

Cr 濃度を異にする高 Cr-Fe 合金の窒素中に おける窒素吸収について*

(耐熱材料における合金元素としての窒素の作用について—VII)

宮 川 大 海**・岡 本 正 三***

On the Nitrogen Absorption of High Cr-Fe Alloys with Various Chromium Contents in Nitrogen.

(On the function of nitrogen as an alloying element in heat-resisting materials—VII)

Ohmi Miyakawa and Masazo Okamoto

Synopsis:

Studies were made on the influence of the chromium content of high Cr-Fe alloys in the range from 15 to 25% of chromium on the nitrogen absorption at 1250°C in pure nitrogen. The results obtained were as follows:

(1) When the chromium content was increased in high Cr-Fe alloys which had not been added with both carbon and nitrogen, the nitrogen absorption was promoted remarkably. While, the single austenite zone formed by the nitrogen absorption was not widened with increase of the chromium content.

(2) High Cr-Fe alloys containing 0.1% of carbon absorbed nitrogen more readily than those without carbon. The addition of 0.1% of carbon formed a considerable amount of austenite in 15% Cr-Fe alloy before the nitrogen absorption, and the austenite accelerated the nitrogen absorption. The promoting effect of carbon on the nitrogen absorption was found to be more remarkable in this alloy than in alloys of higher chromium contents and with the same carbon content, in which almost all the structural constituents were consisted of ferrite.

(3) Nitrogen pre-alloyed in high Cr-Fe alloys was found to retard the nitrogen absorption though the austenite forming tendency of nitrogen was very similar to that of carbon. The effect of 0.1% of nitrogen in preventing the nitrogen absorption of high Cr-Fe alloys was not so marked in 15% Cr-Fe alloy as in alloys with higher chromium contents because of the formation of an appreciable amount of austenite in 15% Cr-Fe alloy by the pre-alloying of 0.1% of nitrogen.

(4) It was not always true that the higher the nitrogen content of high Cr-Fe alloys before the nitrogen absorption, the less the absorption rate. The nitrogen content of 25% Cr-Fe alloy containing 0.3% of nitrogen before the nitrogen absorption was found to have a high level of about 1.0% in the single austenite zone by the nitrogen absorption at 1250°C for 4 hours. The strong absorption was presumably caused by the high chromium content and the fact that the pre-alloyed nitrogen was much enough to produce an appreciable amount of austenite.

(5) The single austenite zone of 15% Cr-Fe alloys consisted wholly of martensite when quenched in water immediately after the nitrogen absorption, while a considerable amount of austenite was retained in 20% Cr-Fe alloys. The austenite thus retained, however, was fully hardened by the subzero-treatment using liquid oxygen. In 25% Cr-Fe alloys martensite was no longer formed even by the subzero-treatment.

(6) The retained austenite by the quenching in the single austenite zone which was formed by the nitrogen absorption was fairly stable against the heating at temperatures below about 600°C the nitrogen-containing austenite decomposed, however, rather readily by the tempering at above 600°C. in even 25% Cr-Fe alloy. The transformation from ferrite to

* 昭和34年4月本会講演大会にて発表 ** 東京都立大学 *** 東京工業大学, 工博

austenite on heating occurred at higher temperatures as the chromium content of alloys were raised, the change being found at about 1050°C in 25% Cr-Fe alloys.

I. 結 言

20% Cr-Fe 合金を 純粋 N₂ 中で高温に加熱した場合の N 吸収におよぼす素材中の C および N 量の影響についてはすでにそれぞれ第 4 報¹⁾ および第 6 報²⁾ において報告した。これによると C の添加は N の吸収を促進するが同じくオーステナイト生成元素である N の添加によつては N の吸収は多少とも妨げられることが明らかとなった。

本報は N との親和力がきわめて強くまた一方フェライト生成元素である Cr の量を 15~25% に変化し、この範囲において高 Cr-Fe 合金の高温の N 吸収におよぼす Cr 量の影響について組織学的に検討したものである。

II. 試料および実験法

実験に用いた試料は Table 1 のごとき組成のものである。すなわち 15, 20 および 25% の高 Cr-Fe 合金に対して C および N をまったく加えないもの、C および N をそれぞれ 0.1% ずつ単独に加えたもの、また大気中熔製で安全確実に合金化しうる N の最大量をそれぞれ加えたもの、さらにこの最大量の N と 0.1% の C とを同時に加えたものの計 14 種である。大気中熔製で安全確実に合金化しうる N の最大量は 15% Cr-Fe 合金では約 0.1% に過ぎないが、20% Cr-Fe 合金では 0.18%, また Cr 量が 25% に増すと 0.30% に増加する。したがって 15% Cr-Fe 合金へ最大量の N を加えた合

Table 1. Charge composition (%) of alloys used.

Specimen marks		Cr	C	N
15% Cr-Fe alloys	15K	15	—	—
	15-C	15	0.10	—
	15-N(15-Nm)	15	—	0.10
	15-NC	15	0.10	0.10
20% Cr-Fe alloys	20K	20	—	—
	20-C	20	0.10	—
	20-N	20	—	0.10
	20-Nm	20	—	0.18
	20-NC	20	0.10	0.18
25% Cr-Fe alloys	25K	25	—	—
	25-C	25	0.10	—
	25-N	25	—	0.10
	25-Nm	25	—	0.30
	25-NC	25	0.10	0.30

金 15-Nm は 0.10% の N を加えた合金 15-N と一致することになる。

これらの合金はいずれも高純度の原料金属を用いてタングステン炉によつて高アルミナ坩堝中で急速熔解した。試料の調製法、N 吸収処理およびその後の実験法などは第 4 報および第 6 報と同様であるのでここでは省略する。

