

する。これに対し 700°C 圧延試料は 700°C に 1,000 h 時効しても軟化ははなはだ少ない。とくに EN の常温および 700°C 各 20% 圧延試料は 700°C × 1,000 h 後も Hv 約 250 を示して他よりいちじるしく耐熱性のよいことが知られる。

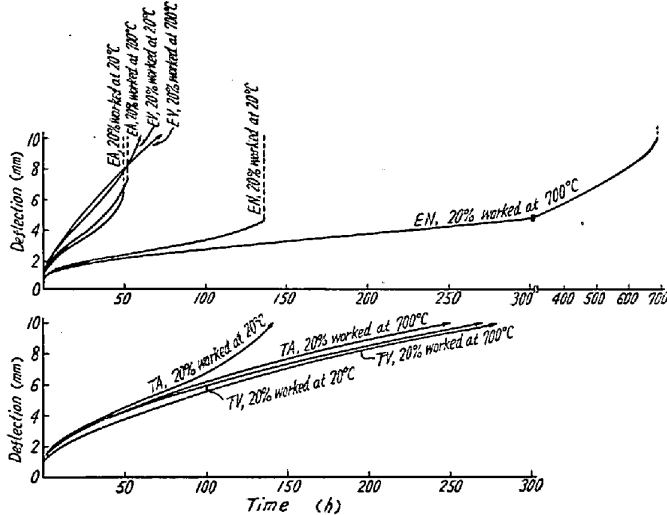


Fig. 2. Bending creep curves of cold-worked or hot-cold worked 316L type steels. (Testing temperature : 700°C, Testing load: 11kg)

6. 曲げクリープ特性: 各試料の常温および 700°C 各 20% 圧延材について 700°C, 荷重 11 kg で曲げクリープ試験をおこなった結果を Fig. 2 に示した。EN 700°C 熱冷加工試片は他に比していちじるしく強く、約 700 h 近い寿命を示して破断した。これに対し電解 Cr を使用した EV および EA はクリープ速度ははなはだ大で、いずれも約 50~70 h で破断ないしは 10 mm 以上の撓みを示して測定不能となつた。またテルミット Cr を原料として熔製したものは電解 Cr 使用材よりかなり強いが、全体を通じて熱冷加工材は冷間加工材に比して強く、また熔解雰囲気の影響としては大気中、真空中、窒素中の順にクリープ特性は向上する。

#### IV. 結 言

これらの結果から 17% Cr-12% Ni-2% Mo の 316 L 型鋼を約 2 気圧の窒素雰囲気中で熔製して約 0.2% の N を含有せしめると、同種鋼の大気中熔解材および真空熔解材にくらべて常に硬度が高く、高温加熱による軟化も遅く、また曲げクリープ特性がいちじるしく向上することが結論される。これは N が固溶してオーステナイト自身の強度を上げるとともに、高温においてはこれが窒化物として微細に析出して一層耐熱性の改善に寄与するものと考えられる。

大気中熔解材と真空熔解材の抗クリープ性の比較では後者がやや前者よりすぐれるが真空熔解材は冷間圧延試

料の 700°C 時効による軟化がかなり早い。またこの両者とも原料 Cr の曲げクリープ特性におよぼす影響がかなりいちじるしく、やや純度の低いと思われるテルミット Cr 使用材の方がすぐれた抗クリープ特性を示した。

### (97) 20%Cr-Fe 合金の窒素吸収におよぼす N 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—VI)

The Effect of N Content on the Nitrogen Absorption of 20% Cr-Fe Alloys. (On the function of nitrogen as an alloying element in heat-resisting materials—VI)

Omi Miyakawa, et alius.

