

ものが酸化物でなく気相であるため、硫化物として気泡とともに存在しているものであらう。

上述の巨大な介在物は脱酸形式を問わず存在するはずである。しかしリムド鋼ではリミングアクションのために肌付近には存在せずにコア部に球状の大きな珪酸塩が認められるのみであり、またキルド鋼ではほとんどの酸化物は取鍋内で除去され、温度降下に伴い析出される珪酸塩は小さく、鑄型内での肥大成長も小さいので、このような巨大な珪酸塩は認められないようである。かく考えればここにいう肌近くの黒点はセミキルド鋼塊特有のものであることがわかる。

この介在物は肌に近く存在するだけに、成品が苛酷な加工を受ける場合には欠陥の原因となる。従つてセミキルド鋼の用途如何によつてはこの発生を防止しなくてはならない。

そのためには S% を極力低下せしめること、少くも 0.025% 以下とすべきこと、および脱酸剤として Si を極力少く用い Al を主として用うべきことが本実験で明かにされた。

しかしながら Al を主として脱酸に用いる場合には脱酸度が不安定となり易いことは  $Al-O$  の量的関係あるいは前報の結果<sup>1)</sup> から当然考えられる所であり、しかも上述の介在物に関しては耐火物の演ずる役割も大きいことが推察されたので、耐火物の材質あるいは脱酸度の影響についてもさらに検討を加えるべきであらう。

## V. 結 言

セミキルド鋼塊の介在物におよぼす脱酸剤の影響について実用鋼塊を対象にして検討した結果、介在物状況におよぼす脱酸剤の選択の重要性を明かにしたが、主な結果を要約すると、

(1) サルファープリント上に現れる鋼塊肌近くの黒点は大きな珪酸塩(明かに硫化物を含むものもある)または硫化物(酸化物を含むものあり)の集合であつて、S% を低下せしめれば減少する他、脱酸剤として Si に比べて Al を多く添加すると減少することを明かにした。

(2) この珪酸塩は単なる脱酸生成物ではなく、耐火物が関係しており、Si を主体とした脱酸と、Al を主体とした脱酸とでは、鋼塊における脱酸度を一定としても取鍋中溶鋼の酸素量が異なるので、耐火物侵食状況が異なることが上記脱酸剤変更の効果の主要な原因であると推察した。

なお、本実験は製鋼部および冶金管理課の関係各位の絶大な御協力によつて実施されたものである。

(昭和36年9月寄稿)

## 文 献

- 1) 加藤 健: 鉄と鋼, 43 (1957) 10, p. 1104
- 2) " " " " 11, p. 1200
- 3) S. KIENOW, et alii: Stahl u. Eisen, 76 (1956), 1416
- 4) E. PLÖCKINGER: Stahl u. Eisen, 76 (1956), 810

# 高圧窒素中における高 Cr 鋼の熔製ならびに 316L 型鋼の耐熱特性について\*

岡本正三\*\*・田中良平\*\*・藤本六郎\*\*\*・内藤武志\*\*\*

On the Manufacture of High-Chromium Steels in High-Pressure Nitrogen  
Atmosphere and the Heat-Resisting Properties of Type 316 L Steels.

Masazō OKAMOTO, Ryōhei TANAKA,  
Rokurō FUJIMOTO and Takeshi NAITŌ

### Synopsis:

An experimental study was made on the fundamental phenomena occurring in melting and casting of various high-chromium steels in high-pressure nitrogen atmosphere and on the

\* 昭和36年4月本会講演大会にて発表 \*\* 東京工業大学, 工博 \*\*\* 東京工業大学

influence of nitrogen content on heat-resisting properties of type 316L steels. It was confirmed that the solubility of nitrogen in the type 316L steel melted at about 1550°C in nitrogen atmosphere up to 10 atm obeys the Sieverts' law, and was represented by the following equation:

$$\%N = 0.183(p_{N_2})^{1/2}$$

The high-pressure melting was also carried out for such steels as 10~25%Cr-20%Ni-Fe alloys, 17-4PH type stainless steels containing 0.5% or 3% of Si, 18%Cr-4%Ni stainless steels, 18%Cr-8%Mn stainless steels, 22%Cr stainless steels containing 0 or 2% of Ni and LCN-155 alloys, and the effects on ingot soundness of nitrogen contents, melting conditions, casting conditions and of the sort of the phase formed in process of solidification, were discussed in detail. Further, it was confirmed that the nitrogen contained in these ingots did not diffuse out from the steel unless it was heated to high temperatures in high vacuum.

It was observed also that the nitrogen raised the strength of type 316L steels at both room and high-temperatures, the ductility at high temperatures dropped considerably and high temperature creep-rupture strength of the steels showed the maximum at a nitrogen content of about 0.33%.

## I. 緒 言

窒素がオーステナイト系のステンレス鋼および耐熱鋼の合金元素として優れた作用をもつことはすでにかなり以前から知られており<sup>1)~3)</sup>, 著者ら<sup>4)</sup>もまたしばしば報告して来たところである。しかしながら, 普通の熔解鑄造方法では安定に合金化し得る窒素量が 0.15% を超えることは稀であつて, この値以上の窒素を添加しても凝固時に気泡を生じて健全な鋼塊は得られない。一方, 鉄中への窒素の溶解度は熔融状態においても, また固態においてもその雰囲気中の窒素ガスの分圧の平方根にほぼ比例するとされている<sup>5)</sup>。従つて熔製雰囲気中の窒素分圧を高めれば安定に合金化し得る窒素量が増加するものと期待される。

このような見地から著者らは高压窒素中熔解に関する研究を企画し, 10 atm までの窒素雰囲気中で熔解鑄造を行うことにより従来の方法では期待できない程度の高窒素濃度のステンレス鋼および耐熱鋼を安全確実に熔製するための基本的条件を明らかにすることができた。高压窒素中熔解に関する研究は諸外国にも一, 二の例<sup>6)7)</sup>をみるのみであり, また, その詳細は明らかではないので, 本論文においては著者らの今日までに行なつた高压窒素中熔解に関する研究の概要について述べ, さらにこれを 316L 型鋼 (17%Cr-12%Ni-2%Mo) に適用して熔製し得た約 0.57% までの窒素を含む鋼材の耐熱特性についてしらべた結果を報告する。

## II. 高 圧 熔 解 炉

使用した高压熔解炉は 15kVA の高周波誘導炉であつて, 通常の内熱型真空熔解炉と類似の構造を有しているが真空タンク本体および多数の真空シール部はすべて

atm までの内圧に耐えるよう設計製作されている。真空タンクは直径約 800mm, 奥行約 800mm の横型円筒形で, タンク内の空気を窒素と置換するため 1500 l/mn の油廻転ポンプ, 380 l/s の油拡散エゼクターポンプおよび 1900 l/s の油拡散ポンプを付属せしめている。

