

論 文

15Cr-14Ni 系耐熱鋼の微細組織と硬さにおよぼす
Mo と熱処理の影響*

山 田 武 海**・藤 田 利 夫***

Effects of Molybdenum and Heat Treatment on the Microstructure
and Hardness of 15Cr-14Ni Heat Resisting Steels

Takemi YAMADA and Toshio FUJITA

Synopsis:

The effects of molybdenum and heat treatment on the micro-structure and hardness of 0.15C-15Cr-14Ni heat resisting steels have been investigated in both solution treated and aged conditions. Structural examination has been made using optical and electron microscopies and X-ray diffraction analysis of electrolytically extracted residues. The results are as follows:

The carbon solubilities of the steels after solution treatments were determined by electrolytical isolation method. It was shown that the dissolved carbon content decreased progressively with molybdenum content. In these conditions the undissolved carbides, mainly $M_{23}C_6$, tended to coarsen with increase of solution temperature and of molybdenum content. Below 1% molybdenum, the coarsening was not remarkable but over this content there was progressive increase in the diameter of undissolved carbide. It was found that the distribution of this particle increased with increase of molybdenum content and with decrease of solution temperature, and had an important effect on the hardness and the austenite grain size.

During the aging of the steels, massive, cubic, and ribbon-like $M_{23}C_6$ and rod-like M_6C precipitated. From the results of the microstructural observation and hardness testing, it was found that there was a linear relationship between the logarithm of distribution density of cubic $M_{23}C_6$ plus rod-like M_6C and the logarithm of amount of age-hardening.

(Received Jan. 9, 1974)

1. 緒 言

オーステナイト系耐熱鋼の高温強さの改善にとつて、Mo は Ti, Nb などとならんできわめて有効な元素として知られている。また、Mo 入りオーステナイト鋼は加工性、溶接性などにも優れており、高温材料として多く使用されている。たとえば、わが国の高速増殖実験炉では燃料被覆管材として 8~15%冷間加工した 316 系ステンレス鋼が採用され、米国においては炉容器設計温度が 650°C の発電用高速増殖炉の燃料被覆管材として 20%冷間加工した 316 ステンレス鋼が使用されている¹⁾。

IRVINE ら²⁾ はオーステナイト系ステンレス鋼の溶体化硬さにおよぼす Mo の影響を調べ、Mo 量の増加、溶体化処理温度の低下にともない硬さが増すことを見出している。この理由について、彼らは Mo を含む金属間化合物の分散によるものであらうと推測している。また WIEGAND と DORUK³⁾ は Ti を含む 18Cr-10Ni 鋼の析

出挙動におよぼす C と Mo の影響を調べ、Mo の効果については、 σ 相の析出を促進することを明らかにしているが、炭化物の析出挙動におよぼす Mo の効果について詳しく検討していない。このようにオーステナイト鋼の組織とくに炭化物の析出挙動と機械的性質におよぼす Mo の効果については必ずしも系統的な研究がなされているわけではなく、次に述べるような異なる結論が報告されている。河部⁴⁾ は 18Cr-12Ni-3Mo-0.2C 鋼の溶体化処理材に $M_{23}C_6$ の未固溶を認め、Mo が C の固溶度を低下させることを、また WEISS と STICKLER⁵⁾ も同様なことを予想している。一方、Mo がオーステナイト系鋼の C の固溶度を上昇させるという意見も聞かれる。また成田と高橋⁶⁾ は 304 鋼と 316 鋼のクリープ変形

* 昭和47年10月本会講演大会にて発表
昭和49年1月9日受付

** 東京大学工学部

*** 東京大学工学部 工博

Table 1. Chemical composition of the steels investigated.

	C	Si	Mn	Cr	Ni	P	S	Mo	N
S-1	0.16	0.40	1.68	15.61	14.03	0.008	0.010	—	0.015
S-2	0.17	0.38	1.20	13.60	13.63	0.009	0.009	—	0.024
S-3	0.14	0.36	1.19	14.48	12.52	0.009	0.008	0.45	0.017
S-4	0.12	0.41	1.37	15.69	14.08	0.008	0.010	1.00	0.019
S-5	0.16	0.39	1.31	14.80	13.78	0.009	0.009	1.85	0.019
S-6	0.14	0.37	1.37	15.30	13.93	0.009	0.009	3.84	0.020

中の $M_{23}C_6$ の析出を調べ、Mo の添加が $M_{23}C_6$ の析出を遅延させることを明らかにした。一方河部ら⁷⁾ はオーステナイト系耐熱鋼において、Mo が炭化物 ($M_{23}C_6$) の析出速度を増し、比較的均一微細に分散せしめ、析出炭化物を安定にすると述べている。田中ら⁸⁾ は Mo が $M_{23}C_6$ の凝集粗大化を促進する作用のあることを明らかにしている。

これらの結論は高温強さと Mo の関係などを検討した研究において得られたもので、必ずしも Mo 含有量を系統的に変化させて調べたものではなく、副次的に得られたものである。これらの Mo の作用はオーステナイト系耐熱鋼の高温特性にとって重要な因子であると信じられており、したがって溶体化処理後および時効中の組織におよぼす Mo の影響については、早急にかつ詳細に検討されねばならない現状にあると思われる。

このような観点に立脚して、本研究では、著者らがすでに報告している一連の研究^{9)~12)}で用いている 0.15C-15Cr-14Ni 系耐熱鋼の溶体化処理状態および時効処理状態における微細組織と硬さを、未固溶および析出炭化物の挙動などに着目して、詳細にかつできるだけ定量的に調べた。

2. 供試材ならびに実験方法

Table 1 に示す Mo 含有量を 0~4% まで変化させた 6 種類の 0.15C-15Cr-14Ni 系オーステナイト鋼を試験に供した。各鋼は 10 kg 大気中高周波溶解炉で溶製し、6 kg の鋼塊に鑄造した。溶解原料としては高炭素 Ferro-Cr, 低炭素 Ferro-Cr, 金属 Mo, 金属 Si, 金属 Mn, 電解 Cr, 電解 Ni, 電解 Fe を用いた。各鋼塊は 1150°C で 8 mm ϕ の丸棒に鍛造した。

S-1, S-2, S-4, S-6 につき、900°C~1300°C-1hr, W. Q. の溶体化処理状態における未固溶炭化物を 10% HCl メタノール溶液中で、10~30mA/cm² の電流密度で電解抽出し、単位重量から抽出しえた残渣量 (以下残渣量と示す)、および残渣の化学分析結果から、C, Cr, Mo, Fe の未固溶量を求め、各鋼の C 含有量から未固溶 C 量を差し引いたものを溶体化処理状態における C の固

