

## 論 文

UDC 669.14.018.85 : 621.785.783 : 620.18 : 669.15'24'26-194.56 : 669'786

0.4% 窒素を含有する高 Cr-高 Ni オーステナイト鋼  
における  $\pi$  相の生成と組成菊池 實\*・関田 貴司\*<sup>2</sup>・脇田 三郎\*<sup>3</sup>・田中 良平\*Formation and Composition of  $\pi$ -phase Nitride in a High Chromium-high Nickel Austenitic Steel Containing 0.4 % Nitrogen

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

## Synopsis :

The microstructural change in a 25%Cr-28%Ni-0.4%N austenitic stainless steel during aging at 800 °C for up to 10 000 h was studied by means of optical microscopy and lattice parameter measurement. A dichromium nitride,  $\text{Cr}_2\text{N}$ , precipitated at an earlier stage of aging both as intergranular precipitation and as cellular precipitation. Further aging caused  $\pi$  phase (a nitride with the structure of  $\beta$ -manganese type) precipitation, accompanied by redissolution of  $\text{Cr}_2\text{N}$ . A nitride transformation from  $\text{Cr}_2\text{N}$  to  $\pi$  phase started at 100 h and completed after 10 000 h aging in solution specimens without prior cold deformation. Cold rolling prior to aging accelerated the nitride reaction. A coarse dispersion of  $\text{Cr}_2\text{N}$  produced by aging at 900°C retarded considerably the nitride reaction at 800°C. The chemical composition of the  $\pi$  phase formed after 10 000 h aging was determined to be  $\text{Cr}_{12}(\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_{0.4}\text{Cr}_{0.1})_8\text{N}_4$ . The solubility of nitrogen corresponding to  $\text{Cr}_2\text{N}$  and  $\pi$  phase was 0.15 and 0.12<sub>5</sub> wt%, respectively, in this austenitic steel at 800°C.

## 1. 緒 言

窒素は Cr-Ni オーステナイトステンレス鋼における非常に有効な強化元素であり、その強化作用は同じ侵入型固溶元素である炭素よりも大きい<sup>1)</sup>。一方、窒素の粒界腐食に対する感受性は炭素のそれより小さく、0.3%程度の窒素が固溶状態で添加されても粒界腐食感受性は顕在化しない<sup>2)</sup>。このような特性を利用した窒素添加強化オーステナイト鋼の開発が行われてきている<sup>3)</sup>。Cr-Ni オーステナイト鋼は常温ばかりでなく高温でも窒素によつて強化される<sup>4)</sup>。田中らは一連の研究によつてオーステナイト系耐熱鋼の強化に窒素添加が非常に有効であることを明らかにしている<sup>5)</sup>。しかし、窒素を添加したオーステナイトステンレス鋼の高温時効組織に関する系統的な研究はほとんど行われていない。そこで、著者らは田中らの開発した窒素添加オーステナイト耐熱鋼の組織を詳細に検討することを目的として、0.2~0.4%程

度の窒素を添加した高 Cr-高 Ni オーステナイト鋼の高温時効組織変化を系統的に観察する一連の研究を行っている<sup>6)~8)</sup>。これらの研究は窒素添加強化オーステナイトステンレス鋼の組織に関する基礎的知見を与えるものである。

これまでの研究によつて、窒素を添加した高 Cr-高 Ni オーステナイト鋼を 700~900°C の温度範囲で時効すると、窒化物として六方晶の  $\text{Cr}_2\text{N}$  ばかりでなく、 $\beta$ -Mn 型の  $\pi$  相も析出することが明らかにされた<sup>6)~10)</sup>。さらに、菊池らは 25%Cr-26%Ni-2%Mo-0.36N 鋼 (36N2Mo 鋼) の 800°C 時効組織を詳細に観察し、時効初期に析出する  $\text{Cr}_2\text{N}$  の再固溶・消失に伴つて  $\pi$  相の析出が進行することを明らかにした<sup>8)</sup> (以下では前報 III と引用する)。しかし、2%Mo を添加した 36N2Mo 鋼の場合は、 $\sigma$  相の析出をも伴うため組織変化はかなり複雑で、 $\text{Cr}_2\text{N}$  から  $\pi$  相への窒化物反応が必ずしも典型的な状態で観察されていない可能性もあつた。また、 $\pi$  相の組成についても、

昭和 56 年 1 月 12 日受付 (Received Jan. 12, 1981)

- \* 東京工業大学工学部 工博 (Faculty of Engineering, Tokyo Institute of Technology, 2-12-1 Ookayama Meguro-ku 152)
- \*<sup>2</sup> 東京工業大学大学院 (現: 川崎製鉄(株)) (Graduate School, Tokyo Institute of Technology, Now Kawasaki Steel Corp.)
- \*<sup>3</sup> 東京工業大学大学院 (現: (株)三菱金属中央研究所) (Graduate School, Tokyo Institute of Technology, Now Mitsubishi Metal Research Institute)

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

Steel	C	Si	Mn	Cr	Ni	Mo	N	Fe
40N	0.002	0.37	1.16	25.42	28.07	—	0.400	Bal.
41N	0.005	0.30	1.56	24.70	20.37	—	0.410	Bal.
31N2Mo	0.009	0.34	1.45	24.49	27.84	2.11	0.311	Bal.
36N2Mo	0.005	0.28	1.48	25.60	25.97	2.06	0.358	Bal.

25%Cr-28%Ni-2%Mo-0.31%N 鋼 (31N2Mo 鋼) に析出する  $\pi$  相の線分析結果から金属元素組成のおおまかな推定値を示したにすぎず、 $\pi$  相中の窒素濃度については化学量論組成よりかなり小さくなりうる可能性を指摘したにとどまっていた<sup>6)</sup>。(以下では前報 I と引用する)。

本研究は、 $\text{Cr}_2\text{N}$  と  $\pi$  相以外の析出相は現れない 0.40% 窒素を添加した 25%Cr-28%Ni オーステナイト鋼 (40N 鋼) の 800°C 時効における組織変化を最長 10000 h までにわたって観察し、 $\text{Cr}_2\text{N}$  から  $\pi$  相への窒化物反応について検討を加えるとともに、窒素濃度を含めた  $\pi$  相の組成を明らかにすることを目的としたものである。

## 2. 実験方法

本研究に用いた鋼 (40N 鋼) の組成を Table 1 に示す。この表には比較材である 36N, 41N, 31N2Mo および 36N2Mo 鋼の組成も示したが、以下では特記しないかぎり 40N 鋼に関する記述である。この表に示すような高濃度窒素を含有する鋼は、高周波誘導式高圧溶解炉を用いて高圧窒素雰囲気中で溶製したものであり、この溶解法の詳細は岡本ら<sup>11)</sup>の報告に詳しく述べられている。なお、31N2Mo 鋼については前報 I<sup>6)</sup>、41N 鋼については前報 II<sup>7)</sup>、36N2Mo 鋼については前報 III<sup>8)</sup> でそれぞれの時効組織変化を詳しく述べた。次章では、しばしばこれらの研究結果と本研究の結果とを比較検討する。

