

(167) 含ボロン・18Cr-12Ni オーステナイト鋼の析出物および組織について

(オーステナイト耐熱鋼の研究—Ⅳ)

金属材料技術研究所

○河部 義邦・工博 中川 龍一

沼田 英夫・上原 功

About the Precipitations and Structures of 18Cr-12Ni Austenitic Steels Containing 0.2% B.

(Study on austenitic heat resisting steel—Ⅳ)

Yoshikuni KAWABE, Dr. Ryuichi NAKAGAWA,

Hideo NUMATA and Isao UEHARA.

1. 緒 言

Bは少量の添加でクリープ特性を良くする元素で、経済的なので、多くの耐熱合金に添加されている。著者らもオーステナイト系耐熱鋼に0.2%程度のBを添加し、高温性質のすぐれた材料の得られることを明らかにしたり。BはC, Nに比較し原子半径が大きくγ中への固溶量は0.02~0.04%と低く、0.2%も添加するとBの多くは硼化物として析出している (Photo.1 (a))。また、含ボロン鋼では溶融点の低い共晶が粒界に表われやすく、これが溶接性、鍛造性を悪くするおもな原因である。この共晶温度はさらに溶融点の高い硼化物に形態変化させると高温側に移すことが期待できる。そのためには含ボロン鋼にはどのような硼化物が生成しており、合金元素の添加によりどのように形態変化するかを知見を得る必要がある。硼化物はA.S.T.M.カード<sup>2)</sup>でも十分に同定されていず、また、系統的な研究も少ないので、著者らは単純な合金から複雑な合金へと多数の合金を溶製し電解分離法にて硼化物を抽出し、同定した。また、含ボロン鋼は他の合金に見られないいくつかの組織的特徴を示すのでそれらについても検討し、その結果を報告する。

2. 試料および実験方法

まず前報<sup>1)</sup>で報告したP. 17~24試料を用いた。しかし、この試料はC 0.2% 含み、溶体化処理状態で炭化物が共存し、硼化物のみの回折線を得ることが出来ないでTable 1に示す極低炭素合金を用いた。P. 33~36はP. 17~20のC量をできるだけ低くおさえた鋼種で、P. 53~58およびP. 64~68はさらに細かく組合せ、Nb, Ti添加量を1.3%と高めた鋼種である。

溶解は50kVA高周波真空炉で3kg溶製し、65mmφ×120mmの鋼塊とし、電解分離用には20mm角に、硬さ、組織用には10mm角にまで鍛造した。電解分離用試料は各温度で溶体化処理後、脱ボロン層の影響を取り除くため表面を十分切削し、14mmφ×80mmの試料とした。電解分離は10%HClアルコール溶液中、15mA/cm<sup>2</sup>の電流密度で48hr行ない、電解残渣はCuまたはCo対陰極を用いX線回折し同定した。

3. 実験結果および考察

3.1 硼化物について

著者らの耐熱鋼はすべて1150°C×1hrの溶体化処理

Table 1. Chemical composition of specimens (%).

	C	Cr	Ni	Mo	Nb	Ti	B
P. 33	0.005	18.57	12.56	—	—	—	0.12
P. 34	0.007	19.73	12.68	2.90	—	—	0.19
P. 35	0.006	19.75	12.55	—	0.48	—	0.19
P. 36	0.004	19.65	12.54	—	—	0.50	0.19
P. 53	0.009	—	—	—	—	—	0.13
P. 54	0.008	16.99	—	—	—	—	0.18
P. 55	0.009	—	12.00	—	—	—	0.14
P. 56	0.008	17.50	12.00	—	—	—	0.12
P. 57	0.007	17.30	11.99	—	1.29	—	0.15
P. 58	0.01	17.37	12.00	—	—	1.20	0.18
P. 64	0.01	—	—	—	1.21	—	0.17
P. 65	0.008	17.30	—	—	1.28	—	0.15
P. 66	0.007	17.38	18.00	2.91	1.30	—	0.19
P. 67	0.01	—	—	—	—	1.21	0.14
P. 68	0.01	17.64	—	—	—	1.18	0.18

Table 2. Identified borides in Fe-Cr-Ni-Mo-B series.

