

10M6N 系合金の高温特性におよぼす B の影響*

70527

吉田平太郎**・小池喜三郎**・依田 連平***

Effect of Boron on High Temperature Properties of 10M6N Type Alloys

Heitaro YOSHIDA, Kisaburo KOIKE, and Renpei YODA

Synopsis:

The effect of boron on high temperature properties of 10M6N (10%Mn, 6%Ni, 20%Cr, 2%Mo, 2.5%W, 1%Nb, 0.2%C, N>0.6%, and the balance Fe) type alloys and the proper amount of boron in view of the forgeability were examined.

Results obtained are as follows.

1) The rate of age hardening and that of the precipitation with a mode of the grain boundary reaction are delayed by the addition of boron.

The addition of boron is not effective for the improvement of the static and dynamic ductilities at room temperature, but is good for at high temperatures.

2) The improvements of creep rupture strength at 700°C, 1 000hr are about 1.5 kg/mm², 2 kg/mm² and 2.5 kg/mm² by the addition of 0.01%, 0.04% and 0.06% of boron respectively in the range of nitrogen content of about 0.5%~0.6%. These effects are mainly due to the fact that the addition of boron delays the beginning of the 3rd stage in creep of this type alloy.

3) The proper amount of boron to be added to this type alloy is about 0.01% in view of the forgeability and the resistance to oxidation.

(Received Apr. 23, 1969)

1. 緒 言

著者らはさきに高 Mn 高 N 耐熱 10M6N (10%Mn, 6%Ni, 20%Cr, 2%Mo, 2.5%W, 1%Nb, 0.2%C, N>0.6%, 残 Fe) 系合金のクリープ破断時間は, 700°C, 26 kg/mm² の条件下では, N 含量の少ない $\gamma + \delta$ 2 相組成範囲では著しく短いが, N 含量が増し γ 単相領域に入ると N 含量が増すにつれ向上し, N0.38% から N0.98% へと N0.6% の増加により破断時間は約 16hr から約 400hr と約 25 倍も増大することを報告した¹⁾.

ところで B によりクリープ破断時間が延長されることは, フェライト系およびオーステナイト系耐熱鋼, Ni 基合金並びに Co 基合金について報告されている.²⁾ それらによれば B による高温特性の改善は炭化物の凝集を抑え, 結晶粒界を強化すること, 粒界に B が偏析し depleted zone の形成を遅らせマイクロクラックの生成を抑制すること, あるいは共晶状の硼化物の生成のためであることなどと説明されている.

そこで本系合金の高温特性をさらに改善する目的で, 種々の B 量を N 量と組み合わせて合金を溶製し, B がいかなる影響をおよぼすかを N 単独添加の場合と比較検討したところ, 本系合金に対し B は有効であることが知ら

れたので, さらに鍛造性, 耐酸化性を考慮した上で, B の最適添加量を求めるとともに, B が高温特性を改善する理由について検討した.

2. 試料および実験方法

Table 1 に溶製した合金の化学組成を示す. MN, MB, 50A~50F 合金以外は約 2.5 kg ずつを溶製したが, そのうち No 122~No 131 合金は 0.63%~0.97% N で 0.02%~0.07% B を含むもの, No 150~No 153 合金は 0.42%~0.48% N, No 155~No 158 合金は約 0.67% N で 0.004%~0.14% B を含むものである. さらに他の諸元素はできうる限り一定として B の影響を調べる目的で, 0.75% N を配合した 10M6N 合金を約 20 kg 溶解し, まず半分を鑄込んで残りの溶湯に 0.01% B を添加し, 直ちに鑄込み, これらをそれぞれ MN, MB 合金とした. さらに鍛造性, 耐酸化性を考慮に入れて B の適量を求める目的で B 量を広い範囲にわたって変えるため, 10M6N 合金を 55 kg 溶解し, その 10 kg を鑄

* 昭和40年4月, 41年4月本会講演大会にて発表
昭和44年4月23日受付

** 金属材料技術研究所

*** 金属材料技術研究所 工博

Table 1. Chemical compositions of alloys.

Alloy	Mn	Ni	Cr	Mo	W	Nb	C	N			B	Fe
								S N	I N	T N		
122	9.40	6.05	19.94	2.01	2.07	0.82	0.19	0.373	0.257	0.630	0.06	Bal.
125	9.38	5.98	19.87	1.96	2.32	0.79	0.21	0.538	0.243	0.781	0.05	〃
128	9.30	5.97	19.97	2.01	2.18	1.11	0.24	0.484	0.286	0.770	0.05	〃
130	*10.0	5.99	19.70	*2.0	2.03	*1.0	0.20	0.727	0.205	0.932	0.02	〃
131	10.07	6.01	20.10	1.90	1.80	*1.0	0.23	0.731	0.240	0.971	0.07	〃
150	10.09	5.96	19.62	2.02	1.89	0.79	0.20	0.363	0.086	0.449	0.01	〃
151	9.97	5.95	19.54	2.00	1.83	0.70	0.21	0.336	0.148	0.484	0.01	〃
152	10.01	5.95	19.80	1.95	1.76	0.80	0.22	0.305	0.112	0.417	0.05	〃
153	9.91	5.95	19.80	1.97	1.95	0.66	0.25	0.318	0.127	0.445	0.14	〃
155	9.95	5.93	19.70	1.93	1.95	0.98	0.21	0.472	0.200	0.672	<0.01	〃
156	9.93	5.92	19.75	1.91	1.95	0.75	0.20	0.512	0.160	0.672	0.02	〃
157	9.94	5.96	19.92	1.94	1.77	0.78	0.21	0.510	0.162	0.672	0.04	〃
158	9.97	5.90	19.63	1.90	1.75	0.68	0.21	0.476	0.206	0.682	0.08	〃
MN	10.20	5.70	19.00	1.85	2.34	0.75	0.17	0.460	0.100	0.560	—	〃
MB	10.16	5.70	18.96	1.87	2.33	0.74	0.16	0.393	0.125	0.518	0.01	〃
50A	*10.0	*6.0	*22.0	*2.0	*2.5	*1.0	0.26	0.50	0.11	0.61	—	〃
50B	9.41	5.72	21.67	1.90	2.43	0.65	0.25	0.482	0.123	0.605	0.01	〃
50D	9.40	5.67	21.64	1.92	2.42	0.68	0.24	0.447	0.144	0.591	0.04	〃
50F	*10.0	*6.0	*22.04	*2.0	*2.5	*1.0	0.24	0.37	0.20	0.57	0.11	〃

* Charged composition

込み, 残りの溶湯に 0.01% B を添加し 20 kg を鋳込んだ。さらに残りの溶湯に 0.04% B を添加し 20 kg を鋳込み, 残りの溶湯 5 kg に 0.10% B を添加して鋳込んだ。これらの合金を 50A, 50B, 50D, 50F 合金と呼ぶことにする。

表中 10M6N 合金の MN, 50A は 1200°C, 10M6N 合金に B を添加した他の合金は 1150°C で鍛造し, 前者は 1200°C, 後者は 1150°C, 各 1 hr 加熱水冷の溶体化処理を施した。この溶体化試料について 700°C の時効硬化性試験, また溶体化処理後 800°C, 4hr 加熱空冷した試料について, 700°C で主として 26 kg/mm², 20 kg/mm² の条件下でクリープ破断試験を行なった。また 50F 合金は鍛造が著しく困難なため, 50A~50F 合金は鋳造材についてもクリープ破断試験を行なった。さらに 50% 冷間加工した MN, MB 合金を用い, 500°C ~1100°C の間で必要に応じ, 100°C, 50°C あるい

