

**(175) 25%Cr-28%Ni-2%Mo 耐熱鋼の高温強度におよぼす窒素および炭素の影響**

(高窒素 25%Cr オーステナイト耐熱鋼に関する研究—VI)

東京工業大学 工博 田中良平  
 〃 大学院 ○戸部陽一郎

Influence of Nitrogen and Carbon on High-Temperature Strength of 25%Cr-28%Ni-2%Mo Heat-Resisting Steels.

(On the high-nitrogen 25% Cr austenitic heat-resisting steels—VI)

Dr. Ryōhei TANAKA and Yōichirō TOBE.

**1. 緒言**

筆者の1人<sup>1)</sup>はこれまでに 25%Cr-28%Ni を基本組成とする鋼に高圧窒素中溶解法を適用して、高濃度のNを含有せしめた場合の高温強度と組織についてしらべてきた。その結果、この種の鋼にNのみを単独に0.6%程度まで高めても、700°Cでのクリーブ破断強度はあまり増加しないが、NとともにMoあるいはNbを組み合わせて添加すればクリーブ破断強度はいちじるしく増加することを知った。一方、CはNと同様に侵入型に固溶してオーステナイトを安定にするとともに固い炭化物をも形成するため、析出硬化によるクリーブ強度の改善にしばしば利用されている。たとえば米国のS495, S590はC0.4%をMo, W, Nbなどととも添加して高温クリーブ強度を高めたものであり、N-155合金も炭化物析出硬化型耐熱鋼として知られている。しかしながら、同一鋼種で広い濃度範囲にわたってCとNの影響を比較検討した研究は少ないように思われる。そこで本報告ではこのCとNとが25Cr-28Ni鋼の高温強度におよぼす影響を比較し、あわせて炭化物や窒化物の析出状態との関連について考察しようと試みた。

**2. 試料**

Cr, Ni および Mo はそれぞれ 25%, 28%, および 2% に一定し、CとNとを単独に約0.4%付近まで添加したもの、およびこの両元素を組み合わせ添加したものなど計8チャージを溶製した。Table 1 はこれらの試料の化学組成を示す。鑄塊

はいずれも 5 kg で、これらを約 1200°C で 15 mm φ に鍛伸し、以下の実験に供した。

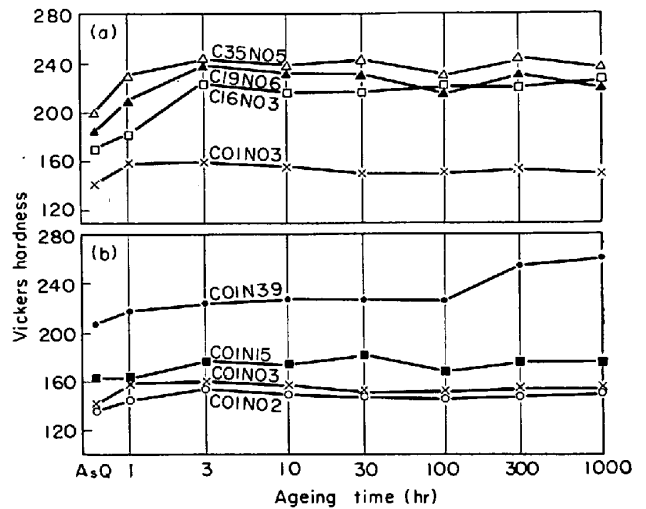


Fig. 1. Hardness changes due to ageing at 700°C of the 25%Cr-28%Ni-2%Mo steels solution quenched from 1200°C.

