特集

溶接冶金シミュレーション・モデリングの最前線

オーステナイト系溶接金属の凝固割れ予測モデルの開発*

小 薄 孝 裕**

Development of numerical model to predict solidification cracking susceptibility on austenitic weld metal*

by OSUKI Takahiro**

キーワード 凝固割れ, 共晶相, ミクロ偏析, 数値モデル, フェーズフィールド法

1. 緒 言

ステンレス鋼やNi基合金のような耐熱・耐食合金を溶接する際の主要な課題は溶接金属での凝固割れの防止であり, その具体的な方法としてはFAモード凝固させて適量の δ フェライトが晶出するようCr/Ni当量比を制御する手法が有名である¹⁾。しかしながら, 溶接金属中には室温にて δ フェライトが残存するため, 高温長時間使用時に475℃脆化やシグマ脆化が生じて時効靱性が低下することが懸念される²⁾。従って, 高温環境下では組織安定性に優れたAモード凝固組織が望ましいが, 凝固割れ感受性を高めやすい組織であり, 凝固割れ防止手法としては, PやSといった不純物元素量の低減しか無かった。

そこで著者らのグループでは, 使用性能向上に有効な合金元素を極力低減することなく, むしろPのような悪影響を与える元素を積極的に活用した場合でもAモード凝固下にて凝固割れを防止できる手法を開発した。ここでは, 新しい凝固割れ防止手法の考え方とそれを予測しうるモデルについて概説し, 最近の溶接凝固組織予測への取り組み内容についても紹介する。

2. 晶出相を活用した凝固割れ防止手法の考え方

凝固割れは溶接凝固過程においてPやSのようなオーステナイトに固溶しにくい元素が液相中へ偏析することで液相の凝固温度が低下して延性が低下し溶接時の熱応力に耐えきれない場合に割れが生じる現象である。そこで, ある元素を意図的に添加もしくは増加させることで凝

固割れに悪影響を及ぼす偏析元素を凝固過程にて化合物として直接捕捉, もしくは直接捕捉せずともある化合物を意図的に晶出させることで凝固の進行そのものを促進することで凝固割れ感受性の低減が可能であると考えた。即ち, 本手法は γ 相及び δ 相以外の晶出を活用して凝固モードを制御する手法である。

3. SUS347H系鋼における凝固割れ感受性予測モデル³⁾

凝固割れ感受性の予測に有効な溶接凝固過程におけるミクロ偏析挙動を推定する数値モデルは従来より種々提案されている⁴⁻¹⁰⁾。しかしながら, いずれのモデルも δ 相及び γ 相の相選択の考慮に留まっており, 上述のような化合物の晶出まで考慮したモデルは未だ提案されていなかった。そこで, 既存の δ/γ 二相系を対象とした偏析モデル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作成した。ここでは一例として, NbCの晶出を考慮した場合について紹介する。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, Fig. 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 二相選択を取り扱った¹⁰⁾。また, δ 相及び γ 相とNbCの格子ミスフィットを計算した結果, δ 相と γ 相が共存する場合NbCは δ 相の方が整合性が良かったため¹¹⁾, FAモード凝固する場合にはNbCは初晶 δ 相界面, AFモード凝固する場合には第二相 δ 相界面より不均質核生成すると仮定した。

次に, NbC晶出の取り扱い方であるが, 例えば式(1)で示すような溶解度積を用いることが一般的である¹²⁾。

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

しかしながら, 例えば式(1)を高合金鋼へ拡張する場合, 多種多量の合金元素を含有することから, 合金元素間には相互作用が生じる。加えて溶接凝固の進行に伴いミクロ偏

*原稿受付 平成23年12月2日

**正 員 住友金属工業㈱ Member, Sumitomo Metals Industries, Ltd

Fig. 1 Objective area considered using finite difference method (a) and solidification process (b) used in developed numerical model.

Fig. 2 Schematic illustration of in-situ observation under rapid cooling for GTA welding.

