

高 Mn オーステナイト鋼のクリープ破断強度におよぼす Ti, Nb, V および Ti, Nb, B 添加の影響*

耳野 亨**・木下 和久**・峯岸 功**・篠田 隆之***

Effect of Additions of Ti, Nb, V and Ti, Nb, B on Creep-Rupture Strength of High-Mn Austenitic Steel

Tohru MIMINO, Kazuhisa KINOSHITA, Isao MINEGISHI, and Takayuki SHINODA

Synopsis:

The effects of further addition of V or B to 18% Cr-6%Ni-8% Mn steel with small amounts of Ti and Nb, which has been found to have high creep-rupture strength and to be very economical, on creep-rupture strength are investigated.

As a result, it was found that the addition of V in the range of 0.3 to 0.5% is effective to raise the creep-rupture strength at relatively low temperatures (600 to 650°C) for shorter times and the addition of B up to 0.05% is effective to raise the creep-rupture strength at relatively high temperatures (650 to 750°C) for longer times. The effect of V is considered to be mainly due to solution-hardening, and the element rather accelerates the coalescence of carbide at high temperatures. The effect of B is considered to be depressing the precipitation and especially the coalescence of carbide.

These steels have to be improved further for practical applications, i. e. both steels have considerable amount of delta ferrite resulting in poor hot workability, especially this is further pronounced in the boron bearing steel due to the existence of boride within the composition range of this work.

The resistance to high-temperature oxidation was also investigated for those steels in air and in gas-turbine atmosphere with blast furnace gas as fuel.

(Received Dec. 11, 1969)

1. 緒 言

経済的な高温用オーステナイト鋼として、18% Cr-6% Ni-8% Mn 鋼(以下 18-6-8 鋼と略す)がすぐれており、これに微量の Ti, Nb を添加することにより高温強度(とくに 600~700°C でのクリープ破断強度が非常に高くなることはすでに報告した¹⁾。この鋼の強化機構は、微量の Ti と Nb が共存することによつて、高温での使用中において $M_{23}C_6$ 炭化物の微細で均一な析出をうながし、後の凝集をおそくする作用にあるものと考えているが、これらの添加元素に対し、さらに V あるいは B を添加することは、一層高温強度を高めるのではないかと期待される。すなわち V は強力な炭化物生成元素であるので、Ti, Nb などの炭化物生成元素と共存することによつて、さらに炭化物の微細化と安定化に対する効果を高めるものと考えられる。B はこれとはややおもむきを異にするが、単独の添加においても、析出物の凝集をおそくする効果があるといわれている²⁾ので、

Ti, Nb 添加による炭化物安定化の効果をさらに高めるのではないかと考えられる。

そこで、18-6-8 鋼に Ti, Nb, V と、Ti, Nb, B をそれぞれ添加して、クリープ破断強度と、炭化物の析出状態におよぼす影響を調査した。

2. 供試材および実験方法

供試材の化学成分を Table 1 示す。M1~M4 は比較材として用いた 18-6-8 TiNb 鋼で、前回の¹⁾報告したものである。MV1~MV5 はこれにさらに V を添加した鋼で、MVI~MV4 は 50 kg 高周波炉で溶製し、MV5 は 500 kg 高周波炉で溶製した。

MB1~MB5 は B 添加鋼で、18-6-8 TiNb 鋼に B を 0.005~0.05% 添加したものである。これらはすべて

* 昭和 44 年 3 月本会講演大会にて発表
昭和 44 年 12 月 11 日受付

** 日本鋼管(株)技術研究所

*** 東京工業大学

Table 1. Chemical compositions of the experimental heats (%).

Steel	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	N(Sol.)	Ti	Nb	V/B	Ti+Nb*
												C
M 1	0.17	0.81	8.27	0.036	0.015	6.34	18.15	0.0096	0.06	0.11	—	0.16
M 2	0.17	0.82	8.53	0.034	0.013	6.34	18.25	0.0077	0.06	0.20	—	0.20
M 3	0.18	0.86	8.35	0.020	0.012	6.28	18.57	0.0113	0.08	0.11	—	0.16
M 4	0.17	0.84	8.41	0.032	0.012	6.22	18.57	0.0204	0.10	0.20	—	0.23
MV 1	0.20	0.61	8.13	0.038	0.014	6.34	18.15	0.0102	0.06	0.10	V0.37	0.14
MV 2	0.19	0.60	8.12	0.033	0.014	6.28	18.23	0.0100	0.07	0.19	〃0.50	0.22
MV 3	0.21	0.49	8.38	0.030	0.012	6.22	18.57	0.0050	0.12	0.11	〃0.50	0.21
MV 4	0.21	0.50	8.34	0.030	0.013	5.99	18.57	0.0046	0.11	0.18	〃0.45	0.24
MV 5	0.19	0.63	8.22	0.027	0.019	5.69	18.00	—	0.12	0.14	〃0.57	0.25
MB 1	0.17	0.81	8.27	0.032	0.009	6.28	17.96	—	0.044	0.11	B0.010	0.15
MB 2	0.17	0.82	8.53	0.032	0.009	6.28	17.87	—	0.045	0.11	〃0.018	0.15
MB 3	0.18	0.86	8.35	0.031	0.007	5.93	18.04	—	0.034	0.10	〃0.036	0.12
MB 4	0.17	0.84	8.41	0.031	0.007	6.22	17.87	0.0078	0.044	0.10	〃0.041	0.14
MB 5	0.16	0.59	7.65	0.027	0.012	6.22	18.38	0.0078	0.048	0.074	〃0.050	0.12

* Atomic ratio

50 kg 高周波炉で溶製した。

C は 0.20% を目標にしたが、実際には 0.17~0.21% の範囲にばらついている。これに対し、Ti, Nb の添加量は (Ti+Nb)/C の原子比を 0.25 程度にするよう目標を定め、その結果は、表のように 0.12~0.24 となった。この Ti, Nb の添加量は、18-6-8 TiNb 鋼として高温におけるクリープ破断強度をほぼ最高に保つ範囲内(0.1~0.4)にはいつており、この範囲内では、あまりクリープ破断強度には差がないものと思われる。

V の添加量としては 0.3~0.5% を目標としたが、結果はややかたよりが大きくなった。B の添加量は 0.005~0.050% を目標としたが、実際の分析値はやはりかたよりがみられる。

試料は鍛伸後、V 添加鋼については 1100°C×1 hr WQ の、B 添加鋼については 1150°C×1 hr WQ の溶体化処理をほどこして、600, 650 および 700°C においてクリープ破断試験をおこなった。試験片は平行部の径 6 mm, 長さ 30 mm のものを用い、試験機は 1.5 t または 3 t 容量のレバー負荷式シングル型と、800 kg 容量のバネ負荷式マルチプル型を用いた。一般に長時間試験は後者のマルチプル型試験機を用いておこなったが、データには本質的な差異はないものと考え、データ整理にあたっては試験機による区別をおこなわなかった。

これらの鋼については、600~750°C における高温長時間引張り試験もおこなった。これに用いた試験片は平行部の径、長さは前述のクリープ破断試験片と同様で、その両端に伸び検出用のチャックをとりつける小突起を有するものである。

クリープ破断後の試験片について、カーボン抽出レプ

リカ法により、炭化物の電子顕微鏡観察をおこなった。この場合の第一段腐食は、ピレラ液、第二段腐食は 10% ブロムアルコールを用いた。

また、これらの鋼を実用鋼として応用する場合の問題点を明らかにするため、V 添加鋼については熱間振り試験と空抜き穿孔試験をおこない、マンネマス・プラグミル方式による製管圧延を試みた。B 添加鋼については、試験片製作の段階ですでにかなり熱間加工性が悪いことがわかり、マンネスマン方式によつて製管圧延をすることは断念した。

そのほか大気中で 1000°C において 1000 hr の加熱による酸化減量と、ガスタービンの燃焼廃ガス雰囲気中に長時間放置した場合の酸化減量を測定して、前記の添加元素がこれら高温の耐酸化性におよぼす影響を調査した。この場合の比較材には、従来から使われている 18-8 系ステンレス鋼のほか、SUS 41(22 Cr-12 Ni), SUS 42(25 Cr-20 Ni) およびすでに報告した 18-8 TiNb 鋼を用いた。これらの耐酸化性の試験に用いた試験片は表面を機械研磨した 20×30 mm×厚さ 3 mm の大きさのもので、酸化後スケールの除去には NaOH-Na₂CO₃ の混合溶融塩中で電解し、クエン酸アンモン溶液中で煮沸した。