時効試料は次のようにして作製した。まず、鍛造試料に 1200°C, 1 h 加熱後水冷の固溶化処理を施し、次いでこの試料を 50% 冷間圧延後 1100°C, 5 min 加熱して再結晶を行わせ、平均結晶粒径 50  $\mu\text{m}$  の比較的微細な結晶粒からなる固溶化試料を作製した。この固溶化試料と、これをさらに 30% 冷間圧延した試料とを 800°C で最長 10000 h 時効した。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った。

時効試料について、光学顕微鏡観察、析出相の抽出同定および格子定数測定、並びにオーステナイト母相の格子定数測定を行った。さらに、析出相の十分大きく成長した 10000 h 時効試料については、EPMA による  $\pi$  相の定量分析を試みた。なお、光学顕微鏡観察および析出相の抽出分離については前報 I に、析出相およびオーステナイト母相の格子定数測定については前報 III に詳しく述べた。

## 3. 実験結果および考察

### 3.1 時効組織観察

800°C で時効した固溶化試料および 30% 冷間圧延試料をしゅう酸飽和水溶液を用いて電解腐食し、その組織を光学顕微鏡で観察した代表的な例を Photo. 1 および 2 に示す。それぞれの写真の上部には析出相の同定結果を示した。これらのうち析出相名をかつこで示したもの

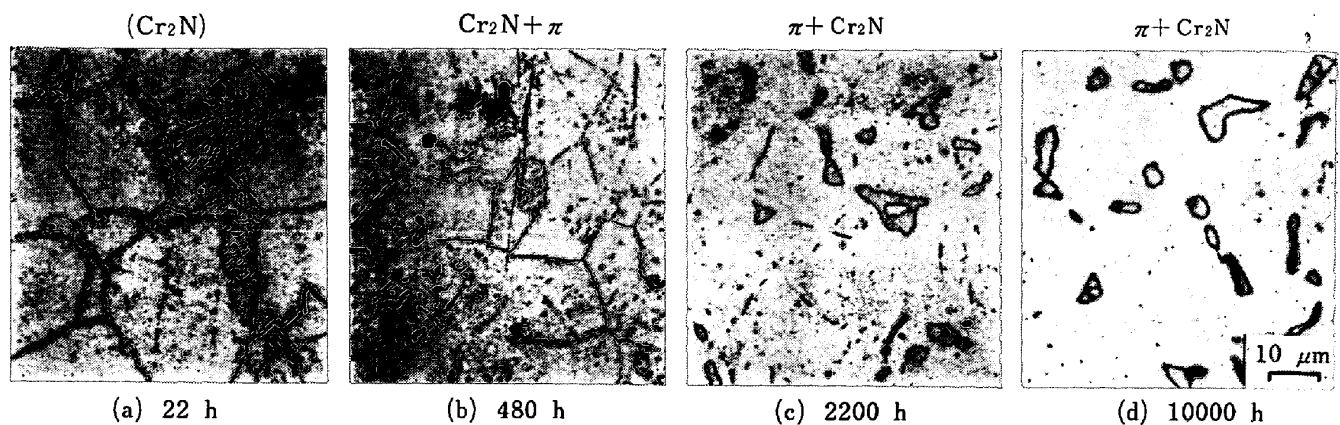


Photo. 1. Optical micrographs of steel 40N aged at 800°C. Minor constituent phases identified by X-ray diffraction analysis or by selective etching (in parenthesis) are given in each micrograph.

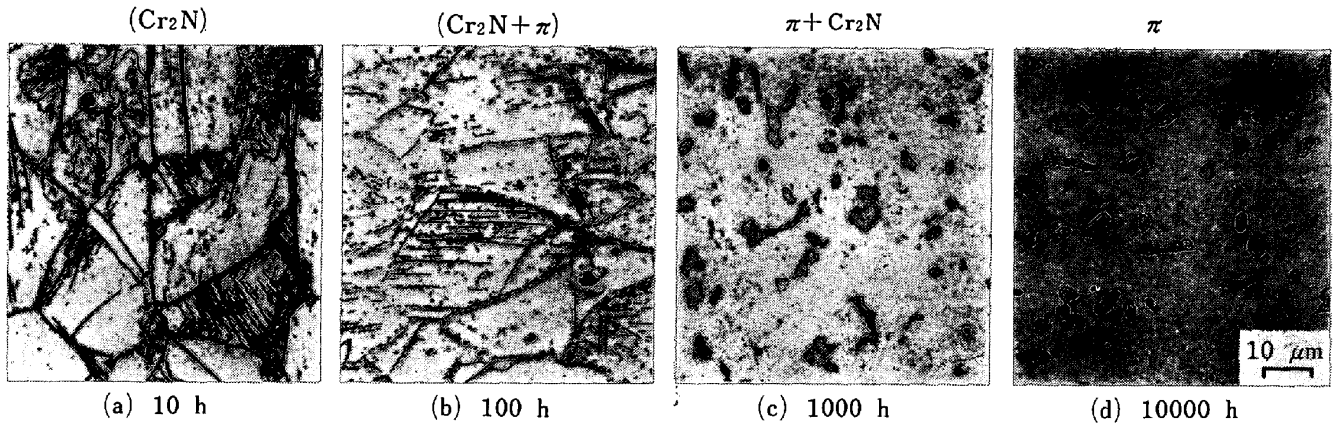


Photo. 2. Optical micrographs of the 30% cold rolled specimens of steel 40N aged at 800°C. Minor constituent phases identified by X-ray diffraction analysis or by selective etching (in parentheses) are given in each micrograph.

は示差腐食による同定結果であり、かつこのないものは X線回折法による結果である。示差腐食法については前報 I および前報 III で詳しく述べた。なお、析出相が 2 種類存在する場合には、析出相中に占める割合の多い析出物名を前に、少ない析出物名を後に記し、その占める割合が特に少ない析出物名は小さな文字で示した。

まず、固溶化試料の時効組織について述べる。Photo. 1 (a) に示すように、時効初期には粒内析出はほとんど認められず、 $\text{Cr}_2\text{N}$  が粒界上および粒界反応型に析出する。この  $\text{Cr}_2\text{N}$  の粒界反応型析出は、本研究の最短時効時間である 2.2 h ですでに観察される。粒界反応型析出ノジュールの体積率は 100 h 程度までは増加し 10% 程度に達するが、それ以後はほとんど増加せず、ノジュールの成長は停止する<sup>12)</sup>。しかし、次節 3.2 で後述するように、100 h 以後もオーステナイト母相からの固溶窒素の析出はさらに進行するので、ノジュール成長の停止が全体的な析出過程の終了を意味するものではない。100 h 程度までの組織変化は 41N 鋼のそれと酷似している<sup>7)</sup>。一方、Mo を添加した 31N2Mo 鋼および 36N2Mo 鋼の場合は、粒界反応型析出は起こらず、粒界上析出のみが起こり、その組織変化は本研究の 40N 鋼とはかなり異なる<sup>6)8)</sup>。100 h 以後は一部で析出物の粗大化が進行する。すなわち、480 h 時効の Photo. 1 (b) に認められるように塊状の析出物が観察される。この塊状の析出物は  $\pi$  相である。2200 h 時効の Photo. 1 (c) の組織は数  $\mu\text{m}$  以上に成長した塊状の  $\pi$  相と  $1\mu\text{m}$  以下の小さな  $\text{Cr}_2\text{N}$  とが混在している特徴的な組織となつている。時効に伴い塊状の  $\pi$  相は大きさと析出量を増すが、小さな  $\text{Cr}_2\text{N}$  はその析出量が減少する。10000 h 時効の Photo. 1 (d) は上述の変化がさらに進行した組織であり、析出物の大部分は  $10\mu\text{m}$  程度に成長した  $\pi$  相である。以上の組織観察から時効初期に析出した  $\text{Cr}_2\text{N}$  は  $\pi$  相の析

