

特殊鋼に対する窒素の影響及窒素に由る 表面硬化法に就て

佐藤 俊一

Abstract.

The writer collected important literature dealing with the influence of nitrogen on special steels. He tested special steels containing chromium, aluminium, titanium, manganese, zirconium, molybdenum, tungsten and uranium with the current of ammonia at 580°C. and 560°C., and determined the Brinell hardness by tests upon each before and after the treatment; he determined the relationship between the different elements and the irrespective hardness and found that aluminium and titanium gave the hardest layers; and he conducted the tension tests on some of these alloy steels. Photomicrographs of the various specimens before and after the treatment are shown. He next tested the influence of nickel upon the penetration of nitrogen in the electric arc welding.

目 次

I 緒論、II 窒素に由る表面硬化法 (1)炭素の影響 (2)クロミウムの影響 (3)アルミニウムの影響 (4)チタニウムの影響 (5)アルミニウム及チタニウムの影響 (6)満俺の影響 (7)タングステンの影響 (8)モリブデンの影響 (9)ジルコニウムの影響 (10)ウラニウムの影響 (11)牽引試験 (12)処理時間と写真 (13)顕微鏡写真、III 電弧熔接に関する実験、IV 總括、V 附録、

I. 緒 論

窒素の鐵に及す影響に關しては古くより多くの人々に由りて研究され、これに關する論文も甚しき數に達している、而して一般に窒素は鐵に有害なる作用を及すものとされている、鋼及他の特殊鋼に關する窒素の影響も色々研究せられ、これらに就いてみるに窒素の有害性もあるが又逆に窒素が有効に作用する場合もある、例へば炭素に由る滲炭法の場合に窒素を同時に滲入せしめてその作用を催進せしめることや、近年 A. Fry 氏に由りて考案せられたる或合金鋼に窒素を滲入せしめることに由り冶金學上知られたる最高の堅さを有する皮層を作ることなどはその有効なる應用と考へらる、合金鋼に對する窒素の作用は未だ充分なる研究尠く、將來應用方面に關して面白き問題を多く有するものと考へ著者は合金鋼に及す窒素の影響に關する文献の重用なるものを示し、窒素に由る硬化法の實驗を文献より更に廣き範圍に行ひたり又電弧熔接に起る窒素の侵入に對しての特殊鋼の作用をも試験せり。

II. 窒素に由る表面硬化法

窒素に由る表面硬化法に關しては A. Fry 氏の發見にかゝるものなるも、Siegmon⁽¹⁾ は 1919 年に鐵

をアンモニヤ 瓦斯にて、處理して謂はゆる“Verstickten”なる作用を實驗せり、この作用を受けしものは腐蝕に耐えるものとされた、又 L. E. Benson は硝酸 ナトリウム を用ひて 500°C. で窒素を合金鋼に滲入せしめた、1921年、A. Fry 氏は 580°C 以下の溫度にて合金鋼に窒素を滲入せしめることを研究し初めた、1923 年にその一部を發表した、これに由るときは炭素 クロミウム、アルミニウム、チタニウム、マンガニース などを含む合金鋼が處理の後硬度高められ且、焼入れの爲の變形従て最後に之を矯するの必要無いと云ふ特長が書かれている、その後 1924 年實際に用ふる合金鋼、組成の一例を示し 1926 年には工業的に實施に關する處理法、即 アンモニヤ 瓦斯にて 580°C 以下にて處理すること又それに要する費用などが報告された、同年 L. Guillet は A. Fry の方法に由りて ニツケル、クロミウム、マンガニース アルミニウム タングステン などの合金鋼に 500°C~510°C にて アンモニヤ 瓦斯を通じ實驗せり、又 クロミウム アルミニウム 鋼を處理せしものにつき種々の溫度に於ける、堅さの試験⁽¹³⁾を行ひ、500°C まで硬度の變化なきこと及液體空氣につけしものゝ硬度上昇することなどを示した、1927 年に同氏は滲炭せしものと窒素に由り硬化せしものゝ腐蝕に對する試験をなし窒素に由るものゝ腐蝕に弱きことを知る、同年に又 A. Fry は工業的實施のときの注意や錫をかけて一部分を窒素の滲入から防ぎ得ることなど記載せり。

著者は電解鐵、アルミニウム、チタニウム、マンガニース、を含む合金鐵、クロミウム の量の異なる合金鋼及炭素凡そ 0.1—0.2% クロミウム 凡そ 1—2% の クロミウム 鋼に アルミニウム、チタニウム マンガニース、ジルコニウム、モリブデナム、タンングステン、ウラニウム を種々の量に加へたるものを試料として實驗せり、なほこの他硼素、マグネシウム、銅、セリウム を含む合金鋼につき實驗せしもの、これらは報告すべき程の結果は得られないけれど参考の爲め附録に掲げた、前記の種々の合金鋼を作る爲め各元素を加へる量は斯くて得た鋼に加工を許し得る範圍に留めた、熔融には タンマン 爐を用ゐて電解鐵と各元素とを混じ合金鋼を熔製した、かくして出來た合金鋼は之を熱し加工して其有する加工性を試験したのである、一方これらの合金鋼を電氣爐に入れて 580°C にて 4 時間 30 分程 アンモニヤ 瓦斯を送りて硬化處理を行ひ靜に冷した、硬化處理の前後に於て 1 mm 徑の球を有する、ブリネル 硬度試験機にて 30 kg の荷にて硬度を測定した、ブリネル 硬度試験は A. Fry 及 L. Guillet も云ひし如く、硬化せしものゝ硬度あまり大なるときは誤れる結果を與へるもので ヘルバート、ペンドラム の方法を用ふ可きも本實驗は ブリネル 硬度試験にのみ依つたは設備上致方がない、次に クロミウム 鋼、チタニウム アルミニウム 及 ジルコニウム を含む クロミウム 鋼を更に 560°C にて 15 時間 アンモニヤ 瓦斯にて處理し各 5 時間毎に硬度の變化を試験した又一二の合金鋼の牽引試験をも行ひ終りに顯微鏡組織を検した。

(1) 炭素の影響 鐵中の炭素に對する窒素の影響としては窒素の鋼に對する有害作用は炭素の含有量多き鋼程大となると考へられてゐる、窒素は鐵を γ 状態に保ち炭素を固溶體に保つ性質を有し従つて A_1 點を甚しく下すものである、この事は硝酸 ナトリウム をもつて窒素を滲入せしめるときに炭

