

生ずるのにいずれも 300~500 h を要した。ただ 4M のみは初期の撓み量は 6M~10M よりかえつてやや少いにもかかわらず 100 h 以内で脆性破断を起した。

#### IV. 結 言

以上の結果を要約すると次のごとくなる。

(1) 20% Cr-Fe 合金をN雰囲気中で 1250°C に 4 h 加熱したときのN吸収量は Mn 量が 8% 程度以下では Mn 量の増すほど増加するが、Mn 10% の合金ではかえつてわずかに減少する。またN吸収によつて試料表面にはオーステナイト層ができるが、その深さは Mn 量の増すにつれて次第に増加する。

(2) N吸収によつて生じたオーステナイトは Mn を含まぬ合金では炉冷によつて大部分分解するが、Mn が 2% 程度以上含まれるとほとんどオーステナイトのまま残る。また Mn 量が 2% 程度では 700°C 付近の焼戻によつて残留オーステナイトは比較的容易に分解するがこれ以上 Mn 量がふえるとこの分解はほとんどみられなくなる。

(3) N吸収試料を水冷すると Mn を含まぬ合金ではオーステナイト層はかなりマルテンサイト化し、その量は表面から内部へ入るにつれて増加する。Mn 量が 2% 程度にふえるとこのマルテンサイト化の傾向ははるかに少くなり、さらにこれ以上の Mn 量になると「単一オーステナイト層」は水冷によつてほとんどそのまま残留する。

(4) 水冷された「単一オーステナイト層」に残留するオーステナイトのサブゼロ処理に対する感受性は Mn 量が 2% 程度以下ではかなり大きい、Mn がこれ以上添加されるときわめて小となる。また Mn 0~2% の合金では水冷後常温放置による残留オーステナイトの安定化現象はほとんどみられなかつた。

(5) N吸収後の水冷試料について 700°C、荷重 9 kg の曲げクリープ試験を行なつた結果、Mn 量が 0~2% の合金ではクリープ特性に対するN吸収の効果はあまりないが、Mn 量が 6~10% の場合は N 吸収によつてクリープ特性が顕著に改善される。ただし Mn を 4% 添加した合金ではN吸収によつて脆性破断を起しやすくなる。

## (78) 321 型不銹鋼のクリープ試験前後における炭化物の変化について

(高温用鋼管材としての AISI 321 型不銹鋼に関する研究—Ⅲ)

神戸製鋼所, 神戸研究部

工 平野 坦・工 山本 俊二

○吉田 清・播磨 端

### Change of Carbide of AISI 321 Type Stainless Steel before and after Creep Rupture Test.

(Study on AISI 321 type stainless steel for steel tube used at elevated temperature—Ⅱ)

Hiroshi Hirano, Shunji Yamamoto,

Kiyoshi Yoshida, Hajime Harima.

#### I. 緒 言

前報<sup>1)</sup>において 321 型不銹鋼は試験前の熱処理による TiC のオーステナイト中への溶解または析出がクリープ・ラプチャー強度に対していちじるしい影響を与えることについて述べた。かかる現象は 321 型不銹鋼についてのみ見られる独自のものではなく 316 型, 347 型不銹鋼中においても各鋼種固有の炭化物生成元素の特性に応じて特徴ある変化を示すことについても筆者らは確認している。本報においては前報<sup>1)</sup>における各供試材のクリープ試験前後における炭化物変化を電子顕微鏡, X線分析等により調査し, 321 型不銹鋼のクリープ特性と炭化物との関係を解明するための手懸りをうることを目的とせるものである。

#### II. 実験方法

Table 1 記載の供試材のうち, 真空中熔解材のクリープ・ラプチャー試験前後における TiC の変化を求めた後クリープ・ラプチャー試験前後における析出物の変化を制限視野電子回折, 高分解能電子回折, X線分析等により研究した。また炭化物の析出形態についても観察した。電子顕微鏡の試料作製法としては炭素蒸着レプリカ法によつた。また X線分析は diffract meter を使用し, 試料としては (1+1) HCl にて分解抽出した残渣を使用した。上記試料の調整過程において使用した 10% 塩酸

Table 1. Chemical composition of testing materials.

