

(技術資料)

炭素鋼溶接金属の凝固割れ感受性改善技術

Technology for Reducing Solidification Cracking Susceptibility of Carbon Steel Weld Metal



島本正樹*1
Masaki SHIMAMOTO



石田 斉*1(工博)
Dr. Hitoshi ISHIDA



笹倉秀司*2
Shuji SASAKURA



柿崎智紀*3
Tomonori KAKIZAKI

In order to achieve more efficient welding using titania-based flux cored wire, it is necessary to further reduce the solidification cracking susceptibility. The solidification cracking susceptibility of carbon-steel weld metal was evaluated for this paper. In order to accurately assess the solidification cracking susceptibility, it is necessary to consider the state of non-metallic inclusions. We clarified that a strong deoxidizing element (such as Ti) is only slightly dissolved in molten weld metal, and as a result, its adverse effect on the solidification cracking susceptibility is very small. In addition, we evaluated the relationship between the solidification structure control of weld metals and solidification cracking susceptibility. It was found that Ti_2O_3 and TiN can be used to control the solidification structure of carbon steel weld metal. They are assumed to have the ability to cause the heterogeneous nucleation of δ -Fe. As a result, the solidification cracking susceptibility has been reduced, and we now have a guideline for the reduction of the solidification cracking susceptibility of titania-based flux cored wire.

まえがき＝造船・橋梁分野において、安価な炭酸ガスと高効率なフラックス入りワイヤ（以下、FCWという）を組合せた溶接施工方法は必要不可欠な溶接技術である。ユーザからは、溶接工数低減や手直し削減など、生産コスト低減に対する要望が高く、これまで当社では、高効率・高品質化を目指した技術開発を進めてきた^{1),2)}。

とくに、チタニヤ (TiO_2) 系FCWは、全姿勢溶接作業性が良好であるため造船・橋梁分野で広く用いられている。鋼板の突合せ継手については、片面溶接施工が一般的に用いられるが、全姿勢用チタニヤ系FCWは、ソリッドワイヤと比較すると高温割れ感受性が高く、片面突合せ初層溶接部の溶接においては、図1に示すような凝固割れが発生しやすい傾向にある。そのため、全姿勢用チタニヤ系FCWの溶接施工効率のさらなる向上および高品質化には、凝固割れ感受性の改善が必要不可欠である。

従来、凝固割れ感受性の改善方法として、材料的因子ありは機械的因子の観点から検討が行われている⁵⁾。材

料的因子としては、凝固脆性温度領域 (Brittleness Temperature Range, 以下BTRという) を低減することが重要となる。そのため、BTRを正確に予測することを目的に、マイクロ偏析を考慮した各種モデルが提案されている^{6),7)}。しかし、これまでの報告では凝固割れ感受性において有害なP, Sなどの不純物元素に着目したものが多く、P, S以外の成分に着目した検討はあまり行われていない。一方で、チタニヤ系FCWで形成される溶接金属部には多量の酸化物が含まれており、BTRを正確に予測するうえで脱酸元素の存在状態を考慮する必要があると考えられる。本稿では、溶接金属部に存在する酸化物を考慮した凝固割れ感受性評価式を構築し、凝固割れ感受性を評価するうえで酸化物の存在状態を考慮する必要性を検討した。

さらに、凝固割れ感受性の改善策として、凝固組織制御の有効性を検討した。例えば、アルミニウム合金では、Zr添加⁸⁾ や磁気攪拌 (かくはん)⁹⁾ により溶接金属の結晶粒を微細化し、凝固割れ感受性を改善する方法が報告されている。一方、本稿で対象とした炭素鋼溶接金属に発生する凝固割れ抑制手段に対して凝固組織制御を活用した報告は少ない。 δ -Fe凝固する炭素鋼溶接金属の不均質核生成の核としてはTiNが有効¹⁰⁾、例えばフェライト系ステンレス鋼に対してTiNが δ -Fe凝固の不均質核生成の核となり、柱状晶から等軸晶に凝固遷移が起こることが報告されている¹¹⁾。TiNが有効な理由としては、TiNと δ -Feとの結晶不整合度が小さく、 δ -Fe凝固を促進するためと考えられている。しかし、TiNを活用するためには高い窒素濃度を必要とするため、窒素ガス

