

5. 疲労強度は同一硬度のソルバイト組織・細粒パーライト組織およびベイナイト組織鋼の間で差違を生じなかつた許りでなく、この場合の疲労限の値は従来の諸実験結果によく似ていた。

6. 繰返衝撃強度は同一硬度のソルバイト組織・細粒パーライト組織およびベイナイト組織鋼の間で差違を生じなかつた。

以上の結果から見て、スラック焼入とラピッド焼入とを施したばね鋼の間には、焼戻後僅かにばね的な性質上の違いが認められるだけで、合金ばね鋼ことに Mn-Cr 鋼においてはばね性能の面での両者の差別は不必要なことを知り得た²²⁾。(昭和 36 年 4 月寄稿)

文 献

- 1) 内山: 日鉄鋼協会第 36 回大会発表
- 2) 内山, 関: バネ論文集, 3 (1955) 19
- 3) 内山, 関: バネ論文集, 7 (1961) に掲載の予定
- 4) JIS: G4801 (1959)
- 5) DIN: (1952) 17220
- 6) UNI: (1954) 3545
- 7) BSS: (1955) 970
- 8) IUR: (1954) 820~0

- 9) E. HOUDREMONT: Handbuch der Sonderstahlkunde (1956) 456, 518, 675, 769, 1168
- 10) VDEh: Werkstoff Handbuch, Stahl u. Eisen (1953) Q 11
- 11) アグネ: 金属, 別冊, 7 (1958)
- 12) 佐藤, 市原: 日本機械学会論文集, 25 (1940) 1~64
- 13) 日本学術振興会: 金属材料, I, 応力論, (1938) 16
- 14) U. S. Steel Co.: The Making, Shaping and Treating of Steel, (1951) 1407
- 15) 日本バネ協会: バネ論文集, 6 (1959) 41
- 16) F. BORIK, R. D. CHAPMAN, W. E. JOMINY: Trans Amer. Soc. Metals, 50 (1958) 242
- 17) J. H. HOLLOWAY, L. D. JAFFE, D. E. MCCARTHY, M. R. NORTON: Trans Amer. Soc. Metals, 38 (1947) 807
- 18) 内山, 関: 鉄と鋼, 38 (1952) 91
- 19) G. A. HANKINS, H. R. MILLS: J. Iron & Steel Inst., (U.K.) 131 (1935) 165
- 20) 内山, 上正原: バネ論文集, 7 (1961) に掲載の予定
- 21) 上正原: 未発表
- 22) 内山, 関口: バネ論文集, 7 (1961) に掲載の予定

18 Cr-12 Ni 系ステンレス鋼の諸性質に およぼす N および B の影響*

中 川 竜 一**・乙 黒 靖 男**

Effect of N and B on Properties of 18Cr-12Ni Stainless Steel.

Ryuichi NAKAGAWA and Yasuo OTOGURO

Synopsis:

In previous reports (Tetsu-to-Hagane 45, 11, 1276; 46, 5, 566; 46, 14, 1758), the authors reported the effect of Nb, Ti, W and Mo on properties of 18Cr-12Ni austenitic stainless steels.

This report concerned the effect of N and B on aging behavior, microstructure, precipitates, tensile properties at various temperatures and creep-rupture strength of the same steel.

The following results were obtained:

- 1) The specimen with N was scarcely hardened during aging. The specimen with B was hardened when the C content was higher.
- 2) In the specimen with N, precipitates of $Cr_{23}C_6$ and Cr_2N were observed. In the specimen with B, CrB_2 , Fe_2B and B_4C remained after solution treatment for one hour at $1100^\circ C$ and $Cr_{23}C_6$ precipitated during aging.
- 3) Tensile strength was increased linearly with the increase of N content at all testing temperatures, but that of the specimen containing B was raised with the increase of B content below $600^\circ C$.

