

(論文)

## Ni基溶接金属の凝固割れ感受性評価

Research for the Quantitative Evaluation of Solidification Cracking Susceptibilities in Ni-base Alloy Weld Metals



鈴木正道\*  
Masamichi Suzuki



丸山敏治\*  
Toshiharu Maruyama



難波茂信\*\*  
Shigenobu Nanba



武田裕之\*\*(工博)  
Dr. Hiroyuki Takeda

In order to evaluate the solidification cracking susceptibility in tentative Ni-base weld metals, their BTR (Brittleness Temperature Range) were calculated using numerical calculations (Thermo-Calc) related to the solidification process in the weld metal. The theoretical and actually measured BTR values proved that the numerical calculation method developed was accurate in evaluating solidification cracking susceptibilities. In addition, the relation between the calculated BTR value and the weld metal's chemical components was analyzed with regression analysis. The accuracy of the resultant equation was confirmed to be accurate in a separate trans-variant test.

まえがき = Ni 基合金は、耐熱性や耐食性に加えて、高い強度と優れた低温靱性を有することから、耐熱・耐食用途以外にも 9% Ni 鋼を使用する LNG タンクなどの溶接材料としても用いられる。

Ni 基合金溶接金属はオーステナイト( )単相で凝固するため、本質的に凝固割れが発生しやすいことが知られている。このため、従来より C 形ジグ拘束突合せ溶接割れ試験(フィスコ割れ試験)や、パレストレイン試験などにより凝固割れ感受性が評価されて、実使用上問題の生じない条件で溶接施工が行われている。

しかしながら従来の割れ試験結果は、異なる合金系溶接材料間の相対比較しかなされておらず、化学成分と凝固割れ感受性との関係が定量的に評価されてはいなかった。そのため、データの無い合金系については割れ感受性を予測することができず、溶接材料の合金設計をする上で、従来のデータが有効に活用される状況にはなかった。

篠崎らは<sup>1)</sup>、各種 Ni 基合金材の化学成分と凝固割れ感受性の関係を定量評価するために、凝固脆性温度領域(Brittle Temperature Range: 以後 BTR)に着目し、これを計算により求める手法を提案している。具体的には、 dendrite cell が凝固するモデルにおいて、凝固段階における固液界面の分配係数に Thermo-Calc の計算値を使用することにより、液相中に凝集する溶質の濃度とそのときの温度を逐次計算している。そして、最終凝固組成と温度を求め、凝固開始温度との差を BTR としている。さらに仮定の Ni 基合金について計算を行い、化学組成と BTR の関係として、式(1)を提唱している。

$$\begin{aligned} \text{BTR} = & -49.1 - 5.9\text{Al} + 672\text{B} + 227\text{C} + 0.53\text{Co} + 2.24\text{Cr} \\ & + 3.78\text{Fe} + 26.0\text{Mn} + 7.15\text{Mo} + 58.7\text{Nb} + 1154\text{P} \\ & + 755\text{S} + 77.6\text{Si} + 37.8\text{Ti} + 0.98\text{W} + 392\text{Zr} \dots (1) \end{aligned}$$

本研究は、上記のような計算によって求める BTR を用いた凝固割れの評価方法を、実用範囲の Ni 基溶接金属組成に対して適用を試みたものである。また、各種の実用 Ni 基溶接金属についてパレストレイン試験を行い、計算で求めた BTR によって凝固割れ感受性が評価できることを検証した。また、従来より凝固割れに影響が大きいとされる溶接金属中の酸素量についても考察した。

### 1. BTR を計算で求めるフロー

#### 1.1 固体内拡散を考慮する計算フロー(篠崎らの方法)

まず初めに、BTR を凝固開始温度(平衡状態図の液相線温度)と最終凝固温度の差と考え、篠崎らも用いたミクロ偏析モデルを使用した凝固解析を行い、BTR を求めるフローを考えた。

