

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2018年10月4日(04.10.2018)



(10) 国際公開番号

WO 2018/182025 A1

- (51) 国際特許分類:
B23K 35/362 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2018/013999
- (22) 国際出願日: 2018年3月30日(30.03.2018)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2017-069912 2017年3月31日(31.03.2017) JP
- (71) 出願人: 株式会社神戸製鋼所 (KABUSHIKI KAISHA KOBE SEIKO SHO (KOBE STEEL, LTD.)) [JP/JP]; 〒6518585 兵庫県神戸市中央区脇浜海岸通二丁目2番4号 Hyogo (JP).
- (72) 発明者: 豊田 剛正 (TOYODA Takamasa). 末永 和之 (SUENAGA Kazuyuki).
- (74) 代理人: 特許業務法人栄光特許事務所 (EIKOH PATENT FIRM, P.C.); 〒1050003 東京都港区西新橋一丁目7番13号 虎ノ門イーストビルディング10階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: FLUX FOR SUBMERGED ARC WELDING

(54) 発明の名称: サブマージアーク溶接用フラックス

(57) Abstract: This flux for submerged arc welding is characterized by containing from 1% by mass to 25% by mass of an oxide of an alkaline earth metal, and is also characterized in that the oxide of an alkaline earth metal is contained in a liquid glass structure. It is preferable that the alkaline earth metal is one or both of Ca and Ba. It is also preferable that the water content of this flux as determined in accordance with JIS K 0068 (2001) is 200 ppm or less immediately after drying and is 1,000 ppm or less after 24-hour moisture absorption.

(57) 要約: 本発明に係るサブマージアーク溶接用フラックスは、アルカリ土類金属の酸化物を1質量%以上25質量%以下含み、水ガラス構造中に前記アルカリ土類金属の酸化物が含まれることを特徴とする。前記アルカリ土類金属はCaおよびBaの一方または両方であるのが好ましい。また、JIS K 0068: 2001に準拠して測定した水分量は、乾燥直後で200 ppm以下、24時間吸湿後に1000 ppm以下であるのが好ましい。



WO 2018/182025 A1

明 細 書

発明の名称：サブマージアーク溶接用フラックス

技術分野

[0001] 本発明は、サブマージアーク溶接用フラックスに関する。

背景技術

[0002] サブマージアーク溶接に用いられるフラックスは、その形態から、熔融型フラックスと焼成型フラックスに大別される。熔融型フラックスは、種々の原料を電気炉などで溶解し、粉砕することにより製造される。一方、焼成型フラックスは、種々の原料をケイ酸アルカリなどのバインダにより結合して、造粒した後、焼成することにより製造される。

[0003] また、焼成型フラックスは、焼成温度によって分類され、一般に、400～600℃で焼成したものは低温焼成型フラックスと称されており、600～1200℃で焼成したものは高温焼成型フラックスと称されている。

[0004] 高温焼成型フラックスは、ビード外観やスラグ剥離性などの溶接作業性が優れている。その一方で、高温焼成型フラックスは、溶接金属の拡散性水素量が熔融型フラックスや低温焼成型フラックスより高く、耐低温割れ性が劣るため、日本国内ではほとんど使用されることがなかった。なお、本明細書において「溶接金属」とは、溶接を施した際に溶接中に熔融して凝固した金属をいう。

[0005] このような状況下、溶接金属中の拡散性水素量を低減するとともに、フラックスの粉化に起因する作業性の低下を防止できる、耐吸湿性と耐粉化性に優れたサブマージアーク溶接用焼成型フラックスが特許文献1に記載されている。このサブマージアーク溶接用焼成型フラックスは、粒子径300 μ m超えの比率が10質量%以下、かつ粒子径75 μ m未満の比率が30質量%以下になるように調整した原料粉に結合剤を加えて混合した後、造粒し、焼成したフラックスである。また、このサブマージアーク溶接用焼成型フラックスは、その成分組成としてSiO₂：30～70質量%、マンガン酸化物（

MnO換算) : 5 ~ 30質量%、MgO : 3 ~ 30質量%、Al₂O₃ : 2 ~ 20質量%を含有することを特徴としている。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1 : 日本国特開2001-38486号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 特許文献1に記載されているサブマージアーク溶接用焼成型フラックスは、耐吸湿性に優れているものの、熔融型フラックスと比較すると耐吸湿性が若干劣っている。そのため、このサブマージアーク溶接用焼成型フラックスは、熔融型フラックスと比較して拡散性水素量が若干高い傾向にあり、また、これが原因で耐低温割れ性が劣る傾向にある。

[0008] 本発明は前記状況に鑑みてなされたものであり、耐低温割れ性に優れたサブマージアーク溶接用フラックスを提供することを課題とする。

課題を解決するための手段

[0009] 従来的高温焼成型フラックスには、熔融型フラックスのようにガラス質とすることで吸湿しないようにして拡散性水素量を低減する技術や、低温焼成型フラックスのように炭酸塩を最終製品に残存させて溶接時の水素分圧を下げて拡散性水素量を低減する技術はなかった。

[0010] 本発明者は前記課題を解決するため鋭意研究開発した結果、粉体表面を覆う水ガラス構造中にアルカリ土類金属の酸化物を含めることで、ガラス構造が安定化し、吸湿量を熔融型フラックスと同程度に抑えることが可能であることを見出した。そして、これにより拡散性水素量を低減でき、耐低温割れ性に優れたものとして見出し、本発明を完成するに至った。

[0011] 前記課題を解決した本発明に係るサブマージアーク溶接用フラックスは、アルカリ土類金属の酸化物を1質量%以上25質量%以下含み、水ガラス構造中に前記アルカリ土類金属の酸化物が含まれている。

このように、本発明に係るサブマージアーク溶接用フラックスは、粉体表面を覆う水ガラス構造中にアルカリ土類金属の酸化物を含んでいるので、ガラス構造が安定化し、吸湿量を溶融型フラックスと同程度に抑えることが可能となる。つまり、水ガラスのSi-O鎖中にアルカリ土類金属の酸化物が含まれることでガラス構造がより安定化し、鎖端(-ONa、-OH)が減少するので吸湿量が減少する。これにより拡散性水素量が低減し、耐低温割れ性に優れたものとなる。

[0012] 本発明に係るサブマージアーク溶接用フラックスは、前記アルカリ土類金属がCaおよびBaの一方または両方であるのが好ましい。

このようにすると、より確実に耐低温割れ性に優れたものとすることができる。

[0013] 本発明に係るサブマージアーク溶接用フラックスは、JIS K 0068：2001に準拠して測定した水分量が、乾燥直後で200ppm以下、24時間吸湿後に1000ppm以下であるのが好ましい。

このようにすると、フラックスに含まれている水分量が少ないのに加えて、前記したように吸湿量が少ないので拡散性水素量をより低減でき、耐低温割れ性に優れたものとすることができる。

