

Title	サブマージアーク溶接におけるスラグからフラックス への再生利用に関する研究
Author(s)	児嶋, 一浩
Citation	大阪大学, 2018, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.18910/70759
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

サブマージアーク溶接におけるスラグからフラックス への再生利用に関する研究

児嶋 一浩

2018年7月

大阪大学大学院工学研究科

第1章	緒論	1
1-1	サブマージアーク溶接におけるスラグ再生利用の意義	1
1-2	サブマージアーク溶接におけるスラグ再生利用の現状	4
1-3	本研究の目的と方針	6
1-4	構成	7
第2章	サブマージアーク溶接のフラックスとスラグにおける成分と構造の比較 .	11
2-1	緒言	11
2-2	実験方法	11
2-3	実験結果	15
2-3	3-1 フラックスとスラグの成分比較	15
2-3	3-2 フラックスとスラグの結晶構造及び溶融挙動の比較	17
2-3	3-3 スラグ中の M. S.粒子	19
2-3	3-4 スラグにおける M. S.粒子の存在位置	23
2-4	考察	26
2-4	4-1 フラックスとスラグの成分比較	26
2-2	4-2 M.S.粒子の生成機構	27
2-2	4-3 スラグ B における M. S.粒子と酸化物の方位関係	28
2-5	スラグの再生利用へ向けた展望	28
2-6	結言	28
第3章	サブマージアーク溶接のスラグに存在する微小鋼粒子の生成機構	31
3-1	緒言	31
3-2	実験方法	31
3-3	実験結果	34
3-3	3-1 湿式法によるスラグの Fe, Ni 濃度分析結果	34
3-3	3-2 溶接金属の成分分析結果	35

目次

3-3-3 EPMA による Fe, Ni 濃度分布の定量解析結果	35
3-3- 4 スラグの重量計測結果	37
3-4 考察	37
3-4-1 湿式法によるスラグの Fe と Ni 濃度分析	37
3-4-2 両フラックスを使用した SAW のアーク温度	41
3-4-3 EPMA 解析による Ni 濃度の分布	43
3-5 結言	45
第4章 サブマージアーク溶接のスラグにおける P の分布と濃度	47
4-1 緒言	47
4-2 実験方法	47
4-3 実験結果	49
4-3-1 湿式分析によるスラグの P 濃度分析結果	49
4-3-2 EPMA 解析における P 濃度の検量線	50
4-3-3 EPMAによる P 濃度の分布と定量解析	51
4-4 考察	52
4-4-1 スラグに含まれる P の供給元	52
4-4-2 スラグ中での P の分布	54
4-4-3 スラグの再生における再溶融の妥当性	58
4-5 結言	59

第	5 章	ス	ラグ及び微小鋼粒子の結晶構造と方位関係	61
ļ	5-1	緒言		61
ļ	5-2	実懸	食方法	61
ļ	5-3	実懸) 検結果	64
	5-3	8-1	FIB 加工について	64
	5-3	8-2	スラグ A の TEM 解析結果	64
	5-3	3 - 3	スラグ B の TEM 解析結果	70
Į	5-4	考察	<u>र</u>	77

5-4	-1	オーステナイト相の M.S.粒子	77
5-4	-2	M. S.粒子の結晶方位	77
5-4	-3	M.S 粒子と溶融スラグの界面的考察	78
5-5	結言		80

第6章	章	サブマージアーク溶接のヒュームとスラグに存在する微小鋼粒子の比較	. 83
6-1	_	緒言	. 83
6-2	2	実験方法	. 83
6-3	}	実験結果	. 85
6-4	ŀ	考察	. 91
6	3- 4	4-1 ヒュームと M.S.粒子の直接比較	. 91
6	3- 4	1-2 微小粒子における凝固点降下	. 91
6-5	5	結言	. 92

第 7 1	章 スラグ再生利用の工業化へ向けた提言	93
7-1	緒言	93
7-2	実験方法1(少量溶解による実験)	93
7-3	実験結果1(少量溶解の実験結果)	95
7-4	考察-1(少量溶解実験の考察)1	.01
-	7-4-1 スラグの再溶融時間と Fe 除去1	.01
- -	7-4-2 再溶融によるスラグ中の P の除去1	.01
- -	7-4-3 鋼粒が磁選できた理由1	.02
- -	7-4-4 再溶融スラグの結晶相1	.03
7-5	5 実験方法2(アーク炉による大量溶融)1	.05
7-6	5 実験結果2(アーク炉による大量溶融実験結果)1	07
7-7	7 考察-2(黒鉛坩堝に付着した鋼粒の位置)1	.12
7-8	3 結言1	13

第8章	総括		.11	15	5
-----	----	--	-----	----	---

謝辞	•••••••••••••••••••••••••••••••••••••••	
参考文献		
本研究に関する著	者の発表論文	

第1章 緒論

1-1 サブマージアーク溶接におけるスラグ再生利用の意義

鋼構造物の製造には溶接が不可欠であり、経済性や施工効率の観点からアーク溶接が使 用される場合が多い.1807年に Daby がアーク熱源を発見して以来, アーク溶接はその後 に大きな発展を遂げて多様なアーク溶接方法が開発されてきた 1). サブマージアーク溶接 (Submerged Arc Welding: SAW)はそれらアーク溶接の1つであるが、多電極化、大入熱化、 自動化が容易であることから,船舶の建造,鋼管製造,建築用ボックス柱の角溶接のよう に、厚鋼板を効率的に溶接できることが特長である 2-4).

SAW は被覆アーク溶接(Shielded Metal Arc Welding; SMAW)を改良して開発された溶 接方法であり、リンデ社によって米国で特許が取得され発展した 5). 1936年にタンカーの 建造に適用されたこの方法は、フラックスを散布し、その中に溶接ワイヤを送給する手法 を用いて、溶接ワイヤへの給電と大気の影響回避を同時に解決した.その後,1950年に10 台の溶接機が日本に輸入され、以後 SAW は国内に定着した ⁶⁾.

Fig. 1-1に国内で出荷された最近の溶接材料実績推移を示す. Fig. 1-1は日本溶接材料工 業会の統計資料⁷⁰を著者が集計した結果である.図中のSAWはワイヤとフラックスを合計 した出荷重量で国内全溶接材料出荷量の12から15mass%程度を占める溶接材料である. ー見すると全溶接材料に占める SAW の割合は相対的に高くはなく、再生利用の技術を検 討する上で重要な部分を占めているようには見えない.しかしながら.発生するスラグに 限定して議論すると, Fig. 1-2 に示すように SAW は最も多量のスラグを発生する溶接方法 であると解る. (本章では溶接時に使用される Si, Al, Mn, Mg, Ca, Ti, K 等の酸化物, フッ 化物、炭酸塩の混合物を総称してフラックス、溶接終了後に溶接金属の表面上に生成する





Fig. 1-1 Trend of product amount in domestic welding materials⁷⁾.



Fig. 1-2 Trend of estimated slag generation amount from domestic welding materials.

Fig. 1-2 に示すスラグ発生量の推計は、二つの仮定を前提としている. 一つ目は出荷さ れた溶接材料において、フラックスは全量が溶接に使用されスラグに変化するとしている. ニつ目は SMAW では当該溶接材料の 30mass%を、フラックス入りワイヤを使用したアー ク溶接(Flux cored arc welding; FCAW)では、当該溶接材料の 10mass%をフラックスが 占める重量としてスラグ発生量を算出した.

溶接材料において、フラックスではない鋼部分は溶着金属として溶接継手を形成し、鋼 構造物の一部分として使用される.鋼構造物は耐用年数に達した後にスクラップとして回 収され再生利用されている.鉄鋼材料の回収率には種々の定義や計算方法があるため一概 には決定できないが、高松らが提唱している老廃スクラップの回収率⁸⁰では、2011年のス クラップ回収率は70%としており、高い回収率が既に達成されていると考えられる.この ため、溶接材料に含まれている鋼部分は再生利用技術が確立していると見なして本研究の 対象外とした.

一方,溶接材料のフラックスは溶接終了後に溶接金属から溶接スラグとして剥離,除去 されるが,溶接スラグの再生利用は報告例が極めて乏しい.このことから推論すると,溶接 スラグの大半は産業廃棄物として廃棄されているものと考えられる.SAW スラグ発生は国 内のみの問題ではない.例えばブラジルでは 2013 年の報告で年月 1200 トンの SAW スラ グ廃棄が推計されており⁹⁾,全量が土壌への廃棄であることから環境面での懸念も指摘さ れている.地球資源を持続的に利用する観点,環境負荷を極力軽減する観点から溶接スラ グの再生利用は重要な課題であると考えられるため,本研究ではスラグ生成量が最も多い SAW のスラグ再生利用をテーマに選定した.

経済的理由からも溶接スラグの再生利用は重要な課題である.フラックスの原料となる

 $\mathbf{2}$

鉱物資源に関して日本で産出できるものは僅かであり,多くは海外からの輸入で賄われて いる.一例として,Ti鉱の輸入実績をFig.1-3に示す.Fig.1-3は財務省貿易統計の公開デ ータ¹⁰⁾を著者が集計した結果である.Ti酸化物はSAWに限らず,SMAW,FCAWの溶接材 料にも使用されるので,溶接用フラックス全般において重要な鉱物である.Fig.1-3から は過去10年間において各年の変動が非常に激しいことが確認できる.全体的な傾向はTi 鉱の需要が高まった2012年に1トン当たりの価格も高騰しており,1トン当たりの値段が 高価格と低価格の時期を比較すると約2倍から3倍の差異がある.

Fig. 1-3のような急激な原料価格変動は溶接材料の安定供給においてリスク要因である. 原料の国際価格変動を極力受けないでフラックスを製造することは,国際市場での競争に おいて国内溶接材料が優位性を安定的に担保する上でも重要である.この観点からも,溶 接スラグをフラックスとして再生利用できる技術開発が望まれている.







Fig. 1-3 Trend of Ti low material import.

(a) Import weight.

- (b) Import cost.
- (c) Import price.

1-2 サブマージアーク溶接におけるスラグ再生利用の現状

有限の地球資源を永続的に利用すること、及びフラックス原料における国際変動の影響 を極力排除して溶接フラックスを製造する観点から、SAW スラグの再生利用は重要である. これに関して、現在までの研究知見を整理する.

Sauravらは溶接後に生成したスラグを粉砕し、新品のフラックスとスラグの体積混合 比率を変化させた再生フラックスを調査している¹¹⁾. 軟鋼を使用した溶接においてビード 幅、余盛高さ、溶込み深さをビードオンプレート溶接で計測し、80%のスラグ混合の場合 に最小ビード幅と最小余盛高さが得られること、60%スラグ混合の場合に最大の溶込深さ が得られることを報告している. 経済性及びビード形状の双方の観点から最良のスラグ混 合比は 80%と報告している. また、溶接電圧、ワイヤ送給速度、溶接速度、スラグ混合比 率を変化させて突合せ溶接継手を作成し、継手引張試験で計測された最大荷重で大幅な低 下が認められないことから、粉砕したスラグを新品フラックスへ混合した再生フラックス は溶接継手の強度にも悪影響を及ぼさないとしている. しかしながら、ここでは再生フラ ックスへ混合されたスラグを実験的に調査した知見は開示されていない.

Sauravらは、溶接電流(C),フラックス塩基度(X),スラグの混合率(f)を4水準に変えて、 実験計画法に基づいてプロセスパラメータを選定し、軟鋼を使用したビードオンプレート 溶接のSAWで再生フラックスを評価している¹²⁾. ビード高さ(R),溶け込み深さ(P),ビー ド幅(W), HAZ幅(HW),ビード断面積(A)およびビード体積(V)を計測し、2次元応答表面法 を用いた数学的モデルを提案しており、fはRとAに関して正の効果を示すこと、スラグを 10%混合した再生フラックスでHWが最小にできたことを報告しているが、再生フラック スへ供されたスラグを調査した実験知見はここでも記載されていない.

Singh らは溶接条件が再生フラックスの消費量に及ぼす影響を調査しており,溶接電圧 を高くすると再生フラックスの消費量が増加することを示している¹³⁾.溶接電圧はアーク 長と密接に関係しており,アーク電圧が高くなるとアーク長が長くなるだけでなく,アー クの広がりも大きくなる.このため,アーク電圧が高い SAW ではアーク空洞が大きくな り,結果としてフラックスの消費量は増大する¹⁴⁾.Singh らの報告から推測すると,再生 フラックスにおいても溶接条件がその消費量に及ぼす傾向は新品フラックスと同等である と考えられる.Singh らは溶接ワイヤの送給速度を高くすると再生フラックスの消費量が 低減するが,溶接速度と母材・チップ間隔は再生フラックスの消費量に大きくは影響しな いと報告している.また,再生フラックスを使用してもスラグ剥離性やアーク安定性,ビ

ード外観には問題が無いことを示し、溶接金属のミクロ組織も新品フラックスと再生フラ ックスで同等であるとしている¹³⁾.しかしながら実験に使用した再生フラックスは必要な 合金成分及び脱酸材を添加して造粒したと記載しているが、必要な合金成分及び脱酸材が 何であるかの記述は開示されていない.

Singh らは溶接スラグを粉砕した後に、CaCO₃、SiO₂、Fe-Mn、Fe-Ti、Fe-Si を添加、造粒 したフラックスを5種類試作し、これらの再生フラックスをSAWで評価している¹⁵⁾.こ の知見によると、CaCO₃とSiO₂の和で10.3%、Fe-MnとFe-Tiの和で7.26%、Fe-Siで2% を添加した再生フラックスで得られたSAW溶接金属において、降伏点、引張強さ、伸び、 シャルピー衝撃試験の吸収エネルギー、X線非破壊検査の全項目でAWS(American Welding Society)の要求基準を満たすことを報告している.しかしながら、これらの添加 元素の選定理由や添加量を決定した定量的実験知見は記載されていない.また、粉砕に供 したSAW スラグとこれを得るために使用したフラックスを比較した実験知見は開示され ていない.

森らは SAW スラグをフラックスへと再生利用する場合には Fe の除去が重要とであるとし、その方法として磁力選鉱を提唱している.しかしながら、何故に Fe を除去する必要があるのかという理由、及び SAW スラグに含有されている Fe 濃度やどのような状態で Fe はスラグ中に存在しているかの知見は開示されていない ^{16, 17)}.

Beck らは SAW スラグを回収して何回も再生利用する場合には、フラックスコスト削減 の経済的効果は 50%以上となり得ることを示している ¹⁸⁾. Beck らは 1 回から 6 回の再生 を繰返したそれぞれの再生フラックスを使用し、得られた SAW 溶接金属の化学成分を分 析している.この知見では 1 回目から 6 回目の全ての再生フラックスにおいて、得られた 溶接金属の成分は AWS の規定範囲を満足していると報告している.SAW 溶接金属を X 線 非破壊検査した結果、1 回目から 6 回目の全再生フラックスにおいて溶接金属は無欠陥で あったとしている.更に全溶着金属の機械的特性も 1 回目から 6 回目の再生フラックスに おいて AWS の基準に合致していることを示している.しかしながら、Beck らは SAW スラ グの再生において、どのような処理が好ましいのかの知見は開示していない.

Murlinは3種類のフラックスにおいて,新品とSAWスラグからの再生フラックスを比較し,溶接金属の引張試験結果,シャルピー衝撃試験結果,Mn及びSiの成分分析を示している¹⁹⁾.これによると,再生フラックスを使用した溶接金属は新品フラックスのそれと比較して3種類のフラックスに全て共通して引張強さ,降伏点の両方で低下を報告している.

 $\mathbf{5}$

また2種類の再生フラックスにおいてシャルピー衝撃試験の吸収エネルギーが約半分程度 まで低下することを報告している.また,再生フラックスを使用した溶接金属と新品フラ ックスを使用したそれを比較し,再生フラックスの使用では Mn 濃度で約 25%の低減が, Si 濃度で約 50%の低減が3種類のフラックスに共通して報告されている.しかしながら, 溶接金属にこれらの成分変化が生じる理由,新品フラックスと再生フラックスを直接に比 較した実験知見は開示されていない.

1-3 本研究の目的と方針

SAW においてフラックスは溶接金属の機械的特性,スラグ剥離性等の溶接作業性,また アンダーカット,ビード外観不良,スラグ巻込のような溶接欠陥の回避の観点から極めて 重要な溶接材料である.また,以上に纏めたように,SAW で生成するスラグを SAW 用フラ ックスへと再生利用する有用性及び,これが現実可能であることにおいては議論の余地は 無い.

しかしながら、スラグをフラックスへと再生利用するためには、フラックスとスラグを 材料科学の観点から比較した調査が不可欠と考えるが、これに関する系統的、定量的な実 験知見は見当たらない.

Annoniらが示したスラグの走査型電子顕微鏡写真には白色斑点が多数認められ、それ らの内の1つはエネルギー分散型X線分析によってFeが主たる構成元素であると報告さ れている⁹⁾(本研究ではSAWスラグ中に存在するFeを主成分とする微小鋼粒子をMetallic Steel 粒子; M. S.粒子と表記する). M. S.粒子は森らが除去すべきと提唱しているFe^{16,17)} と関連している可能性が考えられる. しかしながら, SAW スラグをSAW フラックスへと 再生利用する際に, M. S.粒子に着目した研究報告例は見当たらない.

Turkdogan と Pearson は溶鋼からスラグへの脱 P 反応に関して,低温であるほど脱 P には有利であるとしている²⁰⁾. M. S.粒子はアークによって高温に晒されて生成するので, Turkdogan と Pearsont らの議論によれば, M. S.粒子には P が濃化している可能性が考え られる. 溶接において P は有害な元素であるため極力低減されることが望ましい. SAW ス ラグを SAW 用フラックスとして再生するには, M. S.粒子の生成機構や M. S.粒子内に P が濃化しているのか否かは重要な技術情報と考えられるが,これらに関する研究知見は見 当たらない.

そこで本研究では、フラックスとスラグを比較した場合にどのような変化が発現するの

か,その変化を発現させる原因及び機構は何か,を M.S.粒子に着目して調査する.これらの知見に基づいて,SAW スラグを SAW 用のフラックスとして再生利用するにはどのような再生処理方法が好ましいのかを議論し検証する.

1-4 構成

Fig. 1-4 に本研究の流れを図示する.

第1章は緒論であり、本研究の背景、研究の目的、及び方針を述べる.

第2章ではフラックスとスラグの化学成分,結晶構造,溶融特性を比較調査する.また, M.S.粒子の大きさを定量的に計測した結果を報告する.M.S.粒子の平均粒径は1µm以下 であり,溶接ヒュームの大きさ^{21,22)}と概ね一致することから,M.S.粒子の生成機構をFe 及び合金元素の蒸発に着目して議論する.更に,スラグの成分によっては M.S.粒子が特 定の結晶構造を有する部分に偏在していることを報告する.

第3章ではスラグに含まれる M. S.粒子の生成機構を明らかにする. M. S.粒子が溶接ワ イヤ,被溶接材料(母材)の何れから主として供給されているかを調査した結果を説明す る.第3章では使用するフラックス成分がアーク温度に与える影響を定性的ではあるが議 論する.

第4章ではスラグ中に存在する P の分布を議論する. P は溶接に有害な元素であり,例 えば高温割れ^{23,24)}, PWHT 脆化^{25,26)}, 再熱割れ²⁷⁾の危険性を助長する. このため, スラ グを再生したフラックスを安全に利用するためにはスラグにおける Pの挙動を正しく理解 する必要がある. そこで第4章ではスラグ中の P の発生元が溶接ワイヤと母材の何れであ るか, P はスラグにおいてどのように分布しているかを調査すると共に, スラグの P 濃度 を低減し得る技術指針を検討する.

第5章では第2章で使用したスラグを透過型電子顕微鏡で調査する.第2章では特定の結晶構造にM.S.粒子が偏在することを報告したが,磁力選鉱でM.S.粒子を除去^{16,17)}する場合にはその部分だけが選択的に取り除かれるのでスラグの組成が変化すると懸念される. M.S.粒子の偏在は偶然に発現したのか,又は何らかの必然性を伴った現象かを議論することは有意義である.第5章ではM.S.粒子と周囲の酸化物との間の方位関係を議論し,特定の結晶構造を有する部分にM.S.粒子が偏在した理由を明確にする.

第6章では SAW で発生したヒュームと M.S.粒子を直接的に比較し, M.S.粒子が溶接ワ イヤの蒸発によって生成したことを実験的に検証する.一般に SAW はヒュームの発生量

が少ない溶接方法として知られている.しかしながら,SAW で発生するヒューム量やその 成分組成を定量計測した事例は極めて少ない²⁸⁾.SAW がアーク溶接であることを鑑みれば, アークで Fe 及び合金元素は沸点以上に加熱されていると考えられる.そこで溶接ワイヤ に Ni を含有させて SAW を行い,SAW のヒュームと M. S.粒子の両方から Ni を検出する 手法を用いて M. S.粒子がヒュームから生成することを実証する.また第6章では SAW と ガスシールドアーク溶接のヒューム発生量を比較して,SAW のヒューム発生量がガスシー ルドアーク溶接の約 10%であることを報告する.

第7章では上記の議論を反映して、スラグの再生利用に関して再溶融法が適しているこ とを実験的に検証した結果を報告する.第4章で提案したスラグの再溶融によってスラグ のFe 濃度とP濃度が同時に低減でき、その他の成分には顕著な変化が認められないこと を報告する.また、スラグの再溶融時間に関しても実験を行い、過剰に長時間の再溶融で はα-Mn が生成するため、再生フラックスの品質及び経済的合理性から必要最小限の再溶 融時間に留めるべきであることを報告する.

第8章は上記の総括であり、本研究の主要知見を要約して再度述べる.



Fig. 1-4 Flow chart of this study.

第2章

サブマージアーク溶接のフラックスとスラグにおける成分と構造の比較

<u>2-1 緒言</u>

本研究ではサブマージアーク溶接(Submerged Arc Welding: SAW)で生成するスラグを SAW 用のフラックスとして再生利用することを目的とした. 第1章で述べたように, SAW で生成したスラグをフラックスとして再生利用するには, スラグとフラックスの両者で成 分や構造の差異を正しく理解する必要があるが, これに関する具体的な実験知見は見当た らない.

