熔着鋼中の氣孔および非金属介在物に及ぼす鋼心線の マンガンおよび珪素含量の影響について*

関 口 春 次 郎** 益 本 功**

On Influences of Manganese and Silicon Contents of Steel* Core Wire on the Porosity and Inclusions in Weld Steel

By H. Sekiguchi** and I. Masumoto**

Abstract

We have been convinced that steel filler wires having proper contents of Mn and Si as deoxidizers give good weld steels free from porosity and with a small quantity of oxide inclusions. The theoretical, experimental and practical foundation of this proposal was already published by a member of authors.

In this report we investigated inclusions in weld metals obtained with steel filler wires containing various amounts of Mn and Si by means of microscopic examination and Wohrman test.

The results obtained are as follows.

- i) Porosity in weld metal decreases with increases of Mn and Si contents of the core wire and the thickness of coating of electrode used.
- ii) The weld metal, obtained by the coated electrode whose core wire has its composition point in field II of Fig. 1, includes less amount of nonmetallic inclusions compared with weld metal by a core wire having its composition point in other fields.
- iii) It was recognized by Wohrman test that inclusions in weld metals by core wires in field I of Fig. 1 were mainly silica and inclusions in weld metals by core wires in field II and III of Fig. 1 were mainly unsaturate silicates.
- iv) Some eutectic structure was recognized as large inclusions in weld metals obtained by core wires in field III and the ordinary core wire. And these inclusions accompanied with sulphide film.

1 緒 言

著者の一人は「鋼の熔接に際し充填線材料中に脱酸剤たるマンガンおよび珪素を特に含ませることが、清浄な熔着鋼を得るに有効である。」との提案を長期にわたって主張している。そしてその理論的根拠は既に明らかにされ^{1),2),3)}、また多くの実験値ならびに現場の実用データから、その妥当性が証明されている^{2),3),4),5),6),7),8)}。

しかしながら熔接用充填線材中のマンガンおよび珪素含量により、熔着鋼中の非金属介在物の量および形状が果してどのように変化するかについては、予想的概念にとどまり、その実際の観察を遂げている訳ではなかった。そこで本研究においては、アーク熔着鋼の顕微鏡検査および Wohrman 試験により、この点を調べた次第である。

2 実 験 方 法

(a) 使用心線

本実験に使用したアーク熔接用被覆棒の心線は Table 1

Table 1 Chemical Analysis of Core Wire

Mark of core wire	Chemical analysis, %			Field in which core wire exists
	C	Mn	Si	
1	0.09	1.17	0.33	II
2	0.09	1.38	0.38	II
3	0.11	1.99	0.19	II
4	0.11	1.57	0.45	II
5	0.09	1.33	0.58	II
6	0.13	1.40	0.62	II
7	0.11	1.56	0.64	II
8	0.10	1.79	0.59	II
9	0.08	1.29	0.78	I
10	0.11	1.44	0.73	II
11	0.08	1.42	0.65	II
12	0.04	1.40	0.68	II
13	0.09	1.11	0.88	I
14	0.08	1.22	0.83	I
15	0.05	1.34	0.86	I
16	0.02	1.38	0.79	I
17	0.04	0.64	trace	III
18	0.04	1.00	trace	III
19	0.05	0.86	trace	III
20	0.05	0.92	0.11	II
21	0.04	1.19	0.17	II
22	0.07	1.26	1.53	I
23	0.05	1.33	1.35	I
24	0.08	1.17	2.09	I
A	0.05	0.03	—	I

* 原稿受付 昭和31年2月13日 (昭和26年度熔接学会春季学術講演会において発表)

** 正員 名古屋大学工学部 Member, Faculty of Engineering Nagoya University

Fig. 1 Relation of Mn content and Si content of core wire

の化学組成を有する25種である。Fig. 1 はこれら心線のMn 含量と Si 含量との関係を示す。鉄・珪素およびマンガンよりなる熔融金属について略述すると次の通りである^{1),2),3)}。界域Ⅰ内に組成点を有する熔融鋼はその融点直上の温度において脱酸生成物として無水珪酸を生ずる。界域Ⅱ内に組成点を有する熔融鋼は、脱酸生成物として不飽和の珪素塩溶液を生ずる。界域Ⅲ内に組成点を有する熔融鋼は、脱酸生成物として FeO-MnO 固溶体を生ずる。曲線 GF' は界域ⅠおよびⅡの境界線である。すなわちこの線上に組成点を有する熔融鋼は、脱酸生成物として飽和珪酸塩を生ずる。

