

論 文

UDC 669.14.018.8 : 669.15'24'26-194 : 621.791.053 : 620.192.43 : 543.05

19Cr-9Ni ステンレス鋼溶着金属中の酸化介在物について*

津久井 宏侑**・富樫 豊**・三田村 孝***

Oxide Inclusions in 19Cr-9Ni Stainless Steel Weld Metal

Hiroyuki TSUKUI, Yutaka TOGASHI, and Takashi MITAMURA

Synopsis:

An investigation was made of oxide inclusions in 19Cr-9Ni stainless steel weld metal which was produced using a electrode covered with lime-titania.

$2\text{MnO} \cdot \text{SiO}_2$ (tephroite), $\text{MnO} \cdot \text{SiO}_2$ (rhodonite), $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ (chromite), $\text{FeO} \cdot \text{Ti}_2\text{O}_3$, Cr_{23}C_6 , TiC , and TiN were identified by the X-ray analysis of the residue separated from the weld metal by ultrasonic agitating dissolution method using 14% $\text{I}_2\text{-CH}_3\text{OH}$ solution.

The inclusion particles extracted were classified according to the size (5μ over and under) by ultrasonic sieving method, and observed by optical microscope.

Typical inclusion particles over 5μ were analyzed by electronprobe X-ray microanalyzer.

It was found that inclusion particles over 5μ were mainly spheroidal $\text{MnO} \cdot \text{SiO}_2$, $2\text{MnO} \cdot \text{SiO}_2$, angular SiO_2 , massive SiO_2 , plate-like SiO_2 , rod-like Al-silicate, needle-like TiN , and stringer-like Ca-phosphate.

Inclusion particles less than 5μ amount to about 90% of oxide inclusions, and they contain mainly Mn-silicate, $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$, and $\text{FeO} \cdot \text{Ti}_2\text{O}_3$, the size of which was 1μ or under.

1. 緒 言

溶着金属中の酸化介在物の形状、形態、大きさ、粒度分布などを調査することは酸化介在物が溶着金属の機械的性質におよぼす影響を明らかにする上できわめて重要である。著者らは超音波振動溶解法¹⁾ および超音波ふるい分け法²⁾ による鋼中の非金属介在物分離法を各種の溶着金属に応用し、軟鋼溶着金属中の酸化介在物について先に報告した³⁾。

本報告は、ステンレス鋼溶着金属に応用した例である。ステンレス鋼溶着金属中の酸化介在物に関する報告は少なく、その組成、形状、形態などの詳細について公表されたものはほとんどない。そこで、著者らは、SUS-308鋼の構造物の溶接において19Cr-9Niの溶着金属を作るライム・チタニア系の被覆アーク溶接棒を用い、その溶着金属中の酸化介在物について調査した。

2. 実 験 方 法

2.1 試 料

心線径4mmの19Cr-9Niステンレス鋼のライム・チタニア系被覆アーク溶接棒(JIS Z 3221 D 308 L)を用い、直流、電流110A、電圧25Vの条件下で下向溶接で

Fig. 1に示すように試験板に全溶着金属をつくった。その中央部より直径10mmの丸棒を削り出し、その両端部を30mmずつを切り捨てた後、実験直前に旋盤で削り、切り粉を採取し試料とした。心線および試験板(母材)の化学成分および介在物成分の1例をTable 1に示す。

2.2 介在物の抽出分離法

超音波振動溶解法¹⁾ および超音波ふるい分け法²⁾ によって行なった。その詳細については、既報³⁾で述べたので省略するが、 $\text{I}_2\text{-CH}_3\text{OH}$ 溶液を使用した。溶解時間は試料が溶解したのを確認後、さらに2h超音波攪拌を続け、計約5hであった。

2.3 介在物の分析法

2.2で得た残渣を白金るつぽ中で Na_2CO_3 および B_2O_3 を加えて赤熱融解し、それを冷却後、HClおよび H_2O_2 で溶解し、その溶液を分析に供した。その詳細については既報³⁾を参照されたい。ただし、Niの分析に

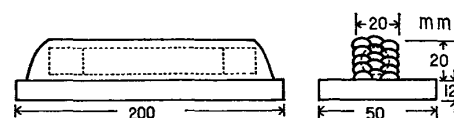


Fig. 1. Welding method and test specimens.

* 昭和52年8月24日受付 (Received Aug. 24, 1977)

** (株)ツルヤ工場 (Tsuruya Works Co. Ltd., 3-17-20 Takasago Urawa 336)

*** 埼玉大学工学部 工博 (Faculty of Engineering, Saitama University)

Table 1. Chemical composition and oxide inclusion in base metal and core wire for covered electrode (%).

	Chemical composition										Oxide inclusions									
	C	Si	Mn	Cr	Ni	P	S	O	Sol. N	Insol. N	SiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	MnO	TiO ₂	Cr ₂ O ₃	NiO	CaO	P ₂ O ₅	Total O
Base metal	0.030	0.64	1.09	18.6	9.5	0.020	0.010	0.0091	0.041	0.004	0.0060	0.0022	0.0041	0.0090	0.0020	0.0092	0.0002	0.0010	0.0010	0.0112
Core wire	0.030	0.42	1.75	19.6	10.0	0.022	0.007	0.0063	0.046	0.004	0.0034	0.0020	0.0038	0.0046	0.0022	0.0080	0.0002	0.0012	0.0011	0.0089

は, Si, Al などの分析に用いた試料溶液を用いて原子吸光法で行なった。しかし, I_2-CH_3OH 溶液を用いる超音波攪拌溶解法では, Cr, Ti の炭化物は分解が困難で, 抽出分離した残渣中にそれらが混在してくる。本実験の試料には Cr, Ti の炭化物および窒化物の存在が, 3.2 に述べるように抽出した残渣の X 線回折によつて確認されたので, Cr, Ti の酸化物成分の分析は試料の丸棒を $1100^\circ C$ で 1 h 加熱後, 水冷して炭化物および窒化物を固溶させ, それについて温 H_2SO_4 法^{4)~6)} によつて介在物を抽出分離し, 東洋メンブランフィルター (TM-2P: 0.45μ) で汙過後, 既報³⁾の方法で介在物を融解し, Cr は原子吸光法で, Ti は吸光光度法で求め酸化物に換算した。