そこで、本章ではスラグとフラックスを比較しその差異を明確化することを試みる.(本 章では溶接時に散布する粉体をフラックス、フラックスが溶融して溶接金属表面上に形成 される固形物をスラグと称する.) SAW に使用されるフラックスは焼成型と溶融型に大別 されるが、本章では溶融型フラックスを選定した.焼成型にはフラックスの主要原料であ る酸化物やフッ化物の他に、溶接金属の酸素濃度低減を目的として Si, Mn, Al, Ti 等の金 属粉末が含有されている場合が多い.焼成型フラックスを使用する SAW では酸化物やフ ッ化物の溶融及び凝固と同時にこれらの金属粉末による脱酸反応が重畳するため、溶接現 象がより複雑となる.一方で溶融型には脱酸用途としての金属粉末は含有されていないの で、より基礎的に溶接現象を考察するには溶融型フラックスが適していると考えた.更に、 スラグの再生利用における経済合理性の観点から、本章では普通鋼の SAW に使用される 塩基度のフラックスに限定し、高張力鋼や低温用鋼に使用される高塩基性フラックスは対 象外とした.

<u>2-2 実験方法</u>

供試鋼板は JIS の SM400A である.供試鋼板及び溶接ワイヤの成分を Table 2-1 に示す. 機械加工で表面の酸化スケールを除去し、金属光沢を有する 15mm 厚の鋼板を使用した.

	С	Si	Mn	Р	S	Cu	Ni	Al	Balance
Welding Wire	0.05	0.05	1.18	0.005	0.006	0.11	3.01	0.01	Fe and impurities
Base Metal	0.19	0.19	0.54	0.021	0.007	0.01	0.01	0.03	Fe and impurities

Table 2-1 Chemical compositions of welding wire and base metal (mass%).

ID	Si	AI	Mn	Mg	Ca	Ti	F	К	*1 T. Fe	*2 M. Fe	С	Р	S	Balance	*3 Basicity
А	20.1	1.9	34.6	1.2	3.3	0.2	1.9	1.1	0.92	0.12	0.01	<0.005	0.039	O and impurities	-0.5
в	7.6	16.4	4.9	3.7	11.9	10.4	5.4	1.2	0.44	0.07	0.02	<0.005	0.009	O and impurities	0.3

Table2-2 Chemical compositions of welding flux (mass%).

*1) T. Fe; Total Fe

*2) M. Fe; Metallic Fe

*3)=6.05NCaO+5.1NCaF₂+4.8NMnO+4.0NMgO-0.2NAl₂O₃-2.2NTiO₂-6.31NSiO₂ NX; Mole fraction of X

溶接ワイヤはソリッドワイヤを使用し、その直径は 3.2mm であった.供試フラックスは溶 融型フラックスであり、成分を Table 2-2 に示す.Table 2-2 において Si, Mn, Al, Mg, Ca は蛍光 X線法で、Ti と P は塩酸及び硝酸で試料を分解した溶液と残渣を炭酸ナトリウムで 融解した溶液を高周波誘導結合プラズマ(ICP)発光分光法で、分析試料重量に対する全 Fe (Total Fe)濃度は塩酸で分解した溶液と残渣を二硫酸カリウムで融解した溶液を容量 滴定法で、分析試料重量に対する金属状態の Fe (Metallic Fe)濃度は試料を臭素メタノ ール分解した溶液を ICP 発光分光法で、K は試料を塩酸とフッ酸で酸分解した溶液を原子 吸光々度法で、F は試料を燃焼して発生したガスを抽出しイオンメーター法で、C、S は 試料を燃焼させて発生したガスを赤外線吸収法でそれぞれ分析した.

本節では式 2-1 で計算される塩基度 ²⁹⁾が-0.5 であるフラックス A と 0.3 であるフラ ックス B を使用した.式 2-1 の塩基度計算式は数値が正に大きくなるほど塩基性となり, 負に大きくなるほど酸性となる.本節ではフラックス A を酸性,フラックス B を中性と見 なして試験に供した.

Basicity=6.05NCaO+5.1NCaF₂+4.8NMnO+4.0NMgO-0.2NAl₂O₃-

2.2NTiO₂-6.31NSiO₂ (式 2-1) NX; Mole fraction of X

溶接は Fig. 2-1 に示すようにビードオンプレートの SAW で実施した. 溶融池が溶接方向でアークより先行しないように, ワイヤは後退角 3°とした. 溶接条件を Table 2-3 に示す. 溶接は交流の 50Hz で実施した.



Fig. 2-1 Schematic diagram of welding wire setting (side view).

Table 2-3 Welding conditions.

Welding method	Current	Voltage	Travel speed	Arc energy	Wire extension	Polarity of
	(A)	(V)	(mm/s)	(kJ/mm)	(mm)	current
SAW	600	34	5.8	3.5	35	AC 50Hz

溶接終了後,溶接開始位置と終端部から溶接方向でそれぞれ 50mm の部分を不安定領域 として除き,その他部分のスラグを回収して試験に供した. Fig. 2-2 に模式的に図示する 残存フラックス(溶接フラックスを回収した後にスラグ外表面に付着しているフラックス) をダイヤモンド回転工具で研削し,残存フラックスが目視で認識できない状態まで除去し た後にスラグを粉砕して分析試料とした.スラグはフラックスと同一の方法で成分を分析 した.



Fig. 2-2 Schematic diagram of residual flux on slag after recovering welding flux. (Cross section view)

成分分析に使用したフラックスとスラグの残試料は X線回折及び溶融試験に供した.溶 融試験に使用した設備概略図を Fig. 2·3 に示す.当該設備の主要構成は試料を溶融する発 熱体,雰囲気を制御するガス系統,試料の溶融状態を側面から観察するためのバックライ トとビデオカメラである.溶融試験の試料は磁石を使用して Fe を極力除去してから直径 3mmの円筒形状に圧粉成形して準備した.これを 0.3mm 厚の Pt 箔を敷いた Al₂O₃ 基板の 上に載せて設備の均熱帯部分へ挿入した.炉内の雰囲気は回転式真空ポンプで 13.3Pa (0.1Torr)まで減圧した後に Ar を導入して 101325Pa (760Torr)へと復元するガス置換を二 回繰り返した後に毎秒 0.005 リットルの流量で炉内へ Ar を導入し,当該 Ar は炉外へ放出 されるようにした.使用した Ar の純度は 99.999%以上である.加熱条件は室温から 1000℃までの温度域においては毎秒 0.167℃(毎分 10℃)で昇温し,1000℃に達してから は毎秒 0.083℃(毎分 5℃)で試料が溶融するまで昇温した.

残スラグの一部にて断面を鏡面研磨し、光学顕微鏡観察、走査型電子顕微鏡(SEM)、電 子線マイクロアナライザ(EPMA)に供した.光学顕微鏡観察は試料を腐食しないで研磨 面を観察した.SEM は電界放出形(FE型)である日本電子製 JSM-7000Fを使用し、反射 電子画像のコントラストを白黒で二値化して Metallic steel 粒子(実験結果に後述、以下 M.S.粒子と表記する)の円換算相当直径を視野面積 0.1mm²において計測した.



Fig. 2-3 Schematic diagram of flux and slag melting observation. (Side view)

EPMAもFE型である日本電子製JXA-8500F使用し、スラグ中におけるM.S.粒子の存在状態と位置を解析した.SEMとEPMAに供する両スラグ試料は導電性を確保するためCを蒸着した.

2-3 実験結果

2-3-1 フラックスとスラグの成分比較

本節ではフラックスAを用いて形成されたスラグをスラグA,フラックスBを用いて形 成されたスラグをスラグBと定義する.残存フラックスを除去する前後におけるスラグ外 観写真をFig. 2-4 に示す.残存フラックスに覆われている状況では確認できないが,残存 フラックスを除去すると,スラグ表面にはガスが抜けた痕跡のような半円球状の窪みが多 数認められた.

フラックスとスラグに関して主要構成成分の分析結果を Fig. 2-5 に示す. Si, Mn, Al, Mg, Ti, F, Ca, K は溶接前後で顕著な成分変化は認められなかった.



Fig. 2-4 Appearances of slag before and after removing residual flux on slag.



Fig. 2-5 Comparison of chemical compositions between flux and slag.

SAW スラグを SAW フラックスへ再生することを検討した森らの報告例 17)では, フラッ クスとスラグの成分分析値は全く記載されていないが, FeO と CaF2 を除く以外はほぼ新 品フラックス同様の安定した組成を保持している, と記載されている.本節の実験結果で は Ca 及び F も溶接前後でほぼ同一の分析値を維持しており, 森らの報告例とは異なる結 果となった.

次に、不純物成分を議論する. Table 2-4 に示すように、本節の実験ではフラックスとス ラグを比較した場合、分析試料重量に対する全 Fe (Total Fe)濃度、及び分析試料重量に 対する金属状態の Fe (Metallic Fe)濃度、及び P 濃度が増加していたが、C,Sには顕著な 濃度変化は認められなかった.

Murlinは、フラックスには溶融金属から C, Si, S を有害不純物として除去してスラグへ と移行させる機能があるとし、C, Si, S はフラックスと比較してスラグの含有量が高いと 報告¹⁹⁾しているが、この傾向は本節の実験結果では認められなかった. Murlinの報告では 具体的なフラックス成分が全く記載されていないため、詳細な比較検討は不可能であり、 本節の実験結果で再現しなかった理由は不明である.一方で、森らはフラックスと比較し てスラグでは Fe が増加することを報告¹⁶⁾しており、本節の実験結果と定性的に整合する. しかしながら、Fe の増加量に関して定量的な実験知見は記載されていない.また、森らが スラグにおいて増加したと報告している Fe は Total Fe であるのか Metallic Fe でるのか も記載が無いため不明である.

ID	T. Fe *1	M. Fe *2	С	Ρ	S
Flux A	0.92	0.12	0.01	<0.005	0.039
Slag A	4.02	0.89	0.01	0.010	0.032
Flux B	0.44	0.07	0.02	<0.005	0.009
Slag B	1.82	0.50	0.02	0.009	0.012

Table 2-4 Comparison of Total Fe, Metallic Fe, C, P, and S content between flux and slag (mass%).

*1) T. Fe; Total Fe

*2) M. Fe; Metallic Fe

2-3-2 フラックスとスラグの結晶構造及び溶融挙動の比較

スラグをフラックスへと再生するには成分だけでなく、両者の結晶構造を正しく理解す ることも重要である.そこでフラックスとスラグにおいて X 線回折を実施した.結果を Fig. 2-6 に示す.フラックスとスラグを比較すると A はフラックス及びスラグ共に非晶質 の構造であり、SAW の前後で結晶構造に差異を生じていない.スラグ A で認められた唯一 の回折ピークはフェライト相の Fe であり、フラックス及びスラグの成分分析結果と整合 した.B においても A と同様に、フラックスとスラグの両者で共に CaF2、MgAl2O4、 Ca1.5Mn1.8Ti18.7O38 が検出され、SAW の前後で結晶構造は変化していなかった.スラグ B にも Metallic Fe は含有されているが、スラグ A に比べて含有量が少ないこと、及び Metallic Fe は含有されているが、スラグ A に比べて含有量が少ないこと、及び Metallic Fe と MgAl2O4の回折ピーク位置 (20) それぞれが 44.7°と 44.6°であり近接 していることから Metallic Fe の回折ピークが明瞭に検出されなかったと考えた. Murlin はフラックス中の Mn 及び Mn 酸化物はスラグ中ではマンガンシリケートに容易に変化す るため、フラックスとスラグでは融点や溶接作業性が異なることを報告¹⁹⁾している.しか しながら、本節の実験結果では結晶構造の変化は 2 種類のフラックスとスラグで両方共に 認められなかった.



Fig. 2-6 Comparison of X ray diffraction results between flux and slag.

フラックスとスラグで溶融挙動に変化があるか否かを確認した結果を Fig. 2-7 に示す. 本節では Ar 雰囲気でフラックスとスラグを溶融した結果を示したが,実際の溶接時の雰 囲気はアーク空洞内では CO と考えられており³⁰⁾,スラグ外側(残存フラックスが付着し ていた側)は大気である.実現象の雰囲気を溶融実験で再現するのは困難であるため,フ ラックスとスラグの溶融挙動における相対比較を調査する観点から試料と不活性な Ar 雰 囲気を採用した.本節の実験結果ではフラックスとスラグの両者で溶融挙動は同様であり, 差異は生じなかった.

	1000°C	1050°C	1100°C	1150°C	1200°C
Flux A	1000. 6	1000 6	1100. 6	1130. 6	1300.6
Slag A	3000 .6	1050 %	1100. 6	1150.00	1300 . C

	1150°C	1200°C	1250°C	1300°C	1350°C
Flux B	02/#28 16/971/8 1150 1150	0.04 E 254 198	62## 25%/18 1990 C	02## 409272 1300 1300 1300	62M M 50/41385 1350 °C 1355 °C
Slag B					1350. °C

Fig. 2-7 Observation results of flux and slag melting.

<u>2-3-3 スラグ中の M. S.粒子</u>

両スラグにおけるスラグの断面を光学顕微鏡で観察した写真を Fig. 2-8 と Fig. 2-9 に示 す. スラグ A, スラグ B 共に高倍率での観察視野全面において白色の微小粒子が多数認め られた. Fig. 2-10 にこれを FE-EPMA で解析した結果を示す. Fig. 2-10 の反射電子組成像 (CP 像)と Fe 濃度マッピングから Fig. 2-8 と Fig. 2-9 の白色微小粒子は Fe を主成分とす る金属粒子 (本章ではこれを Metallic Steel 粒子; M. S. 粒子と表記する) であると確 認された. M. S.粒子には Fe 以外にもワイヤ成分である Ni が 2 から 3mass%程度含まれて いるが, これに関しては第 3 章で議論する.

スラグ B では Fig. 2-9 に示すように, 矢印で示す特定の濃淡部分に M. S.粒子が偏在している傾向が認められ, これは Fig. 2-10 の FE-EPMA でも確認された. しかしながら, Fig. 2-8 及び Fig. 2-10 のスラグ A ではそのような傾向は無かった. この点については本章





Fig. 2-8 Optical macrograph and micrograph of Slag A.





Fig. 2-9 Optical macrograph and micrograph of Slag B.



Fig. 2-10 CP images and Fe content analysis results by FE-EPMA on slag cross sections.



Fig. 2-11 Size histogram of M. S. particles analyzed by FE-SEM.

FE-SEM で解析された M. S.粒子の円換算直径ヒストグラムを Fig. 2-11 に示す. スラグ B ではスラグ A に比較してより細かい M. S.粒子がより多くの個数密度で確認でき, M. S. 粒子の平均直径はスラグ A で 0.95μm, スラグ B で 0.61μm であった. 検出された M. S. 粒子の個数はスラグ A で 328 個, スラグ B で 820 個であり, M. S.粒子の直径最小値は スラグ A, スラグ B 共に 0.13μm, 直径最大値はスラグ A で 6.02μm, スラグ B で 5.73μm であった.

<u>2-3-4 スラグにおける M. S. 粒子の存在位置</u>

スラグ B では Fig. 2-9 の光学顕微鏡写真及び Fig.2-10 に示した FE-EPMA の反射電子 組成像(CP 像)において特定の濃淡部分に白色粒子が偏在している傾向が認められたがス ラグ A ではこのような傾向は認められなかった.スラグ A が非晶質であったのに対してス ラグ B では結晶質であったことから,スラグ B では特定の成分や結晶構造を有する部分に M. S.粒子が偏在している可能性を考えた.これを検証するため FE-EPMA でスラグ成分 を解析した結果を Fig. 2-12 に示す.スラグ B では Mg, Mn, Al, O が濃化している部分に M. S.粒子が偏在していたが,当該位置には Ca, F, Si, Ti は検出されなかった.一方で非晶 質のスラグ A は Fig. 2-13 に示すように,成分元素は解析視野内で均一に分散しており,ス ラグ B のような特定の組成を有する結晶構造は確認できなかった.



Fig. 2-12 FE-EPMA content mapping results of Slag B.



Fig. 2-13 FE-EPMA content mapping results of Slag A.

2-4 考察

2-4-1 フラックスとスラグの成分比較

フラックスからスラグへの変化で生じた成分濃度の差異と各構成元素の沸点³¹⁾との関係を Fig. 2-14 に示す.田中,及び古免らは SAW の温度を数値計算で求めているが,これによると溶接ワイヤの先端近傍部分のアークで 25000Kが報告されている^{32,33)}.このような超高温では化合物は単体原子の状態へ解離すると考え,Fig. 2-14 では各元素の単体沸点を横軸とした.Mg,F,Ca,K は単体での沸点が Si,Mn,Ai,Ti と比較して低いため,酸化物又はフッ化物からアークでプラズマ状態へ熱解離した場合には,より著しい蒸発が発現して,フラックスからスラグへの変化で含有量が大幅に減少する可能性を想定していた.しかしながら,Fig. 2-14 ではこの仮説は否定され,何れの成分もフラックスとスラグはほぼ同一の分析値であった.この理由は,フラックスの酸化物又はフッ化物がアークで高温に晒され蒸発しても,その周囲には溶融状態のスラグが存在していて,蒸発した物質が溶融スラグに再び捕捉されたからと考えた.



Fig. 2-14 Relationship between boiling temperature and difference of content between flux and slag.

2-4-2 M.S. 粒子の生成機構

スラグ中に M. S.粒子が取り込まれる原因として,溶滴移行時のスパッタ発生を考え, ガスシールド溶接の報告例と比較した. 片岡らはパルスの有無でスパッタの粒度分布を報 告³⁴⁾しているが,パルス有無に関わらずスパッタ粒度の最頻度値は0.106-0.5mmの範囲 である. 片岡らの実験結果は Fig. 2-11 に示す M. S.粒子の大きさと 2 桁異なっていた. こ のため本章の M. S.粒子における主たる生成機構はスパッタではないと考えた. スラグ中 で観察された M. S.粒子の中には,直径 100 μ m 程度の大きさも極少数ではあるが存在し ており,このサイズの粒子はスパッタの可能性も十分に考えられる.

被覆アーク溶接棒を使用したアーク溶接において末光らが計測した溶接ヒュームの2次 粒子直径をFig. 2-15に示す^{21,22)}.末光らはイルミナイト系で1.0µm,低水素系で0.75µm と溶接ヒューム2次粒子直径の最頻度値を報告しているが,Fig. 2-11の実験結果は末光ら の報告例と類似している.更に加えて,低水素系棒のスラグにより近いスラグ組成である スラグBにおいてスラグAよりM.S.粒子の円換算相当直径が小さいことも定性的傾向が 整合する.このことから,Fig. 2-8からFig.2-10で観察されたスラグ中のM.S.粒子は,ア ークで蒸発したFe及び合金成分の蒸気がスラグ中に捕捉された結果であると考えた.



Fig. 2-15 Size histogram of fume particles on shielded metal arc welding ^{21, 22)}.

2-4-3 スラグ B における M.S. 粒子と酸化物の方位関係

スラグBのX線回折結果でMgAl₂O₄が確認されたことから、スラグBではM.S.粒子は Mg_xMn(1-x)Al₂O₄の内部に偏在している可能性が高いと考えた.MgAl₂O₄の格子定数は 8.085Å³⁵⁾, MnAl₂O₄の格子定数は8.27Å³⁶⁾であり両者の格子定数は概ね一致している. 加えて、両者は共にスピネル構造の結晶格子を有している.このためMgAl₂O₄とMnAl₂O₄ はX線回折では明瞭には区別できなかったと考えた.MnAl₂O₄はフェライト相のFeと格 子整合性が良好であり、溶接金属において粒内変態組織の生成核になり得るとの報告³⁶⁾が あるが、MgAl₂O₄もMnAl₂O₄と同様にフェライト相のFeと格子整合性が良好であること は十分に考えられる.フェライト相のFeとMnAl₂O₄との間のミスフィットは、 Fe{100}//{100}MnAl₂O₄、Fe[100]//[110]MnAl₂O₄の方位関係で1.8%とされている³⁶⁾. Fig.2-9とFig.2-10のスラグBで観察されたM.S.粒子は界面エネルギーがより低くなる 場所としてMg_xMn(1-x)Al₂O₄に偏在したと仮定すると、M.S.粒子とMg_xMn(1-x)Al₂O₄との 間にも溶接金属での議論と同様の方位関係と低いミスフィット値が確認できるはずである. 方位関係の有無は透過型電子顕微鏡を用いて電子線回折で検証する必要があり、第5章で 議論する.

2-5 スラグの再生利用へ向けた展望

森らはスラグの再生利用において、スラグから Fe を除去することが重要であると報告 し、その方法として磁力による選鉱を提唱している^{16,17)}.しかしながら M. S.粒子はスラ グ中で特定の成分部分に偏在する場合が確認され、磁力で選鉱した場合には溶接前のフラ ックスからスラグの成分が変化する懸念が示唆された.また、M. S.粒子は極めて微小であ り、これらを磁力で選鉱することは前工程の粉砕負荷が過大となることも懸念される.ス ラグを再生することでフラックスとして利用するためには、磁力による選鉱以外の、例え ば再溶融のような別の方法を検討する必要があると考えた.

2-6 結言

本章の実験により、下記の結論を得た.

1) 試験した 2 種類のフラックスとスラグはほぼ同一の化学組成が確認され, Fe と P のみ がスラグにおいてフラックスより増加する.

2) 試験した 2 種類のフラックスは, SAW の前後において即ちフラックスとスラグで比較

して,何れも結晶構造と溶融挙動が同一である.

3) スラグ A では平均直径 0.95 µ m, スラグ B では平均直径 0.61 µ m の M. S.粒子が確認 された. M. S.粒子と溶接ヒュームの直径は近い値であることから, M. S.粒子の生成機構は Fe 及び合金成分の蒸発に起因している可能性がある.

