

## 論 文

UDC 669.15'24'26'28'786-194.56 : 620.18 : 621.785.78

# 窒素と Mo とを含む 25%Cr-28%Ni オーステナイト 鋼の時効組織\*

— 高温クリープ破断強度向上に寄与する組織学的因子の検討 —

脇田 三郎\*\*・菊池 実\*\*\*・田中 良平\*\*\*

The Microstructure During High Temperature Aging of 25%Cr-28%Ni Austenitic Steels Containing Both Molybdenum and Nitrogen  
— Consideration of Metallographic Factors Contributing to the Increase of Creep Rupture Strength —

Saburo WAKITA, Makoto KIKUCHI, and Ryohei TANAKA

## Synopsis:

Two austenitic steels, designated as steel 22N (25%Cr-28%Ni-1%Mo-0.011%C-0.22%N) and steel 31N (25%Cr-28%Ni-2%Mo-0.009%C-0.31%N), were used to study the microstructural changes during aging in the temperature range from 700° to 950°C for up to 5 500 hr. Optical micrographs as well as back scattered electron micrographs were taken. X-ray diffraction phase identification was made in potentiostatically extracted residues. Lattice parameters of both austenitic matrix and precipitated nitrides were measured.

In steel 22N, precipitated phases are mainly  $\sigma$  phase. No precipitation of  $\text{Cr}_2\text{N}$  takes place above 700°C. In steel 31N,  $\text{Cr}_2\text{N}$  and  $\pi$  phase (a nitride with the structure of  $\beta$  manganese type) precipitate on grain and twin boundaries. Volume fraction of  $\pi$  phase in the extracted residues increases with time of aging. Each precipitate can be identified either as  $\pi$  phase or as  $\text{Cr}_2\text{N}$  in both back scattered electron micrographs and potentiostatically controlled etched optical micrographs. The chemical formula of  $\pi$  phase is derived from the composition of metallic elements to be  $(\text{Cr}, \text{Mo})_{12}(\text{Fe}, \text{Ni})_8\text{N}_{4-y}$ , where  $y$  represents a deviation of nitrogen concentration from the stoichiometric composition. The lattice parameters of both  $\text{Cr}_2\text{N}$  and  $\pi$  phase decrease with time of aging. The lattice parameter of the austenitic matrix decreases also with time of aging. The lattice parameter decrease of steel 31N still continues at 800°C even after a few thousand hours aging. This implies that the precipitation of super-saturated nitrogen in this steel does not complete even after longer than 1 000 hr.

The high creep-rupture strength of this type of austenitic steels alloyed with nitrogen was chiefly ascribed to a so called solid solution strengthening on the basis of the above metallographic observations. The strengthening effect of  $\text{Cr}_2\text{N}$  precipitation on grain boundaries was also discussed.

## 1. 緒 言

炭素をほとんど含有しない高 Cr-高 Ni オーステナイト系耐熱鋼に侵入型固溶元素である窒素を添加すると、700°C におけるクリープ破断強度が著しく増加することが著者らの一人によつて明らかにされてきた<sup>1)</sup>。Mo を

添加しない 25%Cr-28%Ni オーステナイト鋼では、窒素添加量が 0.3% 程度までは、添加量を増加するほど破断強度は増加するが、0.3% を越えると破断強度は逆に低下する。しかし窒素とともに Mo を組み合わせて添加すると、窒素添加量を 0.3% 以上に高めても、さらに破断強度は増加する。したがつて配合組成の観点からは

\* 昭和 49 年 10 月 8 日受付 (Received Oct. 8, 1974)

\*\* 東京工業大学大学院 (現在: 三菱金属(株) 工博) (Graduate Student, Tokyo Institute of Technology)

\*\*\* 東京工業大学工学部 工博 (College of Engineering, Tokyo Institute of Technology, Ookayama, Meguro-ku, Tokyo 152)

窒素と Mo との破断強度に対する交互作用が現象論的には存在するということになる。窒素と Mo とが同時に添加された場合の破断強度の増加は、Mo 単独の固溶強化のほかに、次に列挙するような要因と関係づけて考えられてきた<sup>1)</sup>。

(i) 析出(窒化)物の種類を変える。

(ii) 析出(窒化)物の分散状態を変える。

(iii) 析出(窒化)物の析出を遅滞させる。

(i)および(ii)は析出強化に関係し、(iii)は窒素の固溶強化に関係したものである。

(i)については、次のような具体的な可能性が示唆されている。すなわち、窒素を含む高 Cr-高 Ni オーステナイト鋼中に析出する窒化物はおもに  $\text{Cr}_2\text{N}$  であるが、窒素と Mo を含む場合は、16%Cr-25%Ni-6%Mo-0.15%C-0.15%N オーステナイト鋼で見いだされた 3 元窒化物  $\text{CrMoN}_x$ <sup>2)</sup> と同種の 3 元窒化物が微細に析出分散し破断強度の増加に大きな寄与をするという可能性<sup>1)</sup>である。

(ii)については、次のような観察がなされている。Mo を添加せずに高濃度の窒素を添加した場合には、 $\text{Cr}_2\text{N}$  が粒界反応型に析出し、とくに高温靱性の劣化を招くが、Mo を添加すると粒界反応型析出が抑えられる。このことは(iii)の問題とも密接に関係している。

(iii)に関連しては、次のような特徴が注目されてきた。高 Cr-高 Ni オーステナイト鋼中の窒素の最大固溶量は、同じ組成のオーステナイト鋼の炭素の固溶量にくらべてずっと大きい。たとえば、316 鋼の 700°C における炭素の最大固溶量は 0.01% 以下であると推定される<sup>3)</sup>が、窒素の最大固溶量は炭素の数十倍であると考えられる<sup>4)</sup>。このように高 Cr-高 Ni 鋼中の固溶量が大きいことから、窒素の固溶強化も重要であると考えられてきた。さらに、Mo 添加によつて母相からの固溶窒素の析出が遅らされると、この固溶強化が長時間にわたつて有効に利用できることが期待される。

本研究は、窒素と Mo の同時添加によるクリープ破断強度増加の要因と関係づけて論じられてきた上記提案に、組織学的観点から検討を加えることを目的とするものである。このために 25%Cr-28%Ni オーステナイト鋼に 0.2%N-1%Mo および 0.3%N-2%Mo をそれぞ

れ同時添加した 2 種類の鋼を使用して、高温時効に伴う組織変化をオーステナイト母相および析出相の両面から調べ、窒素添加量の相違による組織変化の差異を明らかにし、あわせてこの種の耐熱鋼のクリープ破断強度におよぼす組織学的因子に検討を加えた。

## 2. 実験方法

供試鋼の組成を Table 1 に示す。25%Cr-28%Ni の基本組成に Mo を 1%，窒素を 0.22% 含む 22N 鋼と、Mo を 2%，窒素を 0.31% 含む 31N 鋼の 2 鋼種を高圧溶解炉を用いて、高圧窒素雰囲気中溶解法で溶製した<sup>5)</sup>。5 kg 鋼塊を 13 mm 角に熱間鍛造し、大気中で 1200°C、1hr 固溶処理を行なつた。完全に固溶化しオーステナイト単相となつた試料を以後の時効実験に供した。22N 鋼の時効は 700°, 800° および 830°C で最長 3000hr、31N 鋼は 700°, 800°, 850°, 900° および 950°C で最長 5500hr まで行なつた。時効加熱は大気中で行ない、時効後表面層を 1~2 mm 研削して以後の実験、観察に供した。

光学顕微鏡組織観察のためには、しゅう酸飽和水溶液を用いて電解腐食を行なつた。析出相の抽出残渣の X 線回折写真を撮影して析出物の同定を行なつた。析出相の抽出分離はポテンショスタットを使用し、抽出は定電位で行なつた。このとき標準電極には甘こう電極を、電解液にはおもに 20% 塩酸-エチルアルコール溶液を使用した。設定電位はあらかじめ測定した分極曲線を参考にして<sup>22)</sup>、おおよそ -100mV とした。抽出残渣の X 線回折は粉末写真法によつた。これは次の理由による。すなわち析出相の量が少ないと同定しようとする析出物以外の相、たとえば酸化物などが残渣中に混入し、析出相の同定を困難にする。この場合、析出相と酸化物などの回折線を分離する必要がある。この分離はディフラクトメータを用いてある狭い角度範囲を走査したのでは困難な場合もあるが、粉末写真法によればすべての角度範囲の情報を一目で見ることができ、酸化物などを析出相と見誤る危険が少ないからである<sup>22)</sup>。なお、析出物中にはすべて Cr が多量に含まれていると考えられたので、X 線対陰極には Cr を用いた。得られた回折写真の解析から同定された析出相が光学顕微鏡組織のどの部分に対応

Table 1. Chemical composition of steels (wt%).

| Steel | C     | Si   | Mn   | Cr    | Ni    | Mo   | N     | Fe   |
|-------|-------|------|------|-------|-------|------|-------|------|
| 22N   | 0.011 | 0.31 | 1.38 | 26.28 | 27.81 | 1.21 | 0.221 | Bal. |
| 31N   | 0.009 | 0.34 | 1.45 | 24.49 | 27.84 | 2.11 | 0.311 | Bal. |

しているかを明らかにするとともに、析出相の化学組成を推定するために、いくつかの時効試料について EPMA による線分析を行なった。

オーステナイト母相中に固溶した窒素などの合金元素の時効にともなう濃度低下を知る目的で、オーステナイト母相の格子定数変化を測定した。このための試料は、固溶化試料を 50% 冷間圧延後、1150°C、2 min 加熱し、結晶粒を 50 $\mu$ m 程度に調整した後時効に供した。この時効試料から 0.5 mm 角の棒状試片を切り出し、電解研磨で直径 0.1 mm の針状試料とし、粉末 X 線写真撮影に供した。この場合は、対陰極に Fe を用いた。

### 3. 実験結果および考察

#### 3.1 時効組織

700°C および 800°C で時効した 22N 鋼と 31N 鋼の代表的な光学顕微鏡組織を Photo. 1 に示す。なお各写真の上には、後述する抽出残渣の粉末 X 線回折法による析出物の同定結果を示した。おのおのの析出相について

は以下で詳述する。

##### 3.1.1 22N 鋼

22N 鋼の時効組織を Photo. 1 (a)-(d) に示した。700°C 時効では Photo. 1 (a) および (b) に見られるように、析出物は粒界上にのみ認められ粒内析出物は 3 000 hr 時効後でもほとんど認められない。この場合の析出物は、いずれの場合も  $\tau$  相と  $\sigma$  相である。結晶粒界に沿って塊状に形成された析出物は、その大きさが 0.1~1  $\mu$ m 程度とかなり小さく、時効時間を長くしても析出物の成長はあまり進行していないことがわかる。

800°C 時効では、Photo. 1 (c) に見られるように 100 hr ですでに粒界析出物の大きさは 700°C、1 000hr のそれより大きくなっている。3 000hr 時効では Photo. 1 (d) に示すように、著しく粗大化した粒界析出物のほかに、粒内に Widmanstätten 状の板状析出物が観察される。これらの析出物はいずれも  $\sigma$  相である。

