溶接雰囲気中の窒素の利用について (第1報)*

—低合金耐熱鋼の場合—

関口春次郎** 益本 功** 小西博典** 鈴木勇武**

Use of Nitrogen in Welding Atmosphere (Report 1)*

—for Low Alloy Heat Resisting Steels—

By Haruziro Sekiguchi** Isao Masumoto** Hiromori Konishi** and Isamu Suzuki**

Abstract

Nitrogen is not always detrimental to weld metal. It may have an effect of increasing of hardness of wear resisting steel and strength of steel at elevated temperature. Moreover it may stabilize austenitic phase.

It was studied in this report to use nitrogen from welding atmosphere as alloying element of weld steels. three kinds of electrode wire were used : 1 Mn-0.5 Si, 2.5 Cr-1 Mo and 5 Cr-0.5 Mo. Bead-on-plate specimens were made by each of these electrode wires with $\text{CO}_2\text{-N}_2$ or Ar- N_2 shielded arc welding. Nitrogen content of supplied gas was varied from 0 to 10%. Weld steels were given various heat treatment : as welded, water quench and anneal at temperature from 100 to 600°C after water quench. Vickers hardness was measured about those specimens. And then mechanical properties of all weld metals by these electrode wires with CO_2 , $\text{CO}_2\text{-A}$, $\text{CO}_2\text{-N}_2$ shielded arc welding were compared at room temperature and 400°C.

The experiment has revealed the following ;

- 1) There is a certain relation between a nitrogen content of weld steel and one of supplied gas, and it is variable according to a content of alloying element of weld metal. Chromium decreases a nitrogen content of weld metal and increases a critical nitrogen content of atmosphere in which a weld metal becomes porous.
- 2) Increasing the nitrogen content of weld metal, it becomes harder.
- 3) The more chromium content of weld metal increases, the harder nitrogen makes weld metal.
- 4) A weld metal which contains nitrogen and some alloying elements became harder in the case it was annealed at 100 to 300°C after water quench than in the case it was only water quenched.
- 5) A weld metal by 5 Cr-0.5 Mo electrode wire with $\text{CO}_2\text{-N}_2$ shielding gas revealed a higher value of ultimate tensile strength than CO_2 or $\text{CO}_2\text{-A}$ shielding.

1. 緒 言

一般に溶接雰囲気中に存在する窒素は、とくに鋼材の溶接において有害作用をおよぼすものと考えられる。すなわち、すでに著者らによって明らかにされているごとく、フェライト鋼（軟鋼）の溶接において、アーク雰囲気中に侵入するわずかな数%の窒素は溶着金属を多孔性にするのである。また溶着鋼中の窒素含量が高いと、ぜい化の傾向がある。

しかしながら、溶接継手あるいは肉盛溶接部の常温および高温強度を高め、あるいは耐摩耗性のためにかたさを増す要求に対して、窒素は必ずしも有害元素ではない。したがってある種の鋼材の溶接ではアーク雰囲気

中の窒素含量を数%以下とし、その範囲で窒素を溶接部に合金元素として添加し利用することが考えられる。

さらに、オーステナイト鋼の溶接においては、アーク雰囲気中に60%まで窒素が存在しても、溶接部は多孔性にならず健全である。しかも窒素はオーステナイト安定剤として知られているので、このような範囲内で溶接雰囲気中の窒素を利用し得る。

またアーク雰囲気をもこのように調整しながら溶接を行えば、ガスシールド金属アーク溶接により短絡移行の条件を採用でき、肉盛溶接あるいはステンレス鋼薄板の溶接に好都合であり、多くの利点を得られるものと思われる。

以上のような考えから本研究に着手したのであるが、本報ではまず予備的に低合金耐熱鋼を対象として行った実験結果について述べる。

* 原稿受付 昭和39年9月16日 (昭和37年度秋季学会講演会にて発表)

** 正 員 名古屋大学工学部 Member, Nagoya University

Table 1 Chemical analyses of electrodes and base metals

Electrodes	Elements								
	C	Si	Mn	Cr	Mo	Ni	P	S	Cu
1 Mn-0.5 Si	0.09	0.35	0.87	0.07	<0.03	0.14	0.025	0.010	0.35* 0.15
2.5 Cr-1 Mo	0.09	0.34	0.51	2.54	0.94	0.13	0.010	0.015	0.37* 0.19
5 Cr-0.5 Mo	0.09	0.37	0.62	5.32	0.51	—	0.012	0.008	0.17
Base metals; 6 mm	0.13	0.49	1.38	0.05	—	—	0.011	0.009	—
9 mm	0.19	0.38	1.39	0.06	<0.03	—	0.023	0.017	—