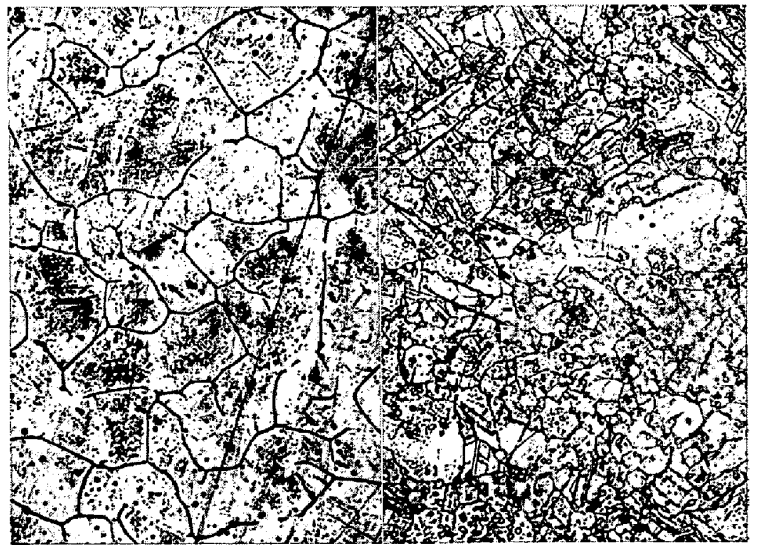


Photo. 1. Microstructures of 25%Cr-28%Ni-2%Mo steels solution-quenched from 1200°C.

Table 1. Chemical composition of steels used.

Mark	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	N		
									Sol.	Insol.	Total
CO1N02	0.006	0.07	1.31	tr.	0.004	25.64	28.50	2.10	0.016	tr.	0.016
CO1N03	0.009	0.19	1.54	0.001	0.008	24.27	28.10	1.96	0.030	0.001	0.031
CO1N15	0.006	0.18	1.49	0.001	0.010	24.74	27.82	2.00	0.148	0.001	0.149
CO1N39	0.006	0.19	1.39	tr.	0.011	23.64	28.40	1.96	0.383	0.003	0.386
C16N03	0.160	0.18	1.49	0.003	0.011	24.54	28.01	1.83	0.025	0.001	0.026
C19N06	0.185	0.21	1.46	0.004	0.011	24.50	27.90	1.95	0.063	tr.	0.063
C35N05	0.349	0.25	1.50	0.006	0.011	25.13	27.70	1.70	0.048	0.001	0.049
C17N26	0.173	0.28	1.15	—	—	24.31	27.55	1.78	0.051	0.008	0.259

3. 実験結果

3.1 溶体化処理による硬さと組織の変化

熱延材を 1000°C 以上で溶体化すると析出物の固溶が進むにつれて一般に硬さは減少していくが、本実験試料の範囲では概して炭化物の固溶が窒化物にくらべてかなりおそい。Photo. 1 は CO1N39 と C35N05 の 1200°C×1 hr 溶体化組織を示したもので前者では未溶解窒化物はすでに残り少ないが、Cをもつとも多量に含有している C35N05 はなお多量の炭化物が残存しオーステナイト結晶粒度は No. 8 という細かさであつて、1250°C でも溶体化は十分とはいえず、混粒組織を呈するようになる。

3.2 高温時効による硬さと組織の変化

1200°C・1 hr の溶体化処理を行なった後、700°C で 1000 hr まで時効せしめたときの硬さ変化を Fig. 1 に示す。同図 (a) は C の影響をみるため、N を 0.03~0.06% にほぼ一定し、C を 0.01~0.35% に変えた 4 鋼種の曲線を比較したものである。図から明らかのように C を含む鋼は 700°C・3 hr までの比較的短時間に Hv 40~50 程度急速に硬化するが、その後は 1000 hr まで保持してもとくに大きな硬さの変化はみられない。

Photo. 2 (b) は C35N05

試料の 700°C・1000 hr 時効組織を示す。大きな粒状にみえるのは溶体化のときに残存した炭化物であるが、オーステナイト粒内にはそのほかにも炭化物と思われる微細な析出物が多数認められる。