[0014] 本発明に係るサブマージアーク溶接用フラックスは、アルカリ土類金属原料と水ガラスとを配合し、600℃以上で焼成したものであるのが好ましい。

このようにすると、本発明に係るサブマージアーク溶接用フラックスは、600℃以上で焼成する際にアルカリ土類金属と水ガラスとを反応させて粉体表面を覆う水ガラス構造中にアルカリ土類金属の酸化物を含ませることができ、ガラス構造を安定化させることができる。

[0015] 本発明に係るサブマージアーク溶接用フラックスは、前記アルカリ土類金属原料が、アルカリ土類金属の炭酸塩であるのが好ましい。

また、本発明に係るサブマージアーク溶接用フラックスは、前記アルカリ土類金属の炭酸塩が、CaCO₃およびBaCO₃の一方または両方であるの

が好ましい。

これらのようにすると、製造時の取扱いが容易でありながら、低コストなサブマージアーク溶接用フラックスを得ることができる。

発明の効果

[0016] 本発明に係るサブマージアーク溶接用フラックスは、耐低温割れ性に優れている。

図面の簡単な説明

[0017] [図1]実施例であるNo. 10に係るフラックスのSEM写真（倍率は400倍）である。同図中、右下のスケールバーは10 μ mを示す。

[図2]比較例であるNo. 29に係るフラックスのSEM写真（倍率は400倍）を示す。同図中、右下のスケールバーは10 μ mを示す。

[図3] (a) は、実施例であるNo. 10に係るフラックスのSEM写真であり、(b)～(d) は、(a)と同じ位置でのEDSによるX線マッピングである。なお、(b)はNa、(c)はSi、(d)はBaに関するX線マッピングである。

[図4]実施例であるNo. 10に係るフラックスのEDSスペクトルである。

[図5] (a) は、比較例であるNo. 29に係るフラックスのSEM写真であり、(b)～(d) は、(a)と同じ位置でのEDSによるX線マッピングである。なお、(b)はNa、(c)はSi、(d)はBaに関するX線マッピングである。

[図6]比較例であるNo. 29に係るフラックスのEDSスペクトルである。

発明を実施するための形態

[0018] 以下、本発明に係るサブマージアーク溶接用フラックス（以下、単に「フラックス」と呼称することがある）の一実施形態について詳細に説明する。

本実施形態に係るフラックスは、600 $^{\circ}$ C以上で焼成した高温焼成型フラックスと呼称されるものである。

本実施形態に係るフラックスは、アルカリ土類金属の酸化物を1質量%以上25質量%以下含み、水ガラス構造中に前記したアルカリ土類金属の酸化

物が含まれている。

[0019] (アルカリ土類金属の酸化物：1質量%以上25質量%以下)

アルカリ土類金属の酸化物は、ガラス構造を安定化させる効果があり、この効果を発揮するためにはフラックス中に1質量%以上含有している必要がある。その一方で、アルカリ土類金属の酸化物がフラックス中に25質量%を超えて含有されていると、水ガラス構造中から排除されたフリーのアルカリ金属(Na、Kなど)が増加するため、フラックス中の水分量が多くなってしまふ。そのため、拡散性水素量が多くなり、耐低温割れ性に劣ることになる。よって、アルカリ土類金属の酸化物は1質量%以上25質量%以下とする。アルカリ土類金属の酸化物は、前記効果をより向上させる観点から、2質量%以上とするのが好ましく、3質量%以上とするのがより好ましい。また、アルカリ土類金属の酸化物は、耐低温割れ性をより向上させる観点から、24質量%以下とするのが好ましく、23質量%以下とするのがより好ましい。

[0020] なお、アルカリ土類金属としてはCa、Sr、Ba、Raが挙げられる。これらの中でも、本実施形態においては、アルカリ土類金属としてCaおよびBaの一方または両方であるのが好ましい。つまり、本実施形態に係るフラックスは、アルカリ土類金属の酸化物として、CaOおよびBaOの一方または両方を含んでいるのが好ましい。このようにすると、より確実に耐低温割れ性に優れたものとすることができる。アルカリ土類金属の酸化物を2種類以上含有する場合、前記したアルカリ土類金属の酸化物の含有量は合計量で1質量%以上25質量%以下とする。

[0021] (水ガラス構造中に前記アルカリ土類金属の酸化物が含まれる)

水ガラス構造中に前記アルカリ土類金属の酸化物が含まれることによって、ガラス構造を安定化させることができる。水ガラス構造中に前記アルカリ土類金属の酸化物が含まれていないと、ガラス構造が安定化しないので、フラックスの粉体が吸湿してしまい、拡散性水素量が増加する。そのため、耐低温割れ性が劣ることとなる。水ガラス構造中に前記アルカリ土類金属の酸

化物が含まれるか否かは、エネルギー分散形X線分析 (Energy Dispersive x-ray Spectrometry; EDS) によるX線マッピングなどで把握することができる。なお、EDSによれば、アルカリ土類金属の元素の種類を分析することもできる。

[0022] (フラックスのその他の成分)

本実施形態においては、ISO 14174:2012 (Welding consumables—Fluxes for submerged arc welding and electroslag welding—Classification) またはJIS Z 3352:2010「サブマージアーク溶接用フラックス」などのサブマージアーク溶接用フラックスに関する規格で規定されている「フラックスの化学成分の記号」で示されているいずれの化学成分もフラックスのその他の成分として含み得る。つまり、本実施形態に係るフラックスは、前記フラックスのその他の成分を前記規格で示されている含有量で含まれていれば、600~1200℃で高温焼成した後でも本発明の効果を得ることができる。なお、フラックスのその他の成分としては、例えば、Fe、Fe-Si、Fe-Mn、SiO₂、CaF₂、MgO、MnO、Al₂O₃、TiO₂、ZrO₂、Na₂O、K₂O、Li₂O、B₂O₃およびCO₂のうちから選択されるいずれか1種または2種以上が挙げられる。また、フラックスのその他の成分として、ケイ酸アルカリ (例えば、ケイ酸ナトリウム (水ガラス)) などの結合剤も含まれる。これらは本発明の効果を妨げない範囲であれば含有していてもよい。また、フラックスのその他の成分として、P、S、AsおよびTaなどを不可避免の不純物として含み得るものであり、本発明の効果を妨げない範囲でこれらを含含有していてもよい。

[0023] フラックスのその他の成分として挙げたものの中でも、本実施形態の場合、例えば、SiO₂を5質量%以上50質量%以下、CaF₂を3質量%以上45質量%以下、MgOを1質量%以上30質量%以下、MnOを1質量%以上25質量%以下、Al₂O₃を1質量%以上35質量%以下で含むことが

できる。

[0024] (SiO_2 : 5 質量%以上 50 質量%以下)

