

(165) 窒素を含む高 Cr-Fe 合金の高温加熱による脱窒について

東京工業大学 工博 岡 本 正 三
 東京都立大学 O宮 川 大 海
 千葉工業大学 福 留 正 治

On the Nitrogen-Removal of High-Cr-Fe Alloys Containing Nitrogen by Heating at High Temperatures.

Dr. Shozo OKAMOTO, Ōmi MIYAKAWA
 and Masaharu FUKUTOME.

I. 緒 言

高 Cr-Fe 合金を純粋 N₂ 中で高温に加熱した場合の N の吸収される状況, N 吸収材の熱処理挙動および N 吸収処理による合金の諸特性の改善などについてはすでに数次にわたって報告し, N 吸収によつて高濃度に合金化された N の有用性について明らかにした. ところでこれら高濃度の N を含む合金を鍛造, 圧延または溶体化処理などのため高温に加熱するときは処理方法が適切でないと脱窒およびそれに伴う諸性質の劣化が予想される. 高 C 濃度の鋼における脱炭現象に関しては古くより数多くの研究がみられるにかかわらず, 脱窒に関してはまだ報告をみない. そこで板状および粉末状の 20% Cr-Fe 合金の飽和 N 吸収材を各種雰囲気中で高温に加熱した場合の脱窒を熱天秤による重量変化の測定と組織検査とにより検討した.

II. 試料および実験法

いずれも高純度の原料金属を用いてタンマン炉により急速に熔製した 20% Cr-Fe 合金および 20% Cr-4% Ni-Fe 合金 (これらの記号をそれぞれ 0N および 4N とする) を厚さ 0.5mm, 巾 8mm, 長さ 32mm の板状および 40~100 メッシュの粉末状となし, 純粋 N₂ 中 1250°C で重量増加がみられなくなるまで N を吸収さ

せたのちそのまま炉冷したものを試料とした. 各試料の N 濃度は内外均一で 0N では 0.67%, 4N では 0.68% である. これら試料各 1g ずつをとり, 板状試料はそのまま白金製のフックにかけ, 粉末状試料は白金製のポットに入れてそれぞれ熱天秤中に吊るし, 大気中, 10⁻⁵ mmHg の N₂ 中および高純度 1 気圧のアルゴン中で 1100°C まで約 3/4 h を要して昇温したのち, この温度に最大 3h まで保持して重量変化を連続的に測定し, 炉冷後秤量, N の分析, 検鏡を行なつて脱窒の状況を調べた. なお, 試料表面に存在する酸化被膜の脱窒におよぼす影響を知るために, 飽和 N 吸収材をあらかじめ大気中で 1100°C に 1/2 h 加熱したものについても 10⁻⁵ mmHg の N₂ 中で加熱して実験および考察を行なつた.

III. 実験結果とその考察

1. 大気中の加熱による N 濃度の変化

Table 1 は上記各試料を大気中で 1100°C まで 3/4 h を要して昇温し 1100°C に 1 h 保持した場合の重量および N 濃度の変化を表示したものである. これらの実験結果から 1100°C-1 h の大気中加熱による供試材中の N 量の低下を算出すると Table 1 に示すようにいずれの試料でも元の N 量の 1.3% 程度以下の少量に過ぎないことがわかつた. これは大気中の N₂ の分圧が 0.8 気圧程度もあり, また試料表面に生じた酸化被膜が脱窒を抑制するためと考えられる. なお大気中加熱後の試料を検鏡すると 0N, 4N とともに粉末状試料に数 10μ 程度の酸化被膜の生成が認められるのみで, 各試料とも加熱前後の組織は変りがない.

2. 10⁻⁵ mmHg の N₂ 中の加熱による N 濃度の変化

Fig. 1 の下段に示すのは 0N および 4N の 1250°C における飽和 N 吸収材を 10⁻⁵ mmHg の N₂ 中で 1100°C まで 3/4 h を要して昇温し, この温度に最大 3h まで保持した場合の重量変化の測定結果である. これよりこれら各試料は 10⁻⁵ mmHg の N₂ 中で加熱されるといずれも顕著な重量減少を示し, もつとも重量の減少が

Table 1. Weight change of nitrogen by heating at 1100°C for 1h in air.