III. 実験結果および考察

1. C および N を加えてない 15~25% Cr-Fe 合金の N 吸収について

N との親和力がきわめて強い反面フェライト生成元素である Cr の量が高 Cr-Fe 合金の N 吸収に対していかなる影響をおよぼすかについて検討するため、まず C および N を加えてない 15~25% Cr-Fe 合金 15K, 20K および 25K に対して 1250°C-4h の N 吸収を行なつた。このような N 吸収処理による 5×5×30mm の試料の単位表面積当りの重量増加すなわち N 吸収量は Fig. 1 に示すごとく Cr 量の増加によつてかなりいじめるしい増加を示し、ことに Cr 量が 20% から 25% に増すことによつて N の吸収はいじめるしく助長される。また N 吸収による各試料の組織変化をみるためにアルゴン中で 1250°C-1/2 h 加熱水冷および N₂ 中で 1250°C-4h 加熱水冷され

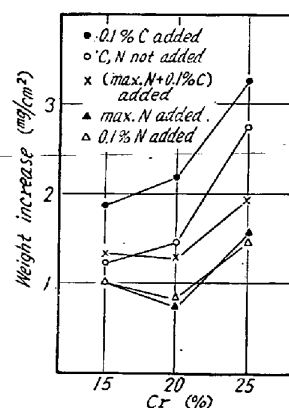
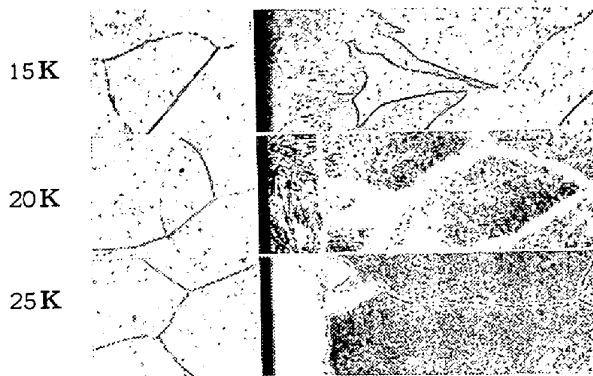


Fig. 1. The effect of the chromium content of specimens on the weight increase of specimens nitrogen-absorbed at 1250°C for 4h.

た各試料を 10% 蔭酸水溶液中で電解腐食した場合の顕微鏡組織を Photo. 1 に示す。これより N 吸収前は 20K 25K はもとより 15K もフェライト単相であるが、N 吸収によつていずれの試料も試料表面にもオーステナイト単相であつた層（以下単一オーステナイト層と記す）が生成することがみられる。しかしてこの層の深さは Fig. 2 にも示すごとく N 吸収量のもつとも少ない 15K においてもつとも深く N 吸収量のもつとも多い 25K では 20K と大差ない。またこの両者とも 15K より薄い。その理由は 15K では N 吸収量が少ないにもかかわらずオーステナイト化が容易なために比較的厚い単一オーステナイト層が生成するためであつて、25K では N 吸収量



Left: Heated at 1250°C for 1/2h and water-quenched.

Right: Nitrogen-absorbed at 1250°C for 4h and water-quenched.

Photo. 1. Microstructures of 15~25% Cr-Fe alloys. $\times 50$ (1/2)

が 20K に比べてはるかに多いにもかかわらず高 Cr 量のためオーステナイト化が困難で単一オーステナイト層の深さは 20K とあまり変わらないのである。

さてこのように合金の Cr 量が高くなると N 吸収量が増すにもかかわらず単一オーステナイト層の深さはかえって減少するが、単一オーステナイト層の N 濃度は Cr 量の増加によつていかに変わるかをしるために N 吸収後の各試料についてその単一オーステナイト層を表面から

の深さによつて内外二層に等分して N の分析を行なった。Table 2 にその分析結果を示す。従来 Fe-Cr 合金中の N の溶解度は固相 (γ 相および δ 相)³⁾、液相⁴⁾ いずれにおいても Cr 含有量の

増加にともない増大することが知られているが Table 2 からわかるよう

に Cr 量の増加に伴うオーステナイト相中の N の溶解度の増大のために単一オーステナイト層の N 濃度は Cr 量が増すといちじるしく増加し 25K では 0.9% にもおよぶ、N はオーステナイトを安定化する作用がきわめて強力で Ms 点をいちじるしく降下させ⁶⁾ また Cr 量そのものの増加によつ

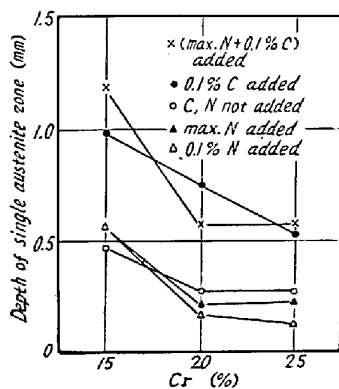


Fig. 2. The effect of the chromium content of specimens on the depth of single austenite zone of specimens nitrogen-absorbed at 1250°C for 4h.

