超高純度 304, 316 系ステンレス鋼の高温割れ感受性評価*

－フェライト・フリー溶接の可能性検証－

小椋 智**, 正木 俊充***, 才田 一幸**,
西本 和俊****, 木内 清*****, 中山 準平*****

Hot Cracking Susceptibility of Extra High-Purity Type 304 and 316 Stainless Steels*

- Feasible Study of Ferrite-Free Welding -

by OGURA Tomo**, MASAKI Toshimitsu***, SAIDA Kazuyoshi**, NISHIMOTO Kazutoshi****,
KIUCHI Kiyoshi***** and NAKAYAMA Junpei*****

Solidification cracking susceptibility of extra high-purity type 304 and 316 stainless steels was evaluated by the transverse-Varestraint test using arc and laser welding, in order to clarify the feasibility of "ferrite-free welding". The solidification brittle temperature ranges (BTRs) of 304EHP and 316EHP steels were slightly increased with a decrease in the amount of δ -ferrite in the weld metal, while they were considerably lower than those of commercial-purity steels with FA solidification mode during arc as well as laser welding. It follows that the ferrite-free welding of austenitic stainless steels could be accomplished by applying the extra high-purity steels. Theoretical approach to the BTR was made to elucidate the depression mechanism of solidification cracking susceptibility in extra high-purity steels. From the fact that solidification segregation of minor and impurity elements such as C, P and S was considerably depressed in the extra high-purity weld metal, the solidification cracking susceptibility would be reduced even when the amount of ferrite was extremely small or free, due to the inhibition of solidification segregation. Numerical analysis of the BTR suggested that the ferrite-free welding of type 304 and 316 stainless steels could be achieved at the compositional range of $P+S+0.1C<80\text{ppm}$ in the weld metal.

Key Words: Ferrite-free welding, Extra high-purity, Type 304 and 316 stainless steels, Hot cracking susceptibility, Solidification crack, Solidification mode, Solidification segregation, BTR, Numerical analysis

1. 緒 言

SUS304 および SUS316 に代表されるオーステナイト系ステンレス鋼は、様々な産業分野において適用されている最も汎用的なステンレス鋼である。一般に、同鋼の溶接においては、高温割れ（特に、凝固割れ）防止の観点から、溶接凝固の際に δ フェライト相が晶出するよう溶加材を設計している。特に、凝固過程において初晶として δ フェライト相が晶出し、室温にてフェライト量が 5～10% 存在する鋼種、すなわち、FA モード凝固の鋼種において凝固割れ感受性が最も低くなることが知られている。そのため、実施

工においては FA モード凝固する溶加材を使うことが望ましいとされている。しかしながら、レーザ溶接など冷却速度（凝固速度）が大きい溶接条件では、凝固モードが A モード側に遷移（ δ フェライト量が減少）し¹⁾、凝固割れ感受性が高くなる可能性が懸念される。また、 δ フェライト相は強磁性を有するとともに低温靱性に乏しく、極低温・強磁場環境下で使用される機器に対しては、 δ フェライト相の影響は無視できない。特に、今後の水素社会実現に向け期待されている水素貯蔵および輸送機器の構成材料として同鋼を適用するためには、水素脆性の観点からも溶接金属に δ フェライト相を含まないことが望まれる。さらに、 δ フェライト相は 700～800℃ の温度域で長時間保持されると分解して σ 相を生成し、衝撃値が著しく低下（ σ 相脆化）することも知られている²⁾。このため、化学プラントやエネルギープラントなど高温で長時間使用される機器では、 δ フェライト相に起因する経年劣化（高温強度、靱性低下）も考慮すべき問題点といえる。

一方、近年、C, P, S, N, O などの不純物元素を総量で 100 ppm 以下に低減させた新しい仕様のステンレス鋼として、超高純度鋼（EHP 鋼）が開発された^{3, 4)}。これまで、筆者らは、310EHP ステンレス鋼および 25%Cr-35%NiEHP ス

*受付日 平成27年7月22日 受理日 平成27年9月6日 平成26年度春季全国大会で発表

**正 員 大阪大学大学院工学研究科 Member, Graduate School of Eng., Osaka Univ.

***学生員 大阪大学大学院工学研究科 Student Member, Graduate School of Eng., Osaka Univ.

****正 員 福井工業大学 Member, Fukui University of Technology

***** 日本原子力研究開発機構 Japan Atomic Energy Agency

***** (株)神戸製鋼所 Kobe Steel, Ltd.

Table 1 Chemical compositions of stainless steels used (mass%)

	Steel	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	Al	N	O	Fe
Type304EHP	304EHP-A	0.0012	0.01	0.01	0.0005	0.0005	10.48	19.94	-	-	-	-	Bal.
	304EHP-B	0.0011	<0.02	<0.01	0.0017	<0.0005	12.30	18.00	-	0.010	0.0019	0.0068	Bal.
	304EHP-C	0.0020	<0.02	<0.01	0.0013	<0.0005	13.10	17.70	-	0.010	0.0011	0.0055	Bal.
	304EHP-D	0.0024	<0.01	<0.01	0.0009	<0.0005	15.03	18.06	-	0.008	0.0007	0.0027	Bal.
	304EHP-E	0.0048	<0.01	<0.01	0.0009	<0.0005	11.04	18.04	-	0.010	0.0013	0.0029	Bal.
	304EHP-F	0.0040	<0.01	<0.01	0.0006	<0.0005	10.08	18.03	-	0.010	0.0014	0.0025	Bal.
Type 316EHP	316EHP-A	0.0021	0.01	0.01	0.0005	0.0005	14.55	17.77	2.43	-	-	-	Bal.
	316EHP-B	0.0012	<0.01	<0.01	0.0009	<0.0005	12.60	16.20	2.30	0.020	0.0019	0.0068	Bal.
	316EHP-C	0.0022	<0.01	<0.01	0.0008	<0.0005	13.60	15.90	2.31	0.020	0.0011	0.0055	Bal.
	316EHP-D	0.0018	<0.01	<0.01	0.0008	<0.0005	16.05	16.08	2.05	0.022	0.0007	0.0015	Bal.
	316EHP-E	0.0028	<0.01	<0.01	0.0006	<0.0005	15.06	16.09	2.04	0.020	0.0011	0.0019	Bal.
	316EHP-F	0.0026	<0.01	<0.01	0.0008	<0.0005	10.11	16.13	2.05	0.019	0.0009	0.0016	Bal.
Commercial purity	304ULC	0.0129	0.39	1.47	0.0138	0.0011	10.85	18.93	-	-	-	-	Bal.
	316L-A	0.0130	0.59	0.88	0.0200	0.0073	12.25	16.67	2.14	-	-	-	Bal.
	316L-B	0.0100	0.60	0.80	0.0140	0.0100	12.10	17.80	2.00	-	-	-	Bal.

テンレス鋼の溶接性（高温割れ感受性）について検討を加え、完全オーステナイト組織であるにもかかわらず、耐高温割れ性が良好であり、革新的な溶接性を有することを報告した⁵⁻⁸⁾。このことから、汎用オーステナイト系ステンレス鋼においても、超高純度化することにより、フェライト量がごく少量、もしくは、フェライト・フリーでも優れた溶接施工健全性を担保できる可能性が示唆される。

そこで、本研究では、EHP 仕様の SUS304 系および SUS316 系ステンレス鋼を対象として、その高温割れ感受性に及ぼす高純度化の影響および高温割れ感受性の変化原因を解明し、フェライト・フリー溶接の可能性検討を目的とした。EHP ステンレス鋼のアーク溶接部およびレーザ溶接部の高温割れ感受性に及ぼす合金組成および溶接条件の影響について定量的評価を実施するとともに、溶接金属の凝固偏析挙動を数値解析により検討し、フェライト・フリー溶接が達成できる組成的条件範囲を明確化した。

2. 供試材料および実験方法

2.1 供試材料

本研究では、 Cr_{eq}/Ni_{eq} を変量させた EHP 仕様の SUS304 系および SUS316 系ステンレス鋼（各 6 鋼種ずつ）を用いた。これらの化学組成を Table 1 に示す。なお、これらの鋼の不純物元素（P および S）量は、いずれも 10 ppm 程度あるいはそれ以下で大差はない。また、比較検討用として、市販の普通純度ステンレス鋼 SUS304ULC および SUS316L（2 鋼種）を用いている。これらの化学組成を Table 1 にあわせて示す。市販普通純度鋼では、微量・不純物元素（C, P および S）含有量が EHP 鋼よりかなり高くなっている。

