

25%Cr-28%Ni 耐熱鋼の高温諸性質におよぼす

70580

Mo, N および C の影響*

田中 良平**・篠田 隆之***・戸部陽一郎***

The Effect of Mo, N, and C on High Temperature Properties of 25%Cr-28%Ni Heat Resisting Steels

Ryohei TANAKA, Takayuki SHINODA, and Yoichiro TOBE

Synopsis:

Creep rupture strength has been measured at 700°C and microstructure has been examined during aging at 700, 800, and 900°C in 25Cr-28Ni steels containing up to 6%M, 0.54%N, and 0.35%C.

Sigma phase is formed both at grain boundaries and within grains in the steels with low nitrogen and high molybdenum content. Precipitation of chromium nitride (Cr_2N) in addition to sigma phase takes place in the steels containing low nitrogen and low molybdenum content. Only chromium nitride (Cr_2N) is precipitated by grain boundary reaction, then grains become in being covered with that in the steels containing low molybdenum and high nitrogen content. A large amount of $Cr_{23}C_6$ is precipitated within all over the grain in the steels with high carbon content.

Addition of up to 2%Mo increases remarkably the creep rupture strength, but further addition of molybdenum more than 2% does not increase so much the strength. Nitrogen without molybdenum improves on it slightly, but the molybdenum-bearing steels containing more than 0.2%N gives the highest strength. Carbon up to 0.2% with 2%Mo improves on high temperature strength, but further addition of carbon does not improve on it. Creep rupture strength of nitrogen-bearing steels with low carbon content is higher than that of steels with high carbon content.

The steels with a higher recrystallization temperature give a higher creep rupture strength at 700°C.

(Received Jan. 27, 1970)

1. 緒 言

25%Cr-20%Ni オーステナイト耐熱鋼は JIS にもとり入れられて広く使用されているが、Cr 含有量が多いため高温で長時間使用すると σ 相を生じ、機械的性質とくに常温靱性を劣化する。この σ 相の生成を防ぐためには、25%Cr に対して Ni を 28% 程度に高めることが必要であると同時に、Ni を高めることにより、この種耐熱鋼の高温強度をさらに改善すると考えられる Mo や W などのフェライト生成元素を添加してもオーステナイト単相を維持できるものと思われる。そこで筆者の一人は 25%Cr-28%Ni を基本組成とする高級耐熱鋼の開発を考え、とくにこの種の鋼に高圧窒素中溶解法を適用し、高濃度の N を含有せしめて、その高温強度を高めようと試みた。その結果、N のみではクリープ破断強度の増加はそれほど顕著でなく³⁾、N とともに 2% の Mo あるいは Nb を添加してはじめてすぐれた抗クリープ性が得られることを報告した³⁾⁴⁾。その場合の Mo や Nb の役割は、これらの元素自身の固溶によつて素地の強化に寄与するのみでなく、高温での窒化物の析出を遅滞させ、あ

るいは窒化物の析出分散状態を変化させることにあると考えられる。

一方、C は N と同様に侵入型に固溶しオーステナイトを安定にするとともに、炭化物をも生成するため析出硬化によるクリープ強度の改善にしばしば利用されている。たとえば S495, S590 は C 0.4% を Mo, W, Nb などとともに添加して高温クリープ強度を高めたものであり、N-155 合金⁵⁾も炭化物析出硬化型耐熱鋼として知られている。しかしながら同一鋼種で広い濃度範囲にわたつて C と N の影響を比較検討した研究は少ない。

このような観点から本研究では、25%Cr-28%Ni を基本組成とする鋼に Mo を 6% まで添加し、N と共存せしめた際の諸性質におよぼす影響を調べるとともに、C と N とがこの種耐熱鋼の高温強度におよぼす影響を比較し、あわせて窒化物や炭化物の析出状態との関連につい

* 昭和40年10月、41年10月本会講演大会にて発表
昭和45年1月27日受付

** 東京工業大学工学部 工博

*** 東京工業大学工学部

Table 1. Chemical composition of the steels used (wt %).

Mark	Melting condition		Chemical composition								
	N ₂ pressure (atm)	Holding time (min)	C	Si	Mn	Cr	Ni	Mo	N		
									Sol. N	Insol. N	Total N
0.05N	0.8	3	0.005	0.21	1.42	24.25	27.38	—	0.05	tr	0.05
0.54N	10	30	0.02	0.20	1.41	24.43	27.70	—	0.540	tr	0.540
2Mo-0.10N	0.8	3	0.011	0.19	1.38	23.65	28.98	1.63	0.098	0.007	0.105
2Mo-0.41N	10	30	0.008	0.20	1.40	23.11	27.81	1.90	0.403	0.007	0.410
4Mo-0.07N	0.8	3	0.004	0.10	1.36	24.10	29.19	3.67	0.062	0.007	0.069
4Mo-0.15N	10	30	0.009	0.16	1.33	23.69	28.06	4.22	0.146	tr	0.146
6Mo-0.04N	0.8	3	0.008	0.16	1.37	24.38	27.78	5.78	0.037	0.003	0.040
6Mo-0.54N	10	30	0.004	0.12	1.34	23.69	28.30	5.95	0.533	0.010	0.543
2Mo-0.17N	0.8	10	0.006	0.25	1.36	24.19	27.68	2.00	0.165	0.003	0.168
4Mo-0.17N	0.8	10	0.006	0.23	1.34	24.48	27.72	3.84	0.171	0.001	0.172
6Mo-0.17N	10	10	0.012	0.25	1.49	23.90	27.80	5.85	0.164	0.001	0.165

P : tr.~0.005, S : 0.004~0.012

て検討した。

2. 試料および実験方法

本実験に用いた試料の化学組成を Table 1 および 4 に示した。Table 1 の試料はクリープ破断強度、時効硬さおよび組織などにおよぼす Mo および N の影響を検討するために溶製したもので、各試料の記号は Mo および N の概略値によつて 0.05N, 2Mo-0.10N などと表わしてある。また Table 4 は C および N の影響を検討するために溶製したもので、各試料の記号は C および N の分析値を小数点以下 2 桁に丸めて、たとえば C 0.009%, N 0.031% の鋼は C01N03 のように表わしてある。いずれの鋼も 15 kVA 高周波誘導式高圧溶解炉⁶⁾を用い各 5 kg ずつ溶製した。溶解原料には電解鉄、電解ニッケル、電解クロム、金属モリブデン、金属シリコン、電解マンガンおよび木炭銑を使用した。また N の添加は高純度 N₂ ガスの高圧雰囲気からの吸収のみにより行ない、そのため添加すべき N 量に応じて適当な圧力の N₂ ガス雰囲気中で溶製した⁶⁾。鋼塊はいずれも 950°C ~ 1200°C で 15~20 mm φ に鍛伸し以下の実験に供した。

試料の固溶化熱処理は 1100°C, 1150°C, 1200°C および 1250°C の各温度で行なつた。固溶化処理後の試料について単純時効と応力時効とを行なつたが、前者は 700°C, 800°C, 900°C の各温度で 1000hr まで実施し、ピッカース硬さを測定するとともに光顕および電顕で組織の観察を行なつた。組織観察のための腐食は 10% 硝酸電解により行なつた。電顕用試料は 2 段カーボンレプリカ法および抽出レプリカ法によつて調製した。

応力時効は平行部長さ 40 mm, 平行部径 8 mm の丸棒試験片を用い、700°C において 8 kg/mm² の応力下で最大 1000hr まで時効処理したのち、一部を組織観察

および硬さ測定用とし、他は後述する電解抽出用に供した。

クリープ破断試験は、Table 1 の鋼については前記の 4 温度で固溶化処理後、平行部長さ 30 mm, 平行部断面 3 mm×5 mm の板状試験片とし 700°C で行なつた。また、Table 4 の鋼については 1200°C および 1250°C で固溶化処理後、平行部長さ 30 mm, 平行部径 6 mm の丸棒試験片とし 700°C で行なつた。また、高温時効中に起こる組織変化の過程を調べるため、析出物を電解抽出法を用いて分離し、X線解析および化学分析などにより検討した。電解抽出は、10% 塩酸アルコール溶液を用い電流密度約 20 mA/cm², 電解時間約 72hr の条件で行なつた。

3. 実験結果とその考察

3.1 25%Cr-28%Ni 鋼の諸性質におよぼす Mo および N の影響

3.1.1 固溶化熱処理

Fig. 1 に固溶化処理温度による硬さの変化を示した。図には加熱時間 1 hr の結果を示したが、各試料各温度とも加熱時間を 5 hr まで延長してもあまり顕著な硬さ変化は認められなかつた。図にみるように N を多量に含む 6Mo-0.54N 鋼は固溶化温度の上昇とともに硬さがいちじるしく減少する傾向にある。N を含まない 6Mo-0.04N 鋼では 1200°C まではやはり硬さを減じ、1250°C では逆にわずかに硬化する。同様の傾向は N の少ない 4Mo-0.07N 鋼においても認められるが、いずれも硬さの変化は僅少である。6Mo-0.54N 鋼では固溶化温度を高めると硬さが減少するのであるが、1250°C でもなお他鋼種に比較して硬さの値がいちじるしく高いのは多量の Mo および N の固溶強化によるものである。

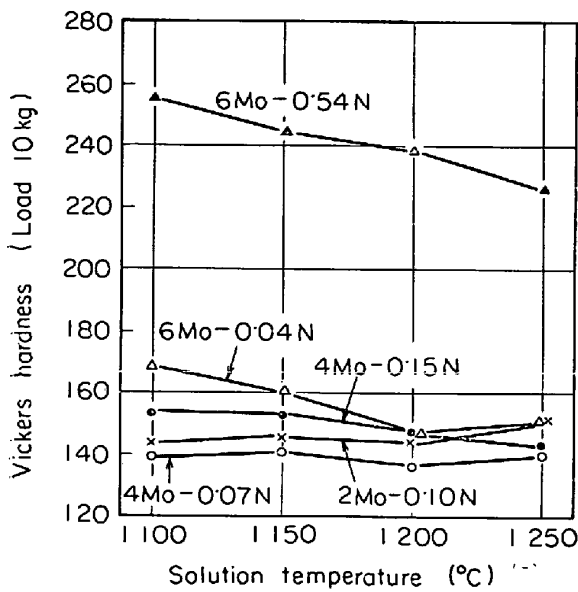
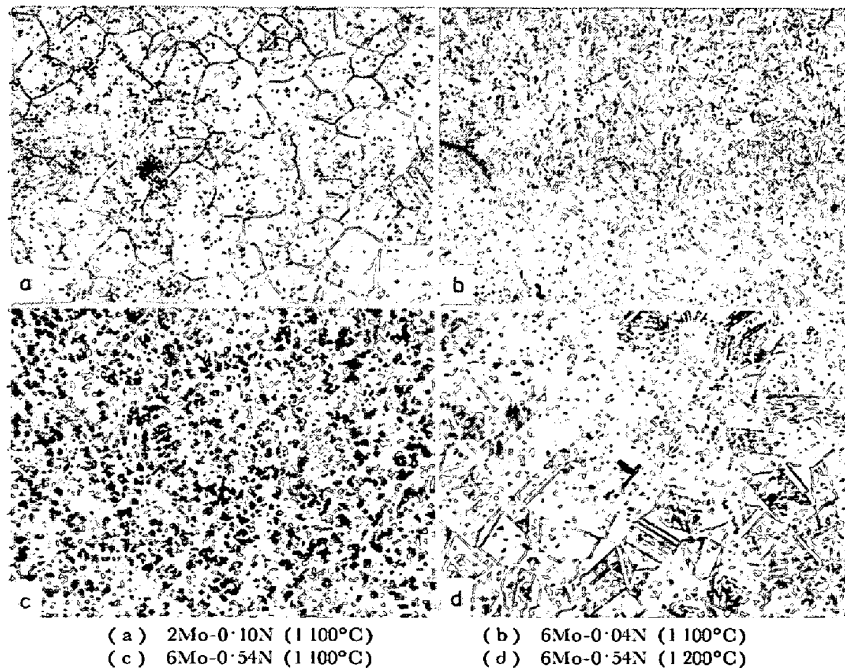


Fig. 1. Hardness changes with solution temperature of the 25Cr-28Ni austenitic steels. (Holding time at each temperature : 1hr)

Photo. 1 におもな鋼の固溶化処理組織を示す。Mo を 6% 含む鋼では、N の有無にかかわらず Mo 量の少ない鋼にくらべ結晶粒が小さく、写真でも 2Mo-0.10N 鋼と比較すると 1100°C の結晶粒度にいちじるしい差が認められる。N 量の多い 6Mo-0.54N 鋼は 1100°C 溶体化の場合、結晶粒が小さく窒化物も多量に残存しているが



(a) 2Mo-0.10N (1100°C) (b) 6Mo-0.04N (1100°C)
 (c) 6Mo-0.54N (1100°C) (d) 6Mo-0.54N (1200°C)

Photo. 1. Microstructures of the 25Cr-28Ni austenitic steels after solution treatment. $\times 100$ (2/3)
 Etched electrolytically with 10% oxalic acid.