SiO_2 には、滑らかなビード形状を得る効果がある。 SiO_2 は、5 質量%以上 50 質量%以下で含有していると前記効果を有効に発揮させることができるため、当該範囲内とするのは好ましい態様といえる。しかし、本実施形態に係るフラックスは SiO_2 を前記範囲の上限および下限をそれぞれ外れて含有していても優れた耐低温割れ性を得ることができるので、前記範囲に限定されることなく SiO_2 を含有させることができる。ただし、 SiO_2 を前記範囲の上限を超えて含有すると、スラグの粘性が高くなるので、スラグ剥離性が劣化する傾向があり、また、スラグの焼き付きが激しくなる傾向がある。前記した効果を有効に発揮する観点および良好なスラグ剥離性を確保する観点から、 SiO_2 は 5 質量%以上 50 質量%以下で含有するのが好ましい。 SiO_2 は、滑らかなビード形状を得る効果をより向上させる観点から、6 質量%以上とするのが好ましく、7 質量%以上とするのがより好ましい。また、 SiO_2 は、より良好なスラグ剥離性を得る観点から、48 質量%以下とするのが好ましく、46 質量%以下とするのがより好ましい。なお、 SiO_2 は、例えば、水ガラスなどの結合剤から添加されるものも含まれる。

[0025] (CaF_2 : 3 質量%以上 45 質量%以下)

CaF_2 には、熔融スラグの電気伝導性や流動性、スラグ剥離性を高める効果があり、熔融スラグの高温粘性に影響を与える作用がある。 CaF_2 は、3 質量%以上 45 質量%以下で含有していると前記作用を有効に発揮させることができるため、当該範囲内とするのは好ましい態様といえる。しかし、本実施形態に係るフラックスは CaF_2 を前記範囲の上限および下限をそれぞれ外れて含有していても優れた耐低温割れ性を得ることができるので、前記範囲に限定されることなく CaF_2 を含有させることができる。なお、 CaF_2 は、前記効果をより向上させる観点から、4 質量%以上とするのが好ましく、5 質量%以上とするのがより好ましい。同様の観点から、 CaF_2 は、43 質量%以下とするのが好ましく、41 質量%以下とするのがより好ましい。

[0026] (MgO : 1 質量%以上 30 質量%以下)

MgO は、スラグ剥離性の向上に大きく寄与する成分であり、スラグ剥離性を良好にさせる作用がある。 MgO は1 質量%以上 30 質量%以下で含有していると前記作用を有効に発揮させることができるため、当該範囲とするのは好ましい態様といえる。しかし、本実施形態に係るフラックスは MgO を前記範囲の上限および下限をそれぞれ外れて含有していても優れた耐低温割れ性を得ることができるので、前記範囲に限定されることなく MgO を含有させることができる。 MgO は、前記効果をより向上させる観点から、2 質量%以上とするのが好ましく、3 質量%以上とするのがより好ましい。同様の観点から、 MgO は、29 質量%以下とするのが好ましく、28 質量%以下とするのがより好ましい。

[0027] (MnO : 1 質量%以上 25 質量%以下)

MnO には、溶融スラグの粘性および凝固温度に影響を与えるとともに、耐ポックマーク性改善に有効な作用がある。 MnO は、1 質量%以上 25 質量%以下で含有していると前記作用を有効に発揮させることができるため、当該範囲とするのは好ましい態様といえる。しかし、本実施形態に係るフラックスは MnO を前記範囲の上限および下限をそれぞれ外れて含有していても優れた耐低温割れ性を得ることができるので、前記範囲に限定されることなく MnO を含有させることができる。 MnO は、前記効果をより向上させる観点から、2 質量%以上とするのが好ましく、3 質量%以上とするのがより好ましい。同様の観点から、 MnO は、24 質量%以下とするのが好ましく、23 質量%以下とするのがより好ましい。

[0028] (Al_2O_3 : 1 質量%以上 35 質量%以下)

Al_2O_3 は、スラグの融点に作用する成分であり、ビードの止端部の直線性を保つ効果やスラグ剥離性を向上させる効果がある。 Al_2O_3 は、1 質量%以上 35 質量%以下で含有していると前記作用を有効に発揮させることができるため、当該範囲とするのは好ましい態様といえる。しかし、本実施形態に係るフラックスは Al_2O_3 を前記範囲の上限および下限をそれぞれ外れ

て含有していても優れた耐低温割れ性を得ることができるので、前記範囲に限定されることなく Al_2O_3 を含有させることができる。 Al_2O_3 は、前記効果をより向上させる観点から、2質量%以上とするのが好ましく、3質量%以上とするのがより好ましい。同様の観点から、 Al_2O_3 は、33質量%以下とするのが好ましく、31質量%以下とするのがより好ましい。

[0029] その他にも、下記成分を含有することができる。

- ・ $Na_2O + K_2O$: 6.5質量%以下、好ましくは0.5~6.5質量%
- ・ FeO : 6.5質量%以下
- ・ ZrO_2 : 0.70質量%以下、好ましくは0.05~0.70質量%
- ・ B_2O_3 : 3.0質量%以下、好ましくは0.1~3.0質量%
- ・ TiO_2 : 6.0質量%以下、好ましくは0.2~6.0質量%

[0030] (JIS K 0068 : 2001 に準拠して測定した水分量)

本実施形態に係るフラックスは、JIS K 068 : 2001 「化学製品の水分測定方法」に準拠して測定した水分量が乾燥直後で200ppm以下、24時間吸湿後に1000ppm以下であるのが好ましい。このようにすると、フラックスに含まれている水分量が少ないのに加えて、前記したように吸湿量が少ないので拡散性水素量をより低減でき、耐低温割れ性に優れたものとすることができる。なお、JIS K 0068 : 2001 に規定されているカールフィッシャー滴定法（水分気化—電量滴定法）により水分量を測定するのが好ましい。水分量の測定にあたって、測定用のフラックスは、粒度分布の影響を可能な限り排除するため、 $20 \times 30 \text{ mesh}$ でふるったものを使用するのが好ましい。水分量の測定条件としては、抽出温度を 750°C 、抽出ガスを大気とすることが挙げられる。「乾燥直後」とは、乾燥器から試験材を取り出した後、5分以内に測定を行うことをいう。乾燥器による乾燥条件としては、例えば、 $250^\circ\text{C} \times 1 \text{ hr}$ とすることが挙げられる。「24時間吸湿後」とは、恒温恒湿器から試験材を取り出した後、5分以内に測定を行うことをいう。恒温恒湿器による処理条件としては、例えば、 30°C 、80% R. H. $\times 24 \text{ hr}$ とすることが挙げられる。

前記したフラックスの水分量は少ないほど好ましい。例えば、乾燥直後の水分量は100ppm以下であるのがより好ましく、24時間吸湿後の水分量は500ppm以下であるのがより好ましい。

[0031] (フラックスの製造方法)

本実施形態に係るフラックスは、アルカリ土類金属の酸化物の成分組成が前記した範囲となるように原料を配合する。具体的には、アルカリ土類金属原料を1質量%以上25質量%以下配合する。このとき、必要に応じてSiO₂、CaF₂、MgO、MnO、Al₂O₃などを配合することができる。そして、これを結合剤とともに混練した後、造粒し、焼成する。なお、結合剤として水ガラスを用いる場合は、これに含まれるSiO₂も前記含有量に含める。

