面状に形成し、 $\chi$  相は一部の三重点において形成していた。 $\text{Cr}_2\text{N}$  は窒素を多く含むスーパー二相ステンレス鋼で形成される析出物であり、ほとんど化学両論組成に近い組成を持つ熱安定相である。 $\text{Cr}_2\text{N}$  は  $\gamma'$  相の析出と相関があるとされており、その関係性を調査した A. J. Ramirez ら<sup>[43]</sup>によると、 $\text{Cr}_2\text{N}$  は  $\delta/\gamma$  粒界において窒素の供給を受けて  $\delta$  相側に核形成し、 $\text{Cr}_2\text{N}$  の成長により窒素が不足した界面に  $\gamma$  相の窒素が時間をかけて拡散されることで  $\gamma'$  相が成長するメカニズムがある。すなわち、下記に示す相変化が起こるとされる。



Figure 34 の EBSD 分析で示したとおり、 $\text{Cr}_2\text{N}$  は  $\delta$  相を含まないオーステナイトの集合体の中に形成されている様子が観察された。しかし、もし上記のメカニズムに従うなら、 $\text{Cr}_2\text{N}$  は  $\delta$  相と接する界面で核形成されたと考えられるべきである。Figure 40 は Figure 35 の STEM 像内で  $\text{Cr}_2\text{N}$  結晶粒を横断するように EDX による線分析を行った結果であり、主要元素である Fe, Cr および Ni のプロファイルを示す。 $\text{Cr}_2\text{N}$  結晶粒は Cr 濃度が支配的で、Fe と Ni はほとんど固溶されていない。一方、隣接する  $\gamma$  結晶粒は Fe, Cr および Ni を含むが、 $\text{Cr}_2\text{N}$  との界面近傍において特徴的な組成傾斜が見られる。具体的には、 $\text{Cr}_2\text{N}$  との界面に向かって、Fe や Ni の濃度が増大し、Cr が減少した領域が観察された。これは  $\delta$  相から  $\text{Cr}_2\text{N}$  が析出した際に、 $\text{Cr}_2\text{N}$  粒周辺に Cr および窒素が欠乏した層が形成されたためと考えられる。窒素の欠乏は  $\gamma$  相からの窒素拡散を引き起こして  $\gamma'$  相を形成するが、Cr は十分に元素拡散が進まず、最終的に Cr 欠乏層として残存したと考えられる。Cr 欠乏層は孔食の起点となる可能性があり、これ自体が耐食性悪化の要因になり得るため、注意する必要がある。

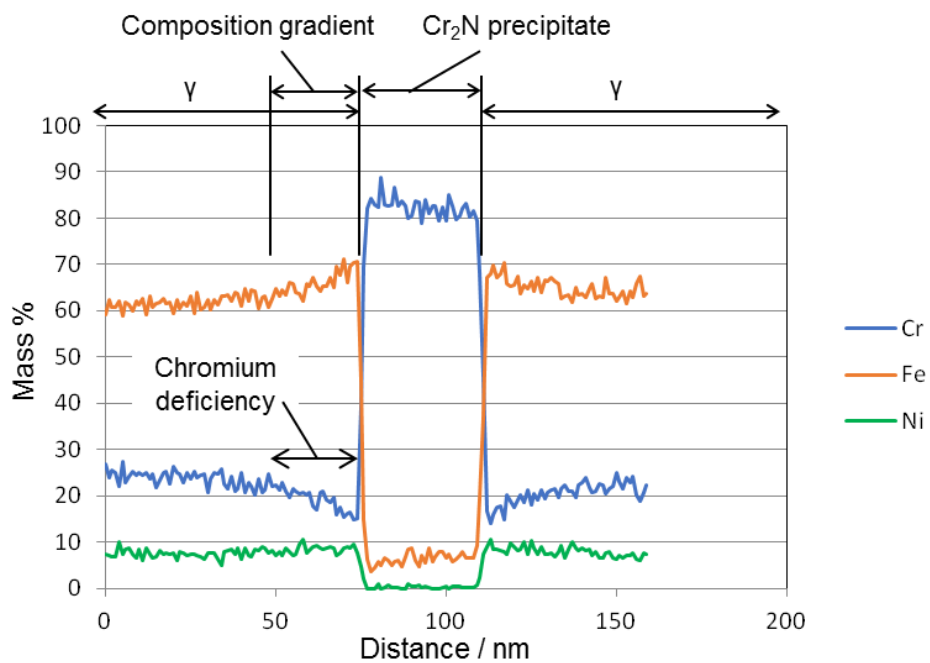


Figure 40 Cr<sub>2</sub>N を含む領域における Fe, Cr および Ni の EDX 線分析

Table 11 観察された析出物の一覧

Test No.	Welding speed	Defect	Deposition of intermetallic compounds		
			σ-phase	Cr <sub>2</sub> N	χ-phase
1	3.3 mm/s	With	No	No	—
2	2.5 mm/s	With	No	No	—
3	1.7 mm/s	No	No	No	—
4	0.83 mm/s	No	No	<b>With</b>	(unconfirmed)
5	0.42 mm/s	No	<b>With</b>	<b>With</b>	<b>With</b>