##### 3.1.2 31N 鋼

31N 鋼の時効組織を Photo. 1 (e)-(h) に示した。

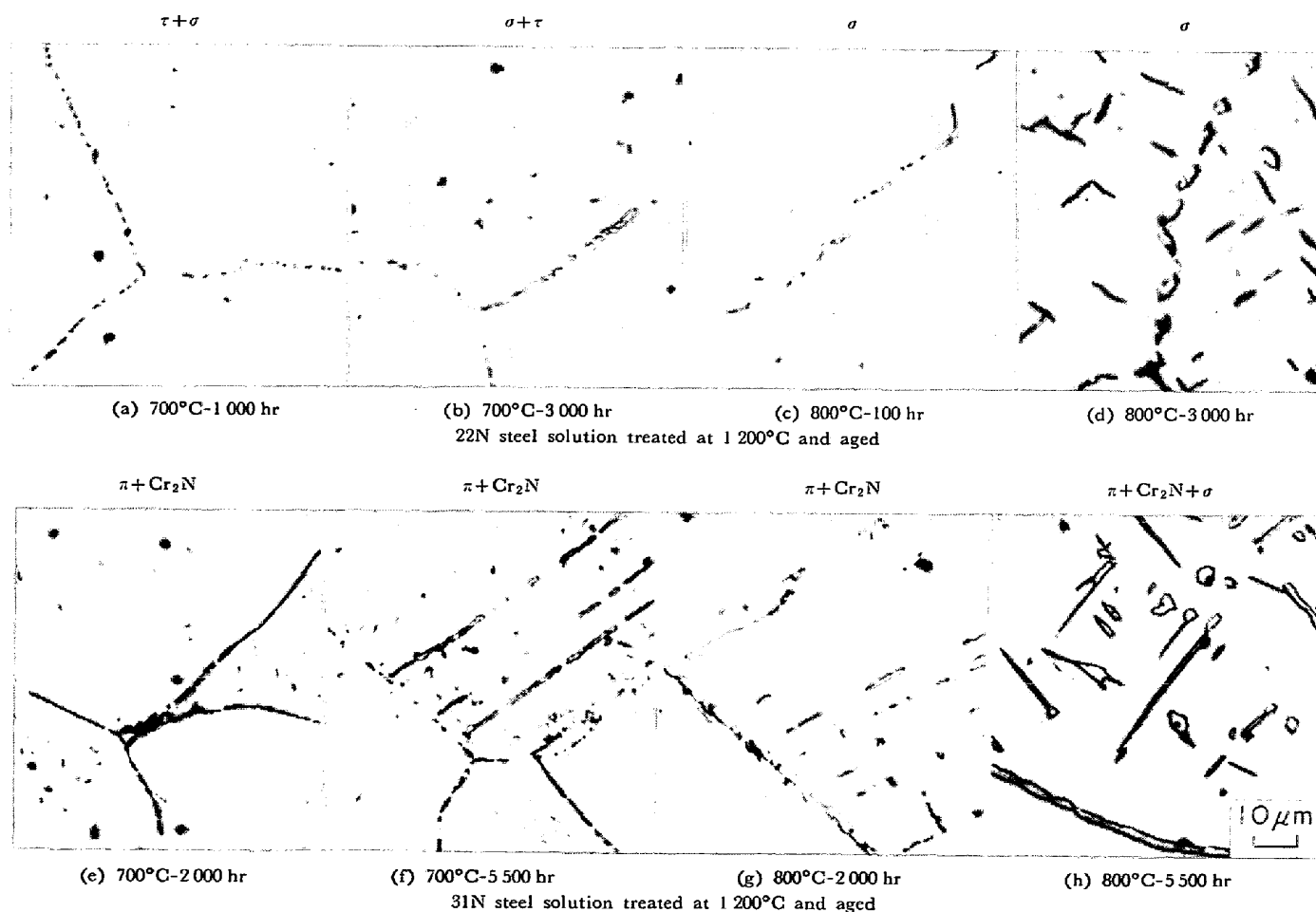


Photo. 1. Optical micrographs of steels 22N and 31N after aging for indicated time at 700°C and 800°C. Minor constituent phases identified by X-ray diffraction analysis of extracted residues are given in each micrograph.

700°C 時効では Photo. 1 (e), (f) に見られるように, 22N 鋼では見られなかつた粒内析出物が認められる. 5 500hr 時効すると粒状で切れ切れであつた粒界析出物は, 粒界に沿つて粗大化している. この形態の析出物は双晶境界上にも形成される. 粒内には微細な析出物が Widmanstätten 状に析出している. 後述するように, この試料から抽出した析出物の X 線回折図形から, 析出物は  $\text{Cr}_2\text{N}$  と  $\pi$  相であることがわかるが, 回折線の幅広がりから  $\text{Cr}_2\text{N}$  の大きさは  $\pi$  相のそれより著しく小さいと考えられるので, 粒内の微細な析出物は  $\text{Cr}_2\text{N}$  であると推定される.

800°C 時効では, 2 000hr 時効すると Photo. 1 (g) に示すように粒界析出物はその幅が数  $\mu\text{m}$  に達していて, 5 500hr 時効しても Photo. 1 (h) に示すように幅は顕著には増加していない. 5 500hr 時効組織には粒内に板状の析出物が認められる. この場合, 析出相として  $\pi$  相と  $\text{Cr}_2\text{N}$  の窒化物のほかに  $\sigma$  相が存在し, 板状の特徴的析出物は  $\sigma$  相である.

### 3.2 析出相の種類および組成

本節では, 析出相の種類, 各相の組成および各相の組織上での分布状態について述べる.

#### 3.2.1 X 線回折法による析出相の同定

22N および 31N 鋼から抽出した残渣の典型的な X 線回折写真を Photo. 2 に示した. Photo. 2 (a) は 22N 鋼の 800°C, 3 000hr 時効試料からのものである. この場合は析出物としては  $\sigma$  相しか認められず,  $\text{Cr}_2\text{N}$  からの回折線は認められない. Photo. 2 (b) は 31N 鋼

の 800°C 2 000hr 時効試料からのものである.

この場合は析出物として  $\text{Cr}_2\text{N}$  および  $\pi$  相が存在していることがわかる.

22N および 31N 鋼の各時効試料から抽出した析出物の X 線回折写真から同定した析出物の種類および析出物間の相対量を Fig. 1 および Fig. 2 に示した. 図の各点中の黒色部と白色部の占める割合は, 22N 鋼では  $\tau$  相と  $\sigma$  相, 31N 鋼では  $\text{Cr}_2\text{N}$  と  $\pi$  相のそれぞれの相対量を表わし, 回折線の目測による相対的な強度から算出したものである.

\*  $\text{M}_{23}\text{C}_6$  と同じ結晶構造をもつ炭化物, 窒化物を  $\tau$  相と総称する<sup>6)7)</sup>. 本研究では,  $\tau$  相が炭化物であるか窒化物であるかについて特に実験を行なっていないので, 以下ではこの析出物を単に  $\tau$  相と呼ぶことにする.

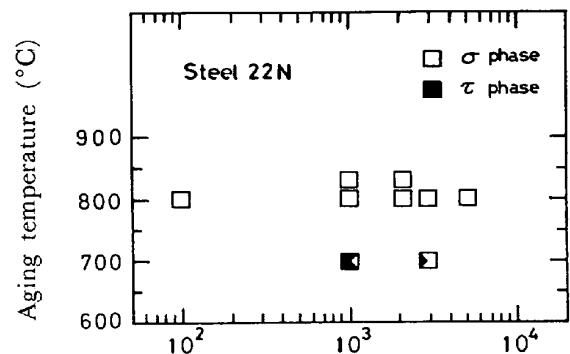


Fig. 1. Time-temperature-precipitation diagram of steel 22N. Volume fractions of  $\tau$  ( $\text{M}_{23}\text{C}_6$ ) and  $\sigma$  phases in extracted residues are roughly estimated and shown in the figure.

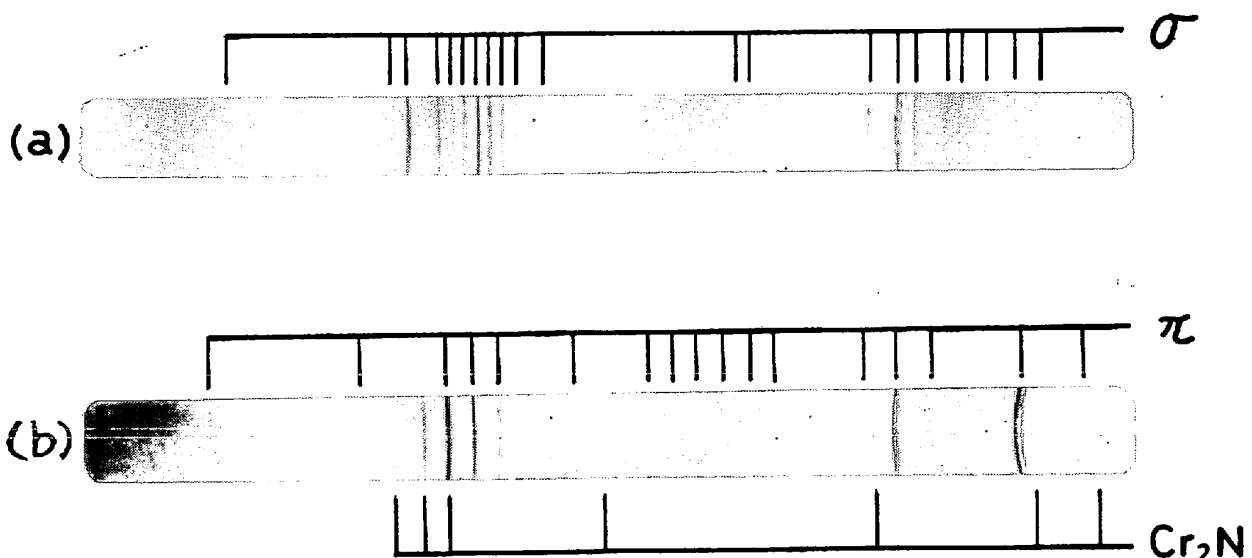


Photo. 2. X-ray powder diffraction photographs for residues extracted (a) from steel 22N aged for 3 000hr at 800°C and (b) for steel 31N aged for 2 000hr at 800°C. Reflections due to (a)  $\sigma$  phase and (b)  $\pi$  phase and  $\text{Cr}_2\text{N}$  are indicated above and/or below each photograph.

