鉄鋼溶接部における硫化物の挙動と凝固割れ (第6報)*

—Fe-S-C, Fe-S-Ni 系合金の溶接金属における硫化物の形態とのSミクロ偏析—

仙田富男** 松田福久** 中川博二*** 酒井昭広***

Sulphide and Its Effect on Solidification Cracking in Weld Metal of Steel (Report 6)*

—Shape of Sulphides and Microsegregation of Sulphur in Weld Metals of Fe-S-C and Fe-S-Ni Alloys—

by Tomio Senda**, Fukuhisa Matsuda**, Hiroji Nakagawa** and Akihiro Sakai***

Abstract

Effects of carbon and nickel on the shape of sulphide and the microsegregation of sulphur in TIG-arc weld metals of Fe-S-C and Fe-S-Ni alloys have been investigated. In these alloys the sulphur contents were purposefully made much higher than those encountered in commercial steels. For the evaluation of the microsegregation the amount of sulphides was measured with the point counting method. Main conclusions obtained are as follows:

- 1) Dihedral angle of sulphide somewhat increases as carbon content increases. On the other hand an increase in nickel content slightly decreases it.
- 2) Microsegregation of sulphur during weld solidification increases as carbon or nickel content increases.
- 3) Nickelsulphide was not detected in weld metal containing up to about 11% nickel.

1. 緒 言

著者らは第4報¹⁾および第5報²⁾において, Fe-S-Mn 3元系合金の溶接金属に形成する硫化物の組織ならびにその凝固割れ感受性について検討を行なった. しかし実用の構造用鉄鋼材料には種々の添加元素ならびに不純物元素が含まれており, これらはいずれもSの挙動に影響をおよぼしていると考えられる. とくにC, および低合金高張力鋼や低温用鋼などに添加されているNiは凝固割れ感受性をいじめるしく増加させる元素であるといわれている.

この主な理由については, CおよびNiはいずれもオーステナイト(γ 相)安定化元素であるために, CおよびNiをある限界以上に含有する鋼は δ 相の晶出のみでは凝固が完了せず, 包晶反応によりSの固溶限の小さい γ 相をも晶出して凝固粒界のSの偏析が増すことによると考えられている³⁻⁶⁾. しかしこの δ 相と γ 相におけるSの偏析量の差異はまだ十分に実証されてはいないよう

に思われる. また凝固割れには凝固末期の残留融液の形態が大きく影響をおよぼすが⁷⁻⁹⁾, CあるいはNiの添加と残留融液(硫化物融液)の形態との関係についてはまったく知られていないようである.

このため著者らは, 鉄鋼溶接金属の硫化物におよぼすCおよびNiの影響を基礎的に検討するために, 実用鋼に比し多量のSを含有したFe-S-CおよびFe-S-Ni系合金を用いて, そのTIGアークによるビード溶接部におけるSのミクロ偏析ならびに硫化物融液のDihedral angleとC量あるいはNi量との関係などについて検討を行なった.

2. 使用材料および実験方法

2-1 使用材料

使用した素材は第1報¹⁰⁾と同様に電解鉄にS, CあるいはNiを添加したインゴットであり, これらの化学組成をTable 1にまとめて示す. S含有量はいずれも実用鋼に比してかなり多く, 0.16~0.32%である. 合金S-1, C-1およびC-2はFe-S-C系の合金であり, 各C量をFe-C 2元系状態図¹¹⁾上に示すとFig. 1となる. また合金N-1~N-3はFe-S-Ni系合金であり, 各Ni量をFe-Ni系状態図¹¹⁾上に示すとFig. 2となる. Fig. 1お

*原稿受付 昭和48年8月15日(48年度秋季全国大会に発表)

**正 員 大阪大学工学部 Member, Faculty of Engineering, Osaka University

***学 生 員 大阪大学工学部 Student Member, Postgraduate Course, Osaka University.

Table 3 Chemical compositions of materials used

Material	Composition (wt.%)						
	C	Si	Mn	P	S	O	N ₁
S-1	0.08	0.01	0.01	0.004	0.22	0.004	—
C-1	0.14	0.01	0.01	0.005	0.20	0.002	—
C-2	0.43	0.01	0.01	0.010	0.16	0.002	—
N-1	0.006	0.01	0.01	0.008	0.32	0.075	1.08
N-2	0.009	0.01	0.01	0.008	0.29	0.074	5.34
N-3	0.006	0.01	0.01	0.007	0.24	0.081	11.09

Fig. 1 Schematic representation of carbon contents on Fe-C phase diagram.

