

論 文

UDC 669.15'24'26-194 : 669.4.015 : 669.292 : 669.295.669.293

18%Cr-10%Ni系オーステナイト鋼の高温における強度と組織におよぼす炭化物安定化元素(Ti, Nb および V)の影響*

田中 良平** · 篠田 隆之** · 石井 友之***
耳野 亨**** · 木下 和久**** · 峯岸 功****

Effect of Carbide Stabilizing Elements Ti, Nb and V on the High Temperature Strength and Microstructural Change of 18%Cr-10%Ni Austenitic Steel

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

Synopsis:

The influences of titanium, niobium and vanadium on the creep rupture strength have been studied using 0.1% C-18% Cr-10% Ni stainless steels. The correlation of the strength to the microstructural change during creep has also been discussed.

The highest value of 700°C-10⁴ hr rupture strength in a titanium and niobium series (steels containing various amounts of titanium and niobium, respectively) is obtained at Ti/C and Nb/C atomic ratios of 0.8 and 0.2~0.4, respectively. On the other hand, in a vanadium series, the creep rupture strength of the steel shows its maximum at V/C atomic ratio of about unity at test temperature of 700°C and 800°C, but at 600°C, the strength increases monotonically with vanadium content up to 1.53%.

The high strengths of the steels containing proper amounts of titanium, niobium, or vanadium can mainly be attributed to the fine distribution of M₂₃C₆ precipitates which is caused by the acceleration of nucleation due to the foregoing precipitation of an MC type carbide within austenite grains. It is deduced that the solid solution strengthening effect of vanadium contributes also to the remarkable increase in the rupture strength of the vanadium steel at 600°C.

(Received Dec. 27, 1971)

1. 緒 言

耐熱鋼として使用される 18-8 系ステンレス鋼に種々の合金元素を添加してその諸性質を改良しようとする試みは数多くなされている。それらの合金元素は鋼中の挙動から主として次の 3 種類に分類される。すなわち(1)鋼中に侵入型に固溶すると考えられる C, N, B などの侵入型固溶元素, (2)オーステナイト(γ)素地への固溶度が少なく, 主として炭化物の形で鋼中に析出または分散する強炭化物形成元素, (3)炭化物をつくるものもあるが, 主として γ 素地中に置換型に固溶すると考えられる Mo, W, Cu などの置換型固溶元素である。このうち(1)の侵入型固溶元素の影響についてはすでに別の報告¹⁾で主として M₂₃(C, N)₆ または M₂₃(C, B)₆ の析出挙動に注目しそれらと高温強度との関連性を検討したので,

本研究では(2)の強炭化物形成元素の影響について調査した結果を報告する。

強炭化物形成元素のうち Ti および Nb を添加した 18-8 系の鋼としてはそれぞれ 321 鋼および 347 鋼が耐熱鋼としても広く使用され, 高温での強度や組織変化に関連した多くの研究^{2)~14)}がなされている。この両鋼は本来 18-8 ステンレス鋼の Cr₂₃C₆ の析出に伴う粒界腐食を防止する目的で開発されたものであるが, 高温特性もすぐれているために耐熱鋼としても用いられるようになったものと考えられる。しかし, 耐粒界腐食性の観点

* 昭和 44 年 10 月, 昭和 46 年 10 月 本会講演大会にて発表

昭和 46 年 12 月 27 日 受付

** 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 of steels used (wt %).

Steel	C	Si	Mn	Cr	Ni	N			Ti	Nb	V	Austenite grain size			
						sol. N	insol. N	total N				Ti/C	Nb/C	V/C	number*
S 1	0.08	0.54	1.54	18.31	9.86	—	—	0.0195	tr.	0.016	—	—	—	—	5
Ti1	0.08	0.55	1.49	18.14	9.86	0.0157	0.0061	0.0218	0.04	0.003	—	0.13	—	—	7~8
Ti2	0.08	0.52	1.43	17.73	10.09	0.0021	0.0175	0.0196	0.098	0.006	—	0.31	—	—	9
Ti3	0.08	0.52	1.47	17.81	10.09	0.0022	0.0176	0.0198	0.14	0.007	—	0.44	—	—	6~7
Ti4	0.08	0.52	1.48	17.64	10.09	0.0017	0.0157	0.0174	0.245	0.006	—	0.77	—	—	5
Ti5	0.08	0.55	1.46	17.64	10.09	0.0172	0.0075	0.0247	0.392	0.008	—	1.23	—	—	8
Ti6	0.08	0.63	1.60	18.22	9.80	0.0025	0.0228	0.0253	0.64	0.004	—	2.01	—	—	8
Ti7	0.08	0.62	1.65	18.27	9.74	0.0020	0.0113	0.0133	1.13	0.004	—	3.54	—	—	8
Nb1	0.09	0.59	1.56	17.97	10.00	0.0265	0.0003	0.0268	tr.	0.07	—	—	0.10	—	6
Nb2	0.09	0.59	1.54	19.31	9.68	0.0153	0.0025	0.0178	—	0.22	—	—	0.32	—	8
Nb3	0.10	0.60	1.57	17.73	10.00	0.0160	0.0032	0.0192	tr.	0.29	—	—	0.38	—	7~8
Nb4	0.09	0.61	1.57	17.81	10.00	0.0102	0.0057	0.0159	tr.	0.29	—	—	0.42	—	8~9
Nb5	0.09	0.60	1.50	19.06	9.66	0.0150	0.0015	0.0165	—	0.41	—	—	0.59	—	7
Nb6	0.10	0.56	1.56	17.64	9.98	0.0182	0.0042	0.0224	tr.	0.57	—	—	0.74	—	8
Nb7	0.10	0.62	1.56	19.10	9.60	0.0080	0.0092	0.0172	—	0.70	—	—	0.91	—	8~9
Nb8	0.09	0.60	1.47	19.14	9.51	0.0060	0.0125	0.0185	—	1.20	—	—	1.72	—	7~8
V0	0.12	0.65	1.40	18.36	9.57	—	—	0.021	—	—	0.01	—	—	0.02	5
V1	0.12	0.61	1.41	16.20	11.77	—	—	0.053	—	—	0.39	—	—	0.77	7~8
V2	0.11	0.62	1.45	16.20	11.66	—	—	0.053	—	—	0.75	—	—	1.61	7~8
V3	0.12	0.63	1.41	16.39	11.54	—	—	0.053	—	—	1.15	—	—	2.26	7~8
V4	0.12	0.64	1.41	16.11	11.48	—	—	0.054	—	—	1.53	—	—	3.01	8~9

* Solution treatment: 1100°C-1hr WQ

から定められたこれらの鋼の Ti や Nb の添加量が、高温強度の点でも最適であるか否かは疑問のあるところである。耐熱鋼としては $M_{23}C_6$ の析出は必ずしも材質の劣化とは結びつかず、むしろ析出の様相や分散状態によつては高温強度を著しく増加する場合も認められており⁴⁾、炭素を固定するに十分な Ti や Nb を添加するのではなく、クリープ抵抗がもつとも大きくなるような炭化物分散状態を得るための最適量の Ti や Nb を添加するのがより妥当であると考えられる。中川ら¹⁵⁾はかつて 18Cr-12Ni 鋼に対する Nb および Ti の影響を研究したが、一定応力における破断時間を調べたのみであり、しかも 1000 hr 以下の比較的短時間試験に限られているため、析出炭化物の分散状態と関連させてさらに詳細な

研究を行なう必要があると考えられる。このような見地から、本報告では Ti や Nb の添加量を広い範囲に変化させて高温強度と微細組織との関係を検討し、Ti と Nb の最適添加量を求めようと試みた。

また V も強炭化物形成元素の一つであるが、これを添加するとこの種の鋼の耐酸化性が著しく低下するため、V を単独に添加したオーステナイト鋼のクリープ破断特性はほとんど報告されていない¹⁶⁾。また V 炭化物の析出についても 2, 3 の報告をみるにすぎない¹⁷⁾¹⁸⁾。しかし高温酸化を防止する研究も進み、被覆材などを用いてこれをかなりの程度防止できるようになりつつあると思われるので、今後オーステナイト耐熱鋼に対する合金元素として V も改めて注目されるべきものと考えられる。そこで本報告では高温強度に対する V の影響をも調べ、炭化物の挙動との関連性を検討した。

2. 実験方法および供試鋼

基本組成としては、通常の 321 および 347 鋼と同じ 18% Cr-10% Ni を選び、炭素は炭化物の影響を調べるために通常よりやや高めに 0.10% とした。Ti 添加量は 0.04~1.13% の間で 7 水準、Nb 添加量は 0.07~1.20% の間で 8 水準、また V 添加量は 0.4~1.5% の間で 4 水準とした。

各試料は 50 kg 高周波炉で溶製し、1100°C-1 hr の固溶化熱処理後、Ti および Nb 添加鋼は 650°C および 700°C、V 添加鋼は 600°C、700°C および 800°C

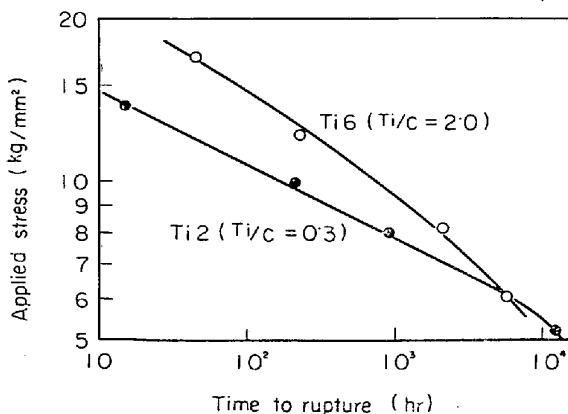


Fig. 1. Creep rupture curves of the steels Ti 2 and Ti 6 at 700°C.

