低炭素鋼の高温延性および溶接割れにおよぼす 窒化アルミの影響*

(鋼中の窒化アルミの研究—III)

長谷部 茂 雄**

Effects of Aluminum Nitride on the High-Temperature Ductility and on the Welding Crack of Low-Carbon Steel.

(Study on aluminum nitride in steel—III)

Shigeo HASEBE

Synopsis:

Effects of aluminum nitride (AlN) precipitates on the high-temperature ductility and on the welding crack at heat-affected zone were investigated. Small tensile test pieces were made of the steels containing different amounts of aluminum and nitrogen (Table 1 and 2), and were drawn at 500~1000°C. The specimens of C.T.S. (controlled thermal severity) test (Fig. 1) were used for the investigation of the welding crack at the heat-affected zone.

1) The high-temperature ductility of low-carbon steel as cast is decreased extremely by the addition of aluminum (Fig. 2 and 3). The ductility of low-carbon steel at a temperature lower than 800°C is higher than the one of medium-carbon steel.

2) The ductility during rapid-cooled from 1350°C of low-carbon steel as cast or as forged is decreased at a temperature higher than 850°C by the addition of aluminum (Fig. 5). The ductility of it during slow-cooling from 1350°C is not decreased by the addition of aluminum unlike the ductility of medium-carbon steel (Fig. 4). The ductility without preheat-treatment of low-carbon steel as forged is decreased at a temperature higher than 850°C by the addition of aluminum.

3) Presumably there is a relation between the decrement of the high-temperature ductility of low-carbon steel by the addition of aluminum and the morphology of aluminum nitride in the steel (Photo. 1 and 2).

4) In the heat-affected zone directly under weld-deposit of the steel containing more aluminum and nitrogen, the precipitates of aluminum nitride scatter undissolved by welding heat. The precipitates in the steel containing less aluminum and nitrogen are dissolved in the heat-affected zone by welding heat. The aluminum nitride precipitates which exist dispersedly undissolved by welding heat in the heat-affected zone seem to promote the transformation during cooling after heated by welding heat, and consequently the welding crack in the heat-affected zone (Photo. 3) is decreased by the addition of large quantities of aluminum and nitrogen.

5) Presumably there is a relation between the increment of the welding crack in the heat-affected zone by the addition of aluminum up to 0.01~0.02% and the decrement of the high-temperature ductility by the addition of aluminum. It is considered that the hot crack in the heat-affected zone initiates on account of the decrement of the high-temperature ductility by the precipitation of aluminum nitride, and that consequently the cold crack in the heat-affected zone is increased with the hot crack as its starting point.

6) The welding cracks in the heat-affected zone observed in the steel as cast are much more than those in the steel as forged, and are not decreased by the addition of great quantities of aluminum unlike with the steel as forged. This phenomenon seems to be based on the fact that the ductility at high temperature is decreased by formation of the line of aluminum nitride precipitates and the network of sulphide inclusions.

* 昭和 35 年 10 月本会講演大会にて発表 ** 住友金属工業, 中央技術研究所

I. 緒 言

本報では、低炭素鋼の高温延性におよぼす窒化アルミ (AlN) の析出形態の影響を調査して、前報¹⁾の中炭素鋼の場合との比較を行なうと同時に、溶接構造用鋼で問題となる溶接熱影響部割れにおよぼす AlN の影響について考察した。

Al の添加によつて鋼中に析出する AlN が、鋼の組織を微細にし、また遊離の N の量が減少する効果も加わつて、鋼の靱性を向上させる効果のあることなど、低炭素鋼の性質におよぼす AlN の影響については、かなりよく知られている。

とくに溶接構造用の低炭素鋼においては、結晶粒の微細化および至時効脆化の防止による靱性の向上、さらに多量の AlN によるフェライト結晶粒の一層の微細化²⁾、降伏強度の増加³⁾、ならびに溶接熱影響部の硬化あるいは組織の粗大化の防止⁴⁾などの目的で、Al が相当量添加されるのが普通である。H. WIESTER ら⁵⁾は、低炭素のトーマス鋼の諸性質におよぼす AlN の影響を調査しているが、平炉鋼においても故意に N を添加して、AlN の析出効果を利用することも考えている。

