$$2a\eta = \beta\sqrt{b_1(B-b_1)} \quad \dots\dots (A-2)$$

上式の β は、Fig. A 2 の σ'_x の値を安全側に曲線回帰した場合の係数である。

例えば、 $\eta=0.1$ に対して $\beta=2.4$ 、 $\eta=0.05$ に対して $\beta=3.1$ および $\eta=0.025$ に対して、 $\beta=3.8$ となる (Fig. A 2)。

次に、 $\eta=0.05$ になる場合に端部の影響は消滅したと考え、板端部からの距離 $a_{0.05}$ について考察する。

まず、 $\eta=0.05$ に対応する $\beta=3.1$ を式 (A-2) に代入して、式を書き改めると、

$$2a_{0.05}/B = 3.1\sqrt{1/(B/b_1) - 1/(B/b_1)^2} \quad \dots\dots (A-3)$$

通常の板を溶接する場合 $B/b_1 \geq 2$ と考えられる。ここで、 $B/b_1=2$ とする式 (A-3) は、

$$2a_{0.05}/B = 1.55 \quad \dots\dots (A-4)$$

したがって、中央横断面に端部の切断の影響が及ばず切断面の平面変形状態となるのに必要な長さ L は、次式を満たせばよいことになる。

$$L > 2a_{0.05} (=1.55B) \quad \dots\dots (A-5)$$

更に、板幅方向の端部の応力分布の影響が溶接線中央で平均される必要幅についても、これまでと同様に考察できるので、結局次式となる。

$$B > 2t$$

これらを結合すると、

$$L > B > t \text{ の場合: } L \geq 2B \geq 4t$$

$$L > t > B \text{ の場合: } L \geq 2t \geq 4B \quad \dots\dots (A-6)$$

式 (A-5) の条件は $\sigma'_x=0.05$ すなわち、端部効果が 5% 程度に消滅していることを示しており、実用上十分な精度で平面変形を構成していると考えられる。もし、 $B/b_1=2$ とし、 $\sigma'_x=0.025$ としても式 (A-2) から $L > 1.9B$ となる。

参 考 文 献

- 1) S.P. Timoshenko and J.N. Goodier: Theory of Elasticity, McGraw-Hill, 3rd Edition (1979), 53-59.
- 2) 上田, 福田, 金: スリット溶接継手の拘束度, 本誌, 48-10 (1979), 851-859.
- 3) 上田, 福田: 最小ポテンシャル・エネルギー原理による固有応力の解析法, 溶接学会全国大会講演概要集, 16 (1975), 301-302.

窒化物及び酸化物分散による溶接ボンド部の靱性改善*

中西 睦夫**, 小溝 裕一**, 瀬田 一郎**

Improvement of Welded HAZ Toughness by Dispersion with Nitride Particles and Oxide Particles*

by Mutsuo Nakanishi** Yu-ichi Komizo** and Ichiro Seta**

For low temperature service at $-45^\circ\text{C} \sim -60^\circ\text{C}$, steel plates with little Ni content are used generally. The base metals of these plates have good toughness, because of various thermal or thermo-mechanical treatment. But the heat-affected zones of weldments in these plates have poor toughness frequently, because of disappearing of these treatment's effects by welding thermal cycles.

In this paper, ultra low S-Ca treatment is combined with already well known TiN dispersing treatment. This new treatment is developed more effective to keep good toughness of welded HAZ than only TiN dispersing treatment. This treatment is dispersing not only TiN particles but also Ca (O, S) particles. So, for example, vTrs is improved about $10^\circ\text{C} \sim 20^\circ\text{C}$ from one of the only TiN dispersing treatment on Charpy test.

In this case, it is better to control Ti/N ratio near by 2. Ca (O, S) particles dispersed in steel are existing very stable at high temperature which TiN particles already are unstable at. So, Ca (O, S) particles take an important part of improving HAZ toughness.

