

バナジウムを含む 16Cr-10Ni 耐熱鋼の高温強度に およぼす Nb, Ti, Mo および B の影響*

田中 良平**・篠田 隆之**・石井 友之***

Effect of Nb, Ti, Mo and B on Creep Rupture Strength of 16Cr-10Ni Heat Resisting Steel with Vanadium

Ryohei TANAKA, Takayuki SHINODA, and Tomoyuki ISHII

Synopsis:

The influence of individual and combined additions of molybdenum, niobium, boron and titanium on the creep rupture strength and the rupture elongation of 16Cr-10Ni-0.4V heat resisting steel, and their correlation with microstructures have been studied.

Chemical composition of the steels used has been selected by the design of experiment and the relationship between the creep rupture strength and the chemical composition has been analysed by computer. A regression equation has been developed which satisfactorily predicts the 700°C~1000 hr creep rupture strength from the chemical composition. The additions of molybdenum, niobium and boron to this steel have a remarkable effect in increasing the creep rupture strength. Molybdenum, boron and titanium additions have been found to improve the creep rupture elongation.

It has been presumed from electron microscopic studies that molybdenum accelerates slightly the coarsening of the precipitated carbide, but increases the creep rupture strength through the so-called solid solution strengthening, and that niobium and boron make a distribution of precipitated carbide more uniform in matrix, that is one of the causes of their strengthening effect.

(Received Nov. 25, 1971)

1. 緒 言

耐熱鋼として使用される 18-8 系オーステナイト鋼の高温強度は、V 添加により著しく増加することを著者らは先に報告した¹⁾。また同種の炭化物形成元素である Nb および Ti が通常の安定型ステンレス鋼における添加量よりはるかに少ない量 (C/(Ti+Nb) の原子比で約 4 付近) で著しい強化作用を示すこと²⁾、および B も 0.02% 程度の微量で顕著な強化作用をもつとともに靱性の改善にも役立つこと³⁾ なども明らかにされている。さらに Mo は古くから高温強度を増加させる元素として知られて⁴⁾きたが、著者らの最近の研究⁵⁾では、Mo が $M_{23}C_6$ 炭化物の凝集を促進し、316 H 鋼の長時間側での強度低下に密接な関係を有していること、またこの 316 H 鋼の強度低下が Mo とともに微量 Ti, Nb を組み合わせ添加することによりかなり防止され、Mo の強化作用が長時間まで維持できることなどを明らかにしてきた。

これらの点を考慮すると、V, Nb, Ti, B, Mo など少量ずつ組み合わせ添加すれば高 Cr-Ni オーステナイト鋼の高温強度および靱性が効果的に増大するものと予想される。このような組み合わせ添加による効果を統計的に扱う多くの試み^{6)~8)}がなされているが、本研究では実験計画法に基づいた実験を行ない、さらに試料溶製にともなう添加元素のバラツキを考慮して、電子計算機による回帰分析を行なつて、各種合金元素の単独および組み合わせ添加による効果を検討した。それとともに上記各種元素の添加が析出する $M_{23}C_6$ ⁹⁾、糸状の VC および粒状の V_2C ¹⁰⁾ などの炭化物の析出挙動に与える影響についてもあわせて検討し、強度と組織との関連性について考察する。

* 昭和 46 年 4 月本会講演大会にて発表

昭和 46 年 11 月 25 日受付

** 東京工業大学工学部 工博

*** 東京工業大学大学院

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

Steel	C	Si	Mn	Cr	Ni	V	Mo	B	Nb	Ti	N		
											sol.N	insol.N	total.N
A 1	0.12	0.61	1.41	16.20	11.77	0.39	—	—	—	—	0.0458	0.0072	0.0530
A 2	0.13	0.53	1.51	15.94	10.62	0.74	—	—	—	0.09	0.0121	0.0196	0.0317
A 3	0.15	0.40	1.30	16.87	9.57	0.38	—	—	0.24	—	0.0272	0.0032	0.0304
A 4	0.11	0.20	1.12	14.36	8.98	0.33	—	—	0.11	0.01	0.0477	0.0026	0.0503
A 5	0.12	0.20	1.14	14.26	9.57	0.33	—	0.014	—	—	0.0303	0.0003	0.0306
A 6	0.11	0.20	1.14	14.31	9.39	0.31	—	0.016	—	0.05	0.0450	0.0131	0.0581
A 7	0.13	0.37	1.42	17.17	10.27	0.27	—	0.021	0.35	—	0.0513	0.0058	0.0571
A 8	0.10	0.41	1.47	17.34	10.39	0.30	—	0.018	0.14	0.06	0.0252	0.0166	0.0418
A 9	0.10	0.23	1.18	14.13	9.12	0.31	1.65	—	—	—	0.0255	0.0023	0.0278
A 10	0.11	0.19	1.10	14.40	8.83	0.31	1.62	—	—	0.02	0.0477	0.0056	0.0533
A 11	0.11	0.25	1.06	14.13	7.78	0.30	1.78	—	0.23	—	0.0359	0.0073	0.0432
A 12	0.10	0.22	1.03	13.05	10.39	0.28	1.61	—	0.11	0.02	0.0372	0.0044	0.0416
A 13	0.10	0.53	1.24	17.34	10.21	0.37	2.04	0.014	—	—	0.0331	0.0034	0.0365
A 14	0.11	0.30	1.02	15.59	9.04	0.31	1.81	0.011	—	0.01	0.0446	0.0048	0.0494
A 15	0.12	0.39	1.32	16.92	10.27	0.35	2.00	0.013	0.26	—	0.0451	0.0086	0.0537
A 16	0.10	0.40	1.04	16.59	8.86	0.31	1.75	0.013	0.16	0.02	0.0336	0.0098	0.0444

