鉄鋼溶接部における硫化物の挙動と凝固割れ(第7報)*

—Fe-S-Mn-Mi および Fe-S-Mn-C 4 元系合金における硫化物と凝固割れ感受性—

仙田富男**, 松田福久**, 中川博二***, 矢地道治***

Sulphide and Its Effect on Solidification Cracking in
Weld Metal of Steel (Report 7)—Sulphide and Solidification Crack Susceptibility in Fe-S-Mn-Ni
and Fe-S-Mn-C Quarternary Alloy Steels—

by Tomio Senda**, Fukuhisa Matsuda**, Hiroji Nakagawa***, Michiharu Yachi***

Abstract

Behaviour of sulphide and solidification crack susceptibility in TIG-arc weld metals of Fe-S-Mn-Ni and Fe-S-Mn-C quarternary alloys have been investigated. In these alloys the sulphur contents were purposefully somewhat higher than those encountered in commercial steels. Main conclusions obtained are as follows:

1) The addition of 2~7% nickel or 0.2% carbon to the weld metals containing 1% manganese and 0.048~0.086% sulphur not only causes the formation of filmlike sulphides (MnS) at the columnar grain boundaries, but also lowers the eutectic temperature at which the sulphides are formed. The increase in manganese content up to 2~3%, however, prevents the formation of filmlike sulphides, and raise the eutectic temperature.

2) The solidification crack susceptibility, which is evaluated with Trans-Varestraint test, is increased at 1% manganese level with the increase in nickel or carbon content. The increase in manganese content up to 3%, however, lowers the susceptibility to the same degree as that of Fe-S-Mn ternary alloy whose Mn^3/S is larger than 6.7.

3) The general relationship between manganese and sulphur contents to prevent the detrimental effect of sulphur in Fe-S-Mn-Ni and Fe-S-Mn-C alloys is expected.

That is, the relationship in which the solidification crack susceptibility is comparatively lowered is given as follows;

$$Mn^5/S > 310 \sim 560$$

Moreover, the relationship in which the susceptibility is lowered to the same degree as that of Fe-S-Mn alloy whose Mn^3/S is larger than 6.7 is given as follows;

$$Mn^5/S = 2500 \sim 3600$$

1. 緒 言

著者らは第5報¹⁾において、0.12% C以下の低炭素鋼における溶接凝固割れの主原因はSであること、またMnおよびS量により示される指標 Mn^3/S が6.7以上であるような溶接金属では凝固割れ感受性は非常に低いことを明らかにした。

しかるに一般の構造用炭素鋼は0.12%以上のC量を含んでいることが多く、また最近の高張力鋼や低温用鋼

などには、C含有量は少ないが、強度ならびに靱性を高める目的でNiがしばしば添加されている。そしてNiおよびCはいずれも凝固割れ感受性を著しく増大させることが従来より報告されている²⁻⁵⁾。

この主な理由は、NiおよびCはオーステナイト(γ 相)安定化元素であるために、これらはある限界以上に含有する鋼では δ 相の晶出のみでは凝固は完了せず、包晶反応によりSの固溶限の小さい γ 相も晶出するために、初晶粒界へのSのミクロ偏析量が増加することによると考えられている²⁻⁵⁾。そして実際、著者らは前報⁶⁾においてFe-S-NiおよびFe-S-C系合金を用いて、

*原稿受付 昭和49年2月14日(49年度第55回溶接冶金研究委員会)

**正 員 大阪大学

***学生員 "

溶接金属中のSのミクロ偏析量がNiあるいはC量とともに増加することを実験的に確認した。

このようにSのミクロ偏析量が増加すれば、Mnをより多く添加することにより、凝固割れ感受性がふたたび低下する可能性が考えられる。しかしこれに関連してMn量を広範囲に変化させた詳細な検討は少ない。またNiやCを多く含有する溶接金属では凝固割れ感受性を増大させるPの効果も無視できないものと考えられるため³⁾、この種の検討にはP含有量をとくに低く制限する必要がある。そのためNiやCを多く含有する溶接金属においてSの悪影響がMnにより防止できるかどうかについては現在でも十分に判明していない。

そこで本報告では、S量が実用鋼に比しやや多く、またP量はとくに低く制限したFe-S-Mn-NiおよびFe-S-Mn-C 4元系合金を用いることにより、溶接金属中の硫化物や凝固割れ感受性におよぼすNi、CならびにMnの影響について検討を行なった。さらに実用鋼のSレベルにおける凝固割れ感受性とS量およびMn量の一般的関係についても検討を行なった。

