

技術資料

Technical Data

ワイヤアーク積層造形に適した二相ステンレス溶接ワイヤ

山下正和*

Duplex Stainless Steel Welding Wire for Wire Arc Additive Manufacturing

Masakazu YAMASHITA

Synopsis

Wire arc additive manufacturing is known as a high-efficiency manufacturing method. To obtain the properties of duplex stainless steel, it is important to control the fraction of austenite phase and ferrite phase to 1:1. However, in wire arc additive manufacturing of conventional duplex stainless steel welding wire (YS329L4L), excess austenite phase is formed in the as-deposited structure. In conventional wire manufacturing, the deposition process would be interrupted to achieve the required austenite phase fraction. In this study, we examined prototype duplex stainless steel welding wire that is designed to reduce excessive formation of the austenite phase fraction. The wall structure of the prototype wire as deposited indicated a controlled austenite phase fraction of 40% to 60% without interrupting the deposition. In the as-deposited structure of the prototype wire, the strength is equivalent to that of conventional wire, while the critical pitting temperature is improved from the 35 °C for conventional wire to 45 °C. Furthermore, the Cu coating on the prototype wire has reduced tip wear on the welding contact. The reduced tip wear reduces the frequency of tip replacement and improves productivity. The results indicated that the prototype welding wire of duplex stainless steel can achieve high-productivity manufacturing in wire arc additive manufacturing.

1. 緒言

金属積層造形技術は、造形装置とソフトウェアの急速な技術進展によって、各種産業での実用化が進んでいる¹⁾。金属積層造形は、使用する原料や積層方式によって異なる特徴を有し、粉末床溶融結合法 (Powder Bed Fusion, PBF) と指向性エネルギー堆積法 (Directed Energy Deposition, DED) が注目されている。PBFは、金属粉末を敷き詰め、造形部に熱を与えて溶融凝固させる造形法である。PBFは、従来加工法で実現できない複雑な形状を製造できるため、主流の造形法として普及している²⁾。一方、DEDは、ワイヤあるいは粉末と熱を同時に与えて造形部を溶融凝固させる造形法である。

DEDは、比較的単純な構造物の製作が可能であり、造形中に原料を変更することで、部分的な高機能化が可能なることから、適用範囲が拡大している^{1), 3), 4)}。DEDの中で、アークを熱源にしてワイヤを溶融させるワイヤアーク積層造形 (Wire Arc Additive Manufacturing, WAAM) は、優れた造形能率を有することから大型構造物の製造法として注目されている^{5), 6)}。大型構造物に適用される鋼種として二相ステンレス鋼に着目した^{3), 7)}。二相ステンレス鋼は、オーステナイト相 (γ 相) とフェライト相 (α 相) の相率が特性に影響を与える。その相率が40% ~ 60%の間で、優れた強度と耐食性が両立する⁷⁾。これまで二相ステンレス溶接ワイヤを用いたWAAMの研究が多数報告されている。WAAMに既存

2023年5月8日 受付

* 大同特殊鋼(株)技術開発研究所, 技術士(金属) (P.E.Jp, Corporate Research & Development Center, Daido Steel Co., Ltd.)

の溶接ワイヤを適用した場合、1層ごとに一定の温度以下になるまで造形を一時停止している^{8)~10)}。造形の一時停止は有害相の生成抑制や γ 相と α 相の相率を適正化するのに有効な手段である。しかし、生産能率を阻害する要因となる。また、大型構造物を製造するには、長時間の造形が必要となる。長時間造形の懸念点として、溶接ワイヤがコンタクトチップ穴を通過することで生じるチップ穴の摩耗がある。摩耗による穴の拡大は造形品質に影響を与えるため、定期的にチップ交換が必要となる。溶接ワイヤにCuめっきを施すことでチップ交換の頻度を低減し、生産性を向上できる可能性がある¹¹⁾。しかし、これまで二相ステンレス鋼にCuめっきをした溶接ワイヤはない。

そこで、本稿では、WAAMに適した溶接ワイヤを検討するため、 γ 相率の調整とCuめっきを施した二相ステンレス溶接ワイヤを試作し、WAAMによって作製された造形体の組織と各種特性を調査した。

2. 実験方法

2.1 溶接ワイヤ

本研究で用いた溶接ワイヤの化学組成をTable 1に示す。溶接ワイヤは、 $\phi 1.2$ まで伸線加工された25Cr系二相ステンレスのソリッドワイヤ2種である。一つは、規格化されたYS329J4Lの二相ステンレス溶接ワイヤ（既存材）である。もう一つは、造形中の冷却過程において γ 相率最適化を目的にNi, Nを鋼材規格と同等としたSUS329J4L二相ステンレス溶接ワイヤ（試作材）である。

Table 1. Chemical composition of duplex stainless steel welding wire (mass %).