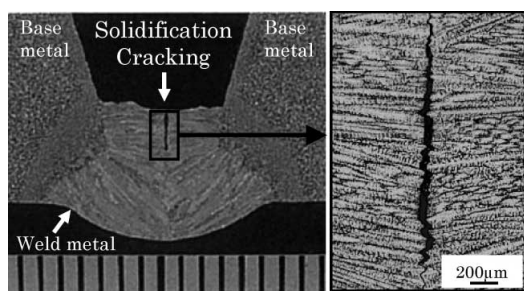


図1 片面初層溶接部に認められた凝固割れ^{3),4)}
Fig. 1 Solidification cracking in one side welding^{3),4)}

*1 技術開発本部 材料研究所 *2 溶接事業部門 技術センター 溶接開発部 *3 Kobe Welding of Korea

起因の気孔欠陥が発生しやすく、実用上は好ましくない。そこで本稿では、TiN以外での凝固組織制御手段を検討し、炭素鋼溶接金属の凝固割れ感受性の改善策として凝固組織制御の有効性を評価した。

1. 供試材料および実験方法

1.1 供試材料

耐割れ性評価に用いた鋼板と溶接金属の化学組成を表1に示す。weld metal A~Gは凝固割れ感受性評価式の構築で使用し、weld metal H~Kは凝固組織制御の検討で使用した。溶接金属中の非金属介在物の種類を変更するため、脱酸元素 (Ti, Al) 濃度およびN濃度を変更した。

1.2 凝固割れ感受性評価方法

表1の溶接金属を得るためφ1.2mmのチタニヤ系FCWを試作し、図2に示す鋼板 (SM400B鋼, 板厚25mm, Gap 4 mm, 開先角度 35° のV形状開先) の初層部を溶接した (溶接電流260A, アーク電圧31V, 溶接速度300~400mm/min, シールドガス100%CO₂, C型治具による全面油圧拘束 (図2))。その後、初層溶接部の両端を除く中央部 (溶接長で500mm) について放射線透過試験 (JIS Z3104) を行い、発生した割れのトータル長さを測定した。溶接長に占める割れのトータル長さから、式 (1) にて割れ発生率を算出した。

$$\text{割れ率}[\%] = \frac{\text{割れのトータル長さ}[\text{mm}]}{\text{溶接長}[\text{mm}]} \times 100 \quad \dots (1)$$

表1 母材と溶接金属の化学組成 (mass%)^{3), 4)}
Table 1 Chemical compositions of materials used (mass%)^{3), 4)}

	Fe	C	Si	Mn	P	S	Ti	B	N	O	Al	Crack ratio (%)	T _s (eq. 3) (K)	T _s (eq. 4) (K)
base metal	bal.	0.13	0.20	1.1	0.010	0.001	-	-	-	-	-	-	-	-
weld metal A	bal.	0.081	0.60	1.21	0.012	0.011	0.047	0.0023	0.0053	0.075	-	36.0	1602	1612
weld metal B	bal.	0.086	0.42	1.40	0.014	0.010	0.037	0.0000	0.0085	0.064	-	10.0	1628	1636
weld metal C	bal.	0.084	0.55	1.31	0.013	0.009	0.044	0.0000	0.0054	0.069	-	10.0	1629	1638
weld metal D	bal.	0.082	0.44	1.33	0.013	0.009	0.038	0.0000	0.0061	0.067	-	8.0	1636	1645
weld metal E	bal.	0.075	0.56	1.32	0.011	0.007	0.043	0.0000	0.0051	0.058	-	4.5	1645	1655
weld metal F	bal.	0.074	0.50	1.41	0.013	0.007	0.084	0.0000	0.0061	0.064	-	3.6	1639	1656
weld metal G	bal.	0.074	0.25	1.57	0.009	0.004	0.072	0.0000	0.0063	0.055	-	2.4	1664	1678
weld metal H	bal.	0.082	0.35	1.35	0.013	0.006	0.06	0.0017	0.007	0.051	0.009	5.3	1630	1643
weld metal I	bal.	0.095	0.49	1.89	0.010	0.007	0.11	0.0017	0.018	0.053	0.043	0.3	1589	1612
weld metal J	bal.	0.086	0.45	1.56	0.011	0.008	0.12	0.0021	0.012	0.060	0.028	0.2	1598	1622
weld metal K	bal.	0.077	0.50	1.62	0.010	0.006	0.10	0.0000	0.006	0.047	0.028	0.3	1636	1656

