



放射光を用いた溶接における凝固・変態過程の その場観察の新技术法

小溝 裕一* 寺崎 秀紀*

In-situ Observation of Weld Solidification and Transformation Using Synchrotron Radiation

Yu-ichi KOMIZO and Hidenori TERASAKI

Synopsis : Time-resolved X-ray diffraction system was studied to characterize the unidirectional solidification and the phase transformation during welding. Experimental conditions including wavelength of X-ray, scattering angle, incident angle and time-resolution for analyzing the solidification process in welding were made clear. Furthermore, heating and solidification processes for weld metal of 13Cr-9Ni steel in TIG welding were *in-situ* analyzed by using the system. The primary phase was identified as delta-phase during solidification with halo pattern for liquid phase, followed by the peritectic reaction with a spot-like diffraction pattern for delta-phase and austenite phase.

Key words: *in-situ* observation; synchrotron radiation; solidification; peritectic reaction; welding; X-ray diffraction.

1. 緒言

構造物製造上不可欠の技術である溶接においては、非平衡加熱、冷却プロセスに起因する様々な材料利用上の問題が生じる。例えば、溶接熱サイクルで加熱、溶融、凝固過程を経て連続冷却される際、凝固時の偏析に起因する凝固割れが問題となる場合がある。連続冷却下において、どの程度の溶質固溶限をもった相が、どういうタイミングで晶出するかがこの課題のキーポイントであり、相変態の速度論的情報が重要となる。

材料の相変態過程を知る方法としては、熱分析や熱膨張を測定する方法などが知られているが、これらは1K/s程度の遅い加熱、冷却速度での変態挙動を測定するものであり、溶接部のような急速加熱、急速冷却(10^{-4} – 10^4 K/s)過程における変化は測定できない。しかもこれらは間接的に相変化を計測する手法である。直接的に相変化を計測するためには中性子やX線回折が行われるが、通常の線源では強度が弱すぎて、溶接部のような急速急冷過程をリアルタイムで測定できない。

より発展的な解析手法として、90年代後半に放射光を用いた溶接中の相のその場観察技術がElmerら¹⁾によって発表された。かれらは溶接中の準定常温度場における純チタンの相境界のマッピングを $250 \times 500 \mu\text{m}$ という空間分解能のもとで初めて行った。この研究により液相側の初晶 β 相を同定できるなど、相同定手法の大きな発展がなされた。またElmerらは、低炭素鋼²⁾、2相ステンレス³⁾を対象とし

た溶接についても同様の相のマッピングを行い、溶接中の準定常温度場において形成される相を同定した。彼らの使用した実験系においては検出器の感度およびX線源の輝度の限界により、ひとつの領域の回折を測定するのに10秒の測定時間を要する。そのため測定場所を変えるためにはトーチおよび溶接材料を、固定されたX線照射位置に対して移動させる必要があり、測定場所の移動量を小さくしようとした場合、すなわち、相変態を、冷却時間の点で高時間分解能観察するためには実験時間が膨大になるという課題が残った。Elmerらは、その後50msという高時間分解能計測手法に関する研究^{4,5)}を発表したが、空間分解能を $730 \mu\text{m}$ に落とし高い時間分解能を確保し、さらに溶融スポットをティグアークで形成し冷却させる実験手法を選定したため、溶接中の凝固において重要な一方向凝固は再現されていない。

そこで我々の研究グループでは、より高輝度の放射光、より高感度の検出器を用いた、溶接トーチ駆動型の*in-situ*相同定システムを開発した。これにより、溶接方向に $100 \mu\text{m}$ の空間分解能（溶接方向と垂直な方向には 2.879 mm ）、 0.02 s 以下の時間分解能で、液相から常温組織相までの一方向凝固過程の相変態を溶接実時間で同定できることが可能となり、デンドライト群の一方向凝固組織形成を新しい評価手法で特徴づけた。