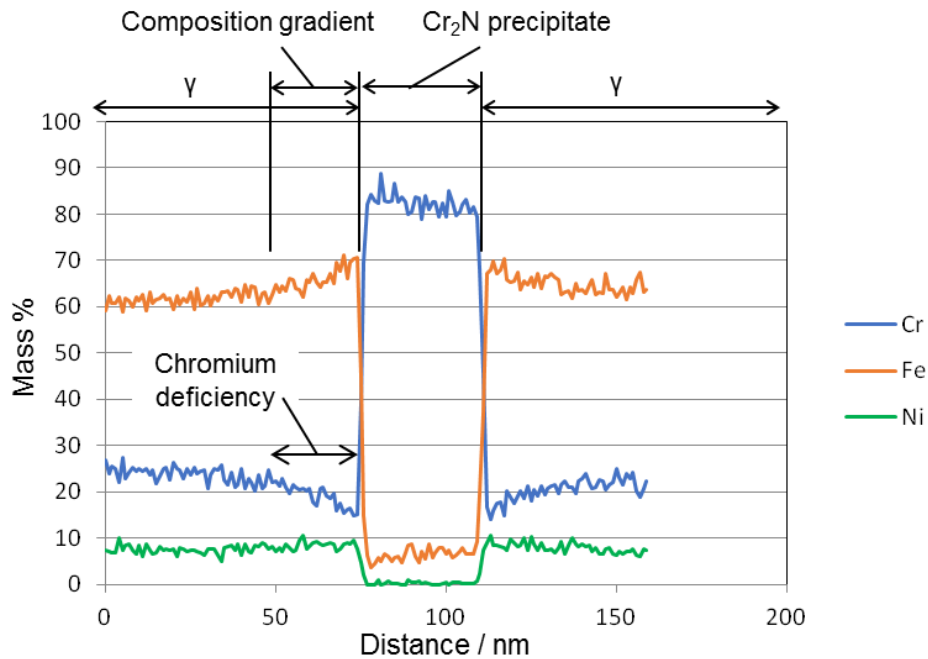


Figure 40 Cr<sub>2</sub>N を含む領域における Fe, Cr および Ni の EDX 線分析

Table 11 は観察された析出物の一覧である。また、Figure 41 は FSW 接合部に確認された各種析出部の析出箇所を模した図である。本研究において、 $\sigma$ 相は攪拌部の境界から 1~2mm 離れた熱影響部の中に確認された。一方、攪拌部内部の AS 近傍において、Cr<sub>2</sub>N および  $\chi$  相の析出が確認された。Cr<sub>2</sub>N の析出は  $\gamma$  相を同時に形成していると考えられる。Figure 42 は FSW の攪拌部の AS 近傍に形成された  $\gamma$  相および Cr<sub>2</sub>N の集合体の形成メカニズムに関する仮説を示す。(1)から(2)に示すように、FSW の攪拌部では摩擦攪拌により結晶粒がミクロン単位まで微細化する。また AS 近傍は Figure 41 に示すとおり、塑性流動を起こした被接合材が回転ツールの周囲を周った後に、ツール後方から戻ってきて蓄積される場所である。ツールの周囲を複数回周った帯状の流動体は長時間の加熱環境に晒され、Cr<sub>2</sub>N の析出を引き起こしたと考えられる。そのとき、(3)に示すとおり、析出した Cr<sub>2</sub>N の近傍では Cr と窒素が欠乏した領域が形成される。ツールが遠ざかり被接合材が冷却される時に、 $\gamma$  相から窒素が欠乏層に向かって拡散することで、Cr<sub>2</sub>N 周辺の  $\delta$  相が  $\gamma$  相に変態する組織変化が起こる。Figure 40 で見られた組成傾斜は Cr の欠乏が残ったために形成されたと考えられる。

また、Cr<sub>2</sub>N が析出した観察試験片において、オーステナイト粒の三重点に位置する箇所で  $\chi$  相の析出が同時に見られた。Figure 42 の(5)(6)に示すとおり、 $\delta$  相から  $\gamma$  相に変態する際には Cr および Mo を排出する。それらの排出された元素が周囲の Fe と結

びついて、 $\chi$ 相が形成されたと考えられる。 $\chi$ 相は析出する温度領域が $\sigma$ 相と重複した金属間化合物である [24][35]~[37]。また、 $\chi$ 相は熱平衡相では無く準安定の相であるとされている。実際、熱処理環境下で $\chi$ 相を長時間保持すると $\sigma$ 相に変態するという報告もある [38]。三重点に現れた $\chi$ 相は $\sigma$ 相の析出の前駆段階である可能性も考えられる。 $\chi$ 相自体は析出する体積が微量であり、材料特性に与える影響も小さいが、 $\chi$ 相が $\sigma$ 相に変化すると、 $\sigma$ 相は体積比率で全体の数十%を占める大きな析出物になる危険がある。本研究において、 $\sigma$ 相は熱影響部で観察されたが、攪拌部内部の微量な $\chi$ 相に関しても注意が必要と言える。

