

討39

溶接熱サイクル下での窒化物の挙動と靱性の相関

日本鋼管(株)技術研究所 渡邊 之, ○鈴木元昭, 田中甚吉

1. 緒言

大入熱溶接部の靱性改善に関する研究は以下に述べる二つの観点からすすめられている。その一は靱性劣化の主因が結晶粒の粗大化にあるとしてその抑制を狙いとするものであり、具体的には安定な第二相粒子を鋼中に微細に析出させ、それらをオーステナイト粒界の移動を阻止する Pinning sites として、また  $\gamma \rightarrow \alpha$  変態時のフェライト核生成 sites として機能させ、溶接熱影響部の組織微細化を図ろうとするものである。<sup>(1)~(3)</sup> その二は結晶粒の粗大化がある程度不可避であることを前提に、結晶粒の粗大化にともなう靱性の劣化を粒内地組織の著しい改善によって補完することを狙いとするものであり、溶接熱サイクル冷却過程において窒化物を再析出させ、転位を固着し地組織の劣化を招く free-N の低減を図ろうとするものである。<sup>(4),(5)</sup> 前者の機能を有する析出物の代表例として TiN が、後者の例として AlN が挙げられる。

いずれの場合においても鋼中に存在する窒化物の溶接熱サイクル下での挙動は大入熱溶接熱影響部の靱性を支配する重要な因子であり、大入熱溶接に適合する鋼の開発を行う上できわめて重要である。本報告は、そうした窒化物とくに TiN と AlN の溶接熱サイクル下での解離析出挙動と靱性の相関について検討を行ったものであり、TiN による靱性改善の有効性とその限界ならびに AlN による靱性改善機構の詳細について述べるものである。

2. TiN による大入熱溶接部の靱性改善とその限界

TiN は上に述べたように大入熱溶接部の組織微細化に有効であり、熱影響部の靱性改善に大きく寄与するとされている。しかしながら TiN の有効な活用を図るためには、TiN の粒子径、体積分率ならびに Ti と N の量的バランスが重要であり、そのコントロールが必要である。

Fig. 1 は Ti および N 量の異なる 25 種の低温用アルミキルド鋼 (Ti; tr. ~ 0.039%, N; 0.0040 ~ 0.0070%) について通常のタンデム SAW 溶接法 (電極間距離; 130 mm) および大極間 SAW 法 (電極間距離; 600 mm) による片面自動溶接を行って得られた継手の衝撃特性を Ti/N によって整理したものである。衝撃試片は板厚中央部より採取し、切欠はボンド部に付与されている。図から明らかなように、破面遷移温度は Ti と N の比率によって変化し、Ti/N が 2 ~ 3 の範囲で靱性が最も良好な値を示している。一方、Ti/N の高い領域では破面遷移温度が高温側に移行する傾向が示されており、N 量に対して過剰な Ti が存在する場合、靱性が劣化する傾向が示されている。

Fig. 2 に Ti/N = 2.78 の場合の溶接熱影響部微視組織を示す。溶融境界線のごく近傍までポリゴナル・フェライトが形成されており、TiN による組織の微細化が図られていることがわかる。

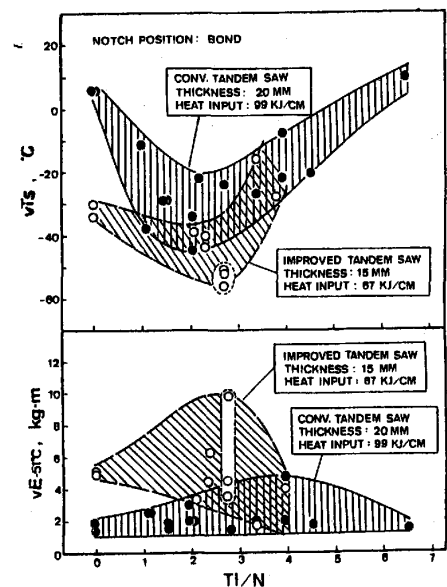


Fig.1 Ti/N vs. impact properties of weldments

しかしながらそうした場合においても、破面遷移温度は高々 $-40^{\circ}\text{C}$ であり\*、たとえばLPG船への適用を考慮した試験温度 $-51^{\circ}\text{C}$ ではいずれも低い値となっている。

このように組織の微細化が図られているにもかかわらず溶接熱影響部靱性が比較的低い値を示す事実は、フェライト・マトリックス自身の靱性劣化を示しており、鋼中に微細に分散しているTiNの一部が解離し、その結果として地組織中に固溶したTiおよびNが有害な効果をもたらしているものと考えられる。これらTiNの部分的解離、それにもともなうTiおよびNの地組織中への固溶に起因する脆化はN量に対して過剰に存在するTiが含まれる高Ti/N域での脆化現象と軌を一にするものである。



Fig.2 Microstructure of weldment of TiN-treated steel.

