溶接金属の窒素含量におよぼす溶接雰囲気 ならびに溶接極性の影響*

—Fe-Cr-Ni 系溶接金属の窒素吸収に関する基礎的研究(第1報)—

小林 卓郎** 桑名 武** 菊地 靖志**

Effect of Welding Atmospheres and Welding Polarity on the Nitrogen Content of Weld Metals*

—Fundamental Study on the Nitrogen Absorption by Fe-Cr-Ni Weld Metals (Report 1)—

by Takuro Kobayashi,** Takeshi Kuwana** and Yasushi Kikuchi**

Abstract

Mild steel and stainless steel were welded in controlled arc atmospheres.

Effect of nitrogen partial pressures in the welding atmospheres of N_2 , N_2 -Ar, N_2 - O_2 , Air, N_2 - CO_2 or N_2 - H_2 and welding polarity on the nitrogen content of weld metals was systematically studied.

The main results obtained are summarized as follows:

1. The nitrogen content of weld metals made in neutral or reducing atmospheres such as N_2 -Ar or N_2 - H_2 increases with the increase of the partial pressure of nitrogen.
2. The co-existence of oxidizing gas with N_2 in the arc atmosphere increases greatly the nitrogen content of weld metals.
3. Anomalous absorption of nitrogen was observed at low pressures of the arc atmospheres.
4. The nitrogen content of mild steel weld metals made in N_2 , N_2 -Ar, or N_2 - H_2 welding atmospheres is not influenced by welding polarity, while the nitrogen content of stainless steel weld metals made with DCSP is more than that with DCRP.
5. In oxidizing atmospheres such as N_2 - O_2 or N_2 - CO_2 , weld metals absorb much more nitrogen with DCRP than with DCSP.

1. 緒 言

アーク溶接過程におけるガス—金属反応は溶接工学上きわめて重要な課題であると考えられるが、その基礎的系統的研究は少ない。

著者らは数年来、各種溶接金属の窒素ガス吸収に関して系統的な研究をすすめている¹⁻⁵⁾。

本研究はその一環で Fe-Cr-Ni 系合金の溶接過程での窒素吸収の挙動を系統的に明らかにすることを目的としている。

窒素は強力なオーステナイト形成元素であることはよく知られている。したがってステンレス鋼溶接金属の窒素吸収の問題は実用的にも興味がある。

また鋼の無被包アーク溶接の基礎的資料を得るためにも意義あるものと考えられる。

本報告はその第1報で、軟鋼およびステンレス鋼溶接金属の窒素含量におよぼす雰囲気および極性などの影響についての結果を内容としている。すなわち、軟鋼およびステンレス鋼を用いて N_2 , N_2 -Ar, N_2 - O_2 , 空気, N_2 - CO_2 および N_2 - H_2 の各雰囲気中で直流逆極性および正極性で溶接を行い、雰囲気中の窒素分圧および極性と溶接金属の窒素含量(N)との関係を求めた。さらに酸化性雰囲気すなわち N_2 - O_2 , N_2 - CO_2 系において観察された溶接金属の窒素吸収増長現象の機構についての著者らのこれまでの推定¹⁾を実験的に確認するために溶接後の雰囲気ガスを分析し、窒素酸化物の生成と溶接金属の窒素含量との相関性を明らかにした。

またアーク雰囲気中のガスイオンの状態から窒素含量におよぼす溶接極性の影響についても考察を行った。

2. 実験装置および方法

2.1 実験装置

溶接過程で生成される酸化窒素をしらべる実験(2.3

* 原稿受付 昭和45年9月24日(昭和42年度春, 秋季全国大会に発表)

** 正 員 東北大学工学部 Member, Department Metal Processing, Faculty of Engineering, Tohoku University, Sendai

で記述) の場合を除き, 溶接金属の窒素含量を求めるための試験片の溶接はすべて溶接雰囲気調整装置¹⁾を用いて行った。Fig. 1 にその概略を示す。本装置は内容積約 1.5 m^3 の鋼製容器で内圧を $1 \times 10^{-3} \text{ mm Hg} \sim 6 \text{ atm}$ に保持可能のものである。この中に消耗電極型全自動溶接機のヘッド部を入れ $1.6 \text{ mm} \phi$ の軟鋼線あるいはステンレス鋼線を消耗電極として直流逆極性および正極性で溶接した。使用した電源はセレン整流定電圧型直流溶接機であり, 装置内に封入するガスはシリカゲル脱水装置を通して脱水した。

Fig. 1 Welding chamber

2.2 実験操作

窒素含量測定試験片の形状寸法を Fig. 2 に示す。試験片の表面および裏面の酸化物などを除き, 装置内にセットし装置内を $1 \times 10^{-1} \text{ mm Hg}$ 以下に排気した後, 所定のガスを所定の圧力まで封入し, 溶接を行った。溶接進行速度は 20 cm/min とし, Fig. 2 に示すように同一条件で2本の溶接金属を得た。用いた試験片ならびに電極鋼線の化学成分を Table 1 に示す。

