The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	チタニヤ系フラックス入りワイヤの全姿勢溶接性と溶接金属じん性に関する研究
Author(s)	細井, 宏一
Citation	大阪大学, 2017, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.18910/67152
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

https://ir.library.osaka-u.ac.jp/

The University of Osaka

博士学位論文

チタニヤ系フラックス入りワイヤの
全姿勢溶接性と溶接金属じん性に関する研究

細井宏一

2017 年 7 月

大阪大学大学院工学研究科

目次

ページ

第１章　緒論 ･････････････････････････････････ 1
1.1　本研究の背景 ･････････････････････････････ 1
1.1.1　アーク溶接の興りと発展 ･････････････････････････････ 1
1.1.2　ガスシールドアーク溶接とフラックス入りワイヤの発展経緯･････････････ 2
1.1.3　フラックス入りワイヤの低温じん性 ･････････････････････････････ 3
1.2　本研究に関する従来の研究と課題 ･････････････････････････････ 5
1.2.1　従来研究の概要 ･････････････････････････････ 5
1.2.2　アシキュラーフェライト組織の形成 ･････････････････････････････ 6
1.2.3　アシキュラーフェライト生成における介在物の役割･････････････････････ 7
1.2.4　GMAW に関する研究の現状と課題 ･････････････････････････････ 8
1.3　本研究の目的 ･････････････････････････････ 10
1.4　本論文の構成 ･････････････････････････････ 11

第２章　GMAW における金属液滴の表面張力の測定とその挙動･････････････････ 14
2.1　緒　言 ･････････････････････････････ 14
2.2　表面張力の測定理論と数値計算による手法 ･････････････････････････････ 14
2.3　アンドレアスらの手法による表面張力の測定方法･････････････････････････ 18
2.3.1　アンドレアスらの手法 ･････････････････････････････ 18
2.3.2　アンドレアスらの手法の適用性 ･････････････････････････････ 22
2.3.3　アンドレアスらの手法による純水の表面張力の測定･････････････････････ 24
2.4　GMAW での溶滴の表面張力測定 ･････････････････････････････ 26
2.4.1　測定ワイヤ ･････････････････････････････ 26
2.4.2　実験装置 ･････････････････････････････ 26
2.4.3　測定方法 ･････････････････････････････ 27
2.4.3.1　溶滴の温度 ･････････････････････････････ 27
2.4.3.2　溶滴の表面張力 ･････････････････････････････ 27
2.4.3.3　溶滴の酸素量 ･････････････････････････････ 27
2.5　実験結果 ･････････････････････････････ 28
2.5.1　溶滴の温度 ･････････････････････････････ 28
2.5.2　溶滴の酸素量 ･････････････････････････････ 29
2.5.3　ワイヤ先端に懸垂した溶滴の表面張力 ･････････････････････････････ 30
2.6　考察 ･････････････････････････････ 31
2.7　結言 ･････････････････････････････ 34

第３章　チタニヤ系フラックス入りワイヤを用いた立向上進マグ溶接現象･････････ 35
3.1　緒言 ･････････････････････････････ 35

3.2　供試材料および試験方法 ····· 35
3.2.1　供試材料 ····· 35
3.2.2　試験方法 ····· 35
3.2.2.1　ビードオンプレート溶接 ····· 35
3.2.2.2　高速度ビデオカメラによる観察 ····· 36
3.2.2.3　立向上進溶接の評価 ····· 37
3.3　実験結果 ····· 37
3.3.1　立向上進溶接の適用範囲 ····· 37
3.3.2　立向上進溶接の高速度ビデオカメラによる観察 ····· 40
3.4　考察 ····· 43
3.4.1　溶湯の表面張力による溶融池の懸垂能力 ····· 43
3.4.2　モールド効果の検証 ····· 47
3.4.3　溶滴移行の安定性 ····· 48
3.5　結言 ····· 49

第４章　チタニヤ系フラックス入りワイヤ溶接金属のじん性に及ぼす各種元素の影響 ··· 50
4.1　緒言 ····· 50
4.2　供試材料および試験方法 ····· 50
4.2.1　供試材料 ····· 50
4.2.2　試験方法 ····· 51
4.2.2.1　溶接条件および SR 条件 ····· 51
4.2.2.2　シャルピー衝撃試験および化学成分 ····· 53
4.3　実験結果 ····· 53
4.3.1　溶着金属の化学成分 ····· 53
4.3.2　チタニヤ系 FCW 溶接金属のじん性に及ぼす酸素の影響 ····· 53
4.3.3　チタニヤ系 FCW 溶接金属のじん性に及ぼす Mn,Ni,Ti,B の影響 ····· 55
4.3.4　チタニヤ系 FCW 溶接金属のじん性に及ぼす P の影響 ····· 57
4.3.5　チタニヤ系 FCW 溶接金属のじん性に及ぼす Nb,V の影響 ····· 57
4.4　考察 ····· 59
4.4.1　低酸素化の効果 ····· 59
4.4.1.1　酸化物 ····· 59
4.4.1.2　酸素との添加元素の親和性 ····· 60
4.4.1.3　酸化物系介在物によるじん生低下 ····· 61
4.4.2　合金元素添加の効果 ····· 63
4.4.3　溶接金属中の P による影響 ····· 66
4.4.4　溶接金属中の Nb,V による影響 ····· 68
4.5　結言 ····· 69

第５章　チタニヤ系フラックス入りワイヤ溶接金属のじん性に及ぼすミクロ組織の影響‥70
5.1　緒言 ‥‥‥

謝辞 …… 113

参考文献 …… 114

研究業績（発表論文） …… 123

第 1 章　緒論

1.1　本研究の背景

1.1.1　アーク溶接の興りと発展

周知の如く、接合は古くから人々に馴れ親しまれ進歩を遂げてきた技術であり、紀元前3000 年の太古のメソポタミアの遺構の中にさえ、祭具に用いられたレリーフに接合の痕が見られる。しかし、溶接・接合の工業技術としての始まりは、近世に入ってからであり、1808 年にイギリス王立研究所のデービー(H.Davy)がアーク放電を発見したことを端緒と見ることができる。それでも当初はアークを長時間持続させる容量の大きな電源などは無かったため、アークを用いた溶接は、1860 年頃に開発される発電機の出現まで待たねばならなかった。その後、ベナードス(N.V.Benerdos)による炭素アーク溶接、スラビアノフ(N.Slavyanv)による消耗電極溶接法の発明を経て、20 世紀初頭になってチェルベルヒ(O.Kjellberg)が被覆アーク溶接棒を発明して、ようやく金属を溶融させてつなぐ技術として実用化され本格的な幕開けを迎えた[1)]。その幕開けから約 1 世紀、溶接・接合技術は、鋼材を用いる各種構造物の製造加工技術として目覚しい進歩を遂げた。今では各種産業分野の隅々にまで浸透して、ものづくりに無くてはならない製造プロセスとなっている。

こうした溶接・接合技術の黎明・発展の経緯を **Fig.1.1** に示すが、現在、実用化されている主要なアーク溶接法は、その殆どが 1950 年前後に開発されており、第 2 次世界大戦を経て 20 世紀の半ば頃に溶接技術は一挙に発展し、その後、著しく伸張し続けて現在に至っている。

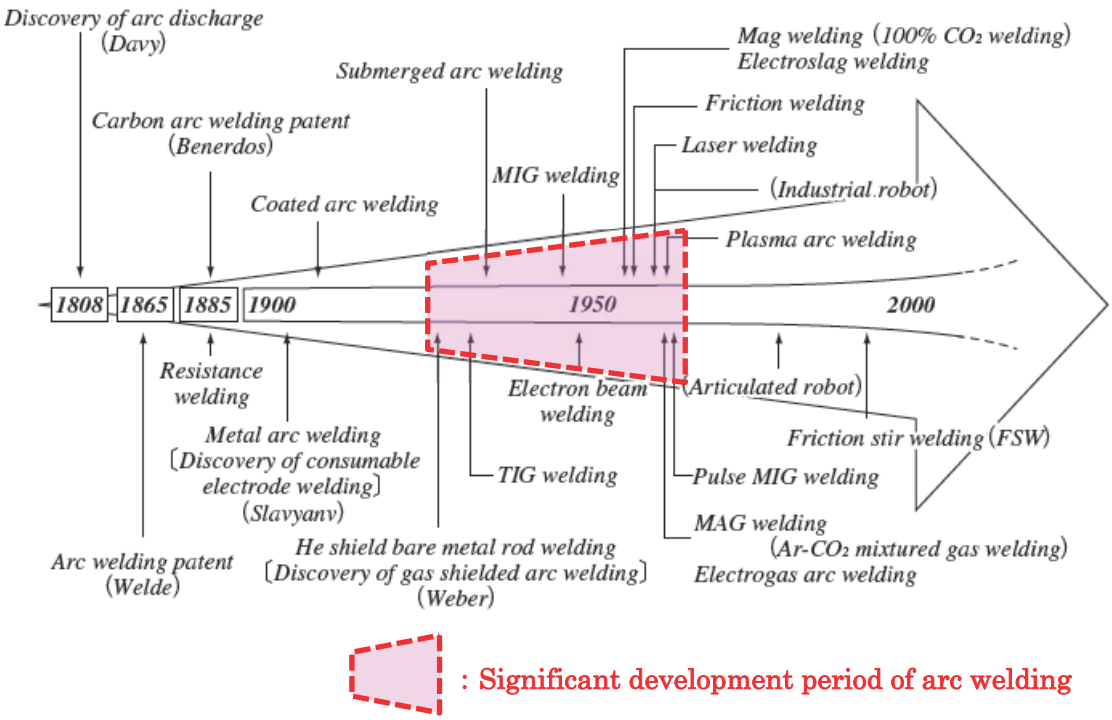


Fig.1.1　Evolution of invention and development of arc welding processes

1.1.2　ガスシールドアーク溶接とフラックス入りワイヤの発展経緯

アーク溶接が発展した 20 世紀半ば以降には、多くの産業分野で製造現場の機械化が大きく進歩し、自動機やロボットの適用が本格化した。溶接分野においても溶接ロボットやそれに適用したアーク溶接機が、制御技術の開発と並行して飛躍的に進んだ。そのため、各種アーク溶接法のうち、特に、ガスメタルアーク溶接(Gas Metal Arc Welding 以下、GMAW と呼ぶ)は、自動化・ロボット化に適し、生産効率を向上する溶接法として、ものづくりの主要技術となって目覚ましく発達した。

この GMAW による溶接施工には、**Fig.1.2** に示すような主として二種類のタイプの断面構造を有するワイヤが用いられている。このうち、表面に Cu めっきを施した中実断面のソリッドワイヤが先んじて開発・実用化された。その後、内部にフラックスを包含するフラックス入りワイヤ（Flux Cored Wire，以下、FCW と呼ぶ）が開発され、1954 年に米国のバーナード社から FCW を適用する軟鋼用炭酸ガスアーク自動溶接装置がはじめて市販され、1955 年の米国 O.A.スミス社の軟鋼構造物への本格的な採用などを契機に、しだいに実施工に適用されるようになっていった [2)]。

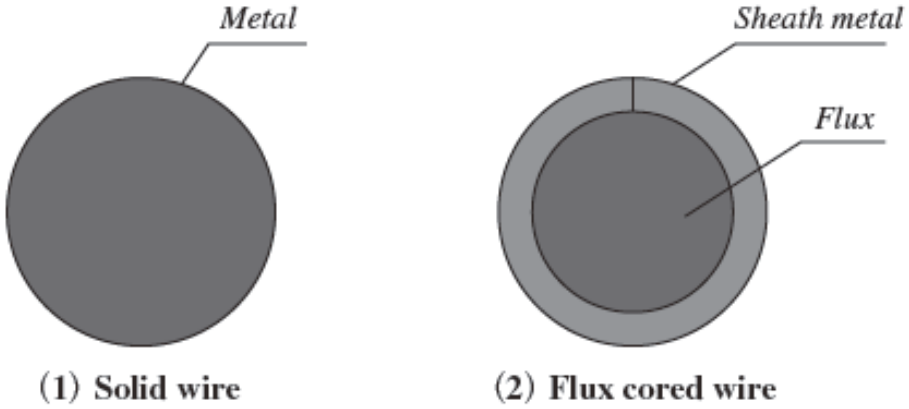


Fig.1.2　Comparison of gas shielded arc welding wire (Sectional structure)

FCW の特徴は何といっても従来のソリッドワイヤに比較して、アーク安定性に優れ、スパッタ発生量が少ないなどの使用特性に優れていることである。そして、その発展段階における特筆すべきこととしては、全姿勢溶接が可能な細径の FCW が他ならぬ我が国において実用化されたことが挙げられる。これは、第 2 次オイルショック（1979 年）で、存亡の危機に瀕していた我が国造船業が、競争力向上の切り札として、船殻製造の全工数の約 1/3 を占める溶接工程での合理化と高能率化を、FCW に求めたところにその理由があった。当時、国内の大手造船ヤードでは、オイルショックによって、船価の下落が余儀なくされる中、如何に安く早く良い船を効率良く造るかという命題に応える溶接材料が希求され、これに応えて細径 FCW が世界に先駆けて実適用されていった。専用ラインや溶接ロボットによる自動溶接が可能で、高い溶着速度を有して施工能率が高いだけでなく、溶接作業性も優れてビード外観も美麗な FCW はその実用化が進んだのである。

すなわち、国内造船界からの強い要望に、大手溶接材料メーカーが応える形で、酸化チタンをスラグベースとするチタニヤ系の FCW で、かつ、ワイヤ径が 1.0～1.4mmφでハンドリング性に優れた細径サイズのものが開発され、瞬く間に国内造船業を中心に浸透してい

った。Fig.1.3 に国内における溶接材料生産量の推移[3)]を示すが、FCW は従来の被覆アーク溶接棒に代わる主要な溶接材料として量的規模を拡大し、溶接材料の構成比を大きく変えていった。この日本造船業で起こった溶接のイノベーションは、国内造船のものづくりを大きく変えただけでなく、製造業全体の溶接施工の進歩にも多大な影響を及ぼすこととなった。

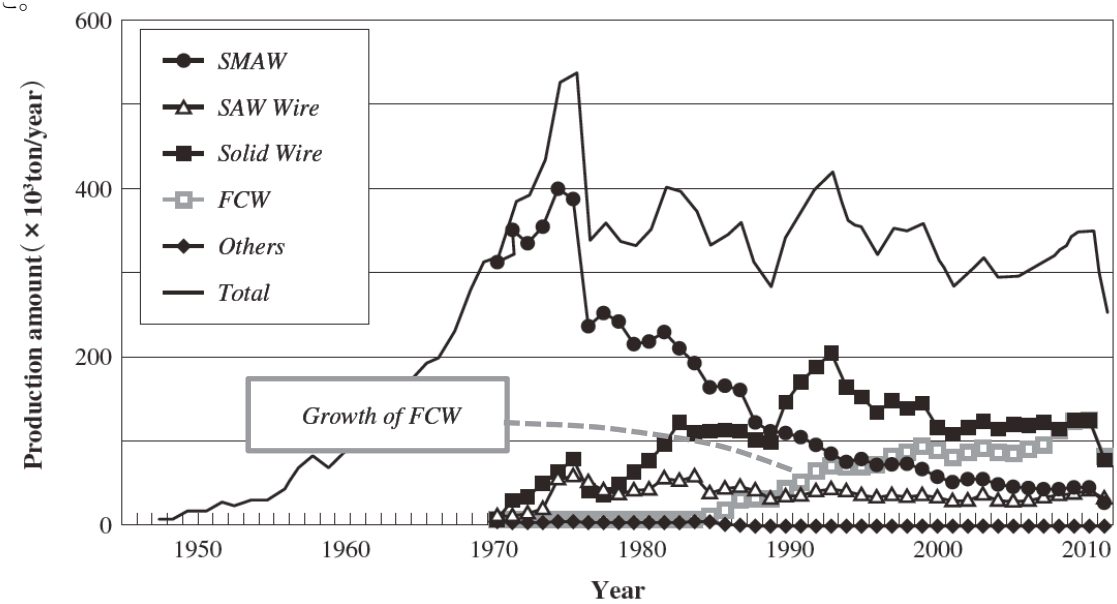


Fig.1.3　Progress of FCW into the welding field's market in Japan
(Trend of welding consumable production volume in Japan)

1.1.3　フラックス入りワイヤの低温じん性

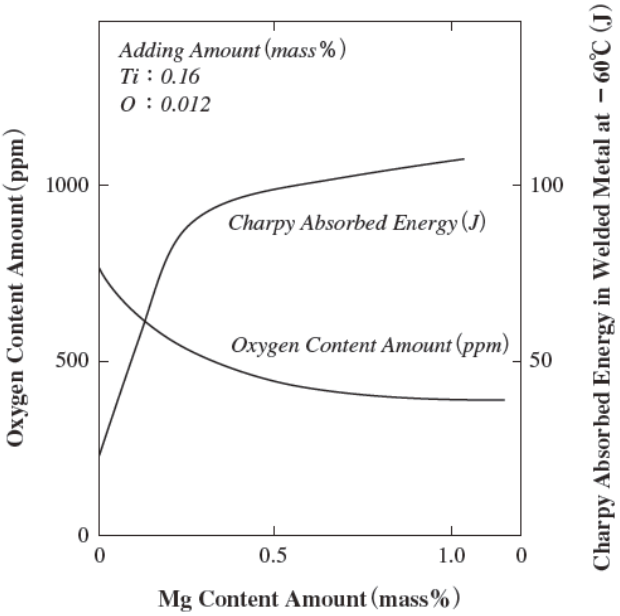
FCW は市場に浸透していく過程において、製品技術としての大きな壁にぶつかることになる。国内の大手造船ヤードでは、オイルショックの結果、需給が緩んで利益率が低くなった VLCC 建造を脱し、付加価値の高い LNG 船・LPG 船などのガスキャリアや海洋構造物に、製造対象の船種や船型をシフトさせることへの取組みが行われていた。そのため、造船ヤードでは、低温用鋼としてアルミキルド鋼が使用されるようになり、LPG の液化温度(プロパンの場合、－42℃)を指標として、溶接部には－60℃を設計仕様とする溶接金属性能が必要とされるようになっていった。

そこで、造船ヤードでは当然のことながら、多くの使用実績がある高能率な施工が可能な FCW で、低温用鋼にも適用可能な商品が希求された。しかし、従来のチタニヤ系 FCW は、溶着金属の酸素量が 700～900ppm と高いため、対応できる温度仕様としては－30℃程度までへの適用が限界であった。もちろん、フラックスに Ca や Ba などのアルカリ土類金属を含む塩基性スラグを生成する塩基性 FCW であれば、溶着金属の酸素量が低いため低温じん性が確保できることは知られていた。しかし、ワイヤ中に含有される Ca や Ba のフッ化物や炭酸塩は、フラックス物性として蒸気圧が高いため、アーク安定性やビード形状などの溶接作業性を劣悪にすると同時に、立向など全姿勢溶接への適用には困難をきたすものであった。

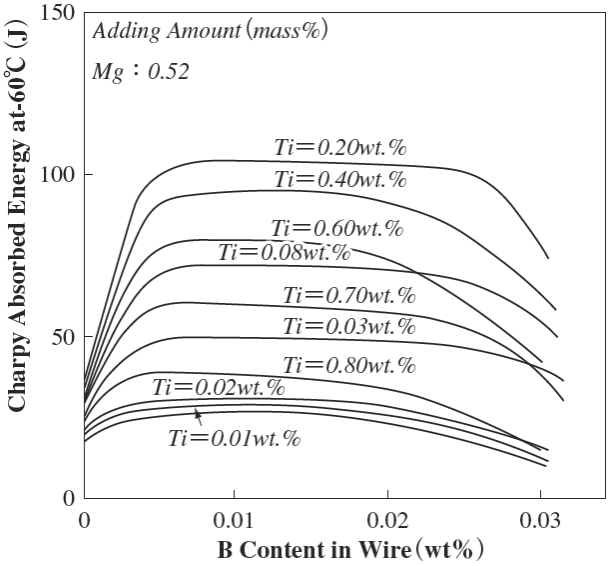
こうした FCW の性能限界に対し、多くの研究が行われてきた。その結果、スパッタ発生量など溶接作業性を劣化させるとされていた Mg を強脱酸剤として、調整のうえで適量（ワ

イヤ重量当たり 0.2～0.8%）を添加する技術などが提案され、チタニヤ系 FCW の良好な全姿勢溶接性を損なうことなく、溶接金属中の酸素量を下げることが可能となった(特許 1407581 号)。併せて、鉄鋼材料の分野で適用されていた Ti-B の複合添加や、γ生成元素などの合金成分を適量添加する技術の採用により、上述の特許に明示される如く、**Fig.1.4** にような－60℃程度までの低温仕様に適用できる優れた衝撃性能を有するチタニヤ系 FCW が開発された。現在では、市場に浸透して既に多くの適用実績をあげている。

このように、工業的には製品開発がなされて、実用化された低温用鋼用のチタニヤ系 FCW ではあるが、今に至り、なお、冶金学的な観点や金属組織学的な観点では、不明瞭な部分が多く残されている。加えて、チタニヤ系 FCW 溶接金属の低温じん性をフラクトグラフィーから力学的に考察した先行研究などは皆無に近い。



(a) Effect of Mg content in FCW



(b) Effect of Ti-B addition to FCW

Fig.1.4 Effect of Mg content and Ti-B addition on FCW for low temperature service

1.2　本研究に関する従来の研究と課題

鋼構造物の使用環境の多様化を反映して、溶接部の信頼性向上を目的とした低温じん性に関する研究は、1970 年代中頃から現在に至るまで長年に亘り盛んになされてきた。しかし、工業的には広範な製造分野で適用されるようになった FCW(特に、チタニヤ系 FCW)を対象として、全姿勢で垂れ落ちを生じない良好な作業性のメカニズムを定量的に評価することや、酸素量が高い特徴を有する FCW 溶接金属のじん性に関して、添加元素や不純物元素ならびにミクロ組織からの系統的な検討が、これまで十分なされてきているいるとは言い難い。

そこで、ここでは、先ずそれらの従来技術の成果として得られた知見として、明らかにされてきたことと未だ解明されていない事項とを概説する。

1.2.1　従来研究の概要

溶接金属の高じん化への検討は、伊藤らが脆性破壊伝播と溶接部ミクロ組織との関係を、Si－Mn 系溶接金属のミクロ組織とシャルピー衝撃試験結果の特性から明確にし、溶接金属じん性向上を図るために組織の微細化が必須であることを提示したことに端を発する[4)]。そして、低温じん性向上に関する精力的な研究として、鈴木ら[5)],伊藤ら[6)],ガーランド(J.G.Garland)ら[7)]によって、C－Mn 系溶接金属が Ti－B，Mo－Ti，Mo－Ti－B の複合添加で、アシキュラーフェライトを主体としたミクロ組織になることにより、低温じん性が著しく向上することを報告した事例が、本格的な研究の始まりと見ることができる。

それらの研究を契機として、特に、Ti－B 系溶接金属のじん性向上機構が精力的に検討され、溶接金属の凝固から $\gamma \rightarrow \alpha$ 変態に至るまでの広範な温度にわたる Ti－B 系での一連の冶金反応が、じん性向上に有効に作用していることが、ミクロ組織の観察を通じて明らかにされてきた[8)]。それらは、次の三点を主たるじん性改善メカニズムとするものであった。

① 高温域における BN の生成による固溶 N の低減。
② 粒界に偏析した B による初析フェライトの析出抑制。
③ 粒内に微細分散した Ti 酸化物によるアシキュラーフェライトの核生成促進効果。

その後、低温じん性を獲得するためのミクロ組織の微細化に関して、特に、アシキュラーフェライトの役割に注目した組織分類[9,10)]や、アシキュラーフェライトの生成・成長機構[11－15)]についての多くの研究が行われてきた。

一方、じん性の評価方法に関しても、当初はシャルピー衝撃試験法のみが溶接金属のじん性評価法として用いられてきたが、氷海域で供用される海洋構造物など、高い信頼性が求められる重要な溶接構造物の脆性破壊防止が重要視されるようになって、じん性として亀裂の発生特性を捉える COD 試験を採用した評価も導入されるようになっていった[16)]。さらに、最近では大規模な破壊に至る可能性のある重要部位には、アレスト性能と呼ばれる破壊じん性や脆性亀裂に対する十分な脆性亀裂伝播停止特性の評価法が取り入れられ、それに対応した材料の使用も求められるようになってきている[17)]。

以上の従来研究の成果から、現在では低合金鋼溶接金属においては、オーステナイト粒内に多く生成された酸化物系介在物から放射状に形成されるアシキュラーフェライトが、そのじん性確保のための重要な役割を担っていると考えられている。現在では、アシキュラーフェライトは、高強度・高じん性を工業レベルで実現できるミクロ組織であるとの一致した見解となっている。これまでの研究により、そのよる高じん性のメカニズムとしては、アシキュラーフェライトが小粒径であることと、それぞれの結晶方位が大きく異なっており大傾角粒界を形成し[9,18,19]、亀裂の発生と進展に対して抵抗となって、破壊じん性も大きく向上していると結論づけられている[20−23]。

そのため、このアシキュラーフェライト組織を生成させるために、現在に至るまでアシキュラーフェライトの生成条件[24−26]や、その核生成に有効な介在物[27−30]、ならびにその核生成機構[31]に関して、多くの研究が行われてきた。

以下、1.2.2 項と 1.2.3 項では、本研究を進めるのに先立って、予め踏まえておくべき従来技術として、アシキュラーフェライトの組織生成と、生成に関わる介在物の役割についての先行研究を詳しく紹介した。そして、最後に 1.2.4 項において、溶接作業性とアーク物性の関係についての知見を整理・詳述した。

1.2.2　アシキュラーフェライト組織の形成

500-650℃ 程度の温度域で形成されるアシキュラーフェライトは、組織分類上、オーステナイト粒内で形成されるウィドマンステッテンフェライトあるいはベイナイトと考えられてきた[11,24,26,32,33]。そして、結晶学的には、アシキュラーフェライトは母相オーステナイトに対する Kurdjumov-Sachs の方位関係（K−S 関係）を満たしている[34,35]。つまり、アシキュラーフェライトはオーステナイト粒内に生じ、進展し、最終的には拘束されて固定された微細結晶粒として形成される[36]。

これら従来の研究成果は、アシキュラーフェライト組織の形成が次の①～③の過程を経て進むとする考え方でほぼ要約できる。

① アシキュラーフェライトがオーステナイトと介在物との界面を核生成の起点として、介在物から放射状に成長。

② 溶接金属中に多数存在した介在物から、アシキュラーフェライトは生成・成長し、相互に衝突し合う。

③ この衝突によって互いに隣接する結晶粒の成長が抑制されることで、アシキュラーフェライトは微細粒を形成する。

最近では、これら①～③の過程の後、さらにアシキュラーフェライトとオーステナイトの境界面において新たなフェライト核が生成されるシンパシティック核生成と呼ばれる結晶生成のメカニズムが生じることが確認されている[14]。このシンパシティック核生成により形成された二次のアシキュラーフェライトは一次のアシキュラーフェライトに対して異なる方向に成長するため、この現象によってアシキュラーフェライトは多方向に成長して、拘束固定された微細組織が形成されることが明らかにされている。

しかしながら、上記のシンパシティック核生成を含めたアシキュラーフェライトの生成・成長の詳細なメカニズムは解明されておらず、アシキュラーフェライトへの理解は、未だ十分とは言えない。

1.2.3 アシキュラーフェライト生成における介在物の役割

アシキュラーフェライトの生成に有効な介在物として、TiO[27,30]、スピネル型の酸化物[37]、Ti_2O_3[28,31,38]、MnS[39]などに関する多くの報告がなされている。

先ず、アシキュラーフェライトの生成核として TiO やスピネル型の酸化物が作用する理由は、フェライトとこれらの酸化物の良好な格子整合性によるものと考えられ、介在物とフェライトとの格子整合性は、Bramfitt の式[40]によって整理されている。介在物とフェライトとの格子ミスフィット(Lattice misfit)として、具体的に定量評価できることが知られている。すなわち、TiO やスピネル型の酸化物はフェライトと Baker-Nutting の方位関係（B-N 関係）[41,42]を満たして、ミスフィット値は小さくなるため、良好な格子整合性を示すと考えられている。この B-N 関係は、フェライトと B1 型の結晶構造をもつ介在物との間において観察される関係であり、(001)α//(001)B1，かつ，<100>α//<110>B1 を満たす関係とされている。フェライトとの良好な格子整合性を有することにより、アシキュラーフェライトは介在物からエピタキシャルに生成する。実際に，介在物とフェライト界面には TiO が形成され，B-N 関係を満たしていることも確認されている[43]。しかしながら、現状では、介在物とフェライト間の B-N 関係と、フェライトとオーステナイト間の K-S 関係を総合的に捉えて、フェライト／オーステナイト／介在物の 3 者による方位関係を明らかにした報告は見られない。

次に、TiO やスピネル型酸化物以外のアシキュラーフェライトの生成核として MnS が有効とされている。これはフェライトとの間に良好な格子整合性をもたない介在物であり、アシキュラーフェライトの形成を促進する。その理由については、介在物周囲に Mn 欠乏層を形成することがその理由であると考えられ[28,31]、介在物周囲においてオーステナイト中の Mn 濃度が低下することによって、$\gamma \rightarrow \alpha$ 変態駆動力が増加して、アシキュラーフェライトの核生成が活性化されると考えられている。しかしながら、このメカニズムについても詳細はわかっていない。

上記の 2 つが、現在活発に議論されているアシキュラーフェライト生成におけるメカニズム理解であるが、それら以外にも、オーステナイトと介在物の熱膨張係数の差によるとする説[44]や、介在物が単に不均質核生成の異質核として働くとする説[29,45]、加えて、非晶質相や様々な結晶相が混在した複雑な形態となってアシキュラーフェライトの発生核となっているとする説[46]などがあるが、アシキュラーフェライト生成と介在物との関係や介在の役割については、未だに統一見解には至っていない。

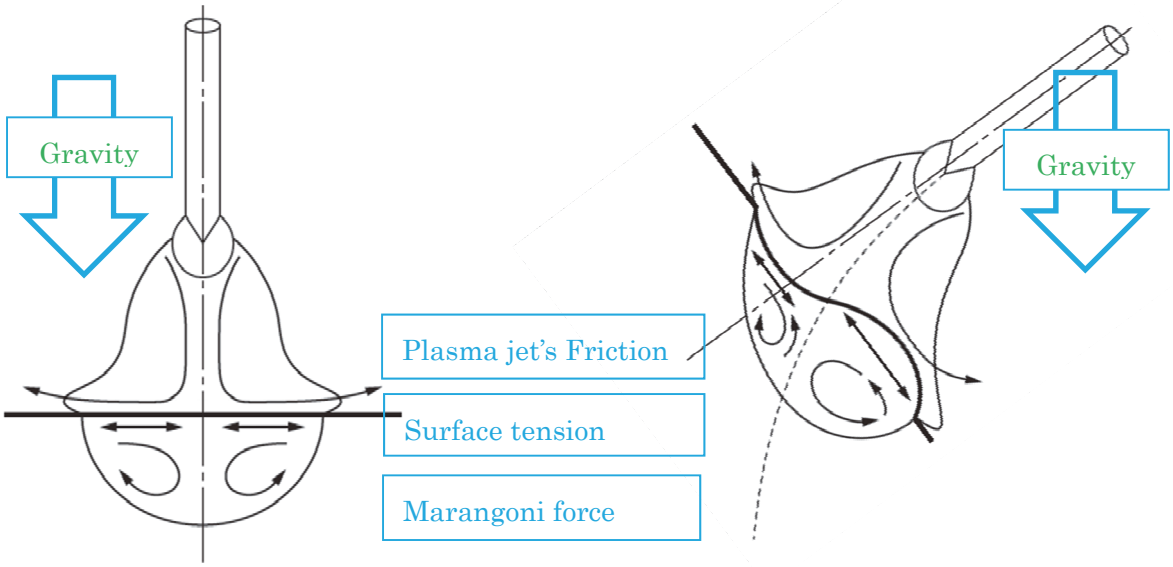
1.2.4 GMAW に関する研究の現状と課題

消耗電極式のアーク放電を利用する GMAW は、ワイヤ先端にできた僅少な空間に固体,液体,気体,プラズマの四つの状態が同時に存在し、相互に干渉し合っている。また、その温度分布も 10,000℃超の高温のプラズマ、2,000℃近傍の溶鋼、そして室温、と極めて広範にわたっている [47]。GMAW の溶接雰囲気で生じる現象は、下記①~③の力学的つり合いとエネルギー収支で検討されており、流動に関わる現象の駆動力としては、A)プラズマ気流(圧力)、B)表面張力、C)電磁力、D)重力が挙げられる。

① 高速のプラズマ気流の発生

② ワイヤーアークプラズマ間で電子移動の電流による加熱・熱伝導等エネルギーの授受

③ 溶融池―アークプラズマ間で熱伝導やイオンによる再結合加熱



(a)Flat position　　(b)Upward position（45 degree）

Fig.1.5　Schcmatic illustration of mechanical balance in GMAW Process

Fig.1.5 は、簡単のために溶融池とその表面付近だけに限定して、そこに作用する力学的因子だけを記載したものである。実際の GMAW の際に生じる現象においては、**Fig.1.5** に示すような力学的因子のみならず、溶滴移行や多量の鉄蒸気の発生といった物質移動の要因も含めたエネルギー因子が加わる。しかも、**Fig.1.5(a)(b)**に比較で示すように、溶接方向が鉛直下向の場合と、上り 45 度の場合とでは溶接姿勢によって重力の作用が大きく異なる。

そのため、GMAW のプロセス全体で生じる現象を正確に理解することは非常に難しい。実験による直接的な観察・測定 [48-59]と、いくつかの仮定に基づいた数値計算シミュレーション [60−64]を合わせて GMAW のプロセス全体で生じている現象の理解に取り組む研究がなされてきた。

実験による観察・測定としては、一般的に、分光分析法がアークプラズマを攪乱せずに観察することが可能な測定法として用いられてきた [65]。しかしながら、分光分析法では測定に時間がかかり、溶滴移行現象のような瞬時に動的な変化を伴う場合の測定は、これまで困

難であった。しかし、近年、計測機器の性能向上により、動的変化を伴う測定も可能になつてきた[66,67]。アーク溶接の全体像を捉え、さらに、動的に測定することはアーク溶接の作業性を現象論として把握する上で極めて重要である。

近年、コンピュータシミュレーション技術の日覚ましい進歩にともない、アーク溶接プロセスの数値計算シミュレーションによる解析技術が大きく発展している。プラズマに局所熱平衡(Local Thermionic Equilibrium、以下、LTE と呼ぶ)の仮定を適用したり、流体に導電性があることを考慮した電磁流体力学(Magneto Hydro Dynamics、以下、MHD と呼ぶ)近似[68]を用いたりする方法で、簡易的にアークプラズマ[69,70]や溶融池[71,72]の状態を個々に解析したもの[24,25,26,31]が見られるようになってきた。また、アークプラズマ、電極、さらには溶融池を一体化して扱うことにより、系全体のエネルギーや運動量のバランスを正確に検討しようとするアプローチとして、ツー(R.Zhu)ら[73]や、ローク(J.J.Lowkc)ら[74]や、田中ら[75]による試みもなされている。

このように溶接の数値解析モデルは、近年、急速に発展してきた。それらのモデルの中には、これまでは不可能であった溶滴移行現象を伴う複雑なもの[76]や鉄蒸気の影響によるアーク中心のプラズマ温度低下を示しているもの[77,78]さえ見られるようになった。これらのモデルと前述の直接観察・測定の結果を合わせて GMAW の複雑な事象が定量的に解明されつつある。

これらの数値モデルによるシミュレーションを、より精度の高いシミュレーションとするためには、実際のアーク雰囲気にある溶滴やスラグや溶融池の表面張力や粘度などに関して、アーク雰囲気下のこれら各種物性パラメータの精度の高い定量測定が必須である。そして、実際のアーク雰囲気下における表面張力や粘度の実測による定量値を用いたシミュレーションによって、初めて、チタニヤ系 FCW の全姿勢溶接のメカニズムを明らかにすることができると言っても過言ではない。

1.3　本研究の目的

以上、述べてきた如くチタニヤ系 FCW は、工業的には広範に適用されるようになった溶接材料ではあるが、全姿勢溶接を行う上で必須とされる酸化チタン（チタニヤ）を主とするフラックスが、どのように全姿勢での良好な作業性を可能にしているかについて、そのメカニズムをアーク雰囲気下での溶滴や溶融池の物性値から、精度良く定量評価をするには至っていない。さらに、酸化物であるチタニヤ主体のスラグに起因するデメリットとして、FCW 溶接金属の酸素量が高くなってしまい、じん性値が低くなることについても、溶接金属のミクロ組織や、冶金学的な観点からの系統的な検討が十分なされてきたとは言い難かった。

汎用の工業製品であるチタニヤ系 FCW に関して、こうした使用特性や性能特性が定量的に把握されておらず、そのメカニズムが不明確であることは、より高度な要求性能に対応して、さらなる特性改善を進めてチタニヤ系 FCW の適用分野を広げる上での障壁となっていると言える。特に、全姿勢での溶接作業性と低温じん性とは、いわゆるトレード・オフの関係にあるため、FCW の製品設計としての定量的な特性値と指標の把握が極めて重要である。

そこで、本研究では、先ず、チタニヤ系 FCW の最も大きな特徴といえる全姿勢での良好な溶接作業性を可能にしているアーク雰囲気下の因子 [79,80]を定量的に明らかにするために、立向上進姿勢での溶融池現象と溶滴移行現象をとりあげ、ソリッドワイヤの溶接現象との差異を比較しながら実験・観察し、立向上進溶接が可能な FCW と不可能なソリッドワイヤの差異を検討する。

次に、全姿勢溶接が可能な FCW の低酸素化や、じん性改善へのアプローチを行った。FCW の使用特性と性能特性を定量的に評価することにより、チタニヤ系 FCW の性能向上に大きく資することになる。とりわけ、対象鋼構造物の高い安全性・信頼性と正確な把握と、正確な把握が求められる低温用鋼が適用される分野において、こうした特性が定量的に明らかにされていくことの意義は大きい。

さらに、このようなアプローチは、単に低温用鋼用 FCW に留まらず、Cr-Mo 耐熱鋼など異鋼種にも広く適用できるチタニヤ系 FCW の開発や、全姿勢溶接が出来る塩基性 FCW の可能性にも先鞭をつけるなど、FCW 全体の性能向上に大いに役立つものと期待するものである。

1.4　本論文の構成

本論文は、全姿勢溶接が可能で、良好な低温じん性を可能にする FCW を工業的に開発するに至る研究内容を取り扱っている。すなわち、GMAW 溶接現象でのアーク中における溶滴の表面張力や、溶融池の状態と溶接作業性との相関、ならびに、酸素量の高いチタニヤ系 FCW 溶接金属における低温じん性の向上に関する現象と基本的な技術を明らかにするとともに、その工業的成果をも示そうとするものである。本論文の構成と流れを **Fig.1.6** に示す。

第１章では、

本論文の緒論として、本研究を行うに至った背景と、本研究の主題が全姿勢溶接可能なチタニヤ系 FCW での低温じん性の向上を目的であることを記している。また、GMAW 溶接現象や、低温用鋼の溶接分野における炭素鋼および低合金鋼の溶接金属におけるじん性向上に関して、従来研究の概要とその課題について述べている。

第２章では、

GMAW の高温雰囲気での溶滴の物性に関し、簡便で精度の高い表面張力の定量的測定方法を提案し、その妥当性を、先ず常温の純水で検証・確認する。次に、その測定方法を高温のアーク雰囲気での純 Fe と純 Ni の溶滴の表面張力の測定に適用して、従来の報告値との比較を行って測定の妥当性を検証する。その上で、純鉄ワイヤの表面張力をシールドガス組成を変化させて測定し、酸素分圧の変化が純鉄の表面張力に影響を及ぼすことを示す。そして、シールドガス組成の差によって生じる溶滴の表面張力の変化が、溶滴移行形態に影響を及ぼし、溶接時の作業性にも変化をもたらすことに関して考察を行う。

第３章では、

チタニヤ系 FCW の立向上進姿勢での溶接性を、ソリッドワイヤと比較しながら高速度ビデオによる観察によって、溶滴移行ならびに溶融池状態を検討・考察する。そして、チタニヤ系 FCW を用いた溶接においては、溶融池表面において、モールド効果とも称するべき溶湯を覆う鋳型のような役割を果たす高融点スラグが生成され、このスラグ層によって、溶融金属の垂落ちが防止されることや、溶接時にワイヤ先端に形成されたフラックス柱に沿って溶融金属が溶融池へ移行することで、安定した溶滴移行が可能となっていることを示す。

第４章では、

チタニヤ系 FCW に特徴的な溶接金属中の高い酸素量は、Mg など酸素との親和力の高い元素をワイヤ中にフラックスとして添加することにより、450ppm 程度までの低減が可能で、この酸素量低減の効果により、溶接のまま仕様(As Welded、以下、AW と呼ぶ)でのじん性が改善できることを示す。また、溶接金属母相中に固溶しきれない酸素は多量の酸化物系介在物を生成し、シャルピー衝撃試験時に亀裂の発生源となる場合もあることを破面観察の結果から明示する。

次に、合金元素や不純物元素の影響についても検討し、γ生成元素である Mn,Ni を添加することにより、溶接金属の A_3 変態点を低温度化させ、結晶粒を微細化してじん性向上を

図るという鋼での強じん化策が、酸素量の高いチタニヤ系 FCW の溶接金属の場合でも有効であることを示す。さらに、チタニヤ系 FCW に適用する酸化チタン原料であるルチル鉱石粉に由来する不純物元素の Nb と V が、溶接金属の熱履歴の如何にかかわらずじん性を劣化させ、応力除去焼きなまし(Stress Relief、以下、SR と呼ぶ)を受けた場合には、特に、著しいじん性劣化を引き起こすことを指摘する。

第５章では、

チタニヤ系 FCW による溶接金属のじん性を劣化させる酸素と Nb,V が、ミクロ組織にどのように影響しているかという観点から詳細な検討を行う。

先ず、酸素については、第４章で触れる溶接金属の高い酸素量によって生じた Si,Mn,Ti などの複合酸化物を主体とする球状の非金属介在物の状態は、SR の前後で殆ど変化していないことを確認する。また、酸素量の低減が溶接後の凝固過程においてγ粒径を大きくすることにより、結果としてγ粒内に析出する微細なアシキュラーフェライトの体積率を増加させ、このことが低酸素化による低温じん性向上の主要なメカニズムであるとの組織観察に基づく考察を示す。

次に、母相中の Nb,V は、SR を受けて溶接金属中でナノオーダーの微細な炭化物を生成して析出硬化を生じ、じん性劣化の原因となっていることを示し、Nb,V 低減により大幅なじん性改善が可能となることを考証する。あわせて、Nb,V の低減が棒状のセメンタイトの粒界部への著しい析出を招くが、このセメンタイトによるじん性劣化への明確な影響は、本研究の範囲では認められないことについても検討する。

チタニヤ系 FCW 溶接金属のミクロ組織の検討により、確認できる主要な介在物と析出物は、①複合酸化物から構成される球状の介在物(AW と SR の両方)、②粒界に析出する棒状のセメンタイト(SR のみ)、③粒内に析出する微細な Nb,V 炭化物(SR のみ)の三種であることを明示する。そして、SR によって著しいじん性劣化を生じる原因として、粒内に析出した Nb,V のナノオーダーの微細炭化物が、母相の析出硬化を生じさせて、複合酸化物からなる球状介在物の割れに起因する亀裂の伝播を促進し、溶接金属の低温じん性を劣化させている可能性を示唆する。

第６章では、

第２章～第５章の研究で得られた全姿勢溶接性と低温じん性の知見に関して、工業製品への適用有効性とその実用化例を示す。すなわち、開発した一連の低温用鋼用チタニヤ系 FCW の性能評価の検討内容例と、実際の溶接工程で性能が評価されて国内外の鋼構造物の製造現場で広く採用されている製品としての実適用例を報告する。

第７章では、

本研究の結論として、得られた主要な結果を記し、全姿勢溶接において作業性が良好で、かつ、良好な低温じん性が得られるチタニヤ系 FCW の工業製品の開発を成し得ることができた内容を総括する。

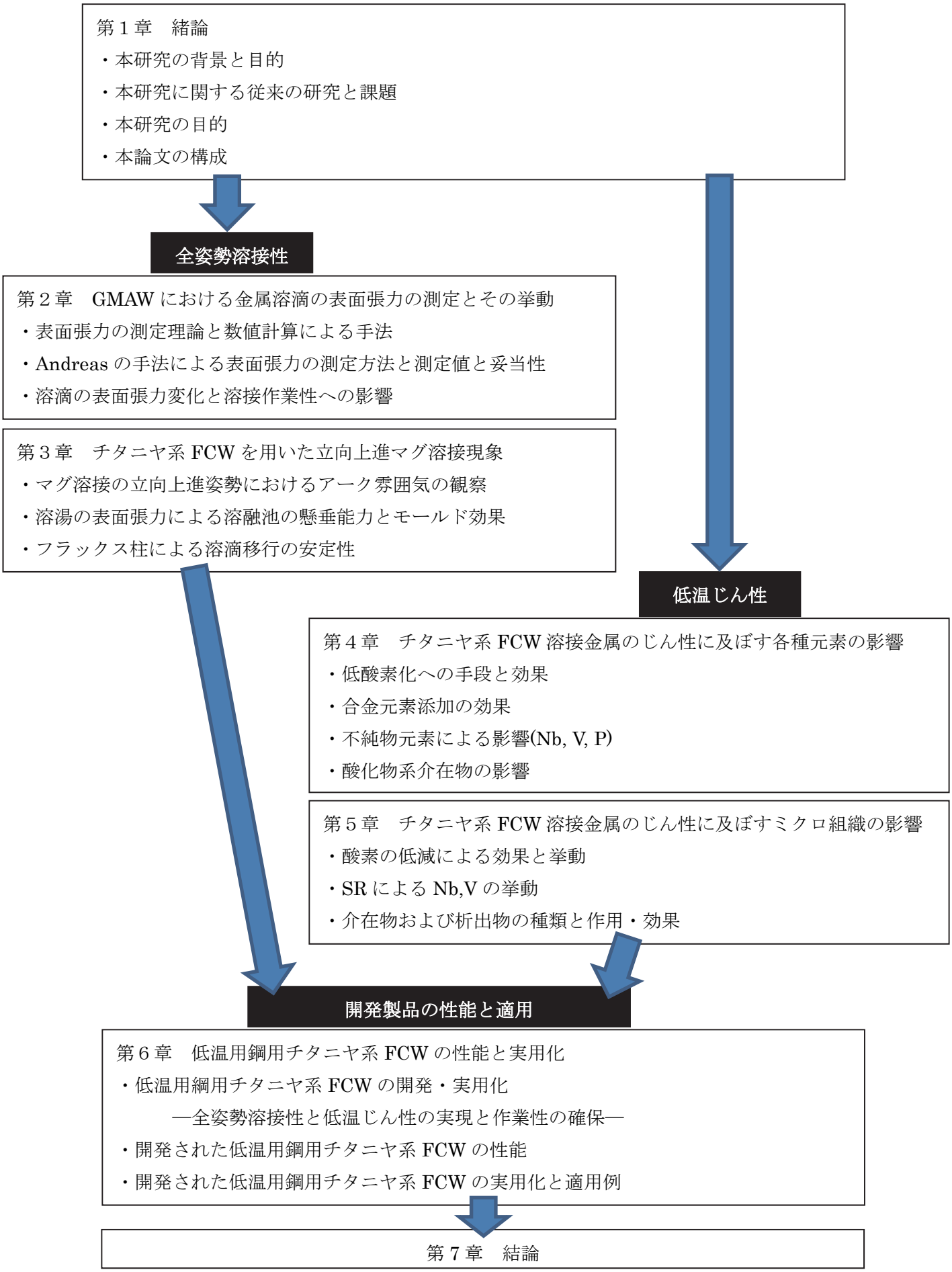


Fig.1.6　Outline of the thesis

第２章　GMAW における金属液滴の表面張力の測定とその挙動

2.1　緒　言

溶接アーク雰囲気における溶融金属の物性は、溶滴の移行形態や溶融池の溶湯の対流などの挙動に影響を与える。特に、溶滴はその物性によって、アーク中での溶滴移行現象を大きく左右することが知られている。そのため、ガスシールドアーク溶接（Gas Metal Arc Welding、以下、GMAW と呼ぶ）において、アークに起因する電磁ピンチ力、アーク圧力、プラズマ気流等とともに、溶滴の表面張力や粘性などの物性をアーク雰囲気での重要な因子として位置づけ、適切な制御を行うことにより、安定した溶滴移行を実現する取り組みがなされてきている [81]。しかしながら、その具体的な物性値、ならびにその影響の程度については、未だ定量的に明確にされるまでには至っていない。

例えば、組成の異なるワイヤでは、GMAW における溶滴の表面張力に大きな差異があるが、この差が実際の溶接アーク雰囲気での溶接作業性に影響を及ぼすことが定性的に知られてはいるが、定量値として具体的に表面張力を測定・比較した研究報告等は極めて少ない。

一方、鉄鋼分野では、高温雰囲気における各種の材料物性の測定値が、その場観察のデータとして数多く報告されている。しかし、これらの殆どが観察対象を製鋼過程での溶湯のようなボリュームの大きな均一バルクを対象としたものであり、溶接雰囲気における溶滴のような比較的小さな観察対象を、その場観察で物性値を測定した報告例は殆どない。