2.4 抽出介在物の X 線回折

2.2 で抽出分離した残渣をフィルターごと Al 板にはりつけて X 線回折した。X 線回折は, ターゲット Cu, 電圧 40kV, 電流 20mA, フルスケール 400cps, 時定数 5s, 走査スピード $1^\circ/\text{min}$, チャート送り速度 $10\text{ mm}/\text{min}$, ダイバージェンススリット 1° , レシービングスリット 0.15 mm , スキャタリングスリット 1° , Mono-chro 使用の条件で行なった。

2.5 抽出介在物の観察法

2.2 で得た残渣を超音波ふるい分け法²⁾によつて, 5μ 以上および 5μ 以下の介在物に分け, 光学顕微鏡で観察した。その詳細は, 既報³⁾を参照されたい。

2.6 抽出介在物粒子の同定

2.5 で得た 5μ 以上の大型介在物を黄銅板にのせ, 接着剤で固定し, Au-Pd 蒸着後, EPMA (島津製 EMX-SM 形 X 線マイクロアナライザー) で同定した。なお, 炭化物は 5μ 以下 (観察した結果では 1μ あるいはそれ以下と推定される) であるから, ふるい分けられた 5μ 以上の残渣について定性分析を行なえば, ほぼ酸化物について同定できると考えられる。

2.7 酸化介在物含有量とスラグの塩基度との関係の調査

酸化介在物の生成におよぼすスラグの影響について調べるため, 本実験に用いた溶接棒の被覆剤を基にして, 被覆剤中の Mn および $CaCO_3$ 量をそれぞれ変えて, スラグの塩基度を変化させた溶接棒を種々作製して溶接

を行ない, それぞれのスラグ組成およびその溶着金属中の SiO_2 , FeO, MnO, Cr_2O_3 , Ti_2O_3 含有量を求めた。

3. 結果および考察

3.1 溶着金属の化学成分および介在物の成分

溶着金属の化学成分および介在物の成分を Table 2 に示す。酸素量については介在物成分からの計算値と全酸素量分析値とがほぼ一致した。すなわち, 超音波抽出法で求めた SiO_2 , Al_2O_3 , FeO, MnO, NiO, CaO, P_2O_5 および温 H_2SO_4 法で求めた Cr_2O_3 , Ti_2O_3 がほぼ酸化介在物の構成成分と考えられる。なお, 3.2 に述べるように, 2.2 で得た抽出残渣の X 線回折によつて $Cr_{23}C_6$, TiC, TiN の存在が確認されたので, それらをつぎのようにして求めた。 $Cr_{23}C_6$, TiC は I_2-CH_3OH を用いた超音波溶解抽出法によつて得た残渣中の Cr, Ti 量を求め, その値から温 H_2SO_4 法で得た Cr, Ti 量をそれぞれ差し引いた値はほぼ炭化物に相当すると考えられるので, 以上のようにして Cr, Ti 量を求め炭化物に換算した。ただし, TiC は後述する TiN 分に相当する Ti 量を差し引いて求めた。TiN は 2.2 で得た残渣を H_2SO_4 および K_2SO_4 で分解し, NaOH でアルカリ性にした後, 水蒸気蒸留を行ない, N を抽出し, 吸光光度法で N を求めた (0.0011%) 後, TiN に換算した。また, TiN 分の N 量は Table 2 に示す酸不溶解 N 量より少なく, その差は炭化物に固溶していると推定される⁷⁾。2.2 で抽出した残渣について $Cr_{23}C_6$, TiC, TiN 量を求めた結果を Table 2 に示す。

3.2 抽出介在物の構造解析

溶着金属中の介在物是非晶質のものの占める割合が大きいことが考えられるが, 介在物全体の平均的な構造を知るために 2.2 で抽出した残渣について X 線回折を行ない, その結果を Table 3 に示した。すなわち, $2MnO \cdot SiO_2$ (tephroite), $MnO \cdot SiO_2$ (rhodonite), $FeO \cdot Cr_2O_3$ (chromite), $FeO \cdot Ti_2O_3$, $Cr_{23}C_6$, TiC, TiN と推定される回折線が認められた。

以上のように I_2-CH_3OH を用いる超音波攪拌法では Cr, Ti は酸化物としてのほかに炭化物, 窒化物として同時に抽出されたことがわかる。

Table 2. Chemical composition and extracted residue in 19Cr-9Ni stainless steel weld metal (%).

Chemical composition										Extracted residue											
										Oxide inclusions										Carbide	
C	Si	Mn	Cr	Ni	P	S	O*	Sol. N	Insol. N	SiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	MnO	Ti ₂ O ₃ **	Cr ₂ O ₃ **	NiO	CaO	P ₂ O ₅	Total O	Cr ₂₃ C ₆	TiC
0.035	0.51	1.87	20.7	10.4	0.015	0.008	0.078	0.032	0.003	0.0542	0.0026	0.0171	0.0940	0.0209	0.0475	0.0006	0.0010	0.0010	0.0792	0.0312	0.0205
																					0.0049

* By inert gas fusion-gas chromatography

** Extracted from the specimen heat treated (1 100°C×1h→W. Q.) by Hot-H₂SO₄ method.Table 3. Results of X-ray diffraction of the residue separated from 19Cr-9Ni stainless steel weld metal by dissolution with I₂-CH₃OH (14%).

Observed		2MnO·SiO ₂ ⁸⁾ Tephroite		MnO·SiO ₂ ⁹⁾ Rhodonite		FeO·Cr ₂ O ₃ ⁹⁾ Chromite		FeO·Ti ₂ O ₃ ⁹⁾		Cr ₂₃ C ₆ ⁹⁾		TiC ⁹⁾		TiN ⁹⁾																			
dÅ	I	dÅ	I/I ₁	dÅ	I/I ₁	dÅ	I/I ₁	dÅ	I/I ₁	dÅ	I/I ₁	dÅ	I/I ₁	dÅ	I/I ₁																		
4.90	S	3.61	85	3.54	20	4.83	50																										
3.35	S			3.34	40																												
3.27	W			3.08	60																												
3.13	W																																
3.08	M	3.14	15	3.08	60											2.99	50	3.21	20	3.07	20												
2.99	V S							2.97	90																								
2.95	M					2.94	100	2.95	50													2.66	40	2.508	80								
2.87	S					2.76	80																										
2.63	M	2.60	80	2.51	100	2.56	20			2.44	20					2.44	77																
2.55	V S	2.52	20									2.44	70					2.44	20	2.38	80												
2.44	M	2.47	10					2.17	80					2.179	100							2.44	77										
2.38	W	2.37	30																					2.17	80	2.179	100	2.12	100				
2.23	M	2.22	20	2.05	80	2.05	80																										
2.18	M	2.17	20							2.05	80	2.05	80																				
2.11	V S	2.11	20					2.05	80					2.05	80																		
2.05	W	2.06	20													2.05	80	2.05	80														
1.96	W	1.887	40	1.91	75	1.95	70													1.88	60	1.80	80	1.77	40								
1.82	W	1.832	20							1.71	25	1.63	50													1.62	20	1.535	50	1.496	56		
1.77	W	1.80	20					1.61	75					1.53	100																	1.38	20
1.73	M	1.70	20													1.49	75	1.42	70														
1.67	W	1.69	20	1.427	60	1.33	10													1.26	70												
1.63	V S	1.610	40							1.28	50																						
1.54	W	1.554	60					1.28	50																								
1.49	V S	1.476	30									1.28	50																				
1.34	W	1.427	60	1.28	50																												
1.29	M					1.28	50																										