Fig. 2 Specimen for nitrogen analysis (unit:mm)

溶接を行ったのち外観検査およびX線透過検査し, 気

孔の発生状況をしらべ, その後 Fig. 2 に示した部分から分析試料を採取し, JIS⁶⁾ にもとづく水蒸気蒸留法により窒素含量を定量した。

2.3 酸化窒素分析法

$\text{N}_2\text{-O}_2$ 雰囲気中でのアーク溶接過程で生成される酸化窒素の定量は次のようにして行った。Fig. 3 に示すごとく小型容器 (内容積約 9 l) に上部から挿入されたガイドチューブをとおり, 電極線を送給し, 容器内にセットされた試験片との間でアークを発生させる。容器内を所定の $\text{N}_2\text{-O}_2$ 混合ガスで十分置換した後コックを閉じて密閉し, 静止の状態でアーク電圧 25 V , 溶接電流 250 A の条件で10秒間アークを発生させる。アーク発生と同時にガスは膨脹するが, このガスを一時ゴム球で受けとめる。アークを切りガスが冷却し元の状態に戻ったのち, 容器側より注射器を用いて一定量のガスを採取し JIS⁷⁻⁸⁾ などにもとづく方法で NO_2 分析を行った。アーク中では主として NO が生成されるが存在する酸素により NO_2 になるものと考えている。

Fig. 3 Apparatus for gas sampling

ガス分析は採取したガスをスルファニル酸, N-(1-ナフチル) エチレンジアミン2塩酸塩およびイソブチルアルコールからなる吸収発色液中に通して NO_2 を溶解させ得られた発色液の吸光度を測定し NO_2 を定量する方法によった。

Table 1 Chemical compositions of electrode wires ($1.6 \text{ mm} \phi$) and base metals (9 mm thick) (wt.%)

		C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	N
Mild steel	base metal	0.021	0.01	0.34	0.023	0.020	—	—	0.004
	electrode wire	0.08	0.03	0.36	0.010	0.020	—	—	0.003
Stainless steel	base metal	0.027	0.96	1.51	0.024	0.011	10.36	18.74	0.028
	electrode wire	0.025	0.31	1.76	0.025	0.009	9.94	20.27	0.061

3. 実験結果

3.1 溶接金属の窒素含量におよぼす溶接電流および極性の影響

溶接金属の窒素含量(N)が使用電流値によって大きな影響をうけることは著者らが度々指摘しているが¹⁻⁵⁾、これまでの結果はいずれも逆極性での溶接の場合である。そこで正極性(DCSP)、逆極性(DCRP)の場合の電流の影響を再確認するため、窒素および空気が1 atmの雰囲気中で軟鋼およびステンレスをそれぞれの電極線(1.6 mmφ)を用いて逆極性および正極性でアーク電圧を25 Vに一定とし、150~350 Aの範囲で溶接を行った。溶接雰囲気が窒素1 atmにおける溶接金属の窒素含量(N)と溶接電流および極性の関係をFig. 4に示す。軟鋼の場合(同図(a))は極性による差は明瞭にみとめられず、溶接電流が増加するとN量はわずかに減少することがわかる。

Fig. 4 Effect of welding polarity and current on the nitrogen content of weld metals made in nitrogen welding atmospheres. (DCRP: electrode positive, DCSP: electrode negative)

すなわち、150 A で N 量は約 0.06% あるものが 350 A で N 量は約 0.05% 程度まで減少している。さらにステンレス鋼の場合(同図(b))も同様に、電流が高くなるにしたがって N 量は減少するが、軟鋼の場合に比べ N

量が大きくかつ極性の影響が明瞭にあらわれ、正極性で溶接を行った方が逆極性溶接の場合より N 量が多い。

次に雰囲気空気が空気 1 atm の場合の結果を Fig. 5 に示す。窒素雰囲気の場合と同様に電流の増加と共に N 量は減少し、しかもその傾向は窒素中溶接に比べて空気中の方が著しいことがわかる。軟鋼の場合、200 A 以下で N 量は正極性の方がやや高いが 200 A をこえると逆極性の方がやや高くなっているがその差は小さい。ステンレス鋼の場合は明らかに正極性の場合より逆極性で溶接を行った方が N 量は高い値となることがわかる。

Fig. 5 Effect of welding polarity and current on the nitrogen content of weld metals made in air welding atmospheres.

