鋼に對する合金元素としての窒素 (第 18 報) 歪時効に及ぼす窒素の影響

今 井 勇之進* 石 崎 哲 郎*

Yûnoshin Imai and Tetsurô Ishizaki: Nitrogen as the Alloying Element in Steel (18th Report). The Effect of Nitrogen on Strain-Aging in Steel. To ascertain the effect of nitrogen on the strain-aging in low carbon steels, the usual tensile tests were carried out at room temperature, and it was found that nitrogen was the principal cause of this phenomenon, although the strain-aging due to carbon was seen at long time range.

(Received July 21, 1960)

I. 緒 言

鋼の歪時効には低温加工中に見られる時効と、低温加工後に見られる時効があり、前者は普通には青熱脆性、後者は歪時効と呼ばれている。青熱脆性についてはすでに本誌⁽¹⁾に報告してあるので、ここでは歪時効と窒素との関係をしらべた結果について報告する。なお歪時効については最近多くの人により研究が行われており、轉位論的立場からも論じられているが、實用鋼材についての報告は比較的少く、研究者により相當の差のある場合が多い。本研究は鋼の歪時効に及ぼす實用鋼材中に含まれる窒素と他元素の相

關性を明らかにするべく實驗を行つたもので、本報では極軟鋼についての結果を報告する。なお歪時効と窒素とに關する文献については少し舊いが著者等による輯録⁽²⁾を参照されたい。

II. 實驗方法および試料の作製

試料は電解鐵、電解マンガン、金屬珪素、金屬アルミニウム、Ti-Si 合金を使用し高周波電氣爐で溶解したもので、窒素の添加は電解マンガンをも窒素氣流中で加熱して作つた窒化マンガンおよび石灰窒素の併用によつた。試料は C 0.01 位, N 0.018 % 以下, Si 0.10~0.15, Mn 0.16~0.20, P≒0.004, S≒0.009 位で Al は一般の脱酸劑としては

* 東北大學金屬材料研究所

(1) 今井, 石崎, 本誌, **14**(1950), 37, 42, 21.; **15**(1951), 258, 262.

(2) 今井, 石崎, 本誌, **16**(1952), 43.

用いず、たゞ窒素の固定剤としてのみ使用した。鍛造後950°より空冷し、機械加工により6mmφ、平行部35mm、標點距離25mmの試料を作り5mmごとにマークを付した後、550×3hr 加熱後1°/minの速度で冷却した。

なお試験片を試験機に取付ける方法としては、最初にヤスリ板で押える方法、割駒を使用する方法によつたが、いずれの場合も1回だけ試験機に取付ける場合は全く支障はない。しかしこれらの方法では本研究の如く、一度試験機にとりつけて一定の加工を加えた後、試験機より取外し、常温時効させた後、再度試験機に取付ける如き場合には、初回に取付部分に発生した傷が原因となつて、測定誤差を生じ易い。従つて本実験に使用した試料ではすべて外徑1/2 inのネジを試料の両端に付したものを使用したが、これによれば大體満足すべき結果が得られた。

測定には5tのアムスラー型試験機を使用し、試料に一定の伸びをあたえ、各標點間の距離を測定した後、必要な時間、常温に放置し、再び同一試験機により抗張試験を行つた。抗張力、降伏応力、伸び、絞りはいずれも加工前の値、すなわち6mmφ、25mmに對して計算を行つた。また第1回目の加工の時の降伏応力および加工終了時の応力（これは第2回目の試験では歪時効がなければ降伏応力になるべきものである）を測定し、加工度は実際の伸びの測定に使用した標點區間の組合（試料の破斷箇所が試料の中央にあるように補正）により實驗完了後計算した。この加工度は伸率をもつて定めたものであるが、試料に加工を加える場合、試料が一樣に伸びない場合が多いために（表面に凹凸を生ずる場合もあつた）このような定め方をしたもので、これは最初試料の不均一性および直徑の誤差（2/100mm）によるものと考えて色々行つて見たが、これによる影響ではなく、試料自体にもとづくものである事が知られたからである。

加工度は6~20%で行つたが、加工度の相違による化學組成の影響の差はあまりないので、本報告では各試料ごとに9~16%を加えた中の一定加工度のものについて述べることにする。

