

- Met., 77 (1950), p. 423
- 2) D. McLEAN: J. Inst. Met., 80 (1951~52), p. 507, 81 (1952~53), p. 287
 - 3) M. H. LEWIS and B. HATTERSLEY: Acta Met., 13 (1965), p. 1159
 - 4) 三好, 数井: 日本金属学会誌, 25 (1961), p. 581
 - 5) A. S. KEH and S. WEISSMANN: Electron Microscopy and Strength of Crystals (John Wiley, 1963), p. 231
 - 6) 辛島, 及川, 長谷川, 横田: 日本金属学会講演概要 (1965) Oct., p. 140
 - 7) J. L. LYTTON, C. R. BARRETT and O. D. SHERBY: Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng., 233 (1965), p. 1399
 - 8) 山本, 太田, 石山: 高温強度 シンポジウム 資料 (1966) Nov., p. 65
 - 9) G. S. ANSELL and J. WEERTMAN: Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min, Met. & Pet. Eng., 215 (1959), p. 835
 - 10) D. McLEAN: Mechanical Properties of Metals, (John Wiley, 1962), p. 316
 - 11) J. A. MAZZA and WILLOUGHBY: J. Iron & Steel. Inst. (U. K.), 204(1966), p. 718
 - 12) S. KODA, K. MATSUURA and S. TAKAHASHI: J. Inst. Met., 91(1962~63), p. 221

(討-13) 18-8 系ステンレス鋼のクリープ 破断試験後の組織変化について

住友金属工業, 中央技術研究所

三好 栄次・○行俊 照夫

Observations of Precipitates in 18-8 Series
Stainless Steels after Creep Rupture Testing

Dr. Eiji MIYOSHI and Teruo YUKITOSHI

1. 緒 言

ボイラ用材料は高温高圧下で長時間使用されるため, その使用中に複雑な組織変化をする. いままでは組織についての研究はいくつか進められてきたがその析出過程や, 組織の高温強度におよぼす影響などについてはまだ不明な点が多い. ここではボイラ用 18-8 系ステンレス鋼の 4 鋼種 (18-8, 16-13-Mo, 18-8-Nb, 18-8-Ti) をとり上げ, クリープ破断後の組織を調べ析出過程を追究するとともに, それが温度および時間を含んだパラメーターで整理されるか否かについて検討した. また, 組織変化とクリープ破断強度との関連性についても若干の考

察を行なった.

2. 供試材・試験方法

供試材は先にクリープ破断試験¹⁾を行なった試料で, その化学成分および熱処理を Table 1 に示す. 組織観察はおもに破断部付近について行なった. 顕微鏡組織はピレラーエッチにより観察した. X線回折用の残査抽出は塩酸アルコールによる電解抽出または塩化第 2 鉄による浸漬抽出によつたが, いずれの方法によつてもその結果に差はなかつた. 電子顕微鏡観察には抽出レプリカ法を用いたが, 第 1 段はピレラーエッチ, 第 2 段はブromアルコール溶液を使用した. 析出物の分布はおもに粒界と粒内に分けて調べた.

クリープ試験データーを試験温度および時間を含んだパラメーターで記述する方法として Larson-Miller 法, Manson-Hafield 法, Sherby-Dorn 法, Siegfried 法などがあるが, いずれも完全なものとはいえない. したがつてここでは比較的簡単でよく用いられている Larson-Miller 法を採用してみた.

3. 試験結果

3.1 組織変化

3.1.1 18-8 鋼

本鋼は 18-8 系ステンレス鋼の基本成分で特殊元素を含まないため, その組織変化は比較的単純である. MAHLA²⁾ KINZEL³⁾ らが示したように本実験に現われる析出物はいずれも $M_{23}C_6$ のみで加熱温度および時間により形態的な変化をする. ここでは便宜上粒界析出物を B1, B2, B3 型に大別した. (写真省略) B1 型は粒界に細粒として析出するもの, B2 型はネット状に拡がったもの, B3 型はさらに成長してデンドライト状を呈するものである. これに対して粒内析出物は一種類 (G1) でおもに短冊型をしており, その大きさのみが変化する. たとえば 600°C, 308 hr 破断材で析出物の平均長さ 80Å のものが 650°C, 4965 hr では 250Å にまで成長する. 上述の分類法にしたがつて組織変化を $L \cdot M = T(20 + \log t)$ によつて整理すると Fig. 1(a) のよう
で, $M_{23}C_6$ は $L \cdot M$ 値とともに B1→B2→B3 型と単純な形態的变化を示す. したがつて本鋼の組織変化は次のように記述される.