軟鋼およびステンレス鋼の逆極性溶接の場合、溶接電流が高くなると N 量が減少するという結果はすでに報告¹⁻³⁾しているが、正極性溶接の場合も同様な結果が得られた。このような現象は従来から指摘しているような溶接電流の増加により消耗電極の溶融速度が速くなり、溶滴の移行速度が大きくなって雰囲気ガスと反応する時間が短くなること、また冷却速度がおそくなり溶融溶接金属から窒素の放出がされやすくなることなどによるものと考えられる。

溶接極性による窒素含量の相違については後で一括して考察する。

3.2 溶接金属の窒素含量におよぼす溶接雰囲気ガスおよび極性の影響

3.2.1 窒素 ($P_{N_2} \leq 1$ atm) 雰囲気圧の影響

前述のように溶接金属の窒素含量は溶接電流に大きく影響されるので以後の実験では溶接電流 250 A, アーク電圧 25 V の条件で行うことにした。Fig. 6 は窒素圧 (P_{N_2}) 0.025~1 atm の範囲で軟鋼およびステンレス鋼を溶接した場合の雰囲気圧 (P_{N_2}) と溶接金属の窒素含量 (N) との関係を示したものである。軟鋼の場合、(同図 (a)) 両極性の場合とも $P_{N_2}=0.05$ atm 附近で N 量が最大値を示し、逆極性で約 0.09%, 正極性で 0.075% 程度となる。 P_{N_2} が 0.4 atm~1 atm の範囲では P_{N_2} が増すと N 量は徐々に増加し $P_{N_2}=1$ atm で両極性の場合ともにほぼ 0.05% となる。 $P_{N_2} < 0.4$ atm の範囲では逆極性の場合の方がやや高い N 量を示すが、 $P_{N_2} > 0.4$ atm では N 量の差はほとんどみとめられない。ステンレス鋼の場合 (同図 (b)) も軟鋼と同様に低圧で N 量が最大値を示す。すなわち $P_{N_2}=0.1$ atm 附近で N 量は逆極性で約 0.4%, 正極性では約 0.3% となり、 $P_{N_2} < 0.4$ atm の範囲で N 量は逆極性の場合が高い。一方 $P_{N_2} > 0.4$ atm では正極性の方がやや高い値となる。両極性の場合とも $P_{N_2}=0.4 \sim 1$ atm の範囲では P_{N_2} による N 量の変化はほとんどなく、 $P_{N_2}=1$ atm にお

Fig. 6 Effect of the pressure of nitrogen and welding polarity on the nitrogen content of weld metals made in nitrogen welding atmospheres.

いて N 量は正極性で約 0.21%, 逆極性で約 0.19% の値を示す。

次に溶接金属に発生した気孔を透過 X 線検査で調べたが、窒素雰囲気中溶接の場合ステンレス鋼では気孔が少ないが、軟鋼では多数発生しているのが知られた。

3.2.2 N_2 -Ar ($P_{N_2}+P_{Ar}=1$ atm) 雰囲気の場合

N_2 -Ar 混合ガスで装置内を 1 atm とし、その中で溶接を行った場合の窒素分圧 (P_{N_2}) と溶接金属の N 量との関係を Fig. 7 に示す。軟鋼の場合 (同図 (a)) は極性による差はみられず、両極性の場合ともに P_{N_2} が 0.05 atm 附近まで N 量は急激に増加し、0.045% 程度となり P_{N_2} がさらに高くなっても N 量の変化は少なく、 $P_{N_2}=1$ atm で約 0.05% となる。Podogaetski⁹⁾ らも極性の影響を求めているが、明瞭な傾向はみとめていない。

Fig. 7 Effect of partial pressures of nitrogen and welding polarity on the nitrogen content of weld metals made in N_2 -Ar gas mixture welding atmospheres.

次にステンレス鋼の場合を同図 (b) に示す。

N 量は P_{N_2} とともに漸次増加し、明らかに全域にわたり正極性の場合の方が高い N 量を示している。溶接金属の気孔は軟鋼の場合は、 P_{N_2} が高いと多数みられたが、ステンレス鋼では非常に少なかった。また本雰囲気の場合はすでに報告²⁾ したと同様、N 量と P_{N_2} の関係は Sieverts の法則にほぼしたがうようであった。

3.2.3 N_2 - O_2 ($P_{N_2}+P_{O_2}=1$ atm) 雰囲気の場合

N_2 - O_2 混合ガス雰囲気中で溶接を行った場合の P_{N_2}

とN量との関係をFig. 8に示す。この結果で注目すべきことは先の $P_{N_2} < 1$ atm系および $P_{N_2} + P_{Ar} = 1$ atm系の場合に比べてN量が著しく高い値を示すことである。軟鋼の場合、両極性の場合とも $P_{N_2} = 0.5 \sim 0.6$ atm附近で最大値を示し、逆極性で約0.16%, 正極性で約0.12%となる。

Fig. 8 Effect of partial pressures of nitrogen and welding polarity on the nitrogen content of weld metals made in N_2 - O_2 gas mixture welding atmospheres.