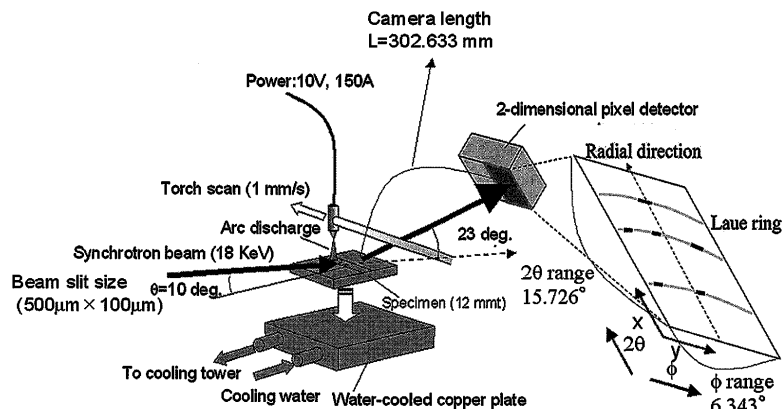


Fig. 1. Schematic drawing of the time-resolved X-ray diffraction system used for *in-situ* observation.

2. 実験装置

第3世代放射光施設である SPring-8 内のアンジュレータビームライン (BL46XU) を使用した。溶接トーチ駆動型の *in-situ* 相同定システムの模式図を Fig. 1 に示す。ビームラインに設置されている4軸ゴニオ上に水冷銅板を設置することで溶接入熱がゴニオメーターに与える影響を排除した。水冷銅板上に溶接材を設置した。溶接材上面に平行にトーチをステッピングモータによりスライドさせることにより、定速ビードオンプレート溶接をおこなった。アーク電流、電圧、溶接速度はそれぞれ 150 A、10 V、1 mm/s とした。溶接の熱履歴は熱電対により測定した。

3. 実験結果および考察

3.1 波長の選定

入射 X 線および散乱 X 線の単位ベクトル S_0 と S_1 とし、観察対象の単位格子の単位ベクトル a , b , c と反射の指数 hkl とした場合、位相がそろいうラウエ条件は次式となる。

$$\begin{aligned}(s_1 - s_0) \cdot a &= h\lambda \\ (s_1 - s_0) \cdot b &= k\lambda \\ (s_1 - s_0) \cdot c &= l\lambda\end{aligned} \quad (1)$$

ここで、 hkl は整数。主な測定対象は鉄鋼材料の溶接部であり、フェライト相およびオーステナイト相が主要な相となる。格子定数はフェライト相 $2.866 \text{ \AA}$ ⁶⁾、オーステナイト相 $3.647 \text{ \AA}$ ⁶⁾ であるので、式 (1) からオンストローム程度の波長で回折現象が起きる。後述する X 線カメラの面積も小さいことから、本システムでは X 線エネルギーとして 18 keV ($\approx 0.68 \text{ \AA}$) を選定し、アンジュレータビームを Si(111) を利用したモノクロメータで単色化し、Fig. 1 に示すように溶接部に照射した。その入射波長は格子定数 $0.41569162 + 0.00000097 \text{ nm}$ の粉末 LaB_6 試料を利用し決定した。

3.2 検出角度範囲 2θ , ϕ および入射角の選定

X 線カメラとして二次元ピクセル検出器を使用した^{7,8)}。Fig. 1 中 x 方向のピクセル数は 487, y 方向は 195 であり、ピクセル毎に光子数をカウントすることができる。メカニカルなシャッターを使用しないこと、全ピクセル 94965 個のカウント結果の読み出し速度が 3 ms であるなどの特徴により、高時間分解能測定に最適な X 線カメラである。さらに二次元であるため、一方向凝固するような、溶接部の組織変化観察において結晶配向を有する試料も計測することができる。

選定した波長におけるフェライト相およびオーステナイト相の最強線の散乱角は 19.32° , 18.58° となる。さらに、鉄鋼材料溶接部の組織形成現象において重要な役割を果たす、酸化物、窒化物、硼化物の格子定数が金属に比べ長いフェライト、オーステナイトの最強線より低い散乱角で、回折することも考慮して、X 線カメラを $2\theta = 23^\circ$ 、カメラ長を 300 mm と設定し、ダイレクトビームの位置を検出器の No. 240 ピクセルに合わせた場合、散乱角は $15.20 \sim 31.06^\circ$ と見積もられる。実験においてはダイレクトビームの測定により、カメラ長および散乱角度は 302.633 mm, $14.977 \sim 30.703^\circ$ とそれぞれ決定された。さらにカメラサイズより ϕ 方向 (Fig. 1) のレンジは 6.343° となった。

