

技 術 資 料

鉄鋼の諸性質におよぼす窒素の影響*

今 井 勇之進**

Influences of Nitrogen on Some Properties of Iron and Steel.

Yūnoshin IMAI

1. 緒 言

Nが鋼の合金元素として取り上げられてからすでに40年になる。NH₃ガスによる鋼の窒化が注目をあび初めたのが1923年、これが鋼の表面硬化に浸炭とならんで有効なことが知られ大いに研究されたのも1930年以前からである。その後微量Nの分析法が確立され研究が進むにつれて、Nが鋼の合金元素としてまた微量トラップエレメントとして鋼材の性質におよぼす影響がきわめて大きいことが段々に半明しつつ今日に至った。Nを鋼の合金元素として取り上げる場合、その製錬時の挙措あるいは各種フェロアロイなど鋼に対するNの供給源などから述べるべきであるが、これらについては筆者は執筆に適任ではない。したがって本文は主として鋼材の諸性質におよぼすNの影響を概観するに止めたい。なおさらに広い範囲から見た鋼の合金元素としての詳細は日本学術振興会第19委員会出版の『鋼の合金元素』(近刊)に依つて知られたい。

本文についての読者の理解を深めるに便であると思われるので、以下各項について記述を行なう前にNの合金元素としての重要性の原因を前以て述べておくことにする。

原因の1はNはCと類似の原子半径を持ちC同様強制侵入型元素として後に図示するごとくオーステナイトにはある程度溶解度を有するが、α-鉄には溶解度がほとんどないということである。

今常温で α-鉄の原子半径	1.23 × 10 ⁻⁸ cm
鉄原子の格子間距離	2.86 "
とすると原子間の隙間に入る	
球の最大半径	0.36 "
高温オーステナイトの鉄の原子半径	1.26 "
その格子間距離	3.64 "
とすると原子間に入り得る	

球の最大半径は 0.52 × 10⁻⁸cm
となる筈である。ところで多くの data から総合大体

Cの原子半径は 0.75~0.77 × 10⁻⁸cm

N " " 0.74~0.65 "

すなわち 0.70 × 10⁻⁸cm

と見てよい。このようにオーステナイトで強制固溶した微量のN α-鉄では固溶が難しく焼入れられてマルテンサイトになるか Fe₄N その他特殊鋼においては各種の窒化物として微細析出して鋼の性質に大きく影響するわけである。

原因の2は図1に見るごとくNは共析温度では α-鉄に対し約0.1%に近い固溶解度を有する(近年内部摩耗の測定から遙かに少い固溶解度を報告したものが幾つかある。が種々な実験事実から総合して筆者はこの数字を推した

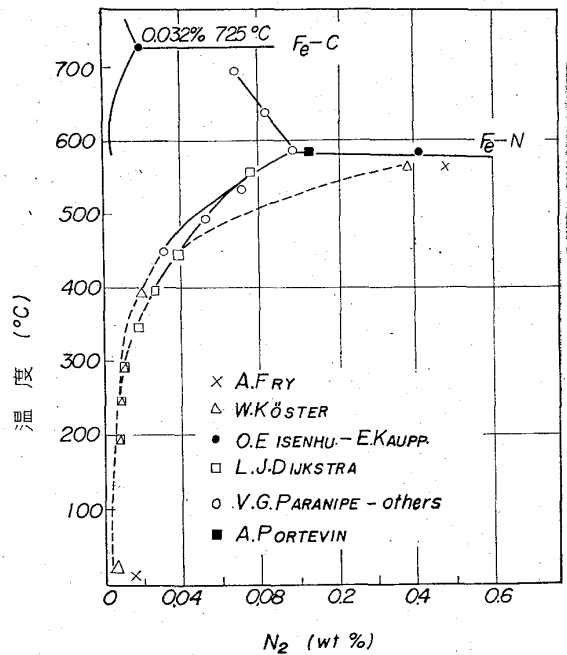


図 1. α鉄におけるN溶解度

* 昭和40年9月27日受付

** 東北大学金属材料研究所, 工博

い) のに、温度の低下とともに固溶度を減じて300°C以下では0.001%以下と考えられる。したがって普通0.01%以下のNを含む鋼でNが過飽和となつてFe₄Cを析出しようとする温度は300°C近くなつてからということである。

一方Cでは図1に見るごとく725°Cの共析温度でα-鉄に対して0.032%それが650°C位で0.01%以下になると考えられる。しかも常温でのCの固溶度は0.003%はあると考えられる。したがって高温でα-鉄に固溶したCは大体650°C位までに析出するのに対して、Nの方は析出するのが300°C近くになるのでそのまま過飽和固溶として常温に来てしまう。析出がC, Nの原子の $D = D_0 e^{-Q/RT}$ という拡散に支配されるとするなら、C, Nともにかりに35000 cal/molの活性化エネルギーとして計算すると $D_{650}/D_{300} = 2 \times 10^4$ である。すなわち650°Cで1時間に拡散する距離を300°Cでは2年半近くを要することになる勘定である。鋼の各種脆性、各種時効硬化などにNが主役を演ずるのは、これら原因1, 2の結果である。しかも青熱脆性、ひずみ時効などから常温~300°C位の低温域においてN原子はC原子より遙かにすみやかに動くことが容易にうなずかれる。一言にしてつぐせば性能がCによく似て、常温に過飽和状態で固溶されやすくまたそれが割合にすみやかにFeや合金元素と化合物を作つて微細析出しやすいものがNである。

2. Fe-N系

2.1 Fe-N 二元系平衡状態図

Fe-N系平衡状態図を図2に示す。α-鉄に対してNの固溶度曲線が重要であるが、すでに上述した、γ'相はFe₄N(面心立方晶)と考えられている。計算量では5.84%Nであるが一般にはFeを固溶してN 5.3~5.8%である。ε相は稠密六方晶Fe₃Nで7.68%Nのはずであるが6~11%Nの広い範囲に存在しよくNを固溶する。Fe₄Nは普通に鋼材によく現われるし、また窒化の場合割合に高温域に見られる。Fe₃Nはもつと低温域の窒化で得られる。

鋼を焼もどしたときにマルテンサイトからまず析出する(1000°C以下で)のはFe₃Nであるという。しかし後述するごとく純Fe-N系ではマルテンサイトの焼もどしでも残留オーステナイトの分解でもFe₃Nは見られない。マルテンサイトの焼もどしではFe₁₆N₂が析出し、これがFe₄Nに変化しそのまま高温に至るものでFe₃Nは見られない。このFe₁₆N₂は体心正方晶でα''といわれα-Feの(001)面に析出する。また250°Cになる

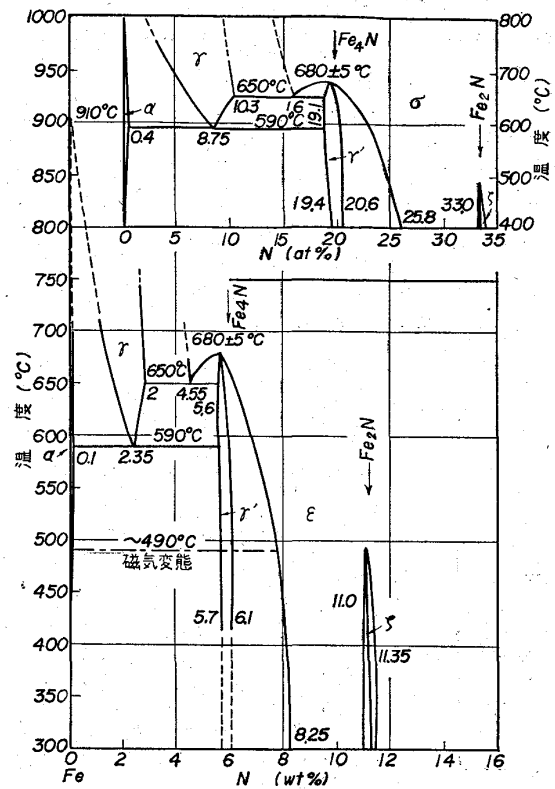


図2. Fe-N系平衡状態図

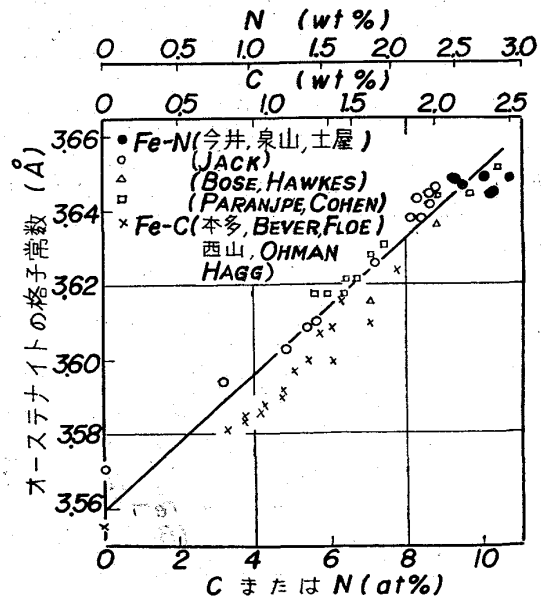


図3. γ-Feの格子常数におよぼすCまたはNの影響

と消失する。この外Fe₃N, Fe₆Nなども報告されている。ζ相はFe₂N, 低心斜方晶で11.1%Nであるが、一般には窒化してもこの相は出ない。また顕微鏡的にもFe₃N, Fe₂Nの境があまり判然とせず鉄鋼材料ではζ相はほとんど問題にならない。図2で700°C以上の部が欠くのは、Nが脱出してしまふからである。

2.2 Fe-N 系の熱処理と Fe-C 系との比較

最初に述べたごとく N は C と類似する。したがって γ -Fe に固溶すると格子定数を増す。この関係を図3に示した。図にはCとNの比較も示してある。またNが固溶するとマルテンサイトが正方晶に移行するが、Nと正方度をCとの比較もあわせて示したものが図4であり、両図ともCとNはきわめて高い類似を示す。さらにオーステナイトにおけるCとNとの固溶度と焼入れ時のマルテンサイト変態点Ms点の関係を図5²⁾に示した。これま

たC、N間の強い相似性が見られる。ここに興味あることはNが2.2%以上になると Ms 点が常温以下になる。すなわち Fe-N 合金では常温で完全オーステナイトの組織が得られる。これは Fe-C 系にはないことである。写真 1²⁾に Fe-N 合金のオーステナイト組織を示す。また 2.0%N のマルテンサイトは図 6²⁾に示すごとくオース

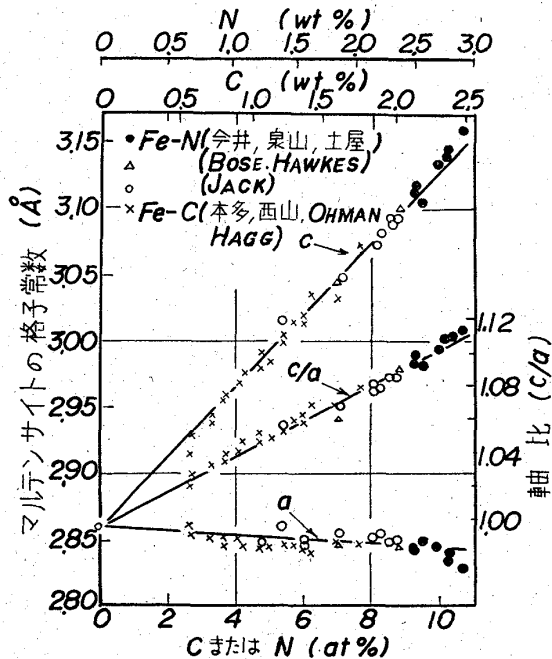


図 4. Fe-C と Fe-N 合金のマルテンサイトの格子定数と軸比におよぼす元素濃度の影響

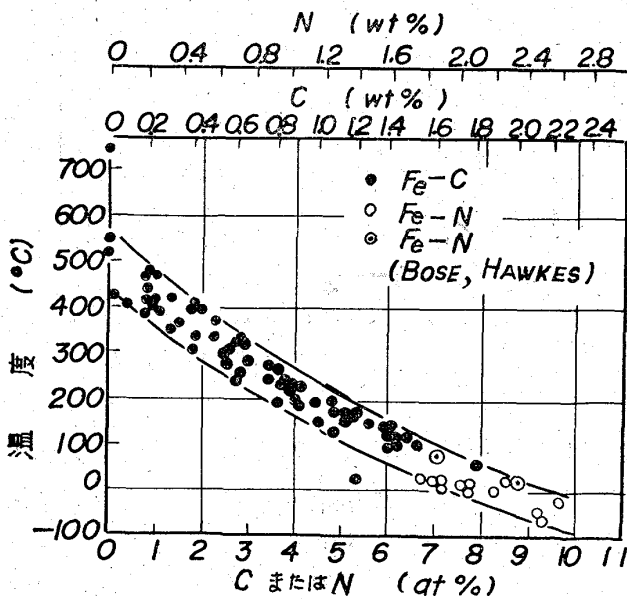


図 5. Fe-C と Fe-N 合金の Ms 点におよぼす元素濃度の影響

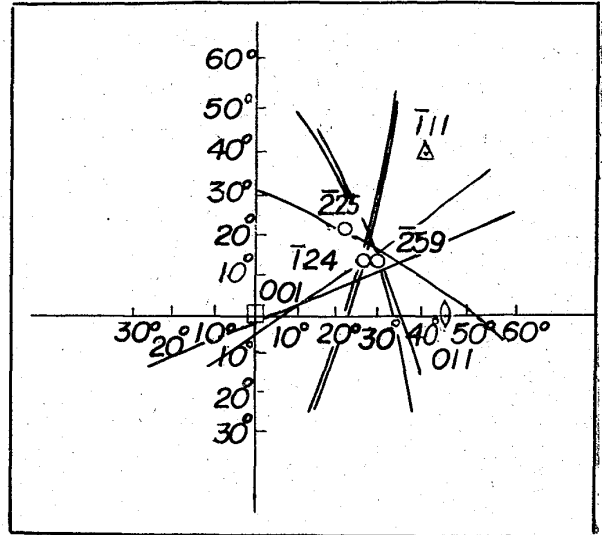


図 6. ステレオ投影によつて解析した Fe-2.0%N 合金のマルテンサイトの晶癖面

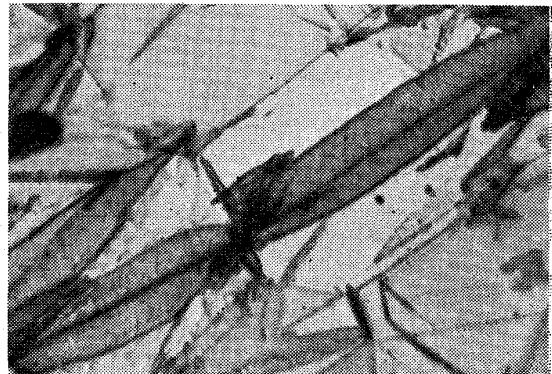


写真 1 Fe-N 合金のオーステナイト (2.4 wt%N) ×550 (4/5)

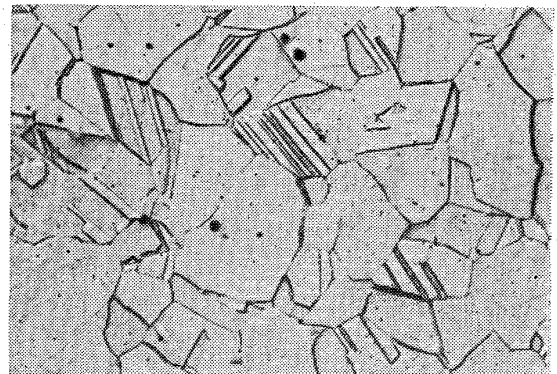


写真 2 Fe-N 合金のマルテンサイト (2.1 wt%N) ×1700 (4/5)

