

論 文

UDC 669.14.018.85 : 669.15'24'26'74-194.56 : 539.434 : 620.18 : 546.76'17

0.3~0.4% 窒素を含有する高 Cr-高 Ni オーステナイト鋼
における Cr_2N から π 相への窒化物反応*菊 池 実** ・ 関 田 貴 司***
脇 田 三 郎**** ・ 田 中 良 平**A Nitride Reaction of Cr_2N to π Phase in High Chromium-High
Nickel Austenitic Steels Containing 0.3~0.4% Nitrogen

Makoto KIKUCHI, Takashi SEKITA, Saburo WAKITA, and Ryohei TANAKA

Synopsis:

The precipitation processes occurring during high temperature aging in high chromium-high nickel austenitic steels containing 0.3~0.4% nitrogen were followed by optical microscopy and X-ray powder diffraction analysis. Steels, mainly with a composition of 25%Cr-26%Ni-2%Mo-0.36%N, were aged at 800°C for periods of up to 10 000 h. X-ray powder diffraction photographs of extracted residues indicated that the precipitation of dichromium nitride, Cr_2N , at the earlier stage was followed by the formation of σ phase and π phase (a nitride with the structure of β -manganese type) and that the relative amount of Cr_2N in the extracted residues decreased with time of aging after 100 h. Microscopic observation of the electrolytically etched microstructure revealed that Cr_2N precipitates covering entire grain boundary area at the earlier stage completely redissolved and transformed to π and σ phases after 10 000 h aging. The result confirmed a reaction of $\text{Cr}_2\text{N} \rightarrow \pi$ phase. It was suggested that π phase precipitation took place in steels bearing lower concentration of nitrogen without accompanying the preceding Cr_2N precipitation. It should be emphasized that the solubility of nitrogen in high chromium-high nickel austenitic steels was determined not by Cr_2N but by π phase.

1. 緒 言

ほとんど炭素を含有しない高 Cr-高 Ni オーステナイト鋼に、窒素を添加した場合の 700°C および 800°C におけるクリープ破断強度の著しい増加¹⁾²⁾ の組織学的因子を明らかにする 目的で脇田ら³⁾⁴⁾ は組成が 25%Cr-28%Ni-1%Mo-0.22%N (22N1Mo 鋼) および 25%Cr-28%Ni-2%Mo-0.31%N (31N2Mo 鋼), 菊池ら⁵⁾⁶⁾ は 25%Cr-20%Ni-0.41%N (41N 鋼) のオーステナイト鋼の時効に伴う組織変化を観察し、オーステナイト母相中に固溶した窒素の固溶強化が重要であることを明らかにしてきた。

これらの研究によつて、窒素を添加した高 Cr-高 Ni オーステナイト鋼を 700°~900°C の温度範囲で時効すると、窒化物として六方晶窒化物 Cr_2N ばかりでなく、 β -Mn 型窒化物 π 相も析出することが明らかにされ

た^{3)~9)}。すなわち、脇田らの研究³⁾ (以下では前報 I と引用する) によれば、31N2Mo 鋼を 800°C で時効すると、100 h 時効で析出相として Cr_2N と π 相とが観察され、時効時間の増加に伴い析出相中に占める π 相の割合は増大することが認められた。また、菊池らの研究⁵⁾ (以下では前報 II と引用する) によれば、41N 鋼を時効すると、時効初期には Cr_2N の析出のみが起こるのに対し、時効が進行すると π 相の析出が認められることが明らかにされた。

しかし、従来の研究では 2 種類の窒化物 Cr_2N と π 相との関係が明らかではなかつた。すなわち、 π 相析出の前段階として Cr_2N が必ず析出するものであるのか、さらに、 π 相の析出は、時効初期に析出した Cr_2N の析出量を変えることなく進行するものであるのか、あるいは Cr_2N の再固溶、消失を伴つて進行するものであるのかなど、不明な点が残されていた。前述の窒素の固溶強化

* 昭和 52 年 5 月 30 日受付 (Received May 30, 1977)

** 東京工業大学工学部 工博 (Faculty of Engineering, Tokyo Institute of Technology, 2-12-1 Ōokayama Meguro-ku Tokyo 152)

*** 東京工業大学大学院 (現在 川崎製鉄(株)) (Graduate Student, Tokyo Institute of Technology)

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

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

Steel	C	Si	Mn	Cr	Ni	Mo	N	Fe
36N2Mo	0.005	0.28	1.48	25.60	25.97	2.06	0.358	Bal.
22N1Mo	0.011	0.31	1.38	26.28	27.81	1.21	0.221	Bal.
31N2Mo	0.009	0.34	1.45	24.49	27.84	2.11	0.311	Bal.
41N	0.005	0.30	1.56	24.70	20.37	—	0.410	Bal.

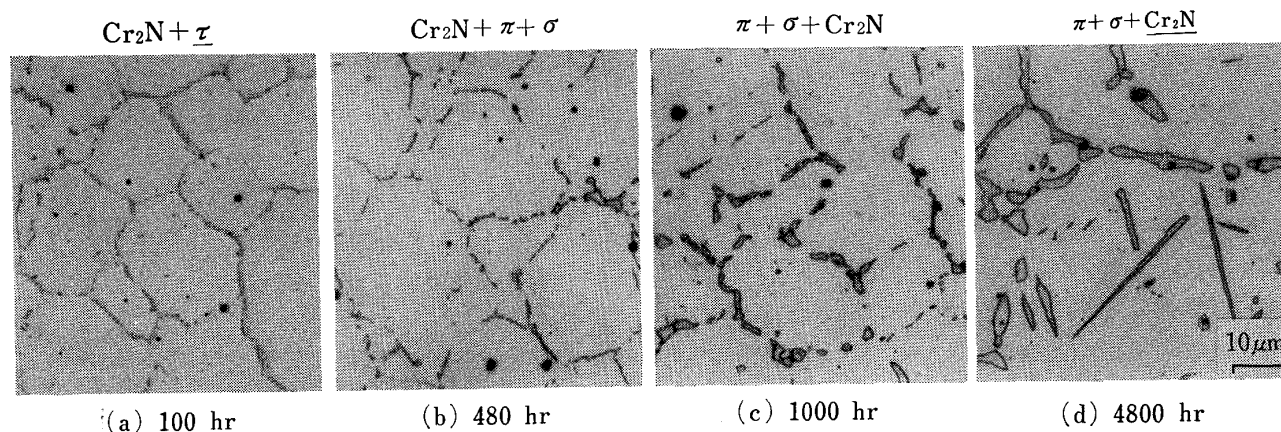


Photo. 1. Optical micrographs of steel 36N2Mo after aging for indicated time at 800°C. Minor constituent phases identified by X-ray diffraction analysis of extracted residues are given in each micrograph.