ても Ms 点はやや降下することが知られている⁷⁾が、上記のごとき N 濃度の増加による単一オーステナイト層の変態挙動として注目されることは Photo. 1 にみるように 15K ではその単一オーステナイト層は水冷によつてマルテンサイト化の傾向が顕著であるが、20K では主として N 濃度増加の影響でややオーステナイトを残留し、さらに 0.9% にもおよぶ高い N 濃度をもつ 25K になると水冷により完全にオーステナイトのままで残りしかも後述のごとくこの残留オーステナイトはサブゼロ処理に対してもきわめて感じにくい。N 吸収試料の単一オーステナイト層よりさらに内部へ入った部分の組織は Photo. 1 にもみられるごとくいずれの合金もフェライト素地であるが、20K および 25K では 15K においてはほとんどみられない窒化物が多数みとめられる。BANDEL⁸⁾ は 30% Cr-Fe 合金を大気中 1200°C にきわめて長時間加熱した場合、オーステナイト相の生成と同時にフェライト相中にこれと類似の針状析出物らしきものを多数みとめているが、これらが窒化物であるかあるいはまたきわめて微細なオーステナイト相であるかは不明であるといっている。そこで 20K について 10% 蔭酸水溶液中で電解腐食を行ないこのフェライト素地の部分を高倍率で検鏡した結果 Photo. 2 のごとく窒化物にまじつて微細なオーステナイト粒が多数みとめられた。またこれ

Table 2. N contents of specimens before and after nitrogen absorption.

	Specimen marks	Before N-absorption	After the N-absorption		
			Single austenite zone		Inner core
			Outer	Inner	
N (%)	15K	0.03	0.30	0.19	0.09
	15-C	0.03	0.32	0.22	0.11
	15-N(15-Nm)	0.12	0.32	0.22	0.15
	15-NC	0.13	0.31	0.24	0.15
	20K	0.04	0.47	0.33	0.11†
	20-C	0.03	0.45	0.33	0.15
	20-N	0.12	0.53	0.37	0.14
	20-Nm	0.22	0.58	0.50	0.22
	20-NC	0.23	0.60	0.51	0.30
	25K	0.04	0.88	0.79	0.19††
	25-C	0.03	0.89	0.78	0.20
	25-N	0.13	0.93	0.82	0.24
	25-Nm	0.33	0.97	0.86	0.36
	25-NC	0.33	0.94	0.84	0.38

† The N content at the centre (1mm×1mm in section) of the specimen was 0.11%.

†† The N content at the centre (1mm×1mm in section) of the specimen was 0.20%.

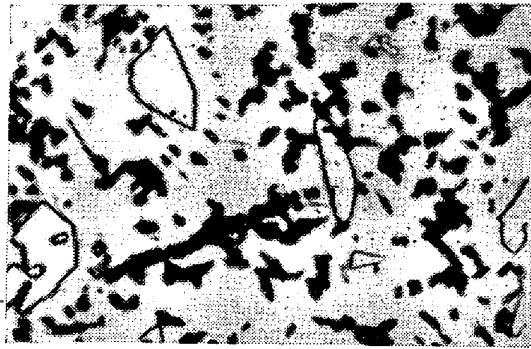


Photo. 2. Microstructure of "ferrite matrix zone" of 20K specimen which was nitrogen-absorbed at 1250°C for 4h and water-quenched.
×1000 (1/1)

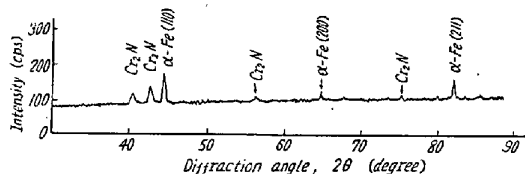


Fig. 3. X-ray diffraction pattern at a "ferrite matrix zone" of the 20K specimen which was nitrogen-absorbed and water-quenched.

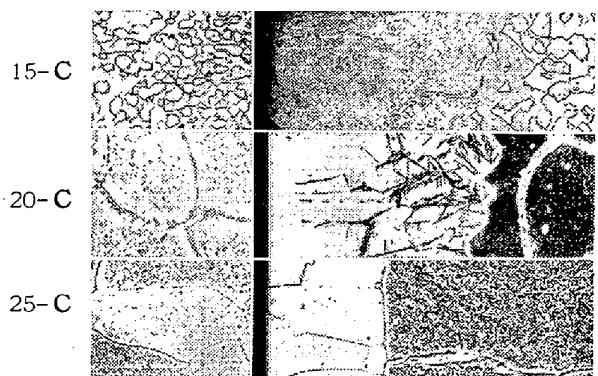
らオーステナイト粒の中には窒化物と同程度の大きさのものもみられた。さらにこれらの窒化物が何であるかをしらべるためにこのフェライト素地の部分を強く腐食してX線回折を行なうと Fig. 3 のごとく α -Fe のピークとともに Cr_2N のピークがみとめられ、これらが主として Cr_2N であることがわかった。このフェライト素地の部分の顕微鏡組織およびX線回折結果に関しては 25K の場合も 20K の場合と大差はないが、窒化物の量が 20K よりやや多い。また Table 2 に示すごとくフェライト素地の部分の平均N濃度も単一オーステナイト層のそれと同様に Cr 量の増加に伴ない高まるが、これは Cr 量の増加とともにフェライト相のN溶解度が増し同時に上述のごとく窒化物もその量を増すためである。Photo. 1 にはいずれのN吸収試料についても表面から深さ約 1.3mm の部分までを示したが、単一オーステナイト層からさらに内部へ入ったフェライト素地の部分では顕微鏡組織および硬度が内外ほとんど一様で、またこの部分の平均N濃度は Table 2 に示すごとく試料断面の中心部において 1mm×1mm の部分から求めたN濃度と変りない。したがってこのフェライト素地の部分に関する限りNの影響は試料の中心部まですでに一様におよんだものと思われる。

以上のようにCおよびNを加えてない 15~25% Cr-Fe 合金の 1250°C-4h のN吸収において Cr 量の増加はN吸収量および N 濃度をいちじるしく高め、25%