素多き鐵には入り難き事の原因と考へらる即窒素の滲入を妨げるものは“Pearlite, の area” ではなく、普通に考へられてゐる以上の炭素の固溶體の爲である。⁽²⁾ 一方、ハーバー法の如き高壓高温のアンモニアの作用を受けるその容器の内壁には脱炭作用が認められてゐる。⁽²²⁾⁽²³⁾ 次に炭素を含む鐵がアンモニアの爲に腐蝕さるゝ事に関しては炭素は窒素の腐蝕即侵入に抗する作用ありと考へられてゐる場合も又影響無き様に考へられてゐる場合もある、最近ハーバー法の容器の合金鋼中の炭素は0.3%以下を用ふ可き事が云はれてゐる、次に謂はゆる窒素による硬化法にてはL. Guillet⁽¹⁰⁾ は炭素多きに従ひ、硬度上ると云ひ、A. Fry⁽⁶⁾ はこれと反對の結果を得てゐる、以上の事より考へ、炭素あまり多き必要なく著者は炭素0.1—0.2%の合金鋼につき實驗せり。

(2) **クロミウムの影響** クロミウムの窒化物は古くより知られ、⁽²⁷⁾⁽²⁸⁾ クロミウムを窒素瓦斯中に熱するときにはCrNなる化合物を生ず、⁽²⁹⁾⁽³⁰⁾ 又クロミウムをアンモニア瓦斯と熱しても生ずBaur⁽³¹⁾ とVoermanはCrNの分解壓を測定した、⁽³¹⁾ クロミウムを含む合金鋼を窒素中に熱するときはその中に含まれたる、窒素量の増加が起るものである、⁽³²⁾⁽³³⁾⁽³⁴⁾ 又クロミウム鋼を真空中に熱して生じたる瓦斯を試験せしに他の合金鋼より生じた瓦斯に較べて窒素が甚しく多か

第 1 表

試料 番號	合金鋼 の種類	化學分析		ブリネル硬度數		
		C %	Cr %	處理前	處理後	差
9	電解鐵	0.050	—	118	105	—13
76	Cr-鋼	0.120	0.612	142	248	106
1	〃	0.185	0.855	108	370	262
77	〃	0.065	1.128	123	352	229
78	〃	0.274	1.938	229	477	248

つた、⁽³⁵⁾ これらの事柄からしてもクロミウムと窒素の親和力は大きいものである、一方クロミウムの窒化物はアンモニア瓦斯又は水素瓦斯の滲入を妨げる作用がある爲に、⁽²³⁾⁽²⁵⁾ アンモニア合成の容器にクロミウムバナジウム鋼を用ひて最上の効果を得る事が出来た、⁽²³⁾⁽²⁴⁾ 最近このクロミウムバナジウム鋼のクロミウム含有量の極少は2.25%と定められた、⁽²³⁾ 次に謂はゆる窒素に由る硬化法に關して考へるに以上のことよりクロミウムは最も都合よき性質を有する、故に屢々⁽³⁾⁽¹⁰⁾⁽⁶⁾⁽⁷⁾⁽⁸⁾⁽¹³⁾⁽¹⁴⁾ 用ひられた、著者はまづクロミウム鋼のクロミウムと炭素の含有量異なる試料及電解鐵につき實驗した、その結果は第1表にあり實驗は試料を580°Cに4時間30分アンモニア瓦斯にて處理して後靜に冷すので以下明記せざる限り皆これと同様の處理を行ひしものなり、第1表を觀るに炭素及クロミウムの増加は硬度上昇を起すことを知る、クロミウムは前述の通り必要なる要素を有する爲に殆んど總ての試料にはクロミウムを含ませ且、處理前後の硬度の差などよりしてクロミウム凡そ1—2%と定め炭素も前述せし通り0.1—0.2%と定めそれに種々の原素を加へて實驗し以下各章に示す。

(3) **アルミニウムの影響** アルミニウムを窒素瓦斯中に熱するときには、1,350°Cにてアルミニウムの窒化物を生じ⁽²⁵⁾ AlNなる組成を有す、このものは1,750°Cまで安定なり、⁽²⁵⁾⁽²⁹⁾ 又アルミニウムとアンモニアよりも窒化物を生ずるもこの變化は不完全なり、⁽²⁹⁾ アルミニウムの窒化物は鐵に固溶體として溶解し鐵中の窒素を増すものなり、⁽²⁵⁾ これらのことよりしてもアルミニウムと窒素とは親和

力大なることを知る、⁽³³⁾⁽³⁶⁾謂はゆる窒素に由る硬化法にても アルミニウム は硬度を上昇せしめるに最も効果大なるものの一つである、⁽⁶⁾⁽³⁾⁽¹⁰⁾⁽⁷⁾⁽¹³⁾著者もこのものについては多くの実験をした、鐵に アルミニウム を加へ加工を許し得る限度は ⁽⁵⁷⁾⁽⁵¹⁾10.5% である、⁽⁵⁷⁾⁽⁵¹⁾実験には アルミニウム と鐵の合金、クロミウム 鋼に アルミニウム を凡そ 10% 位まで次第に加へたる特殊鋼を用ひそれらに硬化處理を行ひその結果は第 2 表に示す、次に アルミニウム の添加量と硬度との關係を知らんとして横座標に アルミニウム の%を、縦座標に硬度數をとり曲線を作るときは第 1 圖に示す如く 0.6—0.7% アルミニウム に硬度の極大あり、この表は クロミウム 凡そ 1% と凡そ 2% の二つの種類に區別して作りしものなり。

第 2 表

試料 番號	合金鋼 の種類	化學分析			ブリネル硬度數		
		C%	Cr%	Al%	處理前	處理後	差
14	Al-鋼	0.055	—	0.465	121	212	91
34	Cr-Al-鋼	0.090	1.092	0.208	159	375	216
35	"	0.109	1.409	0.409	134	601	467
83-86	"	0.109	1.069	0.578	116	706	590
19	"	0.095	1.272	0.731	121	625	505
20	"	0.183	1.081	1.410	126	626	500
63	"	0.234	1.012	1.617	113	601	488
21	"	0.150	0.998	2.910	146	654	508
22	"	0.131	0.875	4.719	170	555	385
23	"	0.103	1.204	6.592	197	626	429
24	"	0.082	0.663	12.705	229	577	348
65	"	0.248	1.710	0.556	241	815	574
87-90	"	0.169	2.031	0.616	189	658	469
68	"	0.205	2.060	0.622	223	779	556
69	"	0.217	2.015	1.012	217	795	578
70	"	0.217	2.015	1.927	136	725	589
71	"	0.191	1.938	2.916	142	522	380

