

4. 結 言

2%Mn-12.5%Ni 型および 3%Mn-12.5%Ni-0.2%V 型のマルエージング鋼の熱処理特性および機械的性質について種々の調査を行なった。その結果、これらの鋼種は超強力鋼として優れた機械的性質を有することがわかった。

文 献

- 1) Metal Progress, 78 (1960), Nov., p. 99
- 2) SMITH, ANDERSON and BINGHAM: Metal Progress, 82 (1962), Nov., p. 105
- 3) POTENSKI: Metal Progress, 82 (1962), Oct., p. 100
- 4) YATES & HAMAKER: Metal Progress, 82 (1962), p. 97
- 5) DECKER, YEO, EASH and BIBER: Materials in Design Engineering, 55 (1962), Mar., p. 106
- 6) DECKER, EASH and GOLDMAN: ASM Transactions Quarterly, 55 (1962), p. 58
- 7) PECKNER: Materials in Design Engineering, 57 (1963), Mar., p. 101
- 8) 日下, 荒木, 佐々木: 鉄と鋼, 49(1963), p.1523
- 9) G. P. CONTRACTOR: Journal of Metals, Aug., 1966
- 10) 日下, 荒木: 日本特許 No. 488, 710 (特公昭41-3681)
- 11) PATTERSON and RICHARDSON: Trans. Amer. Soc. Metals, 59 (1966), p. 71

ガス浸炭窒化層の炭素および窒素の挙動におよぼす少量の Cr, Mo の影響\*

金属材料技術研究所 倉部 兵次郎  
 東京大学工学部 工博 荒木 透

Effects of Small Amounts of Chromium and Molybdenum on Behaviors of Carbon and Nitrogen in Carbonitrided Case of Steel

Hyojiro KURABE and Dr. Tôru ARAKI

1. 緒 言

筆者らはガス浸炭窒化におよぼす少量の合金元素の影響を調べているが<sup>1)~3)</sup>、本報は浸炭窒化層の焼入および焼入焼戻し後の性質を主に調べた。ガス浸炭窒化は浸炭ガスに数パーセントの NH<sub>3</sub> を添加することにより容易に得られる。一般に浸炭窒化は浸炭に比較して焼戻し軟化低抗、耐摩耗性、耐疲れ性、焼入性などの点で優れて

いるとされているが、わが国ではあまり利用されていない。この原因として浸炭窒化の作業管理に関する基礎資料の不足および浸炭層すなわち高炭素鋼の機械的性質におよぼす窒素の影響について従来殆んど調べられていないことがあげられる。一方 0.1% 以下の低炭素-低窒素鋼の焼入時効における炭素および窒素の挙動についての研究はみられる。それらによると低温焼戻し過程の析出物は、炭化物と窒化物が別々に生成する説<sup>4)</sup>と Carbonitride の単一相しか生成しないとする報告<sup>5)</sup>もあり、正確な結論は得られていない。筆者らは、浸炭窒化の作業および浸炭窒化層の性質を調べるため 2, 3 の実験を行なったのでその結果を次に述べる。

2. 供試材と実験方法

供試材は市販の肌焼鋼を使用し、化学組成は Table 1 に示す。実験に使用したガス浸炭炉は、有効均熱部が 150 mm φ × 150 mm の Lindberg 社製管状炉を用い、炉気の実験は島津製ガスクロマトグラフを使用した。分析条件は前回<sup>3)</sup>と同じであるが、炉気の残留 NH<sub>3</sub> はカラムの状態を不安定にして分析値を変動させるため、今回は北川式ガス検知管により測定した。供試材はいずれも Table 1 の 30 mm φ 丸棒の市販材を熱延または冷