粒界: $M_{23}C_6$ [細粒 (B1)→ネット状 (B2)→デンドライト状 (B3)]

粒内: $M_{23}C_6$ [短冊型 (G1)→(成長, 数減少)]

3.1.2 16-13-Mo 鋼

本鋼の析出挙動は初期段階では 18-8 鋼のそれと類似して粒界および粒内の $M_{23}C_6$ の形態的变化が見られる. しかし, その析出物の成長速度は大きいようで, デンドライト状から針状, 棒状の形態を呈するようになり, 高温長時間加熱後には電顕組織では粒界, 粒内の区別が

Table 1. Chemical composition and heattreatment.

Steel	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Others	Heattreatment
18-8	0.05	0.45	1.37	0.027	0.010	18.85	9.64	—	1050°C×1hr W.Q
16-13-Mo	0.06	0.71	1.74	0.027	0.014	17.55	13.26	2.41 Mo	1050°C×1hr W.Q
18-8-Nb	0.05	0.60	1.60	0.016	0.008	18.51	10.45	0.78 Nb	1050°C×1hr W.Q
18-8-Ti	0.05	0.42	1.45	0.018	0.008	17.10	12.24	0.56 Ti	(1) 1200°C×1hr W.Q (2) 1050°C×1hr W.Q

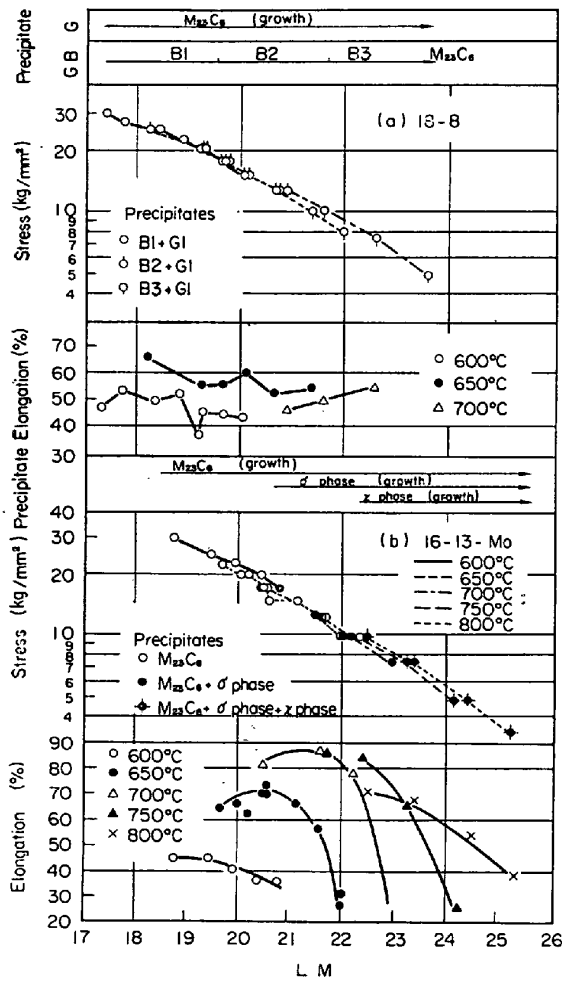
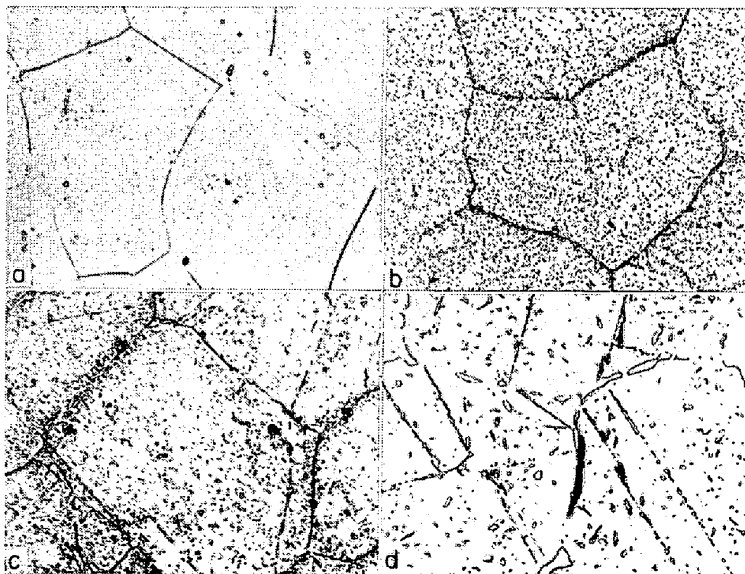
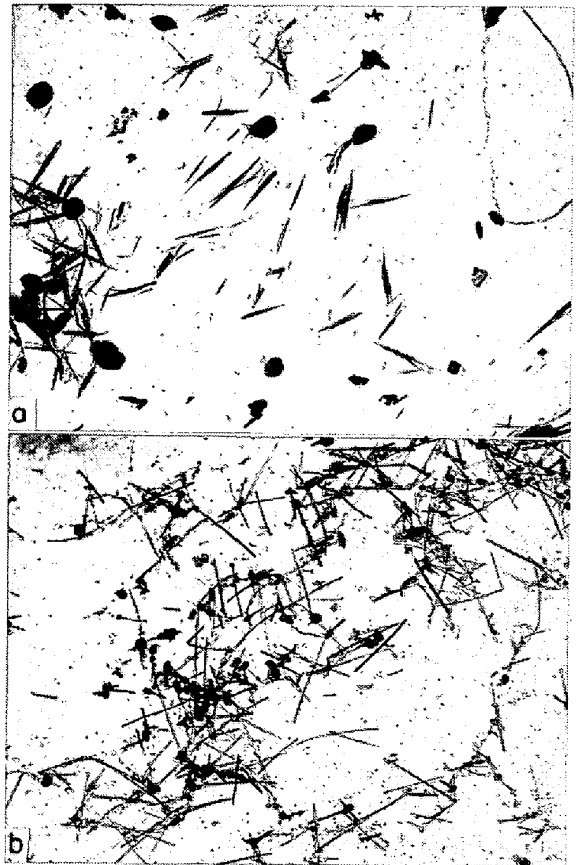


