ることを示した。その律速段階として酸素またはクロム原子の表面拡散が考えられたが、そのいずれであるかを断定することはできなかった。

最後に本研究を行なうにあたり有意義な論議をいただいた東京大学の佐野信雄助教授および本論文をまとめる際に多大の援助をいただいた本学の萩原 等氏に深謝の意を表したい。

文 献

- (1) C.S.Giggins and F.S.Pettit : Trans.Met.Soc. AIME, **245**(1969), 2509.
- (2) N.B.Pilling and R.E.Bedworth : J.Inst.Metals, **29**(1923), 529.
- (3) J.V.Smith : *Powder Diffraction File*, ASTM, Philadelphia, (1967), 504.
- (4) O.Kubaschewski and E.L.Evans : *Metallurgical Thermochemistry*, Butterworth, London, (1951), 228.
- (5) E.A.Gulbransen and S.A.Janson : *Oxidation of Metals and Alloys*, ASM, Ohio, (1970), 63.
- (6) N.Birks and H.Richert : J.Inst.Metals, **91**(1962-63), 308.
- (7) K.Hauffe : *Progress in Metal Physics*, Ed. by B.Chalmers, vol.4, Pergamon, London, (1953), 71.
- (8) R.E.Grace and T.F.Kassner : Acta Met., **18**(1970), 247.
- (9) 熊田健三郎, 瀬尾俊弘 : 愛媛大学紀要, **8**(1975), 103.
- (10) J. B. Wagner, Jr., K. R. Lawless and A. T. Gwathmey : Trans.Met.Soc.AIME, **221**(1961), 257.
- (11) P.B.Hirsch, A.Howie, R.B.Nicholson, D.W.Pashley and M.J.Wheelan : *Electron Microscopy of Thin Crystals*, Butterworth, London, (1965), 320.
- (12) K.Shinohara and J.P.Hirth : Phil. Mag., **27**(1973), 883.

オーステナイト耐熱鋼の粒界反応へおよぼす合金元素の影響*

田 中 学** 宮 川 大 海*** 藤 代 大****

Manabu Tanaka, Ohmi Miyagawa and Dai Fujishiro : The Effect of Alloying Elements on the Grain Boundary Reaction in Austenitic Heat Resisting Steels.

The effect of carbon and nitrogen contents on the grain boundary reaction has been investigated in steels with a base composition of 21% Cr-4% Ni-9% Mn-bal.Fe. In steels containing about 0.9 wt% of carbon plus nitrogen, the increase in nitrogen content enhanced remarkably the grain boundary reaction and suppressed the intragranular precipitation, while the increase in carbon content gave an opposite effect and enhanced the precipitation in the matrix. In steels containing various amounts of carbon and nitrogen, increase in both nitrogen and carbon contents enhanced the reaction, but nitrogen was much more effective than carbon. The nodules of the reaction were observed in steels containing more than 0.5 wt% nitrogen even though no carbon was added, but they could not be detected in steels containing less than 0.1 wt% nitrogen no matter how high the carbon content of steels was.

The effect of other alloying elements has also been investigated in a commercial 21-4 N steel. They were classified in three groups. Only 0.5 wt% addition of Nb suppressed considerably the reaction and enhanced the intragranular precipitation which caused a decrease in supersaturation of carbon plus nitrogen in the matrix and an increase in pinning force. Both Mo and W had the same effect as Nb and therefore 1 wt% of Mo or W was effective to suppress the reaction. The grain boundary reaction was also suppressed by 13 wt% of Mn or 0.5 wt% of Cu which raised the solubility of carbon plus nitrogen in the matrix. A very small addition of B was effective to suppress strongly the reaction.

(Received February 16, 1976)

I. 緒 言

オーステナイト耐熱鋼においては固溶強化および析出強化のためにCと同様にNを添加することが広く行なわれて

おり、ことに現在汎用されている21-4Nなどの排気バルブ鋼では多量のCとNを添加している。ところが、N量が高いと粒界反応型析出が起りやすいといわれている。著者らは粒界反応の機械的性質への影響について現在検討を

** 東京都立大学大学院(Graduate School, Tokyo Metropolitan University, Tokyo)

*** 東京都立大学工学部(Faculty of Technology, Tokyo Metropolitan University, Tokyo)

**** 日鍛バルブ株式会社(Nittan Valve Co., Ltd., Hatano)

* 1973年10月金属学会福岡大会に一部発表

行なっているが⁽¹⁾，粒界反応量(面積率)が約10%を越える」と機械的性質が劣化するようである。

粒界反応を抑制するためにはN量を低くすればよいのであろうが，NはCと同じくオーステナイト耐熱鋼における重要な強化元素であり⁽²⁾⁽³⁾，とくにオーステナイト中へ固溶してクリープ破断強さを高めることが知られている⁽⁴⁾⁽⁵⁾。したがって，著しい粒界反応を起こすことなくNの効果を十分に活用するための最大窒素添加量を知ることが実用上重要である。さらに，多量のNを単独に添加したときには粒界反応が起こるが，これと同程度のCを単独に添加したときには粒界反応は通常起こらず，この原因についてもほとんど明らかにされていない。

さて，著者らはさきに粒界反応が非常に起こりやすい標準組成の21-4N鋼を用いて，粒界反応型析出の析出挙動を粒内析出との関連において検討した⁽⁶⁾。すなわち，溶体化後比較的低温で時効すると著しい粒内析出が起こり，これが粒界反応の駆動力を著しく減少させることを明らかにした。しかし，同じ侵入型溶質元素といってもCとNとでは一般にオーステナイト中への固溶限に差があるので，たとえCとNの添加量を等しくしても両元素の粒内析出の分散状態やその析出量，および粒界反応の駆動力などへの影響は当然異なると考えられる。そこで本研究ではまず，

