

高合金鋼溶接金属の 凝固割れ防止技術の開発と今後の展望

小 薄 孝 裕*

1. はじめに

この度、奨励賞の受賞並びに本誌に寄稿する機会を頂き、身に余る光栄に感じております。甚だ恐縮ではありますが、本稿にてこれまでの研究経緯を振り返るとともに現在取り組んでおります研究について簡単ではありますが紹介させていただきます。私は2002年大阪大学大学院工学研究科修士課程(原子力工学科)を修了し、現在住友金属工業株式会社総合技術研究所において溶接に関する研究・開発に励んでおります。研究内容は溶接における割れ現象のモデル化および次世代耐熱・耐食材料開発であります。本稿で紹介させていただきます研究は、私が入社した際から取り組んでおります溶接金属の凝固割れに関する研究の経緯です。

2. 研究の背景

昨今のエネルギー需要の増大および地球温暖化問題のためにはクリーンエネルギー化およびCO₂排出量の削減が不可欠であり、例えばエネルギー分野で言えば超々臨界圧ボイラにおける蒸気温度の高温化による発電効率の向上や天然ガスから水素やメタノールといったクリーンエネルギーを得るためのGTL(Gas to liquid)プラント等の建設が進められています。そのためには高温高圧下や厳しい腐食環境下といった過酷な環境での使用に耐えうる鋼材が必要不可欠となり、例えば析出強化によるクリープ強度の向上や耐食性の向上のためにPやNbといった合金元素の多量添加が不可避となっています⁽¹⁾⁽²⁾。一方、これらの鋼材は溶接構造体として使用されるため、鋼材自身の性能はもちろん溶接箇所の性能を確保

することが必要となります。しかしながら、このような合金元素を多く含んだ鋼材を溶接した場合、熔融して凝固する際に割れが発生しやすくなります。この割れを凝固割れといい、合金元素が液相中に偏析することで液相の凝固点が低下した状態に溶接時の熱応力が付加されて生じる割れです。特にP等の元素は偏析しやすい元素であるため⁽³⁾、元素を多量に添加することで母材性能を向上させることができたとしても、結局は溶接性確保のためにそれらの量を低減せざるをえず、鋼材自身の性能と耐溶接割れ性との両立が困難となります。そのため、このような元素を多量添加することで性能を向上させた新しい鉄鋼材料を実用化するためには、その量を極力低減することなく母材性能と耐溶接凝固割れ性を両立しうような新たな凝固割れ抑制手法並びにその予測手法の確立が必要不可欠でありました。

3. 問題解決のために

上述の背景のもと、私は溶接凝固割れ感受性を著しく増大させる元素の量を極力低減することなく母材性能と溶接性を両立しうる新しい凝固割れ抑制手法並びにそれを予測する数値モデルの開発に取り組みました。その結果、溶接に悪影響を及ぼす元素の量を低減することなく無害化する技術を開発しました。その手法とは、溶接凝固割れに悪影響を及ぼす合金元素の液相中へのミクロ偏析をむしろ活用し、それらの元素を凝固中に直接捕獲可能な元素を意図的に添加することで、共晶相を意図的に晶出させます。その結果、溶接凝固割れに悪影響を及ぼす元素の偏析を緩和し、凝固の進行速度を加速して凝固温度を高温化する、という手法です。

本稿では、開発した数値モデルの概要、その妥当性の検証

* 住友金属工業株式会社総合技術研究所副主任研究員(〒660-0891 尼崎市扶桑町 1-8)
Development of Technique to Prevent Solidification Crack on High Alloy Weld Metal; Takahiro Osuki (Corporate Research & Development Laboratories, Sumitomo Metal Industries, Ltd., Amagasaki)
Keywords: solidification crack, SUS347H, microsegregation, numerical model, niobium, in-situ observation, synchrotron radiation
2010年1月20日受理

