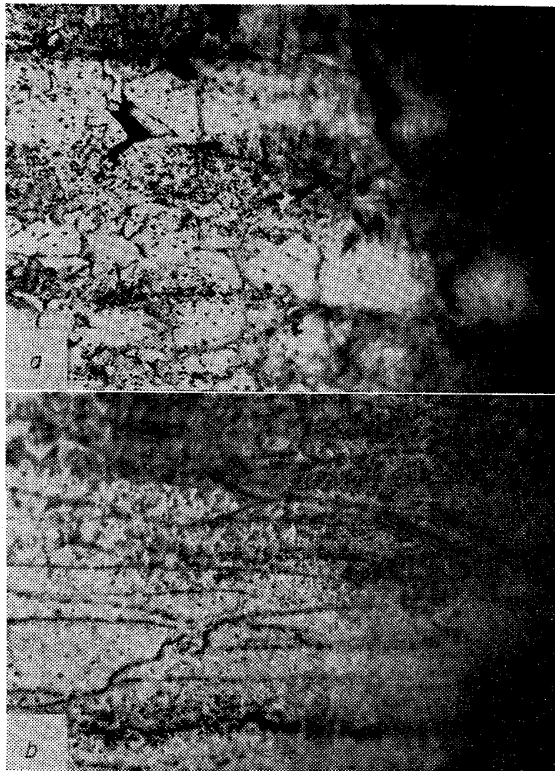


Fig. 3. Elongation and reduction of area after creep rupture of 15Cr-15Ni type.



a) Steel No. 0 (Bi, 0%) b) Steel No. 166 (Bi, 0.09%)
 Photo. 1. Microstructures of creep ruptured specimens at 750°C.

粒界に白い大きな析出相がみられその部分から破断しているが、No. 166 をみるとそのような析出相がなく結晶粒が応力方向に長く伸び、伸び、絞りの向上を物語っている。そのほか炭素被膜抽出レプリカ法で試験後の組織を観察するとともに、その部分の電子回折像を撮った。Bi 添加による変化は観察されなかった。なお同定の結

果では M_7C_3 が強く検出され、ついで、 NbC , M_6C , $M_{23}C_6$ が検出された。また試験後の試片を X 線マイクロアナライザーにて Bi の分布を調べたが Bi が特定の位置に偏析している様子はなかった。また同じ試料を電解抽出し、その液と残査中の元素の定性分析をやつたが、Bi は両方に含有されていた。

4. 結果の検討

Fig. 1 から明らかに 15Cr-15Ni 系では Bi 添加によって強度は向上する。また第 1 報¹⁾と逆にクリープ破断時の伸び、絞りが大きく向上することから、Bi 添加により高温強度、性質は改善されたとみるべきである。Photo. 1 から No. 166 の破断部をみると結晶粒がかなり伸びていることから Bi は結晶粒界の強度改善にも役立つと思われる。また No. 0 の粒界にみられる白い大きな相は σ 相と思われる。750°C, 1073hr 試験中に析出したもので、Bi 0.09% 添加した No. 166 にはみられず、これが高温強度に関係するものと思われる。電解抽出後の定性分析の結果、Bi は析出物にもマトリックスにも含有されているとみなされる。

X 線マイクロアナライザーの結果、Bi が局部的に偏析している様子はなく、一様に分布されていると思われる。

5. 結 言

1. 15Cr-15Ni 系に Bi を添加した場合

- 1) 約 0.06% まではクリープ破断強度を向上させ、Bi 0% のものの約 2 倍の強度を示した。その効果は 0.09% 以上では低下する。
- 2) Bi 0.06% + B 0.06% が最高のクリープ破断強度を示すが、それ以上多くなればかえって強度は低下する。
- 3) 長時間、高温になるほど伸び、絞りが増大する。
- 4) Bi はマトリックスにも析出物にも含有され、また局部的に偏析することはない。

2. 17Cr-14Ni 系に Bi を添加した場合、クリープ破断強度は影響ない。また伸び、絞りは低下する。

文 献

- 1) 佐々木, 幡谷: 鉄と鋼, 51 (1965) 5, p. 1001

(168) 14Cr-16Ni 系耐熱鋼の研究

日新製鋼, 周南工場

藤岡外喜夫・○高橋 登

Study of 14Cr-16Ni Heat Resisting Steel.

Tokio FUJIOKA and Noboru TAKAHASHI.

