

鋼の窒化に関する二三の問題

(日本鐵鋼協會第 20 回講演大會講演 昭和 13 年 10 月)

錦 織 清 治*
林 美 孝*

SOME PROBLEMS IN NITRIDING OF STEELS

Seiji Nishigori and Yoshitaka Hayashi.

SYNOPSIS:—The influences of *Al* and *Si* on nitriding of steels were studied. The maximum hardness of nitrified cases is greatly influenced by the amount of *Al*, but scarcely by the amount of *Si*.

Nextly the properties of some different kinds of nitriding steel such as *Mo-Cr*-steel, *Mo-Cr-Ni*-steels etc. were studied, and the importance of such materials as high tensile steels are discussed.

Also the mechanism of nitrogen case-hardening of steels is explained with the structural diagram of ternary system such as *Fe-Al-N* or *Fe-Cr-N*, which was proposed by one of the present authors several years ago.

目 次

- I 緒 言
II 實用窒化鋼に於ける合金元素の影響
1. *Al* 窒化鋼に於ける *Al* 及び *Si* の影響
2. *Cr-Mo* 窒化鋼に於ける *N*, *Cr* 及び *W* の影響
III *Ni*, *Cr* 滲炭鋼の代用鋼としての窒化鋼
IV 窒素硬化の機構に関する一考察
V 結 論

I 緒 言

著者の一人¹⁾は先年 *Al*, *Cr*, *Ni*, *Mo* 及び炭素を各々單獨又は二元素同時に鐵に合金せる場合、窒化に及ぼす影響を系統的に研究し、是等の元素が窒化層の諸性質に及ぼす影響を論じ併せて窒素硬化の機構に言及した。

現在實用化されて居る窒化鋼は *Al-Cr* 鋼系のものと *Cr-Mo* 鋼系の鋼が主である。

Al を含んだ鋼の製造に於ては *Al* 及び *Si* の含有量を正確にする事が比較的困難である。即ち電氣爐で熔製する場合 *SiO₂* を相當量含有した強力なる還元性スラッグが出来ると *Al* はスラッグ中の *SiO₂* を還元して熔鋼の *Si* 含量を高める。

現在 *Al-Cr* 窒化鋼の規格の一例を示すと次の通りである。

C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Al
0.4~0.5	<0.35	<0.6	<0.03	<0.03	1.5~1.75	<0.5	1~1.25

Si 含量は往々 0.35% 以上となり *Al* は 1% 以下になる場合がある。

此際 *Al* 及び *Si* 含量が上述の如き規格範囲を厳守すべきものなるや否やは研究を要すべき問題である。勿論化學組成はなるべく狭範囲に限定した方が使用上は好都合であるが、現下の如く 1kg の鋼片も欲しい事情下では使用上差支へのない限度を決定して廢品率を出来るだけ少なくする様に努むる事もなさねばならない務の一つだ。

又 *Cr-Mo* 鋼系に於ては *W* 及び *Ni* を若干含有した物がある。其の成分規格の一例を示すと次の通りである。

C	Si	Mn	P	S	Ni	Mo	Cr
0.25-0.35	<0.35	<1.0	<0.05	<0.05	<1.0	0.9-1.5	0.5-1.5
V W							
<0.25		<1.0					

此規格中 *Ni*, *Cr* の含有量の高め物と低く目物とに就いて諸性質を比較し併せて *W* の影響を調査した。

又窒化鋼の機械的性質の規格の多くは焼入、焼戻後急冷した試料に就いて試験した結果を規定して居る。實際使用に際しては更に窒化處理の爲 500°C 附近に加熱後徐冷する。従て此の場合の心部の機械的性質を知る事が設計上必要な事である。

次にニッケルクロム滲炭鋼の *Ni* の入手が困難とすれば此際窒化鋼はニッケルクロム滲炭鋼の代用鋼として再検討されねばならぬ鋼種であらう。

又先年著者の 1 人²⁾は窒素硬化の機構について論じ其硬化の機構は二つの異た原因に分析して考ふべき事を述べ

* 大同製鋼株式會社

1) 錦織清治 電氣製鋼 Vol. 10 No. 8

2) 錦織清治 金屬の研究 第 12 卷 第 3 號

多くの実験的事實より解説した。

即ち *Al*·*Cr* 鋼の如く窒化層の硬度がビッカース1,000以上に達するものの硬い原因は ϵ' なる特殊の窒化物自身の硬度で *Cr*·*Mo* 鋼系の如くビッカース硬度 850 程度即ち炭素鋼の焼入硬度程度の硬度は窒化物が α 鐵格子中に發生するために生じた α 格子の歪に原因すると説いた。