結果を踏まえて実際に溶接凝固割れに悪影響を及ぼす Nb の無害化に成功した事例を紹介させていただきます。

4. ミクロ偏析挙動を予測する数値モデルの開発

溶接凝固過程におけるミクロ偏析挙動を予測する数値モデルは従来より種々提案されています⁽⁴⁾⁻⁽¹⁰⁾。しかしながら、いずれのモデルも δ 相および γ 相の晶出を考慮した液相を含む三相までの相選択の考慮に留まっており、上述のような更に化合物が晶出する場合には適用することができませんでした。そこで私は、この既存モデルをベースに新たに化合物相の晶出も考慮した新しい数値モデルを開発しました。ここでは一例として、 γ 相と δ 相に加えて NbC の晶出も生じる SUS347H を対象とした数値モデルについてのみ紹介させていただきます⁽¹¹⁾。開発した数値モデルは、デンドライト二次アームの一部を計算の単位要素として、図 1 (b) に示すように、初晶は点 O より成長し、第二相は点 P より分離共晶型にて晶出・成長するものと仮定して δ/γ 二相選択を取り扱いました⁽¹⁰⁾。そして、このモデルをベースに NbC の晶出を考慮するために、まず NbC の優先成長界面を決定するために δ 相および γ 相と NbC の格子ミスフィットを計算しました。その結果、NbC は δ 相の方が整合性が良いことがわかりましたので⁽¹²⁾、図 1(b) に示すように FA モード凝固(液相→液相+ δ 相→液相+ δ 相+ γ 相→ δ 相+ γ 相)する場合は NbC は初晶 δ 相界面より、一方 AF モード凝固(液相→液相+ γ 相→液相+ γ 相+ δ 相→ γ 相+ δ 相)する場合は NbC は第二相 δ 相界面より不均質核生成すると仮定しモデル化致しました。

次に、NbC の晶出の取り扱い考え方について簡単に紹介させていただきます。簡便さの観点からは、化合物の液相からの晶出挙動を予測するためには、様々な文献で報告されている例えば式(1)で示すような溶解度積を組み込めばいいと考えられます⁽¹³⁾。

$$\log_{10} C_{\text{Nb}}^{\text{L}} \cdot C_{\text{C}}^{\text{L}} = -4840/T + 3.73 \quad (1)$$

しかしながら、式(1)のような溶解度積は温度のみの関数であり、マトリックスの組成は一定であるという前提の式です。しかしながら、今回対象とした高合金鋼に適用する場合、合金元素が多種多様で且つその量が多いため、マトリックス中の合金元素間の相互作用を無視することはできないと考えられます。更に溶接凝固の進行に伴い合金元素のミクロ偏析によりマトリックスの組成そのものが逐次変化します。

そのため、NbC の溶解度曲線は式(1)のように場の温度のみの関数として決定することは困難であり、マトリックスの濃度(変化)を考慮する必要があると考えました。そこで溶接凝固の進行に伴う液相への合金元素のミクロ偏析挙動による液相組成の変化および元素間の相互作用の変化を考慮するために、式(2)に示しています形で NbC の溶解度曲線を導出し、それを数値モデルに織り込みました。

$$\ln x_{\text{Nb}}^{\text{L}} \cdot x_{\text{C}}^{\text{L}} = f(x_i, T) \quad (2)$$

次に、NbC の晶出以降の δ/NbC 共晶成長過程での合金元素のミクロ偏析挙動を簡便に計算しうる手法を紹介させていただきます。本稿では F モード凝固(液相→液相+ δ 相→ δ 相)する場合における δ/NbC 共晶成長過程の計算手法についてのみ紹介します。 δ 単相にて凝固が進行するにつれて、Nb および C はミクロ偏析により液相中へ濃化していきます。その都度、式(2)にて記述しました NbC の溶解度曲線を逐次計算しますが、液相組成が式(2)を満足した瞬間に NbC が晶出し、その後 δ/NbC 共晶成長にて凝固していきます。その際、液相中の Nb および C 濃度が NbC の化学量論比よりも大きい場合は、 δ/NbC 共晶成長過程では NbC の溶解度曲線に沿って液相中の Nb の濃度が減少し且つ C の濃度が増加しながら進行し、逆の場合は Nb の濃度が増加し且つ C の濃度が減少しながら進行すると考えられます。そこで、 γ/NbC 共晶成長過程における液相中の元素の濃度を以下のように計算しました。まず、 δ/NbC 共晶成長における δ 相と NbC の相率 df_{δ} および df_{NbC} の間には式(3)が成立します。

$$df_{\delta} + df_{\text{NbC}} = -df_{\text{L}} \quad (3)$$

この式より、Nb および C に関して式(4)に示す関係式を得ることができます。

$$\frac{df_{\text{L}}}{dC_{\text{NbC}}^{\text{L}}} = -\frac{f_{\text{L}}}{(1 - k_{\text{NbC}}^{\text{L}/\delta}) \cdot C_{\text{NbC}}^{\text{L}}} - \frac{(k_{\text{NbC}}^{\text{L}/\text{NbC}} - k_{\text{NbC}}^{\text{L}/\delta})}{(1 - k_{\text{NbC}}^{\text{L}/\delta})} \cdot \frac{df_{\text{NbC}}}{dC_{\text{NbC}}^{\text{L}}} \quad (4)$$

