鋼に對する合金元素としての窒素 (第 4 報)

鋼の青熱脆性に及ぼす脱窒の影響 (その 2)*

今井 勇之進** 石崎 哲郎**

Yunoshin Imai and Teturo Ishizaki : Nitrogen as the Alloying Element in Steels (4th Report) The Effect of Nitrogen on the Blue Brittleness on Steels (2nd Part).

To be Continued to 3rd report, the present investigation has been carried out to ascertain the effect of nitrogen on the blue brittleness in steels containing lower nitrogen and to examine the effect of aluminium or titanium as the denitrogenizer on the blue-brittleness in steels.

By adding the aluminium or titanium in steels containing 0.4%C and 0.7%Mn, as shown in Table 1, the blue-brittleness almost disappeared as are shown in Fig. 1~Fig. 6. On the remelting electrolytic iron, three different types of denitrogening treatment were used; the first method is to cast the steel under such conditions that nitrogen should not be absorbed in steels from air as well as possible after 0.2 or 0.5% aluminium addition. For these charges, the tensile properties are plotted in Fig. 9 and Fig. 10. The 2nd type of treatment is to make the steel under such conditions as the small quantity of nitrogen is absorbed in steel from air after 0.3 or 0.4% aluminium addition as usually used in steel making.

The results of these charges are shown in Fig. 7 and Fig. 8. The third method is the steel making under such condition that nitrogen should be reabsorbed in steels from air after aluminium or Titanium addition. The results of these charges are plotted in Fig. 11~Fig. 14. From the present investigation authors concluded the effect of the nitrogen on the blue brittleness in steels is as follows:

- (1) By adding aluminium or titanium, the blue brittleness almost disappears.
- (2) Adding aluminium in the molten electrolytic iron the blue brittleness on the change of tensile strength vanishes completely, but the more aluminium content in steels, the more blue brittleness is reduced.
- (3) The blue brittleness on the change of elongation is decreased by adding aluminium up to about 0.2% and with more aluminium content, the blue brittleness is reincreased.
- (4) Titanium is a strong denitrogenizer than Al. Those effects of aluminium or titanium on the blue brittleness of steels mean that the blue brittleness is due chiefly to nitrogen in steels.

(Received September 18, 1949)

I. 緒 言

鋼の青熱脆性については多くの研究があり、色々な学説が出されているが、前報(第 3 報)⁽¹⁾に述べた如く、鋼の青熱脆性と窒素との間には密接なる関係があり、地鉄中の溶解窒素量が零となると、殆んどなくなることが考えられる。又窒素含有量の増加と共に青熱脆性は初め急に増加し、純鉄においては約 0.007% 窒素より比較的ゆるやかに増加するようになる。しかし普通の溶解法において窒素含有量を 0.003% 以下にすることは非常に困難である。本研究では低窒素側を試べる目的をもつて Al 又は Ti により溶鋼を脱窒し青熱脆性の変化する様子を調べた。

II. 試料作製及び実験方法

試料は前報に報告したとまったく同様に作つた。ただ前報においては Si のみにて脱酸したが、ここでは Si にて脱酸後、Al 又は低炭素 Fe-Ti を用いて更に脱酸脱窒を行い、前報よりは低窒素側の試料について測定を行つたものである。

試料の形状は試験方法等総て前報に示した通りである。

III. 実験結果

(A) C:0.4%, Mn:0.7% 鋼に及ぼす脱窒の影響

先ず鋼を Al 又は Ti にて脱窒した時、青熱脆性がどのように変化するかを知るために C:0.4%, Mn 0.7% を含有する鋼を溶製し、窒素は窒化マンガンを用い、いずれも 0.020% になるように配合した。鋼 No. 1 は Si:0.3% のみにて脱酸し、No. 2 は Si:0.3% にて脱酸後、注ぐ寸前に Al を 0.1% 添加した。No. 3 は No. 2 の Al を 0.2% に増加し、No. 4 は Al の代りに Ti を 0.15%, No. 5 は Ti を 0.3% 添加したものである。この時使用した Fe-Ti 中には Al が Ti 量の約 1/3 含有され、この Al も必然的に脱窒作用を有すると考えられる。この分析値を Table 1 に示す。

* 東北大学金属材料研究所

* 昭和 24 年 4 月本会東京大会及び同年 11 月名古屋大会に発表

(1) 今井, 石崎, 本誌, 63 (1950), No. 5, P. 38.

