

討 15 実用鋼における窒化アルミニウムの析出と切欠靱性への影響

石川島播磨重工業 技研 中村 素 雑質 喜規 ○ 深川 栄光

1. 緒 言

圧延、熱処理などの製造条件を種々に変えた実用鋼中の窒化アルミニウムをハロゲン・エステル法とキールダール法により定量分析し、さらに抽出レアリカ法あるいは透過法による電子顕微鏡観察を行って、窒化アルミニウム (AlN) の析出量、析出形態が実用鋼の機械的性質、切欠靱性へおよぼす影響について検討した。

2. 供試材

3 ton 塩基性電気炉から製造した板厚 25.4, 12.7 mm の含 AlN 低炭素鋼 IN15 を主体として実験を行ったが、比較のために市販アルミキルド鋼 K と、さらに AlN% の影響を見るため AlN% を変えて 100 kg 高周波炉で溶製した含 AlN 鋼 L, H を供試した。また大型電気炉で溶製した含 AlN 高張力鋼 IN80 と市販の高張力鋼 HT80 についても実験を行った。

各供試材の化学成分、機械的性質を表 1 に示した。

表 1 供試材の化学成分と機械的性質

R-7	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Sol. Al	T. N	降伏点 kg/mm ²	引張強さ kg/mm ²	伸び %	衝撃値 (27.0°C) kg-m/cm ²	破断遷移 温度 JTS °C
K	0.14	0.24	0.97	0.019	0.021	—	—	0.022	0.007	32.5	46.5	44.5	21.3	-40
L	0.13	0.38	0.90	0.010	0.024	—	—	0.023	0.011	42.0	47.3	41.3	24.7	-67
IN15	0.11	0.35	0.77	0.016	0.007	—	—	0.069	0.022	37.0	48.3	40.0	37.0	-78
H	0.13	0.45	0.78	0.008	0.021	—	—	0.087	0.030	41.5	50.8	39.7	22.4	-54
HT80	0.14	0.30	0.89	0.011	0.007	0.95	0.37	0.033	0.003	79.4	85.3	21.5	17.2*	-42
IN80	0.14	0.22	0.82	0.010	0.007	1.05	0.46	0.076	0.013	73.0	79.0	23.0	10.0*	-92

* -20°C

3. 実験方法

(1) AlN の定量分析

H. F. Beeghly のハロゲン・エステル法¹⁾によった。すなわち試料を methyl acetate に bromine を溶かした溶液により溶解し、この溶液に不溶の AlN を残渣として抽出し、残渣中の N を Kjeldahl 法により定量し、窒化アルミニウムの分子式を AlN とし、この N% から計算によって AlN% を求めた。

(2) 電顕観察

試料を 3% Nitral でやや軽目に etch し、Cr shadow を行った後に炭素を蒸着した。次に 1% 硝酸アルコール溶液中に 4 時間浸漬して AlN を抽出し、次いで 3% 硝酸アルコールで約 30 分洗滌し、さらにエチルアルコールで約 30 分ほど洗滌した後に電顕観察を行った。

(3) 光学顕微鏡観察

オーステナイト (γ) 域で析出する AlN は γ 粒界に連続して析出し、H₂SO₄ 10%, HNO₃ 10% 水溶液で強腐食すると AlN 析出線に沿ってエッチピットを生ずる²⁾。このエッチピットを光学顕微鏡により観察し、さらにエッチピットを現出させたうえに 3% Nitral 腐食を行って検鏡した。

(4) 材料試験

引張試験は 直径 10 mm φ 標尺距離 40 mm の丸棒試験片によって行い、衝撃試験は 2 mm V

ノッチシャルピー試験片を用いて遷移温度曲線を求めた。

4. 実験結果と考察

(1) 高温加熱による AlN の固溶

AlN 含有量の異なる軟鋼試料 K, IN15, H を高温加熱したときの AlN 溶解度曲線を図 1 に示した。

AlN の固溶は前処理によって異なるが、ここでは 3 試料とも $1350^{\circ}C \times 30 \text{ min}$ 加熱後水冷 W.C. と同じく油冷 F.C. の二種を行った。

その結果、 AlN 含有量の少ない試料 K では AlN の固溶は $1000^{\circ}C$ 付近から始まり、 $1200^{\circ}C$ でほぼ完了するが、 AlN が多くなると固溶開始、同完了温度はずつと高くなることが判る。