2.2 実験方法

溶接金属の高温割れ感受性は、アーク溶接（GTAW）およびレーザ溶接（LBW）によるトランス・バレストレイン試験により評価した。これらの試験条件を Table 2 に示す。溶接条件としては、溶接速度を変化させたが、いずれも溶込み深さが板厚（5 mm）の半分程度となる条件を採用している。また、付加ひずみ量は、0.25～2.44% に変化させた。なお、レーザ溶接によるバレストレイン試験では、ごく最近、

Table 2 Conditions of transverse-Varestraint test

GTAW transverse-Varestraint test	
Arc current	120 A
Arc voltage	14 V
Welding speed	1.67 mm/s
Arc distance	2 mm
Shield gas flow rate	Ar: 15 L/min
Augmented strain	0.25-2.44%
LBW transverse-Varestraint test	
Laser power	1.5-2.5 kW
Welding speed	10-40 mm/s
Focus position	Just focus
Shield gas flow rate	Ar: 50 L/min
Augmented strain	0.25-2.44%

筆者らが構築したレーザ溶接トランス・バレストレイン試験法⁹⁾を適用した。試験方法の詳細は前報⁹⁾に示した通りである。溶融池後端に発生した凝固割れの長さ（最大割れ長さ）を、溶融池の熱サイクル実測結果を用いて割れ発生温度範囲に換算し、付加ひずみ量と割れ発生温度範囲の関係（凝固割れ発生的高温延性曲線）を取得した。得られた高温延性曲線から、割れ発生温度範囲が一定に達したときの温度幅を凝固脆性温度域（BTR）とした。組織観察用の溶接金属は、アークおよびレーザによる 1 パスメルトラン溶接（溶接条件はバレストレイン試験と同一）により作製した。

3. SUS304EHP および SUS316EHP 鋼アーク溶接部の高温割れ感受性

3.1 溶接金属の組織解析

一例として、SUS304EHP-D および SUS304EHP-E 鋼のアーク溶接金属のミクロ組織を Fig. 1 に示す。304EHP-D ではセル境界および三重点付近に塊状フェライトが、304EHP-E では、セル内にバミキュラー状（あるいはラス状）フェライトが観察されることから、それぞれ AF モードおよび FA モード凝固であることが確認できる。本研究で用いた全鋼種について、組織観察から決定した凝固モードおよびフェライトスコープを用いて測定したフェライト量を Table 3 にまとめて示す。また、ディロング（式 (1)）による各鋼種の Cr_{eq}/Ni_{eq} も表中にあわせて示すとともに、市販の普通純度鋼（SUS304ULC, SUS316L-A および SUS316L-B）の結果も併記した。

$$\begin{aligned} Cr_{eq} &= \%Cr + \%Mo + 1.5 \times \%Si + 0.5 \times \%Nb \\ Ni_{eq} &= \%Ni + 30 \times \%C + 0.5 \times \%Mn + 30 \times \%N \end{aligned} \quad \dots\dots (1)$$

供試した鋼種の凝固モードは、FA および AF/A モードの両方にわたり、室温でのフェライト量は、0~10% 程度に変化している。

Fig. 1 Microstructures of GTA weld metals

Table 3 Amount of ferrite measured by ferrite scope, solidification mode and Cr_{eq}/Ni_{eq} in weld metals

Steel	Amount of ferrite (%)	Solidification mode	Cr_{eq}/Ni_{eq}
304EHP-A	5.6	FA	1.90
304EHP-B	0.25	AF	1.46
304EHP-C	0.11	AF	1.35
304EHP-D	1.4	AF	1.20
304EHP-E	4.6	FA	1.61
304EHP-F	9.5	FA	1.76
304ULC	5.4	FA	1.68
316EHP-A	4.5	AF	1.38
316EHP-B	1.9	AF	1.46
316EHP-C	1.6	AF	1.34
316EHP-D	0	AF/A	1.05
316EHP-E	0.1	AF	1.12
316EHP-F	9.3	FA	1.62
316L-A	0.9	AF	1.37
316L-B	5.2	FA	1.54

3.2 高温割れ感受性評価

3.2.1 割れ破面の様相

代表的な鋼種である SUS316EHP-B 鋼を対象に、アーク溶接によるトランス・バレストレイン試験によって発生した高温割れの破面様相を Fig.2 に示す。割れ破面のすべての領域において、液膜が関与したデンドライト状の様相が観察されることから、この割れは凝固割れであると判断できる。なお、他の鋼種においても、発生した割れはいずれも凝固割れであることを確認している。

3.2.2 凝固割れ感受性

すべての鋼種について、凝固割れ感受性を凝固脆性温度域 (BTR) により評価した結果を Fig.3 に示す。なお、図中

Fig. 2 Microstructures of crack surface after transverse-Varestraint test (316EHP-B)

(a) Type 304EHP series

(b) Type 316EHP series

Fig. 3 Solidification brittle temperature range (BTR) of GTA weld metals

では各鋼種の凝固モードを区別し、市販の普通純度鋼 (SUS304ULC および SUS316L) の BTR も併記する。FA モード凝固する SUS304EHP 鋼の BTR は 7~10 K 程度となり、AF モード凝固する SUS304EHP 鋼の BTR は 20~25 K 程度である。一方、FA モード凝固する SUS316EHP 鋼の BTR は 7 K であり、AF モード凝固する SUS316EHP 鋼の BTR は 25~40 K 程度であることがわかる。いずれの鋼種においても、FA モード凝固鋼の BTR は AF モード凝固鋼に比べ小さいが、SUS304EHP および SUS316EHP 鋼では、AF あるいは A モード凝固する鋼種においても、BTR は普通純度 FA モード凝固鋼 (304ULC の BTR: 約 30 K, SUS316L の BTR: 約 60~80 K) に比べ低い値に留まることがわかる。一般に、普通純度 FA モード凝固鋼は凝固割れ感受性が低く、実施工において凝固割れの発生がほとんど報告されていないことから、EHP 仕様の汎用オーステナイト系ステンレス鋼においては、凝固割れ感受性が非常に低いことが明らかとなった。

SUS304EHP および SUS316EHP 鋼の BTR と Cr_{eq}/Ni_{eq} およびフェライト量の関係を調査した。Fig. 4 および Fig. 5 は、それぞれ BTR と Cr_{eq}/Ni_{eq} およびフェライト量の関係を示したものである。なお、Fig. 4 では凝固モード遷移すると見なされる Cr_{eq}/Ni_{eq} 閾値 (1.48) を合わせて示す。Fig. 4 に示すように、同等の Cr_{eq}/Ni_{eq} 値であっても、SUS316EHP 鋼の BTR は SUS304EHP 鋼に比べやや高い値を示す。 Cr_{eq}/Ni_{eq} が増加す

Fig. 4 Relation between BTR and Cr_{eq}/Ni_{eq}

Fig. 5 Relation between BTR and amount of ferrite

ると、BTR は減少傾向にあるが、FA モード凝固域 (Cr_{eq}/Ni_{eq} : 1.48 以上) では、BTR は低い値でほとんど変化しないことがわかる。なお、普通純度鋼の BTR についても、 Cr_{eq}/Ni_{eq} が増加すると減少する傾向が確認される。一方、Fig. 5 に示したフェライト量と BTR の関係についてみると、同様に同等のフェライト量であっても、SUS316EHP 鋼の BTR は SUS304EHP 鋼に比べやや高い値を示す。また、いずれの鋼種においても、フェライト量が減少すると BTR はやや上昇する傾向が認められる (普通純度鋼においても同様の傾向が確認される)。しかしながら、超高純度鋼では、フェライト量がごく少量、もしくは、フェライト・フリーでも BTR は 20~40 K 程度に留まることがわかる。

以上のことから、SUS304EHP および SUS316EHP 鋼アーク溶接部では、 δ フェライト相を含まなくても凝固割れ発生が十分に抑制されるものと判断され、フェライト・フリー溶接が実現できることが示唆される。

4. SUS304EHP および SUS316EHP 鋼レーザ溶接部の高温割れ感受性

SUS304EHP および SUS316EHP 鋼レーザ溶接金属の組織解析を行い、フェライト量に及ぼす溶接速度の影響を調査した。一例として、316EHP-F 鋼について、レーザ溶接速度を変化させたときの溶接金属のミクロ組織を Fig. 6 に示す。なお、溶接速度 1.67 mm/s の結果はアーク溶接金属のミクロ組織である。溶接速度が増加するに伴い、 δ フェライト相が減少する傾向が観察される。Table 4 は、代表的な鋼種のフェライト量を測定した結果を示したものである。同様に溶接速度 1.67 mm/s の結果はアーク溶接金属のフェライト量測