Wire	C	Si	Mn	Cu	Ni	Cr	Mo	N
Conventional steel (YS329J4L)	0.02	0.4	0.6	0.03	9.5	25.1	3.9	0.23
Prototype steel	0.02	0.5	0.7	0.51	6.6	25.3	3.0	0.14

既存材と試作材の計算状態図をFig. 1に示す。計算には、JMatPro[®] ver11.1を用いた。既存材では、 α 相と γ 相が晶出し、その後、 γ 相が析出する。試作材では、 α 相のみ晶出し、 γ 相が析出する。試作材は、既存材に比べて高温において γ 相の析出量が少なく、造形中の冷却過程において γ 相の析出が抑制される。有害な σ 相の析出温度は、既存材よりも試作材の方が低温であり、造形中の σ 相の生成が抑制される。

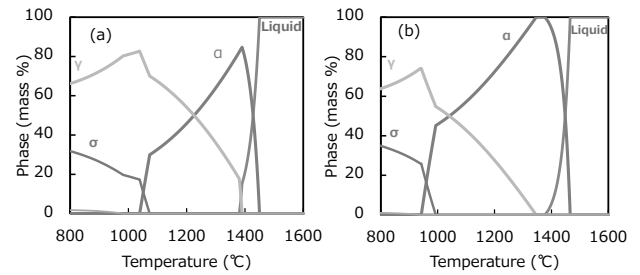


Fig. 1. The equilibrium phase diagram for welding wire (a) Conventional steel (YS329J4L), (b) Prototype steel.

また、長時間造形におけるチップ摩耗の低減を目的に、試作材には、ワイヤの表面にCuめっきを施した。

2.2 造形試験

WAAMによる造形試験の模式図をFig. 2に示す。ワークの形状は、単純な壁形状（壁造形体）とした。

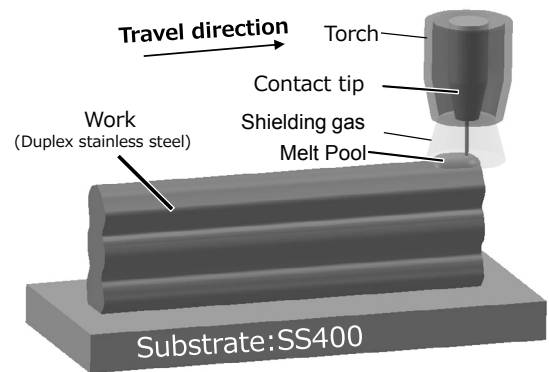


Fig. 2. Schematic diagram of WAAM experiment.

壁造形体を造形する条件概略をTable 2に示す。WAAMには、ワイヤ送給と電流波形を同期制御して造形できるPulsed Dip Transfer Process (PDT法)を適用した¹²⁾。造形条件は、シールドガス、チップと造形体の距離および走査速度を固定し、走査方向を一方とした。入熱は以下の式にて計算し、電流と比例するワイヤ送給速度で調整した。

$$H = 60 \times E \times I / v \times 10^{-3} \quad (1)$$

ここで、 H は入熱(kJ/cm)であり、 E はアーク電圧(V)、 I は電流(A)、 v は走査速度(cm/min)である。

造形体の熱サイクルは次のように調整した。一つは、1層ごとに造形を一時停止せずに、連続で造形をした。入熱は、低入熱(1.4 kJ/cm)と高入熱(2.8 kJ/cm)の2条件とした。もう一つは、1層ごとに層間の温度が400℃以下となるまで造形を一時停止した。入熱は、高入熱(2.8

kJ/cm)とした。

造形中の熱履歴はFLIR社製の近赤外線ハイスピードカメラを用いて計測した。放射率は、R熱電対での実測結果と一致するように補正した。

Table 2. Overview of the process parameters for producing the wall structures.

Parameter	Setting
Welding process	GMAW-PDT
Shielding gas flow rate	18 l/min(Argon)
Contact tip work distance	12 mm
Travel speed	60 cm/min
Wire feed speed	2.7, 7.0 m/min
Heat input	1.4, 2.8 kJ/cm
Interpass temperature	continuous < 400 °C

Fig. 3に高入熱(2.8 kJ/cm)の条件にて連続造形した壁造形体の外観とマクロ組織を示す。壁造形体は均一に整列しており、マクロ欠陥は認められない。なお、壁造形体の成分はワイヤと同一であった。

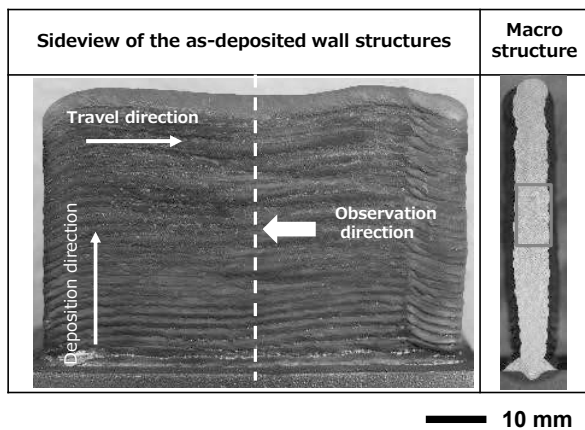


Fig. 3. Appearance of the test specimen and demarcation of analyzed regions.