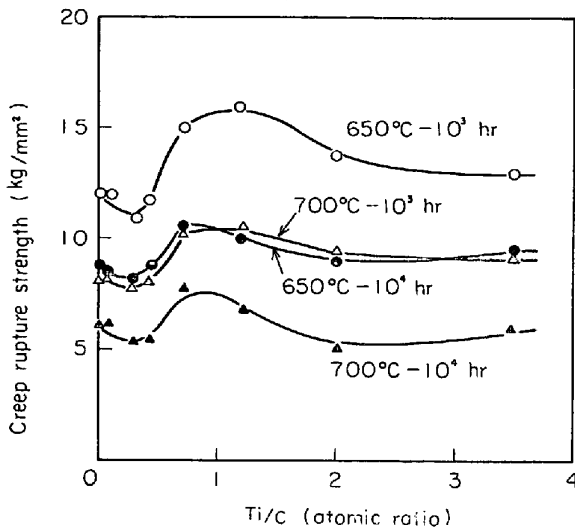


Fig. 2. Relationship between 10^3 hr rupture strength and Ti/C atomic ratio of the 16Cr-10Ni steels containing various amount of titanium.

のクリープ破断試験に供した。また Ti および Nb 添加鋼は $700^\circ\text{C}-1000$ hr の時効処理を行ない組織観察を行なつたが、その際の固溶化熱処理は析出物の観察を目的としたために $1200^\circ\text{C}-1$ hr とした。V 添加鋼は高温酸化を考慮して時効材も $1100^\circ\text{C}-1$ hr の固溶化熱処理を行ない 650°C および 700°C で 1000 hr までの時効処理を行なつた。各鋼の γ 粒度はクリープ破断試験に供した $1100^\circ\text{C}-1$ hr 固溶化試料では Table 1 に併記したように粒度番号 5~9 の範囲であつた。

組織観察は抽出レプリカ法 (第 1 段階腐食ピレラ液, 第 2 段階腐食 10% ブロムアルコール) により電子顕微鏡で行なつた。走査電顕および X 線マイクロアナライザー (XMA) 用の試料としてはバフ研磨後しゅう酸水溶液で電解腐食したものを用いた。析出物の同定はおもに抽出レプリカ膜の制限視野電子線回折によつたが、確認のため一部薄膜による透過電顕観察も行なつた。

Table 1 に供試鋼のチェック分析による化学組成を示す。S1 および V0 鋼は Ti, Nb および V を添加しない基本組成の鋼である。Ti を添加した Ti1 から Ti7 鋼は Ti/C の原子比で 0.13 から 3.54 の間にあり、そのうち Ti5 は通常の 321 鋼に相当する。なお、分析値の中で不溶窒素の量にかなりのバラツキがみられる。この不溶窒素は主として TiN の形で存在すると考えられ、したがつてその多少によつて有効 Ti 量も影響を受けるものと考えられる。しかし、この不溶窒素のバラツキの幅 0.01% によつて固定される Ti 量は 0.03% 程度にすぎないことから、本実験では後述する結果の考察に当たつてこの不溶窒素のバラツキはとくに問題とはならない

ものと考えられる。

Nb を添加した Nb1 から Nb8 鋼でも Nb/C の値は 0.10~1.72 と Nb で炭素を十分固定できる以上の範囲を含んでいる。V を添加した V1 から V4 鋼の V/C の値は 0.77~3.01 である。

3. 実験結果

3.1 Ti の影響

3.1.1 クリープ破断強度

Fig. 1 に Ti 添加鋼の代表的挙動を示す Ti2 および Ti6 鋼の 700°C でのクリープ破断曲線を示す。Ti2 鋼は Ti/C (原子比) 0.3 であるが、破断曲線は 10^4 hr 付近まではほぼ直線的挙動を示している。それに対して Ti6 鋼 (Ti/C=2.0) は短時間側で非常に高い強度を示すにもかかわらず、 10^4 hr では逆に Ti2 鋼より強度が低下する傾向が認められる。そのほかの各鋼も含めて Ti/C の原子比とクリープ破断強度との関係を Fig. 2 に示した。クリープ破断強度の値は各鋼の 650°C および 700°C のクリープ破断曲線から 10^3 hr は内挿によつて、 10^4 hr は一部内挿、ほかは数千 hr からの外挿によつて求めたものである。 $650^\circ\text{C}-10^3$ hr 強度は Ti/C の値が約 0.4 までは増加が認められず、むしろやや減少の傾向にあるが、さらに Ti/C の値が増すと急激に強度が増加し、約 1.2 で最大値を示す。それ以後 Ti/C の増加とともに強度は低下する傾向がみられる。同様の傾向は $650^\circ\text{C}-10^4$ hr および $700^\circ\text{C}-10^3$ hr でもみられるが、 $700^\circ\text{C}-10^4$ hr では Ti/C の比が約 0.8 でもつとも強度が高く、ピークの位置が Ti/C の低い側へずれている。

以上のことから Ti/C 比 0.8~1.2 の間で高温強度が高く、それ以上に Ti を添加することは強度低下を招くこと、とくに高温長時間側では Ti/C の値が 1 よりわずかに小さいときに最大の強度が得られることなどが結論される。

3.2.1 組織

Ti を添加した各鋼の $1100^\circ\text{C}-1$ hr 固溶化熱処理による組織は、走査電顕で観察した範囲では Ti 量 0.64% 以上の鋼で一部微細な TiC と思われる未溶解炭化物が認められたが、Ti 量の少ないものではそれがほとんどみられず、低 Ti の鋼ではほぼ十分固溶化がなされているものと考えられる。

700°C で時効またはクリープ破断した Ti1, Ti4 および Ti6 の電顕組織の例を Photo. 1 に示した。a) は Ti1 鋼 (Ti/C=0.13) の 1000 hr 時効組織、また b) は 3620 hr 破断材の組織で、いずれもやや粗大化した粒界炭化物と三角形の薄片状に成長した $M_{23}C_6$ がみら

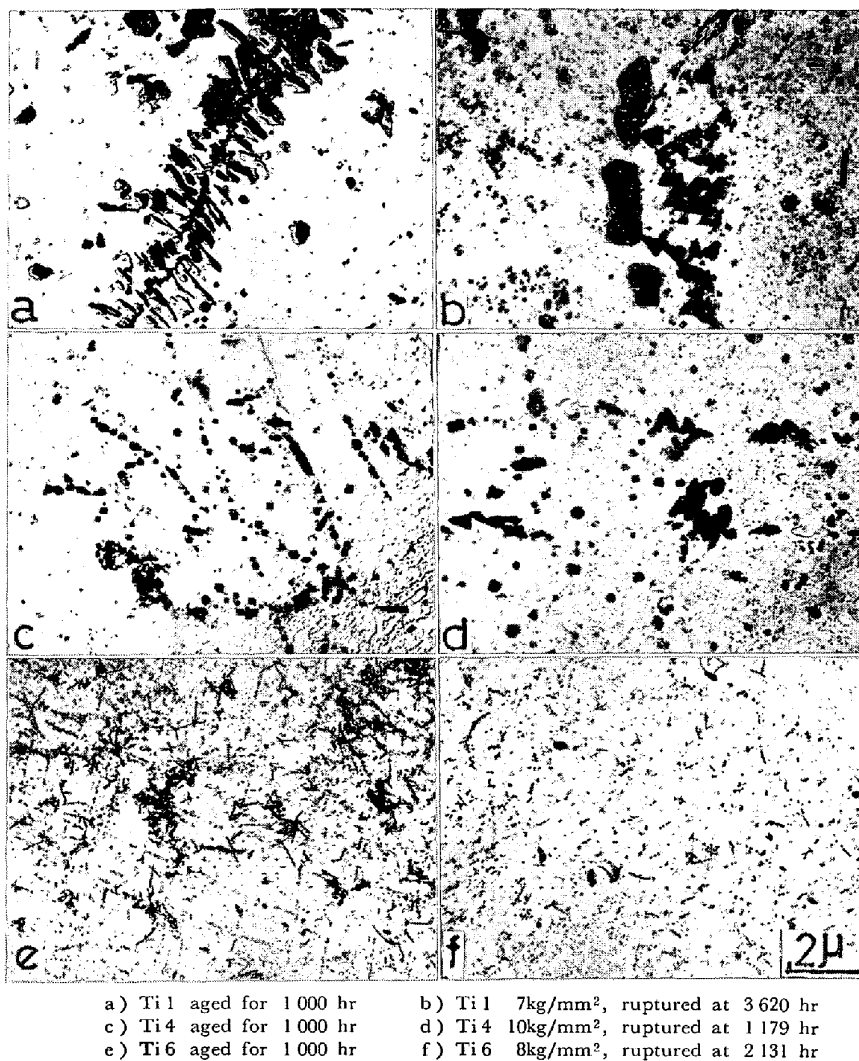


Photo. 1. Electron micrographs of titanium added steels aged or creep-ruptured at 700°C (extraction replica).