Remak: —* Including copper coating

2. 実験方法

Table 1 に示す 1 Mn-0.5 Si, 2.5 Cr-1 Mo, 5 Cr-0.5 Mo の 3 種の鋼線を用い, 種々の割合に窒素を含む混合ガスを送り, 全自動 CO₂-O₂ アーク溶接機により, 6×50×100 mm 高張力鋼板上に, いわゆる短絡移行の溶接条件で約15パスの 3 層ビードを盛上げた。

送給ガスとしては, 主ガスをそれぞれ炭酸ガスおよびアルゴンとして, これに窒素ガスを 1~10% 混合した。

使用鋼線の直径はいずれも 1.6 mm, 溶接条件は Table 2 に示すとおりである。

Table 2 Welding condition

Welding current	150 A
Arc voltage	20 V
Total feed gas	50 cfh (23.6 l/min)
Traveling rate	30 cm/min

Fig. 1 Test pieces

溶着後試験片はいずれも X 線透過写真により, 気孔の有無を調べた。そして最上層の第 3 層目を切削除去して, 平滑な面に仕上げ, 切削片は分析試料とした。さらに試験片は Fig. 1 に示すごとく, 10 ケに分割し, 溶接のまま, 900°C に真空加熱後炉冷または水中に急冷し, あるいはさらに急冷試片を 100~600°C の各温度および各時間に再び真空中で焼もどしてかたさ (ビッカースかたさ, 荷重 10 kg) を調べた。

つぎに CO₂ 15 l/min + N₂ 0.3 l/min, CO₂ 15 l/min +

Ar 7.5 l/min, CO₂ 15 l/min + Ar 3 l/min, CO₂ 20 l/min の各混合ガスを送給し, Table 1 に示す化学組成の 9×50×100 mm 短冊鋼板上に, Table 2 とほぼ同じ溶接条件で半自動溶接により厚さ 15 mm の肉盛溶接を行なった。

この全溶着鋼から Fig. 2 に示すごとき引張試験片を切削採取し, 常温および 490°C において引張試験を行なった。

3. 実験結果

i) 溶着鋼に気孔を発生する送給ガスの限界窒素ガス混合率

Fig. 3 はそれぞれ Ar-N₂ および CO₂-N₂ 混合ガス

Fig. 2 Tension test pieces of all weld metal **Fig. 3** Effects of nitrogen content of supplied gas and composition of electrodes on the porosity of ferritic weld metal

を送給した場合の送給ガスの窒素混合率と, 一定の長さの溶着鋼の X 線写真に現われた気孔数との関係である。両図によりフェライト溶着鋼でも合金元素の成分, 組成により, 窒素による溶着鋼の気孔発生の感受性は異なることがわかる。すなわち, CO₂-N₂ 送給ガスで Mn-Si 系の鋼線の場合は著者がすでに報告した送給ガスの窒

Table 3 Chemical composition of all weld metal with CO₂-N₂ supplied gas

Used electrode wire	N ₂ -content of supplied gas, vol. %	N ₂ -content of weld metal, wt. %			C	Si	Mn	Cr	Mo
		soluble	insoluble	total					
1 Mn-0.5 Si	0	.011	.001	.012	.08	.17	.37	.06	<.03
	1.3	.020	.001	.021	.08	.17	.38	.07	<.03
	2.5	.024	.003	.027	.08	.17	.63	.06	<.03
	3.8	.026	.001	.027	.08	.18	.60	.06	<.03
	5.0	.029	.001	.030	.08	.17	.57	.06	<.03
	6.2	.032	.001	.033	.08	.17	.64	.07	<.03
	7.4	.036	.001	.037	.08	.20	.61	.07	<.03
	8.7	.039	.001	.040	.08	.20	.62	.06	<.03
2.5 Cr-1 Mo	0	.009	.004	.013	.10	.22	.24	1.95	.71
	1.3	.014	.002	.016	.10	.20	.23	2.06	.75
	2.5	.016	.002	.018	.09	.20	.23	2.07	.73
	3.8	.021	.004	.025	.08	.19	.21	2.13	.75
	5.0	.024	.004	.028	.08	.20	.22	2.18	.75
	6.2	.027	.003	.030	.09	.21	.22	2.05	.72
	7.4	.032	.003	.035	.10	.21	.23	1.99	.71
	8.7	.033	.005	.038	.08	.20	.24	2.06	.72
5 Cr-0.5 Mo	0	.013	.00	.013	.10	.25	.62	4.17	.44
	1.3	.017	.00	.017	.10	.24	.58	4.30	.45
	2.5	.019	.001	.020	.10	.24	.56	4.22	.44
	3.8	.022	.001	.023	.10	.24	.60	4.36	.44
	5.0	.022	.002	.024	.10	.24	.60	4.23	.44
	6.2	.025	.001	.026	.10	.24	.62	4.23	.44
	7.4	.029	.001	.030	.11	.24	.58	4.26	.44
	8.7	.031	.001	.032	.11	.24	.60	4.12	.43
	9.9	.036	.001	.037	.11	.24	.60	4.20	.45

