

0.41% 窒素を含む 25%Cr-20%Ni オーステナイト鋼の高温時効に伴う組織変化*

菊池 実** ・ 関田 貴司***
脇田 三郎**** ・ 田中 良平**

The Microstructural Change during High Temperature Aging in a 25%Cr-20%Ni Austenitic Steel Containing 0.41% Nitrogen

Makoto KIKUCHI, Takashi SEKITA,
Saburo WAKITA, and Ryohei TANAKA

Synopsis:

The microstructural change in a 25% Cr-20% Ni-0.41% N steel during aging at 700°, 800° and 900°C for up to 10 000 hr was investigated through optical microscopy and measurements of lattice parameters of both austenitic matrix and precipitated nitrides.

A dichromium nitride, Cr₂N, precipitated both as a cellular precipitation and as a precipitation on grain boundaries. When nitrogen content in the austenitic matrix reached at certain lower concentration due to the precipitation of Cr₂N after long aging, π phase (a nitride with the structure of β-manganese type) began to precipitate. The rate of decrease in the lattice parameter of the austenitic matrix of the steel in the present investigation was an order of magnitude faster at earlier stages of aging (e.g. up to 100 hr at 800°C) than that of a 25% Cr-28% Ni-2% Mo-0.31% N steel where only a precipitation on grain boundaries was observed. This implies that the rate of nitrogen precipitation from the austenitic matrix is enhanced by the cellular precipitation. The lattice parameters, *a* and *c*, of precipitated Cr₂N decreased with time of aging. A correlation of the decrease in the lattice parameter of the austenitic matrix with that in the lattice parameters of precipitated Cr₂N was discussed.

1. 緒 言

炭素をほとんど含有しない高 Cr-高 Ni オーステナイト系耐熱鋼に窒素を添加すると、700° および 800°C におけるクリープ破断強度が増加することが、田中ら¹⁾によつて明らかにされてきた。合金組成の上からは、窒素のみを添加する場合、0.3% 以上では再び強度は低下するようになるが、Mo を窒素と組合せて添加すると、0.3% 以上の窒素でもクリープ破断強度の増加に有効に利用できることも明らかにされてきた¹⁾。

以上のような窒素と Mo とを同時に添加した高 Cr-高 Ni オーステナイト鋼のクリープ破断強度の増加に対す

る組織学的因子を明らかにすることを目的として、脇田ら²⁾(以下では前報と引用する)は 25%Cr-28%Ni オーステナイト鋼に 0.22%N-1%Mo(22N-1Mo 鋼) および 0.31%N-2%Mo(31N2Mo 鋼) を添加した 2 種類の鋼の 700°~950°C の時効組織を観察した。この結果、数千時間時効しても、22N1Mo 鋼では窒化物の析出が認められないこと、31N2Mo 鋼では窒素濃度が高いため Cr₂N および π 相 (β-Mn 型窒化物) が析出すること、これらの窒化物の析出に伴うオーステナイト母相からの窒素の析出速度は遅く、700° および 800°C では数千時間時効後も析出は完了せずオーステナイト母相中の残存固溶窒素量がかなり高い濃度に保たれていることなどが明ら

* 昭和 50 年 9 月 25 日受付 (Received Sept. 25, 1975)

** 東京工業大学工学部 工博 (Faculty of Engineering, Tokyo Institute of Technology, Ookayama Meguro-ku Tokyo 152)

*** 東京工業大学 大学院 (現在: 川崎製鉄(株)) (Tokyo Institute of Technology)

**** 東京工業大学 大学院 (現在: 三菱金属(株)工博) (Tokyo Institute of Technology)

Table 1. Chemical composition of steels (wt%).

Steel	C	Si	Mn	Cr	Ni	Mo	N
41N	0.005	0.30	1.56	24.70	20.37	0.01	0.410
31N2Mo	0.009	0.34	1.45	24.49	27.84	2.11	0.311

かにされた。これらの観察から、窒素による 700°C、数千時間のクリープ破断強度の増加は、おもにオーステナイト母相中に固溶した窒素の固溶強化によつていと推察した。さらに田中らによる従来の観察結果³⁾と比較検討することにより、Mo 添加は窒化物の粒内析出および粒界反応型析出、特に後者を抑制することにより、オーステナイト母相からの窒素の析出速度を減少させ、窒素による固溶強化を長時間にわたつて効果的に作用させる働きをもつものと推察した。

前報²⁾では Mo 添加の効果はおもに粒界反応型析出の抑制にあるとしたが、粒界反応型析出が起こるとオーステナイト母相からの窒素の析出速度がどの程度速くなるかについての具体的な実測は行なわれてはいない。また、31N2Mo 鋼では窒化物として Cr₂N と π 相とが析出したが、このように窒化物が 2 種類以上析出する場合、オーステナイト母相中の窒素の析出速度はどのような影響を受けるかについても不明な点が多い。さらに、前報²⁾でオーステナイト母相ばかりでなく、析出窒化物相の格子定数も時効に伴い変化することを明らかにしたが、この変化が窒化物を構成するいかなる成分の濃度変化に起因しているのかなど不明であつた。本研究は、これらの問題を検討するために、従来の方法をさらに改善して、窒素を 0.41% 含有し Mo を添加していない 25%Cr-20%Ni オーステナイト鋼の高温時効組織変化をオーステナイト母相および析出相の両面から詳細に研究したものであり、本報告はこれらの研究のおもな観察結果を述べたものである。

2. 実験方法

2.1 時効試料の調整

本研究に用いた鋼(41N鋼)の組成を Table 1 に示す。この表には比較材である 31N2Mo 鋼の組成も示したが、以下の記述で特記しない場合は、41N 鋼に関する結果について述べたものである。

Table 1 に示すような高濃度窒素を含有する鋼の溶製については岡本ら⁴⁾の報告に詳しく述べられており、前報²⁾でも簡単に触れた。

前報²⁾では光学顕微鏡観察および析出物の抽出同定に用いた試料とオーステナイト母相の格子定数を測定した

試料は時効前の熱および加工履歴が異なつていた。このため、オーステナイト母相の格子定数変化と組織変化とを直接関連づけて論ずるには不十分であつた。この点を改善するために、本研究の時効試料は次のようにして作製した。

