

(76) 12% Cr 鋼中の炭化物におよぼす Ti および Nb の影響

(12% Cr 耐熱鋼の炭化物について—I)

東京大学, 工学部

工 藤田利夫・工修 谷野 満

工 佐野信雄・工〇増本誠二

Effect of Ti and Nb on the Behavior of Carbides in 12% Cr Steel.

(On Carbide in 12% chromium heat resisting steels—I)

Toshio Fujita, Mituru Tanino,

Nobuo Sano, Seiji Masumoto.

I. 緒 言

12% Cr 耐熱鋼の高温強度は、その炭化物に負う所が非常に大きい。著者らは、12% Cr 鋼に各種の炭化物生成元素 Ti, Nbなどを単独に添加した試料について、電解分離法により炭化物を分離採取してX線解析、化学分析を行うとともに、硬度、組織、電子顕微鏡組織などと比較検討した。本報は、12% Cr 鋼におよぼす Ti と Nb の影響について述べる。

II. 試 料

本実験に使用した試料の化学組成は、Table 1の通りである。各試料は、1,150°C×30分の溶体化処理後、油

中に焼入れ、450~700°Cに1, 10, 100, 1,000時間焼戻して実験に供した。なお、電解分離は堅型電解槽を使用し、電解液は1N HCl、電解密度は30mA/cm²、電解時間は45時間とした。

12% Cr 鋼におよぼす Ti および Nb は、大体同じ作用をするので、以下一括してこれを述べる。

III. 実 験 結 果

(1) X線解析

前記のごとく焼戻した試料の炭化物を解析した結果、Table 2を得た。Ti および Nb の炭化物は、TiC, NbC だけで、クロム鋼に見られるM₃C→M₇C₃→M₂₃C₆の変態の他に、MC型炭化物 TiC, NbC が析出する。本実験においては、450°C×1時間の焼戻しにMC型炭化物が現われたが、これは焼入温度1,150°Cが低く過ぎたためだと考えられる。したがって、Ti と Nb を含む12% Cr 鋼の溶体化温度は、さらに高温でなければならぬことがわかる。1,250°Cから焼入れた試料には、MC型炭化物は存在しない。

12% Cr 鋼では、低クロム鋼に比してM₃C→M₇C₃の変態が早く進み M₇C₃型炭化物は550°C×1時間の焼戻しに現われる。一方M₃C型炭化物の消失も早い。M₂₃C₆型炭化物は700°C×1時間以上の焼戻しで現われるが、M₇C₃型炭化物の消失は650°C×1,000時間付近であり、M₇C₃型炭化物とM₂₃C₆型炭化物は相当広

Table 1. Chemical composition of specimens.

Steels	C (%)	Si (%)	Mn (%)	P (%)	S (%)	Ni (%)	Cr (%)	Ti (%)	Nb (%)
12%Cr Steel.	0.17	0.30	0.50	—	—	—	13.50	—	—
12%Cr-Ti Steel.	0.20	0.44	0.53	0.005	0.018	0.08	11.85	0.35	—
12%Cr-Nb Steel.	0.18	0.44	0.52	0.012	0.012	0.19	11.55	—	0.42

Table 2. X-ray analysis of extracted carbides.

Steels.	12% Cr Steel.			12%Cr-Ti Steel.				12%Cr-Nb Steel.			
	M ₃ C	M ₇ C ₃	M ₂₃ C ₆	M ₃ C	M ₇ C ₃	M ₂₃ C ₆	MC	M ₃ C	M ₇ C ₃	M ₂₃ C ₆	MC
450×1	○			○			○	○			○
500×1	○			○			○	○			○
550×1	○	○		○			○	○	⊙		○
600×1		○		⊙			○	⊙	○		○
650×1		○		○			○	○	○		○
700×1		○		○			○	○	○		○
550×10		○	⊙	○		○	○	○	○		○
650×10		○	○	○		○	○	○	○		○
550×100		○	○	○		○	○	○	○		○
650×100		○	○	○		○	○	○	○		○
550×1,000		○	○	○	⊙	○	○	○	○		○
650×1,000		⊙	○	○		○	○	○	○		○

⊙; weak.