まず Table 1 の化学組成を有する25種の直径 4mm 心線を長さ 20mm に切断し、950°C に1時間真空焼鈍した後炉冷した。同一組成のものそれぞれ2本の試料につき、横断面と縦断面とを研磨し、腐蝕しないまま鏡検した。界域Ⅰ内に組成点を有する心線については、目玉状に光る介在物が多く、界域Ⅱ内に組成点を有する心線は、概ね介在物少なく清浄であった。界域Ⅲ内に組成点を有する心線については、A 心線の場合と同様やゝ大きい灰色の介在物が多く存在していた。界域ⅠまたはⅡ内に組成点を有する心線の場合は、横断面における非金属介在物の形状と縦断面におけるそれとの間に大きな差異はなかったが、界域Ⅲ内に組成点を有する心線およびA 心線については、加工により変形を受けた楕円形の介在物が縦断面に認められた。

(b) 熔接棒試作

心線の鏡検結果から、代表的な心線として、記号 A, 3, 8, 10, 13, 15, 18, 19, 22, 23, 24 の11種を選び (Fig. 1 参照), Table 2 の配合組成の被覆剤を 4gr/38cm および 2gr/38cm 塗布して、それぞれの心線につき2種類の

Table 2 Composition of Flux

Constituent	Lime stone	Ilme-nite	Silica	Manganese dioxide	Asbestos	Dextrin
Weight %	15	30	15	15	15	10

Fig. 2 Position of section for microscopic examination

被覆熔接棒を試作した。母材としては、長さ 150 mm、巾 60mm、厚さ 6.5mm の軟鋼板 (0.17% C) を用いた。この板の中央に、村上一関口式半自動アーク熔接装置を用い直流正極性を採用し、Fig. 2 の如く下向、2 層盛ビードを置いた。アーク電流は 120~135A、ビード進行速度は 110~135 mm/min、熔接棒下降速度は 180~230 mm/min であった。心線記号24, 22, 23の熔接棒によるビードの表面には開口孔が現われ、特に被覆量が少なく 2gr/38 cm の場合には、この開口孔は爆発口のような外観を呈した。

熔着鋼の鏡検試料としては Fig. 2 に示す如く、ビード長さの中央から幅 15 mm の試片2個を切り取り、1つは 950°C に1時間焼鈍し、他は熔接のままビード横断面を研磨した。そして肉眼観察および顕微鏡検査により、熔着金属内の気孔の多少、非金属介在物の量および形状の変化を、多くの試片につき比較検討した。また種々の腐蝕剤により Wohrman 試験を行った。

3 実験結果

(a) 気孔

ビード横断面につき気孔を数えた値を Table 3 に示した。被覆量が少ないのでいずれの心線の場合も、気孔が若

Table 3 Number of Blow Hole in Weld Metal

Mark of core wire	24	23	22	15	13	10	8	3	19	18	A
Amount of coating											
4 gr/38cm	2	0	5	3	5	4	5	0	18	11	16
2 "	4	11	10	18	18	18	7	16	34	30	36

干現われているが、界域Ⅲ内に組成点を有する心線19, 18 および純鉄心線Aによる熔着鋼は、界域ⅠおよびⅡ内に組成点を有するその他の記号の心線による熔着鋼の場合に較べ、気孔が著しく多い。界域Ⅰ内のものと界域Ⅱ内のものととの区別は明らかではないが、界域Ⅰ内のものによる結果の方が、気孔はやゝ少ないようである。

×500

Photo. 1 Inclusions in weld metal 24, no etching.

×500

Photo. 2 Inclusions in weld metal 3, no etching.

×500

Photo. 3 Inclusions in weld metal A, no etching.

×500

Photo. 4 Inclusions in weld metal 19, no etching.

Table 4 Result of Wohrman Test

Field ¹ in which core wire exists	Mark of weld metal	Testing reagent and etching time ²					
		Sulphur printing 20sec	10% nitric acid in alcohol 10sec	10% chromic acid in water 5min	Boiling alkali- ne sodium pic- rate 5min	Saturated solution of stannous chloride in alcohol 10min	20% aq. solution of hydrofluoric acid 10min
I	A	Dark grey part in eutectic ³ is destroyed. Spherical inclusions without eutectic are partly destroyed.	Matrix in eutectic ³ is weakly attacked. Eutectic becomes clearly.	Same as left column	Apart of eutectic ³ is completely destroyed.	Dark grey part in eutectic ³ is completely destroyed and only light grey part remains.	Completely destroyed.
	3	almost no change	Weakly attacked	Same as left column	Apart of inclusion is destroyed.	Some as left column	◇
	8	◇	◇	◇	◇	◇	◇
	10	◇	◇	◇	◇	◇	◇
	13	◇	Spherical inclusions are weakly attacked. Angular inclusions don't change.	◇	Same as left column	◇	◇
II	15	◇	◇	◇	◇	◇	◇
	18	Dark grey matrix in eutectic ² is destroyed. Spherical inclusions are partly attacked.	Matrix in eutectic ³ is attacked, and eutectic becomes clearly.	Same as left column	Apart in eutectic ³ is completely attacked.	Dark grey part in eutectic ³ is completely destroyed, and only grey part remains.	◇
	19	◇	◇	◇	◇	◇	◇
I	22	Almost no change	No change	No change	Comparatively large inclusions become pits. Almost no change	Same as left column	All inclusions are attacked. Contour of inclusions seemed as silica are well-defined.
	23	◇	◇	◇	◇	◇	◇
	24	◇	◇	◇	◇	◇	◇

