



ミニ特集・2

高濃度窒素鋼の有効性とその応用

ステンレス鋼溶接金属の窒素吸収および放出

Nitrogen Absorption and Desorption during Welding of Stainless Steels

粉川博之
Hiroyuki Kokawa

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

1 はじめに

一般にアーク溶接金属の窒素量と雰囲気窒素分圧 P_{N_2} の関係はSievertsの法則に従わず、母材窒素量が少ない鋼の場合、図1¹⁾に示すように、アーク溶接金属の窒素量は、窒素分圧が低い場合には熔融池温度での平衡窒素溶解度より高い値を示し、窒素分圧が高くなるに伴ってその差が小さくなり、平衡窒素溶解度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。平衡状態における熔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。

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

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

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

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熔融金属中に吸収されると考えられている。しかし、ステンレス鋼のように平衡窒素溶解度を増加させるCrを多量含む鋼では、図1のように高 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る傾向にある。これは、アーク溶接での熔融時間が短いため、熔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。すなわち、溶接金属の窒素量は、溶接熱サイクル過程における温度と雰囲気での平衡窒素溶解度に向かって変化する。従って、溶接金属の窒素量は、母材窒素量の少ないステンレス鋼では、窒素吸収がより支配的で、高窒素ステンレス鋼では放出過程がより支配的と考えられる。

一方、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、溶接雰囲気調整チャンバー中で窒素を含む種々の混合ガス雰囲気

気下で、ステンレス鋼をCO₂レーザ、YAGレーザおよびアーク(GTA)溶接し、溶接金属の窒素量を調べ、アーク溶接や平衡溶解度と比較検討している。ここでは、アークおよびレーザ溶接におけるステンレス鋼溶接金属の窒素吸収および放出について以下に紹介する。

2 アーク溶接におけるステンレス鋼溶接金属の窒素量

アーク溶接において、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り、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

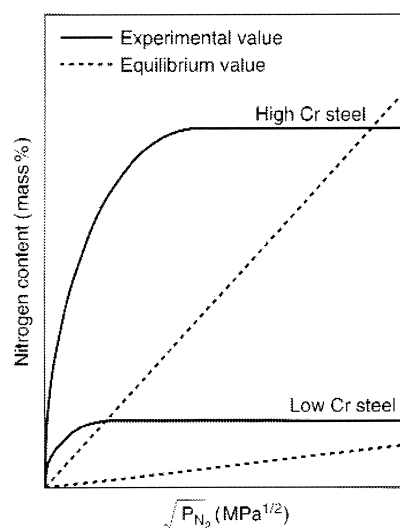


図1 鋼アーク溶接金属の窒素量および平衡窒素溶解度と窒素分圧 P_{N_2} の関係¹⁾

傾向がある。そこで、(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溶解および溶接の実験結果から鋼GTA溶接金属の窒素量は以下のように予測される²⁾。

GTA溶接時の溶融池近傍では、図2のように、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ると考えられる。一方、GTA溶接金属の窒素量は、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。窒素0.1MPa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では、GTA溶接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¹⁾。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。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晒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、アークに晒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。GTA溶融池温度の実測結果から液相線温度より約100K程度高いという関係²⁾があるため、鋼組成の液相線温度+100Kでの平衡窒素溶解度が鋼溶融池温度での(1)式の平衡窒素溶解度 $[\%N]_e$ とみなせる。

溶融鉄合金の(1)式の反応の平衡定数 K は、(4)式で表される。

$$K = a_N \cdot (P_{N_2})^{-1/2} = f_N \cdot [\%N]_e \cdot (P_{N_2})^{-1/2} \dots (4)$$

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 $P_{N_2}=0.1\text{MPa}$ での $[\%N]_e$ は(5)と(6)式で表わされる。なお、 $f_{N,1873K}$ は1873Kでの窒素の活量係数を示す。

$$\begin{aligned} \log f_N = & -164[\%Cr] + 8.33[\%Ni] \\ & -33.2[\%Mo] - 134[\%Mn] + 1.68[\%Cr]^2 \\ & -1.83[\%Ni]^2 - 2.78[\%Mo]^2 + 8.82[\%Mn]^2 \\ & + (1.6[\%Ni] + 1.2[\%Mo] + 2.16[\%Mn]) \\ & [\%Cr] + (-0.26[\%Mo] + 0.09[\%Mn])[\%Ni] \\ & /T + \{0.0415[\%Cr] + 0.0019[\%Ni] + 0.0064 \\ & [\%Mo] + 0.035[\%Mn] - 0.0006[\%Cr]^2 + 0.001 \\ & [\%Ni]^2 + 0.0013[\%Mo]^2 - 0.0056[\%Mn]^2 \\ & + (-0.0009[\%Ni] - 0.0005[\%Mo] - 0.0005 \\ & [\%Mn])[\%Cr] + (0.0003[\%Mo] + 0.0007[\%Mn]) \\ & [\%Ni]\} + 0.13[\%C] + 0.06[\%Si] + 0.046[\%P] \\ & + 0.007[\%S] + 0.01[\%Al] - 0.9[\%Ti] - 0.1[\%V] \\ & - 0.003[\%W] - 0.12[\%O] \dots (5) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \log [\%N]_e = & -247/T - 1.22 - (4780/T - 1.51) \\ \log f_{N,1873K} = & (1760/T - 0.91)(\log f_{N,1873K})^2 \dots (6) \end{aligned}$$

