資料

溶接構造用鋼と窒化アルミニウム(1)*

長谷部 茂 雄**

Weldable Structural Steel and Aluminum Nitride(1)*

By Shigeo Hasebe**

目次

- I. 緒言.....(1)
- II. 窒化アルミニウムに関係のある諸現象
- III. 鋼中の窒化アルミニウムの形態
- IV. オーステナイト粒度と窒化アルミニウム
(以下次号)
- V. 高温延性と窒化アルミニウム.....(2)
- VI. 靱性と窒化アルミニウム
- VII. 鋳鋼の割れと窒化アルミニウム
- VIII. 溶接割れと窒化アルミニウム
- IX. 結言

I. 緒言

溶接構造用鋼にかぎらず、Al は溶鋼の脱酸を行なうため、また、結晶粒度の調整のためなどに、さかんに使用されている。

とくに溶接構造用の低炭素鋼および低合金鋼においては、結晶粒の微細化および歪時効脆化の防止による靱性の向上、さらに溶接熱影響部の硬化あるいは熱影響部の組織の粗大化の防止などの目的で、Al が相当量添加されるのが普通である。

したがって、鋼の諸性質におよぼす Al の影響については、これまでにかなり多くの研究が行なわれてきている。

もっとも、鋼材の諸性質を改善するために、製鋼過程において Al を添加することは、今日ではまったく普通のこととなっているが、Al がこのようにさかんに使用されはじめたのは、比較的最近のことである。

Mc Quaid の結晶粒度の調整に関する研究¹⁾などにより、Al の影響がとくに注目されたのは1935年頃であるが、1940年代における化学冶金学および化学分析技術の

進歩とともに、はじめて Al の使用が一般化されるに至ったものと考えられる。

鋼の諸性質におよぼす Al の影響は、鋼中における Al の存在形態によって、原子状アルミニウム、酸化アルミニウム、窒化アルミニウム、さらに、硫化アルミニウムによるものなどに分けて考えられる。すなわち、固溶元素としての影響と、これらの各種のアルミニウム化合物の影響とが考えられる。しかし、鋼中におけるこのような Al の存在形態のそれぞれの影響が、個別にわかっているわけではない。

Al の添加の影響に関する初期の研究では、各アルミニウム化合物の分離定量ができないために、たとえば lb/ton で表わされるような Al の添加量の多少によって、鋼がうける影響が調査されていたにすぎない。そのうち、酸可溶の Al の量との関連において調査が行なわれてきた。

1949年に、Beeghly²⁾ のエステル・ハロゲンによる窒化アルミニウムの分離定量の成功によって、鋼中の窒化アルミニウムの化学分析が可能になってからは、鋼中の Al に関する研究にはいちじるしい進歩がみられた。オーステナイト粒の微細化および粗粒化阻止のために添加される Al の効果についての研究は、そのよい例である。このようにして、窒化アルミニウムの形で存在する鋼中の Al が、多くの鋼に重要な影響をおよぼすことが明らかにってきた。

ついで、筆者は1960年頃から、戦後急速に発達した電子顕微鏡を使用して窒化アルミニウムの直接観察を行ない、鋼中の窒化アルミニウムの挙動を明かにすることができた。その結果、窒化アルミニウムが関係している諸現象の機構も明らかにすることができ、さらに新しい二、三の現象も知ることができた。

以下、溶接構造用鋼の諸性質におよぼす窒化アルミニウムの影響について、文献にみられるところを整理して、その概要を紹介し、また、筆者の研究を中心に、鋼

* 原稿受付 昭和39年6月29日

** 正員 住友金属工業中央技術研究所 Member, Central Research Laboratories, Sumitomo Metal Industries Ltd.

中の窒化アルミニウムがその諸性質におよぼす影響の機構について説明しよう。

II. 窒化アルミニウムに関係のある諸現象

上にのべたように、Beeghly のエステル・ハロゲン法²⁾によって鋼中の窒化アルミニウムの化学分析が可能になってから、窒化アルミニウムが多くの鋼の性質に重要な影響をおよぼしていることが次第に明かになってきた。しかし、それはまだかなりばくぜんとした、定性的なものであった。

なお、Beeghly 以前の鋼中の Al に関する文献について、かなり古いものにさかのぼって調査しているうちに、窒化アルミニウムが関係していたのではないかと想像される報告や、窒化アルミニウムの影響が現われたものに違いないものを、誤って他の影響としてしまったと思われる報告が散見された。

1) オーステナイト結晶粒度および粗粒化温度におよぼす影響

よく知られているように、鋼のオーステナイト結晶粒度の調整のためには、Al の添加が普通に行なわれている。

Al の添加がオーステナイト粒を微細にする効果のあることは、すでに1935年の McQuaid の研究¹⁾などにより明らかにされていたが、Al がどのような形でオーステナイト粒の微細化、あるいは粗粒化の阻止に影響をおよぼしているかについては、比較的最近までいくつかの仮説が論じられていたにすぎない。すなわち、酸化アルミニウムの微細な粒子によるとする説^{3),4)}、オーステナイトに固溶した原子状アルミニウムによるとする説⁵⁾、また、硫化アルミニウムの微細な粒子によるとする説⁶⁾などであった。

