

Fig. 2 に示されるようにこのような δ -フェライトの含有量の範囲において、 $\delta-\bar{x}$ 関係は直線ではなく、 $\bar{x}=0.65 \cdot \delta^{0.56}$ で与えられることは、 δ -フェライトの増加によつて、 δ -フェライトの数が増えるのであるが、上述の反磁界の影響がかなりあるものと考えられる。しかし、ずつと広範囲の測定によつてこれは結論さるべきであると考えられる。

IV. 結 言

18-8 鋼中の δ -フェライト量を電解抽出で定量し、磁性との関係を求めた。その結果 δ -フェライト量(%) と比磁化率の関係は次式で与えられる。

$$\log \bar{x} = 0.558 (\log \delta \% + 0.731) - 0.594$$

δ -フェライトの組成は、一般に平均組成 18.5%Cr, 9.0%Ni に比べ Cr が高く Ni が低いが、Cr が低く Ni の高い平均組成に近い δ -フェライトは電解で抽出される量が少なくなる。

磁性測定では磁場が弱いときに、反磁界の影響を考えなければならないが、明瞭で簡単な説明方法がない。

669.15'24'74-194.3:669.14.018.85
:620.172.25/22:669.786

(151) 高 Mn 耐熱鋼の高温特性におよぼす N の影響

金属材料技術研究所 No.64313

工博 依田 連平・○吉田 平太郎
小池喜三郎

Effect of Nitrogen on the High Temperature Properties of the High Manganese Heat Resisting Alloys. pp1979~1982

Dr Renpei YODA, Heitaro YOSHIDA and Kisaburo KOIKE

I. 結 言

N-155 合金中の Ni 20% の中 10% を同量の Mn でおきかえても C, N の適量を添加すれば N-155 合金よ

りクリープ強度がすぐれ、鍛造が容易で経済的な合金が得られること¹⁾、その原因は Mn 添加によるすぐれた時効硬化性と変形抵抗の減少にあること²⁾、および Co を全く除き Ni を 6% に減らしても N を約 0.8% 含有すれば、700°C, 26 kg/mm² の試験条件下では N-155 合金よりも遥かにすぐれたクリープ破断寿命を有するものが得られること³⁾を前回までに報告した。そこで Co を含まぬ経済的で強力なこの材料を 10M6N 合金と呼称することにし、これは現在特許申請中である。10M6N 合金のすぐれた高温特性は Mn と多量の N を併用したためである。そこでこの合金系に対する N 含量の影響を求め、この元素が高温特性の向上に対してどのような挙動を示すかを求めた。

II. 試料および実験方法

大気中高周波誘導炉で 3~20kg の溶解をマグネシア坩堝とライニング中で行なつた。N は Fe-Cr-N (6.2% N, 43%Cr) あるいは Mn-N (7.02%N) の母合金で添加した。マグネシア坩堝で Fe-Cr-N を用いて約 3 kg 溶製した試料の分析値を Table 1 に示す。得られた鋼塊は 1200°C で鍛造し、この試料は 1200°C × 1hr 加熱水冷の溶体化処理後、700°C で 1000hr までの時効硬化性試験を行なつた。そして δ ferrite の認められたものについては線分析法によりその量を測定した。また溶体化処理後、800°C × 4hr 空冷した試料について、700°C で 26 kg/mm² と 20 kg/mm² のクリープ破断試験を行なつた。なお必要に応じて顕微鏡組織や残渣の X線回折などについて検討した。さらに N 含量の異なる数種の冷加工試料を 550~1000°C で 1hr 加熱しその硬度測定により軟化低抗に対する N の影響を求めた。

III. 実験結果とその考察

(1) 合金の N 含量について

No. 74 合金は N を全く添加しないものであるが、溶解 N (以後, S. N. と略す) 0.0654%, 不溶解 N (以後 I. N. と略す) 0.0187% を含有している。これは N と親和力の強い Cr, Mn などの元素が多量含まれているた

Table 1. Chemical composition of alloys (in wt. %).

