

## (4) 電子顕微鏡

なお、エキストラクション・レプリカ電子線回折法による解析結果も、X線解析の結果とよく一致した。Photo. 1 ならびに Photo. 2 は、それぞれ 12%Cr-Ti 鋼および 12% Cr-Nb 鋼の焼入焼戻し試料から得たエキストラクション・レプリカ写真の例である。

## IV. 結 語

(1) 12% Cr-Ti 鋼および 12% Cr-Nb 鋼について、焼戻しにともなう炭化物の挙動を観察するために、電解分離法により炭化物を分離採取し、X線解析、化学分析の他、硬度、組織、電子顕微鏡組織等の一連の実験を行った。

(2) 12% Cr-Ti 鋼では、 $M_3C \rightarrow M_7C_3 \rightarrow M_{23}C_6$  変態の他に、TiC, TiN(Y-phase) が認められた。

(3) 12% Cr-Nb 鋼では、 $M_3C \rightarrow M_7C_3 \rightarrow M_{23}C_6$  変態の他に、NbC の存在が認められた。

(4) この鋼では、1, 150°C×30 分の溶体化処理は不十分であつて、TiC および NbC の炭化物は、完全には基地に溶け込んでいない。

(5) Ti および Nb の添加によつて、 $M_3C \rightarrow M_7C_3$  の変態時期は変わらないが、 $M_7C_3$  は 12% Cr 鋼ほど顕著には出ない。

(6) Ti および Nb の添加によつて、12% Cr 鋼よりも硬度は高くなるが、12% Cr-Nb 鋼では、とくにこれがいちじるしい。

## (77) 20% Cr-Fe 合金の窒素吸収におよぼす Mn 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—Ⅰ)

東京工業大学 工博 岡 本 正 三  
東京都立大学 工〇官 川 大 海

## Effect of Mn Content on Nitrogen Absorption of 20% Cr-Fe Alloys.

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

Masazō Okamoto, Omi Miyagawa.

## I. 緒 言

Cr を多量に含む鋼に対する合金元素としてのNの効果には注目すべきものがあるので、著者らはこれらの鋼をN雰囲気中で加熱し鋼の表面から多量のNを吸収させこれによつてその材質を改良せんとする研究を行なつて

いるが、すでに報告したように単純な高 Cr-Fe 合金ではN吸収によつてできたオーステナイト相は焼戻によつて比較的容易に分解してしまうため、今回は 20% Cr-Fe 合金に対してオーステナイトの安定化元素として Ni より安価でしかも Ni のごとくN吸収を阻げない Mn を最大 10% まで加え、これをきわめて純粋なN雰囲気中で加熱してNを吸収させ、合金がさらにオーステナイト化する状況、生成されたオーステナイトの熱処理挙動、クリープ特性に対するN吸収の効果などを素材の Mn 量との関係において検討した。

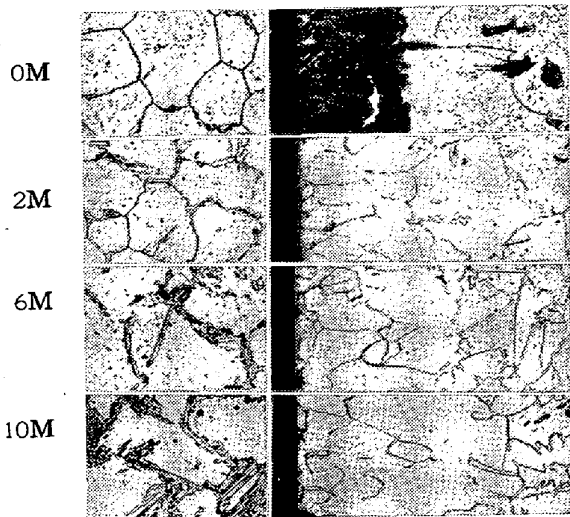
## II. 試料および実験法

原料金属としていずれも高純度の電解 Fe, 電解 Mn および英国製テルミット Cr を用い、Cr 20% で Mn を 0%, 2%, 4%, 6%, 8% および 10% とした 6 種の合金をアルミナ坩堝中でタンマン炉によつて急速熔解し、6×5×100 mm のシエル型に鑄込んで試料とした。各試料の記号をそれぞれ 0M, 2M, 4M, 6M, 8M および 10M とする。これら鑄造試料は 1000°C で断面減少率 17% の圧延を行い、1150°C に 1/2 h 真空中で加熱後炉冷して以下の実験に供した。N 吸収処理はきわめて純粋な N 雰囲気中で 1250°C で 4 h 行い、処理後の試料について検鏡、熱膨脹測定、硬度測定などによつて生成オーステナイト相を組織的に調べた。またクリープ特性を調べるためには曲げクリープ試験を行なつたが、それには断面 3×5 mm, 長さ約 85 mm の試片を 700°C に保つた炉中のスパン 70 mm の支点間に水平に支え、そのまま 20mn 保持し、まず初荷重 1 kg をスパンの中央に吊り 15mn 経過後所定の総荷重になるごとく荷重を加え、撓みと時間の関係を求めた。

