

Cr, Ni·Cr 並に Ni·Cr·Mo 鋼中の窒素の存在状態に就て

鋼中の窒素の存在状態に関する研究 (第 1 報)

早 矢 仕 功*
胡 田 優*

ON THE FORM OF NITROGEN IN Cr, Ni·Cr AND Ni·Cr·Mo STEELS.

Isao Hayashi and Masaru Ebisuda.

SYNOPSIS:—The form of nitrogen in Cr, Ni·Cr and Ni·Cr·Mo steels, which has hitherto been almost unknown, was minutely studied by the authors with the experiment. The present method of observation is based on the determination of N_2 percentage in both *HCl* solution and *HCl* insoluble residue in the common distillation method, which change due to various heat treatments. The results obtained are briefly summarized as follow:

(1) At the quenched state, almost all the nitrogen will be dissolved in austenite or martensite of Cr, Ni·Cr or Ni·Cr·Mo steels.

(2) Tempering at high temperatures will cause most of the nitrogen to separate out as $(Fe, Cr, N)_3C$, i. e., almost all nitrogen atoms will be dissolved in the space lattice of Fe_3C with Cr atoms.

(3) Nickel and molybdenum have no influence on the nitrogen separation.

(4) This nitrogen separation has a critical point which occurs at the amount of Al 0.05%, i. e., when aluminium in these steels exceeds 0.05%, the phenomenon will suddenly disappear.

(5) Titanium will fix about 93% of the nitrogen in liquid steel as nitride (probably the maximum amount of titanium nitride), when 0.7% of Ti exists in these steels in a form capable of being soluble with *HCl*.

目 次

I 緒言. II 窒素分析方法. III 鋼の熱処理に伴ふ *HCl* 溶液中の窒素量の變化に就て. IV 鋼の熱処理に伴ふ *HCl* 不溶性残渣中の窒素量の變化に就て. V 構造用 Cr, Ni·Cr 或は Ni·Cr·Mo 鋼中の窒素の存在状態に就て. VI 鋼中の窒素の熱処理に伴ふ 溶解, 析出現象に及ぼす Al の影響. VII 鋼中の窒素の熱処理に伴ふ溶解, 析出現象に及ぼす Ti の影響. VIII 結論

I 緒 言

蒸溜法に依る鋼中の窒素分析法としてまづ鹽酸にて鋼を溶解すれば鋼中の可溶性の窒素はその溶液中に NH_4Cl とし含まれ, 然らざるものは残渣となる. この溶液を *NaOH* にて蒸溜して得たる結果に別に残渣より得たる結果を加へて全窒素量となすのであるが, 數年前 Ni·Cr 鋼 Ni·Cr·Mo 鋼等に於てはその *HCl* 溶液中に NH_4Cl とし來る窒素の量が熱処理に依て著しく異なることを見出した (第 3 章)

最初はこの現象が或は鋼の焼戻脆性を窒素に依て説明す

るに足る新事實を提供し得るやも知れずとの期待をもちて實驗を進めしも本方面に對する結果は豫期に反することが多かつた. 然し引續き研究の結果本現象に從來殆んど不明なりし鋼中の窒素の存在状態を明かにする鍵が秘められてゐることを確認するを得た. 即ち本論文は化學的方法に依り各種鋼中の窒素の存在状態に就て探究せんとするものにしてその第 1 報に於てはまづ構造用 Cr 鋼 Ni·Cr 鋼, 及 Ni·Cr·Mo 鋼に就きそれ等の鋼中の窒素の存在状態並にそれに及ぼす少量の Al 及 Ti の影響を明かにせるものである.

II 窒素分析方法

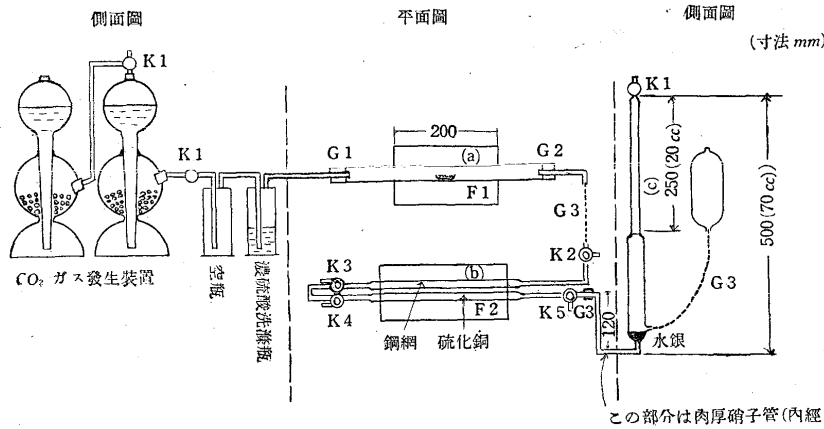
昭和 11 年學振第 19 小委員會にて制定せる「鐵及鋼窒素分析法」に従ひて分析を行た. 但し残渣分析法に關しては後記する如く使用藥品過鹽素酸の純度が定量結果に甚大なる影響を及ぼす故に前田氏¹⁾に依り報告された燃焼法の裝置及操作を若干改變して實施した. その燃焼法は下記の如くである.

(1) 分析裝置 第 1 圖の如きものである.

* 吳海軍工廠製鋼實驗部

¹⁾ 前田: 鐵と鋼 21 (1935) 1.

第 1 圖
HCl 不溶性残渣中空素の燃燒法に依る分析装置



装置の説明

K₁…2路活栓. K₂~K₅…3路活栓. G₁, G₂…ゴ
ム栓. G₃…ゴム管. F₁, F₂…電氣爐. K₂ 及 K₅
の1路は洗滌瓶(H₂SO₄)を徑て空氣中へ通す.

(a)…燃燒管にして内径 20mm 長 500mm の印
磁製管.