なお加工度の差は時効後の伸びの値に特に大きく影響をもたらすので、1%以上加工度の異つたものは實驗結果より除外した。また時効温度も當然影響をもつのであるが、便宜上すべて常温で行ふこととした。しかし特別な室温の低下または上昇は出来るだけさけるようにした。これは試料の数の多い事と、相當長時間になるためである。

III. 實驗結果

Fig. 1は降伏應力増加率（試料の加工時の最大應力に對する時効後の降伏應力の増加の割合）と時効時間の關係を示したものである。圖には窒素含有量およびAlを添加して窒素を固定した試料では、窒素とAl添加量が附記してある。

降伏應力増加率は約200hr以下のところでは窒素量の多いものほど高い値を示し、約200hr以上でもなおこの傾向は些少なから残るが大體同一の値を示す。またAlにて窒素を固定した試料でも歪時効は認められるが、その程度は本系統のものでは最も少なくなつてゐる（C 0.15%位含有するとAlにて窒素を固定した場合、約1000hr位は歪時効は認められなくなり、炭素量が窒素の時効速度に影響をもつと共に窒素も炭素の時効速度に影響をもっているのがあるが、これについては別に報告する）。すなわち時効速度は最初窒素量の多いものほど速いが、時効時間が長くなるにつれて、その差は少くなり約200hr以上では大體同じ程度になつてゐる。またあまり明瞭ではないが、約200hrを境として降伏應力増加率は2段に増加していることが認められる。

Fig. 1 Relation between aging time and rate of increase in σ_s .

Fig. 2 Relation between rate of increase in σ_s and nitrogen in steels.

Fig. 2は窒素量と降伏應力増加率の關係を示したもので、圖には約22hr、約200hr、約1500hr後の値を示し、その他は省略してあるが、降伏應力増加率は22hrの曲線において約0.006%窒素まで急激に増加し、それ以上では大體一定の値を示すと共に約1500hrでは低窒素量のものでも相當に高い値を示している。

次に抗張力についても **Fig. 1** と大體同様の關係を示すが、測定値が少し變動する。圖は略す。

Fig. 3は **Fig. 1** と同じ試験における伸びと時効時間の關係を示したものであるが、窒素量の多い試料ほど、伸びの値は低い。この場合にも約200hr附近を境として、伸びの變化が2段となる傾向は認められるが、**Fig. 1** の場合のように明瞭ではない。

Fig. 4は **Fig. 1** と同一の試験における絞りと時効時間の關係を示したものであるが、窒素量の多いものほど絞りの

價は低くなつてゐる。しかしこの結果から歪時効と時効時間の關係に言及することは無理である。

Fig. 3 Effect of aging time on elongation.

Fig. 4 Effect of aging time on reduction of area.

以上の結果の示す通り、本研究に使用した如き方法によると降伏應力増加率による場合には、歪時効が2段に進行することが認められるが、伸びまたは絞りの變化による時は、はつきりした傾向は認められないことを知つた。

このために以下の實驗では主に降伏應力増加量または増加率によつて論議を行い、その他の場合については参考程度に留めることにする。

上に述べたことより歪時効は α -Feの窒素溶解度と關係のあること、炭素による時効も同時に考慮する必要のあること、短時間側の時効速度が窒素量により大きく左右されることなどが知られたが、さらにこれを確認するために行つた實驗結果の一部を次に示す。

試料は窒化マンガンおよび石灰窒素を利用して、窒素および炭素を添加した。C 0.02%, Mn 0.20%, Si 0.15%なる試料で、950°より空冷後550°に3hr加熱、徐冷した試料および550°に3hr加熱後水冷し、なるべく速く常溫加工を加えた試料について實驗を行つた。

この水冷した試料についての實驗は歪時効の速度が α -Feにおける固溶窒素量(炭素量)の多いほど速くなると

考えられたこと、および窒素 0.006%以上の試料で大體歪時効の速度が一定となるが、水冷して固溶窒素を増加すれば0.006%窒素以上の試料でも歪時効に差が生じてくると考えたことにより行つたものである。しかし水冷することにより當然焼入時効⁽³⁾効果による硬化現象が現われて來て、これが歪時効と重合してくること(歪時効速度と焼入時効速度に大差はなく、約150hrで焼入時効も大體飽和値に達する⁽³⁾)および歪時効と焼入時効が共に固溶窒素と關係のあることより現象が相當複雑になつてくるが、 α -Feに對する固溶窒素量を增加することは確實であるので、このような場合について歪時効を調べたものである。