(Continuous, heat input of 2.8 kJ/cm, YS329J4L)

2. 3 壁造形体の後熱処理

壁造形体から10×10 mmに切り出した試験片に固溶化熱処理(Solid Solution Treatment, ST)を施し、既存材と試作材に対してγ相率の変化を把握した。STは、950 °Cから1350 °Cの範囲で50 °C刻みに実施し、各温度で2 h保持後に水冷した。

2. 4 壁造形体の組織評価

壁造形体の組織観察には、光学顕微鏡、電子後方散乱回折法(EBSD)および電子線マイクロアナライザ(EPMA)を用いた。構成相の同定にはX線回

折法(XRD)を用いた。α相とγ相の相率はFischer Periscope®を用いて評価した。

2. 5 壁造形体の特性評価

特性調査には、既存材、試作材ともに高入熱(2.8 kJ/cm)の条件で連続造形した壁造形体、およびγ相率を後熱処理にて約50%とした壁造形体を用いた。

機械的特性は、引張試験(寸法:2×20×50 mm)およびシャルピー衝撃試験(寸法:2.5×10×55 mm, 2 mmVノッチ, 試験温度-40 °C)にて評価した。造形時に生じる異方性を考慮するため、試験片は走査方向と平行(H)と垂直(V)にて採取した。

耐食性は、ASTM G48 method C法による臨界孔食温度(Critical Pitting Temperature, CPT)にて評価した。#600のエメリー紙で表面研磨した2×20×30 mmの試験片を用いた。6%塩化第2鉄に溶液に1%塩酸を加えたものに、試験片を浸漬した。各試験温度で72 h保持した。試験温度は5 °C刻みで実施し、孔食が発生した温度から5 °C低い温度をCPTとした。

2. 6 長時間造形によるチップ磨耗評価

Cuめっきの効果を検証するため、高入熱(2.8 kJ/cm)の条件にて耐磨耗性に優れたW合金入りチップを用いて長時間造形を実施した。造形時間は、10 min, 30 min, 60 minとした。各時間におけるチップ穴面積を画像解析により測定した。チップ穴拡大率は、以下の式にて評価した。

$$A = (A_f - A_s) / A_s \times 100 \quad (2)$$

ここで、Aはチップ穴の拡大率(%)であり、A_sは造形前のチップ穴面積(mm²)、A_fは各時間における造形後のチップ穴面積(mm²)である。

3. 実験結果および考察

3. 1 壁造形体の組織

Fig. 4に高入熱(2.8 kJ/cm)の条件にて連続造形した壁造形体の組織観察結果を示す。既存材および試作材ともにα相とγ相の二相構造であり、有害なσ相やCr₂Nは認められない。既存材のγ相は、粒界や粒内に関わらず析出しており、その相率は約74%となる。一方、試作材のγ相は、針状と粒状があり、その相率は約47%となる。α相の結晶粒は、造形高さ方向に伸長する粗大結晶粒であり、造形方向に対して優先成長する。

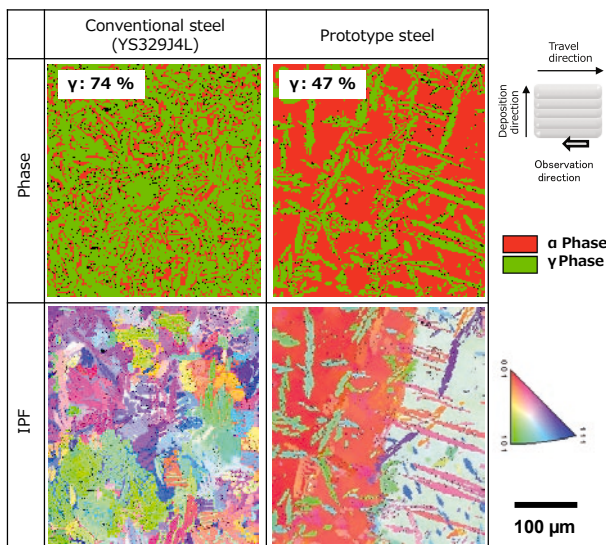


Fig. 4. The microstructure of the wall structure built by WAAM. (Continuous, heat input of 2.8 kJ/cm)

