

翻譯

高クロム鋼の諸性質に對する窒素添加及熱處理の影響

Y · E 生

E. W. Colbeck, M. A. and R. P. Garner; The Journal of the Iron and Steel Institute, Vol. 139 (1939) No. 1, p. 99~136

梗概

本論文は高 Cr 鋼特有の脆性及粗大結晶を征服する爲に行つた實驗結果の記述である。

N₂ 添加フェロクロム製造法及本合金を使用して高 Cr 鋼を製造する方法を詳細に記述した。高 Cr 鋼に於ける適當なる N₂ 含有量は含有 Cr 量の約 1/100 である。若しこの限度を超過すれば凝固に際して N₂ を放出してアンサウンド インゴットとなる傾向が顯著である。

N₂ 添加高 Cr 鋼の熱處理法を研究した。22.5~28% Cr 鋼 (若し N₂ が存在すれば) を 1100~1200°C から水冷すれば優秀なる靱性を得られ、0.5~1.5% の Ni を添加すれば更に著しき改善が得られる。米國の研究者達によつて推薦されたる熱處理温度にては十分なる靱性は得られない。

種々の熱處理を行へる試料につき顯微鏡組織を検討し Fe-Cr-C-N₂ 系に於ては高温にて α+γ 域が存在することを示した。この界域から水冷すれば單純なるフェライト及オーステナイトの二相組織を生じこの組織がこの鋼種に於ける靱性の最良なるものに合致する。

この種高 Cr 鋼に N₂ を添加すれば著しき結晶粒微細化作用のあることが明にされた。23~28% Cr 鋼の耐酸化試験の結果より N₂ は 1100°C に於ける結晶粒粗大化の抑制、且それによつて生ずる脆化防止に極めて效果的なる事が明にされた。

N₂ を添加し適當なる熱處理をすれば高 Cr 鋼の被削性が改善されることが多くの機會に觀察された。

緒言

20%以上の Cr を含有するフェライト鋼は高温に於ける耐酸化性の良好なる故を以て工業上相當多量に使用される。併しその發展は固有の脆性及高温に於ける著しき結晶粒粗大化の爲制限されてゐた。

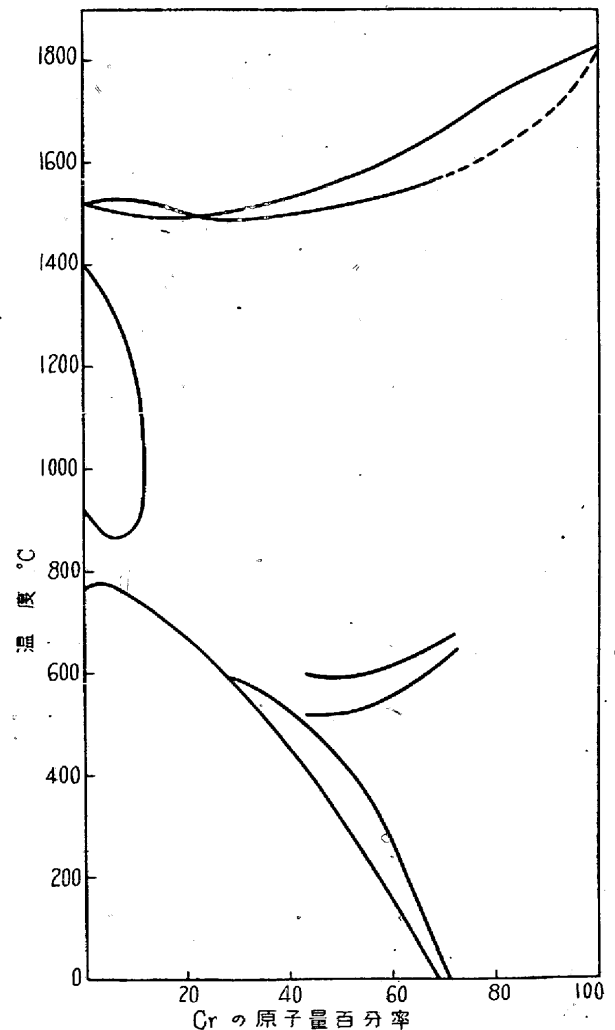
過去數年間に於てこの種の鋼に少量の N₂ を加へて結晶粒度を調制し且その物理的性質を改善し得ることが明になつた。1938 年 Krivobok¹⁾ は 23~30% Cr 鋼に關し當時迄に知られたる知識を綜合して次の如く斷定した。“適當なる量の N₂ 添加により結晶粒度は微細化されるが衝撃脆性の問題は未解決である。”本問題は米國に於ては可なり注意を引いてゐるが英國に於てはこの種の文獻は極めて乏しい。

高 Cr 鋼の物理的性質に對する N₂ の影響を論じたる報告は尠しとせざるも N₂ 添加高 Cr 鋼の製造特に N₂ の添加方法を述べ

たる文獻は極めて少い。本報告は N₂ 添加高 Cr 鋼製造の研究及其の熱處理效果の研究記録である。

歴史

Cr は鐵鋼工業上廣く使用される元素にして Fe-C-Cr 系は多數の研究者によつて問題とされた。Fe-Cr 系の初期の研究結果²⁾ は收拾し難き不一致を示した。それは原料中の不純物の爲と思はれる。後年 Pakulla and Oberkoffer³⁾, von Vegesack⁴⁾ 及 Adcock⁵⁾ は良く一致したる Fe-Cr 系状態圖を得た。第 1 圖は Adcock の状態圖にして先づ最も正確なものと考へられる。彼の實驗に使用さ



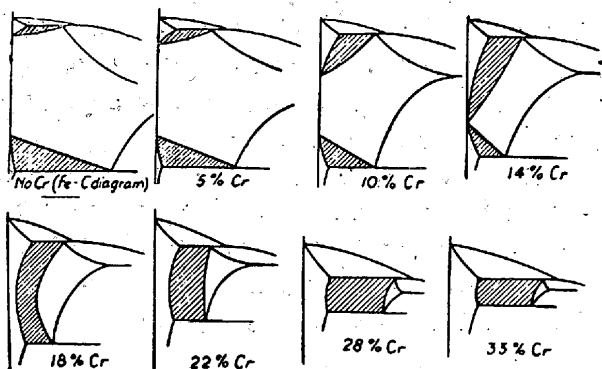
第 1 圖 Fe-Cr 平衡状態圖 (Adcock)

れたる原料には不純物の混入を避ける爲に非常な注意が拂はれた。

γ -ループの決定は Bain,⁶⁾ Oberkoffcr and Esser,⁷⁾ Kizel,⁸⁾ Maurer and Nienhaus⁹⁾ 及 Adcock 等によつて行はれた。無炭素 Fe-Cr 系に於て γ -ループの形狀及びその極限に關しては概して良く一致せる結果が得られた。 γ -域の極限は 12.3~14% Cr と決定された。

第 1 圖に於て $\gamma \rightarrow \alpha$ 變態溫度は最初 Cr と共に降下し 850°C, Cr=8% に於て極小を生じそれより上昇して $\delta \rightarrow \gamma$ 變態に合致し Cr の増加と共に徐々に降下する。

C の影響 Krivobok and Grossmann¹⁰⁾ は Cr 鋼の組織を研究し Fe-Cr-C 系を Fe-C 面に平行なる面を以て切斷し第 2 圖の如く要約した。これより高 Cr 鋼の脆性は一日瞭然である。即ちこの種鋼材に於ては C は常に少く從つて各溫度に亘つて α 相のみが存在し結晶粒微細化は出來ぬ。かかる組織は析出炭化物と大なるフェライト粒より成ることが期待される。