出成長に伴い再固溶し消失していくことが分かる。本研究の 40N 鋼では 220 h 時効で明らかに  $\pi$  相の析出が認められる。一方、41N 鋼では 4800 h 時効しても示差腐食によつてわずかな  $\pi$  相が認められるにすぎない。このように 40N 鋼は 41N 鋼より  $\pi$  相の析出開始が速く、このためそれ以後の粗大化過程も 41N 鋼より著しく速いという特徴がある。

次に、Photo. 2 に示す 30% 冷間圧延試料の時効組織変化について述べる。すでに 1 h 時効で、 $\text{Cr}_2\text{N}$  が粒界上および粒界反応型に析出するばかりでなく、冷間圧延によつて形成された粒内の変形帯上にも析出する<sup>13)</sup>。これらの析出がかなり進行した組織を Photo. 2 (a) に示す。粒内変形帯上の析出はかなり不均一に起こっている。粒界反応型析出は 30% 冷間圧延によつて促進されるようには観察されない。Photo. 2 (b) に示す 100 h 時効では析出物の粗大化が起こっている。ここまで時効が進むと  $\pi$  相が析出してくる。析出物の分布密度は固溶化試料の場合よりかなり高い。Photo. 2 (c) に示す 1000 h 時効では  $\text{Cr}_2\text{N}$  の再固溶、 $\pi$  相の成長がかなり進行している。Photo. 2 (d) に示す 10000 h 時効では Photo. 1 (d) とほとんど同じ組織を示し、 $\pi$  相が  $10\mu\text{m}$  程度に成長しており、 $\text{Cr}_2\text{N}$  はほとんど認められない。 $\text{Cr}_2\text{N}$  の分布密度とは異なり  $\pi$  相の密度は 30% 冷間圧延試料でも固溶化試料の場合と著しい差異は認められない。

### 3.2 窒化物析出過程と母相オーステナイトの格子定数変化

Fig. 1 に時効に伴う母相オーステナイトの格子定数変化と各時効試料中に存在する析出相の種類を示した。定電位電解抽出残渣の粉末 X線回折写真法による同定結果は Fig. 1 で大きな丸印および四角印で示し、示差腐食法による結果は小さな丸印および四角印で示した。析出相は六方晶 Cr 窒化物  $\text{Cr}_2\text{N}$  および  $\beta\text{-Mn}$  型窒化物

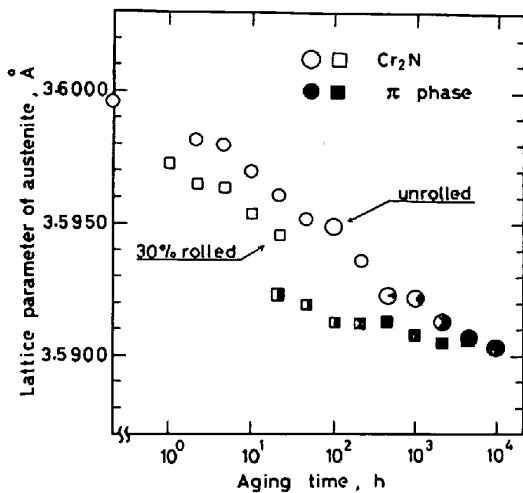


Fig. 1. Change in the lattice parameter of the austenitic matrix of the unrolled and 30% rolled specimens of steel 40N with aging time at 800°C. Minor constituent phases identified by X-ray diffraction analysis or by selective etching are presented.

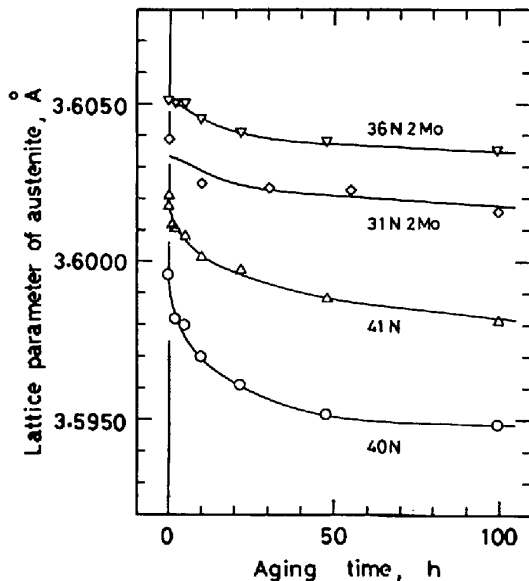


Fig. 2. Change in the lattice parameter of the austenitic matrix of four types of steels with aging time up to 100 h at 800°C.

$\pi$  相の2種類である。析出相中に占める  $\text{Cr}_2\text{N}$  と  $\pi$  相との割合を視察によつて求め、その結果を各印の白色部と黒色部として示した。

Fig. 1 から明らかなように、800°C 時効ではまず  $\text{Cr}_2\text{N}$  が析出し、ついで  $\pi$  相の析出が続く。長時間時効では  $\pi$  相のみになつてしまう。母相オーステナイトの格子定数は時効に伴い減少するが、これはおもに固溶窒素の母相からの析出による。この格子定数の減少には、窒化物として窒素とともに析出する Cr 濃度の低下も寄与するが、この点については後に 3.3.1 で詳しく述べる。

固溶化試料においても、 $\text{Cr}_2\text{N}$  のみの析出が起こる時効初期に、格子定数のかなり大きな減少が認められる。Fig. 2 に 40N, 41N, 31N2Mo および 36N2Mo 鋼の 100 h 時効までの格子定数変化を対比して示す。この時効時間範囲では他の鋼においても析出相はほとんど  $\text{Cr}_2\text{N}$  である。この図から Mo を添加していない 40N および 41N 鋼は Mo を添加した 31N2Mo および 36N2Mo 鋼より時効初期において格子定数が著しく速く減少することが分かる。Mo を添加しない鋼と Mo を添加した鋼の組織上の大きな差異は、すでに 3.1 でも述べたように、前者では粒界反応型析出が観察されるのに対して、後者ではこれが観察されず粒界上析出のみが起こることである。そこで、40N および 41N 鋼で格子定数が著しく大きく減少するのは、粒界反応型析出が析出速度を増加させるためであると考えることができる。この粒界反応型析出は 100 h 程度で停止するが、Fig. 1 から明らかなように、それ以後も格子定数は減少を続け、100 h から 10 000 h までの格子定数の変化量は、時効開始から 100 h までのそれとほぼ同程度である。