Beeghly²⁾によって鋼中の窒化アルミニウムの化学分析が行なわれるようになってからは、オーステナイト域で析出する窒化アルミニウムの微細な粒子によるとする説⁷⁾がでて、今日では、この窒化アルミニウム説がもっとも確かであろうと信じられている。

2) 焼入性および焼戻脆性におよぼす影響

Al の添加が、鋼の焼入性を減少し⁸⁾、さらに、焼戻脆性を防止する効果⁹⁾のあることも知られているが、これらの現象は、鋼中の窒化アルミニウムによる結晶粒微細化の間接的な影響によるものと考えられる。

3) フェライト結晶粒の形状におよぼす影響

鋼中の窒化アルミニウムがオーステナイト粒度に影響をおよぼし、そのためにフェライト粒度に影響すること

はいうまでもないが、このほか、フェライト粒の形状にも影響することが知られている。

すなわち、窒化アルミニウムは低炭素アルミキルド鋼の冷間圧延後の再結晶組織に影響する¹⁰⁾。冷間圧延後に焼鈍軟化処理が行なわれ、十分に再結晶が進んだのちにおいても、フェライト粒は圧延方向に引き伸ばされた、いわゆる扁平結晶組織を呈する現象である。

この現象について、Solter および Beattia¹¹⁾ は、フェライト中に析出する窒化アルミニウムが、再結晶粒の成長を阻止する作用をおよぼすためであろうとしている。また、Leslie, Rickett, Dotson および Walton¹²⁾ は、冷間圧延後に軟化処理を行なうときに、窒化アルミニウムを固溶したフェライトが再結晶温度に達するまでに、窒化アルミニウムをその結晶粒界に析出して、フェライトのその後の再結晶を阻害するためであろうと推察している。

4) 鋳鋼の常温における衝撃値におよぼす影響

鋳鋼において、大型の窒化アルミニウムの析出物が、鋳鋼の常温における衝撃値を低下させることが知られている。Lorig および Elsea¹³⁾ によってはじめて研究されたもので、その破面の様相から“rockcandy fracture”といわれているものである。

沖および小幡^{14),15)}によっても、1次オーステナイト粒界の脆性として報告されているものであるが、それによると、Al および N 比較的多量に存在する場合に、オーステナイトの結晶粒界に窒化アルミニウムが析出するために、そのような脆性が現われるものでであろうと推論している。

5) 鋳鋼あるいは鋼塊の高温割れにおよぼす影響

中炭素鋼の鋼塊のいわゆる縦割れが、結晶粒度の調整のために添加される Al によって増加することが知られている。この場合の中炭素鋼は、割れの伝播が容易な、狭いフェライトで囲まれたパーライト組織である。

Irvine および Pickering¹⁶⁾ は、フェライトネット中に析出した窒化アルミニウム、あるいは硫化アルミニウムが、割れの発生起点となるためではないかと推察している。

Desai¹⁷⁾ および Biggs¹⁸⁾ は、おなじく中炭素鋼について高温引張り試験を行ない、Al の添加による 600~700°C での延性の減少が、鋼塊割れの現象と関係があるとしている。このような研究の結果から、かれらはともに、さきの Irvine らの考えとおなじく、Al の添加による割れの増加は、窒化アルミニウムの析出によるものではないかとのべている。

谷口、栗山および井上¹⁹⁾も、Al の添加により鋼塊割れの増加することと、化学分析による窒化アルミニウム量の増加とに関連のあることを示し、上にのべた諸研究の結果とおなじく、鋼塊割れは窒化アルミニウムの析出によるものではないかとしている。

なお、これよりさらに、大竹および守田²⁰⁾は、アルミキルド鋼で高温伸びの減少する現象を、“特殊熱脆性”と題して報告しているが、これも窒化アルミニウムの影響が現われたものと考えられる。

6) 低炭素鋼の引張り強度におよぼす影響

フェライト・パーライト組織の低炭素鋼に Al を添加すると、その引張り強度、とくに降伏点を増加させることが知られている。これは、窒化アルミニウムの析出による結晶組織の微細化と、フェライトの樹出硬化によるものと考えられている。

Wiester, Bading, Riedel および Scholz²¹⁾ は、Al を添加して、トーマス転炉鋼中の N を窒化アルミニウムとして析出させることによって、降伏点が増加することを示している。

図—1 焼ならし処理した低炭素鋼のフェライト粒度におよぼす窒化アルミニウムの影響
(焼ならし処理：900°C×1 h, A.C.)
(Straky および Wiester²¹⁾ による)

図—2 焼ならし処理した低炭素マンガン鋼の降伏点におよぼす窒化アルミニウムの影響
(C 0.13~0.20%, Si 0.30~0.60%, Mn 1.30~1.66%, P 0.04 max., S 0.04 max.)
(Wiester²¹⁾ による)

図—1 および図—2 は、Wiester ら²¹⁾の報告から引用したものである。図—1 には、低炭素鋼の焼ならし材のフェライト粒度が、窒化アルミニウムの量とともに微細になることが示されている。図—2 には、低炭素マンガン鋼の焼ならし材の降伏点が、おなじく窒化アルミニウムの量とともにかなり増加することが示されている。