1. 結 言

クリープ強度を増加するための合金の作用としては、(1) 再結晶温度の上昇、(2) 格子歪の増加、(3) 析出硬化、(4) 歪時効硬化などが考えられている。これを Cr-Ni 系耐熱鋼に適用することはクリープ過程中に組織変化を生ずるために困難であるが、析出現象がないとすれば、再結晶温度を上げることはクリープ歪の回復をおくらせ、ポリゴニゼーションを阻止することになる。こう

Table 1. Chemical composition and grain size of specimens (wt.%).

Alloys	C	Si	Mn	Cr	Ni	Mo	V	Nb	Ti	W	B	N	Grain size
M0	0.06	0.62	1.38	14.12	16.02	0.05							3.0
M1	0.06	0.87	1.33	13.99	15.98	1.66							3.8~4.5
V1	0.05	0.82	1.30	14.15	16.04	1.70	0.793						3.0~4.0
V2	0.05	0.89	1.30	14.41	15.93	1.75	1.265						1.0~2.0
C1	0.05	0.53	1.30	14.11	16.28	1.61		0.489					5.0~5.5
C2	0.06	0.79	1.29	14.15	15.71	1.68		0.165					5.0~5.5
T1	0.06	0.86	1.51	14.02	16.20	1.68			0.93				3.0~4.2
T2	0.06	0.93	1.41	13.92	16.38	1.68			2.13				3.0~4.0
T3	0.06	0.80	1.61	14.12	16.07	1.55			3.60				1.5~3.5
W1	0.07	1.27	1.22	14.06	16.20	1.71				0.45			1.5~2.5
W2	0.05	0.77	1.29	13.87	15.84	1.61				1.34			3.5~5.0
M2	0.05	1.86	1.29	14.07	15.93	2.72							4.0~4.6
B1	0.06	0.64	1.31	14.18	15.99	2.90					0.043		5.0~5.5
B2	0.06	0.71	1.48	14.32	16.35	2.90					0.110		5.0~5.6
B3	0.04	0.87	1.32	14.24	16.08	2.88					0.166		5.5~5.8
B4	0.05	0.88	1.28	14.11	15.78	2.85					0.277		5.0~5.5
N1	0.07	1.06	1.31	14.23	16.38	2.80						0.133	3.5~5.0
N2	0.07	0.66	1.34	14.18	16.13	3.05						0.182	1.0~3.0
C1V	0.06	1.23	1.31	14.28	16.41	1.67	0.51	0.54					4.0~5.0
T2V	0.06	0.93	1.51	14.29	15.59	1.57	0.635		2.05				3.0~4.0
T2W	0.06	0.88	1.52	14.35	16.30	1.52			2.00				3.0~4.0
T2C	0.05	0.88	1.49	14.39	16.32	1.54		0.512	2.06	1.06			4.0~5.2

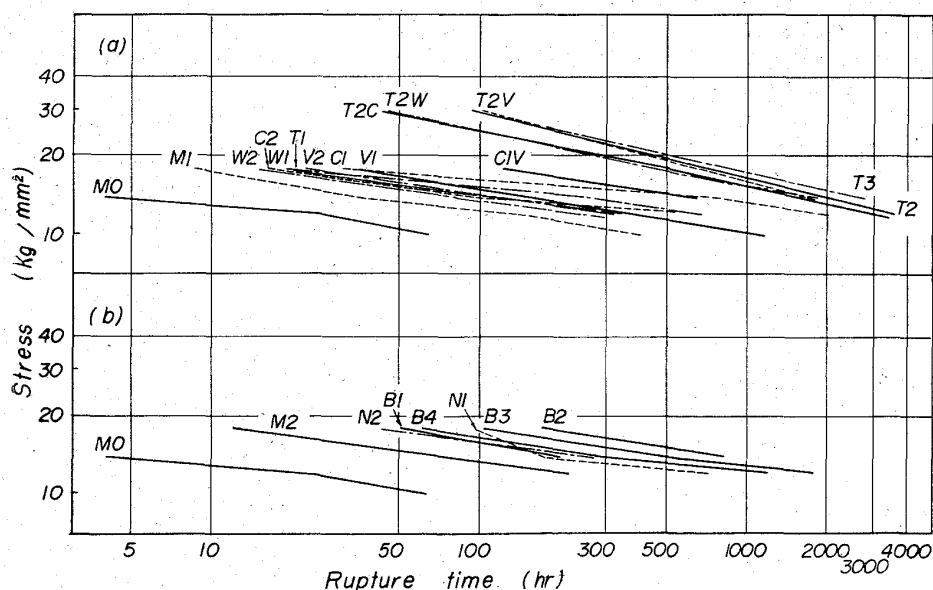


Fig. 1. Stress-rupture time curves at 700°C, for specimens containing Mo 1.5% (a), for specimens containing Mo 2.5% (b).