2. 使用材料および実験方法

2-1 使用材料

使用した素材は電解鉄にS、MnおよびNiあるいはCを添加したインゴットであり、その製造法は第1報⁷⁾と同様である。その化学組成をTable 1に示す。Table 1でM-4は第4報⁸⁾および第5報¹⁾で用いたFe-S-Mn 3元系合金であり、そのMn³/Sは6.7以上であるために凝固割れ感受性が非常に低いことがすでに明らかとなっている¹⁾。そのためM-4をNiおよびCの影響を検討するための基準に用いた。

MN-1~MN-9はFe-S-Mn-Ni系合金、MC-1~

MC-3はFe-S-Mn-C系合金である。各S量は目標値を実用鋼に比し少し多い0.07%としたが、実際の値はその前後にややばらついている。P量は基準となるM-4を除いて0.002~0.004%に制限した。またMN-1~MN-9ではNi量を2, 4, 7, 10%レベルに変化させ、2%および7% Ni鋼ではMn量を1, 2および3%に、10% Ni鋼ではMn量を2および3%に変化させた。MC-1~MC-2ではC量はほぼ0.2%と一定にし、Mn量を1, 2および3%に変化させた。

2-2 溶接方法および凝固割れ感受性試験方法

硫化物を観察し、同定するための試料の作製には、インゴットから切り出した2 mm厚の円板(直径約90 mm)あるいは矩形板(50×100 mm)に、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)によりビード溶接を行なった。入熱は、裏波ビードが十分に形成して板の表と裏におけるビード幅がほとんど等しくなるように与えた。ビード幅は約6~8 mmであった。溶接条件は、低速度溶接として溶接電流60~70 A、アーク電圧13~15 V、溶接速度140 mm/minを、高速度溶接として220~240 A、17~20 V、600 mm/minを選んだ。溶接方法の詳細は第1報⁷⁾と同様である。

硫化物の同定は、電解分離法により溶接金属から抽出した硫化物をX線回折法で分析することにより行なった。その詳細も第1報⁷⁾で述べたとおりである。

各合金の凝固割れ感受性は薄板用Trans-Varestraint試験法を用いて評価を行なった。その原理ならびに方法についてはすでに第5報¹⁾で述べた。試料は上記のインゴットから切り出した3 mm厚の円板(直径約90 mm)あるいは矩形板(90×100 mm)である。溶接条件は、溶接電流100 A、アーク電圧12~14 V、溶接速度150

Table 1 Chemical compositions of materials used

ALLOY SYSTEM	MATERIAL	COMPOSITION (wt.%)						
		C	Si	Mn	P	S	O	Ni
Fe-S-Mn	M-4	0.007	0.07	1.00	0.008	0.072	0.012	—
	MN-1	0.005	0.011	1.02	0.004	0.056	0.013	1.98
Fe-S-Mn-Ni	MN-2	0.004	0.033	1.89	0.002	0.078	0.004	2.00
	MN-3	0.002	0.008	2.92	0.002	0.075	0.006	2.00
	MN-4	0.006	0.016	1.03	0.004	0.048	0.009	4.07
	MN-5	0.007	0.013	1.05	0.003	0.049	0.010	7.06
	MN-6	0.002	0.045	1.95	0.002	0.076	0.006	7.20
	MN-7	0.002	0.023	2.93	0.002	0.086	0.006	7.07
	MN-8	0.002	0.035	1.95	0.003	0.066	0.005	10.00
	MN-9	0.002	0.051	2.93	0.002	0.071	0.006	10.10
Fe-S-Mn-C	MC-1	0.22	0.015	1.04	0.004	0.085	0.007	—
	MC-2	0.22	0.013	2.08	0.002	0.069	0.005	—
	MC-3	0.19	0.013	2.96	0.002	0.063	0.004	—

mm/min であり、ビードが板の裏面まで貫通しないようにした。

3. 実験結果および考察

3-1 硫化物におよぼす Ni および C の影響

まず基準となる合金 M-4 の硫化物は、第4報⁷⁾で報告したとおりであるが、柱状晶粒界、セルあるいはセル樹枝状晶境界のいずれにおいても Photo. 1 に示すような粒(球)状の形態をなして、マトリックスの鉄(Mnを固溶)と共晶を形成している。なお Photo. 1 (a) の硫化物がほぼ六角形状に分布しているのは、硫化物がセルの境界に形成しているためである。

Photo. 1 Sulphides in weld metal of M-4, welding speed $V=140$ mm/min. as polished.

つぎに M-4 とほぼ同様の S 量および Mn 量のままで、Ni を約 2%(MN-1)、4%(MN-4) および 7%(MN-5) 添加したときの硫化物をそれぞれ Photo. 2 (a)、(b) および (c) に、C を約 0.2% 添加 (MC-1) したとき

Photo. 2 Sulphides at columnar grain boundary in weld metal containing nickel at 1% manganese level. $V=140$ mm/min. as polished.