れ、破断材では粒内にもかなりの析出物がみられる。これらの組織は通常の 18-8 鋼でしばしば観察されるものであり、また強度的にも Ti 1 は Ti を添加していない S 1 と同程度である。c) および d) は Ti 4 鋼 (Ti/C = 0.77) の組織で、短時間では薄片状の $M_{23}C_6$ も認められるが、1 000 hr を越えるとそのような $M_{23}C_6$ はみられない。この鋼は Ti/C の値が 0.77 で 700°C-10⁴ hr 強度がもつとも高いものであり、長時間側でも炭化物の凝集が遅いようである。とくに c) では $M_{23}C_6$ が γ 粒内に粒状をなして連なつて現われており、a) とはかなり異なつた析出形態を示している。後述するように、Nb の場合は転位上に NbC が優先析出することがしばしば認められており、本実験の Ti の場合も TiC がまず転位上に析出し、それを核として $M_{23}C_6$ の析出が起こつたため、このような数珠状析出になつたと考えられる。この鋼の Ti/C の値は 1 より小さく、当然 Ti は全部の

C を固定することができず、 $M_{23}C_6$ の析出が付随的に起こるが、この $M_{23}C_6$ の析出に対して析出サイトを提供する形で TiC の析出が起こつていくことが興味深い。e) および f) は Ti 6 鋼 (Ti/C = 2.0) の組織例で、この鋼は Fig. 1 に示すように長時間側で強度が低下する。短時間では粒内に粒状の TiC が多くみられるのであるが、1 000 hr 以上では写真のように糸状 TiC が粒内全面に現われる。これらの TiC も転位上に析出したものと考えられ、Ti 5 にも一部観察されるが量的には少ない。

この糸状析出物が抽出レプリカ観察で確認される破断時間の範囲を試料の Ti/C 比に対して図示すると Fig. 3 のようになる。糸状の TiC は Ti 量の少ないもの、破断時間が短いものには認められず、また 700°C では 650°C の場合より析出範囲が Ti/C 比の低い方へ拡がっている。すなわち、Ti/C の値が大きく破断時間の長いものほど、また温度の高いほど糸状化の傾向が大きい。その

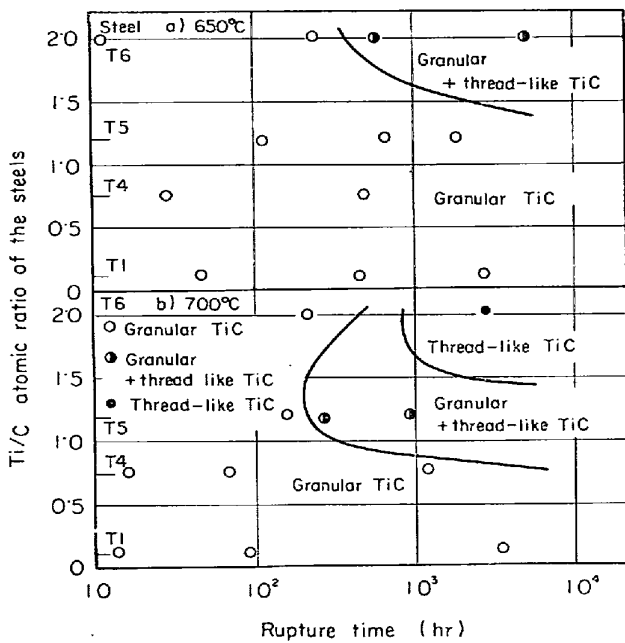
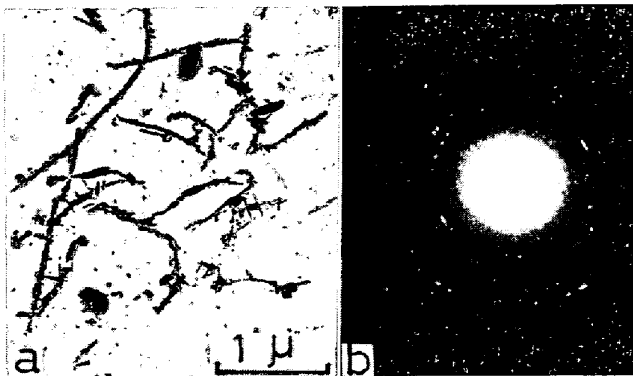


Fig. 3. Morphological diagram of precipitated carbide TiC in 18Cr-10Ni austenitic steels creep-ruptured at 650°C and 700°C.



a) and b) Thread-like TiC and its diffraction pattern, respectively.

Photo. 2. Precipitated thread-like carbide TiC in Ti6 steel aged at 700°C for 1000hr.



Photo. 3. Delta ferrite and undissolved niobium carbide observed in Nb8 steel solution treated at 1200°C for 1hr.

反面、Ti 6 鋼の 700°C-2 131 hr 破断材においても Ti で C を十分固定することはできず、量的には少ないが $M_{23}C_6$ の存在を認めたことから、 $M_{23}C_6$ はすべての試料に析出しているものと考えられる。

Photo. 2 には Photo. 1 (f) にみられた糸状析出物の電子線回折結果を示す。a) は明視野像で微細な析出物が複雑に組み合つて糸を構成していることがわかる。これらの析出物は b) の回折像より主として TiC と同定されるが、一部ほかの析出相によると思われる回折スポットも認められた。

3.2 Nb の影響

3.2.1 固溶化組織

Photo. 3 に Nb 8 鋼の固溶化処理材の走査電顕組織を示す。中央に浮き出ているのが δ フェライトであり、白く光っている粒状のものが未固溶の NbC である。この未固溶の NbC はその分布状況から推察して、凝固時に生成し、そのまま固溶しなかつたものと考えられる。この未固溶の NbC は Nb 1, Nb 3 および Nb 5 鋼では比較的少なく、Nb 7 および Nb 8 では多く観察されたことから、おおむね Nb/C=0.6 くらいまでの Nb は 1200°C-1 hr の固溶化処理でかなり固溶すると考えられる。

また δ フェライト量は線分析により測定した結果 Nb 1, Nb 3 および Nb 5 鋼ではほとんど見られず、Nb 7 鋼は 1.1%, Nb 8 鋼は 3.6% であつた。この結果から、添加した Nb の一部が δ フェライト中へ濃縮されるのではないかと考え、XMA で δ フェライトを Nb について走査してみたが、 γ 中にくらべて δ フェライトではほとんど Nb 濃度の増加はみられず、むしろ減少の傾向が認

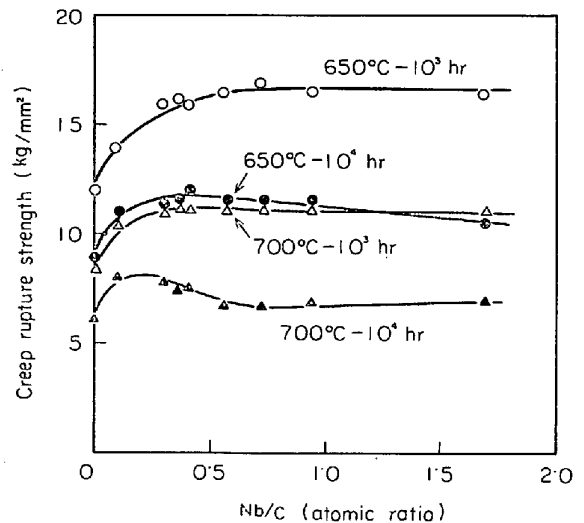


Fig. 4. Relationship between 10^3 hr rupture strength and Nb/C atomic ratio of the 16Cr-10Ni steels containing various amount of niobium.