第 3 表

試料 番號	合金鋼 の種類	化學分析			ブリネル硬度數		
		C%	Cr%	Ti%	處理前	處理後	差
46	Ti-鋼	0.002	—	2.502	134	712	578
36	Cr-Ti-鋼	0.104	1.039	0.125	163	415	252
28	"	0.087	0.977	0.178	177	534	357
37	"	0.131	1.030	0.225	146	429	280
29	"	0.226	0.998	0.532	285	555	270
30	"	0.155	1.094	1.065	223	534	311
64	"	0.038	0.901	2.126	113	712	599
72	"	0.164	2.015	0.471	235	626	391
66	"	0.254	2.246	1.000	212	700	688
73	"	0.199	1.985	1.088	235	725	490
74	"	0.254	1.969	1.934	229	601	372
91	"	0.181	2.015	1.952	126	800	674
75	"	0.169	1.969	2.830	152	591	439

(4) チタニウムの影響 チタニウム は窒素と TiN_2 , Ti_3N_4 , Ti_5N_6 なる安定なる化合物を作るもので窒素に對する親和力大にして窒素瓦斯中にて燃焼することを得。かくして生じたる窒化物は 1,750°C まで安定なり、⁽⁴¹⁾⁽⁴²⁾この他 TiN なる化合物もありてこのものの硬度は 9—10 にして、⁽⁴³⁾甚しき堅きものなる事を知る、これらの窒化物は鐵中に固溶體となるもので ⁽⁴²⁾フェロチタン を融解せしめるときは化合窒素は 5—9 倍増加するものなれば ⁽³⁴⁾チタニウム バナジウム 鋼の融解時間は出来るだけ短くすべきものとされている、⁽⁴²⁾謂はゆる窒素に由る硬化法も チタニウム を含む合金鋼につき行はれてゐる ⁽¹⁴⁾⁽⁶⁾チタニウム は硬度上昇を起すに効果大なるものなる爲に著者はこのものにつき多くの実験をした ⁽⁵²⁾チタニウム を鐵中に加へて加工をなし得る範圍につきては Venetor は 0.35—0.5% 位と云ひ ⁽⁵³⁾Guillet は單に 3% 以上の チタニウム を含ませることは困難だといつている、⁽⁵³⁾実験試料には鐵

とチタニウム合金、炭素0.1—0.2% クロミウム 1—2% の合金鋼に種々の量にチタニウムを加へしものを用ひたり、その結果は第3表に示す、次にチタニウムの量と硬度は係關を知る爲にアルミニウムの時に用ひしと同様の曲線を作つた、第2圖に之を示す、この圖よりみるにチタニウム多き程硬化度大なることを知るチタニウム3% 近く入りしものは處理後には窒素の入りし局部は脆弱にて離剝し易きものとなり之を利用し得べからざるものと考へらる。

Fig 1.

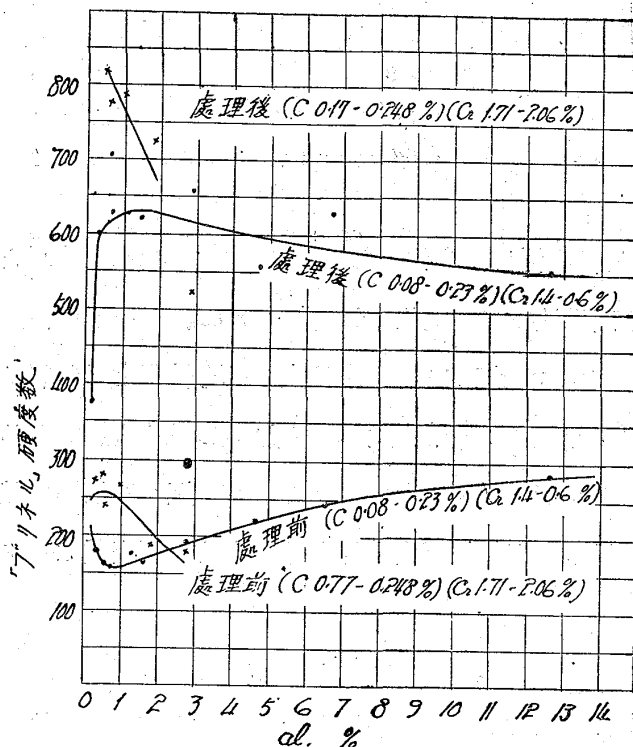
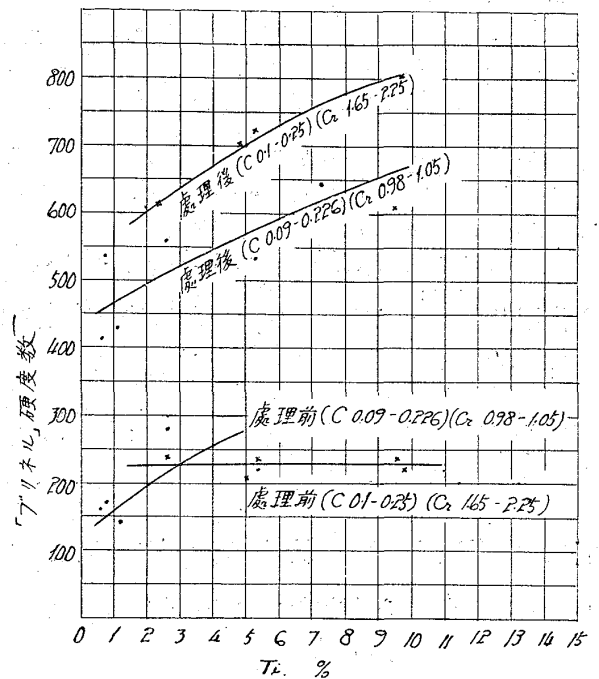


Fig 2.



(5) アルミニウム及チタニウムの影響 アルミニウムとチタニウムとが硬化作用最も大なる爲にこの二つの原素を同時に含ませ實驗したその結果は第4表に示す、この効果は豫期した程大きくなかつた。

第 4 表

試料 番號	合金鋼 の種類	化 學 分 析				ブリネル硬度數		
		C%	Cr%	Al-	Ti%	處理前	處理後	差
58	Cr-Al-Ti-鋼	0.079	1.368	1.400	0.500	352	626	274
59	"	0.098	1.563	6.279	2.627	217	712	495
67	"	0.434	2.383	4.221	2.001	142	779	637

(6) マンガニースの影響 マンガニース窒化物は古くより知られ、窒素とマンガニースとは直接に化合し Mn_3N_2 を生ず又アンモニアとは Mn_3N_2 を生ず、⁽²⁵⁾⁽²⁹⁾⁽³⁰⁾ 1,000°C まで安定なり、⁽²⁵⁾ かくマンガニースは窒素との親和力大なるものなり、マンガニースの窒化物は鐵に固溶體となり、鐵中の窒素の量を⁽⁴⁴⁾⁽²⁵⁾⁽⁴²⁾ 増すものなり、鋼を硝酸ナトリウムにて處理して窒素を滲入せしめる實驗にて窒素