普通の電気炉鋼は、N を 0.010% 前後は含有している。したがって、Al を添加した焼ならし材では、およそ 0.01% 程度の N が、Al と結合して窒化アルミニウムとして析出している。図—1 から、この程度の窒化アルミニウムの析出が、フェライト結晶粒度の微細化に非常に有効であることがわかる。

ドイツには、Al を添加した鋼を比較的低温で圧延することによって、降伏点を増加させた溶接構造用鋼板 50 HSB がある。窒化アルミニウムが析出するような比較的低温のオーステナイト域で熱間圧延を行ない、窒化アルミニウムの析出硬化により降伏点を増加させたものであるとわが国では紹介されている^{22),23)}。圧延のままの鋼板の機械的性質におよぼす低温圧延の効果が非常に大きいことを考えると、窒化アルミニウムによる析出硬化の効果は副次的なものであろう。

7) 低炭素鋼の靱性におよぼす影響

Al の添加によって鋼のオーステナイト粒が微細化され、さらにフェライト粒も微細化されることは、さきにのべたが、その結果、鋼の靱性も改善される。

とくに溶接構造用に使われる低炭素鋼では、靱性が重要であり、高い衝撃値などが要求されてきたために、Al の添加が一般に行なわれるようになってきた。普通には、酸可溶の Al として 0.02~0.07% が使用されている。

Wiester ら²¹⁾ は、さらに多量の窒化アルミニウムによる、フェライト粒の一層の微細化、降伏点の増加、ならびに溶接熱影響部の脆化の防止などの目的で、故意に N を多量に添加することの効果について報告している。

フェライト粒の微細化および降伏点の増加の効果については、上に紹介したが、Wiester らは、さらに窒化アルミニウムを多量に含有する低炭素マンガン鋼板のアーク溶接熱影響部の組織が粗大化しないこと、そのため熱影響部の硬化の程度も減少していることを示している。

Wiester らの研究は、N の含有量の高いトーマス転炉鋼の問題から出発した研究である。しかしながら、転炉鋼に限らず平炉鋼でも、“故意に” N を添加して、窒化アルミニウムの効果を利用できることを、Wiester らはその報告²¹⁾の中で推論している。

故意に多量に添加した N の効果については、筆者もさ

っそく追試を行なったが、のちにのべるように、低炭素鋼ではそれほど効果は大きいものではなく、とくに歪時効脆性の点では悪い影響が明らかであった。したがって、一般の溶接構造用としては、自然に鋼中に含有される 0.006~0.012% の N で適当ではないかと考えられる。

その後、中村、栗山、雑賀および深川^{24),25)}も同様の追試を行なっているが、それによれば、窒化アルミニウムを多量に含有させると、鋼板の母材のシャルピー衝撃試験の成績が向上することを示して、Wiestler らの結果とは一致しているようである。

中村らは、そのような窒化アルミニウムの多量の添加の効果が、フェライト・パーライト組織の低炭素鋼のみでなく、マルテンサイト組織の低炭素合金鋼にもみられることを報告しているが、同一の引張り強度レベルでの比較が行なわれていないために、不明確な点が多い。たとえば、窒化アルミニウムが結晶粒を微細化して、焼入性を減少させるために、引張り強度が低下する場合にも、その引張り強度の低下に基づく靱性の向上については考慮されていない。窒化アルミニウムの添加による靱性の増加分の中には、引張り強度レベルが低下したための分も含まれているから、この分を除かねばならない。また溶接性については、溶接熱影響部のシャルピー衝撃試験結果を中心に、かなりの量のデータが示されているが、適切な比較材が用いられていない場合が多く、はっきりしない。

最近、豊島、合田、榎藤および尾上²⁶⁾は引張り強さが 80 キロ級の低合金高張力鋼板への N の多量の添加の効果を報告している。それによれば、窒化アルミニウムを多量に含有させた鋼を、普通に 900~950°C から水焼入れした場合、焼戻し温度を変えなくとも、N を普通量しか含有しない鋼に比較して 15 Kg/mm² 程度も引張り強さが増加する現象などが示されているが、その機構は理解できない。

溶接構造用鋼と窒化アルミニウムの関係については、最近とくにその靱性への影響について関心がもたれてきたが、以上のように、試験材の撰択や試験結果の考察が不完全であったり、その機構が解明されないままに放置された報告が多い。

8) その他の現象

窒化アルミニウムが直接に影響をおよぼしている現象ではないが、やはり窒化アルミニウムが関係している現象として、つぎのようなものが知られている。

i) 歪時効および焼入時効

いわゆる歪時効および焼入時効の現象は、おもに、鋼中に固溶している遊離の N によるものと考えられてお

り、この N を窒化アルミニウムとして固定することによって、これらの時効現象を阻止することができる。

熱間圧延のまま使用される鋼板では、たとえ Al を十分に添加していても、圧延のままでは Al による N の固定が十分には行なわれないので、焼ならし処理などのように 900°C 前後に再加熱してはじめて Al による効果を期待できる。

ii) クリープ強度

Al の添加は、炭素鋼のクリープ強度を低下させることが、Glen²⁷⁾、Bardgett および Gemmill²⁸⁾ ならびに寺井²⁹⁾らによって明らかにされている。