テナイトの(259)に晶癖面を有する。これも 1.7% 位の C 鋼のマルテンサイトが同様 (259) 面を選ぶのによく似ている。写真 2 は N 2.1% のマルテンサイトを示す。中央に溝のあるレンズ状ですべて高 C 鋼のマルテンサイトと同様である。次に統計熱力学的²⁾に α -Fe および γ -Fe に対する N の固溶曲線からオーステナイトとマルテンサイトの自由エネルギーの差が 0 となる温度 T_0 を求めたものが図 7²⁾で、この T_0 を C と N との比較において示

したのが図 8²⁾である。なお図には Ms 線も示したが T_0 と Ms 間の温度差は約 280°C すなわちオーステナイトよりマルテンサイトが安定になつてなお 280°C 過冷されてはじめてマルテンサイト変態が生ずることを示す。またこの過冷間にたくわえられる自由エネルギーが変態

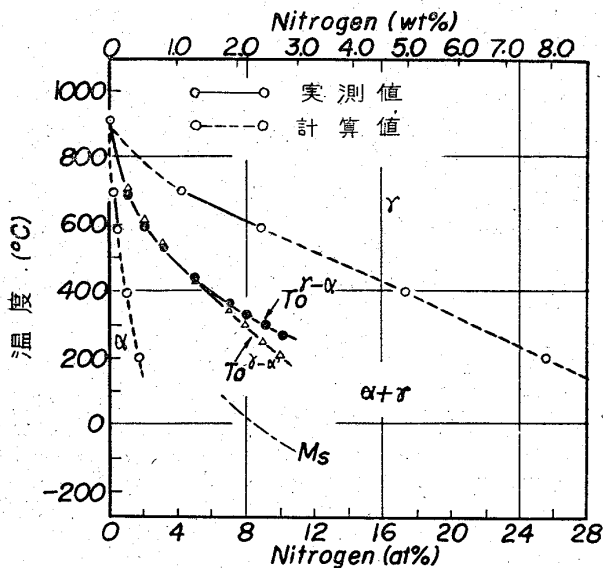


図 7. Fe-N 系の α および γ 相の相互溶解度曲線, $T_0^{\gamma-\alpha}$, $T_0^{\delta-\alpha}$ および Ms 点

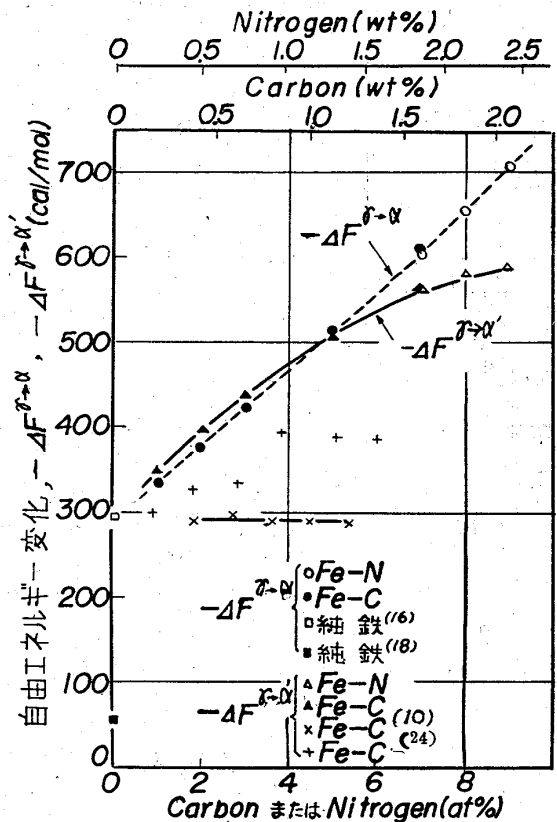


図 9. Fe-N 合金および Fe-C 合金のオーステナイト→過飽和フェライトおよびオーステナイト→マルテンサイト変態に要する駆動力

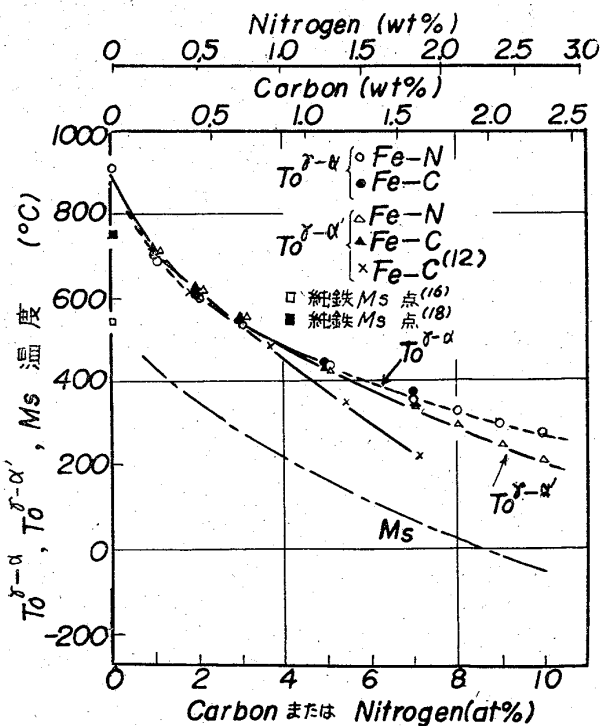


図 8. Fe-N 合金および Fe-C 合金の $T_0^{\delta-\alpha}$, $T_0^{\gamma-\alpha}$ および Ms 点

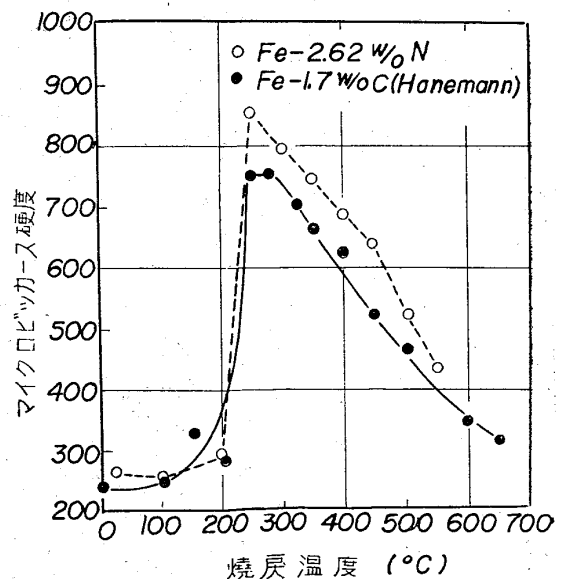


図 10. Fe-N 合金および Fe-C 合金のオーステナイトの焼もどし硬さの変化

表 1 焼もどした Fe-2.2 wt. % N 合金のX線回折結果
 焼もどし前の状態: マルテンサイト+オーステナイト

No.	150°C×1hr		200°C×1hr		250°C×1hr		300°C×1hr		500°C×1hr		α''-Fe ₁₆ N ₂		γ'-Fe ₄ N	
	d (Å)	I	d (Å)	I	d (Å)	I	d (Å)	I	d (Å)	I	d (Å)	I/I ₁	d (Å)	I/I ₁
1			2.190	vs	2.190	vs	2.190	vs	2.190	vs			2.191	100
2	2.115	vs	2.112	vs							2.114	100		
3	2.019	m	2.021	m							2.019	57		
4			1.909	s	1.899	m	1.899	m	1.896	m			1.897	77
5			1.576	vw							1.573	11		
6	1.430	m	1.432	w							1.428	28		
7			1.337	w	1.341	m	1.344	s	1.341	m			1.342	67
8	1.241	w	1.244	w							1.241	28		
9	1.180	s	1.184	m							1.183	86		
10					1.149	w	1.147	w	1.145	w			1.144	83
11			1.015	vw							1.015	67		

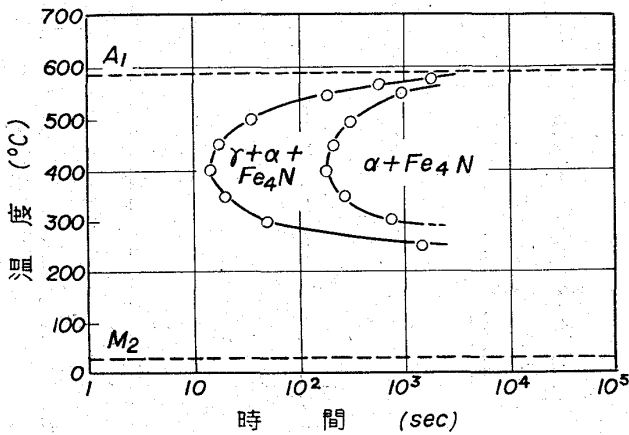


図11. 2.35%N 合金の恒温変態図

の駆動力になる訳であるが、その力とCまたはNの%との関係を図9²⁾に示した。含有%が同様であるとマルテンサイトの硬さも Fe-C, Fe-N と同様である。

次に焼入材に存在する残留オーステナイトが何度の焼もどしで分解するかを硬度の点で示したものが図10である。Fe-C すなわち鋼の場合と全く合様に焼もどし温度(1時間) 200°C を越えると急に分解して α-FeとFe₄Nになる。また Fe-N 系のマルテンサイトを焼もどすと表1に示すごとく、150°C に焼もどすと Fe₁₆N₂ が析出して来る。200°C 焼もどしでは Fe₁₆N₂ の外に Fe₄N, 250°C になると Fe₁₆N₂ は消失してすべて Fe₄N となる。注意すべきことは前述のごとく Fe₃N は高Nの純 Fe-N 合金の焼もどし過程では現われない。また Fe-N 合金は 590°C に鋼のいわゆる A₁ 共析変態がある。したがって鋼同様この温度以下で恒温変態図が得られる。図11はこれを示すもので、N 2.35% を 700°C より焼入れたものである。

共析変態 $\gamma (2.35\%N) \rightleftharpoons \alpha (0.1\% N)$ によりこの%はことなる) + $\gamma' (5.5\% N_2)$ の共析温度 591°C と共析組成 2.35%N に合金元素がいかなる影響をおよぼすかは

Fe-C の場合から見ると遙かに未開発であるが、Cr, Al などが共析温度を上げることはよく知られる。また多くの合金元素は共析組成の N% を減ずるものと考えられる。

2.3 Fe-N を含む多元系

C と異なり N は添加がむずかしいのと窒化鋼以外特に添加する場合が少ない。また鋼中に生ずる各種窒化物の同定が炭化物のそれと異なり著しく面倒でありほとんど知られていなかったため、多元系の状態図の研究は少ない。またあつても不完全なものである。

2.3.1 Fe-N-C 系

この系については多少の報告がある。図12は JACK³⁾ により提出されたもので 450°C における組織図である。この系には α, γ の外 γ' (Fe₄N), ε (Fe₃(N·C) ~ Fe₂(N·C)), ζ (Fe₃N₄ ~ Fe₃C₃N), χ (Fe₂C) などが認められている⁴⁾。また N は Fe-C の共析温度を下げ 560°C でも γ が見られる。

2.3.2 Fe-Cr-N 系

この系についても多くの研究があるが、図13, 14は今

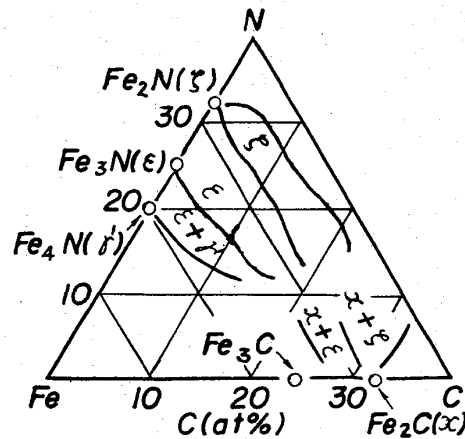


図12. 450°C における Fe-C-N 系組織図

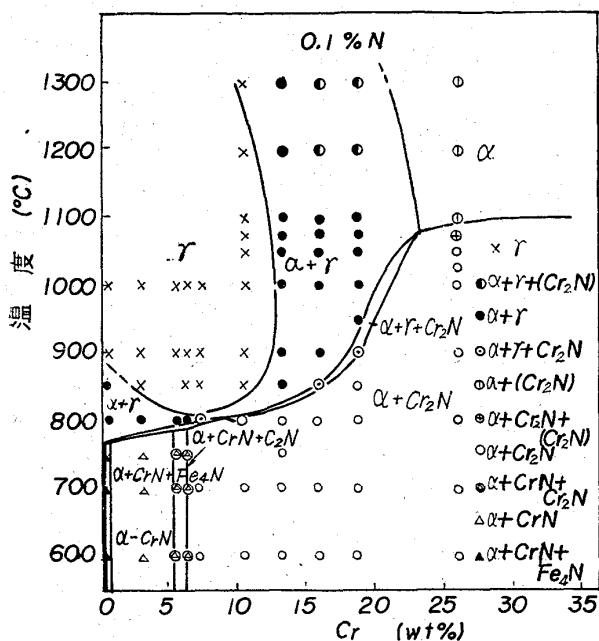


図13. 0.1%Nにおける Fe-Cr-N 系の断面組織図

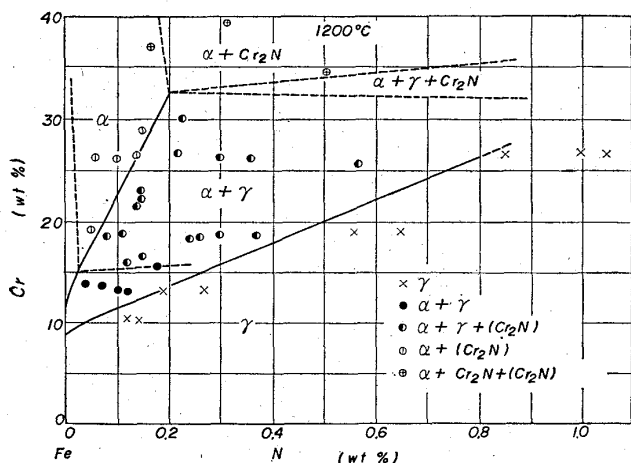


図14. 1200°C における Fe-Cr-N 系断面組織図

井, 増本のらによつて得られたN0.1%の断面図と 1200°C における等温断面図である. またこの系には
 1328°C に $L + \alpha \rightleftharpoons \gamma + Cr_2N$ (包共晶)
 790°C に $\gamma + Cr_2N \rightleftharpoons \alpha + CrN$ (包共析)
 760°C に $\gamma + CrN \rightleftharpoons \alpha + Fe_4N$ (包共析)
 の不変系反応面がある. 図15~18 に Fe-Cr-N 系の各組成の断面組織図を示した.

2.3.3 Fe-Mn-N 系

この系の研究はきわめて困難であり, したがつてその数も少ない. 図19は SCHENCK らによるもので僅に Mn 1% までのものである.

2.3.4 Fe-B-N 系

図20は FOUNTAIN らの提出した組織図である. B の存在においては γ 中の N の溶解度もきわめて小さくBN,

Fe_3B が析出しやすい.

2.3.5 Fe-Cr-C-N 系⁹⁾, Fe-Cr-Ni-N 系¹⁰⁾

これらについても報告があるが, 前記学振微量元素協会発行の本⁹⁾に詳しく紹介した.

3. 鉄鋼の窒素吸収

鉄鋼の溶解時におけるまた鋼材の熱処理時におけるNの吸収, 真空脱ガスおよび凝固時におけるガス放出については本稿では一切省く. 上述書物⁹⁾に詳しい.