然らば諸熱処理條件が窒化層の性質に影響あるべき事が豫想されるので、著者等は *Al* を含有せる鋼と *Al* を含まない鋼とに就て熱処理條件を變へた試料を窒素硬化せしめ其の窒化層を調査した結果明らかに上述の理論に依て都合よく説明し得る事實を知た。

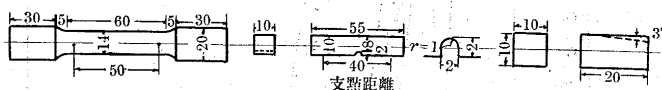
II 實驗方法

試料は 30 kg 高周波誘導爐にて熔解し之を 10 kg 角型鋼塊に鑄造した。

鋼塊は 1/4 t 蒸氣鎚にて鍛造し 20 mm 丸棒及び 14 mm 角棒を製作した。熱処理後 20 mm 丸棒より抗張試験片を 14 mm 角棒からは衝撃試験片並に窒化試験片を切出した。

各試片の寸法は第 1, 2, 3 圖に示す通りである。

第1圖 抗張試験片 第2圖 衝撃試験片 第3圖 窒化試験片



抗張力試験には 50 t アムスラー型油壓試験機を用ひ衝撃試験には 30 kgm シャルピー試験機を用ひた。

窒化試験片は各面をエメリ研磨紙 No. 00 迄研磨しベンゾルにてよく洗滌の後銅網にて包み 500°C 50 時間の窒化を行た。

排氣ガスは 1 時間毎に採取して其のアムモニア分解率を測定し分解率が常に 30% 前後に保たれる様に流量を調整した。

窒化後の試片は第 3 圖點線にて示せる位置まで研磨し微測定尺付きの測定器に載せて硬度を測定した。

此の装置に依れば窒化面に直角な方向には 1/2,000 mm の距離の移動が可能であるが、硬度計の孔型の影響を考慮し 5/100 mm の間隔を以て測定した。

用ひた硬度計は Vickers 硬度計で 5 kg の荷重下に測定した。

III 實用窒化鋼に於ける合金元素の影響

1) *Al* 窒化鋼に於ける *Al* 及び *Si* の影響 實驗に

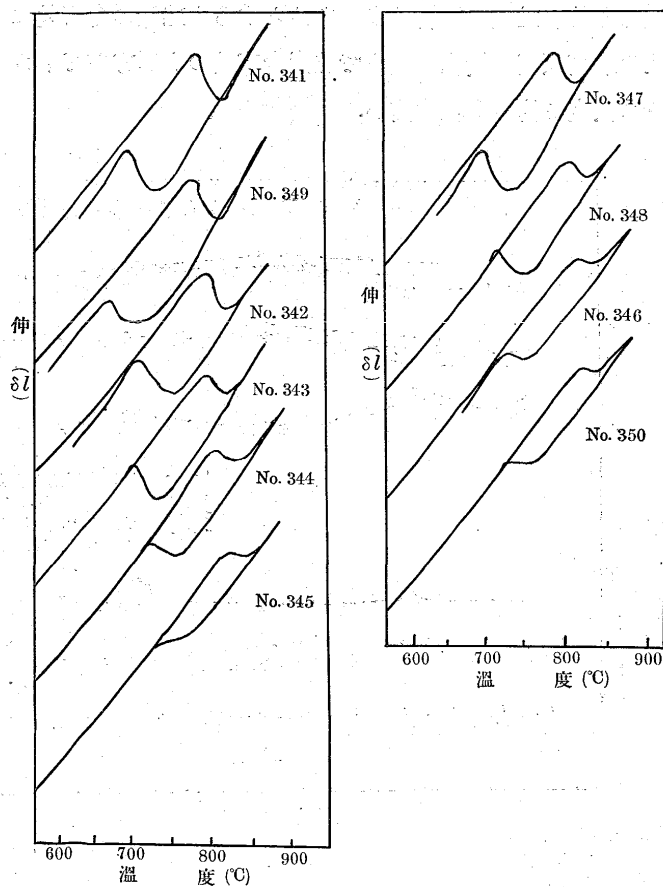
供した鋼の化學成分は第 1 表に示す通りである。各試料の

第 1 表

熔番	C	Si	Mn	Al	Cr	Mo	備考
No. 341	0.42	0.22	0.50	0.45	1.72	0.37	低珪素
No. 349	0.39	0.24	0.48	0.52	1.71	0.41	"
No. 342	0.36	0.19	0.36	0.68	1.72	0.37	"
No. 343	0.43	0.39	0.53	0.89	1.72	0.37	"
No. 344	0.38	0.21	0.35	1.32	1.92	0.40	"
No. 345	0.40	0.33	0.50	1.37	1.95	0.40	"
No. 347	0.30	0.62	0.43	0.63	1.71	0.36	高珪素
No. 348	0.40	0.59	0.45	0.98	1.76	0.36	"
No. 346	0.41	0.59	0.45	1.27	1.77	0.41	"
No. 350	0.39	0.59	0.38	1.40	1.72	0.37	"

第 4 圖 低珪素鋼

第 5 圖 高珪素鋼



熱膨脹變態曲線は第 4 圖、第 5 圖に示す通りである。

各試料は 850°C で焼準の後 875°C に 30 分保持油焼入して 700°C に 30 分焼戻し油中急冷を行た。試料の半数は此の後 500°C に 4 時間加熱後爐中冷却した。

次いで試験片を切出し抗張試験、衝撃試験、窒化試験を行た。

Al 含有量と抗張試験及び衝撃試験の結果を *Si* 含有量の高い群と低い群とに大別して圖示すると第 6 圖の通りである。

本圖に依れば他の元素の影響多少あるとするも *Al* 及び *Si* の含有量に依る機械的性質の變化は僅少である。又

500°C に4時間加熱後徐冷せる場合も脆性は餘り著しくは示して居ない。

次に第7,8圖に各鋼の窒化層の硬度測定結果を圖示した珪素量の比較的高い群と低い群とに大別して其の最高硬度と Al 含有量との關係を圖示すると第9圖の通りである以上の各圖に依り Al 含有量が増加すると共に最高硬度は高まるが窒化層の深さには變化がない。

