

## 討10 18-8系オーステナイトステンレス鋼の高温強度と析出炭化物組織との関連性について

東京工業大学・工 〇篠田 隆之 田中 良平  
日本鋼管技研 耳野 亨 木下 和久

I 緒言・・・オーステナイトステンレス鋼はいずれもかなり多量の炭素を含むため高温で使用される間に炭化物の析出がおこり、析出した炭化物はさらに凝集する。このような炭化物の析出過程、とくにその分散状態が高温における鋼の強度に大きな影響を与えることは充分予想される。そこで筆者らは、18-8系鋼の高温特性と炭化物の析出形態との関連性を検討し、高温強度を支配する組織的な因子を明らかにしようとする研究を行ない、すでに得られた結果をまとめてここに報告する。

II 実験結果および考察・・・2.1 18-8(304型)鋼および18-8-M<sub>0</sub>(316型)鋼について 図1は2種類の商用304H鋼の応力-破断時間曲線を示す。PA鋼は標準的強度をもつPB鋼にくらべて強度が高く、曲線の勾配も小さい。また、化学組成も不純物元素、とくにTi, Nbの含有量がやや多い。

図2はPB鋼が粒界では粒界反応型、粒内では、やや粗大な粒状炭化物を示すのに対し、PA鋼は、粒界では塊状、粒内では、より微細均一なM<sub>23</sub>C<sub>6</sub>の分散によって特徴づけられることを示している。すなわち、図3にみるようにPA鋼は、PB鋼より析出炭化物粒子が細かいことがわかる。304H鋼のクリープ破断強度と炭化物の析出形態との関連性から両鋼の強度差を説明するならば、析出形態の差に帰因することができよう。このような析出形態の生ずる原因は微量不純物元素として含まれるTiとNbの共存に密接な関係のあることをすでに詳しく報告した<sup>1)</sup>。

316H鋼は図1に示すように短時間側で高い強度を示すが、長時間側では316H鋼の破断曲線は弯曲し、破断強度が異常に低下することがわかる。電顕組織から析出炭化物の平均粒径を測定し、破断時間との関係を図3に示した。304H鋼と比較すると、炭化物の凝集速度が大きいことがわかる。以上の結果から316H鋼が長時間側で異常な強度低下を起こす原因は、析出炭化物の急激な粗大化により、分散強化の効果が低下することによると考えられる。

2.2 18-10-Tiおよび18-10-Nb鋼について

Ti量およびNb量の異なる種々の鋼について、添加量と高温強度との関連性を検討し、その結果を図4に、

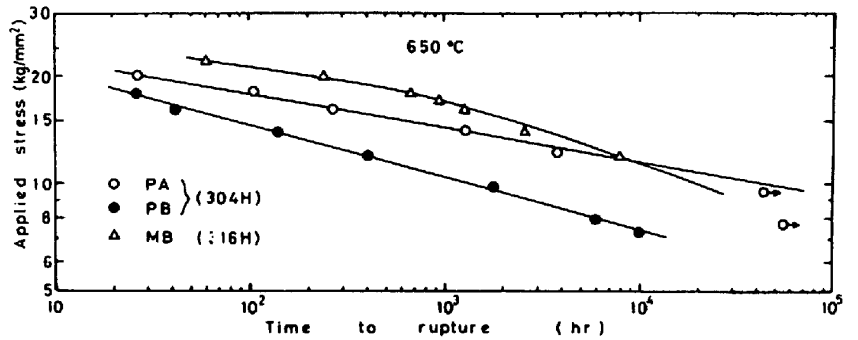
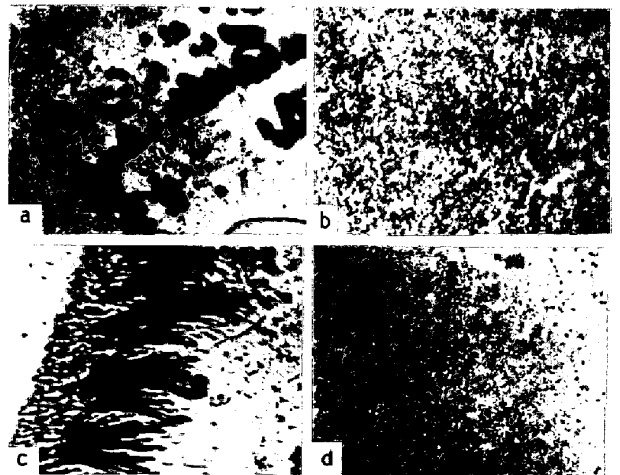