ようやく最近になって、計測技術の進歩を利用して、実際の溶接雰囲気中での物性測定を行う取り組みが進められるようになり、アークプラズマを乱すことなくアーク雰囲気内の溶滴を測定できる分光分析法を用いる測定が行われるようになってきた [82]。

そこで、本章では、最近用いられるようになった新しい測定法を適用して、アーク溶接中の溶滴物性の評価を試みている。特に、溶接作業性に大きく影響すると考えられる表面張力をアーク雰囲気のその場観察にて定量測定することを検討し、本研究における表面張力測定の実験と検証は次の順で進める。

すなわち、①：アンドレアス(J.M.Andreas)らが行った手法を参考にして常温かつ大気雰囲気における水での定量測定、②：①の手法を高温かつ Ar 雰囲気における純 Ni および純 Fe 溶滴に適用して定量測定、③：①②の測定データを従来の純水および純鉄の表面張力の文献値と比較して測定の確からしさを評価、そして、最後に、④：Ar 雰囲気中に CO_2 ガスを混合させることで、純 Fe ワイヤの表面張力へのシールドガスの影響、の手順で観察・測定・検討を行う。

2.2　表面張力の測定理論と数値計算による手法

表面張力を測定する方法には、①静滴法，②最大泡圧法，③円筒・円板・円錐引き上げ法，④懸滴法，⑤液滴重量法，⑥毛細管法　など種々の方法が室温で多用されている。また、これらの測定方法は、金属液体、溶融塩、溶融スラグなどの高温での表面張力測定にも応用されている。本研究では高温の液体である溶滴の測定に適用できる可能性のある測定法として、懸滴法(Pendant Drop 法，懸垂液滴法ともいう)を選択する。

これは、管先端に懸垂した液滴の形状が、重力と表面張力による毛管圧力のバランスで決定される原理を応用するもので．毛管圧力はラプラスの式を用いて計算できる [83,84]。この

測定法は、重力場において細管の先端に懸垂した液滴の単位表面積のもつ自由エネルギーの変化量を算定することにより、表面張力を求める手法で、球状の液滴界面と周囲との圧力差を求めるヤング・ラプラスの式(Young-Laplace formula) を採用するもので、液滴形状の実測と解析式の展開を行って表面張力を算定する。

Fig.2.1 に示すように表面が直交する二つの曲率半径を有する曲面で表され、表面をはさんで内外に圧力差⊿P が存在している場合、懸垂液滴の表面張力は応力解析から計算することができ、ヤング(T.Young)やラプラス(P.Laplace)の考案 [85,86]に基づいて、次のように導出できる。

$$\Delta P = \gamma\left(\frac{1}{R_1}+\frac{1}{R_2}\right) \quad (\text{Young} - \text{Laplace の式}) \qquad (2.1)$$

ここで、

P　　=　表面の曲率に起因する圧力[Pa]
γ　　=　界面張力（表面張力）[N/m]
R_1 および R_2 =　曲率の二つの主要な半径[m]

次に、
液滴が静的な場で平衡状態にあるとすれば、すべての水平面全体に働く垂直方向の力が釣り合うことから次式が成立する。

$$2\pi\, dz\, \gamma \sin\phi = V\rho g + + \pi (dz)^2 P \qquad (2.2)$$

dz　　=　液滴の軸に対する水平距離[m]
ϕ　　=　法線と軸との間の角度[deg.]
V　　=　懸垂液滴の体積[m^3]
ρ　　=　液滴と雰囲気の密度差[kg/m^3]
g　　=　重力加速度[m/sec^2]

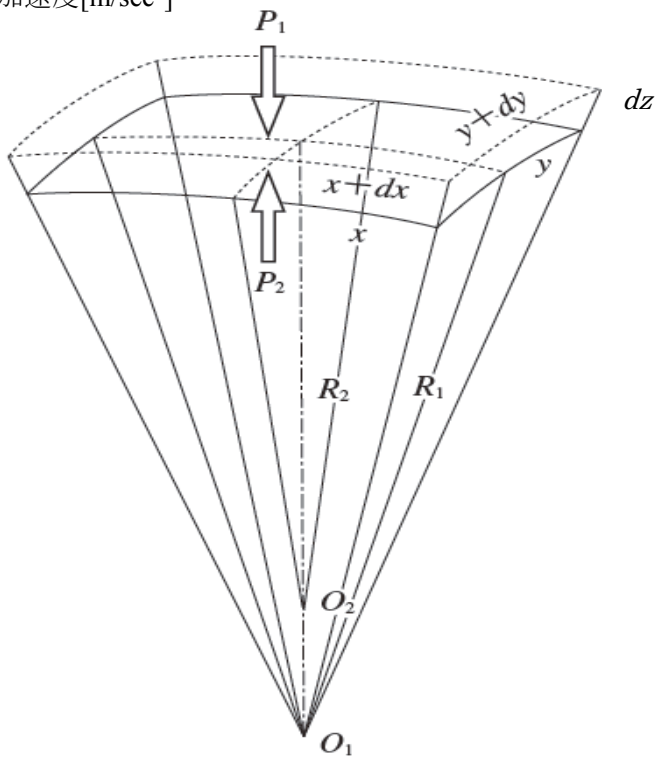


Fig.2.1　Definition of each variable in Young-Laplace formula

表面張力γの算定は、液滴の対象部位を測定して、(2.1)式と(2.2)式を組み合わせて解くことができる。この時、懸垂液滴の状態は、条件によっては液滴の表面形状が Fig.2.2(a)に示すような、多数次の”くびれ”と”変曲点”を有する数珠状の形態を呈することが数学的には導出される。しかし、実際の懸垂液滴には場の加速度のゆらぎが作用するため、力学的なつり合いのバランスが保持される形状になり、Fig.2.2(b)(c)(d)の 3 パターンが現出することが経験的に理解できる。

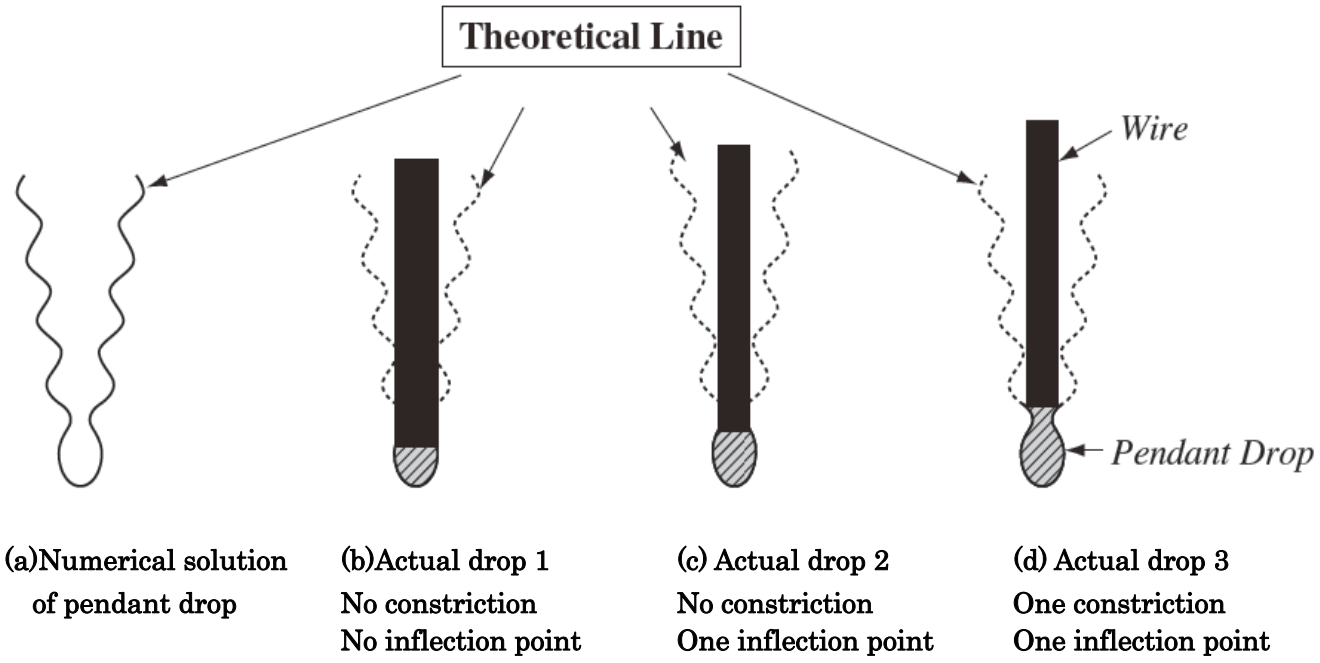
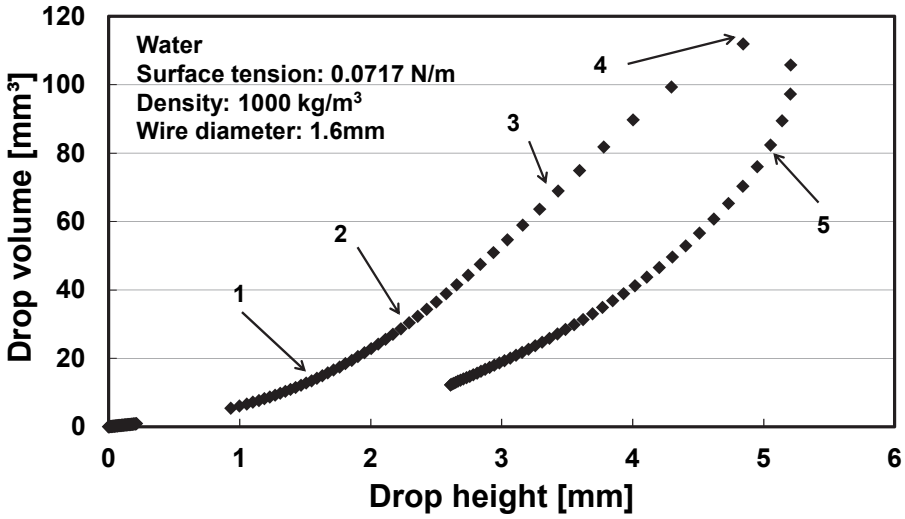


Fig.2.2 Relation between theoretical pendant drop shape and reality

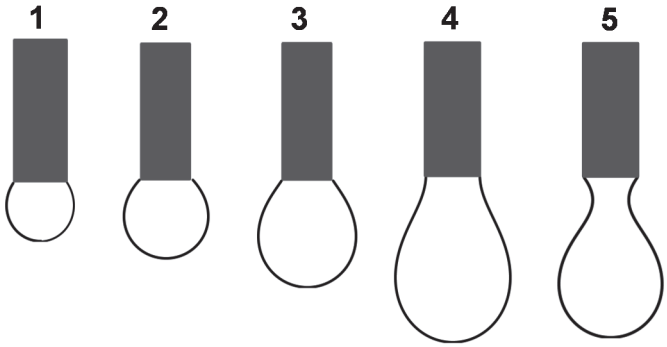
実際の GMAW で一般的に 1.6mmφのワイヤの場合を想定し、ワイヤ先端の溶滴に作用する力が重力と表面張力のみの場合、ヤング・ラプラスの式を用いて、26.7℃における純水の表面張力(0.0717N/m)、密度(1000 kg/m³)を用いて、液滴形状を数値計算した結果を Fig.2.3(a)に示す。

図中で、液滴体積は最大値(図中の 4)に至るまでは、表面にくびれを生じずに液滴長さの増加と共に単調増加(図中の 1,2,3)し、それを越えると、体積は減少し、くびれが大きくなり、液滴長さも短くなる(図中の 5)。1～5 の各点での液滴形状の数値計算の結果を Fig.2.3(b)に示す。

実際の懸垂水滴から、表面張力を求めるには、Fig.2.3(b)のように数値計算でさまざまなプロファイルを求め、測定時に現出した Fig.2.2(b)(c)(d)のいずれかの形状と合致するものを探して表面張力を求めることになる。この数値計算による方法は表面張力そのものが変数となるため、表面張力導出の手続きがかなり煩雑になる。



(a) Relation between suspended droplet length and droplet volume



(b) Calculated droplet shape at each point from 1 to 5

Fig.2.3 Calculation results of droplet shape using Young-Laplace formula

2.3　アンドレアスらの手法による表面張力の測定方法

2.3.1　アンドレアスらの手法

前述の 2.2 項での、数値計算による煩雑な方法に対し、直接的な液滴形状の測定によって、簡便に表面張力γを求める手法がアンドレアス(J.M.Andreas)らによって提唱されている [83,84]。これは液滴形状から 2 箇所の寸法を計測することで、表面張力を求めるものである。この手法は懸垂液滴の変曲面を用いて懸垂液滴法によって数学的な処理により表面張力を測定するものである。

すなわち、この手法もヤング・ラプラスの式に基づいているが、**Fig.2.4(a)**に示す如く、溶滴面の曲線が変曲点の接線方向の水平面を利用して算定する。

曲率 R の外部半径は変曲の面で無限であるので、

(2.1)式は、

$$p = \frac{\gamma}{R}$$

となる。

(2.2)式にこの P の値を代入し、界面張力を求め、表面張力γは次の式で与えられる。

$$\gamma = \frac{V\sigma g}{2\pi x \sin\phi - \frac{\pi x^2}{R}}$$

ここで、

$$\sin\phi = \frac{\gamma}{R}$$

ゆえに、

$$\gamma = \frac{g}{\pi}\frac{V\sigma R}{x^2} \qquad (2.3)$$

ただし、

この式を厳密に数学的に妥当な意味あるものとするために、次の 2 つの制限がある。

適用制限 1）懸垂液滴に真面（連続面）の変曲面があること

適用制限 2）液滴形状からの溶滴の体積を計算できること

ここで、b を液滴の最大直径の曲率半径とした場合、鉛直方向に任意の点での曲率に起因する圧力 p が、原点から離れた測定座標の任意の点で作用し、

$$p = \frac{2\gamma}{b} - g\sigma z \qquad (2.4)$$

(2.1)式と(2.4)式を組み合わせると、

$$\gamma(1/R' + 1/R) = \frac{2\gamma}{b} - g\sigma z \qquad (2.5)$$

懸垂液滴の表面張力測定において、ラプラスの式では法曲率の最大値と最小値の 2 つの主曲率が存在する。しかし、**Fig.2.4(a)**に示すような徳利型（瓢箪型）の懸垂液滴の場合には変曲点が存在する。そのため、片側の曲率半径を無限大とすることができるため、表面張力の計算式はシンプルな形で表現できることになる。

ここで、液滴の形状変数 b と表面張力 γ の関数として β を(2.6)式のように置く。

$$\beta = \frac{g\sigma b^2}{\gamma} \qquad (2.6)$$

これらの式の展開と、バシュフォース(F.Bashforth)とアダムス(J.C.Adams)の式から、表面張力を導出する[87,88]。
すなわち、(2.6)式を変形することで、β と b との有効な関数としての表面張力 γ を導出できる。β または b のいずれか片方だけによって、液滴の画像から正確かつ迅速に決定する方法はこれまでのところ無く、表面張力を求めるためには同一液滴の２つの形状変数が必須である。

そこで、液滴形状は二つの異なる水平面で測定された直径の比を与えることによって説明することができる。つまり、**Fig.2.5** に示す如く赤道面の直径(de)と、その距離を液滴の底部からとった任意の部分面の直径(ds)の比 S で、液滴形状を表現できる。

$$S = ds / de \qquad (2.7)$$

本研究においては、このアンドレアスらの手法における理論式を応用して、**Fig.2.5** に示す選択平面の直径を用いる手法を溶滴の表面張力を求める手法として検討する。

ここで、β および S は液滴形状による関数であるため、これらの関数を用いて(2.8)式のように H の値を定義すれば、H は S の関数として表現できる。

$$H = \beta\left(\frac{d_e}{b}\right)^2 \qquad (2.8)$$

(2.6)式を(2.8)式と組み合わせて、(2.9)式により表面張力 γ について求めることができる。すなわち、液滴の写真から表面張力の値を決定するため、S の関数としての H の逆数(1/H)の値をアンドレアスらが示す **Table 2.1** [84]から抽出して使用することができる。

$$\gamma = \frac{g\sigma b^2}{\beta} = \frac{g\sigma (d_e)^2}{\beta\left(\frac{d_e}{b}\right)^2} = \frac{g\sigma (d_e)^2}{H} \qquad (2.9)$$

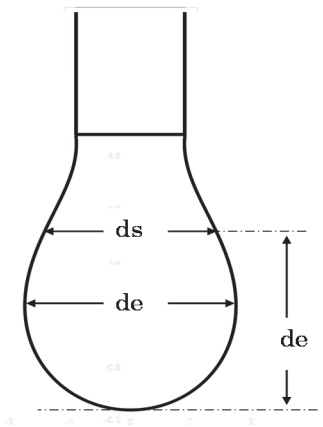
すなわち、(2.9)式による表面張力の測定値は、アンドレアスらによれば S の関数としての H の値を用いて求められる。これは、懸垂液滴に関して、従来の研究[88−92]に基づいて、S 値から 1/H の値を算出するものである。

本研究では、これらの理論式を応用する視点に立って、表面張力 γ を求めることを検討する。すなわち、上述した如く懸垂液滴が徳利型（瓢箪型）の場合に、片側の曲率半径を無限大として、表面張力の計算式をシンプルな形で表現できる手法を採用する。

Table 2.1 Arithmetic Tabulation of H-S Function for Pendant Drops

S	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
0.70	0.797	0.795	0.792	0.790	0.787	0.785	0.782	0.780	0.777	0.775
0.71	0.772	0.770	0.767	0.765	0.762	0.750	0.757	0.754	0.752	0.749
0.72	0.747	0.744	0.742	0.739	0.737	0.735	0.732	0.730	0.727	0.725
0.73	0.722	0.720	0.718	0.715	0.713	0.711	0.709	0.706	0.704	0.702
0.74	0.699	0.697	0.695	0.692	0.690	0.688	0.685	0.683	0.681	0.679
0.75	0.676	0.674	0.672	0.670	0.668	0.665	0.663	0.661	0.659	0.657
0.76	0.655	0.652	0.650	0.648	0.646	0.644	0.642	0.640	0.637	0.635
0.77	0.633	0.631	0.629	0.627	0.625	0.623	0.621	0.619	0.617	0.615
0.78	0.613	0.611	0.609	0.607	0.605	0.603	0.601	0.599	0.597	0.595
0.79	0.593	0.591	0.589	0.587	0.585	0.583	0.581	0.579	0.577	0.575
0.80	0.573	0.571	0.570	0.568	0.566	0.564	0.562	0.561	0.550	0.557
0.81	0.555	0.553	0.551	0.550	0.548	0.546	0.544	0.542	0.540	0.539
0.82	0.537	0.535	0.533	0.532	0.530	0.528	0.528	0.524	0.523	0.521
0.83	0.519	0.518	0.516	0.515	0.513	0.511	0.509	0.507	0.506	0.504
0.84	0.502	0.501	0.499	0.498	0.496	0.494	0.493	0.491	0.400	0.488
0.85	0.486	0.485	0.483	0.482	0.480	0.479	0.477	0.476	0.474	0.473
0.86	0.471	0.470	0.468	0.467	0.465	0.464	0.462	0.461	0.459	0.458
0.87	0.457	0.455	0.454	0.452	0.451	0.450	0.448	0.447	0.446	0.444
0.88	0.443	0.441	0.440	0.439	0.437	0.436	0.434	0.433	0.431	0.430
0.89	0.429	0.428	0.426	0.425	0.423	0.422	0.420	0.419	0.418	0.417
0.90	0.415	0.414	0.413	0.411	0.410	0.409	0.408	0.406	0.405	0.404
0.91	0.403	0.401	0.400	0.399	0.398	0.396	0.395	0.394	0.393	0.391
0.92	0.390	0.389	0.388	0.386	0.385	0.384	0.383	0.382	0.381	0.379
0.93	0.378	0.377	0.376	0.375	0.373	0.372	0.371	0.370	0.369	0.368
0.94	0.366	0.365	0.364	0.363	0.362	0.361	0.359	0.358	0.357	0.356
0.95	0.355	0.354	0.353	0.352	0.351	0.350	0.349	0.348	0.346	0.345
0.96	0.344	0.343	0.342	0.341	0.340	0.339	0.338	0.337	0.335	0.334
0.97	0.333	0.332	0.331	0.330	0.329	0.328	0.327	0.326	0.325	0.324
0.98	0.323	0.322	0.321	0.320	0.319	0.318	0.317	0.316	0.315	0.314
0.99	0.313	0.312	0.311	0.310	0.309	0.308	0.307	0.306	0.305	0.304
1.00	0.303	—	—	—	—	—	—	—	—	—

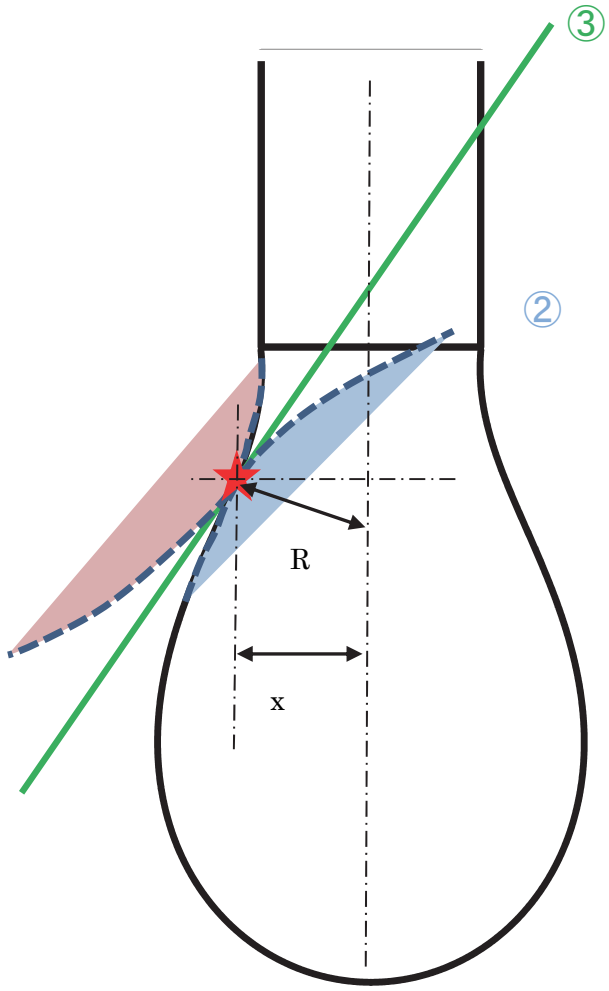
$$S = \frac{ds}{de} \qquad S \text{ vs. } 1/H \qquad \gamma = \frac{(\rho_1 - \rho_2)\ g d_e^2}{H}$$



①Equation of the droplet surface curve (outwardly convex):
② Equation of the droplet surface curve (convex inside) :
③Tangent

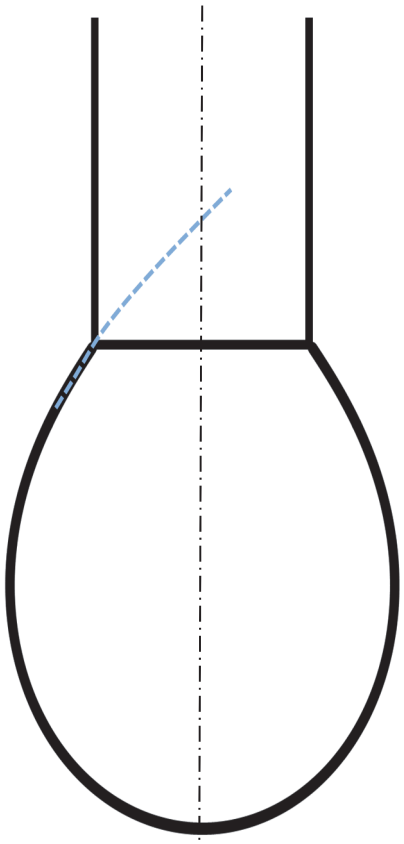
*1)Terms of star mark on the tangent line ③ is, second order differential equation y of the equation of the droplet surface $y = f''(x) = 0$ with a point.

*2)These points are inflection points, where the radius of curvature become ∞.



(a) Liquor bottle type

*3)Equation of the curve of the droplet surface is convex outwardly.
And, the inflection point does not exist.



(b) Dress pin type

Fig.2.4 Method of the plane of inflection

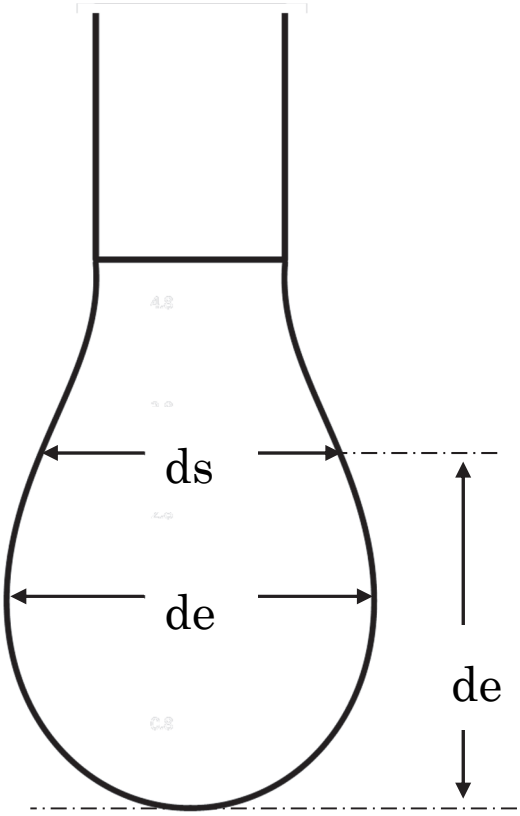
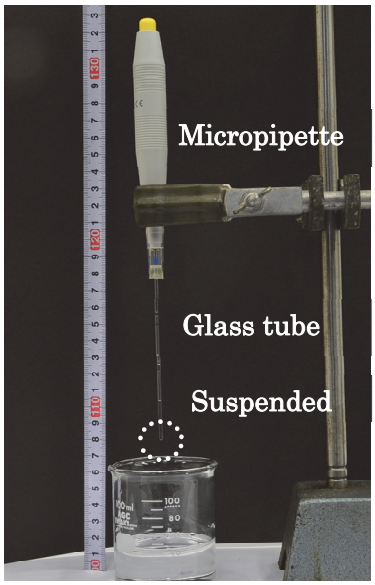


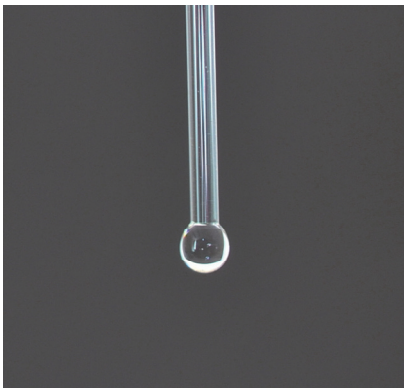
Fig.2.5 Method of the selected plane

2.3.2　アンドレアスらの手法の適用性

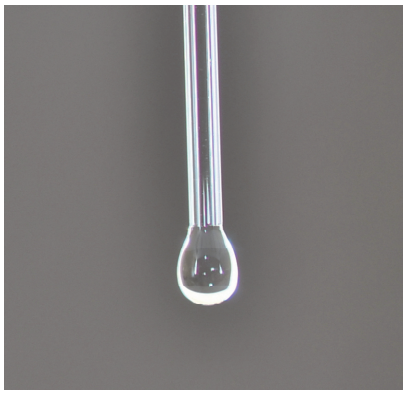
Fig.2.6 は、マイクロピペットにガラス管を装着し、先端に懸垂液滴を形成させる測定系の概要と、先端に実際に形成される液滴の写真である。ガラス管の外径によって、形成される液滴の落下直前の形状やその特性(変曲点の有無)が異なる。その結果として、上述した S や H の値に差があることを示している。



(a) Experimental procedure of suspended droplet



(b)Tube size 1.52mmφ



(c)Tube size 1.95mmφ

Fig.2.6　Experimental procedure and observed suspended droplet

そこで、アンドレアスらの手法の適用制限 1),2)を満足して、採用できる S と H の値の範囲を確認する。すなわち、実際の GMAW で多用されるワイヤ径として、1.6mm φ の場合を想定し、**Fig.2.3** で溶滴形状を算定したのと同様に、ヤング・ラプラスの式により溶滴長さと S の値の関係を数値計算した。その結果を **Fig.2.7** に示す。

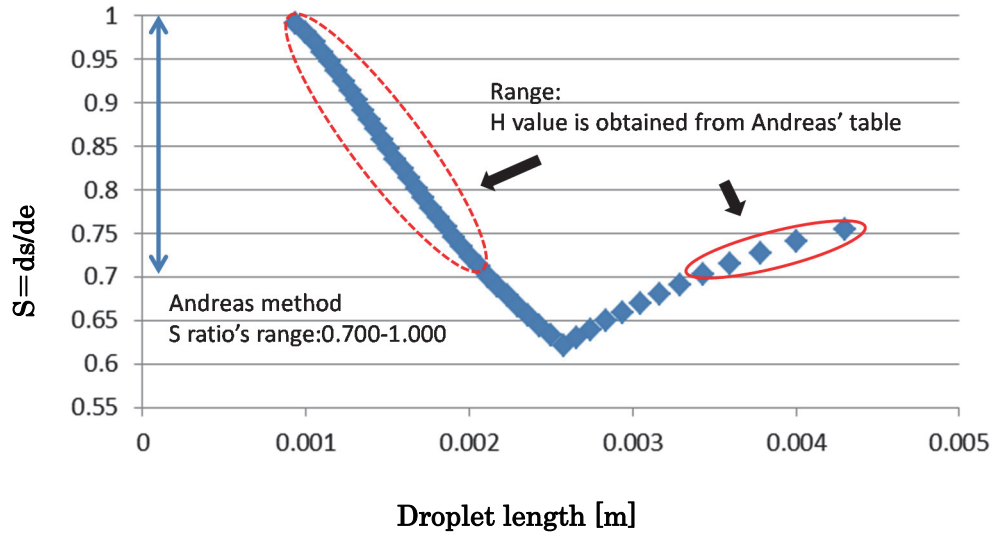


Fig.2.7 Relationship of droplet length and diameter ratio S [Pure water]

Fig.2.7 中に太字矢印で示した S の範囲(0.7000-1.000)でのみ、H の値が定まり、その値を用いて(9)式により表面張力の値を求めることが出来る。その数値計算により、表面張力を求めたの結果を **Fig.2.8** に示す。

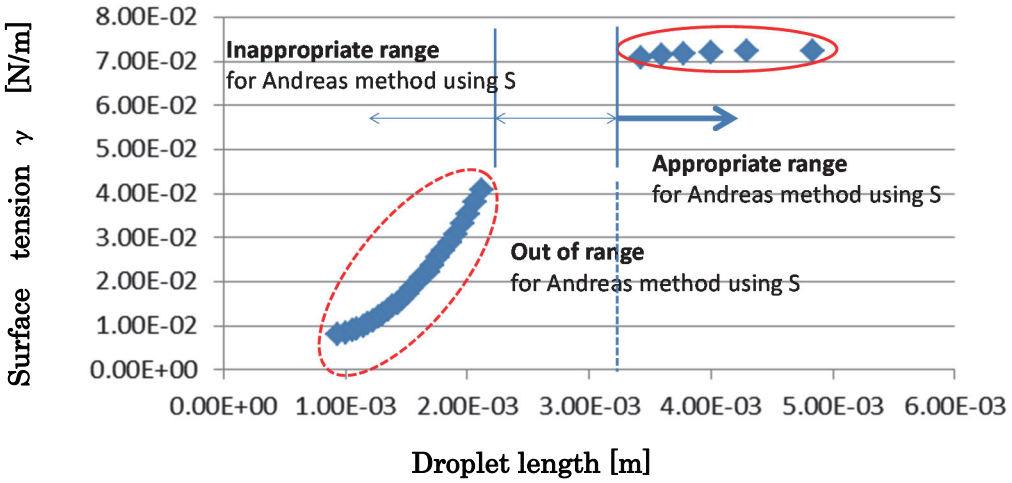


Fig.2.8 Relationship of droplet length and surface tension [Pure water]

常温における純水の表面張力の絶対値を考慮すると、アンドレアスらの手法による表面張力の測定手法は **Fig.2.8** に示す如く、1.6mm φ のガラス管の場合は液滴長さが 3.2mm を

超えた領域では表面張力γの計算値は 0.0700 N/m 以上となって正確な算定が出来るものの、それ以下の大きさの懸垂液滴の場合は、破線で囲った領域のように適切な表面張力の測定結果が得られないか、アンドレアスの手法の適用範囲外のいずれかとなることが明らかとなった。

さらに、アンドレアスらと同様の取り組みをしたバシュフォースやアダムスらが、S 値や H 値をアンドレアスらの数表よりも精度良く求めており [93]、その文献値を用いて本研究において、数値計算で検討した結果によれば、**Fig.2.9** に示す如く表され、形状測定による表面張力γの計算値は 0.0715-0.0719N/m となり、**Fig.2.8** よりも純水の表面張力の真値に近く、精度が向上していた。いずれにしても液滴形状から S 値 H 値を導いて表面張力を求める手法は、簡便に測定できる手法でありながら、水の表面張力の真値（72.75 mN／m，at 20℃）と比較して、かなりの良い精度で測定できることが明らかとなった。

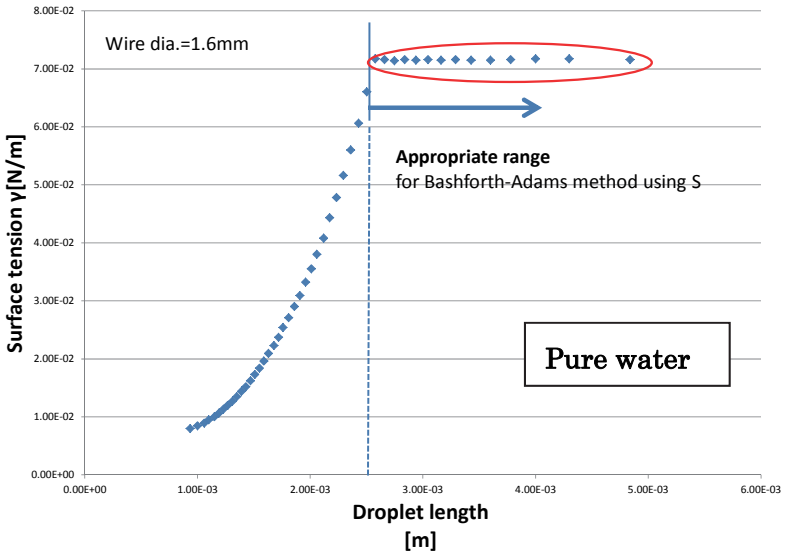


Fig.2.9　Relationship of droplet length and surface tension

したがって、水の表面張力については、本研究における数値計算とアンドレアスらの手法による表面張力の測定方法の比較検討から、懸垂液滴法による簡便な表面張力の測定法は妥当と判断され、適用範囲を適切にして運用することにより、簡便に精度よく表面張力の絶対値を測定することが可能であることが明らかとなった。

2.3.3　アンドレアスらの手法による純水の表面張力の測定

2.3.2 項で述べた簡便なアンドレアスらの手法に基づく簡便法にて、水の表面張力を繰返し数 N=15 で測定した。結果を **Table 2.2** に示す。その際の観察の一例を **Fig.2.10** に示す。

純水の実験時の雰囲気温度 26.7℃における表面張力は 0.0717N/m(文献既知)であり、今回の測定結果の平均値 0.0732N/m は真値よりもやや高めではあるが、文献値に近く、懸垂液滴法は表面張力の測定方法として妥当であると考えられる。また、表面張力の真値と測定値の相対誤差も小さかった(平均で 6.72%)。また、誤差を真値(文献値)との差ではなく、実験値の平均とバラツキで評価した場合でも、実験値平均は 0.0759N/m、真値からのズレは

5.9%、標準偏差は 0.004 N/m であった。これらの結果から、本研究で行った実験による表面張力の測定値は信頼性の高いデータであったといえる。なお、表中に液滴番号 2 および 8 が欠番となっているのは、S 値が<0.700 となったため、アンドレアスらの数表対象範囲外であることから、測定値としては除外したためである。

Table 2.2 Measuring results of water surface tension using a droplet suspension method by Andreas et.al.

No.	Droplet length z [mm]	Surface tension γ [N/m]	Ideal surface tension γi at 26.7℃ [N/m]	Relative error 「%」
1	3.553	0.0679	0.0717	5.300
3	3.609	0.7120	0.0717	0.697
4	3.870	0.0796	0.0717	11.018
5	3.944	0.0725	0.0717	1.116
6	3.740	0.0796	0.0717	11.018
7	3.851	0.0756	0.0717	5.439
9	3.609	0.0756	0.0717	5.439
10	3.814	0.0758	0.0717	5.718
11	3.702	0.0764	0.0717	6.555
12	3.795	0.0793	0.0717	10.600
13	4.000	0.0840	0.0717	17.155
14	4.074	0.0754	0.0717	5.160
15	4.093	0.0732	0.0717	2.092
Avg.	3.820	0.1251	---	6.716

Observation example：No.5
・S ＝ ds/de = 0.741
・γ ＝ 0.0725 [N/m]

Fig.2.10 Observation example of suspended pendant drop

ここで、これらの測定にあたって、誤差としては実験誤差と測定誤差の両方を考慮する必要がある。実験誤差としては、重力方向に対してガラス管が鉛直に設置されていることに留意し、測定誤差への対応として、液滴形状を適切に捉えて、de と ds の値を正確に計測できるかに注意を払いながら、特に、溶滴の稜線を鮮明にして、液滴の観察を **Fig.2.6** のような正面撮影ではなく、**Fig.2.10** に示すような背光法による液滴の投影により de と ds の値を測定する。

2.4　GMAW での溶滴の表面張力測定

2.3 項までの検討により、液滴の静的な表面張力測定として、測定誤差の低減への工夫を加えた懸垂液滴法が有効であることを確認した。そこで、当該測定法を MAG 溶接の溶接ワイヤ先端に懸垂する溶滴に応用して、高温のアーク雰囲気における溶滴の表面張力を測定することを検討する。

2.4.1　測定ワイヤ

高温のアーク雰囲気において、溶融した純金属の表面張力の測定に Ni,Fe の純金属ソリッドワイヤを用いる。それぞれの純金属ワイヤの純度は、純鉄が Fe=99.5mass%、純 Ni が Ni=99.99mass%のものを用いる。

2.4.2　実験装置

2.3 項で検証したアンドレアスらの懸垂液適法を用いて、実際の GMAW の溶接雰囲気での測定を目指し、**Fig.2.11** に示される装置を考案した。すなわち、ティグトーチに供試材料の純鉄ワイヤ、純ニッケルワイヤをセットし、この金属ワイヤを陽極としてシールドガスを流す。その上で、金属ワイヤの鉛直軸上にタングステン棒を陰極として配置し、8～20A の範囲で電流を流してアークを発生させ、ワイヤを溶融して液滴を形成する。そして、アーク消弧直後に CCD カメラで液滴を撮影して溶滴形状を測定する。この形状から表面張力の値を定量的に算出する。先ず、シールドガスは純 Ar ガスで測定する。次に、純 Fe ワイヤについてはシールドガスを純 Ar だけではなく、活性のある CO2 を含む Ar-20%CO2 や 100%CO2 でも実験し、シールドガス組成による影響を確認する。なお、表面張力は温度に依存して変化するので、本実験では、正確な溶滴温度の測定が求められる。そこで、高温かつ微小な測定対象の温度測定に有効と考えられる 2 色放射測温法により液滴の平均温度を CCD カメラで撮影して測定する。なお、この実験装置を用いた測定方法での融点近傍の高温下における計測妥当性については、本実験による測定データを過去の文献値との比較により検証する。

2.4.3　測定方法

2.4.3.1　溶滴の温度

溶滴温度の測定に関して採用した二色温度計法は、熱放射がプランクの法則に従うものと仮定して、二種類の波長の強度比から温度を測定する手法であり、本研究では 950nm と 980nm の赤外領域の波長を選択して測定する。

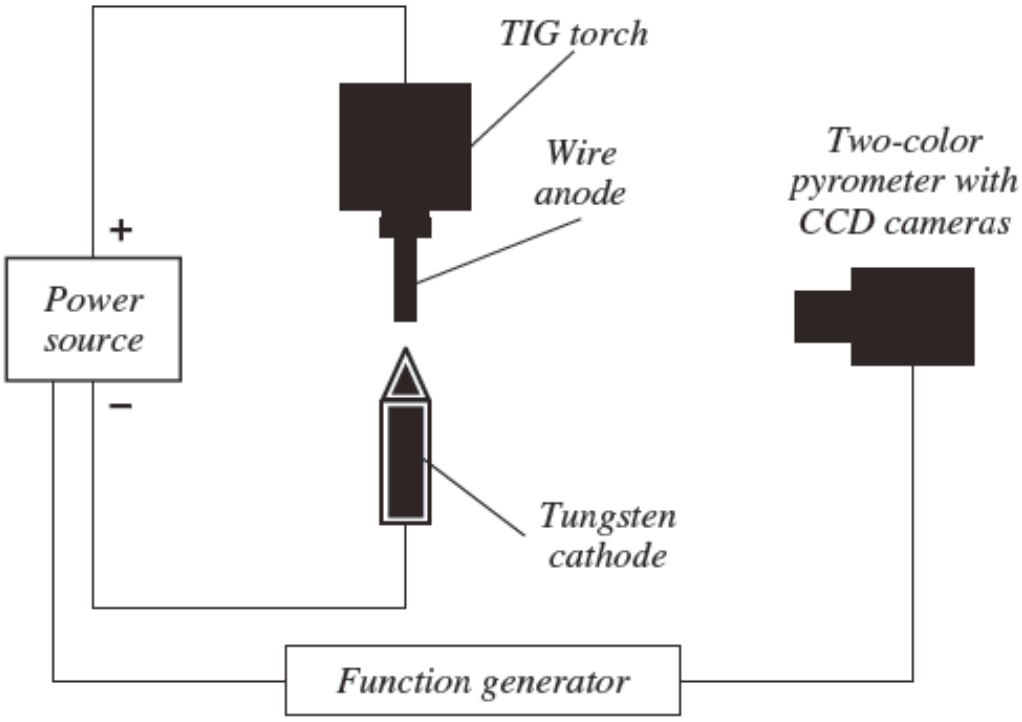


Fig.2.11 Diagram of experimental procedure

2.4.3.2　溶滴の表面張力

GMAW 溶接での溶滴の表面張力をアンドレアスらの手法により、TIG アーク中でワイヤを溶解して、懸垂液滴を形成させ、消弧して 100msec 後の懸垂液滴を高速度カメラで撮影し、そのときの液滴形状を測定して、(2.9)式による液滴懸滴法により、測定値として算出する。

2.4.3.3　溶滴の酸素量

金属溶滴の表面張力には、酸素の影響が大きいことが知られている[94]。これは、Fe は高温雰囲気で酸素と親和力が高いため、溶滴表面および溶滴内部で生じる Fe と酸素の反応が、その表面張力に影響を及ぼすためである。そこで、溶融前の供試ワイヤのソリッドワイヤとしての酸素量と、溶融して溶滴となり、溶滴の表面張力を測定した後の凝固したワイヤ先端玉の酸素量を分析して比較する。なお、酸素量の測定はサンプル表面の酸化膜を研磨にて除去し、酸素・窒素分析装置（株式会社 堀場製作所製）を用いて測定する。

2.5　実験結果

2.5.1　溶滴の温度

二色放射温度計法で測定した結果、**Fig.2.12** に観察例を示すような溶滴表面の温度分布が測定された。溶滴の表面温度は局所的に異なり、溶滴表面温度の平均を測定温度とすると、消弧直後 100msec の溶滴の平均温度は純 Fe で約 2100K、純 Ni で約 2300K であった[95,96]。

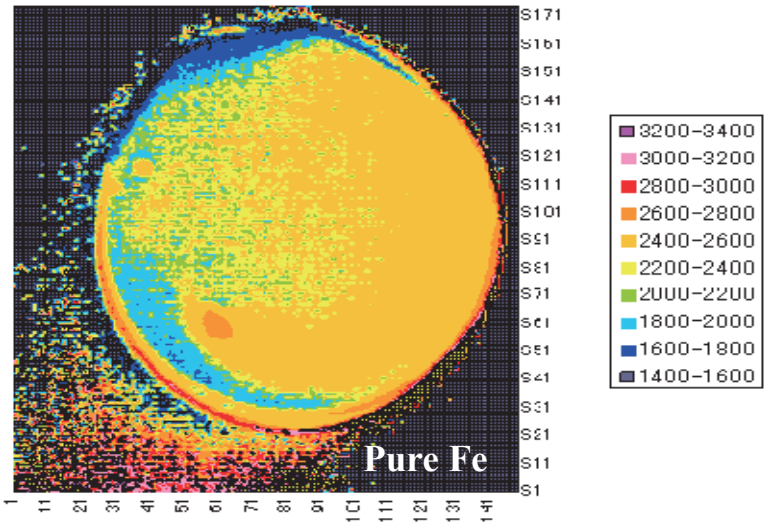


Fig.2.12　Measurement results of the average surface temperature of the droplet in the case of pure Fe

2.5.2　溶滴の酸素量

純鉄ワイヤとその溶滴の酸素量を **Fig.2.13** に示す。表面張力測定後のワイヤ先端に出来た溶滴の凝固サンプルの酸素量の分析結果は、100%Ar シールドの場合、Ar-20%CO_2 の場合、100%CO_2 の場合のいずれでも、純 Fe ワイヤが溶接前のバルクとして有する酸素量に比べ、溶滴の酸素量は減少していた。酸素分圧を含まない 100%Ar シールドの非酸化雰囲気の高温アーク中では、ワイヤの不純物としての酸化物が還元または排出されると考えられる。ただし、酸素分圧が存在する Ar-20%CO_2 や 100%CO_2 のシールドガス条件では、アーク中でいったんは排出された酸素が、再び溶滴へ侵入して酸素量が増加したと考えられる。いずれにしても溶滴の酸素量はワイヤバルクが保有する酸素量よりも減少していた。

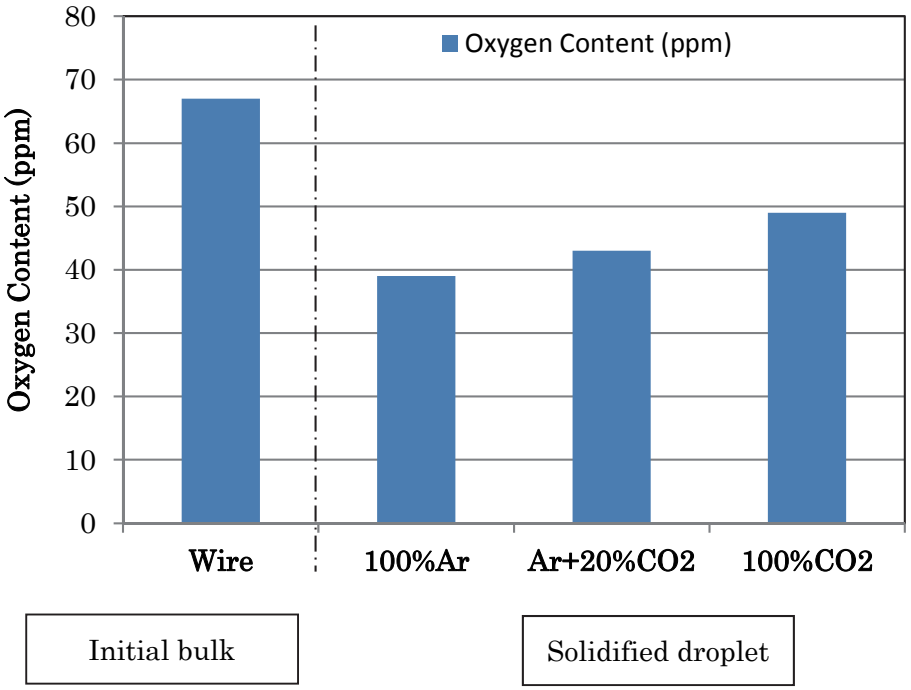
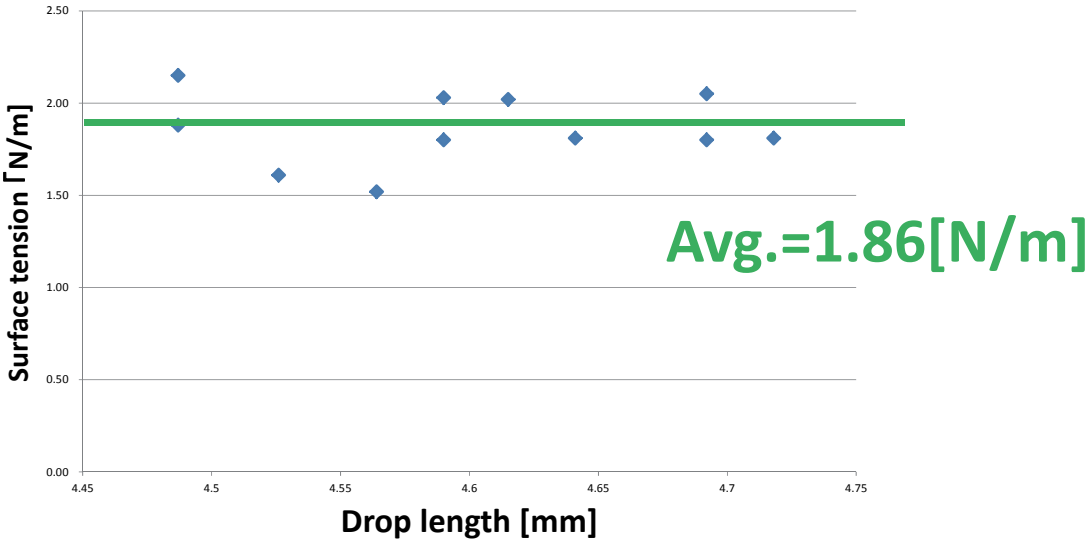