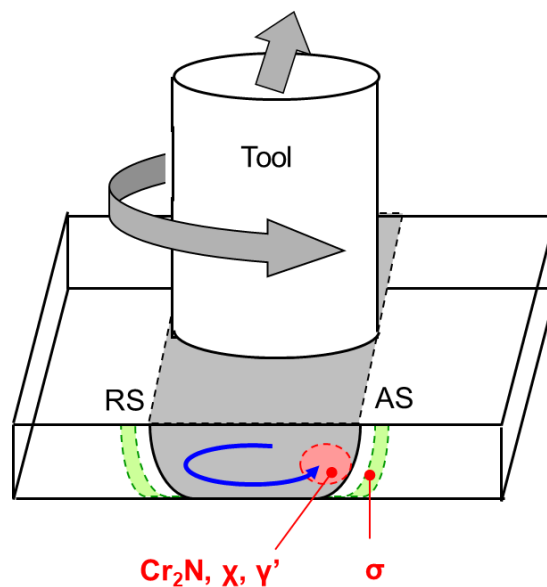


Figure 41 FSW 接合部における各種析出物の析出場所を模した図

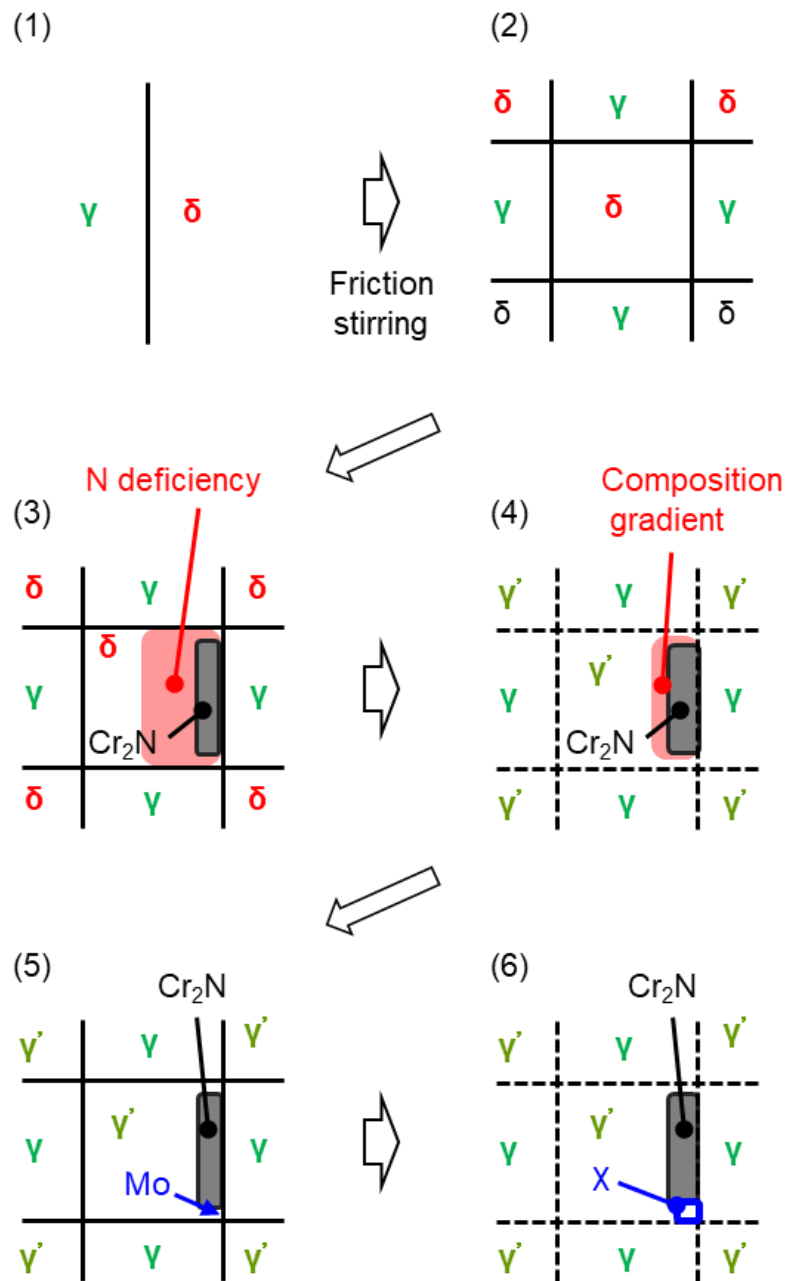


Figure 42 攪拌部の AS 近傍に形成された  $\gamma$  相と  $\text{Cr}_2\text{N}$  の集合体に関する仮説

#### 4.5 結言

スーパー二相ステンレス鋼の FSW における析出物の挙動を調査するため、接合速度を変えた試験を実施し、各種の電子顕微鏡を用いて接合部を詳細に分析した。接合欠陥を形成せず、かつ析出物が現れない接合速度として、 $v=1.7\text{mm/s}$  とすることが適切であると言える。下記に得られた知見を示す。

- 1)  $\sigma$  相は攪拌部との界面から 1~2mm 程度離れた熱影響部に析出した。 $\delta/\gamma$  の結晶粒界で析出する。観察された試験片は  $v=1.7\text{mm/s}$  の 4 分の一である  $v=0.42$

mm/s の接合試験片のみであった。

- 2)  $\text{Cr}_2\text{N}$  は攪拌部の AS 近傍にオーステナイトの帯状の集合体とともに析出した。 $v=0.83 \text{ mm/s}$  および  $v=0.42 \text{ mm/s}$  の 2 種の接合試験片で観察された。 $\text{Cr}_2\text{N}$  の析出は  $\delta$  相から  $\gamma'$  相への変態を促し、オーステナイトの集合体を形成したと考えられる。
- 3)  $\text{Cr}_2\text{N}$  が析出した攪拌部内部において、オーステナイトの三重点において  $\chi$  相が析出した。 $\delta$  相から  $\gamma'$  相へ変態により、Cr および Mo が粒界に排出され、 $\chi$  相の形成に寄与したのではないかと考えられる。