P: 0.004~0.006%, S: 0.007~0.012%

2. 供試材および実験方法

Vによる耐酸化性の劣化を考慮してV添加量を0.4%とし、16%Cr-10%Ni-0.10%C-0.4%Vを基本組成として選定した。添加元素の水準としては前述の著者らの研究を基礎としてNb 0, 0.3%, Ti 0, 0.05%, Mo 0, 2%, B 0, 0.002%の各2水準とし、それぞれを組み合わせた合計16鋼種を高周波炉で5kgずつ溶製した。Table 1に供試鋼の化学組成を示す。A1~A16まで16列の直交配列表に基づいた合金元素の添加を行なったもので、Mo, B, Nb および Ti の4元素について各2水準を組み合わせたすべてを含んでいる。A1鋼は基本組成である。各試料は鍛伸後1100°C, 1hrの固溶化熱処理を行ない650および700°Cのクリープ破断試験に供した。クリープ破断試験は短時間のものについてはレ

バー式シングル試験機、長時間のものはバネ式マルチプル型試験機¹¹⁾で行なった。

組織の検討は抽出レプリカ法(第1段腐食ピレラ液、第2段腐食10%ブロムアルコール)により電子顕微鏡で行なった。

3. 実験結果

各試料の固溶化材の光学顕微鏡組織を観察したところいずれも1100°C, 1hrの処理で十分な固溶化状態を示し、かつ各鋼とも結晶粒の大きさはほぼ等しく(オーステナイト粒度番号4~6)、添加元素による固溶化組織の差はとくに認められなかつた。

3.1 クリープ破断試験結果とその解析

クリープ破断試験は各鋼について、650および700°Cで数1000hrまで行なった。Fig. 1にA1鋼のクリー

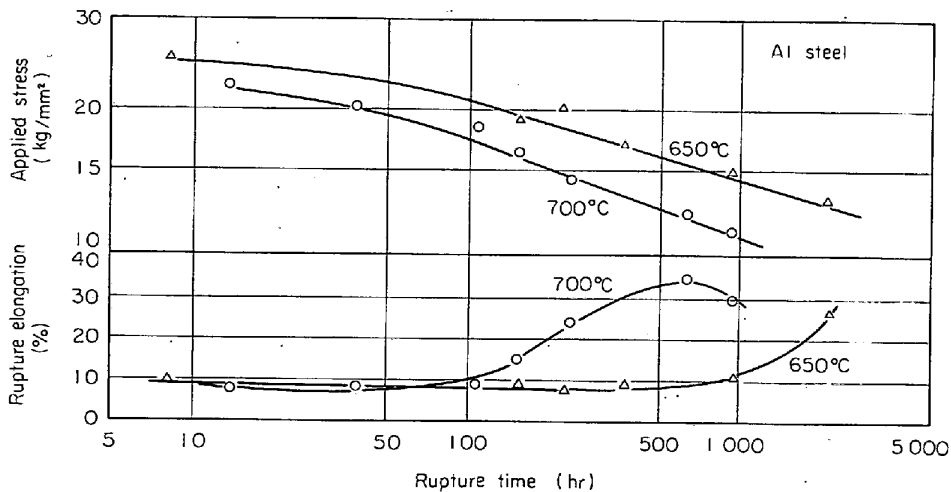


Fig. 1. Stress and rupture elongation-rupture time curves of A1 steel obtained at 650°C and 700°C testing.

Table 2. Creep rupture strength and elongation of the steels tested.

Steel	Property	Creep rupture strength (kg/mm ²)				1 000hr creep	
		650°C		700°C		rupture elongation (%)	
		100hr	1 000hr	100hr	1 000hr	650°C	700°C
A 1		21.0	15.0	16.7	11.2	13	30
A 2		24.2	17.6	15.4	10.3	35	44
A 3		23.7	15.5	16.8	10.8	11	20
A 4		26.6	19.8	18.5	11.8	7	30
A 5		27.0	17.7	16.4	10.5	10	20
A 6		27.5	17.8	17.2	11.4	24	35
A 7		27.5	21.5	19.0	14.2	20	36
A 8		27.0	19.6	16.7	12.6	26	46
A 9		32.5	21.4	19.5	11.3	25	55
A 10		34.0	23.2	20.4	13.2	27	48
A 11		30.5	24.0	20.7	14.5	15	56
A 12		33.0	25.0	21.8	14.0	21	50
A 13		37.0	24.0	18.0	14.3	20	60
A 14		31.0	22.2	22.7	16.6	38	50
A 15		37.5	24.4	28.0	17.0	46	62
A 16		38.0	23.5	22.7	14.5	40	60

Table 3. Influence of chemical factors on the creep rupture properties.

Factor	Property	Creep rupture strength				1 000hr creep	
		650°C		700°C		rupture elongation	
		100hr	1 000hr	100hr	1 000hr	650°C	700°C
Individual effect	Mo	☆☆	☆☆	☆☆	☆☆	☆☆	☆☆
	B	☆☆	☆☆	☆☆	☆☆	☆☆	☆☆
	Nb		☆☆	☆☆	☆☆		☆☆
	Ti				☆	☆☆	
Interaction effect	Mo×B		☆			☆☆	
	B×Nb					☆☆	
	Mo×B×Nb	☆					☆☆
	Mo×Ti						☆☆
	B×Ti	☆	☆☆			☆☆	
	Nb×Ti					☆☆	
B×Nb×Ti				☆			
Mo×B×Nb×Ti					☆		