Table 4 Chemical composition of all weld metal with Ar-N₂ supplied gas

Used electrode wire	N ₂ -content of supplied gas, vol. %	N ₂ -content of weld metal, wt. %			C	Si	Mn	Cr	Mo
		soluble	insoluble	total					
1 Mn-0.5 Si	0	.009	.014	.023	.05	.36	.84	.07	<.03
	1.2	.019	.018	.037	.05	.36	.86	.07	<.03
	2.4	.032	.018	.050	.05	.36	.83	.06	<.03
2.5 Cr-1 Mo	0	.016	.001	.017	.06	.30	.60	2.48	.91
	1.2	.030	.001	.031	.06	.32	.54	2.50	.90
	2.4	.042	.002	.044	.06	.32	.56	2.51	.92
5 Cr-0.5 Mo	0	.014	.001	.015	.10	.39	.70	4.92	.49
	1.2	.028	.001	.029	.13	.39	.72	4.83	.47
	2.4	.033	.001	.034	.13	.35	.72	4.95	.49
	3.6	.039	.001	.040	.13	.39	.72	4.82	.47
	4.7	.045	.001	.046	.13	.38	.69	4.96	.49
	5.9	.047	.001	.048	.14	.37	.70	4.83	.47
	7.1	.054	.000	.054	.10	.39	.67	4.99	.48
	8.3	.059	.002	.061	.11	.39	.67	4.85	.48

素混合率4~5%で溶着鋼は多孔性になっているが、2.5%Cr 鋼線による場合には、気孔を発生し始める送給ガスの窒素混合率は8~9%、さらに5%Cr 鋼線による場合には本実験範囲の10%窒素まで気孔が発生しなかった。

また Fig. 3 によれば、同一鋼線を使用し、同一窒素混合率でも、Ar-N₂ 混合ガスは CO₂-N₂ 混合ガスに比べ、気孔を発生しやすい。このような現象についてはすでに軟鋼およびオーステナイト鋼についての実験の場合にも認め、報告したことがある¹²⁾。

ii) 送給ガスの窒素混合率と溶着鋼の化学組成との関係

Table 3 および 4 に溶着鋼の分析結果を示す。同表に示すごとく CO₂-N₂, Ar-N₂ いずれの混合ガスの場合も、本実験範囲の窒素混合率10%までは窒素混合率の増

加により溶着鋼の炭素、ケイ素、マンガン、クロムおよびモリブデン含量に大差は認められない。もっとも、Ar-N₂ 混合ガスに比べれば、CO₂-N₂ 混合ガスの場合、溶着鋼のこれらの元素含量はいずれも低い。これは明らかに炭酸ガスの酸化性によるものである。

送給ガスの窒素混合率と溶着鋼の全窒素含量との間には Fig. 4 に示すごとく、一定の関係が認められる。しかも同一の送給ガス窒素混合率に対し、溶着鋼のクロム含量の増加するほど全窒素含量は減少し、また Ar-N₂ 混合ガスの場合は CO₂-N₂ 混合ガスの場合より一般に溶着鋼の窒素含量が高い。しかも窒素含量は溶接条件によって著しく影響される。すなわち Fig. 5 に示すごとく、アーク電圧 20 V, 溶接電流 150 A のいわゆる短絡移行条件に比べ、アーク電圧および溶接電流が高い場合は溶着鋼の窒素含量が多くなっている。

Fig. 4 Relation between nitrogen content of supplied gas and that of weld metals by various electrodes

Fig. 5 Effect of welding condition on the nitrogen content of weld metal by 2.5 Cr-1 Mo electrode

iii) 溶着鋼のかたさにおよぼす窒素含量の影響

Fig. 6 に溶着鋼の窒素含量と溶接のまゝの溶着鋼のかたさとの関係を示す。同図により明らかなごとく、いずれの鋼線による場合も、溶着鋼の窒素含量の増加につれかたさは増している。

そして鋼線のクロム含量が高いほど溶着鋼のかたさは大きく、窒素の効果も著しい。また同一使用鋼線に対しては Ar-N₂ 混合ガスの場合が CO₂-N₂ 混合ガスの場合に比べ、同一窒素含量に対し、ややかたさが大である。