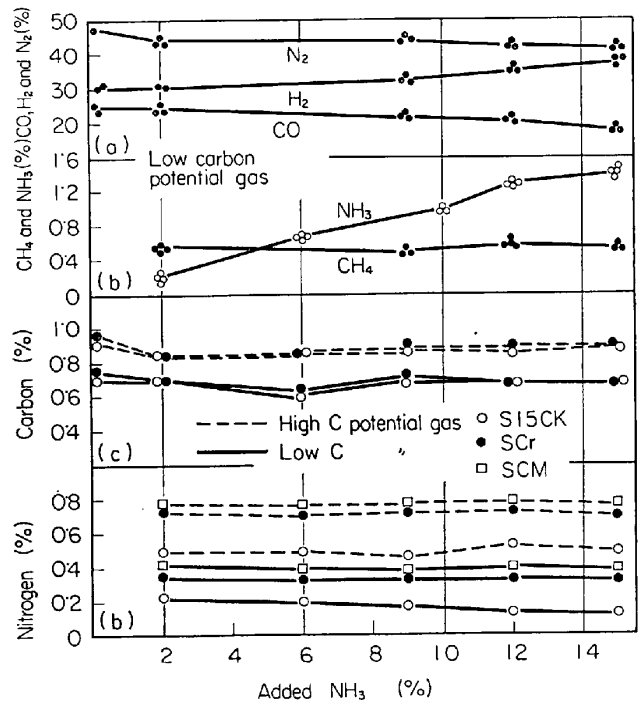


Fig. 1. Carbon and nitrogen concentrations for thin steel plate carbonitrided for 8 hours and chemical composition of carbonitriding gas at 850°C.

Table 1. Chemical composition of steels used.

Mark	Si	Mn	S	P	Ni	Cr	Mo	Cu	Al
S 15 C K	0.31	0.51	<0.01	0.010	0.09	0.09	0.02	0.10	0.030
S Cr	0.31	0.76	//	0.015	0.11	1.01	0.02	0.14	0.058
S CM	0.34	0.71	//	0.015	0.15	0.98	0.18	0.13	0.058

\* 第72回講演大会にて発表 講演番号 215 昭和41年11月10日受付

Table 2. Dew points of carbonitriding gas at 850°C.

Add. NH <sub>3</sub> (%)		0	2	6	9	12	15
Low C potential level (°C)	Generator	1~2					
	Furnace	4~5	5→2	6→4	8→6	8→5	8→5
High C potential level (°C)	Generator	-1~0					
	Furnace	3~4	4→3	4→3	4→3	6→4	8→6

Start → End

延により 0.4 mm の薄板にして使用した。浸炭窒化ガスの C ポテンシャルは実用的意味よりみて浸炭窒化材中の C 量が 0.7% C または 0.9% C の 2 種類になるように発生機ガスの露点を調節した。また炉気の窒素ポテンシャルを変えるため NH<sub>3</sub> を 2~15% 添加した。

### 3. 実験結果と考察

#### 3.1 炉気組成と C および N ポテンシャル

Fig. 1 は上述の 2 種のカーボンポテンシャルに相当する露点 0°C と 2°C の浸炭ガスに 2~15% の NH<sub>3</sub> を添加したときの浸炭窒化雰囲気組成とその雰囲気中で厚さ 0.4 mm の鋼板を 850°C で 8hr 浸炭窒化したときの吸収 C 量と N 量を示したものである。また処理中の露点の変動は Table 2 に示す通りである。

浸炭ガスに NH<sub>3</sub> を添加すると、水性ガス反応の移行により H<sub>2</sub> 量の増加とともに露点が上昇し炉気が不安定になる。このため浸炭窒化雰囲気中の C ポテンシャルは浸炭ガスの場合のように露点で判定しにくい。本実験では Table 2 より浸炭窒化処理における露点は 2~3°C の範囲で変動し、また通常の浸炭操作における露点よりかなり高い値を示した。Fig. 1 (c) に示すように 0.7% C または 0.9% C の C ポテンシャルをもつ浸炭ガスに 2~15% NH<sub>3</sub> を添加した結果、浸炭ガスの C ポテンシャルは約 0.1% C の程度の低下しか認められず添加 NH<sub>3</sub> 量の影響は少ない。一般に浸炭ガスの C ポテンシャルはガス中の CO<sub>2</sub> 量または H<sub>2</sub>O 量の低下あるいは残留 CH<sub>4</sub> 量の増加により上昇するが、本実験での露点変化は添加 NH<sub>3</sub> 量の増加により 2°~6°C 程上昇し、当然その結果として吸収 C 量も低下するはずである。一方残留 CH<sub>4</sub> 量は添加 NH<sub>3</sub> 量には関係なく一定の値を示したことから、露点の高い浸炭窒化ガスの C ポテンシャルは残留 CH<sub>4</sub> 量で判定する方法が便利である。また Cr はオーステナイト中の炭素の活量を低下させる元素で 1.0% 添加により吸収 C 量を増加させるはずであるが共存する窒素の影響などにより、明瞭な差は認められなかった。

