

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 いたるとなると過時効に達せず 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	

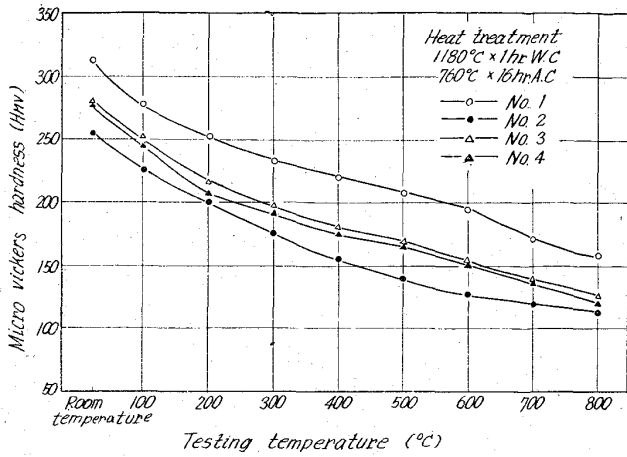


Fig. 1. Elevated-temperature hardness of steels.

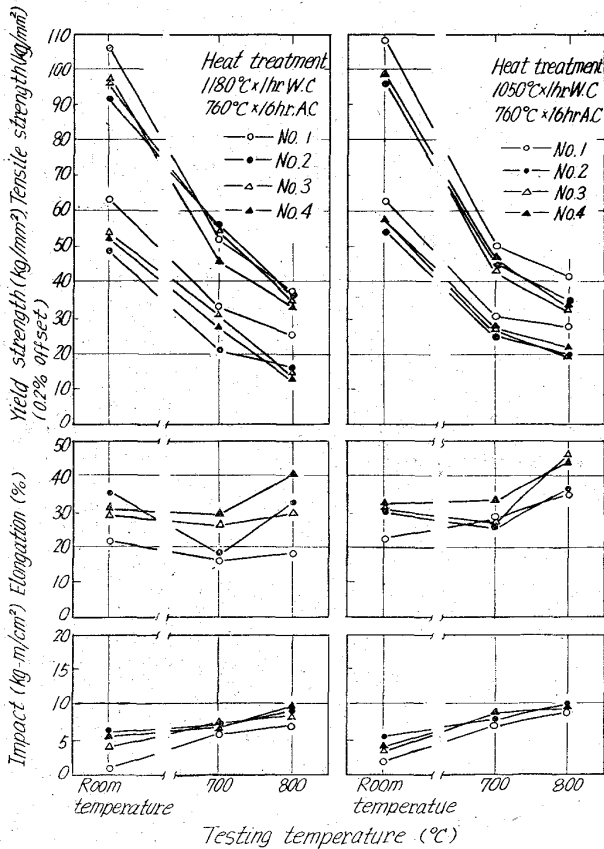


Fig. 2. Mechanical properties at room temperature and elevated temperature.

が最も低く、No. 2 が最も高い。

Co を約 1.0% 添加した効果ははつきりと現はれなかつた。各試料とも実用熱処理を施した場合の方が常温および高温における強度、靱性とともによくなっている傾向が認められた。また No. 1 では後述する層状析出相が実用熱処理を施した場合には約 2% 発生していたが、宮川<sup>2)</sup> および岡本<sup>3)</sup> らが発表したような衝撃値の低下は認められなかつた。

3.4 顕微鏡組織

標準および実用熱処理後のマイクロ組織を観察した結果

Table 2. Results of lead oxide corrosion test.

Steel No.	1180°C × 1hr WC, 760°C × 16hr AC	1050°C × 1hr WC, 760°C × 6hr AC
	Weight loss g/dm <sup>2</sup> /hr	Weight loss g/dm <sup>2</sup> /hr
1	14.4	23.4
2	16.4	78.9
3	21.5	70.2
4	19.4	49.2

