

窒素を含む 20% Cr-Fe 合金の純粋窒素中における 高温度の窒素吸収について*

(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—VI)

岡 本 正 三**・宮 川 大 海***

On the High Temperature Nitrogen-Absorption of Nitrogen-Bearing 20% Cr-Fe Alloys in Pure Nitrogen.

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

Masazo Okamoto and Ohmi Miyakawa

Synopsis:

This paper deals with the influence of nitrogen content of 20% Cr-Fe alloys containing 0.04%N, 0.11%N, 0.23%N, 0.33%N, or 0.24%N plus 0.13%C on the austenite formation due to the nitrogen absorption of these alloys in one-atmospheric pure nitrogen. The austenite formation due to the nitrogen absorption and the thermal behavior of the formed austenite were clarified. The results obtained were as follows:

(1) The depth of the single austenite zone formed at the surface of 20% Cr-Fe alloys by the nitrogen absorption during the heating for 4 hours in the pure nitrogen at 1250°C was 0.4~0.6mm, and the nitrogen content at the surface zone was 0.5~0.6%. The weight increase due to the nitrogen absorption was decreased gradually as the nitrogen content of the alloys was increased from 0.04% to 0.33%. When 0.13%C was added to 20% Cr-Fe alloy containing 0.24%N, the nitrogen absorption was promoted.

(2) The single austenite zone at the surface was richer in carbon than the carbon content in the inner zone consisting of a mixture of both austenite and ferrite, which was presumed to be caused by the diffusion of carbon from the inner zone into the outer surface consisting of single austenite phase during the nitrogen absorption. As regards to the carbon content in the single austenite zone, it was found in the alloy containing 0.24%N plus 0.13%C that the surface zone was likely to have fairly lower carbon level than that in the inner zone.

(3) The austenite which was formed in the nitrogen bearing alloys by the nitrogen absorption at 1250°C was found to decompose into ferrite and Cr_2N during the furnace cooling. The change from ferrite to austenite on heating was found to occur at about 900°C~1050°C.

(4) It was found that the austenite retained by quenching the single austenite zone formed by the nitrogen absorption was sensible to the subzero treatment considerably, and the stabilization of the retained austenite during the holding at room temperature after the quenching was not pronounced.

(5) On the tempering at 600°C, such retained austenite became unstable, and decomposed rather rapidly by the tempering at 700°C or thereabouts.

I. 緒 言

第4報¹⁾において 20% Cr-Fe 合金をきわめて高純度の窒素雰囲気中で加熱した場合、素材のC量の増加は窒素吸収を容易にし生成オーステナイト相を増すことを明らかにし、さらにこの生成オーステナイト相の熱処理挙動とC量との関係について述べた。

本報では同じく 20% Cr-Fe 合金に対して C と同様

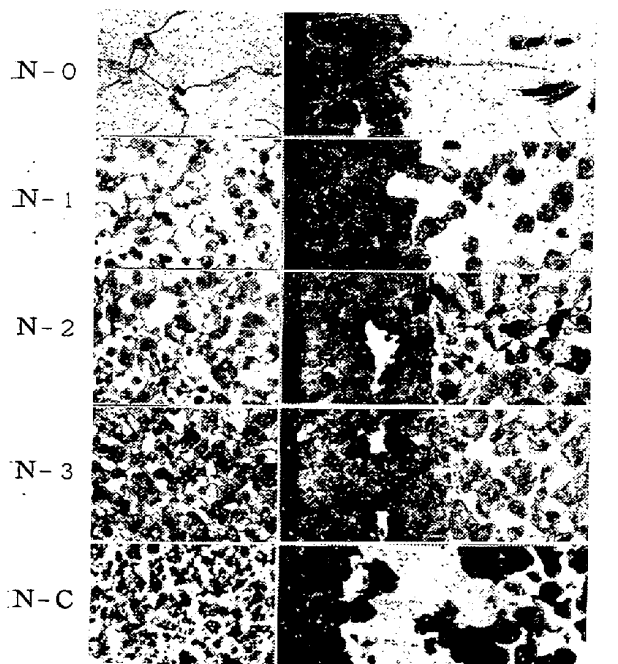
にオーステナイト生成元素であるNを単独にあるいは不純物程度の少量のCと同時に添加して窒素雰囲気中で加熱し、窒素の吸収によつて合金がさらにオーステナイト化する状況や生成オーステナイト相の熱処理挙動などを素材のN量およびC量との関係において検討した。