図1に概略を示すミクロ偏析モデルを使用して、最終凝固組成の決定を行った。以下 ~ に計算フローを示す。

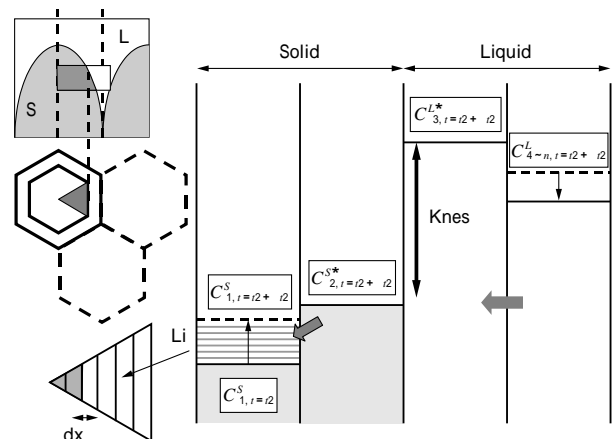


図1 ミクロ偏析モデルの概略図  
Fig. 1 Schematic illustrations of micro segregation model

\*溶接カンパニー 技術開発部 \*\*技術開発本部 材料研究所

デンドライトセルの断面を六角形に近似し、デンドライトの半径方向に階段状に凝固が進行するものと仮定した。また、モデルの対象性から、計算は六角形の一辺の正三角形部分とした。

冷却速度を仮定し、微小時間経過したときの温度低下を計算する。

液相線温度以下で固相が出現した際に、平衡計算式(2)により固相および液相濃度と組成を計算する。

$$C_{i,t=ii}^S = k \cdot C_{i,t=ii}^L \dots \dots \dots (2)$$

$C_{i,t=ii}^S$  : 時間  $t$  における固相中の溶質濃度  
 $C_{i,t=ii}^L$  : 時間  $t$  における液相中の溶質濃度

次に、微小時間  $t$  を逐次与え、ひとつのメッシュが凝固したときの、凝固にかかった時間  $t$  を求める。

固体内の溶質の拡散を考慮し、界面となる固体内の溶質濃度が低下するの従って起こる液相の濃度低下を計算する。

$$\frac{C_{i,t=ii+ii}^S - C_{i,t=ii}^S}{dt} = D_S \frac{L_i(C_{i+1,t=ii}^S - C_{i,t=ii}^S) - L_{i-1}(C_{i,t=ii}^S - C_{i-1,t=ii}^S)}{A_i \cdot dx} \dots (3)$$

$A_i$  : 分割したメッシュの面積

質量保存則によって残留液相濃度を計算し、次の凝固が始まる温度を Thermo-Calc を用いて計算する。計算を繰返すすべてのメッシュが凝固する温度、すなわち最終凝固温度を計算する。

また、これらの計算に使用した Thermo-Calc のデータベースは、Thermo-Tech 社の Ni-Base を用いている。

### 1.2 簡易計算法(固体内拡散を考慮しない)

前節での固体内の拡散を考慮した時間変化により BTR を求める方法に対し、より簡便な方法として固体内の溶質拡散を考慮せず、個液界面のみを考え液相が完全に消失するまで逐次温度変化させて BTR を求める方法を考えた<sup>2)</sup>。

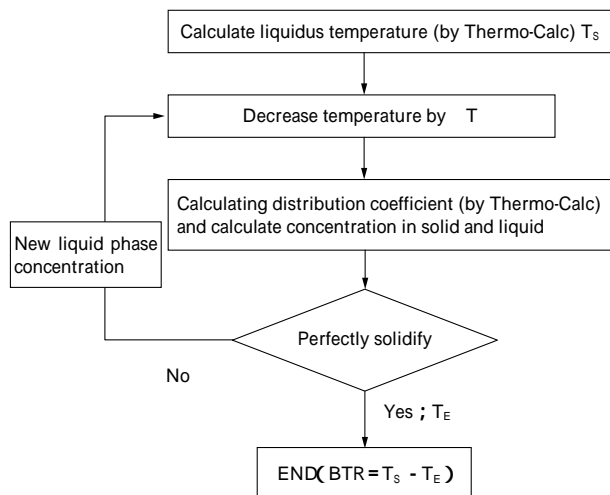


図2 簡易 BTR 計算法のフロー  
 Fig. 2 Flow of calculation BTR by simple method

図2に、BTR を簡易計算法により求めるフローを示す。

合金組成において、液相線温度を Thermo-Calc によって計算する。

微小温度だけ下がった場合を考え、そのときの多元系成分の固液分配を Thermo-Calc によって計算し、固相と液相の濃度を計算する。

計算の結果、液相が残留している場合には、先ほど求めた新しい液相濃度について、再び温度を微小温度だけ下げ、同様の計算を行う。

計算を繰返して、すべての凝固が完了した段階で計算を終了し、そのときの温度と液相線温度の差を BTR とする。

## 2. 簡易法による BTR 計算値の検証

簡易法による BTR 計算値の妥当性を評価するために、既存の Ni 基合金溶接金属に関するバレストレイン試験データとの比較を行った。表1に示す成分範囲の約100件に及ぶ既存のバレストレイン試験結果を用い、そのときの最大割れ長さとして求めた簡易法による BTR 計算値の対比を行った。その結果を図3に示す。