Fig. 5 に高入熱 (2.8 kJ/cm) の条件にて連続造形した壁造形体の温度分布を示す。造形時の温度は、上層から下層に向かって低下しており、走査方向に対する温度勾配はほとんど認められない。造形時は、造形の高さ方向に熱が移動しており、上層になるほど冷却されにくい。なお、条件が異なっても同様の温度分布となる。

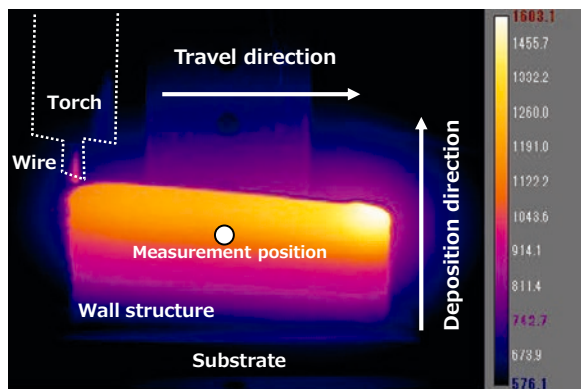


Fig. 5. Instance of temperature distribution in WAAM wall structure (Continuous, heat input of 2.8 kJ/cm, YS329J4L).

Fig. 6 に既存材の各入熱条件における壁造形体の熱サイクルを示す。測定位置は、造形体の中心位置で計測した。いずれの条件でも、加熱・冷却・再加熱の繰り返しとなる。連続造形した壁造形体の温度は、高入熱 (2.8 kJ/cm) よりも低入熱 (1.4 kJ/cm) の方が高温で保持される。これは、低入熱 (1.4 kJ/cm) では、ワイヤ供給速度が遅く、1層あたりの積層高さが低くなるために、積層回数が多くなり、測定点においてアークの熱影響を高入熱 (2.8 kJ/cm) よりも多く受けるためである。一方で、層間の温度を

400 °C 以下に管理した場合は、蓄熱の影響はなく、測定点から離れるに従い、温度は低下する。

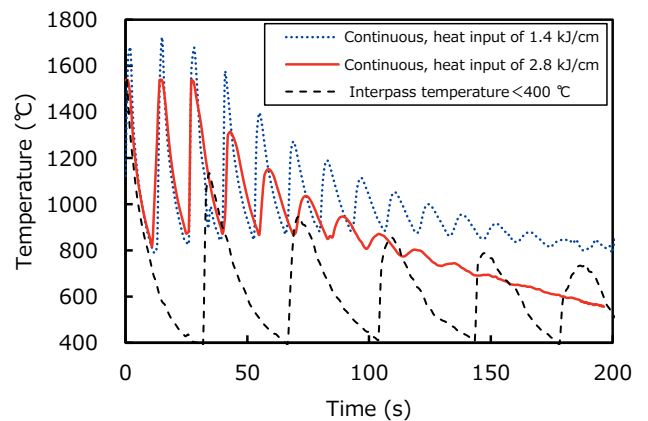


Fig. 6. Instance of temperature cycle in WAAM wall structure (YS329J4L, measurement position: Fig. 5).

Fig. 7 に壁造形体の冷却時間と γ 相率の関係を示す。冷却時間は、 γ 相が析出する 1200 °C から 800 °C までの積算時間を用いた¹³⁾。既存材、試作材ともに冷却時間が長いほど、 γ 相がより多く析出した。既存材の γ 相率は、層間の温度を 400 °C 以下にした場合では 60 % 程度であるが、連続造形の場合では 80 % を超える。

一方、試作材の γ 相率は、層間の温度を 400 °C 以下にした場合では 40 % 程度と少ないが、連続造形の場合では、40 % ~ 60 % の範囲にある。

以上より、適正な γ 相率を得るためには、既存材は 1 層ごとに造形を一時停止させる必要があり、造形能率は低い。一方、試作材は連続造形においても適正な γ 相率を得ることができ、積層造形の高効率化を図れる可能性がある。

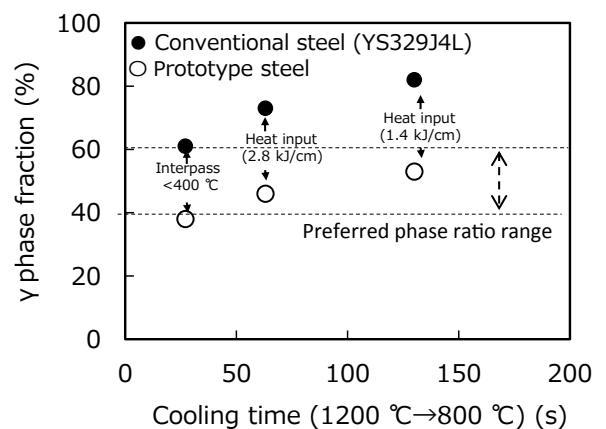


Fig. 7. Relationship between cooling time (1200 °C ~ 800 °C) and γ phase fraction of the wall structure.

