

(108) 20% Cr-Fe 合金の窒素吸収に およぼす C 量の影響

(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—Ⅳ)

The Effect of C Content on the Nitrogen
Absorption of 20% Cr-Fe Alloys

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

O. Miyakawa, et alius.

東京工業大学 工博 岡本正三
東京都立大学 工O宮川大海

I. 緒 言

高 Cr-Fe 合金を熔融状態または固体状態でも非常に高温におくときは、大気中でもかなりよく窒素を吸収することが知られている。この報告はオーステナイト生成の元素であり、同時にまた高温強度を付与する元素である窒素を、合金表面から吸収させることによつて利用せんとすることの基礎的研究であつて、まず 20% Cr-Fe 合金を窒素雰囲気中で加熱して表面より窒素を吸収させ、そのフェライト組織がオーステナイト化する状態や、そのオーステナイトの熱処理挙動などを素材の C 濃度との関係において検討したものである。

II. 実験方法

原料金属として国産電解鉄、純度 99.4% の英国製テルミット Cr、加炭材としてのフェロカーボン (3.96% C, 0.13% Si, 0.014% Mn, 0.003% P, 0.020% S) を使用し、また脱酸剤として Mn および Si をそれぞれ 0.2% 加え、Cr 20% で C をそれぞれ 0%, 0.1%, 0.2% とした 3 種の合金をタンマン炉、アルミナ坩堝中で急速熔解しシェル型に鑄込んだものを試料とした。各試料の記号をそれぞれ C-0, C-1 および C-2 とする。これら鑄造試料は 1000°C で圧延し、1050°C で焼鈍後炉冷し、表面をエメリーペーパーで 02 まで研磨して N 雰囲気中 1250°C に 4~6 時間加熱した。N 中に存在する微量な酸素および水分は合金を酸化し易く、これによつて窒素吸収量がかなり相違するので、使用する N は金属 Na を用いて十分に脱酸素および脱湿を行い、極めて高純度の N 雰囲気中で窒素吸収を行つた。窒素吸収後検鏡、熱膨脹測定、硬度測定などによつて窒素吸収層を組織的にしらべた。

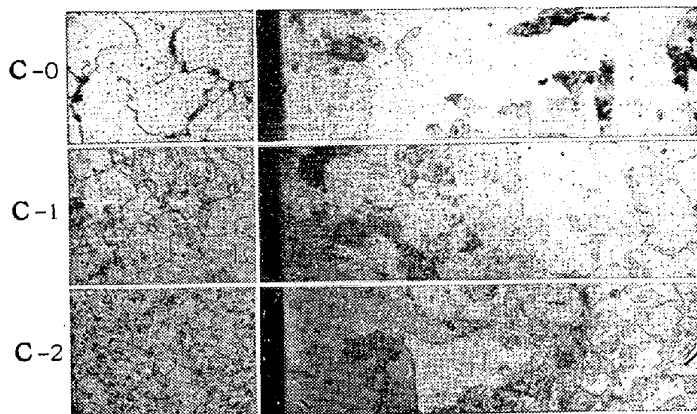


Photo. 1 Microstructures of 20% Cr-Fe alloys.
×50(1/2)

Left: Heated at 1050°C for 1h and
furnace-cooled.

Right: Nitrogen absorbed at 1250°C for 6h and
furnace-cooled.

III. 結果とその考察

1. 窒素吸収による顕微鏡組織の変化

Photo. 1 は各試料の窒素吸収前および窒素吸収後の顕微鏡組織で、この検鏡試料および後述の焼戻、サブゼロ処理を行つた試料は 11×11 mm の鑄造試料を 1000°C で断面減少率 47% の圧延をほどこし、1050°C に 1 時間焼鈍後炉冷したものである。窒素吸収前 C-0 はほとんどフェライト単相であるが、C-1 および C-2 にはフェライト粒界に炭化物のあつまりがみられる。また C 濃度の高いほど結晶粒は微細になる。これらの試料を 1250°C に 6 時間 N 雰囲気中で加熱後炉冷して検鏡すると、各試料とも窒素吸収の温度で周辺部はオーステナイト単相であつたことをしめす組織となり、さらに内部へ入るとフェライトと元オーステナイトであつた組織成分との混合組織となり、C はオーステナイト中に入つて炭化物としての微粒は認められなくなる。またこれら元オーステナイト相であつた部分は、写真のごとく、その分解様式が二つ以上あることを知る。この周辺部の元単一オーステナイト相であつた部分の深さは C-0 では約 0.5 mm であるが、この深さは C 濃度のますにつれてかなり急激に増加し、C-1 では約 0.9 mm, C-2 では約 1.2 mm となる。また内部フェライト粒界にみられる元オーステナイトであつた部分も C 濃度とともにその量をます。なお、フェライトの一部にはオーステナイトから初析出したものがあると思われるが、 δ フェライトと α フェライトとは炉冷試料では識別できない。Photo. 1 にはそれぞれ試料表面から約 1.8 mm の深さまでの組織しかしめしていないが、このフェライトと元オーステナイトであつた部分との混合組織は 8×8 mm 程度の試料の中心部までほ

