

オーステナイト鋼の高温性質におよぼす Nb の影響*

中川竜一**・乙黒靖男**・土屋 隆***

The Effect of Nb on High Temperature Properties
of Austenitic Steels.

Ryūichi Nakagawa, Yasuo Ootoguro and Takashi Tsuchiya

Synopsis:

This report concerned the effect of Nb and C on mechanical properties such as creep-rupture strength; tensile strength, impact value and deformation resistance at high temperature, aging hardness and microstructure of austenitic stainless steels.

Specimens used in the experiments were 18 Cr-12 Ni austenitic stainless steels. The C content of the steels were of three kinds (0.03, 0.06, 0.12%).

The Nb content were n times as much as C for each C content (in this case $n=0, 5, 8, 10, 12, 15$). In these steels, Nb C and $Cr_{23}C_6$ precipitated during aging at 600, 650, 700 and 750°C. Precipitates were concentrated by electrolyzing specimens in ethyl alcohol containing 10% of HCl, and examined by X-ray diffraction method. $Cr_{23}C_6$ precipitated mainly on grain boundary but it had no effect on aging hardness.

Creep rupture strength increased with Nb content but it was almost invariable when Nb content exceeded about 11 times as much as C content. High-temperature tensile strength was almost invariable with Nb content. There was no correlation between the effect of Nb on creep rupture strength and that on high-temperature tensile strength.

High-temperature deformation-resistance depended only upon the amount of Nb dissolved in matrix.

I. 緒 言

オーステナイト不銹鋼の耐蝕性、溶接性を改良するため、Ti, Nbなどを添加した材料についての研究はすでに行なわれており、AISI規格にも採用されているが、

Table 1. Chemical composition.

(a) Main components

Group	C (%)	Ni (%)	Cr (%)	Mn (%)	Si (%)
A ₁	0.029	12.31	18.64	1.30	0.49
A ₂	0.029	12.31	18.54	1.39	0.64
B ₁	0.058	12.78	18.74	1.34	0.56
B ₂	0.058	12.64	18.33	1.30	0.65
C ₁	0.126	12.35	18.64	1.43	0.55
C ₂	0.126	12.19	18.54	1.32	0.86

(b) Nb content

Group	A ₁			A ₂			B ₁			B ₂			C ₁			C ₂			
	No.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
Nb (%)		0	0.17	0.27	0.29	0.32	0.44	0	0.39	0.41	0.55	0.72	0.90	0	0.66	0.94	1.28	1.38	1.80
Nb/C		0	5.9	9.3	10.0	11.0	15.2	0	6.7	7.1	9.5	12.4	15.5	0	5.2	7.5	10.0	11.0	14.3

これらの元素の高温特性におよぼす影響は充分知られていない。本実験ではまず Nb の影響を調べるため、18 Cr-12 Ni オーステナイト鋼に Nb と C を種々の比率で加えた試料を溶製し、その時効硬度、顕微鏡組織、電解分離と X線回折による析出物の決定、高温変形抵抗、高温衝撃値、高温引張強度、クリープ・ラプチャー強度に関する実験を行なった。

II. 試 料

試料は C 量を 0.03, 0.06, 0.12 の 3 段階にし、これに対し、Nb を Nb/C で 0, 5, 8, 10, 12, 15 になるように添加した。試料の分析成分を Table 1 に示す。試料は 200 kg 高周波溶解炉で溶製し 103×103×670 mm

* 昭和 34 年 4 月 本会講演会にて発表 ** 金属材料技術研究所 *** 大平金属工業株式会社

の鋼塊に鑄造し、85×85 角に鍛造し、底取り後 22 mm φ の丸棒に熱間圧延した。各試料は 1100°C × 1 h の溶体化処理を行なった。

III. 実験結果および考察

a) 時効硬度

時効は上記溶体化処理後 600°C, 650°C, 700°C, 750°C の温度で、また特に 1200°C × 1 h 溶体化処理をした試料については 650°C でおのおの 1000 h まで行なつた。一般に時効による硬度上昇はきわめて小さい。A B グループの差はほとんどないが、C 量の高い C グループでは A, B グループより全体に高い硬度を示す。Nb 添加により、Nb を含まない試料より硬度は増加するが Nb 量による硬度変化はほとんどない。Fig. 1 に試料 No. 7, No. 8 の時効曲線を示す。Nb を含まない試料 No. 7 の硬度はほとんど変化しない。したがって硬度上昇は NbC の析出によるものであり、Cr 炭化物の影響はない。