3. 2 後熱処理による γ 相率の適正化

Fig. 8 に高入熱 (2.8 kJ/cm) の条件にて連続造形した壁造形体を後熱処理したマイクロ組織を示す。既存材と試作材ともに、後熱処理の温度によって γ 相と α 相の境界に有害な σ 相が生成する可能性がある。 σ 相の生成を抑制する観点から、試作材は、既存材よりも低温で後熱処理できる。

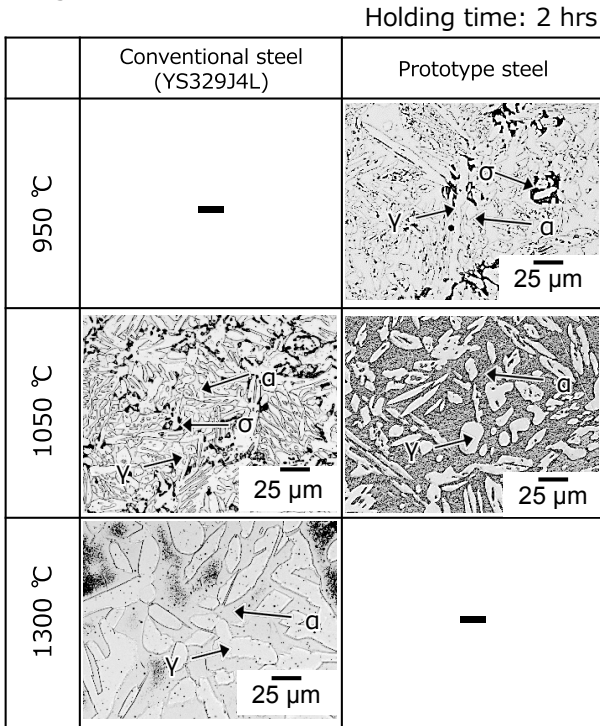


Fig. 8. Microstructure after post-weld heat treatment.

Fig. 9 に壁造形体の γ 相率におよぼす熱処理温度の影響を示す。既存材、試作材ともに、後熱処理の温度上昇に伴い γ 相率が低下する。 γ 相率が約50%となる温度は、既存材では、約1300°Cであり、試作材では約1050°Cである。既存材では、 γ 相率を調整するために1300°Cの後熱処理が必要である。一方、試作材の γ 相率は、造形したままと、1050°Cの後熱処理ではほぼ同等であり、 γ 相率を調整する後熱処理は不要といえる。

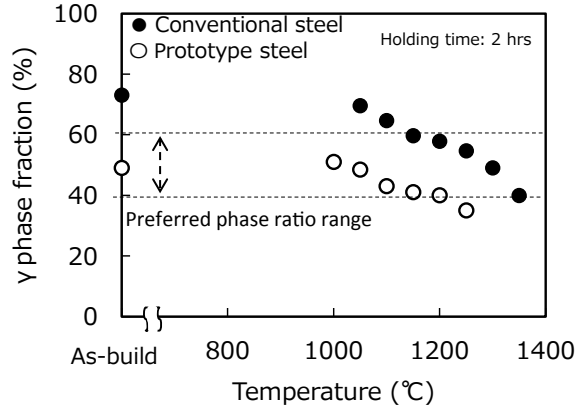


Fig. 9. Relationship between post-weld heat treatment temperature and γ phase fraction in an instance of high heat input wall structure.

3. 3 壁造形体の特性評価

3. 3. 1 造形体の機械的特性

Fig. 10(a), (b) に壁造形体の0.2%耐力と引張強さを示す。造形したままの場合、0.2%耐力は、試作材と既存材は同等であり、試作材の α 相に生じた異方性の影響を受けない^{5), 14)}。引張強さに関しては、試作材がわずかに低い。また、後熱処理した場合、0.2%耐力と引張強さは、試作材、既存材ともに造形したままと同等である。

Fig. 10(c) に壁造形体のシャルピー衝撃値 (2 mmV ノッチ, -40 °C) を示す。シャルピー衝撃値は、造形したままの場合、試作材、既存材ともに、V方向に比べてH方向が低い傾向にある。また、後熱処理によって造形したままに比べて改善される。しかし、H方向が低い傾向は同じである。特に試作材の衝撃値は、後熱処理の有無によらず、H方向の低下が大きい。これは、 α 相の伸長方向と衝撃方向が一致したためと推察される。