溶量とした。また抽出残渣の X 線回折を行ない、未固溶炭化物の同定を行なった。1050°, 1150°, 1200°C-1hr, W. Q. の溶体化処理を行なった全試料について、C, Cr などの挙動を同様な方法により調べた。1050°, 1150°, 1200°C の溶体化処理状態における未固溶炭化物の平均粒径と平均分布密度を抽出レプリカの電子顕微鏡組織観察により測定した。なお、抽出レプリカはすでに報告した方法⁹⁾で作成した。この平均粒径は 10 枚以上の電子顕微鏡写真より 10 個以上の未固溶炭化物を任意に選び出し、測定した粒径の算術平均をもつて示し、分布密度は任意に観察した 30 視野中の炭化物の数を求め、分布密度に換算したものである。全試料につき、1050°, 1150°, 1200°C の溶体化処理状態の硬さおよびオーステナイト (以下 γ と記す) 粒径を測定した。

1050°, 1150°, 1200°C で溶体化処理を行なった S-3~S-6 について、650°C で、1250°C で溶体化処理を施した S-3~S-6 につき、600°, 650°, 700°, 750°C で 10000hr まで時効してそれぞれの時効硬化特性ならびに時効中の微細組織変化を調べた。微細組織観察は抽出レプリカの電子顕微鏡観察により行ない、析出炭化物の平均粒径および分布密度の変化を調べ、同時に電子線回折により析出物の同定を行なった。なお、析出炭化物の平均粒径は 9~30 視野の電子顕微鏡組織写真から 30 個以上の立方体状 $M_{23}C_6$ および棒状 M_6C を任意に選び出し、測定した粒径の算術平均をもつて示した。炭化物の分布密度は任意の 9 視野以上の写真について線分法により求めた分布密度の算術平均をもつて示した。また 1200°C で溶体化処理を行なった S-4, S-6 につき、650°C で 3000hr まで時効した試料から前述の電解抽出法により抽出した残渣の X 線回折、残渣量の測定、化学分析を行なった。

3. 実験結果

3.1 溶体化処理後の微細組織と硬さ

Fig. 1 に 1050°, 1150°, 1200°C の溶体化処理状態の γ 粒径および硬さと Mo 含有量の関係を示した。Mo 含有量の増加および溶体化処理温度の低下にともな

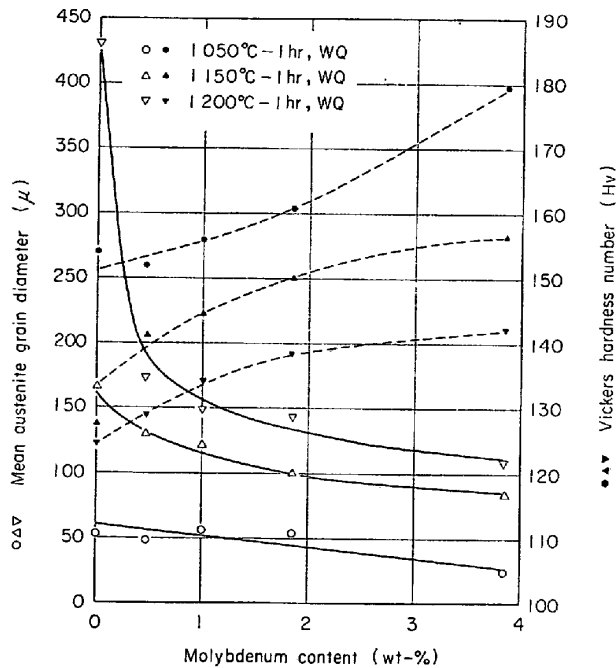


Fig. 1. Plots of hardness and austenite grain diameter against molybdenum content for solution treated 0.15C-15Cr-14Ni steel.

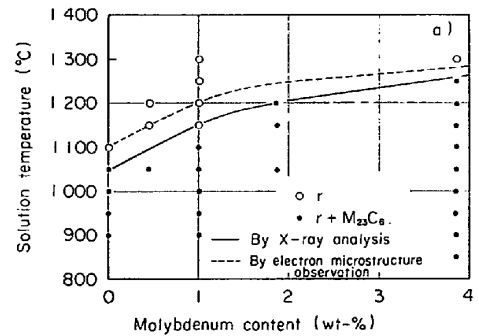
い、 r 粒径はわずかに減少し、一方、硬さは増す傾向を示す。

Fig. 2 a) に溶体化処理後の組織と Mo 含有量の関係、Fig. 2 b) に 1200°C の溶体化処理状態における固溶C量と Mo 含有量の関係、Fig. 2 c) に S-1, S-2, S-4, S-6 の溶体化処理状態における C の溶解度を、電解抽出残渣の X 線回折、残渣量の測定、化学分析、電子顕微鏡組織観察および電子線回折により調べて示した。Fig. 2 a) に示すように本系鋼の完全溶体化温度は Mo 含有量の増加にともない上昇する傾向を示し、不完全溶体化処理状態における未固溶炭化物はほとんどが $M_{23}C_6$ であることが明らかとなった。また、同一温度における C の固溶量は、Fig. 2 b) において明らかなように、Mo 含有量の増加にともない減少する傾向を示す。S-1, S-2, S-4, S-6 の 900°~1300°C-1hr, W. Q. の溶体化処理状態における C の固溶量を表す実験式を Fig. 2 c) の直線近似が可能な範囲で求めると、それぞれ次のごとくである。

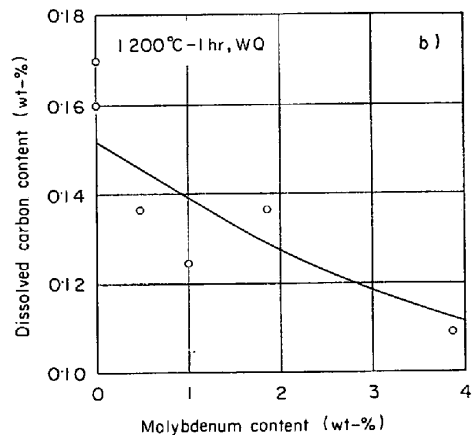
$$\log(C\%) = 1.35 - 2950/T(^{\circ}K) \quad (900^{\circ} \sim 1100^{\circ}C, S-1) \dots\dots\dots (1)$$

$$\log(C\%) = 1.36 - 2940/T(^{\circ}K) \quad (900^{\circ} \sim 1100^{\circ}C, S-2) \dots\dots\dots (2)$$

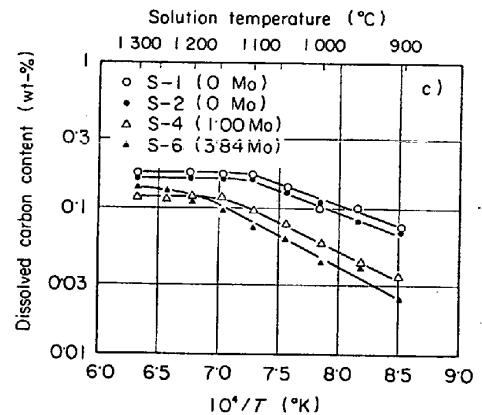
$$\log(C\%) = 1.07 - 3030/T(^{\circ}K) \quad (900^{\circ} \sim 1100^{\circ}C, S-4) \dots\dots\dots (3)$$



a) Solution treated structure.



b) Dissolved carbon content.



c) Carbon solubility in S-1, S-2, S-4 and S-6.