Alloy	N		C	Mn	Cr	Ni	Mo	W	Nb	Fe
	S. N I. N	T. N								
74	⑤ 0.0654 ① 0.0187	0.084	0.02	10.23	19.82	6.59	1.96	2.45	0.54	Bal.
75	0.2975 0.0825	0.380	0.23	10.18	19.98	6.03	1.83	2.38	0.74	"
76	0.5096 0.1050	0.615	0.23	10.33	20.44	6.48	2.03	2.15	0.56	"
77	0.5348 0.1204	0.655	0.23	10.48	20.36	5.92	2.21	2.72	0.77	"
78	0.5495 0.1149	0.664	0.22	9.88	20.24	5.98	1.87	2.63	0.66	"
79	0.6013 0.1531	0.754	0.22	10.13	19.87	5.88	1.92	2.24	0.75	"
80	0.8017 0.1230	0.925	0.25	9.68	19.27	6.42	1.89	2.37	0.98	"
89	0.7701 0.1631	0.933	0.25	9.72	20.63	6.04	2.13	2.21	0.84	"
90	⑤ 0.8749 ① 0.1040	0.979	0.23	10.31	19.25	5.87	1.97	2.45	0.78	Bal.

めと考えられる。また No. 75, No. 76 合金はそれぞれ 0.2%N, 0.4%N を添加したものであるが、0.38%N, 0.615%N を含有している。前川ら⁴⁾は C, Si, Mn, Mo, Cr などが純 Fe の溶湯の N 吸収におよぼす影響を検討し N 吸収を著しく増加させる元素は Cr であると述べているが、本結果のように N 添加量に比べ合金 N 含量が高いのは主として Cr の影響によるものであろう。ところで 1.2~1.8%N を添加した No. 80, 89, 90 合金ではいずれも約 0.95% 前後の N 含量であり、N 添加量をいかに高めても、含有 N 量はほぼ一定の値で飽和する。

これはこの系の合金の N 溶解度が 0.9% 附近にあり、それ以上の N 量を添加しても大気中に放出されるためと考えられる。そしてこれらの合金は N 含量の多少にかかわらず、いずれも健全な鋼塊として得られる。また N 約 0.7% 以上含まれても鍛造温度を 1250°C 程度まであげれば容易に鍛造できる。

次に Mn-N (7.02%N) を用い、N 添加量を 0.4% と 0.7% とし、マグネシア坩堝とライニングにより溶解温度を変えて添加原料、耐火材などが合金の N 含量におよぼす影響を調べた。Mn-N は Fe-Cr-N に比べて合金の N 含量を増す傾向があり、またライニングによる溶解は坩堝を用いた場合に比べて N 含量が減少する傾向が認められた。次に溶体化処理温度を 1100°, 1200°, 1250°, 1300°C × 1hr 一定とした場合に S. N., I. N. がいかに変化するかを約 0.7% を含む試料について調べたがその影響はあまり認められず、粒度番号は 1200°C で No. 5, 1250°C で No. 2~No. 3, 1300°C で No. 2 であつた。また No. 74~No. 90 の 9 合金について I. N./S. N. を調べたところ 0.10~0.30 の範囲にあり I. N./S. N. は減少する傾向が認められた。

(2) 溶体化処理した合金の硬度と N 含量

Fig. 1 は S. N. と溶体化処理した合金の硬度との関係を示したもので、N 含量と硬度がほぼ比例し N 含量 0.1% の増加につき、ピッカース硬度が約 8 増加することが知られる。K. J. IRVINE⁵⁾らは 18Cr-10Ni 鋼の溶体化処理硬度におよぼす C, N などの浸入型元素の影響を検討し、C 含量一定ならば N 含量が増すにつれ、また N 含量一定ならば C 含量が増すにつれ硬度とともに格子常数がほぼ直線的に増大すると述べているが Fig. 1 に認められる関係は N による格子歪の固溶強化が N 含量と比例していることを示すものと考えられる。

(3) δ ferrite と N 含量

N 含量 0.084%, 0.38% を含む溶体化処理した No. 74, No. 75 合金には δ ferrite がそれぞれ約 22%, 6% 認められる。マウラーの状態図を参照し、S. N. のみがオーステナイト(γ)の安定に寄与するものとするれば γ 単相を得るためにはこの系の合金では S. N. 約 0.4% が必要である。No. 74 合金についてその γ とフェライト(α)の硬度を測定したところ γ は α に比べ V. H. N で約 10 高いことが認められた。これは α に比べ γ 中に C, N が濃縮されているた

