

論 文

UDC 621.791.053 : 669.141.24 : 620.192.45 : 546.3-31

軟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 Mild Steel Weld Metal

Hiroyuki TSUKUI, Yutaka TOGASHI, and Takashi MITAMURA

Synopsis:

Oxide inclusions in mild steel weld metal were investigated. Oxide inclusions isolated from mild steel weld metal by ultrasonic agitating dissolution method using I_2-CH_3OH solution were classified according to the size (5 microns over and under) by ultrasonic sieving method, and observed by optical microscope.

Larger inclusion particles over 5 microns were analysed by electron-probe X-ray microanalyzer.

It was found that inclusion particles over 5 microns were spheroidal ($MnO \cdot SiO_2$, SiO_2 , and $(Mn, Fe)O$), angular (SiO_2), lumpy (SiO_2), platy-shaped (SiO_2), prismatic (Al-silicate), pine needle- or stick-shaped (Ca-silicate), and string-shaped (Ca-phosphate) in shapes (and compositions).

The amount of inclusion particles less than 5 microns was about 90% in oxide inclusions, and the greater portion of these was $MnO \cdot SiO_2$, the size of which was about 1 micron.

Ti-oxides which were confirmed by X-ray diffraction in inclusion particles less than 5 microns were $\alpha-Ti_2O_3$, Ti_2O_3 , and $FeO \cdot TiO_2$ when Fe-Ti was added to the flux of low hydrogen type, while TiO_2 (anatase), Ti_2O_3 , and $FeO \cdot TiO_2$ when TiO_2 (rutile) was added to titania and cellulose type in the compositions.

The mechanism of formation of various oxide inclusion particles in the weld metal was considered.

1. 緒 言

近年、溶接技術が進歩し、多様な目的の大形構造物が溶接によつて組み立てることが多くなつたので、溶着金属中の酸化介在物はその機械的性質におよぼす影響を明らかにしておくことが必要となつてきた。そのため、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きわめて重要である。急熱急冷の製鋼作業である溶接では、介在物は微細化し、心線中の介在物の影響も予想されるので、鋼中の酸化介在物に比べて、その種類が多様化することが考えられる。このような溶着金属中の介在物については、加藤ら^{1)~3)}が I_2-CH_3OH 溶液を用いた磁気攪拌溶解法によつて軟鋼溶着金属中の酸化介在物を分離している例が見られる程度で、各種溶着金属中の酸化介在物を系統的に調査した例は見当たらない。

著者らは、近年特にわが国において新しい発展を遂げた超音波溶解法⁴⁾ および超音波ふるい分け法⁵⁾ による鋼中非金属介在物分離法を新しく各種の溶着金属に応用する研究を開始した。本報告は、軟鋼溶着金属に応用した例で、超音波溶解法では磁気攪拌溶解法のように介在物

が破損することがなく、また超音波ふるい分け法では分離した介在物に混在してくるCを分離して介在物(5 μ 以上)の観察を容易にすることができ、今までに報告されなかつた介在物を見いだすことができた。

2. 実験方法

2.1 試料

心線径4 mmのイルミナイト、ライム・チタニア、低水素、チタニア、セルローズ系の被覆アーク溶接棒をそれぞれ用い、Fig. 1に示すように試験板に下向で溶接した。溶接部の中央より直径16 mmの丸棒を削り出し、両端部30 mmずつを切り捨て、実験直前に旋盤で削り切り屑を試料とした。心線および試験板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

溶解フラスコ(容量500 ml)に I_2-CH_3OH 溶液(14%) 250 mlを入れ、Na-アルコラート(1%) 1 mlを加え⁶⁾、超音波攪拌⁴⁾(国際電気製超音波溶解槽: 周波数36kHz)しながら N_2 ガスを通気し、15 min 後試料5 gを投入して約60°Cに加温しながら超音波攪拌を行

* 昭和51年11月10日受付 (Received Nov. 10, 1976)

** (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 electrodes (%).

	Chemical composition						Oxide inclusion
	C	Si	Mn	P	S	O	SiO ₂
Base metal	0.14	0.22	0.75	0.011	0.016	0.0044	0.0021
Core wire*	0.07	0.01	0.49	0.013	0.011	0.044	0.0105
	Oxide inclusion						
	Al ₂ O ₃	FeO	MnO	TiO ₂	CaO	P ₂ O ₅	Total O
Base metal	0.0044	0.0040	0.0003	—	0.0004	0.0010	0.0049
Core wire*	0.0023	0.0462	0.1058	0.0039	0.0005	0.0053	0.0456

* JIS G3503 SWRY11
 C (%) <0.09 Si <0.03 Mn 0.35~0.65 P <0.020 S <0.023 Cu <0.20

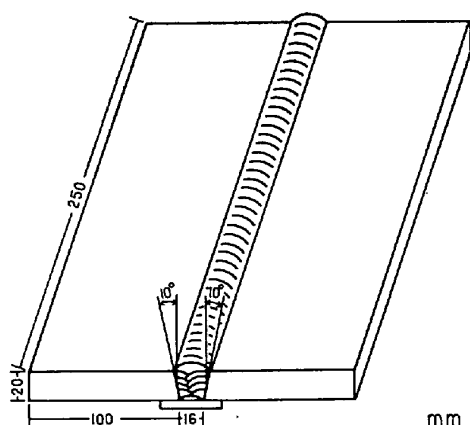


Fig. 1. Welding method for test specimens.