22N鋼の 700°C 時効では析出物の量は著しく少ない。X線回折写真に検出される析出相は  $\sigma$  相および  $\tau$  相\* である。 $\tau$  相の  $\sigma$  相に対する相対量は時効時間が長くなると減少する。800°C 時効では  $\tau$  相は認められず  $\sigma$  相のみが析出している。

31N鋼では Fig. 2 に示すように、700° から 950°C の時効温度範囲では、短かい時効時間を除けば  $\text{Cr}_2\text{N}$  と  $\pi$  相が共存する。 $\text{Cr}_2\text{N}$  は  $\pi$  相より短時間で析出するが、 $\text{Cr}_2\text{N}$  の  $\pi$  相に対する相対量は時効時間とともに減少する。 $\pi$  相の析出開始時間は温度に対して C 曲線的な関係を示し、図中に示すように 850°C 付近で析出は最も速い。800°C、5 500hr 時効では  $\text{Cr}_2\text{N}$  および  $\pi$  相のほかにも  $\sigma$  相の析出が認められる。

### 3.2.2 $\pi$ 相と $\text{Cr}_2\text{N}$ の組織上の区別と両窒化物の組織

前項で述べたように、31N鋼では  $\pi$  相と  $\text{Cr}_2\text{N}$  とは共存することが多い。この場合、光学顕微鏡組織の上で、 $\pi$  相と  $\text{Cr}_2\text{N}$  とを識別することができれば、両窒化物の組織上での関係、移り変わりなどを理解する上で非常に有効な手段となる。このための簡便な方法として、ポテンショスタットを用いた定電位電解腐食法を試みた。以下に述べるように、この方法で  $\pi$  相と  $\text{Cr}_2\text{N}$  とを光学顕微鏡組織上で識別することができた。

31N鋼の 850°C、2 000hr 時効組織を Photo. 3 に示す。この試料の析出相は、Fig. 2 からわかるように  $\pi$  相と  $\text{Cr}_2\text{N}$  とで、両相の析出量はほぼ同程度である。Photo. 3(a) はしゅう酸の飽和水溶液を用いた通常の電解腐食による組織を示したものである。これに対して、Photo. 3(b) は(a)と同じ視野を定電位電解腐食\* した組織である。Photo. 3(a)からは2種類の異なる窒化物相を識別することはできないが、(b)ではおもに左上のほとんど腐食されない析出相と右下の深く腐食された析出相とが識別される。したがって、この両析出相のいずれか一方が  $\pi$  相、他方が  $\text{Cr}_2\text{N}$  に対応すると考えられる。Photo. 3(a) および (b) と同じ視野の反射電子組成像と反射電子凹凸像\*\* をそれぞれ Photo. 3(c) および (d) に示す。この場合の試料表面の仕上げはダイヤモンドバフ研磨のままである。Photo. 3(c) では、析出相はオーステナイト母相に対して、灰色の析出相と黒色の析出相として2種類に明暗の差がつき、両析出相は明確に識別できる。また、この灰色の析出相と黒色の析出相は

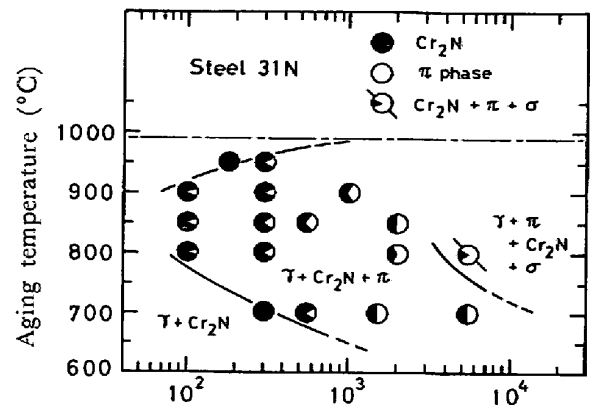


Fig. 2. Time-temperature-precipitation diagram of steel 31N. Volume fractions of  $\text{Cr}_2\text{N}$  and  $\pi$  phase in extracted residues are roughly estimated and shown in the figure.

Photo. 3(b)のほとんど腐食されない析出相と深く腐食された析出相とに正確に対応している。以下で述べるように、灰色の析出相は  $\pi$  相であり、黒色の析出相は  $\text{Cr}_2\text{N}$  である。なお、Photo. 3(d)を見ると、ダイヤモンドバフ研磨を行なうと、 $\text{Cr}_2\text{N}$  の周囲には凹凸が認められるが、 $\pi$  相はオーステナイト母相と同時に研磨され平滑になつている。このことから、後に 3.5.2 で硬さ測定の結果について述べるように、 $\tau$  相は  $\text{Cr}_2\text{N}$  よりかなり軟かいことがわかる。

Photo. 3(c)の灰色および黒色の析出物の拡大像をそれぞれ Photo. 4(a) および (b) に示した。Photo. 4(a) および (b) の中央部にある析出物について、実線に沿つて線分析\*\* を行なつた結果を Fig. 3 に示した。Fig. 3(a), (b) および (c), (d) はそれぞれ Photo. 4(a) および (b) の析出物についての結果である。また Fig. 3(a), (c) は窒素と Mo, (b), (d) は Fe, Cr および Ni についての走査の結果を示している。Fig. 3(a) および (c) から、いずれの析出相中にも窒素が著しく濃縮しており、すでに研究速報<sup>9)</sup> で明らかにしたようにいずれの析出相も窒化物であることがわかる。窒素の濃度は Photo. 4(b) の黒色の析出物の方が高い。Fig. 3(b) および (d) の置換型合金元素の結果に目を転ずると、黒色の析出物の組成の大部分は Cr で Fe, Ni 含有量は僅かであるのに対して、灰色の析出物は Cr の含有量は黒色の析出物のそれより少なく、Ni をかなり含んでおり、さらにオーステナイト母相の数倍の Mo を含有している。これらの結果を総合すると Photo. 3(c) および Photo. 4 で黒色に見え Photo. 3(b) で深く腐食された析出物が  $\text{Cr}_2\text{N}$  であり、Photo. 3(c) および Photo. 4 で灰色に見え Photo. 3(b) でほとんど腐食さ

\* 定電位電解腐食はしゅう酸飽和水溶液中で、腐食電位 1.00V、電流密度 0.026mA/cm<sup>2</sup>、通電時間 3min で行なつた。

\*\* EPMA による反射電子像撮影および線分析を行なつたときの操作条件並びに反射電子組成像に明暗の差ができる説明などについては研究速報<sup>9)</sup>を参照されたい。

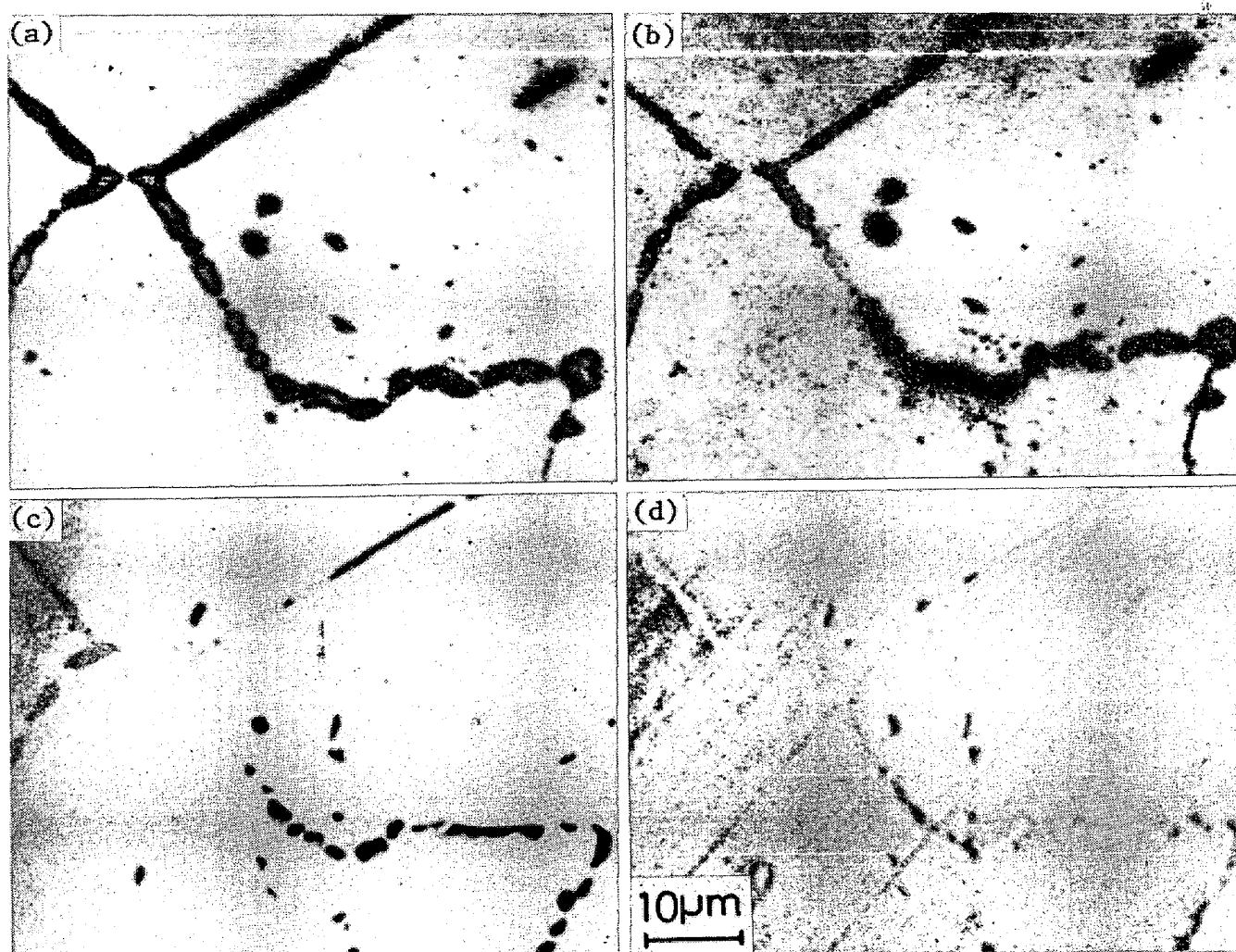


Photo. 3. Microstructure of steel 31N aged for 2000hr at 850°C. (a) Optical micrograph. Ordinary electrolytic etching in a saturated oxalic acid aqueous solution. (b) Optical micrograph. Selective etching by means of a potentiostatic technique at a voltage of 1000 mV in the same solution employed in (a). (c) Backscattered electron composition image. (d) Backscattered electron topographic image. In (b), (c) and (d),  $\pi$  phase and  $\text{Cr}_2\text{N}$  are well distinguished. Gray and black precipitates in (c) are  $\pi$  phase and  $\text{Cr}_2\text{N}$ , respectively.