Fig. 6 Change in microstructure of LB weld metal of 316EHP-F with welding speed

Table 4 Change in amount of ferrite in LB weld metal with welding speed

Steel	Welding speed (mm/s)			
	1.67 (GTAW)	10 (LBW)	20 (LBW)	40 (LBW)
304EHP-B	0.25	0.1	0.08	0.07
304EHP-C	0.11	0.07	0.03	0.03
304EHP-D	1.4	0.7	0.3	0.2
304EHP-E	4.6	1.7	1.1	0.8
304EHP-F	9.5	5.2	3.5	1.8
316EHP-B	1.9	0.76	0.35	0.23
316EHP-C	1.6	0.94	0.13	0.1
316EHP-D	0	0	0	0
316EHP-F	9.3	5.9	2.4	1.6

定結果を示す。いずれの鋼種においても、溶接速度が大きくなるに伴いフェライト量が減少することがわかる。特に、レーザ溶接速度が40 mm/sになると、いずれの鋼種においてもフェライト量は少量になることが明らかとなった。なお、本研究の実験条件範囲では、レーザ溶接の適用（あるいは、溶接速度の増加）による凝固モード遷移（FAモード→AFモード）は確認されなかった。

レーザ溶接トランス・バレストレイン試験⁹⁾により、レーザ溶接金属における高温割れ感受性に及ぼす溶接速度の影響を評価した。レーザ溶接トランス・バレストレイン試験により発生した割れ破面を詳細に調査した結果、いずれの鋼種においても凝固割れの発生のみが確認された。そこで、AFモード凝固する鋼種（304EHP-B, C, D および 316EHP-B, C, D）とFAモード凝固する鋼種（304EHP-E, F および 316EHP-F）について、それぞれBTRと溶接速度の関係を調査した。その結果をFig. 7にまとめて示す。AFモード凝固する304EHP鋼では3鋼種とも溶接速度の上昇に伴いBTRがわずかに増加し、316EHP鋼でも316EHP-Dを除き同様の傾向が認められた。一方、FAモード凝固する304EHP鋼では溶接速度が上昇してもBTRはほぼ変化せず、316EHP-F鋼のみわずかなBTR上昇傾向が見られるに留まる。また、BTRの変化が溶接方法（アーク溶接およびレーザ溶接）の差による影響をほとんど受けていないことから、BTRは溶接速度によりほぼ一義的に整理できることが示唆される。以上のように、鋼種によりBTRの増減挙動に若干の差異は認められるが、いずれの鋼種においても、溶接速度が増加しても、BTRの変化はわずかであり（最大でも10 K以内）、レーザ溶接バレストレイン試験の評価精度⁹⁾を考慮すると、溶接速度によらずBTRはほぼ一定と見なされる。Chunら¹⁰⁾によると、市販普通純度のAFおよびFAモード凝固鋼では、溶接速度が増加する（レーザ溶接）に伴いBTRは増加する傾向が報告されているが、本研究で用いたEHP鋼では、いずれのBTRもかなり低い値に留まるため、BTRに及ぼす溶接速度の影響は小さいものと判断される。一方、Chunら¹⁰⁾は、溶接方法（アーク溶接、レーザ溶接）によらず、BTRが溶接速度により一義的に整理されることを示しており、本研究の結果は、この結果を支持しているものといえる。

Fig. 7 Relation between BTR and welding speed

以上のことから、SUS304EHP および SUS316EHP 鋼では、アーク溶接のみならずレーザ溶接においても、凝固割れ感受性は十分低く、フェライト・フリー溶接が可能であることが示唆される。

5. 凝固割れ感受性に対する理論的検討

EHP仕様の汎用オーステナイト系ステンレス鋼における凝固割れ感受性の低減機構およびフェライト・フリー溶接が実現できる組成的条件範囲を明確化することを目的として、BTRに対して数値解析による理論的検討を実施した。

5.1 凝固割れ感受性の低減機構

5.1.1 凝固脆性温度域（BTR）の理論的解析方法

一般に、BTRの上端温度は凝固開始温度 T_l にほぼ対応し、公称液相線温度 T_L とおおむね一致する。これまでの研究によると、凝固開始温度は近似的にデンドライト先端の過冷により支配されることから、溶接凝固過程におけるデンドライト先端温度を過冷モデルにより計算することとした。一方、凝固脆性温度域の下端温度も凝固完了温度にほぼ対応するが、溶質元素の凝固偏析が生じるため、公称固相線温度 T_s とは一致せず、最終凝固域である残留液膜の凝固温度（凝固完了温度 T_c ）に相当する。この凝固完了温度 T_c には、微量・不純物元素（特に、P, S, C, Bなど）が大きく影響することが数多く報告されている⁵⁻⁸⁾。そこで、溶接過程における不純物元素の凝固偏析の解析結果を

もとに、固液共存温度範囲 (T_f - T_c) を算出し、溶接部の凝固脆性温度域を推定した。溶接凝固過程における溶質元素の凝固偏析挙動を解析し、凝固偏析量 (固相率 99% のときの残留液相中の溶質元素濃度) の計算値を熱力学計算ソフトウェア (Thermo-Calc, データベース: SSOL-4, 計算に考慮した相: 液相, オーステナイト, フェライト) に入力し、残留液相の凝固温度 (固相線温度) を計算した。この固相線温度を凝固完了温度 T_c とした。

(1) 凝固開始温度の解析方法

溶接凝固過程でのデンドライト先端における過冷現象の解析モデルとして、Kurz-Giovanola-Trivedi モデル (K-G-T モデル)¹¹⁾ が提案されている。本研究では、K-G-T モデルを多元系へと発展させた Fe-Cr-Ni 三元系モデル¹²⁾ を用いた。また、溶接時の凝固開始温度はデンドライト先端温度に相当すると考えられることから、Fe-Cr-Ni の三元系モデルからデンドライト先端温度を求め、凝固開始温度を算出した。凝固開始温度の計算に際して次の仮定を導入した。①溶質元素間の相互作用による影響は考慮しない。②凝固速度によってデンドライトの成長形態が変化しない。③デンドライト成長速度は溶融池の進行速度と同等であると近似する。

KGT モデルにおいて、デンドライト先端の温度 T_{tip} および過冷度 ΔT は、平衡計算における液相線温度 T_L^{eq} を用いて以下の式で表される。

$$\begin{aligned} T_{tip} &= T_L^{eq} - \Delta T \\ \Delta T &= \Delta T_C + \Delta T_R + \Delta T_K + \Delta T_{cell} \end{aligned} \quad (2)$$

ここで、 ΔT_C は固液界面における液相中の溶質濃度と初期状態における溶質濃度、すなわち、合金の組成との差異により生じる組成的過冷度であり、次式で表される。

$$\Delta T_C = m_i^{eq} C_i^0 - m_i^V C_i^L \quad (3)$$

ここで、 m_i^{eq} は溶質元素 i に対する平衡液相線勾配、 C_i^0 は溶質初期濃度、すなわち、合金組成である。また、 m_i^V はデンドライト成長速度依存性を考慮した液相線勾配であり、Boettinger ら¹³⁾ によって次式で与えられる。

$$m_i^V = m_i^{eq} \left[1 + \frac{k_i^{eq} - k_i^V \{1 - \ln(k_i^V / k_i^{eq})\}}{1 - k_i^{eq}} \right] \quad (4)$$

ここで、 k_i^{eq} は溶質元素 i の平衡分配係数、 k_i^V はデンドライト成長速度依存性を考慮した分配係数であり、Aziz¹⁴⁾ によって次式で与えられる。

$$k_i^V = \frac{k_i^{eq} + (a_0 V / D_i^L)}{1 + (a_0 V / D_i^L)} \quad (5)$$

ここで、 a_0 は固液界面厚さと呼ばれる Aziz によって提案されたパラメータであり、 $5 \times 10^{-10} \leq a_0 \leq 5 \times 10^{-9}$ の範囲を有することが知られている¹⁴⁾。 D_i^L は溶質 i の液相中の拡散係数

である。また、固液界面における液相中の溶質濃度 C_i^L は次式で表される。

$$C_i^L = \frac{C_i^0}{1 - (1 - k_i^V) I_V(P_i^C)} \quad (6)$$

P_i^C は Peclet 数、 $I_V(P)$ は Ivantsov 関数であり、それぞれ以下の式で定義される。

$$P_i^C = RV / 2D_i^L \quad (7)$$

$$I_V(P) \equiv P \exp(P) \int_P^\infty \frac{\exp(-z)}{z} dz \quad (8)$$

R はデンドライト先端の曲率半径であり、次の方程式の解のうち小さい方の解で与えられる。

$$GR^2 + 2R \sum_i \{m_i^V P_i^C (1 - k_i^V) C_i^L \xi_i^C\} + 4\pi^2 \Gamma = 0 \quad (9)$$