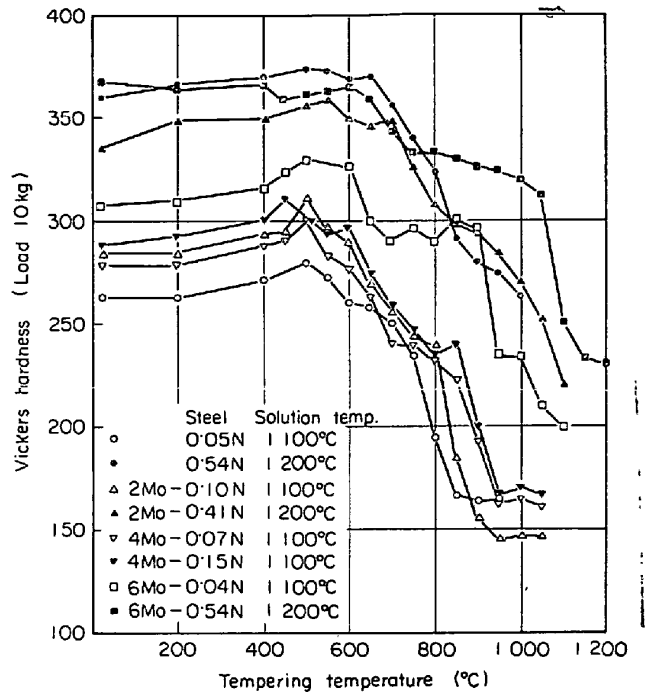


Fig. 2. Hardness changes due to tempering of the 25Cr-28Ni austenitic steels cold rolled by 30%.

1200°C になると結晶粒は粗大化すると同時に、未固溶窒化物もかなり少なくなる。このように N 量の多い鋼は、1200°C \times 1hr の加熱水冷で未固溶窒化物がわずかに認められる程度になることから、固溶化温度としては 1200°C 付近を採用する必要があるものと考えられる。

3.1.2 冷間加工材の再結晶挙動

純金属のクリープの活性化エネルギーは、各金属原子の自己拡散の活性化エネルギーにほぼ等しいことが知られており、したがって再結晶温度の高低はその材料の高温クリープ強度に対して一つの重要な目安を与えるものと考えられる。そこで本実験の各鋼について再結晶温度を求めて合金元素の影響を比較検討するため、固溶化試料に 30% の冷間圧延を施し、200°C ~ 1200°C の各温度にそれぞれ 1 hr 保持後水冷の焼もどしを行なった。Fig. 2 に焼もどしによる硬さの変化を示した。図から明らかなように、0.15%N 以下の低 N 鋼の軟化は約 600°C 付近で始まり 950°C 付近で完了しているが、高 N 鋼になると軟化開始温度が上昇するとともに、終了温度も 1000°C を越える。すなわち、N 量が増加すると再結晶温度は高くなることがわかる。

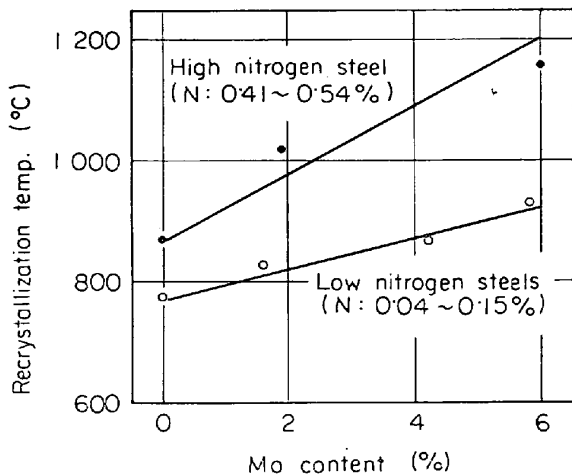


Fig. 3. Relation between Mo content and recrystallization temperature of the 25Cr-28Ni austenitic steels cold-rolled by 30%.

Fig. 2 の各焼もどし曲線から求めた再結晶温度²⁾を低N鋼と高N鋼に分けて Mo 量に対して図示すると Fig. 3 のようになる。低N鋼についてみると、再結晶温度(T_R)は Mo 添加量を増すとともに直線的に上昇し、両者の関係はほぼ次式で表わされる。(ただし $Mo < 6\%$, $N = 0.04 \sim 0.15\%$)

$$T_R(^{\circ}\text{C}) = 775 + 25 \times (\text{Mo}\%)$$

すなわち Mo 1% 当たりの再結晶温度の上昇は約 25°C である。一方、高N鋼の場合は直線の傾きはさらに大きく、Nによる軟化抵抗の増加に加えて Mo と N の相乗作用による上昇も認められる。上記の式と同様の表示をすれば次のようになる。(ただし $Mo < 6\%$, $N = 0.41 \sim 0.54\%$)

$$T_R(^{\circ}\text{C}) = 870 + 56 \times (\text{Mo}\%)$$

すなわち、Mo 1% 当たりの再結晶温度の増加は約 56°C であり、これは上記低N鋼の場合にくらべると約 2 倍である。

3.1.3 高温時効による硬さと組織の変化について

(1) 硬さ変化

Fig. 4 および 5 に 1200°C 固溶化処理材を 700°C, 800°C および 900°C の各温度で時効したときの硬さ変化を示した。前報²⁾で述べたように、Nをほとんど含まない 0.05N 鋼は、1000 hr までの時効では窒化物はもとより σ 相も析出せず、安定なオーステナイト相を維持して硬さの変化もほとんどないが、Nのみを多量に合金化させると Fig. 5 に示したように時効硬化性を有するようになる。とくに 700°C では Cr_2N が徐々に析出し、800°C になると Cr_2N の析出は時効の初期から起こり、時間の経過にともなつてその量を増すが、析出が飽和に達すると凝集して、いわゆる過時効軟化の傾向を示すにいたる。900°C では 1 hr ですでに最高硬さに達し、その後わずかに軟化する。

高N鋼に Mo を添加した 2Mo-0.41N 鋼も 700°C および 800°C で時効曲線に変化が認められ、700°C では 100hr, 800°C では 10hr から急激に硬化する。6Mo-0.54N 鋼も 800°C および 900°C 時効では、ほぼ同じ傾向を示している。後述する電解抽出残渣の X線回折では、これら高N鋼の時効材には Cr_2N が検出されるのみで、上記の時効硬化の原因は 0.54N 鋼と同様、主として Cr_2N によるものと考えられる。そして Fig. 5 の各鋼を比較して明らかなように Mo の増加とともに時効硬

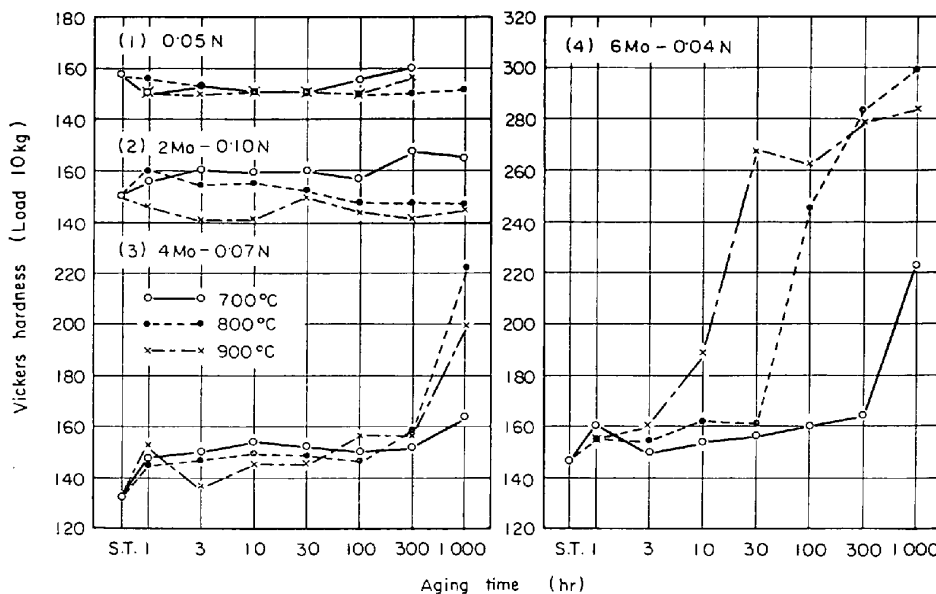


Fig. 4. Hardness changes due to aging at 700°C, 800°C and 900°C of the 25Cr-28Ni austenitic steels solution treated at 1200°C.

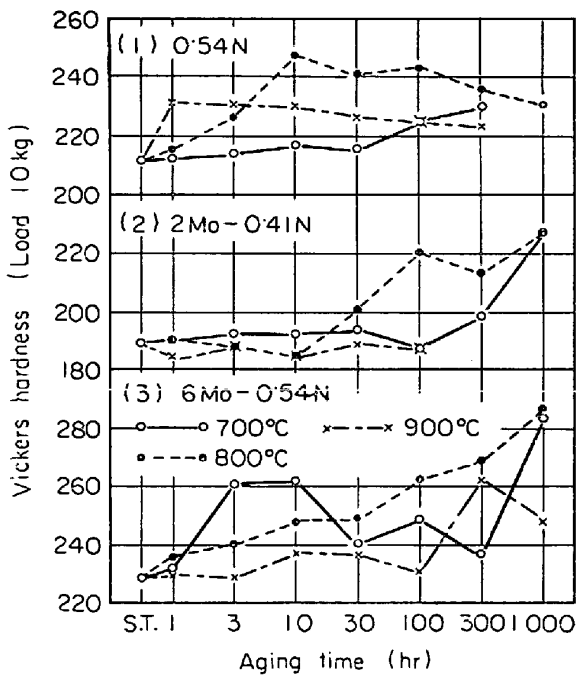


Fig. 5. Hardness changes due to aging at 700°C, 800°C and 900°C of the 25Cr-28Ni austenitic steels solution treated at 1200°C.

化の速度は遅くなるものようである。ただし 6Mo-0.54N 鋼の 700°C 時効曲線では、3~10hr でいったん硬化したのち軟化して、300hr 以後に再び硬化するのが認められる。この 3~10hr での硬化については組織的にも、また残査の X 線回折結果からも Cr₂N 以外には特別これに関係すると思われる析出物は検出できなかった。Hv 約 30 程度の比較的小さい硬化であり、CrMoN_x¹⁰⁾の析出も考えられないではないが、この点について確認するには至らなかった。

低 N 鋼では、2%Mo に 0.10% の N を添加した鋼でもほとんど硬化しないが、4%以上の Mo を含む鋼には時効硬化性が現われ、とくに 6%Mo を含む 6Mo-0.04N 鋼では急激な硬さの上昇をみる。この硬化は後述するように σ 相の析出によるものと考えられるが、時効温度が高くなるにしたがってその開始時間が早くなり、700°C で 300hr、800°C で 30hr であるのが 900°C では 3hr 付近から硬さの増加が現われている。

各鋼の時効硬化性を定量的に比較するために、1000hr までの時効による最高硬さから固溶化処理状態の硬さを差し引いた値(硬化量)⁹⁾を求め、固溶化処理温度に対して図示すると、Fig. 6 のようになる。この図にみられるように、6Mo-0.04N 鋼および 6Mo-0.54N 鋼では固溶化処理温度を上げ合金元素の固溶度を増加させると、その後の時効による硬化量は急激に増加する。しかし、4Mo-0.07N 鋼、4Mo-0.15N 鋼および 2Mo-0.10N 鋼

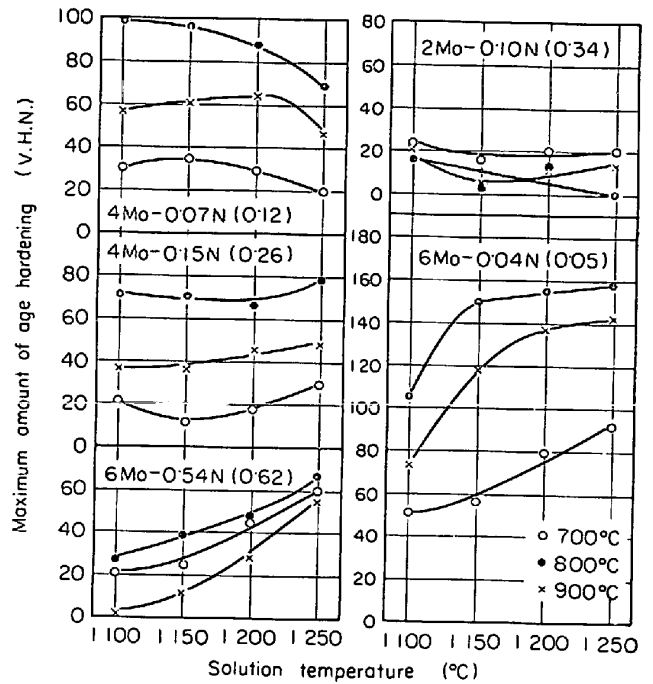


Fig. 6. Effect of solution temperature on maximum amount of age hardening in the 25Cr-28Ni austenitic steels. () N/Mo atomic ratio.

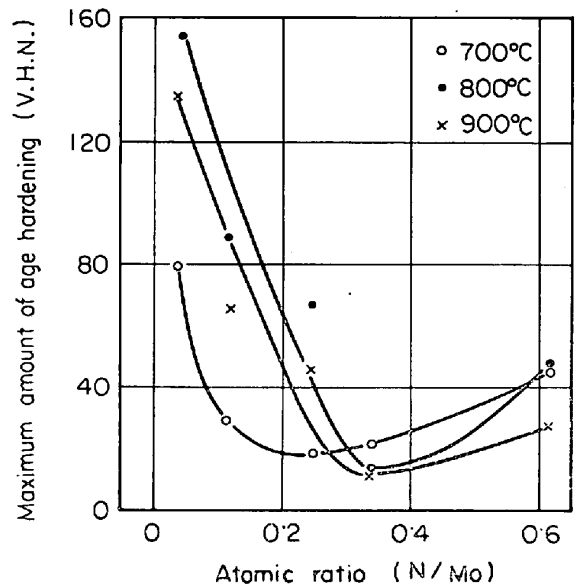


Fig. 7. Effect of Mo and N content on maximum amount of age hardening in the 25Cr-28Ni austenitic steels.

