

初晶選択を考慮した熱間工具鋼の凝固割れ感受性評価

橋本 匡史*・寺崎 秀紀*²・小溝 裕一*²

Evaluation of Solidification Cracking Susceptibility in Alloy Tool Steel
Considering Dependence of Primary Phase Selection

Tadafumi HASHIMOTO, Hidenori TERASAKI and Yu-ichi KOMIZO

Synopsis : The solidification cracking susceptibility with the dependence of the selection of the primary phase was clarified with the Trans-Varestraint test, since the solidification mode of alloy tool steel (SKD61) was transited from FA mode ($L \rightarrow L + \delta \rightarrow L + \delta + \gamma \rightarrow L + \gamma \rightarrow \gamma$) to A mode ($L \rightarrow L + \gamma \rightarrow \gamma$) at high solidification velocity. It was obtained that the Brittle Temperature Range was enhanced to 587K for A mode while it was 105K for FA mode in the augmented strain of 2%.

In order to clarify the change of dendrite morphology during the solidification process, the liquid tin quenching was carried out. Though the interdendritic microsegregation can be reduced due to the dendrite arm development, the solidification cracking susceptibility was sensitized in A mode solidification. Therefore, the selection of the primary phase is extremely important.

The effect of primary phase selection on the interdendritic microsegregation was theoretically proven using the solidification velocity dependence of microsegregation model taking into the diffusion of the solute in the solid phase. It was found that the solidification cracking susceptibility obtained by the Trans-Varestraint test can be simply evaluated as the influence of the mode transition below the solidification velocity of 10 mm s^{-1} and the reduction of Si, P and S content can be effective on decreasing the risk of solidification crack.

Key words: alloy tool steel; solidification cracking susceptibility; microsegregation model; Trans-Varestraint test; liquid tin quenching.

1. 緒言

環境保護の観点からリサイクル化が一層進展すると予想され、補修溶接による金型の維持・再生が重要視されている¹⁾。金型は用途に合わせ特殊な条件下で使用されることから共金を用いた特性の確保が必要となるが、溶接のような急冷プロセスにおいて凝固割れが生じることが知られている。筆者らは先に、熱間工具鋼SKD61の凝固割れ感受性に及ぼす溶接速度の影響を検討し、高速溶接時には凝固速度が大きく非平衡凝固となり、溶質の再分配挙動が変化することによる凝固モード遷移が影響していると明らかにした²⁾。JIS G 4404規格の熱間工具鋼SKD61は平衡凝固過程において包晶を伴うFAモード($L + \delta \rightarrow L + \delta + \gamma \rightarrow L + \gamma \rightarrow \gamma$)であるが、非平衡凝固過程では γ オーステナイトの方が界面温度が高くなりAモード($L + \gamma \rightarrow \gamma$)へと遷移し、初晶として選択される相が異なってしまう。初晶が δ フェライトから γ オーステナイトへと移行するとPおよびSなどの固相線温度低下を誘発する不純物元素が液相中に排出され、

低融点の残留液相が凝固の最終段階で樹間に偏析し凝固割れが生じると知られている。

しかしながら、非平衡時の凝固モード遷移を考慮した凝固割れ感受性を検討した例はなく、分配係数の大小関係で説明されている程度である。そこで、本研究は初晶選択を考慮した熱間工具鋼の凝固割れ感受性評価を行う。

2. 試験方法

2.1 供試材

JIS G 4404規格の熱間工具鋼SKD61を使用した。供試材の化学組成をTable 1に示す。供試材は真空溶解し、1473Kで2hの加熱後、1473~1171Kの温度範囲で熱間鍛造し、空冷処理を行い、機械加工によって $100 \times 100 \times 4 \text{ mm}$ の供試鋼板とした。Fig. 1には汎用熱力学計算ソフト(Thermo-calc)を使用して計算したFe-C-1.0Si-0.4Mn-5.1Cr-1.3Mo-0.8V系(全ての組成はmass%にて表示)の計算状態図を示している。この図より平衡凝固時は、FAモード凝固

Table 1. Chemical compositions of material used.