まず、鍛造試料から 13×6×80 mm の試料を切り出し、1200°C、1hr 加熱水冷の固溶化処理を行ない、ついで、この試料を 50% 冷間圧延して、13×3×160 mm とした後、1100°C、5 min 加熱して再結晶を行なわせ、平均結晶粒径 50 μ m の比較的微細な結晶粒からなる固溶化試料を得た。以下ではこの試料を固溶化試料と呼ぶ。さらに、この固溶化試料を 30% 冷間圧延した試料も作製した。これを冷間圧延試料と呼ぶ。このように調整した板材を数本用意した。1本の板材から 15 個程度の時効用試片を切り出した。これらの試片はほとんど同一の熱および加工履歴をもつ。1本の板材から採取した試片を一つの時効温度で異なる時間時効した。このような注意を払つて、時効前の熱および加工履歴が異なるために現われる測定結果のばらつきを除くことに努めた。固溶化、再結晶 および時効のための加熱はすべて試料を石英管中に真空封入して行なつた。時効は 700°, 800° および 900°C で行ない、時効時間はそれぞれの温度で最長 2200, 10000 および 1000hr である。時効試片を顕微鏡観察用、析出物抽出用および母相格子定数測定用の試片にさらに分割して以後の実験に用いた。

光学顕微鏡による組織観察および析出物の抽出分離は前報²⁾と同様な方法で行なつた。

2.2 格子定数測定

格子定数の測定は直径 114.6 mm の Debye-Scherrer カメラによる X線粉末写真法で行なつた。前報²⁾の研究によれば 31N2Mo 鋼の時効に伴うオーステナイト母相の格子定数変化量は 700°C、1000hr 時効では 0.0030 Å 程度であるが、この程度の格子定数変化を詳しく検討するために、2.1 で述べたように時効試片のばらつきを少なくするとともに、格子定数の測定精度を向上させることを試みた。

オーステナイト母相の格子定数測定に用いる試料は、まず、時効試片から 0.6×0.6×13 mm の角棒を切り出し、これをリン酸-クロム酸飽和溶液で電解研磨によつ

て直径約 0.1 mm として、これを測定に供した。電解研磨は角棒試片の切り出しに伴う表面加工層の除去の目的をもっている。X線源には、高角度範囲に回折線が現われることを重視して Cu の特性線を用いた。このとき多量に発生する蛍光X線などによるバックグラウンドを取り除くために、試料とフィルムとの間にアルミニウム箔をフィルターとして挿入した。X線の平行度を良くして回折線を鋭くするために、線焦点と直径 0.8 mm のピンホールスリットを用いた。また、試料の温度変動に伴う回折線の幅広がりやを少なくするために、露出中の室温を $\pm 1^\circ\text{C}$ 以内に制御した。このような注意を払うと $2\theta = 40^\circ$ 附近の回折線でも $K\alpha_1$ と $K\alpha_2$ のそれが十分に分離できるようになる。フィルムの装填は Straumanis法⁵⁾ によった。回折線の位置の測定には 1/100 mm の読み取り精度をもつコンパレータを使用した。フィルムの伸縮は一様に起こるものと仮定して回折角を求め、Nelson-Riley 関数を用いた Cohen の方法⁵⁾ により格子定数を求めた。格子定数の測定精度はオーステナイト母相に対しては $\pm 0.0002 \text{ \AA}$ 以下である。

オーステナイト母相については、実測した格子定数の値に温度補正を施し 22°C の値を求め、この値を以下で用いている。温度補正は、20%Cr-25%Ni オーステナイト鋼について STUART と RIDLEY⁶⁾ が実測した格子定数の温度依存性を用いて行なつた。

析出相の同定とその格子定数測定のためには抽出残渣を澱粉のりと混合して直径 0.1~0.2 mm の針状試料を作製し、対陰極には Cr を用いて粉末写真を撮影した。そのほかの操作ならびに注意はオーステナイト母相について行なつたと同様である。ただし、析出相である Cr_2N の格子定数の温度依存性は知られていないので、以下では撮影した温度 ($23\sim 27^\circ\text{C}$) の格子定数をそのまま用いている。

3. 実験結果および考察

3.1 時効組織観察

固溶化試料を 700° 、 800° および 900°C で時効した場合の代表的な光学顕微鏡組織を Photo. 1 に示す。また冷間圧延試料の 800°C 時効組織を Photo. 2 に示す。おのおのの組織写真の上には、次節 3.2 で述べる抽出残渣の粉末X線回折法による析出物の同定結果を示した。なお、析出物名を括弧で示している場合は、前後の関係からその条件下での析出物を推定したものであり、括弧なしで析出物名を示しているのは、その試料の析出物の同定を実際に行なつて得られた結果を示したものである。

Photo. 1 (a)~(c)は 700°C 時効組織である。4.8hr (a)では粒界上のみ析出が起こっている。220hr (b)になると粒界上析出ばかりでなく、粒界の一部から粒界反応型析出が起こり、これがかなり成長している。1000hr (c)では、220hr の組織と析出物の形態には差異は認められないが、析出がさらに進化したものと見ることができる。粒内析出は 2200hr 時効後でもほとんど認められない。