い範囲にわたって共存する。本実験に使用した 12% Cr 鋼の平衡相は $\alpha + Cr_{23}C_6$ であるので、長時間焼戻せば炭化物は $M_{23}C_6$ 型のみとなる。

12% Cr-Ti 鋼, 12% Cr-Nb 鋼には、焼入れ時にすでに MC 型炭化物が存在していたことはすでに述べたが、 $M_3C \rightarrow M_7C_3$ の変態と同時に、MC 型炭化物が若干増加する。溶体化処理が完全であれば、MC 型炭化物はこの辺で析出するものと思われる。MC 型炭化物の成長のために、 M_7C_3 型炭化物の成長は顕著でなく、 $M_{23}C_6$ 型炭化物の生成にともない、12% Cr 鋼の場合よりも早く消失する。

なお、12% Cr-Ti 鋼では、これらの他に TiN (Y-phase) の存在も認められた (Fig.1)。

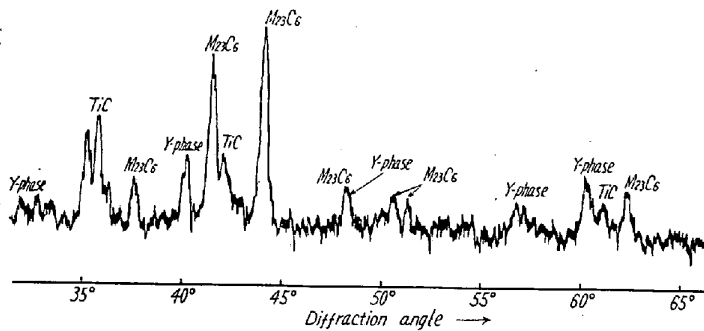


Fig. 1. X-ray diffraction chart of the extracted carbides 12% Cr-Ti steel, tempered at 700°C for 1h.

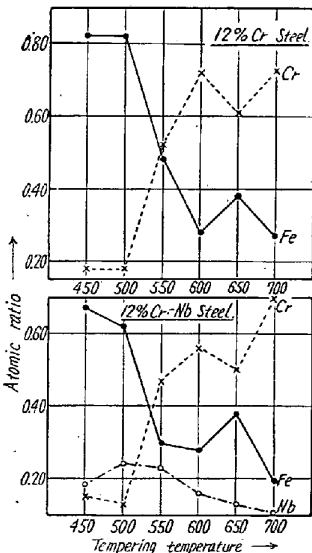


Fig. 2. Effects of temperature on the composition changes of extracted carbides. (Tempering time, 1h).

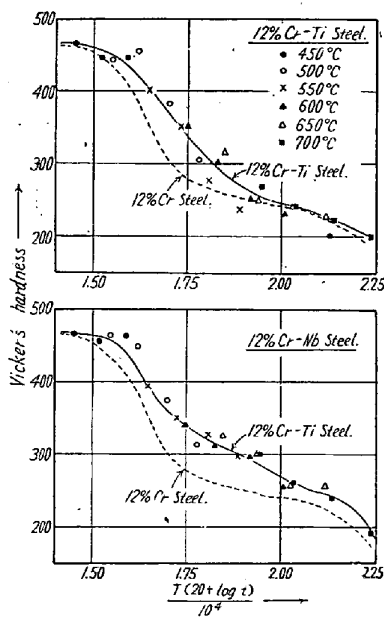


Fig. 3. Hardness changes on tempering.