Fig. 2. Effect of molybdenum on solution treated structure and carbon solubility in solution treated 0.15C-15Cr-14Ni steel.

$$\log(C\%) = 1.04 - 2960/T(^{\circ}K) \quad (900^{\circ} \sim 1150^{\circ}C, S-6) \dots\dots\dots (4)$$

1050°, 1150°, 1200°C の溶体化処理状態における未固溶炭化物の平均粒径および分布密度と Mo 含有量の関係をそれぞれ Fig. 3 a), b) に示す。平均粒径は Mo 含有量の増加にともない増大し、とくに高 Mo 側でこの傾向は顕著である。また平均粒径は溶体化処理温度の上昇にともない増大する。一方分布密度は Mo 含有量の増

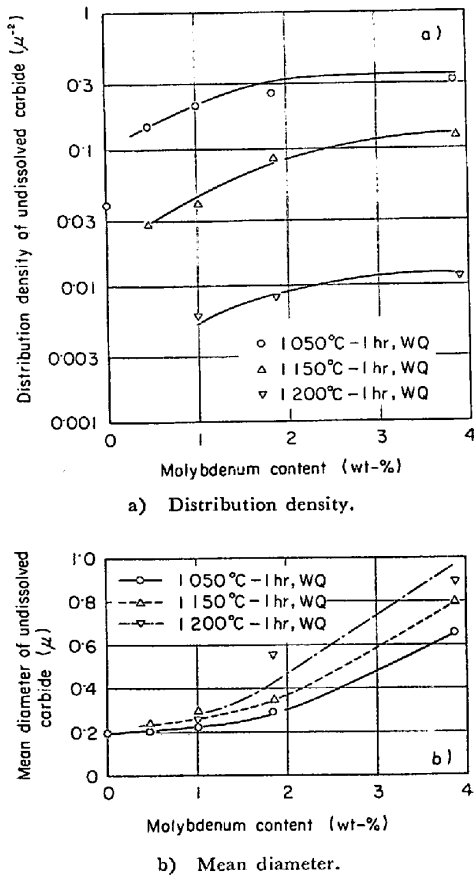


Fig. 3. Effect of molybdenum content on size and distribution of undissolved carbide particles for solution treated 0.15C-15Cr-14Ni steel.

加および溶体化処理温度の低下にともない密になる傾向を示す。

3.2 時効硬化特性ならびに時効組織

Fig. 4 に 1250°C で溶体化処理を行なった S-6 の時効硬化特性を示す。一般に本系鋼の時効硬化曲線は低 Mo 鋼, 低温時効材では, 短時間側で比較的緩慢な一次硬化⁹⁾が, 続いて急激な二次硬化⁹⁾が生じ, 過時効軟化する。さらに, 高 Mo 鋼において, 比較的高温で溶体化

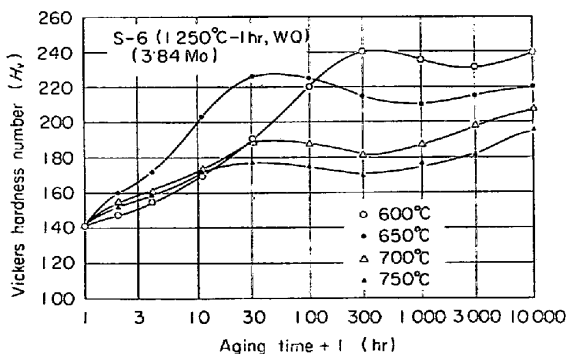
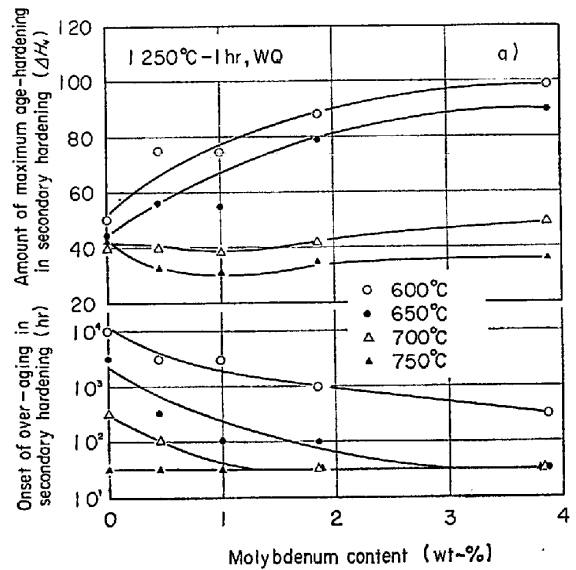


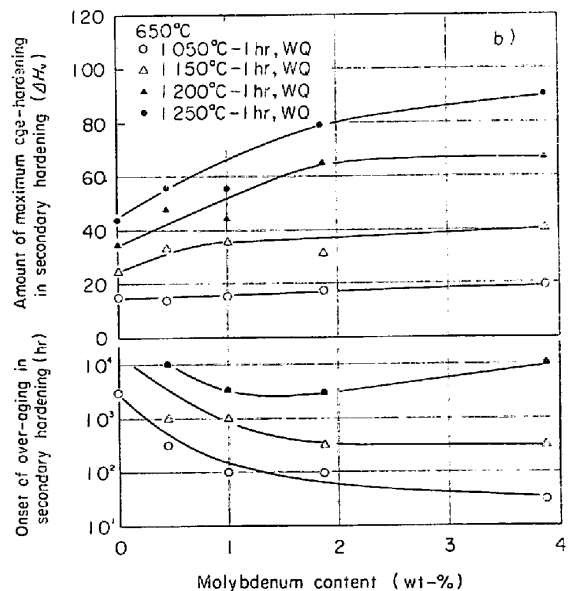
Fig. 4. Age hardening curves of S-6 solution treated at 1250°C.