東京工業大学 工博 岡本正三  
東京都立大学 工〇宮川大海

#### I. 緒 言

第 4 報において 20% Cr-Fe 合金をきわめて高純度の N 雰囲気中で加熱した場合、素材の C 量の増加は N 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を C 量との関係において検討した。

本報は同じく 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、または不純物程度の少量の C と同時に添加して N 雰囲気中で加熱し、N 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 および C 量との関係において検討したものである。

#### II. 試 料

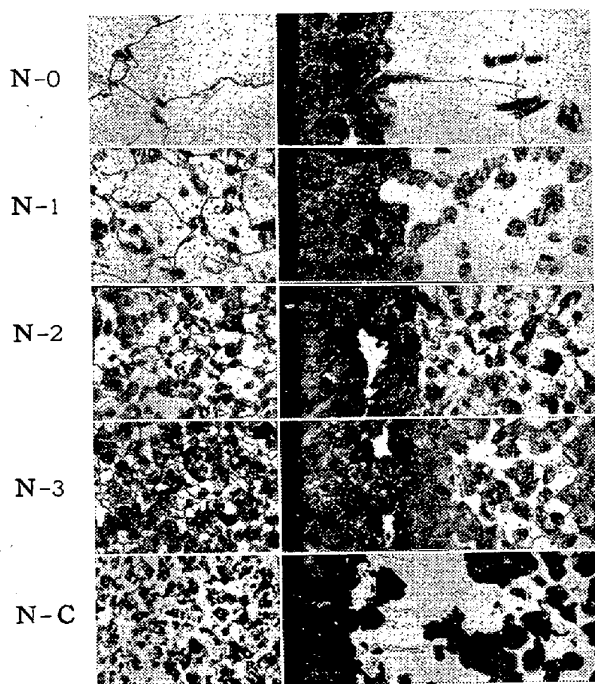
原料金属として高純度の国産電解鉄、純度 99.2% の英国製テルミット Cr を用い、N は英国製テルミット Cr を用いて研究室で調製した窒化クロムにより、また C は高純度のフェロカーボンによつて添加し、Cr 20% で N をそれぞれ 0%, 0.1%, 0.2%, 0.3% 加えた合金および本合金に大気中熔製で安全確実に合金化する最大の N 量は約 0.2% と考えられるので、0.2% N と 0.1% C とを同時に添加した合金を試料とした。これらの合金はいずれもタンマン炉で急速熔解して 6×5×100 mm のシェル型に鑄造し、1000°C で断面減少率 17% の圧延を施し、つぎに 1150°C で 1/2 h 加熱後炉冷して以下の実験に供した。これらの各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。

N吸収処理は 1250°C で 4h 行い、第4報にの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、熱膨脹測定、硬度測定などによって生成オーステナイト相を組織的にしらべた。

### III. 実験結果

#### 1. N吸収による顕微鏡組織の変化

Photo. 1 は N 吸収前後の各試料を 10% 蔘酸溶液を用いて電解腐蝕した場合の顕微鏡組織で、N吸収前N-0はほとんどフェライト単相であるが、N量が増すととも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。さらに N の増加とともに結晶粒の微細化の傾向が明らかで、また N-C は N-2 より細粒であることから C も N 同様結晶粒の成長を抑制することがわかる。



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.  $\times 50$  ( $\times 1/2$ )

これらの試料を 1250°C に 4h きわめて高純度の N 雰囲気中で加熱後炉冷すると、Photo. 1 のごとく、各試料とも N 吸収の温度で周辺部はもと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。これらもとオーステナイトであつた部分は、その分解様式が 2 種以上あり、ことに N-C の周辺部のもと単一オーステナイト相であつた部分は、電解によつ