溶接部における組織変化を時系列に追う実験において、侵入深さは深いほど溶接部の平均的な情報が得られる。X 線侵入深さは有限の厚さ t の試料からの回折強度と、試料厚さが半無限大の値をもつ場合との比 G を 0.99 とし試料中の X 線の行路 (Fig. 2) を考慮し次式によって求めた⁹⁾。

$$\int_0^t \frac{I_0}{\sin \gamma} e^{-\mu x (1/\sin \gamma + 1/\sin \beta)} dx = G \cdot \int_0^\infty \frac{I_0}{\sin \gamma} e^{-\mu x (1/\sin \gamma + 1/\sin \beta)} dx \quad (2)$$

ここで、 I_0 は入射 X 線強度、 γ , β は入射ビーム、回折ビームの試料表面に対する角度である。KEK リポートに記されている 17.97 keV の X 線エネルギーに対応する純鉄の質量吸収係数¹⁰⁾ $0.339 \times 10^2 [\text{cm}^2/\text{g}]$ と融点直下での δ 鉄密度の

文献値¹¹⁾ 7.25 [g/cm³]から線吸収係数を求め、X線カメラ $2\theta=23^\circ$ の条件および式(2)よりX線侵入深さは入射角の関数としてFig. 3のように見積もられる。さらに $2\theta-\theta$ の関係を近似的に構築できれば、相率を準定量的に求めることも可能となる。散乱角の中心がおよそ 23° となり θ は $\approx 10^\circ$

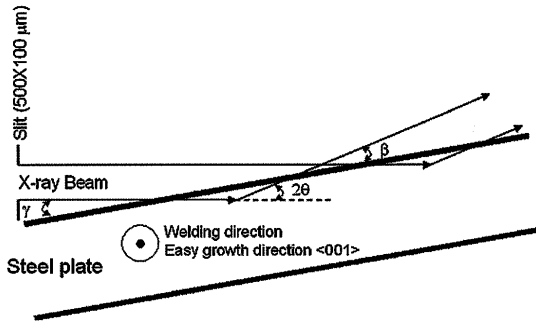


Fig. 2. Scattering geometry and penetration depth estimation for X-ray.

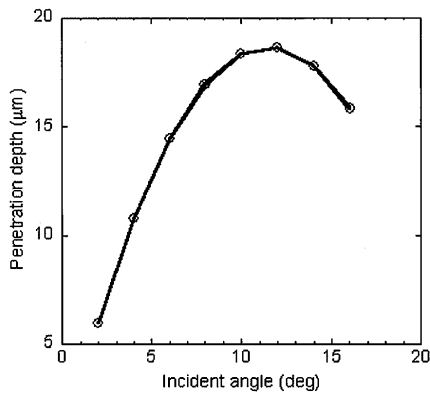


Fig. 3. Penetration depth of X-ray in δ -ferrite as a function of incident angle in the X-ray energy of 18 keV.

が望ましく、Fig. 3より侵入深さも深い（溶接金属表層部に溶接方向に成長するデンドライトの一本あたりの平均径は約15 μm ）。以上のことを考慮して入射角 10° を選定した。

3・3 必要時間分解能

鉄-炭素2元系における副格子モデル¹²⁾に基づいて液相、 δ フェライト相およびオーステナイト相の自由エネルギーを1537~1495°Cで計算した結果をFig. 4に示し、液相- δ 相および液相- γ 相における共通接線組成をFig. 5に示す。液相- δ 相はたかだか 20°C 程度の範囲である。またその背面に示されるように、溶接のような急冷プロセスにおいては凝固時の結晶成長速度、結晶先端半径によっては、凝固界面温度がオーステナイト相の方が高くなり、液相- γ 相、つまり非平衡相の出現も予測される。

例えば、ティグ溶接プロセスの場合、およそ 210°C/s 程度¹³⁾の冷却速度が見積もられ、Fig. 5の領域は、過冷が無いと仮定した場合、 δ 相が 20°C 程度の範囲なのでおよそ0.1秒程度の相変態現象であることがわかる。そのため、

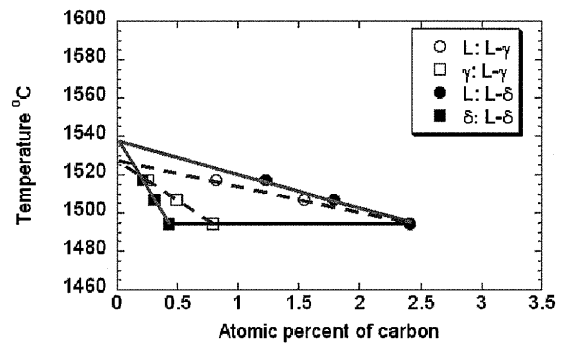


Fig. 5. Equilibrium (solid line) and non-equilibrium (dashed line) phase diagram in Fe-C system.