Designation	Chemical compositions (mass%)							
	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	V
TH1	0.38	1.00	0.42	0.016	0.002	5.13	1.28	0.83

平成20年3月11日受付 平成20年4月25日受理 (Received on Mar. 11, 2008; Accepted on Apr. 25, 2008)

* 大阪大学大学院工学研究科 (Graduate School of Engineering, Osaka University, Joining and Welding Research Institute, Osaka University, 11-1 Mihogaoka Ibaraki 567-0047)

* 2 大阪大学接合科学研究所 (Joining and Welding Research Institute, Osaka University)

($L+\delta \rightarrow L+\delta+\gamma \rightarrow L+\gamma \rightarrow \gamma$)すると推測できる。

2・2 トランスバレストレイン試験

凝固割れ感受性はFig. 2に示すトランスバレストレイン試験により評価した。試験片上にTIG溶接を行い、溶融地が試験片中央部に到達した時に、曲げ歪みを付加することによって溶接金属に凝固割れを発生させた。溶接条件はTable 2に示すようにアーク出力（溶接電流150 A、アーク電圧10 V）を統一し、溶接速度によって溶接中心でのデンドライト群の一方方向凝固速度を変化させ、凝固速度に依存した凝固モード遷移を再現した。しかし、溶接速度の増加に伴い溶け込みが浅くなるため、最大温度勾配が変化し、ビード表面における熱源方向への一方方向凝固が困難になる。そこで、条件2はHe雰囲気中で溶接を行い、熱的ピンチ効果によりアークを収束し³⁾、溶け込みを深くすることによって一方方向凝固を可能にした。付加歪みは2%付近で材料固有の一定値に飽和するため⁴⁾、1%および2%の2水準とした。

凝固割れ感受性はビード表面に生じた最大割れ長さを50倍の視野にて測定し、ビードオンプレート溶接中の溶融池にPR熱電対を投入することによって得られたビード

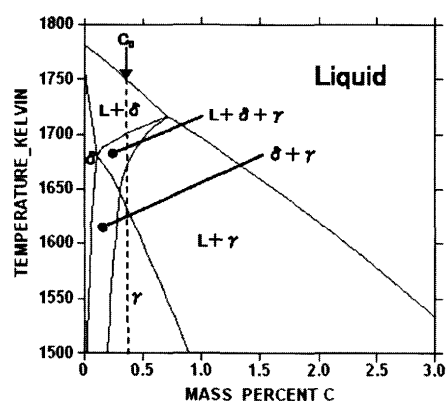


Fig. 1. Binary phase diagram of using material calculated with thermo calc.

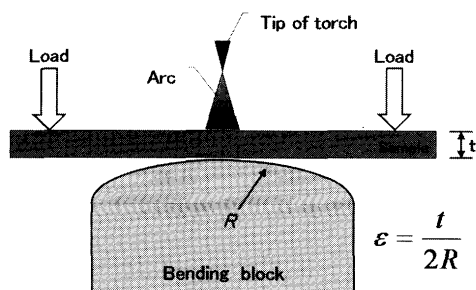


Fig. 2. Schematic illustration of Trans-Varestraint test.

表面近傍における固液共存温度範囲の冷却速度から凝固脆性温度範囲（Brittle Temperature Range：以後BTR）に換算して評価した。

2・3 液体Sn急冷法

トランスバレストレイン試験が行われた条件下での凝固過程を詳細に観察するため液体Sn急冷法により凝固組織を得た⁵⁻⁷⁾。試験はFig. 3に示すように、試験片上にTIG溶接によりビードオンプレート溶接を行い、溶融地が試験片中央部に到達した時に、約600Kに溶融した液体Snを後方・直上より素早く大量に注ぎ、凝固・変態中の溶接金属を急冷凍結した。溶接条件はトランスバレストレイン試験と同条件にて実施した。

固液共存温度範囲の確認に村上試薬（100 mL蒸留水+10 g水酸化ナトリウム+10 gフェロシアン化カリウム）を用い、包晶反応による $\delta \rightarrow \gamma$ 変態の観察にはピクリン酸飽和水溶液を使用した。

また、ビードオンプレート溶接中の溶融池にPR熱電対を投入することにより、ビード表面近傍における固液共存温度範囲の冷却速度を計測し、デンドライト先端から変態が生じた領域までの温度変化を見積もった。