* 昭和 35 年 10 月本会講演大会にて講演 ** 金属材料技術研究所

4) Creep rupture strength of the specimen with N reached maximum when the N content was about 0.16%. Creep-rupture strength of the specimen with B was increased greatly with the B content, but increased slightly when the B content exceeded 0.1%.

5) Oxidation resistance was almost invariable with different N contents when the N content was less than 0.16% but grew slightly worse when the N content exceeded that content.

Oxidation resistance of the specimen containing B grew remarkably worse with increase that the B content.

I. 結 言

高 Cr ステンレス鋼に N を添加すると、高温におけるオーステナイト相を安定にし硬化能、衝撃値を増し、結晶粒の粗大化を防止する。このオーステナイトの安定化を利用し Ni を節約することが Ni 資源の少ないドイツなどで早くから研究されていたが¹⁾、最近では合金元素としての N の研究^{2)~4)}が多く行なわれている。

通常耐食性を主とするステンレス鋼には故意に添加されないが、高温強度を重要視する耐熱鋼には添加されることが多く、Timken 16-25-6, LCN 155, TAF 鋼などがその例である。

一方 B を添加することにより硬化作用を得ようとする努力は 1930 年頃から KROLL⁵⁾, WASMUHT および BENNECK と SCHAFMEISTER⁶⁾ により行なわれた。また時近の急速な耐熱材料の発達につれて、B を添加することにより高温強度を得ようとする研究も数多く発表されており、実用化されている耐熱材料も多い。TAF 鋼、Haynes Stellite 88, GMR 235 などはその代表的なものである。

本研究では 18 Cr-12 Ni オーステナイトステンレス鋼に N, B をいろいろの量添加して、時効硬さ、組織、析出物、引張り強さ、クリープ・ラプチャー強さなどの諸性質におよぼす影響を調べ、その効果を明らかにするために行なった。

II. 試 料

本実験に用いた試料の化学組成を Table 1 に示す。

Mn, Si, Cr, Ni は AISI の 300 番台のステンレス鋼と同じにおおの 2%, 1%, 18%, 12% と一定にし、N は 0.05%, 0.1%, 0.15%, 0.2% を目標としたもので低炭素含窒素フェロクロムを用いて添加した。

B は 0.05%, 0.1%, 0.2%, 0.3% 添加し、また C 量の影響を調べるため、B 0.2% に対し C 0.1%, 0.2% の二試料を溶製した。B はすべてフェロボロンで添加した。

溶解は 10 kg 高周波溶解炉で 6 kg 溶製し、80mm φ × 120mm の鑄塊とし、鍛造は引張り、クリープ試験、電解分離試料には 15mm φ の丸棒に、硬さ、組織観察用には 10mm 角にまで鍛造した。各試料ともすべての試験前に 1100°C で 1h 保持後水冷の溶体化処理を施した。

III. 実験結果および考察

a) 時効硬さ

時効硬さは上記のごとき溶体化処理後、600°C, 650°C, 700°C, 750°C の各温度で 1000 時間まで時効を行ない、その間の適当時間ごとに測定した。

一般に N の添加によつて時効硬さのいちじるしい変化は見られない。N 量の少ない N1, N2 は 1000 時間までほとんど硬化しない。しかし時効温度は 650°C がもつとも硬さが高く、これは Cr₂₃C₆ の析出のためと思われる。

得られた時効曲線のうち、試料 N3, N4 について

Table 1. Chemical compositions of steels tested. (%)

	C	Mn	Si	Cr	Ni	N	B	Fe
N 1	0.04	1.95	1.03	18.15	11.98	0.052	—	Bal.
N 2	0.04	1.92	1.05	18.00	12.00	0.093	—	//
N 3	0.04	1.94	1.03	18.09	11.83	0.163	—	//
N 4	0.04	1.86	1.07	18.27	12.08	0.207	—	//
B 1	0.04	1.93	1.02	18.12	11.70	—	0.05	Bal.
B 2	0.04	1.93	1.19	18.26	11.90	—	0.1	//
B 3	0.05	1.90	1.15	18.20	12.00	—	0.2	//
B 4	0.06	1.84	1.10	18.12	11.56	—	0.3	//
B 5	0.14	1.88	1.16	17.21	12.31	—	0.2	//
B 6	0.26	1.91	1.14	17.20	12.30	—	0.2	//