ない磁石で試料の溶解を確認後さらに 1.5h 攪拌を続ける (約 2h)。室温まで放冷後、東洋メンブランフィルター (TM-2P: 0.45 μ) を用いてろ過し、分離した残渣は I₂ の色が無くなるまで CH₃OH で洗浄した。

2.3 介在物の分析法

2.2 で分離した残渣をフィルターとともに白金るつぼに移し、フィルターを灰化したのち、Na₂CO₃ 2 g および B₂O₃ 0.4 g を加えて赤熱融解し、冷却後融成物を HCl (1+1) 15 ml および H₂O₂ (15%) 5 ml に溶解して 50 ml に水でうすめる。この溶液を用いて原子吸光法で Si*, Al, Fe, Ca を、さらに溶液を 10 倍にうすめて Mn をそれぞれ求め、酸化物に換算した。P₂O₅ は上の溶液から一定量を分取して HClO₄ 5 ml を加えて白煙処理後、モリブデン青吸光光度法で P を求め、酸化物に換算した。TiO₂ は 2.2 で分離した残渣を上述したように融解した融成物を H₂SO₄ (1+5) 15 ml およ

び硫酸ヒドロキシルアミン溶液 (10%) 2, 3 滴を加えて溶解し H₂O₂ 吸光光度法で Ti を求め⁷⁾、酸化物に換算した。

2.4 介在物の観察法

2.2 で分離した残渣を CH₃OH 200 ml に懸濁させ、5 μ のふるい (東洋沱紙製メタリックファインメッシュ・フィルター) を用い神森らの方法⁵⁾ にしたがって超音波ふるい分け装置 (国際電気製: 周波数 19 kHz) でふるい分ける。ふるい上の残渣は少量の CH₃OH に超音波攪拌で分散させ、スライド・グラス上にのせて光学顕微鏡 (オリンパス光学製 MF 形) で観察した。

また沱洗液 (5 μ 以下) は一夜放置して残渣を沈降させ、上澄み液 (C を含む) を捨て去り、残渣を少量の CH₃OH に分散させ、スライド・グラス上にのせて観察した。

2.5 介在物粒子の定性分析法

2.4 で得た 5 μ 以上の大型介在物粒子を黄銅板にのせ接着剤で固定し Au-Pd を蒸着して EPMA (島津製 EMX-SM 形 X 線マイクロアナライザー) で同定した。

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

各被覆型の溶着金属の化学成分および介在物の成分を求めた結果の 1 例を Table 2 に示す。O 値は介在物成分からの計算値と O 定量値とがほぼ一致し、2.2 の方法によつて抽出分離した介在物成分の大部分が酸化物と考えられる。

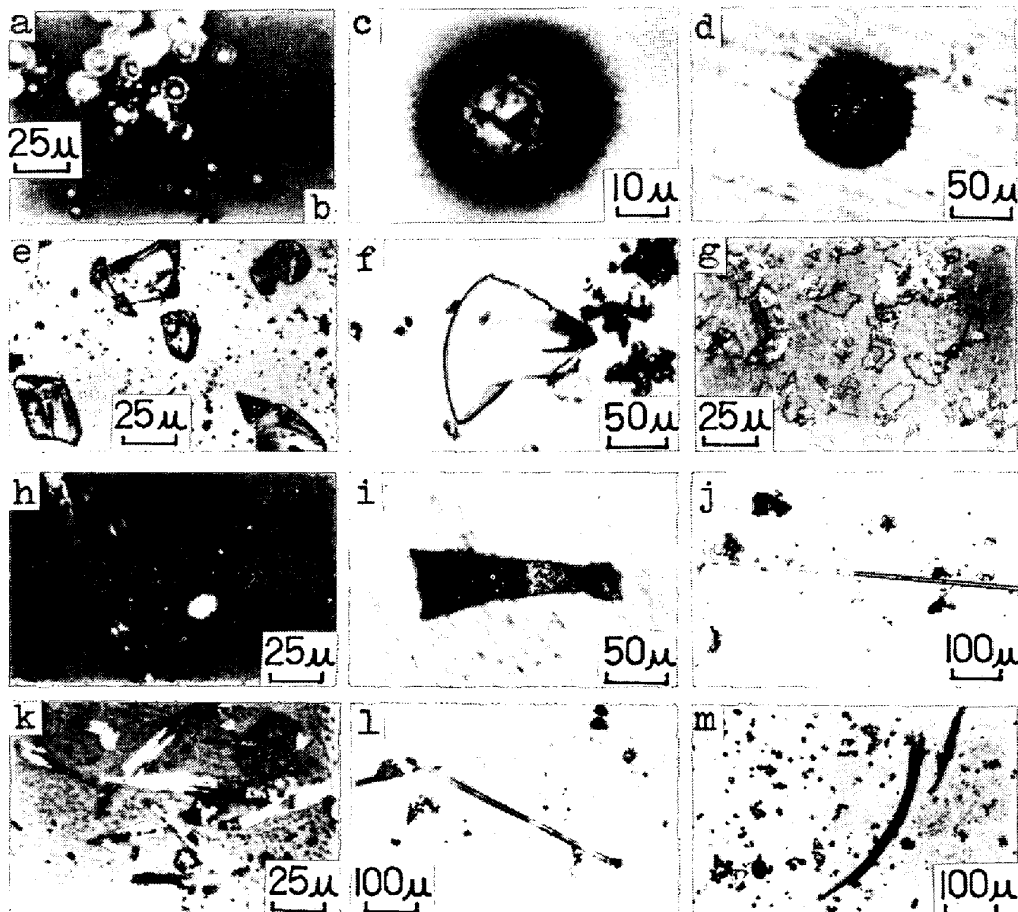
* 試験板、心線は吸光光度法によつた⁷⁾。

Table 2. Analytical results of chemical composition and oxide inclusion in mild steel weld metals (%).