3. 結果および考察

3・1 凝固割れ感受性評価

付加歪み2%で実施したトランスバレストレイン試験後のビード外観をFig. 4に示す。条件1は溶融池に沿った凝固前面から放射状に割れが生じていた。条件2は溶接中心において大きく開口した割れが特徴的であり、この大きな開口は最低延性が低いことを示唆している。歪み付加後に凝固が開始した領域にも割れが生じているが、BTRに影響しないため歪み付加前に凝固した領域（図中の破線より右側）で議論する。

ビードオンプレート溶接中に測定された固液共存温度範囲における平均冷却速度は条件1の 78K s^{-1} に対し、条件2

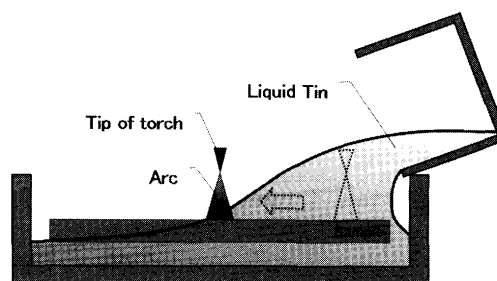


Fig. 3. Schematic illustration of the liquid tin quenching.

Table 2. Welding conditions.

Condition	Current (A)	Arc voltage (V)	Travering speed (mm s ⁻¹)	Flow rate (l s ⁻¹)	Shielding gas
1	150	10	1	0.25	Ar
2			10	0.5	He

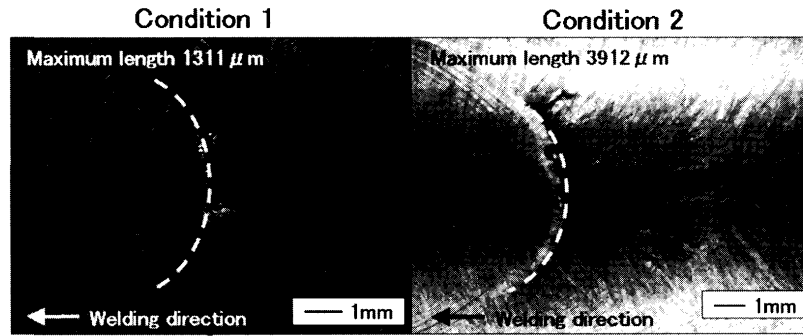


Fig. 4. Appearance of cracks on bead surface after Trans-Varestraint test.

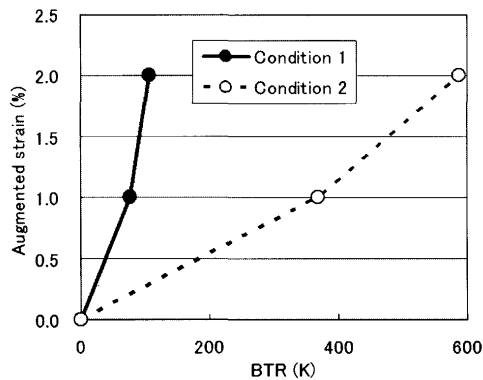


Fig. 5. Comparison of BTR (Brittle Temperature Range) obtained with Trans-Varestraint test.

のそれは 1511 K s^{-1} となり、温度勾配は 78 K mm^{-1} と 151 K mm^{-1} であった。ビード表面に生じた最大割れ長さと温度勾配から BTR に換算したトランスバレストレイン試験結果を Fig. 5 に示す。条件 1 は付加歪み 2% で 102K の BTR を示したのに対し、条件 2 では 591K と極端な BTR の拡張が生じていた。そして共に BTR の飽和は判断できなかった。

3.2 破面観察

トランスバレストレイン試験によって得られた凝固割れ破面の走査型電子顕微鏡（以後 SEM）観察結果を Fig. 6 および Fig. 7 に示す。条件 1 は BTR において高温側から低温側まで一定の凸凹が見られ、Type D (Dendrite) のみの破面が観察された。この破面形態は包晶および共晶反応による δ - γ 界面の凸凹であり^{8,9)}、計算状態図から判断すると包晶を伴う FA モード凝固である。そして、ビード表面に生じた最大割れ長さと溶接金属内部で発生したそれには差が生じており、表面の方が内部よりも温度勾配が大きいと考えられる。本研究では従来からの評価手法であるビード表面の最大割れ長さを採用した。