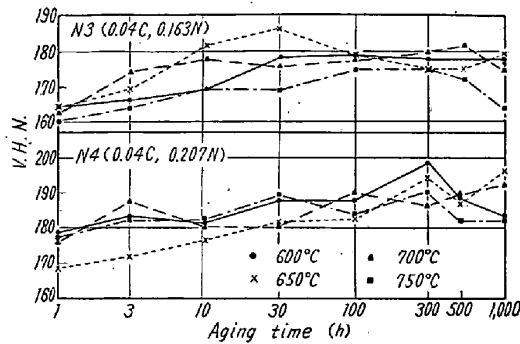


Fig. 1. As-aged hardness of N3 and N4 specimens.

Fig. 1 に示す。N3 は 30~100h までは各温度とも僅かながら硬化し、その後は低下している。その低下は 750°C がもつともいちじるしい。N4 は各温度とも長時間時効後も少しずつ硬化しているようである。

このようにいちじるしい硬化のないことは窒化物のごとき相の析出硬化の少ないことを意味している。しかし N 量の増加とともに時効曲線全体の高さが高くなっており、N はオーステナイトを安定にするとともに地を強くしているものと考えられる。

B は一般的にいつて、低 C の場合は硬さの変化は少なく、高 C でも僅か硬化してもすぐ低下する。

C, B の低い試料 B1, B2 については 1000 時間まで各時効温度とも硬さの変化はまったくない。試料 B3 も 100h 程度までは各時効温度とも同じ傾向でビッカース硬さで 10 程度高くなる。試料 B4 および B6 の時効曲線を Fig. 2 に示したが、B4 は低時効温度の場合が常に硬さが高い。また B 量が増加するほど時効曲線全体の高さが僅かに高くなっている。

高 C の場合は、図から分るように低時効温度ほど硬化がいちじるしく、その達する最高硬さの山も長時間側に移動する。このように B, C 量の高いほどこのような硬

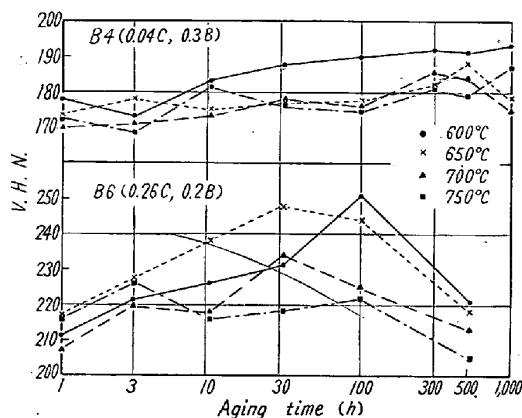


Fig. 2. As-aged hardness of B4 and B6 specimens.

化の傾向がいちじるしいことから、この析出硬化は B の炭化物によるものであることは明らかであり、後述の X 線回折でも B の炭化物 B_4C の回折線を確認した。

b) 時効による顕微鏡組織の変化

顕微鏡組織を観察したさいの熱処理は、時効硬さ測定の場合と同様である。腐食剤はすべて王水を使用した。

N 添加の場合、溶体化処理のままの結晶粒度は N 量により変化はない。しかし N 量の多い試料 N4 の粒内には微細な析出物が相当多く存在している。おそらく Cr の窒化物と考えられるが、X 線回折では確認できなかった。

100h の時効では各時効温度においても、組織は溶体化処理のままと大差なく、Photo. 1 (a) に見るように僅かに結晶粒界に析出物が生じているようである。X 線回折の結果 $Cr_{23}C_6$ であることを確認した。500h 時効後の組織の一部を Photo. 1 (b), (c) に示した。時効温度の上昇とともに結晶粒界の析出物の量は多くなり、遂には凝集してしまう。このような傾向は今までのすべての添加元素を含む 18 Cr-12 Ni 鋼でも見られ、 $Cr_{23}C_6$, σ 相の析出によるものであることを確認して来た。