バレストレイン試験における最大割れ長さとして求めた簡易法による BTR 計算値との間には、固体内拡散を考慮して精密に計算した方法(相関係数  $R : 0.80$ )に比べれば若干劣るが、比較的良好な相関(相関係数  $R : 0.758$ )が見られ、実用的には簡易法による BTR 計算値で凝固割れ感受性が評価できると判断した。

## 3. BTR の予測

### 3.1 BTR 予測式の導出

温度を変化させることによって BTR を求める手法では、個々の合金組成ごとに凝固過程を計算する必要がある。ここでは、Ni 基溶接金属の組成から簡便に BTR を予測する手法を検討した。

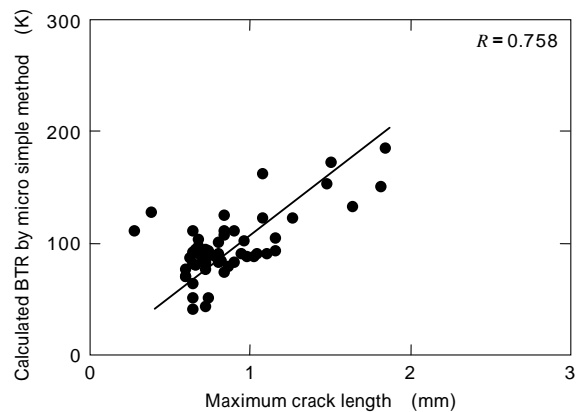


図3 最大割れ長さと簡易法による BTR 計算値との関係  
 Fig. 3 Relation between maximum crack length and calculated BTR by simple method

表1 既存バレストレイン試験の成分範囲

Table 1 Chemical composition range of previous test data (Transversal varestreint test) (mass%)

	Ni	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Nb	Fe
Min.	Bal.	0.009	0.02	0.02	Tr.	0.002	15.0	Tr.	Tr.	Tr.
Max.	Bal.	0.19	1.86	30.0	0.025	0.014	25.5	12.1	2.5	67.6

表2 本研究においてBTRを計算した仮想化学組成範囲  
Table 2 Chemical composition range for deriving calculated BTR (mass%)

	Ni	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Nb	Fe
Min.	Bal.	0.01	0.2	0.1	0.001	0.001	15.0	0	0	0.1
Max.	Bal.	0.48	0.9	11.5	0.010	0.010	25.0	20.0	5.0	10.0

表3 トランスバレストレイン試験片  
Table 3 Specimen of transversal varestreint test

	Chemical composition of weld metal (mass%)											Calculated BTR using equation (K)	Welding process
	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	Nb	Fe	O (ppm)		
A	0.03	0.3	1.0	0.005	0.002	61.0	20.2	8.3	3.2	5.7	93	183.0	ESW
B	0.03	0.3	0.9	0.007	0.003	61.3	19.7	8.7	3.3	5.5	310	185.4	SAW
C	0.01	0.3	3.4	0.002	0.001	70.2	19.7	<0.1	2.2	3.8	130	146.2	ESW
D	0.02	0.4	3.6	0.004	0.002	70.4	19.0	<0.1	2.0	4.3	300	146.0	SAW
E	0.02	<0.1	0.1	0.002	<0.001	67.5	1.9	18.3	<0.1	6.7	14	89.3	TIG
F	0.03	0.5	0.4	0.002	0.001	67.2	1.9	17.9	<0.1	9.2	110	115.2	SMAW
G	0.03	0.2	5.9	0.004	0.002	60.9	16.4	10.8	1.8	3.7	250	147.4	FCAW

そこで、表2に示す溶接金属として実用的な組成範囲で、約8000件の仮想Ni基合金溶接金属について計算BTRを求めておき、これを個々の成分について回帰計算を行った。

この手法によって得られた回帰式を式(4)に示す。以降、式(4)をBTR予測式と記述する。

$$BTR = 38.7 + 358.7C + 29.3Si - 0.3Mn + 212.7P + 330.8S + 2.6Cr + 1.0Mo + 14.5Nb + 2.9Fe \dots\dots\dots(4)$$

この式によると、C, Si, P, Sは係数が大きく、BTRに及ぼす影響が大きいことが分かる。このことは従来の定性的な技術的知見と一致しており、この回帰式の有用性をうかがわせるものである。