Mark	Composition (%)	Boride
P. 53	Fe-0.2B	Fe <sub>2</sub> B
P. 55	Fe-12Ni-0.2B	Fe <sub>2</sub> B
P. 54	Fe-18Cr-0.2B	M <sub>2</sub> B
P. 56	Fe-18Cr-12Ni-0.2B	M <sub>2</sub> B
P. 34	Fe-18Cr-12Ni-3Mo-0.2B	M <sub>2</sub> B

Table 3. Identified borides in specimens containing Ti.

Mark	Composition (%)	Boride
P. 67	Fe-1.3Ti-0.2B	TiB <sub>2</sub>
P. 68	Fe-18Cr-1.3Ti-0.2B	TiB <sub>2</sub>
P. 36	Fe-18Cr-12Ni-0.5Ti-0.2B	M <sub>2</sub> B
P. 58	Fe-18Cr-12Ni-1.3Ti-0.2B	M <sub>2</sub> B+TiB <sub>2</sub>

を行なっているので、硼化物の同定を行なう試料も普通1150°Cで溶体化処理した。

まずBとの親和力の強いTi, Nbを含まない系列での硼化物の同定結果をTable 2に示す。Fe-B系、Fe-Ni-B系ではFe<sub>2</sub>Bが、Fe-Cr-B系、Fe-Cr-Ni-B系ではM<sub>2</sub>Bの硼化物が同定された。M<sub>2</sub>B硼化物はCr<sub>2</sub>Bと同じ斜方晶の結晶構造をもち、Crの一部がFeで置換された硼化物であり、著者らが得たこの硼化物の化学成分はFe 28.40%, Cr 58.76%, B 8.64%で近似的に(Cr-Fe)<sub>2</sub>Bで表わせられる。その面間距離dをTable 5に示す。すなわち、この系の耐熱鋼に通常認められる硼化物はM<sub>2</sub>Bであり、この硼化物はオーステナイト、フェライトの組織に関係なくFe-Cr-B系に認められるものである。しかし、B量2~3%と高い原子炉用制御棒に使用する高ボロン鋼にも同様な硼化物(Fe-Cr)<sub>2</sub>Bが認められてはいる<sup>3)</sup>が、結晶構造が違っている。Moを3%添加しても硼化物はM<sub>2</sub>BのみでMoのみの添加では硼化物の形態変化はおこらない。

次にTiを添加した際認められる硼化物の同定結果をTable 3に示す。Fe-Ti-B系、Fe-Cr-Ti-B系では

Table 4. Identified borides in specimens containing Nb.

Mark	Composition (%)	Boride
P. 64	Fe-1.3Nb-0.2B	[Nb Boride I] (unknown)
P. 65	Fe-18Cr-1.3Nb-0.2B	[Nb Boride I] + M <sub>2</sub> B
P. 35	Fe-18Cr-12Ni-0.5Nb-0.2B	M <sub>2</sub> B
P. 57	Fe-18Cr-12Ni-1.3Nb-0.2B	[Nb Boride I] (unknown)
P. 66	Fe-18Cr-18Ni-3Mo-1.3Nb-0.2B	M <sub>3</sub> B <sub>2</sub>

Table 5. X-ray diffraction patterns of Borides. Tabular entries are *d* values (Å) and relative intensities.\*

M <sub>2</sub> B		[Nb Boride I]		[Nb Boride I]		M <sub>3</sub> B <sub>2</sub>	
3.68	M	3.65	W	3.86	W	3.20	M
3.56	W	3.21	W	2.90	VW	2.92	W
2.94	W	3.00	S	2.822	W	2.615	S
2.293	S	2.740	M	2.715	W	2.535	M
2.099	S	2.600	W	2.564	M	2.156	S
2.032	V S	2.192	V S	2.535	M	2.066	M
1.945	M	2.024	S	2.448	W	2.022	V S
1.834	M	1.965	S	2.350	W	1.848	M
1.813	S	1.733	VW	2.259	M	1.600	M
1.637	S	1.607	M	2.192	VW	1.420	M
1.291	M	1.442	M	2.113	S	1.375	W
1.250	W	1.416	W	2.058	W	1.364	M
1.216	M	1.364	VW	2.022	V S	1.331	VW
1.210	M	1.316	S	1.910	S	1.298	M
1.205	M	1.236	M	1.827	S	1.266	M
1.154	W			1.443	VW	1.210	W
1.123	W			1.404	W		
				1.387	VW		
				1.366	VW		
				1.313	W		
				1.292	M		
				1.282	M		
				1.223	W		
				1.180	VW		