以上より、試作材の機械的特性は既存材とおおむね同等であるが、衝撃値にしては、試作材に異方性があるため造形体を設計する際に留意する必要がある。

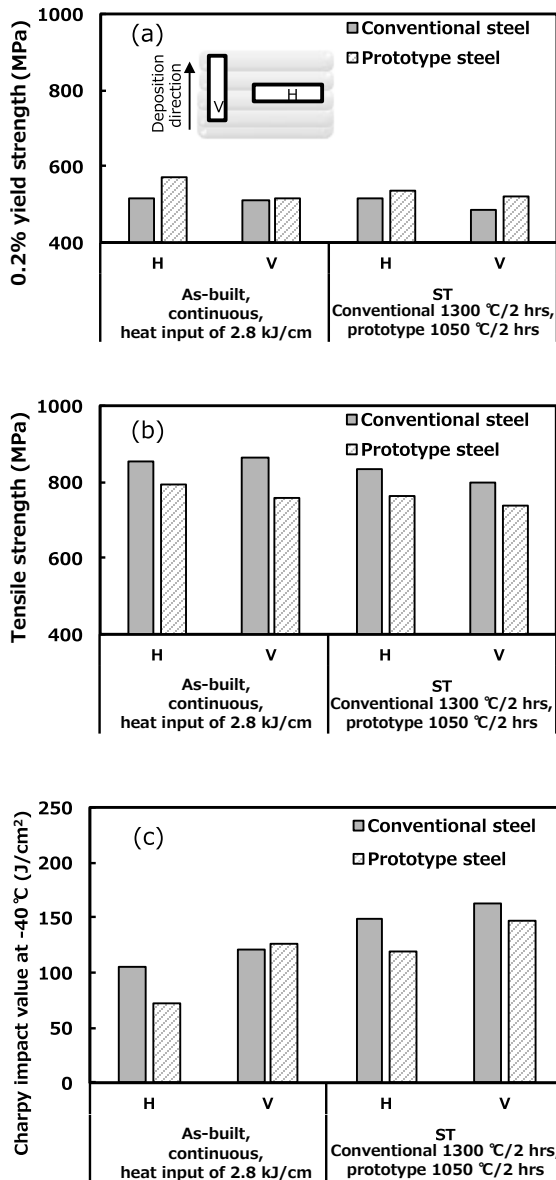


Fig. 10. Mechanical properties of the wall structures.
 (a) 0.2% Yield strength, (b) Tensile strength and
 (c) Charpy impact value.

3. 3. 2 壁造形体の耐孔食性

Fig. 11 に壁造形体の CPT を示す。造形したままでは、試作材の CPT は 45 °C であり、既存材の 35 °C よりも優れている。後熱処理した試作材の CPT は 55 °C であり、既存材の CPT は 65 °C である。後熱処理した壁造形体は造形したままに比べて優れた CPT となる。ただし、大型構造物への後熱処理に水冷が必要となる可能性があり、冷却速度の管理が必要である。

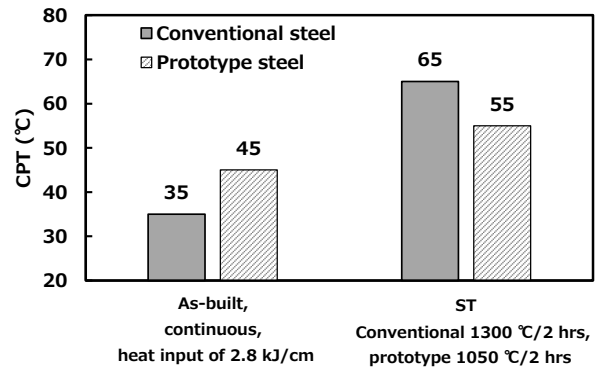


Fig. 11. CPT of the wall structures.

造形したままの試作材の CPT が既存材より優れた理由を耐孔食指数⁷⁾ (Pitting Resistance Equivalent Number, PREN) の観点で調査した。

PREN が高いほど優れた耐孔食性を有する。PREN は以下の式で評価し、 γ 相と α 相ごとに PREN の大小による整理を試みた¹⁵⁾。

$$PREN = Cr (\%) + 3.3Mo (\%) + 16N (\%) \quad (3)$$

Fig. 12 に造形したままの壁造形体における Cr, Mo の濃度分布を示す。Cr, Mo 濃度は、既存材、試作材ともに γ 相よりも α 相が高い。 γ 相の Cr, Mo 濃度は、既存材に比べ、試作材の方が高い。

γ 相の N 濃度については、以下の式で推定した¹⁶⁾。

$$N_\gamma = (N - N_n) / (1 - \alpha) \quad (4)$$

ここで、 N_γ は γ 相中の N 濃度 (%), N は全 N 濃度 (%), N_n は窒化物として固定された N 濃度 (%), α は α 相率 (%) である。 α 相に N はほぼ固溶しないため、ワイヤの全 N 濃度と造形体の α 相率から求めた。 N_γ は既存材では、0.29 % であり、試作材では 0.32 % となる。

γ 相と α 相ごとに PREN を求め、試作材の CPT が優れた理由を推察した。既存材と試作材ともに、 α 相より γ 相が相対的に低い。 γ 相の PREN は、既存材が 24 であり、試作材が 29 となる。 α 相よりも相対的に PREN が劣る γ 相において、試作材の PREN が既存材よりも高く、耐孔食性に優れていた可能性がある。