☆: 95, ☆☆: 99%

破断曲線および伸びを示した。この破断曲線から A1 鋼の 650°C-100 hr, 1 000 hr および 700°C-100 hr, 1 000 hr クリープ破断強度を決定した。同様にして求めた各鋼のクリープ破断強度を Table 2 に示す。各鋼の 700°C-1 000 hr 破断強度は 10.3~17.0 kg/mm² と従来の 18-8 系鋼に比較してかなり高い値を示している。

各種添加元素がクリープ破断伸びに対してどのような影響を持つかは材料を使用する上で重要なことであるが、破断伸びも破断時間の長短によって変化することが多いために一義的に表わすことはできない。

Fig. 1 にみられるように 700°C の破断伸びは破断時間が長くなるとともに増加し、数 100 hr で極大に達す

傾向にあり、このような傾向はほかの鋼種でもみられた。ここでは各鋼の破断時間-破断伸び曲線から 1 000 hr 破断伸びを内挿によつて求めて特性値として Table 2 に示した。

Table 2 のクリープ破断強度および伸びについての特性値を Mo, B, Nb, Ti などの各元素による主効果およびそれら各元素の交互作用について分散分析した結果を Table 3 に示す。Mo の添加は 650°C および 700°C の 100 hr, 1 000 hr のいずれにおいてもクリープ破断強度の増加に寄与し、破断伸びをも増す効果がある。B は 700°C-100 hr 破断強度を除いて強度にも伸びにも効果がある。Nb は 650°C-100 hr を除いて破断強度を改善

するが伸びの向上には寄与しない。Ti は 650°C の破断伸びを大きくするが破断強度を高める効果はない。

交互作用については B×Ti や Mo×B などが有意となつたが、クリープ破断強度全体にわたつて大きな寄与を示すものではなく、とくに 700°C-1000 hr ではそれらの交互作用は有意とはならない。

Fig. 2 に 700°C-1000 hr クリープ破断強度におよぼす Mo, B および Nb の効果を示した。この図ではたとえば Mo については Table 1 の A9~A16 の 8 鋼種が Mo を含み、A1~A8 の 8 鋼種は Mo を含まないが、この 8 鋼種ずつはたがいに Mo 以外の添加元素の点で対応しているので、無 Mo 鋼 8 鋼種の平均破断強度と含 Mo 鋼 8 鋼種の平均破断強度とを比較すれば Mo の主効果を知ることができる。B, Nb についても同様で、Fig. 2 の横軸には添加元素の水準として無添加を 1, 添加した場合を 2 で表示した。縦軸には添加材と無添加材の平均破断強度を示した。

Mo の添加は破断強度を大きく増加させ、平均破断強度の差は約 3 kg/mm² になる。同様に B や Nb の添加でも高温強度が 1.5~2 kg/mm² 上昇する。Ti の主効果と他の交互作用が有意とならなかつたのは、それらの

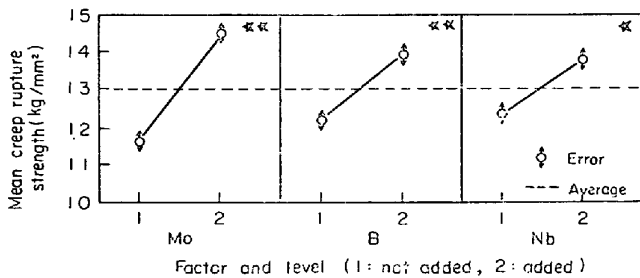


Fig. 2. Effect of Mo, Nb and B on the 1000hr creep rupture strength at 700°C (☆: 95%, ☆☆: 99%).

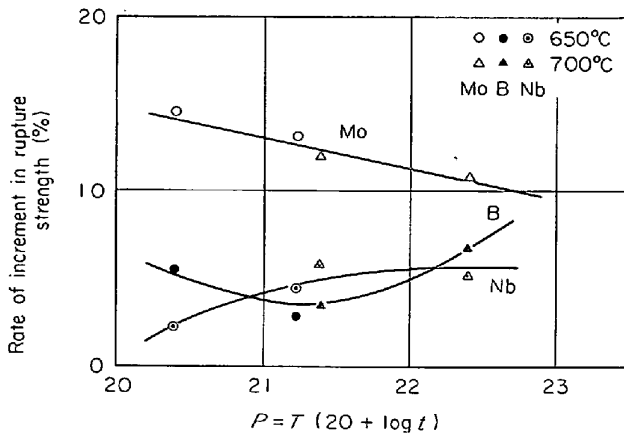


Fig. 3. Relationship between rate of increment in creep rupture strength due to Mo, B and Nb addition and Larson-Miller parameter.

無添加の場合と添加の場合の強度差が誤差の範囲であることを示している。

クリープ破断強度は 100 hr, 1000 hr のような短時間よりもむしろ長時間のデータが必要とされることはもちろんであるが、Larson-Miller 法などの外挿方法を利用すれば高温短時間のデータから低温長時間の強度をある程度推定し比較することが可能とされている。そこで Fig. 2 に示した Mo, B および Nb の各元素による破断強度の増加を 650°C-100 hr および 1000 hr ならびに 700°C-100 hr の場合についても算出し、これらの強度および時間を Larson-Miller パラメータ $P=T(20 + \log t)$ で表わし、Mo, B および Nb による破断強度増加率との関係を求めた。その結果を Fig. 3 に示す。図から明らかなように Mo は Nb や B に比べて破断強度増加率はかなり大きい。この効果は P の増加すなわち高温、長時間となるにつれてやや減少する。Nb および B はそれぞれ 5%程度破断強度を増加させるが、とくに B の効果は一度極小を示した後 P の大きい側で再びその効果が增加するものようである。

