

2 に示す。

Table 2 より 1 wt% クロム鋼では  $(\text{FeCr})_2\text{O}_3$ ,  $\text{FeO}(\text{FeCr})_2\text{O}_3$ , wustite が認められた。しかしながら,  $920^\circ\text{C}$  においては,  $(\text{FeCr})_2\text{O}_3$  はほとんど認められなかつた。8 wt% クロム鋼では  $\text{Fe}(\text{Cr})_2\text{O}_3$ ,  $\text{FeO}(\text{FeCr})_2\text{O}_3$  と少量の wustite,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  が認められたが多くの場合,  $\text{Fe}(\text{Cr})_2\text{O}_3$ ,  $\text{FeO}(\text{FeCr})_2\text{O}_3$  のみが認められた。13 wt% クロム鋼では  $720^\circ\text{C}$ ,  $820^\circ\text{C}$  において酸化膜は非常に薄く,  $(\text{FeCr})_2\text{O}_3$  のみ認められたにすぎない。 $920^\circ\text{C}$  においては  $(\text{FeCr})_2\text{O}_3$ ,  $\text{FeO}(\text{FeCr})_2\text{O}_3$ , および  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  が認められた。つぎに各酸化膜に存在する spinel の格子常数を Table 3 に示す。

形成酸化層の格子常数と, Yearian によつて与えられた<sup>5)</sup>,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ - $\text{FeCr}_2\text{O}_4$  固溶体の格子常数の変化データに対比して考えてみると, つぎのように説明できる。spinel の固溶体,  $\text{FeO}(\text{FeCr})_2\text{O}_3$  を  $\text{Fe}_{3-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$  と表わした場合, 各クロム鋼の酸化膜に認められる spinel のクロム固溶量を表わしてみると Fig. 3 のようになる。すなわち,  $720^\circ\text{C}$  ではほぼ  $\text{Fe}_2\text{CrO}_4$  であるが,  $820^\circ\text{C}$  では外層は  $\text{Fe}_2\text{CrO}_4$ , 内層は試料のクロム含有量増加とともに,  $\text{Fe}_{1.9}\text{Cr}_{1.1}\text{O}_4$  から  $\text{Fe}_{1.8}\text{Cr}_{1.2}\text{O}_4$  となる。また  $920^\circ\text{C}$  では外層は  $\text{Fe}_2\text{CrO}_4$  から  $\text{Fe}_{1.5}\text{Cr}_{1.5}\text{O}_4$ , 内層は  $\text{Fe}_{1.8}\text{Cr}_{1.2}\text{O}_4$  から  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$  に変化する。

#### 4. 結 言

各クロム鋼を高温処理した場合, 形成される酸化膜に関して, 8% クロム鋼では wustite 層の著しい減少とともに微量の  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  が認められた。13% クロム鋼では wustite は認められなかつたが,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  は常に認められた。またクロム鋼において, 外層および内層に認められる spinel については,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  および  $\text{FeO}(\text{FeCr})_2\text{O}_3$  ではなく, 本実験から考察すると, 両者の固溶体であると考えたほうが妥当であり, 処理温度の上昇ならびに合金のクロム含有量増加に伴ない spinel のクロム固溶量は増大するものと考えられる。さらにクロム鋼の耐酸化性におよぼす因子として, 生成される spinel 層が重大な役割をはたすが, とくに spinel 中のクロム量が大きい影響を有しているものと考えられる。ただし, これらの生成 spinel の構造は, 鉄イオンおよびクロムイオンの拡散を許しうる格子欠損を有しているものと考えられる。一方,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  層は, 13% クロム鋼の場合, いまだ発達不十分であり, 割れをおこしやすい状況にある。もしわれわれがクロム鋼使用に際して, 十分な耐酸化性を要するならば,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  の厚い層を形成するに十分な添加クロムを必要とするものと考えられる。

#### 文 献

- 1) 梶山, 三島: 鉄と鋼, 36 (1950), p. 263
- 2) G. C. WOOD: J. Iron & Steel Inst. (U. K.), 202 (1964), p. 685
- 3) J. D. EDSTÖRM: J. Iron & Steel Inst. (U. K.) 195 (1957), p. 450
- 4) J. H. BROPHY: "The Structure and Properties of Materials", Vol. II (1964)
- 5) 近角聡信: 「磁性物理の進歩」, 東京アグネ社 (1964)