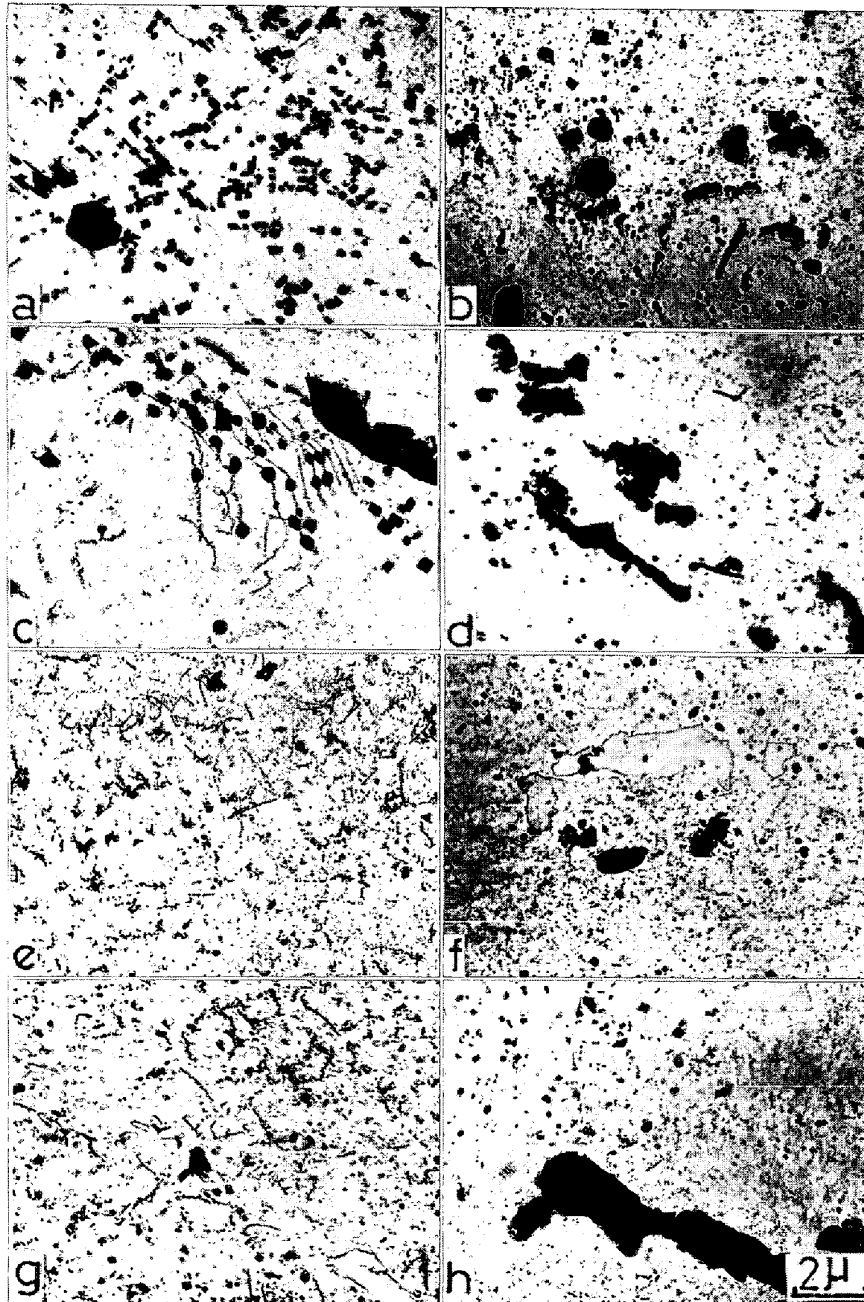
められたので、一応 Nb は素地中に均一に分布している
 と考えられる。

3.2.2 クリープ破断強度

Fig. 4 に Nb 添加量を変化させた Nb 1~Nb 8 鋼の
 650°C および 700°C の 10³ hr および 10⁴ hr 破断強度
 を試料の Nb/C (原子比) で整理して示した。650°C-
 10³hr では Nb/C の比が約 0.7 までは強度も増加する
 が、それ以上では Nb/C の値が増加しても強度はあま

り変化しない。650°C-10⁴hr および 700°C-10³ hr 強度
 でもほぼ同様の傾向が見られるが、Nb/C の値が約 0.4
 で最大となり、それ以上 Nb/C の比を大きくしても強度
 は増加せずむしろやや減少の傾向すら認められる。この
 傾向は 700°C-10⁴ hr ではさらに顕著で、Nb/C の値が
 約 0.2 程度で最大強度を示し、さらに Nb/C の値が増
 加すると強度は低下する。

以上のことから現用の Nb/C ≥ 1 を基準にしている



a) Nb 1 aged for 1000 hr b) Nb 1 8kg/mm², ruptured at 11930 hr
 c) Nb 3 aged for 1000 hr d) Nb 3 8kg/mm², ruptured at 7270 hr
 e) Nb 7 aged for 1000 hr f) Nb 7 14kg/mm², ruptured at 300 hr
 g) Nb 8 aged for 1000 hr h) Nb 8 29kg/mm², ruptured at 2980 hr

Photo. 4. Electron micrographs of niobium added steels aged or creep-ruptured
 at 700°C (extraction replica).

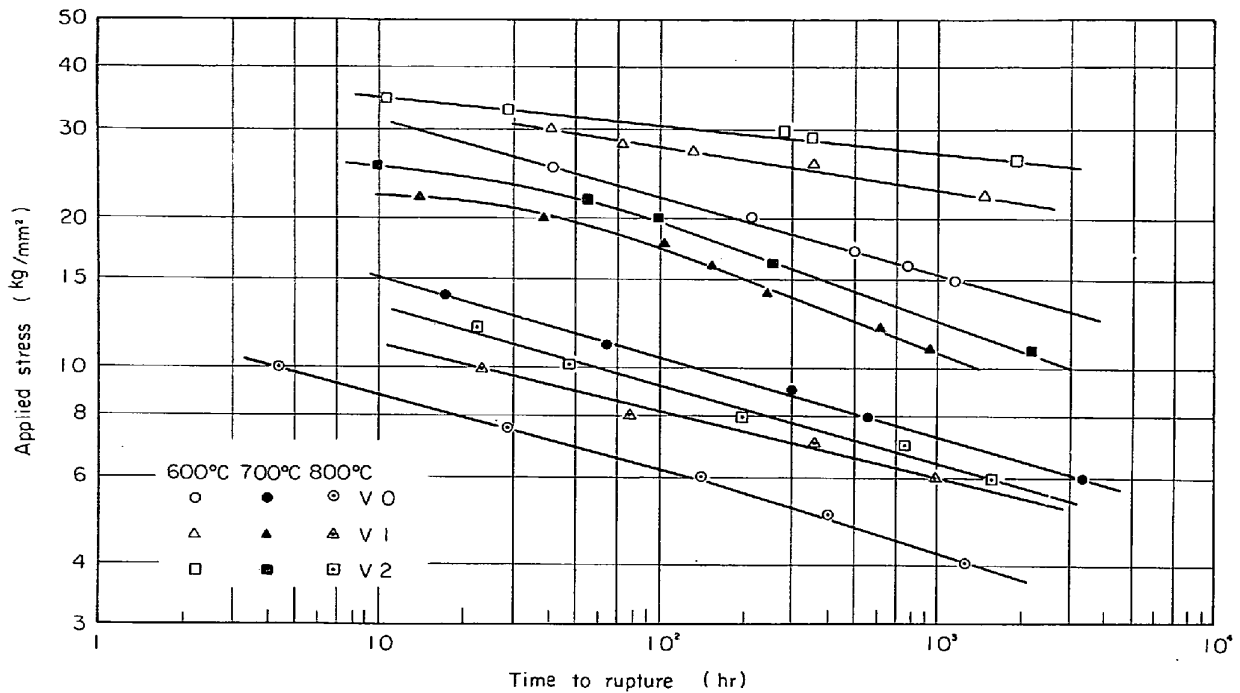


Fig. 5. Creep rupture curves of the steels V0, V1 and V2.

347 鋼は、これを高温強度が重要であるような用途に使用する場合はむしろ Nb 量を減少させるほうが得策と考えられる。

3.2.3 組織

Photo. 4 に Nb 1, Nb 3, Nb 7 および Nb 8 鋼の 700°C での時効材およびクリープ破断材の代表的組織を示す。a) は 700°C - 10⁴ hr 破断強度のもつとも大きい Nb 1 鋼 (Nb/C=0.10) の時効組織で γ 粒内に分散した四角形の $M_{23}C_6$ の析出が観察され、b) の 11 930 hr 破断材では種々の形状の $M_{23}C_6$ が粒内全体に分布しそれらの凝集はかなり遅い。c) に示す Nb 3 鋼 (Nb/C=0.38) では転位上に析出した糸状 NbC を核として $M_{23}C_6$ の析出が起こっている。これは Ti 鋼でも観察された現象である。d) は同鋼の 7 270 hr 破断材で粒状の NbC 炭化物が顕著となってくる。さらに Nb/C 比の大きい Nb 7 および Nb 8 鋼では未固溶炭化物がみられ、 $M_{23}C_6$ の析出量は減少するが、e), g) を f), h) と比較して興味深いことはクリープ破断材で観察される NbC がほとんど粒状をしているのに対して時効材の NbC が主として糸状に析出する点である。これはクリープ変形が析出物の核生成および成長に対して何らかの作用をおよぼしたものととも考えられるが、その詳細は不明である。

以上のようにクリープ破断組織は Nb/C の値によって多少異なる。すなわち Nb/C 比の小さい鋼では $M_{23}C_6$ が優先的に析出するのに対して、Nb 7 および Nb 8 鋼では δ フェライトや未固溶 NbC があり、また析出相は

NbC がおもて $M_{23}C_6$ は少ない。

3.3 V の影響

3.3.1 クリープ破断強度

Fig. 5 に V 0 ~ V 4 の 600°C, 700°C および 800°C

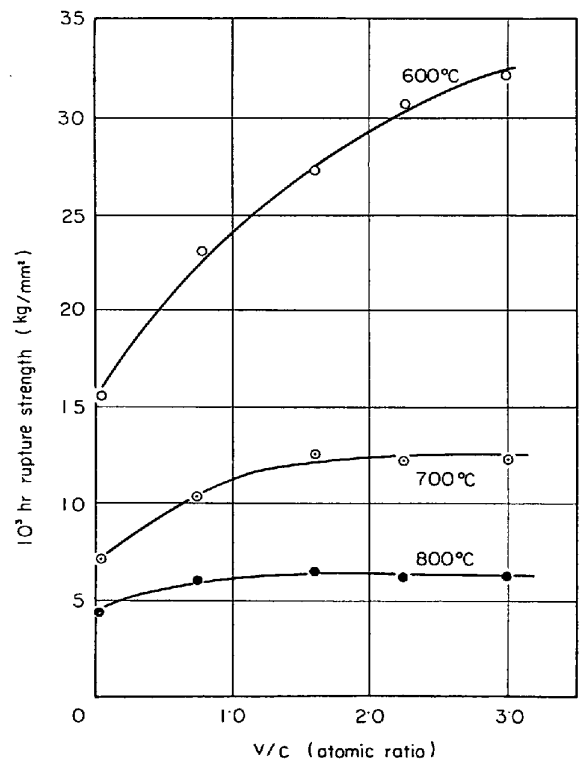


Fig. 6. Relationship between 10³ hr rupture strength and V/C atomic ratio of the 16Cr-12Ni steels containing various amount of vanadium.

