

することが認められる。

### III. 結 言

以上 13 Cr 系ステンレス鋼に P をいろいろ添加して試料を作り、その性質におよぼす影響について実験した結果はつぎのごとくである。

(1) Ac 変態点は P の増加により上昇するが、Ar'' 開始点は P の増加により低下する。

(2) 焼鈍および冷間加工による硬度はいずれも P の増加により上昇する。各種熱処理状態における抗張力、降伏点は P の増加により上昇するが、伸び、絞りおよび衝撃値は低下する。650°C においては抗張力、伸び、絞りともに P の増加によりやや増加する。

(3) 40% 沸騰硝酸に対する腐食抵抗は P の増加によりやや減少するが、5% 沸騰醋酸に対する腐食抵抗は P の増加により増大することが認められた。

(昭和 35 年 8 月寄稿)

### 文 献

- 1) J. FRIAUF: Trans. A.S.S.T., 17 (1930), p. 273
- 2) H. SCHRADER: Trans. Indian Inst. Met., 6 (1952), p. 104
- 3) A. COOK: J. Iron & Steel Inst. (U.K.), 148 (1943), p. 217
- 4) D. SCHOEMAKER: J. Am. Chem. Soc., 72 (1950), p. 5793
- 5) R. VOGEL: Arch. Eisenhüttenw., 12 (1939), p. 387

## 窒素吸収処理による 20% Cr-Ni-Fe 合金の材質改善について\*

(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—IX)

岡 本 正 三\*\*・宮 川 大 海\*\*\*

### On the Improvement of Various Properties of 20%Cr-Ni-Fe Alloys by Nitrogen-Absorption Treatment.

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

Masazō OKAMOTO and Ōmi MIYAKAWA.

#### Synopsis:

Studies have been made on the formation of the nitrogen-bearing austenite in 20% Cr-Ni-Fe alloys containing nickel up to 10% by the authors' nitrogen-absorption method and the thermal behavior of the formed austenite. The corrosive resistivity and the elevated temperature spring property obtained by this treatment have also been investigated. The results obtained are as follows:

1) Austenite containing about 0.4% of nitrogen is formed in 20% Cr-Ni-Fe alloys by nitrogen-absorption treatment at 1250°C. for 4 hours. The depth of the nitrogen-bearing austenite zone from the surface is widened with increase of the nickel content of alloys, while the nitrogen content of this zone is lowered gradually as the nickel content is raised in the alloys containing 4% or more of nickel.

2) When the nickel content of the alloys is 2% or more, the nitrogen-bearing austenite is retained by the quenching in water. In the alloys containing 6% or more of nickel, no martensite is formed even by the subzero-treatment using the liquid oxygen.

3) In the nitrogen-absorbed alloys the lamellar phase is developed at grain boundaries during the aging at 700°C.. The fine precipitants are also found within grains after the prolonged aging if the nickel content of alloys is higher than about 6%. The hardness of the aged alloys up to 780 hours is always kept to be higher than that of the alloys before the aging.

\* 昭和 35 年 4 月本会講演大会にて発表 \*\* 東京工業大学 工博 \*\*\* 東京都立大学

4) The hardness of the nitrogen-absorbed alloys in both water-quenched and cold-rolled conditions is appreciably higher than that of alloys before the absorption, and the softening temperature of the cold-rolled alloys on heating is raised markedly by nitrogen-absorption treatment.

5) The spring property at elevated temperatures of the nitrogen-absorbed 20% Cr-Ni-Fe alloys containing 4% nickel is superior to that of 18-8 steel or 17-7 PH steel.

6) The corrosive resistivity of 20% Cr-Ni-Fe alloys against aqueous solutions of 65%  $\text{HNO}_3$ , 5%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  and 1%  $\text{HCl}$  in respective boiling conditions is improved remarkably by nitrogen-absorption treatment; the nitrogen-absorbed alloys containing 2~3% nickel is found to have nearly the resistivity equivalent to that of 18-18 steel.

7) The resistivity to intergranular corrosion of the nitrogen-absorbed alloys is superior to that of carbon-free 18-8 steel.

## I. 緒言

第7報<sup>1)</sup>において15~25% Crを含む高Cr-Fe合金の高温度のN吸収について検討し、25% Cr-Fe合金では1250°C・4hのN吸収によつて試料表面に1%にもおよぶ高N濃度のオーステナイト相が生成するが、単純な高Cr-Fe合金ではこのようなオーステナイト相も焼戻によつて比較的容易に分解することを報告した。

本報告では20% Cr-Fe合金にオーステナイトの安定化元素としてNiを最大10%まで加えてN吸収を行ない合金中に含Nオーステナイト相の生ずる状況、そのオーステナイト相の熱処理挙動さらにN吸収処理による20% Cr-Ni-Fe合金の耐食性、高温バネ特性の改善などについて実験的考察を行なつたものである。

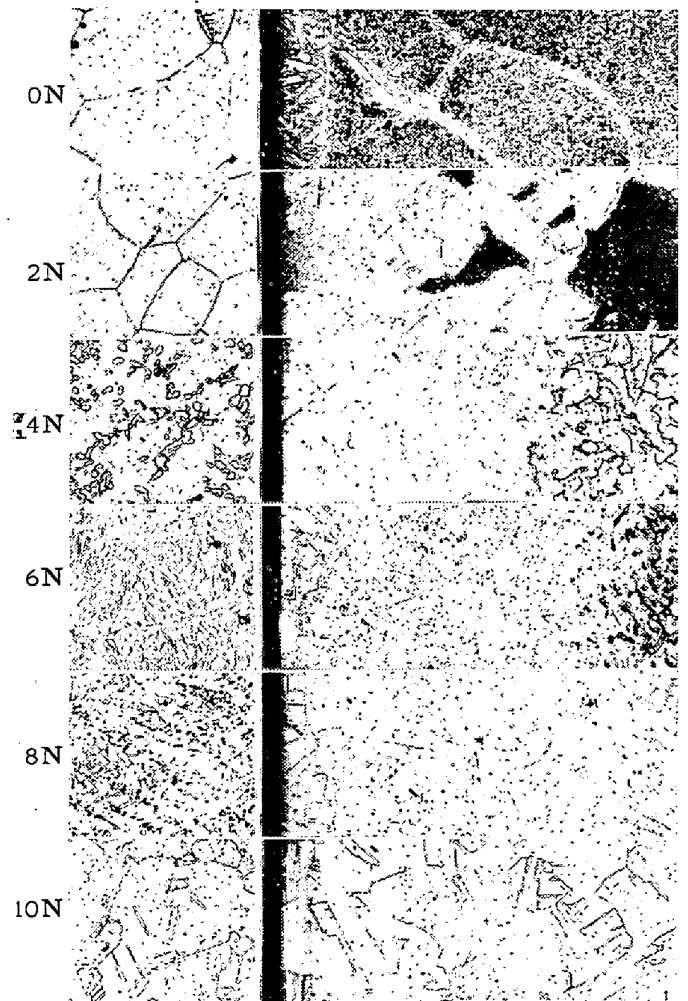
## II. 試料および実験法

原料金属としていずれも高純度の電解Fe、英国製テルミットCrおよび電解Niを用いCr20%でNiを10%まで2%おきに加えた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に熔解して試料とした。これらの試料の記号をNi濃度の低いものから順次0N、2N、4N、6N、8Nおよび10Nとする。試料の調製法、N吸収処理およびその後の実験法などは従来の報告<sup>1)~3)</sup>におけるとほとんど同様なのでここでは省略する。