AlN の固溶に伴って結晶粒は粗大化し、降伏点の低下、低温靱性の劣化を生ずる。高温加熱時に熱間加工を行って AlN の溶解度曲線は変化するが、結晶粒は微細化され降伏点の低下は生じなくなる。しかし低温靱性は加熱のみの試料に比して程度はやや少ないが脆化が明らかに認められた。

(2) 冷却、再加熱中の恒温保持による AlN の析出

AlN を含んだ軟鋼 IN15 をいったん $1350^{\circ}C$ に加熱、 AlN を固溶させた後、冷却途中の各温度で恒温保持したときと、いったん常温まで水冷後再加熱したときに恒温保持した場合の AlN 析出状況をそれぞれ図 2, 図 3 に示した。加熱析出には $650^{\circ}C$ から $1100^{\circ}C$ にかけて単一の幅広いピークが認められるのに対して冷却中の析出では δ 域 ($1250^{\circ}C \sim 1050^{\circ}C$) と α 域 ($750^{\circ}C \sim 650^{\circ}C$) に比較的鋭い析出のピークが存在することが判った。ただしこの場合 α 域での析出は δ 域でのものに比して著しく速い。

AlN の恒温析出に伴う機械的性質、切欠靱性への影響としては、 α 域で恒温析出した AlN は若干、降伏点を高め切欠靱性を改善するが、 AlN を α 域で析出させた後 $\alpha \rightarrow \delta$ 変態させることによって始めて著しい結晶微細化が達成でき、その結果降伏点、切欠靱性とも顕著に改善できる。

一方冷却中の δ 域で析出する AlN は鋼の切欠靱性をほぼ大きく損うので十分な注意が必要である。

(3) 鋼中に析出した AlN の電顕観察

鋼中の AlN 析出物の電顕観察については、すでに長谷部により多数の抽出像が発表されているが³⁾、ここではわれわれが観察した代表的な AlN の析出状況を写真 1 に示した。

(a) から (d) までは試料 IN15 について観察したもので、(a) は $1350^{\circ}C$ で溶体化後水冷し、再加熱の α 域で AlN を析出させた後、焼かしを行った標準試料中の AlN である。(b) は同じく溶体化後 $1100^{\circ}C$ で恒温保持することによって δ 域で AlN を析出させた試料で、 AlN は δ 結晶粒界に連続して析出してい

