高張力鋼溶接熱影響部における部分溶融域の形成について (第1報)

—部分溶融域の観察と偏析—

渡辺 健彦** 岡根 功** 北島 正弘***

A Study on the Formation of Partially-Melted Regions in Weld Heat-Affected Zone of High Strength Steel (Part 1)*

—Observation of Partially Melted Regions and Segregation in Bands—

by Takehiko Watanabe**, Isao Okane** and Masahiro Kitajima***

It seems very likely that cold cracking due to hydrogen can be nucleated from either liquated grain boundaries and/or liquated segregation bands in weld heat-affected zone. It has been in need to make much study on the formation of partially-melted regions in HAZ of steel weldment.

In this study, the effect of alloying elements and carbon content on partially melting in HAZ of several steels made in a laboratory was examined using a high temperature microscope.

Preferential grain-boundary liquation, which occurred at the lower temperature than the solidus, was observed at synthetic HAZ of steels with carbon contents above 0.1 wt%, and was the most remarkable at about 0.14 wt% carbon content.

It was known that there was a close correlation between the liquation phenomenon of grain boundary and the segregation tendency of alloying elements (Ni, Cr and Mo) at the bands associated with worked cast ingot.

1. 緒 言

高張力鋼の所要強度の増大とともに、溶接割れが発生しやすくなる傾向にあり、溶接割れの本質を解明して完全な防止対策を確立することが急務となっている。特に、溶接熱影響部に発生する粒界液化割れあるいは液化した粒界の存在は、水素による低温割れの発生点となる可能性のあることから、粒界の液化などの部分溶融域 (partially-melted regions) の形成の問題はこれからの重要な研究課題になると考えられる。このような情況に鑑み、著者の一人は以前よりオーステナイト系ステンレス鋼と HY 型の高張力鋼について^{1,2)} その熱影響部における結晶粒界の挙動を観察して、粒界の液化現象について研究を行ってきており、若干の知見を得ている。特に、粒界液化形成機構として、偏析共晶液化モデルと共晶浸透液化モデルの二つを提案してきている。それによ

ると、HY 型高張力鋼の場合には、偏析共晶液化モデルがあてはまり、粒界の液化形成は粒界へ偏析富化した Ni と Cr による低熔点反応に起因していると考えてきた。

しかし、HY 型高張力鋼に添加されている Mo は Cr と同じ VIa 族元素であることから、Cr と同様のふるまいをすることが予想されるので、本研究では Mo を含めた添加合金元素の影響をさらに検討し、また添加合金元素の偏析挙動に影響すると思われる炭素含有量についても検討するために、数種の鋼を作成して、粒界液化現象について新たな知見を得て、以前から提案している粒界の液化形成機構や影響因子についての考え方を進展させて行くことを目的とした。

2. 供試材ならびに実験方法

2.1 供試材

供試材料は Fe-3% Ni-1% Cr を基本成分として、0.004%~0.70%の間で C 量を変化させ、また、Mo の影響を調べるために、0.5%の Mo を添加して作成した。一回の溶解量は 3.3 kg とし、溶解は真空中で行い、脱

*原稿受付 昭和54年 4 月13日。(昭和54年度春季全国大会にて発表)

**正 員 金属材料技術研究所 Member, National Research Institute for Metals

*** 金属材料技術研究所 National Research Institute for Metals

Table 1 Chemical compositions of test steels

Specimen No.	C	Ni	Cr	Mo	S	Mn	P	Si	O	N
1	0.008	2.94	0.90	--	0.006	0.002	0.003	0.001	--	--
2	0.14	3.05	0.94	--	0.005	0.002	0.003	0.003	0.0019	0.002
3	0.20	3.01	0.96	--	0.006	0.002	0.003	0.002	--	--
4	0.41	3.09	0.99	--	0.005	0.002	0.003	0.003	--	--
5	0.61	3.08	1.01	--	0.005	0.002	0.003	0.003	--	--
6	0.70	2.95	0.92	--	0.005	0.002	0.003	0.003	0.0015	0.002
7	0.004	3.02	1.05	0.48	0.005	0.002	0.003	0.002	--	--
8	0.05	3.02	1.09	0.46	0.005	0.002	0.003	0.003	--	--
9	0.14	3.01	1.14	0.49	0.005	0.002	0.003	0.004	--	--
10	0.28	3.01	1.13	0.47	0.005	0.002	0.004	0.006	--	--
11	0.47	3.00	1.13	0.45	0.006	0.002	0.003	0.006	--	--
12	0.43	--	1.00	--	0.006	0.002	0.003	0.006	--	--
13	0.45	3.02	--	--	0.006	0.002	0.003	0.006	--	--
14	0.15	3.00	--	0.47	0.005	0.002	0.003	0.005	--	--
15	0.39	3.00	--	0.48	0.006	0.002	0.004	0.007	--	--