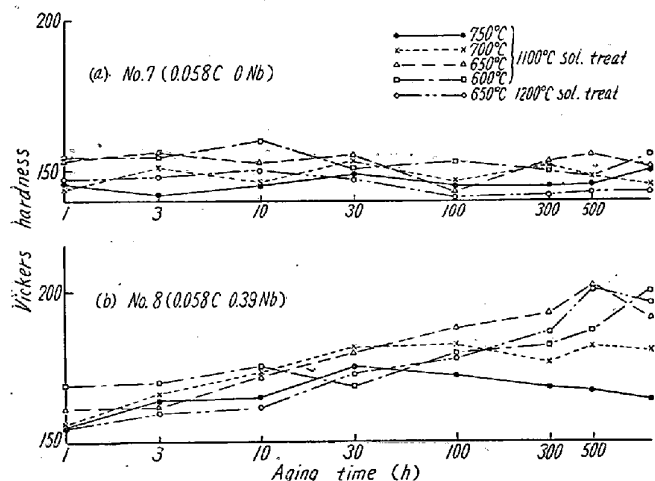


Fig. 1. Aging hardness of No. 7 and No. 8 specimens.

A グループでは時効温度 750°C では 30 h, 700°C では 100 h, 650°C では 300 h 付近で硬度は最大となるが 600°C では 1000 h まで硬度は上昇している。B, C グループではその代表的時効曲線を Fig. 1 (b) に示す

が時効温度 750°C, 700°C では A グループの場合と同様におのおの 30 h, 100 h で硬度は最大となる。650°C では約 500 h で硬度は最大となり 1000 h ではやや下降している。600°C では 1000 h まで硬度上昇を続ける。また、600°C では 650°C より硬度の上昇開始時間が遅いが、最大硬度は 500 h では大差なくさらに長時間では 600°C の方が高い。一般的に各グループとも、時効温度の低いほど、時効曲線の山は高く、長時間側にずれている。溶体化処理を 1200°C × 1 h 行なつた場合 Nb の固溶がより完全なため、時効硬度は 1100°C の場合より全体に低い。500 h 以上では大差ない。

b) 顕微鏡組織

試料は蔭酸で電解腐蝕をして検鏡した。NbC は 1100°C × 1 h の溶体化処理では地に完全に固溶せず、粒内に微細に分散している。1200°C × 1 h では残存 NbC はかなり減少するが完全には固溶せず結晶粒はいちじるしく粗大になる。100 h 時効後の組織は粒内の NbC のほかに粒界に大きな粒状に時には網目状に Cr₂₃C₆ の析出物が観察される。Photo. 1 (a) (b) (c) (d) の比較によつて分るように、Cr₂₃C₆ は時効温度の低いほど、C 量の高いほど、Nb 量の低いほど多い。ただし時効温度 600°C と 650°C では大差なく 650°C の方がやや多い。また時効温度の低いほど、Cr₂₃C₆ は粒界に析出する傾向が強くなり、その網目状組織の厚みが薄い。結晶粒は Nb, C の増加とともに微細になるが C グループの場合は、Photo. 1 (d) に示すごとく、A, B グループに比べきわめて微細であるが、Nb 量による結晶粒の大きさの差は少ない。500 h の時効後は NbC 量は増加しているが Cr₂₃C₆ 量は 100 h の場合と大差なく、他の現象についても同様のことがいえる。溶体化処理温度による 100 h および 500 h 時効後の組織の相違を観察した結果、1100°C で溶体化処理を行なつた場合の方が NbC, Cr₂₃C₆ ともに多い。しかし Nb 量の多い試料では Cr₂₃C₆ 量は同じ位である。これは Karl Bungardt, Gustav Lennartz¹⁾ の実験によると溶体化処理を 1100°C で行なつた場合、時効による Cr₂₃C₆ の析出量が最大であり、一方溶体化処理温度の上昇に伴う Nb のより完全な固溶のため