Coating type	Chemical composition						Oxide inclusion
	C	Si	Mn	P	S	O*	SiO ₂
Ilmenite	0.10	0.10	0.75	0.018	0.012	0.088	0.0913
Lime titania	0.08	0.16	0.45	0.017	0.009	0.075	0.0851
Low hydrogen	0.09	0.59	0.72	0.014	0.012	0.032	0.0297
Titania	0.07	0.36	0.48	0.019	0.013	0.078	0.0984
Cellulose	0.15	0.19	0.38	0.017	0.015	0.060	0.0534

Coating type	Oxide inclusion						
	Al ₂ O ₃	FeO	MnO	TiO ₂	CaO	P ₂ O ₅	Total O
Ilmenite	0.0032	0.0234	0.1045	0.0036	0.0010	0.0030	0.0823
Lime titania	0.0022	0.0087	0.0862	0.0066	0.0003	0.0025	0.0717
Low hydrogen	0.0022	0.0038	0.0167	0.0393**	0.0005	0.0039	0.0368
Titania	0.0037	0.0033	0.0358	0.0296	0.0003	0.0025	0.0763
Cellulose	0.0013	0.0068	0.0360	0.0403	0.0005	0.0030	0.0565

* Inert gas fusion gas chromatography

** Calculated as Ti₂O₃

colorless : a, e, f, g, j, k, l; black : b, c, d, i, m; grey : h, i;

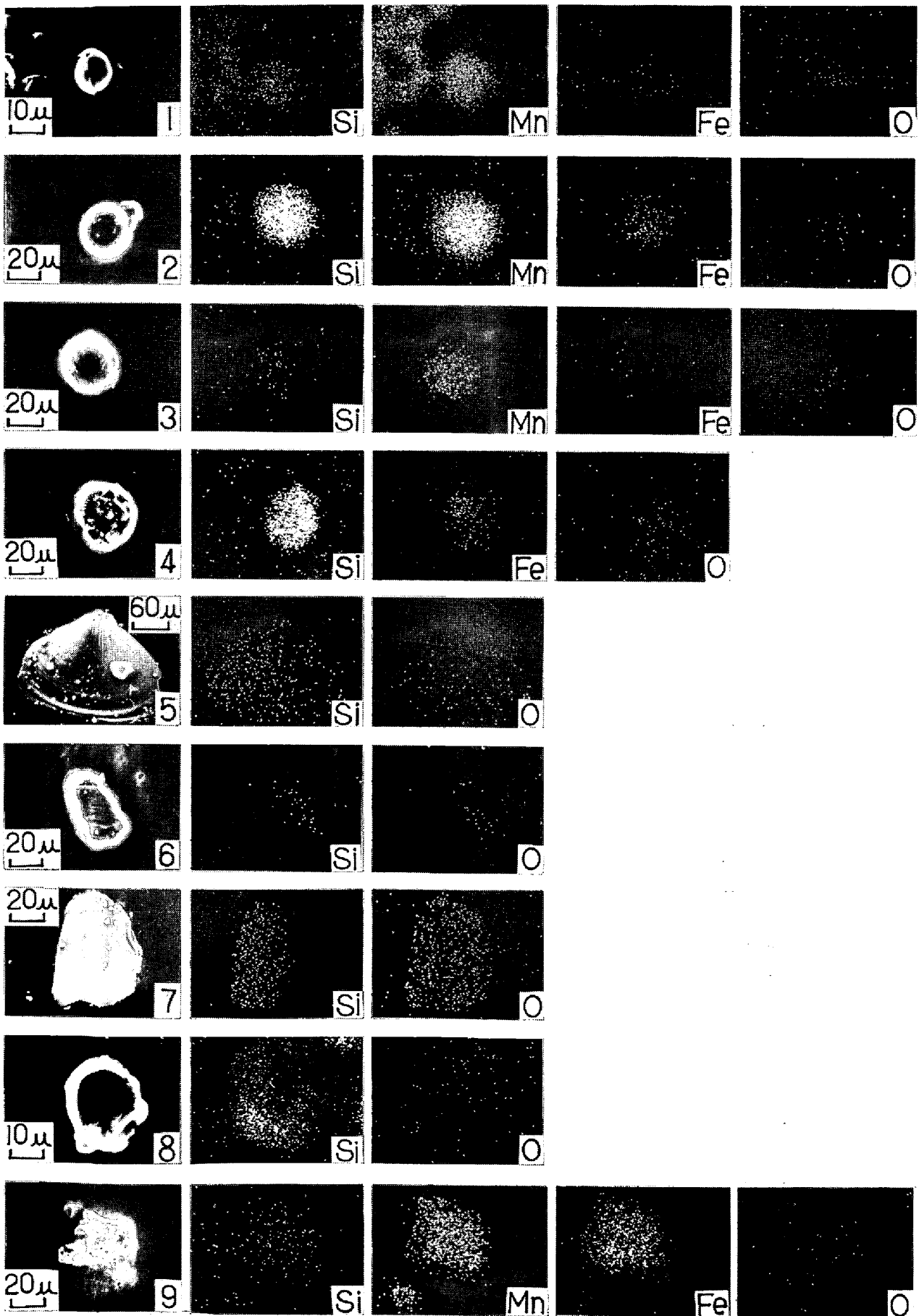
opaque : a, b, c, f, h, i, j, k, l, m; clear : d, e, g.

Photo. 1. Larger inclusion particles in mild steel weld metals.