21-4N鋼の基本組成(21%Cr-4%Ni-9%Mn-bal. Fe)に種々の量のCとNをそれぞれ単独および複合添加した試料を用いて，粒界反応へのC，N量の影響などについて調べ，粒界反応の駆動力という点からも検討を行なった。

つぎに，オーステナイト耐熱鋼の粒界反応への他の合金元素の影響については，従来より粒界反応の抑制という実用上の目的から研究が行なわれてきたが^{(4)(5)(7)~(9)}，これらの実用合金における個々の添加元素の粒界反応への影響については依然として不明の点が多く，統一的な解釈は得られていないようである。本研究においては標準組成の21-4N鋼へ粒界反応の抑制に有効と考えられるMo，W，Nb，Cu，B，Mnを単独添加した鋼を用い，これらの合金元素の粒界反応への影響について考察を行なった。

II. 供試材および実験方法

本研究においては直径16mmに鍛伸された市販の21-4N排気弁用鋼のほかに，21%Cr-4%Ni-9%Mn-bal. Feの基本組成にCおよびNをそれぞれ単独および複合添加し(C+N)の添加量を0.47から0.97wt%まで変えた17種類の鋼，さらにほぼ標準組成の21-4N鋼に0.2から1.0wt%のMo，W，Cu，Nb，4および9wt%の過剰のMn，

(a) Table 1 Chemical compositions of specimens used.

Steels	wt%						at%		
	C	N	Cr	Ni	Mn	Si	C	N	C+N
21-4N	0.51	0.40	20.22	3.90	8.75	0.15	2.34	1.57	3.91
47C	0.47	—	21.00	3.96	8.61	0.33	2.16	—	(2.16)
66C	0.66	—	21.01	3.93	8.72	0.34	3.03	—	(3.03)
90C	0.90	—	21.17	4.00	8.73	0.32	4.13	—	(4.13)
48N	0.025	0.48	20.72	3.92	8.71	0.29	0.12	1.89	2.01
59N	0.015	0.59	20.95	3.87	8.93	0.38	0.07	2.32	2.39
74N	0.008	0.74	20.99	4.00	8.69	0.36	0.04	2.91	2.95
23C-31N	0.23	0.31	20.95	3.88	8.32	0.29	1.05	1.22	2.27
22C-50N	0.22	0.50	21.22	3.97	8.42	0.35	1.01	1.97	2.98
23C-60N	0.23	0.60	21.17	3.86	8.88	0.37	1.05	2.36	3.41
45C-14N	0.45	0.14	21.13	4.06	8.38	0.32	2.07	0.55	2.62
44C-26N	0.44	0.26	21.15	3.85	8.58	0.34	2.02	1.02	3.04
45C-35N	0.45	0.35	21.10	3.90	8.73	0.36	2.07	1.38	3.45
46C-43N	0.46	0.43	20.95	4.00	6.98	0.11	2.11	1.69	3.80
42C-48N	0.42	0.48	20.96	3.79	10.08	0.57	1.93	1.89	3.82
68C-16N	0.68	0.16	20.95	3.94	8.68	0.37	3.12	0.63	3.75
65C-25N	0.65	0.25	20.62	3.90	8.46	0.34	2.98	0.98	3.96
64C-33N	0.64	0.33	20.90	3.90	8.75	0.15	2.93	1.30	4.23

(b)

Steels	wt%						at%		
	C	N	Cr	Ni	Mn	others	C	N	C+N
0.5Nb	0.60	0.39	21.03	4.00	8.77	Nb 0.59	2.75	1.54	4.29
0.3Mo	0.52	0.43	20.90	3.87	8.07	Mo 0.23	2.39	1.69	4.08
1Mo	0.60	0.38	21.07	3.94	9.10	Mo 1.02	2.75	1.50	4.25
0.5W	0.59	0.31	20.37	3.94	9.55	W 0.53	2.71	1.22	3.93
1W	0.60	0.32	21.00	4.00	9.05	W 1.05	2.75	1.26	4.01
0.5Cu	0.61	0.35	20.90	3.97	8.60	Cu 0.46	2.80	1.38	4.18
13Mn	0.58	0.44	20.46	3.91	12.72	—	2.66	1.73	4.39
18Mn	0.63	0.36	20.94	4.67	17.60	—	2.89	1.41	4.30
0.003B	0.58	0.41	21.12	3.99	8.54	B 0.003	2.66	1.62	4.28

Fe: bal.

微量のBをそれぞれ単独添加した鋼の9種類、あわせて27種類の鋼を供試材として用いた。Table 1(a), (b)に供試材の化学成分を示した。

C, N 量のみを変えた鋼は高周波真空溶解炉を用いて5 kgの铸塊を溶製した。C単独添加の鋼にはAr中で高炭素フェロクロムによってCを、N単独添加の鋼には窒素雰囲気中でフェロ窒化マンガンによってNを添加した。C, N複合添加の鋼にはAr中で高炭素フェロクロムによってCを、フェロ窒化マンガンによってNを添加した。また、C, N以外の合金元素を添加した系列の鋼はタンマン炉によって大気中で250 g 铸塊に溶製した。Mo, W, Cu, Mnの添加にはそれぞれ純度99.9%の純金属を用いた。また、Nbの添加にはFe-60% Nb合金を用いたほか、Bの添加はフェロボロンで行なったが、Bの歩留りをよくするためにとくにCaで脱酸したのちフェロボロンを添加した。溶製した铸塊のうち5 kgのものは直径13 mmの丸棒に、250 gのものは10 mm 角の棒にそれぞれ1100~1150°Cで鍛伸したのち、さらに熱処理を施すために約100 mmの長さに切断した。