## III. 実験結果および考察

### 1. N吸収による顕微鏡組織の変化およびN吸収量

N吸収によつて20% Cr-Ni-Fe合金中に含Nオーステナイト相の生成する状況を合金中のNi濃度との関係において検討するため、5×5mmの断面をもつ各試料を1250°Cで4h純粋 $\text{N}_2$ 中で加熱してNを吸収させたのちそのまま水冷し、その組織を1250°Cで1/2h加熱水冷したものと比較してN吸収による組織変化を調べた。Photo. 1はこれらの試料の顕微鏡組織でN吸収後



Left: Heated at 1250°C for 1/2h and water-quenched.

Right: N-absorbed at 1250°C for 4h and water-quenched.

Photo. 1. Microstructures of 20% Cr-Fe alloys containing various contents of Ni.  $\times 50(2/3)$

のもの(右)は表面から深さ約1.3mmまでの部分が示されている。N吸収前0Nおよび2Nはフェライト単相であるが、Ni濃度の増すにつれてオーステナイト相が急激に増加し、8Nではフェライト相はほとんど消失しさらに10Nではまったくオーステナイト単相となる。

これらの試料を 1250°C で 4h N 吸収し水冷すると 0N~6N ではいずれも 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り、その「単一オーステナイト層」の深さは Fig. 1 に示すごとく合金中の Ni 濃度の増すにつれてかなりいちじるしい増加を示す。

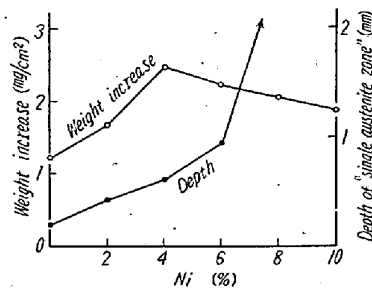


Fig. 1. Weight increase and depth of "single  $\gamma$ -zone" of specimens due to the N-absorption at 1250°C for 4h.

8N では N 吸収前のごとくわずかみられたフェライト相は 5×5mm の断面をもつ試料の中心部でもすでにまったくみられない。また 10N では N 吸収前の組織がすでにオーステナイト単相であるので N 吸収による相変化はないが Photo. 1のごとく N 吸収のため 1250°C-4h の加熱を行なつても結晶粒の粗大化はほとんど起らないことは興味深い。

つぎに 1250°C-4h の N 吸収による各試料の N 吸収量を調べてみると Fig. 1 に示すごとく Ni 濃度が 4% までは Ni 濃度の増すにつれてかなりいちじるしく増加するが 4% を境としてさらに Ni 濃度が増加するとかえつてしだいに減少する。何故に N 吸収量が合金中の Ni 濃度の変化とともにこのように変るかについてつぎに少しく考察を加えよう。

Fe-Cr 合金においてはオーステナイト相はフェライト相より N の溶解度ははるかに大きいことが知られており、したがつて N 吸収によつて合金中に多量のオーステナイト相が生成ししかもこのオーステナイト相が高濃度の N を溶解しうるとき N 吸収量は多くなると考えられる。このようなオーステナイト化の難易およびオーステナイト相の N の溶解度に関して 20% Cr-Fe 合金中に加えられた Ni の影響をみると本合金では Ni の強力なオーステナイト生成能により前述のごとく Ni 濃度が高いほど N 吸収前すでに合金中に多量のオーステナイト相が存在した一定量の N の吸収によつて合金がさらにオーステナイト化する程度も Ni 濃度の高いほど大きい。一方 Ni は N との親和力が小さく Fe に Ni が添加されると熔融状態<sup>5)</sup>、固体状態<sup>6)</sup>を問わず N の溶解度は減少することが知られているが、20% Cr-Fe 合金におけるオーステナイト相の N 溶解度が Ni の添加によりいかに変化するかについては明らかにされていない。そこで 1250°C における N の溶解度 (飽和 N 濃度) と Ni 濃度

との関係を 40~100 メッシュの粉末状試料を用いて求めると後述の Fig. 2 に示すごとく Ni が 4% 程度加えられても 20% Cr-Fe 合金の N 溶解度は減少せず、Ni 濃度が 4% よりさらに増してはじめてかなりいちじるしい減少の傾向を示すことがわかつた。

前述のごとく Ni 濃度が 4% 程度までは 20%Cr-Fe 合金の N 吸収量が Ni 濃度の増加とともにかなりいちじるしく増加するのはこのように Ni 濃度が 4% 程度まではオーステナイト相の N の溶解度があまり変わらず一方合金のオーステナイト化は Ni 濃度が増すにつれていちじるしく容易になるためと考えられる。Ni 濃度が 4% 程度以上になると N 吸収量がしだいに減少するのは Ni 濃度の増加によつてオーステナイト相の N 溶解度が減少する傾向が顕著であり、しかも N 吸収前の組織中にオーステナイト相が増加しオーステナイト化の難易の影響が少なくなるためと考えられる。N 吸収前の組織が同様にオーステナイト単相とみなしうる 8N と 10N とを比べて後者の N 吸収量が前者より少ないのは明らかに N 溶解度の減少に因るのである。

## 2. N 吸収試料の N 濃度

1250°C-4h の N 吸収試料の N 濃度と合金中の Ni 濃度との関係を知るために 5×5mm の断面をもつ各試料を表面から深さ 0.2mm ずつ順次に削りとつて分析して表面部の N 濃度を求め、さらに試料断面の中心部において 2×2mm の部分から分析試料を採取した。これらの結果を Fig. 2 に示す。これより N 吸収試料の表面 N 濃度は 0N では約 0.4% で Ni 濃度の増加につれて 2N~4N ではごくわずか高くなるが Ni 濃度がさらに増すと

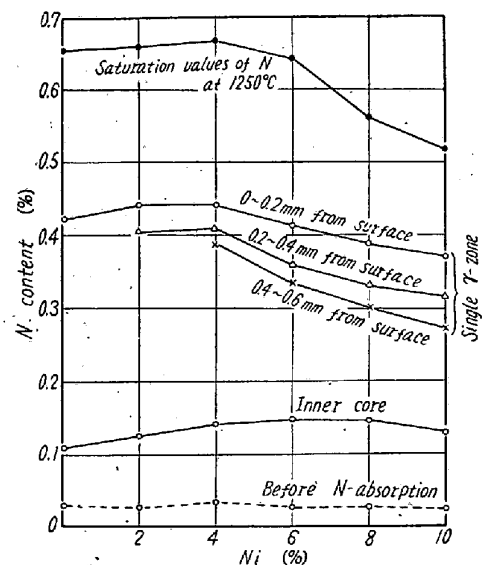


Fig. 2. N contents of specimens due to N-absorption at 1250°C for 4h.