ここで、 Γ は Gibbs-Thomason 係数であり、 G は温度勾配である。 ξ_i^C は次式で表される安定化係数である。

$$\begin{aligned} \xi_i^C &= 1 - \frac{2k_i^V}{\sqrt{1 + (2\pi / P_i^C)^2 - 1 + 2k_i^V}}, \quad \left(P_i^C \leq \frac{\pi^2}{\sqrt{k_i^V}} \right) \\ \xi_i^C &= \frac{\pi^2}{k_i^V P_i^C}, \quad \left(P_i^C > \frac{\pi^2}{\sqrt{k_i^V}} \right) \end{aligned} \quad (10)$$

また、 ΔT_R は Gibbs-Thomason 効果に起因する過冷度、 ΔT_K はデンドライト界面の駆動により生じる過冷度、 ΔT_{cell} はセル過冷度と呼ばれるものであり、それぞれ以下の式で表される¹⁵⁻¹⁸⁾。

$$\begin{aligned} \Delta T_R &= -\frac{2\Gamma}{R} \\ \Delta T_K &= \frac{V}{\mu_0} = \frac{R_g T_m^2}{\Delta H_f V_0} V \\ \Delta T_{cell} &= \frac{GD}{V} \end{aligned} \quad (11)$$

以上をまとめると、溶接凝固過程における凝固開始温度 T_i は次式で表される。

$$\begin{aligned} T_i = T_{tip} = T_L^{eq} - \sum_i \left[m_i^{eq} C_i^0 \left\{ 1 - \frac{1 + \frac{k_i^{eq} - k_i^V \{1 - \ln(k_i^V / k_i^{eq})\}}{1 - k_i^{eq}}}{1 - (1 - k_i^V) I_V(P_i^C)} \right\} \right] \\ - \frac{2\Gamma}{R} - \frac{R_g T_m^2}{\Delta H_f V_0} V - \frac{GD}{V} \end{aligned} \quad (12)$$

SUS304 および SUS316 ステンレス鋼では、二相凝固するため、オーステナイトおよび δ フェライトの両相に対してデンドライト先端温度 T_{tip} を計算し、両者のうち、高い方の温度を凝固開始温度 T_i と定義した。また、組成的過冷度 ΔT_C の計算は、Fe と各溶質元素の二元系を想定し、それぞ

れの二元系における組成的過冷度を合算することで近似した。

(2) 凝固完了温度の解析方法

凝固完了温度 T_c は残留融液中への溶質元素の濃化に依存することから、凝固偏析量をもとに凝固完了温度を計算した。SUS304 および SUS316 ステンレス鋼では、組成および凝固モードの差異により、凝固形態が変化することが知られている。 $\delta + \gamma$ 二相凝固するステンレス鋼の場合には、特定の結晶方位関係のない δ が共晶反応で分離的に晶出する場合（主として AF モード凝固，FA モード凝固（バミキュラー状））と、 δ / γ 間の界面エネルギーを最小にする Kurdjumov-Sachs の結晶方位関係（K-S 関係）を満たし包共晶反応で晶出する場合（主として FA モード凝固（ラス状））があると報告されている¹⁹⁻²¹⁾。また、凝固形態は溶接条件によって影響されることも示唆されている²⁰⁾。実際の溶接金属では、凝固条件の局所的な変化もあり、凝固モードと凝固形態の関係は必ずしも単純ではない。これらのことから、本研究では、最も典型的な組み合わせとして、AF モード凝固は分離共晶反応、FA モード凝固は包共晶反応によるものとした。そこで、溶接時の凝固偏析モデルを、松宮²²⁾が提案した凝固モデルおよび森下²³⁾が提案した凝固モデルを参考に以下のように構築した。単相凝固する A モードは Fig. 8 (a) に示すように松宮モデルを用いて取扱い、FA モード凝固の場合は、Fig. 8 (b) に示すように松宮モデルを拡張した包共晶凝固モデルを、AF モード凝固の場合は、Fig. 8 (c) に示すように森下モデルを拡張した分離共晶凝固モデルを構築した。いずれもデンドライトセルの断面形状を六角形と近似し、デンドライトセルの中心から半径方向へ凝固速度にしたがって段階的に凝固が進行するものと仮定した。なお、分離共晶凝固では、第一相は点 O より晶出し、第二相は三重点 Q より晶出するとした。凝固過程およびその後の冷却過程におけるデンドライトセル内の溶質分布は有限差分法により計算した。このとき、デンドライトセル半径方向の固相内と液相内の拡散を考慮したが、その主軸方向の拡散は無視した。固相内での拡散係数は温度依存性を考慮し、液相内の溶質濃度は完全に均一であると仮定した。なお、同時に多元素の溶質拡散を取り扱ったが、各元素間の相互作用は無視（Fe と各溶質元素の二元系合金を想定）した。凝固完了温度の計算において、次の仮定を適用した。①デンドライト成長方向については、拡散などの影響はないものとする。②固液界面では局所的に平衡が成り立つ。③液相における対流の影響は考慮しない。④凝固過程での冷却速度は一定であり、同時刻における同断面上の温度を均一とする。⑤平衡分配係数は温度および濃度に依存せず、一定とする。⑥固液界面の温度が、その溶質濃度での液相線温度を下回った瞬間、凝固が進行する。⑦溶質元素間の相互作用による影響は考慮しない。⑧デンドライトの成長形態が凝固速度によって変化しない。⑨二次ア-

Fig. 8 Schematic illustrations of dendritic cell for computer simulation

ムの粗大化は起こらない。各解析モデルの凝固偏析理論の詳細および有限差分法による計算方法を以下にまとめる。

a. 単相凝固（A モード）過程におけるミクロ偏析理論

オーステナイト（ γ ）単相凝固する過程における凝固偏析解析理論を以下に示す。

1) 凝固進行過程

有限差分モデルにおける、凝固が進行する際の相の状態および濃度分布を Fig. 9 に示す。固液界面の溶質濃度は、局部平衡が成立すると仮定すると、次式で与えられる。

$$C_i^\gamma = K_{nes}^{\gamma/L} C_{i+1}^L \quad \dots\dots\dots (13)$$

ただし、 i ：固液界面の固相側の要素番号、 C_i^γ ：固液界面の固相（ γ ）側の溶質濃度、 C_{i+1}^L ：固液界面の液相側の溶質濃度、 $K_{nes}^{\gamma/L}$ ：固相（ γ ）-液相間の非平衡分配係数であり、次式で与えられる。

$$K_{nes}^{\gamma/L} = \frac{K_{es}^{\gamma/L} + \beta}{1 + \beta} \quad \dots\dots\dots (14)$$

ただし、 $K_{es}^{\gamma/L}$ ：固相-液相間の平衡分配係数、 β ：ペクレ数であり、次式で与えられる。

$$\beta = R_v \frac{\lambda}{2D^L} \quad \dots\dots\dots (15)$$

ただし、 R_v ：デンドライト成長速度（凝固速度）、 D^L ：液相内の溶質の拡散係数、 λ ：原子間距離である。

なお、固液界面は、凝固時の冷却速度によって決定される凝固速度に従って移動する（固液界面の要素を液相から固相に変える）ものとした。

一方、質量保存の法則より次式が得られる。

$$C_i^\gamma A_i + C_{i+1}^L (S_N - S_i) = C_i^{BL} (S_N - S_{i-1}) \quad \dots\dots\dots (16)$$

ただし、 A_i ：第 i 要素の断面積、 S_x ：第 1～ x 要素の断面積の総和、 C_i^B ：微小時間 Δt 前の第 i 要素の溶質濃度、 N ：要

素分割数である。

なお、Fig. 9 に示した三角形モデルでは、 S_x は次式で表される。

$$S_x = \frac{2}{\sqrt{3}} \left(\sum_{k=1}^x \Delta x_k \right)^2 \quad \dots\dots\dots (17)$$

ただし、 Δx_k ：第 k 要素の幅である。なお、本解析では要素幅はすべて同一とした。

2) 固相内の拡散

第 n 要素から第 $(n+1)$ 要素への拡散流束は、次式の Fick の第 1 法則に従うものとした。

$$J_n = D^\gamma \frac{C_{n+1}^\gamma - C_n^\gamma}{\Delta x} \quad \dots\dots\dots (18)$$

ただし、 D^γ ：固相（ γ ）内の溶質の拡散係数、 C_n^γ および C_{n+1}^γ ：第 n および $n+1$ 要素の溶質濃度である。

第 1 要素における時間 Δt の間での拡散による溶質濃度の変化 ΔC_1^γ は次式で示される。

$$\frac{\Delta C_1^\gamma}{\Delta t} = D^\gamma \frac{L_1 (C_2^B - C_1^B)}{A_1 \Delta x} \quad \dots\dots\dots (19)$$