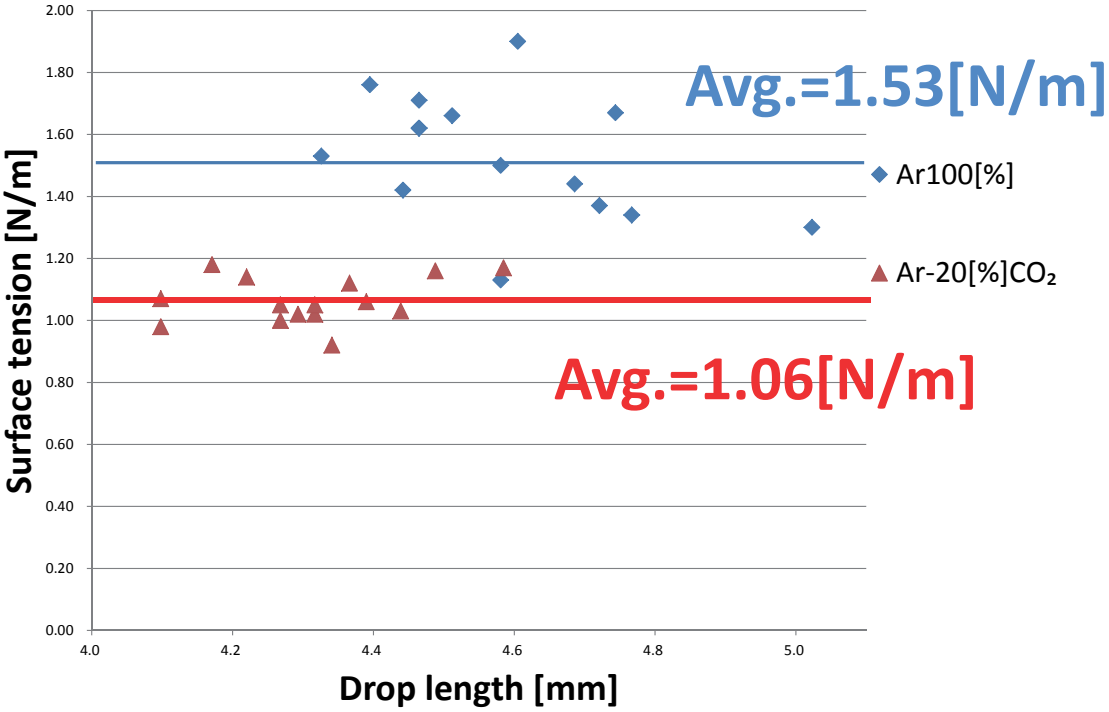
Fig.2.13　Result of oxygen analyses

2.5.3　ワイヤ先端に懸垂した溶滴の表面張力

純鉄、純 Ni の各供試溶接ワイヤの表面張力を測定した。また、純 Fe ワイヤではシールドガスを、純 Ar だけでなく、Ar+20%CO_2 の場合との比較で条件別に測定した結果を Fig.2.14 に示す。



(a) Surface tension of pure nickel wire



(b) Surface tension of pure iron wire

Fig.2.14　Surface tension of pure iron wire and pure nickel wire at a high temperature

純鉄の表面張力の平均値は 1.53N／m で平均値に対する誤差は最大で＋24.2%，－26.1%であった。純ニッケルの表面張力の平均値は 1.86N／m で平均値に対する誤差は最大で＋11.3%，－13.2%となった。

高温かつ雰囲気中に 20%の CO_2 を混合した活性雰囲気中において表面張力の変化を測定した実験では、表面張力が純 Ar ガスのシールド中よりも低下することが認められた。一般的に表面張力は、気相－液相界面における表面活性の状態に影響される。特に O、S、Te、Se などのカルコゲン元素は反応座に強く反応し、著しく表面張力を低下させることが知られている。したがって、CO_2 の 20%混入によって表面張力が低下する理由として、雰囲気の活性が上昇し、溶滴表面に酸素が吸着することが考えられる。なお、こうした酸素による表面張力の変化に関する定式化については、1873K における表面張力と酸素量との関係や(2.10）式で表すような形での報告がみられる[97]。

$$\gamma = 1870 - 825\log(1+210\mathrm{wt\%O}) \quad (\mathrm{mN/m}) \quad (2.10)$$

本研究での同様の試験結果では、純 Ar シールドに比較して、20%CO_2 混入による酸素量の増加は、わずか 0.0004mass%の増加で、表面張力の低下幅は 0.47N/m であり、これは、（2.10）式の計算による γ 変化幅(約 0.02N/m)よりも大幅に大きかった。これは、酸素が溶滴内に均一に溶解しているのではなく、溶滴表面に酸素濃化層ができてワイヤに懸垂した溶滴の見掛けの表面張力が下がったものと考えられる。

2.6　考察

ここでは、本研究で求められたアンドレアスの手法による表面張力測定法の妥当性検証と考察を行う。**Fig.2.15** に溶鉄中への酸素濃度による表面張力について、従来からの研究の報告例[94,97,98,99,100,101]を示す。酸素などのカルコゲン元素の特徴が示されている。すなわち、少量の溶解により液体金属（溶鉄）の表面張力を大幅に低下させる。この現象は **Fig.2.16** に模式的に記す如く、シールドガス中に CO_2 が存在する場合に、雰囲気中の酸素分圧が上昇し、液滴表面への酸素の固溶や酸化が進み、表面張力が減少することによるものと考えられる。したがって、**Fig.2.14** に示したシールドガスの差異による純鉄ワイヤの溶滴における表面張力の違いも、シールドガスに CO_2 が含まれることによって、酸素分圧が増加し、溶滴表面に酸素が吸着して、表面張力の低下が引き起こされた結果によると考察できる。

Fig.2.16 に、シールドガスに CO_2 が含まれる溶接の場合の溶滴表面の状況を確認した例を示す。溶滴表面に雰囲気ガスによる表面酸化膜が出来ていることから、溶接中に酸素が溶滴表面に吸着していることが裏付けられる。

以上のことから、表面張力の変動には、カルコゲン元素である酸素が大きく影響していることが確認できたといえる。

なお、一般的な工業製品として、JIS Z 3312 に規定されるソリッドワイヤ(YGW11,YGW12 など)には、C,Si,Mn,Ti などの元素が添加されているのが、これらの元素そのものによる溶滴の表面張力による影響は、ワイヤに添加されている量では表面張力に殆ど影響を及ぼさないと考えられる[102]。しかし、C,Si,Mn,Ti はいずれも酸素との親和力の高い元素であり、それらの元素が溶滴への酸素の侵入を促進して溶滴の酸素量を増加させ

て、その表面張力を大きく左右する。このことが、各種ソリッドワイヤの溶接作業性に添加元素が関連してい理由の１つと考えられる。

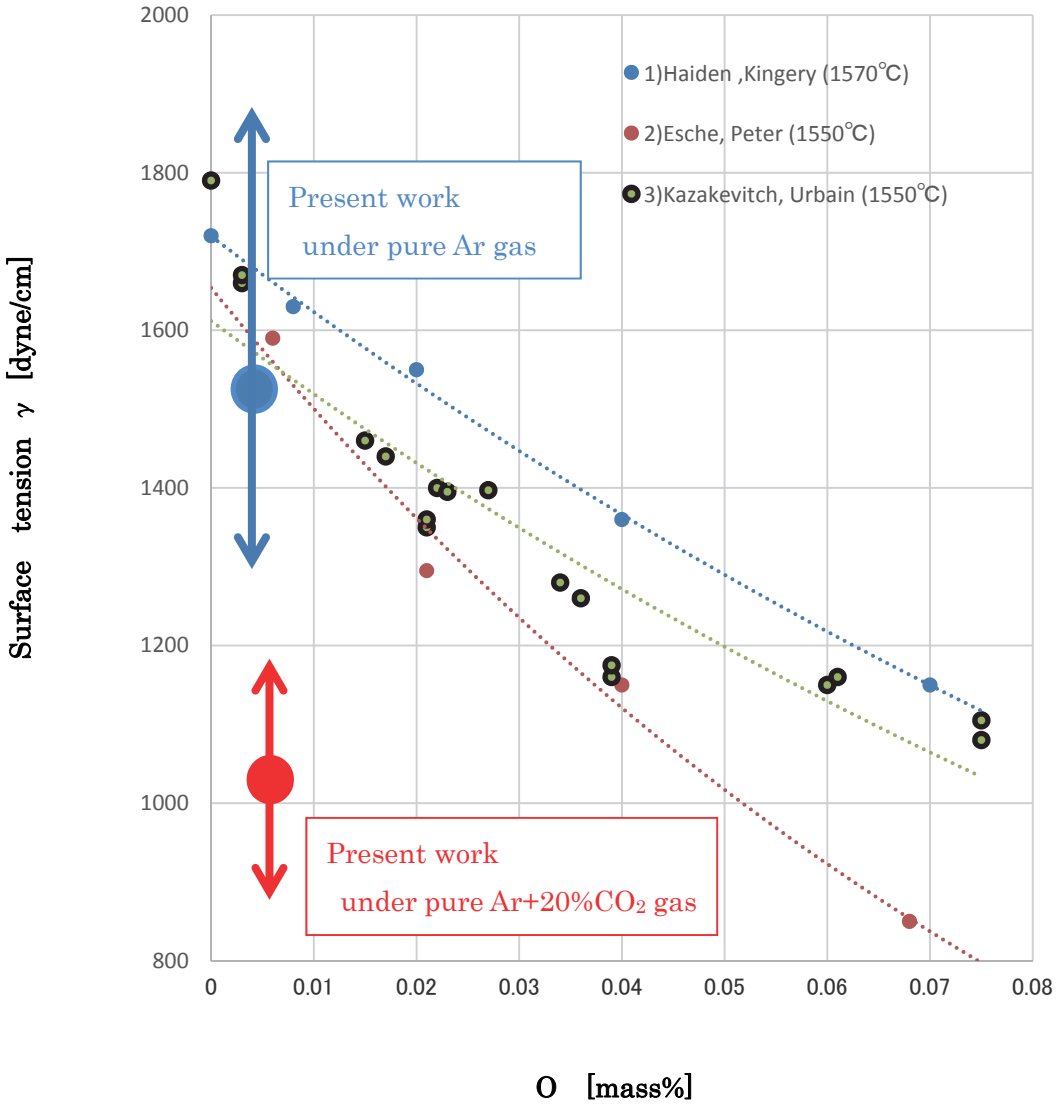
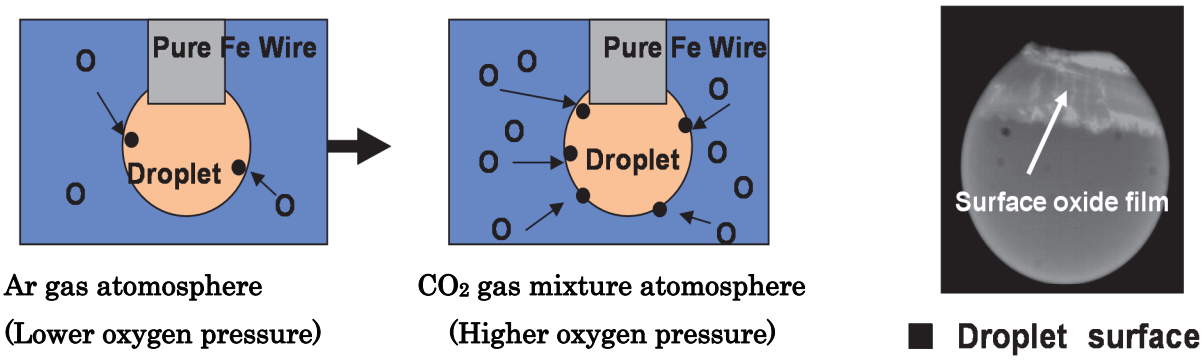


Fig.2.15　Influence of oxygen on the surface tension of molten steel

Fig.2.15 には **Fig.2.13** と **Fig.2.14** に示した本研究の試験結果を示す。純 Ar シールドの場合に比べて Ar-20%CO_2 シールドの雰囲気下では、従来研究よりも表面張力の測定値が低い値にシフトしている。これは **Fig.2.16(b)**に示すように、溶滴表面に形成される酸素の吸着層が存在するためであると考えられる。



(a)Image of droplet surface

(b)Observation of droplet surface in CO_2 gas containing atmosphere

Fig.2.16 Surface tension lowering due to CO_2 increase in atmospheres

＊)Oxygen in the shielding gas atmosphere is absorbed on the droplet surface.And, the surface tension gets lower.

2.7　結言

GMAW の高温雰囲気での溶滴物性に関し、定量測定法として簡便で精度の高い表面張力の測定方法を提案した。その妥当性を、先ず常温の純水で、次に高温の金属溶滴で検証・確認した。さらに、表面張力に及ぼすシールドガスの影響も調べて以下の結論を得た。

(1)本研究で提案した懸垂液滴の測定法による測定精度については、外径 1.6mmφ の懸垂液滴を対象とした常温における純水による実験にて、表面張力の測定値の精度は、文献による真値からのズレが 5.9%、標準偏差は 0.004 N/m であり、表面張力の測定として適用できる精度であった。

(2) 純水で測定精度を確認した上記(1)の測定方法を、高温のアーク雰囲気での純 Fe と純 Ni 溶滴の表面張力の測定に適用して、純鉄ワイヤを用いて、純 Ar 雰囲気下で表面張力を測定した結果、純鉄の表面張力は過去の報告値との比較で、測定の妥当性を確認できた。

(3) 純鉄ワイヤの表面張力を、シールドガス組成を変化させて評価した結果、純鉄の表面張力は、酸素分圧の増加により、表面張力が低下していく傾向となった。
また、
シールドガス中に CO_2 率を含有する場合、表面張力が減少するという測定結果は、アーク雰囲気中の溶滴表面への酸素の吸着（固溶、酸化）によって、溶滴の見掛け表面張力の低下が引き起こされたと考えられる結果となった。

(4)シールドガス条件の差による純鉄ワイヤの溶滴の凝固サンプルの酸素量の分析結果から、純 Ar シールドの場合、溶滴の酸素量は、溶接前のバルクとしてのワイヤが持つ酸素量よりも下がっており、酸素分圧の希薄な非酸化性雰囲気の高温アーク中で、ワイヤの不純物としての酸化物が還元または排出されたことによるものと考えられる。

(5)シールドガス組成の差によって生じる表面張力の変化から、シールドガス組成の差によって生じる溶接作業性の差は、溶滴の表面張力のような溶滴物性が変化し、溶接時の作業性にも影響を及ぼす場合があることが示唆された。

第３章　チタニヤ系フラックス入りワイヤを用いた立向上進マグ溶接現象

3.1　緒言

GMAW は溶接ワイヤと母材との間でアーク放電を発生させて、溶融溶接を行うもので、ワイヤが溶ける速度が大きいため、単位時間当たりの母材への溶着量が多く、高能率な溶接ができること [103,104]、ワイヤがパックやスプールから連続的に供給されるので、溶接作業が途切れることがないこと、などの特長がある。特に、チタニヤ系 FCW は姿勢溶接においても溶融池が垂れることなく維持できることなどから、1980 年頃から造船業界を中心に適用が始まった。このチタニヤ系を主とする FCW は、船舶・海洋構造物分野だけでなく、今では化学プラントや橋梁など産業界で広く使用されており [105,106]、国内全業種への適用では、出荷量ベースで 30%を超える品種構成比を占めるに至っている [107]。

本章では、FCW について、その最も大きな特徴といえる全姿勢での良好な溶接作業性を可能にしている因子 [79,108]を明らかにすることを目的に、立向上進姿勢での溶融池現象と溶滴移行現象をとりあげ、ソリッドワイヤの溶接現象との差異を比較検討しながら実験・観察し、その機構を検討する。

3.2　供試材料および試験方法

3.2.1　供試材料

実験には、JIS Z 3313:2009「軟鋼, 高張力鋼及び低温用鋼用アーク溶接フラックス入りワイヤ」に準拠するフラックス入りワイヤ（T 49J 0 T1-1 C A-U/旧 YFW-C50DR 該当品）を用いる。また、JIS Z 3312:2009「軟鋼，高張力鋼及び低温用鋼用のマグ溶接及びミグ溶接ソリッドワイヤ」に準拠するソリッドワイヤ（YGW12 該当品）を溶接現象の比較のために使用する。シールドガスには、マグ溶接用混合ガス(Ar-20%CO_2)を用いた。供試鋼板は軟鋼板 SS400(12mm^t×70mm^w×430mm$^\ell$)を用い、グラインダーやバタリングなどの表面処理は行わない。

3.2.2　試験方法

3.2.2.1　ビードオンプレート溶接

FCW とソリッドワイヤの全姿勢での溶接性の差異の要因を捉えるため、試験には通常の鋼構造物の製造現場で多用される溶接条件を採用する。すなわち、溶接材料どうしの差異を明確に出すために、細径ワイヤ(1.2mm φ)として施工能率の良い中電流域以上の溶接電流域で、短絡移行になるような低電流条件やパルスの付加などは行わず溶接する。溶滴の移行形態は、スパッタ発生量が比較的少ないグロビュール移行やスプレー移行が支配的となる一般的な条件で実験する。

試験では FCW とソリッドワイヤとの溶接挙動の差異を観察しながら、溶接条件範囲の比較を行った。**Fig.3.1** に示すロボットを用いた立向上進溶接を行う装置で実施し、ウィービングは行わずストレート運棒とする。溶接条件は **Table 3.1** に示すとおりである。また、溶融池やアーク雰囲気内の状況をすぐ横に設置したカメラでレーザー光を当てながら確認する。

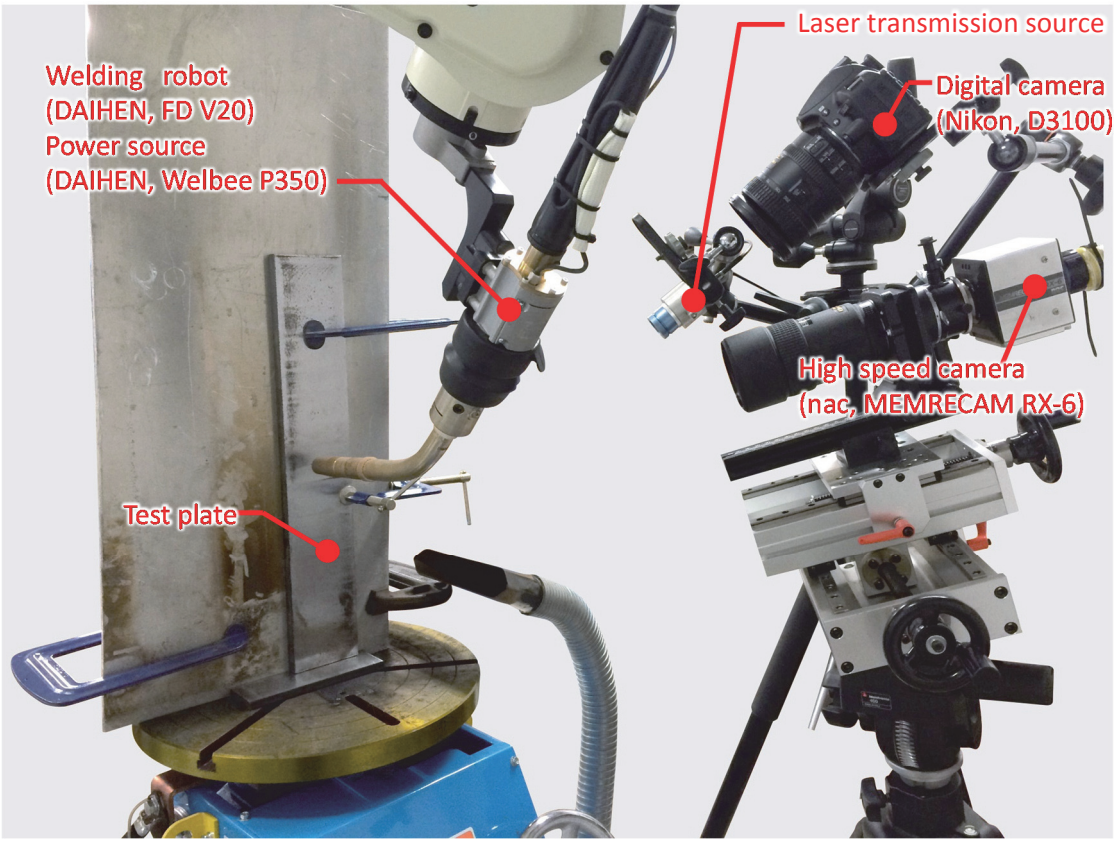


Fig.3.1 Experimental procedure for vertical upward welding with FCW and solid wire

Table 3.1 Welding condition for vertical upward position

Wire diameter	Current	Voltage	Welding speed	Shielding gas	Electrode manipulation
1.2mm	140-250A	17-25V	<180cm/min	Ar-20%CO_2 25 ℓ/min	Straight

3.2.2.2　高速度ビデオカメラによる観察

ビードオンプレート溶接時のアーク中での溶滴状況と、アーク直下の溶融池の状況を観察するため、高速度ビデオカメラ(ナックイメージテクノロジー社製 MEMRECAM RX-6)を用いた。これらアーク近傍の現象を可視化するにあたり、アーク光やヒュームの影響を低減するために、980nm バンドパスフィルタを使用して撮影を行う。また、照明は 980nmLD レーザーをカメラと同じ方向から照射し、反射光を撮影する。そのため、高速度ビデオカメラによる観察はモノクロ画像となる。なお、撮影コマ数は 2000fps とし、シャッター速度と絞りは観察対象に応じて適切に選択する。また、溶接部全体を撮影することを目的に、デジタルカメラ(ニコン製 D3100)も使用する。

3.2.2.3　立向上進溶接の評価

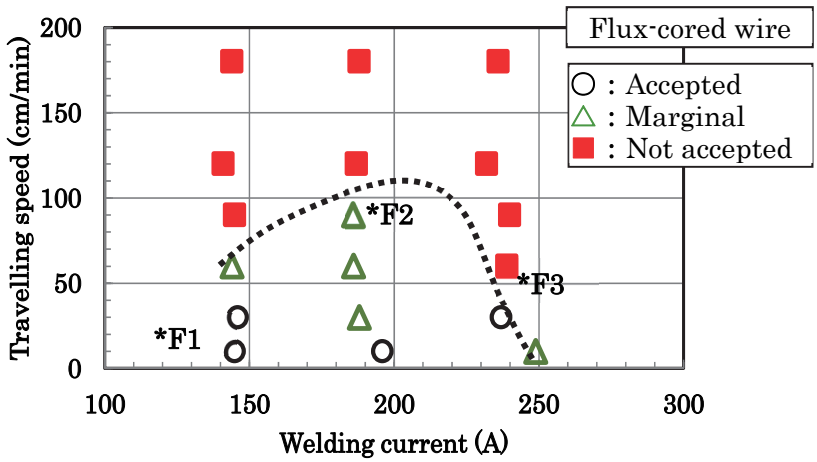
Table 3.1 に示す溶接条件範囲で実施した立向上進姿勢において、ワイヤ先端に形成される溶滴形状や移行状況、溶融池の形状や流動状態を高速度ビデオカメラで撮影・観察するとともに、ビードオンプレート溶接によって形成されるビード外観の状態を視覚により官能評価を行う。

3.3　実験結果

3.3.1　立向上進溶接の適用範囲

Fig.3.2 に FCW を用いたときの立向上進姿勢での溶接が可能となる条件範囲とビード外観の例を示す。実験では溶接電流と溶接速度を変え、得られた溶接ビードの外観から溶接の可否を判定した。ビード外観の良否は、主として余盛形状の連続性で判断した。Fig.3.2(b)に示すようにハンピングや垂れ落ちによってビード形状が不連続となった場合を不可(■)とし、一部に不整な箇所が見られるビード形状を限界条件(△)としている。

Fig.3.3 には、同様にソリッドワイヤを用いた場合の実験結果を示す。いずれのワイヤの場合も溶接速度を高めると、ハンピングやアンダーカット状の欠陥が発生し、正常ビードを得ることができない。一方、溶接電流を高めると、垂れ落ち現象が顕著になり、ハンピング状のビード外観を呈した。とりわけ、ソリッドワイヤの場合、190A を超えると垂れ落ちが著しくなり、立向溶接が溶接速度に関わらず不可能になっていることがわかる。

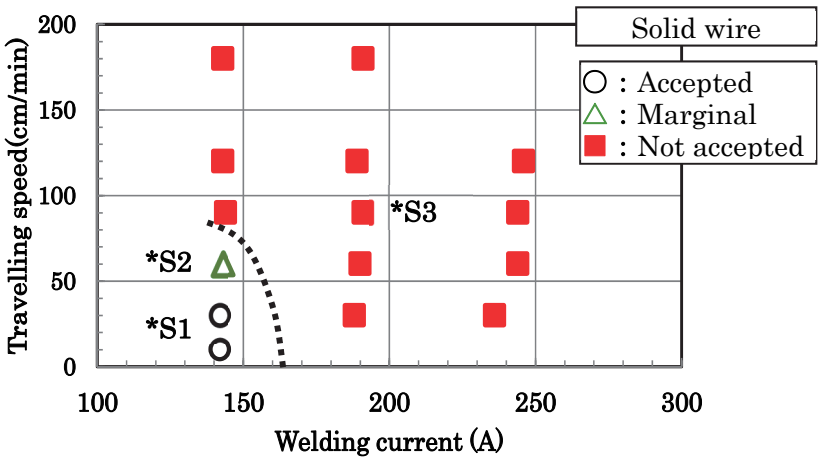


(a) Applicable condition map of welding current and welding speed

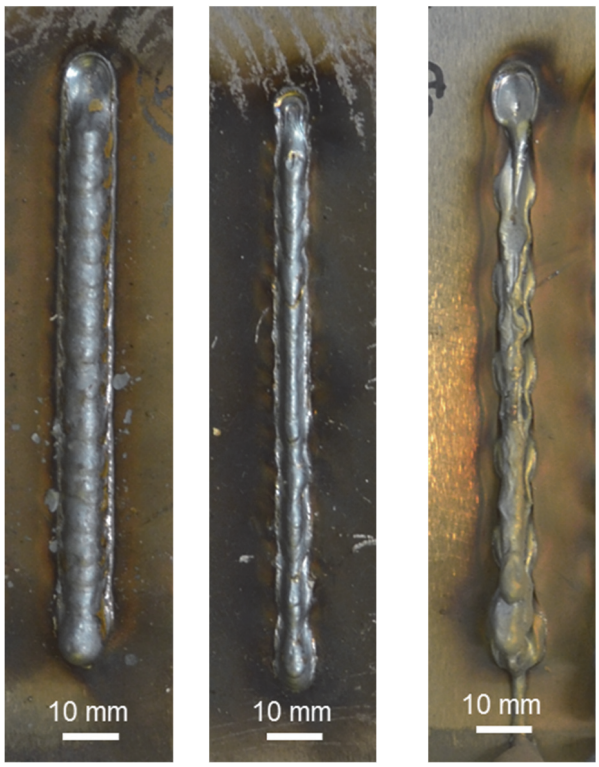
F1 : ○ F2 : △ F3 : ■

(b) Bead appearances at F1,F2,F3 points

Fig.3.2 Feasible operation range with flux cored wire



(a) Applicable condition map of welding current and welding speed



S1 : ○ S2 : △ S3 : ■

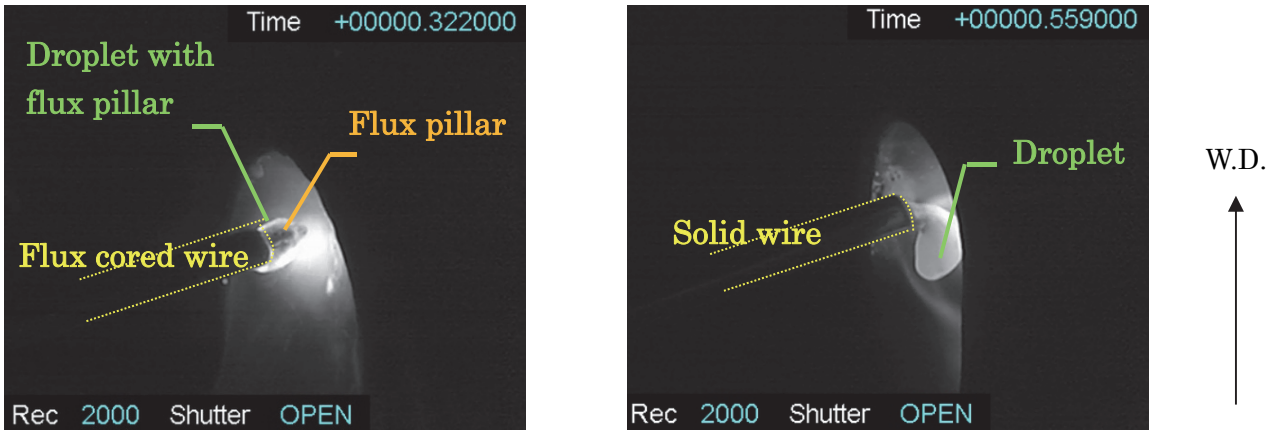
(b) Bead appearances at S1,S2,S3 points

Fig.3.3 Feasible operation range with solid wire

3.3.2　立向上進溶接の高速度ビデオカメラによる観察

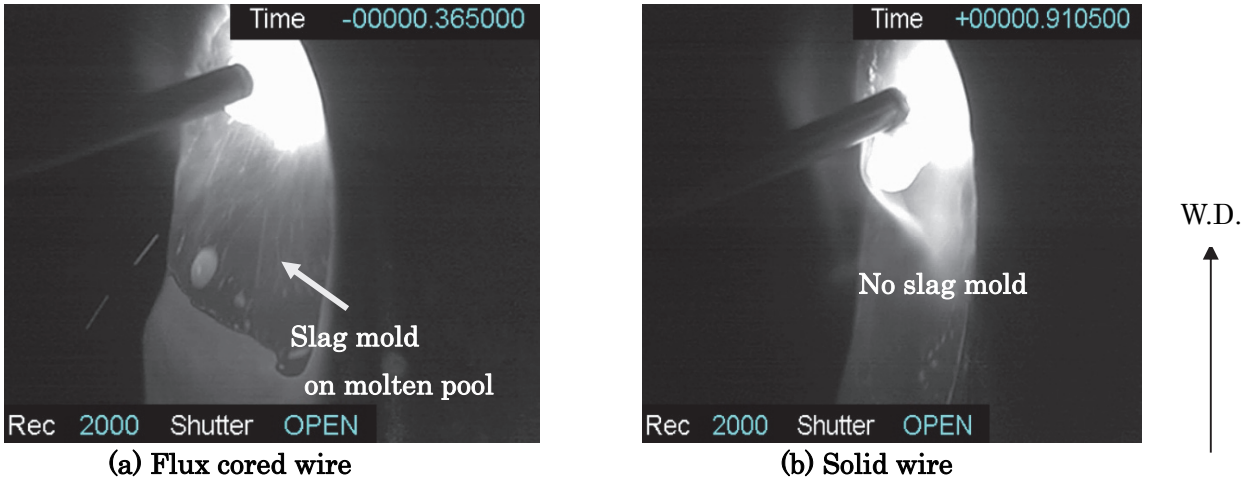
Fig.3.4 に立向上進溶接におけるワイヤ先端の溶滴、アーク、溶融池の状態を示す。**Fig.3.4 (a)(b)** はそれぞれ FCW とソリッドワイヤの場合である。写真から、立向上進溶接が可能な FCW においては、ワイヤ先端にフラックス柱が形成されており、溶滴がそのフラックス柱の表層を伝うようにして溶融池側へ移行していることがわかる。また、その溶滴サイズもソリッドワイヤに比べると小さく見える。さらに、FCW のほうが溶融池に広がりがあって、溶融金属が盛り上がる傾向があり、母材に溶融金属がなじむ状況が確認できた。

Fig.3.5 には溶融池を観察するために、カメラ狙い位置を **Fig.3.4** よりも、やや下側に向けて撮影した観察例を示す。なお、溶融池の状況を鮮明に撮影するため、カメラレンズの絞りをやや開いているので、アーク部分が露光量過多となっている。**Fig.3.5(a)**に示すように FCW の場合、アークの進行方向の後行部でスラグ層が溶融金属に覆いかぶさるように追随しており、鋳型のように溶融池の溶湯を支えている。以下、このような鋳型(Mold)のように溶融池を保持する現象をモールド効果と呼ぶ。一方、**Fig.3.5(b)**に示すソリッドワイヤの場合、溶湯が重力により溶融池から流れ落ちている様子がわかる。



(a) Flux cored wire　　(b) Solid wire

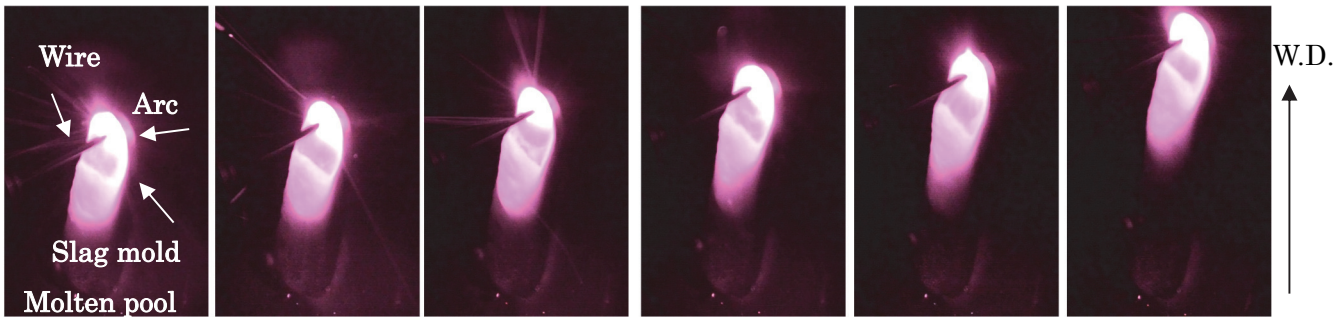
Fig.3.4 Droplet transfer phenomena of flux cored wire and solid wire



(a) Flux cored wire　　(b) Solid wire

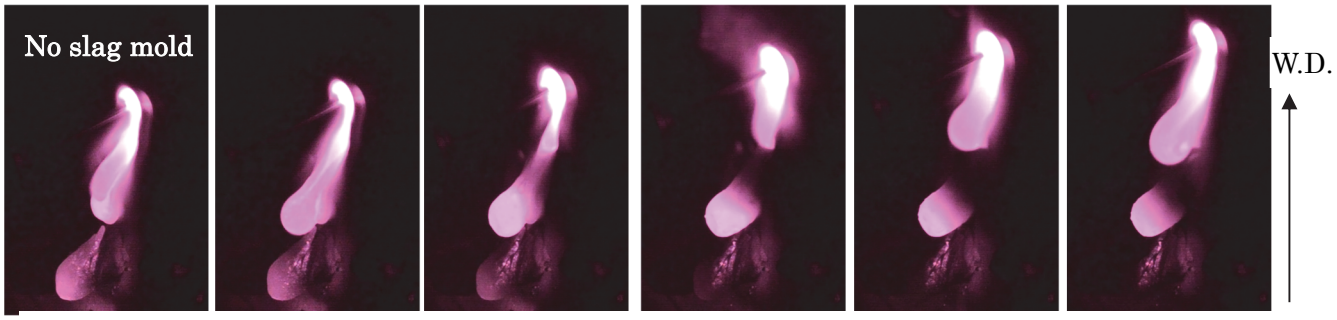
Fig.3.5 Phenomena on the molten pool of flux cored wire and solid wire

Fig.3.6 は、立向上進姿勢において、溶滴と溶融池を含む溶接アーク近傍の全体状況を、フレームレート 24fps で撮影した連続写真である。FCW の場合、溶融池がスラグのモールド効果によって覆われており、垂れ落ちせずにビードを形成しながら、アークに追随していく様子がわかる。一方、ソリッドワイヤの場合、溶融池が表面張力などの自己懸垂力だけではアーク点に追随することが出来ずに垂れ落ちを生じ、連続したビード形成ができていない様子がわかる。



Scene 1 Scene 2 Scene 3 Scene 4 Scene 5 Scene 6

(a) Flux cored wire

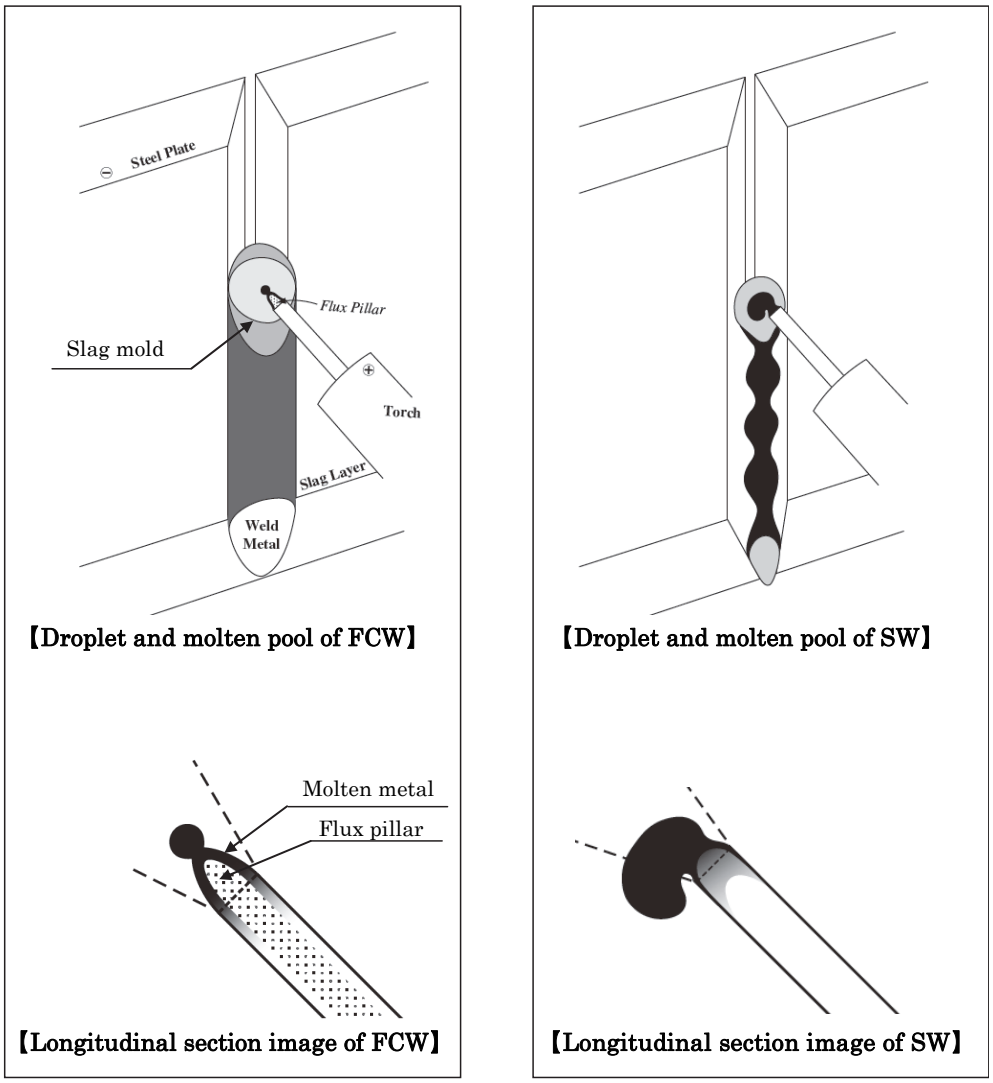


Scene 1 Scene 2 Scene 3 Scene 4 Scene 5 Scene 6

(b) Solid wire

Fig.3.6 Bead formation process by flux cored wire and solid wire

これらの観察結果から、FCW とソリッドワイヤのそれぞれに関し、立向上進姿勢における溶滴移行と溶融池の状況を模式的に描くと Fig.3.7 のようになる。すなわち、立向で安定した溶接を行うためには、まず、ワイヤ先端から溶融池へ溶滴が確実に移行できる機構が必要である。本研究で対象としている FCW を用いた場合、Fig.3.7(a)に示す如くワイヤ先端の溶融金属が、フラックス柱を伝うようにして溶融池の表面に近づいて溶滴を形成して移行していく。ソリッドワイヤの場合、Fig.3.7(b)のように大きな溶滴が、懸垂できるフラックス柱のような芯も無いままに、半溶融状態となったワイヤ先端に形成されて移行する。また、ソリッドワイヤのグロビュール移行では比較的大きな溶滴が形成されるため、重力の作用により溶融池へ安定した移行をすることができない。さらに、溶融池については、表面を包み込むモールド効果を出現させる表層のスラグの有無が、立向上進などの姿勢溶接の可否を決定づけている。これらの溶滴移行とモールド効果の両面から、FCW では姿勢溶接が可能になっていると考えられる結果が得られた。



(a) Welding by flux cored wire (b) Welding by solid wire

Fig.3.7 Schematic illustration of droplet transfer and molten pool during welding

3.4　考察

上述したビードオンプレートでの試験結果から、チタニヤ系 FCW が立向上進溶接を可能にする理由として、次の２つの事項が考えられた。

1) 溶湯単独での懸垂能力では立向上進姿勢は溶融池を保持できないが、発生したスラグが立向で溶融池表面を覆って垂れ落ちを防止するモールド効果を有する。
2) ワイヤ先端で形成された溶融金属が、フラックス柱に沿って溶融池へ移行することで、確実に溶接金属を形成する。

そこで、溶湯の懸垂能力とフラックスの性質に関して、以下のとおり考察する。

3.4.1　溶湯の表面張力による溶融池の懸垂能力

一般的にチタニヤ系 FCW は、その溶鋼中の酸素量が高いことが知られている。Fig.3.8 に示すように、溶鋼中の酸素量は表面張力を著しく変化させる [109−111]。一方、チタニヤ系 FCW は、製品設計上、多量の酸化物フラックスが含まれている。そのため、溶鋼中の酸素量を低減する目的から強脱酸剤が投入されているが [112,113]、動的な現象である溶接プロセスでは、溶融金属の酸素量は空間的にも時間的にも大きく変化し、溶鋼の表面張力も大きく変動していると考えられる。

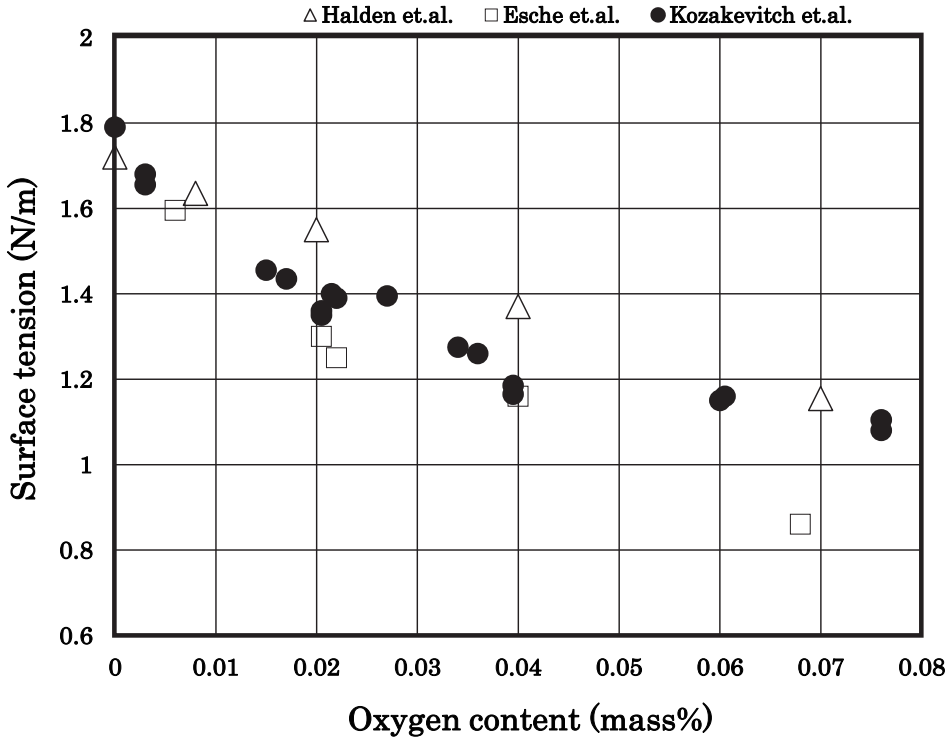


Fig.3.8 Influence of oxygen content on surface tension of molten steel.

ここでは考察を進めるにあたって、溶融金属の表面張力が、酸素の影響や溶湯の温度の影響を受けず一定であると仮定し、スラグ生成による影響を除外して、溶湯の表面張力だけで立向溶接が可能か否かの検討を行う。溶融池内流動と表面変形を考慮した数値モデル[114]を用いて、溶融金属の表面張力と溶接速度をパラメータとしてビード形成現象を検討する。本モデルではアークから母材に流入する入熱と電流、溶融池に作用するアーク圧力をガウス分布とし、熱量を有する球状溶滴が一定の移行周波数で溶融池に飛び込むものと仮定している。シミュレーションに用いた熱源モデルのパラメータとその値を Table 3.2 に示す。

Table 3.2　Heat source variables used in numerical simulation (Image of spray transfer region)

Total heat input	6000 W
Welding current	200 A
Radius of heat input distribution	8.0 mm
Peak value of arc pressure	1000 Pa
Radius of arc pressure distribution	5.0 mm
Arc length	3 mm
Wire diameter	1.2 mm
Wire feeding speed	0.13 m/s
Frequency of droplet transfer	100 Hz
Drop temperature	2800 K
Drop speed	100 cm/s

Fig.3.9 に立向きマグ溶接の溶融池シミュレーションの一例を示す。このシミュレーションでは、溶融金属の融点を純鉄の融点とほぼ同等とみなして 1809 K として算定し、スラグのない溶融池の状態を想定した計算を行っている。表面張力の絶対値を 1.2 N/m から 3.6 N/m へと大きくすると、表面張力による溶融池の支持力が高まる。さらに、溶接速度を 60 cm/min から 180 cm/min へと大きくすると、溶融池サイズが小さくなるので、表面張力による懸垂能力が効果的に働き、垂れ落ちが発生しなくなることを示す結果が得られた。

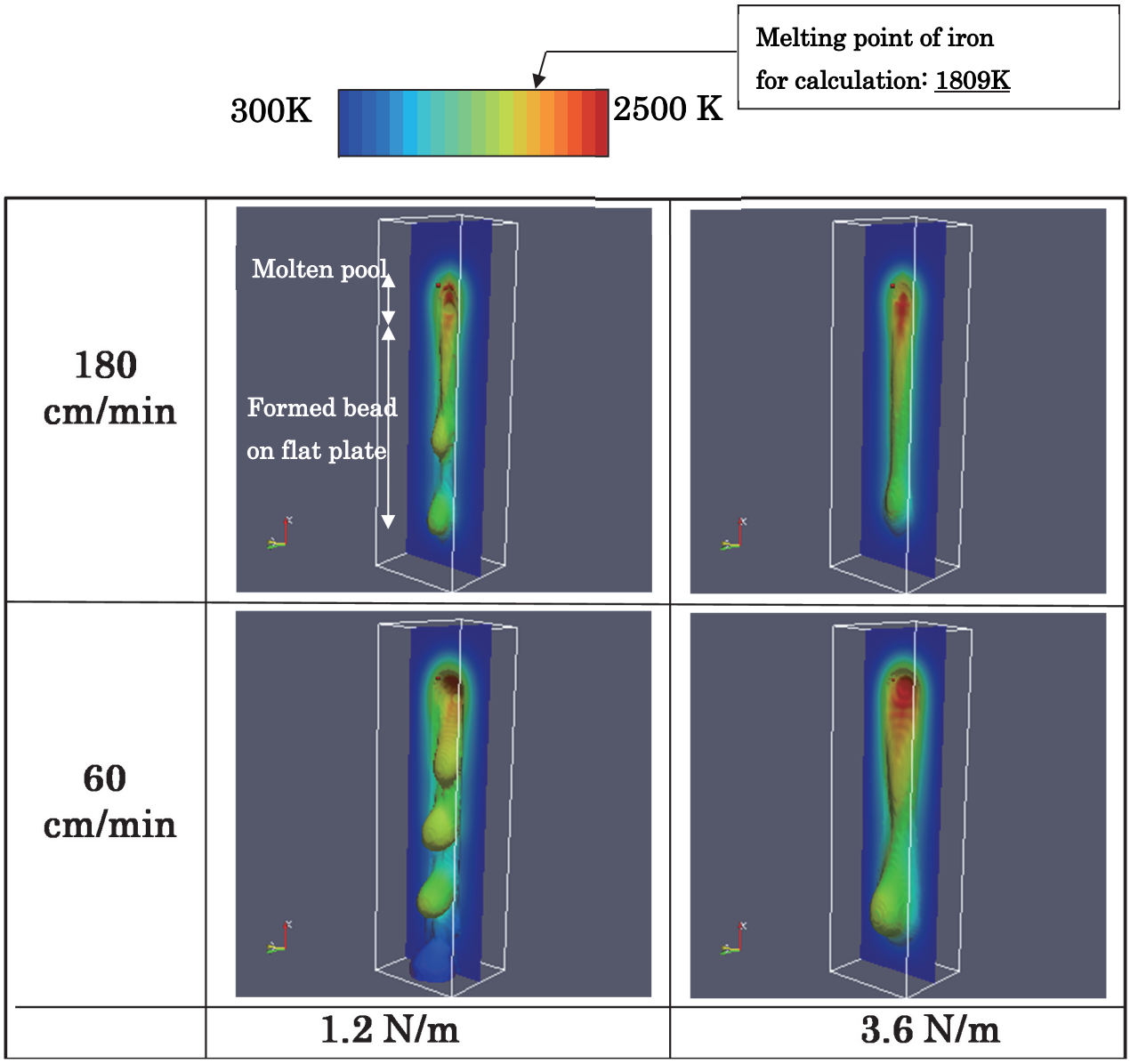


Fig.3.9 Numerical simulation of molten pool in vertical upward position by MAG Welding.