しだいに減少することが知られる。一方試料断面の中心部において  $2 \times 2 \text{ mm}$  の部分の N 濃度は  $6\text{N} \sim 8\text{N}$  において最高を示すが、この部分では N 濃度におよぼす Ni 濃度の影響は概して少ない。

### 3. N 吸収層の熱処理挙動

まず  $0\text{N} \sim 10\text{N}$  を  $1250^\circ\text{C} - 4 \text{ h}$  の N 吸収処理後そのまま水冷し、また水冷直後液体酸素中へ  $1/2 \text{ h}$  浸漬するサブゼロ処理を行なった場合の単一オーステナイト層の熱処理挙動を主として硬度測定によつて調べた結果を述べよう。  $0\text{N}$  では単一オーステナイト層の水冷後の硬度が概して高く表層部で Hv 400, 内部では Hv 500 程度

を示すが、これは Photo. 1 からわかるように水冷によるマルテンサイト化がいちじるしいためである。しかし  $2\text{N} \sim 10\text{N}$  では水冷によりマルテンサイト化せず Hv 300 前後の硬度を示す。またサブゼロ処理に対する感受性も Ni 濃度の増すにつれて小となり  $6\% \text{ Ni}$  以上の試料はサブゼロ処理に対してまったく感じない。つぎに単一オーステナイト層の長時間の時効に対する熱処理挙動を知るために  $1250^\circ\text{C} - 4 \text{ h}$  の N 吸収を行ないそのまま水冷した  $2\text{N} \sim 10\text{N}$  および比較のため真空中で  $1050^\circ\text{C} - 1 \text{ h}$  加熱水冷した  $10\text{N}$  および 18-8 鋼を  $700^\circ\text{C}$  で 780 h まで時効せしめて顕微鏡組織および硬度の変化を調べ

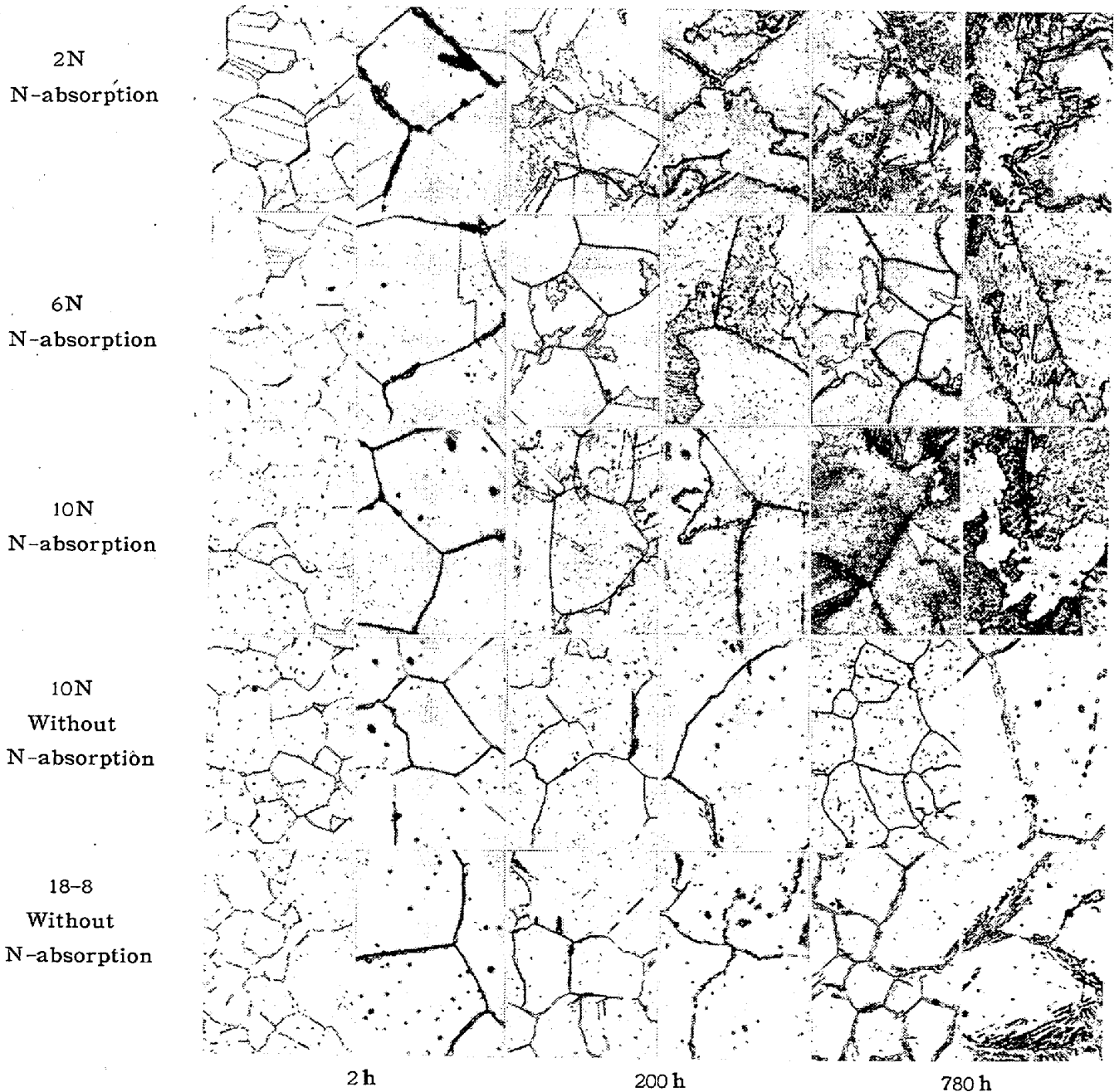


Photo. 2. Microstructures of various specimens heated at  $700^\circ\text{C}$  for the periods up to 780 h.

