

(157) 含窒素 18Cr-12Ni 系耐熱鋼の  
高温性質におよぼす Mo, Nb,  
Ti, B の影響

(オーステナイト耐熱鋼の研究-V)

金属材料技術研究所

○河部 義邦・工博 中川 龍一

The Effect of Mo, Nb, Ti and B on  
High Temperature Properties of 18Cr-  
12Ni Heat Resisting Steel Containing  
Nitrogen.

(Study on austenitic heat resisting steel-V)

Yoshikuni KAWABE and Dr. Ryuichi NAKAGAWA.

1. 緒 言

前報<sup>1)</sup>で著者らは 18Cr-12Ni 系耐熱鋼の高温性質におよぼす B を中心とした添加元素の影響を報告したが、今回は引続き、N を中心とした添加元素の影響を検討した。N はオーステナイト相を安定にし、また地に固溶し、あるいは窒化物として析出して高温強度を増す。しかも少量の添加でその目的を達し、安価な元素であるので経済的な鋼種の開発が期待できる。特に、最近多量の N を添加した鋼種の開発が試みられている<sup>2)</sup>が、著者らは今まで得られた結果<sup>3)</sup>を考慮して N 添加量を 0.15% と低目に選び、各種元素との複合添加の影響を検討した。特に、前報<sup>1)</sup>の B の影響と対比させ、N 添加の得失について検討したのでその結果を報告する。

2. 試 料

本実験に用いた試料の化学成分を Table 1 に示す。その他 P 1~8, P 17~24 試料の結果を利用したが、その化学成分は前報<sup>1)</sup>を参照されたい。

各試料とも C 0.2, Si 0.7, Mn 1.5, Cr 18, Ni 12% と一定にし、P 9~16 では N を 0.15% 添加し、Mo 3%, Nb 0.5%, Ti 0.5% を組合せ添加した。この 8 鋼種と前報<sup>1)</sup>で報告した N を添加してない P 1~8 の 8 鋼種とで N 添加の影響を検討した。P 25~32 はさらに

B を 0.2% 添加した試料で、B の共存する際の N の影響を求めた。

Table 1 の N 量は 1150°C で 1hr の溶体化処理した状態での分析値である。Ti の添加で Sol. N は減少し、Insol. N は増加する。また B の添加でも同様な傾向がある。この傾向は依田ら<sup>2)</sup>の結果と一致している。このように Total N 量が同じでも共存する元素により Sol. N が異なり、すなわち地に固溶している N 量は異なっている。そのため、同一 N 添加量での N の影響を検討しても同じ N 量の影響を調べているのか疑問がある。しかし、本実験ではこれらのすべてを含めて、N の影響を解析した。

溶解、鍛造は前報通りである。

3. 実験結果および考察

3.1 クリープラプチャー強さ

試料は 1150°C で 1hr 加熱後水冷の溶体化処理を行ない、700° および 750°C でクリープラプチャー試験を行なった。

Fig. 1 (a) に P 9~16 の、(b) に P 25~32 の応力ラプチャー時間曲線を示す。この曲線は 2 つのグループに分離する傾向があり、強度の高いグループの試料は皆 Mo を含んでおり、B 添加の場合と同様<sup>1)</sup>、Mo と N の間にも弱い相乗効果が作用することを示している。この図から 1000hr ラプチャー強さを求め、この値をクリープ・ラプチャー強さの特性値として各元素添加の影響を解析した。その結果を Fig. 2 に示す。Mo の添加は確実に効果があり、次に N の効果が大きい。しかし、N の効果はほぼ同量の B の効果の 1/2 以下である。しかし、N の効果は 700°C より 750°C と試験温度が上昇すると大きくなっている。このことは N を含む鋼の大きな特徴で、この現象は前報<sup>1)</sup>の結果ともよく一致している。そのため、B 添加の場合と異なり、2, 3 元系と多元系になつても 750°C での強度の増加量が減少する傾向は認められない。しかし、この N の影響をさらにくわしく検討すると共存する元素に著しく支配される。

Table 1. Chemical composition of specimens. (%)