V: very, S: strong, M: medium, W: weak.

3.3 溶着金属中の介在物と心線中の介在物との比較およびスラグ組成

溶着金属の抽出介在物および溶接棒心線(19Cr-9Ni ステンレス鋼)の抽出介在物について, 5 μ 以上と以下に分けて光学顕微鏡で観察した結果の1例をそれぞれ Photo. 1, 2 に示す. 溶着金属と心線中の介在物を比較すると, 両者に存在する介在物はほぼ同じ種類のものであった. すなわち, 5 μ 以上では, それぞれガラス破片状の角ばった形の SiO₂, 板状の SiO₂, 塊状の SiO₂ 粒子が多く, 5 μ 以下では, 球状の Mn-silicate が多かった. さらに, 微量ではあるが丸棒状の Al-silicate, 紐状の Ca-phosphate が両者に認められた. しかし, 溶着

金属中には 5 μ 以下に, 角ばった形の粒子 (FeO·Cr₂O₃ および FeO·Ti₂O₃ と推定される) も多量に認められた. (それぞれの介在物の形態について 3.6 に後述する).

一方, Table 1 と Table 2 を比べてもわかるように, SiO₂, FeO, MnO, Cr₂O₃, Ti₂O₃ のそれぞれの含有量が心線に比べて溶着金属のほうがはるかに多い. これらの存在は被覆剤の影響を受けると考えられる. したがって, 酸化介在物の生成におよぼす被覆剤の影響について調べる必要がある. 酸化介在物は溶接過程において, 溶鋼と熔融スラグとの間の反応によつて生成されるわけであるから, スラグについて調べることによつて, 被覆剤の影響を推定できる.

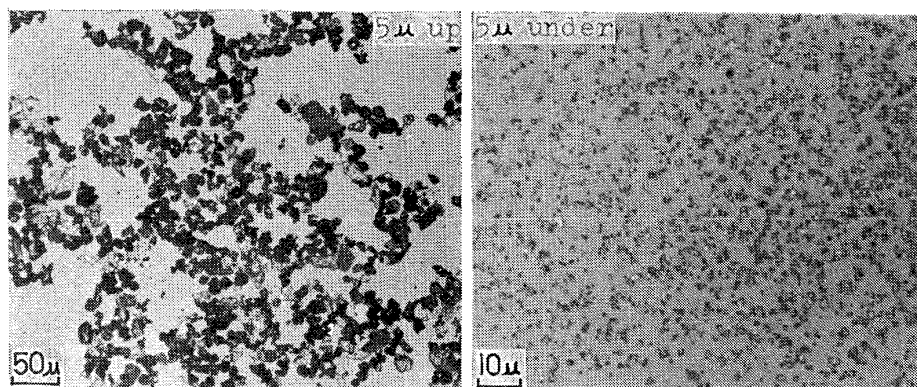


Photo. 1. Inclusion particles extracted from the 19Cr-9Ni stainless steel weld metal (optical microscopic observation).

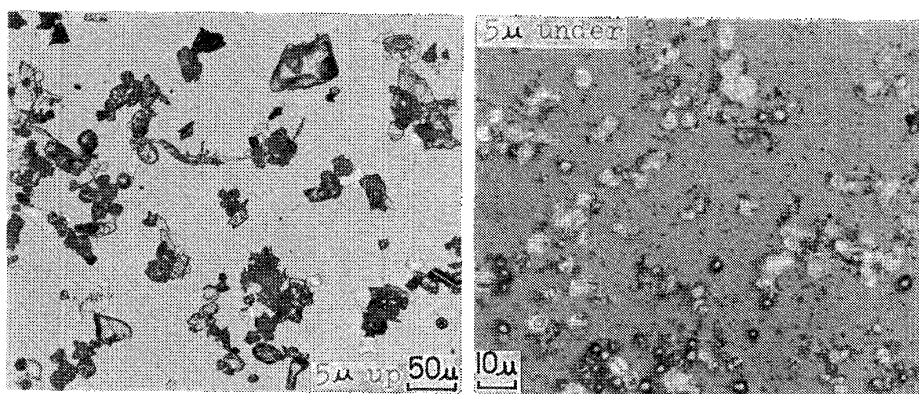


Photo. 2. Inclusion particles extracted from the 19Cr-9Ni stainless steel core wire for covered electrode (optical microscopic observation).

本実験における被覆剤はルチール (TiO_2), CaCO_3 , CaF_2 がアーク安定剤, スラグ形成剤として, 硅酸塩がスラグ形成剤として, Mn は脱酸剤として, Cr は合金剤として配合されたもので, そのスラグ組成は Table 4 の Code 1 に示すようである. 本実験における被覆剤を基にして, スラグの塩基度が変わるように, 被覆剤組成を変化させたときの, それぞれのスラグ組成およびその溶着金属中の SiO_2 , FeO , MnO , Cr_2O_3 , Ti_2O_3 量については Table 4 の Code 2~7 に示した. これらの結果を用いたそれぞれの酸化介在物におよぼすスラグの影響については 3.7 に後述する. なお, 塩基度は Table 4 中に記した森¹⁰⁾の式 (B_L) で表示した.