Fig. 1. Larson-Miller curves (18-8, 16-13-Mo).

け難くなる。抽出残査のX線解析から $M_{23}C_6$ 以外に σ 相, ついで χ 相の存在が認められたが, この点 18-8 鋼と大きく異なっており, Mo 添加が金属間化合物形成に大きな影響をもたらすことがわかる。WIEGEND⁴⁾ らは



a: L. M.=18.75 b: L. M.=21.93 c: L. M.=22.94 d: L. M.=25.22
Photo. 1. Precipitation process in 16-13-Mo steel. $\times 500(8/13)$.



a: 18-8-Nb (700°C, 2887 hr) b: 18-8-Ti (700°C, 4871 hr)
Photo. 2. Needle precipitates in 18-8-Nb and 18-8-Ti steel. $\times 10,000(9/10)$

500~800°C の 10^4 hr 加熱試験から χ 相の析出を見出しているが, その性状などについてはまだ明らかでない。Photo. 1 および Fig. 1 (b) に本鋼の L. M 値に対する組織変化を示した。粒界の $M_{23}C_6$ の析出が進むにつれて粒内にも一様な析出物が現われ, それが凝集するとともに数が減少し, ついには σ 相など粒界, 粒内ともかなり大きく成長した析出物が見られるようになる。この過程は定性的には L. M 値によつてかなりよく整理される。本鋼の組織変化は次のように考えられる。

粒界: (固溶) $\rightarrow M_{23}C_6$ (成長, デンドライト状, 棒状)
 $\rightarrow M_{23}C_6 + \sigma$ 相 $\rightarrow M_{23}C_6 + \sigma$ 相 + (χ 相)

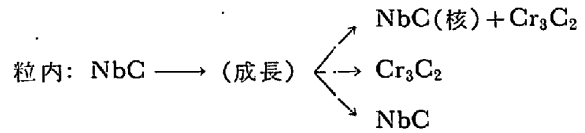
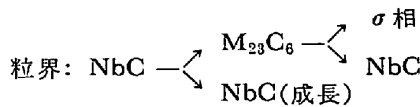
粒内: (固溶) $\rightarrow M_{23}C_6$ (成長, 粒状, 針状, 棒状) $\rightarrow M_{23}C_6 + (\chi$ 相)