の硫化物を Photo. 3 に示す。これらはいずれも柱状晶粒界付近を示しており、Ni あるいは C の添加により柱状晶粒界には膜状の硫化物が形成するようになる。なお各 S 含有量はあまり多くないために、硫化物は第1報⁷⁾や第4報⁸⁾で示したような典型的な膜状とはならず、断続している。

いっぽうセルあるいはセル樹枝状晶境界では硫化物は

Photo. 3 Sulphides at columnar grain boundary in weld metal of MC-1 containing 0.2% carbon. $V=140$ mm/min. as polished.

Photo. 4 Sulphides at cell or cellular dendrite boundary in weld metal of MN-5 containing 7% nickel. $V=140$ mm/min. as polished.

粒(球)状のままであった。その1例として7% Ni(MN-5)の硫化物を Photo. 4 に示す。

なお上記いずれの溶接金属に形成している硫化物もすべて MnS であり, 7% Ni の溶接金属 (MN-5) においても硫化ニッケル (たとえば Ni_3S_2) は形成していなかった*。

また溶接金属における凝固割れは, MN-4(4% Ni) および MN-5(7% Ni) では低速度および高速度溶接部の両方において, MC-1(0.2% C) では高速度溶接部において常に発生していた。その発生位置は1例として Photo. 5 に示すように柱状晶粒界であり, 発生位置と硫化物の関係を顕微鏡により検討した結果では, 割れはいずれも膜状硫化物に沿って発生していた。なお MN1-

Photo. 5 An example of solidification crack in weld metal of MN-5. $V=140$ mm/min.

(2% Ni) では膜状硫化物が形成しているにもかかわらず, 単なるビード溶接では凝固割れは発生しなかった。

上述のように柱状晶粒界の硫化物が Ni あるいは C の添加により膜状になる現象は定性的にはつぎのように説明される。すなわち前報⁹⁾でも明らかにしたように, 凝固時の S のマイクロ偏析量は γ 相安定化元素である Ni あるいは C の添加により増加する。いっぽう Mn の分配係数は Fe-Mn 2 元系状態図¹⁰⁾ によれば γ 凝固により増加するため, Mn のマイクロ偏析量は逆に減少するものと考えられる。これらの結果, γ 凝固を行なう溶接金属は, 硫化物の形成に対しては, 同一の Mn 量と S 量を含有して δ 凝固を行なう溶接金属 (たとえば M-4) に比し Mn 量が相対的に少ない (あるいは S 量が多い) ことに対応していることになる。したがって硫化物 (MnS) は相対的に FeS に近い形態すなわち膜状の形態⁹⁾をとったものと考えられる。

3-2 硫化物におよぼす Mn の影響

Ni あるいは C を添加することにより柱状晶粒界で膜状となった硫化物が, Mn 量の増加によりどのように変化するかについて検討を行なうために, 約2%および3%の Mn を添加した。その結果いずれの溶接金属においても膜状硫化物は消失し, ふたたび粒(球)状硫化物のみが形成するようになった。その1例を Photo. 6 に示す。Photo. 6 (a) は約7% Ni, 3% Mn の MN-7 を, (b) は約0.2% C, 2% Mn の MC-2 を示す。そしてこれらの溶接金属では, 凝固割れは単なるビード溶接ではまったく発生しなかった。

3-3 硫化物の晶出温度におよぼす Ni と Mn の影響

* MnS は Ni を10%足らず固溶できるため⁹⁾, MnS 中には Fe とともに Ni も固溶しているものと考えられる。

Photo. 6 Sulphides in weld metal containing higher manganese content than that in Photo. 2 or 3.

上述の硫化物と凝固割れ感受性との関係を検討するためには、硫化物の晶出し終わる温度（真の固相線温度）を知る必要がある。そこで全体にS量あまり多くないことを考慮して、変態点や包晶点の影響を受けない7% Ni レベルの MN-5~MN-7 について熱分析法により固相線温度を測定し、硫化物の晶出し終わる温度を推定した。試料の溶解には電気炉（アルゴン雰囲気）を使用し、冷却曲線は Pt/Pt+13%Rh 熱電対（0.5mmφ）ならびに自動平衡型ペンレコーダーを用いて測定した。

測定結果を Table 2 に示す。Table 2 で T_L は液相線温度、 T_S は固相線温度を示している。したがって

Table 2 Liquidus (T_L), solidus (T_S) and solidification temperature range (T_L-T_S) measured with thermal analysis

MATERIAL	$T_L(^{\circ}\text{C})$	$T_S(^{\circ}\text{C})$	$T_L-T_S(^{\circ}\text{C})$
M-4	1520	1500	20
MN-5	1510	1430	80
MN-6	1510	1485	25
MN-7	1490	1475	15

