鋼に對する合金元素としての窒素 (第9報) 鋼の不連続變形及び降伏點における屈曲におよぼす窒素の影響(その2)

今 井 勇之進* 石 崎 哲 郎*

Yunoshin Imai and Tetsurô Ishizaki : Nitrogen as the Alloying Element in Steel (9th Report). The Effect of Nitrogen on the Elongation at Yield-point and the Serrated-deformation in Steel. The present investigation was carried out to ascertain the effect of nitrogen on the elongation at yield-point and the serrated deformation in steel. The experiment was carried out on steels containing Si, denitrogenized by Al or Ti, annealed in hydrogen or nitrogen atmosphere or high vacuum. The shape of the specimens and the method of experiment, etc., are entirely the same as those mentioned in the 8th report.

From the present investigation authors concluded as follows:

(1) The Serrated-deformation appeared at about 180° decreased with the increase of Si, but the same appeared at about 250° increased with the increase of Si. (2) By the addition of Al or Ti, by the annealing in hydrogen atmosphere or high vacuum, the serrated-deformation and the elongation at yield-point was seen to decrease. (3) By the annealing in nitrogen atmosphere the serrated deformation and the elongation at yield-point was seen to increase.

(Received June 13, 1952)

* 東北大學金屬材料研究所

I. 緒 言

前報⁽¹⁾において鋼の不連続變形および降伏点における屈曲は鋼中の窒素含有量と密接なる関係にあり、固溶窒素量が減少するとともに減少することを報告し、併せてこれにおよぼす引張速度、炭素、マンガンなどの影響について述べた。今回はこれにつづいて、Si の影響、Al および Ti の影響、窒素中焼鈍による窒素吸収の影響について報告する。

II. 実験方法

実験方法は前報と全く同様で、試料は溶解鍛造後 950°より空冷、機械加工し、さらに 550°×3 hr 焼鈍、十分に徐冷したものを使用した。特に水素、窒素、真空焼鈍の影響を見る試料は熱処理後、表面より 1.5 mm 除去して試料を作った。実験方法の詳細については前報を参照されたい⁽¹⁾。

III. 実験結果

1. 珪素の影響

珪素は窒素との親和力が相當に強いので、その含有量の増加に従つて固溶窒素による靱性脆性は小さくなるとともに、炭素による脆性がこれに續いて高温側に現われるが⁽²⁾、不連続變形および降伏点屈曲におよぼす珪素の影響も大體これを首肯せしめる。

Fig. 1 は電解鐵に金屬珪素を添加した試料の各温度に

	C	Si	N ₂
A	0.014	0.08	0.008
B	0.018	0.28	0.008
C	0.017	0.46	0.011
D	0.017	0.85	0.012
E	0.016	1.15	0.009
F	0.015	2.03	0.009

Fig. 1 Effect of Silicon on Load-Deformation Curves.

おける、荷重-伸曲線を示したものである（附記してある数字は試験温度を示す）。なお窒素含有量は多少増減しているが、大體 0.010 % であり、この程度の増減はあつても、不連続變形および降伏点屈曲の徐々に増加する範囲にあるので（0~0.008 % 窒素の範囲で急激にはげしくなり、それ以上の窒素含有量では徐々にそのはげしさを増す⁽¹⁾）、十分に珪素の影響は比較し得る。なお低窒素含有量で珪素量の異つた鋼をも作りとしたが、珪素含有量が高くなるに従つて窒素吸収速度が速くなるためか、窒素量が多くなり失敗した。

Fig. 1 (A) において、150~250° において相當にはげしい不連続變形を示しているが、珪素量の増加に従つて、約 180° 前後で認められる不連続變形は減少して行く。しかるに珪素量の高い (E), (F) において 180° 附近の不連続變形は小さいにもかかわらず、250~300° で相當にはげしい不連続變形が見られる。すなわち窒素に原因する不連続變形（180~200° 附近）について炭素に原因する不連続變形（250~270° 附近）が現われて来たものであると考えられる⁽²⁾。常温試験においても珪素量の増加に従つて含有窒素量より考えられる降伏点での屈曲より、はるかに小さい屈曲が現われる。なお (E) (F) 試料で、若干屈曲が認められるが、これは比較的高温部に現われる不連続變形に對應した炭素によると考えられる。すなわち珪素含有量の増加に従つて窒素に原因する降伏点での屈曲は小さくなるとともに、炭素による屈曲が僅かではあるが認められるようになる。