酸剤にはカーボンを用いた。圧延は 3.3 kg インゴットを 1,200℃ に30分間加熱保持の後に行ない、板厚 10mm にして実験に供した。

圧延後の供試材の化学組成を Table 1 に示す。なお、供試材には No. 1~No. 15 までの番号を付した。硫黄と燐の含有量は硫黄は 0.005%~0.006%、燐は 0.003~0.004% に極力押えた。(なお、含有量はいずれも重量パーセントである)

2.2 実験方法

実験に供した試験片の形状、寸法を Fig. 1 に示す。試験片の切り出しは、X を圧延方向、Z を板厚方向として、X-Z 面が試験片面となるようにした。結晶粒界挙動の観察および粒界の液化温度の測定は高温顕微鏡によって行った。試験片中央部の観察面に鏡面研磨を施した後、高温顕微鏡炉内に装填して、アルゴン雰囲気下で加熱した。加熱速度には、急速に加熱する場合には約 140℃/sec を、徐々に加熱する場合には約 1℃/sec と双方の中間の 10℃/sec を選んだ。冷却は、加熱用の電源を切り炉冷とした。鋼中元素の偏析、分布状態は X 線マイクロアナライザおよびイオンマイクロアナライザによって調べた。

Fig. 1 Test specimen. Rolling is in longitudinal direction

3. 実験結果

3.1 Fe-3% Ni-1% Cr 鋼の場合

これまでに、著者の一人は SUS 310 オーステナイト

Fig. 2 Carbon content vs. temperature at which the onset of liquation of grain boundary is observed in 3Ni-1Cr type of steels

ステンレス鋼および HY 130 鋼について、急速に加熱することによってオーステナイト結晶粒界がマトリックスよりもかなり低い温度で液化することを示してきたが^{1,2)}、今回の供試材に対しても同様の現象が予想される。

まず、Fe-3% Ni-1% Cr 鋼 (試料 No. 1~No. 6) に対して、140℃/sec の速度で急速に加熱した場合と 1℃/sec の速度で徐々に加熱を行った場合のオーステナイト粒界の液化開始温度の炭素含有量に対する変化の様子を Fig. 2 に示した (○, ●印)。縦軸は液化開始温度で横軸は C 含有量である。0.008% C では、急速に加熱した場合には、徐々に加熱した場合よりも、粒界の液化開始温度は約 10℃ 位高かったが、C 量が 0.1% 近傍を越えると、液化開始温度は逆転して、今度は急速に加熱した場合に、徐々に加熱した場合よりも粒界の液化開始温度は下がり、その差は本実験範囲内では 0.14% C 鋼で最大 (約 40℃) となり、その後 C 量の増加とともに小さくなった。Fig. 3 に 0.14% C 鋼 (No. 2 試料) の場合の粒界の液化の様子を示す。(a) は約 1455℃ に徐々に加熱した場合の高温顕微鏡による観察組織 (以下、高温組織という) であり、(b) は約 1420℃ に急速に加熱した場合の高温組織である。(a) の組織では、粗大オーステナイト粒の粒界三重点から溶融が開始して、マトリックス内へと拡がって行こうとしている様子が見られる。固相温度近傍で生じると思われる準平衡に近い溶融状態を呈しており、本実験の 1℃/sec の速度で徐々に加熱した際の粒界の液化開始温度は材料の固相温度にかなり近くなって

Fig. 3 High temperature microstructure of No.2 steel, (a): slowly heated to the temperature of about 1455°C. Quasi-equilibrium melting is observed ($\times 150$) (b): rapidly heated to the temperature of about 1420°C. Preferential liquation of grain boundary is observed. ($\times 150$)