を有効に利用するためには、オーステナイト母相中の平衡固溶窒素量を決めている窒化物がいかなる相であるのかが知られていることが必要であり、この意味においても上記問題を明らかにすることは重要である。

本研究は、主に析出窒化物 Cr_2N と π 相との相互関係を明らかにすることを目的として、窒素を 0.36% 添加した 25%Cr-26%Ni-2%Mo オーステナイト鋼の 800°C 時効における組織変化を 10 000 h までにわたって観察し、 $\text{Cr}_2\text{N} \rightarrow \pi$ 相の窒化物反応の起こることを明らかにしたものである。

2. 実験方法

本研究に用いた鋼 (36N2Mo 鋼) の組成を Table 1 に示す。この表には比較材である 22N1Mo, 31N2Mo および 41N 鋼の組成も示したが、以下で特記しない場合は 36N2Mo 鋼に関する記述である。この表に示すような高濃度窒素を含有する鋼は、高周波誘導式高圧溶解炉を用いて、高圧窒素中で溶製したものであり、この溶製法の詳細は岡本ら¹⁰⁾の報告に詳しく述べられている。なお、22N1Mo および 31N2Mo 鋼の時効組織変化については前報 I, 41N 鋼のそれについては前報 II に詳しく述べた。次章 3 では、本研究の結果をこれらの研究結果と比較検討する。

時効試料は次のように作製した。まず、鍛造試料に

1 200°C, 1 h 加熱後水冷の固溶化処理を施し、次いでこの試料を 50% 冷間圧延後 1 150°C, 5 min 加熱して再結晶を行わせ、平均結晶粒径 50 μm の比較的微細な結晶粒からなる固溶化試料を作製した。この固溶化試料とこれをさらに 30% 冷間圧延した冷間圧延試料とを 800°C で最長 10 000 h 時効した。固溶化、再結晶および時効のための加熱はすべて試料を石英管中に真空封入* して行なった。

時効試料について、光学顕微鏡観察、析出相の抽出同定および格子定数測定、並びにオーステナイト母相の格子定数測定を行なった。光学顕微鏡観察および析出相の抽出分離については前報 I に、析出相およびオーステナイト母相の格子定数測定については前報 II に詳しく述べた。

3. 実験結果および考察

3.1 時効組織観察

本節では、800°C で時効した固溶化試料および冷間圧延試料をしゅう酸電解によつて腐食した組織の光学顕微鏡観察について述べる。

固溶化試料の代表的な時効組織を Photo. 1 (a)-(d)

* 真空封入後試料を加熱するとカプセル内の窒素分圧が試料中の窒素濃度と平衡する圧力になるまで、試料から脱窒が起こる。本実験の場合、このための試料窒素濃度変化は、計算によれば¹¹⁾ 無視し得る程度である。

に示す。また、冷間圧延試料のそれを Photo. 2 (a)–(d) に示す。それぞれの組織写真の上部には、次節 3.2 で述べる抽出残渣の X 線回折法または示差腐食法によって得た析出相の同定結果を示した。析出相名を括弧で示したものは示差腐食法による結果であり、括弧のないものは X 線回折法による結果である。なお、析出相中に占める割合が少ない相は下線を施した小さな文字で示した。

固溶化試料の 100 h 時効組織を Photo. 1 (a) に示すが、この条件では小さな Cr_2N 粒子が粒界上に析出している。なお粒界が幅を持つて腐食されているのが認められるが、これは粒界上にクロム窒化物が析出したため粒界近傍の母相中の Cr 濃度が著しく低下したことによる¹²⁾。このように粒界近傍が腐食されやすいという現象は、さらに長時間時効すると Cr 濃度が平均化されるために認められなくなる。100 h 時効では粒内析出物はほとんど認められない。480 h 時効すると粒界上の析出物は成長し、析出量がかなり増加していることがわかる。粒界上には、かなり大きく成長した析出物とそれほど大きくは成長していない析出物とが混在しており、析出物の大きさの分布に特徴がある。この様子を Photo. 1 (b) に示した。後述するように小さな析出物は Cr_2N 、大きな塊状の析出物は π 相および σ 相である。1000 h 時効すると、Photo. 1 (c) に示すように、粒界上の塊状の π 相および σ 相は成長して大きさを増し、析出量はさらに増加している。この場合も、その数は少ないが、粒界上の一部分および双晶境界上に小さい析出物が認められる。これらは Cr_2N である。Photo. 1 (d) に示す 4800 h 時効組織には上述の小さな析出物は認められず、

粒界上の析出物は塊状に大きく成長しその大きさは数 μm に達している。この組織には粒内の一部分に板状の σ 相が認められる。さらに、10000 h まで時効しても組織は Photo. 1 (d) に示すものとほとんど変わらない。

30%冷間圧延後時効すると析出は促進される。Photo. 2 (a) に見られるように、22 h 時効ですでに粒界上および粒内の一部に析出が起こり、この段階で析出がかなり進行していることがわかる。220 h 時効の Photo. 2 (b) では、析出物はかなり成長しており全体として析出がかなり進んでいることがわかる。この場合、Photo. 1 (b) の場合に類似して、大きく成長した π 相および σ 相と小さな Cr_2N とが混在している。時効時間が 4800 h となると Photo. 2 (c) に示すように塊状に成長した π 相および σ 相が認められる。Photo. 1 (d) と比較すると析出物の大きさはやや小さいが、その密度は高い。Photo. 2 (d) に示すように、これらの析出物は大部分再結晶粒界上に分布している。析出物の密度が高くなっているのは、再結晶により結晶粒が小さくなったためであつて、特に粒内に析出が起こつたためではない。