3.4 抽出介在物の大きさと種類および量

抽出介在物は Photo. 1 (3.3 に既述) に示すように, 5μ 以上の介在物としては, ガラス破片状の角ばった形, 板状および塊状の SiO_2 ($10\sim 20\mu$) が多く, 球状の Mn-silicate ($5\sim 10\mu$) は少なかつた. また, 丸棒状の Al-silicate および針状の TiN (長さ $50\sim 100\mu$), 紐状の Ca-silicate (長さ $200\sim 300\mu$) などが少ないが認められた.

5μ 以下の介在物としては, 1μ 程度の球状の Mn-silicate および角ばった形の粒子 ($\text{FeO}\cdot\text{Cr}_2\text{O}_3$ および $\text{FeO}\cdot\text{Ti}_2\text{O}_3$ と推定される) が多く, ガラス板状, 針状の粒子も認められた.

以上のように, 光学顕微鏡で観察した結果から判断して, 形状および組成別による含有比にまとめるとおおよそ Table 5 に示すようである.

一方, 抽出介在物粒子を 5μ のふりいで分けて, 5μ 以上の介在物量を求め, Table 2 に示した酸化介在物成分の全量からそれを差し引くことにより, 5μ 以下の酸化介在物量を求め, それを一括して Table 6 に示した. この表から, 5μ 以下の酸化介在物粒子が酸化介在物全体の約 90% を占めることが分かる.

3.5 抽出介在物の形状および色調

5μ 以上の抽出介在物粒子を光学顕微鏡で観察した結果を Photo. 3 に示す. Photo. 3 (a), (b) は球状, (c) は角ばった形, (d) は板状で, 以上はいずれもガラス質で, (a), (c) は無色不透明, (b) は黒色不透明, (d) は無色透明な粒子, (e), (f) は灰色あるいは黒色の不透明な塊状の粒子, (g), (h) は丸棒状で, (g)

Table 4. Chemical composition of weld slags and oxide inclusions (%).

Code	Weld slags											B_L^*	Oxide inclusions				
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	FeO	MnO	Cr ₂ O ₃	CaO	CaF ₂	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	SiO ₂	FeO	MnO	Ti ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	
1	6.63	2.86	45.7	1.79	8.86	14.5	12.2	5.43	0.26	0.64	1.40	-1.24	**	**	**	**	
2	6.52	2.81	45.0	1.76	10.0	14.3	12.0	5.34	0.26	0.63	1.38	-1.09	0.0508	0.0188	0.0893	0.0220	
3	6.28	2.71	43.3	1.70	13.4	13.7	11.6	5.15	0.25	0.60	1.33	-0.84	0.0573	0.0183	0.0927	0.0230	
4	6.78	2.93	46.7	1.83	6.50	14.8	12.5	5.55	0.27	0.65	1.43	-1.35	0.0481	0.0175	0.0802	0.0205	
5	7.24	3.12	49.9	1.95	9.67	15.8	3.85	5.93	0.28	0.70	1.53	-2.18	0.0302	0.0166	0.0571	0.0280	
6	7.02	3.03	48.4	1.89	9.37	15.3	6.81	5.75	0.28	0.68	1.48	-1.82	0.0388	0.0173	0.0618	0.0242	
7	6.40	2.76	44.1	1.73	8.55	14.0	15.0	5.55	0.25	0.62	1.35	-0.81	0.0595	0.0180	0.0999	0.0171	

* Slag basicity : $B_L = 6.05N_{CaO} - 6.31N_{SiO_2} - 4.97N_{TiO_2} - 0.2N_{Al_2O_3} + 4.8N_{MnO} + 4.0N_{MgO} + 3.4N_{FeO}$.

** Shown in Table 2.

Table 5. Quantity and characteristic of extracted inclusion particles observed by optical microscope.

Chara- cteristic	Spheroidal		Glassy		Massive		Prismatic		Needle type		Stringer type		Angular	
	a, b		c	d	e	f	g	h	i					
	2MnO·SiO ₂ MnO·SiO ₂		SiO ₂	SiO ₂	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al-silicate	TiN	Ca-phosphate				FeO·Ti ₂ O ₃ FeO·Cr ₂ O ₃	
Size														
5μ up	+		+	+	+	+	+	+	+		+			
5μ under	++++			+					+		+		+	+

a~i: Shown in Photo. 3, *: Shown in Photo. 2. f: To be estimated as slag introduced. ++: very much, +++: much, +: little.

Table 6. Classification of inclusion particles.

	Oxide inclusion particles in weld metal (wt%)		Ratio in total oxide inclusion particles (wt%)	
	5μ up	5μ under	5μ up	5μ under
	0.0090	0.2299	3.8	96.2
	0.0148	0.2241	6.2	93.8
	0.0278	0.2111	11.6	88.4
Average	0.0172	0.2217	7.2	92.8

は無色不透明, (h)は無色あるいは灰白色不透明 [(g)に比べて径が著しく小さいので, 便宜上以下針状と呼ぶ] な粒子, (i)は黒色不透明な紐状の粒子である. なお, (d)と(i)は赤色あるいは青色に着色しているものもある.

