

Timken 16-25-6 耐熱鋼に及ぼす N の影響並に

その電子顯微鏡的考察

(耐熱鋼の研究 IX)

(昭和 27 年 11 月本會講演大會にて一部講演)

出口 喜勇爾*

THE INFLUENCE OF NITROGEN ON THE TIMKEN 16-25-6
HEAT-RESISTING STEEL AND ITS ELECTRON-MICROSCOPIC
RESEARCH (Study of Heat-Resisting Steels IX)*Kiyoji Deguchi*

Synopsis:

(1) studies were made on the hardness, the optical microscopic structure, the micro-hardness and the electron-microscopic structure of the 8 samples, Cr 16-Ni 25 and Cr 16-Ni 25-Mo 6% series, each N not added and about 0.08, 0.12, 0.22% N added respectively, and of the other 8 samples, Cr 16-Ni 25, Cr 16-Ni 25-Mo 6, Cr 25-Ni 25-Mo 6 and Cr 35-Ni 25-Mo 6% series, each N not added and about 0.2% N added respectively, after solution-treated at 1000-1200°C, then aged at the temperatures up to about 900°C. By these results author studied the influences of N and, at the same time, of Cr and Mo. (2) When the N content is higher, the hardness becomes generally also higher or has little difference, after variously heat-treated. Then author explained the changes of hardness due to the durations and the temperatures of ageing, and the influences of the solution-treating temperatures upon these changes, according to the coagulation of the precipitated particles and the assumption of the solubility limit curves of C & N into γ . (3) Next author observed their optical microscopic-structures. The samples, containing N more over about 0.12%, have the banded structures of the colonies of the nitride particles, when quenched at about 1000°C. If N% becomes higher, there appear more colonies and the particles become more bigger. At about 1200°C these colonies dissolve in γ completely. But when tempered at about 800°C, if N% becomes higher, the precipitates at the grain-boundaries and the cleavages become more abundant, and, at the same time, there appear more the Neumann line-like fine parallel-line structures at all over the ground-masses in every grains. When Mo is added, these appear similarly.

(4) By the microhardness tests, the maximum hardness differences between the grains of this steel amount to about 100, beyond our expectation. The hardness differences between the interiors and the boundaries of the grains, and those between the positions where the colonies of particles sit or not, are generally 20-50. On the 35-25-6 series, we could assume the $\alpha+\sigma$ and γ phase by this micro-hardness test. (5) studies were made on the electron-microscopic structures of these samples, checking the relation between the optical microscopic-structures and the electron-microscopic images. Comparing the micro-photographs of the 1st images pressed on the surfaces of the treated methyl-methacrylate monomer with the optical microscopic structure photographs, we could confirm that the fine particles of the colonies of the N-rich samples and their fine parallel-line structures due to the precipitation in the grains, etc. were pressed correctly and minutely. By the micro-photographs of the 2nd images pressed on the surfaces of their replicas, Al films (250Å) spreaded on the Cu-screens and capped, the films have the wrinkles very much, especially at the meshes of Cu-screens the films slack loose surprisingly, but it was confirmed that this did not prevent to observe the electron-microstructures at the high magnifications. These studies on checking were seen in no reference in Japan. By many electron-microphotographs of these samples, there are much differences between the degrees of the roughness of the surfaces of the grains, and

* 日本特殊鋼株式會社

the grain boundaries and the cleavages have many cases of the appearances electron-microscopically. Besides these results, it was found that, on the samples containing much N and Mo, quenched from about 1200°C and tempered at about 800°C, among the fine parallel-line structures, the continuation of the bands or the particles. about 5,000Å. which we can observe by the optical-microscope, there are the ultra finer parallel-lines, the continuation of the particles, about 500-1400Å. The high high-temperature creep resistances of the Timken 16-25-6 heat-resisting steels by addition of Mo and N owe to these structures of the lines, the continuations of the ultra-fine electron-microscopic particles.

I. 緒 言

Timken 16-25-6 耐熱鋼の溶体化処理及び時効処理後の硬度、高温機械的性質及高温疲労強度に及ぼす N の影響は、既に前報¹⁾に於て N を添加せざる試料及約 0.15% 添加した試料についての試験結果を報告した。然し目下ガスタービン翼用耐熱鋼として甚だ注目を引いている本鋼の N の影響に關しては更に詳細に検討する必要があるので、N の含有量を各種變化したものにつき種々の基礎的研究を行つた。