鋼に No. 4, No. 5 おいて Ti の分析値が非常に低くなっているのは殆んど凡てが酸化物及び窒化物になつてゐることを示すものと考えられる。

鋼 No. 1~5 についての実験結果を Fig. 1~5 に示す。図より直ちに了解出来るように Al 又は Ti で脱窒することにより青熱脆性は非常に小さくなつてゐる。先ず青熱脆性の

Table 1

Charge	Chemical Composition					
	C	Mn	Si	Al	Ti	N ₂
No. 1	0.38	0.70	0.25	non	non	0.018
No. 2	0.40	0.75	—	0.1	non	—
No. 3	0.44	0.76	—	0.2	non	—
No. 4	0.41	0.83	—	—	0.01(0.15)*	—
No. 5	0.30	0.61	—	—	0.01(0.3)	—

* () is add percent at charge.

開始点を見れば、鋼 No. 1 では約 80° 位より始まつてゐるが、Al を 0.1% 添加した No. 2 (Fig. 2) では 100°, 更に大量の Al 又は Ti を加えた No. 3, No. 4 ではいずれも約 150° より青熱脆性が始まつてゐる。このように固溶窒素の減少と共に脆性開始点の高温にずれる現象は前報にも述べた如く Mn の存在するためである。

特に Ti 0.3% を添加した No. 5 では Fig. 5 に見る如く、抗張力変化では青熱脆性は殆んど見られないが、若干の青熱脆性が存在していることは、伸及び絞り変化で見れば容易に知られる。次に降伏点の変化を見れば前報同様の場合にも、青熱脆性域において若干の増加が認められるが、これも脱窒が進むにつれて、その程度が少なくなつてゐる。

特に重要なのは荷重-伸曲線において、青熱脆性域で降伏点について現われる不連続伸変化であり、これは No. 1 においては、はげしくはつきり認められたが、No. 2 以下では非常に少なく、No. 5 では全く認められなかつた。これも固溶窒素が減少していることを示しているのである。

この靑熱脆性域での不連続伸変化については別に報告する予定である。

又抗張力、伸、絞りの変化については第3報に述べたと同様である。

次に各鋼についての抗張力増加率及び伸、絞りの減少率を Fig. 6 に示す。横軸には靑熱脆性の少ないものより順に示してある。即ち 0.1%Al, 0.2%Al, 0.15%Ti + 0.05%Al,

%添加し、数分後鑄込んだものである。Fig. 7, Fig. 8はこれについての実験結果であり、図より了解出来るように靑熱脆性は非常に少くなっている。これは第3報に報告した電解鉄の場合と対比すれば更に明らかである。この場合の抗張力の増加率及び伸、絞りの減少率を計算すれば Table 3 の如くなる。

この値を第3報 Fig. 8 の曲線の低窒素側に外挿して見

Fig. 1

Fig. 2

Fig. 3

Fig. 4

Fig. 5

Fig. 6

Fig. 7

Fig. 8

0.3% Ti + 0.1% Al の順に脱窒作用が強く、Al より Ti の方が脱窒能力は大である。又第3報に述べた如く、窒素量が0%では靑熱脆性が殆んど消失することが結論される。Fig. 6において Ti 0.3% + Al 0.1%にて脱窒した鋼の抗張力増加率が負の値を示すのは Fig. 5において抗張力曲線は全く極少点を作つてないが仮りに150~200°の値について計算したためである。

(B) 再溶解電解鉄に対する脱窒の影響

以上 C, Mn を含有する試料について述べたが、ここでは電解鉄を再溶解したものについて、脱窒した場合如何なる変化をとるか調べて見た。これ等の試料の組成を Table 2 に示す。

分析結果において窒素量が高いのは AlN も分析に掛るためであつて実際に脆化に參與する窒素は Al の添加により減少することは論をまたない。

(a) 鋼 No. 6 は Si で脱酸後、Al を 0.3%, No. 7 は 0.4

Table 2

Charge	Chemical Composition				
	C	Mn	Si	Al	N ₂ *
No. 6	0.027	tre	0.15	0.3	0.035
No. 7	0.031	0.002	0.22	0.4	0.042
No. 8	0.030	tre	0.20	0.2	0.028
No. 9	0.025	0.003	0.14	0.5	0.020