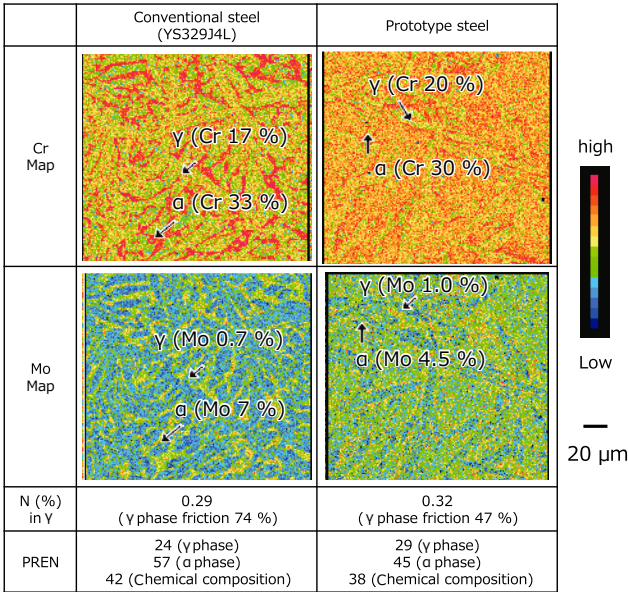


Fig. 12. EPMA of the wall structures built by the WAAM. (Continuous, Heat input 2.8 kJ/cm)

3. 4 長時間造形時のチップ磨耗評価

Fig. 13(a), (b)に60 min後のチップ穴断面を示す。Cuめっき有りのワイヤでは、チップの拡大はほぼないが、Cuめっき無しのワイヤでは、チップ穴が拡大していることがわかる。

Fig. 13(c)にチップ穴拡大率の経時変化を示す。Cuめっき有無に関わらず、チップ穴拡大率は時間経過に伴い増加した。60 min後のチップ穴拡大率は、Cuめっき無しでは、約19%となるが、Cuめっき有りでは、1%に満たない。

Cuめっきのワイヤは、長時間の造形でもチップ磨耗が生じにくく、チップ交換頻度の低減が期待できる。

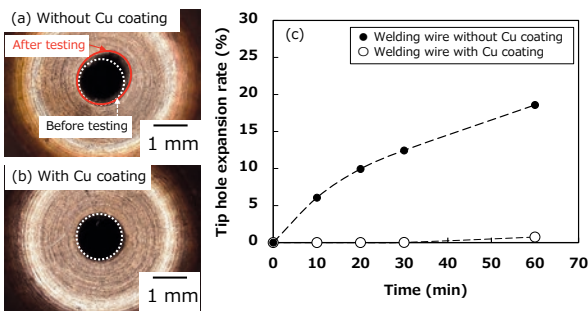


Fig. 13. Picture of tip after 60 min test (a) Without Cu coating, (b) With coating and (c) Change over time in tip hole expansion rate.

3. 5 複雑造形体への適用

複雑形状への適用として、スクリュ形状 ($\phi 100 \times 150$ L)の造形を試みた。スクリュ形状は、軸部と羽部で構成される。まず、軸部を造形し、室温まで冷却した。次に、軸部に対して螺旋状に羽を造形した。造形時間は3hを要し、造形中の入熱は形状を確認しながら調整した。

Fig. 14にスクリュ造形体の外観および断面マクロを示す。得られたスクリュ造形体は、ハンピングなどの外観不良は認められない。また、スクリュ造形体の断面マクロに、融合不良やブローホールなどの内部欠陥も認められない。

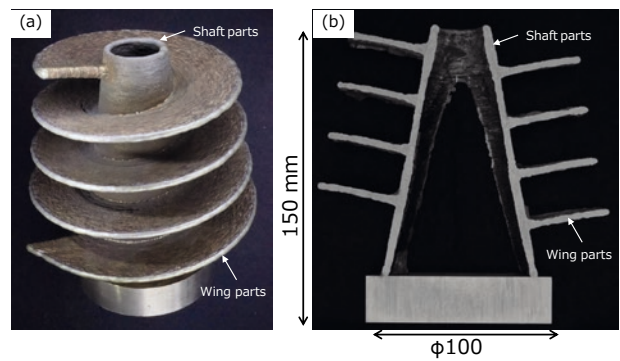


Fig. 14. The screw structure of prototype steel formed by WAAM.

(a) Specimen geometry, (b) Cross-sectional macrostructure.