次に N ポテンシャルと炉気組成との関係を考察すると Fig. 1 (d) に示すように、吸収 N 量は添加 NH<sub>3</sub> 量に関係なく一定な値を示し、この傾向は 2 種類の C ポテンシャルの雰囲気でも同様に認められた。浸炭窒化ガスの窒化源として N<sub>2</sub> と NH<sub>3</sub> があり、窒化に対しては NH<sub>3</sub> が支配的である<sup>3)</sup>。Fig. 1 (b) から明らかなように残留 NH<sub>3</sub> 量が増加していることから、試

料の吸収 N 量の増加が期待されたが実際には殆んど同程度の値を示した。この原因として添加 NH<sub>3</sub> 量とともに増加する固溶水素が溶鋼中で窒素の活量を増加させる作用をもつことから、オーステナイト中でも同様な効果をもつものと考えられたが、オーステナイトにおける水素の影響は殆んど無視されるという報告もあり<sup>4)</sup> この原因については不明である。次に Fig. 1 (d) より各試料の吸収 N 量は Cr, Mo 添加により前報<sup>2)</sup>と同様に増加しており、N ポテンシャルが高いほどその傾向が認められるようであり、浸炭の場合も同様である。

#### 3.2 焼入マルテンサイトの硬さ

2% または 9% NH<sub>3</sub> を添加した浸炭窒化鋼と浸炭鋼を直接焼入用試験材とした。使用した試料は 0.7% C 浸炭鋼とさらに 0.2~0.4% N 附加した浸炭窒化鋼、0.9% C 浸炭鋼とさらに 0.5~0.8% N 附加した浸炭窒化鋼である。焼入温度は 830°C と残留セメンタイトの影響を除去するため焼入温度 880°C を採用し、5 min 間加熱、塩水焼入後直に液体窒素中でサブゼロ処理を行なった。硬さはマイクロピッカース硬さ計を用い荷重 1 kg で常温にて測定した。Fig. 2 は得られた結果を示したもので焼入マルテンサイトの硬さは C+N 量 (原子パーセント) にほぼ直線的に比例する。このことから、窒素原子はマルテンサイト変態において炭素原子と同一挙動を示すものと考えられる。透過電子顕微鏡により、マルテン

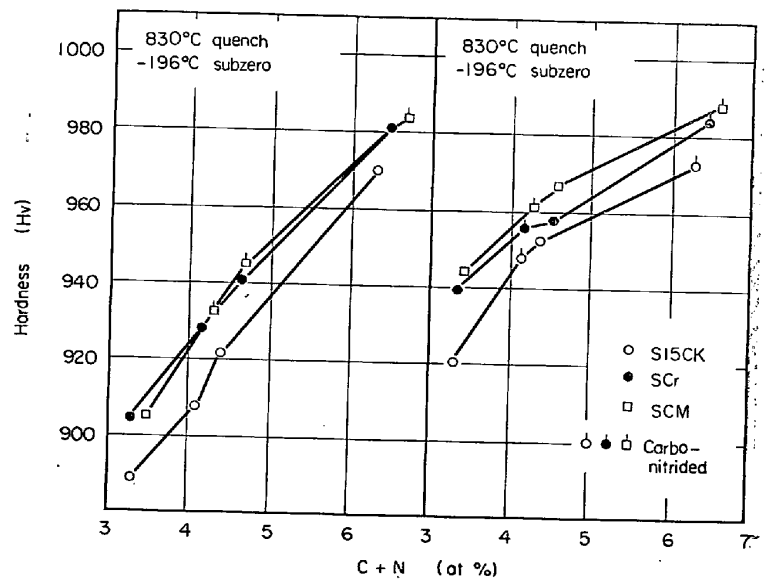


Fig. 2. Relation between virgin martensite hardness and carbon plus nitrogen content.

サイトとオーステナイトの方位関係から変態機構を調べた研究<sup>7)</sup>によると、Fe-C 鋼と Fe-N 鋼の両者は同一であることを認めている。このように窒素原子が炭素原子と同一挙動を持つとすれば格子常数も C 量について求められた直線上にプロットされるはずである。Fig. 3 は硬さと同一試料を X 線デフレクトメーターを用い、ターゲットには Fe、フィルターには Mn を使用して測定した結果を示す。格子常数 C 軸は C 量に直線的に比例し<sup>8)</sup>、この傾向は Fe-N 鋼にも認められ、両者は同一直線にな