3.2 析出相の同定

本節では、まず 3.2.1 で時効試料の抽出残渣中に存在する析出相の種類を粉末 X 線回折法により同定した結果を示す。次に 3.2.2 では、3.2.1 でその存在が確認された Cr_2N 、 π 相および σ 相が Photo. 1 に示した組織のどの部分に対応するかを識別する方法について述べる。最後に 3.2.3 では、3.2.2 で述べた方法を用いて析出相の時効に伴う変化を観察した結果を述べる。

3.2.1 析出相の X 線粉末回折法による同定

時効試料から 10% 塩酸-アルコール溶液中で定電位電

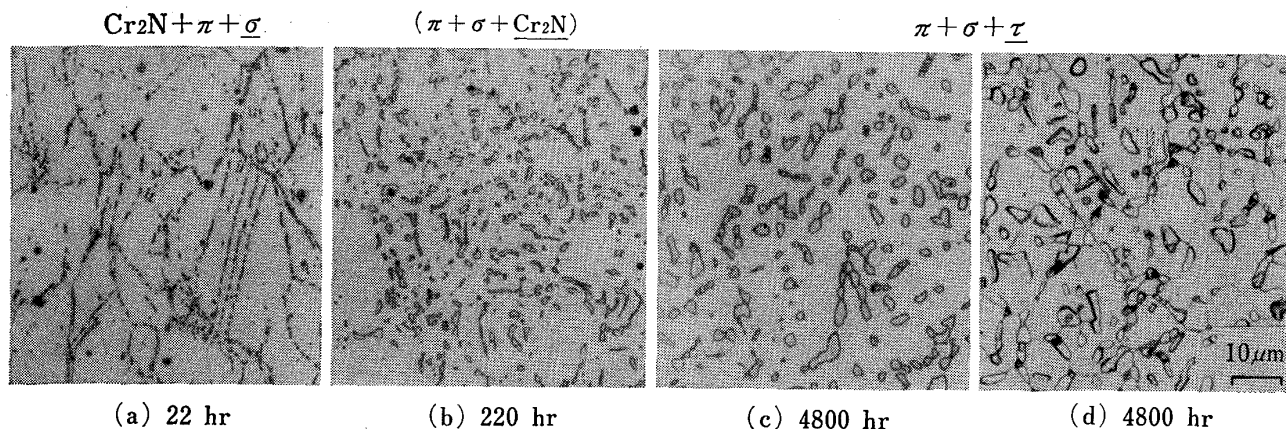


Photo. 2. Optical micrographs of the 30% cold rolled specimen of steel 36N2Mo after aging for indicated time at 800°C. Minor constituent phases identified by X-ray diffraction analysis of extracted residues are given in each micrograph. In (d), the specimen was electrolytically etched in a nitric acid solution to reveal the position of recrystallized grain boundaries.

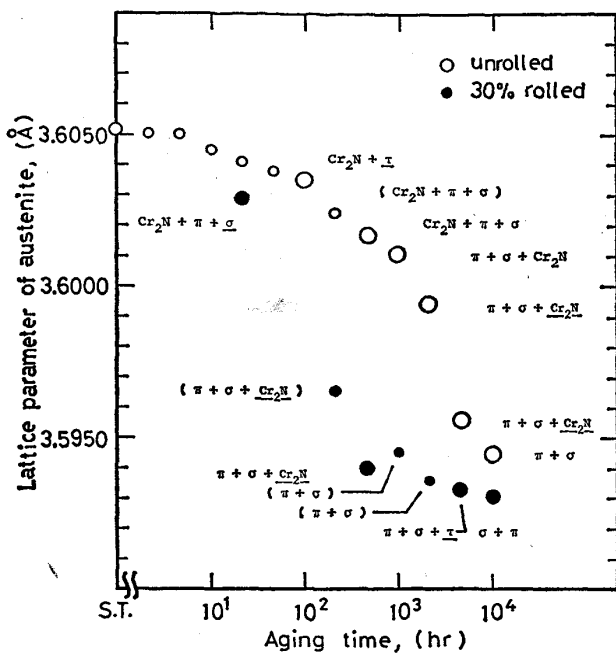


Fig. 1. Change in the lattice parameter of the austenitic matrix of 30% cold rolled and unrolled specimens of steel 36N2Mo with time of aging at 800°C. Minor constituent phases identified by X-ray diffraction analysis of extracted residues and by selective etching (in parentheses) are given.

解法によつて抽出した残渣中の析出相の種類を、対陰極に Cr を用いた X 線粉末回折法によつて同定した結果を Fig. 1 に示す。この図には各時効時間におけるオーステナイト母相の格子定数をも示してある。オーステナイト母相の格子定数を大きな白丸および黒丸で示した時効試料中の析出相の同定は、上述の X 線回折法によつたものであり、一方小さな白丸および黒丸で示したもので析出相の種類を括弧内に示した結果は、3.2.2 で後述する定電位示差腐食法によつた結果である。なお、視察による回折線の強度から析出相の相対量を推定し、量の多い順に析出相の種類を示してある。析出量の特に少ない相は、析出相の種類を下線を施した小さな文字で示してある。

オーステナイト母相の格子定数は時効とともに減少する。これは、この鋼では母相から窒素、Mo および Cr が析出相として析出するためであり、これらの元素の析出によるオーステナイト格子定数の減少は、各元素 1 wt% 当り、N : 0.029¹³⁾, Mo : 0.0031¹⁴⁾ および Cr : 0.0006¹⁴⁾ Å であり、この場合のオーステナイト母相の格子定数の減少は、主に窒素と Mo の析出によるものと考えられる。固溶化試料の時効の場合、析出は長時間にわたつて進行し、10 000 h 時効してもなお析出は

進行中であり、平衡には到達していない。圧延試料では析出の進行は固溶化試料の場合より速く、オーステナイト母相の格子定数は 1 000 h 程度でほぼ一定の値に達し、その後格子定数はごく僅かずつ減少するにすぎない。この場合の 10 000 h 時効組織はかなり平衡に近い状態であると推察される。