のクリープ破断曲線を示した。600°C の場合、V を添加していない V 0 に比較すると 10³ hr 破断強度は V 1 で約 8 kg/mm²、V 2 では 11 kg/mm² の上昇が認められる。また V 1 および V 2 のクリープ破断曲線の勾配は V 0 にくらべてかなり小さく、長時間側ほど V 添加による強度の向上が顕著となる。700°C でも V 1 および V 2 の強度は V 0 より高いが、応力-破断曲線の傾向は 600°C の場合とやや異なる。すなわち、V 1 と V 2 の短時間側の勾配は 600°C の勾配とあまり変わらないが、長時間側では V 0 の曲線とほぼ平行になる。800°C では V 1 と V 2 はやはり V 0 より高い破断強度を示すが、700°C で認められたような曲線の折れ曲がりは見られない。同様の傾向は V 3 および V 4 にもみられるが、この両鋼の強度差はほとんどなく、600°C を除いては V 2

ともほぼ同じ強度を示した。

以上のような試験温度によるクリープ破断曲線の勾配の顕著な変化は V 添加鋼特有のもので、ほかの添加元素ではあまりみられず、比較材 V 0 鋼でも各温度のクリープ破断曲線はほぼ平行である。

Fig. 6 は各試料の V/C 原子比と各温度の 10³ hr 破断強度との関係を示す。600°C では V/C 比の増加とともに 10³ hr 破断強度は増加している。また 700°C でも V/C 比の増加とともに強度は増すが V/C=1 付近で強度が一定値に近づきそれ以上の V は強度の改善にあまり寄与しないことを示している。800°C でも V 添加による強度増加は認められるが、その効果は 600°C および 700°C にくらべて著しく少ない。

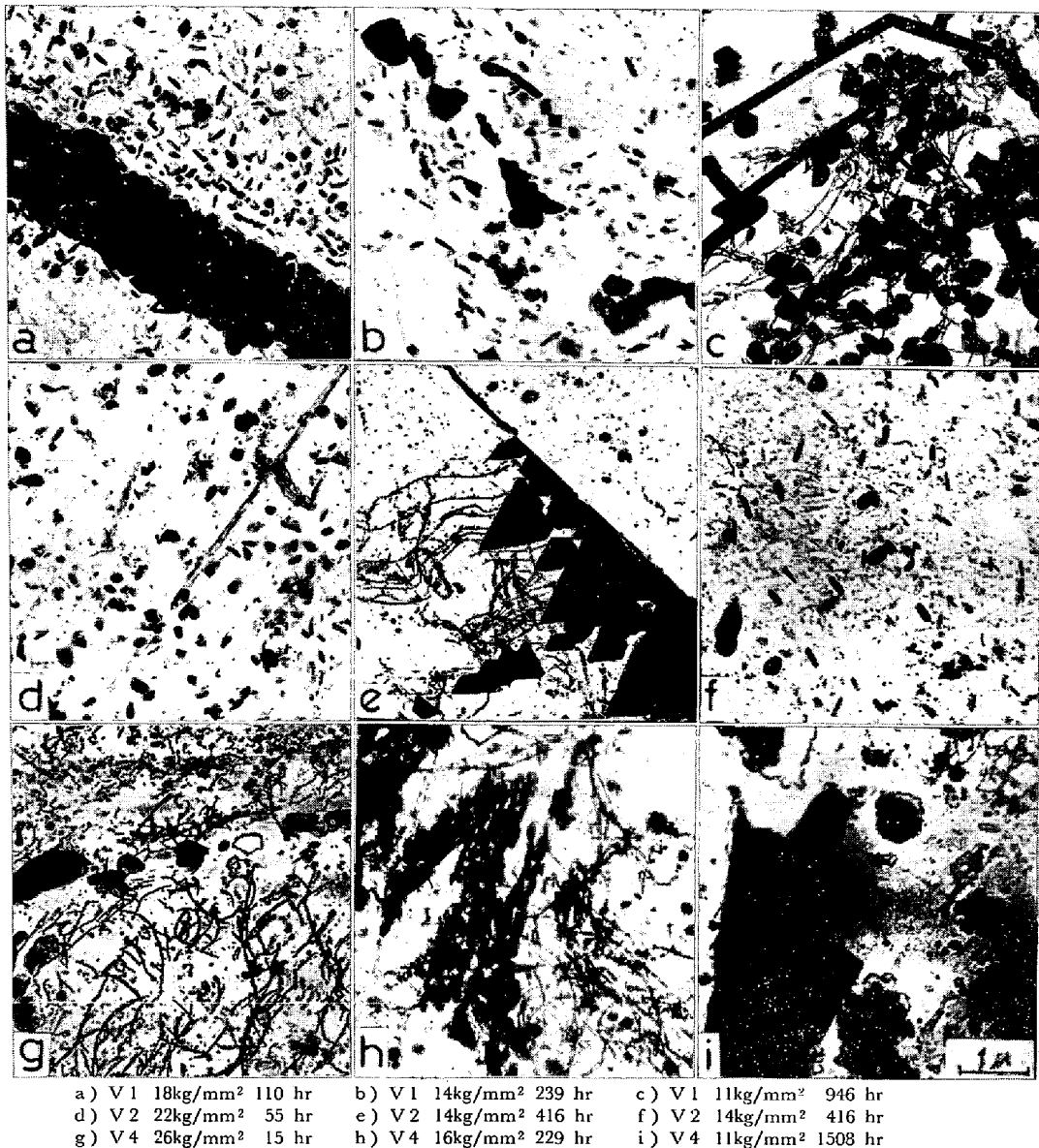
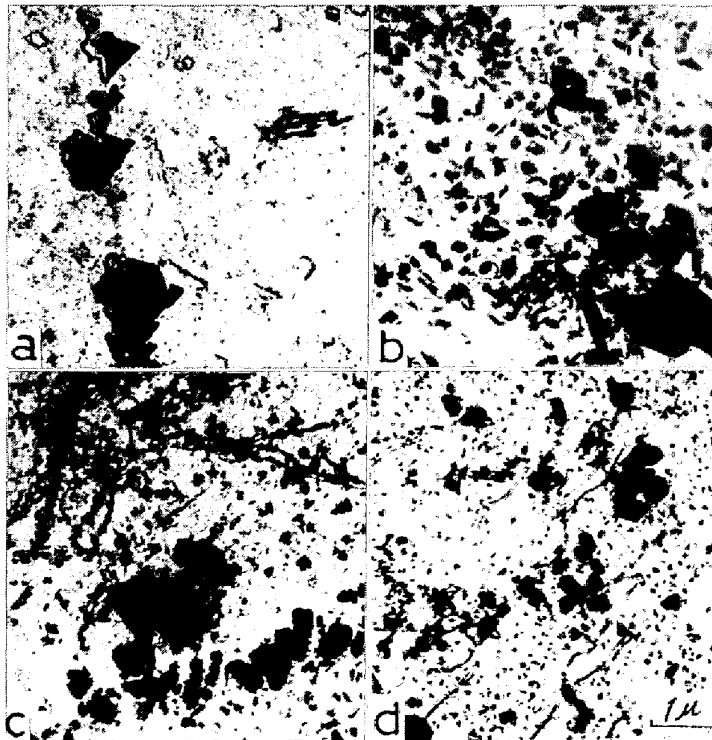


Photo. 5. Electron micrographs of vanadium added steels creep-ruptured at 700°C (extraction replica).