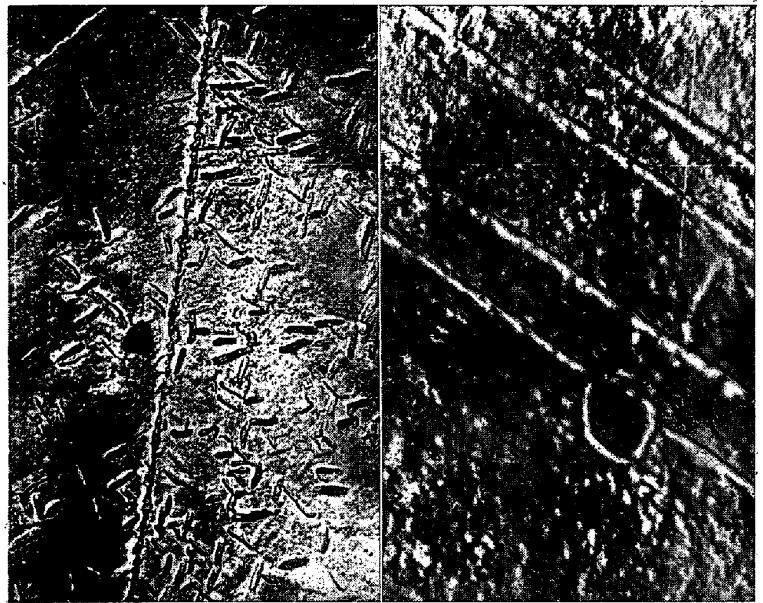
一方、C 0.01% に一定し、N を 0.02~0.39% に変えた 4 鋼種では Fig. 1 (b) にみるように、いずれも時効初期の硬化はあまり顕著でなく、また

CO1N39 鋼だけは 100 hr 付近から少し硬化している。この試料の 1000 hr 時効組織を Photo. 2 (a) に示したが、高温時効による析出物は Photo. 2 (b) の炭化物の場合にくらべてかなり粗大である。この析出物は電解残渣の X線回折の結果から  $\beta$ -Cr<sub>2</sub>N と推定される。

800°C 時効では低 C 低 N 鋼が 30~100 hr から  $\sigma$  相の析出によると思われる緩慢な硬化を示し、また高 N 鋼では 100 hr 付近からすでに過時効軟化を示すが、高 C 鋼ではあまり顕著な硬さ変化は示さない。

3.3 高温クリーブ破断強度

Fig. 2 は主な試料の 700°C における応力-破断時間曲線を示す。C、N のともに少ない CO1N03 にくらべて、C を少し増加した C19N0 はかなり強くなっているが、C をさらに増した C35N05 ではかえって破断強度が低下している。実験結果が少ないため明言はできないが、C35N05 は長時間側で劣化する危険性もうかがわれる。



(a) CO1N39 (x5000) (b) C35N05 (x5000)  
Photo. 2. Microstructures of 25% Cr-28% Ni-2% Mo steels aged for 1000hr at 700°C after 1200°C solution-quenching.

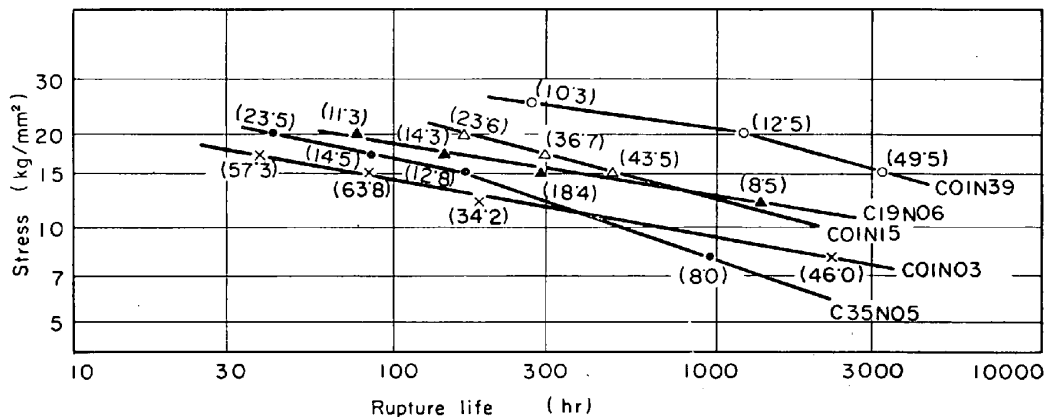


Fig. 2. Stress-rupture curves at 700°C of the 25% Cr-28% Ni-2% Mo steels solution-quenched from 1200°C.