先に述べたように 700°C-1000 hr クリープ破断強度におよぼす各要因の分散分析の結果では主効果の Mo, B および Nb のみが有意となり、Ti の主効果および各元素間の交互作用は有意とはならなかつた。このことは 700°C-1000 hr 破断強度 y (kg/mm²) を Mo, B および Nb のみの 1 次式として近似的に表わしうることを示している。各添加元素の平均添加量(添加量の水準値)について整理した回帰式は次のようになる。

$$y \text{ (kg/mm}^2\text{)} = 10.25 + 1.36(\% \text{Mo}) + 117(\% \text{B}) + 6.7(\% \text{Nb}) \dots (1)$$

ここで (% Mo), (% B), (% Nb) はそれぞれの添加

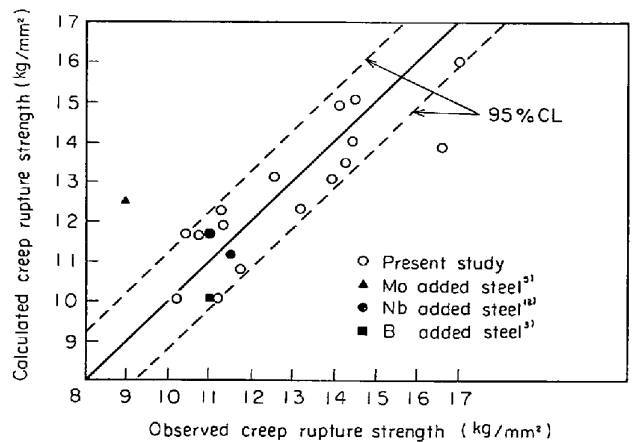


Fig. 4. Calculated vs. observed 700°C-1000hr creep rupture strength of 16Cr-10Ni-0.4V steel containing various alloying elements. Calculated values were obtained from equation (1) and (2).

元素の含有量 (重量%) である。

この回帰式に本実験の 16 鋼種の化学組成を代入して求めた y' の値と実験データとの比較を Fig. 4 に示す。図中の点線はこの回帰式の 95% 信頼限界を示したものである。▲, ●および■はそれぞれ Mo⁵⁾, Nb¹²⁾ および B³⁾ の単独添加材の値を比較のため示したものであるが, 本実験の試料はすべて V を 0.4% 添加している (実際の含有量は平均 0.35%) のに対して, これらの単独添加材では V を含まないため, (1) 式から V 0.35% の効果を約 1 kg/mm² (1% 当たり +2.9 kg/mm²) と仮定して次式で計算したものである。

$$y' = 9.25 + 2.9(\%V) + 1.36(\%Mo) + 117(\%B) + 6.7(\%Nb) \dots\dots\dots (2)$$

この単独添加材では, Nb 添加鋼と B 添加鋼がほぼこの回帰式に一致するのに対して Mo 添加鋼 (▲印) だけは著しく上方にずれている。この Mo を含んで V を含まない鋼の実測強度が計算値より著しく小さいことは Mo と V の間に正の交互作用があることを示すものである。すなわち (1) 式および (2) 式中で Mo の係数 1.36 はもつと小さな値となるべきで, その代わりに Mo×V の項を入れる必要があると考えられる。さらに, ほかの元素の化学組成上のバラツキがどの程度強度に寄与しているかを知り, より妥当性の高い回帰式を得るために電子計算機を用いて回帰分析を行なった。

3.2 電子計算機による回帰分析

前節の結果から, 交互作用としては Mo×V のみが有意となるべきであると仮定し, 700°C-1000 hr クリープ破断強度 y'' (kg/mm²) は化学組成に対して次の一次式であらわされるとする。

$$y'' = \alpha_0 + \sum \alpha_i x_i + \alpha_{V \times Mo} x_V x_{Mo} \dots\dots\dots (3)$$

- α_0 : 定数
- α_i : 合金元素 i の係数
- x_i : 合金元素 i の含有量, wt%

ここで i は化学分析を行なった元素であり, C, Si,

Mn, Cr, Ni, V, Mo, B, Nb, Ti および N である。また $\alpha_{V \times Mo}$ は V と Mo の交互作用に関する係数で, (3) 式の第 3 項はこの交互作用の寄与を示すものである。

計算に使用したデータは本実験の 16 鋼種に加えて Fig. 4 で示した Mo, Nb および B 単独添加鋼と, 本実験の基本組成に近い C 添加鋼¹⁴⁾ および V 添加鋼¹⁾ の合計 23 鋼種である。Table 4 にそれらの単独添加鋼の化学組成および 700°C-1000 hr クリープ破断強度を示した。

α を電子計算機を用いて計算すると次のような関係式が得られる。

$$y'' = 15.2 + 2.5(\%C) + 6.2(\%Si) + 1.5(\%Mn) - 0.46(\%Cr) - 0.23(\%Ni) + 1.8(\%V) + 1.3(\%Mo) + 96(\%B)$$

$(\pm 1.2) (\pm 8.2) (\pm 22) (\pm 4.8) (\pm 3.9) (\pm 0.50) (\pm 0.58) (\pm 2.5) (\pm 0.8) (\pm 58)$

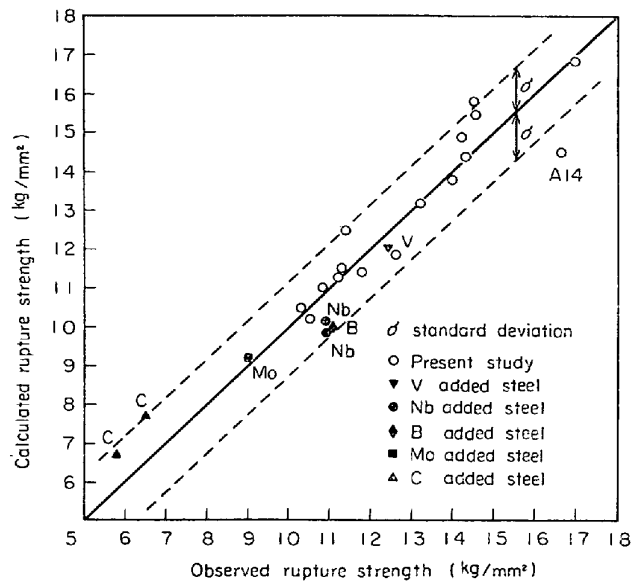


Fig. 5. Calculated vs. observed 700°C-1000hr creep rupture strength of 16Cr-10Ni steel containing various alloying elements.

