

論 文

UDC 669.14.018.44:669.15'24'26'22'293-194:669.15'24'26'28'22'293-194:539.434:669.786:669.781:669.779

# 微量 Ti, Nb を含む 18Cr-10Ni 鋼および 18Cr-10Ni·Mo 鋼の高温強度におよぼす N, B および P の影響\*

松尾 孝\*\* · 篠田 隆之\*\*\* · 田中 良平\*\*\*

## Effect of Nitrogen, Boron and Phosphorous on High Temperature Strength of 18Cr-10Ni and 18Cr-10Ni·Mo Austenitic Steels Bearing Small Amounts of Titanium and Niobium

Takashi MATSUO, Takayuki SHINODA, and Ryohei TANAKA

### Synopsis:

It has been previously reported by one of the authors that with the combined addition of small amounts of Ti and Nb the creep rupture strength of 18Cr-8Ni austenitic steel is markedly increased. In this work, the effects of further addition of N, B, and P on the creep rupture properties of 18-10 and 18-10·Mo steels both bearing small amounts of Ti and Nb have been studied.

It has been found that the combined addition of 0.1%N and 0.02%B to these steels is effective for increasing the rupture strength, and the addition of 0.3%P to 18-10·Ti·Nb·Mo steel is more effective, giving a high 700°C-10<sup>4</sup> hr rupture strength of 17 kg/mm<sup>2</sup>. The cause of the strengthening effects of these elements have been discussed with relation to changes in distribution of carbide M<sub>23</sub>C<sub>6</sub> precipitated within austenitic grains, and it has been attributed to a decrease in the misfit between matrix and the carbide M<sub>23</sub>C<sub>6</sub>, resulting in retardation of the carbide coalescence. Especially, electron microstructures of replicas extracted from 18-10 and 18-10·Mo steels bearing 0.3%P look like homogeneous precipitations of the carbide M<sub>23</sub>C<sub>6</sub>, and these fine carbide distributions have been considered to be the main cause of the strengthening action of P.

(Received Nov. 10, 1972)

## 1. 結 言

18Cr-8Ni あるいは 18Cr-8Ni·Mo 鋼を 600°C~800°C に長時間加熱すると、炭化物 M<sub>23</sub>C<sub>6</sub> はオーステナイト粒界に優先的に析出し、オーステナイト粒内での析出は比較的少ないことが多く、このような場合にはこの種の炭化物による分散強化作用はあまり大きくないと考えられる。しかし、著者の 1 人はこれらの鋼に微量の Ti と Nb を組み合わせ添加すると、M<sub>23</sub>C<sub>6</sub> がオーステナイト粒内にもよく分散して析出するようになり、しかもそれらの凝集速度はかなり遅くなつてクリーブ破断強度を著しく高めうることを明らかにした<sup>1)~4)</sup>。

一方、耐熱鋼の高温特性改善の方法として、種々の合金元素の添加が広く試みられている。N はこの目的によく用いられる元素であり、この N による高温強化の原因については Mo などとの共存による固溶強化<sup>5)</sup> のほか、C の拡散速度を遅くし、炭化物の凝集を遅滞させる

という報告<sup>6)</sup>もある。B もまた高温特性、とくに靱性の改善に有効な元素として知られている。B は粒界に偏析して空孔と対を作り、粒界での空孔の消滅を抑制する<sup>7)</sup>と同時に Fe 原子の粒界への拡散を遅らせ、また、C の素地への固溶度を減少させ<sup>8)</sup> M<sub>23</sub>(C, B)<sub>6</sub> を形成する<sup>9)</sup>ことが報告されている。

P を添加したオーステナイト鋼は 600°C~800°C でかなりの時効硬化性を示すことが知られているが<sup>10)~12)</sup>、近年 FROES ら<sup>13)</sup> は P が炭化物 M<sub>23</sub>C<sub>6</sub> のいわゆる均一析出⇔不均一析出の臨界温度に変化を与え、高温でも微細均一な析出を起こしやすくする効果があることを報告している。

これらの諸点を考慮すると、微量の Ti, Nb を含む鋼

\* 昭和46年4月、10月本会講演大会にて発表  
昭和47年11月10日受付

\*\* 東京工業大学大学院

\*\*\* 東京工業大学工学部 工博

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

Series	Steel	C	Si	Mn	Cr	Ni	Ti	Nb	Mo	B	N	P	Austenite grain size number
A	A 1	0.09	0.51	1.36	17.88	9.98	0.04	0.04	*	*	0.009	0.006	4
	A 2	0.11	0.36	1.28	18.02	10.10	0.05	0.08	*	*	0.061	0.006	4~5
	A 3	0.11	0.48	1.41	17.97	10.27	0.06	0.09	*	*	0.092	0.006	4~5
	A 4	0.11	0.42	1.44	17.96	10.39	—	0.32	*	0.02	0.005	0.003	4
	A 5	0.11	0.52	1.47	17.91	10.45	0.07	0.07	*	0.02	0.063	0.006	5
	A 6	0.11	0.52	1.36	17.63	10.51	0.06	0.09	*	0.02	0.095	0.006	5
B	B 1	0.11	0.43	1.41	16.89	9.63	0.05	0.05	2.32	*	0.005	0.003	5
	B 2	0.10	0.56	1.38	17.26	10.04	0.05	0.08	2.44	*	0.063	0.005	5
	B 3	0.11	0.52	1.38	17.93	10.37	0.04	0.05	2.44	*	0.103	0.005	5
	B 4	0.12	0.37	1.42	17.25	9.74	0.04	0.12	2.25	0.02	0.005	0.003	5
	B 5	0.10	0.45	1.41	17.99	9.72	0.04	0.12	2.41	0.02	0.061	0.006	5
	B 6	0.10	0.50	1.44	17.91	10.10	0.04	0.10	2.44	0.02	0.114	0.006	5
C	C 1	0.08	0.48	1.46	17.56	10.33	*	*	*	*	☆	0.007	4
	C 2	0.10	0.36	1.21	18.12	10.31	*	*	*	*	☆	0.045	4~3
	C 3	0.10	0.44	1.52	17.88	10.24	*	*	*	*	☆	0.084	4~3
	C 4	0.11	0.40	1.26	17.43	10.57	*	*	*	*	☆	0.107	3
	C 5	0.10	0.43	1.48	18.19	10.16	*	*	*	*	☆	0.159	3
	C 6	0.10	0.49	1.33	17.72	10.42	*	*	*	*	☆	0.217	3
	C 7	0.12	0.41	1.26	17.86	10.21	*	*	*	*	☆	0.302	3~2
D	D 1	0.11	0.47	1.47	17.69	10.00	0.01	0.09	*	*	☆	0.105	4
	D 2	0.12	0.45	1.48	17.64	10.16	0.01	0.10	*	*	☆	0.297	4
E	E 1	0.10	0.55	1.46	18.12	12.03	0.07	0.10	2.33	*	☆	0.105	4
	E 2	0.10	0.40	1.43	18.25	9.98	0.06	0.15	2.09	*	☆	0.275	3

S: 0.006~0.012 \* : Not analysed. ☆ : Not analysed but presumed less than 0.01% N. — : Trace

に N, B および P の各元素を添加すると高温強度はさらに改善されることが期待できる。本研究では 304H 鋼および 316H 鋼に微量の Ti, Nb を組み合わせ添加した鋼に N の単独添加, N と B の組み合わせ添加および P の単独添加を行ない, これらオーステナイト系耐熱鋼の高温特性の変化をおもに炭化物の析出形態との関連において検討し, この種のオーステナイト系耐熱鋼の高温特性, とくに高温強度を支配する組織学的因子を明らかにするとともに, すぐれた高温特性をもつ鋼を開発しようと試みた。

## 2. 供試鋼および実験方法

Table 1 に本実験に用いた 18-10-Ti-Nb 系 (A シリーズ), 18-10-Ti-Nb-Mo 系 (B シリーズ), 18-10-P 系 (C シリーズ), 18-10-Ti-Nb-P 系 (D シリーズ) および 18-10-Ti-Nb-Mo-P 系鋼 (E シリーズ) の 5 シリーズ計 23 種類の供試鋼の化学組成を示した。各鋼とも C 量は約 0.1% に一定し, 微量 Ti, Nb を含む鋼種は C/(Ti+Nb) および Ti/(Ti+Nb) 比を原子比でそれぞれ 2~6 および 0.25~0.75<sup>14)</sup>とした。N 量は約 0.1% までの範囲で変化させ, B 量は 0.02% の 1 水準, また, P は 0~0.3% の範囲で添加した。なお溶解原料については, Ti はフェロチタン (41.0%Ti), Nb はフェロニ