した意味では高温短時間引張り強さに対してはより密接な関係があるものと思われる。格子歪、析出硬化の程度については溶体化後および焼戻し時効後のカタサまたは顕微鏡組織の観察でその傾向がわかるものと思われる。

よつてわれわれは 14Cr-16Ni 鋼に対して Mo, V, Nb, Ti, W, B, N をできるだけ少量添加することによつて高温強度を高めることを目的に、クリープ破断強度、高温引張り強度を求めるとともに、再結晶温度、焼戻し時効カタサを測定することにより、後二者の前二者に対する効果を検討したので報告する。

2. 試料

試料の化学成分を Table 1 に示す。基本成分は合金

元素を添加しても溶体化状態では異相が生じないように、十分オーステナイト飽和度の大きい Fe-14Cr-16Ni とし、C, Si, Mn はその効果を抑えるためそれぞれ 0.06%, 0.7%, 1.4% とした。合金構成は Fe-14Cr-16Ni-1.5Mo に V, W, Nb を各 0.5%, 1%, Ti を 1~3.5% 添加したもの、Fe-14Cr-16Ni-2.5Mo に B を 0.05~0.25%, N を 0.1%, 0.2% 添加したもの、さらに Fe-14Cr-16Ni-1.5Mo-2Ti に V, W, Nb をそれぞれ 0.5% 添加したもの、Fe-14Cr-16Ni-1.5Mo-0.5Nb に V 0.5% 添加したものである。

溶製は 30 kg 高周波炉で大気溶解した。これを高温引張り試験用、焼戻し時効カタサおよび顕微鏡試験用に 20 mm ϕ 、クリープ破断試験用に 17 mm ϕ 、再結晶試験用に 3 mm 厚の板と 3 種に鍛造し、すべて 1150°C で 2 hr 加熱後油冷の溶体化処理を行なった。

3. 実験結果

3.1 高温強度

クリープ破断試験材、高温引張り試験材はともに溶体化処理後、750°C で 20hr 時効を行ない後空冷した。前者は平行部寸法 6 ± 0.02 mm ϕ \times 30 mm、後者は平行部寸法 10 ± 0.02 mm ϕ \times 20 mm に機械加工した。

クリープ試験は 3 t のクリープ破断試験機で JIS にしたがって行なった。試験温度は 700°C, 750°C である。700°C の試験結果を応力-破断時間線図にまとめて Fig. 1

Table 2. High temperature strength and other data.

Alloys	700°C strength				750°C strength		Recry temp. (°C)	Softening temp. (°C)	Ageing hardness HRB		
	T. S. (kg/mm ²)	Rupture strength(kg/mm ²)			S. T. (kg/mm ²)	Rupture time			Solution treated	700°C × 1000 hr	750°C × 1000 hr
		100 hr	300 hr	1000 hr							
M0	26.2	9.2	7.6	6.1	20.9	—	700	763	61.0	66.0	66.0
M1	28.6	12.5	10.5	8.5	20.3	11 : 30	800	820	64.0	70.0	65.0
V1	33.4	14.8	12.2	10.2	26.4	17 : 00	825	823	66.0	75.0	67.0
V2	37.6	14.2	12.1	10.0	28.4	18 : 10	825	878	64.0	80.0	69.0
C1	35.2	16.2	14.9	13.2	36.7	68 : 30	825	883	67.5	79.0	70.0
C2	31.8	13.8	12.7	11.6	25.4	18 : 20	825	874	67.0	83.0	74.0
T1	32.0	15.2	13.5	11.2	24.9	25 : 30	750	855	65.5	83.0	71.0
T2	34.3	29.5	22.5	16.6	27.1	64 : 50	775	891	69.0	90.0	79.0
T3	61.5	29.5	23.0	17.2	50.4	155 : 48	800	1004	68.0	99.0	110.0
W1	30.9	14.0	12.0	10.2	25.1	21 : 27	825	896	64.0	77.0	66.0
W2	31.4	13.5	11.5	10.0	23.9	14 : 30	775	856	65.0	74.0	68.0
M2	28.5	13.2	11.5	9.8	24.2	12 : 10	800	822	66.0	76.0	69.0
B1	36.2	15.8	12.8	10.4	27.1	29 : 40	825	879	67.5	83.0	70.0
B2	34.3	19.5	16.5	13.5	28.7	48 : 55	—	—	76.0	85.0	78.0
B3	33.8	18.0	15.0	12.8	28.9	30 : 30	850	854	72.0	80.0	70.0
B4	32.5	16.5	13.8	12.2	27.2	23 : 00	—	—	67.5	82.0	70.0
N1	36.9	17.5	13.0	11.5	29.7	21 : 15	800	854	75.0	88.0	80.0
N2	39.2	15.8	13.5	11.4	29.3	30 : 30	—	—	80.0	88.0	88.0
C1V	30.0	18.4	15.5	12.8	26.0	106 : 25	775	899	66.0	82.0	69.0
T2V	32.7	30.1	22.2	16.0	27.0	59 : 00	775	897	65.5	92.0	79.0
T2W	34.8	25.0	19.5	15.5	27.4	71 : 25	800	892	66.0	91.0	84.0
T2C	38.0	25.0	20.0	15.5	31.7	51 : 30	775	973	68.5	93.0	87.0