* 昭和34年4月本会講演大会にて発表

** 東京工業大学, 工博 *** 東京都立大学

II. 試材と実験法

原料金属および試料の調製法は第4報とほとんど同様であるので省略するが、Nは英国製テルミット Cr を用いて調製した窒化クロムによつて添加し、Cr 20% で N をそれぞれ 0%, 0.1%, 0.2%, 0.3% 加えた金属および 0.2% N と 0.1% C とを同時に添加した合金を試料とした。これらの試料の記号をそれぞれ N-0, N-1, N-2, N-3 および N-C とする。熔融 Fe 合金の N の溶解度は Cr の添加によつて顕著に増大し^{9)~10)}、Cr-Fe 合金に安全確実に合金化しうる N 量は Cr 量の約 1/100 程度とされている¹⁰⁾。また熔融 Cr-Fe 合金の N の溶解度は温度の低いほど大きく⁹⁾¹⁰⁾、したがって溶解温度はなるべく低いことが望ましいが¹¹⁾、上記各試料の内 N-3 では溶解温度を下げて気泡の発生は避けられず、本系合金に大気中熔製で安全確実に合金化しうる N 量は最大約 0.2% であることを知った。N 吸収処理は 1250°C で 4 h 行ない第4報で述べたと同様な方法できわめて高純度の N を用いるよう留意した。N 吸収後、検鏡、X 線回折、熱膨脹測定、硬度測定などによつて生成オーステナイト相を組織的にしらべた。



Left: Heated at 1150°C for 1/2h and furnace cooled.

Right: Nitrogen absorbed at 1250°C for 4h and furnace cooled.

Photo. 1. Microstructures of 20% Cr-Fe alloys. $\times 50$ (1/2).

III. 実験結果とその考察

1. N 吸収による組織変化

Photo. 1 は N 吸収前後の各試料の炉冷状態の顕微鏡組織で N 吸収後のものは表面より深さ約 1.3 mm までを示した。N 吸収前 N-0 はほとんどフェライト単相であり N 量が増すと高温で、もとオーステナイト相であつた部分が次第に増加する。また N を同じく 0.2% ずつ含む N-2 と N-C を比べると、もとオーステナイト相であつた部分は 0.1% の C を含む N-C の方が多い。

これらの試料を 1250°C に 4 h 高純度の N 雰囲気中で加熱後炉冷すると、各試料とも周辺部は N 吸収の温度でオーステナイト単相であつたことを示す組織となり、さらに内部はフェライトと、もとオーステナイトであつた部分との混合組織となつている。これらのもとオーステナイトであつた部分は分解様式に二種以上あり、ことに N-C では周辺部のもと単一オーステナイト相であつた部分(以下単一オーステナイト層と記す)は黒く腐蝕された部分と腐蝕されにくい白い部分とはつきり分れている。第4報で述べたようにこの黒く腐蝕された部分は炉冷途中に 850°C 付近でオーステナイトから変態したフェライト素地の部分であり、N-0 および N-C に例をとり炉冷試料の表面を強く腐蝕してここに X 線をあててみると、いずれも Fig. 1 のように α -Fe のピ

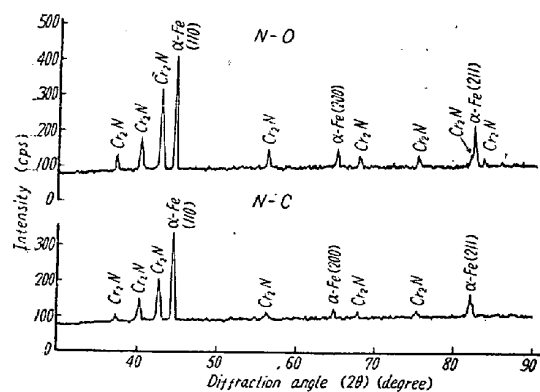


Fig. 1. X-ray diffraction patterns at the surface of "single austenitic zone" of N-0 and N-C specimen which were N-absorbed and furnace cooled.