ここで、 $C_{\text{NbC}}^{\text{L}}$ は液相中の Nb 又は C の濃度、 C_{NbC}^{δ} は δ 相中の Nb 又は C の濃度、 $C_{\text{NbC}}^{\text{NbC}}$ は NbC 中の Nb 又は C の濃度、 $k_{\text{NbC}}^{\text{L}/\gamma}$ および $k_{\text{NbC}}^{\text{L}/\text{NbC}}$ は、液相と γ 相間および液相と NbC 間の Nb 又は C の平衡分配係数を示しております。式(4)と式(2)を連立させることによって、 δ/NbC 共晶成長過程における液相中の Nb および C 濃度を導出することができます。

更に Nb および C 以外の元素についても、式(5)に示します質量保存則をもとに δ/NbC 共晶成長過程における液相中の濃度を導出することができます。

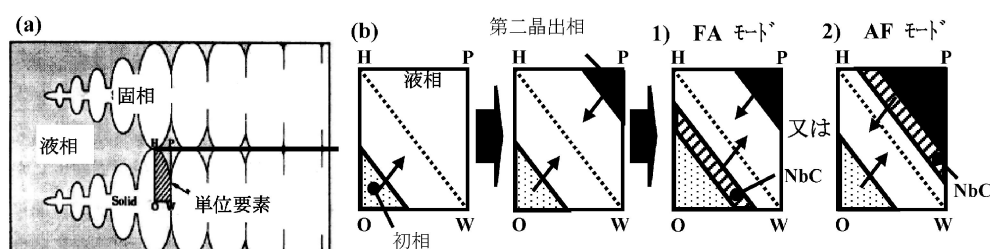


図 1 有限差分計算に用いられた計算の単位要素(a)⁽⁷⁾及びその凝固パスの模式図(b)⁽¹¹⁾。

$$df_{\delta}(C_i^L - C_i^{\gamma}) = f_L dC_i^L \quad (5)$$

5. モデルの妥当性検証

このように、かなり大雑把な近似を設けておりますが、溶接凝固過程における δ 相、 γ 相およびNbCの晶出挙動並びにそれに付随します元素のミクロ偏析挙動を計算することが可能となりました。しかしながら、この数値モデルの妥当性を検証するためには、100 K/s以上の冷却速度で急冷する実際の溶接凝固過程における δ 相、 γ 相およびNbCの晶出挙動を調査する必要があります。そこで、当時当社研究所の副所長をされておられました小溝裕一先生(現大阪大学教授; 接合科学研究所)および当社研究所の米村光治氏(X線のスペシャリスト)とともに、溶接凝固過程における組織変化のその場観察手法を開発しました⁽¹¹⁾⁽¹²⁾⁽¹⁴⁾⁻⁽¹⁸⁾。図2には私たちが開発しました実験システムの模式図を示しておりますが、SPring-8のアンジュレータビームを活用し二次元ピクセル検出器を用いて実際の溶接時における組織変化を0.01 sレベルの分解能にて測定可能なシステムです。図3にはFe-18%Cr-5%Ni-0.2%C-1%Nb系溶接金属において、開発しました溶接凝固過程のその場観察実験により得られたX線回折パターンの変化の一例を示しております。本データは時間分解能を0.05 sにて測定しており、実測しました温度勾配より換算しますと各X線回折イメージの有する温度分解能は約10°Cになっております。まず、図3(a)に示しております凝固開始時のX線回折イメージを見ると、初晶 δ 相に対応する δ 110の回折ピークおよび第二晶出相である γ 相に対応する γ 111の回折ピークが同時に観察されることがわかりました。そのため、本実験にて適用しました溶接条件下では、溶接金属は凝固開始後約10°Cの温度降下以内に第二晶出相である γ 相が晶出することがわかりました。その後、温度の低下につれて γ 相および δ 相の回折ピークはスポット状からリング状へ変化し強い配向性が緩和されるもの