3.1 摩擦などによる窒素吸収

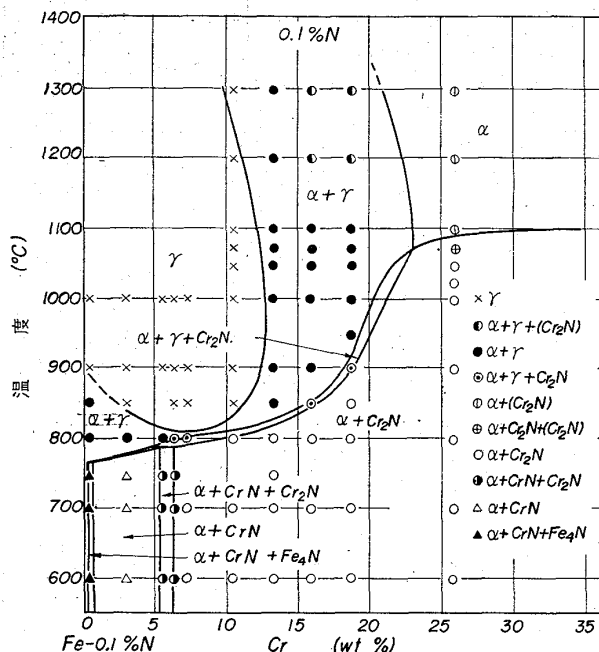


図15. 0.1%N における Fe-Cr-N 系断面組織図

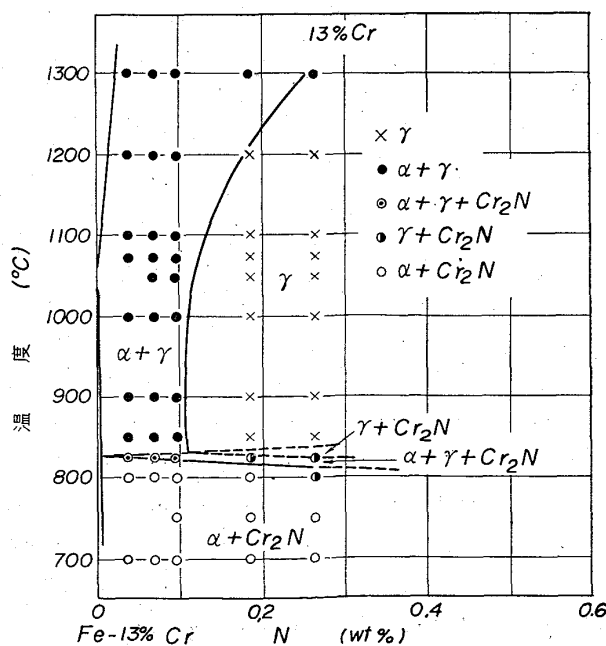


図16. 13% Cr における Fe-Cr-N 系切断組織図

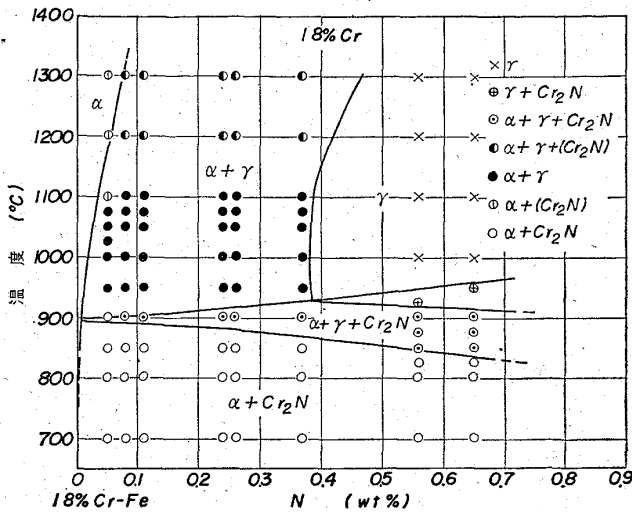


図17. 18% Cr における Fe-Cr-N 系切断組織図

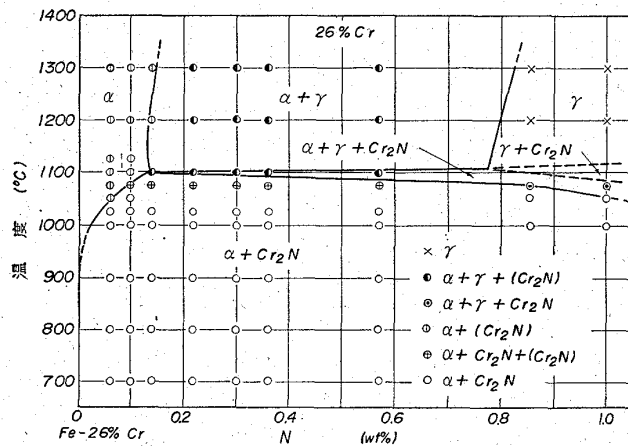


図18. 26% Cr における Fe-Cr-N 系切断組織図

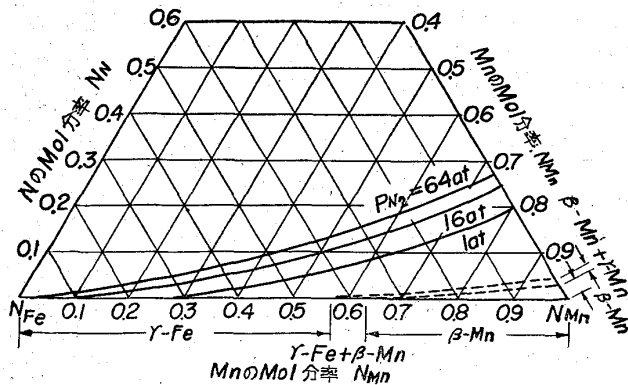


図19. 1000°C における Fe-Mn-N 系等温断面図

高温処理の場合鋼材にNと親和の強い元素があるとNの吸収が起こることは当然であるが、鋼材をすり合わせると表面が活性化されるためNの吸収を生ずる¹¹⁾。板バネ、歯車などその例で表2はNi-Cr鋼のピニオン歯車の吸収¹²⁾を示す。またWISTER¹³⁾は極軟鋼でも研磨時に吸収が起こるとして図21を提出した。

3.2 鉄鋼の窒化

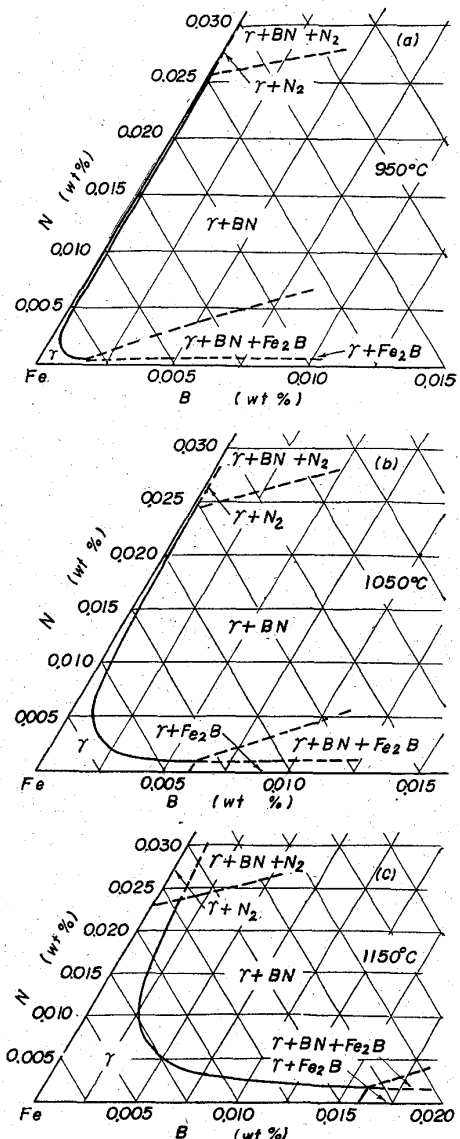


図20. 950~1150°C における Fe-B-N 系の等温断面図

表2 荷重を受けるNi-Cr鋼製ピニオン歯車のN吸収¹²⁾

	重荷重のとき	軽荷重のとき
表面層の厚さ	0.040mm	0.045mm
表面層のN%	0.013%	0.008%
心部のN%	0.004%	0.004%

これについては、古くからNH₃によものが研究され戦後液体またはガスによる窒化あるいは浸炭窒化などが行なわれるに至った。

3.2.1 NH₃による窒化

窒化で主なるものは表面硬化法である。これは鉄を窒化してもあまり硬化しないが、これにCr, Al, Mo, Vなどを加えて窒化すると表面が著しい硬化をすることはよく知られる。これについては1930年前後世界各国で

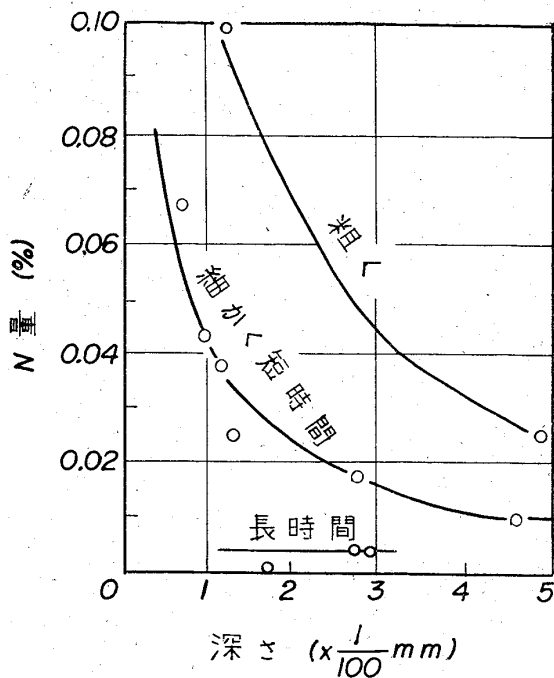


図21. 研摩による吸収 (WIESTER)

詳細な研究が行なわれた。わが国でも多くの報告があるが石沢命知氏¹⁴⁾の論文が代表的と考えられる。詳しいことは省略するが表3にA, B, C 3種の窒化鋼について

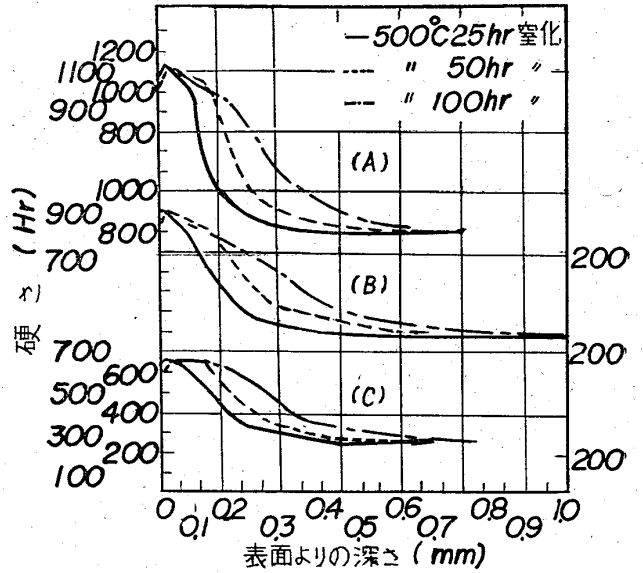


図22. 窒素時間による硬さと深さとの関係

表3 窒化前後の機械的性質. (石沢)

鋼種	化学成分 [%]								
	C	Si	Mn	P	S	Cr	Al	Mo	V
A	0.35	0.35	0.43	0.026	0.003	1.69	1.06	0.40	—
B	0.36	0.28	0.44	0.017	0.011	1.39	0.34	0.30	—
C	0.44	0.19	0.39	0.014	0.008	2.29	—	—	0.14

試料状態	鋼種	引張強さ (kg/mm ²)	降伏点 (kg/mm ²)	弾性限 (kg/mm ²)	伸び (%)	絞り (%)	シャルピー値 (kg-m/cm ²)	松村式打撃回数	小野式疲労最大応力 (kg/mm ²)	硬さ (Hv)	熱処理
熱処理のまま	A	94.9	79.5	73.7	24.0	67.5	15.6	4.829	48.5	280 ~ 330	(950°C油)
	B	86.2	72.7	68.9	25.0	71.4	17.2	3.248	43.9	260 ~ 270	(700°C油)
	C	84.2	73.5	74.1	25.4	63.8	19.3	3.256	39.3	260	(700°C油)
窒化後心殻部	A	93.2	78.4	70.8	23.6	59.5	15.4	4.233	—	280 ~ 300	熱処理後
	B	86.2	70.5	66.2	22.2	62.7	17.0	3.523	—	260 ~ 270	500°C × 100hr
	C	85.4	71.5	69.2	24.6	63.1	15.6	2.766	—	260	加熱
窒化層あるもの	A	101.0	83.8	67.2	7.6	6.6	7.5	17.605	58.7	1100 ~ 1130*	熱処理後
	B	87.9	81.6	66.5	6.8	5.8	7.4	7.106	66.7	830 ~ 890	500°C × 100hr
	C	86.4	76.6	71.2	18.0	22.6	5.4	2.836	52.5	630 ~ 660	窒化

* 表面より 0.05mm 深さの硬さ
 松村式試験…… 1 回の打撃力, 20 kg/cm²
 小野式疲労試験…… 10⁶ 回回転させて折損しない最大荷重時の内応力

ての窒化前後の機械的性質を示す。また図22に硬さ曲線を示す。ここで注意すべきことは最高硬さの場所は窒化物層に沿った内側にあることである。

3・2・2 軟窒化法

最近、窒化によつて表面硬さのあまり上昇しない鋼材でも、液体窒化剤に短時間浸漬して薄い窒化層を作ると疲労強さ、摩耗強さが格段に向上するという方法が車輛部品などに広く利用されている。多くの鋼材は Cr を含むので硬さの上昇はあるが C 鋼のように硬さ増加の著しくないものにもこの事実があるので軟窒化処理ともいうし、またこれはドイツで発達したもので Tuffride 法とそのまわが国でも呼ばれてもいる。窒化による表面の多少の圧縮応力と硬化とが特に疲労強さの向上に寄与し、これと窒化物の存在が摩耗抵抗を増すものと思われる。市販の塩浴成分は公表されていないが低融点をねらった KCN、NaCN、KCN の混合塩を 550~570°C に溶解しこの CN の分解の促進のために空気を送入する人が多い。この浴中に 1~2 時間浸漬するのである。これは NH₃ 法とは目的が異なるが、とにかく NH₃ ガスの取り扱いのような面倒さはなく、処理が簡単で時間も前者が 20~80 時間位を要するのにな、これは 30 分でも有効という点で相当広く利用されている。図 23 と図 24 はドイツで発表された疲労試験と摩耗試験のデータである。筆者の得たデータでも軟鋼、中 C 鋼で確実に 50% 以上の疲労強さの改善が見られる。またこれは小形軽荷重のミシン、写真機部品、ステンレス鋼などに利用される外、高速度鋼切削工具を熱処理後タフトライド処理を行なうことにより切削あるいは穿孔能率の向上が見られるのでその面でも利用がある。液体窒化剤の温度を高くして浸炭と窒化を同時に行なわせる方法もある。外に浸炭窒化法¹⁵⁾もある。

次に主に NH₃ 法で問題になる窒化時間を短縮する法すなわち迅速窒化法についてであるが、Ti, Zr などを鋼に加える、応力をかけておくなど、あらゆる面からの努力にもかかわらず成功してない。またガス窒化の場合電圧をかけたイオン窒化法¹⁶⁾もあるが省略する。

3・3 高圧工業における窒素吸収

高圧工業は主に高温工業でもある。高温高圧となると耐熱材の使用が多く Cr, Mo, V, Ti など N の吸収を促進する元素が必然的に随伴するので、操業中窒化する。特に NH₃ の合成のごとく H₂ も含む場合は H₂ による脱炭も同時に行なわれて材質の変化は大きい。300 気圧、450~500°C で操業される NH₃ 合成に使用された 5% Cr-0.5% Mo 鋼で操業中に C 0.16→0.06% に、N 0.072→1.552% という例もある。なお N の侵入