数 100 h 以後には  $\pi$  相の析出が起こる。この  $\pi$  相は時効に伴いその大きさを増す。一度  $\pi$  相の析出が始まると、 $\text{Cr}_2\text{N}$  粒子の成長はほとんど停止し、逆にその大きさは小さくなり、 $\text{Cr}_2\text{N}$  は再固溶・消失していく。この  $\text{Cr}_2\text{N}$  と  $\pi$  相とが共存する間は、塊状の  $\pi$  相と小さな  $\text{Cr}_2\text{N}$  が混在した特徴的な組織を示す。この  $\text{Cr}_2\text{N}$  から  $\pi$  相への窒化物反応が進行している 100 h から 10 000 h にかけて母相の格子定数は漸次減少していく。後述する 30% 冷間圧延試料の結果と比較すると固溶化試料でも 10 000 h 時効すると格子定数はほぼ一定の値に近づくが、組織変化はなお終了しておらず組織中には微量ではあるが  $\text{Cr}_2\text{N}$  が点在している。この  $\text{Cr}_2\text{N}$  はさらに時効を続けければ消失し、析出相は  $\pi$  相のみとなるものと推察される。 $\text{Cr}_2\text{N}$  から  $\pi$  相への窒化物反応が顕著には認められない 41N 鋼では、100 h 以後おもに個々の  $\text{Cr}_2\text{N}$  粒子の成長が進行し、母相の格子定数は数 1 000 h ではほぼ一定値に到達する、窒化物反応が活発に起こる 40N 鋼では 100 h 以後の組織変化が急速に進行し、1 000 h 以後においてもなおかなりの格子定数の減少が認められる。

30% 冷間圧延後時効すると、固溶化試料に比べて時効過程が促進される。促進効果の機構は必ずしも明らかではないが、Photo. 2 と Photo. 1 とを比較すると明らかなように、時効初期に圧延によつて形成される変形帯上に析出が起こり、全体として析出物の密度が高くなつていくことが分かる。母相の格子定数は 100 h 時効で、10 000 h 時効までの減少量の 95% まで減少してしまう。

41N鋼でもほとんど同程度の冷間圧延による促進効果が認められる。固溶化試料では  $\pi$  相が全く認められない48h時効でも、冷間圧延試料ではすでにかなり多量の  $\pi$  相が認められる。固溶化試料であつても母相の格子定数が圧延試料の48h時効と同程度まで低下した1000h時効試料中には  $\pi$  相が同程度の割合で析出している。480h以後は析出相はほとんど  $\pi$  相のみとなるが、その後も格子定数は徐々に減少する。10000h時効では Photo. 2 (d)に見られるように析出相は  $\pi$  相のみとなる。36N2Mo鋼では  $\sigma$  相析出を伴っていたが<sup>9)</sup>、40N鋼ではこのような余分な析出相を伴わずに  $\text{Cr}_2\text{N}$  から  $\pi$  相への窒化物反応が完了する。この鋼のオーステナイト母相の平衡窒素固容量を決めている析出相は、従来は  $\text{Cr}_2\text{N}$  であると考えられていたが、上述のことから実際には  $\pi$  相であることが分かる。

30% 冷間圧延試料を10000h時効した場合のように、析出相が  $\pi$  相のみとなり、母相の合金元素濃度がならされた場合には、母相格子定数と  $\pi$  相の析出量の測定結果から、母相の窒素濃度ばかりでなく  $\pi$  相中の窒素濃度を直接分析することなくかなり正確に決定できることを次節でやや詳しく述べる。

### 3.3 $\pi$ 相の組成

#### 3.3.1 窒化物析出に伴う母相の格子定数変化

ここでは具体的な例として、 $\pi$  相析出に伴う Fe-Cr-Ni-N 四元系オーステナイト母相の格子定数変化を考える。しかし、3.3.1の表題にもあるように本項の取り扱い、侵入型合金元素を含む母相から一種類の侵入型化合物が析出する場合の母相格子定数変化に一般的に適用できるものである。

一般に濃度変化があまり大きくない場合、母相の格子定数変化量は固溶元素濃度の変化量の一次式で表現できる。すなわち、ここで考えているオーステナイト鋼の場合、窒素、Cr および Ni の濃度が  $(Y_N^0, Y_{Cr}^0, Y_{Ni}^0)$  から  $(Y_N, Y_{Cr}, Y_{Ni})$  に変化した時の格子定数変化  $\Delta a$  は次式で表される。

$$\Delta a = \alpha_N(Y_N - Y_N^0) + \alpha_{Cr}(Y_{Cr} - Y_{Cr}^0) + \alpha_{Ni}(Y_{Ni} - Y_{Ni}^0) \dots\dots\dots (1)$$

ここで、 $\alpha_N, \alpha_{Cr}, \alpha_{Ni}$  は  $Y_N, Y_{Cr}, Y_{Ni}$  の濃度がそれぞれ単独で1だけ変化したときの格子定数の変化量である。一般には、 $\alpha_N, \alpha_{Cr}, \alpha_{Ni}$  は  $Y_N^0, Y_N; Y_{Cr}^0, Y_{Cr}; Y_{Ni}^0, Y_{Ni}$  の関数であるが、Fe-Cr-Ni-N オーステナイト鋼では、 $\alpha$  の値は窒素、Cr、Ni の広い濃度範囲で一定と見ることができ、これらは具体的には次のような値を有する。 $\alpha_N = 0.725 \text{ \AA}^{14)}$ 、 $\alpha_{Cr} = 0.060 \text{ \AA}^{15)}$ 、 $\alpha_{Ni} = -0.020 \text{ \AA}^{15)}$ 。

さて、Fe, Cr, Ni, N のモル数が  $(N_{Fe}^0, N_{Cr}^0, N_{Ni}^0; n_N^0)$  からなる初期組成の母相から、これらのモル数が  $(N_{Fe}, N_{Cr}, N_{Ni}; n_N)$  に変化した場合、母相の各元素の濃度変化を考える。まず、 $N_M \equiv N_{Fe} + N_{Cr} + N_{Ni}$  として、各元素濃度を  $Y_{Cr} \equiv N_{Cr}/N_M$ 、 $Y_{Ni} \equiv N_{Ni}/N_M$ 、 $Y_N \equiv n_N/N_M$  と定義する。母相の初期濃度および  $\pi$  相中の濃度も同様に定義する。各元素のモル数は保存されるから

$$N_M = N_M^0 - N_M^\pi = N_M^0 \{1 - (N_M^\pi/N_M^0)\} \dots\dots\dots (2a)$$

$$N_{Cr} = N_{Cr}^0 - N_{Cr}^\pi = N_M^0 \{Y_{Cr}^0 - Y_{Cr}^\pi (N_M^\pi/N_M^0)\} \dots\dots\dots (2b)$$

$$N_{Ni} = N_{Ni}^0 - N_{Ni}^\pi = N_M^0 \{Y_{Ni}^0 - Y_{Ni}^\pi (N_M^\pi/N_M^0)\} \dots\dots\dots (2c)$$

$$n_N = n_N^0 - n_N^\pi = N_M^0 \{Y_N^0 - Y_N^\pi (N_M^\pi/N_M^0)\} \dots\dots\dots (2d)$$