では、硬化量の固溶化処理温度依存性はあまり大きくなく、概して温度を上げると硬化量も増す傾向にはあるが、4Mo-0.07N 鋼のみはわずかに時効硬化性が減少する。また硬化量の時効温度に対する依存性についてみると、800°C においてもつとも硬化量が多く、次いで 900°C、700°C の順になり、各温度間の差もかなり認められるが、2Mo-0.10N 鋼、6Mo-0.54N 鋼では幾分趣きを異にしている。

以上のように時効硬化性は Mo および N の添加量を変えることによりかなり大幅に変化するが、各鋼の N/Mo 原子比で整理して硬化量との関係を図示すると Fig. 7 のようになり、N/Mo の比を増加するにしたがって時効硬化性は急激に減少している。後述するように、N/Mo < 0.2 における硬化はおもに σ 相の析出によるものであり、含 Mo 鋼では N の添加が σ 相の析出を強力に抑制する効果を有することがわかる。また N/Mo > 0.4 以上における硬化はおもに Cr_2N の析出によるものと推察される。また、時効硬化性のいちじるしく少ない N/Mo = 0.2~0.4 に相当する鋼には、0.10~0.15% の N が含有されていることから、この種のオーステナイト鋼の 700°C における N 溶解度が 0.1~0.2% 程度と考えられる⁹⁾ こととよく符合している。

(2) 高温時効による組織変化

0.05N 鋼と 0.54N 鋼の時効組織についてはすでに前報²⁾で詳細に述べたが、0.05N 鋼ではほとんど析出物

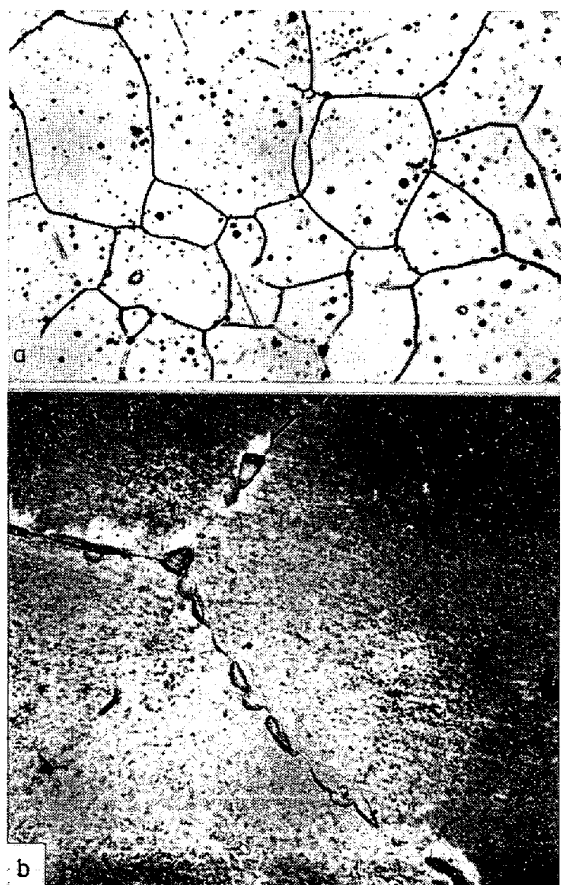
が認められないのに対し、0.54N 鋼では Widmanstätten 状の微細な析出とともに、いわゆる粒界反応型の析出も現われる。

N 量の比較的少ない鋼に Mo を 2% 添加した 2Mo-0.10N 鋼の時効組織を Photo. 2 に示した。900°C に 1000hr 加熱しても光顕 (Photo. 2 (a)) ではほとんど析出物は認められず、表面レプリカ法による電顕観察で結晶粒界に Cr_2N の析出が認められるが、その量はごくわずかであり前項で述べたように硬さの変化としてはほとんど現われない。

Mo を増加した 4Mo-0.07N 鋼の組織変化を Photo. 3 に示した。Mo を 4% 添加すると σ 相の生成が容易となり、後述するとおり 700°C では 100hr から結晶粒界に σ 相の析出が認められる。しかしこの際も硬さの変化としては現われず、Photo. 3 (a) に示したように析出は粒界のみに限られる。時効温度を高めると、たとえば 900°C では 100hr より粒内に顕著な変化が起こり始める。すなわち Photo. 3 (b) および (c) に示すように粒界だけでなく粒内にも σ 相が析出して、硬さも急激に上昇する。

Mo を 6% まで高めた 6Mo-0.04N 鋼の組織を Photo. 4 に示した。時効曲線からもこの鋼の組織変化がいちじるしいことは十分予想される場所であるが、800°C × 300hr 時効ですでに試料全面に Widmanstätten 状に σ 相が析出し、Photo. 4 (b) の 900°C × 30hr 時効材ではその析出量はさらに多い。時効が進むにつれて析出した σ 相は凝集して Photo. 4 (c) のように塊状となる。時効温度が低い場合、あるいは時効の比較的初期の段階では、Photo. 4 (d) の電顕写真からも明らかなように Widmanstätten 状の形態を整えるにはいたっていないが、Photo. 4 (e) の 900°C × 1000hr 時効材にみるように析出の相当進行した段階では非常に規則的な析出形態をとるにいたる。

以上のように、低 N で Mo を 6% まで添加した場合 Mo 量によつて析出開始時間には差があるが、 σ 相の析出が認められ、時効が進むと析出 σ 相は Widmanstätten 状の形態をとる。この σ 相は粒内に Widmanstätten 状に析出する場合は硬さの増加をとまなうが、粒界にのみ析出するときはほとんど硬さの変化は現われない。また 25Cr-28Ni 鋼に Mo を単独添加する場合、2% 程度でも高温時効により σ 相が析出するが、Mo 量を増すとその析出開始も早くなり量もふえる。したがって、Mo を添加しても σ 相が現われないようにするためには、Cr の含有量を下げるか、もしくは Ni 量をさらに増加することが必要である。



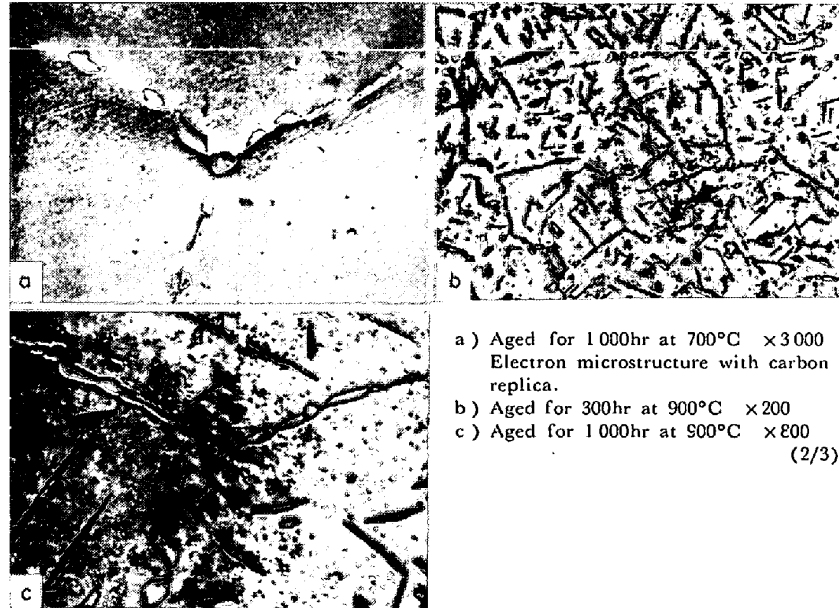
a) Aged for 1000hr at 900°C ×200
b) Aged for 1000hr at 700°C ×3000 (7/8)
(Electron microstructure)

Photo. 2. Microstructures of the 2Mo-0.10N steel solution quenched from 1200°C and aged. Etched electrolytically with 10% oxalic acid.

Nを約 0.15% 含む中 N の 4Mo-0.15N 鋼は高温時効処理を施すと、Cr₂N と σ 相の析出が起こり、その組織はやや不完全な Widmanstätten 状の析出形態を示す。

高濃度の N を含む鋼に Mo を添加した 2Mo-0.41N 鋼の高温時効による組織変化は Photo. 5 に示したように、Mo を含まない高Nの 0.54N 鋼とはかなり様子が異なっている。すなわち、700°C では時効時間が長くな

るにつれて粒内析出物が次第に成長するとともに、粒界がいちじるしく幅を持ち (Photo. 5 (a)), 700°C × 300 hr では Photo. 5 (b) のように粒内の析出粒子が大きく成長し、隣接粒子が互いに合体してかなりの面積を占めるようになる。さらに時効が進むと、これらとは別に短い針状析出物を認めることができる (Photo. 5 (c))。800°C では同様の組織変化がすみやかに起こり、100hr から 1000hr にかけて Photo. 5 (e) および (f) にみる

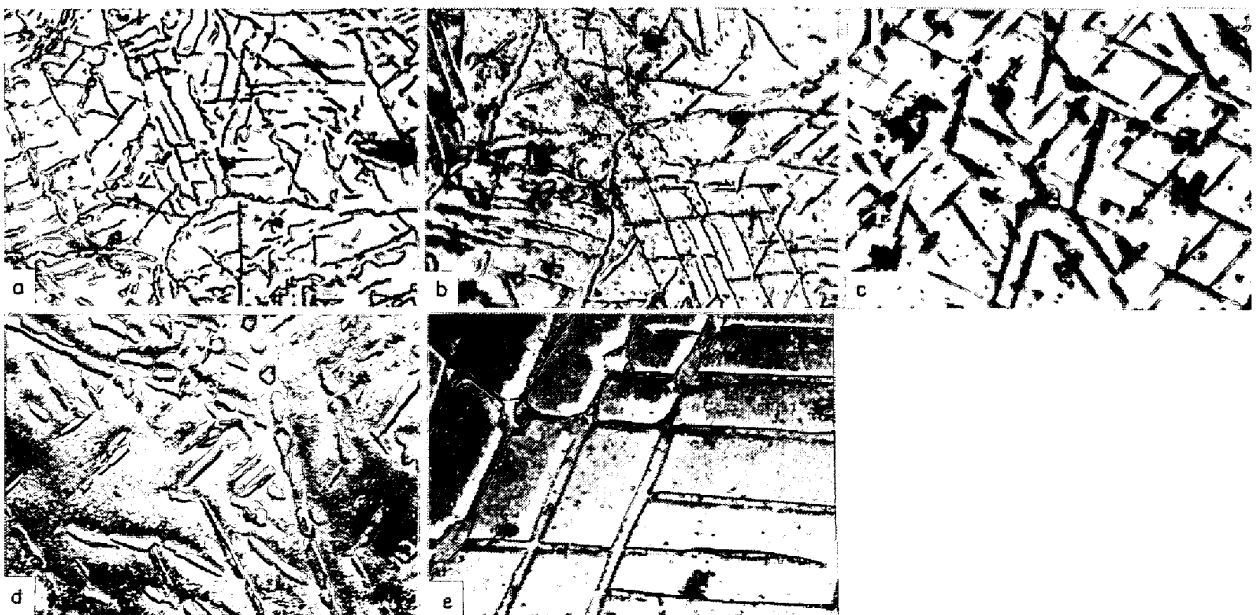


a) Aged for 1000hr at 700°C ×3000
Electron microstructure with carbon replica.
b) Aged for 300hr at 900°C ×200
c) Aged for 1000hr at 900°C ×200
(2/3)

Photo. 3. Microstructures of the 4Mo-0.07N steel solution quenched from 1200°C and aged. Etched electrolytically with 10% oxalic acid.

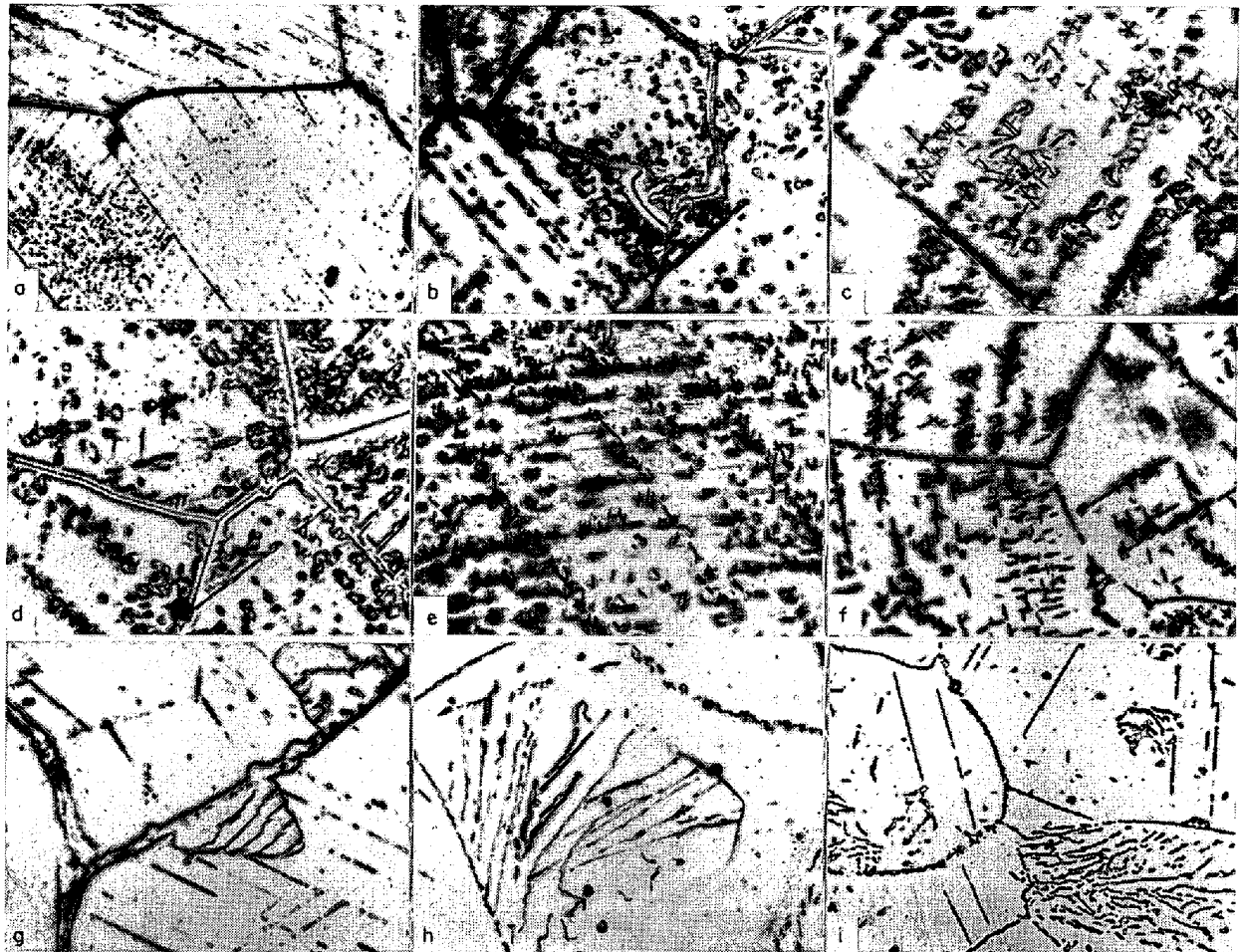
ように針状析出物を囲む粒子と素地との間の境界が消失するに至る。Photo. 5 (b) と (d) はほぼ同様の組織を呈していることから、時効温度が 100°C 上昇すると析出速度で約 10 倍速くなることがわかる。900°C では Photo. 5 (g) および (h) のように明らかな粒界反応が現われ、長時間時効を施すと粒界反応部と素地との境界が消失する (Photo. 5 (i))。