処理を行なった鋼では再び硬化が生じ, 著者らはこれを三次硬化とした。この三次硬化は本試験範囲では過時効軟化を示さない。

1250°C で溶体化処理を行なった鋼の 600°, 650°, 700°, 750°C における二次硬化量および二次硬化段階における過時効軟化の開始時間と Mo 含有量の関係, および 1050°, 1150°, 1200°, 1250°C で溶体化処理を行なった鋼における 650°C 時効中の上述と同様の関係をそれぞれ Fig. 5 a), b) に示す。1250°C の溶体化処

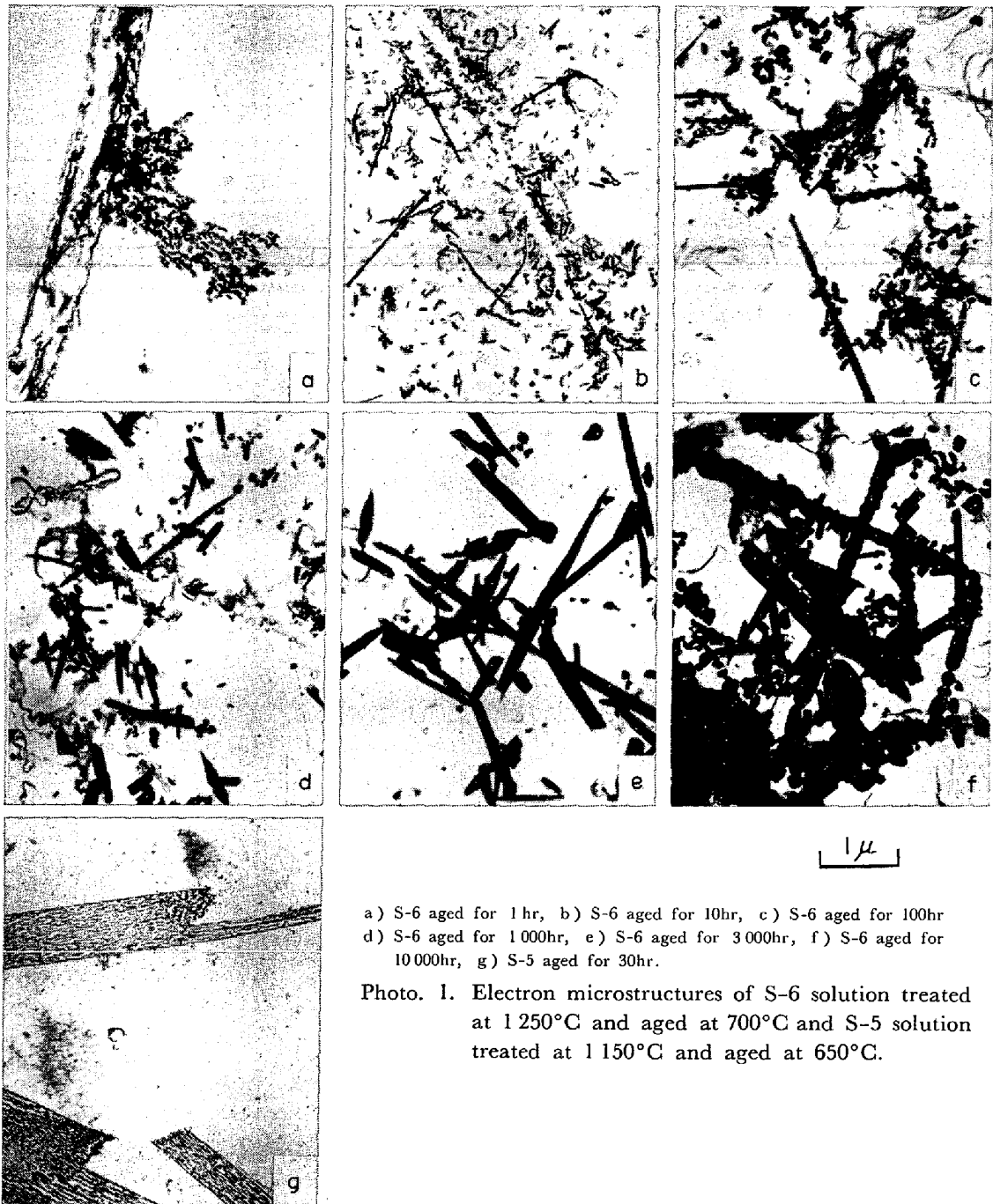


a) Aging at 600°, 650°, 700° and 750°C for the steels solution treated at 1250°C.



b) Aging at 650°C for the steels solution treated at 1050°, 1150°, 1200° and 1250°C.

Fig. 5. Effect of molybdenum on amount of maximum age-hardening and onset of overaging in secondary hardening for 0.15C-15Cr-14Ni steel.



a) S-6 aged for 1 hr, b) S-6 aged for 10hr, c) S-6 aged for 100hr
 d) S-6 aged for 1000hr, e) S-6 aged for 3000hr, f) S-6 aged for
 10000hr, g) S-5 aged for 30hr.

Photo. 1. Electron microstructures of S-6 solution treated at 1250°C and aged at 700°C and S-5 solution treated at 1150°C and aged at 650°C.

理状態では二次硬化量は Mo 含有量の増加にともない増す傾向を示し、過時効軟化は速められる。しかし、この傾向は時効温度の上昇にともない顕著でなくなる。一方、溶体化処理温度の上昇にともない二次硬化量は増大し、二次硬化における過時効軟化は促進される。

本研究で観察した時効中の微細組織変化の 1 例として、1250°C で溶体化処理を行なった S-6 と 1150°C で溶体化処理を行なった S-5 の時効組織を Photo. 1 に示す。本研究で観察された析出炭化物は塊状 (a.) および立方体状 (c.) $M_{23}C_6$ と棒状 M_6C (e.) であり、ごくまれにリボン状 $M_{23}C_6$ (g.) が認められた。これら

の炭化物はそれぞれ別に核発生し、成長する。なお、棒状炭化物については電子線回折から M_6C か $M_{23}C_6$ かを区別することはその精度からみて非常に困難であるため、後述するようにこの炭化物が認められる試料と同様の熱処理を行なった鋼から電解抽出した残渣の X 線回折を行なって調べた結果、 $M_{23}C_6$ と M_6C の双方が認められた。また S-3~S-6 の時効材において、立方体状および棒状炭化物の粒径および幅を測定し、その分布を調べると、二つの粒径または幅で高い分布率を示す。これらの資料にもとづき、棒状炭化物のほとんどが M_6C であると判定した。