オブ (67.1%Nb), P は磷鉄 (26.7%P), B はフェロボロン (20%B), N はフェロ窒化クロム (6.62%N), また Mo は純金属ブリケットを用いた。

以上の 23 種類の鋼はいずれも 15KVA 高周波炉を用い約 0.2 気圧のアルゴン雰囲気中で溶製し 5 kg の鋼塊を得, これらを 13 mm 角に鍛伸し, P を添加した 3 シリーズは 1150°C, それ以外の試料は 1100°C で 1hr 保持後水冷の固溶化熱処理を行ない以下の実験に供した。

クリープ破断試験は 650°C および 700°C で最高 30 000hr まで行なつた。組織観察はクリープ破断材および時効材について主としてカーボン抽出レプリカ法を用いて電顕で行なつた。

炭化物の平均粒径は電顕撮影した 20,000 倍の写真を 1 試料につき 12 視野とりそれらについて測定し平均値を求めた。

オーステナイト母相および電解抽出した炭化物  $M_{23}C_6$  の格子定数測定は Debye-Scherrer カメラ法を用いた。また, 電解抽出残渣の化学分析により炭化物中の C, N および B などの挙動をも調べた。

## 3. 実験結果および考察

### 3.1 固溶化熱処理組織

各試料の固溶化材の光学顕微鏡組織を観察したとこ

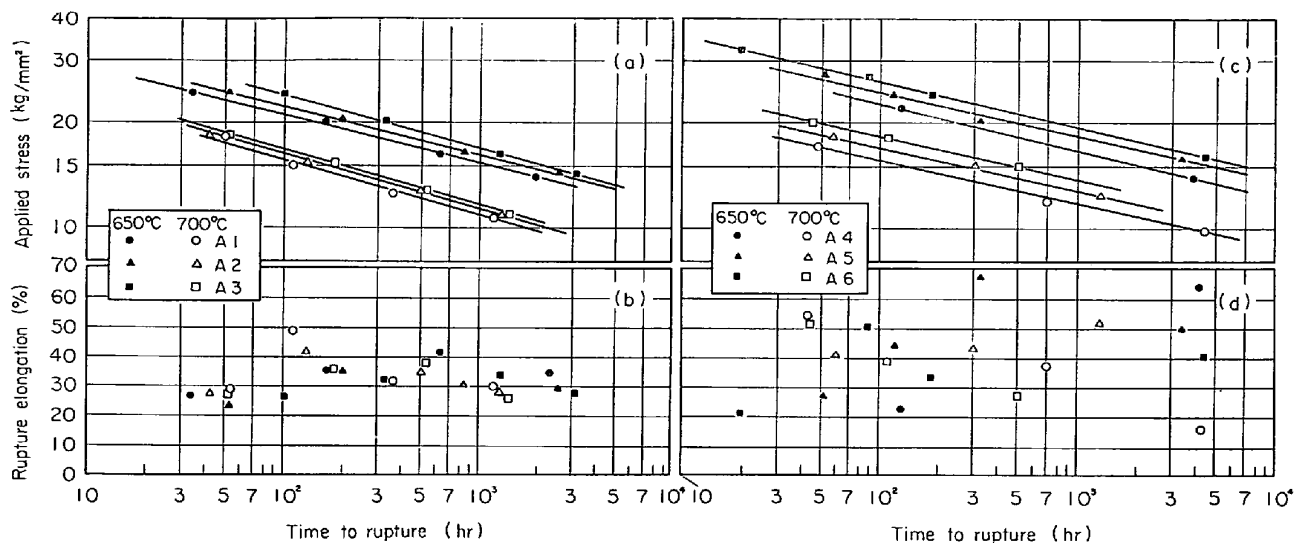


Fig. 1. Creep rupture curves and rupture elongation of A series steels at 650°C and 700°C.

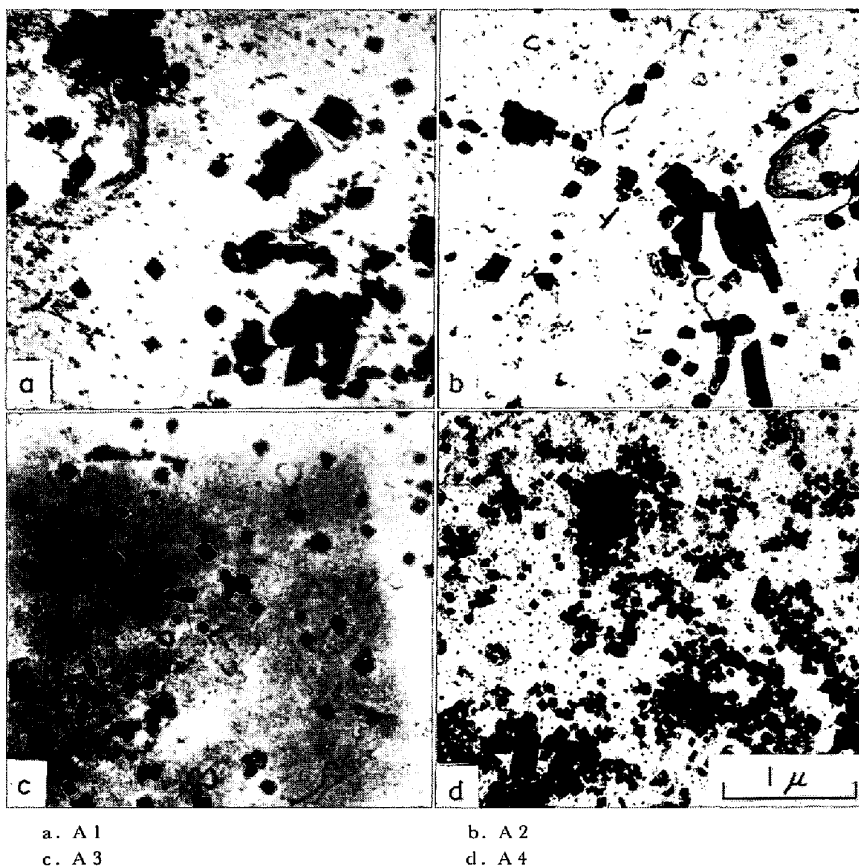


Photo. 1. Electron microstructures of extraction replicas from A series steels after aging for 3000hr at 700°C.

ろ、いずれの試料もほぼ完全な固溶化組織を示していたが、Ti と Nb を微量添加した鋼種 (A, B, D および E シリーズ) には未固溶炭化物がわずかに認められた。結晶粒度は Table 1 に示すようにオーステナイト結晶粒度番号で A, B シリーズは 4~5, C, D および E シリーズは 2~4 であった。C, D および E シリーズ

