鋼溶接金属の窒素吸収・放出*

粉 川 博 之**

Nitrogen Absorption and Desorption by Steels during Arc and Laser Welding*

by KOKAWA Hiroyuki**

キーワード

窒素, 鋼, ステンレス鋼, アーク溶接, レーザ溶接, 溶融池, 平衡溶解度, 解離, ジーベルツの法則

1. はじめに

溶融溶接過程においては, シールドガスなどを使用し溶融溶接金属を大気から遮断する場合が多い. しかし, 溶接雰囲気中へ大気からの巻き込み等があると, 溶融溶接金属と気体(ガス)との反応が活発に行われ, 吸収されたガスが溶接部の諸特性に大きな影響を及ぼす可能性がある. そのようなガスの代表的なものとして, 水素, 窒素および酸素ガスが挙げられる. これらはいずれも溶接金属の特性などに大きく関わる重要なガス元素であるが, 本稿では窒素ガスと鋼溶接金属との反応に限り, アークおよびレーザー溶接過程における鋼溶接金属による窒素ガスの吸収・放出挙動について述べさせて戴く.

2. アーク溶接金属の窒素吸収・放出

2.1 溶接金属の窒素量と平衡窒素溶解度

アーク溶接における鋼溶接金属の窒素吸収についてはこれまでに多くの研究報告^{1)~53)}があり, 平衡状態との比較検討がなされている. 一般に, 溶接金属の窒素量と雰囲気窒素分圧 P_{N_2} の関係は, 図 1⁵⁴⁾に示すように, ジーベルツの法則に従わず, 窒素分圧が低い場合には溶融池温度での平衡窒素溶解度より高い値を示し, 窒素分圧が高い場合には平衡窒素溶解度より低い値を示す傾向にある.

平衡状態における溶融金属の窒素吸収に関しては, 窒素ガスの解離も考慮すると, 主に次の 3 式が同時に成立している.

$$N_2 (\text{gas}) = 2 \underline{N} (\text{in liquid metal}) \quad \cdots (1)$$

$$N_2 (\text{gas}) = 2 \underline{N} (\text{gas}) \quad \cdots (2)$$

$$N (\text{gas}) = \underline{N} (\text{in liquid metal}) \quad \cdots (3)$$

高温のアーク中においては窒素ガスが解離しているため, (1) 式の他に解離した N による (3) 式の吸収反応も促進され, 窒素分圧が低く材料の平衡窒素溶解度があまり高くない場合には, 平衡状態より多くの窒素が溶融金属中に吸収されると考えられている. 例えば, 図 2²⁰⁾に純鉄を Ar-N₂ 混合ガスの常圧 (0.1 MPa) 雰囲気中で GTA 溶接し

図1 溶接金属の窒素量と雰囲気窒素分圧の関係⁵⁴⁾

図2 Ar-N₂ 混合ガス 0.1 MPa 雰囲気中で GTA 溶接した純鉄溶接金属の窒素量と P_{N_2} の関係²⁰⁾

*原稿受付 平成15年4月22日

**正 員 東北大学大学院工学研究科 Member, Tohoku University, Graduate School of Engineering

た場合の溶接金属の窒素量と P_{N_2} の関係を示すが、溶接金属の窒素量は溶融地溶融池温度付近（1873-2073 K）の（1）式の平衡窒素溶解度より高く、低 P_{N_2} ほどその差が大きい。しかし、同じ純鉄を高圧窒素雰囲気中で溶接すると、図 3²²⁾ のように溶接金属の窒素量は平衡窒素溶解度（Pehlke and Elliott⁵³⁾）よりもかなり低い。これは、高圧

図3 高圧雰囲気中で GMA 溶接した純鉄溶接金属の窒素量と P_{N_2} の関係²²⁾

図4 鋼溶接金属の窒素量と平衡窒素溶解度^{33, 34)}

図5 種々の雰囲気中で GTA 溶接した純鉄溶接金属の窒素量と P_{N_2} の関係²⁰⁾

窒素雰囲気では純鉄の平衡窒素溶解度が高くなり、アーク溶接での溶融時間が短いため、溶融金属の窒素吸収反応が十分に進行する前に凝固冷却し、平衡窒素溶解度に達しないためと考えられる。鉄合金の平衡窒素溶解度は合金組成に依存し、溶接金属の窒素量に及ぼす合金元素の影響も報告^{4, 6, 8-13, 26, 27, 29)}されており、定性的な影響は平衡状態の場合とほぼ同様である。Cr のように平衡窒素溶解度を増加する元素を多量含む鋼では、常圧雰囲気でも溶接金属の窒素量が平衡窒素溶解度より低くなる場合もある。例えば図 4^{33, 34)} に溶接金属の窒素量と平衡窒素溶解度の関係を模式的に示すが、高 Cr 鋼では高 P_{N_2} 雰囲気中で溶接金属の窒素量が平衡窒素溶解度より低くなり易い。図 5²⁰⁾ に窒素を含む種々の雰囲気中で GTA 溶接した純鉄溶接金属の窒素量と P_{N_2} の関係を示す。 N_2 -Ar と N_2 -He 混合ガス（図 5 中の 2 と 3）の場合の窒素量の P_{N_2} 依存性は同じだが、減圧（ $P_{N_2} < 0.1$ MPa）窒素雰囲気中（図 5 中の 1）は非常に高い窒素量を示し、 N_2 - H_2 混合ガス雰囲気（図 5 中の 4）では平衡窒素溶解度に近い P_{N_2} 依存性を示している。また、酸素が雰囲気中（図 6³⁾ 中の 1 と 2）および鋼中（図 7⁴³⁾）に含まれると、窒素量が増加する。

以上の背景の中で、アーク溶接金属中の窒素の定量予測に関するアプローチとして、現在までに二通りが提案されている。一つはアーク中での窒素ガスの解離状態を推定して、解離した窒素ガスからの吸収反応量を計算する方法⁴⁸⁻⁵³⁾であり、もう一つは平衡窒素溶解度との差を定量化して予測する方法³³⁻³⁵⁾である。