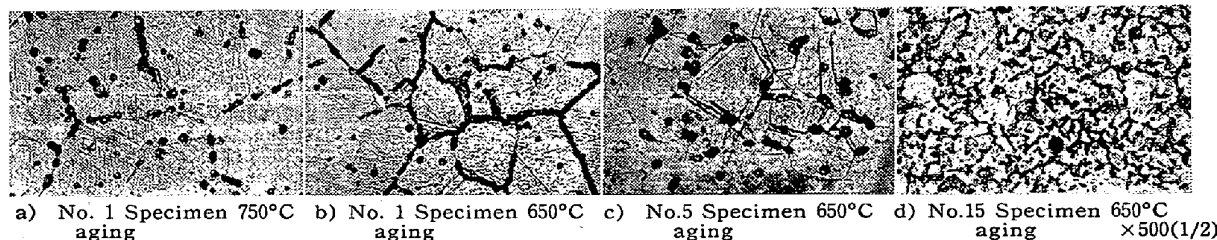


Photo. 1 Microstructure of specimens aged for 100 h at different temperatures after solution-treatment for 1 h at 1100°C.

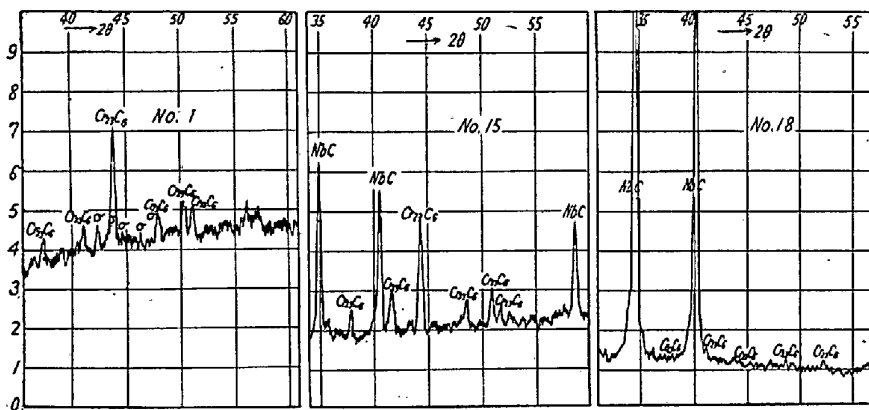


Photo. 2. X ray diffraction lines of No. 1, No. 15 and No. 18 specimens aged for 500 h at 650°C after solution-treatment for 1 h at 1100°C.

Cr₂₃C₆ の析出が容易になりその影響が打ち消し合っているためと思われる。650°C に 500 h 保持後、数種の試料について 10% HCl アルコール溶液中で電解分離後、Geiger flex で X 線回折した結果 Cr₂₃C₆ と NbC の回折線が得られた。試料 No. 1, No. 15, No. 17 の回折線を Photo. 2 に示す。No. 1 については Cr₂₃C₆ の線が強く、その他にあまり明瞭ではないが σ 相に相当する回折線が存在する。他の Nb を含む試料については σ 相の回折線は存在しない。あるいはきわめて微量存在していることも考えられるが判定可能の回折線としては認められない。C グループの試料 No. 15, No. 18 について比較した結果 No. 15 については Cr₂₃C₆ は明瞭であるが、Nb 量の多い No. 18 は NbC の線がきわめて強く Cr₂₃C₆ の線はきわめて弱い。したがって Nb の多い試料ほど Cr₂₃C₆ が少ないことが実証される。なお電解液の分析によつて逆算した残渣中の Fe, Cr% は、1 例をあげると No. 1 が Fe 40.2%, Cr 59.8%, No. 3 が Fe 36.7%, Cr 59.2% と Nb 量の多い試料の方が残渣中の Fe% は減少している。したがって X 線回折の結果と考え合せて、Nb を含有すると σ 相が出にくくなるのではないかとと思われる。試料 No. 1, No. 15 について 650°C, 1000 h 時効後、同様に電解分離し残渣を X 線回折した結果、回折線は 500 h の場合と同様であった。