Remarks : —1. See Fig. 1

2. Etching was overlapped on the same specimen and the same inclusion was observed. Another specimen was prepared for only sulphur printing.

3. Eutectic exists in large spherical inclusions.

(b) 非金属介在物

熱処理の差による非金属介在物の量および形状の差違は認められなかった。非金属介在物は顕微鏡検査により、次の3種に大別できる。

(i) 比較的大きな球状のもの、灰色または黒灰色で大きなものは共晶組織を有している。0.002~0.02mm。

(ii) 比較的大きく角ばったもの、0.002~0.01mm。

(iii) 他に一様に分布し微細なもの、0.001mm以下。

界域Ⅰ内に組成点を有する心線による熔着鋼には、Photo. 1に見られるように、介在物(i)は殆んどまたは全く見られず、(ii)および(iii)のものが多く、界域Ⅱ内に組成点を有する心線による熔着鋼には、Photo. 2に見られるように、あまり大きくない灰黒色の介在物(i)が見られ、(ii)は殆どなく、(iii)の介在物も少ない。A心線および界域Ⅲ内に組成点を有する心線による熔着鋼には、Photo. 3および4に見られる如く、介在物(i)が多い。この場合には数も著しく多く、形の大きなものが比較的多く存在し、この種介在物は共晶組織を有している。また共晶組織を持たない単色の球状介在物は、界域Ⅱ内に組成点を有する心線による熔着鋼の場合に較べ、色調は淡い灰色である。また界域Ⅲ内に組成点を有する心線による熔着鋼には(iii)の介在物も多い。

(c) Wohrman 試験による非金属介在物の形状

これら非金属介在物を「鉄鋼中の非金属介在物に対するWohrman 識別法」Campbell および Comstock の方法をWohrman が修正したもの)により調べた結果を、Table 4に要約した。

界域Ⅲ内に組成点を有する心線およびA心線による熔着鋼に現われる介在物の内、共晶組織を有する大きな球状の

ものは、飽和第一錫アルコール溶液による10分間腐蝕で殆ど破壊される。またこれは20%弗酸水溶液による10分間腐蝕では完全に破壊される。同じく球状のやゝ小さい単色の介在物は苛性ソーダとピクリン酸との混合溶液中で5分間沸騰すると完全に破壊され、これは恐らく FeO-MnC 固溶体であろうと考えられる。Photo. 5 はその一例である。Photo. 6 は、心線19による熔着鋼中の共晶を持つ球状介在物をサルファ・プリントした後に、塩化第一錫アルコール溶液で腐蝕した写真である。共晶は全く破壊されて見られないが、他は未だ完全に破壊されていない。これらの介在物も FeO-MnO 固溶体のみではなく、 SiO_2 を若干含む不飽和珪酸塩が共晶の一分成分として存在していると考えられる。

界域Ⅱ内に組成点を有する心線による熔着鋼中の球状介在物には共晶は見られず、形も比較的小さく、色は殆ど黒色に近い。これらの介在物は Wohrman 試験の際、いずれの酸に対しても若干の抵抗を示し、不飽和珪酸塩であることが想像される。Photo. 7 はその一例で、10%硝酸アルコールで10秒間、10%クロム酸水溶液で5分間、さらに苛性ソーダとピクリン酸との混合溶液中で5分間沸騰して腐蝕した後、飽和第一錫アルコール溶液で10分間腐蝕したものであるが、未だ完全に破壊されていない。Photo. 8 は、これをさらに20%弗酸水溶液で10分間腐蝕して、完全に破壊した状態を示す。

界域Ⅰ内に組成点を有する心線による熔着鋼中の介在物は、酸に対して殆ど変化なく、弗酸によって始めてPhoto. 9のように侵される。これは明らかに無水珪酸である。

Photo. 10, 11 および 12は、心線3, 19, および24による熔着鋼を弗酸で腐蝕した後、軽くラシャ布で研磨して非

×500

×2250

×500

×500

Photo. 5 Inclusions in weld metal 19 after etching with 10% HNO_3 in alcohol, 10% chromic acid in water and boiling alkaline sodium picrate. All inclusions are destroyed.