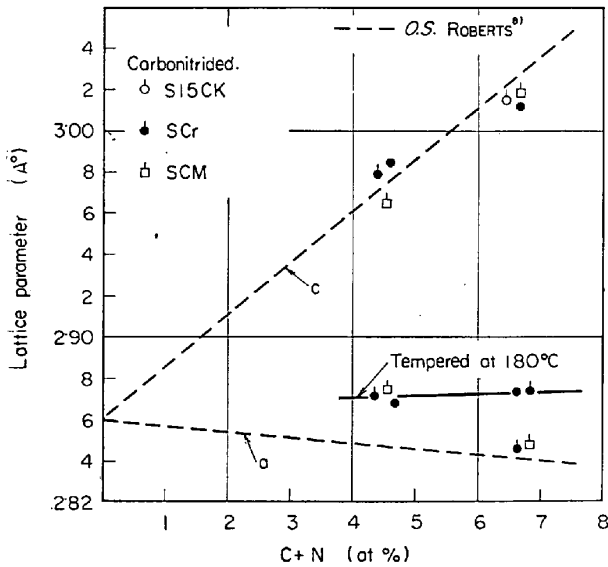


Fig. 3. Lattice parameter of martensite in iron-carbon-nitrogen alloys.

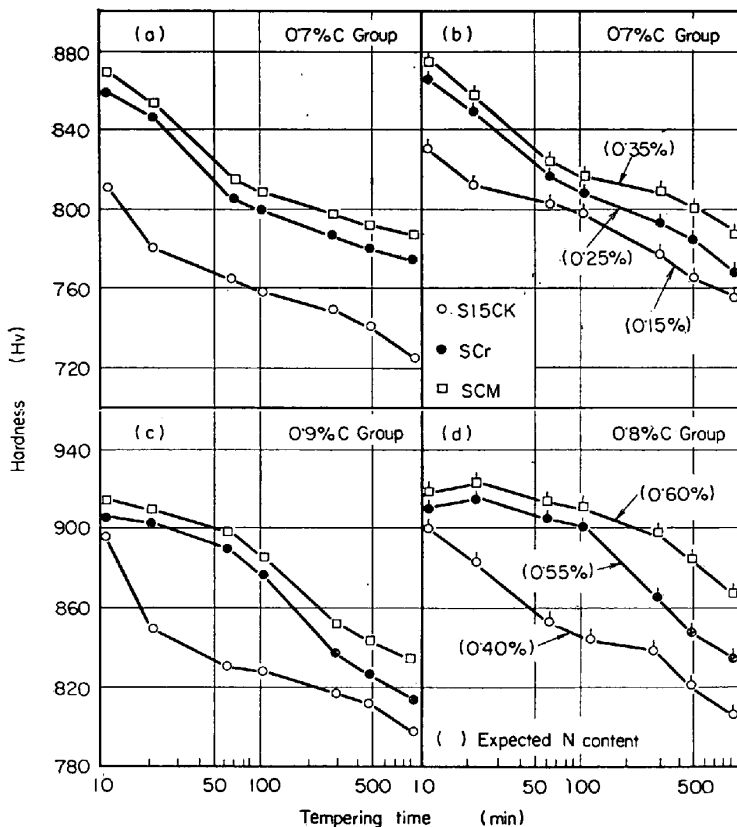


Fig. 4. Hardness of martensite tempered at 180°C of carburized specimens and carbonitrided specimens.

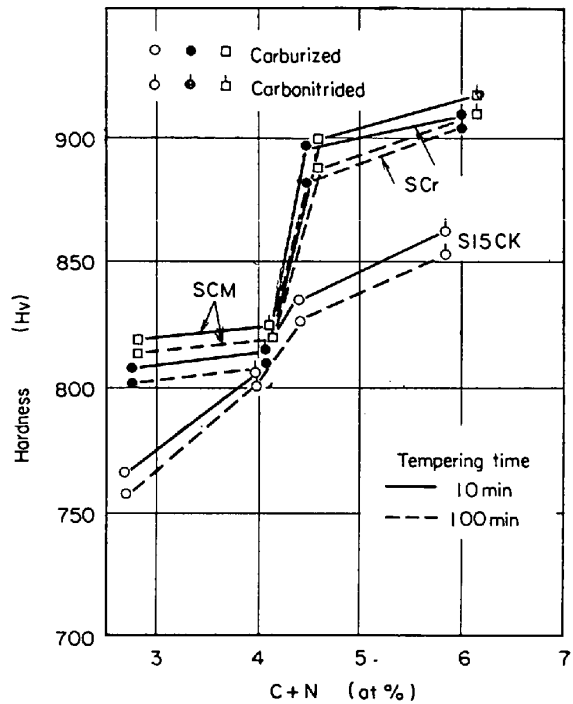


Fig. 5. Relation between hardness of martensite tempered at 180°C and C plus N content.