図6 種々の雰囲気における軟鋼溶接金属の窒素量（1. N_2 - O_2 , 2. N_2 - CO_2 ）³⁾

図7 アーク溶解した鉄の窒素量に及ぼす酸素の影響⁴³⁾

2.2 解離 N ガスからの窒素吸収

アーク溶接において、アーク内の温度は非常に高温であり、そこでは雰囲気中の N_2 のような多原子分子ガスの単原子ガス N への解離が顕著になる。これら解離した N ガスは、熔融溶接金属表面に達すると、熔融金属の温度がアーク中に比べて低いため再結合反応が進む。窒素の場合、酸素や水素に比べると解離し難く、酸素や水素が 2000 K 付近から解離が顕著になるのに対して、4000 K 以上にならないと顕著な解離が始まらない^{25, 28)}。アーク内のガス相の温度を 5000 K 以上とすると、アーク中には分圧にして 0.003~0.06 MPa 程度の単原子ガス (N) の存在が考えられる²⁹⁾。アーク直下の熔融金属近傍のガス相ではその温度は低くなり、4000 K 以下では N の平衡分圧が極めて低い²⁵⁾。しかし、雰囲気中の窒素分圧が低い場合には、解離した N 原子同士が衝突する確率が低く再結合の割合が低いため、熔融金属表面付近のガス相にはかなりの N ガス分圧が残し、(3) 式の吸収反応が顕著になると考えられる。その N ガスによる吸収量を定量的に見積ることは非常に困難であるが、DebRoy ら⁴⁸⁻⁵³⁾ は反応に参与する N ガス分圧を (2) 式の解離反応の生じる温度 T_d を仮定し、 T_d での (3) 式による平衡窒素溶解度から溶接金属の窒素量を予測するモデルを提案している。図 8⁴⁹⁻⁵¹⁾ および図 9⁴⁹⁻⁵¹⁾ はそれぞれ、(1) 式および (3) 式の吸収反応による窒素溶解度の温度依存性を N_2 ガス分圧および N ガス分圧の関係を示すが、Ar-1% N_2 雰囲気での純鉄のアーク

溶解のような場合には、図 10^{49, 51)} に示すように (3) 式の吸収反応が支配的であり、 T_d を熔融金属温度より 100~300 K 程度高い温度と考えると、その解離 N ガス分圧での (3) 式の平衡窒素溶解度が溶接金属の窒素量に対応することを示した。また、(2) 式の窒素ガス解離反応はアーク温度に支配され、溶接金属の窒素吸収反応は熔融池表面温度に支配されると考えられることから、Ar-1% N_2 雰囲気での純鉄の (3) 式による窒素溶解度とアーク温度と熔融池表面温度との関係を計算した図 11 (a) の結果から、雰囲気中の初期 N_2 ガス分圧がかなり低い場合でも熔融池温度付近の温度における常圧窒素雰囲気での (1) 式の平衡窒素溶解度程度の値に飽和し、初期 N_2 ガス分圧が増

図10 Ar-1% N_2 雰囲気における鉄の窒素溶解度とアーク溶解した場合の窒素量^{49, 51)}

図8 (1) 式による鉄の窒素溶解度の温度依存性と N_2 ガス分圧の関係⁴⁹⁻⁵¹⁾

図9 (3) 式による鉄の窒素溶解度の温度依存性と N ガス分圧の関係⁴⁹⁻⁵¹⁾

図11 Ar-1% N_2 雰囲気での純鉄の (3) 式による窒素溶解度とアーク温度と熔融池表面温度との関係⁵²⁾

加しても純鉄 GTA 溶接金属の窒素量がほぼ一定の値を示す現象を説明している⁵²⁾。図11 (b) および (c) は、溶融池表面温度およびアーク温度をそれぞれ変化させた場合の (3) 式による窒素溶解度を示す。

2.3 N₂ ガスからの窒素吸収

雰囲気中の窒素分圧がある程度以上高い場合には、解離した N 原子同士が衝突する確率が高くなり再結合の割合が高くなって、図1のように (1) 式の吸収反応の平衡窒素溶解度に近づく。実際、雰囲気中の N₂ 分圧が常圧 (0.1 MPa) 付近では溶接金属の窒素量は (1) 式の平衡窒素溶解度に近い値を示す。さらに、高窒素分圧雰囲気²²⁻²³⁾ では溶接金属の窒素量は (1) 式の平衡窒素溶解度よりも低くなる傾向がある。そこで、桑名らは (1) 式の平衡窒素溶解度と溶接金属の窒素量の差を考慮して、Fe-Cr-Ni 合金の GTA 溶解^{25, 26, 29)} および GTA 溶接^{27, 29)} の実験結果から鋼 GTA 溶接金属の窒素量の定量予測を検討した³³⁻³⁵⁾。

GTA 溶接時の溶融池近傍での窒素の挙動を図12³³⁻³⁵⁾ の模式図のように考えた。すなわち、溶融池のうちアークに晒されているごく表面近傍領域は (3) 式の反応で多量の窒素を含むが、溶融池内部の大部分の中央領域は活発

図12 GTA 溶接における窒素の挙動の模式図³³⁻³⁵⁾

図13 Fe-Cr-Ni 合金の GTA 溶解および溶接金属の窒素量と平衡窒素溶解度²⁹⁾

な攪拌によりほぼ均一な温度になっており、その温度での (1) 式の平衡窒素溶解度に向かって窒素吸収反応が進む。もし、中央領域での窒素量が平衡溶解度以下であれば窒素が過剰な表面領域から窒素が中央領域に移動するが、平衡溶解度以上であれば表面領域からの窒素の移動は起こり難く、過剰な窒素はアークに晒されていない溶融池表面から (1) 式の反応で雰囲気中に放出されと考えられる。一方、水冷銅るつぽを使った GTA 溶解金属の窒素量は、溶解時間とともに増加した後、(1) 式の平衡窒素溶解度より少し高い値で飽和する^{25, 26, 29)}。図13²⁹⁾に窒素 0.1 MPa 雰囲気における Fe-Cr-Ni 合金の GTA 溶解および溶接金属の窒素量と (1) 式の平衡窒素溶解度との関係を示す。GTA 溶解金属の飽和窒素量は常に平衡窒素溶解度より幾分高いが、溶接金属の窒素量は高 Cr 合金では平衡窒素溶解度より低い。これは、平衡窒素溶解度の高い高 Cr 鋼では GTA 溶接過程の溶融時間内では窒素吸収が不足傾向にあることを示唆する。