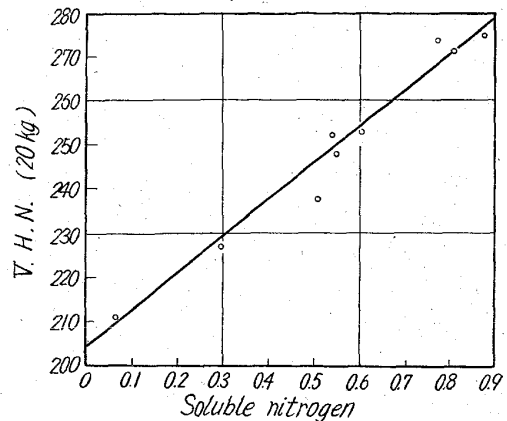


Fig. 1. Relatim between solution treated alloys' hardness and soluble nitrogen content.

めであらう。

(4) 時効硬化性

Fig. 2 は No. 74 (0.084%N), No. 75 (0.38%N), No. 77 (0.655%N), No. 90 (0.979%N) 合金の 700°C の時効硬度を示したもので、1000 hr 時効してもいづれの試料も硬化の途上にあり、また N 含量のいかんにかかわらずほぼ一定の硬度に近づく傾向がある。溶体化したこれらの試料は溶体化処理状態では、いずれも残渣の X 線回折からは、NbC あるいは Nb(C, N) のみの相が認められた。両者の相は腐食しない状態でも顕微鏡により認められるが、その量は同じ程度で、このことから NbC あるいは Nb(C, N) の量は Nb と C 含量のみに依存し、N 含量が増してもあまり増加しないことが知られた。また No. 74 合金の溶体化処理状態の硬度は No. 75 合金に比べて低いが、1hr の時効により硬度がかなり増加して No. 75 合金より高硬度となり、1000hr 保持しても前者の方が高い。これは No. 75 合金の δ ferrite 量が約 6% であるのに対し、No. 74 合金では約 22% と著しく多く、この δ ferrite が直ちに σ 相、炭化物などに変化するので、硬度が上昇するためである。ところで Photo. 1(a)(b)(c) は 700°C, 1000 hr 時効後の No. 74, No. 77, No. 90 合金の組織であるが、Photo. 1(a) では δ ferrite が σ 相と炭化物に変態し、素地 γ 中に細かい析出物が認められる。この

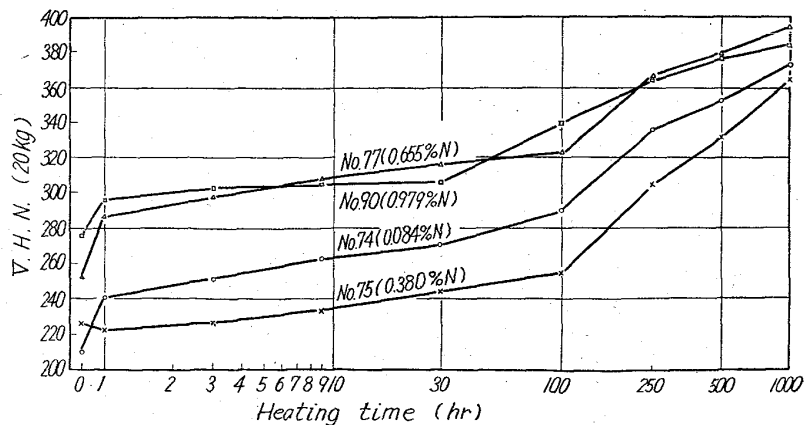
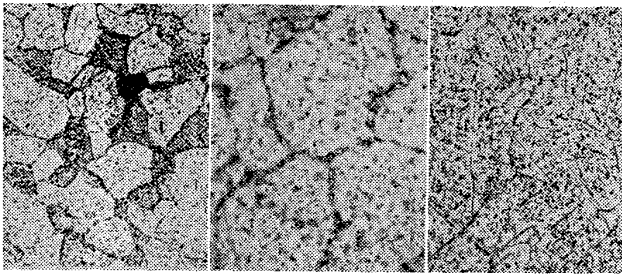


Fig. 2. Effect of nitrogen on age hardness at 700°C.