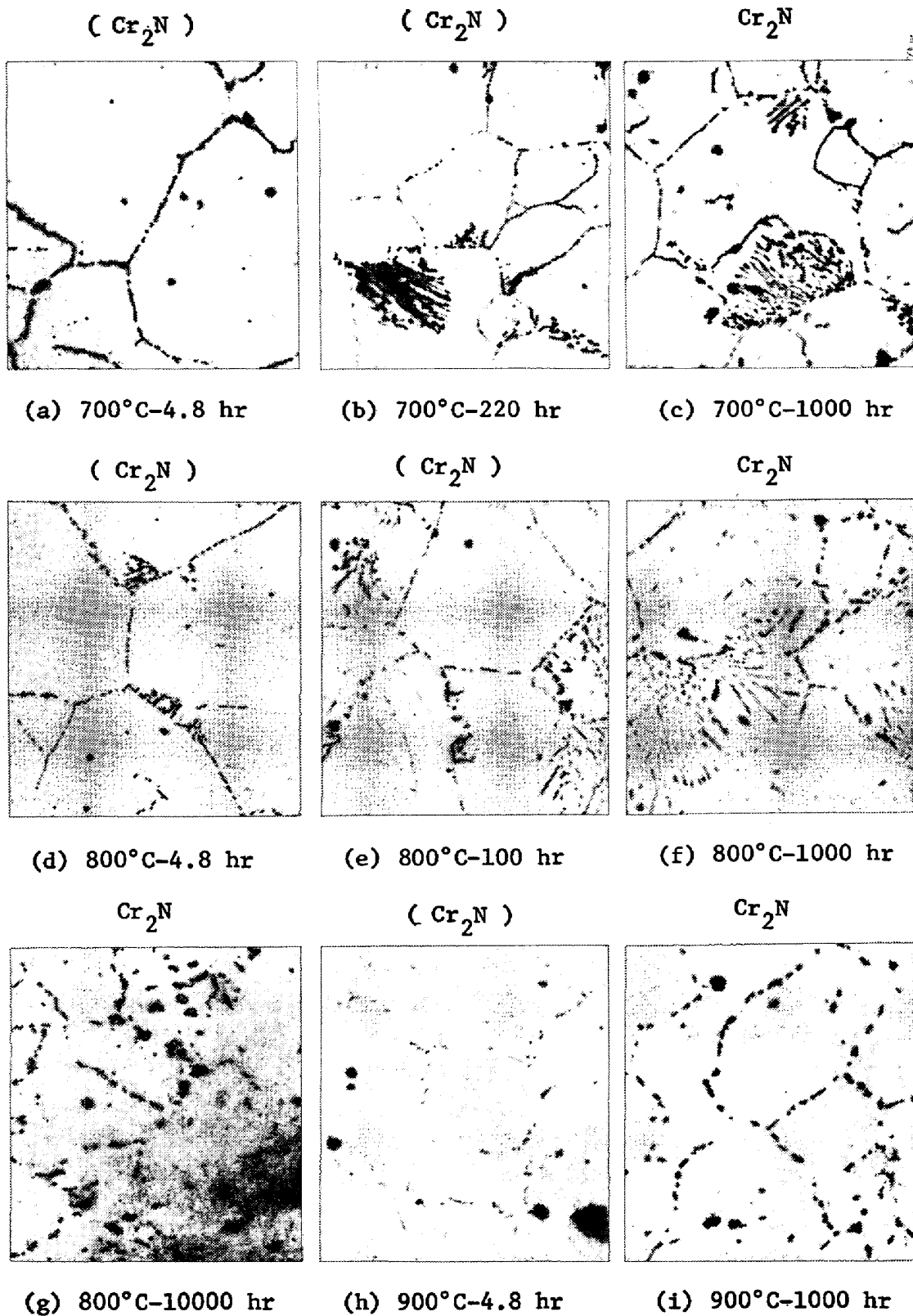
Photo. 1 (d)~(g)は 800°C 時効組織である。この時効温度では、2.2hr で粒界上析出のほか、一部粒界反応型析出が進行している。この粒界反応型析出は (d) に見られるように 4.8hr でもかなり成長している。粒界反応型析出のノジュールは 10~100hr にかけてさらに成長するが、100hr 以後はノジュールの体積はほとんど増加せず、粒界反応型析出は停止する。しかし、3.3 で後述するように 100hr 以後もオーステナイトの母相からの窒素の析出はさらに進行するので、ノジュールの成長停止が析出反応の完了を意味するものではない。1000hr (f) になると、析出物はかなり粗大化している。10000hr (g) になると析出物の粗大化がさらに進行する。3.3 および 3.4 で後述するように、この時間でも組織は最終平衡に到達しているとはいえない。また 800°C 時効でも粒内析出はほとんど認められない。

Photo. 1 (h) および (i) は 900°C 時効組織である。4.8hr (h) で粒界上に僅かに析出物が認められる。粒界上の析出物の密度は 700° および 800°C の場合に比較するとかなり低い。220 から 1000hr (i) にかけては粒界上の析出物が著しく成長する。この温度でも粒界反応型析出は起こるが、それが占める体積は 700° および 800°C の場合に比較するとはるかに少ない。この温度でも粒内析出はほとんど認められない。

Photo. 2 は冷間圧延試料を 800°C で時効した組織を示したものである。2.2hr (a) では、圧延によつて変形した結晶粒界上ばかりでなく、結晶粒内にも析出が認められ、固溶化試料に比較すると全体として析出物の密度が高い。100hr (c) では、析出物の分布はかなり均一になるが、析出物自身も大きく成長している。3.3 で後述するように、この時間までにオーステナイト母相中の窒素濃度は Cr_2N に平衡する値にまで低下している。また再結晶も完了している。2200hr (d) になると、析出物の凝集粗大化が進むとともに、一方では $5 \mu\text{m}$ 程度の大きさの π 相と考えられる塊状の析出物が認められるようになる。

3.2 析出相の同定

時効試料から析出物を抽出し、粉末X線回折写真法に



20μ
└───┘

Photo. 1. Optical micrographs of steel 41N after aging for indicated time at 700°, 800° and 900°C. Minor constituent phases identified by X-ray diffraction analysis of extracted residues are given in each micrograph.