此事實は基礎的研究に於て論じたのと同一結果で最高硬度は Al 含有量に支配せられるが内部の硬度は Cr 含有量に依るためと考へられる。

即ち他の元素の影響は多少あるとするも珪素の含有量に依る最高硬度の變化は僅少で珪素含有量の少い方がビッカース硬度で約 15 程度高い。

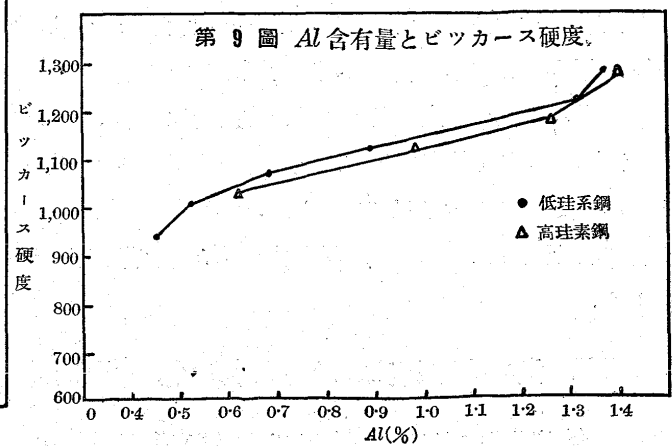
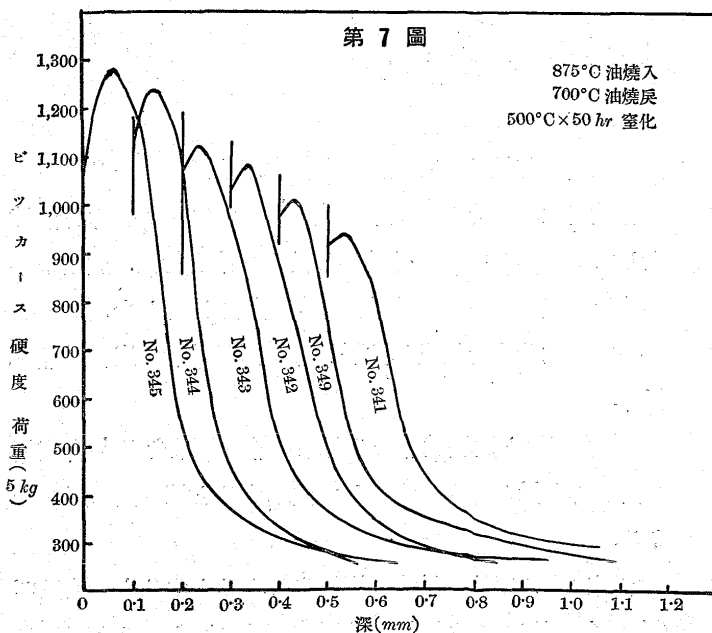
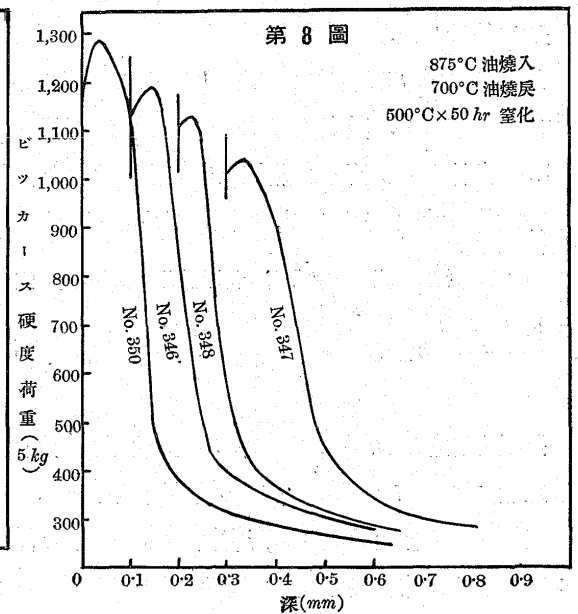
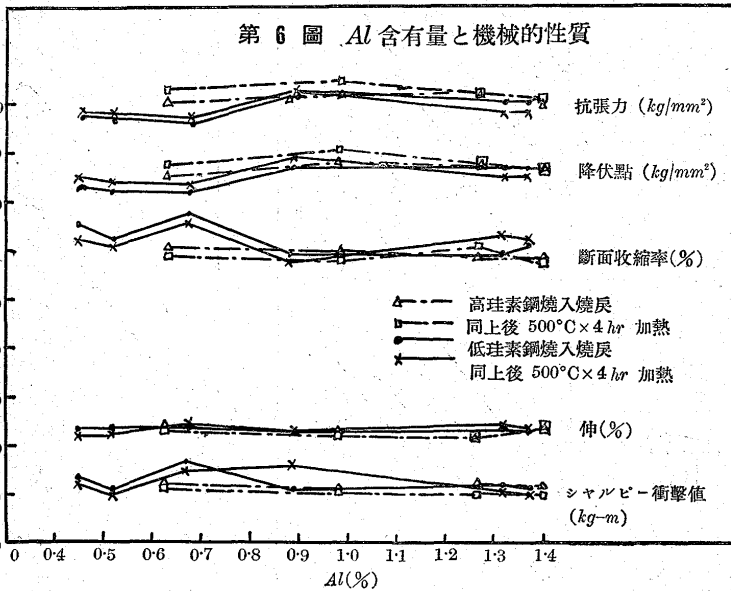
即珪素の多少により機械的性質も窒化層の硬度も著しい影響は認められないから Al・Cr 窒化鋼に於ける珪素含有量は必しも 0.35% 以下を嚴守する必要はなく 0.6% 程度の珪素含有量のもので許容しても差支へはない。

2) Cr・Mo 窒化鋼に於ける Ni, Cr 及び W の影響
Cr・Mo 窒化鋼に於ては少量の W 及び Ni を加へて機械的性質又は窒化層の性質を改善した鋼種がある。

實驗に供した鋼の化學成分は第2表に示す通りである。

第 2 表

熔番	C	Si	Mn	Cr	Mo	Ni	W
302	0.34	0.22	0.81	1.25	1.30	0.75	—
303	0.35	0.22	0.79	1.27	1.36	0.80	0.53
304	0.33	0.22	0.89	0.73	1.29	0.48	—
305	0.33	0.27	0.92	0.79	1.27	0.55	0.48