(a) No.74(x400) (b) No.77(x1000) (c) No.90(x1000)(1/2)
Photo. 1.(a)~(c) Microstructures of alloys aged for 1000 hr at 700°C.

析出物を電顕で調べると方向性を有する Widmanstätten 状のものである。N 0.655% を含む No. 77 合金では Photo. 1(b) のように粒界および粒内にかなり凝集成長した析出物が生じ、N 含量のさらに高い No. 90 合金 (0.979% N) では Photo. 1(c) のごとく粒界粒内の析出はさらに細くなる。N 0.615%, 0.754%, 0.979% を含む 700°C × 1000hr 時効後の No. 76, No. 79, No. 90 合金はいずれも No. 74 合金と同様な Widmanstätten 状の析出物が電顕で認められる。ところで 700°C × 1000 hr 時効後の No. 90 合金の残渣の X 線回折図からは Nb(C, N), $M_{23}C_6$, 少量の σ 相等が認められるが、この方向性を有する析出物は主として $M_{23}C_6$ 型の炭化物と思われる。Chi-Mei HSIANG⁶⁾ は 23%Cr, 13%Mn, 0.43%C, 0.46%N 鋼の時効組織中に、4 方位を有する Widmanstätten 状の析出物を認めているが、これは γ の (111) 面での析出であろうとしている。この理由を同著者ら⁷⁾ は $Cr_{23}C_6$ の金属原子間距離が 2.45~2.51 Å であるのに対し γ の (111) 面の金属原子間距離がそれに近いからであるとしている。いずれにしても N 含量が増加すれば粒界粒内での析出物が微細に分布するようになる。これは N が γ を安定強化し、 $M_{23}C_6$ などの析出とその凝集速度を遅くするためと考えられる。

(5) 冷間加工試料の耐軟化性

Fig. 3 に冷間加工した No. 75, No. 77, No. 90 合金の耐軟化性を示す。N 含量が高くなるにつれ、冷間加工時の硬度は上昇し、550°C × 1hr の加熱によりい

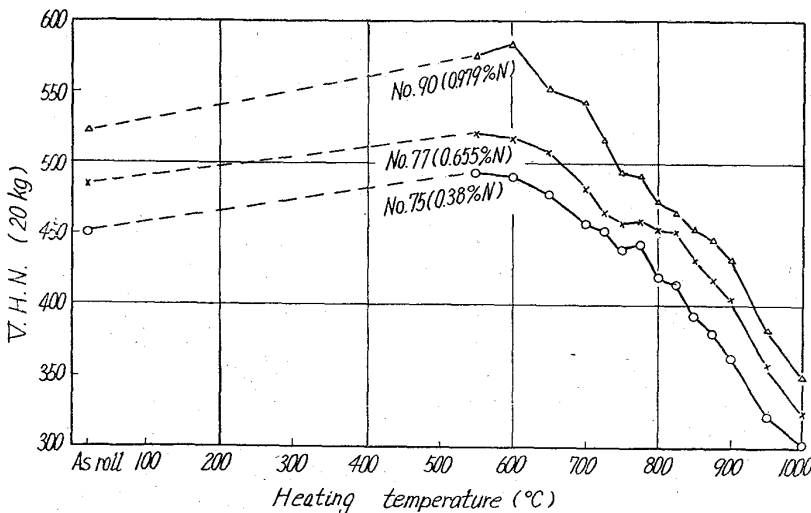


Fig. 3. Effect of nitrogen on the hardness of cold worked specimens heated for one hour at various temperature.