前記したアルカリ土類金属原料は、全ての原料を混ぜて焼結する際に600℃以上で分解するものを用いるのが好ましい。このようにすると、600℃以上で焼成する際にアルカリ土類金属と水ガラスとを反応させて粉体表面を覆う水ガラス構造中にアルカリ土類金属の酸化物を含ませることができ、ガラス構造を安定化させることができる。焼成の上限温度は、例えば1200℃である。

また、アルカリ土類金属原料は、アルカリ土類金属の炭酸塩であるのが好ましい。さらに、アルカリ土類金属の炭酸塩は、CaCO₃およびBaCO₃の一方または両方であるのが好ましい。これらのようにすると、製造時の取扱いが容易でありながら、低コストなフラックスを得ることができる。

結合剤としては、例えば、ポリビニルアルコールを使用することもできる。また、造粒法は、特に限定されるものではないが、転動式造粒機や押し出し式造粒機などを用いることができる。

[0032] そして、造粒したフラックスについて、ダスト除去およびボールミルなどを用いた粗大粒の解砕などの整粒処理を行い、平均粒子径を2.5mm以下とすることが好ましい。なお、造粒後の焼成は、ロータリーキルン、定置式バッチ炉およびベルト式焼成炉などで行うことができる。その際の焼成温度

は、例えば、600℃以上、より具体的には600～1200℃とすることができる。フラックスの平均粒子径は、例えば、JIS Z 8801-1:2006（試験用ふるい—第1部：金属製網ふるい）で規定されるふるいを用いて、JIS Z 8815:1994（ふるい分け試験方法通則）に準拠して測定できる。

こうして製造されたフラックスには、アルカリ土類金属の酸化物を1質量%以上25質量%以下含み、水ガラス構造中に前記アルカリ土類金属の酸化物が含まれている。

[0033]（フラックスの用途）

本実施形態に係るフラックスは、多層溶接、両面一層溶接、片面1パス溶接など、全ての施工法に用いることが可能である。本実施形態に係るフラックスは、吸湿量が熔融型フラックスと同程度に抑えられている。そのため、このフラックスは、拡散性水素量を低減でき、耐低温割れ性に優れたものとすることができる。

[0034]（サブマージアーク溶接の溶接方法および溶接条件）

本実施形態に係るフラックスを用いたサブマージアーク溶接の溶接方法は、特定の条件に限定されない。溶接方法の一実施形態としては、例えば、溶接を行う部材の溶接部分、具体的には2枚の鋼板の端面を付き合わせた部分を本実施形態に係るフラックスで覆う工程と、当該フラックス中にワイヤ（電極）の先端を入れた状態でアークを発生させて溶接を行う工程と、を含み、これらの工程をこの順番で行う。

本実施形態に係るフラックスが用いられるサブマージアーク溶接の溶接条件としては、電極数は限定されず、単電極から多電極（2～6電極など）に適用できる。また、極性は限定されず、直流、交流に適用できる。溶接電流は100～3000A、アーク電圧は10～100V、溶接速度は10～600cm/minの範囲で適用できる。

[0035]（その他）

本実施形態において、溶接の対象とするワークは、例えば軟鋼や低合金鋼

である。

実施例

[0036] 次に、本発明の効果を確認した確認実験について説明する。

アルカリ土類金属原料として、アルカリ土類金属の炭酸塩である CaCO_3 および BaCO_3 と、 SiO_2 、 CaF_2 、 MgO 、 MnO および Al_2O_3 などの粉体原料を配合し、結合剤として水ガラスを配合して混練した後、造粒し、焼成した。なお、造粒は押出造粒機を用いて行った。造粒したフラックスをダスト除去およびボールミルを用いた粗大粒の解砕などの整粒処理を行い、平均粒子径を 2.5mm 以下とした。焼成はロータリーキルンを用いて行った。焼成の条件は、 $850^\circ\text{C}\times 1\text{hr}$ とした。このようにして、表1に示す組成のフラックスを得た。

[0037] このようにして製造したNo. 1~35に係るフラックスについて、乾燥直後の水分量の測定、24時間吸湿後の水分量の測定、乾燥直後の拡散性水素量の測定、耐低温割れ性の確認を行った。また、これとあわせてスラグ剥離性およびビード外観についても評価した。これらの測定、確認および評価は次のようにして行った。

[0038] <乾燥直後の水分量の測定>

試験材に係るフラックスは、粒度分布の影響を可能な限り排除するため、 $20\times 32\text{mesh}$ でふるったものを使用した。

乾燥器で試験材を 250°C で1時間乾燥させた。乾燥終了後、乾燥器から試験材を取り出した後、5分以内にフラックスに含まれている水分量を 750°C の大気雰囲気中でJIS K 0068:2001「化学製品の水分測定方法」に準拠したカールフィッシャー法（KF法（水分気化—電量滴定法））により測定した。

[0039] <24時間吸湿後の水分量の測定>

試験材に係るフラックスは、粒度分布の影響を可能な限り排除するため、 $20\times 32\text{mesh}$ でふるったものを使用した。

乾燥器で試験材を 250°C で1時間乾燥させた後、恒温恒湿器で気温：3

0℃、相対湿度：80%の雰囲気中で24時間保持（吸湿処理）してフラックスに吸湿させた。吸湿終了後、試験材を恒温恒湿器から取り出し、5分以内にフラックスに含まれている水分量を750℃の大気雰囲気中でJIS K 0068：2001「化学製品の水分測定方法」に準拠したカールフィッシャー法（KF法（水分気化－電量滴定法））により測定した。

[0040] <乾燥直後の拡散性水素量の測定>

溶着金属の拡散性水素量は、AWS A4.3（GC）に準じて測定を行った。

なお、試験材に係るフラックスは、250℃×1hrの予備乾燥を行い、AWS A5.17 EH14に該当する4.0mmφのワイヤを使用して溶接を行った。

溶接条件は、電流525A、電圧29V、溶接速度42cm/minで行い、極性は直流棒プラス（Direct Current Electrode Positive；DCEP）、フラックス散布高さおよびワイヤ突出し長さは30mmで行った。溶接される鋼板はASTM A36を使用した。

[0041] <耐低温割れ性の確認>

耐低温割れ性の評価は、窓枠拘束溶接割れ試験で行った。

窓枠拘束溶接割れ試験とは、厚板で作った窓のある大きい枠に試験板を拘束溶接したものに試験溶接を行い、主として高張力鋼溶接継手の横割れ感受性を調べる試験である。

なお、試験材に係るフラックスは、250℃×1hrの予備乾燥を行い、組み合わせるワイヤはAWS A5.17 EH14に該当する4.0mmφのワイヤを使用した。

溶接条件は、電流525A、電圧29V、溶接速度42cm/minで行い、極性はDCEP、フラックス散布高さおよびワイヤ突出し長さは30mmで行った。溶接される鋼板の板厚は50mmとし、開先形状はV開先、開先角度60°、ルートフェイス10mmとし、予熱およびパス間温度は25