分析結果を重量百分率で比較することには余り意味がないと考えられるので、450~700°C 各 1 時間の焼戻しによる成分変化を原子数の比で表わしたのが、Fig. 2 である。

$M_3C \rightarrow M_7C_3$ 変態にとまなう Cr の増加, Fe の減少 $M_7C_3 \rightarrow M_{23}C_6$ 変態にとまなう Cr の増加, および MC の析出にとまなう M の増加などが明らかとなり, Table 2 の X 線解析結果とよく一致している。

(3) 硬度

Fig. 3 は焼戻しによる硬度の変化を、Larson-miller のパラメーター上にとつたものである。12% Cr-Ti 鋼 12% Cr-Nb 鋼とも、2 次硬化現象はあまり顕著でないが 12% Cr 鋼に較べて、硬度はいずれも高くなっている。

とくに、12% Cr-Nb 鋼では硬度の増加がいちじるしく、大きいところでは、ピッカース硬度で 70 位高くなっている。

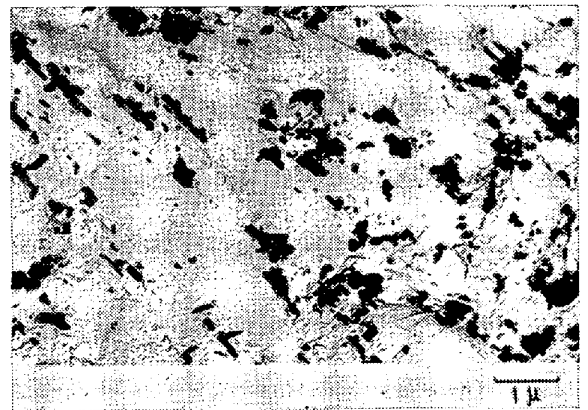


Photo. 1. Extraction micrograph of the carbides in 12% Cr-Ti steel. Tempered at 700°C for 1h. Carbon extraction replica shadowed with Au.

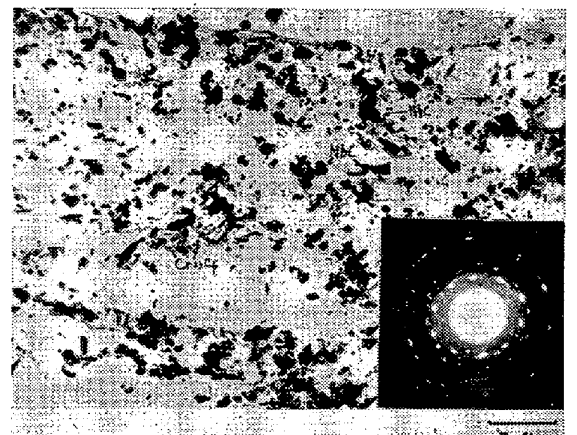


Photo. 2. Extraction micrograph of the carbides in 12% Cr-Nb steel. The diffraction pattern shows a mixed state of $M_{23}C_6$ and $[NbC]$. Tempered at 700°C for 1h. Carbon extraction replica.

(2) 化学分析

酸による炭化物の混入, 非金属介在物の混入等のため

(4) 電子顕微鏡

なお、エキストラクション・レプリカ電子線回折法による解析結果も、X線解析の結果とよく一致した。Photo. 1 ならびに Photo. 2 は、それぞれ 12%Cr-Ti 鋼および 12% Cr-Nb 鋼の焼入焼戻し試料から得たエキストラクション・レプリカ写真の例である。

IV. 結 語

(1) 12% Cr-Ti 鋼および 12% Cr-Nb 鋼について、焼戻しにともなう炭化物の挙動を観察するために、電解分離法により炭化物を分離採取し、X線解析、化学分析の他、硬度、組織、電子顕微鏡組織等の一連の実験を行った。

(2) 12% Cr-Ti 鋼では、 $M_3C \rightarrow M_7C_3 \rightarrow M_{23}C_6$ 変態の他に、TiC, TiN(Y-phase) が認められた。

(3) 12% Cr-Nb 鋼では、 $M_3C \rightarrow M_7C_3 \rightarrow M_{23}C_6$ 変態の他に、NbC の存在が認められた。