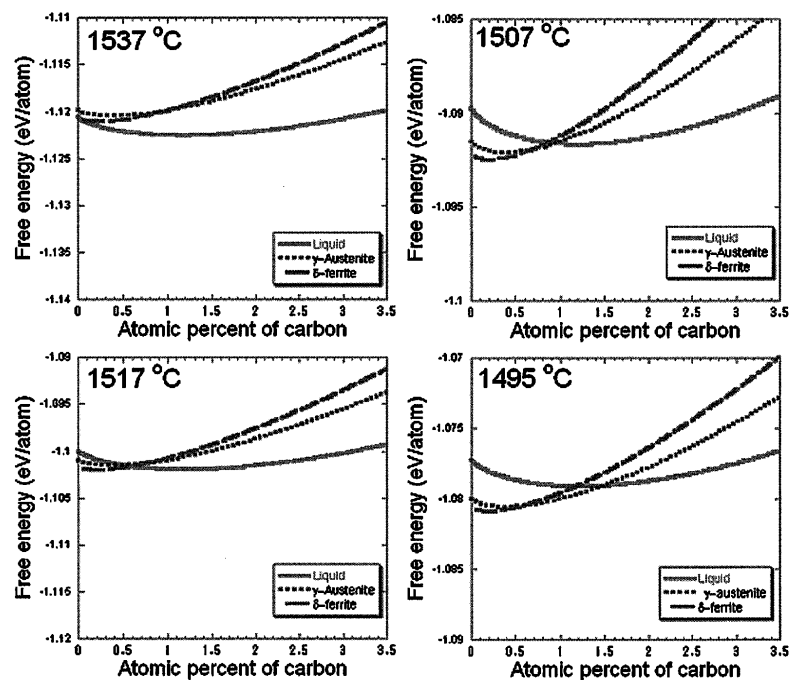


Fig. 4. Calculated free-energy in Fe-C system by using sub-lattice model with Gustafson's parameter.¹¹⁾

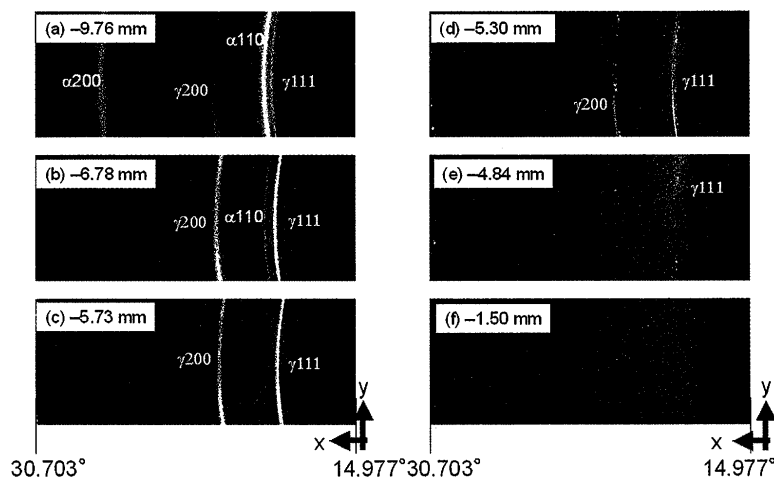


Fig. 6. Diffraction patterns for heating process of TIG welding for 13Cr-9Ni steel. The welding torch positions were from -9.76 mm to -1.5 mm.