℃以下とした。

そして、JIS Z 3060:2002に準じて溶接部に対して超音波探傷試験を行い、低温割れの発生有無を確認した。

耐低温割れ性は、低温割れがないものを合格とし、低温割れがあったものを不合格とした。

[0042] <スラグ剥離性の評価>

スラグ剥離性は、スラグ除去の容易さおよび焼き付きの有無により評価した。具体的には、スラグが自然剥離し、焼き付きがなかったものを“5”、自然剥離するが、焼き付きの発生数が単位溶接長（1m）あたり3箇所以下であったものを“4”、自然剥離せず、焼き付きの発生数が単位溶接長（1m）あたり3箇所以下であったものを“3”、自然剥離せず、焼き付きの発生数が単位溶接長（1m）あたり4～9箇所であったものを“2”、自然剥離せず、焼き付きの発生数が単位溶接長（1m）あたり10箇所以上であったものを“1”とした。スラグ剥離性については、評価が5から3であったものを好ましい態様であると判断した。

[0043] <ビード外観の評価>

ビード外観は、主にビードの波目および光沢に関する評価であり、溶接部を目視観察することにより行った。その結果、ビードの波目に乱れがなくビードに金属光沢があるものを“5”、ビード波目の乱れの発生数が単位溶接長（1m）あたり1箇所以下であり、ビードに金属光沢があるものを“4”、ビード波目の乱れの発生数が単位溶接長（1m）あたり1箇所以下であり、ビードに金属光沢がないものを“3”、ビード波目の乱れの発生数が単位溶接長（1m）あたり2～4箇所であり、ビードに金属光沢がないものを“2”、ビード波目の乱れの発生数が単位溶接長（1m）あたり5箇所以上あり、ビードに金属光沢がないものを“1”とした。ビード外観については、評価が5から3であったものを好ましい態様であると判断した。

[0044] 表1に、フラックスの成分組成と、前記した測定、確認および評価の結果を示す。

[0045] [表1]

No.	SiO ₂ (質量%)	CaO (質量%)	BaO (質量%)	CaF ₂ (質量%)	MgO (質量%)	MnO (質量%)	Al ₂ O ₃ (質量%)	乾燥直後の 水分量 (ppm)	24時間吸湿後 の水分量 (ppm)	乾燥直後の 拡散性水素量 (mL/100g)	低温割れ	スラグ 剥離性	ビード 外観
1	50	6	2	5	8	3	15	85	530	3.4	なし	5	4
2	5	14	3	25	7	12	23	62	417	3.2	なし	5	5
3	15	25	0	17	5	18	9	59	474	2.4	なし	5	4
4	22	1	1	28	6	6	25	67	472	2.9	なし	4	5
5	8	0	13	29	10	10	19	119	707	3.9	なし	4	5
6	14	0	25	3	15	13	19	58	550	3.5	なし	4	5
7	7	11	1	34	4	8	24	73	411	2.1	なし	5	4
8	19	23	0	8	3	18	18	110	658	4.5	なし	5	4
9	19	20	1	6	3	13	27	33	202	0.8	なし	5	5
10	16	2	6	22	13	10	20	37	285	1.0	なし	5	5
11	17	4	20	4	7	15	22	11	205	1.9	なし	4	4
12	10	15	2	18	7	2	35	30	327	1.5	なし	5	5
13	6	4	0	55	4	7	13	95	441	2.1	なし	5	1
14	6	7	2	45	7	10	12	59	422	2.4	なし	5	4
15	26	12	8	3	16	4	20	74	486	2.9	なし	5	5
16	27	9	1	2	3	13	34	73	438	3.1	なし	1	3
17	6	10	7	9	35	11	11	60	441	2.8	なし	3	1
18	7	8	6	10	30	14	14	69	518	2.1	なし	5	5
19	13	11	3	31	1	2	28	68	458	2.3	なし	4	5
20	18	21	2	22	0	13	13	85	479	3.2	なし	2	3
21	13	2	5	11	16	30	12	60	494	3.0	なし	3	2
22	8	6	4	17	6	25	23	74	484	2.8	なし	4	4
23	16	12	8	20	21	1	11	76	463	3.5	なし	4	4
24	20	11	7	14	14	0	23	73	541	2.1	なし	2	5
25	12	7	1	19	4	6	40	76	428	3.3	なし	3	1
26	10	6	2	20	10	6	35	65	451	2.4	なし	4	5
27	24	21	2	14	25	2	1	87	541	3.1	なし	4	5
28	11	15	1	28	21	13	0	62	430	2.6	なし	1	4
29	15	0	0	22	10	25	17	284	1447	8.6	あり	3	5
30	50	0	0	9	15	13	2	300	1512	8.3	あり	5	4
31	5	0	0	28	22	6	28	295	1516	8.4	あり	4	4
32	60	8	0	9	7	1	4	68	516	2.4	なし	1	4
33	4	1	12	24	14	12	22	89	428	2.7	なし	2	3
34	5	30	15	22	8	1	8	233	1232	7.2	あり	5	3
35	11	10	30	4	18	11	5	276	1245	6.1	あり	4	3

[0046] 表1に示すように、No. 1~28、32、33に係るフラックスは、低温割れがなく、耐低温割れ性に優れていることが確認された（実施例）。これらのフラックスはいずれも乾燥直後の水分量が200ppm以下であり、

24時間吸湿後の水分量が1000ppm以下であり、拡散性水素量が5.0mL/100g以下であった。これらの中でも、No. 1~12、14、15、18、19、22、23、26、27に係るフラックスは、SiO₂、CaF₂、MgO、MnO、Al₂O₃を好ましい範囲で含有していたので、耐低温割れ性だけでなく、スラグ剥離性およびビード外観にも優れていた。すなわち、これらのフラックスは、耐低温割れ性だけでなく、スラグ剥離性およびビード外観も重視する場合に好適であることが確認された。

[0047] これに対し、No. 29~31、34、35に係るフラックスは、低温割れがあり、耐低温割れ性に劣っていることが確認された（比較例）。

具体的には、No. 29~31に係るフラックスは、アルカリ土類金属の酸化物（CaO、BaO）を含んでいなかったため、耐低温割れ性に劣る結果となった。

No. 34、35に係るフラックスは、アルカリ土類金属の酸化物が多過ぎたため、耐低温割れ性に劣る結果となった。

[0048] ここで、図1に、実施例であるNo. 10に係るフラックスの走査型電子顕微鏡（Scanning Electron Microscope; SEM）写真を示す。また、図2に、比較例であるNo. 29に係るフラックスのSEM写真を示す。

図1と図2を比較して分かるように、図1に示すNo. 10に係るフラックスは、粉体表面がガラス状の析出物で覆われている。

[0049] また、図3に、実施例であるNo. 10に係るフラックスのSEM写真（同図中、（a））と、同じ位置におけるEDSによるX線マッピング（同図中、（b）~（d））とを示す。なお、同図中、（b）はNa、（c）はSi、（d）はBaに関するX線マッピングをそれぞれ示している。