3.3.2 組 織

600°C, 700°C および 800°C のクリーブ破断材について抽出レプリカによる組織観察を行なった。600°Cでは添加V量の増加とともに粒界炭化物 $M_{23}C_6$ の粗大化はやや速められるが、粒内に析出する $M_{23}C_6$ には粗大化の傾向がほとんどみられなかつた。また制限視野電子線回折による析出相の同定からはV炭(窒)化物はほとんど認められず、 $M_{23}C_6$ のみが確認された。

つぎに 700°C クリーブ破断材の組織例を Photo. 5 に示す。a) は V 1 鋼の 110 hr 破断材の組織例で、 γ 粒界にそつて成長した $M_{23}C_6$ とその近傍に粒状の $V_2C^{19)}$ がみられる。b) は同じく V 1 鋼の 239 hr 破断材で、 γ 粒界の $M_{23}C_6$ と粒内の粒状 V_2C がみられる。c) は V 1 鋼の 946 hr 破断材で、棒状および四角形状の析出物は同定の結果 $M_{23}C_6$ であり、その間に粒状の V_2C と糸状の析出物がみられる。この糸状の析出物は後述する VC であり、破断時間の短い場合には認められなかつたものである。d) は V 2 鋼の 55 hr 破断材で、粒状の V_2C が析出しており、さらに破断時間の長い e) では粒界に板状に析出した $M_{23}C_6$ とその近傍に析



a) V1 aged for 10hr, $M_{23}C_6$
 b) V1 aged for 300hr, $M_{23}C_6 + V_2C$
 c) V3 aged for 30hr, $M_{23}C_6 + V_2C + VC$
 d) V3 aged for 1000hr, $M_{23}C_6 + VC$

Photo. 6. Electron micrographs of vanadium added steels aged at 700°C (extraction replica).

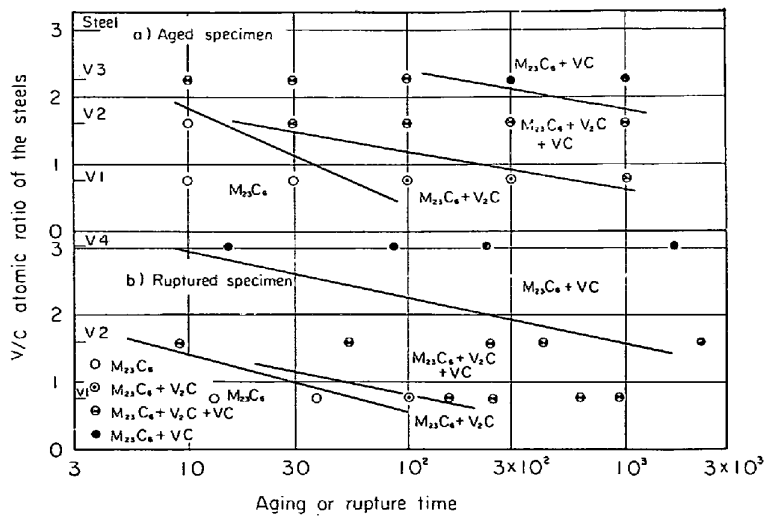


Fig. 7. Carbide precipitation diagram for the 16Cr-12Ni austenitic steels containing various amount of vanadium at 700°C.

出した糸状の VC がみられ、粒内では f) のように一部に粒状の V_2C が観察できる。V 添加量の多い V 4 鋼の場合、15 hr 破断材の組織例 g) では粒界に析出した炭化物 $M_{23}C_6$ と糸状の VC もみられるが、粒状の V_2C はほとんど認められない。229 hr 破断材 h) でも、粒界にそつて析出した $M_{23}C_6$ と糸状の VC のみで、ただ糸状の VC の析出量が多くなっている。さらに破断時間の長い i) では粒界の $M_{23}C_6$ の粗大化が著しい。

以上の 700°C クリーブ破断材の観察結果から $M_{23}C_6$ は V を含むすべての破断材で主として粒界に析出することが認められた。粒状の V_2C は V 1 および V 2 鋼の約 500 hr 以内で破断したものに認められ、糸状の VC は V 1 鋼の約 1000 hr で破断したものおよび V 2 鋼の約 500 hr 以上で破断したものと、V 4 鋼のすべての破断材に認められた。

800°C のクリーブ破断材の組織観察では炭化物 $M_{23}C_6$ と糸状の VC の 2 種類の析出物がみられ、粒状の V_2C は認められなかつた。糸状の VC の析出量は V 添加量の多いほどまた破断時間が長いものほど増加する傾向がみられた。

つぎに 700°C 時効材の代表的組織例を Photo. 6 に示した。時効材の組織はクリーブ破断材と比較して顕著な差がみられない。a) は V 1 鋼の 10 hr 時効材で粒界に塊状の $M_{23}C_6$ の析出しているのがみられる。時効時間が 300 hr b) になると、 $M_{23}C_6$ の近傍に小さな粒状の V_2C が析出する。c) は V 量の多い V 3 鋼で 30 hr 時効ですでに粒状の V_2C と糸状の VC が共存しており、さらに時効時間の長い 1000 hr d) では、 $M_{23}C_6$ と糸状の VC のみの組織で、粒状の V_2C

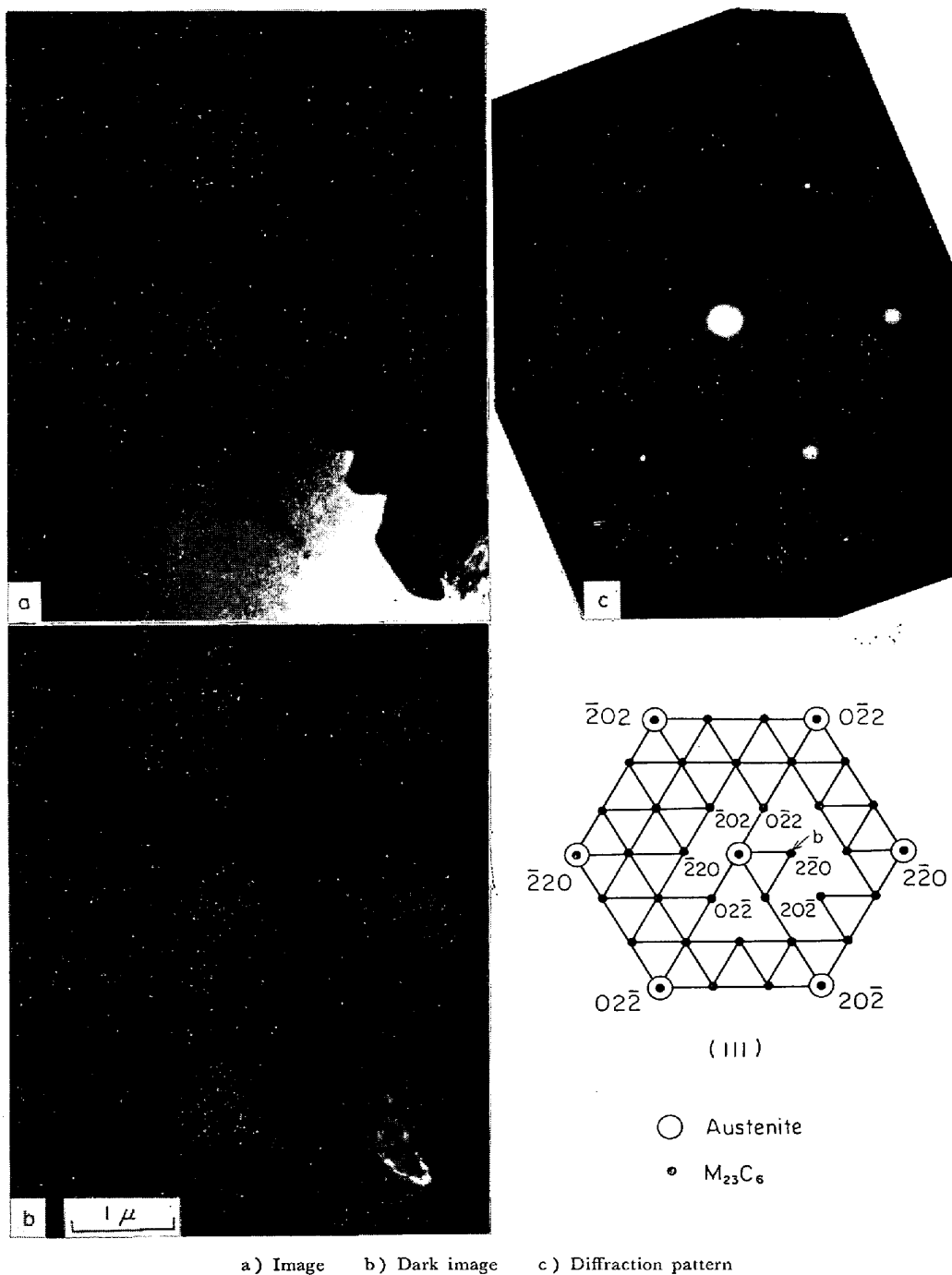


Photo. 7. Transmission electron micrographs and diffraction pattern of the carbide $M_{23}C_6$ precipitated in V2 steel aged for 100hr at 650°C.