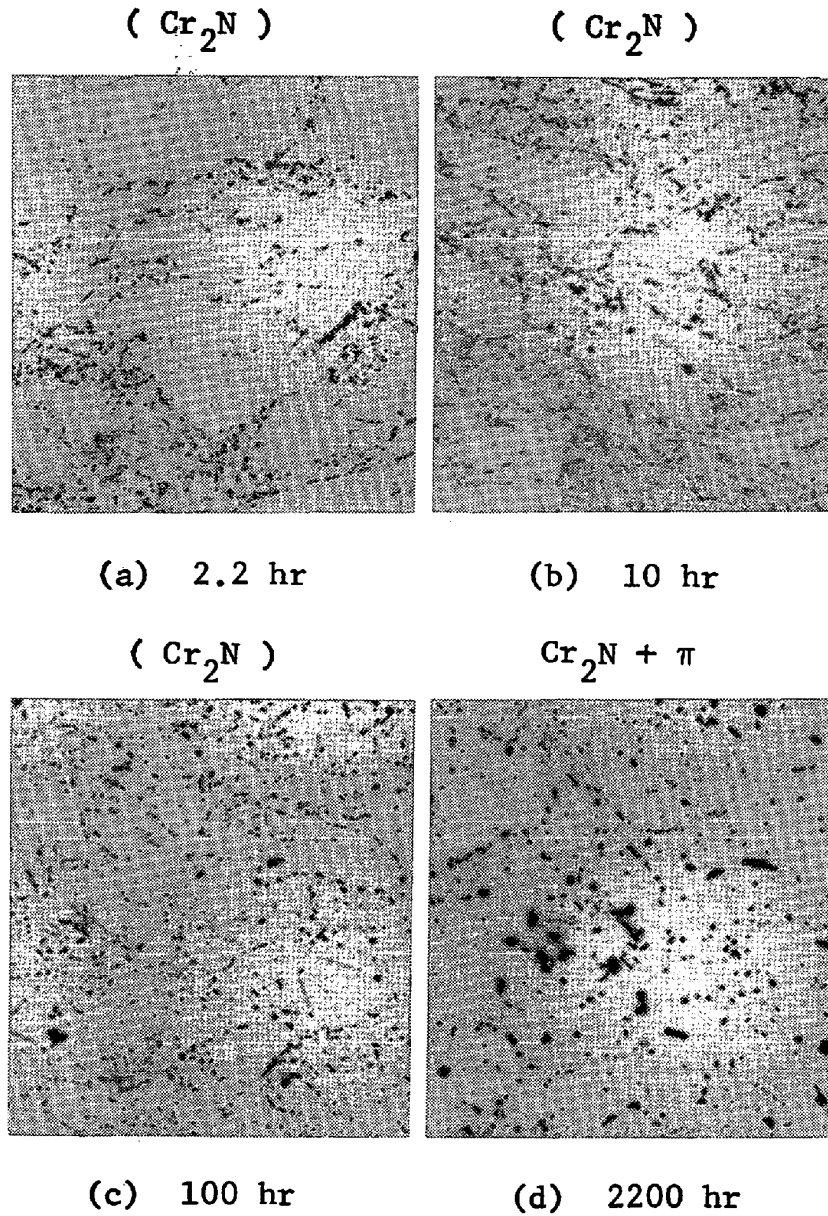


Photo. 2. Optical micrographs of the 30% cold rolled specimen of steel 41N after aging for indicated time at 800°C. Minor constituent phases identified by X-ray diffraction analysis of extracted residues are given in each micrograph.

Table 2. Precipitated phases identified by X-ray diffraction analysis of extracted residues from the aged specimens of steel 41N.

Treatment prior to aging	Aging temperature (°C)	Aging time (hr)								
		4.8	48	100	220	480	1 000	2 200	4 800	10 000
Solution treated	700	—	—	Cr ₂ N	—	Cr ₂ N	Cr ₂ N	Cr ₂ N + π	—	—
	800	—	—	Cr ₂ N	—	Cr ₂ N	Cr ₂ N	Cr ₂ N	Cr ₂ N	Cr ₂ N
	900	—	—	Cr ₂ N	—	Cr ₂ N	Cr ₂ N	—	—	—
Cold rolled	800	Cr ₂ N	Cr ₂ N	—	Cr ₂ N	Cr ₂ N	—	Cr ₂ N + π	π + Cr ₂ N	π + Cr ₂ N

よって同定を行なった結果を Table 2 に示す. 固溶化試料では 700°C , 2200hr 時効の場合のみ, 冷間圧延試料では 800°C , 2200hr 時効以後で, 析出相として Cr_2N のほかに π 相が認められる. 本研究で行なった時効条件では, それ以外の場合の析出相は Cr_2N のみであった.

析出相 Cr_2N の格子定数が時効に伴い, どのように変化するかについては, 3.4 で詳述する.

π 相は β -Mn 型構造を有する立方晶の窒化物である^{2)7)~9)}. 31N2Mo 鋼については, この π 相は Cr_2N の析出がある程度進行した後析出すること, 800°C 時効でその析出速度は最も速く, 比較的短い 100hr 時効以前から析出することなどを明らかにした²⁾. 31N2Mo 鋼の場合は添加された Mo が π 相の析出に有利に働くことが考えられたが, 本研究でも示すように, π 相の析出には Mo 添加は必要条件ではない. 次節 3.3 で述べる時効に伴うオーステナイト母相の格子定数変化と π 相の析出とを対応づけてみると, オーステナイト母相の格子定数が十分低下した後, すなわちオーステナイト母相中の窒素濃度が十分低下した後, π 相の析出が始まることがわかる. なお, 冷間圧延試料の 800°C 時効の場合は, Cr_2N の析出がほとんど完了した後, かなり長い潜伏期間を経てから π 相が析出する. また, π 相の析出が始まると, オーステナイト母相の格子定数も再び僅かではあるが減少する. 本実験では, 固溶化試料の 800°C 時効では 10000hr でも π 相の析出は認められなかつたが, 上述の諸事実からさらに長時間時効すると π 相が析出してくるものと考えられる. 700°C 時効では, 800°C 時効で見られるような π 相析出に先行する長い潜伏期間は認められず, 固溶化試料でも 2200hr 時効で π 相の析出が僅かながら認められる. π 相の析出開始時のオーステナイト母相の格子定数は, 後述する Fig. 2 を参照すると, 800°C では 3.5946\AA であるのに対して 700°C では 3.5972\AA であつて 0.0026\AA 大きい. このことは, 700°C ではオーステナイト母相中の窒素濃度が 800°C よりも高い水準で π 相の析出が始まることを意味する.

3.3 オーステナイト母相の格子定数変化

Fig. 1 に 700° および 800°C , 1000hr までの時効に伴うオーステナイト母相の格子定数変化を, 前報²⁾ の 31N2Mo 鋼の結果とともに示した. 2. で詳述したように本研究では試料間の加工および熟履歴をそろえ, さらに, 格子定数の測定精度を向上させたため, 前報²⁾ の結果に比較すると, 41N 鋼の格子定数はなめらかに変化しており, 全体として実験精度が著しく改善されていることがわかる.