ることが明らかにされている<sup>9)</sup>。本実験の浸炭窒化鋼の値も同一直線上にプロットされ、C 原子と N 原子は同一挙動を示すと考えても支障ないであろう。格子常数に対する Cr, Mo の影響は認められないが硬さは若干増加しその傾向は低炭素側ほどはつきりしている。この原因として Cr, Mo は常温における自己焼戻しを阻止する効果をもつためと考えられる。

### 3.3 低温焼戻したマルテンサイトの硬さ

前回では焼入れに際し、ソルトバス中で若干脱炭し、硬さ測定深さが不揃いになり窒素の濃度勾配が心配された。今回は熱処理前に窒素の均一化をはかるため、880°C × 20hr の拡散焼鈍を行なった。窒素は真空中で脱ガスを発生するため同温度の窒素の拡散係数  $2.12 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{sec}$ <sup>10)</sup> より放出ガス量を求めた結果<sup>11)</sup>約 20% の脱ガス量を示し、そのため以後の窒素量はいずれも補正した値である。試料は 880°C で 5min 間保持、塩水焼入れ後液体窒素中で 1hr サブゼロした。その後 180°C で焼戻した時の硬さ変化を Fig. 4 に示す。同図より浸炭鋼および浸炭窒化鋼とも Cr, Mo 添加により軟化抵抗はかなり増大し、特に Cr の効果が著しく、Mo は長時間側になるほど効果がある。また同図の (a), (c) より 0.9% C グループは 0.7% C グループよりも高い硬さを示し、炭素は Cr, Mo より効果的である。これはマルテンサイトの強さに対し炭素の固溶強化<sup>12)</sup>が顕著に作用し、初期の固溶 C 量が多いほど残留固溶炭素量の割合も多く軟化の度合いが緩和されるためと考えられる。次に窒素の効果を調べるため Fig. 4 を C+N 量で再プロットしたのが Fig. 5 である。同図より S15CK に窒素が附加された場合前述の炭素ほどではないが硬さの上昇が認められるが、

一方 Cr を含む鋼については少量の窒素附加ではほとんど硬さ増加はなく、高窒素附加でようやく認められる。このように低温焼戻したマルテンサイトの硬さに対し窒素は炭素ほど著しくはなく、Cr, Mo の共存下ではさらにその傾向がみられる。焼戻し過程中的炭素および窒素の挙動に関して極低炭素-極低窒素鋼について調べられ、要約すると初期には  $\epsilon$ -炭化物が析出し、その後  $\alpha''$ -窒化物 ( $\text{Fe}_{16}\text{N}_2$ ) が析出する説<sup>5)</sup>と一相の  $\epsilon$ -Carbonitride が析出する説<sup>6)</sup>とがあり、詳細は不明である。Cr, Mo を含む高炭素-高窒素鋼の場合さらに複雑となるが実用面からもさらに詳細な検討が必要である。

#### 4. 結 言

ガス浸炭炉を用いて浸炭窒化した 0.4 mm 鋼板の性質におよぼす 1% Cr および 0.2% Mo の影響を調べた結果を要約すると次の通りである。

(1)  $\text{NH}_3$  を添加した浸炭窒化ガスの C ポテンシャルおよび残留  $\text{CH}_4$  量は発生機ガスの露点が一定の場合添加  $\text{NH}_3$  量の影響は少なかった。薄板の飽和 N 量は添加  $\text{NH}_3$  量にかかわらず一定の値を示し、Cr, Mo 添加により増加した。

(2) 焼入マルテンサイトの硬さおよび格子常数は C + N 量 (原子パーセント) に比例して増加した。Cr, Mo は僅かに硬さを高めた。

(3) 第一段階焼戻しを行なったマルテンサイトの硬さは固溶 C 量に著しく影響される。軟化抵抗は Cr 添加によりかなり改善され、Mo は長時間なほど有効である。

