

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

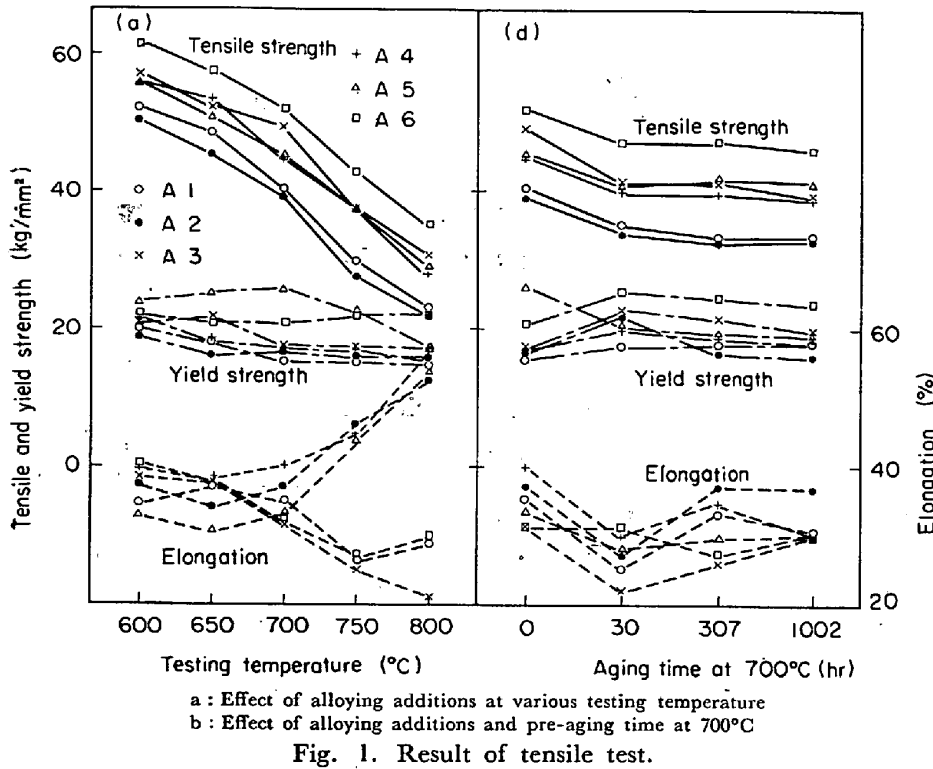
著者らはすぐれた耐熱鋼の開発を目的として、種々の添加元素の影響を系統的に調べ、経済的で強度の高い組成を得るためには結局は安価で、少量の添加で効果のある C, B, N などの元素を有効に利用することが最も重要であると指摘した。また同時に、B または N を Mo と同時に添加すると高温強度は著しく増大し、効果が相乗的であることをも明らかにした。このように、B, N の高温強度におよぼす有効性についてはよく認識されており、ほかに多くの報告^{2)~4)}があるにもかかわらず、その強化機構についてはまだ十分明らかにはされていない。そのおもな原因は、これらの元素の影響が限られた温度と時間範囲内でのみ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



響を求める試料のみ 700°C で 30, 307, 1002 hr 時効した。時効硬さと時効組織を調べる試料は溶体化処理温度の影響をも調べるため、1100°, 1150°, 1200°, 1250°C で溶体化処理した。

3. 実験結果および考察

まず、高温強度における添加元素の効果に対する試験温度と破断時間依存性を求めるため、短時間引張強度とクリープ破断強度を求めその結果を Fig. 1(a) と Fig. 2 に示した。クリープ破断試験も 600~800°C で 50°C 間隔で行なったが、すべてを図示するとグラフが煩雑になることと、650° と 750°C での結果はそれぞれ上下の温度の中間的な傾向を示すので、600°, 700°, 800°C での結果のみを図示した。このグラフから 100, 300, 1000, 3000, 10000 (外挿) hr 強度を求め、それより引算により添加元素の効果求めた。その求めかたは前報¹⁾で述べた通り

である。この効果量 (kg/mm² 単位) の絶対値を比較することは、強度自体が高温、長時間になるほど低下するため、相対的な数値を用いないと強化の割合を正確に把握できないきらいがある。そのため、添加元素による効果量をその元素を添加した時の強度で割った値、すなわち寄与率 (contribution ratio, % 単位) として表示することにした。その結果を Fig. 3(a)~(c) と Fig. 4(a), (b) に示した。