4) スラグ B では Mg_xMn_(1-x)Al₂O₄の内部に M.S.粒子が偏在している可能性が高い.
第3章 サブマージアーク溶接のスラグに存在する微小鋼粒子の生成機構

<u>3-1 緒言</u>

第2章において、塩基度の異なる2種類の溶融型フラックスを使用したサブマージアー ク溶接(Submerged Arc Welding: SAW)で生成したスラグと当該フラックスの成分を比較 調査した結果、スラグはフラックスよりFeとPの濃度が高かったが、主要構成元素である Al, Si, Ti, Mg, Mn, Ca, F, Kの濃度はフラックスとスラグの両者で殆ど変化しなかったこ とを報告した.また、スラグの断面を光学顕微鏡、電子線マイクロアナライザ(EPMA)で 観察した結果、スラグに含まれるFeの一部は、Feを主成分とする金属状態の粒子 (Metallic Steel 粒子;以下, M. S.粒子と表記する)としてスラグ中に多数の個数が存在 していたこと、及びM. S.粒子の平均直径が1µm以下であることからM. S.粒子の生成は Fe 及び合金成分の蒸発に起因している可能性が高いと考えられることを報告した.更に 結晶質のスラグに関してはEPMAでスラグ成分を解析して、Mg, Mn, Al, Oの濃度が高い 部分にM. S.粒子が偏在していたことを示した.

第2章では異なるフラックスを使用した SAW において、スラグに含まれる金属状態の Fe(Metallic Fe)濃度に差異が生じたが、この理由は明らかになっていない. さらに、M.S. 粒子が生成する際の発生元は溶接ワイヤと母材の何れかも明確にはなっていない. 森らは スラグの再生利用において Fe の除去が重要^{16,17)}としていることから、スラグの Metallic Fe 濃度に差異を生じた理由及び M.S.粒子の発生元を考察することは有意義である.第3 章ではこれらを明確にすべく、トレーサとしての Ni を溶接ワイヤ又は母材に含有させた SAW において、スラグの Metallic Fe 濃度及び Ni 濃度を湿式分析と EPMA で調査した.

3-2 実験方法

試験に供した溶接ワイヤと母材の成分を Table 3-1 に示す. Table 3-1 において,溶接ワ イヤ1と母材1は第2章で用いたものと同一品であり,本節では溶接ワイヤ2と母材2を 追加して SAW を実施した. Table 3-1 における母材2は溶接ワイヤ1の成分分析値を模擬 して真空溶解でインゴットを溶製し,これを熱間圧延した後にプレス成形で平板とした. 母材1と母材2は機械研削で表裏面の酸化スケールを除去して金属光沢を有する表面に仕 上げ,両母材は第2章と同じ板厚である15mm厚とした. Table 3-1の溶接ワイヤ2は母材 1 に極力近い成分を市販品から選定した SAW 用のソリッドワイヤである.

ID of Welding wires and base metal plates	С	Si	Mn	Р	S	Cu	Ni	AI	Balance
Welding Wire 1	0.05	0.05	1.18	0.005	0.006	0.11	3.01	0.014	Fe and impurities
Base Metal 1	0.19	0.19	0.54	0.021	0.007	0.01	0.01	0.026	Fe and impurities
Welding Wire 2	0.10	0.01	0.92	0.019	0.006	0.11	0.01	0.003	Fe and impurities
Base Metal 2	0.05	0.05	1.18	0.005	0.006	0.11	3.02	0.011	Fe and impurities

Table 3-1 Chemical compositions of welding wires and base metal plates (mass%).

Table 3-2 Combination of welding materials.

Slag ID	Weld metal ID	Welding Wire	Base Metal	Flux
Slag A	Weld metal A	1	1	Α
Slag B	Weld metal B	1	1	В
Slag C	Weld metal C	2	2	А
Slag D	Weld metal D	2	2	В

溶接ワイヤ1と溶接ワイヤ2の直径は $3.2 \text{mm}\phi$ で同一とした. SAW に使用したフラックス は第 2 章と同一である(Table2-2). これらの溶接ワイヤ,母材,フラックスを使用して Table 3-2 に示す組み合わせで SAW を実施した.溶接方法及び条件は第2章と同一であり (Table 2-3),後退角 3°にワイヤを設置したビードオンプレート溶接とし,溶接入熱は 3.5 kJ/mmとした.

上記の SAW で生成したスラグ A からスラグ D 及び溶接金属 A から溶接金属 D を以下 の試験に供した.尚,スラグ A とスラグ B は第 2 章のスラグと同一である.スラグ A とス ラグ B はワイヤのみに Ni が含有された SAW によって生成しており,スラグ C とスラグ D は逆に母材のみに Ni が含有された SAW によって生成している.スラグに含まれる Ni 濃 度を湿式法と EPMA で分析する手法で M.S.粒子の発生元が溶接ワイヤと母材の何れであ るかを調査した.第2章の調査結果ではフラックスからスラグへの変化において Al, Si, Ti, Mg, Mn, Ca, F, K, C, S の濃度に差異がなかったので,本節ではこれらの成分分析を調査 対象外とした.

湿式法の成分分析では第2章と同様にスラグ表面の残存フラックス(Fig. 2-2, Fig. 2-4)

を除去した後にスラグを粉砕して分析用の試料とした.分析試料重量に対する全 Fe(Total Fe) 濃度は塩酸で分解した溶液と残渣を二硫酸カリウムで融解した溶液を容量滴定法で, 分析試料重量に対する全 Ni (Total Ni) 濃度は塩酸及び硝酸で試料を分解した溶液と残渣 を炭酸ナトリウムで融解した溶液を高周波誘導結合プラズマ (ICP) 発光分光法で分析し た.分析試料重量に対する金属状態の Fe (Metallic Fe) 濃度,及び分析試料重量に対する M.S.粒子内のみに含まれる Ni (Metallic Ni) 濃度は,臭素メタノール法で M.S.粒子のみ を抽出し,臭素メタノール溶媒を蒸発乾涸させた後に塩酸溶液で塩を溶解して ICP 発光分 光法で定量分析した.

湿式分析はスラグ中の平均的な Fe 濃度と Ni 濃度を得ることを意図したが, Ni の分布や 個別の M. S.粒子における Ni 濃度は確認できない. このため第2章で示された直径最頻度 値近傍の M. S.粒子を狙って Ni 濃度とその分布を EPMA で解析した. 使用した機器は日 本電子製の JXA8500F であり電界放出型(FE型)の EPMA である. EPMA 解析に供した スラグは切断, 鏡面研磨の後に導電性を確保するため C を蒸着して調整した.

解析対象範囲を選定するために, 倍率を 2000 倍または 5000 倍で反射電子組成像を得た. その中から 50µm×50µm 四方を, 縦: 0.2µm ピッチ×250 個, 横: 0.2µm ピッチ×250 個で 合計 62500 個の領域に分割して, Fe 濃度と Ni 濃度を同時解析した. 各領域での解析時間 は 50ms で実施した. 加速電圧は 15kV, 照射電流は 0.05µA, ビームスキャンは OFF とし て電子線を固定し, ステージスキャンを使用した.

EPMA で濃度を定量化するには成分既知の物質を使用して事前に検量線を得ることが 必要である.Niの検量線は国立研究開発法人産業技術総合研究所計量標準総合センターか ら供給されている NMIJ CRM1006-a 及び NMIJ CRM1007-a を使用して決定した.これら は EPMA による Fe 中 Ni 濃度の校正を意図して作製された承認標準物質である.NMIJ CRM1006-a 及び NMIJ CRM1007-a の成分分析値を Table 3-3 に示す.

	ical compositions of certificated reference materials	for E	2PMA	А	١.
--	---	-------	------	---	----

Maka	Brond nome	Chemical compositions (mass%)				
маке	Drand name	Ni	Balance			
National Maturlany Institute of Japan	NMIJ CRM 1006-a	5.04 ± 0.02	Fe and			
National Metrology Institute of Japan	NMIJ CRM 1007-a	10.05 ± 0.06	impurities			

M.S.粒子には第2章で推定した Fe 及び合金元素の蒸発の他にスパッタに起因するもの も考えられる.スパッタの発生元の1つと考えられる溶融池の成分は溶接中に直接分析す ることはできないので,SAW が終了した後に溶接金属のみから採取された試料を使用して 分析した.溶接金属の成分は,Si,Mn,P,Cu,Ni,Al,Tiを発光分光分析法で,C,S,Oを赤 外線吸収法で,Nを熱伝導度法で分析した.

Metallic Fe 濃度はスラグの生成量にも影響を受けると考え,溶接後にスラグを採取し て重量を計測して,これを溶接長方向の長さで除して単位溶接長当たりのスラグ重量を求 めた.尚,スラグの表面に付着している残存フラックス(Fig. 2-2, Fig. 2-4)を完全に研削し ようとするとスラグが割れて破片が飛散するため,残存フラックスは除去しないで重量を 計測した.

<u>3-3 実験結果</u>

<u>3-3-1 湿式法によるスラグの Fe, Ni 濃度分析結果</u>

スラグAからスラグDにおいて、分析試料重量に対する全Fe(Total Fe)濃度、分析試料重量に対する金属状態のFe(Metallic Fe)濃度、分析試料重量に対する全Ni(Total Ni) 濃度、及び分析試料重量に対するM.S.粒子内のみに含まれるNi(Metallic Ni)濃度を湿 式分析した結果をTable 3-4に示す.Table 3-4では各分析方法に供した分析試料全重量を 100mass%として濃度を表記した.尚、Table 3-4 におけるスラグAとスラグBのTotal Fe 濃度は第2章の結果を引用した.

Slag ID	T. Fe *1	M. Fe *2	T. Ni *3	M. Ni *4	M100Ni *5						
Slag A	4.02	0.82	0.027	0.027	3.19						
Slag B	1.82	0.51	0.012	0.011	2.10						
Slag C	4.25	1.08	<0.005	<0.005							
Slag D	1.63	0.45	<0.005	<0.005							
(Slag A/Slag B)×100	221	160	225	245							

Table 3-4 Fe and Ni content in SAW slag (mass%).

*1) T. Fe; Total Fe *2) M. Fe; Metallic Fe *3) T. Ni; Total Ni *4) M. Ni; Metallic Ni *5) M100Ni = M. Ni × 100/(M. Fe+M. Ni)

溶接ワイヤに Ni が含有された SAW で生成したスラグ A とスラグ B においては Ni が検 出され, Total Ni と Metallic Ni を比較すると両者はほぼ同一であった.一方で,母材に Ni が含有された SAW で生成したスラグ C とスラグ D では Ni 濃度が分析可能な下限値に 満たなかったので,スラグに含まれる Ni 濃度の分析値は得られなかった.また,母材及び 溶接ワイヤの成分が異なってもフラックス A を用いた SAW で生成したスラグ A とスラグ C においてはフラックス B を使用したスラグ B とスラグ D より高濃度の Total Fe と Metallic Fe が検出された.

3-3-2 溶接金属の成分分析結果

溶接金属の成分分析結果を Table 3-5 に示す.

Weld metal ID	С	Si	Mn	Р	S	Cu	Ni	Al	Ti	Ν	0
Weld metal A	0.10	0.35	1.10	0.016	0.009	0.06	1.27	0.007	<0.002	0.004	0.095
Weld metal B	0.11	0.20	0.75	0.016	0.006	0.05	1.21	0.019	0.015	0.004	0.041
Weld metal C	0.05	0.30	1.32	0.013	0.009	0.11	1.85	<0.002	<0.002	0.004	0.099
Weld metal D	0.06	0.14	0.97	0.013	0.007	0.11	1.84	0.01	0.012	0.004	0.040

Table 3-5 Chemical compositions of weld metal (mass%).

溶接金属中の Ni 濃度は母材に Ni を含有させて生成した溶接金属 C 及び溶接金属 D でよ り高濃度の Ni が確認された.溶接金属中の Ni 濃度から推定すると,全ての SAW において 母材希釈率は約 60%となり,溶接金属の成分は母材が溶接ワイヤと比較してより強く影響 した.またフラックス A を用いて生成した溶接金属 A と溶接金属 C はフラックス B を用 いて生成した溶接金属 B と溶接金属 D に比較して酸素濃度が 2 倍以上であった.フラック スの塩基度と溶接金属の酸素濃度は明瞭な相関が確認されている 370が,本節の実験結果で もフラックスの塩基度を変化させた SAW で溶接金属の酸素濃度は大幅に異なった.

3-3-3 EPMA による Fe, Ni 濃度分布の定量解析結果

スラグ中の Fe と Ni の濃度を FE-EPMA で解析した結果を Fig. 3-1 と Fig. 3-2 にそれ ぞれ示す. M. S.粒子に含有される Ni 濃度はスラグ A でスラグ B より高く, スラグ C とス ラグ D では殆ど差異が確認されなかった. この傾向は Table 3-4 の結果と整合した. また, Ni は M. S.粒子と同じ位置に主として分布していた. これは Table 3-4 で Total Ni と Metallic Ni の分析値がほぼ同一であったことと整合した.



Fig. 3-1 Fe content mapping by FE-EPMA on SAW slag.



Fig. 3-2 Ni content mapping by FE-EPMA on SAW slag.

3-3-4 スラグの重量計測結果

スラグの重量を計測した結果を Table 3-6 に示す.単位長さ当たりの重量はスラグ A と スラグ C がスラグ B とスラグ D に比較して大きかったが,同一フラックスのスラグで比較 すると溶接ワイヤと母材が変化してもスラグの単位長当たりの重量には明瞭な差異は認め られなかった.

Slag ID	Slag weight (g)	Slag length (mm)	Ratio of slag weight/ slag length (g/mm)				
Slag A	7.1	15.7	0.45				
Slag B	5.5	15.4	0.36				
Slag C	9.2	19.9	0.46				
Slag D 7.1		18.3	0.39				

Table 3-6 Measurement results of slag weight and length.

3-4 考察

<u>3-4-1 湿式法によるスラグの Feと Ni 濃度分析</u>

本章ではNiをトレーサとしてM.S.粒子が溶接ワイヤと母材の何れから主として生成し たのかを調査した.Table 3・4 では、溶接ワイヤにNiが含有されたSAWで生成したスラグ A とスラグ B においてのみスラグからNiが検出された.このことから、M.S.粒子の主た る発生元は溶接ワイヤであるとの結論を得た.田中及び古免らはSAW において、溶接ワ イヤ先端近傍のアーク温度を25000K、溶融池の温度を2500Kと数値計算しており^{32,33)}、 溶接ワイヤの先端部温度は溶融池より明らかに高温であることが示唆されている.第2章 ではM.S.粒子の生成機構がFe 及び合金元素の蒸発であると推定した.田中及び古免らの 知見に従えば、溶融池よりも温度が高い溶接ワイヤ先端部からM.S.粒子は主として発生 するはずである.ワイヤにNiが含有されたスラグAとスラグBのみからMetallic Niが 検出されたTable3・4の実験結果は田中及び古免らの知見と定性的に整合した.また、 Table3・4 でMetallic Ni と Total Niの分析値がほぼ同一であったことは、Fig.3・1, Fig.3・2 のFE-EPMA解析でFe と Niの検出位置が同一であったことと整合しており、スラグ中の Ni はほぼ全量がM.S.粒子の合金元素として存在していると考えた.

次にフラックスAを用いたスラグにおいて、フラックスBを使用したスラグより高濃度 のMetallic Feが検出された理由を考察する.ここでもNiをトレーサとして議論するので、 具体的にはスラグ A とスラグ B を比較する.最初の仮説は両フラックスを使用した SAW におけるアーク温度の差異である. 議論を単純化するため, 両フラックスを用いた SAW においてスラグ生成量とスパッタ起因の Metallic Fe 濃度は同一と仮定し, スラグ A とス ラグ B における Metallic Fe 濃度の差異はアーク温度の差, 即ち蒸発した Fe 量に起因した と仮定する.

式 3-1 に示す Clapeyron-Clausius の式 ³⁸⁾で Fe と Ni の蒸気圧を計算した結果を Fig. 3-3 に示し、これから導出される Ni/Fe の蒸気圧比と温度の関係を Fig. 3-4 に示す.計算に 必要な Fe 及び Ni の蒸発熱、及び沸点は Table 3-7 の数値 ³⁹⁾を使用し、蒸発熱 Δ Hvap は温 度によらず一定であると仮定した簡易式を使用した.同一温度で比較した場合、Ni は Fe よりも蒸気圧が高く、より蒸発し易いことが Fig. 3-3 で示唆された.

Element	Boiling temperature (K)	Heat of evaporation (kJ/mol)
Fe	3160	351.2
Ni	3110	372.0

Table 3-7 Boiling temperature and heat of evaporation on Fe and Ni ³⁹⁾.

$$\log \frac{P_2}{P_1} = -\frac{\Delta H_{VAP}}{2.303R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right) \qquad (\vec{x} \ 3 - 1)$$

 P_1 and P_2 ; Vapor pressure (Pa), Δ H_{VAP}; Heat of evaporation (kJ/mol) R; Gas constant (kJ K⁻¹mol⁻¹), T_1 and T_2 ; Absolute temperature (K)



Fig. 3-3 Relationship between absolute temperature and calculated vapor pressure of Fe and Ni.



Fig. 3-4 Relationship between absolute temperature and calculated ratio of Ni/Fe vapor pressure.

アーク温度の差異を仮定した場合, Fig. 3-4の結果からスラグAのM.S.粒子にはスラグB のそれより高濃度のNiが検出されると考えたが,Table 3-4はこの考えを支持した.更に 式 3-2で示すM.S.粒子質量を100%とした場合のNi濃度(M100Ni濃度)を考えると、ス ラグAのM100Niは3.19mass%と計算でき、溶接ワイヤのNi濃度3.01mass%を超えてい ることも定性的ではあるがFig. 3-3より矛盾なく説明できる.

$$M100Ni = \frac{M.Ni}{(M.Fe+M.Ni)} \times 100 \qquad (\vec{\texttt{x}} \ 3-2)$$

二つ目の仮説はスパッタ発生量の差異である. Fe の蒸発量とスラグ生成量は両スラグで 同一と仮定し, Metallic Fe 濃度の差異はスパッタ発生量の差で発現したと仮定する. ガス シールドアーク溶接ではスパッタの直径最頻度値は細かいものでも 100µm 程度と報告さ れている³⁴⁾. SAW で発生するスパッタもこれと同様の大きさと考えた場合, Fig. 3-1 の M. S.粒子とは直径で約百倍の相違が,体積で比較すると百万倍の相違が少なくともある. こ のため, スパッタ起因の M. S.粒子は僅かな個数でも混入するとスラグ中の Metallic Fe 濃 度には影響を及ぼすと考えた.

SAW でのスパッタ発生機構は報告例が見当たらないので、スパッタは全量が移行中の 溶滴から発生すると仮定した場合と、移行中の溶滴に加えて溶融池からの飛散も考慮する 場合の二通りを考察する.スパッタ全量が移行中の溶滴から発生したと仮定すると、スラ グAの M100Ni 濃度(式 3-2)は、スラグBのそれである 2.10mass%以上で溶接ワイヤ の Ni 濃度 3.01mass%以下の範囲の値となり、スラグAの M100Ni 濃度が溶接ワイヤの Ni 濃度を超えることは不可能である.更に加えて、実際にはスパッタは溶融池からも飛散 した可能性が高いと考えた.本章で使用した溶接ワイヤ1はSiの濃度が0.05%と低いため、 ガスシールドアーク溶接の知見を参考にするとスパッタの発生元が溶融池である可能性を 排除することは困難である⁴⁰⁾.

Table 3-5 に示す溶接金属の成分分析結果から、フラックスに関わらず溶接金属 A と溶接金属 B で Ni 濃度は共に約 1.2%であった.溶融池から飛散したスパッタを考慮すると、スラグ Aの Ni 濃度は更に低下すると考えた.この考察より、両スラグに含まれる Metallic Fe 濃度の差異はスパッタ発生量の差異が主因ではないと考えた.

三つ目の仮説はスラグの生成量である. スラグ A とスラグ B で Fe の蒸発が同じであり 且つスパッタ発生量も同じであったがスラグの生成量が異なったために両スラグの Metallic Fe濃度に差異を生じたとする仮説である. この場合は Metallic Fe濃度と同じ比 率で Ni 濃度も変化すると考えた. Table 3-4 で Metallic Fe 濃度でスラグ A/スラグ B の比 を取ると 1.60 であるが、同じ比を Metallic Ni で取ると 2.45 となり双方の比が一致してい ないので、Table 3-4 はスラグ生成量の差異で Metallic Fe 濃度が異なったとする仮説を支 持しなかった.Table 3-6に示すスラグの重量計測結果は残存フラックスを除去していない ので参考値ではあるが, 第2章の Fig. 2-8 と Fig. 2-9 に示したスラグ断面マクロ写真では 残存フラックスの領域はスラグAと比較してスラグBがより大きい. これはスラグAのガ ラス転移温度がスラグ B よりも低温であったことから, スラグの生成量はスラグ A がスラ グ B よりも多いと推定され, Metallic Fe 濃度の差異を説明するには定性的な傾向が整合し なかった.このため、両スラグに含まれる Metallic Fe 濃度の差異はスラグ生成量が主因 ではないと考えた.アーク温度,スパッタ発生量,スラグ生成量と三つの仮説を検証した が、本章の実験結果からは、スラグ A とスラグ C においてスラグ B とスラグ D よりも Metallic Fe 濃度が高かった理由は、フラックス A を使用した SAW のアーク温度がフラッ クス B のそれよりも高温であったことが主たる理由である可能性が高いと考えた.

40

3-4-2 両フラックスを使用した SAW のアーク温度

何故にフラックス A とフラックス B を用いた SAW でアーク温度が異なったのかの理由 を考察する.小林らは、イルミナイト系被覆溶接棒のアーク温度は低水素系被覆溶接棒の それより約 500K 高いとの実験結果を報告しているが ⁴¹⁾、本章の SAW においてもフラッ クス成分によってアーク温度に差異が生じたと考えた.SAW においてフラックス成分でア ーク温度が変化する理由には、フラックス成分の沸点、蒸気圧、電離電圧等が考えられる が、本章ではこれらを定量的且つ統一的に議論できる段階には至っていない.このため、 フラックス A とフラックス B を使用した SAW のアーク温度は定性的な傾向を議論するに 留める.

