

んど影響がない。Cu は 650°C, 700°C 強度をともに高め, Ni はわずかに低め, Cr および V は高め, これらは主効果の傾向と一致している。Nb は負の係数で少ない方がよく, B は正の大きな係数で強度の増大に著しい効果のあることを示している。Mo は 1.7% を目標としたが, 1.55~2.05% になった。Mo の係数は 650°C では小さいが, 700°C では負の係数で, この範囲内では少ない方が強度の高いことを示している。

650°C および 700°C における破断伸びは No. 1~12 が 20~60% および 30~65% であり, 中でも低 C で B を含む試片は大きい。Cu を含む No. 13~18 は 15~30% および 20~40% と No. 1~12 に比べ低下するが実用上問題となるような低い値ではない。

クリープ破断試験前後におけるフェライト+マルテンサイト量の変化をみると, No. 5 は試験前 1.5~2.5% であつたが試験後 1.5% 以下に減少している。また No. 1 および No. 11 は試験前 1.5% 以下であつたが, 試験後はそれぞれ 1.5~5% および 1.5~10% に増加しているものがある。No. 1 は 15.6Cr-8.6Ni, No. 11 は 15Cr-8.5Ni と他に比べ Cr および Ni 量が低い。クリープ破断試験中に Cr の炭化物が析出し, 周囲のオーステナイト基地の Cr 濃度が減少して, 低 Ni のため基地の組成はマルテンサイト生成域に移る。そのため試験後試片を冷却する途上でマルテンサイトを生ずるためである。実際のプラントに使用する場合, 起動停止の度に状態をくりかえすことになるので好ましくなく, Cr, Ni 量を増す必要がある。

#### 4. 結 言

0.05~0.15C -15~18Cr-8~11Ni-1.7Mo 鋼に 0~3Cu, 0.15~0.6Nb, 0~0.4V および 0~0.1B を添加した。鍛造後 1100°C×1hr 加熱水冷の熱処理を行ない, 室温引張試験および 650°C, 700°C クリープ破断試験を行なつた。結果を要約すると次の通りである。

1) 引張強さは大部分 55~70 kg/mm<sup>2</sup>, 伸びは 43~63% である。C が 0.1% 以下で Ni が 8.5% 以下の試片は冷間変形によりマルテンサイトを生じやすい。

2) クリープ破断試験の結果, Nb-V-B 添加試片の強度は低いが, Nb-V, Cu-Nb-V, Nb-B および Nb-V-B 添加試片は SUS 32 の約 1.5 倍以上の強度を有する。

3) Cu および B の複合添加はクリープ破断強度の向上に特に有効であり, Cu-Nb-B および Cu-Nb-V-B 添加試片は SUS 32 の 2 倍以上の強度を有する。

4) クリープ破断伸びは大部分が 15~65% であり, 低 C で B を含む試片は伸びが大きく, Cu を含む試片は小さい。

5) Ni が 8.5% 以下で Cr が 15.5% 以下の試片はクリープ破断試験後の冷却によりマルテンサイトを生ずる。

#### 文 献

- 1) R. SASAKI and H. HATAYA: Proc. of 8th Japan Congress on testing materials, (1965), 46
- 2) J. D. MURRAY, et al.: Joint Conference on "High-Temperature properties of steels., Brit. Iron and steel Res. Assoc. and Iron and Steel

Inst., Apr. (1966), Pap. 22

### (184) 18Cr-12Ni-0.2C オーステナイト系耐熱鋼の高温性質におよぼす時効組織と析出物との影響

(オーステナイト系耐熱鋼の研究—VIII)

金属材料技術研究所

○河部義邦・工博 中川龍一・向山 保

Effect of Aging Structure and Precipitate on the High Temperature Properties of 18Cr-12Ni-0.2C Austenitic Heat Resisting Steels

(Study on austenitic heat resisting steels—VIII)

Yoshikuni KAWABE, Dr. Ryuichi NAKAGAWA and Tamotsu MUKOYAMA

#### 1. 結 言

著者らは前報<sup>1)</sup>において高温性質におよぼす合金元素の影響を系統的に解析し, クリープラプチャー強さに対してはそれぞれ Mo と B, Mo と N, B と N, また時効硬化性に対しては Nb と N, Ti と N の複合添加による相互作用が存在することを定量的に求めた。そして, その相互作用の原因を時効組織との関連において考察したが, 析出物の同定を行なつていないためはなほ定性的な結論のみしか導き出せなかつた。そのため, 本実験では析出物を電解分離により抽出し, 定量し, X線回折により同定した。さらに, カーボン抽出レプリカにより微細組織を調べ高温性質との関連性を検討したのでその結果を報告する。