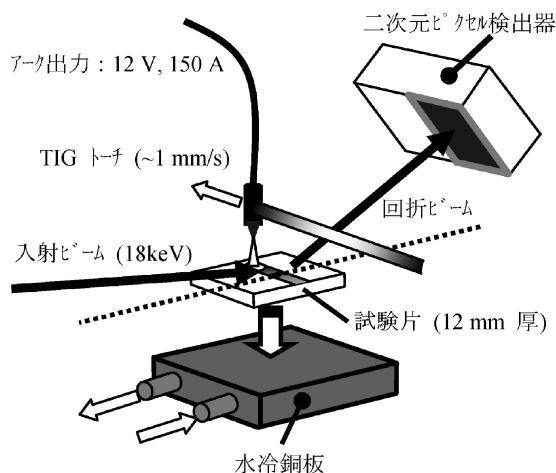


図2 開発された溶接凝固過程のその場観察システムの模式図。

の、NbCの回折ピークは検出されませんでした。図3(b)に示しておりますように凝固開始後約-60°Cから-70°Cの温度降下時に相当するX線回折イメージ中にNbCに対応するNbC 111の回折ピークが検出され、-200°C/sという冷却条件におけるSUS347H溶接金属の凝固過程における相選択挙動を動的に捉えることに成功しました。

図4にはFe-18%Cr-5%Ni-0.2%C-1%Nb系溶接金属において開発した数値モデルにて計算しました凝固の進行に伴う液相率の経時変化を示しております。まず第二晶出相である γ 相は凝固開始後約9°Cの温度降下時に晶出すると予測されており、図3(a)で得られた結果と整合することがわかりました。同様にNbCは凝固開始後約62°Cの温度降下時に晶出すると予測されており、この結果もまた図3(b)で得られ