は認められなくなる。

以上のように析出する炭化物の種類は、V量および加熱時間によつて変化するが、700°Cにおけるこれらの関係は Fig. 7 のように表わされる。すなわち、a)の時効材では $M_{23}C_6$ はすべてにみられ、その析出量は時効時間が長くなるほど多くなる。粒状の V_2C はある特定のV量の鋼にのみ析出し、しかもある程度時効の進んだ段階で糸状のVCに先だつて析出する。また糸状のVCはV量が多く時効時間が長いものほど増加する。b)の破

断材の場合も時効材にくらべて顕著な差は認められず、700°Cでの保持時間が同じ場合はほぼ同種の炭化物の析出が観察される。クリープ破断材では時効材と異なり、負荷応力が析出過程に影響を与えるものと考えられるが、V添加鋼の場合は炭化物の析出時期を少し早める程度で析出炭化物の形状や分布にはその影響が顕著には認められない。650°Cでも同様の組織図を作製したが、析出する炭化物の種類は700°Cと同じで、ただ析出の進行が遅く、 $V/C=2.26$ のV3鋼を650°Cに1000hr

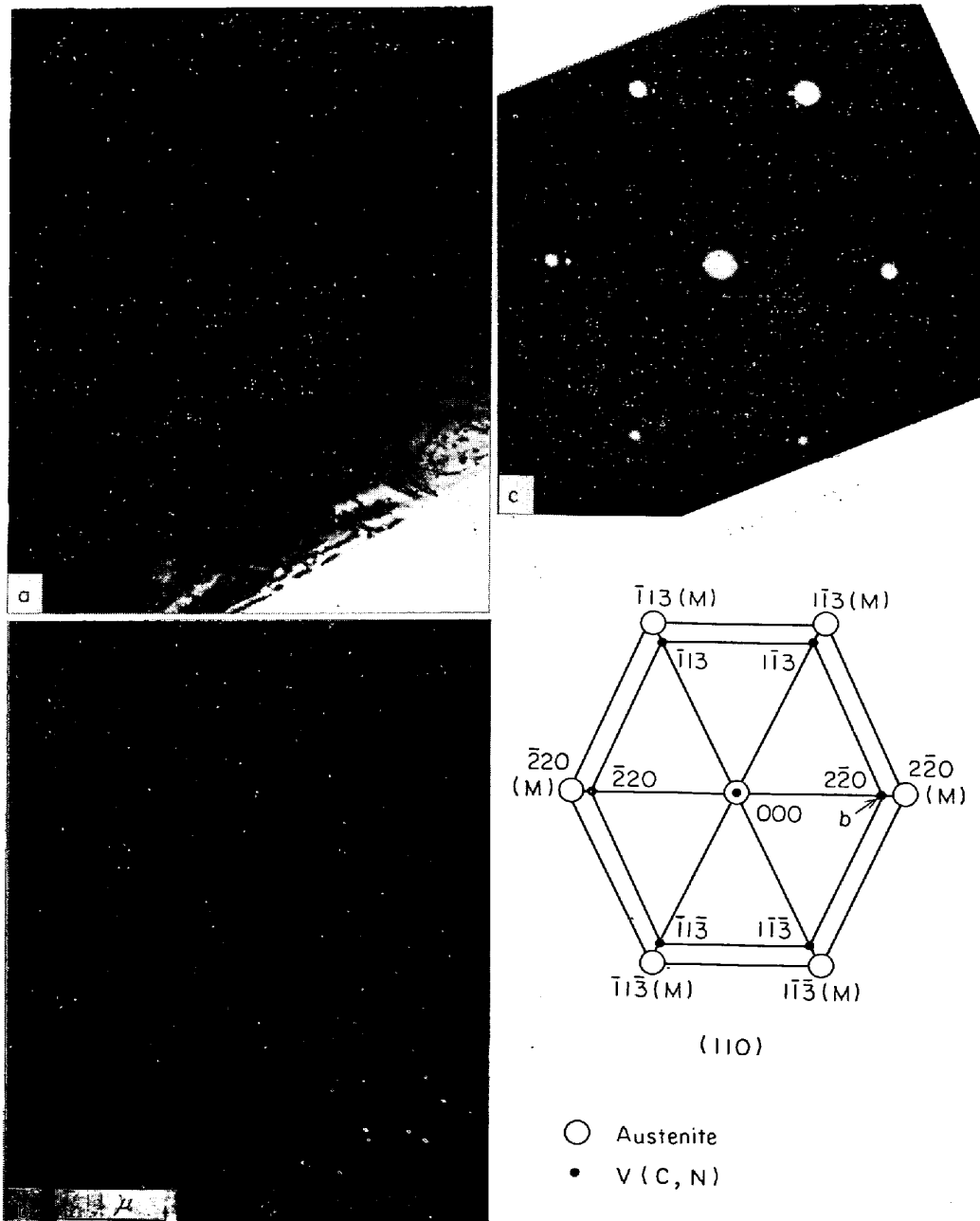
時効してもなお V_2C は消失しないことが認められた。

3.3.3 薄膜による析出物の電顕観察とその同定

Photo. 5 および Photo. 6 に観察された代表的な析出物について電顕による透過観察と電子線回折による同定を行なった。Photo. 7 a) は明視野像で粒界に析出した炭化物を示している。このような析出物は抽出レプリカでも数多く観察された。c) の電子線回折像において素地の $1/3$ の点にあらわれている回折スポット (key diagram 中の b 点) を用いてとつた暗視野像が b) であり、上記の回折スポットが粒界析出物によるものであることを示

している。この析出物は素地と同じ立方晶で、同じ方位関係をもつて析出している。素地の格子定数を X 線回折から求めた 3.534 \AA として、この析出物の格子定数を計算すると 10.60 \AA になる。 $Cr_{23}C_6$ の格子定数は $10.638 \text{ \AA}^{20)}$ とされており、上記の 10.60 \AA の値はそれよりやや小さく $Cr_{23}C_6$ 中の一部の Cr がほかの元素 (Fe, V など) によつておきかえられた $M_{23}C_6$ であると考えられる。

Photo. 8 a) は粒内析出物で、その析出形態から判断して Photo. 6 d) の抽出レプリカで示された糸状の析



a) Image b) Dark image c) Diffraction pattern

Photo. 8. Transmission electron micrographs and diffraction pattern of thread-like carbide VC precipitated in V2 steel aged for 100hr at 650°C.

出物と同じものと考えられる。b) の暗視野像は素地スポットの内側の小さなスポットを用いて撮影されたもので、糸状の析出物が光っている。しかし部分的に強く光っていることから、この析出物の詳細な形状および構造についてはさらに検討する必要がある。c) の回折パターンでは析出物が素地と同じ立方晶で、同じ方位関係をもつて析出していることがわかる。これは炭化物 V_4C_3 が素地に対して cube-cube 方位関係を持つという *SILCOCK*¹⁸⁾ の結果とも一致する。また、素地の格子定数の値からこの糸状析出物の格子定数を計算すると 4.06 \AA となる。これは VC (14% C, 4.16 \AA , cubic)²⁰⁾, VN (0.72 N, 4.066 \AA , cubic)²¹⁾ などの文献と比較し、試料の化学組成を考慮すると、VC 中の一部の炭素が窒素でおきかえられた V 炭 (窒) 化物 V (C, N) であろうと考えられる。

4. 考 察

前述のように 18-10 Ti 鋼および 18-10 Nb 鋼において高温強度増加に最適の Ti や Nb の添加量は使用温度および期待する寿命時間により異なり、たとえば Nb 鋼では $650^\circ\text{C}-10^3 \text{ hr}$ 破断強度は Nb/C の値が 0.7 以上が好ましいが、 $700^\circ\text{C}-10^4 \text{ hr}$ 破断強度では 0.2~0.3 くらいが最大強度を与える。また Ti 鋼でも $650^\circ\text{C}-10^3 \text{ hr}$ 破断強度は Ti/C で 1.2 程度が最適であり、 $700^\circ\text{C}-10^4 \text{ hr}$ 破断強度は Ti/C の 0.8 で最高を示している。このように使用条件によつて最適添加量が異なるため、一義的に添加量を決定することはできないが、いずれにしても、Ti/C あるいは Nb/C の原子比を 1 以上にして C を十分に固定するという従来の耐食鋼の考え方は、耐熱鋼では不適當であるばかりでなく、過剰の Ti や Nb 添加はかえつて適量添加による効果を減殺する傾向がみられ、この傾向は高温長時間側で顕著である。すなわち従来の 321 や 347 鋼は高温クリープ破断強度の観点だけからみれば最適の組成とはいいがたく、耐熱鋼として Ti や Nb を添加する場合は使用条件によつて適当な添加量を選ぶべきであると考えられる。

また、現在は耐熱鋼に添加されることの少ない V も本実験の結果から顕著にクリープ破断強度を増加させることが明らかになり、高温耐酸化性の劣化を防止することができれば、V は高温強度に対して有効な合金元素になるものと考えられる。とくに 600°C のクリープ破断強度は V 添加により顕著に増加し、長時間側ほどその効果が大きい。

従来、321 や 347 鋼における Ti あるいは Nb による高温強化の機構として、Ti や Nb が安定な MC 型炭化物

として析出してクリープ抵抗を増加させるものと考えられてきたが、実際は必ずしもそのような単純なものではないであろう。まず MC 型炭化物の析出形態、とくに形状、大きさおよび分布が添加量、温度、応力などによつて異なり、その強度への寄与もおのずから変化しよう。またこれらの MC 型炭化物は析出、凝集のほかに Ti 鋼で観察されたように、異なつた形態へと変化してゆくものや V 鋼の場合のように V_2C から VC へと変わつてゆくものもみられる。さらに Ti, Nb および V で C を十分に安定化していると考えられる鋼でさえ、付随的に $M_{23}C_6$ の析出をとめない、Ti, Nb および V 量の少ない鋼ではいつそう多くの $M_{23}C_6$ の析出が起こる。