となる。ここで、 $\pi$  相の析出量に対応する量を  $\beta \equiv N_M^\pi/N_M^0$  と定義する。 $\beta$  を用いると母相の濃度変化は、

$$Y_{Cr} - Y_{Cr}^0 = \{\beta/(1-\beta)\} (Y_{Cr}^0 - Y_{Cr}^\pi) \dots\dots\dots (3a)$$

$$Y_{Ni} - Y_{Ni}^0 = \{\beta/(1-\beta)\} (Y_{Ni}^0 - Y_{Ni}^\pi) \dots\dots\dots (3b)$$

$$Y_N - Y_N^0 = \{\beta/(1-\beta)\} (Y_N^0 - Y_N^\pi) \dots\dots\dots (3c)$$

と表される。(3a)、(3b) および (3c) 式を (1) 式に代入すると、

$$\Delta a = \{\beta/(1-\beta)\} \{ \alpha_N (Y_N^0 - Y_N^\pi) + \alpha_{Cr} (Y_{Cr}^0 - Y_{Cr}^\pi) + \alpha_{Ni} (Y_{Ni}^0 - Y_{Ni}^\pi) \} \dots\dots\dots (4)$$

となる。すなわち、母相の初期組成、析出物  $\pi$  相の組成、母相の格子定数に及ぼす合金元素濃度の影響および析出相の析出量が与えられれば、母相の格子定数の変化量が定まる。(4) 式と (3c) 式とから  $\beta$  を消去すると、窒素濃度に関して、次式が得られる。

$$Y_N - Y_N^0 = \frac{\Delta a}{\alpha_N + \alpha_{Cr} \frac{Y_{Cr}^0 - Y_{Cr}^\pi}{Y_N^0 - Y_N^\pi} + \alpha_{Ni} \frac{Y_{Ni}^0 - Y_{Ni}^\pi}{Y_N^0 - Y_N^\pi}} \dots\dots\dots (5)$$

この式は、母相の初期組成、析出物  $\pi$  相の組成および  $\alpha$  が与えられれば、 $\Delta a$  を測定して母相の窒素濃度が決められることを示している。

ところで、母相の Cr, Ni 濃度を一定として窒素濃度のみを変化させた場合の格子定数変化は、もちろん (5) 式の右辺分母の第2および第3項をゼロとして与えられる。しかし、窒化物析出に伴う母相窒素濃度変化と格子定数変化との関係はこれらの項を考慮した (5) 式を用いる必要がある。以下に、しばしば用いられる近似的な表現  $\Delta Y_N \equiv Y_N - Y_N^0 = \Delta a / \alpha_N$  と (5) 式とでどの程度の差異を生ずるかをみる。前述の議論は析出相の組成のみが問題とされており、析出相の種類は  $\pi$  相に限定されるものではない。そこで、析出相が  $\text{Cr}_2\text{N}$  である場合について考えてみると、 $Y_{Cr}^{\text{Cr}_2\text{N}} = 1$ 、 $Y_{Ni}^{\text{Cr}_2\text{N}} = 0$ ； $Y_N^{\text{Cr}_2\text{N}} = 0.5$  で

ある。オーステナイト母相の初期組成を 40N 鋼のそれとすれば、 $Y_{Cr}^0=0.27$ ,  $Y_{Ni}^0=0.27$ ;  $Y_N^0=0.016$  である。これらの値と  $\alpha$  の値とを入れて (5) 式の方母を計算すれば、 $\Delta a/\Delta Y_N=0.830 \text{ \AA}$  となり、単に  $\alpha_N$  を用いた場合の  $0.725 \text{ \AA}$  とは 15% 程度の差がある。このことから、格子定数変化と固溶窒素量との関係を定量的に論ずる場合には、ここで導出した (5) 式を用いる必要のあることが分かる。

3.3.2 窒化物中の窒素濃度

窒素濃度に着目すると、前項 (5) 式は母相の窒素濃度と窒化物相の窒素濃度との関係を与えている。Cr<sub>2</sub>N 中の窒素濃度は  $Y_{N}^{Cr_2N}=0.5$  であるので、(5) 式を用いて母相の格子定数変化から母相の窒素濃度が決まる。π 相中の窒素濃度は結晶化学的には最大  $Y_N^\pi=0.2$  となり得るが、実際にはこれより小さい可能性もある。そこで、母相中の窒素濃度  $Y_N$  と π 相中の窒素濃度  $Y_N^\pi$  とを独立に求めるためには (5) 式のほかにもう一つの式が必要となる。

ここで、析出相の体積率を考えてみる。モル体積が  $W_m^0$  である母相の初期体積を  $V^0$  とする。この母相からモル体積  $W_m^\pi$  の π 相が体積  $V^\pi$  だけ析出し、モル体積  $W_m$  の母相の体積が  $V$  となつたとする。ここで、 $W_m^0$ ,  $W_m$  および  $W_m^\pi$  はいずれも侵入型元素を除いた合金中の金属元素 1 モル当たりの体積であり、各相の格子定数が知られば容易に求められる。析出の前後で、金属元素のモル数および窒素のモル数は保存されるから、

$$(V^0/W_m^0) = (V/W_m) + (V^\pi/W_m^\pi) \dots\dots\dots (6a)$$

$$(V^0/W_m^0)Y_N^0 = (V/W_m)Y_N + (V^\pi/W_m^\pi)Y_N^\pi \dots (6b)$$

が成り立つ。ここで、π 相の析出量を  $V^\pi \equiv V^\pi / (V + V^\pi)$  とすると、(6a) および (6b) 式から次式が得られる。

$$Y_N - Y_N^0 = \frac{W_m}{W_m^\pi} \frac{V^\pi}{1 - V^\pi} (Y_N^0 - Y_N^\pi) \dots\dots\dots (7)$$

すなわち、π 相の析出量、母相および析出相の格子定数を用いて、 $Y_N$  と  $Y_N^\pi$  とを関係づける式が得られた。これは (5) 式とは独立な式である。(5) と (7) 式を連立させれば、直接分析せずに  $Y_N$  と  $Y_N^\pi$  とを決定することができる。両式から  $Y_N$  を消去すれば、

$$Y_N^\pi = Y_N^0 + \frac{\alpha_{Cr}}{\alpha_N} (Y_{Cr}^0 - Y_{Cr}^\pi) + \frac{\alpha_{Ni}}{\alpha_N} (Y_{Ni}^0 - Y_{Ni}^\pi) - \frac{W_m^\pi}{W_m} \cdot \frac{1 - V^\pi}{V^\pi} \cdot \frac{\Delta a}{\alpha_N} \dots (8)$$

となる。すなわち、母相の初期組成、母相格子定数の合金濃度依存性、母相の格子定数およびその変化量、析出

相の析出量およびその金属元素組成が知られば、析出相の窒素濃度を求めることができる。 $Y_N^\pi$  が求まれば、(5) または (7) 式を用いて  $Y_N$  も求めることができる。

