

含窒素高 Mn-Cr 鋼の研究

(日本鐵鋼協會第 35 回講演大會, 昭 23, 4 於東京)

出口喜勇爾*

STUDY ON THE HIGH Mn-Cr STEELS CONTAINING NITROGEN

Kiyoji Deguchi

Synopsis :

we studied the micro-structure, hardness and shock value of high Mn-Cr-V-N steels containing various amounts of N, V and C, after various heat-treatments. When we melted the samples (8kg ingot) by the laboratory high frequency electric furnace by charging the nitrogenized electrolytic manganese for the mother alloy of nitrogen, we could obtain the sound ingots if the nitrogen was added less than about 0.2%, but the bath boiled and the ingots have many blow holes if the nitrogen was added moreover. To obtain the high precipitation hardening by the heat treatment, it is better to contain the higher amount of nitrogen, but, because of the problems of melting above described, it is necessarily to keep it less than about 0.2%. For the content of nitrogen about 0.2%, it seems most adequate to keep V content at about 0.7%. It is better to be quenched from the higher temperature from the standpoint of the hardening, but, because of the grain growth and the decrease of shock value, it must be quenched from about 1100~1150°C, and tempered at about 700°C. C content is better to be kept less than about 0.2% from the standpoint of the hardness and the shock value.

I) 緒言

含窒素鋼に関しては従来可成り研究されて居たが、最近はオーステナイト Cr-Ni 不銹鋼の Ni を少量の N によつて置換して以てこれを節約せんとする研究¹⁾が進められ、他方 Ni を含まない Mn-Cr 鋼 (Cr 約 18%, Mn 約 8% 系統) に N を適量含有せしめ、機械的性質及耐蝕性共に良好なる Cr-Mn 系不銹鋼を發見せんとする研究²⁾が行はれた。所が戦時中 Ni を含まずして高温匍匐強度の少しでも高い耐熱鋼を要求する事誠に熾烈なるものがあり、かゝる目的に應ずる爲の諸研究の結果、高 Mn-Cr-V 鋼に N を添加する時は高温匍匐強度を高める事が出来ると云はれた³⁾。然しこの鋼の製造法、性質等に関しては検討すべき點が未だ甚だ多い。本報告も著者が上記の要求に應じて行つた研究結果を纏めたものである。

II) 試料の調製

高 Mn-Cr 鋼に N を添加するには大體 2 つの方法がある、即 Cr 鐵に高温又は熔融状態 (大體 1200°C 以上)

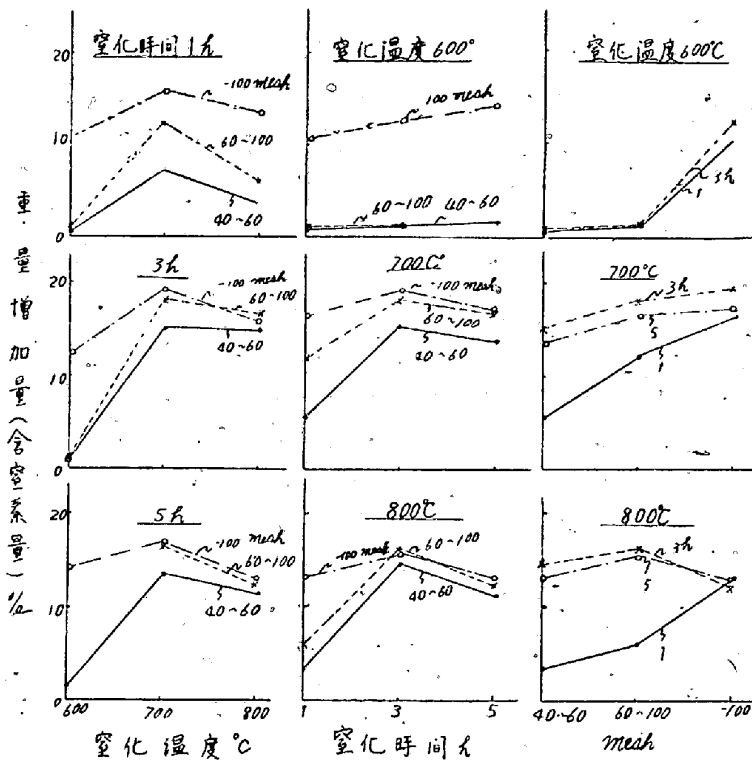
で N ガスを吹込むか、或は電解 Mn, Cr 鐵を適當に粉碎し NH₃ 氣流中にて適當温度 (後述の如く大約 700°C) に加熱窒化して、N の母合金を製造するのである。又電解 Mn を空氣中で加熱しただけでも幾何かの N を吸収する。本研究に於ては正確に N 含有量を變へた試料を得る爲に、電解 Mn を NH₃ 氣流中で加熱窒化する方法を行つた。

1) 電解 Mn の窒化試験

N. Tschischewski の窒化 Mn の研究⁴⁾、西山、岩永兩氏の Mn-N 系の X 線的な研究⁵⁾ 等によつて見ても、Mn を窒化すれば相當量の N を含んだ母合金の得られる事が考へられる。

そこで電解 Mn の粒度、窒化温度及同時間の影響を見る爲に、電解 Mn を粉碎して 40~60, 60~100, 100~150 mesh の 3 種の粒度に篩ひ分け、これを分析用ボートに約 2mm 厚さに敷きつめ、600, 700 及 800°C にそれぞれ 1, 3, 5h 窒化した場合の重量増加を測定した。第 1 圖はその結果を示す。尙これらの試料の全部に就ては行へなかつたが、その主なものに就き實際の N 含有量を

* 日本特殊鋼株式會社



第 1 圖

分析* した所、重量増加量は殆ど大部分N量であつた、例へば重量増加量最大の 19.4% は 16.66% N と 2.5% O とより成り、若干は酸化された事を知る。

事は出来なかつた。

この様にして熔製した試料の化學成分を別表分類(1)に、又配合N量とNの分析値との關係を第2圖に示す。

試料の化學成分

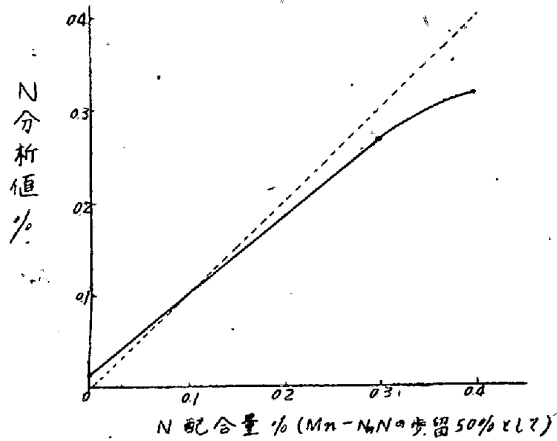
分類	No.	化 學 成 分 (%)							
		C	Si	Mn	P	S	Cr	V	N
(1)	1	0.15	1.20	15.08	0.016	0.010	11.82	0.70	0.022(0)
	2	0.18	1.20	15.51	0.015	0.012	11.82	0.74	0.052(0.05)
	3	0.19	1.28	16.48	0.018	0.012	11.82	0.75	0.090(0.10)
	4	0.20	1.24	15.51	0.019	0.010	11.99	0.74	0.171(0.20)
	5	0.16	1.34	14.97	0.017	0.013	12.15	0.77	0.271(0.30)
	6	0.18	1.14	14.65	0.019	0.012	12.34	0.75	0.320(0.40)
(2)	7	0.19	1.18	13.55	0.015	0.015	10.99	—	0.178
	8	0.16	1.29	13.30	0.013	0.021	11.32	0.32	0.152
	9	0.15	1.28	13.55	0.014	0.013	11.32	0.67	0.120
	10	0.16	1.15	13.96	0.012	0.015	11.32	1.14	0.114
(3)	11	0.15	1.28	13.55	0.014	0.013	11.32	0.67	0.120
	12	0.20	1.24	15.51	0.019	0.010	11.99	0.74	0.171
	13	0.29	1.26	15.00	0.022	0.024	10.99	0.66	0.161
	14	0.38	1.28	15.21	0.027	0.014	11.14	0.50	0.128