の滲入は マンガニース の爲に妨げられる⁽²⁾もので窒素に由る硬化法に於て其表面のみに影響を與へんとするには都合よき性質を有すると考へらる、この他 マンガニース を含む鋼に對する窒素の滲入に關しては二、三の研究がある、謂はゆる窒素に由る硬化法に關しては既に用ひられている、⁽¹⁰⁾⁽¹⁴⁾著者は鐵 及 マンガニース の合金及 クロミウム 鋼 に種々の量の マンガニース を加へたるものにつき實驗せり、硬度の上昇はあまり顯著ではないがその結果は第 5 表に示す。

第 5 表

試料 番號	合金鋼 の種類	化學分析			ブリネル硬度數			試料 番號	合金鋼 の種類	化學分析			ブリネル硬度數		
		C%	Cr%	Mn%	處理前	處理後	差			C%	Cr%	Mn%	處理前	處理後	差
45	Mn-鋼	0.043	—	1.231	131	212	81	39	Cr-Mn鋼	0.106	1.108	2.062	285	514	229
43	Cr-Mn-鋼	0.074	0.752	0.021	152	341	189	40	"	0.134	0.718	3.749	321	495	174
44	"	0.098	0.766	0.455	116	363	247	41	"	0.180	0.786	5.760	363	460	97
38	"	0.079	0.868	0.508	163	388	255								

(7) タングステンの影響 タングステン と窒素とは高温にても化合しない⁽³⁸⁾⁽²⁹⁾⁽³³⁾もので アンモニヤ と⁽³⁰⁾⁽²⁴⁾も作用しないと云はれている、謂はゆる窒素に由る硬化法にても硬化を起さぬと云はれているが、⁽¹⁰⁾L. Guillet が、クロミウム、タングステン バナジウム 鋼 につき、注意すべき結果を示し居る爲に著者は二三の實驗を行つた、タングステンは 30% まで鐵中に加へても加工し得るものである⁽¹⁴⁾が L. Guillet の實驗の近くまでとし 3% 以下の タングステンを クロミウム 鋼 に加へた試料につき實驗してその結果は第 6 表に示す、この結果は處理後の硬度上昇を見るもその硬度差は クロミウム 鋼 と大差なきことを知る。

第 6 表

試料 番號	合金鋼 の種類	化學分析			ブリネル硬度數		
		C%	Cr%	W%	處理前	處理後	差
60	Cr-W-鋼	0.074	0.738	1.031	187	429	242
56	"	0.174	0.732	2.918	235	514	297

第 7 表

試料 番號	合金鋼 の種類	化學分析			ブリネル硬度數		
		C%	Cr%	Mo%	處理前	處理後	差
47	Cr-Mo-鋼	0.125	0.800	1.200	206	401	195
48	"	0.125	0.992	2.400	311	601	290

(8) モリブデナムの影響 モリブデナム は高温にて窒素と化合せずと云はれているが一方窒素に壓を加へるときは吸状を起すとか云はれている又明に知られずとも云はれている、⁽²⁰⁾ハーバー 法の アンモニヤ 合成の容器に ⁽³⁰⁾モリブデナム を含む鋼を用ひ試験されたことはある、謂はゆる窒素に由る硬化法には ⁽²⁵⁾モリブデナム を含む鋼用ひられ、硬化作用ありと云はれ著者も ⁽¹⁰⁾モリブデナム を含む一、二の クロミウム 鋼につき實驗した、その結果は第 7 表に示す如く硬度上昇を認めた。

(9) ジルコニウムの影響 ジルコニウム は窒素と 1,100°C に作用して Zr_3N_2 なる安定の化合物を生ず、⁽²⁹⁾⁽³⁰⁾この他にも Zr_2N_3 、 ZrN なる化合物あり、⁽³⁰⁾⁽⁴⁰⁾ ZrN の硬度は 8—9 にして、⁽⁴³⁾これよりみても硬化作用を有すべきことを知る、又 ジルコニウム は週期率表よりして、チタニウム の下にありて硬化作用を豫想することが出来る、謂はゆる窒素に由る硬化作用に關しては未だ何人も ⁽¹⁰⁾ジルコニウム を含む合金鋼につき實驗せし人なし、著者は クロミウム 鋼に ⁽¹⁰⁾ジルコニウム を加へて、一二の實

驗を行ひたり、その結果は第8表に示す、これによりみるに硬化作用大なることを知る。

第 8 表

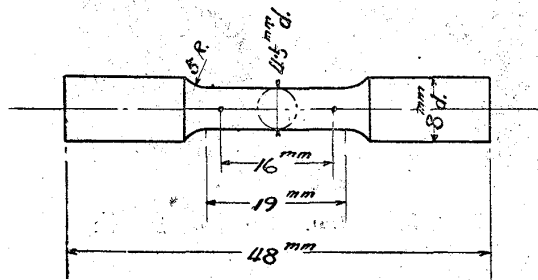
試料 番 號	合金鋼 の 種 類	化 學 分 析			ブリネル硬度數		
		C%	Cr%	Zr%	處理前	處理後	差
53	Cr-Zr-鋼	0.136	0.926	0.068	166	415	249
54	"	0.180	0.848	0.068	146	514	368

第 9 表

試料 番 號	合金鋼 の 種 類	化 學 分 析			ブリネル硬度數		
		C%	Cr%	U%	處理前	處理後	差
50	Cr-U-鋼	0.198	0.752	1.145	262	534	272

(10) **ウラニウムの影響** ウラニウム は 1,000°C で窒素と直接に作用す、又それよりも低温度にてアンモニア と作用し安定なる窒化物を生ず、謂はゆる、窒素による硬化法に關してはすでに⁽¹⁴⁾例ありて著者も クロミウム 鋼に ウラニウム を入れしものにつき實驗し、幾分の硬度上昇を認めた、この結果は第9表に示す。

(11) **索引試験** 以上硬化法實驗にて硬化作用大なりと思はるゝ アルミニウム を含む クロミウム 鋼につき處理前に於て、下に示す寸方の試験片を作りて牽引試験を行ひ、その結果を第10表に示す。



第 10 表

試料 番 號	合金鋼 の 種 類	化 學 分 析			抗 張 力 kg/mm ²	延 伸 率 %	硬 度 數 〔ブリネル〕
		C%	Cr%	Al%			
86	Cr-Al-鋼	0.109	1.069	0.578	40.9	26.3	116
89	"	0.169	2.031	0.615	43.3	32.5	189