このような各温度の析出過程を比較すると、Photo. 5 (c) および (d) にみられる針状の析出物とそれを取り囲む粒子との関係は粒界反応部と何か共通の現象を含むように考えられる。筆者の一人は先に高 N18 Cr-7Ni ステンレス鋼の粒界反応に関する研究⁹⁾において、層状析出物は、窒化物と Cr および N に貧化したオーステナイト γ' とが互層をなしたもので、時効時間が長く



a) Aged for 200hr at 800°C ×800 b) Aged for 30hr at 900°C ×800 c) Aged for 1000hr at 900°C ×800
d) Aged for 1000hr at 700°C ×3000 (electron microstructure)
e) Aged for 1000hr at 900°C ×3000 (electron microstructure) (2/3)

Photo. 4. Microstructures of the 6Mo-0.4N steel solution quenched from 1200°C and aged. Etched electrolytically with 10% oxalic acid.



a) Aged for 100hr at 700°C b) Aged for 300hr at 700°C c) Aged for 1000hr at 700°C
 d) Aged for 30hr at 800°C e) Aged for 100hr at 800°C f) Aged for 1000hr at 800°C
 g) Aged for 1hr at 900°C h) Aged for 10hr at 900°C i) Aged for 100hr at 900°C ×1000 (2/3)

Photo. 5. Microstructures of the 2Mo-0.41N steel solution quenched from 1200°C and aged. Etched electrolytically with 10% oxalic acid.

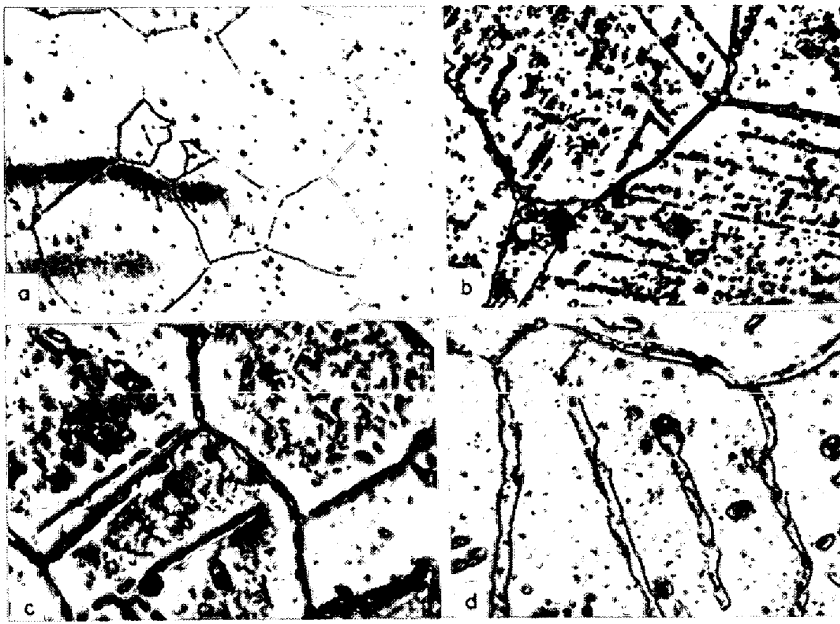
なればこの γ' と素地との間に合金元素の拡散が進み、両者の境界が消失することもあると報告したが、Photo. 5 (c) および (d) の針状析出物を囲む粒子は、この針状晶の析出にともなつて生じた γ' に相当するものではないかと想像される。すなわち時効時間の延長あるいは時効温度の上昇とともに、この γ' と素地との間に合金元素の拡散が進み、その境界が消失するのであろう。

Photo. 5 (b) および (d) にみられる幅を有する結晶粒界の組織も同様に考えられ、結晶粒界に沿つた析出物の両側の幅狭い部分は γ' であつて、時効が進むにつれて Photo. 5 (f) あるいは (i) のように、粒界析出物は粒状化し γ と γ' の境界は消失するに至る。しかしながら、このような組織変化の詳細な機構については、粒界反応と同様に今日なお説明は困難であつて、さらに研究を要する問題である。

なお、2Mo-0.41N 鋼とほぼ同程度の Mo および N を含む 316L 鋼、すなわち 17%Cr-12%Ni-2%Mo 鋼の

高温時効において、700°C ~ 800°C では主として全面析出が現われ、900°C ~ 1000°C では粒界反応も同時に起こることを先に報告したが^{6,7)}、25%Cr-28%Ni を含む本実験の 2Mo-0.41N 鋼でもほぼ同様の組織変化が認められた。ただ、316L 鋼は本鋼種より Cr および Ni 含有量がかなり少なく、合金元素の拡散速度が大きいためか、概して本鋼種の 2Mo-0.41N 鋼より析出が早くから起こり、また全面析出部の窒化物の周囲に γ' らしい部分の存在が認められなかつた点が異なる。

Photo. 6 は Mo を 6% まで高めた 6Mo-0.54N 鋼の時効組織であるが、析出過程は上に述べた 2Mo-0.41N 鋼とほぼ同様で、ただ窒化物の析出開始はやや遅い。すなわち Photo. 6 (a) の 700°C × 300hr 時効材は粒内に析出が認められないが、2Mo-0.41N 鋼は 700°C × 300 hr 時効ですでに粒内析出が認められる (Photo. 5 (b))。また Mo をまったく含まない 0.54N 鋼²⁾ に比較すると、6Mo-0.54N 鋼のほうが析出量は少ない。し



(a) Aged for 300hr at 700°C ×300 (b) Aged for 10hr at 800°C×800
(c) Aged for 300hr at 900°C ×800 (d) Aged for 1000hr 900°C×800 (2/3)

Photo. 6. Microstructure of the 6Mo-0.54N steel solution quenched from 1 200°C and aged. Etched electrolytically with 10% oxalic acid.

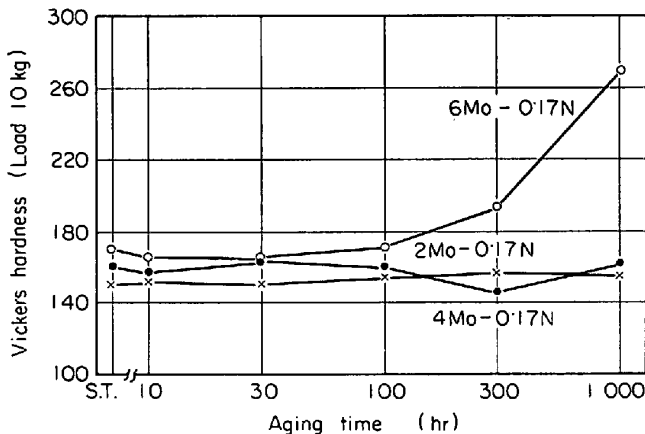


Fig. 8. Hardness changes of the 25%Cr-28%Ni austenitic steels due to aging at 700°C under tensile stress of 8 kg/mm² (solution treatment: 1 200°C×1hr),

たがって Mo の添加によつて窒化物の析出がかなり抑制されていることがわかる。この事実はさらに Photo. 6 (c)および(d)と 0.54N 鋼の組織²⁾を比較すれば明らかである。このように Mo と N を同時に含む鋼中で N の固溶状態が長時間にわたつて維持できることは、後述する高温強度上昇に重要な関係をもつものと考えられる。

3.1.4 応力下の時効

材料がクリープ中に起こす組織変化は単純時効の場合にくらべてさらに複雑であるが、本報告では、中程度に

N を含む鋼に Mo を添加した材料を応力下で時効することによつて生ずる組織変化を単純時効材の組織と比較検討してみた。試験温度は 700°C、応力は 8 kg/mm² に一定した。

Fig. 8 に応力時効後の硬さを示した。2Mo-0.17N 鋼および 4Mo-0.17N 鋼は 100hr まで時効しても硬さはほとんど変化せず、組織の上でも粒界にわずかな析出をみるのみで、4Mo-0.15N 鋼の 700°C 単純時効材とほぼ同様の組織を呈する。しかし、析出速度は応力下では概して速くなる傾向にあり、次項で述べるように、たとえば 4Mo-0.15N 鋼の単純時効材では 100hr で σ 相の析出が認められるのに対し、4Mo-0.17N 鋼の応力時効材では 30hr すでに粒界への σ 相の析出が見い出される。一方、6Mo-0.17N 鋼の応力時効による硬さの変化は前二者と比べて顕著であり、組織

のうえでも粒内に多量の析出物を生ずるが、これらは Cr₂N および σ 相であることが確認された。また、この 6Mo-0.17N 鋼の N/Mo=0.20、700°C×1000hr の硬化量 Hv \approx 100 を Fig. 7 と対照すると、応力下で時効した場合の硬化量が単純時効の場合に比べいちじるしく多いことがわかる。

3.1.5 高温時効処理後の析出物について

本研究に用いた鋼の高温時効処理による組織変化については前項までに詳しく述べたが、本項では、Mo および N を多量に含有した場合にいかなる種類の析出物が現われるかを検討した結果について述べよう。析出相は電解液に塩酸アルコール溶液を用いて電解分離法で抽出され、得られた残渣は X 線解析と化学分析を行なつて同定された。その結果を Table 2 および Table 3 に示した。

2Mo-0.10N 鋼は 700°C 時効で 3 hr から Cr₂N の析出が認められるが、前にも述べたようにその析出量はごく少量で、時効時間が長くなつても Cr₂N の析出量はほとんど増加しない。700°C×100hr 加熱では Cr₂N に加えて σ 相の析出も始まる。しかし、Mo を 4% まで高めると 2Mo-0.10N 鋼にみられた Cr₂N はまったく現われず、700°C×100hr、800°C×3 hr の時効から σ 相の析出が認められる。さらに 6% まで Mo を高めた 6Mo-0.04N 鋼では 4Mo-0.07N 鋼と同様に σ 相のみが析出し、その開始時間もほぼ同じであるが、その析出量は顕微鏡写真にも示したようになりかなり多くなる。また 6Mo-0.04N 鋼の残渣の N 分析値は非常に低く (Table

Table 2. Results of X-ray analysis for residues electrolytically extracted from 25Cr-28Ni austenitic steels (solution treatment : 1 200°C×1hr).

Steel	Aging temp. (°C)	1 hr	3 hr	10hr	30hr	100hr	300hr	1 000hr
2Mo-0.10N	700	—	○	○	○	○ ●	○ ●	○ ●
*2Mo-0.17N	700	—	—	○	○	○ ●	○ ●	○ ●
4Mo-0.07N	700 800	— —	— ●	— ●	— ●	● ●	● ●	●
4Mo-0.15N	700 800	— —	○ —	○ ○ ●	○ ○ ●	○ ● ○ ●	○ ● ○ ●	○ ●
*4Mo-0.17N	700	—	—	○	○ ●	○ ●	○ ●	○ ●
6Mo-0.04N	700 800	— —	— ●	— ●	— ●	● ●	● ●	●
*6Mo-0.17N	700	—	—	○	○ ●	○ ●	○ ●	○ ●
6Mo-0.54N	700 800	○ ○	○ ○	○ ○	○ ○	○ ○	○ ○	○

— Not analyzed, ● σ , ○ Cr_2N , * Aged under tensile stress of 8 kg/mm²

Table 3. Chemical analysis for residues electrolytically extracted from 25Cr-28Ni steels (wt%). (solution treatment : 1 200°C×1hr)

Steel	Aging condition	Fe	Ni	Cr	Mn	Mo	N	Total
4Mo-0.07N	700°C × 1 000hr	29.24	11.84	36.85	2.26	11.58		91.77
4Mo-0.15N	700°C × 1 000hr	30.66	11.17	37.96	1.32	14.42		94.67
6Mo-0.04N	700°C × 300hr 700°C × 100hr 700°C × 1 000hr 800°C × 100hr 800°C × 300hr	30.40	13.80	34.86	1.67	14.11	0.020 0.030 0.020 0.080	94.86
6Mo-0.15N	700°C × 10hr	39.12	27.90	23.85	0.96	5.84		97.67
6Mo-0.54N	700°C × 300hr 700°C × 100hr 700°C × 1 000hr 800°C × 100hr	4.10 5.42	0.86 3.20	71.88 70.96	0.93 0.71	5.33 7.13	5.80 8.73	83.15 87.42

3), かりに微量の Cr_2N が存在するとしても X線解析では確認できないものと考えられる。したがって、この鋼の残渣から検出されたNは Cr_2N としてのNではなく、むしろ電解抽出にともなう実験誤差であり、残渣中に少量の素地オーステナイトが混入したものと考えられる。Table 3 の化学分析結果から 4Mo-0.07N 鋼および 6Mo-0.04N 鋼に析出した σ 相を Fe, Cr, Mo および Ni からなるものと考え、両鋼とも各元素の比率はほぼ一致する。す

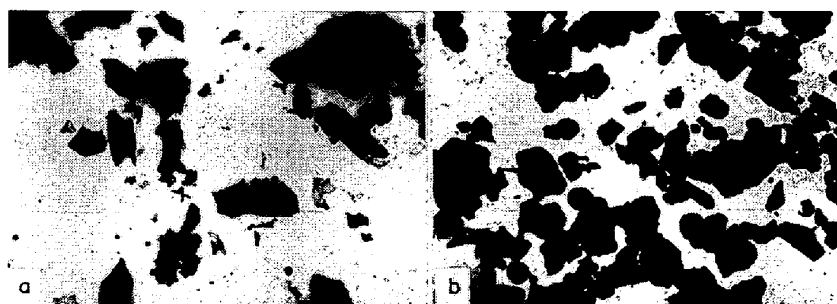


Photo. 7. Morphology of residues electrolytically extracted from the 25Cr-28Ni austenitic steel.