さらに、GTA 溶接では、アーク通過後の溶融池は冷却され、凝固した後室温に達するが、その間の冷却過程における窒素の挙動はその材料の平衡窒素溶解度の温度依存性に影響を受ける。鉄合金の (1) 式の平衡窒素溶解度と温度の関係は定性的に図14^{56, 57)}のように表される。溶接金属の窒素量は、凝固完了後室温に至るまでの固体状態での冷却過程での変化は無視できると考えられるので、溶融状態から凝固までの冷却過程の溶解度変化に依存すると思われる。例えば純鉄の場合では、溶融池の窒素量はアークにさらされている時間内に平衡窒素溶解度に達し、それより幾分過剰になると考えられるため、アーク通過後の液体状態での冷却過程では窒素が放出され、凝固時の大きな溶解度ギャップでさらに放出される。一方、高 Cr 鋼の場合では、アークにさらされている時間内では平衡窒素溶解度に至らず、液相での窒素溶解度の温度依存性が負であるため、アーク通過後の液体状態での冷却過程でも窒素吸収が継続されるが、凝固時の溶解度ギャップで放出される。このように合金成分によって窒素吸収・放出挙動が異なる。

そこで、GTA 溶接金属の室温での窒素量 [%N]_w は一般的に (4) 式のように表せる。

$$[\%N]_w = [\%N]_e + \Delta A + \Delta B + \Delta C \quad \cdots (4)$$

ここで、[%N]_e は溶融池中央領域温度での (1) 式の平

図14 窒素 1 気圧雰囲気における鋼の平衡窒素溶解度の温度依存性^{56, 57)}

平衡窒素溶解度, $[\%N] e + \Delta A$ はアークに晒されている状態での溶融池の窒素量, ΔB はアーク通過後から凝固直前までの冷却過程における溶融池の窒素量変化, $-\Delta C$ は凝固時の放出窒素量を示す。例えば, 低 Cr 鋼では, ΔA は正, ΔB は負の値をとり, 高 Cr 鋼では, ΔA は負, ΔB は正の値をとり, ΔC はほとんどすべての場合で負の値になると考えられる。溶融池温度の実測結果^{21, 25, 26, 29)}では液相線温度より約 100 K 程度高いという関係があるため, 鋼組成の液相線温度 100 K での平衡窒素溶解度が鋼溶融池温度での $[\%N] e$ とみなせる。

溶融鉄合金の (1) 式の反応の平衡定数 K は, (5) 式で表される。

$$K = a_N \cdot (P_{N_2})^{-1/2} = f_N \cdot [\%N] e \cdot (P_{N_2})^{-1/2} \quad \dots (5)$$

ただし, a_N は溶融合金中の窒素の活量, f_N は溶融合金中の窒素の活量係数, P_{N_2} は雰囲気中の窒素分圧 (atm) を示す。 f_N 及び $P_{N_2}=0.1$ MPa での $[\%N] e$ は (6) と (7) 式で表わされる^{33, 34, 57)}。なお, $f_{N,1873K}$ は 1873 K での窒素の活量係数を示す。

$$\begin{aligned} \log f_N = & -164[\%Cr] + 8.33[\%Ni] - 33.2[\%Mo] - 134[\%Mn] \\ & + 1.68[\%Cr]^2 - 1.83[\%Ni]^2 - 2.78[\%Mo]^2 + 8.82[\%Mn]^2 \\ & + (1.6[\%Ni] + 1.2[\%Mo] + 2.16[\%Mn])[\%Cr] \\ & + (0.26[\%Mo] + 0.09[\%Mn])[\%Ni]/T + 0.0415[\%Cr] \\ & + 0.0019[\%Ni] + 0.0064[\%Mo] + 0.035[\%Mn] - \\ & 0.0006[\%Cr]^2 + 0.001[\%Ni]^2 + 0.0013[\%Mo]^2 - \\ & 0.0056[\%Mn]^2 + (-0.0009[\%Ni] - 0.0005[\%Mo] - \\ & 0.0005[\%Mn])[\%Cr] + (0.0003[\%Mo] + 0.0007[\%Mn]) \\ & [\%Ni] + 0.13[\%C] + 0.06[\%Si] + 0.046[\%P] \\ & + 0.007[\%S] + 0.01[\%Al] - 0.9[\%Ti] - 0.1[\%V] - 0.003[\%W] - \\ & 0.12[\%O] \quad \dots (6) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \log [\%N] e = & -247/T - 1.22(4780/T - 1.51) \log f_{N,1873K} \\ & (1760/T - 0.91) (\log f_{N,1873K})^2 \quad \dots (7) \end{aligned}$$

図15^{29, 33, 34)}に Fe-Cr-Ni 合金 GTA 溶接金属の窒素量の実験値と計算値 ($[\%N] e$) を三元系図中の等窒素量線で示すが, Cr 量が低い領域と高い領域で大きなずれが見られる。窒素量は, 計算値, 実験値ともに Cr 量に強く依存しており, Cr 量が少ないときは実験値より幾分小さいが, Cr 量が多くなると逆に実験値よりかなり大きくなっている。この主な理由は, Cr 量が増加するに従って平衡窒素溶解度が大きく増加し, 平衡窒素溶解度に達するまでに

図15 Fe-Cr-Ni 合金の等窒素量線図における GTA 溶接金属の窒素量と平衡窒素溶解度^{29, 33, 34)}

要する時間が長くなるため, 次第にアーク溶接による溶融時間内では平衡窒素溶解度に至らず吸収不足になるためと考えられる。そこで, 以上のような窒素の吸収過剰や不足を補正する項を付加することによって, Cr と Ni 濃度の和が 30 mass% 以下の鋼に対する GTA 溶接金属の窒素量の予測式を作成し, Fe-Cr 合金²⁷⁾および SUS304L ステンレス鋼^{21, 30)}溶接金属の窒素量の実測値とほぼ一致することが示された³³⁻³⁵⁾。