寺井によれば、炭素鋼のクリープ強度を支配する大きな因子の一つは、鋼中に“固溶している N”であるという。Al を添加して窒化アルミニウムを析出させ、その結果、鋼中の固溶窒素の量が減少すると、クリープ強度はいちじるしく低下する。固溶窒素の量とは、鋼中の全窒素量から、エステル・ハロゲンによる溶解残渣中の N の量を差し引いた値である。エステル・ハロゲン残渣中には、窒化アルミニウムのほか窒化珪素なども含まれている。0.001% の固溶窒素が、炭素鋼のクリープ形度に大きい影響をおよぼしているようである。

したがって、N をとくに多く添加して、固溶窒素の量を増加することによって、炭素鋼のクリープ強度を一段と増加させることができるように思われる。

また、このようなクリープ処理をうけた鋼中の窒化アルミニウムの形態について、最近とくに関心がもたれている。

iii) 応力腐食割れ

Wader および McDonald³⁰⁾によれば、鋼中に N が遊離して存在していると、軟鋼の応力腐食割れを促進するが、Al の添加はこれを防止する効果があるという。

以上にのべた諸現象のほかにも、のちにのべるように、炭素鋼の高温延性にも窒化アルミニウムが影響しており、また溶接構造用鋼の溶接割れにも窒化アルミニウムの影響が考えられる。

III. 鋼中の窒化アルミニウムの形態

うえにのべた諸現象はいずれも、Beeghly²⁾ のエステル・ハロゲンを使った化学分析法による窒化アルミニウム量と鋼の諸性質との関連性について調査して得られた成果である。このような研究は、鋼中の窒化アルミニウムの形状や分布を直接に観察していないために、窒化アルミニウムの影響する機構を明らかにするまでにはいたっていないかった。

したがって、窒化アルミニウムと関連のあること見が

出されても、その機構については、ばくぜんとした推察が行なわれているにすぎない状況であった。それは多くの場合、鋼中の窒化アルミニウムが微細な析出物であり、光学顕微鏡によっては、とうてい観察できない大きさのものであったためであろう。

鋼中の窒化アルミニウムを直接に観察しようとした研究は12件を越える^{12),13),31)-40)}が、その大半は、窒化層中に析出した窒化アルミニウムと推察される大型の介在物を、光学顕微鏡で観察したものである。窒化層中の窒化アルミニウムを電解分離法によって抽出して、その透過光の顕微鏡像を示しているもの、また、二段レプリカあるいは溶解抽出残渣を電子顕微鏡で観察したものもある。

これらの顕微鏡写真の中で、鋼中の窒化アルミニウムが鋼の性質におよぼす影響を端的に示すことに成功したりは、Woodfine³⁸⁾が報告した、铸鋼中に析出した窒化アルミニウムの光学顕微鏡写真のみであろう。そのほかのものはいずれも、窒化アルミニウムを抽出してみせたにすぎなかった。

このようなことから、まず鋼中の窒化アルミニウムの挙動を詳細に観察する必要が痛感された。筆者は、鋼の諸性質におよぼす窒化アルミニウムの影響について、その機構を明らかにする目的で、まず鋼中の窒化アルミニウムの形態について、抽出レプリカ法により直接に電子顕微鏡下で観察を行なった^{41),42)}。ついで、以前からの問題であるオーステナイト結晶粒度と窒化アルミニウムの関係などの諸現象のほか、鋼の高温延性あるいは溶接割れと窒化アルミニウムの関係などの新しい課題についても検討を加えた⁴³⁾⁻⁴⁷⁾。さらに、これらの諸現象の究明に関連して、窒化アルミニウム以外のTi, Zr, VおよびBなどの各窒化物についても調査を行なった⁴⁸⁾。

ここでは、鋼中の窒化アルミニウムの析出形態について観察したところをのべ、このような観察の中に、鋼の性質におよぼす窒化アルミニウムの影響を知る重要なヒントが含まれていることを紹介しよう。

1) オーステナイト中の窒化アルミニウム

低炭素鋼を用いて、Al および N の含有量、さらに熱処理によって、オーステナイト中の窒化アルミニウムの形態がどのように変化するかを調べた結果は、つぎのようであった。

写真-1は、平炉鋼の焼ならし試料より抽出された窒化アルミニウムである。フェライト中に微細な長方形の窒化アルミニウムが散在しているのがみられる。長さが 0.1μ 以下の微細なものも観察されるのが、腐食生成物が付着しているために、その形状のはっきりしないものが多い。

Al および N の含有量のともに高い試料では、 1350°C で固溶処理を行なったのちにも、なおわずかの窒化アルミニウムが残留しているのが認められる。写真-2にみられるように、高温でしかも長時間加熱されると、大型の棒状に凝集してくる。

写真-3および4は、写真-2とおなじ試料を、固溶処理したのち、それぞれ 1100° および 900°C で再加熱した場合である。析出物はその数を増し、小型になる。その形状は、長方形の薄い板状である。長さはいろろで、 5μ を越える長大なものや、 0.1μ 以下の微細なものが認められる。また、その電子線回析像から、鋼中の窒化アルミニウムは六方晶の AlN であることがわかる。