とんど一様で、表面の元単一オーステナイトであつた部分より内へ入ると、10 kg の荷重によるヴィツカース硬度は深さによつてほとんどかわらない。Nの拡散は試料の中心部までおこなわれたことがわかるが、この程度の窒素吸収処理では C-2 でも試料中心部のフェライト相を消すにはいたらないことを知つた。

2. 窒素吸収不均一材の熱膨脹測定

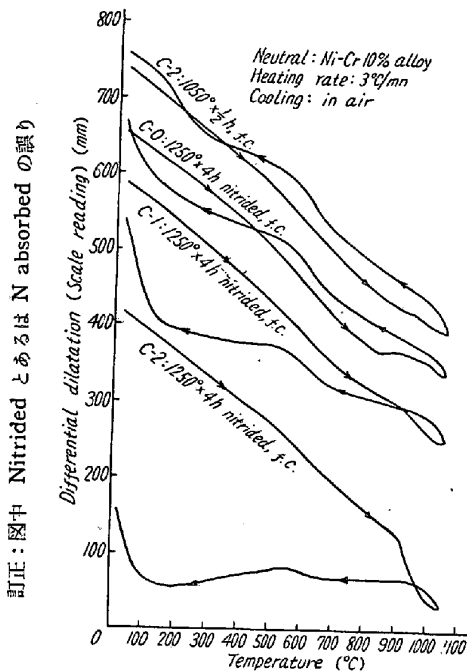


Fig. 1. Differential dilatation curves of 20% Cr-Fe alloys.

Fig. 1 は Ni-Cr10%合金を中性体とした窒素吸収不均一材の差膨脹曲線で窒素吸収前のものは C-2 についてのみ図示した。これらの熱膨脹測定試料は 6×5 mm の鍛造試料を 1000°C で断面減少率 17% の圧延をほどこし、1050°C に 30 分間焼鈍後炉冷したもの、およびこれらを 1250°C に 4 時間 N 雰囲気中で加熱後炉冷したものである。いずれの場合も加熱曲線が右下にかたむくのは中性体の膨脹係数が試料のそれよりはるかに大きいためであり、また加熱途中 500°C 付近からわづかに膨脹の停滞がみられるのは析出、粒化にもとづくものと推定される。窒素吸収をおこなわない場合、C-2 では 950°C 付近でオーステナイトの生成をしめすわずかの変化がみられるが、この変化は C 濃度が低下すると一層少なくなる。また空冷時の膨脹曲線はオーステナイトの二段変態のおこつたことをしめすが、この変態も C 濃度の低下とともに小となる。1250°C で 4 時間の窒素吸収をおこなうと、たとえば C-2 では 900°C 付近からオーステナイトの生成をしめす急激な収縮がはじまり、1050°C 付近でこの収縮はおわる。またこの収縮量は C-1、C-0 では次第に

少なくなつていくが、これは C 濃度の低いほど窒素吸収量少なく、したがつて加熱時のオーステナイト化が少ないためである。ただ C-0 において 850°C 付近からあらわれるかなり急激な膨脹（この傾向は C-1 でも若干認められる）の原因についてはさらに検討を要する。空冷時の二段変態の内、膨脹をともなう第一段変態は C 濃度の低いものほど、したがつてこの場合窒素吸収の程度の少ないものほど大であり、またマルテンサイト変態である第二段変態は C 濃度の高いものほど、したがつて窒素吸収の程度の多いものほど大となる。

3. 窒素吸収層の焼戻による組織および硬度変化

窒素吸収試料を 1100°C に 20 分間保持して油冷すると、C-0 では周辺の単一オーステナイト層は表面部を除いてマルテンサイト化がすすむ。内部フェライト粒界のオーステナイト相はフェライトと平衡関係にあるので、その組織的变化、硬度などは同じくフェライトと平衡関係にある単一オーステナイト層の最深部とほとんど変わらない。試料の C 濃度が増加すると残留オーステナイト量は増加し、C-1 の単一オーステナイト層は最深部を除いてほとんどオーステナイトのまま残り、C-2 ではさらにこの傾向が強い。これらの焼戻試料を 400°C より 50°C おきに 30 分間の焼戻をおこない空冷すると、まず窒素吸収層のマルテンサイトが 450°C 付近よりかなりいちぢるしい析出硬化をしめし、後次第に軟化し、残留オーステナイトは 600°C 付近で粒界からトルースタイト的分解をおこし、650°C では完全に分解して次第に硬度は下る。