C, N 量を変えた鋼の溶体化処理はオーステナイト単相の組織を得るために最初すべて1200°C×1 hr 水冷としたが、これによって完全溶体化状態が得られなかった0.6 wt%以上のCを含む鋼については、新たに1250°Cで90 C鋼は4 hr, 66 C鋼は2 hr, 68 C-16 N, 65 C-25 N, 64 C-33 N鋼は1 hr 保持後水冷の溶体化処理を行ない、結晶粒の大きさを大体そろえてしかも残留析出物が少なくなるようにした。その他の合金元素を添加したものについては、すべて1250°C×1 hr 水冷の溶体化を行なってほぼオーステナイト単相で結晶粒径の大きさもおよそ一定の溶体化状態を得た。

本研究では粒界反応と粒内析出の関係を詳細に調べるために、溶体化後の時効処理は700~1050°Cの広い温度範囲で最高400 hrまで行なった。粒界反応量は数視野以上の光顕写真について線分析を行ない粒界反応部の面積率を求め、それらの平均値を採用した。光顕観察用の試料は10% クロム酸水溶液を用いて電解腐食し、電顕観察用の薄膜は0.2~0.3 mmの厚さに切断した試料を20% 過塩素酸+70% エチルアルコール+10% グリセリン溶液を用いて電解研摩し作製した。

粒内析出の開始時期および粒内析出による硬化の状況を調べる目的で、荷重5 kgのピッカース硬度計によって粒内硬さを測定したほか、光顕ならびに薄膜の透過電顕観察により析出物の分散状態をも合わせて考察した。また、時効によって粒内析出が起こると、オーステナイトマトリックス中のC, Nの固溶量は減少する。本研究においてはX線回折によって溶体化材および時効材のオーステナイトの格子定数を測定して、時効によるオーステナイトマトリックス中の固溶(C+N)量の変化を推定した。

III. 実験結果および考察

1. オーステナイトの格子定数とC, N 量の関係

各供試材に実験方法の項で述べた溶体化処理を施したのち組織観察を行なったところ、高C濃度の90 C鋼では多少残留析出物が認められたが、そのほかの全供試材においては残留析出物がほとんど認められないオーステナイト単相の組織が得られ、また、結晶粒度番号はすべて3~5の範囲にあった。

21% Cr-4% Ni-9% Mn-bal. Feの基本組成でC, N 量のみを変えた供試材の溶体化状態におけるオーステナイトの格子定数と(C+N)at%の関係をFig. 1に示した。オーステナイトの格子定数 a_0 (Å)は図に示したように(C+N)at%に比例して増加し、 a_0 (Å) = $3.5976 + 0.0102 \times (C+N)$ (at%)という直線によってよく近似される。この場合、原子半径はCよりもNの方が少し小さいとされているので、(C+N)量が同じでもC量とN量の組み合わせによってオーステナイトの格子定数が多少違うことも考えられるが、このような傾向はとくに認められなかった。したがって、C, Nの原子半径の差による格子定数への影響はほとんどないと考えてよい。また、90 C鋼(黒丸印)のみは未固溶の炭化物が多少残留するので直線よりかなり下に位置しており、図から実際にオーステナイト中に固溶しているC%を推定すると0.75 wt%程度となる。

標準組成の21-4 N鋼にMo, W, Cu, Nb, B, Mnなどの合金元素を添加した系列については鋼によって(C+N)量に多少の変動があるが、オーステナイトの格子定数と(C+N)at%の関係をプロットするとFig. 1の市販の標準組成の21-4 N鋼の点近くに分布し、この場合も上記の関係は図の直線関係によって近似され、合金元素の種類および添加量による差はほとんど認められなかった。ただし、Mo, W, NbはCr, Feよりも原子半径が大きいので、これらの合金元素の添加による格子定数の絶対値への影響は考えられる。

Fig.1 Relation between lattice parameter of austenite and carbon plus nitrogen contents of specimens after solution treatment.

2. 時効による粒界反応および粒内析出への C, N 量の影響

標準組成の 21-4 N 鋼においては $1200^{\circ}\text{C} \times 1 \text{ hr}$ 水冷の完全溶体化の後, 900°C 付近で時効すると最終的な粒界反応量は最も多くなり, また粒界反応は粒内析出よりも先に起こるが, 一方, 低温の 700°C 付近ではこの関係が逆転し粒内析出の方が著しいことが知られている⁽¹⁰⁾. 本系の合金において, C, N 量により粒界反応と粒内析出の関係はかなり異なるが, それにもかかわらず全般的に 900°C 付近の時効で粒界反応が著しく起こり, 最終的な反応量はほぼ最高となる傾向がみられた. したがって, 本研究においてはおもに 900°C および 700°C において粒界反応と粒内析出の関係が C, N 量によってどのように変わるかを調べた.

まず一例として, 900°C で粒界反応が全般に顕著となる 3 hr 時効後の各鋼の光顕組織を **Photo. 1** に示した. 900°C においては N を単独添加した (b) の 74 N 鋼では粒界反応 (GBR) が起こるが, これより N 量の低い (a) の 48 N 鋼では粒界反応は起こらない. また, これらの 2 鋼においては光顕では粒内析出はほとんど認められない. 一方, C を単独添加した (i), (j) の 47 C, 90 C 鋼では粒内析出が著しく, 粒界上にも析出物が認められる. しかし, 粒界反応は光顕によって識別できるほどには起こっていない. (c)~(h) の C, N 複合添加のものでは粒界反応および粒内析出の両方が認められ, 上述の C および N をそれぞれ単独に添加した場合の中間的な様相を示す. 一定の C 量で N 量を増した場合は, たとえば (c) の 23 C-31 N と (d) の 23 C-60 N を比較するとわかるように, N 量の多いほど粒界反応量が多くなり, 粒内析出はあまり増さないが, 逆に N 量をほぼ一定にして C 量を増すと, (c) の 23 C-31 N と (h) の 64 C-33 N 鋼の比較から, 粒界反応量も増すが, とくに粒内析出が著しく増加することがわかる. また, (C+N) 量が大体同程度の (f), (g), (j) の 46 C-43 N, 65 C-25 N, 90 C 鋼を比較すると, N 量の割合が増すほど同一時効条件における粒界反応量は多くなり, 逆に粒内析出量は減少する傾向にある.