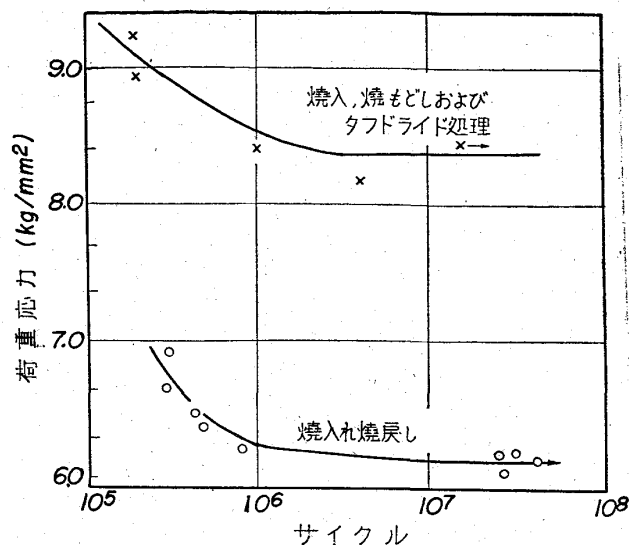


図23. 疲労試験曲線, 中炭素 CrNi 合金鋼 570°C ×90min タフトライド処理

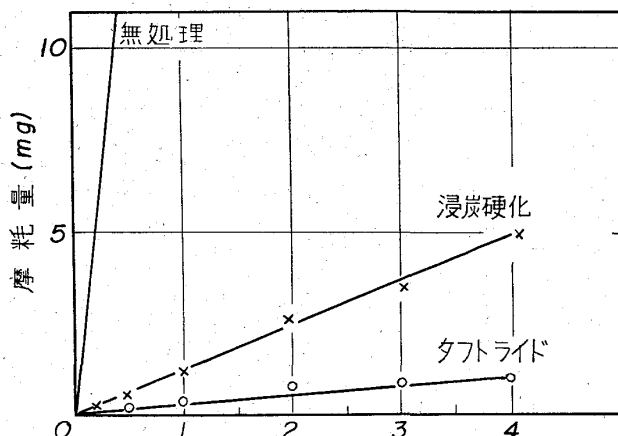


図24. 耐摩耗曲線 (Faville-LeVally 摩耗)

表 4 N および C の拡散

合金元素	鉄の結晶構造	D ₀ (cm ² /sec)	Q (kcal/mol)
N	α (b.c.c.)	(3~6.6) × 10 ⁻⁸	18~18.6
	γ (f.c.c.)	0.991	40.26
C	α (b.c.c.)	0.22	20.1
	γ (f.c.c.)	0.42	36.8

脱出にもなる現象で常に問題になる N の拡散すなわち $D = D_0 e^{-Q/RT}$ の D₀, Q を C を比較の上で示すと表 4 となる。ともに鋼中 Ni や Cr の拡散の数千倍と考えられている。

4. 鋼中に現われる窒化物¹⁷⁾

はじめに書いたように N は多くの金属と多数の窒化物を作る¹⁸⁾が、その内一般に鋼中に現われると考えられる窒化物もその分離がむずかしい。種々の酸性あるいは中

表 5 鉄中の窒化物電解分離のための推定最大陽極電位

電解液 窒化物	0.5N HCl	0.2N HCl	2% H ₃ PO ₄	0.5N HCl+10% Na-Citrate	10% Na-クエン酸 1% KBr+0.1%KI	10% KBr
Mn ₃ N ₂	—	—	—	—	—	(-0.1V)
Fe ₃ N	—	—	—	—	+0.2V	+0.2
AlN	—	—	+0.1V	—	—	(-0.2)
VN	+0.1V	+0.1V	+0.1	+0.1V	+0.2	+0.2
MoN, Mo ₂	+0.3	+0.4	+0.4	+0.2	+0.1	+0.2
CrN, Cr ₂ N	+0.5	+0.5	+0.8	+0.5	+0.2	+0.6
NbN	+1.0	+1.0	+1.0	+1.0	+1.0	+1.0
TiN	+0.9	+0.9	+0.5	+0.9	+0.6	+0.6
ZrN	+1.0	+1.0	+0.8	+0.5	+0.7	+0.7
Si ₃ N ₄	+1.0	+1.0	+1.0	+1.0	+0.5	+0.8
Fe の自然電極 電位	-0.53	-0.52	-0.55	-0.40	-0.70	-0.42

性の電解液を用いてこれらを分離することは従来ほとんど行なわれなかつた。これら窒化物の純粋なるものの分離については増本、今井¹⁷⁾の報告に詳しい。今電流密度 +0.01 mA/cm² を電解抽出可能な最高電位 E_m^{MN} とすると各窒化物、各電解液について E_m^{MN} を表 5 に示す¹⁷⁾。ただこれらで抽出不能なものに AlN と Mn₃N₂ がある。AlN の抽出にはヨード・メタノール法が用いられることは周知であるが Mn₃N₂ については分離法がまだ確立されていない。

5. 結晶粒度と窒素

鋼の結晶粒度特にオーステナイト結晶粒度と鋼材の諸性質との間には密接な関係があることが知られ、これにしたがつてオーステナイト粒度に影響をおよぼす因子の研究はおびたしい。一般に AlN が鋼材の粒度（以後オーステナイトの粒度を意味する）を微細化する主因子であることがよく知られている。なお Mn または Mn, Si 脱酸鋼は 925°C, 6 時間加熱でそれまでの履歴によらず鋼材が同じ場合は大体同じ粒度を示し粒度生來說を生じたが、Al 脱酸すなわち AlN で粒度を調整したものはこれに必ずしもしたがわかない。大体粒度成長に要する活性化エネルギーは 88~114 Kcal/g-Atom で鋼種によつて大差ない。そこで粒度の粗、細を決定するものは鋼の matrix ではなくて微細析出物が主要因子となる。今 AlN を阻止因子とすると AlN は一般にきわめて微細に析出すると考えられて、検鏡などから大体径 0.4μ すなわち 10^{-5} cm であり、密度を 3.26 とすると粒度が 2~3 で 0.0001%N, 7~8 で 0.001%N, 9~11 で 0.01~0.001%N に相当する AlN が必要という¹⁹⁾²⁰⁾。これは大体実際の結果に一致する。

ところで AlN は BEEGLY²¹⁾の図 25 から見ても 900°C 以上になるとオーステナイトに溶けはじめるが、溶解は 1200°C 近くに至るまで相当広い温度範囲をもつ。

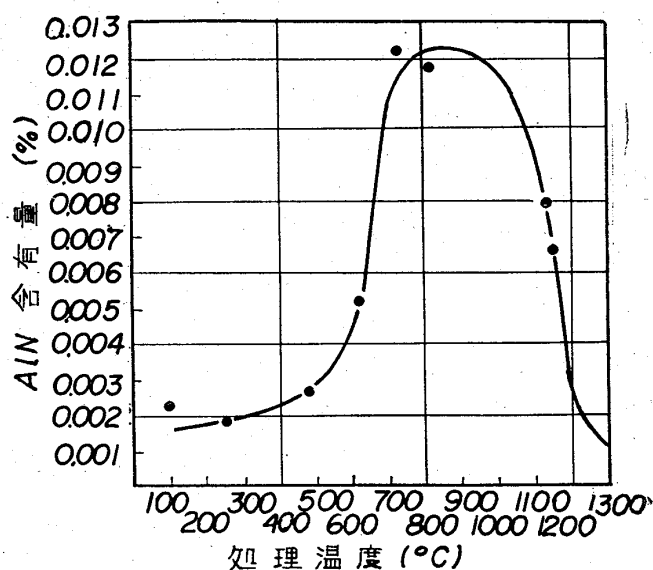


図25. 熱間圧延鋼板の AlN 含有量の熱処理による変化 (BEEGLY)

この微量の AlN がオーステナイト (Al に対しても N に対しても遙かに大きい固溶度をもつのに) にこのような固溶の仕方をするということは AlN に他の元素が固溶しこの固溶度の相違が原因になるという疑念がある。事実 AlN と Al₂S₃ との間に Al_xN_yS_z という複合化合物の存在も考えられる。この点で筆者の研究室でも検討したが微量な AlN への他元素の固溶度というので実験上の困難もあり不成功に終わった。図 26 は圧延鋼板の冷却中過飽和に固溶した AlN の析出が加熱温度 600°C 以上になると温度とともに析出が増すことを示しているが、これも 800~900°C において析出速度の減少を考えている人々もある。このように AlN は必ずしも純粋でなく、析出条件によつては他の元素の多少の固溶度があるかもしれないなどの原因により、少量の Fe₃C がオーステナイト温度で状態図にしたがつて完全に固溶してしまうのとは大分事情が異なり、AlN はその生成条件によつてオーステナイトへの固溶度が移動するであろうこ

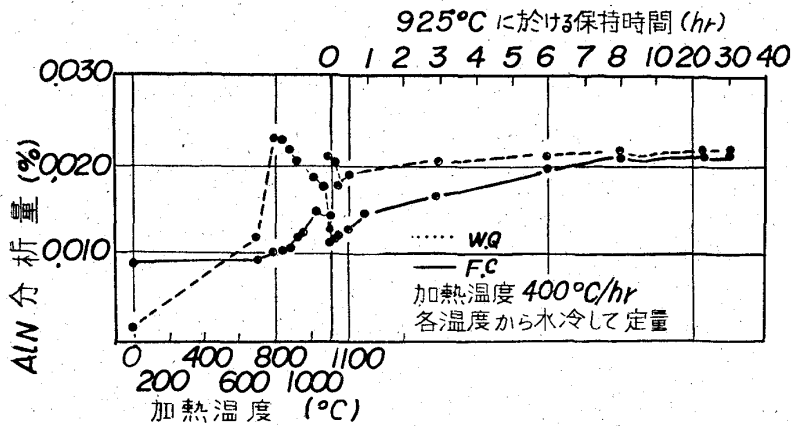


図26. 前処理した試料の再加熱途上の AlN 析出量
S15CK ΣAl 0.029% N₂ 0.009

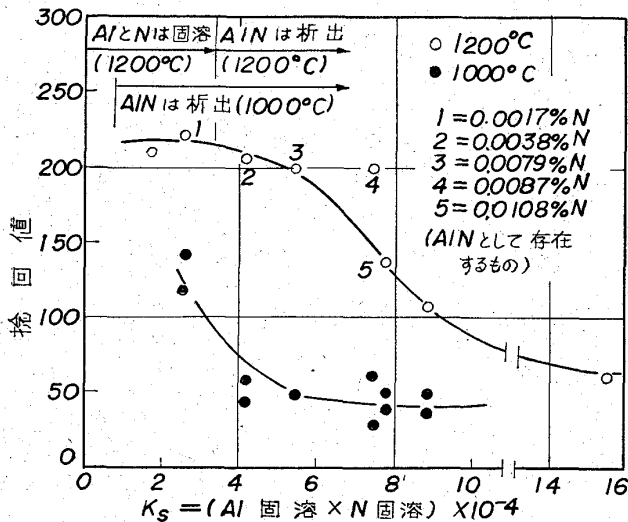


図27. 真空溶解鋼(0.2% C)の高温挽回値と Al との関係

とが AlN で細粒にした鋼は925°C × 6時間加熱により常に一定粒度を示すという粒度生來說にしたがわない大きい原因であるのではないかと考えられる。AlN との関係において前処理と粒度の関係を調べたものにはわが国においても益子、田坂、永田、加藤、荒川、小田、長谷部、萩原、大竹、河村、石田など多くの論文があるが、この問題については内外文献をダイジェストした筆者ら²²⁾の資料を参照されたい。

なお AlN 微細化した鋼は 950°C 以上または1000°C 以上に急速に粗大化しかつ途中混粒を示すことは以上の事実から容易に察知される。少量の AlN は結晶粒微細化に寄与するが、鍛造温度で一部 AlN が析出するとこれは粒界に出る場合多く高温、常温の靱性は著しくそこなわれる。図 27 は高温挽回値と Al% との関係を示したものである¹³⁾。ついでながら最近脚光を浴びてきた V または Nb 添加による VN, NbN は脆化に関係ない。

6. 鋼の析出硬化と窒素

鋼の析出硬化は主に炭化物によるものが広く研究されておりまた利用されている。ここでは極軟鋼または軟鋼の α-鉄からの析出硬化と N との関係について述べる。

6.1 焼入時効

焼入時効を起こすには焼入時に過飽和固溶であるものが常温あるいは多少温度を上げて放置すると過飽和元素と鉄の化合物が析出して硬化する。ここで問題となるのは H, O, N などのガスと C である。この内 H₂ は普通鋼では化合物を作らず終局には

脱出して硬化にはほとんど無関係である。一方 FeO, MnO などは高温で多少オーステナイトへの固溶度を有する。したがって O₂ も多少の焼入硬化を来す可能性があるが、その量は少なく²⁴⁾特に Si, Al などの共存下ではこれら FeO, MnO はほとんど消失するから、一般鋼材では O₂ によるものは考えられない。なお極軟鋼のように高温で FeO, MnO₂ が固溶してもこれは相当高温で固溶度がほとんどなくなるので、一般の冷却では過飽和に冷却されることもごく少ない。ただ O₂ による時効については今井、矢沢の集録²⁵⁾を参照されたい。C によるものはもちろん鋼そのものとして広く研究されている。α-鉄の温度範囲でも図 1 に示したように 650°C 位から 725°C の 0.032% まで固溶度が増すので 650°C 以上の焼入では時効はない訳ではないが、極軟鋼、軟鋼での過飽和固溶としては N の方が遙かに大きい意味をもつことは冒頭に述べたごとくである。

6.1.1 Fe-N 系の時効硬化

Fe-N 系の α-Fe に対する溶解度は第 1 図に示したごとく、すべての研究者により昇温とともに溶解度の増加が認められ、その量も共析点 (590°C) で Fe-C 系の約 10 倍、常温では逆に約 1/5 位といわれており、当然析出硬化が期待されるのである。なおこのときの溶解度も C O などの第三元素の影響を受けることは論をまたない。

含 N 鋼を焼入後時効されると硬化の起こることは多くの人^{25)27)~35)}により認められているが、たとえば 550°C より焼入れた Köster³⁶⁾の実験では Hb 180 から 245 まで増加している。Eilender, Wasmuth³⁷⁾ は溶鋼に N を導入して C 0.01~0.15%, N₂ 0.004~0.040% なる鋼を作り 680°C より焼入れ、室温で時効させたときの N 含有量と硬さとの関係をしらべているが、図 28 に示すごとく硬さ上昇率は N 含有量に比例している。

筆者らも C 0.02~0.03%, N₂ 0.003~0.030% なる

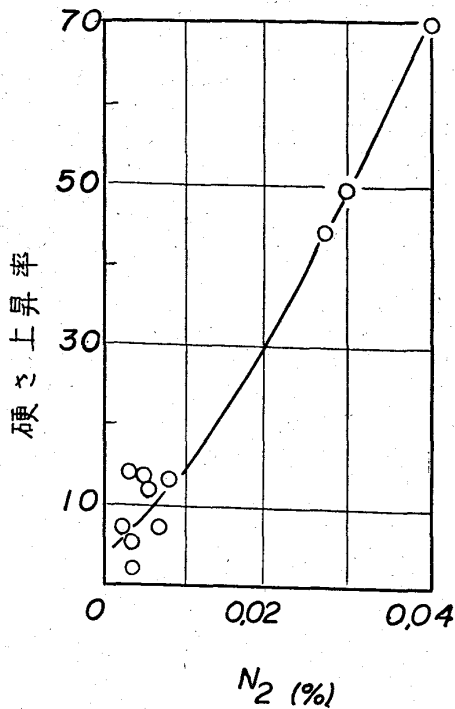


図28. 焼入時効の硬さ増加率におよぼすNの影響 (EILENDER, WASMUTH)

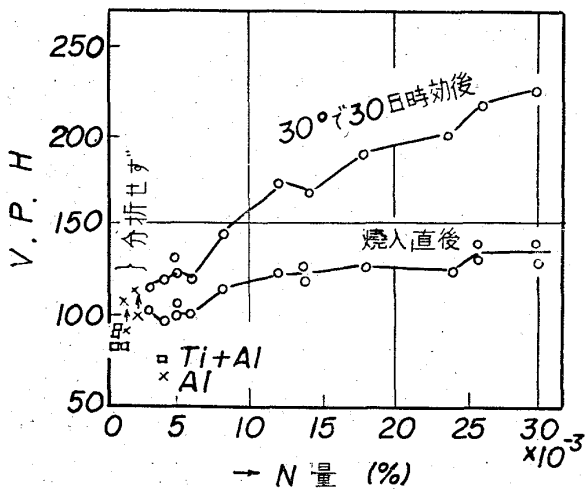


図29. N鋼の焼入時効におよぼすN含有量の影響 (今井, 石崎)

鋼を 600°C より焼入れ, 30°C で時効させてそのときの硬さとN含有量の関係を調べたが, 図29に見られるごとく時効硬化の度合は EILENDER, WASMUTH の実験結果と同じくN含有量に比例しているが, 極く低N含有量の試料および Al にて, 強脱酸, 脱窒した試料においても V.P.H で約 10~15 の硬さ増加があり, これはNによるものではなくしてCによるものと考えられ, 焼入温度をさらに高めれば, Cによる時効の量が多くなる. また, Ti を添加すればNとともにCも固定せられて硬化はほとんど認められなくなる.