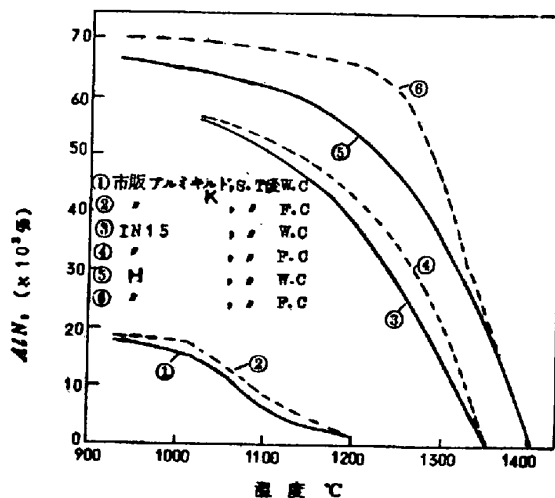


図 1 AlN の固溶へ及ぼす Al, N の影響

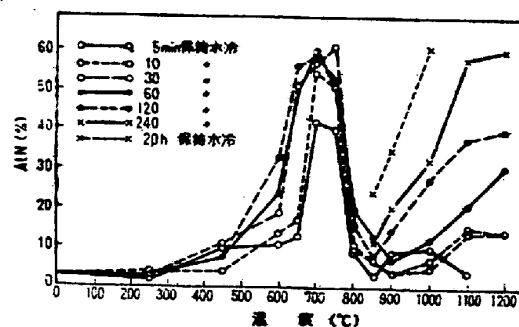


図 2 冷却過程における AlN の等温析出

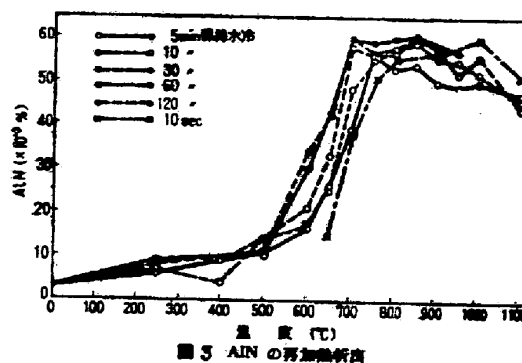


図 3 AlN の再加熱析出

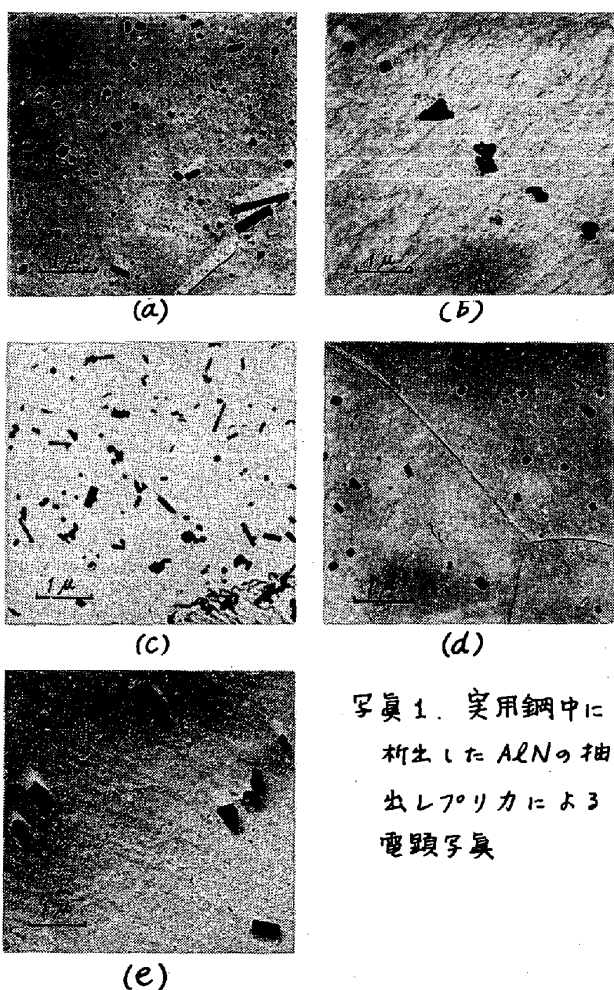


写真1. 実用鋼中に析出したAlNの抽出レプリカによる電顕写真

の切欠靱性を著しく害するのでむしろ有害である。

(4) δ域で析出するAlNによる鋼の脆化

AlNを含む80%高級高張力鋼IN80を1350°Cで溶体化と同時に50%圧延の熱間加工を行った後にそのまま急冷し、次いで930°C焼入れ、650°C焼もどしの熱処理を行った標準試料と、熱間加工後、急冷せず冷却の途中で950°Cのδ域で恒温保持し、AlNの析出を行った後、常温まで急冷し、後は同一の焼入れ焼もどしを行った試料の遷移温度曲線を図4に示した。

標準試料の優れた切欠靱性が、950°Cに保持する時間が長くなるとともに烈しく脆化して行くのが認められる。

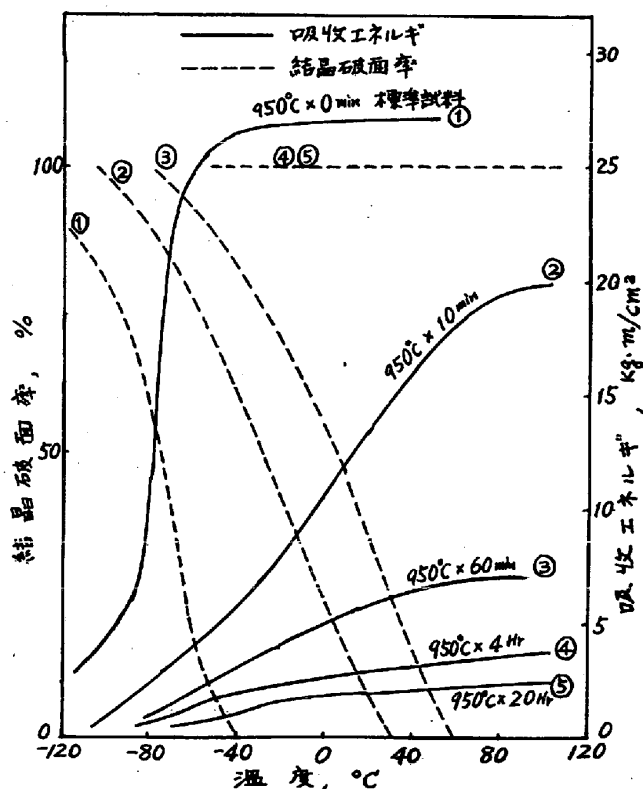
これがδ粒界に連続して析出するAlNに起因するとは、エッチピット法による光学顕微鏡観察、電顕観察、X線マイクロアナライザーなどによって確か