Al および N の含有量が少ない試料ほど、おなじ温度で析出する窒化アルミニウムは微細となり、長さが 0.1μ 以下のものが無数に散在した状態になる。これは窒化アルミニウムの析出量が少なく、したがって析出物が凝集しにくいと考えられる。

図-3には、写真-2~4の試料も含めた各種の低炭素鋼のエステル・ハロゲン法による窒化アルミニウムの分析結果を示した。

写真-5は、固溶温度から徐冷した場合に析出した窒化アルミニウムである。大型の窒化アルミニウムは、高温で徐冷中に析出し、成長したものであり、比較的小型のものは低温で析出したものと思われる。長さが 0.1μ 前後の微細なものは、ここでは認められない。写真-6のように、非常に大型のものが抽出される場合もあった。なお、低倍率で観察すれば、窒化アルミニウムはオーステナイト粒界に連なって析出しているようである。

写真-7は、鍛造した低炭素鋼から小型の引張試験片を採り、これを固溶処理したのち、水冷しないで、すばやく 1000°C の炉に移して、その温度で引張り破断した試料に析出していた窒化アルミニウムである。長さが

図-3 固溶処理 (1350°C 水冷) 後、各温度に6hr 加熱し、急冷した低炭素鋼のエステル・ハロゲン法による窒化アルミニウムの分析値 (700°C では窒化珪素も含まれている)

0.5 μ 程度の窒化アルミニウムが連らなっているのが認められる。これは固溶処理温度 (1250°C) から 1000°C までの冷却中にオーステナイトの粒界にそって析出したものと思われる。

このように固溶処理後等温加熱した場合には、窒化アルミニウムはおもにオーステナイトの粒界に析出する。また、温度が低いほど、さらに Al および N の含有量が少ないほど、微細である。その理由も、窒化アルミニウムの析出量が少なく、したがって析出物が凝集しにくいためと考えられる。

2) 鋼中の窒化アルミニウム

高周波炉で溶製した 50 Kg の鋼塊について、窒化アルミニウムの鑄造のままでの析出状態を調査した。鋼塊は鑄鉄製の鑄型の中で放冷したままの直径およそ 140 mm の丸型である。

写真-8 は低炭素鋼塊の中央部より抽出された析出物である。粗いパーライトがあるため、カーボン膜の剝離が容易でないで、試料を 750°C に急熱し、ただちに水冷して、パーライトの部分を一部マルテンサイトに変えている。写真には、鋼塊凝固後の冷却中にオーステナイトの粒界に析出したと思われる窒化アルミニウムの析出線と、低温度でフェライト中に析出したと思われる分散した窒化アルミニウムが認められる。さらに高倍率で観察すれば、窒化アルミニウムの長さは 0.02~0.1 μ であり、微細な析出物の中には、六方晶の AlN ほかに、斜方晶の Si_3N_4 も含まれているようである。

写真-8 の試料 (酸可溶の Al 0.042%, N 0.016%) よりも Al の含有量の多い試料 (酸可溶の Al 0.130%, N 0.019%) から抽出される窒化アルミニウムには、長さが 0.5~1 μ のものが多く、0.1 μ 程度の微細なものは少なくなり、線状に連なった個々の析出物の間隔は広くなってくる。

写真-8 は低炭素鋼の場合であったが、中炭素鋼塊の中央部では、網状のフェライトの中央部に窒化アルミニウムの析出線がみられる。窒化アルミニウムがさきにオーステナイトの粒界に析出したあと、そのオーステナイト粒界からフェライトが生成したものであろう。

鋼塊の表面層では、析出物は内部よりも一層微細であり、線状に連なっては析出していない。表面層では、高温における冷却速度がその中央部よりも速いために、オーステナイト域での析出が押えられるためであらう。

3) フェライト中の窒化アルミニウム

おなじく低炭素鋼を用いて、Al および N の含有量ならびに熱処理によって、フェライト中の窒化アルミニウ

ムの析出形態が変化する状況を観察した。フェライト域では、窒化アルミニウムのほかに、セメンタイトや窒化珪素が同時に析出する。

写真-9 は、1350°C に加熱し、ついで水冷の固溶処理を加えたのち、700°C で 6 hr 加熱した場合である。大型の粒状の析出物は Fe_3C であり、長方形の板状の析出物が AlN である。電子線解析によれば、 Si_3N_4 も少量含まれているようである。

写真-10 は、写真-9 とおなじ試料を、1350°C で固溶処理後水冷しないで、700°C で等温加熱した場合である。700°C で 2 hr 保持したのち、この温度から水冷した。フェライトからは微細な析出物が抽出されているが、オーステナイト中には、そのような析出物はみられない。このように、オーステナイトとフェライト域における窒化物の溶解度と析出速度には差異が認められる。

写真-11 は、写真-10 のフェライト中の析出物を高倍率で観察したものである。長さが 0.02~0.1 μ の微細な析出物が、フェライトの亜粒界に析出しているようである。長方形のものが AlN で、粒状をしたものは Si_3N_4 であらう。