* total nitrogen in steel

ると、No. 6 においては抗張力増加率及び絞り減少率は合致するも伸減少率は相当に大きい値を示し、No. 7 において抗張力増加率を合わせると伸、絞りの減少率はいずれも著しく相違して高く現われている。このようになるのは次に述べる (b) において明らかとなるが Al 量の多いためである。

又第3報に述べた電解鉄の場合には抗張力変化では靑熱

脆性の開始がいずれも約 70° より始つていたが、低窒素の場合には約 100° より始つており、純鉄の場合においても窒素量が非常に低くなると高温側で開始が見られるようになる。

(b), (a) に述べたものにおいてまだ靭熱脆性域での抗張

Table 3

Charge	σ_B increase Percent	δ decrease Percent	ϕ decrease Percent
No. 6	14.5	38.0	11.8
No. 7	10.0	44.3	37.0

力の増加が認められるが、これについて Al 添加後における空気中よりの窒素吸収が考えられるので鑄込の寸前に Al を 0.2% 及び 0.5% を添加し脱酸脱窒した試料 No. 8, No. 9 を作った。この結果を Fig. 9, Fig. 10 に示す。

これは Fig. 7, Fig. 8 に示した Al を添加後少し時間を

Fig. 9

Fig. 10

Fig. 11

Fig. 12

さくする程度は 0.2 % の Al 迄の添加が最も有効であり、それ以上に Al を添加すると抗張力変化では僅かながら靭熱脆性は少くなるが、伸、絞りの変化では却つて非常に上げい所の靭熱脆性になって来る。このことは Al を脱酸量以上添加すると延伸率を減少し、疲労しやすといわれていることと

置いたものより抗張力変化で靭熱脆性を見た場合、更に小さくなっていることが見られる。又 Al 添加量の多いもの程この減少の度合が若干大であり、これは前に述べた鋼 No. 6, No. 7 についても同様である。

このことは Al の添加 (脱窒剤の添加) が凝固直前であり、更に添加量の多い程窒素を固定する能力が大であり、また脱酸後溶鋼が空気中の窒素を吸収する速度が相当に速くなることを示している。しかしこの場合にも靭熱脆性の存在することは図より明らかである。

次に Fig. 9, Fig. 10 より前と同様に抗張力増加率及び伸、絞り減少率を示すと Table 4 のようになる。

これを第 3 報 Fig. 8 の低窒素側の抗張力増加率に合せ

Table 4

Charge	σ_B increase Percent	δ decrease Percent	ϕ decrease Percent
No. 8	7.4	27.5	7.2
No. 9	5.8	43.5	35.3

ると No. 8 は大体において曲線の外挿上にのるが、No. 9 は伸、絞りの減少率共に非常に大きくはずれてしまう。

いま Al 添加量の順に抗張力増加率を第 3 報 Fig. 8 に合

せた時、伸、絞りの減少率が合うか、合わないかを調べると Table 5 のようになる。

即ちこの表より明らかなように Al 含有量が増加するに従つて抗張力変化にて見た靭熱脆性は小さくなるが、伸、

Table 5

Charge	Al Percent	σ_B increase Percent	δ decrease Percent	ϕ decrease Percent
No. 8	0.2	agree	agree	agree
No. 6	0.3	agree	dis agree	agree
No. 7	0.4	agree	dis agree	dis agree
No. 9	0.5	agree	dis agree	dis agree

絞りの変化にて見る場合には、靭熱脆性は約 0.2% 迄の Al 添加により減少するもそれ以上加えると逆に靭熱脆性ははげしくなることを示している。この時先ず伸変化が合わなくなり、次に絞り変化が合わなくなる。即ち靭熱脆性を小

関係があるのであろうか？

(C) 脱酸後更に窒素を吸収させた鋼について

次に鋼に Al 又は Ti を添加することにより靭熱脆性が減少することは上に述べた所より明らかであるが、この原因として AlN 又は TiN として窒素を固定し、脆化にあずかる窒素を少くする以外に原因があるか否かを確かめるために Al, Ti を添加後適当なる時間を置き空気中より窒素

Table 6

Charge	Chemical Composition					
	C	Mn	Si	Al	Ti	N ₂
No. 10	0.028	0.008	0.12	0.11 (0.15)*	non	0.022
No. 11	0.027	tre	0.093	0.25 (0.3)	non	0.019
No. 12	0.023	tre	0.14	—	0.003 (0.15)*	0.023
No. 13	0.022	tre	0.17	—	0.003 (0.3)	0.022
No. 14	0.029	0.008	0.12	0.23	non	0.034

* () is add Percent at charge.