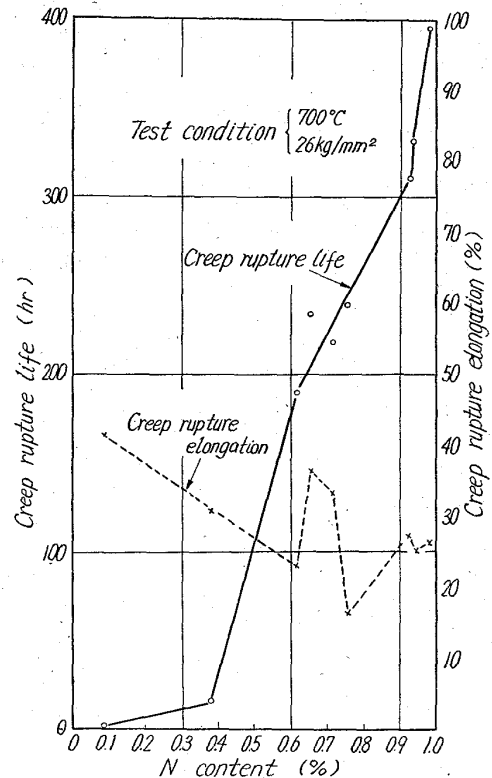


Fig. 4. Effect of nitrogen on creep rupture life and elongation.

れの試料も V.H.N で約 40~50 程度の硬度上昇が見られる。600°C 以上では軟化を始めるが 1000°C まで加熱しても N 含量の高いものほど硬度は高い。しかし耐軟化性についてはいずれの試料も大差ない。

(6) クリープ破断試験

Fig. 4 は 700°C, 26 kg/mm² の条件でのクリープ破断寿命と伸びにおよぼす N の影響を示したものである。 δ ferrite を含む No. 74 (0.084% N), No. 75 (0.38% N) 合金では破断寿命は著しく短い、N 含量がそれ以上になるとほぼ N 含量に比例して増加し、0.98% N では約 400hr を示す。すなわち N 含量 0.1% の増加につき約 60hr の破断寿命の向上が認められる。N 含量が低くて δ ferrite が存在すると、これが容易に σ 相、炭化物に変わり、クリープ破断寿命を低下させることがわかる。しかし N 含量が増して γ 单相の領域になると、N 含量の増加とともに、 γ 相の安定度が増し粒界粒内での析出物が微細に分布するようになり、クリープ破断寿命が向上し、しかもその破断伸びは Fig. 4 に示すごとくほとんど 20% 以上もある。そして 0.98% N を含む No. 90 合金は 700°C, 20 kg/mm² の条件で約 1000 hr の破断寿命を示し、この程度の長時間寿命に対しては N-155 合金に比べて決して劣るものではない。

IV. 結 言

Cr 20%, Ni 6%, Mn 10%, Mo 2%,

W 2.5%, Nb 1%, C 0.2%, としN含量を約 0.08~1.0%, 残を Fe とする合金を大気中高周波溶製し, N がこの系の合金の高温特性におよぼす影響を検討し次の結果を得た.

(1) S. N 約 0.3% 以下の No. 74, No. 75 合金には 1200°C × 1hr 加熱水冷の溶体化処理状態で δ ferrite がおのおの約 22%, 6% 存在し, これは 700°C で容易に σ 相に変態する. この系の合金で γ 単相を得るためには S. N 約 0.4% 以上が必要である.

(2) 溶体化処理した試料の硬度と S. N はほぼ比例し, S. N 0.1% につき V. H. N で約 8 の硬度上昇が認められた.

(3) この系の合金のNの固溶量は約 0.9% と推定され, Fe-Cr-N(6.2%N) を用いた場合配合N量約 0.5% までは大気中溶解でNが溶湯中に吸収される. しかしNの添加量が 1.0% 以上では大気中に放出される傾向が認められる. また溶製条件が合金のN含量におよぼす影響についても検討した.

(4) 700°C の時効硬化はN含量のいかににかかわらず 1000hr まで加熱時間とともに増加する. その硬度増加は δ ferrite の存在するものは主としてこれが σ 相炭化物などに变化することにより, また γ 単相のものは $M_{23}C_6$ などの炭化物, 少量の σ 相を析出することにより硬化する. しかもN含量が高まるにつれ, 粒界粒内での析出物が微細に分布するようになる.

(5) N 含量が高くなれば, 冷間加工材の加工のまま, および 1000°C までの 1hr 加熱による硬度は上昇する. しかし耐軟化性はN含量の大小によつてほとんど変わらない.

(6) γ 相中に δ ferrite があるとクリープ破断寿命は著しく低下する. γ 単相であればクリープ破断寿命はN含量に比例して増加しその割合は700°C, 26kg/mm² の条件下では N 0.1% につき約 60hr である. これはN含量が増すにつれ γ が安定化すると同時に粒界粒内での析出物が微細に数多く分布するようになるためである.

