

Al ならびに N を含む低炭素鋼の高温強度におよぼす Si の影響*

住友金属工業, 中央技術研究所

工博 三好 栄次・岡田 隆保

Effect of Si on High Temperature Strength of Low Carbon Steels Containing N and Al

Dr. Eiji MIYOSHI and Takayasu OKADA

1. 緒 言

さきに, 低炭素鋼に N と Al を種々の割合で添加した場合のクリープ強度におよぼす N の効果について検討し, それぞれの場合における N の効果を明らかにしたが, その中で, Al と N の両者を含み, N が AlN を形成するよりも過剰に含まれる Si-Al キルド低炭素鋼のクリープ強度はオーステナイトよりの冷却速度が空冷のごとく比較的大きい場合には高いが, 炉冷のごとく小さい場合には弱体化し, 過剰の N の効果が認められなくなることを報告したり. 本報ではこの強度変化と対応した, 主として N と Si との挙動について検討した結果を述べる.

2. 供試鋼ならびに実験方法

供試鋼の化学成分を Table 1 に示す. A 系列鋼は 0.12~0.22% の Si と Al, N を含み, N 含有量は AlN を形成するよりも過剰になっている. B 系列鋼は他の成分は A 系列鋼と同じで, Si 含有量を低くしたものである. C 鋼は Si キルド鋼, D 鋼は AlN を形成するよりも Al を過剰に含む Si-Al キルド鋼である.

これらはいずれも 1000 kg 高周波炉溶製材で 18 mm ϕ に鍛伸, 所要の熱処理を行なつて後, クリープ試験片 (径 10 mm, 標点距離 50 mm), 顕微鏡試料, 分析試料を採取した. 窒化物の分析はさきに報告した方法²⁾³⁾に従い, 沃素メタノール (60°C \times 1hr) によつて試料を分解し, 残渣中の N 量および Si, Mn, Fe および Al 量を定量した.

3. 実験結果および考察

3.1 熱処理とクリープ強度

A 系列鋼ならびに B 系列鋼の空冷ならびに炉冷 (100°C/hr) 後のクリープ曲線 (試験条件: 450°C, 12.6 kg/mm²) を Fig. 1 および Fig. 2 に示す.

A 系列鋼のクリープ強度は空冷時には高いが, 炉冷を行なうと著しく劣化し, 空冷材と炉冷材の間に著しい強度差のあることがわかる. 一方, Si を含まない B 系列鋼では, 炉冷処理によつてクリープ強度は若干低下するが, 空冷材と炉冷材の強度差は比較的小さく, 炉冷後においてもなおかなりのクリープ強度を有している. また, Fig. 1 に C 鋼のクリープ曲線を併記したが, Si キルド鋼では空冷材と炉冷材の差は B 系列鋼と同じく小さいことがわかる.

上述のように A 系列鋼のクリープ強度は空冷時には高く, 一方炉冷を行なうと低くなる. そこで, つぎにクリープ強度が炉冷中のどの温度域において変化するかについて検討した. すなわち, 900°C \times 1hr のオーステナイト化後, 100°C/hr の炉冷をおこない, 炉冷途中の適当な温度より空冷を行ない, 炉冷中の強度変化を求めた. 空冷開始温度とクリープ強度の関係を Fig. 3 に示す. これより A 系列鋼のクリープ強度は 700°C と 600°C の間で急激な変化を示し, この温度区間を徐冷すると著しく弱体化することが知られ, この間で生ずる組織変化析出反応などと密接な関係を持つことが推察される.

3.2 熱処理における窒素の挙動と高温強度との関連性

炭素鋼のクリープ強度は鋼中の固溶窒素いわゆる active N と密接な関係がある. そこで上記熱処理に伴う各鋼中の窒素の挙動を求め, 高温強度との関連性を検討した.

上記熱処理中における窒素の挙動はオーステナイト化温度における挙動と冷却中における挙動に分けられる.

まず, オーステナイト加熱中に Al を含む A, B, D 鋼では AlN が生成する. オーステナイト化温度 900°C において AlN を形成する Al 量および固溶の N 量を

Table 1. Chemical composition.