#### 2. 試 料

実験に用いた試料の化学成分を Table 1 に示す。これらは前報<sup>1)</sup>で報告したと同一試料で, その溶解, 鍛造条件はまったく同一である。

試料は 1150°C 溶体化処理後, 700°C で 2000hr 時効した。

析出物の電解分離は 10% HCl アルコール溶液中, 10mA/cm<sup>2</sup> の電流密度で 72hr 行なつた。

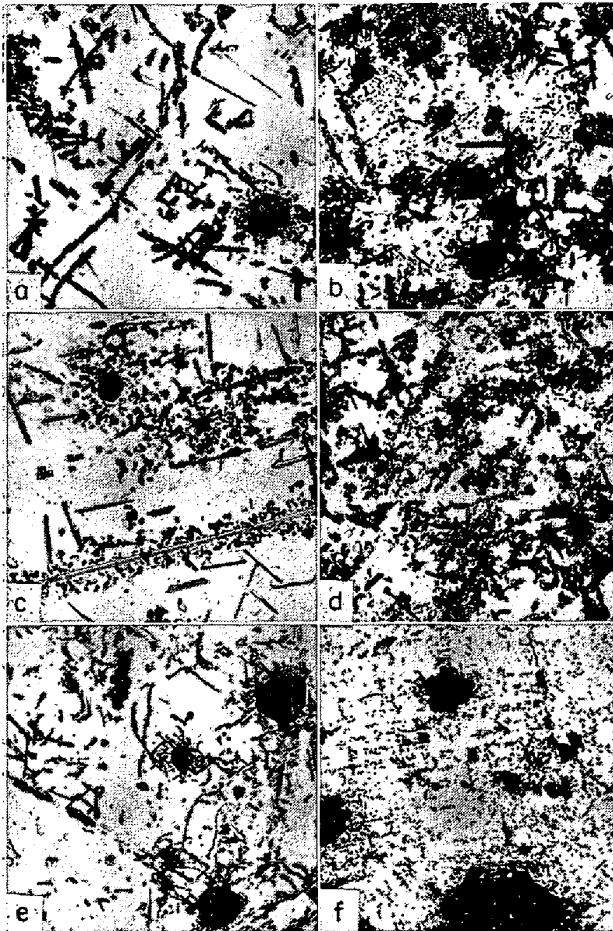
#### 3. 実験結果および考察

Photo. 1 に代表的な時効組織を示す。また, Fig. 1 に電解残渣の定量結果を, さらに Table 2 に X 線回折による析出物の同定結果を示した。しかし, Fig. 1 の電解残渣の定量は 700°C で 2000hr 時効した状態での値で, Table 2 に示すように Mo や B の添加により 1150°C 溶体化処理状態で M<sub>23</sub>C<sub>6</sub> 炭化物が残留しており, また B の添加で M<sub>2</sub>B 硼化物が同様に残留しており, 時効により析出してきた量のみではないことに注目せねばならない。

このことを考慮しても, もつとも注目すべきことは Mo の添加により析出物の量が著しく増加していることである。この傾向は N または B が共存する場合にも多少の差があるが常に認められる。また Mo を添加した P. 2 試料での析出物は P. 1 試料の析出物と同じく M<sub>23</sub>C<sub>6</sub> 炭化物のみで, M<sub>6</sub>C 炭化物は認められなかつた。しか

Table 1. Chemical composition of steels tested (%).