Fig. 4 Carbon content vs. temperature at which the onset of liquation of grain boundary is observed in 3Ni-1Cr-0.5Mo type of steels

いるものと考えられる。次に急速に加熱を行った(b)では、粒界のかかなりの部分に液化が観察される。

3.2 Fe-3% Ni-1% Cr-0.5% Mo 鋼の場合

次に、3% Ni-1% Cr 系鋼に約 0.5% Mo を添加して、粒界の液化開始温度に対する Mo と炭素量の影響を検討した。加熱速度は前項の場合と同様、140°C/sec と 1°C/sec とした。Fig. 4 にこの場合 (No. 7~No. 11 試料) の粒界の液化開始温度の測定結果を示す(○, ●印)。C 量の変化に伴う、液化開始温度の変化は前項の Fe-3% Ni-1% Cr 鋼の場合と同様の傾向を示しており、0.1% C 以下では急速に加熱した場合には、徐々に加熱した場合よりも、粒界の液化開始温度はやは

り約 10°C 位高くなるが、C が 0.1% を越えると、それは逆転して、急速に加熱する場合に、徐々に加熱する場合よりも粒界の液化開始温度は低下していた。その低下の度合は、Fe-3% Ni-1% Cr 鋼の場合よりも大きくなっており、Mo 添加の顕著な影響が見られた。なお、低下度はやはり 0.14% C 鋼で最大(約 60°C)となっており、C 量の増加とともに小さくなった。このように、Fe-3% Ni-1% Cr-0.5% Mo 系鋼において、急速に加熱することによって、顕著な粒界の低温度優先液化が生じ、特に 0.14% 近傍の C 量で、それが最大になることから、この成分系の鋼の溶接熱影響部には、粒界液化高温割れが非常に発生しやすいことが予想される。

4. 実験結果に対する考察

前節において、Fe-3% Ni-1% Cr 系鋼と Fe-3% Ni-1% Cr-0.5% Mo 系鋼について、粒界の液化開始温度に対する加熱速度と C 含有量と Mo 添加の影響を調べた。その結果、0.1% 近傍の C 量を境にして、加熱速度の相違によって、粒界の液化開始温度は逆転し、炭素量が 0.1% を越える場合には、急速に加熱することにより、徐々に加熱した場合よりも低い温度で粒界の液化が生じ、0.14% 近傍の炭素量の時にその差は最大となり、そして約 0.5% Mo の添加によって、その差はさらに大きくなることが判った。

そこで、次に、以上の結果にもとづいて、急速加熱に伴う、結晶粒界の低温度優先液化の形成要因について種々検討を行った。

4.1 圧延のままの母材組織および XMA による元素分析

Fig. 5 に Fe-3% Ni-1% Cr-0.5% Mo 鋼の圧延のままの母材組織を示す。(a) は 0.05% C 鋼 (No. 8 試料)

Fig. 5 Microstructures of 3Ni-1Cr-0.5Mo type of base metals (as rolled) ($\times 75$)
 (a) 0.05% C steel (b) 0.14% C steel (c) 0.28% C steel (d) 0.47% C steel

Fig. 6 Distribution of Ni, Cr and Mo in base metals (with XMA)

(b) は0.14% C鋼 (No. 9 試料) (c) は0.28% C鋼 (No. 10 試料) で (d) は0.47% C鋼 (No. 11 試料) の組織である。C量の増加とともにフェライト地に中間段階組織が混在してきて、しだいにその量を増し0.47% Cではほと

んど中間段階組織となっている。C量の増加に伴い、腐食されにくく白く見える縞状組織 (中間段階組織とマルテンサイトの混在組織) が多くなっている。(後述するが、この箇所では溶質元素の偏析があるために、以後、

Fig. 7 Segregation ratio of Ni and Cr in alloy-rich bands of 3Ni-1Cr type of steels

Fig. 8 Segregation ratio of Ni, Cr and Mo in alloy-rich bands of 3Ni-1Cr-0.5Mo type of steels