表2 ミクロ偏析計算条件とSi, Mn, Tiの化合物量³⁾

Table 2 Value of simulation parameters and insoluble value of Si, Mn and Ti elements of weld metal³⁾

	C	Si	Mn	P	S	Ti	B	N
m_x (K/mass%)	-175	-25.7	-3.75	-114	-275	-57.7	-781	-175
$K_{\delta}^{\delta/Liq}$	0.15	0.59	0.65	0.34	0.052	0.27	0.057	0.32
$K_{\gamma}^{\gamma/Liq}$	0.29	0.60	0.71	0.17	0.035	0.19	0.029	0.48
$K_{\gamma/\delta}$	1.97	0.97	1.10	0.51	1.02	0.69	0.54	1.46
D_{δ} (m ² /s)	1.24E-05	7.40E-05	7.60E-05	2.90E-04	1.56E-04	6.80E-03	2.67E-07	1.13E-06
Q_{δ} (kJ/mol)	99.5	220.0	225.0	230.1	203.0	261.0	95.0	83.0
D_{γ} (m ² /s)	4.70E-05	3.00E-05	1.78E-05	1.00E-06	7.50E-04	1.50E-05	2.60E-07	3.60E-05
Q_{γ} (kJ/mol)	155.0	251.5	264.0	182.8	236.0	251.0	95.0	157.0
C_l/C_o (-)	5.6	1.8	1.8	3.2	13	3.6	11.5	2.9
Total / Insoluble(mass%)	-	0.5 / 0.02	1.54 / 0.04	-	-	0.042 / 0.039	-	-

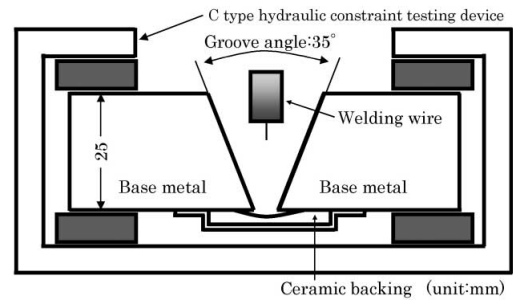


図2 片面溶接方法 (下向溶接)

Fig. 2 Method of one side welding in flat position

2. 脱酸元素の存在状態を考慮した凝固割れ感受性評価式の構築

2.1 凝固割れ感受性評価式の導出

本検討の目的は、凝固割れ感受性に及ぼす脱酸元素の存在状態の影響を評価することである。そのため、表1に示す元素個別に凝固割れ感受性への影響を評価する必要がある。そこで、凝固割れ感受性と相関があり元素個別の影響を考慮可能な固相線温度に着目し、元素個別の影響を考慮した固相線温度予測式を構築した。

まず、表1に示す溶質元素 (x) の固相線の勾配 (m_x) をFe基二元系状態図から求めた (表2)。つぎに、溶質元素 (x) のデンドライト樹間濃度を予測する数学モデルとして、上島ら¹²⁾ が報告している一次元マイクロ偏析モデルを活用し、多元系合金のマイクロ偏析計算を実施した。マイクロ偏析計算には表2に示す平衡分配係数 ($K^{\delta/Liq}$,

$K_{\gamma/Liq.}$, $K_{\gamma/\delta}$) と拡散係数 (D_{δ} , Q_{δ} , D_{γ} , Q_{γ}) を用い、ミクロ偏析の計算領域は $\lambda_1/2$ とした。 λ_1 は柱状晶内に形成された樹枝状晶の幹の中心間距離 (一次のデンドライトアームスペーシング) で、図 1 に示す凝固割れ発生領域の柱状晶組織を観察し決定した ($\lambda_1=41.8\mu\text{m}$)。本検討対象の炭素鋼において、 λ_1 と冷却速度 (V) の間には式 (2)¹³⁾ の関係が成立すると考えられる。そこで、式 (2) を用いて溶接金属の凝固過程における平均的な冷却速度を求め、ミクロ偏析計算に用いた ($V=374\text{K/s}$)。

$$\lambda_1=1.367 \times 10^{-4} \times V^{-0.2} \dots\dots\dots (2)$$

計算領域を 40 分割してミクロ偏析計算を行い、固相率 97.5% (40 分割したセルの 39 セル分が凝固した時点) を最終凝固状態と仮定した。そのときの液相セル濃度 (40 セル目) を C_l とし、初期組成 (C_0) との比を偏析率 (C_l/C_0) とした。計算結果を表 2 に示す。偏析率に固相線の勾配 (m_x) を乗算し、各元素の影響を考慮した固相線温度予測式を式 (3) に示す。

$$T_s=1766-175 \times (5.6 \times [\%C]-0.16)-46 \times [\%Si]-6.8 \times [\%Mn]-365 \times [\%P]-3603 \times [\%S]-208 \times [\%Ti]-8982 \times [\%B]-508 \times [\%N] \dots (3)$$