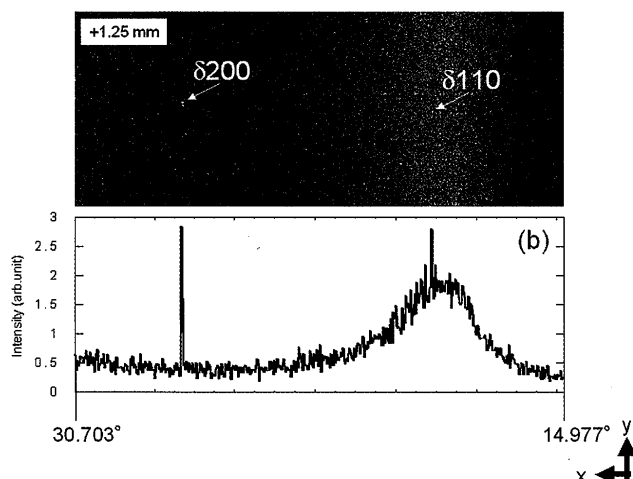


Fig. 7. Diffraction patterns for solidification process (primary phase) of TIG welding for 13Cr-9Ni steel. The welding torch position was +1.25 mm.

ティグ溶接時の溶接部組織変化を凝固過程から時系列で解析するためには、0.1 s未満の時間分解能が必要となる。

3・4 13Cr-9Ni鋼溶接部の溶融・凝固過程

観察例として、高強度鋼(0.018C-0.29Si-0.8Mn-9.05Ni-12.95Cr-0.49wt% Mo-bal.Fe)定速ビードオンプレート溶接時の溶接金属の溶融・凝固過程を時系列に観察した結果を示す。Fig. 1に示すようにX線照射位置は固定であり、ティグ溶接トーチがその位置に近づけば加熱、照射位置近傍で溶融過程、照射位置から溶接トーチが離れるにしたがって凝固過程を時系列に観察することになる。そこで、溶接ティグトーチがX線照射位置直上にある場合を0 mmとして、回折パターンを示す。Fig. 6に溶接トーチ位置-9.76~-1.5 mmに対応する加熱~溶融過程での回折パターンを示す。観察時の時間分解能は0.02秒である。図中x-yはFig. 1に示すカメラ方向に対応している。Fig. 6(a)は溶接部が加熱される前の回折パターンに対応し、フェライト相およびオーステナイト相から成る。溶接トーチがX線照射部に近づき加熱されるに従い、Fig 6(b)に示すように

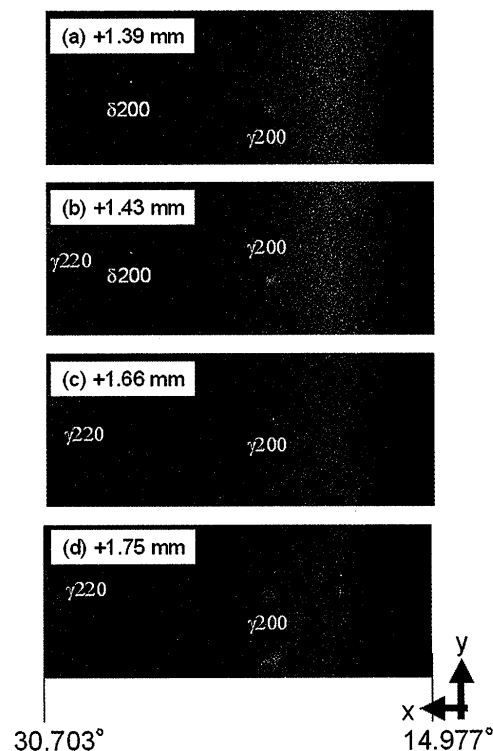


Fig. 8. Diffraction patterns for solidification process (peritectic reaction) of TIG welding for 13Cr-9Ni steel. The welding torch positions were from +1.39 mm to +1.75 mm.

α相の回折パターンの強度は弱くなりγ相の回折パターン強度が増加、さらに各ピークが散乱角度の低角方向へ移動している様子が観察できる。さらに溶接トーチが近づくにつれ、Fig. 6(d-e)のようにγ相に対応するリングパターンが粗くなり、結晶粒の粗大化及び溶融過程を表している。Fig. 6(f)では、回折パターンは消滅し、完全に溶融した。

Fig. 7にティグ溶接トーチがX線照射位置から+1.25 mm離れたときの凝固過程に対応する回折パターンを示す。Fig. 7(a)に示すようにスポット状の回折パターンとして、δ相が検知された。スポットサイズが小さいが、Fig. 7(b)に

