

## 18 Cr-10 Ni ステンレス鋼のクリープ破断強度および 組織変化におよぼす C, B および N の影響\*

70590

篠田 隆之\*\*・田中 良平\*\*\*・石井 友之\*\*\*\*  
耳野 亨\*\*\*\*\*・木下 和久\*\*\*\*\*

### Influence of C, B, and N on Creep-Rupture Strength and Structural Changes in Creep of 18 Cr-10 Ni Stainless Steel

Takayuki SHINODA, Ryohei TANAKA, Tomoyuki ISHII,  
Tohru MIMINO, and Kazuhisa KINOSHITA

#### Synopsis

The influence of carbon, boron, and nitrogen on the creep-rupture strength and the structural changes, especially the morphological changes of carbides precipitated during creep of 18 Cr-10 Ni austenitic steel have been studied, and the relationships between the strength and the structures in the steel have been discussed.

Following results were obtained.

1) The addition of carbon up to 0.32% increases the  $10^3$  hr rupture strength of the steel at temperature of 600°C, but at 650°C and 700°C, the strength reaches the maximum at the carbon content of 0.23%. The reason is that, by the coalescence of carbides precipitated, the solid solution strengthening of carbon and the dispersion strengthening of carbides decrease with rising temperature.

2) The addition of boron up to 0.009% maintains the high creep-rupture strength, especially at high temperatures and for long time. Boron prevents the carbide precipitation on grain boundaries or the precipitation of the grain boundary reaction type and makes carbides precipitated within grains fine and uniform.

3) The addition of nitrogen up to 0.15% to the steel increases the  $10^3$  hr creep-rupture strength at 600°C, where the steel is effectively strengthened by finely dispersed precipitates, but nitrogen is not effective on the long time creep-rupture strength at 800°C, where the coalescence of the carbide is accelerated on grain boundaries and within grains.

(Received Feb. 16, 1970)

## 1 緒 言

18 Cr-10~12 Ni を基本組成とするステンレス系耐熱鋼の高温強度におよぼす添加元素の影響についてはすでに多くの報告<sup>1)~12)</sup>がなされている。しかし、火力発電のボイラチューブなどのように、高温高圧下で長時間の使用に耐えねばならないこと、および、高温では短時間試験の結果から長時間の強度を推定することが困難であることなどの問題を考慮すると、従来までの研究結果は必ずしも満足されるものでない。とくに弱析出型オーステナイト鋼のクリープ破断強度は炭化物の析出状態に大きく影響される<sup>13)</sup>ので、添加元素による高温強度の変化は、単にそれだけにとどまらずに、組織とくに炭化物の析出状態の変化と関連づけて検討されるべき問題と考えられる。そこで、本研究では、この種の耐熱鋼について広い温度範囲にわたり、比較的長時間のクリープ破断試験を実施し、炭化物の形態変化と関連させて高温強度におよぼす添加元素の機能を明らかにしようと試みた。

ところでこの種の鋼における添加元素の種類はこれまでに研究されてきた元素だけでも十指に余るものがあるが、本報告ではそのうち C, B および N の 3 元素をとりあげることにした。

C は固溶化熱処理によつてオーステナイト中に多量に固溶して鋼を強化するほか、高温で使用中に、あるいは時効処理を施すことによつて炭化物として析出し、いわゆる析出強化によつて鋼を強化する作用が重要である。したがつて C のみについて広い範囲にわたつてその量を変化させ、析出する炭化物の分散状態および凝集成長の様相との関連について検討することは、基本的元素であるだけにその重要性はきわめて大きいと考えられる。

\* 昭和44年3月本会講演大会にて発表  
昭和45年2月16日受付

\*\* 東京工業大学工学部

\*\*\* 東京工業大学工学部 工博

\*\*\*\* 東京工業大学大学院

\*\*\*\*\* 日本鋼管(株)技術研究所

Table 1. Chemical composition and austenite grain size number of steels (wt%).

Steel	C	Si	Mn	Cr	Ni	N			B	JIS austenite grain size No
						Sol. N	Insol. N	Total N		
C02	0.02	0.57	1.33	18.73	11.04	—	—	0.0329	0.001	2
C12	0.12	0.58	1.33	18.56	11.09	—	—	0.0334	0.001	3
C17	0.17	0.55	1.33	18.56	11.09	—	—	0.0338	0.001	3
C23	0.23	0.55	1.32	18.56	11.09	—	—	0.0356	0.001	5
C32	0.32	0.58	1.31	18.56	11.15	—	—	0.0380	0.001	7
C10B4	0.10	0.58	1.21	18.23	9.92	—	—	0.0296	0.004	3
C10B9	0.10	0.53	1.24	17.98	9.92	—	—	0.0322	0.009	6
C17B3	0.17	0.55	1.22	17.85	10.04	—	—	0.0328	0.003	4
C17B9	0.17	0.56	1.22	17.85	9.98	—	—	0.0332	0.009	6
N016	0.12	0.51	1.45	16.50	9.80	0.0159	0.0005	0.0164	—	3
N115	0.12	0.60	1.40	18.11	9.62	0.1152	0.0002	0.1154	—	4
N148	0.12	0.61	1.38	17.56	9.57	0.1483	0.0001	0.1484	—	4

P: 0.028~0.019, S: 0.014~0.008

Bはオーステナイト鋼にごく微量添加するだけで、高温強度を著しく改善する元素<sup>14)</sup>であるが、このBの強化機構についてはまだあまり明らかではない。とくに、Cを含む鋼にBが単独で添加されることは少なく、Mo、Nなど<sup>15)</sup>の元素が同時に添加される場合が多い。しかしこのような鋼を使用してBのみの作用を検討することは非常に困難であろう。そこで本研究ではCとBのみを含む場合についてのBの作用を組織上から検討した。

NはCと同様、オーステナイト中に多量に固溶するとともに、Cr、Ti、Nb、Vなどの諸元素と結びついて窒化物を形成するほか、Cと共存するときは炭窒化物をも形成する<sup>10)</sup>。しかし、これらの析出物が、高温強度にどのような影響をもつかについてはまだほとんど研究されていない。本研究では約0.5%Nの範囲内でこれらの問題について調べた。

以上のように本報告では、オーステナイト鋼の高温強度を高めると考えられる最も基本的添加元素であるC、BおよびNについて検討した結果について述べる。

## 2 供試材および実験方法

実験に供した鋼の化学組成をTable 1に示した。C02~32の5鋼種はC量のみ最高0.32%まで変化させたもの、またC10B4~C17B9の4鋼種はCを0.10%および0.17%の2水準として、Bを0.003%および0.009%の2水準にして組み合わせたもの、さらにN016~N148の3鋼種はCを0.12%の1水準として、最高0.148%までのNを添加したものである。各試料の記号はこれらの添加元素量がわかるようにつけたものである。

鋼の溶製は50kg高周波炉で行ない、分注法で10kg

鋼塊を得た。C02~C32鋼およびC10B4~C17B9鋼については工業用純鉄、電解ニッケル、電解クロムおよび加炭用としてフェロクロムを溶解原料とした。N016~N148鋼では工業用純鉄の代わりに電解鉄を用い、窒素添加はフェロ窒化クロムで、またボロン添加はフェロボロンを用いて行なった。

溶製した鋼塊は1150~1175°Cで鍛伸して15mmφとし、1100°Cで1hr保持後水冷の固溶化熱処理を行なった。クリープ破断試験は平行部径6.0mm、平行部長さ30mmの試験片で、CおよびB添加の鋼は600、650および700°C、Nを添加した鋼は600、700および800°Cで行なった。

なお、各鋼の固溶化熱処理後の結晶粒度番号をTable 1に併記した。

## 3 実験結果

### 3.1 Cの影響

#### 3.1.1 固溶化組織

組織観察の結果から、C17鋼では未固溶炭化物はみとめられないが、C23鋼ではかなりの未固溶炭化物がみとめられた。すなわちこの種の18Cr-10Ni鋼では1100°Cにおいて0.17%付近がCの固溶限界であろう<sup>11)</sup>。未固溶炭化物が多くなると結晶粒は微細化される。