4. 窒素吸収層のサブゼロ処理にたいする挙動

窒素吸収試料を 1100°C で油焼入直後液体空気中に 30 分間浸漬してサブゼロ処理をおこなうと、C-0 の単一オーステナイト層はほとんど一様に硬化し、焼入による残留オーステナイトはまったくマルテンサイト化したことが認められるが、C-1 では表面にややオーステナイトが残留し、さらに C-2 では表面にほとんど完全にオーステナイトが残る。これより窒素吸収層のサブゼロ処理にたいする感受性は、焼入状態でほとんど同様にオーステナイトである C-1 および C-2 を比較するに、表面に近いほどまた C 濃度の高いほど小さいことがわかる。C-0 では焼入による残留オーステナイト量が表面から内部へ入るにつれていちぢるしく減少するので、このような比較はできない。さらに焼入後試料を 30 分間、30 時間、11日間常温に放置してサブゼロ処理をおこなつた結果、常温放置による窒素吸収層のオーステナイト安定化は、C-1 および C-2 を比較するに、C 濃度の高いほどま

た表面に近いほどいちじるしいことを知った。

IV. 結 言

20%Cr-Fe 合金の窒素吸収によるオーステナイト化の状態や、そのオーステナイトの熱処理挙動などを素材の C 濃度との関係において検討しつぎの結論を得た。

1. 20%Cr-Fe 合金を N 雰囲気中で 1250°C に 6 時間加熱すると試料表面からある深さまで均一なオーステナイトとなり、内部はフェライトとオーステナイトの混合組織となる。この周辺のオーステナイト層の深さおよび内部オーステナイト相の量は C 濃度の高いほど増加する。

2. これらのオーステナイト相は窒素吸収温度からの炉冷によつて分解するが、そのフェライトからオーステナイトへの加熱変態は 900°C 付近からはじまり 1050°C 付近でおわる。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 C 濃度の低いもの、したがつて窒素吸収の程度の少ないものほど大であり、また第二段変態は C 濃度の高いもの、したがつて窒素吸収の程度の多いものほど大となる。

3. 焼入によつて残留した窒素吸収層中のオーステナイトは 600°C 30 分間の焼戻によつて粒界より分解しはじめ、650°C では完全に分解する。

4. 焼入された窒素吸収層中の残留オーステナイトのサブゼロ処理にたいする感受性は素材 C 濃度の高いほど、また試料表面に近いほど小さく、焼入後常温放置による残留オーステナイトの安定化は C 濃度の高いほど、また表面に近いほどいちじるしい。

(109) クリープ破断強さにおよぼす熱処理の影響

(12%Cr 耐熱鋼の研究—X)

Effect of Heat Treatments on Creep Rupture Strength

(Studies on 12 percent chromium heat resisting steels—X)

T. Fujita, et alius.

東京大学工学部

故 工博 芥川 武・工藤 利夫

I. 緒 言

B および N を複合添加した 12%Cr 耐熱鋼の 600°~650°C の 100~10000 h のクリープ破断強さについては、すでに第 7~9 報で述べた。これらは一定の熱処理をお

こなつたものについて、クリープ破断強さをもとめたが本報は焼入温度、焼入温度における保持時間、焼戻温度などを変化して、これらが 650°C のクリープ破断強さにどのような影響があるかを調べた。

II. 試 料

試料の化学組成は Table 1 にしめす。これらは高周波電気炉で 25~30 kg 熔解し、24~25 mm の角棒に鍛造した。

Table 1. Chemical compositions of specimens tested.

Steel No.	C	Si	Mn	Cr	Mo	V	Nb	W	N*	B*
S 1	0.20	0.32	1.16	11.61	0.95	0.20	0.24	—	0.03	0.03
S 2	0.16	0.27	0.31	11.88	0.92	0.22	0.22	—	0.03	0.03
S 3	0.17	0.27	0.31	11.98	0.70	0.17	0.15	0.34	0.03	0.03
S 4	0.16	0.23	0.40	12.06	0.66	0.24	—	0.11	0.03	0.03

* Additional amount.

S1, S2 は大体同じ成分であるが S2 は S1 より C, Mn が低くなつてゐる。S3 は S2 に W を 0.34% 添加した以外は S2 とほとんどかわらない。S4 は S2 の Nb 0.22% のかわりに W 0.11% を添加したものである。

これらの試料には、12%Cr 耐熱鋼に適当量と考えられる B および N を 0.03% 複合添加している。

III. 実 験 結 果

(1) 焼入温度および合金成分のクリープ破断強さにおよぼす影響。

S1~S4 の各試料につきのような熱処理をおこない、600°~650°C でクリープ破断試験をおこなつた。

熱処理 A ... 1150°C × 1/2 h → 油冷, 700°C × 1h → 空冷
熱処理 B ... 1250°C × 1/2 h → 油冷, 700°C × 1h → 空冷

この実験結果を Table 1 にしめす。これらの結果からつぎのことがわかる。

Table 2. Rupture strength of specimens.

Steel No.	Heat treatment A (1150°C × 1/2 h → O. Q.) (700°C × 1 h → A. C.)			Heat treatment B (1250°C × 1/2 h → O. Q.) (700°C × 1 h → A. C.)		
	600°C		650°C		650°C	
	1000 h	100 h	1000 h	100 h	1000 h	
	kg/mm ²	kg/mm ²	kg/mm ²	kg/mm ²	kg/mm ²	
S 1	29	26	19	28	21	
S 2	30	29	19	32	24	
S 3	32	29	18	30	20	
S 4	21	18	13	21	15	