ただし、 L_1 ：第 1 要素（三角形）の高さである。

また、第 x 要素 ($2 \leq x \leq i-1$) における時間 Δt の間の溶質濃度の変化は次式で示される。

$$\frac{\Delta C_x^\gamma}{\Delta t} = D^\gamma \frac{L_x (C_{x+1}^B - C_x^B) - L_{x-1} (C_x^B - C_{x-1}^B)}{A_x \Delta x} \quad \dots\dots\dots (20)$$

ただし、 L_x ：第 x 要素（三角形）の高さである。

一方、質量保存則が常に成立するため、次式が得られる。

$$\sum_{k=1}^i C_k^\gamma A_k + C_{i+1}^L (S_N - S_i) = C_0 S_N \quad \dots\dots\dots (21)$$

ただし、 C_0 ：初期溶質濃度である。

さらに、局部平衡が成立すると仮定しているため、前述の式 (13) が成立する。

b. 包共晶型二相凝固（FA モード）過程におけるミクロ偏析理論

二相凝固過程の包共晶凝固偏析モデルとして、 δ 初晶で凝固する過程における凝固偏析解析理論を以下に示す。

1) 第二相晶出条件

FA モード凝固では、初晶 δ での凝固過程において残留液相から γ 相が包共晶反応により晶出する。そこで、凝固偏析計算中のバルク温度（冷却温度）が第二相晶出開始温度 T_{SC} に達した時、 δ/γ 界面から包共晶 γ 相が晶出し始めるものと仮定した。 T_{SC} は熱力学計算ソフトウェア Thermo-Calc を用いて計算し、式 (22) に示す元素濃度の関数で表わされるものと仮定した（単位：K）。

Fig. 9 Schematic illustration of solute distribution during single phase solidification in FDM

$$T_{sc} = 1896.4 - 61.0 \times [C] - 21.5 \times [Si] + 10.9 \times [Mn] - 4.7 \times [Ni] - 14.1 \times [Cr] \quad \dots\dots\dots (22)$$

ただし, $[X]$: 溶質元素 X の偏析濃度 (mass%) である.

2) 凝固進行過程 (γ 晶出前)

第二相 (γ) 晶出前は, 第 x 要素 ($1 \leq x \leq i-1$) における時間 Δt の間の溶質濃度の変化は, 前述の式 (19) および (20) で示される. また, 局部平衡と質量保存則が成立するため, 前述の式 (13) および (21) が成立する.

3) 凝固進行過程 (γ 晶出時)

δ/γ 界面の第 i 要素において γ が晶出したとき (第 i 要素と第 h 要素が γ に変態した状態) の相の状態および濃度分布を Fig. 10 に示す. 固液界面と δ/γ 界面における溶質濃度は次式で示される.

$$C_i^\gamma = K_{nes}^{\gamma/L} C_{i+1}^L \quad \dots\dots\dots (23)$$

$$C_h^\gamma = K_{nes}^{\delta/\gamma} C_{h-1}^\delta \quad \dots\dots\dots (24)$$

ただし, $K_{nes}^{\gamma/L}$: 固相 (γ)-液相間の非平衡分配係数, $K_{nes}^{\delta/\gamma}$: δ 相- γ 相間の非平衡分配係数, i : 固液界面の γ 側の要素番号, h : δ - γ 界面の γ 側の要素番号である.

また, 質量保存の法則より次式が得られる.

$$C_{h-1}^\delta A_{h-1} + C_h^\gamma A_h + C_i^\gamma A_i + C_{i+1}^L (S_N - S_i) = C_{i-1}^{B\delta} A_{i-1} + C_i^{B\delta} A_i + C_{i+1}^{BL} (S_N - S_i) \quad \dots\dots\dots (25)$$

ただし, C_0 : 初期溶質濃度, N : 要素分割数である.

4) 固相内の拡散 (γ 晶出時)

δ 相中の第 x 要素 ($1 \leq x \leq h-1$) における時間 Δt の間の溶質濃度の変化は, 次式で示される.

$$\frac{\Delta C_x^\delta}{\Delta t} = D \frac{\delta L_x (C_{x+1}^{B\delta} - C_x^{B\delta}) - L_{x-1} (C_x^{B\delta} - C_{x-1}^{B\delta})}{A_x \Delta x} \quad \dots\dots\dots (26)$$

ここでも, 質量保存則が成立するため,

$$\sum_{k=1}^{h-1} C_k^\delta A_k + C_h^\gamma A_h + C_i^\gamma A_i + C_{i+1}^L (S_N - S_i) = C_0 S_N \quad \dots\dots\dots (27)$$

同様に, 局部平衡が成立するため, 前述の式 (23) および

(24) が成立する.

5) 凝固進行過程 (γ 晶出後)

3) および 4) の状態から固液界面 (γ -L) がさらに移動したときの相の状態および濃度分布を Fig. 10 にあわせて示す. 第二相 (γ) が晶出した後の固液界面 (γ -L) と δ/γ 界面における溶質濃度は前述の式 (23) および (24) で示される. また, 質量保存則が成立するため,

$$C_i^\gamma A_i + C_{i+1}^L (S_N - S_i) = C_{i+1}^{BL} (S_N - S_{i-1}) \quad \dots\dots\dots (28)$$

同様に, 局部平衡が成立するため, 前述の式 (23) および (24) が成立する.

6) 固相内の拡散 (γ 晶出後)

δ 相中の第 x 要素 ($1 \leq x \leq h-2$) における時間 Δt の間の溶質濃度の変化は, 前述の式 (20) で示され, 第 $(h-1)$ 要素における時間 Δt の間の溶質濃度の変化は, 次式で示される.

$$\frac{\Delta C_{h-1}^\delta}{\Delta t} = \frac{D^\gamma L_h (C_{h+1}^{B\gamma} - C_h^{B\gamma}) - D^\delta L_{h-2} (C_{h-1}^{B\delta} - C_{h-2}^{B\delta})}{(A_{h-1} + A_h k^{\delta/\gamma}) \Delta x} \quad \dots\dots\dots (29)$$

同様に, γ 相中の第 y 要素 ($h+1 \leq y \leq i-1$) における時間 Δt の間の溶質濃度の変化は, 次式で示される.

$$\frac{\Delta C_y^\gamma}{\Delta t} = D^\gamma \frac{L_y (C_{y+1}^{B\gamma} - C_y^{B\gamma}) - L_{y-1} (C_y^{B\gamma} - C_{y-1}^{B\gamma})}{A_y \Delta x} \quad \dots\dots\dots (30)$$

質量保存則が成立するため,

$$\sum_{k=1}^{h-1} C_k^\delta A_k + \sum_{k=h}^i C_k^\gamma A_k + C_{i+1}^L (S_N - S_i) = C_0 S_N \quad \dots\dots\dots (31)$$

同様に, 局部平衡が成立するため, 前述の式 (23) および (24) が成立する. なお, 本解析では, δ/γ 固相変態は軽微であるため, 無視した.

c. 分離共晶型二相凝固 (AF モード) 過程におけるミクロ偏析理論

二相凝固過程の分離共晶凝固偏析モデルとして, γ 初晶で凝固する過程における凝固偏析の解析理論を以下に示す.

1) 第二相晶出条件

AF モード凝固では, 初晶 γ での凝固過程において残留液相から δ 相が共晶反応により分離的に晶出する. そこで, 凝固偏析計算中のバルク温度 (冷却温度) が第二相晶出開始温度 T_{sc} (前述の式 (22)) に達した時, デンドライトセル境界の三重点から分離共晶 δ 相が晶出し始めるものと仮定した.

2) 凝固進行過程 (δ 晶出前)

前節の包共晶凝固モデルと同様である.

3) 凝固進行過程 (δ 晶出時)

デンドライトセル境界の第 i 要素において δ が晶出したときの相の状態および濃度分布を Fig. 11 に示す. 質量保存則が成立するため, 次式が得られる.