Fig. 2 Schematic representation of nickel contents on Fe-Ni phase diagram.

よび 2 からわかるように S-1~C-2 および N-1~N-3 の順に δ 凝固の割合が減少し、逆に γ 凝固の割合が増加する*。

なお N-1~N-3 は比較的多くの O 量を含有しているた

* 本来、晶出する相を検討するには Fe-S-C¹²⁾ および Fe-S-Ni¹³⁾ 3 元系状態図を用いる必要があるが、これらの状態図では晶出する相等の詳細が不明であるため、ここでは定性的な説明を行なう意味から 2 元系状態図を用いた。

Table 2 Welding conditions

Welding Speed (mm/min)	Welding Current (A)	Arc Voltage (V)
140	65-70	13-15
400	160-170	14-17

め厳密には Fe-S-Ni-O 4 元系と考えるべきであるが、O/S はいずれも約 0.3 以下であるため、溶接金属中の硫化物の形態におよぼす O の影響は少ないと考えられる⁹⁾。

2-2 溶接方法

溶接用試験板は、上記のインゴットから切り出した直径約 90 mm、板厚 2 mm の円板である。そして溶接は、1 気圧のアルゴンガスを封入したチャンバー内で TIG アーク (DCSP) により、円板状試料の直径方向にビード溶接を行なった。溶接条件を Table 2 に示す。また入熱は裏波ビードがじゅう分に形成して板の表と裏におけるビード幅がほぼひとしくするように与えた。得られたビード幅は約 6~8 mm である。なお溶接方法の詳細は第 1 報¹⁰⁾と同一である。

2-3 溶接金属中の硫化物の面積率の測定方法

上記の方法によって作製した溶接金属に形成する硫化物は、後に述べるように、柱状晶粒界ならびにセルあるいはセル樹枝状晶境界に位置している。したがってこれらの硫化物の量は凝固時の S のミクロ偏析量の大小に対応していると考えられる。そこで硫化物の量を評価するためにその面積率を点算法により測定した。点算法は、EPMA とは異なって、個々の粒界に形成する硫化物の量を評価することはできないが、硫化物の形態や分布に影響されずに試料全体の平均の硫化物量を評価できるといふ利点がある。とくに本研究で用いた合金のように S 含有量が多い場合には硫化物が顕微鏡により十分に観察できるため、点算法は有益な方法であると考えられる。

測定は、400 交点接眼レンズならびに 1000 倍の顕微鏡倍率を用いて、研磨のままの溶接金属面の任意の 100 箇所 (すなわち視野数 100) について行なった。

2-4 溶接金属中の硫化物の同定

また溶接金属中の硫化物の同定には、第 1 報¹⁰⁾と同様

Photo. 1 Sulphides in weld metals, as polished, welding speed $V=140\text{mm/min}$.

に, 電解抽出残査をX線回折法により分析した.

2-5 硫化物の Dihedral angle の測定方法

CおよびNiが硫化物融液の形態におよぼす影響を検討するために, 各溶接金属および素材における硫化物の Dihedral angleを測定した. まず溶接金属中の Dihedral angle については第1報¹⁰⁾と同様の方法で測定を行なった.

また素材の Dihedral angle の測定には, まず試料をアルゴン雰囲気中の電気炉中で 1200°C , 3 hr の保持を行なった後, 直ちに水冷した (保持時間については Van Vlack らの報告¹⁴⁾を参照した). その後, 研磨のままの面から倍率560倍の顕微鏡写真を撮影した. そして Dihedral angle の測定は Van Vlack ら¹⁵⁾によって提唱された方法によった. すなわち顕微鏡写真で観察される見かけの Dihedral angle を任意に25点測定し, それらの中央値 (Median) をもって真の Dihedral angle とした.