しかし、低炭素鋼の高温延性ならびに溶接構造用鋼の溶接熱影響部割れにおよぼす AlN の影響については明瞭でない。熱影響部割れは溶接ビード下割れともいわれるが、これにおよぼす鋼材の含有成分の影響あるいは割れの発生機構については、多くの研究があるが、Al の量の影響はとくに複雑であり、従来の報告にみられる結果はまちまちである。

II. 実 験 方 法

1) 供試材

Table 1 および 2 に供試材の化学成分を示す。C 0.20%, Si 0.30% および Mn 1.3% 前後の低炭素低マンガン鋼である。いずれも高周波炉で溶製した 50 kg 鋼塊であり、Al を 5 kg/t まで加えている。Table 2 の試料は窒化マンガンを添加して N を 0.016~0.021% 含有させたものである。

2) 熱 処 理

まず、鑄造のままの鋼塊から削り出した試験片を、熱処理を加えないで、そのままただちに 500~1000°C で引張試験した。

つぎに、およそ 1250~900°C で鍛造した丸棒材から試験片をとり、Ar ガスを流した 1350°C の前熱処理炉に入れ、30mn 保持したのち、150°C/h の速度で徐冷し、徐冷中にすばやく引張試験機にとりつけた炉に移して引張試験を行なつた。また、徐冷しないで、すばやく引張試験機の炉に移し、試験片が炉の温度まで急冷するのをまつて引張試験を行なつた。

さらに、鍛造材に前熱処理を加えないで、そのままただちに 500~1000°C で引張試験を行なつた。

3) そ の 他

高温引張試験装置は前報¹⁾とおなじものを使用した。引張試験片の形状は、径 6mm、伸び標点距離 20mm、全長 50mm の小試片である。

溶接割れの調査には、アーク溶接による熱影響部割れ試験法の一つである、いわゆる C T S 割れ試験片⁶⁾を供

Table 1. Chemical composition of 50kg steel ingots used for study.
(Melted in a high-frequency induction furnace and as cast)

Sample	C %	Si %	Mn %	P %	S %	Acid-soluble Al %	Total N %	N as AlN %
A	0.19	0.25	1.19	0.011	0.019	0.001	0.006	0.000
B	0.21	0.30	1.22	0.012	0.025	0.011	0.006	0.003
C	0.23	0.31	1.35	0.015	0.021	0.042	0.008	0.005
D	0.19	0.30	1.34	0.013	0.020	0.125	0.007	0.004
E	0.19	0.33	1.35	0.013	0.024	0.315	0.008	0.005

Table 2. Chemical composition of 50kg steel ingots used for study.
(Melted in the high-frequency furnace, as cast and containing higher nitrogen content.)

Sample	C %	Si %	Mn %	P %	S %	Acid-soluble Al %	Total N %	N as AlN %
1	0.21	0.24	1.20	0.013	0.020	0.003	0.019	0.001
2	0.19	0.28	1.35	0.015	0.022	0.012	0.021	0.005
3	0.20	0.29	1.36	0.016	0.021	0.050	0.017	0.012
4	0.22	0.32	1.43	0.016	0.023	0.130	0.019	0.014
5	0.18	0.30	1.40	0.015	0.022	0.300	0.016	0.014

Fig. 1. Shape of C.T.S. (controlled thermal severity) test specimen and the welding conditions.

Fig. 2. Effect of aluminum content on the high-temperature elongation of the low-carbon steels shown in Table 2.

The test pieces without notch were made from the 50 kg ingots as cast and drawn without preheat-treatment.

試して、熱影響部付近の AIN の析出形態について観察した。Fig. 1 に C.T.S. 割れ試験片の形状を示した。

III. 低炭素鋼の高温延性と AIN の形態

1) 鑄造材

Table 2 の鑄造のままの鋼塊からとつた試験片による伸びおよび絞りの変化を Fig. 2 および 3 に示す。

引張強さには、Al の添加の影響はほとんどみられないが、伸びおよび絞りは 600~700°C および 800~1000

Fig. 3. Effect of aluminum content on the reduction of area of the steels at high temperature as shown in Table 2. The same test pieces as in Fig. 2 were used and drawn without preheat-treatment.