Fig. 6 Effect of nitrogen content of weld metal on its hardness, as welded

Fig. 7 Effect of nitrogen content of weld metal annealed at 900°C and cooled in furnace on its hardness

Fig. 8 Effect of nitrogen content of weld metal water-quenched at 900°C on its hardness

Fig. 9 Effect of heat treatment of weld metal of 1 Mn-0.5 Si with $\text{CO}_2\text{-N}_2$ supplied gas on its hardness

Fig. 10 Effect of heat treatment of weld metal of 2.5 Cr-1 Mo with $\text{CO}_2\text{-N}_2$ supplied gas on its hardness

これは CO_2 の酸化性による合金元素の消耗による相違であろう。

iv) 溶着鋼の熱処理によるかたさの変化

溶着鋼を 900°C から炉冷した場合, 5 Cr-0.5 Mo 鋼線による場合以外は溶着鋼のかたさは Fig. 7 に示すごと

Fig. 11 Effect of heat treatment of weld metal of 5 Cr-0.5 Mo with $\text{CO}_2\text{-N}_2$ supplied gas on its hardness

Fig. 12 Effect of heat treatment of weld metal of 5 Cr-0.5 Mo with A- N_2 supplied gas on its hardness

くその窒素含量の増加によりほとんど変化しない。

Fig. 8 は溶着鋼を 900°C から水中に急冷した場合の窒素含量とかたさとの関係である。溶接のままに比べ、かたさが著しく大きくなっているのは当然のことであるが、とくに 1 Mn-0.5 Si 鋼線による溶着鋼の場合は、急冷によって、窒素の硬化の影響が著しく現われている。すなわち Fig. 7 の炉冷の場合と Fig. 8 の急冷の場合と比較すれば、1 Mn-0.5 Si 鋼線による曲線の傾きに著しい相違が認められる。

Fig. 9, Fig. 10, Fig. 11 および Fig. 12 は各溶着鋼を 900°C から水中に急冷した後, 100° から 600°C ま

での各温度で焼もどした場合のかたさにおよぼす変化を示している。Mn-Si 系鋼線および 5Cr-0.5Mo 鋼線による場合は急冷のままのものよりも 100~300°C に焼もどした場合のほうが Fig. 9 および Fig. 11 に示すごとく、よりかたさは大になっている。これは窒素による時効硬化あるいは炭化物の析出によるものと考えられるが、これらの点については顕微鏡観察のみでは十分確認できなかった。しかし 2.5Cr-1Mo 鋼線による場合は急冷の場合がもっともかたくマルテン変態による硬化が著しく時効硬化はあまり顕著に現われていない。同様の傾向は各層のかたさ測定結果においても認められた。

▼ 顕微鏡組織

Mn-Si 系鋼線による溶着鋼には窒素含量が増加するにつれ、第 1 層および第 3 層とも明りょうな braunite の増加および微細な窒化鉄の析出が認められた。また、Cr-Mo 系鋼線の場合には、溶着鋼の窒素含量の増加とともにパーナイトおよび地のマルテンサイトの組織が細くなる傾向が認められ、さらに地に微細な窒化物が観察された。

Photo. 1 は Mn-Si 系鋼線による溶着鋼で窒素含量 0.030% (送給ガス $\text{CO}_2\text{-}5\%\text{N}_2$) の場合の溶接のまま炉冷、焼入れおよび焼入れ後 100°C に焼もどした組織を

示す。

Photo. 2 は 2.5Cr-1Mo 鋼線による窒素含量 0.028% の溶着鋼 (送給ガス $\text{CO}_2\text{-}5\%\text{N}_2$) の溶接のまま炉冷、焼入れおよび焼入れ後 100°C に焼もどした組織である。900°C から炉冷された溶着鋼には braunite に似た組織と地に微細に析出した窒化物が見られる。これが 900°C から急冷された場合にはマルテンの地に部分的に針状の析出物を含む組織が見られる。地の微細な針状析出物は窒化物と思われる。

Photo. 3 は 5Cr-0.5Mo 鋼線による窒素含量 0.024% の溶着鋼 (送給ガス $\text{CO}_2\text{-}5\%\text{N}_2$) の溶接のまま炉冷、焼入れおよび焼入れ後 100°C に焼もどした組織である。焼入れした組織はほとんど一様なマルテンで、100°C の焼もどしによる組織変化は光学顕微鏡では認められなかった。

vi) 全溶着鋼の常温および高温引張試験結果

Fig. 13 は 1Mn-0.5Si 鋼線による溶着鋼の常温および 400°C における引張試験結果である。 $\text{CO}_2\text{-N}_2$ 送給ガスの場合の常温における引張強さはもっとも大で、400°C における強さは CO_2 および $\text{CO}_2\text{-Ar}$ 送給ガスの場合に比べ、大差がない。伸びは一般に $\text{CO}_2\text{-N}_2$ 送給ガスの場合には低下している。