図1 304Hおよび316H鋼の650°Cにおける  
応力-破断時間曲線

	C	Mo	Ti	Nb	N	
304H {	PA	0.07	0.32	0.014	0.003	0.047
	PB	0.05	tr.	0.014	tr.	0.027
316H	MB	0.06	2.44	--	--	--



PA : a) 650°C, 14 kg/mm<sup>2</sup>, 1286 hr  
b) 600°C, 24 kg/mm<sup>2</sup>, 129 hr  
PB : c) 650°C, 10 kg/mm<sup>2</sup>, 1782 hr  
d) 600°C, 20 kg/mm<sup>2</sup>, 167 hr

図2 304H鋼の破断材の抽出レプリカ組織

Ti/C および Nb/C の原子比と各温度における  $10^3$  hr および  $10^4$  hr 破断強度との関係で示した。Ti/C または Nb/C が ある一定の範囲で破断強度は最大値を示す。とくに高温長時間側では、その最大値が Ti/C および Nb/C 原子比が 1 以下に移動する。Ti/C の原子比が 1 より小さく、破断強度が最大になる範囲では、図 5 にみるように、析出炭化物は  $M_{23}C_6$  と TiC で、 $M_{23}C_6$  は微細均一である。しかし、1 以上の鋼は多量の TiC を含み、これが長時間になるに従って、糸状の TiC へと形状変化を起し、この糸状 TiC が強度低下に何らかの関係をも

つことが予想される。しかし、 $M_{23}C_6$  の析出が起こる鋼では、析出した TiC は長時間側でも糸状の TiC となりにくく、また、クリーブ破断強度の低下も認められていない。

Nb 添加の場合も、Nb/C の値が 1 以上である鋼の  $700^\circ\text{C}$  における長時間破断材の炭化物組織観察結果では 18-10-Ti 鋼よりは量的には少ないが、糸状の炭化物および図 5 (d) に示したような塊状の炭化物の析出が認められ、長時間破断強度がわずかに低下することが認められた。

以上の結果から、従来使用されている 321 および 347 鋼について考えると、これらの鋼を高温で使用する場合は Ti, Nb の添加量を再検討する必要がある。すなわち、安定化型ステンレス鋼という考え方を踏襲するのは適当ではないとも考えられる。

2.3 炭化物分散状態の制御による強度改善

図 6 に C, Ti および Nb 添加量と破断強度との関係を図示した。すなわち、 $(Ti+Nb)/C$  の原子比で約 0.25,  $Ti/(Ti+Nb)$  の原子比で 0.5 のとき最大の強度を示す。これらの値にもっとも近い鋼 (TN5) のクリーブ破断材の組織を図 7 に示した。粒界では析出量が少なく、粒内には微細均一に分散した炭化物組織を示している。また、析出炭化物は図 3 にみるように、非常に微細で高温長時間側でも PA 鋼に比べ、凝集の著しく遅いことがわかる。

316H 鋼の破断強度が長時間側で異常低下する原因が析出炭化物の粗大化によるものと考えられるので、析出炭化物の粗大化を阻止することによってその長時間破断強度を改善することが可能であると考えられる。そこで、微量 Ti, Nb および B, N の添加<sup>2)</sup>を試み、そ

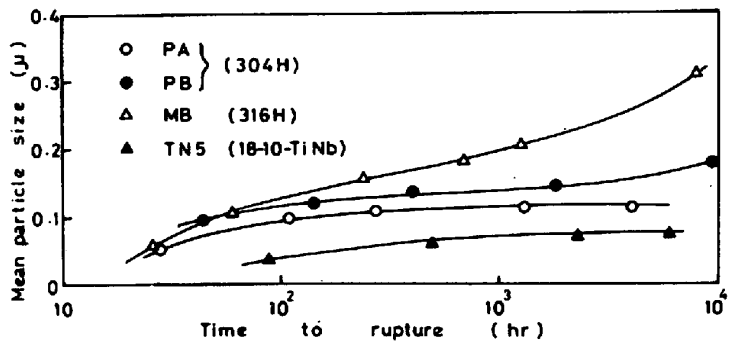


図 3 650°C クリーブ破断材の粒内析出炭化物の平均粒子径と破断時間との関係 (TN5: 0.16C, 0.09 Ti, 0.13Nb)