Left:  $\times 100$ , right:  $\times 500(7/10)$

た。Photo. 2 に 2 h, 200 h および 780 h 時効後空冷された各試料の顕微鏡組織を示す。2 h 程度の時効により N 吸収試料ではすでに粒界に析出が認められ、その量は 2N においてもつとも多い。N 吸収を行なわない 10N および 18-8 鋼でもわずかに粒界での析出がみられる。時効時間が長くなり 200 h にもおよぶと N 吸収試料ではいずれも結晶粒界そつてかなり広い部分に層状の窒化物がみとめられ、10N では粒内にも Widmanstätten 状に微細な窒化物が現われはじめる。780 h 程度の時効を行なうと 2N では粒界の層状析出物がいちじるしくその量を増すに対し 4N~10N では粒界の析出物はもはやあまり増加せず Ni 濃度の高い合金では粒内の析出物が増加することが認められる。また N 吸収を行なわない 10N および 18-8 鋼でも 780 h 程度の長時間時効により粒界の析出物が増し、後者では空冷時に粒界にそつてマルテンサイトの生成が認められる。つぎに Fig. 3 に上記各試料の時効後の表面硬度と時効時間との関係を示す。N 吸収試料についていえば 2N では時効時間が 48 h 程度以上になると硬度は急激に増すがこれは上述のごとく時効により粒界に層状の窒化物が多量に析出するためこの析出層の素地のオーステナイトが不安定となり空冷時にマルテンサイト化を起したためで、100 g の荷重によるこの析出層の硬度は Hv 500 程度を示す。4N~10N は 48 h 程度の時効により硬度の上昇を示し 200 h 程度で一旦やや軟化するが後ふたたび硬化し 780 h までの時効中硬度はそれぞれ水冷硬度より高く保たれる。N 吸収を行なわない試料の水冷および時効後の硬度はいずれも N 吸収試料に比べてかなり低く、10N では 200 h 程度の時効によりやや硬度上昇がみられるがさらに長時間になるとしだいに軟化する。また 18-8 鋼の時効試料では前述のごとく粒界にマルテンサイト化が起るため時効時間の長びくにつれて硬度はしだいに上昇する。

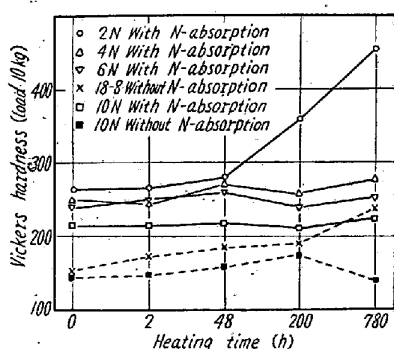


Fig. 3. Hardness change of water-quenched specimens with or without N-absorption during heating at 700°C.

4. N 吸収試料の冷間圧延およびその後の焼戻による硬度変化  
従来 Cr-Ni オーステナイト鋼への N の添加はいろいろ

の立場から研究され N の有用性が認められている。たとえば W. TOFAUTE<sup>7)</sup>らは 23% Cr 鋼に N を添加しない場合はオーステナイト単相の組織をうるのに約 12% の Ni を必要とするが、これに 0.2% 程度の N を添加するときは 5% 程度の Ni によつてオーステナイト単相の組織がえられ、このような Ni の一部を N で置換した鋼の機械的性質は 18-8 鋼に匹敵すると述べている。また岡本ら<sup>8)</sup>は 17% Cr-12% Ni-2% Mo の 316L 型鋼を 2 気圧の N<sub>2</sub> 雰囲気中で熔製し 0.2% 程度の N を含有せしめると同鋼種の大気中および真空溶解材に比べて水冷および圧延硬度が高く圧延試料の高温加熱による軟化もおそくクリープ特性が向上することを報告した。本研究では低 Ni 濃度の 20% Cr-Ni-Fe 合金に対し N 吸収処理を行なうことにより従来の報告にはあまり例をみない程度の高濃度の N を合金化して Ni を大巾に節約ししかも性能のすぐれた材料をえんとしているが、ここでは 0.4% におよぶ N を含む N 吸収試料の冷間圧延およびその後の焼戻に対する挙動を主として硬度測定によつて調べた。

Fig. 4 はその結果で、1250°C-4h の N 吸収試料の 35% までの冷間圧延およびその後の焼戻による表面硬度変化を同鋼種の N 吸収を行なわないものおよび 18-8 鋼、17-7PH 鋼と比較して示した。なおこの 18-8 鋼は高純度の原料を用いてタンマン炉で急速に熔製したものの圧

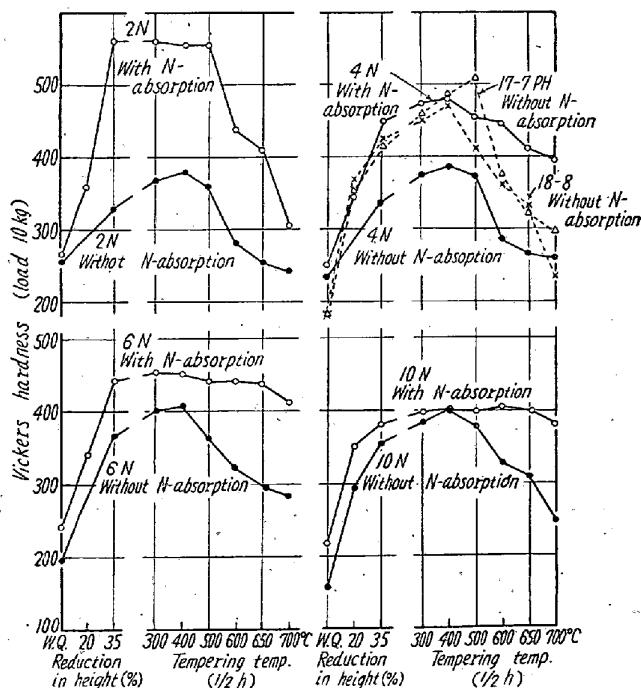


Fig. 4. Hardness change of specimens with or without N-absorption during cold rolling followed by tempering up to 700°C.

延材であり、17-7PH 鋼は Al 0.85% を含む真空溶解材で、これら 2 鋼種および 2N~10N の N 吸収を行なわない試料は真空中で 1050°C -1 h 加熱水冷して実験に供した。したがってこの水冷状態で 18-8 鋼はほとんどオーステナイト単相、また 17-7PH 鋼は少量の  $\delta$ -フェライトを含むオーステナイト組織よりなっていた。

さて 2N の N 吸収試料に対し 35% の冷間圧延を行なうと Fig. 4 に示すごとくきわめていちじるしく硬化する。この試料は 0.4% におよぶ N を含むにかかわらず Ni 濃度が低いため 35% の圧延により相当量のマルテンサイトの生成が検鏡および磁性の測定によつて確かめられそのためこのようないちじるしい硬度上昇を示すのである。2N の N 吸収を行なわない試料は水冷状態で約 40% のオーステナイトを含みこのオーステナイトは圧延によりマルテンサイト化するが N を含まぬため生成マルテンサイトの硬度は低くまた硬化性の小さいフェライト<sup>9)</sup>を多量に含むため硬度の上昇は N 吸収試料に比べてはるかに少ない。これらの試料を 300°C から 100°C おきに 1/2 h ずつ段階的に焼戻してゆくとともにマルテンサイトのオーステナイトへの逆変態によつて 500°C 付近から急激に軟化する。つぎに 4N の N 吸収試料ではその高 N 濃度のため表層は 35% の圧延によつてもほとんどマルテンサイト化せず焼戻してゆくと歪時効して 400°C 付近までやや硬化し、のちしだいに再結晶による軟化を示すが 700°C でもなお Hv 400 程度の硬度を保つ。4N の N 吸収を行なわないものは 60% 程度のオーステナイトを含み、圧延およびその後の焼戻によつて 400°C 付近で Hv 400 程度の最高硬度を示すが 500°C 以上では急激に軟化を始める。1050°C -1 h 加熱水冷した 18-8 鋼および 17-7 PH 鋼はともに圧延によりマルテンサイト化して硬化し、これを焼戻してゆくと前者は 400°C 付近、後者は 500°C 付近でそれぞれ最高硬度に達し、さらに温度が昇ると両者とも急激に軟化に転ずる。6N の N 吸収試料の表層は 35% の圧延でもまったくマルテンサイト化せず、加工硬化のみにより Hv 450 程度の硬度を示し 650°C 付近の焼戻によつてもほとんど軟化がみられないが、N 吸収を行なわないもの（オーステナイト量約 75%）は 400°C を境として急激に軟化する。また 10N の N 吸収試料は Ni 濃度が高いため加工硬化の程度は 6N より少ないがやはり N 吸収によつて軟化抵抗がいちじるしく増大する。