偏析バンドと称す) なお, Fe-3% Ni-1% Cr 鋼の場合も, ほぼ同様の組織, 傾向であった。

次に, No. 1~No. 15 の母材試料について, XMA により元素の線分析を行った。Fig. 6 に左から Fe-3% Ni-1% Cr-0.5% Mo 鋼の No. 7 (0.004% C) No. 9 (0.14% C), No. 11 (0.47% C) 試料の Ni, Cr, Mo の XMA による線分析結果の一例を示す。(なお, 使用した XMA では, Ni と Cr と Mo の同時分析はできないため, Ni と Cr, Ni と Mo の組み合わせで2回走査している。2回の走査は同一個所ではない) C量の増加に伴ない元素の偏析(偏析富化は Fig. 5 に見られた圧延偏析バンドで生じた)傾向が変化していることが判る。XMA の線分析結果に基づき偏析バンドでの各元素の濃度の極大値の平均を a , 極小値の平均を b として, $a-b/b$ を偏析率として定義して, 各元素の C量による偏析の変

Fig. 9 Equilibrium phase diagram of Fe-C system

化の様子を示すと Fig. 7 と Fig. 8 のようになる。Fig. 7 は Fe-3% Ni-1% Cr 鋼の場合で, Fig. 8 は Fe-3% Ni-1% Cr-0.5% Mo 鋼の場合の結果である。縦軸が偏析率, 横軸が C量である。C量の増加に伴う各元素の偏析率の変化は, 両系鋼とも同様の傾向を示しており, Ni の偏析率は0.14% C近傍で最高値となり, その後 C量の増加とともに漸減して, C量がほぼ0.6%を越えると偏析はほとんどなくなっている。Cr と Mo は C量が0.1%を越えると偏析は急に大きくなり, その後 C量の増加とともに増大していた。

C量の相違によって, fcc 金属の Ni と bcc 金属の Cr, Mo の偏析に特徴的な傾向が見られたが, このような偏析傾向は Fig. 9 の Fe-C 系状態図²⁾を参考にすることにより, ある程度の説明ができる。鉄二元合金においては δ 鉄中の Ni, Cr と Mo の最大溶解度は Ni: 3.4%, Cr: 100%, Mo: 37.5% であり³⁾, Cr と Mo の溶解度が Ni に比較して非常に大きい。また, γ 鉄中では Ni: 100%, Cr: 12.5%, Mo: 3% であり³⁾, Ni の溶解度が Cr と Mo に比較して非常に大きくなっている。

Fe-C 系状態図から判るように, C量が0.1%以下では, δ 相一相で凝固が完了する。この最終凝固相での Cr と Mo の溶解度は大きいために偏析は小さい。また, C量が0.1%を越えると, 凝固は初晶 δ 相の表面層に γ 相を生成しながら進行するために, 最後は γ 鉄にはさまれて完了する。 γ 相中の Cr と Mo の溶解度は Ni のそれに比較して小さく, Ni は極端に大きいために, Cr と Mo の偏析は大きくなる。このようなことから, C量が0.1%以下では, Ni>Mo>Cr の順で偏析が生じやすく, 0.1%以上では Mo>Cr>Ni の順になることが予想され, 溶解凝固後のこのような偏析傾向が, 圧延した後も保持されるために Fig. 7, 8 に示したような

Fig. 10 Distribution of Ni and Cr in No. 9 steel rapidly heated to about 1390°C (analyzed with XMA). Enrichment of Ni and Cr is observed at liquated grain boundaries (arrows)