(b)…不純ガス吸収管にして内径 12mm 長 300mm の
硬質ガラス管, 1本は銅網を1本は粒狀酸化銅と粉末酸化
銅とを約 30mm 宛交互に充填する.

(c)…窒素計にして通常の 50cc ビュレットの下部約
20cc 分を採り之に太きガラス管を圖の如く接熔せるもの
にして下部に少量の水銀を入れ其の上に CO₂ 吸収用とし
て 50%苛性カリ溶液約 70cc を容る.

(2) 分析操作 試料 50g を分解瓶に入れ鹽酸(1:1)
100cc を少量宛注入しつゝ徐々に加熱し次いで鹽酸(2:1)
200cc を少量宛追加しつゝ試料を分解する分解終了後弗化
水素酸 0.5~1.0cc を加へ残渣はグーチ坩堝を用ひ豫め灼
熱せる石綿にて濾別し水洗する. 濾液は其の一部を採り
蒸溜法に依りて窒素を定量する. 残渣はなるべく少量の石
綿と共に粘土小舟に採り乾燥せしめ, それに熔融クロム酸
鉛粉末約 2g を加へ燃燒管中に装入し G₂ にて密栓する.
次に CO₂ を K₅ を經て大氣中に放出せしめつゝ約 10 分
間(約 100cc/min) 通す. 次に CO₂ の送込量を減じて
30~44cc/min となし電氣爐 F₂ に電流を通じ 450~500
°C に保持する. 温度上昇後 K₅ を窒素計に通じ, ミクロ氣
泡となるに及び窒素計の水位を零に合致せしめ, 電氣爐 F₁
に電流を通じ速に 1,000~1,100°C に上昇する. 窒素の
放出終了して再びミクロ氣泡となるに至り F₁ の電流を切
り尚 10~20 分間 CO₂ を通じたる後, 捕集窒素ガスの讀

をとる (V₁). 同様にして得たる空實驗値
(V₂) を控除し必要なる補正を施して N₂%
を算出する.

$$\frac{0.125 \times (V_1 - V_2) (P - p') \times 273}{760 \times (273 + t) S} = N_2\%$$

t = 室温. P = 大氣壓 Hg mm. p' = -
50% KOH 溶液の t°C に於ける熱氣壓
Hg mm. S = 試料の重量.

III 鋼の熱處理に伴ふ HCl
溶液中の窒素量の變化に就て

本報告の目的に對して本章は特に設くる

必要がないがこの實驗は著者等の研究の端緒となりたるも
のであるから次に簡単に記載する.

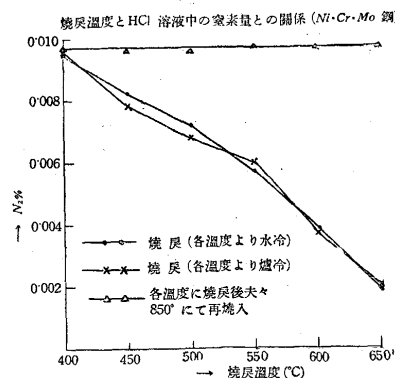
A. 實驗試料及實驗方法 實驗試料としては次の (a)
(b) 2 種類の鋼を用ひた.

(a) 弧光式鹽基性電氣爐製構造用 Ni·Cr·Mo 鋼にして
試片の大きさは, 燒入試料は径 5mm 長 50mm にして燒入
後丸棒の儘 HCl に溶解し. 燒戻試料は 10×10×50mm
の角棒にして燒戻後ドリルにて粉末を採取して溶解した.
燒入温度は 850°C にして 30 分保持後水中急冷し, 燒戻
は各温度に 2 時間保持後 1 本は水冷, 1 本は爐冷した. そ
の爐冷速度は常温迄平均 2°C/min であつた.

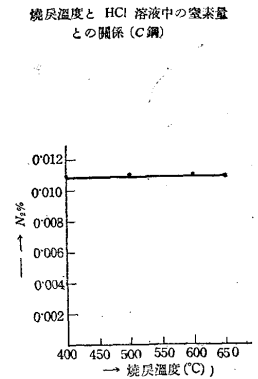
(b) タンマン爐製炭素鋼 (C=0.68%, Al=0.01%) に
してインゴットに注型前 Al を加へざるものである* 試料
寸法及熱處理方法は (a) と同様である. 但燒入温度は 900
°C 燒戻後は凡て爐冷した.

B. 實驗結果 Ni·Cr·Mo 鋼に就ての結果は第 2 圖
に, C 鋼に就ての結果は第 3 圖に示す.

第 2 圖



第 3 圖



* この Al を加へざる理由及分析成分中特に Al% を附記せる
理由に就て第 6 章に後記する.

C. 実験結果の考察 *Ni・Cr・Mo* 鋼に就ての実験結果は焼戻温度が高くなるに従て *HCl* 溶液中に NH_4Cl として来る窒素量は殆んど直線的に減少するが、各温度に於ける焼戻試料を再び焼入すれば *HCl* 溶液中の窒素量は増大して焼戻前の焼入の儘の試料とほぼ同量となる。依て *Ni・Cr・Mo* 鋼中の窒素は焼戻に伴ひて析出する Carbide 中に一緒に析出し *HCl* に溶解せざる残渣中に来ることを推知し得る。

次に炭素鋼にては斯る現象が認められないが、この場合は焼戻に依り析出する Fe_3C は *HCl* に溶解するからこれだけの実験にては単純なる Fe_3C 中に窒素と一緒に析出するものなりや否や不明である。炭素鋼の Fe_3C 中に窒素が多量に溶解するものなりや否やに就ては相當入念なる実験を要することであつて本問題は著者等の今後の研究豫定の一であるが本報告に於ては未だこれに觸れることは出来ない。