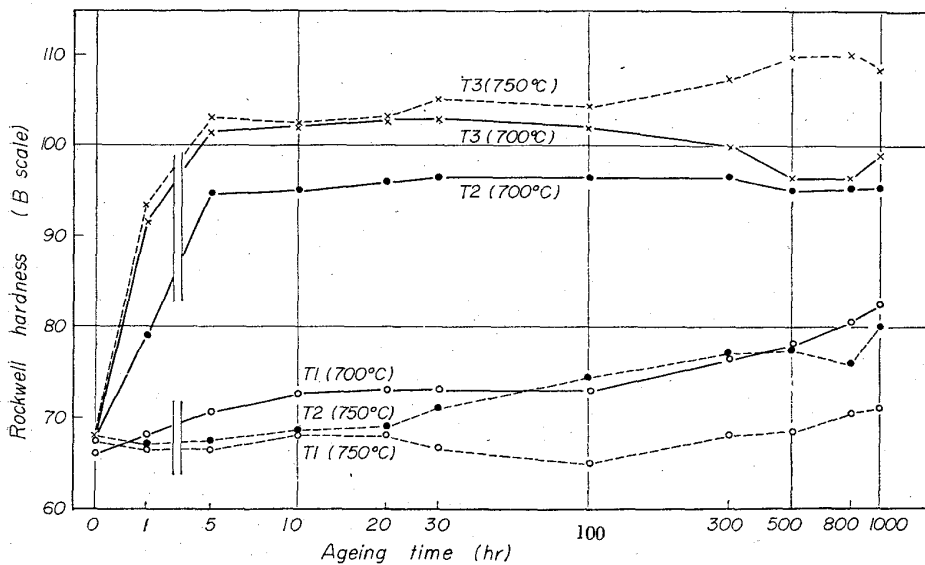


Fig. 2. Ageing curves of T1, T2, T3, at 700°C and 750°C.

に示す。これによると Ti 2% 以上添加したものは他に比し、著しく強度が高い。また Nb 0.5% (C1), B 0.1% (B2), 0.15% (B3) も高い強度を示している。これから 100hr, 300hr, 1000hr 破断強度を求め Table 2 に示した。Mo は添加量の増加にしたがって破断強度は漸増する。V, W はいずれも同程度の強化で、強化量は大きくなく、0.5% で飽和するが、M1 に Mo をさらに 1% 追加添加するよりは V, W を 0.5% 添加するほうが効果がある。Nb, Ti の効果は大きい。Nb では 0.5% 添加では非常に強化が大きいですが、1% 添加では効果は小さくなる。Ti は 1% では Nb 1% と同程度の効果しか

ないが、2% では強化量が著しく大きく、3.5% でさらに強化する。B は 0.1% で最も強化するが、それ以上加えても効果は少ない。N は短時間強度は増加が大きいが、長時間で効果は薄れる。T2V, T2W, T2C は V, W, Nb を含まぬものよりわずかに弱体化しており、これらの添加効果はみられない。C1V は C1 と似た強度を示し V 添加効果は少ない。