一方、条件 2 はビード表面から $150 \mu\text{m}$ の領域において一方向凝固しており、凝固前面の高温側における Type D から、低温側に向かって次第に中間的な Type D-F (Dendrite-Flat) へと変化する様子が観察された。平坦な形態の Type F (Flat) は確認できなかったが、破面形態の変化は単

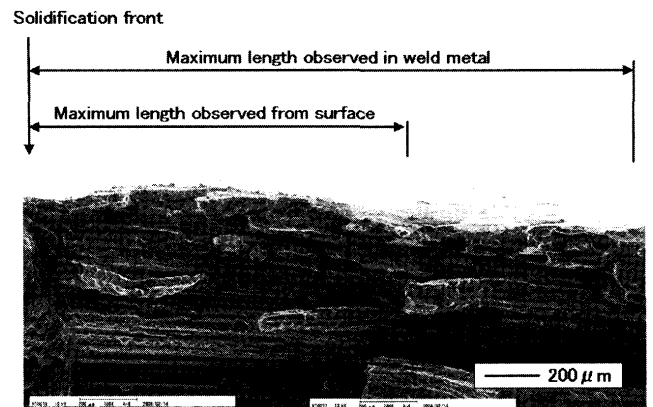


Fig. 6. SEM (Scanning electron microscopic) observation of crack surface in condition 1.

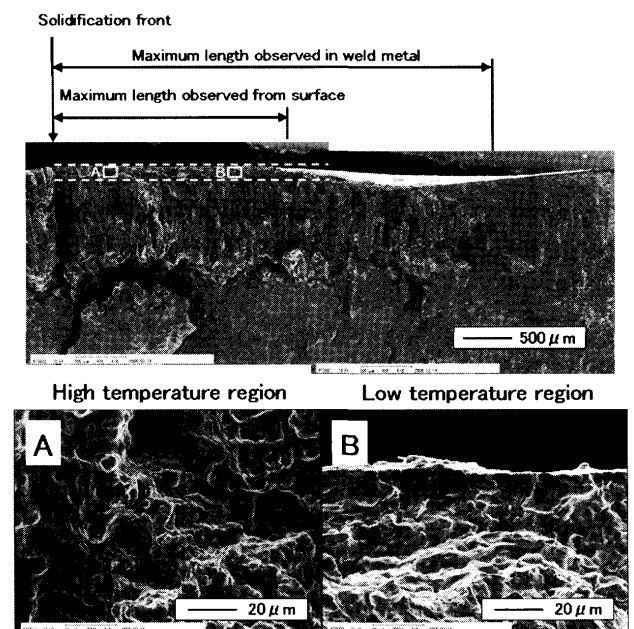


Fig. 7. SEM (Scanning electron microscopic) observation of crack surface in condition 2.

相凝固の様相を呈していた^{8,9)}。これは筆者らが先に示した、放射光を用いた時分割 X 線回折 (Time Resolved X-ray Diffraction 以後 TRXRD) により得られた凝固モード遷移²⁾と合致しており、A モード凝固であると判断できる。

よって、Fig. 4 に示す BTR の拡張は従来から知られてい

る初晶の性質を凝固割れ感受性として評価した結果である。

3.3 凝固過程の形態変化

液体 Sn 急冷法により凍結された凝固過程の観察結果を Fig. 8 および Fig. 9 に示す。両条件ともにデンドライトは右側から左側に向かって成長している。条件 1 の固液共存温度範囲は 103K であり、トランスバレストレイン試験により得られた BTR と合致していることから、平衡時は付加歪み 2% 付近で材料固有の一定値に飽和することを確認できた。

そして、初晶晶出から -58K で第二相の生成が確認され、-75K で包晶反応が完了した。Fig. 1 の計算状態図から初晶は δ フェライト、第二相は γ オーステナイトと判断できる。この包晶反応挙動は M. Reid らによる共焦点走査型高温レーザ顕微鏡システムを用いた試験結果^[10,11]と一致しており、初晶/液相界面からの成長を捉えている。固液共存温度範囲において高温側から 70% まで δ フェライトが存在していることが観察された。第二相の生成以降は一次枝樹間における腐食度合に相違が現われており、 δ フェライトおよび γ オーステナイトの分配係数差を反映していた。