しかし Photo. 1 (c) のごとく、今までの $Cr_{23}C_6$ または σ 相と少し異なる析出物の形態が見られる。これはおそらく後述の X 線回折でも示すように窒化物 Cr_2N と考えられる。

一方 B の場合、溶体化処理のままの組織は Photo. 1 (d), (e) に示すように B 量の増加とともに微細化し、かつまゆ型の残留析出物が多くなっている。これは Photo. 1 (f) の試料 B4 について多く見られるが、B 量の多いほど多量に析出していることから boride であることは明らかで、後述の電解残渣の X 線回折により Fe, Cr の boride で Fe_2B , CrB_2 であることが確認された。

つぎに時効後の組織を観察すると上述の Fe_2B , CrB_2 の相は時効温度の高低、時効時間の長短にあまり影響されないが、100h 時効すると $Cr_{23}C_6$ と思われる析出物が粒界に現われ、500h 時効後はその凝集が見られる。

c) 電解分離による析出物の挙動

以上の析出物を確認するため、顕微鏡組織の場合と同様な熱処理を施した試料を 10% HCl エチルアルコール溶液中で 48h 電解を行ない、得た電解残渣を geiger flex で X 線回折した。その X 線回折図を Fig. 3~4 に示した。

試料 N4 の溶体化処理のままの回折線はまったく現われない。これを 650°C で 100h 時効した場合は、Fig.