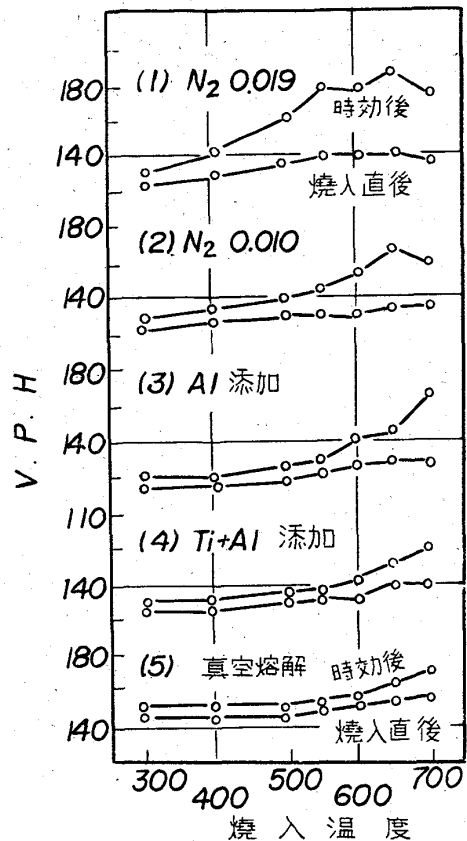


図30. 低Cの焼入時効におよぼす焼入温度の影響 (今井, 石崎)

次に時効硬化におよぼす焼入温度の影響であるが, 筆者らにより測定されたものを図 30 に示す. 図はC 0.15~0.2%, Si 0.17%, Mn 0.25~0.3% なる鋼に (1) 窒化マンガンを使用してNを添加, (2) 普通溶解, (3) Al 添加による脱窒, (4) Ti, Al 添加による脱窒, (5) 真空溶解の5鋼種を950°Cより焼入れ, 700°Cに3時間焼なまし, 焼入れし, さらに各温度に3時間保持焼入れして 30°Cで時効を行なわせた結果で, 図には焼入れ直後の硬さと 30 日後の硬さを示してある. すなわちN含有量の多い鋼においては約 400°C 焼入れのものから時効硬化が認められ, 550~650°C では相当の変化を示す. N 含有量が減少すれば 500~650°C における硬化は少なくなり 650~700°C のCによる硬化が認められるようになる.

なお時効には時効温度が影響するが, 硬さ変化に対しては 50°C, 時効は 1日以内で大体最高硬さに達するが, 30°Cでは約 1週間を必要とし, 20°Cでは 20日でもまだ硬さ増加が認められ, 100°Cでは約 2時間で最高硬さとなり, その後は減少して行き, 200°, 300°Cでは数分で若干の硬さ増加があるようだが, その後は硬さの低下が見られる. しかし得られる最高硬さは時効温度の低

いほど大である。

炭化物が析出してくる冷却速度でもNは固溶体として α -Fe 中に残るので、Nの析出硬化は容易に実験することができるが、このために実用鋼では空冷試料でよく³⁸⁾時効が問題となってくる。ただしN量が特に多くC量の少ない場合には強い析出が起こり空冷温度の冷却速度でも針状に析出してくる。これは電弧溶接部などでよく見られる現象である。

焼入れた鋼を常温に放置すれば上に述べたごとく硬さの上昇が起こり、それにしたがって機械的性質も変化することが知られているが³⁶⁾³⁷⁾、 α -Fe からNを析出するときの著しい変化に磁氣的時効がある。これは磁氣的性質を悪化し、電気機械の能率を妨害する。KÖSTER³⁹⁾は焼ならしたトーマス鋼について磁氣的時効をしらべているが、これによれば抗磁力は焼もどし温度が高いほど急激に、また時間とともに増加を示し、もつとも大なる上昇は100°C 焼もどししたものに現われ、約1日で大体一定となるが65°C では徐々に増加し、14日後でも上昇をつづけている。図31は14日間各温度で時効させた後の抗磁力と電気伝導度を示したもので、焼もどし温度が高くなり、 α -Fe に対するNの溶解度が鋼の全N量にひとしくなると抗磁力はもはや変化しない。なお硬さはもつと低温で高くなるのに、抗磁力は約100°C で最高になるのはこれらの性質におよぼす析出物の大きさが問題となるため⁴⁰⁾⁴³⁾—これについては後述する—抗磁力が図31でもNの析出粒子の大きさに影響されて、粒子の大きさの増加とともに急激に減少するのに伝導度はそれほど大きくは変化しない。

トーマス鋼、平炉鋼、アームコ鉄中のN含有量と同一焼もどし操作により惹起された抗磁力の増加および伝導度の増加は明りよなる直線となり、磁氣的時効はN含有量に比例するとともに、Nの析出によることが知られる。図32はこれを示したものである。

これらの窒化物の析出は光学顕微鏡でも確認され、過飽和の α 固溶体を100°C で1週間焼もどせば³⁹⁾多量の点状の窒化物の析出が見られ実用鋼でもしばしば認められている⁴⁴⁾。なお150°C で1週間焼もどせば著しく粗大となり、250°C では7時間で明りよなる針状の析出を示すようになる。なお最近になりCおよびNを少量含有する鋼における内部摩擦と測定温度の関係曲線において^{45)~47)}顕著なピークの存在することが報告され、この異常の度合はCまたはN濃度に比例することが知られた。

Dijkstra⁴⁵⁾はこれを利用して N₂ および C

の析出をしらべ、N₂ の析出は2段に起こり、組成不明の中間相がまず生じ—Fe₃N または Fe₂N と考えられる—それから Fe₄N が現われるとしている。なお中間相は(100)面に現われ、Fe₄N は α -Fe との界面エネルギーが異常に大きいために非常に核生成しにくいという。RADAVICH⁴⁸⁾は電子顕微鏡にてこれを研究し、まず板状析出物—組成不明で準安定—を生じこれが消えてから第二の安定な析出物—多分 Fe₄N—となることを報告し、

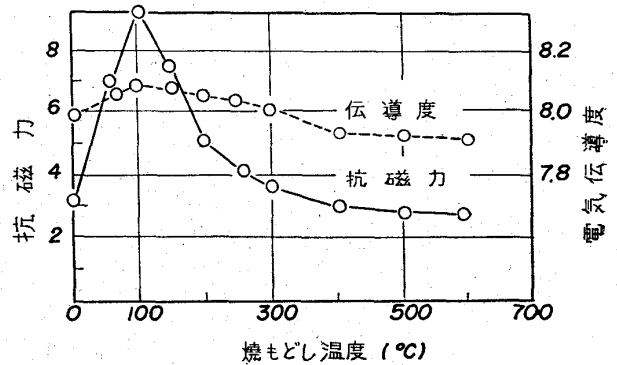


図31. 抗磁力、電気伝導度におよぼす時効の影響 (KÖSTER)

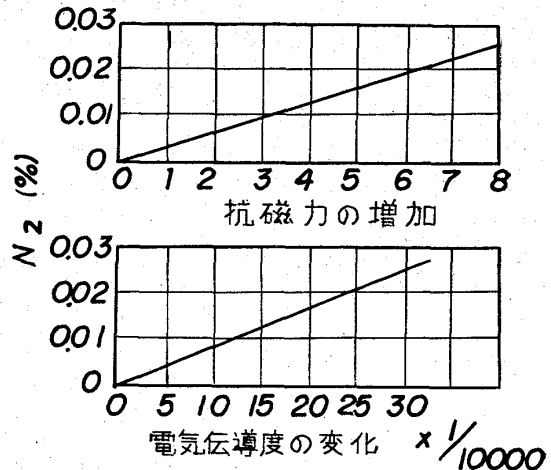


図32. 時効による抗磁力と、電気伝導度の増加とN含有量との関係 (KÖSTER)

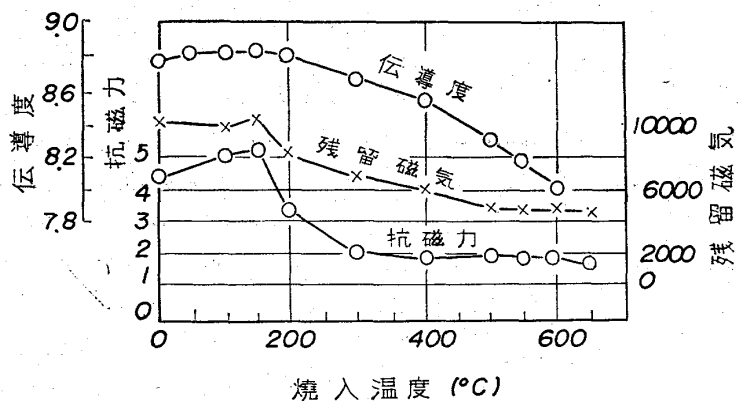


図33. 徐冷した Fe-N₂ 合金の抗磁力、残留磁気、電気伝導度におよぼす焼入温度の影響 (KÖSTER)

210°C で6分焼もどしたときの中間相および 250°C で30分焼もどしたときの Fe_4N の写真をだしている。

Nを含有する鋼を約 300°C 以上より徐冷すれば針状の窒化物が認められ、この窒化物を有する極軟鋼を一Cが多いと窒化物を顕微鏡で見分けにくい一加熱して行くと約 300°Cより溶解して行き、500°Cで30分加熱すれば大体なくなるが、大きな針状晶をも消失させるには10~20時間加熱する必要がある⁴⁴⁾。このときの電気抵抗、残留磁気、抗磁力の変化を KÖSTER³⁵⁾が研究しているが、図 33 に見られるごとく温度の上昇とともに増加する。Nの溶解度に対して焼入温度の増加とともに電気伝導度は低下する。また抗磁力は 150~300°C で急に降下し、これより高温では変化しない。すなわち300°C位より窒化物の溶解していくことが知られる。

6.1.2 Fe-C-N系の焼入時効

Cの多いものの焼入れではNがほとんど問題にならない位Cによるものが大きい。しかし低C鋼になるとこの両者による時効が現われるが、一般にN化物の析出はC化物の析出より低温部で見られると信じられている。この点は KÖSTER⁴⁹⁾の抗磁力からの研究が有名である。ただしこのような析出時効の研究も硬さの変化によつて測定するか電気伝導によるか抗磁力が衝撃値か残留磁気かその測定の方法によつて温度が一致しないことは注意を要する²⁴⁾。これは一般の研究論文を比較検討する場合にも常に念頭におくべきことである。

焼入時効におよぼす合金元素の影響:

C, Nと親和の強い Zr, Ti, Nb, V, AlなどはNの固定化によつて時効を減少する。それ自体の窒化物を生じない程度の少量の Si, Cr, Ni, Mo, WなどもNの固溶度を減少することにより硬化を減ずる。ただ少量の Mnは多少硬化を増す場合があると考えられている。

6.2 ひずみ時効

ひずみをかけることにより今まで固溶していた元素が化合物として析出硬化するのをいう。焼入れしない鋼材では当然NとCが原因と思われるが前者が遙かに主要因子であることは容易に首肯できる(ひずみをかけること自体の硬化は加工硬化である)。ひずみ時効には加工後に見られる時効と100~300°Cでの加工中に見られる硬化があり後者は青熱脆性といわれる。なお常温

での引張試験に現われる降伏点での屈曲、その後を生ずる不連続変形なども硬化に関係あるがここではふれない。ひずみ時効はたとえば冷延薄鋼板の自動車工業における場合のように種々大口需要に問題となるので低N鋼の作製またはスキンプス、レバラーなどを利用してこれによる害を防ぐことがよく研究されている。しかしNは純酸素転炉鋼によつてもその時効を完全に除くことはできず、一般のde-gassingでもそれほど除去することはできない。また AlN 自体過冷されやすいので Al 脱酸鋼でもたとえば Izett 鋼⁵⁰⁾²⁸⁾でもひずみ時効は多少は残る(Al 脱酸鋼でひずみ時効によつての析出物が AlN であるか Fe_4N か Fe_3N か $Fe_{16}N_2$ かこの辺の決定はされていない)。なおひずみ時効は降伏応力の増加、衝撃値の変化およびこれに関連して遷移温度の上昇または内部摩擦、電気抵抗などによつて調べられる場合が多い。図 34 は C 0.01%, N 0.003~0.018% 鋼についてひずみ時効による降伏応力の変化を示したものでひずみ時効が2段に生じ⁵¹⁾⁵²⁾、第1段ではN量が多くなるほど時効速度がはやく硬化量も大きい。Al を添加してNの大部分を固定した試料でのひずみ時効は一応Cによるものと考えられるが、これは図より明らかなように2段目の変化を支配している。図 35 は C 0.15%, Mn 0.35%,

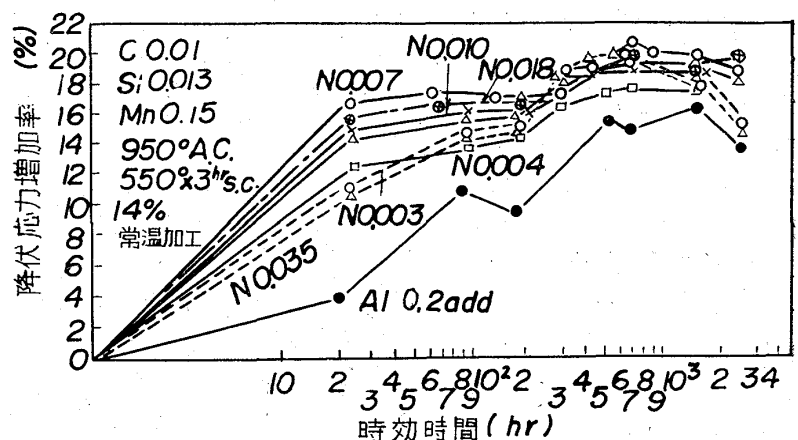


図34. 降伏応力の常温時効による変化 (今井・石崎)

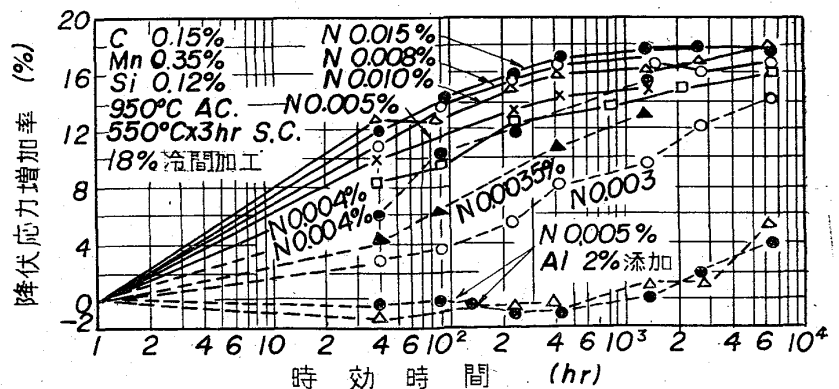


図35. 降伏応力の常温時効による変化 (今井・石崎)