$P_{N_2} > 0.6$ atm の範囲では P_{N_2} とともにN量は次第に減少し、 $P_{N_2} = 1$ atmでは両極性の場合とも約0.05%となる。この系では全般に逆極性の方が正極性よりも高いN量を示している。

ステンレス鋼でも軟鋼と同様にN量は著しく増加し、 $P_{N_2} = 0.6$ atm附近でN量は最大値を示し、逆極性で約0.4%, 正極性では約0.3%となる。 $P_{N_2} = 1$ atm近傍をのぞいてN量は逆極性の方が高い値を示している。

このように N_2 に O_2 が混合された雰囲気中で溶接すると、溶接金属に多量の窒素が吸収され、しかも逆極性の方が窒素含量が著しく高くなることが知られた。

このような現象はチタン⁴⁾およびアルミニウム⁵⁾を溶

接した場合には認められない。これはチタンやアルミニウムと酸素との親和力が鉄に比べてはるかに強く、溶接金属のN量を増加せしめる酸素の影響を弱くするためではないかと考えている。

気孔は P_{O_2} が高くなると却って減少するが、溶接金属の表面は著しく酸化されていることが知られた。

3.2.4 空気 ($P_{Air} \leq 1$ atm) 雰囲気圧の影響

種々の圧力の空気雰囲気中で溶接を行った場合の結果を P_{N_2} あるいは P_{Air} とN量の関係で示したのがFig. 9である。先の $P_{N_2} \leq 1$ atm系においてみられたような低圧力下での窒素の異常吸収現象がみとめられる。すなわち軟鋼の場合 $P_{N_2} = 0.03$ atm ($P_{Air} = 0.04$ atm)附近でN量は逆極性で約0.21%, 正極性で約0.26%の値を示し最大となる。 $P_{N_2} < 0.4$ atm ($P_{Air} < 0.5$ atm)の範囲ではN量は正極性の場合の方が高いが $P_{N_2} > 0.4$ atmの範囲では反転して逆極性の方が高くなる。

Fig. 9 Effect of partial pressure of nitrogen and welding polarity on the nitrogen content of weld metals made in air welding atmospheres at different pressures.

ステンレス鋼の場合は $P_{N_2} = 0.1$ atm ($P_{Air} = 0.13$ atm)附近の低圧で両極性の場合ともN量の最大値を示し、 $P_{N_2} = 0.1 \sim 1$ atmの範囲では P_{N_2} とともにN量は減少する。全域にわたり逆極性の場合の方が正極性の場

合より明らかに高い N 量となることが知られる。

溶接金属の気孔は雰囲気圧力が低くなるに従い減少することを認めた。

3.2.5 N_2-CO_2 ($P_{N_2}+P_{CO_2}=1\text{atm}$) 雰囲気の場合

N_2-CO_2 混合ガス溶接雰囲気中溶接の場合の P_{N_2} と N 量の関係を Fig. 10 に示す。 N_2-O_2 系の場合と同様に N_2 に CO_2 が混合された場合でも N 量が増加する現象が認められる。 軟鋼の場合, $P_{N_2}=0.6\text{atm}$ 附近で N 量は最大となり, 逆極性では約 0.13%, 正極性では約 0.1% の値を示し逆極性の方が高い N 量となる。

Fig. 10 Effect of partial pressures of nitrogen and welding polarity on the nitrogen content of weld metals made in N_2-CO_2 gas mixture welding atmospheres.

ステンレス鋼の場合も軟鋼と同様の傾向で $P_{N_2}=0.8\text{atm}$ 附近で N 量は最大値を示すが, 極性による明瞭な差はほとんどみられない。

このように N 量が高くなる原因としては, アーク下で $CO_2 \rightarrow CO + O$ 反応により生ずる酸素の影響によるためと考えられる。

本系では軟鋼を $P_{N_2}=1\text{atm}$ で溶接した場合以外, 気孔は非常に少なかった。

3.2.6 N_2-H_2 ($P_{N_2}+P_{H_2}=1\text{atm}$) 雰囲気の場合

N_2-H_2 混合ガス雰囲気中で溶接した場合の P_{N_2} と N 量との関係を Fig. 11 に示す。 軟鋼の場合は極性による差はほとんどみられず P_{N_2} が高くなるにしたがい N 量も次第に増加する。 ステンレス鋼の場合は両極性の

Fig. 11 Effect of partial pressures of nitrogen and welding polarity on the nitrogen content of weld metals made in N_2-H_2 gas mixture welding atmospheres.