図4. 含AlN 80%高級高張力鋼のδ域で析出するAlNによる脆化

る。(c)は(a)と同じく1350°Cで溶体化後いったん水冷し、次いでδ域まで1~2秒で急熱し、δ域でAlNを析出させた試料中のAlNで、この場合には(b)と異って均一に析出しており、切欠靱性への影響もδ域で析出したAlNと同様に考えられる。(d)は1250°Cで不完全な溶体化を行った後に、1100°Cのδ域で恒温保持した試料中のAlNで(b)と異ってAlN析出物は比較的均一に分散している。これは不完全な溶体化のため、AlNは完全には分離固着しておらず、したがって再析出にはそれが析出核として作用したものと考えられた。

最後に(e)はAlN含有量の多い試料Hを1350°Cで溶体化後1100°Cに恒温保持した場合であるが、AlNは大きくかつ均一に析出しており、(b)のごとき析出線を形成してはいない。これはAlN含有量が多いため1350°Cでは未だ溶体化が完全でなかったためで(d)と同じ現象と考えられる。

かかるAlN析出物のうち、(e)のごとき塊状で大きくなると余り細粒化に有効でなくなるが、(c)のごときとくに微細に析出しても、機械的性質、切欠靱性への効果は標準のものとは差は認められない。いづれ(b)のごとき析出状況になるとAlNは鋼



められたが、写真2 (C)に示すように脆化した試料では網目状のエッチピットが認められ、シャルピー試験の亀裂は明らかにこのエッチピット線に沿って進行している。(a)は δ 域に保持することなく常温まで急冷した標準試料でエッチピットは *at random* に発生し、シャルピー試験における亀裂も多数の分岐を生じ、エッチピットと全く無関係に伝播している。

ただ静的な引張試験の場合には絞りが若干低下する程度でこの種の脆化はほとんど認められないが、(b)から静的な引張変形に対しては、このALNの析出線(エッチピット線)は十分に変形できることが判る。

この δ 域で析出するALNに起因する脆化は、熱間加工、繰返し熱処理などによって、ある程度は改善できるが、完全に靱性を回復させるためには、もう一回ALNの完全溶体化温度まで加熱し、 δ 域で析出したALNを完全に溶かし込んでやる必要がある。

なほアルミキルド鋼の熱間脆性(900°~1000°C付近)も、 δ 域で連続して析出するALNに起因する³⁾と考えられているが、著者の実験によると、1350°CでALNを溶体化後、上記温度範囲に直ちに持来って引張試験を行うときには確かに δ 域でALN析出を行った試料の方が、ここを急冷した試料に比して伸び、絞り値は低くなるが、その程度は比較的軽く、むしろ750°~650°Cまで急冷し、その温度で引張った試料の脆化の方が遙かに大きい。後者ではALNの析出は均一で連続した析出線は認められない。また常温まで冷却後、再加熱して高温引張りを行った場合、引張温度が700°C以下では δ 域でALNを析出させた試料の方が靱性が低い、引張温度が900°C以上になると両者は逆転し、 α 域でALNを均一に析出させた試料の方が、より烈しく脆化した。すなわち低温で高靱性の試料ほど、高温での脆化が著しいことがわかった。

このようにアルミキルド鋼の熱間脆性は必ずしも δ 域で連続して析出するALNに起因するものでなく α 域でマトリックスに均一に分散して析出したALNによっても生ずるもので、亀裂の伝播経路を破断した高温引張試験片について詳細に調うべだが、その原因については不明の点が多い。

参考文献

- 1) H. F. Beechly : Anal. Chem., 21 (1949) 12, 1513
- 2) 沖, 小幡 : 日本金属学会誌, 16 (1952) 517, 17 (1953) 243
- 3) 長谷部 : 鉄と鋼, 47 (1961) 1514, 47 (1961) 510, 48 (1962) 761, 48 (1962) 157, 日本金属学会報 1 (1962) 527.



破断面

写真2. 含ALN 80 μ g/cm² 高張力鋼の試験片における亀裂の伝播経路とエッチピットの関係

(a)

ALNをすべて α 域で析出させた高靱性試料(シャルピー試験片)

(b)

一部のALNを δ 域(1100°Cに10min保持)で析出させた脆化試料(引張試験片)

(c)

(b)に同じ。
(シャルピー試験片)