### 3.2 BTR予測式の検証

(4)式に示されるBTR予測式の妥当性を評価、検証する目的で、表3に示す既存7種のNi基合金溶接金属についてトランスバレストレイン試験を行い、その結果とBTR予測式で得られた値との比較評価を行った。また、このときの溶接金属作製にあたっては、被覆アーク溶接、ティグ溶接、フラックス入りワイヤによる混合ガス溶接、および帯状電極のサブマージアーク溶接、エレクトロスラグ溶接法を採用しており、各溶接法によって得られる溶接金属中の酸素量の差も調査項目とした。

#### 3.2.1 トランスバレストレイン試験

以下にトランスバレストレイン試験の概略を示す。

図4に示すように、バレストレイン試験用板は、SM490A鋼板に溝を機械加工し、その中を供試溶接材料で肉盛溶接することで作製した。

次に溶接線と垂直方向に、ビード表面から0.5mmの深さ位置から10×100×300mmの板を切出し、表面を機械研磨で仕上げてトランスバレストレイン試験片とした。

トランスバレストレイン試験は、肉盛溶接の溶接線と平行方向にTIGでリメルトすると同時に引張応力を付与して、TIGの溶融プールに割れを強制的に発生させた。割れの長さは光学顕微鏡により計測した。また、TIGリ

メルト時に溶融池中に熱電対を挿入して溶接金属の冷却速度を実測し、実測値としてのBTR(凝固開始温度-凝固終了温度)を求めた。

TIGの溶接条件は300A-17V-10cm/minとし、負荷ひずみは3.3%とし、各条件について2回ずつ行った。

図5に、予測式によるBTRと今回のトランスバレスト

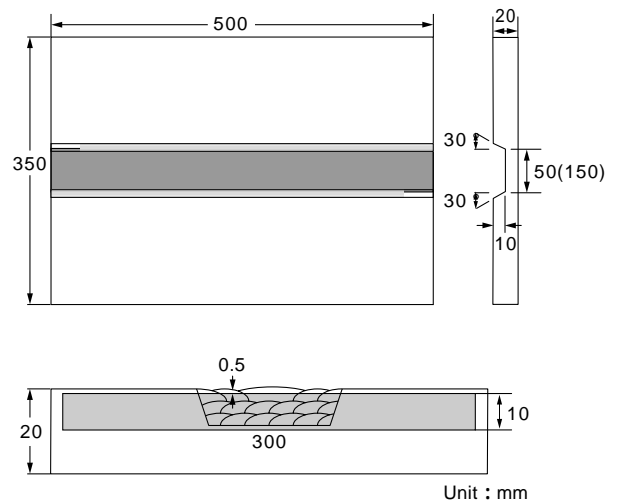


図4 トランスバレストレイン試験片  
Fig. 4 Transversal varestreint test specimen

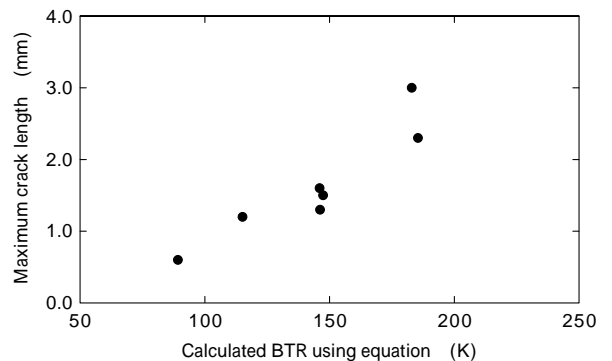


図5 最大割れ長さと計算式を用いたBTRの関係  
Fig. 5 Relation between maximum crack length and calculated BTR using equation