図3に示すように、水ガラス成分のNa、Siと同じ位置にBaが存在することから、Baは水ガラス構造中に取り込まれていることが分かる。

[0050] さらに、図4に、実施例であるNo. 10に係るフラックスのEDSスペクトルを示す。図4に示すように、アルカリ土類金属としてBaが検出され

る。

[0051] 図5に、比較例であるNo. 29に係るフラックスのSEM写真（同図中、（a））と、同じ位置におけるEDSによるX線マッピング（同図中、（b）～（d））とを示す。

なお、同図中、（b）はNa、（c）はSi、（d）はBaに関するX線マッピングをそれぞれ示している。

図5に示すように、水ガラス成分のNa、Siと同じ位置にBaが存在しないことから、Baは水ガラス構造中に取り込まれていないことが分かる。

[0052] さらに、図6に、比較例であるNo. 29に係るフラックスのEDSスペクトルを示す。図6に示すように、アルカリ土類金属のBaは検出されない。

[0053] 本出願は、2017年3月31日出願の日本特許出願（特願2017-069912）に基づくものであり、その内容はここに参照として取り込まれる。

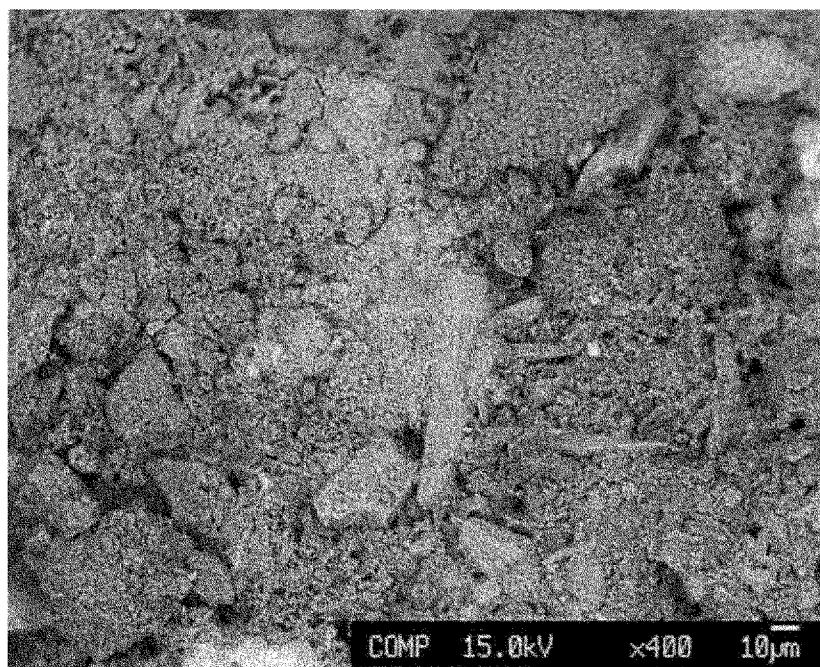
産業上の利用可能性

[0054] 本発明のサブマージアーク溶接用フラックスは、耐低温割れ性に優れており、軟鋼や低合金鋼等をはじめとして各種のサブマージアーク溶接に有用である。

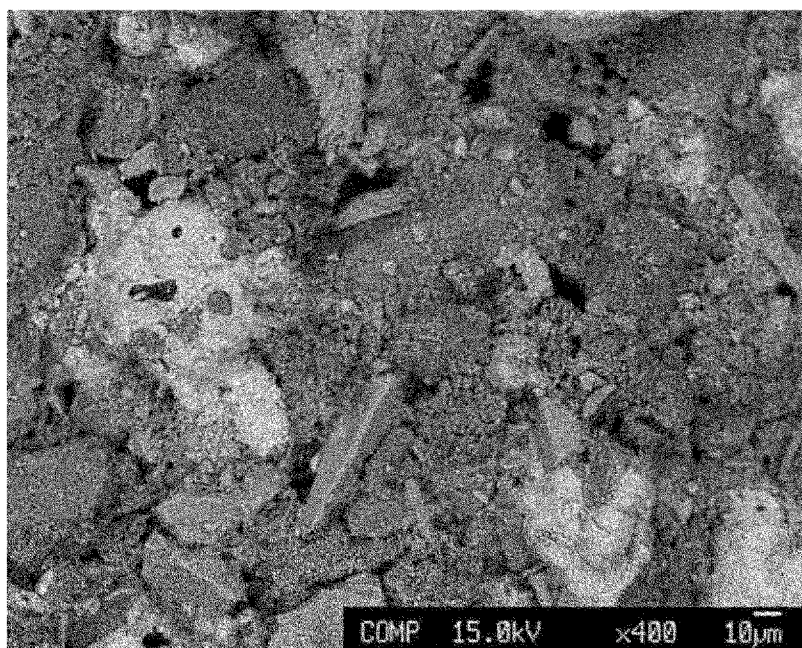
請求の範囲

- [請求項1] アルカリ土類金属の酸化物を1質量%以上25質量%以下含み、水ガラス構造中に前記アルカリ土類金属の酸化物が含まれることを特徴とするサブマージアーク溶接用フラックス。
- [請求項2] 前記アルカリ土類金属がCaおよびBaの一方または両方であることを特徴とする請求項1に記載のサブマージアーク溶接用フラックス。
- [請求項3] JIS K 0068:2001に準拠して測定した水分量が、乾燥直後で200ppm以下、24時間吸湿後に1000ppm以下であることを特徴とする請求項1または請求項2に記載のサブマージアーク溶接用フラックス。
- [請求項4] アルカリ土類金属原料と水ガラスとを配合し、600℃以上で焼成したものであることを特徴とする請求項1または請求項2に記載のサブマージアーク溶接用フラックス。
- [請求項5] 前記アルカリ土類金属原料が、アルカリ土類金属の炭酸塩であることを特徴とする請求項4に記載のサブマージアーク溶接用フラックス。
- [請求項6] 前記アルカリ土類金属の炭酸塩が、 CaCO_3 および BaCO_3 の一方または両方であることを特徴とする請求項5に記載のサブマージアーク溶接用フラックス。

[図1]

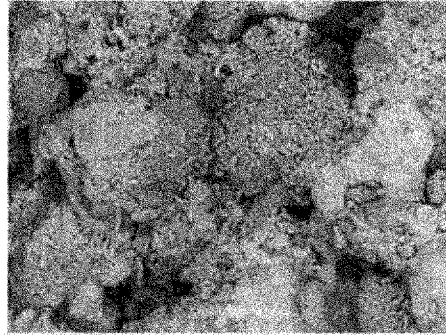


[図2]