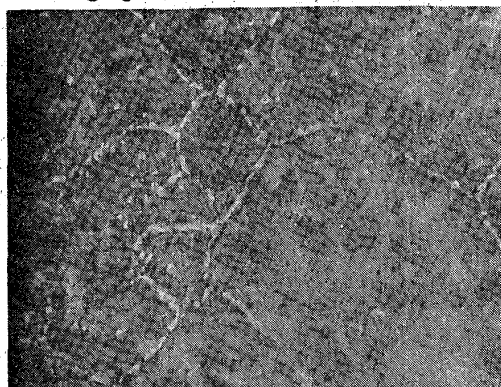
(12) **處理時間と硬度との關係** 以上行ひし硬化處理は 580°C にて 4 時 30 分行ひしものなり、次に更に時間を 15 時間延し、560°C にて處理し各 5 時間毎に 7 個の試料につきて硬度試験を行ひたり、初めの 5 時間には一般に硬度幾分の上昇あり、あとは大なる變化起らずこの結果は第 11 表に示す。

第 11 表

試料 番 號	合金鋼 の 種 類	化 學 分 析					ブリネル硬 度 數				
		C%	Cr%	Al%	Ti%	Zr%	處理前	4時30 分處理	9時30 分處理	14時30 分處理	19時30 分處理
54	Cr-Zr-鋼	0.180	0.848	—	—	0.068	146	514	555	522	—
85	Cr-Al-鋼	0.109	1.069	0.578	—	—	116	706	779	693	745
20	"	0.183	1.081	1.410	—	—	126	626	693	758	665
29	Cr-Ti-鋼	0.226	0.998	—	0.532	—	285	555	555	522	503
37	"	0.131	1.030	—	0.225	—	146	429	534	503	495
66	"	0.155	1.094	—	1.065	—	212	700	665	522	543
77	Cr-鋼	0.065	1.128	—	—	—	123	352	421	396	375

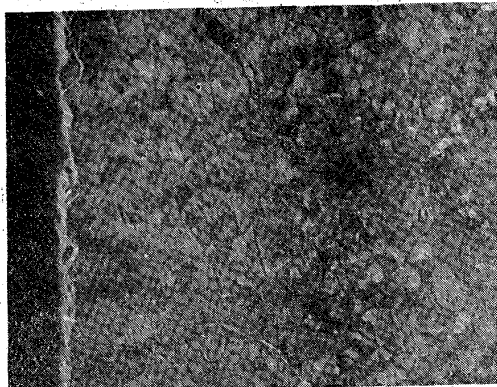
(13) **顯微鏡寫眞** アルミニウム チタニウム マンガニース タングステン ジルコニウム ウラニウム を含む クロミウム 鋼の硬化處理前後の顯微鏡寫眞を第 3 圖より第 18 圖に示す、これらは皆 アルコール 性 ピクリン酸 にて腐蝕せしものにして左側より窒素滲入せしものなり。

Fig. 3. × 100. No. 50. 處理前



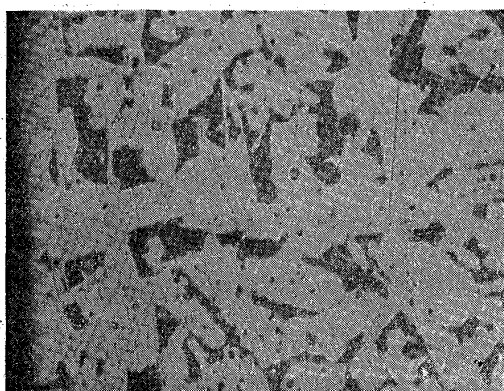
C=0.198. Cr=0.752. U=1.145. 硬度數=262.

Fig. 4. × 100. No. 50. 處理後



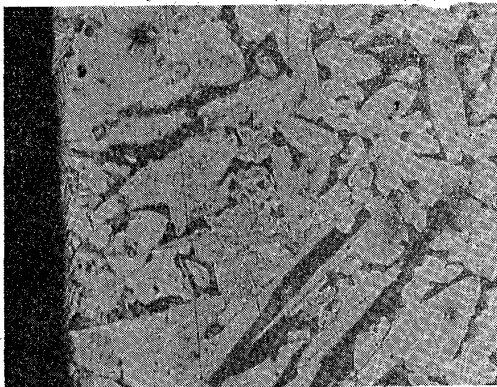
硬度數=534.

Fig. 5. × 100. No. 54. 處理前



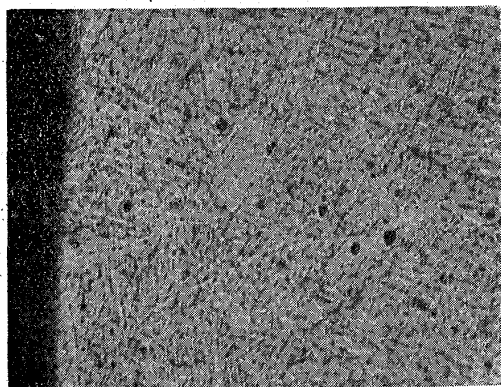
C=0.18. Cr=0.848. Zr=0.068. 硬度數=146.

Fig. 6. × 100. No. 54. 處理後



硬度數=514.

Fig. 7. × 100. No. 56. 處理前



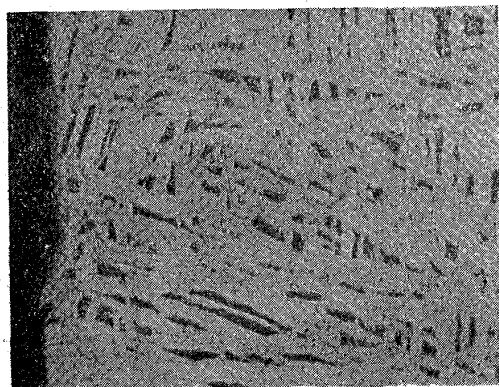
C=0.174. Cr=0.732. C=2.918. 硬度數=235.

Fig. 8. × 100. No. 56. 處理後



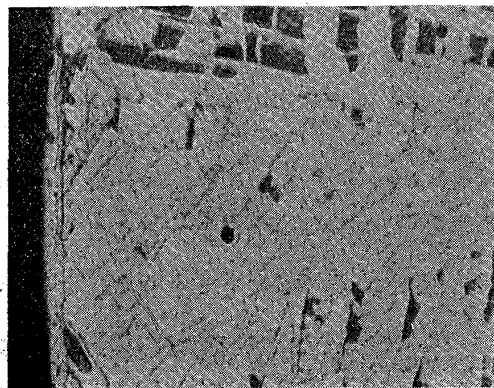
硬度數=514.