以上のように、本研究では、接合速度を遅くし、析出物の析出を起こしやすい条件で接合試験を実施し、各種の析出物の析出挙動を明らかにした。通常の接合速度では析出は起きないが、速度を 2 分の一以下に設定することで析出の可能性が高まることが分かった。一方、第 3 章で検討した GTAW-FSW で接合した試験片には析出物が形成されていなかった。GTAW-FSW は FSW よりも高速で無欠陥の接合を可能にすることから、析出を抑制する観点からも好適な手法であると言える。

## 第5章 総 括

本論文では、次世代の構造材料であるスーパー二相ステンレス鋼の製品適用の最大の課題である、溶接部における耐食性劣化の問題を解決することを目的とし、FSWを活用した高品質接合技術の開発に取り組んだ。また、スーパー二相ステンレス鋼の耐食性は微細組織の変化に大きく影響を受けるため、電子顕微鏡などの各種の分析装置を用いて接合部の微細組織観察に取り組んだ。スーパー二相ステンレス鋼の重要な溶接課題として、 $\delta/\gamma$ の相比バランスの保持および析出物の防止の二点が挙げられる。本論文の第2章ではFSWにGTAWを組み合わせた複合型接合法の開発として、炭素鋼に対してGTAW-FSWおよびFSWの実験を行い、接合状態や微細組織の比較を含めた調査を行った。第3章ではスーパー二相ステンレス鋼の相比バランスを保持するための窒素添加手法の検討を行った。第2章で構築したGTAW-FSWに窒素混合ガスを用いた実験などを行い、窒素濃度の変化と微細組織への影響を調査し、耐食性試験の結果も示した。その結果、GTAW-FSWを用いた窒素添加手法は相比バランスを保持するために好適であることが分かった。相比バランスに関して解決策を示した後、もう一つの溶接課題である析出物の析出挙動に関する研究を行った。第4章では、接合速度を遅くしたFSWを行い、各種の析出物が析出する条件を調査し、電子顕微鏡などの分析装置を用いて微細組織を詳細に分析した。以下に、本研究で得られた結論をまとめる。

- GTAWをFSWの予熱源に用いたGTAW-FSWは、FSWの高速化および低荷重化に寄与した。炭素鋼を用いた実験の中で、従来のFSWの接合速度に比して約2倍に高速化した場合でも入熱不足による接合欠陥を形成せずに接合することができ、また同じ速度で接合した場合は接合中の垂直荷重がFSWの40%以下であった。
- FSWは粒径を数 $\mu\text{m}$ に微細化した高硬度の攪拌部を形成するが、GTAW-FSWはFSWと同様の微細組織を持つ攪拌部を得た。ビッカース硬度試験や引張り強度試験においても、GTAW-FSWはFSWに近い特性を得ることを確認した。
- スーパー二相ステンレス鋼のFSW接合部における $\delta/\gamma$ の相比バランスはほとんどの領域で母材と同等であるが、表層の厚さ200 $\mu\text{m}$ の領域に $\delta$ 相が増大したフェライトリッチ層が形成された。フェライトリッチ層では窒素濃度が0.05wt%減少しており、表層での脱窒素反応がフェライトリッチ層を形成したと考えられる。

- スーパー二相ステンレス鋼の FSW 接合部への窒素添加を検討した結果、窒素雰囲気中で FSW を行う方法は効果を有さず、Ar-10% N<sub>2</sub> 混合ガスを用いた GTAW-FSW を行った試験片は母材に近い窒素濃度を有した。FSW で見られた表層のフェライトリッチ層が形成されておらず、最表面を含めた接合部全体で母材の相比バランスを保持した。
- ASTM G48 Method-C の浸漬試験により耐食性を評価した結果、窒素添加を施した GTAW-FSW は FSW などの他の試験片よりも高い耐食性を示し、母材の孔食臨界発生温度での試験においても目立った腐食は発生しなかった。
- スーパー二相ステンレス鋼の FSW における析出物の析出挙動を調査した結果、適切な攪拌部が形成される通常の接合速度で接合した FSW や GTAW-FSW では析出しなかった。しかし、接合速度を通常の 1/2 や 1/4 に遅くした FSW の接合部において、各種の析出物が観察された。
- $\sigma$  相は攪拌部との界面から 1~2 mm 程度離れた熱影響部の中に析出することが分かった。先行文献に示す熱処理試験などの結果と同様に、 $\sigma$  相は  $\delta/\gamma$  の結晶粒界で優先的に析出する。
- 低速での FSW において、攪拌部の AS 近傍に帯状にオーステナイトが固まった集合体が観察され、その中に Cr<sub>2</sub>N と  $\chi$  相の析出が確認された。Cr<sub>2</sub>N はオーステナイト粒の粒界に面状に広く形成され、 $\chi$  相は三重点の一部で析出が確認された。
- 上述のオーステナイトの集合体において、Cr<sub>2</sub>N と接するオーステナイト粒の界面領域で Cr が欠乏した箇所が見られた。Cr 欠乏層は孔食発生の起点となる可能性があり、耐食性を悪化させる一因である。
- 低速の FSW の接合部で観察された  $\sigma$  相および Cr<sub>2</sub>N はスーパー二相ステンレス鋼の耐食性を損なう原因として知られている析出物である。また、 $\chi$  相はさらに長時間の加熱環境に置くと  $\sigma$  相へ変態する可能性がある金属間化合物である。FSW 接合部の特性を劣化させないために、接合速度を適正に維持することが必要である。例えば、曲率が大きいコーナー部の接合などにおいては一時的に接合速度を遅くする場合があります、析出物の析出に注意が必要となる。