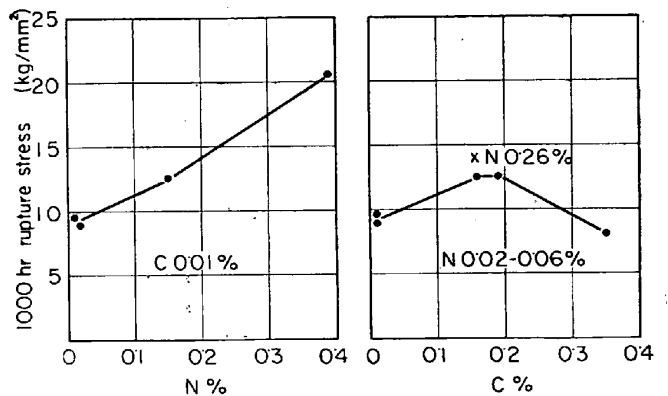


Fig. 3. Influences of nitrogen and carbon content on 1000hr creep-rupture strength of the 25% Cr-28% Ni-2% Mo steels at 700°C.

しかし N 添加材は N の増加するほど破断強度を増加する。

これらの関係は 1000 hr 破断強度と C% および N% との関係を示した Fig. 3 においていつそう明らかである。C と N とをともに増加した C17N26 の強度は図中 × 印で示したように同じ C 量で N のより少ないものより若干高い値を示し、N による高温破断強度の改善効果は明らかである。

高 C の場合にかえって破断強度が低下するのは、1200°C ではなお溶体化不十分で未溶解炭化物が残存することもその 1 つの原因と考えられる。そこで C35N05 試料を 1250°C で 1 hr 溶体化して大部分の炭化物を固溶させた状態で同様のクリープ破断試験に供したところ、同一応力での破断時間は 1200°C 溶体化の場合にくらべて数倍に延長したが、1000 hr 破断強度の値はなお 14 kg/mm<sup>2</sup> であつて、C01N39 にくらべなおかなり低い値にとどまっている。しかもそのときの破断伸びはわずかに数%程度に減少することが見出された。

N は C より原子半径が小さく、オーステナイト中における拡散速度も大であり、前述のように高温時効において炭化物より窒化物のほうがより粗大な形となりやすいにもかかわらず、含窒素鋼の方が高温強度が大きいのはきわめて興味ある事実であつて、これがいかなる原因によるものかさらに検討を要する問題である。

#### 4. 結 言

25Cr-28Ni-2Mo に 0.35% までの C および 0.39% までの N を添加して高温時効特性とクリープ破断強度を調べたが、その結果を要約すると次のとおりである。

(1) 高 C 鋼は高 N 鋼にくらべて溶体化処理により高温を必要とし、1250°C でもなお一部の炭化物が残存する。

(2) C を含む鋼では、700°C 時効初期にかなりの硬化をみるが炭化物の凝集は比較的小さい。

(3) N を添加した場合、低 N 濃度では高温時効により硬さをあまり変化しないが、0.39% N では 700°C・100 hr 以後に若干の硬化を示し、析出する  $\beta$ -Cr<sub>2</sub>N は炭化物にくらべてかなり粗大となる。

(4) 1200°C 溶体化材の 700°C クリープ破断強度は N の添加によりいちじるしく増加するが、C による効果はやや小さく、とくに 0.2% C 以上でかえって強度を低下する。この高 C 材を 1250°C で溶体化して炭化物の固溶を十分に行なわせれば高温クリープ破断強度はかなり増加するが、高 N 鋼にくらべてなおかなり低い値にとどまり、しかも破断伸びはいちじるしく小さい。