IV 鋼の熱処理に伴ふ *HCl* 不溶性残渣中の窒素量の變化に就て

前章の実験にては *HCl* 不溶性残渣中の窒素に就ては、分析を行はなかつた。本章にてはその残渣中の窒素に就き *Ni・Cr* 鋼及 *Ni・Cr・Mo* 鋼を主とし、其の他二三の材質に就きて実験を行つた。残渣中の窒素分析方法は第2章に述べた燃焼法に依つた。その結果は第1表の如く構造用 *Ni・Cr* 鋼及 *Ni・Cr・Mo* 鋼にありては焼戻に依り鹽酸不溶性残渣中に窒素が析出し、炭素鋼及不銹鋼等は斯る現象を示さない。

第 1 表

材 質	熱處理	<i>HCl</i> 溶液中の $N_2\%$	<i>HCl</i> 不溶性残渣中の $N_2\%$	合 計
C 鋼	焼入	0.0119	0	—
	焼戻	0.0117	0	—
DS 鋼	焼入	0.0051	0	—
	焼戻	0.0052	0	—
<i>Ni・Cr</i> 鋼	焼入	0.0082	0.0005	0.0087
	焼戻	0.0012	0.0073	0.0085
"	焼入	0.0073	0.0003	0.0076
	焼戻	0.0035	0.0044	0.0079
<i>Ni・Cr・Mo</i> 鋼	焼入	0.0077	0.0003	0.0080
	焼戻	0.0030	0.0051	0.0081
"	焼入	0.0077	0.0011	0.0088
	焼戻	0.0009	0.0076	0.0085
不銹鋼 $C=0.18\%$ $Cr=12.97\%$	焼入	0.0312	0	—
	焼戻	0.0305	0	—
不銹鋼 $C=0.30\%$ $Ni=8.27\%$ $Cr=15.95\%$	焼入	0.0282	0	—
	焼戻	0.0275	0	—

註: 焼入温度—夫々變態點以上の適當な温度を選定した
焼戻温度—何れも $650^\circ C$

次にこの残渣中に窒素の析出する現象に及ぼす種々の元素の影響に就て考究する。

(1) *Ni* 及 *Mo* の影響

i) *Al* を或程度以上含有し残渣中に窒素の析出の阻止される場合と雖も(第6章参照)その残渣中には可成の *Mo* が存在する(第6章, 第15表参照)

ii) *Mo* 及 *Ni* を含み *Cr* を含有せざる第2表の如き鋼を作り実験せる結果は第3表の如く熱處理に伴ふ窒素の溶解及析出の現象を認めない。

第 2 表

C%	Ni%	Mo%
0.23	2.02	0.56

第 3 表

熱處理	$N_2\%$
焼入 $850^\circ \times 1h$	0.0095
焼戻 $650^\circ \times 2h$	0.0095

以上の二つの事實より見て *Ni* 及 *Mo* は本現象に關係なきものと認める。

(2) *Cr* の影響 以上にて焼戻に伴ふ窒素の析出現象に *Ni* 及 *Mo* は關與せざるものなることが判明した。依てこの現象は *Cr* に歸因すべきものと思はれる。尙第1表に示す如く *Cr* を多量に含みたる不銹鋼にてはこの現象が見られざること並に第5章, 第4圖の $Fe・Cr・C$ の状態圖を参照することに依り窒素の析出は *HCl* 不溶性の $(Fe, Cr)_3C$ の析出に關係あるならんとの豫想が生ずる。依てまづ残渣中の *Cr* を分析せるにその結果は第4表に示す如くであつた。

第 4 表

材 質	熱處理	残渣中の <i>Cr</i> の試料に對する%	備 考
<i>Ni・Cr</i> 鋼	焼入	tr.	残渣中には若干の <i>Fe, Mn</i> あり 同 上
	焼戻	0.143	
<i>Ni・Cr・Mo</i> 鋼	焼入	tr.	残渣中には若干の <i>Fe, Mn</i> 及少量の <i>Mo</i> あり 残渣中には若干の <i>Fe, Mn</i> 及多量の <i>Mo</i> あり
	焼戻	0.293	

註: 焼入温度 $850^\circ C$ 焼戻温度 $650^\circ C$

焼入及焼戻せる鋼の残渣を比較するに最も顯著なる差異は後者は前者に比較して *Cr* 含有量極めて大なる事實である。

然し此處にて、焼戻に依り残渣中に移行する窒素を單純なる *Cr* の窒化物なりと假定するとき(高温に於て生成する²⁾ Cr 窒化物即 CrN は *HCl* に不溶性なりと信ぜらる)

²⁾ 高温に於て金屬クロムと窒素ガスとの反應に依て生ずる窒化物は CrN の分子式を有し、[Briegleb and Geuther: Lieb. Ann., 123 (1862) 240][Fereé: Bull. Soc. Chim., 25 (1901) 618] 又鹽化クロムを H_2 と N_2 との混合氣體中に加熱する際には Cr_2N と CrN との混合物を生じ加熱温度高くなるに従て CrN の割合多くなり $600^\circ C$ では Cr_2N 18.75%, CrN 1.9% なるも $1,200^\circ C$ では Cr_2N 16.9%, CrN 46.7% となる [Moldenhausner and Groebe: Die Reaktion des freien Stickstoffs, (1920) 65.] 依て鋼の熔融温度で Cr の窒化物が生成するものと思はればそれは CrN なりと考へざるを得ない

次の如き矛盾が生ずる。

i) Cr 窒化物は H_2SO_4 及 $HClO_4$ の混合溶液を以て分解し $NaOH$ にて蒸溜すれば其の窒素を定量し得る筈なるに³⁾ 焼戻せる Ni·Cr 鋼及 Ni·Cr·Mo 鋼の鹽酸不溶性残渣中の窒素は定量が困難である。この事實は特殊鋼の窒素分析方法確立上關係があるから次に諸所に於て行はれたる實驗結果を掲げる。まづ用ひたる試料から述べることにする。