	C	Cr	Ni	Mo	Nb	Ti	B	N		
								Total	Sol.	Insol.
P 9	0.22	17.71	12.00	—	—	—	—	0.1911	0.1896	0.0015
P 10	0.22	17.67	11.92	3.02	—	—	—	0.1941	0.1893	0.0048
P 11	0.22	17.64	11.91	—	0.51	—	—	0.1696	0.1458	0.0238
P 12	0.20	17.24	11.99	—	—	0.26	—	0.1894	0.1262	0.0632
P 13	0.24	17.62	11.92	3.10	0.48	—	—	0.1753	0.1420	0.0333
P 14	0.23	17.69	11.85	2.96	—	0.15	—	0.1474	0.0948	0.0526
P 15	0.22	17.67	11.97	—	0.44	0.19	—	0.1392	0.0594	0.0798
P 16	0.22	17.12	12.01	2.98	0.49	0.20	—	0.1223	0.0641	0.0582
P 25	0.24	17.64	11.99	—	—	—	0.18	0.1548	0.0951	0.0597
P 26	0.25	17.64	11.99	2.97	—	—	0.15	0.1707	0.1100	0.0607
P 27	0.23	17.72	11.94	—	0.48	—	0.18	0.1861	0.1103	0.0658
P 28	0.24	17.69	11.93	—	—	0.17	0.18	0.1426	0.0809	0.0617
P 29	0.24	17.59	11.95	3.00	0.44	—	0.15	0.1763	0.1032	0.0731
P 30	0.24	17.89	11.93	3.00	—	0.25	0.15	0.1302	0.0250	0.1052
P 31	0.25	17.65	11.95	—	0.47	0.37	0.19	0.1823	0.0245	0.1578
P 32	0.24	17.64	11.99	2.99	0.44	0.31	0.17	0.1527	0.0298	0.1229

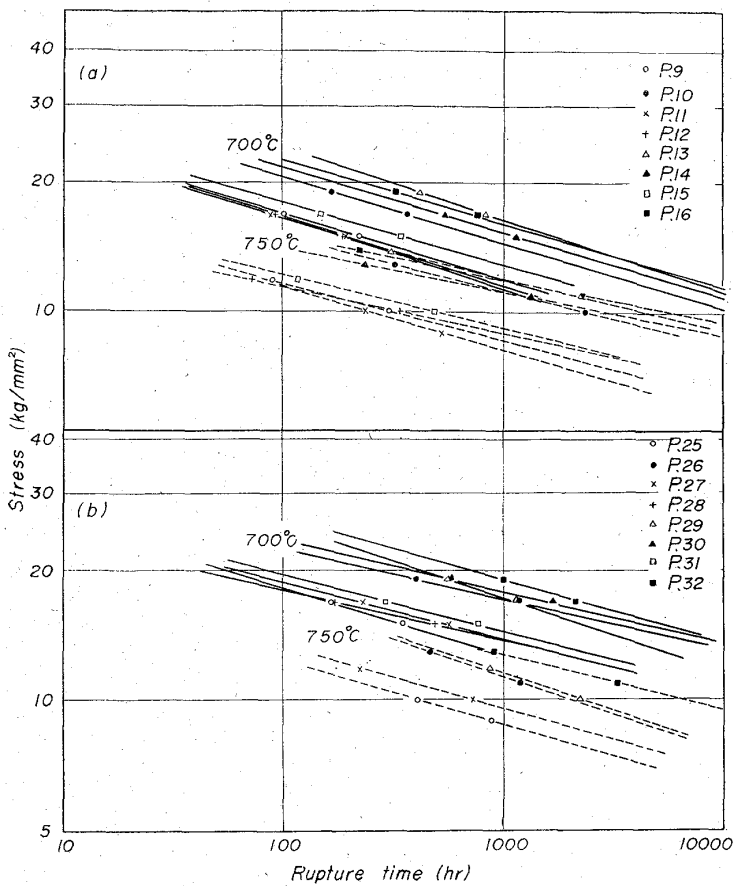


Fig. 1. Stress-rupture time curves for specimens containing N, (a), for specimens containing N+B, (b).