さて, 上述の供試材のうち (C+N) 量がほぼ同程度で標準組成の 21-4 N 鋼の値 (約 0.9 wt%) に近い 90 C, 65 C-25 N, 46 C-43 N, 23 C-60 N 鋼およびこれらとの比較のために N を単独添加した 74 N 鋼の 5 鋼種について, C 量と N 量の組み合わせによって粒界反応と粒内析出がどのような影響をうけるかを調べた.

Fig. 2, 3 に 700°C および 900°C の時効による粒界反応量と粒内硬さの変化を示した. まず Fig. 2 の 700°C の結果をみると, 高 N 濃度の 74 N 鋼や 23 C-60 N 鋼では粒界反応は 30 min~1 hr 程度の短時間時効で開始し, 粒界反応量は同一時効条件では高 C 濃度の鋼と比べて著しく多く, 30 hr 付近までは急激に増加し, その後増加はややゆるやかになるが 400 hr で両鋼とも反応量は 70% 以上にな

Photo. 1 Optical micrographs of steels aged for 3 hr at 900°C .

(a) 48 N (GBR 0%), (b) 74 N (GBR 64%), (c) 23 C-31 N (GBR 5%), (d) 23 C-60 N (GBR 75%), (e) 45 C-14 N (GBR 0%), (f) 46 C-43 N (GBR 53%), (g) 65 C-25 N (GBR 8%), (h) 64 C-33 N (GBR 20%), (i) 47 C (GBR 0%), (j) 90 C (GBR 0%) ($\times 360 \times$)

る. 一方, 高 C 濃度の鋼では粒界反応量はきわめて少なく, とくに C 単独添加の 90 C 鋼においては光顕では粒界反応が認められない. これに対して, 粒内硬さは高 C 濃度の 90 C, 65 C-25 N 鋼において最も早く増加し始め, 1~8 hr における硬さの増加が両鋼とも著しく, その後漸増する. とくに 65 C-25 N 鋼では 100 hr 付近で最高 Hv 440 に達する. これらについて 46 C-43 N 鋼での 3 hr 以後の硬さの増加が大きい, 74 N, 23 C-60 N 鋼では時効による粒内硬さの増加はほとんどない. これらの 2 鋼種では時効による粒界反応量の増加が著しく, 長時間側での粒内硬さの測定はできなかった.

Fig. 3 の 900°C 時効の場合には, 高 N 濃度の 74 N, 23 C-60 N 鋼では 700°C 時効の場合よりさらに時効の早い時

Fig. 2 Change in the amount of the grain boundary reaction and matrix hardness of specimens during aging at 700°C.

Fig. 3 Change in the amount of the grain boundary reaction and matrix hardness of specimens during aging at 900°C.

期から粒界反応が優先的に起こり、粒内析出量にはほぼ対応する粒内硬さの増加は時効中ほとんどみられない。これに対して、高C濃度の90C、65C-25N鋼では時効の初期から粒内硬さが上昇し粒界反応量は少ない。しかし、この場合の最高硬さはいずれも Hv 300~320 程度にしかならず、700°C の場合より低い。これは粒内析出量そのものが少なく、またその分散も比較的に粗いためである。標準組成の21-4N鋼の組成に近い46C-43N鋼ではかなりの量の粒界反応と粒内析出が同時に起こり、上述の高N鋼と高C鋼の中間的挙動を示す。さらに、高C濃度の鋼では長時間時

効を行なうと、一部の粒界反応ノジュールではノジュール中に含まれる析出物が過時効により球状化するため、見かけ上粒界反応部の面積率はかえって減少することがある。

著者らはすでに標準組成の21-4N鋼において900°C前後の高温時効では相当量の粒界反応が起こるのに対し、700°C付近の比較的低温で時効すると粒界反応の初期段階で粒内析出が優先的に起こり、この粒内析出によるマトリックス中の(C+N)の過飽和度の低下および析出粒子によるpinning forceがおもな原因となって粒界反応が成長しにくいことを述べた⁽⁶⁾⁽¹⁰⁾。しかし、上述の結果では高N濃度の74Nや23C-60N鋼では時効温度によらず粒界反応が著しく粒内析出は少ないが、一方、高C濃度の90Cや65C-25N鋼では時効温度によらず粒内析出が著しく起こり粒界反応量は少ない。このようにCとNとでは粒界反応への影響が著しく異なる。つぎに上述の5鋼種につき時効によるオーステナイトマトリックス中のC、Nの固容量の変化を調べ、それと析出挙動の変化との関連について検討した。

Fig. 4はX線回折によって700°Cおよび900°C時効材のオーステナイトの格子定数を測定し、Fig. 1の関係によってオーステナイト中に固溶する(C+N)量に換算した結果を示す。まず700°CではCを単独添加した90C鋼のオーステナイト中のC量の減少が最も早くすでに1hr付近で減少が認められ、かつ時効時間に対する減少の割合も最も大きい。C、N複合添加のものでは高C濃度のものほど格子定数の減少は早く、したがって(C+N)量の減少も大きい。このようなオーステナイト中の(C+N)量の減少とFig. 2の粒内硬さの増加とはよく対応しており、マトリックス中に固溶する(C+N)量の減少分にはほぼ対応して粒内

Fig. 4 Change in carbon plus nitrogen contents in austenite matrix of specimens during aging at 700 and 900°C.