を吸収させて、どのような変化をするかを調べて見た。

鋼 No. 10 は Al を 0.15%, No. 11 は Al を 0.3%, No. 12 は Ti を 0.15% + Al 0.05%, No. 13 は Ti を 0.3 + 0.1% Al を添加したものであり、この分析結果を Table 6 に又実験

結果を Fig. 11~14 に示してある。

靑熱脆性は前に(B)で述べたものに比較すると相当にはげしくなっており、Al 又は Ti にて脱窒後再び窒素が吸収さ

素を固定することにあることを示している。

次に普通の溶解法により Mn, Si にて脱酸後 Al を 0.25% 添加した鋼 No. 14 について実験を行つて見た。試料の分

析結果は Table 6 に附記し、実験結果は Fig. 15 に示す。

図からも了解出来るように靑熱脆性は非常に少くなっている。又抗張力増加率及び伸、絞り減少率を見れば、それぞれ 13.5%, 37.0%, 9.8% であり、抗張力増加率、絞り減少率に比して伸減少率は若干高く、Al の影響が現われている。即ち普通の場合にも上に述べた実験結果がそのまま起ることが知られるのである。

IV. 総 括

第 3 報に引つづき、窒素量の少い鋼の靑熱脆性を調べ、なお脱窒剤として Al 又は Ti の使用量についても検討した。

(1) 鋼を Al 又は Ti にて脱窒すること

により靑熱脆性は非常に小さくなり、自由窒素含有量が 0 となると、靑熱脆性はなくなるが考えられる。(2) 電解鉄を再溶解し Al を添加することにより完全に抗張力変化による靑熱脆性はなくなることが出来なかつた。これは低窒素含有量になると炭素による靑熱脆性が現われて来たためと考えられる。これについては次報以下に報告する水素にて脱窒したものにおいて明らかとなる。(3) Al 添加による靑熱脆性減少の割合は 0.2% 迄の添加により著しく、それより以上の添加により徐々に減少する。これは Al と N_2 との反応を考えると容易に理解し得る。(4) Al を 0.2% 迄添加することにより、靑熱脆性は抗張力、伸、絞りいずれの変化によつても減少していることが認められる。しかし 0.2% 以上の Al により脱窒すると、Al 量の増加と共に先ず伸変化が大となり、次に伸、絞り変化共に大となる。しかし抗張力変化では Al 量の増加と共に減少している。(5) Al より Ti の方が脱窒能力は大である。(6) Al 又は Ti により靑熱脆性の減少する原因は窒素の固定にあることが明らかとなつた。

終りに御指導を頂いた村上武次郎先生に深謝する。

Fig. 13

Fig. 14

Fig. 15

れると靑熱脆性が現われて来ることを示している。

この場合の抗張力増加率及び伸、絞りの減少率を示す Table 7 のようになる。

この表より明らかなように抗張力増加率及び伸、絞り減少率は共に大体第 3 報 Fig. 8 に合うも、たゞ Al 0.3% にて Table 7

Charge	σ_B increase Percent	δ decrease Percent	ϕ decrease Percent
No. 10	38.7	23.5	24.0
No. 11	42.2	37.5	25.0
No. 12	42.8	31.0	27.8
No. 13	44.6	31.6	28.8

脱窒した No. 11 のみは伸変化が若干ではあるが大きくなつており、これは前にも述べた Al の影響と考えられる。

このように抗張力の増加率及び伸、絞りの減少率が第 3 報 Fig. 8 の値に合致することは第 3 報 Fig. 8 が靑熱脆性と窒素との関係を示している一つの証明ともなると考えられ、又 Al, Ti により靑熱脆性の少くなる原因が鋼中の窒