本論文の目的であるスーパー二相ステンレス鋼に対する高品質の接合技術の構築は、窒素添加を施した GTAW-FSW を開発したことにより達成した。また、固有の析

出物は FSW の接合速度を遅くした際に析出することが確認され、スーパー二相ステンレス鋼の接合の指針として、接合速度は接合欠陥と析出物を防止する観点から適切な接合速度領域で制御することが重要である。今後、本論文で示した知見を参考にしてより実用化に即した接合技術が開発されることにより、本研究が次世代構造材料であるスーパー二相ステンレス鋼の製品適用の一助となることを期待する。

## 文 献

- [1] [http://www.unic.or.jp/activities/economic\\_social\\_development/sustainable\\_development/2030agenda/](http://www.unic.or.jp/activities/economic_social_development/sustainable_development/2030agenda/).
- [2] “A NON-RUSTING STEEL.; Sheffield Invention Especially Good for Table Cutlery.”, *New York Times*, (JAN. 31, 1915). <https://www.nytimes.com/1915/01/31/archives/a-nonrusting-steel-sheffield-invention-especially-good-for-table.html/>.
- [3] Duplex stainless steels (Microstructure, properties and applications), Edited by Robert N Gunn, *Abington Publishing* (2003).
- [4] <https://www.materials.sandvik/en/materials-center/material-datasheets/tube-and-pipe-seamless/sandvik-saf-2507/>.
- [5] [https://www.nssmc.com/product/roukyu/product/nssc/pdf/F201\\_201409\\_nsscbassui\\_nssc2120\\_s32304.pdf](https://www.nssmc.com/product/roukyu/product/nssc/pdf/F201_201409_nsscbassui_nssc2120_s32304.pdf).
- [6] <http://www.nyk.co.jp/products/alloys/corrosion/74n.html>.
- [7] J. O. Nilsson, “Super duplex stainless steels”, *Materials Science and Technology*, vol. 8 (1992), pp. 685-700.
- [8] J. O. Nilsson and A. Wilson, “Influence of isothermal phase transformations on toughness and pitting corrosion of super duplex stainless steel SAF 2507”, *Materials Science and Technology*, vol. 9 (1993), pp. 545-554.
- [9] R. A. Perren, T. A. Suter, P. J. Uggowitzer, L. Werber, R. Magdowski, H. Bohni and M. O. Speidel, “Corrosion resistance of super duplex stainless steels in chloride ion containing environments: investigations by means of a new microelectrochemical method I. Precipitation-free states”, *Corrosion Science*, vol. 43 (2001), pp. 707-726.
- [10] R. A. Perren, T. A. Suter, C. Solenthaler, G. Gullo, P. J. Uggowitzer, H. Bohni and M. O. Speidel, “Corrosion resistance of super duplex stainless steels in chloride ion containing environments: investigations by means of a new microelectrochemical method II. Influence of precipitates”, *Corrosion Science*, vol. 43 (2001), pp. 727-745.
- [11] J. D. Kordatos, G. Fournalis and G. Papadimitriou, “The effect of cooling rate on the mechanical and corrosion properties of SAF 2205 (UNS 31803) duplex stainless steel welds”, *Scripta Materialia*, vol. 44 (2001), pp. 401-408.
- [12] S. Atamert and J. E. King, “Elemental partitioning and microstructural development in duplex stainless steel weld metal”, *Acta Metallurgica et Materialia*, vol. 39, 3 (1991), pp. 273-285.
- [13] K. Mundra and T. Debroy, “A general model for partitioning of gases between and its



- plasma environment”, *Metallurgical and Materials Transactions B*, vol. 26B (1995), pp. 149-157.
- [14] S. Hertzman, R. J. Pettersson, R. Blom, E. Kivineva and J. Eriksson, “Influence of shielding gas composition and welding parameters, on the N-content and corrosion properties of welds in N-alloyed stainless steel grades”, *ISIJ International*, vol. 36, 7 (1996), pp. 968-976.
- [15] K. Migiakis and G. D. Papadimitriou, “Effect of nitrogen and nickel on the microstructure and mechanical properties of plasma welded UNS S32760 super-duplex stainless steels”, *Journal of Materials Science*, vol. 44 (2009), pp. 6372-6383.
- [16] K. Migiakis, N. Daniolos and G. D. Papadimitriou, “Plasma Keyhole Welding of UNS S32760 super duplex stainless steel: microstructure and mechanical properties”, *Materials and Manufacturing Processes*, vol. 25 (2010), pp. 598-605.
- [17] W. Dong, H. Kokawa, Y. S. Sato and S. Tsukamoto, “Nitrogen absorption by iron and stainless steel during CO<sub>2</sub> laser welding”, *Metallurgical and Materials Transaction B*, vol. 34B (2003), pp. 75-82.
- [18] S. Hertzman, P. J. Ferreira and B. Brolund, “An experimental and theoretical study of heat-affected zone austenite reformation in three duplex stainless steels”, *Metallurgical and Materials Transactions A*, vol. 28A (1997), pp.277-285.
- [19] V. Muthupandi, P. Bala Srinivasan, S.K. Seshadri and S. Sundaresan, “Effect of weld metal chemistry and heat input on the structure and properties of duplex stainless steel welds”, *Materials Science and Engineering A*, vol. A358 (2003), pp. 9-16.
- [20] R. Cervo, P. Ferro and A. Tiziani, “Annealing temperature effects on super duplex stainless steel UNS-S32750 welded joints. I: microstructure and partitioning”, *Journal of Material Science*, vol. 45 (2010), pp. 4369-4377.
- [21] T. H. Chen and J. R. Yang, “Microstructural characterization of simulated heat affected zone in a nitrogen-containing 2205 duplex stainless steel”, *Materials Science and Engineering A*, vol. A338 (2002), pp. 166-181.
- [22] C. M. Garzon and A. J. Ramirez, “Growth kinetics of secondary austenite in the welding microstructure of a UNS S32304 duplex stainless steel”, *Acta Materialia*, vol. 54 (2006), pp. 3321-3331.
- [23] H. Sieurin and R. Sandstrom, “Sigma phase precipitation in duplex stainless steel 2205”, *Materials Science and Engineering A*, vol. 444 (2007), pp.271-276.
- [24] J. O. Nilsson, T. Huhtala, P. Jonsson, L. Karlsson and A. Wilson, “Structural stability of super duplex stainless weld metals and its dependence on tungsten and copper”,