は次のとおりである。標準熱処理状態では試料 No. 1 は全面析出が顕著であり、No. 3 および 4 はほとんど認められない。実用熱処理状態では前者に比し M<sub>23</sub>C<sub>6</sub> 型の微細炭窒化物が多量に認められた。また No. 1 では 6~16 hr の時効により層状析出相が認められた。この層状析出はいわゆる Grain Boundary Reaction であり、C. M. HSIAO<sup>4)</sup> によれば 1200°C で完全溶体化後 800°C 以上で高温時効を行なった場合に発生し、M<sub>23</sub>C<sub>6</sub> と Depleted γ から構成され、少量の Cr<sub>2</sub>N も発生するといわれている。今回の実験では 1050°C において不完全溶体化した場合には 760°C の低温時効でもその発生が認められた。この原因は鍛伸状態を溶体化処理状態と見做せば、1050°C × 1 hr WC が高温時効に相当し、その際に発生したものと考えられる。

3.5 酸化鉛試験

標準熱処理後 12φ × 12mm の試験片を作製し、913°C の溶融 PbO 中に 1 hr 浸漬後の腐蝕減量を測定した結果を Table 2 に示す。

標準試料の No. 1 は両熱処理状態において優れた耐酸化鉛性を示した。標準熱処理状態では No. 2~No. 4 はやや劣るがいちじるしい差は認められなかつた。この原因を組成的に検討すると、No. 2 は多量の Ni、No. 3 および No. 4 については W、Mo がそれぞれ悪影響をおよぼしているものと考えられる。耐酸化鉛性は各試料とも不完全溶体化処理を施した場合には完全溶体化の場合に比して著しく劣化しているが、とくに No. 2~No. 4 は激しい。試験終了試片のマイクロ組織を観察したところ、不完全溶体化の場合には Stringer を始め、微細炭窒化物が多量に存在し、組織が不均一になりやすく、これが腐食を増加する一因と考えられる。

3.6 酸化試験

標準熱処理後、11φ × 45mm の試験片を作製し、管状電気炉内にて 800°C に 50 hr および 100 hr 保持した後酸化増量を測定した。Ni 含量の高い No. 2 が最もすぐれ、Si 量の低い No. 1 および No. 4 は劣っているが、約 1% 前後の W、Mo、Co 等の影響ははつきり認められなかつた。

3.7 据込試験

標準熱処理後、10φ × 10mm の試験片を作製し、加熱温度 1150°C に 5min 保持後 50 kg-m および 25 kg-m の衝撃エネルギーを加えて据込鍛造を行つた。その際の変形量は 69~70% および 51.5~53.5% の範囲に入り、試料間の差異はほとんど認められなかつた。ただし W、Mo 等の炭化物形成元素を複合添加した場合には Stringer 状炭化物が顕著になるため疵の発生しやすい傾向が認められた。

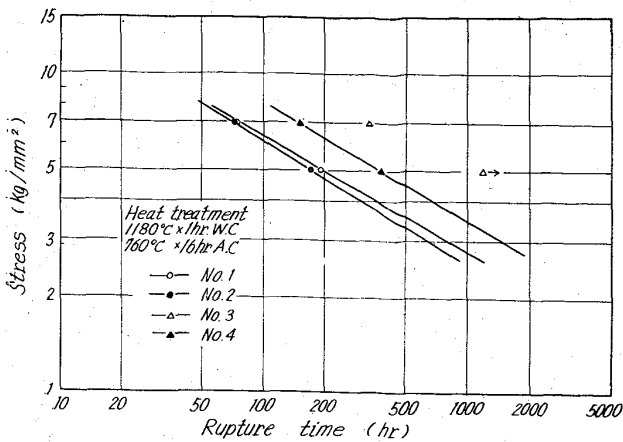


Fig. 3. Stress-rupture curves at 800°C.

### 3.8 ラプチャー強度

標準熱処理を施した後、700°C および 800°C においてクリープ・ラプチャー試験を行った結果の一例を Fig. 3 に示す。短時間側について比較すると標準試料 No. 1 の破断時間 74 hr に対し No. 3 は 328 hr を示し約 4.5 倍である。No. 3 の長時間側はなお、試験継続中であるが 1000 hr の応力は No. 1 の 2.5 倍以上で極めて優れている。破断試験片を顕微鏡により観察した結果は標準試料 No. 1 は全面析出が最もいちじるしく過時効に到達していた。試料 No. 2 もこれと同じ傾向を示したが、No. 3 および 4 は析出量がいくらか少ないように見受けられた。