*原稿受付 昭和57年9月1日 (全国大会論文発表講演)

**正 員 住友金属工業(株) Member, Sumitomo Metal Industries

Table 1 Chemical composition of steels (wt. %)

C	Si	Mn	P	S	Cu	Ni	Ti	N	Ca	B	sol Al	Plate thickness
0.10 0.11	0.22 0.26	1.36 1.54	0.001 0.007	0.006 0.008	—	—	0.001 0.019	0.0025 0.0117	—	—	0.040 0.059	20 mm 40 mm

1. 緒 言

−45℃〜−60℃の低温で使用される鋼板は、一般には Ni をあまり含有しない Al キルド鋼が使用されて来た。母材の特性は、焼入れ焼もどし、あるいは加工熱処理により優れた靱性の鋼板が得られているが、溶接部については、これらの熱処理の効果が失なわれてしまうため、別に溶接部靱性を確保するための対策が必要である。このような手段として、低 N 化処理¹⁾、Ti 処理²⁾等の手段が取られている。また、溶接施工法の面からは、溶接入熱制限や、多層溶接施工法の採用が行なわれている。

ここでは、Ti-N 処理に加えて極低 S-Ca 処理による Ca 酸化物の分散効果を併用し、従来より安定して高靱性の得られる溶接ボンド靱性改善法を検討した。

鋼中で高温まで最も安定に存在し得るものは、よく知られているように酸化物である。しかしながら、酸化物を十分な量だけ鋼中に微細分散させることは通常の製鋼方法では困難である。一方、Ti N 等の窒化物は、酸化物にくらべ若干大きな溶解度を有することから、微細分散を行うことは不可能ではない。しかし、このことが、逆に溶接熱影響部の真に高温にさらされる部分で、分散粒子が溶解し、その効果が十分に発揮できないことにつながる。

そこで、従来の TiN 微細分散処理に加え、極低 S 化した鋼に Ca 処理を施すことにより鋼中に Ca 酸化物粒子を生成させ、高温域での γ 粒粗大化防止をはかった。この結果、TiN 分散処理単独よりも一層安定した溶接熱影響部の高靱化がはかられたので報告する。

2. 実験方法

低温用 Al キルド鋼の溶接ボンド部靱性の改善を目的に試験溶解を行ない、板厚 20 mm〜40 mm に仕上げ、母材の機械的性質及び溶接部靱性を調べた。

Table 1 に供試鋼の化学組成を示す。試験にあたっては、40〜60 kJ/cm の入熱の実際の溶接継手部の試験と、これを模した再現熱サイクル試験を行い、これらの靱性を調べた。Table 2 に、開先及び溶接条件を示す。また、Fig. 1 に再現熱サイクル試験の加熱-冷却曲線を示す。ここで選んだ800℃〜500℃の冷却時間32秒は、板厚 32

Table 2 Welding condition

Welding current	750 A
Welding voltage	35 V
Welding speed	26 cm/min
Welding heat input	60 kJ/cm
Submerged arc welding	

mm 以上で、予熱なし（室温20℃）の場合の入熱 6 万 J/cm のボンド部の冷却時間に相当する。

JIS Z 2202 4号シャルピー試験片は t/2 位置より採取した。組織観察にあたっては、光学顕微鏡とともに、走査型電子顕微鏡及びレプリカ法による透過型電子顕微

Fig. 1 Schematic representation of synthetic heat cycle

鏡観察をも行なった。

3. 実験結果

3.1 溶接ボンド部靱性に対する Ti-N 処理効果

溶接ボンド部靱性に対する Ti-N 処理による靱性改善効果について、実際の溶接継手に関し検討を行なった。この結果、Fig. 2 に示すように、Ti 処理によりボンド部の旧 γ 粒が微細化され、溶接部靱性が改善される傾向が認められた。さらに、N 量を変化させ、靱性の变化を調べた結果、N 量を減少させることにより、ボンド靱性が改善されることがわかった。