A. 實驗試料 鎮靜に Al を用ひずに 50kg の高周波電爐にて製造し、徑 30mm の丸棒に鍛鍊せるものであつて、その化學成分は第5表の如くである。

その熱處理は第5表の如くであつた。

第 5 表

C	Ni	Cr
0.25	2.05	1.40

第 6 表

試料名稱	焼入	焼戻
A	850°C×1h	650°C×2h
B	850°C×1h	400°C×2h

B. 實驗結果 上記の高温焼戻及低温焼戻状態の兩者に對する各所に於ける實驗結果を第7表に一括する。因にこの低温焼戻状態の試料の HCl 溶液中の窒素量は焼戻状態のそれに比して分析誤差の範圍にて等しきものである。(第3章第2圖参照)

第 7 表

實驗場所	試料名稱	液處理		合計	過鹽素酸製造所	
		過鹽素酸	燃燒法			
吳海軍工廠	A	0.0022	0.0032	0.0054	石津, 犬印	
		0.0016	—	0.0140		
		0.0150	0.0005	0.0155		
川崎造船所	B	0.0149	—	0.0012	0.0161	
		0.0020	0.0114	—		0.0134
		0.0025	0.0113	—		0.0138
三菱長崎造船所	A	0.0151	0.0003	—	0.0154	
		0.0155	0.0003	—	0.0158	
		0.0025	0.0020	—	0.0045	
海軍技術研究所	B	0.0021	—	0.0147	0.0168	
		0.0164	0.0002	—	0.0166	
		0.0026	0.0103	—	0.0129	
八幡製鐵所	A	0.0040	0.0102	—	0.0142	
		0.0151	0.0004	—	0.0155	
		0.0148	0	—	0.0148	
神戸製鋼所	B	0.0016	0.0107	—	0.0123	
		0.0016	—	0.0140	0.0156	
		0.0148	0	—	0.0148	
日本製鋼所(室蘭)	A	0.0147	—	0.0012	0.0159	
		0.0024	0.0020	—	0.0044	
		0.0026	0.0013	—	0.0039	
住友金屬工業	B	0.0015	0.0017	—	0.0032	
		0.0153	0.0004	—	0.0157	
		0.0152	0.0002	—	0.0154	
小島, 鹿印	A	0.0028	0.0051	—	0.0079	
		0.0014	0.0050	—	0.0064	
		0.0014	0.0045	—	0.0059	
小島, 鹿印	B	0.0144	0.0010	—	0.0154	
		0.0149	0.0007	—	0.0156	
		0.0022	0.0005	—	0.0027	
小島, 鹿印	A	0.0020	—	0.0123	0.0143	
		0.0149	0.0004	—	0.0153	
		0.0146	—	0.0018	0.0164	

C. 實驗結果の考察 第7表に依り大體構造用 Ni·Cr 鋼を高温に焼戻せる際には過鹽素酸にて分解し難き残渣を生ずることが認められる。尙この表に依り過鹽素酸の純度がその分解の程度に大なる影響を及ぼすことは、犬印が 0.003% の N_2 量と與へるに過ぎぬに拘らず、カールバウムが 0.01% 即ち3倍以上の結果を出してゐることに依り明かであるが然し尙完全に残渣を分解するものでないことは低温焼戻試料の分析結果並に燃燒法に依る結果と比較することに依り知られる。而て普通の單純なる窒化物ならば $HClO_4$ の純度高きものを用ふれば完全に定量し得るものなることは、吳工廠に於て用ひられた犬印 60% $HClO_4$ にも 18-4-1 型高速度鋼に就きては $HClO_4$ 法が第8表の如く燃燒法に基だ近き値を示すことにより推論し得る。因にこの際はタングステンの窒化物が HCl 不溶性残渣中に含まれる。

第 8 表

試料	鹽酸溶液 ($N_2\%$)	過鹽素酸殘渣處理 ($N_2\%$)	燃燒法殘渣處理 ($N_2\%$)	合計
18-4-1 型	0.0029	0.0175	—	0.0204
高速度鋼	0.0028	—	0.0188	0.0216

尙第7表にて知らるゝ如く $HClO_4$ 残渣處理法にて多くの窒素%と與へたる諸實驗が共通的に燃燒法を行つてゐない爲に残渣分析に就ての兩者の比較が完全に行はれなかつた。然るに其の後大阪工廠にて第9表の如き精製せる極めて純度高き 70% 過鹽素酸を用ひ兩者の比較を行ひ貴重なるデータを呈出した。

第 9 表

濃度, 15°C	比重	遊離窒素	硝酸	其他の窒化物	硫酸	鐵	砒素	重金屬	蒸發殘渣
約70%	1.690	なし	なし	なし	なし	痕跡	なし	なし	痕跡

第10表は各試料の化學成分を示す。

第 10 表

試料番號	成分									
	T/C	Si	P	S	Mn	Cu	Ni	Cr	Mo	
第1號	0.276	0.284	0.012	0.002	0.374	0.190	2.552	0.909	—	
第2號	0.288	0.278	0.012	0.002	0.389	0.187	2.479	1.201	—	
第3號	0.289	0.280	0.012	0.004	0.396	0.185	2.215	1.814	—	
第4號	0.097	0.176	0.013	0.002	0.400	0.133	8.559	19.929	—	
第5號	0.279	0.36	0.021	0.028	0.36	—	2.66	1.89	0.64	
第6號	0.359	—	0.014	0.014	—	—	4.060	1.169	—	

同所ではこれ等の試料に就き種々なる熱處理を行ひて、夫々残渣分析を行つてゐるが、第11表はその中 850°C に焼入後 650°C に焼戻せるものみに就ての結果を示す。この第11表に依り極めて純粹なる $HClO_4$ を用ひても尙燃燒法に比し $HClO_4$ 法は最小 8%, 最大 28% の低い

³⁾ C. M. Johnson: Iron Age, July 26, 1934 p. 10.