一方、条件 2 は固液共存温度範囲を確認できなかった。そして、第二相が現れず単相凝固であり、凝固が進行しても側枝が顕著に観察された。側枝が低温域まで残存していることから界面エネルギーの高い γ オーステナイト単相凝固の様相を呈していた。それによって固液界面の総面積が増大し、結果的に見かけ上のマイクロ偏析が軽減されるにも関わらず BTR が拡張されており、凝固割れ感受性に及ぼす初晶選択の影響は非常に大きいと示唆される。

また、温度低下に伴う 1 次枝の太り (thickening) が観察されず、AF モードの可能性も考えられるが、破面の SEM 観察結果でもそのような痕跡が確認されていないことから、凝固速度が速く太る時間がなかったものと考えられ、それは破面観察により Type F (Flat) が確認されなかった結果とも対応する。

3.4 初晶選択によるマイクロ偏析への影響

本研究では、凝固速度により凝固モード遷移を再現したため、それらの影響を受けている恐れがある。そこで、凝固速度依存型のマイクロ偏析モデルを提案し、条件 2 (凝固速度 10 mm s^{-1}) の A モード凝固における残留液相の溶質濃度と条件 1 (凝固速度 1 mm s^{-1}) を F モード凝固と仮定 (液体 Sn 急冷法により高固相分率まで δ フェライトが存在していたので簡単のために F モード凝固とした) した時のそれを比較し、凝固割れ感受性の差を初晶選択の影響として評価できるか検討する。また、凝固割れ感受性に悪影響を及ぼす元素を特定し、成分調整による防止策の検討も行う。

このモデルは固液共存温度範囲での凝固の進行を簡単のため、Fig. 10 のようにデンドライト形状をくさび型と仮定

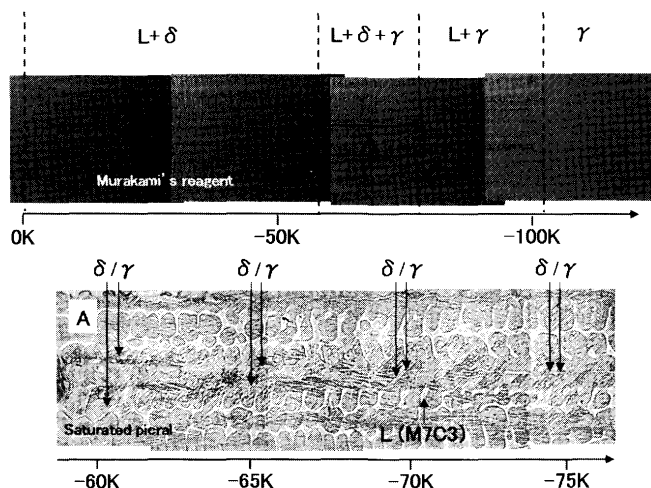


Fig. 8. OM (Optical microscopic) observation of solidification microstructure quenched in condition 1.

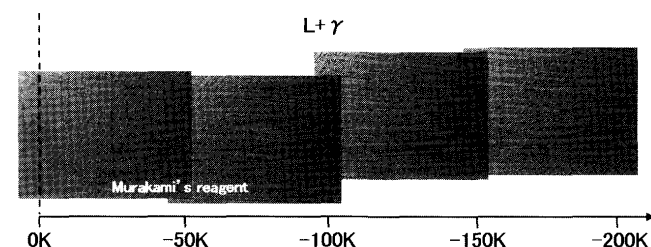


Fig. 9. OM (Optical microscopic) observation of solidification microstructure quenched in condition 2.

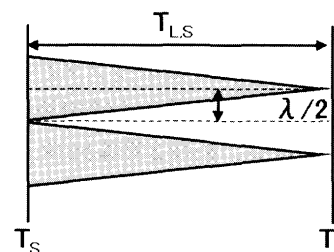


Fig. 10. Simplified model for dendrite during solidification process.