3.3.3 π 相の組成

前項の (8) 式を用いて、窒素濃度を含めた π 相の組成を決定した。すでに述べたように (8) 式中の母相に関する量はすべて知られている。π 相に関する量のうち、後述するように、その格子定数は正確に測定されており、この値から  $W_m^\pi$  の値は知られる。そのほかに求める必要のある量は、π 相の金属元素濃度  $Y_{Cr}^\pi$ ,  $Y_{Ni}^\pi$  および析出量  $V^\pi$  である。析出相が無秩序に分布し数 μm 以上の大きさに成長していれば、金属元素濃度は EPMA で、析出量は定量組織分析法で正確に実測できる。いうまでもなく、(8) 式は析出物が π 相のみの場合に成り立つ式である。そこで、まず 30% 冷間圧延試料を 10 000 h 時効した組織に観察される π 相を取り上げる。この試料では Photo. 2 (d) に見られるように、析出相は π 相のみであり、その大きさは 5~10 μm に成長している。前節 3.2 で述べたように、母相の格子定数は時効時間によらずほとんど一定となつており、後述するように π 相の格子定数もほとんど一定となつている。すなわち、この試料では母相および π 相の各相において濃度はほぼ均一になつていることが分かる。

まず、π 相の析出量を面分析によつて求めた。その値は、 $V^\pi=0.056 \pm 0.005$ 。つぎに、π 相の金属元素濃度を EPMA で定量分析した。20 個の π 相粒子から Cr, Fe, Ni の X 線強度の点計数を行い、これらと標準試料である純物質からの強度との比である相対強度  $k$  を求めた。強度を求めるに当たってはバックグランド補正を施した。この相対強度を Table 2 の第 1 欄に示した。この  $k$  に原子番号補正、吸収補正および蛍光補正<sup>16)</sup>を施し、π 相中の各元素濃度を求め、 $Y_{Cr}^\pi$ ,  $Y_{Fe}^\pi$ ,  $Y_{Ni}^\pi$  を得た。これらの値を (8) 式に代入すると  $Y_N^\pi$  を求めることができる。π 相中の金属元素濃度を求める第 1 回目の補正計算では π 相中の窒素濃度をゼロとした。第 2 回目以後

Table 2. Chemical composition of π phase precipitated in the 30 % rolled specimen of steel 40N aged at 800°C for 10 000 h.

	Cr	Fe	Ni	N
$k^*$ (%)	58.2	14.8	18.5	—
$G^{**}$	0.984	1.063	1.070	—
$c$ (wt%)	57.3	15.7	19.8	5.4
$Y^\pi$	0.63 <sub>8</sub>	0.16 <sub>3</sub>	0.19 <sub>5</sub>	0.22 <sub>0</sub>

\* Relative intensity  
\*\* Correction factor,  $G = G_Z G_A G_F$

Table 3. Chemical formula for  $\pi$  phase.

25Cr-28Ni-0.40N unrolled, 800°C for 10 000 h	$\text{Cr}_{12}(\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_{0.4}\text{Cr}_{0.1})_8\text{N}_{3.8}$
rolled, 800°C for 10 000 h	$\text{Cr}_{12}(\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_{0.4}\text{Cr}_{0.1})_8\text{N}_{4.4}$
25Cr-20Ni-0.41N rolled, 800°C for 10 000 h	$\text{Cr}_{12}(\text{Ni}_{0.4}\text{Fe}_{0.5}\text{Cr}_{0.1})_8\text{N}_{5.3}$

には (8) 式で得られる  $Y_N^{\pi}$  を補正係数に取り入れて計算を行い、 $Y_{\text{Cr}}^{\pi}$ ,  $Y_{\text{Fe}}^{\pi}$ ,  $Y_{\text{Ni}}^{\pi}$  および  $Y_N^{\pi}$  が十分収束するまで繰り返し計算を行った。最終的な補正係数  $G = G_Z G_A G_F$  の値、 $\pi$  相の重量濃度およびそれぞれの元素の  $Y^{\pi}$  の値を Table 2 に示した。同様な方法で、40N 鋼の固溶化試料および 41N 鋼の 30% 冷間圧延試料の 10 000 h 時効試料中に観察される  $\pi$  相の組成を求めた。これらの場合には  $\text{Cr}_2\text{N}$  がわずかに残存するが、この  $\text{Cr}_2\text{N}$  はまったく存在しないものとして  $\pi$  相中の窒素濃度を (8) 式で計算した。

さて、 $\pi$  相は  $\beta$ -Mn 型窒化物でその空間群は  $\text{P4}_132$  であり、金属原子は 12(d) および 8(c) の合計 20 の位置を占め、窒素原子は 4(a) の位置を占めるものとされている<sup>17)18)</sup>。Table 2 の重量濃度の総和は 98% であり、ほぼ 100% に近い。そこで、Fe-Cr-Ni-N 四元系を考え、金属元素は Cr, Fe, Ni のみからなる\* ものとして  $Y^{\pi}$  の値を算出した。Table 2 の場合、 $Y_N$  は 0.22 であつて、4(a) 位置がすべて窒素で占められた場合に期待される  $4/20=0.20$  にほぼ等しい。 $\pi$  相の組成は化学量論組成  $\text{M}_{20}\text{N}_4$  に近いものであることが知られる。

結晶化学的には、窒素原子の占める 4(a) 位置を取り囲む 12(d) 位置には窒素原子とより結合しやすい Cr 原子が占めることになる。このことを考慮して  $Y^{\pi}$  の値から  $\pi$  相の組成式を書くと Table 3 のようになる。40N 鋼の  $\pi$  相の組成は単純時効試料および冷間圧延試料いずれの場合もほとんど同じで、4(a) の窒素位置はすべて窒素で占められている。12(d) 位置はすべて Cr で占められており、8(c) 位置の 50% は Ni, 40% は Fe, 10% が Cr で占められていることになる。一方、41N 鋼の  $\pi$  相の組成は 40N 鋼のそれより Ni 濃度が低く、Fe 濃度が高くなつている。これは 41N 鋼の母相の Ni 濃度が低いことに対応している。また、このときに  $\pi$  相中の Ni 濃度が低くなつていることと、窒素含有量が高くなつていることは互いに関係しているものと考えられる。

\* Mn についても分析を行ったが  $\pi$  相中には 0.5wt% 程度含まれていないにすぎない。

ところで、40N および 41N 鋼の 10 000 h 時効後の母相の窒素濃度、すなわち、 $\pi$  相と平衡する母相の窒素濃度はそれぞれ 0.12<sub>5</sub> および 0.16<sub>5</sub> wt% である。一方、この温度において  $\text{Cr}_2\text{N}$  と平衡する母相窒素濃度は、3.4 で後述するように 40N 鋼では 0.15 wt%、前報 II で述べたように 41N 鋼では 0.18 wt% であり、 $\pi$  相に対する固溶度は  $\text{Cr}_2\text{N}$  に対するものより小さくなつている。このことは  $\pi$  相が  $\text{Cr}_2\text{N}$  より安定な窒化物であることによく対応している。