上述のシミュレーションを表面張力：1.2～3.6 N/m、溶接速度：60～240 cm/min の範囲で行い、立向上進溶接が可能な領域をまとめると、**Fig.3.10** に示すようになる。つまり、スラグを形成しない溶融池を想定すると、200A で立向上進溶接を行うためには、計算上は溶接速度を 180cm/min 以上にして溶融池を小さくするとともに、溶湯の表面張力の絶対値を通常の溶融鉄の 2～3 倍以上に増加させる必要があるという結果となった。すなわち、比較的大きな溶融池を形成する中高電流域のグロビュール移行やスプレー移行において、立向上進溶接を実施するためには、溶融金属だけで溶融池を保持することは難しく、何らかの支える機構が必須となった。さらに、溶鋼の表面張力の現実的な絶対値と照らし合わせても、また、溶接可能な速度を考慮しても、スラグの形成なしに立向上進溶接を実現する可能性は考え難い。以上のことから、立向上進姿勢など全姿勢溶接を行うためには、表面張力による保持力だけでは難しく、モールド効果のようなスラグによる溶融池の保持作用が必要となることを明らかにできた。

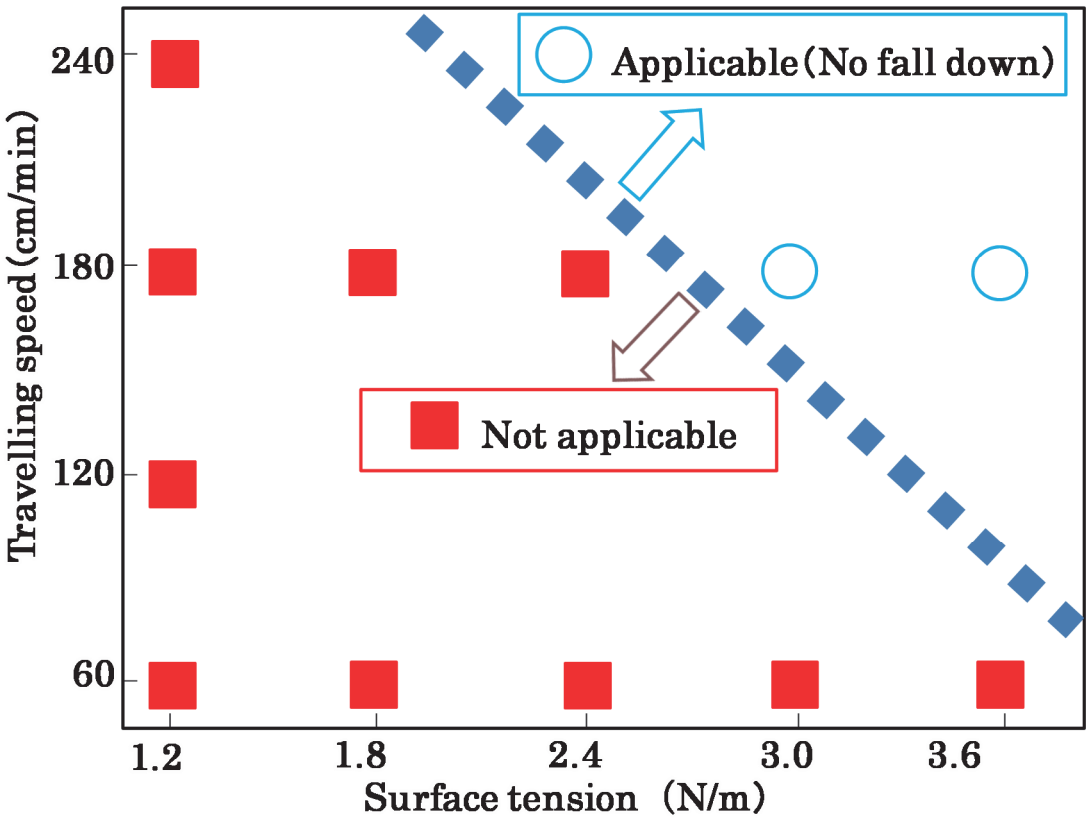


Fig.3.10 Feasible operation range of MAG welding in vertical upward position predicted by calculation.

3.4.2　モールド効果の検証

Fig.3.11 に、チタニヤ系 FCW による生成スラグの主成分となる酸化チタン（試料：ルチル鉱石の粉末, 分析雰囲気：大気）の熱特性と溶融池上のスラグ状況を示す。1700℃近傍で TG（熱重量測定）の変化を伴わない DTA（示差熱）の発熱が認められた。この示差熱分析の結果から、酸化チタンを主成分とするフラックスは 1700℃直下の温度域を融点・凝固点としており、溶融鉄の融点（約 1500℃）よりも高くなっていることが確認できた、したがって、溶接時に溶融池に対してスラグ層が固相の鋳型として作用し、溶融池を包み込んで、溶湯の垂れを抑えるモールド効果を示すものと考えられる。

以上の考察を通して、溶融池の表面張力だけでは立向上進姿勢での十分な懸垂力が得られず、溶接が不可能であることが確認できた。一方で、チタニヤ系 FCW の場合は、生成されるスラグが溶融池の垂れ落ちを防ぐ支持効果を果たしていることを明らかにできた。

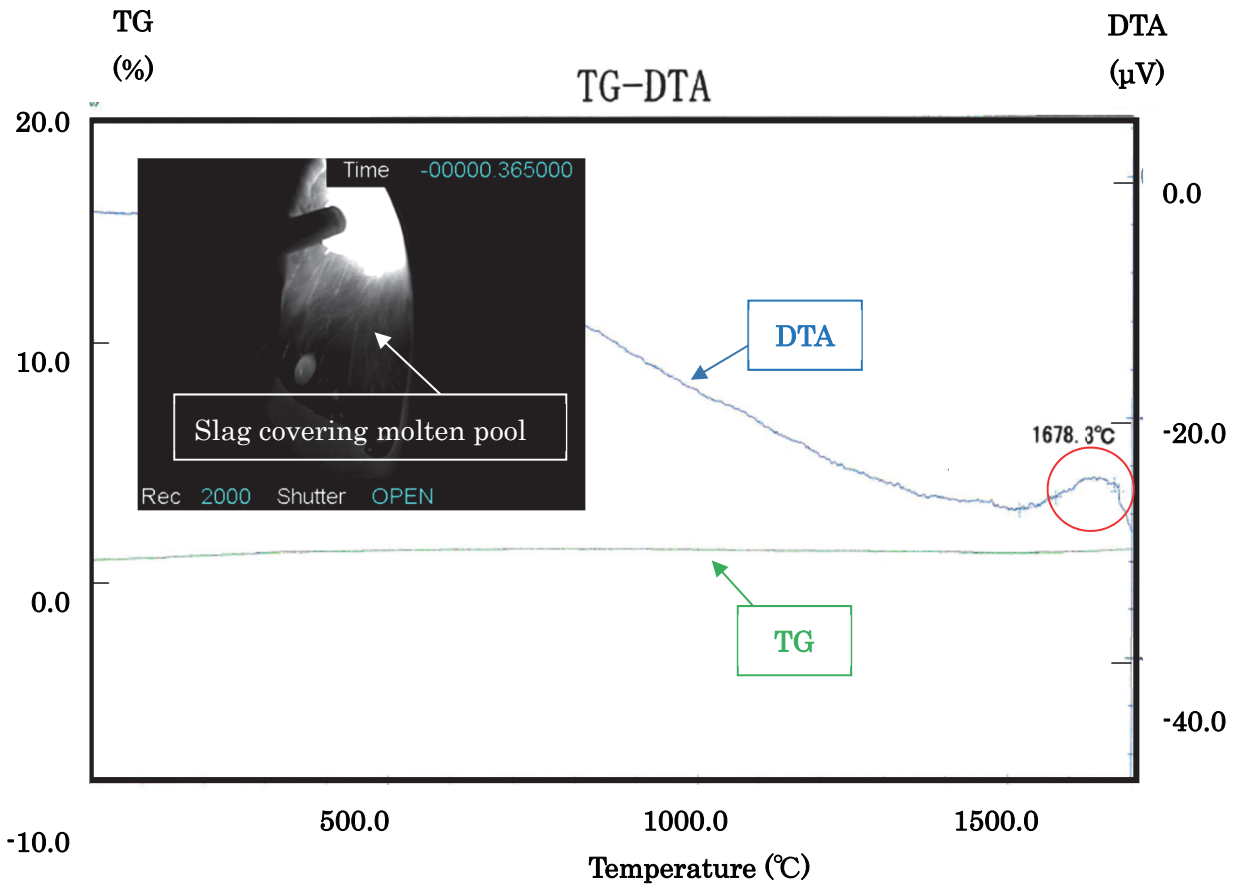
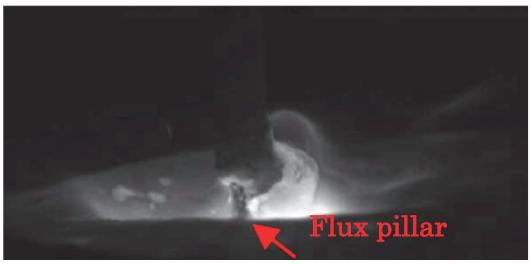


Fig.3.11 Differential Thermal Analysis of titanium oxide flux (Powder of rutile ore)

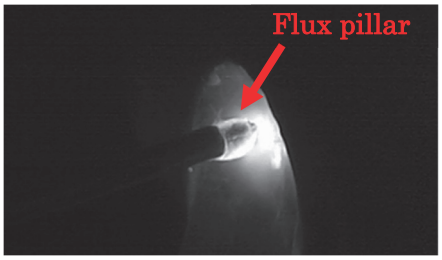
3.4.3　溶滴移行の安定性

Fig.3.12 に FCW の下向と立向の各姿勢によるアーク中の観察例を示す。FCW においては、フラックスを包む外皮金属部が、フラックスよりも先に溶融している。3.4.2 項で述べたようにフラックスの融点は外皮金属部よりも高いため、未溶融のフラックス成分がフラックス柱を形成し、ワイヤから溶融池に向かっている。従来の研究成果として、**Fig.3.12(a)**のように下向溶接においては、溶滴はフラックス柱の表面を伝って先端に形成され、鉛直下向に移行して溶融池に至ることが確認されている [115)]。溶滴はアーク反力によってワイヤ側に押し戻されるような場合もあるが、フラックス表面がガイドの役割を果たして溶滴がフラックス柱の上にとどまって、吹き飛ばされることなく、安定して溶融池へと移行できる。本研究では、**Fig.3.12(b)**に示す立向上進溶接の場合にも、下向溶接と同様な形態で溶滴がワイヤ先端に生じ、溶融池へと移行していくことを確認した。したがって、FCW では、立向や下向といった溶接姿勢に関係なく、溶融金属はワイヤから突き出たフラックス柱と溶融池との間で移行するといえる。

Fig.3.13 に、チタニヤ系 FCW とソリッドワイヤの消弧時のワイヤ先端部の外観を示す。FCW 先端に残ったフラックス柱と溶融金属の残留状況からも、フラックス柱は溶融金属よりも融点が高く、酸化物を中心とする高融点フラックス成分で構成されていることが分かる。このため、姿勢溶接においても、溶融した外皮金属が確実に溶融池への移行することが可能となり、アーク現象が安定になると考えられる。

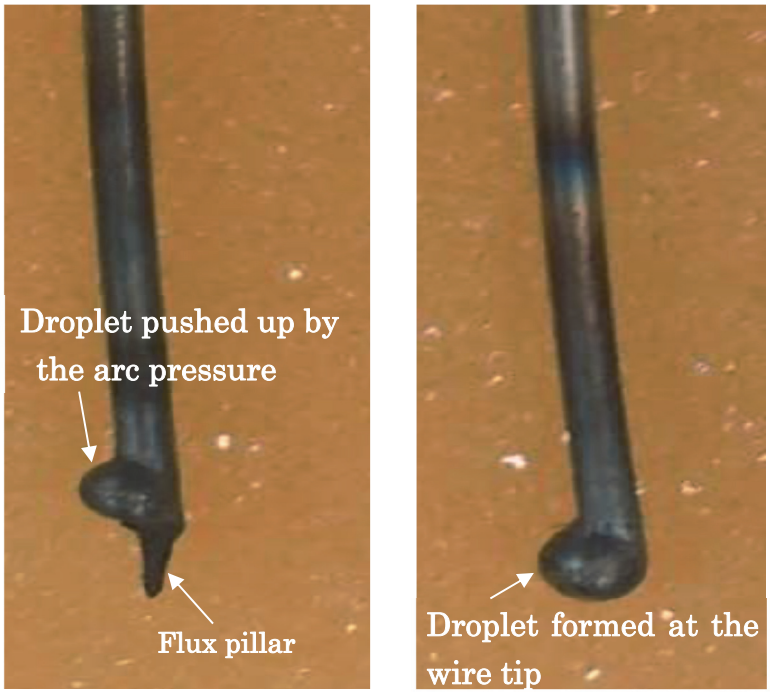


(a) Flat position(1.2mm ϕ ,300A)



(b)Vertical upward position(1.2mm ϕ ,190A)

Fig.3.12 Flux pillar during flux cored arc welding



(a) Flux cored wire　　(b) Solid wire

Fig.3.13　Appearances of the wire tips after welding

3.5　結言

チタニヤ系 FCW とソリッドワイヤを用いたマグ溶接について、細径ワイヤでの施工能率の良い中電流域以上の一般的溶接条件において、立向上進姿勢における溶接可能条件を調べた。溶滴移行並びに溶融池を高速度ビデオにより観察し、姿勢溶接における溶融池保持に関して検討・考察した。得られた結果を以下に要約する。

(1)チタニヤ系 FCW は、立向上進姿勢において、ソリッドワイヤに比較すると、垂れ落ちやハンピング、アンダーカットなどの溶接欠陥が生じない溶接条件範囲が圧倒的に広い。

(2)チタニヤ系 FCW を用いた溶接においては、溶融池表面に溶湯を覆って鋳型のような役割を果たす高融点スラグが存在する。このスラグ層によって、溶湯の垂れ落ちが防止される。

(3)チタニヤ系 FCW は、溶接姿勢によらず溶接時にワイヤ先端にフラックス柱を形成する。溶融金属はこのフラックス柱に沿って、溶融池へ移行していく。このことが、良好で安定した溶接作業性をもたらす一要素となっている。

第４章　チタニヤ系フラックス入りワイヤ溶接金属のじん性に及ぼす各種元素の影響

4.1　緒言

低温用アルミキルド鋼は、LPG の舶用タンク・貯蔵タンク、寒冷地向け海洋構造物、および圧力容器など、高い信頼性が要求される多くの溶接構造物に適用されている。近年、資源掘削の極地化や大深度化などをうけて、低温用アルミキルド鋼の適用エリアや領域は拡大して需要が増加している。適用される使用環境もシビア化の一途を辿って[116]、最近では脆性破壊に対する抵抗性能としての高いアレスト性も要求されるようになってきている[117]。

このような状況の下、低温環境で使用される構造物の健全性、信頼性、安全性を確保するために、溶接継手とその溶接施工に対して、鋼構造物への厳しい要求仕様に耐え得る高性能と、高効率施工への要求が従来以上に高まってきている。この求めに対して、低温用鋼用のチタニヤ系 FCW が開発・実用化されている。従来の被覆アーク溶接棒やソリッドワイヤに替わって品質と能率の良い全姿勢溶接への適用が可能な技術商品として、国内外の多くの業種で採用されるようになっている。

しかしながら、マグ溶接チタニヤ系 FCW による溶接金属のじん性については、溶接材料の溶接部の性能をレビュー的に紹介する報告は従来にも見られるものの[118]、ワイヤ中の添加元素(Mn,Ni,Ti,B)や不純物元素(P,Nb,V)が、溶接金属のじん性に及ぼす影響について、AW 仕様と SR 仕様とに場合分けしながら、冶金的視点から系統的に検討した例は皆無に近い。
また、製品性能の面からもチタン酸化物をフラックスとして多量に内含するチタニヤ系 FCW については、溶接後熱処理(Post Weld Heat Treatment、以下、PWHT と呼ぶ)として、SR が施された場合、著しい低温じん性の劣化を生じるという弱点があり、その機構の解明と性能改善を図ることが産業界から強く求められてきた。

そこで、本章では、マグ溶接チタニヤ系 FCW において、AW の場合と溶接後に SR を受けた場合の両仕様において、溶接金属のじん性に関して、ワイヤ中に含まれる添加元素や不純物元素の観点から検討する。

4.2　供試材料および試験方法

4.2.1　供試材料

本章では、じん性劣化が生じる機構に関して、**Table 4.1** に示す４種のグループから成る試作 FCW を準備して検討を行う。準備する溶接金属の化学成分は、基本的に JIS Z 3313/T 55 6 T1-1 M A-N3(旧 YFL-A506R)に該当する範囲とし、サイズは全て 1.2mmφ である。また、試作 FCW は外皮金属として一般軟鋼製の帯鋼を用い、ワイヤ重量比でフラックス率は 10～20 mass%としている。

Table 4.1 Outline of trial FCWs

	Valuables	Observing point of experiment result
Group 1	Deoxidizing elements (Si,Mn,Ti,Mg)	Improvement of toughness by reducing oxygen content
Group 2	γ generating elements and Ti, B	Improvement of toughness by fining crystal grains
Group 3	Content of P	Improvement of toughness by reducing the grain boundary segregated element P
Group 4	Contents of Nb and V	Improvement of toughness by reducing the impurity elements Nb and V

グループ 1 は溶接金属中の酸素量の低減を図ろうとする試作 FCW である。溶接金属中の酸素量低減によるじん性劣化回避の効果を確認することを目的とする。チタニヤ系の酸性フラックスをベースにして、脱酸効果の高い元素(Si,Mn,Ti,Mg)の添加量を変化させている。

グループ 2 は Mn,Ni および Ti,B の量を変えた試作 FCW である。溶接金属中のγ生成元素の C,Mn,Ni、ならびに結晶粒の微細化に効果があるとされる Ti-B 複合添加よって、AW と SR の両方の仕様にて、溶接金属のじん性の向上が可能か否かを確認する。

グループ 3 は P 量を変化させた試作 FCW である。溶接金属の P 量を抑制することによって、じん性劣化回避の可能性を確認する。FCW に適用するフラックス原料と鋼製外皮の両方から、溶接金属にもたらされる不純物としての P の総量を変化させている。

グループ 4 は Nb,V 量を変化させた試作 FCW である。チタニヤ系 FCW の主要なフラックス原料であるルチル鉱石に由来する不可避的不純物の Nb と V を抑制することによって、じん性劣化を回避できるか否かを確認する。チタニヤ系 FCW のフラックス主原料であるルチル鉱石の微粉から、Nb,V を順次除去してその含有量の異なる FCW を準備している。

4.2.2 試験方法

4.2.2.1 溶接条件および SR 条件

本研究では、4.2.1 項で述べた試作 FCW(1.2mmφ，4 グループ 20 種)を、Ar－20%CO_2 の混合ガスを適用して、**Table 4.2** に示す溶接条件にて溶接して試験に供する。JIS Z 3313:2009「軟鋼，高張力鋼及び低温用鋼用アーク溶接フラックス入りワイヤ」に準拠して、板厚 20mm、長さ 330mm の鋼板にて、**Fig.4.1** に示すとおりの突合せ多層溶接を行う。得られた溶接金属から試験材を作製して溶着金属の性能を評価する。また、当該試験板に大気雰囲気にて PWHT として、**Table 4.2** 下段に示す SR を施す。これらの溶接試験に用いた母材には、JIS G 3126 にて規定される SLA325B 該当材を用いバタリングは行わない。

Table 4.2 Welding and SR conditions

Polarity	Wire dia.	Current	Voltage	Welding speed	Heat input	Preheat/Interpass temperature
DCEP	1.2mm	270-280A	30±2V	25-30cm/min	18kJ/cm	100-150℃
【Shielding gas】 Ar-20%CO_2 25ℓ/mn.				【Stress relief condition】 Holding temp.: 620～680 ℃ Holding time: 2～20 h Heating & cooling rate: ≦55 ℃/h		

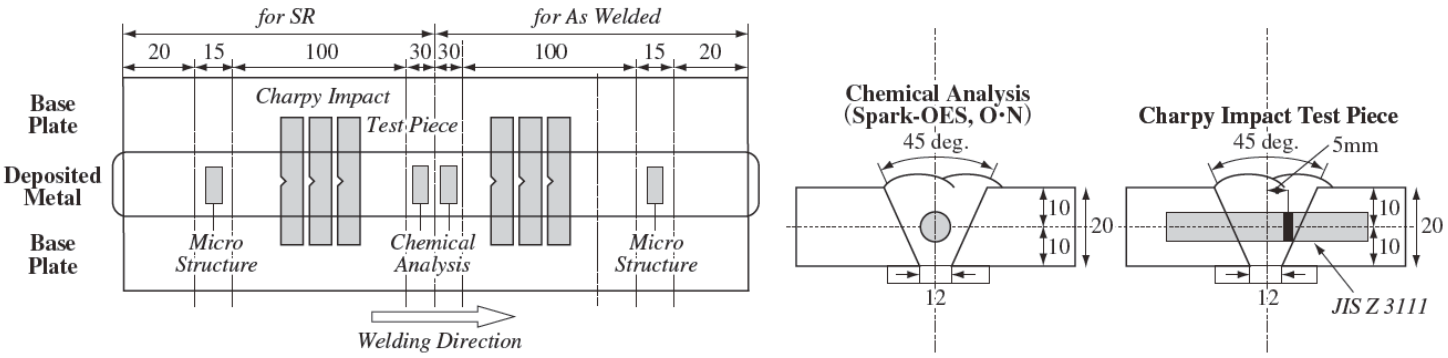


Fig.4.1 Positions of specimens for mechanical test and chemical analysis

4.2.2.2　シャルピー衝撃試験および化学成分

シャルピー衝撃試験の温度は、主として溶接材料の該当 JIS で指定されている温度（－60℃）にて実施する。試験片のノッチ位置は後続パスによる熱影響を小さくするため、原質部の占有面積が支配的となるように、デポセンターラインから 5mm のノッチずらしを行う。なお、それぞれの試作 FCW による溶接金属の化学分析の位置は、母材希釈の影響の小さい溶接金属中央部とする。

4.3　実験結果

4.3.1　溶着金属の化学成分

機械試験に用いる 4 グループ 20 種の試作 FCW による溶着金属の化学成分は **Table 4.3** に示す範囲となった。なお、表中には本章で最も良好な低温じん性を示した溶接金属の組成についても記している。

Table 4.3 Chemical composition range of all deposited metal by testing wires(mass%)

Element	C	Si	Mn	P	Ni	Ti	B	Nb	V	O
Range. (Min.～Max.)	---	---	0.90 ～1.57	0.0040 ～0.019	Tr. ～3.20	0.0290 ～0.0800	Tr. ～0.0055	<0.005 ～0.025	<0.002 ～0.023	0.044 ～0.090
Optimal	0.04	0.32	1.31	0.0080	0.95	0.0420	0.0030	<0.005	<0.002	0.044

4.3.2　チタニヤ系 FCW 溶接金属のじん性に及ぼす酸素の影響

チタニヤ系 FCW による溶接金属の酸素量とじん性の関係を調査するのに先立って、
まず、4.2.1 項の試作 FCW を用いて、酸素量に関して低減可能な水準を確認する。すなわち、フラックス成分のうち、酸素との親和力の高い添加元素の投入による低酸素化への効果を試験した。その結果例を **Fig.4.2** に示すが，Mg、Si、Mn は酸素量低減に大きな効果が認められる。また、ワイヤ中に含まれる各元素の溶接金属酸素量に及ぼす添加の効果をグラフの傾きで表現すると、その効果の絶対値は Mg(200.3)＞Si(178.6)＞Mn(58.9)の順となり、Mg が添加量あたりの低酸素化効果が最も大きくなっている。
この調査の結果，これらの脱酸性元素の FCW への添加量を調整することにより，チタニヤ系 FCW の場合でも、450ppm 程度までの溶接金属酸素量の低減は可能であることが明らかである。

次に、これらの酸素量の低減によるじん性へ効果について、試作 FCW による溶接金属中の酸素量と－60℃でのシャルピー吸収エネルギーの関係を **Fig.4.3 に**示した。溶接金属中の酸素量を低減することにより，低温じん性が著しく向上することが確認できた。

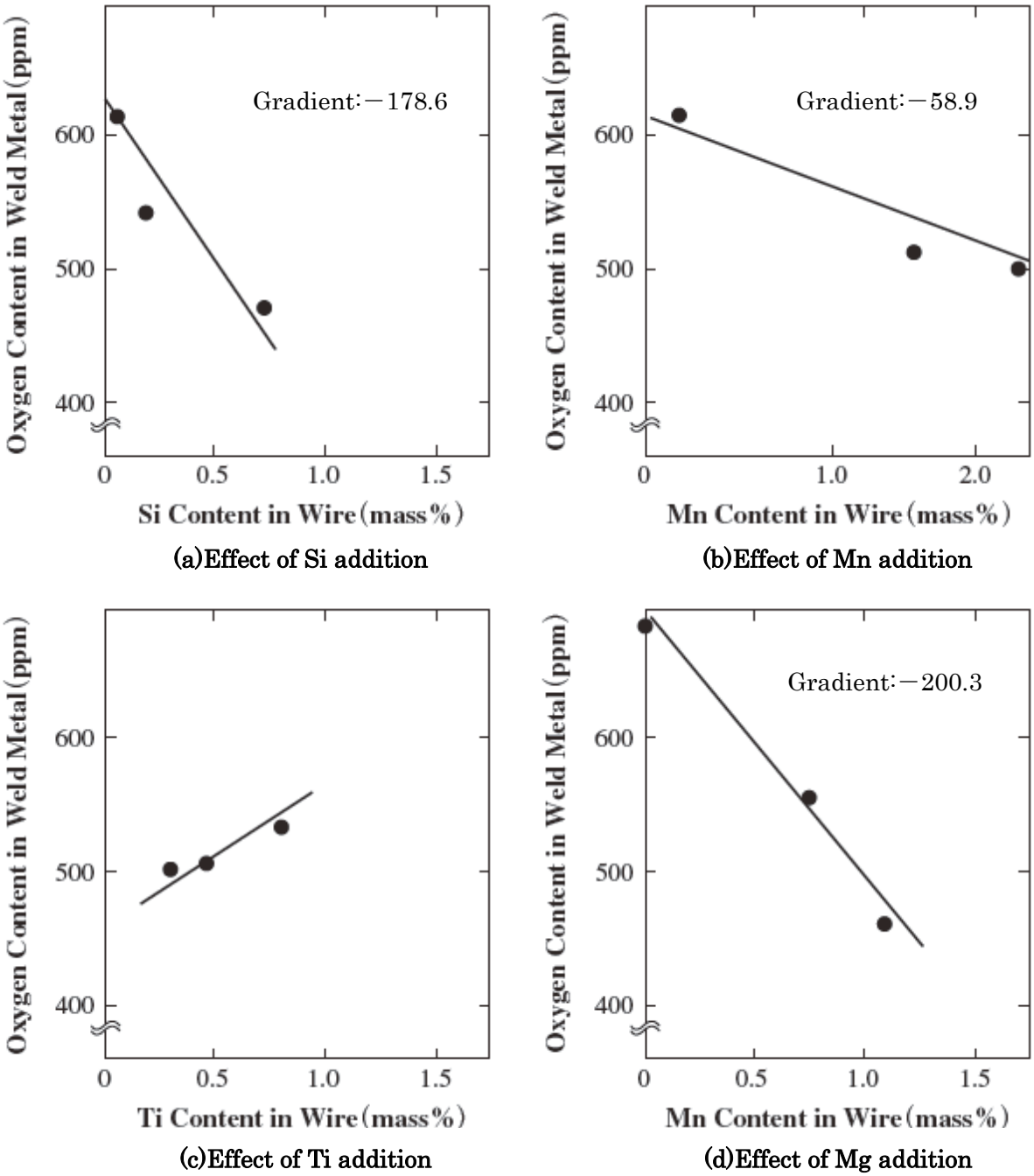


Fig.4.2 Influence of metallic components in flux on oxygen content in weld metal with titania based flux cored wires

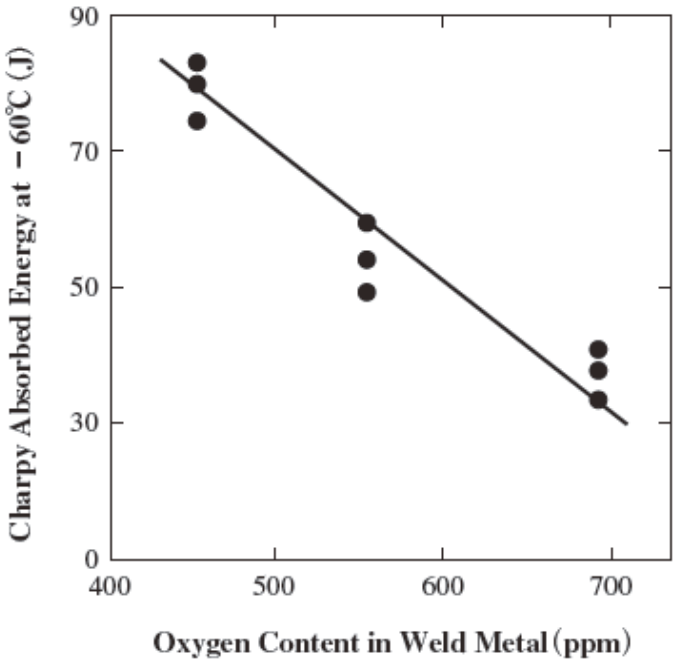


Fig.4.3 Influence of oxygen content on notch toughness of weld metal by titania based flux cored wires

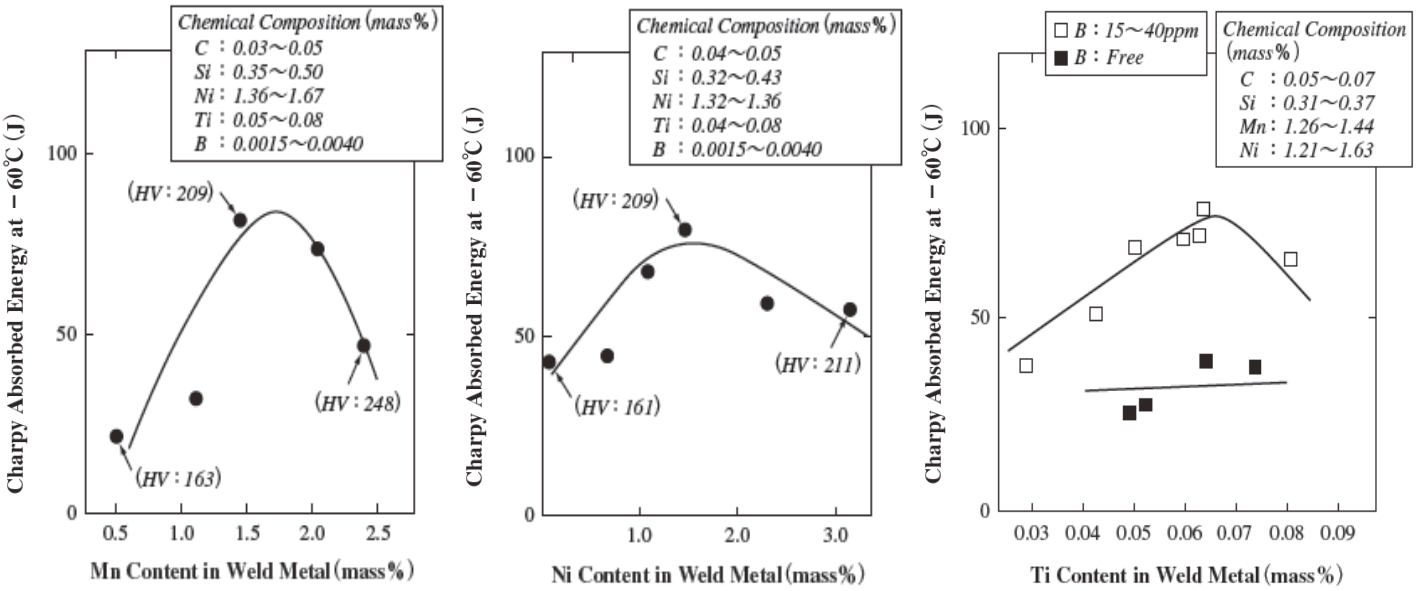
4.3.3　チタニヤ系 FCW 溶接金属のじん性に及ぼす Mn,Ni,Ti,B の影響

Mn,Ni はγ生成元素として、一般的に溶接金属の A_3 変態点を低下させて、じん性向上に効果があるとされている。その従来知見の有効性を、酸素量の高いチタニヤ系 FCW の溶接金属に対しても確認することを目的に試験を行う。なお、これらの添加元素の影響を確認するために用いた 4.2.1 項の試作 FCW は、4.3.2 項で検討の結果得られた 500ppm 程度以下まで、溶接金属の酸素量を低減できるワイヤの設計をベースとしている。

Fig.4.4(a)(b)に AW での溶接金属のじん性に及ぼすγ生成元素 Mn,Ni の効果を、溶接金属の母相の硬さ(ビッカース硬さ Hv)への影響とともに示す。溶接金属が酸素レベルの高いチタニヤ系 FCW であっても、Mn,Ni の各元素の添加量がある程度までは、靭性が向上することが確認できる。しかし、添加量がある限度を超えると、溶接金属の母相が硬化することによるじん性劣化現象が生じている。

溶接金属を含めた鉄鋼材料のじん性改善の手法では、上述したγ生成元素の添加のほかに、Ti-B の複合添加による結晶粒微細化が一般的である。すなわち、Ti の Ti 酸化物によるオーステナイト粒内でのフェライト核生成作用と、フリーB のオーステナイト粒界への偏析による初析フェライト生成抑制作用を併せたじん性改善技術が知られている [119)]。本研究では、**Fig.4.4(c)**に示す通り、これら従来の知見が、溶接金属中の酸素量が極めて高いチタニヤ系 FCW においても有効であることを確認した。すなわち、フラックスとして FCW 中に多量に含まれる酸化チタンにより、元素としての Ti が溶接金属に歩留まるチタニヤ系 FCW ではあるが、さらに、合金化チタンの添加により溶接金属へ歩留まる Ti 量を増加させて、Ti と B の FCW 中への添加の影響を調査した。酸素量の高いチタニヤ系 FCW による溶接金属の場合であっても、Ti と B の影響は同様にじん性に対して効果的であった。また、その効果は単独では大きくはなく、複合添加されることによって顕著となり、両元素の適量添加が明らかにじん性改善に有効であることが認められた。

以上では、チタニヤ系 FCW 溶接金属のじん性に関して、AW 仕様に関する結果を述べてきた。しかしながら、実施工においては AW 仕様だけでなく、重要鋼構造物や厚鋼板の構造物には、溶接金属に SR を施すことが要求される場合がある。そこで、**Fig.4.4** にて AW 仕様で良好な低温じん性を示した低酸素かつ適正な合金添加量の溶接金属に対して、SR を施した場合の性能を確認した。結果は **Fig.4.5** に示すように、SR により著しいじん性劣化を生じた。この結果は、従来、チタニヤ系 FCW が SR の施される部位には、適用できなかったことを反映している。



(a) Mn content (b) Ni content (c) Ti and B ontent

Fig.4.4 Influence of Mn,Ni,Ti, and B contents in flux on Charpy impact value in weld metal with titania based flux cored wires

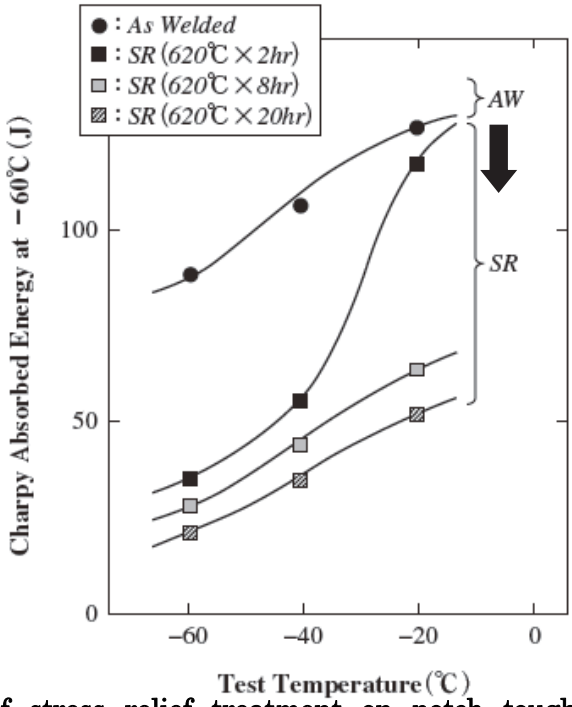


Fig.4.5 Influence of stress relief treatment on notch toughness of weld metal with conventional wire

4.3.4　チタニヤ系 FCW 溶接金属のじん性に及ぼす P の影響

製鋼過程における脱リン技術の進歩により溶接材料に用いられる線材，鋼管，帯鋼の P 含有量は、近年低く抑えられるようになり、溶接金属中の P 量が 0.02mass%を超えることは少なくなってきた。そこで、[P]<0.02mass%の範囲において、溶接金属中の P 量とじん性の関係を 4.2.1 項の試作 FCW を用いて試験した。なお、この一連の P 量の影響を確認するにあたり、前述 4.3.2 項および 4.3.3 項で得られた低酸素化と合金元素量を最適添加したワイヤ組成としている。結果を **Fig.4.6** に AW 仕様と SR 仕様の場合に分けて示す。AW 仕様では、チタニヤ系 FCW の溶接金属の場合も P の低減がじん性向上に効果的であることが認められる。しかし、SR が施される場合には、P 量を低減してもじん性改善の効果は殆ど見られない結果となった。

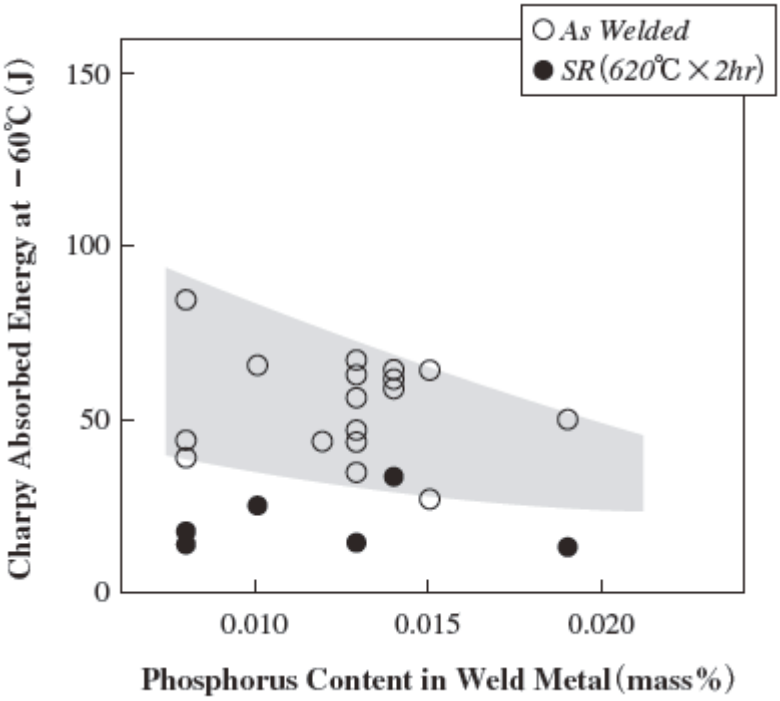


Fig.4.6　Influence of P content on notch toughness of weld metal with titania based flux cored wire under AW and SR conditions

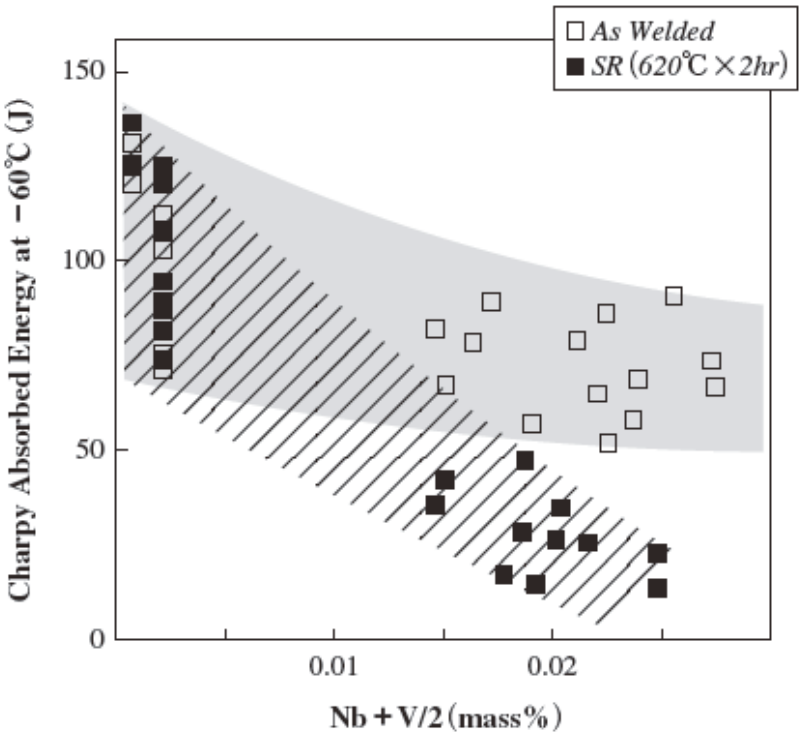
4.3.5　チタニヤ系 FCW 溶接金属のじん性に及ぼす Nb,V の影響

前述 4.3.4 項までの検討で、溶接金属中の酸素量、Mn,Ni／Ti,B 量、P 量、の制御によって AW 仕様のじん性は良好化できることが明らかとなった。しかし、それらのじん性向上策は何れも、溶接後に SR が施された場合には、良好な低温じん性を確保することはできないという結果となっている。そこで、本章では、さらなる検討としてチタニヤ系 FCW の溶接金属に特徴的に含まれる不純物としての Nb,V に着目して研究を進める。

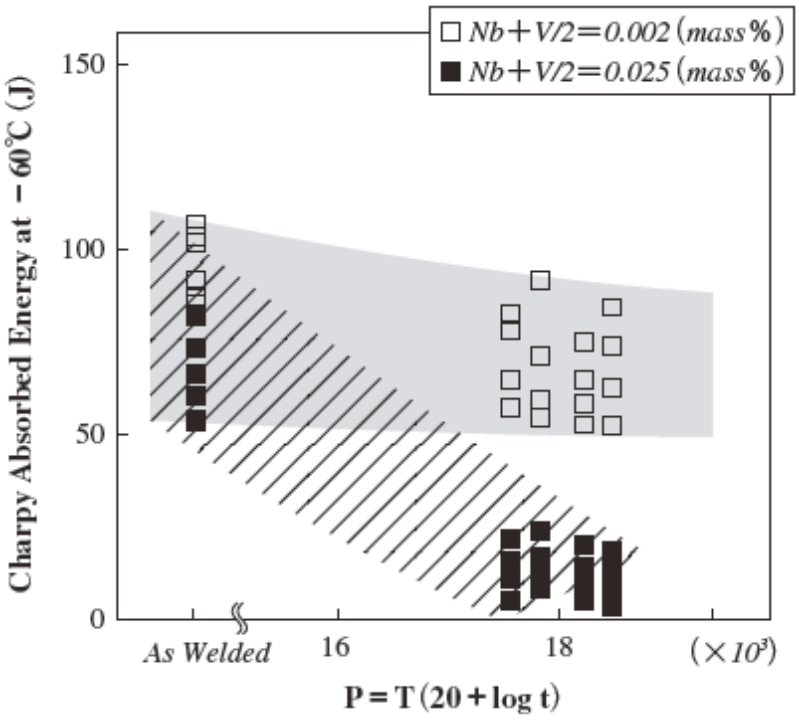
Fig.4.7(a)は、チタニヤ系 FCW に内含される Nb,V を、ルチル鉱石から段階的に取り除いた 4.2.1 項に示す試作 FCW を用いて作製した溶接金属について、Nb と V の量とじん性の関係を示したものである。AW 仕様と SR 仕様の何れにおいても、Nb と V の量(Nb+1/2V)が少ないほど低温じん性が優れるとの結果を示している。

Fig.4.7(b)には Nb と V の量の低減調整をおこなったチタニヤ系 FCW と従来ワイヤの溶接金

属のじん性に及ぼす種々の SR 条件の影響を示す。溶接金属中の Nb と V の量を低く抑えた場合，殆ど SR 脆化を起こさないことが認められた。



(a)Amount of Nb,V in weld metal



(b)Tempere parameter of SR conditions

Fig.4.7 Influence of Nb and V on notch toughness of deposited metal.