Fig. 10 Schematic illustration of solute distribution during FA mode solidification in FDM

$$\begin{aligned} & C_{h-1}^{\gamma} A_{h-1} + C_N^{\delta} A_N + C_i^L (S_{N-1} - S_i) \\ & = C_{i-1}^{B\gamma} A_{i-1} + C_i^{B\gamma} A_i + C_{i+1}^{BL} (S_N - S_i) \end{aligned} \quad (32)$$

4) 固相内の拡散 (δ 晶出時)

γ 相中の第 x 要素 ($1 \leq x \leq h-1$) における時間 Δt の間の溶質濃度の変化は、次式で示される。

$$\frac{\Delta C_x^{\gamma}}{\Delta t} = D^{\gamma} \frac{L_x (C_{x+1}^{B\gamma} - C_x^{B\gamma}) - L_{x-1} (C_x^{B\gamma} - C_{x-1}^{B\gamma})}{A_x \Delta x} \quad (33)$$

同様に、局部平衡が成立するため、前述の式 (23) が成立する。また、質量保存則が成立するため、次式が成立する。

$$\sum_{k=1}^{h-1} C_k^{\gamma} A_k + C_N^{\delta} A_N + C_{i+1}^L (S_{N-1} - S_i) = C_0 S_N \quad (34)$$

ただし、 C_i^{γ} ：固液界面の固相 (γ) 側の溶質濃度、 $K_{nes}^{\gamma/L}$ ：固相 (γ) - 液相間の非平衡分配係数である。

5) 凝固進行過程 (δ 晶出後)

3) および 4) の状態から二つの固液界面 (γ -L および δ -L) がさらに移動したときの相の状態および濃度分布を Fig. 11 にあわせて示す。本解析では、分離共晶凝固の進行は、冷却に伴い γ と δ が交互に晶出するとした。質量保存則が成立するため、次式が得られる。

Fig. 11 Schematic illustration of solute distribution during AF mode solidification in FDM

$$\sum_{k=1}^{h-1} C_k^{\gamma} A_k + \sum_{k=i}^N C_k^{\delta} A_k + C_h^L (S_{i-1} - S_h) = C_0 S_N \quad (35)$$

同様に、局部平衡が成立するため、次式が成立する。

$$C_i^{\delta} = K_{nes}^{\delta/L} C_{i-1}^L \quad (36)$$

$$C_{h-1}^{\gamma} = K_{nes}^{\gamma/L} C_h^L \quad (37)$$

6) 固相内の拡散 (δ 晶出後)

γ 相中の第 x 要素 ($1 \leq x \leq h-2$) における時間 Δt の間の溶質濃度の変化は、前述の式 (20) で示され、第 $(h-1)$ 要素における時間 Δt の間の溶質濃度の変化は、次式で示される。

$$\frac{\Delta C_{h-1}^{\gamma}}{\Delta t} = \frac{D^{\delta} L_h (C_{h+1}^{B\delta} - C_h^{B\delta}) - D^{\gamma} L_{h-2} (C_{h-1}^{B\gamma} - C_{h-2}^{B\gamma})}{(A_{h-1} + A_h K_{nes}^{\gamma/\delta}) \Delta x} \quad (38)$$

また、 δ 相中の第 y 要素 ($i+1 \leq y \leq N$) および第 i 要素における時間 Δt の間の溶質濃度の変化は、それぞれ次式で示される。

$$\frac{\Delta C_y^{\delta}}{\Delta t} = D^{\delta} \frac{L_y (C_{y+1}^{B\delta} - C_y^{B\delta}) - L_{y-1} (C_y^{B\delta} - C_{y-1}^{B\delta})}{A_y \Delta x} \quad (39)$$

$$\frac{\Delta C_i^{\delta}}{\Delta t} = \frac{D^{\gamma} L_i (C_{i+1}^{B\gamma} - C_i^{B\gamma}) - D^{\delta} L_{i-2} (C_{i-1}^{B\delta} - C_{i-2}^{B\delta})}{(A_{i-1} + A_i K_{nes}^{\gamma/\delta}) \Delta x} \quad (40)$$

さらに、質量保存則が成立するため、前述の式 (36) が得られる。また、 δ/γ 界面における局部平衡は、次式で示される。

$$C_h^{\delta} = K_{nes}^{\delta/\gamma} C_{h-1}^{\gamma} \quad (41)$$

(3) 解析条件

本解析で使用了材料定数²⁴⁻²⁶⁾を Table 5 に示す。本解析

Table 5 Material constants used for calculation

(a) Diffusion coefficients

Solute element		C	S	P	Cr	Ni	Mo	Si	Mn
Diffusion coefficient in liquid, $D=D_0 \exp(-Q/RT)$	D_0 ($\times 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$)	5.2	41.4	0.43	2.67	4.92	0.61	0.51	4.6
	Q (kJ/mol)	49.1	87.9	33.5	67.2	68.0	42.0	38.4	70.6
Diffusion coefficient in γ , $D=D_0 \exp(-Q/RT)$	D_0 ($\times 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}$)	2.3	0.75	8.7	0.17	0.77	0.036	0.3	0.16
	Q (kJ/mol)	148	236	273	264	281	240	252	262
Diffusion coefficient in δ , $D=D_0 \exp(-Q/RT)$	D_0 ($\times 10^{-3} \text{ m}^2/\text{s}$)	0.002	0.14	29	3.7	0.97	15	0.17	0.15
	Q (kJ/mol)	83.9	203	271	267	262	283	229	234

(b) Physical constants

Length scale for trapping, a_0	$5.0 \times 10^{-9} \text{ m}$
Gas constant, R	8.31446 J/molK
Gibbs-Thomason coefficient, Γ	$\gamma: 3.2 \times 10^{-7} \text{ Km}$ $\delta: 2.6 \times 10^{-7} \text{ Km}$
Liquidus temp. of pure Fe, T_m	1803 K
Enthalpy of fusion, ΔH_f	$\gamma: 237201 \text{ J/kg}$ $\delta: 221381 \text{ J/kg}$
Sonic velocity in liquid, V_0	2000 m/s

で計算対象とした溶質元素は、C, S, P, Cr, Ni, Mo, Si および Mn である。なお、平衡分配係数と平衡液相線温度については汎用熱力学計算ソフト Thermo-Calc を用いて算出した値を採用した。解析した鋼種の組成および溶接条件は前章の通りである。含有量が不明な S, Si および Mn に関しては、組成表の上限値を初期組成とした。計算モデルの簡略化のため、デンドライトセル径は溶接条件によらず、 $20\mu\text{m}$ と近似し（要素分割数：100）、最終残留液相（セル境界）の幅は、スズ急冷凝固組織観察より $0.4\mu\text{m}$ に設定した（固相率：99%に相当）。また、デンドライト成長速度は溶接速度（1.67~100mm/s）に等しいと仮定している。なお、本凝固偏析解析では、溶質元素間の相互作用は考慮していない。

5.1.2 凝固脆性温度域（BTR）の解析結果

(1) 固液共存温度範囲

上述の解析方法により、各鋼種のアーク溶接金属について凝固開始温度 T_f および凝固完了温度 T_c を計算し、固液共存温度範囲（ T_f - T_c ）を算出した。Fig. 12 に各鋼種（10鋼種）の固液共存温度範囲の計算値とバレストレイン試験により得られた実測 BTR を比較して示す。固液共存温度範囲と BTR の間に良好な対応関係があることが確認された。したがって、本解析により、各種オーステナイト系ステンレス鋼の BTR を精度良く推定できるものと判断される。

FA モード鋼（304EHP-F）および AF モード鋼（316EHP-C および 316EHP-D）溶接金属を対象に、固液共存温度範囲に及ぼす溶接速度（アーク溶接／レーザー溶接）の影響を解析した結果を Fig. 13 に示す。溶接速度が大きくなっても、316EHP-C 鋼では固液共存温度範囲がわずかに拡大、316EHP-D 鋼では逆にわずかに縮小するに留まり、304EHP-E 鋼では固液共存温度範囲にほとんど変化が認められない。このことから、SUS304EHP および SUS316EHP 鋼では、固液共存温度範囲に及ぼす溶接速度の影響は小さいことが明らかとなった。この結果は、レーザー溶接バレストレイン試験による BTR 実測結果とも合致することから、本解析によ

Fig. 12 Comparison between measured BTR and calculated solid/liquid coexistence temperature range

り、レーザー溶接部の凝固割れ感受性（BTR）も理論的に推定可能であることが明らかとなった。

(2) 凝固偏析に及ぼす合金組成およびフェライト量の影響

これまで、筆者らは、合金組成や溶接条件による固液共存温度範囲（BTR）の変化に対しては、凝固開始温度よりも凝固完了温度の影響、すなわち、過冷よりも凝固偏析の影響の方が大きいことを指摘している^{6-8, 10}。そこで、前述の数値解析結果に基づき、凝固偏析に及ぼす $\text{Cr}_{\text{eq}}/\text{Ni}_{\text{eq}}$ およびフェライト量の影響について検討を加えた。本検討では、オーステナイト系ステンレス鋼の凝固割れ感受性に最も大きな影響を与える不純物元素（P および S）の凝固偏析挙動について調査した。P および S の凝固偏析濃度（最終凝固部の濃度）と $\text{Cr}_{\text{eq}}/\text{Ni}_{\text{eq}}$ の関係を Fig. 14 に示す。普通純度鋼の SUS304ULC, SUS316L-A および SUS316L-B では、P およ