Type	Mark	Chemical composition, wt%							Al as AlN ^{***} at 900°C	Active Nitrogen ^{****} at 900°C
		C	Si	Mn	P	S	Sol. Al	Total N		
Si-Al-N*	A 1	0.12	0.12	0.46	0.010	0.016	0.012	0.013	0.0113	0.0073
	A 2	0.12	0.22	0.53	0.019	0.024	0.018	0.017	0.0174	0.0083
	A 3	0.13	0.13	0.45	0.012	0.015	0.017	0.024	0.0166	0.0157
	A 4	0.13	0.18	0.63	0.024	0.019	0.009	0.020	0.0086	0.0157
	A 5	0.11	0.20	1.15	0.013	0.012	0.015	0.017	0.0144	0.0098
Al-N	B 1	0.12	0.02	0.58	0.008	0.015	0.014	0.020	0.0136	0.0132
	B 2	0.13	0.03	0.46	0.011	0.008	0.017	0.017	0.0164	0.0088
	B 3	0.14	0.01	0.54	0.022	0.023	0.018	0.018	0.0175	0.0093
	B 4	0.13	0.03	0.60	0.015	0.021	0.016	0.024	0.0157	0.0162
	B 5	0.13	0.04	1.20	0.010	0.016	0.017	0.019	0.0165	0.0108
Si-N	C 1	0.15	0.17	0.39	0.015	0.020	0.002	0.009	—	0.009
Si-Al-N**	D 1	0.13	0.25	0.51	0.017	0.020	0.110	0.020	0.0398	0.0001

* Atomic ratio N/Al > 1, ** N/Al < 1, *** AlN calculated by DARKEN'S equation, **** Total N-N as AlN calculated.

* 第72回講演大会にて発表 講演番号 136 昭和42年4月22日受付

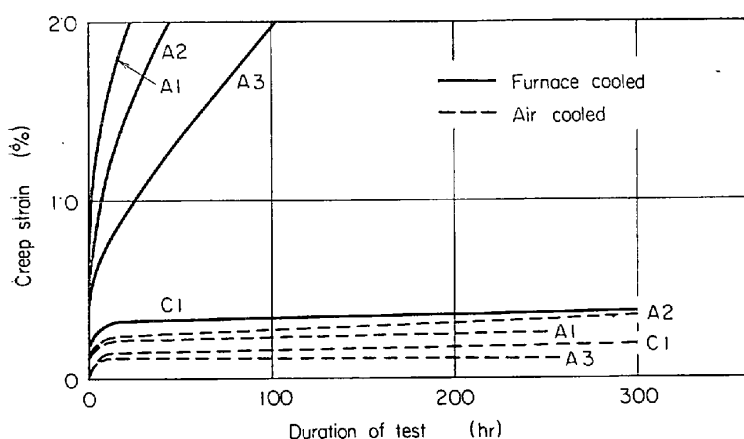


Fig. 1. Effect of Nitrogen and heat treatments on the creep curves. Test condition; 12.6 kg/mm² at 450°C.

DARKEN⁴⁾らの平衡式によつて求めた結果を Table 1 に示す。これよりA, B, D各鋼中の Al のほとんどはこの温度で AlN を形成すると推定される。つぎに冷却中には、変態ならびに温度低下による固溶限の減少によつて、さらに AlN その他の窒化物の析出が考えられる。しかし、Al については上述のようにそのほとんどがオーステナイト化中の窒化物となつていたので、冷却中に析出するのはごく僅かであり、したがつて、熱処理中に形成される窒化物として AlN の生成のみを考えるとすれば熱処理後の active N は Table 1 に示した active N にほぼ等しいと考えられる。この active N と Fig. 1 Fig. 2 より求められるクリープ速度の関係を Fig. 4 に示す。図中に併示した実線ならびに点線は GLEN⁵⁾ならびに寺井⁶⁾によつて多くの実験結果を整理して求められ