第2章の Table 2・2 に示すフラックス成分に関して,各成分をそれぞれの原子量で除し て求めたモル比率,及び各成分の沸点³¹⁾ と電離電圧⁴²⁾を Table 3・8 に示す.Davis らは 種々のフラックスを使用した SAW においてフラックスと溶接金属との間で生じる元素の 移行,及びその結果として生じる溶接金属中の介在物を調査しているが,SAW のアークに 存在する金属イオンとして Fe²⁺, Fe³⁺の他に Ca²⁺, Mg²⁺を特に強調しており,これらと O² -,F⁻の反応が溶融池及び溶融スラグにおいて発現する反応に引き継がれていくと議論し ている⁴³⁾.小林らは,被覆アーク溶接で被覆材に含まれた CaCO₃, CaF₂, MgO がヒューム 成分においても CaO, MgO として検出されたことを報告している⁴⁴⁾. Ca や Mg の酸化物 は高温でも安定な物質であり,これらが蒸発してアークに混入できるか否かは慎重に議論 しなければならないが,Davis ら,小林らの報告に基づけば本章の SAW においても Ca と Mg の金属蒸気はアークに混入できたと推論でき,Si, Mn, Al, Ti も同様に金属蒸気として アークに混入できたと考えた.

Table 3-8 Flux content mole fraction with ionization potential and boiling temperature of each element.

	Si	AI	Mn	Mg	Ca	Ti	F	К			
ID	* 3539	* 2793	* 2335	* 1368	* 1776	* 3562	* 85	* 1038	Total 1	Total 2	Total 3
	** 8.15	** 5.99	** 7.43	** 7.65	** 6.11	** 6.83	** 17.42	** 4.34			
А	0.72	0.07	0.63	0.05	0.08	0.00	0.10	0.03	0.76	0.83	1.55
В	0.27	0.61	0.09	0.15	0.30	0.22	0.29	0.03	0.54	1.15	1.64

Element

* Boiling Temperature / K $^{31)}$

** Ionization potential / V $^{\rm 42)}$

Total 1 = Mg+Ca+Mn

Total 2 = Mg+Ca+Mn+Al

Total 3 = Mg+Ca+Mn+Al+Si+Ti

Davisらは元素の沸点を議論していないが、CaとMgを特に強調していることはCa, Mg, Si, Mn, Al, Ti の沸点と定性的に傾向が整合する.Ca, Mg の沸点はそれぞれ 1776K, 1368K であるが, Si, Mn, Al, Ti の沸点はそれぞれ 3539K, 2335K, 2793K, 3562K であり、 Caと Mg は Si, Mn, Al, Ti と比較して沸点が低温であるため、より容易に蒸発できると考 えた.Table 3-8 において、Ca, Mg, Mn のみが蒸発してアークに混入した場合を Total 1 で 仮定した.これらの次に沸点が低い Al の蒸発までを考慮した場合を Total 2 で仮定し、沸 点が約 3500K でほぼ同じである Si と Ti の蒸発までを考慮した場合を Total 3 で仮定した. アーク空洞の温度が Al の沸点である 2793K より高温であった場合を仮定すると、Table 3-8 の Total 2 又は Total 3 が示唆するように、フラックス B を用いた SAW でより多量の 金属蒸気が発生したと考えた.寺嶋らはアーク空洞の温度を 3000K と仮定してアークの雰 囲気を議論しているので ³⁰, Total 2, Total 3 で議論したアーク温度は十分に可能性があっ たと考えた.辻村らはアーク中に金属蒸気が混入するとアーク温度が低下することを報告 しているが ^{45, 46},本章では、金属蒸気の発生量の観点からフラックス B を使用した SAW のアーク温度はフラックス A を使用したそれよりも低温であったと考えた.

Table 3-8 において, フラックス A とフラックス B を成分の電離電圧で比較すると, フ ラックス A はフラックス B より Si と Mn の濃度が高く, これらの電離電圧はそれぞれ 8.15V と 7.43V である. 一方でフラックス B は Al, Ca, Ti, Mg の濃度がフラックス A より 高く, これらの電離電圧はそれぞれ 5.99V, 6.11V, 6.83V, 7.65V でありフラックス A より も電離電圧が低い元素で主として構成されている. 電離電圧の観点で比較した場合でも, フラックス B を使用した SAW のアーク温度はフラックス A のそれよりも低温であったと 考えた. Fe の電離電圧は 7.90V⁴²⁾であるため, Si, Mn, Al, Ca, Ti, Mg との比較では Si を除 いて全ての元素より電離電圧が高い. このためフラックス A を使用した SAW では, より多 量の Fe が蒸発してもフラックス B の SAW と比較してより高温のアークが維持できたと考 えた.

次に Fの影響を議論する.小林らは,被覆アーク溶接において被覆材に CaF2を添加する と CaF2 が添加されていない場合と比較してヒュームの K2O 濃度が顕著に増加するとして いる ⁴⁴⁾.小林らは CaF2 と同量の AlF3 を被覆材に添加してもヒュームの K2O 濃度は増加 しないと報告しており,これらの結果からヒュームの K2O 濃度には CaF2 が特に強く影響 していると議論している.第2章のフラックス B には CaF2 と K が含まれているが,フラ ックス A では CaF2 は検出されていない.小林らがヒューム成分として検出した K2O は本 章の SAW ではアーク空洞内で K の金属蒸気としてアークに混入することができたと考えた.K は電離電圧が 4.34V と低いためアーク温度を低下させる作用が強いと考えたが,K の蒸発量差はフラックス B を使用した SAW のアーク温度がフラックス A のそれよりも低い理由の一つになり得ると推論した.F の電離電圧は 17.42V と高いので,被覆アーク溶接において被覆材に CaF2を添加するとアーク温度が上昇したとする実験知見もある⁴¹⁾.このため,フラックス成分の F がどのようにアーク温度に影響するかは他の元素との相互作用も含めて今後の更なる検証が必要であるが,本章のフラックス B では F の効果よりも K の効果がより強く発現した可能性を考えた.

小林らはアークに O が混入した場合はアーク温度が上昇する可能性を議論しており 41), この理由も O の電離電圧が 13.62V⁴²⁾と高いことで説明している. 寺嶋らはアーク空洞内 の雰囲気が主として CO ガスであることを報告しているが, フラックスの塩基度が高くな るほど CO ガスと共存する O ガス分圧は低くなると報告している ³⁰⁾. 本章のフラックス B はフラックスAより塩基度が高いため, アーク空洞内のOガス分圧はフラックスAの SAW がより高かったと推定でき, アーク温度に及ぼす O の影響も本節の考察を定性的に支持し たと考えた.

以上の考察により、本章で使用したフラックスA及びフラックスBで比較すると両者の アーク温度はフラックスBにおいてより低温であった可能性が示唆された.スラグAに含 まれる Metallic Fe 濃度がスラグ Bのそれより高かった理由は SAW 時におけるアーク温 度の違い、即ち Fe の蒸発量の違いに起因している可能性が高いとの結論を得た.

<u>3-4-3 EPMA 解析による Ni 濃度の分布</u>

EPMA解析で留意する必要があるのは M.S.粒子の大きさである. FE型の EPMA を使用 したが,特性 X線を発生する励起領域は 1µm³とされている ⁴⁷⁾. M.S.粒子の大きさがこの 励起領域に比較して小さい場合には M.S.粒子の周囲にあるスラグの情報が FE-EPMA の 解析結果に反映されている可能性を検証しなくてはならない. M.S.粒子に含有される Ni 濃度を正当に評価するには、同一の Fe 濃度を前提として比較する必要がある.

そこで,解析領域全数の 62500 個において Fe 濃度が 10%以上と検出されたものに関し て Fe と Niの濃度関係を Fig. 3-5 に示す.同一の Fe 濃度で比較してもスラグ A の M. S. 粒子に含まれる Ni 濃度はスラグ B のそれと比較して高いことが確認され, Table 3-4 の結 果を支持した.



Fig. 3-5 Relationship between Fe and Ni content detected by EPMA on SAW slag.

Fig. 3-5 でスラグ C とスラグ D を比較すると Ni は同様の濃度であったが, これも Table 3-4 の結果と整合した.

解析領域全数 62500 個における Fe の濃度ヒストグラムを Fig. 3-6 に示す. Fe 濃度の最 頻度値は Table 3-4 の Total Fe 濃度と一致していることから,酸化物としての Fe を除去 して M. S.粒子のみを抽出するには 10%以上の Fe 濃度で議論できると考えた.

Fig. 3-1 の M. S.粒子はその直径から蒸発起因の M. S.粒子と考えた. Table 3-4 に示す Ni 濃度の分析値はスパッタの影響が全く無いとは証明できないので, Fig. 3-2 及び Fig. 3-5 の Ni 濃度は Table 3-4 と同等かそれ以上と予想したが,結果はその逆であった. このことは M. S.粒子が生成する際の Fe と Ni の蒸気が均一には混合していないことを示 唆していると考えた.



Fig. 3-6 Histogram of detected Fe content by EPMA.

<u>3-5 結言</u>

本章では溶接ワイヤと母材の何れか一方に同濃度の Ni を含有させて SAW を行い, スラ グに含まれる Ni 濃度と Metallic Fe 濃度を調査した. その結果 として下記の結論を得た. 1) 溶接ワイヤに Ni を含有させた場合においてのみスラグから Ni が検出されたが, Metallic Fe は全ての供試スラグから検出された. これを理由として, M. S.粒子の主たる 発生元は溶接ワイヤであり, 母材ではない.

2) スラグの湿式分析で Total Ni と Metallic Ni の値が一致していたこと,及びスラグの FE-EPMA 解析において Ni は M. S.粒子と同じ位置に主として分布していたことから,ス ラグ中の Ni はほぼ全量が M. S.粒子の合金元素として存在していたと考えられる.

3) スラグ A に含まれる Metallic Fe 濃度がスラグ B のそれより高かった理由は SAW 時に おけるアーク温度の違い、即ち Fe の蒸発量の違いに起因している可能性が高い.

4) M. S.粒子に含まれる Ni 濃度は湿式分析と EPMA 解析で異なった. このことは M. S.粒子が生成する際の Fe と Ni の蒸気が均一には混合していないことを示唆している.

第4章 サブマージアーク溶接のスラグにおける Pの分布と濃度

4-1 緒言

第2章ではサブマージアーク溶接(Submerged Arc Welding; SAW)に使用したフラックスと溶接後に生成したスラグで成分を調査して, Fe と P の濃度以外は両者でほぼ同一であったこと, Fe と P はフラックスよりスラグが高濃度であったことを報告した. Fe の一部は Fe を主成分とする金属状態の粒子(Metallic Steel 粒子;以下, M. S.粒子と表記する)としてスラグ中に多数の個数が存在していたこと, M. S.粒子の生成は Fe 及び合金元素の蒸発に起因している可能性が高いと考えられること,結晶質のスラグにおいては Mg, Mn, Al, O の濃化部に M. S.粒子が偏在していたことを示した.

第3章では M.S.粒子の主たる発生元は母材ではなく溶接ワイヤであること,異なるフ ラックスを使用した場合に金属状態の Fe (Metallic Fe) 濃度に変化を生じる理由はアー ク温度に起因している可能性が高いことも報告した.

しかしながら,フラックスからスラグへの変化において濃度が増加すると報告されてい る P に関する調査は不十分である.P は溶接に有害な元素であり,例えば高温割れ^{23,24),} PWHT 脆化^{25,26)},再熱割れ²⁷⁾の危険性を助長する.このため,スラグを再生したフラッ クスを安全に利用するためにはスラグにおける P の挙動を正しく理解する必要がある.そ こで第4章ではスラグ中の P の発生元が溶接ワイヤと母材の何れであるか,P はスラグに おいてどのように分布しているかを調査すると共に,スラグの P 濃度を低減し得る技術指 針を検討する.

<u>4-2 実験方法</u>

溶接に供した溶接ワイヤ,母材,フラックスは第2章,第3章と同一品(Table2-2, Table3-1)であり,SAWの溶接条件も第2章と同一である(Table 2-3).得られたスラグA からスラグDも第3章と同一であり(Table 3-2),これらのスラグを使用して成分分析と EPMA解析に供した.第2章でフラックスからスラグへの変化においてAl,Si,Ti,Mg,Mn, Ca,F,K,C,Sの濃度に差異がなかったこと,Feの濃度変化に関しては第3章で示したの で,本章ではこれらの成分分析を調査対象外とし,スラグにおけるPの濃度と分布を調査 した.

湿式法によるPの成分分析では第2章, 第3章と同様にスラグ表面の残存フラックス(Fig.

2-2, Fig. 2-4)を除去した後にスラグを粉砕して分析用の試料とした. 塩酸及び硝酸で試料 を分解した溶液と残渣を炭酸ナトリウムで融解した溶液を高周波誘導結合プラズマ(ICP) 発光分光法で分析する手法で分析試料重量に対する全P(Total P)濃度を求めた. 残試料 を使用して,臭素メタノール法でM.S.粒子のみを抽出し,臭素メタノール溶媒を蒸発乾涸 させた後に塩酸溶液で塩を溶解してICP発光分光分析で定量する手法で分析試料重量に対 するM.S.粒子内のみに含まれるP(Metallic P)濃度を求めた.

湿式分析はスラグ中の平均的な P 濃度を得ることを意図したが, P の分布や個別の M. S. 粒子における P 濃度は確認できない. このため第2章で示された直径最頻度値近傍の M. S. 粒子を狙ってそれらを EPMAで解析した. 使用した機器は日本電子製の JXA8500F であり 電界放出型(FE型)の EPMA である. EPMA 解析に供したスラグは切断, 鏡面研磨の後 に導電性を確保するため C を蒸着して調整した. 解析条件は倍率を 5000 倍とし, 加速電 圧 15kV, 照射電流を 0.05μ A 又は 0.10μ A とした. 解析対象の視野は 50μ m×50 μ m 又 は 100μ m×100 μ m とし, 当該範囲を縦横それぞれ 250 個で合計 62500 個の領域に分割 して Fe 濃度を P 濃度を同時解析した. 各領域での解析時間は 50 ms で実施した.

EPMA で濃度を定量化するには成分既知の物質を使用して事前に検量線を得ることが 必要である.P 濃度解析は EPMA 用の標準承認物質(CRM)が市販されていなかったので, MBH ANALYTICAL LTD 社が供給している発光分光分析及び蛍光 X 線分析用の CRM で ある 11X HPC1 (batch H) 及び 11X HPC3 (batch J)を用いた.これらは共に直径 40mm で高さ 17mm の円柱形状である.当該 CRM の成分分析値を Table 4-1 に示す.

これらの円形表面を鏡面研磨し、C 蒸着をした後に 20mm×20mm の範囲で得られた P の EPMA 信号強度を平均して検量線を作成した.検量線を得るための分析条件は加速電 圧; 15kV,照射電流; 0.5µA,倍率; 2500倍,領域数; 250000個(縦 500分割×横 500分割 =250000個),個々の領域におけるは分析時間; 50ms とし、ビームスキャンモードを使用 した.

Malaa	Durand a sure		Chemical compositions (mass%)									
Маке	Brand name	С	Si	Mn	Р	S	Ni	Cr	Мо	Balance		
MBH ANALYTICAL LTD	11X HPC1 (batch H)	3.29	3.27	0.620	0.808	0.0035		1.056	0.060	Fe and		
	11X HPC3 (batch J)	3.38	1.63	1.287	2.01	0.0473	2.18	1.48	0.120	impurities		

Table 4-1 Chemical compositions of certificated reference materials.

Blank cell; No data is reported

P濃度が0に相当する信号強度は Pの分光波長からは外れる波長帯でのバックグランド信号強度を使用して決定した.また当該 CRM が EPMA 解析用に使用できるか否かを判断する 一助として、これらを鏡面研磨面及びナイタール腐食面において光学顕微鏡でミクロ組織を観察した.

<u>4-3 実験結果</u>

<u>4-3-1 湿式分析によるスラグの P 濃度分析結果</u>

湿式分析でスラグの P を分析した結果を Table 4-2 に示す. Table 4-2 にはスラグ A から スラグ D の各スラグが生成した際の溶接ワイヤ,母材,及び溶接金属の P 濃度分析値を併 せて表記した.

溶接ワイヤの P 濃度が 0.005mass%であり母材の P 濃度が 0.021mass%であったスラグ A とスラグ B からは分析試料重量に対する全 P (Total P) 濃度が検出されたが,溶接ワイ ヤの P 濃度が 0.019mass%であり母材の P 濃度が 0.005 mass%であったスラグ C とスラ グ D の Total P 濃度は分析可能な下限値に満たず,分析値を得ることができなかった.ま たスラグ A からスラグ D の何れのスラグからも分析試料重量に対する M.S.粒子内のみに 含まれる P (Metallic P) 濃度は分析可能な下限値に満たず,分析値を得ることができなか った.

ID	SI	ag	Wald matel	Walding wine	Base metal plate	
ID	Т. Р	M. P	weld metal	weiding wire		
Slag A	0.010	<0.005	0.016	0.005	0.021	
Slag B	0.009	<0.005	0.016	0.005	0.021	
Slag C	<0.005	<0.005	0.013	0.010	0.005	
Slag D	<0.005	<0.005	0.013	0.019	0.005	

Table 4-2 P content analysis results in SAW slag, weld metal, welding wires and base metal plates (mass%).

T. P; Total P

M. P: Metallic P

4-3-2 EPMA 解析における P 濃度の検量線

Pの CRM を EPMA で分析した結果,及びこれらから得られた Pの検量線を Fig. 4-1 に示す. P 濃度と特性 X 線の強度には良好な直線相関が認められた.この結果から, EPMA 用として供給された CRM でなくとも十分に広い面積から得られた信号を平均化した P の検量線は正当であると判断した.当該 CRM の光学顕微鏡組織を Fig. 4-2 に示す.Table 4-1の成分分析値から,標準承認試料には粗大な炭化物や FesP 化合物が存在していることが懸念されたが,組織観察の結果では極端に粗大なものは確認できなかったので,光学顕微鏡観察の結果からも当該 CRM を使用して EPMA の検量線作成ができると判断した.



Fig. 4-1 P content mapping by EPMA on CRMs and their calibration line.



Fig. 4-2 Optical micrographs of CRMs for P content analysis.

<u>4-3-3 EPMA による P 濃度の分布と定量解析</u>

供試スラグの P 濃度を EPMA で解析し, Fe と P が検出された位置を重ね合わせた結果 を Fig. 4-3 に, P の濃度を EPMA で定量解析した結果を Fig. 4-4 に示す.



Fig. 4-3 Combined mapping of Fe and P by EPMA on SAW Slag.



Fig. 4-4 P content mapping by EPMA on SAW Slag.

P は主としてマトリックスⅠ,及び直径の大きな M. S.粒子に存在していると確認できた. PとFeが検出された位置は必ずしも一致していないように見えるが、この詳細は考察の項で記述する.

4-4 考察

<u>4-4-1 スラグに含まれる Pの供給元</u>

Table 4-2 に示したスラグの P 濃度湿式分析結果からスラグに含まれる P は主として母 材が発生元であったと考えた.田中及び古免らは SAW の溶接現象を数値計算しているが, 溶接ワイヤ先端近傍のアーク温度を 25000K とし,溶融池の温度を 2500K としている ³², ³³⁾.Pは同素体によって沸点が異なるが,より沸点が高い赤 P でも 703K³¹⁾である.このた め,第3章で議論した Fe や Ni とは異なり,P の蒸発には溶接ワイヤ先端近傍のアークの ような高温は不要であり,溶融池からでも十分に蒸発できると考えた.田中及び古免らが 示したアークの形状はワイヤ先端から母材表面へ向かって釣鐘状に広がっており,P が蒸

I マトリックス; スラグから M.S.粒子を除いた残部.マトリックスは P を含有している.

発できる表面積はワイヤ先端より溶融池表面の方が広いと考えた.このため,溶接ワイヤ はスラグに含まれる P の主たる発生元にはならなかったと考えた.

次に P の発生元が溶融池であるとすると、何故にスラグ A とスラグ B のみの湿式分析で P が検出されたのかが疑問である. Table 4・2 でスラグ A, スラグ B が生成した溶接におけ る溶接金属の P 濃度は 0.016 mass% であり、スラグ C, スラグ D の溶接金属で 0.013 mass% である. 両者の差異は僅かに 0.003 mass% であり、スラグの Total P 濃度の差異を溶接金属 の P 濃度(即ち,溶融池における溶鋼の P 濃度)で説明するのは困難である. 現段階では これを明確に説明することは困難であるが、Fig. 4-5 のように考えると定性的には説明で きると考えた.

Fig. 4-5 では溶接が進行する向きを前方,反対を後方と定義する.古免らの数値計算では、アーク空間(本節では、これをアーク空洞と同義とする)が存在できる部分をSiO2の 沸点である2500K以上の部分としており、この計算はSAWの溶接現象をX線透過で観察 した実験と整合すると報告している³³⁾.古免らの考え方に従えば、アーク空洞の温度は Feの融点1809K³⁹⁾よりも約700K高温であり、Feの沸点である3160K³⁹⁾よりは低い温度 である.このため、溶鋼における前方の一部分がアーク空洞に接していて、アーク空洞よりも後方の溶鋼は溶融スラグと接触していたと仮定した.溶鋼と溶融スラグが接触していた場合には溶融スラグが蓋の機能を発現するので、溶鋼からPが蒸発することは難しくな るはずである.スラグAからスラグDまでの全供試スラグが生成した際の全ての溶接金属



Fig. 4-5 Schematic diagram of welding phenomena of SAW.

において窒素濃度は 40ppm と十分に低い(Table3-5).このことから、溶鋼と溶融スラグ は隙間無く密着しており、溶鋼は溶融スラグで良好にシールドされていたと推定した.

ー方でアーク空洞では蓋となる溶融スラグが存在しないので、P は容易に蒸発できると 考えた.上記のように考えると、Pの蒸発はアーク空洞に接している母材の前方部分と溶 鋼の前方一部分である.このため、母材から蒸発した P がスラグの Total P 濃度に最も強 く影響したと考えた.本節の仮説は、母材の P 濃度が 0.021mass%であったスラグ A とス ラグ B のみで Total P が検出され,母材の P 濃度が 0.005mass%のスラグ C とスラグ D で は Total P が検出されなかった理由を定性的に説明できると考えた.