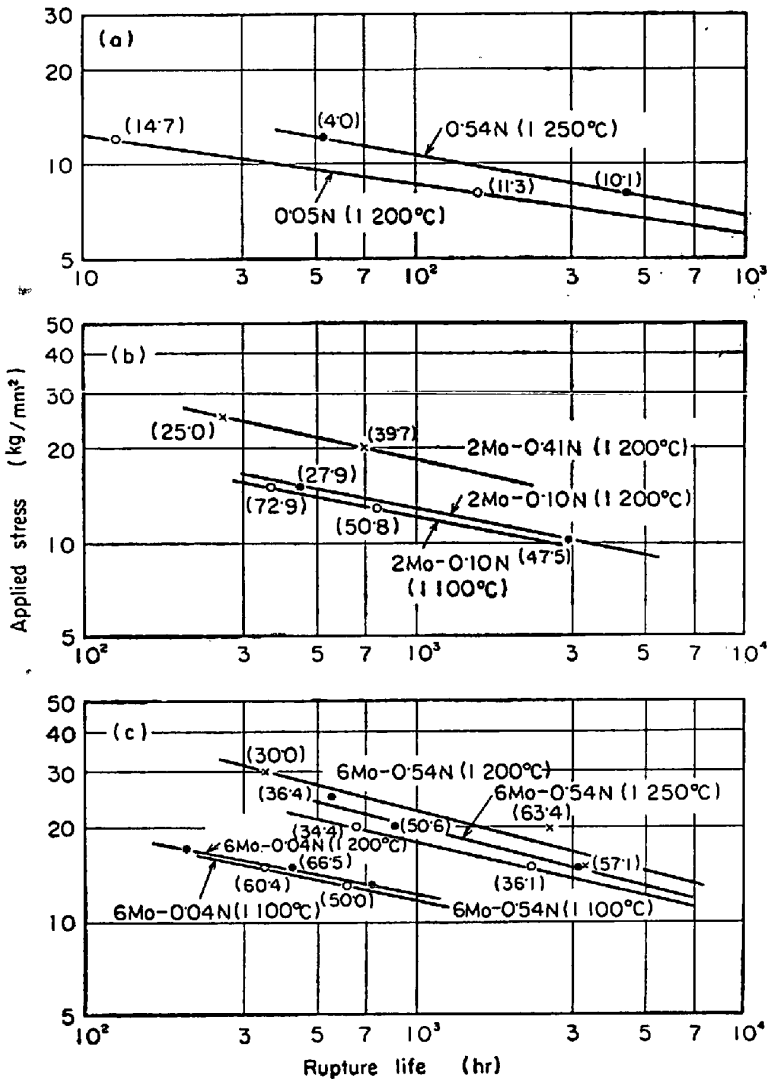


Fig. 9. Stress-rupture curves of the 25Cr-28Ni austenitic steels at 700°C. () rupture elongation.

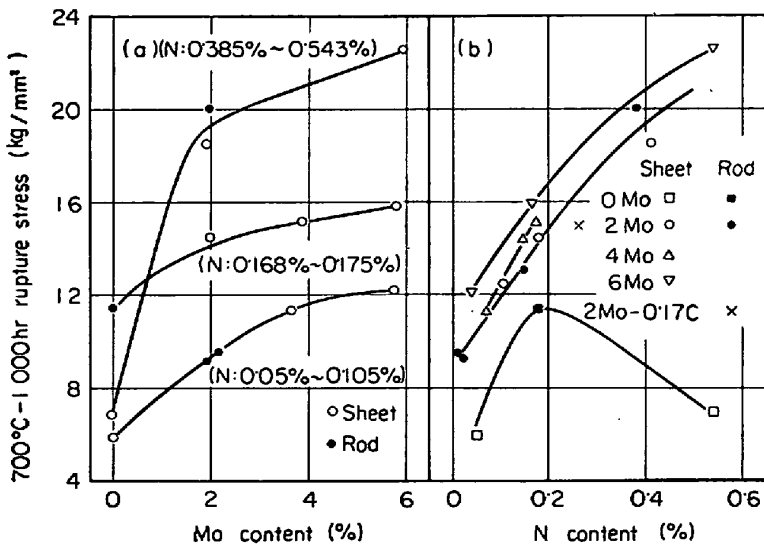
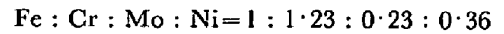


Fig. 10. Effect of Mo and N contents on 700°C-1000hr rupture stress of the 25Cr-28Ni austenitic steels solution treated at 1200°C.

なわち,



の比率で各元素が含まれており、したがってこのσ相は Fe-Cr を主体とする金属間化合物に Mo および Ni が固溶した形であろうと推察される。すなわち、本鋼種のように多量の Ni を含む材料に析出するσ相は Ni を固溶し、さらに合金元素である Mo をもまた多量に固溶した Fe-Cr-Mo-Ni からなるσ相であろう。なお、Photo. 7 (a) に抽出されたσ相の形態を電顕写真で示した。

N を多量に含有する 6Mo-0.54N 鋼では、高温時効してもσ相の析出はまったくみられず、おもな析出物は Cr₂N であり、CrMoN_x¹⁰⁾ は X 線によつては検出できなかった。残渣の化学分析の結果をみると、N 量および Cr 量が多い反面、Fe および Ni の量が極度に少なく、Mo は素地中の含有量とほとんど同じである。このことから、Cr の窒化物は相当量の Mo を固溶した (Cr, Mo)₂N なる形をとっているものと考えられる。

Photo. 7 (b) に Cr₂N の形態を電子顕微鏡写真で示した。σ相の場合と異なりほぼ均一な大きさでやや丸味を帯びたものが多い。σ相は Widmanstätten 状に析出することもあり、Photo. 7 (a) のように板状、塊状のものなどその形は種々あり大きさも均一ではない。

以上の結果から高N鋼の高温時効による析出過程をまとめてみると、前項で述べたように時効の初期段階にオーステナイト素地から Cr₂N が析出し、それとともに Cr と N の貧化したオーステナイト γ' を生じ、これが素地からの合金元素の拡散によつて濃度の均一化を起していくものと推察される。

0.15%~0.17%N を含む中N鋼では、析出相として Cr₂N とσ相の2相が確認された。この場合の析出過程はつぎのように推測される。まず Cr₂N の析出が起こり固溶Nの一部が Cr₂N の形で固定される。オーステナイト生成能をもつ固溶Nの減少に加えて、フェライト生成元素である Mo が含有されているために、オーステナイト相は不安定になり素地のγ領域は容易にσ相を析出するようになる。したがって、応力時効した試料で認められたように、Mo 量の

多い鋼ほど σ 相の析出が時効の早い段階から生じることも当然と考えられる。

3.1.6 クリープ破断強度

溶体化材を平行部長さ 30 mm, 平行部断面 3 mm×5 mmの板状試験片とし, 700°C でクリープ破断試験を行なった。本実験に用いたおもな鋼のクリープ破断試験結果を Fig. 9 に示した。同図(a)に示した 0.05N 鋼と 0.54N 鋼の結果をみると, N を添加しない 0.05N 鋼は 100hr 破断強度で 8.6 kg/mm² であるが, これに N を量に添加した 0.54N 鋼では 10.7 kg/mm² となり, 約 2 kg/mm² の増加を示すが, 直線の勾配はわずかに大きくなる傾向がみられ, 1000 hr 強度を直線外挿で求めると 0.05N 鋼の 5.9 kg/mm² に対して 0.54N 鋼は 6.8 kg/mm² で約 1 kg/mm² の差となる。また破断伸びは両鋼とも 10% 前後とかなり小さい。2% Mo を添加した場合を同図(b)に示した。2Mo-0.10N 鋼については 1100°C および 1200°C 固溶化処理材の結果を示したが固溶化処理の違いによる強度の差はほとんど認められない。この鋼に N を多量に添加した 2Mo-0.41N 鋼の強度は飛躍的に向上し, 1000hr 破断強度で比較すると, 1200°C 固溶化処理材で 2Mo-0.10N 鋼の 12.6 kg/mm² に対し 18.6 kg/mm² となり, 約 6 kg/mm² もの強度増加となる。

Mo 量をさらに増した 6%Mo 鋼の結果を同図(c)に示す。1000hr 破断強度で比較すると, 6Mo-0.04N 鋼の 1200°C 固溶化処理材は, 0.05N 鋼の 5.9 kg/mm² に比較し 12.3 kg/mm² と約 6.4 kg/mm² も強度が上昇する。また破断伸びは 20%~70% と大幅に増加し, Mo 添加による高温靱性の増加がうかがえる。この鋼にさらに N を 0.5% 添加した 6Mo-0.54N 鋼では, 1200°C 固溶化処理材で約 22.5 kg/mm² となり, 0.5%N 添加による強度の上昇分は約 10 kg/mm² にも達する。Mo 無添加材の N 0.5% 添加による強度上昇が 1000hr 破断強度で約 1 kg/mm² であるから, 固溶化処理温度の違いによる強度差を考慮しても, Mo と N の共存によるいちじるしい効果が認められる。また 1100°C および 1200°C の固溶化処理温度による強度差は, 低 N 鋼の場合にはほとんど認められなかったが, 6Mo-0.54N 鋼では 1100°C と 1200°C 固溶化材の間に 1000hr 破断強度で約 3 kg/mm² の強度差が認められる。これは固溶化処理の項で述べたように, 1200°C 固溶化材では素地の固溶する N および Mo 量が多いための固溶強化, およびそれにともなつてクリープ中に析出する Cr₂N 粒子による析出強化などが 1100°C 固溶化材に比べ大きいことによるものであろう。一方, 6Mo-0.10N 鋼などの比較的

N 量の少ないものでは, 1100°C でも固溶化がほぼ完全であるために, 固溶化温度による強度差がそれほど生じなかつたものと考えられる。

Mo と N のクリープ破断強度に対する影響をさらに詳細に検討するために, 1200°C 固溶化材の 700°C-1000 hr 破断強度を Mo および N 量に対して図示すると Fig. 10 のようになる。この図には Fig. 9 に示されなかつた各鋼種の試験結果も総合し, また板状試験片のほか丸棒状試験片による結果もあわせて示した。図から明らかなように, 板と丸棒による試験の結果は実験誤差の範囲内ではほぼ一致しているとみてよいであろう。図中, 0%Mo-0.18%N の測定点は 20%Cr-28%Ni-0.18%N 鋼¹¹⁾ についてのものである。本実験で扱っているような鋼の組成範囲では Cr を 20% から 25% に増加しても, その 700°C-1000hr 破断強度はほとんど変化しないことが知られている¹¹⁾ ため, 便宜上, 上記の組成のものを用いた。その結果, 同図(b)の 0%Mo の曲線はこの 0.18%N で極大値を示すことになるが, オーステナイト系ステンレス鋼で N を添加した場合に, 中程度の N 量で破断強度が最大値を示す例は 18Cr-7Ni 鋼¹²⁾, 25Cr-20Ni 鋼¹³⁾ 17Cr-12Ni-2Mo 鋼⁶⁾ などの多くの例がすでに筆者の一人によつて明らかにされている。

さて, Fig. 10 (a) は Mo の効果を 0.10% 以下の N を含む低 N 鋼, 0.15%~0.20%N の中 N 鋼, それ以上の N を含む高 N 鋼にそれぞれ分類して示した。低 N 鋼および中 N 鋼とも Mo 添加による強度の上昇はほぼ類似した傾向を示し, 6% Mo による強度の増加量は 5~6 kg/mm² である。ところが高 N 鋼における Mo の効果は, 上記の低 N 鋼および中 N 鋼に対するものとは趣を異にし, 2%までの Mo を添加することにより破断強度は急激に増加し, その増加量は約 10 kg/mm² に達する。しかし, 2%以上の Mo を添加した場合の強度上昇はいずれの N レベルの鋼においても大差ない傾向を示し, その程度もさほど大きくない。このことは同図(b)の N による効果をみればさらに明らかなように, 0.2% 付近までの N による効果は Mo の存否にかかわらずほとんど同じであるが, それ以上の N を合金化した場合, Mo が存在しないと急激に強度が低下するのに対して, Mo を添加した鋼では強度は N 量によりほぼ直線的に増加する。本実験の測定点が少ないために Mo 無添加材における 0.2%N 付近の極大点は, 多少高 N 側にずれることも考えられるが, とまかく, 高 N 材に Mo を添加した場合の Mo および N の共存による効果, いわゆる相乗効果がいちじるしく認められたことは興味深い事実である。すなわち高 N の場合についてみると, 2%Mo 添加材が 700