Fig. 9. × 100. No. 44. 處理前



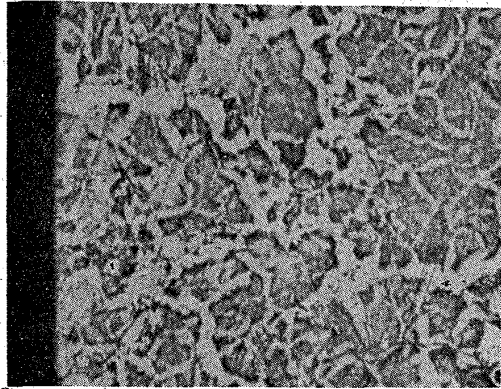
C=0.098. Cr=0.766. Mn=0.455. 硬度數=116.

Fig. 10. × 100. No. 44. 處理後



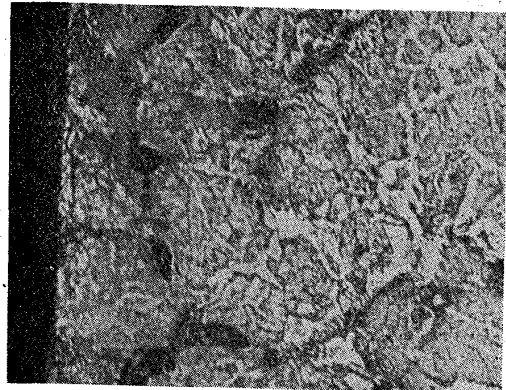
硬度數=363.

Fig. 11. $\times 100$. No. 29. 處理前



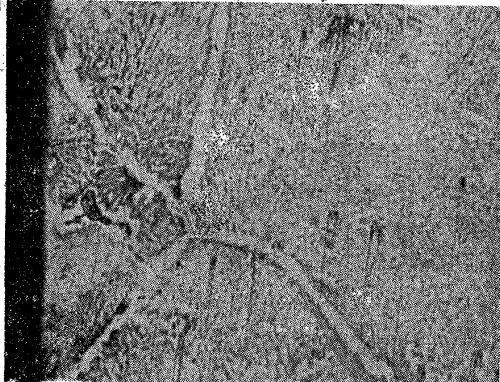
C=0.226. Cr=0.998. Ti=0.532. 硬度數 = 285

Fig. 12. $\times 100$. No. 29. 處理後



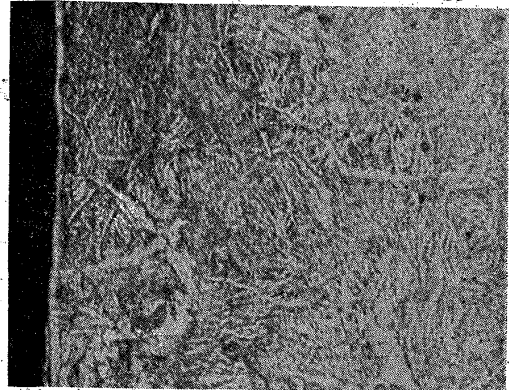
硬度數 = 555.

Fig. 13. $\times 100$. No. 72. 處理前



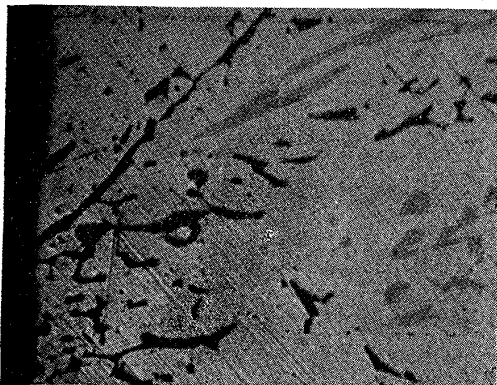
C=0.164. Cr=2.015. Ti=0.471. 硬度數 = 235.

Fig. 14. $\times 100$. No. 72. 處理後



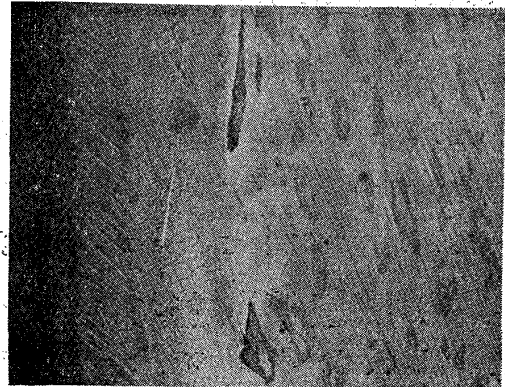
硬度數 = 626.

Fig. 15. $\times 100$. No. 21. 處理前



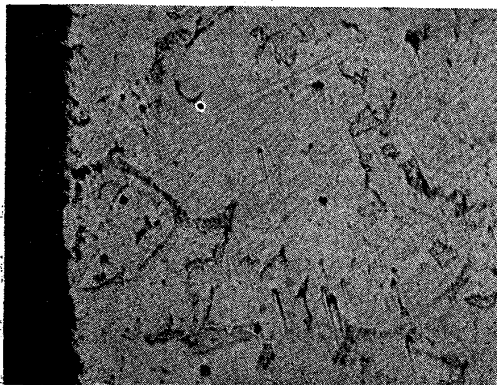
C=0.15. Cr=0.998. Al=2.91. 硬度數 = 146.

Fig. 16. $\times 100$. No. 21. 處理後



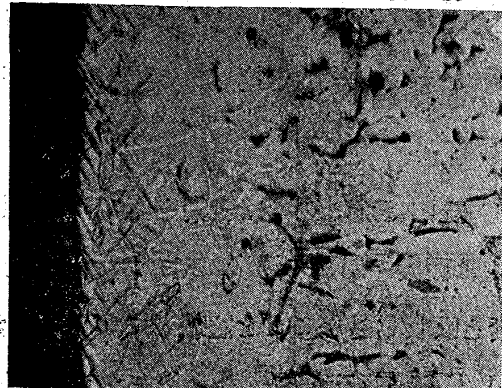
硬度數 = 654.

Fig. 17. $\times 100$. No. 58. 處理前



C=0.079. Cr=1.368. Al=1.40. Ti=0.50. 硬度數 = 352.

Fig. 18. $\times 100$. No. 58. 處理後



硬度數 = 626.