一方、高温引張り試験はアムスラー万能試験機にセットした均熱帯 50 mm の加熱炉中で 700°C, 750°C の試験温度で行なつた。試験は炉中 30 min 加熱後 2 mm/min の引張り速度で行ない引張り強さ、伸び、絞りを検出した。その結果を Table

2 に示した。合金添加によつていずれも強化がみられるが、700°C では Nb, B を除き、750°C では Nb, B, W を除き、引張り強さは合金添加量とともに増加している。強化は V 1%, Nb 0.5%, Ti 2% 以上, B 0.05% (700°C), 0.1% (750°C), N 0.1% 以上で大きく、特に Ti 2% 以上のものは著しい強化で M1 の 2 倍以上の引張り強さを示した。T2C, T2W, T2V はこの順番に前ほど引張り強さが高く、750°C になると T2W と T2V の差は近づく。

3.2 焼戻し時効

焼戻し時効は溶体化を行なつたものに対して 700°C,

750°C でおのおの 1000hr まで行なつた。カタサ測定はロックウェル (B スケール) カタサ計で行ない、同じものに対して顕微鏡試験もあわせて行なつた。この結果を Table 2 に併記した。

溶体化状態のカタサは M1 に V, W を添加しても変化がないが, Nb 0.5% 以上, Ti 2% 以上ではやや硬化し, M2 は B, N 特に N 0.2% の場合は著しく硬化している。一方, 時効硬化は M1, M2 では認められなかったが, 他のすべてに変化がみられた。しかし Ti 添加以外のものは変化がごく小さい。これに反し Ti 添加のものは, Ti 添加量とともに Fig. 2 のごとく時効硬化量を増している。また一般に 750°C 時効では 700°C のそれより硬化量は少ないが Ti 3.5% の場合は例外で 700°C より高い時効硬化があつた。T2V, T2W, T2C は T2 と同様な硬化曲線を示し, V, W, Nb の効果は明らかでない。

3.3 再結晶軟化温度

再結晶軟化温度の測定は溶体化処理を行なつた 3 mm 厚材を 50% 圧延し, これに対して 700~1050°C の一定温度範囲を 25°C 間隔に各温度に 5 min 間加熱空冷後, ピッカースカタサ (10 kg) を測定して温度-カタサ曲線をつくり, さらに 50% 圧延前後のカタサの 1/2 に相当する点を上記曲線上に求めて再結晶軟化温度 (Ts) とした。一般にこの温度付近では軟化勾配が非常に大きく, 形式的には再結晶過程に生ずる歪時効, 回復一次再結晶等を考慮しないですむ。さらにこの試料について 1100 倍の顕微鏡で観察し, 再結晶核発生開始温度 (Trex1) をえた。しかし両者は必ずしも一致していない。これらを Table 2 に併記した。

Ts は Mo, V, Ti, N により上昇しているが, Nb, B, W では一定量以上の添加では低下している。一方 Trex1 は Mo, V, Nb, B, N 添加では上昇しているが Ti 1%, W 1% 添加では低下する。

4. 考 察

析出硬化のない場合, 同一合金系では Ts の高い合金は高い高温短時間引張り強さを示すものと考えられる。すなわち再結晶温度以下の温度で材料に加工を加えると加工硬化が生ずるが, この合金系は 700°C 付近から回復が起きるため, 回復の起りやすさは再結晶軟化温度の低いものほど大きいと考えられるからである。Table 2 から大体高温引張り強さと Ts にはこの関係があることがわかる。クリープ破断強度との関係も同様に認められた。固溶強化, 時効硬化もそれぞれ問題になる因子であるが, 今の場合前者では N, 後者では Ti の効果が問題である。

次に各元素の添加効果について述べる。

M1, M2 を比較すると Ts, Trex1 は同一であり, 700°C 引張り強さは変わらない。しかしクリープ破断強さは M2 がやや高い。この合金では安定炭化物とされる Mo_6C をつくるには Mo 2.5% を要し, 時効サンプルの観察で析出は $\text{Mo} < \text{M1} < \text{M2}$ であるからクリープ破断強度の増加には析出が大きな役割をもつと考えられる。750°C では固溶効果のためか引張り強さは M2 のみ高く, クリープ破断時間は改善されなかつた。もし, 破断時間が炭化物析出によるものであるとすれば, 破断時間の 4