### 3. 溶接熱サイクル冷却過程でのAlNの再析出挙動と靱性の相関

#### 3.1 溶接熱サイクル冷却過程におけるAlNの再析出の可能性

AlNは融点直下の温度域に加熱された場合容易に解離し、結晶粒粗大化阻止能力を失う。したがってAlNによる組織微細化とそれにもともなう靱性改善を期待することは困難であり、Alの添加による大入熱溶接部靱性の改善は溶接熱サイクル冷却過程におけるAlNの再析出とそれにもともなうfree-Nの低減にもとめなければならない。

しかしながらAlNの析出挙動を取扱ったLeslieら<sup>(6)</sup>および中村ら<sup>(7)</sup>の研究によれば、AlNは $750^{\circ}\text{C}$ 近傍の温度域で析出がもっとも促進されるが、その場合でも10分程度保持されることが必要であるとされており、その結果から判断すれば溶接後の冷却過程でNがAlNとして析出する可能性は小さい。しかし、それらの研究において用いられたAlNの分析法については微細AlNの抽出方法に問題点が残されており、必ずしも微細なAlNを正確にとらえているとは云い難い。したがって溶接後の冷却過程でAlNが形成される可能性については必ずしも否定出来ない。一方、中村らはAlNの析出に要する活性化エネルギーとAlの拡散に要するそれとが一致することを挙げてAlNの析出挙動がAlの拡散に律速される現象であると述べている。これはNが原子半径の小さい侵入型元素であるのに対し、Alは置換型元素であり、その拡散が容易でないことに起因する。しかしながら中村らの実験結果が事実であるとしても、それらは溶接後の冷却過程でのAlNの析出を否定する直接的な証拠とはなり得ない。すなわち、AlとNとが結合する可能性はそれぞれの原子が鋼中で相互に拡散移動する中で遭遇する頻度が高ければ高いほど強まると考えるのが妥当であり、したがってN量に対してAlNを形成するのに必要な量を大幅に上回る量のAlを添加しN原子の周囲にAlの原子が必ず存在する状態を生じさせればAlの拡散にはほとんど律速されないAlNの析出が十分に期待される。

#### 3.2 AlNの再析出、それにもともなうfree-Nの変化ならびに靱性の相関

上に述べた推論を実証するためにTable 1に示す化学組成を有する低温用アルミキルド鋼についてFig.3に示す熱履歴を付与し、Nの態別分析、衝撃試験ならびに微視組織観察を行った。

Nの態別分析にあたっては以下に述べる方法を用いた。AlNの分離抽出にはブロム・エステルが一般

\* Fig.1中に細かい破線で示した三点(大極間SAW)はいずれもみかけ上すぐれた値を示しているが、それらは切欠に対し溶融境界線が傾斜しているため、破断径路の一部が溶接金属中にそれたことに起因し、溶融境界線に沿って破断した部分は完全に脆性破面を呈していた。したがって溶接熱影響部の真の破面遷移温度は図に示された値よりもかなり高温側にあると考えられる。

Table 1 Chemical composition of steels used (%)

No.	Steels	C	Si	Mn	P	S	Ti	Sol.Al	T.N
3	Low Al - Low N	.08	.26	1.16	.017	.003	tr.	.022	.0034
4	High Al - Low N	.08	.26	1.27	.013	.005	tr.	.045	.0024
1	High Al - Low N - Micro Ti	.08	.26	1.27	.013	.005	.004	.046	.0031
2	High Al - Low N - Micro Ti	.08	.25	1.32	.012	.002	.005	.061	.0018

に用いられるが、極微細な AlN はそれに溶解する危険があるため 1.4% ヨウ素メタノールを用い、さらに、残渣と溶液の分別には 0.05 μm の有機質フィルタを用いた。また残渣中の N の定量はアルカリ溶融法によって