°C-1 000hr 破断強度で 18~20 kg/mm² を示すのに対し、0.54N 鋼では約 7 kg/mm² であり、これに低N材における 2%Mo 添加による強化量約 3 kg/mm² を加えても約 10 kg/mm² にすぎず、2%Mo と高濃度Nの共存による相乗効果の強化量は、20-10=10 kg/mm² に達している。

しかし、2%以上の Mo を添加した場合は Fig. 10 (b)にみるように、Nによる効果がいずれの Mo レベルにおいてもほぼ等しいことから、Mo を2%以上添加しても、この相乗効果はさらに大きくなるという性質のものではないといえる。

一方、2%の Mo と 0.2% 程度の N が共存する場合の強度について考えてみると、Fig. 10 (b) から約 15 kg/mm² の値と推定されるが、この値は、Mo を含まない 0.2%N 鋼の強度約 11.5 kg/mm² に、前記の 2% Mo による強化量約 3 kg/mm² を加えた値 11.5+3=14.5 kg/mm² とほぼ等しいことがわかる。すなわちこの場合は、0.2% の N と 2% の Mo との間の特別な相乗効果は、本実験の場合ほとんど認められず、たとえそれが存在するとしても、それによる強化量はごくわずかなものであろう。前述のような Mo と N の間の相乗効果については、河部、中川⁽¹⁴⁾ もこれを認めているが、かれらは、18Cr-12Ni 鋼の研究で 0.2% 以下の N と 3% の Mo による相乗効果を明らかにしている。それに対して本実験では、0.2% 以下の N 量ではむしろ相乗効果はほとんど認められず、0.2% 以上の N 量でいちじるしく大きな相乗効果が現われており、河部らの報告とやや趣きを異にするが、その原因については基本成分である Cr および Ni 量の差によるものか、あるいはそのほかに原因があるのか明らかではない。またこのような相乗効果的な強化作用は、侵入型の固溶元素である N と置換型固溶元素である Mo とによる、いわゆる I.S. 効果⁽¹⁵⁾

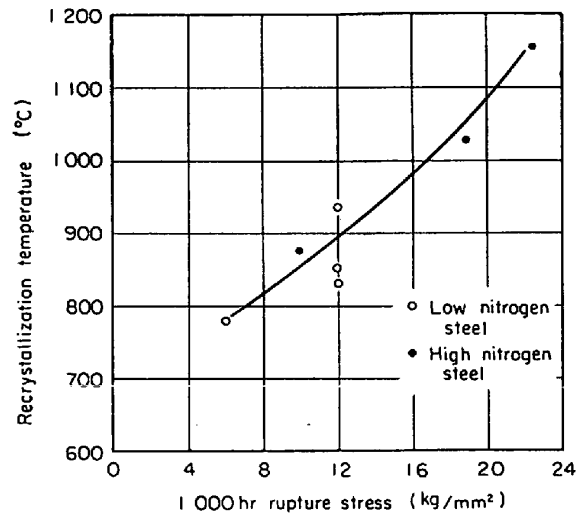


Fig. 11. Relation between 700°C-1 000hr creep rupture stress and recrystallization temperature of the 25Cr-28Ni austenitic steels.

的な作用とも考えられるが、その詳細については今後の研究にまつことにしたい。

Fig. 11 に 3.1.2 で求めた各鋼の再結晶温度と 700°C-1 000hr 破断強度との関係を示した。図から明らかのように、両者の間にはかなりの相関が認められ、再結晶軟化抵抗性の大きいものほどクリープ破断強度も高い。クリープ強度が再結晶軟化抵抗性のみで単純に説明できるとは考えられないが、再結晶過程およびクリープの過程がいずれも拡散によつて支配される⁽⁷⁾とするならば、両者の間に相関性が存在することは容易に期待できることである。

3.2 25%Cr-28%Ni-2%Mo 鋼の諸性質におよぼす C および N の影響

前節で 25%Cr-28%Ni 鋼の諸性質におよぼす Mo および N の影響について検討した。その結果、この種の鋼に高濃度の N を合金化した場合、2% 程度の Mo を組み

Table 4. Chemical composition of the steels used (wt%).

Mark	C	Si	Mn	Ni	Cr	Mo	N		
							Sol. N	Insol. N	Total N
C01N03	0.009	0.19	1.54	28.10	24.27	1.96	0.030	0.001	0.031
C16N03	0.160	0.18	1.49	28.01	24.54	1.83	0.025	0.001	0.026
C19N06	0.185	0.21	1.46	27.90	24.50	1.95	0.063	tr.	0.063
C35N05	0.349	0.25	1.50	27.70	25.13	1.70	0.048	0.001	0.049
C01N02	0.006	0.07	1.31	28.50	25.64	2.10	0.016	tr.	0.016
C01N15	0.006	0.18	1.49	27.82	24.74	2.00	0.148	0.001	0.149
C01N39	0.006	0.19	1.39	28.40	23.64	1.96	0.383	0.003	0.386
C17N26	0.173	0.28	1.15	27.55	24.31	1.78	0.251	0.008	0.259

P: tr.~0.006%, S: 0.004~0.011%

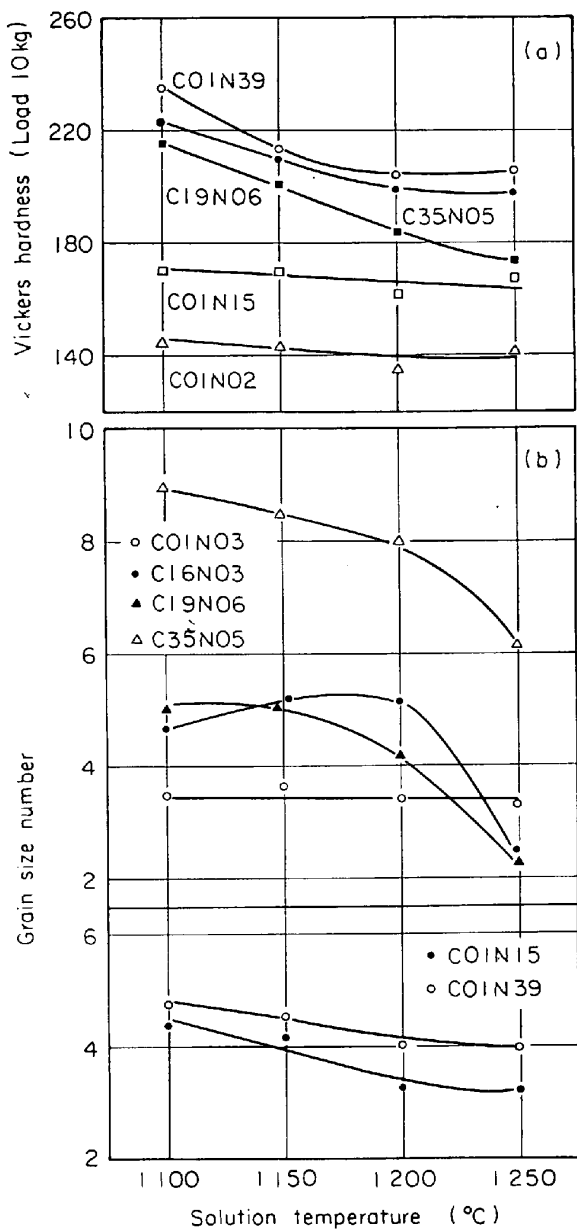


Fig. 12. Effect of solution temperature on hardness and austenitic grain size of the 25Cr-28Ni-2Mo austenitic steels.

合わせて添加すると、きわめて効果的にそのクリープ破断強度を高めることができることを明らかにした。そこで本節では 25%Cr-28%Ni 鋼に 2%Mo を添加した鋼に C および N をそれぞれ 0.35% および 0.39% まで添加し、これら 2 つの元素がこの種の鋼の諸性質におよぼす影響を検討した。溶製した試料の化学組成を Table 4 に示す。

3.2.1 固溶化熱処理および時効硬化性

各鋼の固溶化処理の温度と硬さおよび結晶粒度との関係を Fig. 12 に示す。また、1200°C × 1hr の固溶化処理を行なった各鋼の C または N 含有量と硬さおよび結晶

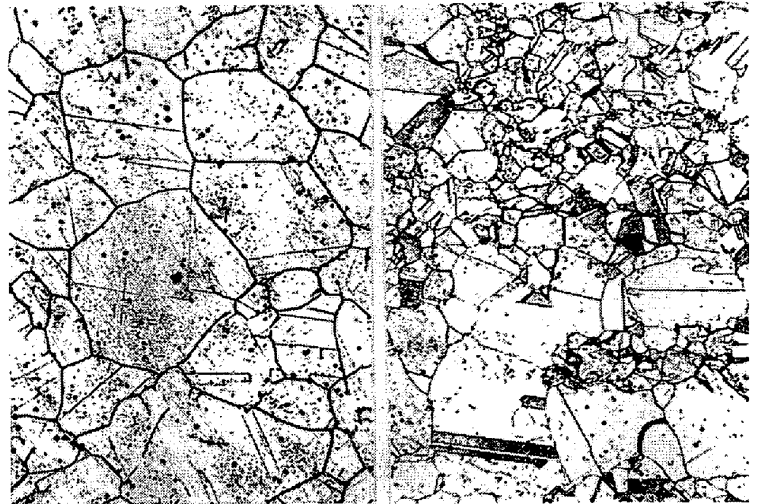


Photo. 8. Microstructures of the 25Cr-28Ni-2Mo steels solution quenched. Etched electrolytically with 10% oxalic acid. ×100 (4/5)

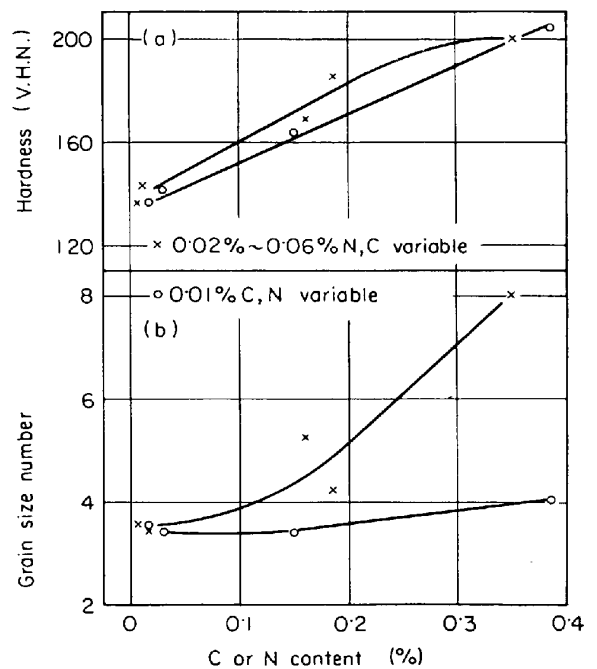


Fig. 13. Effect of C and N contents on hardness and austenitic grain size of the 25Cr-28Ni-2Mo austenitic steels solution quenched from 1200°C.

粒度との関係を Fig. 13 に示した。熱延材を 1100°C 以上で固溶化処理すると、Fig. 12(a) に示すように、C を含む C19N06 鋼、C35N05 鋼および N を多量に含む C01N39 鋼などでは、温度の上昇につれて硬さは減少していき、C01N15 鋼および C および N をほとんど含まない C01N02 鋼では硬さはほとんど変化しない。組織のうえからみると、本実験試料の範囲では、概して炭化物の固溶が窒化物の固溶にくらべてかなりおそく、

Photo. 8 に示すように、C01N39 鋼では $1200^{\circ}\text{C} \times 1\text{hr}$ の固溶化処理で窒化物はほぼ完全に固溶しているが、C含有量の高い C35N05 鋼ではなお多量の炭化物が残存する。そのため、Fig. 13(a) のように 0.2% 程度までの添加量ではCによる固溶強化がNより大きいにもかかわらず、C35N05 鋼 (C0.35%の×印) の硬さはそれほど大きくはならない。またオーステナイト粒度も No 8 という細粒であつて、この試料については 1250°C でも固溶化は十分といえず混粒組織を呈するようになる。

Fig. 12(b) において、各鋼の結晶粒成長を比較すると、含C鋼では 1200°C を越える温度で急激に結晶粒の粗大化を起こすのに対し、含N鋼では $1100^{\circ}\text{C} \sim 1200^{\circ}\text{C}$ の範囲で顕著な結晶粒の成長は認められない。またN添加による細粒化効果は Fig. 13(b) に示したように、C添加の場合に比較しはるかに少なくN量によつて結晶

粒度はほとんど変化しない。これは含N鋼では 1100°C ですでにNの大部分が固溶しているのに対し、含C鋼では未溶解の炭化物粒子が粒内のみならず、粒界にも多量に存在して、これが固溶化処理の際の結晶粒の成長を阻止する¹⁰⁾¹⁷⁾ためと考えられる。

$1200^{\circ}\text{C} \times 1\text{hr}$ の溶体化材を 700°C および 800°C で 1000hr まで時効せしめたときの硬さ変化を Fig. 14 に示す。同図(a)はCの影響をみるため、Nを 0.03%~0.06% にほぼ一定し、Cを 0.01%~0.35% に変えた4鋼種の曲線を比較したものである。いずれの温度でもC01N03 鋼以外の鋼は若干の時効硬化性がみられ、その傾向は 700°C の方がやや顕著で、とくに時効初期の硬化が大きい。

一方、Cを 0.01% に一定し、Nを 0.02%~0.39% に変えた3鋼種では、Fig. 14(b) にみるようにいずれも長時間にわたつて緩慢な時効硬化を示している。またCおよびNをとともに含む C17N26 鋼も C01N39 鋼と類似の時効硬化性を示している。