3 実験結果

3.1 供試材の微細組織

V 添加鋼 (MV 1~4) を 1100°C で 1 hr 保持後水冷の溶体化処理をほどこした試料の顕微鏡写真を Photo. 1 に示す。これらは約 0.5% の V を含むためか、Ti, Nb のみの添加の場合より δ-フェライトが多くみえる。

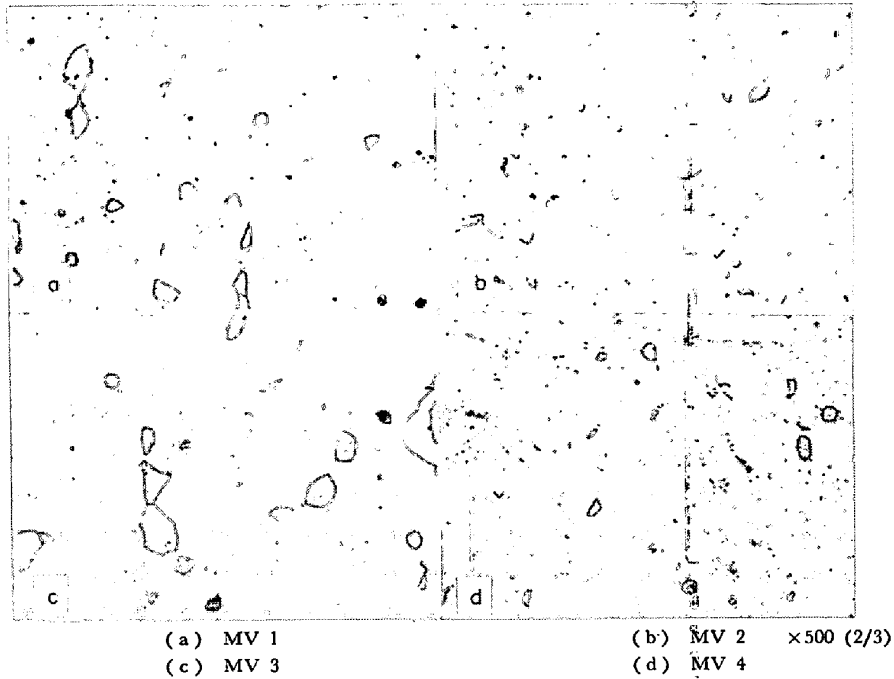


Photo. 1. Microphotographs of 18-6-8 TiNbV steel after solution treatment at 1100°C.

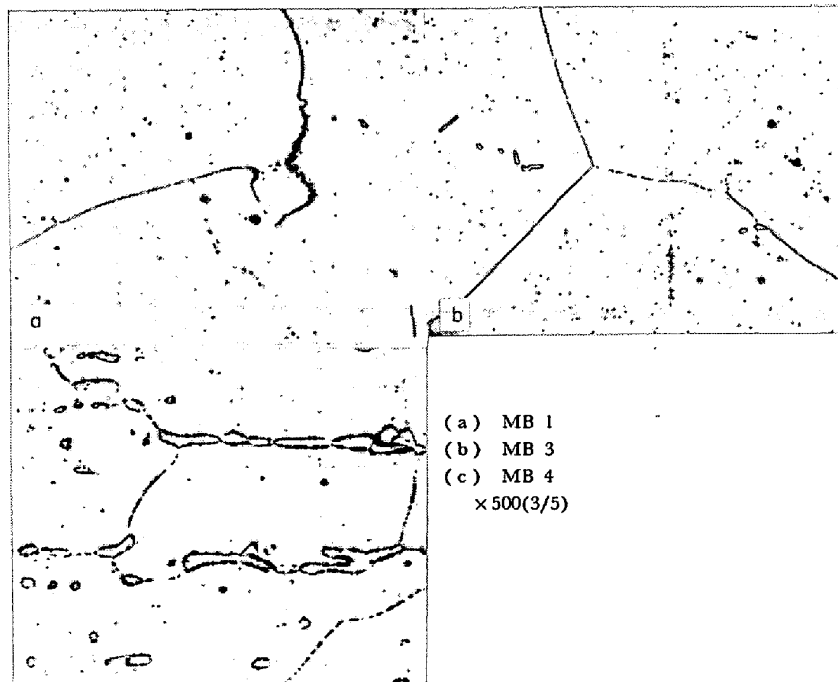


Photo. 2. Microphotographs of 18-6-8 TiNbB steel after solution treatment at 1150°C.

鍛造の際の加熱温度は高くなりすぎないように注意したが、最も高いものは1200°C程度に上がったものと思われるので、これらの δ -フェライト量は1100°Cの平衡値であるとは思われない。この中でMV3の δ -フェライトはとくに大きい。しかし、このような δ -フェライトが生じることは、後に述べるように、熱間加工性を悪くする原因となるので、Niを若干高めてオーステナ

イト相をより安定にすることが必要であろう。

B添加鋼は1150°Cに1hr保持後水冷の溶体化処理をほどこしたが、これらの試料はPhoto. 2に示すように非常に結晶粒が粗大化している。粒界には少量のボライドが見えるようである。MB4のボライドの連続した小粒に囲まれた小さな結晶粒は δ -フェライトと思われる。

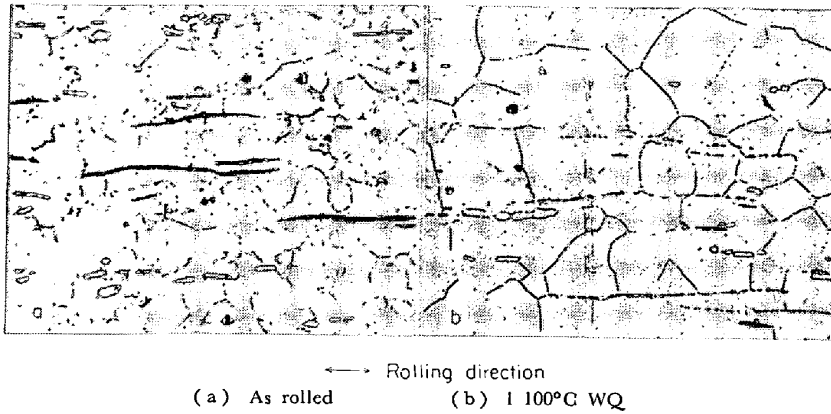


Photo. 3. Microphotographs of steel MB 5 as rolled condition and after solution treatment at 1100°C.

Photo. 3 に示す MB 5 は MB 4 と同じ化学成分を目標にして、再溶解したものであるが、圧延ままの組織 (a) には圧延方向に伸びたボライドが多く見られる。これは 1100°C の溶体化処理によつて (b) かなり分解して小さくなる。

この B 添加鋼にも若干の δ-フェライトと思われる析出物がみられる。

3.2 クリープ破断強度

クリープ破断試験の結果を Fig. 1~3 に示す。Fig. 1 は 18-6-8 TiNb 鋼 (M1~M4) とこれに V を添加した鋼 (MV1~MV4) の、Fig. 2 は B を添加した鋼 (MB1~MB 5) のクリープ破断強度を示したものである。煩

雑をさけるため 18-6-8 TiNb 鋼についてはチャージ間の区別をしないで表示した。Fig. 3 はこれらすべての鋼のクリープ破断伸びを示したもので、ここではそれぞれ M, MV, MB の系列ごとにまとめて同一の表示をした。

V 添加鋼 (Fig. 1) のデータは 600~750°C の温度範囲について、ほぼ 10000 hr までえられている。全般的にみれば V 添加の効果は 650°C において比較的長時間までみられるが、一般にその程度はあまり大きいものではない。

これらの効果をはつきりさせるため、600, 650 および 700°C における 100 hr と 1000 hr のクリープ破断強度を V 量との関係で Fig. 4 に示した。これによると、V 添加による効果は 600 および 650°C の 100 hr 付近で著しいが、これらの温度における 1000 hr 強度と 700°C における 100 hr, 1000 hr 強度では若干の効果を示しながらも、その程度はあまり大きくない。