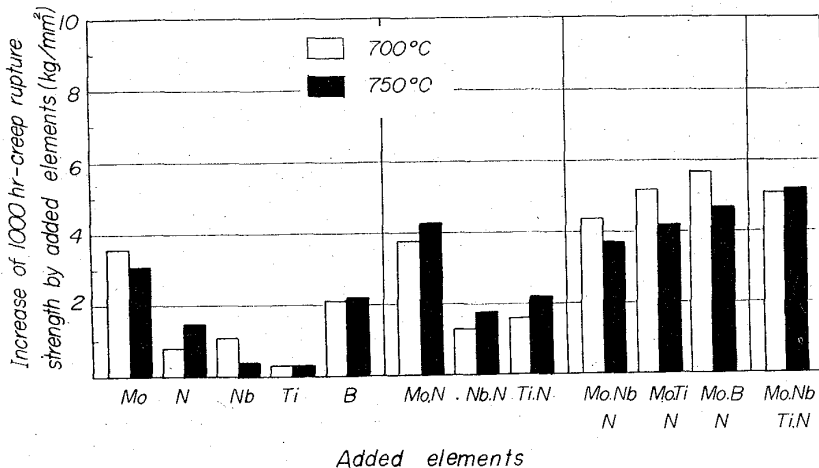


Fig. 2. Analysis of effect of added elements on 1000hr-creep rupture strength of 0.2C-18Cr-12Ni austenitic heat resisting steels.

Fig. 2 の N 添加による強度の増加量  $0.8 \text{ kg/mm}^2$ , ( $700^\circ\text{C}$ ) は N のみを添加した P 9~16 試料の強度から N を添加してない P 1~8 試料の強度を差し引いて求めたものであるが、また、N と B を添加した P 25~32 試料の強度から B のみ添加した P 17~24 試料の強度を差し引いても求められる。すなわち、B の共存する際の N の影響が求められるが、この値は  $-0.8 \text{ kg/mm}^2$

で、N 添加強度は逆に低下する。この際、P 25~32 試料の強度から、P 9~16 試料の強度を差し引いて B の効果をも求められるが、この値は  $1.9 \text{ kg/mm}^2$  で N の共存しない時 (前報<sup>1)</sup>参照) とまったく等しい値となる。すなわち、N と B の共存する際には B は十分にその強化機能をはたすが、N は効果を出せず、むしろマイナスに作用する。その原因の 1 つとして前述したよう B の添加で Insol. N 量が増加することが考えられるが、このことだけではこの現象を説明できない。それゆえ、多量の B を含む試料にさらに N を添加する方法は好ましくない。しかし、逆に  $0.15\%$  程度の N を含む試料に少量の B を添加する方法は有効である。また Fig. 1 に示したように N の効果は Mo 共存の有無にも影響を受け、P 9~16 試料より求めた N の効果  $0.8 \text{ kg/mm}^2$  ( $700^\circ\text{C}$ ) を Mo の共存する場合と共存しない場合とに別けるとそれぞれ  $1.4 \text{ kg/mm}^2$ ,  $0.2 \text{ kg/mm}^2$  となる。この値は 4 つの値の平均値で、試料数が少なく正確な数字とは思われないが、その傾向は十分示されている。しかし、B の共存する場合の N の効果はマイナスでその作用が大きく、この場合は Mo 共存の有無にほとんど影響を受けない。複合添加では一般に単独添加の効果を加算的に現われるが、この間の関係は B 添加の場合ほど良く一致しない。その違いは同一 N 量でも地に固溶する N 量の違いによるものであろう。このように N 添加の場合は、B 添加の場合に比較しバラツキは大きくなる。

### 3.2 高温変形抵抗

高温変形抵抗は前報<sup>1)</sup>通り、 $7.00 \text{ kg-m}$  のエネルギーを与え、その変形量を測定して求めた。

試験温度と変形抵抗との関係を Fig. 3 に示す。N のみを添加した P 9~16 試料では試験温度の上昇とともに変形抵抗は急激に減少し、N と B を添加した P 25~32 試料での  $900^\circ\text{C}$  での変形抵抗が相当低いという特徴を有する。この値から各温度での変形抵抗におよぼす合金元素の影響を解析した。その結果を Fig. 4 に示す。Mo と B の添加で変形抵抗は確実に増加し、Nb, Ti の添加はほとんど影響ない。

しかもこの増加量は前報<sup>1)</sup>の結果とよく一致している。それに対して N の影響は非常に複雑である。N のみを添加

した P 9~16 試料から求めた N の効果は  $900^\circ\text{C}$  では  $3.1 \text{ kg/mm}^2$ ,  $1000\sim 1150^\circ\text{C}$  ではほとんど 0 になる。それに対して N と B を添加した P 25~32 試料から得られた N の効果はまったく逆で  $900^\circ\text{C}$  では  $-3.1 \text{ kg/mm}^2$ ,  $1000\sim 1150^\circ\text{C}$  ではほとんど 0 となつている。この  $900^\circ\text{C}$  での変形抵抗におよぼす N の効果はクリープ・ラプチャー強さにおよぼす N の効果と良く対応して