第 2 圖 種々の Cr 濃度にて截りたる Fe-Cr-C 系 (Krivobok and Grossmann)

N₂ の影響 Franks¹¹⁾ は 1935 年の論文にて 26% 迄の Cr 鋼につき N₂ の影響に關する實驗結果を報告した。N₂ はオーステナイトの生成を助長し熱處理感受性を改善する。即ちフェライト鋼と雖も N₂ を添加すれば若干熱處理感受性を示すに至る。從つて 25% Cr 鋼に N₂ を添加すれば結晶粒微細化が行はれる。適當なる N₂ 量は Cr 含有量の 1/100 である。

Ni 約 1% の添加 (Ni も亦オーステナイトの生成を助長する) は N₂ を含むとき特に有利である。Cr=25%, Ni=1.25%, C=0.35%, N₂=0.25% の直径 3" の砂型鑄物は同成分にして N₂ を含まざる 1" のものより微細なる破面を示した。

N₂ 添加及普通高 Cr 鋼打物の代表的數値を Franks の論文から引用したものが第 1 表である。これより N₂ によつて衝擊値が大

に改善され、Ni が存在すれば更に著しきことが分る。

猶 25% Cr 鋼を長時間高溫度に保持せば著しき結晶粒の生長を示すが、N₂ が 0.22% 存在すれば殆ど生長せぬ。

高 Cr 鋼に對する N₂ 添加の效果につき J. A. Jones¹²⁾ は更に之を究明した。即ち低炭素 18, 22 及 28% Cr 鋼に於て N₂ は結晶粒を微細とし靱性を若干改良する。18% Cr 鋼 (N₂=.20%) は 900°C 以上より水冷すれば容易に硬化し、衝擊値に於ては N₂ 添加 22% Cr 鋼は 900°C より空冷することにより若干改善される事を示した。併しこれは著者が同様な成分のものを 1100°C より水冷したる場合の改善に比較すれば微々たるものである。2~28% Cr 鋼の脆性感受性を一括し、100~1100°C に長時間加熱したる場合結晶粒生長の傾向及脆性感受性に於て N₂ 添加のものが小なることを明示した。

從來高 Cr 鋼及フェロクロムに對して N₂ 添加の可能性を明らかにされてゐたが、鋼塊の製造に當り N₂ 添加フェロクロムを使用するといふこと以上に如何にして N₂ を導入するかに就ては何等手掛りを與へて居らぬ。

Adcock¹³⁾ は高 Cr 鐵の研究途上金屬 Cr 及高 Cr 鐵合金は熔融狀態に於て大氣中より容易に N₂ を吸収することを認めた。市販純 Cr を 50 mn N₂ 中にて熔融保持して 4%, 電解 Cr を 2 mn 空氣中にて熔融保持して 2.38% の N₂ の吸収されたる例を示し、又 Fe-Cr 合金は 1000°C 以上にては固體狀態にても容易に N₂ を吸収することを明らかにした。

最近 Comstock¹⁴⁾ は Cr 鐵に Titanium cyano-nitride 及 Zirconium cyano-nitride を添加したる實驗の結果を發表した。彼は單に N₂ のみにてはその鍛造品の結晶粒度を十分微細化すること不可能にして、N₂ 添加高 Cr 鋼、普通高 Cr 鋼及 Titanium cyano-nitride によつて N₂ を添加したる高 Cr 鋼の機械的性質を比較して、後者は抗張力及靱性が前者に優ることを示した。

然るに著者の實驗結果は同一組成の N₂ 添加高 Cr 鋼に於て抗張力及靱性は Comstock の結果より遙に高値となつた。Comstock は鋼塊の寸法を記載してゐないがこの差違は鍛鍊比の相違に基くものならずやと推察される。著者は單なる N₂ 添加フェロクロムにて製造したる高 Cr 鋼は鍛鍊後の結晶粒度微細にして 1100°C の高溫度に長時間曝露するも尙十分微細結晶粒を保持するものと見解を有する。

Krivobok¹⁴⁾ は Fe, Cr 合金に於て N₂ の Cr 鋼に及ぼす影響を次の如く述べてゐる。「N₂ は焼入硬化能及び物理的性質の改善能に於て C と良く類似し且夫に優る」、N₂ 添加 18% Cr 鋼の衝擊試驗結果を示す若干の數値を與へてゐるが 21~28% Cr 鋼に就ては

第 1 表 鍛造高 Cr 鋼の性質 (R. Franks¹¹⁾ 参照)

成 分				熱 處 理	降 伏 點 t/σ"	抗 張 力 t/σ"	伸 2" %	絞 %	アイゾット 衝 撃 値 ft-lb
Cr	C	N ₂	Ni						
22.46	0.08	0.032	—	900°C 8h 水 冷	20.76	34.65	30	66	4
22.30	0.10	0.21	—	900°C 6h "	24.11	37.95	29	66	24
22.70	0.12	0.26	1.20	" " "	29.91	55.37	23	47	37
26.20	0.14	0.045	—	900°C 8h "	25.00	37.06	26	51	2
25.66	0.12	0.30	—	900°C 6h "	24.11	37.95	30	60	13
25.09	0.10	0.29	1.56	" " "	27.68	41.97	25	50	37

何等言及して居らぬ。

實驗結果 既刊の文獻は少量の N_2 は高 Cr 鋼の組織を改良しその機械的性質を向上せしむるものなることを確認してある如く考へられる¹⁾。併し同様のことが通常鋼の結晶粒度を調製する場合に使用される元素によつても企及されるのではないかと考へられるので、 N_2 添加鋼材の製造を研究する前に先づ豫備實驗として少量の Al, Ti 及 Co 等の効果を検討することにした。

(1) **豫備實驗** 30 KW の高周波電氣爐にて 2500 g の Fe-Cr 合金 5 熔解の實驗を行つた。その基本成分は Cr=25%, C=0.15% にして直径 1" のチル型に注型した。1 本は比較用鋼塊として何も添加せず他のものは次の如き添加を行つた。即ち Co=1%, Ni=1%, Ti=1% 及 0.25% Al+20% Si にして熔解注型は一定の條件にて行ひ鋼塊は折斷して破面を調査した。何れも中心部に極小面積の自由品部分を有する粗柱狀結晶にして殆んど差違は認められず反つて比較用鋼塊の方が稍微細なる破面を示した。實驗値の價値なきものと考へられるので金屬元素の効果に關する研究は打切りとした。

(2) **熔融フェロクロムの窒素處理** N_2 高 Cr 鋼に添加する最良の方法は高周波電氣爐にて N_2 添加フェロクロムを作ることと考へられる。Alcock によれば N_2 は熔融フェロクロムによつて容易に吸収せらるゝ管にして、實驗はフェロクロム (70% Cr) に 0.7% 以上の N_2 を添加せんとして行つた。かゝる N_2 添加フェロクロムを使用すれば大より製造したる 25% Cr 鋼は略 0.25% の N_2 を含有することとなり、Franks によつて提唱されたる條件即ち Cr : N_2 = 100 : 1 を満足せしむることとなる。