第 11 表

試料	HCl 溶液 N ₂ %	残渣 HCl 法 N ₂ %	残渣燃焼法 N ₂ %	合計 N ₂ %
第 1 號	0.0031	0.0063	—	0.0094
	0.0028	—	0.0078	0.0106
第 2 號	0.0031	0.0062	—	0.0093
	0.0028	—	0.0082	0.0110
第 3 號	0.0032	0.0072	—	0.0104
	0.0030	—	0.0083	0.0113
第 4 號	0.0597	0.0017	—	0.0614
	0.0594	—	0.0021	0.0615
第 5 號	0.0045	0.0061	—	0.0106
	0.0045	—	0.0066	0.0111
第 6 號	0.0032	0.0081	—	0.0113
	0.0035	—	0.0112	0.0147

値を示すことが認められた。

斯して焼戻試料の HCl 不溶性残渣中の窒素は單純なる窒化物にあらざることが益々確實となりたる次第である。

ii) 焼戻せる不銹鋼(Cr=13.5%, Ni 及 C 微量)の窒素を鹽酸溶液に就て定量し之を全燃焼法に依りて求めたる價に比較せるに第 12 表の如く差異がなかつた。即ち本鋼の如く Cr 及窒素を多量に含有する鋼種にあつても Cr 窒化物の存在は認め難い。

第 12 表

全燃焼法 N₂% 0.0354 || 鹽酸温液 N₂% 0.0356

以上論述が傍道にそれ過ぎた感があるが兎に角、オーステナイト或はマルテンサイト中の窒素は焼戻に依り Cr の單純なる窒化物として析出して HCl 不溶性残渣中に来るものでなく (Fe, Cr)₃C の析出に伴ひ Cr と共に Fe₃C 中に溶解するものであるとの推測が生ずる次第である。尙次章に於て Cr 及 C を種々變化させた Fe·Cr·C 合金に就て實驗を行ひこの推測を確證した。

V 構造用 Cr, Ni·Cr, 或は Ni·Cr·Mo 鋼中の窒素の存在状態に就て

第 4 章に依り構造用 Ni·Cr 鋼或は Ni·Cr·Mo 鋼を高温に焼戻すれば、その中の N₂ の大部分は (Fe, Cr)₃C と共に析出することを推論した。次に本章にてはこの推論を確むる爲に次の如き實驗を行った。即ち種々の組成の Fe·Cr·C 合金を造り、之を焼戻状態及高温焼戻(又は焼鈍)の状態にて N₂ の分析を行った。

其の成績は第 13 表に示す如くである。同表に於ける。残渣分析には矢張り燃焼法を採用した。尙第 14 表には第 13 表に掲げた試料の寸法及熱處理方を示した。

第 13 表

試料 番號	C%	Cr%	熱處理	HCl 溶 液中の N ₂ %	HCl 不溶性 残渣中の N ₂ %	合計 N ₂ %
1	0.27	3.65	焼入	0.0242	—	—
			焼戻	0.0019	0.0225	0.0244
2	0.28	4.43	焼入	0.0290	—	—
			焼戻	0.0142	0.0157	0.0299
3	0.25	5.52	焼入	0.0339	—	—
			焼戻	0.0335	—	0.0335
4	0.92	6.24	焼入	0.0341	—	—
			焼戻	0.0035	0.0312	0.0347
5	0.96	7.85	焼入	0.0409	—	—
			焼戻	0.0138	0.0273	0.0411
6	1.03	10.06	焼入	0.0583	—	—
			焼戻	0.0564	0.0047	0.0581
7	1.54	25.34	焼入	—	—	—
			焼戻	0.1628	0.0017	0.1719
8	1.73	17.85	焼入	—	—	—
			焼戻	0.0628	0.0252	0.0880
9	2.20	17.80	焼入	—	—	—
			焼戻	0.0448	0.0566	0.1014
10	2.14	25.30	焼入	—	—	—
			焼戻	0.1256	0.0151	0.1407
11	2.55	20.23	焼入	0.1123	—	—
			焼戻	0.0432	0.0683	0.1115
12	2.58	25.30	焼入	—	—	—
			焼戻	0.1474	0.0157	0.1631
13	3.49	25.34	焼入	0.1389	—	—
			焼戻	0.0268	0.1270	0.1538

第 13 表より焼戻或は焼鈍に依りて大部分の N₂ を析出

第 14 表

試料番號	試料形状	熱處理	分析試料採取方法
1, 2, 3	焼入用: 1kg インゴットを鍛錬せる 10×10×10mm の立方體	焼入: 900°×1h 水冷	焼入試料は立方體の儘 HCl に溶解する。
	焼戻用: 同上の 10×10×50mm の角柱	焼戻: 650°×2h 爐冷	焼戻試料は、ドリルにて採取する。
4, 5, 6	焼入用: 同上	焼入: 1,100°×1h 水冷	焼入試料: 同上
	焼戻用: 同上	焼戻: 650°×2h 爐冷	焼戻試料: 同上
7, 8, 9, 10, 12	1kg インゴットの儘を焼鈍する。	1,100°×2h 爐冷 冷却速度: 常温迄の平均 2°/min	ドリルにて採取する
11, 13	焼入用: 1kg インゴットの底部より採取せる厚 3mm, 徑 30mm の圓板	焼入: 1,300°×1h 水冷	焼入試料: ハンマーにて粉碎する。
	焼鈍用: 1kg インゴットの儘を焼鈍する。	焼鈍: 1,100°×2h 爐冷 冷却速度, 同上	焼戻試料: ドリルにて採取する。