4.4　考察

4.3.2～4.3.5 項で述べてきた 4 種のグループから成る試作 FCW による試験結果から、チタニヤ系 FCW による溶接金属のじん性向上については、低酸素化、Mn,Ni／Ti,B の制御添加、低 P 化による手法で、AW 仕様においては効果は認められるものの、SR 仕様ではじん性改善の効果は認められなかった。一方、溶接金属中の Nb,V の含有量を変化させた試作 FCW による検討結果からは、Nb,V を低減することにより、SR をうけてもじん性劣化を生じない溶接金属が得られることが確認できている。

そこで、4.2.1 の **Table 4.1** に示す試作 FCW による溶接金属のじん性に関して、先ず、AW の場合に、溶接金属のじん性改善に効果があったことについて考察する。次に、SR を受けた場合には、Nb,V 量の低減をした試作 FCW にのみ、じん性改善の効果があった理由について検討を行う。

4.4.1　低酸素化の効果

4.4.1.1　酸化物

FCW に特徴的な溶接金属中の高い酸素量によるじん性への影響に関しては、一般的にチタニヤ系 FCW による溶接金属の酸素量は比較的高く、[O]=700～1000ppm 程度であることが知られている。そして、従来からこの高い酸素量が良好なじん性を得にくくしている主因であると考えられてきた。

Fig.4.8 に Fe-O の 2 元系状態図 [120,121]を示すが、常温にてγ-Fe あるいはα-Fe に固溶できる酸素量は、20ppm 程度以下であることを示している。したがって、溶接金属中に存在する大部分の酸素は、酸化物などの介在物の形で存在し、溶接金属の清浄度を下げ、じん性に悪影響を及ぼしていると考えられる。

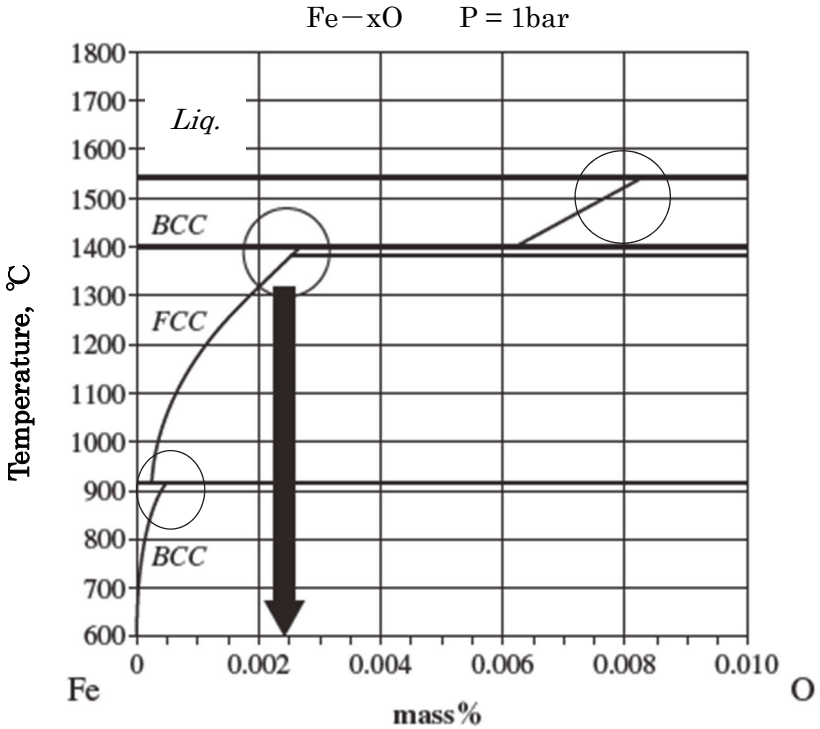


Fig.4.8　Phase diagram for Fe-O binary alloys

4.4.1.2　酸素と添加元素の親和性

前述の **Fig.4.2** に示した各添加元素によって、低酸素化に効果の差異が生じた理由を考察する。**Fig.4.9** には各種酸化物の酸素 1mol あたりの標準自由エネルギー・温度図(Ellingham diagram)を示す。低酸素化に効果のあった Mg,Si,Mn の酸化物生成の標準自由エネルギーは、酸化鉄の生成の場合(ウスタイト、ヘマタイト、マグネタイトの平均)と比較すると、図中では絶対値がより大きな側(マイナス側)に位置しており、酸素との反応性が Fe よりも高いことがわかる。すなわち、溶融した溶接金属の温度を 1500℃と仮定すると、酸化鉄の標準自由エネルギー（平均）は、約－250kJ/mol。各元素の脱酸効果は、**Fig.4.2** の傾きの絶対値から Mg(200.3)>Si(178.6)＞Mn(58.9)。1500℃での酸化物生成

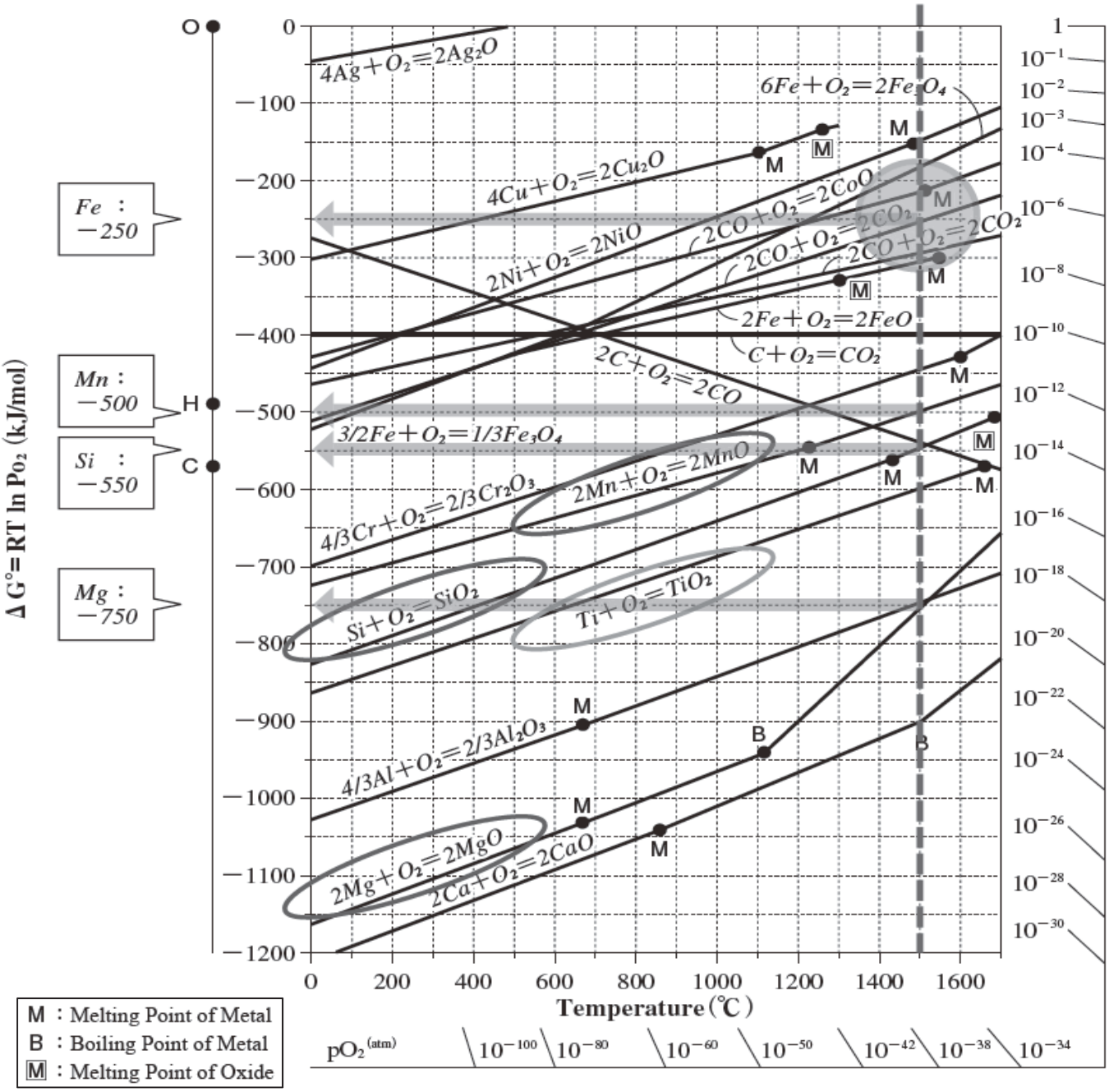


Fig.4.9　The Ellingham Diagram for selected oxides

(Source：Bulletin of the Iron and Steel Institute of Japan 1(11), 847-853, 1996-11-01)

の能力（ΔG^0_M）の絶対値は、Mg(750)>Si(550)>Mn(500)>Fe 平均(250)であり、Ti を除けば実験結果を裏付ける理由として **Fig.4.2** の結果に符合させることができる。

また、Fe 酸化物の生成とこれら金属酸化物生成との能力差（$\Delta G^0_{Fe}-\Delta G^0_M$）から考察しても、Mg>Si>Mn の順で酸素との親和性が高く、脱酸効果の差(傾きの差)について論証できる。以上述べてきた考察内容の数値を **Table 4.4** に記す。なお、Ti の影響に関しては、Mg,Si,Mn の含有量と同様の整理ができなかったが、これは Ti は FCW 中に、スラグ生成を目的に TiO_2 を主成分として、ルチル鉱石の微粉を多量に含むためと考えられる。

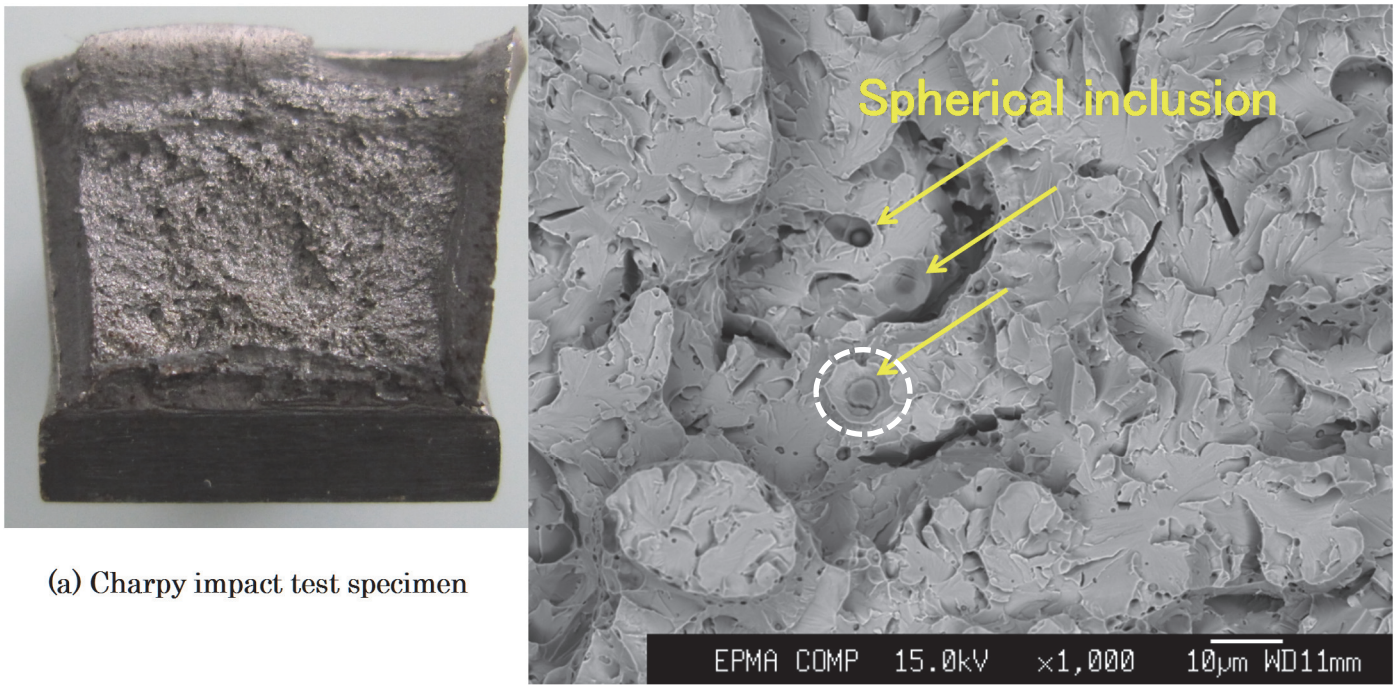
Table 4.4　Deoxidation effect of each element on the basis of the Ellingham diagram

	Deoxidation effect (Gradient) [ppm/mass%]	Oxide generation ability [ΔG^0_M] [kJ/mol]	Ability difference from oxide formation [$\Delta G^0_{Fe}-\Delta G^0_M$] [kJ/mol]
Mn	58.9	500	250
Si	178.6	550	300
Mg	200.3	750	500

(Absolute value)

4.4.1.3　酸化物系介在物によるじん性低下

Fig.4.10 には、**Fig.4.3** において、－60℃で 42J のシャルピー吸収エネルギーを示した酸素量が 700ppm のチタニヤ系 FCW 溶接金属のシャルピー衝撃試験片の破面状況を示す。



(a) Charpy impact test specimen

(b)Observation by Scanning Electron Microscope

Fig.4.10 Fracture surface of Charpy impact test piece with Titania based FCW weld metal

Fig.4.10(a)は実体顕微鏡、Fig.4.10(b)は走査型電子顕微鏡（Scanning Electron Microscope、以下、SEM と呼ぶ）による観察例である。試験片の破面からリバーパターンを追って、亀裂進展の起点と推定される近傍を観察すると、Fig.4.10(b)に示すような、割れた球状の介在物が確認できる場合があった。

Fig.4.11 には、Fig.4.10(b)で観察できた割れた球状酸化物を、酸素との親和力の高い元素を対象に面分析したものである。Ti,Mn,Si などの複合酸化物であることが確認できた。

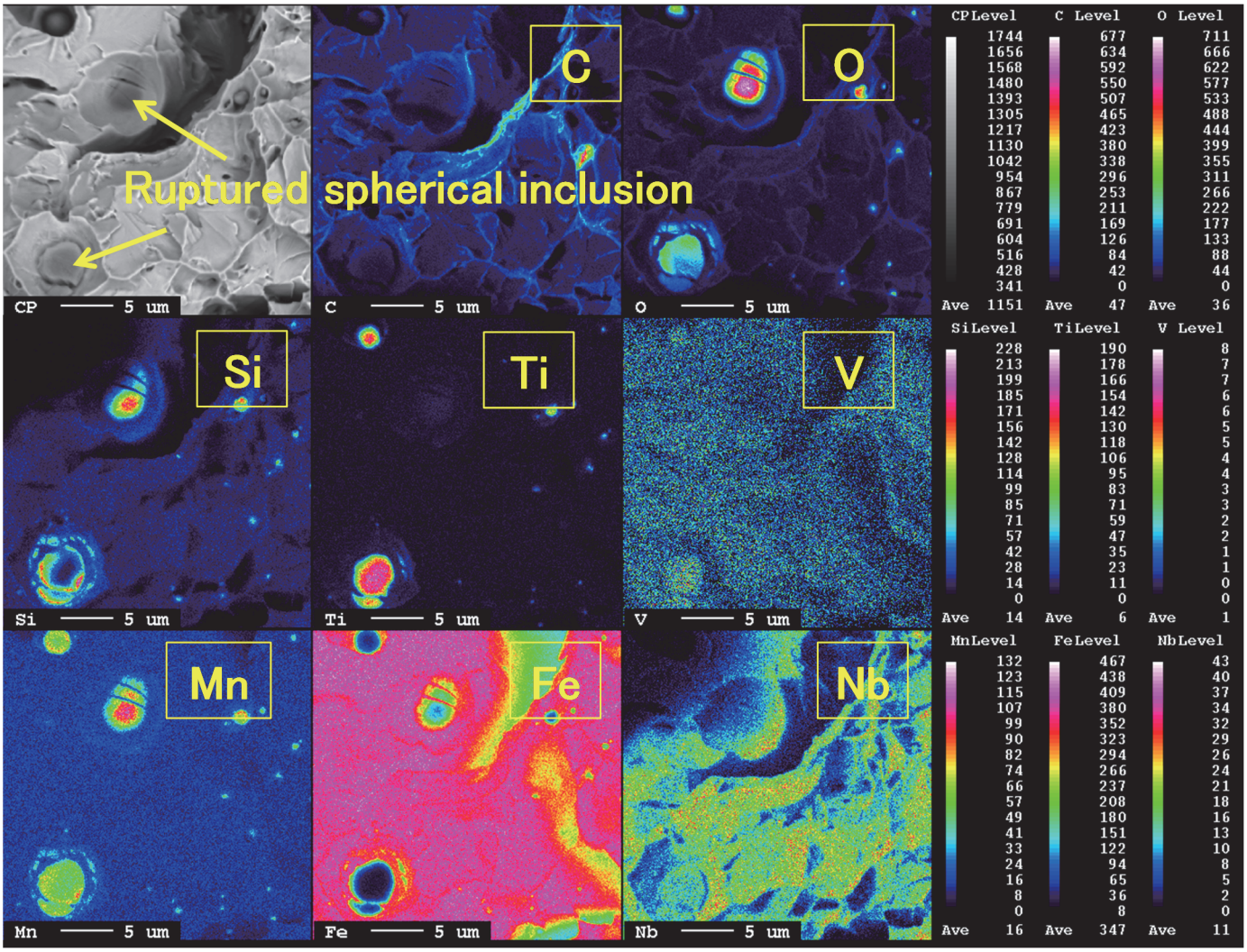


Fig.4.11 Surface analysis observation of ruptured spherical inclusion

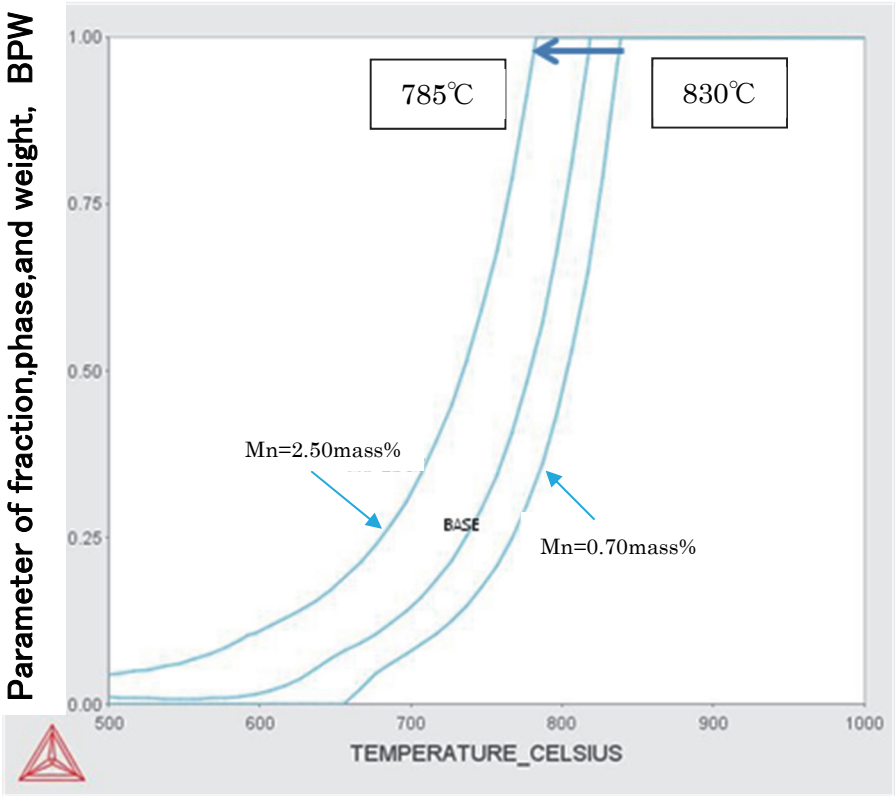
これら Fig.4.10 と Fig.4.11 の観察結果から、酸素量が高い従来のチタニヤ系 FCW の溶接金属中に多量に存在する酸化物系介在物が、衝撃試験時に割れて亀裂起点になり得る場合があり、このことが低温じん性を低くする一因となっていると考えられる。

4.4.2　合金元素添加の効果

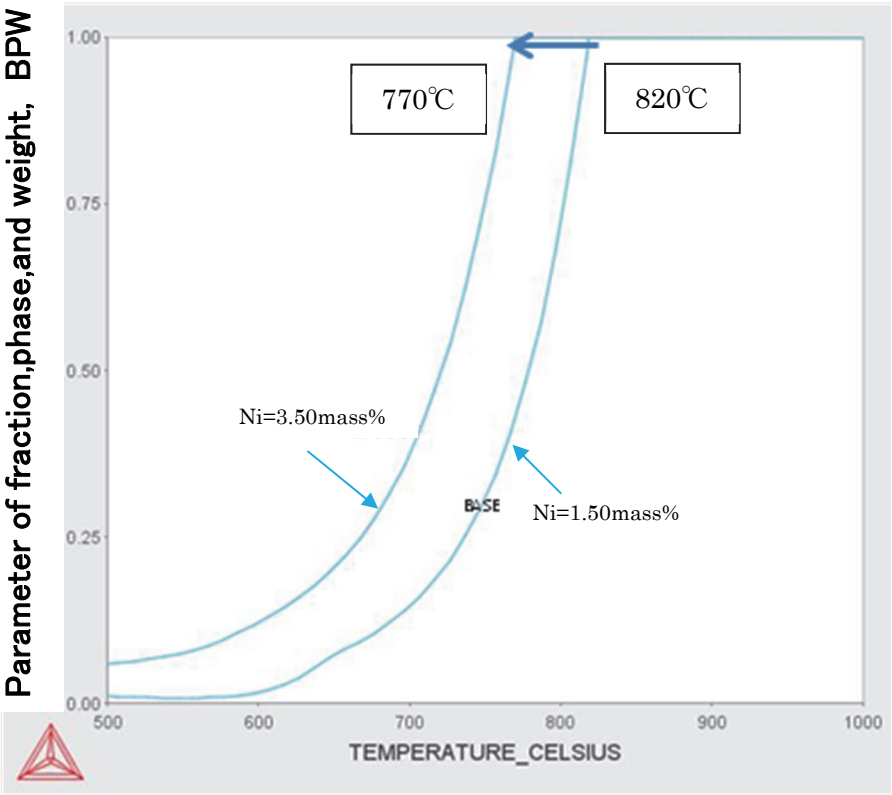
4.3.3 項で示した合金添加の効果を考察するために、サーモカルクによって検討対象成分（Mn,Ni／Ti,B）の変動による Ae_3 変態点への影響を計算する。γ生成元素である Mn,Ni と複合添加効果の大きい Ti,B での検討結果を、それぞれ **Fig.4.12** および **Fig.4.13** に示す。なお、サーモカルクでの計算上の基準とした化学成分は、**Table 4.5** に BASE として記すように C-Si-Mn-1.5Ni-Ti-B 系の、低温用鋼の溶接金属として典型的な組成とする。そして、Mn:0.70-2.50mass%、Ni:1.50-3.50mass%、Ti:0.025-0.100mass%、B:0.0030-0.0100mass% の 4 元素をパラメータとして計算を行っている。ここで、縦軸に示した BPW とは、サーモカルクのコマンドパラメータの１つであり、B:分率、P:相、W:重量を表す。BPW(FCC)＝1 とはγ分率が 1 でなくなり始める温度、つまり、$\gamma_{-Fe} \Rightarrow \alpha_{-Fe}$ という変態が開始することを意味し、その時の温度が A_{r3} 変態点を示すものである。サーモカルクの計算結果で、したがって、BPW＝1 での温度変化が大きいほど添加元素による A_{r3} 変態点低下への効果が大きいことを意味する。

Table 4.5　Study range by thermocalc observation(mass%)

	C	Si	Mn	Ni	Ti	B	N
BASE	0.04	0.50	1.30	1.50	0.025	0.0030	0.0050
Scope range of chemical components			0.70 ～2.50	1.50 ～3.50	0.025 ～0.100	0.0030 ～0.0100	

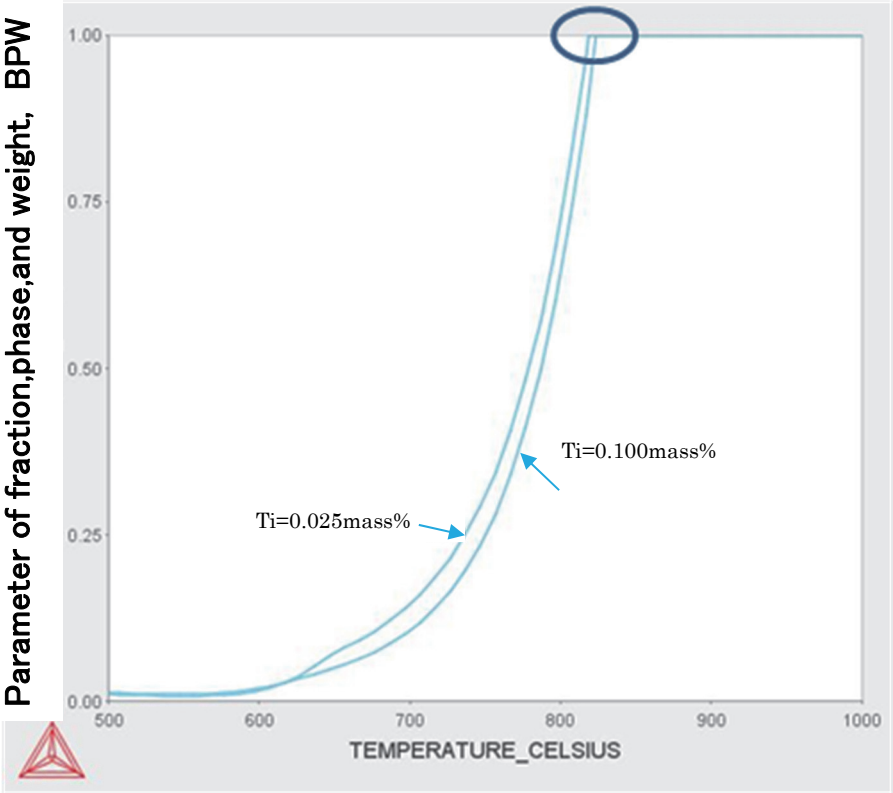


(a)Test result of Manganese（Mn=0.70－2.50mass%）

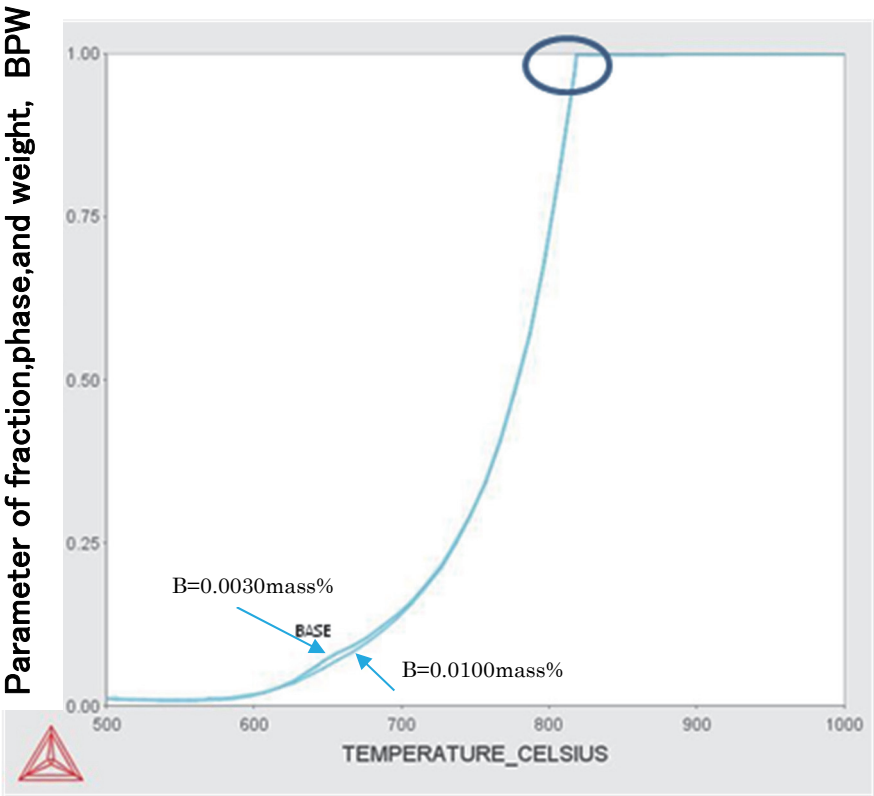


(b)Test result of Nickel（Ni=1.50－3.50mass%）

Fig.4.12　Test results of austenitic former elements by thermocalc observation



(a) Test result of Titanium（Ti=0.025－0.100mass%）



(b)Test result of Boron（B=0.0030－0.0100mass%）

Fig.4.13 Test results of grain refining elements by thermocalc observation

Fig.4.12 に示す如く、γ生成元素の Mn,Ni は両方とも添加量を増加させると、Ar_3変態点(BPW=1)が図中の矢印(←)で示すように低下している。したがって、4.3.3 項の **Fig.4.4** で示すように、Mn,Ni はともに添加量の増加に伴って、A_3変態点が低温度側に移動し、α_{-Fe}析出時の急冷効果が高まって、組織微細化が進んで靭性が向上したものと考えられる。一方、Mn,Ni ともに添加量によるシャルピー吸収エネルギーに極大値が現れるのは、添加量の増加に伴って、炭素当量 Ceq を上昇させ、溶接金属の母相が固溶硬化して、じん性を低下させる影響が働いたためであると考えられる。また、Mn の場合は、固溶硬化だけではなく、ある程度以上の添加で高張力鋼の場合と同様に M-A Constituent (島状マルテンサイト)の析出が生じているとも考えられる。

次に、**Fig.4.13** に示した Ti,B 添加量の変動によるサーモカルクでの計算結果では、Ar_3点は殆ど変化していない。したがって、Ti,B のじん性向上への効果は、Mn,Ni とは機構が異なり、いわゆる Ti-B の複合添加効果によるじん性改善効果が生じたものと考えられる。そのことは、**Fig.4.4(c)**において、B 添加をせずに、Ti の単独添加ではじん性改善効果が殆ど表れなかったことからも裏付けられる。

以上、述べてきた合金元素の添加によるじん性改善手法は、前述の **Fig.4.5** で示した如く、AW では効果があるものの、SR が施される場合には有効な手段とはなり得ないことが明らかである。そのため、一般的に再結晶温度以下で行われる SR という溶接後の熱処理でじん性劣化が生じていることを考慮すると、熱サイクルの前後で結晶粒径に変化は生じないとみなせる。そのため、SR によるじん性劣化の理由は、熱履歴によって生じる P や S による粒界脆化、あるいは粒内への微細炭化物の析出などに原因がある可能性が考えられる。

4.4.3　溶接金属中の P による影響

一般に P，S は共に液相，固相間の凝固温度範囲を大幅に広げ，粒界偏析を生じ易く，じん性や耐割れ性に悪影響をおよぼすことが知られている。

本研究でも、前述 4.3.4 項の **Fig.4.6** から、溶接金属中のリンの量を低減すると（P 範囲：0.004～0.019mass%）、シャルピー衝撃エネルギーは AW では向上した。しかし、SR を施すと、P 量によるじん性への有意差はなく一様に低かった。また、AW に比べて、SR 後のシャルピー吸収エネルギーの絶対値も著しく低くなっている。

このことは、P の粒界への偏析に関して、AW の場合は、後続パスの熱サイクルの影響で P が粒界まで拡散してそこでトラップされ、その傾向は P 量が多いほど著しくなるものと考えられる。そのため、P 量の低減は AW の溶接金属のシャルピー吸収エネルギーを向上するのに有効であると考えられる。一方、SR の場合は、P 原子にとって十分な拡散時間があるために P 原子は粒界までの移動を完了して、粒界で平衡偏析量に至っているものと考えられる。そのために SR を受けた場合は、[P]=0.004－0.019%の範囲では、もともとの溶接金属の母相の P 量の多寡に関わらず、シャルピー吸収エネルギーは、著しく低くなっているものと考えられる。

P の粒界偏析挙動に関して、岡内らは、P と同様に粒界偏析を生じやすい S との相互作用を考慮した競合偏析理論[122,123]を、平衡状態だけではなく非平衡状態まで拡張した理論[124,125]に基

づき算定している。温度 T と時間 t の関数として、P の溶接金属中の偏析可能な最大粒界濃度が次式で与えられている。

$$C_{GB,P}^{\infty}(t) = \frac{C_B^P \exp(\Delta G^P/RT)}{1+C_B^P \exp(\Delta G^P/RT)+C_B^S \exp(\Delta G^S/RT)}$$

$$\Delta G^P = \Delta G_0^P + \beta C_{S,N}^S (t - \Delta t)$$

ただし、

C_B^P：P の初期濃度　　⊿C_B^P：P の初期濃度

C_B^S：S の初期濃度　　⊿C_B^P：P の初期濃度

β：他の粒界偏析元素である S との相互作用係数

R：気体定数

したがって、P に注目して、S の濃度を一定と仮定した場合、P の溶接金属中の粒界偏析としての最大粒界濃度は、P の初期濃度 C_B^P が高いほど大きくなることになる。

これらの理論解析の結果によれば、P の熱サイクルによる粒界偏析は、AW の場合は、P 量が低いほど粒界偏析量も少なく、じん性が良好であることを導出できる。一方、SR の場合は、温度 T と時間 t ともに、P が粒界に偏析するのに十分であり、偏析が平衡状態に達して粒界を脆弱化させるのに十分な平衡偏析量に至っている。そのため、今回の P の成分範囲(P＝0.004～0.019mass%)では、溶接金属中の P 量の多寡にかかわらずじん性は総じて低くなっていると考えられる。

4.4.4　溶接金属中の Nb,V による影響

Fig.4.7 にて[Nb＋1/2V]という指標を用いて溶接金属の機械的性能を評価したが、これは、Nb,V の主要な析出物が炭化物であり、析出して溶接金属の母相を脆化させ、機械的性能に影響を及ぼすとの考察に基づいている。すなわち、炭化物析出の影響度において、V は Nb の 1/2 と考えられるため、[Nb＋1/2V]という重加算係数をつけた指標を溶接金属の母相の評価に用いたものである。

Table 4.6 は Nb,V が鋼中に析出させると考えられる典型的炭化物を 1mol 生成するために必要な Nb,V の量を算出したものである。Nb は、Fe−C 系の鋼中においては、立方晶 NaCl 型の Nb 炭化物が認められるとした盛らの報告 [126]があり、ブラウアー(G.Brauer)やレッサー(R.Lesser)らは、この Nb 炭化物の化学組成を NbCx(0.7＜X＜0.92)で表している [127,128]。一方、V については千葉らが、鋼中の V に関する炭化物分散として、α_{-Fe} の溶接金属の母相中において V_4C_3 炭化物を報告している [129]。

これらの先行報告の内容を踏まえ、Nb と V のそれぞれの鋼中に析出する代表的炭化物を 1mol 生成するために必要な量を、Nb と V の重量比で、ほぼ 2:1 の関係に近似している。結果として、Nb と V の炭化物の析出量を示す指標として、[Nb＋1/2V]が適切であり、前述した **Fig.4.7** にて、Nb+1/2V の増加によって、SR 後の溶接金属の母相のじん性が低下することは、Nb と V の炭化物析出による脆化も一因であることを示唆するものと考えられる。

Table 4.6 Required Nb and V for unit precipitation

	Atomic radius	Atomic weight	Atomic number	Typical carbonete for precipitation	Required mol for precipitation	Required mass/unit carbonate(g)
Nb	146 pm	92.90638	41	NbCx (0.7<x<0.92)	5/4	116.1
V	134 pm	50.9415	23	V_3C_4	4/3	67.8

4.5　結言

チタニヤ系 FCW による溶接金属のじん性に及ぼす添加元素の影響について、AW と SR でのじん性評価の結果から、低温じん性の劣化を生じないチタニヤ系 FCW の要素技術に関わる知見として以下の結論を得た。

（1）チタニヤ系 FCW に特徴的な溶接金属中の高い酸素量は、酸素との親和力の高い元素をワイヤ中に加えることにより、450ppm 程度まで低減できる。また、この酸素量低減の効果により、AW 仕様でのじん性は改善した。なお、固溶しきれない溶接金属中の酸素量は、酸化物を形成して母相中に介在物となって分散し、シャルピー衝撃試験時の亀裂の発生起点となる場合もあることを確認した。

（2）γ生成元素 Mn,Ni をワイヤ中に添加することにより、溶接金属の A_3 変態点を低下させて結晶粒を微細化し、じん性を向上させるという鋼の強靭化策は、酸素量の高いチタニヤ系 FCW の溶接金属の場合も AW 仕様では有効であった。しかし、SR 仕様では、全くじん性改善の効果が認められなかった。また、この結果は Ti-B の複合添加による場合も同様であった。

（3）溶接金属中に含有される P に関し、AW の場合は、溶接金属中の P が低いほどじん性は改善する。しかし、SR が施された場合には、溶接金属中の P 量の低減によるじん性改善効果は見られなかった。

（4）チタニヤ系 FCW に特徴的なルチル鉱石に由来する Nb と V は、溶接金属に持ち込まれた場合、AW と SR の何れの仕様でもじん性を劣化させた。また、Nb,V の存在により、SR を受けた溶接金属には著しいじん性劣化が生じた。

（5）シャルピー衝撃試験後の試験片の破面には、亀裂起点となったと考えられる酸化物系介在物の割れが確認できた。そのため、酸素量が高い従来のチタニヤ系 FCW の溶接金属に多数存在する酸化物系介在物が、低温じん性が低くする一因となっていると考えられた。

第５章　チタニヤ系フラックス入りワイヤ溶接金属のじん性に及ぼすミクロ組織の影響

5.1　緒言

近年、世界的な資源・エネルギーの需要増大とともに、LPG や LNG など液化ガス関連施設や、寒冷地で操業する海洋構造物など、厳しい環境で運用される鋼構造物に低温用アルミキルド鋼の適用が増加している。それらには、構造設計上、高い信頼性が要求され、優れた低温じん性を実現するための溶接材料と施工法が求められてきた。これらの産業界からのニーズに対して、全姿勢で高効率に作業性良く溶接施工を行える溶接材料として、チタニヤ系 FCW が多用されるようになってきている。しかしながら、チタニヤ系 FCW には、その溶接金属の低温じん性が十分とはいえない弱点があり、根本的な性能改善が求められていた。

こうした市場状況を鑑み、本研究ではチタニヤ系 FCW による溶接金属のじん性向上に対して、添加元素や不純物元素がミクロ組織に及ぼす影響を確認しながら取り組んでいる[112)]。前述の第４章では、各種元素の影響によって生じるミクロ組織の差異について検討した。そして、特に、チタニヤ系 FCW の溶接金属に特徴的な酸素量が高いことと、不純物として Nb,V を含有することが、低温じん性を劣化させる原因となっていることを明らかにしてきた。

そこで、本章では、溶接金属中の酸素量の低減や Nb,V の抑制とミクロ組織の相関を調査し、ミクロ組織の挙動からじん性向上への改善策を検討した。以下に取り組んだ内容をまとめる。

5.2　供試材料および試験方法

5.2.1　試作フラックス入りワイヤ

溶接金属の酸素量によって相変態温度と清浄度が変化することが従来より知られていた[118)]。本章では、従来の溶接材料（被覆アーク溶接棒、サブマージアーク溶接材料、ミグソリッドワイヤ等）よりも、はるかに高い酸素量を有するチタニヤ系 FCW 溶接金属のじん性に関して、調査と考察を行う。先ず、第４章の **Table 4.1** で示したグループ１の試作 FCW を用いて溶接金属を作成し、Si,Mn,Ti,Mg やそのフェロアロイの金属粉などの強脱酸剤となるフラックス成分を添加して、可能な範囲で低酸素化をはかりじん性改善への効果とミクロ組織の関係を検討する。

次に、グループ４の Nb,V 含有量を変化させた溶接金属の試験では、チタニヤ系 FCW の主要フラックス原料の酸化チタン原料であるルチル鉱石には、0.5mass%程度の Nb と V の酸化物が含有されているが、これを段階的に分析限界以下まで低減したフラックスにて試作 FCW を作製して、Nb,V 量の異なる溶接金属を準備し、SR を受けた場合のじん性とミクロ組織について検討する。なお、調査に供した溶接金属の化学成分は、全て当該 FCW の JIS 規格である Z3313/T 55 6 T1-1 M A-N3 に準ずる範囲とする。

5.2.2　試験方法

5.2.2.1　溶接条件および SR 条件

5.2.1 項で述べた試作 FCW を用いて、JIS Z 3313:2009「軟鋼，高張力鋼及び低温用鋼用アーク溶接フラックス入りワイヤ」に準拠して、第 4 章の **Table 4.1** および **Fig.4.2** に示す溶接条件にて Ar－20%CO_2 の混合ガスを用いて、突合せ多層溶接を行う。なお、母材は JIS G 3126:2009 に規定された SLA325B で、板厚 20mm、長さ 330mm の鋼板を使用しバタリングは行わない。

5.2.2.2　シャルピー衝撃試験および化学成分

作製した溶接金属から、ミクロ組織観察試料、シャルピー衝撃試験片、ならびに化学成分分析用試験片など各種試験の試料を切り出して性能を評価する。

シャルピー衝撃試験は、対象とする溶接材料の該当 JIS 規格で規定されている－60℃にて実施するとともに、vTrs や上部棚エネルギーを確認する目的から－40℃，－20℃でも実施する。なお、試験片のノッチ位置は、後続パスによる熱影響を小さくするため、原質部の占有面積が支配的となるように、デポセンターラインより 5mm のノッチずらしを行う。また、それぞれの試作 FCW による溶接金属の成分分析は、スパーク放電発光分光分析法(SPARK-OES，通称カントバック QV)にて行い、O と N の分析は不活性ガス中加熱融解法により行う。

5.2.2.3　不可避的不純物元素 Nb,V の挙動調査

本研究では前述第 4 章において、チタニヤ系 FCW 溶接金属の代表的不純物である Nb,V のじん性への影響について調査し、AW と SR の何れの条件下においても、溶接金属中の Nb,V が少ないほど良好なじん性が得られることを確認している [130)]。

そこで、本章では特に Nb,V の挙動の調査を目的として、**Table 5.1** に示すように、Nb,V の有無と SR の有無を交絡させ、4 種類の溶接金属を試料として作製して各種調査を行う。

Table 5.1　Chemical compositions of all-deposited metal by test wires

(mass%)

Specimen	PWHT	C	Si	Mn	P	S	Ni	Ti	V	Al	Nb	O	N
1	As welded	0.03	0.48	1.27	0.007	0.008	1.57	0.053	0.018	0.008	0.021	0.042	0.0048
2	SR(620℃×3h)												
3	As welded	0.04	0.32	1.31	0.008	0.005	0.95	0.042	* <0.002	0.005	* <0.005	0.043	0.0042
4	SR(620℃×3h)												

＊ Content of Nb, V : Less than analisable limitation of Spark-OES method

5.2.2.4　抽出レプリカ試料による調査

Table 5.1 に示す Specimen1～4 の 4 試料から、それぞれの原質部を切り出し、抽出レプリカ試料を作製して分析電子顕微鏡(Analytical Electron Microscope、以下、AEM と呼ぶ)にて観察する。

抽出レプリカ試料によるミクロ調査では，まず、粒界や粒内に観察される析出物の形態や析出状況等を調べ、次に、形状や析出位置別に典型的であると思われる析出物を、エネルギー分散型 X 線分析（Energy Dispersive X-ray Spectrometry、以下、EDX 分析と呼ぶ)、および電子線回折により調査する。なお、これらの抽出レプリカ試料の観察と並行して、光学顕微鏡や走査型電子顕微鏡（Scanning Electron Microscope、以下、SEM と呼ぶ)による観察も行う。

5.2.2.5　抽出残渣観察による調査

各試料に電解用の通電端子を設け，電解研磨を施した後に、テトラメチルアンモニウムクロライドをアセチルアセトンとメタノールの混合溶媒に溶解させた溶液を用いて、定電位電解抽出を行う。なお、抽出濾過には、0.22μm の孔径フィルターを用いる。これら抽出残渣の EDX 分析条件は Table 5.2 および Table 5.3 に示すとおりである。

Table 5.2 X-ray measurement conditions of the extraction residue

Specimen	Accelerating voltage (kV)	Current (mA)	Target	Range: 2θ (degree)	Scale (CPS)	Remarks
Extraction residue	40	200	Cu	10－90	12,000	Mono-chrome

Table 5.3 Analysis conditions by EDX

Specimen	Accelerating voltage (kV)	Beam current (A)	Analysis dia. (μmφ)	Analysis area (μm^2)	Analysis time (Sec)	Remarks
Extraction residue	25	2×10^{-10}	ar.1	1200×900	180	Semi-quantitative analysis

5.3　実験結果

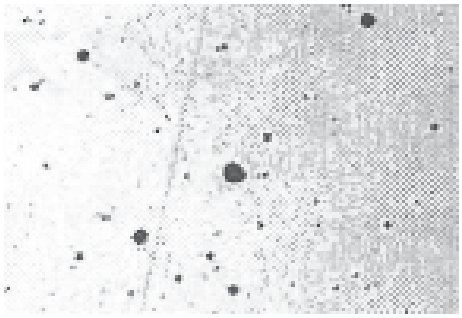
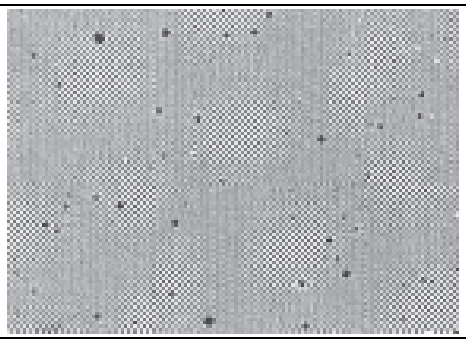
5.3.1　酸素量と介在物

溶接金属の詳細な実験に先立って、汎用のチタニヤ系 FCW(AWS A5.20 E71T-1M)と、塩基性系 FCW(AWS A5.20 E71T-5M-J)の溶接金属の差異を比較調査した結果を Table 5.4 に示す。溶接金属中の酸素量はチタニヤ系 FCW では 720ppm であるのに対して、塩基性系 FCW では 420ppm であり大きな差が認められる。じん性値に関しては、塩基性系 FCW の溶接金属では vE-60℃の値が 65J であり、チタニヤ系 FCW の 13J とは大きな差があった。

いずれの溶接金属も鋼中への酸素の固溶限(常温で[O]=20ppm 程度以下)をはるかに超えた酸素量によって、母相中に非金属介在物が多量に生成されていることが確認されたが、塩基性系 FCW のほうが溶接金属の酸素量が低いため、やや清浄度が高く、じん性も比較的良好である。チタニヤ系 FCW 溶接金属の清浄度に直結する介在物の典型的な観察例を **Fig.5.1** に示す。介在物は 0.5～2μm 程度の直径を有する球状のものが主であり、粒内および粒界を問わず溶接金属の母相全面に分散している。これらの球状介在物の EDX 分析によれば、Ti を主要成分の 1 つとする Ti-Mn-Si-O 系複合酸化物であることが確認できた。

Table 5.4　Comparison of weld metal's performances by Titania and Basic FCWs

Slag type of FCW	Chemical Composition (mass%)										
	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	V	Cu	O
Titania	0.07	0.48	1.16	0.01	0.01	0.01	0.02	0.01	0.01	0.01	0.072
Basic	0.07	0.45	1.40	0.01	0.01	0.02	0.03	0.02	<0.01	0.02	0.042

Slag type of FCW	Charpy absorbed energy 2vE, J		Microstructure
	−30℃	−60℃	25 μ m
Titania	68	13	
Basic	130	65	

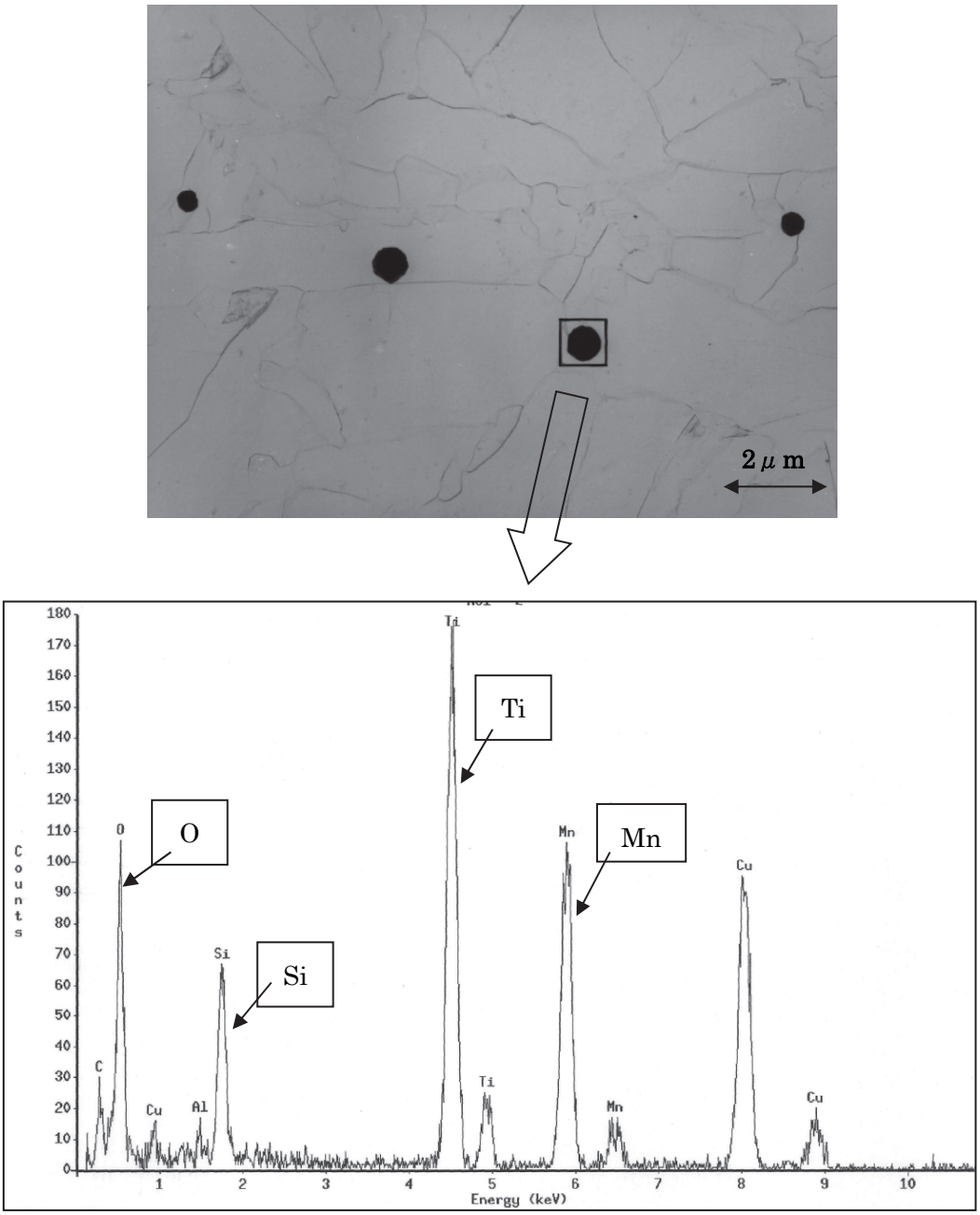


Fig.5.1　Inclusion in the weld metal by Titania-based FCW

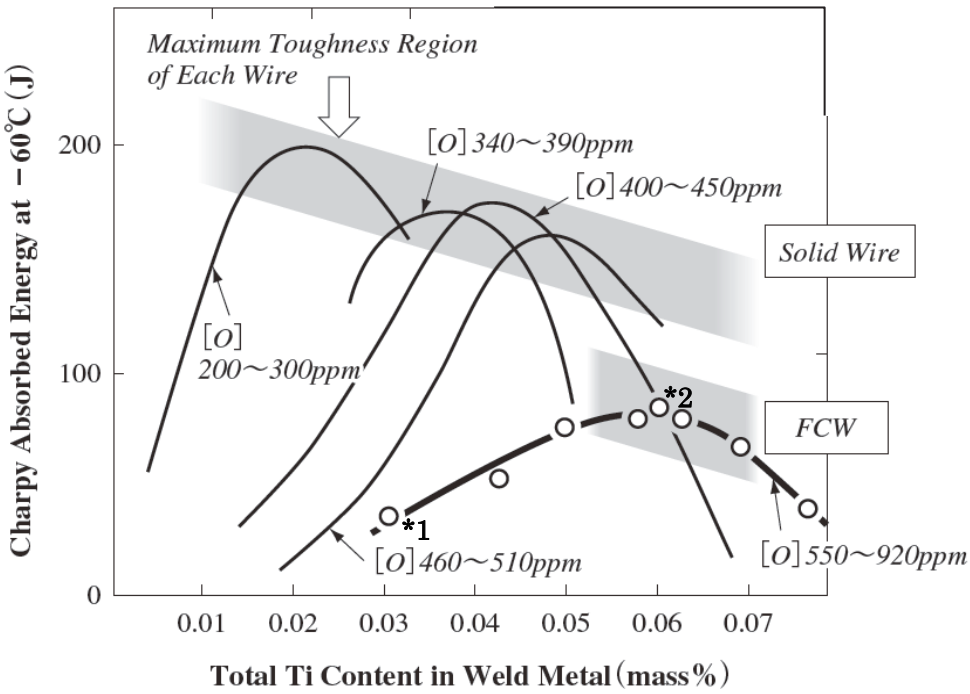
チタン酸化物をフラックスの主成分とするチタニヤ系 FCW では、溶接金属中での Ti の挙動は他の溶接材料よりも大幅に複雑になっていると思われる。そこで、本章ではチタニヤ系 FCW 溶接金属の酸素と Ti との両者の相互作用も検討する。すなわち、フラックス中に合金化 Fe-Ti の添加量を変化させて加え、Ti の効果を確認することとした。