まず B 単独添加の寄与率は短時間引張強度に対してはマイナスであるが、クリープ破断強度ではプラスになるのが大きな特徴である。寄与率は破断時間が長くなるにつれ、600°, 650°C ではわずかに減少し、700°C では逆にわずかに増加し、750°, 800°C では著しく増大する (Fig. 3(a))。このように、B の影響は高温、長時間になるほど大きくなる。これに対して、N 単独添加の影響は短時間引張強度に対しては非常に効果があるが、クリープ破断強度に対してはそれほど有効ではなく、またその様相は試験温度と破断時間に大きく依存する。寄与率は破断時間が長くなるにつれ、600°C では増加し、650°C ではほとんど一定で、700°, 750°, 800°C では、高温になるほど短時間側で、急激に減少する (Fig. 3(b))。すなわち、高温、長時間では N の単独添加は有害となり、クリープ破断強度に対して N を有効に利用できる上限温度は 650°C である。Mo による強化作用は試験温度と破断時間がますます増大する傾向はあるが、その変化は比較的少ない (Fig. 3(c))。このように Mo に代表される置換型固溶元素による強化作用は高温、長時間まで最も安定して作用する。

B, N が Mo と同時に添加されるとその強化の様相はかなり異なり、寄与率は試験温度、破断時間の増大とともに例外なく増加する。これは前報¹⁾で述べた B, N

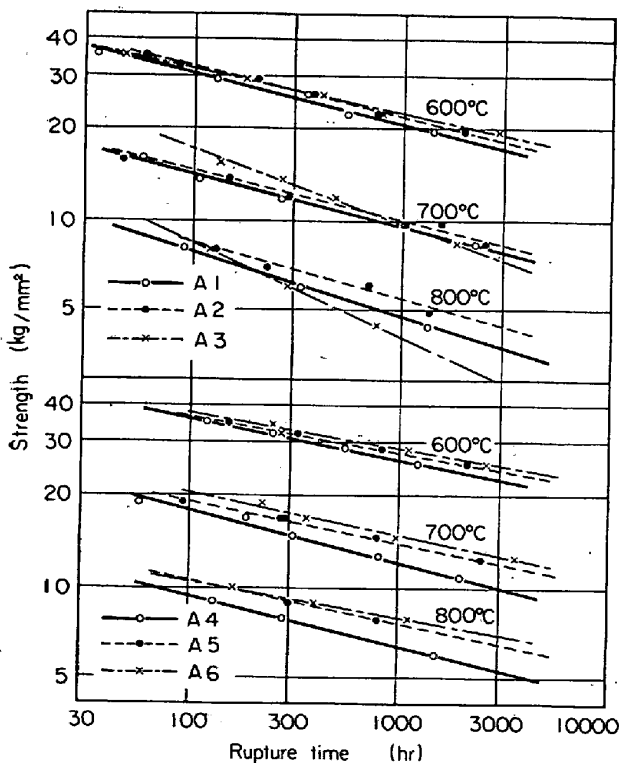


Fig. 2. Effect of alloying additions on creep rupture strength at various temperature.

はプレスと棒圧延により高温引張、クリープ試験用には 20 mm φ、クリープ破断試験用には 16 mm φ、硬さ、組織用には 10 mm φ の丸棒とした。

高温強度を求める試料はすべて 1150°C で 1 hr 加熱後水冷の溶体化処理を行ない、その後、前時効処理の影

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

Steel	C	Si	Mn	Cr	Ni	Mo	B	N sol	N insol
A 1	0.26	0.76	1.67	17.6	12.2	—	—	0.0183	0.0004
A 2	0.25	0.74	1.65	17.5	12.1	—	0.045	0.0192	0.0005
A 3	0.27	0.72	1.56	17.5	12.3	—	—	0.1260	0.0120
A 4	0.21	0.68	1.46	17.6	12.4	3.01	—	0.0165	0.0025
A 5	0.22	0.67	1.44	17.4	12.3	2.97	0.047	0.0172	0.0024
A 6	0.27	0.77	1.65	17.6	12.2	2.96	—	0.1400	0.0010