(T_L-T_S) は凝固温度範囲に相当する。Table 2 によれば基準となる合金 M-4 では T_S は 1500 $^{\circ}\text{C}$ であるが、Ni を 7% 添加した MN-5 では約 1430 $^{\circ}\text{C}$ にまで低下する。しかし Mn を 2% 添加した MN-6 および 3% 添加した MN-7 では T_S は 1475~1485 $^{\circ}\text{C}$ にまで回復する。いっぽう液相線温度 T_L は Ni, Mn の増加とともに低下する傾向にある。したがって凝固割れ感受性と密接な関係にあると考えられている凝固温度範囲 (T_L-T_S) は、MN-5 では M-4 に比しかなり増加して約 80 $^{\circ}\text{C}$ となるが、MN-6 と MN-7 では MN-4 とほぼ同程度 (15~25 $^{\circ}\text{C}$) にまで回復する。この結果より Ni を含有して凝固を行なう溶接金属においてもその凝固割れ感受性は、Mn 含有量を増加させることにより、 Mn^3/S が 6.7 よりも大きい Fe-S-Mn 3 元系合金と同程度にまで低下することが考えられる。

なお完全な γ 凝固を行なう MN-5~MN-7 においても凝固温度範囲が Mn 含有量を増加させることにより減少したことを考えると、2% Ni, 4% Ni レベルの合金でも同様のことが当然いえるものと考えられる。さらに Fe-S-Mn-C 系合金 MC-1~MC-3 においても、Fe-S-Mn-Ni 系合金の場合と同様のことがいえるものと思われる。

3-4 凝固割れ感受性におよぼす Ni, C および Mn の影響

Fig. 1 に、約 1% Mn, 0.048~0.072% S において Ni 量を 0~7% に変化させたときの付加ひずみ ϵ と最大割れ長さ $L_{\max}$ との関係を示す。横軸の付加ひずみ ϵ は $\epsilon = T/2R \times 100$ (T : 試料板厚, R : 曲げブロックの曲率半径)¹¹⁾ により算定したものである。また基準となる合金 M-4 は Mn^3/S が 6.7 よりも大きいために凝

Fig. 1 Maximum crack length $L_{\max}$ vs. percent augmented strain ϵ for Fe-S-Mn-Ni alloys. $\text{Mn} \approx 1\%$, $\text{S} = 0.048 \sim 0.072\%$.

固割れ感受性の非常に低い合金である。さらにつぎに述べるように凝固割れ感受性の高い MN-4 および MN-5 では、付加ひずみ 1.5% および 2.5% において Photo. 7 に示すようにひずみ付加時の溶融池後端から発生した 1 次割れとともに、さらに低温側で 2 次割れが発生していた。しかしこの 2 次割れはその発生位置からみて延性低下割れ¹²⁾に類似のものであって、本来の凝固割れとは異なると考えられるため、Fig. 1 には 1 次割れの長さのみを記した。

Photo. 7 Appearance of weld metal of MN-5 tested with Trans-Varestraint apparatus.

Fig. 1 によれば各付加ひずみにおける最大割れ長さは Ni 量とともに増加している。とくに MN-1, MN-4 および MN-5 では S 量が M-4 に比しやや少ないことを考えると、Ni のいちじるしい効果がわかる。また割れが発生する最低の付加ひずみ量も Ni 量とともに減少していくようである。

つぎに Fig. 2 は約 7% Ni, 0.049~0.086% S において Mn 量を 1~3% に変化させた場合の付加ひずみと最大割れ長さの関係を示したものである。Fig. 2 によれば Mn 量を約 1% (MN-5) から約 2% (MN-6) に増加させることによって各付加ひずみにおける最大割れ長さはかなり減少する。そしてさらに Mn 量を 3% (MN-7) に増加させることによって、割れが発生する最低の付加ひずみ量¹¹⁾は基準となる M-4 に比しまだ少し

Fig. 2 L_{max} vs. ϵ for Fe-S-Mn-Ni alloys. Ni $\approx$ 7%, S = 0.049~0.086%.