c) 高温変形抵抗

高温変形抵抗は 1000°C および 1200°C で当所で試作した鍛造性試験機を用い、10 mm φ × 10 mm の試験片を試験温度に 15 mm 保持後 5.38 kg m のエネルギーを与え、その変形量から

$$Kf = E/V \ln h_0/h$$

によつて求めた。V: 体積, E: エネルギー, h₀: 変形

前の高さ, h: 変形後の高さである。その結果を Fig. 2 に示す。両試験温度において A, B グループの差はあまり認められないが炭素量の高い C グループの変形抵抗は前者にくらべ大きい。1200°C においては B, C グループは Nb% とともに増大する傾向が見られるが A グループでは Nb による影響はほとんどない。1000°C では逆に A グループは Nb 量とともに増加する傾向を示すが、B, C グループは Nb による影響はほとんどないようである。これは 1200°C では固溶が比較的容易であるが、1000°C では一

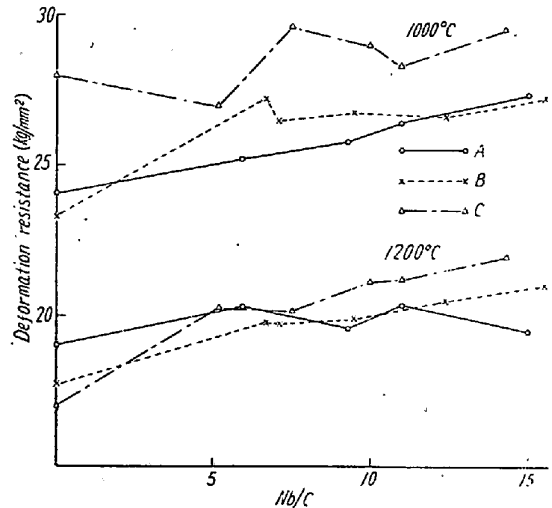


Fig. 2. Relation between high-temperature deformation-resistance and Nb/C.

定量以上に Nb が固溶しないためであろう。したがって高温変形抵抗は固溶 Nb 量にのみ依存している。

d) 高温衝撃

衝撃試験は常温および 300~1100°C の範囲内で 100°C おきの各温度で 20mm 保持後行なつた。衝撃値は各グループとも Nb 量に伴つて減少するが、C 量の高いほどその傾向は大きい。Fig. 3 に B グループの試料について温度による衝撃値の変化を示すが、300°C で最高値をとり、その増加の割合は低 C 量のものほど大きい。また 800°C 付近より衝撃値は急速に低下するが、Nb 量の多い試料では 600°C 付近に極小値が現われる。Photo. 3 に各試料の各温度での衝撃試験片の破壊状態を示す。常温では各試験片とも脆性を示すが、A グループでは 300°C 以上の温度で脆性の減少を示す。B グループでは脆性の減少を示す温度は Nb 量の増加とともに高温側に移るが、C 量の高いグループでは 1100°C までの全試験温度範囲にわたつてほとんど脆性を示す。し

たがっているC量までは脆性はNb量とともに増加するが、C量がそれ以上に増加した場合はCの影響が強く、Nbによる差は現われない。

e) 高温引張強度

試験は高温衝撃と同じ温度条件で5mm/mnの引張速度で行なつた。時効硬度と同様に各グループともNb量による変化

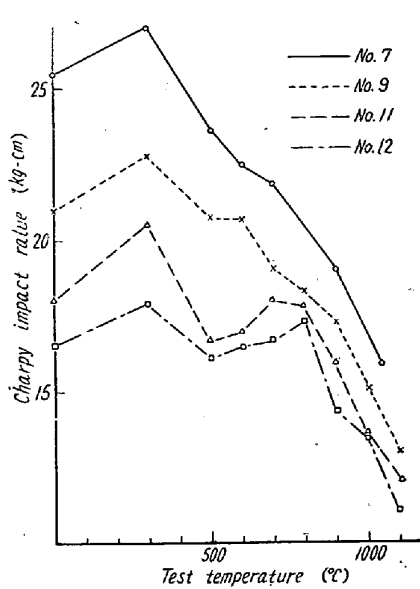


Fig. 3. Effect of Nb on hot Charpy impact value.

