

第2圖 含 Al 鋼の焼戻曲線

ことが出来、又含 Ti 鋼では化学分析的にも可溶 Ti 量の増加が見られ、オーステナイト化の上昇による焼入性の向上を知ることが出来た。

450~550°C に於ける高温焼戻脆性に及ぼす Ti, Al の影響については、第1図及び第2図に示されている如く、完全焼入した場合には、共に有害であり、その脆性感受性は、含 Ti 鋼の場合に特に顕著で含 Al 鋼の場合はその程度は標準鋼に比して僅かに強化される程度であった。これら高温焼戻脆性に及ぼす Ti, Al の影響については再加熱試験〔焼入→安定化処理 (650°C 焼戻急冷)→再加熱処理 (400~650°C 再加熱・急冷)〕を焼入温度を変化させて行い、詳細に検討した結果上述の事実を一層明白に確認することが出来た。

以上の如く Si-Mn-Cr 鋼について Ti, Al の影響を調査した結果低温焼戻脆性に関しては、Ti, Al 含有鋼に於いても完全焼入を行えば脆化を示すことが確認され窒化物説では説明し難いことを明かにした。低温焼戻脆性の析出物の本性とその機構については、一層精密な物理化学的分解との相関性によつて調査する必要がある、今後に残された問題であるが現象的には、次の如く考えられる。即ち、低温焼戻脆性はマルテンサイトの分解過程に於ける炭化物微粒子の析出遷移様相に関連するか或いは、析出炭化物微粒子の分散度に関係するものであると想像され、高温焼戻脆性に対してはその成分に無関係

係に顕微鏡的に粒界の異状性と密接な関係があり、Ti, Al はこれを助長することを明かにした。

(82) 不銹鋼に及ぼす窒素の影響 (I)

(On the Effect of Nitrogen Addition to Stainless Steel, I.)

日本ステンレス K.K. 藤田輝夫

I. 緒言

窒素を高Cr-Ni 不銹鋼に添加して、Ni を置換した場合の、組織の変化は、詳細に報告された文献がない。著者は、三島教授と共に、この影響を研究して、オーステナイト組織を得る為の、Ni, Cr, N₂ 量の関係を、考察した。更にこの関係を、簡単に図示した。(東大総合試験所報告)

本報告では、N₂ が Ni の代用として、使用され得るに拘らず、工業的に実用化の少い理由は、N₂ の溶解度の問題と、種々の元素による、組織の変化との関連が、明瞭でないことによるので、この点について考察を行った。

II. 研究

(1) 窒素の溶解度に関する考察

高Cr-Ni 鋼に、Ni の代用として、N₂ を添加する場合、Ni を低くする意味で、N₂ を可及的多く入れたいのであるが、その場合、N₂ による気泡生成の問題が起る。これに関しては、Colbeck¹⁾ 等の実験は、単にCrの1/100、と云う程度を示すだけで、それ以上の考察はしておらない。又 Frank²⁾ は 12~18 Cr は 1/120~1/200×Cr, >20 Cr の場合は、1/100~1/180 Cr の N₂ が、添加され得るとしているが、これも別に本質的に考えてはいない。実際の場合、単にCrのみならず、C, Mn, Ni, Mo 等の量によつて、凝固時の N₂ の溶解度が、定まるので、極めて複雑な関係にある。不銹鋼のみならず、高級耐熱合金にも、N₂ を含むものは、この溶解度の問題は、重要である。

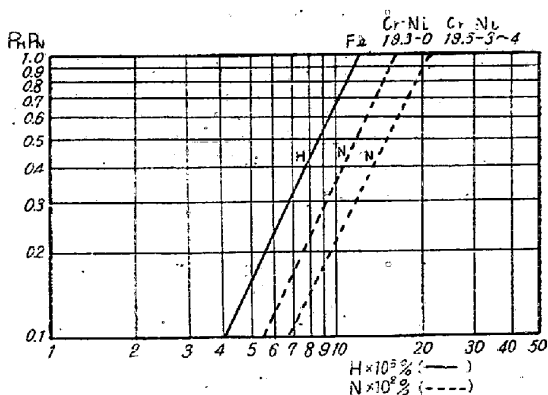
気泡生成に関係するガスは、O₂, N₂, H₂ があるが、O₂ は熔湯中の、Si, Mn, Fe Cr 等の酸化物として存在する以外に、凝固点附近でCと反応して、COを生ずる。これが気泡となる。故に $P_{CO} + P_{H_2} + P_{N_2} \leq 1$ 気圧 + 熔鋼圧力 の場合は、気泡を生じない。高温にて、凝固時より、ガスの溶解度が非常に多くとも、凝固直前迄の

冷却間に、放出されるので、気泡に関係するのは、凝固直前及び凝固範囲に於いて、放出されるガスと、冷却状態の如何による。

高 Cr 鋼では、気泡は CO ガスとは、殆んど関係ない、と考えて良い。若し CO ガスの発生が、起り得るならば、高 Cr 鋼の、製鋼時に於ける、脱炭作業が、極めて容易の筈である。高 Cr 鋼は、酸素製鋼の場合の如く、極めて高温にならぬと、脱炭出来ぬことは、衆知の如くで、凝固点附近の温度では、CO の発生は無い、と云える。故に高 Cr 鋼に於いて生ずる気泡は、H₂ 及び N₂ によつて起る。

