

技 術 資 料

669.1-404:621.791.75.019:646.77:546.11:546.2/
鉄鋼のアーカ溶接における冶金反応について*

(窒素、水素および酸素との反応)

常 富 栄 一**

On Metallurgical Reaction in Arc Welding of Steel

(Reaction with nitrogen, hydrogen and oxygen)

Eiiti TSUNETOMI

1. 緒 言

アーカ溶接は著しい高温のアーカによつて鋼が溶解し、いつばうで溶鋼が急速に凝固していくという過程である。その結果溶接金属は通常の鋼塊よりも多量の窒素、水素および酸素を含み、気孔や割れなどの溶接欠陥発生の原因になる。溶接法開発の過程では、これら成分をガスシールド、スラグシールドや Si, Mn などの調節によつていかに減少させるかが一つの問題で、現在みられる特徴ある各種溶接法もこれを克服することによつて発展してきたものと思われる。ただ溶接過程が急熱急冷で現象を確実に把握することが困難なために、全体的な成分変化の方向は明らかにされても、個々の反応挙動についてはあまり明らかな点もあるように思われる。溶接時の反応を考えると、モデル的にはアーカ下における反応と熔融池における反応にわけることができる。前者はガス吸収の過程であり、後者では温度が低いために吸収された成分が過飽和になつて放出される過程が多いと予想される。本稿ではこのような観点のもとに、従来の文献を中心として窒素、水素および酸素の反応挙動についてまとめ、溶接金属中の含有量、アーカ下における反応、熔融池における反応、気孔の生成という形で概説したものである。

2. 溶接金属中のガス成分含有量

溶接金属の窒素、水素および酸素含有量は溶接法によつて著しく変化する。窒素は大気から侵入するから、大気シールドの方法によつて含有量は異なってくる。たとえば潜弧溶接では 0.01% 前後であるが、裸棒で溶接すると非常に高い。水素は被覆棒が問題で、フラックス水分(有機物、結晶水、湿分)に原因がある。酸素は被覆棒や潜弧溶接では高い値をとるが、これはフラックスの SiO_2 や MnO が還元されるためである。

2.1 窒素含有量

純鉄における窒素溶解度は $P_{\text{N}_2}=1 \text{ atm}$ の場合 1550°C では 0.045%, 1700°C では 0.047% であるが、溶接では著しく高い場合がある。小林、桑名ら¹⁾は溶接金属の窒素含有量について各種雰囲気気で溶接して詳細に調べている。軟鋼の場合は図1のとおりで、含有量と分圧との関係は一般的には SIEVERTS の法則に従わない。

(1) 酸化性雰囲気 $P_{\text{N}_2}=0.1\sim 0.9 \text{ atm}$ で窒素は 0.1% 以上となり、電流 200A 以上では逆極性のほうが高い。酸化力の弱い炭酸ガス-窒素雰囲気のほうが酸素-窒素雰囲気よりも小さな値になる。

(2) 窒素雰囲気 $P_{\text{N}_2}<0.1 \text{ atm}$ の低圧では異常に

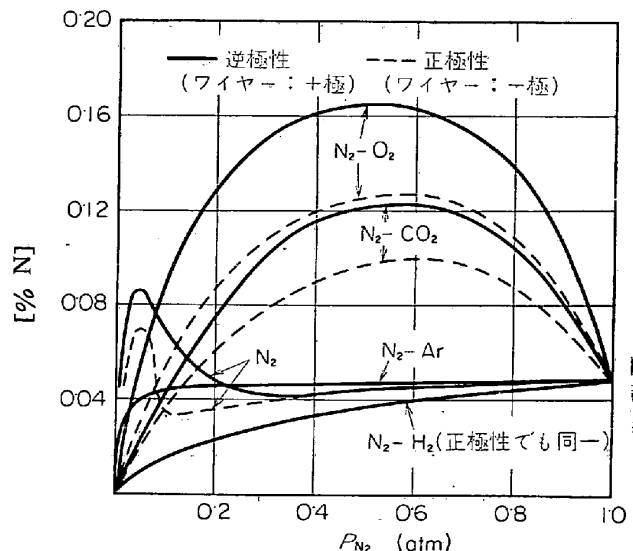


図1 各種雰囲気における軟鋼溶接金属窒素含有量¹⁾
(溶接条件: 250A, 25V, 20cm/min)

* 昭和43年12月6日受付 (依頼技術資料)

** 八幡製鉄(株)東京研究所 理博

高く、逆極性のほうが高い値を示す。 $P_{N_2} \geq 0.4$ atm では極性による差はない。

(3) 中性または還元性雰囲気 窒素含有量は $P_{N_2} = 1$ atm の値以上にならない。アルゴン-窒素雰囲気では $P_{N_2} > 0.05$ atm になると一定である ($P_{N_2} < 0.05$ atm では LUDWIG²⁾および GALINICH, PODGAETSKII³⁾ のデータからすると、SIEVERTS の法則に従い、定数 $k_N = 0.1$ になる)。水素-窒素雰囲気では全領域 SIEVERTS の法則に従い、極性による差はない。

(4) 溶接条件の影響 溶接電流が増加すると窒素含有量は減少する。1 atm 空気雰囲気では 200A では窒素は 0.15% であるが、350A になると 0.10% 以下になる。1 atm 窒素雰囲気でも同様であるが傾向は小さい。溶接電圧 12~35V, 溶接速度 10~40cm/min の範囲ではそれらによつて定まった傾向があるとは認められない。

このように酸化性雰囲気では含有量が異常に高く、ガスシールドが重要である。また Al, Ti, Zr などによりスラグ化あるいは固定し、窒素含有量を減少させる場合もある。

2.2 水素含有量

純鉄における水素溶解度は $P_{H_2} = 1$ atm の場合 1550°C では 0.0024% (27 ml/100g), 1700°C では 0.0029% (32.5 ml/100g) である。溶接金属の水素含有量は高くともこの 2 倍ぐらいで、含有量と分圧の関係はほぼ SIEVERTS の法則に従うようである。ただ冷却中放出しやすいため正確な値を定量することには問題がある。

被覆棒の場合に水素は最も問題になるが、MALLET⁴⁾ は各種の棒の水素量とアーク雰囲気との関係を求めている。結果の例は表 1 のとおりで、アーク雰囲気のガス分析値から、水性ガス反応 $H_2O + CO = H_2 + CO_2$ の平衡定数 ($k_W = (P_{H_2} \cdot P_{CO_2}) / (P_{H_2O} \cdot P_{CO})$) を求めてみると、 $k_W = 0.18 \sim 0.30$ の範囲 (平均 0.24) で、この値は温度 1400~1800°C の平衡値に相当する。この P_{H_2} から求めた水素含有量計算値と分析値とは表のようにほぼ一致している。すなわち、これからすると水素含有量は熔融池上部のアーク雰囲気によつて規定されることになる。これはアーク下で金属が多量の水素を吸収しても、熔融池で過剰な水素を放出してしまう可能性を示したものと考えられるが、どの程度平衡に近づくかはやや問題があ

る。ある種の溶接棒では 40 ml/100g 以上含む場合もあり⁵⁾、またこの実験で冷却中の水素放出を完全に防止したかどうかにも問題があるように思われる。ただし以上の結果から水素含有量の一般的な傾向はほぼ予測することができる。このような考え方から CHRISTENSEN⁵⁾ や大西、菊田⁷⁾ は水素量変化の方向を与えている。

このアーク雰囲気はフラックスの炭酸塩など炭酸ガス源と水分など水素源で定まるから、具体的にはフラックス成分が問題になる。低水素系は水素源をできるだけ除いた例であるが、森本、中山ら⁸⁾ はイルミナイト系溶接棒のフラックス成分である石灰石、硅砂、イルミナイト、Fe-Mn を単独に変化したときのスラグ成分と拡散性水素量* の関係を求めている。いずれの場合もスラグ成分でみて 20% 前後変化させているが、FeO, CaO が増加したり SiO₂ が減少すると水素量は 30 ml/100g 前後から 20 ml/100g 前後に減少している。FeO の影響は金属中の溶解酸素量、CaO の影響は P_{CO_2} によるものと考えている。

2.3 酸素含有量

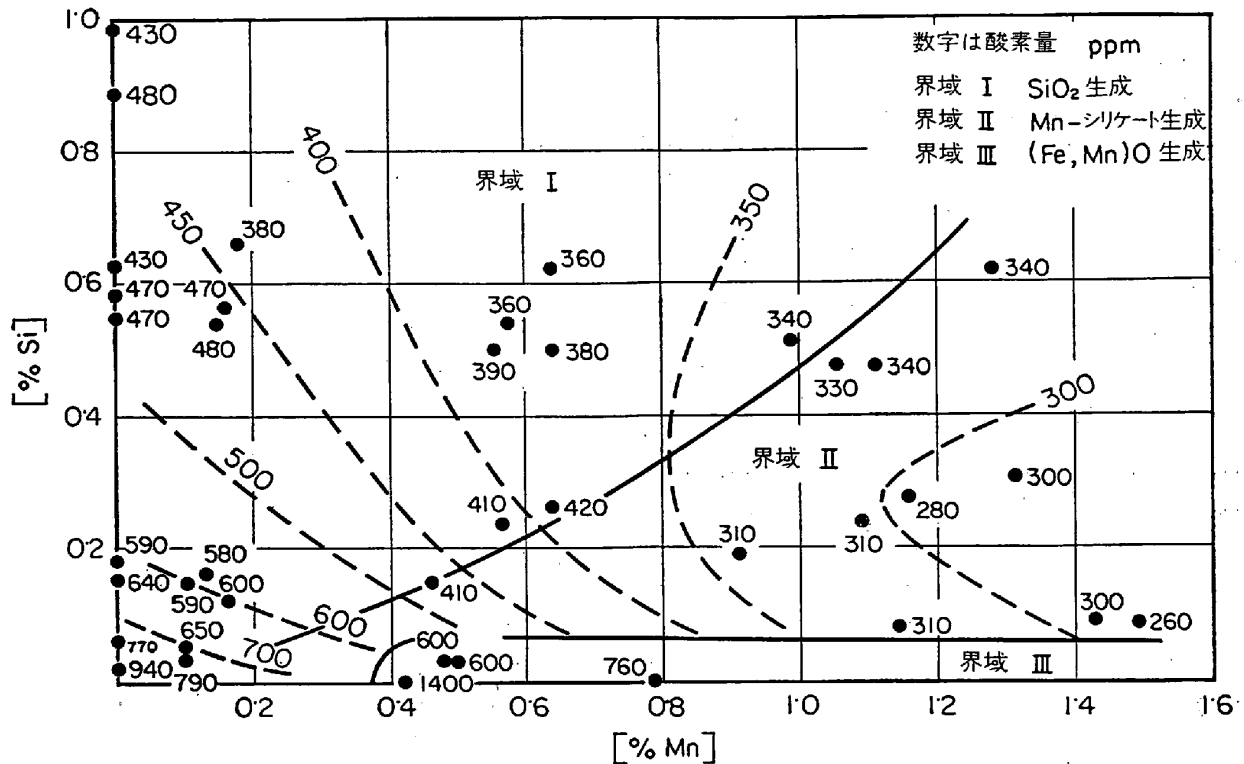
酸素は溶接金属中の Si, Mn 含有量によつて異なってくる。この関係については Si-Mn-O 系の平衡関係より関口理論⁹⁾ が提案されているが、常富、片山¹⁰⁾ はこれを実験的に求めている。実験は、ワイヤーと母材に含まれている酸素がすべて溶接金属に含まれるとすればその酸素含有量は 0.13~0.15% になるようあらかじめワイヤーと母材の酸素含有量を調節し、Ar 雰囲気中で溶接した。それにより溶接金属の Si, Mn 含有量と酸素含有量との関係を求めた結果は図 2 のとおりであつた。溶接金属中の酸素を少なくするためには、Mn シリケートが脱酸生成物である界域 I の Si, Mn 含有量になるよう溶接することが望ましいと関口は提案しているが、図 2 でも全体的な傾向としては界域 II で Mn が多くなるほど酸素が少なくなることを示している。この結果は吸収した酸素量が一定の場合に相当するが、実際には溶接法や溶接条件によつて酸素量は異なってくる。したがって、溶接金属の酸素含有量はそれぞれで異なるが、上記の領域が酸素含有量が最も少なくなる領域と考えられる。