- Metallurgical and Materials Transaction A*, vol. 27A (1996), pp. 2196-2208.
- [25] J. Luo, Y. Yuan, X. Wang and Z. Yao, “Double-side single-pass submerged arc welding for 2205 duplex stainless steel”, *Journal of Material Engineering and Performance*, vol. 22, 9 (2013), pp. 2013-2477.
- [26] M. Martins and L. C. Casteletti, “Microstructural characteristics and corrosion behavior of a super duplex stainless steel casting”, *Materials and Characterization*, vol. 60 (2009), 150-155.
- [27] G. Bergman and D. P. Shoemaker, “The determination of the crystal structure of the  $\sigma$  phase in the Iron-Chromium and Iron-Molybdenum systems”, *Acta Crystal*, vol. 7 (1954), pp. 857-865.
- [28] N. Lopez, M. Cid and M. Puiggali, “Influence of  $\sigma$ -phase on mechanical properties and corrosion resistance of duplex stainless steels”, *Corrosion Science*, vol. 41 (1999), pp. 1615-1631.
- [29] K. M. Lee, H. S. Cho and D. C. Choi, “Effect of isothermal treatment of SAF 2205 duplex stainless steel on migration of  $\delta/\gamma$  interface boundary and growth austenite”, *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 285 (1999), pp. 156-161.
- [30] T. H. Chen and J. R. Yang, “Effects of solution treatment and continuous cooling on  $\sigma$ -phase precipitation in a 2205 duplex stainless steel”, *Materials Science and Engineering A*, vol. A311 (2001), pp. 28-41.
- [31] B. Weiss and R. Stickler, “Phase instabilities during high temperature exposure of 316 austenite stainless steel”, *Metallurgical Transactions*, vol. 3 (1972), pp. 851-866
- [32] E. Angelini, B. D. Benedetti and F. Rosalbino, “Microstructural evolution and localized corrosion resistance of an aged superduplex stainless steel”, *Corrosion Science*, vol. 46 (2004), pp. 1351-1367.
- [33] M. Pohl, O. Storz and T. Glogowski, “Effect of intermetallic precipitations on the properties of duplex stainless steel”, *Materials Characterization*, vol. 58 (2007), pp. 65-71
- [34] J. S. Kasper, “The ordering of atoms in the chi-phase of the Iron-Chromium-Molybdenum system”, *Acta Metallurgica*, vol. 2 (1954), pp. 456-461.
- [35] X. Li, A.P. Miodowink and N. Saunders, “Modeling of materials properties in duplex stainless steels”, *Materials Science and Technology*, vol. 18 (2002), pp. 861-868.
- [36] J. Michalska and M. Sozanska, “Qualitative and quantitative analysis of  $\sigma$  and  $\chi$  phases in 2205 duplex stainless steel”, *Materials Characterization*, vol. 56 (2006), pp 355-362.
- [37] T. H. Chen, K. L. Weng and J. R. Yang, “The effect of high-temperature exposure on the microstructural stability and toughness property in a 2205 duplex stainless steel”, *Materials*