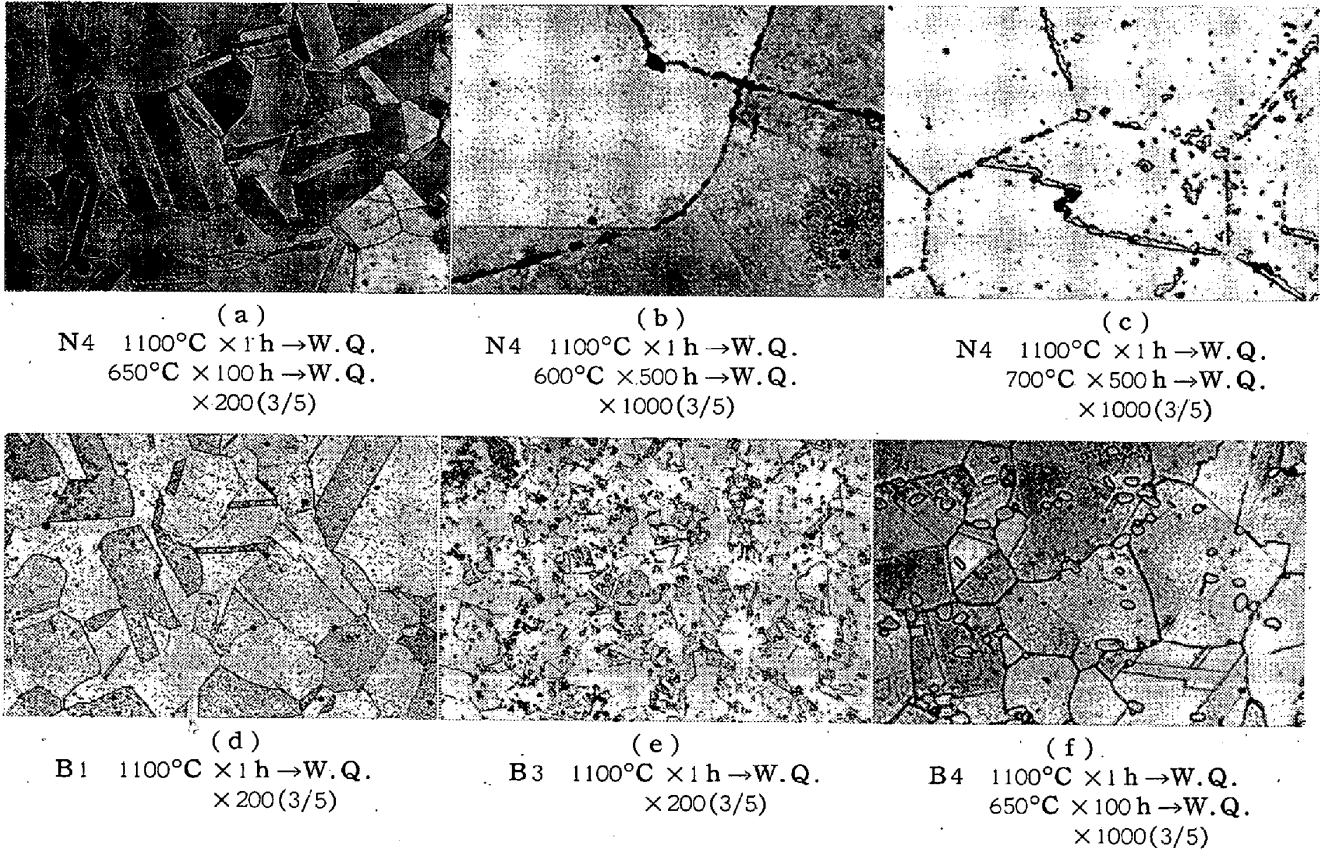


Photo. 1. Microstructures of specimens.

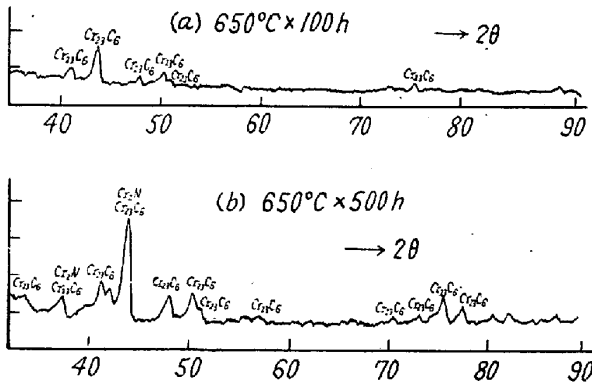


Fig. 3. X-ray diffraction lines of the electrolytically extracted residues of N4 specimen aged at 650°C.

3 (a) に見られるように前に顕微鏡組織でも予想した $Cr_{23}C_6$ が認められる。さらに 650°C で 500h 時効した試料の回折線は Fig. 3(b) に示したが、 $Cr_{23}C_6$ の線が非常に多くなる。またその他に Cr_2N が存在するようである。この Cr_2N の回折線は $Cr_{23}C_6$ のそれと一致するが、 Cr_2N の回折線の強度を比較考慮して Cr_2N の存在を確めた。

試料 B4 の溶体化処理のままの回折線は Fe_2B , CrB_2 , B_4C である。 Fe_2B , CrB_2 については顕微鏡組織の項

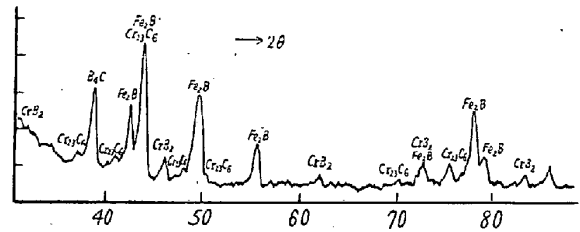


Fig. 4. X-ray diffraction lines of the electrolytically extracted residues of B4 specimen aged for 500h at 650°C.