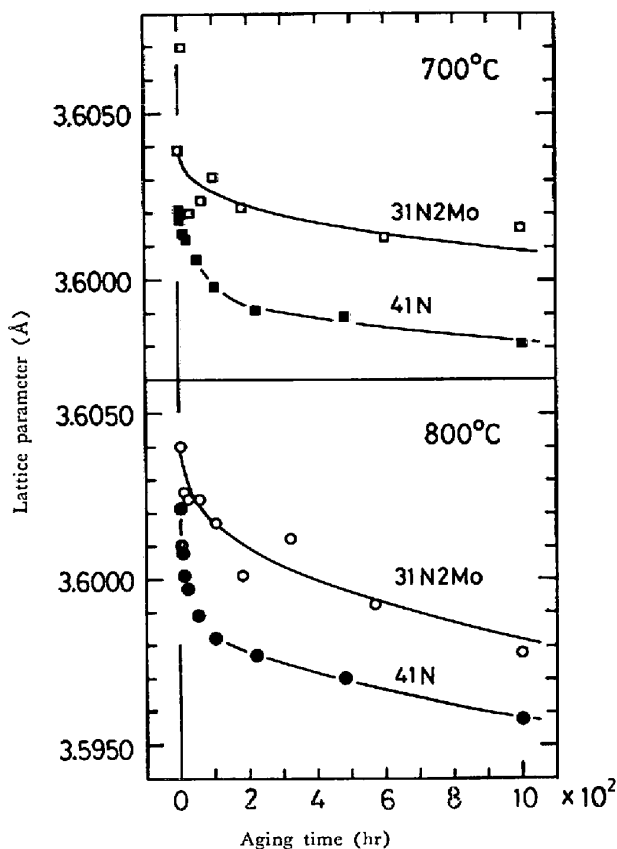


Fig. 1. Change in the lattice parameter of the austenitic matrix of steels 41N and 31N2Mo with time of aging up to 1000 hr at 700°C and 800°C .

41N 鋼では 1000hr 時効までのオーステナイト母相の格子定数の減少は Cr_2N の析出に伴う母相の窒素および Cr 濃度の低下によるものである. これに対して, 31N2Mo 鋼の格子定数の減少は Cr_2N および π 相の析出による母相の窒素, Cr および Mo 濃度の低下によるものであるが, いずれの場合も, 格子定数減少の大部分は母相の窒素濃度低下によつている. 10000hr 時効まで Cr_2N 析出のみで組織変化が進行する固溶化試料の 800°C 時効の場合においても, 後に Fig. 2 で示すように 1000hr 時効ではいまだ Cr_2N の析出も完了していない. これは Cr_2N の析出が粒内にはほとんど起こらず, おもに粒界上に起こるため, 拡散速度の遅い Cr はその濃度が結晶粒内で均一化されるのに非常に長時間かかるためである¹⁰⁾¹¹⁾.

Fig. 1 で 41N 鋼と 31N2Mo 鋼の結果とを比較すると, 700° および 800°C いずれの温度においても 41N 鋼の格子定数の減少は 31N2Mo 鋼のそれより著しく速い. この傾向は 800°C , 100hr までの時効で特に著しい. この場合, 格子定数の減少速度を比較すると, 41N 鋼の速度は 31N2Mo 鋼のそれより 1 桁以上も大きい.

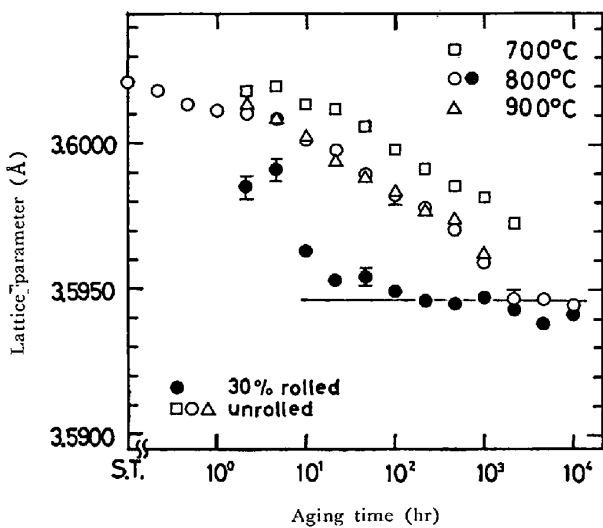


Fig. 2. Change in the lattice parameter of the austenitic matrix of steel 41N with time of aging at 700°, 800° and 900°C. Lattice parameter changes of 30% cold rolled specimens aged at 800°C are also included.

41N 鋼は 31N2Mo 鋼より初期窒素濃度が高い。このため 41N 鋼の析出速度が 31N2Mo 鋼のそれより速いと考えられるかもしれない。しかし、41N 鋼と 31N2Mo 鋼とは、母相の Ni および Mo 濃度が異なるために、実質的な窒素の過飽和度は初期窒素濃度 0.41% に対する 0.31% ほど大きな差はない。何となれば、純粋な Cr_2N に対する固溶度を考えると、41N 鋼の過飽和度は後述するようにおおよそ 0.23% である。一方、一般に Ni は過飽和度を増加させ¹²⁾、Mo は減少させる¹³⁾ので、これらの影響を考慮すると 31N2Mo 鋼の過飽和度は 0.24% と見積もられる¹²⁾。すなわち、過飽和度の点から考えれば、41N 鋼と 31N2Mo 鋼はほとんど同じであるといえる。このため、もし析出形態が同じであれば、析出速度もほとんど変わらないものと予想される¹¹⁾。本実験のような時効条件では、前述したように、窒化物の析出は窒素の拡散によつて律速されるものではなく、おもに Cr の拡散によつて支配されている¹¹⁾。したがつて、窒素の拡散に対する Mo の影響なども析出速度に対しては重要な役割を果たしているとは考えられない。これらのことから、析出速度に大きな差異が生ずるのは、Mo 添加によつて析出形態に差異が生じたためであるといえる。

組織の上では、31N2Mo 鋼では粒界反応型析出は認められず、析出は粒界上のみ起こる。粒界反応型析出ノジュール内には Cr_2N が多量に析出するので、粒界反応型析出が起こるとオーステナイト母相の窒素濃度は急激に低下するものと考えられる。実際 3.1 で述べたよう

にノジュールの成長が停止する 100hr 程度までの時効で格子定数の急激な減少が起こっている。以上の議論から Mo 添加の主要な効果は、粒界反応型析出を抑制することにあるといえる。Mo 添加による Cr_2N の固溶度あるいは Cr の拡散速度への影響なども考えられるが、これらは粒界反応型析出を抑制する効果に比して小さいものであると思われる。

固溶化試料を時効したときの析出速度の温度依存性を見るために、Fig. 2 に 700°, 800° および 900°C における時効に伴う格子定数変化を時間軸を対数にとつて示した。700°C, 2 200hr および 900°C, 1 000hr 時効後もオーステナイト母相からの窒素の析出は完了していない。