40N 鋼の 800°C 時効に伴う  $\pi$  相の格子定数変化を Fig. 3 に示す。固溶化試料についても冷間圧延試料についても、 $\pi$  相の格子定数は時効に伴わずかではあるが増加する。41N 鋼の  $\pi$  相についての結果も図中に示したが同様の傾向が認められる。この格子定数の変化は、 $\pi$  相中の組成の変化によつてもたらされるものである。 $\beta$ -Mn の格子定数は Cr, Fe 添加により減少し、Ni 添加により増大する<sup>19)</sup>。侵入型合金元素である窒素によつても格子定数はかなり大きくなる<sup>20)</sup>。これらのことから類推すると、時効に伴う格子定数の増加は  $\pi$  相中の Ni および窒素濃度の増加によるものと推察される。このことからすると 41N 鋼の  $\pi$  相の格子定数が 40N 鋼のそれよりわずかながら大きいのは、Table 3 に示すように窒素の濃度が高いためであると考えられる。時効に伴う  $\pi$  相の格子定数変化の傾向は、Mo を含有する 31N2Mo および 36N2Mo 鋼では、Mo を含まない 40N および 41N 鋼の場合とは逆で、格子定数は減少する<sup>6)8)</sup>。このような  $\pi$  相の組成変化については多元系析出反応の問題とも関連して今後さらに検討する必要がある<sup>21)</sup>。

### 3.4 $\pi$ 相の生成

時効の進行に伴い母相オーステナイトの格子定数は減

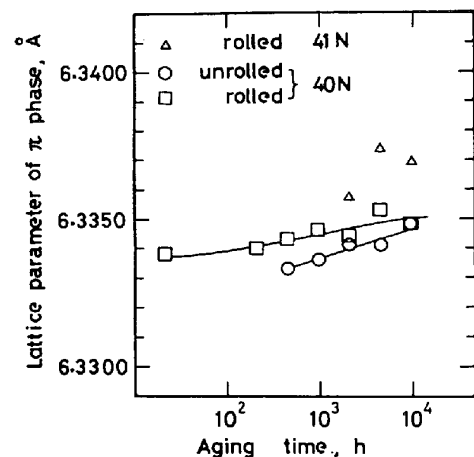


Fig. 3. Change in the lattice parameter of  $\pi$  phase precipitated in the unrolled and 30% rolled specimens of steel 40N with aging time at 800°C. The data for steel 41N are also included.

少する。すなわち、母相中の固溶窒素濃度が減少する。固溶化試料と 30% 冷間圧延試料ではその析出速度は異なるが、いずれの試料においても母相の固溶窒素量がある一定値以下になるとはじめて  $\pi$  相が生成してくるという観察結果を前報 III で述べた。40N 鋼においても同様な傾向が認められる。すなわち、Fig. 1 から知られるように、母相の格子定数がおおよそ  $3.5925 \text{ \AA}$  まで低下すると  $\pi$  相の生成が認められるようになる。しかし、 $\pi$  相の生成は単に母相中の固溶窒素量によつてのみ決められるものではなく、 $\pi$  相析出に先行する  $\text{Cr}_2\text{N}$  析出粒子の分散状態によつて大きな影響を受ける。

すでに、3.1 で説明したように固溶化試料および 30% 冷間圧延試料を  $800^\circ\text{C}$  で時効すると、 $\text{Cr}_2\text{N}$  の析出粒子があまり大きく成長しないうちに  $\pi$  相が生成し、 $\pi$  相の成長に伴い、 $\text{Cr}_2\text{N}$  粒子は再固溶・消失していく。そこで、 $\pi$  相が生成しない  $900^\circ\text{C}$  で前時効処理を行い、 $\text{Cr}_2\text{N}$  粒子をかなり粗大に成長させた試料を  $800^\circ\text{C}$  でさらに時効した。すなわち、30% 冷間圧延試料を  $900^\circ\text{C}$ 、1000 h 時効した。この前時効処理によつて再結晶および  $\text{Cr}_2\text{N}$  析出はほとんど完了する<sup>12)</sup>。この結果得られた組織を Photo. 3 (a) に示す。 $\text{Cr}_2\text{N}$  の大きさがかなり大きくなっていることは、Photo. 1 および 2 に示す  $\text{Cr}_2\text{N}$  粒子の大きさと比較するとよく分かる。この前時効処理を施した試料を  $800^\circ\text{C}$  で時効すると、 $\text{Cr}_2\text{N}$  粒子の分布密度はほとんど変化せず、個々の粒子の大きさが時効時間に伴い大きくなる。この様子を Photo. 3 (b) の 1000 h 時効組織に示す。前時効なしで時効した場合と異なり、2200 h 時効まで  $\pi$  相の生成はほとんど認められない。

前時効処理を施した試料の時効に伴う母相オーステナイトの格子定数変化を Fig. 4 に示す。図中には Fig. 1 の結果も対比して示してある。まず、前時効処理で格子定数は  $3.5930 \text{ \AA}$  まで低下している。この時の母相中の

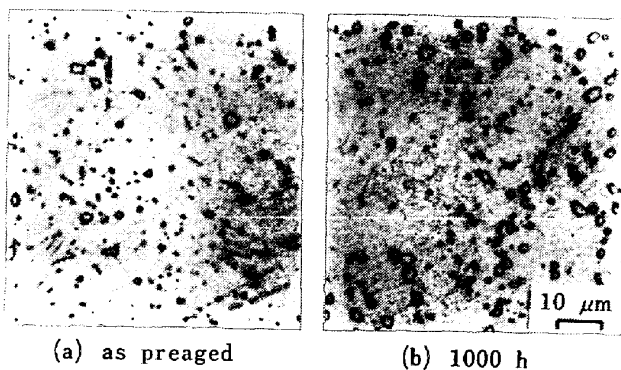


Photo. 3. Optical micrographs of steel 40N. (a) Preaged at  $900^\circ\text{C}$  for 1000 h after 30% cold rolling. (b) Aged at  $800^\circ\text{C}$  for 1000 h after pre-aging.

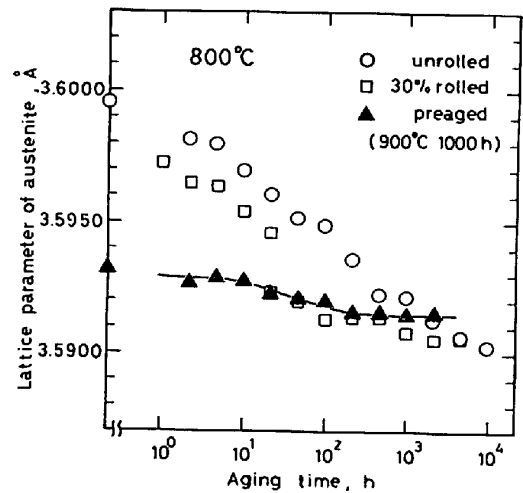


Fig. 4. Change in the lattice parameter of the austenitic matrix of steel 40N preaged at  $900^\circ\text{C}$  for 1000 h followed by aging at  $800^\circ\text{C}$ .