て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。

この周辺部のもと単一オーステナイト相であつた部分の深さは、炉冷状態で N-0 では約 0.4mm であるが、N量の増加とともにわずかず増加する。これはN量が多い試料ほどN吸収前により多量のオーステナイト相がすでに存在するため、N吸収後の重量増加すなわちN吸収量は N-0 では単位表面積(1cm<sup>2</sup>)当り約 1.8mg であるが、N量が増加するにつれて次第に減少し、N-3では約 1.0mg となる。このことから熔解によつて加えられた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吸収処理によつてさらにNが外部から吸収されることを多少とも抑制するといえる。N-C では 0.1% のCが含まれるために、同じN量の N-2 に比べて単一オーステナイト相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は混在するもとオーステナイトであつた部分は、N-0~N-3 ではC添加の場合と異なり、N吸収によつてそれほどいちじるしい量的差異を生じないようである。ただしN-Cではもとオーステナイト相であつた部分でも炉冷によつて、腐蝕されにくい白い部分に変つているところが特に多く、この部分は写真の上ではフェライトと区別しにくいので、上記のごとき量的関係をPhoto. 1から結論するのは困難であるが検鏡の結果では、C添加の影響で内部のフェライト中のオーステナイトはN吸収によつて若干の増加がみとめられる。

#### 2. N吸収不均一材の熱膨脹測定

N吸収前および吸収後の各試料を 1050°C まで加熱冷却して示差膨脹を測定した結果の一例を Fig. 2 に示す。N吸収を行わない場合、N-0 では加熱途中 1000°C 付近でオーステナイトの生成をしめすきわめてわずかの収縮がみられるが、この収縮量は N-3 の加熱曲線からわかるようにN量の増すにつれて増加する。またここには示してないが、N-C ではこの収縮量は N-2 よりももちろん多く、N-3 よりさらにやや多い。

空冷を行なつた場合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、高温度で起る第一段変態はN量の高いほど小さく、低温度で起る第二段変態はN量の高いほど大きい。N-C の冷却曲線はN-3のそれとよく似ているが、第二段変態は N-3 よりやや小さい。

つぎに 1250°C で 4h の N 吸収を行うと、加熱時に 900°C よりやや高温から始まり 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

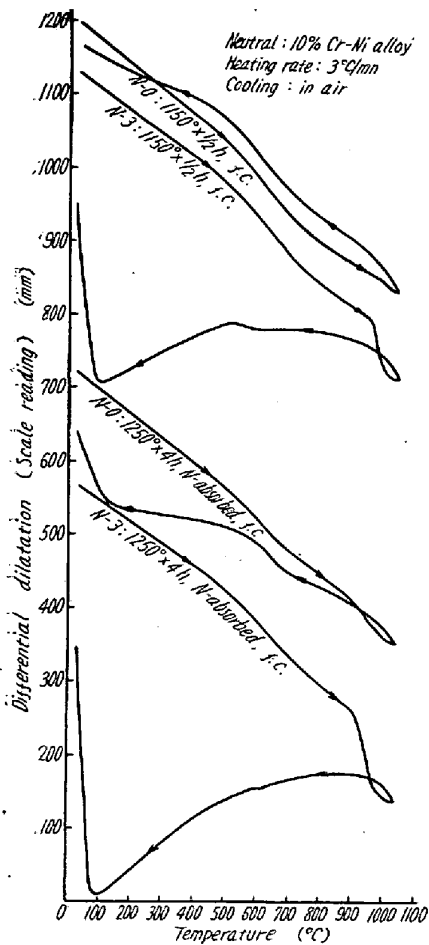


Fig. 1. Differential dilatation curves of 20% Cr-Fe alloys.

オーステナイトが残留して、HV 300 前後の硬度を示すが、試料表面から単一オーステナイト層の深さの半分程度入ったところでマルテンサイトが出はじめ、このマルテンサイト量はさらに内部へ入るにつれて次第に増加し、単一オーステナイト層の最深部は最も多量にマルテンサイトを含む結果、硬度は 450~500 程度に上る。

つぎに水冷によつて主としても単一オーステナイト相であつた部分に残留したオーステナイトの焼戻挙動をしらべるために、これらの焼入試料を常温より加熱して示差膨脹を測定すると、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しめす異常膨脹があらわれ、700°C をすぎるとこの膨脹は終る。

以上の焼入、焼戻に対する単一オーステナイト層の挙動は N-C でも他の試料とそれほど差異はみとめられない。すなわち N に加えて C を同時添加したための影響は特にみられない。