3.2 介在物の形状および色調

5 μ以上の大型介在物を観察した結果を Photo. 1 に

示す。Photo. 1 (a) はガラス質の無色不透明な球状、(b) はガラス質の黒色不透明な球状、(c) は黒色不透明



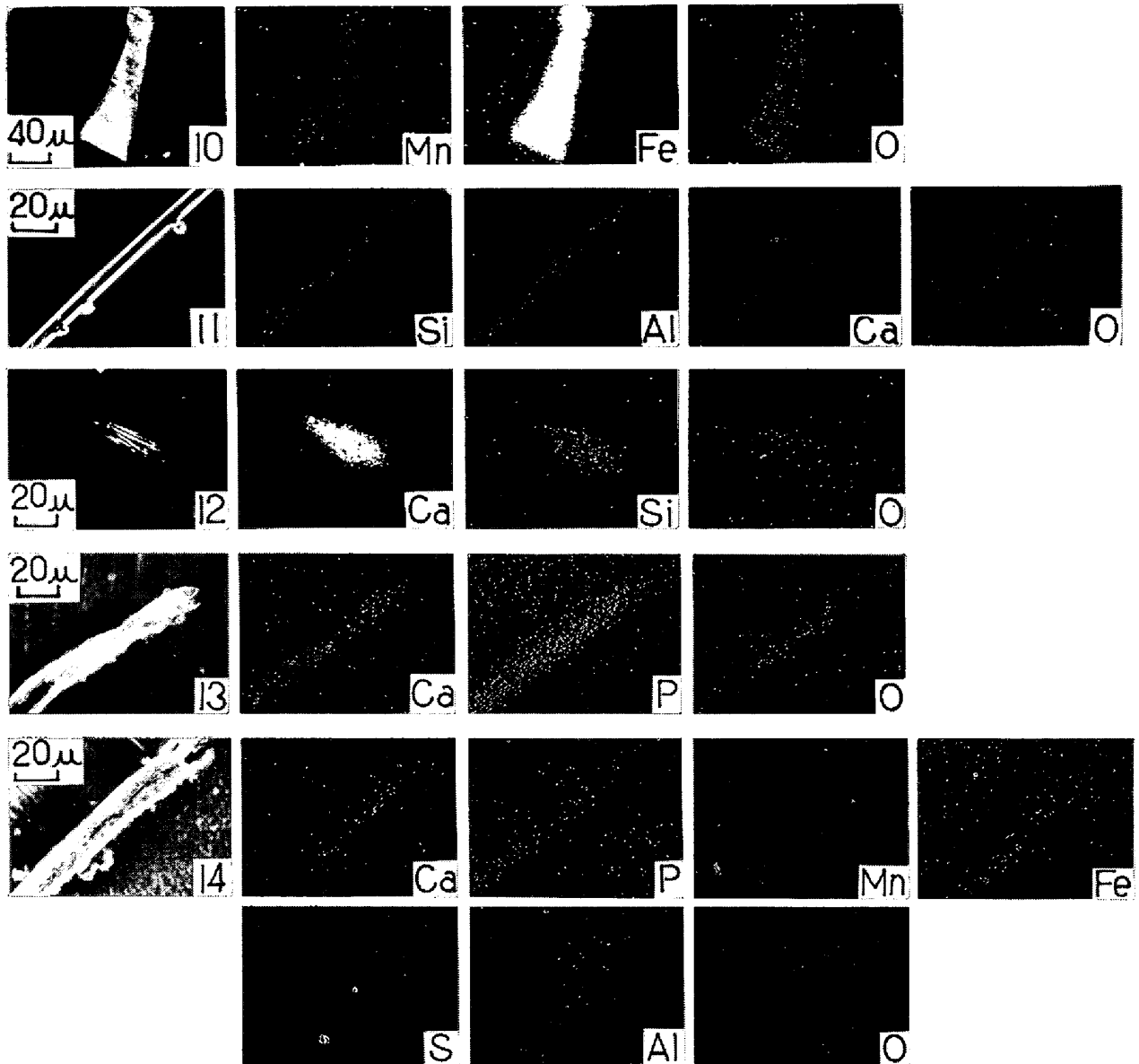


Photo. 2. Characteristic X-ray scanning images of inclusion particles.

な球状, (d) はガラス質のうすく黒色に着色している透明な球状, (e) はガラス破片状の外側がうすく黒色に着色しているが無色透明な角ばつた形のもの, (f) はガラス破片状の無色不透明のもの, (g) はガラス質の無色透明な板状のもので, まれに赤褐色に着色しているもの, (h), (i) は灰色あるいは黒色の不透明な塊状の形をしたもの, (j) は無色不透明で1部外側が黒色になつている円柱状の形をしたもの, (k) は灰白色の不透明で松葉状の形, (l) は無色不透明で光が反射する棒状の形, (m) は黒色不透明な紐状の形, まれに赤色に着色しているものなどを認めた。

3.3 介在物の形態

大型介在物の形および色調別に EPMA で同定した結

果を Photo. 2 に示す。

3.3.1 球状

Photo. 1 (a), (b) に示した球状の粒子は Photo. 2 (1), (2) に示すように少量の FeO を含んだ Mn-silicate と考えられる。後述する Table 4 に示すようにイルミナイト型, ライム・チタニア型ではこれらが介在物の大部分を占め, Table 2 に示した介在物の成分から判断して $\text{MnO} \cdot \text{SiO}_2$ と考えられる。Photo. 1(c) に示した球状は Photo. 1(c) および Photo. 2 (3) から考察して少量の SiO_2 を含む (Mn, Fe) O と考えられるが, Fe が少ないので, MnO に近いと考えられる。これはイルミナイト型のみに見いだされ, 量的には非常に少なかった。Photo. 1 (d) に示した球状は Photo. 2

(4) に示すように少量の FeO を含んだ SiO₂ と考えられる。無色透明な球もあつたが微小で捕集できなかつたため分析できなかつたが、SiO₂ と考えられる。

3.3.2 ガラス破片状

Photo. 1 (e), (f), (g) に示したガラス破片状のものは Photo. 2 (5), (6), (7) に示すように角ばつた形のものも板状のものも SiO₂ と考えられる。

3.3.3 塊状

Photo. 1 (h), (i) に示すような塊状の形の粒子は捕集が可能であり、やや丸味を帯びたものおよび角ばつたものを調査し、Photo. 2 (8), (9), (10) に示す。Photo. 1 (h) に示す粒子は Photo. 2 (8) に示すように SiO₂ と考えられる。Photo. 2 (9) はやや角ばつた形をしているが、走査像から考察して SiO₂ に FeO を含む微粒子の Mn-silicate が付着しているものと考えられ、Photo. 1 (h) に示す介在物粒子と同質と推定される。Photo. 1 (i) に示す粒子は Photo. 2 (10) に示すように少量の MnO を固溶した FeO と考えられる。

3.3.4 円柱状

Photo. 1 (j) に示す粒子は Photo. 2 (11) に示すように Ca が認められるが、その形から考察して CaO を含む Al-silicate と考えられる。しばしば 1 部表面が黒色になつていのは FeO あるいは MnO を含むもの