これらの現象から、クリープ強度と組織変化を十分に対応させることはなお困難であるが、本実験の範囲で、Ti, Nb および V などの強炭化物形成元素による高温強化の主因として次のような 4 つの点が挙げられる。

1) γ 素地中に粒状に析出した炭化物はクリープ抵抗の増加に寄与する。これは Ti 鋼や Nb 鋼でしばしば粒状の MC 型炭化物が観察され、実験結果からもクリープ強度の増加と対応している。V 添加により 600°C のクリープ破断強度が顕著に増加するのは V の固溶強化作用に加えて粒内に析出する $M_{23}C_6$ の凝集が抑制されて、その粒内分散による強化作用が長時間維持されるためと考えられる。 700°C 破断材で粒状の V_2C の析出がみとめられる範囲ではクリープ破断曲線はまだ折れ曲がりを示さず、高い破断強度を示していることから、 γ 粒内の粒状析出は高温強度の増加に寄与していると考えられる。

2) $M_{23}C_6$ が MC 型炭化物の周辺を析出サイトとして、 γ 粒界のみにかたよらず γ 粒内にもよく分散して析出する。Photo. 1 および 4 の時効材にみられたように $M_{23}C_6$ は MC 炭化物を核として成長している様子が見られる。このように $M_{23}C_6$ の析出と MC の析出は関連があり、 γ 粒内での $M_{23}C_6$ の分散析出が MC の存在によつて促進されるものと考えられる。

3) 転位などに析出した MC 型炭化物が転位の運動を妨げる。NbC 炭化物が高温時効中に転位などの欠陥上に析出しやすいことはしばしば観察されるところであるが、クリープ変形中も当然そのような析出が起こるものと考えられ、それが転位となんらかの相互作用をもつことは容易に想像される。また V を添加した鋼に糸状の V 炭化物が多数見いだされたが、それらも転位と何らかの相互作用を及ぼしあつて強化に寄与しているものと考えられる。

4) V 添加鋼の 600°C におけるクリープ破断強度の増加には、析出する V 炭化物の量も少なく、大部分の V

は γ 素地中に固溶していると考えられることから、Vによる固溶強化が大きく作用しているものと推察される。また、TiやNbも析出が十分進行していない段階では γ 素地中に固溶して強化に寄与していると考えられ、Fig. 1のTi添加鋼が短時間側で顕著な強度増加を示しているのは固溶Tiに起因しているであろう。

以上のような炭化物の作用および固溶元素の作用がTi鋼、Nb鋼およびV鋼の強度増加の主因と考えられるが、Ti鋼はFig. 1に示したようにTi量が多くなると長時間側で強度が低下する。この強度低下を生ずる温度および時間の範囲は組織観察の項で述べた糸状TiCの析出する範囲に類似し、両者の間には何らかの関連性があるものと考えられる。高Ti鋼の長時間側の強度劣化については、すでに行俊⁹⁾もこれを認めており、その原因として Cr_3C_2 の針状析出物との関連性が示唆されているが、本実験の範囲ではこの Cr_3C_2 は確認されなかつた。V鋼においても700°Cのクリープ破断曲線は折れ曲りを示し長時間側で強度劣化の傾向が認められ、この場合も糸状のV炭化物が観察された。800°Cではすべての破断材に糸状のV炭化物が認められたが、この場合も破断強度は700°Cの長時間側と同じ劣化の傾向を示している。これらのことから、糸状析出物は炭化物分散による強度向上の効果が γ 粒内での粒状析出に比較して小さく、析出物の形状が粒状から糸状へ変化すると破断強度の低下をもたらすのではないかと想像される。糸状析出物が粒状析出物に比較してクリープ破断強度に対する寄与が少ない原因としては、粒状析出物にくらべて糸状析出物はいわば炭化物が偏析した状態にあり、個々の炭化物の大きさは小さくとも粒状に均一に分散する場合より転位の運動の障害となる確率が小さいこと、また破断に際して糸状析出物はマイクロ・クラックの起点になりやすいことなどが考えられるが、これらはいずれも想像の域を出ず、詳細については今後の研究にまたねばならない。

また、クリープ破断強度と微細組織との関連性を論じる場合は粒界の強度と粒内の強度とに分けて考慮する必要があると考えられるが、添加したTi、Nb、Vなどの元素は素地中に固溶しているか、または主として粒内に析出し、粒界に偏析する傾向がほとんど認められないことから粒界の強度にはほとんど影響を与えないものと考えられる。

しかしTi、NbおよびVを含まない通常の高Cr-Niステンレス鋼では $M_{23}C_6$ が粒界に優先的にかつ粗大に析出し、そのような $M_{23}C_6$ は粒界強化には寄与せず、むしろマイクロ・クラックの発生源となりやすいとされ

ている²²⁾。一方、Ti、NbおよびVを添加した場合には $M_{23}C_6$ が粒内に分散して析出し、粒界の $M_{23}C_6$ は減少する傾向が認められる。このことからTi、Nb、Vなどは間接的に粒界の強度低下を防いでいるものとも考えられるが、その詳細についてはなお検討の必要があろう。

5. 結 論

18% Cr-10% Ni-0.1% C系ステンレス鋼のクリープ破断強度および析出炭化物組織におよぼす強炭化物形成元素Ti、NbおよびVの影響を調べて次のような結論を得た。

1) Ti添加の場合は650°C-10³ hr破断強度はTi/C(原子比)の値が1.2で最大となり、それ以上にTi/Cの値を増加すると破断強度は低下する。高温長時間になるほどこの最大を示すTi/C比は低い方にずれ、700°C-10⁴ hrの場合は約0.8で強度は最大となる。

2) Nb添加鋼では650°C-10³ hr破断強度はNb/Cの値が約0.7で飽和するが、高温長時間強度の場合は、Nb/Cがさらに増加すると強度はやや低下し、700°C-10⁴ hr破断強度ではNb/C 0.2~0.4で破断強度は最大を示す。

3) V添加もクリープ破断強度は増加するが、低温側ほどそのVによる効果が著しい。10³ hr破断強度は600°CではV/Cの原子比の増加とともに高くなるが、700°Cおよび800°CではV/C比が約1のところでも最大となり、それ以上V/C比を増しても強度の向上は認められない。

4) Ti、NbおよびVの添加によるクリープ破断強度の増加は、 γ 粒内に析出する粒状の $M_{23}C_6$ の微細均一分散によるところが大きいものと考えられる。TiおよびNbのMC型炭化物はこの $M_{23}C_6$ 炭化物の γ 粒内への分散析出を促進する効果があるものと推測される。またVが600°Cのクリープ破断強度を著しく増加するのはVによる固溶強化も大きく寄与しているものと推察される。

文 献

- 1) 篠田, 田中, 石井, 耳野, 木下: 鉄と鋼, 56(1970), 9, p. 1231
- 2) W. KOCH, A. SCHRADER, A. KRISCH, and H. ROHDE: Stahl u. Eisen, 78(1958), 18, p. 1251.
- 3) 河部, 中川: 鉄と鋼, 53(1967), 1, p. 46
- 4) 篠田, 耳野, 木下, 峯岸: 鉄と鋼, 54(1968), 14, p. 1472
- 5) 三好: 日本金属学会誌, 28(1964), p. 604
- 6) 三好, 行俊: 鉄と鋼, 53(1967), 4, p. 570
- 7) 三好, 行俊: 住友金属, 19(1967), 4, p. 67
- 8) 行俊: 鉄と鋼, 54(1968), 5, p. 584

- 9) 耳野, 木下, 井原: 日本鋼管技報, 44 (1968), p. 163
- 10) 篠田, 耳野, 木下, 峯岸: 鉄と鋼, 55(1969), 2, p. 174
- 11) 藤田, 荒木, 山田, 中村: 鉄と鋼, 57 (1971), 4, S 211
- 12) 森, 井上, 大岡, 竹村: 鉄と鋼, 57 (1971), 11, S 533
- 13) 山田, 藤田: 学振 123 委研究報告, 12 (1971), 2, p. 105
- 14) 山田, 藤田: 学振 123 委研究報告, 12 (1971), 3, p. 243
- 15) 中川, 河部, 乙黒: 金材技研報告, 8 (1965), 6, p. 431
- 16) 中川, 乙黒: 金材技研報告, 4 (1961), 3, p. 210
- 17) J. J. IRANI and R. T. WEINER: JISI, 203 (1965), p. 913
- 18) J. M. SILCOCK: Acta. Met., 14 (1966), p. 687
- 19) 田中, 篠田, 石井: 鉄と鋼, 56 (1970), 10, p. 1406
- 20) ASTM カード (1961)
- 21) W. B. PEARSON: Hand book of lattice spacings and structures of metals (1967), p. 439, p. 455 [Pergamon Press]
- 22) 今井, 増本: 日本金属学会会報, 1 (1962), 6, p. 411