4-4-2 スラグ中での Pの分布

次に、全てのスラグで Metallic P が検出されなかった理由を考察する. Turkdogan と Pearson は溶鋼からスラグへの脱 P に関して式 4-1 から式 4-6 を提唱している 20).

$$K_{\rm P} = \frac{a_{\rm p_2O_5}}{[0\%]^5 [P\%]^2} \qquad (\vec{x} \ 4-2)$$

*K*p; Equilibrium constant, $a_{p_2O_5}$; Activity of P_{2O5}

T; Absolute temperature

$$\log \gamma_{P_2O_5} = -1.12 \sum A_i N_i - \frac{42000}{T} + 23.58 \qquad (\vec{x} \ 4 - 4)$$

$$\gamma_{P_2O_5} = \frac{a_{P_2O_5}}{N_{P_2O_5}} \tag{$\tilde{$\tilde{1}}$} = (\tilde{$\tilde{1}}, 4-5)$$

 $\sum A_i N_i = 22N_{\text{CaO}} + 15N_{\text{MgO}} + 13N_{\text{MnO}} + 12N_{\text{FeO}} - 2N_{\text{SiO}_2} \qquad (\text{ϵ} 4-6)$ Ni; Mole fraction of oxide iAi; Coefficient of oxide i

式 4—1の平衡定数 Kp は式 4—2で、その温度依存性は式 4—3で表わされていることから、溶鋼中から P を除去するためには低温であることが有利とされている.スラグ中の P_2O_5 の活量係数は式 4—4 から式 4—6 で表わされることから、溶鋼からスラグへの脱 P 反応を進めるためには式 4—4 の値を極力低くすることが有効であり、式 4—6 の値を極力 大きくすることが有利とされている.

SAW においては溶融スラグがアークで高温に晒されることから,スラグ中のPはM.S. 粒子に主として存在しており,特に式4-6の値を低下させるSiを多く含むスラグA,ス ラグCではスラグB,スラグDと比較してこの傾向が著しいと考えたがTable 4-2,Fig.4-3 の結果はこの仮説を支持しなかった.Fig.4-3とFig.4-4では主として直径が2µm以上の M.S.粒子でPが検出され,直径がこれより小さいM.S.粒子ではPが殆ど検出されなかっ た.第2章ではM.S.粒子の直径とその個数密度(単位面積当たりの個数)の関係を示し たが(Fig.2-11),直径が2µm以上のM.S.粒子はその個数密度が極端に少なかった.これ らの結果は,極一部の大粒のM.S.粒子においてはPが濃化したが,大多数の小粒のM.S. 粒子ではPは濃化せず,これらのM.S.粒子では周囲のマトリックスにPが分布したこと を示唆しており,Table 4-2でMetallic Pが分析限界濃度に達しなかったことと定性的に整 合した.尚,直径が2µmより小さなM.S.粒子でPが検出されなかった理由は,Pがマトリ ックスからM.S.粒子に移行する前にM.S.粒子が凝固したためと考えた.

Fig. 4-4 では、スラグ A 及びスラグ C はスラグ B 及びスラグ D に比較して M. S.粒子の P 濃度が高いように見える.しかしながら, M. S.粒子の P 濃度を定量的に議論するためには、M. S.粒子の大きさに留意する必要がある.FE 型の EPMA を使用したが、特性 X 線は1µm³の領域から発生する 47)ため、M. S.粒子の大きさがこれに満たない場合は周囲に存在するマトリックスの影響が懸念される.このため、第 3 章と同様に Fig. 4-4 の解析結果において Fe が 10 mass%以上の領域のみを抽出し、酸化物としての Fe を対象外とする手法を用いて、Metallic Fe と P の濃度の関係をプロットした結果を Fig. 4-6 に示す.Fig. 4-6 より、同一の Fe 濃度で比較してもスラグ A とスラグ C はスラグ B とスラグ D に比較してM. S.粒子への P の濃化がより顕著であることが確認できた.この傾向は、スラグの成分および式 4-6 から考えて妥当であると考えた.

55



Fig. 4-6 Relationship between Fe and P content detected by EPMA on SAW slag in the analysis areas shown in Fig.4-4.

第3章では Fe 濃度と Ni 濃度に明瞭な相関が認められたが, Fig. 4-6 には Fe と P の濃 度で相関は認められなかった.これは Fig. 4-3 で Fe と P の検出位置が一致していないこ とが理由であると考えた.尚, Fig. 4-6 の P 濃度は 1.0%を超える高い値が検出されている が, P 濃度の検量線は 2.01mass%までを実験で検証していることを付記しておく.

Fig. 4-3 と Fig. 4-4 では P の濃化した M. S.粒子が認められたが,これらは M. S.粒子の 直径が大きい傾向が認められた. Fig. 4-4 より更に直径の大きい M. S.粒子では P の濃度が より高いのではないかと推測し,この可能性を検証すべく,Fig. 4-3,Fig. 4-4 の観察視野 外で M. S.粒子の P 濃度を EPMA で別途に解析した.この解析はスラグの Total P 濃度が より高いスラグAとスラグBに限定して実施した.得られた結果の一例を Fig. 4-7 に示し, Fig. 4-7 の解析で Fe と P の濃度を定量的にプロットした結果を Fig. 4-8 示す.



Fig. 4-7 EPMA analysis results of P and Fe content on Slag A and Slag B.



Fig. 4-8 Relationship between Fe and P content detected by EPMA in the analysis area shown in Fig.4-7.

スラグ A では少なくとも 2mass%以上, 検量線の外挿領域参考値で 13mass%に P が濃化 している部分を有する M. S.粒子が検出された. 一方で, スラグ B の M. S.粒子では最大で 0.4mass%の P が検出された. スラグ A でスラグ B よりも M. S.粒子に含有される P 濃度 が高い傾向は, Fig. 4-7 のように M. S.粒子の直径が 20μm を超えるような場合でも同様で あった.

4-4-3 スラグの再生における再溶融の妥当性

スラグから再生されたフラックスを SAW で利用する場合, Fig. 4-9 に示すように, 溶融 池において溶融スラグから溶鋼への P 移行が懸念される. P は溶接に有害な元素であり, 例えば高温割れ^{23,24)}, PWHT 脆化^{25,26)}, 再熱割れ²⁷⁾の危険性を助長する. この危険性を 極力抑制するために, スラグ中の P を低減することが重要であると考えた.

第2章において溶接スラグから Fe を分離する方法として再溶融に言及したが, Pの除去 においても再溶融は優れた方法であると考えた.スラグ中の Pを M. S.粒子に移行させる のに必要な時間が十分に取れた場合には, Fig. 4-10 に示すようにスラグ中の Pを M. S 粒 子に集めることが可能であると考えた.再溶融の過程においては, M. S.粒子はマトリック スとの全界面エネルギーを低下させるために微細な M. S.粒子が合体して,より大きい M. S.粒子へ変化し,且つその個数は低減するであろうと推定した.大きくなった M. S.粒子 は溶融スラグとの比重差で溶融炉の底に沈むことが期待されるので,スラグからの分離も 容易に行えるのではないかと考えた.この仮説は第7章で実験的に検証する.







(a) M. S. Particles in SAW slag before remelting Diameters of M. S. Particles are about 1µm and P is not enriched in most of M. S. Particles

(b) M. S. Particles in SAW slag during remelting M. S. Particles grow and P enriches in them

(c) M. S. particles in SAW slag after remelting P enriches further and M. S. particles deposit on the bottom of a crucible.

Fig. 4-10 Schematic diagram of P removal from the matrix.

4-5 結言

本章では溶接ワイヤと母材の P 濃度を変化させた SAW で生成したスラグを用いて,ス ラグに含まれる P 濃度と P の分布を調査した.その結果として下記の結論を得た.

1) スラグに含まれる P は主として母材が供給元である.

2) スラグに含まれる P は主としてマトリックスと直径が大きい M.S.粒子に存在する.

3) Table 2-2 のフラックス A を使用して母材 P 濃度が 0.021mass%であったスラグ A とワ イヤ P 濃度が 0.019mass%であったスラグ C,及び同表のフラックス B を用いて母材 P 濃 度が 0.021mass%であったスラグ B とワイヤ P 濃度が 0.019mass%であったスラグ D を比 較すると、スラグ A とスラグ C の M. S.粒子に含まれる P はスラグ B とスラグ D のそれら よりも高濃度である.

4) スラグ A では少なくとも 2mass%超, 検量線の外挿参考値で最大 13mass%の P 濃度を 部分的に有する M. S.粒子が存在する.

5) スラグに P が濃化している場合, P 濃度を低減していない再生フラックスでは, 高温割 れ, PWHT 脆化, 再熱割れの危険性が助長されると考えられる. この危険性を極力抑制す るために, スラグの P 濃度を低減することが重要である. これを具現化する方法として, スラグの再溶融が有望である.

第5章 スラグ及び微小鋼粒子の結晶構造と方位関係

5-1 緒言

第3章では臭素メタノール法で得られた微小鋼粒子(Metallic Steel particle;以下 M. S. 粒子と記載)中の Ni 濃度と EPMA で解析された M. S.粒子の Ni 濃度が異なっていたこと から, Fe 蒸気と Ni 蒸気が均一に混合していない可能性に言及した. これは Ni の濃化が著 しい M. S.粒子の存在を示唆している. Ni が濃化した M. S.粒子はオーステナイト相として 存在している懸念がある. オーステナイト相の Fe は磁性を有しない. スラグからの Fe 除 去として提唱されている磁力選鉱の有用性を議論する観点から,本章ではスラグ A におい てはオーステナイト相の M. S.粒子が存在するか否かを確認するために,透過型電子顕微鏡 (Transmission Electron Microscope; TEM) を用いて M. S.粒子の結晶構造を電子線回折 により調査した.

また、第2章で結晶質スラグであるスラグ B において、M. S.粒子が Mg, Mn, Al, O が濃 化している部分に偏在していたことを示し、当該部分は Mg_xMn(1-x)Al₂O₄ である可能性を 議論した. MnAl₂O₄はフェライト相の Fe と格子整合性が良好であり、溶接金属において粒 内変態組織の生成核になり得るとの報告 ³⁶⁾がある.フェライト相の Fe と MnAl₂O₄ との間 のミスフィットは、Fe{100}//{100} MnAl₂O₄、Fe[100]//[110] MnAl₂O₄ の方位関係で 1.8% とされている ³⁶⁾が、M. S.粒子が偏在していた Mg_xMn(1-x)Al₂O₄ も MnAl₂O₄ と同様にフェ ライト相の Fe と格子整合性が良好であることは十分に考えられる. 第2章で確認された M. S.粒子は酸化物との界面エネルギーがより低くなる場所として Mg_xMn(1-x)Al₂O₄に偏在 したと仮定すると、M. S.粒子と Mg_xMn(1-x)Al₂O₄ との間にも溶接金属での議論と同様の方 位関係と低いミスフィット値が確認できるはずである.そこで、スラグ A と同様にスラグ B に関しても TEM を用いてスラグと M. S.粒子の方位関係を電子線回折で検証した.

5-2 実験方法

供試材料には第2章から第4章で議論した溶接スラグA及びBを使用した.本章では一回の試料調整で複数の M. S.粒子が観察できるように,平面試料調整を採用した.両スラ グにおいて透過型電子顕微鏡(TEM)の観察試料を採取する手順は梅村らの報告例 49)に 準拠した.スラグは断面を鏡面研磨した後に C を蒸着して導電性を確保し,走査型電子顕 微鏡(SEM)の機能を有する収束イオンビーム(FIB)加工機に挿入した.使用した FIB-SEM 複合装置は日立ハイテクノロジー社製の NB5000 である.

SEM により観察箇所を特定した後に、Fig.5-1(a)のように観察対象部分に C 保護膜を形成してから当該部分の周囲を Ga の FIB で除去した. 次に Fig.5-1(b), Fig.5-1(c)に示すように観察対象部分を FIB で切り離して取り出し, Mo メッシュに取り付けた. その後に、 FIBで薄膜試料に仕上げる手法を用い、Fig.5-1(d)に示すように最初に観察面に付着させた C 保護膜を除去して TEM 用試料を準備した. 対象視野は第2章で得られた M.S.粒子の平 均直径の近傍で決定した. 使用した TEM は電界放出型の走査型透過電子顕微鏡(STEM) であり、日本電子製の JEM-2100F を使用し、TEM の加速電圧は 200kV とした. M.S.粒子 及びスラグの結晶方位はナノビーム回折像 (NBDP) 又は制限視野回折像(SADP)で同定した.





Fig. 5-1 Sample preparation procedure for TEM analysis by FIB milling.

これはFig. 5-2に示すように制限視野回折方のみではM.S.粒子単独の回折像が得られない可能性を懸念したからである.M.S.粒子とスラグの方位関係は両者を包含するSADPによって同定した.

M.S.粒子及びスラグの元素分析はSTEMに附属のエネルギー分散型X線分析(EDS)を 用い,EDSのプローブ径は1nm又は制限視野全体とした.EDS分析装置は日本電子製の JED-2300Tを使用した.



Fig. 5-2 Schematic comparison between Nano-beam diffraction(a) and Selected area diffraction(b).

5-3 実験結果

<u>5-3-1 FIB 加工について</u>

スラグ A を例に挙げて観察対象視野を決定した SEM 画像と FIB 加工された薄膜の STEM画像を比較して示す. Fig. 5-3が示すように、本章で試みた薄膜試料の調整方法で意 図した M. S.粒子を TEM 用の薄膜試料として確保できた.





Fig. 5-3 Comparison between SEM image and TEM sample prepared by FIB milling, (a)SEM image, (b)TEM sample.

<u>5-3-2 スラグ A の TEM 解析結果</u>

走査型透過電子顕微鏡(STEM)を用いて観察されたスラグAの明視野(BF)像をFig. 5-4 に示す.解析対象はFig 5-4の1番から5番を任意に選んだ.BF像及びエネルギー分散型 X線分析(EDS)でFeとNiを分析したマッピング結果をFig. 5-5に示す.Fig. 5-5で得 られた粒子はFeを主成分としてNiが含有されていると確認できた.Fig. 5-5のNi濃度は 青の発色が濃厚なM.S粒子とそうでない粒子が混在しており,第3章で議論したように Fe蒸気とNi蒸気が均一には混在していないことを支持する結果が得られた.Niが濃化し ていると思われるM.S.粒子は0.2μmから0.3μm程度の直径であったが,STEM-EDSでは このような微小なM.S.粒子のNi濃度も明瞭に識別できた.



Fig. 5-4 STEM-BF image and M. S particle ID numbers on Slag A.



Fig. 5-5 STEM-EDS mapping results of Fe and Ni on slag A.

Fig. 5-4の STEM-BF像においてスラグ部分に白色斑点が一面に認められた.このため2 番のM.S粒子近傍で倍率を拡大して EDSマッピングを採取した結果を Fig.5-6に示す.当 該白色斑点は K, Al, Si の濃化部分であることを示しており,当該部分では Mn と Ca が欠 乏していることが示唆された.



Fig. 5-6 STEM-EDS mapping around Number.2 M. S. particle.
白色斑点部分とそうでない部分の結晶構造をナノビーム回折した結果(Nano-Beam diffraction pattern; NBDP)を FIG. 5-7 に示す.白色斑点ではない部分(A1),及び白色斑 点部分(A2)の双方において共に明瞭な回折像は得られず,両部分は非晶質構造であった. これは第2章で議論したスラグのX線回折結果(Fig. 2-6)と整合した.A1とA2における STEM-EDS 解析結果を FIG. 5-8 に定量表示する.Fig. 5-6 と同様の結果が確認できた.スラグ A は非晶質であるので,スラグからの明瞭な回折像は得られない.このためスラグを 含んで M. S.粒子を回折しても M. S.粒子の回折像にスラグが影響する懸念は無いと考え, 電子線回折は制限視野法で実施した.1番から5番の M. S.粒子に全て同一の入射角度で電 子ビームを照射した制限視野絞り(Selected area aperture; SAA)像を Fig. 5-9 に,それら から得られた制限視野回折像 (Selected area diffraction pattern; SADP) を Fig. 5-10 に 示す.



Fig. 5-7 NBDPs at A1 and A2 points.



Fig. 5-8 STEM-EDS analysis results at A1 and A2 points.



Fig. 5-9 SAA images of TEM analysis on Slag A.



 $[120]\alpha$ – Fe + Amorphous

Amorphous

Fig. 5-10 SADPs of M. S. particles on Slag A.



+Amorphous

Fig. 5-11 SAA image and SADP of Number 2 M. S. particle on Slag A.

スラグ A の M. S.粒子は回折された方位は全て相異していたか又は回折像が得られなかった.2番の M. S.粒子は Fig. 5-5 の結果から Ni が濃化していたので,オーステナイト相であった可能性を考えた.これを検証するため電子線の入射角度を変えて制限視野法で電子線回折を試みた.その結果を Fig. 5-11 に示す.Fig. 5-11 では明瞭なオーステナイト相の回 折像が得られた.1番から5番の M. S.粒子における EDS の信号を Fe と Ni の2元系に換算した結果を Table 5-1 に示す.2番の M. S.粒子は他の M. S.粒子よりも突出して Ni 濃度が高かった.

ID	Element	Fe				Flomont	Ni			
		Peak (keV)	Count	mass %	atomic %	Liement	Peak (keV)	Count	mass %	atomic %
1	Fe	6.398	54510	96.5	96.7	Ni	7.471	1740	3.5	3.3
2	Fe	6.398	35008	83.6	84.2	Ni	7.471	6121	16.4	15.8
3	Fe	6.398	53503	96.3	96.5	Ni	7.471	1836	3.7	3.5
4	Fe	6.398	54723	96.5	96.7	Ni	7.471	1753	3.5	3.3
5	Fe	6.398	21190	97.0	97.2	Ni	7.471	575	3.0	2.8

Table 5-1 Calculated content in Fe-Ni binary system form STEM-EDS intensities.

5-3-3 スラグ Bの TEM 解析結果

スラグ B の STEM-BF 像を Fig. 5-12 に示す. 解析対象は任意に選んだ ID 番号 1 番から 12 番の 12 個の M. S.粒子と a からh までの 8 か所のスラグ位置である. 黒色の番号で示した M. S.粒子はナノビーム回折のみ, 赤色の番号で示した M. S.粒子はナノビーム回折と制限視野回折の双方を実施した.

スラグ B の STEM-EDS マッピング結果を Fig. 5-13 に示す. Fig. 5-5 に示したスラグ A の STEM-EDS マッピングと比較すると, スラグ B では Ni が明瞭に濃化した M. S.粒子は存在していなかった. スラグ B の構成成分は主として Mg, Al, O であり, Mn と Ti も検出された. 第 2 章の EPMA 分析では M. S.粒子が偏在する位置に Ti は検出されなかったが,本章の結果とは異なった. Ti の濃度に関しては EDS のピーク高さを用いて本章で後述する. Ca, Si, は極めて少ない面積で検出されたが,当該部分を除く薄膜のほぼ全面積では検出されていない. また, スラグ A で見られたような白色斑点もスラグ B では認められなかった.

2μm

Fig. 5-12 STEM-BF image, M. S particle ID numbers and analysis points on Slag B.



Fig. 5-13 STEM-EDS mapping on Slag B.

第 2 章ではスラグ B の M. S.粒子は界面エネルギーのより低い場所として MgxMn(1-x)Al2O4の部分に偏在した可能性を議論した.M. S.粒子とスラグの方位関係を明 確にするため M. S.粒子単独,スラグ単独,双方の方位関係を個別に解析した.まず,M. S. 粒子について結晶構造,結晶方位をナノビーム回折で解析した結果,及び同位置での EDS 成分分析結果を Fig. 5-14 に示す.



Fig. 5-14 NBDPs and EDS results on M. S. particles in slag B.



Fig. 5-14 NBDPs and EDS results on M. S. particles in slag B (continued).

Fig. 5-14 の EDS 分析結果が示すように、5 番を除いて M.S.粒子単独の電子線回折像を 得ることができた.5 番は EDS 分析にスラグの成分が検出されたが、電子線回折像はフェ ライト相の Fe を明瞭に示した.全ての M.S.粒子には同一角度で電子線を入射したが、当 該の 12 個の M.S.粒子で 10 個が[001]α-Fe の回折像を、1 つが[011]α-Fe の回折像を、1 つが[001]α-Fe と[011]α-Fe の複合回折像を示した.

次にスラグの結晶構造,結晶方位,EDS分析結果を Fig. 5-15 に示す. (a)から(h)のスラ グも同一角度で電子線を入射したが,8か所全てにおいて[001]MgAl₂O₄の回折像が得られ た.EDS分析では Mn と Ti のピークが極微小に検出された.Mn と Ti では Mn のピークが より明瞭であるが,Ti, Mn 共にスラグを構成する主要元素ではないと判定できた.これら の結果から,本章で観察したスラグは MgAl₂O₄に Mn 酸化物と Ti 酸化物が極微量個溶し た Mg_xMn_yTi(1-x-y)Al₂O₄ と考えた.



Fig. 5-15 NBDPs and EDS results on slag points shown in Fig. 5-12.



Fig. 5-15 NBDPs and EDS results on slag points shown in Fig. 5-12 (continued).

次に M.S.粒子とスラグの両方を包含するように設定した制限視野絞り像を Fig5-16 に, それによって得られた制限視野回折像を Fig5-17 に示す.



Fig.5-16 SAA images of TEM analysis on Slag B.



Fig. 5-17 SADPs of M. S. particles on Slag B.

Miller index of α -Fe Miller index of MgAl₂O₄ $\begin{bmatrix} 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \alpha - Fe // \begin{bmatrix} 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} MgAl_2O_4$ $(0 & 2 & 0)\alpha - Fe // (4 & 4 & 0)MgAl_2O_4$ $(1 & 1 & 0)\alpha - Fe // (4 & 0 & 0)MgAl_2O_4$ スラグと M.S.粒子の両方を包含した制限視野解析は 2番,3番,6番,7番,9番,12番で実施したが、その全てにおいて M.S.粒子と Mg_xMn_yTi_(1-x-y)Al₂O₄の間で B-N (Baker-Nutting; B-N)の方位関係が認められた.

5-4 考察

<u>5-4-1 オーステナイト相の M. S. 粒子</u>

スラグAにおける2番のM.S.粒子はオーステナイト相であり約16mass%に相当するNi濃 度であった.Ni濃度が約40mass%程度までのFe-Ni2元系平衡状態図は約400℃以上の温度 範囲において1987年に確立されている⁵⁰⁾.しかしながら,当該組成範囲の室温における平 衡状態図は現在においても議論が続いている⁵¹⁻⁵³⁾.その理由はFe原子とNi原子の拡散速 度が極めて遅いためであり,300℃において原子1つのジャンプが発現するのに10⁴年以上 の時間を要するとされているからである⁵¹⁾.1℃の冷却に10⁶年の時間を要する隕石を用い た調査結果でも,室温におけるFe-Ni系の状態図は準平衡状態とされており⁵¹⁾,室温での 平衡状態図は現時点では確立してしない.このため,Fig.5-11で示したスラグA-2番のM. S.粒子で確認されたオーステナイトが安定相か否かは議論の余地がある.しかしながら, Niが濃化したことがオーステナイト相の発現に影響したことは定性的には妥当であると 考えた.