#### 3.1.2 クリープ破断強度におよぼすC量の影響

Fig. 1にC02~C17鋼の600、650および700°Cにおけるクリープ破断曲線を示した。C量が増すとクリープ破断強度は増加するが、C17鋼はC12鋼に比較するとクリープ破断曲線の勾配がやや急になり、長時間側では両鋼の強度差は少なくなる。Fig. 2はさらにC量を増加したC23鋼およびC32鋼のクリープ破断曲線を示

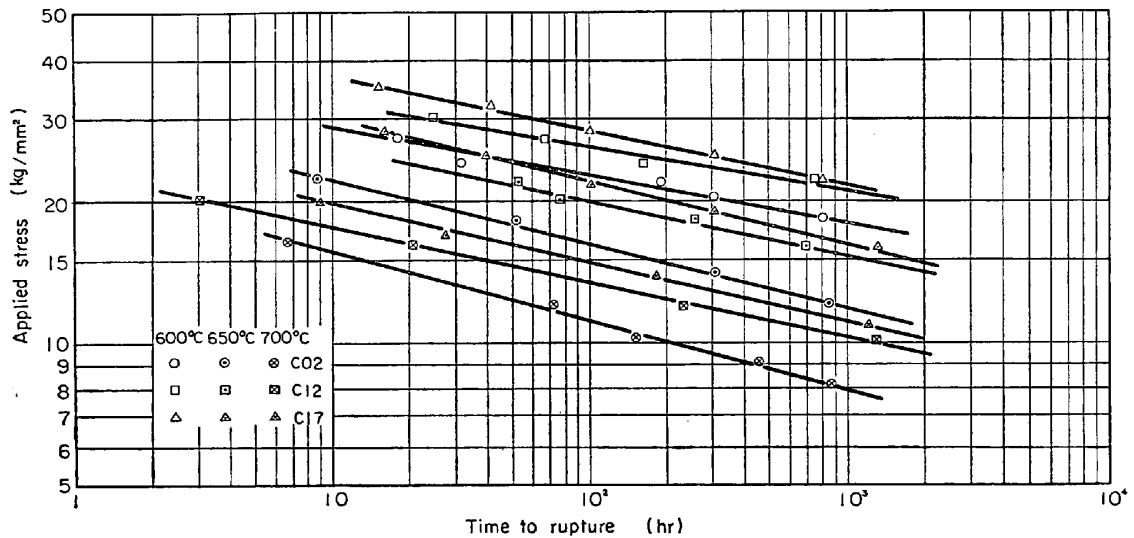


Fig. 1. Creep rupture curves of 18-10 austenitic steels containing various amounts of carbon.

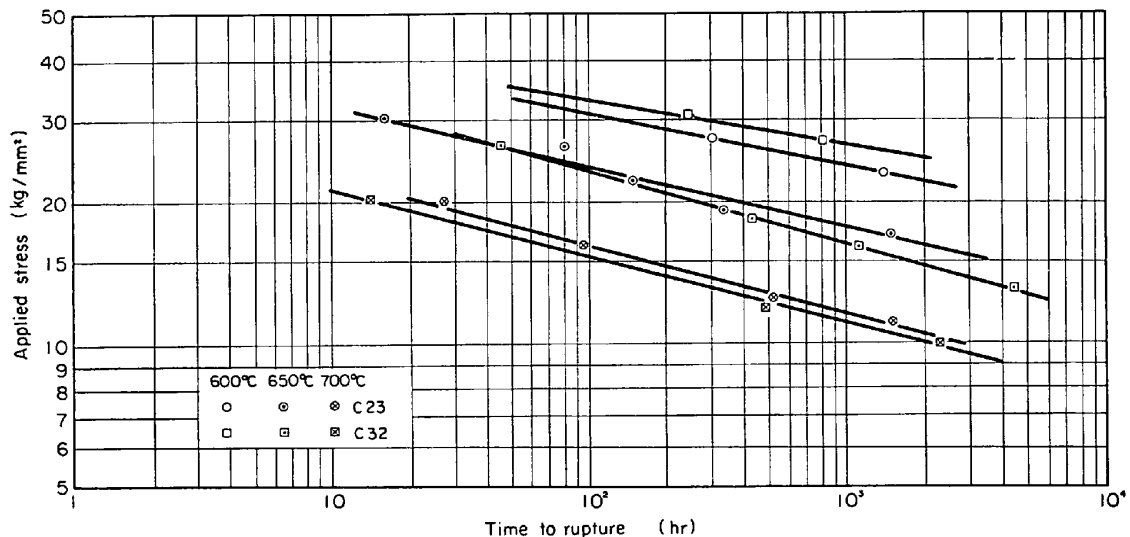


Fig. 2. Creep rupture curves of 18-10 austenitic steels containing various amounts of carbon.

したもので、この両鋼の強度差は顕著でなく、650°Cの長時間側ではかえって C32 鋼の方が低い破断強度を示し、700°C では短時間側でも C32 鋼の強度が低い。

以上の結果から、C 量と各温度における 1000 hr 破断強度との関係を求め Fig. 3 に示した。600°C では C 量とともに破断強度は直線的に増加するが、650°C および 700°C では 0.23% までで、それ以上の C 量を添加してもクリープ破断強度の向上は期待できない。

各鋼の各温度での破断伸びをまとめて Fig. 4 に示した。C 含有量の極端に少ない C02 鋼は 600°C で 30%~40%、70°C で最高 70% を示しているが、C 量が 0.12% 以上のものは各温度とも 10%~30% 程度の破断伸びを示し、C 量が多くなると靱性が低下することを示している。

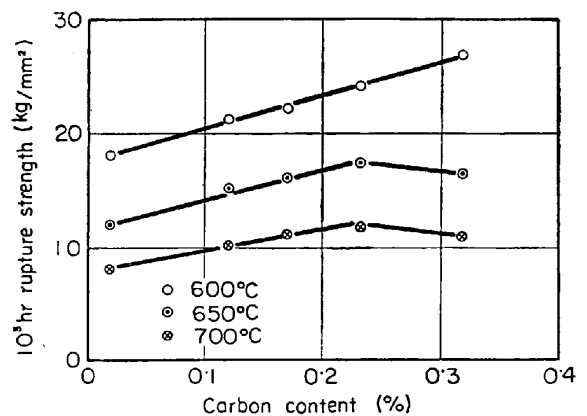


Fig. 3. The relationship between  $10^3$  hr rupture strength and carbon contents of 18-10 austenitic steels.

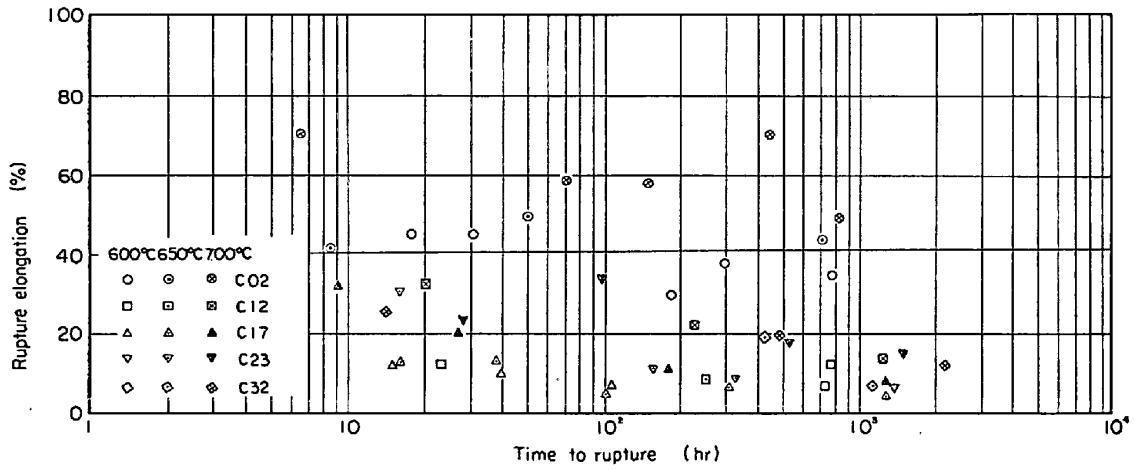


Fig. 4. The relationship between rupture elongation and rupture life of 18-10 austenitic steels containing various amounts of carbon.



