

## 任意の炭素および窒素濃度を含むクロム・ニッケル・ オーステナイト鋼薄板試料の作製について\*

菊池 実\*\*・田中 徹\*\*\*・西村 隆宣\*\*\*\*  
武田 修一\*\*\*\*\*・田中 良平\*\*

### Preparation of Thin Specimens of Chromium-Nickel Austenitic Steels with Various Combinations of Carbon and Nitrogen Concentration

Makoto KIKUCHI, Tohru TANAKA, Takanobu NISHIMURA,  
Shu-ichi TAKEDA, and Ryohei TANAKA

#### Synopsis:

A simple method, in terms of gaseous equilibration, has been developed to prepare specimens of Cr-Ni austenitic steels with various combinations of carbon and nitrogen concentration. Specimens were first nitrogenized up to the desired nitrogen concentration under the controlled nitrogen pressure with the aid of experimental studies on the activity of nitrogen in Cr-Ni austenitic steels. The nitrogenized specimens were carburized in a sealed quartz capsule, using hydrogen as a carrier and a plain carbon steel as a carbon supply. In this method, the carbon concentration in the Cr-Ni austenitic steels can be controlled within  $\pm 0.01\%$  at the concentration level of 0.3% with very rough estimate of carbon activity in the specimen. The method was successfully applied to a study of the effect of nitrogen on the precipitation morphology of  $M_{23}C_6$  in a 25%Cr-28%Ni-2%Mo austenitic steel.

#### 1. 結 言

窒素を添加したオーステナイト鋼は耐熱鋼<sup>1)~4)</sup>あるいは耐食鋼<sup>5)~8)</sup>として開発され、すでに実用に供されているものも2, 3に止まらないが、この種の鋼の実用化は今後さらに促進されるものと期待されている。現在実用に供されている窒素添加オーステナイト鋼は、多くの場合炭素を0.05%以上含有している。すなわち、いわゆる窒素添加オーステナイト鋼は窒素と炭素とを同時に添加した鋼であるといえる。このような鋼では、多様な窒素添加による効果のうち重要なものとして、炭素の挙動に及ぼす影響、例えば炭化物の固溶度ならびに炭化物の析出挙動に及ぼす影響などを分離して取り上げることができる。オーステナイト鋼に合金元素として窒素を利用しようとする場合、上述のような影響についての系統的

な研究も重要であると考えられるが、このような観点に基づいた研究はほとんど行われていない。ところで、このような研究を行う場合、金属元素組成を変えることなく、侵入型固溶元素である炭素および窒素の組成を変化させた試料を容易に作製できることが実験上望まれる。

著者らは、上述の立場に基づく研究として、高Cr-高Niオーステナイト鋼中に析出する $M_{23}C_6$ の析出形態に及ぼす窒素添加の影響に関する研究<sup>9)10)</sup>を行つている。 $M_{23}C_6$ の析出形態の観察は透過電子顕微鏡法によるのであるが、このために0.2~0.5mmの板厚で任意の炭素および窒素濃度の試料を作製する簡便で再現性のある方法を開発した。この方法によれば、1mm程度までの板厚の試料の作製は容易である。さらに、この方法により作製した試料の利用範囲は、単に透過電子顕微鏡用試料のみに限定されるものではないと考えられる。本報告は

\* 昭和51年8月30日受付 (Received Aug. 30, 1976)

\*\* 東京工業大学工学部 工博 (Faculty of Engineering, Tokyo Institute of Technology, 2-12-1 Ookayama Meguro-ku Tokyo 152)

\*\*\* 東京工業大学大学院(現: 石川島播磨重工業(株)) (Graduate School, Tokyo Institute of Technology)

\*\*\*\* 東京工業大学大学院(現: 東京芝浦電気(株)) (Graduate School, Tokyo Institute of Technology)

\*\*\*\*\* 東京工業大学大学院 (Graduate School, Tokyo Institute of Technology)

この方法の概要と応用例について述べたものである。

ここに述べる方法は、金属元素組成が一定の高 Cr-高 Ni オーステナイト鋼にあらかじめ指定した濃度の炭素および窒素を、ガス-金属反応を利用して固体状態で平衡に到達するまで吸収させる方法である。

通常、溶製した試料は時効などの処理を行う前に、高温において均質化および固溶化処理を行う。あらかじめ調整された炭素および窒素濃度を含有する試料であつても、この高温加熱処理で脱炭、脱窒、場合によっては浸炭、浸窒が起こる。特に、透過電子顕微鏡用試料の作製などを目的として、厚さ 1 mm 以下の薄板試料を高温加熱処理する場合は、炭素および窒素濃度の制御が困難となる。このような場合であつても、加熱処理を行うとき、その雰囲気を試料の組成に応じて調整すれば、試料中の炭素および窒素濃度変化を防ぐことは原理的には可能である。例えば、雰囲気として、窒素、水素およびメタンの混合ガスを用い、それらの分圧を指定すればよい。分圧を指定するためには、加熱処理を行おうとする合金組成のオーステナイト鋼について、炭素および窒素濃度と雰囲気との関係、すなわちオーステナイト鋼中の炭素および窒素の活量が知られていなければならない。窒素の活量に関しては、Fe-Cr-Ni-N<sup>(11)</sup>-<sup>(13)</sup>、Fe-Cr-Ni-Mo-N<sup>(13)</sup><sup>(14)</sup> および Fe-Cr-Ni-W-N<sup>(13)</sup><sup>(15)</sup> 系について 1000~1200°C の温度範囲で系統的な研究が行われている。しかし、炭素の活量については、Fe-Cr-Ni-C 系についても断片的な研究がみられる<sup>(16)~(19)</sup>のみで、系統的な研究は行われてはいない。