Cr-Fe 合金ではその単一オーステナイト層の N 濃度は 0.9% にもおよぶ。またその Ms 点はいちじるしく低下するようになる。

2. 0.1% のCを加えた 15~25% Cr-Fe 合金の N 吸収について

高 Cr-Fe 合金にオーステナイト生成能のきわめて大きいCが加えられた場合それがたとえ不純物程度の少量に過ぎなくても、これら合金のN吸収におよぼす合金中の Cr 量の影響は前述のごときCをまったく加えてない場合に比べてかなり異なつたものとなろう。そこでそれぞれ 0.1% のCを加えた 15~25% Cr-Fe 合金に対して 1250°C-4h のN吸収を行ない、高 Cr-Fe 合金のN吸収におよぼす Cr 量の影響について 0.1% のCを加えた合金同志で検討してみた。まずN吸収量についてみると 15-C、20-C および 25-C の N 吸収量は前述の Fig. 1 に示すごとくいずれも 0.1% のCの添加によってかなりいちじるしい増加を示す。C の添加によって 20% Cr-Fe 合金のN吸収が助長されることはすでに第 4 報に述べたが、このようなCの効果は 15% および 25% の Cr を含む Cr-Fe 合金にても同様にみとめられる。しかし 0.1% のCの添加がNの吸収を助長する程度すなわちN吸収量の増加の程度は Fig. 1 から 25-C においてもつとも少なく 15-C と 20-C では大差ないが前者の方がやや大きいようである。このように同量のCの添加によつてN吸収が助長される程度が Cr 量の多少によつて異なる理由を追究するために各試料のN吸収前後の顕微鏡組織さらに N 吸収試料の N 濃度をしらべた。Photo. 3 はその顕微鏡組織でまず N 吸収前の組織についてみるに 0.1% のCの添加によつて 15-C はすでにフェライト相とオーステナイト相との混合組織とな



Left: Heated at 1250°C for 1/2h and water-quenched.

Right: Nitrogen-absorbed at 1250°C for 4h and water-quenched.

Photo. 3. Microstructures of 15~25% Cr-Fe alloys containing 0.1% carbon. ×50 (1/2)

り、そのオーステナイト量は 50% 程度にもおよぶ。また 20-C では炭化物を含んだフェライト粒界にわずかにオーステナイト相がみつめられるのみであり、さらに 25-C は炭化物を含んだフェライト相のみである。一般に N 吸収前の組織が N の溶解度の大きいオーステナイト相を多量に含む場合の方が N の吸収には好都合なことを著者らはみとめている⁹⁾が 15-C では N_2 中における加熱が始まるや否や吸収された N はすでに多量に存在するオーステナイト相中に固溶することができ、また Cr 量が低いためにフェライト相のオーステナイト相への変化も比較的容易と考えられる。これに対して合金中の Cr 量が増すと吸収された N は前述のごとくまずフェライト相中に窒化物として析出し、じだいに N 濃度が高まってはじめて N 濃度のもつとも高い試料の周辺部においてフェライト、窒化物およびすでに存在する炭化物の混合組織中にオーステナイト相が生じ始めるものと考えられる。15-C では Cr 量が低いためにオーステナイト相の N の溶解度は比較的低いと思われるが、Table 2 に示される 15-C の N 分析結果からわかるごとくオーステナイト相中ならば 0.3% 程度の N は充分固溶しうる。これに対してフェライト相と窒化物および炭化物の混合組織の平均 N 濃度はオーステナイト相の微粒を含む 25-C でみるに Table 2 に示すごとく 0.2% 程度にすぎない。したがって 25% 程度の高 Cr-Fe 合金においてもオーステナイト相が多量に生じない限り N 吸収量は急速には増大し得ない。前述のごとく 0.1% の C の添加によつて N の吸収が助長される程度が 15-C においてもつとも大きいのは以上述べたごとく 15-C では 0.1% の C の添加によつて N 吸収前すでに多量のオーステナイト相が生成するに反し、さらに Cr 量の高い合金ではこの C は炭化物として存在しオーステナイト相を生成せしめるにいたらないためと考えられるが、このような C の影響は N 吸収時間を短時間にとどめるとより顕著にあらわれる。Cr 量が高く N 吸収前オーステナイト相を含まぬ場合でも一定量の N が吸収された場合のオーステナイト相の生成は C の添加によつて容易になると考えられるから C の添加はこの場合においても N 吸収に対してやはり好都合である。Fe-C-N 系の状態図に関しては目下研究中であるが、この系に関する研究が進むとこれらの問題はさらに明らかとなる。

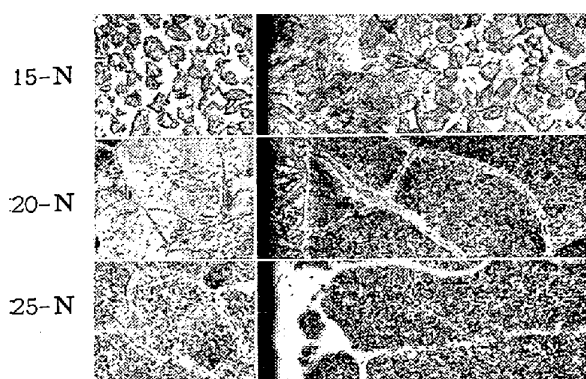
つぎに N 吸収によつて生成する単一オーステナイト層の深さは Photo. 3 および 前述の Fig. 2 からわかるように Cr 量のいかんをとわず 0.1% の C の添加によつていちじるしく深くなるが、25-C ではその増加の程度

がもつとも少ないことがしられる。また Table 2 の N 分析結果をみると 0.1% の C を加えた合金の単一オーステナイト層の N 濃度は C を加えぬものに比べて 15-C においてわずかに増加の傾向がみられるが概してあまり増加しない。また内部のフェライト素地の部分の平均 N 濃度は C の添加によつていずれもわずかに増すに過ぎない。このことから C が N 吸収を助長する効果はいずれの Cr 量の場合も N 濃度を増すことよりむしろ単一オーステナイト層の深さを深くすることにあるといえる。しかしてこの効果は上述のごとく 25% Cr-Fe 合金においてもつとも少ない。