B 添加鋼についても、600~750°C の温度範囲でクリープ破断試験をおこなつた。(Fig. 2) この系列のデータは、長時間側で 600°C と 650°C, 700°C と 750°C のデータが著しく接近する点に特徴がある。このように互に接近したクリープ破断曲線はさらに長時間の試験をす

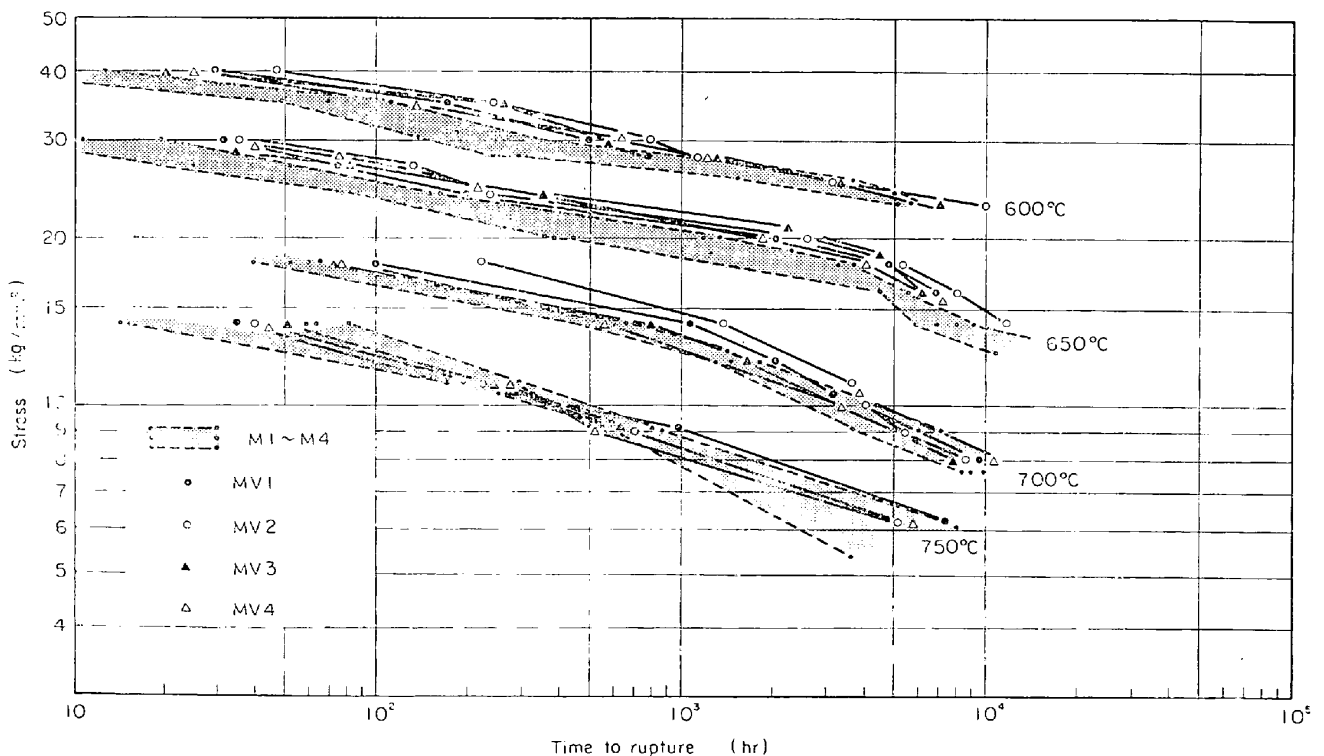


Fig. 1. Creep-rupture curves of steels M1 to M4 and MV3 to MV4.

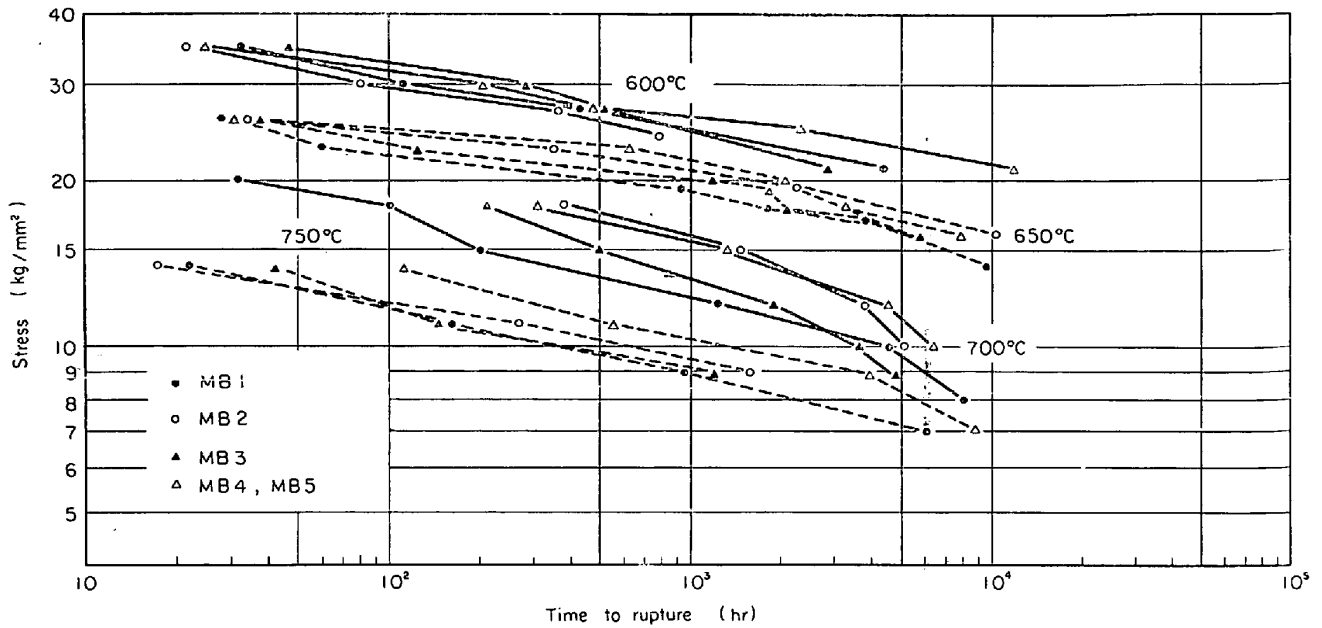


Fig. 2. Creep-rupture curves of steels MB 1 to MB 5.

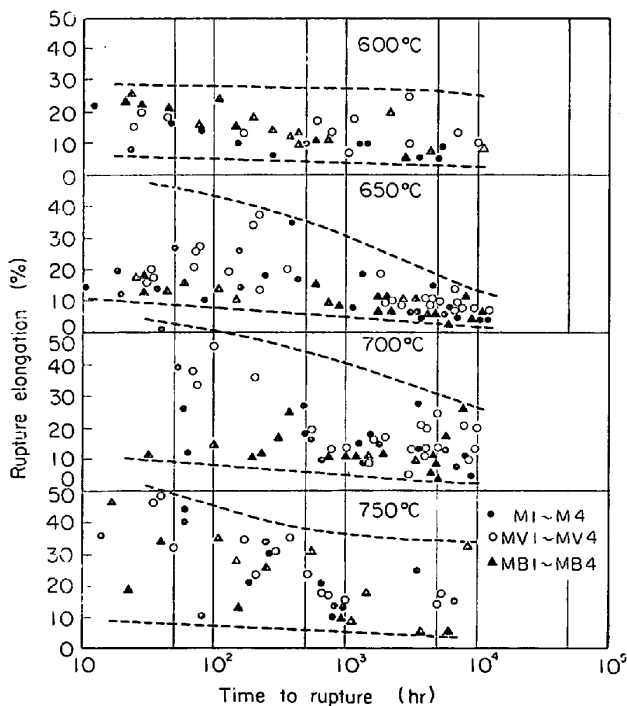


Fig. 3. Rupture elongations of the steels shown in Fig. 1 and 2.