第 3 表

熔番	降伏点 kg/mm ²	抗張力 kg/mm ²	絞り %	延伸率 %	シャルピ ー衝撃値 kgm/cm ²	ブリネ ル硬度
302	90.65	106.4	57.8	22.8	13.07	304
303	90.80	103.2	61.15	23.2	14.44	293
304	86.90	102.5	62.95	22.6	16.92	286
305	86.15	101.1	61.35	23.0	16.74	293

各試料の熱膨脹曲線を圖示すると第 10 圖に示す通りである。

各試料は 850°C で焼準した後 875°C に 30 分保持後油焼入後 650°C に 30 分焼戻し油中急冷した試片につき抗張試験、衝撃試験窒化試験を行った。

機械的性質の結果を表示すると第 3 表の通りである

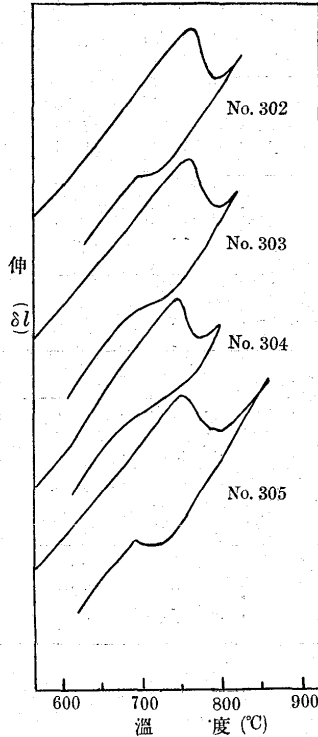
No. 302 及び No. 303 の結果を比較するに W 0.5% 程度の影響は殆ど現れず又 No. 304 及び 305 の結果を比較するも W の影響は見られない。即ち 0.5% 程度の

W は Cr・Mo 窒化鋼の機械的性質を餘り改善しない。

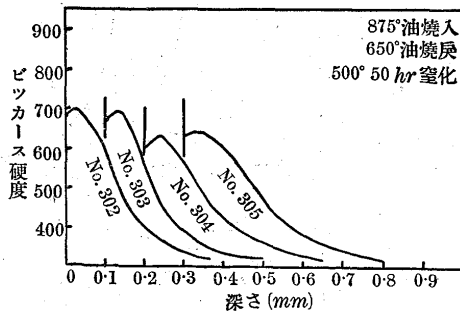
又 No. 302 及び 304 を比較するに前者が機械的性質良好である。

窒化層の硬度測定結果を圖示すると第 11 圖に示す通りで最高硬度には W の影響極めて少く硬化層の深さには稍影響する

第 10 圖



第 11 圖



即ち W 約 0.5% 含んだ物は 0.02mm 程窒化層が深い。Ni, Cr の影響は Ni 0.75% Cr 1.25% の鋼に對し Ni 0.48% Cr 0.73% の鋼は最高硬度に於て前者がピツカース硬度約 70 優れ窒化層の深さに於ては後者が約 0.05 mm 勝て居る。

即ち最高硬度は Cr 含有量に依り支配せられ Ni は窒化の深さを淺くする。

要するに Cr・Mo 窒化鋼に於いて W 0.5% 程度の添加は機械的性質には餘り影響せず。窒化層の深さを僅かに増す。

又 Ni 0.75% Cr 1.25% の Cr・Mo 鋼は Ni 0.48% Cr 0.79% の Cr・Mo 鋼に比較し機械的性質も窒化後の最高硬度も良好であるのに反し窒化層の深さに於て稍劣て居る。

IV Ni・Cr 滲炭鋼の代用鋼としての窒化鋼

現下の情勢にあつて Ni の如き國內資源の乏しい元素は其使用は極力節約せねばならない。窒化鋼は Ni を含有せず多少 Mo を含有するも大體此合金元素は入手するに Ni より容易である。

使用ヶ處によつて窒化製品では不都合の處もあらうが現在滲炭で使用されて居る處の大部分は窒化で代用し得る處が多い。こゝには其心殻部の強度を考慮して Ni・Cr 滲炭鋼の代用鋼としての窒化鋼を考へて見る。