時効硬化性におよぼす添加元素の影響を検討するために、硬化量(最高時効硬さと固溶化硬さの差)の変化を調べ Fig. 15 に示した。同図(a)にみるようにCによる時効硬化性は 0.2% C 付近で極大を生じているが、これは後述するクリープ破断強度に対するCの効果とよく対応している。またNによる時効硬化性は同図(b)に示したように、いずれの温度においてもN量が増加するとともに硬化量も増す。また、C17N26 鋼は同一N%の鋼あるいは同一C%の鋼のいずれよりも硬化量が大きい。

Photo. 9 におもな試料の 800°C での時効組織を示し

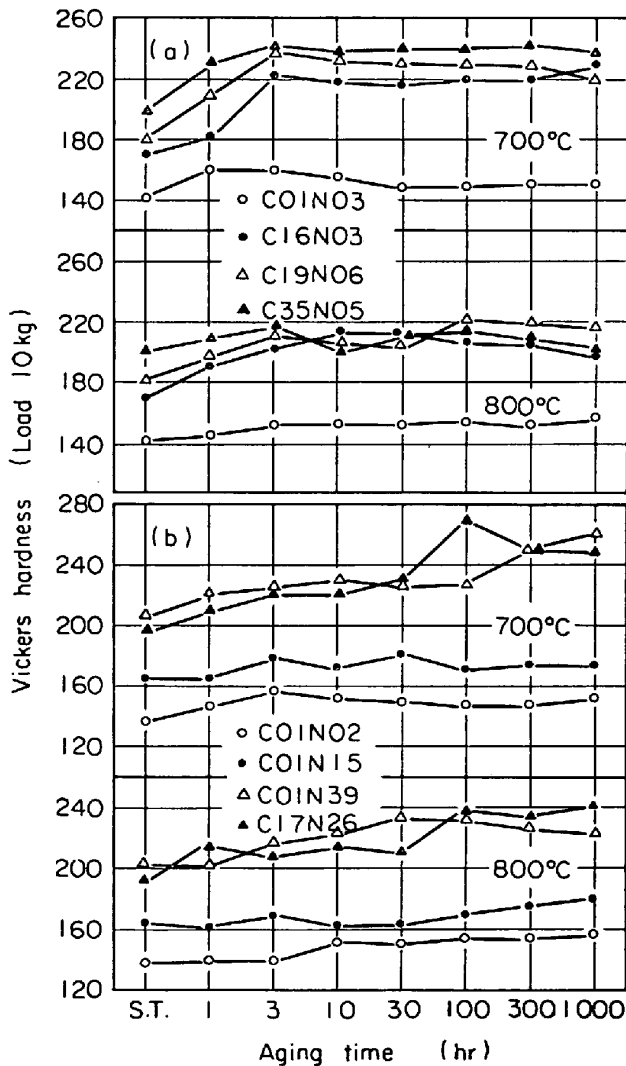


Fig. 14. Hardness changes due to aging at 700°C and 800°C of the 25Cr-28Ni-2Mo austenitic steels solution treated at 1200°C .

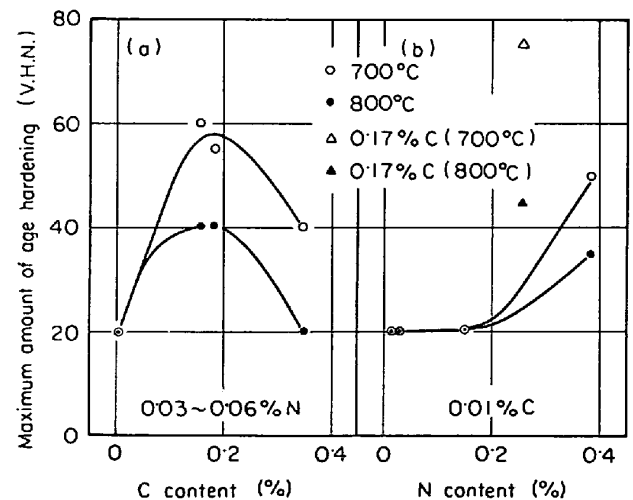
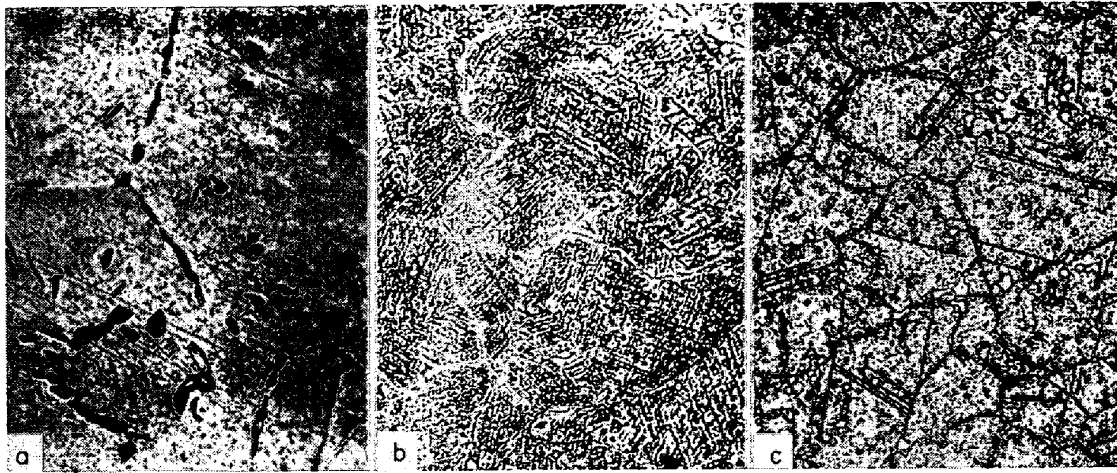
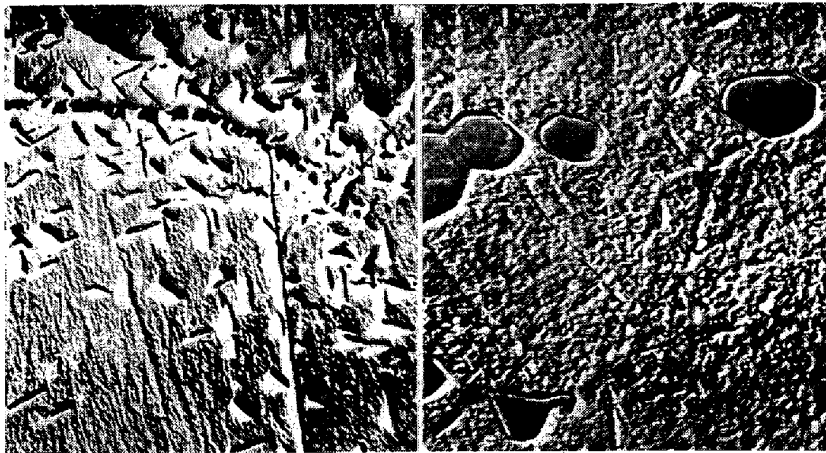


Fig. 15. Effect of C and N contents on maximum amount of age hardening in the 25Cr-28Ni-2Mo austenitic steels.



(a) C01N03 1000hr x400 (b) C01N39 300hr x100 (c) C35N05 300hr x600 (4/5)

Photo. 9. Microstructures of 25Cr-28Ni-2Mo austenitic steels aged at 800°C after solution treatment. Etched electrolytically with 10% oxalic acid.



C01N39 x5000

C35N05 5000 (2/3)

Photo. 10. Electron microstructures of the 25Cr-28Ni-2Mo austenitic steels aged at 700°C for 1000hr after solution treatment.

た。(a)の C01N03 鋼では 1000hr で粒界に塊状の σ 相が現われ、これと同様のものは粒内にも散見されるが、このほかに粒内には微細な析出物が現われている。C01N39 鋼では(b)のように 300hr で粒界近傍を除いて、 Cr_2N が Widmanstätten 状に多量に析出している。同(c)の C35N05 鋼の 300 hr 時効組織では、粒界近傍の Cr_{23}C_6 炭化物のほか、粒内にも粒状炭化物 (Cr_{23}C_6) が多量に現われている。

Photo. 10 は 700°C x 1000hr 時効組織の表面レプリカ写真である。C01N39 鋼においては、粒界の Cr_2N とその近傍での短い棒状析出のほかは粒内に析出物はあまり

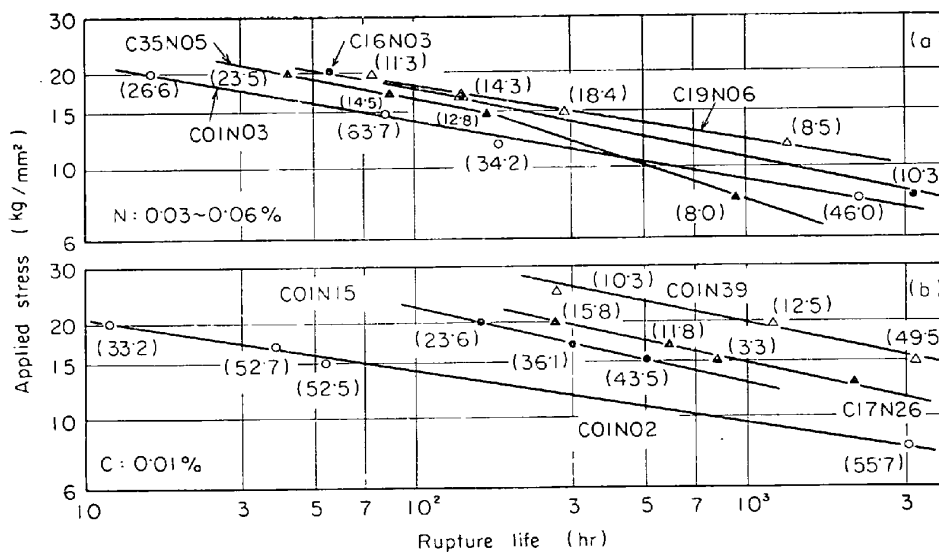


Fig. 16. Stress-rupture curves of the 25Cr-28Ni-2Mo austenitic steels at 700°C.

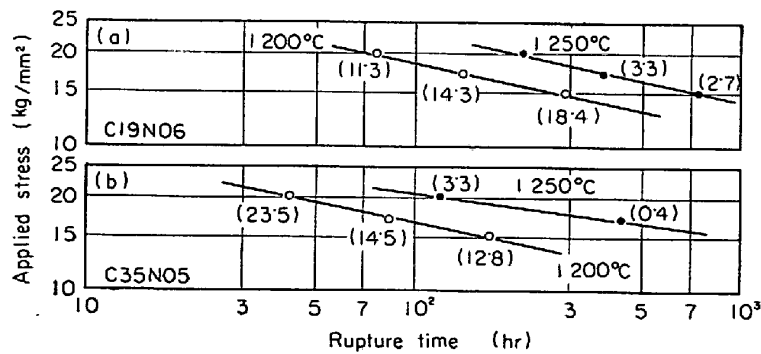


Fig. 17. Stress-rupture curves at 700°C of the 25Cr-28Ni-2Mo austenitic steels solution treated at different temperatures indicated.

認められないのに対して、C35N05 鋼では $Cr_{23}C_6$ 粒子が粒内へ微細に析出している。

3.2.2 クリープ破断強度

Fig. 16 に各鋼の 700°C における応力-破断時間曲線を示す。同図(a)にみるように、C および N のともに少ない C01N03 鋼にくらべて C を少し増加した C16N03 鋼あるいは C19N06 鋼では強度がかなり高くなるが、C をさらに増加した C35N05 鋼ではかえって破断強度が低下している。実験結果が少ないために明言はできないが、とくに高濃度の C を添加した場合は長時間側の強度を劣化させる危険性もうかがえる。また破断伸びは、いずれの場合も 10%~20% となり C を含まないものに比較しかなり小さい。高 C の場合にかえって破断強度が低下するのは、3.2.1 で述べたように 1200°C ではなお固溶化不十分で、未溶解炭化物が残存することも一つの原因と考えられる。そこで含 C 鋼に対して 1250°C × 1 hr の熱処理を施し、炭化物をさらに固溶させた状態でクリープ破断試験を行ない 1200°C 固溶化処理の場合と比較した。その結果を Fig. 17 に示す。図から明らかなように固溶化処理温度を上げ合金元素の固溶を進めると

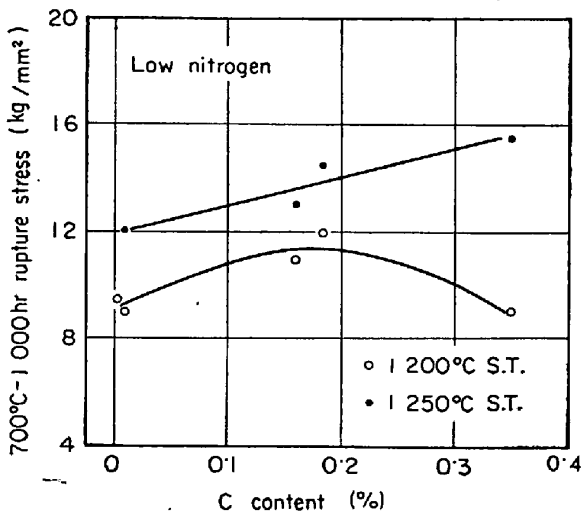
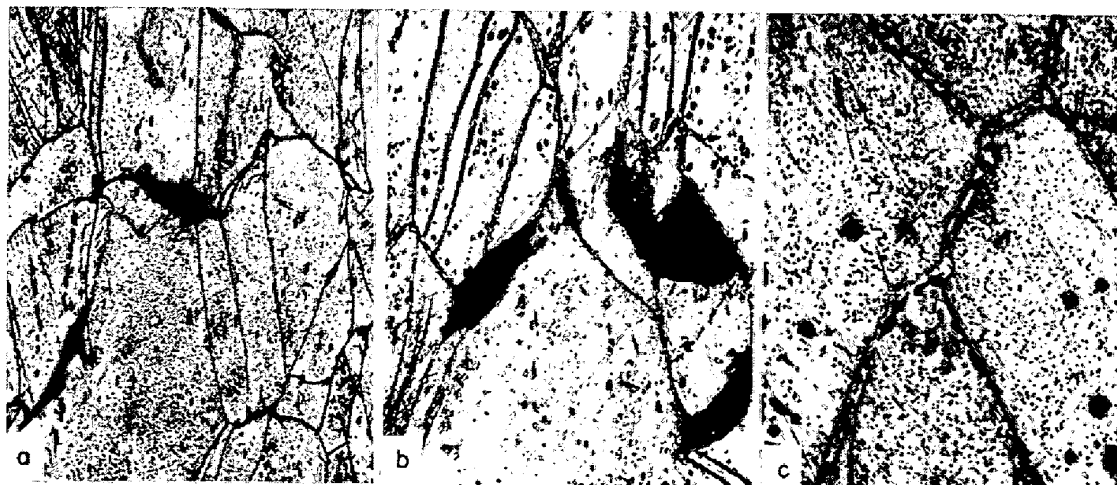


Fig. 18. Effect of C content on 1000hr rupture stress of the 25Cr-28Ni-2Mo austenitic steels.