れない析出物が  $\pi$  相である。

EPMA の線分析結果から  $\pi$  相および  $\text{Cr}_2\text{N}$  中の金属元素の濃度をおおよそ推定することを試みた。25.8%Cr-28.8%Ni-3.9%Mo-0.06%N オーステナイト鋼の固溶化試料からの各元素の X 線強度を標準とし、析出物からの X 線強度と標準試料からのそれとの比は、析出物中の濃度と標準試料中の濃度の比に等しいと仮定した。このようにして得られた結果を Table 2 に示す。

$\pi$  相の理想組成は結晶化学的には  $\text{T}_{12}\text{M}_8\text{X}_4$ <sup>19)</sup> と表わされる。ここで X は炭素あるいは窒素を表わし、T は X と親和力の強い金属、M は親和力の弱い金属元素を表わす。遷移金属元素と非遷移金属元素とからなる  $\beta$ -Mn 型構造を有する  $\pi$  相の場合は、T が遷移金属元素を、M が非遷移金属元素を表わすことになる。しかし、31N 鋼に

Table 2. Chemical composition (wt%) of two types of nitrides precipitated in the 25%Cr-28%Ni-2%Mo-0.31%N steel aged for 2000hr at 850°C.

| Nitride               | Cr | Mo | Fe | Ni |
|-----------------------|----|----|----|----|
| $\pi$ -phase          | 50 | 10 | 15 | 20 |
| $\text{Cr}_2\text{N}$ | 60 | 2  | 10 | 10 |

析出した窒化物  $\pi$  相はすべて遷移金属元素で構成されている。そこで、 $\pi$  相中の T の占める位置の大部分は窒素と親和力の相対的に強いⅧ族元素である Cr, Mo が、M の占める位置の大部分は窒素と親和力の相対的に弱いⅧ族元素である Fe, Ni が占めていると考えられる。一般には Cr+Mo と Fe+Ni の原子比が 12/8 からずれ

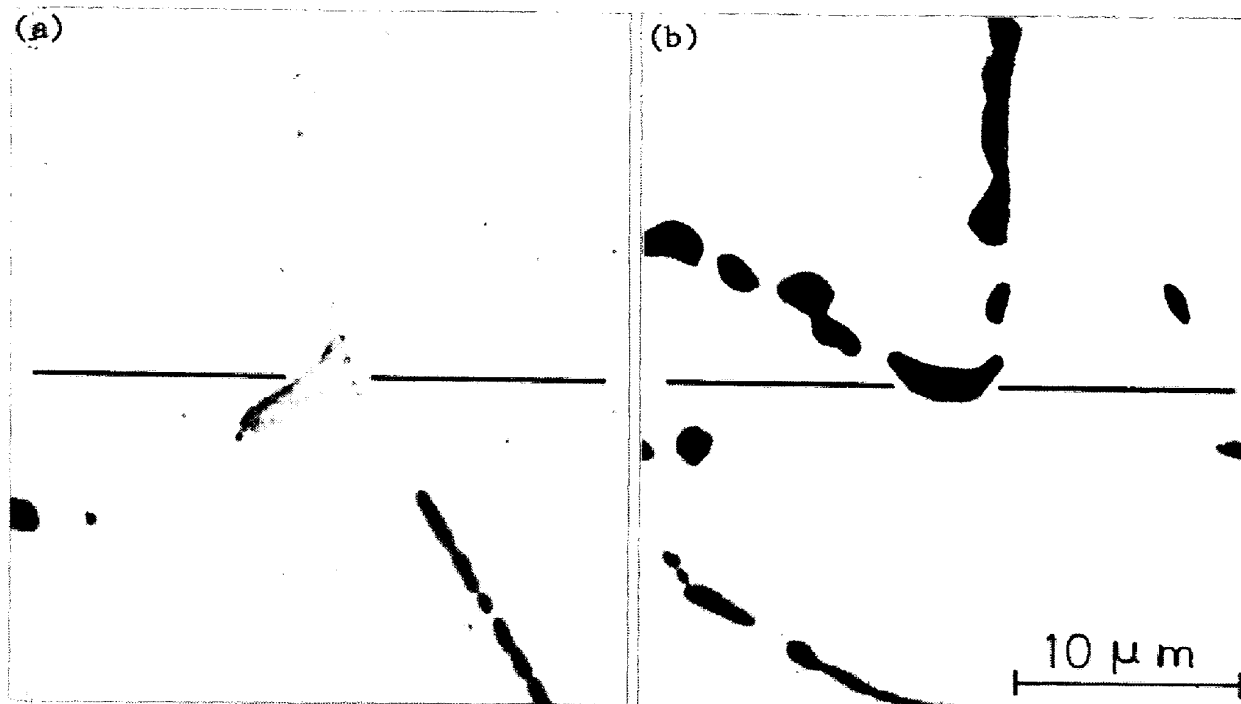


Photo. 4. Backscattered electron micrographs revealing  $\pi$  phase as gray precipitates in (a) and  $\text{Cr}_2\text{N}$  as black ones in (b). Elemental line traces obtained from electron microprobe scanned along the lines in these micrographs are shown in Fig. 3.

T位置の一部分がM位置を占める元素で占められたり、また逆のことが起こることもありうる。そこでM位置を占める過剰のT種原子の数を $x$ とする。さらに $\pi$ 相中の窒素濃度は、それが占める位置のすべてを占めてはいない可能性<sup>10)</sup>を考慮すると、 $\pi$ 相の化学組成は単位格子当り  $(\text{Cr}, \text{Mo})_{12+x}(\text{Fe}, \text{Ni})_{8-x}\text{N}_{4-y}$  と表わされる。窒素の理想組成からのずれである $y$ については現在のところはつきりしたことはわかっていない。金属元素については、Table 2 からわかるように、 $\text{Cr}+\text{Mo}$  と  $\text{Fe}+\text{N}_1$  の原子比はおおよそ  $3/2$  であつて、 $x$  は 1 にくらべてかなり小さい。すなわち、EPMA の化学分析結果からも $\pi$ 相の化学組成はおおよそ  $(\text{Cr}, \text{Mo})_{12}(\text{Fe}, \text{Ni})_8\text{N}_{4-y}$  と表わされることが裏づけられる。

$\text{Cr}_2\text{N}$  は、Table 2 によるとほとんど Cr から成つており、Mo の濃度はオーステナイト母相より高くなつてはいない。しかし、Fe および Ni はある程度 Cr と置換している。

### 3.3 時効にともなう母相および析出相の格子定数変化

本節では時効にともなうオーステナイト母相および析出相の組成変化の反映である格子定数変化について述べる。

#### 3.3.1 オーステナイト母相の格子定数変化

22N 鋼および 31N 鋼の  $700^\circ$  および  $800^\circ\text{C}$  時効に伴うオーステナイト母相の格子定数変化を Fig. 4 に示し

た。格子定数の減少は、おもに母相からの窒素、Mo および Cr の析出によつて起こる<sup>11)</sup>。

22N 鋼の  $700^\circ\text{C}$  時効では、母相の格子定数は 2000 hr までほとんど変化していない。Photo. 1 (b) および Fig. 1 の組織観察によれば、粒界上に  $\sigma$  相および  $\tau$  相が析出している。しかしこれらの相の析出による母相からの窒素、Mo および Cr の析出量は母相の格子定数変化では検出できない程度の量であるといえよう。 $800^\circ\text{C}$  時効では、1000hr を越えると格子定数はやや減少する。これは Photo. 1 (d) および Fig. 1 から知られるように  $\sigma$  相の析出に伴う変化である。すなわち Cr および Mo 濃度の高い  $\sigma$  相が析出し、母相中のそれらの濃度が低下するためである。以上のように 22N 鋼では  $700^\circ\text{C}$  および  $800^\circ\text{C}$  時効で数千 hr までは窒素の析出はほとんど起こらず、Mo および Cr の析出もわずかである。

31N 鋼では、 $\text{Cr}_2\text{N}$  および  $\pi$  相の析出によつて母相中の窒素濃度が低下するが、おもにこの窒素の析出によつてオーステナイト母相の格子定数が時効時間とともに減少する。この格子定数の減少は  $700^\circ$  および  $800^\circ\text{C}$  いずれの温度でも時効時間とともにかなりゆるやかに進行する。22N 鋼および 31N 鋼オーステナイト母相の固溶化状態での格子定数はそれぞれ  $3.598_3$  および  $3.603_5 \text{ \AA}$  であり、その差は  $0.005_2 \text{ \AA}$  である。31N 鋼は 22N 鋼より窒素および Mo をそれぞれ 0.1 および 1% だけ余

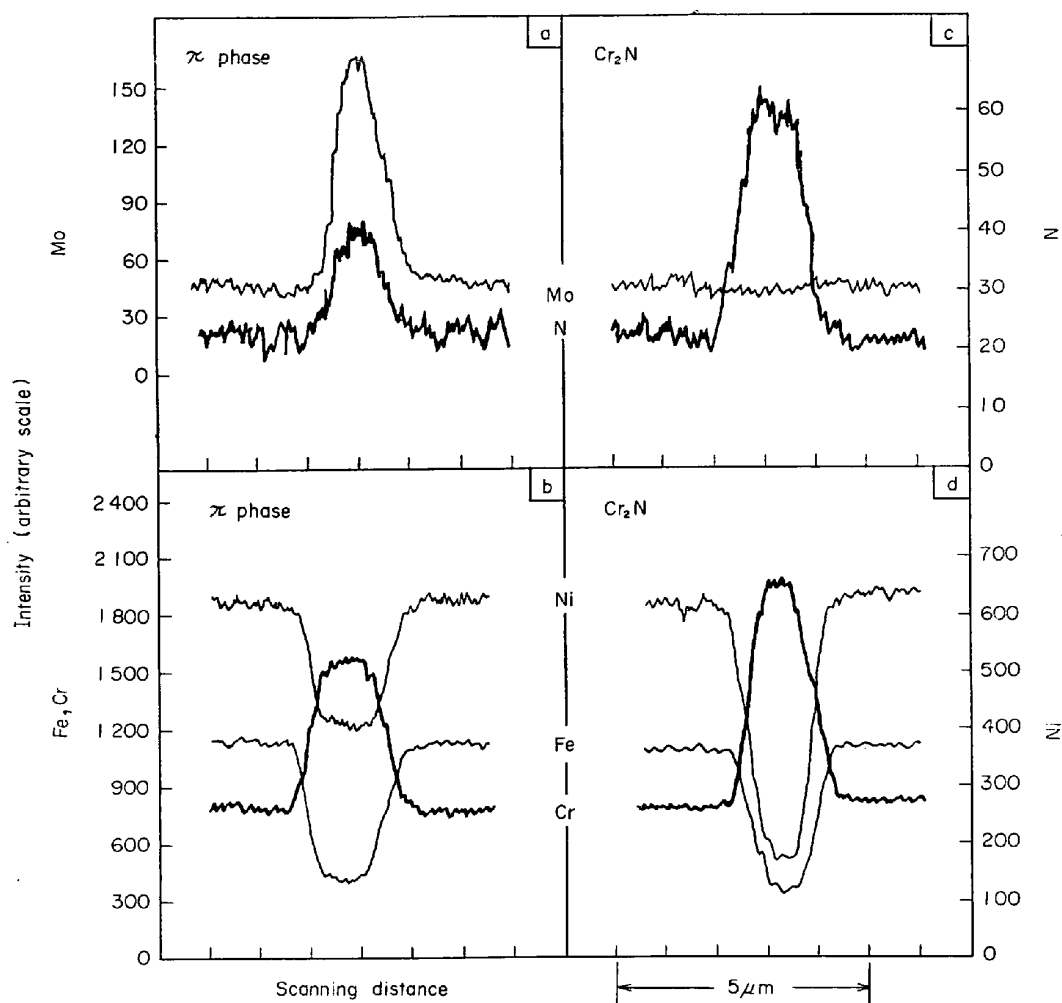


Fig. 3. Electron microprobe line scans for N- $\text{K}_\alpha$  and Mo- $\text{L}_\alpha$  radiations in (a) and (c) and for Cr- $\text{K}_\alpha$ , Fe- $\text{K}_\alpha$  and Ni- $\text{K}_\alpha$  radiations in (b) and (d). Line scans in (a), (b) and (c), (d) are taken along the line across  $\pi$  phase and  $\text{Cr}_2\text{N}$  precipitate shown in Photo. 4 (a) and (b), respectively.