は固溶化熱処理温度が高いため結晶粒度は概してやや大きいが、表にみられるように P の添加はオーステナイト結晶粒度を少しく大きくする効果をもつようである。

### 3.2 A シリーズ (18-10-Ti-Nb 鋼) のクリープ破断特性

18-10-Ti-Nb 鋼に N を単独添加した A1~A3 鋼の

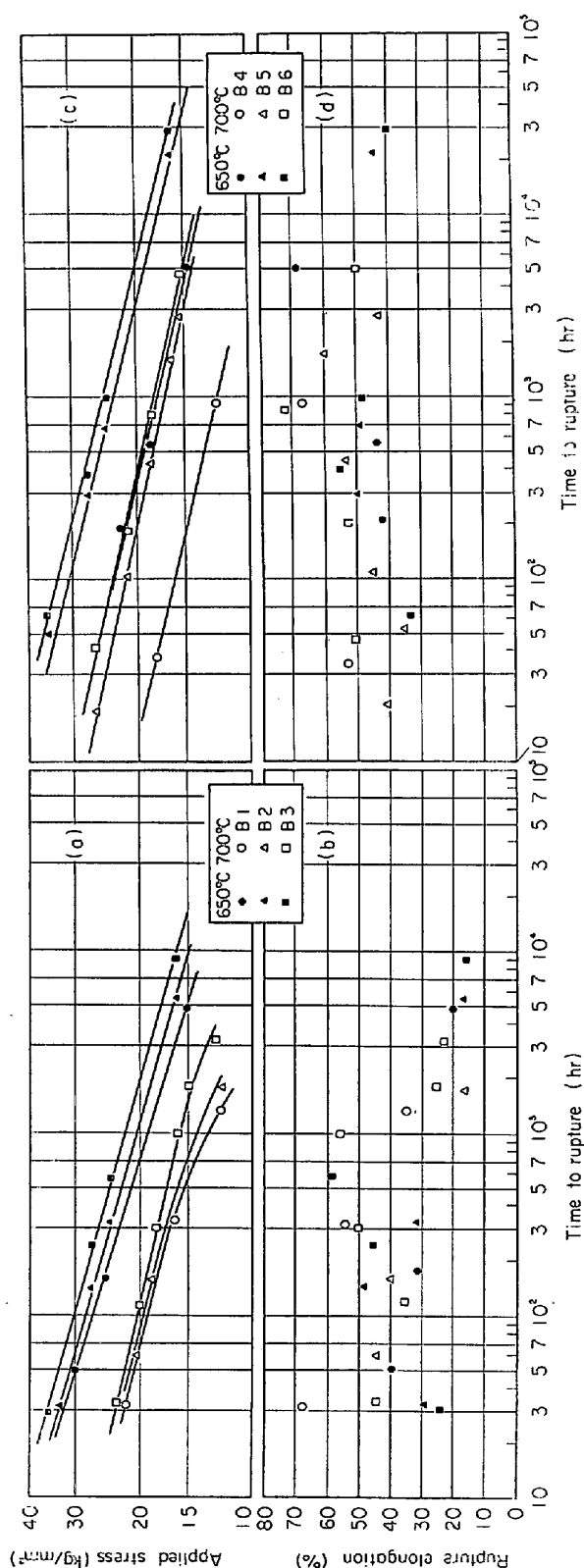


Fig. 2. Creep rupture curves and rupture elongation of B series steels at 650°C and 700°C.

650°C および 700°C でのクリープ破断曲線およびクリープ破断伸びを Fig. 1(a) および Fig. 1(b) に示した. Fig. 1(a) から 650°C および 700°C ともクリープ破断強度は A1, A2, A3 の順に少しずつ上昇しており. N の単独添加によりクリープ破断強度はわずかながら

改善されていることがわかる. また, N 単独添加によるクリープ破断強度の増加の度合は 700°C より 650°C の方がわずかに大きい.

一方, Fig. 1 (b) に示すように A1, A2, A3 鋼とも 650°C, 700°C のいずれの温度領域においてもクリープ破断伸びは 20~40% であり, N の単独添加によりクリープ破断伸びは大きな差異を生じていない.

つぎに 18-10-Ti-Nb 鋼に B と N を組み合わせ添加した A4~A6 鋼の 650°C および 700°C でのクリープ破断曲線およびクリープ破断伸びを Fig. 1 (c) および Fig. 1 (d) に示した. Fig. 1 (c) からクリープ破断強度は A4, A5, A6 の順にやはり N 量とともに増加するが, その程度は A1~A3 鋼の場合よりやや顕著である. また Fig. 1(a) の各鋼種の曲線と比較すると B を添加した 3 鋼種の曲線の勾配はわずかにゆるやかであり, B 約 0.02%, N 約 0.1% 添加した A6 鋼の 700°C, 10<sup>4</sup>hr クリープ破断強度は 10.5 kg/mm<sup>2</sup> となっている.

一方, Fig. 1 (d) に示す B と N を組み合わせ添加した A4~A6 鋼は Fig. 1 (b) の N を単独添加した A1~A3 鋼のクリープ破断伸びよりも大きなばらつきを示しているが, 1 点をのぞいていずれも 20% 以上のクリープ破断伸びを示している.

以上のように 18-10-Ti-Nb 鋼に N を約 0.1% の範囲で単独添加するとクリープ破断強度はわずかに向上し, その上に約 0.02% の B を組み合わせ添加すると強度はさらに増加するとともに応力-破断曲線の勾配もゆるやかになるが, これは炭化物の析出状態と密接な関連をもつものと考えられるので, つぎに電顕による組織観察を行なった.

3.3 A シリーズ (18-10-Ti-Nb 鋼) の電顕観察組織

Photo. 1 に A1 (N 無添加), A2 (N 約 0.05%) および A3 鋼 (N 約 0.1%) と, A3 鋼に B を約 0.02% 添加した A6 鋼の 700°C, 3000hr 時効材のレプリカ電顕組織の例を示した.

N を単独に添加した場合, 粒内の析出炭化物は N 量の増加とともに (Photo. 1a, 1b, 1c) わずかに細かくなっている. また, N と B を組み合わせ添加すると Photo. 1d に示すように炭化物はいつそう微細かつ粒状化し良好な分散状態が得られることがわかる.

3.4 B シリーズ (18-10-Ti-Nb-Mo 鋼) のクリープ破断特性

18-10-Ti-Nb-Mo 鋼に N を無添加 (B1 鋼), 約 0.05% (B2 鋼) および約 0.1% (B3 鋼) 添加した 3 鋼種の 650°C および 700°C でのクリープ破断曲線およびクリープ破断伸びを Fig. 2 (a) および Fig. 2 (b)

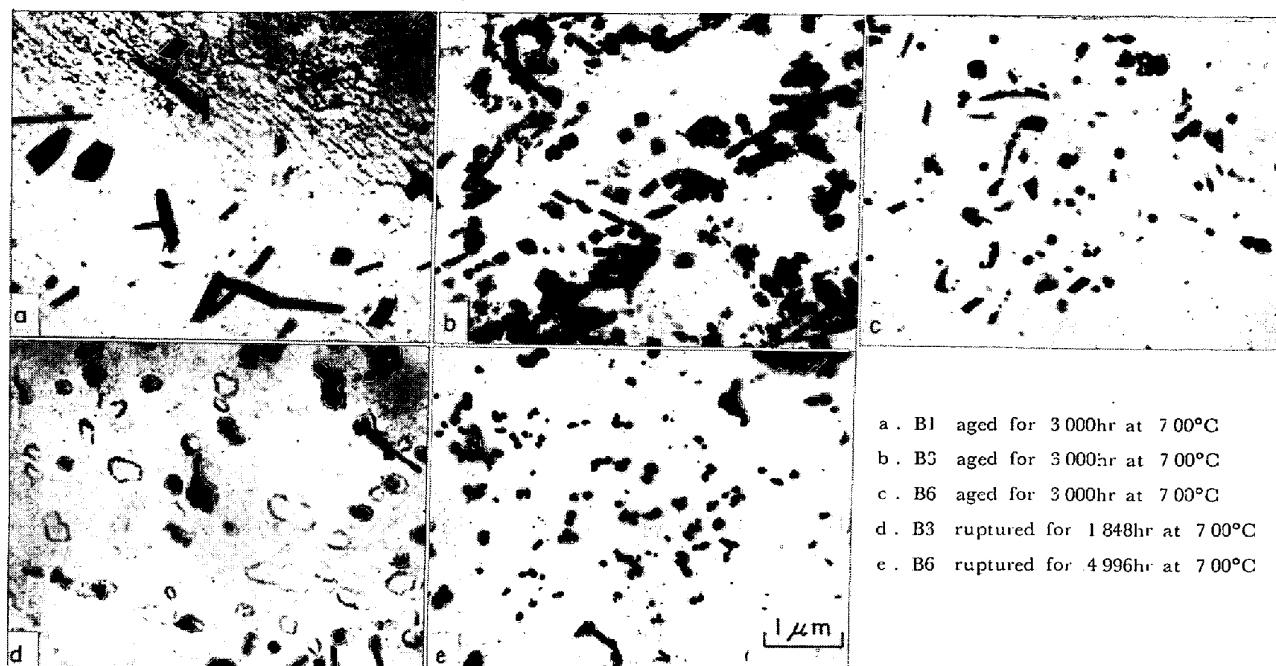


Photo. 2. Electron microstructures of replicas extracted from creep ruptured and aged specimens of B series steels.