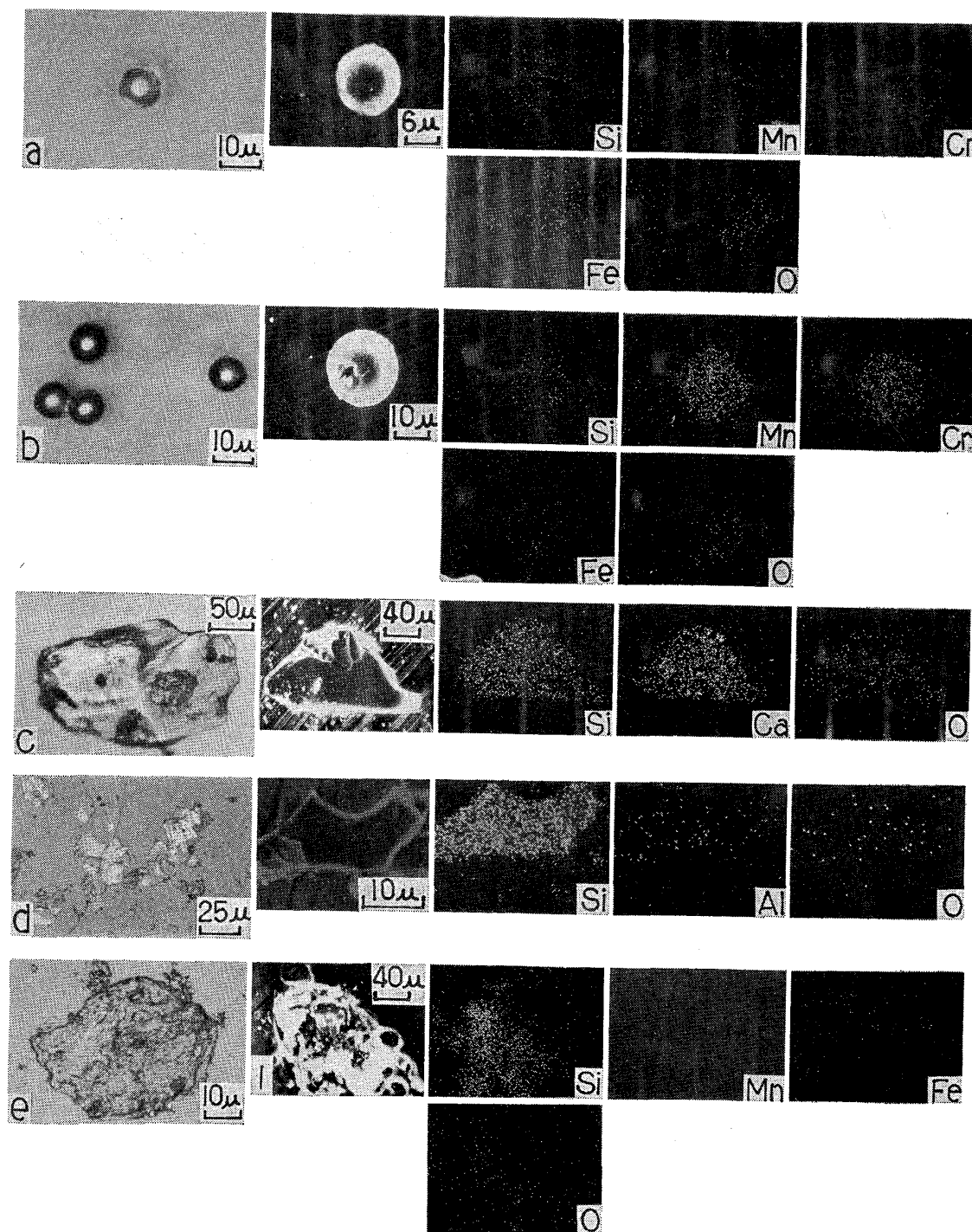
3.6 抽出介在物の形態

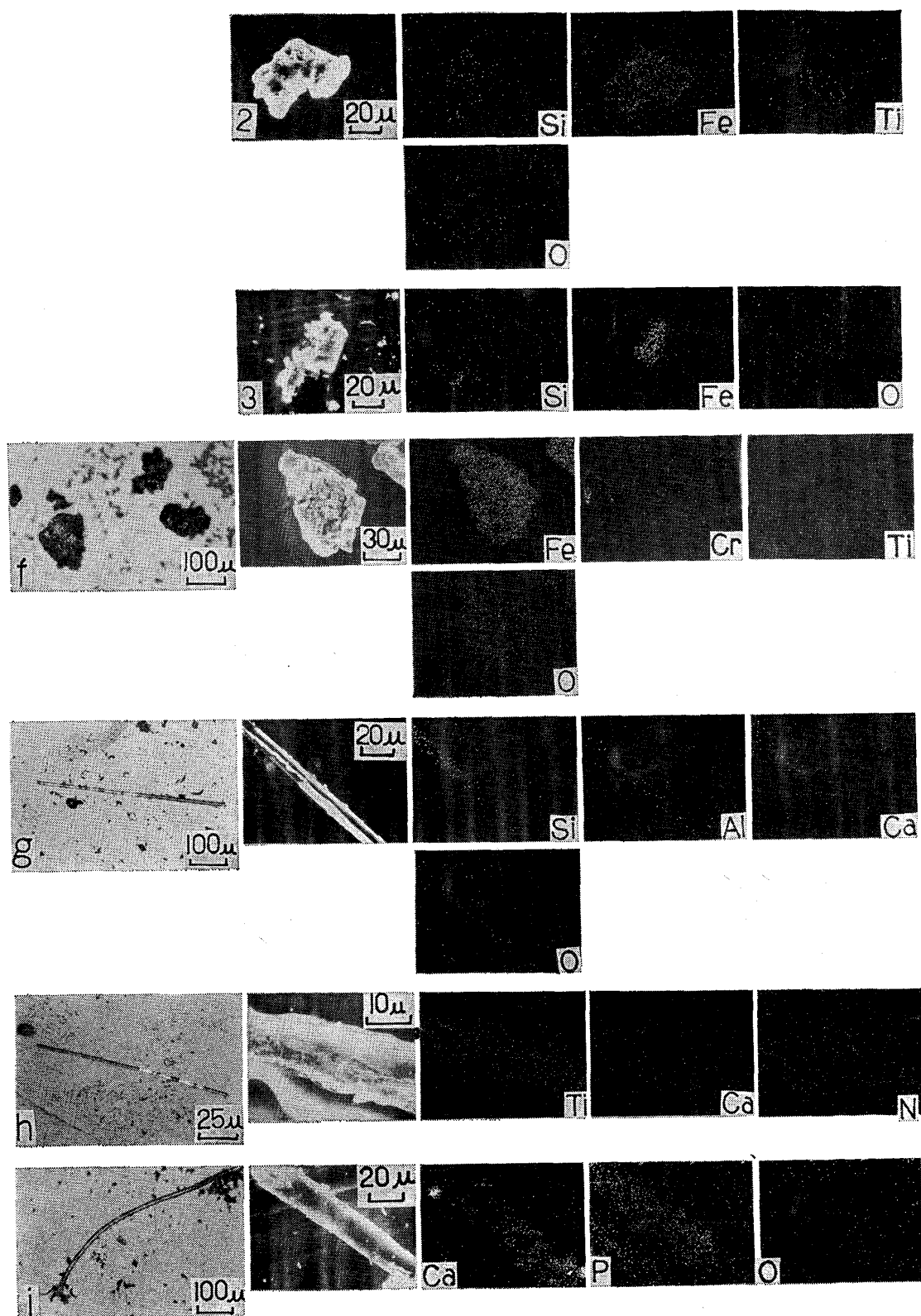
3.6.1 5μ 以上の抽出介在物粒子の形態

5μ 以上の抽出介在物粒子を EPMA で同定した結果

を Photo. 3 に示す. 以下に, その結果について記す.