固溶化試料 および 圧延試料、いずれの場合も、まず Cr_2N が析出し、その後 π 相と σ 相の析出が続く。析出相中の Cr_2N の相対量は時効とともに減少し、固溶化試料では 2 200 h 以後、圧延試料では 480 h 以後には Cr_2N の量はきわめて少なくなり、10 000 h 時効後では Cr_2N による回折線は観察されなくなる。31N2Mo 鋼の場合には Cr_2N による回折線が認められなくなるという結果は得られていないが、 Cr_2N の相対量が時効の進行とともに減少するという、同様な観察がなされている³⁾。

上述のように Cr_2N による回折線が観察されなくなることから、時効初期に析出した Cr_2N が再固溶し消失してしまうという可能性が考えられる。しかし、Fig. 1 から知られるように、 Cr_2N の析出がほぼ終了したと思われる時間以降も、オーステナイト母相の格子定数の大幅な減少が起こつており、析出物の総量は著しく増加しているため、X 線回折法による結果については、 Cr_2N が消失したのではなく、その析出相中に占める相対量が著しく少なくなったという解釈も可能である。このため X 線回折法による結果のみでは、必ずしも前者の可能性が実際に起こっていることを示しているとはいえない。実際に Cr_2N が再固溶、消失しているという観察については、後に 3.2.3 で詳しく述べる。

3.2.2 析出相の種類の組織上での識別

3.2.1 では、析出相として Cr_2N 、 π 相および σ 相が存在することを明らかにした*。反射電子像および定電位示差腐食法によれば、 Cr_2N と π 相とを組織上で識別できることを前報 I で明らかにした。同じ方法で Cr_2N と π 相ばかりでなく σ 相をも識別できることを以下で明らかにする。

固溶化試料の 1 000 h 時効組織を Photo. 3 に示す。これは Photo. 1 (c) に対応した組織であり、Fig. 1 からわかるように析出相として Cr_2N 、 π 相および σ 相の 3 相が存在する。Photo. 3 (a) および (b) は、それぞれ同一視野の時効組織の反射電子像および定電位示差腐食した光学顕微鏡像である。EPMA 装置を用いた反射電子像の撮影条件および定電位電解による示差腐食

* Fig. 1 の 2 つの条件で通常 M_{23}C_6 と表される σ 相も認められるが、 σ 相の析出量は少なく、その析出挙動について系統的な観察結果が得られていないので、以下では σ 相については触れない。

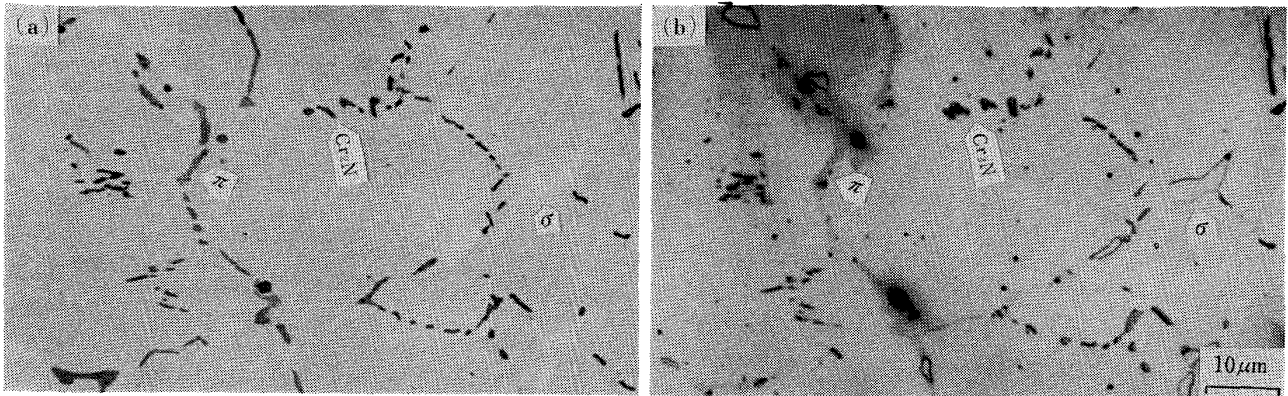


Photo. 3. Microstructure of steel 36N2Mo aged for 1000 h at 800°C. (a) Backscattered electron composition image. (b) Optical micrograph. Selective etching by means of a potentiostatic technique.

法については前報 I に詳しく述べた。なお、Photo. 3 (a) の試料表面仕上げはダイヤモンドバフ研磨のままである。

Photo. 3 (a) の反射電子像では、析出相はオーステナイト母相に対して、白色、灰色および黒色の析出物として 3 種類に明暗の差がつき、1 μm 以下の小さい析出物の場合は灰色と黒色との識別などやや困難な場合もあるが、析出物が数 μm 以上になると 3 種類の析出相は明確に識別できる。前報 I で述べたように、灰色の析出相は π 相、黒色のそれは Cr_2N である。そこで、白色の析出相が σ 相であるということになる。反射電子像の明暗は各相の平均原子番号の差に対応している。 σ 相がオーステナイト母相に対して白色になるということは、 σ 相の平均原子番号が母相のそれより大きいことを意味する。この場合の σ 相の組成は明らかではないが、22N-1Mo 鋼中に析出した σ 相の EPMA による分析結果⁴⁾ から類推して σ 相の組成を 45 at%Cr, 40 at%Fe, 10 at%Ni, および 5 at%Mo とするとこの場合の σ 相の平均原子番号は 26.1 となる。一方、オーステナイト母相のそれは 25.8 であり、わずかながら σ 相の平均原子番号は大きい。上述の議論では σ 相の組成が不正確であり、実際には σ 相とオーステナイト母相の平均原子番号の差はもつと大きいものかもしれない。

Photo. 3 (b) の定電位示差腐食組織は (a) とよく対応している。すなわち、前報 I で詳しく述べたように、黒色に色がついて腐食されている析出物は Cr_2N で、灰色に薄く腐食されているのは π 相である。 σ 相は輪郭が明確な白色の析出物として観察される。この方法でも析出物が 1 μm 以下の場合には識別は必ずしも容易ではないが、数 μm 以上の析出物に対しては容易に識別ができる。なお、Photo. 3 (a) および (b) を組み合わせてみると、かなり小さな析出物の識別も可能であること