χ 相が粒界, 粒内いずれに存在しているかについては現在のところ不明である。

3.1.3 18-8-Nb 鋼

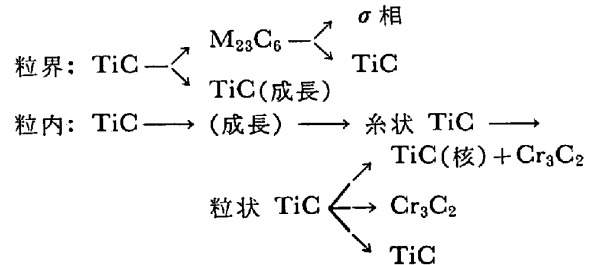
本鋼についてはすでに幾つかの研究報告^{5~11)}があり, 析出過程, 析出物と地との方位関係, 析出物と靱性との関係などがとり扱われている。粒界における析出過程については [NbC の (析出, 成長) $\rightarrow M_{23}C_6$ の析出, 消失 $\rightarrow \sigma$ 相の析出] の過程をとるという点では一般的に一致しており, 本実験の場合も同様であつた。し

かし粒内析出, とくに高温長時間加熱された場合の析出過程についてはまだ明らかでない. 本鋼では前処理のままに粒内に固溶残りの粒状 NbC が見られ, これは加熱温度および時間とともに大きく成長する. しかも高温長時間加熱後には Photo. 2(a) に見られるような針状析出物が現われた. その析出は NbC を核として成長するだけでなく単独に粒内析出する場合もあることがわかった. この針状析出物の電子回折像からは $M_{23}C_6$ と Cr_3C_2 とも解析されるが, Cr_3C_2 との一致がより良いと考えられたので一応 Cr_3C_2 と同定しておくことにする. 針状析出物については E. A. JENKINSON ら¹⁰⁾は $750^\circ C$, 10^4 hr 以上のクリープ破断試験を行なった 18-8-Nb 鋼に認めてこれを 'new phase' として Fe, Cr, Nb を含む析出物であろうと推定している. また, J. BARFORD ら¹¹⁾は $850^\circ C$ の引張試験後にこれを認め Cr_3C_2 と判定しているが, その性状についてはなお不明である. 本鋼の組織変化は Fig. 2(a) のように L. M 値に比較的良好に対応するが, 同一 L. M 値に対して $700^\circ C$ での組織変化はゆるやかである. まとめると組織変化は次のようになる.



3.1.4 18-8 Ti 鋼

本鋼の析出過程は 18-8-Nb 鋼の場合とよく類似し, 粒界の析出過程はまったく同じである. 粒内には高温長時間加熱後に針状の Cr_3C_2 の析出 (Photo. 2(b)) が見られるが, 途中に糸状 TiC が出現する点, 18-8-Nb 鋼の場合とやや異なる. この場合にも針状析出物は単独および TiC を核にして析出するが, これは高温加熱の際に現われる析出物と同一物である. また前処理温度の高いほど糸状 TiC は出やすく, 針状析出物は遅れて析出する. Fig. 2(b) から組織変化は L. M 値と比較的良好に対応するが, 粒界析出は $700^\circ C$ ではやや遅れるようである. 本鋼の組織変化は次のようである.