以上は初期窒素量の低い鋼の場合でありアーク溶接過程における窒素吸収が支配的であるが, 高窒素鋼に関しては窒素放出が支配的になる。高窒素ステンレス鋼のアーク溶接^{16, 17, 58, 60)}においては, 窒素放出による窒素量の低下や気孔発生が問題となるが, 化学組成や雰囲気中の窒素分圧を制御することによって平衡窒素溶解度を高めることで, ある程度の対応が可能である。電子ビームのように真空雰囲気での溶融過程では窒素放出のみとなり, 初期窒素量が多い鋼ほど激しい脱窒現象が生じる³⁸⁾。

3. レーザ溶接金属の窒素吸収・放出

レーザ溶接過程における鋼溶接金属の窒素吸収および放出に関する情報はまだ極めて少ない。著者らは最近, 溶接雰囲気調整容器中で窒素を含む雰囲気下で, 鉄およびステンレス鋼を CO₂ レーザおよび YAG レーザ溶接し, レーザ溶接金属の窒素量を系統的に調べ, アーク溶接の場合や平衡溶解度と比較検討し, レーザ溶接における窒素の挙動について調べたので, その結果⁶¹⁻⁶⁷⁾を中心に紹介する。

用いた母材は, 鉄, Fe-20%Cr-10%Ni 合金 (Fe-Cr-Ni), SUS329J1 二相ステンレス鋼 (329J1) および高窒素ステンレス鋼 (HNS53) である。鉄および Fe-20Cr-10Ni 合金は特別に溶製した不純物元素の少ない材料であり, SUS329J1 鋼は市販材, 高窒素ステンレス鋼は約 0.53% の窒素を含有するオーステナイト系ステンレス鋼である。これらの母材板を溶接雰囲気調整容器内で CO₂ レーザ (5kW), YAG レーザ (3.5kW) および GTA による1パスのメルトラン溶接を行った。雰囲気は Ar-N₂ 混合ガス全圧 1 気圧 (0.1 MPa) および窒素減圧で, 窒素分圧 P_{N_2} , レーザ焦点位置, 溶接速度などを変化させた。なお, GTA 溶接は, ビード幅がレーザ溶接の場合と同程度になるように電流 150 A で行った。また, CO₂ レーザと GTA 溶接時のプラズマ分光画像を撮影した。窒素量は, 溶接金属 (溶融部) のみから採取場所を確認しながら分析試料を注意深く切り出し, 不活性ガス中溶融ガスクロマトグラフ (LECO) 法により定量した。

3.1 通常初期窒素量の鋼の場合

アーク (GTA) 溶接金属中の窒素量は場所によらずほぼ均一であったが, 図16⁶¹⁾に模式図で示すようなキーホール型の溶け込み形状のレーザ溶接金属の場合, 上部 (A) と下部 (キーホール部 (B)) では幾分窒素量が異なった。すなわち, Ar-N₂ 雰囲気中で CO₂ レーザ溶接した鉄および Fe-20Cr-10Ni 合金溶接金属の窒素量と P_{N_2} との関係それぞれ図17⁶¹⁾および18⁶¹⁾に示すが, 窒素量は P_{N_2} とともに増加し, 100%Ar 雰囲気以外は上部の方がキーホール部

より窒素量が高い。329J1 ステンレス鋼においても同様の傾向が見られた。

図19⁶¹⁾は、Ar-N₂混合ガス雰囲気中でCO₂ レーザ、YAG レーザおよびアーク (GTA) 溶接した場合の、鉄溶接金属の窒素量とP_{N₂}の平方根の関係を示す⁶¹⁾。ここでレーザ溶接金属の窒素量は上部の窒素量を示す。図19中には鉄

図16 レーザ溶接金属の窒素量分析位置⁶¹⁾

図17 鉄の CO₂ レーザ溶接金属の上部と下部の窒素量⁶¹⁾

図18 Fe-20 Cr-10 Ni 合金の CO₂ レーザ溶接金属の上部と下部の窒素量⁶¹⁾

図19 鉄のレーザおよびアーク溶接金属の窒素量と P_{N₂} ⁶¹⁾

のアーク溶融池温度 (1900 K) および沸点 (3023 K) 付近での (1) 式による平衡窒素溶解度も示してある。溶接金属の窒素量は GTA が最も高く、CO₂ レーザ、YAG レーザの順に低下する。いずれの窒素量も P_{N₂} とともに増加するがジューベルトの法則に従わず、平衡溶解度と比較すると、CO₂ レーザは同程度であるが、アークは高く、YAG レーザは低い。Cr が増加すると平衡窒素溶解度の温度依存性が負となり大きくなるため、溶解度との比較は設定温度によって異なる。しかし、図20⁶¹⁾のFe-20 Cr-10 Ni 合金やステンレス鋼の場合でも、3 種類の溶接金属の窒素量の大小の順序は図19と同様である。宮崎ら⁶⁸⁾は Ar-N₂ 混合ガスシールドでの薄鋼板のレーザ溶接において、溶接金属の窒素量が CO₂ に比べて YAG レーザでは低いことを報告している。

アークおよびレーザ溶接金属の窒素量の違いの原因として、雰囲気中の解離 N 濃度と金属蒸気の影響などが考えられる。レーザ溶接過程では、レーザと母材および雰囲気ガスとの相互作用によって、溶融池直上にはプラズマやブルームが発生し、キーホール内部は金属蒸気が充満している。まず、金属蒸気の影響について考えると、鉄蒸気の影響を考慮した場合の鉄の (1) 式の平衡窒素溶解度の温度依存性を図21^{61, 62)}に示すが、鉄蒸気分圧の影響により窒素溶解度は 2300 K 付近で最高値を示した後、温度上昇とともに急激に低下し、鉄の沸点付近ではほとんど 0 となる^{61, 62)}。母材窒素量が低く、雰囲気中に窒素ガスが含まれる場合には、図17および18に見られるようにCO₂ レーザ溶接した溶接金属の上部の窒素量は下部 (キーホ