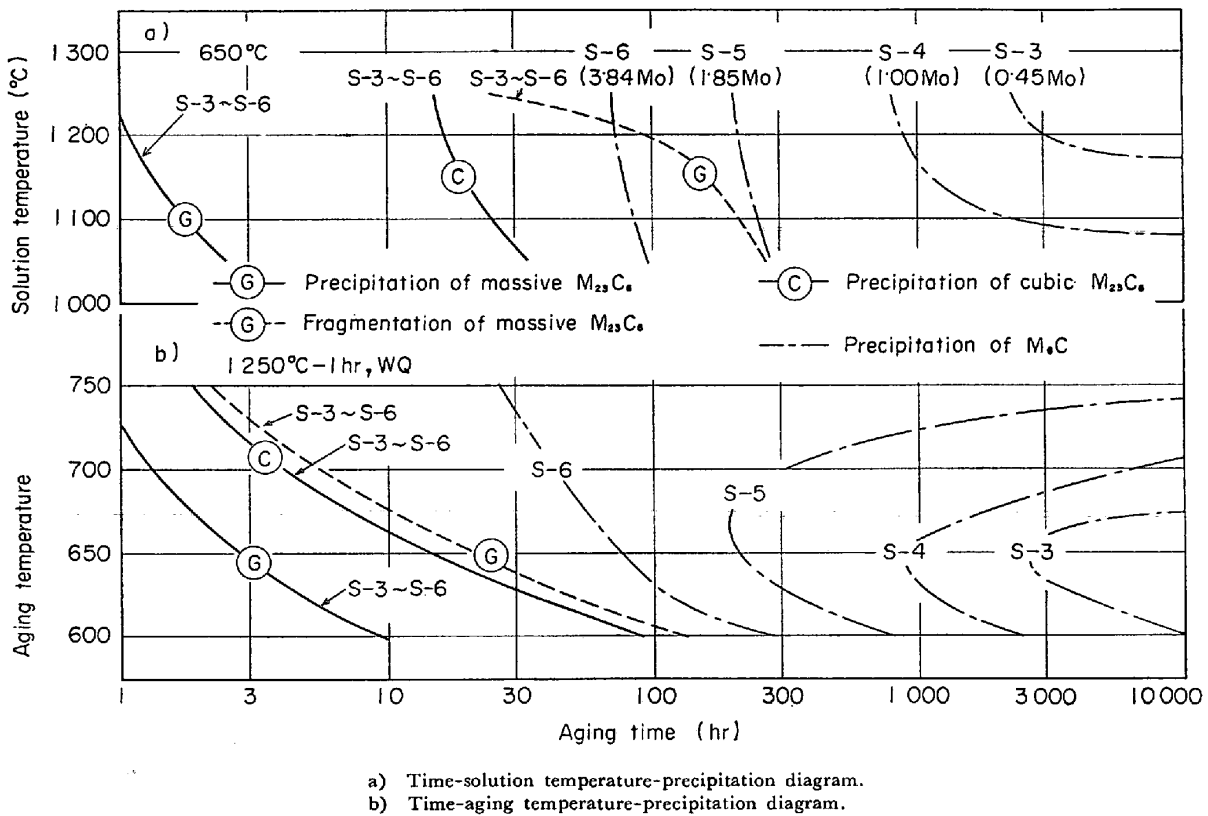


Fig. 6. Morphological diagrams of precipitation of carbides $M_{23}C_6$ and M_6C in 0.15C-15Cr-14Ni-Mo steels.

Fig. 6 a), b) にそれぞれ 1050°~1250°C で溶体化処理を行なった鋼の 650°C 時効中, および 1250°C で溶体化処理を行なった鋼の 600°~750°C 時効中の析出炭化物の形態上の変化を示す。一般に, $M_{23}C_6$ は最初粒界近傍などに塊状に析出し, これが成長する。一方ではこの付近に立方体状 $M_{23}C_6$ が析出し, これにともない塊状 $M_{23}C_6$ は漸次消滅する傾向を示し, 立方体状 $M_{23}C_6$ は成長する。これらの反応は時効温度の上昇および溶体化処理温度の上昇にともない促進されるが, Mo 含有量にはほとんど依存しない。一方, 棒状 M_6C の析出は比較的長時間時効後に認められ, おもに Mo 含有量の増加にともないその析出は著しく促進される。また溶体化処

理温度の上昇にともない棒状 M_6C の析出はわずかに促進される。S-3 において 1050°~1150°C の溶体化処理状態, および S-4 において 1050°C の溶体化処理状態ではこの M_6C はほとんど認められない。S-3~S-5 では 650°C 付近で棒状 M_6C の析出が最も短時間に認められるが, S-6 では 750°C 付近で最も短時間から認められる。

1250°C で溶体化処理を行なった各鋼の 600°, 650°, 700°, 750°C で時効中の, および 1050°, 1150°, 1200°, 1250°C で溶体化処理を行なった各鋼の 650°C 時効中の立方体状 $M_{23}C_6$ の粒径変化をそれぞれ Fig. 7 a), b) に示す。一般に立方体状 $M_{23}C_6$ の粗大化過程を示す実

Table 2. Comparison of experimental results obtained on coarsening process of cubic $M_{23}C_6$ for the steels, solution treated at 1250°C.

Steel No	Frequency factor	Exponent	Activation energy (cal/mol)
S-1	4.0×10^4	0.35	22 600
S-3	3.4×10^3	0.32	23 500
S-4	1.8×10^3	0.29	21 900
S-5	2.3×10^4	0.33	23 400
S-6	3.5×10^3	0.29	23 600
Average	1.4×10^4	0.32	23 000

験式は次のように示される⁹⁾.

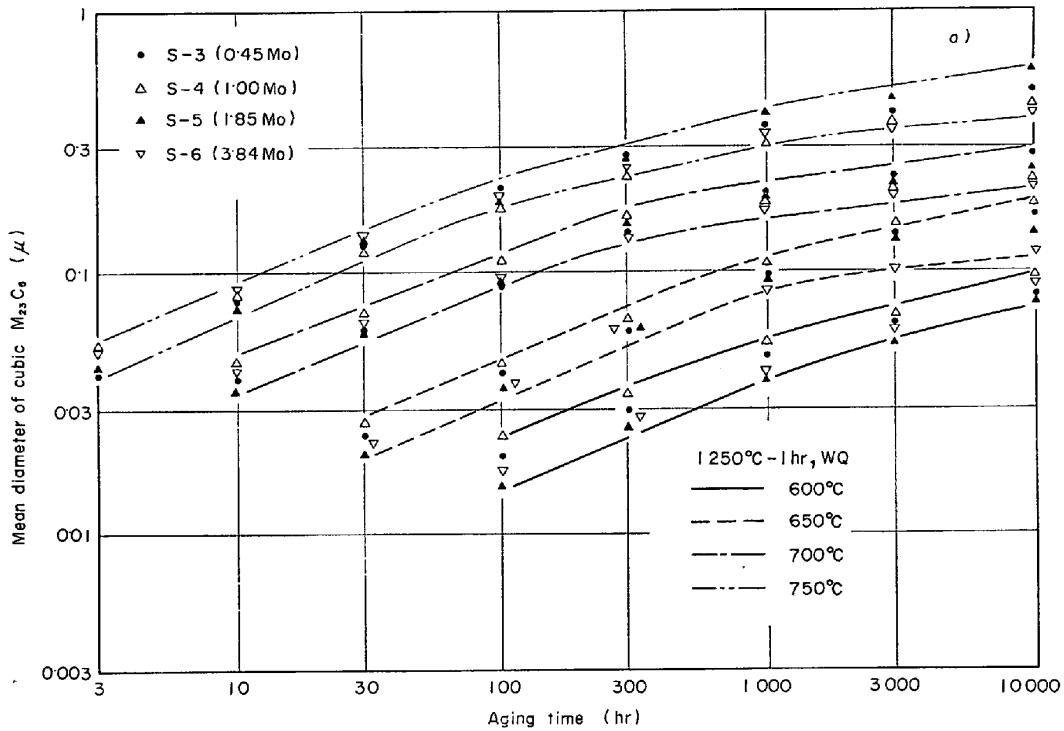
$$d_{M_{23}C_6} = At^n \exp(-Q/RT) \dots\dots\dots (5)$$