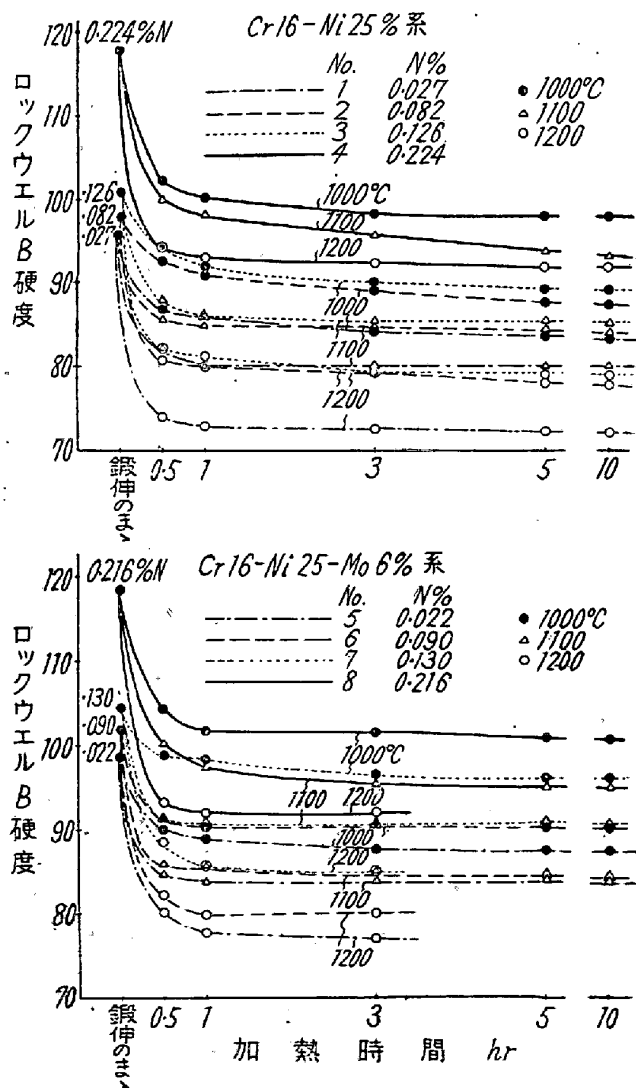
II. 研究 方法

(a) 16% Cr-25% Ni 及 16% Cr-25% Ni-6% Mo の兩系につき N を添加しないものと約 0.08, 0.13, 0.20% N を添加したものと合計 8 種類の試料を 1000~1200°C で 10hr 迄の溶体化処理をなし、これを 500~800°C で 30hr 迄の時効処理を行つたもの、又各溶体化処理後 100~900°C で各 3hr づゝ焼戻したもの、(b) Cr 16-Ni 25, Cr 16-Ni 25-Mo 6, Cr 25-Ni 25-Mo 6 Cr 35-Ni 25-Mo 6% で各 N を添加しないものとこれに N 約 0.2% 添加したものと合計 8 種類の試料について上記同様溶体化処理後 500~1000°C に各 3hr 焼戻したものの硬度並に光學顯微鏡組織を調べ、N の外に Mo, Cr 等の影響をも併せ考察した後、顯微(微小)硬度計によつて各種偏析に關する顯微硬度の差を考察した。最後にこれらの試験方法によつては尙解明し難い點に關し電子顯微鏡によつて倍率最大 10,000 倍に迄擴大して検討した。但し 2 段 Replica 法によつたが、電子顯微鏡的考察に於て先づ問題となる所の「電子顯微鏡像は一體試料表面の光學顯微鏡組織の何を表はしているか」を十分に検討して考察する爲に、Replica のある觀察點を低倍率より高倍率迄連続變化して檢鏡するは勿論、我が國の金屬の電子顯微鏡的試験の文献にない所の検討即金屬面より剝離した半重合膜表面の第 1 回轉寫像、續いて Al 蒸着膜を Cu screen 上に張つて Cap をはめた第 2 回轉寫像についても金屬用光學顯微鏡によつて最初の金屬試料面組織がどの様に轉寫されて行くかを試験しつゝ

考察した。

III. 試 料

試料の化學成分を第 1 表に示す、No.1~8 は 8kg 鋼塊を、9~16 は 3kg 鋼塊を熔製し、角 15mm に鍛伸して試験に供した。但し No.12, 16 は Cr が高く鍛伸困難で何回も熔解しなほして行つたが所定寸法に迄鍛伸出来ないで、少しく鍛伸出来た所で止めて顯微鏡試料を切り出した。N の添加には窒化した Ferro-Cr (約 1.5% N) を使用した。尙 N の添加に際し 16-25-6 型では



第 1 圖

第 1 表

NO.	チャージ 番 號	化 學 成 分 (%)								ガス分析 N	備 考
		C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo		
1	4534	0.18	0.56	1.10	0.028	0.012	16.17	25.09	—	0.027	Mo なし N の影響
2	4535	0.18	0.58	1.10	0.028	0.013	16.04	24.80	—	0.082	
3	4536	0.16	0.56	1.22	0.028	0.018	16.12	25.09	—	0.126	
4	4533	0.17	0.56	1.08	0.028	0.011	16.04	25.22	—	0.224	
5	4542	0.16	0.60	1.12	0.025	0.021	16.24	25.22	6.08	0.022	Mo 入 N の影響
6	4510	0.11	0.63	1.09	0.028	0.028	16.30	24.52	5.85	0.091	
7	4509	0.11	0.57	0.97	0.030	0.026	14.78	25.09	5.76	0.130	
8	4399	0.13	0.47	0.99	0.022	0.029	16.71	25.50	6.50	0.216	
9	4179	0.10	0.53	1.06	0.013	0.009	16.65	24.96	—	0.037	N 添加 せず Cr の影響
10	4176	0.18	0.62	0.98	0.015	0.038	16.38	25.15	5.76	0.047	
11	4178	0.18	0.52	1.06	0.019	0.026	25.20	24.50	5.64	0.052	
12	4177	0.10	0.50	1.06	0.017	0.026	35.71	24.61	5.45	0.068	
13	4392	0.10	0.52	1.02	0.020	0.020	16.71	25.75	—	0.215	N = 0.20% Cr の影響
14	4389	0.10	0.51	1.08	0.023	0.027	16.88	25.37	6.47	0.224	
15	4390	0.14	0.58	1.08	0.034	0.025	25.09	25.23	6.75	0.255	
16	4391	0.17	0.67	1.17	0.044	0.021	35.70	25.75	6.53	0.277	