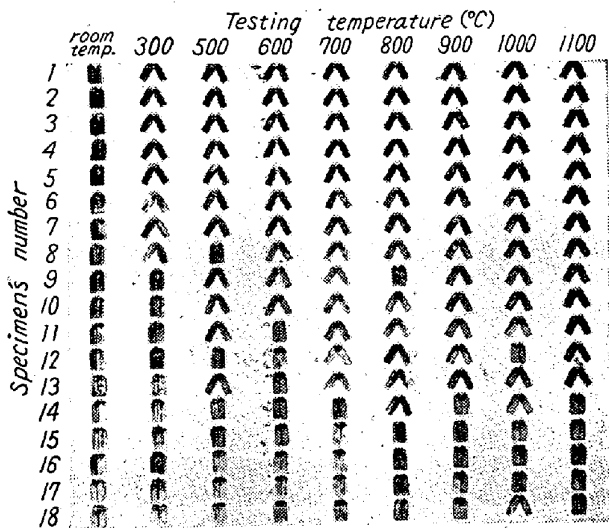


Photo. 3 Fracture of impact test specimens.

はほとんど認められないが、概してC量の高いグループは各温度で低C量グループより引張強度は大である。後述するクリープ・ラプチャー試験との比較のために、700°Cでの引張強度と伸びをFig. 4に示す。700°Cでの引張強度はB、CグループはAグループより高い値を示すが、B、Cグループの差はきわめて少ない。この傾向は700°Cでのクリープ・ラプチャー試験の場合と同様である。

高温伸びはバラツキが多く、大体の傾向として各グループでNb量による差は認め難く、またC量によるグループ間の差もあまり存在しない。

d) クリープ・ラプチャー強度

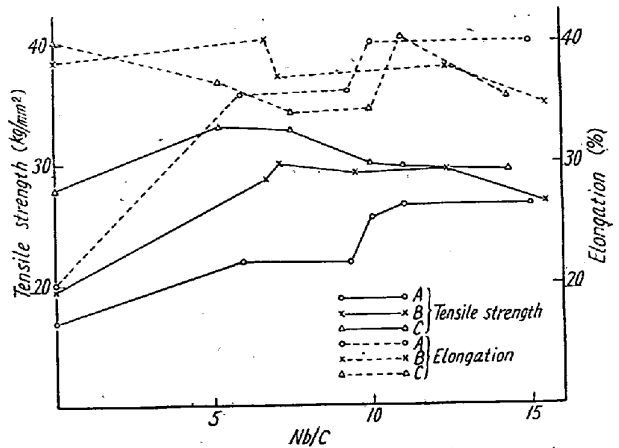


Fig. 4. Relation between Nb/C and hot tensile strength and elongation.

クリープ・ラプチャー試験は最大荷重1.5t 楯楯比1:10のラプチャー試験機を用い、650°Cで20, 18, 16 kg/mm², 700°Cで14, 12, 10 kg/mm²の三段階の応力で行なつた。試験は直径6mm 平行部30mmのものを使用した。各試験温度において、破断時間はNb量とともに増加するが、Nb/C 10~12付近から先はその傾向は減少してあまり変化はない。すなわちNbCを形成する場合Nb/Cの理論値は約7.5であるが、nitride, oxideなどの形成のためのずれと考えられる。650°C, 20, 18 kg/mm²におけるラプチャー時間をFig. 5に示す。AグループはB、Cグループにくらべ破断時間は