著者らの開発した方法は、炭素の活量がそれほど正確に知られていなくとも、高 Cr-濃度のオーステナイト鋼の炭素濃度を制御できる方法であり、いわゆる封入カプセル法と呼ばれる方法を利用したものである。

以下では、この方法の背景となる Cr-Ni オーステナイト鋼中の炭素および窒素の活量について述べ、次いで封入カプセル法を用いた試料の作製法について述べる。最後に、この方法で作製した試料を用いた応用例として時効試料の透過電子顕微鏡観察結果の一例を示す。

## 2. 窒素および炭素の活量

本章では、次章で具体的な例として取り上げる 25% Cr-28%Ni-2%Mo オーステナイト鋼中の窒素および炭素の活量について簡単に述べる。

### 2.1 窒素の活量

Fe-Cr-Ni-Mo-N オーステナイト鋼中の窒素の活量については、浜上ら<sup>(13)</sup><sup>(14)</sup>により 1000~1200°C の温度範囲において詳細な研究が行われている。これによれば、

窒素の圧力  $p_{N_2}$  (atm) とこの圧力に平衡するオーステナイト鋼中の窒素濃度  $Y_N$  との間には次のような関係がある。

$$\ln p_{N_2}^{1/2} = \Delta G^\circ / (RT) + \ln Y_N / (1 - Y_N) + \theta_N^N Y_N + \theta_{Cr}^{Cr} Y_{Cr} + \theta_{Ni}^{Ni} Y_{Ni} + \theta_{Mo}^{Mo} Y_{Mo} + \pi_{Cr}^{Cr} Y_{Cr}^2 + \pi_{Ni,Mo}^{Ni,Mo} Y_{Ni} Y_{Mo} \dots \dots \dots (1)$$

ここで、 $Y_{Cr}$ 、 $Y_{Ni}$  および  $Y_{Mo}$  はそれぞれ Cr、Ni および Mo の濃度であり、オーステナイト鋼中の各元素の原子数を  $N_{Fe}$ 、 $N_{Cr}$ 、 $N_{Ni}$ 、 $N_{Mo}$  および  $N_N$  とし、 $N_S \equiv N_{Fe} + N_{Cr} + N_{Ni} + N_{Mo}$  とおけば、 $Y_{Cr} = N_{Cr} / N_S$ 、 $Y_{Ni} = N_{Ni} / N_S$ 、 $Y_{Mo} = N_{Mo} / N_S$  および  $Y_N = N_N / N_S$  と定義される。また、 $\Delta G^\circ$  は標準自由エネルギー変化、 $\theta_N^N$ 、 $\theta_{Cr}^{Cr}$ 、 $\theta_{Ni}^{Ni}$  および  $\theta_{Mo}^{Mo}$  は 1 次の相互作用係数、 $\pi_{Cr}^{Cr}$  および  $\pi_{Ni,Mo}^{Ni,Mo}$  は 2 次の相互作用係数である。さらに、 $R$  および  $T$  はそれぞれ気体定数および絶対温度である。なお(1)式の詳しい説明は別の資料<sup>(20)</sup>に与えてある。

1200°C においては、 $\Delta G^\circ / (RT) = 7.04$ 、 $\theta_N^N = 3.6$ 、 $\theta_{Cr}^{Cr} = -23.7$ 、 $\theta_{Ni}^{Ni} = 3.8$ 、 $\theta_{Mo}^{Mo} = -16.7$ 、 $\pi_{Cr}^{Cr} = 23.2$  および  $\pi_{Ni,Mo}^{Ni,Mo} = 28.4$  である。この値を用いて、18%Cr-8%Ni 鋼、25%Cr-28%Ni-2%Mo 鋼および純鉄の各オーステナイトに対して、 $p_{N_2}^{1/2}$  と平衡窒素濃度 (wt%) との関係をもとに(1)式に従って計算した結果を Fig. 1 に示す。この図からも明らかなように、一定窒素圧の下での 18%Cr-8%Ni および 25%Cr-28%Ni-2%Mo オーステナイト鋼中の窒素濃度 (wt%) と純鉄中のそれとの比はそれぞれ 25 : 1 および 40 : 1 であり、Cr-Ni オーステナイト鋼中の窒素濃度は著しく高い。また、Cr-Ni オーステナイト鋼中に固溶した窒素と平衡する窒素圧はかなり高

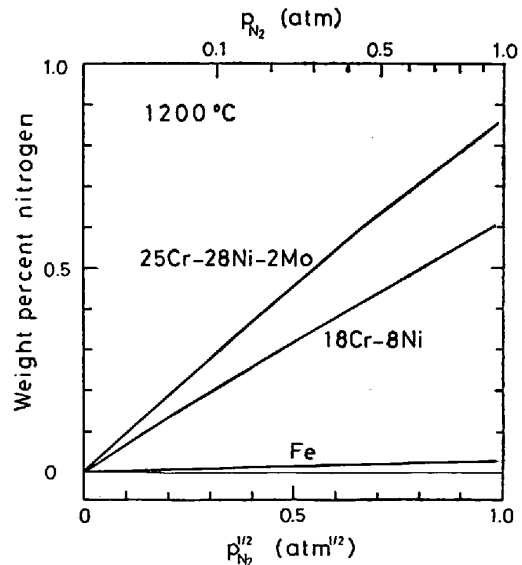


Fig. 1. Solubility of nitrogen in iron and two Cr-Ni austenitic steels as a function of  $p_{N_2}^{1/2}$  at 1200°C.