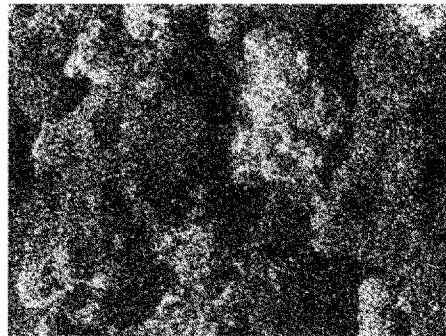


[図3]

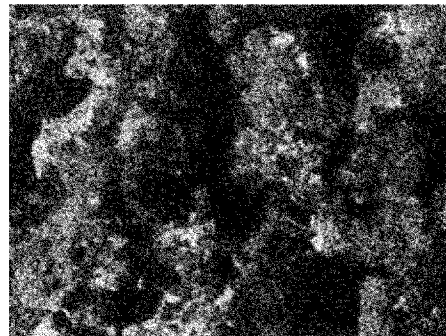
(a)



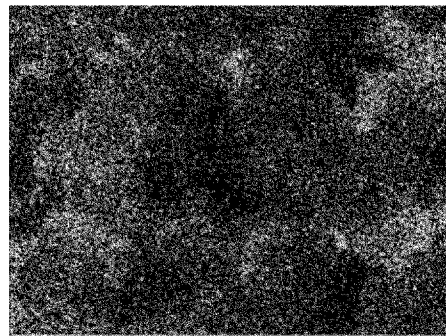
(b)



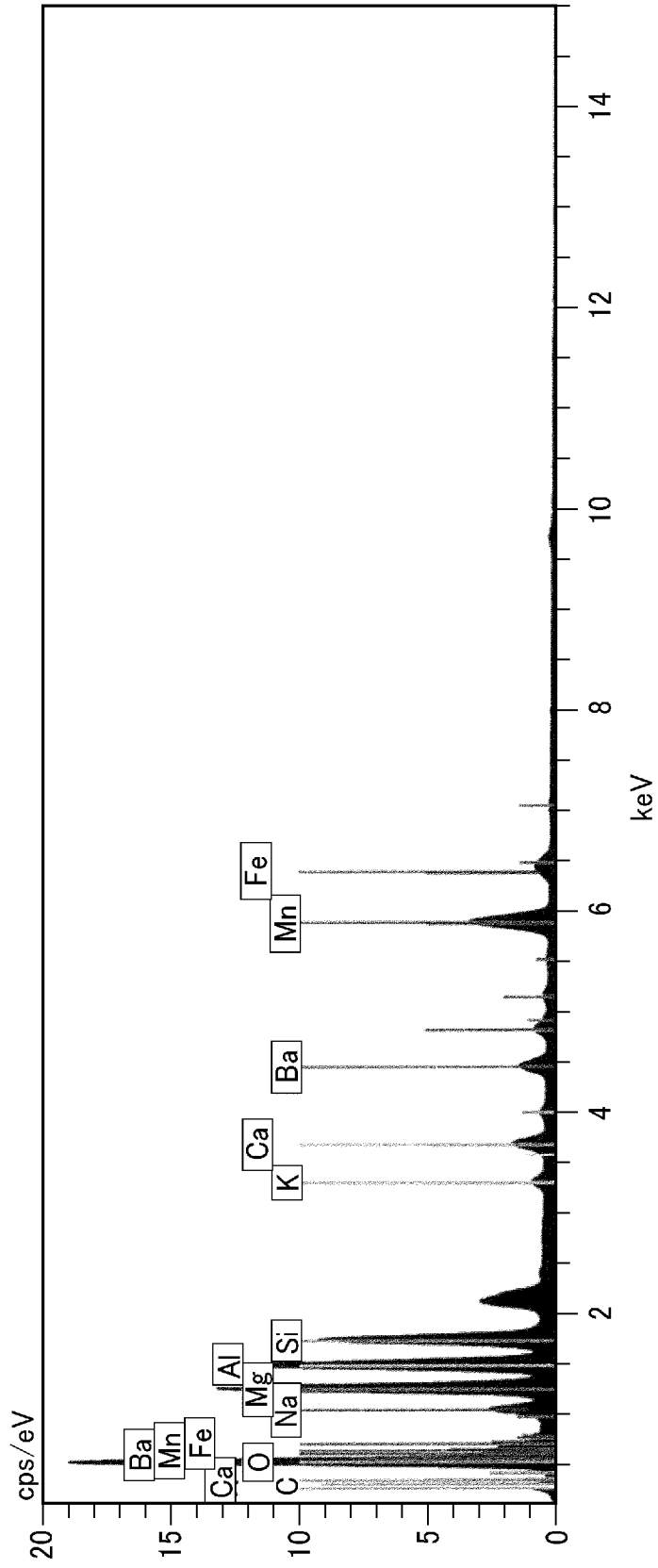
(c)



(d)

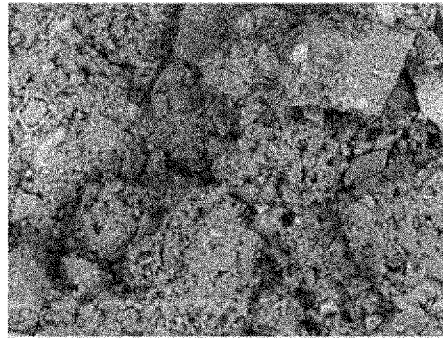


[図4]



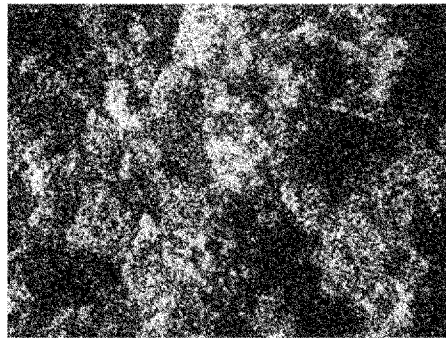
[図5]

(a)



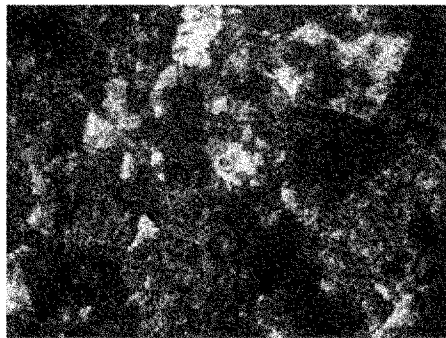
SEM

(b)



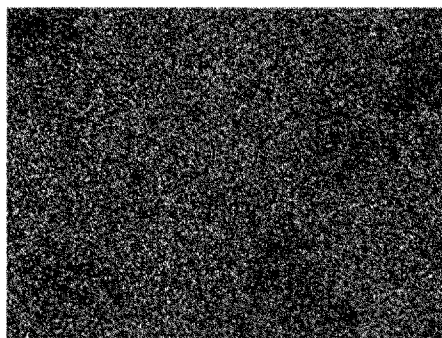
Ni-KA

(c)