1 回の熔解量は 5kg で, るつばは熔融マグネシア製のものを使用し, その内径は 85mm, また 5kg の熔鋼の深さは約 100mm となる。

熔解原料の Fe, Cr, Mn, Ni, Co などはいずれも電解製の高純度のものを用い, また Mo, W, Si は単体で, Cb はフェロコロンビウムとして添加した。熔解方法としては Fe, Cr, Ni および Co は予めるつぼ中に装入して  $1 \times 10^{-3}$  mmHg 以下の真空中で熔け落ちに至らしめ, 約 1550°C に昇温後高純度の窒素ガスを導入して 1 atm とする (1 atm 以下で熔解を行うときはその所要圧力で止め出鋼までそのままの圧力に保つ)。次いで, Mn, Si, Mo, W, Cb などを添加し, 再び窒素ガスを導入して所期の圧力に達してから必要時間保持した後, その圧力の雰囲気のまま鑄型に鑄造する。鑄型は銅製で上辺 62mm, 下辺 54mm, 高さ 180mm, 肉厚 45mm の角型である。熔解所要時間は添加物の多少や窒素圧力, 保持時間などによつて一定ではないが, 例えば 316L 型鋼の 4 atm 30mn 保持で通電開始より鑄造まで 106mn を要している。

## III. Cr 濃度の高い鋼における N の溶解度

TURKDOGAN<sup>8)</sup>は数種の Fe-Cr 合金の固態における N の溶解度を測定しており, また ELLIOTT<sup>9)10)</sup>は各種の熔融鉄合金の N 溶解度を測定しているが, これらの報告から純鉄および 3 種の Fe-Cr 合金の 1000~1700°C における N の溶解度と温度との関係を求めれば Fig. 1

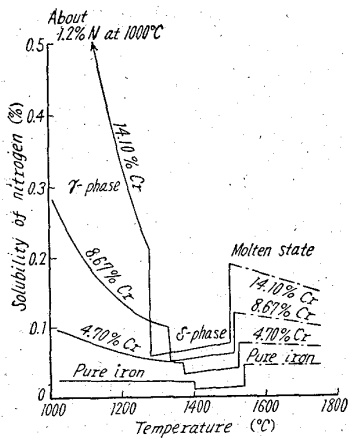


Fig. 1. Effect of temperature on solubility of nitrogen in pure iron and Fe-Cr alloys under 1 atm nitrogen atmosphere.

のようになる。この図において  $\gamma$ ,  $\delta$  および熔融状態のいずれにおいても Cr 濃度の増すにつれて N の溶解度は著しく増加するが、 $\gamma$  相および熔融状態における N 溶解度の温度係数はともに甚だしく負となる。しかして、熔融状態より凝固せしめるとき初晶出する  $\delta$  相は液相および  $\gamma$  相のいずれよりも著しく N の溶解度が少なく、これが通常の高 Cr 濃度の健全な鋼塊を得難い理由の一つである。一方高圧窒素中で溶解鑄造を行えば熔融状態における N の溶解度が著しく増加するとともに、その N が  $\gamma$  生成元素であるところから凝固に際して  $\gamma$  相を初晶出し易くなり、かつ高圧下でガス発生を抑圧しながら鑄造凝固せしめることによつて健全な鋼塊を得易くなることが期待される。しかも、 $\gamma$  相中の N 溶解度は温度降下とともに著しく増加するから、一旦気泡を生ぜずして固化した高 N 濃度の鋼はこれを大気圧下で高温に加熱して鍛錬あるいは熱処理を施しても N が鋼中より外部へ逸出する懸念も少いであ

Table 1. Chemical compositions of the 316L type steels melted and cast in high-pressure nitrogen atmosphere.

No.	Melting conditions		Chemical composition %						
	Nitrogen pressure atm	Holding time mn	C	Si	Mn	Cr	Ni	Mo	Total N
1	0.1	15	0.008	0.40	0.96	17.33	11.83	2.08	0.026
2	1.0	15	0.005	0.39	0.99	17.30	11.88	2.14	0.101
55			0.003	0.37	0.95	17.66	11.84	1.97	0.182
3	4.0	10	0.008	0.40	0.97	17.29	11.86	2.05	0.214
35			0.006	0.31	0.95	17.19	11.96	2.06	0.329
57			0.004	0.34	0.95	17.53	12.01	1.99	0.374
56	7.0	90	0.005	0.35	0.95	17.44	11.95	1.92	0.504
17	10.0	3	0.003	0.33	0.98	16.27	11.92	1.92	0.406
14			0.004	0.38	0.98	16.87	11.96	1.86	0.450
15			0.004	0.45	0.98	16.93	11.80	1.94	0.461
16			0.004	0.38	0.97	18.43	11.57	1.88	0.467
4			0.005	0.34	0.94	17.04	11.68	2.09	0.483
18			0.003	0.35	0.98	17.05	11.91	1.79	0.544
54			0.006	0.35	0.94	17.31	11.99	2.03	0.559
19*	10.0	30	0.003	0.55	1.01	16.81	11.92	2.04	0.571

\* Added with 0.25% N by using Fe-Cr-N mother alloy.

ろうと予想せられる。ここに高圧溶解の意義が存在するわけである。

#### IV. 熔鉄中における N の溶解度と窒素ガス圧力との関係

熔鉄中における N の濃度  $\%N$  と雰囲気中の  $N_2$  分圧  $p_{N_2}$  との関係について SIEVERTS<sup>5)</sup> は

$$\%N = K (p_{N_2})^{1/2} \quad K: \text{常数}$$

を与えているが、笠松、的場<sup>11)</sup>は熔融純鉄中の N の溶解度が  $p_{N_2} 2.3 \text{ atm}$  以下において SIEVERTS の法則に従わないとし、また HUMBERT-ELLIOTT<sup>9)</sup>は  $0.5 \sim 1.1 \text{ atm } N_2$  の範囲で純鉄および 57% Cr までの Fe-Cr 合金においてこの法則が成立つことを報告している。さらに、KUROCHKLIN<sup>12)</sup>は

$$\%N = K (p_{N_2})^n$$

において、 $n$  が純鉄における 0.5 から 50% Cr-Fe 合金の 1.02 にまで増加するという。

これらの報告にみるように、熔鉄中の N 溶解度が SIEVERTS の法則に従うか否かは  $p_{N_2} \leq 2.3 \text{ atm}$  の低圧においても研究者によつてその説は区々であつて、ましてや 10 atm 程度の高圧下における N の溶解度については全く明らかにされていない。そこで筆者らは 316L 型鋼について N 溶解度におよぼす  $p_{N_2}$  の影響を低圧より 10 atm までの範囲において検討した。

熔製した鋼塊の化学分析値を Table 1 に総括した。いずれの場合も溶解量は 5 kg で、溶解温度は約 1550°C

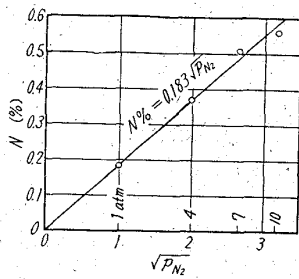


Fig. 2. Relation between  $N_2$ -pressure and nitrogen content of type 316L steels melted at about  $1550^\circ\text{C}$  for 1h.