Table 4. Chemical composition and creep rupture strength of additional steels used for constructing Fig. 5.

Steel	Chemical composition (wt%)											700°C 1000hr creep rupture strength (kg/mm ²)	Reference
	C	Si	Mn	Cr	Ni	V	Mo	B	Nb	Ti	N		
S1	0.10	0.53	1.24	17.98	9.92	—	0.44	0.009	—	0.03	0.0322	11.0	(3)
S2	0.10	0.60	1.57	17.73	10.00	—	—	—	0.29	—	0.0184	10.9	(12)
S3	0.09	0.61	1.57	17.81	10.00	—	—	—	0.29	—	0.0156	10.8	(12)
S4	0.08	0.45	1.56	18.98	10.51	—	2.40	—	—	0.01	0.0200	9.0	(5)
S5	0.06	0.57	1.48	18.49	11.15	—	—	—	—	—	0.0185	5.8	(14)
S6	0.11	0.77	1.53	18.66	11.26	—	—	—	—	—	0.0147	6.5	(14)
S7	0.11	0.62	1.45	16.20	11.66	0.75	—	—	—	—	0.0530	12.5	(1)

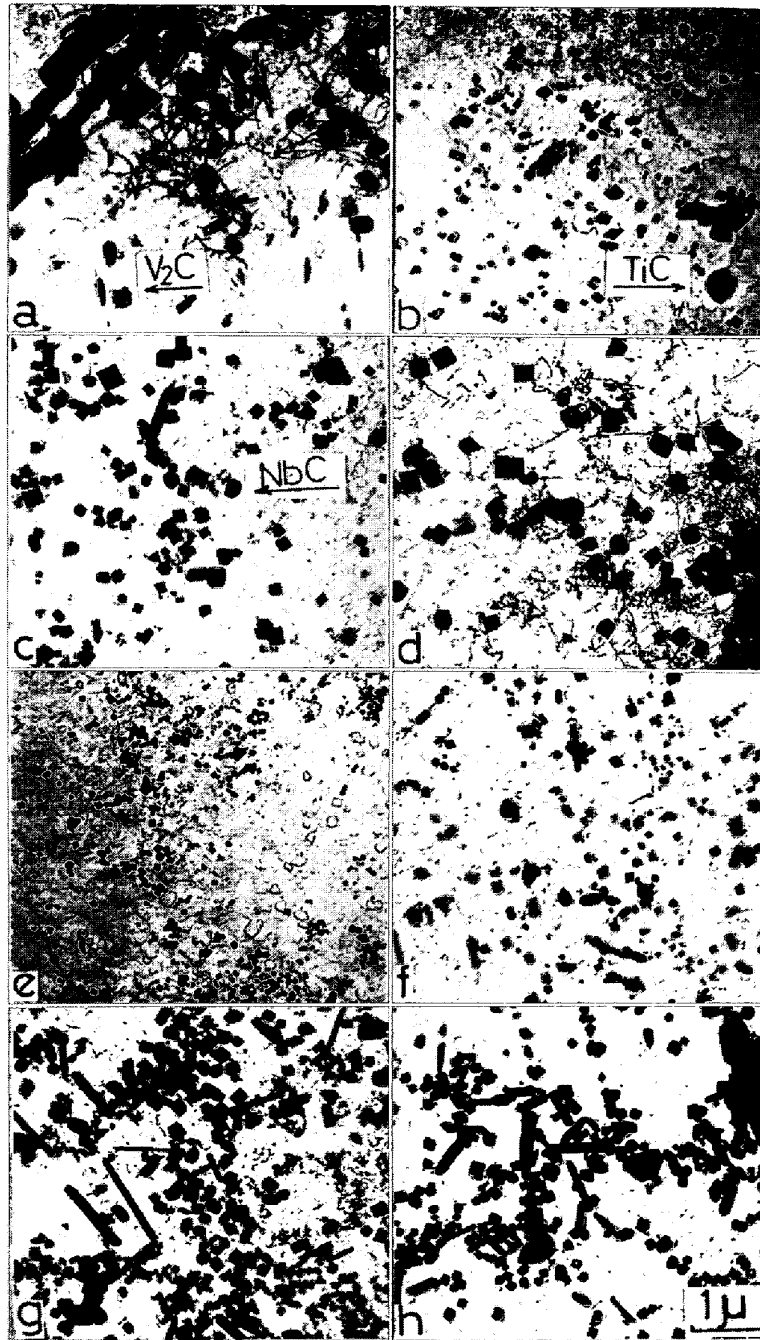
$$\begin{aligned}
 &+8.8(\%Nb) + 3.2(\%Ti) + 71(\%N) \\
 &(\pm 3.3) \quad (\pm 14) \quad (\pm 32) \\
 &+0.88(\% V \times \% Mo) \dots\dots\dots (4) \\
 &(\pm 2.7)
 \end{aligned}$$