Photo. 3 (a), (b) はそれぞれ Cr_2O_3 , FeO あるいは微粒子の $\text{FeO}\cdot\text{Cr}_2\text{O}_3$ を含んだ Mn-silicate と考えられる. これは Table 2 に示した介在物成分から判断して $2\text{MnO}\cdot\text{SiO}_2$ が多いと考えられる. (c) に示した粒子には Ca が認められるが, ガラス質であることから, CaO を含んだ SiO_2 と考えられる. (d) に示した粒子には Al が認められるが, ガラス質であることから,





colorless : a, c, d, g, h ; black : b, e, f, i ; grey : e. opaque : a, b, c, e, f, g, h, i ; transparent : d.

Photo. 3. Optical microscopic observation and X-ray microanalysis of inclusion particles (over 5μ in size) extracted from the 19Cr-9Ni stainless steel weld metal.

Al_2O_3 を含んだ SiO_2 と考えられる. 2, 3 の塊状の粒子について調査した結果を (e) 1, 2, 3 および (f) に示す. (e) の光学顕微鏡写真に示す粒子は (e) 1 に

示すような SiO_2 と考えられる. (e) 2 に示す粒子は微粒子の $\text{FeO} \cdot \text{Ti}_2\text{O}_3$ を含んだ SiO_2 と考えられる. (e) 3 において, 左側の粒子は SiO_2 で, 右側の粒子

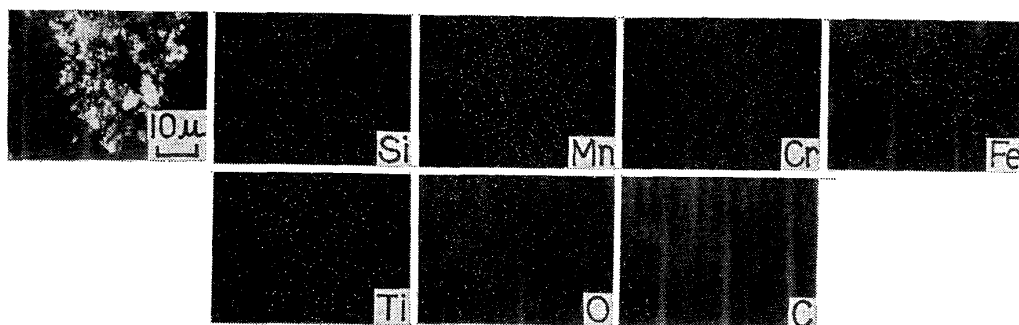


Photo. 4. X-ray microanalysis of inclusion particles (less than 5μ) extracted from the 19Cr-9Ni stainless steel weld metal.

は Fe-oxide (3.7.6 に述べる) と考えられる. (f) は Fe-oxide (3.7.6 に述べる) と考えられる. (g) は Ca が認められるが, その形から考察して⁹⁾ CaO を含んだ Al-silicate と考えられる. (h) は, 径が $2\sim 4\mu$ 程度で EPMA での同定はむづかしいが, TiN と考えられる. しかし, Ca が少し認められる. (i) は Ca-phosphate と考えられる.

3.6.2 5μ 以下の抽出介在物粒子の形態

Table 2 から分かるように, 介在物成分として Cr_2O_3 , Ti_2O_3 が定量され, これらは 5μ 以下の微小な粒子として存在すると推定される. 一方, 5μ 以下の抽出介在物粒子を光学顕微鏡で観察したとき球状のほかに角ばった形の粒子などが認められる. しかし, それらが何の酸化物か 区別はできず, また, 5μ 以下の粒子を個々に EPMA で同定することは困難である. そこで, 各粒子が混在した状態について EPMA で調べた結果を Photo. 4 に示す. Si, Cr, Ti, Mn, Fe, O が検出され, C は認められなかった [調べた残渣は, CH_3OH に懸濁させた 5μ 以下の残渣を沈降させて, 上澄み液 (C を含む)

を捨て去った後のもので, 炭化物は除去され混在していないと推定された]. この結果と, 3.2 の X 線回折の結果から, 球状粒子は Mn-silicate で, 角ばった形の粒子は $\text{FeO}\cdot\text{Cr}_2\text{O}_3$ および $\text{FeO}\cdot\text{Ti}_2\text{O}_3$ と推定される.

3.7 介在物の生成過程

3.7.1 関口の理論による SiO_2 と Mn-silicate の晶出について

介在物の大部分を占める SiO_2 および Mn-silicate の生成過程については, KÖRBER および OELSEN が作成した SiO_2 飽和の FeO-MnO-SiO_2 スラッグに平衡する溶鋼の脱酸過程についての立体状態図を関口¹¹⁾が鋼の凝固温度で切った平衡状態図を基にして介在物の形と組成との関係を論じ, 加藤ら¹²⁾は軟鋼溶着金属中の介在物の生成過程がそれによつて説明できることを示した. 著者らも同様な考察を行ない前報³⁾で報告した. 関口の状態図 (Fig. 2 に示す)¹¹⁾によれば, 前報³⁾に述べたように, 溶鋼中の Mn および Si の値が決まれば, 凝固時に晶出する酸化物の組成が定まる. すなわち, Field I の組成にある溶鋼は固態の SiO_2 (角ばった形), Field II の組成の場合は液態の Mn-silicate (球形), Field III の組成は FeO-MnO (固溶体) をそれぞれ晶出する. また, Field I の組成の溶鋼から SiO_2 が晶出すると, 残りの組成は Si 量が減少するため Field II の組成となり, Mn-silicate を晶出するようになる. 本実験における溶着金属の Mn および Si の値を Fig. 2 中にプロットすると Field II の組成となるので, 液態の Mn-silicate を晶出すると考えられる. しかし, Photo. 1 および Table 5 に示すように, 5μ 以上では SiO_2 と考えられるガラス破片状の角ばった形, 板状, 塊状の粒子が多数晶出している. これは Photo. 2 に示すように心線の介在物中に SiO_2 と考えられる角ばった形, 板状, 塊状の粒子が多数見いだされることから, これらが溶鋼中で再晶出したと考えれば, 関口¹¹⁾の平衡状態図によつて説明しても矛盾はないといえる.