く、例えば 25%Cr-28%Ni-2%Mo オーステナイト鋼中に 0.45 wt% 固溶した窒素と平衡する窒素圧は 0.24 atm であることは注意すべきことである。

### 2.2 炭素の活量

高濃度のクロムおよびニッケルを含有する Fe-Cr-Ni-Mo-C オーステナイト鋼中の炭素の活量の合金組成依存性は、窒素の活量のそれと同様に合金元素濃度の 2 次の項までを考慮すれば十分な精度で表現できるものと予想される。しかし、前記 5 元系での実測は行われていない。そればかりでなく、Fe-Cr-Ni-C オーステナイト鋼中の炭素の活量も 25%Cr-28%Ni といつた高濃度組成範囲では実測されていない。そこで、ここでは Fe-Cr-Ni-Mo-C オーステナイト鋼中の炭素の活量  $a_c$  (グラファイト基準) を、Fe-Cr-C, Fe-Ni-C および Fe-Mo-C の 3 種類の 3 元系に関する研究結果を重ね合せて近似的に表現する。

Fe-Cr-C 系の研究<sup>21)</sup>は  $Y_{Cr}$  が高々 0.1 までの範囲でしか行われておらず、 $\pi_c^r Y_{Cr}^2$  の項は通常無視されている。 $Y_{Cr}$  が大きく 0.25 附近ともなると、この項は必ずしも無視できるとは考えられないが、 $\pi_c^r$  の信頼できる値はみあたらないので、ここでは  $\theta_c^r$  の項のみを考慮した  $Y_{Cr}$  の低濃度範囲の結果を高濃度範囲まで拡張できるものとする。一方、Fe-Ni-C 系の研究<sup>22)</sup>によれば、 $Y_{Ni} < 0.25$  の範囲では  $\pi_c^i \sim 0$  である。さらに、モリブデンについては  $Y_{Mo}$  は高々 0.03 程度の範囲を考慮するので、 $\pi_c^m Y_{Mo}$  の項は無視できる。以上の結果をまとめると、 $a_c$  は合金元素濃度の 1 次の項のみを用いて次式のように表現できることになる。

$$\ln a_c = \Delta G^\circ / (RT) + \ln Y_C / (1 - Y_C) + \theta_c^0 Y_C + \theta_c^r Y_{Cr} + \theta_c^i Y_{Ni} + \theta_c^m Y_{Mo} \dots \dots \dots (2)$$

ここで、記号の意味は(1)式の場合と同様である。前記 3 種類の 3 元系についての研究はかなり行われているが、実験の信頼性、測定温度範囲および実験結果の一貫性などを考慮して和田らによる結果を利用すると、(2)式中の 5 つの定数の温度依存性はそれぞれ  $\Delta G^\circ / (RT) = -2.12 + 5300/T^{22)}$ ,  $\theta_c^0 = 8890/T^{22)}$ ,  $\theta_c^r = 7.02 - 21.900/T^{21)}$ ,  $\theta_c^i = 0.69 + 4600/T^{22)}$  および  $\theta_c^m = 5.8 - 21.900/T^{21)}$  であり、これらの 1200°C における値はそれぞれ  $\Delta G^\circ / (RT) = 1.48$ ,  $\theta_c^0 = 6.0$ ,  $\theta_c^r = -7.8$ ,  $\theta_c^i = 3.8$  および  $\theta_c^m = 9.1$  となる。これらの値を用いて、(2)式に従って 18%Cr-8%Ni 鋼, 25%Cr-28%Ni-2%Mo 鋼および純鉄の各オーステナイトに対して、 $a_c$  と平衡炭素濃度 (wt%) との関係性を計算した結果を Fig. 2 に示す。図から一定活量の下での上記 Cr-Ni 鋼中の固溶炭素量 (wt%) と純鉄中のそれとの比は 3:1 程度で

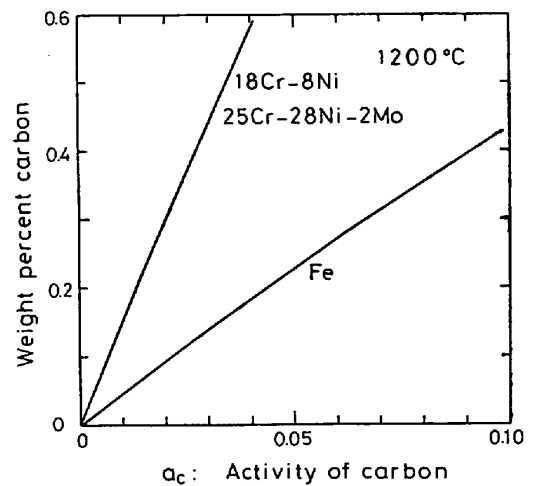


Fig. 2. Solubility of carbon in iron and two Cr-Ni austenitic steels as a function of carbon activity at 1200°C.