* 溶接後試料を急冷し、45°C のグリセリン中に 48 時間試料を浸したときに捕集された水素量

表 1 アーク雰囲気と水素含有量⁴⁾

被覆棒の種類	アーク雰囲気組成 (%)				平衡定数 k_W	水素含有量 ml/100g	
	H ₂ O	H ₂	CO	CO ₂		分析値	計算値
E 6010 (セルローズ)	16.2	40.7	39.4	2.7	0.172	17.0	17.9
E 6020 (高酸化鉄)	20.6	41.4	34.2	3.8	0.223	15.5	18.1
E 6015 (低水素)	8.1	10.6	68.6	12.7	0.242	6.6	9.2
E 6015 (低水素)	8.1	8.7	69.0	14.2	0.221	7.5	8.3
E 6015 (低水素)	2.1	2.1	77.1	18.7	0.242	4.7	4.1

注：水素分析は水銀急冷試料について実施、計算値は $P_{H_2} = 1$ atm のとき 28 ml/100g の水素含有量として SIEVERTS の法則から求めたものである。

図2 溶接金属の Si, Mn 含有量と酸素含有量の関係¹⁰⁾

(初期酸素量 0.13~0.15%, Ar 雰囲気溶接, 溶接条件: 500~520A, 22~28V, 10~25cm/min, 圧力 200mmHg)

被覆棒の場合の酸素含有量について、笠松¹¹⁾は塩基度を変化させた一連の被覆材中に脱酸剤を添加して一定の溶接条件で溶接し、溶接金属の Si, Mn 含有量との関係を求めている。酸素含有量 [%O] とスラグ中の酸素 (%FeO) との関係は、Fe-Si や Fe-Si, Mn による脱酸の場合 [%O] = 0.00888(%FeO) で与えられる (Fe-Mn による脱酸ではやや常数が大きいが、本質的な差はない)。この関係はほとんど塩基度の影響を受けない。通常、スラグは FeO を数%ないし10%強含むから、被覆棒による溶接金属の酸素含有量は多いときには 0.1%強になることがわかる。また Si, Mn についてはそれぞれ

$$\log \frac{[\%Si] (\%FeO)^2}{(\%SiO_2)} = -0.408B_L - \text{常数},$$

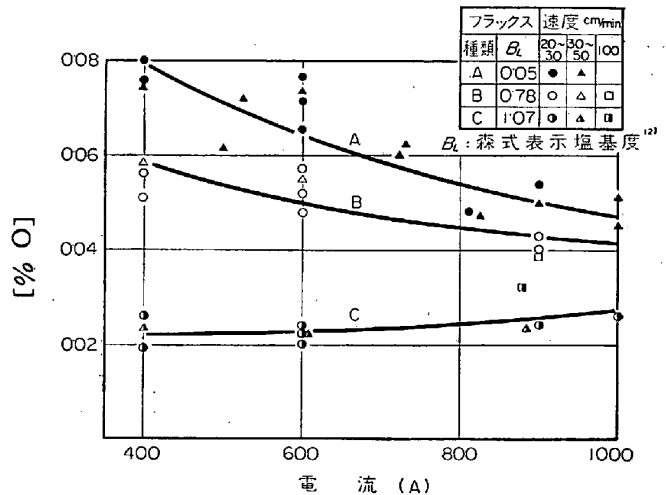
$$\frac{(\%MnO)}{[\%Mn] (\%FeO)} = \text{常数}$$

で与えられるという。 B_L は森式表示塩基度¹²⁾で、常数は脱酸剤の種類で変化するが、Si についての式では 0.6~0.9, Mn についての式では 1~4 前後の値をとる。酸素の関係と組み合わせると、

$$\log [\%O] = -0.204B_L - \frac{1}{2} \log [\%Si] + \frac{1}{2} [\log (\%SiO_2) - \text{常数}]$$

になる (Fe-Si による脱酸では常数は 2.346)。すなわち、酸素含有量は塩基度 B_L や Si 含有量が低く、スラグ中の SiO_2 含有量が高いと増加することになる。とくに塩基度の影響が大きい。

潜弧溶接の場合の酸素含有量も被覆棒と同程度である

図3 潜弧溶接における溶接条件と酸素含有量の関係¹³⁾
(溶融型フラックス使用, 母材 SS41, ワイヤークロッド鋼)

が、常富、藤田¹³⁾は溶融型フラックスを用いた場合の含有量と溶接条件との関係を求めている。その結果は図3に示すとおりである。

(1) フラックスの影響 4種類の溶融型フラックスの範囲では、塩基度が低くなるほど酸素含有量は増加する。これは被覆棒と同一傾向を示す。

(2) 成分の変化 ワイヤ、母材の物質収支からみると、反応によつて溶接金属の Si 濃度は増加、C濃度は減少しているが、Mn はフラックスによつて異なつた傾向をもつ。[%O] = 0.08% では [%Si] = 0.4% 弱で

あるが、 $[\%O]=0.02\%$ では $[\%Si]=0.2\%$ 弱となり、一般に酸素が増加すると Si も増加する。これは被覆棒と反対の傾向を示す。

(3) 溶接条件の影響 実験範囲の溶接条件(電流400~1000A, 電圧 30~50V, 速度 20~50cm/min 一部 100cm/min)では、電圧や速度の影響は明りようではないが、電流の影響は大きい。塩基度の高いフラックスでは電流による変化は少ないが、塩基度が低いフラックスほど電流が高くなるにつれ酸素含有量は減少していく。

この実験では脱酸剤を用いていないから、増加した Si は SiO_2 の還元によるもので、Si と酸素の関係が被覆棒と異なるのはアーク中や溶融池における反応条件が異なることによるものと推定される。この塩基度や成分の関係を被覆棒の場合と同様に整理してみると、傾向や値はほぼ被覆棒の場合と同様になるが、統一的にまとめることは困難であった。被覆棒の場合には棒端でフラックスがすべて溶融してスラグになり反応にあずかるが、潜弧溶接では一部のフラックスは溶融池上でスラグ化しているものと思われ、このようなことも統一的にまとめることのできない一因と考えられる。

3. アーク下における反応

ワイヤー(被覆棒)先端と母材はアークによって溶融していく。アーク中には鉄蒸気が存在し導電性がよく、アーク温度は金属蒸気がない場合に比較し低く、数 1000°K とのことである。この中でガス分子は解離し、微量ではあるが一部電離している。解離度は図4のとおりで、 CO_2 は 3800°K, H_2 は 4600°K, N_2 は 8200°K で約 90% 解離する。

このアーク下における反応としては、ワイヤーが溶融してできる溶滴で起こる反応とアーク直下の溶融表面層で起こる反応がある。窒素や水素吸収については、前者は溶滴についての実験から、後者はアーク溶融による実験から、それぞれ別個に確かめられている。この反応状況を過飽和を考える必要のないチタンの酸素吸収の実験結

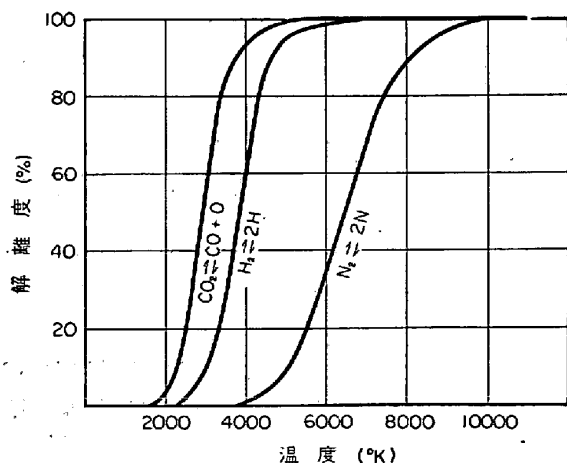


図4 1 atm におけるガス分子の解離¹⁴⁾

果でみると、吸収の 1/3 はワイヤー先端で、吸収の 2/3 はアーク直下を含む溶融池で起こり、溶滴がアーク中を移行する間には吸収はほとんど起こっていないと Howden, Milner¹⁵⁾ は述べている。これがすべてに適用できるかどうかは問題であるが、傾向としては参考になる。

3.1 溶滴の反応 (窒素, 水素吸収)

溶滴の移行状況は溶接法や溶接条件によつて著しく異なる。MIG溶接(Inert-gas metal-arc welding, 雰囲気ガスの主成分はアルゴン)の場合低電流ではドロップ移行(溶鋼がたまり、重力で移行)であるが、高電流になるとスプレー移行(ピンチ力で小粒子が規則正しく移行)になる。炭酸ガス溶接ではドロップ移行や短絡移行があり、潜弧溶接では高電流密度なのでピンチ力が有効に作用し粒状で移行するものと考えられている。被覆棒も分類すれば系統によつてスプレー状とドロップ状とがある。このような相違によつて溶滴の温度は非常に異なってくる。たとえば炭酸ガス溶接の短絡移行条件では温度は比較的融点に近い温度であろうし、突出寸法の短い MIG 溶接の条件では鋼の沸点(2870°C)に近い場合もある。なお、ワイヤー先端が溶融し溶滴となつて落下するまでの滞留時間(反応時間)については、スプレー状のルチル系溶接棒では 0.89 sec (溶滴の落下間隔 0.06 sec), ドロップ状の螢石系溶接棒では 1.5 sec (溶滴の落下間隔 2.4 sec) という報告¹⁶⁾がある。この溶滴のアーク中の飛行速度は数 10cm/sec ~ 数m/sec で、その時間は 0.01 sec 前後であろう。このような反応の背景になるアーク物理現象については安藤、長谷川共著“溶接アーク物理現象増補版”¹⁷⁾に詳述されている。