小さいが、付加ひずみ 2.5% における最大割れ長さは M-4 とほとんど同一となる。また溶接中における溶接部中央の温度分布を熱電対 (W/W+26%Re, 0.5 mm ϕ) を用いて実測した結果によれば、溶接線上における液相線—固相線間の温度勾配は約 1000°C/cm であった。そこで Fig. 2 の付加ひずみ 2.5% における最大割れ長さより MN-5~MN-7 の凝固脆性温度領域 (BTR)¹¹⁾ を求めると、MN-5 で約 110°C, MN-6 で約 40°C, MN-7 で約 10°C となり、Table 2 に示した熱分析の結果と比較的よく対応している。

さらに Fig. 3 に、2% Ni レベル (MN-1~MN-3), 7% Ni レベル (MN-5~MN-7) および 10% Ni レベル (MN-8, MN-9) についての付加ひずみ 2.5% における最大割れ長さと Mn 量の関係をまとめて示す。図中の破線は基準となる合金 M-4 の付加ひずみ 2.5% における最大割れ長さを示している。Fig. 3 によれば 2% Ni, 7% Ni および 10% Ni レベルのいずれにおいても、最大割れ長さは約 2% Mn においてかなり減少し、3% Mn では M-4 とほとんど同一になっている。

Fig. 3 Relationship between L_{max} and manganese content. S = 0.048~0.086%, ϵ = 2.5%.

以上の結果より、凝固割れ感受性は Ni 量の増加とともにいちじるしく増加すること、また実用鋼に比しやや S 量が多くかつ完全な γ 凝固を行なう溶接金属においても凝固割れ感受性は Mn 含有量の増加により低下することが明らかとなった。

つぎに Fig. 4 は Fe-S-Mn-C 系合金 MC-1~MC-3 についての付加ひずみと最大割れ長さの関係を示したものである。まず基準となる M-4 に比し、Mn 量および S 量はほぼ同一であるが C を約 0.2% 含有している MC-1

Fig. 4 $L_{\max}$ vs. ϵ for Fe-S-Mn-C alloys.
C $\approx$ 0.2%, S=0.063~0.085%.

では、各付加ひずみにおける最大割れ長さは M-4 に比して増加し、割れが発生する最低の付加ひずみ量も減少している。そして MC-1 に比して C 量および S 量はほとんど同一であるが、Mn 量を 2 および 3% に増加させた MC-2 および MC-3 では最大割れ長さはふたたび M-4 と同程度にまで減少し、また割れが発生する最低の付加ひずみ量も増加している。このように Fe-S-Mn-C 系合金においても最大割れ長さが Mn 量の増加により減少することは、Fe-S-Mn-Ni 系合金と同様にその凝固温度範囲が Mn 量の増加によりふたたび減少することを意味しているものと考えられる。なお付加ひずみ量 2.5% における最大割れ長さと Mn 量の関係をすでに掲げた Fig. 3 に同時に示した。これらの結果より Fe-S-Mn-C 系合金においても凝固割れ感受性は C 量の増加により増大するが、Mn 含有量を増加させることによりふたたび低下することが明らかとなった。

なお Fig. 5 は付加ひずみ 2.5% における総割れ長さ (発生したすべての割れの長さの和)¹¹⁾と Mn 量の関係を示したもので、総割れ長さも 2% Mn でかなり減少

Fig. 5 Relationship between total crack length L_t and manganese content. S=0.049~0.086%, $\epsilon=2.5\%$.

し、3% Mn でさらに減少する。図中の破線は Fig. 4 と同様に基準となる合金 M-4 の総割れ長さであり、したがって Mn を 3% 含有する Fe-S-Mn-Ni 系合金は総割れ長さの点では M-4 よりむしろ優れていることになる。

3-5 Fe-S-Mn-Ni 系および Fe-S-Mn-C 系合金における凝固割れ感受性の低下に対する一般則についての考察

第5報¹⁾で明らかにしたように Fe-S-Mn 3 元系合金における凝固割れ感受性の低下はつぎのような冶金学的意味をもっている。すなわち Fig. 6 は Fe-S-Mn 系状態図¹³⁾の頂点 Fe 付近を示したもので、点 C および R を通る曲線は Fe-(Mn, Fe)S 2 元共晶線を示している。この R 点は共晶線上の最高温度位置である。そして R 点を境にして R 点の左側では共晶線は急激に温度降下をおこすために凝固温度範囲が広がるが、R 点の右側では共晶線は非常にゆるやかに温度降下をおこすために凝固温度範囲は狭くなる。したがってセル境界やセル樹枝状晶境界をも含めた初晶粒界における残留融液の組成が R 点より右側の共晶線に到達するような組成の合金が凝固割れ感受性が低くなる。ここで δ 凝固を行なう合金では残留融液の組成は、第2報¹⁴⁾で報告したように、次式で示される組成変化曲線に沿って状態図上を変化する。

$$C_S^I = (C_{SI}/C_{MI}^3) C_M^3 \quad \dots\dots\dots (1)$$

(1) 式で C_S^I および C_M^I は融液中の S および Mn の濃度、 C_{SI} および C_{MI} は S および Mn の初期濃度である。そして (1) 式の組成変化曲線が R 点を通るための S および Mn の初期濃度の条件が (2) 式で与えられる¹⁾。

$$C_{SI} = 0.15 C_{MI}^3 \quad \dots\dots\dots (2)$$

(2) 式を図示したのが Fig. 6 の CURVE II であり、

Fig. 6 Illustration of "Changing curves in composition" of MN-5~MN-7 on Fe-S-Mn phase diagram. The curves N_5 , N_6 and N_7 correspond to that of MN-5, MN-6 and MN-7, respectively.