700°C 時効では、温度が低いばかりでなく 22hr 時効までは粒界上析出のみであることのために、時効初期の格子定数の減少は 800°C に比して遅い。220hr 時効以後では Photo. 1 (b) に認められるように粒界反応型析出が起こり、析出はかなり速く進行する。しかし、全体として格子定数減少速度は 800°C に比較すると著しく遅い。900°C 時効に伴う格子定数減少は、一見奇妙なことではあるが、1 000hr まで 800°C のそれとほとんど一致している。これに対して、2つの説明が考えられる。第一は、900°C 時効ではオーステナイト母相からの窒素析出速度の著しく速い粒界反応型析出が僅かしか起こらないためであるというものである。第二は、たとえ析出形態の変化がなくとも 900°C では窒素の過飽和度が 800°C に比してかなり小さくなるため、800° と 900°C とを比べると拡散は 900°C の方が速くなるが析出速度は 700° と 800°C におけるほど大きな差異が生じないという説明である¹¹⁾。これらの効果のいずれが支配的であるのかは現在のところ明確ではないが、両者の効果が重なりあつて 800° と 900°C の時効曲線をほとんど同じものとしたと推察される。

Fig. 2 には圧延試料の 800°C 時効に伴うオーステナイト母相の格子定数変化をも示してある。これを固溶化試料の 800°C 時効のそれと比較してみる。固溶化試料の時効では、3.1 で述べたように 100hr まで粒界反応型析出のノジュールの成長は停止し、その後は析出物の粗大化が進行するように観察されるが、オーステナイト母相の格子定数は 100hr 以後 2 200hr までかなり大きな減少を示す。冷間圧延試料を時効した場合は、格子定数減少が著しく速く進行し、100hr 時効で固溶化試料の 1 000hr 時効の格子定数値となる。図に水平線で示すように冷間圧延試料の 220hr から 1 000hr 時効、固溶化試料の 2 200hr から 10 000hr 時効の格子定数値は 3.5946

$\pm 0.0002 \text{ \AA}$ とほとんど一定である。これらの試料中に存在する析出相は Cr_2N のみであるから、この値は Cr_2N の固溶限に対応した値であると考えることができる。なお、冷間圧延試料では 2200hr から 10000hr 時効にかけて格子定数は前述の一定値よりさらに減少している。3.2 ですでに述べたように、これは π 相の析出に伴う格子定数の減少である。これらのことからみて、固溶化試料も 10000hr で析出が完了したのではなく、さらに時効すると π 相が析出し格子定数はさらに減少するものと予想される。

Cr_2N と平衡すると考えられる オーステナイト母相の格子定数は上述のように 3.5946 \AA であるから、母相の格子定数の減少量は $\Delta a^r = 0.0075 \text{ \AA}$ となる。いま、母相中の固溶窒素 1 wt% が Cr_2N として析出したときの格子定数の減少量を Δa_N とすれば、 $\Delta a^r / \Delta a_N$ が固溶窒素の減少量 (wt%) を与える。最近のオーステナイト格子定数に及ぼす固溶窒素の影響に関する菊池ら¹⁴⁾の研究結果を用いると、 $\Delta a_N = 0.033 \text{ \AA}$ となるので、母相の残存固溶窒素量、すなわち平衡固溶窒素量は 0.18 wt\% となる。BUNGARDT ら¹⁵⁾は $0.015\% \text{ C}$ で、窒素を最大 0.30% 含有する 15 種類の Cr-Ni オーステナイト鋼を用いて時効組織中の析出相の有無から窒素の平衡固溶量を推定する実験を行なっている。彼らの結果から推定すると、41N 鋼に相当する 23%Cr-20%Ni オーステナイト鋼*の固溶窒素量は 0.17% 程度になる。純粋な Cr_2N の Cr-Ni オーステナイト鋼中の固溶度に関する脇田らの計算¹²⁾によると、この場合の固溶窒素量は 0.15% である。これらの値は数値的によく一致しているとはいえないが、それぞれの固溶窒素量の推定方法に問題が多いため、現在のところではまずまずの一致といえる。

あらかじめ冷間加工を施してから時効すると、Fig. 2 にもみられるように析出は速く進行する。X線写真をみると時効初期には加工ひずみのために幅広がり大きかつた回折線は、数十時間時効後には鋭くかつ連続的になり、再結晶が起こり圧延前の試料より結晶粒が細かくなつたことがわかる。実際に再結晶が起こっていることは、王水腐食した試料の組織観察で確かめることができた。すなわち、41N 鋼を 30% 冷間圧延後 800°C で時効したとき、オーステナイト母相からの窒素の析出は回復、再結晶とともに進行する。

3.4 析出相 Cr_2N の格子定数変化

一般に多元合金中における析出相の格子定数は、合成

* 41N 鋼の組成は 25%Cr-20%Ni であるが、 Cr_2N の析出に伴いオーステナイト中の Cr 濃度が低下する。このことを考慮すると数千時間時効後のオーステナイトの組成はおおよそ 23%Cr-20%Ni となる。

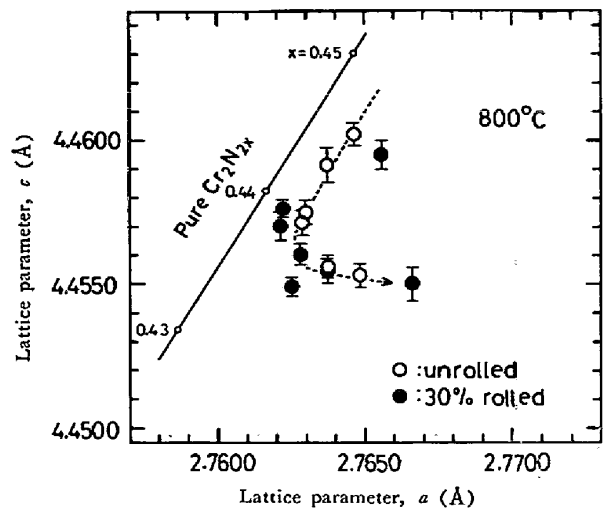


Fig. 3. Lattice parameters a and c of Cr_2N precipitated at 800°C in 30% cold rolled and unrolled specimens of steel 41N. Note that the axial ratios of precipitated Cr_2N are different from those of pure dichromium nitride.