は 25°C 間隔で各 1 hr アルゴン雰囲気中で加熱しその硬度変化から耐軟化性におよぼす B の影響を検討した。

さらに MN, MB 合金について 700°C で引張速度を変えて短時間引張試験を行ない, また 1150°C で溶体化処理した 50A, 50B 合金を用い, 溶体化材および 600°C, 700°C, 800°C で 2 hr 加熱した時効材について, 常温および -180°C で衝撃試験を, また 900°C ~1200°C 間で適宜温度を選び, 50A, 50B, 50D 合金について鍛造性試験さらに 50A, 50B, 50F 合金を用い, 800°C, 900°C, 1000°C に 100hr 加熱し, 耐酸化性試験を行ない, これら諸特性におよぼす B の影響について検討した。その他組織についても適宜検討を加えた。

3. 実験結果と考察

3.1 酸可溶窒素 (S N) と酸不溶窒素 (I N) におよぼす B の影響

Fig. 1 は 10M6N 系合金の S N と I N におよぼす B の影響を示したもので, B 添加により I N が増加することが知られる。ただし図中 N 単独合金については前報から転載したもので, また図中 ●印で示したのは MN, MB 合金の S N と I N である。なおこれらの S N および I N は溶体化処理後 800°C × 4 hr 空冷した試料から得られた分析値である。Table 2 は 10 kg 鋼塊のままおよび表中に示した熱処理を施した試料から得られた MN, MB 合金の N 量を示したもので, I N/S N を付記した

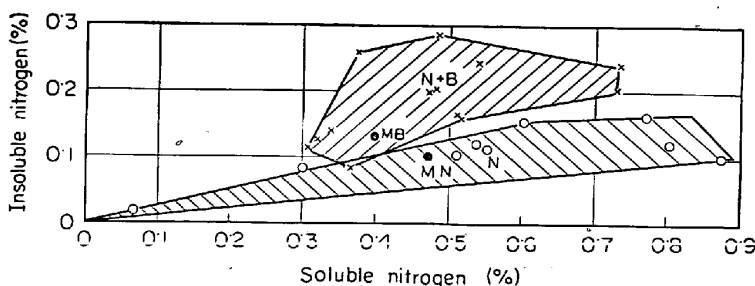


Fig. 1. Effect of addition of boron on the soluble nitrogen (%) and the insoluble nitrogen (%) of 10M6N type alloys.

Table 2. Nitrogen content of cast and heat treated MN and MB alloys.

Alloy	Nitrogen content (%)	Cast.	Water quenched after heating for 1hr at 1150°C (MB), at 1200°C (MN)	Water quenched and then, air cooled after heating for 4hr at 800°C
MN	SN	0.461	0.486	0.460
	IN	0.080	0.095	0.100
	TN	0.541	0.581	0.560
	IN/SN	0.174	0.195	0.217
MB	SN	0.441	0.426	0.393
	IN	0.072	0.110	0.125
	TN	0.513	0.536	0.518
	IN/SN	0.163	0.258	0.318

のは、TNが各合金について必ずしも一致せず、Bの有無および熱処理によるINの変化を定性的に示すためである。鑄造状態ではB添加によりSN、INともわずかではあるが減少することが知られ、溶湯中のN量が若干減ることがわかる。一方溶体化処理、およびその後の800°C×4hr加熱空冷の熱処理により、INおよびIN/SNは両合金とも増加する。

溶体化処理後のMB合金のIN/SNはMN合金に比べ大きい、これはMB合金の溶体化温度が1150°Cであるのに対し、MN合金は1200°Cで、10M6N合金のSNは溶体化温度が高いほど増加することが一因であろう。ところでTable 1に示す50B、50D、50F合金

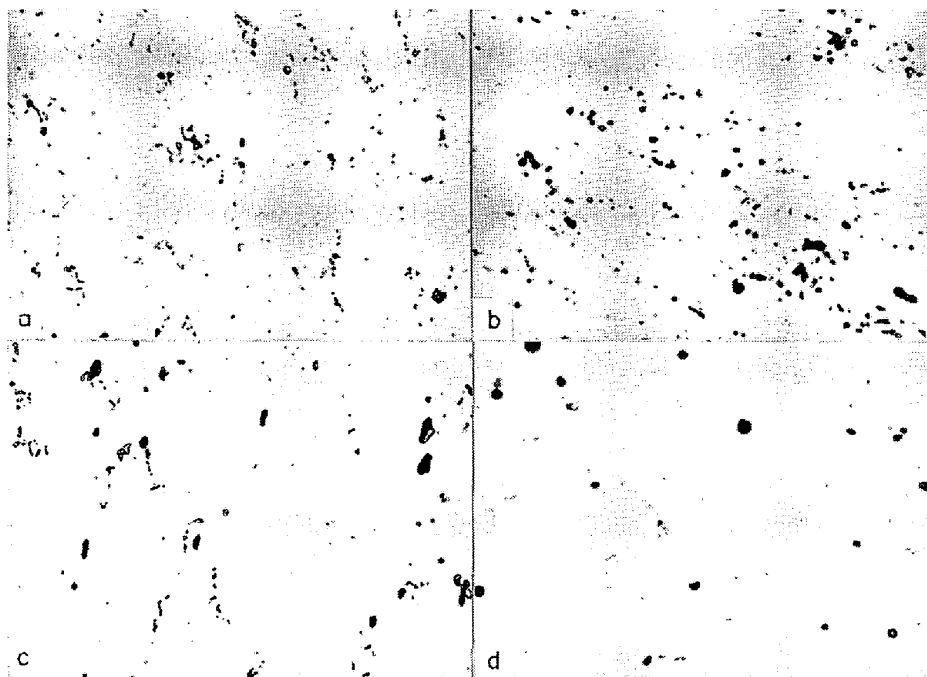
Table 3. X-ray analysis of undissolved phases of 50A, 50B, 50D and 50F alloys solution treated at 1150°C, 1200°C and 1250°C.

note: A, detected clearly B, detected a little C, detected not any					
Sol. temp	Alloy	Nb(C, N)	BN	M ₂₃ C ₆	Z
1150°C	50A	A	C	C	A
	50B	A	C	A	A
	50D	A	A	A	A
	50F	A	A	A	A
1200°C	50A	A	C	C	A
	50B	A	C	C	A
	50D	A	A	A	A
	50F	A	A	A	B
1250°C	50A	A	C	C	B
	50B	A	C	C	B
	50D	A	C	A	B
	50F	A	C	A	C

の比較から、BはSNを減少させINを増加させることが明りように認められ、Bによるこのような効果はFOUNTAINら³⁾によつても報告されている。すなわちMB合金のIN/SNがMN合金に比べ大きいのは、溶体化温度が低いこと、およびBがNの固溶度を低下させることから説明される。

3.2 溶体化処理した10M6N系50A~50F合金に見られる諸相について

Table 3は1150°C~1250°Cで溶体化処理した50A~50F合金の電解抽出残渣のX線解析から同定された諸相を示したもので、表中のA、B、Cの記号はそれぞれ



a : 50A, b : 50B, c : 50D, d : 50F

Photo. 1. Microstructures of 50A~50F alloys solution treated at 1150°C. ×400 (5/6)