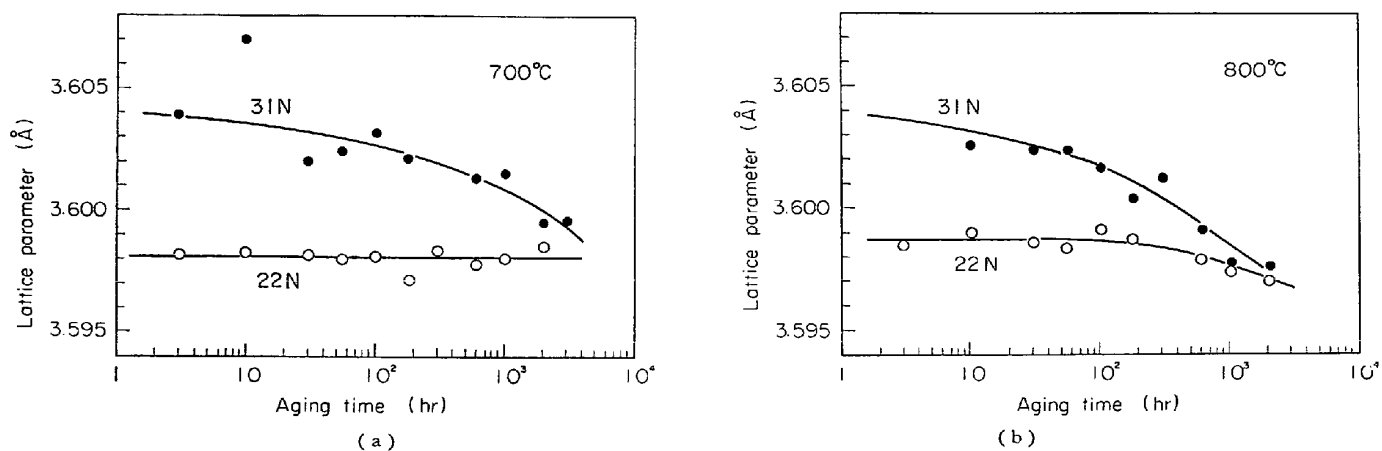


Fig. 4. Change in the lattice parameter of the austenitic matrix of steels 22N and 31N with time of aging (a) at 700°C and (b) at 800°C.



分に含んでおり、これらの量が格子定数をそれぞれ  $0.002_2$  および  $0.003_1 \text{ \AA}$  増加させている<sup>11)</sup>。Cr<sub>2</sub>N が析出するとオーステナイト母相の窒素および Cr 濃度が低下する。このことを考慮すると、0.1% の窒素が Cr<sub>2</sub>N として析出すると母相の格子定数は  $0.002_8 \text{ \AA}$  減少することになる<sup>11)</sup>。π相の金属元素組成が Table 2 に示したものであり、窒素濃度は  $y=0.5$  に相当するものとする<sup>10)</sup>と、0.1% の窒素がπ相として析出することによる母相の格子定数の減少量は  $0.004_6 \text{ \AA}$  となる<sup>11)</sup>。700°C, 3 000hr 時効後の析出相は Cr<sub>2</sub>N およびπ相であり、これら窒化物の析出量は Fig. 2 に示すようにほぼ50%ずつである。Cr<sub>2</sub>N およびπ相の1原子当たりの体積並びに窒素濃度から、これら析出相の析出量が 50% ずつのときは、母相からの析出窒素量のうち 80% がπ相、残りの 20% が Cr<sub>2</sub>N となることがわかる。すなわち、0.1% の窒素が 50% のπ相と 50% の Cr<sub>2</sub>N として析出すると、オーステナイト母相の格子定数は  $0.003_1 \text{ \AA}$  減少することになる。700°C, 3 000hr 時効後の格子定数の減少は  $0.003_5 \text{ \AA}$  であるから、オーステナイト母相からの窒素が 0.1% 析出したことになる。すなわち、31N 鋼の 700°C, 3 000hr 時効後には、22N 鋼より余分に添加された窒素および Mo のうち、窒素は 22N 鋼程度の濃度、Mo は 22N 鋼よりずつと高い濃度でなお残存固溶していることがわかる。800°C 時効では、700°C 時効より析出速度は速く、2 000hr 時効後ではオーステナイト母相の格子定数は  $0.006_0 \text{ \AA}$  減少している。この場合、析出相がすべてπ相であると考えても、オーステナイト母相からの窒素の析出量は 0.1% 以上となり、残存固溶窒素量はすでに 22N 鋼の窒素含有量以下となつていいる。800°C, 2 000hr 時効で 31N 鋼の格子定数は 22N 鋼のそれに近い値まで低下しているが、析出反応はいまだ終了していない。

このように、この種の鋼は 0.3% 程度の窒素と Mo とを同時に添加すると Cr<sub>2</sub>N およびπ相の析出速度は遅く 800°C 時効では数千時間後も析出反応は終了しない。このように窒化物の析出速度が遅いことは、窒化物の析出が窒素の拡散によつて支配されているとしたのでは説明することができない。この場合は置換型合金元素、おもに Cr の拡散が窒化物の析出速度を律速していることを示唆していると考えられる。

### 3.3.2 析出窒化物の格子定数変化

前節では 31N 鋼オーステナイト母相から時効とともに徐々に窒素が析出することを明らかにした。この母相窒素濃度の減少にともなつて、析出窒化物の格子定数も変化する。

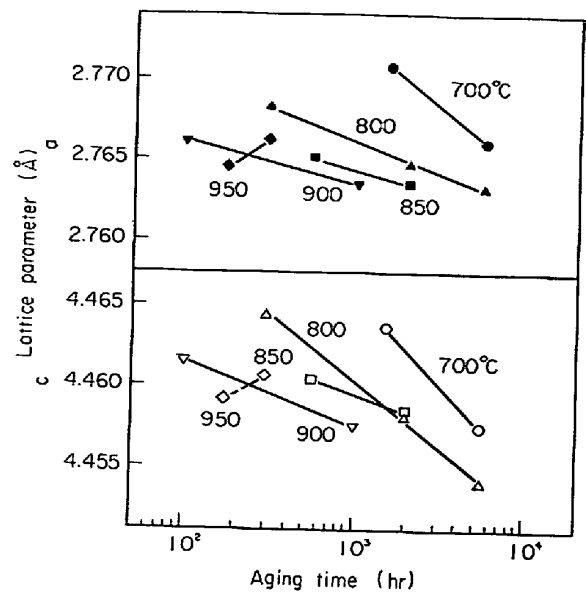


Fig. 5. Change in the lattice parameters of Cr<sub>2</sub>N, with the close packed hexagonal arrangement of chromium, precipitated in steel 31N with temperature and time of aging.

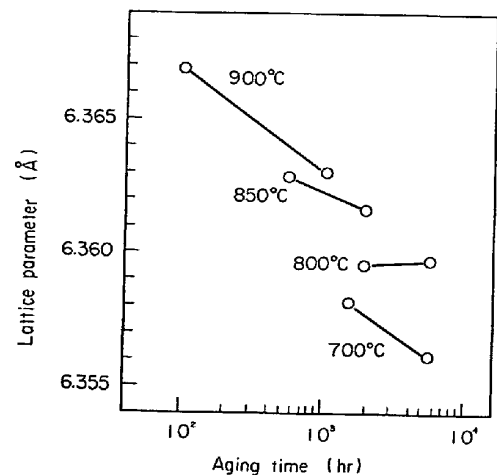


Fig. 6. Change in the lattice parameter of π phase with the structure of β manganese type, precipitated in steel 31N with temperature and time of aging.

析出した Cr<sub>2</sub>N の格子定数が時効温度および時効時間とともにどのように変化するかを Fig. 5 に示した。Cr<sub>2</sub>N は最密六方窒化物であるので、格子定数 *a* および *c* のそれぞれの変化を Fig. 5 の上段および下段に示した。一定温度の時効では、*a*、*c* ともに時効時間が長くなるほど小さくなる。また同一時効時間で比較すると、時効温度が高いほど格子定数は小さい。析出した Cr<sub>2</sub>N の格子定数のこのような変化は、窒素含有量に関してもかなり広い組成範囲をもつ Cr<sub>2</sub>N 中の窒素濃度が、おもにオーステナイト母相中の窒素濃度変化に応じて、変化する

る結果であるとして定量的に説明できる<sup>12)</sup>.

$\pi$  相の格子定数の時効時間および時効温度依存性を Fig. 6 に示した. 時効時間とともに格子定数が小さくなる傾向は  $\text{Cr}_2\text{N}$  の場合と同じであるが, 時効温度が高いほど格子定数は大きいという傾向は  $\text{Cr}_2\text{N}$  の場合と逆である.  $\pi$  相の格子定数変化も  $\text{Cr}_2\text{N}$  の場合と同じような考え方で説明できるものと考えられる.

### 3.4 時効組織中の析出相

本節では, 前節までの観察結果をもとにして, 時効組織中に現われる析出相について考察を加える.

#### 3.4.1 $\tau$ 相

$\tau$  相は 22N 鋼の 700°C 時効で析出することを 3.2.1 において述べた.  $\text{M}_{23}\text{C}_6$  炭化物中の炭素がどの程度窒素で置換しうるかに関する系統的な研究は現在までのところ行なわれていない. Cr-C-N 3 元状態図の研究<sup>13)</sup>によれば, 1100° および 1400°C では  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$  中の炭素は窒素ではほとんど置換されない. これに対して  $\text{Cr}_2\text{N}$  中の窒素は 60% 以上も炭素で置換することができる. オーステナイト鋼中に析出する  $\text{M}_{23}\text{C}_6$  については Hsiao と Dulis<sup>14)</sup> の結果がよく引用される. 彼らは 23%Cr-14%Mn-0.43%C-0.46%N 鋼を 870°C, 20hr 時効したとき析出した  $\text{M}_{23}\text{C}_6$  を抽出分離し, 分析した結果, 炭素全量のわずか 5% が窒素で置換されているだけであると報告している. また Thier<sup>15)</sup> は窒素を添加したオーステナイト鋼に析出した  $\text{M}_{23}\text{C}_6$  中の炭素は 2% 窒素で置換されているとしている. オーステナイト鋼中に析出する  $\text{M}_{23}\text{C}_6$  中にどの程度窒素が固溶しうるかは, オーステナイト中の炭素および窒素濃度に強く依存するものと考えられるので, 上述の結果が一般的な意味をもつとは必ずしもいえないが, ここでは  $\tau$  相はほとんど窒素を含有しない  $\text{M}_{23}\text{C}_6$  であると考えて以下の議論を進める.