- |  |   |
|--|---|
| (a) 600°C, $\sigma = 35 \text{ kg/mm}^2$ , 14.8 hr | (b) 600°C, $\sigma = 28 \text{ kg/mm}^2$ , 100.7 hr |
| (c) 650°C, $\sigma = 28 \text{ kg/mm}^2$ , 15.5 hr | (d) 650°C, $\sigma = 22 \text{ kg/mm}^2$ , 97.0 hr  |
| (e) 700°C, $\sigma = 17 \text{ kg/mm}^2$ , 27.3 hr | (f) 700°C, $\sigma = 14 \text{ kg/mm}^2$ , 181.0 hr |

Photo. 1. Electronmicrostructures of creep-ruptured specimens of the steel C 17, (extraction replica).

### 3.1.3 クリープ破断材の組織変化

固溶化処理によつて未固溶炭化物がほとんど残存しない鋼の例として、C17 鋼のクリープ破断材の組織観察結果を Photo. 1 に示した。Photo. 1 (a) は 600°C での短時間破断材で、粒界に塊状の炭化物が析出し、粒内はわずかに、微細な炭化物の析出がみとめられる。破断時間が長くなると、Photo. 1 (b) の例でもみられるように、粒界での析出の増加よりも粒内の微細析出の増加が著しい。

650°C 破断材では、とくに短時間で破断した場合は Photo. 1 (c) のように、粒界に塊状の炭化物がまた、粒内には微細な炭化物の析出がみとめられ、とくに後者については、その析出形態は 600°C の場合とほぼ同様であるが、析出量は 600°C の場合よりもかなり多い。しかし 97 hr で破断した場合は、Photo. 1 (d) でみられるように (c) で、観察できた析出形態と異なり、粒内炭化物に stringer 状<sup>17)</sup> (数珠状) のものが観察されるようになる。これは明らかに凝集がかなり進行しているものと考えられる。

700°C 破断材では、600 および 650°C と異なり、短時間破断材でも Photo. 1 (e) に示すように析出した炭化物がかなりの大きさに凝集しており、その形態も著しく異なる。この場合、粒内に析出した炭化物はすでに粒状ではなく、むしろ stringer 状で全面に析出している。さらに長い時間で破断した試片は、Photo. 1 (f) に示したように、とくに粒界はいわゆる粒界反応型の析出<sup>18)21)</sup>が顕著で、この析出形態は 650°C でも一部観察されたが、700°C ではこれが非常に多くなっている。また、このような顕著な粒界反応型析出ではその粒内における析出炭化物が、Photo. 1 (e) の場合と異なつて、粒状を呈していることが注目される。

C12 鋼の組織写真は省略するが、炭化物の析出量に若干の差があるとしても、上述の C17 鋼とほぼ同様の

析出形態を示すことが認められた。

C02 鋼のように炭素量の極端に少ない場合は析出形態も異なり、Photo. 1 (a) に類似した粒界炭化物のみで、温度が高くなるにつれてごくわずかに、粒内の粒状炭化物が認められる程度である。この鋼に析出する炭化物の形態変化は筆者らが先に報告した 304L 鋼の 650°C 時効材についての場合<sup>18)</sup>とほぼ同様である。C 含有量が C02 鋼のように極度に低い場合は粒界反応型析出は全く認められなかつた。

さて C23 鋼および C32 のような高炭素の場合は、Photo. 2 に示したように、未固溶の塊状炭化物が存在し、粒内では、長時間になるにつれて stringer 状の炭化物が多くなり、粒状の炭化物も粗大化する傾向にある。しかし粒界反応型の析出は未固溶炭化物の存在のためか、かえつて非常に少なく、粒界は粗大な塊状炭化物が多く認められるだけである。

## 3.2 B の影響

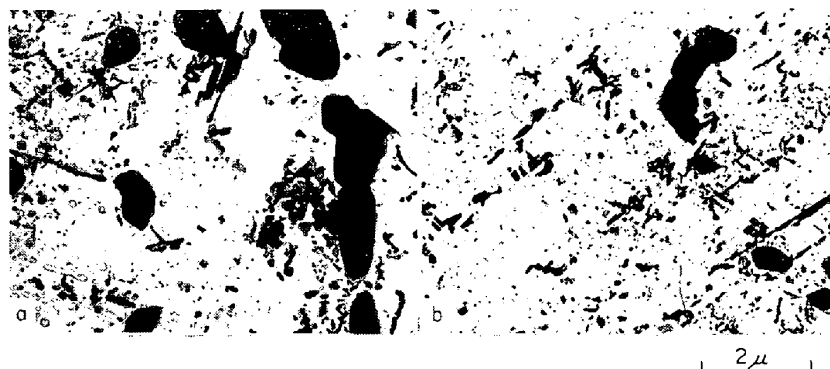
### 3.2.1 固溶化組織

C17 鋼の場合に比較すると、B の添加されているものは結晶粒が少しく微細であり、また未固溶炭化物は B を添加しても光顕では認められない。B は C の固溶量を低下させる<sup>19)</sup>といわれているので C17B9 鋼では光顕で観察されないような微細な未固溶炭化物の存在も考えられるが、確認できなかつた。

### 3.2.2 クリープ破断強度におよぼす B の影響

C を 0.1% 含む鋼に B を添加した C10B4 鋼および C10B9 鋼のクリープ破断曲線を Fig. 5 に示した。この図から、B 量の増加によつて 600 および 650°C での破断強度は短時間側でも長時間側でも上昇しているが、700°C でも長時間になるにつれて B 添加による破断強度の増加が認められる。

C 含有量の多い 0.17% C 鋼に B を添加した場合のクリープ破断曲線を Fig. 6 に示した。600°C では B 量の



(a), (b) 650°C,  $\sigma=13 \text{ kg/mm}^2$ , 4413 hr

Photo. 2. Electronmicrostructures of creep-ruptured specimens of the steel C 32, (extraction replica).

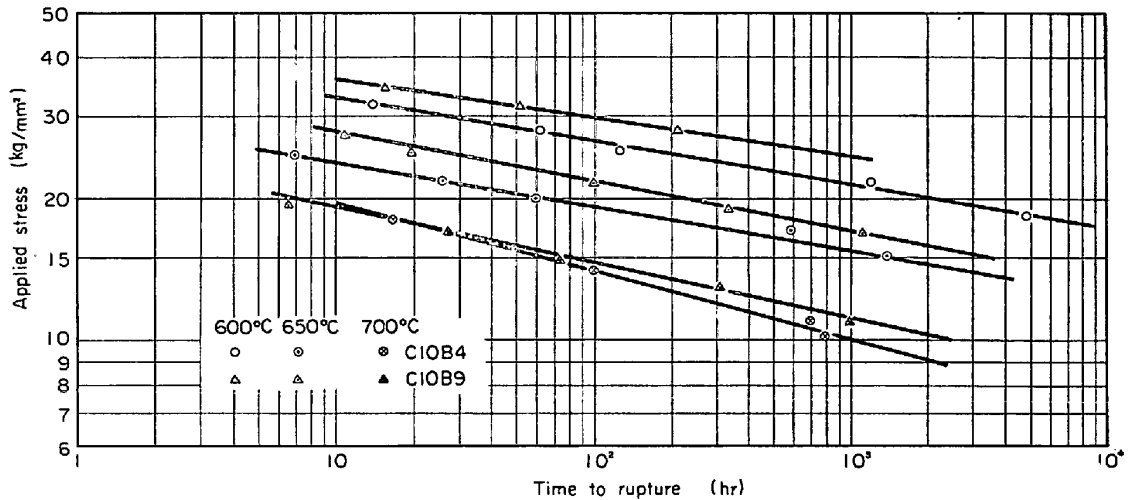


Fig. 5. Creep rupture curves of 18-10 austenitic steels containing various amounts of carbon and boron.