倍の時効が行なわれていたから差が少ないのは当然であろう。

M1, V1, V2 の比較では Ts, Trex1 と引張り強さは同様に説明される。クリープ破断強度には VC が支配因子と思われ, VC 形成には 0.2% の V を要するが過剰の V は固溶し, 固溶分の効果が大きくなかつたものと思われる。

M1, C1, C2 をみると, Ts に応じて高温引張り強さは増減している。時効試料は他と異なり粒内析出が多く, 700°C の C1 のクリープ破断強度が高いのは, この安定な NbC によるものと思われる。これ以上添加しても NbC 析出には効果は薄く, 基地の延性低下をもたらす。

T1~T3 は時効析出がはげしいので N 入りのものと同様 Ts からは強度を説明することはできない。Fig. 2 のごとく, 時効析出は Ti 増加とともに著しいが, 700°C では Ti 2% 以上では 5hr ではほぼ最高カタサをえているのに対し, 1% では数 100hr にわたつて硬化し, その値も T2, T3 に比し小さい。また 750°C の時効は 700°C の時効よりも小さいこと, Ti 3.5% では 750°C 時効で 700°C 時効を上まわる硬化を示すことは前述したが, T2 と T3 のクリープ破断強度は 700°C では差は大きくないが 750°C では大きな差が現われたことはこのことによるものであろう。

W1, W2 の高温引張り強さは 700°C では, Ts, Trex1 では変わっていないが, 750°C ではやや W1 が大きい。これは Trex1 に近いためとも考えられる。クリープ破断強度は 700°C では W1 は W2 よりやや小さな値を示した。時効硬化では明らかではないが析出が 20hr でもかなり多いことから W が多いと過時効し易くなることも考えられる。

B1~B4 では B2 が最も時効硬化が大きく, クリープ破断強さも B2 で最大になつている。この系で析出するとされている Mo_6C , M_{23}C_6 が適当な析出状態になるためであろう。高温引張り強さの傾向は Ts とは一致するが Trex1 とは異なる。

N1, N2 は歪時効のため高温引張り強さは M2 に比しかなり高い。クリープ破断強度は短時間では大きい長時間になると低下する。

T2V, T2W, T2C に対する V, W, Nb の作用は Ti 2% に打消されてほとんど現われていない。C1V は C1 と同じ傾向を示すが, 750°C の破断時間が T2C のほうがかなり長いことが異なる点である。

5. 結 言

14Cr-16Ni 鋼に対し Mo < 2.5%, V < 1%, Nb < 1%, Ti < 3%, W < 1%, B < 0.3%, N < 0.2% 複合添加し, 700°C, 750°C でクリープ破断試験, 引張り試験を主とする試験を行ない次の結論をえた。

(1) クリープ破断強度に対しては Mo, V, W の効果はあまり大きくないが, 適量の Nb (0.5%), Ti (2% 以上), B (0.1%) の効果は著しい。

(2) 高温強度および時効硬化に対して Ti 2% 添加した上でさらに V, W, Nb を各 0.5% まで添加すると, 性質は Ti に支配され効果が現われぬ。同様に Nb 0.5% + V 1% の添加では V の効果は Nb の効果で打消

(169) 669.14, 018.85; 669.15'24'26'28-194
 ; 620.172, 251.2; 669.725; 669.777

される。

(3) 析出を伴わない場合には再結晶軟化温度が高いものは高温引張り強さが強いことは同一合金では成り立つ。

(4) N 添加材の高温引張り強さは歪時効のため高く、クリープ破断強度も短時間側では高いが長時間では薄れる。

(5) Ti 3.5% 添加材は 750°C でも過時効せず、クリープ破断強度は 700°C では Ti 2% 材と大差ないが 750°C ではかなり開きがでる。

(169) 17Cr-11Ni-2Mo 鋼の高温特性におよぼす Be および Te の影響

(オーステナイト耐熱鋼の研究—III)

日立製作所, 日立研究所

佐々木良一・○幡谷 文男

Effect of Be and Te on High Temperature Properties of 17Cr-11Ni-2Mo Steel.