場合とも P_{N_2} の増大による N 量の増加は他の雰囲気の場合に比べて緩慢であるが, 概して正極性の方が高い N 量を示している。 H_2 を含む雰囲気中ではアーク発生がやや困難なため正極性では $P_{N_2} < 0.5\text{atm}$ の範囲の実験は行なわなかった。

溶接金属の中央部にそって気孔が多数発生しているのが観察された。

3.2.7 各雰囲気系でのまとめ

Fig. 12 は各種ガス系雰囲気中の窒素分圧 (P_{N_2}) と軟鋼およびステンレス鋼溶接金属の窒素含量 (N) の関係を一括して示したものである。 軟鋼の場合, N_2 減圧系, N_2-Ar 系および N_2-H_2 系などの中性あるいは還元性雰囲気で溶接すると N 量の値は比較的近く, 溶接極性による影響も低圧異常吸収の範囲をのぞき, ほとんどみとめられない。 しかし N_2-O_2 系および N_2-CO_2 系のごとく, 酸化性ガスが共存する雰囲気では N 量は $P_{N_2}=1\text{atm}$ における値より著しく高くなり, しかも逆極性の方が正極性の場合より高い N 量を示すことが知られる。

ステンレス鋼の場合も雰囲気による N 量の変化の傾向は軟鋼の場合と同様である。

しかし極性の影響については軟鋼の場合に比べやや異なり, N_2 減圧系, N_2-Ar 系および N_2-H_2 系などの中性あるいは還元性雰囲気では N 量は正極性の方が高い。 また N_2-O_2 系では逆極性の場合の方が高く, N_2-CO_2 系ではほとんど差はみられない。

Fig. 12 Effect of partial pressures of nitrogen and welding polarity on the nitrogen content of weld metals made in various welding atmospheres.

4. 考 察

4.1 雰囲気ガスの影響について

4.1.1 N_2-O_2 および N_2-CO_2 雰囲気の場合

N_2 と酸化性ガスが共存する雰囲気中で溶接を行うと、両極性の場合とも溶接金属の窒素含量 (N) が著しく増加するという事実が明らかとなった。

一般に平衡状態において溶鉄に窒素が溶解する場合、次の式の反応で示される。

$$K = [\%N] / \sqrt{P_{N_2}} \quad (1')$$

N: 溶鉄中の溶解窒素量 (wt %)

P_{N_2} : 窒素分圧

K: 平衡定数

平衡測定で溶鉄中の窒素の溶解度におよぼす酸素の影響についての報告は多数ある。これによると Pehlke,

Elliott¹⁰⁾ および今村¹¹⁾ (レビテーション溶解) らは窒素の溶解度をわずかに減少させると報告し、不破・石井¹²⁾, 前川・中川¹³⁾, および和田¹⁴⁾ (レビテーション溶解) らはわずかながら溶解度を増加させると報告している。

一方、和田・宇田¹⁵⁾ らはアーク溶解での測定で溶鉄中の酸素は窒素の溶解度を増加させると報告している。

以上のように溶鉄中の酸素が窒素の溶解度を増加させるという報告は多いが、そのような結果をもとに計算を行っても N_2-O_2 雰囲気中での溶接金属でみられるような多量の窒素吸収をじゅう分に説明することは出来ない。したがって N_2-O_2 系雰囲気中でアーク溶接を行った場合には他の吸収機構を考える必要がある。

空気中でアークを発生させると次の反応により NO が生成すると考えられる。

$$K = P^2 NO / P_{N_2} \cdot P_{O_2} \quad (2')$$

この場合、周囲に酸素が存在すると直ちに NO は次式のごとく酸化され NO_2 を生ずると考えられる。

以上のことから N_2-O_2 系雰囲気中での溶接で溶接金属の N 量が著しく増加する理由の一つとして NO あるいは NO_2 などのガスの影響によるものではないかと考え、 N_2-O_2 雰囲気中で溶接を行い、溶接後の雰囲気中のガス分析を行った。

窒素酸化物の分析法は吸光度法による方法が利用されているが、本実験では Saltzman 試薬を用いるいわゆる Saltzman 法⁷⁻⁹⁾を用いることとした。 NO_2 分析はさきのべた操作によって行った。(2.3 参照)

N_2-O_2 系溶接雰囲気中で生成された NO_2 を定量し、軟鋼およびステンレス鋼溶接金属の N 量との比較を試みた。

Fig. 13 (a) は N_2-O_2 系雰囲気中で軟鋼を用いて、25 V 250 A の条件でアークを 10 秒間発生させた場合 (ただし走行速度 0 cm/min) の NO_2 発生量と P_{N_2} の関係を示したものである。図によると極性による差はあまりみられず、 P_{N_2} が増加するにしたがい NO_2 量は増加し、 $P_{N_2} = 0.4 \sim 0.5 \text{ atm}$ ($P_{O_2} = 0.6 \sim 0.5 \text{ atm}$) で NO_2 発生量は約 11 cc 程度となり最大値を示し、それ以上の P_{N_2} の範囲では P_{N_2} の増加とともに NO_2 量は減少してゆくことが知られる。同図には前節で述べた軟鋼溶接金属の N 量を示してある。N 量と NO_2 量とは同様な傾向を示し、両者に相関関係がみられる。