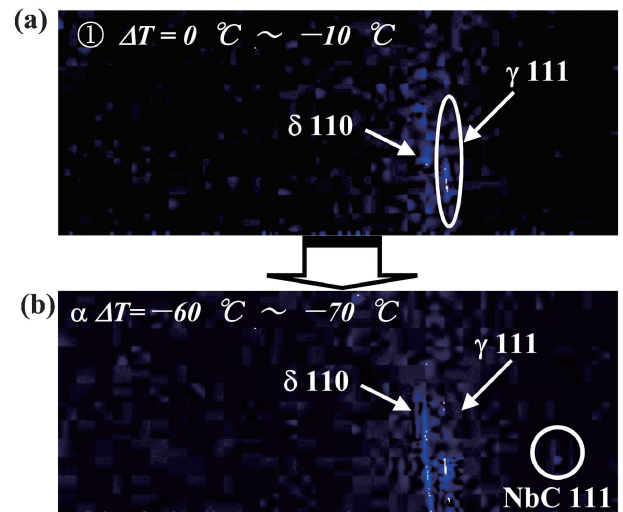


図3 Fe-18%Cr-5%Ni-0.2%C-1%Nb系溶接金属凝固過程におけるX線回折イメージの変化。

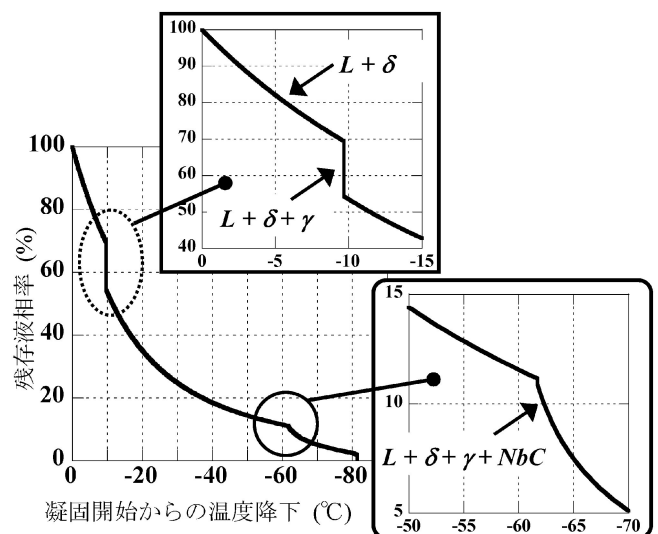


図4 Fe-18%Cr-5%Ni-0.2%C-1%Nb系溶接金属において開発された数値モデルを用いて計算された凝固の進行に伴う残存液相率の経時変化。

た結果と整合することがわかりました。更に、 δ /NbC 共晶凝固過程における液相率の経時変化の計算結果を見ますと、NbC の晶出により液相の減少傾向は変化し、液相の減少が加速されて凝固がより早期に完了することを示唆する結果も得ることができました。この計算結果は、提案しました化合物の晶出を活用した凝固割れ感受性抑制手法の妥当性を支持していると考えられます。以上より、本研究にて開発しました δ 相、 γ 相および NbC の晶出を考慮しました溶接凝固過程におけるミクロ偏析を予測する数値モデルは、大雑把な仮定を織り込んでいるにも関わらず、各相の相選択挙動を概ね精度良く予測可能であること、且つ化合物の晶出による凝固の進行の促進効果を再現可能であることがわかりました。

6. 高 Nb 含有 Fe-36%Ni 系溶接金属の凝固割れ防止手法

最後に、溶接凝固割れ防止手法の開発事例として、高濃度の Nb を添加しました Fe-36%Ni 系溶接金属の凝固割れ防止手法について紹介させていただきます。

Fe-36%Ni からなるインバー合金は、低熱膨張特性および優れた低温靱性を有することから、古くから低温流体(例えば LNG)の輸送配管への適用について検討されていました⁽¹⁹⁾⁻⁽²¹⁾。しかし、インバー合金は、完全オーステナイト凝固(液相→液相+ γ 相→ γ 相)するため、例えば上述の SUS347H のようなオーステナイト系ステンレス鋼に比べて溶接凝固割れが発生しやすく、溶接性に劣ることが古くから指摘されており、大型構造物、特に厚板構造物へは広く適用されておりませんでした。一方、インバー合金の溶接割れ防止方法としては種々検討されており、C と Nb の添加が有効であるとの報告がなされておりましたが、その防止機構については冶金的に明らかになっていないのが現状でした⁽²²⁾。

そこで私は、C と Nb を複合添加したインバー合金溶接金属における溶接凝固割れ防止メカニズムを調査し、高濃度の

Nb を添加した完全オーステナイト凝固する高合金鋼溶接金属の凝固割れ防止手法を検討しました⁽⁹⁾。まず、Fe-36%Ni をベースに C および Nb 量を変化させたモデル合金を作製し、実際に凝固割れ感受性を評価しました。その結果を図 5 に示しております。この図より、C 量が低い場合には Nb 量の増加によって溶接凝固割れ感受性は増大するものの、逆に C 量が高い場合には Nb 量の増加により溶接凝固割れ感受性は低減することがわかりました。そこで、この現象を説明するために、液体 Sn を用いて溶接金属の凝固組織を室温まで凍結させる手法を用いて急冷凝固組織を作製し⁽²³⁾、透過型電子顕微鏡にて凝固過程にて晶出している相を同定しました。その結果、高濃度の C および Nb を含有した場合は γ /NbC 共晶組織が多く認められることがわかりました。これらの結果を踏まえ、私は「C 量の増加による NbC の晶出の促進が Nb 量の増加による溶接凝固割れ感受性の増大を抑制する」という仮説を立て、上述しました NbC の晶出を考