第 4 圖

Fe·Cr·C 状態圖に於ける Fe₃C 析出範圍と N₂ 析出範圍との合致を示す圖

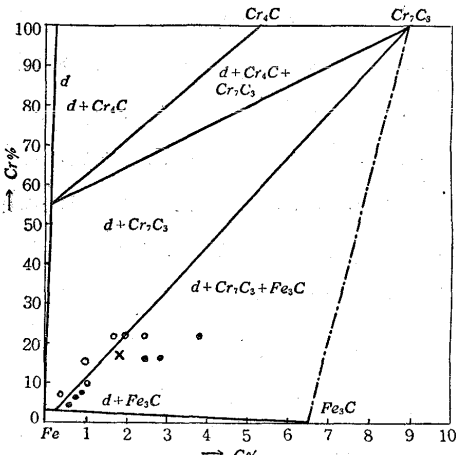


diagram of Fe·Cr·C 20°C
Westgren, phragmenund Negre SCO
J. Iron Steel Inst. 117 (1928) 383

● 焼戻又は焼鈍によりて N₂ を析出せず
○ 焼戻又は焼鈍によりて N₂ を析出す
× 中間に位す

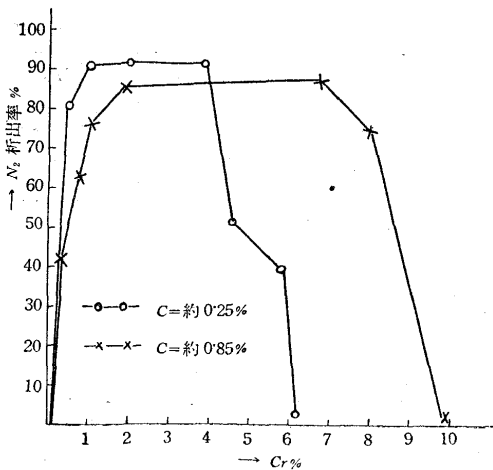
するものと殆ど析出せざるもの並にこの中間に位するものを Fe·Cr·C 状態圖に記入すれば第 4 圖に示す如く焼戻又は焼鈍に依り N₂ の析出する範圍と (Fe, Cr)₃C の析出する範圍とは良く一致する而して同圖に於て前者と後者に少しく喰ひ違ひのあるのは同

状態圖が完全平衡に近いのに對し本實驗は必ずしも然らざること歸因するものと考ふ。

兎に角此處に次の事柄が明瞭となった。即ち構造用

第 5 圖

Cr を含む特殊鋼に於ける N₂ 析出率に及ぼす Cr 及 C の影響



鋼を焼戻するか或は焼鈍すればオーステナイト又はマルテンサイト中に固溶せる N₂ は Fe₃C 中に Cr と共に析出する。換言すればセメンタイト結晶構造中に Cr と N₂ とを溶解せる (Fe, Cr, N)₃C として析出するものである。尙参考の爲に C 量を一定にして Cr 量を變化せしめた場合に於ける焼戻或は焼鈍による N₂ の析出率(残渣中の N₂/全 N₂)の變化の例を示せば第 5 圖の如くなる。

VI 鋼中の窒素の熱處理に伴ふ溶解, 析出現象に及ぼす Al の影響

上述の熱處理に伴ふ鋼中窒素の溶解, 析出現象に對し少量の Al の影響が甚大なることに氣付きたるは次の次第に依るものである。最初この N₂ の析出現象を見出したのは前述の如く弧光式鹽基性電氣爐製の Ni·Cr·Mo 鋼に就てであつたが, その後同様の成分試料を Tamman 爐にて熔製せるにこの析出現象が全く見られなかつた。非常に不思議に思ひ種々考究の結果, 遂にそれは Tamman 爐にて熔解の場合には鎮靜の目的で注型直前湯の 2kg に對して約 1g 即ち約 0.05% の Al を加へるので從來當所 Tamman 爐製の試料に N₂ の析出現象なきは普通の鋼材に比して Al の多きことに原因するならんとの考察に到達した。依て直ちに同じ原料を用ひ, 同じ Tamman 爐にて Al を用ひずして Ni·Cr·Mo 鋼を熔製せるにその試料にあつては著しき析出現象を認め以上の考察を確認した次第である。

斯して本章に述ぶる鋼中の Al 量と N₂ の析出現象との關係に就ての研究が次に行はれ, 構造用 Ni·Cr 及 Ni·Cr·Mo 鋼にあつては Al 含有量約 0.05% を境界として, 析出現象に劃然たる變化のあることを見出した。

第 15 表は本件に關する實驗結果を一括したるものにして表中の Al 分析値は HCl 可溶性の Al 即ち固溶體又は

第 15 表

材 質	熱處理	Al (%)	HCl 溶液中の N ₂ (%)	残渣中の N ₂ (%)	残渣中の Cr 試料に對する %	備 考
Ni·Cr 鋼 (高周波爐)	焼入	0.055	0.0131	0.0003	tr	
	焼戻	"	0.0130	"	0.0025	
Ni·Cr·Mo 鋼 (高周波爐)	焼入	0.051	0.0181	tr	tr	残渣中には 0.018% の Mo あり
	焼戻	"	0.0176	"	0.0030	残渣中には 0.028% の Mo あり
Ni·Cr 鋼 (鹽基性弧光爐)	焼入	0.010	0.0102			
	焼戻	"	0.0044		0.0265	
"	*焼入	0.071	0.0107			
	焼戻	"	0.0103		0.0012	
Ni·Cr 鋼 (高周波爐)	焼入	0.018	0.0129			
	焼戻	"	0.0054		0.0326	
"	*焼入	0.032	0.0123			
	焼戻	"	0.0046		0.0245	
"	*焼入	0.114	0.0132			
	焼戻	"	0.0134		tr	
Ni·Cr 鋼 (鹽基性弧光爐)	焼入	0.044	0.0103		0.0017	
	焼戻	"	0.0030		0.0300	
"	*焼入	0.065	0.0099		0.0029	
	焼戻	"	0.0103		0.0031	