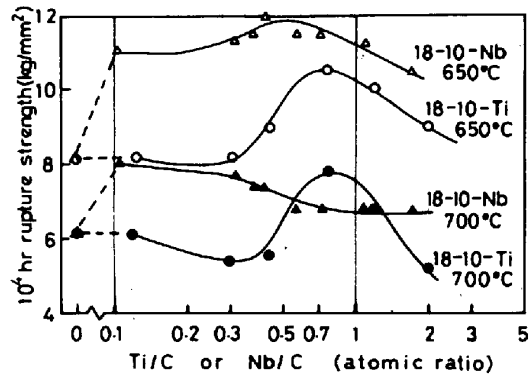
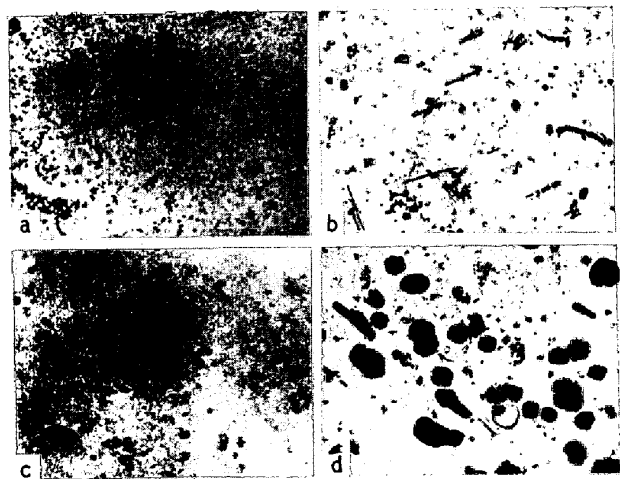


図 4 18-10 鋼の  $10^4$  hr クリーブ破断強度におよぼす Ti および Nb の影響 (固溶化熱処理:  $1100^\circ\text{C} \times 1\text{hr} \rightarrow \text{W.Q.}$ ) (C: 0.08~0.10, Ti: tr.~1.13 Nb: 0.03~1.20)



a) Ti/C = 0.77, 10 kg/mm<sup>2</sup>, 1179 hr  
b) Ti/C = 2.0, 8 kg/mm<sup>2</sup>, 2131 hr  
c) Nb/C = 0.38, 8 kg/mm<sup>2</sup>, 7270 hr  
d) Nb/C = 1.7, 9 kg/mm<sup>2</sup>, 2980 hr

図 5 18-10Ti および 18-10Nb 鋼の  $700^\circ\text{C}$  クリーブ破断材の抽出レプリカ組織

の結果を図8に示した。316H(MB) 鋼に比較して、Ti, Nbのみの添加では異常低下を是正するには充分でなく、さらにBを添加すると、700℃ 10<sup>4</sup> までは強度低下が認められなく、応力-破断時間曲線は直線となる。また、Ti, Nb, Bを含む鋼にNを約0.1%程度添加することにより、析出炭化物の微細均一な析出がうながされて、高い強度の鋼を得ることができる。このことは図7(c)に示すように、TN5鋼と同様、粒状の炭化物が微細均一に分散し、凝集が著しく遅滞している結果とよく一致している。すなわち、この鋼は、M<sub>0</sub>添加による固溶強化と、炭化物の微細均一分散によって強度が高められたといえよう。

2.4. クリープ破断強度と析出炭化物との関連

図9は304Hおよび316H鋼について、650℃および700℃での10<sup>3</sup>, 10<sup>4</sup> hr 破断強度(σ)とその時間に対応する炭化物の平均粒径の逆数(1/d)との間に直線関係が成立することを示した。M<sub>0</sub>の添加によって直線の勾配に差が生じ、高温長時間側でM<sub>0</sub>の固溶強化能が低下すると考えられる。