一般に N が約 0.2% 以上になると鋼塊中に気泡が出来るのであるが, No.15, 16 は Cr が高い爲に N が相當高いが気泡は見られなかつた。

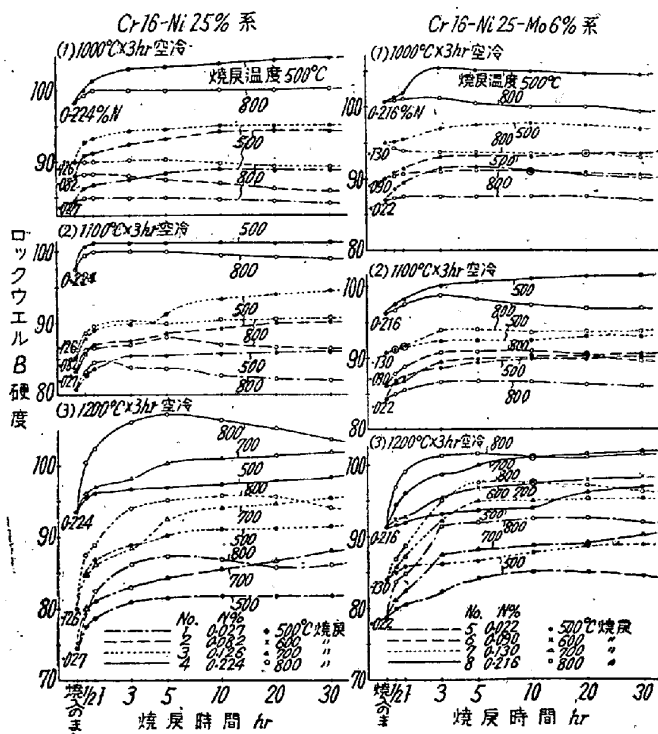
IV. 試験結果

1) 硬度

(i) 16-25 及 16-25-6 系に及ぼす N の影響

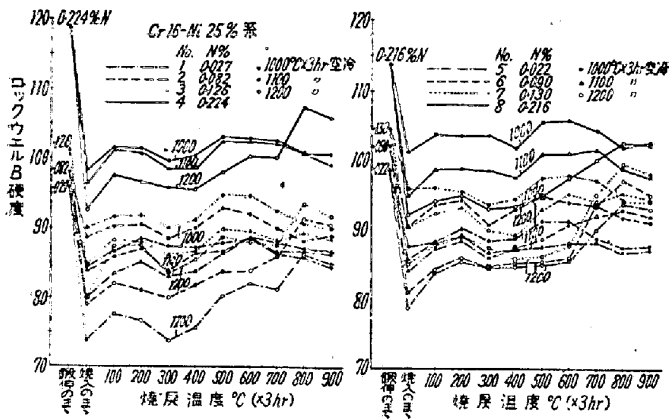
第 1 表 No.1~4 の 16-25, 5~8 の 16-25-6 の兩系を 1000~1200°C で 10hr 迄加熱した場合の硬度變化を第 1 圖に示す。何れの加熱温度に於ても一般に N が多い程加熱による硬度の低下大きく、又加熱の初め急激に硬度が低下し概して 3hr 程度で一定の硬度に達する。然し加熱温度低い場合には尙長く低下し續けるものもある。16-25-6 系は 1200°C 加熱ではスケールの發生著しく 3hr 以後は試験が出来なかつた。

次にこれらの試料を 1000~1200°C で 3hr 加熱空冷後 500~800°C に 30hr 迄焼戻時効した場合の硬度變化の概略を第 2 圖に示す。兩系とも 1000 及 1100°C 加熱試料は焼戻温度高い方が硬度は低いか又は大差がないが、1200°C 加熱試料では反對になり又焼戻温度差による硬度も大きくなつてゐる。而して何れの温度でもそれぞれ N の多い程硬度が高い。焼戻時間の影響としては 3~5hr で概して硬度の急激なる増加は停止しそれ以後は尙徐々に増加するものもあるが、N 含量が高く焼入焼戻温度の高い場合には焼戻時間が長くなるに従い硬度の極大に達した後低下するものもある。蓋し多量に析出した窒化物等が焼戻温度が高い爲に凝集するものと考えられる。又



第 2 圖

N が高く焼入温度が高い場合には焼戻時間による硬度の増加が 2 段に行われるものがある。これは小野氏等の研究²⁾によれば、第 1 段目の急激なる増加は窒化物系化合物の速かなる析出により、第 2 段目の増加は炭化物系化合物が前者を食滅しつつ徐々に析出するのに基因すると考えられている。然し本実験では N 量が増す程第 1 段目の硬度増加量が必づしも増していないのでこの點に關しては判然としない。更に焼戻温度の影響を見る爲に同じ