Fig. 15にスクリュ造形体に分布する γ 相率を示す。スクリュ造形体の γ 相率は、壁造形体と同等であった。スクリュ造形体の γ 相は、既存材の場合、69%~76%であり、試作材の場合、47%~54%であった。羽部と軸部の接合境界の軸部では、既存材、試作材ともに γ 相の比率が低下する傾向が認められたが、試作材は40%~50%の範囲であった。

造形形状および組織の観点から、試作材は高能率造形の実現が期待される。

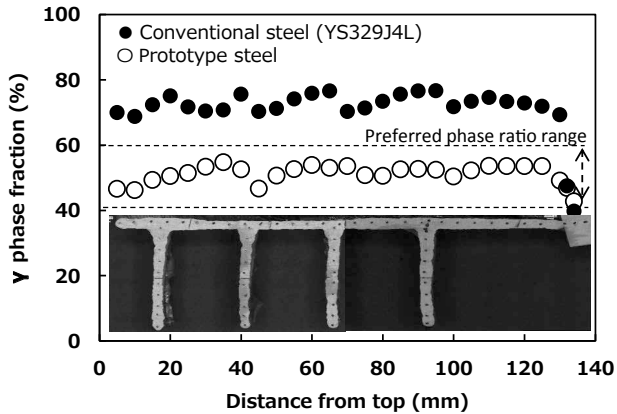


Fig. 15. γ phase fraction for each part of the screw structures.

4. 結 言

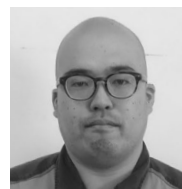
γ 相率を調整した二相ステンレス溶接ワイヤを試作し、ワイヤーク積層造形を実施した結果、連続造形した壁造形体において、以下の特徴が明らかとなった。

- (1) 試作材の γ 相率は40%~55%であり、既存材の γ 相率は70%以上である。試作材では、冷却のため1層ごとに造形の一時停止は不要であり、造形能率の向上が期待できる。
- (2) 試作材では、造形したままで、 γ 相率は適正な約50%であり、後熱処理による γ 相率の調整が不要である。一方、既存材では、後熱処理の温度は1300℃以上となる。
- (3) 試作材の機械的特性は、後熱処理の有無によらず既存材と同等である。
- (4) 試作材の臨界孔食温度は、45℃であり、既存材の35℃より優れている。
- (5) Cuめっきワイヤを積層造形に適用すると、Cuめっき無しのワイヤに比べて造形中のチップ摩耗を大幅に抑制できる。このため、チップ交換頻度を抑えて長時間造形できる。

Cuめっきと γ 相率を調整した二相ステンレス溶接ワイヤは、既存の溶接ワイヤに比べて造形能率と耐孔食性の向上に寄与できるため、ワイヤーク積層造形などのDED用途への適用が期待できる。

(文 献)

- 1) 京極秀樹: 型技術, 38(2023), 3, 24.
- 2) A. Vafadar, F. Guzzomi, A. Rassau and K. Hayward: Applied Sciences, 11(2021), 3, 1213.
- 3) A. Reichardt, A. A. Shapiro, R. Otis, R. P. Dillon, J. P. Borgonia, B. W. McEnerney, P. Hosemann and A. M. Beese: Int. Mater. Rev., 66(2021), 1, 1.
- 4) S. Chandrasekaran, S. Hari and M. Amirthalingam: Mater. Sci. Eng. A, 792(2020), 139530.
- 5) L. Gardner: Structures, 47(2023), 2178.
- 6) T. A. Rodrigues, V. Duarte, R. M. Miranda, T. G. Santos and J. P. Oliveira: Materials, 12(2019), 7, 1121.
- 7) 日本材料学会腐食防食部門委員会編: 二相ステンレス鋼の上手な使い方, 日本材料学会, 1999, 4.
- 8) B. Wittig, M. Zinke and S. Jüttner: Welding in the World, 65(2021), 47.
- 9) P. P. Nikam, D. Arun, K. D. Ramkumar and N. Sivashanmugam: Mater. Charact., 169(2020), 110671.
- 10) X. Zhang, K. Wang, Q. Zhou, J. Ding, S. Ganguly, G. Marzio, D. Yang, X. Xu, P. Dirisu and S. W. Williams: Mater. Sci. Eng. A, 762(2019), 138097.
- 11) 松井仁志, 服部泰治: 溶接学会論文集, 34(2016), 4, 231.
- 12) 恵良哲生: 溶接学会誌, 84(2015), 4, 234.
- 13) B. Varbai, T. Pickle and K. Májlínger: Int. J. Press. Vessel. Pip., 176(2019), 103952.
- 14) F. Hejripour, F. Binesh, M. Hebel and D. K. Aidun: J. Mater. Process. Technol., 272(2019), 58.
- 15) 山本涼太郎, 八鍬浩, 宮坂松甫, 原信義: エバラ時報, 262(2021), 53.
- 16) 三浦実, 高祖正志, 工藤越夫, 柘植宏之: 溶接学会論文集, 7(1989), 1, 94.



山下正和