なお、ここで±をつけた値は標準偏差¹⁵⁾である。

この回帰式で計算した強度と実験値との比較を Fig. 5 に示した。図中の点線は標準偏差を示している。

この回帰分析の結果 C, Si, V, B, Nb, Ti, N およ

び V×Mo の係数が正となり強度増加に寄与していると考えられるが、このうち V, Mo, B, Nb については前節の解析結果と一致するものであり、これらの元素が強度に密接な関係があることを示している。また Si と N もその係数の標準偏差が小さく、かなりの信頼度で強化因子として働いていたことが認められ、逆に Cr は強度低下と関連していたと考えられる。



a) A 1	11kg/mm ² 946hr	b) A 2 (Ti)	10kg/mm ² 1114hr
c) A 3 (Nb)	12kg/mm ² 676hr	d) A 4 (Nb+Ti)	12kg/mm ² 870hr
e) A 5 (B)	12kg/mm ² 457hr	f) A 6 (B+Ti)	12kg/mm ² 650hr
g) A 7 (B+Nb)	12kg/mm ² 624hr	h) A 8 (B+Ti+Nb)	12kg/mm ² 1139hr

Photo. 1. Electron micrographs of creep-ruptured specimens of A1~A8 steels (extraction replica).

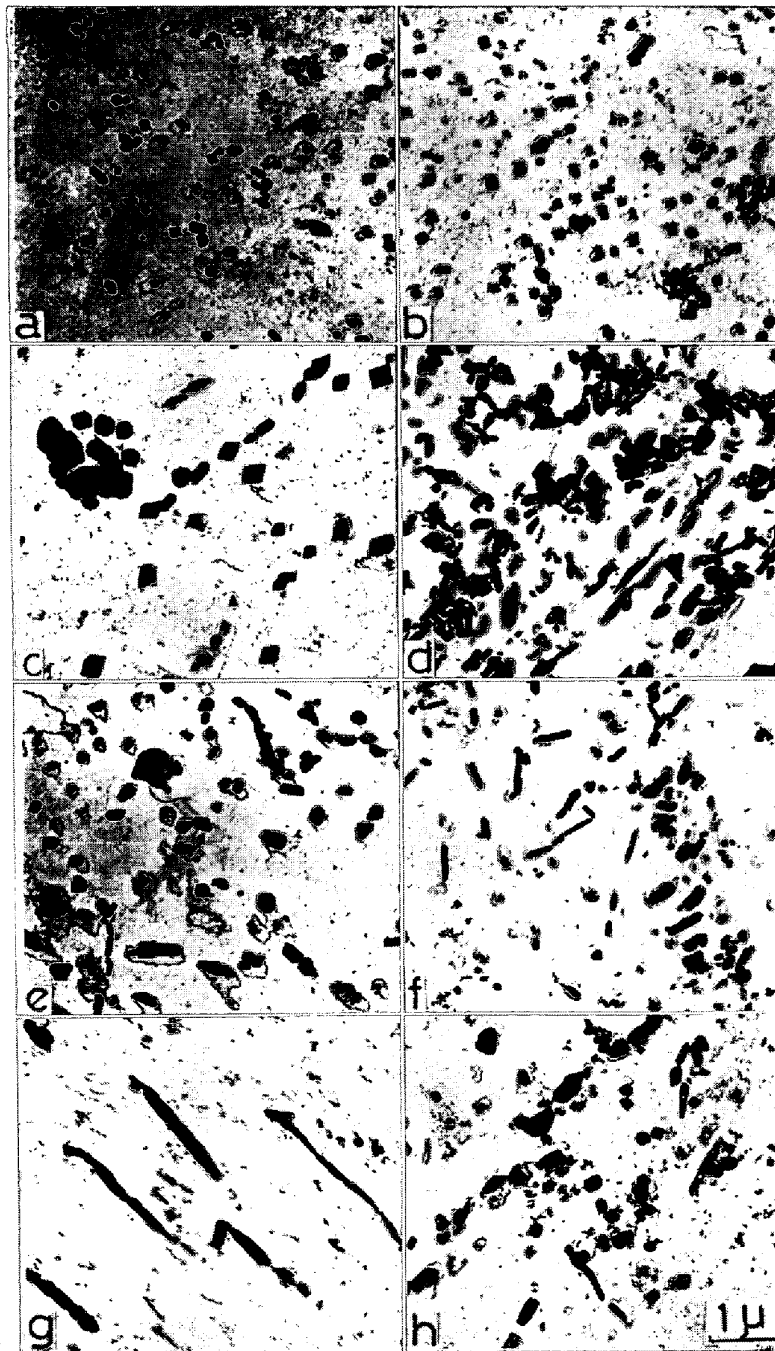
また V×Mo の交互作用について詳細な結果を得るためには両者を種々に組み合わせたさらに多くの実験が必要と考えられる。

Fig. 5 で 1 点右側に大きくずれている鋼があり、これは A14 鋼(0.31%V, 1.81%Mo, 0.011%B, 0.01%Ti) で添加元素量はほかの鋼と比べて比較的少ないにもかかわらず高い強度を示したものである。この鋼の組織は

Photo. 2 (f) に例示したように、炭化物の分散状態もとくに著しく微細ということはなく、また特別な析出相も観察されず、この鋼がなぜこのように高い破断強度を示すのか、その原因は明らかではない。今後さらに検討を続ける必要があると考えられる。

3.3 電子顕微鏡組織

Photo. 1, 2 に A1~A8, A9~A16 鋼の約 1000 hr



a) A 9 (Mo)	12kg/mm ² 751hr	b) A 10 (Mo+Ti)	15kg/mm ² 420hr
c) A 11 (Mo+Nb)	15kg/mm ² 876hr	d) A 12 (Mo+Nb+Ti)	15kg/mm ² 583hr
e) A 13 (Mo+B)	15kg/mm ² 572hr	f) A 14 (Mo+B+Ti)	15kg/mm ² 2070hr
g) A 15 (Mo+B+Nb)	15kg/mm ² 1713hr	h) A 16 (Mo+B+Nb+Ti)	15kg/mm ² 861hr

Photo. 2. Electron micrographs of creep-ruptured specimens of A9~A16 steels (extraction replica).