偏析傾向になったものと考えられる。なお、硫黄については、XMA による線分析の結果、偏析バンドでの偏析富化は確認されなかった。

4.2 急速加熱後の液化粒界部での元素分析

No. 9 試料 (0.14% C 鋼) を約 1390°C まで 140°C/sec で急速に加熱して、粒界部に液化を起こさせた場合の XMA による Ni と Cr の線分析結果を Fig. 10 に示す。矢印は液化した粒界部を示すが、液化粒界部で Ni と Cr の富化が見られる。なお、Mo についても同様に分析を行ったが、液化粒界部では Ni や Cr のような顕著な偏析ピークは見られなかった。これは Mo の分析においては、Ni や Cr が K 線を使うのに対して、Mo は L 線を使うために検出感度が悪いので、分析に際しては試料電流を増やさなければならず、電子ビーム径が大きくなり、結晶粒界部での偏析ピークは捕えられなかったものと思われる。しかし、Mo は Cr と同じ VIa 族であることから、類似した性質を有しているために Mo も液化粒界部で富化していることが予想される。そのため、次に、元素の検出感度が極端に良好なイオンマイクロアナライザ (IMA) によって、液化粒界部での分析を行った。Fig. 11 に線分析結果を示す。矢印で示した粒界部での Mo の偏析富化が見られ、Mo も Cr と同様に液化粒界に偏析していることが確認された。また、IMA は極微量 (PPb オーダ) 元素も検出することが可能なため、硫黄についても分析を行った。Fig. 11 から判るように、液化粒界での偏析富化はほとんど認められなかった。

4.3 高温顕微鏡による粒界部の液化の観察

Fig. 12 に No. 9 試料 (0.14% C) を 140°C/sec の速度で約 1380°C まで急速に加熱した際の結晶粒界の液化の初期の状態を示す。液化形成の初期段階では、圧延によ

Fig. 11 Distribution of Mo and S in the same specimen shown in Fig. 10 (analyzed with IMA). Enrichment of Mo is observed at liquated grain boundaries (arrows) but not in S.

Fig. 12 High temperature microstructure of No. 9 steel rapidly heated to about 1380°C. ($\times 150$)

る偏析バンド部に移動を阻止された粒界三重点や、それと交差する粒界部に主に液化が生じている様子が見られ Fig. 10 の XMA による Ni と Cr の線分析の結果に見られた圧延によるバンド偏析部に液化粒界の元素の富化ピークがあることと一致している (Cr の分析結果が顕著である)。すなわち、急速加熱途上での結晶粒の成長に伴う移動粒界が溶質元素の偏析富化している圧延偏析バンドと交差した際に、移動を阻止されて、そこに固着された粒界部では、溶質濃度が高くなり、偏析富化元素による粒界の低融点化が生じて粒界の液化が形成されるものと考えられる。

つづいて、さらに最高加熱温度が高くなると、圧延バンドでの偏析元素の粒界拡散が激しくなり、偏析富化した粒界面積が増加して、液化した粒界部が増えていき、さらに、温度の上昇とともに、結晶粒界部の他に、圧延偏析バンド部での液化が形成されるものと予想される。

このような加熱温度の上昇の際に生じる液化の様子を Fig. 13 に示す。いずれも高温顕微鏡による観察結果である。(a) は約 1395°C での状態であり、Fig. 12 に示した場合よりも粒界の液化は進行している。(b) は約 1420°C に加熱した状態であり、粒界部での液化とともに偏析バ

ンド部での液化も生じており, 上述した液化の変化の様子が観察される。

さて, No.9 試料を 1℃/sec の速度で徐々に加熱した時には, 約1440℃で粒界三重点から溶融が始まって

Fig. 13 High temperature microstructures of No.9 steel rapidly heated to about 1395°C (a) and about 1420°C (b) ($\times 150$)

Fig. 14 Thermal cycle used to observe liquation of grain boundary

Fig.3 に示したと同様な液化形態が見られたが, 次に比較検討のために, 同試料を約 10℃/sec の速度で加熱して高温観察を行った. その際, Fig.14 に示すような熱履歴を与えた. つまり, まず 10℃/sec で1410℃まで加熱して, その後1350℃に温度を下げ (1410℃

→1350℃までの冷却時間は約 1 sec である), 再び1410℃に加熱して, これを数回繰り返して, その間の結晶粒界の挙動を観察した. 観察結果を Fig.15 に示す. この場合, 加腐速度は 1℃/sec の場合に比して大きいために圧延バンド部の偏析富化域の均質化は不十分であることから, 偏析バンドは残留し, 熱腐食によって現出されている. (a)は1410℃への一回目の加熱後の高温組織であるが, 粗大結晶粒界の残留偏析バンドと交差する箇所では液化が生じている状態が観察される (矢印). (b)は1410℃への二回目の加熱後の状態であるが, (a)で見られた粒界 (太い矢印で示した) は移動しており, 移動後の粒界も残留偏析バンドと交差した箇所では液化が生じている (矢印). そして, (c)の三回目の加熱においても同様であり, 移動後の粒界と偏析バンドとの交差点で液化が生じている (点線の太い矢印は(b)での粒界を示す). Fig.16 も Fig.15 の