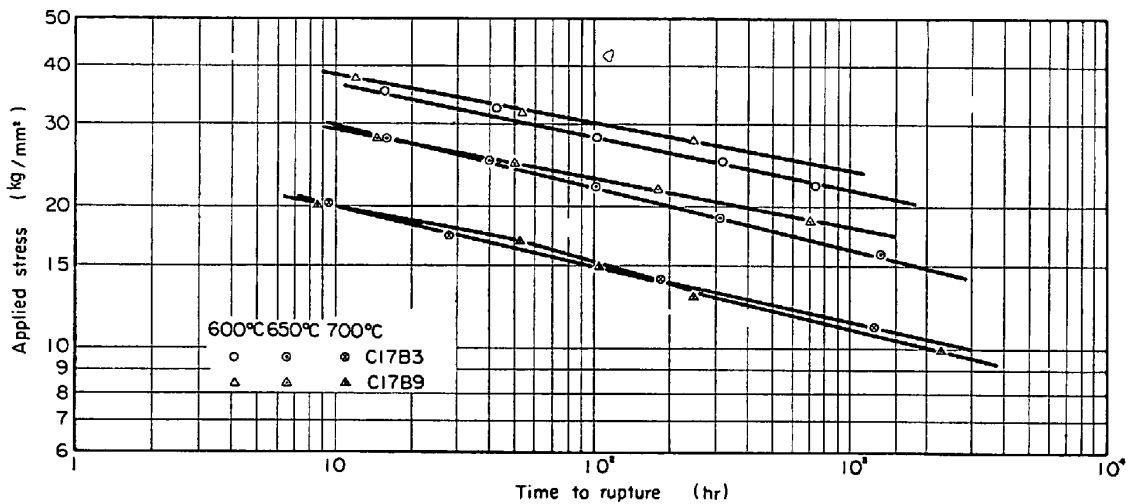


Fig. 6. Creep rupture curves of 18-10 austenitic steels containing various amounts of carbon and boron.

多い C17B9 鋼の破断強度が短時間側および長時間側のいずれにおいても高い。しかし、650°C の短時間側では B 添加量による差はみられず長時間になるにつれて添加による改善効果が明らかに認められるようになる。すなわち、破断曲線の勾配は B 添加量の多いものほどゆるやかとなる。

700°C では C17B3 および C17B9 鋼ともほぼ同一の強度を示し、B 添加量の多少による差はほとんどみられない。

Fig. 7 に各鋼の破断伸びを一括して図示した。B は高温靱性の改善に有効であるといわれている<sup>10)14)20)</sup>が、この図からも明らかなように C10B9 鋼は 700°C の場合 40~60% の伸びを示すのに対し、C17B9 鋼は 10~30% を示すにすぎない。すなわち、C0.10% 付近の鋼

では B の高温靱性改善効果が現われるとしても、より高炭素の鋼では、その効果はあまり認められないというべきであろう。

Fig. 5 および Fig. 6 から各鋼の各温度における 1,000 hr 破断強度を求め、B 量に対して図示すると Fig. 8 のようになる。図中、0.001% B の位置に記入した点のうち、0.1% C の図については先の Fig. 3 から 0.10% C に相当する値を内挿によつて求めたものであり、0.17% C の図については C17 の鋼の実測値を記入したものである。この Fig. 8 から明らかなように、0.10% C の場合、B の添加による効果はとくに 600 および 650°C で顕著であるが、0.17% C では、B の添加による強度の増加は、0.10% C の場合ほど大きくはない、すなわち B は 0.10% C と共存する場合には強化作用はかなり大

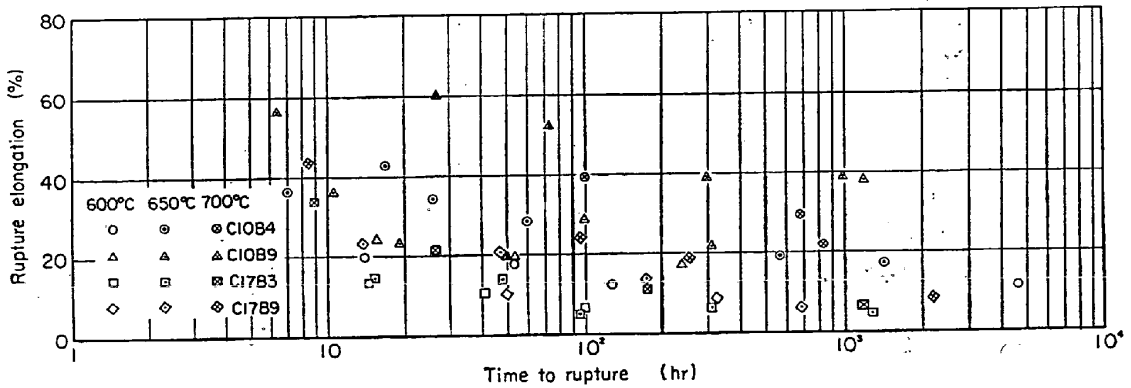


Fig. 7. The relationship between rupture elongation and rupture life of 18-10 austenitic steels containing various amounts of carbon and boron.

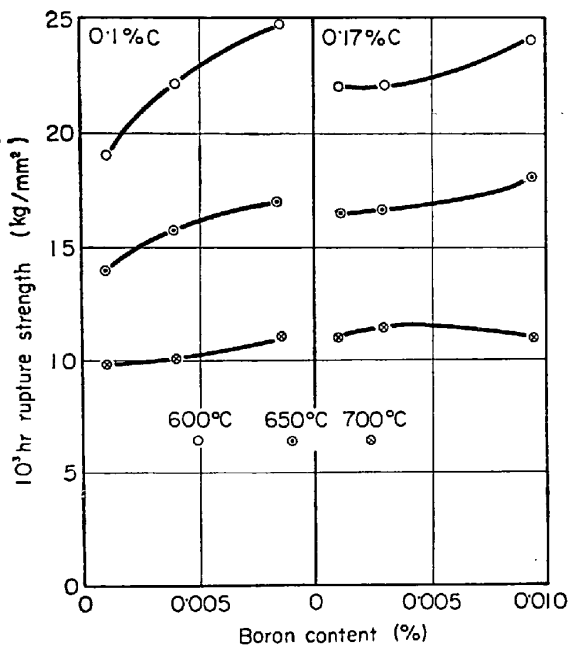


Fig. 8. The relationship between  $10^3$  hr rupture strength and boron contents of 18-10 austenitic steels.

きいが、含有C量が 0.17% になると、その効果はやや少なくなるようである。

### 3.2.3 クリープ破断材の組織変化

C10B9 鋼のクリープ破断材の抽出レプリカ組織を Photo. 3 に例示した。Photo. 3 (a) は 600°C 約 200 hr 破断材の組織例で、粒界には塊状炭化物の析出も認められるが、粒内には非常に微細な炭化物が一面に析出している。650°C の約 100 hr 破断材では、Photo. 3 (b) のように粒界の塊状炭化物はいつそう大きくなり、粒内は微細均一な粒状の析出物が多数認められる。破断時間がさらに長いものでも約 100 hr 破断材とほぼ同様の組織を示した。

700°C 破断材の場合は Photo. 3 (c) のように、短時間でも粒内の析出炭化物はかなり大きく成長しており、一部に stringer 状のものもみられる。長時間破断材では Photo. 3 (d) に示すように、stringer 状の炭化物がやや多くなる。また粒界反応型析出は Photo. 3 (c) にみとめられるが、これはむしろごくまれであつて、600 および 650°C では、0.08% C を含む 304H 鋼<sup>21)</sup>にみられるような粒界反応型析出はほとんどみられない。

以上のように微量の B 添加によつて、炭化物の析出形態は著しく変化している。すなわち、粒界反応型析出は 700°C でわずかに認められるほかは、ほとんど現われず、またそれに代わつて粒内一面に微細な炭化物が析出するようになり、しかもその凝集も遅くなつて stringer 状の炭化物は全体的にごくわずかとなる。