ークとともに Cr_2N のピークが強くあらわれ CrN のそれは認められない。また C 量が比較的少いためと思われるが N-C において炭化物のピークは認められなかつた。つぎに腐蝕されにくい白い部分は上記のオーステナイトからフェライトと主として Cr_2N との混合物への変態を起す余裕のなかつたオーステナイトが 150°C 付近で一部マルテンサイト変態を起した残留オーステナイトの多い部分である。Fig. 2 は N 吸収後炉冷した N-C の単一オーステナイト層の液酸中のサブゼロ処理前後の硬度分布で、炉冷状態では表面から少し入つた一部マルテン

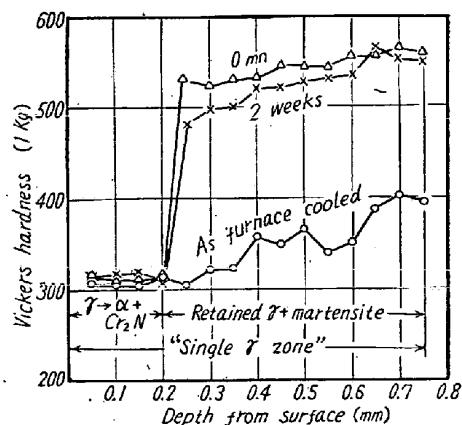


Fig. 2. Hardness distribution of "single austenite zone" of N-absorbed N-C specimen by the subzero-treatment after furnace cooling.

Subzero-treatment: in liquid oxygen, 1/2h
Holding time at room temp. after furnace cooling: 0mn, 2 weeks

サイト化した部分の硬度は Hv 300~400 であるが、ここではサブゼロ処理によつて残留オーステナイトのマルテンサイト化が起り500以上の硬度を示す。またPhoto. 2はN吸収後炉冷した N-C の単一オーステナイト層の組織を拡大したものであるが、表面に近いオーステナイトから変態したフェライト素地の部分は微細な層状組織を呈しており、さらに内部へ入った一部マルテンサイト化してオーステナイトの残留する部分ではマルテンサイト量は内部へ入るほど多いことが知られる。さてPhoto. 1をみると上記残留オーステナイトとマルテンサイトの混合した部分はいずれの試料でも単一オーステナイト層の内部に存在し、N-C では他のものよりこの部分の面積がはるかに大きい。後述のように (Table 1 および Table 2 参照) N吸収後の単一オーステナイト

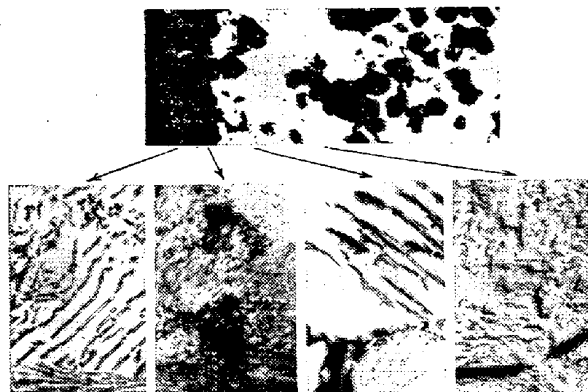


Photo. 2. Microstructures of "single austenite zone" of N-C specimen which was N-absorbed at 1250°C for 4h and furnace-cooled.

×2500 (1/2)

層のN濃度は例えば N-2 では外層において 0.59%, 内層において 0.51% であり、これらは N-C のN濃度 0.61% および 0.52% とそれぞれあまり変らない。しかるにC濃度は前者ではそれぞれ 0.07% および 0.08% であるに対し後者ではそれぞれ 0.16% および 0.18% とはるかに高い。したがつてN-CでフェライトとCr₂Nとの混合物への変態を起さなかつた部分の面積が他のものより大きいのはN濃度の影響よりむしろC濃度が高いことによると推定される。さらにこの部分がいずれも単一オーステナイト層の内部にあらわれるのは後述のように (Table 2 参照) 単一オーステナイト層の内部の方が表面部よりC濃度が高いためと思われる。