行った。さらに試片より極微細試験料 (≤ 105 μm) を採取し、水素気流中加熱還元法により free-N を直接分析した。

分析結果を Fig.4 および 5 に示す。図中には熱サイクルを付与した後の試片に含まれる Total N, free-N および AlN としての存在する N 量のそれぞれの分析結果を示している。free-N 量と AlN としての N 量を合計した値は必ずしも Total N 量と一致していないが、その差に相当する量の N は分析時の残渣の抽出においてフィルタを通過した極微細な AlN である可能性もある。深しぼり用薄鋼板について AlN の析出挙動を調査した青木らは Al 原子の周辺に N が固着された凝似的な析出状態が存在することを内部摩擦の測定により確認している<sup>(8)</sup>。したがって上記の存在形態が未確認である N は青木らが指摘した凝似析出物である可能性も強い。

Fig.4 および Fig.5 を比較すると Sol.Al 量が低い場合には N の全量または大半が free-N として存在するのに対し、Sol.Al 量が高い場合には N が Al によって捕捉され AlN として析出する傾向が冷却速度の低下にともなってより顕著に認められる。

Fig.6 に実測された free-N 量と衝撃試験を行って得られた破面遷移温度の関係を示す。800°C から 500°C への冷却時間が 10 秒である Sol.Al 量 0.022% の試片を除いてその他の実験値は同一直線上に位置しており、溶接熱影響部の靱性が free-N 量と密接な関係にあること、および溶接熱影響部の靱性に対して Sol.Al 量の増大がきわめて有効であることがわかる。

Fig.7 は再現熱サイクル部の衝撃特性におよぼす Sol.Al 量の影響に加えて、高 Al-低 N 系であることを前提とした場合の微量の Ti の影響を示している。図から明らかのように高 Al-低 N 系鋼における微量の Ti の添加が靱性改善に対して効果的であることがわかる。ここで添加

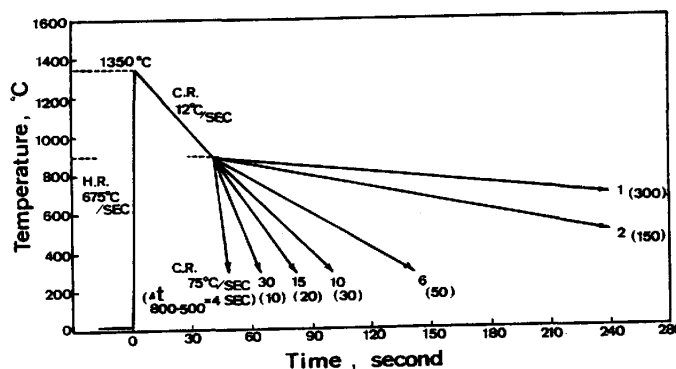


Fig.3 Thermal cycle test conditions

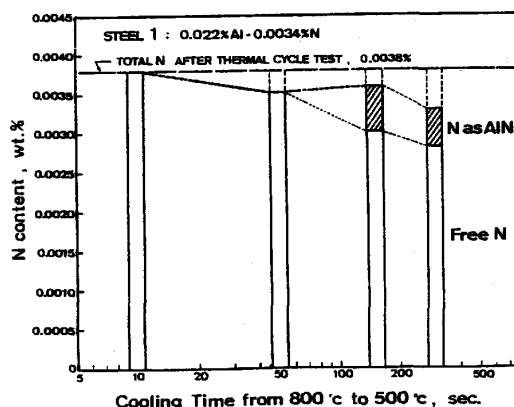


Fig.4 Results of N phase analysis (Steel 1 : 0.022%Al-0.0034%N)

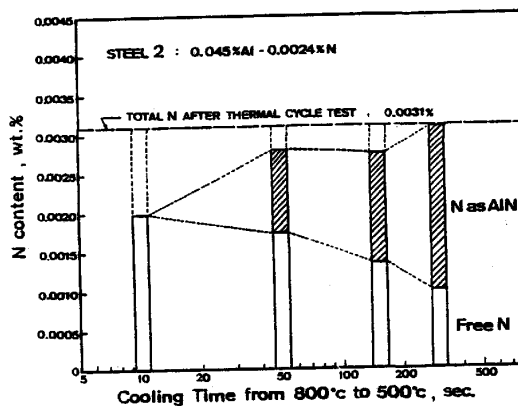


Fig.5 Results of N phase analysis (Steel 2 : 0.045%Al-0.0024%N)