() 内は配合量

* 以下Nの分析には真空熔融法及濕式簡易迅速定量法⁶⁾を併用した、兩者による分析結果には大差がないが、大體に於てその平均値をとつた。

** 舊陸海航格 イ311 としての規格は C 0.1~0.2, Si 0.8~1.2, Mn 15.0~16.0, Cr 10.0~12.0, V 0.6~0.8, N 0.15~0.20%.

N% 分析	配合					
	0	0.05	0.10	0.20	0.30	0.40
	0.022	0.052	0.090	0.171	0.271	0.320
8kg 鋼塊 縦断面						



第 2 圖

これによれば N を配合しない No. 1 に於ても 0.022% N が含有されて居り、配合 N 量が増す程分析 N 量がこれよりも著しく低下して行く事は豫想した通りである。

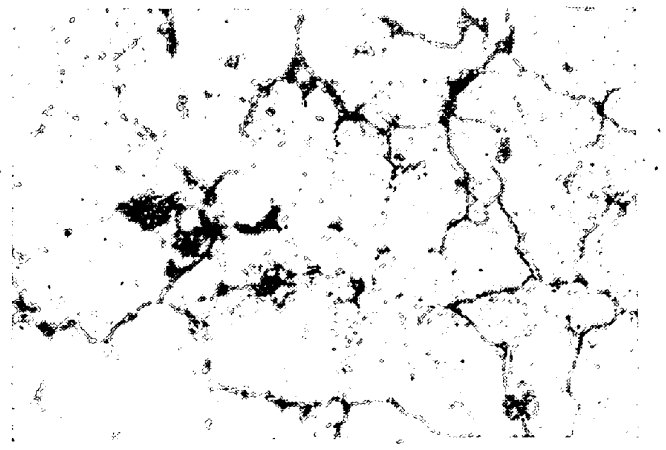
これらの鋼塊を縦方向に真二つに切斷し、その断面をマクロ腐蝕した所、樹状品の粗細に關して何れの試料に於ても大差がない。然し氣泡は第 2 圖に示す様に、N の配合量 0.2% 以下の試料では肉眼的には全然認められず、凝固に際しての湯の引き方も良好であつたが、0.3% N を配合した No. 5 では鋼塊の中心線上に相當大きな氣泡が連つて居り、凝固に際しては湯が可成り吹いた。更に 0.4% N を配合した No. 6 では、窒化 Mn 投入の際その約半量迄は熔鋼中に靜かに溶け込んで行くが、これ以上投入する時は段々と激しく吹き出し鑄型に鑄込んだ時は特にげしかつたもので、鋼塊の断面到る所に氣泡があつた。これによつて見るに、高 Mn-Cr-V 鋼に N を含有せしめるには、熔解の點からは、N 約 0.2% 迄としなければならない事を知る。

尙参考の爲に鑄造したまゝの鋼塊の周縁部より顯微鏡試料を切り出して檢鏡した、代表的に No. 6 の組織を

寫眞第 1 に示す。N 含量がこの程度に變化しても組織的には特別の異相は認められず、結晶粒度と N 量との間の一元的の關係も見られない。粒界にはオーステナイトと炭化物 (或は何か他のもの) との共晶が連続して居り、粒内では、白い部分が始めに出た相、その間に不規則な群をなして存在する薄黒く腐蝕された部分が高温で炭化物、窒化物の多く溶け込んで居る γ 相ではないかとも考へられるが、磁性的全然ない點からしてこの兩部分は共に γ で唯組織が異なるのみと思はれる。然して N が増すと薄く腐蝕された部分が増えて居る様である。

III) 試験方法

オーステナイト耐熱鋼を適當に熱處理して析出硬化を大ならしめたものは矢張り高温に於ける強さも大であるから、この點に關し含窒素高 Mn-Cr-V 鋼に就て N, V, C の影響を各種熱處理を施し



寫眞第 1, No. 6 鑄造まゝ $\times 100$

た場合に就て檢討した、即上記の N を 0~0.4% 投入した試料 No. 1~6, N 量を大約 0.15% 一定として V を 0~1.2% 程度に變化した試料 No. 7~10, 及 V を大約 0.7%, N を大約 0.15% 一定として C を 0.15~0.4% 程度に變化した試料 No. 11~14 の 8kg 鋼塊を、何れも先づ 13mm 角に鍛伸した。然る後これらを、鍛伸したまゝ及 1000~1200°C 間の 50°C 毎の各温度に 30mn

加熱空冷したもの、更に空冷したまゝ及 500~800°C 間の 50°C 毎の各温度にそれぞれ 3h 焼戻したものゝ硬度 (ロツクウェル C 150kg), シヤルピー衝撃値及顕微鏡組織を調べた。