Photo. 1 Microstructures of weld metal by 1 Mn-0.5 Si electrode with $\text{CO}_2\text{-}5\%\text{N}_2$ supplied gas, nitrogen content of weld metal 0.030% ($\times 400$) $\times 4/5$

(i) as welded

(ii) annealed and furnace cooled

(iii) water-quenched at 900°C

(iv) annealed at 100°C after water-quench

Photo. 2 Microstructures of weld metal by 2.5Cr-1Mo electrode with CO_2 -5% N_2 supplied gas, nitrogen content of weld metal 0.028% ($\times 400$) $\times 4/5$

Fig. 13

Mechanical properties of all weld metals by 1Mn-0.5Si electrode with various feed gases

Fig. 14 は 2.5Cr-1Mo 鋼線による実験結果である。同図によれば CO_2 15 l/min-A 3 l/min 送給ガスの場合が常温および 400°C における強さがもっとも大で CO_2 - N_2 送給ガスの場合はやゝ低い値を示している。

Fig. 15 は 5Cr-0.5Mo 鋼線による溶着鋼の 400°C における引張試験結果である。 CO_2 - N_2 送給ガスの場合には他の送給ガスの場合に比べ、引張強さに著しい差異が認められる。

(i) as welded

(ii) annealed and furnace cooled

(iii) water-quenched at 900°C

(iv) annealed at 100°C after water-quench

Photo. 3 Microstructures of weld metal by 5Cr-0.5Mo electrode with CO₂-5% N₂ supplied gas, nitrogen content of weld metal 0.024% (×400)×4/5

Fig. 14 Mechanical properties of all weld metals by 2.5Cr-1Mo electrode with various feed gas

4. 総 括

フェライト系溶着鋼のかたさおよび高温強度を高める
目的で、ガスシールドアーク溶接雰囲気窒素ガスを合

金として吸収させ、次のことを確かめた。

i) 送給ガスの窒素分圧と溶着鋼の窒素含量との間に
はほぼ一定の関係が認められる。しかし溶着鋼の窒素含
量にはさらに鋼線の化学組成および溶接条件が影響を与

Fig. 15 Mechanical properties of all weld metals by 5Cr-0.5Mo electrode with various feed gas at elevated temperature

える。

ii) フェライト溶着鋼の場合も溶着鋼に気孔を発生し始める送給ガスの限界窒素混合率は、溶着鋼に含まれる合金元素の種類と量により異なる。すなわち Cr 含量の多い溶着鋼は気孔を発生しがたい。

iii) 溶着鋼の窒素含量の増加とともにそのかたさは一般に上昇する。とくに急冷した Mn-Si 系鋼線による溶

着鋼の場合は、この効果が著しい。また 1Mn-0.5Si 鋼線および 5Cr-0.5Mo 鋼線による溶着鋼は焼入れたままよりも、100°C~300°C に焼もどしたほうがよりかたさは大であった。しかし焼なまされた溶着鋼について窒素による硬化の影響は 5Cr-0.5Mo 鋼線を除き 1Mn-0.5Si および 2.5Cr-1Mo 鋼線による場合、ほとんど認められなかった。

iv) Mn-Si 系鋼線による溶着鋼の強さは、常温において CO₂-N₂ 送給ガスの場合が CO₂ および CO₂-Ar 送給ガスに比べもっとも大であったが、400°C においては大差がなかった。5Cr-0.5Mo 鋼線による溶着鋼の 400°C における強さは CO₂-N₂ 送給ガスの場合が CO₂ および CO₂-Ar 送給ガスに比べ著しく高く、窒素の効果が認められた。

5. 結 論

フェライト系溶着鋼の場合もガスシールドアーク溶接雰囲気から窒素を合金せしめ、その効果を利用できることを実験的に示した。

参 考 文 献

- 1) 関口, 益本: ガス被包金属アーク溶接による鋼材溶接部の気孔生成について, (第1報) 窒素の影響, 溶接学会誌, **29** (1959), No. 7, 463~472
- 2) 関口, 益本, 栗林: 18-8 ステンレス鋼のガス被包アーク溶接について, 溶接学会誌, **31** (1962), No. 6, 435~451