し、Clyne と Kruz により修正された以下の式を用いている^[12]。この (1) 式は固液界面の移動に伴う溶質の排出が、液相の濃度増加と固相中への拡散 (back diffusion) の和としてバランスすると仮定して得られる。

$$C_{L,i} = C_{0,i} \{ 1 - (1 - 2\Omega k_{M,i}) f_S \}^{(k_{M,i}-1)/(1-2\Omega k_{M,i})} \dots \dots \dots (1)$$

ここで、 $C_{L,i}$ は液相中の溶質濃度、 $C_{0,i}$ は溶質の初期濃度、 f_S は固相率である。 Ω は (2) 式で定義される back-diffusion parameter であり、 α は (3) 式で表される。

$$\Omega = \alpha \left\{ 1 - \exp \left(-\frac{1}{\alpha} \right) \right\} - \frac{1}{2} \exp \left(-\frac{1}{2\alpha} \right) \dots \dots \dots (2)$$

$$\alpha = \frac{4D_{S,i}t}{\lambda^2} \dots \dots \dots (3)$$

Table 3. Physical properties used in present calculation.

Element	δ -ferrite				γ -austenite				D_L	
	k	m	D_s		k	m	D_s		D_0	Q
			D_0	Q			D_0	Q		
		(K/mass%)	($10^{-5} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$)	(10^3 J mol^{-1})			($10^{-5} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$)	(10^3 J mol^{-1})	($10^{-5} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$)	(10^3 J mol^{-1})
C	0.19	-86	0.127	81.1	0.33	-64	4.7	155	52	11.7
Si	0.77	-12	7.4	220	0.52	-7.6	3.0	252	5	10
Mn	0.77	-5	7.6	225	0.78	-4.5	1.78	264	1.93	5.8
P	0.23	-35	16.5	222	0.08	-35	0.87	273	4.3	8
S	0.05	-40	15.6	203	0.035	-40	0.75	236	4.9	8.6
Cr	0.99	-0.96	23	239	0.88	-0.8	1.69	264	18.5	3.4
Mo	0.91	-1.9	6.6	224	0.81	-1.9	36	240	6	21.5
V	0.84	-3.5	31	239	0.63	-3.5	2.8	264	6.2	7.2

Table 4. Parameters used in present calculation.

Condition	Primary dendrite arm spacing	L-S temperature range	Cooling rate
	(μm)	(K)	(K s^{-1})
1	38	102	78
2	19	591	1511

ここで、 $D_{S,i}$ は固相中の拡散係数、 λ は1次枝間隔である。 t は(4)式で表される凝固時間であり、 $T_{L,S}$ は固液共存温度範囲、 $R_{L,S}$ は固液共存温度範囲における冷却速度である。

$$t = T_{L,S} / R_{L,S} \quad (4)$$

そして、(1)式の $k_{M,i}$ は凝固速度の変化に伴う1次枝の固液界面速度を考慮した分配係数であり、Azizによって提案された(5)式を適用した¹³⁾。

$$k_{M,i} = \frac{k_i + (a_0 M / D_{L,i})}{1 + (a_0 M / D_{L,i})} \quad (5)$$

ここで、 k_i は平衡分配係数、 a_0 は固液界面に相当する量($\sim 5.0 \times 10^{-9} \text{ m}$)、 $D_{L,i}$ は液相中の拡散係数であり、 M は(6)式で表される1次枝の固液界面速度である。

$$M = \lambda / 2t \quad (6)$$

そして、(5)式に伴って変化する液相線勾配に関してはBoettingerらによって提案された(7)式を適用した¹⁴⁾。ここで、 m_i は平衡液相線勾配である。

$$m_{M,i} = m_i \left(1 + \frac{k_i - k_{M,i} [1 - \ln(k_{M,i} / k_i)]}{1 - k_i} \right) \quad (7)$$

さらに、多元系に対応するため、Matsumiyaらの手法によって液相温度を多元系の回帰式として考慮し、(8)式で決定した¹⁵⁾。

$$T_L = T_L^* + \sum_i m_{M,i} (C_{L,i}^{**} - C_{L,i}^*) \quad (8)$$

ここで、 T_L^* は微小要素における凝固開始前の液相温度、 $C_{L,i}^{**}$ は微小要素における凝固開始後の液相中の溶質濃度、 $C_{L,i}^*$ は微小要素における凝固開始前の液相中の溶質濃度である。このモデルでは凝固速度の影響を考慮するために固液界面での分配係数および液相線勾配を温度低下に従い、逐次計算した。