3.1.1 溶滴の大きさと吸収量

溶滴の水素吸収量について LAKOMSKII¹⁸⁾ は粒度との関係を調べている。実験は Ar- H_2 雰囲気中で黒鉛製円板とワイヤーの間にアークを発生させ、円板に当たつた溶滴をドライアイスで冷却した銅板上にうけ、粒度別に溶滴の吸収量を分析したものである。図5はドロップ移行の場合(電流 250A)で、粒度が小さくなると吸収量は急激に増加している。またスプレー移行の場合(電流 300A)には、径 1~2 mm が大部分で、粒度に関係なく吸収量は低かつたという(たとえば $P_{H_2}=0.096$ atm では 1.36 ml/100 g)。

窒素吸収については、松本、吉田ら¹⁹⁾ は大気中で2本のワイヤーの間にアークを発生させ、溶滴を水中にうけて粒度別分析をしている。ガスシールド成分を含まないワイヤーの場合には、径が小さくなるほど吸収量が増加し(500Aの場合には平均径 2.4 mm の溶滴は 0.08%, 0.67 mm の溶滴は 0.10%), また電流が増加すると吸収量が減少する傾向(700Aになると 2.4 mm の溶滴では 0.05%)を示している。

溶滴の大小によつて吸収量が異なることを平衡論的にみると、各溶滴で温度が異なることになる。速度論的に

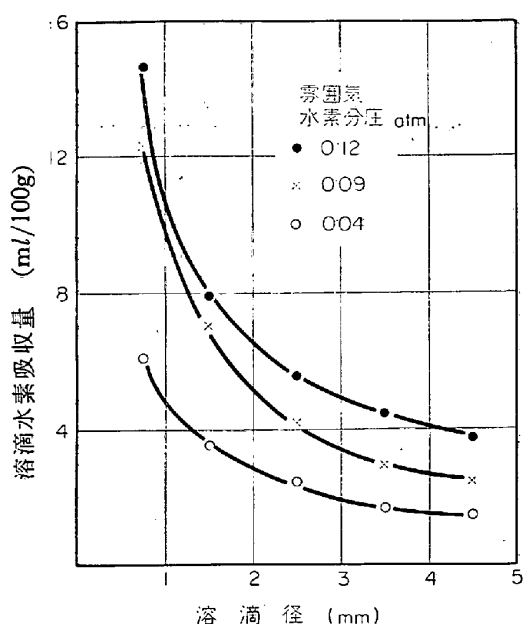


図5 溶滴の水素吸収量¹⁸⁾
(アーク条件: 250A, 34~35V, アーク間隔 20mm)

みれば、溶滴が小さいほど径に比例して単位容積あたりの表面積は増加するから、小さいほど吸収しやすいことになる。しかし溶滴の径は移行後の値で、反応は溶滴の成長過程における温度や時間にも関係するから、径だけで反応を考えることには問題がある。現象的には径が小さくなるほど窒素、水素吸収量は増加するが、それが何に起因しているかは明らかでないように思われる。

3.1.2 電流と吸収量

前述の実験(LAKOMSKIIらのスプレー移行の場合の水素吸収量、松本らの窒素吸収量と電流の関係)は一般に電流が高くなると吸収量が減少する可能性を示している。POKHODNYA, SUPTIL²⁰⁾は18-8ステンレス鋼溶滴の窒素吸収実験によつてこの傾向を確かめている。実験はワイヤーと回転銅板との間にアークを発生させ、溶滴を熱量計にうけて保有熱量から平均温度を求めるとともに窒素量を分析した。He-N₂雰囲気の場合は図6のとおりで、Ar-N₂雰囲気の場合も同一傾向を示すが、吸収量は前者の約1/2であつた。図からわかるように電流と極性の影響が著しく、電流が増加すると吸収量は減少するが、これとともに溶滴温度が上昇することがわかる。

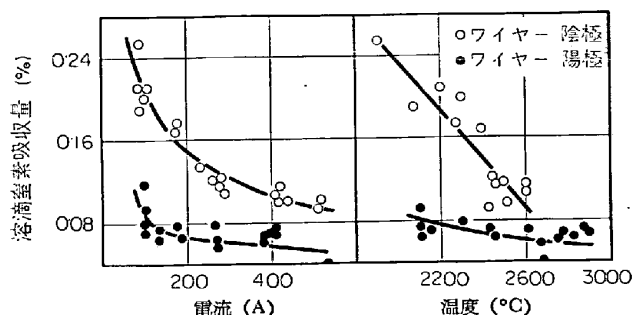


図6 溶滴の窒素吸収量²⁰⁾
(He-N₂ (16~18%) 雰囲気, ワイヤー 18%Cr 鋼)

溶滴温度が鋼の沸点に近くなると、鉄蒸気分圧が無視できなくなり窒素分圧が低下すること、電流が増加すると反応時間が短くなることなどが吸収量減少の原因であるとPOKHODNYAらは述べている。なおアーク直下の水素吸収の挙動についても鉄蒸気存在によつて同様に説明されている(後述)。

3.1.3 極性と吸収量

図6からわかるように、ワイヤーの極性を陰極にしたほうが陽極にした場合よりも窒素の吸収量は非常に高く電流による変化も大きい。この極性による相違についてはPODGAETSKII, GALINICH²¹⁾やLAKOMSKII, GRIGORENKO²²⁾も同一傾向を報告している。これらの報告で注目されるのはLAKOMSKIIらが示している酸素が微量存在する場合の溶滴窒素吸収量である。結果は表2のとおりで、酸素が存在しない場合でもワイヤーを陰極にしたほうがワイヤーを陽極にしたときより窒素吸収量は高いが、酸素を0.1%添加するとさらに高くなる。しかし陽極にした場合には酸素を添加しても吸収量は変化していない。前述のように酸化性雰囲気では溶接金属の窒素含有量は非常に高くなるが、この結果からみると陰極における吸収がその一因と考えられる。酸化性雰囲気のアーク中にはNOが存在することや酸素による陰極の活性化作用²³⁾などが何らかの形で吸収に影響を与えているものと思われる(窒素吸収については溶融池における問題もある。後述)。

このような極性による相違についてLAKOMSKIIら²²⁾は陰極に陽イオンが飛び込むためと考え、POKHODNYAら²⁰⁾は陰極と陽極におけるアークの動きの相違によるものと考えているが、機構については今後なお検討する必要があるだろう。実際の溶接では交流や直流逆極性(ワイヤー陽極)の場合が多く、吸収はアーク直下でも起こるから窒素含有量がどの場合に最も高くなるかは溶滴の吸収量の相違だけから結論できない。図1の結果からすれば、軟鋼溶接の場合には直流逆極性のほうが正極性よりも窒素含有量は高いことになる。

3.2 アーク直下の反応(窒素、水素吸収)

アーク直下の溶融表面層はアークにさらされているため、溶融池の他の部分に比較し高温と考えられている。またアーク中のガスは解離し活性の強い状態にあるから、溶滴と同様ガスが吸収されやすい条件を備えてい

表2 極性、酸素による溶滴窒素吸収量の変化(%)²²⁾
(雰囲気 Ar-10%N₂-O₂)

ワイヤーの極性	電流 280~320 A		電流 340~360 A	
	O ₂ =0%	O ₂ =0.1%	O ₂ =0	O ₂ =0.1%
陰極	0.018	0.024	0.025	0.030
陽極	0.016	0.015	0.015	0.015

る。この挙動については、特定雰囲気中でタングステン電極(陰極)を用いて少量の試料をアーク溶融し、吸収量を求めるという方法で研究されている。この場合アーク直下以外の部分は温度も低く、表面は分子状ガスのみと接触しているから、通常は吸収量の一部をそこから放出するが、アーク直下の吸収量によつてはさらに吸収する場合もある。以下の結果ではこれらの点を考えておく必要がある。

3.2.1 窒素吸収

窒素の吸収は前述のように溶滴の吸収量あるいは溶接金属の含有量でても非常に高いが、稲垣、和田、宇田²⁴⁾はタングステン電極により Ar-N₂ 雰囲気中で試料をアーク溶融し、アーク直下における窒素の吸収挙動を調べている。純鉄試料約 12g を 180A, 17V で 30sec アーク溶融した結果は図 7 のとおりであつた。吸収量は $P_{N_2}=0.09$ atm まではほぼ $\sqrt{P_{N_2}}$ に比例し、 $[\%N]=0.24\sqrt{P_{N_2}}$ で与えられる。また $P_{N_2}>0.09$ atm では吸収量はほぼ一定 ($[\%N]=0.07\%$) などの結果を得ている。後者については 0.07% 以上の過飽和になると、溶融中に気泡として放出したり、アークを切つてから凝固するまでに放出するなどによつて一定となつたものと考えている。前者については SIEVERTS の定数 $K_N=0.24$ という値が非アーク溶解の場合に比較して著しく高く、鉄の沸点付近の温度を考慮しても問題にならない点から、稲垣らは次のように考えている。

アーク中では図 4 に示すように窒素分子は相当解離している。したがつて、反応にあずかる窒素は分子状のみならず原子状の窒素も含まれており、このために $K_N=0.24$ という値をとつたと考える。この値と試料温度 1800°C (測定値) を用いて熱力学的計算を行ない、1800°C における活性化分子 (N₂ と N の混合物) と普通の窒素分子とのエネルギー差を求めた。このエネルギー差から解離度 α を求めると、 $\alpha=0.15$ で図 4 からわかるようにこの解離度に対応する温度は約 5100°K になる。この

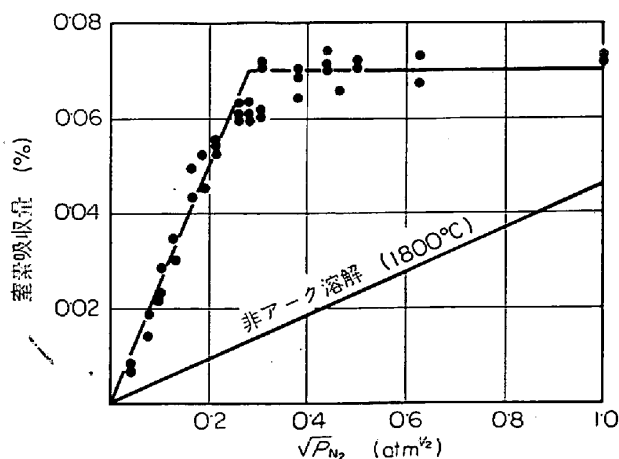


図 7 アーク直下における窒素吸収量²⁴⁾
(溶融条件: 180A, 17V, 30sec 溶融, 試料 12g)