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は炉冷状態で Fig. 3 のように素材のN量の増加とともにわずかず増加する。これはN量が多いものほど吸収前に多量のオーステナイト相がすでに存在するため、N吸収量は図のようにN量の増加と

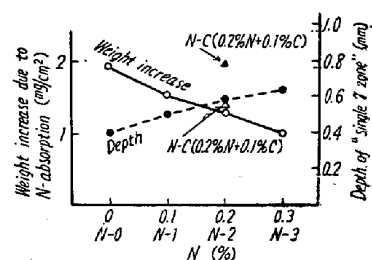


Fig. 3. The effect of the nitrogen content of specimens before the N-absorption on the weight increase and the depth of "single austenitic zone" of N-absorbed specimens.



Photo. 3. Microstructures of specimens (without N-absorption) water-quenched from 1250°C-1/3h ×150 (1/2)

もにかえつて次第に減少する。Photo. 3 はN吸収前の各試料を 1250°C から水冷した場合の顕微鏡組織で、これよりN量が増すにつれてオーステナイト相が次第に増加することがわかる。N吸収前の組織がオーステナイト相を多量に含む場合の方がN吸収は容易であることが多いが、これらオーステナイト相中にすでにある程度のNが固溶されている場合にはこのオーステナイト相の量の多少によつてN吸収の難易は即断できない。素材に添加されたNは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の吸収を多少とも抑制するといえる。N-Cでは 0.1%C の添加によつて同じN量の N-2 に比べて単一オーステナイト層の深さもかなり増しN吸収量も

やや多い。

また内部のフェライト中に混在する、もとオーステナイトであつた部分は N-1~N-3 ではN吸収によつてあまり増加しないが、N-0 および N-C では若干の増加が認められる。これは後述の Table 3 に示すN吸収前後のこの部分のN濃度の差からもうなずけることで、また第4報の結果とも一致する。

2. N吸収試料のNおよびCの分析結果

Table 1 および Table 2 はそれぞれ 1250°C で 4 h N吸収を行なつた各試料の単一オーステナイト層および内部のフェライトとオーステナイトの混合組織のNおよびCの分析結果で、これよりN吸収後の単一オーステナイト層のN濃度は素材のN量が増すにつれて次第に増加

Table 1. N content of specimens before and after the nitrogen-absorption.

Specimen mark	Before the N-absorption	After the N-absorption			
		Single austenite zone		Mixed zone of ferrite and austenite	
		Outer	Inner	Outer	Inner
N-0	0.04	0.48	0.34	0.11	
N-1	0.11	0.55	0.39	0.13	
N-2	0.23	0.59	0.51	0.23	
N-3	0.33	0.58	0.49	0.36	
N-C	0.24	0.61	0.52	0.31	

Table 2. C content of specimens before and after the nitrogen-absorption.

Specimen mark	Before the N-absorption	After the N-absorption			
		Single austenite zone		Mixed zone of ferrite and austenite	
		Outer	Inner	Outer	Inner
N-0	0.04	0.08	0.08	0.03	
N-1	0.04	0.06	0.08	0.03	
N-2	0.05	0.07	0.08	0.04	
N-3	0.04	0.07	0.07	0.03	
N-C	0.13	0.16*	0.18	0.10	

* The C content of the surface layer (depth of which is 0.2mm) was 0.13%.

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

Specimen mark	Single austenite zone		Mixed zone of ferrite and austenite
	Outer	Inner	
	Outer	Inner	
N-0	0.44	0.30	0.07
N-1	0.44	0.28	0.02
N-2	0.36	0.28	0.00
N-3	0.25	0.16	0.03
N-C	0.37	0.28	0.07

するが、0.2% 程度以上のN量になると、もはや増加しなくなることがわかる。また Table 3 は吸収前後のN濃度の差を示したものであるが、これより素材のN量が増すとN吸収によるN濃度の増加分はかえつて少くなることが知られる。また N-2 と N-C を比較すると N吸収によるN濃度の増加は両者においてほとんど等しいことから、CがN吸収を助長する効果は単一オーステナイト層のN濃度を増すことよりむしろその深さを増加するにあるといえる。このことは第4報の実験結果とも符号する。また単一オーステナイト層のC濃度が内部の混合組織中のそれより高くなり、CがN吸収時に単一オーステナイト層中へ内部から拡散吸収される現象はTable 2から素材のN量によつてそれほど影響されないようである。