図20 Fe-20 Cr-10 Ni 合金溶接金属の窒素量と P_{N₂} ⁶¹⁾

図21 鉄の平衡窒素溶解度に及ぼす鉄蒸気の影響^{61, 62)}

ール領域)より幾分高い。この理由としては、キーホール内では金属蒸気分圧が高いため窒素分圧が低くなることと、キーホール部の溶融時間が上部に比べて短いことが、窒素吸収を抑制する可能性が考えられる^{61, 63)}。図22^{63, 64)}は、CO₂レーザの焦点位置を変化させて、Fe-20Cr-10Ni合金溶接金属の窒素量と溶け込み形状の影響を示したものである。焦点位置が高い熱伝導型の溶け込みの方が、キーホール型に比べて窒素量が多いことから、レーザ溶接過程での窒素吸収が主に溶接金属上部で生じていると推察される。^{61, 63)}

次に雰囲気中の解離N濃度について考えると、図23の分光画像によるプラズマ状態の観察結果^{63, 64)}から、窒素ガスが含まれる場合の溶接過程の溶融池直上の雰囲気の状態を比較すると、アーク溶接では高温のアークプラズマ中に解離したNが高濃度に広く分布しているのに対して、CO₂レーザ溶接では高温のレーザ誘起プラズマ中にNが観察されるがアーク溶接に比べると分布範囲が狭い。一方、YAGレーザ溶接では、波長がCO₂レーザに比べて短いことからプラズマ中の吸収が小さく雰囲気温度が低いいためN分圧がかなり低いと推察され、(3)式による窒素吸収が小さいと考えられる。

図24^{63, 64)}は、鉄を窒素減圧雰囲気中でCO₂レーザ溶接した場合の溶接金属の窒素量の P_{N_2} 依存性を、Ar-N₂雰囲気全圧1気圧(0.1MPa)下のCO₂レーザおよびYAGレー

ザ溶接の場合と比較したものである。プラズマが発生し難い低 P_{N_2} の窒素減圧雰囲気中でCO₂レーザ溶接すると溶接金属の窒素量が低 P_{N_2} のYAGレーザ溶接の場合に近づくことから、YAGレーザ溶接では雰囲気中のN濃度がかなり低いことが示唆される^{63, 64)}。以上のことから、アーク、CO₂レーザおよびYAGレーザの順に溶接金属の窒素量が減少するのは、溶融池直上の雰囲気中の解離N分圧がその順に低下することに起因すると推測される。さらに、キーホール型のレーザ溶接金属では、キーホール内の高い金属蒸気分圧が窒素分圧を下げていることも、アーク溶接に比べて窒素量が低くなる理由として挙げられる。

一般に、(1)式の平衡窒素溶解度に比べると、アーク溶接では窒素が過飽和に吸収されるが、レーザ溶接では窒素吸収が不足傾向にある。図25にFe-20Cr-10Ni合金を窒素雰囲気中でGTAおよびCO₂レーザ溶接した時の、溶接金属の窒素量と溶接速度の関係を示す^{63, 64)}。図25のCO₂レーザ溶接は、フォーカス位置を変化させて熱伝導型とキーホール型の場合の溶接金属上部の窒素量を示している。窒素雰囲気中で溶接速度を減少させた場合の溶接金属の窒素量は、アーク溶接では減少し、レーザ溶接では増加する傾向にある。これは、アーク溶接では溶接速度が減少するほど冷却時間が長くなり過剰な窒素が放出されるが、レーザ溶接では平衡状態に比べて窒素吸収が不足で溶接速度が減少するほど溶融時間すなわち吸収時間が長くなり、いずれも平衡状態により近づくものと考えられる⁶³⁾。

3.2 高窒素ステンレス鋼の場合

図22 Fe-20Cr-10%Ni合金溶接金属の窒素量に及ぼすレーザ焦点位置の影響^{63, 64)}

図23 CO₂レーザ(上図)およびGTA(下図)溶接時の分光画像^{63, 64)}

図24 窒素減圧雰囲気中の鉄レーザ溶接金属の窒素量^{63, 64)}

図25 Fe-20Cr-10Ni合金溶接金属の窒素量に及ぼす溶接速度の影響^{63, 64)}

母材窒素量が高い材料の溶接過程では、溶接金属からの窒素放出挙動が重要になる。図26に0.53%の窒素を含む高窒素ステンレス鋼（HNS53）溶接金属の窒素量と P_{N_2} の関係を示す⁶⁵⁾。窒素量は P_{N_2} とともに増加するが、いずれの P_{N_2} でも母材窒素量より低い。また、母材窒素量の少ない図17や18のような場合とは反対に、上部の方がキーホール部より窒素量が低い。このことから、レーザー溶接時の窒素放出は溶接金属上部に比べてキーホール部では小さいと考えられる。一方、西本ら⁶⁶⁾は初期窒素量0.094%のSUS304鋼をArアシストガスでCO₂レーザーし、溶接金属中の窒素量分布をEPMAで調べた結果、溶接金属の窒素量は初期窒素量よりわずかに低く、熱伝導型溶け込みの場合には窒素両分布はほぼ均一なのに対して、キーホール型の場合は溶融境界付近に比べて溶接金属中央部の窒素量が幾分低いことを報告している。

図27⁶⁵⁾は高窒素ステンレス鋼レーザー溶接金属上部の窒素量と P_{N_2} の関係をGTA溶接の場合と比較したものである。高窒素ステンレス鋼をアルゴンガス雰囲気中で溶接すると、溶接金属の窒素量は母材に比べて減少するが、その減少量はレーザー溶接の方がアーク溶接より小さい。 P_{N_2} の増加とともに溶接金属の窒素量は、アーク溶接では急激に増加し、この場合母材窒素量より高くなっているが、レーザー溶接では緩やかに増加し、この場合母材窒素量には達していない。

以上の結果から、窒素ガスを含む雰囲気での鋼のレーザー溶接では、アーク溶接に比べて溶接金属の窒素の吸収と放出はいずれも小さく緩やかに生じている。レーザー溶接金属内部でもキーホール部分での窒素吸収・放出は上

部に比べて小さい。また、YAGレーザー溶接での窒素吸収はCO₂レーザーに比べて小さい。これらの窒素量の違いは、溶融池付近の雰囲気中の解離N濃度および金属蒸気分圧が大きく影響していると考えられるが、レーザー溶接過程の吸収・放出機構についてはまだ不明な点が多い。