III. 電弧熔接に関する實驗

特殊鋼に対する窒素の作用の一つと考へらるゝ實驗として ニツケル が電弧熔接に用ふる電極に鍍金されている時に膠着鐵に窒素の浸入が妨ぎ得るや否やの問題は屢々議論されることで實際に ニツケル を鍍金せし電極にある被覆をなし空氣と觸れることを少くして熔接作業を行ひかくして得たる膠着鐵を顯微鏡下に見るときは謂はゆる窒素による針狀結晶少くなる、この原因を確めんとして、著者は (a) (b) (c) (d) なる 4 種の電極を作り、熔接作業を行ひ膠着鐵を Hurum and Hay 氏の窒素分析装置を用ひ、B. Sawyer 氏の用ひしが如き、石英管の冷却器を用ひて (附録参照) 分析し次に示す結果を得たり。

電極	膠着鐵の種類	窒素%
(a)	被覆なき鐵棒を用ひて得たる膠着鐵	0.116
(b)	ニツケル 1 gr 鍍金せし鐵棒を用ひて得たる膠着鐵	0.138
(c)	(a) の場合と同じ鐵棒に或る被覆をなしたるものを用ひて得たる膠着鐵	0.078
(d)	(b) " " " "	0.068

これらを見るに (d) なる電極を用ひし膠着鐵は顯微鏡的に窒素、少きも (c) の場合に較べ窒素の量大差なし、(a) と (b) との電極を用ひし膠着鐵にては (b) の方却つ

て窒素量多し、これらのことより考へると ニツケル は窒素を Ferrite 中に固溶體に保つ性質あり (37) て顯微鏡的には窒素少きやうに考へらるゝものと思はる、しかし Fry (6) 及 Guillet (10) の ニツケル を含む試料に對する、硬化法にて少しも硬化を起さぬことより考へれば實用上面白きことにして更に研究を要すると考へらる。

IV 總 括

特殊鋼に対する窒素の影響に関する重なる文獻を示し、クロミウム アルミニウム チタニウム ジルコニウム モリブデナム タングステン ウラニウム マンガニース 等を含む合金鋼を 580°C 及 560° にて アンモニヤ 瓦斯にて處理して、表面硬化法を行つた、硬化處理の前後に於て ブリネル 硬度試験を行つた。アルミニウム チタニウム を含む クロミウム鋼が硬化作用最も著しく、加へたる アルミニウム 又は チタニウム の量と硬度との關係を研究した、而してこの内のあるものにつき牽引試験を行つた、次に種々の特殊鋼の硬化處理の前後に於ける顯微鏡寫真を示した、終りに電弧熔接の際に於ける窒素の浸入に對する ニツケル の影響を試験した。

終りに臨み懇篤なる御指導を受けし俵教授に對し厚く感謝の意を表す。

附 録

(1) 硼素の影響 硼素は窒素と直接に作用し BN なる窒化物を生ず、T. P. Campbell and Henry Fay (35) は硼素を用ひて滲炭處理に相當する滲硼處理を行ひ、かくして出きた試料は滲炭せしものに較べ窒素を吸収し易きことを記載している、しかし窒素を吸収したる時は脆弱にして離割し易き懼れあり又 J. Kent Smith (56) は スエーデン 鐵の特長は硼素を入れ質を良くするに在りと云つていて、窒素

を滲入せしめることに興味ありと考へらる、謂はゆる窒素に由る硬化法は未だ何人も之に就き行はず

試料合金鋼 番號の種類	化學分析			ブリネル硬度數		
	C%	Cr%	B%	處理前	處理後	差
62 Cr-B-鋼	0.159	(凡そ1%)	?	152	277	125

著者は先づ硼素鋼の加工を許し得る範圍が
⁽⁵⁷⁾0.8% B なる爲に凡そこの近くに硼素を電解
鐵に加へ試料を作り實驗せり、但化學分析が

信頼し得る値を得ざる爲にこゝに記載せず、硬度試験の結果のみを示す。

(2) マグネシウムの影響 マグネシウム は窒素の直接に作用して Mg_3N_2 なる化合物を生ず、⁽²⁹⁾⁽³⁰⁾

試料合金鋼 番號の種類	化學分析			ブリネル硬度數		
	C%	Cr%	Mg%	處理前	處理後	差
79 Mg-鋼	0.087	—	0.026	111	125	14
80 "	0.044	—	0.014	136	126	-10
82 "	0.038	—	0.009	107	118	11
81 Cr-Mg-鋼	0.166	1.230	0.015	149	352	203

元素、週期率表よりして マグネシウム は
硼素 アルミニウムの近くにありて、硬化作
用を有するやも知れずと想像して實驗せり謂
はゆる窒素に由る硬化作用は未だ何人も之に
就ては行はず、著者は金屬マグネシウム を

電解鐵中に加へたるも充分に合金を作らず、又その硬化作用も殆んど不明なりき上にそれをしめす。

(3) 銅の影響 銅の窒化物としてはその酸化物と アンモニヤ により出来る Cu_3N なる化合物知

試料合金鋼 番號の種類	混合割合				ブリネル硬度數		
	C%	Cr%	Cu%	Al%	處理前	處理後	差
4 Cr-Cu-鋼	(凡そ0.1)	(凡そ1)	(凡そ0.6)	—	144	547	403
5 "	(")	(")	(凡そ1.2)	—	163	154	-9
8 Al-Cu-鋼	—	—	(凡そ1.2)	(凡そ2)	288	388	100

⁽³⁰⁾らる、謂はゆる窒素に由る硬
化法に之を用ひし人なし著者
はその加工を許し得る程度が
7% ⁽⁵⁸⁾Cu なるもたゞ一、二の

實驗を行ひ、化學分析を行はず、硬度試験のみを行ひたり、その結果は上に示す。

(4) セリウムの影響 セリウム は窒素と作用して、 CeN なる化合物を生ず、⁽²⁹⁾⁽³⁰⁾ セリウム の窒化

試料合金鋼 番號の種類	化學分析			ブリネル硬度數		
	C%	Cr%	Ce%	處理前	處理後	差
61 Cr-Ce-鋼	0.188	1.005	?	166	415	249
57 "	0.115	0.977	?	166	388	222

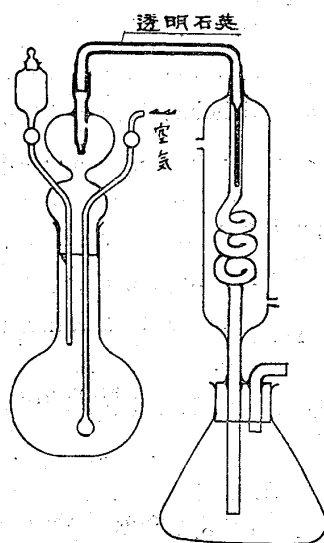
物は色々の人によ
⁽⁵⁹⁾⁽⁶⁰⁾⁽⁶¹⁾⁽⁴³⁾りて研究せられ、

謂はゆる窒素に由
る硬化法に之を用

ひし人未だ無し著者は クロミウム 鋼に1%+3% の セリウム を
加へて、實驗せしも化學分析に信頼し得ざる爲にたゞ硬度の變化のみを
しめす。

5. 鐵中の窒素分析には試料を鹽酸に溶かしこれを アルカリ の過剰
を有するフラスコ に入れアンモニヤ を追出す際に鐵の水酸化物を生
じ、沸騰に際して ポンピングすることを防ぐ意味にて アンモニヤ無

き空氣を少量送り、全装置を磨合せにして用ひたり、透明石英管の冷却器は圖に示すものを用ひ、硝
子よりのアルカリ を防ぎたり、この結果數回昇華せしめたる、鹽化アンモニウム に就き、ブラン
クを行ひよく一致したる値を得たり。



Bibliography.