析出が起こったことを示す。一方、高N濃度の鋼ではN量が多いほどオーステナイト中の(C+N)の減少量は少なくなる傾向にあり、粒内析出量も少なくなっている。900°Cにおいては(C+N)量の減少し始める時期は700°Cよりも全般に早くなるが、大体の傾向は700°Cの場合と同様である。また、高N濃度の鋼では700, 900°Cとも粒界反応量が大きいために破線で示すように粒界反応ノジュール内のマトリックスの格子定数も測定できた。粒界反応ノジュール内のマトリックスの格子定数は時効時間によってあまり減少しないことから、ノジュール部の(C+N)量はほぼ平衡濃度に達しているものと思われる。

さて、Fig. 4 の 900°C において長時間時効を行なった 90 C および 74 N 鋼のオーステナイト中の C, N 量から、900°C における本系鋼種のオーステナイトマトリックス中の C, N の平衡濃度を推定すると、C は約 0.13 wt% (約 0.60 at%)、N は約 0.40 wt% (約 1.6 at%) であり、C に比べて N のオーステナイトへの固溶限ははるかに高いことがわかる。また、Fig. 4 から C, N 複合添加のものでは、C 量の割合の多いものほど (C+N) の平衡濃度は低くなる傾向にある。オーステナイト中の平衡 (C+N) 量が低く過飽和度の大きいことは、粒内析出の生成および成長に有利であると同時に、粒界反応に対しても有利と考えられる。ところが、Fig. 2 および 3 をみると高 C 濃度の鋼ほど粒界反応量が少ない。これは高 C 濃度の鋼では前述のように粒界反応ノジュールが核生成する時効の初期段階から著しい粒内析出が起こり、これによって溶質原子の過飽和度が急速に低下するとともに、pinning force が著しく増大するために粒界反応が抑制されるものと考えられる。そして、Fig. 4 に示したように 65 C-25 N, 46 C-43 N 鋼など高 C 濃度の鋼ほどマトリックス中の (C+N) 量が平衡濃度に達せず、(C+N) の過飽和度がまだ十分に高いうちに粒界反応が停止してしまう。また、90 C 鋼においては、時効の初期にすでに多量の粒内析出が起こり、それによるオーステナイトマトリックス中の C の過飽和度の低下が著しく、また、pinning force も大きいために粒界反応ノジュールはほとんど成長しないと考えられる。これに対して高 N 濃度の 74 N や 23 C-60 N 鋼などでは、溶体化状態における (C+N) の過飽和度は高 C 濃度の鋼より低いが、Fig. 4 の末反応マトリックス部の格子定数の変化からもわかるように、時効による粒内析出が起こりにくいので、時効中の (C+N) の過飽和度の低下は高 C 濃度の鋼に比べてゆるやかに起こり、かつ pinning force も高 C 濃度の鋼よりも小さいため、粒界反応ノジュールの成長にとって有利である。

Photo. 2 は 900°C × 3 hr の同一時効条件における上述の 5 鋼種の粒内析出の状況を示したものである。高 C 濃度の 90 C, 65 C-25 N, 46 C-43 N 鋼においてはそれぞれ (a), (b), (c) に示すように C 量の割合が増すほど粒内析出量は多くなり、一方、(d), (e) に示した高 N 濃度の 23 C-60 N,

Photo. 2 Transmission electron micrographs of matrix precipitates of specimens aged for 3 hr at 900°C.

74 N 鋼では粒内析出量は少ない。また、90 C, 65 C-25 N, 46 C-43 N 鋼においては粒内析出物は粒界反応型析出物と同じく $M_{23}C_6$ 型炭化物のみであるが、23 C-60 N, 74 N 鋼では粒内析出物、粒界反応型析出物とともに Cr_2N である。高 N 濃度の鋼に認められる Cr_2N が粒内に析出しにくい理由については今後さらに検討を要するが、本研究においては 700~1050°C の広い時効温度の範囲においても 74 N 鋼では Cr_2N は粒内にほとんど析出せず、粒界反応として生じやすいことから、 Cr_2N の析出には析出場所の欠陥エネルギーの高いことが必要であって、転位上など欠陥エネルギーの比較的低いところには析出しにくいと一応解釈できる。

また、高 C 鋼に比べ 23 C-60 N や 74 N 鋼などの高 N 鋼において pinning force が小さいのは、上述のように粒内析出量が少ないことのほか、粒内析出物の種類が異なることにもよると考えられる。すなわち、有効な pinning

force はすでに報告したように $p_p = 4\pi a^2 N(\gamma_{GB} - \gamma)$ (a :析出粒子の半径, N :単位体積中の析出粒子数, γ_{GB} :粒界エネルギー, γ :析出物とマトリックスの界面エネルギー)である⁽⁶⁾. 高C鋼に析出する $M_{23}C_6$ はオーステナイトとの整合性がよく γ が小さいので $\gamma_{GB} - \gamma \approx \gamma_{GB}$ であるが, 高N濃度の 23C-60N および 74N 鋼に析出する Cr_2N は, オーステナイトとの整合性がよくないので γ はかなり大きく, したがって同じ析出量でも有効な pinning force p_p は Cr_2N の方が $M_{23}C_6$ よりも小さくなる.

ところで, 90°C 鋼では上述のように光顕観察では粒界反応は全く認められなかったが, 透過電顕観察によると時効のきわめて初期には粒界反応ノジュールの核生成が起こることが認められた. Photo. 3 に 900°C で 5 min 時効後の組織を示したが, 写真には粒界反応の初期状態が認められ, 粒界反応はNを添加しない高C鋼でもわずかに起こることがわかる. また, この段階では粒界近傍には粒内析出はほとんど生じていない.