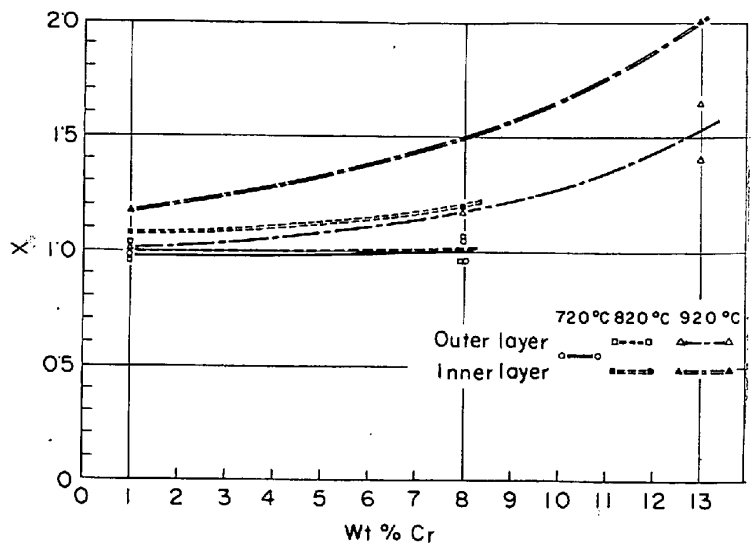


Fig. 3. Cr content in a spinel as a function of wt%Cr.

### (170) 17Cr-10Ni-1.5Mo 鋼のクリープ破断強度におよぼす Cu, Nb および V の影響

(オーステナイト耐熱鋼の研究—Ⅳ)

日立製作所, 日立研究所

佐々木良一・○幡谷 文男

The Effect of Cu, Nb and V on Creep Rupture Properties of 17Cr-10Ni-1.5Mo Steel.

(Study on austenitic heat resisting steels—Ⅳ)

Ryoichi SASAKI and Humio HATAYA.

#### 1. 緒 言

火力発電プラントは年々大容量化し, 超臨界圧プラントも建設されているが, ここ数年蒸気温度の上昇は停止している。したがって高温強度が高く, しかも加工性, 溶接性および耐酸化性などのすぐれた経済的なオーステナイト鋼が望まれている。われわれはかかる観点から, 合金元素量が少なく, クリープ破断強度が高く, 実用化が容易なボイラー過熱管用オーステナイト耐熱鋼を目標に研究を行なつた。316 鋼を改良し, これに少量の Nb, V さらに Cu を添加し, 316 鋼の 1.4~1.8 倍の強度を有し, 加工性および対  $\text{V}_2\text{O}_5$  耐食性のすぐれた新鋼種が得られたので, これらの結果について報告する。

#### 2. 試料および実験方法

Table 1 は試料の化学組成を示す。0.12C-17Cr-10Ni-1.5Mo-0.3Nb-0.3V を基にし, さらに一部のものには 2.5Cu を添加した。実際製造時の組成のばらつきを考慮し, Si, Mn を一定とし, その他の元素は上の基鋼を中心にして変化させた。以下 17Cr-10Ni-1.5Mo-0.3Nb-0.3V 鋼を HN 13, 17Cr-10Ni-1.5Mo-2.5Cu-0.3Nb-0.3V 鋼を HN 913 という。No. 31 および 32 は 60 kg, No. 41~58 は 25 kg 溶解し, 鍛造後  $1100^\circ\text{C} \times 30 \text{ min} \rightarrow$  水冷の熱処理を行なつた。振り試験は No. 31 および 32 を用い, 平行部  $8\phi \times 32 l$  の試片を  $900 \sim 1250^\circ\text{C}$  で 500 rpm の速度で行なつた。クリープ破断試験

Table 1. Chemical composition of specimens (%).