一方、C 含有量を多くした C17B9 鋼の組織観察結果の数例を Photo. 4 に示した。(a) の 650°C 48.1 hr 破断材では、粒界および粒内とも Photo. 3 に示したと同様の組織を呈し、粒界および双晶境界に粒界反応型の析出がみられる。さらに破断時間が長くなると、粒界反応が進み、(b) に示したような組織となる。700°C では、(c) のように粒内に新出した粒状炭化物は短時間でも凝集して stringer 状を呈すと同時に析出状態も不均一になる傾向がある。さらに粒界は (d) のようにかかなりの範囲にわたつて粒界反応型析出となり、粒界および双晶境界への炭化物の析出が多く凝集が非常に盛んとなる。これらの様子は低 C の C10B9 鋼とやや異なるが、C17 鋼の場合と比較すれば、B 添加によつて粒界反応型析出は比較的少なく、また粒内の炭化物は粒状化の傾向が著しく微細均一な分散状態になりやすいことは明らかである。

以上の結果から明らかなように、B の効果は C 量の多少によつて組織的にも強度的にも差があり、0.17% の



(a) 600°C,  $\sigma = 28 \text{ kg/mm}^2$ , 214.5 hr

(b) 650°C,  $\sigma = 22 \text{ kg/mm}^2$ , 99.5 hr

(c) 700°C,  $\sigma = 15 \text{ kg/mm}^2$ , 73.5 hr

(d) 700°C,  $\sigma = 13 \text{ kg/mm}^2$ , 312 hr

Photo. 3. Electronmicrostructures of creep-ruptured specimens of the steel C10B9, (extraction replica).



(a) 650°C,  $\sigma = 25 \text{ kg/mm}^2$ , 48.1 hr

(b) 650°C,  $\sigma = 22 \text{ kg/mm}^2$ , 175.4 hr

(c) 700°C,  $\sigma = 17 \text{ kg/mm}^2$ , 51.1 hr

(d) 700°C,  $\sigma = 10 \text{ kg/mm}^2$ , 2267.5 hr

Photo. 4. Electronmicrostructures of creep-ruptured specimens of the steel C17B9, (extraction replica).

ような高めの C 量より, 0.10% 程度の C 量の場合に B の作用がより大きく現われるものようである。

### 3.3 N の影響

#### 3.3.1 固溶化組織

N はオーステナイトの結晶粒を微細化する作用がある



といわれている<sup>22)23)24)</sup>が、本実験の場合も Photo. 1 に併記したように、N量が増加するにしたがつてわずかに結晶粒が細くなるのがわかる。しかし実験した約 0.15% までの N 量の範囲ではその変化はそれほど顕著なものではない。なお、N148 鋼でも光顕の範囲では未固溶炭化物および窒化物は認められない。

3.3.2 クリープ破断強度におよぼす N の影響

C および B の影響をしらべる実験では 600, 650 および 700°C の 3 温度でクリープ破断試験を行なったが、N の場合は 600, 700 および 800°C の 3 温度を選んで試験を行なった。それは、含 N 鋼が高温長時間側で強度の低下が著しい<sup>25)</sup>とする考えもあるところから、この点を確認する意図を含むものである。N 016 鋼は N を極力低くした鋼と比較材とした。Fig. 9 に N 016, N 115 および N 148 鋼のクリープ破断試験結果を示した。600°C では N 量とともに破断強度も増加している。700°C でも N 量とともに破断強度は増加するが、図にみるように N 016 および N 115 鋼の破断曲線が実験した 1000

hr 付近までほとんど直線またはそれに近い曲線があるのに対し、N148 鋼のそれはかなり湾曲した曲線となっている。したがって、さらに長時間のクリープ破断試験を行なえば、N 148 鋼は N 115 鋼の曲線と交差して、それ以後は N 115 鋼のほうが高い破断強度を示すようになるものと考えられる。このことは 800°C での結果からも推測される。800°C では N 016 鋼の破断曲線は非常によく直線性を示すのに対し、N 量が増加すると破断曲線の湾曲が著しく、長時間側では N 量の増加とともに強度はかなり低下するものと考えられる。

Fig. 10 に各鋼の破断伸びを比較した、N 添加量および試験温度によつて破断伸びはほとんど変化なく、各鋼とも長時間側では 5~10% 程度の値に減少している。

Fig. 11 は窒素量と各温度での 1000 hr 破断強度との関係を示した。この図から、600°C では N 添加による強度増加は顕著であるが、温度が高くなるとその効果は少なくなる。しかし、さらに長時間の、たとえば 10000 hr 強度をとれば、前述のように、700°C でも高 N 側で

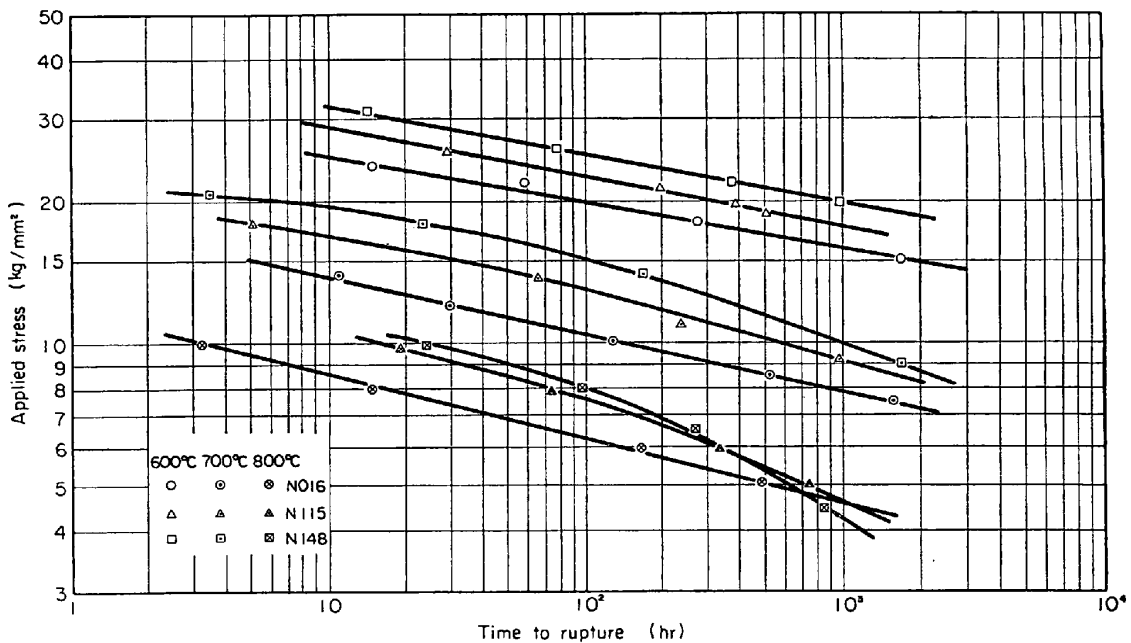


Fig. 9. Creep rupture curves of 18-10 austenitic steels containing various amounts of nitrogen.

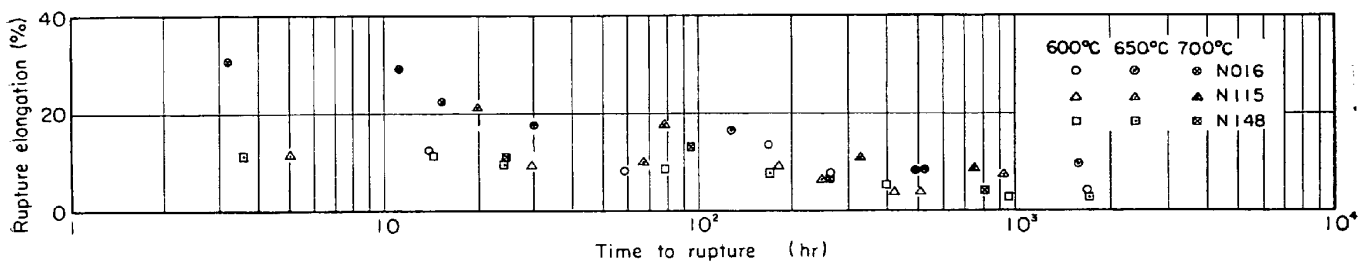


Fig. 10. The relationship between rupture elongation and rupture life of 18-10 austenitic steels containing various amounts of nitrogen.