ここで $d_{M_{23}C_6}$ は立方体状 $M_{23}C_6$ の平均粒径 (μ), A は頻度因子, t は時効時間 (hr), n は定数, Q は粗大化の見かけの活性化エネルギー, R はガス定数, T は絶対温度 ($^{\circ}K$) である. $1250^{\circ}C$ で溶体化処理を行なった

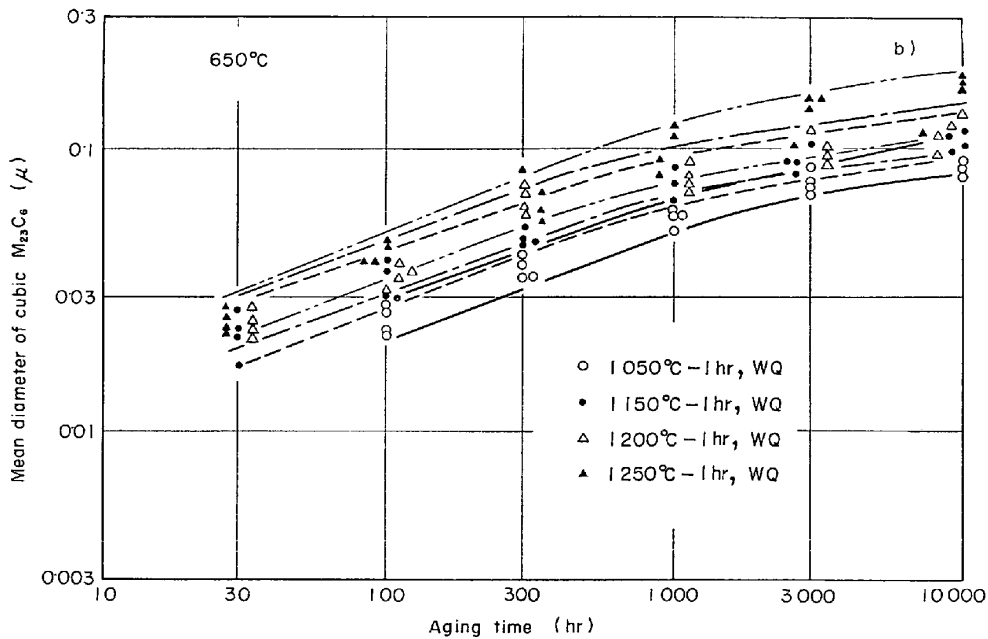
S-1, S-3~S-6 について, A , n , Q を求めると Table 2 のようになる. Mo 含有量の変化にともなう, これらの値の系統的变化は認められず, 平均的に次のように示される.

$$d_{M_{23}C_6} = 1.4 \times 10^4 \cdot t^{0.32} \cdot \exp(-23000/RT) \dots (6)$$

結果的には, $M_{23}C_6$ の粗大化過程は Mo 含有量にほと



a) Aging at 600°, 650°, 700°, and 750°C for the steels solution treated at 1250°C.

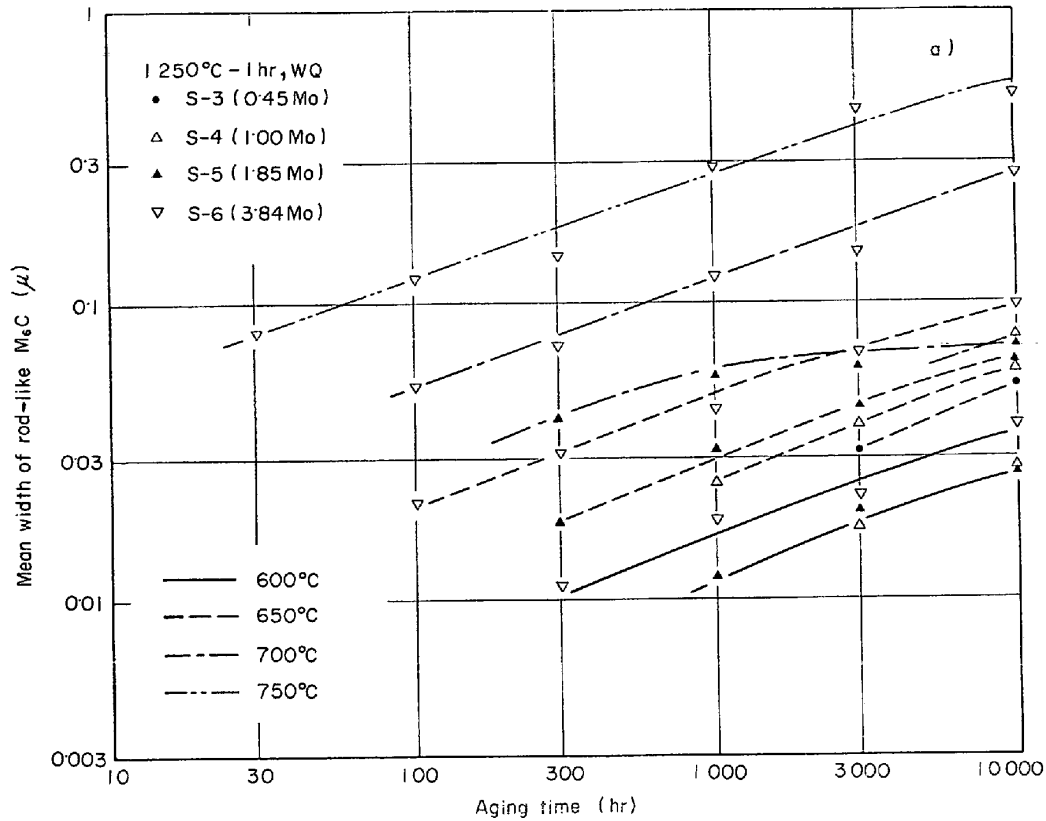


b) Aging at 650°C for the steels solution treated at 1050°, 1150°, 1200° and 1250°C.