Specimen No.	C	Si	Mn	Cr	Ni	Mo	B	N sol	N insol	Nb	Ti
P. 1	0.22	0.69	1.48	17.46	11.76	—	—	—	—	—	—
P. 2	0.22	0.67	1.39	17.71	11.99	2.96	—	—	—	—	—
P. 9	0.22	0.70	1.43	17.71	12.00	—	—	0.1896	0.0015	—	—
P. 10	0.22	0.69	1.40	17.67	11.92	3.02	—	0.1893	0.0048	—	—
P. 11	0.22	0.69	1.43	17.64	11.91	—	—	0.1458	0.0238	0.51	—
P. 12	0.22	0.72	1.44	17.64	11.93	—	—	0.1262	0.0632	—	0.23
P. 17	0.24	0.71	1.46	17.65	12.02	—	0.15	—	—	—	—
P. 18	0.23	0.73	1.43	17.63	11.92	3.09	0.17	—	—	—	—
P. 25	0.24	0.72	1.45	17.64	11.99	—	0.18	0.0951	0.0597	—	—
P. 26	0.25	0.72	1.45	17.64	11.99	2.97	0.15	0.1100	0.0607	—	—



a: P. 1, b: P. 2, c: P. 9  
d: P. 10, e: P. 17, f: P. 18

Photo. 1. Electron micrographs of specimens aged for 2000hr at 700°C after 1150°C solution treatment. Carbon extraction replica. ×300 (7/9)

し、P. 2 試料での  $M_{23}C_6$  の格子常数は P. 1 試料での格子常数よりかなり大きく、相当量の Mo が  $M_{23}C_6$  中に固溶している様子がうかがえる。このように Mo の影響としては単に matrix 中に固溶する面のみではなく、析出挙動に影響をおよぼすという面からも検討する必要がある。

さらに N を添加した場合の Mo の影響は内容がいくらか異なってくる。すなわち、N と Mo を添加した

Table 2. Identification of phases present in 18Cr-12Ni-0.2C heat resisting steels.

Specimen No.	Phases identified in following heat treatment	
	1150°C × 1hr → W.Q.	1150°C × 1hr → W.Q. 700°C × 2000hr → W.Q.
P. 1 P. 2	— $M_{23}C_6$	$M_{23}C_6$ $M_{23}C_6$
P. 9 P. 10 P. 11 P. 12	— $M_{23}C_6$ Nb(C·N) Ti(N·C)	$M_{23}C_6 + Cr_2N$ $M_{23}C_6 + CrMoN_x$ Nb(C·N) + $M_{23}C_6$ $M_{23}C_6 + Ti(N·C)$
P. 17 P. 18	$M_{23}C_6 + M_2B$ $M_{23}C_6 + M_2B$	$M_{23}C_6 + M_2B$ $M_{23}C_6 + M_2B$
P. 25 P. 26	$M_{23}C_6 + M_2B$ $M_{23}C_6 + M_2B$	$M_{23}C_6 + M_2B$ $M_{23}C_6 + M_2B$

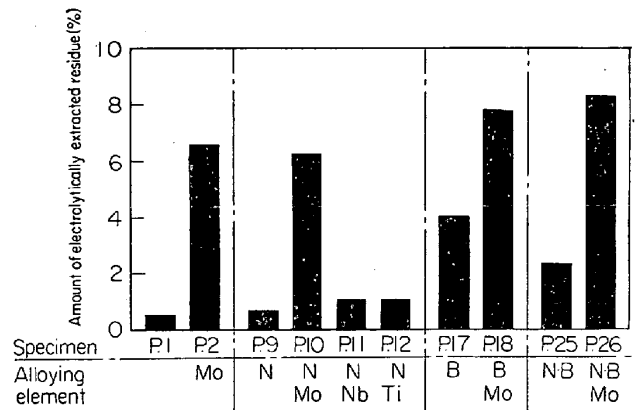
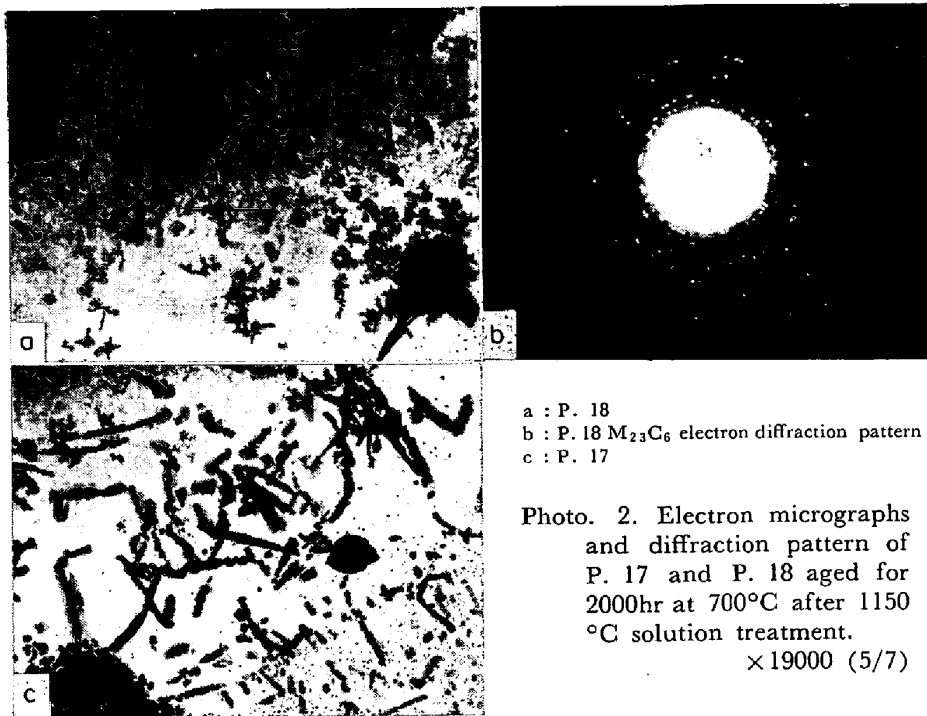