Photo. 3 Transmission electron micrograph of steel 90C aged for 5 min at 900°C.

以上は(C+N)量がほぼ 0.7~0.9 wt% 程度の 5 鋼種の結果であるが, つぎに C, N 量を変えた全供試材について粒界反応および粒内析出と C, N 量との関係を調べてみた.

Fig. 5 および 6 にそれぞれ 700°C および 900°C 時効における粒界反応量と粒内硬さにおよぼすCおよびN量の影響を示した. 図中の実線および破線はそれぞれ粒界反応量および粒内硬さについての等高線である. まず 700°C においては Fig. 5(a) に示したように, 粒界反応量 5% を示す曲線は時効時間の増加とともに低N量側へ移動する. 粒界反応はとくにN量の増加によって起こりやすくなり, N量一定の場合, C量が増しても反応量はNほどには増加しない. また, 700°C ではN量が約 1.2 at% (約 0.3 wt%) 以下では, 長時間時効しても粒界反応量はわずかである. 一方, 粒内硬さ Hv 300 の曲線が示すように, 一定のN量の場合, C量が多いほど粒内析出がとくに著しく, 時効時間とともに曲線はC量の少ない方へ移動するが, C量が約 1 at% (約 0.22 wt%) 以下ではN量が多くても粒内硬さは低く, 最高に硬化した状態でも Hv 300 には達しない. 図中

Fig. 5 Effect of carbon and nitrogen contents on the amount of the grain boundary reaction (GBR) and matrix hardness of specimens aged at 700°C.

Fig. 6 Effect of carbon and nitrogen contents on the amount of the grain boundary reaction (GBR) and matrix hardness of specimens aged at 900°C.

に粒界反応が全く起こらない C, N 量の範囲を斜線で示したが, これからわかるように 700°C ではN量が約 1.8 at% (約 0.45 wt%) 以上では, C量がどんなに低くても粒界反応が起こり, N量が約 0.8 at% (約 0.20 wt%) 以下ならばC量が高くても粒界反応は全く起こらない. つぎに Fig. 5 (b) はほぼ全鋼種において粒界反応量の増加が飽和する 30 hr の場合を示すが, (a) と同様にNの方がCよりも反応量の増加に大きな影響をおよぼし, 一定のC量ではN量の増

加とともに反応量が著しく増し、逆に一定のN量ではC量の増加とともに粒内硬さが高くなる。

Fig. 6 の 900°C では 700°C に比べ全般に粒界反応が起こりやすく、また粒界反応へのCの影響が700°Cより著しい。すなわち700°Cでは粒界反応量が最高5%程度以下にとどまる標準組成の21-4Nやこれよりさらに低N高Cの鋼でも、700°Cに比べて粒内析出量が減少する900°Cでは粒界反応量は多くなる。しかし、Cを単独添加した鋼や(C+N)量が低いものでは粒内析出は生じるが、粒界反応はほとんど起こらない。900°Cでは粒界反応が全く起こらないC, N量の範囲は斜線で示した部分で、N量が約2.0 at% (約0.5 wt%) 以上ならばC量がいくら低くても粒界反応が起こり、また、C量が高いとN量が約0.4 at% (約0.1 wt%) 以下でないと粒界反応が起こる。C量によらず粒界反応が全く起こらないN量は900°Cではこのように700°Cよりも低くなる。本系の合金では粒界反応量が10%以上になると機械的性質が劣化するから⁽¹⁾、実用上はN量を1.0 at% (0.25 wt%) 程度以下に抑えて適宜にC量が高めることが必要と思われる。

3. 時効による粒界反応および粒内析出への W, Mo, Nb, Cu, Mn, B 添加の影響

前節の結果ではC添加量が増すと粒内析出量が増し、(C+N)の過飽和度が著しく低下するほか、析出粒子による pinning force が增大するために粒界反応が起こりにくくなる。一方、N添加量が多くなると粒内析出は起こりにくくなり、C添加量を増した場合よりも(C+N)の過飽和度の低下がゆるやかに起こり、また、pinning force も小さいために粒界反応は起こりやすい。

つぎに、標準組成の21-4N鋼にC, N以外の合金元素を添加した鋼を1250°C×1 hr 水冷の完全溶体化のち、粒界反応の最も起こりやすい900°Cで時効し、添加元素の粒界反応および粒内析出への影響を調べた。

まず、900°C時効による各鋼種の粒界反応量と粒内硬さの変化を代表的なものについて Fig. 7 に示した。Mn量を高めると粒界反応量は著しく減少し、13Mn鋼においては最高の反応量が8 hr 付近の約6%であり、Mn量が18 wt% になると粒界反応はほとんど起こらなかった。13Mn鋼の粒内硬さおよび時効硬化量は同一時効条件の標準組成の21-4N鋼よりも低い。また、0.5 wt% のCuを添加しても反応量は減少し最高で8 hr の約20%となるが、粒内硬さは21-4N鋼と比べてとくに高いわけではない。このようにMnとCuはいずれも粒内析出を促進しないので、粒界反応量の減少は粒内析出の促進によるものではない。0.5 wt% のNbを添加すると全く粒界反応は起こらず、粒内析出が著しく起こり10 min 程度の時効でも粒内硬さは21-4N鋼よりもはるかに高い。MoおよびWの0.5 wt% 以下の添加では粒界反応量は21-4N鋼よりも少なくなかったが、それぞれ約1 wt% 添加すると粒界反応は

Fig. 7 Effects of alloying elements on the grain boundary reaction and matrix hardness of specimens aged at 900°C.