Fig. 2 Effect of Ti-N treatment on notch toughness of welded bond

3.2 低 N 領域における Ti-N 処理の最適化

前項の結果より、鋼中の N 含有量を減少させることによりボンド靱性が改善されることがわかったため、N 含有量 80 ppm 以下の領域における Ti-N 処理の最適な処理方法を検討すべく、Ti 及び N 量を各々変化させ、ボンド靱性に対する影響を精密に調査した。

Fig. 3 に、N 量 80 ppm 以下の低 N 領域における溶接部靱性に対する Ti 及び N の影響について検討した結果を示す。Table 1 に属する C 0.1, Mn 1.5, $p < 0.003$, を組成とする鋼の結果で図中曲線は、それぞれ $T_{rs} \leq -65^\circ\text{C}$, -70°C の領域を示した。確定していない部分は破線とした。ここで、Ti/N 比が 2 の場合に最も良好な靱性が得られており、Ti/N 比が大きい場合や小さい場合では靱性が低い結果となった。

Fig. 3 Effect of Ti and N on notch toughness of welded bond

3.3 極低 S-Ca 処理併用による溶接ボンド靱性改善効果

前述の結果より、N 量 80 ppm 以下の低 N 領域で Ti/N 比 2 の Ti 処理を行うことが、最適の Ti-N 処理効果を得る方法であることが明らかとなった。同時に、Ti-N 処理によるボンド靱性改善効果についても限界の存在することが明確となった。

そこで、極低 S-Ca 処理を行うことにより溶接部ボンド靱性をさらに向上させることを試みた。Table 3 に極低 S-Ca-Ti 処理と比較の Ti-N 処理鋼の化学組成を示す。この両者の溶接ボンド部靱性について、再現熱サイクル試験を行なった。この結果を Fig. 4 に示す。再現熱サイクル試験の最高加熱温度を 1350℃, 1400℃, 1450℃と三段階に変えて試験を行なっているが、いずれの条件においても極低 S-Ca-Ti 処理の方が Ti-N 処理単独の場合より良好な靱性を示しており、遷移温度にして 10～

Table 3 Chemical composition of steels (wt. %)

Steel	C	Si	Mn	P	S	Ni	Ti	sol. Al	Ca	N	O	Ceq	PCM	Ti/N
A (Ultra low S (-Ca-Ti treated))	0.09	0.19	1.31	0.012	0.001	0.27	0.013	0.042	0.0024	0.0053	0.001	0.323	0.166	2.45
B (Ti-N treated)	0.08	0.16	1.34	0.016	0.009	0.13	0.018	0.047	—	0.0080	0.001	0.313	0.154	2.25

Fig. 4 Relation between notch toughness of synthetic HAZ and max. heating temperature

20℃の改善効果があることがわかった*).

また, 最高加熱温度が高くなるにつれて, 遷移温度が上昇しているが, これは, 鋼中の TiN 粒子の溶解や旧

Fig. 5 Comparison between Ti-N treated steel and ultra low S-Ca-Ti treated steel (Heat input 51-77 kJ/cm, SAW 2 layers)

注)

*) A鋼とB鋼の差として, Ti量及びN量が若干異なり, Fig. 3 に示した結果より, 両鋼種の差として, Ti量とN量の差も十分考慮に入れる必要がある。しかし, A鋼とB鋼のTi/N比は, 2.45と2.25であり差がないこと, A鋼で, 1350℃加熱の場合に $vT_{rs} \cong -70^\circ\text{C}$ の値が得られており, 一方, 従来の再現熱サイクルの結果より Ti 処理のみでは, ほとんど $vT_{rs} \cong -50^\circ\text{C}$ の結果が得られていないことから, Ca処理併用効果がかなり大きいと考えられる。しかし, 極低 S-Ca と Ti, N の効果を完全に分離するに致っておらず, 今後検討して行きたい。