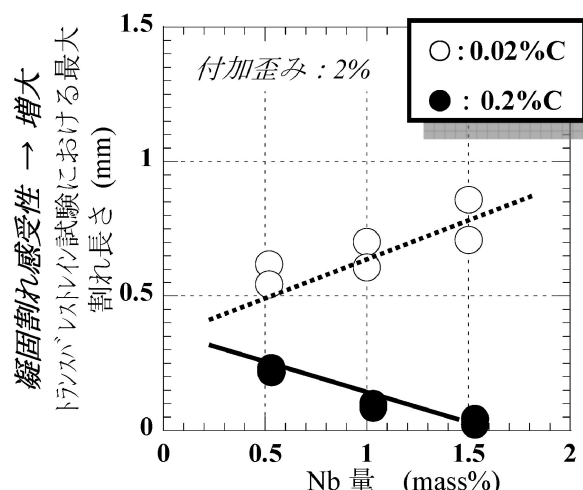


図 5 Fe-36%Ni 系溶接金属における凝固割れ感受性と C 及び Nb 量の関係。

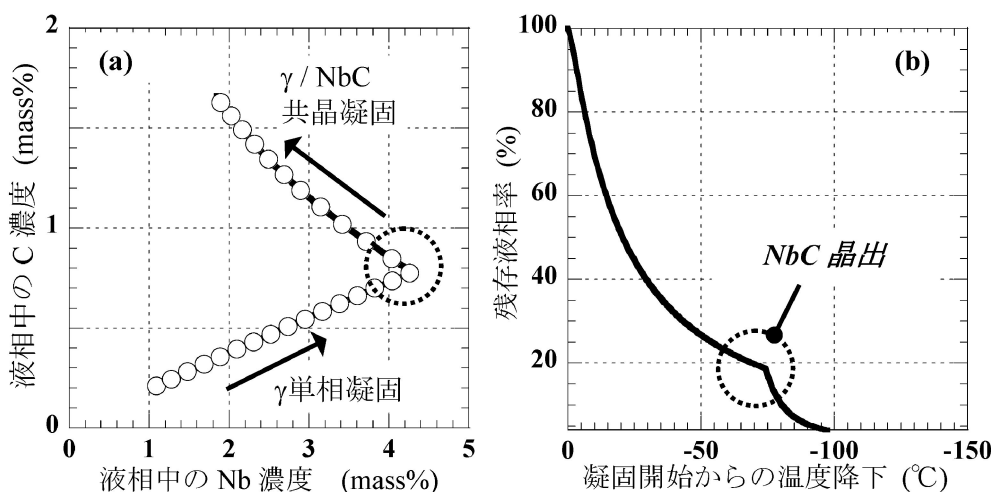


図 6 Fe-36%Ni-0.2%C-1%Nb 系溶接金属において開発された数値モデルを用いて計算された液相中の Nb と C 濃度の関係(a)及び凝固の進行に伴う残存液相率の経時変化(b)。

慮したミクロ偏析を予測する数値モデルを用いて高C化によるNbの悪影響の無害化効果を検討しました。図6(a)および(b)にはFe-36%Ni-0.2%C-1%Nb系溶接金属において、NbCの晶出を考慮した数値モデルを用いて計算されました液相中のNbおよびC濃度の関係および残存する液相の割合の経時変化をそれぞれ示しております。これらの計算結果より、凝固途中にてNbCが晶出すること、及びその晶出により液相中のNb濃度は減少して液相率の減少傾向は加速され、凝固の進行が促進されることがわかりました。

以上の結果より、完全オーステナイト凝固する高Nb含有オーステナイト系溶接金属の凝固割れ感受性の低減には、溶接凝固割れ感受性に悪影響を及ぼすCを敢えて高濃度添加することによって、「毒をもって毒を制す」ことができることがわかりました。

7. 今後の展望

これまで溶接の観点からはタブーとされていた元素を多量に添加した場合にて凝固割れ感受性を低減する手法を開発した点、及びその予測を可能とする数値モデルを開発した点はこれまでにない特長と考えております。しかしながら、開発しましたミクロ偏析を予測する数値モデルには織り込まれている仮定が多く、計算の精度に課題があるのも現状でした。そこで今後、これらの課題を少しでも解決するため、熱力学データベースと連携させることによって、相選択や液相中へのミクロ偏析濃度の高精度化を図っていきたいと思っております⁽²⁴⁾⁽²⁵⁾。

8. おわりに

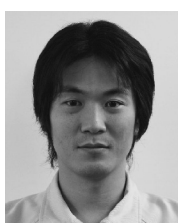
これまで紹介させて頂きました研究を含め、現在私は次世代新材料の開発に溶接の面から携わっております。今後も、“できない、無理だ”という先入観を捨て、増えていくであろう難しい開発課題に取り組んでいく所存です。