Fig. 1. The amount of electrolytically extracted residues in the specimens subjected to aging treatment for 2000 hr at 700°C after solution treatment for 1hr at 1150°C.

P. 10 試料では新しく六方晶の窒化物  $CrMoN_x$  が析出して来る。この窒化物は H. J. BEATTIE ら<sup>2)</sup>によると  $a_0 = 2.84\text{Å}$ ,  $C_0 = 4.57\text{Å}$  の相として同定されているが、著者らの結果では  $a_0 = 2.88\text{Å}$ ,  $C_0 = 4.43\text{Å}$  といくらか異なつてはいるが、P. 9 試料の  $Cr_2N$  とは明らかに異なり、Mo を相当含有する窒化物が析出していることは



a : P. 18  
b : P. 18  $M_{23}C_6$  electron diffraction pattern  
c : P. 17

Photo. 2. Electron micrographs and diffraction pattern of P. 17 and P. 18 aged for 2000hr at 700°C after 1150°C solution treatment.  $\times 19000$  (5/7)

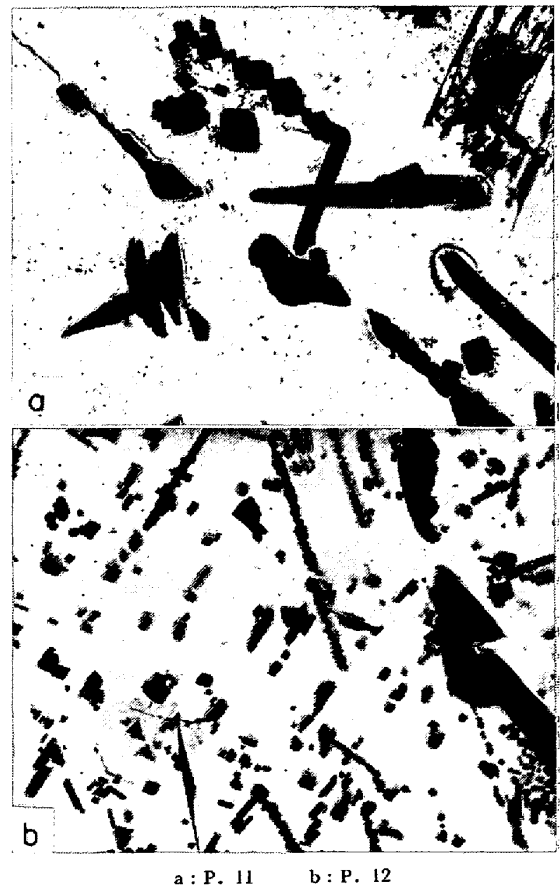
まちはがないと思われる。この窒化物は  $M_{23}C_6$  とともに細かく入りこんで析出していると思われ、電子回折によりこの相のみを同定することはできなかつたが、H. J. BEATTIE<sup>ら</sup>によつてもこの相は微細に析出すると報告されており、この新しい相の析出が、Mo と N を同時に添加した場合のクリープラプチャー強さが著しく増大する相互作用の主要な原因をなしていると思われる。