このように 1250°C-4h の N 吸収において 15~25% Cr-Fe 合金にそれぞれ 0.1% の C が添加されると Cr 量のいかんをとわず N の吸収は助長され、N 吸収量および単一オーステナイト層の深さはいちじるしく増すが、その増加の程度は Cr 量の多少によつて相違し Cr 量が低い合金ほど大きい。これは Cr 量の低いものでは 0.1% の C の添加によつて N 吸収前相当量のオーステナイト相がすでに存在するためである。一方 C の添加はいずれの Cr 量の合金に対しても単一オーステナイト層の N 濃度をあまり増さない。

3. 0.1% の N を加えた 15~25% Cr-Fe 合金の吸収について

N は C と同様きわめて強力なオーステナイト生成元素であるが、N 吸収に関する限り合金中への N の添加の影響は前述の C の場合とおのずから異なるであろう。そこでそれぞれ 0.1% の N を加えた 15~25% Cr-Fe 合金に対して 1250°C-4h の N 吸収を行ない、高 Cr-Fe 合金の N 吸収におよぼす Cr 量の影響について 0.1% の N を加えた合金同志で検討してみた。まず N 吸収量についてみると 15-N、20-N および 25-N の N 吸収量は前述の Fig. 1 に示すごとくいずれも 0.1% の N の添加によつてかなり大巾に減少する。N の添加が 20% Cr-Fe 合金の N 吸収を妨げしたがって N を加えないものに比べて N 吸収量を減ずることはすでに第 6 報において報告したが、このような N の作用はほかの Cr 量の合金においても同様にみつめられる。しかして 0.1% の N の添加により単位表面積当りの重量増加すなわち N 吸収量が減少する程度は 15-N においてもつとも少なく Cr 量の増加とともにしだいに多くなり、このため 20-N の N 吸収量は 15-N よりかえつて少なくなる。このように同量の N の添加によつて N 吸収が妨げられる程度が Cr 量の多少によつて異なる理由を検討するために N 吸収前の各試料の顕微鏡組織をしらべた。Photo. 4 はそ



Left: Heated at 1250°C for 1/2h and water-quenched.

Right: Nitrogen-absorbed at 1250°C for 4h and water-quenched.

Photo. 4. Microstructures of 15~25% Cr-Fe alloys containing 0.1% nitrogen. $\times 50$ (1/2)

の組織を示したもので、15-N では 0.1% の N の添加によつて N 吸収前すでにフェライト相とオーステナイト相との混合組織となつておりそのオーステナイト量は 50% にもおよぶ。さらに Cr 量が増すと 0.1% の N の添加によつても 20-N では窒化物を含むフェライト粒界にごくわずかのオーステナイト相があらわれるのみとなり 25-N では窒化物を多量に含んだフェライト相のみとなる。N が合金中へ吸収され固溶される場合にすでに合金中にある程度の N が含まれているならば新たに固溶しうる N 量は減少し、したがつて N の吸収は多少とも妨げられることは容易に考えられるが、一方すでに述べたごとく N 吸収前合金がオーステナイト相を多量に含むことは N の吸収に好都合であり、N の添加量が同量の場合にはこの N の添加によつて N 吸収前の組織が 50% 程度もオーステナイト相に変つて 15-N の場合の方が N の添加によつてもフェライト相のままであるほかの合金に比べて N の吸収が妨げられる程度が少ないこともまた容易にうなずけよう。

つぎに N 吸収によつて生成した単一オーステナイト層の深さおよび N 吸収試料の N 濃度について述べよう。

Photo. 4 に示した N 吸収試料の顕微鏡組織および前述の Fig. 2 からわかるように N 吸収によつて生成した単一オーステナイト層の深さは N 吸収量の減少のために 25-N および 20-N ではそれぞれ 25K および 20K より少なくなるが、15-N では 0.1% の N の添加による N 吸収量の減少もほかの合金に比べて少なくまた N 吸収前すでに相当量のオーステナイト相が存在するため 15K よりかえつて増加する。また 0.1% の N を加えた合金では N 吸収後得られる N 濃度は Table 2 のごとく N を加えないものに比べていずれも若干の増加を示している

Table 3. The increment of N content by the nitrogen absorption.

N (%)	Specimen Marks	Single austenite zone		Inner core
		Outer	Inner	
15-N	15-K	0.26	0.16	0.03
	15-N	0.20	0.10	0.03
20-N	20-K	0.43	0.29	0.07
	20-N	0.41	0.25	0.02
25-N	25-K	0.84	0.75	0.15
	25-N	0.80	0.69	0.11

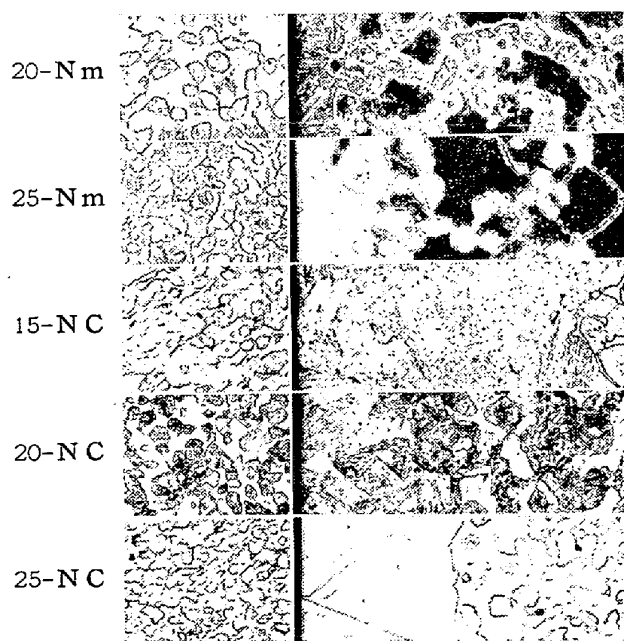
が N の吸収による N 濃度の増加分は Table 3 のごとく 0.1% の N の添加によつていずれも少なくなつてゐる。