なお、写真-11 のように固溶処理後等温加熱した場合に析出する窒化アルミニウムと、写真-9 のように固溶処理後水冷し再加熱した場合に析出するものと比較すれば、後者の場合にみられる窒化アルミニウムのほうが大きいことがわかる。これは、同時に析出するセメンタイトが、窒化アルミニウムの析出を促進するためと考えられる。

粒状の析出物が窒化珪素であることは、Al を含有しない試料の電子線解析の結果からも推察されるのであるが、窒化層や珪素鋼板に関する研究の結果^{49),50)}とも一致している。Al を含有しない試料でも、エステル・ハロゲン法によって化合物型の窒素が分離定量されるが、これは粒状をした窒化珪素の析出によるものであろう。

また、前項のオーステナイトの場合とおなじく、Al および N の含有量の少ない試料ほど、おなじ温度で析出する窒化アルミニウムは微細であるが、これは窒化アルミニウムの析出量が少なく、凝集しにくいためであらう。

写真-12 は、1250°C に加熱後空冷の固溶処理を加えた低炭素鋼板を、冷間圧延し、ついで再結晶焼鈍を行なったものについて観察した結果である。粒状のものは、おもに腐食生成物の硝酸第二鉄であり、それに窒化珪素が混在しているものと思われる。針状の窒化アルミニウムは、フェライトの粒界にとくに析出するというのではなく、分散して析出しているが、偏析が認められ、その析出層が冷間圧延の方向に平行に分布している。

4) 鋼の諸性質と鋼中の窒化アルミニウムの形態

以上、鋼中に析出する窒化アルミニウムの挙動について、その概要を紹介したが、このような観察の結果は、窒化アルミニウムが鋼の諸性質におよぼす影響について考察するとき役に立つように思われる。これらの観察の中に、窒化アルミニウムの影響を知る重要なヒントが含まれているということができよう。つぎに、その二、三の例についてのべる。

窒化アルミニウムが、Al や N の含有量、さらに熱処理によって、どのように変化するかを観察したが、これはオーステナイト粒度と窒化アルミニウムの関係について検討するのに役立つようである。溶接構造用鋼におけるオーステナイト粒度の問題は、その母材および熱影響部の靱性などの性質に関係があるために重要であるが、のちにのべるように、オーステナイト粒度と窒化アルミニウムの析出形態の間には、密接な関係があり、Al や N の量、高温加工、あるいは熱履歴などによる粒度の変化は、いずれも窒化アルミニウムの析出形態の変化と関係づけることができるように思われる。また、鋼塊から採った铸造材と、それを鍛造した鍛造材とで、あるいは鋼塊の大きさによっても、オーステナイト粒度に差があることが認められているが、これらの問題の機構も解明できるように思われる。

Al が脱酸やオーステナイト粒度の調整のために使用されるようになってから、Al の添加によって鋼塊割れが増加することは、製鋼工場の大きな問題の一つであった。これまで、硫化物の網状組織が原因であろうとか、あるいは窒化アルミニウムの析出膜の生成が原因ではないかといわれながら、はっきりしていなかったものである。さきに示したように、抽出レプリカ上に、オーステナイトの粒界に連なって析出した窒化アルミニウムの析出線が認められたが、このような析出線が存在が、鋼の高温延性を低下させることが考えられよう。鋼塊の割れが Al の添加によって増加するのは、このような高温延性の低下と関連があるものと推察される。

そのような窒化アルミニウムの析出線は、溶接による割れにも原因となるように考えられよう。

また、鋼塊の割れや、溶接による割れが、窒化アルミニウムの析出線の生成が原因で発生するものであれば、その防止対策もおのずから明らかであるということができよう。このような考えから、窒化アルミニウム以外の窒化物の鋼中における析出形態について、窒化アルミニウムとの比較調査を行なった。

鋼の諸性質と窒化アルミニウムの形態との関連について調べた結果をつぎにのべるが、これらの研究はいずれも、上にのべたような考察から出発したものである。

IV. オーステナイト粒度と窒化アルミニウム

エステル・ハロゲン法によって残渣として分離定量した窒化アルミニウムの量と、オーステナイト粒度との関係については、Born らの研究⁵¹⁾をはじめとして、最近にいたるまで多くの報告があり、窒化アルミニウムによる結晶粒微細化作用や粗粒化阻止作用についてばくぜんとした論議が行なわれたが、その機構についてはよく知られていなかった。

もっとも、Chatterjee ら³⁶⁾だけは、窒化層中の窒化アルミニウムと思われる大型の析出物を光学顕微鏡によって観察し、窒化アルミニウムの固溶現象を単に化学分析で調査するだけでなく、その析出形態の変化にも注意する必要があるとのべていた。

ここでは、オーステナイト粒度に影響する諸因子について調査した結果をのべる。オーステナイト粒度の問題は、単に母材の性質ばかりでなく、溶接熱影響部について考える場合にも参考となることはいうまでもない。

1) オーステナイト粒度と Al および N の量

酸可溶の Al を 0.002~0.124% 含有する中炭素鋼を供試材として、まず Al の量の影響を調査した。熱履歴が粒度に影響するので、鍛造前の加熱温度、鍛造終了温度などをそろえる必要がある。