Co を 1.0% 添加した試料 No. 4 のラプチャー強度は W, Mo の複合添加の場合よりもかえって低下し、Co は負の働らきを示した。ラプチャー強度の向上には Ni, Co のような固溶体強化元素よりも炭化物形成元素である W, Mo の添加により過時効を遅滞せしめる方がより有効であることが確認された。破断の通路はすべて粒界破断であり、標準試料 No. 1 は Boundary Shearing が極くわずかで、破断伸びも少ないが他の No. 2~4 は全面にいたつてそれが観察された。

### 4. 結 言

以上の実験結果を要約して次に示す。

- 1) W, Mo, それぞれ 0.5% および 1.0% の添加はラプチャー強度に対し非常に有効であつた。ただし常温および高温における硬度と強度の向上にはあまり寄与せず、N の低下によるそれらの減少を補足するには不十分であつた。耐酸化鉛性に対してはわずかに負の作用をする。
- 2) Co 1.0% の添加は常温および高温における強度に対してはあまり有効でなく、ラプチャー強度に対しては負の働らきが認められた。耐酸化鉛性に対してははつきりした効果が認められなかつた。
- 3) Ni 4.0% の増加は耐酸化性を向上せしめ、また高温強度はわずかに向上する傾向が認められた。耐酸化鉛性に対してはわずかに低下させるようである。
- 4) 実用熱処理を施した場合は標準熱処理状態に比し常温および高温における抗張力、靱性ともに若干すぐれている。
- 5) 標準および実用熱処理のいかんにかかわらず、得

られる硬度の値はほとんど同一であつた。

6) 実用熱処理の場合には時効硬化現象がほとんど認められず、これがラプチャー強度に対して悪影響をおよぼす惧れがある。

7) 実用熱処理の場合耐酸化鉛性はいちじるしく劣化する。とくに合金元素を添加した場合にはなほだしいが、これは組織の不均一と関係があるようである。

### 文 献

- 1) 宮川 他: 耐熱金属材料委員会研究報告, 5 (1964) 2, p. 105
- 2) 宮川 他: 耐熱金属材料委員会研究報告, 5 (1964) 2, p. 105
- 3) 岡本 他: 耐熱金属材料委員会研究報告, (1962), p. 1
- 4) C. M. HSIAO, E. J. DULIS: Trans. Amer. Soc. Metals, 49 (1957), p. 655

## (169) 28Cr-15Ni 系ステンレス鋼のクリープ破断強度におよぼす合金元素および製造条件の影響

(超高温用耐熱材料に関する研究—II)

東京大学工学部 工博○藤田利夫  
 日立金属工業 笹倉利彦

Effect of the Alloying Elements and Casting Conditions on the Creep Rupture Strength of 28 Chromium-15 Nickel Stainless Steels.

(Studies on the heat resisting materials for ultra high temperature—II)

Dr. Toshio FUJITA and Toshihiko SASAKURA.

### 1. 緒 言

ステンレス鋼の高温における需要は漸次増大しつつあるが、とくに 1000~1300°C 付近の需要がますます増加している。しかしこの付近のクリープ破断強度については諸外国でもあまり研究されていないので、著者らは数年前から 28Cr-15Ni 系および 25Cr-20Ni 系ステンレス鋼の 1200°C におけるクリープ破断強度について研究をすすめている。

前報においては超高温用クリープ破断試験機についての概要をのべさらに 28Cr-15Ni 系ステンレス鋼のクリープ破断強度におよぼす Mo, Ti, B などの影響について述べた。本報では 28Cr-15Ni 系ステンレス鋼のクリープ破断強度におよぼす Ni, Cr, Co, Nb, W などの影響および製造条件すなわち 鑄込温度を 1500~1600°C に変化して鑄造した場合の 28Cr-15Ni 系ステンレス鋼のクリープ破断強度におよぼす影響ならびに 28Cr-15Ni 系ステンレス鋼の化学成分、および鑄型の種類がどのようにクリープ破断強度に影響をおよぼすかを調べたのでこれらの結果についてのべる。

### 2. 試 料

S21~S25 および S31~S34 は 30kg 高周波誘導溶解炉で溶解し砂型に鑄造したものからクリープ破断試