Mark	C	Si	Mn	P	S	Cu	Ni	Cr	Ti	ΣO <sub>2</sub>	N	Reference
E1A	0.10	0.82	1.75	0.009	0.011	0.03	12.89	17.61	0.32	0.011	0.0120	Conventional melting
V1A	0.069	0.65	1.98	0.009	0.009	0.02	12.73	16.72	0.58	0.0014	0.0028	Vacuum melting

アルコール溶液または (1+1) HCl に対し TiC は安定であり、またクロム炭化物も定性的な変化はないと考えて実験を行なった。

### III. クリープ試験前後における TiC の変化

Table 1 記載の真空熔解材 V1A のクリープ・ラプチャー試験前後における TiC の変化について分析を行なった結果 1300°C/12h→水冷、材にはクリープ試験期間中に最もいちじるしい TiC の析出が認められ、1300°C より焼入後さらに 800°C で保持した供試材は試験前後の TiC 変化はほとんど認められなかつた。すなわち試験前に TiC はほとんど析出を完了しているものと思われる。1300°C より焼入、クリープ試験中に TiC の析出が多く認められる場合に破断時間が長く、また試験前に TiC の析出をほとんど完了していても Ti などの析出元素を含まない 304 型不銹鋼に比較するとクリープ・ラプチャー強度がいちじるしく強いことはともに注目に値する。

TiC は Ehrlich の報告が示すように、TiC/C 比が 1/1~1/0.3 の範囲にわたっているので 321 型不銹鋼中に現われる TiC についてこの点についてもさらに検討を加えた。

### IV. 電子回折および Diffract Meter による

#### クリープ試験前後の炭化物変化について

321 型不銹鋼のクリープ試験前後における炭化物変化を研究するに際し、電子回折または diffract meter の使用が考えられる。前者は個々の炭化物の析出状況を観

察し、かつ制限視野電子回折により析出物の判定が可能であり、また高分解能電子回折により全視野における析出物の大勢を知ることができるが格子常数の測定精度の点では X 線回折におよばず目的に応じて両者を併用し、あるいは分析結果を参照することなどが必要である。制限視野電子回折または組織の観察には電子顕微鏡は独自の特徴を発揮しうるが、格子常数、回折リングの強度の近似したものの識別は困難である。相対誤差計算の結果本研究における電子回折では ±2% 程度の誤差は免れないので、TiC と TiN のごときものの判別は誤差範囲にあり不可能であるので高分解能電子回折結果の判定に対しては diffract meter による X 線分析結果をも参照した。X 線分析の場合の誤差の主たる原因は調整の問題であり、格子定数に換算して小数点 2 位までは正確な値がえられると考えてよい。Table 2 に高分解能電子回折結果を一覧表として示した。Table 2 の結果より Ti/C 比の高い V1A では 1300°C より焼入材でも一部 TiC の残留が認められその他の処理材でもいずれも試験前に TiC の析出が認められる。

Table 2 中の TiC には見掛け上 TiN と近似したものが多数認められたが前述せるとき誤差を考慮し X 線分析との結果より判定せるものである。制限視野電子回折では粒界または粒内に  $Cr_{23}C_6$  が認められたが高分解能電子回折で認められたのは一部の試料にすぎなかつた。

Table 3 に大気中熔解材および真空中熔解材のクリー

Table 2. Carbide change measured by electron diffraction.

Mark	Heat treatment	Before testing	After testing	Testing results
E1A	1300°C/2h→W. Q //	○	○	— TiC
E3A	1300°C/2h→W. Q, 1000°C/2h→W. Q //	○	○	TiC TiC
E5A	1050°C/2h→W. Q //	○	○	TiC TiC
E8A	1300°C/2h→W. Q, 800°C/8h→W. Q //	○	○	TiC TiC
V1A	1300°C/2h→W. Q //	○	○	TiC TiC
V2A	1300°C/2h→W. Q, 1000°C/2h→W. Q //	○	○	TiC TiC
V3A	1050°C/2h→W. Q //	○	○	TiC TiC
V4A	1300°C/2h→W. Q, 800°C/8h→W. Q //	○	○	TiC TiC, $Cr_{23}C_6$

Table 3. Testing results by X-ray analysis.