\* S: strong, M: medium  
W: weak, V: very

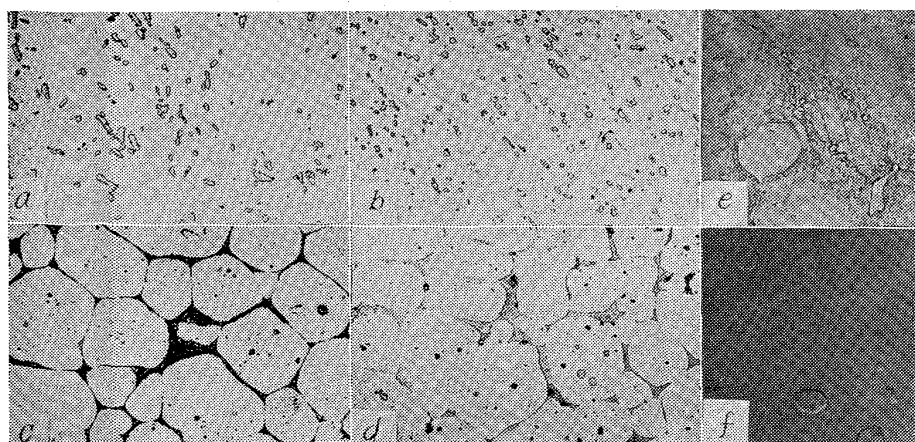
TiB<sub>2</sub> が認められ、Fe-Cr-Ni-B 系に Ti を 0.5% 添加した時には M<sub>2</sub>B のみ、1.3% 添加した時には M<sub>2</sub>B と TiB<sub>2</sub> が認められた。すなわち、Fe-Cr-Ni-B 系に Ti を添加した時、析出してくるおもな硼化物は M<sub>2</sub>B であるがさらに Ti 量が増すと Ti 単独の硼化物 TiB<sub>2</sub> も生成してくる。

最後に Nb を添加した際認められる硼化物の同定結果を Table 4 に示す。Nb の硼化物は十分にその結晶構造が調べられてなく、Fe-Nb-B 系の単純な [Nb 硼化物 I] すら同定することができなかつた。Fe-Cr-Ni-B 系では [Nb 硼化物 I] と M<sub>2</sub>B が認められた。Fe-Cr-Ni-B 系に Nb を 0.5% 添加した時には M<sub>2</sub>B のみ、1.3% 添加した時には M<sub>2</sub>B はまったく認められず、unknown の [Nb 硼化物 I] が認められた。unknown の Nb 硼化物の面間距離 *d* を Table 5 に示すが、[Nb 硼化物 I] は唯一つの硼化物のみから得られた *d* とは断定できず、単に参考程度という意味で記載した。次に Mo を 3% 添加した Fe-Cr-Ni-Mo-Nb-B 系には正方晶の硼化物 M<sub>3</sub>B<sub>2</sub><sup>4)</sup> の生成が認められた。この M<sub>3</sub>B<sub>2</sub> の格子常数は合金元素量により相当異ると報告されている<sup>5)</sup> が、本実試で得た面間距離 *d* を参考までに Table 5 に示した。さらに行なつた実験で、Fe-Cr-Ni-Mo-Ti-B 系にも M<sub>3</sub>B<sub>2</sub> の生成が認められ、結局、M<sub>3</sub>B<sub>2</sub> 硼化物は Mo が添加され、さらに Ti, Nb が添加されたときその生成条件を満たすと思われる。また、この M<sub>3</sub>B<sub>2</sub> 硼化物は Ni 基、Co 基合金でも同様な条件を与えれば生成する。著者らの耐熱鋼では Mo と B の相乗効果を利用しているので必ず Mo を添加しており、

生成する硼化物は Ti, Nb を添加していないときには M<sub>2</sub>B のみ、Ti, Nb を少量添加する際には M<sub>2</sub>B と M<sub>3</sub>B<sub>2</sub> が共存し、さらに Ti, Nb の量が多くなると M<sub>3</sub>B<sub>2</sub> のみとなる。