「明らかに認められる」, 「僅かに認められる」, 「認められない」ことを意味するが, これは回折線の強さからおよそ上記のように分類したものである. Photo. 1 (a)~(f)は1150°Cで溶体化処理した50A~50F合金の組織を示したもので, 未固溶相と粒界を同時に現出させることが困難で, 写真では未固溶相のみが認められる. B量が増すにつれ黒い塊状の相は大きくなる傾向のあることが知られ, BによるINの増加と対応している. しかしこの相は1250°Cでは50F合金に認められなくなる傾向があることからTable 3と比較してZ相あるいはZ相+B相と考えられる. ところでこのZ相は850°Cでクリープ試験後の18Cr-12Ni-1Nb鋼に見出されるFe-Cr-Nbの金属間化合物として報告されていたのもである⁴⁾. しかし本実験では10M6Nb合金の溶体化処理状態のものでNの多い試料にこのZ相が認められやすいこと, および4%Mnを含むN-155系合金の時効材でN量の多いのもほど認められやすいことから窒化物と考えていたが, 最近HUGHES⁵⁾によりNi-Cr系ステンレス鋼のみならず, Ni-Cr-Mn系のEsshete 1250にも見出し, $c/a=1.09$ の正方晶で, 密度は 5.44 g/cm^3 , $(\text{Fe, Mn, Cr})_4(\text{Nb, Mo})_3\text{N}_3$ の組成を有し, 基本的にはCr-Nbの窒化物であり, 他の相と共存するときZ相が認められるためには, 0.06%以上のNが必要であると報告されている. またTable 3から溶体化温度が同じならば, B量が増すと M_{23}C_6 の残存しやすいことがわかるが, これはBが素地へのCの固溶度を減少させるためである. BによるCの固溶度の低下はCr-Niステンレス鋼においてLEVITIN⁶⁾によつて報告されている. なお溶体化温度1200°Cでは50F合金, 1250°Cでは50D, 50F合金に共晶が認められる.

Table 4は1150°Cで溶体化処理した50A, 50D, 50F合金のNb(C, N)の格子定数をCuの $K\alpha$ を用い, (111), (200), (220), (311)の回折線から求めたもので, B含量が増すにつれ, 明らかに格子定数は増大する. NbC, NbNはいずれもFCC構造を有し, Duwezら⁷⁾によれば格子定数は前者が 4.470 \AA , 後者は 4.379 \AA とされている. したがつて前述の現象は素地へのNおよびCの固溶度が減少し, 逆にNb(C, N)中のCが増し, Nが減少するためであろう. なおTable 3中に示した相のほかに1250°Cで溶体化処理した50D, 50F合金には硼化物と考えられる相が認められる. また, 700°C, 26 kg/mm^2 でクリープ破断した50A~50F合金にはこれらの相のほかに Cr_2N が認められる.

3.3 時効硬化性

Fig. 2は10M6Nb系合金の時効硬化性におよぼすN

Table 4. Lattice parameter of Nb(C, N) obtained from electrolytically extracted residue of 50A, 50D and 50F alloys solution treated at 1150°C.

Alloy	Lattice parameter (Å)
50A	4.428
50D	4.431
50F	4.438

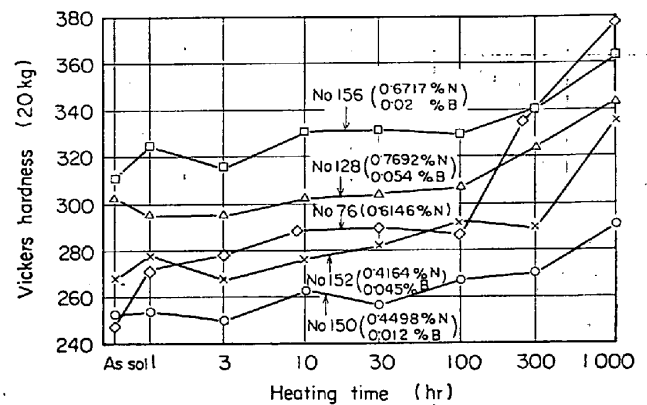


Fig. 2. Change in hardness of 10M6Nb type alloys containing various amounts of nitrogen and boron due to ageing at 700°C.

単独添加およびN+B複合添加の影響を示したものである. No 76合金のデータは前報⁴⁾から転載したものであるが, 1000hr時効によりHvで100以上の硬化を示すのに対し, ほぼ同程度のN量で0.02%Bを含むNo 156合金の硬化量はHvで約50程度で, 他のN+B複合添加試料の硬化量も同様Hvで45~65程度であり, Bを含有することにより, この系の合金の時効硬化は抑制されることがわかる. ところで図中N+B複合添加試料中0.42%~0.45%Nを含むNo 150, No 152合金と0.67%~0.77%Nを含むNo 128, No 156合金を比較すると, 溶体化のままおよび各時間の硬度はいずれも後者が高く, これはN含量が多いためと考えられる. また0.417%N (SN 0.305%, IN 0.112%)を含むNo 152合金のほうが, 0.449%N (SN 0.363%, IN 0.086%)を含むNo 150合金に比べ時効硬化性が大であるのは, No 152合金には少量の δ フェライトが含まれ, これが時効により σ 相と炭化物に分解するためと考えられる.

Fig. 3はTNがほぼ同じNo 155~No 158合金の時効硬化性を示したもので, 700°C, 1000hr時効による硬化量はB含量が増すにつれHv 62, 52, 46, 39となり, この場合もBにより, 時効硬化性の抑制されることがわかる. 以上のようにBによりこの系の合金の時効硬化性は抑制されることが知られたので, 700°Cで

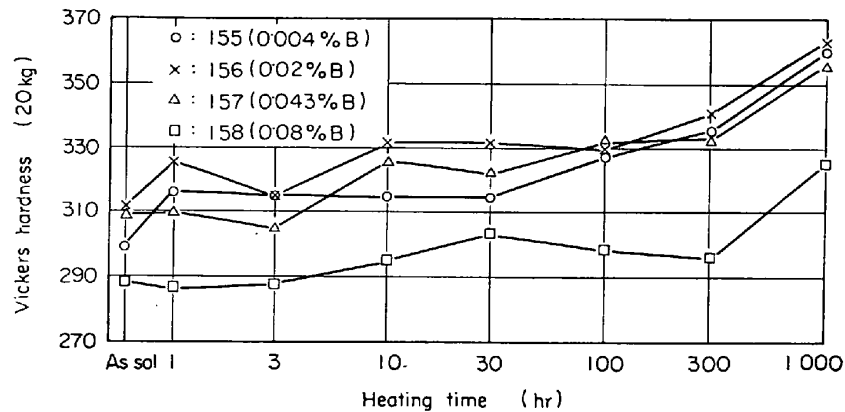


Fig. 3. Effect of boron on change in hardness of 10M6N type alloys due to ageing at 700°C.

1.5hr, 6hr, 800°C で 1.5hr 時効した MN, MB 合金について抽出レプリカにより検討した組織を Photo. 2 および Photo. 3 (a)~(f) に示す. Photo. 2 (a) および (d) の比較から 700°C, 1.5hr 時効した MN 合金には粒界および粒内に微細な $M_{23}C_6$ と考えられる析出物が認められるが, 同様の処理をした MB 合金には認められない. また 6hr 時効した MN 合金には Photo. 2 (b), (c) に示されるように粒界から粒内に向かって成長したと考えられる析出物, また溶体化処理状態で未固溶のまま残留したと考えられる相からの析出物が認められる. 同様 6hr 時効した MB 合金には Photo. 2 (e), (f) に見られるようにこれらの相の間に平行にしま状に発達した析出物が認められるが, 制限視野回折図形から Cr の窒化物であることが確認された.