IV) 試験結果

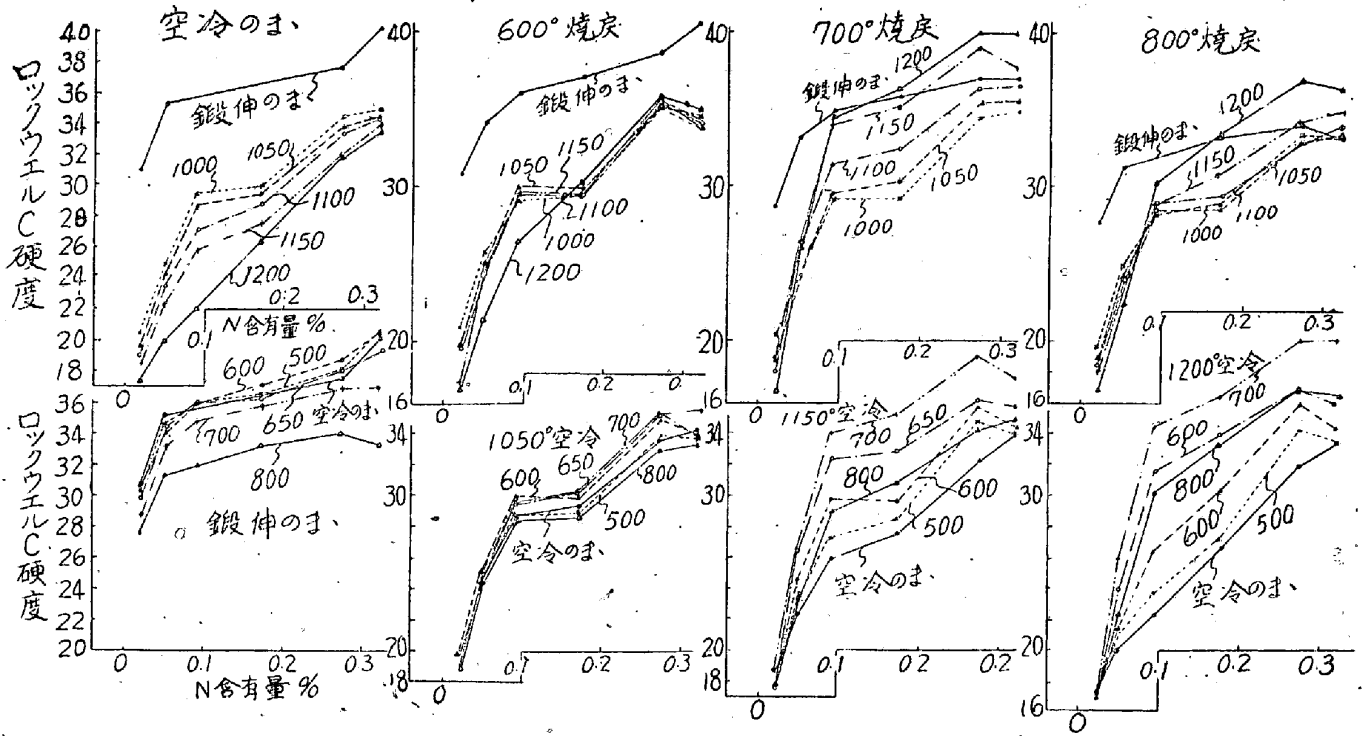
上記要領により試験した結果を簡単に述べれば次の如

くである。

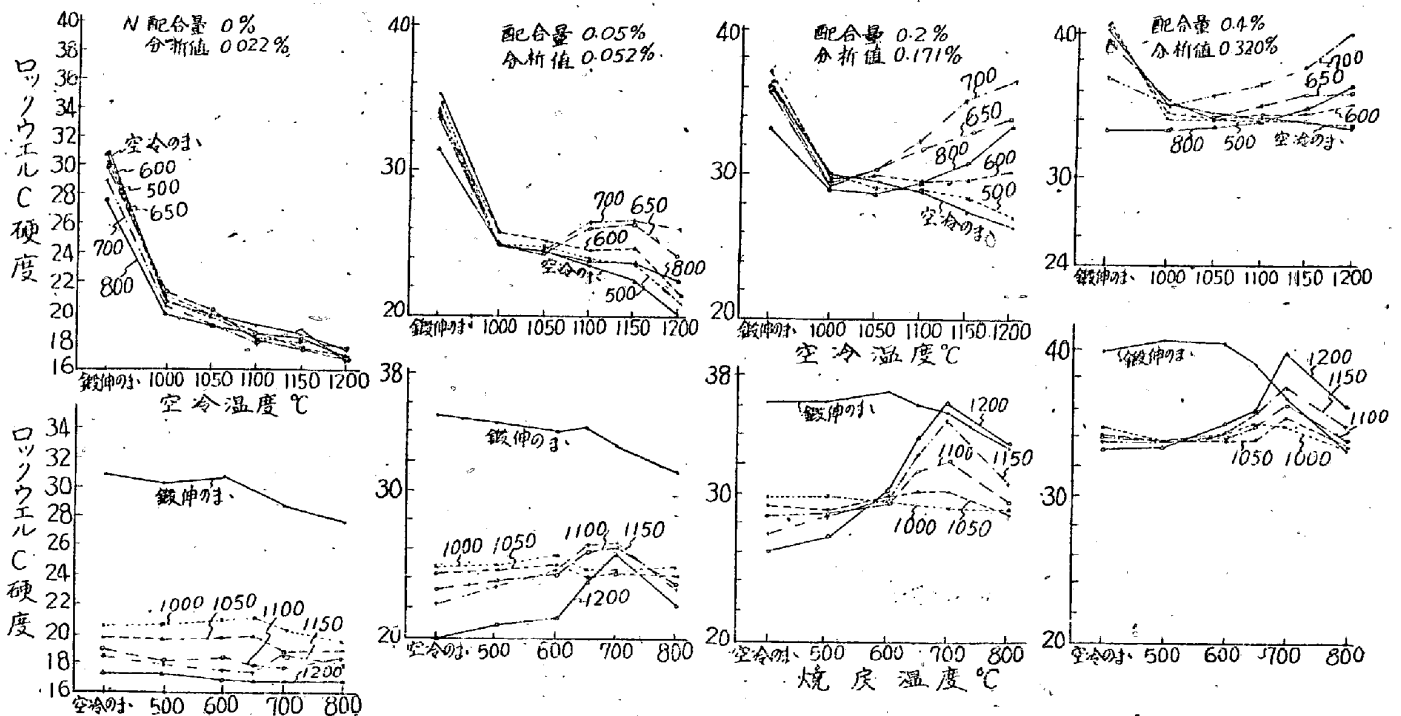
1) Nの影響

i) 硬度

同一熱処理の場合硬度に及ぼすN量の影響を第3圖に示す。これによればNが増す程硬度は増加し、その増加割合は大約 0.1% 迄は急激に、0.17% 迄は緩慢に、それ以上は再び急激となる。



第 3 圖



第 4 圖

次にN含量同一の場合の硬度に及ぼす熱処理温度の影響を第4圖に示す。これによればNを配合しない試料の硬度は、焼入温度が上昇する程少しく低下し、焼戻温度によつては殆ど影響がない。Nを配合したものの硬度

は、焼入温度 1000~1050°C では焼入温度によつても又焼入後の焼戻温度によつても大差がない、然して焼入温度が 1050°C 以上では、焼入後の焼戻温度が低い(大約 600°C 以下)ならば焼入温度上昇と共にこれより(1050°C

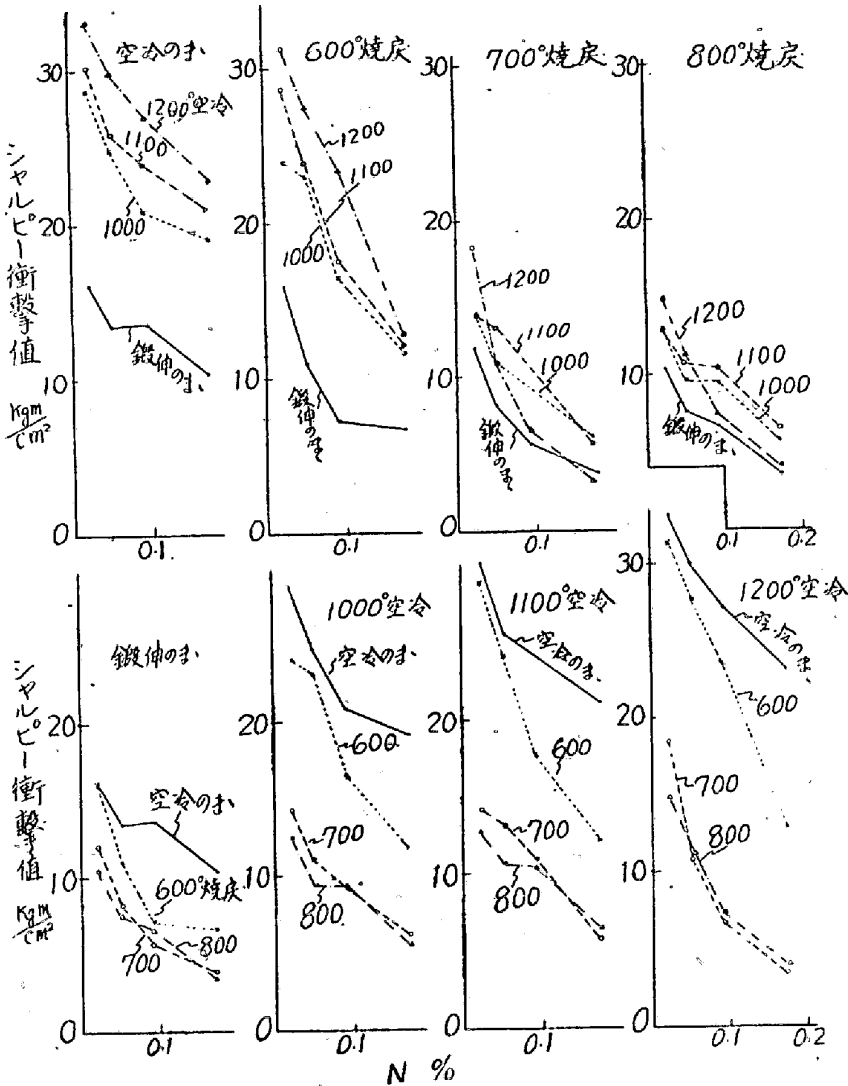
の値)も低下するか或は變化がなく、焼入後の焼戻温度が高いならば焼入温度上昇と共に増加し、その増加量は焼戻温度700°C で極大を示す。尚鍛伸したまゝのものよりも 1000°C 空冷のものゝ硬度は一般に低下するがその低下する割合はN量多いもの程概して少い。

ii) 衝撃値*

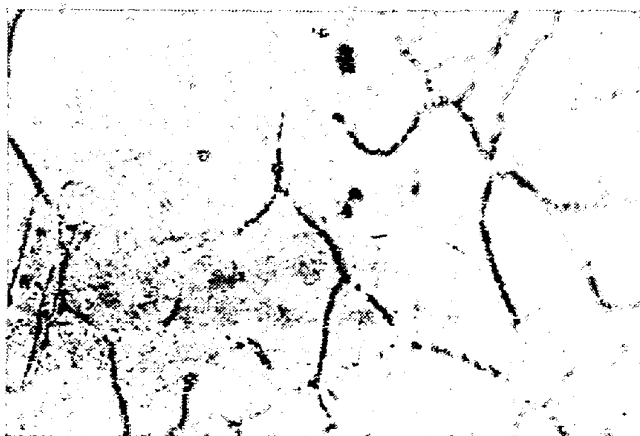
同一熱処理の場合には衝撃値は、第5圖に示す様に、Nが増す程低下する。

又N含量同一の場合の衝撃値に及ぼす熱処理温度の影響を第6圖に示す。これによれば空冷したまゝ及 600°C 焼戻ならば焼入温度増す程衝撃値が増すが、700~800°C 焼戻ならば焼入温度高い程若干増すか或は 1000~1100°C で極大を示す。