鋼塊は常に収縮管をもつ気泡の全くない健全なものであった。この表に明らかのように、鋼塊の全%Nはその熔製時における熔湯保持時間が長くなるとともに増加しているが、保持時間約1hで%Nはほぼ平衡値に達しているものとみることができ。そこで $P_{N_2}$ が1, 4, 7, および10atmの各圧力下で1h保持の場合の全%Nの値を $\sqrt{P_{N_2}}$ に対して図示するとFig. 2のようになる。この図から%Nと $\sqrt{P_{N_2}}$ とはほぼ直線関係にあり、SIEVERTSの法則に従うことがわかる。すなわち

$$\%N = K (P_{N_2})^{1/2}$$

において、各実測値から最小二乗法でKを求めれば、

$$K = 0.183$$

従つて

$$\%N = 0.183 (P_{N_2})^{1/2}$$

が得られる。この式を用いて逆に1, 4, 7 および10 atmにおける%Nを算出して実測値と比較すればTable 2のようになりに一致する。これらの結果から、本実験の約10 atmまでの範囲においては、316L型鋼熔鋼の約 $1550^\circ\text{C}$ での飽和N溶解度と雰囲気窒素圧力との間にはSIEVERTSの法則が概ね成立するとみることができる。

### V. 鋼塊の健全性

前項の316L型鋼の高圧熔解では実験したすべての熔製条件で常に気泡を含まない健全な鋼塊を得たが、Fig. 1で述べたように、一般に $\delta$ 相を初晶出して凝固する場合には、熔鋼中のN濃度がこの $\delta$ 相中の飽和N溶解度よ

Table 3. Results of the high-pressure melting in nitrogen atmosphere of 20% Ni-Cr-Fe alloys.

No.	Amount of Cr added %	Melting conditions	Chemical composition %						Soundness of ingot
			C	Si	Mn	Cr	Ni	Total N	
30	10	Held at $1550^\circ\text{C}$ in 4 atm nitrogen atmosphere for 30mn, followed by casting at the same pressure of nitrogen.	0.006	0.28	0.94	9.77	19.79	0.153	Porous Sound " "
32	15		0.003	0.38	0.97	14.47	20.11	0.230	
33	20		0.003	0.33	0.98	19.90	19.94	0.355	
34	25		0.003	0.32	0.99	24.40	20.00	0.486	
31	10	Held at $1550^\circ\text{C}$ in 4 atm nitrogen atmosphere for 25mn, followed by casting in 10 atm nitrogen atmosphere.	0.003	0.28	0.96	9.82	20.01	0.186	Sound

Table 2. Comparison of observed and calculated values of saturated nitrogen solubilities in 316L type steels.

$P_{N_2}$	$(P_{N_2})^{1/2}$	%N <sub>obsd.</sub>	%N <sub>calcd.</sub>	%N <sub>calcd.</sub> - %N <sub>obsd.</sub>
1	1.000	0.182	0.183	+0.001
4	2.000	0.374	0.364	-0.010
7	2.646	0.504	0.484	-0.020
10	3.162	0.559	0.579	+0.020

り大であれば凝固時にNをガスとして放出し気泡を含む不健全な鋼塊となる。また、 $\gamma$ 相を初晶として凝固する場合でもその飽和N溶解度が熔鋼のN濃度より小であればやはり不健全鋼塊となろう。さらに、 $\delta$ を初晶として凝固する場合でも一般にはこれが融液と包晶反応を起して $\gamma$ 相を生ずることが多いのであるが、熔鋼組成の関係で凝固開始後間もなく包晶反応を起す場合と、かなり凝固が進行してから包晶反応を起す場合とではガス放出の挙動はかなり異なり、後者の方がより不健全鋼塊になり易いものと考えられる。しかして、鋼中のN溶解度は合金組成によつて大きく左右され、熔鋼の凝固過程もまたNを含めた合金組成によつて異なる。このように、鋼塊が健全となるか不健全となるかは種々複雑な条件によつて微妙に変化するものである。

これらのことについて基礎的な関係を明らかにするため、先ず20% Ni-Fe合金にCrを10~25%の範囲で添加して4 atm 窒素中で30mn保持後鑄造し、鋼塊のCr濃度とN濃度並びにその健全性との関係をしらべた。これらの熔製に当つてはCr, Niの他に脱酸剤としてSi 0.5% およびMn 1.0%を添加した。それらの鋼塊の化学分析値をTable 3に示す。Cr 15~25%の範囲ではCr%の増加とともにN%も著しく増加し、かつ常に健全な鋼塊を得たが、10% Cr添加では気泡を生じ、しかも鋼塊のN濃度は0.153%に過ぎなか

Table 4. Results of the high-pressure melting of 10% Cr-20% Ni-Fe alloys.

No.	Melting conditions		Chemical compositions %						Soundness of ingot
	Nitrogen pressure atm	Holding time mn	C	Si	Mn	Cr	Ni	Total N	
42	4	10	0.003	0.31	0.97	9.89	19.20	0.155	Sound
43		20	0.002	0.38	0.99	9.89	20.02	0.156	Porous
30		30	0.006	0.28	0.94	9.77	19.79	0.153	Porous
38	10	10	0.001	0.09	0.79	12.55	19.08	0.233	Sound
40		20	0.003	0.33	0.98	9.98	19.84	0.240	Porous
39		30	0.009	0.24	0.93	10.66	19.81	0.268	Porous

つた。しかし、4 atm 25mn 保持後、さらに窒素ガスを導入して約 3mn で 10 atm にまで昇圧し直ちに铸造した No.31 は 0.186% の N を含む健全な鋼塊となつた。すなわち、10% Cr の場合でも熔鋼中の N 濃度に対して、雰囲気窒素圧力が十分大であれば健全な鋼塊となる。そこで、この 10%Cr-20%Ni-Fe 合金について 4 atm および 10 atm の窒素中で保持時間を変化せしめその圧力のまま铸造して鋼塊の健全性をしらべた。

Table 4 にその結果を総括し、また保持時間と鋼塊の N % との関係を示した。4 atm, 10 atm の

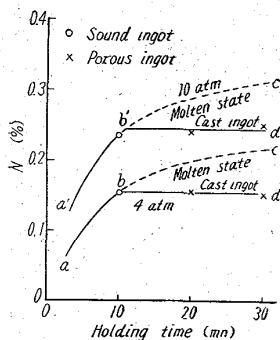


Fig. 3. Effect of holding time under high-pressure nitrogen atmosphere on nitrogen content of 10% Cr-20%Ni-Fe alloy.