このように 125°C-4h の N 吸収において 15~25% Cr-Fe 合金にそれぞれ 0.1% の N が添加されると Cr 量のいかんをとわず N の吸収は妨げられるが、N 吸収量の減少の程度は Cr 量の低い合金ほど少なく、このため 20% Cr-Fe 合金の N 吸収量は 15% Cr-Fe 合金よりかえて少なくなる。これは Cr 量の低いものでは 0.1% の N の添加によつて N 吸収前相当量のオーステナイト相が存在するためである。

4. 大気中熔製で合金化しうる最大量の N およびこれと 0.1% の C を加えた 15~25% Cr-Fe 合金の吸収について

前述のごとく高 Cr-Fe 合金への N の添加は N の吸収を妨げるが N 吸収によつて得られる N 濃度は N の添加によつて高まる。そこで高 Cr-Fe 合金へそれぞれ大気中熔製で合金化しうる最大量の N を加えることによりそれぞれの Cr 量において得られる最高の N 濃度をしり、さらにこれらの高い N 濃度の合金の熱処理挙動をしらべたい。また N の添加によつて N 吸収が妨げられる程度は必ずしも N の添加量に比例していちじるしくなるかどうか大いに疑問であつてこの点についても検討したい。このような目的で 20% Cr-Fe 合金および 25% Cr-Fe 合金に対して大気中熔製で安全確実に合金化しうる最大量の N すなわちそれぞれ 0.18% および 0.30% を加えたものにつき 1250°C-4h の N 吸収を行なつた。15% Cr-Fe 合金では安全確実に合金化しうる N の最大量は約 0.1% であるが 0.1% の N を加えた 15% Cr-Fe 合金は前述の 15-N に外ならない。また C の添加は N 吸収後の N 濃度をほとんど増さないが単一オーステナイト層の深さを増す効果があるので、上記三種の合金に対してそれぞれ 0.1% の C を同時添加して N 吸収を行なつてみた。

まず大気中熔製で合金化しうる最大量のNを加えた合金 20-Nm および 25-Nm のN吸収量が0.1%のNを加えた合金 20-N および 25-N に比べてそれぞれどのように変るかをみると、前述の Fig. 1 に示すごとく 20-Nm のN吸収量はNの添加量が増したにもかかわらず20-N に比べてあまり減少しない。また 25-Nm では、0.2% のNが余分に加えられたにもかかわらず25-N よりかえつてわずかに増加している。これは Photo. 5 に示された 20-Nm および 25-Nm のN吸収前の顕微鏡組織からわかるようにこれらの合金はそれぞれ 0.18 % および 0.30% のNの添加の影響でN吸収前すでに相当量のオーステナイト相を含むようになるためである。このように高 Cr-Fe 合金のN吸収を妨げる添加Nの影響は必ずしも添加量が多ければ多いほどいちじるしいとはいえない。Nの添加量が増してもそれによつて合金中に相当量のオーステナイト相が生ずるような場合には添加Nの影響は緩和されあるいは逆にNの増加によつてN吸収が促進される場合もあるのである。



Left: Heated at 1250°C for 1/2h and water-quenched.

Right: Nitrogen-absorbed at 1250°C for 4h and water-quenched.

Photo. 5. Microstructures of 15~25% Cr-Fe alloys containing nitrogen or nitrogen plus carbon. $\times 50$ (1/2)

またN吸収試料の単一オーステナイト層の深さが 0.1 %より以上に加えられたNの影響でどう変るかをみると 20-Nm および 25-Nm ではその単一オーステナイト層の深さは Photo. 5 および Fig. 2 に示されるごとくそ

れぞれ 20-N および 25-N より深くなる。これは上述のごとく 0.1% 以上のNが加えられてもNの吸収量に大した変化がなく、20-Nm および 25-Nm では 20-N および 25-N と異なりいずれもN吸収前合金中に相当量のオーステナイト相が含まれているためである。さらにN吸収後のN濃度は 25-Nm の単一オーステナイト層において Table 2 に示すごとく 1.0% 程度の高濃度に達し 20-Nm でも約 0.6% におよぶ。単一オーステナイト層よりさらに内部へ入ったフェライト相とオーステナイト相との混合組織のN濃度もかなり高くなりフェライト相中に非常に多量の窒化物がみとめられる。

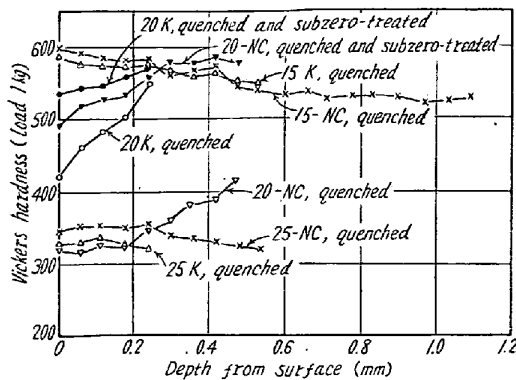
つぎに 15-Nm(15-N), 20-Nm および 25-Nm にそれぞれ 0.1% のCを添加すると Photo. 5 に示すごとくいずれの合金でもN吸収前オーステナイト相がさらに増し、N吸収量および単一オーステナイト層の深さはCを添加しないものに比べてそれぞれ Fig. 1, Fig. 2 に示すごとくいずれの合金でもいちじるしい増加を示す。