つぎに Photo. 3 (a) では粒界から板状の平行に発達している Cr_2N と考えられる析出物, Photo. 3 (b) では粒界反応型の析出, Photo. 3 (c) では粒内に溶体化処理状態で未固溶のまま存在していたと考えられる相付近から平行に発達する析出物が見られるのに対し, MB 合金では Photo. 3 (e) に見られるように粒界に細長く伸びたと考えられる析出物が見られるが, Photo. 3 (d) (f) から知られるように, 粒界, 粒内の析出物は MN 合金に比べて少ない.

3.4 衝撃靱性

Fig. 4 は 10M6N 系合金の衝撃値におよぼす B の影響を示したもので, 溶体化処理状態では B 添加により, 常温および -180°C の衝撃値は低下する. これは B 添加により Table 3 から知られるように $M_{23}C_6$ が残存し Photo. 1 (a), (b) の比較から認められるように未固溶相の量が増すためであろう. ところで 700°C, 2hr 加熱した場合の衝撃値はかなり低下し, しかも B を含む 50B 合金のほうが B を含まぬ 50A 合金に比べて常温およ

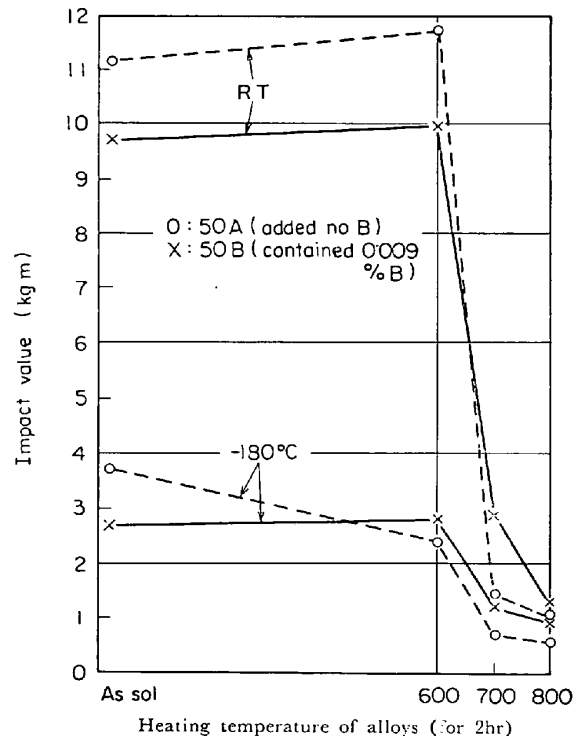
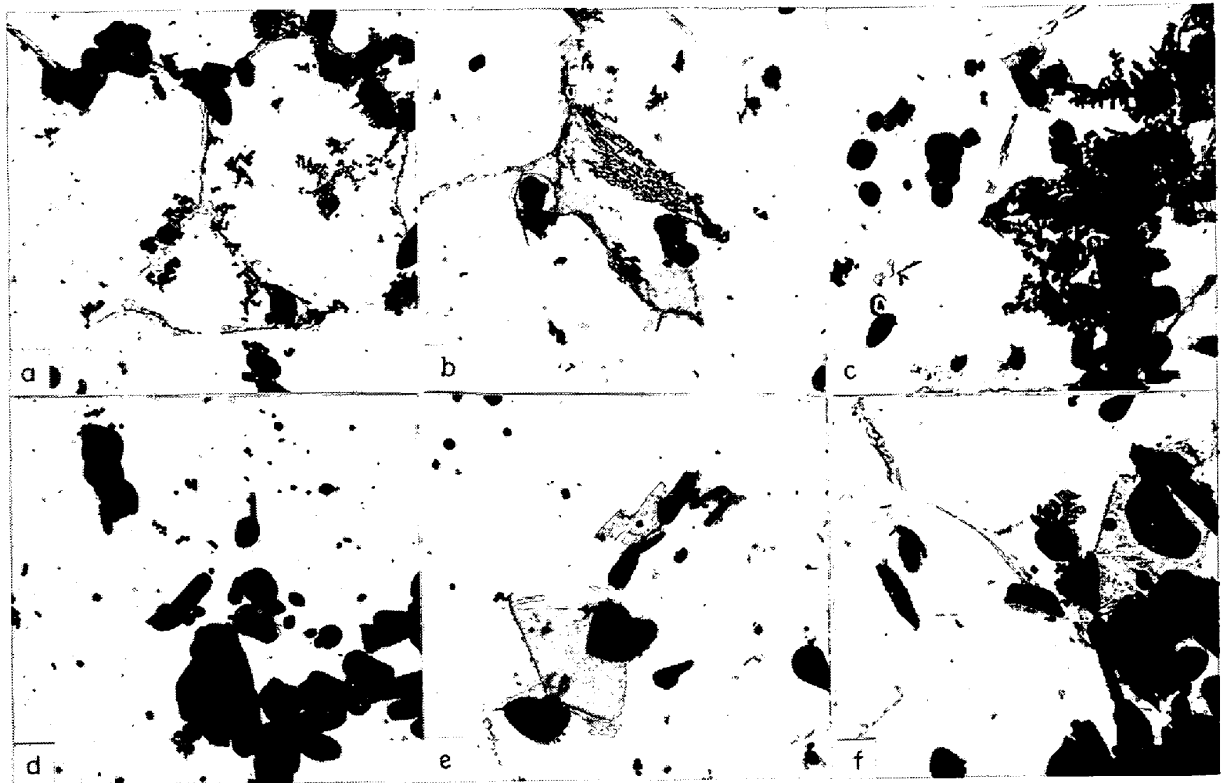


Fig. 4. Effect of boron on the impact values of 10M6N type alloys.

び -180°C のいずれの試験温度においても衝撃値のすぐれていることが知られる. また図には示さなかったが, 700°C で時効した両合金の常温の衝撃値は時効時間が長くなるにつれ両合金とも低下するが, 100hr では両合金にあまり差は認められない. すなわち B を含む 50B 合金の衝撃靱性は溶体化処理状態では B を含まぬ 50A 合金に比べ低いが, 700°C および 800°C で 2hr 加熱の場合には 50A 合金に比べすぐれていること, しかしその B の効果は長時間加熱により失われる傾向のあることが知られる.