3. 実験結果および考察

3-1. Fe-S-C 系合金における硫化物の組織ならびにSのミクロ偏析

合金 S-1, C-1 および C-2 の溶接金属に形成する硫化物をそれぞれ Photo. 1 (a), (b)および(c)に示す. いずれも膜状および球状の硫化物 (FeS) が形成していてC量による差異はとくに認められない. つぎに溶接部を腐食して凝固組織を検討した結果, 膜状硫化物は柱状晶粒界に, 球状硫化物はセルあるいはセル樹枝状晶境界に形成していた. またこれらの溶接金属では, Mn が添加されていないために縦割れおよび横割れからなる凝固割れが常には発生していた. その一例を Photo. 2 に示す. Photo. 2 で C_L は縦割れ, C_T は横割れである. そして凝固割れの先端には Photo. 3 に示すように膜状の硫化物が形成していた.

上記の硫化物の形態に差異があるかどうかを詳細に検討するために, 溶接金属中の硫化物の Dihedral angle を測定してみたが, その結果では S-1~C-2 間にはほと

Photo. 2 Macrostructure of weld metal of C-1, $V=140\text{mm/min}$.

C_T : transverse crack,
 C_L : longitudinal crack.

Photo. 3 Relation between solidification crack (C) and filmlike sulphide (F), C-1, $V=140\text{mm/min}$.

んど差異は認められなかった. いっぽう 1200°C , 3 hr の保持後急冷を行なった素材ではCの影響がわずかながら認められた. Photo. 4 に上記の熱処理を行なった素材のミクロ組織を示す. 硫化物中の白い点状のものは共晶中の鉄である. また Fig. 3 は一例として C-1 における見かけの Dihedral angle の分布を示したものである. 縦軸の Cumulative per cent が50になるときの見

Photo. 4 Microstructures of specimens heated at 1200°C for 3hr, then quenched.

Fig. 3 Statistical distribution of observed dihedral angles of C-1, heated at 1200°C for 3hr, then quenched.

Fig. 4 Relation between dihedral angle θ and carbon content

Table 3 Percentage of area that sulphides occupy in weld metal

Material	Percentage of Area		
	A_F^*	A_G^{**}	A_T^{***}
S-1	0.27	0.53	0.80
C-1	0.52	0.45	0.97
C-2	0.47	0.43	0.90

* for filmlike sulphides

** for globular sulphides

*** for total sulphides

Fig. 5 Relation between P_F , P_G , P_T , and carbon content. P_F , P_G and P_T are percentages of area of filmlike, globular and total sulphides per unit content of sulphur in weld metal, respectively.

かけの Dihedral angle が真の Dihedral angle として求まる。このようにして得た Dihedral angle と C 量との関係を Fig. 4 に示す。Fig. 4 において S 量は厳密には一定ではなく C 量が増加するにつれてやや減少しているが、全体的な傾向として硫化物融液の Dihedral angle は C 量とともにわずかではあるが増加して硫化物融液は粒界にぬれにくくなる傾向にあるといえそうである。しかしその変化は小さいために凝固割れにはほとんど影響しないものと思われる。

つぎに凝固時の S のミクロ偏析の大きさと C 量の関係を検討するために硫化物の面積率を測定した。その結果を Table 3 に示す。 A_F および A_G はそれぞれ膜状および球状硫化物の面積率、 A_T はこれら両者を加え合わせた硫化物の総和の面積率である。S 含有量が多いため、硫化物の総和の面積率 A_T は実用鋼に比しかなり大きい 0.80~0.97% という値になっている。Table 3 を用いて S のミクロ偏析におよぼす C の影響を検討するには、各合金の S 量は少しずつ異なっているために Table 3 の測定値を直接比較することはできない。そこで A_F ,

Photo. 5 Solidification structures of weld metals, $V=140$ mm/min.

Photo. 6 Sulphides in weld metals, $V=140$ mm/min.

Fig. 6 Illustration of solid-liquid interface. Heavy lines and arrows represent the grain boundaries between columnar crystals and the direction of solute diffusion in liquid, respectively.

- (a) shows the condition where large columnar crystals are growing.
- (b) shows the condition where fine columnar crystals are growing.