### 3.2 M<sub>23</sub>C<sub>6</sub> 炭化物について

実用の耐熱鋼では C を 0.2% 程度含んでいる。C の添加は溶体化処理状態で残留炭化物の量を増し、とくに B の添加は溶体化処理温度での C の固溶度を下げ、B を含まない鋼では通常認められない M<sub>23</sub>C<sub>6</sub> type の炭化物の析出が認められた。この M<sub>23</sub>C<sub>6</sub> の析出は C 0.2% のとき認められ、C 0.1% では認められなかつた。すなわち、B の添加により 18Cr-12Ni 系耐熱鋼の 1150°C での C



a) P. 36 ×500 1150°C×1hr→W.Q.  
b) P. 17 ×500 1150°C×1hr→W.Q.  
c) P. 18 ×200 1200°C×1hr→W.Q.  
d) P. 22 ×200 1200°C×1hr→W.Q.  
e) P. 17 ×5000 1150°C×1hr→W.Q.  
700°C×1000hr→W.Q.  
f) P. 17 ×3000 1150°C×1hr→W.Q.

Photo. 1. Microstructure. (1/2)

Table 6. Effect of alloying elements and solution treated temperature on eutectic structure of 18Cr-12Ni austenitic steels containing 0.2%B.

Mark	P. 17	P. 18	P. 19	P. 20	P. 22	P. 33	P. 34	P. 35	P. 36	P. 56	P. 57	P. 58
Additive elements	0.2C	0.2C 3Mo	0.2C 0.5Nb	0.2C 0.5Ti	0.2C 3Mo 0.5Ti		3Mo	0.5Nb	0.5Ti	3Mo 1.3Nb	1.3Nb	1.3Ti
Boride	M <sub>2</sub> B	M <sub>2</sub> B	M <sub>2</sub> B	M <sub>2</sub> B	M <sub>3</sub> B <sub>2</sub>	M <sub>2</sub> B	M <sub>2</sub> B	M <sub>2</sub> B	M <sub>2</sub> B	M <sub>3</sub> B <sub>2</sub>	Unknown	M <sub>2</sub> B TiB <sub>2</sub>
1150°C*	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
1200°C*	—	○	—	—	○	—	—	—	—	—	—	—
1250°C*	○	○	○	○	○	—	○	—	—	○	○	○

\* Solution treated temperature.

— Eutectic structure is not detected.

○ Eutectic structure is detected.

固溶度は0.1~0.2%に減少する。MoもまたCの固溶度を下げる傾向があり、過度に添加されたCはM<sub>23</sub>C<sub>6</sub>としてPhoto. 1 (b)に示すよう粒界に析出し、材料の靱性と強度をそこなうので、著者らのMoとBを必ず含む耐熱鋼では過度のCの添加は好ましくない。

### 3.3 共晶組織について

含ボロン鋼の最大の欠点は高温で共晶組織ができ、鍛造温度範囲をせばめ、また、溶接したときこの組織が現われ材料の靱性を低下するにある。Fe-Fe<sub>2</sub>B系では共晶温度は1174°Cである。これに対し、実用のオーステナイト耐熱鋼は生成する硼化物はM<sub>2</sub>B, M<sub>3</sub>B<sub>2</sub>などで皆、溶融点がFe<sub>2</sub>Bより高く、共晶温度を高温側に移行することが期待できる。事実、Table 6に共晶組織によぼす合金元素と溶体化処理温度との関係を示しているが、Fe(Cr, Ni)-M<sub>2</sub>B系, P. 33 試料では1250°Cでも共晶組織は認められない。しかし、実用鋼ではその他C, Mo, Tiなどを添加しており、合金元素の影響をも検討しなくてはならぬ意味がない。その結果はTable 6に示すよう、CとMo、とくにMoは共晶温度を低くし、高温性質のすぐれているP. 18, P. 22 試料ではFe-Fe<sub>2</sub>B系と同程度の共晶温度となってしまう。Moのみを添加しているP. 18 試料の硼化物はM<sub>2</sub>Bで、MoとTiを添加してあるP. 22 試料の硼化物はM<sub>3</sub>B<sub>2</sub>のみであり、ともに1200°Cで共晶組織は認められ、C, Moを含むときにはこの程度の硼化物の形態変化では共晶温度を大きく高めることは期待できない。また、前報りでMoとBの同時添加は1200°Cでの鍛造性を著るしく悪くし、それにTiを添加するといくらか良くなることを明らかにしたが、Photo. 1 (c) (d)に示すようTiの添加は共晶組織の出方をいくらか不連続にし、組織的にはある程度の差異を認めることはできるが、その原因をM<sub>2</sub>BからM<sub>3</sub>B<sub>2</sub>への硼化物の形態変化と考えると、MoとNbを添加したP. 21 試料では鍛造性が改善されない原因を説明できず、結局、Tiの鍛造性を改善する効果を硼化物の形態変化のみから説明するのは困難である。以上、共晶組織の観察からもC, Mo添加量をあまり多くせず、また高温性質の許すかぎりBの添加量を低目におさえることが、含ボロン鋼の実用性を増す上に最も肝要である。