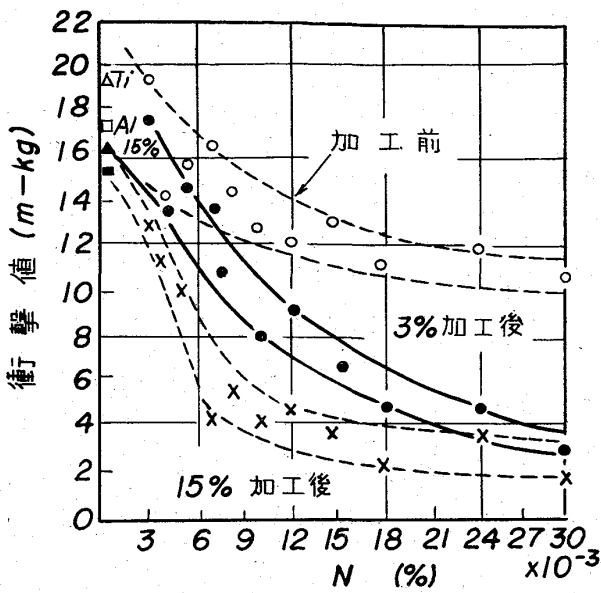


図36. C 0.15, Mn 0.35, Si 0.15 鋼における 0°C の衝撃値におよぼすN量および常温加工の影響
Si 0.12%, N 0.003~0.015% の降伏応力の変化を示す。いずれも時効による降伏応力の増加は N 0.007% 位で最大に達する。図 34, 35 とともに 550°C より徐冷しているが一般の徐冷では 0.007% N 位は過飽和に溶解して常温に至ることを示したものである。

ひずみ時効はさらに衝撃値にも大きい影響をもつ。図 36 は C 0.15%, Mn 0.35%, Si 0.15% 鋼を 950°C 空冷, さらに 550°C より徐冷後 3~15% 加工し十分時効させた後の衝撃値とN量の関係である。N量とともに低下が著しい。この現象は衝撃値測定温度が遷移温度附近にある場合に特に明りように現われる。したがって P が多小高く遷移温度が常温附近にある鋼ではこの低下の現象がさらに鋭敏である⁵³⁾。トーマス鋼がひずみ時効に敏感なのはこのためである。

6.3 ひずみ時効におよぼす合金元素の影響

a) C: 低C鋼ではCそのものが図 34のごとく時効の原因となるが、一方CはNの固溶度を減少することによりNによる時効速度および硬化量を減少する。また 0.03~0.4% 以上になるとひずみ時効は著しく少なくなる。

b) O: かつては O₂ がひずみ時効の大きい原因と考えたこともあつた。鋼中に酸化物が多いとNによるひずみ時効硬化速度が大きくなる。

c) Nと親和力の強い Al, V, Nb, B, Ti, Zr: 少量の添加でNを固定し、ひずみ時効を少なくする。

d) Nと中程度の親和力を有する Si, Mn: 2% 以上の添加で明らかに時効を押える。

e) Nとの親和力の小さい Cu, Ni, As, Sn: α-Feへ

のNの固溶度を減少させることにより少量では時効を少なくするが、多くなるとむしろ敏感になるという文献 1 に詳しい。

6.4 青熱脆性と窒素

鋼の諸脆性中Nが主役と最も明りようにいえるのはこれである。

鉄や鋼は加熱色が青くなる温度すなわち 200~300°C で降伏応力には異常がないのに室温より高い引張強さ, 硬さ, および疲れ強さを示し, 伸びと織りは逆に低くなり, 試験速度がはやくなると最大または最低を示す温度は高温側に移行する。これは固溶Nが主役で高温度では固溶Cも原因となる。実用鋼では主にNと考えてよい。図 37 は C 0.03, Si 0.1, Mn 0.2% 鋼の引張強さ一試験温度曲線で, N量の多いほど引張強さの増加は大きく, Al, Ti などNを固定するか H₂ 焼なまししてNを追いだすと上記の現象は減少する。図 38 は C 0.03

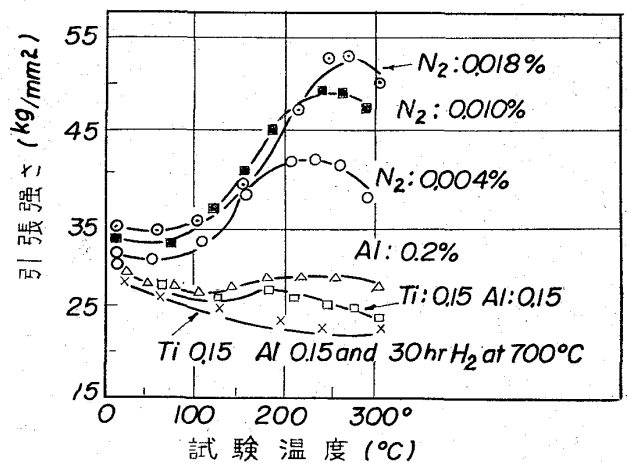


図37. 青熱脆性域における引張強さにおよぼすN およびN固定の影響 (今井・石崎)

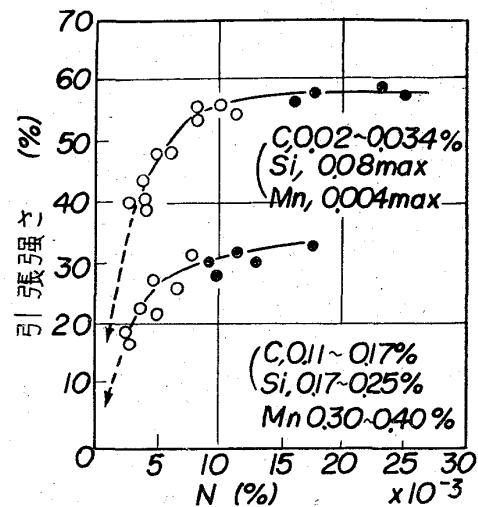


図38. 青熱脆性域における引張強さ増加におよぼすNの影響 (今井・石崎)

%鋼および C 0.15% 鋼の青熱脆性域での引張強さの増加率と N% との関係で、0.007~0.008%N まで急に増加しているのは前述のごとく過飽和固溶のNがこれ位であることを示すものである。低C鋼で固溶Nの小さいもの、または Si を含んでNの析出速度をおそくしたものでは、高温度すなわち 300°C 内外で(変形速度で異なるが)小さい脆性が現われる。これはCによるものである。この場合はNのときと異なり降伏応力も多少大きくなることもある。

青熱脆性は要はひずみ時効と同様で、ただ高温のために加工中に時効現象が進行するものとみられる。この温度域での硬化の活性化エネルギーを 2700~3400 cal/mol⁵⁴⁾との報告があるが、これはCやNの拡散の活性化エネルギーの 17000~21000 cal/mol と相当な開きを示し、これらの現象が単なるC、Nの拡散析出ではなく転位論的に考えられるべきものであることを示している(文献1参照)

6.5 ひずみ模様と窒素

鉄や軟鋼に加工を加えて 200~250°C に加熱して研磨面を Fry の腐食液などで適当に腐食すると、加工によるすべり面に析出物ができるとその面がいわゆるひずみ模様として現出される。これも固溶N量と密接な関係がある⁵⁵⁾²⁴⁾。青熱脆性温度域で加工すると焼もどしすることなしにひずみ模様が認められる。

6.6 降伏点踊場およびその後の不連続変形またはオレンジ・ピールと窒素

これらについても固溶Nが主役をするのであるが本文では省略する。文献1を参照されたい。

7. 低温脆性と窒素

+300°~-200°Cで衝撃試験を行なうと、ある試験温度の範囲で衝撃値は急激に低下し、高温側では塑性変形をともなう剪断型破面 低温側では塑性変形をともなわない劈開型破面をあらわし、(特殊な場合は結晶粒界破壊)で破壊する。これは α-Fe 自体の性質によるもので γ-Fe ではこのようなことはない(非常に除々に引張るとC、Nなどを固溶するオーステナイト鋼においてもある温度で織りの急に低下するところがあるが)これは温度が下るにつれてα-Feのすべり面がすべり難くなり、分離破断を起こして破壊が進行することによるもので、低温脆性発生温度すなわち遷移温度は変形速度がはやいほど高温側に移行する。強制侵入型C、N原子はすべり変形すなわち転位の移動に大きな作用をおよぼすことはよく知られている。したがって固溶しやすいNがこのすべり破壊から分離破壊への遷移に大きい影響を有す

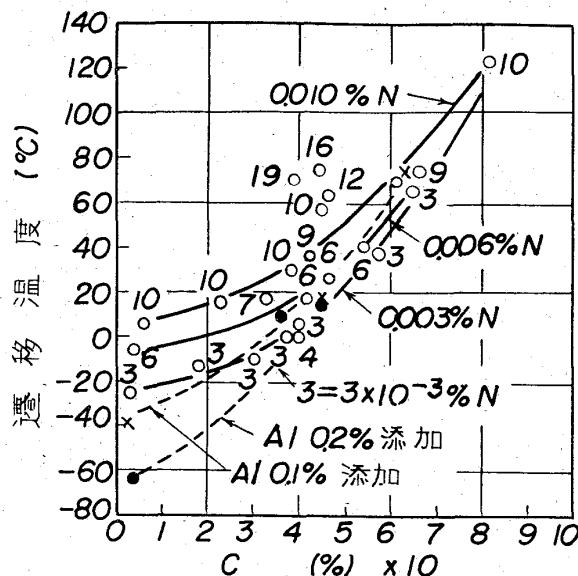


図39 鋼の遷移温度におよぼすCとNの影響。(今井・石崎)

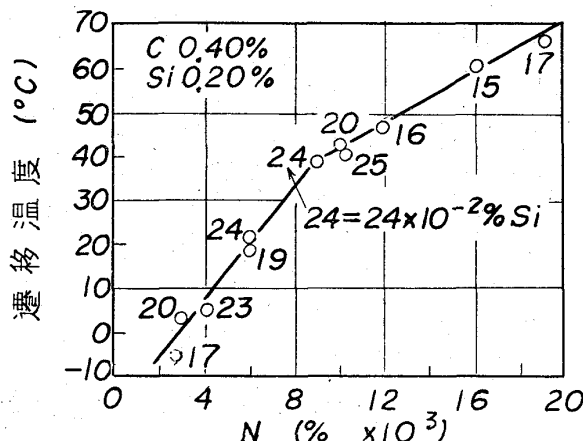


図40. C 0.4% 鋼の遷移温度におよぼすNの影響。(今井・石崎)

ることは容易に推測される。またしたがってN量の高いほど遷移温度は上昇する。O₂ は酸化物の混入という意の外、遷移温度についてほとんど変化がない。図39は空冷した Mn 0.3~0.4%, Si 0.15~0.25% 鋼のCとNの遷移温度におよぼす影響を示す(Nの影響は空冷時にもつとも敏感に現われる)。図中の数字は0.001%N単位で示したものである。これで見るとCもNも少量のときほどよく影響が現われる。C 0.8% 位になるとNの影響はみられない。Al でNを固定するとももちろん遷移温度は降る⁵⁶⁾。図40はC 0.4%, Mn 0.3%, Si 約0.20% (図中の数字は0.01%Si単位) 鋼の遷移温度におよぼすNの影響を示すもので、0.009%Nまで急上昇し0.009%N位の固溶を示している。これは少量のSi、Mnなどの存在で見られるもので、軟鋼、Ni鋼などでは0.007%位となること前述のとおりである。また数%のCr、Mn、Siや微量のB、Ti、Nb、Zrなどでは固

溶Nの急減のためこの急上昇の部がほとんどなくなる訳である。

この固溶Nの影響は高合金鋼においても同様である。

合金元素の影響

図41は0.35%鋼の遷移温度におよぼすSiの影響を示す。N 0.006%のものはSi 0.3%まで、N 0.014%のものはSi 0.5%までおのおの遷移温度を低下せしめるがそれ以上はSi%とともに上昇する。これはSiははじめNの固定剤として働くので遷移温度は低下するが、それ以上はSi本来の働きを示して遷移温度を上げる。その証拠として図に見るとくAl 0.2%でNを固定したものはSiの添加に比例して遷移温度は上昇する。このことは図42のAsの影響でもみられる。

鉄と原子半径の差がある程度大きくて鉄原子のすべりを妨げるために大体原子半径の差の大きいほど著しく遷移温度を上昇させる諸元素、たとえばP, Sn, As, Zr,

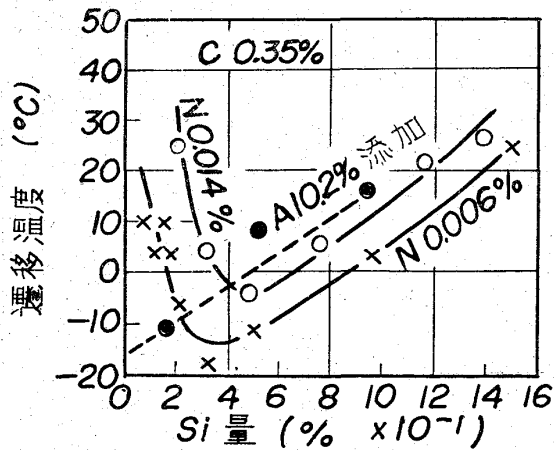


図41. 遷移温度におよぼすSiおよびNの影響。(今井・石崎)

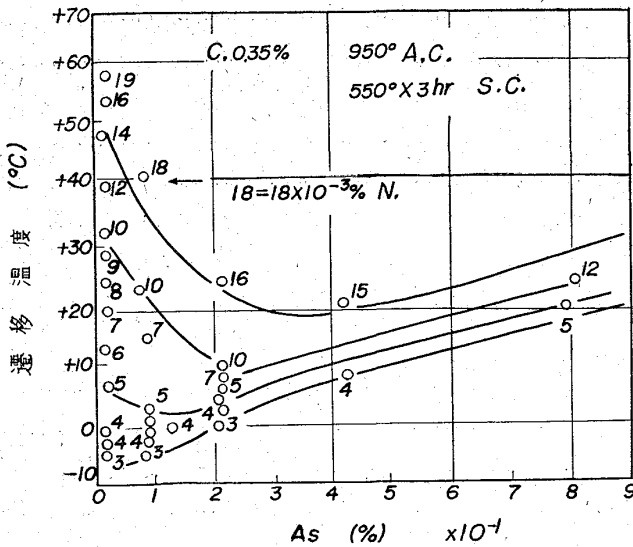


図42. 0.35% C 鋼の遷移温度におよぼすAsおよびNの影響(今井・石崎)

Ti, V, Mo, Wなども微量添加のうちは上記Si, Asの影響と同様、固溶Nを固定するかNの固溶度を減少することによってNの影響を減少して一応遷移温度を低下する。またNi, Mn, Cr, Co, CuなどFeと原子半径の差が少なく、この添加により微細な格子ひずみを与えるものはすべりのためのpotential vallia⁵⁷⁾を下げて遷移温度を降下する。事実Cでもごく微量の範囲では図43⁵⁸⁾に見るごとく純鉄より低い遷移温度を有する。Nについても同様なことが予想される。