値はアークの温度としてほぼ妥当な値である。すなわちアーク中で解離した窒素原子のかなりは原子状のままアーク直下の溶融表面層上に到達し、これが反応するとすれば理解できる。アーク直下の表面層は平均温度 1800°C よりももつと高温の可能性があり、吸収した窒素の一部はアーク直下外の表面から放出していると予想されるから、アーク直下の吸収量のもつと高い可能性もある。これらからみても上記のような挙動を考えないことにはこの異常吸収を説明することは困難と思われる。

3.2.2 水素吸収

アーク直下の水素吸収については HOWDEN, MILNER²⁵⁾ならびに SALTER²⁶⁾が詳細に調べている。前者は各種金属における吸収量とアーク条件との関係を比較し吸収挙動を調べ、後者は平衡や吸収速度とアーク条件との関係を求めている。これらの実験では、水素が吸収放出されやすい点を考慮し、特殊な測定方法を用いている。

HOWDEN らは Fe, Ni, Cu, Al につき試料 1cc を Ar-H₂ 雰囲気中でアーク溶接し水素吸収量を求めている。実験にあつては全系 (容積 154cc) を密閉して系内ガスを熱伝導度セルを通して循環し、水素濃度の変化を連続測定した。応答時間の関係から変化は定性的であるが、1 例を図 8 に示す。

図は電流 240A の場合で、溶融開始直後の強い吸収や

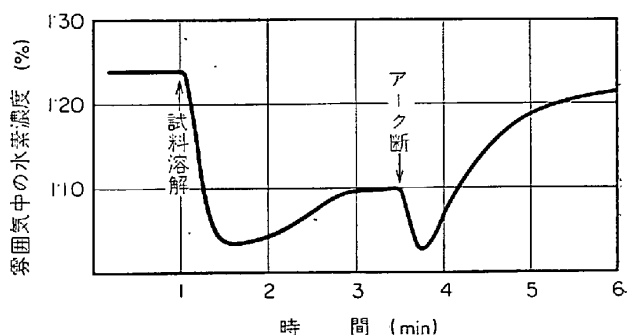


図 8 アーク溶融における水素吸収量の変化の 1 例
(電流 240A の場合)²⁵⁾

(密閉系で実験し、縦軸は雰囲気水素濃度で示しているから、水素濃度が減少することは試料に水素が吸収されたことを示す)

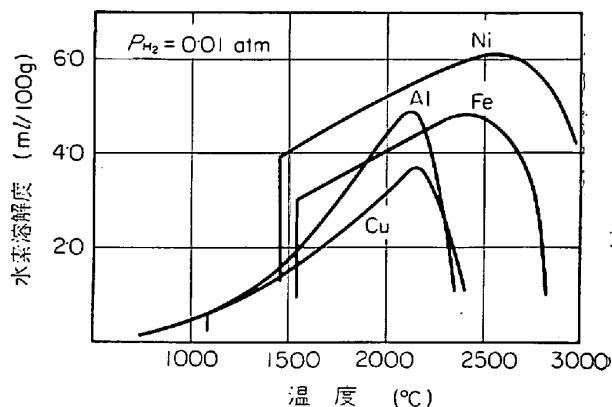


図 9 水素溶解度と温度の関係²⁵⁾
(低温域は平衡データより、高温域は外挿し金属蒸気にて補正)

溶融終了直後の再吸収は電流が高いための現象で、電流が低い場合には溶融するとすぐ一定になり溶融終了後の再吸収も起こらないとのことである。溶融中吸収量が一定になったときの値からみると、 $P_{H_2}=1\%$ 、電流 150~200A の場合、融点の水素溶解度に比較し、Fe は 1.4 倍、Ni は 1.3 倍、Cu は 3.7 倍、Al は 54 倍吸収する。この吸収量は SIEVERTS の法則に従い、 $\sqrt{P_{H_2}}$ に比例する。電流 100~200A では電流が増加すると吸収量は高くなるが、それ以上になると逆に減少する傾向を示す。

HOWDENらはアーキ直下のガス吸収量が金属蒸気圧によつて変化すると考え、これらの結果を説明している。鉄蒸気圧による水素溶解度の変化は LAKOMSKII²⁾も示しているが、これと同様の関係を HOWDEN らは図 9 のように与えている。図は温度が高くなると金属蒸気圧が高くなり、ある温度以上になると P_{H_2} が減少し溶解度が低くなることを意味している。これから融点の溶解度と最大溶解度を比較すると、Fe は 1.6 倍(温度 2400°C)、Ni は 1.6 倍(温度 1600°C)、Cu は 7.2 倍(温度 2180°C)、Al は 70 倍(温度 2140°C) になる。これらの値は前述の吸収量実測値にほぼ近い値である。また電流が増加すると吸収量が減少する傾向を示すのは、アーキ直下の高温部が最大吸収量の温度よりも高くなると逆に吸収量が減少していくことに対応すると説明している。図 8 では溶融開始直後の温度が低いので多量に吸収し、温度が高くなるとともに放出して定常になる。また定常時の吸収量が非アーキ溶融の吸収量より低いためには、アーキを切つてからは逆に吸収する現象を示したと考えられる。窒素吸収の場合にも同様の考え方があることは溶滴の反応の項で述べたとおりである。

また SALTER は鉄試料を秒単位で Ar-H₂ 雰囲気中でアーキ溶融し、水素吸収量と溶融条件との関係を求めた。結果の例は図 10 のとおりである。図から水素吸収

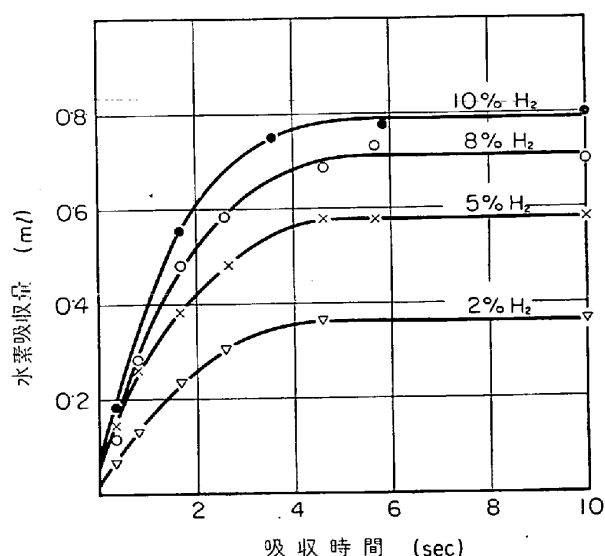


図10 アーク直下における水素吸収²⁶⁾
(溶融条件: 150A, 溶融前の電極間隔 0.5cm, 試料 6g)

は非常に早く、数秒で平衡に達することがわかる。反応初期の速度は $\sqrt{P_{H_2}}$ に比例し、電流が増加すると速度は早くなるが、試料の量やアーキの長さによる影響は小さい。平衡吸収量については SIEVERTS の法則に従うこと、電流 110~200A では電流が増加するほど高くなること、アーキの長さによる影響が小さいことなど HOWDENらと同様の結果を得ている(電流 150A, 試料 6g, 溶融前の電極間隔 0.5cm の場合、水素吸収量は温度を 1900 °C として SIEVERTS の法則から求めた値と一致する)。試料平均温度は約 1600°C~1800°C で、温度に比較して吸収量が高いことから、アーキ直下の高温部表面層(Hot zone)における原子状水素の吸収とその移動やアーキ直下外からの放出などを機構として考えている。

これらの報告をみると水素の場合には現象的には一応水素分子の吸収だけで説明できるが、前述のように窒素吸収では解離原子の吸収を考慮しないと説明できない。この相違は水素が吸収、放出しやすいことに起因し、機構としてはアーキ直下における分子状や原子状水素による吸収とアーキ直下外での放出のバランスによつて吸収量がきまるものと思われる。

3.3 酸素吸収

アーキ下における酸素の挙動を明らかにしようとする試みは溶解酸素量の推定がむずかしいために困難で、実際にどのくらいアーキ下で溶鋼に酸素が吸収されているかはあまり明らかではない。

潜弧溶接における吸収量について、酸素含有量(図 3 参照)と溶融池における脱酸反応や溶融池表面におけるスラゲメタル反応での反応量の推定(4.4.1, 4.3.2 項参照)から、常富ら¹³⁾は逆に推定している。結論として酸性型フラックスで電流の低い場合にはアーキ中の酸素吸収量は 0.5% 前後、塩基性フラックスでは 0.1% 弱になる可能性を示している。この結果についてはさらに検討する必要があるが、図 11 に示す Si-O 系の平衡関係からみると、温度が 2000°C 以上になれば溶解酸素を上記推定値ぐらい含んでもふつごうはないことがわかる。この反応過程を考えてみると、脱酸剤を含まない溶融型フラックスでは SiO₂ や MnO が Fe により還元され O, Si, Mn が吸収されていく。この際 C が存在すれば、溶解酸素は CO 反応の平衡値(図 11 参照)以上にはならず、CO として放出されていくと予想される。C が減少するにつれ溶解酸素は高くなり、平衡論的には Si-Mn-O 系の平衡値まで到達するものと推定される。

前記潜弧溶接の実験で C の物質収支をみると常に減少しており、CO 放出の可能性を示している(CO 量に換算すると温度 2000°C として 10cc/sec 前後で、この CO がアーキを維持する一因ではないかと考えられる)。この反応過程では SiO(ガス)や Mn 蒸気存在も考えられるから、溶滴のみならずアーキ直下における吸収の可能性もありうる。前述のように潜弧溶接では電流が増

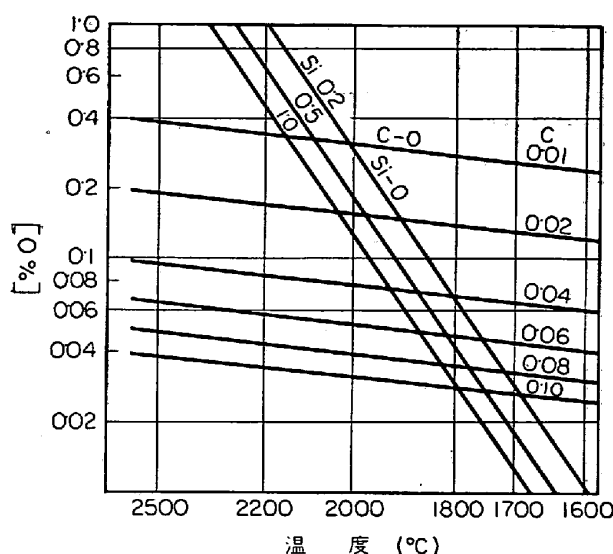


図11 Si-O, C-O 系の平衡

($a_{\text{SiO}_2}=1$, $P_{\text{CO}}=1$ atm, 濃度が近似, 低温域の平衡データを外挿)