このように 1250°C-4h のN吸収において 20% Cr および 25% Cr-Fe 合金にそれぞれ 0.18% および 0.30 % のNを添加すると 0.1% のNの添加の場合に比べてN吸収はほとんど妨げられずN濃度、単一オーステナイト層の深さは増加する。これは 0.1% 以上のNの添加によつていずれもN吸収前合金中にオーステナイト相が多量に生成するためである。また 25% Cr-Fe 合金ではN吸収によつて 1.0% におよぶ高いN濃度が得られ 20% Cr-Fe 合金でも 0.6% に達する。これらの合金にさらに 0.1% のCが添加されるとN吸収量および単一オーステナイト層の深さはかなり顕著に増加する。

5. N吸収層の熱処理挙動

a) 焼入およびサブゼロ処理に対する挙動

N吸収後水冷または水冷直後サブゼロ処理を行なった場合の単一オーステナイト層の熱処理挙動と合金中のCr量との関係についてはN吸収試料の顕微鏡組織に関連してすでに一部論及したが、さらにこれについて主として硬度測定によつてしらべた結果をつぎに述べよう。1250°C-4h のN吸収後そのまま水冷された試料の単一オーステナイト層の断面硬度分布をCおよびNをまったく加えない合金 15K, 20K および 25K, またNの最大量と 0.1% のCとを同時添加した 15-NC, 20-NC および 25-NC について Fig. 4 に例示した。前述のN吸収試料の顕微鏡組織に示したごとく 15K では単一オーステナイト層中のオーステナイトは水冷によりマルテンサイト化がいちじるしく、そのため水冷硬度は表面から内部まで Hv 500 以上の値を示し表面部は内部よ



subzero-treatment: in liquid oxygen, 1/2h

Fig. 4. Hardness distribution of single austenite zone of nitrogen-absorbed specimens after various heat treatments.

りやや高い。この傾向は 15-NC でもあまり変らない。20K では表面に近い部分に一部ナーステナイトを残留するため表面に近い部分の硬度は低下し 20-NC ではこの傾向はさらに強い。Cr 量が 25% になると 25-NC ではもとより 25K でも表面から内部まで完全にオーステナイトのまま残るため硬度は一様に Hv 300 程度に下る。

つぎにサブゼロ処理に対する熱処理挙動をみるために水冷直後液体酸素中に 1/2 h 浸漬したが、20K では残留オーステナイトのマルテンサイト化のため単一オーステナイト層の硬度は表面部においても内部同様高くなり 20-NC でも大体同様の傾向を示すが表面に近い部分では内部よりやや低い。しかるに 25% Cr-Fe 合金では C および N をまったく加えない 25K でもサブゼロ処理後の硬度は水冷状態とまったく変わらずサブゼロ処理に対する感受性はきわめて小さい。

b) 焼戻に対する挙動

つぎに N 吸収試料の単一オーステナイト層の焼戻に対する熱処理挙動を主として示差膨脹測定によりしらべた結果について述べよう。1250°C-4h の N 吸収後そのまま水冷された N 吸収不均一材について 10% Cr-Ni 合金を中性体として 1050°C まで徐熱した場合の示差膨脹測定結果の一例を Fig. 5 に示す。15K では水冷により単一オーステナイト層中のオーステナイトは前述のごとく完全にマルテンサイト化するためその熱膨脹係数は中性体のそれよりはるかに小さく加熱曲線はいちじるしく右下へ傾くが、Cr 量が増すほど水冷状態で単一オーステナイト層中に多量のオーステナイトを残留するため 20K, 25K の順に加熱曲線の傾きは少なくなる。20K および 25K では加熱途中 650°C 付近から異常膨脹があらわれ 700°C を過ぎるとこの膨脹は終る。これは残

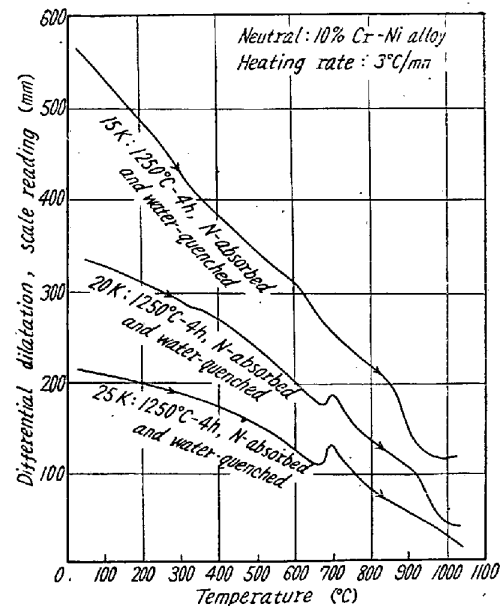


Fig. 5. Differential dilatation curves of 15~25% Cr-Fe alloys.