(4) 附加された窒素は第一段階焼戻し硬さを増加させるが同量の炭素の効果にくらべるとかなり弱い。

#### 文 献

- 1) 倉部, 荒木, 吉松: 鉄と鋼, 50(1964) 4, p. 562
- 2) 倉部, 荒木, 宮地: 鉄と鋼, 51(1965) 5, p. 1031
- 3) 倉部, 荒木, 河崎: 鉄と鋼, 51(1965) 11, p. 2186
- 4) V. A. PHILLIPS: Trans. Amer. Soc. Metals, 56 (1963) 3, p. 600
- 5) G. LAGERBERG and B. S. LEMENT: Trans. Amer. Soc. Metals, 50(1958), p. 141
- 6) 盛, 一瀬, 丹羽, 久我: 日本金属学会講演概要, 第57回(1965)(福岡), p. 83
- 7) W. PISCH: J. Inst. Metals. 87 (1958-59) 8, p. 444
- 8) C. S. ROBERTS: Journal of Metals, 5 (1953) 2 p. 203
- 9) 土屋, 泉山, 今井: 日本金属学会誌, 29 (1965) 4, p. 427
- 10) P. GRIEVESON and E. T. JURKDOGAN: Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng., 230 (1964) 2, p. 407
- 11) S. DUSHMAN: Scientific Foundations of Vacuum Technique, p. 619 (John Wiley and Sons, New York 1949)
- 12) P. G. WICHELL and Moris CHOEN: Trans. Amer. Soc. Metals, 55 (1962), p. 347

## 10Ni-5Mo-9Co 系マルエージング鋼におよぼす Ti, Cu, W の影響\*

特殊製鋼, 技術研究所

工博 日下邦男・鶴見州宏・山崎光雄

Effect of Ti, Cu and W Addition on the Properties of 10Ni-5Mo-9Co Type Maraging Steel

Dr. Kunio KUSAKA, Kunihiro TSURUMI and Mitsuo YAMAZAKI

### 1. 緒 言

マルエージング鋼は溶体化硬度が低く、切削またはホッピング加工が比較的容易である。またその後の時効処理による寸法変化がきわめて小さく、HrC 50 前後に硬化するので超強力鋼としての用途のほかにプラスチック用などの精密型に適することが考えられる。しかし型の寿命の点からは時効硬度を HrC 60 程度にまで高めることが望ましい。

18% Ni マルエージング鋼については、すでに多くの報告があり<sup>1)~6)</sup>、その析出硬化機構は  $\text{Ni}_3\text{Ti}$  および  $\text{Fe}_2\text{Mo-Ni}_3\text{Mo}$  など Mo をふくむ金属間化合物によることが報告されている<sup>7)</sup>。HrC 60 以上の高硬度が得られるものとして 8Ni-14Mo-18Co および 13Ni-10Mo-16Co マルエージング鋼が最近発表されたが<sup>8)</sup>、これらは Mo, Co 量が多く高価であるので、著者らは 18% Ni マルエージング鋼の Ni を 10% に下げ、Ti を多く添加し、さらに Cu あるいは W などを添加して時効硬度 HrC 60 をうることを目的として実験を行なった。

### 2. 試料および実験方法

供試材としては、3kVA 真空管式高周波誘導炉によつて 500 g 鋼塊を溶製し、1150°C × 2hr ソーキング処理をしたのち鍛圧、鍛伸して用いた。試料の化学成分を Table 1 に示す。これらの鋼種の小試片 20 × 30 × 7 mm を種々の溶体化温度で 30 min 空冷の処理を施し、400 ~ 600°C の時効硬度を測定した。変態点の測定には本多式熱膨張計により 5φ × 80 mm の試片にて行なった。寸法変化については 1100°C 溶体化処理後 450, 500 および 550°C の時効につき 10hr まで測定。摩耗試験は大越式迅速摩耗試験機にて 1100°C 溶体化後 550°C × 5 hr の時効処理を行なった試片につき測定した。γ 相の定量については X 線ディフラクトメーターにて行ない、同時に α 相の格子定数の変化を測定した。

### 3. 実験結果

#### 3.1 10Ni-5Mo-9Co 系の時効硬度

18 Ni 標準型マルエージング鋼の Ni を 10% に下げた試料 B-1~3 について溶体化温度を 850~1000°C、B-4 は 1000~1150°C で 30 min 空冷処理を施し、500°C で 5hr までの時効硬度を測定した。結果を Table 1 に示したが、Ni を 10% に下げると時効硬度は非常に低くなる。Ti 添加量とともに時効硬度は高くなり、3.5% Ti で HrC 57 程度で、これに Cu を 4.8% 添加することにより HrC 60 が得られた。溶体化硬度は温度の影響はほとんどなく HrC 40 であった。

\* 第73回講演大会にて発表 講演番号 232 昭和42年5月10日受付