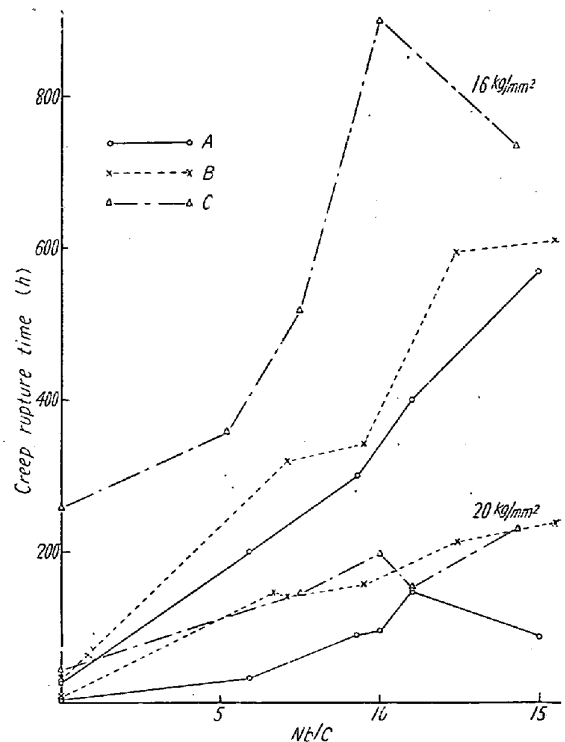


Fig. 5. Relation between creep-rupture time at 650°C and Nb/C.

短い。B, C グループは 20, 18 kg/mm² の応力, すなわち比較的短時間破断の場合はほとんど差が認められないが, 応力 16 kg/mm² の場合, すなわち破断時間が長時間の場合は時効曲線からも分るように Nb C の析出が有効に働いて, 破断強度を増加するため B, C グループの差が大きくなると考えられる。700°C, 14, 12 kg/mm² における, ラプチャー時間を Fig. 6 に示す。各

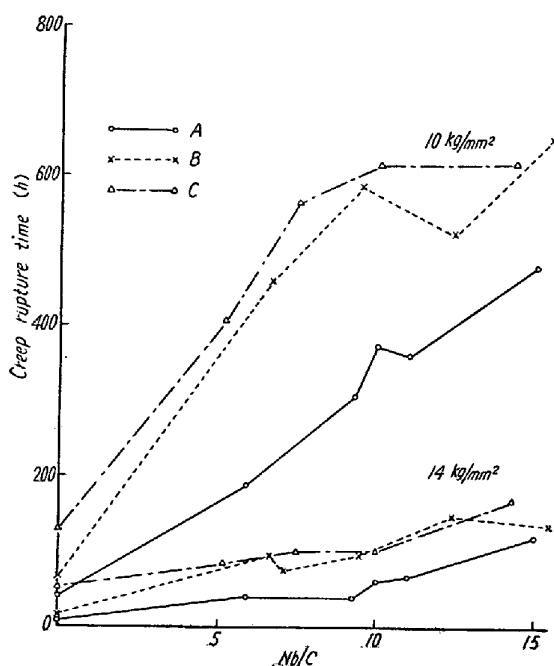


Fig. 6. Relation between creep rupture time at 700°C and Nb/C.

応力で A グループは B, C グループにくらべ低い, B, C グループの差はほとんど認められない。700°C では時効曲線から分るように硬度上昇も少なく, 100 h 付近で時効硬度は最大となり, それ以後では過時効になるので析出を有効に利用できないためと思われる。したがってこの系の合金に Nb を添加しても試験温度が 700°C 以上ではその析出効果はあまり期待できない。Nb 量一定の場合の C の影響は Nb がきわめて少量の場合は C 量の増加によつてラプチャー強度は増加するが, Nb 量がある値以上では, ある C 量で最大のラプチャー強度を示すようである。Fig. 7 に 750°C, 14, 12 kg/mm² での破断試験片の伸びを示す。A, B グループは 650°C, 700°C と同, また応力によらずに, Nb/C 約 7~9 で極小値を示すが, C グループでは逆にその付近で極大値を示す。前者は Nb 添加による粒内変形の低下と結晶粒の微細化による複合された影響によるものと思われる。後者は全体に Nb 量が多く結晶粒がいちじりしく微細であり, また Nb 量による結晶粒度の差があまりないためと思われる。