加すると酸素含有量が低くなるが、酸素の反応もガスとしての吸収と仮定するならば、水素や窒素吸収と同様に温度による分圧変化によつて説明することができる。ただ実験的に証明されていないから、このような考え方も可能なことを示したにすぎない。

フラックスを使用しない酸化性雰囲気炭酸ガス溶接では、ワイヤーに多量の Si, Mn を含んでいる。この場合には潜弧溶接と異なり溶滴は酸素をまず吸収し、過剰になれば Si, Mn の酸化反応が始まる。稲垣、和田ら²⁹⁾は炭酸ガス溶接で、ある Si, Mn 量のワイヤーを用いて溶接した場合、溶接条件が変化しても溶接金属の Si, Mn 含有量の間には

$$\log[\% \text{Si}] = 1.7 \log[\% \text{Mn}] + \text{常数}$$

の関係があり、これを活量で考えると $[\% \text{Mn}]$ の係数は 2 になることを示している。すなわち、Si, Mn の酸化消耗する割合はほぼ一定であることがわかる。これは酸化反応に対する一つの考え方を与えるものと考えられる。

4. 溶融池における反応

溶滴ならびに溶解した母材は混合して溶融池を形成する。アーク直下の表面層も溶融池の一部であるが、モデル的には表面層以外の部分を溶融池と定義し、そこで起こる反応について考えてみる。

溶融池の温度は熱の放散によつて溶滴やアーク直下より当然低くなるから、溶融池全般についてはその平均温度における溶解度以上の成分を含有していることになる。その結果、溶解している成分の一部は一次脱酸生成物や気泡になつて溶融池外に除去される。窒素や水素のおもな反応は溶融池表面における放出反応であり、酸素の場合には溶融池内の脱酸反応、溶融池表面におけるスラゲーメタル反応や雰囲気からの酸素吸収などが考えら

れる。また溶融池底部の凝固面では気孔が生成する(後述)。

4.1 溶融池内の対流

溶融池における反応については溶融池内の対流を考慮する必要がある。対流が全くないと仮定した場合、反応の進行は成分の拡散によつて支配され、はなはだ遅いものになるであろう。しかし溶融池内に動きがあれば事情は全く異なってくる。この方面についてはこれまで研究がきわめて乏しかつたが、最近はかなり明らかになってきている。

石崎²⁹⁾³⁰⁾はアーク溶融(Ar 雰囲気下、タングステン電極使用)における溶込み形状から、アークにより過熱されて溶融金属の表面張力が低下するために生ずる強い放射方向の表面流の存在を推論した。さらに有機固体を用いてこの表面張力差による対流と溶込み形状との関係を明らかにしている。これ以外の溶接でも程度の差はあれこのような放射方向の表面流が存在することについての多くの証拠がある。また各種溶接法における溶込み形状を調べると、上記表面对流と反対方向つまり溶融池の中心を通り直下に向かう対流があることが想像される。

SALTER, MILNER³¹⁾ はこのような対流がガス吸収の速度に非常に影響すると述べている。この対流を起こす原因はアークによつて溶融池中心に集中した電流が溶融池内で分散して流れ電流密度が急激に変化するために、下向きの力が発生することによるものと推定される。中根³²⁾は潜弧溶接について P や S の偏析状況の観察から溶込み底面には前方からはい上がる流れと上方から逆に下る流れがあることを示している。

4.2 温度と成分均一性

溶融池の温度はその場所によつて鋼の融点から 2000°C ぐらいの範囲にわたる温度分布をもっている。平均温度を示す熱量計による測定³³⁾ではその温度は 1600~1800°C で、溶接速度が早くなると熱が集中し熱損失が少なくなるため温度が高めになるとのことである。

このような温度分布があつても溶融池の成分が上記の対流による攪拌によつて均一であるかどうかは反応を考える場合重要な因子であるが、常富ら¹⁰⁾は次のような実験でその可能性を検討している。実験はステンレス(径 2 mm)を一点に埋めた母材を Ar 雰囲気下で溶接し、ビード方向の Cr 分布を求めたものである。結果は図12のとおりで、進行方向に対し Cr 濃度は指数的に減少していく。最大濃度を示す位置は埋めた位置より約 1 cm 進行方向と反対側にあるが、これは溶融池の長さが少なくとも 1 cm あることを示している。アーク直下にステンレス片がくるまではビードに Cr は存在しないから、最大濃度の位置より進行方向と反対側では Cr 濃度は急激に減少するはずであるが、溶接速度によつて立上りの勾配が異なるのはステンレス片の大きさに一因があると思われる。進行方向側については、溶融池内の Cr 分布

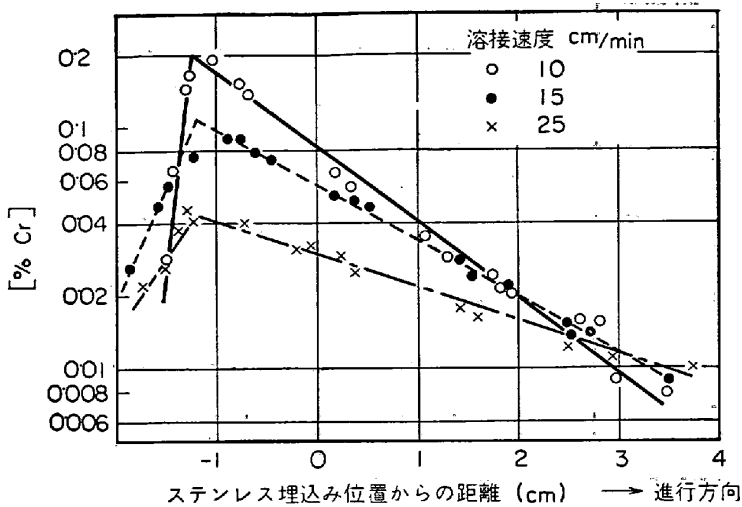


図12 溶融池における成分分布¹⁰⁾
(一点にステンレスを埋めて溶接したときの Cr 濃度の変化を示す。
Ar 雰囲気溶接, 500A, 27V, 200mmHg)

表3 溶融池における成分均一性の検討¹⁰⁾
(図12における進行方向濃度勾配実測値と完全混合と仮定したときの勾配計算値の比較)

溶接速度 cm/min	勾配計算値 $-S/2 \cdot 303V$ 1/cm	勾配実測値 1/cm	平均滞留時間 τ sec
10	-0.15	-0.15	18
15	-0.17	-0.23	10
25	-0.27	-0.31	3.8

が均一(完全混合)とすれば, Cr の物質収支からビード位置 x と [%Cr] の間には

$$\log [\%Cr] = -\frac{S}{2 \cdot 303V} x + \log [\%Cr]_i$$

が成立する。ここに S はビード断面積, V は溶融池体積である。 S および V の実測値から上式における x の係数(完全混合の場合の勾配計算値)と図12の勾配とを比較すると, 表3のとおりであった。混合の尺度として計算値と実測値の比をとってみると, 図12の実験における混合状況は完全混合の74~100%ということで, 比較的完全混合に近い可能性がある。最近森, 堀井³⁴⁾はR I トレーサーを用い潜弧溶接における溶融池の攪拌状況を電流800A以上の場合について調べ, その混合状況は完全混合の80%以上であることを示している。これらの結果からみると, ある程度電流が高ければ攪拌流によって近似的には溶融池内の成分は均一と考えてよいと推定される。なお表3には溶融池における成分の平均滞留時間 τ (V/Sf で与えられる。 f は溶接速度)も示したが, これはビードの一点が溶融している時間に相当する。

以上の結果によれば, 溶融池内の温度はその場所によって非常に異なつていても成分はマクロ的にはだいたい均一に近いと考えられるから, 溶融池における反応をある平均温度における反応という形で取り扱うことができる可能性を示している。ただし, 溶融池末端の溶融層で

も全く均一と考えることはやや危険である。この点についてはミクロ的な検討を必要とする。

4.3 脱酸反応

この考え方にたつて, 常富ら¹⁰⁾³⁵⁾はアーキ直下や溶滴では酸素吸収が起こらないという条件のもとに実験し, 溶融池における脱酸反応の挙動を求めている。まずアーキ溶融によつて反応の平衡と速度を求め, ついで板を移動する普通の溶接について実験を進めている。

4.3.1 アーク溶融時の脱酸

酸素を含む試料(径30mm, 高さ18mm)を銅冷却板にネジ込み, Ar 雰囲気中でタングステン電極を用いてアーキ溶融し, 脱酸剤を試料の溝におくかまたは溶融中に投入し, 酸素との反応を求めた。Siによる脱酸の例は図13のとおりである。

(1) みかけの平衡 100sec以上たつとみかけ上平衡に達する。特徴的なのは低Si領域 ($Si < 0.2\%$) の Si, Mn, V, Ti による脱酸の場合, 同一溶融条件では成分量と酸素量の関係がいずれもほぼ同一温度の脱酸平衡値に一致することである(たとえば, Ar 圧力 500 mmHg, 500A では 1640~1670°C の平衡値に一致する)。これは反応をある平均温度の反応として取り扱うことができることを示している。またアーキが存在するための現象として高 Si 領域 ($Si > 0.5\%$) では著しく脱酸力が強くなることあげられる。この関係は $[\%Si][\%O] = \text{一定}$ (0.0035~0.004) という関係で進行し, みかけ上 P_{SiO} が一定な SiO が生成する脱酸反応と認められ, SiO₂が生成する平衡では説明できない。この現象はアーキによる特異な現象と考えられる。

(2) 速度 みかけの平衡値を用い, Siによる脱酸ならびにSi-Mnによる脱酸の場合の反応量と時間との関係を求めた結果は図14のとおりであった。Si-Mnによる