あり、これは窒素の場合の 1/10 程度であることがわかる。

### 2.3 封入カプセル内の Cr-Ni オーステナイト鋼中の炭素および窒素濃度

本節では、次章で具体的に述べる封入カプセル法を用いた炭素および窒素濃度制御法について、上述の活量に関する知見がいかなる意味を持つかについて考察を加える。

初期の炭素および窒素濃度 (重量比) が  $X_C^0$  および  $X_N^0$  の一つの組成の Cr-Ni 鋼と、同じく初期の濃度が  $x_C^0$  および  $x_N^0$  の鉄とを水素ガスとともに内容積  $V$  の石英カプセル中に封入し、この閉じた系を温度  $T$  に十分長時間保持して炭素および窒素について平衡させる。平衡後の Cr-Ni 鋼の炭素および窒素濃度  $X_C$  および  $X_N$  は次のように表わされる。

まず、平衡後の鉄中の侵入型元素濃度をそれぞれ  $x_C$  および  $x_N$  とする。また、Cr-Ni 鋼および鉄の初期の封入総重量をそれぞれ  $W^0$  および  $w^0$  とし、平衡後これらが  $W$  および  $w$  となつたものとする。平衡反応の前後で炭素および窒素の移動は起こるが、それらの総量は気相中にガスとして存在するものをも含めて考えれば不変であるので、それぞれの元素に関して次式が成立する。

$$X_C^0 W^0 + x_C^0 w^0 = X_C W + x_C w + M_C p_{CH_4} V / (RT) \dots \dots \dots (3)$$

$$X_N^0 W^0 + x_N^0 w^0 = X_N W + x_N w + M_{N_2} p_{N_2} V / (RT) \dots \dots \dots (4)$$

(3) および (4) 式の右辺第 3 項は平衡に到達したときに気相中に存在する炭素および窒素量を表わす。ここで、 $M_C$  は炭素の原子量、 $M_{N_2}$  は窒素ガスの分子量を表わす。また、平衡反応の前後で金属元素の移動は起こらな

いから,

$$W = W^0(1 - X_C^0 - X_N^0)/(1 - X_C - X_N) \dots \dots \dots (5)$$

$$w = w^0(1 - x_C^0 - x_N^0)/(1 - x_C - x_N) \dots \dots \dots (6)$$

が成立する.

さらに, 2.1 および 2.2 で述べた熱力学的関係から, 一定活量の下での Cr-Ni 鋼中の侵入型元素濃度, 鉄中のそれらの濃度および濃度の比 ( $\alpha_C \equiv X_C/x_C$  および  $\alpha_N \equiv X_N/x_N$ ) ならびにその活量でのガス分圧  $p_{CH_4}/p_{H_2}$  および  $p_{N_2}$  が知られる. そこで, これらの関係と (5) および (6) 式を (3) および (4) 式に代入すれば,  $W^0, w^0; X_C^0, X_N^0; x_C^0, x_N^0$  を知つて  $X_C, X_N; x_C, x_N$  を計算によつて求めることができる.

通常, 侵入型元素濃度は高々 1 wt% であるので,  $X_C$  および  $X_N$  は近似的に次式で与えられる.

$$X_C = \beta_C X_C^0 + \beta_C \left( \frac{w^0}{W^0} \right) x_C^0 - \beta_C \frac{M_C}{W^0} \frac{V}{RT} p_{CH_4} \dots \dots \dots (7)$$

$$X_N = \beta_N X_N^0 + \beta_N \left( \frac{w^0}{W^0} \right) x_N^0 - \beta_N \frac{M_{N_2}}{W^0} \frac{V}{RT} p_{N_2} \dots \dots \dots (8)$$

ここで,

$$\beta_C \equiv \left( 1 + \frac{1}{\alpha_C} \frac{w^0}{W^0} \right)^{-1}, \quad \beta_N \equiv \left( 1 + \frac{1}{\alpha_N} \frac{w^0}{W^0} \right)^{-1}$$

である. (7) および (8) 式の右辺に含まれる  $\alpha_C$  および  $\alpha_N$  は, ともに  $X_C$  および  $X_N$  の関数であるので, 原理的には (7) および (8) 式は,  $X_C$  および  $X_N$  に関する連立方程式である. しかし,  $\alpha_C$  に及ぼす  $X_N$  および  $\alpha_N$  に及ぼす  $X_C$  の影響は, これらの濃度が 1% 以下であれば無視できる程度である<sup>20)</sup>ので, (7) および (8) 式を独立に解いて,  $X_C$  および  $X_N$  を求めても十分良い近似値を得ることができる.

さて, すでに Fig. 1 および 2 で明らかのように,  $\alpha_C$  および  $\alpha_N$  はともに 1 よりかなり大きく, 特に  $\alpha_N$  は 1 より著しく大きい. そこで, 次章で詳しく述べるように炭素と窒素とを含有する Cr-Ni 鋼を次のようにして作製する. すなわち, まず所定の窒素濃度をあらかじめ Cr-Ni 鋼に浸窒し, 次に炭素供給源である鉄-炭素合金と窒素を含有した Cr-Ni 鋼とを同時に石英カプセル中に封入し, 試料を浸炭することにより所定の炭素および窒素濃度の試料を作製する. このとき浸炭温度は 1200 °C とする.