析にてマトリックス組成が逐次変化するため、式 (1) のように温度のみに依存した溶解度積の適用は困難である。そこで溶接凝固の進行に伴う液相組成の変化及び元素間の相互作用を考慮するために、液相の自由エネルギーを正則溶体近似にて書き下すことで、式 (2) に示す温度及び合金元素濃度に依存した NbC 溶解度曲線を導出した。

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

次に、 δ /NbC 共晶成長過程における合金元素の濃度変化の計算方法について述べる。単純化のため F モード凝固する場合での取り扱い方法についてのみ紹介する。 δ 単相にて凝固が進行するにつれて、Nb 及び C はマイクロ偏析により液相中へ濃化し、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 共晶凝固過程に入る。このとき、液相中の Nb 及び C 濃度が NbC の化学量論比よりも大きい場合、NbC の溶解度曲線に沿って液相中の Nb 濃度は減少し C 濃度は増加する（逆も同様である）。よって、 δ /NbC 共晶成長における δ 相と NbC の相率 df_{δ} 及び df_{NbC} の間には式 (3) の関係が成立する。

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

この関係より、Nb 及び C に関して以下の式が得られる。

$$\frac{df_L}{dC_{Nb or C}^L} = -\frac{f_L}{(1 - k_{Nb or C}^{L/\delta}) \cdot C_{Nb or C}^L} - \frac{(k_{Nb or C}^{L/NbC} - k_{Nb or C}^{L/\delta})}{(1 - k_{Nb or C}^{L/\delta})} \cdot \frac{df_{NbC}}{dC_{Nb or C}^L} \quad (4)$$

ここで、 $C_{Nb or C}^L$ は液相中の Nb 又は C の濃度、 $C_{Nb or C}^{\delta}$ は δ 相中の Nb 又は C の濃度、 $C_{Nb or C}^{NbC}$ は NbC 中の Nb 又は C

Fig. 3 Variation of X-ray diffraction images during welding solidification on Fe-18%Cr-5%Ni-0.2%C-1%Nb weld metal.

の濃度、 $k_{Nb or C}^{L/\gamma}$ 及び $k_{Nb or C}^{L/NbC}$ は、液相と γ 相間及び液相と NbC 間の Nb 又は C の平衡分配係数を示している。式 (4) 及び式 (2) を用いることで、 δ /NbC 共晶成長過程における液相中の Nb 及び C 濃度を導出することができる。

更に Nb 及び C 以外の元素についても、式 (5) に示す質量保存式をもとに 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る。

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

4. モデルの妥当性検証

作成した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 相及び NbC の晶出挙動を調査する必要がある。

そこで、溶接凝固過程における組織変化のその場観察手法を用いて SUS347H 系鋼溶接金属凝固過程における組織変化を調査した^{9, 11, 13-20}。

Fig. 2 は溶接凝固過程のその場観察システムの模式図を示す。SPring-8 のアンジュレ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における組織変化を 0.01 s の分解能にて測定可能なシステムである。

Fig. 3 は Fe-18%Cr-5%Ni-0.2%C-1%Nb 系溶接金属において測定された溶接凝固過程での X 線回折パターンの変化を示す。凝固開始時の X 線回折イメージには初晶 δ 相に対応する δ 110 の回折ピーク及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った。そのため、今回の条件下では溶接凝固開始後約 10℃

Fig. 4 Variation of liquid phase ratio calculated using numerical model on Fe-18%Cr-5%Ni-0.2%C-1%Nb weld metal.

Fig. 5 Dependence of Ni content on maximum cracking length and calculated BTR of Fe-18%Cr-(5-12)%Ni-0.2%C-1%Nb weld metal using transverse Vrestraint test (a) and developed numerical model (b).

の温度降下以内には第二晶出相である γ 相が晶出することがわかった。その後、凝固開始後約60℃から70℃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NbC111の回折ピークが検出されることがわかった。このようにその場観察システムを用いることで溶接凝固過程における相の晶出挙動を逆空間にて直接観察することができる。

Fig. 4は、Fe-18%Cr-5%Ni-0.2%C-1%Nb系溶接金属において数値モデルにて計算されたその場観察実験条件下での液相中のNb及びC量の変化及び凝固の進行に伴う液相率の経時変化を示す。Fig. 4 (a)よりNbCの晶出によりNb濃度は減少してC濃度が減少する一変系共晶凝固パスを通ることがわかった。計算では、NbC晶出時の液相中のNb及びCの濃度比C/Nbは約0.28であり、NbCの化学量論比C/Nb=0.13よりもCが過飽和状態であることから、Nb及びCの濃度変化は妥当であると考えられる。