現用されて居る Ni・Cr 滲炭鋼の規格の數例を示すと第 4 表の通りで、表中第 1 種及び第 3 種の鋼は上述した Al・Cr 窒化鋼に依て殆んど代用される。

又第 II 章 2 に述べた各種 Cr・Mo 鋼を焼戻温度を變へた場合の機械的性質を示せば第 5 表の通りで此の場合の窒化層の硬度曲線の二、三 を示せば第 12 圖、第 13 圖の様である。

何れの鋼も最高硬度の稍低い憾はあるが滲炭鋼の場合より高硬度であるから心殻部の強度のみからすれば第 2 種又

第 4 表

種別	化學成分 %						機械的性質					熱處理		
	C	Si	Mn	Ni	Cr	Mo	降伏点 kg/mm ²	抗張力 kg/mm ²	延伸率 %	絞り %	シャルピ ー衝撃値 kgm/cm ²	燒準又は 燒鈍 °C	燒入 °C	燒戻 °C
第 1 種	<0.15	<0.35	<0.6	2.0~3.5	<0.5	—	>50	>80	>15	>40	>9	820~880	820~880 油中	730~780 水中
第 2 種	<0.2	<0.35	<0.6	3.0~3.5	0.9~1.1	—	>90	>100	>7	>40	>6	880~940	880~940 油中	770~800 油中
第 3 種	<0.15	<0.35	<0.6	3.5~5.0	<0.5	—	>70	>90	>15	>45	>8	830~900	830~900 油中	730~800 水中
第 4 種	<0.2	<0.35	<0.6	4.0~5.0	0.7~1.2	<0.5	>90	>100	>12	>40	>8	830~900	880~920 油中	800~850 油中

第 5 表

熔 番	化 學 成 分 %							機 械 的 性 質						熱 處 理				
	C	Si	Mn	Cr	Mo	Ni	W	降伏點 kg/mm ²	抗張力 kg/mm ²	絞 %	延伸率 %	シャルピ ー衝擊値 kgm/cm ²	ブリネル 硬 度	燒 準 °C	燒 入 °C	燒 戻 °C		
No.302	0.34	0.22	0.81	1.25	1.30	0.75	—	145.0	153.6	54.8	15.4	6.01	415	850	875 油中	550 油中		
								144.5	150.8	56.5	16.0		8.32				361	600
								90.65	106.4	57.8	22.8		13.07				302	650
No.303	0.35	0.22	0.79	1.27	1.36	0.80	0.53	145.2	151.4	55.1	14.6	5.45	420	"	"	550 油中		
								144.0	150.8	58.4	16.6		6.57				415	600
								90.80	103.2	61.15	23.2		14.44				293	650
No.304	0.33	0.22	0.89	0.73	1.29	0.48	—	144.3	151.0	56.0	15.1	6.25	422	"	"	550 油中		
								139.0	148.0	55.8	15.6		6.57				369	600
								86.90	102.5	62.95	22.6		16.92				285	650
No.305	0.33	0.27	0.92	0.79	1.27	0.55	0.48	140.4	146.7	53.8	15.2	7.50	401	"	"	550 油中		
								108.8	121.4	55.4	20.1		5.54				359	600
								86.15	101.1	61.35	23.0		16.74				294	650

第 6 表

熔 番	化 學 成 分 %								機 械 的 性 質						熱 處 理				
	C	Si	Mn	Al	Cr	Mo	Ni	V	降伏點 kg/mm ²	抗張力 kg/mm ²	絞 %	延伸率 %	シャルピ ー衝擊値 kgm/cm ²	ブリネル 硬 度	燒 準 °C	燒 入 °C	燒 戻 °C		
No. 300	0.40	0.22	0.89	0.6	1.57	0.25	0.22	—	118.8	130.9	44.9	15.3	4.59	363	850	875 油中	550 油中		
									97.1	111.9	56.7	22.9		9.08				304	600
									86.4	101.0	60.0	23.7		12.6				278	650
No. 301	0.51	0.24	0.73	0.65	1.56	0.25	0.23	0.15	152.1	159.5	23.5	7.7	2.78	444	"	"	550 油中		
									148.9	156.2	28.7	8.3		3.00				412	600
									109.8	122.7	46.8	18.6		7.69				318	650