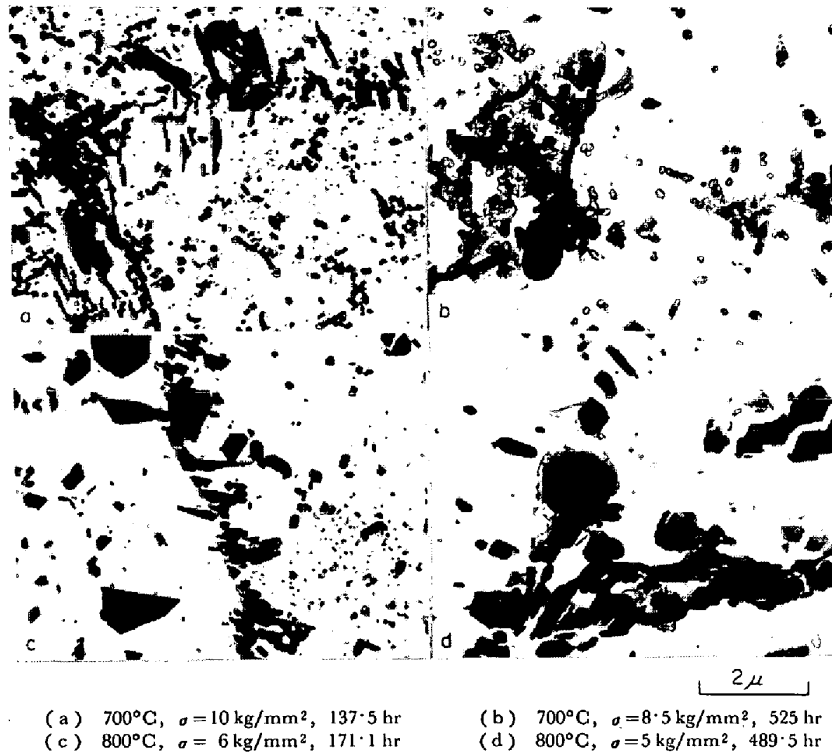


Photo. 5. Electronmicrostructures of creep-ruptured specimens of the steel N016, (extraction replica).

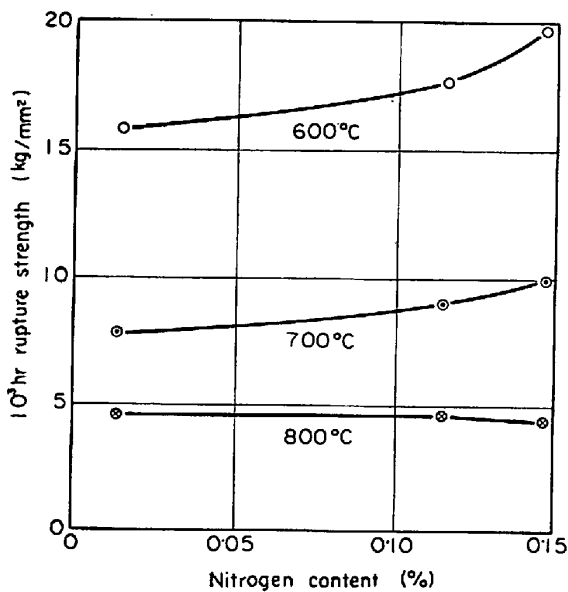


Fig. 11. The relationship between  $10^3$  hr strength and nitrogen contents of 18-10 austenitic steels.

強度がかえって低下し、800°Cではその傾向がいつそう顕著になるものと考えられる。そして、Nの強化作用を700°C付近の温度で長時間維持するにはMoとの組み合わせ添加が有効であろう<sup>26)~28)</sup>。

### 3.3.3 クリープ破断材の組織変化

比較のためN016鋼の700および800°Cでの組織例をPhoto. 5に示した。700°Cの場合、(a)の約140

hr破断材の例でみるように、粒界に炭化物の析出が多く、粒界反応的析出様式を示しているのに対し、粒内は量的には少ないが、粒状の炭化物が認められる。破断時間がさらに長くなると、(d)のように、粒内では一部stringer状を呈している。800°Cでは、比較的短時間でも(c)のように、粒内に析出した炭化物の凝集が進み粗大化している。さらに破断時間が長くなると、(d)のように、粒界の炭化物は塊状となり、700°Cで観察されたような粒界反応型の析出はほとんどない。

Photo. 6にN添加量の多いN148鋼の組織例を示した。600°Cでは、破断時間の短い場合、(a)にみるように、粒界粒内とも一面に析出が起こり、とくに粒内は微細な炭化物が多量にしかも均一に析出している。さらに破断時間が長くなると、(b)のように析出した粒内の炭化物は凝集が進み一部stringer状の炭化物となる。

700°Cでは、(c)のように、粒内の析出炭化物は凝集して大きくなり、粒界では破断時間が長くなるにつれて、(d)のように粒界反応型の析出が多くなる。3.2.3で述べたC17B9鋼では粒界での析出量は多いが、粒界反応型析出は比較的少なかった。しかし、N添加の場合は粒界反応型析出が多いと同時に、粒内に析出する炭化物も粒状のものが多いのが特徴といえよう。

800°Cのように試験温度が高くなると、Photo. 6(e)に示した破断時間の比較的短い場合でも、析出炭化物の粒界での凝集は著しいが、(f)のように粒内は比較的

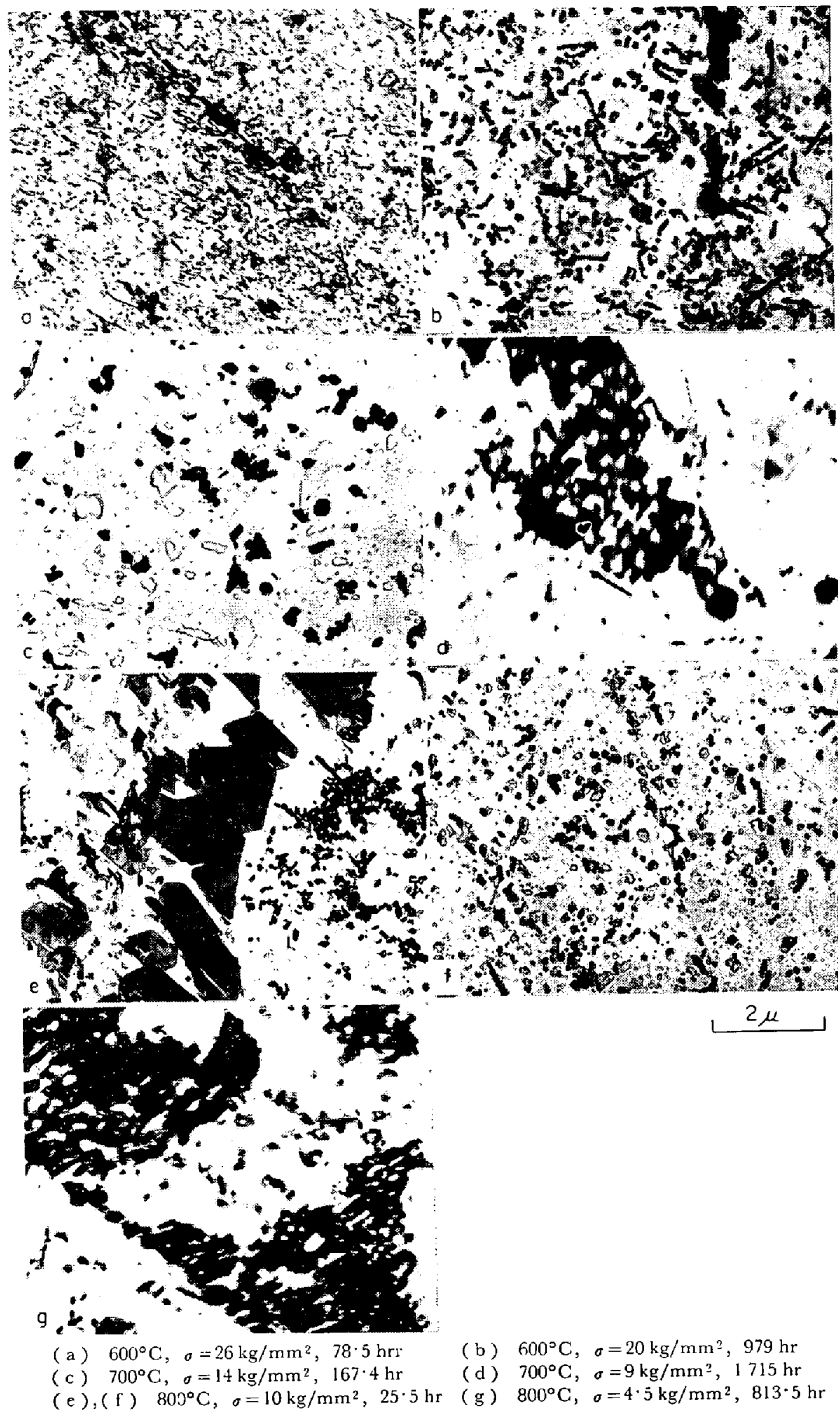


Photo. 6. Electronmicrostructures of creep-ruptured specimens of the steel N148, (extraction replica).