A_G および A_T を各合金の S 量で除して単位 S 量あたりの面積率 P_F , P_G および P_T を求め, 相互に比較した。 P_F , P_G および P_T と C 量の関係を Fig. 5 に示す。

Fig. 5 によれば膜状硫化物の面積率 P_F は C が 0.08%

(S-1) から 0.14% (C-1) の間で急激に増加し, 0.14% と 0.43% (C-2) の間でもわずかに増加している。これに対して球状硫化物の面積率 P_G は C 量に無関係にほぼ一定である。そして硫化物の総和 P_T は P_F と同様に C 量とともに増加する。これらの変化はつぎのように説明される。すなわちまず各合金の溶接金属の凝固組織を Photo. 5 に示すが, Photo. 5 によれば C 量の少ない S-1 の溶接金属では柱状晶が粗大化している。いっぽう C 量の多い C-1 および C-2 では柱状晶は S-1 に比してかなり微細化している。これは C-1 および C-2 ではエピタキシャル成長を行なう溶融境界の母材側の結晶粒があまり粗大化しないためと, 溶接金属中で数多くの Stray crystal¹⁶⁾ が発生するためのものであった。

いっぽう, Fig. 6 は簡単のためにセル状成長をしている固液界面を模式的に示したものであるが, 各セルの先端から排出された溶質がセル境界ないしは柱状晶粒界に蓄積してミクロ偏析が形成する。いま柱状晶が Fig. 6(a) から(b)のように微細化すれば固液界面における柱状晶粒界の数が増加し, このときセルの大きさが一定であれば柱状晶粒界に蓄積する溶質量は柱状晶粒界の数が増加した分だけ増加する。そして実際セルの大きさ (ないしは 1 次のデンドライトアームスパーシング) は S-1~C-2 ではほぼ一定である。またこれらの柱状晶粒界に膜状硫化物が形成するわけであるが, 膜状硫化物の平均幅は S-1

Photo. 7 Microstructures of specimens heated at 1200°C for 3hr, then quenched.

～C-2でとくに差異は認められない。これらのことより P_F の増加の原因の1つに柱状晶の微細化があげられる。

また上述のように C-1 および C-2 で Fig. 6(b)のように柱状晶粒界の数が増加すれば、逆にセルあるいはセル樹枝状晶境界の数が相対的に減少するため P_G は減少するはずである。しかし Fig. 5 において P_G はC量に無関係にほぼ一定であった。このことは、C-1 および C-2 では凝固時のSのミクロ偏析量が S-1 に比して大きくなったために晶出する硫化物量が多くなり、そのため P_G が減少しなかったことを意味していると考えられる。またこのようなSのミクロ偏析量の増加は当然すでに述べた P_F の増加のもう1つの原因になっているものと考えられる。

したがって硫化物の総和の面積率 P_T がC量とともに増加することは、Sのミクロ偏析量の増加そのものを示していることになる。ミクロ偏析の大きさは、凝固条件が同一の場合、分配係数に依存する。したがってSの分配係数はC量の増加とともに減少することになる。これは、 δ 鉄-融鉄平衡時のSの平衡分配係数がC量とともに減少すること¹⁷⁾、あるいは Fe-S 2元系状態図¹¹⁾で δ 鉄のSの平衡分配係数(ないしは固溶限)が δ 鉄に比して非常に小さいことなどが、いちじるしい非平衡凝固現象である溶接凝固に対しても効果的に影響をおよぼしていることを示すものである。

3-2. Fe-S-Ni 系合金における硫化物の組織ならびにSのミクロ偏析

合金 N-1, N-2 および N-3 の溶接金属に形成する硫化物の例を Photo. 6 (a), (b) および (c) に示す。比較的多くのOが含まれているために FeS と FeO からなるオキシ硫化物が形成している。Photo. 6 で黒く縞模様に見える部分が FeS と FeO の共晶であり、他の部分は FeS である。オキシ硫化物の詳細についてはすでに第3報⁹⁾で報告した。なお各溶接金属から電解抽出した残渣をX線回折法で同定した結果によれば、硫化ニッケル(たとえば Ni_3S_2) はまったく認められず、硫化鉄 (FeS)

Fig. 7 Relation between dihedral angle and nickel content.

Fig. 8 Relation between P_F , P_G , P_T , and nickel content.