第一項は Fe-C 二元系状態図の包晶温度 (1,766K) を示し、第二項は包晶点の C 濃度 (0.16mass% C) からの固相線温度変化を示している。式 (3) は各元素が全て溶存状態であることを前提としている。しかし、脱酸元素である Si, Mn, Ti の一部は凝固段階で酸化物を形成すると考えられ、式 (3) は脱酸元素の影響を過剰に評価している可能性がある。そこで、溶接金属中に含まれる酸化物粒子を分離するため、切出した溶接金属を定電流電解 (電解液: 10% アセチルアセトン - 1% テトラメチルアンモニウムクロリドのメタノール溶液, 電流密度: 150A/m²) した。分離した酸化物粒子は、孔径 0.1 μm のメンブランフィルターを用いてろ過捕集し、溶液化処理した後、ICP 発光分光分析法にて化合物として存在する脱酸元素の量を実測した (表 2)。その結果、Si, Mn は大部分が溶存状態で存在するのに対し、脱酸力が強い Ti は大部分が化合物状態で存在していることがわかる。そこで、式 (3) の Si, Mn, Ti の係数から化合物として存在する割合を除き、脱酸元素の存在状態を考慮した固相線温度予測式として式 (4) を導出した。

$$T_s=1794-980 \times [\%C]-44 \times [\%Si]-6.6 \times [\%Mn]-365 \times [\%P]-3603 \times [\%S]-15 \times [\%Ti]-8982 \times [\%B]-508 \times [\%N] \dots\dots\dots (4)$$

2.2 凝固割れ感受性評価式の有効性検証

weld metal A~G の割れ率と、式 (3) および式 (4) から得られた固相線温度の計算結果を表 1 に示す。また、割れ率と式 (3) および式 (4) の関係を図 3 に示す。

図 3 より、固相線温度が低下するに従って割れ率は上昇し、凝固割れ感受性と固相線温度に相関関係があることがわかる。一方、脱酸元素の存在状態を考慮していない式 (3) では、weld metal F の固相線温度が 1,639K となり、weld metal D (1,636K) と同等の凝固割れ感受性を持つと評価されるが、実際の割れ率と一致していない。これは、式 (3) が weld metal F の 0.084mass% Ti の全てを溶存状態として評価し、固相線温度への Ti の影響を過剰に評価しているためと推定される。実際の Ti の溶存率は

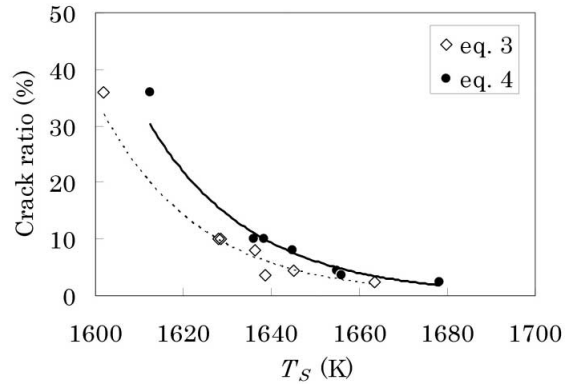


図 3 片面溶接の凝固割れ感受性と固相線温度の関係³⁾
Fig. 3 Relationship between solidus temperature and solidification cracking susceptibility³⁾

約 7% (表 2) であり、溶存率を考慮した式 (4) は、式 (3) に比べ Ti だけで 16K 高く評価している。式 (4) の方が割れ率と良い相関を示しており、凝固割れ感受性評価に脱酸元素の存在状態を考慮する必要があると推定される。さらに、化合物を形成しやすい強脱酸元素 (Ti など) は溶存率が低く、凝固割れ感受性への悪影響が小さいと推定される。