森らはスラグからFeを除去することが重要であるとし、その方法として磁力による選鉱 を提唱している^{16,17)}.しかしながらオーステナイト相のM.S.粒子は磁性を有しない.第3 章の議論から、Niが含有されたワイヤを用いなければM.S.粒子にもNi濃化は発現しない と考えることも可能ではある.しかしながら、種々のワイヤを使用したSAWのスラグを回 収してフラックスへ再生する自由度を確保しようとすると、例えば海浜耐候鋼に使用され る溶接ワイヤにはNiが3%含まれている場合がある⁵⁴⁾.このため、オーステナイト相のM. S.粒子もスラグから除去できる方がより好ましいと考えられ、スラグの再生処理における M.S.粒子の除去には磁力選鉱より再溶融の方が優れていると判断した.

5-4-2 M. S. 粒子の結晶方位

スラグ A の M. S.粒子に関しては互いに同一の回折方位は得られなかったことから、 個々の M. S.粒子は異なる結晶方位でスラグ中に存在していたと考えた. これはスラグ A が 非晶質 であることと整合した. 一方でスラグ B においては M. S.粒子と **Mg_xMn_yTi_(1-x-y)Al₂O₄は B-N の方位関係を有していた. Bramfitt が提唱している式 5-1⁵⁵⁾** に基づいて両者のミスフィット値を計算した結果を Table5-2 に示す.

$$\delta_{(hkl)_{n}}^{(hkl)_{s}} = \sum_{i=1}^{3} \frac{\frac{\left| (d_{[uvw]_{s}^{i}} \cos \theta - d_{[uvw]_{n}^{i}}) \right|}{d_{[uvw]_{n}^{i}}}}{3} \times 100 \qquad (\text{\pounds 5-1)}$$

M. S. praticle ID	Misfit value (%)
2	0.23
3	0.12
6	0.55
7	0.24
9	0.48
12	0.16

Table 5-2 Calculated misfit values with the equation (5-1).

何れの M. S.粒子においても Mills の報告例 ³⁶⁾と同様の低いミスフィット値が確認され, 第2章 2-4-3節で議論した仮説は妥当であったと証明された.

<u>5-4-3 M. S粒子と溶融スラグの界面的考察</u>

スラグA,スラグBの両方において,M.S.粒子はほぼ球形に近い形状で観察された.溶 融Feの表面張力はOやSの吸着で低下するが概ね1700mN/mから1100mN/mである⁵⁶⁾. 一方,溶融スラグの表面張力は成分系によっても異なるが概ね200mN/mから700mN/m であり⁵⁶⁾,両者を比較するとFeの表面張力がより支配的であると推定できる.即ち,M.S. 粒子が光学顕微鏡,SEM,EPMAで球形として観察されたのは,溶融スラグ中でM.S.粒子 の全界面エネルギーを極力少なくするように球形で凝固したためと考えた.

M. S.粒子の凝固は成分が正確に同定できないので困難であるが、ほぼ球形で凝固した ことから先に M. S.粒子が凝固して、その後にスラグが凝固したと考えた.

熱力学計算ソフト FactSage ver6.4 を使用してこの仮説の妥当性を検証した. Table5-3 は計算に使用した成分である. Table5-3 はスラグ B から微量成分である K, Fe, P, S, C を 除いて酸化物の成分値を設定した.

Table 5-3 Chemical composition for thermodynamic calculation

SiO ₂	Al ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	TiO ₂	CaF₂	Total
16	35	7	6	9	17	10	100

by FactSage (mass%).



Fig 5-18 Calculation results of slag solidification.

Fig.5-18 ではスピネル(MgAl₂O₄)が晶出する温度が 1560℃と計算された.温度とスピネルの化学組成の関係を計算した結果を Fig.5-19 に示す.Fig 5-18, Fig 5-19 を計算した熱力 学データベース FTOxid の範疇では、スピネル相中の Mn, Ti 成分は計算できないので、これらの成分の濃度は O として計算されている.このため、第2章 2-4-3 節及び Fig. 5-13 で 議論したスピネル中の Mn, Ti 成分は Fig 5-19 では表示されていない.



Fig 5-19 Calculated relationship between temperature and mole fraction ratio among Mg, Al, and O in spinel.

Fig. 5-19 はスピネルが生成した直後は Mg が欠乏しており,温度が低下するにしたがっ て MgAl₂O₄の組成となると示唆された. MgAl₂O₄から Mg が欠乏した状態での格子定数は 知見が無い.しかしながら,スピネルと M. S.粒子の双方が溶融状態から温度が低下する 過程においてスピネルが先行して晶出し,溶融状態の M. S.粒子が固相のスピネルに接触 したと考えると,スピネルの結晶方位と整合するように M. S.粒子がエピタキシャルに凝 固したことは矛盾なく説明できる.溶接においても,溶接熱影響部の結晶方位に整合する ように溶接金属がエピタキシャル成長する ^{57,58)}ことから類推すると,スラグ B において M. S.粒子とスピネルの間に発現した格子整合性の理由は M. S.粒子のエピタキシャル成長 であるとする仮説は十分に可能性があると考えた.

5-5 結言

本章ではスラグを FIB で薄膜試料とし、当該資料の TEM 解析によって以下を知見した. 1) M. S.粒子は主としてフェライト相であったが、スラグ A にはオーステナイト相の M. S. 粒子も存在する.

2) フェライト相の M. S.粒子と比較して、オーステナイト相の M. S.粒子には Ni が濃化しており、大きさはより小さい.

3) スラグ B では M. S.粒子を取り囲む酸化物は Mg_xMn_y Ti (1-x-y) Al₂O₄の成分を有すると

推定され, スラグ B では M. S.粒子と酸化物との間には B-N (Baker-Nutting) の方位関係 を有する.

第6章

サブマージアーク溶接のヒュームとスラグに存在する微小鋼粒子の比較

<u>6-1 緒言</u>

第2章において, SAW のスラグには Fe を主成分とする金属状態の粒子(Metallic Steel 粒子;以下 M. S.粒子と表記)が多数存在していたこと,及び M. S.粒子の平均直径が 1µm 以下であることから M. S.粒子の生成は Fe 及び合金成分の蒸発に起因している可能性が高 いと考えられることを示した.第3章においては M. S.粒子が生成する際の発生元は溶接 ワイヤであり,母材ではないことを明確にした.

しかしながら, M. S.粒子がヒュームに由来して形成されていることは間接的な議論に留 まっており, 直接的には検証できていない. そこで本章では JIS に規定されたヒューム発 生量の計測手法 ⁵⁹⁾を参考にして, M. S.粒子とヒュームを直接的に比較した. 準拠ではなく 参考と表記したのは, 当該 JIS 規格は被覆アーク溶接とガスシールドアーク(GMAW)溶接 を対象としており, SAW は適用範囲として規定されていないためである.

6-2 実験方法

使用した母材は JIS の SM490 鋼板であり,使用した母材とワイヤの成分を Table 6-1 に 示す. SAW フラックスは第2章から第4章のフラックス A (Table 2-2) を使用した.フラ ックス B(Table 2-2)も実験を試みたが,SAW で発生するヒュームが極端に微量であり,解 析に必要なヒューム量を得ることが困難であった.このため,本章ではフラックス A のみ を選択して実験に供した.溶接条件を Table 6-2 に示す.実験装置は溶接機,発生したヒュ ームを捕集するためのチャンバーと吸引ポンプ,鋼板を乗せた台車で構成された ⁵⁹⁾.固定 されたチャンバーと溶接トーチの下を台車上の供試鋼板が移動する仕組みである.吸引ポ ンプでチャンバー内の空気を吸引し,チャンバーと吸引ポンプの間に挿入された濾紙にヒ ュームを捕集した.

溶接機は直流定電圧のガスシールド溶接用の溶接機を使用した.本章の実験では SAW 及び GMAW でヒュームを採取し FE-TEM でサイズ,形状,成分を解析した.また SAW で は生成したスラグを採取して第5章と同様の手法を用いて FE-TEM で解析した.Table 6-2 の条件でアークを1分間発生させ,アーク終了後も吸引ポンプを285秒間(4分45秒間) 稼働させてチャンバー内に滞留していたヒュームを濾紙に捕集した.ヒュームの捕集に使

用した濾紙は ADVANTEC 社製の GB-100R でありグラスファイバー系の濾紙を使用した. グラスファイバー系の濾紙を選定した理由は,溶接時にスパッタが発生した際に濾紙が燃 えないようにする安全上の理由からである.

ヒュームを捕集した濾紙はエタノールに浸漬して 7200 秒(2 時間) 超音波振動を与えて, ヒュームを分散させた. 超音波分散の後に濾紙をエタノール溶媒から取り除き,得られた エタノール溶媒を蒸発濃縮させてヒュームの TEM 観察用試料を準備し,これを Cu 製グリ ッドに採取して TEM 解析に供した.

Table 6-1 Chemical compositions of welding wire and base metal plate (mass%).

	С	Si	Mn	Р	S	Cu	Ni	AI	Ti	Balance
Welding Wire	0.05	0.42	1.04	0.004	0.005	0.25	3.51	0.01	0.05	Fe and impurities
Base Metal	0.11	0.25	1.36	0.015	0.003	0.15	0.01	0.01	<0.005	Fe and impurities

Table 6-2 Welding conditions.

Welding method	Current (A)	Voltage (V)	Travel speed (mm/s)	Arc energy (kJ/mm)	Wire extension (mm)	Current polarity	Shield
SAW	280	33	4.2	2.2	18	DCEP	Flux A
GMAW	280	33	4.2	2.2	18	DCEP	CO ₂ gas

<u>6-3 実験結果</u>

得られた SAW 試験体の外観写真をスラグ剥離の前後において Fig. 6-1 に示す.スラグ 剥離性及びビード外観は良好であった.このため溶接は問題なく正当に実施できたと判断 した.濾紙の重量変化,即ちヒュームの発生量を Table 6-3 に示す.SAW のヒューム発生量 は GMAW の約 1 割であった.



Fig. 6-1 Appearance of slag and weld metal.

	Weight o	of filter	Difference of filter weight		
Welding method	After welding (mg)	Before welding (mg)	(Collected fume amount) (mg)		
GMAW	5314	4838	476		
SAW	4942	4891	51		

Table 6-3 Comparison of collected fume amount between GMAW and SAW.

溶接前後における濾紙の外観写真を Fig.6-2 に示す.溶接開始前では濾紙は白色であったが,溶接後はヒュームが付着して濾紙の色が変化した.その程度は GMAW の方が SAW より明瞭に変化しており,補修されたヒューム重量と定性的傾向が整合した.濾紙に捕集された SAW ヒュームの TEM 写真を Fig. 6-3 に示す.SAW におけるヒュームはこれまでに報告されているヒュームの形状やサイズ ^{60, 61)}と類似であった.



Fig. 6-2 Appearance of glass fiber filter before and after welding.



Fig. 6-3 STEM-BF image of SAW fume.

Fig. 6-3 の(a)から(c)に示すヒュームの 1 次粒子において電子線回折像と EDS 成分分析 結果を Fig. 6-4 に示す.電子線回折はナノビーム回折像(NBDP)で同定した.



Fig. 6-4 NBDPs and EDS results of SAW fume.

	Table 6-4	Calculated	content in	Fe-Ni	binary	system	for	STEM	·EDS	intensitie
--	-----------	------------	------------	-------	--------	--------	-----	------	------	------------

Desitor		Fe K				Ni	К	
Positon	Peak (keV)	Count	mass%	atomic%	Peak (keV)	Count	mass%	atomic%
а	6.398	2062	97.6	97.8	7.471	44.3	2.4	2.2
b	6.398	1549	97.2	97.3	7.471	39.9	2.8	2.7
с	6.398	1807	97.6	97.7	7.471	39.1	2.4	2.3

濾紙に捕集された SAW ヒュームは Fe-Si-Mn 系の酸化物であり, ワイヤ及びフラックス成 分が検出された. Na はフラックスに含有されていないが濾紙の成分から, C は Cu 製グリ ッドの有機物薄膜から検出されたと考えた. Fig. 6-4 の EDS 分析結果には Ni の明瞭なピ ークが表示されていない. このため, Fe-Ni の 2 元系に換算した EDS 分析の結果を Table 6-4 に示す. Table 6-4 では, SAW のヒュームにはワイヤ成分である Ni が TEM の EDS に よって検出され, Fe-Ni の 2 元系換算では約 2 から 3mass%の Ni 濃度が確認できた. こ の Ni 濃度はワイヤに含有されている Ni 濃度と近い値であった. SAW で捕集されたヒュー ムに Ni が含有されていることを他の分析方法でも検証すべく, フィルターのヒューム付 着面を蛍光 X 線で定性分析した結果を Fig. 6-5 に示すが, ヒュームには Ni が検出された.



Fig. 6-5 Fluorescent x-ray analysis results of SAW fume and glass fiber filter.



Fig. 6-6 BF image of SAW slag and M. S. particle ID numbers.

次に SAW で生成したスラグを第5章と同様の方法で TEM 解析した結果を示す. Fig. 6-6 にスラグから採取した薄膜を観察した明視野像(BF像)を示す. 解析対象は任意に選んだ 1番から4番までの M. S.粒子である. M. S.粒子の電子線回折結果と EDS 分析結果を Fig. 6-7 に示す. M. S.粒子は第5章と同様に,フェライト相とオーステナイト相の M. S.粒子が 検出された. 電子線の入射方向は回折像が得られるように個々の M. S.粒子で調整したた め,同一の入射方向ではなかった.また,全ての M. S.粒子において Fe が主成分であった. SAW のヒュームと同様に Fe-Niの2元系に換算した EDS 分析の Ni 濃度を Table6-5 に 示す.本章で確認されたオーステナイト相の M. S.粒子も Ni が高濃度であり,且つ M. S. 粒子の直径が小さかった傾向は第5章と共通していた.



[111]α-Fe



[001]a-Fe



[111]a-Fe



 $+[01\overline{1}]\gamma$ -Fe (Twin)



Fig. 6-7 NBDPs and EDS results of M. S. particles.

Desiter		Fe K			Ni K			
Positon	Peak (keV)	Count	mass%	atomic%	Peak (keV)	Count	mass%	atomic%
1	6.398	23928	98.8	98.9	7.471	251	1.2	1.1
2	6.398	24422	98.6	98.6	7.471	319	1.4	1.4
3	6.398	29395	98.7	98.7	7.471	349	1.3	1.3
4	6.398	33891	78.9	79.7	7.471	8056	21.1	20.3

Table 6-5 Calculated content in Fe-Ni binary system for STEM-EDS intensities.

6-4 考察

<u>6-4-1 ヒュームと M. S. 粒子の直接比較</u>

本章で確認された SAW のヒュームは他の溶接方法でこれまでに確認されたヒュームと 形状や大きさが類似していた^{60,61)}.また,ヒュームとフェライト相の M.S.粒子において, TEM-EDS で検出された Ni 濃度を Fe-Ni の 2 元系で比較すると比較的近い Ni 濃度が認め られた.これによって, M.S.粒子はヒュームが溶融スラグ中に捕捉されて形成されたこと がより明確に確認できた.

6-4-2 微小粒子における凝固点降下

M. S.粒子はほぼ全数が球形に近い形状で観察されている.この理由は, M. S.粒子が溶融スラグ中で凝固する際に周囲の溶融スラグとの全界面エネルギーを極力低減するように 球形になったためと考えた.

微粒子においては融点が降下するとの報告例がある. ヒュームを構成する一次粒子は直径が約 5nm-20nm 程度の円形で観察された. ここでは, この大きさでの融点降下を考慮しても M. S.粒子が溶融スラグ中で凝固できたか否かを考察する. Yang らは分子動力学による計算を試み, Fe の微小粒子における融点を式 6-1 のように報告している 62).

$$T_m(N) = 1954.6 - 6052.6 \times N^{\frac{-1}{3}} \quad (\vec{x} \ 6-1)$$

Tm(N): Melting temperature of Fe

N: Number of atoms

アボガドロ数を 6.02×10²³個,鉄の原子量を 55.85,鉄の比重を 7.87 として式 6-1 を用い,鉄を球体と見做して球体の直径と融点の関係を計算した結果を Fig. 6-8 に示す.



Fig. 6-8 Relationship between diameter and calculated melting point on M. S. particles.

Fig. 6-8の計算結果は直径が 20nm 程度まで成長した時点で融点降下の影響はほぼ無視で きることを示唆した. M. S.粒子が溶融スラグ中で形成される過程においては, ヒュームの 1 次粒子は溶融スラグとの界面エネルギーを低下させるように, 溶融スラグに捕捉された 直後から 1 次粒子同士は速やかに合体すると考えた. Fig. 2-11 では M. S.粒子の直径最頻 度値が約 1µm, 検出できた最小の M. S.粒子直径が 130nm であった. Fig. 2-11 は上記の考 え方を支持したと考え, サイズによる M. S.粒子の融点降下は考慮する必要がないと判断 した.

<u>6-5 結言</u>

SAW 及び GMAW で捕集されたヒュームを直接的に比較した結果,以下の結論を得た.

1) SAW においても大気に放出されるヒュームは発生しており,その発生量は GMAW の約 1 割である.

2) SAW で捕集されたヒュームと M. S.粒子にはワイヤ成分である Fe と Ni が共に観察された. このことは, M. S.粒子はヒュームが溶融スラグに捕捉されて生成したと考えた第2章の議論, それらの発生元が母材ではなく溶接ワイヤであったとした第3章の知見を支持している.

第7章 スラグ再生利用の工業化へ向けた提言

7-1 諸言

従来の知見ではスラグの Fe を除去する方法として磁力選鉱が提唱されているが 16.17), 第2章,第4章,第5章では磁力選鉱よりも再溶融の方がスラグの再生方法として適して いる可能性を提言した.その理由は M.S.粒子が極めて微細であり(Fig. 2-11),磁石へ付着 させるにはスラグを M.S.粒子と同等の大きさまで粉砕する必要があると考えた.もう一 つの理由としては M.S.粒子がスラグの特定成分の部分に偏在している場合があり(Fig. 2-12),磁力選鉱した場合にはスラグの成分が変化する可能性があると考えた.更に,オー ステナイト相の M.S.粒子(Fig.5-11)は磁性を有しないので,磁力選鉱は不可能である. そこで本章では,磁力選鉱に代替するスラグの再生方法としてスラグの再溶融を検討した. 第4章では再溶融時にスラグ中の Pを M.S.粒子に移行させる手法で,Fe と同時に P も低 減できる可能性を示した.本章ではスラグ中の Fe のみならず P の低減も検討する.

7-2 実験方法1(少量溶解による実験)

供試スラグの成分を Table 7-1 に示す.スラグ E とスラグ F はそれぞれフラックス A と フラックス B を用いて第2章の SAW と同一条件(Table 2-3)のビードオンプレート溶接で 作製した.両スラグの成分は第2章と同様の手法で求めた.本章では Fe と Pの除去に注目 しているので, Table 7-1 にはこれらの元素と C の分析値を示す.スラグの再溶融は黒鉛坩 堝を使用して行うので,坩堝成分が影響していないことを確認するために C の成分分析を 実施した.黒鉛坩堝の C 濃度は 99.9mass%であった.

Slag ID	Flux used for SAW	*1 T. Fe	*2 M. Fe	С	*3 T. P
E	А	3.57	0.92	0.02	0.010
F	В	1.79	0.77	0.02	0.007

Table 7-1 Content of Total Fe, Metallic Fe, C, and Total P of SAW slag (mass%).

*1 T. Fe; Total Fe

*2 M. Fe; Metallic Fe

*3 T. P; Total P



Fig. 7-1 Schematic diagram of remelting experiments 1.

使用した黒鉛製坩堝の大きさは外径 60mm,内径 44mm,内部高さ 150mm,底の厚さ 10mm(坩堝全体の高さ 150mm+10mm=160mm)であった.この内部に粉砕されたスラ グ試料を 280g 挿入し,室温から加熱した.再溶融に使用した実験装置の概略図を Fig 7-1 に示す.加熱は炉体の下部から上部へ向けて Ar ガスを 0.331/s (毎分 20 リットル)で流 しながら実施した.

第4章の検討より、スラグからPを除去するには極力高温であることが好ましいと考え、 設備の能力上限である1500℃に再溶融温度を設定した.1500℃に達した時点を再溶融開 始時刻とし、そこから起算してスラグEでは1800s(0.5h)、3600s(1h)、5400s(1.5h)、 7200s(2h)と再溶融時間を変化させ、スラグFは1800s(0.5h)の再溶融を実施した.所定 の時間で再溶融が完了した後はArガスを流した状態で炉体への通電を停止して加熱を止 め、そのまま室温まで放冷して坩堝を取り出した.C坩堝は余剰な高さを除去するために 底板を含んで90mmの高さに切断した.切断後の坩堝は東芝製のTOSCANER 24500twin で3D-X線検査を行い、得られた画像をVolume Graphics製ソフトウェア VG Studio MAX 2.2 で3次元構成した.再溶融されたスラグの中心部分から成分分析、X線回折、溶融 挙動観察に供するスラグ試料を切り出し、残部は粉砕して磁選で鋼粒(実験結果に後述) を採取した.鋼粒は粉砕して成分分析とX線回折に供した.

7-3 実験結果1(少量溶解の実験結果)

試料の挿入状況及び 1800s (0.5h)で再溶融した後の外観を Fig. 7-2 に示す. 挿入した試料は再溶融が確認でき,粉末形状の試料は残存していなかった. 3D-X線で非破壊検査した結果を画像処理して得られた結果を Fig. 7-3 に示す. Fig. 7-3 では鋼粒のみを抽出して選択的に表示した. スラグ E では坩堝の側壁に多くの鋼粒が付着していたが,スラグ F では鋼粒の側壁への付着は極めて限定的であり,大半は坩堝地面へ沈んでいた. 何れの再溶融スラグも,スラグ中心部分には鋼粒は確認できなかった. スラグ E を 7200s で再溶融した直後に黒鉛製の柄杓で内部の溶融スラグを取り出した坩堝を Fig. 7-4 に示す. Fig. 7-3 の結果と同様に坩堝の側壁には鋼粒が付着しており, 3-D X 線の検査結果は妥当であった.