##### 5. N 吸収処理による高温バネ特性の改善について

近時使用温度 400°C 程度までの高温バネとしては合金鋼が用いられるようになった。すなわち、AISI 301 型お

よび 302 型の加工硬化型ステンレス鋼が耐食性および耐疲労性が優れしかも加工性が良好であること、さらに使用温度範囲が高いなどの利点のために熱風用空気圧縮機バネ、焼玉エンジンの排気弁バネなどに使用されるようになり、また電話機のリレー、カメラシャッター、時計用ゼンマイなどのごとき常温にて使用するバネにもこの種ステンレス鋼バネが従来の洋白などに代りつつある。さらに最近では 17-7 PH 鋼のごとき析出硬化型ステンレス鋼バネが加工後の析出硬化が可能で耐疲労性がさらに高いことなどのために最高 450°C 程度の温度範囲で用いられるようになった。なおこれらステンレス鋼バネは磁性をもつことを注意せねばならぬこともある。

さて、本研究において N 吸収処理により材質の改善を試みんとしている 4% 程度の低 Ni 20%Cr-Ni-Fe 合金では前述のごとく冷間圧延後の焼戻による軟化抵抗が N 吸収によりいちじるしく増大し、しかも冷間圧延によつてもほとんど非磁性のままである。それでこれらの N 吸収材が高温用のバネ材としていかなる性能をもつかを知るために 4N を供試試料としてその“高温バネ特性”を 18-8 鋼および 17-7 PH 鋼と比較しよう。

得られた結果を述べる前に、まず本研究で採用したバネの特性の試験法および供試試料の寸法、熱処理などについて述べる。バネ特性の良否はバネ限界値すなわち片持梁として一端を固定した試料の自由端に荷重を吊し自由端の永久撓みがある一定値に達したときの固定端の応力をもつて判定する方法が洋白などの非鉄系のものに適用されている (JIS H 3702) が、鋼のごとく高い弾性限をもつ材料には現在のバネ限界値の定義では測定しにくい場合を生ずる。このような場合に比較的簡単にバネ特性を試験する方法に “rebound test” がある<sup>10)</sup>。これは一定の径の丸棒に試料を 180° まきつけ一定時間後元に戻したときの戻り角度を測る方法であり、ここではこの方法を採用した。しかし予備実験の結果戻り角度の測定は誤差を伴いやすいことがわかつたので試験後の試料の“高さ”をもつてバネ特性を評価することにした。したがって、丸棒にまきつけられてもまったく塑性変形のない場合は試料の“高さ”は試料の厚さに等しく塑性変形の程度が増すにつれて“高さ”は増加し完全に塑性変形すれば丸棒の半径と試料の厚さの和に等しくなる。本研究では試料の断面寸法は厚さ 0.6 mm、巾 6 mm とし丸棒は直径 20 mm、拘束する時間は 1/2 h とした。4N は 0.92 mm 厚の試料に対し 1250°C -4 h の N 吸収処理を行ない中心部まで 0.4% に近い高 N 濃度のオーステナイト単相の組織となし、35% の冷間圧延を施し

さらに 400°C に 1/2h 焼戻した状態で実験に供したがさきの Fig. 4 からわかるように N を吸収させた 4N はこの熱処理状態において最高硬度をもつていた。一方比較材としての 18-8 鋼は 1050°C -1h 加熱水冷後 35% の冷間圧延を行ない 400°C で 1/2h 焼戻し、17-7 PH 鋼は 1050°C -1h 加熱水冷圧延後 500°C で 1/2h の析出処理を行なつてそれぞれもつともバネ特性の良好と思われる状態<sup>11)</sup>で実験に供した。

これら各試料の常温および 400~600°C におけるバネ試験結果は Fig. 5 のとおりで、これより常温および 400°C では 4N のバネ特性は 17-7 PH 鋼さらに 18-8 鋼に劣るが、試験温度が 500°C に昇ると 4N の方が 18-8 鋼よりバネ特性が優れ 17-7 PH 鋼に匹敵するようになり、さらに

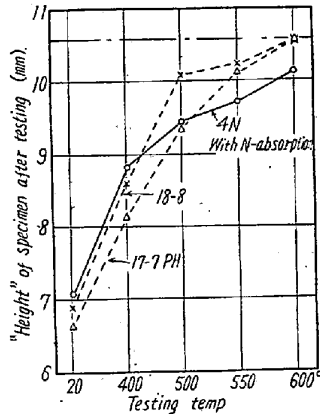
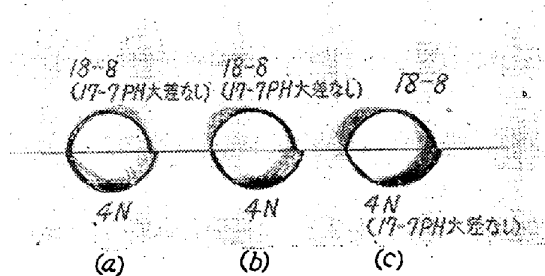


Fig. 5. Relation between the "height" of various specimens after "rebound test" and testing temperatures.

550~600°C になると 4N はほかの 2 鋼種に比べてはるかに優れた特性を示すに至ることが知られる。図中試料が完全に塑性変形したときの試料の“高さ”を一点鎖線で示したが 600°C の試験温度では 18-8 鋼及び 17-7 PH 鋼は共に完全に塑性変形してしうのでこれらの鋼種と 4N との差異は見掛上少なめに出ていると思われる。またこの場合試験時間は比較的短時間であるがより長時間の試験を行なうと更に低温度でも 4N と他の 2 鋼種との優劣の差が明瞭に現われるであろう Photo. 3 はこれら 3 種の試料の 500~600°C における試験後の変形の模様を示したものである。

6. N 吸収処理による耐食性の改善について



Testing temperature: (a) 600°C, (b) 550°C, (c) 500°C  
The Japanese word in parentheses in the photo means that it is not so much different from 17-7PH.