γ 粒の成長粗大化によるものと考えられる。

さらに, 実際の溶接継手部のボンド靱性についても靱性改善効果の検討を行なった。この結果, Fig. 5 に示すように, 実際の溶接継手のボンド部に関しても極低 S-Ca-Ti 処理の方が, Ti-N 処理単独の場合よりも高い靱性を有していることが確認された。

3.4 溶接ボンド部近傍における TiN 分散状態

Fig. 6 にブランクレプリカ法により, 溶接ボンド部近傍の Ti-N 分散状態を調べた結果を示す。Fig. 6(b) は, ボンド部を示すが, TiN 粒子は全く見出すことができない。一方, (c) のようにボンド部から離れた HAZ 部においては, 四角い形状の TiN 粒子が明瞭に観察された。また, 溶接ボンド部から連続的にレプリカ観察を行なった結果では, 溶融線から 50 μ までの HAZ 領域では, ほとんど TiN 粒子は見られず, 50 μ ~ 70 μ の間の HAZ 領域では, 少数の TiN 粒子が見られた。70 μ 以上離れた HAZ 領域では, 母材と同程度の TiN 粒子分散状況が見られた**)。この結果, 溶接ボンド部近傍の非常に高温にさらされる部分においては, TiN 粒子が高温のため鋼中に溶解していると考えられる。この点については, 後に Ti-N の溶解度積を用い考察する。

3.5 再現熱サイクル試験における極低 S-Ca-Ti 処理鋼の金属組織検討

Fig. 7 に再現熱サイクル試験における極低 S-Ca-Ti 処理鋼と Ti-N 処理鋼の光学顕微鏡組織を示す (Table 3 の A, B 鋼)。両者の組織を比較すると, Ti-N 処理単独の方が旧 γ 粒内に針状の組織が多量に生成している (図中矢印部分)。これら旧 γ 粒内の針状組織についてさらに詳細に調べるため, ナイタル腐食を行なった後, さらに炭化物を腐食させる電解エッチを重ねて施した。炭化物腐食の方法は, 大重ら³⁾の方法によった。この組織を走査電子顕微鏡により観察した。組織写真の1例を Fig. 8 に示す (Table 3 B 鋼)。写真中には, 白く観察される針状の部分が明瞭に観察された。この部分は, 地のフェライト組織から一段浮き上っており, フェライトよりも腐食されにくいことを示している。炭化物は第2段階のエッチで腐食されているはずであるから, この部分は, いわゆる M-A 複合物 (又は, 島状マルテンサイト) と考えられる。

3.6 極低 S-Ca-Ti 処理による γ 粒成長抑制効果

次に, 極低 S-Ca-Ti 処理による γ 粒成長抑制効果について検討した。Table 4 に供試鋼組成, Fig. 9 に γ 粒径測定結果を示す。実験は, 再現熱サイクル装置により

**) ローゼンタールによる移動点熱源による無限板に対する式を用い推定すると鋼の融点(1600.°C)近傍では 100 μ 離れると最高加熱温度で 100 ~ 200 °C の相違がある。ただし, 溶接条件や熱定数の選び方で結果は異なる。

Fig. 6 View of TiN particle dispersion nearly welded bond by Blank replica method
(a) Weld metal, (b) Welded bond, (c) HAZ,
(d) Schematic representation of welded bond,
(e) Schematic representation of HAZ, (f) Base metal

1450℃に加熱し、保持なし及び5秒保持を行ない、できるだけ急速を冷却を行なった。γ粒測定結果より、極低S-Ca-Ti処理が、Ti処理単独の場合よりも優れたγ粒成長抑制効果を有することが確認された。

3.7 Ca 酸化物系介在物による変態生成作用

極低S-Ca-Ti処理鋼の再現熱サイクル試験や溶接継手の組織中にFig. 10に示すような、球状の介在物(Ca酸化物系の介在物と考えられる。)の周囲からフェライトが生成している例が多数見られ、Ca酸化物系介在物によるフェライト核を生成を示していると考えられた。