まず, 31N 鋼には  $\tau$  相が析出せず 22N 鋼には析出する事実は, 現象論的には窒素を添加すると  $\tau$  相の固溶度が増加するということを意味している.  $\tau$  相を析出するに十分な炭素を含有していても, ある程度以上の窒素を添加すると  $\tau$  相の析出が認められなくなるという事実は Cr-Mn オーステナイト鋼でも観察されている<sup>16)</sup>.

窒化物の析出を伴うことのない 22N 鋼でも, 800°C 以上の時効では  $\tau$  相は認められない. これは  $\tau$  相の固溶度の温度依存性に関係している. 17%Cr-14%Ni-2.7%Mo オーステナイト鋼の炭素の最大固溶度は 700° および 800°C でそれぞれ 0.002 および 0.008% 程度であるとされている<sup>3)</sup>. オーステナイト鋼中の炭素の最大固溶度は Ni 濃度を増すと減少する<sup>18)</sup>が, Cr 濃度を増し

た場合は必ずしも減少するとはかぎらない<sup>4)17)</sup>. そこで 22N 鋼の場合, その炭素濃度 0.011% は 700°C における固溶限をかなり大幅に越えているが, 800°C では固溶限内にあるために 700°C 時効でだけ  $\tau$  相の析出が観察されたと考えることができる.

#### 3.4.2 $\sigma$ 相

22N および 31N 鋼の基本組成である 25%Cr-28%Ni 鋼は, 最近の Fe-Cr-Ni 3 元状態図の研究<sup>19)</sup>によると 700° および 800°C では  $\gamma + \sigma$  領域にある. Fe-Cr-Ni 3 元系に対して Mo を添加すると  $\gamma$  領域を縮少し  $\gamma + \sigma$  領域を拡大する, 一方窒素の添加は逆に  $\gamma$  領域を拡大し  $\gamma + \sigma$  領域を縮少する<sup>20)</sup>. 実験的には 22N (1%Mo) 鋼では 700° から 830°C の温度で  $\sigma$  相が析出するが, 31N (2%Mo) 鋼では 700° から 950°C の温度範囲では 800°C 最長時間の時効条件の場合を除けば,  $\sigma$  相の析出は認められない.

31N 鋼の 800°C, 5500hr 時効で  $\sigma$  相が認められるのは, Fig. 4 (b) からわかるようにオーステナイト母相中の窒素濃度が低下して, 22N 鋼のそれに近い値になったときに対応している. 31N 鋼では  $\text{Cr}_2\text{N}$  および  $\pi$  相が析出し母相中の Cr および Mo 濃度が低下することが  $\sigma$  相の析出を抑制するように働く. しかし,  $\sigma$  相析出の抑制に最も重要な役割を果たしているのは, オーステナイト母相中に固溶した窒素であつて, これが  $\text{Cr}_2\text{N}$  や  $\pi$  相としてある程度析出してしまうと  $\sigma$  相も析出し始めるものと考えられる.

#### 3.4.3 $\text{Cr}_2\text{N}$

$\text{Cr}_2\text{N}$  の組成について述べた 3.2.2 の結果から, 31N 鋼に析出する最密六方窒化物は Cr を 50%Mo で置換した 3 元窒化物  $\text{CrMoN}_x$  ではないことが結論される. 析出相の粉末 X 線回折写真から求めた格子定数も Fig. 5 に示したように時効条件によつて変化はあるが,  $\text{CrMoN}_x$  の格子定数として報告されている値  $a = 2.84$ ,  $c = 4.57$  Å<sup>2)</sup> よりはるかに小さく, 時効中に形成された  $\text{Cr}_2\text{N}$  の格子定数は合成した純粋な  $\text{Cr}_2\text{N}$  の値<sup>21)</sup>に近い. さらに回折線の強度も純粋な  $\text{Cr}_2\text{N}$  の計算強度に対応しており,  $\text{CrMoN}_x$  の計算強度とは異なっている<sup>12)23)</sup>. これらのことから, 本実験の時効条件では 31N 鋼には  $\text{CrMoN}_x$  は析出しないと結論できる.

3.2.2 で述べたように, 31N 鋼に析出する  $\text{Cr}_2\text{N}$  は純粋な Cr 窒化物ではなく, Cr の一部分が Fe などで置換されている. 一般には Cr がどの程度他の金属元素で置換されるかはオーステナイトの初期組成と時効温度が決まれば決まってしまうというのではなく, 時効時間とともに変化する. Cr-Mn-N オーステナイト鋼中に析

出する  $\text{Cr}_2\text{N}$  中の Fe および Mn の濃度は時効時間とともに減少し、析出相は純粋な  $\text{Cr}_2\text{N}$  に近づく<sup>16)</sup>。金属元素のほかに、 $\text{Cr}_2\text{N}$  中の窒素濃度も時効時間とともに変化するので、 $\text{Cr}_2\text{N}$  組成の時効条件による変化は複雑である。

$\text{Cr}_2\text{N}$  中の金属元素の固溶についてはほとんど研究が行なわれていない。 $\text{Cr}_2\text{N}$  中に Mo がどの程度固溶するかもわかっていないし、Cr-Ni-N オーステナイト鋼の  $\text{Cr}_2\text{N}$  の析出についてかなり重要である  $(\text{Cr}, \text{Fe})_2\text{N}$  に関してもほとんど見るべき研究はない。 $\text{Fe}_2\text{N}$  は  $\text{Cr}_2\text{N}$  と同じ結晶構造を有するので、 $(\text{Cr}, \text{Fe})_2\text{N}$  の全組成範囲にわたって VEGARD の法則が成立すると仮定すると、Fe が固溶した  $\text{Cr}_2\text{N}$  の格子定数は純粋な  $\text{Cr}_2\text{N}$  のそれより  $a$ 、 $c$  とともに小さくなり、とくに  $c$  の減少率の方が  $a$  のそれより大きいために  $c/a$  は Fe の固溶量の増加とともに減少する。実際、31N 鋼に析出した  $\text{Cr}_2\text{N}$  の格子定数は  $a$ 、 $c$  とともに、窒素が濃度に組成範囲をもつ純粋な  $\text{Cr}_2\text{N}$  の窒素濃度の上限と下限の格子定数の間に収まってはいるが、窒素濃度変化してもほとんど一定である  $c/a$  の値は純粋な  $\text{Cr}_2\text{N}$  のそれより小さくなっている。このことも  $\text{Cr}_2\text{N}$  中に Fe などが固溶していることを間接的に示す実験事実となつている。

#### 3.4.4 $\pi$ 相

$\beta$ -Mn 型窒化物  $\pi$  相を鋼中で析出相として認めた報告は、著者らの一連の高濃度窒素を含む高 Cr-高 Ni オーステナイト鋼の時効組織観察による研究<sup>8)22)~24)26)</sup> がはじめてのものである。31N 鋼に析出した  $\pi$  相の粉末 X 線回折による研究は別に報告した<sup>24)</sup>。最近、雑賀ら<sup>25)</sup> は炭素濃度の低い Ni 基 22%Cr-12%Co-9%Mo 耐熱合金の大気中クリープ破断試験を行なったところ、破断後の試料中に大気中から吸収した窒素によつて形成されたと考えられる  $\pi$  相を認めている。このように  $\pi$  相は窒素を含有する高 Cr-高 Ni 鋼にしばしば形成される\*。 $\pi$  相は Mo が添加されると形成されやすくなるが、鋼中に Mo が存在することは  $\pi$  相形成の必要条件ではなく Cr-Ni-N オーステナイト鋼でも析出する<sup>24)</sup>。

Fig. 2 によれば、 $\pi$  相は  $\text{Cr}_2\text{N}$  が析出した後に形成されるが、 $\pi$  相の  $\text{Cr}_2\text{N}$  に対する割合は時効時間が長くなるとともに増す。このことから  $\pi$  相は 31N 鋼の安定相であると考えられる。鋼種はやや異なるが、25.6%Cr-26%Ni-2%Mo-0.36%N 鋼の時効実験では、時効初期における析出物の大部分を占めていた  $\text{Cr}_2\text{N}$  は 10 000hr 時効後は消失し、窒化物は  $\pi$  相のみとなることが観察さ

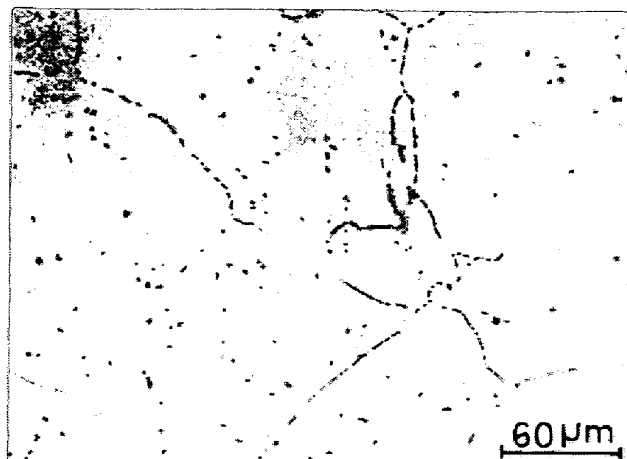


Photo. 5. Backscattered electron micrograph of steel 31N aged for 2000hr at 850°C. Gray and black precipitates on grain boundaries are  $\pi$  phase and  $\text{Cr}_2\text{N}$ , respectively. Note that two types of precipitates are not intermixed on the grain boundaries.