Ti は溶接金属中の過剰酸素と反応して、酸化物系介在物を形成するが、溶接金属中の酸素量の多寡によって、その生成量は変化し良好なじん性を得るための Ti の適正添加量は変動すると考えられるためである。

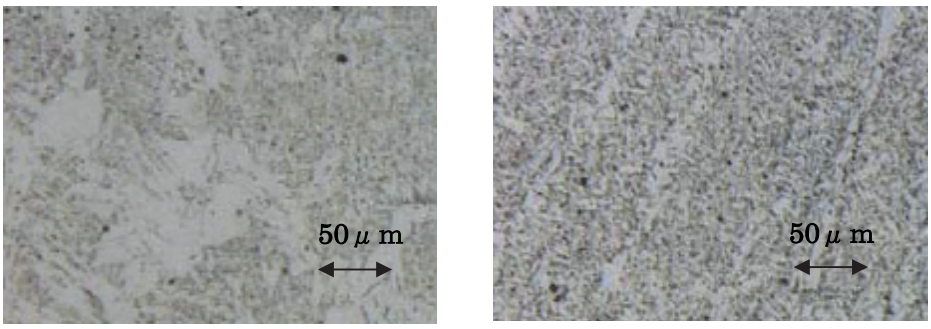
酸素量をパラメータとする Ti 量と溶接金属のじん性について従前のミグソリッドワイヤでの研究結果[118,131,132]に、本研究で取り扱う酸素量の異なる FCW による溶接金属の結果を重ね合わせると **Fig.5.2(a)**に示す如くなった。すなわち、酸素量が増加するほど、良好なじん性を得るための必要な Ti 量は増加し、さらに、じん性の極大値も低くなる傾向が見られる。また、溶接金属の酸素量によって、良好なじん性を得るための最適な Ti 添加量が変化することは、ミグソリッドワイヤと FCW のいずれにおいても、共通する結果として確認できる。ただし、両種のワイヤによる溶接金属の酸素量が差から、じん性の絶対値には差異が認められる。ソリッドワイヤに比べて FCW の場合の方が緩やかな凸型の曲線になっているが、これは、FCW の溶接金属は、ソリッドワイヤに比べて介在物量の多さから、上部棚エネルギーが低く、最適 Ti 量を添加してもシャルピー吸収エネルギーの極大値は、ソリッドワイヤに比べて小さくなるため、FCW は緩やかな凸型のグラフになったものと考えられる。

以上、述べてきた試験結果から、溶接金属中の酸素量を低減させて、複合酸化物の非金属介在物量を低減し、かつ、溶接金属中の Ti 量を適切に管理すれば、チタニヤ系 FCW の溶接金属においても、じん性改善が可能であると言える。この結果を裏付ける FCW の溶接金属のミクロ観察結果を **Fig.5.2(b)**に示す。酸素量がミグソリッドワイヤの場合に比べて高くなる FCW の溶接金属であっても、Ti の最適添加によってミクロ組織を微細化して低温じん性の良好化に有効であることが確認できる。

	Chemical composition (mass%)				
	C	Si	Mn	B	N
Flux-cored wire	0.05 ～0.06	0.32 ～0.63	1.17 ～1.58	tr. ～0.0035	0.0040 ～0.0058
Solid wire	0.05 ～0.07	0.20 ～0.40	1.20 ～1.61	tr. ～0.0035	0.0040 ～0.0058



(a)Relationship between total Ti content and Charpy absorbed energy



Position: *1 Position: *2

(b)Observation results of weld metal's microstructures by FCW

Fig.5.2 Maximum toughness region depending on oxygen content
(Relationship between total Ti and Charpy absorbed energy of weld metal)

実施工においてはAW仕様だけでなく、重要鋼構造物や厚鋼板の構造物に対して、溶接金属にSRを施すことが要求される場合がある。そこで、上記で得られた知見により、低酸素化と最適 Ti 量の添加により、AW の条件下では、良好な低温じん性を示したチタニヤ系 FCW の溶接金属（5.2.2.3 項　**Table 5.1**　Specimen1）に SR を施した。その結果、**Table 5.5** に示すように AW に比較してじん性が著しく劣化している。

これらのことから、溶接金属の酸素量低減による非金属介在物の低減や、Ti 添加量の最適化による結晶粒の微細化だけでは、チタニヤ系 FCW の溶接金属における SR でのじん性向上は不可能であることが明らかとなった。

Table 5.5 Influence of stress relief treatment on notch toughness of weld metal with trial FCW improved oxygen level

	Charpy absorbed energy (J)		
	vE－20℃	vE－40℃	vE－60℃
As welded	126	105	83
SR（620℃×2h）	120	55	35
SR（620℃×8h）	61	43	26
SR（620℃×20h）	51	30	21

そこで、以下の 5.3.2 項では、SR や後続パスによる熱サイクルを溶接金属が受けた場合に、溶接金属の母相中における析出物の生成の観点から、じん性劣化の原因を明らかにすることを目的に、より小さな nm サイズからシングル μm サイズにおけるミクロ組織変化に関する検討を行う。

5.3.2　Nb,V の影響

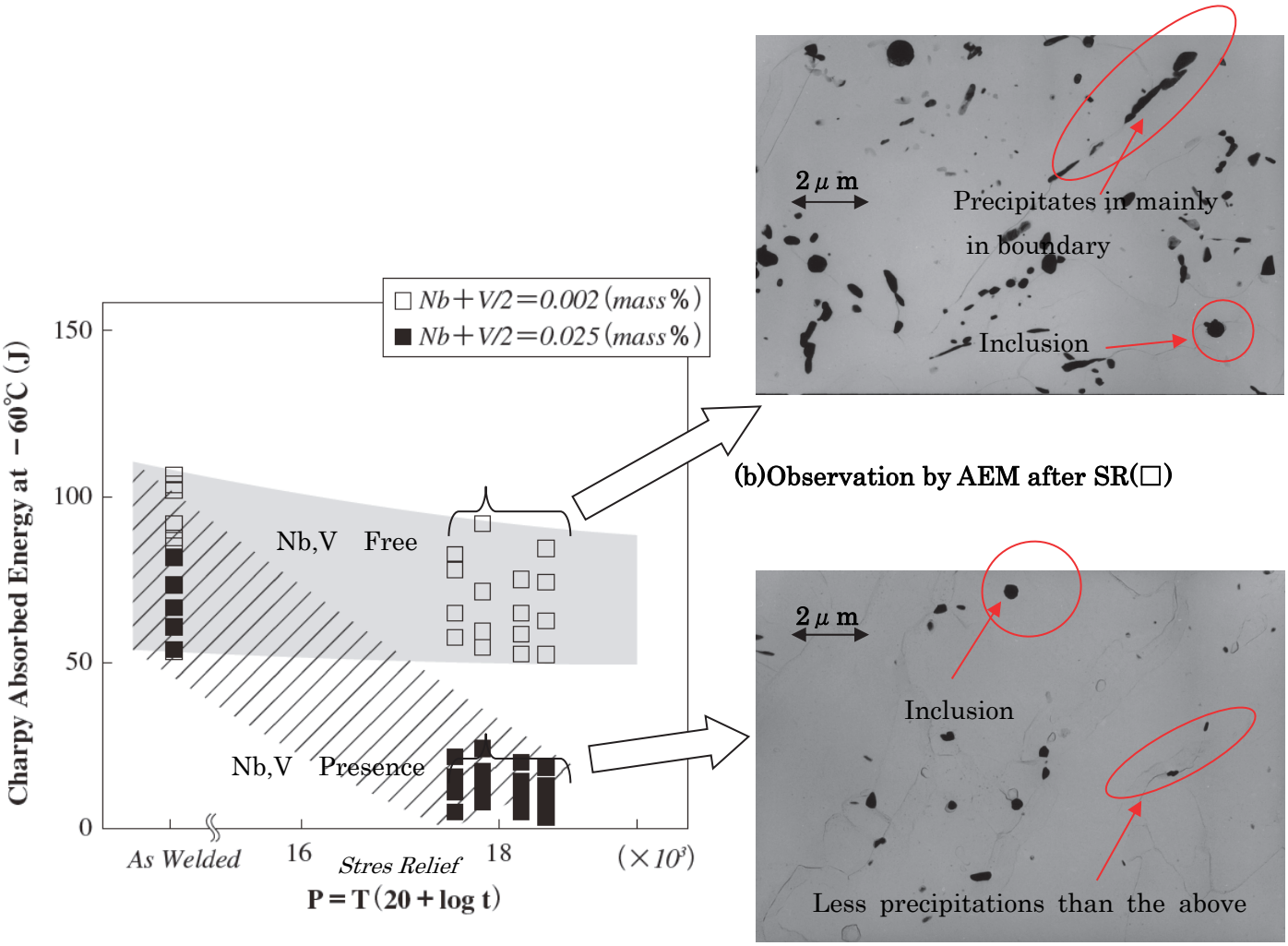
本章では、チタニヤ系 FCW の溶接金属の組成的特徴である Nb,V に注目し、C との親和力の高い Nb,V が鋼中で熱サイクル過程において、炭化物として析出し易いと考えて調査を進める。

5.3.2.1　SR 条件下におけるじん性劣化

Fig.5.3(a)は、Nb,V の低減化処理を施した試作 FCW と施していない試作 FCW による溶接金属を用いて、数種の SR 条件にて、AW からの低温じん性の低下の度合いを調査した結果を示す。

Nb,V の低減化処理を施した試作 FCW による溶接金属では、SR 後でも AW の場合とじん性は殆ど変わらない。一方、母相中に通常量の Nb,V が存在する場合、SR によってじん性は著しく劣化している。さらに、SR 条件に関しては、鋼構造物の製造工程で一般的に実施されている条件範囲で、テンパーパラメータを変化させてもじん性低下に程度の差は殆ど見られない。また、**Fig.5.3(b)(c)**には、溶接金属の SR 後の μm サイズの析出物の状況を AEM により観察した結果を示す。**Fig.5.3(b)**に示すごとく、Nb,V の低減化処理を行った試

作 FCW による溶接金属の場合、SR によって多量の棒状の析出物が粒界に生じている。一方、**Fig.5.3(c)**のように、Nb,V が通常量存在する場合、棒状の析出物は見られるものの、その量は大幅に少なく形状も小さい。また、**Fig.5.3(b)(c)**ともに、前述 **Fig.5.1** のような AW でも見られた Ti-Mn-Si-O 系の酸化物から構成された複合酸化物の非金属介在物には、SR の前後で変化は認められない。なお、テンパーパラメータが通常レベルで多少変化しても(P=17.6～18.4×10^3)、溶接金属のミクロ組織の状況には殆ど変化がなく、じん性値に差異が無かった結果と合致する。



(b)Observation by AEM after SR(□)

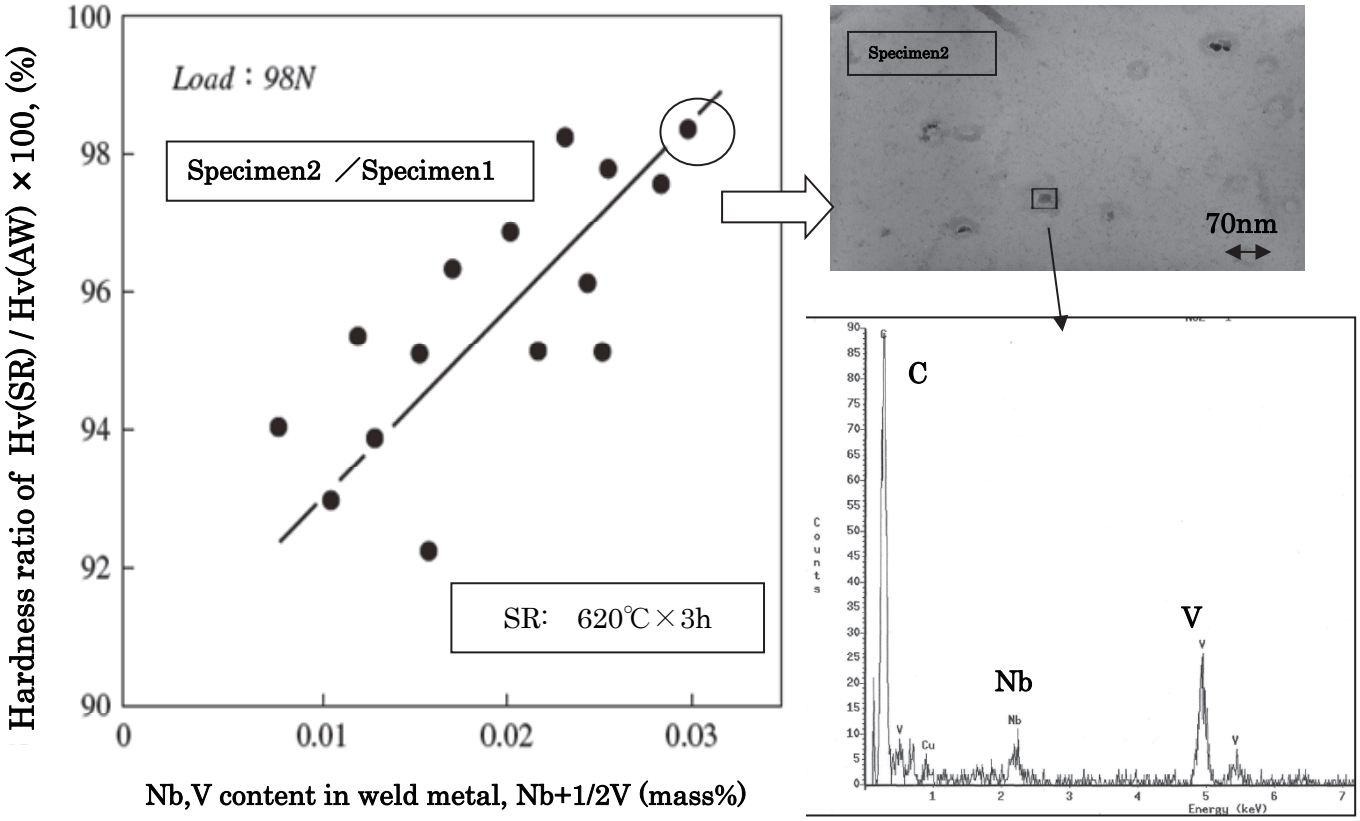
(c)Observation by AEM after SR(■)

(a)Relationship between temper parameter and toughness

Fig.5.3 Influence of stress relief treatments on notch toughness and microstructure

ここまで述べてきた如く、μm サイズまでのミクロ組織の観察結果からは、Nb,V を含有する溶接金属の SR によるじん性劣化の原因を見出すことが出来なかった。そのため、本章では SR によってじん性を低下させる原因は、Nb,V が、より小さな析出物を溶接金属母相中に析出しているため考えて検討を進める。

Fig.5.4(a)は試作 FCW を用いて作製した溶接金属の SR 前後における硬さ変化（SR 前後の硬さの比）である。Nb，V 含有量が多いほど SR による軟化傾向が少ない。これは、溶接金属の母相が SR によって内部歪みを開放して軟化するものの、Nb,V 含有量が多いほど微細な析出物を多く生じて析出硬化を起こして[133,134,135]、SR によって生じる組織の軟化と相殺しているためと考えられる。**Fig.5.4(a)**で析出硬化の度合いの大きかった Nb,V 含有量の多い溶接金属の SR 後のミクロ組織を AEM により更に微視的に観察したところ、**Fig.5.4(b)**に示すような微細な Nb,V の炭化物の析出物が確認できた。



(a)Relationship Nb+1/2V and hardness ratio　　(b)Obsertvation of fine precipitation

Fig.5.4　Influence of Nb and V contents on hardness reduction

5.3.2.2　主原料フラックスの成分構成と Nb,V

チタニヤ系 FCW などの溶接材料のフラックス原料として用いられる酸化チタンの天然鉱石としては、ルチル鉱石やイルミナイト鉱石が知られている。**Table 5.6** には、これら天然鉱石の一般的な化学成分を示すが、多くの酸化物が含まれている [136]。

Nb,V については、鉱石中での含有量が他の不純物と比較して、特に多いというわけではないが、C との親和力が高く、他の元素よりも炭化物を生成して微細な析出物を生じ易いと考えられる。

そこで、以下 5.3.2.3～5.3.2.5 項では、SR によって溶接金属中で生じる析出現象の詳細を、AW との比較で調査する。

Table 5.6　Chemical composition of titanium oxide raw materials (mass%)

	TiO_2	Ti_2O_3	FeO	Fe_2O_3	SiO_2	MnO	Cr_2O_3	V_2O_5	Nb_2O_5	P_2O_5	ZrO_2	Al_2O_3	MgO	CaO
Rutile ore	96.6	0.39	0.31	tr.	0.68	0.09	0.17	0.39	0.16	0.03	0.86	0.20	0.10	0.03
Ilmenite ore	54.4	---	24.3	17.2	0.66	1.76	0.03	0.13	0.18	0.11	0.33	2.12	0.10	0.03

5.3.2.3　抽出レプリカによる組織観察

抽出レプリカ試料を用いた AEM 観察により、介在物や析出物および粒界の調査を行う。**Fig.5.5** に Specimen1～4 の AEM による組織の観察状況を一覧で示す。溶接金属の母相の中に確認できたのは、4 つの試料の全てで確認できた比較的大きな球状の介在物と、SR を施した試料にのみ確認できた棒状に見える析出物と、ナノオーダーの微細な析出物、の 3 つに大別できる。**Fig.5.6** には、SR を施した試料にのみ見られた棒状の析出物と微細な析出物の EDX 分析の結果を示す。

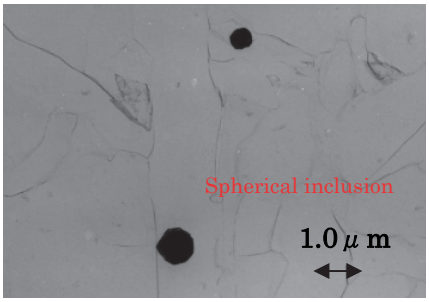
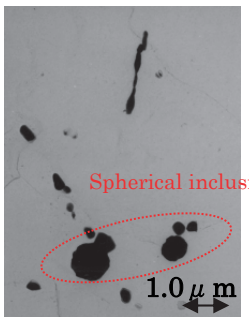
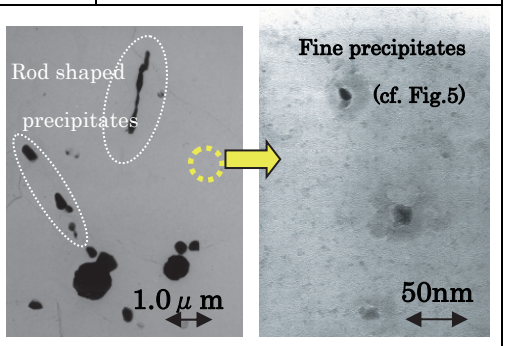
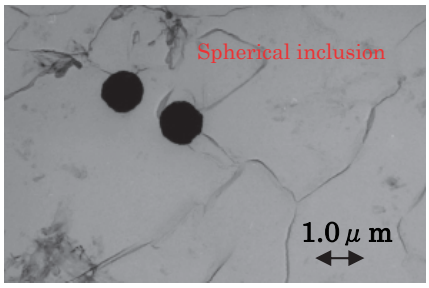
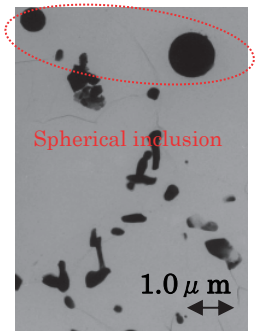
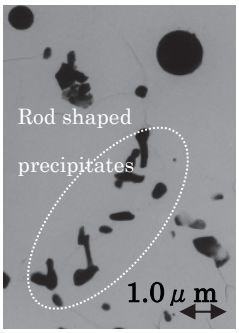
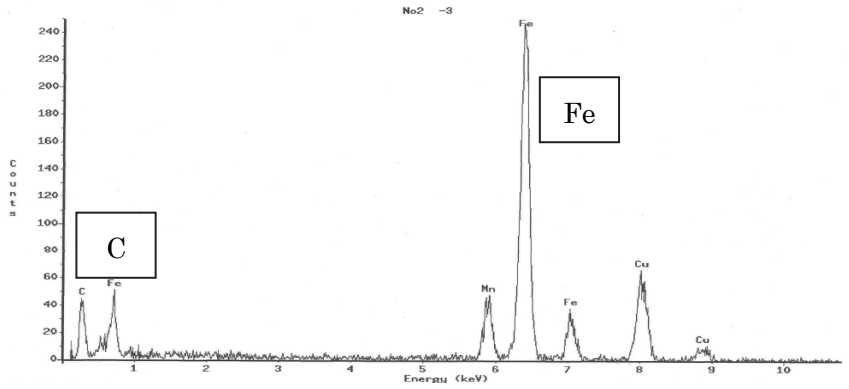
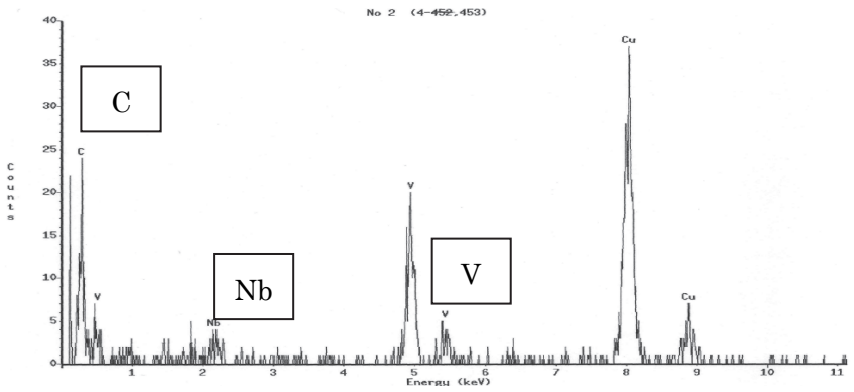
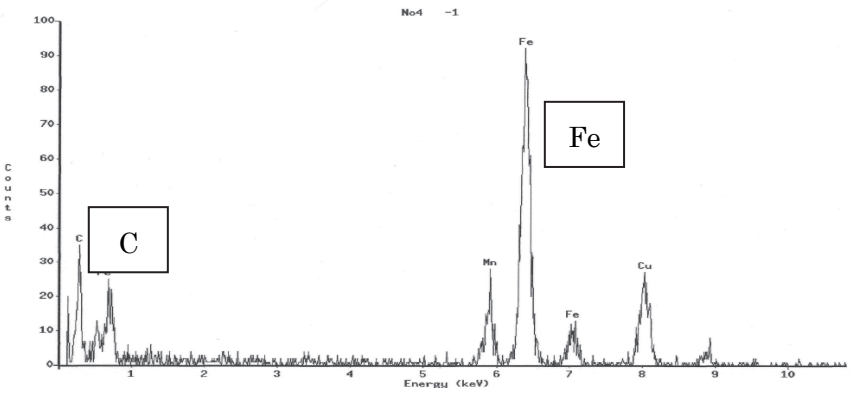
Specimen	Nb,V	PWHT	Observation of AEM	
			Left : Inclusion	Right: Precipitates
1	Contain	AW		No fine precipitates
2		SR		
3	Not Contain	AW		No fine precipitates
4		SR		 No fine precipitates

Fig.5.5 Observation results of precipitates by AEM

Specimen	Nb,V	Observation of EDX Upper ：Rod shaped precipitates Lower ：Fine precipitates
2 (SR)	Contain	
		
4 (SR)	Not Contain	
		No fine crystal precipitates

※Cu is from electrolytic extraction electrode

Fig.5.6 Observation results of precipitates by EDX

先ず、比較的大きな介在物に関しては、熱処理の有無や Nb,V の有無に関わらず全ての試料で観察される。この球状の介在物は、粒界および粒内の別なく母相全体に分散している。この介在物の組成は、前述 **Fig.5.1** に示したものと同様であり、Ti-Mn-Si-O 系の酸化物である。母相のアシキュラーフェライトの結晶粒径と大きさが近いため、じん性値への影響は小さいと考えられる。

次に、SR によって生成される棒状の析出物であるが、**Fig.5.5** に示した Specimen2 および Specimen4 の観察例で明らかな如く、粒界部に集中的に析出が認められる。また、Nb,V の低減化処理を行った Specimen4 のほうが、圧倒的にその析出量が多くなっている。また、これら棒状の析出物は、**Fig.5.6** に示すように Specimen2 と Specimen4 のいずれでも、Fe-C 系の炭化物であることが確認できた。

また、Specimen2 にのみ観察できた析出物については、10nm 程度以下のナノオーダーの微細な Nb,V 系の析出物であり、いずれもアシキュラーフェライトの粒内に析出している。

5.3.2.4　溶接金属からの抽出残渣

Specimen1～4 の各試料の溶接金属の定電位電界抽出の結果を **Table 5.7** に示す。溶解量と抽出残渣量の比率をみると、Specimen4＞Specimen3 および Specimen2＞Specimen1 となっており、Nb,V の有無に関わらず、SR によって析出物が生じるため、SR 後は抽出残渣量が AW の場合よりも増加している。また、Nb,V 含有量を低減化した試作 FCW による溶接金属の Specimen3 と Specimen4 は、低減化をしていない Specimen1 および Specimen2 に比べると AW と SR の何れにおいても、抽出残渣量の比率が大きくなっており、Nb,V 含有量を低減することで析出物の総量が増えている。

Table 5.7　Constant potential electrolytic extraction result of the weld metal

	Amount of dissolution from specimen (g)	Extraction residual (g)	Residue vs dissolution (%)
Specimen1	2.3692	0.0033	0.14
Specimen2	2.4227	0.0052	0.21
Specimen3	2.3536	0.0047	0.20
Specimen4	2.4571	0.0103	0.42

Table 5.8 には、溶接金属の抽出残渣の EDX 半定量分析の分析値を示す。溶接金属に Nb,V を含有する Specimen1 と Specimen2 の抽出残渣の比較をすると、SR によって Nb 系,V 系,Fe 系の析出物が生成している。一方、溶接金属に Nb,V を含有しない場合、Specimen3 と Specimen4 の比較により、SR によって Fe 系の析出物が多量に生成されることや、AW でも Fe 系の析出物を生じていることを示す結果となっている。したがって、**Table 5.7** において、Nb,V の低減化処理を行った試料のほうが析出物の量が増える現象は、これらの Fe 系析出物に起因するものと考えられる。

Table 5.8 EDX analysis of the extraction residue of the weld metal(mass%)

	Ti	Mn	Si	S	P	Fe	Al	Nb	V
Specimen1	40.8	39.7	12.8	2.9	0.9	0.0	0.9	0.2	0.1
Specimen2	25.1	36.3	8.1	4.3	0.2	15.3	0.8	2.3	2.5
Specimen3	37.1	28.5	7.4	4.8	1.7	8.8	0.9	0.0	0.0
Specimen4	11.4	20.2	2.6	1.2	0.0	61.5	0.5	0.0	0.0

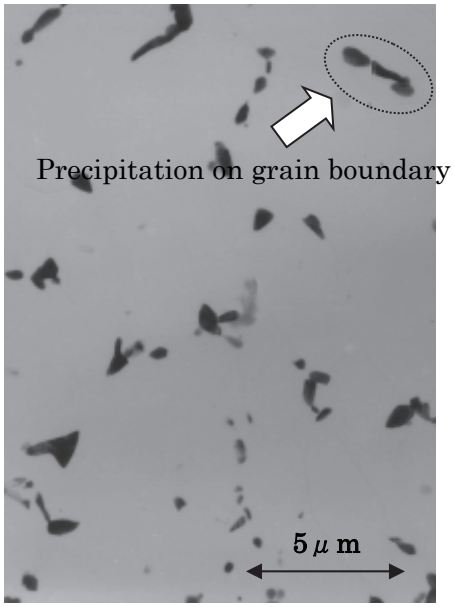
これら **Table 5.7** および **Table 5.8** による結果を、前述 5.3.2.1 項の **Fig.5.3** で述べた SR 前後のじん性変化の結果とあわせて考慮すると、チタニヤ系 FCW の溶接金属のじん性は、析出物の総量にはあまり影響をうけないことが明らかである。すなわち、析出物の種類や形態として、微小な Nb 系,V 系の化合物が粒内析出を生じることが、じん性に大きく影響を及ぼしていた。また、棒状の Fe 系の析出物の発生はじん性には、あまり影響を及ぼさないことをも示している。

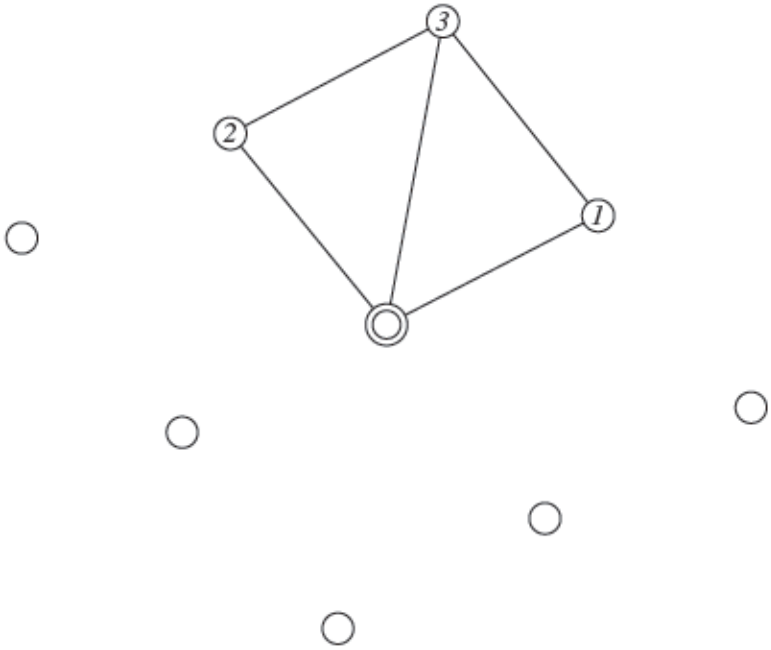
5.3.2.5　析出物の電子線回折

Fig.5.7 には、Nb,V 含有量を低減化して SR を施した Specimen4 で、確認できた棒状析出物の電子線回析像を示す。SR 後の溶接金属中の析出物の大多数を占めているこの Fe-C 系析出物は、セメンタイト Fe_3C であることが確認された。なお、本研究において Specimen2 で観察された棒状の析出物も同様の回折結果を示すことを確認できている。

次に、**Fig.5.8** には Nb,V を含有する SR を施した Specimen2 で観察される微細析出物の電子線回析像を示す。前述の Fig.7 の EDX 観察の結果から Nb,V 系の成分を有する炭化物であることが観察されているが、V_4C_3 などであることが確認できる。溶接金属の母相の粒内に数多く見つかるが、大きさは上述した球状の酸化物系介在物や棒状のセメンタイトに比べて極めて小さい。このことは、**Table 5.8** に示した抽出残渣の分析結果で Nb,V の分析値での mass%が、他の析出物を形成する元素に比較して多くない結果と良く対応している。

```
* phase name = Fe3C [Cementite]          JCPDS 35-772
               Orthorhombic ( Simple )
  Measured D.       Calculated D.        ( h k l )
  D1 =  2.080       D1 =  2.108          ( 2 1-1 )
  D2 =  1.975       D2 =  1.977          ( 1-1 2 )
  D3 =  1.584       D3 =  1.589          ( 3 0 1 )
  Ang[1-2]= 100.5   Ang[1-2]= 100.2    <  u  v  w >
  Ang[1-3]=  52.1   Ang[1-3]=  52.3    <  1 -5 -3 >
```

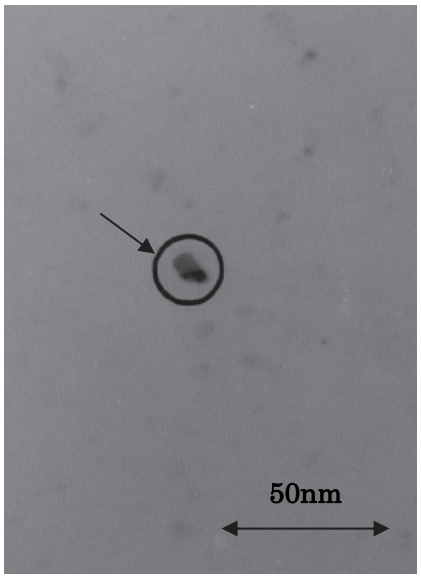




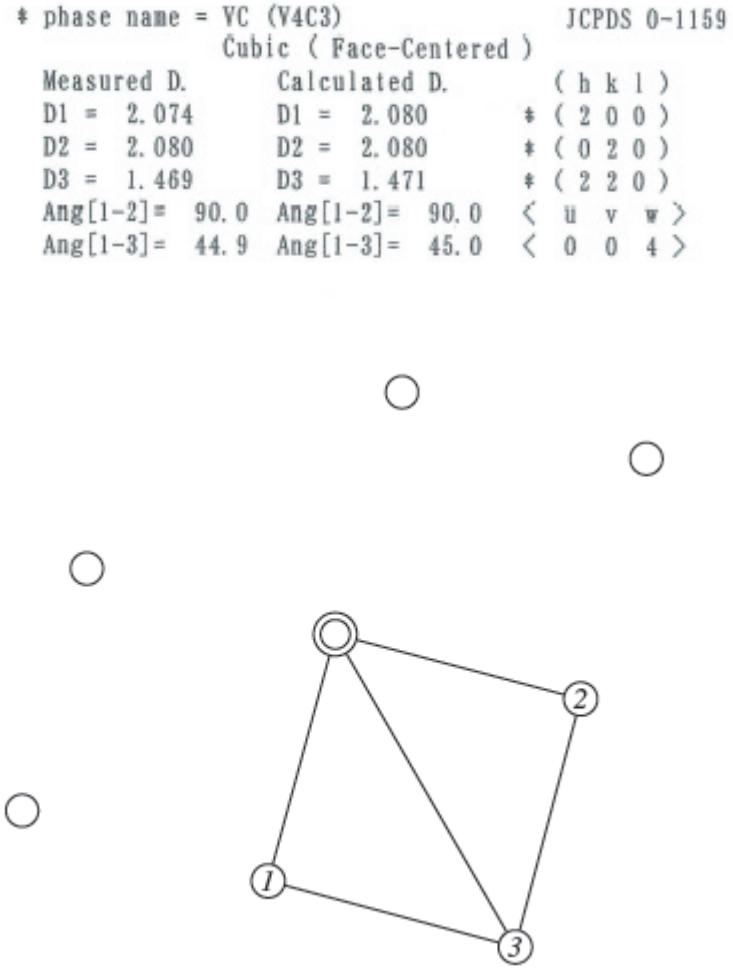
(a)AEM result of Specimen 4

(b)Diffraction result of Specimen 4

Fig.5.7 Observation results of rod-shaped precipitates by TEM (Specimen 4)



(a)AEM result of Specimen.2



(b)Diffraction result of Specimen.2

Fig.5.8 Observation results of intragranular fine precipitates by TEM（Specimen 2）

5.3.3　結果のまとめ

上述した 5.3.1 項および 5.3.2 項に述べてきたことを要約すると、チタニヤ系 FCW の溶接金属では、低酸素化と Nb,V 含有量の低減のいずれによっても低温じん性の向上効果が認められる。

一方、SR のような熱サイクルが課される場合には、低酸素化だけでは効果は不十分で、Nb,V 含有量の低減がじん性向上のために必須であることが示されている。

5.4　考察

チタニヤ系 FCW の溶接金属の低温じん性の向上策として、溶接金属の低酸素化と Nb,V 量の低減によって効果が認められたことに関し、ミクロ組織とじん性の関係から以下の考察を行う。

5.4.1　低酸素化の効果

チタニヤ系 FCW の溶接金属の高い酸素量を低減化することで、AW におけるシャルピー吸収エネルギーを向上できることに関して考察を行う。

既に、第 4 章の 4.4.1.3 項において溶接金属中の酸化物の挙動に関して、数 μm サイズの球状介在物として溶接金属中に存在する酸化物が、シャルピー衝撃試験でのハンマー衝突の影響で割れて、亀裂の起点となる可能性があることを述べた。

ここでは、オーステナイト粒(以下、γ粒と記す)やアシキュラーフェライトなどのミクロ組織と酸素量の関係について考察する。

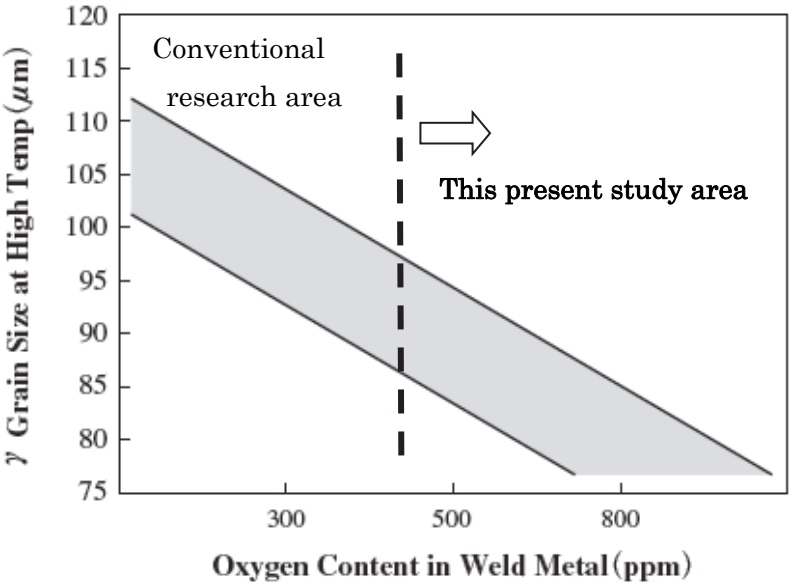
これまでの研究から、γ粒の成長に対するピンニング効果などが知られている[137]。特に、溶接金属の母相中の酸化物とγ粒の成長との関係については、近年、高温レーザ顕微鏡のような新しい観察手段を用いて、溶接金属の観察を行う取り組みがなされるようになってきており、低温じん性に及ぼすγ粒径の影響などが盛んに研究なされるようになってきた[138]。

それらの研究成果では、**Fig.5.9(a)**に概念図を示す如く、酸素量とγ粒径の関係については、酸素量が減少すると γ 粒径が大きくなる傾向が認められること、また、γ粒径とシャルピー吸収エネルギーの関係については、**Fig.5.9(b)**に概念図を示すように、多層溶接金属の原質部に限定した場合、γ粒径が大きくなると溶接金属のじん性は向上するという熱影響部とは異なる傾向があることが報告されている[139]。

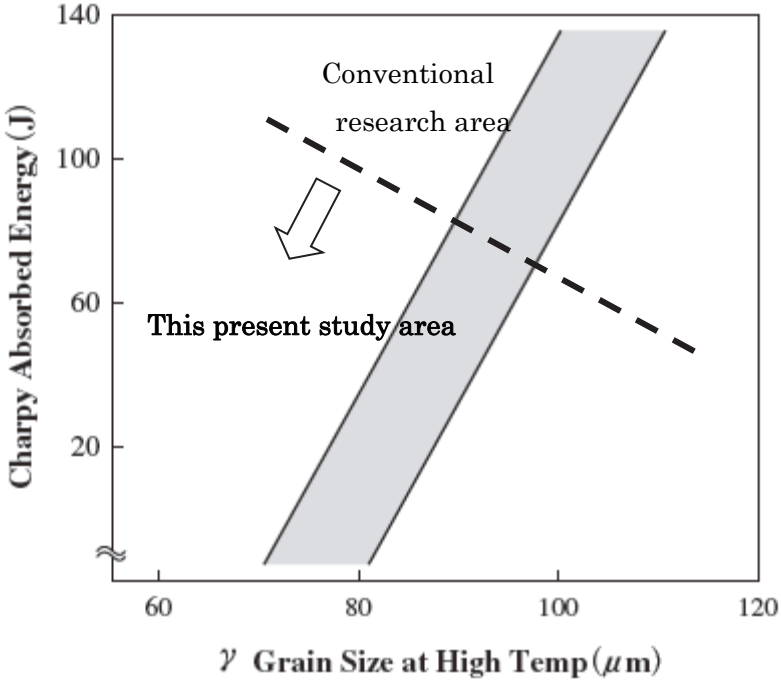
しかしながら、これらの研究によるγ粒径とじん性に関する従来の知見は、鋼材や SMAW、SAW、GTAW などの溶接金属での知見をベースに得られたものであり、チタニヤ系 FCW のような酸素量の高い溶接金属の原質部に限定して研究した例は見られない。

本研究では、まず、酸素量とγ粒径の関係としては、前述 5.3.1 項の **Table 5.4** で説明した酸化物系介在物は、溶接金属の酸素量が増加すると、約 0.5μm～数 μm の範囲で粒径が大きくなり、その数も増加している。したがって、チタニヤ系 FCW の Ti-Mn-Si-O 系の酸化物系介在物にもピンニング効果があり、溶接金属中の酸素量が増加してこの種の介在物が多くなると、γ粒径の成長は抑制されていると考えられる[140]。

次に、γ粒径が成長せずに小さいと、シャルピー吸収エネルギーが低い値になるということについてであるが、**Fig.5.10(b)**に示す如く、溶接金属中の酸化物系介在物の母相中での分散量が同じであると仮定すると、γ粒径が大きいほうがγ粒内での変態が進み易く、微細なアシキュラーフェライトの析出が活発化すると考えられる。逆に、γ粒径が小さくなると、粒界面積が増大し、粒界変態のほうが粒内変態よりも支配的となり、粒界から粗大な粒界フェライトやフェライトサイドプレートと呼ばれる上部ベイナイトが形成されるため、じん性が劣化すると考えられる。実際に旧γ粒径の差異によって生じたミクロ組織の観察例を **Fig.5.10(a)**に示す。



(a) Relationship between Oxygen content and γ grain size



(b) Relationship between γ grain size and absorbed energy

Fig.5.9 Relationship among Oxygen content , γ grain size, and Charpy absorbed energy

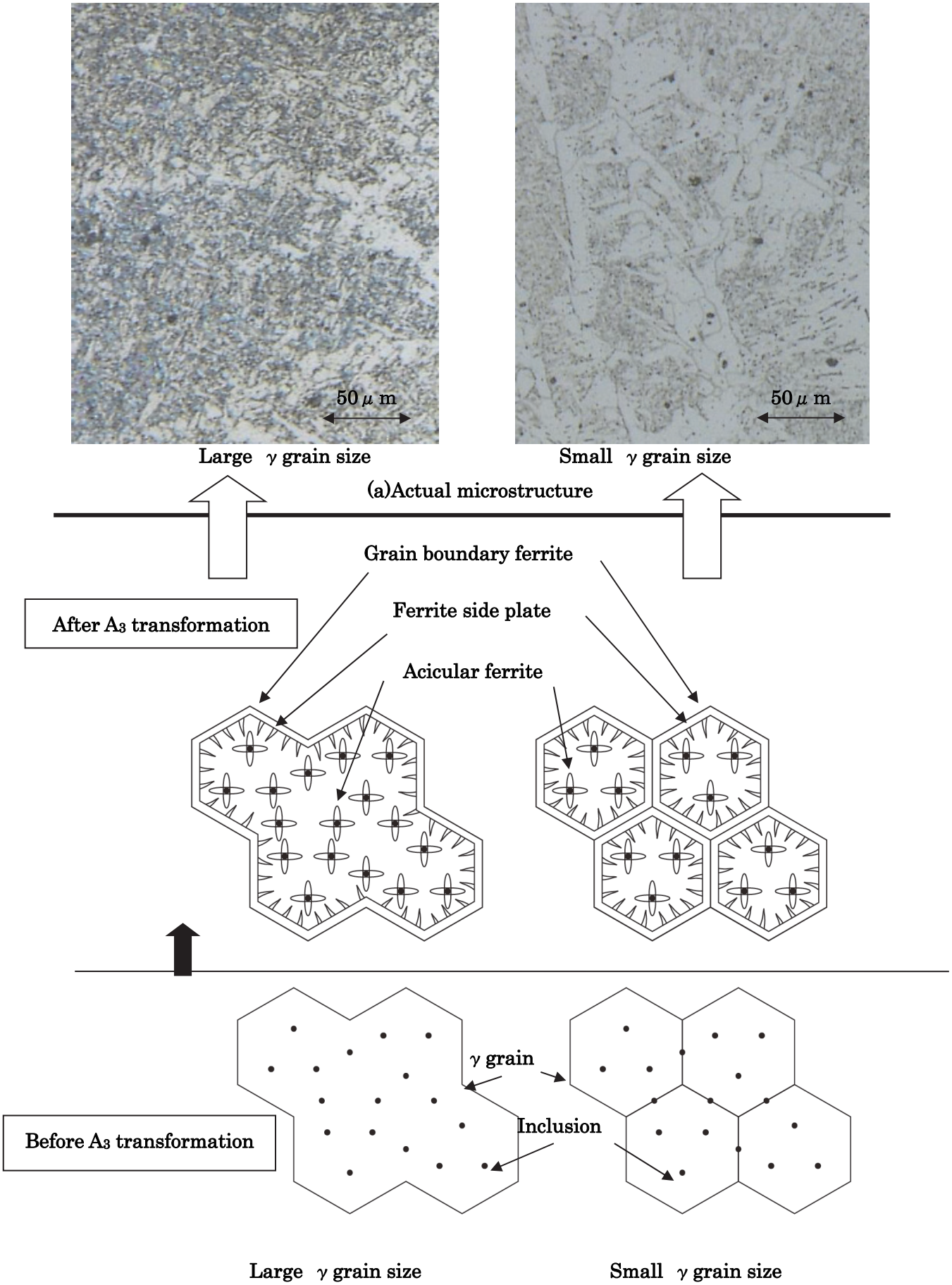


Fig.5.10 Relationship between γ grain size and phase transformation

Fig.5.11 には、γ粒界近傍の溶接金属の変態後の状況に関し、SEM により確認した具体的な組織観察例である。γ粒界近傍では変態により粒界フェライトやフェライトサイドプレートなどの粗大組織が出現する。一方、粒内は微細なアシキュラーフェライトが一面に析出している。