は第4種の代用

鋼として用ふる
事が出来る。

又最高硬度を
高める目的で

Alを含み且機
械的性質を良好

ならしめる目的

でMnを高め之
に少量のNi及

びVを加へた
鋼を熔製した。

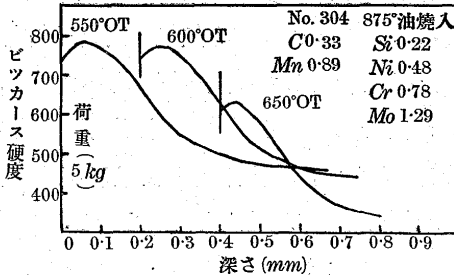
其の成分並に機
械的性質を示す

と第6表に示す通りである。

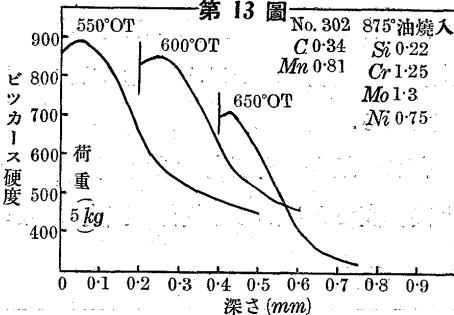
窒化層の硬度曲線は第14圖、第15圖に示した。

即是等の鋼は硬化層は滲炭層より更に硬く心殻部の強度は優れて居るから第2種及び第4種の代用鋼として使用し得よう。

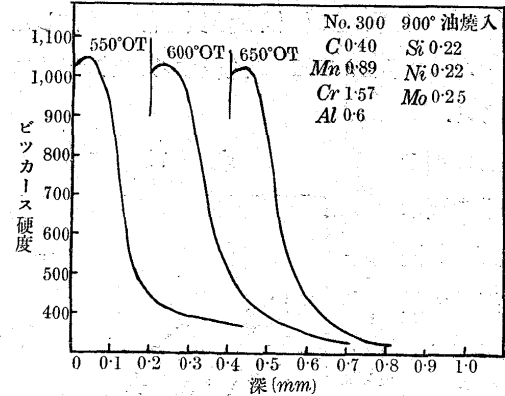
第 12 圖



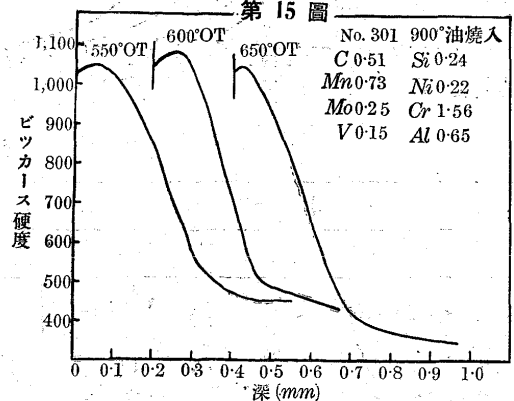
第 13 圖



第 14 圖



第 15 圖



要するに窒化鋼は今後 Ni・Cr 滲炭鋼の代用鋼として今 後益々使用せらるべき鋼で本章は其の一指針として二三の

新鋼種の諸性質を述べたに過ぎない。

V 窒素硬化の機構に関する一考察

鋼の窒化による硬化の機構に関しては従来多くの人々の説があるが未だ確定的ではない。

A. Fry¹⁾ 博士に依れば *Al* 又は *Cr* の窒化物の微粒が α 鐵中に分散し α 鐵の格子歪を困難ならしめ且之等の微粒は大なる格子歪を與へる爲に硬化すると述べた。

又 B' Jones,²⁾ O. Meyer, W. Schmidt³⁾ 等は特殊な窒化物又は窒素の固溶せる α 相に其硬化の原因を考へ、石澤博士⁴⁾ 佐藤、西川兩工學士⁵⁾等は窒化層に析出する γ' 相の析出の状況によって硬化するものと説いた。

著者の一人は先年窒素硬化に関する機構を説明するに *Fe-Cr-N* 又は *Fe-Al-N* 三元系組織圖を假定し、其硬化機構を二つの異なる原因に解析説明した。