Photo. 3. Appearance of various specimens after "rebound test". ×1/4.

a) 耐酸性

Cr-Ni ステンレス鋼の耐酸性に対する N 添加の影響としては後述のごとく主として耐硝酸性に関して若干の報告がみられるが、これらはいずれも N の添加を普通の熔製方法によつており N 濃度は比較的低い。そこで 2N ~10N の N 吸収試料の硝酸、硫酸および塩酸に対する耐酸性をそれぞれの N 吸収を行なわない試料および 18-8 鋼と比較して N 濃度が 0.4% にも達するような N 吸収処理の効果を調べた。試料の大きさは 4×3×20mm 程度でエメリー紙 O2 まで研磨したのちエーテルで充分洗滌し 10 個の全試料を逆流コンデンサーをつけた 2l のフラスコ中に同時に吊して試験した。試験液はすべて市販の一級品を用い比液量は溶出イオンの影響をさけるため充分大きく 50cc/cm<sup>2</sup>\* 程度すなわち試料 1 個当り、150 cc とし、試験の途中で試料を取出して秤量し空気にふれしめるときはとくに非酸化性腐食液の場合試料が不働態化するおそれがある<sup>12)</sup>ので試験はすべて連続法とした。また試験時間は N 吸収試料の侵食深さを最大 0.1 mm 程度に止めるよう適当にえらんだ。

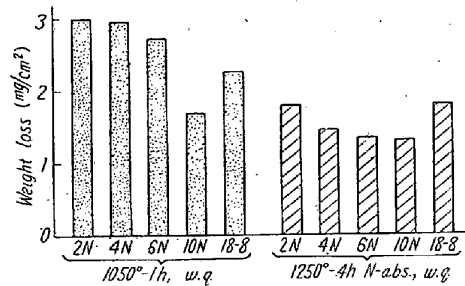


Fig. 6. Effect of N-absorption.  
Corrosive medium: Boiling 65% HNO<sub>3</sub>  
Testing time: 48h.

(i) 耐硝酸性 Fig. 6 は 1250°C -4 h の N 吸収処理後水冷した N 吸収試料および真空中で 1050°C -1 h 加熱水冷した N 吸収を行なわない試料に対する 65% 沸騰硝酸中の連続 48 h の試験結果である。20% にもおよぶ高 Cr 鋼は濃硝酸中で容易に不働態化するため腐食減量は概して僅少であるが、いずれの試料も N 吸収によつてその耐硝酸性が改善され、もつとも Ni 濃度の低い 2N でさえ N 吸収を行なわぬ 18-8 鋼より耐硝酸性がすぐれている。オーステナイトステンレス鋼の耐硝酸性に対する N の影響について UHLIG<sup>13)</sup> は沸騰 65% 硝酸中にて 18-8 鋼の N 濃度を 0.04~0.15% の範囲で変化し、また ROESCHE<sup>14)</sup> は CF 型鋳物 (19% Cr-9% Ni) の N

\* JIS G 4301(1955)には比液量は 20cc/cm<sup>2</sup> 以上と規定されている。

濃度を 0.04~0.18% に変えて調べた結果、両者とも N はオーステナイトステンレス鋼の耐硝酸性にはあまり影響をもたないといっている。しかるに 10N および 18-8 鋼のごときオーステナイトステンレス鋼の耐硝酸性はこのような吸収処理による 0.4% 程度の N の合金化によつて改善されることが明らかとなつた。このことは同じくオーステナイトの安定化元素である C が 18-8 鋼の耐硝酸性をいちじるしく害する<sup>13)</sup>ことに比べて対照的である。W. ToFAUTE<sup>14)</sup>らは 0.28% N を含む 23% Cr-5% Ni-Fe 合金の 50% 沸騰硝酸中の腐食減量を 18-8 鋼のそれと比較して前者を 0.17 g/m<sup>2</sup>h, 後者を 0.15g/m<sup>2</sup>h と報告している。この鋼は 5% 程度のフェライトを含むが本研究のごとく高濃度の N を合金しうれば安定なオーステナイト組織となり Ni 濃度がさらに低くても 18-8 鋼よりすぐれた鋼が得られると考えられるのである。

(ii) 耐硫酸性および耐塩酸性 まず耐硫酸性に対する N 吸収の効果を見るに、5% 沸騰硫酸による 1/2 h の腐食試験の結果は Fig. 7 に示すごとくで、N 吸収を

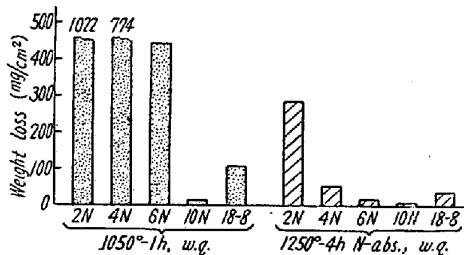


Fig. 7. Effect of N-absorption.  
Corrosive medium: Boiling 5% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>  
Testing time: 1/2h

行なわない場合 2N~6N の耐硫酸性はあまり良好ではないが、これは耐硫酸性の改善に不可欠の Ni の濃度が低く 5% 硫酸中で不動態化がえられず、またこのようなフェライトとオーステナイトの 2 相共存組織は場合好ましくないためと思われる。したがつて 18-8 鋼さらに 10N では Ni 濃度が増しオーステナイト組織となつているため耐硫酸性は顕著に良くなつている。これらの試料に対し 1250°C-4h の N 吸収を行なうと 2N~6N は安定なオーステナイト組織に変わりその耐硫酸性は顕著に改善される。その改善の程度は前述の耐硝酸性の場合に比べてはるかにいちじるしい。18-8 鋼および 10N は上述のごとく N 吸収なしでもかなり良好な耐硫酸性を示すが N 吸収により腐食減量はそれぞれ 1/2 以下となる。Fig. 7 の結果より 1250°C-4h の N 吸収を行なうと 18-8 鋼より Ni 濃度が 4% も低い 4N でさえ

18-8 鋼よりかなりすぐれた耐硫酸性をもち、また 6N の N 吸収試料の耐硫酸性は N 吸収を行なわない 10N に匹敵することがわかる。

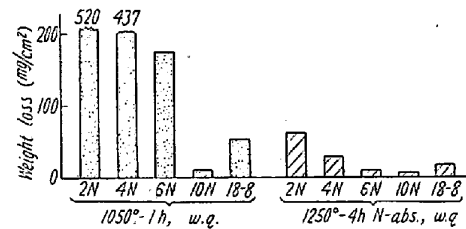


Fig. 8. Effect of N-absorption.  
Corrosive medium: Boiling 1% HCl  
Testing time: 4h

つぎに耐塩酸性に関しては 1% 沸騰塩酸による 4h の腐食試験の結果を Fig. 8 に示した。このような非酸化性の腐食環境の下では Cr ステンレス鋼への Ni の添加はきわめて有効であるが、N 吸収による高濃度の N の効果も 5% 沸騰硫酸の場合と同様顕著であつて、1250°C-4h の N 吸収を行なうと 18-8 鋼に比べて 6% も Ni 濃度の低い 2N でさえ 18-8 鋼に匹敵する耐塩酸性をもつようになる。なお Ni をまったく加えぬ 20% Cr-4% Mn 鋼および 20% Cr-8% Mn 鋼に対してもこのような N 吸収の効果を検討したが、非酸化性の腐食条件下では Ni をまったく含まない鋼の耐酸性は高濃度の N を合金化してもあまり良好でないことがわかつた。