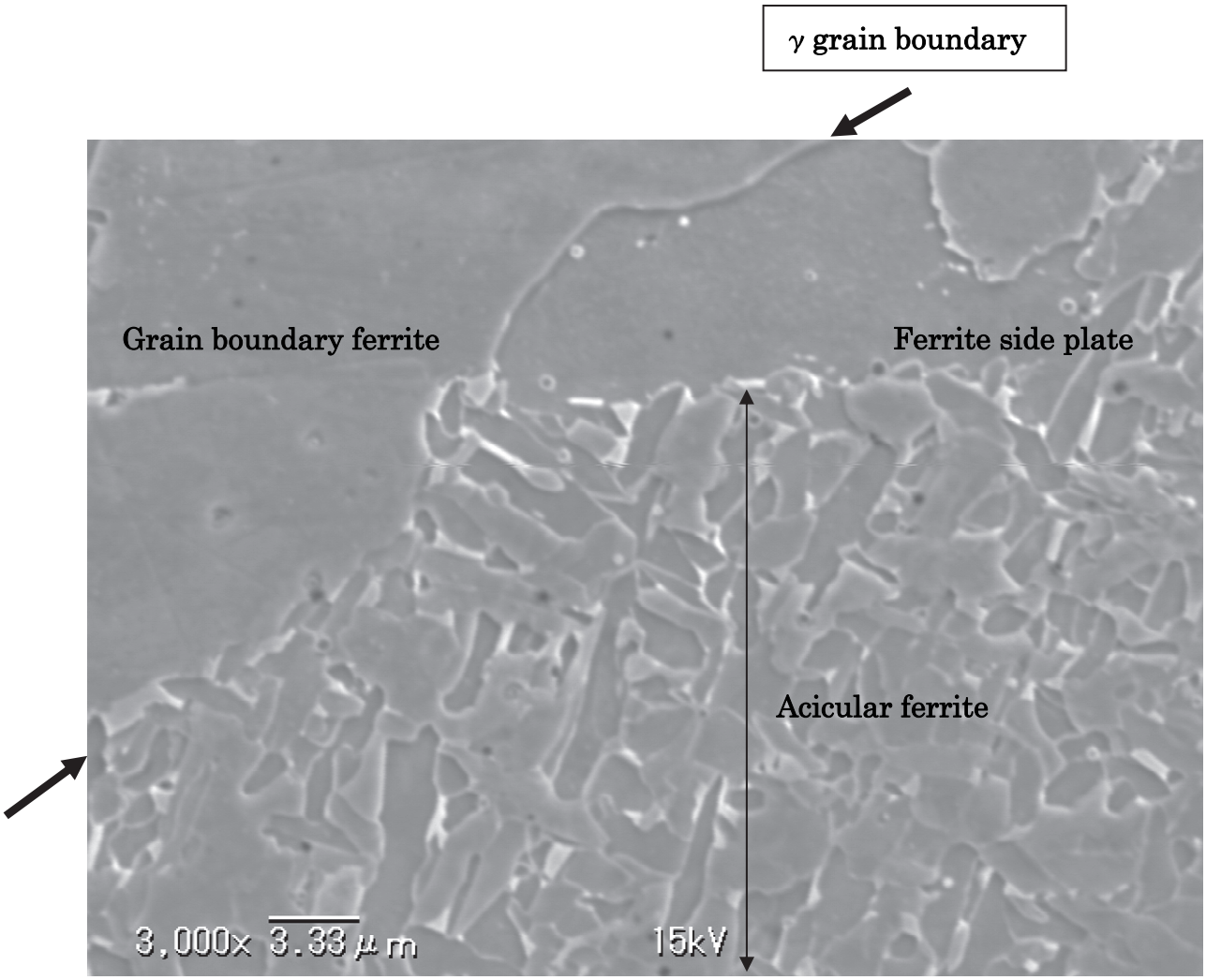


Fig.5.11　Observation results of Titania-based FCW's microstructure by SEM

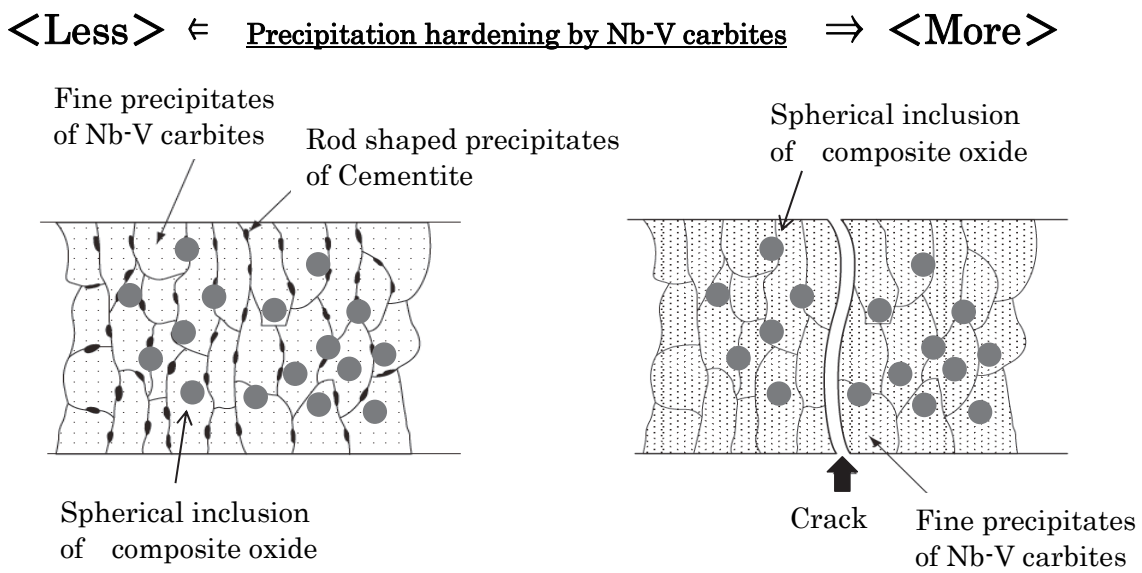
5.4.2　Nb,V 含有量の低減による効果

本章での試作 FCW を用いた検証により、Nb,V 含有量の低減が、AW と SR の両仕様においてじん性向上に有効であることが明らかにできたと言える。主たる理由として、Nb, V が溶接中および SR などの熱サイクルにより、微細な炭化物の析出を生じることが影響していると考えられる。そして、本研究では FCW に含まれる Nb,V を低減することにより、溶接金属中の微細析出物が減少して、低温じん性が向上するという現象が確認できたと言える。

そこで、更なる考察として、ここでは微細な Nb,V の析出物によるじん性低下への影響が、他の析出物や介在物と比較して著しく大きい理由について検討する。

一般に、じん性評価に用いるシャルピー吸収エネルギーは、亀裂の破壊発生エネルギーと伝播エネルギーの総和を示すエネルギー値である。このうち、伝播エネルギーについては、**Fig.5.3** に示したミクロ組織中に見られる球状の酸化物系介在物や、棒状の析出物の大きさは、アシキュラーフェライトの粒径サイズに近いため、粒内亀裂の伝播にはあまり影響しないものと考えられる。

一方、**Fig.5.4(b)**に示したように、Nb,V は SR によって微細な炭化物がアシキュラーフェライトを主とする.母相の粒内に生じているこの Nb,V の有無による析出状態の差異を模式的に示したのが **Fig.5.12** である。すなわち、Nb,V を含有する溶接金属では、微細炭化物の粒内への多量析出により、析出硬化が生じて母相が脆くなる。そして、最も脆弱な部分を最弱リンクモデルの理論に従って亀裂が伝播するため、破断に至る亀裂伝播に必要な吸収エネルギーが低くなることが、じん性劣化の原因であると考えられる。



(a)Less Nb,V content in the weld metal　　(b)More Nb,V content in the weld metal

Fig.5.12 Schematic image of microstructure after stress relief

なお、この Nb,V の炭化物に関しては、粒径が nm オーダーであり、亀裂を成長させるのに必要な応力を σ として表される Griffith theory の条件式(5.1) [141]を検討すると、析出物の粒径が小さ過ぎるために、亀裂を進展させるためには理論的には非常に大きな力が必要となる。そのため、事実上、Nb,V 炭化物は亀裂の起点とは成り得ない。したがって Nb,V 炭化物は、析出硬化による母相の脆弱化を生じて、じん性を劣化させるものと考えられる。

$$\sigma \geq \frac{4}{\sqrt{2-\kappa}}\sqrt{\frac{G\gamma}{\pi a}} \qquad (5.1)$$

$$\kappa = (3-\nu)/(1+\nu) \qquad \text{(Plane stress)}$$

$$\kappa = 3-4\nu \qquad \text{(Plane strain)}$$

G : Transverse elastic modulus of material
γ : Surface energy per unit area of material
a : Crack length under tensile stress 2a

第 4 章の 4.4.1.3 項でに示したように、球状介在物の介在物となる複合酸化物の割れが、シャルピー衝撃試験の際に、亀裂の起点の 1 つとなっていると考えられる。

なお、複合酸化物とほぼ同じ粒径を有する棒状のセメンタイトが亀裂の発生源となる可能性に関しては、柴沼らによれば、フェライト・セメンタイト鋼のへき開破壊は、セメンタイトの割れが亀裂の起点となって亀裂伝播が生じるとのじん性予測可能モデルが提唱されている [142]。

しかしながら、セメンタイトは一般的に硬さが Si,Mn,Ti の複合酸化物よりも高く、約 HB 800 程度であると考えられる。そのため、本研究で対象とした複合酸化物系の介在物を多く含有する組織を有する低炭素鋼では、セメンタイトよりも脆くて硬さにも劣る複合酸化物が、シャルピー衝撃試験の際に、先に割れて亀裂の起点となっている可能性が高いものと思われる。

本章で述べてきたことを **Table 5.9** に一覧にまとめる。すなわち、チタニヤ系 FCW の溶接金属の母相中には、Ti-Mn-Si-O 系の球状の酸化物系介在物、Fe 系のセメンタイトと見られる棒状の炭化物、Nb,V 系の微細な炭化物、の 3 種類の生成が確認できた。そのうち、アシキュラーフェライトの粒内に析出する微細な Nb,V 系の炭化物がじん性の劣化に著しく影響している。

また、溶接金属が SR を受けて Nb,V の炭化物を析出する現象は、ある程度以上の熱的負荷があれば、拡散速度の速い C は十分に拡散して炭化物の生成は平衡段階まで達するものと考えられる。そのため、前述 **Fig.5.3(a)**で SR の程度を示すテンパーパラメータを実施工の範囲で多少変化させても、Nb,V を含有した溶接金属のじん性変化の程度には殆ど差異が生じず、いずれも As Welded に比較して、一様に大きなじん性低下を生じたものと考えられる。なお、Nb,V を含有する溶接金属のほうが、セメンタイトと見られる Fe 系炭化物の析出量が圧倒的に少ない原因としては、Nb,V ともに溶接金属中で C の活量を低下させる作用を有するためであると思われる。すなわち、Nb,V の低減化を行った溶接金属中では、C は Fe との反応が活発となって、多量のセメンタイトを生成するものと考えられる。

Table 5.9 Status of various precipitates in the weld metal (not reheated zone)

Nb,V	AW / SR	Type ①～⑫	Grain size (Avg.)	Region ・Boundary ・Intragranular ・Both	Features of precipitates	Influence to toughness
Contain	AW	① Ti-Mn Inclusion	0.5～2μm	Both	・Titaniaoxide including Mn ・Overall distributing ・Sphericity	Light
		② Nb,V Precipitates	---	---	---	---
		③ Ferrous based Precipitates	---	---	---	---
	SR	④ Ti-Mn Inclusion	0.5～2μm	Both	・Titaniaoxide including Mn ・Overall distributing ※Same as ① ・Sphericity	Light
		⑤ Nb,V Precipitates	1～10nm	Intragranular	・C-V-Nb system ・Fine particle	**Heavy**
		⑥ Ferrous based Precipitates	0.5～1μm	Boundary (mainly)	・Cementite including Mn ・Rod-like shape	Light
Not contain	AW	⑦ Ti-Mn Inclusion	0.5～2μm	Both	・Titaniaoxide including Mn ・Overall distributing ※Same as ① ・Sphericity	Light
		⑧ Nb,V Precipitates	---	---	---	---
		⑨ Ferrous based Precipitates	---	---	---	---
	SR	⑩ Ti-Mn Inclusion	0.5～2μm	Both	・Titaniaoxide including Mn ・Overall distributing ※Same as ① ・Sphericity	Light
		⑪ Nb,V Precipitates	---	---	---	---
		⑫ Ferrous based Precipitates	0.5～1μm	Boundary (mainly)	・Cementite including Mn ・Rod-like shape ※Quite often more than ⑥	Light

5.5　結言

チタニヤ系 FCW による溶接金属のじん性に関して、酸素と Nb,V がミクロ組織にどのように影響を及ぼしているかという観点から観察を行い、検証と考察を行った。
また、Nb,V の有無による 2 種類の溶接金属に関して、溶接のまま(AW)と応力除去焼きなまし(SR)の 2 種類の熱履歴の試料を対象にして、ミクロ組織を光学顕微鏡、SEM、AEM、などを用いて観察し、以下の結果と結論を得た。

（1）酸素／介在物

チタニヤ系 FCW に特徴的な溶接金属中の高い酸素量により、溶接金属中には、Ti-Mn-Si-O 系の酸化物を主体とする介在物が生じる。酸素量の低減は、この種の介在物を減少させて γ 粒径を大きくし、粒内変態の促進による結晶粒の微細化を図り、溶接金属のじん性を向上させる。溶接金属の酸素量が高いチタニヤ系 FCW においても、上記の現象が確認できた。これは、従来の SMAW や SAW での酸素量の低い溶接金属と同様であった。

（2）Nb,V／微細な炭化物の析出

Nb と V に関して、溶接金属中の量を低減させることにより、SR や後続パスによる熱影響などによる微細な Nb,V 系炭化物の析出が抑制され、AW と SR の何れでもじん性の向上が認められた。なお、この Nb,V 系炭化物の析出が生じる現象は、溶接後の熱サイクルによるものであった。そして、その析出の結果として母相が硬化することにより、じん性を劣化させるものと考えられた。

一方で、Nb,V 量の低減は溶接金属中の C の活量を高めるため、セメンタイトと思われる棒状の Fe 系炭化物の粒界付近への析出を著しく増加させた。しかし、この Fe 系炭化物によるじん性劣化への明確な影響は認められなかった。

第６章　低温用鋼用チタニヤ系フラックス入りワイヤの性能と実用化

6.1　緒言

本研究では、第２章と第３章において、マグ溶接での良好な全姿勢溶接性を得るための機構について、アーク雰囲気における溶滴の表面張力と溶融池の挙動とに注目して検討を行ってきた。そして、立向上進溶接を行うためには、通常の半自動溶接の溶接速度の範囲では溶融池の表面張力だけで、垂れ落ちを防ぐことはできないことをシミュレーションと実験によって把握した。そして、溶融池を覆って支持する生成スラグによる鋳型のようなモールド効果が全姿勢溶接を行うために必須であることを明らかにできた。また、溶滴の移行形態は、その表面張力によって大きく影響をうけて、アーク安定性の支配因子の１つになっていることも確認した。

続く第４章、第５章では、溶接金属の強じん化を図るために、添加元素とミクロ組織の観点から検討を行った。その冶金的アプローチにより、酸素量が高いためにじん性値が低いとされてきたFCWの溶接金属であっても、酸素との親和力の高いMgを主とする強脱酸剤の作用によって、溶接作業性を損なうことなく、ある程度までの酸素量の低減は可能であることを見出した。その上で、オーステナイト生成元素の添加（Mn,Ni）、Ti-Bの複合添加、不純物元素 Nb,V,Pの抑制、によりチタニヤ系FCWであっても、AWおよびSRの両仕様で－60℃程度までの低温じん性の確保が可能となることを把握した。

本章では、上述の知見に基づきつつ、実際の製造現場に適用できるように、ビード外観などの使用特性にも優れた工業製品として完成させるために検討した内容に触れる。その成果として、開発された**「低温用鋼用チタニヤ系フラックス入りワイヤ」**の製品としての性能とその実用化状況に言及する。

6.2　低温用鋼用チタニヤ系フラックス入りワイヤの開発・実用化

FCWは1980年頃から産業界の様々な分野における鋼構造物の製造に不可欠な溶接材料となって、約40年が経過した。開発以来、被覆アーク溶接棒に代わる主要溶接材料として、国内外の溶接材料市場において着実な成長を遂げてきた。**Fig.6.1**は、日本溶接材料工業会による国内出荷量推移の統計[143]であるが、至近時10年間の推移では、FCWも2008年度(平成20年度)のリーマンショックの影響で、他の溶接材料と同様にその数量を減少させている。しかし、足下2～3年の動向を見れば、主要溶接材料品種の中で、唯一FCWだけが数量と比率の両面での増加に転じていることがわかる。したがって、FCWは全溶接材料の中に占める位置づけとして、開発以来、その重要性が現在まで、ほぼ一様に増し続けてきたと言える[144]。このようなFCWの工業製品としての成長は、その高能率性や優れた全姿勢での溶接作業性などの基本特性が、産業界の多くの業種で高い評価を受け続けているためである。そして、この市場における伸長は、FCWに対する弛まざる研究開発と、生産・供給体制への増強努力の結果によるところが大きい。

本研究で取り扱った低温用鋼用チタニヤ系FCWも、FCW製品群の一種として、生み出されたものである。国内メーカーの出荷量は、2013年度：2463ﾄﾝ（国内607ﾄﾝ/輸出1856ﾄﾝ）、2014年度：2847ﾄﾝ（国内761ﾄﾝ/輸出2086ﾄﾝ）、2015年度：2469ﾄﾝ（国内1317ﾄﾝ/輸出1152ﾄﾝ）

を数え、低温環境で稼働する海洋構造物、貯塔槽、化学プラントなどの高い信頼性が要求される構造物を対象とする技術商品として発展してきた。**Fig.6.2**は、炭素鋼FCWの分類体系として一般的に用いられるものであるが、図中の太い破線で示すように、低温用鋼用FCWは、FCW製品群の中で主要な構成品種として、その重要な一角を成すまでに成長した[144)]。

この低温用鋼用チタニヤ系FCWが、このように伸長した理由は、主として下記①～③の3点を満足する製品として開発され、市場から高い評価を得られたためと考えて間違いない。

①溶接作業性として立向上進などの姿勢溶接に適していること
②LPGを対象として－60℃までの低温度領域での使用に適用可能であること
③SRなど溶接後熱処理の仕様にも適用が可能であること

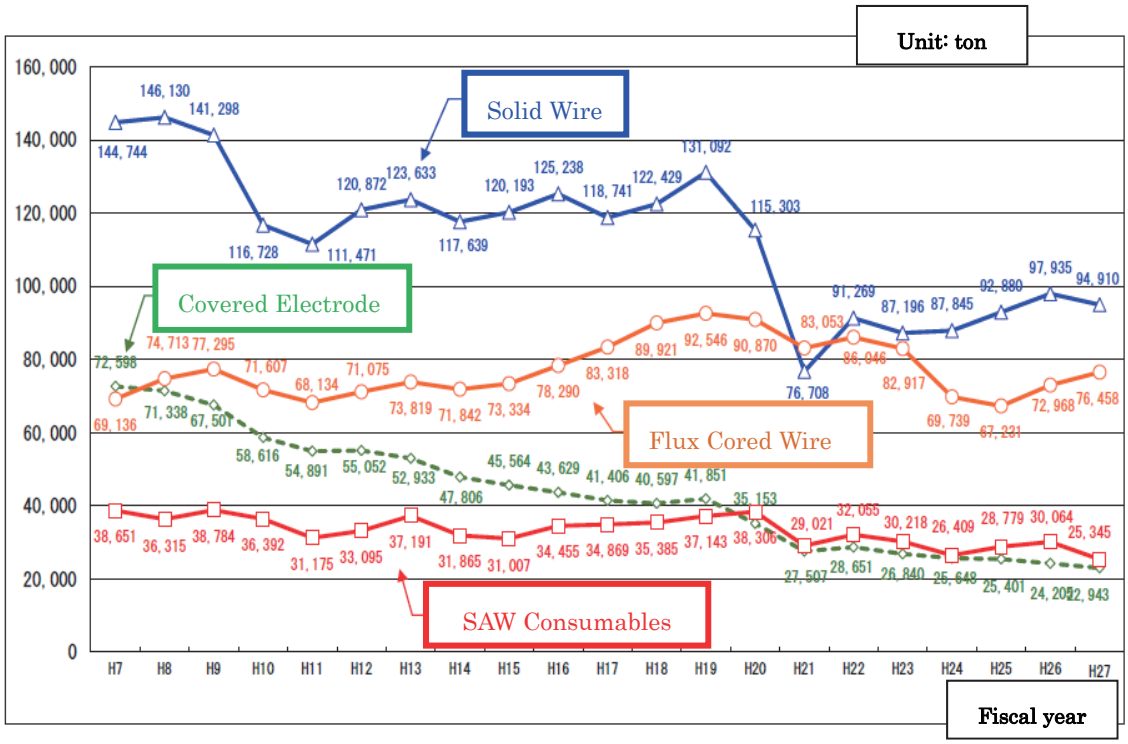


Fig.6.1　Trends in volumes for domestic market by the type of welding consumables

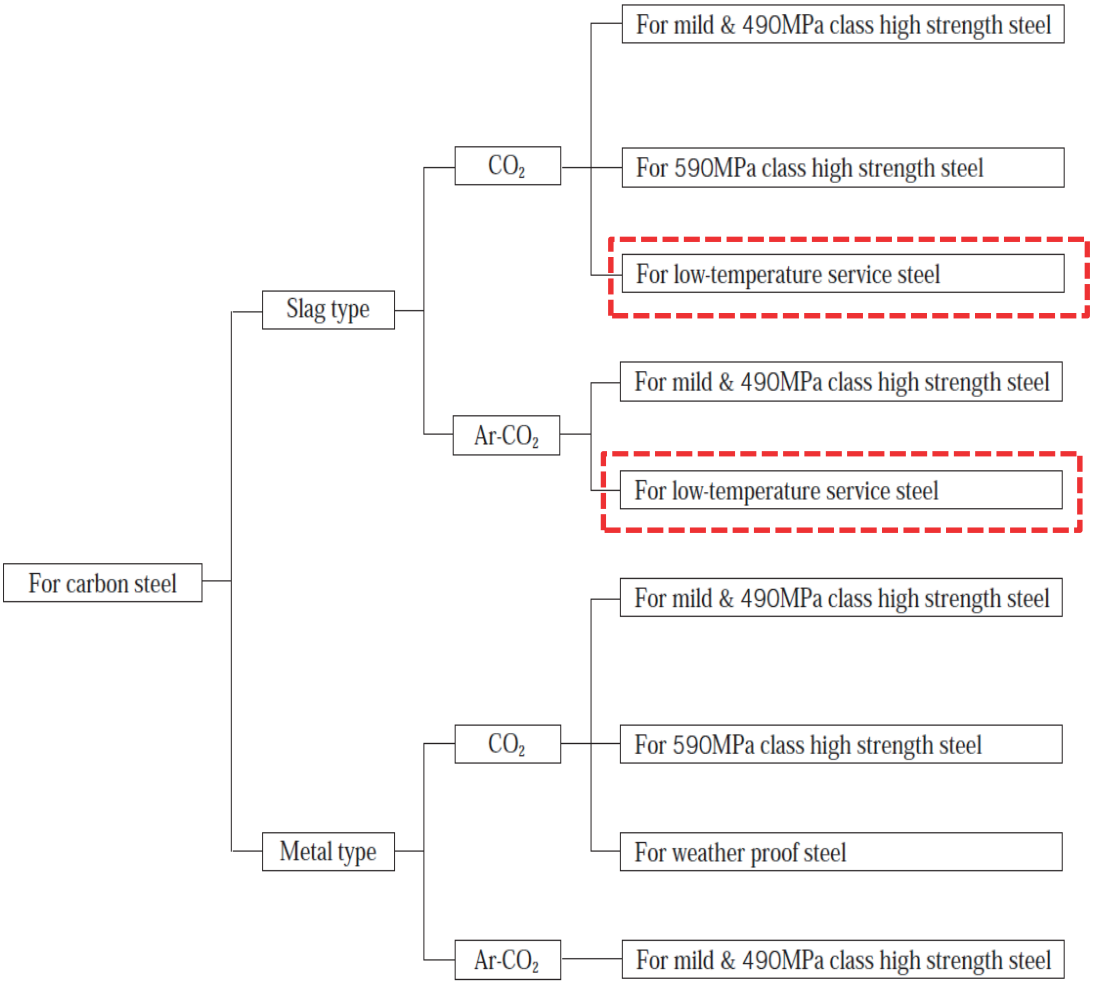


Fig.6.2 Classification of FCW for carbon steel

6.3 溶接作業性の観点からのフラックス組成の検討

工業製品としてのFCWには、全姿勢溶接性と低温じん性だけではなく、使用上の使い勝手の良さである溶接作業性が付与されていなければならない。そのため、全姿勢溶接性と低温じん性を確保しながら、良好な溶接作業性を具備するフラックス組成を、従来の知見も参考にしながら検討を行う[145,146]。

6.3.1　全姿勢溶接性のためのフラックス組成

第3章において、全姿勢溶接を可能にするには鋳型のように溶融池の表面を覆って支持するスラグ層の生成が必要であることを確認した。そこで、適用するスラグ生成剤の種類の選定を行うために、各種金属酸化物の適用性を検討した。**Table 6.1**には、溶接材料のスラグ成分として一般的に知られている代表的な金属酸化物の融点[147]を示した。

Table 6.1 Melting point of various oxides for slag former

Oxide	MgO	CaO	Al_2O_3	MnO	TiO_2	SiO_2	FeO
Melting pt. (℃)	2852	2572	2072	1945	1870	1600	1377

溶融地の融点を1500℃程度と考えた場合、スラグ層を生成するためには1600℃以上の融点を有する酸化物であることが必要である。しかし、スラグ層の融点がMgOのように非常に高い場合、溶融池の融点との差が大き過ぎるため、スラグ層による溶融池の被包性が悪化する。その結果、ビード外観の美麗さが極端に損なわれる。

これに対してTiO_2は、各種スラグ生成剤の中で、最も良好な被包性と剥離性を有し、溶接アークの状態を悪化させないという溶接作業性面での優秀な特徴があった。**Fig.6.3**は、スラグ層を形成する各種の化合物の蒸気圧と、フラックス中への添加による溶滴径の変化への影響を示すものである[80]。すなわち、TiO_2は他のスラグ生成剤に比較して蒸気圧が低く、添加による溶滴径の変化も比較的小さく、アーク安定性への影響は少なかった。そのため、TiO_2が溶融池を安定して覆って支持する特性と、アーク安定性の観点から、他のスラグ生成剤よりも優れていることに着目し、本研究での開発対象として酸化チタンを主要なフラックス成分とするチタニヤ系FCWに定めた。

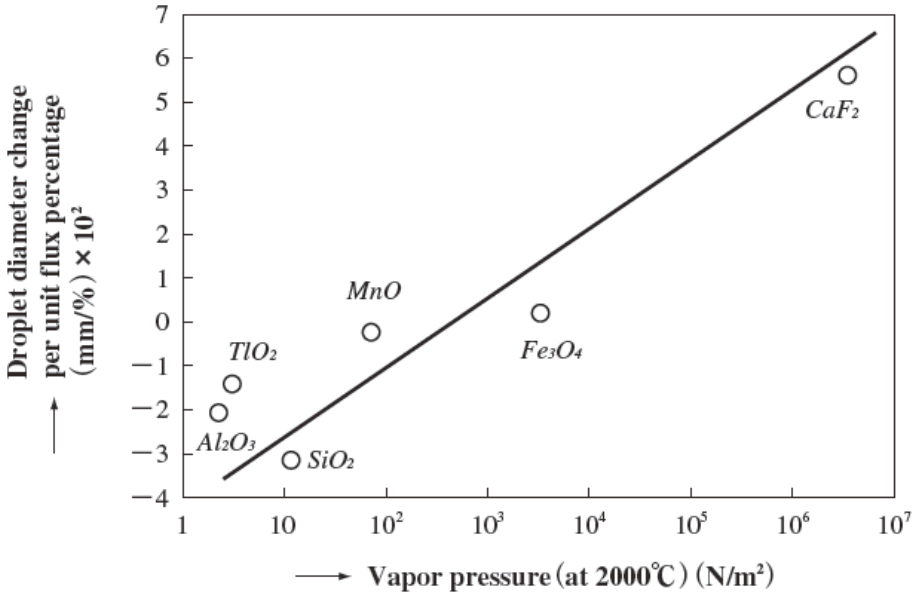


Fig.6.3　Relationship between vapor pressure and droplet diameter change per unit flux percentage

なお、FCW中へのTiO_2の添加範囲については、良好なビード外観・ビード形状を得るという観点からワイヤ全重量に対して4mass%以上の添加が必要であり、逆に、8.5mass%を超えるとスラグ生成量が過剰になり、スラグ巻込みや融合不良などの溶接欠陥を生じるという試作検討による結果が得られている。

6.3.2　低酸素化のためのフラックス組成

TiO_2を主要な必須成分とするチタニヤ系FCWでは、(6.1)式に示す溶融スラグの塩基度B_Lの値に関して、マイナス側（酸性側）に大きく誘導する。

$$\text{Basicity } B_L = 6.05N_{CaO} + 4.8N_{MnO} + 4.0N_{MgO} + 3.4N_{FeO} - 0.2N_{Al2O3} - 4.97N_{TiO2} - 6.31N_{SiO2} \quad (6.1)$$

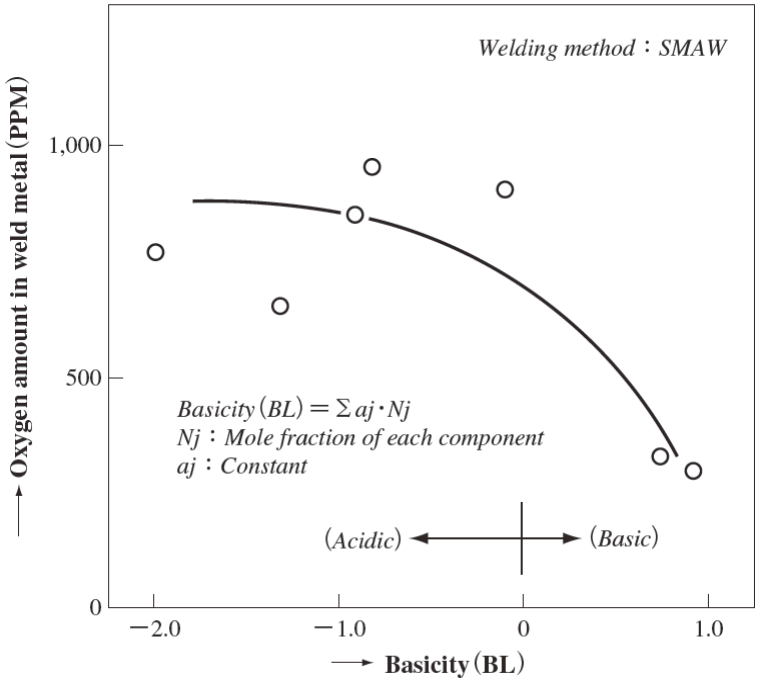


Fig.6.4　Relationship between basicity of molten slag and oxygen content in weld metal

Fig.6.4は、溶融スラグの塩基度と溶接金属中の酸素量との関係を示したものであるが、酸性成分であるTiO_2は、溶接金属中の酸素量を上げてしまい、その結果、低温じん性を劣化させる。そのため、従来のチタニヤ系FCWは、全姿勢溶接が可能でビード外観やスパッタ発生量などの溶接作業性も良好でありながら、低温じん性の面からは－30℃までの適用が限界であると言われてきた。

一方、CaやBaなどアルカリ土類金属の化合物をフラックス成分に適用した塩基性FCWは、塩基度B_Lの値をプラス側（塩基性側）に運んで溶接金属の酸素量を低くし、低温じん性は優れるものの全姿勢溶接ができず、ビード外観やアーク安定性などの溶接作業性も劣悪である。

そこで、本章では、第４章でも述べてきた如く、チタニヤ系FCWを検討対象として、低温じん性の付与を図るべく、その溶接金属の低酸素化を検討する。そして、酸素との親和力の高い脱酸剤の作用により、チタニヤ系FCWであっても強脱酸剤であるMgの添加で450ppm程度までの低酸素化は可能であることを見出した。

しかしながら、溶接作業性の観点からは、従来からMg添加はスパッタやヒュームの発生量を著しく増加させることが知られていた。加えて、Mgはスラグ中に高融点のMgOを増加させてスラグの流動性を下げ、ビードへの被包性を悪化させて溶接部の外観や形状を損なう傾向がある。

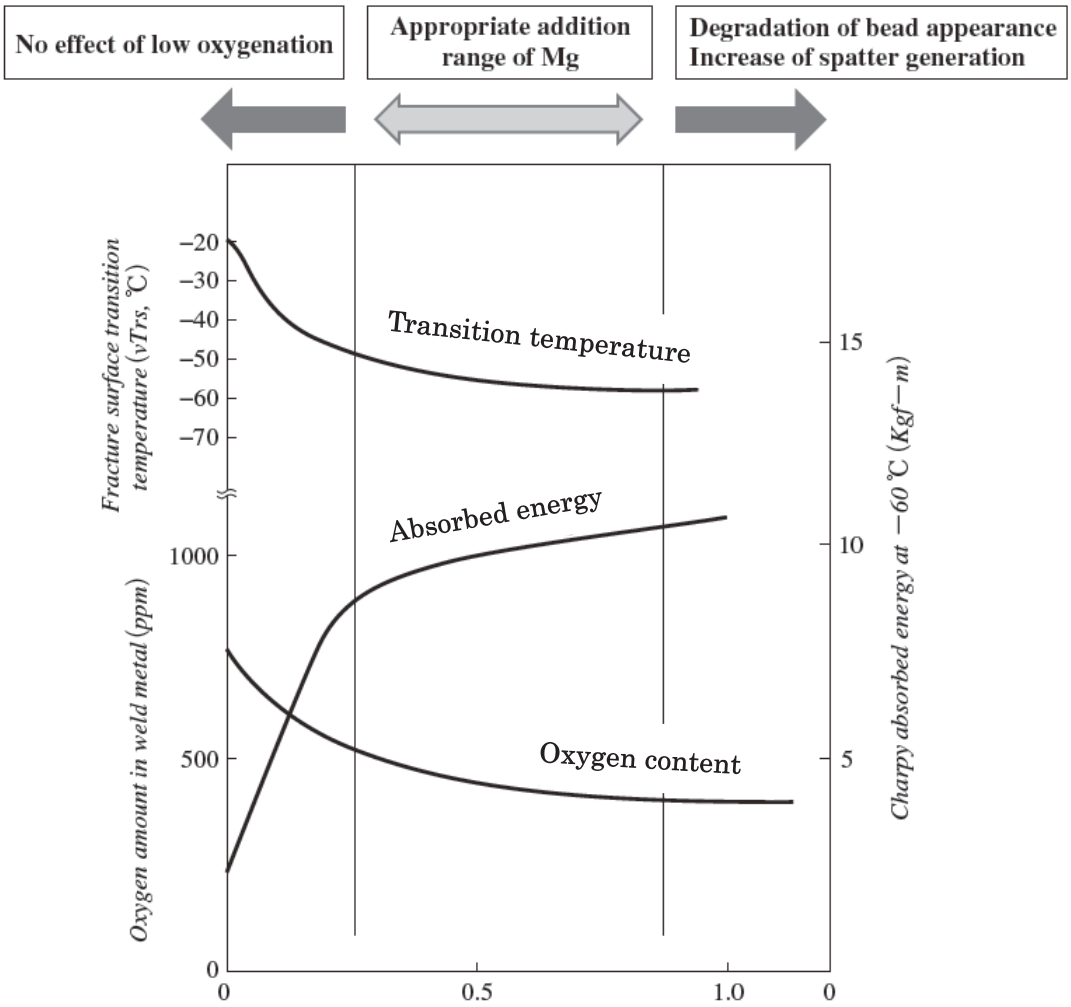


Fig.6.5　Influence of Mg addition on low temperature toughness and usability

そこで、それら溶接作業性を劣化させずに、溶接金属の酸素量を低減して低温じん性を良好化できる添加範囲を検討した結果、**Fig.6.5**に示す如く、FCW全体に対して0.2～0.8mass%の添加が、溶接作業性を損なうことなく、溶接金属の酸素量を低減して良好な低温じん性を獲得できる添加範囲であるといえる。

Fig.6.6には、溶接作業性を確保できる範囲内での金属Mg等の強脱酸剤添加によって生じる低酸素化の効果が、－60℃でのシャルピー吸収エネルギー($vE_{-60℃}$)だけでなく、上部棚エネルギー(Upper shelf energy, 以下、vE shelf)の向上にも寄与していることを示す。この図では従来のチタニヤ系FCWの酸素量でのvE shelf[148]が、本研究で検討した溶接金属の低酸素化によって改善されることを示している。すなわち、溶接金属中の酸素量の低減によって、破面の脆性遷移温度が低温度化して$vE_{-60℃}$が向上するだけでなく、vE shelfをも上昇させる効果も認められる。

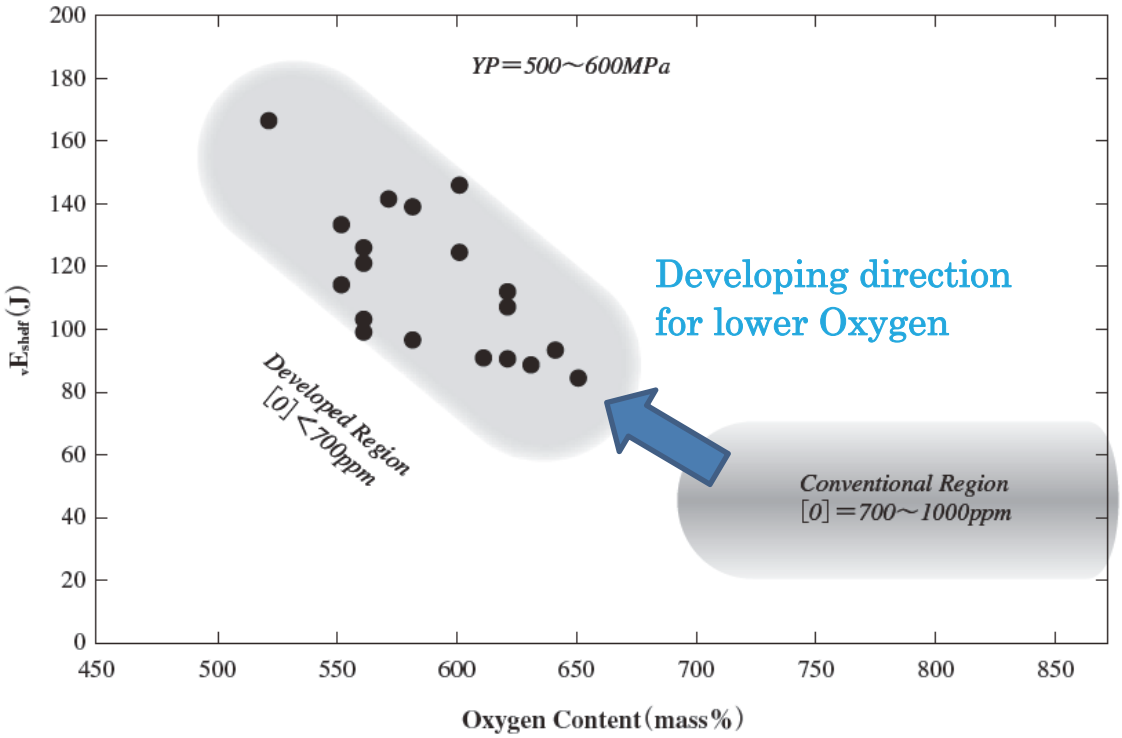


Fig.6.6　Relationship between oxygen content and vEshelf using Titania based FCWs

6.4　低温用鋼用チタニヤ系フラックス入りワイヤのAW仕様での性能（開発品）

前述の第２章～第５章で得られた知見に、溶接施工に使用する上での溶接作業性の観点からの検討結果を付加し、低温用鋼用のチタニヤ系フラックス入りワイヤを開発した。すなわち、全姿勢溶接性に優れ低温じん性が良好で、ビード外観やスパッタ発生量などの溶接作業性も良好な工業製品として完成させた。

開発されたFCW製品群の低温仕様への性能の適用範囲に関し、その一例を**Table 6.2**に示す[118]。これらの製品は前述の**Fig.6.5**に示したとおり、従来のチタニヤ系フラックス入りワイヤの溶接金属に比較して、破面遷移温度（FATT）を低温側に移行させることによって、－40℃,－60℃の低温でのじん性要求に対応できる製品となっている。

Table 6.2 Developed FCWs for low temperature service steel and their applicable range of service temperature

Brand Name	Shielding Gas	Applicable Service Temperature from Viewpoint of Impact Toughness Requirement for Weld Metal			Chemical Composition System in Weld Metal
		Conditions		Service Temperature ℃	
		PWHT	Maximum Heat Input kJ/cm	－40　　－60	
D-E	CO_2	As Welded	30	→	C-Si-Mn-0.4Ni-Ti-B
DA-E	Ar-CO_2*	do.	do.	→	C-Si-Mn-0.4Ni-Ti-B
D-L	CO_2	do.	25	→	C-Si-Mn-1.5Ni-Ti-B
DA-L	Ar-CO_2*	do.	do.	→	C-Si-Mn-1.5Ni-Ti-B

＊Optimum shielding gas composition：80% Ar-20% CO_2　　Down to －30℃ in the Conventional

6.5　低温用鋼用チタニヤ系フラックス入りワイヤのSR仕様での性能（開発品）

低温じん性に関する基礎的な情報をもとに、6.2項の開発目標を満足するために数多くの試作検討を行い、AW仕様においては、6.4項に述べた如く－60℃程度までの製品性能を確保することができた。しかしながら、チタニヤ系FCWでは、SRなどの溶接後熱処理を行う場合、従来から言われてきたように、溶接金属中のNb，Vが炭化物を生成して、析出硬化を生じじん性が劣化するために、溶接後熱処理が施される分野へFCWを適用する際の大きな障壁となったが（第４章、第５章にて検討）、本研究では、その大きな原因が**Fig.6.7**に示すように、Nb,Vの存在にあることを見出した。

しかしながら、Nb,VはFCWの良好な全姿勢での溶接作業性を確保するために必要な酸化チタンフラックス原料として、工業的に多用されるルチル鉱に不純物として含まれるものであるため、ルチル鉱石の使用なしにFCWを工業製品として開発することは不可能と考えられていた。

そこで、SRによる脆化を回避するため、Nb，V 量を抑制した特殊な酸化チタン原料をフラックスとして適用し、a)酸素量の低減化や、b)合金元素の最適化による結晶粒の微細化手法を合わせて適用し、SR仕様でも高じん性化を達成し、LPGタンクなどの熱処理箇所へも適用可能な新しい低温用鋼用チタニヤ系FCWを開発・実用化した。**Fig.6.8**に開発・実用化

したチタニヤ系FCW製品に関し、AWとSRにおける溶接金属のシャルピー衝撃試験の結果を示す[144]。従来品と比較して、両仕様ともにじん性が改善・向上していることがわかる。

ここで、前述の**Fig.6.7**では、AWにおいてもNb,Vの存在によって、じん性が劣化する傾向が見られるが、これは多層溶接金属における再熱部では、後続パスによってSRのような熱サイクルを下層パスの溶接金属がうけることによって、Nb,Vの炭化物析出が生じているためであると考えられる。

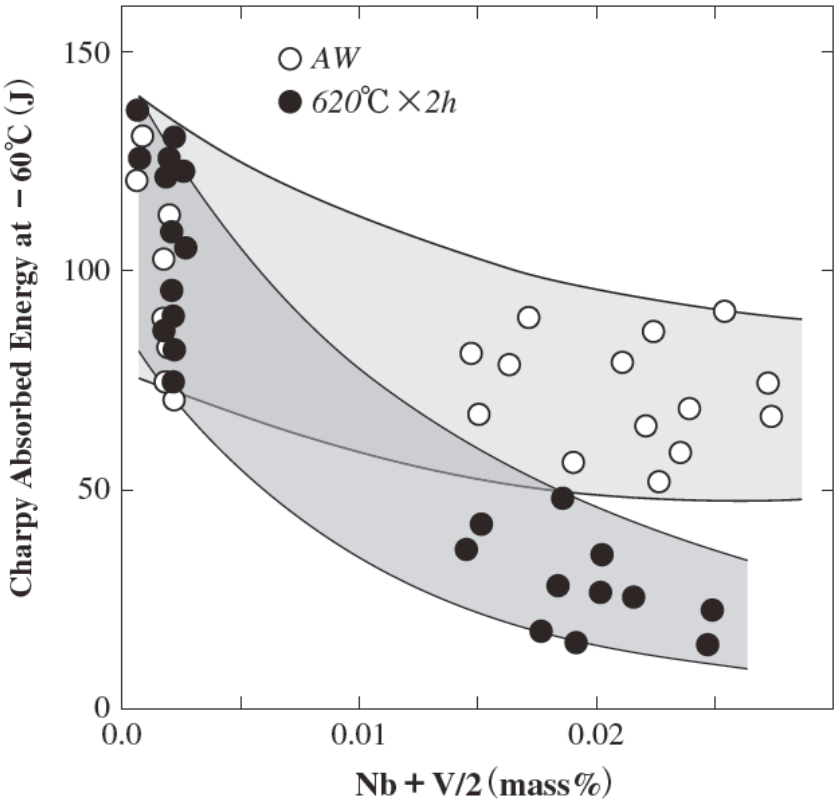


Fig.6.7 Influence of Nb, V content in deposited metal for AW and SR treatment

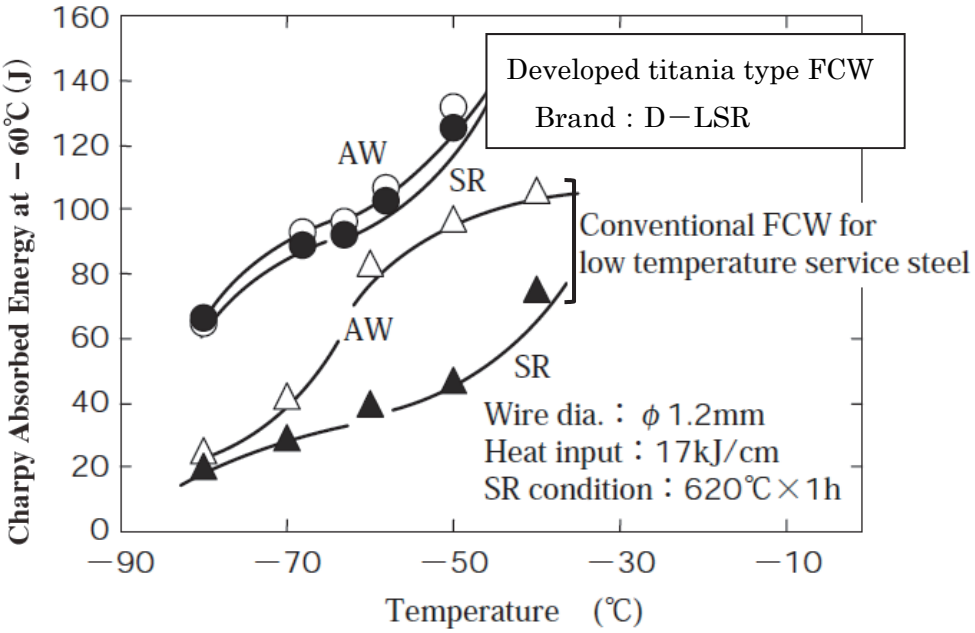


Fig.6.8 Notch toughness of deposited metal of the developed Titania based FCW

6.6　低温用鋼用チタニヤ系フラックス入りワイヤの破壊じん性（開発品）

海洋構造物の分野では，1990 年代からYP420MPa級鋼やYP460MPa級鋼が適用され始めた。さらに近年では，プラットホームやジャケットが高強度化し、一部ではYP500MPa級鋼の実用化もなされている。また、最近ではYP550MPa 級鋼の適用も検討が始まり、溶接材料への更なる高強度・高靭性化への要求はより厳しくなってきている。こうした中、構造物の安全性を高めるため弾塑性破壊力学が導入され、鋼板に脆性亀裂の伝播停止特性（アレスト特性）が、溶接継手に海洋構造物を中心に破壊靭性値としてCTOD 値の要求が付加され、その要求値も年々厳しくなってきている[149]。

本研究のこれまでの知見をベースに－60℃程度までの低温用鋼に適用できるチタニヤ系FCWとしてAW仕様はもちろん、SRを受けても、脆化をほとんど生じない溶接金属が得られるようになり、開発材のYP460 級鋼用のフラックス入りワイヤ（1.5%Ni-Ti-B (Nb Less-V Less 系)）は、良好な破壊じん性を実現することが可能となった。従来に比較して大幅に破壊じん性を向上しており、**Table 6.3**に示すように海洋構造物での要求として一般的に課せられる－10℃における安定した破壊形態でのCTOD値 0.25mm以上を十分に満足することが可能となった。

最近では、その商品バリエーションを増やして、NACE規格に対応できるFCW(溶着金属中のNi量がMax.1%Ni)や、YP500MPaクラスへの高強度要求にも適用できるFCW(Around.2%Ni系)なども市場に拡がっている。それらの製品の一例(溶接金属でMax.1%Ni)について、その溶着金属の化学成分を**Table 6.4**に、シャルピー吸収エネルギーの遷移カーブを**Fig.6.9**に、CTOD試験の結果を**Table 6.5**に示す[150]。

Table 6.3 CTOD values of developed FCW's weld metal in 1G, 2G, and 3G positions

No.	PWHT	TEST temp. (℃)	Specimen size B (mm)	Specimen size W (mm)	Specimen size a*1 (mm)	P (N)	P-V mode	vP (mm)	δc*2 (mm)
1 (1G)	AW	－10	39.6	80.2	42.3	128000	V	＞4.00	＞1.080
			39.5	80.2	43.2	122500	V	2.60	0.708
	SR		39.6	80.1	43.3	107500	Ⅳ	2.32	0.623
			39.6	80.2	43.0	120500	V	＞4.00	＞1.055
2 (2G)	AW	－10	39.7	80.2	42.7	116000	V	1.68	0.478
			39.6	80.1	42.8	112500	V	2.04	0.561
	SR		39.7	80.2	42.7	112500	Ⅳ	1.70	0.482
			39.6	80.2	42.2	117500	V	2.88	0.791
3 (3G)	AW	－10	39.5	80.2	42.8	136000	V	7.60	1.964
			39.6	80.2	44.0	131000	V	7.88	1.953
	SR		39.6	80.2	42.7	122500	V	＞4.06	＞1.084
			39.6	80.2	41.0	132500	V	＞4.00	＞1.132

*1 Observation of fractured surface after CTOD test
*2 Notch location：Weld center

Table 6.4 Chemical composition of weld metal with Max.1%Ni FCW

Chemical composition of weld metal (mass%)							
C	Si	Mn	P	S	Ni	Ti	B
0.05	0.31	1.25	0.008	0.007	0.96	0.04	0.005