一般に合金の降伏強度(σ)と分散粒子間距離(λ)との間に、 $\sigma \propto 1/(\lambda - d)$  の関係がある<sup>3)</sup>。同種類の鋼について、炭素量一定で、析出量もある時間以後一定であるとすれば<sup>4)</sup>、粒子径と粒子間距離は互に比例し、上式は、 $\sigma \propto 1/d$  と書き換えることができる。このことから、高温、長時間側においても、できるだけ高い強度を維持するためには、析

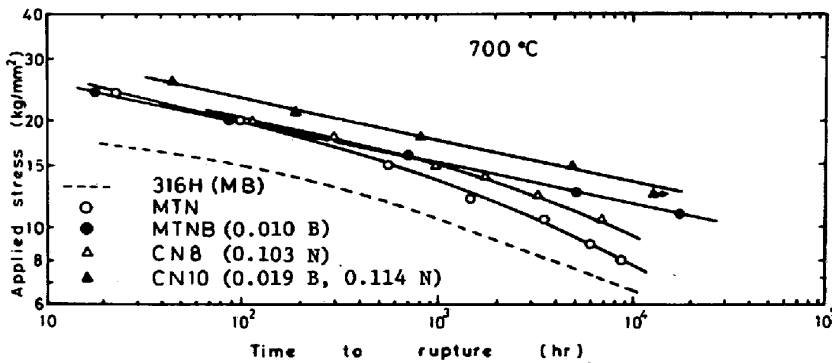


図8 微量のTi, Nb, NおよびBを添加した316H型鋼の700℃における応力-破断時間曲線

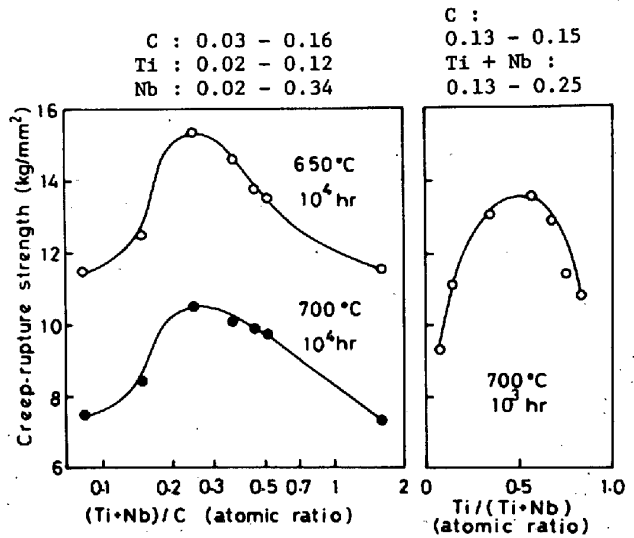
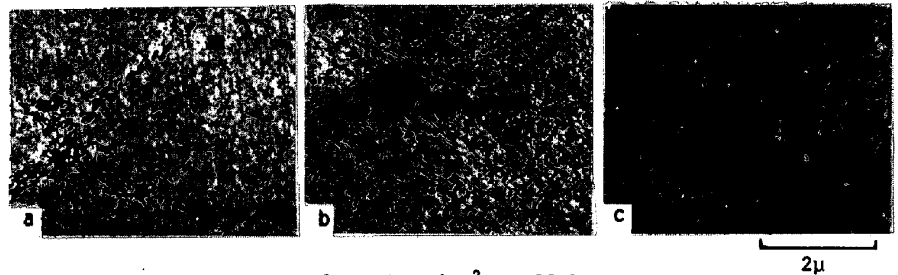


図6 18-10ステンレス鋼のクリープ破断強度におよぼす(Ti+Nb)添加の効果



a) TN5, 650°C, 24 kg/mm<sup>2</sup>, 90 hr  
b) TN5, 700°C, 11 kg/mm<sup>2</sup>, 6156 hr  
c) MTNB, 700°C, 16 kg/mm<sup>2</sup>, 723 hr