れば再び離れるのではないかとと思われるが、長時間強度を推定するには誤差を生じやすい原因となる。この系列の鋼は、供試材の化学成分範囲内では非常に熱間加工性が悪く、試験圧延機での圧延にもかなり支障をきたした。

M1~M4 鋼との強度の比較は、同じ図上に示すと見にくいので、Fig. 2. には示していないが、600~700°C に

おける 100 hr, 1 000 hr 強度 (650°C においては 10 000 hr 強度も含む) を比較材とともに Fig. 5 に示した。600°C においては、少量の B の添加はかえって若干の強度の低下をもたらす、0.05% 添加しても添加しないものと同程度の強度にしかならない。B 添加の効果は、650°C の 1 000 hr 以上と 700°C で現われ、とくに 700°C の効果が大きい。750°C におけるデータはここには示していないが、Fig. 2 によれば 1 000 hr 以上においても B 添加によつて強度が上昇し、5 000 hr 付近でもクリープ破断曲線が曲がらない。700°C の 5 000 hr 付近ではいずれも強度が低下する傾向がみられるが、750°C では長時間にいたるまで曲線が曲がらないので、この低下は一時的なものであろう。

クリープ破断伸び (Fig. 3) は、どの温度においても 10 000 hr 付近の長時間になるとかなり低下する。これは 18-8 系ステンレス鋼に共通した現象⁶⁾であるが、100~1 000 hr 付近の比較的短時間においては 304 鋼ほど高い値を示さず、321 鋼と同程度である。600°C においては 10 000 hr 以内でほぼ一定の値を示しており、これは 18-8 系鋼とやや異なる点である。10 000 hr 付近における値はとくに 650°C では 10% 以下の値が多く 18-8 系鋼よりもやや低い。

Fig. 3 には V 添加鋼と B 添加鋼の区別のみを示しているが、これらの添加元素による破断伸びの差はあまり明瞭ではない。

3.3 短時間引張り特性

V 添加鋼の常温および 600~750°C における短時間引

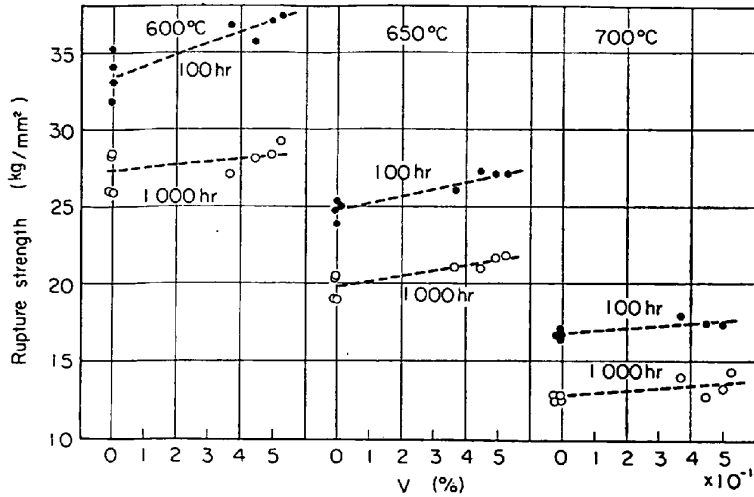


Fig. 4. Effect of vanadium addition on the creep-rupture strength of 18-6-8 TiNb steel.

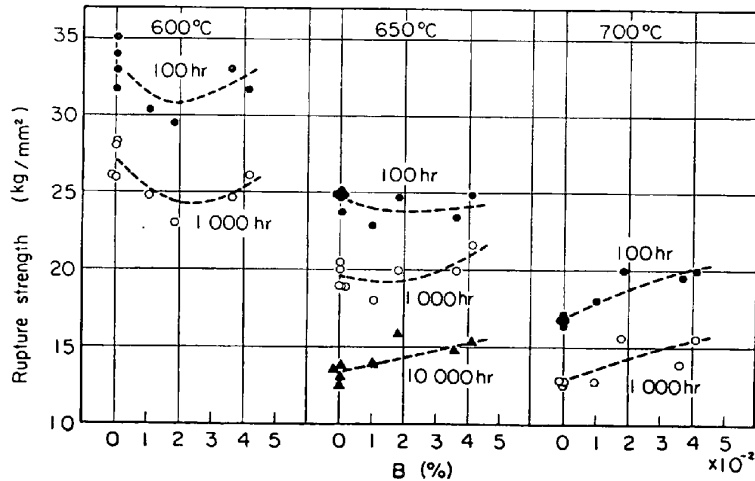


Fig. 5. Effect of boron addition on the creep-rupture strength of 18-6-8 TiNb steel.

張り試験の結果を Fig. 6 に示す. 18-6-8 TiNb 鋼 (M1 ~M4) はすでに報告したもので、伸びの値を除いて非常にバラツキが小さい。また、MV1~MV4 の V 添加鋼も同様にバラツキが小さいので、個々の値は示さず、それぞれ 4 点ずつの最大値と最小値の範囲を図示した。伸びの値にはかなり大きなバラツキがあるが、V 量による一定の傾向はみられなかつた。これらの試験結果は、V 添加鋼の引張り強さが 600~750°C でやや高くなり、伸びの値が 700~750°C でやや下がる以外に V 添加による変化はみられない。

B 添加鋼の同様の特性を Fig. 7 に示す。この系では、データは MB4 のみである。18-6-8 TiNb 鋼と比べて、全般に差は非常に少ないが、強いてあげれば常温と 650°C の耐力と、常温、650、700°C の引張り強さが若干低下している。

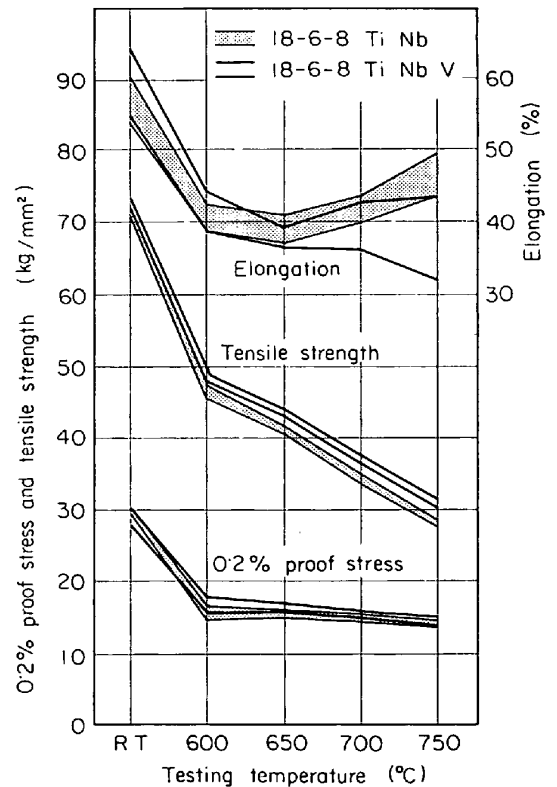


Fig. 6. High temperature tensile properties of 18-6-8 TiNbV steel.

3.4 クリープ破断後の微細組織

クリープ破断後の試験片の炭化物の分散状態を観察するため、カーボン抽出レプリカの電子顕微鏡写真をとった。V 添加鋼の MV2 について Photo. 4 に代表例を示す。650°C および 700°C における 200 hr 程度の破断時間のものから 8000 hr 程度のものである。

650°C の短時間で破断したものは、結晶粒界にやや大きな炭化物の連続して析出したものがみえる。これは、粒子が大きすぎるために電子線回折像を得ることができず、はつきりと同定することはできなかつたが、形状よりみて $M_{23}C_6$ ではないかと思われる。これは 1000 hr 以上の長時間破断材ではあまり目につかなくなる。粒内の炭化物は比較的粒度のそろつた三角形または四角形状のものであるが、長時間になるとやや大きくなる。これは 700°C においてもほとんど同じ傾向で、ほとんどすべて $M_{23}C_6$ である。

これらの粒内にみられる炭化物粒子の大きさの変化を定量的に把握するため、電顕写真から平均粒子径を測定したものを Fig. 8 に示す。比較のために示した 18-6-8 TiNb 鋼のデータは前報りのものと若干異なつてはいるが、これは今回さらに測定点を増して精度を高くしたためである。