た active N とクリープ速度の平均的な関係を与える曲線である。いずれの鋼も空冷材はこの曲線とよく一致した関係を示しており、Table 1 の active N によつてよく整理しうることがわかる。したがつて空冷材の析出窒化物は AlN ののみであると考えてよいと思われる。

一方、炉冷材の結果をみると、A系列鋼では上述のようにみかけ上 active N はかなりあるにもかかわらず、著しく劣化しており、GLEN, 寺井らの結果と比較するとそのクリープ速度は active N が 0.001% 程度の場合に相当する。たとえば A3 鋼の active N をこの関係を用いてクリープ速度から求めると、炉冷することにより 0.0157% から約 0.001% に減少することがわかる。以上の結果によると A 系列鋼に含有される AlN を形成するよりも過剰の窒素は炉冷中に AlN 形態以外の何らかの形で固定、不活性化され、クリープ強度に寄与しなくなるものと考えられる。

つぎに、クリープ試験の結果から推察されるこのような熱処理に伴う窒素の挙動を、窒化物分析ならびに内部摩擦測定によつて検討した。結果を Table 2 に示す。A 系列鋼ではクリープ強度の低下と対応して固溶窒素による Q^{-1}_{max} は低下し、逆に沃素アルコール抽出残渣中の N 量は著しく増加しており、炉冷中に窒化物の析出したことが明らかに認められる。これに対して B, C, D 鋼では熱処理によつて Q^{-1}_{max} および残渣中の N 含有量はほとんど変化しておらず、炉冷処理中に窒化物析出はほとんど生じないことが確認される。なお、A 系列鋼の残渣分析結果より算出される active N-N as Nitride

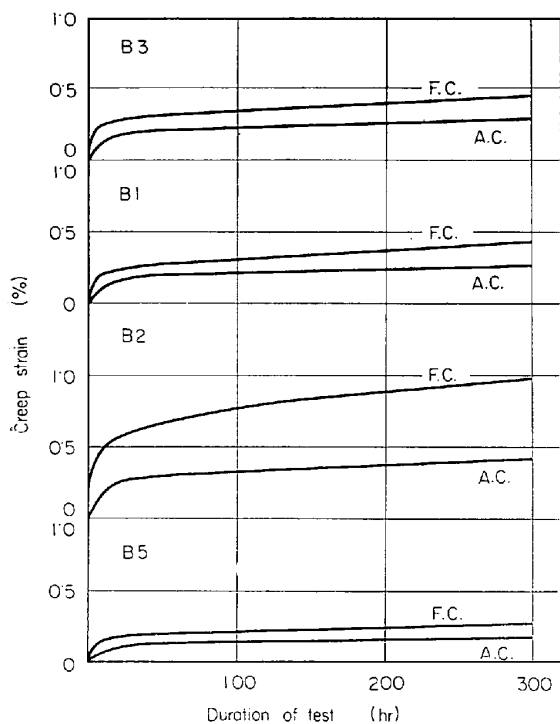


Fig. 2. Creep curves of B series steels. Test condition; 12.6 kg/mm² at 450°C

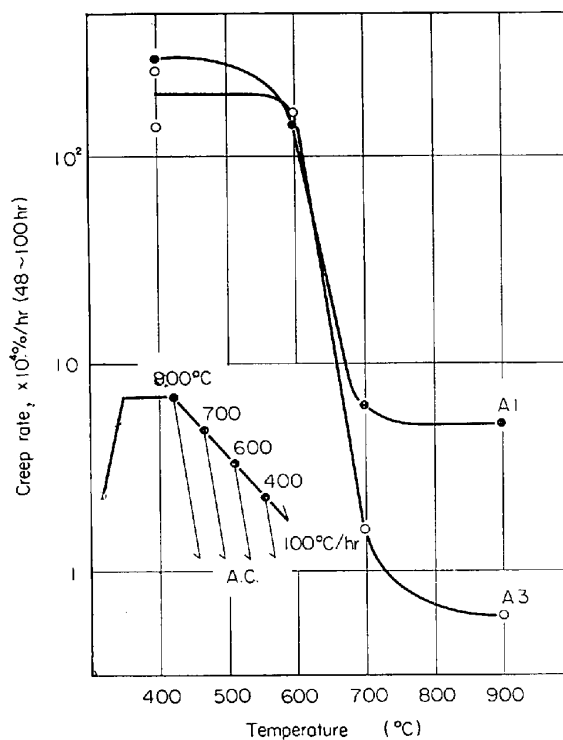


Fig. 3. Effect of the replacing temperature from the furnace cooling to the air cooling on the creep rates.