Slag ID	Before Remelting	After Remelting
E		
F		
		— 10mm

Fig. 7-2 Appearance of slag sample before and after 1800s remelting.



(a) - (d) Slag E, Remelting time 1800, 3600, 5400, 7200 s respectively (e) Slag F, Remelting time 1800s

Fig. 7-3 Results of 3-D X ray inspection of remelted slag.



Fig. 7-4 Appearance of C crucible inside after removing molten slag E, Remelting time 7200s.

スラグ試料を切り出した残部を粉砕及び磁選して得られた鋼粒の外観と採取重量を Fig. 7-5 に示す.

Sla	Slag F	
1800sec. Melting 9.0 g	3600sec. Melting 10.7 g	1800sec. Melting 2.3 g
	50 60 70 80 90 100	78930123
5400sec. Melting 11.7 g	7200sec. Melting 9.2 g	

Fig. 7-5 Appearance of steel grains by magnetic separation.

Fig. 7-5に示した鋼粒の成分を湿式分析した結果をTable 7-2に示す. この分析結果よりス ラグを再溶融して得たれた金属粒は Fe を主成分とする鋼であることが確認でき,これを 鋼粒と表記することは妥当であった.

ID	Remelting time	С	Si	Mn	Ρ	S	Cr	w	*1 T. Fe	*2 M. Fe
Slag E	1800s (0.5h)	5.74	1.05	9.64	0.15	<0.002	0.10	0.03	81.4	81.4
	3600s (1.0h)	7.11	1.76	16.70	0.14	<0.002	0.13	0.10	73.3	73.0
	5400s (1.5h)	6.69	3.25	26.20	0.12	<0.002	0.13	0.16	63.0	62.7
	7200s (2.0h)	7.68	4.30	30.00	0.11	<0.002	0.10	0.21	57.5	56.0
Slag F	1800s (0.5h)				0.07					54.8

Table 7-2 Chemical compositions of steel grains obtained by magnetic separation (mass%).

*1) T. Fe; Total Fe

*2) M. Fe; Metallic Fe

スラグ F は得られた鋼粒が 2.3g と小量であったので, Metallic Fe と P のみしか成分分 析が実施できなかった.全ての鋼粒には P の濃化が確認できた.

スラグ E から得られた鋼粒の X 線回折結果を Fig.7-6 に示す.フェライト相の Fe, セメ ンタイト, グラファイトが共通して検出され, 7200s (2h)溶融したスラグのみからα相の Mn が検出された.スラグ F の鋼粒は全て成分分析に供したので, X 線回折結果は得られな かった.

再溶融されたスラグの成分分析結果をフラックス成分と比較して Table 7-3 に示す.再 溶融後のスラグは溶接前のフラックスとほぼ同一の成分を有していた.スラグ E,スラグ F 共に懸念された P は分析可能下限値の 50ppm 以下に抑制されており,再溶融によって P の除去が良好に達成できた.また,Feも再溶融によってフラックスと同等まで低減できた. 成分の観点では,再溶融されたスラグはそのままの状態,又は必要に応じて極軽微な成分 調整でフラックスとして再生利用できると考えた.

溶接の前後でフラックスとスラグは主要成分が変化しないことを第2章で示したが (Fig.2-5),溶接時のアークによる溶融は極めて短時間の現象である.一方,本節での実験 は1500℃の溶融でありアークに比較すると遥かに低温であるが溶融時間が長い.



Fig. 7-6 X ray diffraction results of steel grains from slag E.

このため Fig. 2-14 で検討したような沸点の低い元素(F, K, Mg, Ca) は再溶融処理で成 分値が大きく減少することを懸念したが、本節の検討範囲ではこの懸念は発現しなかった. 1800s で再溶融されたスラグ E とスラグ F の広角 X 線回折結果を Fig. 7-7 に示す.双方の 再溶融スラグは結晶相が検出された.第2章ではフラックス A が非晶質であり、フラック ス B が結晶質(Fig. 2-6)であった. X 線回折の結果が異なった原因は冷却速度に起因すると 考えた.これに関しては次の考察で議論する.

ID	Remelting time	Si	AI	Mn	Mg	Ca	Ti	F	*1 T. Fe	*2 M. Fe	*3 T. P	к	с	s	Balance
Slag E	1800s (0.5h)	20.6	2.0	35.2	1.1	3.4	0.1	1.8	0.65	0.24	<0.005	1.2	0.03	0.032	O and impurities
	3600s (1.0h)	20.6	2.1	35.0	1.1	3.4	0.1	1.7	0.39	0.19	<0.005	1.2	0.03	0.032	
	5400s (1.5h)	20.8	2.1	34.7	1.1	3.4	0.1	1.8	0.23	0.09	<0.005	1.2	0.02	0.034	
	7200s (2.0h)	20.9	2.1	34.3	1.1	3.5	0.1	1.8	0.17	0.06	<0.005	1.2	0.03	0.036	
Flux A		20.1	1.9	34.6	1.2	3.3	0.2	1.9	0.92	0.12	<0.005	1.1	0.01	0.039	
Slag F	1800s (0.5h)	6.8	17.7	5.3	4.1	11.1	9.2	5.5	0.19	0.08	<0.005	1.0	0.04	0.017	O and impurities
Flux B		7.6	16.4	4.9	3.7	11.9	10.4	5.4	0.44	0.07	<0.005	1.2	0.02	0.009	

Table 7-3 Comparison of chemical compositions between remelted slag and original flux (mass%).

*1) T. Fe; Total Fe

*2) M. Fe; Metallic Fe

*3) T. P; Total P



Fig. 7-7 X ray diffraction results of 1800s remelted slag E and F.

7-4 考察-1 (少量溶解実験の考察)

<u>7-4-1 スラグの再溶融時間と Fe 除去</u>

スラグ E において, 再溶融スラグで分析された Total Fe と Metallic Fe の両濃度と再溶 融時間の関係を Fig. 7-8 に示す. 同図の再溶融時間ゼロは Table 7-1 に示した再溶融前の Total Fe と Metallic Fe の値をプロットした.



Fig. 7-8 Relationship between remelting time and Fe content of slag E.

Fig. 7-8から再溶融の初期段階で Feの除去は急速に進み,1800s後(0.5h後)は緩やかに
Feの除去が進んだことが示唆された.溶接に供したフラックスAの Total Fe 濃度が
0.92mass%, Metallic Fe が 0.12mas%であることから,本実験では Total Fe 及び Metallic
Fe 共に 1800s(0.5h)の再溶融時間で SAW 使用後のスラグは SAW 使用前のフラックスと
ほぼ同等まで Fe を除去することができた.本章の実験のように静的な再溶融においても
1800s(0.5h)のような比較的短い時間で Fe が除去できたことから,スラグの再溶融は工業
的な応用が十分に可能である再生方法であると判断した.

7-4-2 再溶融によるスラグ中のPの除去

第4章ではスラグ中の M. S.粒子に Pを移行させて Pをスラグから除去する手法を提案 した. Fig. 7-8 と Table 7-3 において, 1800s (0.5h)の再溶融で Fe が溶接前のフラックスと 同等まで除去できていることは, Table 7-3 に示した全ての再溶融スラグで Pが分析限界以 下まで十分に除去できたことと整合した.

Table 7-2 に示すように、スラグ E から得られた鋼粒には 0.11 - 0.15 mass%で P が濃

化していると確認できた.第4章で議論したように、スラグに含有されていた Pが再溶融 によって鋼粒へ移行したためと考えたが、これに対する反論として当該の Pが黒鉛坩堝か ら混入したと仮定した場合を検証する.黒鉛坩堝に含有された Pは最大で 0.1%と仮定し、 Table 7-2 に示された C量は全量が黒鉛坩堝から鋼粒へ移行したと仮定する.鋼粒の Cの 分析値が 5.74 - 7.68 mass%であるので、これに 0.001 を乗じた値である 0.006- 0.008 mass%が黒鉛坩堝から鋼粒へ移行した最大 P濃度と推定できた.Table 7-2 に示されたスラ グ Eの P 濃度分析値は最少でも 0.11mass%であり、黒鉛坩堝からの移行を想定した P 濃 度と比較して 10 倍以上の差異が認められた.即ち、Table 7-2 に示された鋼粒の P は黒鉛 坩堝からもたらされたものではないと結論付けられ、スラグの P が鋼粒に移行したと認め られた.

7-4-3 鋼粒が磁選できた理由

Table 7-2 に示した鋼粒の成分は Mn が約 10-30%含有されていた. Mn はオーステナイト 安定化元素であるため,室温でオーステナイト構造の Fe が生成すると磁石に付着しない はずであるが,実際には鋼粒は磁選で容易に粉砕スラグから選別できた. Fig. 7-6 の広角 X 線回折では何れもフェライト相の Fe とセメンタイトが確認されたが,セメンタイトは室 温では強磁性であるとの報告 63)があるため, Fe と同様に磁石への付着できたと考えた.

7200s 再溶融したスラグ E から得られた鋼粒からは α -Mn が検出された. Fe-Mn 系の 2 元系状態図は 400℃以上の温度域で報告例 ⁶⁴⁾があるが, 400℃より低い温度範囲では報告 例が見当たらない. このため当該鋼粒で検出された α -Mn が平衡状態図と比較して妥当か 否かは現段階では判断できない.

再溶融によって生成した鋼粒は坩堝に付着していたが,再溶融スラグを出湯して排出す る際に鋼粒が一緒に流れ出る危険性は考慮しておかなくてはならない.出湯時に鋼粒が一 緒に排出されても,Fe や Fe₃C は磁選で除去できると考えたが,α-Mn は磁性を有しない ため磁選では除去できない.このため過剰に長時間の再溶融はα-Mn が再生フラックスに 混入する危険性を助長するため,再溶融時間は必要最小限に留めるべきであるとの指針を 得た.これは生産性の観点からも経済的に合理性を有すると考えた.

102
7-4-4 再溶融スラグの結晶相

本章の再溶融スラグは溶接前のフラックスと成分がほぼ同一であるのに Fig. 7-7 の広角 X線回折結果は Fig. 2-6 と大きく異なった.この理由は冷却速度の差異であると推定した. Fig. 2-6 では溶接後に得られたスラグは溶接前のフラックスと同じ結晶構造であった. SAW における溶融スラグの冷却速度は測定知見が無いが,本章の溶接条件(板厚 15mm, 入熱 3.5 k J/mm)においてアーク通過後に溶接継手が 500℃までの冷えるのに要する時間 は約 100s と計算できる ⁶⁵⁾.

Fig. 7-9 にはスラグ E と F を得た溶接で計測した溶接ワイヤ送給速度を示す. ワイヤ送 給速度 40mm/s, ワイヤ直径 3.2mm, 鉄の比重を 7.8 g/cm³とするとワイヤの溶融速度は 2.5g/s と計算できる. Table 3-6 より単位長当たりのスラグ重量はスラグ A で 0.5g/mm, ス ラグ B で 0.4g/mm とする. Table 2-3 に示すように溶接速度は 5.8mm/s なのでスラグの溶 融速度はスラグ A で 2.9g/s, スラグ B で 2.3g/s と計算できる. ワイヤとスラグを比較する と両者の溶融速度は概ね等しいと確認できた.

鋼で構成される溶接継手と比較するとスラグは熱伝導率が悪いため、冷却にはより多く の時間を要すると推定されるが、ワイヤとスラグの溶融速度がほぼ等しいことを考慮する と溶接継手とスラグの冷却速度が2桁変化するような極端な差異は考えにくい.一方で、 スラグを再溶融した実験ではスラグEの1800s(0.5h)再溶融をFig. 7-10に例示すると、再 溶融終了直後の1500℃から500℃(773K)まで冷えるのに約10000s(2.8h)を要している. 本章での再溶融実験は再溶融完了後に溶融炉内で室温まで保持された.このため坩堝の周 囲は断熱材で覆われており、冷却速度が大きく異なったと推定した.



Fig. 7-9 Wire feeding rate during welding.



Fig. 7-10 Thermal record of 1800s remelting test of Slag E.

本章のフラックスA,Bは市販品を使用したが,市販品フラックスの溶融量は本章の実験 よりも遥かに大きいと推定できる.フラックスA,Bは急冷プロセスである溶接スラグA, Bと同じ結晶構造が確認された(Fig. 2-6).市販品においては生産性を高めるため,溶融フ ラックスを出湯した後に水冷や送風空冷のように加速冷却されたと仮定すると,Fig. 2-6 は矛盾なく説明できると考えた.

<u>7-5 実験方法2(アーク炉による大量溶融)</u>

工業的な大量生産を前提とするとスラグの再溶融には大型炉が必要となる.しかしなが ら坩堝の外側に発熱体を設置した外部加熱でスラグを溶融する方法は工業的には不向きで ある.その理由は、スラグは酸化物が主体であり熱伝導が悪いからである.坩堝中央部に 置かれたスラグは溶融までに時間を要すると予想され、生産性が懸念される.そこで、実 験1とは別の再溶融方法として、スラグを直接的に加熱できるようにアーク炉での溶融を 試みた.実験2ではより工業的な適用を検討すべく、大気雰囲気でスラグの再溶融を検討 した.

使用したアーク炉は株式会社アンドー工業所製であり型式 ALF-00 を使用した. 定格出 力は 100kVA である. 坩堝は小型試験と同様に黒鉛坩堝を使用し, 電極も黒鉛電極を 3本 使用した. 坩堝の大きさは外径 300mm, 高さ 270mm である. 再溶融に供したスラグ G の 組成を Table 7-4 に示す. スラグ G は第 2 章と同一の溶接条件(Table 2-3)でフラックス A を使用した SAW によって生成した. スラグ G は 30kg を用意した. スラグ表面の残存フラ ックス(Fig.2-2, Fig. 2-4)をダイヤモンド回転工具で除去するには量が過大であること, 及 びより工業的な再生方法となるようにアーク溶解炉では残存フラックスが付着した状態で スラグを再溶融した.

アーク炉で使用した坩堝と電極の C 濃度はそれぞれ 99.9, 99.7mass%であった. 再溶融 の実験状況を Fig. 7-11 に示す. スラグ試料は 2kg づつ 15 回に分けて溶融炉に挿入し, 最 初のスラグ挿入から最後の挿入までの時間は 4680s (1.3h)であった. 最後の試料を投入し てから 1800s (0.5h)経過してから通電を中止した.

Table 7-4 Chemical compositions of slag G for arc furnace remelting (mass%).

Slag ID	Si	AI	Mn	Mg	Ca	Ti	F	*1 T. Fe	*2 M. Fe	*3 T. P	к	с	S	Balance
G	19.9	2.0	32.5	1.1	3.6	0.1	1.9	4.25	0.91	0.01	1.2	0.03	0.041	O and impurities

*1 T. Fe; Total Fe

*2 M. Fe; Metallic Fe

*3 T. P; Total P



Fig. 7-11 Example of situations of slag remelting experiment with arc furnace.

再溶融が完了した後、炉内にて室温に冷えるまで放置してからを坩堝取り出し、少量試験と同様に 3D-X線で非破検査を行った.3D-X線の結果を参考にして、再溶融されたスラ グの中心部分から再溶融スラグの成分分析試料を採取し、坩堝の外底から 100mm までの 部分を選択して粉砕し、磁力選鉱によって鋼粒を採取した.

7-6 実験結果2(アーク炉による大量溶融実験結果)

3D-X線による非破壊検査の結果を Fig. 7-12 に示す. 実験1の小量試験と違って C 坩堝の側壁には鋼粒の付着が少なく,底面の3箇所とそれらの近傍の場所に鋼粒が偏在していた.底面の3か所は電極直下に相当する位置であった. Fig.7-12から,鋼粒は坩堝の底面付近に大半が偏在しているとの結論を得たので,外側底面より100mmの位置を切出し,この部分を選択して粉砕してから磁選によって鋼粒を選別した.得られた鋼粒の外観と重量を Fig. 7-13 に示す. 鋼粒は粉砕によって一部は粉体となったがこの粉体も鋼粒と表記する.



Fig. 7-12 Results of 3-D X-ray inspection of slag G in graphite crucible. (Numbers of (b) in each cell show distance from outer bottom of crucible)



Fig. 7-13 Appearance of steel grains obtained by magnetic separation from slag G remelted with arc furnace.

得られた鋼粒の表面を研削し,スラグの汚れを除去した状態を Fig. 7-14 に示す. 鋼粒の成分は表面研削した状態を試料として成分分析に供した. 鋼粒の成分分析結果を Table 7-5 に示し,スラグの成分分析結果を Table 7-6 に再溶融の前後で比較して示す.

	Before surface grinding	After surface grinding
Top view		50 to 10 10 10
Bottom view		

Fig. 7-14 Appearance of steel grain for chemical composition analysis.

Table 7-5 Chemical compositions of steel grain shown in Fig. 7-14.

С	Si	Mn	Ρ	S	W	*1 T. Fe	*2 M. Fe
3.78	4.52	26.0	0.27	<0.002	0.04	62.9	61.6

*1) T. Fe; Total Fe

*2) M. Fe; Metallic Fe

Table 7-6 Comparison of chemical compositions between before and after remelting of slag G.

	Slag ID	Status	Si	AI	Mn	Mg	Ca	Ti	F	*1 T. Fe	*2 M. Fe	*3 T. P	к	с	S	Balance
	0	Before remelting	19.9	2.0	32.5	1.1	3.6	0.1	1.9	4.25	0.91	0.01	1.2	0.03	0.041	O and
G	G	After remelting	20.5	2.0	33.6	1.1	3.6	0.1	1.9	1.90	0.49	<0.005	1.1	0.04	0.032	impurities

*1 T. Fe; Total Fe

*2 M. Fe; Metallic Fe

*3 T. P; Total P

アーク溶解炉によるスラグ再溶融実験は大気雰囲気で実施したが、Total Fe, Metallic Fe, Total P は共に再溶融で低減することができ、P は分析下限値以下まで低減することが できた. 鋼粒においても実験1の少量溶解と同様に P の濃化が認められたが、これは第4 章で議論したように M. S.粒子にスラグ内の P が移行し M.S.粒子が合体及び沈降した結果 と考えた. 再溶融されたスラグ G,及びそれから得られた鋼粒の広角 X 線回折結果を Fig. 7-15 と Fig. 7-16 にそれぞれ示す. 再溶融されたスラグ G も X 線回折結果はフラックス A とは異なったが、この理由は少量溶解と同様にスラグの冷却速度に起因すると考えた. ス ラグ G の再溶融で得られた鋼粒もα-Mn が検出された. 再溶融時間が約 6480s (1.8h)と長 時間であったことは少量溶解の傾向と整合した.



Fig. 7-15 X ray diffraction results of remelted slag G.



Fig. 7-16 X ray diffraction results of steel grain obtained from Slag G.

	1000°C	1050°C	1100°C	1150°C	1200-1210°C
Slag E 1800s remelting	1000 C		5 001 5 001		er en
Slag G Arc furnace remelting					1000 1000 1000 1000 1000 1000 1000 100
Flux A	1000 6	1050. °C	1100. 5	1150. °C	1300 G
	1150%	1200%	1250%	1200%	1350%
		12000	00000	1300 0	1300 0
Slag F 1800s Remelting			1300 G.		

Fig. 7-17 Observation results of remelted slag and original flux in melting.

Flux B Fig. 7-17 に少量溶解と合わせて再溶融スラグの溶融挙動を示す. 再溶融されたスラグは フラックスとは異なる結晶構造であったが, 溶融挙動は何れもフラックスと同等であった.

7.7 考察-2(黒鉛坩堝に付着した鋼粒の位置)

実験1のスラグEでは坩堝の側壁と底面に、スラグFでは坩堝底面に多量の鋼粒が付着 していたが、実験2では鋼粒は側面よりも底面に主として付着していた.この底面の位置 は3本のアーク電極位置の直下であった.本章の実験で認められた鋼粒の付着位置の差異 について、スラグの粘度が影響した可能性を考察する.Fig. 7-18に FactSage 6.4 の Viscosityで計算されたフラックスの粘度を示す.



Fig. 7-18 Calculated viscosity of flux A and B by FactSage 6.4.

計算結果はフラックスAの方がフラックスBよりも粘度が高い傾向が示唆された.フラ ックスAを用いて得られたスラグEは1200℃で溶融すると考えられ(Fig. 2-7),この温 度での粘度は約12 poiseと推定される.一方フラックスBを用いた SAW で得られたスラ グFは1350℃で溶融すると考えられ(Fig. 2-7)この温度での粘度は約4 poiseと推定さ れた.

実験1では坩堝の側壁又は底面を経てスラグが加熱されるため、坩堝側壁及び底面に接 しているスラグが最初に溶融すると考えた.スラグEではスラグの溶融温度で粘度が高く 鋼粒が沈降し難いため、坩堝側壁へより接触し易かったと考えた.一方でスラグFはスラ グ溶融温度での粘度が低いため鋼粒がより容易に沈降でき、坩堝側壁には付着しなかった と考えた.

実験2では3本のアーク電極でスラグは上部から加熱された.このため,溶融開始温度 でのスラグ粘度が高くても坩堝の側壁にはあまり付着せず,坩堝底面へ大半が沈降できた と考えた.実験2で確認されたように鋼粒を炉低に沈降させ,上澄み部分を再生フラック スとして出湯するには,溶融炉の上部からの加熱が適しており,本実験のアーク溶解炉は これを具現化しうる方法であると考えた.

<u>7-8 結言</u>

本章ではスラグを再溶融してその有用性を検証した.その結果として、下記の知見を得た.

1) 再溶融は Fe と P の除去に有効な手段である.

再溶融過程において、FeとPの除去はその初期段階で急速に進行する.このため、再溶融に必要な時間は1800s(0.5h)で十分と判断した.逆に過剰に長時間の再溶融処理はα
 -Mnの生成を助長するので、必要最小限の再溶融時間に留めるべきである.

3) アーク溶解炉で 30Kg のスラグを大気中で再溶融したが, Fe と P の除去は可能である.