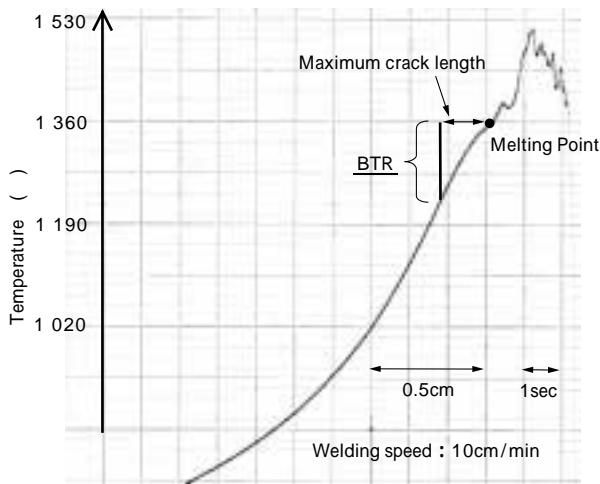


図6 溶接金属の冷却曲線とBTRの関係

Fig. 6 Relation between cooling curve of weld metal and measured BTR

レイン試験の最大割れ長さの関係を示す。これらの点は良好な対応を示しており、今回の予測式(4)により凝固割れ感受性が評価可能であると考えられる。

また、BTRの実測値は図6に示す次の手法で求めることができる。パレストレイン試験において、TIGリメルトした溶接金属の冷却速度を実測する。次に、得られた時間-温度曲線を溶接速度で割り、距離-温度曲線に換算する。さらに、割れがすべて液相域で発生したと仮定して、凝固点を基点としてパレストレイン試験の最大割れ長さを挿入し、そのときの温度幅をBTRとした。

図7に、予測式(4)によるBTRと実験によって求めた実測BTRの関係を示す。実験によって求めたBTRと予測式によって求めたBTRには相関が見られる。低BTR側で予測式によるBTRが実測値よりも小さくなるのは、パレストレイン試験で発生させた割れは、すべてが液相域で発生したものではなく、固相の延性低下によるものが含まれているためと考えられる。

#### 4. 溶接金属中の酸素量と凝固割れ感受性

トランスパレストレイン試験に用いた溶接金属の酸素量を測定し、酸素量が凝固割れ感受性に及ぼす影響を調査した。表3に示す各試験片の酸素量は、パレストレイン試験時にTIGリメルトした溶接金属から1.5mm×30mmの試験片を切出して測定したものである。図8に、溶接金属の酸素量とパレストレイン試験の最大割れ長さの関係を示す。割れ長さと酸素量に明確な関係は見られず、この範囲の酸素量では凝固割れに及ぼす酸素の影響は小さいと考えられる。

むすび = Ni基合金溶接金属について、拡散を考慮したミクロ偏析モデル、または拡散を考慮しない簡易計算モ

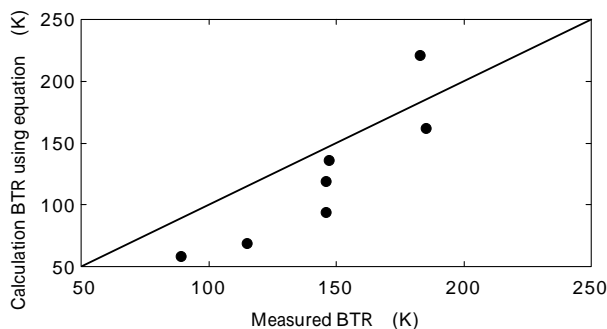


図7 予測式によるBTRと実測値の関係

Fig. 7 Relation between calculated BTR using equation and measured BTR

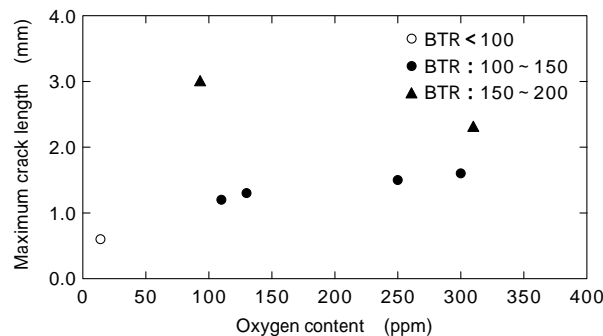


図8 最大割れ長さと溶接金属酸素量の関係

Fig. 8 Relation between maximum crack length and oxygen content

デルによって、BTRを予測することが可能であることを明らかにした。また、仮想合金のBTR計算値を化学成分で回帰することにより、BTRの予測式を導出し、予測式が凝固割れ感受性の予測に有効であることを検証した。しかしながら、実際のNi基合金溶接金属においては、凝固割れのほか、再熱割れ(液化割れ、延性低下割れ)が問題となることが多く、これらの点についての解析は十分になされていない。今後、再熱割れに影響する要因の検証を進め、耐割れ性に優れたNi基溶接材料の開発に役立ててゆく所存である。

最後に、本研究の遂行に際し、多大なる御指導を頂きました広島大学大学院篠原賢二教授に心より感謝の意を表します。

#### 参考文献

- 1) K. Shinozaki et al.: Estimation of Solidification Cracking Susceptibility of Ni-base Superalloy Weld Metal, Proceedings of Seventh International Welding Symposium (2001) p.839.
- 2) 鈴木正道ほか: 溶接学会全国大会講演概要, 第73集, 245 (2003).