2. 珪素を添加後、Al, Ti による窒素固定の影響

電解鐵を溶解し、金屬珪素を添加後、Ti 0.15 %, Al 0.15 % を使用して窒素を固定した場合、珪素量の増加とともに窒素を固定することは困難となるが、上に述べたと同様に珪素量の増加に従つて、窒素によるものと炭素による不連続變形が同時に見られる。しかしこの時の不連続變形は靱性脆性の程度から考えられる不連続變形の程度より若干大きい。しかしいづれにせよ微量である。（データは省略）。

こゝで注目すべきことは常温における降伏点の様子で、これを Fig. 2 に示す（附記した数字は珪素含有量を示

Fig. 2 Load-Deformation Curves at Room Temperature of Silicon Steels.

す）。すなわち Si 0.16 % の試料においてはほとんど屈曲は認められず平滑な曲線を畫いて切斷するが、珪素含有量の増加するに従つて降伏應力が大となるばかりでなく、踊場が明瞭に見られることである。このことは脱窒が行われれば當然 Fig. 1 で見られる程度より減少すべきである。しかるに結果は逆で、降伏点應力は高くなり、降伏点伸（屈曲）は大となる。この原因として (a) 炭素に原因する降伏点での屈曲（珪素のみを添加した試料においても約 1

(1) 今井, 石崎, 本誌, B-15 (1951) No. 8, 68.

(2) 今井, 石崎, 本誌, B-15 (1951), No. 6.

%Si 以上の試料に見られるものが、Al, Ti による窒素固定のために低窒素側より現われたと考えられる。(b) Ti, Al による脱炭脱窒生成物のノッチ効果、(c) Al, Ti 添加のために結晶粒が微細となり、そのための降伏点應力の増加⁽³⁾、(これには α 鐵に Ti, Al の一部が固溶することもある)が原因で、降伏應力が高くなり、しかもノッチ効果が存在するために炭素(又は窒素)による降伏点屈曲がはげしく現われたものと考えている。

Fig. 3 はこの Al+Ti 処理により降伏点應力の高くな

Fig. 3 Effect of Ti and Al Addition on Yield Strength of Silicon Steels at Room Temperature.

ることを示したもので圖中△は Si および Ti, Al を添加した鋼、○は Si のみを添加した鋼を示す。

3. Al, Ti による窒素の固定について

Al あるいは Ti によって鋼中の固溶窒素を減少せしめると不連続變形および降伏点屈曲はこれに従つて少くなりほとんど認められなくなる。Fig. 4 は純鐵の場合の一例

- (A) Pure iron containing 0.010% nitrogen.
 (B) Pure iron which casted under such condition that nitrogen should not be absorbed in iron from air as well as possible after 0.25% aluminium addition
 (C) Pure iron which casted under such condition as the small quantity of nitrogen is absorbed in iron from air after 0.3% Aluminium addition.

Fig. 4 Load-Deformation Curves.

を示したもので (A) は電解鐵を溶解し、窒素含有量を 0.010% としたものの (B) は (A) と同一のものを鑄込寸前に Al を 0.25% 添加したもの、(C) は (A) と同一のものに Al 0.3% を添加脱窒後時間をかけて再び窒素を吸収させ鑄込んだ鋼の荷重-伸曲線である(附記した数字は

試験温度を示す)。

すなわち前報により明らかな如く (A) は窒素量が 0.010% であるので、常温で降伏点において明瞭なる屈曲と降伏点不連続變形が認められ、100~250° では相當はげしい不連続變形が認められる。しかし (B) 試料においては窒素が固定せられたために常温ではほとんど平滑な曲線を書いて切断し、100~300° での不連続變形も極く僅かに認められる程度である。この時 180° 附近の伸の不良となつているのは、第 4 報⁽⁴⁾で明らかにした如く Al を 0.2% 以上添加したためである。この時注目すべきは (A) 試料では 150~200° でもつともはげしく、275° では全く不連続變形を示さないのに、(B) 試料では 180° 附近では非常に少ないにもかかわらず、250~300° で若干はげしく見られることである。すなわち (A) では主に窒素に原因するものが現われ、(B) では (A) 試料の窒素が固定されたために炭素に原因するものが現われたのである。