酸可溶の Al が 0.124% の試料は、0.05% の試料よりもかえって粗粒となる。これは窒化アルミニウムの析出形態の相違によるものと思われる。

すなわち、50 Kg の鋼塊を 1000~800°C の間で鍛造した場合、Al の量を異にする鋼塊では、窒化アルミニウムの析出形態の差異が鍛造後も残る。酸可溶の Al が 0.124% の試料と 0.03% 前後の試料とを比較すれば、前者では大型の窒化アルミニウムが多いのに対して、後者では微細なものが多い。高温で長時間加熱すると、窒化アルミニウムは凝集して大型となる傾向がみられるが、1000°C で 6 hr 加熱しても両者の差異は残存している。

つぎに低炭素鋼を用いて、N の量の影響を調査した。図—4 は、N の量を変えて窒化アルミニウムの量の影響を調査した結果である。窒化アルミニウムをとくに多く添加しても、粗大化温度にそれほど大きい影響はないが、たとえば、試料ⅡおよびⅢでは、JIS-5 番の粒度を示す滲炭温度が 75°C 前後は上昇している。しかし、ここでも Al がとくに多い試料Ⅳではその効果がなく、窒化アルミニウム量の少ない試料Ⅰよりもかえって粗粒となる傾向がみられる。

また、図—4 から、窒化アルミニウムの量が多い試料

図—4 低炭素鋼のオーステナイト粒度におよぼす窒化アルミニウムの影響

図—5 焼ならし処理した低炭素鋼のフェライト粒度におよぼす窒化アルミニウムの影響

の 925°C における粒度は、1 番以上細くなっていることもわかる。さきに図—1 にみられたようなフェライト粒度微細化の効果も、おもにこのようなオーステナイト粒度への影響が現われたものであろう。

図—5 は、図—4 とおなじ低炭素鋼の焼ならし材について、フェライト粒度と窒化アルミニウム量の関係を追試したものである。AlN の形の N が 0.005~0.010% になると、フェライトの細粒化の効果がいちじるしい。

2) オーステナイトの混粒

益子⁵²⁾によれば、混粒は“偏在型の混粒”と“混在型のもの”とに分類できるが、それらの混粒の生成原因はつぎのように考えられる。

層状偏在型の混粒は、一次オーステナイトの粒界付近に析出した窒化アルミニウムが、鍛造によって層状の偏析をつくるために発生する。混在型の混粒は、窒化アルミニウムの凝集あるいは固溶による消失が原因で発生するものと考えられる。

3) オーステナイト粒度と鋼塊の大きさ

酸可溶の Al を 0.030% 含有する中炭素鋼を用いて、100 Kg の鋼塊と 5 Kg の取鍋試料についてオーステナイト粒度の比較を行なったところ、鍛造材では、後者のほうが粗大化温度が高かったが、これも窒化アルミニウムの析出形態の差異によるものと思われる。

鋼塊が大きいと、冷却速度が遅いために、鍛造時に大型の窒化アルミニウムが析出しやすく、それだけ低温で析出する微細なものが少ない。また、一次オーステナイト粒も粗大化し、偏析の傾向がよくなる。これに対して小鋼塊では、冷却速度が速いために、微細な析出物の数が多く、また、一次組織も微細であるために、偏析の傾向も少ない。このような窒化アルミニウムの析出形態の差異は、1000°C で 6 hr 加熱したのちに残っており、粗大化温度に差を生じた原因となっているものと考えられる。

4) オーステナイト粒度と高温加工

前項で使用した 100 Kg 鋼塊を使用して、鍛造温度と鍛造比の影響を調査した。鍛造前の加熱温度は、1000, 1150 および 1300°C、鍛造終了温度は、それぞれおよそ 800, 950 および 1100°C とした。鍛造比は 2, 5, 10 にそれぞれ変え、鍛造後は空冷した。

鍛造によって粗大化温度は低下するが、鍛造温度の影響が大きい。鍛造温度が 1150~950°C の場合に粗大化温度はもっとも低く、1000~800°C の場合にはそれよりも高く、1300~1100°C の場合にはさらに高かった。

鍛造比と粗大化温度との間には関係が認められなかった。

鍛造前の加熱温度が、その固溶温度よりも高い場合に析出する窒化アルミニウムは微細であるが、1100°C 前後の場合には、窒化アルミニウムが凝集して大型の析出物となる傾向がみられる。加熱温度が低いとそのような凝集が進行しない。鍛造温度、とくに鍛造前の加熱温度の高低による、このような窒化アルミニウムの析出形態の変化が、粗大化温度の高低の原因になっているものと考えられる。

5) オーステナイト粒度と熱処理

前項で使用した中炭素鋼塊を 1000~800°C で鍛造し、つぎの 3 種類の前熱処理の影響を調査した。

i) 固溶処理 (1200°C 水冷) 後の再加熱温度の高低によって粗大化温度は変化する。再加熱温度がそれぞれ 700, 900 および 1100°C の場合 (加熱保持時間 6 hr) には、900°C で粗大化温度がもっとも高かった。また、固溶処理後 700°C に再加熱した場合に析出する窒化ア