Fig. 13 (b) はステンレス鋼の場合の結果を示したものである。軟鋼の場合と同様な傾向を示し、明らかに

Fig. 13 (a) NO_2 produced in N_2 - O_2 gas mixture welding atmospheres. (mild steel)

Fig. 13 (b) NO_2 produced in N_2 - O_2 gas mixture welding atmospheres. (stainless steel)

NO_2 が生成される。

しかし同一の P_{N_2} において NO_2 発生量は軟鋼よりステンレス鋼の場合の方が少ない。これはステンレス鋼には酸素との親和力の強い Cr が合金されており、その Cr が NO 生成に関与する O_2 の作用を弱めることによるものと推定される。

以上のように酸化性ガスと窒素が共存する雰囲気中で溶接を行うと、窒素酸化物が生成されることが実験的にも証明され、溶接金属の窒素含量との相関関係も認められた。

著者らは酸化性雰囲気中での窒素吸収増大現象の主因がアーク中で生成される NO であると考えが、その他に溶接金属に溶解した酸素による影響も考えられる。すなわち N_2 - O_2 雰囲気中で溶接を行った場合、溶接部表面が著しく酸化されており、溶接金属中には酸素も多量に溶解しているものと思われる。したがって一たん溶けた窒素が脱出できにくいことも考えられる。

酸素は表面活性元素の一つと言われており、溶鉄の窒素吸収速度および脱窒速度を減少せしめる作用がある¹⁷⁻¹⁹⁾ので、溶解した窒素の放出をおさえるため多量の N が溶接金属へ残留するものと考えられるまた酸化反応により溶接金属の温度が上昇し多量の N が吸収されることなど幾つかの因子もあげうるであろう。

4.1.2 低圧における異常吸収現象

N_2 減圧系および空気減圧系において 0.1 atm 附近の低圧雰囲気中でアーク溶接を行った場合、溶接金属の N 量は著しく増加し、極大値を示すことが知られた。この現象は軟鋼およびステンレス鋼とも溶接極性に関係なく観察された。この原因については次のように考えることが出来る。雰囲気圧が低くなると、アークは漸次広がり、アーク長が著しく長くなることが観察された。すなわち、電極線先端部と母材の距離が大きくなると同時にアークの発生する部分が電極線先端部から上方へ移動してゆき、極端な場合は銅製のチップ先端からアークが発生するようなこともあった。

このような条件下ではアーク中を移行する溶滴は窒素をより吸収しやすくなると考えられる。また溶接金属の断面の観察結果では母材へのとけこみが浅く、母材表面に溶接金属が単に附着しているというような状態がみられた。このため母材による希釈が極めて少なくしたがって溶接金属の N 量は高い値を示すものと推定される。

4.2 溶接極性の影響について

消耗電極線を用いてアーク溶接する場合のガス吸収は、溶融している電極線先端部、アーク中を移行する溶滴および溶融池の各部分で行われるものと考えられる。このうちいずれが律速段階であるかは金属とガスの反応

時間が極めて短い(数秒)こと、アーク中での局所的な反応であることなどの理由で解析が非常に困難ではあるが、電極線先端部が溶けて溶滴となる瞬間にかなり多量のガスが吸収され、溶融池のうちアークよりはなれ、温度の下りつつある溶融金属の部分からはむしろガスの逸出が盛んに起こることは容易に想像される。

著者らはこのような推定のもとに周囲のガスのイオン状態から窒素吸収機構について考察してみた。

4.2.1 中性あるいは還元性ガス雰囲気の場合

N_2 系, N_2 -Ar 系, および N_2 - H_2 系雰囲気中でステンレス鋼を溶接した場合は逆極性よりも正極性で溶接した方が N 量が高いことが知られた。ここで溶接アーク中でのガス, イオンの動きを考えてみる。Fig. 14 はそれを模式的に示したものである。 N_2 減圧系, N_2 -Ar 系, N_2 - H_2 系の場合, アーク中で溶接金属の窒素吸収に関与する窒素ガスの状態は $N_2(N_2^*)$, $N(N^*)$, N_2^+ および N^+ など²⁰⁾が考えられる。(ここで*付は活性状態にあるものを示す)。逆極性の場合は電極線が+極であるから $N_2^+(N^+)$ と電極線先端部とはたがいに反発力が働き, 一方正極性の場合には電極は一極となるから $N_2^+(N^+)$ は電極周辺へと引きつけられるものと考えられる。したがって正極性の場合の方が電極線先端周辺では, 反応性にとむと考えられる $N_2^+(N^+)$ ²¹⁾の密度が大きくなるものと考えられる。このため正極性の方が逆極性の場合より溶接金属の窒素吸収も大きくなるものと考えられる。軟鋼では N 量が全体的に少ないため, 極性による差が明瞭に現われなかったのではないかと考えられる。