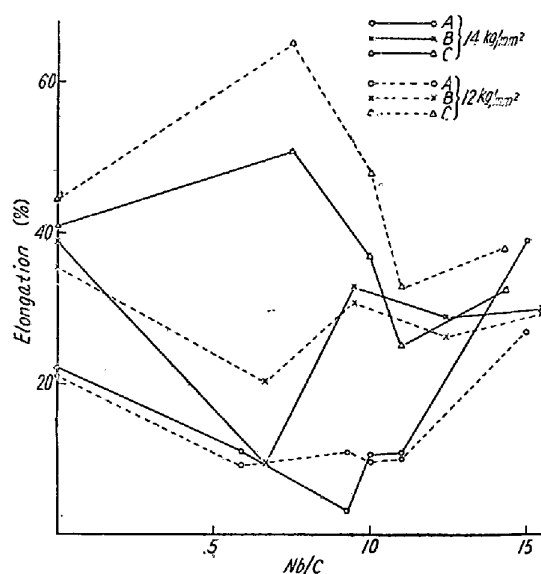


Fig. 7. Relation between elongation of creep ruptured specimen at 700°C and Nb/C.

破断した試験片の縦断面の顕微鏡組織を観察した結果破断は粒界を通つて起り, Nb を含まない試料 7 は引張方向にいちじりしい伸びを示している。したがって Nb C は粒内迂りを妨げていることが分る。なお Nb 量の多い試料は Nb C が凝固時に集まるため, 圧延方向では細粒と粗粒が層状をなしている。

以上の結果を前述した高温引張試験の結果と比較した場合, 高温引張強度からクリープ・ラプチャー強度を推測することはきわめて危険なことがわかる。すなわち短時間試験ほど, したがって変形速度の速いほど強度差は現われにくい。まして析出を利用してクリープ強度の増加を得るような試料については一層注意しなくてはならない。

IV. 結 言

- 1) 時効曲線の山は時効温度の低いほど高く, その位置は長時間側にずれる。
- 2) 析出物は Nb C と C₂₃C₆ であり, C₂₃C₆ 量は 650°C を最大として高温ほど少ない。また Nb 量の多いほど少ない。650°C, 500 h 時効後 Nb を含む試料には σ 相は確認できない。
- 3) 高温変強抵抗は固溶 Nb 量にのみ依存している。
- 4) 高温衝撃値は Nb 量とともに低下するが C 量の多いほどその傾向は大きい。
- 5) 高温引張試験の結果この程度の Nb 量では Nb による差はほとんど存在しない。
- 6) ラプチャー時間は Nb 量とともに増加するが Nb/C が 10~12 付近以上では Nb の影響は減少する。ラ

プチャー時間におよぼす析出物の影響は 650°C では長時間側で顕著であるが、試験温度 700°C 以上ではその効果はあまり期待できない。(昭和 34 年 6 月寄稿)

文 献

1) Karl Bungardt und Gustav Lennartz:

Archiv für das Eisenhüttenwesen, 29,
(1958) 6, 359

2) J. F. Brown, W. D. Clark, and A. Parker:
Metallurgia, 57, 337, 215

3) T. V. Simpkinson: Metallurgia, 47, 279, 18

第 2 回 鉄 の 記 念 日 の 行 事

12月1日、第2回「鉄の記念日」当日を期し、日本鉄鋼連盟、日本鉄鋼協会その他鉄鋼関係諸団体では共同してつぎの諸行事を行うこととなつた。

1. 記念式典 12月1日(火)午前9時半~11時、東京日本橋高島屋8階ホールにおいて。
2. 鉄と生活展 12月1日~12月6日、東京日本橋高島屋8階大ホールにおいて開催、鉄鋼業の巨大さ、鉄の優位性、わが鉄鋼業の躍進、近代化された設備、優秀な新製品などにつき、各種の実物模型、見本、写真、グラフパネルなどにより構成展示する。
3. 講演と映画の会 12月1日、2日、4日東京および大阪において開催の予定
4. 写真コンクール 「生活とつながる鉄」を主題として一般から懸賞募集した写真の公開展示、機関誌上での発表