即ビッカース硬度 1,000 以上の硬度は *Fe-Al_x-N_z* 又は *Fe_x-Cr_y-N_z* なる三元化合物自身の硬度に起因し、窒化層の深部又は *Cr·Mo* 鋼系の窒化鋼の硬度の如くビッカース硬度 850 程度上部は是等特殊な窒化物が α 鐵格子中に窒素の透過によって生成析出する際に發生する格子の歪に原因するもならんと説いた。

即 *Al·Cr* 鋼系の窒化鋼の表層の最高硬度は主として *Al* を含む特有な窒化物自身の硬度に基因し *Cr·Mo* 鋼系窒化鋼の表層の硬度は α 格子の歪に基因するとする。

かくの如く *Al* を含有せる鋼の窒化硬度が化合物に依り *Cr* を含有せる鋼の窒化硬度が α 格子の歪に其硬化の主因があるとすれば前者は其の窒化前の基地の格子歪には無關係に窒素硬化せられるに反し後者に於ては其の窒化前基地の歪の如何に依り窒化硬度の變化する事が想像される。

是等の點を實驗的に證明するため *Al* を含有する鋼と *Cr·Mo* 鋼とを焼入後 550, 600, 650°C に焼戻して其窒化層の硬度曲線を求めた。

其の結果を圖示すると第 12, 13, 14, 15 圖に示す如く *Al* を含有した鋼に於ては其の最高硬度は基地の硬度如何にかよはらず略一定し且 1,000 以上の高値を示すに反

して *Cr·Mo* 鋼に於ては焼戻温度の低い物程窒化層の最高硬度は高く焼戻温度を上げるに従て硬度は低下する。しかも其の最高値はビッカース硬度 900 以下を示して居る。

此事實は窒化前の基地の歪と窒化に依り更に歪んだ α 格子の歪に比例して窒化層の硬度が高まる爲であると説明する事が出来る。

VI 結 論

1. 實用 *Al* 窒化鋼に於て *Si* 含有量は 0.35% 以下と規定せられた規格が多いが 0.6% 程度の *Si* 含有量は心部の機械的性質にも悪影響なく、又窒化硬度も僅にビッカース硬度 15 程度低値になるに過ぎないから、實用上は *Si* の含量は 0.6% 程度なら差支へない。

2) 實用 *Al* 窒化鋼に於て *Al* の含有量 0.5~1.4% の範圍では心部の機械的性質は餘り變化がないが窒化層の最高硬度は *Al* 含有量増すに従て次第に上昇する。

3) 實用 *Cr·Mo* 窒化鋼に *W* 0.5% 程度加へた鋼種がある。此の *W* は心部の機械的性質には餘り影響はなく又窒化の最高硬度にも影響しないが、窒化層の深さは稍深くなる。

4) 又 *Cr·Mo* 窒化鋼に *Ni*, *Cr* の含有量を以下の如く變じた場合 *Ni* 0.75, *Cr* 1.25, *Ni* 0.48, *Cr* 0.73 機械的性質は前者が良好で窒化層の厚さは後者が厚い。 *Ni* は一般に窒化層を淺くする傾向がある。

Cr は之に反し或量逆は窒化層を深くする。

5) *Ni·Cr* 滲炭鋼の代用鋼として窒化鋼を考慮する事が出来る。

本研究には現用 *Ni·Cr* 滲炭鋼の各種について其代用となるべき窒化鋼の鋼種を具體的に論じた。

6) 窒素硬化の機構に關し先年著者の一人が *Fe-Cr-N* 三元系組織圖を假定して説明した硬化機構の安定なる事が更に *Al·Cr* 鋼系及び *Cr·Mo* 鋼系の焼戻温度を異にせる試片の窒化層の硬度測定から證明する事が出来た。

即 *Al·Cr* 鋼系の窒化層の最高硬度の如くビッカース 1,000 以上の硬度は特殊な窒化物自身の硬度で *Cr·Mo* 鋼系の窒化層の最高硬度の如くビッカース 850 程度のものは α 格子の歪が硬化の主因である。

1) A. Fry, Iron steel Inst 125 191~212

2) B. Jones, Iron steel Inst Carnegie scholars. memoeris 22 (1933) 51~66

3) O. Meyer, W.W. Schmidt Arch. Eisen hüt 7 (1934) 647~654

4) 石澤 米離會誌 7 (1932) 165

5) 佐藤, 西川 日本金屬學會第 2 回講演大會