なお, 溶融金属表面ではアーク中に比べ温度が低いので, 大部分の窒素は分子状となると思われる。前述の諸ガスは金属表面に吸着し, 次に吸収されるものと考えられる。すなわち, 中性あるいは還元性ガス雰囲気の場合, 溶融金属表面では

の諸反応により窒素が吸収されることが考えられるが, 正極性の場合, (4) あるいは (5) 式の反応による寄与が逆極性の場合より大きいことで実験結果を説明できるであろう。

4.2.2 酸化性ガス雰囲気の場合

軟鋼およびステンレス鋼を N_2 - O_2 系雰囲気中で溶接する場合は逆極性を用いた方が正極性の場合よりも多量の窒素が溶接金属に含まれることが知られた。またこれらの雰囲気中でアークを発生させた場合, NO_2 が存在することが確認された。したがってアーク雰囲気中には $N_2(N_2^*)$, $N(N^*)$ および $N_2^+(N^+)$ などの他にきわめて活性な NO , NO_2 , NO^- および NO_2^- ²⁰⁻²²⁾ が存在することが考えられる。 N_2 - O_2 系雰囲気中でアーク溶接を行った場合, アーク中に存在するガス, イオンなどの動きを模式的に示すと Fig. 15 に示すとくなる。逆極性の場合には NO^- , NO_2^- などの -イオンは +極の電極線先端周辺へ引きつけられ, N^+ などの +イオンは一極の母材へ引きつけられるものと考えられる。したがって逆極性の場合活性な NO^- , NO_2^- など²³⁾が電極線先端周

Fig. 14 Schematic representation of the states of nitrogen in the arc of neutral welding atmospheres.

Fig. 15 Schematic representation of the states of nitrogen in the arc of oxidizing welding atmospheres.

辺に多量に存在することになり、溶融金属へ窒素が多量吸収されるのではないかとと思われる。

正極性の場合には電極が一極であるから、 NO^- 、 NO_2^- などは反捲され電極線先端周辺より遠ざかるものと考えられる。このようなことから酸化性雰囲気中で溶接を行う場合は逆極性の方が正極性よりも溶接金属の窒素含量(N)が多くなるものと考えられる。すなわち、酸化性雰囲気中では(4)~(7)式のほかに、溶融金属表面で、

の諸反応が考えられ、逆極性の場合に、これらの寄与がより大きくなり得ることで実験結果を説明し得る。

上式の中(9)および(11)式の反応は、 NO_2 が600°C以上の高温になると95%以上NOに解離することが知られている²⁴⁾ので比較的弱く、(8)および(10)式に依存しているのではないかとと思われる。

5. 結 論

溶接雰囲気調整装置を用いて、窒素を含む各種溶接雰

囲気中で軟鋼および20-10ステンレス鋼を溶接し、溶接金属の窒素含量(N)におよぼす溶接雰囲気および極性の影響を求め、次の結果を得た。

(1) N_2 -Ar系および N_2 - H_2 系などの中性あるいは還元性雰囲気中で溶接を行なうと、N量は P_{N_2} の増大に伴い増加する。

(2) N_2 - O_2 系、 N_2 - CO_2 系のごとき酸化性ガスが存在する雰囲気中で溶接を行うとN量は窒素のみの雰囲気中で溶接を行った場合より著しく高い値となる。また N_2 - O_2 系雰囲気中溶接でアーク中で発生する窒素酸化物を定量し、溶接金属の窒素含量との相関性を認めた。

(3) 0.1 atm 附近の低圧雰囲気中で溶接を行うと窒素の異常吸収現象がみられる。

(4) N_2 、 N_2 -Ar系および N_2 - H_2 系はどの中性あるいは還元性雰囲気の場合は軟鋼では極性による差はほとんどみられないが20-10ステンレス鋼の場合は正極性の方が逆極性より多いN量を示す。

一方 N_2 - O_2 系および N_2 - CO_2 系のような酸化性雰囲気中で溶接した場合、逆極性の方が正極性よりもN量は多い値を示す。これらについてガスイオン状態から検討を行った。