のみであった。またいずれも凝固割れが膜状のオキシ硫化物に沿って発生していた。

つぎに 1200°C, 3 hr の保持後、急冷を行なった素材における硫化物の Dihedral angle と Ni 量の関係を Fig. 7 に示す。Photo. 7 はこれらのミクロ組織である。Fig. 7 によれば Dihedral angle は 11.09% Ni で少し低下してはいるが、その変化は小さく凝固割れにはほとんど影響をおよぼさないものと思われる。

さらに N-1～N-3 の溶接金属におけるオキシ硫化物の面積率と Ni 量の関係を Fig. 8 に示す。縦軸の P_F , P_G および P_T は単位S量あたりの膜状、球状およびそ

Photo. 8 Solidification structures of weld metals, $V=140$ mm/min.

これらの総和のオキシ硫化物の面積率である。なお無視できない程度に FeO が形成しているために (O 量が $0.074 \sim 0.081\%$)、これらの面積率は FeS とともに FeO を含めた値である。Fig. 8 によれば、膜状オキシ硫化物の面積率 P_F は Ni 量の増加とともに増加しており、これは Fe-S-C 系と同様の傾向である。また柱状晶も Photo. 8 に示すように N-1 では粗大化し、N-2 および N-3 では微細化していた。いっぽう球状オキシ硫化物の面積率 P_G は Ni 量の増加にともなって減少しており、逆にオキシ硫化物の総和の面積率 P_T は Ni 量とともに増加している。この P_T の増加により、 Ni も S のマイクロ偏析量を増加させることがわかる。

しかし P_T の Ni 量に対する増加割合は、Fig. 5 における P_T の C 量に対する増加割合に比していちじるしく小さい。ここで C を基準にとって C のオーステナイト化能力を 1 とすれば、 Ni の相対オーステナイト化能力 (Relative austenising power³⁾) は $1/28$ である³⁾。これについては Marshall¹⁸⁾ および和田¹⁹⁾ も同様の評価を行なっている。この基準によれば N-1 の Ni 量は炭素当量では約 $0.04\% \text{C}$ 、N-2 は約 $0.2\% \text{C}$ 、N-3 は約 $0.4\% \text{C}$ となる。しかしこのような炭素当量により Fig. 5 と Fig. 8 の比較を行なってみてもなお Ni の影響は C に比して小さい。これは、 Fe-S-Ni 系では O 量がやや多い点に問題があるが、 S の平衡分配係数に影響をおよぼす相互作用助係数などの熱力学的因子が C と Ni で異なっているためではないかと思われる。

4. 結 言

γ 相安定化元素である C 、 Ni を添加した Fe-S-C ならびに Fe-S-Ni 系合金の溶接金属に形成する硫化物の形態、 S のマイクロ偏析量などについて検討を行なった。得られた結果を要約するとつぎのとおりである。

1) 硫化物の Dihedral angle におよぼす C および Ni の影響について検討した結果、Dihedral angle は C 量の

増加とともにやや増加し、逆に Ni 量の増加とともにやや減少した。しかしその変化はきわめて小さいため、 C あるいは Ni 量の変化による溶接金属中の硫化物の形態の差異はとくに認められなかった。そのため Dihedral angle の変化が凝固割れにおよぼす影響は無視できると考えられる。

2) 溶接金属の柱状晶粒界に形成する膜状硫化物の面積率は C あるいは Ni 量の増加にともなって増加した。いっぽうセルおよびセル樹枝状晶境界に形成する球状硫化物の面積率は Fe-S-C 系ではほとんど変化せず、 Fe-S-Ni 系では減少した。そして膜状および球状硫化物を加え合わせた面積率は C あるいは Ni 量とともに増加した。これらを検討することにより、凝固時の S のマイクロ偏析量は C あるいは Ni 量の増加にともない増加することが明らかとなった。

3) 本研究で用いた最大 Ni 量が約 11% の溶接金属においても X 線回折法によれば硫化ニッケルは検出されなかった。このことより、一般の低 Ni 合金鋼の溶接金属においても硫化ニッケルは形成しないものと考えられる。