図7 微量(Ti+Nb)を添加したTN5およびMTNB鋼のクリープ破断材の抽出レプリカ組織

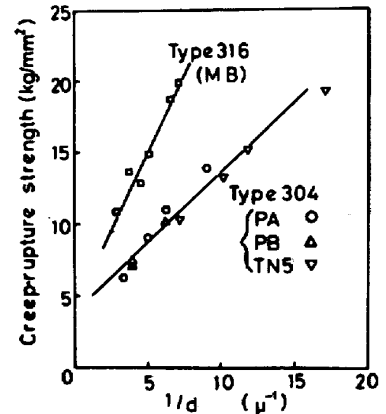


図9 304Hおよび316H鋼のクリープ破断強度と析出炭化物粒径との関係

出炭化物粒子の凝集を遅滞させることが必要である。粒子の凝集は、Wagner<sup>5)</sup>によれば、matrix中の溶質原子の拡散係数、析出粒子の平衡濃度、析出粒子のモル容積を一定とすれば、母相と析出相の界面エネルギー( $\gamma$ )の値によって律速される。 $\gamma$ の値を実測することは困難であるが、素地と析出粒子( $M_{23}C_6$ )とのmisfitが大きい程一般に $\gamma$ は増加することが知られているので<sup>6)</sup>、misfitを求めることにより、粒子の凝集の難易を比較することができ、図10では、粒子の成長およびクリーブ破断強度とmisfitとの間に相関性のあることが確認された。

微量のTi,Nb添加によって、炭化物が微細化する原因について、次のように説明できる。時効初期に析出するTiCおよびNbCの周囲に、図11でみるように転位が発生し、これが多数の析出サイトを提供して $M_{23}C_6$ の核生成をうながす。加熱時間が長くなるにつれて、TiCおよびNbCは変化して $M_{23}C_6$ 中へ固溶し、その結果、素地と $M_{23}C_6$ とのmisfitの値が減少し、 $M_{23}C_6$ の凝集は遅滞されるであろう。また、Bなどを添加すると、 $M_{23}(C,B)_6$ の炭化物を生じ、misfitが $M_{23}C_6$ よりもさらに小さく、炭化物の凝集は一層遅滞されることになる。

以上の結果から、オーステナイト鋼では、前述のTiとNb添加に限らず<sup>7)</sup>、次に示すような条件を満足すれば、炭化物の微細・均一な分散状態が得られ、高温強度は向上する。

1) 素地と $M_{23}C_6$ のmisfitをできるだけ小さくする。すなわち、オーステナイト相格子定数を小さくし、遷移金属元素を $M_{23}C_6$ 中に固溶させるか、N,B,Pなどを添加してCと置換させて、 $M_{23}C_6$ 中の格子定数を大きくする。

2) 組成の異なる2種以上のMC系炭化物を析出させ、同時に $M_{23}C_6$ も析出する成分を選定する。

III 結び . . . 18-8系オーステナイトステンレス鋼の高温強度、とくにクリーブ破断強度と析出する炭化物の析出状態ならびに分散状態との関連性について検討した結果、両者の間には密接な関係のあることを確認した。したがって、この結果にもとづき、炭化物の析出状態ならびに分散状態を制御することによって高温強度の改善が可能であることを示した。

参考文献

- 1) 篠田 外 : 鉄と鋼, 54, 1472 (1968)
- 2) 篠田 外 : 鉄と鋼, 56, 1231 (1970)
- 3) Orowan, E. : Dislocation in Metals, 128, (1954) (AIME)
- 4) Gensamer, M. et al : Trans. ASM, 30, 983 (1942)
- 5) Wagner, C : Z. Elektrochem., 65, 581 (1961)
- 6) Westbrook, J.H. : J. Metals, 9, 898 (1957)
- 7) Mimino, T. et al : I. C. M. B. M., (1971) (kyoto)

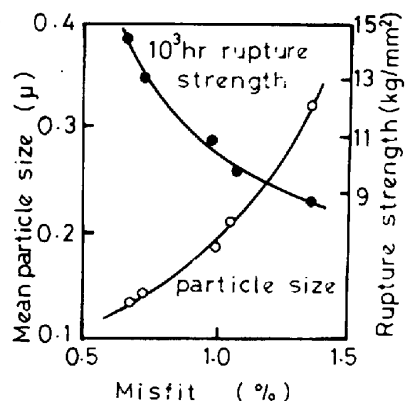


図10 素地と $M_{23}C_6$ 炭化物とのmisfitと粒子径および破断強度との関係



図11  $M_{23}C_6$ の析出と転位との関係 (TN5:650℃ 1000 hr 時効)