(a) C01N02 17kg/mm² 38hr ×100 (b) C01N03 8kg/mm² 2218hr ×100 (c) C01N03 8kg/mm² 2218hr ×600 (4/5)
Photo. 11. Microstructures of the 25Cr-28Ni-2Mo austenitic steels creep ruptured at 700°C. Etched electrolytically with 10% oxalic acid.

破断強度はかなり向上するが、破断伸びは 1 200°C 固溶化材にくらべさらに低下しきわめて小さな値となる。

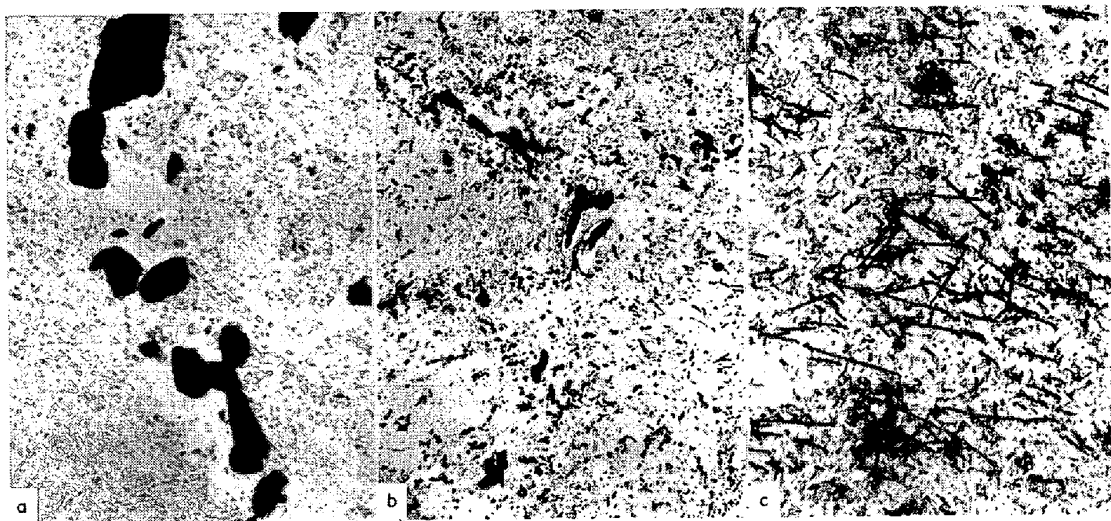
これらの関係は 700°C-1 000 hr 破断強度と C 量との関係を示した Fig. 18 においていつそう明らかである。1 200°C 固溶化処理材の場合、C が約 0.2% までは破断強度は上昇するが、それ以上の C を添加してもかえって強度を低下させることになる。しかし、固溶化処理温度を上げると、いずれの鋼においても強度は高くなるばかりでなく、高 C の場合でも劣化することなく、破断強度は C 量とともにほぼ直線的に上昇し、0.35% C で 15.5 kg/mm² となる。しかし破断伸びが大きく減少することは前述のとおりである。

一方、Fig. 16(b) に示す含 N 材では N 量とともに強度が上昇する。クリープ破断曲線の傾きは N 量の増加とともにわずかに大きくなる傾向はあるが、700°C-1 000 hr 破断強度は 25%Cr-28%Ni-2%Mo の基本組成で 9 kg/mm² 程度のものが、C01N39 鋼では 20 kg/mm² に達している。しかも C 添加の場合のような破断伸びの極端な減少もみられないことは大きな相違点といえよう。

Photo. 11 に破断組織の一例を示したが、破断時間の長短にかかわらずいずれも粒界破壊を起こしている。C01N03 鋼の約 2000hr で破断した試料では同(c)にみられるように粒界が幅を持ち、その間に塊状の σ 相が析出している。その抽出レプリカ組織を Photo. 12(a) に示した。Photo. 12(b) の C01N39 鋼では Cr₂N が微細かつ均一に分散析出しているのがみられ、また同(c)の C35N05 鋼では Cr₂₃C₆ が粒状およびやや粗大な stringer 状に析出しているのが認められる。

なお、筆者の一人は、さきに 25%Cr-20%Ni 耐熱鋼に対する C と N の効果を調べ、(C+N) < 0.4% の範囲では、比較的高濃度の N と 0.06% 程度の比較的低濃度の C の場合に高強度が得られることを報告した¹³⁾が、本実験の場合も同様の結果が得られた。すなわち 25Cr-28Ni-2Mo 鋼に C と N をともに添加した C17N26 鋼の 700°C-1 000hr 破断強度を Fig. 10(b) 中に×印で記入したが、この値は同じ Mo 量および N 量で C 量の少ない材料の強度 (図中 白丸 および 黒丸 を結ぶ 曲線 から 約 16.5 kg/mm² と推定される。ただし C 量は約 0.01% 程度) よりも低い値となり、C および N を共存させる場合は C 量を低くする必要がある。N は C より原子半径が小さく、オーステナイト中における拡散速度も大きく、また前述のように高温時効において炭化物より窒化物のほうがより粗大な形となりやすい。それにもかかわらず含 N 鋼のほうが明らかに高温強度のより高いものが得られることはすでに述べたとおりである。Photo. 12(b), (c) にみられるように、クリープ破断材においては含 N 鋼と含 C 鋼の析出形態に差があること、また 700°C における高 Cr-Ni オーステナイト鋼中の N の溶解度が C よりほぼ 1 桁大きいことなどが、クリープ破断強度の差をもたらすものと考えられるが、詳細については明らかでなく、後報で十分に検討する予定である。

最後に本実験に用いた全試料の破断伸びと破断時間の関係を Fig. 19 に示す。両者の間の相関性は試料間のバラツキが大きいためには明らかではないが、含 C 鋼あるいは Mo 無添加材では破断伸びが 20% 以下で極端に小さいのに対し、Mo を含み C をほとんど含まないものでは N の多少にかかわらず 20% 以上の大きな破断伸びを示



(a) C01N03 12kg/mm² 182hr ×6000 (b) C01N39 20kg/mm² 1 237hr ×4 500 (c) C35N05 15kg/mm² 172hr ×4 500 (3/5)

Photo. 12. Electron-micrographs of extraction replica from creep-ruptured specimens of 25Cr-28Ni-2Mo austenitic steels.

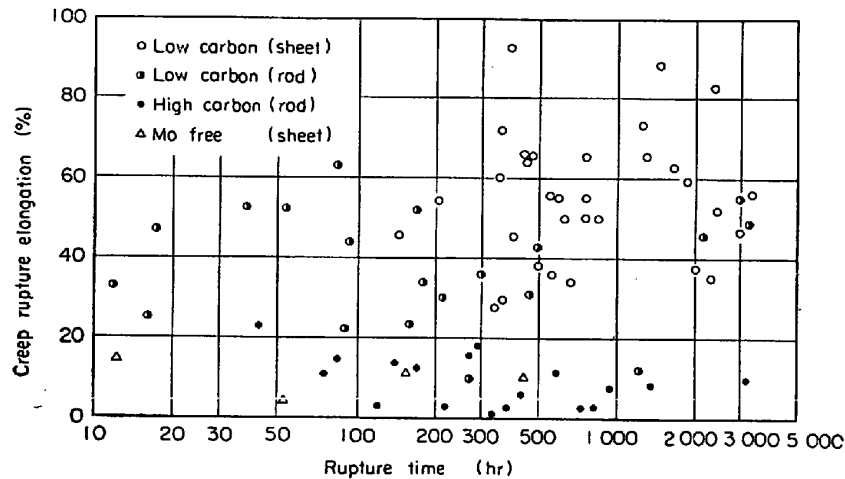


Fig. 19. Relation between rupture time and rupture elongation of the 25Cr-28Ni austenitic steels tested.

し、高温靱性はきわめてすぐれているといえよう。Mo 無添加材の伸びが 20% 以上であるから、このすぐれた高温靱性は Mo 添加によつてもたらされたものようである。この含 Mo 鋼に N を添加しても破断伸びはほとんど変化しないのに、C を添加するといちじるしく減少する事実は、強度に対する C と N の効果と考え合わせると興味深い。なお本実験の場合板状試験片のほうが丸棒状試験片に比べて伸びの値が幾分大きく現われている。

4. 結 論

25%Cr-28%Ni オーステナイト耐熱鋼におよぼす Mo N および C の影響を検討した結果を要約すれば次のとおりである。

(1) 25%Cr-28%Ni 鋼の固溶化処理後の硬さは、N を添加することによりかなり増加するが、Mo による固溶硬化はそれほどでない。

(2) 30%冷間加工後の焼もどし曲線から求めた再結晶温度 T_R は Mo の添加によつて上昇し、その関係は次式で表わされる。

$$T_R(^{\circ}\text{C}) = 775 + 25 \times (\text{Mo}\%)$$

(ただし、Mo < 6%)

一方、高 N 鋼に Mo を添加すると Mo と N の相乗効果により上式の Mo の係数は約 2 倍となる。

(3) 高 N 鋼では高温時効により主として Cr_2N が粒界および粒内に析出するが、これにともなう硬さの変化はあまり顕著でない。低 N 鋼では Mo 量が多くなると粒内に σ 相が Widmanstätten 状に析出してかなりの硬化をもたらす。

(4) Mo 量を増加すると σ 相を生じやすくなるが、N を組み合わせると添加すれば σ 相の析出は抑制される。

また、N/Mo 原子比が 0.2~0.4 付近で時効硬化量は最低となる。

(5) 応力下 (8 kg/mm², 700°C) で時効させても、低 Mo 鋼における窒化物の析出にはあまり影響が現われないが、高 Mo 鋼の σ 相析出は促進される。

(6) 0.2% までの N を添加すると、Mo の存否にかかわらず 700°C-1 000hr 破断強度は上昇するが、それ以上の N を添加した場合は、無 Mo 鋼では強度がかえつて低下するのに反し、含 Mo 鋼では Mo と N の間の相乗効果によりさらに強度は上昇する。ただし Mo の添加は 2% までで強度をかなり高めるが、それ以上 6% まで増加しても強度上昇はそれほど大きくない。また、含 N 鋼では固溶化処理温度の強度に対する影響は顕著でない。

(7) 700°C-1 000hr 破断強度と再結晶温度との間には相関があり、再結晶温度が高くなるほど破断強度も高い。

(8) 25%Cr-28%Ni-2%Mo 鋼に N を添加することにより破断強度は大きく改善され、破断伸びも大きいに対し、C を添加しても強度はあまり増加せず、破断伸びもきわめて少なくなる。また、C と N を同時に添加すると N の効果は減殺される。

文 献

- 1) 熊田: 日本金属学会会報, 2(1963), p. 1803
- 2) 岡本, 田中, 藤本: 鉄と鋼, 49 (1963) 12, p. 1802, 学振耐熱金属材料委員会研究報告, 4 (1963) 1, p. 21
- 3) 岡本, 田中, 藤本: 鉄と鋼, 49 (1963) 3, p. 613
- 4) 岡本, 田中, 深海: 鉄と鋼, 49 (1963) 10, p. 1565
- 5) W. O. BLENDER: J. Iron Steel Inst., 167 (1951), p. 121
- 6) 岡本, 田中, 内藤, 藤本: 鉄と鋼, 48 (1962) 2, p. 123,

- M. OKAMOTO, et al.: *Tetsu-to-Hagané*, Overseas, 2 (1962), p. 25
- 7) F. GAROFARO: *Fundamentals of Creep and Creep-Rupture in Metals*, (1966), p. 82 [Macmillan]
- 8) 河部, 中川: 鉄と鋼, 53 (1967) 1, p. 46; 54 (1968) 1, p. 48
- 9) 岡本, 田中, 藤本: 学振耐熱金属材料委員会研究報告, 3 (1962) 1, p. 1
- 10) 河部, 中川, 向山: 鉄と鋼, 54 (1968) 4, p. 473
- 11) 田中, 戸部: 鉄と鋼, 55 (1969) 11, S 563
- 12) 岡本, 田中, 藤本: 鉄と鋼, 49 (1963) 11, p. 1694
- 13) 田中, 鈴木: 鉄と鋼, 54 (1968) 4, p. 489
- 14) 河部, 中川, 向山: 鉄と鋼, 54 (1968) 4, p. 213
- 15) 門間, 須藤, ほか: 日本金属学会誌, 29 (1965) 2, p. 191
- 16) M. D. JONG and G. W. RATHENAU: *Acta Met.*, 5 (1957), p. 679
- 17) 足立, 水川, 平岡: 鉄と鋼, 44 (1958), p. 426