3. 凝固割れ感受性改善に及ぼす凝固組織制御の有効性

3.1 凝固組織形態に及ぼす介在物種の影響

weld metal H~K では、FCW のフラックス配合原料を調整し、溶接金属中の非金属介在物を制御した。図 1 に示す凝固割れ発生領域で確認された代表的な非金属介在物を図 4 に示す。weld metal H は (Ti, Al, Si, Mn) 酸化物が観察された。weld metal I は中心部に Al_2O_3 があり、その周囲に TiN が観察された。weld metal J は (Ti, Al) 酸化物が観察された。一部、酸化物表面に MnS が観察されたが、TiN は観察されなかった。

非金属介在物を観察した同部位の凝固組織を図 4 に示す。weld metal H は、両端の母材から成長したデンドライト状組織が写真中央部で会合し、平坦な最終凝固領域が観察された。weld metal I は溶接金属部の全域で等軸晶組織が観察された。weld metal J は、weld metal H と同様、両端の母材からデンドライト状組織が成長したが、写真中央部の最終凝固領域で等軸晶遷移が起こった。その結果、会合部分は平坦ではなく凹凸化した。

3.2 非金属介在物の不均質核生成能

非金属介在物の不均質核生成能を示す過冷度を示差熱分析 (Differential Thermal Analysis, 以下 DTA という) で測定した。過冷度の測定試験片は、初層溶接金属の最終凝固領域が中心となるよう円筒片 ($\phi 3 \times 5 \text{mm}$) を切出した。DTA 装置を用い、昇温速度 50K/min で 1,873K まで加熱後 50K/min で冷却した (100% Ar 雰囲気)。このとき、昇温過程での溶融開始温度と冷却過程での凝固開始温度を測定し、式 (5) を用いて過冷度を算出した。

$$\text{過冷度, } \Delta T [\text{K}] = (\text{溶融開始温度}) - (\text{凝固開始温度}) \dots (5)$$

過冷度の測定結果を図 5 に示す。過冷度は weld metal H > weld metal J > weld metal I の順となった。weld

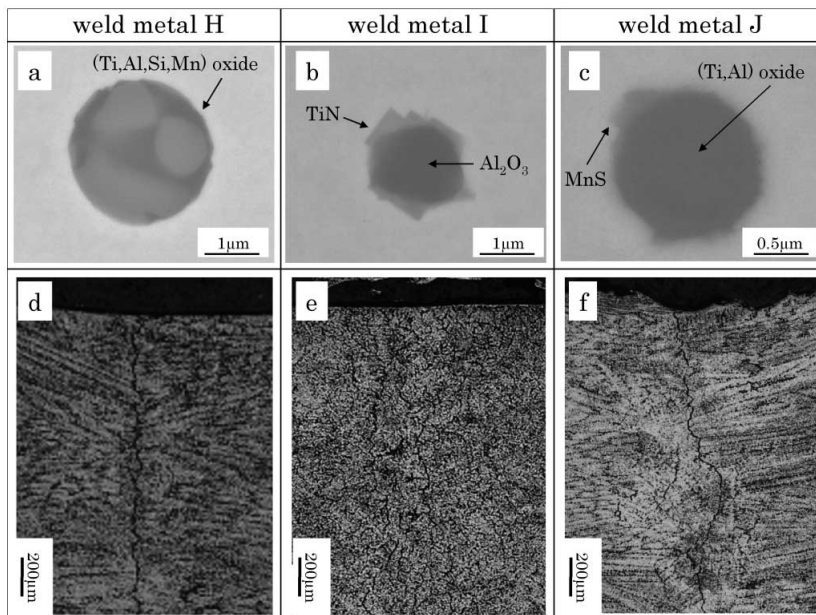


図4 溶接金属部で観察された非金属介在物 (a, b, c) と凝固組織 (d, e, f) の関係⁴⁾
 Fig. 4 SEM micrographs of nonmetallic inclusions (a, b, c) and solidification structures of weld metals (d, e, f)⁴⁾