このことを確認するため、試験片を1260℃に5分間加熱保持を行なった後、大気中冷却を行ない変態途中の690℃から水焼入れを行ない、フェライト変態の状況を調べた。この結果、Fig. 11に示すように、球状の介在物を中心にフェライトが生成しており、フェライトの周りはベイナイト又はマルテンサイト組織を呈している状態が観察され、球状介在物がフェライト核生成の一因と

なっていると考えられた。

4. 考 察

4.1 Ti-N 溶解度積と溶接ボンド部における TiN 粒子分散状態

γ中のTi-Nの溶解度積については、最近J. Kunzeの報告例⁴⁾があるが、ここでは、盛による熱力学的関数から導かれた次式を用いて検討する⁵⁾。

$$\log([Ti] \cdot [N]) = -16192/T + 4.72 \dots \dots (1)$$

1450℃の場合、 $[Ti] \cdot [N] = 2.1 \times 10^{-5}$ 、1400℃の場合、 1.1×10^{-5} 、1350℃の場合 5.54×10^{-6} である。Ti/N=2のときのTi及びN量の溶解量は、1450℃のときTi=0.0065%、N=0.0032%である。Ti添加量が0.01%であるとする、1450℃以上の高温にさらされる部分では、60~70%以上のTiが鋼中に溶解することになる。また、上述のJ. Kunze⁴⁾による溶解度積の実測値では、1350℃で $(6.43 \pm 0.55) \times 10^{-5}$ の値が示されており、この

Fig. 7 Micro-structures of synthetic HAZ (Max. heating temp. 1350°C)

Fig. 8 Acicular structure in prior γ grain

Fig. 9 Effect of particle dispersion on Austenitic grain size

Table 4 Chemical composition of steels (wt. %)

	C	Si	Mn	Ni	Cu, Mo, V, Nb	Ca	Al	Ti	N
A	0.09	0.19	1.31	0.27	<0.01	0.0024	0.042	0.013	0.0053
A6	0.10	0.26	1.53	0.01		—	0.066	0.012	0.0064
A2	0.09	0.27	1.53	<0.01		—	0.030	<0.001	0.0037

Fig. 10 Ferrite development around a Ca oxo./sulfide particle (Max. heating temp. 1350°C, t 8/5=32 sec)

値によれば、1350°Cですでに相当量の TiN が γ 中に溶解してしまうことになる。

これらの結果は、レプリカ法によるボンド部の TiN 分散状態観察の結果と一致している。

4.2 鋼中の Ca 酸化物系粒子の安定度

前述のように TiN は高温では若干の溶解度を持ち、0.01%程度の Ti 添加量では、ボンド部近傍でその大部分が鋼中へ溶解してしまうことを明らかにした。

Fig. 11 Micro-structure of water quenched specimen after air cooling to 690°C (1260°C×5 min. heating)

そこで、次に高温領域で TiN を補完する要因として Ca 酸化物粒子の安定性を考察する。Ca 系介在物が、1450°C加熱の再現熱サイクルによってもなお溶解せずに鋼中に存在し得ることは、すでに顕微鏡観察により明らかにしている。ここでは、熱力学的安定性を標準生成自由エネルギー⁶⁾をもとに、TiN 粒子と比較する。

Fig. 12 に CaO 及び TiN の標準生成自由エネルギーに示す。TiN の場合、1000°C～1500°Cで-51～-41kcal/mol であるのに対し、CaO は -120～-106 kcal/mol

Fig. 12 Standard free energy/ Temperature diagram for the formation

であり, CaO の方が2.4~2.5倍近い値を有することがわかる。

鋼中の安定度を論ずる場合には, 鋼中のこれら元素の活量係数が問題となるが, 今簡単に, N と O の活量係数がほぼ等しく, Ti と Ca の活量係数がほぼ等しいと仮定すれば,

$$\text{CaO の溶解度積} = (\text{TiN の溶解度積})^{2.4 \sim 2.5} \quad \dots\dots (2)$$

となる。TiN の溶解度積が 10^{-5} 程度であるとすれば, CaO の溶解度積は, 10^{-13} 程度と極めて小さい値となり, 高温でも非常に安定であることがわかる。