Table 2. Result of the internal friction measurement and the chemical analysis of the extracted residue.

Mark	Heat treatment	Creep rate (450°C, 12.6 (kg/mm ²)) 48~100hr	Peak height of Nitrogen Q^{-1}_{max}	Composition of extracted residue (%)				
				N	Si	Mn	Fe	Al
A 3	900°C → R. T. * A. C. **	0.6 × 10 ⁻⁴ %/hr	15.8 × 10 ⁻⁴	0.0075	0.003	0.004	0.001	0.015
	900°C → 600°C F. C. *** 600°C → R. T. A. C.	148.3 × 10 ⁻⁴ 168.7 × 10 ⁻⁴	2.1 × 10 ⁻⁴	0.0176	—	—	—	—
	900°C → R. T. A. C.	275.8 × 10 ⁻⁴	0.8 × 10 ⁻⁴	0.0173	0.013	0.023	0.002	0.015
A 4	900°C → R. T. A. C.	1.2 × 10 ⁻⁴	—	0.0050	0.003	0.002	0.002	0.008
	900°C → R. T. F. C.	94.0 × 10 ⁻⁴	—	0.0150	0.013	0.023	0.002	—
B 3	900°C → R. T. A. C.	5.6 × 10 ⁻⁴	11.3 × 10 ⁻⁴	0.0064	0.002	0.006	0.002	—
	900°C → 650°C F. C. 650°C → R. T. A. C.	—	13.2 × 10 ⁻⁴	0.0086	—	—	—	—
	900°C → R. T. F. C.	6.1 × 10 ⁻⁴	9.0 × 10 ⁻⁴	0.0079	0.002	0.006	0.002	—
C 1	900°C → R. T. A. C.	2.0 × 10 ⁻⁴	—	0.0004	—	—	—	—
	900°C → R. T. F. C.	8.3 × 10 ⁻⁴	—	0.0004	—	—	—	—
D 1	900°C → R. T. A. C.	144.6 × 10 ⁻⁴	—	0.0175	0.002	0.002	0.001	0.035
	900°C → R. T. F. C.	239.4 × 10 ⁻⁴	—	0.0173	0.001	0.002	0.002	0.034

* Room temperature, ** Air cooled, *** Furnace cooled.

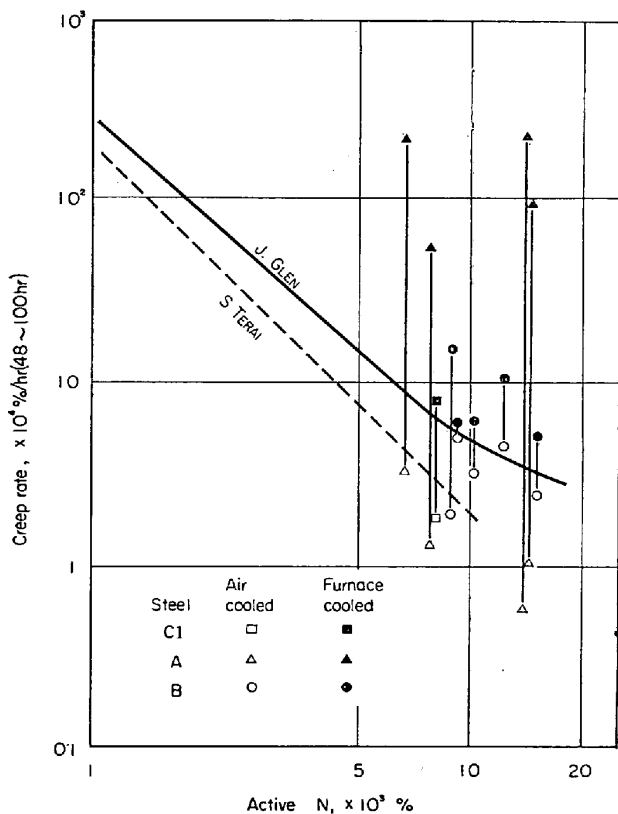


Fig. 4. Relation of creep rate to calculated active nitrogen. (Total N-N as AlN)
Test condition; 12.6 kg/mm² at 450°C