(4) この鋼では、1, 150°C×30 分の溶体化処理は不十分であつて、TiC および NbC の炭化物は、完全には基地に溶け込んでいない。

(5) Ti および Nb の添加によつて、 $M_3C \rightarrow M_7C_3$ の変態時期は変わらないが、 M_7C_3 は 12% Cr 鋼ほど顕著には出ない。

(6) Ti および Nb の添加によつて、12% Cr 鋼よりも硬度は高くなるが、12% Cr-Nb 鋼では、とくにこれがいちじるしい。

(77) 20% Cr-Fe 合金の窒素吸収におよぼす Mn 量の影響

(耐熱材料における合金元素としての窒素の作用について—Ⅸ)

東京工業大学 工博 岡 本 正 三
東京都立大学 工〇官 川 大 海

Effect of Mn Content on Nitrogen Absorption of 20% Cr-Fe Alloys.

(On the function of nitrogen as an alloying element in heat-resisting materials.—Ⅸ)

Masazō Okamoto, Omi Miyagawa.

I. 緒 言

Cr を多量に含む鋼に対する合金元素としてのNの効果には注目すべきものがあるので、著者らはこれらの鋼をN雰囲気中で加熱し鋼の表面から多量のNを吸収させこれによつてその材質を改良せんとする研究を行なつて

いるが、すでに報告したように単純な高 Cr-Fe 合金ではN吸収によつてできたオーステナイト相は焼戻によつて比較的容易に分解してしまうため、今回は 20% Cr-Fe 合金に対してオーステナイトの安定化元素として Ni より安価でしかも Ni のごとくN吸収を阻げない Mn を最大 10% まで加え、これをきわめて純粋なN雰囲気中で加熱してNを吸収させ、合金がさらにオーステナイト化する状況、生成されたオーステナイトの熱処理挙動、クリープ特性に対するN吸収の効果などを素材の Mn 量との関係において検討した。

II. 試料および実験法

原料金属としていずれも高純度の電解 Fe, 電解 Mn および英国製テルミット Cr を用い、Cr 20% で Mn を 0%, 2%, 4%, 6%, 8% および 10% とした 6 種の合金をアルミナ坩堝中でタンマン炉によつて急速熔解し、6×5×100mm のシエル型に鑄込んで試料とした。各試料の記号をそれぞれ 0M, 2M, 4M, 6M, 8M および 10M とする。これら鑄造試料は 1000°C で断面減少率 17% の圧延を行い、1150°C に 1/2 h 真空中で加熱後炉冷して以下の実験に供した。N吸収処理はきわめて純粋なN雰囲気中で 1250°C で 4 h 行い、処理後の試料について検鏡、熱膨脹測定、硬度測定などによつて生成オーステナイト相を組織的に調べた。またクリープ特性を調べるためには曲げクリープ試験を行なつたが、それには断面 3×5mm, 長さ約 85mm の試片を 700°C に保つた炉中のスパン 70mm の支点間に水平に支え、そのまま 20mn 保持し、まず初荷重 1kg をスパンの中央に吊り 15mn 経過後所定の総荷重になるごとく荷重を加え、撓みと時間の関係を求めた。

III. 実 験 結 果

1. N吸収による顕微鏡組織の変化

Photo. 1 はN吸収前(左)およびN吸収後(右)の 0M, 2M, 6M および 10M の顕微鏡組織で、N 吸収前 0M はほとんどフェライト単相であるが、Mn 量の増加とともにフェライト粒界にもオーステナイトであつた部分(炉冷によつてほとんどそのまま残る)が次第に増加する。しかしながら Mn が 10% 添加されてもこのオーステナイト量は 20% 程度にすぎない。これらの試料を 1250°C で 4 h N を吸収させ炉冷して検鏡すると、いずれの試料もN吸収によつて周辺部はもとオーステナイト単相であつたことを示す組織となるが、2M~10M ではこの「単一オーステナイト相」は炉冷によつてもほとんどそのまま残る。これに対し 0M では写真のごとく炉冷によつて大部分分解し、しかもその分解様式に 2 種以