以下では, 炭素濃度範囲を  $X_C < 0.4\%$  とするので,  $p_{H_2} \sim 1 \text{ atm}$  のとき  $p_{CH_4} < 10^{-4} \text{ atm}$  となるので, (7) 式右辺の第 3 項は無視できる. 一方, Fig. 1 でも明らかのように,  $X_N \sim 0.4\%$  のとき  $p_{N_2} \sim 0.2 \text{ atm}$  となり, (8) 式右辺の第 3 項は無視できない. さらに, 次章で述

べる場合は,  $X_C^0 < 0.005\%$ ,  $x_N^0 < 0.005\%$  であり,  $X_C \sim 0.1\%$ ,  $X_N \sim 0.1\%$  であるので, (7) 式右辺第 1 項および (8) 式右辺第 2 項は無視してもよい. 結局, (7) および (8) 式は次式のように簡略化される.

$$X_C = \left( 1 + \frac{1}{\alpha_C} \frac{w^0}{W^0} \right)^{-1} \frac{w^0}{W^0} x_C^0 \dots \dots \dots (9)$$

$$X_N = \left( 1 + \frac{1}{\alpha_N} \frac{w^0}{W^0} \right)^{-1} X_N^0 - \left( 1 + \frac{1}{\alpha_N} \frac{w^0}{W^0} \right)^{-1} \frac{M_{N_2}}{W^0} \frac{V}{RT} p_{N_2} \dots \dots \dots (10)$$

まず, (9) 式で注目されることは,  $\alpha_C$  があまり正確に知られていなくとも,  $w^0/W^0$  を小さくすれば,  $X_C$  をかなり正確に決めることが可能であることである. 例えば, 18%Cr-8%Ni および 25%Cr-28%Ni-2%Mo 鋼の  $\alpha_C$  は (2) 式の近似では 3 であるが,  $w^0/W^0$  を 1/3 程度にとると, この  $\alpha_C$  に 33% の誤差があつた場合でも  $X_C$  は  $\alpha_C = 3$  で計算した値に対して高々 5% しか変化しない. いいかえると,  $X_C = 0.10 \text{ wt}\%$  を  $\pm 0.01\%$  以内の精度で制御するためには,  $\alpha_C = 3 \pm 1$  であるということが知られていれば十分であるということになる. 次に (10) 式についても同様なことがいえるが,  $\alpha_N$  については実験的に十分正確な値が知られているので, この値を用いて計算すればよい. なお (10) 式右辺の第 2 項は高窒素濃度の場合, 第 1 項の 10% 程度の補正項となる.

以上のことから, Cr-Ni 鋼の炭素および窒素濃度を 0.10~0.40% の濃度範囲で  $\pm 0.01\%$  程度の精度で制御することは, 封入カプセル法を用いることにより原理的に容易であることがわかる.

### 3. 炭素と窒素とを含有する Cr-Ni オーステナイト鋼の固溶化薄板試料の作製

本章では具体的な例として, 0.1~0.3%炭素, 0.05~0.4% 窒素を含有する 25%Cr-28%Ni-2%Mo オーステナイト鋼の固溶化試料の作製について述べる.

まず, 炭素および窒素をほとんど含有していない 25%Cr-28%Ni-2%Mo 鋼の板状試料を熱間および冷間圧延で作製する. 以下では 0.3 mm 厚さの試料を用いる. この試料に所定の濃度の窒素を窒素ガスを用いて浸窒する. 浸窒条件は (1) 式を用いて決定する. 浸窒装置およびこの装置を用いた浸窒方法などについては別に報告<sup>21)</sup>したので, ここでは触れない. この浸窒の際の窒素濃度は, この後に浸炭するとき起こるカプセル中への脱窒を考慮して, 目標の濃度よりも高い値にする必要がある. どの程度過剰に浸窒すべきかは (10) 式右辺の第 2 項を計算して決めればよい. 例えば, 封入カプセルを 1200

Table 1. Carbon concentration in the nitrogenized steels with 25%Cr-28%Ni-2%Mo after carburization at 1200°C in a sealed quartz capsule.

	$x_c^0$ (%)	$w^0$ (g)	$W^0$ (g)	$w^0/W^0$	$X_N^0$ (wt%)	$X_N$ (wt%) calc	$X_C$ (wt%)	
							calc	exp
1	0.40	1.705	5.356	0.318	0.05	0.04	0.11 <sub>5</sub>	0.13
2		1.750	5.495	0.318	0.45 <sub>5</sub>	0.40	0.11 <sub>5</sub>	0.12
3		0.907	2.513	0.361	0.25	0.23	0.13	0.15
4		2.664	7.027	0.379	0.09 <sub>5</sub>	0.09	0.13 <sub>5</sub>	0.14
5		0.898	2.379	0.378	0.45 <sub>5</sub>	0.40	0.13 <sub>5</sub>	0.15
6	0.85	2.938	8.856	0.332	0.05	0.04	0.25 <sub>5</sub>	0.24

°Cで平衡させるものとし、50 cm<sup>3</sup> の内容積を持つカプセルに試料を 5.0 g 入れるものとするれば、目標窒素濃度を0.40%とするためには、初期浸窒によつて 0.45%の窒素濃度とすればよいことになる。このためには、0.50 atm の窒素圧で 1250°C, 30 min 浸窒すればよい<sup>23)</sup>。

このようにして浸窒した試料の表面を電解研磨で取り除き、一定重量のこの試料を炭素供給源とともにカプセル中に封入して、窒素を含有する試料に所定の濃度の炭素を浸炭する。ここでは、炭素供給源として 0.40 および 0.85% 炭素濃度の炭素鋼を用いた。試料および炭素鋼と純化した水素ガスをカプセル中に封入する。水素の封入圧力は平衡させる温度 1200°C でおおよそ 1 atm となるよう、常温で 0.2 atm 程度とする。このカプセルを 1200°C, 30 h 保持し、試料に浸炭を行う。この保持時間は 0.3 mm 厚さの試料の場合、炭素および窒素に関して平衡が達せられるに十分な時間である<sup>23)</sup>。なお、炭素の移動はおもにメタンガスを通じて行われるものと考えられる。浸炭後、カプセルを破りながら水焼入れして固溶化試料を得る。