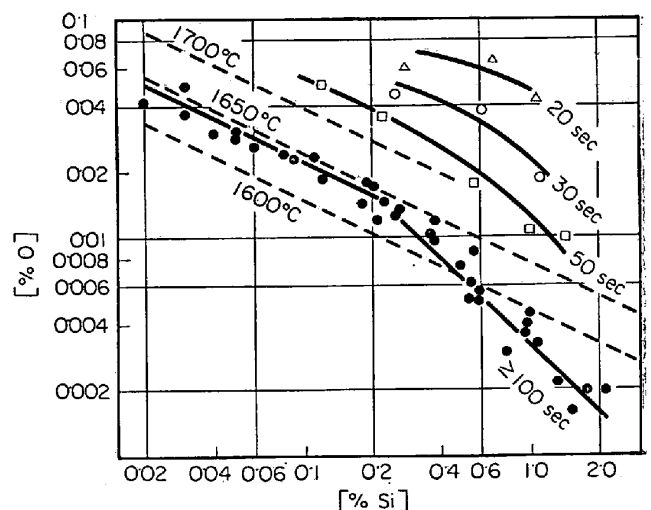


図13 アーク溶融時のSiによる脱酸³⁵⁾
(初期酸素量 0.11%, 点線はSi-O平衡データ, 時間は反応時間を示す。溶融条件: 500A, 500 mmHg)

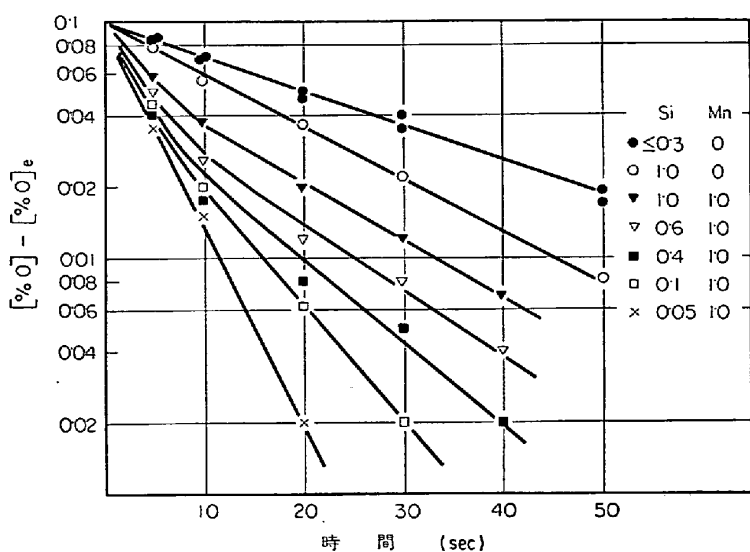


図14 アーク溶融時の Si ならびに Si-Mn による脱酸素速度¹⁰⁾
 ([%O]_e: みかけの平衡値, 溶融条件 500A, 500mmHg)

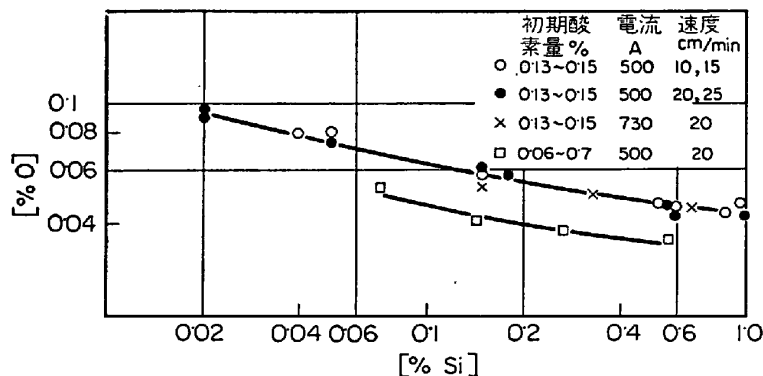


図15 アーク溶接時の Si による脱酸素¹⁰⁾
 (Ar雰囲気溶接, 200mmHg)

脱酸で添加後 10sec 以内を除くと、いずれも 1 次反応式に従い、

$$\log \frac{[\%O] - [\%O]_e}{[\%O]_i - [\%O]_e} = -\frac{k}{2.303} t$$

が成立することがわかった。ここに [%O]_e は平衡酸素量, [%O]_i は初期酸素量, k は速度定数である。 k の値は Si=0.2% の場合, Mn=0% では 1.9 min^{-1} , Mn=0.5% では 4.0 min^{-1} , Mn=1% では 7.1 min^{-1} で, Mn/Si が大きくなるほど k は増加する。これらの関係は鋼を攪拌浴中で脱酸したときの脱酸素速度の関係³⁶⁾とほぼ同様である。

4.3.2 溶接時の脱酸反応

実験は 2.3 項に述べたとおりで, Si-Mn による脱酸の結果は図 2 に示した。Si による脱酸の結果は図 15 のとおりであった。すなわち, 溶接金属の Si 含有量は同一でも, 初期酸素量が異なると溶接金属の酸素含有量は変化し, 平衡に達していないことがわかる。また実験範囲の溶接電流, 溶接速度では含有量はほとんど変化していない。

溶融池の成分 (脱酸生成物も含む) が均一で脱酸が前述のような一次反応形式で進行すると, 酸素についての物質収支から

$$\frac{[\%O]_i - [\%O]}{[\%O] - [\%O]_e} = k \frac{V}{S f} = k \tau$$

が成立する。図 15 に示した実験によれば酸素含有量 [%O] は脱酸成分には関係するが, 溶接条件にはほとんど関係がないということであるから, 溶接条件が変化しても上式の左辺はほぼ一定である。 τ は表 3 のように変化するから, 左辺が一定になるためには k は τ に対し逆比例的に変化する必要がある。アーク溶融の場合も含め実験条件と k の関係を検討した結果, k は電流に比例し溶融池体積 V に反比例すると仮定すると, $k \tau$ がほぼ一定になることがわかった (電圧の影響は実験範囲がせまいために明りようではない)。また k の値は溶接のほうがアーク溶融より数倍大きい Si, Mn 量による k の変化は相対的には同一であつた。これらの関係については問題を含んでいるが, k が上記のような関数関係にあるとすると一次近似的には整理できることは, 溶接条件によつて溶融池の攪拌の強さが変化し, 攪拌が激しいほど脱酸反応 (脱酸生成物の分離過程も含む) が促進することによるものであらうと考えている。

なお潜弧溶接について k にある値を与えて溶接金属酸素含有量 (図 3) から脱酸反応量を推定すると, 含有量が高い場合には 0.4% 前後の酸素が脱酸されることになる。 k を一定値にしているため問題はあるが, 溶融池で脱酸されスラグ化していく酸素は相当高いことがこれらの結果から予想される。

4.4 表面反応

溶融池表面 (界面) ではスラゲーメタル反応やガスの放出反応などがある。前者は酸素, 後者は窒素や水素がおもな対象となる

4.4.1 スラゲーメタル反応による酸素の移動

溶融池の溶鋼とスラグ間の酸素の移動について, 常富ら¹³⁾は製鋼反応における溶鋼とスラグ間の酸素移動についての考え方³⁷⁾を適用し, 溶鋼側境膜中の拡散速度を律速としたときの酸素反応量を推定した。反応時間に相当する平均滞留時間は 10sec 前後なので, 反応量は少ない。潜弧溶接でスラグ中の FeO が 10% 以下ならば, 溶融池にスラグからはいる酸素量は多くても溶接金属酸素含有量と同程度と予想している。この量は脱酸反応で除去される酸素量の数分の一前後に相当するであらう。現在実際に実験を進めているが³⁸⁾, ほぼ同一結論が得られる可能性が強い。

4.4.2 溶融池からの窒素, 水素の放出

アーグ直下の窒素、水素吸収反応で述べたように、吸収量はアーグ直下の吸収と直下以外からの放出のバランスによつて定まると考えられる。和田、宇田³⁹⁾は窒素吸収の場合について溶融池からの放出を考えないと説明できない結果を示している。

実験は 3・2・1 項に述べたと同様 Ar-N₂ 雰囲気中でタングステン電極を用いて試料をアーグ溶融したもので、この際試料には酸素あるいはイオウを含む純鉄を用いた。P_{N₂}=0.05 atm の場合、O=0.0025%では窒素吸収量は 0.03% であるが、酸素が増加すると次第に吸収量は高くなり、O=0.08%では 0.08%、O=0.22%では 0.1%になる。イオウの場合も同様で、S=0.028%では 0.05%、S=0.52%では 0.1%に近くなる。溶鉄における窒素の吸収あるいは放出の場合、表面活性成分の酸素やイオウが溶鉄に存在すると吸収脱ガス速度が減少することは知られており⁴⁰⁾、和田らの結果はこの現象によるものと考えられる。これらの成分があるとアーグ直下の吸収も減少するが、これよりも温度の低い直下以外の放出がより著しく減少し、結果としては高い窒素量になったものと推定される。溶接時の窒素含有量が高くなる場合があるのはアーグ中での吸収のみならず、このような溶融池の放出にも問題があるかもしれない。ただ溶接の場合には平均滞留時間が短く、また放出をさまたげる溶解酸素やイオウなどがどのくらい存在しているかという問題もあるから、直ちにアーグ溶融の結果から結論することは危険であろう。

水素は窒素よりも非常に放出しやすいが、反応中実際にどのくらい放出しているかは明らかではない。ただアーグを切つてからの放出が著しいことは事実である。SALTER²⁵⁾は試料 3, 6, 9 g (単位重さあたりの表面積比 1.62:1.21:1) のアーグ溶融後の水素放出量を測定し、3 g では 70~78%, 6 g では 60~65%, 9 g では 55~66%と述べている。またスラグで表面をおおつた場合、スラグ量が多くなるほど放出水素量は減少し、試料に対しスラグ量が 40% 以上になると放出量は 20% 以下になるようである。このような実験からみると、溶接時の溶融池からの水素放出量は相当大きいのではないかと予想される。

5. 気 孔 の 生 成

溶融池底部では凝固が進行する。固体中の溶解度は液体中の溶解度より低いから、N₂, H₂, COの放出が起こり、表面まで貫通するピットや内部にとどまっているブローホールなどの気孔が生成する。溶接条件、溶接材料との関係など具体的な生成例については MUIR⁴¹⁾や OYLER, STOUT⁴²⁾ならびに WARREN, STOUT⁴³⁾ の総説があげられるが、本項では気孔の発生ならびに成長という観点からまとめてみた。

5.1 気孔の発生

溶融池内で気泡が発生するためには核ができること、および N₂, H₂, CO を放出するために金属中に溶解している H, N, O, C のいずれかがある限度以上になることが必要である。

5.1.1 核の発生

CO ボイリングの場合溶鋼中から CO 気泡が発生する可能性はほとんどなく、不均一核生成により壁面から発生するといわれている⁴⁴⁾。溶接時の気孔発生も同様で、気孔は凝固面から発生するであろうと考えられる。凝固前面では液相成分の濃縮があり、結晶と結晶の境界は少ないガス量で容易に臨界半径を越えて核になると考えられている⁴⁵⁾。この際ある種の脱酸生成物は核になりやすいといわれている⁴⁶⁾。