最初の實驗に於ては熔融フェロクロム中に小さな Al_2O_3 管により N_2 を導入起しめした。ルツボよりの不純物の侵入及び Al_2O_3 管の破損等の爲長時間 N_2 を導入するには非常に困難を感じた。遂に比較的短時間烈しく N_2 を起しめして 0.5% の N_2 を含むフェロクロムインゴットを得た。

この N_2 添加フェロクロムを使用して Cr=25%, N_2 =0.20% の鋼塊を製造したが、鍛鍊後 900°C より水冷したるものアイゾット衝撃値は僅に 2 ft. lb., 断面の粒度も普通の 25% Cr 鋼と差異を認められなかつた。原因調査の結果 1.47% の Si が含有せられてゐた事が分り、この Si は N_2 添加フェロクロム (Si=2.38%) より賦與されたる事が判明した。従つて衝撃値が殆ど改善されざる理由は Si が強力なる γ -ループ生成元素なる爲存在する N_2 の効果を打消したるものと推定される。この點に於て熔融フェロクロムに N_2 を起しめしてこれを添加せんとする方法は不適當と考へられる。

又かゝる方法によつて添加し得る N_2 の量は極めて微量である。例へば 10 lb の装入原料に 0.7% の N_2 を添加するには常壓に於て 25 l 以上の N_2 を吸収せしむることが必要にして、 N_2 導入量は熔融物の飛散する關係もあり無限に大にすることは出来ぬ。實用し得る導入速度で行へば 25 l に對して 30~40 mn を要するものと推定される。更に N_2 ガスの大部分は吸収されずして逸散すると考へられる故、所期の N_2 を添加するには 1 h 以上も熔融状態に保持することとなり種々の不純物の混入は避けられぬ。熔融フェロクロムはルツボに對して侵蝕甚だしく、長時間熔融保持すれば決定的の Si の還元を招來する。總熔融時間 28 mn に及ぶ實驗に於てフェロクロムの Si は 3.19 に到達した。

依つて固體状態に於て N_2 を吸収せしめんとして次の實驗を行つ

た。

(3) **固體フェロクロムの窒素處理** Si 固體含有量少き次の二種類のフェロクロムにつき實驗した。

	C	Si	Al	N_2	Cr
試料 A	.05	.51	.2	.091	60.9
試料 B	.06	.63	.1	.018	65.9

試料 B の小片 6 lb を高周波爐に装入しピタゴラス管を殆ど爐底迄挿入し N_2 を通した。従つて装入物は全體純粋な N_2 雰囲気内にあることになる。送電して 1200~1400°C に 1~2 h 保持したる後 N_2 導入管を除き装入物を熔融しその儘冷却破砕した。このものについては N_2 の分析を行はなかつたがこれを使用して製造したる 25% Cr 鋼は 0.36% の N_2 を含有してゐた。

試料 A を同様にして 1.5 h 處理したものは 1.66% の N_2 含有量を示した。

その後ルツボ内で冷却したものは相當 N_2 の偏析があることが分りチル型の使用により完全に均一なる N_2 添加フェロクロムが得られる様になり、遂にフェロクロムに N_2 を添加する方法は確立せられた。即ち「破砕したるフェロクロムを 1300°C に加熱保持しつゝ N_2 を導入し約 1.5 h 保持後 N_2 導入管を表面迄引上げて装入物を熔融しチル型に注ぎ約 1100°C より水冷する。」

N_2 處理をする時の温度により製品の N_2 含有量は變化し一般に温度が高い程 N_2 含有量は大となる。本法によつて得られる N_2 添加フェロクロムの N_2 含有量は略 1.5~2.0% である。尙本法にてはルツボの侵蝕、Si の吸収等の障害を生ずることなく N_2 處理の時間を延長すれば十分含有量大なるフェロクロムを得られる。

高 Cr 試験鋼塊の製造

(1) **鋼塊の製造** 供試鋼塊は總て高周波爐にて熔解した。軟鋼及アルミニウムを配合して C を調節し之に前記のフェロクロムを配合した。軟鋼の成分は次の通り、

C	Si	S	P	Mn
.02	.10	.04	.04	.50~.70

装入物の總量は 12.5 lb にしてシリマナイト・ルツボ内にて熔解した。脱酸には少量の Mn 及びフェロシリコンを使用し次の寸法を有する鑄造のチル型に注型した。

高	さ	8"
直 徑 (頭 部)		3/2"
" (底 部)		9/4"

孔の直径 1/2" なる豫熱した耐火材懸架によつて注型し凝固後型抜して乾燥砂中にて冷却した。

(2) **25% Cr 鋼塊** Cr の濃度 25% に於ける N_2 の最大溶解量を決定する爲 N_2 量を色々變化して鋼塊を製造した。この實驗に於て N_2 添加フェロクロム及普通のフェロクロムを配合して任意の N_2 含有量を有する鋼塊が得られることを明かにした。外見上サウンドなる各鋼塊は表面を旋削検査後頭部より 1" の所にノッチを入れて折斷し内部を検査した。

第 2 表に N_2 の含有量を變化せしめたる含 Ni 及 Ni を含まざる高 Cr 鋼塊の試験結果を示す。Cr の 1/100 以上に N_2 を含む場合はアンサウンドになる傾向が認められる。この結果は Franks 及その他の研究者の成果と一致し 25% Cr 鋼に於ける N_2 の最大添加量は約 0.25% である。過剰に N_2 を添加したる鋼塊は特徴ある

第 2 表 鋼塊の化学成分

鋼塊番號	Cr	C	Si	Ni	N ₂	Cu	Mn	S	P	記 事
21% Cr 系 鋼										
X353	21.8	.04	.21	—	.26	—	—	—	—	
X370	21.0	.10	.25	—	.04	—	.52	.02	.017	サウンド
X371	21.7	.12	.24	—	.20	—	—	—	—	〃
X372	21.5	.12	.21	.56	.19	—	—	—	—	〃
X373	21.0	.07	.22	.50	.20	—	—	—	—	アンサウンド
X374	21.0	.12	.22	.50	.24	—	—	—	—	〃
X375	21.0	.12	.50	.50	.24	—	—	—	—	〃
X377	21.0	.12	1.0	.50	.24	—	—	—	—	〃
X378	21.1	.10	.27	.55	.20	—	.53	.024	—	
X379	21.2	.12	.28	—	.19	.66	—	—	—	サウンド
X387 R	20.5	.12	.30	.57	.21	—	—	—	—	アンサウンド (極軽微)
X388 R	21.0	.10	.30	1.0	.20	—	—	—	—	アンサウンド (甚大)
X391	20.6	.19	.28	.56	.29	—	—	—	—	〃
X390	—	—	—	—	.22	—	—	—	—	〃
23% Cr 系 鋼										
X385 R	22.9	.11	.35	1.04	.27	—	—	—	—	平 頭
X399	23.4	.15	.38	.95	.31	—	—	—	—	サウンド
X398	24.0	.16	.35	.96	.34	—	—	—	—	アンサウンド
X405	23.4	.15	.21	—	.08	—	—	—	—	サウンド
X406	22.5	.15	.27	—	.22	—	—	—	—	〃
X407	23.3	.16	.23	1.07	.05	—	—	—	—	〃
X408	23.7	.15	.26	1.11	.25	—	—	—	—	〃
25% Cr 系 鋼										
X356	26.0	.14	.26	1.07	.37	—	—	—	—	サウンド
X216	26.0	.14	1.00	—	.24	—	—	—	—	〃
X350	24.0	.06	.25	—	.18	—	—	—	—	〃
X351	25.0	.07	.26	—	.20	—	—	—	—	〃
X354	25.1	.10	.25	—	.36	—	—	—	—	アンサウンド
X355	24.4	.14	.24	1.04	.28	—	—	—	—	サウンド
X357	25.0	.13	.26	—	.11	—	.53	.021	.04	〃
X358	24.7	.13	.26	1.09	.12	—	—	—	.039	〃
X359	24.9	.12	.43	—	.13	(Al.50)	—	—	.038	サウンド
X360	24.8	.10	.28	1.13	.24	—	—	—	—	〃
X361	24.9	.07	.28	—	.31	—	—	—	—	〃
X362	24.9	.14	.28	1.14	.29	—	.64	—	—	〃
X368	25.2	.11	.27	1.12	.24	—	.67	.022	.022	〃
X367	25.2	.12	.26	.61	.25	—	—	—	—	〃
X376	25.6	.09	.27	—	.21	1.26	—	—	—	〃
X380	24.4	.14	.24	1.04	.29	—	—	—	—	アンサウンド
X381	25.0	.13	.25	1.0	.25	—	—	—	—	〃
X383	24.3	—	.09	—	.33	—	—	—	—	〃
27~28% Cr 系 鋼										
X332	27.0	.11	—	—	.07	—	—	—	—	サウンド
X335	27.1	.10	.83	—	.07	—	—	—	—	〃
X349	27.1	.28	1.47	—	.20	—	—	—	—	〃
X352	27.0	.07	.28	—	.19	—	—	—	—	〃
X400	27.7	10~12	.38	.97	.33	—	—	—	—	〃
X401	27.8		.33	—	.06	—	—	—	—	〃
X402	27.8		.33	—	.32	—	—	—	—	〃
X403	27.8		.37	1.17	.06	—	—	—	—	〃
X409	27.1		.29	1.73	.09	—	—	—	—	〃
X410	27.1		.29	1.80	.33	—	—	—	—	〃