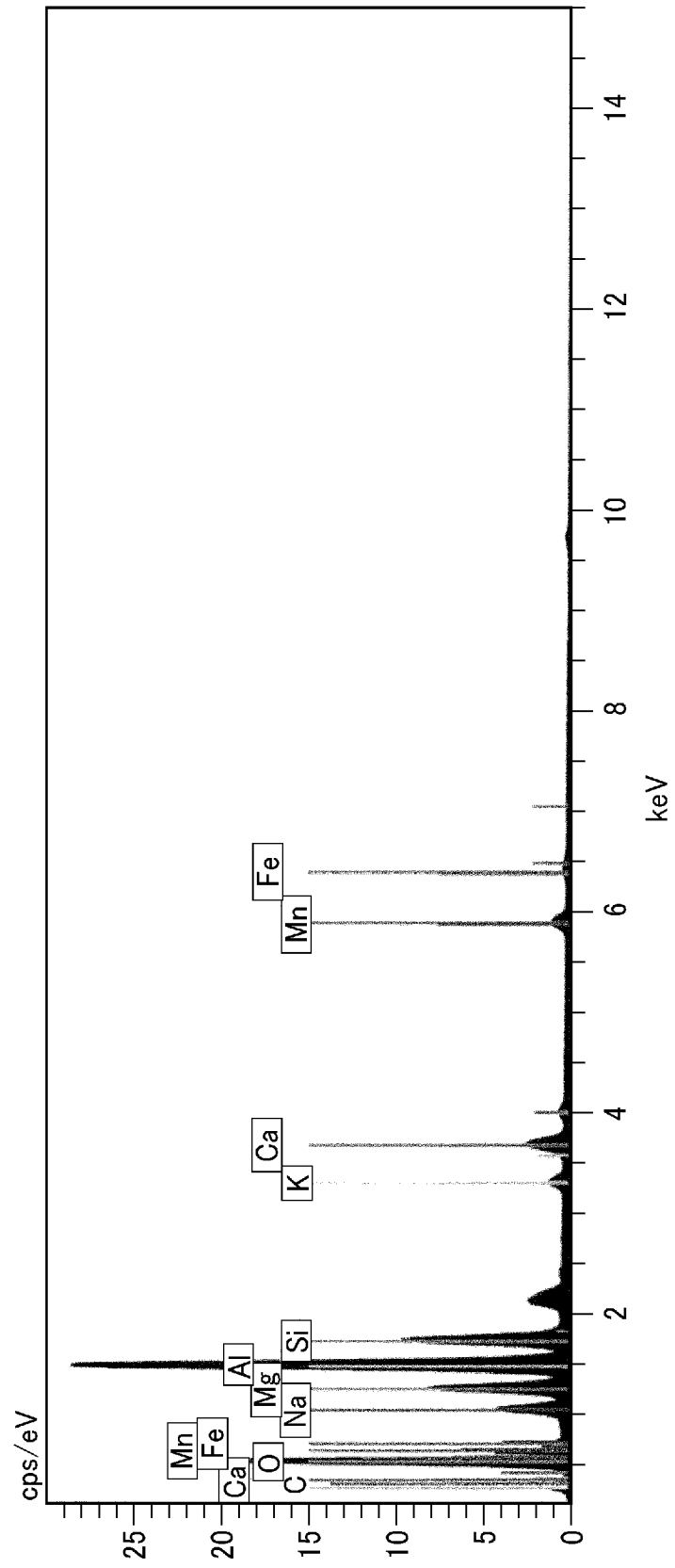
Si-KA

(d)



Ba-LA

[図6]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/013999

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int. Cl. B23K35/362 (2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int. Cl. B23K35/362

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2018
Registered utility model specifications of Japan 1996-2018
Published registered utility model applications of Japan 1994-2018

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2003-39196 A (KOBE STEEL, LTD.) 12 February 2003, examples, flux no. 7 in tables 1, 2 (Family: none)	1-6
X	JP 2001-38486 A (KAWASAKI STEEL CORP.) 13 February 2001, examples, tables 1, 2, flux no. 9 (Family: none)	1-6
X	JP 60-196289 A (NIPPON STEEL CORP.) 04 October 1985, examples, composition G in table 1, flux no. F-9 in table 2 (Family: none)	1-6
X	JP 4-279294 A (NIPPON STEEL WELDING PROD ENG) 05 October 1992, examples, F-3, F-6, F-8 in table 1 (Family: none)	1-6

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	“I” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date	“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	“&” document member of the same patent family
“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
01.06.2018

Date of mailing of the international search report
12.06.2018

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2018/013999

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2000-102892 A (KAWASAKI STEEL CORP.) 11 April 2000, paragraphs [0035], [0043], examples (Family: none)	1-6
X	JP 2007-222931 A (MITSUBISHI HEAVY IND LTD., NIPPON WELDING ROD KK) 06 September 2007, Best Mode for Carrying Out the Invention, table 2, comparative examples 1, 2 (Family: none)	1-6
X	CN 102601544 A (BAOJI YUSHENG WELDING MATERIAL CO., LTD.) 25 July 2012, paragraphs [0030]-[0058] (Family: none)	1-6
A	JP 62-240195 A (NIPPON STEEL CORP.) 20 October 1987, (Family: none)	1-6

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. B23K35/362(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. B23K35/362

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2018年
日本国実用新案登録公報	1996-2018年
日本国登録実用新案公報	1994-2018年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 2003-39196 A (株式会社神戸製鋼所) 2003.02.12, 実施例、表1、2のフラックスNo. 7 (ファミリーなし)	1-6
X	JP 2001-38486 A (川崎製鉄株式会社) 2001.02.13, 実施例、表1、2のフラックスNo. 9 (ファミリーなし)	1-6
X	JP 60-196289 A (新日本製鐵株式会社) 1985.10.04, 実施例、第1表の成分G、第2表のフラックス記号F-9 (ファミリーなし)	1-6

☑ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー	の日の後に公表された文献
「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの	「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの	「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）	「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」同一パテントファミリー文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日 01.06.2018	国際調査報告の発送日 12.06.2018
--------------------------	--------------------------

国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 静野 朋季 電話番号 03-3581-1101 内線 3435	4K	5276
---	--	----	------

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 4-279294 A (日鐵溶接工業株式会社) 1992. 10. 05, 実施例、表 1 の F-3、F-6、F-8 (ファミリーなし)	1-6
X	JP 2000-102892 A (川崎製鉄株式会社) 2000. 04. 11, 段落 0035、0043、実施例 (ファミリーなし)	1-6
X	JP 2007-222931 A (三菱重工業株式会社、日本ウエルディング・ロッド株式会社) 2007. 09. 06, 発明を実施するための最良の形態、表 2 の比較例 1、2 (ファミリーなし)	1-6
X	CN 102601544 A (BAOJI YUSHENG WELDING MATERIAL CO., LTD.) 2012. 07. 25, 段落 0030-0058 (ファミリーなし)	1-6
A	JP 62-240195 A (新日本製鐵株式会社) 1987. 10. 20 (ファミリーなし)	1-6