低炭素鋼の高温強度に及ぼす窒素の影響*

中 村 素** 栗 山 良 員***
 雑 賀 喜 規*** 服 部 常 一**

Some Effects of Nitrogen on High Temperature Strength of Low Carbon Steels

by

Hazime NAKAMURA, Yoshikazu KURIYAMA,
 Yoshinori SAIGA and Tsuneichi HATTORI

(Technical Institute Ishikawajima-Harima Heavy Industries Co., Ltd., Tokyo)

In the present experiment the effect of active nitrogen contents on creep rupture strength of low carbon steels was investigated. The materials were smelted in an atomosphere-controlled induction furnace of 50kg capacity, and the nitrogen contents from 0.004% to 0.03% were covered. Various tests were performed, tensile, bending, charpy impact, recrystallization and creep rupture. The results are as follows :

1. Tensile strength increased with increased active nitrogen content, while elongation and reduction of the area decreased. However, even if as much as 0.03% nitrogen (uncombined) was contained, the elongation and reduction of the area at room temperature remained quite adequate, namely, 30% and 60% respectively.

2. Hot tensile strength in the range of blue shortness temperatures was found to be remarkably higher as compared with commercial steel. The strength increased with increased nitrogen content, while the elongation remained almost unaffected.

3. The transition temperature in charpy impact test became higher with increased nitrogen content as generally recognized.

4. The recrystallization temperature shifted slightly to the higher temperature side, as the nitrogen content increased.

5. The short-time rupture strength was found to be definitely improved effectively by nitrogen, though the strengthening effect of nitrogen appeared to decline at temperature above 500°C.

Longer-time rupture tests are in progress, so that more comprehensive effects of nitrogen will be obtained.

(Received Nov. 11, 1964)

1 緒 言

窒素は、鉄に対して炭素や硼素のように侵入型として働き、この点興味ある元素である。したがって、従来までに多くの研究があり、常温および青熱脆性域の問題が取り上げられてきた。また、近來は、低炭素鋼の高温特性に及ぼす Active N effect と言うものが注目され、種々の報告が見られるが、これらは窒素量が主として通常の溶解で含まれる0.01%以下の実験結果である。そこで、著者らは、窒素含有量をさらに高い範囲 (0.004~0.03%) まで変化せしめ、特に Si, Mn脱酸のみでAl脱酸を行なわないで、低炭素鋼のクリープ破断強度に及ぼす Active N の効果について調べた。

2 試料の調整

2・1 溶解

溶解素材は、SS 41 リムド鋼材を主原料として高周波真空溶解にて溶解し、一定時間脱ガス後、Siにて脱酸し、次いで窒素ガスふんい気でMnを添加し、50kg鋼塊を溶製した。窒素量調整にはふんい気窒素分圧を調節することにより窒素含有量を0.004~0.03%まで変化させた。

2・2 鍛造

50kg鋼塊を、1150~1200°Cに加熱して鍛伸し、仕上温度を約850°Cとした。各鋼塊とも特に割れなどの欠陥発生なく、鍛造性は良好であった。仕上寸法は18×36mm角とした。

2・3 熱処理

鍛伸されたものを適當の長さに切断し、910°C1時間保持後空冷の焼きならし処理を施した。この場合の冷却速度は、中心で700~500°C間の平均冷却速度は約2°C/secであった。

3 試験方法

3・1 化学分析

* 原稿受理 昭和39年11月11日

** 正 会 員 石川島播磨重工業(株) 東京都江東区深川豊州2-1

短冊に鍛伸された供試材に、焼きならし処理を施し、試料を採取して化学分析を行なった。特に N は、キルダール法を用い、 AlN 分析には Beeghly 法により行なった。

3・2 機械試験

3・2・1 常温引張試験 試験片形状は、直径10mmで、標点距離40mmである。

3・2・2 高温引張試験 高温引張試験には、直径6.35mm、標点距離25mmの小型試験片を用い150°, 250°, 350°, 450° および550°Cの温度に20分保持後試験を行なった。この際降伏応力の測定には、試験機ベッドにダイヤルゲージを取り付けて荷重対変位を測定し、0.2% offset の点を求めた。

3・2・3 クリープ破断試験 試験機は3 ton 縦横桿型引張クリープ試験機を使用し、454°Cと500°Cの二つの温度条件で試験を行なった。なお、試験片は高温引張試験片と同一寸法のものを用い、試験方法は、JIS に従って行なった。

3・2・4 曲げ試験 試験片は15×35mm角を採取し、180°密着まで行ない、き裂の有無を調べた。

3・2・5 衝撃試験 シャルピー試験機によりVノッチ試験片 (JIS 4号) 16本で遷移温度曲線を求めた。

試験片の冷却には魔法ビン中にエチルアルコールとドライアイス混ぜ所定の温度に30分間保持後取り出して2秒以内に衝撃試験を行なった。なお、温度測定には、銅—コンスタンタン熱電対を使用し、あらかじめ停正法により較正した電子管式自動温度記録計で求めた。