第 3 圖

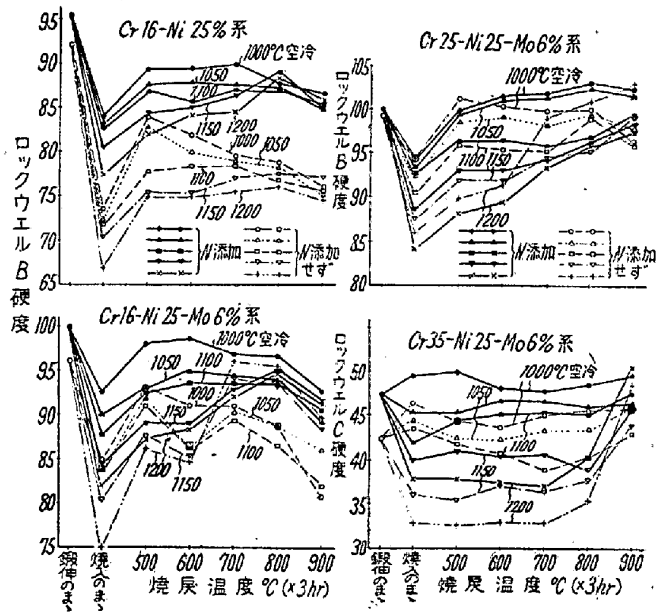
く1000~1200°Cで3hr加熱空冷したものを100~900°C間の各温度で3hr焼戻した場合の硬度變化を第3圖に示す。これによれば何れの焼戻温度に於てもNが多い程硬度が高いか或は大差がない。又第2圖でも見られるが、16-25系にMo6%添加するとN含有量の差による硬度差が少なくなっている、蓋しMo添加の爲に全般的に硬度が増加し、N添加の影響が現われ難くなつたものと考えられる。又N含有量に拘らず各試料の硬度變化は概して同一傾向を示す、即(a)1000及1100°C焼入試料は300~400°Cで僅かに極小を、次に少しく増加して500~700°Cに於て極大を示した後、更に温度が上昇する時は若干低下するか或は殆ど變化しない。(b)1200°C焼入試料は同じく300~400°Cで極小を示した後階段的に或は徐々に増加して約800°Cで硬度の極大を示す。而してこの硬度増加数は他の場合の増減に比して相當大きい。

今Fe-N及Fe-C系のFe隅の平衡状態圖を示せば第4圖(圖省略)*の通りで、前者の方が共析變態温度は低くその温度の飽和固溶限は大きい。然し温度降下により固溶限の減小は炭化物に對するよりも窒化物に對して著しく、常温に於ては兩者殆ど差異がないか或は窒化物の飽和限が若干少い様である。今Cr16-Ni25%或はCr16-Ni25-Mo6%のオーステナイトに對するN及Cの固溶限が定性的に上記と同一傾向にありと推定すれば第3圖の硬度變化は次の如く説明することが出来る、即1000~1100°C焼入試料の硬度變化は概して窒化物の析出硬化→凝集軟化→炭化物の析出硬化→凝集軟化によるが、1200°C焼入試料料では固溶量が著しく多く、

從つて800°C以上になつて始めて析出よりも凝集による影響の方が強くなるのでこゝに硬度の極大を示すと考えられる。

(ii) 25-25-6 及 35-25-6 系に及ぼすNの影響

第1表 No.9~16に示す如く、再實驗の爲の16-25、16-25-6及Crを更に増加した25-25-6及35-25-6の各系の、Nを添加しないもの及約0.2%添加したものにつき、1000~1200°Cに3hr加熱空冷したものを500~900°Cの各温度に3hr焼戻した場合の硬度變化を第5圖に示す。この中16-25及16-25-6系の硬度變化を



第 5 圖

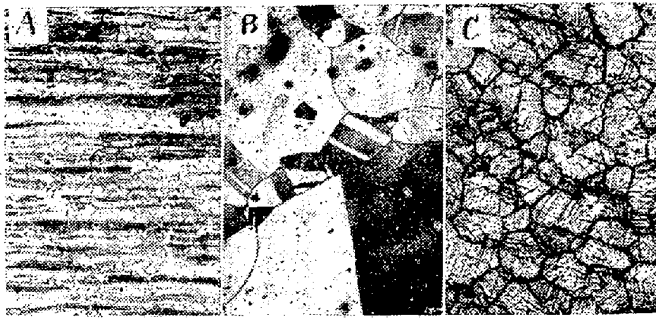
前項のそれと比較すると若干相違するものもあるが、これはC%によると考えられる。次にこれらの試料によつてMoの影響を見れば、Nを添加しないものに於てはHRB10~25(Cの影響も同時に含まれている)、Nを添加したものではHRB5~10だけ硬度が高く、Mo添加試料に於ける析出硬化は1150~1200°C焼入700~800°C焼戻で最も著しく起つて居り、硬度變化に對しN添加と同一効果を表わしている。

25-25-6系に於ては一般に焼戻温度の上昇により硬度の低下する様な事はなくNの一元的影響も認められない。35-25-6系に於ては一般に硬度が甚だ高くなり、Nの添加によりHRCで約5硬度が増しているのはCの影響もあると思われる。而して何れの焼入試料も約800°C迄は焼戻温度により殆ど硬度變化が認められない。これは恐らくα相が著しく析出して硬度高く從つて炭化物或は窒化物による僅かの硬度差は表われず、唯1150~1200°C焼入800~900°C焼戻の様に焼入、焼戻温度高くて析出硬化甚だ著しくなつた場合にのみ硬度増加が表われて

* Fe-C系では共析變態温度726°Cに於けるCの最大固溶限は0.43%。常温のそれは0.006%。Fe-N系では共析變態温度590°Cに於けるNの最大固溶限は約0.1%。

いるものと考えられる。

2) 光学顕微鏡的考察



A=No.3, 1000°C×3hr 空冷
B=No.1, 1200°C×3hr 空冷 ×100 (3/5 縮寫)
C=No.4, 1200°C×3hr 空冷, 800°C×3hr 空冷
寫眞第1 光学顕微鏡組織