#### b) 耐粒間腐食性

オーステナイトステンレス鋼の粒間腐食の原因については結晶粒界における Cr 炭化物の析出とこれに伴う粒界の Cr 濃度の低下すなわち Cr 欠乏説が現在一般に支持され、したがつて鋼の C 濃度が粒間腐食を支配する大きな因子とされている。一方前述のごとく 20%Cr-Ni-Fe 合金の耐酸性は N 吸収により顕著に改善されるが、このような多量の N を含む鋼においては粒界における Cr 窒化物の析出が予想されるから耐粒間腐食性に対する N の影響を知る必要がある。しかるに従来耐粒間腐食性に対する N の影響については報告が少なく N は C と同様悪影響を与えるとするもの<sup>15)</sup>、またはあまり悪影響はないとするもの<sup>16)</sup>などまちまちでこの点はまだ十分に確かめられていない。そこで 20%Cr-Ni-Fe 合金の N 吸収材について耐粒間腐食性におよぼす N の影響について検討した。

ところで耐粒間腐食性の試験法としては試験結果の定量的評価を比較的容易に行ないうる利点のためにここでは 65% 沸騰硝酸試験を採用したが、20%にもおよぶ高 Cr 鋼の耐硝酸性は前述のごとくきわめて良好であつて



腐食試験に長時間を要するので、沸騰硝酸試験において  $\text{Cr}^{6+}$  の添加が腐食を促進する<sup>17)</sup>ことを利用して 65% 硝酸中に 0.1g イオン/l の  $\text{Cr}^{6+}$  を添加して試験時間を 3h に短縮した。また供試試料としては 2N, 4N, 6N および 10N の N 吸収試料およびこれらと比較するため N 吸収を行わない 10N および 18-8 鋼を使用し前者は 1250°C -4 h の N 吸収水冷、後者は真空中で 1050°C -1 h の加熱水冷後ともに 700°C で 3/4 h, 2h, 48 h, 200 h および 780 h の鋭敏化処理を行ない、鋭敏化処理の時間系列ごとに 6 個の試料を同時に試験して腐食減量を測定した試料の表面腐食状況を調べた。

Fig. 9 はこのようにして求めた各試料の腐食減量と鋭敏化処理時間との関係を示したもので、これより水冷状態では N 吸収の有無により腐食減量に大した差異はないが、700°C で 2h 程度の鋭敏化処理を行なうと N を吸収しないものでは腐食減量が急激に増加するに反し N 吸収材ではその増加はるかに少ないことが知られる。また Photo. 4 には 3/4 h および 200 h の鋭敏化処理を行なった上記各試料の試験後の表面腐食状況を示したが、3/4 h の鋭敏化処理のものについてみると N 吸収試料の腐食の程度が N 吸収を行わないものに比べて少な

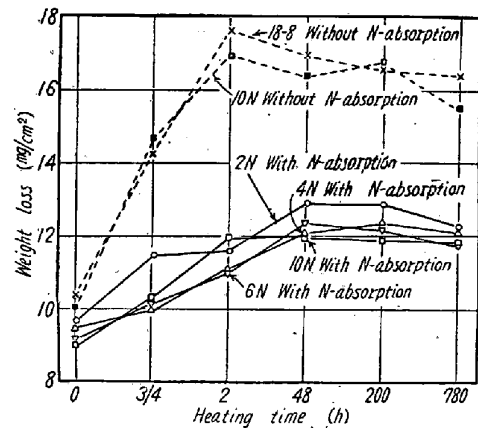


Fig. 9. Weight loss of various specimens sensitized by heating at 700°C for various periods in boiling 65%  $\text{HNO}_3$  containing  $\text{Cr}^{6+}$  of 0.1g ions/l for 3h.

いことが明らかに認められる。700°C で 2h の鋭敏化処理を行なった場合の各試料の顕微鏡組織については前述したが、2h 程度の鋭敏化処理により結晶粒界に生ずる析出物の量は N 吸収を行なった合金の方が N 吸収を行わないものより多いにもかかわらず粒間腐食の程度は上述のごとく N 吸収を行わないものの方がはるかに多い。これは析出物の種類の相違にもよろうが、N は拡散

速度が大きく容易に粒界に拡散移動し耐食性に有効な N が粒界における Cr の欠乏による耐食性の劣化を補うためと考えられる。つぎに長時間の鋭敏化処理を行なうと N 吸収を行わない 10N および 18-8 鋼では腐食減量は却つて少なくなる。これに対して N 吸収を行なった 2N~10N では処理時間が 48 h 程度まではやや増加する。しかしその腐食減量は N 吸収を行わないものに比べてはるかに少なく、48 h 後もはや増加を示さず処理時間が 200 h 程度をこえるとわずかに減少の傾向を示す。このように 48~200 h 程度の鋭敏化処理により N 吸収試料の腐食減量が 2h の場合よりやや増加するのは Photo. 2 に示すごとく粒界の析出物の量が増すためであるが、さらに長時間の処理により腐食減量がかえつてやや減少するのは処理時間が 200 h 程度以上に長びくと粒内の析出物は増すが粒界の析出物はもはやあまり増加せず一方 Cr の拡散のために粒界の Cr 濃度の低下が軽減されるためと考えられる。さきの Photo. 4 で 200 h 鋭敏化した 10N の N 吸収試料の表面を試験後エメリー紙 04 で深さ約 10 $\mu$  だけ

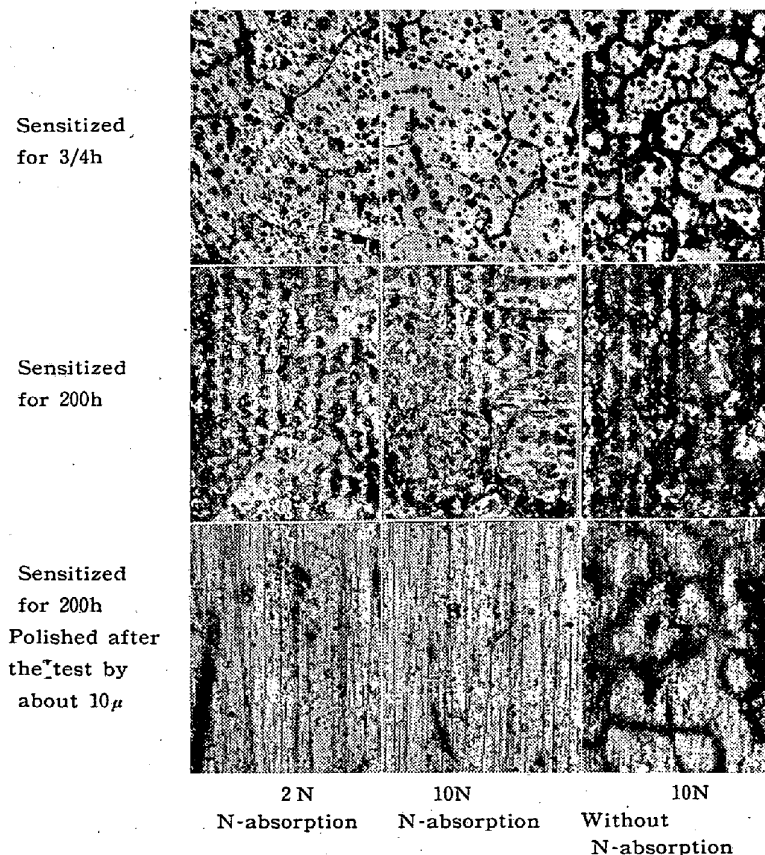


Photo. 4. Microstructures of various specimens after the intergranular-corrosion test. Not etched,  $\times 120$ . (2/3)