### 3.4 時効による組織変化

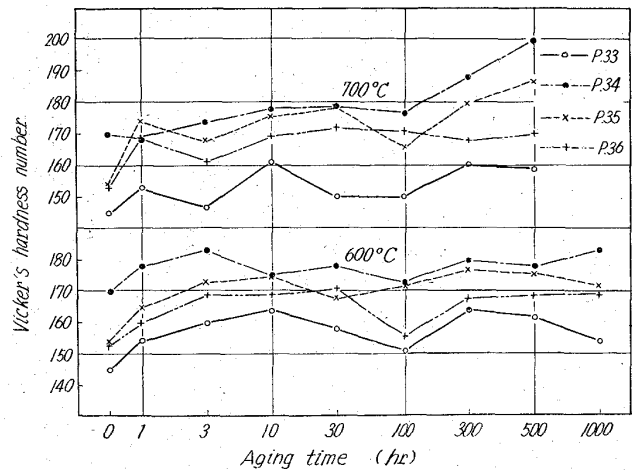


Fig. 1. As-aged hardness curves of low carbon steels containing 0.2% boron.

0.2%ものBを含む著者らの耐熱鋼では高温強度を良くするのに硼化物の析出硬化現象が考えられるので、時効による組織および硬さの変化を調べた。

Cを含まない試料では1150°Cで溶体化処理したままの組織とその後、600, 700°Cで1000hr時効した組織とでまったく変化がない。また、時効硬さ曲線をFig. 1に示すが、時効硬化現象はまったく認められない。さらに、700°C, 1000hr時効した試料の硼化物を同定したが、溶体化処理状態での硼化物とまったく等しく、時効による硼化物の形態変化は認められない。それに対し、Cを含む実用鋼ではPhoto. 1 (e)に示すよう析出が認められ、また弱い時効硬化現象が認められるので、この析出物はおもに炭化物であると断定できる。結局、Bにより高温性質が改善される原因としては硼化物の析出現象を考えるより、Bによる粒界安定効果と、BとMoによる粒内安定効果により、組織が安定になり長時間、初期強度を保持し得ることと考えた方が自然である。しかし、ここに一つ問題がある。すなわち上記のようにのみ考えれば、固溶量以上のBの添加は高温性質を何等改善しないはずであるが、実際は、固溶量以上ある程度までのBの添加はやはり高温性質を良くする。Photo. 1 (f)に溶体化処理状態の電子顕微鏡組織を示

すが、固溶量以上のBは 2 $\mu$ 程度の大きな硼化物としてのみ析出しており、その硼化物が高温性質を良くするとは考えにくく、むしろこの大きな硼化物が他の析出物、たとえば炭化物の析出に影響を与えるのだという面から検討することもBの高温性質を改善する原因を明らかにするのに意味がある。

文 献

- 1) 河部他: 鉄と鋼, 50 (1964) 4, p. 729
- 2) A. S. T. M. Index to X-ray powder data file (1962)
- 3) K. BUNGARDT, R. OPPENHEIM: Arch. Eisenhüttenw., 32 (1961), S. 95
- 4) H. J. BEATTIE: Acta Cryst., 11 (1958), p. 607
- 5) K. BUNGARDT, G. LENNARTZ: Arch. Eisenhüttenw., 34 (1963), S. 531

(168) 21-4N バルブ鋼の諸性質におよぼす熱処理および合金元素の影響

日本特殊鋼

工博 沢 繁樹・工博 西 義徹  
 ○松本 嘉猷・飯田 仁

Effect of Heat Treatment and Alloying Elements on the Properties of 21-4N Valve Steel.

Dr. Shigeki SAWA, Dr. Yoshizumi NISHI,  
 Yoshimichi MATSUMOTO and Hitoshi IIDA.