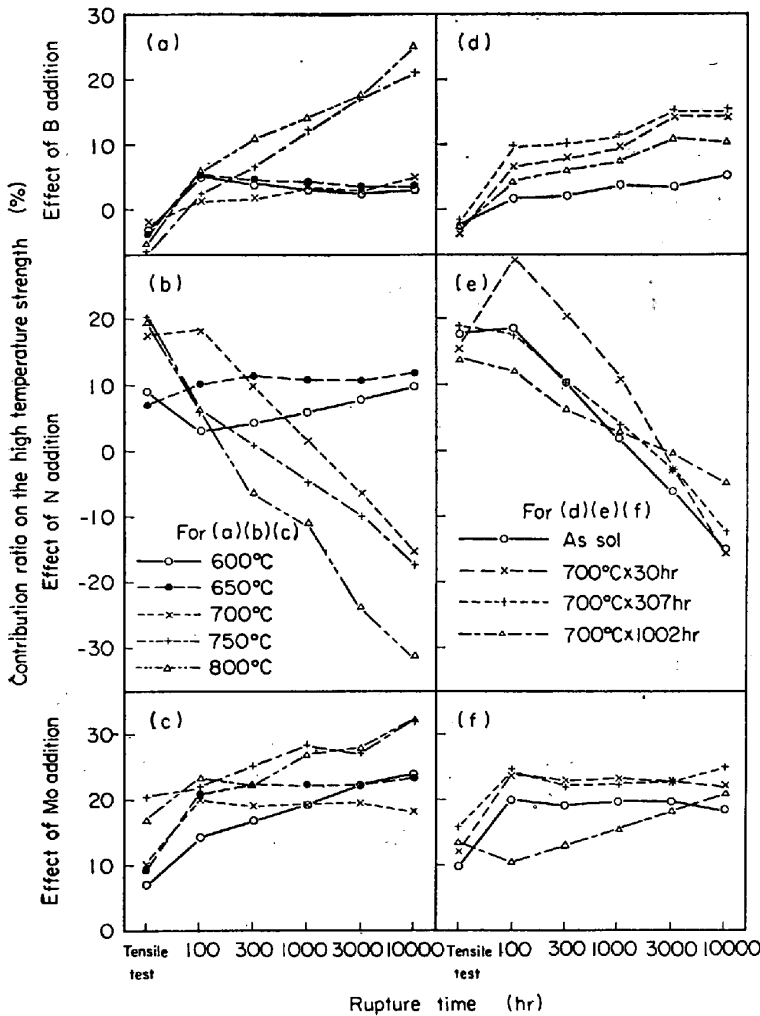


Fig. 3 (a), (b), (c) Effect of testing temperature and rupture time on contribution ratio of alloying additions to the high temperature strength. (d), (e), (f) Effect of pre-aging treatment at 700°C and rupture time on contribution ratio of alloying additions to the high temperature strength.

が Mo と共存していることに基づく特別な作用, すなわち交互作用によるものなので, 交互作用の寄与率として Fig. 4 (a), (b) に示した. Mo と B の交互作用は短時間引張強度においてもいくらか存在し, 100 hr 強度でわずかに減少し, その後破断時間とともに増加する. 試験温度の影響は 700°C で最も大きく, それより高温, 低温でも減少する (Fig. 4 (a)). Mo と N の交互作用は短時間引張強度においてはマイナスで, クリープ破断強

度に対してはプラスになるのが特徴である. 600°C, 650°C では寄与率は小さく, 700°C, 750°C, 800°C では試験温度と破断時間がまずにつれ著しく増加する (Fig. 4 (b)).

これらの合金では, クリープ試験中の加熱による析出現象がさげられず, 一方析出現象は温度と時間に強く支配されるため, このように寄与率が試験温度と破断時間に依存することは添加元素による強化機構が析出現象と関与していることを示唆する. さらに, 析出現象が関与しているとしても, クリープ過程中の析出現象, または単なる加熱による析出現象が重要かという問題がある.