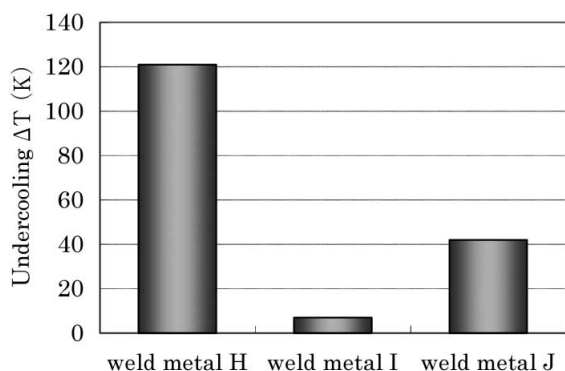


図5 過冷度におよぼす非金属介在物の影響
 Fig. 5 Effect of nonmetallic inclusions on undercooling of weld metal

metal Hの過冷度は大きく、(Ti, Al, Si, Mn) 酸化物は δ -Fe凝固の不均質核生成能が小さい。また、TiNが確認されたweld metal Iの過冷度は非常に小さく、 δ -Feとの格子整合性が良好なTiNが δ -Feの凝固核となり凝固組織が等軸晶化したと考えられる。一方、weld metal Jの過冷度も小さく、(Ti, Al) 酸化物も δ -Feの凝固核となり、凝固組織の等軸晶化に影響したと考えられる。

Suzukiら¹⁴⁾は、 Ti_2O_3 が生成した場合、 δ -Fe凝固時の過冷度が小さくなることを報告している。そのため、weld metal Jで Ti_2O_3 が生成する可能性があるかを検討を行った。Chaら¹⁵⁾の熱力学的検討によると、溶鋼中で Ti_2O_3 が生成するTi濃度は0.28~4.89mass%Ti (1,823K)であると報告されており、weld metal Jの初期Ti濃度 (0.12mass% Ti) からは Ti_2O_3 は生成しないと考えられる。しかし、デンドライト樹間へのTi成分のマイクロ偏析を考慮すると、Tiは初期Ti濃度の3.6倍まで濃化するため (Table 2, $C_i/C_0=3.6$)、デンドライト樹間でのTi濃度は最大0.43 mass%Tiまで濃化すると予想される。その結果、weld metal Jでは溶接金属の凝固過程で生成するデンドライト樹間の液相中で、 Ti_2O_3 の生成が熱力学的に可能と推定される。そのため、マイクロ偏析部で生成した Ti_2O_3 に

より凝固組織が等軸晶化したと推定される。

3.3 凝固割れ感受性改善効果

weld metal H ~ Kの割れ率と、式 (3) および式 (4) の計算結果をTable 1に示す。(Ti, Al) 酸化物のみの効果を再確認するため、weld metal Kではweld metal Jから窒素をできる限り低減した。その結果、weld metal I, J, Kでは割れ率が低下し凝固割れが抑制された。この理由として、凝固組織が等軸晶化することで最終凝固領域の会合部が凹凸化し、凝固割れが発生する液膜の形成が抑制されたためと考えられる。なお、weld metal Kの溶接金属部に生成した非金属介在物に対して電子後方散乱回折 (Electron Back Scattering Diffraction: EBSD) を行った。非金属介在物中の格子面で形成される菊池バンドからなる菊池パターン (図6) から、非金属介在物は Ti_2O_3 であると同定され、マイクロ偏析により Ti_2O_3 が生成することが確認された。

図7には、weld metal A~Kの割れ率と式 (4) の計算結果を示した。凝固組織制御に変化が認められたweld metal I, J, Kについては、式 (4) で評価される固相線温度が低いにもかかわらず、割れ率は低くなった。つまり、炭素鋼溶接金属においても、凝固割れ感受性の改善策として凝固組織制御が有効であることが確認された。

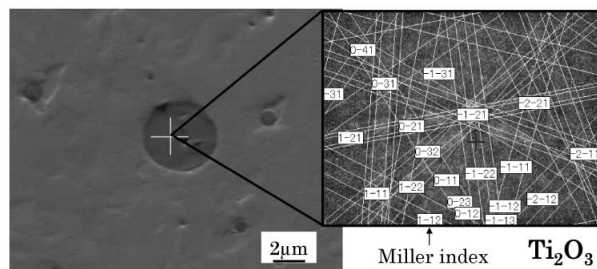


図6 非金属介在物 (Weld metal K) のEBSDパターンと結晶方位解析結果⁴⁾
 Fig. 6 EBSD pattern and indexed patterns of nonmetallic inclusions in weld metal K⁴⁾