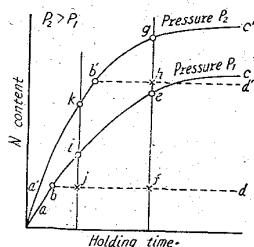


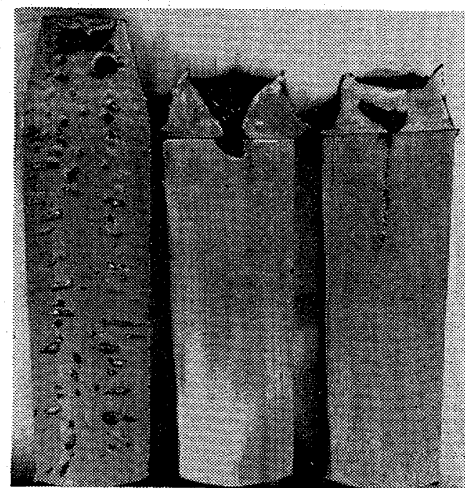
Fig. 4. Schematic diagram illustrating the effect of holding time under nitrogen atmosphere on nitrogen content of molten steel and of cast ingot.

いずれも 10mn 保持では健全鋼塊を得たが、20mn および 30mn 保持ではいずれも多数の気泡を生じ健全鋼塊となつた。Fig. 3 において熔鋼中の N 濃度は保持時間とともに 4 atm では a b c, また 10atm では a' b' c' のような傾向を以て増加するとみられるが、b あるいは b' 以上に N 濃度が増加すれば凝固時に窒素をガスとして放出し、熔鋼中の N 濃度の如何にかかわらず鋼塊中の N 濃度は bd, b'd' のように、雰囲気中の窒素圧力によつて定まる一定値を示すようになる。

Fig. 4 はこれらの関係をさらに説明的に示したものである。図中、曲線 a b c a'b'c' および bd, b'd' の関係は Fig. 3 と同様であ

つて、低圧の P<sub>1</sub> の場合は b 以上、また高圧の P<sub>2</sub> の場合は b' 以上に熔鋼中の N% が増加すれば凝固時に気泡を生じて鋼塊の N% はそれぞれ bd および b'd' に減少する。例えば e なる N% の熔鋼をその圧力のまま铸造すれば鋼塊の N% は f に、また g は h に減少する。しかし、i なる N% の熔鋼を圧力 P<sub>1</sub> のまま铸造すれば気泡を生じて鋼塊の N% は j となるが、その雰囲気圧力を短時間に圧力 P<sub>2</sub> にまで昇圧して直ちに铸造すれば圧力 P<sub>2</sub> における健全、不健全の限界 b' よりも N% が少ないから健全な鋼塊が得られる。先の Table 3 に示した 10%Cr-20%Ni-Fe 合金を 4 atm 下に 25 mn 保持後 10 atm に昇圧して铸造し健全な鋼塊が得られたのはこの理由によるのである。

また、Table 5 および Photo. 1 は 17-4 PH 鋼の高圧溶解の結果であるが、3% の Si を添加せる場合、4



Si content, %	3	3	0.5
P <sub>N<sub>2</sub></sub>	{ in melting, atm	4	4
	{ in casting, atm	4	10
Total N content, %	0.27	0.35	0.37

Photo. 1. Section of type 17-4 PH steel ingots melted and cast in high pressure nitrogen atmosphere. ×3/10 (2/3)

Table 5. Results of the high-pressure melting in nitrogen atmosphere of 17-4 PH steels.

No.	Steels	Melting conditions		Pressure of nitrogen in casting atm	Chemical composition %							Soundness of ingot
		Pressure of nitrogen atm	Holding time mn		C	Si	Mn	Cr	Ni	Cu	Total N	
49	17-4 PH type steel added 3% of Si	4	10	4	0.005	2.92	0.57	17.42	4.07	3.60	0.22	Sound Porous Sound Sound
22		4	30	4	0.009	3.07	0.48	16.83	4.06	4.00	0.27	
29		4	25	10	0.016	2.85	0.48	16.74	4.45	4.00	0.35	
21		10	30	10	0.004	2.80	0.47	15.84	4.35	4.01	0.44	
28	17-4 PH type steel added 0.5% of Si	4	30	4	0.015	0.40	0.47	16.76	4.43	3.96	0.37	Sound

Table 6. Results of the high-pressure melting in nitrogen atmosphere of some stainless steels and heat-resisting steels.

No.	Kinds of steels	Melting conditions		Chemical composition %							
		Pressure of nitrogen atm	Holding time mn	C	Si	Mn	Cr	Ni	Co	Others	Total N
8	18Cr-4Ni	1	10	0.006	0.37	0.92	18.15	3.95	—	—	0.090
9		10	10	0.005	0.38	0.97	18.17	4.13	—	—	0.592
10	18Cr-8Mn	1	10	0.003	0.27	8.82	17.73	—	—	—	0.183
11		10	10	0.004	0.28	9.03	18.10	—	—	—	0.663
12	22Cr	10	10	0.004	0.33	0.90	22.16	tr.	—	—	0.485
13	22Cr-2Ni	10	10	0.003	0.32	0.90	21.98	2.00	—	—	0.561
7	LCN-155	10	10	—	—	1.05	19.29	19.17	—	—	0.355
6		10	10	—	—	0.96	19.21	19.53	9.10	—	0.338
5		10	10	—	—	0.92	19.17	18.62	19.62	—	0.280
36		4	30	0.006	0.09	1.14	19.72	19.93	19.69	{Mo 3.00 W 2.45 Nb 0.96	0.269
37	60Cr-Fe	10	30	0.078	0.054	0.057	51.74	—	—	—	2.79

atm 下で 30mn 保持しそのまま鑄造すれば鋼塊の N 濃度は 0.27% でも Photo. 1 にみるような不健全鋼塊となる。これに対して 4atm 下で 25mn 保持後 10atm に昇圧して直ちに鑄造すれば 0.35% もの N を含む健全な鋼塊が得られ、この場合も前述の結果とよく符号する。しかしこの表にみるように、3% Si を添加せるものは 4atm 30mn では不健全となるのに対し、10atm 30mn 保持では健全鋼塊となつてゐるが、これは後者の場合、熔鋼中の N% が増加して凝固過程に  $\gamma$  を多量に晶出するためと考えられる。

さらに、0.5% Si 添加のものは 4atm 30mn でも 3% Si の場合より多くの N を含みながら健全鋼塊が得られているが、これは Si がフェライト生成元素であるとともに、熔鋼中の N 溶解度を減少せしめる元素であつて<sup>10)</sup>、Si% が少なければ同一熔解条件でも熔鋼中の N