4) 再溶融で得られた鋼粒はスラグ中に存在している M.S.粒子より大きな形状であるため, 再溶融後の磁選は再溶融をしない場合と比較してより容易である.

5) 磁力選鉱で得られた鋼粒には P が濃化していた.これは第4章で議論したように再溶融 過程でスラグから鋼粒へ P が移行したためであると考えられる.

第8章 総括

本研究は、サブマージアーク溶接(Submerged Arc Welding; SAW)で生成するスラグ を SAW のフラックスへと再生利用するために遂行された.フラックス、スラグ、ヒューム を使用して、機器及び湿式による成分分析、X線回折、光学顕微鏡観察、電界放出型(FE型) 電子線マイクロアナライザー(FE・EPMA)による成分解析、FE型走査電子顕微鏡による粒 子解析、FE型透過電子顕微鏡(FE・TEM)の電子線回折による方位解析を行い、従来には殆 ど研究知見が無かったスラグ中の微小鋼粒子(Metallic Steel 粒子;以下 M.S.粒子と記載) に注目してスラグの再生利用を議論した.

第1章は緒論であり、本研究の背景、目的、及び研究の方針を述べた.

第2章ではスラグの再生方法を検討する基礎的知見を獲得すべく,式8-1で定義される 塩基度が-0.5であるフラックスAと当該塩基度が0.3であるフラックスフラックスB,及 びそれらを用いた SAW で生成したスラグAとスラグBにおいて類似点と差異を比較した. 本章で得られた結果を以下に示す.

Basicity= $6.05NCaO+5.1NCaF_2+4.8NMnO+4.0NMgO-0.2NAl_2O_3-$ 2.2NTiO_2- $6.31NSiO_2$ (式 8—1) NX; Mole fraction of X

 フラックスAとスラグA、フラックスBとスラグBを比較すると、FeとPのみが両方のスラグにおいてフラックスより増加したが、その他の化学成分はフラックスとスラグの 比較、即ち SAWの前後においてほぼ同一である。

2) フラックス A とスラグ A, フラックス B とスラグ B を比較すると, 結晶構造と溶融挙 動は何れも同一である.

3) スラグ A では平均直径 0.95 µ m, スラグ B では平均直径 0.61 µ m の M. S.粒子が存在 する.

4) M. S.粒子の生成機構は Fe 及び合金成分の蒸発に起因している可能性がある.

5) スラグ B では Mg_xMn_{(1-x})Al₂O₄の内部に M. S.粒子が偏在している可能性が高い.

6) M. S.粒子はスラグの特定成分(Mg_xMn_(1-x)Al₂O₄)に偏在する可能性があり, 且つ 1µm

以下の微小粒子であるため, M. S.粒子を磁力選鉱で除去することは不適切である. 再生フ ラックスの製造方法としては磁力選鉱より再溶融の方が有望である.

第3章ではスラグの再生において除去が重要とされているスラグ中のFeに着目した.Ni を 3mass%含有した溶接ワイヤと母材を使用し,Niをトレーサとする手法で M.S.粒子の 発生元を特定した.また,使用するフラックスによってスラグから検出された金属状態の Fe (Metallic Fe) 濃度が異なる理由を考察した.本章で得られた結果を以下に示す.

 溶接ワイヤに Ni を含有させた場合においてのみスラグから Ni が検出されたが、 Metallic Fe は全ての供試スラグから検出された.これを理由として、M. S.粒子の主たる 発生元は溶接ワイヤであり、母材ではない.

フラックスAを用いて生成したスラグAとフラックスBを用いて生成したスラグB
 を比較した場合、スラグAに含まれる Metallic Fe 濃度がスラグBのそれより高かった理由は SAW 時におけるアーク温度の違い、即ちFeの蒸発量の違いに起因している可能性が高い。

3) スラグの湿式分析において、スラグ試料重量に対する全 Ni 重量比(Total Ni),及びス ラグ試料重量に対する M. S.粒子内のみに含まれる Ni 重量比(Metallic Ni)を比較する と両者の値はほぼ一致していた.また、スラグの FE-EPMA 解析において Ni は Fe と同位 置に分布していたことから、スラグ中の Ni はほぼ全量が M. S.粒子の合金元素として存在 していたと推察される.

4) M. S.粒子に含まれる Ni 濃度は湿式分析と FE-EPMA 解析で異なった. このことは M. S. 粒子が生成する際の Fe と Ni の蒸気が均一には混合していないことを示唆している.

第4章では溶接ワイヤと母材のP濃度を変化させた SAW で生成したスラグを用いて,ス ラグに含まれるP濃度とPの分布を調査した.本章で得られた結果を以下に示す.

1) スラグに含まれる P は主として母材が供給元である.

2) スラグに含まれる P は主としてマトリックスに存在しており, M. S.粒子に存在する P は限定的である.

3) P が検出された M. S.粒子には直径が大きい傾向が認められる.

4) フラックス A を使用して母材 P 濃度が 0.021mass%であったスラグ A とワイヤ P 濃度が 0.019mass%であったスラグ C,及びフラックス B を用いて母材 P 濃度が 0.021mass%

であったスラグ B とワイヤ P 濃度が 0.019mass%であったスラグ D を比較すると, スラグ A とスラグ C の M. S.粒子に含まれる P はスラグ B とスラグ D のそれらよりも高濃度であ る.

5) スラグ A では少なくとも 2mass%超, 検量線の外挿参考値で最大 13mass%の P 濃度を 部分的に有する M. S.粒子を確認した.

6) スラグに P が濃化している場合, P 濃度を低減していない再生フラックスでは, 高温割 れ, PWHT 脆化, 再熱割れの危険性が助長されると考えた. この危険性を極力抑制するた めに, スラグの P 濃度を低減することが重要であると考えた. これを具現化する方法とし て, スラグの再溶融が有望である.

第5章では第2章で議論したスラグ中での M. S.粒子の偏在についてその機構を調査した. 第2章において当該の機構として, M. S.粒子と酸化物との界面エネルギーを最小化するように M. S.粒子が特定成分に偏在すると考えたが,この仮説を FE-TEM の電子線回折で実証した.また,第3章では Fe と Ni の蒸気が不均一に混合している可能性を示したが, FE-TEM に付随のエネルギー分散型 X 線分析によって Fe 蒸気と Ni 蒸気の不均一な混合が確認できた.本章で得られた結果を以下に示す.

1) FE-EPMA で同定が困難であったサブミクロン粒子は M.S.粒子であると確認できた.

 M. S.粒子は主としてフェライト相であったが、フラックスAを用いて生成したスラグ Aにはオーステナイト相の M. S.粒子も存在する.

3) フェライト相の M. S.粒子と比較して、オーステナイト相の M. S.粒子には Ni が濃化していた. 大きさで比較すると、より小さい M. S.粒子でオーステナイト相が確認された.

4) フラックス B を用いて生成したスラグ B では M. S.粒子は酸化物との間に B-N
 (Baker-Nutting)の方位関係を有する.

第6章ではヒュームと M.S.粒子を直接的に比較する手法を用い,第2章で議論した M.S.粒子の生成機構を実験的に検証した.

1) SAW においてもヒュームは発生しており, その発生量はガスメタルアーク溶接の約 1 割である.

2) 溶接ワイヤに Ni が 3.5%含有された SAW においてヒュームと M. S.粒子を FE-TEM 解析した結果, Fe と Ni が両者で共に観察された. この結果は M. S.粒子はヒュームが溶融ス

ラグに捕捉されて生成したと考えた第2章の議論を支持する.

3) M. S.粒子の生成過程において、微小粒子の融点降下は無視できる。

第7章ではスラグを再溶融してフラックスへ再生できるか否かを実験で検証した.基礎 的検討として小型炉による間接加熱,工業的方法の検討としてアーク溶解を試みた.本章 で得られた結果を以下に示す.

1) スラグの再溶融によって、溶接前のフラックスと同等程度までスラグの P 濃度を低減 できる.

2) 再溶融によって鋼粒がスラグから分離され、坩堝の底部及び内面壁に付着する.

3) 再溶融時間は必要最小限に留めるべきである. 過剰に長時間の再溶融では, 鋼粒と共 にα-Mn も生成した. α-Mn が再溶融スラグの出湯時に流出すると, 磁選での除去が困難 となり, 再生フラックスの品質に問題となり得る.

本研究で得られた知見から、スラグ中の Fe はスラグの P 濃度低減に極めて重要な役割 を担っていると確認された.当該知見を活用した SAW スラグの再溶融は SAW 用フラック スへの再生利用において極めて優れた方法であると証明された.本研究の知見は工業的な 応用が可能と考えられ、実用による地球環境保全への貢献、及び経済効果の発現が期待さ れる. 謝辞

本研究は、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 田中敏宏 博士の 懇切なご指導とご鞭撻を賜って遂行し得たものであり、心より甚深なる謝意を表します.

また,本論文を執筆するにあたり,有益なるご教示とご討論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 宇都宮 裕 博士,大阪大学接合科学研究所 教授 藤井英俊 博士,大阪大学大学院工学研究科マテリアル生産科学専攻講師 鈴木賢 紀 博士に深く感謝申し上げます.

本研究は,著者が新日鐵住金株式会社に勤務しながら遂行したものであり,社内及び関 連会社の多くの方々よりご協力とご理解を賜りました.

新日鐵住金株式会社 接合研究部長 平田弘征 博士,前接合研究部長(現日鉄住金テ クノロジー株式会社 富津事業所 材料ソリューション部長 腐食特性評価室長(兼務)) 浜谷秀樹 博士,元接合研究部長(現日鐵住金溶接工業株式会社取締役) 野瀬哲郎 博 士,元接合材質グループ総括(現大阪大学接合科学研究所教授) 井上裕滋 博士には本 研究の遂行を積極的に勧めて頂き,会社業務との両立にご高配とご理解を賜りました.こ こに心よりの深謝を表します.

新日鐵住金株式会社 元解析科学研究部主幹研究員(現日鉄住金テクノロジー株式会社 営業統括部 富津営業所 上席主幹) 水上和実 博士,厚板形鋼研究部主幹研究員 市 川和利 博士,製銑研究部主任研究員 原 恭輔 博士には,本研究の遂行及び本論文の 執筆にあたり多大なるご協力とご助言を頂き,誠に有難うございました.

さらに、本研究をご支援頂きました新日鐵住金株式会社接合研究部、日鉄住金テクノロジー株式会社、日鐵住金溶接工業株式会社、株式会社 NS ウェルデックスの方々に厚く御礼を申し上げます.

最後に、本研究の遂行にあたり妻 由美子からは暖かい理解と笑顔の励ましを頂きました.ここに心よりの感謝を表します.

119

参考文献

 三田常夫:アーク溶接技術発展の系統化調査,国立科学博物館 技術の系統化調査報告, 23 (2016), 391-527

2) 大山繁男,糟谷 正,品田功一;高速片面溶接法(NH-HISAW 法),新日鐵技報,385 (2006),16-19.

3) K. Shinada, Y. Horii and N. Yurioka: Development of Weld Metal with High Toughness and Low Hardenability, Welding Journal, 71-7 (1992), 253s-262s.

4) 原彰,高田和守,片岸智,福家耕作,菅野啓行:鉄骨ボックス柱かど溶接の高能率サブ マージアーク溶接施工法に関する検討,川田技報,17-1 (1988),99-103

5) 幸村正晴; 被覆アーク溶接・サブマージアーク溶接, 溶接学会誌, 79-2 (2010), 158-165.

6) 三田常夫: 第3回サブマージアーク溶接 その1, 溶接技術, 64-11 (2016), 111-115.

7) 日本溶接材料工業会統計資料; http://www.jwma-j.com/

8) 高松信彦,米澤公敏,上野博則,玉城わかな,林誠一:鉄鋼製品のリサイクル性と世界の累計鉄鋼備蓄量,鉄と鋼,100-6,(2014),26-35.

9) R. Annoni, P. S. Souza, M. Petrániková, A. Miskufova, T. Havlīk, M. B. Mansur: Submerged Arc Welding Slags, Characterization and leaching strategies for the removal of aluminum and titanium, Journal of Hazardous Material, 244-245 (2013), 335-341.

10)財 務 易 省 貿 統 計 : 税 関 朩 ム ~ -ジ URL ; http://www.customs.go.jp/toukei/srch/index.htm?M=01&P=1,2,,,,,,4,1,2007,0,0,0,2,26 $1400, \dots, 1, \dots, 1, \dots, 20,$

http://www.customs.go.jp/toukei/srch/index.htm?M=01&P=1,2,,,,,,4,1,2016,0,0,0,2,26 1400,,,,,1,,,,,,,20

11) D. Saurav, B. Asish and P. P. Kumar: Reclaiming of Submerged Arc welding Slag, Comparison between SAW Processes with and without slag-mix, Indian Welding Journal, 41-3 (2008), 22-31.

12) D. Saurav, B. Asish and P. P. Kumar: Submerged Arc Welding With a Mixture of Fresh Flux and Fused Slag-Modeling with Quadratic Response Surface Methodology, Indian Welding Journal, 39-4 (2006), 20-31. 13) K. Singh and P. Sunil: Recycled slag consumption in submerged arc welding and its effect on microstructure of weld metal, Indian Welding Journal, 42-4 (2009), 46-51.
14) 菊田米男,藤森成夫,稲垣道夫,中山 浩:現代溶接技術大系第 37 巻,やさしいサブ マージアーク溶接 やさしい炭酸ガスアーク溶接,産報出版株式会社 (1980), 81

15) K. Singh and P. Sunil: Utilization of Slag as a useful flux in submerged Arc Welding, Indian Welding Journal, 40-3 (2007), 31-38

16)森 重樹,内田晶康:サブマージアーク溶接用フラックス滓の再生利用技術,金属材料,
16-4 (1976), 98-105.

17) 森 重康, 内田昌康: フラックス滓再生利用の価値, 溶接技術, 24-7 (1976), 73-78.

18) H. P. Beck and A. R. Jacson: Recycling SAW Slag Proves Reliable and Repeatable,Weld Journal, 75-6 (1996), 51-54.

19) D. Murlin: The Use of Crushed Slag as Submerged Arc Welding Flux, Welding Journal, 89-8 (2010), 41-43.

20) E. T. Turkdogan, and J. Pearson; Activities of Constituents of Iron and Steelmaking Slags, Journal of the Iron and Steel Institute, 173 (1953), 398-401.

21) 末光秀雄,小林実:電弧溶接時に発生する"Fume"の電子顕微鏡的研究,水曜会誌 13-7
(1958), 493-496.

22) 社団法人溶接学会編: 溶接·接合便覧, 丸善株式会社 (1990), 1193.

23) N. Bailey, S. B. Jones: The solidification cracking of ferritic steel during submerged arc welding, Welding Journal, 57-8 (1978), 217S-231S.

24) 島本正樹,石田斉,笹倉秀司,柿崎智紀:炭素鋼溶接金属の凝固割れ感受性改善技術,
R&D 神戸製鋼技報,63-1 (2013), 32-36

25) 堀井行彦,大北茂,児嶋一浩:高強度低合金鋼溶接金属の PWHT に関する研究(第2報),圧力技術,34-1 (1996), 3-7.

26) 三村宏: 鋼の高温焼戻脆性, 鉄と鋼, 57-14 (1971), 2273-2284.

27) 菊池俊郎,大西巌: 鋼溶接部の再熱割れに関する冶金学的研究,溶接学会誌, 48-11(1979), 960-966.

28) S. R. Fiore: Reducing Exposure to Hexavalent Chromium in Welding Fumes,Welding Journal, 85-8 (2006), 38-42.

121

29) 平忠明,赤尾一孝,市之瀬弘之:サブマージアーク溶接用フラックスに関する研究(第一報)-溶融型フラックスの塩基度について,溶接学会全国大会概要集,23(1978),198-199.
30) 寺嶋久栄,西山昇坪,井潤一郎:サブマージアーク溶接における脱酸反応に及ぼすスラグ塩基度の影響,溶接学会誌 46-3(1977),165-171.

31) 国立天文台編:理科年表平成 20 年卓上版, 丸善株式会社 (2007), 395.

32) 田中学: アーク溶接技術の効率化への展望溶接技術, 溶接技術, 65-2 (2017), 40-45.

33) 古免久弥,松井翔,小西恭平,茂田正哉,田中学,加茂孝浩:サブマージアーク溶接現 象のモデル化とその熱源特性に関する実験的検討 溶接学会論文集,35-2 (2017),93-101.

34) 片岡時彦,池田倫正,安田功一,平田好則:高周波パルスを用いた低スパッタ CO₂ ア ーク溶接技術の開発,溶接学会論文集,25-4 (2007),480-485.

35) R. Ianoş and P. Barvinschi: Characterization of $Mg_{(1-x)}Ni_xAl_2O_4$ solid solutions prepared by combustion synthesis, Journal of the European Ceramic Society, 31-5 (2011), 739-743.

36) A. R. Mills, G. Thewlis and 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.

37) 大北茂:鋼構造物溶接部における靱性の改善に関する研究,大阪大学博士学位請求論文,(1991),101

38) 原田義也: 化学熱力学(修訂第 21 版 1 刷), 裳華房 (2011), 158

39) 日本金属学会編: 改訂 4 版金属データブック, 丸善株式会社 (2004), 11

40) 伊藤崇明, 輿石房樹, 佐藤正晴, 菅哲男, 牛尾誠夫: 炭酸ガスパルスアーク溶接法にお けるスパッタ低減に関する検討, 溶接学会論文集, 15-3 (1997), 432-437.

41)小林実, 菅哲男: 被覆アーク溶接におけるアーク温度の測定, R&D 神戸製鋼技報, 31-3 (1981), 76-80.

42) 国立天文台編: 理科年表平成 20 年卓上版, 丸善株式会社 (2007), 368.

43) M. L. E. Davis and N. Bailey: Evidence from Inclusion Chemistry of Element Transfer during Submerged Arc Welding, Welding Journal, 70-2 (1991), 57s-66s

44)小林実,馬来伸吾,橋本芳造,菅哲男:被覆アーク溶接のヒューム発生現象の研究,溶 接学会誌,49-7 (1980),454-461.

45) 辻村吉寛,田中学:数値計算シミュレーションによる金属蒸気挙動を考慮した GMA

溶接の熱源特性解析,溶接学会論文集,30-1 (2012),68-76.

46) 辻村吉寛,田中学:ティグ溶接におけるプラズマ温度場と金属蒸気濃度場の挙動解析, 溶接学会論文集, 30-4 (2012), 281-287.

47)日本表面科学会編:表面分析技術選書電子プローブ・マイクロアナライザー,丸善株 式会社 (1999), 5.

48) Y. Ueshima, S. Mizoguchi, T. Matsumiya and H. Kajioka: Analysis of Solute Distribution in Dendrites of Carbon Steel with δ/γ Transformation during Solidification, Metallurgical Transaction B, 17B (1986), 845-859

49) 梅村馨,富松聡,松島勝,大西毅,小池英巳:電子顕微鏡用マイクロサンプリング技術の開発,精密工学会誌 68-6(2002),756-760

50) T. B. Massalski: Binary Alloy Phase Diagrams Vol.1, American Society for Metals (1987), 1086

51) K. B. Reuter, D. B. Williams and J. I. Goldstein: Determination of the Fe-Ni Phase Diagram below 400°C, Metallurgical Transaction A 20-4 (1989) 719-725.

52) L. J. Swartzendruber, V. P. Itkin and C. B. Alcock: The Fe-Ni (Iron-Nickel) System, Journal of Phase Equilibria, 12-3 (1991), 288-312

53) C.W. Yang , D.B. Williams and J. I. Goldstein: A Revision of the Fe-Ni Phase Diagram at Low Temperatures (<400 $^{\circ}$ C), Journal of Phase Equilibria 17-6 (1996), 522-531

54) 中田由郎,吉田巳喜男,森田元新:潮風も怖くない~海浜耐候性鋼材使用の鉄道橋(北陸新幹線・北陸道架道橋),川田技報,20(2001),82-83.

55) B. L. Bramfitt: The Effect of Carbide and Nitride Additions on the Heterogeneous Nucleation of Liquid Iron, Metallurgical Transaction 1-7 (1970), 1987-1995

56) 荻野和巳: 溶鉄・溶滓の界面現象, 日本鉄鋼協会 第2西山記念技術講座 溶鉄・溶滓の物性, (1968), 63-90

57) 小関敏彦: 溶接金属の凝固と凝固組織制御, 溶接学会誌, 70-5 (2001), 579-595

58)小関敏彦: 接合・溶接技術 Q&A1000 編集委員会編, 接合・溶接技術 Q&A1000, 株式 会社産業技術サービスセンター. (1999) 404

59) 日本規格協会編 JIS ハンドブック 40-1 溶接 I 基本, JIS Z 3930 (2014), 1471-1484
60) 社団法人溶接学会編:溶接・接合便覧, 丸善株式会社 (1990), 1195.

61) 西田隆法: 溶接ヒュームと防塵対策, 溶接学会誌, 62-7 (1993), 528-534

62) J. Yang, W. Hu and J. Tang: Influence of solid -liquid interface on the thermal stability of nanoalloy with rhombohedral structure: A molecular dynamics study, Thin solid films, 593 (2015), 137-143.

63) 梅本実, 土屋浩一, セメンタイトの基本的特性とその現状の理解, 鉄と鋼, 88-3 (2002), 117-128.

64) T. B. Massalski: Binary Alloy Phase Diagrams Vol.1, American Society for Metals (1987), 1078

65)百合岡信孝,児嶋一浩;溶接金属引張り強さの予測式,溶接学会論文集,22-1 (2004),
53-60

本研究に関する著者の発表論文

1) 児嶋一浩,水上和実,鈴木賢紀,田中敏宏:サブマージアーク溶接のフラックスとスラ グにおける成分と構造の比較,溶接学会論文集,36-1 (2018),60-67.

2) 児嶋 一浩,水上 和実,鈴木 賢紀,田中 敏宏:サブマージアーク溶接のスラグに存在 する微小鋼粒子の生成機構,溶接学会論文集,36-1 (2018),68-76.

3) KOJIMA Kazuhiro, SUZUKI Masanori and TANAKA Toshihiro: Distribution and reduction in P concentration of submerged arc welding slag, Quarterly Journal of the Japan Welding Society, (Forthcoming)