註 1: 表中 * 印を附せるは鋼浴よりスプーンにて汲出し適宜 Al を加へて Al 含有量異々種々の試料を作りたるものである

註 2: 試料の形狀 - { 焼入試料 10×10×10mm
 { 焼戻試料 10×10×50mm

熱 處 理 - { 焼 入 850°×0.5h
 { 焼 戻 650°×2h

窒化物として存在する Al を示し Al_2O_3 等として普通 0.01% 前後の Al を含有するも本問題に關係なければこれは加へない。

この第 15 表に見る如く残渣中の Cr と窒素とは必ずしも量的には比例せざるも兩者間には密接なる關係のあることが知られる。尙残渣中の Cr として 0.003% 以下の量は實驗誤差を考ふれば極めて實在性薄弱なる値なるを以て 0.05% 以上 Al を含有すれば焼戻に依る $(Fe, Cr)_3C$ の析出は全く阻止せらるゝものと考へて差支へなからう。

Al 約 0.05% 以上の存在に依り、焼戻鋼に於て HCl 不溶性残渣中への窒素の析出の阻止さるゝ理由は次記の如く二様に思考さるとも、恐らくこの二つの現象が同時に惹起するものならんと推測される。然し Al 含有量約 0.05% を境界として其の影響の消長が餘りに鋭敏なる理由は未だ説明し得ざる所である。

i) Al が鋼中の窒素と化合して Al 窒化物を作りこれが熱處理に對して安定なることに依るものである。Al 窒化物は熱處理に依り残渣中に移行することなく鹽酸に容易に分解さるゝ故、標準窒素分析法にあつては常に HCl 溶液中に來る。

ii) Al は Cr, C 等の擴散、移動に干渉し、從て $(Fe, Cr)_3C$ 等の析出を阻止し、結局 N_2 の析出を起さない、此處で今一つ Cr, C 等の擴散、移動に干渉するものは固溶せる Al でなく AlN であるとの考へも生ずるが、斯る問題の解決は將來のこととする。

VII. 鋼中の窒素の熱處理に伴ふ溶解析出現象に及ぼす Ti の影響

Ti の窒化物としては⁴⁾ TiN , Ti_3N_2 , Ti_5N_3 , Ti_3N_4 及 Ti_4N_3 等の化合物が報告されてゐるが、その存在の確實性に就ては夫々に就き議論多き所であり、且熔鋼中に生成される Ti の窒化物がその中の何れなりやは全く、疑問であるが、兎に角 Ti の窒化物が蒸溜法の窒素定量に用ふる 1:1 HCl には溶解されざることには確實と思はれる、

Ti が窒素と親和力強く、熔鋼の脱窒劑として用ひらるゝことは周知の事實にして、熔鋼中に Ti を加へるときはその中の N_2 の大部分は Ti と化合すると考へられてゐる。

第 5 章迄の諸實驗に依て Cr, Ni·Cr 及 Ni·Cr·Mo 鋼中の窒素の存在状態に就て論じ、前章に於てはそれに及

ばず少量の Al の影響に就て考察した。本章は少量の Ti の影響に就て研究したものである。

A. 實驗試料 Tamman 爐にて $C=0.25\%$, $Cr=1.0\%$ の豫定成分の鋼を熔解し、その中に Ti を種々なる割合に加へたもので、次の第 16 表の如き化學成分をもつ 1 聯の試料である。因に Ti の原料として用ひた ferro-titanium 中に Al 量非常に多く、その爲 Al が Ti 量の殆んど半分を占めてゐる。然し斯の如き試料にても實驗の結果 Ti の影響を知るに殆んど支障を來さなかつた。

第 16 表

試料番號	C	Cr	Ti	Al
2399	0.27	0.93	0.07	0.06
2400	0.24	0.90	0.20	0.11
2401	0.26	1.02	0.24	0.14
2423	0.23	0.95	0.31	0.16
2426	0.24	1.03	0.62	0.38

尙第 16 表に於ける Ti 分析値は HCl 可溶性の Ti であつて oxide, nitride 等の HCl 不溶性の Ti を含まない。

B. 實驗方法 實驗試料の寸法及實驗方法は、第 6 章に記載せると同様であるから、此處には繰返さない。

C. 實驗結果及考察 第 16 表の試料に就き、焼入状態及高温焼戻状態に於て窒素分析を行ひたる結果は第 17 表に示す如くである。

第 17 表

試料番號	Ti%	Al%	焼入試料	焼戻試料	焼戻試料	全 $N_2\%$ T=t+r	T-q	Ti の N_2 固定率 $\frac{T-q}{T} \times 100$
			HCl 溶液 $N_2\%q$	HCl 溶液 $N_2\%t$	HCl 不溶性残渣 $N_2\%r$			
2399	0.07	0.06	0.0073	0.0038	0.0143	0.0181	0.0108	59.7
2400	0.20	0.11	0.0041	0.0033	0.0165	0.0198	0.0157	79.3
2401	0.24	0.14	0.0031	0.0021	0.0110	0.0131	0.0100	76.3
2423	0.31	0.16	0.0023	0.0021	0.0163	0.0184	0.0161	87.6
2426	0.62	0.38	0.0023	0.0026	0.0295	0.0321	0.0298	92.8

尙焼戻試料の残渣中の Cr 量は第 18 表の如くである。

第 18 表

試料番號	2399	2400	2401	2423	2426
Cr%	0.004	0.001	0.004	0.007	0.008

既述の如く、この程度の Cr 量は分析誤差に近く、且つその存在性も疑はしいものであるが、第 17 表に於ける焼入試料の HCl 溶液中の $N_2\%$ と焼戻試料の HCl 溶液中の $N_2\%$ との間には多少の差異あることより考へて焼戻に依り、第 16 表の如き成分の試料にあつても微量の $(Fe, Cr, N)_3C$ の析出あるものゝ如くであるが殆んど、この析出現象は停止される。然しこれが Al に依るか Ti に依るかは明言出来ない。

⁴⁾ J. W. Mellor: A comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry, Vol. III, p. 117.