図3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と考えられる。そこで、以上のよう

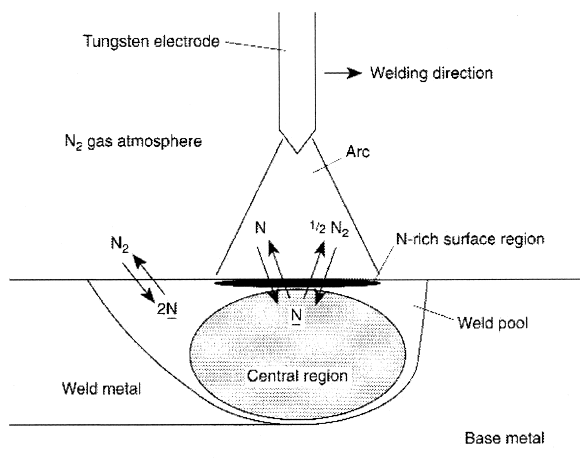


図2 GTA溶接における窒素の挙動の模式図²⁾

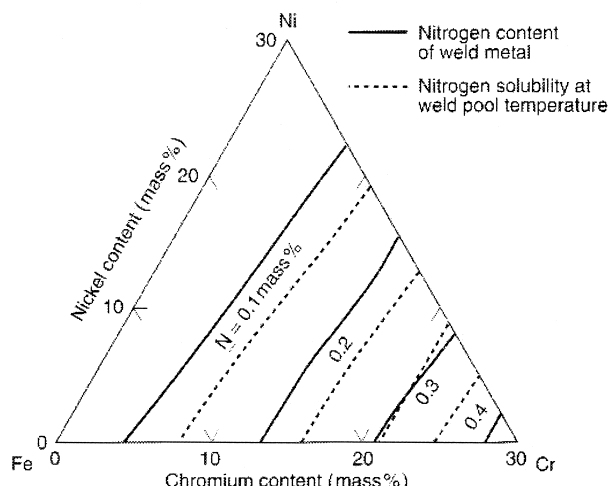


図3 Fe-Cr-Ni合金の等窒素量線図におけるGTA溶接金属の窒素量と平衡窒素溶解度²⁾

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合金およびSUS304Lステンレス鋼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²⁾。

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。

3 レーザ溶接過程の窒素吸収および放出

図4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、Fe-20%Cr-10%Ni合金溶接金属の窒素量と P_{N_2} の平方根の関係を示す³⁾。図4中にはアーク溶融池温度 (1800K) および沸点 (3000K) 付近での (1) 式による平衡窒素溶解度も示してある。窒素量はアークが最も高く、CO₂レーザ、YAGレーザの順に低下する。

レーザ溶接では、収束させた高いエネルギー密度のレーザビームを母材に照射し、溶融や蒸発が生じ、溶融部に深い孔 (キーホール) をさせて狭くて深い溶接金属が形成される。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プルームが発生し、キーホール内部は金属蒸気が充満している。母材窒素量が低く、雰囲気に窒素

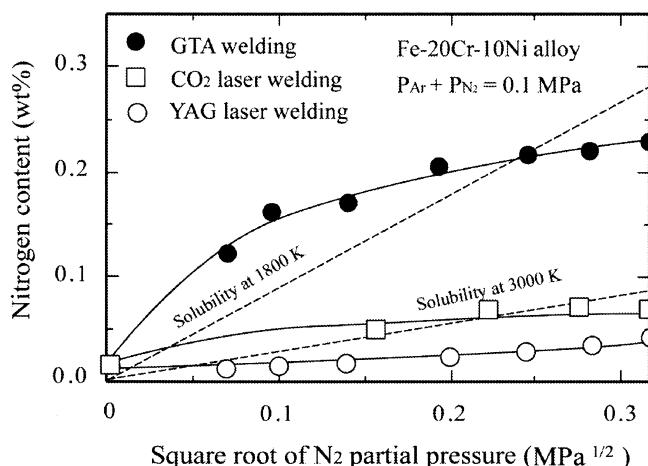


図4 レーザおよびアーク溶接したFe-20%Cr-10%Ni合金溶接金属の窒素量と P_{N_2} ³⁾

ガスが含まれる場合には、CO₂レーザ溶接したステンレス鋼溶接金属の上部の窒素量は下部 (キーホール領域) 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^{3,5)}。