合金元素の添加量と遷移温度の関係を図44に示した。

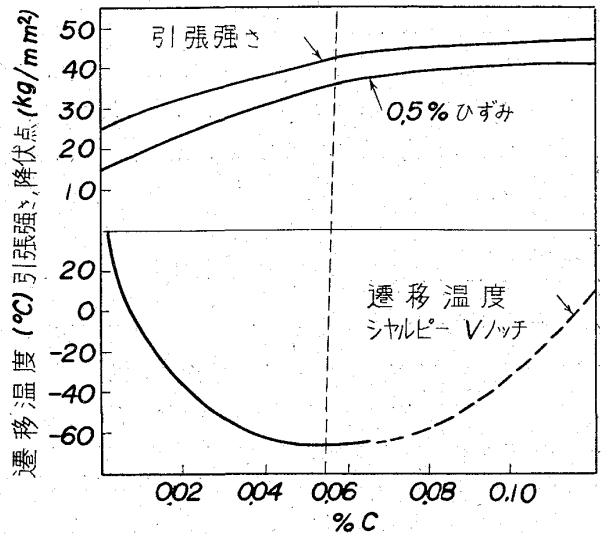


図43. 引張強さ、降伏応力および遷移温度におよぼす微量Cの影響⁵⁸⁾

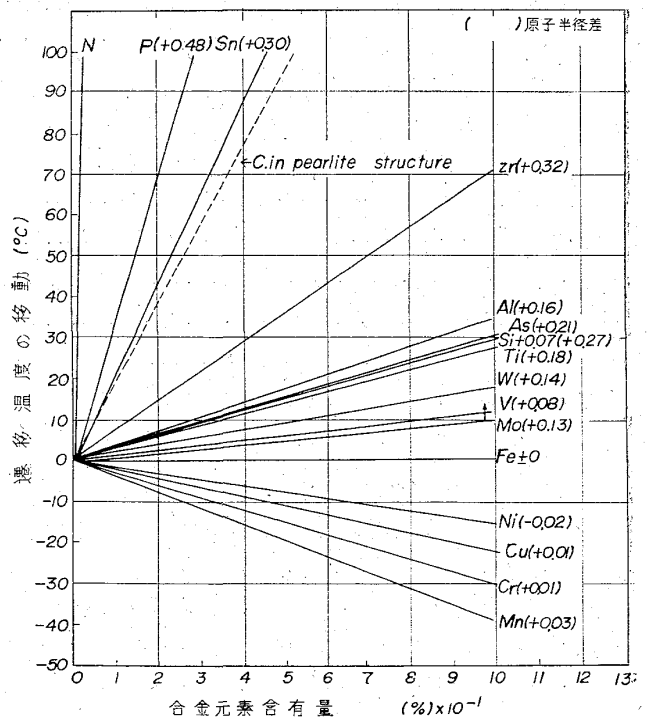


図44. Feの遷移温度におよぼす合金元素の影響(今井・石崎)

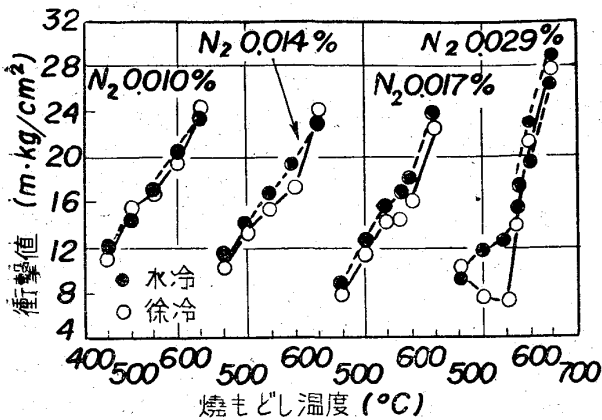


図45. 焼もどし脆性におよぼすNの影響。
(今井・石崎)

8. 焼もどし脆性と窒素

鋼を焼入焼もどし後冷却すると粘く、徐冷すると衝撃値が低下する現象、すなわち高温焼もどし脆性も焼もどし温度からの冷却中粒界への微量析出が主原因とみられているが、これについてもNが主役である。図45はC 0.25%, Mn 0.8%, N 0.010~0.029% 鋼を950°Cより焼入れ各温度に3時間焼もどし後水冷(●印)および徐冷(○印)したもので、N量の増加とともに脆性現象は大きく見られる。この現象は鋼種によっても差があるが、Al特にNb, Ti, Zrなど添加した鋼では消失する。Pはこの脆化を著しく助長する。これはCやNと関連があると思われるが、その点精密な測定はまだなされていないようである。しかし一方では含Ti鋼でも焼もどし脆性が現われるなど種々異説もあり、この脆性についてはまだ研究の余地が多い(文献1参照)。400°C以下で焼戻時間が長くなると以後の冷却速度のいかんにかかわらず衝撃値の低下が見られる場合がある。これもNが主役の1と考えられるがこの場合は遷程温度が上昇するためと考えられている。

9. 焼なまし脆性と窒素

低C鋼をA₁~A₃変態点以上に加熱徐冷するときに現われる現象で、引張強さ試験ではほとんど差がないのに衝撃値では著しく低下する。これはリムド鋼に現われやすくN量の多いほど現われやすい。これは炭化物の結晶粒界への紐状析出であるが、この外1000°Cまたはそれ以上加熱してAINを固溶させたものをA₁~A₃変態点の上950°C以下位で焼なましすると、AINの析出が粒界にまたは板状に現われて衝撃値を下げるもので、したがってAl脱酸鋼でも十分に生起する。リムド鋼の焼もどし脆化より、むしろ実際に問題になるのは構造用鋼のAIN析出である場合が多い⁵⁹⁾。リムド鋼でもNの存在

表6 C 3%, Si 1.2%における950°C黒鉛化におよぼすNaCNによるN添加の影響

NaCN量	可溶N(%)	不溶N(%)	黒鉛化時間(hr)
0	0.0050	0.0032	41
0.17%	0.0123	0.0045	65
0.33%	0.0216	0.0073	84
0.50%	0.0214	0.0095	164

が紐状炭化物生成を助長するかどうかは一概にいえないと筆者は考えている。

10. 鋼の黒鉛化と窒素

Fe₃Cがtemper黒鉛に変わるのに900~950°Cでの第1段黒鉛化と650°C附近での第2段黒鉛化がある。

第1段黒鉛化とN: これについては多くの研究があるが、表6⁶⁰⁾はN含有量と黒鉛化時間との関係を示したものである。

鋼種によつて程度は異なるが要するにNは第1段黒鉛化を遅滞せしめる。

第2段黒鉛化: 鋼で実際問題となる黒鉛化であるが、これも含有Nが多くなるほど黒鉛化速度はおそくなることはよく知られている。詳しくは文献1を参照されたい。

11. 鋼の腐食と窒素

熱処理によつて程度は異なるが、Fe₄NにせよAINにせよこれらの析出は鋼の腐食を増すのが普通である。特にひずみ時効のごとくごく微細に窒化物の析出または転位の移動阻止などによる応力の増加の場合はNによる腐食促進は顕著である。図46⁶¹⁾は0.02~0.035% C, 0.05~0.08% Si, 0.003~0.024% N 鋼の1.6% H₂SO₄に対する腐食減量におよぼす熱処理とNの影響を示すものである。なお近年脚光を浴びているオーステナイトステンレス鋼の応力腐食われについてもNは感受性を増加する⁶²⁾。

12. 内部摩擦と窒素

内部摩擦の極大値(Q⁻¹)_{max}と固溶N%との間には図47に示すごとく直線関係にある。図48⁶³⁾はアームコ鉄についての例を示す。α-FeでNによるsnaek peakは20°CでCによる36°Cとは区別できる。

13. 磁氣的時効と窒素

Nが時効硬化することから容易に推定できるように当然磁氣的にも時効する。図49~51はC 0.02~0.03, Si 0.1~0.14, N 0.006~0.018% 鋼を徐冷後53%線

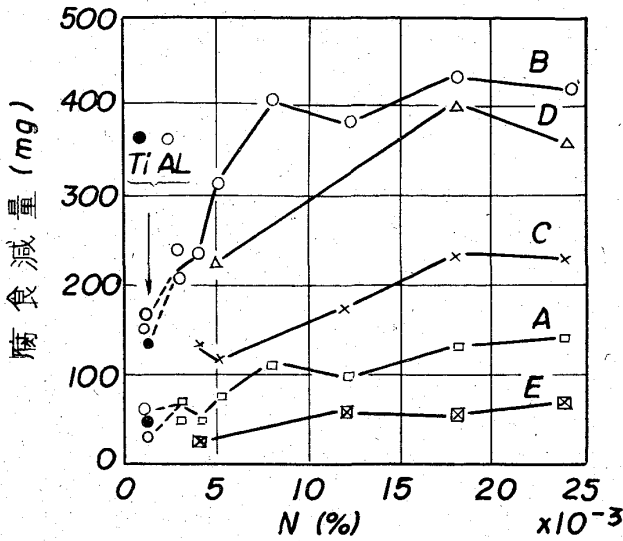


図46. B○ 950°C A.C. 550°C×3hr S.C. 14%
 常温加工: D△ 950A.C., 950°C×30hr
 H.V.A. 550°C×3hr S.C., 常温加工: C×
 950°C A.C., 710°C×40hr in H₂, 550°C×3hr
 S.C., 14% 常温加工: A□ 950°C A.C, 950°C
 ×1hr F.C, 550°C×3hr S.C.; E⊗ 950°C A.C,
 710°C×40hr in H₂ 550°C×3hr S.C.
 A.C...空冷 S.C.徐冷 F.C...炉冷
 H.V.A...高真空焼なまし
 1.6% H₂ SO₄ (50°C×8hr) はおける腐食減量

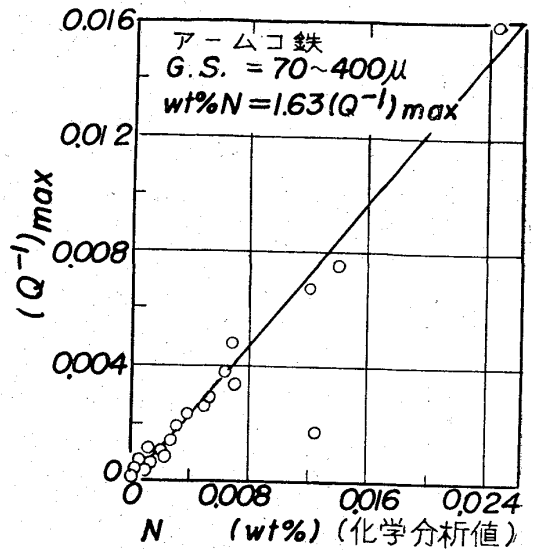


図48 内部摩擦とNとの関係

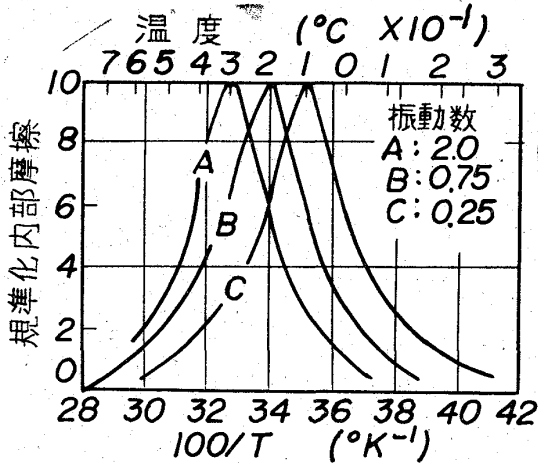


図47. Nを含む α-Fe の内部摩擦と温度の関係

引加工したものを各温度に1時間焼もどしたときの初導磁率(μ_0), 抗磁力(Hc), 残留磁気(Br) の変化を示したものである⁶⁴⁾. 100°C 以上でNによる析出, 250°CでCによる析出, 300~400°Cで加工ひみずの減少, 450~650°CではN, Cの再溶解による変化が見られる.

14. 珪素鋼板と窒素

珪素鋼ではNは明りように Si₃N₄ として析出する. 高温徐冷の際の析出は大粒にあるいは粒界に比較的大型に析出するので磁気特性にあまり影響しないが, 高温から

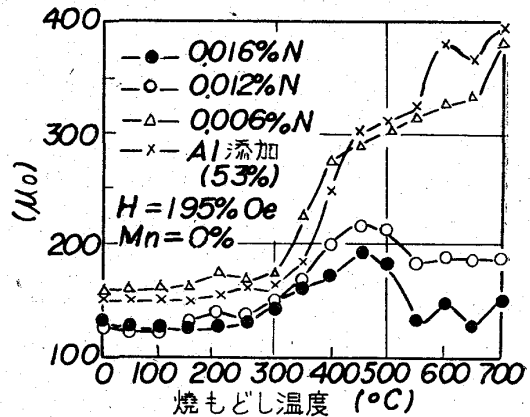


図49. 常温加工後の焼もどしによる μ_0 の変化

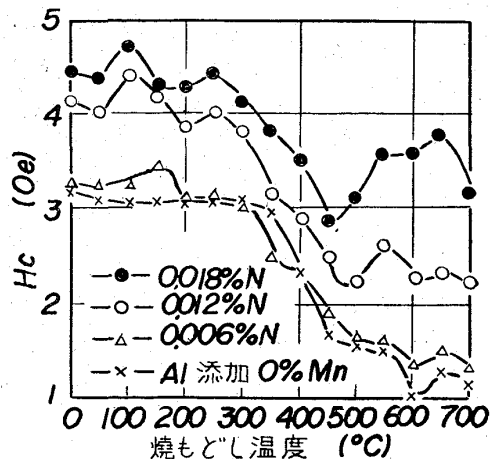


図50. 常温加工後の焼もどしによる Hc の変化

空冷しさらに 400°C で焼もどすと粒内に微細析出して磁性にもつとも悪い影響を与え, μ_0 は低下し Hc, Brは増加して履歴損失が大きくなる. 表 7⁶⁵⁾は 3.4% Si 鋼板についての結果を示す. Al の添加は N の固定にも異方性の発達にも有効であるが, AlN, Al₂O₃ などの析出

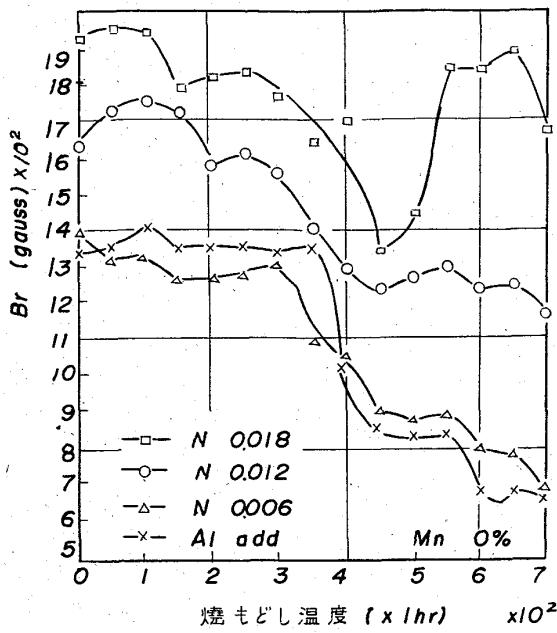


図51. 常温加工後の焼もどしによる Br の変化

表 7 Si における N の影響⁶⁵⁾

N 含有量 (%)	熱 処 理	400°C 加熱時間 (hr)	空 冷		徐 冷	
			μm	Hc	μm	Hc
0.0072	1150 × 30min H ₂	0	13.000	0.25	14.600	0.24
		3	8.300	0.46	16.000	0.23
0.0040	1200 × 30min H ₂	0	13.400	0.16	15.000	0.18
		7	12.200	0.19	16.800	0.18
0.0031	1350 × 30min H ₂	0	12.800	0.17	14.400	0.17
		7	12.800	0.16	15.500	0.17
0.018	1400 × 30min H ₂ 1270 × 90min N ₂	0	3.600	1.06	17.100	0.16
		7	2.950	1.32	17.200	0.15

させ方を注意しなければならない。

15. 鋼の機械的性質と窒素

Nが鋼の機械性に影響をおよぼすことは以上述べたこととすでに明らかであると思う。この内 AIN としても Fe₄N としても高温での析出は比較的大粒で強化に大きく利かないが低温での溶解度変化によつて析出するNが大きく響くのである。固溶Nが徐冷によつて析出した状態では低C鋼において0.001%Nにつき引張強さで0.35~0.40 kg/mm², 降伏応力 0.3~0.4 kg/mm², 硬さ V.P.H. 0.5~1 増加する。またC, Nを完全に固溶するように急冷した場合の硬さは

$$\log \text{HRC} = 2.182 + 0.462(\log C) + 0.108(\log C)^2 + 0.164(\log N) + 0.025(\log N)^2$$