のと考えられる。

3.3.5 松葉状

Photo. 1 (k) に示すものは Photo. 2 (12) に示すように Ca-silicate と考えられるがその組成は明らかにできなかつた。Photo. 1 (l) に示す棒状の形のは捕集できず分析できなかつたが、その外観は Photo. 1 (1) に示すように松葉状のものが連結した形をしているので、Photo. 1 (k) と同質と推定される。

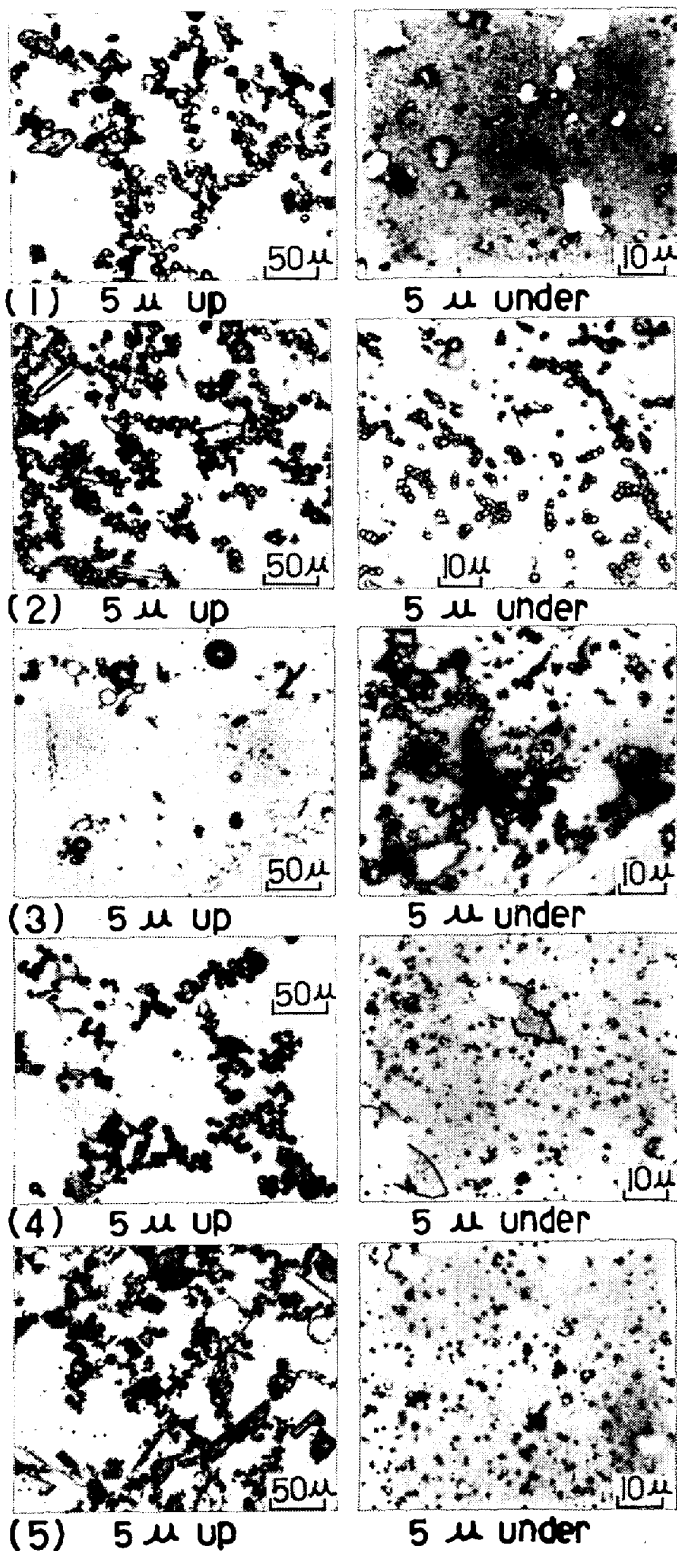
3.3.6 紐状

Photo. 1 (m) に示すものは Photo. 2 (13) に示すように Ca-phosphate と考えられるが、その組成は明らかにできなかつた。また Table 2 に示すように Ca 量に比べて P 量が多く、Photo. 2 (13) を見ても Ca に比べて P 濃度が全体的に高いので、P が固溶していると推定される。また Photo. 2 (14) に示すように Mn, Fe, S, Al を含むものがしばしば認められた。S, Al は P の存在するほうに認められ、固溶しているのであろうか、その形態は明らかにできなかつた。Fe は P の存在しないほうに認められ、FeO であろうと思われるが明らかにできなかつた。Mn が所々に認められるのは球状の微小な粒子 (Mn-silicate) が付着しているためと思われる。いずれにせよ紐状のものは Ca, P が存在するので、Ca-phosphate が本体となつていると推定される。

Table 3. Results on Ti-oxides of X-ray diffraction of the residue separated from weld metal by dissolution with I₂-CH₃OH (14%).

Low hydrogen type Fe-Ti used		Titanium Cellulose } type Rutile used		TiO ₂ ⁽⁸⁾ (anatase)		α-Ti ₂ O ₃ ⁽⁸⁾		Ti ₂ O ₃ ⁽⁹⁾		FeO·TiO ₂ ⁽⁸⁾	
Observed		Observed		dÅ	I/I ₁	dÅ	I/I ₁	dÅ	I/I ₁	dÅ	I/I ₁
dÅ	I	dÅ	I								
3.77	M	3.80	S	3.51	100			3.732	25	3.73	50
		3.56	M								
2.78	S	2.80	S			2.68	50	2.712	50	2.74	100
2.68	VS	2.71	M								
2.57	S	2.58	S			2.52	50	2.572	60	2.54	85
2.55	M										
		2.46	W	2.435	9			2.277	8		
		2.38	W	2.379	22						
		2.34	W	2.336	9			2.21	20	2.23	70
2.26	M	2.27	M								
2.25	S	2.25	W			1.85	70	1.865	35	1.86	85
2.14	W	2.20	M								
1.89	M	1.89	S	1.891	33			1.704	100	1.72	100
1.74	S	1.75	S								
		1.72	M	1.699	21			1.634	12	1.63	50
1.67	S	1.67	M								
1.66	S			1.665	19	1.69	50	1.510	30	1.50	85
1.66	S	1.61	M								
1.52	M	1.52	M			1.62	20	1.483	45	1.47	85
1.48	M	1.49	M								
				1.480	13	1.49	50				

V=very, S=strong, M=medium, W=weak



(1) Ilmenite (2) Lime titania (3) Low hydrogen
(4) Titania (5) Cellulose

Photo. 3. Inclusion particles in weld metal of various coating types (optical).