°C でいちじるしく低下している。750°C では、わずかにしか低下しない。前報りの中炭素鋼の場合とは、600°C 以下の延性が高い点が異なっている。

また、酸可溶の Al が 0.050% の試料 [3] がもつとも低い延性を示し、酸可溶の Al がそれより少ない試料、あるいは逆に多い試料では高い値を示している。

N の含有量の少ない Table 1 の鋼塊からとつた試験片による結果も、これとほとんどおなじ傾向であつた。

Photo. 1 は 700°C で引張試験した試料 [3] から、カーボンレプリカ膜上に抽出された AIN である。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 AIN の析出線と、フェライト中に析出したと思われる分散した AIN が認められる。

このように低炭素鋼においても、Al の添加によつて高温延性がいちじるしく低下することが認められたが、このような高温延性低下の原因は AIN の析出によるものと思われる。すなわち、中炭素鋼の場合りとおなじく、オーステナイト域では分散して析出した AIN が、またフェライト・パーライト域では硬いパーライトが析出して、一次オーステナイトの粒界に析出した AIN の析出

Photo. 1. Lines of small aluminum nitride (AlN) precipitates extracted by carbon replica from the tensile test piece, which was made from the 50kg ingot (Sample 3 shown in Table 2) as cast and drawn at 700°C without preheat-treatment.

線に沿った破断を起すものと考えられる。なお、フェライト・パーライト域では 600~700°C で、オーステナイト域では 1000°C 前後で、延性がもつとも低くなっているが、これはつぎの諸因子の綜合された影響によるものであろう。

- a) AlN の析出線が存在する部分と、その他の部分との相対的な強度の変化
 - b) A_1 および A_3 変態
 - c) AlN の凝集
 - d) 変形および加熱による AlN の新しい析出
- 2) 鍛 造 材

Table 2 の試料による固溶処理後徐冷中の絞りの変化を Fig. 4 に示す。Fig. 3 の鑄造のままの試料のような、Al の添加による延性の低下はここでは認められない。

また、鑄造のままの場合より全体に延性は高く、850°C 付近に延性の谷がみられるが、中炭素鋼の場合にみられた 700°C 以下での延性の低下はみられず、とくに絞りは 650°C 前後でいちじるしく高くなっている。500°C での延性は Al を添加したものの方がかえって高くなっている。

Fig. 5 はおなじく Table 2 の試料による固溶処理後急冷中の絞りの変化を示したものである。

徐冷の場合より延性は全体にく低く、また、850°C 以上の高温側と 600°C 前後では、Al を添加したものは延性がかなり低下している。中炭素鋼の場合りと比較すれば、700°C 以下の延性はかなり高く、中炭素鋼では 600~650°C に最低点がみられたのに反して、低炭素鋼では 650°C 前後で最高の延性を示している。

Photo. 2 は Table 2 の試料 [3] の急冷中 1000°C の引張試験片から抽出された AlN を示したものである。長さ 0.5μm 前後の板状の AlN が連らなつて析出している。

鍛造材に上のような前熱処理を加えないで、そのままただちに引張試験したときには、Al を添加した試料では、900°C 以上の高温側の延性がいちじるしく低下する場合はみられた。

固溶処理後急冷の場合に、850°C 以上の高温側の延性が Al の添加によつて低下しているが、これは、Photo. 2 に示したようなオーステナイトの粒界に析出したと思われる AlN の析出

線に沿う破断によるものであろう。引張試験中の変形による新しい微細な AlN の析出が、オーステナイト粒内での変形を阻止する効果もこれに加わっているものと考えられる。

固溶処理後徐冷の場合も急冷の場合も、ともに 650°C 前後の延性、とくに絞りが高い点が中炭素鋼の場合りといちじるしく異なっているが、これは、低炭素鋼では冷却中に網状フェライトが形成されないで、冷却中に析出した AlN に変形が集中することがないためと考えられる。急冷の場合には、600°C 前後の延性が Al の添加によつて低下しているが、これは、冷却中にもフェライト域で微細な AlN が析出し、さらに、引張試験中の変形による新しい AlN の析出があつて、硬化するためであらう。なお、徐冷した場合の 500°C の延性は、Al を添加したものの方が高いが、これは、フェライト粒が微細であるためと思われる。また、徐冷中の 850°C での延性が、Al を添加しない試料でも、中炭素鋼の場合よりかなり低下しているが、これは、低炭素鋼では 850°C ですでにフェライトがオーステナイトと共存するためであらう。

Fig. 4. Effect of aluminum content on the reduction of area of the steels at high temperature as shown in Table 2.

The test pieces without notch were made from a forged bar, heated for 30 mn at 1350°C in order to dissolve the precipitates of aluminum nitride (AlN), cooled slowly (cooling rate 150°C/h) to 1000~500°C and then drawn.