耐熱鋼の衝撃靱性と組成, 熱処理との関連については



a : 1.5hr, b : 6hr, c : 6hr, d : 1.5hr, e : 6hr, f : 6hr

Photo. 2. Microstructures of MN and MB alloys heated at 700°C. $\times 3000$ (9/10)

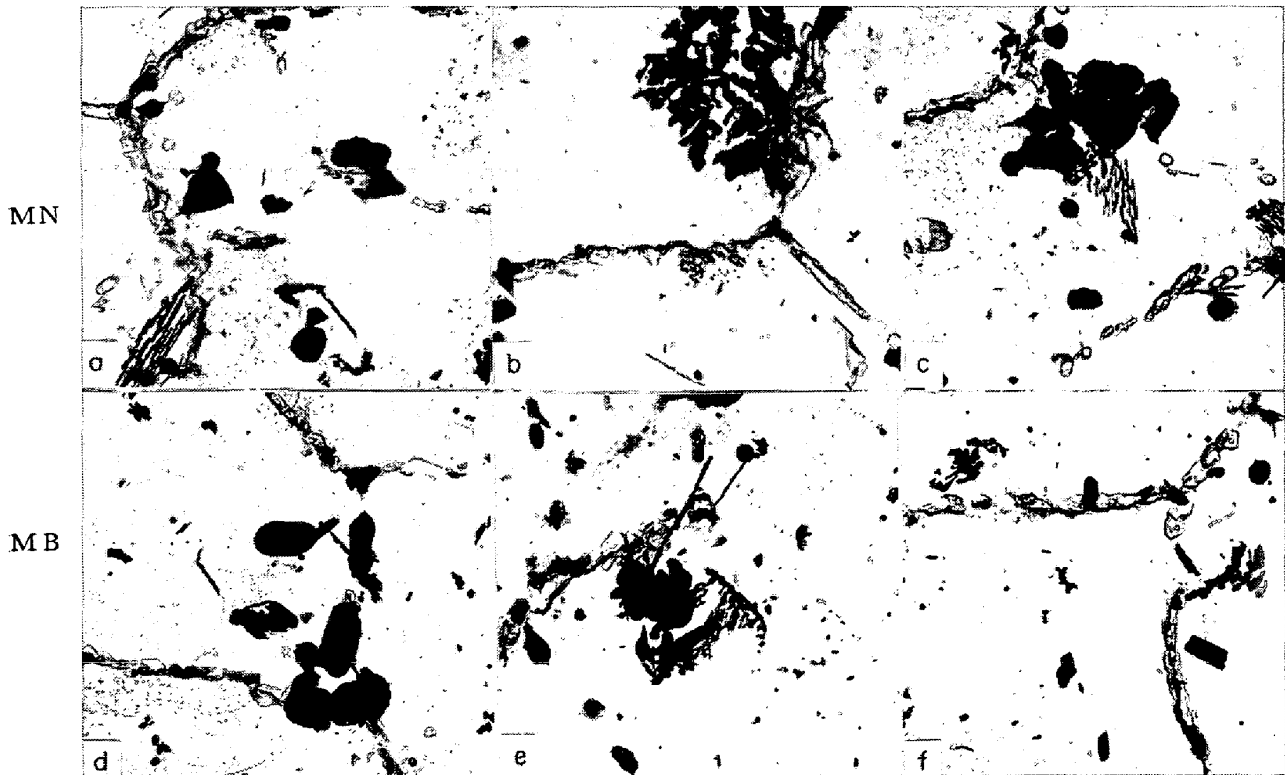


Photo. 3. Microstructures of MN and MB alloys heated for 1.5hr at 800°C. $\times 3000$ (9/10)

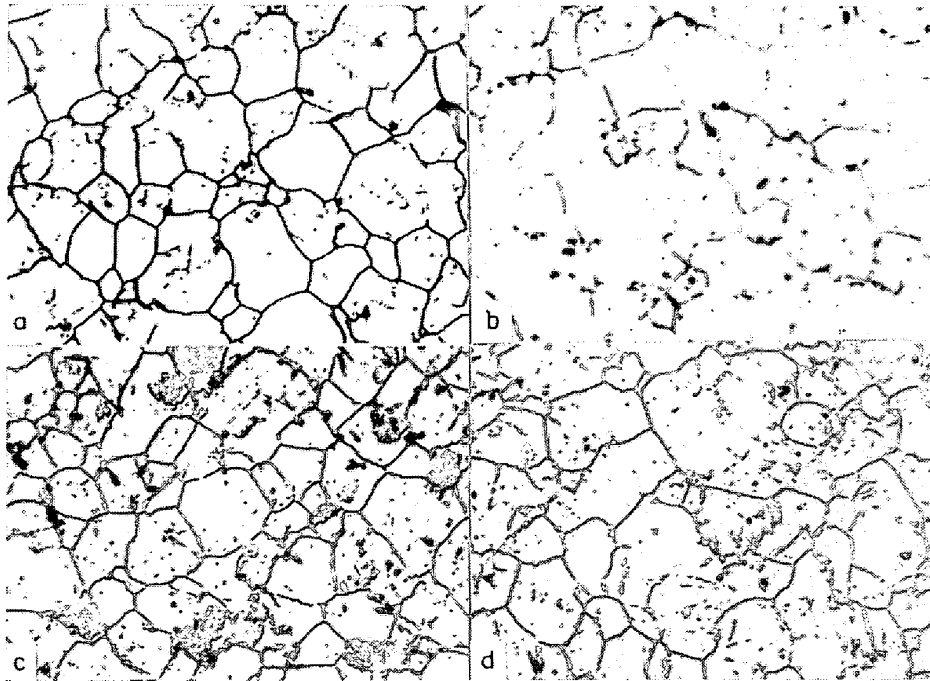


Photo. 4. Microstructures of 50A and 50B alloys heated for 2hr at 700°C and 800°C $\times 400$ (5/6)
 a) 50A, 700°C b) 50B, 700°C c) 50A, 800°C d) 50B, 800°C

多くの研究があるが, BAERLECKEN ら⁹⁾は, C, N, Mo, Nb, Ti, V の含有量を変えた Ni-Cr 系オーステナイト鋼の時効による衝撃靱性の低下は, 炭化物, 窒化物, σ 相などの析出による組織の変化に基づくものとしている。

ところで両合金とも 600°C, 2 hr 加熱では粒界の析出がほとんど認められないが, Photo. 4 (a)~(d) に示すように 700°C, 2 hr 加熱により 50A 合金は容易に粒界を認めうるのに対し, 50B 合金では粒界が出現し難い。また 800°C, 2 hr 加熱により 50A 合金では粒界反動的析出が認められるのに対し, 50B 合金ではそれがわずかに認められるにすぎない。このように他の元素がほぼ一定で同一時効条件でも, 700°C, 800°C 時効材で B 添加により Fig. 4 に示すように衝撃靱性が改善されるのは, 粒界の析出が抑制されることによるものと考えられる。

3.5 耐酸化性

Table 5 は耐酸化性におよぼす B の影響を示したもので, 50A, 50B, 50F いずれの合金も 800°C および 900°C の酸化増量はそれぞれ 0.5 および 3.5 mg/cm² 程度であり, B の影響はあまりないといえる。また試験温度 1000°C では酸化減量を求めて比較したが, 50A, 50B 合金が約 50 mg/cm², 50F 合金は約 80 mg/cm² で 0.1% 程度の B が含まれていると耐酸化性が劣化することが知られる。

中川ら⁹⁾は 18Cr-12Ni 鋼の耐酸化性におよぼす B の影響を検討し, B 量が増すにつれ耐酸化性が劣化するこ

Table 5. Weight change of alloys heated for 100 hr in air at various temperatures (mg/cm²).