大きな輝ける放射状ブローホールを示す。

鑄造状態にては、N₂の有無により破面粒度に大なる差異は認められぬ。(第2表)

(3) 25% Cr 鋼塊の鍛錬 研究の初期に於ては鍛錬温度は 1200

~950°C とした。ある時には更に低温迄行つた。高温にては加工容易なるも 1000°C 以下にては非常に堅くなり鍛錬困難となる。

高 Cr 鋼は高温に於て結晶粒成長が速かなる爲たと N₂ 添加鋼塊と雖も低温にて鍛錬の方が結晶粒微細なる試験片を得らるべ

しと考へ、従つて可及的に低溫にて鍛鍊したが 1000°C 以下では十分に注意しても尙内部割れを完全に防止することは出来なかつた。但しかゝる鍛造品の断面は極めて微細にして略纖維狀を呈した。

其の後は鍛鍊溫度(打上り溫度を含む)を 1200~1100°C に限定しサウンドインゴットは決して鍛鍊疵を生ぜざることを確めた。供試材は總て次の鍛造要領によつた。即ち smith fire にて約 3/4 時間豫熱後、600 回毎分の Swaging machine にて 7/8" 棒に鍛造

し標準の抗張及角型、丸型アイゾット衝擊試験片を採取した。又棒の底端から 3~4" を採取して長さ約 20", 直徑 3/8" 及 1/2" の棒を壓延した。表面を旋削したるインゴットの直徑は約 2" なる故其の鍛鍊度を直徑の比にて示せば次の如くなる。

7/8" 棒	2.3 : 1
1/2" "	4.0 : 1
3/8" "	5.3 : 1

第3表 21% Cr 鋼の衝擊値に及ぼす熱處理の影響 (3/8" 棒材)

鋼塊番號	Cr	C	N ₂	Ni	熱處理	備考	衝擊値 ft. lb	顯微鏡組織
X370	21.0	10	40	—	900°C × 2 h 水冷	—	6.3	F, 微細炭化物粒狀析出
					1000 × " "	—	2.5	
					1100 × " "	—	2.4	
					1200 × " "	—	5.7	
X371	21.7	12	20	—	900 × " "	—	15.0	粗大 F + 少量の A, 粒狀炭化物析出
					1000 × " "	—	9.1	
					1100 × " "	—	10.0	
					1200 × " "	—	10.5	
X378	21.1	10	20	55	900 × " "	—	4.5	F, 微細炭化物或は窒化物析出
					1000 × " "	—	13.8	
					1100 × " "	—	19.8	
					1200 × " "	—	15.3	
X379	21.2	12	19	—	900 × " "	Cu=0.66	3.9	F + A, A は分解して M となる
					1000 × " "	—	9.9	
					1100 × " "	—	10.8	
					1200 × " "	—	12.0	

第4表 23% Cr 鋼の衝擊値に及ぼす熱處理の影響 (3/8" 棒材)

鋼塊番號	Cr	C	N ₂	Ni	熱處理	備考	衝擊値 ft. lb	顯微鏡組織
X405	23.5	.15	.08	—	900°C × 2 h 水冷	—	4.2	F, 粒狀炭化物析出
					1000 × " "	—	1.8	F, 粗粒狀炭化物析出
					1100 × " "	—	1.5	粗大 F, 炭化物析出
					1200 × " "	—	5.4	F80% + A20%, F 中に炭化物析出
X406	22.53	.15	.224	—	900 × " "	—	7.9	F, 粒狀炭化物或は窒化物析出
					1000 × " "	—	6.3	F80% + A20%, 粒度微細
					1100 × " "	—	37.5	F50% + A50%, 粒度中庸
					1200 × " "	—	27.0	F26% + A40%
					400 × 1 空冷	焼戻	40.0	F50% + A50%
					600 × " "	"	13.5	F50% + A50%, 粒界明瞭
					800 × " "	"	3.0	F, 粒界及粒内に粗大析出物
X407	23.35	.16	.05	1.07	900 × 2 水冷	—	6.3	F, 炭化物析出
					1000 × " "	—	1.9	F95% + A5%, F 中に微量の炭化物析出
					1100 × " "	—	3.9	F90% + A10%, 粒界及粒内に微細炭化物析出
					1200 × " "	—	11.1	F70% A30%, F 中に微量の析出物
X408	23.7	.15	.25	1.11	400 × 1 空冷	焼戻	5.1	F + A (少量), F 中に粒狀炭化物及針狀析出物
					600 × " "	"	3.6	同上, 但針狀析出物なし, 粒界明瞭
					800 × " "	"	2.3	粗大 F, 粒界及粒内に炭化物析出
					900 × 2 水冷	—	10.5	F40% + A60%, 粒度微細
X408	23.7	.15	.25	1.11	1000 × " "	—	33.0	F50% + A50%, 粒度中庸, 時に双晶
					1100 × " "	—	105.7	F40% + A60%, 粒度中庸
					1200 × " "	—	80.4	F50% + A50%, 粒度微細
					400 × 1 空冷	焼戻	105.0	F40% + A60%, F 中に微細析出物, 粒界粗大
					600 × " "	"	48.0	同上, F 中に粗大析出物, 粒界に炭化物或は窒化物析出
					800 × " "	"	13.2	

第 5 表 25% Cr 鋼の衝撃値に及ぼす熱処理の影響 (特記せるもの以外は 3/8" 棒材)