3.3.7 Ti-oxide

5 μ以上の介在物粒子の形態は以上に述べたようである。しかし介在物の分析成分として TiO₂ が低水素型、

チタニア型、セルローズ型に比較的少量に定量されたが、5 μ以上の介在物粒子に光学顕微鏡で Ti-oxide と思われる粒子を見いだすことができず、5 μ以下の微小な粒子として存在すると推定されるが、C除去のとき一緒に除かれることが考えられ、5 μ以下にも見いだすことは困難であつた。そこで TiO₂ 含有率の高い被覆型の 2.2 で得た残渣をフィルターごと Al 板にはりつけ X線回折してその形態を検討し、結果を Table 3 に示す。低水素型は α-Ti₂O₃⁸⁾、Ti₂O₃⁹⁾、FeO·TiO₂⁸⁾、チタニア型、セルローズ型は TiO₂ (anatase)⁸⁾、Ti₂O₃⁹⁾、FeO·TiO₂⁸⁾ と推定される回折線を認めた。Ti₂O₃ および FeO·TiO₂ の回折線は重複していて判別がむずかしいが、FeO 含有量が少ないので、低水素型では α-Ti₂O₃、Ti₂O₃、チタニア型、セルローズ型では TiO₂、Ti₂O₃ の含有量が多いと推定される。

3.4 各被覆型の介在物

各被覆型の介在物を大型介在物 (5 μ以上) および小型介在物に分けて光学顕微鏡で観察した結果の 1 例を Photo. 3 に示す。

3.4.1 5 μ以上の介在物

イルミナイト型、ライム・チタニア型は球状 (Mn-silicate) が多く、塊状 (SiO₂) も見られ、ガラス破片状の角ばつた形 (SiO₂)、板状 (SiO₂) は少なかつた。

低水素型、チタニア型、セルローズ型はガラス破片状の板状 (SiO₂) が多く見られ、角ばつた形 (SiO₂) も多く球状 (Mn-silicate) も見られる。セルローズ型は塊状 (SiO₂) も多い。

また各被覆型には円柱状 (Al-silicate)、松葉状あるいは棒状 (Ca-silicate)、紐状 (Ca-phosphate)、が量的には少ないが認められる。

3.4.2 5 μ以下の介在物

イルミナイト型は大小種々の球状が大部分で、ガラス破片状、塊状も少し見られる。

その他の型は 1 μ程度の球状が大部分で、ガラス破片状の角ばつた形、板状も多く見られる。

以上の結果を形状および形態別による含有比にまとめるとおおよそ Table 4 に示すようである。ただし Table 4 の Ti-oxides については Table 2 および Table 3 の結果から考察した。

3.5 粒度および組成分布

介在物粒子を 5 μのふるいで分けて、5 μ以上の介在物量を求め、Table 2 に示した介在物成分の全量から計算して粒度分布を求め Table 5 に示す。また 5 μ以下の SiO₂ と MnO を求めて Table 2 の成分から計算して 5 μ以上の SiO₂ と MnO を求め Table 6

Table 4. Quantity of inclusion particles of various shapes observed by optical microscope.

Shapes Component Coating types	Spheroidal			Glassy			Lump-shaped
	a, b	c	d	e	f	g	h
	MnO·SiO ₂	(Mn, Fe)O	SiO ₂	SiO ₂	SiO ₂	SiO ₂	SiO ₂
Ilmenite	+++	+		+	+	+	+
Lime titania	+++			+	+	+	+
Low hydrogen	+		+	++	+	+++	+
Titania	++			+++	+	+++	+
Cellulose	++			+++	+	+++	++
Ilmenite	+++					+	
Lime titania	+++					+	
Low hydrogen	+++				+	++	
Titania	+++				+	++	
Cellulose	+++				+	++	

Shapes Component Coating types	Lump-shaped	Prismatic	Pine needle-shaped		String-shaped	*	Size
	i	j	k	l	m		
	(Mn, Fe)O	Al-silicate	Ca-silicate	Ca-silicate	Ca-phosphate	TiO ₂ Ti ₂ O ₃ FeO·TiO ₂	
Ilmenite	+	+	+	+	+		5 μ up
Lime titania		+	+	+	+		
Low hydrogen		+	+	+	+		
Titania		+	+	+	+		
Cellulose		+	+	+	+		
Ilmenite				+		+	5 μ under
Lime titania				+		+	
Low hydrogen				+		+++	
Titania				+		++	
Cellulose				+		++	

* Not observed; a~m : Show in Photo. 1
 +++ : very much, ++ : much, + : little

Table 5. Classification of inclusion particles.

Coating type	Inclusion particles (%) in weld metals		Ratio (%) in oxide inclusion particles	
	5 μ up	5 μ under	5 μ up	5 μ under
	Ilmenite	0.019	0.211	8.3
Lime titania	0.014	0.178	7.3	92.7
Low hydrogen	0.006	0.090	6.3	93.7
Titania	0.024	0.150	13.8	86.2
Cellulose	0.012	0.129	8.5	91.5

に示す。いずれの被覆型も 5 μ 以下の介在物が約 90% を占める。イルミナイト型、ライム・チタニア型は 1 μ 前後の球状粒子 (MnO·SiO₂) が介在物の大部分を占めると考えられる。低水素型、チタニア型、セルローズ型は

Table 6. Ratio of classified SiO₂ and MnO in weld metals (%).