この気孔の発生位置について D'ANNESSA⁴⁶⁾ は凝固面と平行な偏析帯から発生する可能性が大きいと述べている。これとともに著しく影響を与えるのは母材表面状況である。たとえば表面をプライマー塗装をした母材を隅肉溶接する場合、ジンクリッチプライマーが最も気孔を発生しやすいといわれる⁴⁷⁾。これは ZnO などが核になりやすいことにも一因があるように思われる。

5.1.2 ガス吸収量

ガス吸収量がどのくらいになれば気孔が発生し始めるかは核の有無によつて異なると思われるが、従来のデータから気孔が発生し始めたときのガス吸収量をまとめてみた。

(1) 窒素気孔発生限界 気孔発生限界吸収量を示した一層盛溶接のデータとしては LUDWIG²⁾, GALINICH, PODGAETSKII³⁾, MILLNER, SALTER⁴⁸⁾および関口、益本⁴⁹⁾の報告がある。溶接条件は異なるが、これらをまとめてみると表 4 のとおりである。データ数も少なく、相当変動しているので、あまり明りようではないが、平均してみるとほぼ固相飽和溶解度前後の窒素量で気孔が発生し始めるようである。

(2) 水素気孔発生限界 調査した範囲では水素の場合には益本の報告⁵⁰⁾のみであつた。その結果を拡散性水素量でみると次のとおりである。

Ar+H₂ 雰囲気 10~12 ml/100 g

CO₂+H₂ 雰囲気 =20 ml/100 g

水素の固相飽和溶解度は δ 相で約 9 ml/100 g, γ 相では約 14 ml/100 g であるから、Ar と H₂ 混合ガス雰囲気の場合はほぼ固相飽和溶解度に等しく、CO₂ と H₂ 混合ガス雰囲気の場合は相当過飽和にならないと気孔が発生しないことになる。この結果からみると水素による気孔発生にはいろいろな問題を含んでいるように思われる。

(3) CO 気孔発生限界 和田⁵¹⁾は、NILES⁵²⁾ のリミングアクションの考え方と同様に、凝固前面で金属に溶解している C, Si, O などの成分が濃縮し、CO ポテン

表 4 窒素気孔発生限界

	雰囲気	溶接金属組成%	固相	発生限界吸収量 N_{ppm}	固相飽和溶解度 N_s ppm
LUDWIG ²⁾	Ar-N ₂	C=0.17	$\gamma-\delta$	140~160	190
GALINICHら ³⁾	Ar-N ₂	$\left\{ \begin{array}{l} C=0.10, Si=0.5 \\ Mn=1.10 \end{array} \right.$	δ	120~170	130
MILLERら ⁴⁾	CO ₂ -N ₂	C=0.11	$\gamma-\delta$	≈ 200	140
GALINICHら ³⁾	CO ₂ -N ₂	$\left\{ \begin{array}{l} C=0.13, Si=0.4 \\ Mn=0.9 \end{array} \right.$	$\gamma-\delta$	120~150	160
関口ら ⁴⁾	CO ₂ -N ₂	$\left\{ \begin{array}{l} C=0.10, Si=0.2 \\ Mn=0.8 \end{array} \right.$	δ	130	130

注 N_s の値は $N_s^{\delta}=130$ ppm, $N_s^{\gamma}=200$ ppm として C 量で比例配分した。

シャルが 1 atm 以上になると気孔が発生すると述べている。すなわち、凝固前面濃度を $[\%C]_0$, $[\%O]_0$, その点の圧力を p とすれば

$$p < p_{CO}, p_{CO} = \frac{[\%C]_0[\%O]_0}{K_{CO}}$$

になると気孔が発生することになる。この考え方にもとづき、和田は笠松⁵³⁾や益本⁵⁴⁾の報告を整理し、結果が妥当なものであることを示している。

以上のように N_2 ではほぼ固相飽和溶解度の窒素量になると、CO では凝固前面の CO ポテンシャルが 1 atm になると、気孔が発生し始める可能性をもっている。これらのガス (N_2 , H_2 , CO) が同時に放出するような場合には、 $p < p_{N_2} + p_{H_2} + p_{CO}$ になると放出する可能性を持つであろうと推定される。ただ核ができないかぎり気孔は発生しないと考えられるから、ガス吸収量が高くても気孔が発生しない場合もあるだろうと予想される。

5.2 気孔の成長

発生した気孔はガスの放出によつて成長し、細長くのびた管状気孔その他各種の形の気孔となる。このガスはおもに気孔上面の溶融池から放出し、固相からの放出は少なく、ガスの成分は N_2 , H_2 , CO が主体であると考えられる。 H_2O も考えられるが、平衡関係からみれば H_2O 分圧は H_2 分圧に比較し相当小さい。なお S を多量に含むと、 H_2 分圧の比較的高いアーク雰囲気では気孔が生成しやすくなるが⁵⁵⁾⁵⁶⁾、この放出ガス成分についてはあまり明らかではない。平衡からみると H_2S の生成分圧は非常に小さいから、 H_2S を放出して気孔が生成しやすくなる可能性は小さいと思われる。何らかの S の影響によつて水素吸収量が増加するとか、気孔に対する水素の放出が促進されるとかによるものと予想されるが、実験的な確証はない。

気孔の成長はガス放出による成長速度と凝固速度の相対関係で与えられるが、CHALMER⁴⁵⁾は気孔の成長について図 16 のように示している。

(1) 凝固速度 > 成長速度 気孔が発生しても凝固速

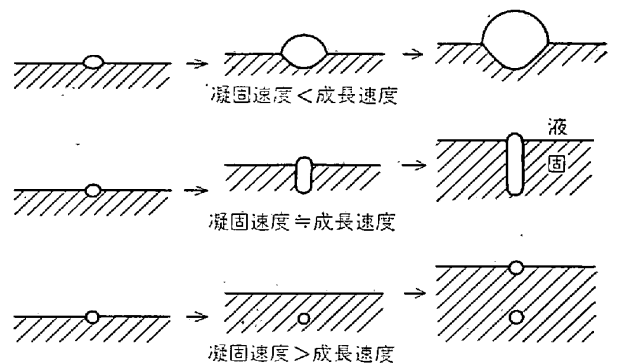


図 16 気孔成長における凝固速度とガス放出による成長速度との関係⁴⁵⁾

(凝固速度 < 成長速度の場合については原図若干訂正)

度がガスの放出を上回るため、小さな球状気孔になる。

(2) 凝固速度 = 成長速度 凝固と成長速度がみあつているから、気孔の気液界面は固液界面とほぼ同一位置にあつて成長していく。管状気孔はこの例であろう。

(3) 凝固速度 < 成長速度 ガス放出が早いから気孔の成長は著しい。ある程度成長すると気孔として界面にとどまりきれず、一部の残留ガスを残して気泡となつて外部に飛び出していく。

実際に最も問題になるのは(2)および(3)の場合で、とくに(3)の場合には複雑な挙動を示すものと思われる。たとえば凝固に比べ成長速度のほうが少し早い程度ならば、気泡を放出して成長が停止してしまう場合とか、放出しながら成長を続ける場合が予想される。また成長が著しく早ければ、気孔として残留しない場合もあるだろう。ROCQUET, ROSSI⁵⁷⁾は CO_2 を含む水が凝固する際に後者の現象を観察している。また小林は⁵⁸⁾、真空溶接で圧力 1 mmHg 前後だと気孔が観察されず、Ar で圧力を高くしてやると気孔が発生してくることを認め、低圧では気泡になつて放出してしまうと考えている。

このような気孔成長の機構についてリムド鋼塊気孔についての HURTGRAIN, PHRAGMEN の報告⁵⁹⁾に関連して、

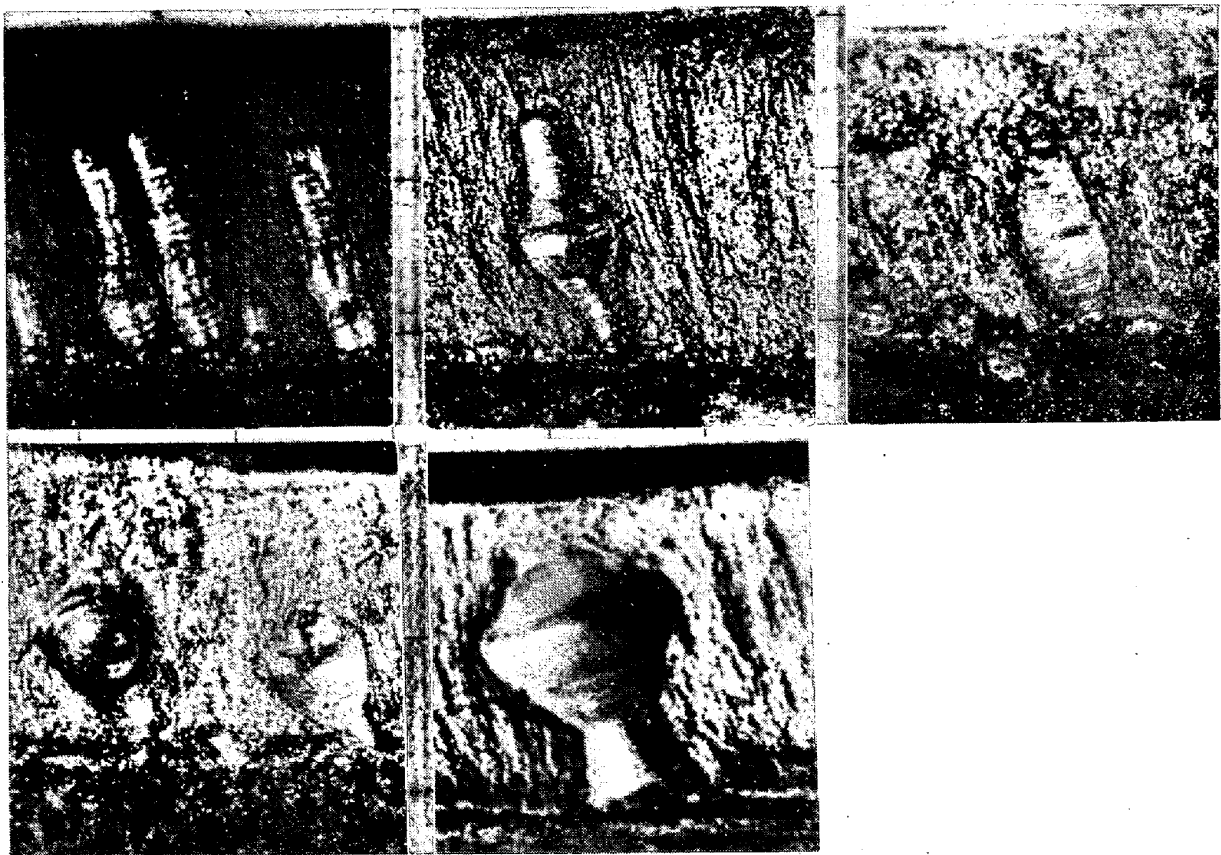


写真1 気孔（ブローホール）の例（×6）
（隅肉溶接、破断面）

石崎⁶⁰⁾は次のように考えている。溶鋼と接した気孔開孔部付近の凝固面は熱伝導の関係からある曲率の丸みを持ち、その丸みのうえに気孔の接触線（接触角は一定）があれば気孔は成長していく。丸みより下方に気孔の接触線があると気孔は収縮していく。気孔に対するガス放出が著しく凝固面よりも気孔前面が突出してくると、ある量に達すれば溶鋼の流れにより洗い流され気泡を放出して気孔中に溶鋼が入り込む。リムド鋼で観察される rim channel（気泡一部残留）や rim hole contour line（気泡を放出したとみられる凝固線）は水平方向に成長する気孔上部の凝固面の丸みが大きな影響をもっているものと考えている。