#### 4. 単一オーステナイト層のサブゼロ処理に対する挙動

N 吸収試料を 1200°C に 1/3 h 保持して水冷後直ち

れ N の吸収によつて大となり、また空冷時の二段変態のうち、第一段変態は各試料とも N 吸収によつて小となり、第二段変態は N 吸収によつて大となる。N-C では第一段変態は N-3 よりさらに小となりほとんど消失するにいたる。

#### 3. 単一オーステナイト下層の焼入および焼戻に対する挙動

N 吸収試料を 1200°C に 1/3 h 保持して水冷すると各試料とも単一オーステナイト層の表面に近い部分はほとんど完全にオ

に液体酸素中 1/2 h に浸漬してサブゼロ処理を行うと、N-0~N3 の各試料では、単一オーステナイト層中の焼入による残留オーステナイトは完全にマルテンサイト化するため、単一オーステナイト層の硬度は一様に 500 以上を示す。しかし N-C では表面に近いところにややオーステナイトを残留する傾向がみとめられる。

また各試料を水冷後サブゼロ処理を行う前に常温に 2 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をしらべると、N-0~N-3 ではこれが全くみとめられないが、N-C では表面に近い部分にやや安定化の傾向がみられる。

#### IV. 結 言

以上の研究結果を要約するとつぎのごとくなる。

(1) 20% Cr-Fe 合金に大気中熔製で安全に合金化しうる最大 N 量は約 0.2% である。

(2) N を添加せる 20% Cr-Fe 合金を N 雰囲気中で 1250°C に 4 h 加熱したときの N 吸収量は、C 添加のときと異なり、N 量の増すほど減少の傾向があるが、試料の表面にできる単一オーステナイト層の深さは N 量の高いほど増加する。また N と同時に添加された C は N の吸収を妨げないのみでなくいく分これを助ける。

(3) 20% Cr-Fe の熔融合金への N の添加およびそれらの合金の固態状態における N の吸収によつて、合金に生じたオーステナイトは炉冷によつて大部分フェライトに変るが、このフェライトのオーステナイトへの加熱変態はいずれも 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較すれば N 吸収によつて小となる。また第二段変態については第一段変態と全く逆のことがいえる。

さらに C の添加は示差膨脹曲線にそれほどいちじるしい変化をあたえないが、N 吸収を行なつた場合、0.3% を加えた合金にわずかに残る空冷時の第一段変態は 0.2% N と 0.1% C とを同時に加えたものではほとんどみられない。

(4) 焼入によつて主としても単一オーステナイトであつた部分に残留したオーステナイトは 600°C 以下ではかなり安定であるが、600°C 付近の焼戻によつて分解しはじめ、650~700°C では全く分解する。

(5) 焼入されたもと単一オーステナイトであつた部分に残留する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 N 量の如何を問わずきわめて大きく、C が同時に添加されるとやや小となる。

焼入後常温放置による残留オーステナイトの安定化は N のみの添加によつてはほとんど進まないが, C の添加はややこれを促進する。

## (98) 25% Cr-Fe 合金の窒素吸収に およぼす N 量および 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—Ⅶ)

### The Effect of N Content and C Content on the Nitrogen Absorption of 25% Cr-Fe Alloys.

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

*Omi Miyakawa, et alius.*

東京工業大学 工博 岡本正三  
東京都立大学 工〇宮川大海

#### I. 緒 言

第 4 報および第 6 報において 20% Cr-Fe 合金の N 吸収におよぼす C 量および N 量の影響について検討した。Cr-Fe 合金における Cr 量の増加は N の溶解度を高め, N の吸収に好都合であると思われ, したがつてまたこの N の吸収によつて合金のオーステナイト化も容易になると思われる。また反面 Cr はフェライト生成元素であるために Cr 量の増加によつて合金は高温におけるオーステナイト量を減ずることもあるであろう。また得られた鋼の変態挙動はどうであろうか。