%が多くなることと相まつて凝固過程に  $\gamma$  相が生じ易くなるために気泡を生じなくなるのである。

Table 6 は数種の高 Cr 鉄合金の高圧熔解結果で、いずれも健全な鋼塊を得ている。表にみるように同一熔製条件でも 18Cr-8Mn は 18Cr-4Ni より固鋼の N% は多く、また 22Cr 鋼に比して 22Cr-2Ni 鋼の方が多くの N を含んでいる。さらに LCN-155 合金の基礎系である 20%Cr-20%Ni-Fe 合金においては同じ 10atm 10mn 熔解で Co% の増すほど N% の減少することがわかる。また 60%Cr-40%Fe の配合で 10atm 30mn の熔解を行つた場合は Cr 51.74% で N は 2.79% にも達している。

## VI. 高圧窒素中で熔製せる鋼の大気中再熔解による N 濃度の変化

高圧熔解によつて得られた健全鋼塊を大気中で再熔解してそのまま凝固せしめる場合の N 濃度の変化と凝固塊の性状をしらべた。試料は Table 1 および Table 6 に示した多くの鋼塊から各 30g づつを採り、タンマン炉中で約 1600°C に再熔解し 1mn 後にタンマン管のまま徐冷凝固せしめたが、概して 1atm 窒素中で熔製せるものは大気中再熔解により全く N% を減少せず、再凝固鋼塊にも気泡が認められないのに対して、10atm 窒素中で熔製せるものは大気中再熔解によつて N をガスとして放出し、再凝固鋼塊の N 濃度は半減し、かつ気泡を含むものとなる。なお N 濃度減少後も組織的には  $\gamma$  単相よりなる。

### VII. 高圧窒素中で熔製せる鋼の高温加熱による N 濃度の変化

高圧熔解で得られた高窒素濃度の鋼も熱間鍛錬や熱処理に際して N が鋼中より拡散逸出しては高圧熔解の意義は無きに等しいといわねばならない。この点を実験的に明らかにするため、Table 1 に示した 0.45%N を含む 316L 型鋼 No. 14 について、熱天秤を用いて大気中および真空中で 1100°C に加熱する間の重量変化を追跡するとともに、加熱前後の N% の変化を化学分析によつて求めた。試片は 8×55×0.6mm、重量約 2g のもので、真空中にて 1100°C まで約 45mn を要して加熱する間に、約 600°C 附近より重量減少が認められ、1100°C に保持する間もそれが連続的に進行する。1100°C 3h 加熱後の試片の化学分析によれば N 濃度は 0.450% から 0.292% に減少し、熱天秤による重量減少とほぼ一致した。

大気中加熱では逆に顕著な重量増加を認めた。その大部分は試片の酸化によるものであるが、化学分析の結果では 1100°C 1h の加熱により試片の N 濃度は 0.450% から 0.477% へ少しく増加を示している。これらの結果から、高圧熔解によつて熔製した鋼はこれを高真空中で高温に加熱すれば著しい脱 N を示すが、大気中で加熱する場合は脱 N の恐れは全く無く、むしろさらに少しく窒素を吸収する傾向さえあることがわかる。

### VIII. 高圧窒素中で熔製せる鋼の塑性加工性および機械加工性

高圧熔解によつて熔製した前述の各種鋼塊は概して N 濃度の増すにつれて鍛錬がやや困難となるが、約 60mm 角の鋼塊から 15mm 角材への鍛伸並びにさらに小断面のものへの熱間および冷間の圧延加工は十分可能であつ

た。

また各鋼種とも旋盤、鋸盤、シェーパー、フライス盤などによる機械切削にもとくに困難は認められなかつた。

### IX. 高圧窒素中で熔製した 316L 型鋼の諸性質

以上の結果から、Cr 濃度の高い鋼を 10 atm までの高圧窒素中で熔解製造することによつて、従来の方法では期待できない程度の高窒素濃度の鋼塊として安全確実に熔製するための基本的条件を明らかにすることができ、しかもそれらの鋼に含有せしめられた高濃度の窒素は普通の大気中における熱処理や鍛錬などの過程で鋼中より拡散逸出する恐れが全くないことを知つた。そこで次には、このような高濃度の窒素が 316L 型鋼の諸性質とくに耐熱鋼としての性質にどのような影響を有するかを明らかにすることが必要である。

試料としては Table 1 に示した 316L 型鋼のうち、主として Table 7 に示すように N% を異にする 7 種の試料を使用した。試験に供した各鋼塊は 15mm 角のピレットに鍛伸し（鍛錬比約 15）、さらに約 1000°C で厚さ 7mm にまで熱間圧延して用いた。

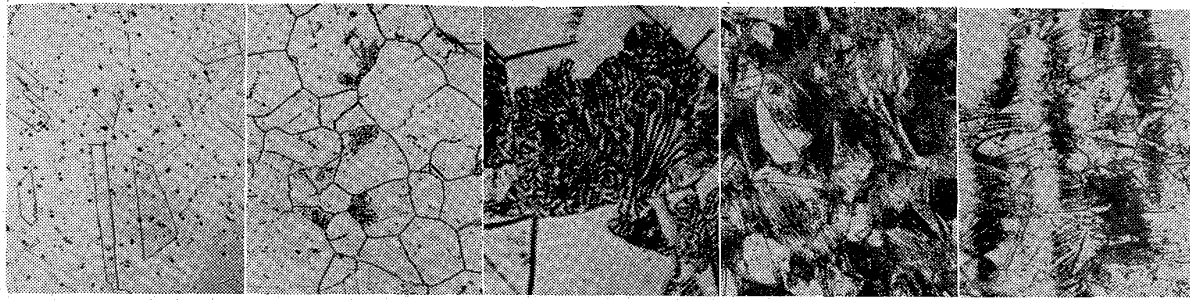
(a) 熱処理と圧延加工とによる硬度並びに顕微鏡組織の変化

各鋼について 1050~1200°C の各温度に 1h 加熱水冷の溶体化処理を行つたが、N% の高い鋼では 1150°C でもなお窒化物が組織中に残存し、Photo. 2(a) に例示するように 1200°C でようやく窒化物が  $\gamma$  中に固溶し尽すので、各試料の溶体化処理はすべて 1200°C 1h 加熱水冷に一定することとした。この 1200°C 溶体化試料の硬度は後述の Fig. 6 に示すように、鋼の N% とともに著しく増加し、0.02%N 鋼の Hv 175 から 0.57%N 鋼では Hv 約 300 にも達するようになる。

このような溶体化処理を施したものを常温、700°C および 1000°C において 30% までの圧延加工を行つた場合の硬度変化を求めたが、常温圧延ではいずれの試料もほぼ平行的に硬化しており、N% の多いものほど常に硬度高く、0.57%N 鋼の 30% 圧延試料は Hv 390 を示

Table 7. Total N content of type 316L steels used.

No.	1	2	3	35	17	14	19
Total N%	0.026	0.101	0.214	0.329	0.406	0.450	0.571



a) As solution-quenched from 1200°C.  $\times 100$  (2/3)

b) 1200°C solution-quenched and heated 1h at 1000°C.  $\times 100$  (2/3)

c) Same as (b).  $\times 800$  (2/3)

d) 1200°C solution-quenched, 30% cold-rolled, and heated 1h at 1000°C.  $\times 100$  (2/3)

e) 1200°C solution-quenched, 30% cold-rolled, and heated 1h at 1100°C.  $\times 100$  (2/3)

Photo. 2. Microstructure of type 316L steel No. 14 containing 0.45%N. Etched electrolytically by 10% oxalic acid.