4. おわりに

窒素ガスを含む雰囲気での鋼の溶融溶接過程における溶融金属と窒素ガスの吸収・放出反応は、材料の化学組成、溶融池表面付近でのガス相と溶融金属の温度履歴、それぞれ窒素ガスの状態（ N_2 , N など）ごとの、分圧（濃度）、平衡窒素溶解度、反応速度およびそれらの温度依存性、さらには溶融池形状とその場所的・時間的变化など多くの因子が複雑に関係しており、それらすべてが明らかになれば溶接金属の窒素吸収・放出挙動が把握でき、窒素量の定量予測も可能であるが、現状では材料の化学組成と溶接方法から窒素吸収・放出反応により支配的ないくつかの因子のみを考慮したうえで、経験的情報により補正して現象を理解している段階と思われる。さらに、窒素吸収・放出現象は窒素ガスによる気孔形成と密接に関わり、溶融金属の凝固時に多くの窒素ガスが急速に放出する状況にあれば気孔が形成され易いと判断されるが、気孔の大きさも考慮に入れて定量的に予測するのは必ずしも容易ではない。高窒素鋼をはじめとして様々な新しい材料や新しい溶接法に対して、窒素吸収・放出の機構とその支配的因子の詳細を解明することが、それぞれの材料と溶接方法に対する溶接金属の窒素量制御と気孔抑制につながることが期待する。

参考文献

- 1) 小林卓郎, 桑名武, 菊地靖志: 軟鋼溶接金属の窒素含量および気孔, 溶接学会誌, 35-3 (1966), 237-245.
- 2) 小林卓郎, 桑名武, 菊地靖志: ステンレス鋼溶接金属の窒素含量および気孔, 溶接学会誌, 35-4 (1966), 330-338.
- 3) T. Kobayashi, T. Kuwana and Y. Kikuchi: Arc Atmosphere and Nitrogen Content of Weld Metal, Welding in the World, 5-2 (1967), 58-73.
- 4) 小林卓郎, 桑名武, 木口立而: 溶接金属の窒素含量におよぼす電極鋼中のTi, ZrおよびAlの影響, 溶接学会誌, 37-2 (1968), 171-180.
- 5) 小林卓郎, 桑名武, 二戸信明: チタン溶接金属の窒素含量および気孔, 溶接学会誌, 38-11 (1969), 1249-1256.
- 6) T. Kobayashi, T. Kuwana and Y. Kikuchi: The Nitrogen Contents of Fe-Cr, Fe-Ni and Fe-Cr-Ni Weld Metals, Trans. JWS, 1-1 (1970), 35-42.
- 7) 小林卓郎, 桑名武, 平野攻: ガス被包アーク溶接におけるアーク温度におよぼす被包ガス組成の影響, 溶接学会誌, 39-8 (1970), 785-791.
- 8) 小林卓郎, 桑名武, 菊地靖志: 溶接金属の窒素含量におよぼす溶接雰囲気ならびに溶接極性の影響 - Fe-Cr-Ni系溶接金属の窒素吸収に関する基礎的研究(第1報), 溶接学会誌, 40-3 (1971), 221-231.
- 9) 小林卓郎, 桑名武, 菊地靖志: Fe-Cr および Fe-Ni 二元系溶接金属の窒素含量 - Fe-Cr-Ni系溶接金属の窒素吸収に関する基礎的研究(第2報), 溶接学会誌, 40-4 (1971), 297-306.
- 10) 小林卓郎, 桑名武, 菊地靖志: Fe-Cr-Ni 三元系溶接金属の窒素含量 - Fe-Cr-Ni系溶接金属の窒素吸収に関する基礎的研究(第3報), 溶接学会誌, 40-5 (1971), 448-458.