に示した。Fig. 2(a) から 18-10-Ti-Nb-Mo 鋼に N を添加するとクリープ破断強度はかなり向上することがわかる。また、316H 鋼は 700°C において 10<sup>3</sup>hr 近傍でクリープ破断強度の異常低下を示すことがある<sup>10)</sup>が、18-10-Ti-Nb-Mo 鋼に N を添加することによりこの異常低下は長時間側へ移行しているようにみられる。

一方、Fig. 2(b) に示すように B1, B2, B3 鋼は 650°C, 700°C とほぼ 1000hr の範囲までは約 30~50% のクリープ破断伸びを示しており、Fig. 1(b) と比較してわかるように B1~B3 鋼はより大きなクリープ破断伸びを示す。これは Mo の添加による効果と考えられる。

つぎに、18-10-Ti-Nb-Mo 鋼に B を約 0.02% 添加し、N 量を変化させた B4~B6 鋼の 650°C および 700°C でのクリープ破断曲線およびクリープ破断伸びを Fig. 2(c) および Fig. 2(d) に示した。Fig. 2(c) から約 0.02% B を添加した B4 鋼は B1 鋼に比べてクリープ破断強度はあまり変化しないが、その上に N 量を増加させていくと強度レベルは N を単独添加した場合よりも顕著に向上している。

また、先に述べた 316H 鋼に特有なクリープ破断強度の異常低下は B を組み合わせ添加した鋼においては約 10<sup>4</sup>hr までの範囲ではまったく認められなくなっている。

一方、クリープ破断伸びは Fig. 2(d) からわかるように 650°C および 700°C とともに約 30000hr までの範囲ではいずれの鋼も 40% を越えており、とくに長時間側

でも大きな値を示している。これは B の添加がさらにクリープ破断伸びを改善したものと考えられる。また、Fig. 1(d) と比較すると Fig. 2(d) のほうが概して大きな値を示していることから、B1~B3 鋼と同様、Mo はクリープ破断伸びを改善する効果をもつものようである。

このように 18-10-Ti-Nb-Mo 鋼に N を単独に添加するとクリープ破断強度がかなり増加し、これに B をも組み合わせると強度増加はさらに顕著となり、N 0.1%, B 0.02% の B6 鋼は 700°C, 10<sup>4</sup>hr 破断強度で約 13 kg/mm<sup>2</sup> を示した。

### 3.5 B シリーズ(18-10-Ti-Nb-Mo 鋼)の電顕観察組織

18-10-Ti-Nb-Mo 鋼の高温強度と炭化物の析出形態との関連性を検討するために、まず、700°C, 3000hr 時効材および 700°C クリープ破断材の電顕観察組織の例を Photo. 2 に示した。Photo. 2a (N, B 無添加) と Photo. 2b (0.1%N) を比較すると N を単独添加すると析出物はわずかに細かくなっている。さらに Photo. 2c から B と N を組み合わせ添加すると析出炭化物はいつそう細かくなり、かつ、オーステナイト粒内に均一に分散するようになることがわかる。

これらの傾向は Photo. 2d および Photo. 2e に示す B3 および B6 鋼のクリープ破断材の組織においても同様で、N と B を組み合わせ添加した B6 鋼の 700°C, 4996hr 破断材の組織は、N のみを添加した B3 鋼の 700°C, 1848hr 破断組織に比べてむしろやや細かな炭

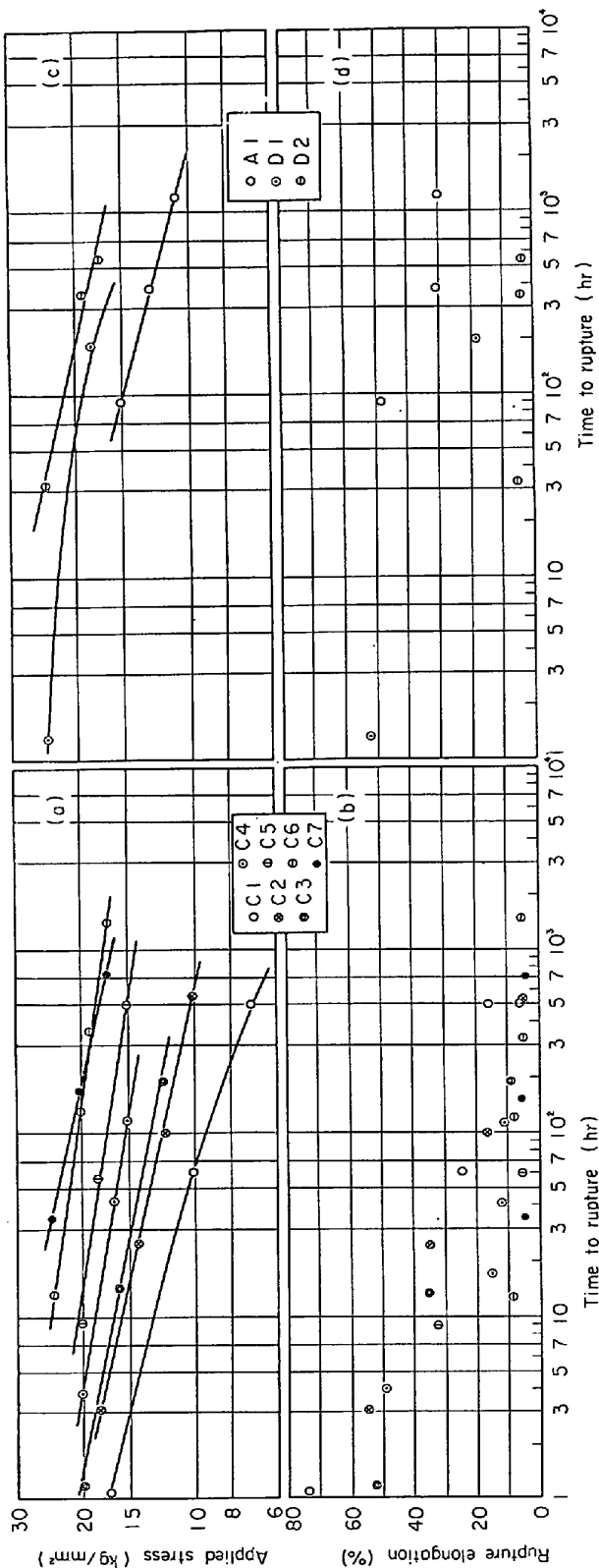


Fig. 3. Creep rupture curves and rupture elongation of C and D series steels at 700°C.

化物の分散状態を示している。

このように 18-10-Ti-Nb-Mo 鋼においても N の単独添加および B と N の組み合わせ添加は析出炭化物  $M_{23}C_6$  を微細化しその分散状態を良好にするものと結論されるが、この炭化物の析出状態の変化がクリープ破断特

性の改善に大きな寄与をしているものと推察される。なお、Weiss ら<sup>16)</sup> は 316H 鋼を長時間加熱すると  $M_{23}C_6$  のほかに  $\chi$ ,  $\sigma$  および  $\eta$  相が析出することを認めているが、本実験で 650°C, 3000hr 時効材の抽出残査を X 線解析により同定した結果では  $M_{23}C_6$  のみが確認され、他の相は検出できなかった。

3.6 P を添加した各鋼 (C, D および E シリーズ) のクリープ破断特性

まず、18-10 鋼に P を添加した C シリーズのクリープ破断曲線およびクリープ破断伸びを Fig. 3 (a) および Fig. 3 (b) に示す。

Fig. 3 (a) から P の添加量の多い試料ほどクリープ破断強度は顕著に向上する。しかし、P 量が約 0.3% を越えると破断強度はあまり変化しなくなる。また、C1~C5 の範囲では P を添加するとクリープ破断曲線の勾配はゆるやかになり長時間側の強度低下が少ない。

しかし、クリープ破断伸びは Fig. 3 (b) に示すように C1~C7 鋼の順に P 量の増加とともに著しく減少し、100hr を越えると C1 以外の鋼はほとんど 10% 以下のクリープ破断伸びしか示さないことがわかる。

つぎに、18-10-Ti-Nb 鋼に P を添加した D シリーズの D1 (P 0.1%), D2 (P 0.3%) および P を含まない Al の 3 試料のクリープ破断曲線およびクリープ破断伸びを Fig. 3 (c) および (d) に示した。Fig. 3 (c) から、D シリーズにおいても P の添加量が多いほど破断強度は明らかに向上するが、0.1% から 0.3% への P 量の増加による破断強度の変化はあまり大きくない。また D シリーズでも P を添加した試料はクリープ破断曲線の勾配がゆるやかになり、長時間側の破断強度の低下が少ない。

一方、Fig. 3 (d) から Al, D1, D2 の順にやはりクリープ破断伸びは減少し、P を約 0.3% 含む D2 鋼のクリープ破断伸びは約 5% と著しく小さい。

18-10-Ti-Nb-Mo 鋼に P を添加した E シリーズの 2 試料と P を含まない B1 鋼の計 3 試料のクリープ破断曲線およびクリープ破断伸びを Fig. 4 (a) および Fig. 4 (b) に示した。Fig. 4 (a) から P を含まない B1 鋼に対して P を添加するとクリープ破断強度は顕著に向上している。また、この E シリーズにおいては P を 0.1% (E1) から 0.3% (E2) に増加してもクリープ破断強度の増加の度合が小さくなることはない。一方、前にもふれたように、316H 鋼にしばしばみられるクリープ破断強度の長時間側での異常低下<sup>15)</sup>は、B1 鋼でもその傾向が認められるが、P を添加した E シリーズの 2 鋼種においてはクリープ破断曲線の勾配がゆるやかにな