Table 3に使用した物理定数を示す¹⁵⁻¹⁸⁾。Vに関する平衡分配係数および平衡液相線勾配は文献値として存在しないため、汎用熱力学計算ソフト(Thermo-calc)を用いて計算したFe-V系の計算状態図から見積もった。Table 4に示すパラメータは本研究で実施した試験結果から算出している。固液共存温度範囲はトランスバレストレイン試験より得られた付加歪み2%のBTRを使用し、一次枝間隔は液体Sn急冷法により凍結した組織より見積り、固液共存温度範囲の冷却速度は熱電対により得られたものである。計算はFe-0.38C-1.0Si-0.4Mn-5.1Cr-1.3Mo-0.8V系(全ての組成はmass%にて表示)にて実施しているが、炭化物形成元素は熱間工具鋼の特性に大きく寄与するため¹⁹⁾、成分調整の対象から除外した。

凝固速度依存型のミクロ偏析モデルにより見積もられた偏析度(初期濃度に対する残留液相の溶質濃度の比)の変化をFig.11に示す。各元素とも初晶選択による相違が如実に現れており、凝固速度 $\sim 10 \text{ mm s}^{-1}$ では残留液相の溶質濃度に与える影響が小さいことから、トランスバレストレイン試験によるBTRの極端な拡張は単純なモード遷移による初晶選択の影響として評価することができた。

Cに着目すると固相中で拡散が速いにも関わらず δ 初晶が、Mnに目を移すと平衡分配係数に差が無いにも関わらず γ 初晶が濃化しており、固相内拡散よりも分配係数の方がミクロ偏析に与える影響が大きいと考えられる。共に残留液相が液膜状へと経時的に変化する高固相分率側で濃化が確認されたが、実際はFig. 7のように側枝が発達しており、計算結果に比して軽減が示唆されるため、注意が必要である。

固相分率0.99における偏析度をTable 5に示す。固相線温度低下を誘発するPおよびSなどの不純物元素は初晶選択に関係なく、凝固割れ感受性に悪影響を及ぼしていた。また、本研究で対象としている非平衡時のAモード凝固ではSiの濃化も顕著でありSi、PおよびSの低減が望まれる。

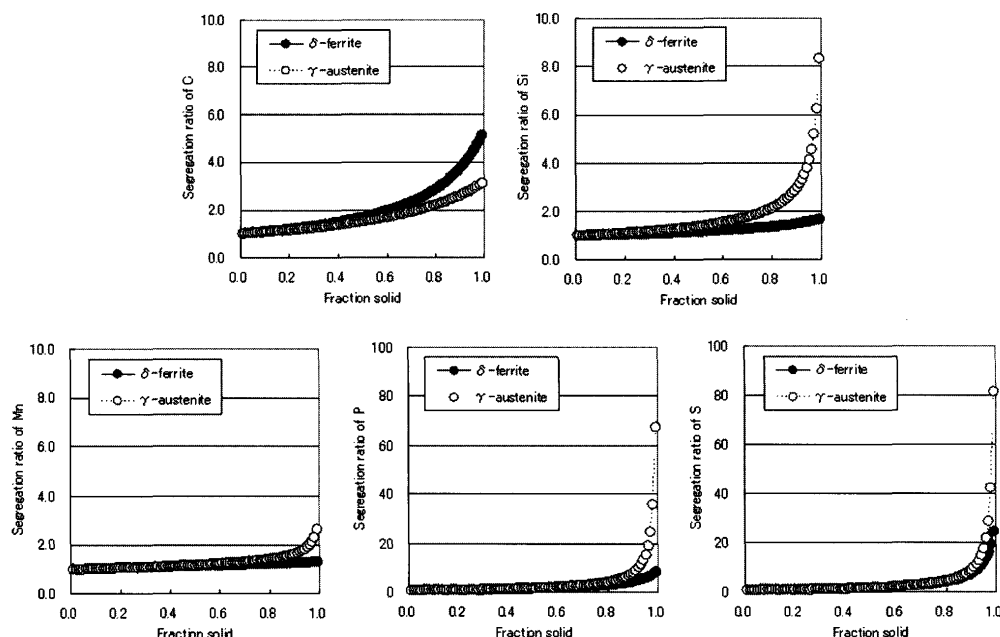


Fig. 11. Change of segregation ratio calculated by present model.