微細均一な粒状の炭化物が多くみられる。破断時間が長くなると、(g)のように、粒界反応型析出の占める割合が圧倒的に多くなり、粒内炭化物のうち、粒界近傍のものは粒界反応型析出様式へ移行し、また、粒界から離れた部分の炭化物は粒内で粗大に凝集している。

以上の結果から、0.148%N を含む場合、Nは粒界反応型析出を促進し、粒界での炭化物の凝集を早める作用をもつが、粒内でもかなり多量の炭化物を粒状に析出させる働きをもつようである。

## 4 考 察

### 4.1 C の影響について

Cのクリープ破断強度におよぼす影響についてのまとまった報告は少なく、中川ら<sup>2)</sup>は 18Cr-12Ni オーステナイト鋼に 0.03%, 0.06% および 0.12% で比較的低い範囲の 3 水準の C 量を添加し、これらの鋼について、同一応力でクリープ破断試験を実施し破断時間による比較のみを行なっている、また STONE<sup>10)</sup> は 316 鋼について

約 0.1% までの C 量と 600°C での破断強度との関係を調べている。この場合、C 量の多くなるにしたがって、短時間での破断強度は増加するが、1000 hr 付近では C 量による影響がなくなつてほぼ同じ強度になることを示しており、その原因は炭化物の析出にともなつて、素地 C 量は 600°C での C 固溶限に近づいて各鋼ともほぼ一定となるためであるとしている。すなわち C の固溶強化のみで破断強度を説明しようとしており、炭化物の析出形態などについてはほとんど考慮を払っていない。

依田ら<sup>14)</sup>は 304 および 316 鋼について 0.06% から 0.42% までの広範囲の C 量と 600~800°C でのクリープ破断強度との関係をしらべ、304 鋼ではいずれの温度でも C 約 0.2% 付近にクリープ破断強度の山が現われることを報告しているが、彼らのその後の実験<sup>29)</sup>によれば、600°C でも 0.32% C までは 1000 hr 破断強度が増加するとしており、筆者らの結果とほぼ一致すると考えられる。しかし、依田ら<sup>14)</sup>は、このような高温強度におよぼす C の影響について、固溶化処理の際に未固溶炭化物が残らない範囲では C 量の増すほど C の固溶強化と析出強化は大きいのにに対し、未固溶炭化物が存在するときは析出する炭化物の凝集成長も早く、そのため析出強化としての寄与が減少し、同時に固溶強化の劣化をきたすためであろうと述べている。しかし、この点については析出炭化物の形や分散状態と関連させてさらに詳細に考察する必要がある。

前述の組織観察結果からも明らかなように、600°C では粒界に塊状炭化物が析出するほか、粒内にも微細な粒状炭化物の析出が認められる。またこの粒内の微細析出は C 量の増すほど著しくなる。短時間の試験ではもちろん C の固溶強化が高温強度にも大きく寄与し、C 量の増すほどこれによる強化は大きくなると思われるが、試験時間が長くなるにつれて試験中に析出する上記の炭化物が著しい分散強化に働き、C 量が高くなればそれだけ析出量も多く、粒内での析出粒子間隔が小さくなつて転位の運動を妨げ、クリープ速度を遅くして破断強度が向上すると考えられる。しかし、このような固溶強化と析出炭化物による分散強化が C 量の増すほど大きくなるのは、固溶化熱処理で炭化物が完全に固溶する C17 までであり、未固溶炭化物が認められる C23 および C32 鋼で 600°C 破断強度がさらに増加するのは別の原因を考えなければならない。未固溶炭化物はかなり粗大であるためそれ自身による分散強化はあまり期待できないが、この未固溶炭化物の存在によつて、固溶化熱処理時の素地結晶粒がかなり微細であることは強化に相当の寄与をもつと考えられる。クリープ破断強度と結晶粒度と

の関係については従来からいろいろ議論されてきた<sup>30)</sup>ところであるが、少なくとも 18-8 ステンレス鋼の 600°C 破断強度については、結晶粒の微細なほど強度は高いことが山崎<sup>31)</sup>によつて明らかにされている。本実験では固溶化処理温度を 1100°C に一定にしているので、鋼の C 量の多いほど未固溶炭化物も多く、素地の細粒化も著しい。すなわち、この細粒化による強化作用が未固溶炭化物の存在と相まつて、C23 および C32 鋼の高い破断強度の原因になつているものと推察される。

650 および 700°C でも、前述のような C の固溶強化とクリープ中に析出する炭化物の分散強化により、依然として C 量の多い鋼ほど破断強度は高くなるが固溶 C の炭化物としての析出が非常に速いため、固溶強化というよりはむしろ分散強化のほうが早期から主役を果たすであろう。しかし、C23 および C52 では析出した炭化物が未固溶炭化物を核として凝集が起りやすく、また未固溶炭化物から離れた粒状炭化物も stringer 状化が進むことなどによつて C 量の多いほどには強度は増加せず、とくに C32 鋼のような高 C 鋼ではかえつて強度低下が起こるものと考えられる。

#### 4.2 B の影響について

B の強化作用についての研究報告はかなり多いが、河部ら<sup>19)</sup>はこれらをよく比較考察した結果、B はクリープ中、粒界における炭化物の析出を抑制し、クリープ破壊の起点になる巨大炭化物の発達を阻止すること、また B は粒界拡散を遅滞させて延性を改善すること、さらに析出物を微細かつ安定化する効果をもつことなどを強化の原因にあげている。確かに、本実験においても、B は粒界反応型析出を抑制し、粒内の炭化物を粒状化する作用のあることが観察された。すなわち B による強化作用を炭化物の析出形態の観点から考察すれば、B の添加により  $M_{23}C_6$  は粒内に微細均一に析出するようになり凝集速度も遅く、析出炭化物は微細なまま安定に保たれることによつてとくに長時間側での強度維持に寄与しているものと推察される。また粒界に粗大な形で、あるいは粒界反応型に析出した炭化物は、クリープ破壊における亀裂発生の起点になりやすい<sup>32)</sup>とされているが、Photo. 3 (C) でふれたように、いわゆる粒界反応型析出は B 添加により著しく抑制されることから、B がそのような粒界炭化物に原因する割れ発生起点を少なくすることも B の強化作用として無視できないであろう。

なお Fig. 8 において 0.17% C を含む鋼の B 添加による強度増加が 0.10% C 鋼にくらべて少ないことを指摘したが、その原因として、a) 0.17% C 鋼はすでに強度レベルがかなり高いため、B による強化作用が比較的

小さく現われる。b) Bが固溶することにより、Cのオーステナイトへの固溶度が減少する<sup>19)</sup>ため、0.17%Cでは固溶化熱処理時にすでに未固溶炭化物が残存すること、c) Photo. 3と4を比較して説明したように0.17%CではBを添加しても粒界反応型析出を生じやすいことなどがあげられる。

これらのうち、どれがもつとも妥当であるか、あるいはほかに原因があるかどうかを議論することは困難であるが、c)の現象は明らかな事実であり、その機構はともかくとしても、これが高C鋼でBの効果が減殺されることと密接な関係をもつものと考えられる。