CO₂レーザの焦点位置を変化させて、Fe-20%Cr-10%Ni合金溶接金属の窒素量と溶け込み形状の影響を調べた結果、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^{3,5)}。

分光画像によるプラズマ状態の観察結果^{5,6)}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について比較すると、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、その波長 (1.06 μ m) がCO₂レーザ (10.6 μ m) 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。プラズマが発生し難い窒素減圧雰囲気でCO₂レーザ溶接すると溶接金属の窒素量が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窒素濃度がかなり低いことが示唆される^{5,6)}。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量される。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。

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とから、アーク溶接では、平衡状態に比べて窒素が過飽和に吸収され、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。一方レーザ溶接では、平衡状態に比べて窒素の吸収が不足で、溶接速度が減少するほど溶融時間が長くなり、吸収時間が長くなり、平衡状態により近づくものと説明できる⁵⁾。

4 高窒素ステンレス鋼のレーザ溶接における窒素の挙動

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5に0.53%の窒素を含有する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⁷⁾。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ステンレス鋼の場合とは反対に、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。

図6⁷⁾は高窒素ステンレス鋼レーザ溶接金属上部の窒素量と P_{N_2} の関係をアーク (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 ($P_{N_2}=0$) 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ステンレス鋼のレーザ溶接では、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。

5 おわりに

ステンレス鋼のレーザ溶接過程では、アーク溶接に比べて窒素の吸収も放出も小さく緩やかに生じていることから、窒素量制御の観点から、高窒素ステンレス鋼へのレーザ溶接の有効性が期待される。

参考文献

- 1) 粉川博之：溶接学会誌，72 (2003)，414.

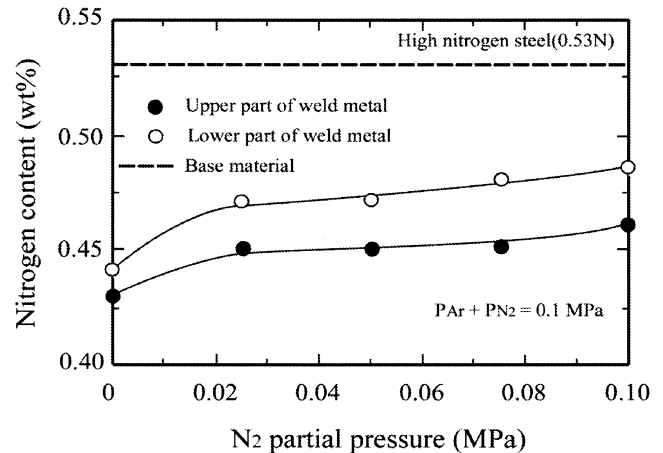


図5 高窒素ステンレス鋼のCO₂レーザ溶接金属の上部と下部の窒素量⁷⁾

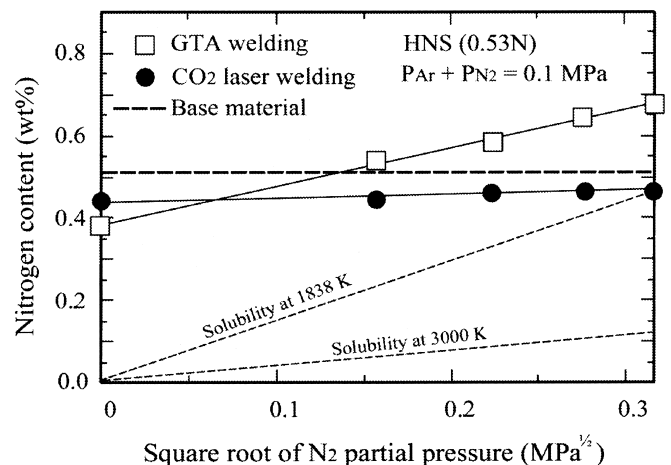


図6 高窒素ステンレス鋼溶接金属の窒素量と P_{N_2} ⁷⁾

- 2) T. Kuwana, H. Kokawa and M. Saotome : Mathematical Modelling of Weld Phenomena 3, ed. by H. Cerjak et al., The Institute of Materials, (1997), 64.
- 3) W. Dong, H. Kokawa, Y. S. Sato and S. Tsukamoto : Metall. Mater. Trans. B, 34 (2003), 75.
- 4) Y. Sato, W. Dong, H. Kokawa and T. Kuwana : ISIJ Intern., 40 (2000), S20.
- 5) W. Dong, H. Kokawa, S. Tsukamoto, Y. S. Sato and M. Ogawa : Metall. Mater. Trans. B, 35 (2004), 印刷中.
- 6) W. Dong, H. Kokawa, Y. S. Sato, S. Tsukamoto and M. Ogawa : Proc. 7WS, Today and Tomorrow in Science and Technology of Welding and Joining, JWS, 2 (2001), 845.
- 7) W. Dong, H. Kokawa, S. Tsukamoto and Y. S. Sato : 投稿中.

(2003年11月12日受付)