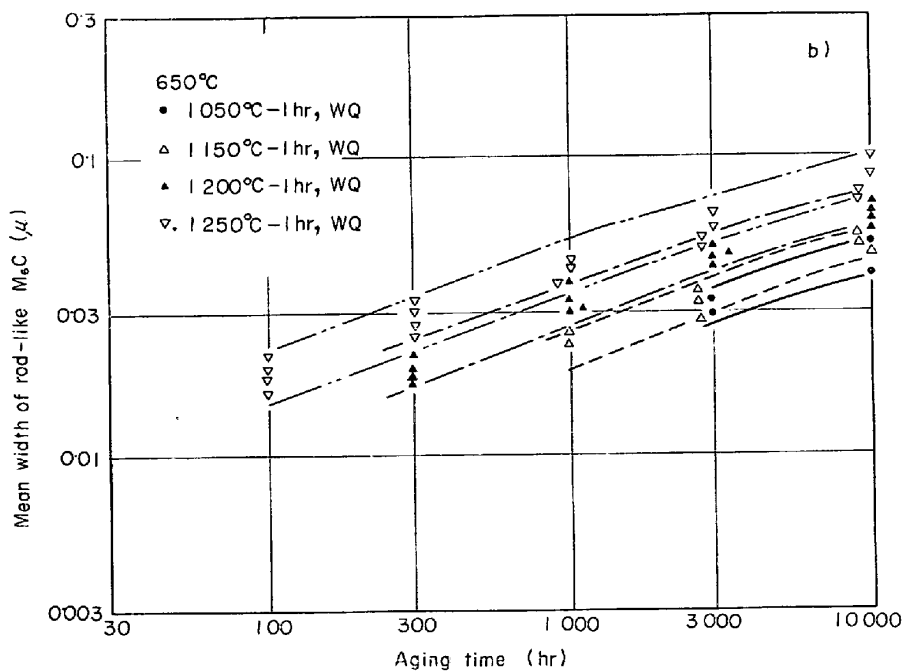
Fig. 7. Growth of cubic $M_{23}C_6$ in 0.15C-15Cr-14Ni-Mo steels.

んど依存しないといえる。一方、立方体状 $M_{23}C_6$ の平均粒径変化におよぼす溶体化処理温度の影響は顕著なものではないが、溶体化温度の上昇にともないわずかに粗大化が促進される傾向を示す (Fig. 7 b) 参照)。

Fig. 8 a) に 1250°C で溶体化処理を行なった各鋼の 600° , 650° , 700° , 750°C 時効中, Fig. 8 b) に 1050° , 1150° , 1200° , 1250°C で溶体化処理を行なった各鋼の 650°C 時効中の棒状 $M_6\text{C}$ の幅の変化を示す。



a) Aging at 600° , 650° , 700° and 750°C for the steels solution treated at 1250°C .



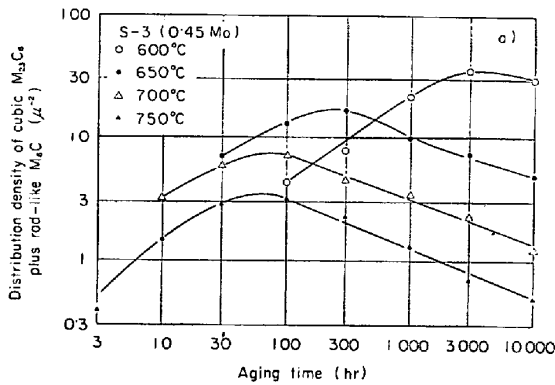
b) Aging at 650°C for the steels solution treated at 1050° , 1150° , 1200° , and 1250°C .

Fig. 8. Growth of rod-like $M_6\text{C}$ in 0.15C-15Cr-14Ni-Mo steels.

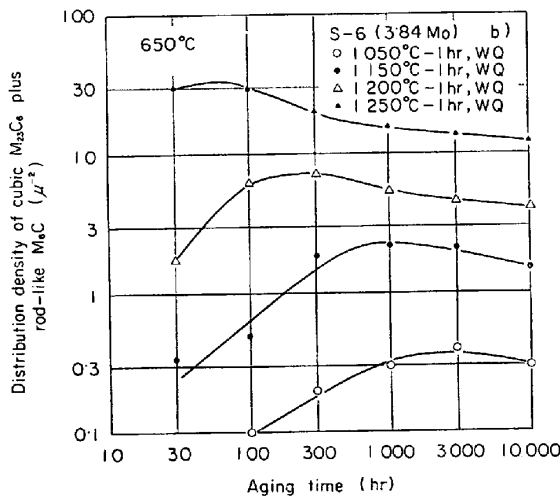
前述の立方体状 $M_{23}C_6$ の場合と同様に S-5, S-6 における棒状 M_6C の粗大化過程を示す実験式を求めると次のごとくなる。

$$d_{M_6C} = 4.9 \times 10^4 t^{0.26} \exp(-30200/RT) \quad (S-5) \dots\dots\dots (7)$$

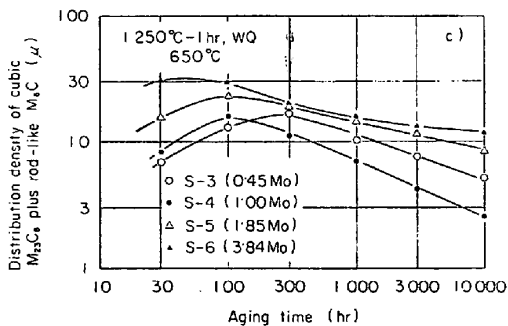
$$d_{M_6C} = 2.9 \times 10^5 t^{0.34} \exp(-32700/RT) \quad (S-6) \dots\dots\dots (8)$$



a) Aging at 600°, 650°, 700° and 750°C for S-3 solution treated at 1250°C.



b) Aging at 650°C for S-6 solution treated at 1050°, 1150°, 1200° and 1250°C.

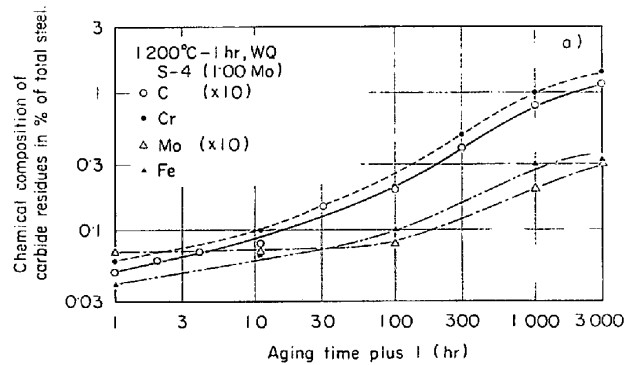


c) Aging at 650°C for the steels solution treated at 1250°C.