3. N吸収後の不均一材の熱膨脹測定

Cr 10%-Ni 合金

を中性体としてN吸収前後の各炉冷試料を 1050°C まで加熱冷却して示差膨脹を測定した結果をFig. 4 に示す。加熱途中 900°C 付近より始まり 1050°C 付近で終るフェライトからオーステナイトへの変態は各試料ともそれぞれN吸収によつて大となり、またN吸収試料同志を比べればN量の増すにつれて大となる。N-C では炉冷状態で前述のようになかなり多量のオーステナイトを残留するので加熱の途中で700°C 付近において残留オーステナイトの分解を示す大きな異常膨脹があらわれる。

空冷時の冷却曲線はいずれもオーステナイトの二段変態の起つたことを示すが、その内第一段変態は概してあまり大でない。第二段変態はN吸収の有無にかかわらず

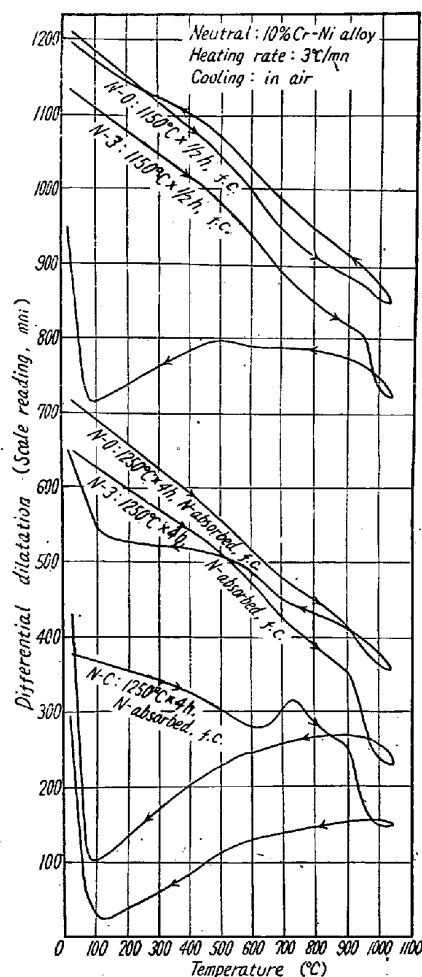
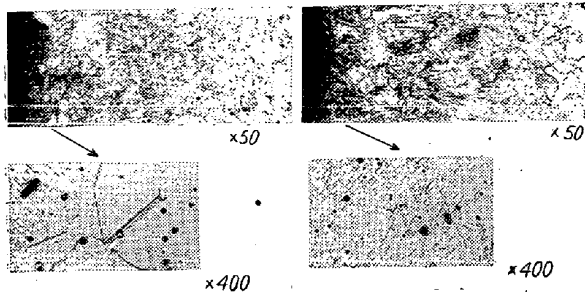


Fig. 4. Differential dilatation curves of 20% Cr-Fe alloys.

N量の高いものほど大で、同一N量のものについて比べればN吸収によつて大となる。

4. 単一オーステナイト層の焼入およびサブゼロ処理に対する挙動



Left: water-quenched from 1200°C -1/2h
Right: subzero-treated in liquid oxygen for 1/2h after water quenching

Photo. 4. Microstructures of N-C specimen which was nitrogen-absorbed.