Coating type	5 μ up		5 μ under	
	SiO ₂	MnO	SiO ₂	MnO
Ilmenite	0.0203	0.0204	0.0710	0.0841
Lime titania	0.0069	0.0063	0.0782	0.0799
Low hydrogen	0.0035	0.0018	0.0262	0.0149
Titania	0.0163	0.0077	0.0821	0.0281
Cellulose	0.0034	0.0007	0.0500	0.0353

1 μ 程度の球状のほかガラス破片状の粒子 (SiO₂) も多くあると考えられ、さらに 5 μ 以下には Table 2 および Table 3 の結果から Ti-oxides の粒子も多いと考えられる。

Table 6 に示したように被覆型によつて SiO₂ と MnO の割合は異なるが、それぞれの被覆型のその割合は粒度

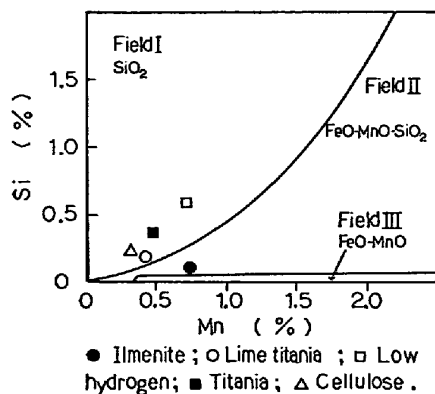


Fig. 2. Relation between Mn, Si content and composition of inclusion¹⁰⁾, and composition of weld metal of various coating types.

が異なつてもほぼ同じと考えられる。

3.6 介在物の生成過程

介在物の生成過程はすでに加藤らによつて明らかにされている^{1)~3)}。それによればつぎのようである。KÖRBER および OELSEN の SiO_2 飽和の FeO-MnO-SiO_2 スラグに平衡する溶鋼の脱酸過程についての立体状態図を基に関口¹⁰⁾ は鋼の凝固温度で切つた状態図 (Fig. 2 に示す) を用いて介在物の形と組成との関係を論じた¹⁰⁾。加藤らはそれを用いて、鋼中の Mn および Si の値が決まれば、その凝固時に析出する酸化物の組成が定まるから、関口の平衡状態図¹⁰⁾ を用いれば、Field I の組成にある溶鋼は固態の SiO_2 (角ばつた形) を析出し、Field II の組成にある溶鋼は SiO_2 不飽和の液態の Fe, Mn-silicate (球形) を析出し、Field III の組成にある溶鋼は FeO-MnO (固溶体) を析出する。また Field I の組成にある溶鋼も SiO_2 析出にともない Si 量を減少すれば、Field II の組成となり、Fe, Mn-silicate を析出するようになることを明らかにした^{1)~3)}。

3.6.1 SiO_2 および Mn-silicate

本実験に用いた各被覆型の溶着金属の Mn および Si の値を関口の状態図 (Fig. 2)¹⁰⁾ にプロットすると低水素型、チタニア型、セルローズ型、ライム・チタニア型は Field I にあり、固態の SiO_2 析出後、液態の Mn-silicate を析出すると考えられる。イルミナイト型は Field II にあるので、液態の Mn-silicate を析出すると考えられる。それらの傾向は Photo. 3 および Table 4 に示すように加藤らの考察¹⁾ にほぼ一致した。しかしイルミナイト型においても SiO_2 と思われるガラス破片状の角ばつたもの、板状のもの、塊状のものが若干析出している。これは心線の介在物中に SiO_2 と思われるガラス破片状の角ばつたもの、板状のもの、塊状のもの (す



Photo. 4. Relation between angular and platy inclusion particles.

べて不透明質であつた) が若干見いだされることから、これらが溶鋼中で再析出したものと考えられる。

3.6.2 ガラス破片状 (SiO_2) の角ばつたものおよび板状のもの

ガラス板状のものは $10\sim 20\mu$ のものが多い、厚さは 1μ 以下であろうと思われ、その析出は溶鋼の凝固速度がはやいことに起因すると考えられる。角ばつたものは比較的に大型のもの ($50\sim 100\mu$) が多く、はやい時期に析出したものか、あるいはつぎのビードを溶接するとき前のビード表面が溶解して板状のものが凝集したのではないかと考えられる。Photo. 4 に示すものは角ばつたものに板状のものが多数付着している様子を見いだしたもので、その状態を示すと考えられる。

3.6.3 塊状の SiO_2

塊状の丸味を帯びた粒子 (SiO_2) は角ばつた形の粒子 (SiO_2) がつぎのビードを溶接するとき熱影響を受けて変形したものと考えられる。

3.6.4 不透明質の SiO_2

心線の介在物に見いだされる SiO_2 と思われる粒子はほとんど不透明なものであつたことから考えて、溶鋼の凝固速度がおそいとき結晶質となるため不透明なものが生じると考えられ、溶着金属に若干見いだされる不透明のものは溶鋼のはやい時期に析出したものであろう。

3.6.5 (Mn, Fe) O

(Mn, Fe) O はイルミナイト型にのみ少量見いだされ、Photo. 1 (C) および Photo. 2 (3) に示した粒子は silicate を含むため球形となつて析出したものと考えられる。イルミナイト型の溶着金属の組成は液態の Fe, Mn-silicate を析出するが、Si 含有量が低いため、凝固過程で固溶体を析出する組成となる時期があるものと考えられる。これは加藤も電子線回折によつて角ばつた形の微小な粒子についてその存在を認めている²⁾。Photo. 1 (i) および Photo. 2 (10) に示した少量の MnO を固溶した FeO は通常の (Mn, Fe) O 固溶体に比べて大型で、スラグを捲き込んだとも考えられるし、イルミナイト型に見いだされることから介在物とも考えられるが、いずれか判別はできなかつた。

3.6.6 Al-silicate, Ca-silicate, Ca-phosphate

Al-silicate, Ca-silicate は心線の介在物中に見いだされ、心線中の Al_2O_3 , CaO , P_2O_5 含有量は溶着金属中の Al_2O_3 , CaO , P_2O_5 量に近い値を示していることから考えて、スラグからの侵入は少なく、心線中の Al-silicate, Ca-silicate, Ca-phosphate が溶鋼中に閉じ込められて再析出したと考えられる。