ここで C, N は C%, N% をいう。Nが 0.01% 以下では C 0.035~0.5% で, N が 0.01~0.03% では C 0.05~0.15% で適用できる⁶⁶⁾という。図52⁶⁷⁾は C 0.13

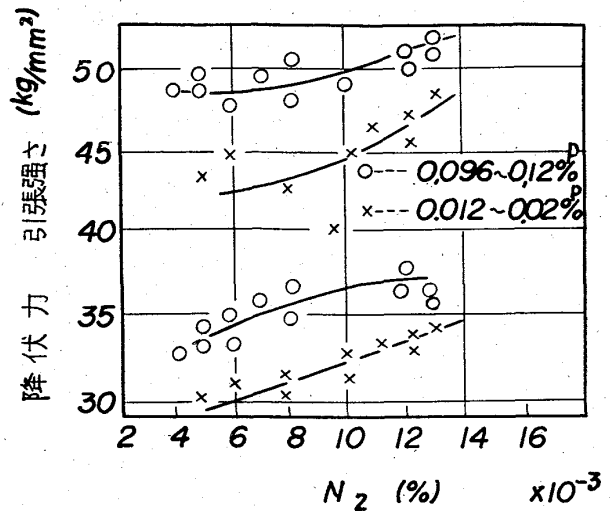


図52. 含P軟鋼の機械的性質におよぼすNの影響

~0.16, Mn 0.5~0.6, Si < 0.15 の含P軟鋼の機械的性質とN量の関係を示すものである。

15.1 IN 鋼⁶⁸⁾

最近高抗張力鋼に AIN の析出を利用したものが実用化されつつある。AIN は生成熱が 80 kcal/mol にもおよぶにもかかわらず 950~700°C 間を徐冷しないと析出が遅れてそのまま過飽和固溶体となる。これを 800°C 内外に保持してきわめて微細な AIN を分散析出させてからオーステナイト域に加熱してやると、加熱温度が高過ぎない限り AIN のために ASTM 粒度番号 10~13 というように非常に微細なオーステナイト粒子が得られる。これを普通に冷却しても焼入れしてもともに組織はきわめて微細であり、また AIN の完全析出によつて低温の靱性も好ましい。普通N 0.02~0.025%, Al は 3×N% となつている。廉価であり熱処理も容易であるので有望視されている。表 8 は IN 鋼の規格を示した。この内 IN 57 までは圧延のまま使用できるもの、IN

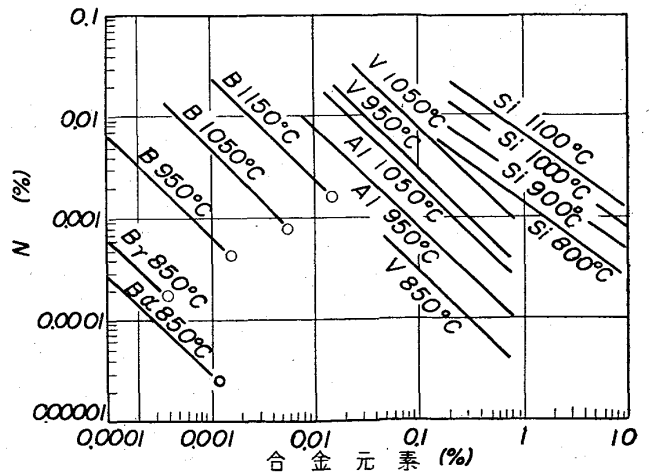


図53. Si₃N₄, VN, AIN, BNの溶解度積

表 8 IN 鋼 の 化 学 成 分

Grade	Steels	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	V	Cu	Nb	製鋼炉	
1N 40	K F	規格 实例	<0.18 0.11	0.10 ~0.35 0.26	0.70 ~1.50 1.27	<0.050 0.014	<0.050 0.013	— —	— —	— —	— —	— —	平 炉 または 転 炉	
1N 50	K 5 F	規格 实例	<0.18 0.13	<0.55 0.27	<1.50 1.45	<0.040 0.016	<0.040 0.011	— —	— —	— —	— —	— —	平 炉 または 転 炉	
1N 53	HICON56	規格 实例	0.10 ~0.20 0.13	0.20 ~0.60 0.55	0.80 ~1.50 1.45	<0.035 .0.019	<0.040 0.017	— —	— —	— —	— —	<0.10 —	転 炉	
1N 57	HICON40	規格 实例	0.10 ~0.20 0.13	0.20 ~0.60 0.51	0.80 ~1.50 1.39	<0.035 0.022	<0.040 0.016	— —	— —	— —	— —	<0.10 0.03	転 炉	
1N 70	HY80IN	規格 实例	<0.18 0.10	0.15 ~0.35 0.23	0.10 ~0.40 0.60	<0.025 0.019	<0.025 0.009	2.00 ~3.25 2.65	1.00 ~1.80 0.47	0.20 ~0.60 0.45	<0.03 —	<0.25 —	— —	電弧炉
1N 80	WT80C(N)	規格 实例	<0.18 0.15	0.15 ~0.35 0.20	0.60 ~1.20 0.85	<0.035 0.019	<0.040 0.008	— —	<1.30 1.05	<0.68 0.48	— —	0.15 ~0.50 0.30	— —	電弧炉
1N 100	WT100N	規格 实例	<0.18 0.15	0.15 ~0.35 0.20	0.60 ~1.20 0.81	<0.035 0.013	<0.040 0.006	<1.50 1.23	0.40 ~0.80 0.57	<0.60 0.54	<0.10 0.06	0.15 ~0.50 0.24	— —	電弧炉

上記のほか各鋼は 0.03~0.07% の AlN その他の窒化物を含んでいる。

表 9 含 N 耐 熱 合 金

名 称	成分%	C	N	Cr	Ni	Mn	Co	Mo	W	Nb	残
HT-35		0.35	0.05	16	35						Fe
HH-31		0.3	0.07	26	11						〃
21-4N		0.5	0.4	21.5	4	8					〃
4-311		0.15	0.15	11		14					〃
Gamma Nb		0.4	0.04	15	25			4		2	〃
Timken 16-25-6		0.1	0.15	16	25			6			〃
LCN-155		0.15	0.15	20	20		20	3	2	1	〃

80 は低温用として重要である。

15.2 B 処理鋼と窒素

廉価な構造用鋼として 20 年来知られているものに B 処理鋼がある。IN 鋼が N を利用するのに反し、これは N の存在を嫌うために Zr, Ti, Al, V などで N を固定して B の効果を出すのが一般である⁶⁹⁾。図 53 は各種窒化物の溶解度積を示したもので、B は Al や V に比べてもさらに α -Fe, γ -Fe への溶解度を著しく減じている⁷⁰⁾、B 処理鋼は固溶 B がオーステナイト粒界の格子欠陥部を埋めて粒界を安定化させ焼入れ時に粒界トランスタイトの生成を防ぎ完全マルテンサイトにするのが目的であり、そのためには 0.001~0.002% 内外の固溶 B で事足りる。したがって B₂O₃ などに固定される分を考慮しても添加量は 0.003% をでない。多過ぎると脆い Fe₂B が

析出して鋼質を害する。したがって N は常に固定されていないと上記微量固溶 B の量が容易に左右され鋼の焼入性が一定しない恐れがある訳である。

15.3 高合金鋼と窒素

高合金で N が注目されるのは

- オーステナイト安定化能が C と匹敵するかそれ以上と考えられる。
- オーステナイトに固溶してクリープ値を高める。
- Cr₂N, CrMoN₂ などの微細化合物を析出してクリープ値を高める。
- C の拡散を著しく遅滞させる。すなわち析出炭化物の粗大化を著しく遅らせる。などのためである。オーステナイト安定化についてはまだ専用の段階において実用の域に入っていない。N がオーステナイト系ステン

レス鉄の応力腐食を敏感にすることがNの利用を大きく妨げる。

b), c), d) いずれも耐熱鋼へ利用されるが, この内 c) の機能は炭化物のそれに比して遙かに重要性が小さい。

b) は有効であるが実用耐熱超合金において 900~1000 °C で N の固溶度は 0.1% 以下とみられる。耐熱合金でのもつとも重要な役割は地質中での C の拡散速度を大幅におさえて析出炭化物の粗大化を防ぐ d) の作用である。表 9 に 2, 3 の含 N 実用合金の例を示すに止めて詳しい解説は省く。多忙の内に稿をまとめたので便宜上筆者のデーターを多く用いた。諒とされたい。

16. 結 言

以上をもつて鉄鋼の諸性質におよぼすNの影響の解説を終るが, 本稿とほとんどときを同じくして学術振興会第 19 委員会から鋼におよぼす合金元素の影響が刊行される。その中には著者および石崎博士による詳しい論述があるので参照願いたい。たとえば鉄鋼への窒素添加法などもその中に記載しておいた。

文 献

- 1) 鋼における合金元素の影響, 学術振興会 1965 年
- 2) 今井, 泉山, 土屋: 金属学会誌, 29 (1965) 4, p. 427
- 3) K. H. JACK: Proc. Roy. Soc., A-195 (1949), p. 41
- 4) W. K. HALL, W. E. DIETER et all.: J. Amer. Chem. Soc., 75 (1953), p. 1442
- 5) 岡本, 内藤: 鉄と鋼, 49 (1963) 13, p. 1915
- 6) 今井, 増本, 前田: 金属学会誌, 29 (1965) 9, p. 860, 866
- 7) H. SCHENCK, M. G. RROHBERG, W. KRANZ: Arch. Eisenhütt., 34 (1963), p. 825
- 8) R. W. FOUNTAIN, J. CHIPMAN: Trans. Met. Soc. Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng., 224 (1962), p. 599
- 9) G. F. TISINAI, J. K. STANLEY, C. H. SAMANS: Trans. Amer. Soc. Metals, 48 (1956), p. 356
- 10) G. F. TISINAI, C. H. SAMANS: Trans. Amer. Soc. Metals, 51 (1959), p. 589
- 11) H. SCHOTTKY, H. HILTENKAMP: Stahl. u. Eisen, 56 (1936), p. 444
- 12) H. DIERGARTEN: Metal Progress, 31 (1937), p. 414
- 13) H. J. WIESTER: Arch. Eisenhüttenwes., 9 (1936), p. 525
- 14) 石沢: 実用金属材料講座, 三菱研報, (1933), No. 358
- 15) C. DAWES, A. G. DUCE: Metal Treat., 31 (1964), p. 265
- 16) H. LAPLANCHE: Mét. Constr. Mécan., 95 (1963) Nov., p. 937
- 17) 今井, 増本: 金属学会誌, 27 (1963), 12, p. 593
- 18) 今井, 石崎: 金属学会誌, A-15 (1951) No. 10 p. 346
- 19) L. S. DARKEN: J. Metals, (1951), p. 1174
- 20) K. BORN: Stahl u. Eisen, 72 (1952), p. 1268
- 21) H. F. BEEGHLY: Anal. Chem., 21 (1949), p. 12
- 22) 今井, 佐々木, 香川: 鉄と鋼, 48 (1962) 12, p. 1592
- 23) L. A. ERASMUS, G. I. MECH: J. Iron & Steel Inst. (U.K.), 202 (1964), p. 32
- 24) W. EILENDER, A. FRY, A. GOTTWALD: Stahl u. Eisen, 54 (1934), p. 554
- 25) 今井, 矢沢: 金属学会誌, A-14 (1950) 1, 2, 3, 4, 集録
- 26) C. E. STROMEYER: J. Iron & Steel Inst. (U.K.), 73 (1907), p. 200
- 27) W. R. BEAN: Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met & Pet. Eng., 69 (1923), p. 895
- 28) A. FRY: Kröpppsche Monatscheft., 4 (1923), p. 137
- 29) R. S. DEAU, R. O. DAY: J. L. GREGY: Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng., 48 (1929), p. 446
- 30) G. MASING: Arch. Eisenhüttenwes., 2 (1928/29)
- 31) M. A. GROSSMAN: Trans. Amer. Soc. Steel Treat., (1930)
- 32) W. KÖSTER: Metal & Alloys, 1 (1930), p. 571
- 33) E. W. EHN: Metal Progress, 19 (1931), p. 59
- 34) C. B. SAWYER: Met. Prog., 19 (1931), p. 89, Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng., 6 (1923), p. 799
- 35) E. R. HENSEL, E. I. LARSEN: Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng., 19 (1931/32), p. 641
- 36) W. KÖSTER: Arch. Eisenhüttenwes., 2 (1928/29), p. 194, 503
- 37) W. EILENDER, R. WASMUCHT: Arch. Eisenhüttenwes., 3 (1930), p. 659
- 38) F. EISENKOLF: Arch. Eisenhüttenwes., 21 (1950), p. 197
- 39) W. KÖSTER: Arch. Eisenhüttenwes., 3 (1930), p. 637
- 40) S. SHIMURA: H. ÉSSER, Stahl u. Eisen, 50 (1930), p. 1674
- 41) Austin NORRIS: Trans. Amer. Soc. Metals, 26 (1938), p. 788
- 42) B. ROBERTS: Inst. Mech. Eng., 22 (1932), p. 209
- 43) R. HEIDENREICH, L. STUKEY, H. WOODS: J. Appl. Phys., 17 (1946), p. 127
- 44) J. H. SCHOFIELDS: J. Iron & Steel Inst. (U.K.), 2 (1943), p. 227
- 45) C. A. WERT: J. Metals, 188 (1950), p. 1242
- 46) L. J. DIJKSTRA: J. Metals, 185 (1949), p. 252
- 47) C. A. WERT, C. ZENER: J. Appl. Phys., 20 (1949), p. 950

- 48) *J. RADAUGH*: *J. Appl. Phys.*, **22**(1951), p. 367
49) *W. KÖSTER*: *Arch. Eisenhüttenwes.*, **4** (1930/31), p. 145
50) *A. FRY*: *Arch. Eisenhüttenwes.*, **2** (1929), p. 736
51) *H. P. TARDIF*: *Can. Min. Met.*, **47** (1954), p. 797
52) 吉田, 中西, 田中: 鉄と鋼, **41** (1955) 9, p. 967
53) 今井, 石崎: 金属学会誌, **17** (1953) 5, **19** (1955) 2
54) *P. G. FORREST*: *Proc. Roy. Soc.*, **242** (1957), p. 223
55) 今井, 石崎: 金属学会誌, **B-14**(1950) 5, p. 37, **42**, No. 10, p. 21, **B-15** (1951), 6, p. 258, 262
56) 今井, 石崎: 学振19委, 32年7月, 12月, 33年4月, 7月, 12月, 34年12月
57) 寿時: 金属学会誌, **4** (1940) 10, p. 315
58) *N. P. ALLEN*: *Internatn. Conf. on Fracture*, (1965) **B III-1** Sendai
59) 遠藤, 大竹: 金属学会誌, **19** (1955) 6, p. 393
60) 谷村, 松田: 鉄と鋼, **41** (1955) 3, p. 235
61) 今井, 石崎, 宍戸: 金属学会誌, **17** (1953) 11, p. 279
62) "Metals Handbook" American Society for Metals, 8th Edition, (1961), p. 274
63) 青木, 関野, 藤島: 金属学会誌, **26** (1962) 1, p. 47
64) 今井, 石崎: 金属学会誌, **18** (1954) 9, p. 524
65) 小野, 佐々木: 日立評論, **36** (昭29) 5, p. 933
66) *A. E. NEHRENBURG, P. PAYON*: *Trans. Amer. Soc. Metals*, **47** (1955), p. 785
67) *G. H. ENZIAN*: *J. Metals*, **288** (1950), p. 346
68) 中村, 他: 石川島播磨技報, **3**(1963)9, 10, 11, 12, **4**(1964)15, **5**(1965)23
69) 今井, 石崎: 金属学会誌, 集録 **A-15** (1951), p. 276, 317, 346, **A-16** (1952), p. 17, 68, 110, 148, 184, 212, 271, 300, 334, 357
70) *R. W. FOUNTAIN, J. CHIPMAN*: *Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng.*, **224** (1962), p. 599