故に、N₂ で Ni を置き換える場合、その気泡発生に就いては、H₂ の影響を無視してはならない。これを考察したのが第 1 図である。

H₂ の溶解度を、一応純鉄のそれより、その分圧を求めたものと、Cr 19.3% に対する、N₂ の溶解度³⁾より、その分圧を求めたもの、及び Cr 19.5% に Ni 3~4% の N₂ の溶解度³⁾によつて、求めた分圧を示す。PH₂ + PN₂ ≤ 1 気圧の場合、気泡に対して安全であるから、この図から、H₂ の含有量が定まれば、それに対し、N₂ の量が定め得る。



第 1 図 凝固に於ける H、N 含有量と分圧の関係

成分の影響に就いては、Ni、Mn、Cr に就いては、Wentrup³⁾ 等の実験があるが、他に C の影響がある。C があると、N₂ の溶解度を増加する。元素 Cr が、消費されて、有効 Cr が少くなる為、N₂ の溶解度が減ずる。その為、同一 N₂ 量でも、C の高い程、気泡発生傾向は、多くなる。しかし一方、C が高いと、H₂ の溶解度も少くなる。通常の不銹鋼の、C 量で、H₂ が、一定の場合、C の高い程、N₂ による気泡発生は多い。

次に凝固の組織も、気泡発生に影響する。γ は δ よりも、N₂ の溶解度は多いから、初晶面で、γ になるものは、N₂ による気泡は出にくい。又 δ + L → γ の包晶反応の量が、多い程、気泡とはならないことになる。

現場作業、実験、文献より、上記の点を考察し、併せて、酸素製鋼の際の、N₂ の変動を報告する。

(2) N₂ 添加による組織

高 Cr-Ni 鋼の、N₂ を添加した、種々の組成のもの、約 70 個の組織を、顕微鏡的に調べ、組織と組成の、関係を図示する様考察した。電解研磨及び電解エッチングによつて、二重蝕刻によつて、フェライト、とオーステナイトを確認した。1150°C に 30 分保持水冷した試料の組織について、第 2 図の如き関係を得た。

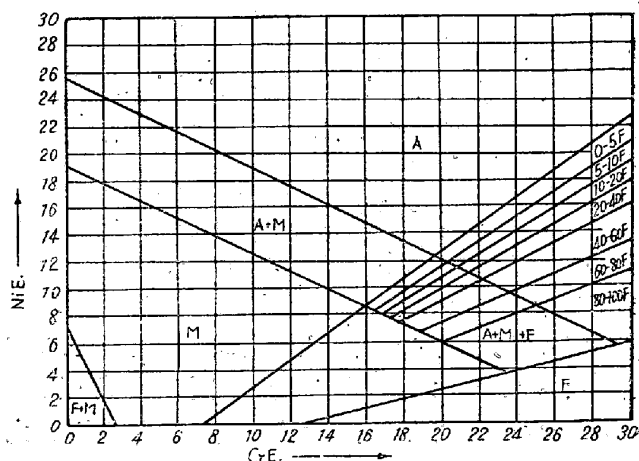
種々の成分を、Ni 当量及び Cr 当量に計算して、図に表わすに便とした。その当量は、文献より、尤も妥当と考えられる数値をとつた。

$$\text{Cr 当量} = \text{Cr} + 1.5 \text{ Si} + 2 \text{ Mo} \\ \text{CrE}$$

$$\text{Ni 当量} = \text{Ni} + 0.5 \text{ Mn} + 30 \text{ C} + 26 \text{ N}_2 + 0.3 \text{ Cu} \\ \text{NiE}$$

図中の A: オーステナイト M: マルテンサイト

F: フェライト F₄₀₋₆₀ はフェライト 40~60% なる組織範囲



第 2 図 N₂ を含める Ni-Cr 鋼の 1150°C 水冷組織

完全オーステナイトを得る為の組成は、

$$\text{C } 0.1, \text{ Cr } 20, \text{ Ni } 5.5, \text{ N}_2 \text{ } 0.20$$

附近が、最も Ni を節約し得る。Ni がこれより少いと、N₂ を多く要し、気泡発生の危険が多くなり、Cr がこれより少いと、マルテンサイトが生成し易く、又 N₂ の溶解度も減る。Cr が高くなると、N₂ の溶解度は増すが、所要 Ni の量も増すので、却つて不経済的である。