終りに臨み、本研究遂行にあたり、実験に協力された森田俊一工学士に謝意を表する。

参 考 文 献

- 1) 小林卓郎, 桑名 武, 菊地靖志, “軟鋼溶接金属の窒素含量および

- 気孔”, 溶接学会誌 Vol. 35 (1966), No. 3, 237-245.
- 2) 同上, “ステンレス鋼溶接金属の窒素含量および気孔”, 同上, Vol. 35 (1966), No. 4, 330-338.
- 3) T. Kobayashi, T. Kuwana, Y. Kikuchi, “Arc Atmosphere and Nitrogen Content of Weld Metal”, *Welding in the World*, Vol. 5 (1967), No. 2, 58-72.
- 4) 小林卓郎, 桑名 武, 二戸信明, “チタン溶接金属の窒素含量および気孔”, 溶接学会誌, Vol. 38 (1969), No. 11, 1249-1256.
- 5) 小林卓郎, 桑名 武, 青島 勇, “アルミニウム溶接金属の窒素含量および気孔”, 同上, Vol. 39 (1970), No. 7, 637-643.
- 6) JIS 1228-1969, “鉄および鋼の窒素分析法”.
- 7) JIS K0104-1968, “排ガス中の窒素酸化物分析法”.
- 8) 荒木 峻, 高橋 昭, “大気汚染の機器分析”, 化学同人, (1967), p. 89.
- 9) V.V. Podgaetskii and V.I. Galinich, “The Effect of the Type and Polarity of the Current on the Absorption of Nitrogen and Hydrogen by the Weld Pool”, *Avt. Svarka* (1963), No. 11, 25-30.
- 10) R.D. Pehlke and J.E. Elliott, “Solubility of Nitrogen in Liquid Iron Alloy. I. Thermodynamics”, *Trans. Met. Soc. Amer. Inst. Min. Met. & Pet. Eng.*, Vol. 218, (1960), No. 12, 1088-1100.
- 11) 今村元昭, “溶融鉄のガス吸収”, 東北大学大学院工学研究科修士論文 (昭和43年度).
- 12) 不破 祐, 石井不二夫, “溶鉄の窒素溶解度におよぼす炭素, 珪素, 磷, マンガンおよび酸素の影響”, 学振製鋼反応協議会資料 (昭和43年12月).
- 13) 前川静弥, 中川義隆, “溶鉄の窒素溶解度におよぼすチタン, アルミニウムおよび酸素の影響 (溶鉄の窒素の溶解度についてⅡ)”, 鉄と鋼, Vol. 46 (1960), No. 11, 1438-1441.
- 14) 和田春枝, 郡司好喜, 和田次康, “溶融純鉄の窒素溶解度と酸素の影響”, 日本金属学会誌, Vol. 32 (1968), No. 9, 831-836.
- 15) 和田次康, 宇田雅広, “アーク溶接における窒素の溶解機構および窒素溶解量におよぼす酸素の影響”, 溶接学会溶接冶金委員会第33回資料, WM-222-68 (1968).
- 16) 工業化学全書45, “硫酸, 硝酸, 塩酸”, 日刊工業新聞社, (1961), p. 177.
- 17) 井上道雄, 長 隆郎, 倉田雅之, “溶鉄の窒素吸収速度におよぼす気相中の酸素および水蒸気の影響”, 鉄と鋼, Vol. 56 (1970), No. 4, 第79回講演大会講演概要集, p. 78.
- 18) 万谷志郎, 不破 祐, “溶鉄の脱窒素速度に関する2・3の考察”, 同上, p. 79.
- 19) 岡村正義, 成田貴一, 小山伸二, 牧野武久, 川口三三, “溶鉄の脱窒反応速度に関する研究”, 同上, p. 80.
- 20) A. von Engel: 山本賢三, 奥田考美訳, “電離気体”, コロナ社 (1957) p. 70.
- 21) 千谷利三, “無機化学全書4 (窒素族), 丸善 (1949) p. 293.
- 22) Leonard B. Loeb, “Basic Processes of Gaseous Electronics”, University of California Press, (1955), p. 446.
- 23) William L. Jolly “The Chemistry of the Non-Metals” PRENTICE-HALL (1966) p. 79.
- 24) 堀省一郎, 岡部泰二郎, “無機工業化学”, 金原出版 (1966) p. 78.

ユネスコ職員候補者の募集について

日本ユネスコ国内委員会からユネスコ (国際連合教育科学文化機関) 職員募集について依頼がありましたのでご案内いたします。

ユネスコ職員には主として行政事務に従事する者と、主として技術援助事務に従事する者とがあり、技術援助職員は、アジア、アフリカ、ラテンアメリカなどの発展途上国に常駐し、その国の政府や大学・研究所その他の機関に対して、教育・科学・文化・伝達に属する定特の専門事項に関して助言や指導を行なうことを主たる任務とします。当委員会はユネスコ職員となる希望と資格を有する者 (特に、工学、理学、農学、教育学の分野の専門家) を今年もできるだけ多く推薦したい考えであります。

資 格 要 件

- (1) 自己の専門分野において、学士号又は博士号の資格を有すること。
- (2) 大学卒業後、当該職に関する研究歴を有すること。
- (3) 英語・仏語・西語のいずれかをを用いること。
- (4) 60才以下、35才～55才くらいが望ましい。

応 募 の 方 法

応募者は、日本ユネスコ国内委員会所定の様式による英文履歴書を1通作成し、提出すること。受付随時。

申 込 先

東京都千代田区霞が関三丁目2番2号

文部省 日本ユネスコ国内委員会事務局総務課 Tel. 03-581-1932