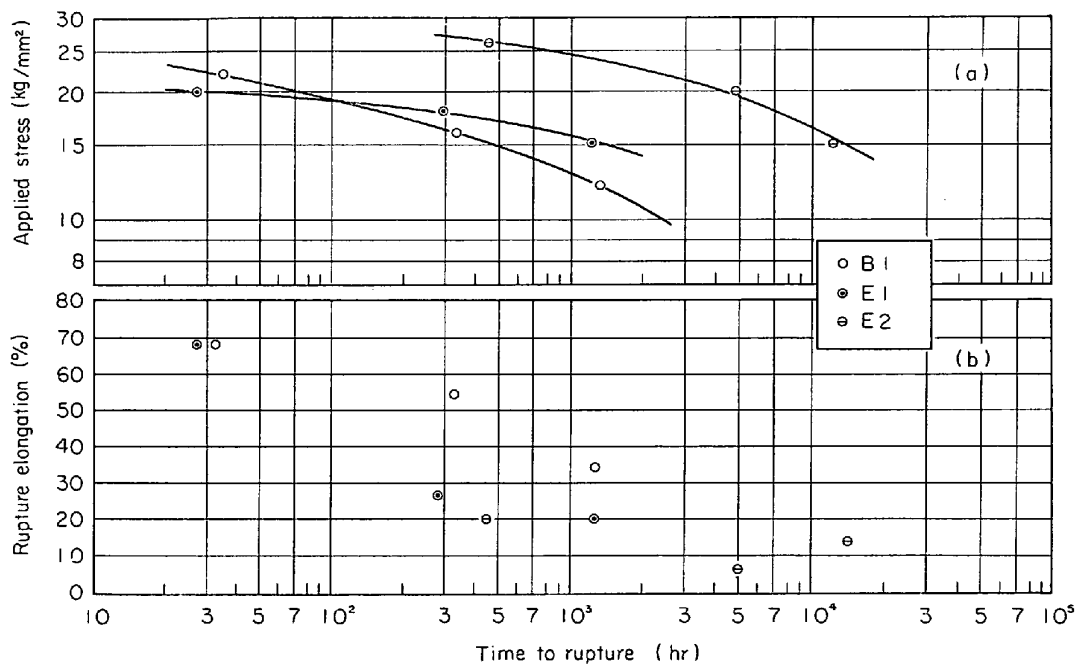


Fig. 4. Creep rupture curves and rupture elongation of E series (18-10-Ti-Nb-Mo) steels at 700°C.

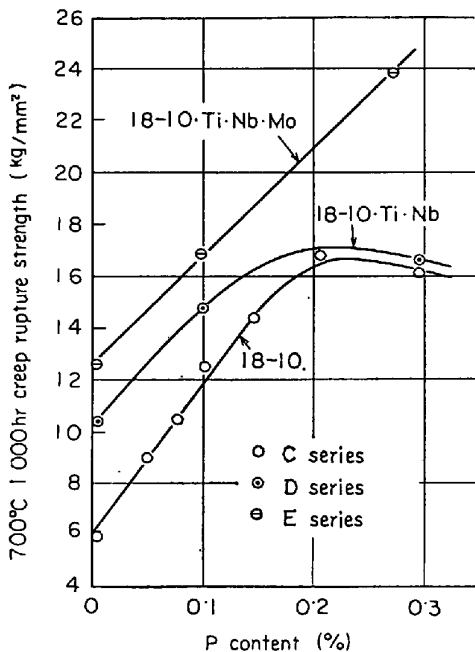


Fig. 5. Relation between 10<sup>3</sup>hr creep rupture strength and P content of C, D and E series steels.

り、上記の傾向はかなり改善されている。

また、Eシリーズのクリープ破断伸びは Fig. 4 (b) に示すように C, D シリーズと同様 P の添加量の増大とともに減少するが、Mo を約 2% 含むために D シリーズに比べると比較的大きな値を示している。

C, D, E3 シリーズの各鋼種について 700°C, 1000

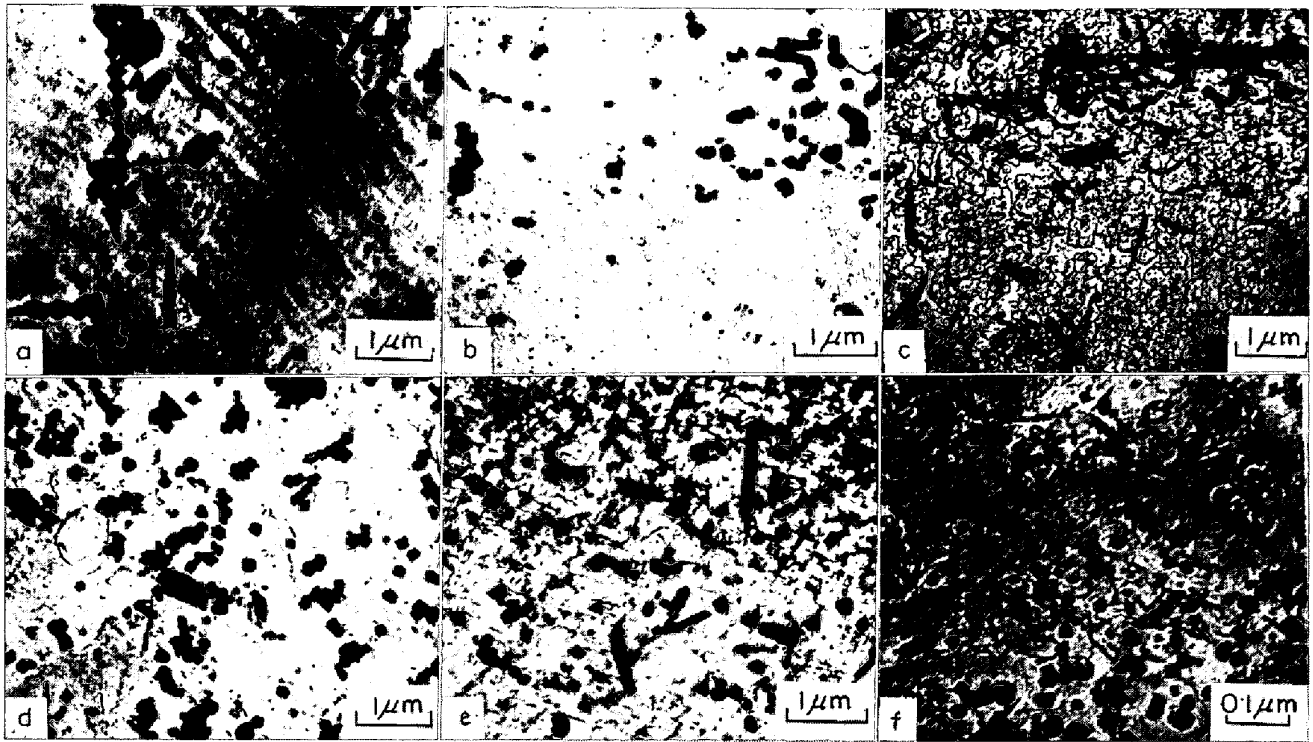
hr クリープ破断強度と P 量との関係を Fig. 5 に示す。図からいずれのシリーズにおいても P 量が増加するとクリープ破断強度は顕著に向上するが、C シリーズ (18-10 鋼) では P 量が約 0.2% 以上になるとクリープ破断強度はもはや増加しなくなり、D シリーズ (18-10-Ti-Nb 鋼) でもそのような傾向があるように見える。しかし、E シリーズ (18-10-Ti-Nb-Mo 鋼) においては P 量が約 0.3% までの実験した範囲では、クリープ破断強度はほぼ直線的に増加し、P を約 0.3% 含む E2 鋼は 700°C, 10<sup>4</sup>hr で約 17 kg/mm<sup>2</sup> という著しく高いクリープ破断強度を示した。

### 3.7 P を添加した各鋼 (C, D および E シリーズ) の電顕観察組織

P を添加した C, D および E シリーズについて P 添加によるクリープ破断強度の向上を炭化物の析出形態と関連させて検討するために、各シリーズについて電顕による組織観察を行なった。

まず、C シリーズ (18-10 鋼) と D シリーズ (18-10-Ti-Nb 鋼) の 700°C, 10<sup>3</sup>hr 時効材の代表的な抽出レプリカ電顕組織を Photo. 3 に示した。

18-10 鋼 (C シリーズ) については C1 鋼と C4 鋼を比較してわかるように 0.1% P 添加でも粒内の析出炭化物はやや細くなるが、0.3% P 添加した C7 鋼 (Photo. 3 c) では著しく微細な炭化物が粒内一面にきわめて均一に分散するようになる。



(a) C1

(b) C4

(c) C7

(d) A1

(e) D1

(f) D2

Photo. 3. Electron microstructures of extraction replicas from C and D series steels after aging for 1 000hr at 700°C.