尙第 17 表にて T-q は Ti nitride 中の窒素の試料に對する百分率を示し Ti nitride はオーステナイト中に HCl に可溶性なる如き形にて溶解せざるものと假定する而て Ti の窒素固定率即ち同表に於ける (T-q)/T×100 を試料中の鹽酸可溶性の Ti% に對して圖示すれば第 6 圖

分率を Ti の窒素固定率とせば HCl 可溶性の Ti 0.07% にして既に 59.7% に達し HCl 可溶性の Ti 0.62% にて 92.8% に至り殆ど極限の値を示す。

5) 依て普通の構造用 Cr, Ni·Cr 或は Ni·Cr·Mo 鋼中の窒素の存在状態は結局。

i) 焼入状態にては、大部分の窒素はオーステナイト或はマルテンサイト中に固溶された状態にあり。ii) 高温焼戻状態 (普通使用状態) 或は完全焼鈍状態にては、窒素の大部分が (Fe, Cr, N)₃C として存在し、残りの極めて僅少のものが α 鐵中に溶解し、或は AlN 等の窒化物を作って存在する。

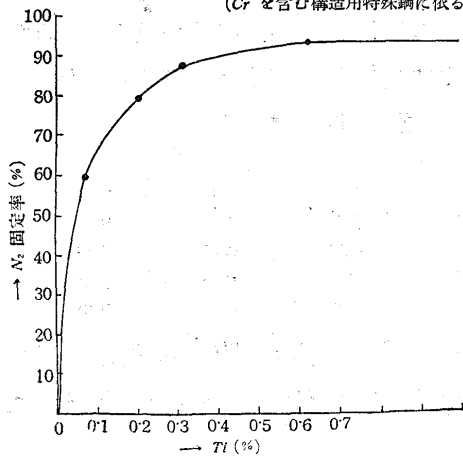
6) HCl 可溶性の Al 0.05% 以上を含有せる構造用 Cr, Ni·Cr 或は Ni·Cr·Mo 鋼中の窒素は i) 焼入状態では、一部分は AlN として、他の一部分はオーステナイト或はマルテンサイト中に固溶して存在する。ii) 高温焼戻、或は焼鈍状態にても矢張り一部分は AlN として、他の一部分は α 鐵中に固溶して存在し、普通の構造用 Cr, Ni·Cr 或は Ni·Cr·Mo 鋼等に於けるが如く (Fe, Cr, N)₃C としては殆んど存在しない。

7) Ti を含有する構造用 Cr, Ni·Cr 或は Ni·Cr·Mo 鋼中の窒素は i) 焼入状態では HCl 可溶性の Ti 0.07% にして既に 60%, HCl 可溶性の Ti 0.7% にして 93% の窒素は Ti の窒化物として存在し、残りの部分がオーステナイト或はマルテンサイト中に固溶してゐる、ii) 高温焼戻状態にても HCl 可溶性の Ti% と Ti 窒化物として存在する N₂% との関係は、焼入状態と同様であるが、残りの部分は α 鐵中に固溶し AlN 等の窒化物を作り、且 (Fe, Cr, N)₃C として存在するものである。Al 微量なれば、勿論 (Fe, Cr, N)₃C の量は HCl 可溶性の Ti 量從て Ti Nitride の量に逆比例する。

終りに臨み、本研究は製鋼實驗部長宇留野技師及伊木造兵少佐の御鞭撻、御指導の下に完成されたものであつて一方、學振第 19 小委員會委員長俵博士並に各位の御援助を受けしことも一方ならなかつた。謹んで謝意を表する次第である。尙實驗に従事された。横田義雄、眞鍋勇、高階實の三君始め勞力を呈供された多數の人々に深謝する。

第 6 圖

鋼中の HCl 可溶性の Ti 含有量と窒素固定率との關係 (Cr を含む構造用特殊鋼に依る)



の如く Ti 0.62% にして窒素固定率は殆んど最大を示し恐らく Ti 0.7% にして固定率 93% に達しこの邊が熔鋼中に於ける Ti の窒素固定率の極限であらう。

因に Tamm-an 爐にて試料を熔解の際 Ti の多量が酸化して、酸化チタンウムとして包含されるから Ti の窒素固定率と全 Ti との関係は求め得られない。試みに各焼戻試料の HCl 不溶性残渣に就き Ti の分析を行へば第 19 表の如くその Ti 量非常に多く窒素固定率との間に何等の關係のないことが

第 19 表

試料番號	2399	2400	2401	2423	2426
Ti %	0.394	0.115	0.430	0.401	0.310

知られる。この残渣中には Ti の窒化物の存在することは勿論であるが大部分は Ti の酸化物であると推定されるものである。

VIII 結 論

以上述べ來りし所を要約すれば次の如くである。

- 1) 構造用 Cr, Ni·Cr 或は Ni·Cr·Mo 鋼を焼鈍するか或は高温に焼戻せばオーステナイト或はマルテンサイト中の窒素の大部分は Fe₃C 中に Cr と共に析出する。即ち Fe₃C 結晶構造中に Cr と N₂ とを固溶せる (Fe, Cr, N)₃C として析出する。
- 2) Ni 及 Mo はこの N₂ 析出現象に無關係である。
- 3) Al は 0.05% 以下の含有量なれば析出現象に殆んど障碍を及ぼさないが 0.05% を越ゆれば直ちに全くこの現象を阻止する。
- 4) Ti の窒化物中の窒素量と全窒素含有量との比の百