本報ではこれらの点を明らかにする目的で, 25% Cr-Fe 合金に N および C をそれぞれ単独に, または同時に添加して, 高純度の N 雰囲気中で加熱し, N の吸収によつて合金がオーステナイト化する状況や, 生成オーステナイトの熱処理挙動などをしらべた。

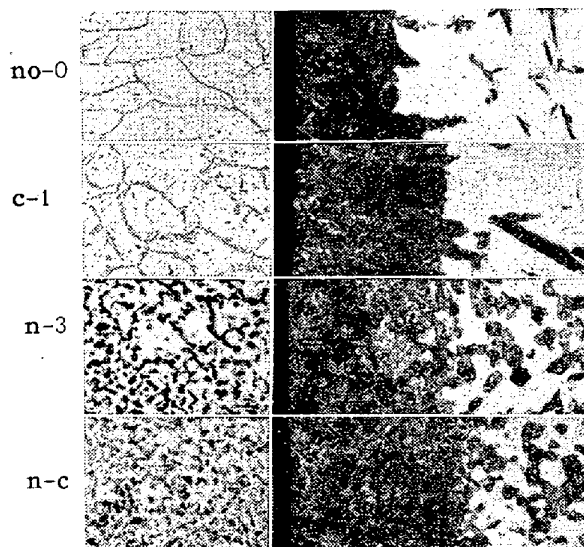
#### II. 試 料

第 6 報と全く同様な原料金属を用い, Cr 25% で C および N を加えない合金, C を 0.1% 加えた合金, また本合金に大気中熔製で安全確実に合金化しうる最大 N 量は約 0.3% と考えられるので, N を 0.3% 単独にあるいは 0.1% C と同時に加えた合金計 4 種のもを試料とした。各試料の記号をそれぞれ nc-0, c-1, n-3, n-c とする。試料の調製, N 吸収処理, およびその後の実験法などはすべて前報と同様であるのでここでは省略する。

#### III. 実 験 結 果

##### 1. N 吸収による顕微鏡組織の変化

Photo. 1 は N 吸収前後の各試料を 10% 蔞酸溶液を



Left: Heated at 1150°C for 1/2h and furnace cooled.  
Right: Nitrogen absorbed at 1250°C for 4h and  
furnace cooled. ×50 (×1/2)

Photo. 1. Microstructures of 25% Cr-Fe alloys.

用いて電解腐蝕した場合の顕微鏡組織で, 左側にしめした N 吸収前の nc-0, c-1 はほとんどフェライト単相であるが, c-1 では主として粒界に炭化物の集りがみとめられる。n-3, n-c ではともに元オーステナイト相であつた部分がみられるが, その量は n-c では 0.1% C の添加のため n-3 よりやや多いようである。また結晶粒は N を添加した n-3 および n-c ではいちじるしく微細化することがみとめられるが, C 添加の影響は nc-0 と c-1 また n-3 と n-c とを比べてみてもあまり顕著でないといえる。

これらの試料を 1250°C に 4 h きわめて高純度の N 雰囲気中で加熱後炉冷すると, 20% Cr-Fe 合金にけると同様に各試料とも N 吸収の温度で周辺部はもと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元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。20% Cr-Fe 合金の場合は, いずれの試料でも, これら元オーステナイトであつた部分はその分解様式に二種以上あり, 電解によつて黒く腐蝕されやすい部分の外に, 腐蝕されにくい白い部分が多少ともみとめられたが, 25% Cr-Fe 合金では, いずれの試料でも, 元オーステナイトであつた部分の分解様式の多様性はみとめられないようである。

この周辺部の元単一オーステナイトであつた部分の深さは, 同じく炉冷状態で, nc-0 ではこれと同様に N も C もともに加えない 20% Cr-Fe 合金の場合に比べてほとんど変わらず, 他の試料でも同量の N および C を添加した 20% Cr-Fe 合金に比べてそれぞれやや減少する程度であり, また内部のフェライト中に混在する元