がわかる。

3.2.3 時効組織中における析出相の推移

前項 3.2.2 において、定電位示差腐食法によれば時効組織中の 3 種類の析出相を識別できることを明らかにした。以下では、この方法を用いて時効組織変化を観察した結果について述べる。

Photo. 4 (a)-(d) に定電位示差腐食法によつて得た固溶化試料の時効組織を示す。時効時間が短く析出物が小さい場合には、この方法では析出物を識別することが困難であるので、ここには 220 h 以後の時効組織を示した。写真に見られるように、 Cr_2N 、 π 相および σ 相を識別することができる。実際に顕微鏡下で観察する場合は、焦点を上下することなどによつて、写真で見えるよりさらに明確に析出物を識別することができる。

時効初期には、Photo. 1 (a) に見られたように、 Cr_2N が粒界上にほぼ均一に析出分布している。220 h 時効すると、Photo. 4 (a) に見られるように粒界の一部に輪郭の明確な σ 相が認められるようになる。この写真では不明瞭ではあるが、粒界に沿つて π 相も認められる。さらに長時間時効した Photo. 4 (b) の組織は、上述の様子がさらに進行したものとみなすことができる。一部の粒界はほとんど π 相で覆われており、時効初期に析出した Cr_2N が消失してしまったことがわかる。なお、残存している Cr_2N はほとんど成長せず、むしろその大きさは小さくなっていることから、この時効条件で Cr_2N の再固溶が起こっていることがわかる。一方、 π 相および σ 相は成長を続けておりかなりの大きさになつているため、Photo. 1 (b) にはつきりと認められるような析出物の大きさの不均一分布が現われることになる。Photo. 4 (c) の 1000 h 時効組織は (b) のさらに時効の進行したもので、 π 相および σ 相は大きさおよび析出量ともに増加しているが、 Cr_2N は逆に減少し

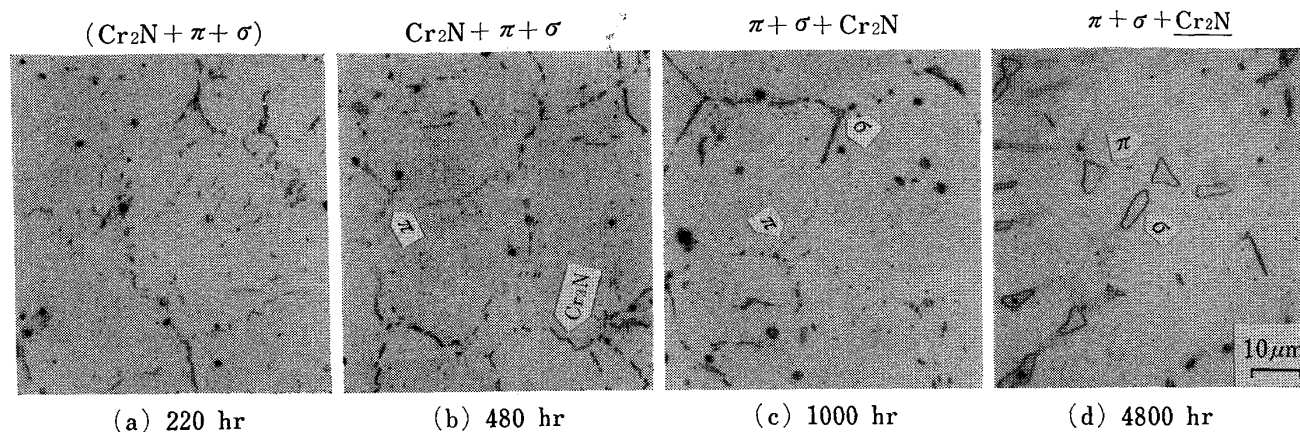


Photo. 4. Optical micrographs of steel 36N2Mo after aging for indicated time at 800°C. Selective etching by means of a potentiostatic technique reveals three types of precipitates in the microstructure.

ている。時効初期に粒界を覆っていた Cr_2N はほとんど消失し、 π 相および σ 相に置き換わっている。なお、双晶境界上の Cr_2N は比較的時効後期まで残存する。Photo. 4 (b) および (c) を見ると、 π 相あるいは σ 相が粒界上に析出すると、これが周辺の Cr_2N を粒界に沿って浸食するように成長していく様子が観察される。すなわち、3種の析出相が共存する場合、3種の析出物が粒界上に混在するのではなく、ある部分には π 相、他の部分には σ 相さらに別の部分には Cr_2N といったような分布を呈している。4800 h 時効の Photo. 4 (d) では、 π 相および σ 相ともに数 μm 程度まで成長している。また、析出物の存在しない粒界もかなりの割合を占めるようになる。このような部分には Cr_2N は観察されない。なお、粒内の板状の析出物は σ 相であることがわかる。

以上の観察から、固溶化試料については時効初期に析出する Cr_2N は 800°C 時効では 100 h 程度まで析出成長を続けるが、それ以上時効を続けた場合、再固溶し消失してしまうことが明らかとなった。 σ 相中には窒素はほとんど固溶しないと考えられているので、窒素の析出挙動について見ると、 $\text{Cr}_2\text{N} \rightarrow \pi$ 相と表すことのできる窒化物反応が存在することになる。この反応の特徴については、次節で詳しく述べる。

3.3 時効組織中の析出相

本節では、前節までの観察結果と前報 I および II の結果をもとに、時効組織中に現れる析出相について考察を加える。

3.3.1 σ 相

本研究に用いた 36N2Mo 鋼を 800°C で時効すると、固溶化試料では 220 h、圧延試料では 22 h 時効で σ 相

の析出が認められた。前報 I の 31N2Mo 鋼の 800°C 時効では、2000 h 時効まで σ 相は認められず、5500 h 時効以降で σ 相が認められた。すなわち、36N2Mo 鋼は 31N2Mo 鋼より σ 相が著しく析出しやすい。ここでは、窒素を添加した高 Cr-高 Ni オーステナイト鋼における σ 相の析出について考察を加える。