- Science and Engineering A*, vol. A338 (2002), pp. 259-270.
- [38] D. M. Escriba, E. M. Morris, R. L. Plaut and A. F. Padilha, “Chi-phase precipitation in a duplex stainless steel”, *Materials Characterization*, vol. 60 (2009), pp. 1214-1219.
- [39] J. Dobaransky, P. J. Szabo, T. Berecz, V. Hrotko and M. Portko, “Energy-dispersive spectroscopy and electron backscatter diffraction analysis of isothermally aged SAF 2507 type superduplex stainless steel”, *Spectrochimica Acta Part B*, vol. 59 (2004), pp. 1781-1788.
- [40] H. Kokawa, E. Tsory and T. H. North, “Nitride precipitation in duplex stainless steel weld metal”, *ISIJ International*, vol. 35 (1995), 10, pp. 1277-1283.
- [41] J. Liao, “Nitride precipitation in weld HAZs of duplex stainless steel”, *ISIJ International*, vol. 41, 5 (2001), pp. 460-467.
- [42] Y. Yang, B. Yan, J. Li and J. Wang, “The effect of large heat input on the microstructure and corrosion behavior of simulated heat affected zone in 2205 duplex stainless steel”, *Corrosion Science*, vol. 53 (2011), pp. 3756-3763.
- [43] A. J. Ramirez, J. C. Lippold and S. D. Brandi, “The relationship between chromium nitride and secondary austenite precipitation in duplex stainless steels”, *Material and Materials Transactions A*, vol. 34A (2008), pp. 1575-1597.
- [44] N. Sathirachinda, R. Pettersson, S. Wessman and J. Pan, “Study of nobility of chromium nitrides in isothermally aged duplex stainless steels by using SKPFM and SEM/EDS”, *Corrosion Science*, vol. 52 (2010), pp. 179-186.
- [45] N. Sathirachinda, R. Pettersson, S. Wessman, U. Kicisakk and J. Pan, “Scanning Kelvin probe force microscopy study of chromium nitrides in 2507 duper duplex stainless steel – Implications and limitations”, *Electrochimica Acta*, vol. 56 (2011), pp. 1792-1798.
- [46] S. Herenu, M. G. Moscato, I. Alvarez and A. F. Armas, “The influence of chromium nitrides precipitation on the fatigue behavior of duplex stainless steels”, *Procedia Engineering*, vol. 74 (2014), pp. 179-182.
- [47] 摩擦攪拌接合－FSW のすべて－, 社団法人溶接学会編集 (初版 2006-1), p.293.
- [48] R. Mishra and Z. Ma, “Friction stir welding and processing “, *Materials Science and Engineering R.*, vol.50 (2005), pp.1-78.
- [49] <https://www.kuka.com>
- [50] 藤井英俊「FSW (摩擦攪拌接合)－鉄鋼材料を中心に－」溶接学会誌, vol.77, 8 (2008), pp.731-744.
- [51] 平野聡「高融点材料向け FSW ツールの研究開発動向」溶接学会誌, vol.80, 4

- (2011),pp.281-283.
- [52] B. Thompson, “Tungsten based tool material development for the friction stir welding of hard metals“, *TMS 2011 140th Annual Meeting Proceedings, Friction Stir Welding and Processing VI* (2011), pp.105-112.
- [53] A. Ozekcin, H. Jin, J. Koo, N. Bangaru, R. Ayer, G. Vaughn, R Steel and S. Packer, “A microstructural study of friction stir welded joints of carbon steels“, *Internal Journal of Offshore and Polar Engineering*, vol.14, 4 (2004), pp. 284-288.
- [54] H. Cho, H.Han, S. Hong, J. Park, Y. Kwon, S Kim and R. Steel, “Microstructural analysis of friction stir welded ferritic stainless steel“, *Materials Science and Engineering A*, vol. 528 (2011), 2889-2894.
- [55] Y. Sato, M. Miyake, H. Kokawa, T. Omori, K. Ishida, S. Imano, S. Park and S. Hirano, “Development of a cobalt-based alloy FSW tool for high-softening-temperature materials“, *TMS 2011 140 the Annual Meeting Proceedings, Friction Stir Welding and Processing VI* (2011), pp. 3-9.
- [56] S. Park, S. Hirano, S. Imano, Y. Sato, H. Kokawa, T. Omori and K. Ishida, “ Friction-stir welding of high-softening-temperature materials using cobalt-based alloy tool“, *Material Science Forum*, vol. 706-709 (2012), pp. 996-1001.
- [57] B. M. Tweedy, W. Arbegast, C. Allen, “Friction stir welding of ferrous alloys using induction preheating”, *TMS Annual Meeting Proceedings, Friction Stir Welding and Processing III* (2005), 97-104.
- [58] H. Fujii, T. Tatsuno, T. Tsumura, M. Tanaka, K. Nakata, “Hybrid friction stir welding of carbon steel”, *Materials Science Forum*, 580-582 (2008), 393-396.
- [59] K. H. Song, T. Tsumura, K. Nakata, “Development of microstructure and mechanical properties in laser-FSW hybrid welded Inconel 600”, *Materials Transactions*, 50, 7 (2009), 1832-1837.
- [60] WS. Chang, SR Rajesh., CK Chun, HJ Kim, “Microstructure and Mechanical Properties of Hybrid Laser-Friction Stir Welding between AA6061-T6 Al Alloy and AZ31 Mg Alloy”, *Journal of Materials Science & Technology*, 27 (2011), 199-204.
- [61] Y. F. Sun, Y. Konishi, M. Kamai, and H. Fujii, “Microstructure and mechanical properties of S45C steel prepared by laser-assisted friction stir welding”, *Materials and Design*, 47 (2013), 842-849.
- [62] A. I. Alvarez, V. Cid, G. Pena, J. Sotelo, D. Verdera, “Assisted friction stir welding of carbon steel: Use of induction and laser as preheating techniques”, *TMS Annual Meeting Proceedings, Friction Stir Welding and Processing VII* (2013), 117-126.