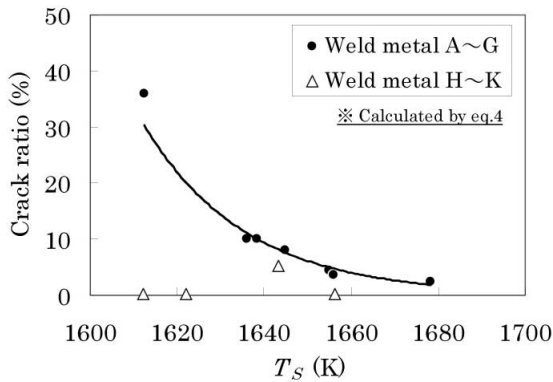


図7 凝固割れ感受性と固相線温度(式(4))の関係におよぼす凝固組織の影響

Fig. 7 Effect of solidification structure on relationship between solidus temperature (calculated by eq.4) and solidification cracking susceptibility

4. 凝固割れ感受性に優れたチタニヤ系FCWの開発

最後に、本検討で得られた知見に基づき、チタニヤ系FCWの凝固割れ感受性改善を試みた。図8より、新設計FCWは従来型FCWと比較して割れ率1%以下の条件範囲(図8の点線で囲まれた領域)が、とくに高速度、高電流溶接時において拡大していることがわかる。以上のように、チタニヤ系FCWのさらなる高能率・高品質化につながる凝固割れ感受性の改善指針を得ることができた。

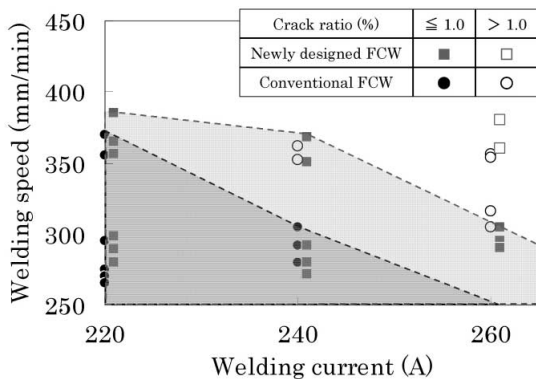


図8 従来型FCWと新設計FCWとの凝固割れ感受性の比較

Fig. 8 Comparison of solidification cracking susceptibility in one side welding between conventional FCW and newly designed FCW

むすび＝スラグ系FCWの溶接施工効率のさらなる向上を目的に、凝固割れの抑制に取り組んだ。

その結果、凝固割れ感受性をより正確に評価するうえで、マイクロ偏析に加えて酸化物の存在状態を考慮する必要があることがわかった。また、化合物を形成しやすい強脱酸元素(Tiなど)は溶存率が低いため、凝固割れ感受性への悪影響が小さいことが明らかとなった。

非金属介在物を活用した初層溶接金属の凝固組織制御により凝固割れ感受性を改善できることがわかった。また、TiNに加え、Ti₂O₃でも炭素鋼溶接金属の凝固組織制御が可能であることが明らかとなった。

参考文献

- 1) 黒川剛志ほか. R&D神戸製鋼技報. 1995, Vol.45, No.1, p.17.
- 2) 伊藤和彦ほか. R&D神戸製鋼技報. 2004, Vol.54, No.2, p.15.
- 3) 島本正樹ほか. 溶接学会全国大会講演概要. 2010, 87, p.170.
- 4) 島本正樹ほか. 溶接学会全国大会講演概要. 2012, 91, p.246.
- 5) 片山聖二. 軽金属溶接. 2000, Vol.38, No.9, p.13.
- 6) 鈴木正道ほか. R&D神戸製鋼技報. 2004, Vol.54, No.2, p.43.
- 7) 才田一幸ほか. 溶接学会論文集. 2010, 第28巻, 第1号, p.61.
- 8) 松田福久ほか. 溶接学会論文集. 1986, 第4巻, 第1号, p.115.
- 9) 松田福久ほか. 溶接学会論文集. 1986, 第4巻, 第1号, p.120.
- 10) L. Bramfitt et al. Metallurgical Transactions. 1970, Vol.1, p.1970.
- 11) 小関敏彦ほか. 日本金属学会誌. 2001, 第65巻, 第7号, p.644.
- 12) 上島良之ほか. 鉄と鋼. 1987, Vol.73, No.11, p.1551.
- 13) T. Edvardsson. Metal Science. 1976, 10, p.298.
- 14) T. Suzuki et al. ISIJ Int. 2007, Vol.47, p.847.
- 15) W. Cha et al. ISIJ Int. 2008, Vol.48, p.729.