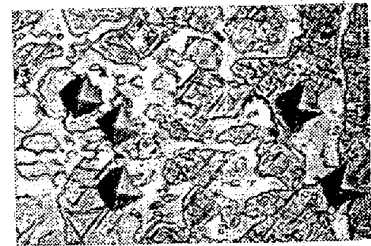
寫眞第1に示す如く、No.1~4の16-25系に於て1000°C 焼入の場合の組織は、N約0.08%迄は鍛延方向に若干縞状をしている場合もあるが概して多角形のオーステナイト粒より成り、N約0.13%になると歪んで粒界の不鮮明な結晶の上に微粒の集合と思われる濃淡の縞状組織が鍛延方向に走つて居り、更にN0.22%になると集合中の微粒が凝集する爲か少しく粒子が大きくなつて居る。Nが増せばこれも又増加する故、集合している微粒は窒化物系化合物と思われる。これを焼戻すれば微粒の集合はそのまゝで基地のオーステナイト粒界が比較的明瞭となる。かゝる微粒は1100°Cで未だ残存するが1200°Cでは完全に固溶してしまふ。扱て温度上昇すれば勿論結晶粒が大きくなるが、何れの温度に於てもN量多い程結晶粒は小さい。次に1200°C焼入後800°C焼戻試料に於ては粒界或は劈開面上への析出は勿論N量多い程多いが、更に各粒内基地全面に1~2方向に走るNeumann line 様線状組織が現われる。これはNを添加しない試料に於てもよく観察する時は少しく認められるが、Nが多くなるに従ひ甚だしく増加するから窒化物系化合物によるものと考えられる。又これは同一粒内でも劈開面に出会うと方向を轉ずる。Nを添加すると硬度が増し高温匍匐抵抗が増すのは勿論粒界、劈開面への窒化物等の析出にもよるが、粒内基地全面に現われるかゝる微細線條組織にも基因するのではないかと推定される。この際Nの代りにMoを添加しても上記微粒の集合や粒内線條組織は殆ど同様に現われる。従つてMoに更にNを添加したTimken 16-25-6耐熱鋼ではこれが益々著しく従つて高温匍匐強度が高いのであると考えられる。

25-25-6系では、粒界や劈開面に於ける微粒の外に、これよりも可成り大きな粒子(σ と思われる)が若干縞

維状に點綴している事、焼入温度が高く且焼戻温度が特に高く900°Cにもなると粒内析出物が凝集するの房状の粒子の集合體が見られる以外は概して16-25-6系と同様である。35-25-6系では互に境界が不規則なる2相より成り、1相には粒状或は針状の析出物が多いが、他相には殆ど析出物が認められない。これらの相の決定は次項で述べる(後掲寫眞第2参照)

3) 顯微硬度による考察

各結晶粒の間の、又同一結晶粒でも粒内と粒界、或は析出物のある劈開面の部分の硬度差を顯微硬度計によつて測定出來たのでその數例を次に述べる(硬度數は補正)寫眞第2は壓痕の一例を示す。



No.12, 1200°C×3hr, 900°C×3hr ×400(2/3 縮寫)
寫眞第2 顯微硬度壓痕

(i) 結晶粒による硬度差

(a) No.9, Cr 16, Ni 25%, 1200°C 空冷 700°C 戻, HRB 約 75. 結晶粒により 141, 56, 96, 124, 128, 103 の様に約 100 程度の差がある。(b) No.13, Cr 16, Ni 25, N 0.2%, 1200°C 空冷 700°C 戻, HRB 約 85 結晶粒により 175, 182, 191, 213, 216, 152 の様に約 60 程度の差がある。

(ii) 結晶粒内、粒界、劈開面の硬度差

(a) No.9, 1200°C 空冷 700°C 戻, HRB 約 75. 粒内 120 粒界 138 劈開面上 133 で、粒界の方が約 20 高い。更に他の場合では約 50 高い例もあつた。(b) No.14, Cr 16, Ni 25, Mo 6, N 0.2%, 1200°C 空冷 700°C 戻, HRB 約 91. 或る結晶粒については粒内 137 粒界 150 劈開面上 154 であるが、この結晶粒に相隣れる結晶粒の粒内は 160 ある故に、その粒に關してはこの粒界は硬度が僅かに低い事となる。(c) No.15, Cr 25, Ni 25, Mo 6, N 0.2%, 1200°C 空冷 900°C 戻, HRB 約 96. 同一粒内で析出物なき所 244 析出物多き所 284 で約 40 の差がある。

(iii) 窒化物等の微粒の集合による硬度差

(a) No.13, 1000°C 空冷 700°C 戻, HRB 約 90, 窒化物微粒の集合の全然出ていない所 145, それに少しかゝつた所 161, 殆ど全部それにかゝつた所 197. これによれば約 50 の硬度差がある。(b) No.14, 1000°C 空

冷 700°C 戻, HRB 約 96. 約 20 の硬度差があり (a) よりは少ない。

(iv) 相の異なる結晶粒の硬度差

No.12, Cr 35, Ni 25, Mo 6%, 1200°C 空冷 900°C 戻, HRC 約 47. 写真第 2 に示す如く各相の硬度は, 析出物の見えない白い地の相 507, 析出物の多い相 287, 333, 兩相の境界 350, 白き地の相に相当かゝっている所 440. 平衡状態図によればこの成分では 1200°C に於ては $\alpha + \gamma$, 900°C に焼戻すれば α 中には硬くて脆い σ が多量に又 γ 中には炭化物や窒化物が析出する等である. 所で析出物の見えない白い地の相は硬度が著しく高い故にこの相が $\sigma(+\alpha)$ で析出物の多い相が γ と考えられる.