Fig. 13 Change in calculated solid/liquid coexistence temperature range with welding speed

(a) Phosphorus

(b) Sulphur

Fig. 14 Relation between segregated concentration and $\text{Cr}_{\text{eq}}/\text{Ni}_{\text{eq}}$

Fig. 15 Relation between segregated concentration and amount of ferrite

び S 含有量が高いため、P および S の凝固偏析濃度も高いが、超高純度鋼では、 Cr_{eq}/Ni_{eq} (凝固モード) によらず、いずれも凝固偏析量は非常に低い値に留まることがわかる。なお、SUS316L-B の S の凝固偏析濃度が高くなっているが、これは SUS316L-B の S 含有量が高いためである。P および S の凝固偏析濃度とフェライト量の関係を Fig. 15 に示す。超高純度鋼においても、フェライト量が増加するに伴い、P および S の凝固偏析濃度はわずかに減少していることが窺える。しかしながら、AF モード凝固の 304EHP-B, 304EHP-C, 316EHP-A, 316EHP-B および 316EHP-C の凝固偏析量は、FA モード凝固する 304ULC および 316L-B より大幅に低い値となっている。これらのことから、超高純度鋼においては、フェライト量に関わらず (フェライト・フリーでも)、P および S の凝固偏析は十分に抑制されていることが明らかとなった。

(3) 超高純度鋼における凝固割れ感受性の低減機構

得られた結果をまとめて、超高純度鋼の凝固割れ感受性低減機構について考察した。一般に、 δ フェライト相は P および S などの不純物元素の固溶限が高く、不純物元素の凝固偏析を抑制するのみならず、最終凝固部の固液界面形状を不連続化する効果などにより、凝固割れ抑制に非常に有用な晶出相である。超高純度鋼においても、 Cr_{eq}/Ni_{eq} やフェライト量による固液共存温度範囲 (BTR) の変化には、従来の普通純度鋼において認められた変化と全く類似の傾向¹⁰⁾が理論的解析により確認されたが、その絶対値や変化

幅は、いずれも非常に小さい値に留まることが明らかとなった。特に、本研究で採用した EHP 仕様の汎用ステンレス鋼では、凝固割れ感受性に大きな影響を及ぼす微量・不純物元素 (C, P および S など) の凝固偏析量が事実上無視できる程度にまで低減していることが示された。以上のことから、 Cr_{eq}/Ni_{eq} の低減や溶接速度の増加 (ノンフィラー溶接/レーザ溶接の適用) などにより、フェライト量がごく少量、あるいは、フェライト・フリーとなった場合においても、超高純度ステンレス鋼では不純物元素の凝固偏析が大幅に低減されることから、固液共存温度範囲の拡大が抑制され、極めて低い凝固割れ感受性 (BTR) が確保されたものと推察される。

(4) 溶接速度による凝固割れ感受性の変化原因

溶接速度の増加に伴う 316EHP-D 鋼の凝固割れ感受性 (固液共存温度範囲) の変化傾向が他鋼種と異なる (Fig. 7 および Fig. 13 参照) 理由については、以下のように考察される^{10, 27)}。316EHP-D 鋼は δ フェライト相が検出されず A モード凝固に近い鋼であるが、他鋼種は δ フェライト相をある程度含有する AF あるいは FA モード凝固鋼である。本研究の凝固偏析解析結果によると、AF あるいは FA モード凝固鋼では、溶接速度の増加に伴い δ フェライト晶出量が単調に減少する結果が得られた (A モード凝固鋼では、いずれの溶接速度でも δ フェライト晶出量はゼロ)。これらのことを踏まえると、溶接速度の増加に伴う 316EHP-D 鋼の凝固割れ感受性軽減 (BTR の縮小) は、溶接速度の増加により凝固偏析が軽減し (分配係数が増加するため)、固液共存温度範囲が縮小するためであると推察される。一方、他鋼種においても、凝固偏析の軽減は 316EHP-D 鋼と同様に発生する。しかしながら、溶接速度の増加に伴い、 δ フェライト晶出量が減少するため、不純物元素の凝固偏析は逆に上昇するものと考えられる (δ フェライト相は不純物元素の固溶量が大きい)。したがって、他鋼種における溶接速度の増加に伴う凝固割れ感受性上昇 (BTR の拡大) は、溶接速度の増加による凝固偏析の軽減より、 δ フェライト晶出量の減少に起因する凝固偏析の上昇効果が支配的になり、固液共存温度範囲が拡大することによるものと考えられる。

5.2 フェライト・フリー溶接の実現条件範囲

固液共存温度範囲の計算値と BTR の実測値の間に良好な相関が確認されたことから、本解析を用いて A モード凝固する (δ フェライトが晶出しない) SUS316 鋼を対象に、C, P および S 含有量を変化させた模擬組成を想定して固液共存温度範囲の計算を行い、フェライト・フリー溶接の可能領域を推算した。なお、本検討において、微量・不純物元素として P および S に加え C を選定した理由は、ステンレス鋼の凝固割れ感受性に少なからず影響を及ぼすこと⁶⁾による。机上検討に用いた SUS316 鋼の組成範囲を Table 6 に示す。微量・不純物元素の変量幅は、C: 20~400 ppm, P: 10~400 ppm, S: 10~300 ppm である。また、A モード

Table 6 Chemical compositions of type 316 stainless steel used for estimating feasibility of ferrite-free welding (mass%)

C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo
0.002 -0.04	0.5	0.8	0.001 -0.04	0.001 -0.03	15.0	16.0	2.0

Fig. 16 Contour maps of BTR of synthetic type 316 stainless steel with A mode solidification

凝固する鋼種の BTR は溶接速度の上昇に伴い減少することから、BTR が最も大きくなる溶接速度 1.67 mm/s (アーク溶接相当) にて計算を行った。計算結果より作成した BTR の等特性線図を Fig. 16 に示す。P および S 含有量が増加するに伴い、BTR は単調に増加することがわかる。また、この傾向は C 含有量が多くなるに伴い、より顕著となることも確認できる。実際の溶接施工で凝固割れが発生しない限界 BTR 値に関しては、定量的に明らかになっていないが、普通純度 FA モード凝固鋼 (SUS304 および SUS316) は凝固割れ感受性が低く、実施工において凝固割れの発生がほとんど報告されていないことから、本研究では、より安全側の基準として BTR = 40 K を凝固割れ発生限界と仮定した。その結果、図中の点線より原点側の青色の領域では BTR 計算値が 40 K 以下となり、SUS316 組成において、フェライトフリー溶接が可能な領域であると推察される。BTR ≤ 40 K の範囲は、P および S 含有量が低い範囲に存在し、C 含有量が多くなるに伴い、その領域が縮小することがわかる。Fig. 16 の結果をもとに、BTR ≤ 40 K を与える C, P および S の組成範囲を定式化すると、おおよそ $P + S + 0.1C < 80 \text{ ppm}$ にて与えられる。以上のことから、SUS316 システムステンレス鋼においては、 $P + S + 0.1C < 80 \text{ ppm}$ の組成範囲において、フェライト・フリー溶接が実現可能であるものと推定される。

6. 結 言

本研究では、EHP 仕様の SUS304 系および SUS316 システムステンレス鋼を対象として、その高温割れ感受性に及ぼす高純度化の影響およびそのメカニズムを解明し、フェライ

ト・フリー溶接の可能性検討を目的とした。以下に、得られた結果を要約する。

- (1) SUS304EHP 鋼および SUS316EHP 鋼に対して、アーク溶接によるトランス・バレストレイン試験を行い、凝固脆性温度範囲 (BTR) を評価した。FA モード凝固する SUS304EHP 鋼の BTR は 7~10 K 程度となり、AF モード凝固する SUS304EHP 鋼の BTR は 20~25 K 程度となった。また、FA モード凝固する SUS316EHP 鋼の BTR は 7 K となり、AF モード凝固する SUS316EHP 鋼の BTR は 25~40 K 程度となった。これらのことから、超高純度鋼の凝固割れ感受性は、いずれも FA モード凝固する普通純度鋼 (SUS316L) と比べて、非常に低く抑えられることが明らかとなった。
- (2) SUS304EHP 鋼および SUS316EHP 鋼に対して、レーザー溶接によるトランス・バレストレイン試験を行い、溶接速度に伴う BTR の変化挙動を評価した。溶接速度を 1.67 mm/s (アーク溶接) から 40 mm/s (レーザー溶接) まで変化させたところ、いずれの凝固モードの鋼種においても、BTR の変化はわずかな増減に留まり、BTR に及ぼす溶接速度の影響は小さいものと判断された。
- (3) 過冷と凝固偏析を組み合わせた BTR の数値解析モデルを構築し、超高純度鋼の凝固割れ感受性の低減機構を検討した。その結果、固液共存温度範囲の計算値と BTR の実測値の間に良好な対応が確認され、超高純度鋼では P および S の凝固偏析が大幅に抑制されたため、凝固割れ感受性が低減したものと推察された。
- (4) BTR 解析モデルを用いて A モード凝固の SUS316 組成に対して、フェライトフリー溶接が可能な微量・不純物元素の許容量を机上検討した結果、 $P + S + 0.1C <$