れている<sup>26)</sup>。このような場合は、オーステナイト母相中の窒素の最大固溶量を決めている窒化物は  $\text{Cr}_2\text{N}$  ではなく  $\pi$  相であるということになる。

Photo. 3 (c) と同じ 31N 鋼の 850°C、2000hr 時効試料の低倍率反射電子組成像を Photo. 5 に示した。結晶粒界に沿つて黒色の  $\text{Cr}_2\text{N}$  と灰色の  $\pi$  相とが析出している。特徴的なことは、 $\text{Cr}_2\text{N}$  と  $\pi$  相とは粒界上に交互に存在するのではなく、粒界の一定の領域はすべて  $\text{Cr}_2\text{N}$ 、別の領域はすべて  $\pi$  相というように分布していることである。さらに  $\text{Cr}_2\text{N}$  が Photo. 3 に見るように粒界上にかなり切れ切れに析出分布しているのに対して、 $\pi$  相は粒界に沿つて成長し粒界を覆うように連続的に分布している。Photo. 5 の組織は粒界上のある場所に  $\pi$  相が形成され、その位置を中心に粒界に沿つて従来から存在していた  $\text{Cr}_2\text{N}$  を侵食しながら成長していく機構を示唆しているように考えられる。

### 3.5 高窒素オーステナイト鋼の高温強度におよぼす組織学的因子の検討

本節では、3.1 から 3.4 まで述べてきた組織観察の結果をもとに、この種の鋼の高温における強化機構に関する従来の提案に検討を加える。

#### 3.5.1 粒内析出強化

31N 鋼では 3.1.2 で述べたように 700°C 長時間時効では粒内析出も起こる。しかし、3.4.3 で述べたように、31N 鋼で析出する窒化物の中には緒言の(1)に関連して指摘されてきた 3 元窒化物は存在しない。31N 鋼よりさらに濃度の高い 0.5% 程度窒素を含有した 25%Cr-28%

\* 従来の研究ではこの相が unidentified phase として見落とされてきた例も多いと考えられる。

Ni-2%Mo オーステナイト鋼中の粒内に析出する窒化物の電子顕微鏡による直接観察の研究<sup>27)</sup>でも、 $\text{Cr}_2\text{N}$  以外の 3 元窒化物  $\text{CrMoN}_x$  の存在は認められない。これらのことから、この種の鋼に窒素と Mo を同時添加すると 3 元窒化物  $\text{CrMoN}_x$  が粒内に析出して強化にあずかるという提案<sup>1)</sup>は否定される。

Photo. 1 (e), (f) の光学顕微鏡組織に認められる粒内に析出した  $\text{Cr}_2\text{N}$  の析出強化も考えられるが、同じ種類の鋼を  $700^\circ\text{C}$ , 1000hr 時効した試料の透過電子顕微鏡観察<sup>27)</sup>によると、粒内にはほとんど析出物を認めることができず、光学顕微鏡で観察できないような微細な粒内析出物は存在しないことがわかった。また光学顕微鏡組織に認められるように、粒内析出物の分布密度は小さいので、31N 鋼では  $700^\circ\text{C}$ , 数千 hr の範囲で粒内析出による強化の寄与は少ないと考えられる。

### 3.5.2 粒界析出強化

Mo を添加すると  $\pi$  相が形成されやすくなることは 3.4.4 で述べた。このことは、緒言の (1) との関係では、Mo の添加が窒化物の種類を変えんことを意味する。 $\pi$  相は粒界上に析出し、粒界に沿って  $\text{Cr}_2\text{N}$  よりも大きく成長する。粒界上の析出形態が高温破断強度にどのような影響をあたえるかに関して、クリープ破壊と関係づけていくらかの研究が行なわれている<sup>28)~30)</sup>。Fig. 7 には 31N 鋼のクリープ破断強度におよぼす前時効処理の影響を調べた結果を示した。図中黒丸で示した値は  $1250^\circ\text{C}$ , 1hr 固溶化後、 $900^\circ\text{C}$ , 100hr 前時効を行なった試料の結果であり、白丸は固溶化試料の結果である。試験数は少ないが、従来の試験結果<sup>1)</sup>と比較検討すると次のことがいえる。まず、この種の鋼では固溶化試料のクリープ破断曲線は、 $700^\circ\text{C}$  で 100hr から数千 hr の間では、ほぼ直線であり、Fig. 7 に点線で示すような外挿が可能である。また本実験の固溶化試料の 1000hr 破断強度は従来の値とおおよそ一致する。前時効処理を行なった試料と固溶化試料の破断強度を比較すると、少なくとも数百 hr の破断強度は前時効処理を行なった試料の方がいくぶん高い。前時効処理で窒化物がかなり析出する\*ので、次の 3.5.3 で述べるオーステナイト母相の窒素による固溶強化の程度は固溶化試料よりも小さいはずであるが、前時効処理はその固溶強化の減少を上回る破断強度の増加をもたらす。 $900^\circ\text{C}$ , 100hr 時効で

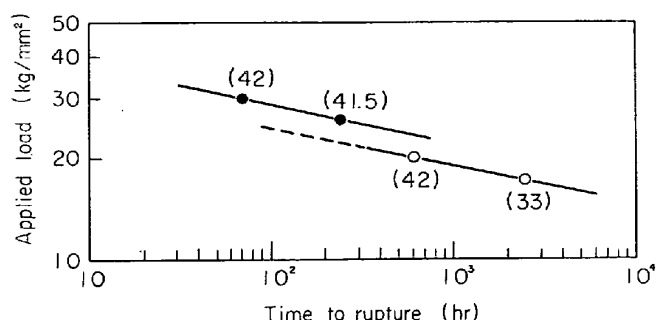


Fig. 7. Effect of preaging for 100 hr at  $900^\circ\text{C}$  on creep-rupture strength at  $700^\circ\text{C}$  of steel 31N. Filled and open circles represent stress-rupture data on preaged and as solution-treated specimens, respectively. Numerical values in parentheses indicate creep-rupture elongation in per cent.

は粒内析出はなく、Fig. 2 からわかるように、粒界上におもに  $\text{Cr}_2\text{N}$ , 一部分  $\pi$  相が析出する。この粒界上の析出が強化にあずかっていることになる。

粒界析出強化は析出形態とともに析出物の性質によっても大きな影響をうけると考えられる<sup>31)</sup>。3.2.2 で述べたように、EPMA で撮影した反射電子凹凸像を見ると、 $\pi$  相は  $\text{Cr}_2\text{N}$  より硬さがかなり低いことが推定できた。そこで粒界上析出物の常温硬さを微小硬さ試験機で測定した。その結果を Photo. 6 に示す。Photo. 6 (a) は 31N 鋼を  $850^\circ\text{C}$ , 2000hr 時効したとき形成された  $\pi$  相上の圧痕、Photo. 6 (b) は 22N 鋼を  $800^\circ\text{C}$ , 3000 hr 時効したとき形成された  $\sigma$  相上の圧痕を示す。このときの荷重はいずれの場合も 5g である。この結果から、 $\pi$  相は  $\sigma$  相よりもかなり硬さが小さいことがわかる。荷重 5g では硬さは大きなばらつきを示すことになるが<sup>32)</sup>、Photo. 6 の圧痕の大きさから算出した硬さは、 $\sigma$  相および  $\pi$  相についてそれぞれ Hv 1300, および 600 となる。WESTBROOK<sup>33)</sup> はいろいろな炭化物、金属間化合物の硬さを常温から  $800^\circ\text{C}$  の温度範囲にわたって 200g 荷重で測定している。その結果では  $\sigma$  相の常温硬さはその組成にあまり依存せずおおよそ Hv 1000 であり、 $\text{M}_7\text{C}_3$ ,  $\text{M}_{23}\text{C}_6$ ,  $\text{M}_6\text{C}$  などの炭化物の硬さはこの値よりやや大きく、 $\chi$  相, Laves 相などの TCP 相のそれはやや小さい。 $\text{Cr}_2\text{N}$  の硬さは Hv 1500 程度<sup>34)</sup>と報告されており、 $\sigma$  相のそれよりかなり大きい。本実験の  $\sigma$  相の硬さが前記の Hv 1000 よりやや大きめになっているのは測定方法の差異によるものと考えられる。一方  $\pi$  相上の圧痕は析出粒子の大きさと比較してかなり大きいために、 $\pi$  相よりも軟かいオーステナイト母相の影響を受け、その大

\* 31N 鋼を  $900^\circ\text{C}$  で時効した場合の格子定数変化の実測は行なっていないので、この場合の析出窒素量を直接推定することはできない。しかし本研究で用いた鋼より 0.05% 窒素濃度の高い 25%Cr-28%Ni-2%Mo-0.36%N オーステナイト鋼に関する研究<sup>35)</sup>によれば、この鋼の母相中の窒素濃度は  $900^\circ\text{C}$ , 100hr 時効で 0.06% 程度低下することが知られている。

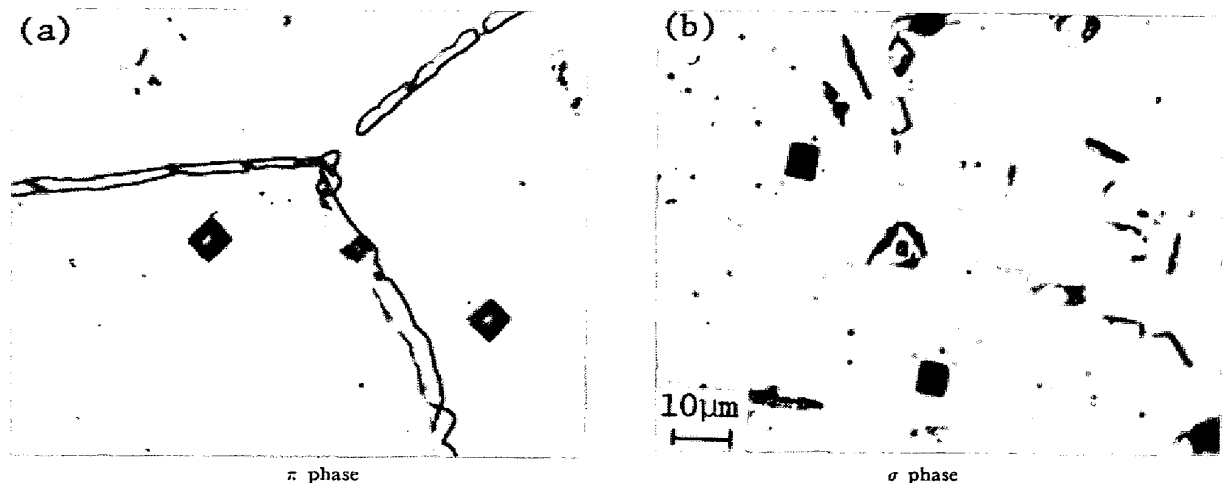


Photo. 6. Vickers impressions with the load of 5 g (a) on  $\pi$  phase precipitated in steel 31N aged for 2 000hr at 850°C and (b) on  $\sigma$  phase precipitated in steel 22N aged for 3 000hr at 800°C.