Mark	Heat treatment	Testing result (lattice constant)	Precipitated carbide
E1A	1300°C/2h→W. Q	2.48, 2.15, 1.52, 1.29, 1.239, 3.976, 3.02, 2.23, 2.20, 2.13	TiC
E3A	1300°C/2h→W. Q, 1000°C/2h→W. Q	2.495, 2.161, 1.527, 1.303, 1.246, 2.23, 2.10	TiC
E5A	1050°C/2h→W. Q	2.50, 2.17, 1.53, 1.305, 3.02, 2.47, 2.23, 2.13, 1.505, 1.24	TiC Cr <sub>3</sub> C <sub>2+x</sub>
E8A	1300°C/2h→W. Q, 800°C×/8h→W. Q	2.48, 2.15, 1.52, 2.23	TiC
V1A	1300°C/2h→W. Q	2.48, 2.14, 1.518, 1.293, 2.23	TiC
V2A	1300°C/2h→W. Q, 1000°C/2h←W. Q	2.49, 2.16, 1.527, 1.305, 1.248, 2.47, 2.22, 1.518	TiC
V3A	1050°C/2h→W. Q	2.50, 2.16, 1.529, 1.304, 1.249, 2.46, 2.23, 2.13	TiC
V4A	1300°C/2h→W. Q, 800°C/8h→W. Q	2.48, 2.146, 1.520, 1.294, 1.239, 2.23	TiC

Table 4. Lattice constant between (100) planes of TiC precipitated in ruptured specimens.

Mark	(111)	(200)	(220)	(113)	(222)	$d = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$
E1A	4.2956	4.30	4.2991	4.3049	4.2920	4.30
E3A	4.3222	4.3222	4.3198	4.3215	4.3183	4.32
E5A	4.3302	4.340	4.3274	4.3281	—	4.33
E8A	4.2956	4.30	4.2991	—	—	4.30
V1A	4.2956	4.28	4.2935	4.2883	—	4.29
V2A	4.3129	4.32	4.3189	4.3281	4.3231	4.32
V3A	4.3302	4.32	4.3246	4.3248	4.3266	4.33
V4A	4.2956	4.292	4.2991	4.2916	4.2920	4.30

プ・ラプチャー試験後の試験材について行なつた diffractometer による X 線分析結果を示した。各試料とも TiC 以外に Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> とと思われるクロム炭化物およびその他若干不明の回折像がえられた。Table 3 の結果より計算によつて各供試材中に析出した TiC の (100) 格子面間隔を求めた。計算結果を Table 4 に示した。Table 4 より析出せる TiC は Ehrlich の data によれば Ti/C 比が 1/1~1/0.4 の範囲にわたつている。

#### V. 電子顕微鏡による組織変化及び析出物の形態について

各熱処理材のクリープ試験前後の組織変化、析出物の形態を観察した結果各熱処理により特徴のある変化が認められた。かかる観察結果とラプチャー強度をある程度関連せしめて考察することは可能であると考えられる。(写真は会場にて掲示)

#### VI. 結 言

以上の実験結果つぎの結論をえた。

- 1) クリープ・ラプチャー試験前後の TiC 変化について種々研究した結果、試験前に析出せる TiC がラプチャー強度に影響を与える 3 つの場合がある。すなわち、
  - i) TiC を前処理によりオーステナイト中に可及的多量に溶解せしめクリープ試験中に多量の TiC を析出せしめることにより破断強度を高めうる場合
  - ii) 1300°C/2h→W.Q., 1000°C/2h→W.Q. のごとく高温にて析出せる TiC が他の処理の場合よりも相当低い破断強度を示す場合。ただし 304 型不銹鋼のラプチャー強度と比較すると Ti の効果は明白に認められる。
  - iii) 1300°C/2h→W.Q., 800°C/8h→W.Q. のごとく試験前の TiC の析出が比較的低温で行われ破断強度に對しかなりの好結果をもたらす場合。

2) クリープ試験前の試料に対する高分解能電子回折および化学分析の結果, 1300°C よりの水冷材では TiC はほとんどオーステナイト中に固溶しているが Ti/C 比の高い場合には TiC の残留が認められる. その他の熱処理材ではいずれも TiC の析出が試験前に認められた.