Photo. 6 Unsaturated silicate inclusion in weld metal 19 after sulphur printing and etching with saturated solution of stannous chloride in alcohol. Eutectic in inclusion is destroyed, and matrix is not yet completely attacked.

Photo. 7 Inclusion in weld metal 3 after etching with 10% HNO_3 in alcohol, 10% chromic acid in water, boiling alkaline sodium picrate and saturated solution of stannous chloride in alcohol. Inclusion is partly destroyed.

Photo. 8 Same as Photo. 7 after etching with 20% aq. solution of hydrofluoric acid. Inclusion is completely destroyed.

×2250

×500

×500

×500

Photo. 9 Silica inclusions in weld metal 24 after etching with each acid and 20% aq. solution of hydrofluoric acid

Photo. 10 Inclusions in weld metal 3 after etching with 20% aq. solution of hydrofluoric acid and lightly polishing

Photo. 11 Inclusions in weld metal 19 after etching with 20% aq. solution of hydrofluoric acid and lightly polishing

Photo. 12 Inclusion in weld metal 24 after etching with 20% aq. solution of hydrofluoric acid and lightly polishing

金属介在物の分布状態を際立たせたものである。これらの比較によっても、界域Ⅱ内に組成点を有する心線3による熔着鋼の地が最も清浄で、界域Ⅲ内に属する19が最も汚いことがわかる。

×500

なお界域Ⅲ内に組成点を有する心線による熔着鋼中には、Photo. 13に見られるような細長い介在物が存在している。地の結晶粒界に存するこの皮膜も仔細に検すると共晶組織を示す。そしておそらく硫化物が含まれているものと考えられる⁹⁾。

Photo. 13 Sulphide inclusion in weld metal 19

る熔着鋼には、球状介在物が著しく多い。そしてその大きなものは黒灰色部と灰色部とからなる共晶組織を持っている。またこの界域内の心線によるものは他も非常に汚い。

7. またこの界域内の心線によるものには硫化物と思われる皮膜状の介在物が共存する。これらの事実は、著者の一人が既に理論的に詳述し、実際的にも長年主張してきた次の提案「界域Ⅱ内に組成点を有し、適当量のマンガンおよび珪素を含む心線による熔着鋼は、酸素含量少なく、脱酸生成物も不飽和珪酸塩であるから、熔融鋼中で凝集して浮上りやすく、結局凝固熔着鋼が清浄である。従ってこのような心線を熔接棒として使用することが、すぐれた熔着鋼を得る1つの方法である。」の妥当性を裏づける実験的根拠の一群である。

文 献

4 実験結果の総括

本報の実験結果を要約すると、次の如くである。

1. 熔着鋼中の気孔は、使用心線のマンガン含量および珪素含量の増加および被覆量の増加につれ減少する。

2. 高珪素含量の心線によるビードの表面には開口孔が現われる。

3. 界域Ⅱ内に組成点を有する心線による熔着鋼は、界域ⅠおよびⅢ内に組成点を有する心線ならびに純鉄心線による熔着鋼に比べ、非金属介在物少なく清浄である。

4. Wohrman 試験の結果、界域Ⅰ内に組成点を有する心線による熔着鋼には、無水珪酸と思われる光った介在物が多く存在する。このものは酸に対し最も強い抵抗を示した。

5. 界域Ⅱ内に組成点を有する心線による熔着鋼には、不飽和珪酸塩と思われるあまり大きくない球状の黒色介在物が存在するが、その数は著しくない。

6. 界域Ⅲ内に組成点を有する心線および純鉄心線によ

- 1) 関口春次郎；熔接学会誌，19（1950）40～48.
- 2) H. Sekiguchi；A New Proposal for Steel Filler Wire for Welding, Memoirs of the Faculty of Engineering, Nagoya University, 3（1951）45～80
- 3) 関口春次郎；熔接用鋼線材についての新提案，熔接学会刊行単独論文（1952）
- 4) 関口春次郎，安藤精一，中村広一；熔接学会誌，19（1950）101～108.
- 5) 関口春次郎，森本泉，益本功；熔接学会誌，19（1950）122～151.
- 6) 関口春次郎，松永寿男；名古屋産業科学研究所報告 No. 2（1950）34～38.
- 7) 関口春次郎，森本泉；名古屋産業科学研究所研究報告，No. 5（1952）28～32
- 8) 関口春次郎，森本泉；熔接学会誌，23（1954）230～238；24（1955）11～17，72～80，132～137
- 9) 鋼中の酸素含量と硫黄含量については W. A. Fischer u. T. Cohnen；Arch. Eisenhüttenw. Jg. 21（1950）355～366. W.A. Fischer u. H. Engelbrecht；Stahl u. Eisen 75（1955）Nr. 2，70～75.