本研究を行なうにあたり、素材は日立製作所日立研究所より提供を受けた。同研究所の渡辺潔ならびに松坂矯両氏に厚くお礼を申し上げる。

参 考 文 献

- 1) 仙田, 松田, 中川, 渡辺, 松坂: “鉄鋼溶接部における硫化物の挙動と凝固割れ(第4報)”, 本誌, Vol. 42 (1973), pp. 1194-1203.
- 2) 仙田, 松田, 中川, 西野: “鉄鋼溶接部における硫化物の挙動と凝固割れ(第5報)”, 本誌, Vol. 43 (194), pp. 57-65.
- 3) J.C. Borland: “Suggested Explanation of Hot Cracking in Mild and Low Alloy Steel Welds”, British Weld. J., Vol. 8 (1961), pp. 526-540.
- 4) P.W. Jones: “An Investigation of Hot Cracking in Low-Alloy Steel Welds”, British Weld. J. Vol. 6 (1959), pp. 282-290.
- 5) 益本, 今井: “溶接鋼の高温割れについて”, 本誌, Vol. 39 (1970), pp. 565-575.
- 6) 益本, 尾崎: “凝固鋼の熱間割れにおよぼす炭素の影響”, 本会全

- 国大会講演概要, 第11集, pp. 24-25
- 7) J.C. Borland: "Generalized Theory of Super-Solidus Cracking in Welds (and Castings)", *British Weld. J.* Vol. 7 (1960), pp. 508-512.
- 8) J.H. Rogerson and J.C. Borland: "Effect of the shapes of Intergranular Liquid on the Hot Cracking of Welds and Castings", *Trans. Met. Soc. AIME*, Vol. 227 (1963), pp. 2-7.
- 9) 仙田, 松田, 中川, 岩崎, 渡辺, 松坂: "鉄鋼溶接部における硫化物の挙動と凝固割れ(第3報)", 本誌, Vol. 42 (1973) pp.1073-1083.
- 10) 仙田, 松田, 中川: "鉄鋼溶接部における硫化物の挙動と凝固割れ(第1報)", 本誌 Vol. 42 (1973), No. 8 掲載予定
- 11) M. Hansen: "CONSTITUTION OF BINARY ALLOYS", 2nd Edition, McGraw Hill, 1958.
- 12) R. Vogel and G.Ritzau: "Ueber des ternäre System Eisen-Schwefel-Kohlenstoff", *Arch. Eisenhütt.*, 4 (1931), 549-556.
- 13) R. Vogel und W. Tonn: "Ueber das ternäre System Eisen-Nikel-Schwefel", *Arch. Eisenhütt.*, 3 (1929/30), 769-780.
- 14) A.S. Keh and L.H. Van Vlack: "Microstructure of Iron-Sulfur Alloys", *J. Metals*, Vol. 8 (1956), pp. 950-958.
- 15) O.K. Riegger and L.H. Van Vlack: "Dihedral Angle Measurement", *Trans. Met. Soc. AIME*, Vol. 218 (1960), pp. 933-935.
- 16) 仙田, 松田, 加藤, 中川: "溶接凝固機構とその組織の特性(第3報)", 本誌, Vol. 39 (1970), pp. 1180-1189.
- 17) 西川, 伊藤, 佐野: "δ-鉄の硫黄溶解度に及ぼす第3元素の影響" 鉄と鋼, Vol. 56 (1970), pp. 1467-1476.
- 18) W.K.B. Marshall: "A Note on the Relationship between Chemical Composition and Hot-Cracking in Mild and Alloy Steels", *British Weld. J.*, Vol. 7 (1960), pp. 451-453.
- 19) 和田: "溶接における凝固過程とそれともなう化学反応", 本誌 Vol. 36 (1967), p. 319.

次 号 予 告

論 文

横置溶接法の研究(第3報)	菊宮 田 米 男 吉谷 尾 信 昭 谷 本 才 次郎 比呂志
80 kg/mm ² 高張力鋼すみ肉溶接継手の疲れ強さ(1)	太 田 省三郎 江 口 保 平
Pb の Hot dip Coating に関する研究(第3報)	植 田 勇 川 村 正 晃
HT 100 鋼溶接継手に発生する割れの研究(第1報)	平 井 征 夫 坪 井 潤 一郎
高張力鋼溶接熱影響部における粒界液化割れの機構(第2報)	田 村 博 渡 辺 健 彦
Ni 基耐熱合金の溶接性に関する研究(第8報)	井 川 博 新 中 尾 成 夫 嘉 邦

資 料

《海洋開発と溶接》

海洋構造物の現状	石 田 稔
水中溶接の現状	蓮 井 淳
海洋構造物用材料	鈴 木 春 義