で説明したが、その他に B_4C が存在することが確実となった。

しかし組織上 B_4C に相当するのがどれであるか明らかでない。つぎに 650°C で時効した場合、100h ではまったく溶体化処理のままと同じであるが、500h の回折線では Fig. 4 に見られるように、弱い $Cr_{23}C_6$ の線が認められ、 $Cr_{23}C_6$ の析出が明らかにされた。その他の Fe_2B , CrB_2 , B_4C の線は前二者とまったく同様であり、回折線の強さもまったく同程度である。すなわちこれら Fe_2B , CrB_2 , B_4C は時効によりまったく変化しない。しかし時効硬さの上昇した高Cの試料 B5, B6 についてはおそらく B_4C の量は増加するものと考えられる。

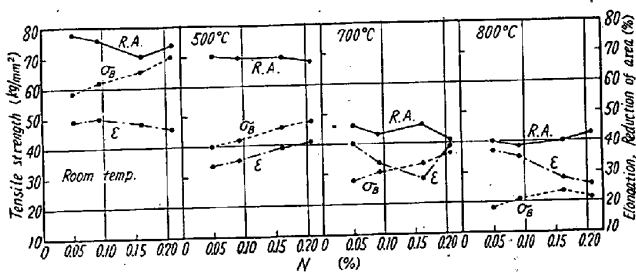


Fig. 5. Effect of the N content on tensile strength, elongation and reduction of area.

(d) 常温および高温引張り強さ

N量, B量と常温および高温引張り強さの関係を求めるため, 室温, 500°C, 600°C, 700°C, 800°Cにおいて引張り試験を行なった.

Fig. 5に各温度におけるN量と引張り強さ, 絞り, 伸びの関係を示した. 各試験温度において引張り強さはN量の増加とともにいちじるしく増加する. とくに常温において0.207%のNを含有する試料N4の引張り強さは70 kg/mm²に達しており, Nb, Ti, Mo, W添加の場合より高い値を示す.

すなわち, Nは引張り強さに非常に有効な元素であることが判明した. 絞りおよび伸びはN量の増加とともに一般に低下する. しかし室温では絞り, 伸びとも比較的高い値を示す. 温度と伸びの関係は18 Cr-12 Ni系ステンレス鋼の傾向と異なり, 温度上昇とともに伸びは低下している.

とくにN量が多いほどその傾向はいちじるしくなっている.

B添加の場合は, Fig. 6に示すように引張り強さはB量とともに比例して増加し, とくに600°C以下ではその増加はいちじるしい. 常温では0.3%のB添加で68 kg/mm²に達し, 引張り強さには非常に効果的であることが分る. 700°C以上ではその増加率は少ない.

絞りおよび伸びは各温度においてB量とともに相当低下する. また伸びは500°Cないし600°Cで最低値を示し, 800°Cの高温では非常に高い値を示す. 含Bステン

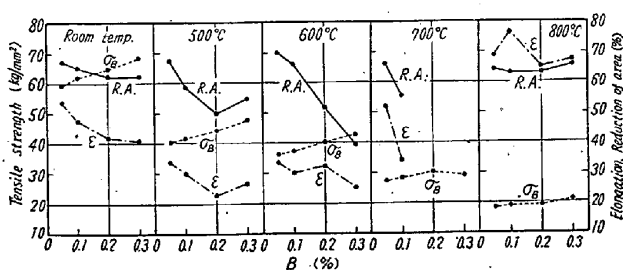


Fig. 6. Effect of the B content on tensile strength, elongation and reduction of area.

レス鋼はこの傾向が他の元素を含むステンレス鋼よりとくにいちじるしい.

(e) クリープ・ラプチャー強さ

クリープ・ラプチャー試験は前同様の試験機を使用しN添加した試料に対しては, 700°Cでは13 kg/mm², 17 kg/mm², 650°Cでは18 kg/mm², 22 kg/mm², 600°Cでは20 kg/mm², 22 kg/mm², 24 kg/mm²の応力で, またB添加した試料に対しては, 700°Cでは12 kg/mm², 17 kg/mm², 650°Cでは16 kg/mm², 18 kg/mm², 600°Cでは20 kg/mm², 24 kg/mm²の応力で行なった. 試験片は1100°Cで1hの溶体化処理を施したが, クリープ試験にさいし, 試験片が大体試験温度に達してから炉内温度が安定するまで約20h保持した後に荷重を加えるので, 試験片自体はその試験温度で約20hの時効を受けた後に応力が加わったものと考えなければならない. Fig. 7にNを添加した試料の, Fig. 8にBを添加した試料のクリープ・ラプチャー試験結果を示す. 図中の数字はそのラプチャー時間における伸びを示す.