一方、Fig. 4 (b)より第二晶出相である γ 相は凝固開始後約9℃の温度降下にて晶出すると予測されており、その場観察結果と概ね一致することがわかった。同様にNbCは凝固開始後約62℃の温度降下時に晶出すると予測されており、この結果もまたその場観察結果と概ね一致すること

がわかった。更に、 δ /NbC共晶凝固過程での液相率の経時変化を見ると、NbCの晶出により凝固の進行が加速されて凝固が早期に完了することがわかった。この結果は、共晶相を活用した凝固割れ防止手法の妥当性を支持する結果である。

Fig. 5 (a)にはトランスバレストレイン試験にて評価した凝固割れ感受性に及ぼすNi量の影響、Fig. 5 (b)にはモデルを用いて計算された計算BTR（液相率 $\geq 1\%$ の固液共存温度範囲）に及ぼすNi量の影響を示す。両者の傾向は一致しており、作成した数値モデルを用いて共晶相を考慮した場合における凝固割れ感受性に及ぼす合金元素の影響を予測可能であることがわかった。

5. フェーズフィールド法を用いた凝固割れ感受性予測

R. Kobayashiによる樹枝状結晶成長の計算に成功して以来²⁰⁾、フェーズフィールド法はナノ・マクロスケールでの凝固組織形態予測手法の一つの有用なツールとして認知されてきた。しかしながら、そのほとんどは二相・単元素系における計算に留まっており、実用合金（即ち多相・

Fig. 6 Variation of phase field variable, Cr and Ni concentrations on Fe-25%Cr-20%Ni alloy calculated using multi-phase field model after 0.15 s.

多元系)への適用報告は極めて少なかった。

一方, Steinbach らは²²⁾, これらの問題を解決するために多相・多元系へ適用可能なマルチフェーズフィールド法が提案され, 実用合金に近い系での凝固組織形態の予測が可能となった。

そこで, 著者は凝固割れ感受性の予測精度の向上のために, マルチフェーズフィールド法を用いて溶接凝固組織の形態即ち液相の残存形態の予測に取り組んでいる。以下にマルチフェーズフィールド法の概要を示す。

マルチフェーズフィールド法では, 座標 x における a 相の局所分率によって相場変数が与えられており, N 相系においては以下の束縛条件が付加される。

$$\sum_{i=1}^N \phi_a(r, t) = 1 \quad (\text{但し, } 0 \leq \phi_a \leq 1) \quad \cdots (6)$$

通常, フェーズフィールド法で用いられる自由エネルギー汎関数は相場変数 ϕ_a の一階微分までを含む汎関数であり, 系全体の全自由エネルギー F は以下の式にて記述される。

$$F = \int_{\Omega} f^{all}(\phi_1(r, t), \dots, \phi_N(r, t), \nabla \phi_1(r, t), \dots, \nabla \phi_N(r, t)) d\Omega \\ = \int_{\Omega} \{f^{pot}(\phi_1, \dots, \phi_N) + f^{kin}(\phi_1, \dots, \phi_N, \nabla \phi_1, \dots, \nabla \phi_N)\} d\Omega \quad (7)$$

ここで, $f^{pot}(\phi_1, \dots, \phi_N)$ 静的項は化学自由エネルギー部分と界面に付随する障壁エネルギー部分の和で表現される。また動的項 $f^{kin}(\phi_1, \dots, \phi_N, \nabla \phi_1, \dots, \nabla \phi_N)$ は, 二体相互作用までの関数の和 (二相間の相互作用の重ね合わせ) で表現される。