きは真の $\pi$ 相のそれよりも大きくなっている可能性がある。しかし、その影響はそれほど大きいとは考えられず実際の $\pi$ 相の硬さはやはり $\sigma$ 相や $\text{Cr}_2\text{N}$ と比較するとずっと小さい。これは $\pi$ 相がTCP相とGCP相との中間的な相であること、また窒化物ではあるが窒素濃度がかなり低いということのためであり、 $\pi$ 相は従来耐熱合金で知られている粒界上析出物とは異なつた機械的性質をもっている。そこでPhoto. 1 (g)のように粒界に沿つて $\pi$ 相を析出させた時効試料のクリープ破断特性がどのようなになるかを知れば、粒界上の析出物の性質とクリープ破断特性との関係を明らかにできる可能性があり、今後さらに研究すべき問題である。

### 3.5.3 オーステナイト母相中の固溶窒素による強化

オーステナイト中の固溶窒素は常温における強度を著しく増加させる。窒素 1 at% 当りの 0.2% 耐力の増加は炭素のその 2 倍以上であるとされている<sup>11)</sup>。しかし高温においても窒素が固溶強化元素として有効に働くという直接的な研究はなされていなかった。最近著者らの一人は 18%Cr-14%Ni および 18%Cr-14%Ni-2%Mo オーステナイト鋼を用いて、700°C の定常クリープ速度におよぼす窒素の影響を研究した<sup>35)</sup>。いずれの鋼でも窒素を 0.25% 程度添加すると、窒素をほとんど添加しない場合に比較して、その定常クリープ速度は 2 桁程度減少する。ここで、Cr-Ni オーステナイト鋼中の固溶窒素はクリープ強度を著しく高めることが直接的に示された。

緒言(3)でも述べたように、本研究で用いた鋼の窒素による高温破断強度の増加の一つの機構として、窒素による固溶強化が強く示唆されていた。3.3.1 で述べたように、22N 鋼では 700°C、数千 hr 時効してもオース

テナイト中の窒素は固溶したままで析出しない。すなわち、数千 hr にわたつて初期窒素濃度に相当する窒素の固溶強化が有効に働いている。さらに、31N 鋼では 700°C で窒化物が析出し、オーステナイト母相中の窒素濃度は低下するが、その析出速度は非常に遅く数千 hr 時効後もオーステナイト母相中の窒素濃度は 22N 鋼のそれよりも高い。すなわち 31N 鋼では数千 hr にわたつて窒素による固溶強化の大きい状態が持続している。窒素添加量を 0.31% 以上に高めると、母相からの窒素の析出は進行するが、析出形態が 31N 鋼の場合と同じように、ほとんど粒界上析出であれば、窒素の析出速度は遅く、700°C、数千 hr にわたつて、初期窒素添加量が高いほど、高い固溶窒素濃度が維持されることが予想される<sup>36)</sup>。上述の議論から、この種の鋼の窒素添加による著しい破断強度の増加は、窒素濃度が 0.4% 程度までの範囲では、おもに窒素の固溶強化によつていえる。窒素の固溶強化が支配的であるとすれば、窒化物が析出するにつれて母相の強度が低下し、高濃度の窒素を添加した試料の破断強度は長時間ほど窒素添加の効果が相対的には減少することになるが、5.4.1 および 5.4.2 で述べたように析出した窒化物の強化に対する寄与が加わるので、実際の破断強度は必ずしも低下するとは限らず、その時間依存性は上述したほど単純ではない。

おもに窒素の固溶強化を長時間、安定有効に利用することを目的とするのであれば、オーステナイト鋼に対する窒素の添加量を窒化物の固溶限内にとどめておけばよい。たとえば、22N 鋼の窒素含有量は 700°C の固溶限近くであるために、この温度では非常に長時間組織が安定である。窒化物の固溶限はオーステナイト鋼の合金組成と温度によつて一意的に決まるものである。このた

め、窒素の固溶強化を最大に利用できる合金組成を検討することも重要で、この問題については別に報告した<sup>4)</sup>。

#### 4. 結 言

窒素と Mo とを含む 25%Cr-28%Ni オーステナイト鋼を 700°~950°C で時効し、その組織変化を観察した。この観察結果にもとづき、この種の鋼の高温クリープ破断強度向上に寄与する組織学的因子を検討した。その結果を要約すると次のとおりである。

(1) 0.22%N, 1%Mo を含む 22N 鋼では  $\text{Cr}_2\text{N}$  は析出せず、 $\sigma$  相がおもに粒界上に析出する。このほか、700°C では  $\tau$  相も析出する。

(2) 0.31%N, 2%Mo を含む 31N 鋼では  $\text{Cr}_2\text{N}$  および  $\pi$  相の 2 種類の窒化物がおもに粒界上に析出する。 $\sigma$  相は 800°C, 最長時効時間 (5 500hr) 以外の試料には認められなかった。

(3) 31N 鋼では 2 種類の窒化物のうち、まず  $\text{Cr}_2\text{N}$  ついで  $\pi$  相が析出し、時効時間とともに  $\pi$  相の相対量が增加する。

(4)  $\text{Cr}_2\text{N}$  と  $\pi$  相とを組織中で識別するためには示差腐食法および EPMA による反射電子組成像が利用できる。

(5) 31N 鋼に析出する  $\text{Cr}_2\text{N}$  中には Mo はほとんど濃縮されず、Cr の一部が Fe および Ni で置換されている。

(6) 31N 鋼に析出する  $\beta$ -Mn 構造をもつ  $\pi$  相の組成はおおよそ  $(\text{Cr}, \text{Mo})_{12}(\text{Fe}, \text{Ni})_8\text{N}_{4-y}$  と表わされる。ここで、 $y$  は窒素の理想組成からのずれを表わす。

(7)  $\pi$  相の常温硬さは  $\text{Cr}_2\text{N}$  および  $\sigma$  相よりはかなり軟かく、おおよそ Hv 600 程度と推定される。

(8) 22N および 31N 鋼のオーステナイトの格子定数を測定し、時効に伴うオーステナイト母相中の固溶窒素濃度変化を推定した。(i) 22N 鋼では 700°C, 数千 hr 時効後でも母相中の固溶窒素濃度はほとんど低下しない。(ii) 31N 鋼の  $\text{Cr}_2\text{N}$  および  $\pi$  相の析出に伴う窒素濃度の低下速度は非常に遅く、700°C および 800°C で数千 hr 時効後も過飽和の窒素がオーステナイト母相中に残存する。

(9) 最密六方窒化物  $\text{CrMoN}_x$  の存在は認められなかった。したがって、本鋼種のこの 3 元窒化物による析出強化の可能性は否定された。

(10) 本鋼種に窒素を添加したときのクリープ破断強度の増加は、おもに窒素の固溶強化によるものであり、窒素を窒化物の固溶限以上に添加すると、その添加量に応じた固溶強化が長時間にわたって維持されることが、

この鋼の特徴である。また、 $\text{Cr}_2\text{N}$  の粒界上析出によるクリープ破断強度の増加は母相中の Cr および窒素濃度低下による固溶強化の減少を上回ると推定された。

析出相の組成に関係した EPMA による研究は日本電子(株)の平田衛氏および奥村豊彦氏のご好意によるものであり、両氏のご協力に感謝の意を表します。また微小硬さ試験機利用の便宜を計って下さいました神奈川工業試験所の平野和男氏に感謝いたします。試料の化学分析についてご援助いただいた日本冶金工業(株)川崎製造所の関係各位にお礼申し上げます。なお、本研究の一部は昭和 47 年度科学研究費補助金によつたことを付記します。

#### 文 献

- 1) 田中, 篠田, 戸部: 鉄と鋼, 56 (1970), p. 1014
- 2) H. J. BEATTIE, Jr., and F. L. VERSNYDER: Trans. ASM, 45(1953), p. 397
- 3) M. DEIGHTON: JISI, 208(1970), p. 1012
- 4) 脇田, 菊池, 田中: 学振第 123 委員会報告, 15 (1974), p. 9
- 5) 岡本, 田中, 内藤, 藤本: 鉄と鋼, 48(1962), p. 123
- 6) H. H. STADELMAIER: Developments in the Structural Chemistry of Alloy Phases, ed. by B. C. Giessen, (1969), p. 141 [Plenum Press, New York]
- 7) 菊池, 長倉, 桶谷: 鉄と鋼, 57(1971), p. 1009
- 8) 菊池, 脇田, 田中, 平田, 奥村: 鉄と鋼, 59 (1973), p. 972
- 9) W. JEITSCHKO, H. NOWOTNY, and F. BENESOVSKY: Mh. Chem., 95(1964), p. 1212
- 10) H. J. GOLDSCHMIDT: Metallurgia, 56 (1957), p. 17
- 11) D. J. DYSON and B. HOLMES: JISI, 208(1970), p. 469
- 12) 脇田, 菊池, 田中, 関田, : 日本金属学会講演概要 (1974 年 4 月), p. 128; 日本金属学会誌, 投稿予定
- 13) R. KIEFFER, P. ETTMAYER, and T. DUBSKY: Z. Metallkde., 58(1967), p. 560
- 14) C. M. HSIAO and E. J. DULIS: Trans. ASM, 49 (1957), p. 655
- 15) H. Thier: Dr.-Ing.-Dissertation, TH Aachen (1967), referred in K. BUNGARDT, H. LAD-DACH, and G. LENNARTZ: DEW-Tech. Ber., 12 (1972), p. 134
- 16) J. K. MUKHERJEE and B. R. NIJHAWAN: JISI, 205(1967), p. 62
- 17) C. STAWSTRÖM and M. HILLERT: JISI, 207 (1969), p. 77
- 18) B. UHRENIUS: Materials Center, Royal Inst. Tech., (1971) TRITA-MAC-0009
- 19) L. KAUFMAN and H. NESOR: Z. Metallkde., 64

- (1973), p. 249
- 20) G. F. TISINAI, J. K. STANLEY, and C. H. SAMANS: Trans. AIME, 200(1954), p. 1259
- 21) K. SCHWERDTFEGER: Trans. AIME, 239(1967), p. 1432
- 22) 田中, 菊池, 脇田: 学振第 123 委員会報告, 13 (1972), p. 55
- 23) R. TANAKA, M. KIKUCHI, and S. WAKITA: Proc. Japan-U.S. Seminar on the Physical Metallurgy of Heat Resisting Alloys, (1972), p. 34
- 24) M. KIKUCHI, S. WAKITA, and R. Tanaka: Trans. ISIJ, 13(1973), p. 226
- 25) 雑賀, 大友, 美野: 学振第 123 委員会報告, 15 (1974), p. 155
- 26) 脇田, 菊池, 田中, 関田: 学振第 123 委員会報告 14(1973), p. 145
- 27) M. KIKUCHI, T. TANAKA, and R. TANAKA: Trans. ISIJ, to be published
- 28) 田中: 第19回材料強度と破壊, 国内総合シンポジウム論文集, (1974), p. 93
- 29) 山崎: 日本金属学会誌, 30(1966), p. 1032
- 30) 太田, 渡瀬, 吉田: 鉄と鋼, 57(1971), p. S 216
- 31) R. F. DECKER and C. T. SIMS: The Super-alloys, ed. by C. T. SIMS and W. C. HAGEL, (1972), p. 33 [John Wiley & Sons, New York]
- 32) E. R. PETTY: Techniques of Metals Research, ed. by R. F. BUNSHAH, 5 (1971) part 2, p. 157 [Interscience Publishers, New York]
- 33) J. H. WESTBROOK: Trans. AIME, 209(1957), p. 898
- 34) J. L. ARNOLD and W. C. HAGEL: Met. Trans., 3(1972), p. 1471
- 35) R. TANAKA, T. SHINODA, and Y. TOBE: Superalloy-Processing, Proc. 2nd International Conf., (1972), p. E1 [Metals and Ceramics Information Center, Ohio]
- 36) 脇田, 菊池, 田中: 学振第 123 委員会報告, 16 (1975), p. 1
- 37) 田中(徹), 菊池, 田中(良): 未発表
- 38) 関田, 脇田, 菊池, 田中: 未発表