然して何れの焼入温度でも700°C
* 0.3% 以上Nを配合した試料では鋼塊に気泡が多い爲衝撃試験片を作製する事が出来ないの、0.2% 以下の試料に就てのみ試験した。



第 5 圖



写真第2, No. 1 鍛伸のみ ×400



写真第3, No. 1 1200°C 空冷 ×400

C 迄ならば焼戻温度の上昇により急激に衝撃値が低下するが、700~800°C では僅かに減少するか或は殆ど変化がない。

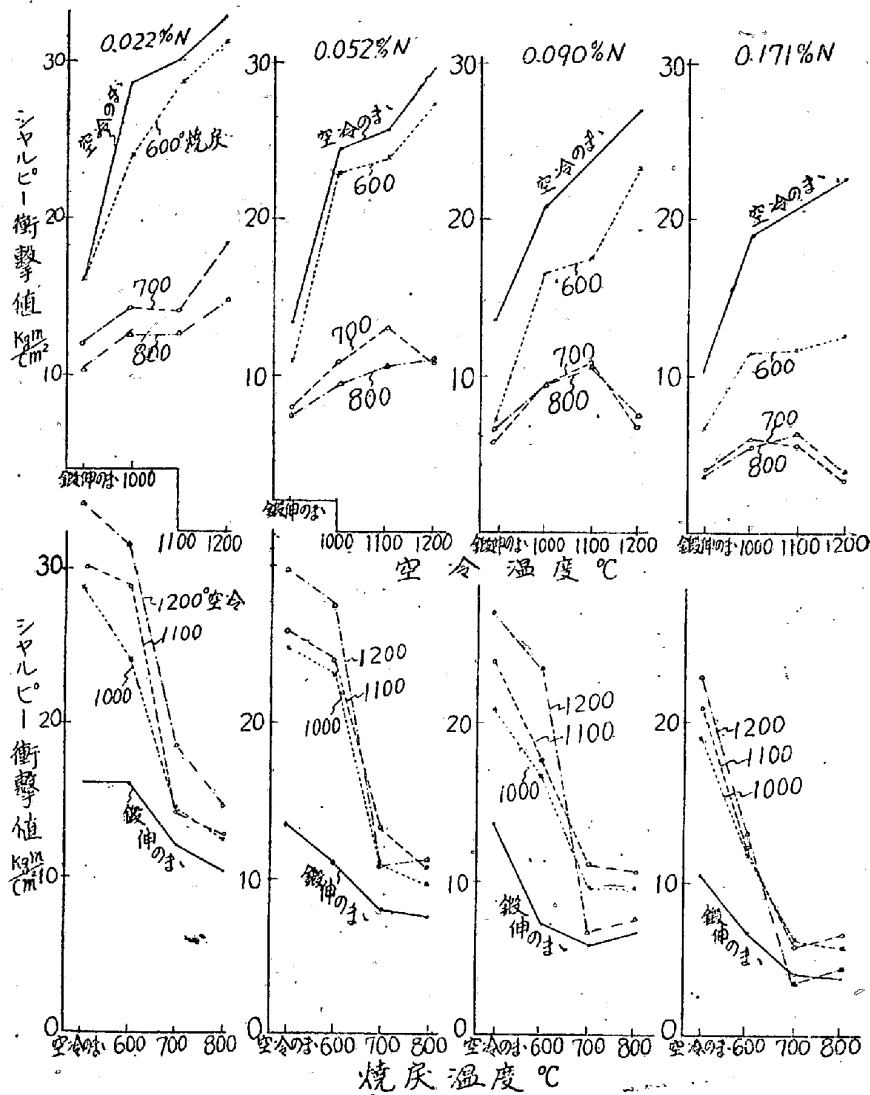
扱て焼入温度が上昇する程窒化物等のオーステナイト

への固溶量が増す爲に、硬度は減少し衝撃値は増加するが、一方結晶粒粗大化の爲に衝撃値の低下する傾向も現はれる。又焼戻温度が上昇する程オーステナイト中に固溶して居た窒化物等の析出が多くなる爲に、硬度は増加し

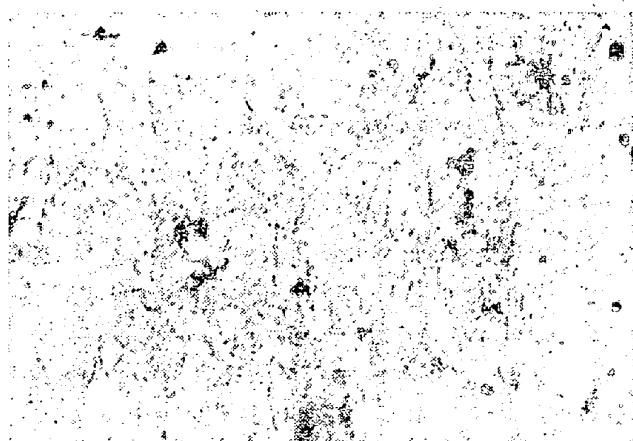
衝撃値は低下する、特にこれは焼入温度高かつた場合に著しい譯である、但し 800°C の様な高温度では析出窒化物の凝集が著しい爲に約 700°C で硬度が起るものと考へられる。然してかゝる変化の割合は當然 N 含有量によつて影響されるから、これら諸影響の合成結果として上記諸変化が起るものと考へられる。

iii) 顕微鏡組織

これらの試料の顕微鏡組織の若干を寫眞第 2~8 に示す。N を配合しない試料 No. 1 の鍛伸のままのものを 1200°C に加熱すれば非常に結晶粒が粗大となる事は寫眞第 2, 3 に見られる通りである。これに N を含有せしむれば結晶粒が細くなる、即寫眞第 4 は N を 0.2% 配合したものゝ鍛伸のままの組織で、これを 1000 或は 1200°C に加熱すればそれぞれ寫眞第 5, 6 に示す様に相當結晶粒が成長する。然し N を配合しない No. 1 に比すれば尙甚だ小さい。1200°C 空冷後焼戻すれば、焼