した純粋な相のそれとは多少異なっている。これは、純粋な相とは違つて析出相中には他の合金元素が多かれ少なかれ含まれているためである。析出相の組成は時効とともに変化するので、その格子定数も変化する。この節では、41N 鋼に析出する Cr_2N の格子定数の時効に伴う変化を測定した結果を述べる。

Cr_2N は最密六方窒化物であり、Cr 原子は最密六方充填に配列している。そこで、格子定数は a および c で表わされる。合成した純粋な Cr_2N はかなり広い組成範囲をもち¹⁶⁾¹⁷⁾、このことを強調する必要があるときは、しばしば Cr_2N_{2x} と表わされる。たとえば、 1200°C での組成範囲は $x=0.37\sim 0.49$ である¹⁶⁾。純粋な Cr_2N_{2x} の格子定数は x が小さくなると、 a および c ともに小さくなるが、 c/a の値は x の値によらず $1.6143^{17)18)}$ とほとんど一定である。Fig. 3 に純粋な Cr_2N_{2x} の格子定数の x による変化の一部を示した。

この図には純粋な Cr_2N_{2x} の格子定数のほかに、固溶化試料および冷間圧延試料の 800°C 時効で生成された析出相 Cr_2N の格子定数 a および c をも併せて図示した。時効時間とともに格子定数は図中破線上を矢印で示すように変化する。析出相の格子定数、特に c/a は Cr の一部が Fe および Ni で置換されているため、純粋な Cr_2N_{2x} のそれとは異なる。時効初期では、析出相の c/a はほぼ一定に保たれたまま a および c がともに減少する。純粋な Cr_2N_{2x} の x による格子定数変化と比較すると、これは析出相中の窒素濃度低下に対応していると考えられる。時効後期では c はさらに減少するが

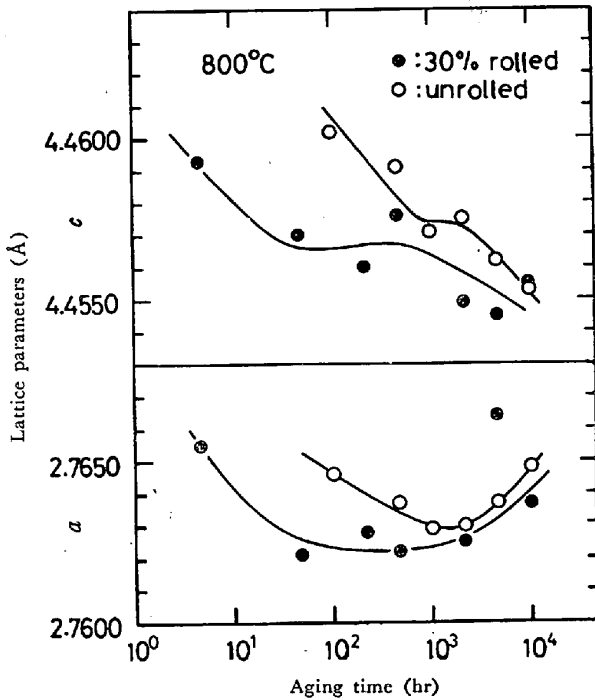


Fig. 4. Change in the lattice parameters a and c of Cr_2N precipitated in 30% cold rolled and unrolled specimens of steel 41N with time of aging at 800°C .

a は増加する, これはおもに Cr と置換している Fe および Ni 濃度の変化に対応しているものと考えられる.

Fig. 3 に示した格子定数 a および c の時効に伴う変化を時効時間に対して図示したものが Fig. 4 である. 固溶化試料では 1000hr, 冷間圧延試料では 48hr までは a および c ともに減少する. この時間までの時効が上述の時効初期に対応する. 固溶化試料では 1000hr から 2200hr, 冷間圧延試料では 48hr から 480hr の間は, 試料の時効前の履歴が異なっているにもかかわらず, a および c の値がほぼ一定 ($a=2.7626\pm 0.0004\text{\AA}$, $c=4.4570\pm 0.0006\text{\AA}$) を示す. その後, 時効後期では時効時間とともに a は増加するが, c はさらに減少する. 時効初期の a および c の減少は, オーステナイト母相の格子定数の減少によく対応している. さらに, 析出相の格子定数値が一定となる時効時間ではオーステナイト母相の格子定数もほぼ一定となる. 3.3 で Cr_2N の固溶度について述べたが, 3.5946\AA のオーステナイト母相と見掛け上平衡する Cr_2N は, より正確に言えば, 純粋な Cr_2N はでなく前述の格子定数値をもつ析出相である. オーステナイト母相の格子定数値が一定となつた後もさらに時効を続けると, 時効後期では析出相 Cr_2N の格子定数はさらに変化する. このことから, 固溶化試料の 800°C , 10000hr 時効でもなお組織変化は完了していないことがわかる.

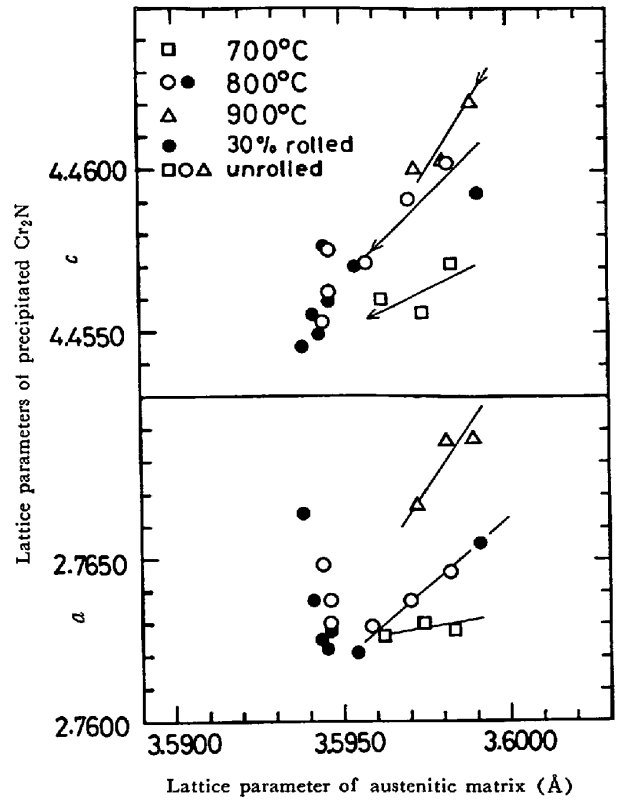


Fig. 5. Correlation of the lattice parameters a and c of precipitated Cr_2N with the lattice parameter of the austenitic matrix of 30% cold rolled and unrolled specimens of steel 41N aged at 700° , 800° and 900°C .