80 ppm の組成範囲において、フェライト・フリー溶接が実現可能であるものと推定された。

謝 辞

本研究の遂行にあたり、御協力頂いた松下英輝工学修士（大阪大学）に対し、厚く御礼申し上げます。また、本研究は、特別会計に関する法律（エネルギー対策特別会計）に基づく文部科学省からの受託事業として、(株)神戸製鋼所が実施した平成24～27年度「原子力プラント安全性の向上に対応できる高耐食性 EHP ステンレス鋼の適用技術に関する研究開発」の成果を含みます。

参 考 文 献

- 1) Y. Nakao, K. Nishimoto and W. P. Zhang: "Effect of Rapid Solidification by Laser Surface Melting on Solidification Modes, - Study on Laser Surface Modedication of Stainless Steels (Report 1)-", *Quar. J. JWS*, 7-3 (1989), p.414-421 (in Japanese).
- 2) E. J. Chun, H. Baba, K. Nishimoto and K. Saida: "Precipitation of Sigma and Chi Phases in δ -ferrite of Type 316FR Weld Metals", *Mater. Characterization*, 86 (2013), p.152-166.
- 3) J. Nakayama, T. Noura, H. Yamada and K. Yamamoto: "Extra High Purity Alloy EHP for Next Generation Nuclear Systems", *Kobe Steel Eng. Rept.*, 59-2 (2009), p.94-97 (in Japanese).
- 4) K. Kiuchi and K. Ioka: "次世代原子力システム用の超高純度ステンレス合金の開発", *Genshiryoku-eye*, Vol.55 No.5 (2009), p.54-58 (in Japanese).
- 5) K. Nishimoto, K. Saida, Y. Okabe, K. Hata, K. Kiuchi and J. Nakayama: "Hot Cracking Behaviour and Susceptibility of Extra High-Purity Type 310 Stainless Steels", *Sci. & Technol. Welding & Joining*, 15-1 (2010), p.87-96.
- 6) K. Saida, H. Matsushita, K. Nishimoto, K. Kiuchi and J. Nakayama: "Quantitative Influence of Minor and Impurity Elements on Hot Cracking Susceptibility of Extra High-Purity Type 310 Stainless Steel", *Quar. J. JWS*, 31-1 (2013), p. 56-65 (in Japanese).
- 7) K. Saida, H. Matsushita, K. Nishimoto, K. Kiuchi and J. Nakayama: "Quantitative Influence of Minor and Impurity Elements on Solidification Cracking Susceptibility of Extra High-Purity Type 310 Stainless Steel", *Sci. & Technol. Welding & Joining*, 18-7 (2013), p.616-623.
- 8) K. Saida, Y. Nishijima, K. Nishimoto, K. Kiuchi and J. Nakayama: "Contribution of Phosphorus and Sulfur on Hot Cracking Susceptibility of Extra High-Purity 25Cr-35Ni Stainless Steels", *W. J.*, 92-11 (2013), p.322s-331s.
- 9) E. J. Chun, H. Baba, K. Nishimoto and K. Saida: "Development of Laser Beam Welding Vastrestraint Test for Assessment of Solidification Cracking Susceptibility in Laser Welds", *Metals and Materials International*, 21-3 (2015), p.543-553.
- 10) E. J. Chun, H. Baba, K. Nishimoto and K. Saida: "Theoretical Analysis for Solidification Cracking Susceptibility in Type 316FR Stainless Steel Laser Welds", *Quar. J. JWS*, 33-2 (2015), p.20s-24s.
- 11) W. Kurz, B. Giovanola and R. Trivedi: "Theory of Microstructural Development during Rapid Solidification", *Acta Metallurgica*, 34-5 (1986), p.823-830.
- 12) S. Fukumoto and W. Kurz: "Prediction of the δ to γ Transition in Austenitic Stainless Steels during Laser Treatment", *ISIJ International*, 38-1 (1998), p.71-77.
- 13) W. J. Boettinger, D. Shechtman, R. J. Schaefer, F. S. Biancaniello: "The Effect of Rapid Solidification Velocity on the Microstructure of Ag-Cu Alloys", *Metall. Trans. A*, 15-1 (1984), p.55-66.
- 14) M. J. Aziz: "Model for Solute Redistribution during Rapid Solidification", *J. Applied Physics*, 53-2 (1982), p.1158-1168.
- 15) K. Saida, Y. Nishijima, H. Ogiwara and K. Nishimoto: "Prediction of Solidification Cracking in Laser Welds of Type 310 Stainless Steels", *Quar. J. JWS*, 31-2 (2013), p.157-166 (in Japanese).
- 16) J. Lipton, W. Kurz, R. Trivedi: "Rapid Dendrite Growth in Undercooled Alloys", *Acta Metallurgica*, 35-4 (1987), p.957-964.
- 17) T. Osuki, H. Hirata and K. Ogawa: "Numerical Analysis of Solidification Process of Austenitic Stainless Steel Weld Metal with Dependence of Welding Velocity, - Study of Solidification Structure on Austenitic Stainless Steel Weld Metal -", *Quar. J. JWS*, 25-2 (2007), p.140-148 (in Japanese).
- 18) M. H. Burden, J. D. Hunt: "Cellular and Dendritic Growth-II", *J. Crystal Growth*, 22-2 (1974), p.109-116.
- 19) H. Inoue, T. Koseki, S. Ohkita and M. Fuji: "Solidification and Transformation Behavior of Austenitic Stainless Steel Weld Metals Solidified as Primary Austenite, -Study on Solidification and Subsequent Transformation of Cr-Ni Stainless Steel Weld Metal (Report 1)-", *Quar. J. JWS*, 15-1 (1997), p.77-87 (in Japanese).
- 20) H. Inoue, T. Koseki, S. Ohkita and M. Fuji: "Solidification and Transformation Behavior of Austenitic Stainless Steel Weld Metals Solidified as Primary Ferrite, -Study on Solidification and Subsequent Transformation of Cr-Ni Stainless Steel Weld Metal (Report 2)-", *Quar. J. JWS*, 15-1 (1997), p.88-99 (in Japanese).
- 21) H. Inoue and T. Koseki: "Proposal of Independent Two Phase Growth during Solidification in Austenitic Stainless Steels", *Tetsu-to-Hagane*, 87-11 (2001), p.692-699 (in Japanese).
- 22) T. Matsumiya, H. Kajioka, S. Mizoguchi, Y. Ueshima and H. Esaka: "Mathematical Analysis of Segregations in Continuously-Cast Slabs", *Trans. Iron and Steel Inst. of Jpn*, 24-11 (1984), p.873-882.
- 23) M. Morishita, H. Ishida and M. Yoshida: "Modeling of Microsegregation and Precipitation of Iron Metallic Compounds in Al-Fe-Si Ternary Alloy", *J. Jpn Inst. of Light Metals (Keikinzoku)*, 60-4 (2010), p.157-163 (in Japanese).
- 24) A. Bernstein, J. C. Carlen and L. Rick: "Influence of Phosphorus and Sulfur on the Properties of the Weld Metal in Certain Austenitic Stainless Steels", *W. J.*, 44-11 (1965), p.504s-508s.
- 25) 日本金属学会, "改訂 4 版 金属データブック", 丸善株式会社 (2004).
- 26) T. Osuki, M. Yonemura and K. Ogawa: "Analysis of Crystallization and Growth Behavior of NbC on Solidification Process of SUS347H Weld Metal", *Quar. J. JWS*, 26-3 (2008), p.242-251 (in Japanese).
- 27) E. J. Chun, K. Nishimoto and K. Saida: "Development of Transverse-Vastrestraint Test Procedure with Laser Beam Welding and Evaluation of Solidification Cracking Susceptibility in Type 316FR Stainless Steel Welds, -Solidification Cracking Susceptibility for Type 316FR Stainless Steel Laser Welds", *Welding in the World*, in submitting.