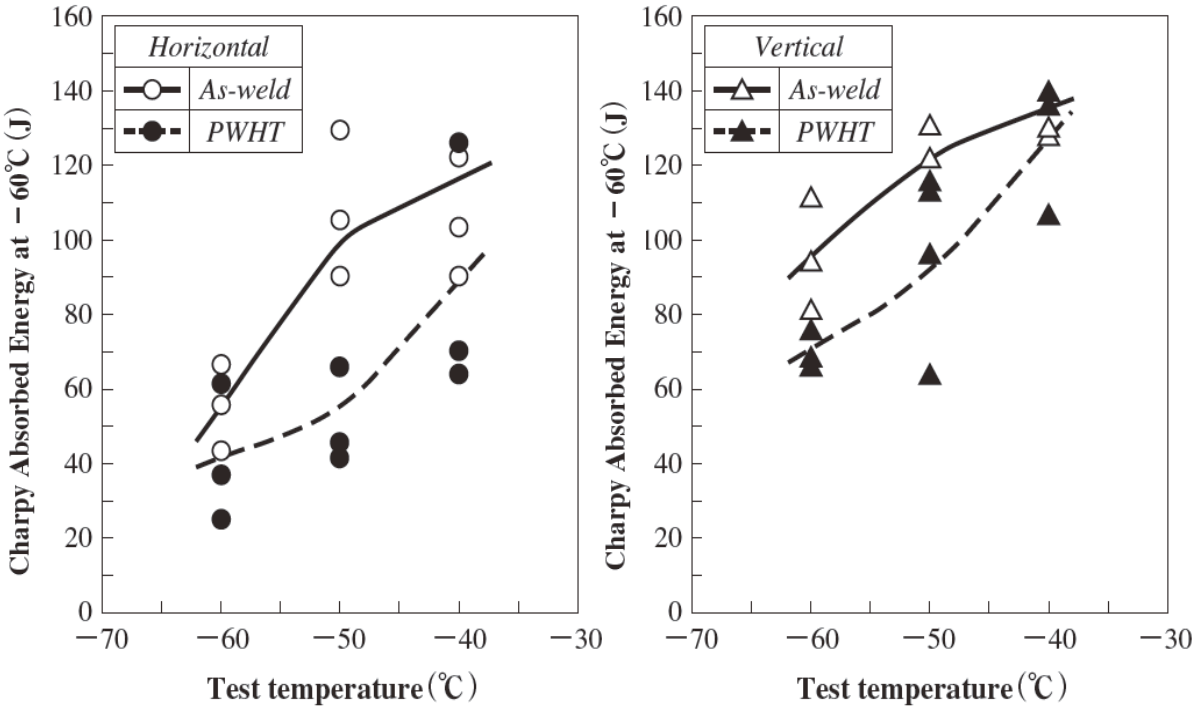


Fig.6.9 Absorbed energies in Charpy impact testing of Max.1%Ni FCW weld metal in the AW and SR (580℃ x 2h) for PWHT

Table 6.5 CTOD values of Max.1%Ni FCW weld metal in the as-welded condition

Base metal	Position	Test temp. (℃)	CTOD *) (mm)
FH36 50mmt	Horizontal	−10	0.38
			0.38
			0.38
	Vertical upward	−10	0.65
			0.76
			0.77

*) Testing method: According to BS 7448 (W=2B)

6.7　低温用鋼用チタニヤ系フラックス入りワイヤの適用例

これまで述べてきた研究開発によって得られた知見により、全姿勢での良好な溶接作業性を維持しつつ、良好な低温じん性や破壊じん性が得られ、かつ、溶接作業性も良好な製品が開発された。今では、各種の海洋構造物や LPG・LNG などのガスキャリアやタンクなどに適用できる溶接材料として、市場からの要求に応じてその製品群としてのバリエーションも拡がっている。

Fig.6.10 と **Fig.6.11** には、本研究を進める中で著者らが開発した低温用鋼用チタニヤ系 FCW が、国内・海外の造船や海洋構造物のファブリケータの製造工程で、全姿勢溶接に実適用された一例を示すものである。本研究によるこれらの開発材は、従来の被覆アーク溶接棒に比べて、全姿勢での溶接工程の能率向上に大きく寄与するとともに、高品質な溶接部が得られることが評価され、開発材の国内・海外を問わず世界中でその使用量が増加し続けている。

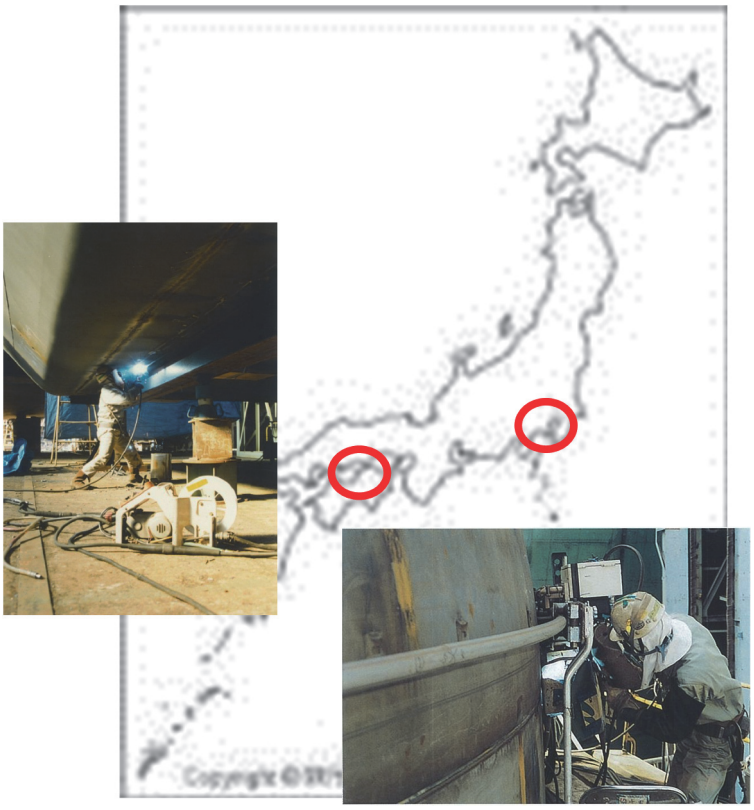


Fig.6.10 Application of developed FCW for low temperature service steel

[Left] : LPG gas carrier in Kawasaki Heavy Industry/ Sakaide works

[Right] : Bi-lobe tank in Mitsui Engineering and Shipbuilding/ Chiba works

Fig.6.11 Application of developed FCW for low temperature service steel's SR part

[Left] : Offshore structure in Hibernia, Canada

[Right] : Application for pipe welding in Hibernia project

6.8　結言

本章では、第２章での表面張力に関わる知見と、第３章での全姿勢溶接ができるための溶滴や溶融池の基礎物性に関する知見と、第４章および第５章の良好な低温じん性を実現するための知見に加え、工業的に使用されるための前提となる良好な溶接作業性も念頭に入れて、フラックス設計の技術が付加されて開発された低温用鋼用チタニヤ系FCWの製品について、その性能を述べた。

開発された一連の低温用鋼用チタニヤ系FCWは、AW仕様だけでなくSR仕様においても良好な低温じん性を実現した。開発以来、極地化や大水深化が進む海洋構造物や、LPG船や貯蔵タンクなどの高い信頼性が求められるエネルギー分野で、全姿勢で施工能率に優れ、かつ、高信頼性の溶接部を獲得できる溶接材料として高い評価を受けている。そして、今では市場に広く深く浸透し、重要鋼構造物の溶接施工において、欠くべからざる溶接材料になったとしても過言ではない。

第７章　結論

本研究では、先ず、チタニヤ系 FCW の溶接アーク雰囲気において、溶融池や溶滴の物性として、表面張力や生成スラグの特性を追求した。その検討の中で、アーク雰囲気の高温における溶滴表面張力に関し、簡便で精度の高い測定方法を確立するとともに、生成スラグのいわゆるモールド効果が垂れ落ちの発生を防ぎ、全姿勢溶接で良好な作業性を実現している機構を定量的に明らかにした。また、フラックス柱を伝わって溶滴が安定的に溶融プールに移行することも、チタニヤ系 FCW の良好な溶接作業性の実現に寄与していることも見出した。

次に、全姿勢での良好な溶接作業性を可能にしたスラグの主要なフラックス成分である酸化チタン（チタニヤ）が、溶接金属の酸素量を増加させると共に、天然鉱石（ルチル鉱石など）であるために Nb や V などの不純物量を増加させ、低温じん性を著しく劣化させている点に着目した。そして、高い酸素量の溶接金属を形成するチタニヤ系 FCW であっても、①450ppm 程度まで酸素量を低減できること、②合金化元素の添加によってミクロ組織の微細化が可能であること、③不純物としての Nb,V 含有量を抑制すること、という知見により低温じん性を向上できることを確認した。

これらの研究成果を、実際の工業製品に応用して適用して、低温用綱用アルミキルド鋼を用いた構造物に求められる－60℃程度までの低温じん性と、良好な全姿勢溶接を実現できるチタニヤ系 FCW を開発した。本研究から生み出された開発製品が、汎用の AW 仕様だけでなく、重要構造物に付加される応力除去を施す SR 仕様においても、じん性劣化を生じない画期的なものとなったことを示した。

本研究においてなされた上記の結果は、各章にて詳述したが、ここではその内容を総括して述べる。

第１章では、

緒論として、本研究の背景や従来の研究成果を概観するとともに課題を示し、本研究の必要性と目的について述べた。

第２章では、

溶滴物性のうち、溶接作業性に大きく影響すると考えられる表面張力を対象として、アーク雰囲気中で定量測定することを試みた。そして、MAG 溶接を想定した高温の活性雰囲気における溶滴物性の定量測定として、簡便で精度の高い表面張力の新しい測定方法を提案した。また、その妥当性を常温ならびに高温で確認するとともに、表面張力の測定値と溶接作業性の関連性について、シールドガスの種類による影響などの知見も得た。

また、各種供試ワイヤによる表面張力の測定値の差異を検討するとともに、シールドガスについても、Ar 雰囲気中に CO_2 ガスを混合させて、純鉄溶滴の表面張力へのシールドガスの影響を調査しながら実験を行い、溶滴の表面張力と溶接作業性の関係性の総合的な評価を行った。

第３章では、

FCW について、その最も大きな特徴といえる全姿勢での良好な溶接作業性を可能にしている因子を明らかにすることを目的に、立向上進姿勢での溶融池と溶滴移行をソリッドワイヤとの比較検討において、実験・観察してその現象を比較検討した。

チタニヤ系 FCW は、ソリッドワイヤに比較すると立向上進姿勢において、溶接欠陥が生じない良好な溶接が可能な条件範囲が圧倒的に広くなっていた。これは、溶融池表面に溶湯を覆ってモールド効果と称される鋳型のような役割を果たす高融点のスラグ層が存在することによって、溶湯の垂れ落ちが防止されるためであった。また、溶接時にワイヤ先端に形成されるフラックス柱によって、溶融金属は溶融池へ安定して移行しており、優れた溶接作業性の実現に寄与していることが確認できた。

第４章では、

マグ溶接チタニヤ系 FCW において、AW の場合と溶接後に SR を受けた場合の両方で、溶接金属中に生じている現象を、酸素量の低減、合金元素の添加、不純物元素の抑制の観点から検討した。

FCW に特徴的な溶接金属中の高い酸素量は、酸素との親和力の高い元素をワイヤ中に加えることにより、工業的に 450ppm 程度まで低減でき、この酸素量低減の効果により、AW 仕様でのじん性が改善できた。その一因として、チタニヤ系 FCW に特徴的な溶接金属中の高い酸素量により、溶接金属中での Ti-Mn-Si-O 系の酸化物を主体とする非金属介在物を生じて、この酸化物系介在物がシャルピー衝撃試験の際に、ハンマー衝突による衝撃によって割れ、亀裂の起点になっている可能性があることが示唆された。

また、γ生成元素 Mn,Ni をワイヤ中に添加することにより、じん性を向上させるという鋼の強じん化策は、酸素量の高いチタニヤ系 FCW の溶接金属の場合も A_3 変態点を低下させて結晶粒を微細化し、AW 仕様では有効であった。しかし、SR 仕様では、AW で有効であったこのじん性改善策では効果が認められなかった。

チタニヤ系 FCW に特徴的なルチル鉱石に由来する Nb と V は、溶接金属に持ち込まれた場合、AW と SR の何れの仕様でもじん性を劣化させた。また、Nb,V の存在により、SR を受けた溶接金属には著しいじん性劣化を生じることが明らかとなった。

第５章では、

チタニヤ系 FCW の溶接金属において、酸素量が高いことと、不純物として Nb,V を含有すること、この二点に着目してこれらの特徴が、じん性とミクロ組織に及ぼす影響について検討を行った。すなわち、酸素量の低減と Nb,V の抑制により、AW および SR において、じん性が改善されることをミクロ組織、介在物、析出物の挙動から明らかにすることができた。

酸素量の低減はγ粒径を大きくし、粒内変態の促進による結晶粒の微細化を図って、溶接金属のじん性を改善した。そして、溶接金属の酸素量が比較的低い SMAW や SAW での従来知見が、酸素量の高いチタニヤ系 FCW 溶接金属においても、同様に成立することを示唆した。

Nb,V の影響については、溶接金属中の含有量を低減することにより、SR による微細な Nb,V 系炭化物の析出が抑制され、AW と SR の何れの仕様でもじん性の改善に効果があることが認められた。また、Nb,V 系の微細な炭化物析出を抑制すれば、その他の大きな介在物や析出物が溶接金属中に存在しても、AW,SR のいずれでも良好なじん性が得られることを明らかにできた。この Nb,V 系炭化物の影響としては、SR によって、nm サイズの微細炭化物を溶接金属の粒内に析出して母相の硬化を生じ、亀裂の伝播速度を速めて、溶接金属の低温じん性を劣化させていることが示唆された。

一方で、Nb,V 量の低減によって溶接金属中の C の活量を高めることに起因すると考えられる影響として、セメンタイトと思われる棒状の Fe 系炭化物の粒界付近への析出を著しく増加させる現象が認められた。なお、この Fe-C 系炭化物によるじん性劣化への明確な影響は認められなかった。

第６章では、

第２章と第３章で得られたマグ溶接における良好な全姿勢溶接性を得るための機構についての知見と、第４章、第５章、で検討した溶接金属の母相の強じん化に関する成果に加え、さらに、工業製品として満足できる使用特性を付加するために行った製品設計上の検討内容を報告した。それらの取組みを行って開発された各種の低温用鋼用チタニヤ系 FCW の特性や性能を確認するとともに、その実用化状況について言及した。

開発された一連の低温用鋼用チタニヤ系 FCW は、極地化や大水深化が進む海洋構造物や、LPG 船や貯蔵タンクなどの高い信頼性が求められるエネルギー分野で、全姿勢での施工性や施工能率が良く、優れた低温じん性を具備して高信頼性の溶接金属を獲得できる材料として、現在では鋼構造物の溶接施工には欠かせない必須材料となっていることを報告した。

第７章では、

本研究の成果を総括して結論とした。

謝辞

本研究は、大阪大学名誉教授平田好則博士、ならびに同大学大学院 工学研究科マテリアル生産科学専攻　教授浅井知博士の懇切なる御指導及び御教示のもとに行われたものです。ここに、深く感謝の意を表すとともに心から御礼申し上げます。
また、本論文を執筆するにあたり、貴重な助言を賜りました大阪大学大学院工学研究科マテリアル生産科学専攻教授才田一幸博士ならびに同大学接合科学研究所副所長田中学博士に深く感謝の意を表すとともに心から御礼申し上げます。

本研究にかかわる実験を遂行するにあたり、大阪大学大学院工学研究科マテリアル生産科学教室の助教・荻野陽輔博士、助教・野村和史博士、飯田将裕氏、ならびに㈱神戸製鋼所溶接事業部門の専務執行役員　輿石房樹氏以下、数多くの同社諸氏の御協力をいただきました。これらの方々に心から御礼申し上げます。
さらに、本研究を進めるにあたり、(一社)日本溶接協会としては初めての取り組みになるとのことで、研究の推進にあたって、終始温かいご助言を賜わった前会長宮田隆司博士、現会長粟飯原周二博士、また、見守って下さった専務理事水沼渉氏や同協会の周囲の方々に心から御礼申し上げます。

加えて、本研究は家族の暖かい理解と協力無しには到底成し得なかったものであり、2015 年 3 月に天に召された妻・知子と、妻亡き後、妻の分まで心身ともに支えてくれた長女・順実に深く感謝するものです。

最後に触れたいことは、クリスチャンとして、業務を通じた真理探究という研究活動の中で、自然現象全てを創造し、支配され給う創造主・神の大きさを強く感じたことについてです。すなわち、自らが㈱神戸製鋼所に入社して以来、約 30 年の歳月をかけて取り組んできた「溶接」「材料」「素材」にしても、自分が如何に小さく如何に知らないかという厳然たる事実に打ちのめされました。
さらに、研究開発に生きる毎日の中で、開発としての成功と失敗、企業人としての喜びと失望、人間としての高潮と退潮など、良きも悪しきも両面を経験しました。この論文に著したものは、それらのうちの光のプラス部分であり、業界のヒット商品となり、市場に浸透していった開発製品に盛り込まれたサイエンスをカタチにまとめたものです。
一方、研究開発者として、熱心に取り組みながらも、サイエンスを製品に昇華できず、涙をのんだ鉄鋼スケールの適用による電波吸収材料など、夢半ばで研究開発を閉じたものも多くありました。それら、出来たことと出来なかったことの九十九折りによってこそ、他ならぬ今の自分自身があるのだとの感慨を留め得ません。夢が成ったものも、夢半ばとなったものも、共に神からの賜物であったと確信して感謝する次第です。

本論文を終えるにあたり、深甚なる思いをしたため、大いなる神への感謝と、その神が愛して止まないお世話になった隣人の方々への心からの謝意をここに記します。

参考文献

1)例えば、三田: アーク溶接技術発展の系統化調査, 技術の系統化調査報告, 国立科学博物館, 23 (2016), 389-527.

2)日本溶接協会 溶接情報センター編: 接合・溶接技術 Q&A1000, Q11-04-04 (2004)

3)新報編: 溶接材料国内総需要量と品種別需要量の推移, 溶接新報, No.1415 (2016.1.4)

4)Y.Ito, M.Nakanishi: Study on Charpy Impact Properties of Welds (Report 1) －Relationship Between Charpy Impact Properties and Micro Structures of Si-Mn Weld Metals－, Journal of the JWS, 44-9 (1975), 728-733.

5)H.Suzuki, S.Sekino, N.Mori, H.Homma, T.Tanigaki, I.Sugioka: Development of CaF_2-Ti-B type submerged arc tubular wire with high notch toughness, IIW Doc. II-583-71, IX-750-71.

6)Y.Ito, M.Nakanishi: Study on Charpy Impact Properties of Welds (Report 2) －Relationship between Charily Impact properties and Control of Micro Structures of Weld Metals－, Journal of the JWS, 44-10 (1975), 815-821.

7)J.G.Garland, P.R.Kirkwood: Towards improved submerged arc welding of fine grained steel for cryogenic purpose, Met.Const.and Brit. W.J., 7 (1975), 320.

8)N.Mori, H.Homma, M.Wakabayashi, S.Okita: Mechanical Properties of Ti-B Containing Weld Metals, Journal of the JWS, 50-8 (1981), 786-793.

9)Y.Komizo: Investigation for microstructure and toughnes of low carbon and low alloy steel weld metal, PHD thesis Osaka University, (1982).

10)Y.Ito, M.Nakanishi, Y. Komizo: Metal Construction, 14-9 (1982), 472.

11)G.I. Ree and H. K. D. H. Bhadeshia: Thermodynamics of acicular ferrite nucleation, Materials Science and Technology, 10-5 (1994), 353-358.

12)J.R.Yang, H.K.D.H.Bhadeshia: Advances in Welding Scinence & Technology, (1987), 187.

13)H.K.D.H.Bhadeshia: Bainite in steels, (2001), 245.

14)F.J.Barbaro, P.Krauklis, K.E.Easterling: Formation of acicular ferrite at oxide particles in steels, Materials Science and Technology, 5-11 (1989), 1057-1068.

15)M.Enomoto, K.M.Wu, Y.Inagawa, T.Murakami, S.A.Nanba: Three-dimensional Observation of Ferrite Plate in Low Carbon Steel Weld, ISIJ International.,45-5 (2005), 756-762.

16)BS 7448-1: Fracture mechanics toughness tests. Method for determination of KIc, critical CTOD and critical J values of metallic materials.

17)山口, 矢島, 廣田, 北田, 白木原: 超大型コンテナ船の開発－新しい高強度極厚鋼板の実用－, 感臨, 3 (2005), 70-76.

18)A.-F.Gourgues, H.M.Flower, T.C.Lindley: Electron backscattering diffraction study of acicular ferrite, bainite, and martensite steel microstructures, Materials Science and Technology, 16-1 (2000), 26-40.

19)M.Díaz-Fuentes, A.I.-Mendia and I.Gutiérrez: Analysis of Different Acicular Ferrite

Microstructures in Low-Carbon Steels by Electron Backscattered Diffraction. Study of Their Toughness Behavior, Metallurgical and Materials Transactions A, 34-11 (2003), 2505-2516.

20)Y.Kitani, Y.Okita, R.Ikeda, M.Ono, K.Ikeuchi: Improvement in Laser Weld Metal Toughness of Low C steel by Refining Microstructure, Quarterly Journal of the JWS, 27-1 (2009), 55–60.

21)Y.Kitani, R.Ikeda, M.Ono, K.Ikeuchi: Improvement in Weld Metal Toughness in High Heat Input Electroslag Welding of Low Carbon Steel, Quarterly Journal of the JWS, 27-3 (2009), 240-246.

22)J.-S.Byun, J.-H.Shim, J.-Y.Suh, Y.-J.Oh, Y.W.Cho, J.-D.Shim, D.N.Lee: Inoculated acicular ferrite microstructure and mechanical properties, Materials Science and Engineering A, 319-321 (2001), 326-331.

23)R.A.Farrar, P.L.Harrison: Acicular ferrite in carbon-manganese weld metals, an overview, Jornal of Materials Science, 22-11 (1987), 3812-3820.

24)Y.Ito, M.Nakanishi, Y. Komizo: Study on Microstructure and Toughness of the Weld Metal (2nd Report) －Morphology and Transformation Behavior of Low Carbon Low Alloy Steel Weld Metals－, Journal of the JWS, 51-2 (1982), 111-118.

25)P.L.Harrison, R.A.Farrar: Influence of oxygen-rich inclusions on the $\gamma \rightarrow \alpha$ phase transformation in high-strength low-alloy (HSLA) steel weld metals, Journal of Materials Science, 16 (1981), 2218-2226.

26)S.S.Babu: The mechanism of acicular ferrite in weld deposits, Current Opinion in Solid State and aterials Science, 8-3～8-4 (2004), 267-278.

27)T.Yamada, H.Terasaki, Y.Komizo: Relation between Inclusion Surface and Acicular Ferrite in Low Carbon Low Alloy Steel Weld, ISIJ International, 49-7 (2009), 1059-1062.

28)J.-S.Byun, J.-H.Shim, Y.W.Cho, D.N.Lee: Non-metallic inclusion and intragranular nucleation of ferrite in Ti-killed C–Mn steel, Acta Materialia, 51-6 (2003), 1593-1606.

29)J.M.Dowling, J.M.Corbett, H.W.Kerr: Inclusion Phases and the Nucleation of Acicular Ferrite in Submerged Arc Welds in High Strength Low Alloy Steels, Metallurgical Transactions A, 17-9 (1986), 1611-1623.

30)A.R.Mills, G.Thewlis, J.A.Whiteman: Nature of inclusions in steel weld metals and their influence on formation of acicular ferrite, Materials Science and Technology, 3-12 (1987), 1051-1061.

31)G.Shigesato, M.Sugiyama, S.Aihara, R.Uemori, Y.Tomita: Effect of Mn Depletion on Intra-granular Ferrite Transformation in Heat Affected Zone of Welding in Low Alloy Steel, Tetsu-to-Hagané, 87-2 (2001), 93-100.

32)R.A.Ricks, P.R.Howell, G.S.Barritte: The nature of acicular ferrite in HSLA steel weld metals, Journal of Materials Science, 17 (1982), 732-740.

33)G.Thewlis, J.A.Whiteman, D.J.Senogles: Dynamics of austenite to ferrite phase transformation in ferrous weld metals, 13-3 (1997), 257-274.

34)H.K.D.H.Bhadeshia: Bainite in Steels—2nd Edition, Institute of Materials, 2001.
35)J.R.Yang, H.K.D.H.Bhadeshia: Orienation relationships between adjacent plates of acicular ferrite in steel weld deposits, Materials Science and Technology, 5-1 (1989), 93-97.
36)H.Terasaki, Y.Komizo: In situ observation of morphological development for acicular ferrite in weld metal, Science and Technology of welding and Joining, 11-5 (2006), 561-566.
37)Ø.Grong, A.O.Kluken, H.K.Nylund, A.L.Dons, J.Hjelen: Catalyst Effect in Heterogeneous Nucleation of Acicular Ferrite, Metallurgical and Materials Transactions A, 26-3 (1995), 525-534.
38)J.-S.Byun, J.-H.Shim, J.-Y.Suh, Y.-J.Oh, Y.W.Cho, J.-D.Shim, D.N.Lee: Inoculated acicular ferrite microstructure and mechanical properties, Materials Science and Engineering A, 319-321 (2001), 326-331.
39)Y.Tomita, T.T.Y.T.N.Saito, K.Okamoto: Improvement in HAZ Toughness of Steel by TiN-MnS Addition, ISIJ International, 34-10 (1994), 829-835.
40)B.L.Bramfitt: The effect of carbide and nitride additions on the heterogeneous nucleation behavior of liquid iron, Metallourgical Transactions, 1-7 (1970), 1987-1995.
41)G.Miyamoto, T.Shinyoshi, J.Yamaguchi, T.Furuhara, T. Naki, R. Uemori: Crystallography of intragranular ferrite formed on (MnS+V(C, N)) complex precipitate in austenite, Scripta Materialia, 48-5 (2003), 1637-1645.
42)M.Mizuno, I.Tanaka, H.Adachi: Chemical Bonding at the Fe/TiX (X = C, N or O) Interfaces, Acta Materialia, 46-5 (1998), 1637-1645.
43)T.Yamada, H.Terasaki, Y.Komizo: Mechanism of Acicular Ferrite Formation in Low Carbon Steel Ti-B Weld Metals with Different Oxygen Levels, Tetsu-to-Hagané, 96-10 (2010), 608-613.
44)S.Zhang, N.Hattori, M.Enomoto, T.Tarui: Ferrite Nucleation at Ceramic/Austenite Interfaces, ISIJ International, 36-10 (1996), 1301-1309.
45)T.K.Lee, H.J.Kim, B.Y.Kang, S.K.Hwang: Effect of Inclusion Size on the Nucleation of Acicular Ferrite in Welds, ISIJ International, 40-12 (2000), 1260-1268.
46)J.S.Seo, K.H.Kim, H.J.Kim, C.Lee: Characteristics of inclusions in rutile-type FCAW weld metal, Welding in the World, 57-1 (2013), 65-72.
47)M.Tanaka, T.Watanabe, T.Isa, H.Nishiwaki: New Development of Welding and Thermal Spraying, J.Plasma Fusion Res. 82-8 (2006), 492-496.
48)G.N.Haddad, J.D.Farmer: Temperature Measurements in Gas Tungsten Arcs, Welding Joumal, 64 (1985), 339s-342s.
49)A.J.D.Farmer, G.N.Haddad, L.E.Cram: Temperature determinations in a free-burning arc: III. Measurements with molten anodes, J.Phys.D: Appl.Phys., 19 (1986), 1723-1730.

50)J.Haidar, A.J.D.Farmer: Temperature measurements for high-current free-burning arcs in nitrogen, J.Phys.D: Appl.Phys.,21 (1993), 1224-1229.
51)K.Hiraoka: Evaluation of Local Plasma Composition and Temperature in Mixed Gas Tungsten Arc Plasma Column by Light Spectroscopy
－Study on Characteristics of Gas Tungsten Arc Shielded by Mixed Gases (Report 2)－, Quarterly Journal of the JWS, 11-1 (1993), 68-74.
52)K.Hiraoka, T.Shiwaku, T.Ohji: Temperature Distributions of Gas Tungsten Arc Plasma by Spectroscopic Methods, Quarterly Journal of the JWS, 14-4 (1996), 641-648.
53)M.Tanaka, T.Shimizu, H.Terasaki, M.Ushio, F. Koshiishi, C.-L.Yang: Effects of activating flux on arc phenomena in gas tungsten arc welding, Science and Technology of Welding and Joining, 5-6 (2000), 397-402.
54)H.Terasaki, M.Tataka, M.Ushio: Effects of metal vapor on plasma state in helium gas tungsten arcs, Quarterly Journal of the JWS, 20-2 (2002), 201-206.
55)H.Terasaki, M.Tanaka, M.Ushio: Effects of metal vapor on electron temperature in helium gas tungsten arcs, Metallurgical and Materials Transactions, 33 (2002), 1183-1188.
56)寺崎: GTA 溶接におけるアークプラズマの物理構造の解明に関する研究, 大阪大学大学院生産科学専攻修士論文, (2000), 51-53.
57)Y.Yamashita, H.Terasaki, K.Yamamoto, S.Tashiro, M.Tanaka: Number density distributions of metal vapor in heliun gas tungsten arcs, Transactions of the Materials Research Society of Japan, 35-3 (2010), 593-596.
58)H.Sawato, S.Tashiro, K.Nakata, M.Tanaka, E.Yamamoto, K.Yamazaki, K.Suzuki: Measurement of dynamical variation in two-dimensional temperature distribution of TIG pulsed-ars, Quarterly Journal of the JWS, 29-3 (2011), 23s-26s.
59)T.Konishi, Y.Hirata, K.NOMURA, K.Shirai: Three Dimensional Temperature Measurement of the Gas Tungsten Arc Plasma, Quarterly Journal of the JWS, 29-4 (2011), 274-279.
60)A.B.Murphy, M.Tanaka, K.Yamamoto, S.Tashiro, T Sato, J.J.Lowke: Modelling of thermal plasma for arc welding: the role of the shielding gas properties and of metal vapour, J.Phys.D: Appl.Phys., 42 (2009), 194006.
61)M.Tanaka, J.J.Lowke: Predictions of weld pool profiles using plasma physics, J.Phys.D: Appl.Phys., 40(2007), Rl-R23.
62)K.Yamamoto, M.Tanaka, S.Tashiro, K.Nakata, K. Yamazaki, E.Yamamoto, K.Suzuki and A.B.Murphy: Numerical analysis of metal vapor behavior with multi-diffusion system in TIG welding of stainless steel, Quarterly Journal of the JWS, 27-2 (2009), 4s-7s.
63)M.Tanaka, K.Yamamoto, S.Tashiro, K.Nakata, E.Yamamoto, K.Yamazaki, K.Suzuki, A.B.Murphy, J.J.Lowkc: Time-dependent calculations of molten pool formation and

thermal plasma with metal vapor in gas tungsten arc welding, J.Phys. D:Appl. Phys., 43 (2010), 434009.
64)Y.Ogino, K.Nomura, Y.Hirata: Numerical Analysis of Arc Plasma Behavior in Groove Welding with 3D TIG Arc Model, Quarterly Journal of the JWS, 28-1 (2010), 10–15.
65)溶接アーク物理研究委員会: 溶接プロセスの物理, 黒木出版, (1996).
66)S.Zielinska, K.Musiol, K.Dzierzega, S.Pellerin, F.Valensi, Ch de Izarra, F.Briand: Investigation of GMAW plasma by optical emission spectroscopy, Plasma Sources Science Technology, 16 (2007), 832-838.
67)M.E.Rouffet, M.Wendt, G.Goett, R.Kozakov, H.Schoepp, K.D.Weltmann, D.Uhrland: Spectroscopic investigation of the high-current phase of a pulsed GMAW proccss, J. Phys. D: Appl.Phys., 43 (2010), 434003.
68)赤崎, 村田, 渡辺, 蛯原: プラズマエ学の基礎, 産業図書, (1984).
69)K.C.Hsu, K.Etemadi, E.Pfender: Study of the free-burning high-intensity argon arc, J.Appl.Phys, 54 (1983), 1293-1301.
70)M.Goodarzi, R.Choo, J.M.Toguri: The effect of the cathode tip angle on the GTAW arc and weld pool: I. Mathematical model of the arc, J.Phys. D: Appl.Phys., 30(1997), 2744-2756.
71)T.Zacharia, S.A.David, J.M.Vitek, T.DebRoy: Modeling of interfacial phenomena in welding, Metall. Trans. B, 21B (1990), 600-603.
72)C.Winkler, G.Amberg, H.Inoue, T.Koseki and M.Fujii: Effect of surfactant redistribution on weld pool shape during gas tungsten arc welding, Sci. Technol. Weld. Join., 5 (2000), 8-20.
73)P.Zhu, J.J.Lowke, R.Morrow, J.Haidar: Prediction of anode temperature of free burning arcs, J.Phys. D: Appl. Phys.,28 (1995), 1369-1376.
74)J.J.Lowke, R.Morrow, J.Haidar: A simplified unified theory of arcs and their electrodes, J.Phys. D: Appl.Phys., 30 (1997), 1-10.
75)M.Tanaka, H.Terasaki, M.Ushio and J.J.Lowke: A unified numerical modeling of stationary tungsten-inert-gas welding process, Metall. Matar. Trans. A, 33A (2002), 2043-2051.
76)H.G.Fan, R.Kovacevic: The front line of modeling heat and mass transfer in arc welding processes, J.Phys. D: Appl. Phys., 37 (2004), 2531-2544.
77)M.Schnick, U.Fussel, M.Hertel, A.Spille-Kohoff and A.B.Murphy: Metal vapour causes a central minimum in arc temperature in gas-metal arc welding through increased radiative emission, J.Phys. D: Appl. Phys., 43 (2010), 022001.
78)J.Haidar: The dynamic effects of metal vapour in gas metal arc welding, J. Phys. D: Appl. Phys., 43 (2010), 165204.
79)T.Suga, M.Kobayashi: Droplet transfer phenomena in CO_2 arc welding by flux-cored wire, Quarterly journal of the JWS, 3-2 (1985), 269-276.
80)Y.Sakai, K.Hosoi, K.Ikemoto, T.Suga: The recent situation of flux-cored wire for MAG welding in Japan, The seminar on producers'and users'metallurgical

requirements in the welding of steel products, United Nations Economic Commission for Europe, (1990), Annex I R.21
81)H.Yamamoto: Arc Welding Phenomena and Welding Power Sources, Journal of the JWS, 66-8 (1997), 615-629.
82)Y.Hirata, M.Onda, H.Nagaki, T.Ohji: In-Situ Measurement of Metal Drop Temperature in GMA Short-Circuiting Welding, Journal of High Temperature Society, 30-3 (2004), 140-147.
83)B.J.Keen: Review of data for the surface tension of pure metals, International Materials Reviews, 38-4 (1993), 157-192.
84)J.M.Andreas, E.A.Hauser, W.B.Tucker: J.Phys.Chem., 42 (1938) 1001-1019.
85)T.Young: Phil.Trans.5, 65-87 (1805)　(General)
86)P.S.Laplace: Mechanique Celeste, supplement to the 10th book.France, Pendant drops, (1806)
87)N.K.Adam: The Physics and Chemistry of Surfaces, 2nd edition. The Clarendon Press, Oxford, (1938)　(General)
88)F.Bashforth, J.C. Adams: An Attempt to Test the Theories of Capillary Action. University Press, Cambridge ,England, Pendant drops, (1883)
89)T.Lohnstein: Pendant drops, Ann. Physik 54, (1895), 713-723.
90)T.Lohnstein: Pendant drops, Ann. Physik 20, (1906), 237-268.
91)T.Lohnstein: Pendant drops, Ann. Physik 20, (1906), 606-618.
92)T.Lohnstein: Pendant drops, Ann. Physik 21, (1906), 1030-1048.
93)Bashforth, F.,Ndams, J.C.: An Attempt to Test the Theories of Capillary Action. University Press, Cambridge, England, (1883)
94)K.Ogino, K.Nogi, O.Yamase: Surface Tension of Molten Fe-O-S Alloy, Tetsu-to-Hagané, 16 (1983), 1984-1994.
95)M.Iida, Y.Hirata, K.Nomura, Y.Ogino, S.Izutani, K.Hosoi, S.Asai: Measurement of surface tension supporting pendant drop of molten metal formed by arc discharge(420), Preprints of the national meeting of J.W.S.,No.98 Spring, (2016), 192-193.
96) M.Iida, Y.Hirata, K.Nomura, Y.Ogino, S.Asai, S.Izutani, K.Hosoi: Measurement of surface tension supporting pendent drop formed by arc discharge, Journalof the JWS, To be published
97)A.Kasama, A.Mclean, W.A.MMiller, Z.Morita, M.J.Ward: Can.Metall.Q., 22-1 (1983), 9.
98)S.I.Popel, L.M.Shelgin, B.V.Tsarevskii: Russ.J.Phys.Chem.,43-9 (1969), 1325.
99)H.Soda, A.Mclean and W.A.Miller: Metall., 9B (1978), 145.
100)V.T.-Tan, R.A.Karasev, A.M.Samarin.: Russ.Metall.Fuels, 1 (1960), 21.
101)B.C.Allen: Trans. AIME, 227 (1963), 1175.
102)B.J.Keen: Review of data for the surface tension of iron and its binary, International Materials Reviews, 33-1 (1988), 1-37.

103)Y.Sakai: New GMAW wires coming from Japan, Welding design & fabrication, 4 (1992), 40-48.
104)Y.Sakai, I.Aida, T.Suga, T.Nakano: Development of various flux-cored wires, IIW Doc.,XII-1131-89(1989)
105)T.Suga: Welding consumables, Journal of the Japan welding society, 67-8 (1998), 38-55.
106)F.Koshiishi: Welding materials, Journal of the Japan welding society, 72-2 (2003), 16-19.
107)日本溶接材料工業会編: 溶接材料生産・出荷実績,溶接展望, 109 (2015), 5.
108)Y.Sakai, K.Hosoi, K.Ikemoto, T.Suga: The recent situation of flux-cored wire for MAG welding in Japan, The seminar on producers'and users'metallurgical requirements in the welding of steel products, United Nations Economic Commission for Europe, (1990), Annex I R.21
109)F.A.Halden, W.D.Kingery: J.Phys. Chem., 59 (1955), 557.
110)W.V.D.Esche, O.Peter: Arch.Eisenhuttenw., 27 (1956), 355.
111)P.Kozakevitch, G.Urbain: Mem.Sci.Rev.Met., 58 (1961), 517.
112)K.Hosoi, Y.Hirata: Influence of alloying elements on the toughness of the weld metal by the titania-based flux cored wire, Smart Processing Society for Materials, Environment & Energy, 5-1 (Jan. 2016), 86-94.
113)K.Hosoi, Y.Hirata: Influence of microstructures on the toughness in the weld metal by the titania-based flux cored wire, Quarterly Journal of the JWS, 34-2 (2016), 81-92.
114)Y.Ogino, Y.Hirata: Numerical simulation of weld pool metal phenomena with various joint geometries and joint positions, Guide of the National Meeting of JWS, 96 (2015-4), 142-143.
115)I.Yen: アーク溶接の溶滴移行について, 神鋼技術レポート, 54-1(2014)
116)M.Ebina: Prospects for Technology Development in Civil Engineering & Marine Construction, 350 (1993), 3-8.
117)S.Okano,Y.Obanya,K.Abe,K.Hosoi: Latest technical trends in steel plate and action ion KOBE STEEL,KOBE STEEL ENGINEERING REPORTS, 58-1 (2008), 2-7.
118)K.Ikemoto, K.Hosoi: Improvement of weld metal toughness with titania based flux cored wire for MAG welding, KOBE STEEL ENGINEERING REPORTS, 43-1 (1993), 113-116.
119)K.Suenaga, Y.Matsushita, Y.Okazaki, N.Hara: Improved toughness in welding consumables for low-temperature service high-strength steels, KOBE STEEL ENGINEERING REPORTS, 54-2 (2004), 38-42.
120)材料設計技術研究所編: 鋼中の酸素濃度と酸素分圧について, www.materials-design.co.jp/catcalc/FeO_potential_diagram.pdf, (Jan.2013), 1-2.
121)A Cers S-NIST Phase Equilibria Diagrams, CD-ROM Database, Version 3.0.1.

122)H.Okauchi, Y.Nomoto, K.Bunda, K.Saida, K.Nishimoto; Precipitation of Microcracking in Laser Overlay Welds of Alloy690 to Type 316L Stainless Steel, Quarterly Journal of the JWS, 29-4 (2011), 326-334+
123)M.Guttmann: Equibrium Segregation in a Ternary Solution: A model for Temper Embrittlement, Surface Sci., 53-1 (1975), 213-237.
124)X.Tingdong: Non-equilibrium cosegregation to grain boundary, Scripta Materialia, 37-37 (1997), 1643-1650.
125)R.G.Faulkner, Schenhua Song, P.E.J.Flewitt: A model describing neutron irradiation-induced segregation to grain boundaries in dilute alloys , Metallurgical and Materials Transactions A, 27A (1996) 381-390.
126)T.Mori, M.Tokizane, K.Yamaguchi, E.Sunami, Y.Nakazima: Thermodynamic Properties of Niobium Carbides and Nitrides in Steels, The Iron and Steel Institute of Japan, 7 (1968), 763-775.
127)G.Brauer, R.Lesser: Z.Metallk, 50-1 (1959), 8-10.
128)G.Brauer, R.Lesser: Z.Metallk, 50-8 (1959), 487-492.
129)A.Chiba, T.Saito, K.Yaguchi: Carbode-Dispersion Carburizing of Vanadium Steels, J.Japan Inst. Metals, 47-4 (1983), 321-328.
130)T.Suga, K.Ikemoto, M.Konishi, T.Kurokawa, K.Hosoi: Toughness of weld metal from MAG welding flux cored wire for low temperature service steel, Technical Commission on Welding Metallurgy, 147 (1997), WM-1617-97.
131)田中, 山田, 井上: 溶接金属(低合金 Mn-Mo-Ni 系)の靭性におよぼす Ti と B の影響,溶接冶金研究委員会, (1975), WM-528-75.
132)堀井: 溶接部の組織と靭性, 日本鉄鋼協会 第 128 回西山記念技術講座資料, (1989), 39-76.
133)M.Tanino, T.Nishida, T.Ooka, K.Yoshikawa: On the fine structure and the strength of continuously cooled Vanadium steels, J.Japan Inst.Met.Mater., 29-7 (1965), 734-741.
134)W.B.Morrison, J.H.Woodhead: J.Iron steel Inst., 201 (1963), 43.
135)W.B.Morrison: ibid, 201 (1963), 317.
136)清野: 酸化チタン, 技報堂出版, (1991), 16.
137)たとえば、溶接学会・日本溶接協会: 溶接・接合技術総論, 産報出版, (2015), 107-218.
138)Y.Komizo et al.: Optical observation of real materials using laser scanning confocal microscopy part 1-techniques and observed examples of microstructural changes, Science and Technology of Welding & Joining, 16 (2011), 11-15.
139)P.Han, M.Sato: Influence of Austenite (γ) Grain Size on Low Temperature Toughness of Weld Metal, KOBE STEEL Technical report, 63-1 (Apr. 2013), 11-15.
140)R. D. Doherty et al.: Current issues in recrystallization, Material Science & Engineering, A., 238 (1997), 219-274.
141)A.A.Griffith: The Phenomena of Rupture and Flow in Solids, Philosophical Transactions of the Royal Society, Series A, (1921), 163-198.

142)K.Shibanuma, S.Aihara, S.Ohtsuka: Observation and Quantification of Crack Nucleation in Ferrite-Cementite Steel, Tetsu-to-Hagané, 99-9 (2013), 582-591.
143)日本溶接材料工業会 統計委員会編: 平成 27 年度の溶接材料出荷量分析.
144)T.Morimoto: Developments in Flux-cored Wire for Gas Shielded Arc Welding, R&D KOBE STEEL ENGINEERING REPORTS, 55-2 (Sep. 2005), 61-65.
145)特許　第 1407581 号（1987）
146)特許出願公告　昭 59－44159（1984）
147)長倉, 井口, 江沢, 岩村, 佐藤, 久保: 岩波 理化学辞典(第 5 版), (1998)
148)K.Ito, T.Hidaka: Flux Cored Wires with Expanding Applications in Shipping and Offshore Industries, R&D KOBE STEEL ENGINEERING REPORTS, 59-1 (Apr. 2009), 98-104.
149)末永: 低温用鋼用溶接材料の技術動向＜溶接材料の変遷と今後の課題＞, 配管技術 45-7 (2003), 56-61.
150)KOBELCO WELDING CONSUMABLES FOR LOW-TEMPERATURE STEEL, SPECIAL EDITION, KOBELCO WELDING TODAY, (2013), 11-12.

研究業績（学位論文に関係するもののみ）

[1] 雑誌掲載論文（査読付き）

(1) 細井宏一,平田好則,荻野洋輔,河野秀規： 査読付き
チタニヤ系フラックス入りワイヤを用いた立向上進マグ溶接現象,
スマートプロセス学会,(2016),95-100

(2) 細井宏一,平田好則: 査読付き
チタニヤ系フラックス入りワイヤ溶接金属のじん性に及ぼす添加元素の影響,
スマートプロセス学会,(2016),86-94

(3) 細井宏一,平田好則： 査読付き
チタニヤ系フラックス入りワイヤ溶接金属のじん性に及ぼすミクロ組織の影響,
溶接学会論文集,34-2(2016),81-92

(4) 飯田将裕,平田好則,野村和史,荻野陽輔,浅井知,泉谷瞬,細井宏一： 査読付き
アーク放電により形成された懸垂溶滴の表面張力の測定
溶接学会論文集,投稿中

[2] 国際会議発表論文

(1) Y.Sakai, K.Hosoi, K.Ikemoto, T.Suga;
The recent situation of flux-cored wire for MAG welding in Japan,
The seminar on producers'and users'metallurgical requirements in the welding of steel products,
United Nations Economic Commission for Europe,(1990),AnnexI R.21

(2) Tetsuo Suga, KaLzuo lkemoto, Masato Konishi, Tsuyoshi Kurokawa, Koichi Hosoi:
Toughness of Weld Metal from MAG Welding Flux Cored Wire for Low Temperature Service Steel,1997 年 7 月 IIW サンフランシスコ年次大会総会

[3] 国内会議発表論文

(1) 菅哲男,池本和夫,小西正人,黒川剛志,細井宏一:
低温用鋼用マグ溶接フラックス入りワイヤによる溶接金属の衝撃特性
第 147 回溶接冶金資料（WM-1617-97）1997 年 2 月

(2) 泉谷瞬,岡崎喜臣,小田篤,細井宏一, 田中学, 沢登寛,高原渉,平田好則:
溶接雰囲気における溶滴の物性測定,
溶接構造シンポジウム 2009 講演論文集(2009 年 11 月)

(3) 泉谷瞬,岡崎喜臣,小田篤,細井宏一, 田中学, 沢登寛,高原渉,平田好則:
溶接雰囲気における溶滴の表面張力、粘性測定,
第 208 回溶接法資料,Ｎｏ．ＳＷ －3294 －09(2009)

[4] 受賞歴

(1) 平成 4 年 5 月

・溶接技術創刊 40 周年記念懸賞論文　入賞／産報出版 株式会社

「溶接材料開発はこれからどう進むか ― 低温用鋼用溶接材料の研究開発を一例に ― 」

(2) 平成 11 年 4 月

・田中亀久人賞(第 417 号)／社団法人 溶接学会

「応力除去焼鈍鋼材用全姿勢フラックス入りワイヤの開発」

(3) 平成 13 年 5 月

・溶接注目発明賞(特許第 2756084 号)／社団法人 日本溶接協会

「ガスシールドアーク溶接用フラックス入りワイヤ」

(4) 平成 16 年 12 月

・近畿地方発明表彰　発明奨励賞／社団法人 発明協会

「熱処理仕様に適応した溶接材料技術」

(5) 平成 22 年 8 月

・溶接物理・技術奨励賞／社団法人　溶接学会

「溶接雰囲気における溶滴の表面張力、粘性測定」

[5] 解説・技報など

(1) 細井宏一:

溶接材料開発はこれからどう進むか―低温用鋼用溶接材料の研究開発を一例に―

溶接技術　1992 年 5 月号（創刊 40 周年記念懸賞論文）

(2) 池本和夫,細井宏一;

マグ溶接チタニヤ系フラックス入りワイヤによる溶接金属のじん性向上

R&D/神戸製鋼技報 Vol.43, No.1, Page.113-116 (1993)

(3) 細井宏一:

ＰＷＨＴ仕様高靭性フラックス入りワイヤ,溶接だより　技術ガイド、Vol.38.1998-2(No.334)

(4) 細井宏一:

ステップアップのための溶接材料: 溶接技術,2,69-75(1999)

(5) 岡野重雄,大番屋嘉一,安部研吾,細井宏一;

厚板需要業界の技術動向と当社の対応状況,

KOBE STEEL ENGINEERING REPORTS/Vol. 58 No. 1（Apr. 2008）,2-7

[6] 本研究に関する知的財産（登録特許のみ）

出願番号	出願日	登録番号	登録日	発明の名称
2006-122550	2006/4/26	4787062	2011/7/22	靭性および耐ＳＲ割れ性に優れた溶接金属
2006-175520	2006/6/26	4745900	2011/5/20	低温靭性、耐低温割れ性、および全姿勢溶接時のビード形状が良好な高強度溶接金属
2007-260291	2007/10/3	5097499	2012/9/28	低合金耐熱鋼用ガスシールドアーク溶接用フラックス入りワイヤ
2007-272201	2007/10/19	4902489	2012/1/13	高強度Ｃｒ－Ｍｏ鋼の溶接金属
2007-279285	2007/10/26	5032940	2012/7/6	高強度Ｃｒ－Ｍｏ鋼の溶接金属
2009-242804	2009/10/21	5337665	2013/8/9	ＭＡＧ溶接用ソリッドワイヤ