で破断したクリープ試験片の抽出レプリカ電顕組織を示す。Photo. 1 (a) は V のみを含んだ A1 鋼で、粒界に $M_{23}C_6$ 、粒内には糸状の VC と粒状の V_2C が析出している。(b) は A2 鋼で V のほかに Ti を含み、マトリックス中に四角状の $M_{23}C_6$ に加えて粒状の TiC の析出が認められる。このような TiC は Photo. 1 と 2 の (b), (d), (f), (h) の Ti 添加材すべてにみられるが、Ti の添加量が比較的少ないこともあつて、 $M_{23}C_6$ やほかの炭化物への影響はとくに認められない。Photo. 1 (c) は V と Nb を添加した鋼である。マトリックス中に四角状の $M_{23}C_6$ に加えて TiC と類似した粒状の NbC がみられる。ほかの Nb 添加材の Photo. 1 (d), (g), (h) をみると Nb を添加していない (a), (b), (f) に比べてマトリックス中の析出量が多い。これは NbC の析出が $M_{23}C_6$ のマトリックス析出を容易にしているものようである。Photo. 1 の (e) は B 添加材で、マトリックス中に微細に分散した $M_{23}C_6$ の析出がみられる。このことから B 添加もマトリックス中の析出サイトの増加に寄与していると考えられる。Photo. 2 (a) に V と Mo を添加した A9 鋼の組織を示す。析出状態は Mo を添加していない A1 鋼と顕著な差は認められないが、Mo 添加鋼の炭化物は粗大化の速い傾向がみられる。とくに B や Nb を含んだ Photo. 1 の (e), (g) と Photo. 2 の (e) (g) を比較すると、後者のほうが Mo の添加によりマトリックスの析出物の粗大化の速いことが認められる。

4. 考 察

供試鋼の合金元素の含有量はかならずしも意図したとおりの値が得られず、かなりのバラツキがみられる。とくに Ti の添加量は 0.01~0.09% とバラツキが大きい。しかし分散分析の結果による誤差は比較的小さい。これは添加量のバラツキより添加と無添加の両水準間の差のほうがより大きく特性値に影響をおよぼしたのと考えられる。

クリープ破断強度に対する添加元素の影響としては、従来から知られている強化元素の Mo, Nb および B の効果の大きいことが本研究でも明らかにされたが、これは V で強度を上げた鋼をさらに改善する効果であり、注目に値するといえよう。とくに 700°C-1 000 hr 破断強度は Mo, B および Nb を組み合わせた A15 で 17 kg/mm²を示している。これは従来の 18-8 系鋼の 10 kg/mm²程度であることと比較してかなりすぐれたものである。

しかし交互作用については B×Ti や Mo×B などでは有意となつたものの、その寄与率が比較的小さく、しか

も 700°C-1 000 hr では有意とならなくなること、また組織観察の結果でも組み合わせによる顕著な組織の差が認められないことなどから、本系鋼での重要度は小さいものと考えられる。

Mo は Fig. 3 に示したように約 2% の添加で高温強度を 10% 以上も増加させる。これはオーステナイト素地中での固溶強化のほかに、炭化物形成元素である V や Nb などの組み合わせ添加によつて析出する炭化物も強化因子として働いているためと考えられる。

Nb も高温強度の改善に寄与しているが、NbC 炭化物の量が比較的少ないことから、Nb の効果は NbC それ自身による強化というよりはむしろ、 $M_{23}C_6$ のマトリックス析出を微細均一化せしめるためと考えられる。

B が高温強度を高めるのも組織観察に関連して述べたように、 $M_{23}C_6$ のマトリックス析出を増して析出物の分散が改善され、それらの析出物が変形抵抗に寄与するためと考えられる。

Ti は本実験では高温強度に対する影響がとくに認められなかつた。これは添加量が比較的少かつたことと、基本組成に含まれている V と同様な挙動を示すために特別な Ti の効果としては現われてこなかつたものと推察される。

実験計画法を用いて合金元素の添加水準を決めて、試料を溶製しても添加量が十分意図した範囲に入らないことがあり、さらに基本組成の Cr や Ni 量および微量不純物量などが多少のバラツキ幅を持つてくることがある。このような場合に、電子計算機を用いて回帰分析を行ない、意図しない要因の効果を一応定量的に評価しておくことは有効なことと考えられる。しかし電子計算機による回帰分析の結果がどの程度の意味を持つかについては多くの問題がある。たとえば化学分析の精度、実験値の精度、データの数などによつて各要因の効果が異なり、その回帰係数は実験精度が高いほどまたデータの数が多いほど信頼度が高い。そこで過去のクリープ破断試験を行なつた多くのデータを整理してこのような回帰分析を行なえばより妥当な回帰係数が求められると考えられるが、実際には試料の溶製法、熱処理、使用原料などが一定なものはデータの数に限りがある。しかし将来データが蓄積されたときはこのような回帰分析が合金元素の作用を知る上で大きな手掛りとなろう。