#### 文 献

- 1) 岡本, 田中, 藤本: 鉄と鋼, 49 (1963), p. 1802
- 2) 岡本, 田中, 藤本: 鉄と鋼, 49 (1963), p. 613
- 3) 岡本, 田中, 深海: 鉄と鋼, 49 (1963), p. 1565
- 4) 田中, 篠田: 鉄と鋼, 51 (1965), p. 2123
- 5) 田中, 篠田: 鉄と鋼, 51 (1965), p. 2125
- 6) W. O. BINDER: J. Iron and Steel Inst. (U.K.), 167 (1951), p. P21

## (176) 21-4N バルブ鋼の時効, クリープ破断両特性におよぼす主要合金元素の影響

大同製鋼, 中央研究所

○寺井和人・工博, 保田正文・工博, 浅田千秋  
Effect of Principal Alloying Elements on Both the Aging and Creep Rupture Characteristics of 21-4N Valve Steel.

Kazuto TERAI, Dr. Masabumi YASUDA and Dr. Chiaki ASADA.

### 1. 緒 言

21-4N 鋼は排気弁用材として、近来広く使われるようになってきている。この間この材料の製造性や使用時の性能の確認や改善のための研究が行なわれ、改良鋼種もいくつか発見された。この研究は 21-4N 鋼の性能の改善に資するため、主要合金元素の役割りを再検討する目的で始められた。本報告においては、C, P, N, V, Si, Ni などの元素の、とくに時効, クリープ両特性におよぼす影響に関する実験結果と、これらに関連して顕微鏡組織の検討結果を含めて報告する。

### 2. 供 試 材

塩基性誘導溶解炉を使つて、いずれも 10 kg の鋼塊を溶製し、これを表面皮削り後、15 mm  $\phi$  に鍛伸して各試験用の供試材とした。基本組成としては、0.5C-9Mn-21Cr-4Ni-0.45N-0.07S-0.2Si の、被削性を与えた、いわゆる 21-4NS 鋼を目標とした。各供試材の化学成分の分析結果は Table 1 に示すとおりである。R1N を低基本鋼である。R2~R4 は C を高くし、R5~R7 は減して P を加え、R8~R10 は V を添加し、R11 と R12 とは B を添加し、R13 には Ni、R14 には Si を添加したものである。R15, R16 は V+P, V+B の複合添加系のものである。以上の各供試材の鍛造については、P を添加したものに、いくぶんの難点が認められたが、それ以外にはとくに異常はなかつた。

### 3. 実 験 結 果

#### 3.1 溶体化状態の硬さ

1050~1200°C の各温度に、小試片を 1 hr 加熱後油冷して溶体化状態の硬さを測つた。測定結果をまとめて Fig. 1 に示す。C 量を高めた R2~R4, Si を添加した R14, および V を添加した R9, R10 などは基本鋼の R1 よりも一般に高い硬さを示した。V 添加量の少ない R8 は R1 と大差はない。N を低減し、P を高めた R5~R7 は R1 よりもかなり低い硬さを示しており、R15 と R16 との複合添加系のもので溶体化硬さが高いことなど、以上の結果から溶体化硬さが、各溶体化温度での炭窒化物の固溶程度に強く依存していることは明らかと考えられる。C の高い R2~R4 以外は、いずれも 1000°C 以上で急速に溶体化硬さは低くなり、1200°C 溶体化では各鋼種間の顕微鏡組織的な差はきわめて少なく、いずれも結晶粒の著しい粗大化が認められた。

#### 3.2 時効硬さ

各供試材について前記の溶体化温度から急冷した試片を、700, 750 および 800°C で 20 hr まで時効処理し、さらに数鋼種を選んで 50 hr までの時効処理を行なつ