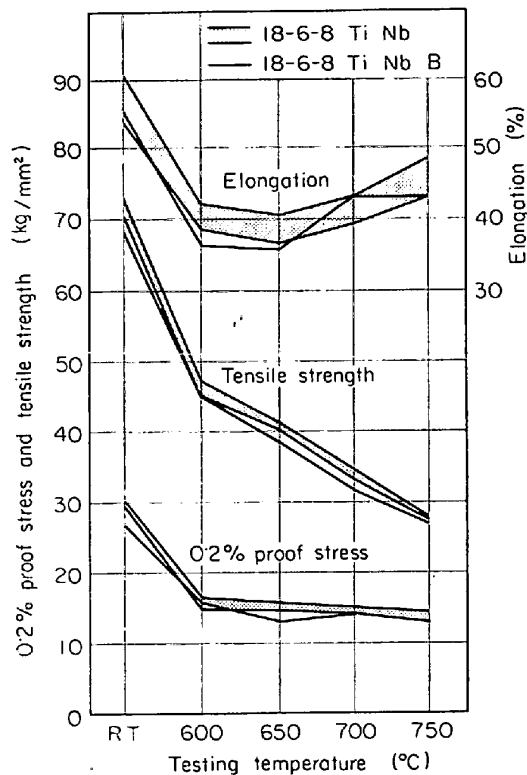
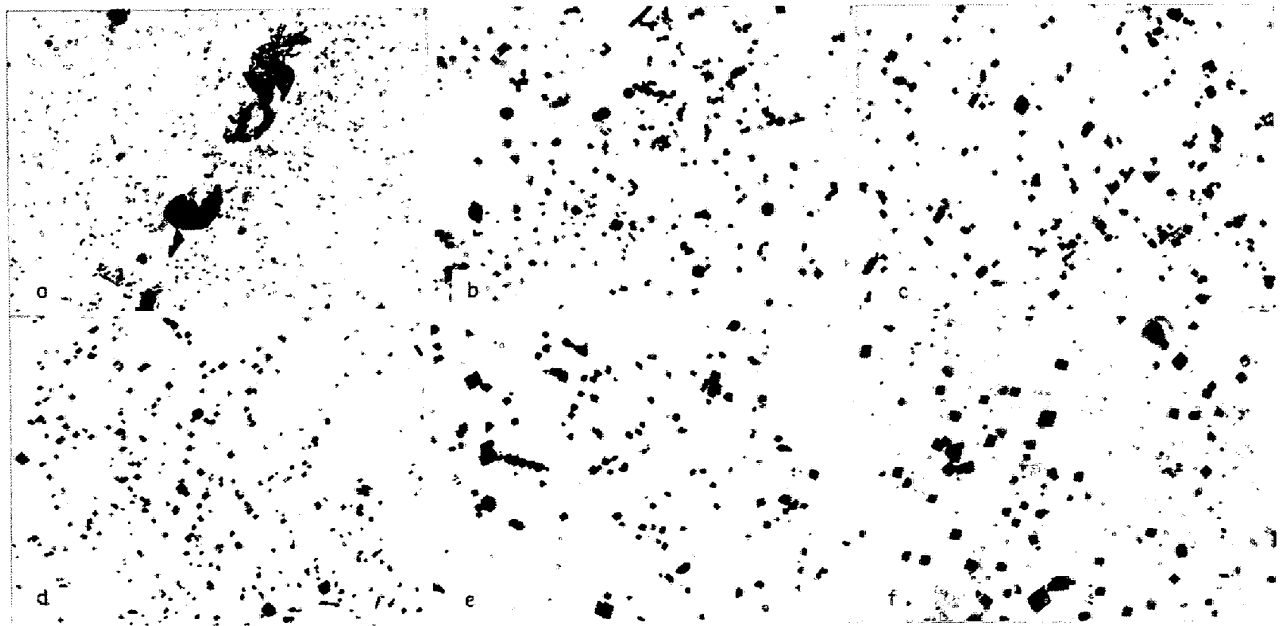


Fig. 7. High temperature tensile properties of 18-6-8 TiNbB steel.

図によれば、650°C および 700°C とともに 1000 hr 付近までは粒子径は V 添加によつてあまり変化しないが、それより長時間になると V 添加鋼のほうが粒子の成長が速くなる傾向がみられる。



(a) 650°C, $\sigma=24$, 233 hr
(d) 700°C, $\sigma=18$, 216 hr

(b) 650°C, $\sigma=20$, 2590 hr
(e) 700°C, $\sigma=14$, 1358 hr

(c) 650°C, $\sigma=15.9$, 7870 hr
(f) 700°C, $\sigma=9$, 5340 hr

Photo. 4. Electron microphotographs of 18-6-8 TiNbV (MV 2) after creep-rupture at 650° and 700°C. σ indicates applied stress (kg/mm^2).

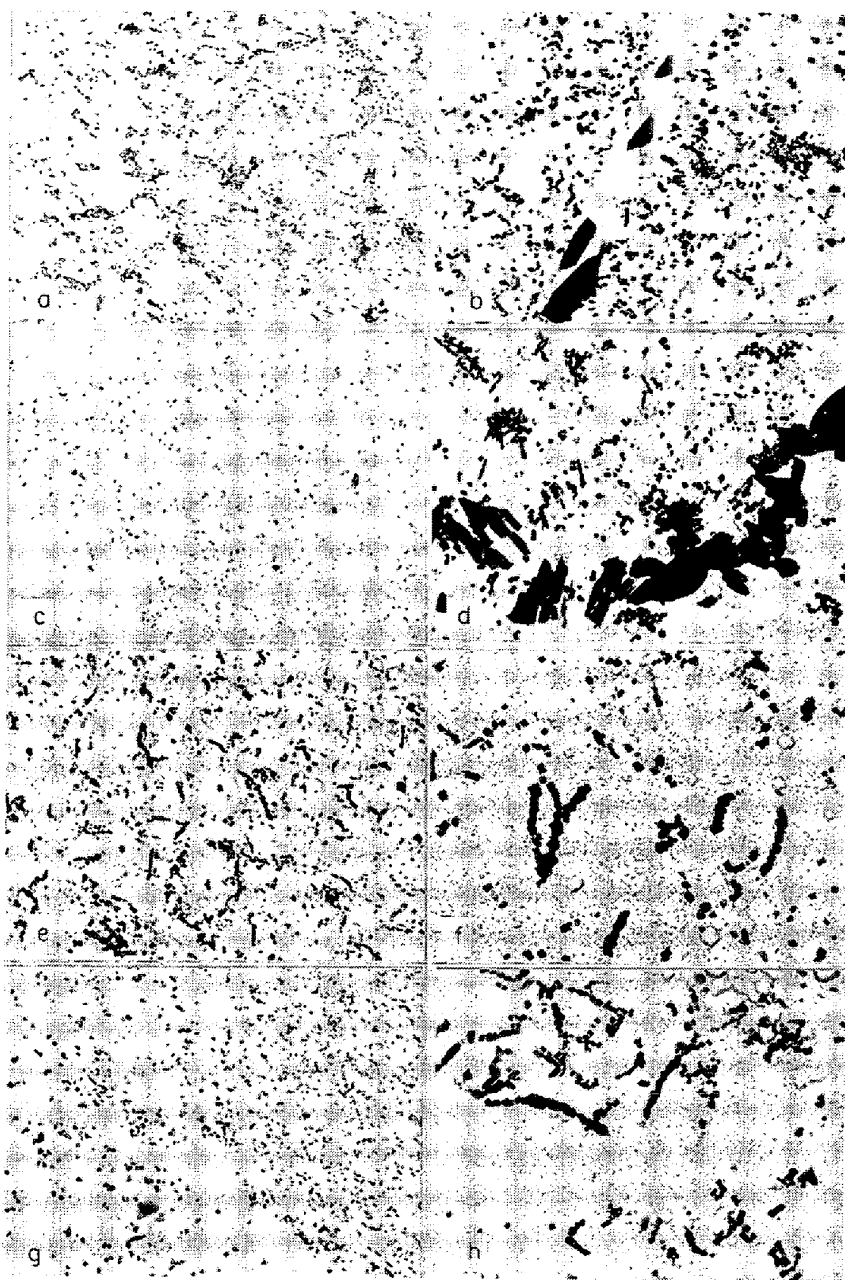
B 添加鋼の同様の代表的な電顕写真を Photo. 5 に示す。この系は、B 添加量の異なつた MB1 (0.010%) と MB4 (0.041%) の 2 種の例を示してある。