No.	C	Si	Mn	Cu	Ni	Cr	Mo	Nb	V
31	0.09	0.38	2.06		9.80	15.85	1.48	0.22	0.30
32	0.09	0.31	2.16	3.02	10.18	17.00	1.45	0.19	0.30
41	0.12	0.42	1.77		9.05	15.65	1.47	0.17	0.39
42	0.08	0.39	2.04		8.47	17.90	1.95	0.12	0.34
43	0.07	0.42	2.15		10.60	16.20	1.85	0.26	0.18
44	0.09	0.43	2.18		11.50	18.40	1.27	0.28	0.34
45	0.13	0.42	2.02		11.50	18.00	1.79	0.13	0.12
46	0.13	0.40	2.07		11.00	16.30	1.21	0.21	0.41
47	0.13	0.45	1.94		9.25	18.35	1.32	0.40	0.12
48	0.13	0.40	2.06		8.90	15.95	1.84	0.44	0.30
51	0.10	0.42	1.81	2.20	9.72	16.50	1.71	0.26	0.33
52	0.11	0.45	2.16	2.05	8.95	17.80	1.92	0.30	0.45
53	0.11	0.42	2.03	2.45	10.72	15.59	1.92	0.21	0.43
54	0.11	0.45	2.12	2.73	10.93	18.45	1.47	0.37	0.39
55	0.13	0.44	2.20	2.15	10.82	18.30	1.84	0.22	0.39
56	0.14	0.47	2.06	2.15	10.72	16.50	1.53	0.39	0.39
57	0.14	0.47	2.10	2.59	9.20	18.39	1.76	0.26	0.46
58	0.14	0.44	2.04	2.53	9.40	16.65	1.37	0.33	0.43

No. 31, No. 41~48 : HN 13,

No. 31, No. 51~58 : HN 913

は No. 41~58 を用い、600~700°C、25°C 間隔で行なった。バナジウムアタック試験は 5×8×50 寸法の試片をポートに入れ、0.1g の V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> を散布し、800°C×100 hr 加熱後の腐食減量を求めた。

3. 実験結果および考察

Fig. 1 は高温振り試験結果を示す。900~1200°C まで温度の上昇とともに振り回数が増大しているが、1200°C になるとわずかに減少する。1000~1200°C の振り回数は 5.4~9.6 回であり、試験条件が異なるので厳密な比較はできないが、高橋らの結果によると、316 鋼はこの温度で 5~13 回、347 鋼は 6~10 回であり、HN 13, HN 913 とともにこれらと同程度の高温加工性を有するものと思われる。

Fig. 2 は HN 13 のクリープ破断試験結果を示す。これらのクリープ破断曲線の傾斜をみると、No. 41, 47 および 48 は急で、これらは比較的高 C, 低 Ni であり、No. 47, 48 は Nb が多い。また No. 43, 45 および 46 の傾斜はゆるやかであり、これらは高 Ni, 低 Nb である。625°C および 675°C の図をみると 10<sup>3</sup> 時間強度には差があつても 10<sup>4</sup> 時間強度はほとんど差がなくなる。ボイラ鋼管のように長時間強度の要求されるものは、この付近の組成では Ni を高く、Nb を低くする必要がある。10<sup>4</sup> 時間強度の平均値は 600°C で 21.1 kg/mm<sup>2</sup>, 625°C で 17.3 kg/mm<sup>2</sup>, 650°C で 14.3 kg/mm<sup>2</sup>, 675°C で 10.6 kg/mm<sup>2</sup>, 700°C で 8.8 kg/mm<sup>2</sup> である。

Fig. 3 は HN 913 のクリープ破断試験結果を示す。HN 13 のように C, Ni, Nb などによる傾斜の差がなく、HN 13 よりも傾斜がゆるやかであり、Cu の添加は長時間強度の向上に有効である。これらの 10<sup>4</sup> 時間強度の平均値は 600°C で 25.4 kg/mm<sup>2</sup>, 625°C で 21.7 kg/mm<sup>2</sup>, 650°C で 17.8 kg/mm<sup>2</sup>, 675°C で 13.9 kg/mm<sup>2</sup>, 700°C で 10.6 kg/mm<sup>2</sup> であり、HN 13 よりも 20~