文 献

- 1) 依田, 吉田, 佐藤: 鉄と鋼, 49 (1963), p. 166
- 2) 依田, 吉田, 小池: 鉄と鋼, 48 (1962), p. 498
- 3) 依田, 吉田, 小池: 鉄と鋼, 49 (1963), p. 1559
- 4) 前川, 中川: 学振 19 委員会第 3 分科会, 34 年 3 月
- 5) K. J. IRVINE, D. T. LLEWELLYN, F. B. PICKERING: J. Iron & Steel Inst. (U. K.), (1961), p. 153
- 6) Chi-Mei HSIANS, E. J. DULIS: Trans. Amer. Soc. Metals, 49 (1957), p. 655
- 7) Chi-Mei HSIANO, E. J. DULIS: Trans. Amer. Soc. Metals, 52 (1960), p. 855

(152) Mn-Cr-Ni 系耐熱鋼の研究

三菱日本重工

荒城 義郎・宮長 文吾

特殊製鋼

日下 邦男・石川英次郎

Study on Mn-Cr-Ni Modified Heat Resisting Steel. pp/482~485

Yoshiro ARAKI, Bungo MIYANAGA,

Kunio KUSAKA and Eijirō ISHIKAWA

I. 緒 言

Cr-Ni オーステナイト鋼は 5~10% のフェライトを含有させることがあるが, この場合低温衝撃値の低下あるいは高温に保持したとき σ 相生成により高温強度が劣化することなど欠陥を生じてくる. しかし完全オーステナイト組織の場合は溶接に際して高温割れ感受性が大きい難点をもっている. 著者は先きに Cr-Ni 完全オーステナイト鋼の溶接性を改善するために Mn を 3~12% 添加した溶接金属について研究し, 低温衝撃値の向上, 高温割れの防止, 高温強度の向上が顕著であることを明らかにした^{1)~5)}.

最近ディーゼル・エンジンの性能向上に伴つて耐熱材料も従来用いられているものでは不十分で, 繰返し熱疲労に強いものが要求されつつある. 例えばとくに問題の多い予燃焼室, 過流室などの材料として要求されることは (1) 使用温度に繰返し加熱・冷却されても変形や割れを生じないこと. (2) 使用温度における酸化や腐食が少ないこと. (3) 高温で十分強度を有すること.

(4) 溶接性, 切削性が十分良好なこと. (5) 熱伝導率が大きく, 熱膨張係数が小さいこと. (6) 価格が低廉なこと. などがあげられる. これらの諸条件をすべて満足する材料はまだ見当らず SUS 32, SEH 4, 19-9DL, LCN 155 など各種のものが不満足ながら使用されている. したがつて著者らは従来の JIS SEH 4, 耐熱鋼より高性能の実用耐熱鋼を開発する目的で Cr-Ni-Mn 系耐熱鋼について実験をおこない, 実用試験の結果もきわめて優れた性能を有することがあきらかとなつたのでここに報告する.

供試材は高周波誘導炉による 100kg 鋼塊を 70mm 角に鍛造後, 30mm 角および 10mm 丸に圧延したものをを用いた. 供試材の化学成分は Table 1. に示すようなものである. Table 1. のなかで YA 2 は 800kg 鋼塊より鍛造し 20mm 丸に圧延したものである. なお 21-4N は 0.6%Si を含む近似成分のものである.

II. 実験結果

(1) 硬度

小試片を 1150°C × 1hr 水冷後, 650~800°C の各温度に 100hr まで加熱し時効処理をおこなつた. 本系合金においては 1150°C 溶体化硬度は HRC 20 程度であり, 700~750°C 時効により若干の析出硬化が認められるが, 100hr 時効でも HRC 3~5 の硬度上昇にとどまり顕著な析出硬化は生じない. 1150°C × 1hr 水冷, 750°C × 6hr 空冷処理したときの顕微鏡組織を Photo. 1 に示す. 溶体化のまま時効後の硬度に大差はないが, 時効後の粒界析出の程度が切削性に大きく影響し,