Specimens	Before heating			After heating (1100°C-1h in air)			Weight charge of N in specimens A~A'/A × 100 (%)
	Weight of specimen (mg)	N content (Total N) (%)	Weight of N in specimens A (mg)	Weight of specimens (mg)	N content (Total N) (%)	Weight of N in specimens A' (mg)	
0N-plate	1000.0	0.665	6.65	1003.7	0.663	6.65	0
0N-powder	1000.0	0.671	6.71	1161.3	0.570	6.62	(-)* 1.34
4N-plate	1000.0	0.683	6.83	1001.8	0.684	6.86	(+)** 0.44
4N-powder	1000.0	0.685	6.85	1148.5	0.592	6.80	(-) 0.73

* Shows the weight decrease of N.

** Shows the weight increase of N.

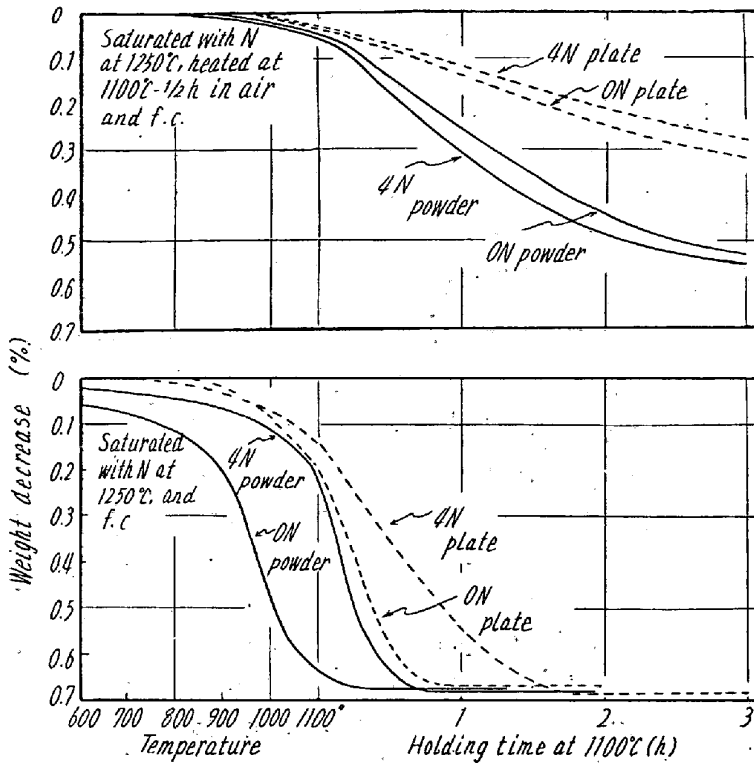


Fig. 1. Weight decrease during heating up to 1100°C and holding at 1100°C in nitrogen of 10^{-5} mmHg.

おそい 4N の板状試料でも 1100°C に 2h 程度加熱するときにはもはや重量減少がまったく見られなくなることが知られる。これらの供試試料は重量減少がまったく見られなくなつた後なおそれぞれ 1h 1100°C に保持し、後炉冷して N の分析を行なつたが、いずれも 0.01% 以下の N 濃度となつており、また試料の酸化はまったく見られないため脱窒量と重量減少とはよく一致した。Fig.