3・3 再結晶試験

試料は鍛造後焼きならし処理を施した供試材を冷間圧延により50%の加工を加え、これを150°, 300°, 400°, 500°, 600°および700°Cのそれぞれの温度に30分保持し、空冷の焼きなまし処理を行ない、ピッカースかたさ変化を測定し各材の軟化曲線を求めた。

3・4 オーステナイト結晶粒度測定

JIS 浸炭法によりオーステナイト粒度を測定した。

4 試験結果

4・1 化学成分

試験に供した材料の化学成分は、Table I に示すとおりで C 0.11~0.13%, Si 0.20~0.30%, Mn 0.80~0.99%の低炭素キルド鋼で一般にボイラ過熱器管等に用いられている低炭素鋼より若干高目のMn量であった。また、Sol Al は、溶解原料に0.01%程度は入っていたもので特に添加したものではない。

Table I. Chemical compositions of test materials, % heat treatment ; 910°C×1hr air cooling.

Charge No.	C	Si	Mn	P	S	Total N	Active N	Sol. Al	AlN
6	0.13	0.28	0.99	0.008	0.012	0.004	0.003	0.006	0.002
7	0.13	0.20	0.80	"	"	0.007	0.006	0.011	0.002
8	0.13	0.29	0.83	"	"	0.010	0.009	0.006	0.001
9	0.13	0.26	0.89	"	"	0.015	0.014	0.012	0.001
11	0.11	0.22	0.88	"	"	0.023	0.022	0.011	0.002
12	0.11	0.30	0.89	"	"	0.031	0.030	0.006	0.001

4・2 機械試験

4・2・1 常温引張試験 各チャージについて、常温引張試験およびかたさ測定を行ない、固溶窒素量との関係を求めると Fig.1 のようである。この図より明らかに固溶窒素量が増加するに従って引張強度、かたさは著しく上昇し、伸び、絞りも低下する。しかし、降伏強度は若干上昇の傾向を示しているがほとんど変化ないとみなされる。これは窒素量の増加がひずみ硬化に大きく影響していることを意味するものである。

4・2・2 高温引張試験 固溶窒素含有量と高温強度の関係を求めたのが Fig.2 である。この図から窒素量の増加は第一に青熱脆性域の引張強度を著しく上昇させ窒素量0.03%で約60%強度上昇が見られる。これらの結果は、従来より認められている結果と全く同様であるが、窒素量0.022%および0.03%では特に著し

Fig.1. Relations between mechanical properties and nitrogen contents for materials tested.

Fig. 2. Tensile strength and elongation vs. temperature curves at elevated temperature for materials tested.

く, しかも, 300°C以上の強度が窒素量0.014%以下のに比べ約50°C高温側にづれることが注目される。

4.2.3 クリープ破断試験 クリープ破断試験の結果, おおの454°Cおよび500°Cにおける値を応力-破断時間の両対数グラフにプロットしたものが Fig. 3, 4である。試験の手順として各チャージ1本ずつ454°C, 25kg/mm²の条件でまず負荷した。その結果 Fig. 3に示すように固溶窒素増加に従って破断寿命が延びることが認められたので以後, 窒素量0.014%以上について応力を変えて実験を行なった。この結果454°C (850°F) では, ASTM STP No. 180 (1955) に掲載されてある最高値よりはるかに強度が高く, 固溶窒素量の増加と共にクリープ破断曲線は長時間側に平行移動するように見られ, 固溶窒素0.03%では, 1000時間のクリープ破断強度は一般に製造されている窒素量0.01%の低炭素鋼の強度の約1.5倍程度に強化される。しかし, 試験温度500°Cでは, Fig. 4に示すように応力-時間曲線のこう配が大であって, 短時間側ではかなりの強化を示すが, 長時間側では強化の効果は減少していくことが明らかである。高温引張りおよび, クリープ破断試験の結果をラーソン・ミラー法によりまとめて図示すると Fig. 5 のようであって ASTM STP

Fig. 3. Effect of nitrogen contents on the rupture strength at 454°C.

Fig. 4. Effect of nitrogen contents on the rupture strength at 500°C.

Fig. 5. Master rupture curves of ASTM data and materials tested.