かなり抑制され、0.5 wt% Nb とほぼ同程度に粒内硬さも高くなる。このように Nb, Mo, W を添加したものでは、明らかに粒界反応量の減少と粒内硬さの増加の間に対応関係がある。0.003 wt% という微量の添加でもBは粒界反応ノジュールの成長を遅らせ、0.003 B鋼では約3 hr まではほとんど粒界反応は起こらないが、約8 hr 以後は少しずつ反応量は増し始め100 hr で約8%になる。Bを添加したものでは初期の粒内硬さは21-4N鋼よりも少し高いが、これはC量が標準組成の21-4N鋼よりも少し多いためである。

以上のように合金元素の種類と添加量によって粒界反応への影響は異なるが、実用上粒界反応を抑制するには0.5 wt% のNb, 1 wt% のMo, W, 13 wt% 以上のMnの添加がとくに有効であると思われる。つぎに、以上のような合金元素の粒界反応への影響について、前節で述べたのと同様にオーステナイト中に固溶している(C+N)量の時効にとまう変化をもとに考察する。

Fig. 8 に900°C時効による各鋼種のオーステナイト格子定数の変化を代表的なものについて示した。格子定数の時効時間による変化から各添加元素の影響は以下に述べるように大体3つのグループに分けられる。

(1) 粒内析出を著しく促進する添加元素のグループ

Fig. 8 で①の0.5Nb, 1Mo, 1W鋼がこれに属する。0.3 wt% C-0.6 wt% NとN量が高い10M6N合金(20% Cr-6% Ni-10% Mn-bal. Fe)ではNbを1 wt% 添加しても粒界反応は起こる⁽⁴⁾が、本研究によれば0.5 wt% のNbによって21-4N鋼の粒界反応は抑制される。これは21-4N鋼においては粒内の転位上に $M_{23}C_6$ が析出する⁽¹⁰⁾が、

Fig.8 Effect of alloying elements on the change in the lattice parameter of austenite matrix of specimens during aging at 900°C.

Nbの添加によってこの転位上析出が非常に促進され、Fig.8からわかるようにマトリックス中の(C+N)量の低下も標準組成の21-4N鋼に比べて早期に起こりかつ著しく、(C+N)の過飽和度が時効の初期から顕著に低下するため、およびこれらの粒内析出物によるpinning forceの増加がきわめて大きいのである。なお、0.5Nb鋼の薄膜試料の透過電顕観察では粒内析出はほとんど $M_{23}C_6$ であったが、NbはNbC、NbNを形成するのでこのような型の析出物も生じると思われる。この点についてはさらに検討を要する。

Mo、Wを添加すると、時効の初期におけるオーステナイト中の(C+N)の減少量は0.5Nb鋼ほどではないが、21-4N鋼よりも多くなる。0.41wt%のNを単独添加した25Cr-28Ni鋼では、2wt%のMoの添加では900°C付近でまだ多少の粒界反応が起こるが、同鋼種でMo量が6wt%になると0.54wt%Nでも粒内析出が顕著となって、粒界反応は起こらなくなる⁽⁵⁾。このような報告と本研究の結果から考えて、Moはおもに粒内析出を促進する効果をもつために粒界反応を抑制すると考えられる。Wの単独添加の粒界反応への影響を調べた報告はみられないが、本研究の結果からはMo、Nbと同様の効果をもつと考えられる。21-4N鋼においてはMo、Wはともに約0.5wt%以下の少量添加ではあまり有効ではないが、添加量が1wt%程度になると上述のような効果は顕著である。また、100hrでは1Mo、1W鋼の格子定数は21-4N鋼のそれよりもやや大きくなっているが、これらがMo、Wの添加によるオーステナイトへの(C+N)の固溶限の上昇によるものかどうかは、さらに検討する必要があると思われる。また、1Mo、1W鋼においては電顕観察では $M_{23}C_6$ 以外の粒内析出物は認められなかったが、Mo、Wは $M_{23}C_6$ 中に固溶するほか、とくにMoは Mo_2N などを形成する⁽⁵⁾⁽⁸⁾ので、このようなことも粒内析出促進の一因と考えられる。

(2) オーステナイト中の(C+N)の固溶限を高める添加元素のグループ

Fig.8で②の13Mn、0.5Cu鋼などのグループでMnおよびCuはNbとは異なり粒内析出を促進しないかわりにオーステナイト中の(C+N)の固溶限を高め、(C+N)の過飽和度を低下させる効果がある。前報⁽⁶⁾で述べたように標準組成の21-4N鋼では粒界反応ノジュールのマトリックス中の(C+N)の濃度はほぼ平衡濃度に達しており、約1.3at%である。一方、本研究の合金元素を添加した鋼では、粒界反応量が少ないので、ノジュール部のオーステナイトについては測定できなかったが、900°Cで100hr程度までの長時間時効を行なうと、各鋼の未反応マトリックス部のオーステナイトの格子定数はほぼ一定の値となる。そこで900°C×100hr時効材の格子定数からFig.1の関係によって(C+N)の平衡濃度を求めると、たとえばMn量を13wt%に高めた鋼では(C+N)の平衡濃度は約1.7at%であり、21-4N鋼の平衡濃度約1.3at%に比べて高い。このため、13Mn鋼や0.5Cu鋼では粒界反応ノジュールの成長は過飽和度の高い21-4N鋼よりおそく、反応は21-4N鋼とはほぼ同じ時効時間で停止しても、最終的な粒界反応量は21-4N鋼よりもかなり少なくなる。また、13Mn鋼では時効による粒内硬さの増加が21-4N鋼より小さいことからわかるように、粒内析出量は21-4N鋼よりも少ない。Mn量を18wt%に高めるとさらに(C+N)の固溶限は上昇するため、粒界反応はほとんど起こらなくなり、時効による粒内硬さの増加は13Mn鋼よりもさらに小さくなる。