図26 高窒素ステンレス鋼のCO₂レーザー溶接金属の上部と下部の窒素量⁶⁵⁾

図27 高窒素ステンレス鋼溶接金属の窒素量と P_{N_2} ⁶⁵⁾

- 11) 小林卓郎, 桑名武, 木口立而: 溶接金属の窒素含量におよぼす合金元素の影響 (第1報) - 窒素雰囲気の場合, 溶接学会誌, 41-3 (1972), 308-321.
- 12) 小林卓郎, 桑名武, 木口立而: 溶接金属の窒素含量におよぼす合金元素の影響 (第2報) - 空気雰囲気の場合, 溶接学会誌, 41-4 (1972), 415-424.
- 13) 小林卓郎, 桑名武, 菊地靖志, 柳沢健: Ni 基 Ni-Fe, Ni-Cr および Ni-Fe-Cr 合金溶接金属の窒素含量, 溶接学会誌, 41-5 (1972), 564-569.
- 14) 小林卓郎, 桑名武, 木口立而, 荒川敬弘: 軟鋼溶接金属の窒素含量におよぼす雰囲気圧の影響, 溶接学会誌, 42-7 (1973), 714-719.
- 15) T. Enjo, Y. Kikuchi, T. Kobayashi and T. Kuwana: Gas Shielded Arc Welding of High-Nitrogen Austenitic Stainless Steel (Report 1), Trans. JWRI, 9-2 (1980), 31-38.
- 16) 小林卓郎, 圓城敏男, 桑名武, 菊地靖志: 高窒素 SUS316 オーステナイト系ステンレス鋼溶接金属の高温における機械的性質 - 高窒素 SUS316 オーステナイト系ステンレス鋼のガス・シールド・アーク溶接 (第1報), 高温学会誌, 7-1 (1981), 27-34.
- 17) 小林卓郎, 圓城敏男, 桑名武, 菊地靖志: 高窒素 SUS316 オーステナイト系ステンレス鋼溶接金属の低温における機械的性質 - 高窒素 SUS316 オーステナイト系ステンレス鋼のガス・シールド・アーク溶接 (第2報), 高温学会誌, 7-2 (1981), 72-79.
- 18) T. Kobayashi, T. Enjo, T. Kuwana and Y. Kikuchi: Low Temperature Mechanical Properties of High-Nitrogen Type 316 Austenitic Stainless Steel Weld Metals - Gas Shielded Arc Welding of High-Nitrogen Type 316 Austenitic Stainless Steel (Report 2), Trans. JWRI, 10-1 (1981), 55-62.
- 19) 小林卓郎, 桑名武, 菊地靖志: プラズマ・アーク溶接におけるシールドガス中への窒素および水素添加の影響, 高温学会誌, 7-2 (1981), 80-88.
- 20) 桑名武, 粉川博之: 非消耗電極式アーク溶接における鉄溶接金属の窒素吸収について, 溶接学会論文集, 1-3 (1983), 392-398.
- 21) 桑名武, 粉川博之, 内藤賢一郎: 非消耗電極式アーク溶接におけるステンレス鋼溶接金属の窒素吸収について, 溶接学会論文集, 2-4 (1984), 669-675.
- 22) 桑名武, 粉川博之, 松崎晋一: 高圧溶接雰囲気における純鉄溶接金属の窒素吸収 - 高圧下における溶接金属の窒素吸収 (第1報), 溶接学会論文集, 3-4 (1985), 737-744.
- 23) 桑名武, 粉川博之, 松崎晋一: 高圧溶接雰囲気におけるステンレス鋼溶接金属の窒素吸収 - 高圧下における溶接金属の窒素吸収 (第2報), 溶接学会論文集, 3-4 (1985), 744-751.
- 24) 桑名武, 粉川博之, 辻井浩: SUS304L 型ステンレス鋼溶接金属の透過電子顕微鏡組織に及ぼす窒素の影響, 溶接学会論文集, 4-3 (1986), 520-526.
- 25) 桑名武, 粉川博之: アーク溶解における鉄及びステンレス鋼溶接金属の窒素吸収, 溶接学会論文集, 5-4 (1987), 497-503.
- 26) 桑名武, 粉川博之, 村松直樹: アーク溶解における Fe-Cr 及び Fe-Ni 二元系溶接合金の窒素吸収, 溶接学会論文集, 6-3 (1988), 388-394.
- 27) 桑名武, 粉川博之, 内藤賢一郎: 非消耗電極式アーク溶接における Fe-Cr 及び Fe-Ni 二元系溶接金属の窒素吸収, 溶接学会論文集, 7-2 (1989), 169-175.
- 28) T. Kuwana: The Oxygen and Nitrogen Absorption of Iron Weld Metal during Arc Welding, Proc. IIW Congress on Joining Research, Advanced Joining Technologies, ed. by T. H. North, Montreal, Canada, Chapman & Hall, London, (1990), 117-128.
- 29) 桑名武, 粉川博之, 中田幸男: 非消耗電極式アーク溶接における Fe-Cr-Ni 三元系溶接金属の窒素吸収, 溶接学会論文集, 10-3 (1992), 403-409.
- 30) 粉川博之, 岡田純二, 桑名武: 二相ステンレス鋼溶接金属の窒素吸収と組織, 溶接学会論文集, 10-4 (1992), 496-502.
- 31) 粉川博之, 梅田繁, 桑名武: 二相ステンレス鋼溶接金属の引張特性に及ぼす窒素の影響, 溶接学会論文集, 11-4 (1993), 531-537.
- 32) 粉川博之, 富田昌考, 桑名武: 二相ステンレス鋼溶接金属の靱性に及ぼす窒素の影響, 溶接学会論文集, 12-3 (1994), 404-410.
- 33) 桑名武, 粉川博之, 五月女峰郎: 非消耗電極式アーク溶接における鋼溶接金属の窒素の定量予測, 高温学会誌, 21-1 (1995), 16-25.
- 34) T. Kuwana, H. Kokawa and M. Saotome: Quantitative Prediction of Nitrogen Absorption by Steel During Gas Tungsten Arc Welding, Mathematical Modelling of Weld Phenomena 3, ed. by H. Cerjak, The Institute of Materials, London, (1997), 64-81.
- 35) 粉川博之: アーク溶接過程におけるガス吸収の定量予測 - 窒素吸収 -, 各種接合加工における予測理論の構築, 大阪大学接合科学研究所, 黒木出版, (1997), 59-66.
- 36) 圓城敏男, 菊地靖志, 永田浩: 高窒素 SUS304 オーステナイト系ステンレス鋼溶接金属の低温における機械的性質, 溶接学会論文集, 1-2 (1982), 271-279.
- 37) 圓城敏男, 菊地靖志, 諸井久敏: SMAW 法による 304 型オーステナイト系ステンレス鋼溶接金属の組織と低温衝撃特性におよぼす窒素の影響, 溶接学会論文集, 4-1 (1986), 759-765.
- 38) 菊地靖志, 堀之内力, 圓城敏男: SUS304LN 鋼の電子ビーム溶接過程における脱窒素, 高温学会誌, 16-1 (1990), 33-43.
- 39) 菊地靖志, 松田福久, 神谷修: 高圧窒素雰囲気アーク中における SUS316LN 型ステンレス鋼溶接金属の窒素吸収と凝固部の特性, 高温学会誌, 18-4 (1992), 177-186.
- 40) Y. Kikuchi, F. Matsuda, T. Okabe and M. Ohta: Nitrogen Content of 316L Weld Metal and Its Fine Particles by Means of High-Pressure MIG Arc Welding, ISIJ Intern., 36-7 (1996), 977-982.
- 41) 稲垣道夫, 和田次康, 宇田雅広: アーク溶接時における溶鉄への窒素の溶解量について, 溶接学会誌, 34-3 (1965), 322-329.
- 42) 稲垣道夫, 和田次康, 宇田雅広: アーク溶接時における溶鉄への窒素の溶解量について, 溶接学会誌, 34-3 (1965), 322-329.
- 43) 宇田雅広, 大野悟: アーク溶解時における窒素溶解量(溶鉄)におよぼす表面活性成分の影響, 溶接学会誌, 41-7 (1972), 772-780.
- 44) 宇田雅広, 大野悟: アーク溶解時における Fe-Ta, Fe-Ni, Fe-Co および Fe-Si 二元合金中への窒素溶解量, 溶接学会誌, 43-5 (1974), 426-433.
- 45) 宇田雅広, 大野悟: 化学冶金的にみたスパッタリング現象 - Fe-N 系 -, 溶接学会誌, 44-10 (1975), 799-806.
- 46) WRC Bulletin 369, Nitrogen in Arc Welding - A Review, 1-179.
- 47) R. K. Okagawa, R. D. Dixon and D. L. Olson: The Influence of Nitrogen from Welding on Stainless Steel Weld Metal Microstructures, Weld. J., 62-8 (1983), 204s-209s.
- 48) A. Bandopadhyay, A. Banerjee and T. DebRoy: Nitrogen Activity Determination in Plasma, Metall. Trans. B, 23-8 (1992), 207-214.
- 49) K. Mundra and T. DebRoy: A General Model for Partitioning of Gases between a Metal and Its Plasma Environment, Metall. Trans. B, 26-2 (1995), 149-157.
- 50) T. A. Palmer and T. DebRoy: Physical Modeling of Nitrogen Partition between the Weld Metal and Its Plasma Environment, Weld. J., 75-7 (1996), 197s-207s.
- 51) T. A. Palmer, K. Mundra and T. DebRoy: Nitrogen