従って, 時間依存型 Ginzburg-Landau (TDGL) 方程式を用いて, 相場変数 ϕ_a における時間発展方程式は以下の式で表される。

$$\frac{\partial \phi_i}{\partial t} = \sum_{j=1}^n \frac{M_{ij}}{n} \left\{ \sum_{k=1}^n \left[(\sigma_{jk} - \sigma_{ik}) \left(\frac{\pi^2}{\delta^2} \phi_k + \nabla^2 \phi_k \right) + \frac{2\pi}{\delta} \sqrt{\phi_i \phi_j} \Delta G_{ij} \right] \right\} \quad \cdots (8)$$

ここで, M_{ij} は i/j 界面でのモビリティ, σ_{ij} は i/j 界面エネルギー, δ は界面厚さ, ΔG_{ij} は $i \rightarrow j$ 相への相変態の駆動力である。

一方, 考察系は未だ閉じておらず, 濃度場を決める物質輸送方程式を導出する必要がある。マルチフェーズフィールド法によれば, 考察対象系が n 固溶体相 $[\phi_1 \cdots \phi_n]$ と $(N-n)$ 相の化学量論相 $[\phi_{n+1}^{st} \cdots \phi_N^{st}]$ から成ると, 溶質 i 元素の濃度は以下の式にて表される。

$$c_i(r, t) = \sum_{\delta=1}^N \phi_{\delta}(r, t) c_i^{\delta}(r, t) \\ = \sum_{\alpha=1}^n \phi_{\alpha}(r, t) c_i^{\alpha}(r, t) + \sum_{\beta=n+1}^N \phi_{\beta}^{st}(r, t) c_i^{\beta st}(r, t) \quad (9)$$

ここで, 固溶体相 a に対する参照相として適当な Λ 相をとり分配係数 $k_{a\Lambda}$ とすると, 求めたい溶質 i における濃度場の物質輸送方程式 (拡散方程式) は以下の式にて記述される。

$$\frac{\partial c(r, t)}{\partial t} = \nabla \cdot \sum_{\alpha=1}^n \phi_{\alpha} D_{\alpha} \nabla \left\{ \frac{k_{a\Lambda}(\vec{r}, t) c(\vec{r}, t)}{\sum_{\delta=1}^n \phi_{\delta}(\vec{r}, t) k_{\delta\Lambda}(\vec{r}, t)} \right\} \\ - \nabla \cdot \sum_{\alpha=1}^n \phi_{\alpha} D_{\alpha} \nabla \left\{ \frac{k_{a\Lambda}(\vec{r}, t) \sum_{\beta=n+1}^N \phi_{\beta}^{st}(\vec{r}, t) c_{\beta}^{st}(\vec{r}, t)}{\sum_{\delta=1}^n \phi_{\delta}(\vec{r}, t) k_{\delta\Lambda}(\vec{r}, t)} \right\} \quad (10)$$

本検討での計算条件を以下に述べる。計算領域は, 分割幅 $\Delta x = \Delta y = 0.25 \mu\text{m}$ を有する正方形のメッシュで分割した 100×1500 の領域である。化学組成は Fe-25%Cr-20%Ni の 310 系三元系合金であり, Thermo-calc を用いて計算された融点 (1694 K) に対し 4 K 過冷して計算を実施した。温度勾配は, 冷却速度 240 K/s, 温度勾配 960 K/cm とした。また, 初期オーステナイト粒は (0, 0) μm , (12.5, 0) μm , (25, 0) μm に配置した。更に界面厚さは 4 格子分とした。駆動力を計算するために必要な液相および γ 相の自由エネルギーは熱力学データベース TC database version. 6 と逐次カップリングして計算することとした。さらに L/ γ 界面での溶質の分配係数についても熱力学データベースとの連

携計算にて逐次取得した。L/ γ 界面でのモビリティは $M^{L\gamma} = 10^{-8} \text{ m}^4/\text{J/s}$ とし、L/ γ 界面エネルギーは $\sigma^{L\gamma} = 0.3 \text{ J/m}^2$ とした。

Fig. 6 は 0.15 s 後の相場変数、Cr 及び Ni の濃度分布の計算結果を示す。白色が γ 相であるが、熱源方向へ成長するデンドライト組織が再現できることがわかる。更に Cr は液相中へ濃化するものの Ni は逆に貧化する事がわかる。特に、相場変数の計算結果を見ると、デンドライト間の残留液相の形態が液膜状から液滴状へ変化する様子が計算されており、凝固割れが「ヒーリングの生じない凝固末期での液相の残存領域で生じる」と仮定した場合、凝固組織形態の点からより高精度にて凝固脆性温度範囲即ち BTR を予測できる可能性があることがわかる。