このようにして作製した試料の炭素濃度分析結果を、2.3 の方法による計算結果とともに Table 1 に示す。なお、この表には作製条件も記載してある。ここでは、浸炭を 1200°C で行っているのだから、 $x_c$  は Fig. 2 からわかるように ~3 である。そこで、炭素供給源の濃度  $x_c^0$  と目標組成  $X_C$  とに応じて(9)式を用いて  $w^0/W^0$  を決定している。表からわかるように目標組成  $X_C(\text{cal})$  と分析結果  $X_C(\text{exp})$  とは ±0.01% の範囲で一致しており、ここで述べた方法の妥当性を裏づけている。なお、試料中の窒素濃度は、従来から行っている多数のカプセル実験によつて、表に示したような計算値  $X_N(\text{cal})$  と実測値が一致することが知られているので、本研究では特に分析を行わなかつた<sup>13)</sup>。

\* 例えば、15%Cr-20%Ni, 15%Cr-30%Ni および 25%Cr-30%Ni オーステナイト鋼に 1250°C, 0.23atm で浸窒し、それぞれの窒素濃度を 0.107, 0.076 および 0.305%とした試料を、カプセル中に封入し 1200°C で平衡させると、窒素濃度はそれぞれ 0.099, 0.072 および 0.261% に減少する。これらの値は(10)式と同様な式で計算した値と一致する

上に述べたように、封入カプセル法は閉じた系で炭素および窒素に関して試料と供給源との間に平衡を達成させて、試料中のこれらの侵入型元素濃度を制御する方法である。この平衡に到達するまでの時間を短くするためには、試料などの酸化を可能な限り少くすることが必要となる。この目的で、封入カプセルを作製するに当つて次のような注意を払っている。

まず、一端を封じてある石英管のカプセルとして使用する Fig. 3 (a) の A 部分を 1000°C に加熱して一昼夜回転ポンプで排気しながら脱ガスを行う。次に、試料と炭素供給源である炭素鋼とを Fig. 3 (c) に示すようにニッケル線をつなぎ、これを十分乾燥した水素ガスとともに石英管内に封入する。このとき、Fig. 3 (a) の B で示すゲッター用の細い石英管も同時に封入する。ゲッターにはマグネシウムを用いているが、これは封入したカプセル内の酸素などを除去し、酸化ポテンシャルを下げるのに非常に効果がある。ゲッターを作用させるときは、Fig. 3 (b) に示すように、マグネシウムを置いた部分を 900°C に加熱して一昼夜保持する。このとき、図に示すように細い石英管を封入しているのだから、マグネシ

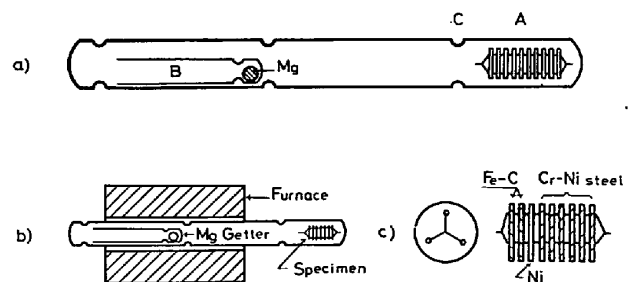


Fig. 3. Specimens of a Cr-Ni austenitic steel are arranged with sheets of a carbon steel in a way shown in c) and are sealed, as shown in a), with purified hydrogen in a quartz tubing. After heating, as shown in b), magnesium at 900°C for 30h to getter impurities in hydrogen, the part A of the quartz tubing is cut off to make a capsule for carbon and nitrogen equilibration.

ウムによる試料の汚染は全く起こらない。すなわち、マグネシウムの入った細い石英管の試料側の一端は完全に封じ、他端は開口させてある。開口端はゲッターを作用させているとき、Fig. 3 (b)に示すように炉外に置き、ゲッター蒸気がこの部分で凝縮するようにしてある。ゲッターを作用させた後、Fig. 3 (a) の C 部分を切断して、最終的なカプセルとし、これを高温（前述の例では  $1200^{\circ}\text{C}$ ）において平衡させるために一定時間保持する。このような注意を払えば、高 Cr-Ni 鋼でもほとんど酸化が起こらず、比較的短時間で平衡に到達する。 $1200^{\circ}\text{C}$  では  $0.3\text{ mm}$  厚さの試料の場合、数時間で平衡に達するが、実際には余裕をとって  $30\text{ h}$  保持している。浸炭浸窒反応などは表面反応律速であると推定されるので、厚さ  $1\text{ mm}$  程度の試料であれば、平衡保持時間を著しく長くすることなく、同じような方法で侵入型元素の濃度制御が可能であると考えられる。

以上、本章では Cr-Ni オーステナイト鋼中の炭素の活量を近似的に (2) 式を用いて計算し、 $a_c$  を推定し (9) 式を用いて、所定の炭素濃度の Cr-Ni オーステナイト鋼が得られることを具体的に示した。