CURVE II の右の領域で凝固割れ感受性は非常に低下する¹⁾。

以上が δ 凝固を行なう Fe-S-Mn 系合金における凝固割れ感受性の低下に対する考え方であるが, Ni あるいは C を含有して γ 凝固を行なう溶接金属では, まず組成変化曲線に対して修正が必要となる。それにはつぎのような近似を行なった。すなわち Ni の硫化物形成傾向は Fe より小さく¹⁵⁾, MnS 中の Ni の固溶限は10%以下であること⁹⁾, また C は鋼中で硫化物を形成しないことを考慮すると, これらの4元系合金においても硫化物の形成に対しては, γ 凝固を行なう Fe-S-Mn 3元系合金の組成変化曲線が近似的に適用できるものと考えられる。これは次式で表わされる¹⁴⁾。

$$C_S^I = (C_{SI}/C_{MI}^5) C_M^5 \quad \dots\dots\dots (3)$$

つぎに共晶線の最高温度位置が問題となるが, これに関連して 7% Ni レベルの合金 MN-5, MN-6 および MN-7 の組成変化曲線を (3) 式を利用して描いたものが Fig. 6 の CURVE N₅, N₆ および N₇ である。このうち CURVE N₅ はほぼ R 点を通過しているが, この合金 MN-5 は 3-3 で述べたように固相線温度 (硫化物の晶出し終わる温度) がかなり低下している。いっぽう固相線温度がかなり回復していた MN-6, MN-7 の組成変化曲線 CURVE N₆, N₇ は R 点よりかなり高 Mn 領域を通過している。これらのことより Fe-(Mn, Fe)S 2元共晶線の最高温度位置 R 点は Ni が添加されることにより高 Mn 側 (あるいは低 S 側) へ移動するといえる。同様のことが Fe-S-Mn-C 系合金についてもいえるものと考えられる。

したがって Fe-S-Mn-Ni, Fe-S-Mn C 系合金では, 組成変化曲線が (3) 式で表わされること, および共晶線の最高温度位置 (R 点) が高 Mn 側へ移動することの結果として, 凝固割れ感受性を低下させるには同一 S 量の Fe-S-Mn 3元系合金と比較してかなり多量の Mn が必要になるわけである。

しかるに Ni 量あるいは C 量の増加にともなう共晶線の最高温度位置の移動する位置を求めることは4元系状態図を作製することと同程度の困難をともなう。そこで以下に, 3-4 で述べた凝固割れ感受性の結果をもとにして, 凝固割れ感受性を低下させるために必要な Mn 量と S 量の一般的関係を検討した。

すなわち Fig. 3 によればいずれも約 1% Mn においては凝固割れ感受性はかなり高い。そこで凝固が近似的に完全な γ 凝固として起こるものとして, 他の S レベルの合金が Mn を 1% 含有する合金 MN-1, MN-4, MN-5 あるいは MC-1 と同一の組成変化曲線をもつためには, S 量 (C_{SI}) と Mn 量 (C_{MI}) は (3) 式より

Fig. 7 Illustration of the regions D, E and F where the solidification crack susceptibility is high, comparatively low and very low, respectively.

つぎの関係にしなければならない。

$$C_{SI} = (3.8 \sim 7.0) C_{MI}^5 \times 10^{-2} \quad \dots\dots\dots (4)$$

(4) 式を図示したのが Fig. 7 の領域 D であり, 領域 D 内および領域 D より低 Mn の領域で示される S 量と Mn 量を含有する溶接金属は凝固割れ感受性が高いものと考えられる。なお (4) 式の C_{SI} および C_{MI} を単に S および Mn で表わせば (4) 式はつぎのように書ける。

$$Mn^5/S = 14 \sim 26 \quad \dots\dots\dots (4')$$

また Fig. 3 によればいずれも約 2% Mn において凝固割れ感受性は比較的低下している。そこで他の S レベルの合金が Mn を 2% 含有する合金 MN-2, MN-6, MN-8 あるいは MC-2 と同一の組成変化曲線をもつためには, S 量 (C_{SI}) と Mn 量 (C_{MI}) は (3) 式よりつぎの関係にしなければならない。