次に (C) 試料においては常温試験で降伏点屈曲を示し、また不連続變形も明らかに認められる。これは Al 添加後さらに空气中より窒素を吸収したためである。なお Al 添加後の窒素吸収速度は純鐵の場合に比して相當速くなるから Al による窒素固定を行う場合は注意を要する⁽⁵⁾。なお (C) 試料の不連続變形の程度は靱性脆性の程度から推定される窒素量を含む場合に比して大きな不連続變形を示す。これと同様なことが電壓低下、その他の原因で溶解時間の長くなつたもの、また特に酸化鐵を添加した後 Si により完全に脱炭した鋼など、比較的スラッグ、介在物の多い鋼において認められ、特に 180° 附近でははげしい大きな不連続變形を示す(低窒素含有量の試料においては 260~300° 附近で現われる)。しかしこの時でも TiAl などを使用して脱窒を完全に行うとともに Ti を過剰に加えて炭素によるものをおさえてやると純鐵の試料においては全く不連続變形を示さない。

なお珪素鋼に AlTi を加え常温で試験を行うと降伏点應力の上昇することおよびこれに従つて降伏点伸(屈曲)の大きくなることを述べたが、純鐵の場合にもこれと同様のことが認められる。しかし Al のみを添加した場合でもその降伏点での屈曲はいづれも小さく、特にノッチ効果を生ずるような原因のある場合の他は Al を添加しないものより小さく、ほとんど問題とならない。これらのことより不連続變形の主原因が固溶の窒素および炭素であり、脱炭、脱窒生成物などの組織の不均一のためにノッチ効果がこれに加わり(結晶粒度の細くなることも若干の影響をもつ)同一窒素量の場合に比して、不連続變形がはげしく現われるものと考えている。

4. 水素焼鈍の影響

鋼を水素中にて焼鈍すれば鋼中の窒素および炭素が除去され、靱性脆性は減少するものであるが⁽⁶⁾、不連続變形お

(3) A. F. Focke, Iron Age, 148 (1941), Aug. 28; W. Craft, J. L. Lamont, Amer. Soc. Metals, (1939) March; H. Buchholz, Stahl u. Eisen, 59 (1939), 331; P. Schan, Amer. Soc. Metals, (1934), 1038.

(4) 今井, 石崎, 本誌, B-14(1950), No. 5.

(5) 今井, 石崎, 本誌, A-15(1951), 317 を参照のこと。

(6) 今井, 石崎, 本誌, B-14(1950), No. 10.

よび降伏点屈曲も水素焼鈍が進むにつれてだんだん小さくなり、最後には平滑なる曲線をえがいて切斷するようになる。

Fig. 5 はこの一例を示したものである。すなわち (A)

(A) C: 0.024 Si: 0.07 Mn: 0.00 N₂: 0.007

(B) (A) iron was heated for 10 hr at 720° in H₂.

(C) (A) iron was heated for 150hr at 720° in H₂

Fig. 5 Load-Deformation Curve of Pure Iron.

は窒素を 0.007 % 含有する鋼、(B) は (A) を 720° × 10 hr 水素焼鈍したもの (C) は 720° × 150 hr 水素焼鈍したものについて測定した結果であり、水素焼鈍の進行とともに明らかに不連続變形は小さくなっている。なお C 試料において 295° のもので僅かではあるが炭素による不連続變形を認めたが、その程度の小さいのは水素焼鈍中に脱炭も進行して低炭素含有量となつたためと考えられる。

次に Al または Ti にて窒素を固定し、さらに水素によつて脱窒を行えば、不連続變形および降伏点屈曲はさらに小さくなり、ほとんど認められなくなる (データは省略する)。

次に水素焼鈍温度を変えた結果を Fig. 6 に示す。Fig. 6

(A) heated for 30 hr at 720° in H₂.

(B) heated for 30 hr at 950° in H₂

(C) heated for 30 hr at 720° in H₂ and then heated for 30 hr at 950° in N₂.

Fig. 6 Load-Deformation Curves of Iron Containing C: 0.021, Mn: 0.25, Si: 0.20, N₂: 0.020.