第 6 圖



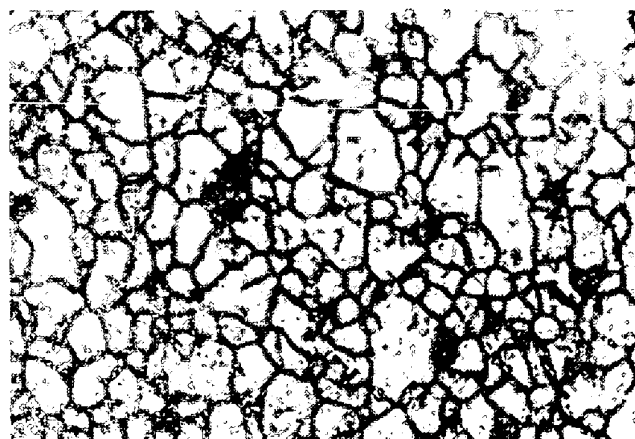
寫眞第 4, No. 4 鍛伸のまま ×400



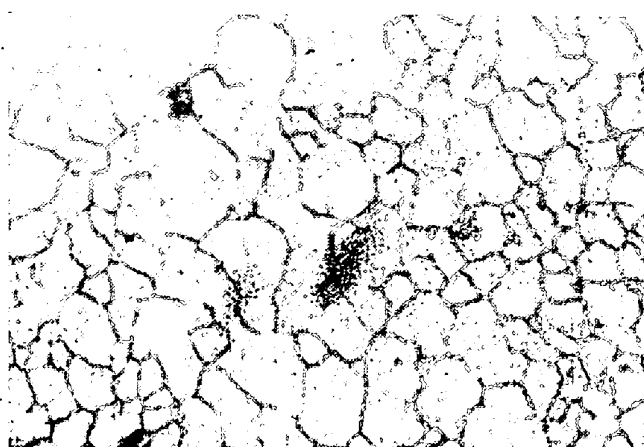
寫眞第 5, No. 4 1000°C 空冷 ×400



写真第6, No. 4 1200°C 空冷 ×400



写真第8, No. 4 1200°C 空冷 800°C 焼戻 ×400



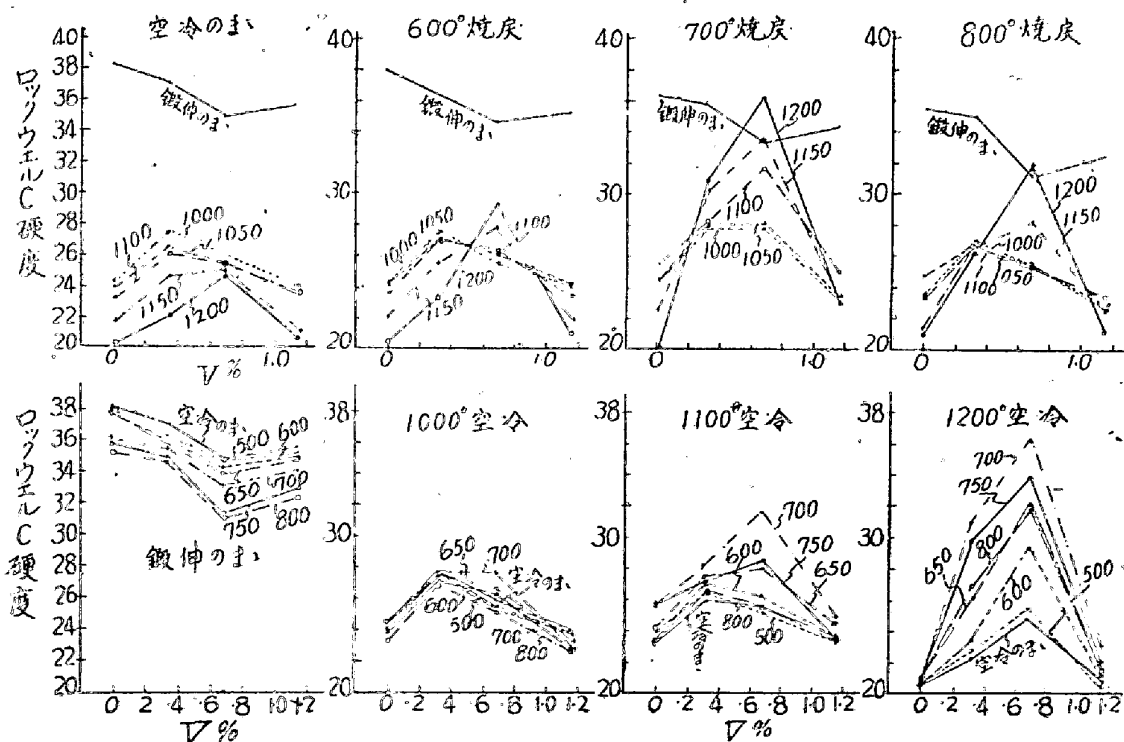
写真第7, No. 4 1200°C 空冷 600°C 焼戻 ×400

戻温度上昇と共に写真第7, 8 に示す如く結晶粒界の腐蝕容易となる。これ多くの窒化物等が結晶粒界に析出するによるのである。

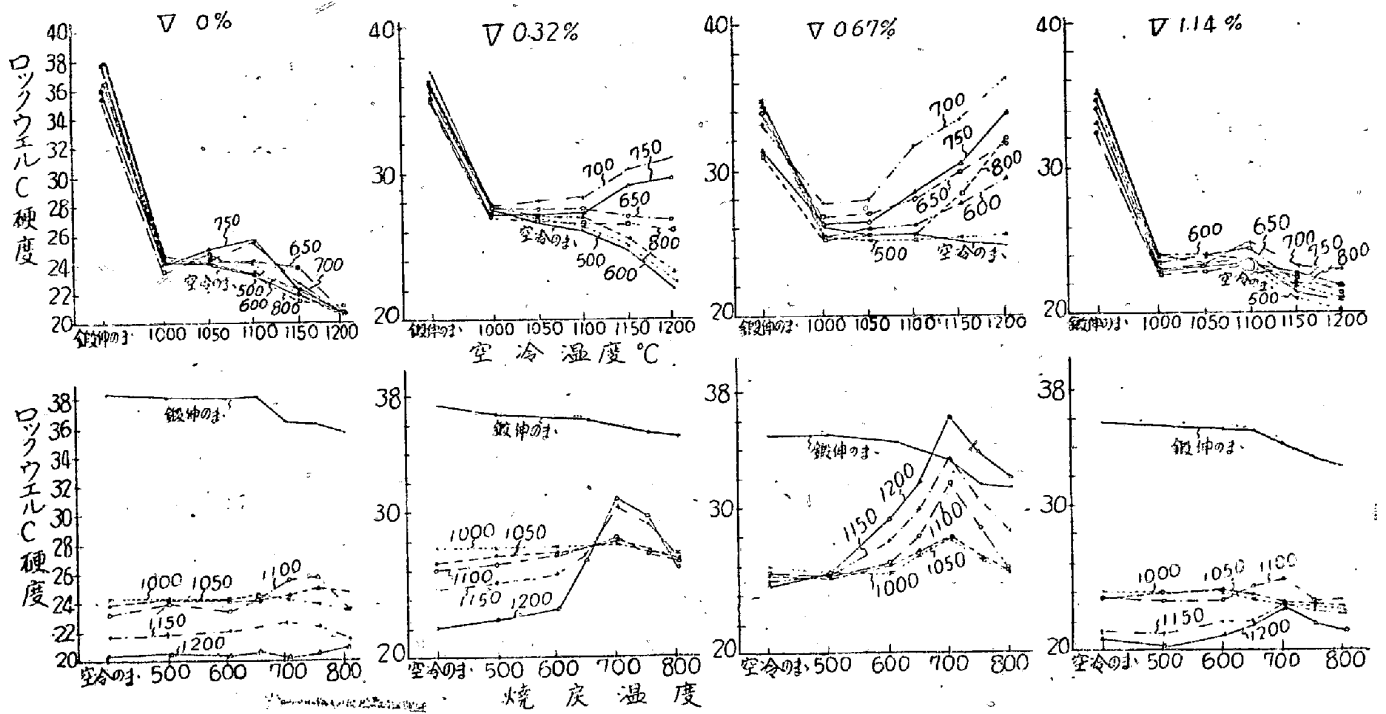
2) N含量一定とした場合のVの影響

i) 硬度

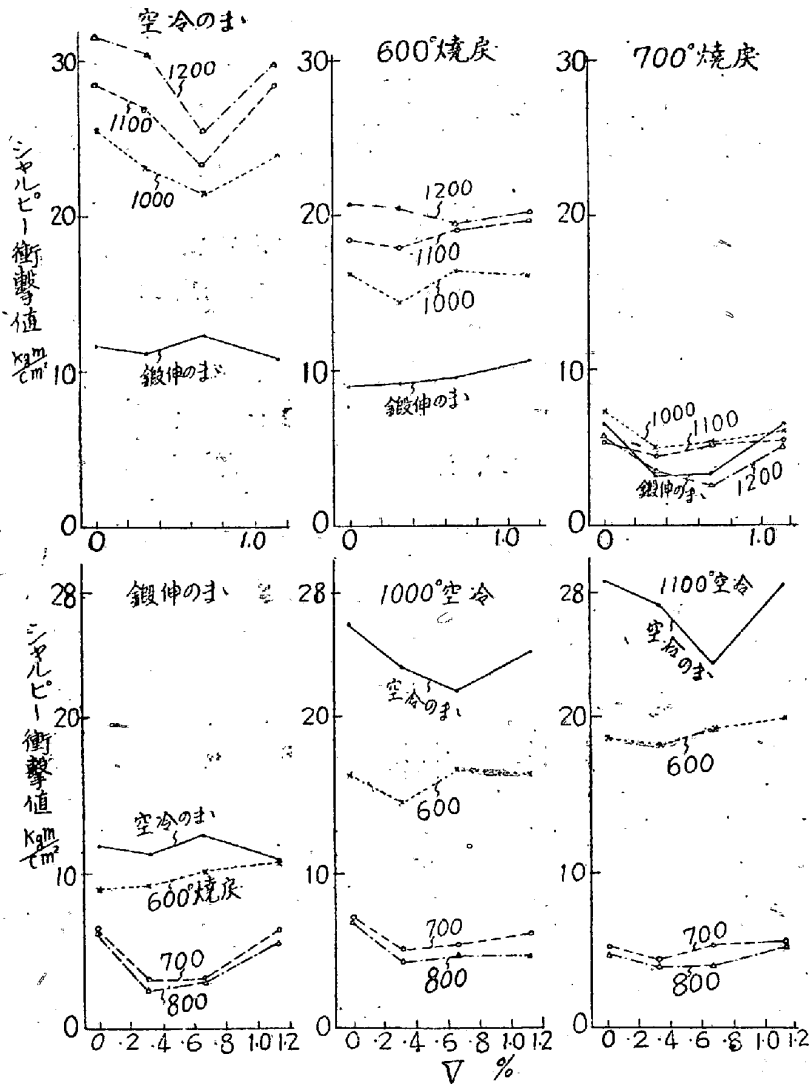
熱処理温度同一の場合硬度に及ぼすV量の影響を第7圖に示す。これによればVの増加により、焼入或は焼戻温度の低い場合は約0.3%迄、高い場合は約0.7%迄は硬度が増し、それ以上では減少してこゝで極大を示す。然してこの硬度の變化する量は焼入温度の高い場合程多く、焼戻温度は700°C に於て最も多い、但し鍛伸したまゝ及これを焼戻(軟化)したものと硬度は、V量の増