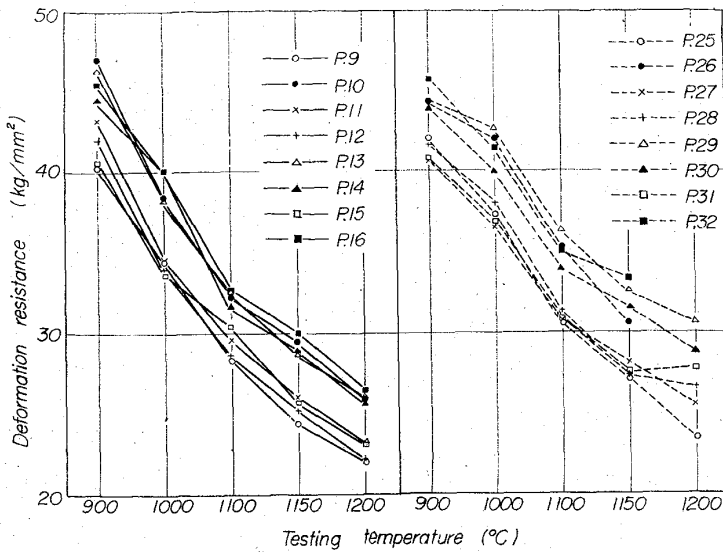


Fig. 3. Relation between testing temperature and deformation resistance of various specimens.

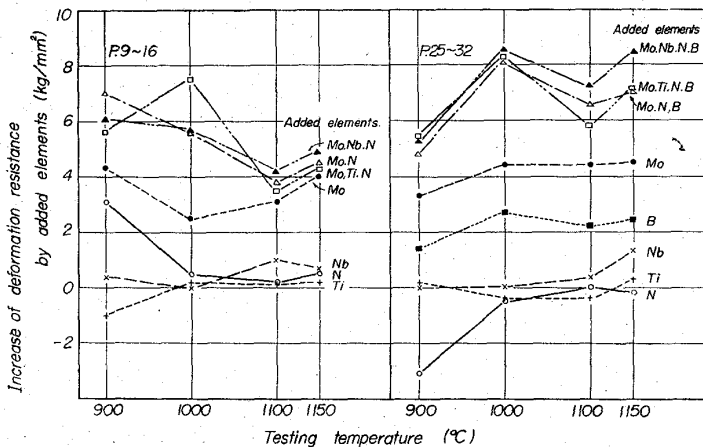


Fig. 4. Analysis of effect of added elements on deformation resistance of 0.2C-18Cr-12Ni austenitic heat resisting steels.

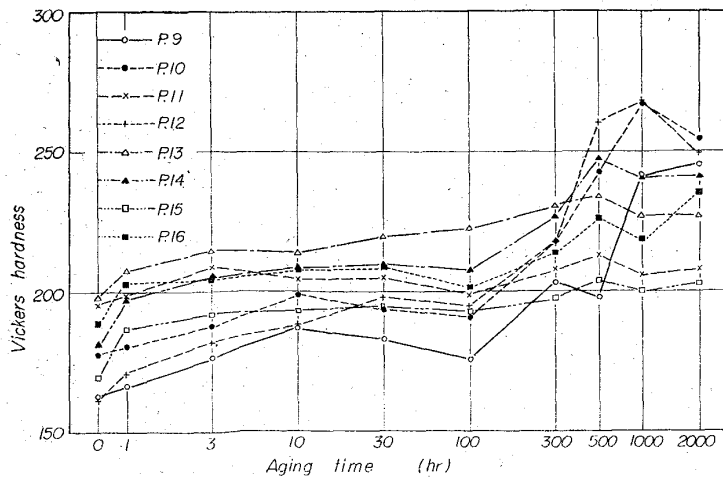


Fig. 5. As-aged hardness curves of specimens containing N at 600°C.