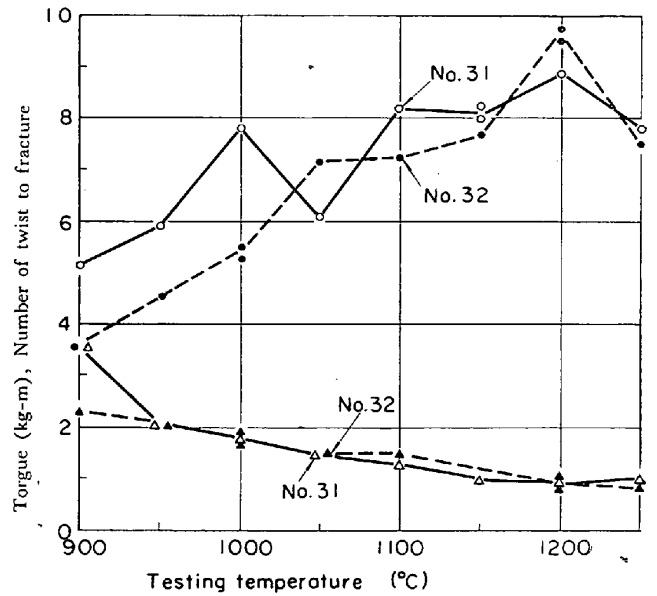


Fig. 1. Twist test result at high temperature.

25% 高い強度を示す。なお破断伸びは例えば 650°C、10<sup>3</sup> 時間以上で破断した試片は、HN 13 が 12~45%、HN 913 は 13~22% で HN 13 のほうが大きい。

クリープ破断強度におよぼす各元素の影響は直線的であり、かつ強度は各元素の 1 次多項式で表わされるものと仮定して、電子計算機により 650°C、10<sup>4</sup> 時間強度および 10<sup>3</sup> 時間強度を表わす計算式を求め、(1) 式および(2) 式に示す。

$$\sigma(10^4 \text{ hr}) = 10.56C + 1.37Cu + 0.12Ni + 0.20Cr - 0.89Mo - 1.56Nb + 4.35V + 8.82 \dots (1)$$

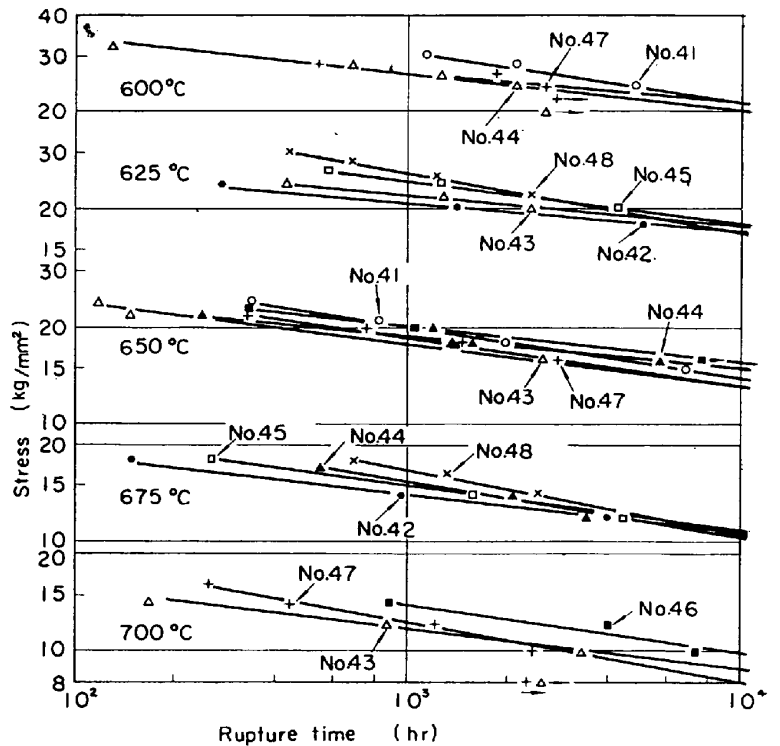


Fig. 2. Creep rupture curves of 17Cr-10Ni-1.5Mo-0.3Nb-0.3V steels.