写真—1 鍛造後焼ならし処理した平炉鋼より抽出された窒化アルミニウム (C 0.20%, Si 0.30%, Mn 1.34%, 酸可溶の Al 0.030%, N 0.004%, N (AlN) 0.003%)

写真—4 写真—2 とおなじ低炭素鋼を固溶処理 (1350°C 水冷) 後, 900°C に 6 hr 再加熱した試料より抽出された窒化アルミニウム

写真—2 固溶処理後 (1350°C 水冷), 1300°C に 6 hr 再加熱した試料より抽出された窒化アルミニウム (C 0.21%, Si 0.28%, Mn 1.32%, 酸可溶の Al 0.120%, N 0.020%, N (AlN) 0.006%)

写真—5 写真—2 とおなじ低炭素鋼を, 固溶温度 (1350°C) より 900°C まで徐冷 (冷却速度 100°C/hr) したのち水冷した試料より抽出された窒化アルミニウム

写真—3 写真—2 とおなじ低炭素鋼を固溶処理 (1350°C 水冷) 後, 1100°C に 6 hr 再加熱した試料より抽出された窒化アルミニウム

写真—6 写真—5 とおなじ徐冷処理をした試料より抽出された大型の窒化アルミニウム

写真-7 低炭素鋼の鍛造材より採った小型引張り試験片を、固溶処理後 1000°C の炉に移して、その温度まで冷却するのを待って引張り、ついで水冷した試料から抽出された窒化アルミニウム (C 0.20%, Si 0.39%, Mn 1.36%, 酸可溶の Al 0.050%, N 0.017%)

写真-10 写真-9 とおなじ低炭素鋼を固溶処理後、700°C で 2 hr 等温加熱したのち水冷した試料より抽出された析出物

写真-8 50 kg の低炭素鋼塊の中央部より抽出された窒化アルミニウムの析出線 (C 0.20%, Si 0.27%, Mn 1.40%, 酸可溶の Al 0.042%, N 0.016%, N (AlN) 0.011%)

写真-11 写真-10の一部を拡大したもの：フェライトに析出した窒化アルミニウムと窒化珪素

写真-9 固溶処理後 (1350°C 水冷), 700°C で 6 hr 再加熱した試料より抽出された窒化アルミニウムと球状セメントライト (C 0.21%, Si 0.29%, Mn 1.42%, 酸可溶の Al 0.050%, N 0.020%)

写真-12 固溶処理後 (1250°C 空冷), 冷間圧延し、ついで 700°C で 6 hr 焼なまし処理をした低炭素鋼板より抽出された針状の窒化アルミニウム (C 0.08%, Si 0.01%, Mn 0.35%, 酸可溶の Al 0.050%, N 0.015%)

ルミニウムは、900°C の場合よりも長大なものが多かった。

ii) 固溶処理後の等温加熱温度の高低によっても、粗大化温度は変化する。等温加熱温度がそれぞれ700, 900 および 1100°C の場合 (加熱保持時間 6 hr) には、700°C での粗大化温度がもっとも高かった。また、700°C で等温加熱した場合に析出する窒化アルミニウムがもっとも微細であった。

iii) 固溶処理後の冷却速度の緩急によっても、粗大化温度は変化する。それぞれ水冷、600°C/hr および 100°C/hr の速度で冷却した場合には、600°C/hr での粗大化温度がもっとも高く、しかも、窒化アルミニウムはこの場合にもっとも微細に分散して析出していた。

このように、前熱処理の影響も、窒化アルミニウムの析出形態の変化と関係が認められ、窒化アルミニウムを

微細に析出させるほど粗大化温度は高くなるようである。

以上、オーステナイト粒度に影響する諸因子について調査し、いずれの場合にも、窒化アルミニウムの析出形態の変化と関連があることを明らかにすることができた。従来の研究の結果には、一見相反すると思われるものもみられたが、このような観点に立てば、それらも統一して整理することができるようである。

なお、Zr, Ti, V および Nb の添加も、オーステナイト粒の微細化に有効であり、しかも、粗大化温度はそれらの元素の含有量の増加とともに上昇し、また、熱履歴の影響も少なく、Al の場合と異なっている。これは微細化に有効と思われるこれらの元素の析出物が、窒化アルミニウムよりは安定である⁴⁸⁾ことによるものと思われる。(次号につづく)

第 10 回 F.S 委員会 予 定

日 時：昭和39年12月10日 (木) 10.00—16.00

場 所：東京大学出版会館

議 事：1. 資 料 解 説

(1) 「60キロ級高張力鋼の溶接熱サイクル再現部の疲労特性について」

富士製鉄 堀田 知道氏

(2) 「溶接継手の形状を対象にした切欠材の疲労試験例」

鉄 研 上田 四郎氏

(3) 「疲労亀裂の脆性破壊への変貌について」

日本鋼管 富田 圭一氏

*10月26日造船協会2分科6分科合同委員会で発表したもの

(4) 「スラグ溶接部の曲げ疲労」

船 研 飯田 国広氏

(5) 「H.T 棒による隅肉溶接部の疲労強度」

石川島播磨 栗山良員氏外3名

(6) 「熱サイクル再現装置を使用して熱加工した部材の疲れ試験」

八幡製鉄 高橋 賢司氏

2. 抄訳カードの説明