第 7 圖



第 8 圖



第 9 圖

加により、0.7%迄は僅かに減少し、これ以上では殆ど変化がない。

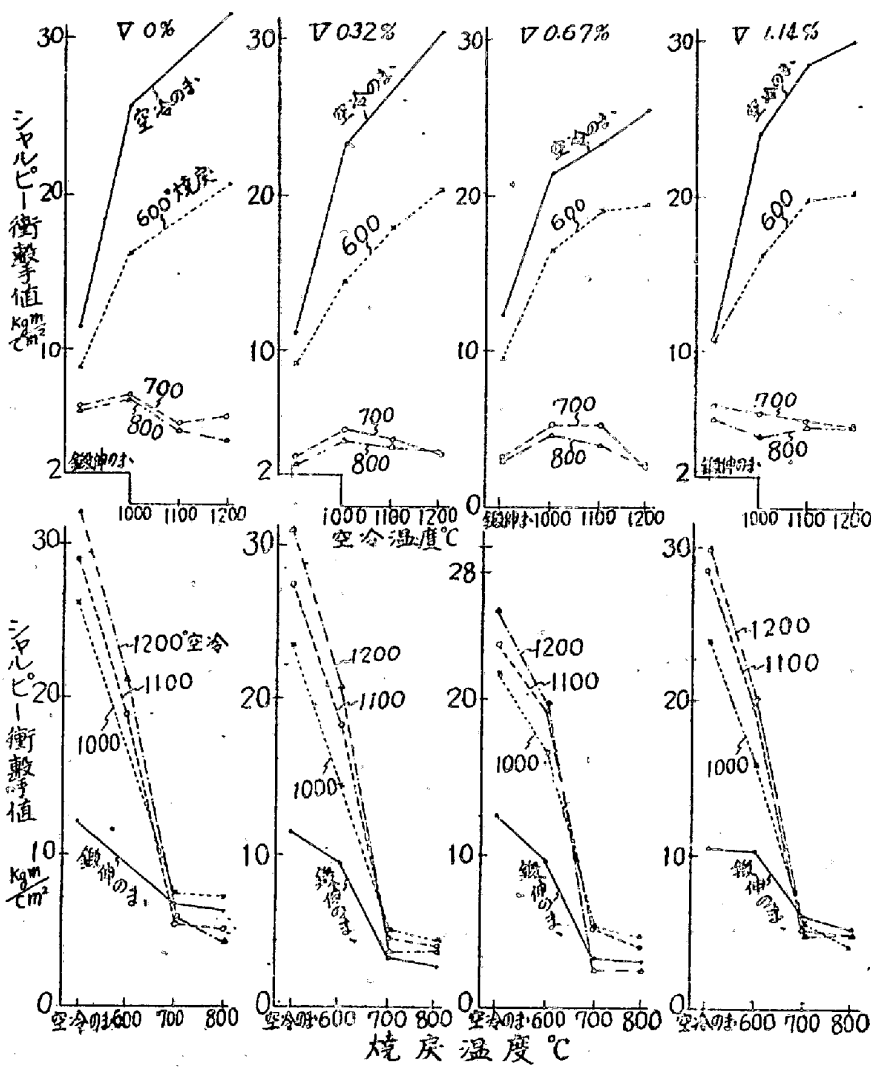
次にV含量同一の場合、硬度に及ぼす熱処理温度の影響を第8圖に示す。これによれば何れのV含量でも鍛伸したものを1000°C空冷すれば硬度が著しく低下するが、V0及1.2%では更に焼戻温度上昇により僅かに低下し、焼戻温度は上昇しても餘り著しい変化は認められない。然るに0.3、0.7%Vに於ては前項(i)のNを配合した試料と同様の變化を示す、即焼戻温度700°Cに於て硬度が極大となり、これは焼戻温度高い程著しい。尚かゝる變化はV0.3%よりも0.7%に於ける方が大である。

ii) 衝撃値

熱処理温度同一の場合衝撃値に及ぼすVの影響を第9圖に示す。これによればVの増加による衝撃値の變化は餘り著しくは認められず、唯焼入及焼戻温度の高いものが低衝撃値乍ら僅かに硬度に相對應した變化(0.7%Vで極小)を示す。

又V含量同一の場合衝撃値に及ぼす熱処理温度の影響は、第10圖に示す如く、前述のNの影響の場合と概して同様の變化傾向を示す。

扱て上記の如くN含量を大約0.15%一定



第 10 圖

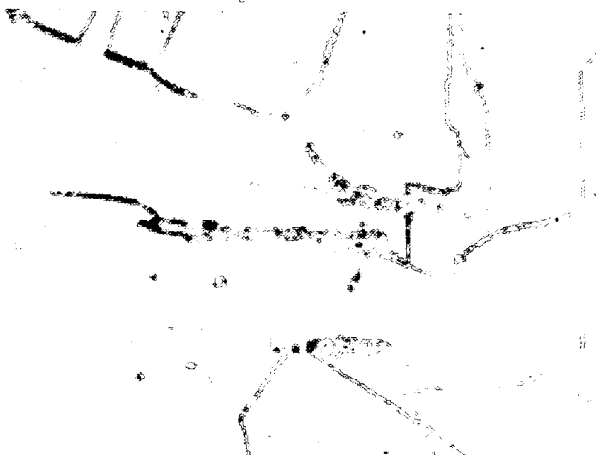
に保ち乍ら、V量を増加した場合、V約0.7%に於て硬度の極大或は僅か乍ら衝撃値の極小を示す理由を考察すると次の如くである、即VはNに對し親和力が最も強く、その次はCに對してである。Vの窒化物を生成するに際し、一定量のN約0.15%と結合するに必要なV量

は概略0.7%程度であつて、Vが1.2%もある時はその餘剰のVはCと結合してVの炭化物を作る。然る時は宛も水溶液に於ける共通イオンの影響と同様に、Vの炭化物が窒化物のオーステナイトへの固溶限を減少させ、従つて析出硬化を減殺するのであらうと考へられる。