鋼塊番號	Cr	C	N ₂	Ni	熱 處 理	備 考	衝撃値 ft. lb	顯 微 鏡 組 織	
X357	25.0	.13	.11	—	鍛鍊の儘	—	2.1		
					"	7/8", 丸型	1.75		
					900°C×8h 水冷	—	4.9	粗大 F, 粒狀炭化物或は窒化物析出	
					"	7/8", 丸型	2.0		
					1150×1	"	—	2.4	E80%+A20%, 粒狀炭化物或は窒化物析出
X361	24.9	.08	.31	—	1250×1	"	—	7.5	同上, F 中に微細析出物
					900×2	"	—	19.5	F, 微細炭化物或は窒化物析出
					1100×"	"	—	4.0	F70%+A30%, F 中に炭化物或は窒化物析出
					1150×1/2	"	—	5.8	F50%+A50%, 粒度中庸
					1250×2	"	—	22.8	F60%+A40%, 可なり粗粒, F 中に析出物
					"	"	1/2", 丸型	4.2	同上, 粗粒, F 中に析出物多し
					400×1	空冷	焼戻	45.0	F50%+A50%, 可なり粗粒
X358	24.7	.13	.16	1.09	1125°C×1/2h 水冷後	"	—	9.7	同上, A 中に双晶あり, F 中に析出物殆どなし, 粒界粗大
					"	"	—	6.0	F, 粒界に析出物凝集
					鍛鍊の儘	—	5.4		
					"	7/8", 角型	1.75		
					900×8	水冷	—	7.8	F, 粒狀炭化物或は窒化物析出
X368	25.2	.11	.24	1.12	"	7/8", 角型	2.0		
					1150×1	"	—	3.6	F75%+A25%, F 中析出物少量
					1250×"	"	—	5.9	F80%+A20%, F 中に炭化物或は窒化物析出
					400×1	空冷	焼戻	3.0	F85%+A15, 粒界に析出物
					600×"	"	"	3.6	同上, 粒界明瞭
					800×"	"	"	2.4	F+A (微量), F 中に析出物多量
					900×2	水冷	—	18.0	F, 粒狀炭化物或は窒化物析出
					1000×"	"	—	2.4	F, 少量の A 粒生成
					1100×"	"	—	103.9	
					1150×"	"	—	97.8	F50%+A50%, 粒度微細
1250×"	"	—	63.3	同上, F 中の析出物少量					
1150°C×1/2h 水冷後	400×1	空冷	焼戻	98.2	F50%+A50%, 粒度中庸				
	600×"	"	"	28.5	同上, 粒界明瞭				
	800×"	"	"	5.8	F50%+ austeno-martensite 5%				

(4) 21, 23 及 27~28% Cr 系鋼塊 少量の Ni を含有し又は含有せざる 21, 23 及 27~28% Cr 鋼塊の N₂ を添加したるものと添加せざるものを作り 25% Cr 鋼の場合に準じて鍛鍊した。

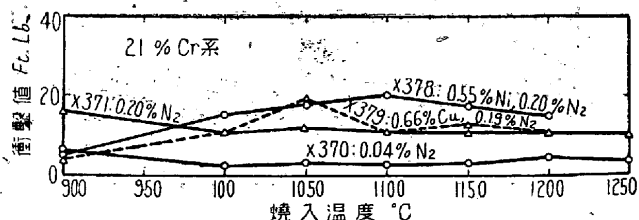
(5) 化學分析 各鍛材の略中央から試料を採取し Cr, C, Si, Mn, N₂ 及或る場合には S, P 及 Mn を分析した。N₂ の分析法は Jones 及 Morgan¹⁵⁾ によつて提唱され且彼等の N₂ 硬化の實驗に使用されたる方法に準據した。供試材の成分は第 2 表に一括表示した。

鍛材の機械的性質

(1) 衝撃試験 各鋼材につき標準角型及丸型試験片によるアイゾット衝撃試験を鍛鍊の儘及熱処理後施行した。この試験は大部分 3/8" 棒材に就て行つた。試験機は Hounsfield tensometer である。この結果は第 3~6 表に示す如く N₂ を添加したるものは熱処理, 例へば 1100~1150°C より水冷すれば相當靱性を發揮するが N₂ を添加せざるものは依然として低い衝撃値を示す。これは 23% Cr 鋼に於て特に著しく N₂ を添加せざるものは Ni の有無に關せず如何なる熱処理を行つてもその衝撃値は 7 ft.lb 以下である。然るに 23% Cr 鋼に 0.22% の N₂ を添加し適當なる熱処理をすれば衝撃値は約 45 ft.lb となり, 少量の Ni の存在に於ては 100 ft.lb 以

上に到達する。

同様のことが 25% Cr 鋼にも認められるが, 28% Cr 鋼になるとその程度が減少する。又 21% Cr 鋼に於ける N₂ の効果は 23% Cr 鋼等に比較すれば輕微である。第 3~6 圖はこの間の消息を示す。



第 3 圖 衝撃値に及ぼす焼入温度の影響

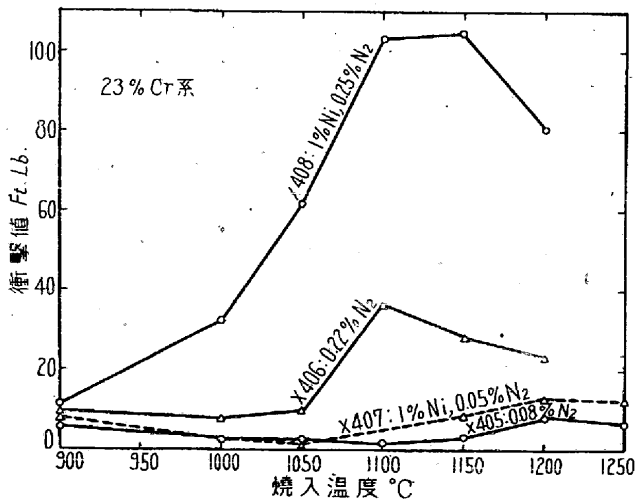
衝撃値に對する焼戻の影響 1100~1150°C 水冷により優秀なる成績を示したる N₂ 添加鋼材を撰びて焼戻試験を行つた。400°C 迄は靱性に殆ど影響を受けぬが夫以上の温度に於ては温度の上昇と共に可なり速に衝撃値の低下を示し, 800°C にては全く脆化する。(第 3~6 表参照)

顯微鏡的所見によればオーステナイトからマルテンサイトへの分

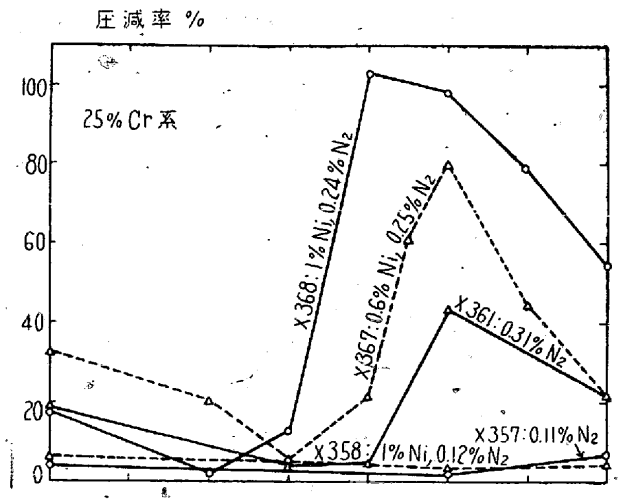
第6表 27~28% Cr の衝撃値に及ぼす熱処理の影響 (3/8" 棒材)