以上総合してみると 18-8 鋼は $M_{23}C_6$ の単純な形態的变化を示すため L. M 値でよく整理されるが, 他は

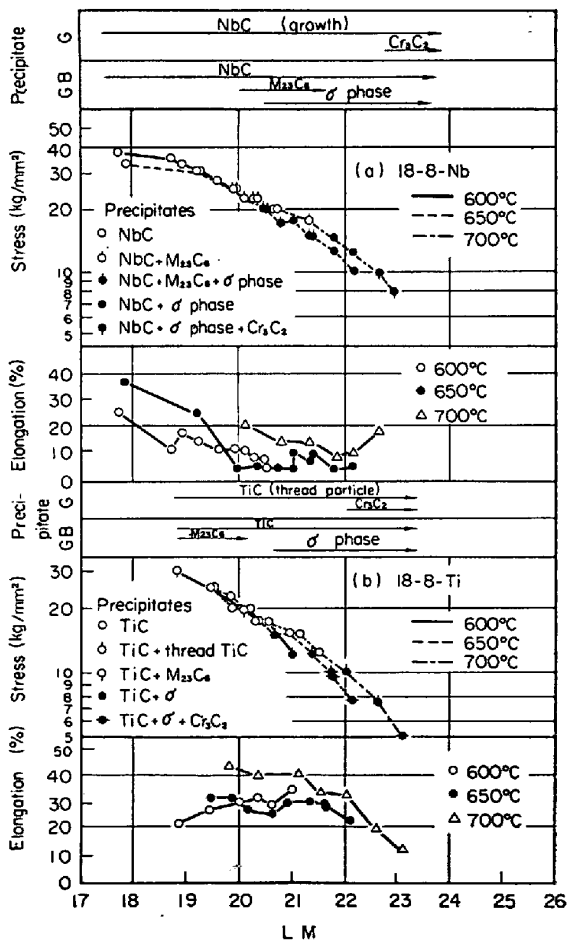
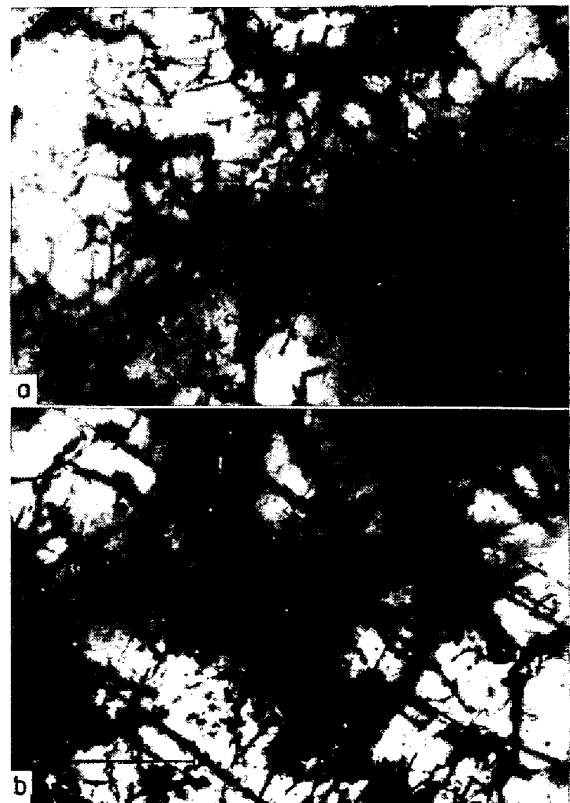


Fig. 2. Larson-Miller curves. (18-8-Nb, 18-8-Ti)



a: Thread precipitate (TiC) b: Needle precipitate (Cr_3C_2)

Photo. 3 Interaction between dislocation and precipitates after creep testing (18-8 Ti, $650^\circ C$, 14.0 kg/mm²).

複雑な組織変化のため L. M 値との対応は悪くなるものと考えられる。一方 18-8 鋼以外に現われる σ 相はいずれも L. M=20.5 付近から析出するのは興味深い。

3.2 組織変化とクリーブ破断挙動との関連

Fig. 1~2 から組織変化とクリーブ破断強度および破断伸びとの関連性を簡単に検討する。M₂₃C₆, σ 相, λ 相などの比較的大きい析出物の出現が強度を急激に変えるという現象は見られず、針状の Cr₃C₂ の析出が強度の劣化と関係があるようである。この点はすでに指摘¹²⁾されているが、18-8-Ti 鋼について Cr₃C₂ を析出させた状態でクリーブ試験を行ない、薄膜の直接観察を行なった。(Photo. 3) これから針状析出物に転位のからみつきのないことが強度低下の原因であろうと推測した¹³⁾。

一方、18-8-Nb 鋼の破断伸びに極少値が現われることに対しては変形による転位上に微細な NbC が析出し分散強化により粒内が粒界より強くなり靱性が低下するとし、試験温度のいかんによらず極小値は 0.1% 耐力付近で生ずると考えられている⁶⁾。このことは本実験の場合 18-8 および 18-8-Nb 鋼について現象的には一致するが、他鋼には適用されない。また 16-13-Mo 鋼では他鋼種と相異して破断伸びが L. M 値とはまったく対応せず、試験温度に大きく依存している。したがってこれらの現象を総括的に把握するには粒界析出物の性状なども合せ考える必要があると考えられる。