は電解鐵を溶解し、窒化マンガン、石灰窒素を使用して窒素を 0.02 % 添加した鋼で (A) は 720° × 30 hr 水素焼鈍、(B) は 950° × 30 hr 水素焼鈍、(C) は (A) をさらに 950° × 30 hr 窒素中にて焼鈍した試料である。すなわち水素焼

鈍により不連続變形および常温における降伏点屈曲の程度は少くなるが、(A) の方が (B) よりかはるかにその程度は少なく、脱窒は 950° より 720° の方が有効であると述べた前報の結果⁽⁶⁾と一致している。このことは假に炭素を主原因と考えればこの場合の脱炭は多くの研究より明かな如く、950° の方がはげしく、従つて (A) より (B) の方が少なくなるべきである。しかるに結果はこれと逆であり、炭素の主原因たりえないことがこゝでも確かめられる。すなわち 950° で水素焼鈍してまだ相當の不連続變形を示している試料も、さらに 720° で水素による脱窒を行つてやれば減少しほとんど示さなくなる。Fig. 7 はこれを示した

(A) heated for 30 hr at 950° in H₂.

(B) heated for 30 hr at 950° in H₂ and then heated for 30hr 720° in H₂.

Fig. 7 Load-Deformation Curves of Iron Containing C: 0.010, Si: 0.20, N₂: 0.006.

もので、(A) は 950° × 30 hr 水素焼鈍したもので、はつきり認められるが、(B) は (A) をさらに 720° × 30 hr 水素焼鈍したもので、全く認められなくなつてゐる。これは 950° で脱炭した試料をさらに 720° で脱窒を行つたためこのような結果を得たものと考えられる。

5. 窒素焼鈍の影響

鐵を窒素中にて加熱すれば窒素を吸収することは古くより知られているが、窒素が不連続變形および降伏点屈曲の主原因であれば、窒素中加熱によりはげしくなるはずである。Fig. 6 (C) はこれを見た一例であるが、(A) と同一処理をした鋼を 950° で窒素を吸収させたもので、圖に明らかな如く、(A) より不連続變形ははげしくなり、降伏点でも屈曲は明らかに認められる。

こゝで注意すべきことは 950° で窒素焼鈍を行つと窒素吸収が起りこのため、不連続變形および降伏点屈曲は大となるが、720° で窒素中焼鈍を行つても、特に低窒素含有量の鋼を用いない限り、一般には不連続變形および降伏点屈曲は小さくなる。これは α 鐵の窒素飽和吸収量が非常に少ないためである。しかし Al, Ti を添加して窒素を固定した鋼、および長時間水素焼鈍して脱窒、(脱炭)した試料を用いれば僅かではあるが、不連続變形の増加が認められ、特に Al 0.2 % 以上添加したり、スラッグ介在物が多くて窒素量に比して大きな不連続變形を示す試料を水素にて焼鈍して、不連続變形を示さなくしておき、さらにこれを窒素中にて加熱して窒素を吸収させると明らかに認められる。しかしいづれにしても變形量が小さいのでデータは省略する。

なお水素焼鈍後水素中にて冷却したもの、また水素焼鈍後たゞちに真空ポンプに切替えて冷却した試料においても

大した差は認められなかつた。しかし水素焼鈍後引きつづき高真空にて 30~80 時間焼鈍することによりさらに不連続變形の減少が認められる。これは次に述べる真空焼鈍による脱窒が進行するためである。

6 真空焼鈍の影響

純鉄を $550^{\circ}\times 5$ hr 位の高真空焼鈍では低窒素含有量のもので、高窒素含有量のもので、不連続變形および降伏點屈曲にほとんど差が認められないが、80~150 時間行くと、僅かではあるが減少するようである。

また 720° または 950° で 30 時間真空焼鈍すれば不連続變形は減少し常温での降伏點屈曲も認めにくくなる。しかしいづれの場合でも水素焼鈍の方が不連続變形を減少させるにはより有効であり、かつ効果的である。

Fig. 8 はこれを示したもので、電解鉄を溶解し、石灰窒

(A) $550^{\circ}\times 3$ hr in vacuum furnace.

(B) $720^{\circ}\times 30$ hr in high vacuum furnace

(C) $720^{\circ}\times 30$ hr in H_2

Fig. 8 Load-Deformation Curves of Iron Containing C: 0.023 %, N_2 : 0.018 %.