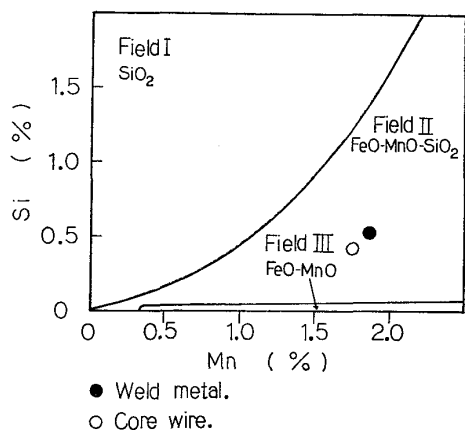


Fig. 2. The contents of Mn and Si in weld metal and core wire for covered electrode plotted on the Sekiguchi's diagram.

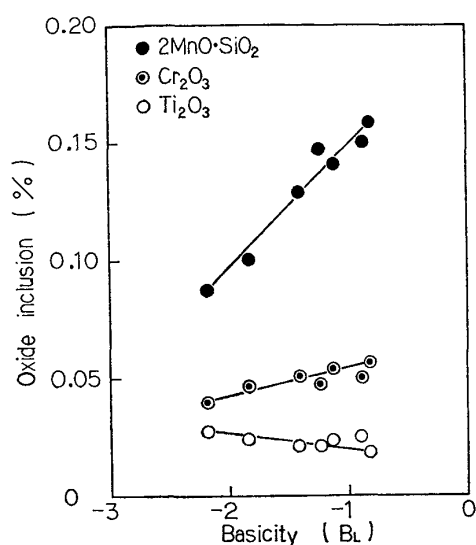


Fig. 3. Relation between oxide inclusion contents in weld metal and slag basicity.

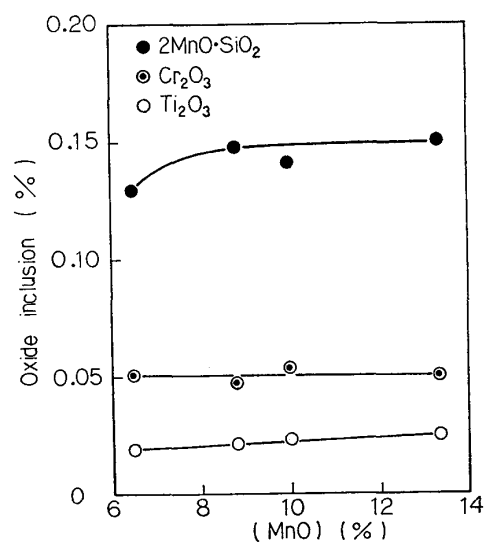


Fig. 4. Effect of MnO in slag on formation of oxide inclusions in weld metal.

3.7.2 SiO_2

SiO_2 の生成について、スラグの影響を調べてみると、スラグの塩基度 B_L が小さいほど、スラグ中の SiO_2 が還元される量が増大する¹³⁾から、スラグ中の SiO_2 の還元量が増大すれば、溶鋼中の Si 量が増大し、Si 量が増大すれば、前述した関口¹¹⁾の理論から固態の SiO_2 が晶出することが考えられる。本実験におけるスラグは B_L が -1.24 と大きいほうで、スラグ中の SiO_2 の還元される量が少ないことが考えられる。したがって、溶鋼中の Si 量の増大が少ないため、Si により脱酸される割合も少なくなることが考えられる。すなわち、 SiO_2 の晶出する量はスラグの塩基度の影響を受け、 B_L が大きいとき、 SiO_2 量は少なくなると考えられる。

3.7.3 Mn-silicate および Cr-oxide

本実験における被覆剤中には金属 Mn および Cr が配合されており、また心線中にも Mn, Cr を含むため、溶鋼中でそれぞれ Mn-silicate, $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ が生成し、それらの 1 部が溶鋼中に閉じ込められると推定される。Table 2 および Table 4 から、スラグの塩基度 B_L と溶着金属中の Mn-silicate (Fig. 3 中に示した Mn-silicate 量は溶着金属中の SiO_2 と MnO の分析値を加えたもので、 $2\text{MnO} \cdot \text{SiO}_2$ が生成すると仮定したものである) および Cr_2O_3 [3.2 に述べたように、X線回折によつて、介在物中に $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ および $\text{FeO} \cdot \text{Ti}_2\text{O}_3$ が存在することが確認された。しかし、Table 4 を見ても分かるように B_L が変化しても FeO 分析値はあまり変化が見られなかった。すなわち、後述するようにスラグの B_L が上昇すると Cr_2O_3 量は増大し、一方、 Ti_2O_3 量は減少するためと考えられ、このため、 $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ および $\text{FeO} \cdot \text{Ti}_2\text{O}_3$ のそれぞれに FeO 量を配分することはできなかった。したがって、ここでは便宜上、 Cr_2O_3 および Ti_2O_3 (3.7.4 に後述) が生成するものとして検討した。] 量の関係を Fig. 3 に示すと、スラグの塩基度 B_L の増大によつて、Mn-silicate および Cr_2O_3 量が増大した。なお、Table 2 および Table 4 から、スラグ中の MnO 量と溶着金属中の Mn-silicate および Cr_2O_3 量の関係を Fig. 4 に示すと、被覆剤中の Mn 量の増加によつてスラグの B_L が増大しても Mn-silicate 量 (ただし、スラグ中の MnO 量 8.86% 以上) および Cr_2O_3 量は増大せず、ほぼ一定量を晶出している。したがって、被覆剤中の Mn 量が同じであるとき、スラグの B_L が増大すれば、Mn-silicate および Cr_2O_3 の生成量は増大すると考えられる。本実験における溶着金属中の Mn-silicate および Cr_2O_3 量が比較的に多いのはスラグの B_L が大きいほうであるためと考えられる。すなわち、Mn-silicate, Cr_2O_3 の晶出する量は被覆剤中の Mn 量とそのスラグの塩基度の影響を受けると考えられる。

3.7.4 Ti-oxide

被覆剤中にはルチール (TiO_2) が多量に配合されており、熔融スラグ中の TiO_2 が還元されて溶鋼中に侵入し、 $\text{FeO} \cdot \text{Ti}_2\text{O}_3$ が生成し、1 部溶鋼中に閉じ込められると推定される。なお、スラグ中の TiO_2 の還元について調べた。ただし、スラグ中の TiO_2 の還元量は微量であることが考えられ、溶鋼中に侵入した Ti は、ただちに酸化されると推定され、Ti は検出できなかったため、スラグ中の TiO_2 が還元されて Ti を生じた後、ただちに Ti_2O_3 を生成したと仮定して検討した。Table 2 および Table 4 から、スラグ中の MnO 量と溶着金属中