鋼塊番號	Cr	C	N ₂	Ni	熱處理	備考	衝撃値 ft. lb	顯微鏡組織
×401	27.8	※	.06	--	900°C×2h 水冷	--	3.0	粗大 F, 炭化物析出
					1000× " "	--	.9	
					1100× " "	--	.9	粗大 F
					1200× " "	--	.9	
×402	27.8	※	.32	--	900× " "	--	1.8	F, 粒狀炭化物或は窒化物多量析出
					1000× " "	--	1.5	
					1100× " "	--	.9	F, 粒狀炭化物或は窒化物析出
					1200× " "	--	2.1	
×346	27.1	.28	.20	--	1150× " "	--	1.9	
×403	27.8	※	.06	1.17	900× " "	--	4.2	粗大 F, 炭化物析出
					1000× " "	--	1.5	
					1100× " "	--	1.2	粗大 F, 粒界及粒内に炭化物析出
×400	27.7	※	.33	.97	900× " "	--	5.4	
					1000× " "	--	6.0	
					1100× " "	--	6.0	
					1150×1/2 "	--	48.0	F50%+A50%, 粒度微細
					1200×2 "	--	17.4	
					400×1 空冷	焼戻	37.5	同上, F 中に微量の析出物
					1150°C×1/2h 水冷後		600× " "	"
×410	27.1	※	.33	1.80	800× " "	--	4.2	F, 炭化物或は窒化物析出
					900×2 水冷	--	6.0	同上
					1000× " "	--	8.1	
					1100× " "	--	13.8	F60%+A40%, 粒度微細
					1150× " "	--	89.1	F50%+A50%, 粗粒
					1150×1/2 "	--	109.0	同上, 粒度中庸
					400×1 空冷	焼戻	72.0	F50%A50%, 粒界粗大
1150°C×1/2h 水冷後		600× " "	"	30.6	同上			
				800× " "	"	5.2	F70%+A30% (austeno-martensite)	

註: ※印は C 約 0.1%



第4圖 衝撃値に及ぼす焼入温度の影響



第5圖 衝撃値に及ぼす焼入温度の影響

解が相當進行してゐることが認められる。

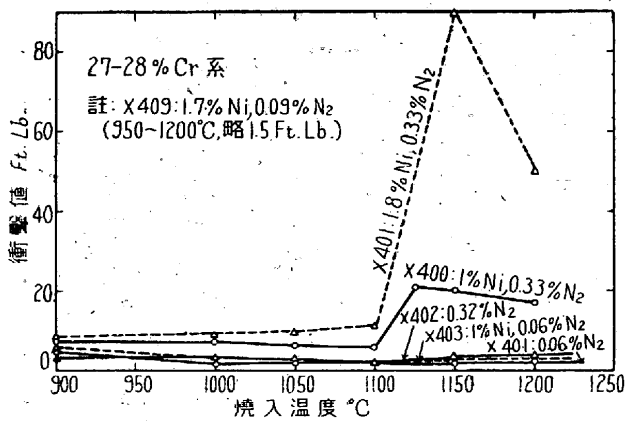
(2) 抗張試験 抗張試験は 3/8" 棒材は Hounsfield tensometer にて, 1/2" 棒材は Avery machine にて行つた。兩機の成績は一致し N₂ 添加鋼材は一般に優秀なる成績を示した。特に伸及断面収縮は良好である。

23, 25 及 27~28% Cr 鋼は焼入温度 1100~1200°C の場合は 900°C の場合に比較して延性の向上顯著である。併し抗張試験に於

て認められる N₂ の効果は衝撃試験に於ける程目覺しくはない。

23 及 25% Cr 鋼に N₂ 及 Ni を添加し高温より水冷すればステブライト級の Ni-Cr オーステナイト鋼に匹敵する機械的性質を示す。例へば X408 は 1125°C 水冷により抗張力約 50 t/0", 伸 58~70%, 断面収縮 58~66% を示した。

N₂ を添加せざるものは極めて脆く例へば X409, X401 及 X405 の如きは高温より水冷したる場合に最悪となつた。これは結晶粒成



第6圖 圖衝撃値に及ぼす焼入温度の影響

長を阻止すべき N₂ が存在せざる爲と考へられる。

顕微鏡組織 23, 25 及 27~28% Cr 鋼にては大體同様なる組織上の變化を認めらるゝ故 23% Cr 鋼を以て之を代表して詳述する。

23% Cr 鋼 ×408 (N₂=0.25, Ni=1.11) は前述の如く適當なる熱處理により優秀な機械的性質を示すものにして第7圖は 1100°C 水冷の組織を示す。これはオーステナイト及フェライトの二相より成るものと思はれる。更に擴大すればその一相はオーステナイトの特徴たる双晶を含有してゐることが分る。この双晶は適當なる腐蝕により容易に検出される。これを低温 (Franks¹¹) の推奨したる

900°C) より焼入すれば大部分フェライト (炭化物析出) にして少量のオーステナイト (マルテンサイトに分解す) を含む組織となる。これは第9圖に示す。

900°C よりの焼入によりオーステナイト及マルテンサイトの出現するや否やはその熱處理履歴に關係するものにして、原の鍛材は斷面積小にして 1150°C から十分速に冷却してゐる故常温にて若干のオーステナイトを保有してゐる。これが 900°C に於ける第2の熱處理によつて分解して第9圖の如き組織を呈せるものと思はれる。

若しも X408 を 1100°C (α+γ) より水冷後焼戻すれば如何なる變化が認められるか? 400°C 焼戻では殆ど變化なく α+γ である。600°C 焼戻ではフェライトの中に超顯微鏡的析出物を生じ且粒界は粗大となる。800°C 焼戻の場合は第10圖に示す通りでフェライトの中の析出物は兩條の如く、オーステナイトはマルテンサイトに分解し且粒界の炭化物は良く認められる。

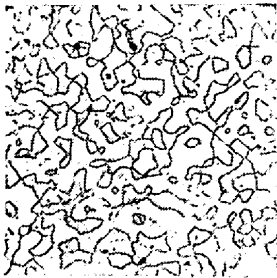
X405 (N₂=0.08) を 1100°C より水冷すれば第11圖の如く主としてフェライトの大結晶粒より成り、炭化物の析出及オーステナイトと考へられる小結晶粒を含む。

900°C より水冷すれば第12圖の如くフェライト及炭化物となる。

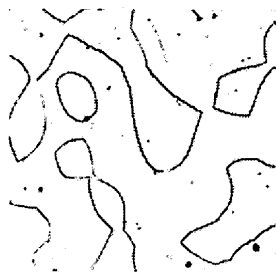
X406 (N₂=0.224) を X408 と比較すれば Ni の效果を確認することが出来る。1100°C 焼入により ×408 の場合の如く二相となるが、900°C 水冷處理にては第13圖に示す如くフェライト及炭化物となる。600°C 以上で焼戻すれば X408 の場合と同様の變化

第7表 抗張試験に於ける熱處理の影響 (3/8" 棒材)