4) 電子顕微鏡的考察

光學顕微鏡試料の表面に塗布した半重合體 (メチルメタクリルモノマー + 2% 過酸化ベンゾイル + 1% デメチルアニリン) (厚さ約 0.3~0.5mm) が乾燥後その裏打板 (セルロイド) と共に剝離した場合, 半重合體表面に於ける試料面の第 1 回轉寫組織 (凹凸) を先づ観察する必要がある. 然しかゝる有機物の表面の凹凸は透過顯微鏡によつては勿論見えず, 金屬用光學反射顯微鏡によつても一般に見る事は出来ないが, 反射鏡を廻轉して適當なる暗視野としピントを適當に調節する事によつて見得る事が分つた. 然し撮影装置の反射鏡が固定されている爲にこれを寫眞に撮影する事が出来ない. そこで色々試験した結果, 裏打板背面に光を餘り強く反射しないし又完全に吸収してしまわない様なもの例えばゴム粘土を張りつけ, 絞りを出来るだけ絞り又倍率も小さくしてピントを調節すれば半重合體表面の顯微鏡像を寫す事が出来る. かくして苦心して撮影したものゝ一例を寫眞第 3 に示す. これを光學顯微鏡寫眞と比較すると若干違つた感



A = No. 4, 1000°C × 3hr 空冷 × 50 (3/5 縮寫)

B = No. 1, 1200°C × 3hr 空冷

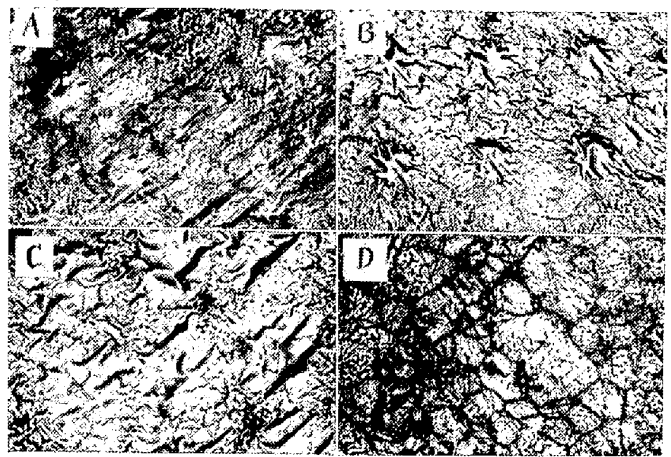
C = No. 4, 1200°C × 3hr 空冷, 800°C × 3hr 空冷

寫眞第 3 半重合體表面の顯微鏡像

じを受ける所もあるが, 一般に驚く程精密忠實に試料の顯微鏡組織を半重合體表面に轉寫している. 特に試料 No. 3, 4 の如き N 高き試料の窒化物等の微粒の集合やオ

ーステナイト結晶粒内の微細線條組織はこの寫眞には餘り判然と寫つていないが, 實際に顯微鏡で觀察すると實によく轉寫されている. 尙半重合體による轉寫を 2 回繰返した結果によれば, 粒界, 壁開面を現わす場所は第 1, 2 回で殆ど差がないが, 粒内等の微細なる析出物が若干第 1 回目のメタクリルに附着して取去られる事がある爲か第 2 回の方が少しうすい様に思われた.

次に Cr shadow (約 45°) 後の Al 蒸着膜 (約 200~250Å) を Cu screen (打抜き板, 約 300mesh) に張つて Cap をはめた Replica の表面を光學反射顯微鏡で見た一例を寫眞第 4 に示す. これで見ると十分注意して



A = No. 4, 1000°C × 3hr 空冷, × 100 (縮寫 3/5)