以上のように気孔の成長は複雑で、状況によつて気孔の形はいろいろ変化してくる、その例として写真1に筆者が観察した隅肉溶接破断面の気孔（ブローホール）を示した。これら気孔の形と上記のような考え方との関連は実験的に明らかにされていない。一般にガス吸収量が増加すると気孔は生成しやすいということが出来るが、個々の気孔がどのような状況で成長したかは具体的には現在の段階では明らかでない。

6. ま と め

以上アーキ溶接時における溶鋼と窒素、水素、酸素との反応について、各過程における反応挙動を考えてみ

た。これをまとめると、次のとおりである。

(1) 窒素との反応 窒素吸収量は高く、アーキ下における窒素原子の吸収を考えないことには説明できない。とくに酸化性雰囲気では異常に高くなるが、アーキ下における吸収量の増加や熔融池表面の放出が減少する可能性などによるものと推定される。電流が増加すると一般に吸収量は減少するが、これは温度が高くなると鉄蒸気のために窒素分圧が低くなることによるものと考えられている。

(2) 水素との反応 水素の吸収は現象的には水素分子の吸収として一応説明できるようである。実際には窒素と同様水素原子が吸収に関係していると思われるが、吸収も放出もしやすいためにこのように認められるものと推定される。溶接金属の水素含有量はアーキ雰囲気の水素分圧から SIEVERTS の法則によつてある程度説明できるのも熔融池で水素が放出しやすいことによるものであろう。低い電流範囲では電流が増加すると吸収量が増加するが、電流が高くなると吸収は減少する。これは窒素の場合と同様に考えられる。

(3) 酸素との反応 フラックスの還元などによるアーキ下の酸素吸収量は相当高く、潜弧溶接では条件によつては0.5%前後になる可能性がある。これは熔融池における脱炭反応によつて大部分除去されるが、平衡には達していない。酸素はまた熔融池のスラゲーメタル反応

で移動するが、この量はアーク下の吸収量に比較して少ない。潜弧溶接の場合電流が増加すると溶接金属含有量は減少する傾向にあり、現象的には窒素や水素と同様である。

(4) 気孔の生成 気孔が発生するためには金属中にある程度ガス吸収量があることならびに核ができることが必要で、その発生位置は凝固面と考えられる。窒素の気孔では溶鋼中の濃度がほぼ固相飽和溶解度以上になると、COでは凝固前面のCOポテンシャルが1 atm以上になると発生する可能性がある。気孔はおもに熔融池からの N_2 , H_2 , COによつて成長していくが、その成長は凝固速度とガス放出による成長速度との相関で定まる。ただその具体的データは明らかではない。

以上文献を調査した結果につき、私見をも加えて溶接時の冶金反応の挙動について述べた。全体的な傾向は明らかでも、個々の過程についてはよくわからない点もあり、また反応の背景になるアーク物理現象と一致しないこともあるかもしれないと思われる。これらの点については今後の研究によつて明らかになっていくであろう。

文 献

- 1) 小林卓郎, 桑名武, 菊地靖志: 溶接学会溶接アーク物理研究委員会第14回資料, 1967年12月 (溶接学会誌, 37 (1968), p. 634~635), 溶接学会誌, 35 (1966), p. 237~245
- 2) H. C. LUDWIG: Welding J., 34 (1955), p. 409 S~414 S
- 3) V. I. GALINICH and V. V. PODGAETSKII: Automatic Welding, 1961, No 2, p. 18~27
- 4) M. W. MALLETT: Welding J., 25 (1946), p. 396 S~399 S
- 5) 溶接便覧, (S. 41年), p. 64, 丸善
- 6) N. CHRISTENSEN: Welding J., 28 (1949), p. 373 S~383 S
- 7) 大西巖, 菊田米男: 溶接学会誌, 21 (1952), p. 95~100
- 8) 森本泉, 中山浩, 大谷辰雄: 溶接学会 溶接冶金研究委員会, 第16回資料, WM-24-64, 1964年5月
- 9) 関口春次郎: 溶接学会誌, 19 (1950), p. 40~48
- 10) 常富米一, 片山裕之: 溶接学会溶接アーク物理研究委員会第15回資料, 1968年3月 (溶接学会誌, 37 (1968), p. 861~863)
- 11) 笠松裕: 溶接学会誌, 30 (1961), p. 260~268, p. 831~837
- 12) 森一美: 金属学会誌, 24 (1960), p. 383~386
- 13) 常富米一, 藤田治男: 溶接学会溶接冶金研究委員会第33回資料, WM-218-68, 1968年8月
- 14) H. C. LUDWIG: Welding J., 38 (1959), p. 296 S~300 S
- 15) D. G. HOWDEN and D. R. MILNER: Brit. Weld. J., 10 (1963), p. 395~398
- 16) I. K. POKHODNYA, A. E. MARCHENKO and B. A. KOSTENKO: Automatic Welding, 1965, No 5, p. 8~11
- 17) 安藤弘平, 長谷川光雄: 溶接アーク現象増補版, (1967), 産報
- 18) V. I. LAKOMSKII and G. F. GUSACHENKO: Automatic Welding, 1963, No 12, p. 15~21
- 19) 松本正, 吉田隆, 楨田三宜男: 溶接学会溶接冶金研究委員会第33回資料, WM-223-68, 1968年8月
- 20) I. K. POKHODNYA and A. M. SUPTOL: Automatic Welding, 1967, No 3, p. 14~19
- 21) V. V. PODGAETSKII and V. I. GALINICH: Automatic Welding, 1963, No 11, p. 23~28
- 22) V. I. LAKOMSKII and G. M. GRIGORENKO: Automatic Welding, 1964, No 11, p. 1~9
- 23) 安藤弘平, 長谷川光雄: 溶接アーク現象増補版, (1967), p. 266~268, 産報
- 24) 稲垣道夫, 和田次康, 宇田雅広: 溶接学会誌, 34 (1965), p. 322~329
- 25) D. G. HOWDEN and D. R. MILNER: Brit. Weld. J., 10 (1963), p. 304~316
- 26) G. R. SALTER: Brit. Weld. J., 10 (1963), p. 316~325
- 27) V. I. LAKOMSKII: Automatic Welding, 1963, No 1, p. 32~39
- 28) 稲垣道夫, 和田次康, 保田正文, 関口晃: 溶接学会誌, 36 (1967), p. 1138~1140
- 29) 石崎敬三, 荒木信男, 村井英夫: 溶接学会誌, 34 (1965), p. 146~153
- 30) 石崎敬三, 村井一夫, 神戸良雄: 溶接学会誌, 36 (1967), p. 416~424
- 31) G. R. SALTER and D. R. MILNER: Brit. Weld. J., 12 (1965), p. 222~228
- 32) 中根金作, 吉田正憲, 関野昭幸, 塩川征夫: 溶接学会溶接冶金研究委員会第28回資料, WM-173-67, 1967年5月 (溶接学会誌, 36 (1967), p. 1140~1142)
- 33) 安藤弘平, 長谷川光雄: 溶接アーク現象増補版, (1967), p. 454~456, 産報
- 34) 森直道, 堀井行彦: 溶接学会昭和44年度春季講演会発表予定
- 35) 常富米一, 片山裕之: 溶接学会誌投稿中, 1968年No 12 印刷予定
- 36) 川和高穂, 大久保益太: 鉄と鋼, 53 (1967), p. 1569~1584
- 37) Basic Open Hearth Steelmaking, AIME, (1964), p. 604~616, Edwards Brothers, Inc.
- 38) 常富米一, 藤田治男: 未報
- 39) 和田次康, 宇田雅広: 溶接学会溶接冶金研究委員会第33回資料, WM-222-68, 1968年8月
- 40) R. O. PEHLKE and J. F. ELLIOTT: Trans. Met. Soc. AIME, 227 (1963), p. 844~855
- 41) A. R. MUIR: Brit. Weld. J., 3 (1956), p. 98~102
- 42) G. W. OYLER and R. D. STOUT: Welding J., 32 (1953), p. 454 S~460 S
- 43) D. WARREN and R. D. STOUT: Welding J., 31

- (1952), p. 381 S ~ 386 S
- 44) L. BOGDANDY: Arch. Eisenhüttenw., 32 (1961), p. 287~296
- 45) B. CHALMERS: Principles of solidification, (1964), P. 189~192, Gohn Wiley & Sons, Inc.
- 46) A. T. D'ANNESSA: Welding J., 45 (1966), p. 569 S ~ 576 S
- 47) 明石重雄: 溶接学会誌, 35(1966), p. 953~968
- 48) N. A. MILLNER and G. R. SALTER: Brit. Weld. J., 11 (1964), p. 18~27
- 49) 関口春次郎, 益本功: 溶接学会誌, 28 (1959), p. 463~472
- 50) 益本功: 溶接学会誌, 29(1960), p. 956~962
- 51) 和田次康: 金材研報告, 8(1965), p. 399~406
- 52) P. NILES: J. Iron Steel Inst., 202 (1964), p. 601~609
- 53) 笠松裕: 溶接学会誌, 30(1961), p. 487~494
- 54) 益本功: 溶接学会誌, 29(1960), p. 396~401
- 55) C. B. VOLDRICH, D. C. MARTIN and P. J. RIEPPEL: Welding J., 29 (1950), p. 265 S ~ 284 S
- 56) J. T. BALLASS and R. D. STOUT: Welding J., 35 (1956), p. 409 S ~ 415 S
- 57) P. ROCQUET, J. C. ROSSI and J. A. GIRONNE: J. Metals, 19 (1967) No 8, p. 57~61
- 58) 小林卓郎: 溶接学会誌, 28(1959), p. 676~677
- 59) A. HULTGREN and G. PHRAGMEN: Trans. Met. Soc. AIME, 135 (1939), p. 133~244
- 60) 石崎敬三: 鉄と鋼, 48(1962), p. 541~542