まず、Fe-Cr-Ni 3 元系についてみると、Table 1 にあげたすべての鋼の基本組成は、800°C では状態図中の $\gamma + \sigma$ 領域に位置する¹⁵⁾。よく知られているように Mo の添加は、 γ 領域の組成範囲を縮小し、 $\gamma + \sigma$ 領域のそれを拡大する。一方、窒素の添加は γ 領域を拡大し、 $\gamma + \sigma$ 領域を縮小する¹⁶⁾。前報 II で示したように、41N 鋼の固溶化試料では 700°C、2200 h；800°C、10000 h；900°C、1000 h 時効後も σ 相は現れない。また組織変化過程が促進されるとみなすことのできる圧延試料の時効においても、800°C、10000 h 時効後も σ 相は認められない。この σ 相析出の抑制は窒素添加の効果であるが、特に固溶窒素の σ 相析出に対する抑制効果である。このことから類推すると、基本組成が 25%Cr-28%Ni のオーステナイト鋼においても、0.2~0.4% の窒素を添加すると 800°C では σ 相の析出は起こらないものと推察され、実際 σ 相の析出は認められない⁶⁾。この基本組成のオーステナイト鋼に Mo を添加すると σ 相が析出するようになる。すなわち、前報 I の結果によれば、22N1Mo 鋼には σ 相が析出する。しかし、0.31% 窒素を添加した 31N2Mo 鋼では、窒素添加による σ 相析出の抑制効果はかなり顕著で、長時間時効して固溶窒素濃度が低下し、22N1Mo 鋼の固溶窒素濃度程度になつてはじめて σ 相の析出が起こる。しかし、36N2Mo 鋼では、Fig. 1 に示すオーステナイト母相の格子定数変化か

ら推定して、固溶窒素濃度が0.29%程度*に低下するとすでに σ 相の析出が起こっている。すなわち、36N2Mo鋼の場合は31N2Mo鋼の場合ほど窒素添加が σ 相析出の抑制に強い効果を及ぼさないようにみえる。この差異はオーステナイト母相のCrおよびNi濃度の差によるものと考えることができる。36N2Mo鋼は31N2Mo鋼よりCr濃度が1%高く、Ni濃度が2%低くなっており、この基本組成の差異が σ 相の析出の難易に大きな影響をもたらしている。

3.3.2 Cr_2N

前節では、36N2Mo鋼を800°Cで時効すると、時効初期に最密六方窒化物（本項の結論をもとにして、これまでの記述で、この窒化物をすでに Cr_2N と表してきた。）が析出することを述べた。この窒化物は、さらに長時間時効すると窒化物反応を起こして、 π 相に変化する。本項では、この最密六方窒化物は Cr_2N と表してよいことを明らかにする。さらに、この窒化物の格子定数の時効に伴う変化の観察結果を述べる。

Moと窒素とを添加したCr-Niオーステナイト鋼には、最密六方3元窒化物 CrMoN_x ¹⁷⁾の析出が起こる可能性があるとしてきた¹⁾。しかし、本研究で使用した36N2Mo鋼にも、前報Iの31N2Mo鋼の場合と同様に CrMoN_x の析出は認められなかった。すなわち、時効試料から抽出した最密六方窒化物の格子定数 a および c は、Fig. 2に示すように CrMoN_x の格子定数である $a=2.84$, $c=4.57\text{\AA}$ ¹⁷⁾より著しく小さく、むしろ合成

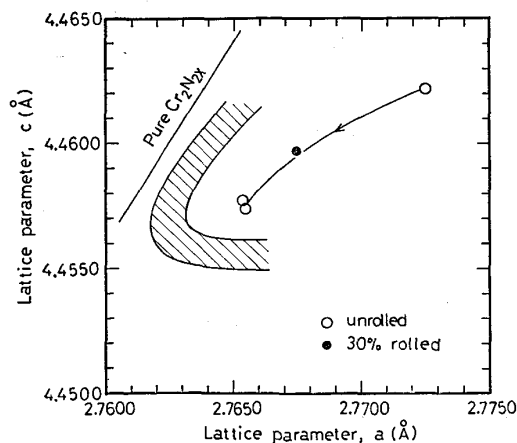


Fig. 2. Lattice parameters a and c of Cr_2N precipitated at 800°C in 30% cold rolled and unrolled specimens of steel 36N2Mo. Corresponding results obtained in steel 41N⁵⁾ fall in a shaded area.

* 圧延試料の22h時効までの格子定数変化量は0.0022Åである。これが Cr_2N 析出のみによるものとすれば、固溶窒素量0.07%の減少に対応する⁵⁾。

した純粋の Cr_2N の格子定数¹⁸⁾に近い値を示している。そこで、この窒化物を Cr_2N と表すことにする。Fig. 2には前報Iの41N鋼を800°Cで時効したとき析出した Cr_2N の格子定数の範囲を書き入れてある。いずれも、析出相 Cr_2N の格子定数は、その c/a が純粋な Cr_2N の値1.614よりやや小さくなっている。これは前報IおよびIIにおいて述べたように、 Cr_2N 中のCrの一部分がFe, Niなどで置換されているためである。Moが添加された36N2Mo鋼中に析出する Cr_2N の格子定数も、41N鋼に析出する Cr_2N のそれとほとんど変わらないということは、析出相 Cr_2N 中にMoが多量には濃縮されていないことを示すものと考えられる。しかし、36N2Mo鋼中に析出する Cr_2N の c/a が41N鋼中に析出する Cr_2N のそれよりさらに小さくなっているのは、 Cr_2N 中にわずかに固溶したMoの影響を示すものであるのかもしれない。

析出相 Cr_2N の格子定数 a および c は時効の進行とともに減少することを前報IおよびIIで明らかにした。36N2Mo鋼に析出した Cr_2N の格子定数も同じ傾向を示し、時効の進行とともにFig. 2で矢印で示す方向に変化する。この場合の変化も、主に Cr_2N 中の窒素濃度の時効に伴う減少によつていものと考えられる。

3.3.3 π 相

36N2Mo鋼を800°Cで時効すると比較的短時間の時効時間から π 相の析出が開始し、その後長時間にわたつて成長を続ける。本項ではこの π 相の格子定数の時効に伴う変化について述べる。