6. おわりに

共晶相を活用した凝固割れ防止手法は、A モード凝固を前提とした場合、特に P や Si といった凝固割れ感受性を高めやすい元素を多量に添加した場合において有効である²³⁾。また昨今、組織シミュレーション技術として広く普及しているフェーズフィールド法を用いることで、溶接凝固組織形態にまで踏み込んだ凝固割れ現象の解明及び割れ感受性が予測できる可能性がある。

しかしながら、実際に凝固割れの発生と液相の残存形態の関係は不明確であり、凝固組織シミュレーションに不可欠な界面エネルギーやモビリティ等の物性値については不明である。そのため、凝固割れ感受性の予測精度の向上にはシミュレーション技術だけではなく実験による組織観察技術の開発が不可欠となるであろう。

参考文献

- 1) 例えば K. Nishimoto et al: ステンレス鋼の溶接, 産報出版 (2001), 88, 86.
- 2) 稲垣道夫, 春日井孝昌ら: 鉄と鋼, 65 (1979), pp. 2047-2056.
- 3) 小薄孝裕, 米村光治, 小川和博: 溶接学会論文集, 26-3 (2008), 242-251.
- 4) T. Matsumiya, H. Kajioka, S. Mizoguchi, Y. Ueshima and H.

- Esaka: Transactions ISIJ 24 (1984), 873-882.
- 5) K. Chuang, D. Reinisch and K. Schwerdtfeger: Metall. Transactions 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, 李鐘風: 溶接学会論文集, 9-1 (1991), 85-92.
- 8) S. Kobayashi, T. Nagamichi and K. Gunji: Transactions 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, 23-2 (2005), 276-285.
- 10) T. Osuki, M. Yonemura, K. Ogawa, Y. Komizo and H. Terasaki: Science and Technology of Welding and Joining, 11-1 (2006), 33-42.
- 11) M. Yonemura, T. Osuki, H. Hirata, K. Ogawa: Metallurgical and materials transactions A, 39A (2007), 113-118.
- 12) 製鋼反応の推奨値, 第19委員会, 243-246.
- 13) H. Terasaki, Y. Komizo, M. Yonemura and T. Osuki: Metallurgical and materials transactions A, 37 A (2006), 1261-1266.
- 14) Y. Komizo, H. Terasaki, M. Yonemura and T. Osuki: Quarterly Journal of The Japan Welding Society, 24-1 (2006), 57-64.
- 15) M. Yonemura, T. Osuki, H. Terasaki, Y. Komizo, M. Sato and A. Kitano: Materials Transactions, 47-2 (2006), 310-316.
- 16) M. Yonemura, T. Osuki, H. Terasaki, Y. Komizo, M. Sato and H. Toyokawa: Materials Transactions, 47-9 (2006), 2292-2298.
- 17) Y. Komizo, H. Terasaki, M. Yonemura and T. Osuki: Materials Science Forum, 539-543 (2007), 3820-3825.
- 18) H. Terasaki, Y. Komizo, M. Yonemura and T. Osuki: Quarterly Journal of The Japan Welding Society, 25-1 (2007), 80-85.
- 19) M. Yonemura, T. Osuki, H. Terasaki, Y. Komizo, M. Sato and H. Toyokawa: Tetsu-to-Hagane, 93 (2007), 68-74.
- 20) T. Osuki, M. Yonemura, K. Ogawa, Y. Komizo and H. Terasaki: Quarterly Journal of The Japan Welding Society, 25-1 (2007), 215-223.
- 21) R. Kobayashi: Physica D, 63 (1993), pp410.
- 22) I. Steingach, F. Pezzolla, B. Nestler, M. Seibelberg, R. Prieler: Physica D, 94 (1996), P.135-147.
- 23) 小薄孝裕, 岡田浩一, 平田弘征, 小川和博: 溶接学会全国大会講演概要, 第88集 (2011) P. 310-311.