は炉冷後もなおかなり高く、クリープ強度の著しい低下ないしは内部摩擦測定による固溶N量と定量的には対応していないがこれは窒化物が極めて微細であるなど主としてその析出形態と関連するものであろうと思われる。

このA系列鋼に見出された窒化物の組成を明らかにするため、つぎに残査の組成分析を行なった。結果をTable 2中に併記した。とくに注目される点は残査中の窒素量の増加と対応して、Si および Mn 含有量が増加していることがある。一方、Fe, Al 量にはほとんど変化は認められない。このことから炉冷中の析出窒化物はSi, Mn, およびNよりなることが考えられる。A 系列鋼の炉冷処理によるNの固定の機構としては AlN 周囲におけるNの cloud の形成, AlN_x の形成, その他合金元素との窒化物の析出などが考えられるが、以上の分析結果をみると、Si, Mn, N よりなる窒化物析出による固定の可能性がもつとも大きいと思われる。

ここで Si, Mn 含有量はA系列鋼と同程度であるが、Al を含まないC鋼には、炉冷処理によるこのような窒化物の析出は認められない。このことはA系列鋼に含まれる Al または AlN が (Si·Mn) 窒化物の析出を促進する作用を有することを示唆するものと思われる。また、Si を含まないB系列鋼においてもこのような窒化物析出は認められない。したがって、Si を除去することによつて、Nと Al を含み、Nが AlN を形成するよりも過剰に含まれる鋼の徐冷による強度低下を阻止することができる。通常、Si は固溶強化によつて炭素鋼のクリープ強度を増すが⁷⁾、A系列鋼のごとく N, Al など

他の共存元素との関連においては窒化物析出によつて、むしろ強度を低下する場合のあることがわかる。

4. 結 言

Al, N, Si を含みN含有量が AlN を形成するよりも過剰である低炭素鋼 (A) の熱処理によるクリープ強度の変化、窒素の挙動を低 Si-N-Al 鋼 (B), Si キルド鋼 (C) などと比較して検討した。

1. A鋼のクリープ強度は空冷時には高く、炉冷処理によつて著しく低下する。これは炉冷中に過剰の N が (Si, Mn) 窒化物として析出し、不活性化されるためであると推察される。

2. Si 含有量の低い B鋼においてはこのような窒化物は生ぜず、炉冷後の強度も高い。

3. Al を含まない C鋼においても、この程度の徐冷では (Si, Mn) 窒化物の析出は生じない。したがつて Al または AlN の存在は (Si, Mn) 窒化物の析出も促進すると考えられる。

なお、本実験結果は低 Si-N-Al 鋼によつて、細粒でかつクリープ強度の高い低炭素鋼製造の可能性を示唆するものである。

文 献

- 1) 三好, 岡田: 鉄と鋼, 50 (1964) 12, p. 1965
- 2) 新見: 日本鉄鋼協会鉄鋼分析部会, 非金属介在物小委員会提出資料 No. 55 (1966) Feb.
- 3) 新見, 堂谷, 仲山: 日本金属学会講演概要集, (1966) 10, p. 207
- 4) L. S. DARKEN, R. P. SMITH and F. W. FILER: Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng., 19 (1951), p. 1174
- 5) J. GLEN, et al.: I.S.I. Special Report No. 69 (1961), p. 40
- 6) 寺井: ボイラ用鋼管用炭素鋼, Cr-Mo 鋼のクリープ特性に対する脱酸条件の影響についての研究 (昭36年)
- 7) J. GLEN: J. Iron & Steel Inst. (U.K.), 155 (1947), p. 501