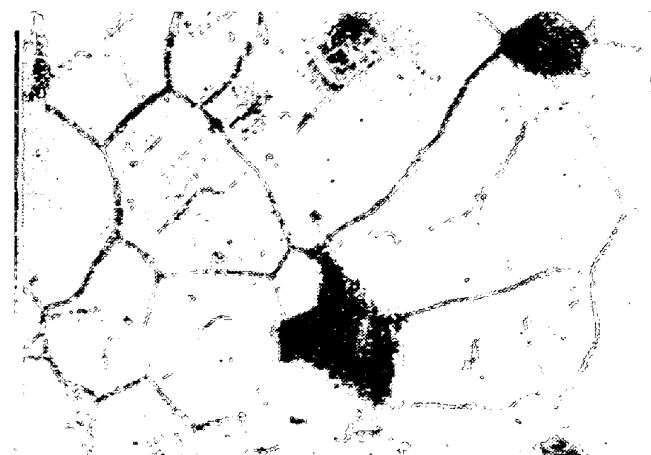
iii) 顯微鏡組織

次にこれらの試料の顯微鏡組織の若干を寫眞第9~13に示す。寫眞第9はNのみを含有しVを含有せざる試料 No. 7を1200°C空冷したもの、寫眞第10はこれを700°C焼戻したもの、組織を示す。Vを約0.7%添加したNo.9は概して前掲No.4と同様であるので700°C焼戻試料の組織のみを寫眞第11に、又Vを更に増加したNo.10の1200°C空冷のまゝ及700°C焼戻したもの、組織を寫眞第12,13に示す。これらによつて見ると高Mn-Cr-N鋼にVを添加する場合V約0.7%に於て確かに組織的に少しく特異性を示し、その結晶粒はVがこれよりも少い場合及多い場合よりも細かくなつて居る。然し寫眞第10,11,13を比較して見て、前述した所のVの窒化物と炭化物との相互關係をかゝる顯微鏡組織上に於て認める事は難かしい。

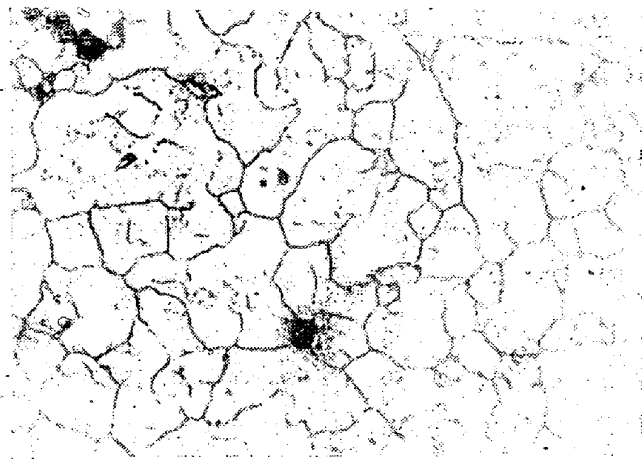
又例へばNo.9に於て、700°Cに焼戻した場合に硬度は極大を示すが、顯微鏡組織に於てはV窒化物等の析出量はむしろ800°C焼戻の方が多いから、析出物が凝集し地そのものが800°Cでは軟化する爲に硬度が低下するものと考へられる。尙寫眞第9と10,12と13



寫眞第9, No. 7 1200°C 空冷 ×400



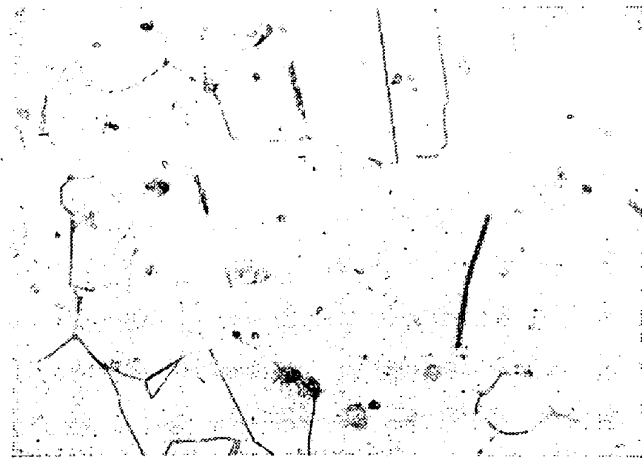
寫眞第10, No. 7 1200°C 空冷 700°C 焼戻 ×400



写真第11, No. 9 1200°C 空冷 700°C 焼戻 ×400



写真第13, No. 10 1200°C 空冷 700°C 焼戻 ×400



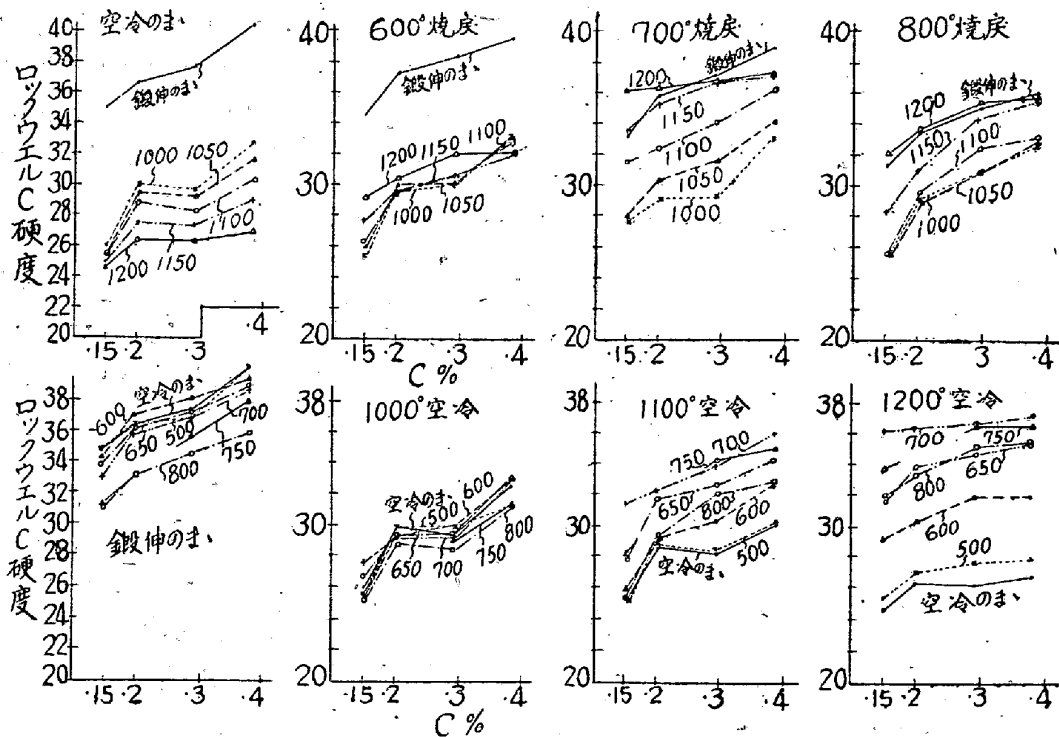
写真第12, No. 10 1200°C 空冷 ×400

とを比較すると、これら No. 7, 10 では 1200°C 空冷したものでも 700°C に焼戻した所硬度は殆ど變化しないが衝撃値は著しく低下したのであつて、顯微鏡組織に見られる様に主に粒界に析出物が連続して居るものでは衝撃値は著しく影響されるが硬度はそれ程影響されないものと思われる。