Fig. 3には36N2Mo鋼に析出する π 相の格子定数の時効に伴う変化を示した。まず、Moを添加した36N2Moおよび31N2Mo鋼に析出する π 相の格子定数は6.360Å程度であるのに対して、Moを添加しない鋼に析出

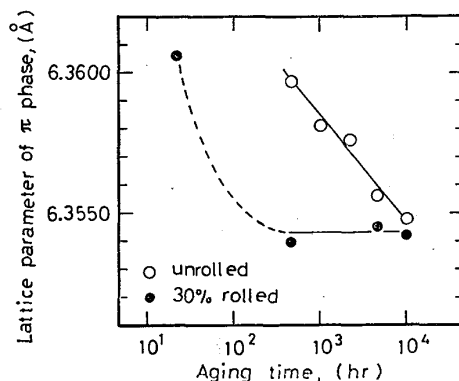


Fig. 3. Change in the lattice parameter of π phase precipitated in 30% cold rolled and unrolled specimens of steel 36N2Mo with time of aging at 800°C.

する π 相のそれは $6.335 \text{ \AA}$ 程度⁷⁽⁸⁾¹⁹⁾であつて、前者の格子定数は後者のそれより 0.5% 程度大きい。31N2Mo 鋼に析出した π 相中には Mo がオーステナイト母相より 5 倍程度濃縮されていることを前報 I で示した。このことから、Mo を添加した鋼に析出する π 相の格子定数が大きいのは、主に π 相中に濃縮された Mo によつてゐるといえる。

次に、 π 相の格子定数の時効に伴う変化をみる。36N-2Mo 鋼に析出する π 相の格子定数も、31N2Mo 鋼の場合と同様に、時効の進行とともに減少する。このような時効に伴う π 相の格子定数の減少が、 π 相中のどのような元素の濃度変化によるものであるのかは現在のところ明らかではないが、Mo および窒素濃度の減少が起つてゐるのであろうと推察される。圧延試料の時効についても、 π 相の格子定数変化は固溶化試料の場合とほぼ同様な傾向を示す。しかし、この場合は 480 h 以後は格子定数はほとんど変化を示さない。これは Fig. 1 のオーステナイト母相の格子定数がほとんど変化しないことに対応している。Fig. 3 の固溶化試料と圧延試料に析出する π 相の格子定数変化は、Fig. 1 のオーステナイト母相の格子定数変化に類似している。そこで、析出の進行程度を示す尺度としてオーステナイト母相の格子定数を取り、これに対する π 相の格子定数の関係を図示すると Fig. 4 のようになる。この図からオーステナイト母相の格子定数と π 相の格子定数の関係は、固溶化試料あるいは圧延試料の区別なしに、おおよそ 1 本の線で結ばれることがわかる。すなわち、 π 相の格子定数は析出の進行程度によつてほぼ一義的に決まるといえる。もちろん、 π 相の格子定数は π 相の組成を反映したものであるから、上述のことはオーステナイト母相の組成、特にその

窒素濃度が決まると π 相の組成がほぼ一義的に決まるということを意味する。

3.3.4 Cr_2N から π 相への窒化物反応

3.2.3 で明らかにしたように 36N2Mo 鋼の 800°C 時効では $\text{Cr}_2\text{N} \rightarrow \pi$ 相なる窒化物反応が観察された。これと同じ窒化物反応が 31N2Mo 鋼においても起こつてゐると考えられ、41N 鋼においても起こる可能性がある。このような窒化物反応が起こるといふことは、これらの鋼中では π 相が Cr_2N より安定な窒化物であるということの意味しているので、これらの鋼中の 800°C における最終平衡固溶窒素量を決めているのは π 相であるということになる。ただし、この窒化物反応が起こる場合であつても、時効初期に析出した Cr_2N がすべて π 相に変わることなく、一部の Cr_2N が最終平衡状態で残存する場合もありうる。

さて、36N2Mo 鋼でこの窒化物反応が活発に起こつてゐる間に、オーステナイト母相の格子定数は Fig. 1 にみられるようになりに大幅に変化する。この反応はオーステナイト母相の格子定数がおおよそ $3.6030 \text{ \AA}$ 程度にまで低下したとき開始する。これまでの格子定数の減少が、 Cr_2N の析出のみによつてゐるとすれば、この反応の開始は固溶窒素量がおよそ 0.29% 程度にまで低下したときに対応している。31N2Mo 鋼の 800°C 時効では実験上の最短時効時間である 100 h 時効後に π 相が認められたが、上述のことからすれば、時効初期から π 相の析出が起こつてもよいことになる。実際には、時効初期では Cr_2N と π 相とが同時に析出しているのであろう。36N2Mo 鋼では、時効が進行して格子定数が $3.5950 \text{ \AA}$ 程度となると、 Cr_2N はほとんど消失してしまう。このときの固溶窒素濃度は現時点では格子定数変化のみからは推定することはできないが、初期窒素濃度の低い鋼を時効すると、 Cr_2N の析出を経過することなく π 相が析出することもあるものと考えられる。抽出残渣の X 線回折法による同定結果では σ 相しか認められなかつた 22N1Mo 鋼の 800°C 、3000 h 時効組織を定電位示差腐食法によつて詳細に観察したところ、 $10 \times 20 \text{ mm}^2$ の視野中に Photo. 5 に示すような π 相の析出を 2 箇所に限られたが、 Cr_2N は認められなかつた。この結果のみから断定はできないが、低い窒素含有量のこの鋼の場合には、 Cr_2N の析出を経過することなしに π 相の析出が起こつたものと推察される。なお、Photo. 5 に見られるように、析出物が数 μm 程度に成長した場合の析出相の同定には定電位示差腐食法は非常に感度の高い簡便な方法であることがわかる。

以上、 π 相の析出は窒素を添加した高 Cr-高 Ni オー

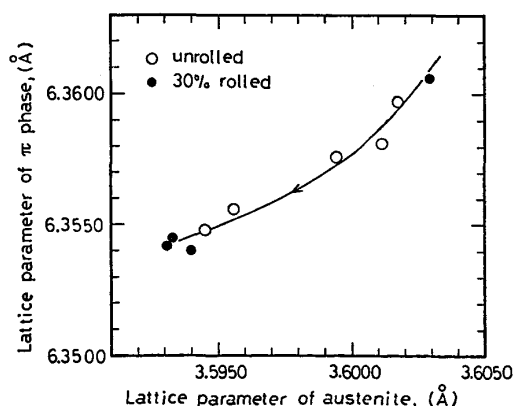


Fig. 4. Correlation of the lattice parameter of the precipitated π phase with that of the austenitic matrix of 30% cold rolled and unrolled specimens of steel 36N2Mo aged at 800°C .