## 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(左)およびN吸収後(右)の 0M, 2M, 6M および 10M の顕微鏡組織で、N 吸収前 0M はほとんどフェライト単相であるが、Mn 量の増加とともにフェライト粒界にもオーステナイトであつた部分(炉冷によつてほとんどそのまま残る)が次第に増加する。しかしながら Mn が 10% 添加されてもこのオーステナイト量は 20% 程度にすぎない。これらの試料を 1250°C で 4 h N を吸収させ炉冷して検鏡すると、いずれの試料もN吸収によつて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るが、2M~10M ではこの「単一オーステナイト相」は炉冷によつてもほとんどそのまま残る。これに対し 0M では写真のごとく炉冷によつて大部分分解し、しかもその分解様式に 2 種以



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. ×50 (1/2)

上あることが知られる。これら「単一オーステナイト層」の深さは Mn 量の増すほど増加する。また試料の単位表面積 (1 cm<sup>2</sup>) 当りの N 吸収量は Mn 量が 8% 程度以下では Mn 量の増すほど増加するが、Mn 10% の合金ではかえってわずかに減少する。

2. N 吸収不均一材の熱膨脹測定

Fig. 1 は N 吸収前および N 吸収後の 0M, 2M, 6M および 10M についての示差膨脹測定結果で、N 吸収前

加熱曲線がいずれも右下に傾くのは試料の熱膨脹係数が中性体である Ni-Cr 10% 合金のそれに比べてはるかに小さいためであるが、Mn 量の増すにつれてこの傾きが次第にゆるやかになるのはオーステナイト量の増加を示すものである。また 1050°C までの加熱曲線にはい

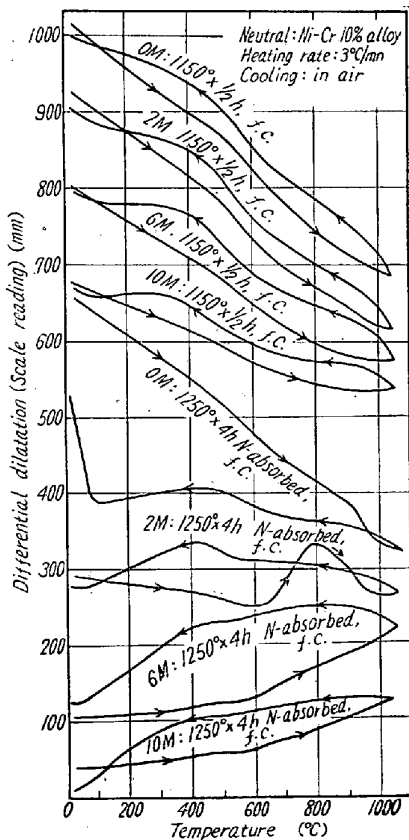


Fig. 1. Differential dilatation curves of 20% Cr-Fe alloys.

れも大した変化はないが、空冷時の冷却曲線から、0M を除いて、わずかながらオーステナイトの二段変態の起ったことが推測される。

つぎにこれらの試料を 1250°C で 4h N 吸収後炉冷したものの示差膨脹を測定すると、0M では前述のごとく N 吸収によつて生じたオーステナイト相は炉冷によつてすでに大部分分解しているの、その加熱曲線ははなはだしく右下に傾くが、Mn 量が増すとこのオーステナイト相は炉冷によつてほとんどそのまま残る結果、加熱曲線の傾きははるかに少くなり、6M~10M ではかえつて右上りに転ずる。0M の加熱曲線をみると 900°C 付近から炉冷によつてできたフェライトのオーステナイトへの変態を示す収縮があらわれる。また 2M では 600°C 付近から残留オーステナイトの分解を示す大きな異常膨脹がみられるが、この膨脹はさらに Mn 量が増すとほとんど消失する。空冷時の冷却曲線にみられる変態のうち 0M のマルテンサイト変態はとくに大きい。

3. 「単一オーステナイト層」の焼入およびサブゼロ処理に対する挙動

1250°C で 4h N 吸収を行なつた試料を 1200°C に 1/2 h 保持して水冷すると 0M ではその「単一オーステナイト層」はかなりマルテンサイト化し、マルテンサイト量は内部に入るにつれて増加する。2M でも若干マルテンサイト化の傾向があるが、4M~10M では表面から最深部までほとんどオーステナイトのままに残る。つぎに同じく N 吸収試料を水冷直後液体酸素中に 1/2 h 浸漬してサブゼロ処理を行うと、0M 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し、2M でも深部では同様にマルテンサイト化が進むが、4M~10M ではほとんどオーステナイトのままに残る。さらに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調べたが、0M, 2M と安定化の傾向はみられなかつた。