Ni がこれより低くなると、オーステナイトは、焼戻によつて、分解し易くなり、その不安定度は、Ni の低い程大きい。

Cr の高い時は、オーステナイトは、安定になるが、フェライトが共存し易くなる。

III. 結 論

N₂ 添加によつて、不銹鋼の Ni を低減しようとする場合、添加すべき N₂ 量は、特に H₂, O 等を無視して、決めてはならない。それは気泡発生のおそれからである。その為、添加され得る N₂ 量は、制限があり、低減し得る Ni 量にも限度がある。オーステナイトを得る為、種々の元素間の関連を、示す式として

$$\text{Cr 当量} = \text{Cr} + 1.5 \text{ Si} + 2 \text{ Mo}$$

$$\text{Ni 当量} = \text{Ni} + 0.5 \text{ Mn} + 30 \text{ C} + 26 \text{ N}_2 + 0.3 \text{ Cu}$$

を用いて、第 2 図の關係が見出された。

文 献

- 1) J. I. S. I. 1939 No. 1, p. 99.
- 2) T. A. S. M. 1935 p. 968.
- 3) Archiv. f. Eisenhw. 1949 p. 359.

(83) 製鐵所に於ける分析誤差管理に就て

(Error Control in the Analysis in Iron and Steel Works.)

日本鋼管株式会社川崎製鐵所

佐藤武彦・吉川貞治・〇工 奥村慎夫

I. 緒 言

最近分析化学は戦時中の空白を脱し、分析方法の機械化が著しく発達した。然し大部分は湿式分析の現状であり、技術の熟練に伴う分析個人誤差の問題は依然として残されている。特に現場分析は所要時間の制約を受ける為、バラツキ程度も大きく且つ発生頻度の高い事は過去の統計が示している通りであり、ゆるがせに出来ない問題である。誤差の原因に就いては兎角未熟練者により犯される事は衆知の事実であり、分析管理者として適正な作業指導を前提に誤差導入の因子を出来るだけ小さくする事が必要である。誤差管理の方法としては色々あるが今回当所で行つた方法は試験試料である事を分析者間に知らせず、日常の作業分析に入れて長期間にわたり調査し誤差管理の基本とした。

II. 分析要領

- a) 原則として当所試験課全作業員に就いて行う。(但し特別の理由ある者は除く)
- b) 分析を行う場合なるべく同一条件で行う。(分析方法、試薬、天秤、規定、液等)

- c) 標準値は各室管理者が数回測定して決定する。
- d) 日常作業を対象とする。従つて普段行わない異なつた試料及び成分を選ばない。
- e) 三直勤務者は各人各直で 5 回づつ計 15 本、常昼勤務者各人は昼間のみ 10 回いづれも 1 日 1 本行う。
- f) 試料は作業員が試験用を自覚せぬ様に渡す。
- g)

工場	分 析 室	試 料	分 析 成 分	實 施 人 員
大島	鑛石分析室	鐵 鑛	鐵 燐	7
〃	鑛石分析室	高 磷 鐵	燐 灰、揮發分	17
〃	鑛石分析室	炭 石	炭 灰、揮發分	6
〃	ベンゾール分析室	中 ピ ッ チ	軟 化 點	7
〃	化 成 品 分 析 室	硫 安	室 素	3
川崎	素 鋼 分 析 室	平 爐 鋼	滿 酸 僂	24
〃	〃	轉 爐 鋼	僂 素	6
〃	〃	轉 爐 鋼	僂 素	6
〃	燃 料 分 析 室	石 炭	水 分、灰 分	3
〃	平 爐 急 速 分 析 室	石 炭	硫 素	15
〃	合 金 鐵 分 析 室	平 珪	珪 素	3
〃	ス ラ グ 分 析 室	平 珪	珪 素	3
〃	石 灰、ド ロ マ イ	石 灰	珪 素	5
〃	ト 分 析 室	ト ー マ ス 磷 肥	ト ー マ ス 磷 肥	3
〃	ト ー マ ス 分 析 室	ト ー マ ス 磷 肥	ト ー マ ス 磷 肥	3

III. 管 理 方 式

管理者の決定した標準値とバラツキとから統計的方法を使つて限度を決定し、作業員各人の分析値を批判する。管理状態に無い場合はその理由を調査し適当な処置をとり管理状態に持つてゆく。

IV. 實 施 結 果 の 一 例

第 1 表 石炭分析室 石炭中の灰分 (%)

勤 績 分 析 者 番 號	半 年			
	半 年	4 年 半	5 年 半	9 年 半
	A	B	C	管 理 者
1	7.64	7.59	7.50	7.65
2	7.57	7.45	7.52	7.65 7.61 7.69
3	7.68	7.68	7.41	7.63 7.65 7.61
4	7.73	7.69	7.67	7.62 7.64 7.60
5	7.70	7.67	7.62	7.71 7.58 7.65
6	7.52	7.45	7.48	7.60 7.57 7.63
7	7.67	7.70	7.48	7.60 7.67 7.73
8	7.73	7.45	7.46	7.63 7.60 7.58
9	7.86	7.74	7.62	7.58 7.60 7.63
10	7.70	7.58	7.60	7.70 7.67 7.63
平 均 値	7.680	7.600	7.542	7.633
範 圍	0.34	0.29	0.20	0.16
標 準 偏 差	0.0381	0.1082	0.0733	0.0406
不 偏 分 散 (10 ³)	8.622	13.000	5.973	1.708