1. 緒 言

21-4N バルブ鋼は高温強度、耐酸化鉛性を始め諸性能にすぐれ、且廉価であるので排気弁用鋼として広く賞用されている。ただし高Nであるためステライトの溶着性が困難であることと、高温時効を受けた場合あるいは実用熱処理後の溶接部等に層状の粒界析出物が発生し靱性を低下せしめるという欠点を有している。本研究はこれらの欠点を解決するためにN量を0.3%以下に抑え、これによる強度の低下を補足し、さらに高性能を期待して、W, Mo, Co, Niなどの諸元素を適量添加した際の影響について調査した。さらにこれらについて熱処理方法すなわち標準熱処理(完全溶体化処理 1180°C×1 hr WC, 760°C×16 hr AC)と実用熱処理(実際のバルブは軸径の SEH 3 を傘部の 21-4N を溶接し、SEH 3 を主体とした 1050°C×10min OC, 750°C×1 hr AC の熱処理を施す)が時効硬度、機械的性質および耐酸化鉛性等にいかん影響するかについて検討したので報

告する。

2. 供 試 材

供試材は 35 kVA 高周波炉で Table 1 に示すごとき化学成分の 8kg 鋼塊を溶製し、これを 16mm  $\phi$  に鍛伸後各種試験に供した。

No.2 は No.1 の標準組成に対し、Ni を逆に 4% 増量し、相当量の Mn を減じたものである。No.3 は W および Mo をそれぞれ約 0.5%, 1.0% 複合添加し、No.4 はさらにこれに Co 1.0% を添加したものである。N量はいずれも 0.3% 以下に抑えた。

3. 実 験 結 果

3.1 時効硬度

完全溶体化(1180°C×1 hr WC) および不完全溶体化(1050°C×1 hr WC) 処理後 760°C においてそれぞれ 1~100 hr まで時効処理を施した場合の硬度の変化を測定した。これによれば完全溶体化処理を施した場合、No.1 の標準試料がもつとも析出硬化が顕著であり、時効時間 32 hr で最高硬度の H<sub>RC</sub> 37 に達し以後時効を示す。No.3 は時効時間 100 hr いたるとなお過時効に達せず Mo, W の効果が顕著である。各試料とも時効時間 1~10 hr では硬度の上昇は極めてわずかで H<sub>RC</sub> 1.0 程度に過ぎないので、実用的には時効時間は 1.0 hr で十分と考える。標準熱処理後の硬度は No.1 では H<sub>RC</sub> 33.5, No.2~4 では H<sub>RC</sub> 26.5~31.0 を示す。

次に不完全溶体化処理後の時効による硬度の変化はほとんど認められず、実用熱処理(1050°C×1 hr WC, 760°C×1 hr AC)後の硬度は No.1 では H<sub>RC</sub> 34.5, No.2~4 は H<sub>RC</sub> 25~27 を示す。

上述せるごとく No.1 の時効硬度は熱処理方法のいかんにかかわらず他に比して高い。また各試料とも両熱処理によつて得られた硬度は同程度であり、バルブ鋼としての必要硬度とされている H<sub>RC</sub> 26 以上を満足している。

3.2 高温硬度

標準熱処理を施した後、高速式高温微小硬度計を用いて、荷重 300 g, 保持時間 10min にて常温から 800°C の各 100°C ごとの温度における硬度を測定した結果を Fig. 1 に示した。常温硬度の高い No.1 は終始高い硬度を保持し、760°C において H<sub>MV</sub> 160 を示す。No.3 がこれについて H<sub>MV</sub> 130, No.2 が最も低く H<sub>MV</sub> 115 を示した。

3.3 機械的性質

標準熱処理および実用熱処理(時効時間は 16 hr)を施した後常温、700°C および 800°C の各温度において引張り試験を行つた結果を Fig. 2 に示す。常温および高温における抗張力は No.1 が最も高く、No.3 および No.4 の順位で No.2 が最も低い。靱性は逆に No.1

Table 1. Chemical composition of steels.

Steel No.	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	W	Mo	N	Co	Note
1	0.56	0.35	9.02	0.007	0.014	21.03	4.04			0.481		Standard Ni W+Mo W+Mo+Co
2	0.56	0.40	5.61	0.006	0.016	20.98	7.88			0.235		
3	0.56	0.42	9.08	0.006	0.017	21.03	4.01	0.51	1.05	0.270		
4	0.56	0.30	9.02	0.006	0.015	20.89	4.04	0.51	1.05	0.282	1.15	