25Cr-12Ni 系ステンレス鋼の高温強度特性について*

日本冶金, 川崎製造所

工博 深瀬 幸重・西間 勤

江波戸和男・大久保延弘

On the High Temperature Strength of 25Cr-12Ni Stainless Steels

Dr. Yukishige FUKASE, Tutomu NISHIMA

Kazuo EBATO and Nobuhiro OKUBO

1. 緒 言

25Cr-12Ni系ステンレス鋼圧延鍛造品はCの低いSUS 41 (C≤0.08%) およびCの高いSUH32 (C≤0.20%) に分けられるが、いずれも耐熱鋼として実用に供されて

Table 1. Chemical compositions of steels studied.

Steel	C	Si	Mn	Ni	Cr	Mo	Cu
SUH 32	0.149	0.55	1.69	13.46	23.62	0.08	0.06
SUS 41	0.067	0.54	1.93	14.14	22.60	0.12	0.06

いる。前報では 25Cr-20Ni 系の材料につき、その高温強度特性に対するC量ならびに溶体化処理温度の影響を明らかにしたりが、本報告は 25Cr-12Ni 系材料をとりあげ、同じ手順で各種試験を行ない、その結果を 25Cr-20Ni 系のそれと比較しながら高温強度特性を検討した。

2. 供試材および実験方法

市販の SUS41 (25 mm φ) および SUH32 (22 mm φ) を用い、これらを 1050~1250°C で溶体化処理後供試材とした。Table 1 に供試材の分析値を示す。

高温短時間引張試験は常温 250, 450, 550, 650, 750 および 850°C の各温度で、クリープ破断試験は 650°C 750°C の 2 温度で約 4000hr まで行なつた。試験片は常温の引張りのみ 1/2" φ, G.L. 2" とし、そのほかはすべて 6.35 mm φ, G.L. 24.5 mm とした。組織変化についてはクリープ破断試験片の平行部より試料を採取して光学顕微鏡で観察した。

3. 実験結果および考察

3.1 高温短時間引張試験結果

SUH32 および SUS41 の高温短時間引張試験結果を

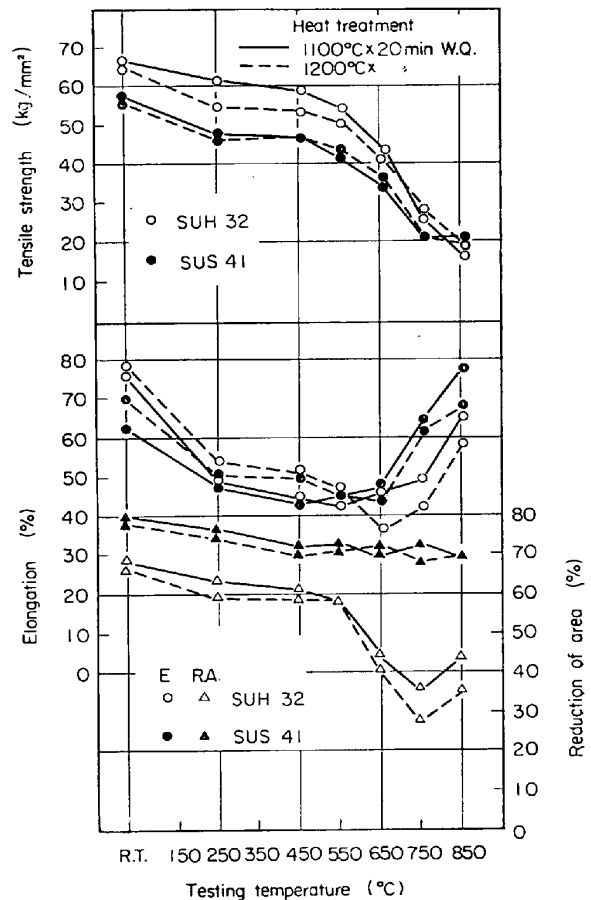


Fig. 1. High temperature mechanical properties of SUH32 & SUS 41.

* 第73回講演大会にて発表 講演番号 186 昭和42年5月17日受付