- (1) Siegmon (Stahl und Eisen 1919, Nr. 43, s. 1287.)
- (2) L. E. Benson (Iron and Steel Inst. 1922, II, p. 45.)
- (3) A. Fry (Chem. Abstract 1922, No. 16, p. 1738.)
- (4) A. Fry (Stahl und Eisen 1922, II, 1656.)
- (5) A. Fry (Krupp. Patent K. 76108, 18c.)
- (6) A. Fry (Krupp. Monatshefte 1923, Sept. s. 137.)
(Stahl und Eisen 1923, Nr. 43, s. 1272.)
- (7) A. Fry (Krupp. Monatshefte 1924, Dez. s. 266.)
(Metallurgist 1925, Sept. p. 140.)
- (8) A. Fry (Krupp. Monatshefte 1926, s. 17.)
- (9) A. Fry (Krupp. Monatshefte 1926, s. 179.)
- (10) L. Guillet (Comptes Rendus 1926, Tome 182, p. 903.)
- (11) L. Guillet (Iron and Steel Inst. 1927, I, p. 891.)
- (12) L. Guillet (Iron and Steel Inst. 1927, I, p. 892.)
- (13) L. Guillet (Comptes Rendus 1926, Tome 183, p. 933.)
- (14) L. Guillet (Comptes Rendus 1927, Mai, p. 1296.)
- (15) A. Fry (Krupp. Monatshefte 1927, Dez. s. 208.)
- (16) H. Braune (Stahl und Eisen 1905, Nr. 25, s. 1195.)
- (17) H. Braune (Stahl und Eisen 1906, II, s. 1495.)
- (18) W. Giesen Carnegie Scholar. Memo. 1909, Vol. 1, p. 1.)
- (19) S. Scott (Iron and Steel Inst. 1907, III, p. 120.)
- (20) J. H. Andrew (Iron and Steel Inst. 1912, II, p. 210.)
- (21) A. Bramley and G. H. Beeby (Carnegie Scholar. Memo. 1926, XV, p. 71)
- (22) L. Jordan and F. E. Swindell (Scientific Paper, Bureau of Standards 1922-1923, Vol 18, p. 498.)
- (23) H. E. Wheeler Mining and metallurgy 1920, April.)
(Revue de Métallurgie 1921, Tome 18, p. 395. X Extraits)
- (24) H. B. Northrup and O. A. Knight (Chem. and Met. Eng. 1920, Vol. 23, p. 1107)
- (25) N. Tschischewski (Iron and Steel Inst. 1915, II, p. 47.)
- (26) J. S. Vanick (Metallurgist 1923, April, p. 52.)
- (27) Ufer (Lieb. Ann. 1859, 112, 294.)
- (28) H. N. Warren (Chem. News 1887, Vol. 55, p. 155.)
- (29) W. Moldenhauer (Die Reaktionen des freien Stickstoffs. 1920.)
- (30) E. B. Maxted (Ammonia and the Nitride. 1921.)
- (31) Baur und Vörmann (Zeit. f. Phy. Chem. 1905, 52, S 467.)
- (32) F. Adcock (Iron and Steel Inst. 1926, II, p. 117.)
- (33) Duhr (Dissertation Aachen 1920.)
- (34) N. Parravano and A. Scortecchi (Chem. Abstract 1925, Vol 19, p. 1122.)
(Iron and Steel Inst. 1926, II, p. 117.)
- (35) J. W. Donaldson (Carnegie Scholar. Memo. 1916, VII, P. 41.)
- (36) Wüst und Duhr (Mit. Kais. Wilhelm Inst. f. Eisen Forsch. 1921, II, p. 39.)
- (37) W. E. Ruder and G. R. Brophy (Chem. Met. Eng. 1921, Vol. 25, p. 867.)
- (38) Spiegel (Braunschweig:—Der Stickstoff und Seine Wichtigsten Verbindungen. 1903. s. 613-617.)
- (39) Ed. von Moltitz (Stahl und Eisen 1909, II, s. 1595.)
- (40) N. Tschischewski (Stahl und Eisen 1908, I, s. 397.)
- (41) Lamort (Fer. 1913/14, s. 225.)
- (42) N. Tschischewski and N. Blinov (Chem. Abstract 1916, No. 10, p. 2685.)
- (43) E. Friederich und L. Sittig (Zeit. f. Anorg. u. Allg. Chem. 1925, 143, s. 293.)
- (44) F. W. Harbord and T. Twynan (Iron and Steel Inst. 1896, II, p. 161.)
- (45) P. Oberhoffer (Stahl und Eisen 1919, Nr. 51, s. 1548.)
- (46) Wolfram (Dissertation Dresden 1913.)
- (47) L. Sittig (Dissertation Berlin 1922.)
- (48) F. Hurum and H. Fay (Chem. Met. Eng. 1922, Vol. 26, p. 218.)
- (49) B. Sawyer (Am. Inst. Min. Met. Eng. 1923, IV, p. 356.)
- (50) Gumlich (Stahl und Eisen 1919, s. 905.)
- (51) Hadfield (Iron and Steel Inst. 1896, II, p. 161.)
- (52) Venator (Stahl und Eisen 1908, II, s. 1859.)
- (53) L. Guillet (Iron and Steel Inst. 1905, I, p. 743.)
- (54) G. Mars (Die Spezial-Stähle 1922, s. 381.)
- (55) T. P. Campbell and H. Fay (Ind. Eng. Chem, 1924, Vol. 16, p. 719.)
- (56) J. K. Smith (Stahl und Eisen 1925, I, s. 474.)
- (57) G. Mars (Die Spezial-stähle 1922, s. 446.)
- (58) G. Mars (Die Spezial-stähle 1922, s. 485.)
- (59) Moissan (Compt. Rend. 131, p. 865.)
- (60) Matignon (Compt. Rend. 131, p. 837.)
- (61) Muthmann and Kraft (Liebig Ann. d. Chem. 1902, 325, p. 268.)
-(THE END).....