この機能を考察するため, 700°C で前時効処理した試料の 700°C での強度を求め, その結果を Fig. 1 (b) と Fig. 5 に示した. 短時間引張強度は 30 hr 時効するとわずかに低下し, その後はほとんど変わらない. クリープ破断強度は時効時間が長くなるにつれ短時間側の強度は低下し, 長時間側では時効時間の長い試料のほうが逆転して強くなる. A. 3 鋼タイプと, 長時間側で逆転まではせずに収束する A. 4 鋼タイプと, 短時間, 長時間側とも時効時間の短い料試ほど強く長時間側ではむしろ差が開く傾向さえある A. 6 鋼タイプの 3 つにわけられる. A. 1 は A. 4 と, A. 2 は A. 3 と, A. 5 は A. 6 試料とほぼ等しい傾向を示す. A. 4 鋼タイプは炭化物の析出により素地中の C, Cr などの量が減少し同程度になってしまうことによるもので, 固溶体強化が最も重要であることを示し, A. 3 鋼タイプはクリープ過程中の析出が有害になりうることを示している. それに対し, A. 6 鋼タイプはクリープ過程中の析出が非常に有効であることを示唆していると思われる. これらのデータをもとに同様に添加工素の寄与率に対する前時効処理の影響を求め, Fig. 3 (d)~(f) と Fig. 4 (c), (d) に示した.

B の効果は前時効処理を行なうと増加する (Fig. 3 (d)). N の効果は短時間側では 30 hr 時効状態でかなり増大するが, 長時間側ではやはり有害に作用する. 1002 hr 時効すると短時間, 長時間側とも影響は小さくなる (Fig. 3 (e)). Mo の影響は前時効処理に対しても安定しておりほとんど変わらない (Fig. 3 (f)). Mo と B の交互作用の寄与率は前時効処理を行なうと低下する (Fig. 4 (c)). この現象は Mo と B の交互作用がクリ

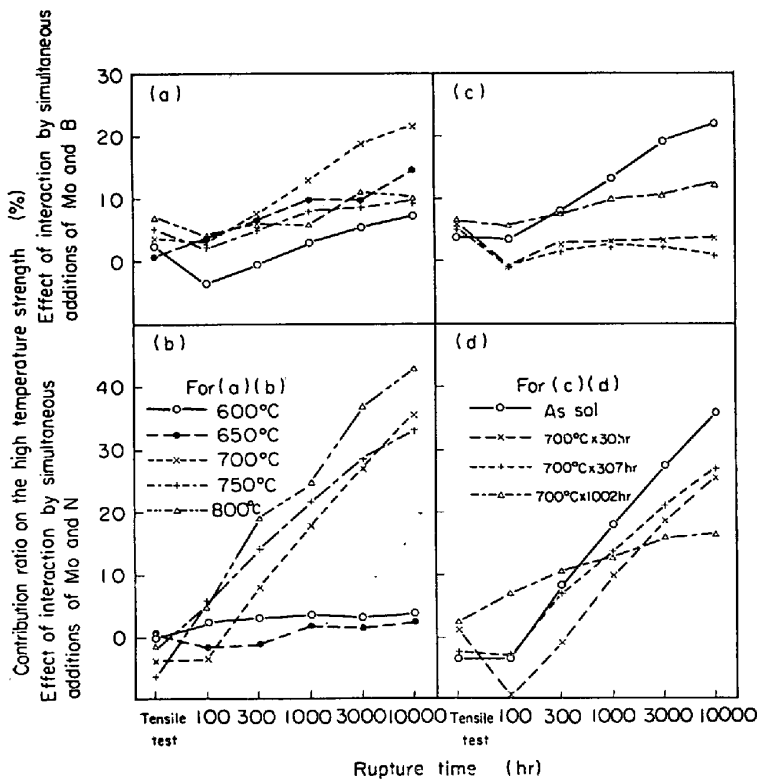


Fig. 4 (a), (b) Effect of testing temperature and rupture time on contribution ratio of interaction by simultaneous additions of Mo and B, Mo and B, Mo and N to the high temperature strength. (c), (d) Effect of pre-aging treatment at 700°C and rupture time on contribution ratio of interaction by simultaneous additions of Mo and B, Mo and N to the high temperature strength.

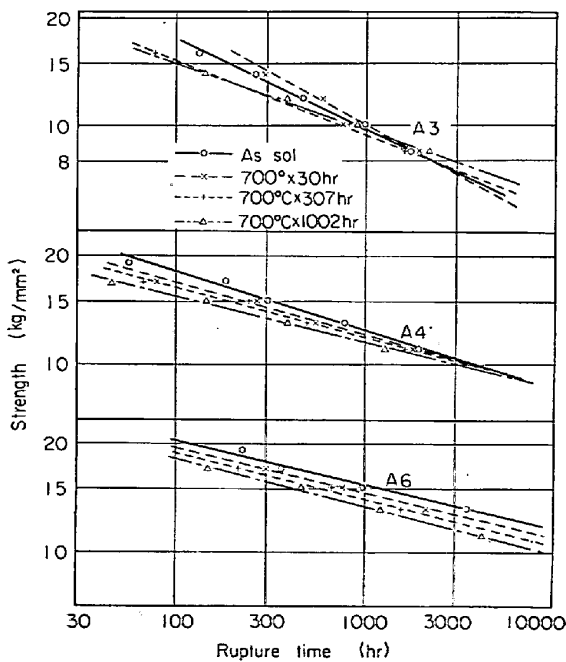


Fig. 5. Effect of pre-aging treatment at 700°C on creep rupture strength at 700°C.