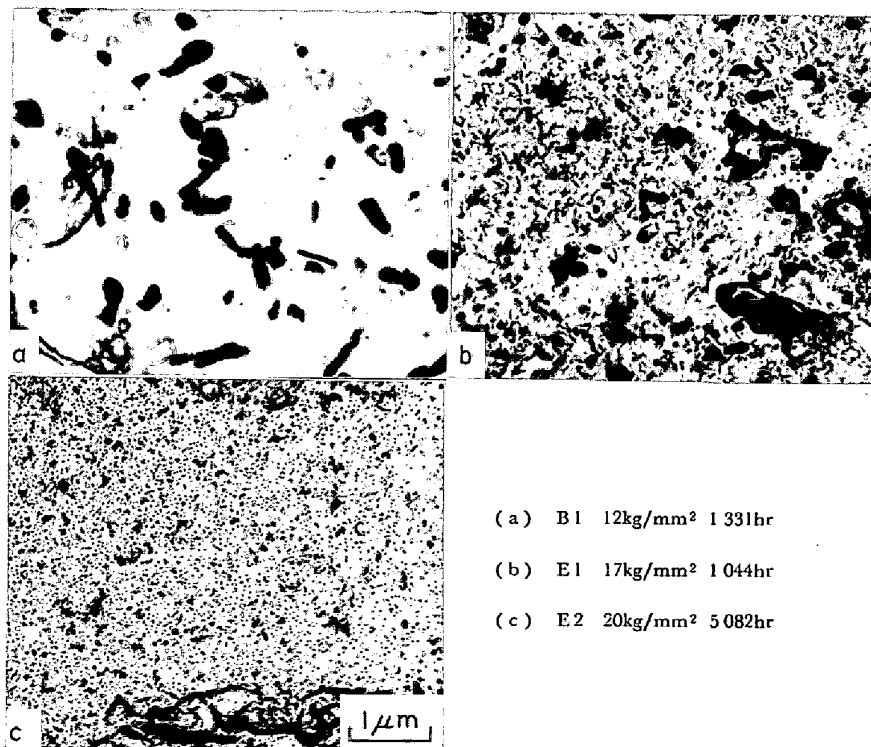
(a) B1 12kg/mm<sup>2</sup> 1 331hr(b) E1 17kg/mm<sup>2</sup> 1 044hr(c) E2 20kg/mm<sup>2</sup> 5 082hr

Photo. 4. Electron microstructures of replicas extracted from specimens of E series (18-10-Ti-Nb-Mo) steels creep ruptured at 700°C.



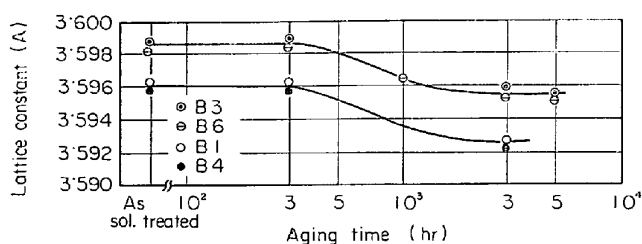


Fig. 6. Change in lattice constant of austenite phase due to aging at 650°C of B series steels.

この傾向は 18-10-Ti-Nb 鋼 (D シリーズ) でも同様で、P 量が増加すると粒内炭化物は細くなる (Photo. 3d, 3e)。そして P 量が約 0.3% の D2 鋼は Photo. 3f にみられるように粒内一面にかなり微細な炭化物の分散が認められる。

18-10-Ti-Nb-Mo 鋼 (E シリーズ) については 700°C クリープ破断材の電顕組織を Photo. 4 に示した。Photo. 4 a は B1 鋼 (P 無添加) の 1331hr 破断材の組織で粒内に約 0.3 $\mu$ m 程度の析出炭化物が認められるが、Photo. 4b の E1 鋼 (P 0.1%) の 1044hr 破断材では B1 鋼よりも炭化物は微細である。さらに E2 鋼 (P 0.3%) の 5082hr 破断材の粒内析出炭化物は先の 2 鋼種よりも長時間の破断材であるにもかかわらず炭化物は著しく微細で、粒内に均一に分散している。

このようにこれら 3 シリーズの鋼種においても析出炭化物の大きさおよび析出形態とクリープ破断強度との間には密接な相関があるように思われ、析出炭化物  $M_{23}C_6$  がオーステナイト粒内に均一に析出分布しその凝集が遅いものほど概してクリープ破断強度は高い値を示すものようである。

### 3.8 析出炭化物粒径とクリープ破断強度との関係

著者ら<sup>17)~19)</sup>はさきに 18-8 系ステンレス鋼のクリープ破断強度と析出炭化物粒径との関係について考察し、炭化物の種類および素地組成がほぼ同一であり、炭化物析出量が飽和に達しほぼ一定とみなしうる場合には、650°C および 700°C で 1000hr および 10000hr の破断応力と、それぞれの温度、時間においてオーステナイト粒内に析出している炭化物  $M_{23}C_6$  の平均粒径の逆数  $1/d$  との関係は、鋼種ごとにそれぞれ 1 本の直線で整理されることを明らかにした。

本研究においても果たして上記のような整理方法が可能であるかどうかを検討しようとして試みた。まず析出量が飽和に達するような時効条件を知るため、B シリーズの鋼について時効によるオーステナイト素地の格子定数の変化を測定した。その結果を Fig. 6 に示す。B シリー

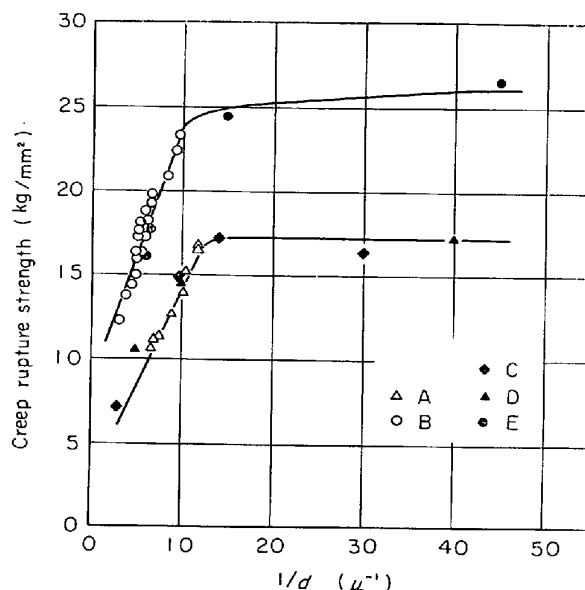


Fig. 7. Relation between creep rupture strength and mean diameter of precipitated carbide  $M_{23}C_6$  in A, B, C, D and E series steels.

ズの鋼では析出物は前述のようにほとんど  $M_{23}C_6$  のみで、高温時効による格子定数の減少は主として  $M_{23}C_6$  の析出によるものと考えてよいであろう。図にみられるように実験に用いられた 4 鋼種とも 650°C、数千時間で格子定数の変化はおおむね終了するものようであり、またその格子定数の変化から 1000hr でも炭化物析出はすでに 70%~80% 程度進行しているとみてよいであろう。また、この図で B1, B4 の 2 鋼種と B3, B6 の 2 鋼種とがそれぞれ 1 本ずつの曲線で整理され B3, B6 の曲線の方が B1, B4 の曲線に比べて常に大きな格子定数を与えているが、これは B3 および B6 が約 0.1%N を含むためと考えられる。しかし、両曲線ともほぼ同様の傾向で推移していることから N は長時間後も大部分  $\gamma$  中に残存しており、したがってこの N が炭化物  $M_{23}C_6$  中の C を置換して固溶する量はあまり多くなく、析出炭化物の総量はこの B シリーズの試料間で大きな差がないとみてよいであろう。

そこで、これら B シリーズ 6 試料について先の報告<sup>17)</sup>と同じ手法により 650°C、1000hr 以上および 700°C、300hr 以上の時効材について粒内に析出した炭化物の平均粒径を測定し、またそれと同温度、同時間でのクリープ破断強度を応力-破断時間曲線から内挿によつて求めた。一方、A シリーズおよび P を添加した C, D, E の計 4 シリーズについても時効材の炭化物の平均粒径と同温度、同時間でのクリープ破断強度を求め、B シリーズとあわせて炭化物の平均粒径と

クリープ破断強度との関係を Fig. 7 に示した. 図から炭化物の平均粒径とクリープ破断強度との関係は Mo を添加した B, E の 2 シリーズがほぼ同様の傾向を示し, また, Mo を含まない A, C および D の 3 シリーズも相互に同じ傾向を示しており, 図中に記したように 5 シリーズが大きく 2 つの曲線に大別できる. そしてこの 2 曲線のいずれも, 炭化物の平均粒径の逆数  $1/d$  がほぼ 10 以下の領域では  $1/d$  の値が増加するとクリープ破断強度は直線的に増加し,  $1/d$  が約 10 を越える領域ではクリープ破断強度はもはやあまり増加せずほぼ飽和してしまう. このことから  $1/d$  が約 10 以下, すなわち  $d$  が約  $0.1\mu\text{m}$  の大きさより大きな領域では炭化物の平均粒径の逆数とクリープ破断強度の間にはほぼ比例の関係が成り立ち, 炭化物の微細化がクリープ破断強度の向上に有効に働くものと考えられる. 一方,  $1/d$  の値が約 10 以上, すなわち  $d$  が約  $0.1\mu\text{m}$  以下の微細な炭化物が存在する場合にクリープ破断強度がほぼ飽和することは, McLEAN が「析出粒子間隔が小さなある範囲ではクリープ速度は粒子間隔に無関係である」と述べている<sup>20)</sup>とすると定性的に一致する.