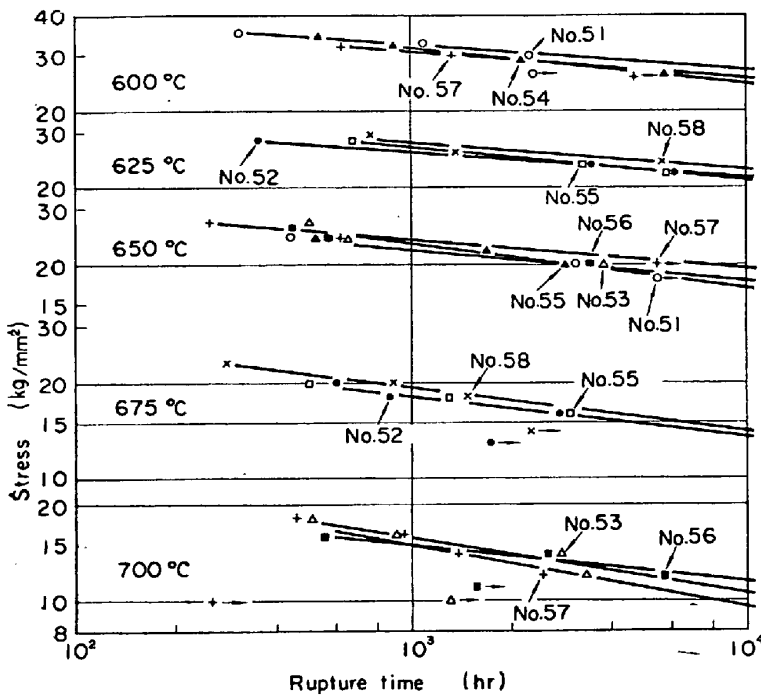


Fig. 3. Creep rupture curves of 17Cr-10Ni-1.5Mo-2.5Cu-0.3Nb-0.3V steels.

$$\sigma(10^5 \text{ hr}) = -1.17C + 1.36Cu + 0.04Ni + 0.46Cr - 1.53Mo - 3.52Nb + 4.24V + 4.42 \dots (2)$$

この場合 No. 42, 45, 48 および No. 52, 55, 58 は 650°C の試験を行なっていないが、625°C および 675°C の強度から内挿により 650°C の強度を求めた。Cu および V は強度を増し、Mo および Nb は Table 1 の組成範囲内では少ないほうが強度が高いことを示している。なお C は 10<sup>4</sup> 時間強度には有効であるが、10<sup>5</sup> 時間強度に対してはあまり多くしないほうがよい。Fig. 4 は (1) 式による 10<sup>4</sup> 時間強度の計算値と実験値との関係を示

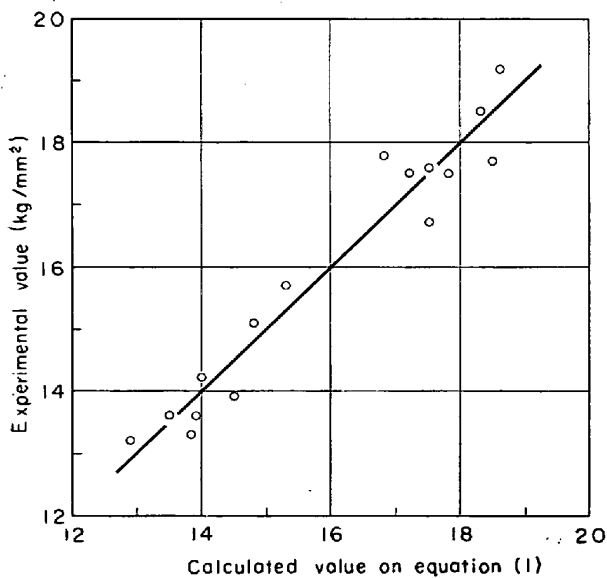


Fig. 4. Comparison between calculated value and experimental value of 10<sup>4</sup>hr rupture strength at 650°C.

す。実験値は計算値の ±5% 以内に入っており、かなりよい一致を示す。なお、10<sup>5</sup> 時間強度の場合は ±10% に入っている。

HN 13 および HN 913 のクリープ破断強度を従来の鋼種と比較してみる。Fig. 5 は 650°C、10<sup>4</sup> 時間強度を比較した。これらの強度は熱処理条件によっても異なるので、比較に用いた 316 鋼、15-15N、AN 31 および 17-14CuMoなどはすべて 1100°C → 水冷とし、当所で試験した結果<sup>2)</sup>である。316 鋼にくらべ HN 13 は 1.4 倍、HN 913 は 1.8 倍の強度を有し、HN 913 は合金元素量の多い 15-15N、AN 31 および 17-14CuMo などと同等以上の強度を有する。HN 材は合金元素量が少ないので製管性および溶接性などがすぐれているものと思われる。