Alloy	Testing temp. (°C)	800	900	1000
	50A		0.679	3.56
50B		0.233	3.46	-46.20
50F		0.573	3.33	-79.18

とを明らかにしており, 本実験の結果もこれと一致している。このような B による耐酸化性劣化の原因として中川らも考察しているように, 生成する B の酸化物は非常に低融点 (450°C) であり, また地金から非常に剝離しやすいため, B₂O₃ ができては昇華または剝離による酸化が進行し, B 量の増加は耐酸化性の劣化をもたらすものと考えられる。いずれにしても本系合金に 0.1% 以上の B を添加することは耐酸化性の点からも好ましくない。

3.6 変形抵抗

Fig. 5 は変形抵抗におよぼす試験温度および B 量の影響を示したもので, 900°C~1100°C では試験温度が低くなるほど B 量の増加による変形抵抗の増大が著しくなる傾向が認められる。1150°C では 50F 合金は 50A, 50B 合金に比べかえって低い値を示すが, これはクラックを生ずるためであり, 1200°C では完全に破壊される。すなわち B はこの系の合金に対し鍛造可能な温度範囲を

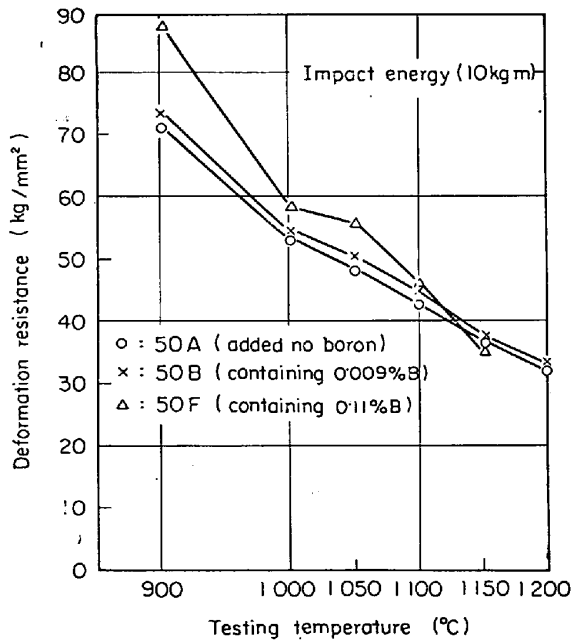


Fig. 5. Effect of boron on the deformation resistance.

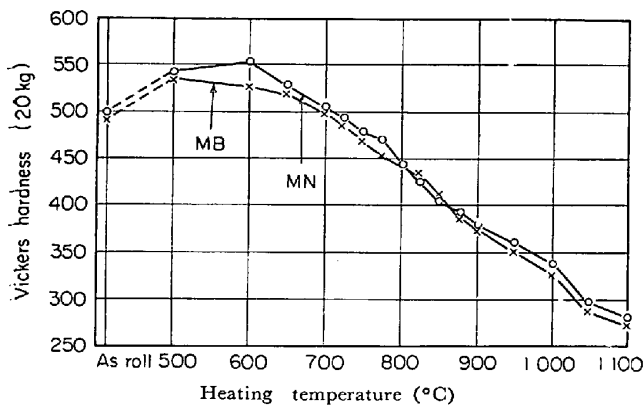


Fig. 6. Change in hardness of MN and MB alloys due to ageing for 1 hr at various temperatures after cold working.

狭める傾向がある。実際の鋼塊鍛造に際してもこのようなBの影響は明らかに認められ、50B合金は50A合金と同様鍛造容易であるが50D合金ではいく分困難となり、50F合金ではさらにむずかしくなる。このようにB添加により鍛造性が劣化することはFig. 5の結果とよく一致し、この系の合金に対し、B添加は鍛造性の点から0.01%以内が望ましい。

3.7 耐軟化性

Fig. 6は冷間圧延した10M6N系合金の耐軟化性におよぼすBの影響を示したものであるが、500°C加熱によりMN合金ともHvで約50程度上昇し、また600°C加熱ではMN合金はMB合金に比べHvで約40高い硬度を示すが、これはMN合金における析出硬化

Table 6. Short time tensile properties of MN and MB alloys at 700°C.

Alloy	TS (kg/mm ²)	YS (kg/mm ²)	Elong. (%)	Strain rate (mm/min)
MN	50.2	29.7	22.5	0.72
MN	47.8	32.9	18.0	0.14
MB	48.8	29.5	29.2	0.72
MB	47.4	27.6	32.3	0.14

がBにより抑制されるためと考えられる。650°C以上の加熱では次第に軟化してゆく。両合金の最高硬度と再結晶をほぼ完了したと考えられる1100°Cの硬度との平均硬度を示す温度は、MN合金で約835°C、MB合金は約855°Cとなり、MB合金の方が約20°C高く、Bは耐軟化性に対し有効に作用するといえよう。

3.8 短時間引張特性

Table 6はMN、MB合金の700°Cにおける引張試験の結果を示したものである。引張速度0.72 mm/min (1.44%/min) のとき、両合金の引張強さ、0.2%耐力にはあまり差が認められないが、伸びはMN合金の22.5%に対し、MB合金は29.5%と約30%も増すことが知られる。この傾向は引張速度のさらに遅い0.14 mm/min (0.28%/min) ではいつそう顕著になる。

Bloomら¹⁰⁾は25Cr-20Niオーステナイト鋼の引張破断特性におよぼす引張速度、試験温度とBの有無の関連を追求し、1700°F~2300°F、0.004 in/in/min~3.0 in/in/minの実験範囲では、Bにより破断靱性はいずれの試験条件でも改善されるが、その原因として1700°F~1800°FではDECKERら¹¹⁾が指摘するように、Bにより粒界での炭化物の生成が抑制され、したがってdepleted zoneが生成しにくいためであろうとしており、また炭化物が固溶する2000°F~2100°Fでは、Bにより空格子点の粒界への移動とvoidの生成が抑制されるためであろうとしている。

Table 7は50A、50B、50D合金の常温および700°Cの短時間引張特性で、常温の引張強さはいずれも約100 kg/mm²~105 kg/mm²程度であるが、B量が0.04

Table 7. Tensile properties of 50A, 50B, and 50D alloys.

Alloy	Testing temp.	Tensile strength (kg/mm ²)	Yield strength (kg/mm ²)	Rupture elongation (%)
50A	R T	104.8	60.5	23.0
	700°C	62.7	—	26.6
50B	R T	108.4	67.5	25.0
	700°C	60.3	36.4	33.8
50D	R T	99.3	60.8	12.8
	700°C	55.1	33.0	32.7

%に増すと破断伸びの減少がみられる。700°C の引張強さはいずれも 55~60 kg/mm² であるが、破断伸びは 50 B 合金 (0.01% B), 50D 合金 (0.04% B) で増加することが認められる。すなわちこの系の合金に対する B 添加は常温の静的靱性には好ましくないが、高温の静的靱性を改善することが知られる。

3.9 クリープ破断特性

Fig. 7 は約 0.65%, 0.75%, 0.95% N 含量の N 単独

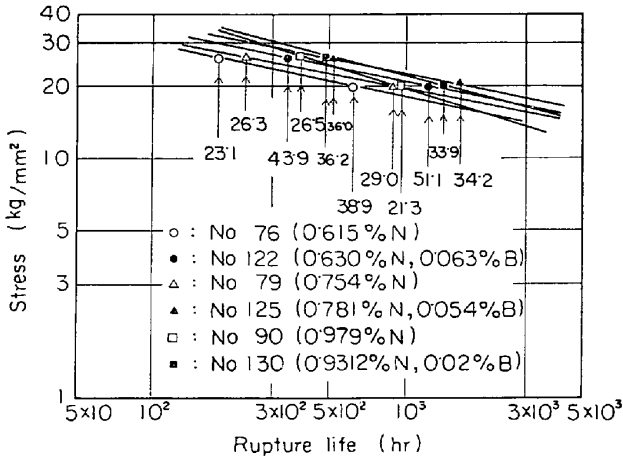


Fig. 7. Effect of nitrogen and boron of 10M6N type alloys on the creep rupture properties at 700°C.