Fig. 5は本試料についての歪時効による降伏應力の増加量と時効時間の關係を示したもので、徐冷した試料ではFig. 1に示したと全く同じことが認められるが、Fig. 1の場合に約200hrで2段になつてゐたものが、ここではさらに長時間側に移つてゐることが認められる。このような差は炭素量が多くなつたこと、および時効させた室溫にわずかの差があつたためであらう。

また水冷試料についての結果は徐冷試料に比して降伏應力増加量はいずれも高く、時効速度は速くなつており、さらに徐冷試料ではいずれも大體同一の時効速度を示す窒素量の範圍にあ

Fig. 5 Relation between aging time and increased amount of σ_s .

る試料であるのかかわらず、水冷試料では窒素量の多いものほど短時間側での時効速度は大きく、時効時間が長くなるにつれて大體一樣な値となり、約10000hr後は水冷試料も徐冷試料も殆んど同一の値を示す。なおAl添加試料(主に炭素に原因する時効が認められる)が、水冷、徐冷、兩試料において大きい開きを示すことは注目すべきことである。

(3) 今井、石崎、本誌、17(1953)、318.

なお水冷試料においては2段に起る歪時効の区別がつきにくくなっているが、これは時効量が多くなつたためであろう(これについては後述する Fig 7 の結果より明らかである)。また本試料についての伸び、絞りなどの結果は水冷試料の方がわずかに低い値を示す他は、前の場合と同様であるのでデータは省略する。

Fig 6 は石灰窒素のみを使用して窒素を添加した試料についての降伏応力増加率と時効時間の関係を示したも

Fig. 6 Relation between aging time and increased amount of σ_s .

Fig. 7 Relation between aging time and increased amount of σ_s .

で、試料の数がやや少いが Fig 5 の場合と全く同じ窒素の影響が認められ、徐冷試料すなわち固溶窒素の少ない試料では大體2段の歪時効を示している。

なおこの場合においても水冷試料は時効量が多いために2段の区別はつきにくくなっている。

Fig 7 は窒素量および炭素量の少いところの影響をしら

べるために、電解鉄を溶解し Al または Ti を高周波爐内で、または爐外で添加し、脱酸、脱窒、脱炭の程度を色々と變化させた試料についての降伏應力増加量と時効時間の関係を示したものである。Al を爐内で添加したものでは相當大きな歪時効が起つているが、これは Al 添加後窒素を吸収したためであり、爐外で添加したものでは窒素固定の影響がもつとも大きく現われて歪時効は最も少くなっている。

また Ti 添加の場合、Ti 0.15 % を爐内添加したものの歪

時効が最も少く、爐外で Ti 処理したものは窒素固定が不十分であることを示している。これは Ti の融點が高いためと処理方法の不備にもとづくものであろう。

このような試料についての結果からは直接炭素量および窒素量について定量的な判断は下せないが、歪時効は徐冷試料では明らかに2段に現われるが、歪時効量の多いものほど認めにくくなっている。

IV. 結 言

歪時効に及ぼす窒素の影響を調べたの結果を得た。

(1) 鋼の歪時効は α -Fe の窒素溶解度と関係があり (2) 歪時効は2段に出現し、(3) 前段は主に窒素含有量に支配されて、徐冷試料では 0~0.006 % 窒素の範囲で急増しそれ以上の窒素含有量では大體一定の速度となる。(4) 後段は前段の窒素による時効に炭素による時効が加つたもので、従つて窒素量と炭素量に支配されるものである。(5) 従つて最大歪時効量は窒素量の多い範囲では炭素に支配されるものが大體一定である

ので、窒素量の多いほど大となる。(6) 水冷試料においても徐冷試料と同様な窒素の影響が認められるが、固溶窒素量が多くなることおよび焼入時効効果のために初期硬化速度は速く、2 段硬化が明瞭に現われない。

終りに有益な御助言を戴いた村上武次郎先生に深く感謝いたします。