重油専焼ボイラにおいてはバナジウムアタックが問題となる。Table 2 はバナジウムアタックによる腐食減量を示す。HN 材は 316 鋼よりも耐食性がすぐれているが、これは Mo 量が少ないためと思われる。AN 31 のように V が 1% 近く含まれていると耐食性が劣るが、0.3% 程度の少量であれば問題ない。HN 913 が HN 13 よりも腐食減量が大きいの Cu を含むためである。2~3% の Cu を含んでも他の成分を適当にえらべば 316 鋼と同等以上の耐食性をもつた鋼が得られる。

4. 結 言

17Cr-10Ni-1.5Mo-0.3Nb-0.3V (HN 13) および 17Cr-10Ni-1.5Mo-2.5Cu-0.3Nb-0.3V (HN 913) を基本にし、組成のわずかに変わった試片について高温振り試験、600~700°C クリープ破断試験および 800°C × 100

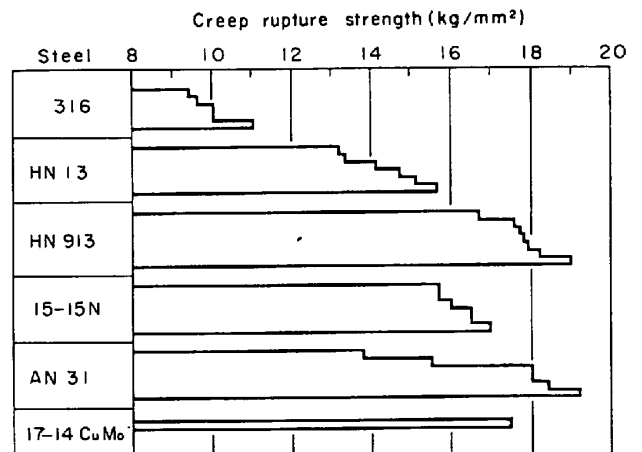


Fig. 5. Creep rupture strength at 650°C for 10<sup>4</sup>hr of various austenitic steels.

Table 2. The result of V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> attack test (800°C × 10hr).

Specimen	Weight loss (g)
HN 13	0.53
HN 913	0.88
316	1.45
15-15N	1.98
AN 31	3.01

hr のバナジウムアタック試験を行なった。得られた結果を要約すると次のとおりである。

(1) HN 13, HN 913 とも 1000~1200°C における振り回数は 5.4~9.6 回であり、従来のこのクラスの鋼種と同程度の高温加工性を有する。

(2) 2~3%Cu の添加はクリープ破断曲線の傾斜をゆるやかにし、長時間強度を向上させる。

(3) Mo および Nb 量を多くするとクリープ破断強度はかえって減少する。

(3) 316 鋼にくらべ HN 13 は 1.4 倍, HN 913 は 1.8 倍の強度を有する。

(5) 対 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 耐食性は HN 13 のほうがすぐれているが, HN 913 でも 316 鋼と同等以上の耐食性を有する。

文 献

- 1) 高橋, 他: 鉄と鋼, 49 (1963) 3, p. 625
- 2) SASAKI, et al.: Proc. Eighth Japan Congress Test. Materials, (1965), p. 46

(173) 高 Mn 耐熱鋼 10M6N 系合金の高温特性におよぼす Nb の影響と Grain Boundary Reaction について

金属材料技術研究所

○吉田平太郎・小池喜三郎・工博 依田連平  
On the Grain Boundary Reaction of 10M6N Type Alloys and Effects of Niobium on the High Temperature Properties of This Type Alloys.

Heitaro YOSHIDA, Kisaburo KOIKE and Dr. Renpei YODA.