また, Mo を約 2.5% 添加した B および E シリーズは Mo を含まない A, C, D の 3 シリーズに比べて高い強度レベルを示すのは Mo の大部分が素地中に固溶してこれを強化し, それによつて鋼の強度レベルの増加に寄与していることを示すものと推察される. また, 2 つの曲線のいずれについても析出炭化物の平均粒径の逆数  $1/d$  とクリープ破断強度  $\sigma$  との相関を示す直線は N, B および P のいずれを添加してもほとんど変わらず 1 本の直線で表わされている. このことは N の単独添加, N と B の組み合わせ添加および P の単独添加による強化が事実上固溶強化によるものではなく主として析出炭化物 (おもに  $M_{23}C_6$ ) を微細化し炭化物の成長凝集を遅らせることによつて強化に寄与していることを示すものと考えられる.

とくに P を添加した鋼における炭化物の分散状態は良好で, P を約 0.3% 添加した E2 鋼の  $700^\circ\text{C}$  破断材は 5000hr を越えてもその分散状態は著しく微細で凝集速度はかなり遅いものようである.

FROES ら<sup>19)</sup>によればオーステナイトステンレス鋼における炭化物の析出形態は転位上に生ずる不均一析出と, 空孔を析出サイトとする均一析出に大きく分けられ, 高温特性におよぼす分散強化の観点からすると均一析出を起こす方が有利と考えられるが, 高温になると不均一析出が優先し, P はこの均一析出と不均一析出との臨界温度を高める効果をもつとされている. 本実験において

Photo. 3c, 3f および 4c の電顕レプリカ組織写真から, P を約 0.3% 以上含む鋼種の時効材および破断材に認められた炭化物  $M_{23}C_6$  の析出状態は他のいずれの試料と比較しても著しく微細であり, 均一析出とみなしてよいであろう. すなわち, 同一温度  $700^\circ\text{C}$  で比較すれば P の添加によつて炭化物の析出状態は不均一析出から均一析出に移行するとみることができ, このように考えれば FROES らの報告とも一致する. すなわち P 添加による高温強度の改善は主として P が炭化物の均一析出を容易にし, それらの分散によつて強化に寄与するものと考えられる.

一方, N 単独添加あるいは N と B を組み合わせ添加した場合, Photo. 1 および Photo. 2 の電顕レプリカ組織写真に認められる炭化物  $M_{23}C_6$  の析出状態は不均一析出とみることができ, したがつて, N および B を組み合わせ添加することにより炭化物  $M_{23}C_6$  が微細になるのはこれらの固溶元素を添加することにより均一析出が起こりやすくなるためではなく, 単に析出した炭化物  $M_{23}C_6$  の凝集速度が遅くなることによるものと考えられる.

そこで, つぎに N および B が炭化物  $M_{23}C_6$  の凝集速度の遅速に与える影響を検討する.

### 3.9 析出炭化物粒径とオーステナイト-炭化物結晶間の misfit との関係

A シリーズおよび B シリーズにおいて N と B を組み合わせ添加すると炭化物はオーステナイト中に分散して析出し, かつその凝集も遅く良好な析出状態を示すことはすでに述べた. オーステナイトステンレス鋼に析出する  $M_{23}C_6$  炭化物の凝集速度の遅速に関して, 著者らは先にそれが  $\gamma$  と  $M_{23}C_6$  との間の界面エネルギーに支配されること, そしてその界面エネルギーの大小は両相の misfit の大小によつて影響されるとの観点から, 微量 Ti, Nb を含む 316H 鋼および 304H 鋼について両相の misfit の大小と炭化物凝集の遅速との関係をしらべ, misfit が小となるほど炭化物  $M_{23}C_6$  の凝集が遅くなることを実験的に明らかにした<sup>17)18)</sup>.

そこで本研究においても同様の方法で炭化物  $M_{23}C_6$  の凝集速度と misfit との関連について考察を加え, 添加元素による影響を検討することとしたい. なお, misfit は次式を用いて算出した.

$$\text{misfit}(\%) = \frac{|3 \times a_{\gamma} - a_{M_{23}C_6}|}{3 \times a_{\gamma}} \times 100 \quad \dots \dots (1)$$

ここで  $a_{\gamma}$  および  $a_{M_{23}C_6}$  はそれぞれ  $\gamma$  相および  $M_{23}C_6$  の格子定数である. 本実験では B シリーズ (18-10-Ti-Nb-Mo 鋼) の  $650^\circ\text{C}$ , 3000hr 時効材について母

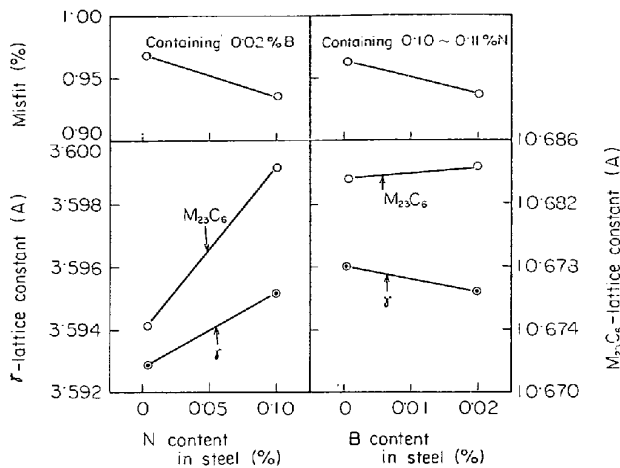


Fig. 8. Influences of N and B contents on the lattice constants of  $\gamma$  and  $M_{23}C_6$  phases and on the misfit between both phases in the B series steels aged at 650°C for 3000hr.

相と  $M_{23}C_6$  の格子定数を測定し、これらの値を用いて (1) 式により算出した misfit の大きさと鋼の N および B 含有量との関係を Fig. 8 に図示した。図から N は母相と  $M_{23}C_6$  の格子定数をともに増加させる。一方、B は母相の格子定数をわずかに減少させるが、 $M_{23}C_6$  の格子定数をほとんど変化させない。しかし、misfit に対する N と B の影響をみると、約 0.1% N と約 0.02% B はともに同程度に misfit を減少させ、B のみあるいは N のみ添加した場合に比べると、N と B を組み合わせ添加した方が misfit はわずかながら小さな値を示している。前述したように N と B を組み合わせ添加したときに析出炭化物の平均粒径は最も小であつたことと関連させて考えると、misfit が小さいと  $M_{23}C_6$  の凝集速度は遅くなるという関係<sup>17)</sup>がこの場合も成り立つといつてよいであろう。

また、Fig. 8 において析出炭化物の格子定数の値をみると  $M_{23}C_6$  の格子定数は N および B の添加により変化しており、このことは N 原子および B 原子の一部が  $M_{23}C_6$  中の C 原子と置換し (Fig. 6 に関連して述べたように N の大部分は  $\gamma$  中に残ると考えられる)、 $M_{23}(C, N)_6$ 、 $M_{23}(C, B)_6$  あるいは  $M_{23}(C, N, B)_6$  の形で固溶するものと推察される<sup>21)</sup>。この点を確かめるため、B シリーズの 700°C、3000hr 時効材の電解抽出残渣を採取し X 線回析によりこの残渣がほとんど  $M_{23}C_6$  のみであることを確かめてから化学分析を行なつた。この分析結果から C+N+B の総量に対する C、N および B 各元素の原子 (%) を算出し鋼の N および B 含有量に対して図示すると Fig. 9 のようになる。同図(a)

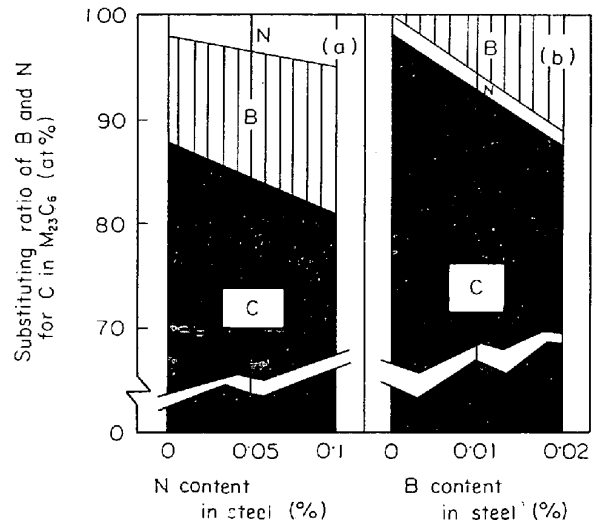


Fig. 9. Changes in substituting ratio of B and N for C in  $M_{23}C_6$  extracted from the B series steels aged for 3000hr at 700°C.