各温度, 各応力においてNが約0.16%付近で最大ラプチャー時間すなわちラプチャー強さを示している. 高

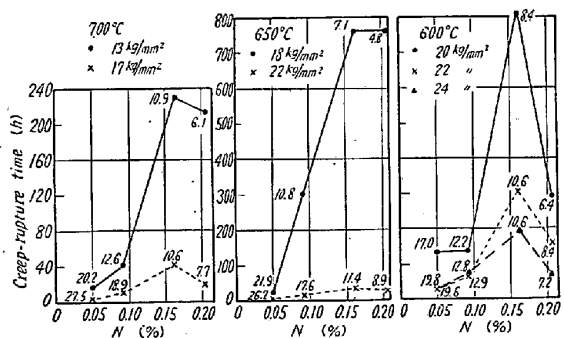


Fig. 7. Relation between creep-rupture time and the N content.

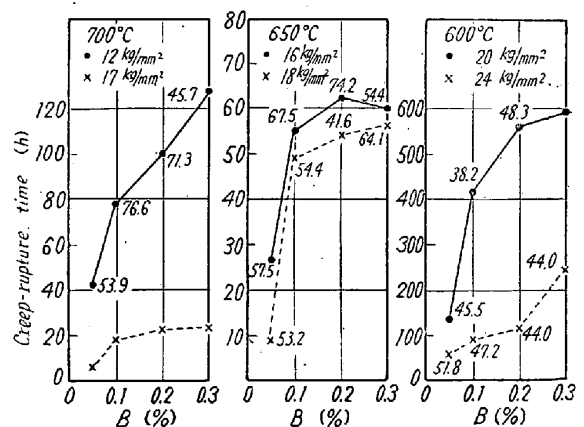


Fig. 8. Relation between creep-rupture time and the B content.

温引張り強さと異なり, Nが0.20%を越すとクリープ・ラプチャー強さは逆に悪影響を与えることが明らかとなった。ラプチャー伸びは各温度, 各応力の場合ともN量とともに非常に低下し, 短時間引張り試験の場合より非常に低い値を示す。

一方B添加の場合は, 各温度においてB 0.1%まではラプチャー時間すなわちラプチャー強さの増加はいちじるしく, それ以上のB%では増加は緩やかである。しかしB 0.3%まではクリープ・ラプチャー強さはいずれも増加している。また短時間引張り試験の場合と同じく, 含Bステンレス鋼はクリープの場合も伸びは非常に大きい。

(f) 耐酸化性におよぼす影響

高温酸化抵抗におよぼすN, B添加量の影響を調べるため, 熱天秤を用いて大気中1100°Cにおける酸化増量を測定した。

試料は1mm厚の板で1100°Cで1h溶体化処理を施し, 表面はバフ仕上げをした。

Fig. 9に保持時間と酸化増量の関係を示す。図から分かるようにN量約0.16%程度までは酸化抵抗は大差はない。しかしそれ以上のNを添加すると耐酸化性は低下するようである。

また1100°Cの高温で48h保持して生じた酸化皮膜をX線回折した結果, 酸化生成物としては, 普通の18Cr-12Niステンレス鋼の場合と同様な Cr_2O_3 , Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ を確認した。

B添加の場合は, Fig. 10に1100°Cにおける保持時間と酸化増量の関係を示したが, Bが多いほど酸化増量は大きく, また酸化は時間とともに急激に進行していることが明らかである。酸化皮膜のX線回折線からBの酸化物は明らかではないが, おそらく B_2O_3 が生じているものと思われる。この B_2O_3 は非常に低融点(450°C)であり, また地金から非常に剝離しやすいことから B_2O_3 ができて昇華または剝離のため酸化が進行するものと思われる。