4. 曲げクリープ特性

N 吸収前の各試料を 1200°C に 1/2 h 保持して水冷し、700°C、荷重 9kg で曲げクリープ試験を行うと、Mn 量の多いものでも 10~20mn 程度のごく短時間で 10mm の撓みを生ずる。また 1250°C で 4h N 吸収後 1200°C に 1/2 h 保持して水冷した場合でも、0M および 2M では前述のごとく N 吸収によつて生じたオーステナイト相は分解しやすいため数時間足らずの短時間で 10mm の撓みを生ずる。しかるに 6M~10M では N 吸収処理によつてクリープ特性は顕著に改善され、10mm の撓みを

生ずるのにいずれも 300~500 h を要した。ただ 4M のみは初期の撓み量は 6M~10M よりかえつてやや少いにもかかわらず 100 h 以内で脆性破断を起した。

#### IV. 結 言

以上の結果を要約すると次のごとくなる。

(1) 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 Mn 量が 8% 程度以下では Mn 量の増すほど増加するが、Mn 10% の合金ではかえつてわずかに減少する。またN吸収によつて試料表面にはオーステナイト層ができるが、その深さは Mn 量の増すにつれて次第に増加する。

(2) N吸収によつて生じたオーステナイトは Mn を含まぬ合金では炉冷によつて大部分分解するが、Mn が 2% 程度以上含まれるとほとんどオーステナイトのまま残る。また Mn 量が 2% 程度では 700°C 付近の焼戻によつて残留オーステナイトは比較的容易に分解するがこれ以上 Mn 量がふえるとこの分解はほとんどみられなくなる。

(3) N吸収試料を水冷すると Mn を含まぬ合金ではオーステナイト層はかなりマルテンサイト化し、その量は表面から内部へ入るにつれて増加する。Mn 量が 2% 程度にふえるところのマルテンサイト化の傾向ははるかに少くなり、さらにこれ以上の Mn 量になると「単一オーステナイト層」は水冷によつてほとんどそのまま残留する。

(4) 水冷された「単一オーステナイト層」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 Mn 量が 2% 程度以下ではかなり大きい、Mn がこれ以上添加されるときわめて小となる。また Mn 0~2% の合金では水冷後常温放置による残留オーステナイトの安定化現象はほとんどみられなかつた。

(5) N吸収後の水冷試料について 700°C、荷重 9 kg の曲げクリープ試験を行なつた結果、Mn 量が 0~2% の合金ではクリープ特性に対するN吸収の効果はあまりないが、Mn 量が 6~10% の場合は N 吸収によつてクリープ特性が顕著に改善される。ただし Mn を 4% 添加した合金ではN吸収によつて脆性破断を起しやすくなる。

## (78) 321 型不銹鋼のクリープ試験前後における炭化物の変化について

(高温用鋼管材としての AISI 321 型不銹鋼に関する研究—Ⅲ)

神戸製鋼所, 神戸研究部

工 平野 坦・工 山本 俊二

○吉田 清・播磨 端

### Change of Carbide of AISI 321 Type Stainless Steel before and after Creep Rupture Test.

(Study on AISI 321 type stainless steel for steel tube used at elevated temperature—Ⅱ)

Hiroshi Hirano, Shunji Yamamoto,

Kiyoshi Yoshida, Hajime Harima.

#### I. 緒 言

前報<sup>1)</sup>において 321 型不銹鋼は試験前の熱処理による TiC のオーステナイト中への溶解または析出がクリープ・ラプチャー強度に対していちじるしい影響を与えることについて述べた。かかる現象は 321 型不銹鋼についてのみ見られる独自のものではなく 316 型, 347 型不銹鋼中においても各鋼種固有の炭化物生成元素の特性に応じて特徴ある変化を示すことについても筆者らは確認している。本報においては前報<sup>1)</sup>における各供試材のクリープ試験前後における炭化物変化を電子顕微鏡, X線分析等により調査し, 321 型不銹鋼のクリープ特性と炭化物との関係を解明するための手懸りをうることを目的とせるものである。

#### II. 実験方法

Table 1 記載の供試材のうち, 真空中熔解材のクリープ・ラプチャー試験前後における TiC の変化を求めた後クリープ・ラプチャー試験前後における析出物の変化を制限視野電子回折, 高分解能電子回折, X線分析等により研究した。また炭化物の析出形態についても観察した。電子顕微鏡の試料作製法としては炭素蒸着レプリカ法によつた。また X線分析は diffract meter を使用し, 試料としては (1+1) HCl にて分解抽出した残渣を使用した。上記試料の調整過程において使用した 10% 塩酸

Table 1. Chemical composition of testing materials.

Mark	C	Si	Mn	P	S	Cu	Ni	Cr	Ti	ΣO <sub>2</sub>	N	Reference
E1A	0.10	0.82	1.75	0.009	0.011	0.03	12.89	17.61	0.32	0.011	0.0120	Conventional melting
V1A	0.069	0.65	1.98	0.009	0.009	0.02	12.73	16.72	0.58	0.0014	0.0028	Vacuum melting