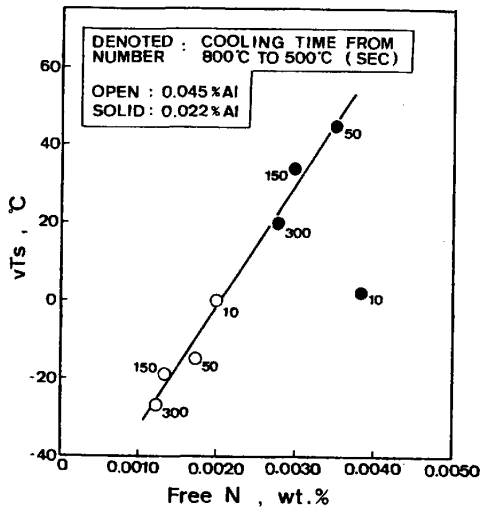


Fig.6 Effect of free-N on notch toughness

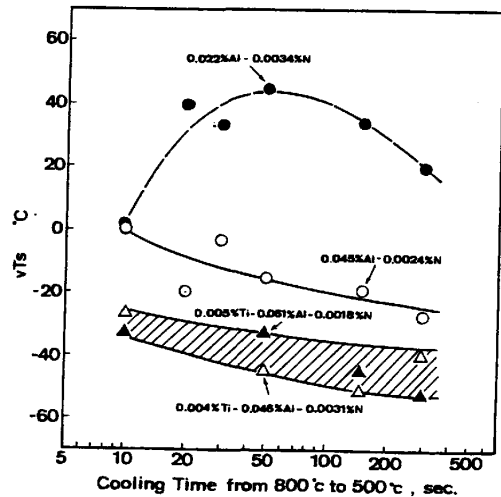


Fig.7 Effect of sol.Al and Ti on notch toughness

したTiの量は従来の研究において、大入熱溶接部の靱性改善に対して有効であるとされてきた適正Ti量0.015%にくらべて著しく低く、またN量も従来適正であるとされて来た0.005~0.006%にくらべて低い。光学顕微鏡観察および電子顕微鏡観察結果から、こうした微量のTi添加による靱性の改善効果は従来いわれて来た細粒化に起因するものではなく溶接熱サイクルを受けた場合にも溶解しにくい0.5 μm程度の粗大TiNの存在とそれともなうfree-Nの低減によるものであることが確かめられている。

Fig.8は主としてAl量の異なる59種の低温用アルシールド鋼について大極間SAW法によって片面自動溶接を行った衝撃試験結果を示している。Sol.Al量の増大とともに溶接熱影響部の衝撃特性が向上することが示されており、再現熱サイクルによる試験結果と良く対応している。

4. 結言

溶接熱影響部の靱性におよぼすTi, Al およびNの役割を明らかにすることを目的として溶接熱サイクル下での窒化物の挙動を調査した。得られた主要な結論は次のとおりである。

- (1) TiはTiNとして析出し溶接熱サイクル過程で粒成長抑制効果を有する反面、TiNの解離によって生じた固溶TiおよびNによる靱性劣化を生じさせる。
- (2) AlはN量に対して過剰に添加された場合、溶接時の冷却過程でNと結合し、free-Nを低減させる。その結果、溶接熱影響部の靱性は著しく向上する。

(参考文献)

(1) 金沢他; 鉄と鋼, 61(1975), 2589	(5) 渡邊他; 溶接学会誌, 51(1982), 650
(2) Kanazawa; Trans. ISIJ, 16(1976), 486	(6) Leslie et al; Trans of ASM, 46(1954), 1470
(3) 笠松他; 鉄と鋼, 65(1979), 102	(7) 中村他; 鉄と鋼, 58(1962), 41
(4) 渡邊他; 溶接学会誌, 51(1982), 118	(8) 青木他; 金属学会誌, 26(1962), 437

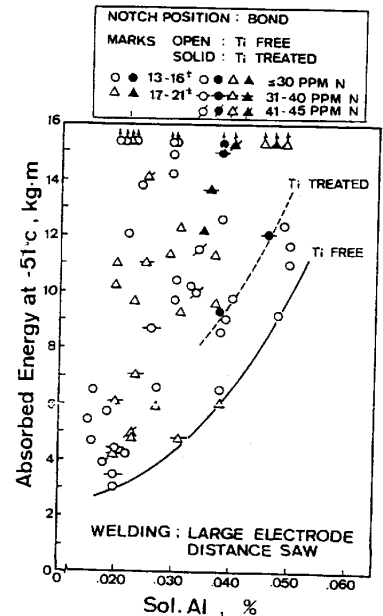


Fig.8 Effect of sol.Al content on notch toughness of weldments