粒界の炭化物は MB4 の 650°C, 7850 hr の例 (d) にみられるように、大きな三角形の連続したもので、大部分は M_{23}C_6 であると思われる。

粒内の炭化物はいずれも小さな四角形状のもので、ところどころにそれぞれの四角形の対角線方向に一直線に連なつたものがみられる。これら粒内の粒子径は一般に 18-6-8 TiNb 鋼より微細である。写真の (a) と (c) に示した 650°C の短時間で破断した試料の炭化物は非常に微細である。650°C における例ではいずれも MB4 のほうが MB1 に比して長い破断時間のものを示してあるが、(a), (c) と (b), (d) はそれぞれほとんど同じ粒子径である。これは B 量の差によるもので、MB1 の 0.010% B では炭化物粒子の凝集を押さえる効果が不足しているものと思われる。

700°C における例も、650°C におけるとほぼ同様の傾向を示しているが、(f) に示す MB1 の 7920 hr 破断材の炭化物粒子径はかなり成長しており、B を添加しない 18-6-8 TiNb 鋼とあまり差がなくなる。

以上の粒子径の相対的な大きさの差は Fig. 2 のクリープ破断強度の差とよく一致しており、粒子径の小さいほうが強度が高くなつている。すなわち、MB1 はどの温度においても MB4 より強度が低く、700°C の長時間側では B を添加しない鋼と同程度の強度となる。



×10 000 (3/5)

(a) MB 1: 650°C, $\sigma=23$, 59 hr	(b) MB 1: 650°C, $\sigma=17$, 3 825 hr
(c) MB 4: 650°C, $\sigma=23$, 613 hr	(d) MB 4: 650°C, $\sigma=15.9$, 7 850 hr
(e) MB 1: 700°C, $\sigma=18$, 99 hr	(f) MB 1: 700°C, $\sigma=8$, 7 920 hr
(g) MB 4: 700°C, $\sigma=18$, 309 hr	(h) MB 4: 700°C, $\sigma=10$, 6 329 hr

Photo. 5. Electron microphotographs of 18-6-8 TiNb B (MB 1 and MB 4) after creep-rupture at 650° and 700°C. σ indicates applied stress (kg/mm^2).

時間の経過による炭化物粒子径の平均値の変化の様子を MB 4 鋼について Fig. 9 に示す。図で明らかなように、B を添加することによって、粒子径の成長速度が押さえられていることがわかる。しかし、前述した 650°C の短時間側と 600°C において B 添加鋼のクリープ破断強度が B を添加しない鋼よりやや低くなることは、粒子径の差のみから説明することは、むずかしい。

示すとおりで、ここにも比較のため 18-6-8 TiNb 鋼の値を示した。

図によれば、MV 5 鋼の限界圧下率は 1 200°C で最も高いが、それでも 18-6-8 TiNb 鋼よりやや低い。

以上を総合すると、MV 5 鋼の熱間加工性は 18-6-8 TiNb 鋼よりやや劣るが、その中でも 1 200°C における値が一番よい。そこで、500 kg 鋼塊を鍛造して製造した直径 130 mm の丸鋼片をマンネスマン・プラグミル

3.5 実用鋼としての特性

(1) 熱間加工性

B 添加鋼は、前述したように試験片製作の段階で、すくなくとも供試材の化学成分範囲では実用に耐えるような熱間加工性はもっていないことがわかった。しかし、B は 0.2% まで添加しても他の添加元素の組み合わせによっては 1 250°C で溶体処理を行なっても共晶組織が現われないこともあることが報告されており⁹⁾、さらに化学組成を検討することによって熱間加工性を改良することは可能であろう。

V 添加鋼は、熱間加工性を調査し、さらに製管圧延に供するために、500 kg 高周波炉で 1 チャージの溶解を行なった (MV 5)。製管圧延用ピレットを鍛造するさい採取した鍛造丸棒を 1 100°C で溶体化処理した後、熱間振り試験と空抜き試験を行なった。

熱間振り試験に供した試験片の平行部寸法は直径 10 mm × 長さ 50 mm である。その結果を Fig. 10 に示す。

図には比較のために前回報告したり 18-6-8 TiNb 鋼のデータも示した。それによると、V を添加した MV 5 鋼は 18-6-8 TiNb 鋼よりさらに低い破断回転数を示す。試験温度の範囲内では、1 100°C が最も高い値を示しているが、実際の作業に対してはやや低すぎる温度である。それに次いで 1 200°C における破断回転数がやや良好である。

マンネスマン穿孔による熱間加工性を判定するのに有効な空抜き穿孔試験についても、前報りと同様の方法によって行なった。この試験による各試験温度における限界圧下率は Fig. 11 に

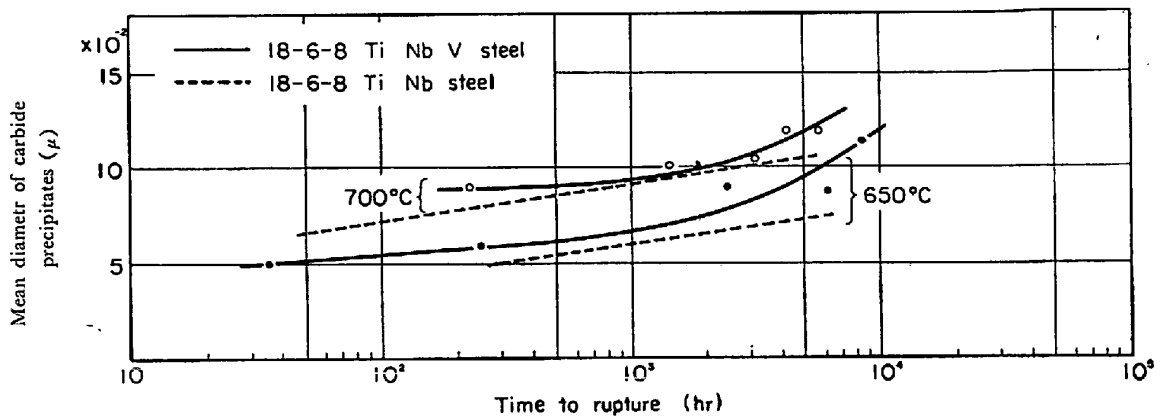


Fig. 8. Relation between time to rupture and mean diameter of carbide precipitates of 18-6-8 TiNbV steel.

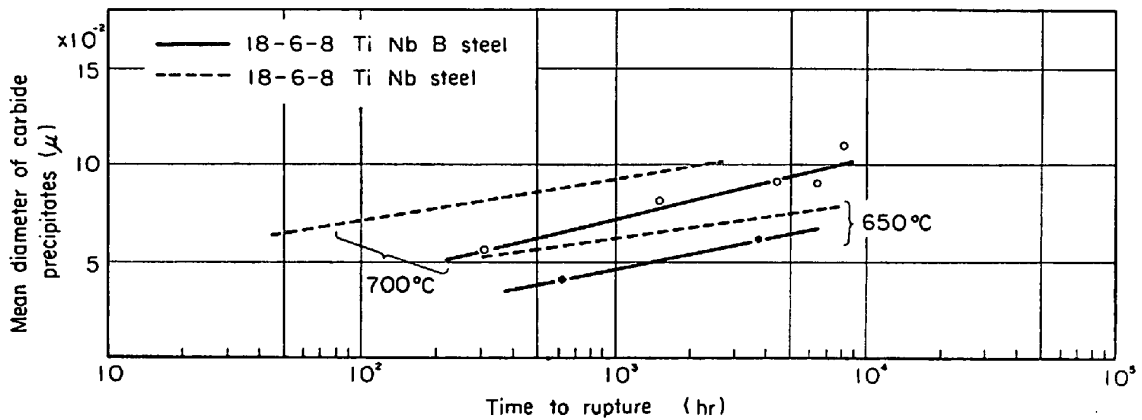


Fig. 9. Relation between time to rupture and mean diameter of carbide precipitates of 18-6-8 TiNbB steel.