- [63] S. L. Campanelli, G. Casalino, C. Casavola, V. Moramarco, “Analysis and Comparison of Friction Stir Welding and Laser Assisted Friction Stir Welding of Aluminum Alloy”, *Materials*, 6, 12 (2013), 5923-5941.
- [64] J. Luo, W. Chen, G. Fu, “Hybrid-heat effects on electrical-current aided friction stir welding of steel, and Al and Mg alloys”, *Journal of Materials Processing Technology*, 214, 12 (2014), 3002-3012.
- [65] T. G. Santos, R. M. Miranda, P. Vilaca, “Friction Stir Welding assisted by electrical Joule effect”, *Journal of Materials Processing Technology*, 214, 10 (2014), 2127-2133.
- [66] L. Xun, L. Shuhuai, N. Jun, “Electrically assisted friction stir welding for joining Al 6061 to TRIP 780 steel”, *Journal of Materials Processing Technology*, 219 (2015), 112-123.
- [67] HS. Bang, HS. Bang, GH. Jeon, IH. Oh, CS. Ro, “Gas tungsten arc welding assisted hybrid friction stir welding of dissimilar materials Al6061-T6 aluminum alloy and STS304 stainless steel”, *Materials and Design*, 37 (2012), 48-55.
- [68] S. Joo, “Joining of dissimilar AZ31B magnesium alloy and SS400 mild steel by hybrid gas tungsten arc friction stir welding”, *Metals and Materials International*, 19 (2013), 1251-1257.
- [69] H. Bang, H. Bang, H. Song, S. Joo, “Joint properties of dissimilar Al6061-T6 aluminum alloy/Ti-6%Al-4%V titanium alloy by gas tungsten arc welding assisted hybrid friction stir welding”, *Materials and Design*, 51 (2013), 544-551.
- [70] Y. S. Sato, T. W. Nelson, C. J. Sterling, R. J. Steel and C. –O. Petteresson, “Microstructure and mechanical properties of friction stir welded SAF 2507 super duplex stainless steel”, *Material Science and Engineering A*, vol. 397 (2005), pp. 376-384.
- [71] T. Saeid, A. Abdollah-zadeh, H. Assadi and F. Malek Ghaini, “Effect of friction stir welding speed on the microstructure and mechanical properties of a duplex stainless steel”, *Material Science and Engineering A*, vol. 496 (2008), pp. 262-268.
- [72] T. Saeid, A. Abdollah-zadeh, T. Shibayanagi, K. Ikeuchi, H. Assadi, “On the formation of grain structure during friction stir welding of duplex stainless steel”, *Material Science and Engineering A*, vol. 527 (2010), pp. 6484-6488.
- [73] M. Esmailzadeh, M. Shamanian, A. Kermanpur and T. Saeid, “Microstructure and mechanical properties of friction stir welded lean duplex stainless steel”, *Material Science and Engineering A*, vol. 561 (2013), pp. 486-491.
- [74] W. B. Pearson, Handbook of lattice spacing and structures of metals and alloys, *Pergamon Press* (1958).

## 資 料

本論文の内容は、主として下記に示す 1～2 の資料をまとめたものである。

1. 杉本 一等, 朴 勝煥, 平野 聡, 波多 聰, 佐藤 裕, 粉川 博之, 石田 清仁,  
"Friction-Stir-Welding および Gas-Tungsten- Arc-Welding のハイブリット法に  
よる低炭素鋼の高速接合", *溶接学会論文集*, vol.36, (2018) PP.26-30.
2. I. Sugimoto, H. Saito, S. Hata, " Precipitation behavior of super duplex stainless steel  
in friction-stir-welding processes", *Engineering Sciences Reports, Kyushu University  
(KYUSHU DAIGAKU SOUGOURIKOUGAKUFU HOUKOKU)*, vol.40, No.2 (2018)  
PP.1-8.

また本論文の知見の一部は下記に示す 3～5 の特許文献にも報告済みである。

3. 特許第 6019231 号: 杉本一等,平野聡,「摩擦攪拌接合方法および摩擦攪拌接合  
装置」
4. 特許第 6072927 号: 杉本一等, 平野聡, 「摩擦攪拌接合方法、摩擦攪拌接合装  
置、摩擦攪拌接合物」
5. WO2016/080101 [出願中] : I. Sugimoto, S. Hirano, "BONDING METHOD AND  
BONDING APPARATUS"

## 謝 辞

本論文は、著者が九州大学大学院総合理工学府に在籍した3年間の研究成果をまとめたものである。本研究を進め、学位論文をまとめるにあたり、多くのご支援とご指導を賜った。

本研究を遂行するにあたり、九州大学大学院総合理工学研究院教授の波多聰博士に主査を引き受けていただいた。研究活動全般にわたり格別なる御指導と御高配を賜り、本論分の執筆に至るまで本研究への多大なる御支援をいただいたことに対し、厚く御礼を申し上げます。副査を引き受けていただいた同研究院教授の西田稔博士、および同研究院教授の中島英治博士には、本研究に関する数多くの御助言を頂き、本論分をまとめる際においても重大な御指摘を与えていただくとともに、最終まで懇切丁寧に御指導いただいた。心より御礼を申し上げます。また、同研究院助教の斉藤光博士には、電子顕微鏡に関する多くの助言を頂き、論文執筆の折にも助言を頂いた。心より感謝申し上げます。

東北大学名誉教授の石田清仁博士、同大学元教授の粉川博之博士、ならびに同大学教授の佐藤裕博士には、日頃から金属組織学や溶接・接合プロセスなどに関して広範なる御助言を多数頂き、本研究の論文執筆に際しても貴重な御助言をいただいた。心より感謝申し上げます。

最後に、本研究に着手する機会を与えていただき、また研究の遂行において多大なる御支援を賜った株式会社日立製作所研究開発本部・材料イノベーション研究センターの主任研究員の平野聡博士ならびに同主任研究員の朴勝煥博士をはじめとする同研究センターの皆様へ改めて感謝申し上げます。