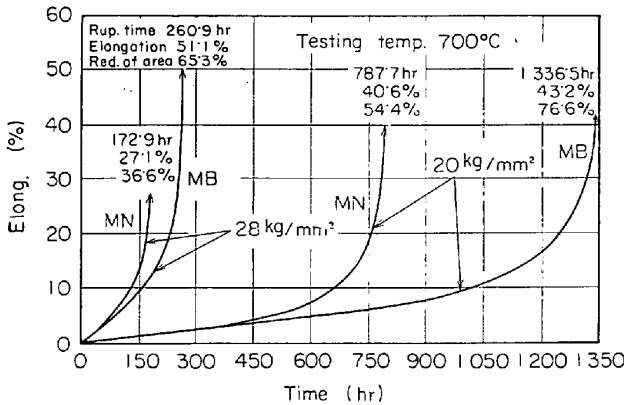


Fig. 8. Effect of boron on the relation between creep elongation and time.

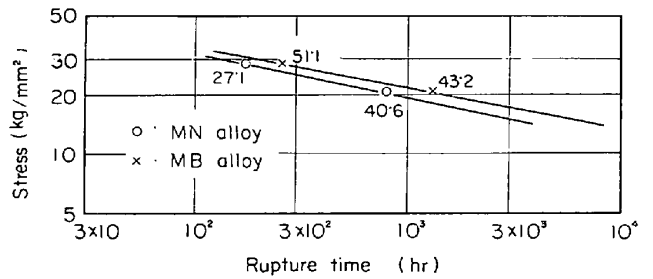


Fig. 9. Effect of boron on the creep rupture properties of 10M6N type alloys at 700°C.

添加および N + B 複合添加合金の 700°C における応力-破断時間曲線を示したもので、いずれの N 含量の場合にも B 添加により応力-破断時間曲線はほぼ平行に長時間側に移行する傾向のあることが知られる。また各直線上に付記した数値は破断伸びを示したものであるが、いずれの試料も N 含量がほぼ同じものに比べ B を含有することにより、破断伸びは増大する。

Fig. 8 は 1200°C で溶体化処理した MN 合金、1150°C で溶体化処理した MB 合金を、800°C 4 hr 加熱空冷後、700°C で 28 kg/mm² および 20 kg/mm² でクリープ破断試験をしたときの試験開始後の pull rod 間の伸びと時間の関係を示したもので、図中各曲線の終点に示した数値は上からそれぞれ破断時間、破断伸び、断面減少率で、B 添加により破断時間は 1.5~1.7 倍に改善され、また破断伸び、断面減少率はいずれも増大し、さらに第 3 次クリープへの移行が長時間側にずれることがわかる。

Fig. 9 は MN, MB 合金の応力-破断時間曲線であるが 700°C, 1000hr のクリープ破断応力は MN 合金は 18.8 kg/mm², MB 合金は 21 kg/mm² となり、0.01% B により約 2 kg/mm² 改善される。

Fig. 10 は MN, MB 合金の 700°C および 800°C での時効硬度変化を示したものである。溶体化硬度は、ほとんど両者に差が認められない。IRVINE¹²⁾ によれば 18Cr-10Ni 鋼の溶体化硬度に対し、B 1 at% 当た

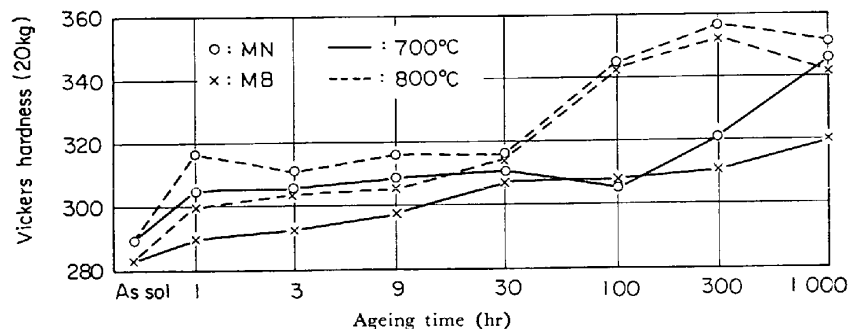


Fig. 10. Changing in hardness of MN and MB alloys due to ageing.

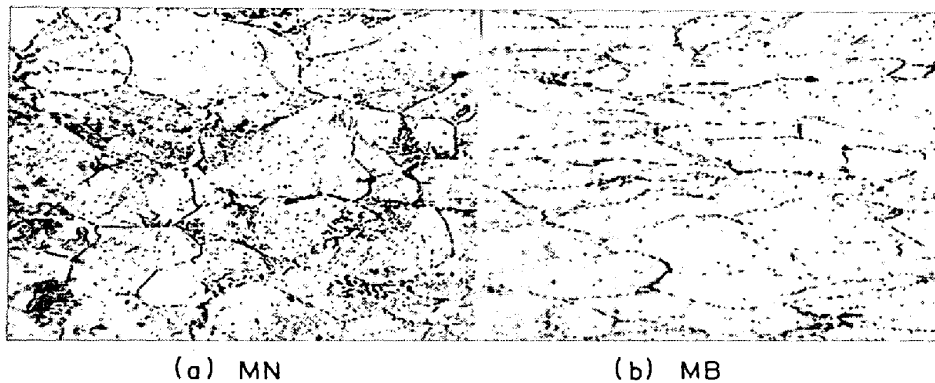


Photo. 5. Microstructures near the fractured parts of MN and MB alloys creep ruptured at 700°C, 28 kg/mm². ×400 (5/6)

り Hv 約 44 の上昇が得られるとしているが、MB 合金のように 0.055 at% 程度の B 量ではほとんど影響を与えないといえる。また 700°C, 800°C いずれの温度においても初期の硬化は B により抑制され、既述の耐軟化性の項で述べたように、軟化開始前の硬化が抑制されることと対応している。そして時効温度 700°C では、100hr 以降 MN 合金は MB 合金に比べかなり硬化するが、800°C では 100hr 以降の硬化挙動はあまり変わらない。すでに述べたように、溶体化処理後 800°C 4hr 時効した MN, MB 合金の最小クリープ速度はほぼ同じであるが、これは時効材に対しては、B が固溶強化、析出強化として役立たず、主として粒界を強化することによりクリープ破断強さの改善に寄与するものと考えられる。

Photo. 5 (a), (b) は 700°C, 28 kg/mm² の条件でクリープ破断した MN, MB 合金の破断面付近の組織を示したものである。MN 合金には粒界反応型析出が認められるが、MB 合金には認められない。この粒界反応型析出は 800°C 4 hr の前時効処理において生じたものであり、さらに MB 合金は MN 合金に比べ結晶粒がよく変形している。

B 原子の大きさは C, H, N などの侵入型元素より大きく、Fe, Ni, Cr, Mn などの置換型元素よりはるかに小さい。そのためオーステナイト格子に対し、置換型あるいは侵入型のいずれにもその固溶度はきわめて小さい。BROWN¹³⁾は W-545 合金 (20%Ni, 13%Cr, 1.5%Mo, 2.8%Ti, 0.03%B, Bal. Fe) において B は格子欠陥の多い粒界に集まって析出を妨げ、連続した粒界析出が B により分断されるため、脆弱な粒界析出物による脆性破壊が阻止されるとしているが、本系合金においても B は粒界反応型析出を抑制し、これが靱性の改善に役立つとともに、時効材のクリープ破断強さを改善するものと考えられる。

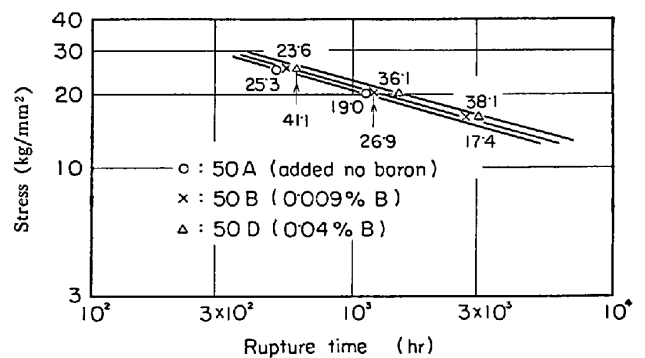


Fig. 11. Effect of boron on the creep rupture properties of 10M6N type alloys at 700°C (forged alloy).