さらに, 標準生成自由エネルギーからは, CaO が最も安定な生成物であり, 次いで CaS の順となっている。鋼中の Ca, O, S の関係については, 池田⁷⁾ が検討しているが, 極低 S-Ca 処理により鋼中に微細な球状の CaO 系粒子を分散しうることが報告されている。

4.3 極低 S-Ca-Ti 処理によるボンド靱性改善機構

上記のことから, 極低 S-Ca-Ti 処理鋼が優れたボンド靱性を示す機構について考察する。

最初, TiN は鋼中に微細に分散しており, TiN の溶解が問題にならない温度域, 例えば1250℃以下では TiN 分散粒子の効果が支配的であろう。1300~1450℃にかけては, TiN 粒子の溶解がはじまり, Ca 酸化物粒子の分散効果が発揮されて来る。さらに高温域になれば, Ca 酸化物粒子の作用が支配的となる。そして, ボンド部近傍のごく狭い領域で非常に高温にさらされた部分は, γ 粒が粗大化し若干脆化が生ずるものの, その他の部分は分散粒子の作用で高靱性が確保され, 継手全体の高靱性が確保されると考えられる。Ca 系粒子は, γ 粒微細化と前述のフェライト生成作用による組織改善(針状組織の減少)により, 靱性改善に寄与するものと考えられる。

5. 結 言

溶接ボンド靱性の改善を目的として, 従来の Ti-N 処理について詳細に検討し, さらにボンド靱性の向上をはかるために極低 S-Ca-Ti 処理の検討を行なった。得られた結果は次の如くである。

(1) Ti-N 処理における N 量を 100 ppm から 80 ppm 以下に低減することにより, ボンド靱性の向上はかれる。

(2) N 量 80 ppm 以下の領域で, Ti 量及び N 量を各々変化させ, ボンド靱性改善効果を検討した。この結果, ボンド靱性改善効果は, $\text{Ti/N} \approx 2$ のとき最も大きく, Ti/N が3.42を越えると脆化し, また, Ti/N が1以下となったときも同様である。

(3) 極低 S-Ca-Ti 処理は, 再現熱サイクル試験, 実継手試験いずれにおいても, TiN 処理単独の場合よりも良好なボンド靱性が得られた。

(4) 極低 S-Ca-Ti 処理によるボンド靱性改善機構について, ボンド部における TiN 粒子の溶解と CaO 粒子の安定性について考察を加え, 両者の要因がボンド靱性改善機構に重要な役割を有していることを明らかにした。

参 考 文 献

- 1) 渡辺, 鈴木, 田中, 田中; 大電流 MIG 溶接によるアルミキルド鋼の片面自動溶接(第3報), 溶接学会全国大会概要集, 26 (1979), 136
- 2) 金沢, 中島, 森, 谷口, 岡本, 金谷, 川村; TiN 利用による低温用鋼のボンド靱性, 鉄と鋼, 61-4 (1975), S601
- 3) 井川, 大重, 田上; 高張力鋼溶接熱影響部に生成される島状組織に関する研究, 本誌, 49-7 (1980), 467
- 4) J. Kunze; Solubility Product of titanium nitride in γ -iron, Metal Science 16-4 (1982), 217
- 5) 沢村, 盛; 鋼中に含有される非金属介在物に関する熱力学的研究(II), 鉄と鋼, 43-1 (1957), 31
- 6) 日本金属学会編; 各種物質の標準生成自由エネルギー, 金属データブック, 丸善, 81-83
- 7) 池田, 藤野, 市橋; Ca による非金属介在物の形態調整機構, 鉄と鋼, 66-14 (1980), 2040