いるが、なぜBの添加でその効果が逆になるかは説明できない。

このようにN添加で変形抵抗は、ほとんど増加せず、鍛造可能な合金の開発という点ではBに比較し、N添加は有利である。しかし、NとBを同時に含む試料の変形抵抗はそう大きくないが、非常にクラックが発生しやすく変形能は悪くなる。結局、クリープ・ラプチャー強さにおよぼす影響とも考え合わせ、NとBをともに多量に添加する方法は好ましくない。

3.3 時効硬さ

時効は 1150°C で溶体化処理後、600°, 700°, 800°C で 2000hr まで行ない、その間の適当時間ごとに硬さを測実した。

その代表的な時効硬さ曲線を Fig. 5 に示す。この図によく示されているように、Nを添加すると 300hr から著るしく硬化する。Nb を添加した試料 P 11, P 13 試料の硬化量は非常に少なく、Nを含む鋼での時効硬化性は Nb の添加でおさえられる。しかも Nb は溶体化処理状態の硬さを高める添加元素であり、Mo, Nb, N を含む P 13 試料は溶体化処理状態の硬さは高く、時効硬化量は少ないと理想的な時効硬さ曲線を示す。すなわち、Nを添加する鋼種では Nb は有効な添加元素である。

さらにBを添加した P 25~32 試料では 300 hr からの異状な硬化はまったく認められず、Bは窒化物の析出をも阻止する作用がある。Nを添加した鋼種では粒界反応で Cr<sub>2</sub>N が層状に析出し、強度と靱性を低下するという欠点があるが、この層状析出がB添加で阻止されると報告されている<sup>2)</sup>。この時効硬さ曲線からも、Nを含む鋼種に少量のBを同時に添加する方法は組織を安定にし、時効硬化性をおさえるので非常に有効であると推察できる。

4. 結 言

0.2C-18Cr-12Ni 系耐熱鋼の高温性質におよぼすNを中心とした添加元素の影響を検討し、次の結論を得た。

- 1) クリープ・ラプチャー強さは Mo, N, B の添加で増加し、Nb, Ti の効果は少ない。N の効果は共存元素に著るしく支配され、Mo と共存する際にはその効果が助長され、B と共存する際には逆に強度を下げるように作用する。
- 2) 変形抵抗は Mo, B の添加で増加し、Nb, Ti 添加の影響は少ない。N の添加は 900°C での変形抵抗は高めるが、高温になるとほとんど影響なくなる。また、B と共存する際には、N は、逆に、変形抵抗を下げるよう作用する。
- 3) N の添加で時効硬化性は増加する。しかし、さらに Nb, B を添加するとこの硬化は阻止される。

文 献

- 1) 河部, 沼田, 中川: 鉄と鋼, 50 (1964), p. 729
- 2) 依田, 吉田, 小池: 鉄と鋼, 51 (1965), p. 982
- 3) 中川, 乙黒: 鉄と鋼, 47 (1961), p. 1169
- 4) 河部, 中川: 鉄と鋼, 49 (1963), p. 605

(158) 高窒素 25%Cr-28%Ni 耐熱鋼  
 の高温時効による組織変化

(高窒素 25%Cr オーステナイト耐熱鋼に関する研究—IV)

東京工業大学 工博 田 中 良 平  
 日本鋼管 ○ 篠 田 隆 之

Structural Changes Due to High-Temperature Ageing of High-Nitrogen 25%Cr-28%Ni Heat-Resisting Steels.

(Studies on high-nitrogen 25%Cr austenitic heat-resisting steels—IV)

Dr. Ryohei TANAKA and Takayuki SHINODA.

1. 緒 言

25%Cr-20%Ni オーステナイト耐熱鋼は JIS にも取り入れられ広く使用されているが, Cr 含有量が多いため高温で長時間使用するとσ相を生じ, 機械的性質を劣化する. このσ相の生成を防ぐには 25%Cr に対し Ni を 28% 程度に高めることが必要である. そこで筆者の一人<sup>1)2)</sup>は 25%Cr-28%Ni を基本組成とする高級耐熱鋼の開発を考え, とくにこの種の鋼に高圧窒素中溶解法を適用し高濃度の窒素を含有せしめてその高温特性を高めようと試みた. その結果, 窒素のみではクリーブ破断強度の増加はそれほど顕著でなく, 窒素とともに約 2% の Mo あるいは Nb を添加してはじめてすぐれた抗クリーブ性が得られることを報告した. これはこの種の高窒素鋼が組織的に不安定であつて高温時効により容易に窒化物を析出するのに対し, Mo や Nb はそれ自身素地の強化に役立つのみでなく, 窒化物の析出を著るしく遅滞させるためと考えられる. そこで高温強度を一層高めるために Mo 添加量を 6% まで増加して窒素と共存せしめ, 諸性質におよぼす Mo および窒素の影響を研究したが, 本報では高温時効による組織変化などについて述べる.