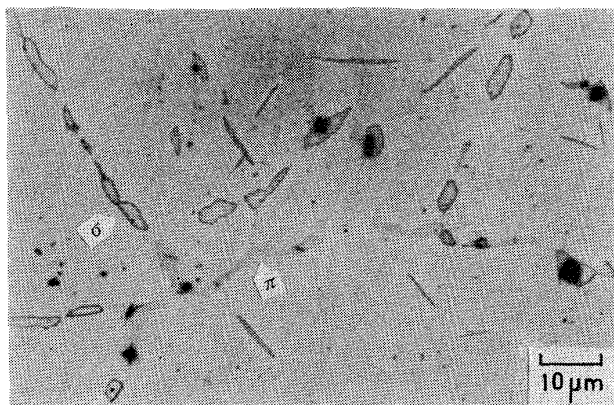


Photo. 5. Optical micrograph of steel 22N1Mo after aging for 3000 h at 800°C. Selective etching by means of a potentiostatic technique reveals π phase precipitates in addition to σ phase.

ステナイト鋼でしばしば観察されるが、初期窒素濃度が高い場合は Cr_2N が析出した後に π 相の析出が起こり、 $\text{Cr}_2\text{N} \rightarrow \pi$ 相なる窒化物反応も起こる。一方、初期窒素濃度が低いと、 Cr_2N の析出を経過せずに π 相が析出する。

4. 結 言

窒素を 0.3~0.4% 添加した高 Cr-高 Ni オーステナイト鋼に析出する窒化物 Cr_2N と π 相との関係を明らかにすることを目的として、36N2Mo 鋼の固溶化および冷間圧延試料を 800°C で 10000 h まで時効して、次の結論をえた。

(1) 主な析出相は Cr_2N 、 π 相および σ 相である。時効初期には Cr_2N が析出し、時効がさらに進行すると π 相および σ 相の析出が続く。

(2) Cr_2N および π 相は粒界上にのみ析出する。 σ 相も粒界上に析出するが、時効後期には粒内にも板状に析出する。

(3) Cr_2N 、 π 相および σ 相を組織中で識別するためには定電位示差腐食法および EPMA 装置を用いた反射電子組成像が有効である。これらの方法は、数 μm 以上に成長した析出物の同定に対しては非常に感度の高い簡便な方法である。

(4) (3) の方法を用いて、時効初期に析出した Cr_2N は、その後に析出してくる π 相の成長に伴い再固溶し消失する。すなわち、この種の鋼では $\text{Cr}_2\text{N} \rightarrow \pi$ 相と表さ

れる窒化物反応が起こることを明らかにした。

(5) 36N2Mo 鋼に析出する π 相の格子定数は時効の進行とともに減少する。これは、 π 相の組成が時効とともに変化すること、おそらく π 相中の Mo および窒素濃度が減少することを意味するものである。

(6) π 相はオーステナイト母相の固溶窒素濃度が低下すると析出する。また、この種の鋼では最終平衡固溶窒素濃度は π 相によつて決定されていると考えられる。

EPMA による反射電子像の撮影は日本電子(株)の平田 衡氏および奥村豊彦氏のご協力によるものであり、両氏に感謝の意を表します。また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。

文 献

- 1) 田中良平, 篠田隆之, 戸部陽一郎: 鉄と鋼, 56 (1970), p. 1014
- 2) 田中良平, 戸部陽一郎: 材料, 20 (1971), p. 354
- 3) 脇田三郎, 菊池 実, 田中良平: 鉄と鋼, 61 (1975), p. 2418
- 4) 田中良平, 菊池 実, 脇田三郎: 学振耐熱金属材料委員会研究報告, 13 (1972), p. 55
- 5) 菊池 実, 関田貴司, 脇田三郎, 田中良平: 鉄と鋼, 62 (1976), p. 981
- 6) 脇田三郎, 菊池 実, 田中良平, 関田貴司: 学振耐熱金属材料委員会研究報告, 14 (1973), p. 145
- 7) R. TANAKA, M. KIKUCHI, and S. WAKITA: Proc. Japan-U.S. Seminar on the Physical Metallurgy of Heat Resisting Alloys, (1972), p. 34
- 8) M. KIKUCHI, S. WAKITA, and R. TANAKA: Trans. ISIJ, 13 (1973), p. 226
- 9) 菊池 実, 脇田三郎, 田中良平, 平田 衡, 奥村豊彦: 鉄と鋼, 59 (1973), p. 972
- 10) 岡本正三, 田中良平, 内藤武志, 藤本六郎: 鉄と鋼, 47 (1961), p. 563
- 11) 浜上和久: 東京工業大学修士論文, (1976)
- 12) M. HILLERT and R. LAGNEBORG: J. Materials Sci., 6 (1971), p. 208
- 13) M. KIKUCHI, T. TANAKA, K. HAMAGAMI, Y. OGURA, and R. TANAKA: Met. Trans., 7A (1976), p. 906
- 14) D. J. DYSON and B. HOLMES: JISI, 208 (1970) p. 469
- 15) L. KAUFMAN and H. NESOR: Z. Metallkde., 64 (1973), p. 249
- 16) G. F. TISINAI, J. K. STANLEY, and C. H. SAMANS: Trans. AIME, 200 (1954), p. 1259
- 17) H. J. BEATTIE, Jr., and F. L. VERSNYDER: Trans. ASM, 45(1953), p. 397
- 18) K. SCHWERTFEGER: Trans. TMS-AIME, 239 (1967), p. 1432
- 19) 関田貴司: 東京工業大学修士論文, (1975)