1. 緒 言

クリープ強度がすぐれ、鍛造も容易であり、かつ経済的な耐熱鋼を得るための研究を進めた結果、著者らは多量の Mn と N を含有せしめることにより、上記の目的に沿った高 Mn 耐熱鋼 10M6N 合金 (10%Mn, 6%Ni, 20%Cr, 2%Mo, 2.5%W, 1%Nb, 0.2%C, N>0.6%, 残 Fe) を見出した<sup>1)</sup>。ところで高窒素 25%Cr-28%Ni 高耐熱鋼の高温強さは Mo および Nb の添加により著しく改善されることが報告されている<sup>2)</sup>。本報告では 10M6N 系合金の高温特性に対する Nb の影響と、この系の合金に見られる Grain Boundary Reaction (粒界析出反応以後 G. B. R. と略す) について得られた 2, 3 の知見について述べる。

2. 試料および実験方法

大気中高周波誘導炉を用い、Nb を除く 10M6N 合金を 5 kg 溶解し、その半分を鑄込み、残りの溶湯に 1%Nb を添加して鑄込んだ。

得られた鑄塊は 1200°C で鍛造し、

Table 1. Chemical composition of alloys.

Alloy	Element									Fe
	Mn	Ni	Cr	Mo	W	Nb	C	N		
								S, N I, N	T. N	
Nb 0	9.85	5.88	19.45	2*	2.39	—	0.26	0.588 0.022	0.610	Bal
Nb 1	10*	6*	20*	2*	2.5*	1.0*	0.27	0.455 0.115	0.570	Bal

\* Charged composition

1200°C, 1 hr 加熱水冷の溶体化処理を施した。Nb を含まぬ合金を Nb 0 合金, 1%Nb を添加した合金を Nb 1 合金と名づけることにする。合金の化学組成を Table 1 に示す。Nb 添加により S. N. (可溶窒素) が減少し, I. N. (不溶窒素) が増すことが知られる。溶体化試料を用い, 650, 700, 750°C で 250 hr までの時効硬化性試験, 700°C, 26 kg/mm<sup>2</sup> と 20 kg/mm<sup>2</sup> でのクリープ破断試験, 常温および 700°C で短時間引張試験, さらに 700~1200°C で鍛造性試験を行ない, 時効硬化性, クリープ破断などの高温諸特性におよぼす Nb の影響を検討するとともに, 種々の熱処理をほどこした試料を用い, G. B. R. につき詳細に追求した。

3. 実験結果および考察

3.1 時効硬化性試験

Fig. 1 は 650, 700, 750°C の時効硬度におよぼす Nb の影響を示したもので, Nb 1 合金はいずれの温度においても, 250 hr では硬化の途上であり, その硬化量は V. H. N. で約 30~40 程度で, 時効温度の相違による硬化挙動の差違はあまり認められない。しかし Nb 0 合金の 650, 700, 750°C における硬化量はそれぞれ V. H. N. で約 40, 100~110 でいずれの時効温度においても Nb 1 合金より硬化し, 700, 750°C ではその傾向が顕著で, 750°C, 250 hr ではすでに軟化の過程にあると考えられる。時効後の各合金の組織は, 硬化量の大きいものほど, 粒界, 粒内および subboundary での析出が多くみられ, 硬化挙動と対応している。以上の事実から Nb はこの系の合金の時効硬化性を抑制することがわかるが, Nb 添加による S. N. の減少が一因と考えられる。

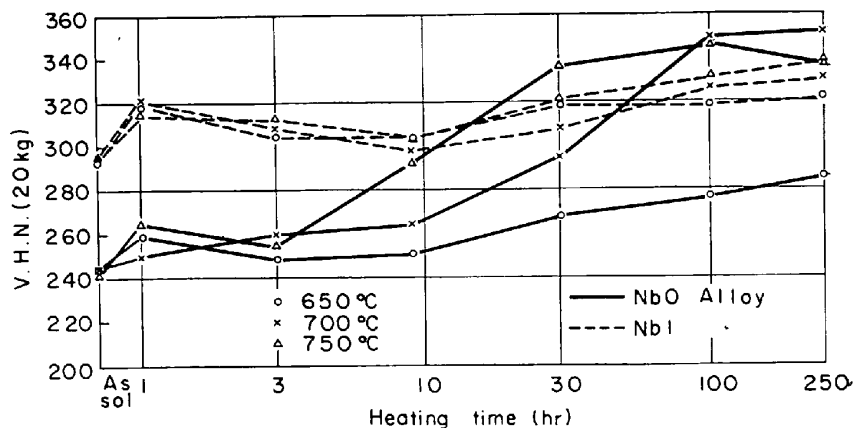


Fig. 1. Effect of niobium on age hardness of 10M6N type alloys.