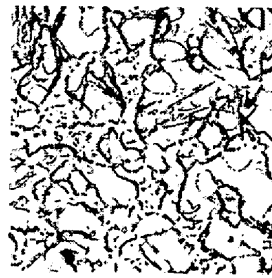
鋼塊番號	Cr	C	N ₂	Ni	熱處理	降伏點	抗張力 t/コ"	伸%	斷面絞%
X 370	21.0	.10	.04	—	1100°C×2h 水冷	28.0	35.0	10	10
					900×2 "	20.0	29.8	32	62
X 378	21.1	.10	.20	.55	1100×2 "	21.0	61.0	30	15
					900×2 "	24.2	41.7	25	54
X 405	23.4	.15	.08	—	1125×2 "	30.6	38.2	6	2
					900×2 "	24.0	34.4	33.3	60.1
X 406	22.5	.15	.225	—	1125×2 "	28.0	49.5	30	47
					900×2 "	22.3	37.9	27	53
X 407	23.3	.16	.05	1.07	1125×2 "	27.0	36.2	30	50
					900×2 "	22.7	32.5	30	65
X 408	23.7	.15	.25	1.11	1125×2 "	31.0	52.5	76	58
					900×2 "	32.6	60.0	35	40
X 357	25.0	.13	.11	—	1150×2 "	29.5	42.4	23	46
					900×2 "	22.0	33.0	31	65
X 358	24.7	.13	.126	1.09	1150×2 "	32.0	42.2	25	44
					900×2 "	25.0	35.5	29	55
X 361	24.9	.07	.31	—	1150×2 "	32.5	48.0	40	62
					900×2 "	24.4	37.6	30	60
X 362	24.9	.14	.29	1.14	1150×2 "	30.2	47.0	50	63
					900×2 "	25.6	40.5	32	50
X 367	25.2	.12	.25	.16	1150×2 "	29.2	46.0	33	52
					900×2 "	26.6	38.0	32	56
X 401	27.8		.06	—	1150×2 "	30.0	31.0	3	3
					900×2 "	22.0	31.3	14	8
X 409	27.1		.09	1.73	1150×2 "	35.0	40.0	5	3
					900×2 "	25.5	35.0	29	57
X 400	27.7		.33	.97	1150×2 "	34.2	50.2	34	44
					900×2 "	22.7	40.6	26	55
X 410	27.1		.33	1.80	1150×2 "	38.9	50.7	41.2	56
					900×2 "	32.6	43.3	24.6	48



第 7 圖
X408 (Cr=23.7,
N₂=0.25, Ni=1.11)
1100°C 水冷
×200



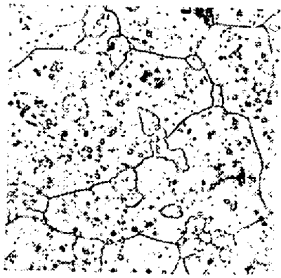
第 8 圖
X408
1100°C 水冷
×850



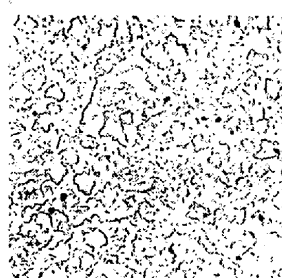
第 9 圖
X408
900°C 水冷
×800



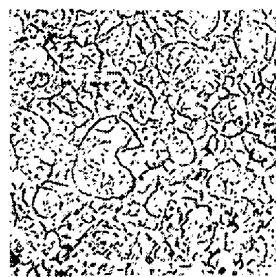
第 10 圖
X408
1125°C 水冷後
800°C 空冷
×500



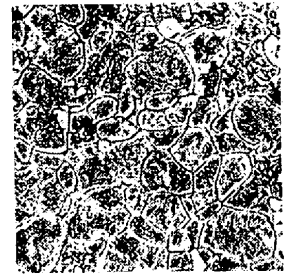
第 11 圖
X405 (Cr=23.5,
N₂=0.08)
1100°C 水冷
×500



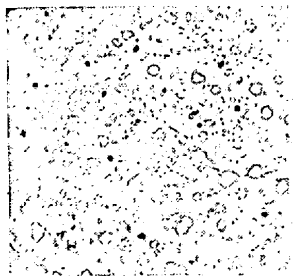
第 12 圖
X405
900°C 水冷
×200



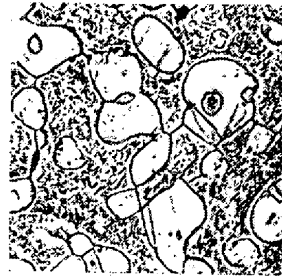
第 13 圖
×406 (Cr=22.5
N₂=0.224)
900°C 水冷
×500



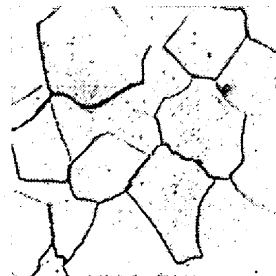
第 14 圖
×406
1125°C 水冷後
800°C 空冷
×500



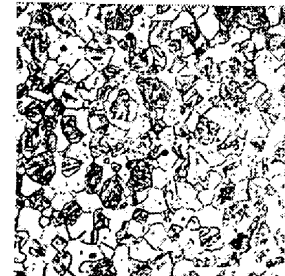
第 15 圖
X407 (Cr=23.4,
N₂=0.05, Ni=1.07)
1100°C 冷水
×500



第 16 圖
×368 (Cr=25.2,
N₂=0.24, Ni=1.12)
1150°C 水冷後
800°C 空冷
×500



第 17 圖
×367 (Cr=25.2,
N₂=0.25, Ni=0.61)
1150°C 水冷
×850



第 18 圖
×371 (Cr=21.7,
N₂=0.20)
1100°C 水冷
×200

を生ずる。800°C 焼戻の場合は第 14 圖に示す如く最早オーステナイトは残存せずしてブラウナイト或はソルビテイックパーライトの如く共析型の組織となる。

×407 (N₂=0.05, Ni=1.07) 1100°C はより焼入すれば第 15 圖に示す如く粒状炭化物及小オーステナイト粒を含む大フェライト結晶粒となる。これは ×405 (N₂=0.08) と甚だ類似し 900°C 焼入により第 12 圖の如くフェライト及炭化物の組織となる。

その他の鋼材 25 及 27~28% Cr 鋼も 23% Cr 鋼と同様な組織の變化を示す。例へば第 10 圖と第 16 圖を對照とすれば夫々 1125°C 及 1150°C より焼入後 800°C 焼戻による分解析出の狀況を比較することが出来る。

N₂ 添加鋼材を 1100~1150°C より焼入すれば比較的結晶粒度微細なるフェライト及オーステナイトの二相組織となるが、若し空冷

すれば可なり脆くなることは既述の通りである。この脆化したものの組織は低倍率の顯微鏡で見ればフェライト及オーステナイトよりなり水冷したる靱性大なるものと區別されぬ。併し高度に擴大すれば結晶粒間に膜或は粒状の脆き析出物を検出することが出来る。かかる結晶粒界の差異は第 8 及 7 圖を對照とすれば明らかにして靱性大なるものは第 8 圖の如く明載なる粒界を呈し、脆化したるものは第 17 圖の如く鋸齒状且太き粒界を呈す。

N₂ 添加 21% Cr 鋼は高温度より水冷したる場合純フェライト及オーステナイトの二相とならずして第 18 圖に示す如くフェライト及オーステナイトマルテンサイトになる。

顯微鏡組織摘要 一般に純フェライト及オーステナイトの二相組織は次の條件の下に於てのみ生ずるものである。

- 1) α+γ 域なる高温度より水冷す

2) Cr の 1/100 程度の N_2 を含有せしむ

3) Cr の濃度は 22% 以上なること

N_2 は高温に於て $\alpha + \gamma$ 域を生ぜしむる點に於て C と等しき作用を營むものである。 N_2 或は C の含有量少き高 Cr 鋼はその固相線以下常溫迄に何等相の變化を生ぜざるものと考へられる。