した。700°C 圧延では N% の少いものは概して圧延による硬化も少く、0.02%N 鋼では常温 30% 圧延の Hv 275 に対し 700°C 30% 圧延では僅かに Hv 210 に過ぎない。しかし高N試料は常温圧延よりむしろ大きな硬化を示し、0.57%N 鋼は 700°C 30% 圧延で Hv 約 400 にも達する。これは先にしばしば報告したように、いわゆる熱冷加工温度での加熱と加工とが同時に作用するために  $\gamma$  相中に固溶していた N が歪時効的に働いて著しい硬化をもたらすものと考えられる。1000°C 圧延では硬化は一般にかなり小となるが、高N鋼ではなお30%圧延で Hv 50~70 程度の硬度増加を示した。

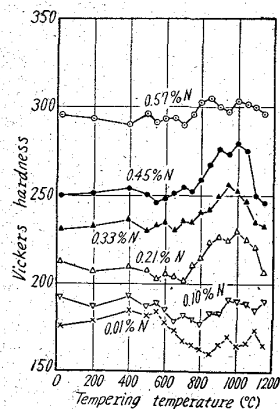


Fig. 5. Hardness change due to tempering of type 316L steels containing various amounts of nitrogen as shown in figure. All the steels were solution-quenched from 1200°C.

(Tempering time: for 1 h)

析出組織を拡大したのが Photo. 2(c) で、いわゆる grain boundary reaction<sup>13)</sup> による特徴ある層状析出

がみられる。この析出物は加熱温度が 1000°C を超えると次第に  $\gamma$  相中に固溶し、硬度は再び減少する。

常温圧延試料を焼戻すと 600°C 付近まで歪時効硬化を示し、その程度は N 濃度の高いものほど大きい。600°C 以上では再結晶による軟化が始まるが、この軟化は N% の多いものほど緩慢で 0.02%N 鋼は 800°C ですでに再結晶を完了するのに対し、0.45%N 鋼は 1000°C でも Photo. 2(d) のようになお加工組織の形骸をとどめるとともに多量の析出物が存在し、1100°C で Photo. 2(e) のように析出物はなお残存するがようやく再結晶組織を呈するようになる。すなわち、N がこの種の鋼の再結晶温度を高める上に大きな効果をもつことがわかる。

次に各鋼の溶体化試料を 800°C で 1000 h まで時効せしめて硬度および組織の変化をしらべたが、硬度の上ではいずれの試料も大きな変化はみられなかつた。その中、0.02%N 鋼は時効時間 10 h より 1000 h にかけて Hv 20 程度の硬化が認められたが、これは Photo. 3(a) にみるような  $\sigma$  相の析出によるものである。0.10%N 鋼では Photo. 3(b) にみるように  $\sigma$  相の析出は著しく遅く、N の存在が  $\sigma$  生成を抑制することがわかる。N% が増加しても析出窒化物量は増すが硬度曲線には明瞭な硬化は認められない。しかして、この 800°C での析出窒化物は Photo. 2(b), (c) のような層状析出とは異なり、Photo. 3(c) にみるように粒界および粒内に一面に散在する微粒状析出の形態を示している。0.57%N 鋼の 800°C 260 h 時効試料について X 線廻折を行った結果、このような析出物が  $\text{Cr}_2\text{N}$  であることを確認した。

(b) 常温および高温での引張性質

Fig. 6 は平行部直径 7.5 mm、標点距離 50 mm の溶体化試片による常温引張試験結果で、抗張力と耐力 (0.2% 永久歪) は硬度と平行して N% とともに直線的に増



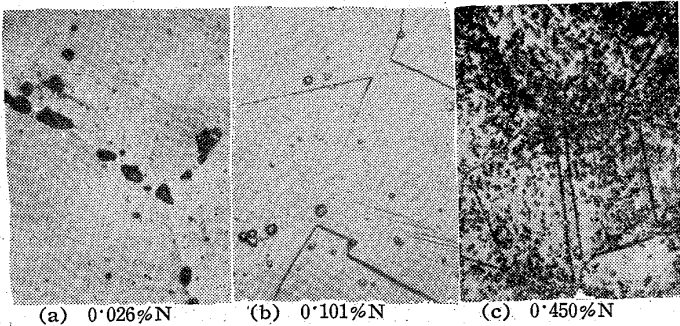


Photo. 3. Microstructures of type 316L steels containing various amounts of nitrogen. Heat treatment: 1200°C solution-quenched and heated at 800°C for 260h. Etched electrolytically by 10% oxalic acid. ×400 (2/3)

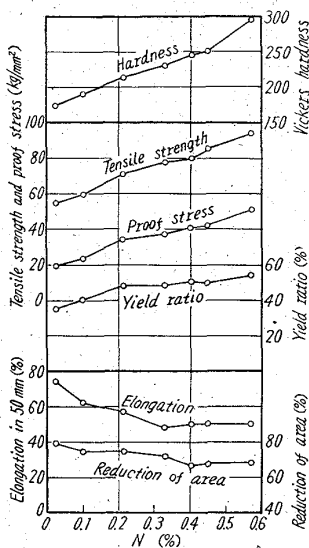


Fig. 6. Effect of nitrogen content on room-temperature tensile properties of type 316L steels solution-quenched from 1200°C.

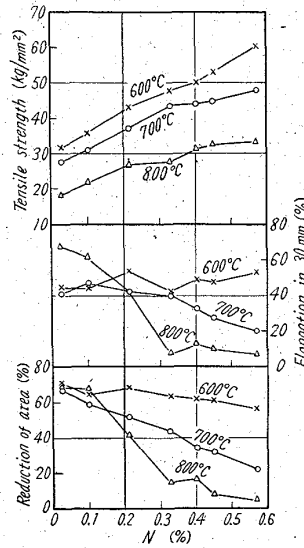


Fig. 7. Effect of nitrogen content on the high-temperature tensile properties type 316L steels. All the steels were solution-quenched from 1200°C.