ープ過程中的析出現象にかなり原因していると考えてよいだろう。一方、Mo と N の交互作用は前時効処理により減少はするがその低下の程度は小さく (Fig. 4(d)). 前時効中の析出にもかかわらずまだかなりの寄与をもたらし得ることを示している。

最後に、700°Cでのクリープ速度におよぼす添加元素と前時効処理時間の影響を Fig. 6 に示した。溶体化状態では N, Mo の添加はクリープ速度を小さくする効果があるが、Bの添加はまったく効果がなく、クリープ速度を大きくする場合さえある。このことはB添加の影響の1つの特徴である。前時効処理によってクリープ速度は大きくなり、時効による組織変化がクリープ特性を弱化させることを示している。この場合も、Bを添加した試料の弱化傾向は小さい。

以上の実験結果から、各添加元素による強化の機能をおおよそ次のように考えている。Bのおもな強化機構はクリープ過程中的析出挙動を制御することによるものであるが、析出挙動をどのように変えるかという内容についてはさらに詳しく研究する必要がある。N, Mo のおもな強化作用はその元素自体の固溶体強化による。Mo と B, Mo と N の複合添加による交互作用はクリープ過程中的析出、すなわち一種の歪時効によりもたらされると思われる。しかし、両者間では析出相が異なるため、内容はいくらか違っていると思われる。また、この交互作用は I. S 効果^{9,10)}によるものであるとも考えられるが、本鋼種のようにかなり高温で現

れる時には必然的に析出現象が付随し、結果的には析出粒子による分散強化が最も大きな働きをしていると思われる。

以上述べてきた現象と析出挙動、時効硬化性との関連

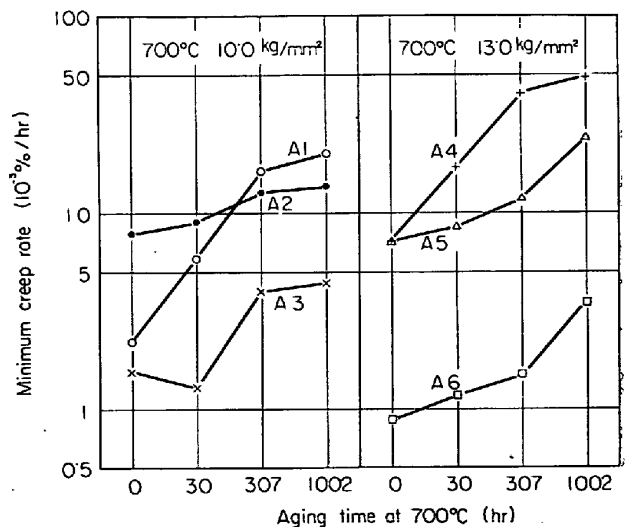


Fig. 6. Effect of alloying additions and pre-aging time at 700°C on minimum creep rate at 700°C.

性についてはさらに詳細に報告する予定である。

文 献

- 1) 河部, 中川: 鉄と鋼, 53 (1967) 1, p. 46
- 2) 藤田, 九鬼: 耐熱金属材料委員会研究報告, 7 (1966) 1, p. 46
- 3) F. C. HULL and R. STICKLER: Joint International Conference on Creep, (1963), 1-49
- 4) K. BUNGARDT and G. DENNARTZ: Arch. Eisenhüttenw., 34 (1963) 7, p. 531
- 5) C. CRUSSARD, J. PLATEAU and G. HENRY: Joint International Conference on Creep, (1963), 1-91
- 6) 門間, 須藤, 早乙女, 根本: 日本金属学会誌, 29 (1965) 2, p. 191
- 7) 門間, 須藤, 小北: 日本金属学会誌, 29 (1965) 10, p. 941