N_2 は高 Cr 鋼の結晶粒度を微細化する効果甚だ顯著にして、若し N_2 が存在せざる場合は高温に於ては著しく結晶粒度の粗大化する傾向がある。

純フェライト及オーステナイトの二相組織を呈する鋼を再加熱する場合 400°C 迄は殆ど變化を認められぬが、400~800°C に於てオーステナイトの分解が起りフェライト中に炭化物或は窒化物が析出する。

N_2 添加高 Cr 鋼中の Ni はオーステナイトを安定ならしめ焼戻により之がマルテンサイトへの分解を抑制する。

その他の實驗結果

1. 酸化試験 1100°C に於ける 3~7 日間の酸化試験の結果にては N_2 添加せるものも然らざるものも何等差異を認められぬ。

2. 結晶粒度 酸化試験に供したる試料の破断面を見ると N_2 添加したるものは殆ど結晶粒の成長を示さず、一方 N_2 添加をせざるものは Ni の有無に關せず可なり著しく結晶粒粗大化を示した。

例へば $\times 408$ ($N_2 = 0.25, Ni = 1.1$) は 3~7 日間、1100°C に加熱したる後 90° 以上屈曲するも何等龜裂を生ぜざるに反し、 $\times 407$ ($N_2 = 0.05, Ni = 1.07$) は同様の加熱處理後は極めて脆弱である。

即ち 23~28% Cr 鋼に於て Cr の 1/100 の N_2 を添加し且少量の Ni が存在すれば 1100°C $\times 7$ 日の加熱後も尙韌性を保有する。

3. 腐蝕試験 25% Cr 鋼につき 25% NH_4Cl 沸騰液による腐蝕試験を行つた、 $\times 357$ ($N_2 = 0.11, Ni = \text{nil}$)、 $\times 368$ ($N_2 = 0.24, Ni = 1.1$) を試料として 1125°C $\times 2$ h 及 875°C $\times 8$ h 加熱後水冷した。尙比較の爲 18~8 不銹鋼を 1100°C より水冷したるものに就て試験した。試験の結果兩 Cr 鋼共 1125°C より水冷のものは十分 18~8 不銹鋼に匹敵し $\times 368$ は $\times 357$ より稍優る。875°C より水冷のものは耐蝕性は相當劣化し $\times 357$ は特に著しい。

25% HNO_3 沸騰液による試験結果は N_2 添加 25% Cr 鋼 (Ni 存在) の耐蝕性は少くとも 18~8 不銹鋼以上なることを示した。

4. 被削性及加工性 N_2 添加高 Cr 鋼の被削性は良好にしてネジ切り操作等容易なる故特に小物部分品の製作に適す、加工性も亦良好にして細線及薄板等の製作容易である。

結 論

實驗の結果 Franks によつて提唱されたる如く、 N_2 は高 Cr 鋼の粗大結晶を微細化する上に於て極めて有效なることを確認し尙外に澤山の新事實を發見した。

1. 21~28% Cr 鋼に N_2 を添加する方法を開始した。

これは N_2 添加フェロクロムの製造法に係り、低炭素 70% フェロクロムを N_2 氣流中にて 1300~1400°C に加熱保持し N_2 を十分吸収せしめたる後熔融する。この N_2 添加フェロクロムをアルムコ鐵、軟鋼及普通のフェロクロム等と配合して高周波爐にて熔解する。

2. 出来上り鋼塊に於ける N_2 量は大體含有 Cr 量の 1/100 以下にしないとアンサウンドインゴットになる。

3. N_2 添加高 Cr 鋼の機械的性質を向上せしめる爲には熱處理

として 1100~1200°C 水冷が必要にして本熱處理により衝擊値は著しく増加する。Franks の提唱せる 900°C 水冷は効果が少い。又高温より焼入すれば抗張試験の諸成績も向上する。

4. Cr=22.5~28, Ni=0.5~1.5, $N_2 = Cr$ 1/100 なる場合最上の成績を現す。

5. 1100~1200°C よりの焼入にて好結果の得られる理由はこの溫度に於て $\alpha + \gamma$ 域が存在する爲と考へられる。この溫度より水冷すればフェライト及オーステナイトの二相組織となる。 N_2 添加をせざるものはその溫度に於て α (δ) のみにしてオーステナイトを生ぜず従つて相の變化なく熱處理による性質の向上は期待されぬ。この結論は顯微鏡検査及 X 線試験の結果と一致した。

6. 耐蝕性に於て、適當なる熱處理を施せるこれらの高 Cr 鋼は 18~8 不銹鋼に比し、25% NH_4Cl 沸騰液に對しては同等にして 25% HNO_3 沸騰液に對しては卓越する。

7. N_2 添加によりその展延性は極めて大となり冷間壓延により繊細なる薄板となし得る。

8. N_2 は高 Cr 鋼の耐酸化性に影響なく、高温に於ける結晶粒成長は抑制する。

參 照 文 獻

- 1) Krivobok, V. N: Metal Progress, 1938, vol. 34, July, p. 47.
- 2) Treitschke, W. and G. Tammann: Zeitschrift für anorganische Chemie, 1907, vol. 55, p. 402.
Jänecke, E.: Zeitschrift für Elektrochemie, 1917, vol. 23, p. 49.
Monnartz, P.: Metallurgie, 1911, vol. 8, p. 161.
Bornemann, K.: Metallurgie, 1912, vol. 9, p. 345.
- 3) Pakulla, E. and P. Oberhoffer: Berichte der Fachausschusse des Vereins deutscher Eisenhüttenleute, 1925, No. 68.
- 4) Vege sack, A. von: Zeitschrift für anorganische Chemie 1926, vol. 154, p. 30.
- 5) Adcock, F.: Journal of the Iron and Steel Institute, 1931, No. II., p. 99.
- 6) Bain, E. C.: Transactions of the American Society for Steel Treating, 1926, vol. 9, p. 9.
- 7) Oberhoffer, P. and H. Esser: Stahl und Eisen, 1927, vol. 47, p. 2021.
- 8) Kinzel, A. B.: American Institute of Mining and Metallurgical Engineers, 1928, Technical Publication No. 100.
- 9) Maurer, E. and H. Nienhaus: Stahl und Eisen, 1928, vol. 48, p. 996.
- 10) Krivobok, V. N. and M. A. Grossmann: Transactions of the American Society for Steel Treating, 1938, vol. 18, p. 1.
- 11) Franks, R.: Transactions of the American Society for Metals, 1935, vol. 23, p. 968.
- 12) Adcock, F.: Journal of the Iron and Steel Institute, 1926, No. II., p. 117.
- 13) G. F. Comstock: Metal Progress, 1938, vol. 33, Mar., p. 269.
- 14) Krivobok, V. N.: Transactions of the American Society for Metals, 1935, vol. 23, p. 1.
- 15) Franks, R.: Iron Age, 1933, vol. 132, Sept. 7, p. 10.
Norwood, S. M.: Canadian Chemistry and Metallurgy, 1934, vol. 18, No. 2, p. 36.
- 16) Jones, B. and H. E. Morgan: Iron and Steel Institute, Carnegie Scholarship Memoirs, 1932, vol. 21, p. 39.
- 17) Jones, J. A.: Metallurgist, 1936, vol. 10, Feb., p. 109.