加し、とくに耐力は 0.02%N 鋼の 19 kg/mm<sup>2</sup> から 0.57%N 鋼の約 51 kg/mm<sup>2</sup> まで約 2.5 倍に増加し、また抗張力も 55 kg/mm<sup>2</sup> から 94 kg/mm<sup>2</sup> にまで増加する。抗張力  $\sigma_B$  および耐力  $\sigma_{0.2}$  が N% と直線関係にあるとして最小二乗法によりそれらの関係式を求めれば次のようになる。

$$\sigma_B (\text{kg/mm}^2) = 53.7 + 69.5 \times (N\%)$$

$$\sigma_{0.2} (\text{kg/mm}^2) = 18.9 + 55.5 \times (N\%)$$

すなわち N 0.1% の増加につき抗張力は約 7 kg/mm<sup>2</sup> また耐力は 5.6 kg/mm<sup>2</sup> それぞれ増加することになる。図中に示した降伏比は耐力と抗張力との比を百分率で表わしたもので、この値も N が 0.4% を超えると 50

%以上に増加している。一方、伸び、絞りも N% の増加とともにやや劣化し、伸びは 0.02%N 鋼の 74% から 0.57%N 鋼の 50% に、また絞りは 78% から 68% にそれぞれ若干の減少を示す。

Fig. 7 は平行部直径 6mm、標点距離 30mm の溶体化試片の高温短時間引張試験結果で、600°C ではなお N% とともに抗張力は著しく増加するが、より高温ではその傾向は少しく弱められるようである。伸び絞りは 600°C では N% が増しても余り減少しないが、700°C および 800°C では高 N 濃度での伸び、絞りの減少が顕著となる。このように高温短時間引張試験では N% の増加するほど強度は大となるが靱性の減少も大で、とくに後者の傾向は 800°C において顕著に認められる。

(c) 高温クリープ破断特性について

1200°C 1h 加熱水冷の溶体化処理を施した各試料を 700°C で曲げクリープ試験と引張クリープ破断試験に供した。曲げクリープ試片は 3×5×90mm で、間隔 70mm の 2 支点の中央にて厚さ 3mm の方向に 10kg の荷重を吊し撓み一時間曲線を求めた。その結果によれば 0.02%N 鋼は撓み速度が速く、僅か 9h で撓み 10mm に達するが、N% の多いものほど撓み速度が著しく遅くなり、N の合金化が抗クリープ性改善に顕著な効果をもつことを認めた。

引張クリープ破断試験は 700°C で平行部 3×5mm の矩形断面試片を用いて行つた。Fig. 8 は各溶体化試料の応力と破断寿命との関係であつて、図中の数字は破断伸びを示す。この図から各試料の 100h および 1000h の破断応力を求めて試料の N% に対して図示すると Fig. 9 のようになる。これらの図から明らかなように、316L 型鋼の抗クリープ性は N% の増加とともに著しく向上するが、0.33%N 付近で強度は最大となり破断伸びもかなり大きい。N% がこの値を超えれば長時間試験ではかなり抗クリープ性が劣化する。Photo. 4 は 0.33

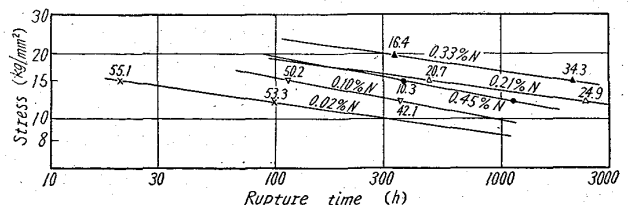


Fig. 8. Stress-rupture curves at 700°C for type 316L steels containing various amounts of nitrogen. All the steels were solution-quenched from 1200°C. (Values shown on curves denoted per cent elongation to fracture.)

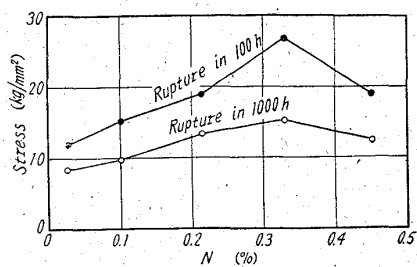
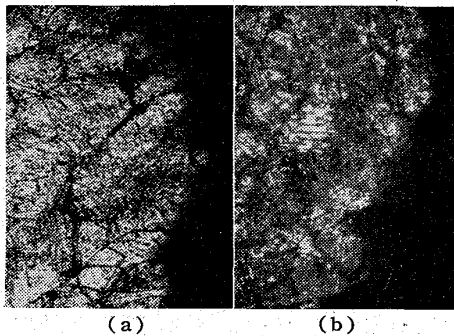


Fig. 9. Effect of nitrogen content on tensile creep-rupture strength of type 316L steels solution-quenched from 1200°C. Testing temperature: 700°C



(a) Steel No. 35, containing 0.329%N, fractured at 700°C in 1109.9h at a stress of 15 kg/mm<sup>2</sup>.  
(b) Steel No. 14, containing 0.450%N, fractured at 700°C in 1339.4h at a stress of 12 kg/mm<sup>2</sup>.

Photo. 4. Microstructures showing the nitride precipitation in creep-ruptured specimens of solution-quenched type 316L steels. Etched electrolytically by 10% oxalic acid.  $\times 100$  (2/3)

%N および 0.45%N 鋼の破断部の組織を示し、鋼の N% が増すとともに析出窒化物量は著しく増加しており、Nの合金化は或る程度まで抗クリープ性改善に顕著な効果をもたらすが、N% が更に多くなれば析出する窒化物量が多くなり過ぎてかえって素地の強度を弱める結果となり、抗クリープ性の劣化を招くものと考えらる。

溶体化温度がクリープ破断特性におよぼす影響をみるため、0.21%N 鋼および 0.45%N 鋼の 2 鋼種について 1200°C および 1300°C の各温度に 1h 加熱水冷の溶体化処理を行った試料を 700°C、15 kg/mm<sup>2</sup> の試験

条件で引張クリープ破断試験に供したが、その結果を Table 8 に示す。この表から明らかなように溶体化温度を 1300°C に高めれば破断寿命は若干長くなるが破断伸びは少しく減少することがわかる。しかして 1300°C 溶体化の場合も 1200°C 溶体化の場合と同様、0.45%N 鋼では 0.21%N 鋼より破断寿命、破断伸びともに劣っており、Nは或る程度までは鋼の抗クリープ性を著しく改善するが、本鋼種では 0.33% 以上もの多量の N を含有せしめることは余り好ましくないといわねばならない。すなわち、最良の耐熱特性を得るためには鋼の化学組成に応じた最適の N 濃度が存在するものと考えられる。

## X. 総 括

通常の大気中での熔解鑄造方法によつては全く困難なほど多量の窒素を高 Cr 鋼中に安定に合金化せしめ、合金元素としての窒素のすぐれた特色を十分に活用する目的を以て、高圧窒素中熔解による鋼の熔製について基礎的研究を行い、さらにこの熔解法によつて製造し得た約 0.57% までの N を含有する 316L 型鋼について、耐熱鋼としての諸性質におよぼす N 含有量の影響を明らかにした。その結果を要約すれば次の通りである。

### I. 高圧窒素中熔解法については

1. 316L 型鋼では圧力 10 atm、熔湯保持時間 1h までの実験したすべての熔製条件で常に健全鋼塊が得られ、その N% は N<sub>2</sub> 圧および保持時間とともに増加し 10 atm 60mn 保持では約 0.56% もの N を含むに至る。

2. 316L 型鋼の約 1550°C における飽和 N 溶解度は 10 atm までの範囲で SIEVERTS の法則にほぼ従い、次式が成立する。

$$\%N = 0.183(P_{N_2})^{1/2}$$

3. 10~25%Cr-20%Ni-Fe 合金を 4 atm N<sub>2</sub> 中で 30mn 保持したのち鑄塊とした場合、その N% は Cr% とともに増加する。しかして Cr 15% 以上の合金はいずれも気泡を含まぬ健全鋼塊となつたが、10% Cr 合金は鋼塊中に多数の気泡が認められた。この 10% Cr 合金でも注湯時の N<sub>2</sub> 圧力を高めることによつて健全な鋼塊とすることができる。

Table 8. Effect of solution-temperatures on tensile creep-rupture characteristics of type 316L steels. Testing temperature: 700°C, Tensile stress: 15 kg/mm<sup>2</sup>.