B を添加した時の Mo の影響は、Mo のみを添加した場合の影響と本質的には等しい。すなわち、時効により析出してくる相は P. 2 試料の場合と等しく  $M_{23}C_6$  のみであるが、その析出形態が著しく異なっている。著者らはおもに光学顕微鏡での観察結果から前報<sup>り</sup>で、B と Mo を同時に添加すると時効中の析出を著しく抑制すると報告したが、このカーボン抽出レプリカによる観察 (Photo. 1(f)) と析出物の定量結果によると、そのことは次のように考えるべきであると思われる。たしかに、P. 1 と P. 2 試料の析出物量の差に比較し、P. 17 と P. 18 試料の析出物量の差は少なく、多少その傾向はあるが、光学顕微鏡または 2 段レプリカでは観察できないような微細な析出物が多数認められる。このことから、B のみを添加した場合に比較し、Mo と B を同時に添加すると析出物の核発生は促進されるが、その成長、凝集は著しく抑制される。この様子をさらに拡大し、電子回折した結果を Photo. 2 に示したが、P. 17 試料では転位線上に優先析出し、かなり大きく凝集しているのに対し、P. 18 試料では均一に微細に析出している。この析出物の電子回折結果を Photo. 2(b) に示したが、連続的なリングであり、非常に微細な粒子の分散相の典型的な回折図である。このことから、Mo と B を同時に添加した時クリープラプチャー強さが著しく増大する相互作用の原因は、 $M_{23}C_6$  の粒内析出を促進し、成長、凝集を抑制して転位の移動を阻止していることによるものであると思われる。

B と N を同時に添加した場合の負の相互作用の原因は BN として有効に作用すべき B と N が枯渇していく機構を考察したが、電解残渣の X 線回折結果では BN を同定することができずさらに検討する必要がある。

次に時効硬化性に対する Nb と N, Ti と N の相互作用を検討した。その時効組織を Photo. 3 に示す。Fig. 1 に示すように、Nb と N, Ti と N を添加しても N のみを添加した場合と量的には大きな差はなく、その析出形態が問題であると思われる。Photo. 3(a) に示すように、Nb と N を同時に添加した場合は析出物の数は少なく大きく凝集している。この析出物を同定した結果によると、多量の Nb(C·N) と少量の  $M_{23}C_6$  が認められた。Nb(C·N) の格子常数は NbN の格子常数より NbC

の格子常数に近く N/C の比は相当低いと思われる。そのため、matrix 中に  $M_{23}C_6$  として細かく析出すべき C の大部分が大きな Nb(C·N) として析出するため、時



a : P. 11 b : P. 12

Photo. 3. Electron micrographs of P. 11 and P. 12 aged for 2000hr at 700°C after 1150°C solution treatment.  $\times 19000$  (9/10)

効硬化性が著しく抑制されるものと思われる。

それに対して、Ti と N を同時に添加した場合は析出物はある方向性を持つて微細に析出する。この析出物は電子回折によると  $M_{23}C_6$  であり、また Nb(C·N) の場合とは逆に、Ti(N·C) の格子常数は TiN のそれに近く、N/C の比は相当高いと思われる。このことから、C は Ti(N·C) の中にはあまり入らず微細に  $M_{23}C_6$  が析出するため、時効硬化性が著しく増大するものと思われる。このように両者の場合とも NbN, TiN などの相析出により時効硬化性が変化を受けるのではなく、 $M_{23}C_6$  の析出形態に変化を与えることにより時効硬化性に影響をおよぼすものと思われる。

#### 4. 結 言

18Cr-12Ni-0.2C オーステナイト系耐熱鋼の高温性質におよぼす合金元素の影響、とくに複合添加による相互作用の原因を検討するため、カーボン抽出レプリカにより微細組織を調べ、X線回折により析出物の同定を行なった。その結果、クリープラプチャー強さに対する Mo と N の複合添加による相互作用は CrMoNx 窒化物の析出により、Mo と B の相互作用は炭化物の核発生を促進しその成長、凝集を抑制することによるものであることを明らかにした。また、時効硬化性に対する Nb と N および Ti と N の複合添加による相互作用は  $M_{23}C_6$  炭化物の析出形態におよぼす影響とよく対応していることも明らかにした。