固溶処理をしないで引張試験したときには、Al の添加によつて高温側での延性が低下しているが、これは、鍛造温度へ加熱した後の冷却時にオーステナイトの粒界に析出した AlN と、引張試験中の変形によつて新しく析出する AlN の両者が原因しているものと思われる。

IV. 溶接割れにおよぼす AlN の影響

溶接構造用鋼のアーク溶接による熱影響部割れにおよぼす Al の添加の影響については、さきに実験を行ない、いわゆる CTS 割れ試験において、Sims ら⁵⁾の報告とおなじく、酸可溶の Al が 0.01~0.02% のとき割れがもつとも発生しやすく、Al がそれより多くとも少なくとも割れが減少することを認めた。また、N を 0.02~0.03% と故意に多く添加した試料、すなわち AlN の析出量の多い試料の方が割れの発生が少なくなることが判つたが、この現象はバツテル割れ試験（これも溶接熱影響部割れ試験法の一つ）でとくに明瞭に認められた。

Al の添加量が比較的多い場合に熱影響部割れが減少

Fig. 5. Effect of aluminum content on the reduction of area of the steels at high temperature as shown in Table 2.

The test pieces without notch were made from a forged bar, heated for 30mn at 1350°C, cooled rapidly to 1000~500°C and then drawn.

するのは、AlN が急冷時の変態を促進し⁶⁾⁷⁾、また、結晶組織を微細にするためではないかと考えられるが、Al を添加しない場合、あるいは Al が少ない場合に、熱影響部割れが減少する機構は明らかでない。

CTS 割れ試験片を供試して、熱影響部付近の AlN を抽出レプリカによつて観察した。

Photo. 3 は CTS 割れ試験片にみられた大型の熱影響部割れを示したものである。多くは溶融面に平行な横割れである。

熱影響をうけない母材部では、AlN はフェライトとパーライトの中に分散して析出しているが、溶接による熱影響のために、溶着鋼に近い熱影響部では、AlN の一部あるいは全部が溶解している。溶着鋼の部分は球状の介在物の存在と組織とによつてそれであることがわかる。酸可溶の Al を 0.05% 以上含有する試料では、AlN の一部分のみが溶解し、溶着鋼直下の熱影響部にもなお AlN が散在しているのがみられる。

このような Al の量による差異は、Al の多い試料ほど AlN の固溶温度が高いためと思われる。

また、熱影響部に残留して散在している AlN が、溶

Photo. 2. Lines of aluminum nitride (AlN) precipitates extracted by carbon replica from the tensile test piece, which was made from a forged bar (Sample 3 shown in Table 2) as cast, heated for 30mn at 1350°C in order to dissolve aluminum nitride, cooled rapidly to 1000~500°C and then drawn.

Photo. 3. Welding cracks in the heat-affected zone of the low-carbon steel observed in the specimen of C.T.S. test.

接熱により急熱された後の冷却時に変態を促進して割れを少なくすることが考えられる。CTS割れ試験およびバツテル割れ試験において、Al および N を多量に添加すると熱影響部割れがかなり減少したのは、このような AlN の効果によるものであろう。

一方、低炭素鋼の高温延性が Al の添加によつてかなり低下することがあることを上に示したが、このような高温延性の低下は、溶接熱により加熱された部分が溶接

後の冷却時に収縮するときの高温亀裂の原因となるのではないかと考えられる。したがつて、熱影響部割れが Al の少量の添加によつてかえつて増加する現象は、上に述べたような高温延性の低下と関連があるものと思われる。

以上は鍛造材の場合であるが、鑄造材の場合には、鍛造材よりも割れが多く発生し、また、鍛造材のような Al の添加の効果は認められなかつた。

これは、Photo. 1 に示したような鋼塊の凝固後の冷却中にオーステナイトの粒界に析出した AlN の析出線、なうびに網状の硫化物系介在物によるものと考えられる。

すなわち、AlN の析出線は高温延性を Fig. 2 および 3 に示したようにいちじるしく低下させるし、また、網状の硫化物の存在が高温割れを増加させることは、J. M. MIDDLETON ら^{9)~10)}によつて明らかにされている。