(Study on austenitic heat resisting steels—III)

Ryoichi SASAKI and Humio HATAYA

1. 緒 言

700°C 付近で使用される耐熱鋼については多くの研究¹⁾²⁾があるが、本研究では従来耐熱鋼用元素としては

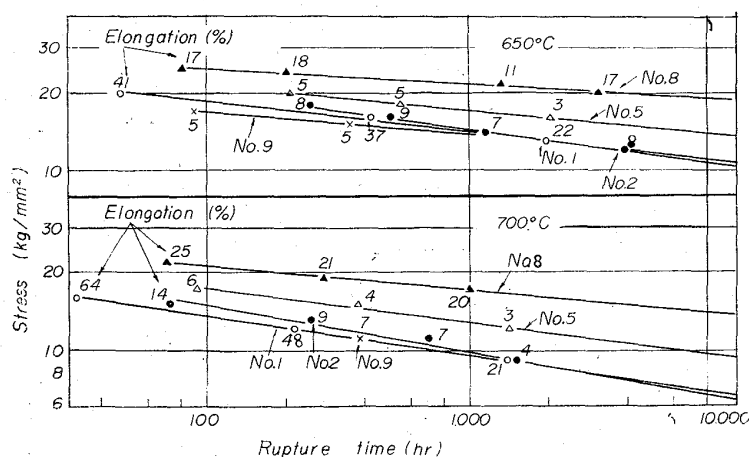


Fig. 1. Creep rupture curves of 17Cr-11Ni-2Mo steels.

Table 1. Chemical composition of specimens (%).

No.	C	Si	Mn	Cu *	Ni	Cr	Mo	Be	Te*	B
1	0.07	0.46	1.73		11.90	16.77	1.94			
2	0.25	0.59	1.00		10.60	15.58	1.44	0.06		
3	0.08	0.40	1.72		12.37	16.89	1.95			0.05
4	0.24	0.65	1.18		10.64	15.50	1.43	0.04		0.04
5	0.11	0.62	1.30	3.00	11.50	17.87	1.54	0.04		
6	0.16	0.79	1.30	3.10	10.85	15.50	1.43	0.06		
7	0.10	0.80	1.20	3.13	10.65	15.50	1.46	0.06		0.05
8	0.12	0.80	1.21	3.29	12.87	15.63	2.08	0.07		0.08
9	0.14	0.70	1.35		11.40	18.10	1.64		(0.1)	
10	0.11	0.77	1.38		10.75	17.30	1.59		(0.5)	
11	0.15	0.69	1.19		10.70	16.60	2.01		(0.1)	0.08

* Charged value.

とんど顧みられなかつた Be³⁾ および Te の影響について調べた。また高温強度の増大に効果のある Cu および B との複合添加についても行なつた。これらの元素の強度におよぼす影響については調べられているが、耐酸化性については報告が少なく、本報告ではクリープ破断試験および酸化試験を行なつた結果について述べる。

2. 試料および実験方法

試料は高周波溶解炉で 8~10kg 溶製し、鍛造後 1,100°C × 1hr 加熱水冷の熱処理をほどこした。Table 1 は試料の化学組成を示す。すなわち 17Cr-11Ni-2Mo 鋼に約 0.05% Be および約 0.05% B を単独および複合添加し、さらに 3% Cu も添加した。また Te については配合量で 0.1~0.5% 添加し、B との複合添加も行なつた。クリープ破断試験は 6φ の試片を用い、650°C および 700°C で行ない、酸化試験は 10φ × 20 の試片を用い、大気中 850°C で 500hr まで加熱し、酸化増量を調べた。

3. 実験結果

3.1 クリープ破断試験

Fig. 1 は No. 1, No. 2(Be), No. 5(Cu-Be), No. 8 (Cu-Be-B) および No. 9(Te) の 650°C および 700°C におけるクリープ破断試験結果を示す。これらの破断伸びにおよぼす Be の影響をみると、650°C においては No. 1 が 22~41% あるのに対し、Be を含む No. 2 は 7~9% に減少している。これに Cu の入つた No. 5 は 3~5% と減少しているが、さらに B が入つた No. 8 は 11~18% といくぶん回復している。なお図には省略したが B 単独添加の No. 3 は 74~78% と非常に大きい値を示している。Te の入つた No. 9 は 5% に低下している。700°C においても同じように Be, Cu および Te を添加すると伸びは減少し、これに B を添加すると回復を示す。

Fig. 2 は各試片の 650°C および 700°C における 1,000hr および 10,000hr 強度を示す。強度におよぼす各元素の影響をみると、Be を添加しても (No. 2) 強度はほとんど変化しない、B を添加すれば (No. 3) 従来と同じく強度増大を示すが、さらに Be を添加しても (No. 4) それ以上の増大は認められない。Cu, Be および B を複合添加す