従来 18-8 系耐熱鋼におよぼす添加元素の影響については多くの研究²⁾¹³⁾¹⁴⁾がなされているが、それらのデータに本実験の回帰式をあてはめてみると、ほぼ一致するものも多いが、必ずしも十分満足するとはいいがたい。これは基本組成および合金元素添加量が異なることに起

因しているのであろう。破断強度が合金元素の添加量により直線的に変化しないことが多く、その原因の一つとして添加元素の種類と量によつて析出炭化物を含む微細組織に著しい変化を生ずる場合があることなどを考えれば、このような添加水準の異なる実験の回帰係数に差が生じるのは当然であり、種々の添加元素を広い濃度範囲で含む鋼の強度を推定するためにはさらに複雑な回帰式が必要と考えられ、高温強度と添加元素の関係が複雑であることを示している。

5. 結 論

16% Cr-10% Ni-0.4% V 鋼の 650°C および 700°C でのクリープ破断強度および伸びに対する 2% Mo, 0.02% の B, 0.3% の Nb および 0.05% の Ti の影響を実験計画法を用いて検討し、次のような結論を得た。

(1) V を含むオーステナイト鋼においても Mo, Nb および B を添加すると高温強度が増加する。とくに約 2% の Mo 添加による強度増加率は 10~15% と大きく、0.3% の Nb と 0.02% の B はそれぞれ破断強度を約 5% 上昇させる。Mo の効果は Larson-Miller パラメータ $P = T(20 + \log t)$ の増加とともに少しく減少するが、B の効果は逆に増大する。Mo, Nb および B を上記の添加量で組み合わせ添加すると 700°C-1000 hr クリープ破断強度は約 17 kg/mm² に達する。また 0.05% の Ti の効果はとくに認められなかつた。

(2) 破断伸びの向上には Mo, B および Ti が有効である。

(3) 本実験に用いた 16 鋼種および Mo, B, Nb, V および C を各単独添加した 7 鋼種について電子計算機を用いて 700°C-1000 hr クリープ破断強度と化学組成の関係を求めて次のような回帰式を得た。

$$\begin{aligned}
 \log \sigma'' = & 15.2 + 2.5(\% C) + 6.2(\% Si) \\
 & (\pm 1.2) (\pm 8.2) (\pm 22) \quad (\pm 4.8) \\
 & + 1.5(\% Mn) - 0.46(\% Cr) - 0.23(\% Ni) \\
 & (\pm 3.9) \quad (\pm 0.50) \quad (\pm 0.58) \\
 & + 1.8(\% V) + 1.3(\% Mo) + 96(\% B) \\
 & (\pm 2.5) \quad (\pm 0.8) \quad (\pm 58) \\
 & + 8.8(\% Nb) + 3.2(\% Ti) + 71(\% N) \\
 & (\pm 3.3) \quad (\pm 14) \quad (\pm 32) \\
 & + 0.88(\% V \times \% Mo) \\
 & (\pm 2.7)
 \end{aligned}$$

(4) Mo は主としてオーステナイト中に固溶して高

温強度を増加させる反面、析出炭化物 $M_{23}C_6$ をやや粗大化させる傾向がある。Nb はマトリックス中に炭化物として析出し $M_{23}C_6$ の粒内析出を促進して強化に寄与する。また B も析出物の分散状態を改善する。Ti はマトリックス中に粒状の TiC を形成するが、本実験では析出量も少なく高温強度に対する寄与はとくに認められなかつた。

終わりに試料の調整についてご援助いただいた金属材料技術研究所の吉田平太郎博士、小池喜三郎氏、また化学分析およびクリープ試験にご協力いただいた日本鋼管(株)技術研究所の耳野亨氏、木下和久氏ならびに峯岸功氏、さらに電子計算機のプログラミングにご教示いただいた東京工大精研助教授布村成具博士ならびに明治機械(株)の湯沢一郎氏および解析にご助言いただいた東京工大助教授菊池実博士に深く感謝いたします。

なお本実験の一部は昭和 45 年度文部省科学研究費によつたことを記して感謝の意を表します。

文 献

- 1) 田中, 篠田, 石井, 耳野: 学振 123 委員会報告, 10 (1969), 2, p. 181
- 2) 篠田, 耳野, 木下, 峯岸: 鉄と鋼, 54(1968), 14, p. 1472
- 3) 篠田, 田中, 石井, 耳野, 木下: 鉄と鋼, 56(1970), 9, p. 1231
- 4) W. KOCH, A. SCHRADER, A. KRISCH, and H. ROHDE: Stahl u. Eisen, 78(1958), 18, p. 1251
- 5) 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 (1969), p. 88
- 6) 三好, 邦武, 岡田, 加藤: 鉄と鋼, 51(1965), 5, p. 1083
- 7) 久保田, 大須賀, 田中, 辻本, 太田: 鉄と鋼, 52(1966), 4, p. 607
- 8) K. J. IRVINE, T. GLADMAN, and F. B. PICKERING: JISI, 207 (1969), p. 1017
- 9) P. W. TEARE and N. T. WILLIAMS: JISI, 201 (1963), p. 125
- 10) 田中, 篠田, 石井: 鉄と鋼, 56 (1970), 10, p. 1406
- 11) 木下: 学振 123 委員会報告, 10 (1969), 1, p. 73
- 12) 田中, 篠田, 石井, 耳野, 木下, 峯岸: 学振 123 委員会報告, 12 (1971), 2, p. 93
- 13) 河部, 中川: 鉄と鋼, 53 (1967), 1, p. 46
- 14) 吉田, 依田, 小池, 松尾: 鉄と鋼, 56 (1970), 2, p. 311
- 15) 一瀬: 誤差論, (1953), p. 33 [培風館]