IV. 結 言

18% Cr-12% Ni系オーステナイトステンレス鋼にいろいろの量のN, Bを添加し, その時効硬さ, 顕微鏡組

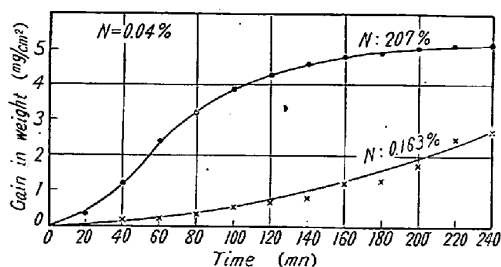


Fig. 9. Gain in weight by oxidation at 1100°C in air in the specimens with N.

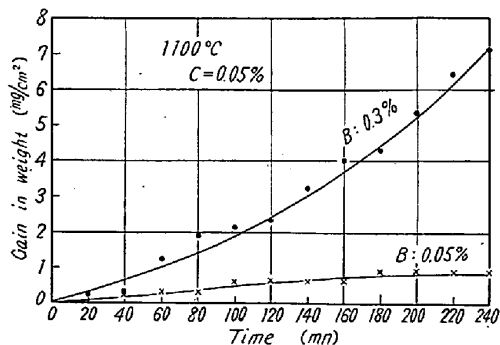


Fig. 10. Gain in weight by oxidation at 1100°C in air in the specimens with B.

織, 析出物, 常温および高温引張り強さ, クリープ・ラプチャー強さ, 耐酸化性の諸性質におよぼす影響について調べ, 以下のごとき結果を得た。

1) N量とともに時効曲線全体の高さは僅かに上昇するが時効硬化はあまり認められない。

B添加の場合は低Cの試料は全く時効硬化しないが高Cの試料は硬化が著しく, 而も低温ほど硬化量が多い。

2) N添加による結晶粒度の変化はない。時効により Cr_{23}C_6 , Cr_2N の析出を認め, 電解残渣のX線回折によりこの析出物を確認した。

B添加の場合はB量とともに結晶粒はいちじるしく微細化し, またまゆ型の残留析出物が多くなる。電解残渣のX線回折により Fe_2B , CrB_2 , B_4C を確認し, 時効により Cr_{23}C_6 の析出相を確認した。

3) 常温および高温引張り強さは各温度においてN量に比例していちじるしく増加する。とくに常温引張り強さはN 0.2%程度で他の元素で低Cステンレス鋼において得られなかつた70 kg/mm²の値を示した。

同様にB添加により, 常温および600°C以下の高温引張り強さは比例的に増大し, 非常に効果的である。

4) クリープ・ラプチャー強さは各温度, 各応力でN約0.16%で最高値を示すが, Bの場合は0.1%までは急激にそれ以上では緩やかに増加する。ラプチャー伸びはN量とともに低下し, 非常に低い値を示すがBを含む試料は一般に大きい。

5) 耐酸化性はN約0.16%程度までは大差なく, それ以上では僅かに悪化する。またB添加により非常に低下し, B量とともにいちじるしく劣化する。

(昭和36年2月寄稿)

文 献

- 1) F. RAPATZ: *Stahl und Eisen*, 61(1941), 1073
- 2) 今井勇之進, 他: *鉄と鋼*, 42(1956), 8, 663
- 3) 岡本正三, 他: *鉄と鋼*, 45(1959), 1, 34
- 4) W. E. ELLIS and M. FLEISHMANN: *Trans. Amer. Soc. Metals*, 46(1954), 1039
- 5) W. KROLL: *Metallwirtschaft*, 9(1930), 1043
- 6) H. BENNECK and P. SCHAFMEISTER: *Arch. Eisenhüttenw.*, 5(1932), 615