- Dissolution in the Weld Metal - Current Status and Research Opportunities, Mathematical Modelling of Weld Phenomena 3, ed. by H. Cerjak, The Institute of Materials, London, (1997), 3-40.
- 52) T. A. Palmer and T. DebRoy: Enhanced Dissolution of Nitrogen during Gas Tungsten Arc Welding of Steels, Sci. Technol. Weld. Join., 3-4 (1998), 190-203.
 - 53) W. Pitscheneder, M. Gruböck, K. Mundra, T. DebRoy and R. Ebner: Numerical and Experimental Investigation of Conduction-Mode Laser Weld Pools, Mathematical Modelling of Weld Phenomena 3, ed. by H. Cerjak, The Institute of Materials, London, (1997), 41-63.
 - 54) 粉川博之: 溶接金属の気体吸収挙動に関するモデリング, 「溶接部の材料挙動のモデリングとシミュレーション」, 溶接学会溶接冶金研究委員会編, JWS Bulletin No. 14, (1999), 192-202.
 - 55) R. D. Pehlke and J. F. Elliott: Solubility of Nitrogen in Liquid Iron Alloys, 1. Thermodynamics, Trans. AIME, 218-12 (1960), 1088-1101.
 - 56) E. T. Turkdogan and S. Ignatowicz: The Solubility of Nitrogen in Iron-Chromium Alloys, J.I.S.I., 188-3 (1958), 242-247.
 - 57) 岡本正三, 田中良平, 藤本六郎, 内藤武志: 高圧窒素中における高 Cr 鋼の熔製ならびに 316 L 型鋼の耐熱特性について, 鉄と鋼, 48-2 (1962), 123-133.
 - 58) H. Wada and R. D. Pehlke: Solubility of Nitrogen in Liquid Fe-Cr-Ni Alloys Containing Manganese and Molybdenum, Metall. Trans. B, 8-12 (1977), 675-682.
 - 59) 小川真, 平岡和雄, 片田康行相良雅之, 志賀千晃: 高窒素ステンレス鋼溶接金属のブローホール抑制並びに凝固モードと耐食性の評価 - 高窒素ステンレス鋼溶接継手特性に関する研究 (第 1 報), 溶接学会論文集, 20-1 (2002), 96-105.
 - 60) H. Kokawa, Y. S. Sato, T. Kuwana and Y. Shindo: Behaviour of Nitrogen in High Strength Stainless Steel JJ1 Weld Metal, The 51st Annual Assembly of the International Institute of Welding in Hamburg, (1998), IIW. Doc. IX-1908-98, 1-10.
 - 61) W. Dong, H. Kokawa, Y. S. Sato and S. Tsukamoto: Nitrogen Absorption by Iron and Stainless Steels during CO₂ Laser Welding, Metall. Mater. Trans. B, 34-1 (2003), 75-82.
 - 62) Y. Sato, W. Dong, H. Kokawa and T. Kuwana: Nitrogen Absorption by Iron and Stainless Steels during YAG Laser Welding, ISIJ Intern., 40-Suppl. (2000), S20-24.
 - 63) W. Dong, H. Kokawa, S. Tsukamoto, Y. S. Sato and M. Ogawa: Mechanism Governing Nitrogen Absorption by Steel Weld Metal during Laser Welding, 投稿中.
 - 64) W. Dong, H. Kokawa, Y. S. Sato, S. Tsukamoto and M. Ogawa: Mechanism of Nitrogen Absorption of Steel Weld Metal during Laser Welding, Proc. 7WS, Today and Tomorrow in Science and Technology of Welding and Joining, JWS, (2001), Vol. 2, 845-850.
 - 65) W. Dong, H. Kokawa, S. Tsukamoto and Y. S. Sato: Nitrogen Desorption of High Nitrogen Stainless Steels during CO₂ Laser Welding, 投稿中.
 - 66) 粉川博之: レーザ溶接時における鋼溶接金属の窒素吸収および放出, ミニ特集「窒素添加鋼の特性発現と新しい展開」, ふえらむ, 7-11 (2002), 862-863.
 - 67) 粉川博之: レーザ溶接過程における鉄およびステンレス鋼の窒素・吸収, レーザ加工学会誌, 9-3 (2002), 236-240.
 - 68) 宮崎康信, 古迫誠司, 小原昌弘: 薄鋼板の炭酸ガスレーザ溶接における気孔の発生現象, 溶接学会論文集, 19-2 (2001), 241-251.
 - 69) 西本和俊, 森裕章: 高窒素ステンレス鋼レーザ溶接金属の高温割れ感受性に及ぼす凝固モードの影響, 第 164 回溶接冶金研究委員会資料, (2001), WM-1789-01.

著 者 略 歴

粉川 博之

1974 年 3 月 東北大学工学部金属材料工学科卒業

1979 年 3 月 東北大学大学院工学研究科博士課程後期 3 年の課程修了, 工学博士

1979 年 4 月 東北大学工学部金属加工学科助手

1984 年 6 月 東北大学工学部金属加工学科助教授

1989 年 4 月～1990 年 4 月 トロント大学 (カナダ) 客員研究員

1995 年 10 月 東北大学工学部材料加工学科教授

現在 東北大学大学院工学研究科材料加工プロセス学専攻 教授