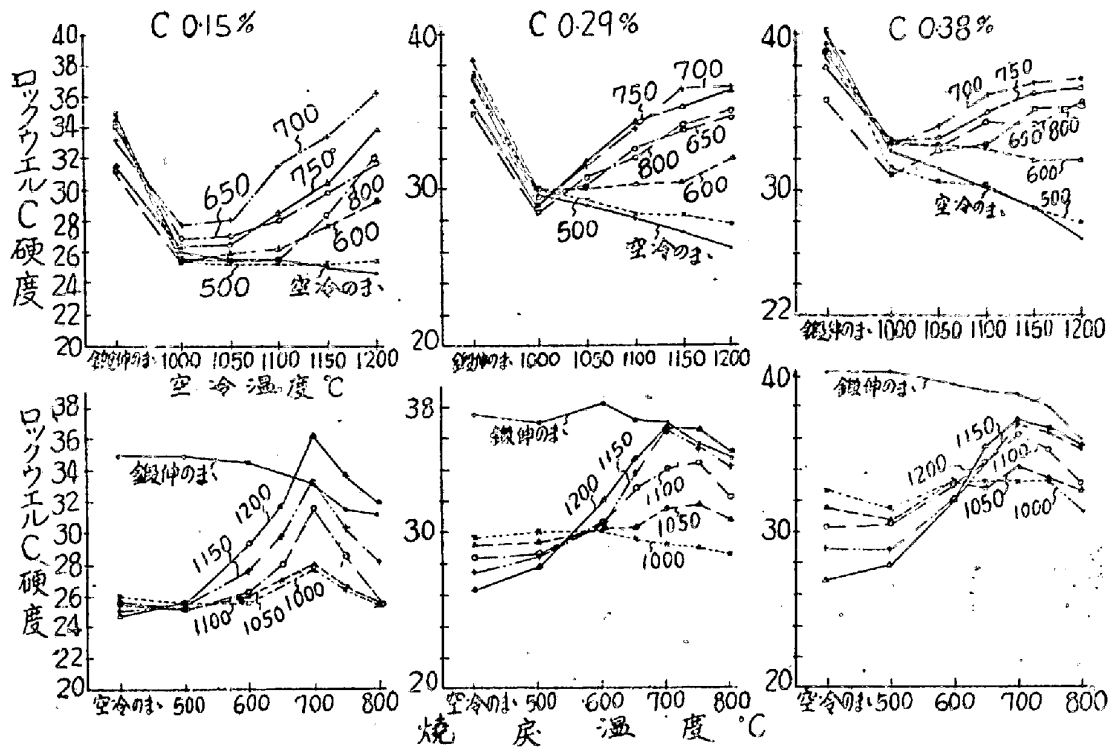
3) N, V一定とした場合のCの影響

i) 硬度

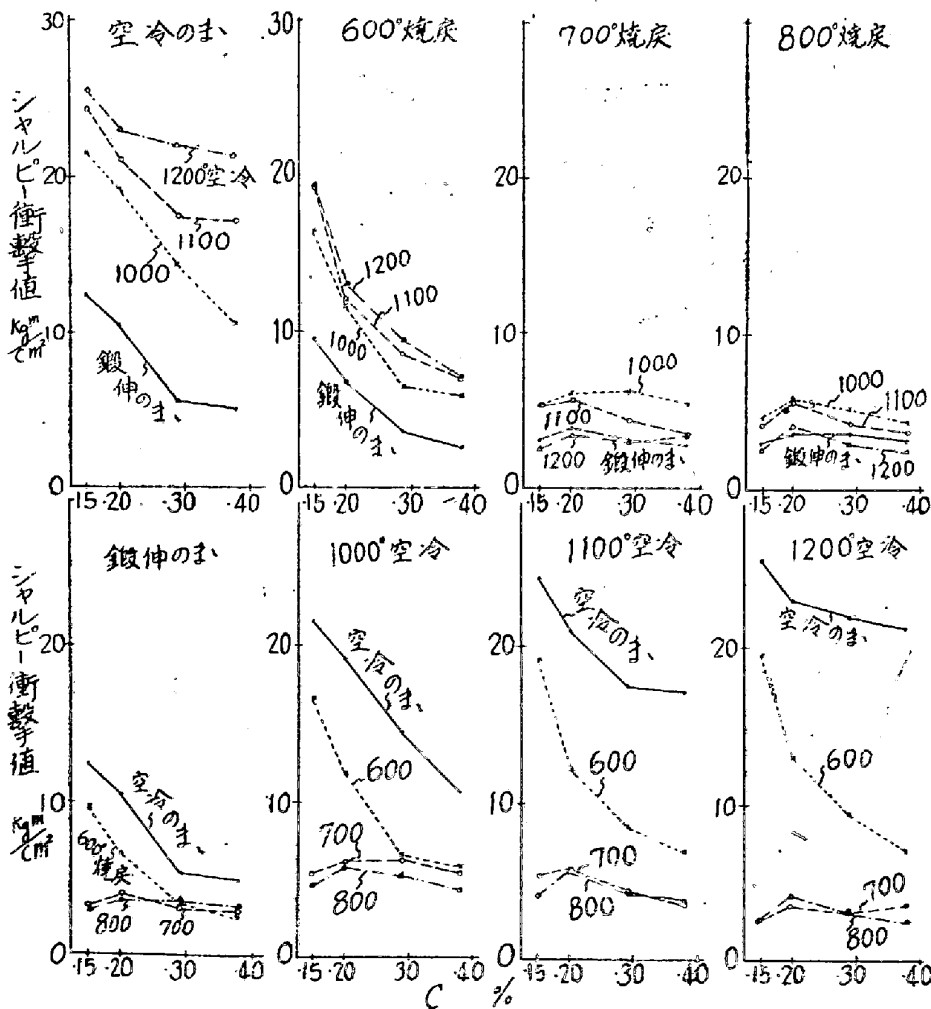
第 11 圖に示す様に、同一熱処理の場合には、C量の増加により硬度はすべて増加する。C量同一の場合の熱処理温度の影響は、第 12 圖に示す様に、何れの試料に於ても前述 V0.3~0.7% 試料の場合と概して同様であ



第 1 1 圖



第 1 2 圖



第 1 3 圖

る。

ii) 衝撃値

第 13 圖に示す様に、同一熱処理の場合には C 量の増加により衝撃値は何れの焼入温度に於ても、焼戻温度が低い (約 600°C 以下) ならば低下するが、高い (700~800°C) ならば殆ど変化がない。C 量同一の場合の熱処理温度による衝撃値の変化は、第 14 圖に示す様に、これ又前項 (i) に述べたと同様の事が云へる (第 14 圖省略)。

顕微鏡組織に関しては特筆すべき点もないので省略する。

V) 總括

以上述べた所を總括すれば次の如くである。

1) 含窒素高 Mn-Cr-V 銅製造用 N の母合金としての窒化 Mn は、電解 Mn を 60mesh 以下に粉碎し NH₃ ガス中で 700°C×3h 加熱窒化した場合に最も N 含量多きものが得られ、大約 16% N を

含む。

2) これを用ひて含窒素鋼を熔製するに際しNの歩留約50%として配合したN量が約0.2%迄ならば堅實な鋼塊を得るが、これ以上配合すれば熔鋼が吹き鋼塊には気泡が多くて使用出来ない。尙この際Nの配合%と分析%との関係は配合%多い程分析%は少しく小さくなり、特に0.3%以上ではその差が大きい。

3) オーステナイト耐熱鋼を適當に熱處理して析出硬化を充分大ならしめたものは高温匍匐強度等も又大きいので、この點を研究する爲に、C0.15~0.2%, V約0.7%一定としてNを0~0.32% (配合0.4%)に變化させたもの、C0.15~0.2%, N約0.15%一定としてVを0~1.2%に變化させたもの、最後にV約0.7%, N約0.15%一定としてCを0.15~0.4%に變化させたものに就き、試験用8kg鋼塊を角13mmに鍛伸後、鍛伸のまま及1000~1200°C焼入(空)、空冷のまま及500~800°C焼戻した場合の硬度、衝撃値及組織を調べた。

4) かゝる試験結果によれば、これらの合金元素或は熱處理溫度によつて可成り複雑な變化を示すが、要するに熱處理によつて含窒素高Mn-Cr-V鋼の析出硬化を大ならしめる爲には、N含量は多い程よいが熔解上の問題から約0.2%以下なるを要する。N含量を大體0.15~0.2%程度に保つてVを増加した場合、V約0.7%で硬

度の極大を示し、これは焼入及焼戻溫度の高い場合に著しく現はれる。然して熱處理は焼入溫度は高い方がよいが、結晶粒の粗大化、衝撃値の低下の爲に1100~1150°C程度がよく、又焼戻溫度は700°Cで硬度が極大となる。Cも析出硬化の點では多い程よいが、これ又上記熱處理後の衝撃値等の點から約0.2%以下がよい。

終りに臨み御指導御鞭撻を賜りし渡邊社長、玉置研究部長、並びに村上武次郎先生に對し、又熔解、分析を援助されし森脇、澤兩氏に謝意を表す。尙本實驗は梅田忠義君が當社在職中熱心に遂行された。同君の御努力を謝す。(昭、23、10月寄稿)

文 献

- 1) W. Tofaute, H. Schottky, Techn. Mitt. Krupp Forschungsberichte, 3 Jahrg. Heft 8 (Juli 1940), S. 103, Arch. Eisenh., 14(1940/41), 71.
- 2) 下川義雄, 鐵と鋼, 29 (昭18), 843.
- 3) 寺町氏, 誌上未發表.
- 4) J. Iron & Steel Inst., 92 (1915), NO. 2, 47 (金屬の研究1 (1924), 933).
- 5) 日本金屬學會誌, 9 (昭20), 9號, 1.
- 6) 柿田八千代, 日本金屬學會誌, 11(昭22), 9號, 35.