留オーステナイトの分解によるもので、この膨脹量は残留オーステナイトの多い 25K の方が大きい。このような残留オーステナイトの分解による異常膨脹は 20~25% Cr-Fe 合金では C, N の添加量のいかんをとわずいずれの試料にもみられる。また加熱途中 15K では 850~950°C, 20K では 900~1050°C の温度範囲にフェライトからオーステナイトへの変態を示す収縮がみられるが 25K では 1050°C までこのような変化はみられない。これは 25K では変態の開始温度がさらに高温度にあるためと推測される。これを確かめるため 25K につき N 吸収後水冷した試料の残留オーステナイトを一旦フェライトに分解させたのち 1100~1250°C に加熱して水冷し前同様加熱時の示差膨脹を測定した結果、いずれも 650°C 付近から 20% Cr-Fe 合金にみられたような異常膨脹があらわれ、これによつて 25K では上記変態の開始温度が 1050°C 以上にあることがわかった。

つぎに水冷により残留したオーステナイトの 600°C における熱戻抵抗性をみるために 20~25% の Cr を含む Cr-Fe 合金を N 吸収後水冷し、これを 600°C の一定温度に保持して示差膨脹を測定した結果、C および N の添加量のいかんをとわずいずれの試料も膨脹を示し、この膨脹はいずれも数時間で終つた。これは 600°C 保持中に残留オーステナイトの分解が起つたことを示すもので、このことは検鏡によつても確かめられた。

IV. 総 括

高温度の N₂ 中における高 Cr-Fe 合金の N 吸収にお

よばす合金中の Cr 量の影響を 15~25% の Cr 量の範囲で組織学的に研究しつぎの結果を得た。

(1) 高 Cr-Fe 合金の N 吸収におよばす合金中の Cr 量の影響を C および N を添加してない合金についてみるに、Cr 量の増加によつて合金中の N の溶解度はいちじるしく高まるため N 吸収後得られる N 濃度、N 吸収量は Cr 量の高い合金ほど増加する。一方フェライト生成元素である Cr の作用によつて N 吸収により生成する単一オーステナイト層の深さは Cr 量が増しても深くはない。

(2) 15~25% Cr-Fe 合金にそれぞれ 0.1% の C が添加されると Cr 量のいかんをとわず C のオーステナイト生成能のために N の吸収は助長されるが、0.1% の C の添加により N 吸収前すでに相当量のオーステナイト相を含む 15% Cr-Fe 合金と、同量の C の添加によつてもオーステナイト相を生じない 20~25% Cr-Fe 合金とを比べると 0.1% の C が N 吸収を助長する効果は前者の方が多い。

(3) 15~25% Cr-Fe 合金にそれぞれ 0.1% の N が添加されると同じくオーステナイト生成元素である C の場合と異なり N の吸収は Cr 量のいかんをとわず妨げられる。Cr 量が低いと 0.1% の N の添加によつて N 吸収前相当量のオーステナイト相が生成され、このことは N の吸収には好都合であるので、合金中に加えられた N が N 吸収を妨げる作用は 15% Cr-Fe 合金では比較的少ない。このため 0.1% の N を含む 20% Cr-Fe 合金の N 吸収量は Cr 量が高いにもかかわらず 15% Cr-Fe 合金よりやや少なくなる。なお 0.1% の N を添加してもオーステナイト相を生じないような 20% Cr-Fe 合金と 25% Cr-Fe 合金とを比べれば N 吸収量は Cr 量の高い後者においてはるかに多い。

(4) 合金中に加えられた N が N 吸収を妨げる作用は N の添加量が多ければ多いほどいちじるしいとはいえない。20% および 25% の Cr を含む Cr-Fe 合金にそれぞれ 0.18% および 0.30% の N が添加されると両者とも 0.1% の N の添加によつては生じなかつたオーステナイト相が相当量生ずる結果、N の吸収は 0.1% の N を加えた場合と同程度に起り得る。しかして得られる

N 濃度および単一オーステナイト層の深さはかえつて深くなる。また 0.3% の N を加えた 25% Cr-Fe 合金では N 吸収によつて 1.0% にもおよぶ高い N 濃度が得られる。

(5) N 吸収によつて生じたオーステナイトは合金中の Cr 量が増すほどその N 濃度が高まりしたがつてオーステナイトとしての安定度は大となる。すなわち 15% Cr-Fe 合金では単一オーステナイト層中のオーステナイトは水冷により完全にマルテンサイト化するが 20% Cr-Fe 合金では表面に近い部分にオーステナイトを残留するようになり、さらに Cr 量が 25% に増すと水冷によりオーステナイトのままで残るようになる。また 20% Cr-Fe 合金では水冷直後の液体酸素中のサブゼロ処理に対する感受性は概して大きいが 25% Cr-Fe 合金では非常に小さくなる。

(6) N 吸収によつて生成したオーステナイトは 25% Cr-Fe 合金のごとく高い N 濃度の場合でも 600~700°C に加熱されると分解する。この分解によつて生じたフェライトのオーステナイトへの変態は 15% Cr-Fe 合金では 850~950°C、20% Cr-Fe 合金では 900~1050°C で起るが 25% Cr-Fe 合金では 1050°C 以下では起らない。

終りに臨み N の分析について御援助を頂いた株式会社鉄興社の小久保源太郎氏に厚く御礼申し上げます。

文 献

- 1) 岡本, 宮川: 鉄と鋼, 45 (1959), 614
- 2) 岡本, 宮川: 鉄と鋼, 46 (1960), 157
- 3) E. T. TURKDOGAN and S. IGNOTOWICZ: J. Iron & Steel Inst. (U.K.), 187(1958), 242.
- 4) F. C. LANGENBERG and H. J. DAY: Proc. Electr. Furn., 15 (1957), 7
- 5) 齊藤: 日本金属学会誌, B-14 (1950), No. 4, 5.
- 6) 例えば岡本, 田中, 佐藤: 日本金属学会誌, 22 (1958), 504
- 7) G. H. EICHELMAN and F. C. HULL: Trans. Amer. Soc. Metals, 45 (1953), 77
- 8) G. BANDEL: Arch. Eisenhüttenw. 11 (1938, ~39), 139
- 9) 岡本, 宮川, 浜: 日本金属学会東京大会に発表 (1960), 4