$$C_{SI} = (1.8 \sim 3.2) C_{MI}^5 \times 10^{-3} \quad \dots\dots\dots (5)$$

(5) 式を図示したのが Fig. 7 の領域 E であり, 領域 E 内に存在する S および Mn 量を含有する溶接金属は凝固割れ感受性が比較的低いものと考えられる。なお (5) 式の C_{SI} および C_{MI} を単に S および Mn で表わせば (5) 式はつぎのように書ける。

$$Mn^5/S = 310 \sim 560 \quad \dots\dots\dots (5')$$

さらに Fig. 3 によれば約 3% Mn において凝固割れ感受性はいっそう低下して基準となる合金 M-4 ($Mn^3/S > 6.7$) と同程度になる。そこで他の S レベルの合金が Mn を 3% 含有する合金 MN-3, MN-7, MN-9 あるいは MC-3 と同一の組成変化曲線をもつためには, S 量 (C_{SI}) と Mn 量 (C_{MI}) は (3) 式よりつぎの関係になければならない。

$$C_{SI} = (2.8 \sim 4.0) C_{MI}^5 \times 10^{-4} \quad \dots\dots\dots (6)$$

(6) 式を図示したのが Fig. 7 の領域 F であり, 領域

F内に存在するSおよびMn量を含有する溶接金属は凝固割れ感受性が、 Mn^3/S が6.7よりも大きいFe-S-Mn系合金と同程度に非常に低いものと考えられる。(6)式の C_{SI} および C_{MI} を単にSおよびMnで表わせば(6)式はつぎのように書ける。

$$Mn^5/S=2500\sim 3600 \quad \cdots \cdots (6')$$

この領域Fの有効性について、たとえば益本ら¹⁶⁾が3.5%Ni鋼の凝固割れにおよぼすMnの影響について円周溝熱間割れ試験を行なった結果によれば、0.008~0.010%Sにおいては約2%のMnで凝固割れはほとんど発生しなくなっている。いっぽうFig. 7の領域Fで0.008~0.010%Sに対応するMn量は約1.8~2.1%であるから、領域Fは上記結果とよく対応しているといえる。

以上のことより、溶接金属中のS含有量が決まれば、領域Fで示されるMn量を含有させることが望ましく、また靱性の低下などでそれが不可能な場合でも最低限、領域Eで示されるMn量を含有させる必要があるものと考えられる。あるいはむしろ逆に、靱性などの問題からMnの上限が決まれば、領域Fで示されるS量にまでS含有量を低下させることが望ましいともいえる。領域EとFの有効性に関するより一層の確認については今後の検討に待たねばならない。

なおCを約0.25%含有するサブマージアーク溶接金属においてMn量を約1.5%以上に増加させると凝固割れ感受性がふたたび増大し、このときPの偏析が増加していることが報告されている¹⁷⁾。これは、Mnが Fe_3P や Ni_3P と同様の低融点燐化物 Mn_3P を形成することからも理解できることである。そのため r 凝固を行なう溶接金属ではS量とMn量を領域Fに存在するようにするとともに、P含有量をとくに低く制限する必要があると考えられる。

4. 結 言

実用鋼に比しやや多量のS(0.048~0.086%)を含有するFe-S-Mn-NiおよびFe-S-Mn-C 4元系合金を用いて、その溶接金属中の硫化物や溶接凝固割れ感受性におよぼすNi, CならびにMnの影響について基礎的検討を行なった。得られた結果を要約するとつぎのとおりである。

1) Mn量を約1%と一定にしてNiを2~7%あるいはCを0.2%添加すると、柱状晶粒界には膜状の硫化物(MnS)が形成し、また液相線温度と硫化物の晶出し終わる温度(固相線温度)との温度範囲も増加する。しかしMn量を2~3%に増加させることにより膜状硫化物はふたたび形成しなくなり、また液相線温度と硫化

物の晶出し終わる温度との温度範囲も減少する。

2) 上記材料の凝固割れ感受性をTrans-Varestraint試験法で検討した結果つぎのことが明らかになった。すなわちMn量を約1%と一定にしてNi量を2~7%に増加させると、凝固割れ感受性はNi量とともに増大する。同様にCを0.2%添加すると凝固割れ感受性は増大する。しかしこれらのNiあるいはCを含有する溶接金属においてもMn量を2%に増加させることにより凝固割れ感受性は比較的低下する。さらにMn量を3%に増加させることにより凝固割れ感受性は、 Mn^3/S が6.7よりも大きいFe-S-Mn 3元系合金と同程度にまで低下する。

3) 上記の凝固割れ感受性の結果に r 凝固時の組成変化曲線を適用することにより、実用鋼のSレベルの溶接金属についても、Sの悪影響を防止して凝固割れ感受性を低下させるに必要なMn量を検討した。