B = No. 1, 1200°C × 3hr 空冷

C = No. 4, 1200°C × 3hr 空冷

D = No. 4, 1200°C × 3hr 空冷, 800°C × 3hr 空冷

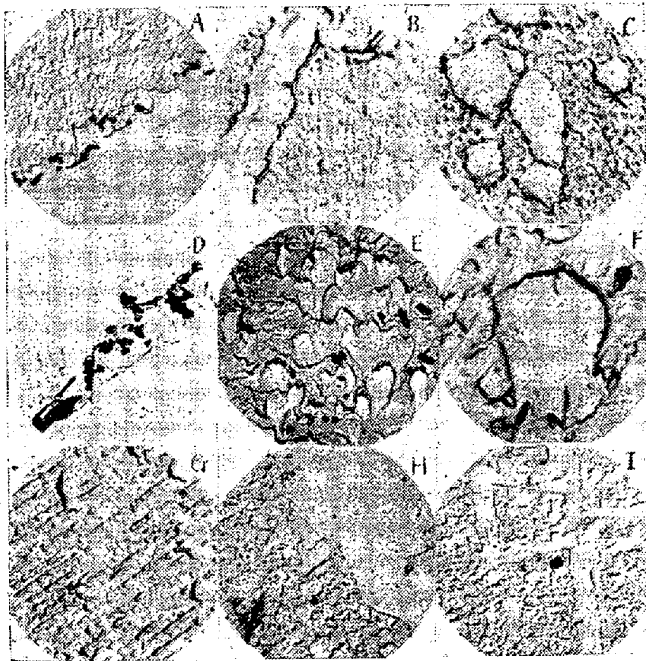
寫眞第 4 Replica-Al 蒸着膜表面の顯微鏡像

行つたのであるが膜には甚だ皺が多く, 特に電子線の通る screen の目に張られる所は餘りに膜がたるんで皺が多いので一驚を喫した. これでも果して正確なる組織を見得るのかと疑はしめる程である. 然し色々試験した結果ではこの程度に膜に皺が出来ていても高倍率の電子顯微鏡に於ては餘り差支へのない事が判つた. 尙金屬の電子顯微鏡的考察に於てかゝる Al 蒸着膜を顯微鏡で觀察検討したのは本邦文献には見ないので詳細は別に發表の豫定である. 何れにしても Al 蒸着膜への第 2 回轉寫に於て前記窒化物微粒の集合や粒内微細線條組織は正確に寫されているが, 觀察場所は非常に局限される事を知る.

扱てこの様にして各試料の Replica を多数作り, 10,000 倍迄の倍率 (寫眞は 7,500 倍) で電子顯微鏡組織を觀察した結果, 單に光學顯微鏡組織を擴大したと思はれるのみのものであるが新しく微細組織を認め得たものもあるので, これらを次に要約する.

(i) 各オーステナイト結晶粒の差異

各結晶粒は結晶方向が異なるがこれを電子顯微鏡で見る



写真第5 電子顕微鏡組織 $\times 7,500$ (縮寫 1/2)

と、写真第5 (A) に示す如く表面の平滑程度の差となつて現われている、即ち 7,500 倍で見ても殆ど表面に凹凸の認められない結晶と最大 4,000Å の表面凹凸を示す結晶粒がある。

(ii) 結晶粒界及劈開面

各粒界を電子顕微鏡で見ると、写真第5 (B) に示す如く、(a) 単に相隣れる兩結晶表面の平滑程度の差のみ。(b) 上記平滑程度の差のある境界に異相粒が點綴している。(c) 粒界が或る幅を持つた帯状をなして居り(写真第5 (B)) その附近に異相粒が存在する。この帯は數個の粒の連続である事もあり(写真第5 (C)) 存在する異相粒は概して著しく偏析している場合が多い。帯状の粒界は広いものは 700,000Å 程度から細いものは 4,000Å 程度迄ある。又劈開面も概して粒界の様になつて居り電子顕微鏡で高倍率で見た場合には粒界と劈開面との區別はつけ難い場合が多い。尙写真第5 (D) に示す如く劈開面又は粒界に白色粒子の外に板状又は不規則な形の黒色粒状に見える結晶が偏析して存在する事が多く、始めこれはアセトンによる洗滌不十分の爲にメタクリルが残存したものかと思つたが、メタクリルならば非常にぼやけて見える故にそうとは思えない。又炭化物は析出状況より判断して白く見える粒と考えられるので、黒い粒はその他の析出物即ち窒化物かと思はれるが、N量を増してもこれが多くなるとは限らず、又半重合體による轉寫を2回行つたものでは少しくこれが少い様であるので、かゝる黒い粒子は Pseudo-replica ではないかと思はれる。

(iii) 炭化物或は窒化物の集合と粒内基地への析出物
炭化物或は窒化物の集合を電子顕微鏡で見ると、写真第5 (E) に示す如く形状は球状に近いものも多いが相當不規則な形をして居りその大きさは 7,000~20,000Å 程度である。Nが多くなると、又 Mo が添加されると粒は一般に大きくなる様である。

J. Radavich⁴⁾ は 0.02% C, 0.035~0.05% N の鐵の 16,400 倍の電子顕微鏡寫眞によつて、 α -Fe 中に析出した Fe_3C と推定される炭化物は約 500Å の球状をなし窒化物は板状をしている事を報告している。然し本實驗に於ては Nのみを増加した場合及びこれに Mo を添加した場合の電子顕微鏡組織に於ける粒を比較すると、形状による炭化物及窒化物の差異は判然としなが Mo を添加したものでは丸い粒が多い様にも思はれる。

これらの試料を 1200°C より焼入したものは電子顕微鏡で見ても粒内粒界共に微粒子の残存は全然認められない。次にこれを 800°C に焼戻したものは、粒界等には写真第5 (F) に見られる様な大きな析出物 (45,000Å 程度) が出る一方、写真第5 (G) に示す如く、光學顯微鏡にて見られた粒内の微細線條組織は丁度粒界或は劈開面と同様に幅約 5,000Å 程度の帶状又はこの程度の粒の連続であるが、かゝる線の間更に 500~1,400Å の超微粒の連続又は平行線條が見られる。これは N約 0.08% 程度迄は殆ど認められないが 0.12% では可成り現われ 0.22% になると多い。これは従來の光學顯微鏡によつては認められなかつた所であつて、N或は Mo の添加による高温匍匐抵抗の増大は前述の光學顯微鏡的線條析出物の外に更にその間に超微細電子顯微鏡的線條析出物が現われる事も與つている事が判つた。然し最初 7,000~20,000Å の窒化物や炭化物の集合が完全に(電子顕微鏡で見ても認められない程度に) オーステナイト中に固溶した後上記の様析出して來る事は興味ある事柄であつて、その析出機構は結晶の Slip によると思はれる。