2. 試料および実験方法

溶解原料および試料の溶製方法は既報<sup>1)~3)</sup>と同様であるから省略する. Table 1 は溶製された試料の化学組成を示す. この表のうち, 上部の 5 鋼種は単純時効用に, また下部の 3 鋼種は応力時効用に使用した.

鋼塊はいずれも約 5kg で, これらは 950°~1200°C で鍛伸し, 20~15mm φ として以下の実験に供した. 溶体化処理温度は単純時効用試片に対しては 1100°C, 1150°C, 1200°C, 1250°C の 4 種類をとつて溶体化温度の影響も併わせて検討した. また応力時効用試片に対しては 1200°C のみとした. 各温度の保持時間は 1hr としその後水冷した. 単純時効における時効温度は 700°, 800° および 900°C, 応力時効は 700°C のみ行なつた. 組織の観察には顕微鏡および電顕を併用し, また析出物は 10%塩酸メタノール溶解中で電解抽出して X線回折および化学分析を行なつた.

3. 実験結果と考察

3.1 溶体化処理

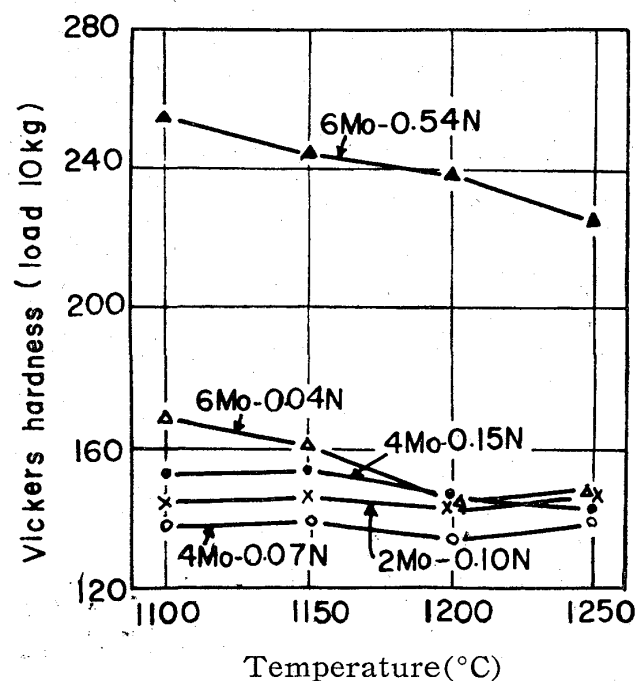


Fig. 1. Effect of solution temperature on hardness of 25% Cr-28% steels. (Holding time at each temperature: 1hr 1200)

Table 1. Chemical composition of the steels used. (%)

Mark	Melting atmosphere	C	Mn	Si	Ni	Cr	Mo	N		
								Sol.	Insol.	Total
2Mo-0.10N	0.8 atm N <sub>2</sub>	0.011	1.38	0.19	28.98	23.65	1.63	0.098	0.007	0.105
4Mo-0.07N	0.8 atm N <sub>2</sub>	0.004	1.36	0.10	29.19	24.10	3.67	0.062	0.007	0.069
4Mo-0.15N	10 atm N <sub>2</sub>	0.009	1.33	0.16	28.06	23.69	4.22	0.146	tr.	0.146
6Mo-0.04N	0.8 atm N <sub>2</sub>	0.008	1.37	0.16	27.78	24.38	5.78	0.037	0.003	0.040
6Mo-0.54N	10 atm N <sub>2</sub>	0.004	1.34	0.12	28.30	23.69	5.95	0.533	0.010	0.543
2Mo-0.17N	0.8 atm N <sub>2</sub>	0.006	1.36	0.25	27.68	24.19	2.00	0.165	0.003	0.168
4Mo-0.17N	0.8 atm N <sub>2</sub>	0.006	1.34	0.23	27.72	24.48	3.84	0.171	0.001	0.172
6Mo-0.17N	9 atm N <sub>2</sub>	0.012	1.49	0.25	27.80	23.90	5.85	0.164	0.001	0.165