最後に本稿で紹介させて頂いた研究は多くの方々の御指導・御協力によって行われました。溶接冶金分野に全くの素人であった私を基礎から育てて下さいました住友金属工業株式会社総合技術研究所 小川和博氏、平田弘征氏、および溶接凝固過程のその場観察手法の開発はこの人無しではありえませんでした住友金属工業株式会社総合技術研究所 米村光治氏、大阪大学接合科学研究所 小溝裕一先生にこの場をお借りして深く御礼申し上げます。また、SPRING-8での実験において多大なる技術支援をして下さいました高輝度光科学研究センター

(JASRI)の佐藤真直様、豊川秀訓様に心より感謝致します。

文 献

- (1) 岡田浩一, 五十嵐正晃, 浜中真人: CAMP-ISIJ, **22**(2009), 1334.
- (2) Y. Nishiyama: Corros. Eng., **56**(2007), 103-117.
- (3) 西本和俊, 夏目松吾, 小川和博, 松本 長: ステンレス鋼の溶接, 産報出版, (2001).
- (4) T. Matsumiya, H. Kajioka, S. Mizoguchi, Y. Ueshima and H. Esaka: Trans. ISIJ, **24**(1984), 873-882.
- (5) K. Chuang, D. Reinisch and K. Schwerdtfeger: Metall. Trans. A, **6A**(1975), 235-238.
- (6) T. Koseki, T. Matsumiya, W. Yamada and T. Ogawa: Metall. Mater. Trans. A, **25A**(1994), 1309-1321.
- (7) 松田福久, 中川博二, 李鐘鳳: 溶接学会論文集, **9**(1991), 85-92.
- (8) S. Kobayashi, T. Nagamichi and K. Gunji: Trans. ISIJ, **28**(1988), 543-552.
- (9) 小薄孝裕, 平田弘征, 小川和博: 溶接学会論文集, **23**(2005), 276-285.
- (10) T. Osuki, M. Yonemura, K. Ogawa, Y. Komizo and H. Terasaki: Sci. Technol. Weld. Join., **11**(2006), 33-42.
- (11) 小薄孝裕, 米村光治, 小川和博: 溶接学会論文集, **26**(2008), 242-251.
- (12) M. Yonemura, T. Osuki, H. Hirata and K. Ogawa: Metall. Mater. Trans. A, **39A**(2007), 113-118.
- (13) 製鋼反応の推奨値, 第19委員会, 243-246.
- (14) M. Yonemura, T. Osuki, H. Terasaki, Y. Komizo, M. Sato and A. Kitano: Mater. Trans., **47**(2006), 310-316.
- (15) M. Yonemura, T. Osuki, H. Terasaki, Y. Komizo, M. Sato and H. Toyokawa: Mater. Trans., **47**(2006), 2292-2298.
- (16) 米村光治, 小薄孝裕, 寺崎秀紀, 小溝裕一, 佐藤真直, 豊川秀訓: 鉄と鋼, **93**(2007), 138-144.
- (17) 小溝裕一, 寺崎秀紀, 米村光治, 小薄孝裕: 溶接学会論文集, **24**(2006), 57-64.
- (18) Y. Komizo, H. Terasaki, M. Yonemura and T. Osuki: Mater. Sci. Forum, **539-543**(2007), 3820-3825.
- (19) T. Gottlieb and C. S. Shira: Weld. J., **44**(1965), 116s-123s.
- (20) K. A. Yushchenko, N. I. Kakhovskii and T. M. Starushchenko: Avt. Svarka, **9**(1972), 33-42.
- (21) W. E. Clautice: Weld. J., **54**(1975), 500-509.
- (22) 平田弘征, 小川和博, 本郷進, 久保尚重, 山川武人, 古賀信次, 西本和俊: 溶接学会論文集, **19**(2001), 680-687.
- (23) 松田福久, 中川博二, 李鐘鳳: 溶接学会論文集, **7**(1989), 229-234.
- (24) 小薄孝裕, 森口晃治, 小川和博: 溶接学会論文集, 投稿予定.
- (25) 小薄孝裕, 小川和博: 溶接学会論文集, 投稿予定.



小薄孝裕

★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★
 2002年3月 大阪大学大学院工学研究科修士課程修了
 2002年4月 住友金属工業株式会社へ入社
 2002年6月 住友金属工業株式会社総合技術研究所へ配属
 2008年4月 現職
 専門分野: 溶接冶金, 熱力学
 ◎溶接割れ現象のモデル化や次世代耐熱・耐食材料の開発に従事。
 ★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★