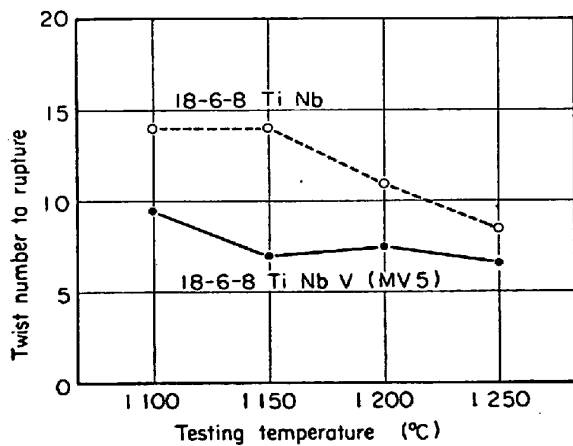


Fig. 10. Twist number to rupture vs. testing temperature of 18-6-8 TiNbV steel.

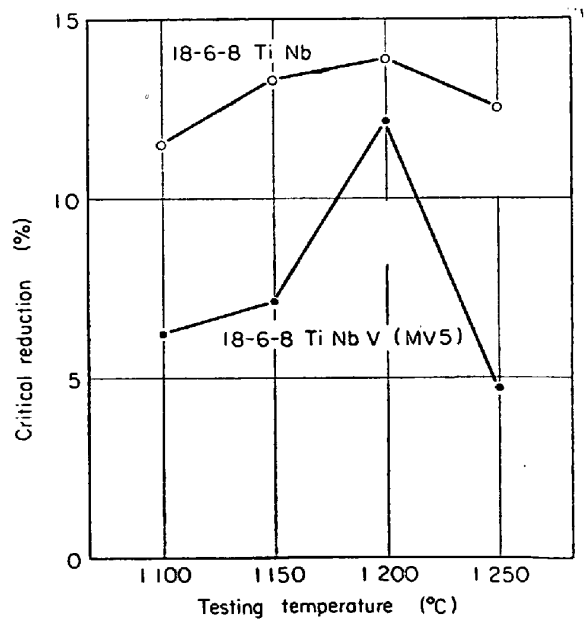


Fig. 11. Critical reduction vs. testing temperature of 18-6-8 TiNbV steel after oblique rolling.

方式により熱間圧延し、さらに冷間引抜きによつて外径 50.8 mm, 肉厚 8.0 mm の鋼管を製造した。これらの試験圧延の結果は、内外面ともかなり疵が多く、熱間および冷間における加工性の困難が感ぜられた。これは、すでに述べたように、 δ -フェライトがかなり生じてい

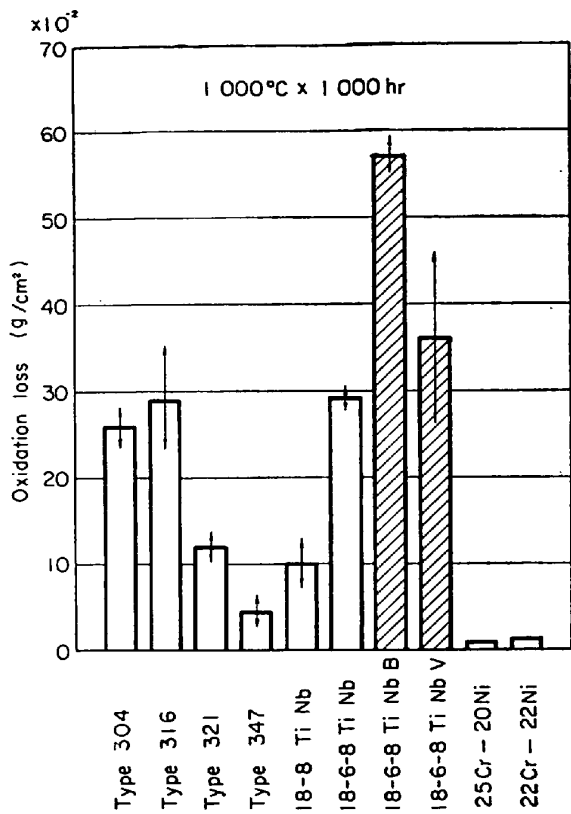


Fig. 12. Oxidation losses in air at 1000°C for 1000 hr.

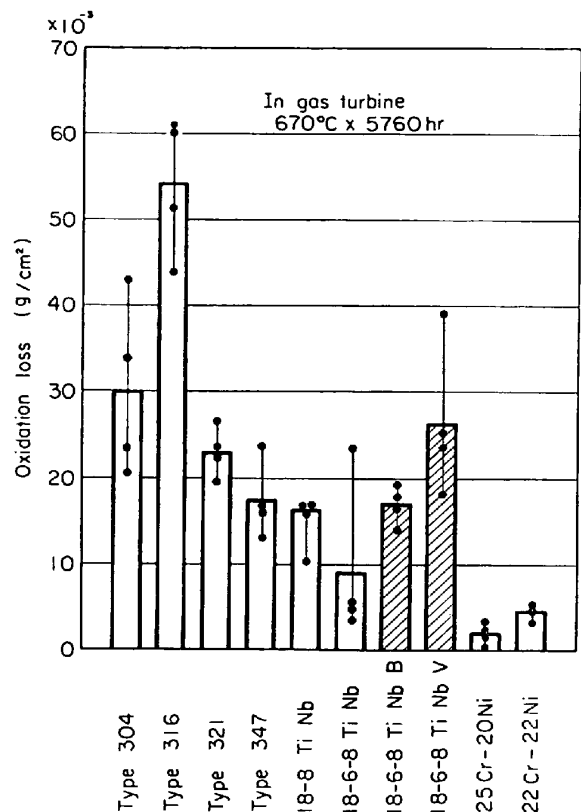


Fig. 13. Oxidation losses in gas turbine combustion gas at 670°C for 5760 hr.

るので、Ni バランスを考慮して熱間加工時に δ -フェライトが生じないようにすれば改善されるものと思われる。

(2) 高温における耐酸化性

高温における耐酸化性ないしは、耐腐食性はその雰囲気によって非常に大きな差がある。ここでは、大気中における 1000°C 加熱の結果と、ガスタービンの燃焼廃ガス雰囲気中における結果を示す。

大気中において 1000°C で 1000 hr 加熱した場合の酸化減量は Fig. 12 に示すとおりである。棒グラフはそれぞれ 2 個ずつのデータの平均値を、矢印はそのバラツキの幅を示している。

この結果によると、18-8 系ステンレス鋼にもかなりの差があり、316 型鋼が最も耐酸化性が悪く、347 型鋼

が最もよく、316 型鋼の 1/6 程度の酸化減量を示している。304 型鋼と 316 型鋼との差は非常に小さい。18-8 TiNb 鋼⁵⁾は 321 型と 347 型鋼の中間の値を示している。当然ながら 25Cr-20Ni, 22Cr-12Ni 鋼はこれらに比してはるかによい耐酸化性を示している。

これらと比較すると、18-6-8 TiNb 鋼は 316 型鋼と同程度で、これに V を添加した鋼はやや酸化減量が増し、B を添加した鋼はさらに酸化減量の増加が著しく、18-6-8 TiNb 鋼の 2 倍ぐらいになる。すなわち、V や B はこのような高温の大気中における耐酸化性に対しては好ましくない影響をおよぼし、とくに B はよくない。

当社のガスタービンは、いわゆるクローズドサイクルと呼ばれる型で、タービンを駆動する作動空気はボイラのような熱交換器によって外部より加熱されるので、燃

Table 2. Chemical analyses of dust in gas turbine combustion gas (wt%).