削つた場合の表面状況をこれとまったく同一の操作を行なつたNを吸収しない10Nと比較すると、前者では粒界の腐食による溝はほとんど消失するに對し後者ではこれがまだかなり残つており、このことからN吸収試料の耐粒間腐食性がN吸収を行なわないものと比べてすぐれていることがわかる。鋭敏化処理による粒界析出物の種類についてはなお明らかでないが、これが $Cr_2N$ であつてもあるいは $CrN$ であつても、これら析出物中に含まれるCrの量はCを含む鋼における $Cr_{23}C_6$ に比べて少ないことは明らかで、この点からみればNはCほど耐粒間腐食性を害しないと云うが、これはあくまで同程度の濃度のCおよびNを含む鋼同志についていうべきことで、0.4%におよぶ高濃度のNを含む鋼の耐粒間腐食性が上述のごとく0.03%程度のC濃度のきわめて低い鋼よりすぐれていることはNの耐食性改善の効果によるもので、この点はきわめて注目すべきことであろう。なおN吸収処理による結晶粒の粗大化はそれほどいちじるしくないが、もし多少結晶粒が粗大化しても耐粒間腐食性に関する限り結晶粒の大きいことは不利とはならない。

#### IV. 総 括

10%までのNiを含む20%Cr-Ni-Fe合金がN吸収処理により含Nオーステナイトに変わる状況、このオーステナイトの熱処理挙動、さらにN吸収処理によるこの合金の耐食性、高温バネ特性の改善などにつき検討しつぎの結果を得た。

1) 20%Cr-Ni-Fe合金にN吸収を行なうと試料表面にはかなりの深さにわたつて高N濃度のオーステナイト層が生成し、この層の深さはNiのオーステナイト生成能のためNi濃度の高いものほど深くなる。またこの層のN濃度は1250°C-4hの場合0.4%以上におよぶがNi濃度が4%以上になるとNi濃度の増加とともにしだいに減少する。

2) この合金のN吸収量は合金のオーステナイト化の難易および飽和N濃度に関係し、Niが4%までの合金ではNi濃度の増加とともに増すがさらにNi濃度が高まるとしだいに減少する。

3) N吸収による生成オーステナイトはNiを2%以上含む合金では水冷によりマルテンサイト化せず、Ni6%以上の合金では液体酸素中へのサブゼロ処理によつてもマルテンサイト化しない。またN吸収水冷後700°Cに長時間時効するとNi濃度のいかに問わずまず結晶粒界にそつて層状の析出物が拡がるが、Ni濃度が高い

と時効時間の長びくにつれて粒内にも微細な析出物が生じはじめる。N吸収試料の時効硬度はN吸収を行なわないものに比べて高く、780hまでの時効中その硬度は水冷硬度より低くはならない。

4) Niを4%以上含むN吸収試料はN吸収による高N濃度のため水冷および冷間圧延後の硬度がN吸収を行なわないものに比べて高く、しかも35%程度の圧延では非磁性である。圧延試料の高温加熱による再結晶軟化温度はN吸収処理によりいちじるしく高くなる。またその温度は18-8鋼および17-7PH鋼よりかなり高い。

5) このようなN吸収による圧延材の軟化抵抗の増大によりNiを4%含むN吸収試料の高温バネ特性は400°C以上では18-8鋼よりすぐれまた500°C以上では18-8鋼および17-7PH鋼よりもすぐれている。

6) この合金の65%沸騰硝酸、5%沸騰硫酸および1%沸騰塩酸に対する耐酸性はN吸収処理によりいちじるしく改善される。腐食液の種類により多少異なるがN吸収を行なつた2~3%のNiを含むこの合金の耐酸性はN吸収を行なわない18-8鋼のそれにほぼ匹敵する。

8) この合金の耐粒間腐食性は高濃度のNの耐食性改善の効果によりN吸収処理によりいちじるしく改善されそのためN吸収試料の耐粒間腐食性はN吸収を行なわないC無添加の18-8鋼に比べてはるかにすぐれている。

終りに17-7PH鋼を提供して頂いた日本冶金工業株式会社研究部の各位に厚く御礼を申し上げます。

(昭和35年8月寄稿)

#### 文 献

- 1) 岡本, 宮川: 日本鉄鋼協会にて発表(1959年4月) 投稿中
- 2) 岡本, 宮川: 鉄と鋼, 45 (1959), 614
- 3) 岡本, 宮川: 鉄と鋼, 46 (1960), 157
- 4) 例えば E. T. TURKDOGAN and S. IGNOTOWICZ: J. Iron & Steel Inst. (U.K.), 187 (1958), 242
- 5) 例えば 斎藤: 日本金属学会誌, B-14 (1950), 1
- 6) 岩瀬, 福島: 日本金属学会誌, 1 (1937), 151, 289
- 7) W. TOFAUTE and H. SCHOTTKY: Stahl u. Eisen, 60 (1940), No. 2, Aug., 71.
- 8) 岡本, 田中, 佐藤: 鉄と鋼, 45 (1959), 1351
- 9) ARMCO STEEL CORP.: Heat Treatment of Stainless Steel (1945), 30
- 10) 坂本: 金属, 28 (1958), No. 1, 1
- 11) 例えば M. W. MARSHALL, D. C. PERRY and N. R. HARPSTER: Metal Progress, 70 (1956), July, 94
- 12) 例えば竹原, 田之口: 日本鉄鋼協会にて発表 (1950年9月)
- 13) H. H. UHLIG: Bull. Electro Metallurgical Co., Nitrogen in Chromium Alloy Steel (1941), 60
- 14) K. ROESCHE: Stahl u. Eisen, 70 (1950), 596
- 15) W. O. BINDER, C. M. BROWN and R. FRANKS: Trans. Amer. Soc. Metals, 41 (1949), 1301
- 16) H. H. UHLIG: Trans. Amer. Soc. Metals, 30 (1942), 961
- 17) 木島, 原: 日本金属学会にて発表 (1957年4月)