4. 結 言

18-8 系ステンレス鋼についてクリーブ破断後の組織を観察し、析出過程を追究するとともにクリーブ破断挙動との関連性についても若干考察した。各鋼の析出過程について基本的なデータが得られ、組織変化は Larson-Miller 法によつて比較的よく統一的に評価し得ることがわかった。また、18-8-Nb および 18-8-Ti 鋼に現われる針状 Cr₃C₂ が強度低下に関係あることが推定された。

文 献

- 1) 高温用鋼管材料の高温強度特性について、住友金属別刷 (1962, 7)
- 2) E. M. MAHLA, et al.: Trans. Amer. Soc. Metals, 43 (1960), p. 290
- 3) A. B. KINZEL: Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng., (1952), p. 469
- 4) WIEGEND, et al.: Archiv f. Eisenhüttenwes., (1962), p. 559
- 5) W. KOCH, et al.: Stahl u. Eisen, 78 (1958), p. 1251
- 6) K. J. IRVINE, et al.: J. Iron & Steel Inst. (U. K.), 196 (1960), p. 166
- 7) N. E. MOORE, et al.: J. Iron & Steel Inst. (U. K.), 197 (1961), p. 29
- 8) E. A. JENKINSON, et al.: J. Iron & Steel Inst. (U. K.), (1962), p. 1011
- 9) J. BARFORD, et al.: J. Iron & Steel Inst. (U. K.), (1963), p. 1025
- 10) P. W. TEARE, et al.: J. Iron & Steel Inst. (U. K.), (1963), p. 129

11) J. M. SILCOCK: J. Iron & Steel Inst. (U. K.), (1963), p. 409

12) 三好: 日本金属学会誌, 28 (1964), p. 604

13) 三好, ほか: 日本金属学会講演 (1965, 10)

(討-14) 18Cr-12Ni-0.2C 鋼の高温強度におよぼす添加元素の影響とその試験温度、破断時間、依存性

金属材料技術研究所

工博 中川 龍一・河部 義邦

The Effect of Alloying Addition on the High Temperature Strength and Its Testing Temperature and Rupture Time Dependence in 18 Cr-12Ni-0.2C Steels.

Dr. Ryuichi NAKAGAWA and Yoshikuni KAWABE

1. 緒 言

著者らはすぐれた耐熱鋼の開発を目的として、種々の添加元素の影響を系統的に調べ、経済的で強度の高い組成を得るためには結局は安価で、少量の添加で効果のある C, B, N などの元素を有効に利用することが最も重要であると指摘した。また同時に、B または N を Mo と同時に添加すると高温強度は著しく増大し、効果が相乗的であることをも明らかにした。このように、B, N の高温強度におよぼす有効性についてはよく認識されており、ほかにも多くの報告^{2)~4)}があるにもかかわらず、その強化機構についてはまだ十分明らかにはされていない。そのおもな原因は、これらの元素の影響が限られた温度と時間範囲内でのみしか求められてなく、現象が断続的にしか把握されていないためと思われる。

このような観点から、きわめて平凡ではあるが、できる広範囲の温度と時間での合金元素の影響を求め、連続した現象として理解することが必要かと思われる。そのために、18Cr-12Ni-0.2C 鋼に B, N, Mo を単独または複合添加した鋼種を対象として、600~800°C で短時間引張試験とクリーブ破断試験を行ない、各添加元素の高温強度におよぼす寄与の程度が試験温度と破断時間によつてどのように変化するかを求め、これを手がかりとしてクリーブ過程中的組織変化に対する添加元素の役割を明らかにし、添加元素の強化機構を検討することが本研究の目的である。いわば本報告は、これらの元素を添加した場合におけるクリーブ過程中的組織変化を添加元素の強度におよぼす影響という側面から検討したものである。

2. 試 料

実験に用いた試料の化学組成を Table 1 に示した。

C, Si, Mn, Cr, Ni 量はすべて一定にし、A. 1 試料を基準材として A. 2 は B 0.05%, A. 3 は N 0.15%, A. 4 は Mo 3% を単独添加した組成、A. 5 は Mo と B, A. 6 は Mo と N を複合添加した組成である。これらは成分のばらつきを防ぐため A. 1 と A. 2, A. 3 と A. 6, A. 4 と A. 5 を組合せ高周波炉で 40 kg 大気中溶解し、20 kg を先に分鑄し、残りの 20 kg にさらに添加元素を加える方法で溶製した。その 20 kg 鋼塊