Ig. loss	C	SiO ₂	MnO	NiO	Cr ₂ O ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	MoO ₃	V ₂ O ₅	CaO
31.8	20.31	4.28	0.6	Nil	Nil	36.31	3.84	Nil	0.07	0.34
MgO	PbO	SnO ₂	CuO	ZnO	Na ₂ O	K ₂ O	T. S	FreeS	Cl	P
11.46	3.66	1.08	0.16	16.26	1.00	0.43	5.22	4.16	1.32	0.13

焼空気はタービン室へはいらないようになっている。この熱交換器用鋼管は、温度が高いことと、燃料（高炉ガス）中のダストによる腐食をうけるために、しばしば問題を起こしている。試料は、燃焼廃ガスの温度が 670°C 程度の場所に、約 5760 hr 放置した。

試験結果は Fig. 13 に示すとおりで、各鋼種とも 4 コずつのデータを点で示し、その平均値を棒グラフで表わしてある、ややバラツキが大きい、18-6-8 TiNb 系では V 添加鋼が最も酸化減量が大きく、B 添加鋼がこれに次いでいる。しかし、これら相互の間の差は小さく、さらにこれらは 18-8 TiNb 鋼や、321, 347 型鋼等と同程度である。これらの中では Mo を含む 316 型鋼が最も酸化減量が大きい。

このガスタービンの燃焼ガス中のダストの組成は、分析値の 1 例を示せば Table 2 に示すようなもので、 Fe_2O_3 と C のほかには ZnO, PbO の量が多い。Na₂O, K₂O として分析されているアルカリ金属も若干あるが、これらは硫酸塩を形成するのに十分な S が含まれているので、いわゆる硫酸塩腐食の原因となりえよう。V₂O₅ の量は非常に微量なので、バナジウムアタックの原因になるとは考えにくい、アルカリ金属の硫酸塩腐食に何らかの影響をおよぼすことは考えられる。

このようなダストによる高温腐食を軽減するために、現在ダストとほぼ同量 (0.015 g/m³) のドロマイト粉の吹き込みをおこなっており、上に述べた試験結果もドロマイトを吹き込んだ状態でのものである。この中で、とくに 316 型鋼の酸化減量は大きい、実際に空気加熱管に使われている 316 型鋼の肉厚減少量とほぼ一致している。したがって、このような使用条件に対しては、V の添加は若干のマイナスではあるが、18-6-8 TiNbV 鋼の耐酸化性は 316 型鋼より上であろうと思われる。

以上を総合すると、V または B の添加は、18-6-8 Ti-Nb 鋼の耐酸化性を若干減ずるが、その影響は 1000°C の大気中においては B が大きく、ガスタービンの燃焼廃ガス雰囲気中においては V が大きい。しかし、全般に Ni を減らして Mn を高めた 18-6-8 系鋼の耐酸化性は、大気中においては 18-8 系鋼より若干劣るが、ガスタービン雰囲気中ではかえって良好なくらいである。

4 考 察

4.1 V 添加の効果について

V は強力な炭化物生成元素ではある²⁾が、Ti, Nb などと比べれば、その結合力はやや低い。18-8 ステンレス鋼に単独に加えた場合には若干高温強度を増す効果があるという報告もある²⁾が、著者らの研究³⁾によれば、

条件によつてはその効果はかなり大きい。そのような背景から今回の実験を計画したのであつたが、前述のように、高 Mn オーステナイト鋼に Ti, Nb を加え、これにさらに V を加えた結果では著しい高温強度の改善は望めない。

今回の実験結果によれば、V の高温強度に対する効果は、高温引張り強さを含めて、高温では比較的短時間側に現われ、しかも 700°C 以上ではそれらの効果はさらに短時間にずれて、実用上の高温強度に対する効果としてはほとんどなくなつてしまう。

このような高温強度を支配するものとして、炭化物の役割を考えてみると、650°C や 700°C において 1000 hr 以上で粒内の炭化物粒子径が V を添加しない鋼より成長が速くなり、これがほぼ強度の低下と一致している。また、試料の中には、全時間を通じて、M₂₃C₆ 以外とみられるような特別の形状の炭化物は現われていない。したがって、650°C および 700°C における長時間側の強度の低下は主として M₂₃C₆ 炭化物の凝集粗大化によると考えてよいであろう。これは逆に考えれば、それまでの長時間クリープ破断強度は、おもに M₂₃C₆ の分散強化によつて支えられてきていると考えられる。

それより短時間側の強度上昇の原因を考えるには、炭化物の抽出分離による精密な分析などの結果をまたねばならないが、分散している炭化物の形状からみて V-炭化物が多量に存在しているとは考えられないこと、V 量が比較的少量でないと効果が現われないことから、V の固溶強化が主として短時間側の強度を上昇させていると考えられる。

また、V が存在することによつて M₂₃C₆ の凝集速度が速くなることは、地に固溶する V が炭化物の構成元素の拡散を促進する作用があるものと考えられる。

4.2 B 添加の効果について

すでに述べたように、B 添加鋼の炭化物は添加しないものに比べて非常に成長速度が遅い。また、650°C の短時間で破断した試料 (Photo. 4 (a), (c)) の炭化物は非常に微細である。したがって、これより短時間、または 600°C においてはかなり長時間でも、析出炭化物の粒子径が小さすぎるか、析出が不完全で、分散強化の効果が十分でなくなるのではないかと考えられる。また、このような場合にも、B の固溶量は非常に少ないので、固溶強化はほとんど期待できず、したがって比較的低温短時間側では B の添加によつてかえってクリープ破断強度が低下するのであろう。比較的高温長時間においては、B 添加による析出炭化物粒の成長抑制の作用は、クリープ破断強度の上昇に寄与していることは明らかで

強度の高い試料ほど炭化物粒子径が小さくなっている。この鋼においても、微細に分散する炭化物粒子はすべて $M_{23}C_6$ であることが電子線回折の結果からも確認された。

したがって、18-6-8 鋼は、微量の Ti, Nb の添加によつて、高温で使用中に $M_{23}C_6$ 炭化物の析出、分散が微細化されてより安定となり、それが B の添加によつてさらに微細、安定化されると考えられる。これらの現象とクリープ破断強度の傾向はよい一致を示し、炭化物粒子が微細であるほど強度が高い。

しかし、以上の実験でえた範囲内の組成の鋼は、熱間加工性が悪く、このままでは実用鋼として利用しにくいので、実用鋼としてはさらに改善の余地が残される。

5. 結 言

高 Mn オーステナイト鋼 (18% Cr-6% Ni-8% Mn) に微量の Ti, Nb を添加した鋼にさらに V または B を添加して、これら添加元素の影響を調査し、つぎのような結果をえた。

(1) 0.5% 程度の V の添加によつてクリープ破断強度は比較的低温、短時間側で上昇する。これはおもに V の固溶強化によるものと思われる。

(2) V の添加はかえつて高温において使用中の鋼中に析出する炭化物 ($M_{23}C_6$) の凝集を促進する。

(3) 実験した組成の範囲内では V の添加は δ -フェライトの生成量を若干多くし、熱間加工性を悪くするが、通常の圧延に耐えないほどではない。

(4) 0.05% までの B の添加によつてクリープ破断強度は比較的高温長時間側で上昇する。これは B が炭化物の凝集を押さえる作用によるものである。

(5) 実験した組成の範囲内では、B の添加は熱間加工性を極端に悪くする。これはボライドと δ -フェライトを生成するためであろう。実用鋼として利用するため

にはさらに改善の余地がある。

(6) 高温における耐酸化性は一般に V または B の添加によつて低下するが、1000°C の大気中においては B の添加による低下が著しく、670°C のガスタービン燃焼廃ガス中においては V の添加による低下のほうが大きい。一般に高 Mn オーステナイト鋼の耐酸化性は、大気中においては 18-8 系オーステナイト鋼より劣るが、ガスタービンの廃ガス中ではかえつてよいくらいである。

文 献

- 1) 耳野, 木下, 峯岸, 篠田: 鉄と鋼, 55 (1969) 10, p. 901
- 2) J. I. IRANI, R. T. WEINER: J. Iron Steel Inst., 203 (1965), p. 913
- 3) V. V. LEVITIN: Fiz Met. Metallov., 10 (1960) 2, p. 294
- 4) 木下: 日本鋼管技報, No 44 (1968), p. 418
- 5) 篠田, 耳野, 木下, 峯岸: 鉄と鋼, 54 (1968) 14, p. 1472
- 6) 耳野, 木下, 井原: 日本鋼管技報, No 44 (1968), p. 473
- 7) 中川, 乙黒: 金材技研報告, 4 (1961) 3, p. 210
- 8) 田中, 篠田, 石井, 耳野: 鉄と鋼, 55 (1969) 11, S 744
- 9) 河部, 中川, 向山: 鉄と鋼, 54 (1968) 1, p. 48

討 論

【質問】 幡谷文男 (日立, 日立)

クリープ破断伸びはどのくらいか。クリープ破断強度に対する B の効果のある温度とない温度とで破断伸びに対する B の効果が異ならないか。またボライドの生ずる B 量はいくらかうかがいたい。

【回答】

クリープ破断伸びに関しては本文中に述べたが、どの温度域においても B を添加しない鋼との差はみられない。

ボライドについては、実験の範囲内では最小量 (0.010%) でも少量は存在しているようである。