において 0.02% B を含む鋼から得られた残渣は B を 10at% 程度固溶しており、これに 0.1% N を添加すると、炭化物中の C% が減少する代わりに N は約 5at% ほど固溶し、B も若干増加することがわかる。また同図 (b) で N を添加しない鋼に 0.02% B を添加すると炭化物中の C が減少し代わりに B が約 11at% 固溶する。このことからこの種の鋼に B を単独添加すると B の一部は  $M_{23}C_6$  中に  $M_{23}(C, B)_6$  の形で固溶され、また、N と B を組み合わせ添加するとそれらの一部が  $M_{23}C_6$  中に入つて  $M_{23}(C, N, B)_6$  を形成するものと考えられる。また、N は約 0.1%、B は 0.02% 添加したにもかかわらず N は約 5at%、B は 10at% 程度固溶することから B は N よりも  $M_{23}C_6$  中の C と置換しやすいものと考えられる。こうして N および B を組み合わせ添加すると、 $M_{23}C_6$  中の C の一部は B および N で置換され炭化物の格子定数が増加し、それが Fig. 8 に示した misfit の減少に寄与すると考えられ、その結果炭化物  $M_{23}C_6$  の凝集が遅滞し、長時間にわたつて微細な析出状態を保持するものと説明され、この良好な析出状態がクリープ破断強度の改善に大きな役割を果たすものと結論される。

#### 4. 結 論

微量 Ti, Nb を含む 304H 鋼および 316H 鋼に N, B および P を添加して 650°C および 700°C のクリープ破断強度におよぼす影響をしらべるとともに、それらの鋼の高温特性と炭化物の析出状態との関係について検討し以下の結論を得た。

1) N を単独に添加した場合, 18-10-Ti-Nb 鋼および 18-10-Ti-Nb-Mo 鋼のクリープ破断強度はともに増加するが, 前者の鋼では強度増加の割合はわずかである.

2) N と B を組み合わせ添加すると 18-10-Ti-Nb 鋼および 18-10-Ti-Nb-Mo 鋼のクリープ破断強度はともに顕著に向上し, 高温長時間側でも破断強度の低下は少ない.

3) P を単独添加した場合, 18-10 鋼および 18-10-Ti-Nb 鋼のクリープ破断強度は P 添加量の増加とともに著しく向上するが, 添加量が約 0.2% を越えるとクリープ破断強度はほぼ一定値を示すようになる. しかし, 18-10-Ti-Nb-Mo 鋼のクリープ破断強度は約 0.3% までの P の添加では P 量の増加とともにほぼ直線的かつ顕著に増加する.

4) N を単独に添加するとオーステナイト粒内の析出炭化物  $M_{23}C_6$  はわずかに細くなる. N に B をも組み合わせ添加すると析出炭化物はいつそう微細化し, 粒状かつ均一な分散状態を示すようになる.

5) P を単独添加すると, 700°C においては約 0.3% 以下の P 添加の場合は  $M_{23}C_6$  が細かく粒状化するが, P 量が 0.3% を越えると析出形態がかなり変化し, いわゆる均一析出の状態を呈するようになるとともに 700°C, 5000hr 後でも炭化物  $M_{23}C_6$  は約 0.1 $\mu$ m 以下の微細な状態のままオーステナイト粒内全面に均一に分散するようになる.

6) オーステナイト粒内に析出する炭化物  $M_{23}C_6$  の平均粒径  $d(\mu\text{m})$  の逆数とその炭化物分散状態を示す温度と時間でのクリープの破断強度  $\sigma$  との関係は,  $1/d$  が約 10 以下の範囲では 1本の直線で整理され,  $1/d$  の値が大となるほど, すなわち  $d$  が小であるほどクリープ破断強度は増加する. しかし,  $1/d$  が約 10 を越えるほど炭化物が微細な場合にはクリープ破断強度は  $1/d$  によらずほぼ一定値を示すようになる. P を添加して均一析出が起こる場合には析出する  $M_{23}C_6$  の凝集は著しく遅く, 700°C, 5000hr 以上でもなお  $1/d$  は 10 以上 ( $d < 0.1 \mu\text{m}$ ) であり, 炭化物分散の観点からすれば P の添加はきわめて有効な強化方法と考えられる. 本実験において 18-10-Ti-Nb-Mo 鋼に P を約 0.3% 添加した E2 鋼は 700°C, 10<sup>4</sup>hr で約 17 kg/mm<sup>2</sup> のクリープ破断強度を示した. しかし, その反面 P を添加した鋼のクリープ破断靱性は著しく低下する.

7) B および N を添加すると母相  $\gamma$  と析出する  $M_{23}C_6$  との間の misfit は減少しそれによつて両相の界面エネルギーも減少すると思われ, それが炭化物  $M_{23}C_6$  の

凝集を遅滞させ微細な炭化物分散状態を長時間にわたり維持して高いクリープ破断強度を与えるものと考えられる.

終わりに本研究を行なうにあたり種々ご協力いただきました日本鋼管(株)技術研究所木下和久氏および峯岸功氏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) 篠田, 耳野, 木下, 峯岸: 鉄と鋼, 54 (1968), p. 1472
- 2) 耳野, 木下, 峯岸, 篠田: 鉄と鋼, 55 (1969), p. 901
- 3) 耳野, 木下, 峯岸, 篠田: 鉄と鋼, 56 (1970), p. 760
- 4) 耳野, 木下, 峯岸, 篠田: 鉄と鋼, 57 (1971), p. 59
- 5) R. TANAKA, T. SHINODA, and Y. TOBE: Proc. of International Conf. on Mechanical Behavior of Materials, 3 (1972), p. 191
- 6) 今井: 鉄と鋼, 51 (1965), p. 2236
- 7) R. M. GOLDHOFF and J. W. SPRETNAK: J. Metals, 9 (1957), p. 1278
- 8) 河部, 中川, 向山: 鉄と鋼, 54(1968), p. 473
- 9) 吉田, 依田, 小池, 松尾: 鉄と鋼, 56 (1970), p. 311
- 10) 山中, 日下: 金属学会誌, 26(1962), p. 65
- 11) K. C. THOMAS and E. B. WEGLEIN: TASM, 56 (1963), p. 566
- 12) 小林, 山本, 宮川, 嵯峨, 藤代: 鉄と鋼, 58(1972), p. 859
- 13) F. H. FROES, M. G. H. WELLS, and B. R. BANERJEE: Metal Sci. Journal, 2(1968), p. 232
- 14) 篠田, 田中: 鉄と鋼, 55(1969), S 559
- 15) T. SHINODA, R. TANAKA, T. MATSUO, T. MIMINO and K. KINOSHITA: Proc. of International Conf. on Mechanical Behavior of Materials, 3 (1972), p. 181
- 16) B. WEISS and R. STICKER: Met. Trans., 3(1972), p. 851
- 17) T. SHINODA, R. TANAKA, T. MIMINO, and K. KINOSHITA: Proc. ICSTIS, Trans. ISIJ Suppl., 11 (1971) 2, p. 1224
- 18) 田中, 篠田: 材料, 21 (1972), p. 198
- 19) 篠田, 田中: 日本会属学会報, 11 (1972), p. 180
- 20) D. McLEAN (田中他訳): 金属の機械的性質, 第 9 章, 共立出版, (1967), p. 103
- 21) B. R. BANERJEE, E. J. DULLIS, and J. J. HAUSER: Trans. ASM, 61 (1968), p. 103