の Ti_2O_3 量の関係を Fig. 4 に示すと、被覆剤中の Mn 量の増加によつて、スラグ中の TiO_2 の還元量が増大した。すなわち、スラグ中の TiO_2 は Mn によつて還元されることが分かる。一方、Table 2 および Table 4 から、スラグの塩基度と溶着金属中の Ti_2O_3 量の関係を Fig. 3 に示すと、スラグの B_L の増大によつて、溶着金属中の Ti_2O_3 量は減少している。すなわち、被覆剤中の Mn 量が同じであれば、スラグの B_L の増大によつて、スラグ中の TiO_2 の還元量が減少すると考えられる。

3.7.5 Al-silicate, Ca-phosphate および TiN

丸棒状の Al-silicate, 紐状の Ca-phosphate および針状の TiN は心線の介在物中に多数見いだされ、その Al_2O_3 , P_2O_5 および酸不溶解 N 含有量は溶着金属中のそれとほぼ同じであり、また心線中に Ti も含まれている。したがつて、心線中の Al-silicate, Ca-phosphate および TiN が溶鋼中に閉じ込められて再晶出したと推定される。一方、スラグ中に Al_2O_3 , CaO および TiO_2 が含まれているため、Al-silicate, Ca-phosphate および TiN の晶出にスラグの影響も考えられるが、明らかにできなかった。

3.7.6 Fe-oxide

塊状の Fe-oxide 粒子は、少量ではあるが 5μ 以上の介在物中にしばしば見いだされる。しかし、溶着金属の組成 (Fig. 2) から見れば Mn-silicate を晶出するため FeO が晶出することは考えがたい。一方、スラグを X 線回折で調べた所、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (hematite) と推定される回折線* が認められたことなどから、おそらくスラグが捲き込まれたものと推定される。

4. 結 言

19Cr-9Ni ステンレス鋼溶着金属中の酸化介在物を I_2 - CH_3OH を用いる超音波振動溶解法および超音波ふるい分け法により抽出し、抽出介在物について、X 線回折、光学顕微鏡観察、EPMA 同定を行なつて、介在物の各形態、生成過程などを考察し、以下の結果を得た。

(1) I_2 - CH_3OH -超音波溶解法によつて抽出した残渣中には、 $2\text{MnO}\cdot\text{SiO}_2$ (tephroite), $\text{MnO}\cdot\text{SiO}_2$ (rhodinite), $\text{FeO}\cdot\text{Cr}_2\text{O}_3$ (chromite), $\text{FeO}\cdot\text{Ti}_2\text{O}_3$, Cr_{23}C_6 ,

TiC , TiN が存在することが X 線回折によつて認められた。

(2) 5μ 以上の介在物として、球状の Mn-silicate, ガラス破片状の角ばつた形、板状および塊状の SiO_2 , 丸棒状の Al-silicate, 針状の TiN および紐状の Ca-phosphate が検出され、 5μ 以下の介在物は酸化介在物全体の約 90% を占め、その大部分は 1μ 程度の球状の Mn-silicate, 角ばつた形の $\text{FeO}\cdot\text{Cr}_2\text{O}_3$ および $\text{FeO}\cdot\text{Ti}_2\text{O}_3$ の粒子であることが分かつた。

(3) 酸化介在物の含有量はスラグの塩基度の影響を受けるものと考えられた。すなわち、スラグの塩基度を高めるようにすると Mn-silicate, Cr_2O_3 量が増大し、一方、 SiO_2 , Ti_2O_3 量は減少することが分かつた。

(4) SiO_2 , Al-silicate, Ca-phosphate, TiN は心線中に存在するそれらが再晶出したと考えられた。また、塊状の粒子のなかにしばしば Fe-oxide が見いだされ、これはスラグ中に存在する $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (hematite) が捲き込まれたものと考えられた。

最後に、本研究について御懇切な御指導を賜つた日本化学会常務理事神森大彦博士に、酸素分析に御便宜を賜つた新日本製鉄(株)基礎研究所佐藤康隆博士ならびに稲本勇氏に深甚な謝意を表する。また試料の作製に協力していただいた弊社稲垣茂氏に感謝する。

文 献

- 1) 神森大彦, 田口 勇, 滝本憲一, 小野昭紘: 日本金属学会誌, 33 (1969) 4, p. 493
- 2) 神森大彦, 田口 勇, 滝本憲一: ibid., 33 (1969) 6, p. 669
- 3) 津久井宏祐, 富樫 豊, 三田村孝: 鉄と鋼, 63 (1977) 10, p. 1728
- 4) 前川静弥, 海老原三代重: ibid., 42 (1956) 2, p. 121
- 5) 細田 薫, 東出秀雄: ibid., 42 (1956) 3, p. 368
- 6) 学振製鋼第 19 委員会編: 鉄鋼化学分析全書 (新版) 第 8 巻, (1963), p. 139 [日刊工業新聞社]
- 7) 若松茂雄, 下野 旭: 鉄と鋼, 61 (1975) 2, p. 258
- 8) ASTM card No. 9-485
- 9) 成田貴一: 鉄と鋼, 52 (1966) 7, p. 1098
- 10) 森 一美: 日本金属学会誌, 24 (1960) 6, p. 383
- 11) 関口春次郎: 溶接用鋼線材 についての 新提案, (1952), p. 2 [溶接学会]
- 12) 加藤和夫, 中井幸三: 溶接学会誌, 28 (1959) 8, p. 531
- 13) 安藤精一, 久貝弘喜: ibid., 25 (1956) 12, p. 667
- 14) ASTM card No. 13-534

* スラグの X 線回折において、つぎのように Fe_2O_3 が確認された。

Slag	$d\bar{A}$	3.71	2.70	2.54	2.22	1.86	1.70
	I_{obs}	M	V S	S	M	M	M
$\text{Fe}_2\text{O}_3^{14)}$	$d\bar{A}$	3.66	2.69	2.51	2.201	1.838	1.690
(ASTM)	I/I_1	25	100	50	30	40	60