(3) 粒界反応ノジュールの成長を抑制する添加元素のグループ

Fig.8で③のB添加鋼の場合である。0.003wt%という微量のBを添加しても、時効によるオーステナイトの格子定数の変化は標準組成の21-4N鋼の場合と大差なく、両鋼の(C+N)の固溶限は同じと考えられる。したがって、Bによる粒界反応抑制の原因は、いままで述べたような粒内析出の促進あるいは(C+N)の固溶限の上昇によるものではない。B添加が粒界反応ノジュールの成長を抑制する原因については現時点では明らかではないが、Bは粒界に偏析して粒界拡散を減少させる効果をもつ⁽¹¹⁾という報告があるので、このようなことと何らかの関係があると思われる。

IV. 結 言

現在排気弁用鋼として汎用されている21-4N鋼の基本結成にC、Nをそれぞれ単独および複合添加した鋼を用いて粒界反応へのC、N量の影響を調べ、つぎにはほぼ標準組成の21-4N鋼へNb、Mo、W、Mn、Cu、Bなどの合金元素を単独添加した鋼を用いて、これらの合金元素の粒界反応への影響を調べた。まず、C、N量の影響について要約すると、

(1) 700~1050°C の時効温度において, (C+N) 量を標準組成の 0.9 wt% にはほぼ一定として N の割合を増すと, 粒内析出量は減少し粒界反応がきわめて起こりやすくなるが, 逆に C の割合を増すと粒内析出量が増し, マトリックス中の (C+N) の過飽和度の著しい低下と, 粒内析出粒子による pinning force の増大のために粒界反応は起こりにくくなり, 粒界反応量は減少する。

(2) 種々の量の C, N を単独および複合添加した鋼においても, 一定の C 量の場合 N 量が増すと粒内析出量も増すが粒界反応が著しく起こりやすくなり, 一定の N 量の場合 C 量が増すと粒内析出がとくに顕著になり粒界反応量はあまり増さない。すなわち, C も粒界反応を促進するが, その作用は N ほどもではない。とくに粒界反応の起こりやすい 900°C 時効の場合に比べて, 粒内析出の著しい 700°C 付近の時効ではこの傾向が強い。また C 単独添加鋼および高 C の C, N 複合添加鋼では, 粒界反応ノジュールおよび粒内の析出物とともに $M_{23}C_6$ 型であり, N 単独添加鋼および高 N 低 C 量の鋼ではこれらはいずれも Cr_2N である。このような析出物の種類も析出場所や pinning force の大小に関係し, 粒界反応量に影響をおよぼすと考えられる。

(3) 900°C 付近の時効温度では 700°C 付近に比べて同一組成で粒界反応が起こりやすい。700°C では N 量が約 0.25 wt% 以下ならば C 量が高くても粒界反応は全く起こらないが, 900°C では C 量が高い場合には N 量が約 0.1 wt% 以下でないと粒界反応が起こる。粒界反応が起こりやすい 900°C 時効の場合, 粒界反応量を機械的性質が劣化しないと考えられる 10% 程度に抑えるための N 量は, たとえば 0.6 wt% および 0.4 wt% の C 量に対してそれぞれ約 0.2 wt% および 0.3 wt% である。

また, C, N 以外の合金元素の影響については各々の添加元素は 3 つのグループに分けられ,

(4) Nb は 0.5 wt% 程度を添加しても, 粒内析出量を

増し (C+N) の過飽和度を低下させ粒内析出粒子による pinning force を増大させるので, 粒界反応の抑制に有効である。Mo, W も粒内析出を促進する効果をもち, 0.5 wt% 程度の少量では有効ではないが, 約 1 wt% を添加すると粒界反応はほとんど起こらなくなる。

(5) Mn, Cu はオーステナイト中への (C+N) の固溶限を高めることによって粒界反応の駆動力を低下させるので, 粒界反応が起こりにくくする。とくに 13 wt% 以上の Mn の添加が粒界反応の抑制に有効であるが, 多量の Mn の添加は粒内硬さを低下させる。

(6) B は約 0.003 wt% という微量を添加しても粒界反応をほとんど抑制するが, 長時間時効した 0.003 B 鋼ではわずかに粒界反応が起こった。

文 献

- (1) 田中 学, 宮川大海, 坂木庸晃, 藤代 大: 日本機械学会関西支部講演論文集, No. 754-10, (1975), p. 84.
- (2) 田中良平, 鈴木功夫: 鉄と鋼, **54** (1968), 489.
- (3) 依田連平, 吉田平太郎, 小池喜三郎: 鉄と鋼, **51** (1965), 48.
- (4) 吉田平太郎, 小池喜三郎, 依田連平: 鉄と鋼, **56** (1970), 285.
- (5) 田中良平, 篠田隆之, 戸部陽一郎: 鉄と鋼, **56** (1970), 1014.
- (6) 田中 学, 宮川大海, 坂木庸晃, 藤代 大: 金属学会誌, **40** (1976), 543.
- (7) 西 義澈, 松本喜猷, 飯田 仁: 学振耐熱金属材料委員会研究報告, **4** (1963), 77.
- (8) 岡本正三, 田中良平, 藤本六郎: 学振耐熱金属材料委員会研究報告, **3** (1962), 1.
- (9) 岡本正三, 田中良平, 藤本六郎: 学振耐熱金属材料委員会研究報告, **4** (1963), 21.
- (10) 小林光征, 田中 学, 宮川大海, 嵯峨卓郎, 藤代大: 鉄と鋼, **58** (1972), 1984.
- (11) C. Crussard, J. Plateau and G. Henry: *Joint Int. Conf. on Creep*, (1963), paper 64, p. 1-91.