No. 180 (1955) (C 0.12~0.17%, Mn 0.50%) の最高値に比較して強化の程度が判然としている。しかし, まだ長時間のデータについては今後の問題で, これらを明らかにすべく現在も試験を継続中である。

4.2.4 曲げ試験 この試験は, 鋼の実用性を確めるための一つとして, 常温の曲げを行なったもので, 180°密着曲げの結果は, 窒素量の多少にかかわらず欠陥を生ずることがなく良好であった。

4.2.5 衝撃試験 加工性および遷移温度に対する固溶窒素量の影響を調べるために行なったシャルピーVノッチ衝撃試験の値を Fig. 6に示した。この結果 E_0 (0°Cにおける衝撃値) の低下は著しくないが Trs (破面遷移温度) は固溶窒素0.004%から0.03%では約80°C上昇することがわかる。

4.2.6 再結晶試験 クリープ破断強度の上昇は, 再結晶温度に関連のあることが通常認められているため, 本実験を行なった。正確にはX線その他でチェックすることが必要であるが, 今回はかたき測定による軟化曲線を求めることで固溶窒素の影響を調べた。これが Fig. 7である。これによると明らかに窒素含有量によって軟化曲線が高温側にづれてくることがわかる。

4.2.7 オーステナイト結晶粒度測定 従来より低炭素鋼のクリープ強度は, オーステナイト結晶粒度依存性があるとされ, 近來は, 本質の問題はアルミ

Fig. 6. Relations between Charpy impact properties and nitrogen contents for materials tested.

Fig. 7. Effect of active nitrogen on the annealing hardness after cold reduction.

ニウム窒化物に起因することが認められてきているが、固溶窒素量 0.004~0.03 % 範囲においてどの程度変化するかを調べてみた。結果はどの成分のものも ASTM 粒度 No. 4~No. 6 の範囲にあり、実験範囲の窒素量ではほとんど変化ないものと認められる。このことは、結晶粒がクリープ破断強度に単純に影響するものではないことを証明している。

5 結 言

以上、低炭素鋼に窒素を添加してその影響を調べた結果をまとめると次のようである。

1) かたさ、引張強度は窒素増加とともに著しく上昇するが、降伏応力の上昇でこわすか度ひずみ硬化性が高いことが認められる。

2) 高温短時間性質においては特に青熱脆性域の強度上昇が著しい。

3) 曲げ等の静的試験では、固溶窒素の害はあまりないが衝撃特性において遷移温度を著しく上昇させる。

4) クリープ破断試験では、400~500°C までの温度では窒素量の増加は著しい強度向上を示すが、500°C の長時間試験では強度低下が認められる。

5) 窒素含有量の増加に従って冷間加工後の軟化抵抗は大きく窒素量の多い範囲においては 600°C 焼きなましに対しても完全に軟化回復が起こらない。これは、加工硬化の回復と Si, Mn 等の窒化物析出による析出硬化の重畳の結果と考えられる。

6) オーステナイト粒度は、窒素量 0.004~0.03 % 範囲でほとんど変化なく低炭素鋼のクリープ強度に及ぼすオーステナイト粒度依存性は、やはり二次的なものと思われる。

低炭素鋼に窒素を添加することにより軟化抵抗を増し、その結果クリープ破断強度を著しく向上させることができるが、500°C 長時間試験における強度低下は析出物の凝集とも考えられ、今後の問題として、これらの強化機構の確認と長時間特性をさらに検討して行きたい。

終りに、本研究の遂行に当って、供試材の提供をして下された当研究所福井流一氏および実験に当って多大の協力をされた見城孝雄君に対し厚く感謝致します。(昭和39年9月8日 高温強度シンポジウムにて講演)

参 考 文 献

- 1) 今井勇之進, 石崎哲郎, “鉄鋼中の窒素とその影響について” (1960) 日本学振, 製鋼第19委, 鋼中微量元素協議会
- 2) たとえば, 今井勇之進, 石崎哲郎, 金属学会誌, 編録, A15, 276, 317, 346 (1951); A16, 17, 68, 110, 148, 184, 212, 271, 300, 334, 357 (1952) 三好栄次, 行後照夫, 岡田隆保, 鉄と鋼, 第50号 (1964) 第12号, 鉄鋼協会第68回講演大会講演論文集, [II], p. 1965 (1964).
- 3) Smith, A.I. B. Sc., E.A. Jenkinson, M. Sc., and D.J. Armstrong, Proc. Instn. Mech. Engrs. **174**, 745 (1960).
- 4) Bardgett, W.E. B. Sc., FIM, and M.G. Gummil, B. Sc., AIM Journal of the Iron and Steel Institute 211 (1955).
- 5) Beeghly, H.F. Anal. Chem., **21**, 1513, (1949).
- 6) “Elevated-Temperature Properties of Carbon Steels”, ASTM STP, No. 180 (1955).
- 7) Smith, G.V. “Properties of Metals at Elevated Temperature” p. 277, p. 259 (1950) McGraw-Hill.