(iv) 相の異なる結晶粒

No. 12 に關する前掲写真第2を電子顯微鏡で見ると写真第5 (H) に示す如く σ の析出している α 相と考えられる所は電子顯微鏡的にも何らの析出物らしきものは認められず單一なる平滑なる表面をしているので、 σ と α との區別が認められない。或は殆ど全部が σ かも知れない。而して析出物多き γ 相は写真第5 (I) に示す如く表面凹凸が甚だしく板状析出物は窒化物系化合物と考えられる。

V. 綜 括

以上述べた所を綜括すれば次の通りである。

1) Cr 16-Ni 25 及 Cr 16-Ni 25-Mo 6% の兩系で N を添加しないものと約 0.08, 0.12, 0.22% N を添加したものの合計 8 種, 更に Cr を 25, 35% に増したものに N を添加しないものと約 0.2% 添加したものの合計 8 種の試料につき, 1000~1200°C に於ける溶體化處理の後, 約 900°C 迄の各温度に於て時効處理を行つたものの硬度, 光學顯微鏡組織, 顯微硬度及電子顯微鏡組織を調べて, 主として N の影響と同時に Mo, Cr の影響を研究した。

2) 各熱處理後の硬度は, 温度同一ならば概して N 量多い程硬度は高いが殆ど差がない場合もある。各種時効時間及時効温度による硬度變化並にこれに及ぼす溶體化處理温度の影響を析出物微粒の凝集及 r に對する C, N の固溶飽和曲線を推定して説明した。尙 Mo の添加は N の添加と同様な効果を硬度變化上に現わし, Cr が増加して硬度が高くなつたものでは N の影響は少くなる。

3) これら試料の各種熱處理後の光學顯微鏡組織を調査した所焼入温度約 1000°C では N 約 0.12% になると鍛延方向に窒化物微粒の集合の縞狀組織が認められ, N が 0.22% になるとこれが多くなると共に微粒が少しく大きくなる。微粒の集合は 1200°C で完全に固溶するが 800°C で焼戻した場合 N が増すと粒界, 劈開面上の析出が多くなると共に粒内基地全面に Neumann line 様微細線條組織が多く現われて来る。Mo を添加した場合も同様に現われる。

4) 顯微硬度を測定した結果によれば, この鋼では各結晶粒による硬度差は豫想以上に大きく最大約 100 の差がある。又粒内と粒界との間の差, 析出微粒の集合のある所とない所との差も概略 20~50 ある。35-25-6 系では, この顯微硬度によつて, $\alpha+\sigma$ 相と r 相との區別が推定された。

5) これら多數の試料につき光學顯微鏡組織と電子顯微鏡像との関連性を検討し乍ら電子顯微鏡的考察を行つた。即ち半重合體表面の第 I 回轉寫像を撮影した結果を光學顯微鏡寫眞と對照すると, N 多い場合の微粒の集合, 粒内に析出する微細線條組織も精密忠實に轉寫されていた。更に Al 蒸着膜を Cu-screen に張つて Cap をはめた Replica 表面の顯微鏡寫眞によると膜には著

しく皺がよつて居り, 特に Screen の目の所は驚く程たるんでいたが微細電子顯微鏡組織を見る爲にはこれでも差支のない事が判つた, 蓋しかゝる検討は我が國文獻に見ない所である。

次に多數の Replica の電子顯微鏡寫眞を撮影した結果によると, 各結晶粒によつて表面の凹凸の程度の差が著しく, 粒界, 劈開面は電子顯微鏡的に見ると色々の場合があり, 炭北物窒化物の差を形狀によつて電子顯微鏡的に識別する事は困難であるが, Mo 又は N を多く添加した焼入温度低き試料に現われる微粒の集合をなす 7,000~20,000Å の窒化物粒等は 1200°C で完全に固溶する。これを 800°C に焼戻した場合には粒界等に 45,000Å 程度の大きな粒となつて析出する外, 粒内一面に光學顯微鏡でも認められる所の微細線條組織即ち幅約 5,000Å 程度の帶狀又は粒の連続である線の間, 更に 500~1,400Å 程度の超微粒の連続又は平行線條が認められる。これは今回の電子顯微鏡的考察によつて発見された所であつて Timken 16-25-6 耐熱鋼が Mo 及 N の添加によつて高温匍匐抵抗が大きいのはかゝる超微粒の連続が與つて力ありと考えられる。

最後に本研究の發表を許可されたる大河原社長, 種々御指導を賜りし玉置研究部長, 村上武次郎先生, 顯微硬度測定にて御世話になりました東工大横山教授に厚く御禮申し上げます。又電子顯微鏡的研究はすべて日本電子光學研究所の全面的御協力によつてなされたものであつて, 同所の小宮山取締役, 伊藤, 藤本, 鈴木の諸氏を始め各位の心からなる御親切なる御援助には全く感謝の外なく, こゝにその御厚意に深く感謝の意を表する次第である。尙試料の調製につき森脇, 澤氏の御援助を謝し, 各種實驗を熱心に遂行した松本, 中島, 佐藤の諸君の勞を多とする。(昭和 27 年 7 月寄稿)

文 献

- 1) 出口: 鐵と鋼, 38 (昭 27), 95, 133.
- 2) 小野, 小川: 日本鐵鋼協會第 43 回 (昭 27-4) 講演大會講演.
- 3) W. Köster, Arch. Eisenhüttenw., 2 (1928/29) 503.
- V. G. Paranipe, M. Cohen, M. B. Bener, C. F. Flove, J. Metals, (1950), Feb., 261.
- 4) J. Appl. Phys., 22 (1951), 367.