#### 文 献

- 1) 河部, 中川: 鉄と鋼, 53 (1967) 1, p. 46
- 2) H. J. BEATTIE and F. L. VERSNYDER: Trans. Amer. Soc. Metals, 45 (1953), p. 397

### (185) 高 Mn 耐熱 10M6N 系合金の高温特性におよぼす熱処理の影響

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  
Effects of Heat Treatment on the High Temperature Properties of High Manganese Heat Resisting 10M6N Type Alloys

Heitaro YOSHIDA, Kisaburo KOIKE  
and Dr. Renpei YODA

#### 1. 緒 言

著者らはクリープ強度がすぐれ、鍛造も容易で経済的な耐熱合金を得る目的で研究を進めた結果、N-155 合金の改良型 No. 11 合金, No. 11 合金中の Co を全く

除き、多量の Mn と N を併用した 10M6N 合金 (10% Mn, 6%Ni, 20%Cr, 2%Mo, 2.5%W, 1%Nb, 0.2%C, N>0.6%, 残 Fe), およびこれに少量の B を添加した 10M6NB 合金を見出した<sup>1)~3)</sup>。そこで本研究では、この系の合金に対するすぐれた熱処理条件を追求するため、高温特性が熱処理によつていかに影響されるかを検討するとともに、この系の合金の高温強度を支配する因子について考察を加えた。

#### 2. 試料および実験方法

10M6N 合金 50 kg を大気中高周波誘導炉を用いて溶解し、その 20 kg を鑄込み、残りの溶湯に 0.01% の B を取鍋添加して鑄込んだ。合金の分析値を Table 1 に示す。両合金はそれぞれ 1200°C, 1150°C で溶体化し、800°C×4hr 空冷したものについての化学組成である。ただし \* は配合組成である。

クリープ破断特性におよぼす熱処理の影響を検討するため、溶体化温度として、1150°C, 1200°C, 1250°C, 1300°C, 時効処理として、750°C×4hr, 800°C×4hr, 800°C×20hr を選び、両合金に対して溶体化のまま、および溶体化処理と時効処理を適宜組み合わせ、700°C, 26 kg/mm<sup>2</sup> と 20 kg/mm<sup>2</sup> の条件でクリープ破断試験を行なった。また熱処理条件とクリープ破断特性との関連を考察するため、上記の熱処理を必要に応じてほどこした両合金の時効硬化性試験、衝撃試験、短時間引張試験、硬度測定を 700°C で行ない、また適宜残査の X 線回折を行ない。さらに時効により生成する grain boundary reaction (以後 G. B. R. と略す) 量におよぼす溶体化温度の影響および組織についても検討した。

#### 3. 実験結果および考察

##### 3.1 時効硬化性試験

1150°C, 1200°C, 1250°C, 1300°C, 1hr 加熱水冷の溶体化処理をほどこした 10M6NB 合金の 700°C における硬度変化を Fig. 1 に示す。溶体化温度が高まるにつれ溶体化処理状態の硬度は低下するが、これは未固溶の  $M_{23}C_6$ , X 相等が素地に固溶するためである。図から知られるように 3hr 以降の加熱により、1300°C で溶体化した合金は硬度上昇が著しい。そして 1000hr 加熱による硬化量は溶体化温度の高いものほど大となることが知られる。同様の現象は 10M6N 合金にも見られるが、溶体化温度が同じならば 10M6NB 合金は 10M6N 合金に比べ概して硬化量が少なく、B により時効硬化性は溶体化温度のいかんにかかわらず抑制される傾向のあることが認められた。また 1200°C 溶体化後、800°C×4hr 加熱水冷した 10M6NB 合金の時効硬度を Fig. 1 に併記したが、変化はほとんど認められない。

##### 3.2 G. B. R. 量におよぼす溶体化温度の影響

Fig. 2 は 800°C×4hr, 900°C×1.5hr 加熱した 10M

Table 1. Chemical composition of alloys.

Alloy	C	Mn	Ni	Cr	Mo	W	Nb	N			B	Fe
								S.N.	I.N.	T.N.		
10M6N	0.20	10*	5.95	20*	2.0	2.5*	1.1	0.571	0.169	0.740	—	Bal.
10M6NB	0.21	10*	6*	20*	2*	2.5*	1*	0.497	0.187	0.684	0.0083	Bal.