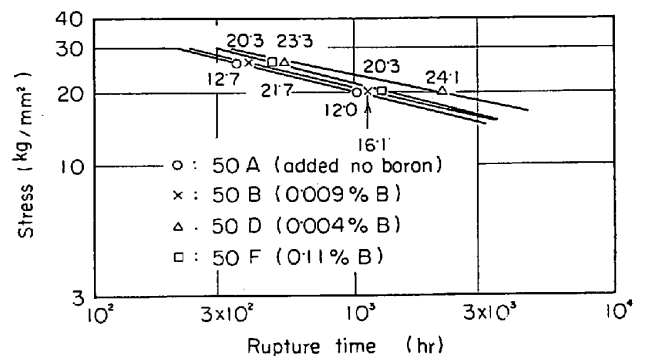


Fig. 12. Effect of boron on the creep rupture properties of 10M6N type alloys at 700°C (cast alloys).

Fig. 11 は 50A, 50B, 50D 合金の 700°C でのクリープ破断時間と応力の関係を示したもので、B 含量が 0.009%, 0.04% と増すにつれ、応力-破断時間曲線は長時間側にずれ、700°C 1000hr の破断応力は 50A, 50B, 50D 各合金でおのおの 20.8 kg/mm², 21.5 kg/mm², 23 kg/mm² となる。ところで 50F 合金は鍛造がきわめて困難であつたので、鑄造材につき 50A~50F 合金のクリープ破断特性におよぼす B の影響を検討した結果を Fig. 12 に示す。鍛造材と同様 0.04% までは B

含量が増すにつれクリープ破断時間、クリープ破断伸びは増加するが、鍛造材に比べ破断時間、破断伸びが劣化する傾向がある。これは鑄造材の一次析出物近傍での応力集中によりクラックが生じやすいためと考えられる。そしてB含量が0.11%の50F合金では破断時間、破断伸びがかえって劣化するが、この50F合金はN含量が少なく、少量の δ フェライトを含むためであろう。いずれにしてもこの系の合金は、クリープ破断特性の面から鍛造材として用いることが望ましい。

また50A~50F合金の凝固開始温度は、50F~50D合金がいずれも約1380°C、50F合金は約1370°Cであり、0.11%Bを含有してもあまり凝固開始温度の変化は認められない。

このように0.5%~0.9%のNを含む10M6N合金にBを添加することにより、クリープ破断時間は改善され、700°C、1000hrのクリープ破断強さは、0.01~0.06%程度のBを含有することにより1kg/mm²~3kg/mm²向上しうる。

しかしながら0.1%以上もの多量のBの添加は、鍛造性の面から好ましくない。そこで10M6N合金に0.1%以下のBを添加し、いつそうクリープ破断強さの改善をはかった合金を10M6N B合金と呼ぶことにした。

4. 結 言

10M6N系合金のN、B量を種々変えた2.5kgの合金を十数チャージ、さらに20kgおよび50kg溶解した10M6N合金の溶湯を分注する際、B添加量を変えた鋼塊を用い、10M6N合金の高温特性におよぼすBの影響を検討して次の結果を得た。

- 1) B添加によりこの系の合金の酸可溶窒素(SN)は減少し酸不溶窒素(IN)は増加する。
- 2) B添加はこの系の合金の時効硬化性を抑制し、さらに粒界での諸元素の拡散を抑制することにより、粒界反応型析出の生成を遅らせる。
- 3) B添加は常温の静的靱性に対して好ましくないが、高温の静的靱性を改善する。
- 4) 0.01%の少量のB添加は常温および-180°Cの衝撃靱性を溶体化処理状態では低下させるが、700°C、800°Cで2hr加熱した場合には、Bを添加しないものに比べ靱性が向上する。
- 5) この系の合金はN含量約0.5%~0.9%の範囲では、B添加によりクリープ破断時間が改善される。溶体

化処理後800°C4hr加熱空冷したMN、MB合金の比較から、Bによるクリープ破断時間の改善は最小クリープ速度を小にするためではなく、主として第3次クリープへの移行を遅らせることによるものであることが知られたが、この場合Bは固溶強化や析出強化にあまり役立たず主として粒界を強化することにより、クリープ破断強さの改善に寄与するものと考えられる。また10M6N合金の700°C、1000hrのクリープ破断応力はN含量0.5~0.6%ではB約0.01%でおおよそ1.5kg/mm²、0.04%、0.06%でそれぞれ約2kg/mm²、および2.5kg/mm²改善されることが知られた。

6) B添加により耐酸化性、鍛造性は低下する傾向があるが0.01%程度ではほとんど影響が認められない。したがって高温強さと鍛造性の点からこの系の合金に対してはB添加量は0.01%程度が望ましい。

文 献

- 1) 依田, 吉田, 小池: 鉄と鋼, 50(1964)12, p.1979
- 2) たとえば R. W. KRAFT Jr. and R. A. FLINN: Trans. ASM, 52(1960), p. 878
W. J. PENNINGTON: Metal. Prog., 73(1958), Mar., p. 82
阿部, 中川: 鉄と鋼, 53(1967)1, p. 46
依田, 渡辺, 川越: 耐熱金属材料研究委員会報告集, 3(1962)2, p. 160
- 3) R. W. FOUNTAIN and J. CHIPMAN: Trans. Met. Soc. Amer. Inst. Min. Met. and Pet. Eng., 224(1962), p. 599
- 4) H. HUGHES and K. W. ANDREWS: Trans. ASM., 49(1957), p. 978 (in written discussion)
- 5) H. HUGHES: J. Iron Steel Inst., 205(1967), p. 775
- 6) V. V. LEVITIN: Physics of Metals and Metallography, 11(1961)3, p. 67
- 7) P. DUWEZ and F. ODELL: J. Electrochem. Soc., 97(1950), p. 299
- 8) E. BAERLECKEN and W. HIRSH: Stahl u. Eisen. 75(1955), p. 570
- 9) 中川, 乙黒: 金材技研報告, 5(1962), p. 1
- 10) F. K. BLOOM and E. E. DENHARD Jr.: J. Metals, 13(1961), p. 908
- 11) R. F. DECKER and J. W. FREEMANN: Trans. Met. Soc. AIME, 218(1960), p.277
- 12) K. J. IRVINE, D. T. LLEWELLYN and F. B. PICKERING: J. Iron Steel Inst., 199(1961), p. 153
- 13) J. T. BROWN: Metal Prog., 74(1958)2, p.87