ϕ 方向のピクセルを加算した 2θ -強度図で示す。 $\delta 110$, 200反射が明瞭に観察できる。また $\delta 110$ の回折パターンは広くブロードしたパターンと重畳していることがわかり、このブロードしているパターンは液相の短範囲規則性によって生じるハローパターンである。溶接においては、凝固過程における液相中に生成する初相の結晶構造は偏析挙動と関係があり、溶接欠陥を考慮する上で重要な情報である。本観察手法により、移動熱源中で直接的に同定する可能性が示された。回折パターンがスポットになることは、移動溶接熱源により強制的に熱束方向が決定され、一方向凝固によりデンドライトが生成したためである。このような配向が生じても、本計測システムでは二次元カメラの測定範囲内で測定可能である。

アンジュレータビームを単色化した本計測システムの入射ビームの平行性は極めて高い。しかしながらこれは、エwald球で回折現象をベクトル的に考察した場合、球の厚さが非常に薄いこと（波長分散が小さいこと）に対応している。そのため、配向を示す溶接凝固組織を観察する場合には観察に不利である。しかしながら高い平行性は高ピーク強度の原因の一つとなっており高時間分解能観察という点では望ましい特徴である。今後この点に関する検討が必要であると考えている。

Fig. 8にティグ溶接トーチがX線照射位置から+1.39~+1.75 mm離れたときの凝固過程に対応する回折パターンを示す。Fig. 8(a)に示すように γ 相が出現し、液相- δ 相- γ 相による包晶反応に対応している。その後 δ 相の回折パターンはFig. 8(c)に示すように消滅し、ハローパターン強度は弱くなった。Fig. 8(d)のように包晶反応後、 γ 単相となった。

4. 結論

放射光を用いた溶接凝固・変態過程のその場観察新手法

(溶融凝固 *in-situ* 相同定システム) についてまとめた。さらに、観察例として、13Cr-9Ni鋼溶接部の溶融・凝固過程の回折パターンを時系列に示し、溶接研究における本計測システムの有効性を示した。今後の課題は、最適波長分散の探索、溶接熱源・雰囲気制御、相率の定量化および正確な温度推定であると考えている。

共同研究者である住友金属総合技研の米村光治氏、小薄孝裕氏、JASRIの佐藤真直氏、豊川秀訓氏に感謝いたします。本研究は第15回鉄鋼研究助成の成果であり、ここに謝意を表します。

文 献

- 1) J.W.Elmer, J.Wong, M.Froba, P.A.Waide and E.M.Larson: *Metall. Mater. Trans. A*, **27** (1996), 775.
- 2) J.W.Elmer, J.Wong and T.Ressler: *Metall. Trans. A*, **32A** (2001), 1175.
- 3) T.A.Palmer, J.W.Elmer and J.Wong: *Sci. Technol. Weld Joining*, **7** (2002), 159.
- 4) J.W.Elmer, J.Wong and T.Ressler: *Scr. Mater.*, **43** (2000), 751.
- 5) S.S.Babu, J.W.Elmer, J.M.Vitek and S.A.David: *Acta Mater.*, **50** (2002), 4763.
- 6) A.T.Gorton, G.Bitsianes and T.L.Joseph: *Trans. Metall. Soc. AIME*, **233** (1965), 1519.
- 7) E.F.Eikenberry, Ch.Bronnimann, G.Hulsen, H.Toyokawa, R.Horisberger, B.Schmitt, C.Schulze-Briesse and T.Tomizaki: *Nucl. Instr. and Meth. A*, **501** (2003), 260.
- 8) B.Schmitt, Ch.Bronnimann, E.F.Eikenberry, G.Hulsen, H.Toyokawa, R.Horisberger, F.Gozzo, B.Patterson, C.Schulze-Briesse and T.Tomizaki: *Nucl. Instr. and Meth. A*, **518** (2004), 436.
- 9) B.E.Warren: *X-ray Diffraction*, Dover, (1990), 46.
- 10) S.Sasaki: *KEK Report*, **90** (1990), 1.
- 11) W.Kurz and D.J.Fisher: *Fundamentals of Solidification*, Trans Tech, (1984), 240.
- 12) P.Gustafson: *Scand. J. Metall.*, **14** (1985), 259.
- 13) J.C.Ion, K.E.Eastering and M.F.Ashby: *Acta Metall.*, **32** (1984), 1949.