Fig. 15 Direct observation of grain-boundary liquation occurred at the regions crossing the alloy-rich bands. ($\times 100$)

Fig. 16 Direct observation of grain-boundary liquation occurred at the regions crossing the alloy-rich bands ($\times 100$)

場合と同様に行った実験の結果である。Fig. 15 に見られたと同じような状態が観察され、残留偏析バンドと交差した粒界部で液化が生じており、そこを粒界が移動脱出すると液化が消滅している。なお、偏析バンドの存在は粒界の移動を妨げ、粒界三重点を固着するような傾向にあることが Fig. 15, Fig. 16 の観察からも知ることができる。

5. 結 言

HY 型高張力鋼の溶接熱影響部に生じる粒界液化等の部分溶融域の形成問題について、種々の鋼を試作して検討を加えた。本報で得られた結果は次のようである。

1) 炭素含有量が約 0.1 % 以上の供試鋼において、急速に加熱 (140℃/sec) することによって、オーステナイト粒界にマトリックスよりも低い温度で液化が起こり、粒界とマトリックスの液化開始の温度差は、本実験の場合、0.14%炭素量で最大となった。

2) 0.5% Mo を添加することによって、粒界とマトリックスの液化開始温度差は大きくなり、Mo 添加の顕著な影響がみられた。

3) 圧延のままの供試鋼の Ni, Cr, Mo の添加元素の炭素量の違いによる偏析率の変化を調べた結果、Ni

の偏析は0.14% Cで最大となり、C量の増加とともに減少した。Cr と Mo の偏析は、約0.1% C 近傍から顕著となり、C量の増加とともに大きくなった。

4) 0.14% C 鋼の液化粒界部を XMA と IMA で分析した結果、Ni と Cr と Mo の富化がみられた。

5) 高温顕微鏡による粒界挙動の直接観察の結果、粒界の液化形成に対して、溶質元素の偏析バンドの存在は大きく影響し、結晶成長に伴う移動粒界のこの偏析バンドとの交差部でまず最初に液化が生じることが明らかとなった。

本報では、現象を中心にして述べたが、次報において種々考察を加え、粒界の液化形成過程および影響因子等について言及する。

参 考 文 献

- 1) 田村 博, 渡辺健彦: オーステナイトステンレス鋼熱影響部における結晶粒界挙動に関する研究 (第一報), 本誌, 41-9 (1972) 1094 同 (第二報), 本誌, 42-5 (1973) 489
- 2) 田村 博, 渡辺健彦: 高張力鋼溶接熱影響部における粒界液化割れの機構 (第一報), 本誌, 42-10 (1973) 966, 同 (第二報), 本誌, 43-4 (1974) 377
- 3) 田中良平: 最近の Fe-C 平衡状態図について, 鉄と鋼, 53-14 (1967) 1586
- 4) M. HANSEN; Constitution of Binary Alloys, McGraw-Hill, New York (1958)

水中溶接部の冷却について*

蓮 井 淳** 菅 泰 雄**

On Cooling of Underwater Welds*

by Atsushi Hasui** and Yasuo Suga**

Thermal cycles of underwater welds in gravity arc welding were measured. The effect of welding parameters on cooling process, cooling rate at the bond line were investigated. Moreover, experimental formulas and nomographs were proposed to estimate cooling rate of underwater welds.

Main results are summarized as follows:

- (1) Underwater welds are cooled rapidly owing mainly to the heat transfer from surface of weld to the surrounding water. So the cooling rate of underwater weld is much higher than that of open air weld.
- (2) Welding parameters which have a considerable effect on cooling rate of underwater welds are weld heat input, water temperature, water pressure, thickness of base metal, welding position (slope of base metal) and location of weld bead.
- (3) Cooling rate (R) and cooling times (S_{500}, S_{300}) of underwater welds may be estimated by means of the following experimental formulas.

*原稿受付 昭和54年6月11日 (昭和53年度春季全国大会にて発表)

**正 員 慶応義塾大学工学部 Member, Faculty of Engineering, Keio University