V. 総 括

以上のように、低炭素鋼の高温延性ならびに溶接熱影響部割れにも AlN が影響をおよぼしていることを明らかにしたが、つぎに本報における調査の結果を総括した。

1) Al の添加は鑄造のままの低炭素鋼の高温延性をいちじるしく低下させる。800°C 以下の延性が高いことが、中炭素鋼の場合と相異している。

2) 鑄造材および鍛造材の固溶処理後急冷中の 850°C 以上における延性は、Al の添加によつて低下する。固溶処理後徐冷中の延性には、中炭素鋼にみられたような Al の添加による低下はみられ

ず、500°C では Al を添加した試料の方がかえつて高い延性を示す。鍛造材を固溶処理しないで試験した場合にも、Al の添加によつて 850°C 以上における延性が低下するのがみられた。

3) このような Al の添加による高温延性の低下は、AlN の析出形態と密接な関係があることを示した。

4) Al および N の添加量の多い試料では、溶着鋼直下の溶接熱影響部には、溶解しないで残っている AlN

が散在しているが、Al および N の少ない試料では、溶接熱のために AlN は溶解してしまう。Al および N を多量に添加すると熱影響部割れが減少するのは、AlN の一部分のみが溶解し、溶解しないで熱影響部に残留して散在している AlN が冷却時の変態を促進するためと考えられる。

5) 溶接熱影響部割れは酸可溶の Al が 0.01~0.02 %前後までは増加する場合があるが、これは、Al の添加によつて高温延性が低下する現象と関連があるものと思われる。溶接後の収縮量が大きい場合には、AlN の析出による悪影響がつよくあらわれて高温亀裂を発生させ、これが起点となつて熱影響部の低温割れを増加させるのではないかと考えられる。

6) 鑄造材では熱影響部割れの発生が鍛造材よりも多く、また、Al の添加が割れを減少させる効果も認められないが、これは、AlN の析出線と硫化物系介在物による高温延性の低下に関係があるものと思われる。

おわりに、本研究を行なうにあたり御指導を賜つた名古屋大学教授武田修三博士に対しあつく感謝の意を表します。また、住友金属工業株式会社中央技術研究所の

上司の方々の御指導と、和歌山製鉄所試験課柳沢陸郎および岩谷旭両君の協力により行なわれたことを記して感謝の意を表します。(昭和37年3月寄稿)

文 献

- 1) 長谷部: 鉄と鋼, 48 (1962), p. 761~770
- 2) A. STRAKY: Stahl u. Eisen, 77 (1957), p. 778
- 3) H. WIESTER, W. BADING, H. RIEDEL u. W. SCHOLZ: Stahl u. Eisen, 77 (1957), p. 773~784
- 4) 長谷部: 溶接学会誌, 28 (1959), p. 511~516
- 5) C. E. SIMS a. H. M. BANTA: Welding J., 28 (1949), p. 178-s 178~192-s
- 6) M. A. GROSSMANN: Element of Hardenability, Amer. Soc. Metals, (1950), p. 150
- 7) 米谷: 日本金属学会誌, 23 (1959), p. 317
- 8) J. M. MIDDLETON a. H. T. Protheroe: J. Iron & Steel Inst. (U.K.), 168 (1951), p. 384~400
- 9) C. E. SIMS, H. A. SALLER a. F. W. BOULGER: Trans. Amer. Foundrymen's Assoc., 57 (1949), p. 233~248
- 10) W. J. PHILLIPS: Foundry, 97 (1940), p. 27~28, 87~88

Cr-Ni ステンレス鋼の耐食性におよぼす 成分および組織の影響*

(Ni, Mo の影響)

乙黒靖男**・河部義邦**・中川龍一***

Effects of Composition and Structural Conditions on Corrosion

Resistance of Cr-Ni Stainless Steels.

(Effect of Ni and Mo additions)

Yasuo OTOGURO, Yoshikuni KAWABE and Ryuichi NAKAGAWA

Synopsis:

In the previous report (Tetsu-to-Hagané, 48 (1962)6, p. 776), the authors reported the effect of Ni and Mo content on structures of Ni-Cr stainless steels and the effects of structures on mechanical properties.

This paper describes the effects of structures, mainly those of δ ferrite on corrosion resistance to nitric acid and sulfuric acid and also describes the relation between corrosion potential in both acids and compositions and structural conditions.

Precipitation of chromium carbide and decomposition of δ ferrite to σ phase resulted in an increase in corrosion rate in nitric acid.

* 昭和36年10月本会講演大会にて発表 ** 金属材料技術研究所 *** 金属材料技術研究所 工博