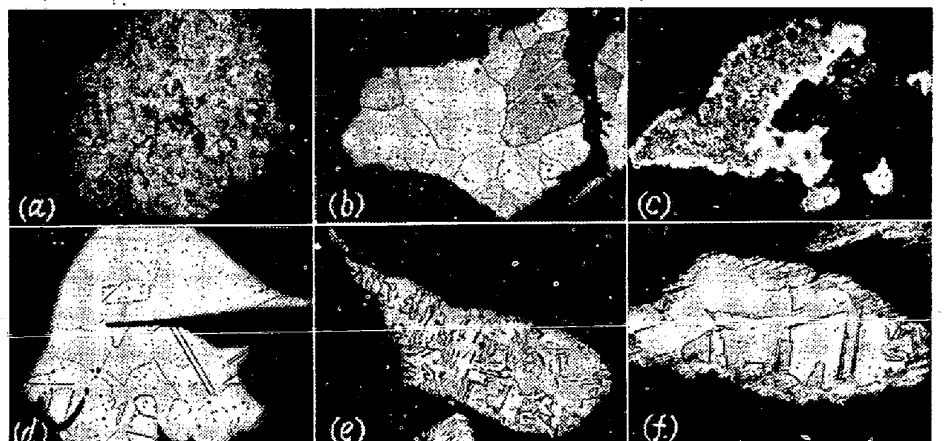
1 を見ると粉末状試料は表面積が大きいために板状試料に比べて脱窒が速やかである。また 0N が 4N に比べて脱窒が速やかなのは Ni 濃度の差にもよるであろうが、0N では脱窒の過程に試料の周辺部に N の拡散速度の大きいフェライトが生じやすいのに対し、4N は完全に脱窒してもなお 60% ものオーステナイトを含む合金であり、フェライトが生じにくいと考えられる。

つぎに試料表面の酸化被膜が脱窒に対していかなる影響をおよぼすかを調べるために、飽和

N 吸収材を大気中であらかじめ 1100°C に 1/2 h 加熱炉冷した後上記同様 10^{-5} mmHg の N_2 中で脱窒の実験を行ない、その結果をさきの Fig. 1 の上段に示した。これよりいずれの試料でも酸化被膜のために脱窒がいちじるしく抑制されることが知られる。また酸化被膜の存在しない場合と異なり 0N と 4N とで脱窒の進行速度に差が見られないのは脱窒の速度が酸化被膜中の N の拡散速度に支配されるためと考えられる。Photo. 1 は粉末状試料の脱窒実験前後の顕微鏡組織を示したもので、(a)(d) はそれぞれ 0N および 4N の 1250°C における飽和 N 吸収後炉冷したもの、(b)(e) は 10^{-5} mmHg の N_2 中で 1100°C に 2h まで加熱後炉冷したものでいずれも試料の中心部まで完全に脱窒したことが認められる。また (c)(f) は酸化被膜を生成させた後同じく 10^{-5} mmHg の N_2 中で 1100°C に 1h 加熱後炉冷したもので、0N の周辺部は窒化物を含まぬフェライト単相となり 4N の周辺部ではオーステナイトのマルテンサイト化が起つたことが認められる。

3. 1 気圧のアルゴン中の加熱による N 濃度の変化
1250°C で飽和するまで N を吸収させた 0N および 4N の板状試料を高純度の 1 気圧アルゴン中で 1100°C に 2h 加熱して重量変化を測定し脱窒の有無を調べたところ、1 気圧アルゴン中では両合金とも脱窒はほとんど起らないことがわかつた。

IV. 総 括



(a)(d) Alloys saturated with N at 1250°C were furnace-cooled.
(b)(e) N-saturated specimens were heated at 1100°C for about 2h in 10^{-5} mmHg-nitrogen.
(c)(f) N-saturated and preoxidized specimens were heated at 1100°C for 1h in 10^{-5} mmHg-nitrogen.

Photo. 1. Microstructures of 0N and 4N powder, both saturated with N at 1250°C, before and after the heating at 1100°C [in 10^{-5} mmHg-nitrogen. $\times 100$ (2/3)].

1250°C で飽和するまでNを吸収させた 20% Cr-Fe 合金 (0.67% N) および 20% Cr-4% Ni-Fe 合金 (0.68% N) の板状および粉末状試料を大気中、 10^{-5} mm Hg の N_2 中および高純度の 1 気圧アルゴン中にて 1100°C に加熱した場合の脱窒現象を検討した結果つぎの結論が得られた。

(1) 大気中 1100°C の加熱によつては脱窒はほとんど起らない。

(2) 10^{-5} mmHg の N_2 中で 1100°C に加熱すると両合金とも脱窒がいちじるしく、試料の形状、寸法にもよるが 1100°C-2 h 程度の加熱によつて合金中のNはまったくなくなる。20% Cr-4% Ni-Fe 合金は 20% Cr-Fe 合金に比べて脱窒の進行がややおそい。