素にて窒素を添加した鋼を (A) は $550^{\circ}\times 3$ hr 真空爐で焼鈍したもの (B) は 720° で 30 hr 高真空焼鈍したもの (C) は $720^{\circ}\times 30$ hr 水素焼鈍したものである。その窒素含有量は (A) が 0.018 % (B) では 0.014 %, (C) では 0.003~0.004 % である。

また 950° で真空焼鈍した時の不連続變形の減少を Fig.

9 に示す。これは窒素含有量 0.016 % 鋼を高真空焼鈍した

(C: 0.14 Si: 0.06 N_2 : 0.016)

Fig. 9 Load-Deformation Curves at 180° of Steel Heated for Indicated hours at 950° in Vacuum.

場合の結果であつて試験温度は不連続變形のもつともよく認められる 180° である。すなわち圖より知られるように焼鈍時間が長くなると不連続變形は減少して行く。

すなわち高真空焼鈍により不連続變形の減少することその主原因が窒素によることの一つの證であると考えている (炭素の減少はほとんどない)。

7. 結晶粒度の影響

結晶粒度の影響について、これまでの研究の多くは結晶粒が大きくなると降伏點での屈曲および不連続變形の小さ

くなることを報告している。しかしこのような結果を得るために、結晶粒を大にする方法として、真空中または水素中で高温加熱を行い (この時當然脱窒、脱炭が起る)、また結晶粒度の變化した鋼を用い (一般に窒素が多くなると窒化物のために結晶粒は細くなる)、また溶解方法、脱酸方法を變化させて行つており、この時の窒素については考えていない場合が多い。これについて著者等は結晶粒の大きさもある程度の影響をもつものであるが、鋼中の固溶窒素量が最も大きな影響をもち、第 2 義的に炭素量、結晶粒度、脱酸および脱窒生成物などのノッチ効果などが影響をもつと考えている。

たとえば上に述べた Fig. 6 の結果について見れば (A) の結晶粒度は 7, (B) は 4~6 (平均 5) (C) は 4~6 (平均 5) であり (B) がもつとも不連続變形および降伏點での屈曲ははげしく、また結晶粒の小さい (A) を $950^{\circ}\times 30$ hr 窒素中にて加熱して結晶粒を大とした (C) の方が (A) より不連続變形および降伏點で屈曲は大である。また 950° で水素焼鈍し結晶粒を大とした Fig. 8 (A) をさらに 720° で焼鈍すれば、Fig. 7 (B) の如く全く不連続變形および降伏點での屈曲の認められないこと、および多結晶の試料でも降伏點での屈曲および不連続變形をなくし得ることは上に述べた筆者等の考え方を支持するものと考えられる。

なお Schwartzbart⁽⁷⁾ は最近単結晶においても、窒素、炭素が存在すると僅かではあるが、降伏點屈曲の現われることを報告しており、筆者等もこれと同意見である。

なお結晶粒に不同のある混粒試料において、その時含有する窒素量より推定される不連続變形および降伏點屈曲の程度より若干はげしく現われる。たとえば Fig. 6 および 7 において 950° で焼鈍した試料 (結晶粒度は 4~6) の降伏點での屈曲の程度は大であり、著者等は現在の所、結晶粒に大小を生じ、結晶粒界状態の變化による組織の不均一のためのノッチ効果に原因すると考えている。

IV. 總 括

前報に引きつづき、Si の影響、Al, Ti による窒素固定の影響、水素中、真空中における脱窒脱炭の影響、窒素吸収の影響をしらべ、(1) 珪素含有量の増加に従つて 180° 附近で現われる窒素によるものは小さくなるが、高珪素含有量の試料では $250\sim 300^{\circ}$ 附近で炭素に原因するものが現われる。(2) Al, Ti 添加による窒素固定、水素、真空による脱窒により減少しほとんど認められなくなるとともに、窒素中加熱により窒素を吸収すれば再び大となる。(3) 組織が不均一であると窒素含有量より推定される程度よりはげしく特に大きく現われる。この原因はノッチ効果によると考えている。(4) Al を添加した結晶粒のこまかい鋼では降伏應力が高くなるために、常温における降伏點屈曲は大きく現われる、ことなどを明らかにした。

なお酸素、熱処理、時効などの影響などについては次報で述べる豫定である。

(7) H. Schwartzbart, J. Metals, Sep (1949), 637.