時効初期ではオーステナイト母相の格子定数の減少に応じて析出相 Cr_2N_{2x} の格子定数も減少している. このことを明確に示すために, Fig. 5 にはオーステナイト母相の格子定数と析出相 Cr_2N_{2x} の格子定数 a および c との関係を示した. 800°C 時効についてみると, 固溶化試料および冷間圧延試料の結果がおおよそ一本の線で結ばれる. さらに, 時効初期ではオーステナイト母相の格子定数と析出相 Cr_2N_{2x} の格子定数は一意的に対応している. 時効初期に析出相 Cr_2N_{2x} の格子定数が減少するのは, 上述のように析出相中の a が減少するためであると考えられるので, 上の対応はオーステナイト母相中の固溶窒素濃度が減少するとともに, 析出相中の窒素濃度も減少することを示すものである. いいかえると, オーステナイト母相中の固溶窒素量に応じて析出相 Cr_2N_{2x} 中の窒素濃度が決められるということを示すものと考えられる. このような観察事実は定性的, さらには定量的に説明可能であるが, 詳しくは別に報告する²⁰⁾. なお, 時効後期の変化は, 上述のように Cr_2N 中の Fe および Ni 濃度の変化によるものと考えられるが, 現在のところこ

のような変化を定性的に説明することも困難な状態である。

4. 結 言

窒素を 0.3~0.4% 程度添加した高 Cr-高 Ni オーステナイト耐熱鋼の高温時効に伴う組織変化および組織変化に及ぼす Mo の影響を明らかにすることを目的として、窒素を 0.41% 含む 25%Cr-20%Ni オーステナイト鋼を用い、その 700°, 800° および 900°C での組織変化をオーステナイト母相および析出相の両相について観察した。その結果を要約すると次のとおりである。

(1) 固溶化試料の時効では、Cr₂N が粒界上に、また一部は粒界反応型に析出し、粒内析出はほとんど認められなかった。

(2) Cr₂N の析出により、オーステナイト母相の窒素濃度が低下した後に π 相 (β -Mn 型窒化物) が析出する。すなわち固溶化試料では 700°C, 2 200hr 時効、また冷間圧延試料では 800°C, 2 200hr 時効以後に π 相の析出を認めた。Cr₂N の析出に伴いオーステナイト母相の格子定数は減少するが、 π 相の析出が進行するとオーステナイト母相の格子定数はさらに減少する。

(3) オーステナイト母相からの窒素の析出を含めた組織変化は、固溶化試料の場合、900°C, 1 000hr; 800°C, 10 000hr; 700°C, 2 200hr 時効後も完了していない。組織変化を加速する目的で使用した冷間圧延試料の場合も 800°C, 10 000hr 時効でも組織変化はなお完了していない。

(4) オーステナイト母相からの窒素の析出速度は、時効温度が高くなると速くなるが、固溶化試料の 800°C と 900°C とでは 1 000hr までは析出速度はほとんど等しい。

(5) Mo を含まない本実験試料のオーステナイト母相からの窒素の析出速度は、2%Mo を添加した 25%Cr-28%Ni-2%Mo-0.31%N 鋼より著しく速い。これは、本研究に用いた鋼では、上記の含 Mo 鋼とは異なり粒界反応型析出が起こるためである。

(6) 800°C においてオーステナイト母相の格子定数変化が一段落したときの値から、Cr₂N に対する窒素の固溶度を 0.18% と推定した。

(7) 析出相 Cr₂N の格子定数は純粋な Cr₂N とはやや異なり、 c/a が小さい。これは Cr₂N 中の Cr が一部分 Fe および Ni で置換されているためである。

(8) オーステナイト母相の格子定数が減少する時効条件では、析出相 Cr₂N の格子定数も減少する。これは、析出相 Cr₂N 中の窒素濃度がオーステナイト母相中の固溶窒素濃度の減少とともに減少するためである。

本研究の一部は河上記念財団研究助成金によつたものであり、筆者らの一人(菊池)は助成金の交付に対して同財団に感謝いたします。試料の化学分析についてご援助いただいた日本冶金工業(株)川崎製造所の関係各位にお礼申し上げます。

文 献

- 1) 田中, 篠田, 戸部: 鉄と鋼, 56(1970), p. 1014
田中, 戸部: 材料, 20(1971), p. 354
- 2) 脇田, 菊池, 田中: 鉄と鋼, 61(1975), p. 2418
- 3) 岡本, 田中, 藤本: 鉄と鋼, 49(1963), p. 1694
- 4) 岡本, 田中, 内藤, 藤本: 鉄と鋼, 47(1961), p. 563
- 5) H. P. KLUG and L. E. ALEXANDER: X-Ray Diffraction Procedures, 2nd ed.(1974) [John-Wiley, New York].
- 6) H. STUART and N. RIDLEY: JISI, 207(1969), p. 368
- 7) R. TANAKA, M. KIKUCHI, and S. WAKITA: Proc. Japan-U.S. Seminar on the Physical Metallurgy of Heat Resisting Alloys, (1972), p. 34
- 8) M. KIKUCHI, S. WAKITA, and R. TANAKA: Trans. ISIJ, 13(1973), p. 226
- 9) 菊池, 脇田, 田中, 平田, 奥村: 鉄と鋼, 59(1973), p. 972
- 10) C. STAWSTRÖM and M. HILLERT: JISI, 207(1969), p. 77
- 11) 脇田, 菊池, 田中: 学振第 123 委員会報告, 16(1975), p. 1
- 12) 脇田, 菊池, 田中: 学振第 123 委員会報告, 15(1974), p. 91
- 13) 菊池, 田中(徹), 浜上, 田中(良): 未発表
- 14) M. KIKUCHI, T. TANAKA, K. HAMAGAMI, Y. OGURA and R. TANAKA: Met. Trans., 7A(1976) 6, in press
- 15) K. BUNGARDT, H. LADDACH, and G. LENNARTZ: DEW-Techn. Ber., 12(1972), p. 134
- 16) T. MILLS: J. Less-Common Metals, 26(1972), p. 223
- 17) K. SCHWERDTFEGER: Trans. TMS-AIME, 239(1967), p. 1432
- 18) 関田: 東京工業大学修士論文, (1975)
- 19) 脇田: 東京工業大学博士論文, (1974)
- 20) M. KIKUCHI, S. WAKITA, and R. TANAKA: Scripta Met., to be published