3.6.7 Ti-oxide

本実験に用いた低水素型は被覆に Fe-Ti を加えたもので、Ti による脱酸の過程で、 $\text{FeO}\cdot\text{TiO}_2$, Ti_2O_3 , $\alpha\text{-Ti}_2\text{O}_3$ が生成し¹¹⁾ 一部溶鋼中に閉じ込められたと考えられる。その他の被覆型はイルミナイトあるいはルチールを加えたもので、イルミナイト型、ライム・チタニア型は溶着金属中の TiO_2 含有量が少なく、心線中にも TiO_2 が含まれていることから、スラグからの侵入は少ないと考えられる。チタニア型、セルローズ型は Table 3 に示したように TiO_2 (anatase), Ti_2O_3 , $\text{FeO}\cdot\text{TiO}_2$ が溶着金属中に介在し、スラグの組成によつては熔融スラグ中の TiO_2 が還元されて溶鋼中に侵入すると推定される。

3.7 心線中の介在物との比較

心線（低炭素リムド鋼）中の酸化介在物はすでに 3.6 に述べたように微量の SiO_2 , Al-silicate, Ca-silicate, Ca-phosphate を含むが、球形 ($2\sim 5\mu$) の Mn-silicate も微量ではあるが認められた。しかし Table 1 に示す心線の Si および Mn 含有量と Fig. 2 から考察して当然 Photo. 5 (a) に示すような $\text{FeO}\text{-MnO}$ 固溶体 (10μ 以下) が大部分を占める。しかし心線によつてはまれに $60\sim 80\mu$ の大型の Mn-silicate を含むものがあつた。これは Photo. 5 (b) に示すように熱間圧延のため楕円形に変形していた。

以上の結果、心線と溶着金属中の介在物は Si および Mn 含有量が異なるので両者の比較はできないが、Mn-silicate については、心線中に $60\sim 80\mu$ の大型の粒子を見いだしたことは Mn-silicate の粒子は凝集しやすく大型化して溶鋼から浮上して脱酸する過程を示すと考えられる。それに対して、溶着金属中の Mn-silicate は大部分が 1μ 前後の微小な粒子であることを見いだしたことで、溶着金属の凝固速度がはやいため大部分は凝集す

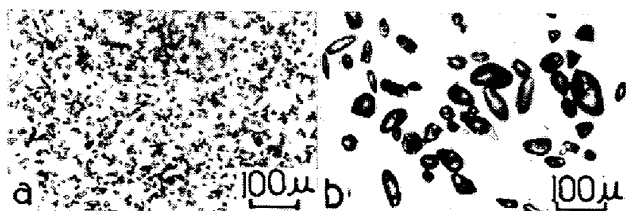


Photo. 5. Oxide inclusions in mild steel core wire for covered electrodes.

るに至らなかつたと考えられる。したがつて、介在物の含有量が比較的多くなるにもかかわらず、溶着金属の機械的性質がすぐれているのは介在物の大部分を占める Mn-silicate が 1μ 程度の微小粒子のままほぼ均一に分布しているため機械的性質におよぼす影響が小さいと推定される。

4. 結 言

軟鋼溶着金属中の酸化介在物は球状 (SiO_2 , $\text{MnO}\cdot\text{SiO}_2$, 大きさ $5\sim 20\mu$), ガラス破片状の角ばつたもの (SiO_2 , $10\sim 100\mu$), 塊状の角ばつたもの (Mn , Fe) O が加藤ら^{11)~3)}によつてすでに明らかにされ、それ以外に球状 ($(\text{Mn}, \text{Fe})\text{O}$), ガラス破片状の板状 (SiO_2 , $5\sim 50\mu$), 塊状の丸味を帯びたもの (SiO_2 , $10\sim 100\mu$), 塊状の角ばつたもの (少量の MnO を固溶した FeO , 介在物かスラグの捲き込みか不明), 円柱状 (Al-silicate, 長さ $50\sim 100\mu$), 松葉状 (長さ $5\sim 20\mu$) および棒状 (Ca-silicate, 長さ $20\sim 100\mu$) および紐状 (Ca-phosphate, 長さ $200\sim 300\mu$) の粒子を新たに見いだした。

5μ 以下の粒子は酸化介在物全体の約 90% を占め、その大部分を占める球形 (Mn-silicate) は 1μ 前後の大きさであることを見だし、さらに 5μ 以下には TiO_2 (anatase), $\alpha\text{-Ti}_2\text{O}_3$, Ti_2O_3 , $\text{FeO}\cdot\text{TiO}_2$ が介在物として存在することを見いだした。

最後に、ご懇切なご指導を賜つた日本化学会常務理事神森大彦博士、新日本製鉄 (株) 基礎研究所佐々木稔博士に、酸素分析にご便宜を賜つた新日本製鉄 (株) 基礎研究所佐藤公隆博士、稲本勇氏に深甚な謝意を表す。また本実験に協力いただいた当社藤田豊久、稲垣茂両氏に感謝する。

文 献

- 1) 加藤和夫, 中井幸三: 溶接学会誌, 28(1959) 8, p. 531
- 2) 加藤和夫: *ibid.*, 28(1959) 11, p. 793
- 3) 加藤和夫: *ibid.*, 29(1960) 2, p. 106
- 4) 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
- 5) 神森大彦, 田口 勇, 滝本憲一: *ibid.*, 33(1969) 6, p. 669
- 6) 島田春夫, 大羽信夫, 武井格道: 鉄と鋼, 55(1969) 2, p. 189
- 7) 池上卓穂, 神森大彦: 分析化学, 7(1958), p. 636
- 8) 成田貴一: 鉄と鋼, 52(1966) 7, p. 1098
- 9) ASTM card 10-63
- 10) 関口春次郎: 溶接用鋼線材についての提案, (1952), p. 2 [溶接学会]
- 11) 岩本信也: 鉄と鋼, 58(1972) 6, p. 787