Steels	Solution-treatment	Rupture time	Elongation to rupture (%)
No. 3 (0.214%N)	1200°C 1h, W.Q.	481 h 45mn	20.7
	1300°C 1h, W.Q.	695.05	15.2
No. 14 (0.450%N)	1200°C 1h, W.Q.	375.32	10.3
	1300°C 1h, W.Q.	420.25	10.1

4. 3% Si を含む 17-4 PH 鋼についても鋼塊の健全性に関し上述の 10% Cr 合金と同様の事実が認められた。しかして凝固時の気泡発生の有無は  $pN_2$  および熔鋼の N% のみならず凝固時に晶出する相の種類と密接な関係があり、熔鋼が  $\alpha$  として凝固する場合は熔鋼中の N% が少くとも健全塊となり易く、また凝固中に  $\gamma$  を多く晶出する場合は熔鋼中の N% がかなり増加していても健全な鋼塊を得易い。

5. 18%Cr-4%Ni, 18%Cr-8%Mn および 22%Cr-2%Ni の各組成の鋼を 10 atm  $N_2$  中で 10mn 保持熔造せるものはそれぞれ 0.592%, 0.663% および 0.561% の N を含む健全鋼塊となった。また、20%Cr-20%Ni-Fe 合金に 20% までの Co を添加すると同一熔製条件でも Co 量とともに鋼塊の N% は減少する。LCN-155 合金では 4 atm 30mn 熔解で約 0.27%N の健全鋼塊を得た。

6. 高圧熔解によつて健全鋼塊となつたものもこれを大気中で再熔解して凝固せしめれば N を放出して気泡を含むものとなり、かつ凝固後の鋼塊の N% は著しく減少する。

7. 高圧熔解で得た高 N 濃度の 316L 型鋼はこれを高真空中で高温に加熱せぬ限り鋼中の N が外部に逸出することはなく、大気中で熱処理や鍛錬を行つても脱 N の懸念は全くない。

8. 高圧熔解で得た各種鋼塊および鋼材は鍛錬、冷間圧延、機械加工などにとくに困難は認められなかつた。

Ⅰ. 次に 316L 型鋼の耐熱特性におよぼす窒素の影響については

9. 高 N 濃度の鋼の溶体化には 1200°C 1h の加熱が必要である。溶体化硬度、圧延硬度はともに N 濃度の増すほどかなり増加し、とくに高 N 鋼は熱冷加工による硬化が顕著であり、再結晶温度も著しく高くなる。

10. 高 N 濃度の鋼は 700°C あるいは 800°C で長時間加熱しても  $\sigma$  相を析出せず、粒界および粒内一面に  $Cr_2N$  を析出するが、1000°C 附近ではこの窒化物が粒界附近に層状に析出し、いわゆる grain boundary reaction による特徴ある組織を呈する。

11. 常温および高温の強度は N 濃度とともに顕著に増加する。常温の抗張力  $\sigma_B$  および耐力 (0.2% 永久歪)  $\sigma_{0.2\%}$  と N% との関係は次式によつて表わされる。

$$\sigma_B (\text{kg/mm}^2) = 53.7 + 69.5 \times (N\%)$$

$$\sigma_{0.2\%} (\text{kg/mm}^2) = 18.9 + 55.5 \times (N\%)$$

すなわち N 0.1% の増加につき抗張力は約 7 kg/mm<sup>2</sup> また耐力は 5.6 kg/mm<sup>2</sup> それぞれ増加する。一方、伸び、絞り は常温では N% の増加によつてあまり大きく劣化しないが、高温ではかなり減少して靱性を低下する。

12. 700°C での高温クリープ破断特性は N 濃度 0.33% 附近で最もすぐれたものとなるが、それ以上に N 濃度が増せばかえつて抗クリープ性は劣化する。溶体化温度を 1200°C より 1300°C に上げれば破断寿命は少しく延長されるが破断伸びは若干減少する。

13. 以上の結果から最良の耐熱特性を得るためには鋼の化学組成に応じた最適の N 濃度が存在するものと考えられ、本研究の 316L 型鋼では 0.33%N 附近で最も耐熱特性が改善される。

終りに本研究が文部省科学研究費並びに科学試験研究費の補助によつて行われたことを附記して謝意を表す。

(昭和36年9月寄稿)

## 文 献

- 1) H. H. UHLIG: Trans. Amer. Electrochem. Soc., 87 (1945), 193
- 2) W. TOFAUTE, H. SCHOTTKY: Arch. Eisenhüttenw., 14 (1940), 71
- 3) V. F. ZACKAY, J. F. CARLSON, P. L. JACKSON: Trans. Amer. Soc. Metals, 48 (1956), 509
- 4) 岡本, 他: 鉄と鋼, 45 (1959), 423, 517, 604, 1351; 46 (1960), 157, 1466, 1599; 47 (1961), 43
- 5) A. SIEVERTS, G. ZAPF: Z. Phys. Chem., A-172 (1935), 314; A. SIEVERTS, G. ZAPF, H. MORITZ: Z. Phys. Chem., A-183 (1939), 19
- 6) E. R. MORGAN, D. N. FREY: Vacuum Metallurgy, Electrochem. Soc., Inc. (1955), 61
- 7) V. F. ZACKAY, E. R. MORGAN, J. C. SHYNE: J. Metals, 8 (1956), 216
- 8) E. T. TURKDOGAN, S. IGNATOWICZ: J. Iron Steel Inst. (U.K.), 188 (1958), 242
- 9) J. C. HUMBERT, J. F. ELLIOTT: Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met & Pet. Eng., 218 (1960), 1076
- 10) P. D. PEHLKE, J. F. ELLIOTT: Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met & Pet. Eng., 218 (1960), 1088
- 11) 笠松, 的場: 鉄と鋼, 45 (1959), 100
- 12) K. T. KUROCHKLIN, P. V. GEL'D, V. I. YAVOISKII: Doklady Akad. Nauk SSSR, 84 (1952), 329
- 13) CHI-MEI HSIAO, E. J. DULIS: Trans. Amer. Soc. Metals, 49 (1957), 655; 52 (1960), 855