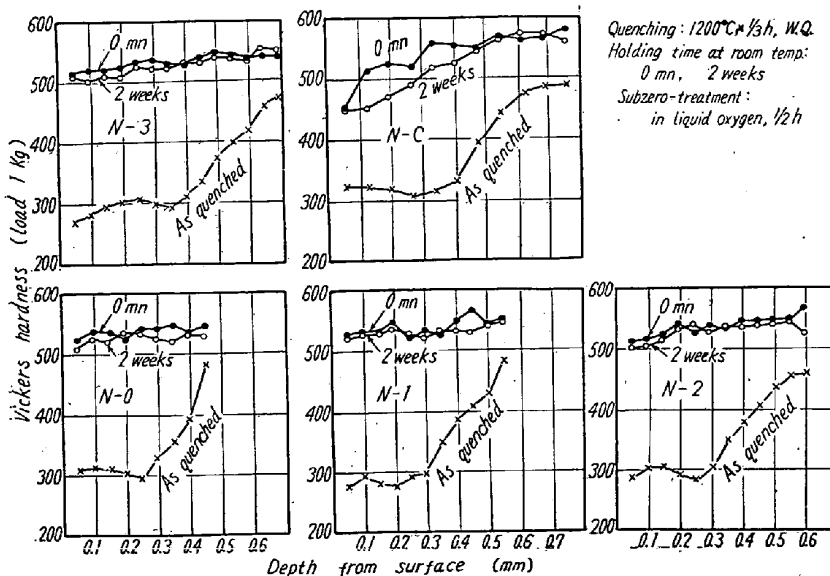


Fig. 5. Hardness distribution of "single austenite zone" after the subzero-treatment due to the intermediate holding time at room temperature after quenching.

N吸収試料を 1200°C より水冷すると Photo. 4 および Fig. 5 のように各試料とも単一オーステナイト層の表面に近い部分にはかなり多量のオーステナイトが残留し Hv 300 近い硬度を示すが、内部に入るにつれて次第にマルテンサイトが多くなり硬度も次第に上昇する。つぎに水冷試料を水冷直後液体酸素中に 1/2 h 浸漬してサブゼロ処理を行なうと、N-C において表面に近い部分にややオーステナイトを残留するのみで他の試料はほとんど一様にマルテンサイト化し Hv 500 以上の硬度を示す。また各試料を水冷後サブゼロ処理を行なう前に常温に二週間放置して常温放置による残留オーステナイトの安定化の程度をしらべると、N-C で表面に近い部分にやや安定化の傾向がみられるのみで他はこれがほと

んどみられない。

5. 単一オーステナイトの焼戻に対する挙動

N吸収試料を水冷した場合主としてその単一オーステナイト層中に残留するオーステナイトの焼戻挙動をしらべるために、これらの試料を常温より加熱して示差膨脹変化を測定した結果を Fig. 6 に例示する。N-3 のよう

に残留オーステナイトの多いものの膨脹係数は N-0 の

ようにその少いものに比べて大きく、したがって加熱曲線の傾きは前者の方がはるかにゆるやかである。またいずれの試料も 600°C 付近から残留オーステナイトの分解を示す異常膨脹があらわれる。さらに同じく水冷試料を 600°C に保持して示差膨脹変化をみると Fig. 7 のようにやはり残留オーステナイトの分解による膨脹があらわれる。ただ N-0 と N-1 では残留オーステナイト量が比較的少なくマルテンサイトからの析出による収縮のため、加熱の初期には曲線は下向く傾向がみられる。単純な高 Cr-Fe 合金に N を加えてもその N 濃度が比較的低いときは、そのオーステナイトは焼戻によつて分解しやすいことが知られている⁷⁾が、以上の実験結果からこの種の合

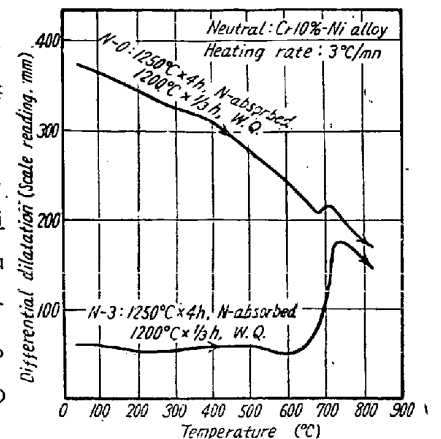


Fig. 6. Differential dilatation curves of N-absorbed and water-quenched specimens.

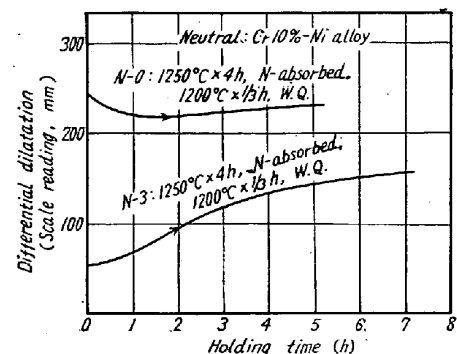


Fig. 7. Differential dilatation curves of N-absorbed and water-quenched specimens by the holding at 600°C.