Table 5. Comparison of segregation ratio for primary phase.

Phase	C	Si	Mn	P	S
δ-ferrite	5.1	1.7	1.4	8.4	24.5
γ-austenite	3.1	8.3	2.7	67.4	81.5

4. 結言

(1) 初晶選択を考慮したトランスバレストレイン試験により、熱間工具鋼(SKD61)溶接金属の凝固割れ感受性を評価した結果、凝固速度の影響を受けモードが遷移すると、付加歪み2%で102Kから591Kへと急激な増加を示し、Aモード凝固ではBTRが極端に拡張されることが確認された。

(2) 凝固速度依存型のミクロ偏析モデルにより、1次枝樹間における残留液相の溶質濃度を見積もった結果、凝固速度 $\sim 10 \text{ mm s}^{-1}$ では影響が小さく、トランスバレストレイン試験により得られた凝固割れ感受性を、単純な初晶選択の影響として扱うことができた。また、非平衡時のAモード凝固ではSi, PおよびSの濃化が顕著であり、これらの低減が望まれる。

文 献

1) R.Takagi: *Denki Seiko*, **68** (1997), 95.
 2) T.Hashimoto, H.Terasaki and Y.Komizo: *Q. J. Jpn. Weld. Soc.*, **25** (2007), 575.

3) M.Tanaka, S.Tashiro and J.J.Lowke: *Sci. Technol. Weld. Joining*, **12** (2007), 2.
 4) T.Senda, F.Matsuda, G.Takano, K.Watanabe, T.Kobayashi and T.Matsuzaka: *Trans. JWS*, **2** (1971), 1.
 5) S.Kou and Y.Le: *Metall. Trans. A*, **13A** (1982), 1141.
 6) F.Matsuda, H.Nakagawa and J.B.Lee: *Trans. JWRI*, **16** (1987), 343.
 7) H.Inoue, T.Koseki, S.Okita and T.Tanaka: *ISIJ Int.*, **35** (1995), 1248.
 8) F.Matsuda, H.Nakagawa, T.Ueshima, S.Katayama and Y.Arata: *Trans. JWRI*, **8** (1979), 105.
 9) F.Matsuda and H.Nakagawa: *Trans. JWRI*, **8** (1979), 155.
 10) M.Reid, D.Phelan and R.Dippeneer: *ISIJ Int.*, **44** (2004), 565.
 11) D.Phelan, M.Reid and R.Dippeneer: *Metall. Mater. Trans. A*, **37A** (2006), 985.
 12) T.W.Clyne and W.Kurz: *Metall. Trans. A*, **12A** (1981), 965.
 13) M.J.Aziz: *J. Appl. Phys.*, **53** (1982), 1158.
 14) W.J.Boettinger, S.R.Coriell and R.Trivedi: Application of Dendritic Growth Theory to the Interpretation of Rapid Solidification Microstructure, *Rapid Solidification Processing: Principles and Technology IV*, ed. by R.Mehrabian and P.A.Parrish, Claitor's Publ. Div., (1988), 13.
 15) T.Matsumiya, H.Kajioka, S.Mizoguchi, Y.Ueshima and H.Esaka: *Trans. Iron Steel Inst. Jpn.*, **24** (1984), 873.
 16) S.Kobayashi, T.Nagamichi and K.Gunji: *Trans. Iron Steel Inst. Jpn.*, **28** (1988), 543.
 17) J.B.Lee: Fundamental Investigation on Weld Solidification Cracking Susceptibility in Duplex Stainless Steel and Improvement, PhD Thesis, Osaka University, (1989).
 18) Metal Data Book: The Japan Institute of Metals, Japan, (2004).
 19) A.Street: The Diecasting Book, Portcullis Press Ltd., (1977).