固溶窒素量は 3.3.1 で議論した方法を用いると 0.20% となる。この値は 40N 鋼の  $900^\circ\text{C}$  における  $\text{Cr}_2\text{N}$  の固溶度である。固溶度のさらに低い  $800^\circ\text{C}$  で時効すると母相中に残存する過飽和の窒素は析出を続け、Fig. 4 に示すように母相の格子定数は漸次減少する。これに対応して  $\text{Cr}_2\text{N}$  の析出量は増大する。Fig. 4 に見られるように数 100 h 以後は母相の格子定数はほとんど一定となる。このときの格子定数は  $3.5915 \text{ \AA}$  程度であり、 $\pi$  相が生成した場合の格子定数  $3.5905 \text{ \AA}$  よりやや大きい。前者の値は  $800^\circ\text{C}$  における  $\text{Cr}_2\text{N}$  の固溶度と見なすことができ、その値は 0.15 wt% である。

$\pi$  相の生成が母相中の窒素濃度のみによつて決められるものであり、40N 鋼においては母相オーステナイトの格子定数が  $3.5925 \text{ \AA}$  程度まで低下すると常に  $\pi$  相が生成するものであるならば、前時効を施した試料では数 10 h 時効で  $\pi$  相の生成が認められてよいことになる。しかるに、2200 h 時効しても  $\pi$  相の生成、成長はほとんど認められない。この観察は  $\pi$  相の核生成の困難さを示すものである。前時効処理によつて  $\text{Cr}_2\text{N}$  がかなり安定な分散状態となつているために、 $800^\circ\text{C}$  時効においてはすでに存在している  $\text{Cr}_2\text{N}$  粒子の成長によつて母相中の過飽和窒素の析出が進行する。この析出によつて窒素の過飽和度が低下するために、時効が進行すると  $\pi$  相の核生成はますます困難となる。特に、40N 鋼の場合は窒素に関して  $\text{Cr}_2\text{N}$  の固溶度と  $\pi$  相のそれとは 0.02 wt% 程度のわずかな差しかないため、母相中の窒素が  $\text{Cr}_2\text{N}$  として固溶度近くまで析出してしまうと  $\pi$  相の核生成は著しく困難となり、このため  $\text{Cr}_2\text{N}$  から  $\pi$  相への窒化物反応は著しく遅滞することになるのであろう。



## 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を明らかにすることを目的として、窒素を 0.4% 添加した 25%Cr-28%Ni オーステナイト鋼の 800°C, 10 000 h までの時効組織を析出窒化物である  $\text{Cr}_2\text{N}$  と  $\pi$  相とに着目して観察し、次のような結果を得た。

(1) 析出相は  $\text{Cr}_2\text{N}$  および  $\pi$  相である。時効初期には  $\text{Cr}_2\text{N}$  が析出し、時効がさらに進行すると  $\pi$  相が生成成長し、初期に析出した  $\text{Cr}_2\text{N}$  は再固溶し完全に消失する。すなわち、この鋼でも 36N2Mo 鋼と同様な  $\text{Cr}_2\text{N}$  から  $\pi$  相への窒化物反応が起こる。

(2) Mo を含まない本鋼のオーステナイト母相からの窒素の析出速度は、Mo を添加した鋼より時効初期において著しく速い。これは、Mo を添加しない鋼では粒界反応型析出が起こるためである。

(3) 10 000 h 時効組織に現れる  $\pi$  相の組成を窒素含有量を含めて決定した。その組成は  $\text{Cr}_{12}(\text{Ni}_{0.3}\text{Fe}_{0.4}\text{Cr}_{0.1})_8\text{N}_4$  であり、窒素濃度は化学量論組成に近い。

(4) 本鋼の窒素の固溶度を定めている窒化物は  $\pi$  相である。 $\pi$  相および  $\text{Cr}_2\text{N}$  に対する窒素の固溶量は、800°C において、それぞれ 0.12% および 0.15 wt% であり、 $\pi$  相に対する固溶度はわずかに少ない。

(5) 前時効処理によつて、あらかじめ粗い  $\text{Cr}_2\text{N}$  の分散を与えておくと、さらに時効を進めても 800°C における  $\text{Cr}_2\text{N}$  から  $\pi$  相への窒化物反応は著しく遅滞する。これは、 $\pi$  相の核生成が困難であることならびに  $\pi$  相および  $\text{Cr}_2\text{N}$  に対する窒素の固溶度がほとんど変わらないことによつて説明できる。

本研究をまとめるにあつて、武蔵工業大学学生 蓬田康和、村松徳次、加藤政之；明星大学理工学部学生 三浦洋二；東京工業大学大学院生 角屋好邦の諸氏の助力を得たことを記して感謝いたします。

## 文 献

- 1) K. J. IRVINE, T. GLADMAN, and F. B. PICKERING: JISI, 207 (1969), p. 1017
- 2) 田中良平, 小菅教行: (1962), 未発表
- 3) J. A. DOUTHETT: Met. Prog., 108 (1975) 3, p. 50
- 4) Elevated Temperature Properties as Influenced by Nitrogen Addition to Type 304 and 316 Austenitic Stainless Steels, STP 522 (1973) [ASTM]
- 5) 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: 鉄と鋼, 57 (1971), p. 547  
田中良平, 戸部陽一郎: 材料, 20 (1971), p. 354
- 6) 脇田三郎, 菊池 実, 田中良平: 鉄と鋼, 61 (1975), p. 2418
- 7) 菊池 実, 関田貴司, 脇田三郎, 田中良平: 鉄と鋼, 62 (1976), p. 981
- 8) 菊池 実, 関田貴司, 脇田三郎, 田中良平: 鉄と鋼, 64 (1978), p. 440
- 9) 菊池 実, 脇田三郎, 田中良平, 平田 衡, 奥村豊彦: 鉄と鋼, 59 (1973), p. 972
- 10) M. KIKUCHI, S. WAKITA, and R. TANAKA: Trans. ISIJ, 13 (1973), p. 226
- 11) 岡本正三, 田中良平, 内藤武志, 藤本六郎: 鉄と鋼, 47 (1961), p. 563
- 12) 小倉康嗣: 東京工業大学修士論文, (1978)
- 13) 田中 徹, 菊池 実, 田中良平: 日本金属学会誌, 41 (1977), p. 1145
- 14) M. KIKUCHI, T. TANAKA, K. HAMAGAMI, Y. OGURA, and R. TANAKA: Met. Trans., 7A (1976), p. 906
- 15) D. J. DYSON and B. HOLMES: JISI, 208 (1970), p. 469
- 16) 内山 郁, 渡辺 融, 紀本静雄: X線マイクロアナライザ, (1972), p. 127 [日刊工業新聞]
- 17) H. J. GOLDSCHMIDT: Metallurgia, 56 (1957), p. 17
- 18) W. JEITSCHKO, H. NOWOTNY, and F. BENESOVSKY: Mh. Chem., 95 (1964), p. 1212
- 19) W. B. PEARSON: A Handbook of Lattice Spacings and Structures of Metals and Alloys, 1 (1958), p. 732 [Pergamon Press, London]
- 20) W. B. PEARSON: A Handbook of Lattice Spacings and Structures of Metals and Alloys, 2 (1967), p. 1434 [Pergamon Press, London]
- 21) 菊池 実, 田中良平: 金属物理セミナー, 4 (1979), p. 68