#### 4.3 Nの影響について

Fig. 11で示したようにNの添加は600°Cでの破断強度増加にはかなりの効果が認められた。

従来からNによる高温強化の原因についてはいろいろの考え方が提案されている。すなわちa) NはCの拡散速度を遅くし、析出炭化物の凝集を遅滞させる<sup>34)</sup>b) Nが素地中でCrやMoなどとともクラスタをつくって転位を固定するいわゆるI. S. 効果<sup>30)24)36)</sup>c) Moを含む場合はCrMoNx微細析出による強化<sup>25)</sup>などがあげられる。このうち、c)については本実験の鋼がMoを含まず、もちろんCrMoNxも検出されていないのでここでは除いてよいであろう。またb)についてはこれを確認することは困難であるがCをほとんど含まないオーステナイト鋼でも0.3%程度までのNがクリープ破断強度の向上に有効であり<sup>24)37)</sup>、とくにMoなどの窒化物生成元素が共存する場合にその効果が顕著である<sup>26)</sup>ところからNによる強化機構として重要であろうと筆者らは考えている。ただし本実験では窒化物生成元素としてはCrだけであり、この機構による強化が寄与するとしても、あまり大きくはないであろう。a)については本実験でも組織観察の結果から、ある程度立証されたものと考えられる。すなわち、NはPhoto. 6で説明したように、粒界反応型析出を促進する傾向もあるが、それとともに粒内の炭化物を微細均一化させる効果も持つているようである。またNがM<sub>23</sub>C<sub>6</sub>中にCの約1/3程度まで置換して固溶<sup>24)</sup>、そのためN添加により析出炭化物の絶対量を増加させることも考えられる。こうして粒内に微細にかつ多数析出した炭(窒)化物が分散強化によつて破断強度に寄与することは十分に考えられるところである。

以上の考察から、結局Nによる600°C破断強度の増加は、炭化物の析出量の増加とその凝集の遅滞化が主原因で、これに固溶NによるI. S. 効果的作用が多少の寄与をなしているのではないかと考えられる。

高温になると短時間側ではN添加による破断強度の改善効果は著しいが長時間側になるにつれその効果は減少する。これは高温長時間破断材では粒界反応型析出が顕著でこれが粒界破壊を促進する<sup>10)26)</sup>こと、および、粒内に析出した炭化物は比較的粒状化の傾向を示すが、700°C以上ではNはCの拡散速度を大きくする<sup>35)</sup>ともいわれており、それによつて炭化物の凝集成長も著しく促進されるためと考えられる。

## 5 結 論

18Cr-10Ni オーステナイト鋼のクリープ破断強度と組織変化とくに炭化物の形態変化におよぼすC, BおよびNの影響を調べ、これらの関連性について検討した結果、次のような結論を得た。

1. Cを0.02~0.32%の範囲が添加したが、1100°C固溶化熱処理でオーステナイト中へのCの固溶度は約0.2%と推定された。しかし、600°C1000hr破断強度は実験した0.32%CまでC量とともにほぼ直線的に増加する。これはCによる固溶強化と炭化物の析出による分散強化とによるものであり、また0.2%以上のCを添加した鋼では未固溶炭化物による結晶粒の微細化も破断強度の増加に寄与しているものと考えられる。650および700°Cでは約0.23%付近で破断強度は極大を示し、それ以上のC量ではかえつて強度が低下する。この原因は未固溶炭化物によつて析出炭化物の凝集が促進されるためと考えられる。

2. Bについては0.01%以下の2水準の添加を行なつて実験したが、この程度のB添加でBはM<sub>23</sub>C<sub>6</sub>の粒界反応型析出を抑制し、また粒内に析出するM<sub>23</sub>C<sub>6</sub>を微細均一に分散させるとともにその凝集成長を抑制する効果があり、そのような炭化物の分散強化がB添加による破断強度増加の主原因をなすものと考えられる。しかし、このようなBの強化作用はC量0.10%の程度の場合には顕著であるが、C0.17%では同量のBを添加しても粒界反応型析出が認められ、Bによる強化はそれほど大きくはない。

3. C0.12とともにNを約0.15%まで添加して実験したが、Nによる強化作用は高温ほど減少する。また約0.15%Nの場合、700および800°Cのクリープ破断曲線は長時間側で湾曲して強度低下を示す。これはNによつて粒界反応型析出が促進されて粒界の強度が低下することによるものと考えられる。しかし600°CではNは粒内に析出する炭化物を粒状化し、凝集速度をいく分遅くする作用はある。

## 文 献

- 1) H. WIEGAND and M. DORUK: Arch. Eisenhüttenw., 33 (1962) 8, p. 559
- 2) 中川, 乙黒, 土屋: 鉄と鋼, 45 (1959) 11, p. 1276
- 3) 中川, 乙黒: 金材技研報告, 4 (1961) 1, p. 1
- 4) 中川, 乙黒: 金材技研報告, 4 (1961) 2, p. 80
- 5) 中川, 乙黒: 金材技研報告, 4 (1961) 3, p. 210
- 6) 中川, 乙黒: 金材技研報告, 4 (1961) 4, p. 300
- 7) 中川, 乙黒: 金材技研報告, 5 (1962) 1, p. 1
- 8) 中川, 乙黒, 河部: 金材技研報告, 6 (1963) 4, p. 235
- 9) 中川, 河部, 乙黒: 金材技研報告, 8 (1965) 6, p. 431
- 10) P. G. STONE: "High-Temperature Properties of Steels" ISI Sp. Publ. 97 (1967) p. 505
- 11) 依田, 吉田, 小池, 松尾: 学振 123 委研究報告, 9 (1968) 3, p. 91
- 12) 田中, 篠田, 石井, 耳野: 鉄と鋼, 55 (1969) 11, S 774
- 13) 篠田, 田中, 耳野, 木下, 峯岸: 第 9 回高温強度シンポジウム前刷集 (材料学会), (1969) p. 88
- 14) 河部, 中川, 向山: 鉄と鋼, 54 (1968) 4, p. 473
- 15) J. D. MURRAY, J. HAGON, and P. H. WANNELL: "High-Temperature Properties of Steels", ISI Publ. (1967) p. 403
- 16) 河部, 中川: 鉄と鋼, 53 (1967) 1, p. 46
- 17) F. R. BECKITT and B. R. CLARK: Acta Met., 15 (1967) p. 113
- 18) 耳野, 木下, 篠田, 峯岸: 鉄と鋼, 54 (1968) 4, p. 464
- 19) R. W. K. HONEYCOMBE: 鉄と鋼, 53 (1967) 1, p. 67
- 20) 田中, 戸部: 学振第 123 委研究報告, 10 (1969) 1, p. 25
- 21) 篠田, 耳野, 木下, 峯岸: 鉄と鋼, 54 (1968) 14, p. 1472
- 22) 岡本, 田中, 藤本: 学振第 123 委研究報告, 3 (1962), 1, p. 1
- 23) 田中, 篠田: 学振 123 委研究報告, 6 (1965) 2, p. 89
- 24) 田中, 鈴木: 鉄と鋼, 54 (1968) 4, p. 489
- 25) 藤田: 私信
- 26) 田中, 篠田: 鉄と鋼, 51 (1965) 11, p. 2123
- 27) 田中, 篠田, 戸部: 鉄と鋼 (投稿中)
- 28) 河部, 中川, 向山: 鉄と鋼, 55 (1969) 2, p. 161
- 29) 吉田: 私信
- 30) 門間, 須藤: 日本金属学会第 59 回講演大会プリント (1966)
- 31) 山崎: 材料: 15 (1966) 148, p. 24
- 32) C. CRUSSARD, J. PLATEAU, and G. HENRY: "Joint International Conference on Creep", (1963) Paper 64
- 33) 河部, 中川, 向山: 鉄と鋼, 54 (1968) 1, p. 48
- 34) 今井: 鉄と鋼, 51 (1965) 13, p. 2336
- 35) J. POMEY: Rev. Metall., 47 (1950) p. 637, p. 727
- 36) 田中: 学振第 123 委 10 周年記念講演集, p. 185
- 37) 岡本, 田中, 藤本: 鉄と鋼, 49 (1963) 11, p. 1694