(3) 試料表面に生成した酸化被膜によつて 10^{-5} mm Hg の N_2 中で加熱した場合の脱窒はかなり抑制される。この場合脱窒の速さは合金の種類によつてあまり差異がない。

(4) 高純度 1 気圧のアルゴン中における 1100°C の加熱によつては脱窒はほとんどみられない。

(166) 冷間加工した 18-8 ステンレス鋼の加熱過程における異常性

東北大学金属材料研究所

工博 今井勇之進・工博○斎藤 利生

On the Anomaly of Cold-Worked 18-8 Stainless Steel in Heating Process.

Dr. Yūnoshin IMAI and Dr. Toshio SAITŌ.

I. 緒 言

オーステナイトの不安定な 18-8 ステンレス鋼は常温あるいはサブゼロ温度における加工により容易に相変化を起すことが知られている。これらの相変化の程度は鋼の組成および加工温度、加工度、加工方法などの加工条件によつてきわめて大きい影響を受ける。一方加工により相変化を起した 18-8 鋼の加熱過程における変化は、従来の研究では $\alpha \rightarrow \gamma$ 逆変態の様相は必ずしも一致していない。

著者らは各種の常温加工を施した 18-8 鋼の相変化および加工後の加熱による相変化の様相を主として熱膨張により研究中、とくに圧延加工材の熱膨張曲線に異常性を見出したので本報に報告する。

II. 実験試料および方法

供試材は Table 1 の成分の 18-8 鋼で、とくにオーステナイトの不安定な組成を選んだものである。本鋼は

Table 1. Chemical analysis of the steel tested (%).

C	Si	Mn	Ni	Cr
0.065	0.43	1.12	7.25	18.33

1100°C \times 1/2 h, WQ の溶体化処理状態で約 15% のマルテンサイトを有することが顕微鏡組織から認められる。引張加工試料は溶体化処理後常温で 3~45% の伸びを与えた引張試験片の平行部から $5\phi \times 70 l$ の膨張試験片を作成した。鍛打試料は同じ寸法の膨張試験片を定盤上で均一に鍛打して各種の伸びを与えたものである。また圧延試料は $5.1 \sim 7.0\phi$ の各種径の試片を溶体化処理後 5.0ϕ に圧延して各圧延比の試料を得た。圧延は普通のチルド溝ロールで行なつた。

かくして得た膨張試験片は本多式示差膨張計により Ni-Co 合金を中性体として 3°C/mn の速度で 1000°C まで加熱し、その間の膨張曲線の変化を調べた。これらの曲線に現われたいちじるしい変化は爾後 X 線、硬度計顕微鏡、弾動磁力計などを利用してその原因を追求した。X 線撮影は別に 1.25ϕ に線引した試料に加工を与え、電解後 CrK α 線を使用した。圧延試料だけは 5ϕ の試料から小試片を削出して使つた。

III. 実験結果

1. 加工による相変化

各試料の加工度と硬化を調べた結果、引張および鍛打試料はほぼ同様の硬化曲線を示し、加工による相変化も加工度の増加によりしだいに α が増加して強加工試料ではほぼ完全に α だけとなるが、圧延試料は圧延比が少なくして硬化はきわめていちじるしく、一方加工による相変化は比較的少なく圧延比が大きい試料でもなお多量の γ の残留が X 線で認められた。すなわち引張および鍛打試料の硬化がマルテンサイトの形成によるのに対して、圧延試料の硬化はマルテンサイトの形成と γ の加工硬化の両者によるものと見做される。

2. 加工後の加熱による相変化

引張加工試料の熱膨張曲線は Fig. 1 に示した。溶体化処理状態の曲線は明瞭な変化はなく温度とともにほぼ直線的に増加するに過ぎない。Fig. 1 における第 1 の変化は 150°C 付近の低温域に現われている収縮である。この変化は後述する他の加工法には現われず単純な一軸方向の引張加工のみに現われるもので、従来から認められており本報では一応触れないこととする。

第 2 の変化は 600°C 付近に現われている大きい収縮で、加工度の増加にしたがつてしだいに大きくなり、か