すなわち、まず凝固割れ感受性が比較的低下する条件が次式により与えられた。

$$Mn^5/S>310\sim 560$$

さらに凝固割れ感受性が、 Mn^3/S が6.7よりも大きいFe-S-Mn 3元系合金と同程度にまで低下する条件が次式により与えられた。

$$Mn^5/S=2500\sim 3600$$

したがってNi, Cを含有した溶接金属に対して凝固割れ感受性を低下させるためには、Mn量とS量をこれらの関係式の範囲に入るように与えることが推奨される。

終りに、本研究で使用したインゴットは住友金属中央研究所ならびに新日本製鉄八幡技術研究所より提供を受けた。ここに厚くお礼を申し上げる。

参 考 文 献

- 1) 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 (1974), pp. 57-65.
- 2) P. W. Jones: “An Investigation of Hot Cracking in Low-Alloy Steel Welds”, British Weld. J., Vol. 6 (1959), pp. 282-290.
- 3) J. C. Borland: “Suggested Explanation of Hot Cracking in Mild and Low-Alloy Steel Welds”, British Weld. J., Vol. 6 (1959), pp. 282-290.
- 4) 益本, 今井: “溶接鋼の高温割れについて”, 本誌, Vol. 39 (1970), pp. 565-575.
- 5) 益本, 尾崎: “凝固鋼の熱間割れにおよぼす炭素含量の影響”, 本誌, Vol. 42 (1973), pp. 674-684.
- 6) 仙田, 松田, 中川, 西井: “鉄鋼溶接部における硫化物の挙動と凝固割れ(第6報)”, 本誌, Vol. 43 (1974), pp. 282-289.
- 7) 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), pp. 869-878.
- 8) 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.

- 9) R. Kiessling and C. Westman: "Sulphide inclusions and synthetic sulphides of the (Mn, Me) S-type", J. Iron Steel Inst., Vol. 204 (1966), pp. 377-379.
- 10) W. Hume-Rothery and R. A. Buckley: "Liquidus= solidus relations in the system iron-manganese", J. Iron Steel Inst., Vol. 202 (1964), p. 534.
- 11) 仙田, 松田, 高野, 渡辺, 小林, 松坂: "Trans-Varestraint 試験法による溶接金属の凝固割れ感受性の研究", 本誌, Vol. 41 (1972), pp. 709-723.
- 12) B. Hemsworth, T. Boniszewski and N.F. Eaton: "Classification and definition of high temperature welding cracks in alloys", Met. Const. Brit. Weld. J., Vol. 1 (1969), Feb., pp. 6-16.
- 13) R. Vogel und W. Hotop: "Das Zustandsschaubild Eisen-Eisensulfid-Mangansulfid-Mangan", Arch. Eisenhütt., 11 (1937/38), 41-54.
- 14) 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2報)", 本誌, Vol. 42 (1973), pp. 996-1006.
- 15) 金子, 西沢, 玉置: "鋼中における合金元素の硫化物形成傾向", 金属学会誌, Vol. 27 (1963), pp. 299-304.
- 16) 益本, 玉置, 香名: "3.5% Ni 鋼溶接金属の熱間割れに対するジルコニウム, チタンおよびマンガンの効果", 本誌, Vol. 42 (1973), pp. 333-342.
- 17) 渡辺, 松坂: "サブマージアーク溶接金属の高温割れに及ぼす Si, Mn および Cu の影響", 溶接学会全国大会講演概要, 第12集 (1973), pp. 54-55.

次 号 予 告

インサート型電子ビーム溶接の特性とその実用化に関する研究 (2)

低炭素リムド鋼の焼入れ時効におよぼす高温保持応力の影響

粒子分散強化形合金の溶接性に関する基礎的研究 (第5報)

溶接部ならびに鋳物の透過線写真にあらわれる影 (3)

鋼材再現溶接熱影響部の変態挙動におよぼす成分元素の影響 (第1報)

細隙片面アーク溶接法の開発および建築鉄骨への応用 (第1報)

鉄鋼溶接部における硫化物の挙動と凝固割れ (第8報)

溶接鋼の靱性におよぼす凝固相の影響 (第1報)

可変拘束度すみ肉溶接割れ試験について

明 巖清善樹 一司俊功 博夫英市二昌夫 郎浩巳男久二道 功憲 一郎 郎
吉 裕茂利 孝公貞 成宗 統英 孝道 春次 正 富福博 孝 弘 潤三
田見井井水田 崎岡田本 川 生 辺 淵 井 垣 口 山 本 田 田 川 中 本 崎 井 馬
荒二寺永清青 { 上花稲益 { 井新垣 { 渡馬 { 春日 { 関中松 { 仙松中浜 { 益尾 { 坪西