#### 4. 25%Cr-28%Ni-2%Mo オーステナイト鋼に析出する $M_{23}C_6$ の析出形態に及ぼす窒素添加の影響

Cr-Ni オーステナイト鋼に析出する代表的炭化物である  $M_{23}C_6$  の析出形態に及ぼす窒素添加の影響については系統的な研究はほとんど行われていない。そこで、この研究を進める目的で、炭素を含有する Cr-Ni オーステナイト鋼に浸炭装置<sup>23)</sup>を用いて浸炭を行い、炭素と窒

素とを含有する試料を作製することを試みたが、脱炭を防ぐことはできなかつた。しかし、本報告第2および3章で述べた方法を用いれば、任意の濃度の炭素および窒素を含有した Cr-Ni オーステナイト鋼の板状固溶化試料が容易に再現性よく作製できることがわかつた。そこで、田中らはこの方法を利用して  $M_{23}C_6$  の析出形態に及ぼす窒素添加の効果を透過電子顕微鏡によって観察している<sup>9)10)</sup>。以下に観察結果の一例を示す。

25%Cr-28%Ni-2%Mo オーステナイト鋼に封入カプセル法で  $0.13\%$  炭素を添加して、 $700^{\circ}\text{C}$ 、 $4\text{ h}$  時効した組織を Photo. 1 (a) および (b) に示す。Photo. 1 (a) は炭素のみを添加した試料(窒素濃度は  $0.04\%$  である)、(b) は炭素および  $0.40\%$  窒素を添加した試料の組織である。封入カプセル法による平衡温度は  $1200^{\circ}\text{C}$ 、 $30\text{ h}$  であり、 $700^{\circ}\text{C}$  の時効は鉛浴中で行つた。

Photo. 1 (a) および (b) とともに電子線の入射方向はほぼ  $[00\bar{1}]_r$  方向であるが、両者を比較すると形態が著しく異なることがわかる。いずれの場合も、析出相は  $M_{23}C_6$  であり、(b) の試料のように  $0.40\%$  窒素を添加しても、ここで示す時効条件では  $\text{Cr}_2\text{N}$  などの窒化物はほとんど認められない。

Photo. 1 (a) の窒素を添加しない場合の特徴は、この写真だけからでは明確にはわからないが、 $\{110\}_r$  面上を  $\langle\bar{1}\bar{1}0\rangle_r$  方向に成長した針状  $M_{23}C_6$  の列がりボン状に連なつて認められることである。例えば、写真で  $[\bar{1}10]_r$  方向に長く一本に伸びたように認められる析出物は、実際には  $(110)_r$  面上の  $[\bar{1}10]_r$  方向に  $100\text{ \AA}$  程度の間隔で並んでいる針状  $M_{23}C_6$  の列を  $[00\bar{1}]_r$  方向から見たものになつている。このようなりボン状の析出は、又

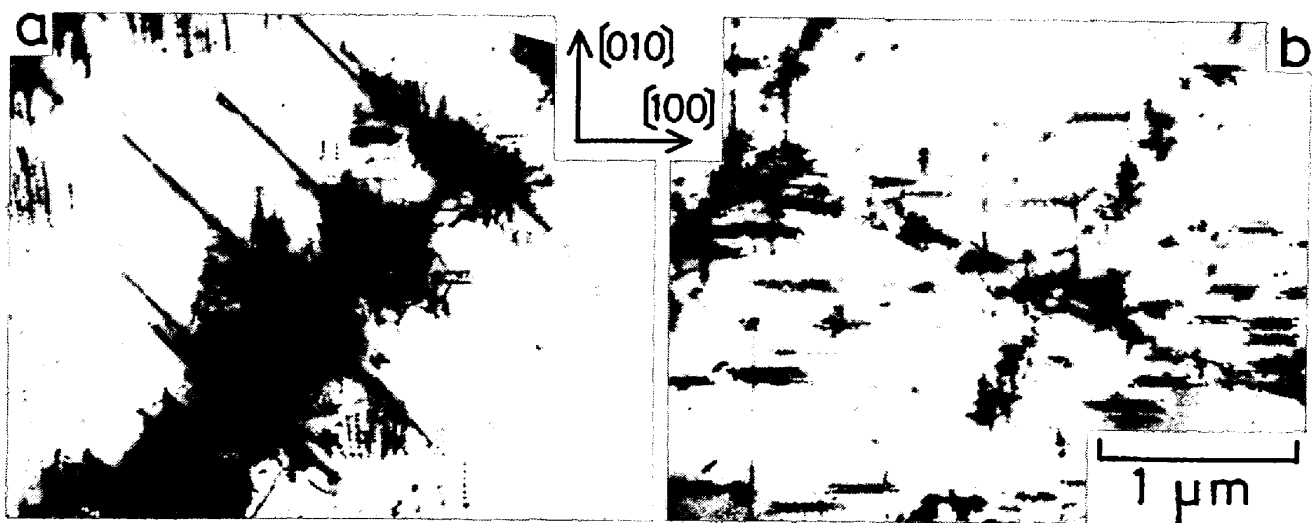


Photo. 1. Precipitation morphology of  $M_{23}C_6$  carbide in 25%Cr-28%Ni-2%Mo-0.13%C austenitic steels aged at  $700^{\circ}\text{C}$  for 4h:  
a) without nitrogen, b) with  $0.40\%$  nitrogen.