3) クリープ破断材中に析出する TiC は diffractometer による X 線分析の結果, いずれも TiC が析出物の主体をなしており, また Ehrlich の data によれば Ti/C 比は 1/0.4~1/1 の範囲にわたっている.

4) 321 型不銹鋼のクリープ破断強度に対しては結晶粒度の影響よりも析出物の影響の方が大きく 1100°C 以上の高温からの水冷処理が妥当と考えられる.

#### 文 献

- 1) 鉄と鋼, Vol. 45 (1959) No. 3, p. 380~383

### (79) 316 L 型鋼ならびに 16-15-6 型合金の耐熱性におよぼす加工の影響

(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—Ⅷ)

東京工業大学 工博 岡本正三・工〇田中良平  
城南鉄工所 工 佐藤 昭  
千代田化工建設 工 青木 茂

Effect of Working on Heat-Resisting Properties of 316 L Type Steels and 16-15-6 Type Alloys.

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

Masazō Okamoto, Ryōhei Tanaka,  
Akira Satō, Shigeru Aoki.

#### I. 緒 言

第Ⅲ報<sup>1)</sup>において, 16-15-6 型合金(16%Cr-15%Ni-6%Mo-7.5%Mn) では概して熱冷加工が常温加工よりも高い硬度をもたらす傾向があり, かつ N および C 量の多いほどこの傾向がいちじるしいことを明らかにするとともに, 700°C 20% の熱冷加工によつてこの合金の曲げクリープ特性が改善されることを指摘した. しかし熱冷加工の耐熱性におよぼす効果は合金の種類により, あるいは加工方法や加工条件により種々相違することであろう. そこで本報では前記 16-15-6 型合金および 316 L 型鋼 (17%Cr-12%Ni-2%Mo) について加工条件の影響を明らかにするために, これらの鋼の硬度, 時効特性ならびに高温曲げクリープ特性と加工温度および加工度との関係についてしらべ, 窒素の影響についても考察した.

#### II. 試料および実験方法

試料の組成を Table 1 に示した. 316 L 型鋼は第 V 報<sup>2)</sup>の実験に用いた 2 気圧の窒素雰囲気中で熔製せるもの(約 0.2% N を含む, 記号 EN) を主とし, また同種鋼の大気中熔解材および真空熔解材(記号 EA および EV) を比較試料として一部の試験に供した. 16-15-6 型合金は N を添加しない N-0 と 0.3% の N を添加した N-3 の 2 種類である. 16-15-6 型合金の熔製方法は第 I 報<sup>3)</sup>と同様で, Table 1 には配合組成を示した.

溶体化処理は 316 L 型鋼では 1150°C × 1 h 加熱, 16-15-6 型合金は 1200°C × 1 h 加熱し, いずれも水冷した.

#### III. 実験結果および考察

##### 1. 硬度におよぼす加工の影響

Fig. 1 は圧延温度による硬度の変化を示したものであ

Table 1. Chemical composition of steels used.

Type	Mark	Melting atmosphere	Composition (%)											
			C	Si	Mn	P	S	Cu	Ni	Cr	Mo	Sol. N	Insol. N	Total N
316 L Type	EN	Nitrogen 2 atm.	0.017	0.17	0.46	0.003	0.014	0.03	11.64	15.89	1.77	0.190	0.008	0.198
	EV	Vacuum	0.017	0.13	0.26	0.004	0.014	0.09	11.95	16.18	1.99	0.008	0.005	0.013
	EA	Air	0.025	0.19	0.42	0.002	0.016	0.07	12.20	15.96	2.12	0.027	0.005	0.032
16-15-6 Type	N-0*	Air	—	—	—	—	—	—	15.0	16.0	6.0	—	—	—
	N-3*	Air	—	—	—	—	—	—	15.0	16.0	6.0	—	—	0.3**

\* Charge composition. \*\* Value of total N content by chemical analysis is 0.305%.