金では 0.6% におよぶ N が含まれてもそのオーステナ

イトは比較的容易に分解することがしられる。

IV. 総 括

20% Cr-Fe 合金のN吸収によるオーステナイト化の状況やそのオーステナイトの熱処理挙動などを素材のN量 0.04%, 0.11%, 0.23% および 0.33% との関係において検討し、あわせて 0.24% N と 0.13% C とが同時に合金されている場合についてもしらべた。得られた結果はつぎの通りである。

1. 20% Cr-Fe 合金を純粋なN雰囲気中で 1250°C に 4h 加熱すると深さ 0.4~0.6mm の単一オーステナイト層が試料表面にでき、その表層のN濃度は 0.5~0.6% になる。またN吸収量はCを合金させた場合と異なり、N量の増すほどやや減少する。NとCを同時に合金したものではNの吸収は多くなる。

2. 0.24% N と 0.13% C とを同時に含む 20% Cr-Fe 合金をN吸収して得られる単一オーステナイト層中のC濃度は最表面で 0.13%, 内部で 0.18% のように素材のそれより高くなる。そのためN吸収後炉冷した状態では単一オーステナイト層中で表面部にトルースタイト、内部ではオーステナイトとマルテンサイトの混合組織を生ずる。N吸収処理中Cはオーステナイト化した表層中へ内部より移動拡散してくるが、表面部分はNの高いオーステナイトであるためこの部分のC濃度は素材のそれとあまり変らない。

3. 20% Cr-Fe 合金はN吸収によつて生じたオーステナイトは炉冷によつてかなりの部分がフェライトと Cr_2N に変るが、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加熱変態は 900°C 付近から始まり 1050°C 付近で終る。また空冷時にはオーステナイトの二段変態がみられるが、第一段変態はN吸収の有無にかかわらずN量の高いものほど小で、同一N量のものについて比べればN吸収によつて小となる。第二段変態は第一段変態の小さいものほど大きくあらわれる。

4. 水冷されたN吸収試料の単一オーステナイト層に残留したオーステナイトのサブゼロ処理に対する感受性はNのみを添加した合金ではきわめて大きく、Cが同時に加えられるとやや小となる。焼入後常温放置によつておこるサブゼロ処理に対する残留オーステナイトの安定化はNのみの添加ではほとんど進まないが、Cの添加でやや促進される。

5. 焼入によつて単一オーステナイト層に残留したオーステナイトは 600°C 付近の焼戻によつて分解し始め 650~700°C では比較的短時間に分解する。

終りに臨み窒素の分析について御援助を頂いた鉄興社の小久保源太郎部長殿に厚くお礼申し上げます。またX線回折についてご便宜を頂いた加藤誠軌氏に深謝いたします。(昭和34年10月寄稿)

文 献

- 1) 岡本, 宮川: 鉄と鋼, 45 (1959) 614
- 2) J. Chipman and D. W. Murphy: A.I.M.E., 16 (1935) 179
- 3) M. R. Brick und J. H. Creevy: Stahl und Eisen, 60 (1940) 1114
- 4) 斎藤: 日本金属学会誌, B-14 (1950) No.4, 5.
- 5) F. C. Langenberg and M. J. Day: A.I.M.E., 15 (1957) 7
- 6) H. Schenck, M. G. Froberg und H. Grof: Arch. f. Eisenhüttenw., 29 (1958) 673
- 7) G. F. Tisnai, J. K. Stanley and C. H. Samans: Trans. A. S. M., 48 (1956) 356
- 8) J. H. G. Monypenny: Stainless Iron and Steel (1951) Vol. 1, 45
- 9) E. T. Turkdogan and S. Ignatowicz: J.I.S.I., 189 (1958) 242
- 10) F. C. Langenberg: J. Metals, 8 (1956) 1099
- 11) V. F. Zackay, J. F. Carlson and P. L. Jackson: Trans. A.S.M., 49 (1956) 509