状転位の  $\{110\}_r$  面上への上昇運動に伴う、いわゆる転位上反復析出“repeated precipitation on dislocations”<sup>24)</sup> によつて形成された形態である。

これに対して、Photo. 1 (b)に示す窒素を添加した場合の特徴は、 $\langle 100 \rangle_r$  方向に成長した棒状  $M_{23}C_6$  が認められることである。写真には  $[100]_r$ ,  $[010]_r$  および  $[001]_r$  の3方向に成長した棒状  $M_{23}C_6$  が認められる。この中で  $[001]_r$  方向の析出物は点状に認められる。他の2方向の析出物は入射方向に垂直な面内にあるため、長い棒状の形状として観察される。特に、 $[010]_r$  方向の析出物は試料膜面とも平行であるので、棒状  $M_{23}C_6$  が  $1\mu\text{m}$  以上に成長していることがわかる。なお、通常これらの棒状  $M_{23}C_6$  に平行に、析出物から punch out されたと思われる転位が数本認められる。さらに、Photo. 1 (a)に認められる  $M_{23}C_6$  のリボン状析出は、この場合は全く認められない。

本研究の試料作製法を用いれば、窒素濃度による影響なども比較的簡単に検討することができるが、これらの研究の詳細は別に報告する予定である。

## 5. 結 言

侵入型固溶元素である炭素と窒素とを同時に任意の量含有したCr-Ni オーステナイト鋼の薄板状固溶化試料を封入カプセル法を用いて作製する方法について述べた。まず、Cr-Ni 鋼に窒素を浸窒し、次に炭素供給源として高炭素鋼を用いて、窒素を含有させた Cr-Ni 鋼をカプセル内で浸炭する。窒素については、浸炭する目的で高温保持したときにカプセル内に脱窒する量を無視することができず、試料中の窒素濃度を制御するためには、試料中の固溶窒素量と平衡窒素圧との関係をあらかじめ知っておく必要がある。炭素については、炭素の一定活量の下での試料中の炭素濃度と鉄中の炭素濃度との比を知る必要があるが、封入カプセル法による場合には、この比のかなり粗い推定値を知るだけで、試料中の炭素濃度をかなり正確に制御できることを示した。また、この方法は  $1\text{mm}$  程度の板厚の試料の作製にも利用できる可能性があることも指摘した。最後に、応用例として Cr-Ni オーステナイト鋼に析出する  $M_{23}C_6$  炭化物の形態に及ぼす窒素添加の効果について、この方法で作製した試料を用いて行っている研究の観察例を示した。

浸炭試料の化学分析についてご援助いただいた日本金属工業(株)相模原製造所の関係各位にお礼申しあげます。

## 文 献

- 1) 田中良平, 鈴木功夫: 鉄と鋼, 54(1968), p. 489
- 2) 田中良平, 篠田隆之, 戸部陽一郎: 鉄と鋼, 56(1970), p. 1014  
田中良平, 戸部陽一郎: 材料, 20(1971), p. 354
- 3) G. ALDÉN and B. AARONSSON: Creep Strength in Steel and High Temperature Alloys, (1974), p. 67 [The Metals Society, London].
- 4) L. G. LILJESTRAND and A. OMSÉN: Met. Trans., 6A(1975), p. 279
- 5) A. G. HARTLINE III: Met. Trans., 5(1974), p. 2271
- 6) D. BLAZEJAK and G. HERBSLEB: Arch. Eisenhüttenwes., 45(1974), p. 161
- 7) J. A. DOUTHETT: Met. Prog., 108(1975) 3, p. 50
- 8) M. JANIK-CZACHOR, E. LUNARSKA, and Z. SZKLARSKA-SMIALOWSKA: Corrosion, 31(1975), p. 394
- 9) 田中 徹, 菊池 実, 田中良平, 西村隆宣: 日本金属学会講演概要, (1975年10月), p. 299
- 10) 田中 徹, 菊池 実, 西村隆宣, 田中良平: 鉄と鋼, 62(1976), S 296
- 11) 脇田三郎, 菊池 実, 田中良平: 鉄と鋼, 60(1974), p. 703
- 12) M. KIKUCHI, K. HAMAGAMI, S. WAKITA, and R. TANAKA: Met. Trans., to be published
- 13) 浜上和久: 東京工業大学修士論文, (1976)
- 14) 浜上和久, 菊池 実, 田中良平: 日本金属学会講演概要, (1975年10月), p. 285
- 15) 浜上和久, 菊池 実, 田中良平: 日本金属学会講演概要, (1976年10月), p. 265
- 16) H. TŪMA, P. GRÖBNER, and K. LÖBL: Arch. Eisenhüttenwes., 40(1969), p. 727
- 17) H. TŪMA, M. VYKLIČKÝ, and K. LÖBL: Arch. Eisenhüttenwes., 41(1970), p. 983
- 18) J. C. GREENBANK: J. Iron Steel Inst., 210(1972), p. 111
- 19) K. NATESAN and T. F. KASSNER: Met. Trans., 4(1973), p. 2557
- 20) 菊池 実, 田中良平: 鉄と鋼, 61(1975), p. 2892
- 21) T. WADA, H. WADA, J. F. ELLIOTT, and J. CHIPMAN: Met. Trans., 3(1972), p. 2865
- 22) T. WADA, H. WADA, J. F. ELLIOTT, and J. CHIPMAN: Met. Trans., 2(1971), p. 2199
- 23) 田中 徹, 菊池 実, 田中良平: 学振第123委員会報告, 16(1975), p. 149
- 24) R. B. NICHOLSON: Phase Transformations, (1970), p. 269 [American Society for Metals, Ohio]