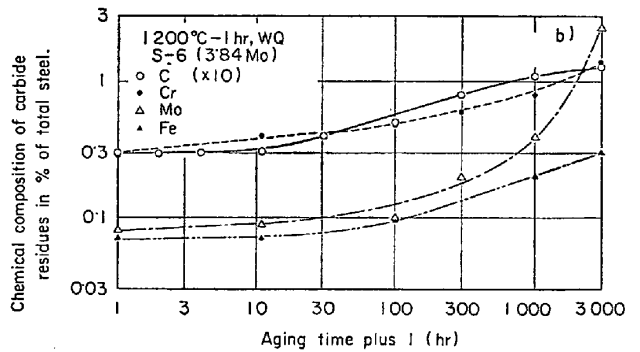
Fig. 9. Relationship between distribution density of cubic $M_{23}C_6$ plus rod-like M_6C and aging time for 0.15C-15Cr-14Ni-Mo steels.

ここで d_{M_6C} は棒状 M_6C の幅 (μ) である。Fig. 8 a), b) から明らかのように棒状 M_6C の幅は Mo 含有量の増加にともない粗大化する傾向を示す。

立方体状と棒状炭化物の分布密度を調べた結果の 1 例として、Fig. 9 a) に 1250°C で溶体化処理を行なった S-3 の 600°, 650°, 700°, 750°C で時効中、Fig. 9 b) に 1050°, 1150°, 1200°, 1250°C で溶体化処理を行なった S-6 の 650°C で時効中の、および Fig. 9 c) に 1250°C で溶体化処理を行なった S-3~S-6 の 650°C 時効中の分布密度の変化をそれぞれ示す。他の結果も含めて、総合的に示すと、分布密度は時効の進行にともない増し、ある時間で最大分布密度を示したのち、漸次減少する傾向を示す。最大分布密度は時効温度の低下および溶体化処理温度の上昇、Mo 含有量の増加にともない高い値を示し、時効温度の上昇、溶体化処理温度の上昇、および Mo 含有量の増加にともない短時間側に現われるようになる。また最大分布密度を示したのちの分布密度の低下は高 Mo 鋼ほど緩慢である傾向を示す。1200°C で溶体化処理を行なった S-4 と S-6 を 650°C で時効したときの抽出残渣 (ほとんどが炭化物) を形成している C, Cr, Mo, Fe 量の変化をそれぞれ Fig. 10 a), b) に示す。S-4 では C, Cr, Fe 量が時効の進行



a) S-4



b) S-6

Fig. 10. Changes of chemical composition of carbide residues in % of total steel of the steels S-4 and S-6 with aging at 650°C after 1200°C solution treatment.

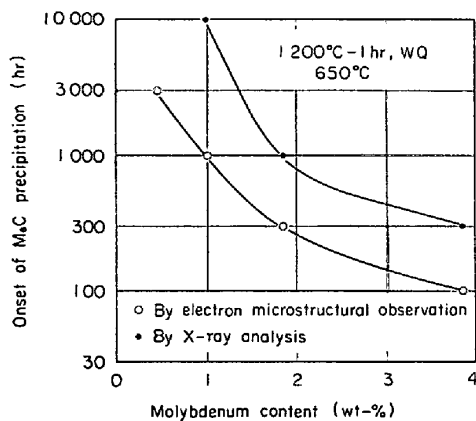


Fig. 11. Effect of molybdenum content on onset of M_6C precipitation at $650^\circ C$ for 0.15C-15Cr-14Ni steel solution treated at $1200^\circ C$.

にともない漸次増加し、Mo量は100hrまでほとんど変化しないが、それ以後では徐々に増す傾向を示す。また抽出残渣のX線回折の結果、溶体化処理状態、1hr時効後では、 $M_{23}C_6$ の析出について完全には確認しえなかつたが、3hr以上時効した試料の抽出残渣では $M_{23}C_6$ の析出が確認された。一方、S-6では、C, Cr, Mo, Fe量が時効の進行にともない増し、とくに300hr以後におけるMo量の増加は急激である。また抽出残渣のX線回折の結果、すべての状態で $M_{23}C_6$ が、300hr以上時効した場合には M_6C も認められた。

$1200^\circ C$ で溶体化処理を施した各鋼を $650^\circ C$ で時効したときの M_6C の析出開始時間を抽出残渣のX線回折により調べ、Fig. 6から得られる電子顕微鏡組織観察による析出時間と対比させ、この時間とMo含有量の関係をFig. 11に示す。 M_6C の析出はMo含有量の増加にともない促進される。X線回折による析出開始時間は電子顕微鏡組織観察によるそれにより遅れているが、これは微量の M_6C の検出がX線回折では困難であるためである。したがってより正確な結論を得るためには、X線回折による同定と電子顕微鏡組織観察を並行して行なわなければならない。

4. 考 察

4.1 溶体化処理状態の組織と硬さ

オーステナイト系耐熱鋼における溶体化処理後の微細組織と硬さにおよぼすMoの影響に関する系統的研究はほとんどなされていない。IRVINEら²⁾は $1050\sim 1250^\circ C$ で溶体化処理を行なつた0.1C-15Cr-20Ni系オーステナイト鋼の硬さにおよぼすMoの影響を調べ、Moを含む鋼では溶体化処理温度の低下にともない硬さが著しく

上昇することを見出した。そして彼らは低温溶体化処理状態における未固溶な金属間化合物の分散硬化によりこの硬さの上昇がもたらされたものであろうことを予想している。一方、THIERら¹³⁾は0.05C-17Cr-13Ni-5Mo系オーステナイト鋼の析出挙動におよぼすNの影響を調べた研究において、 $1100^\circ C$ で20min溶体化処理後水冷した0.04%Nを含有する鋼ではいかなる未固溶炭化物および金属間化合物も認めていない。しかし、河部⁴⁾は $1150^\circ C$ で溶体化処理を行なつた0.2C-18Cr-12Ni-3Mo系オーステナイト鋼の電解抽出残渣のX線回折を行なつた結果、未固溶 $M_{23}C_6$ の存在を確認して、MoがCの固溶量を低下させる元素であると考えている。しかし、その後Moのこのような効果を系統的に調べ、立証した研究はなく、オーステナイト系耐熱鋼の研究において、このMoの効果を考慮している例¹⁴⁾は少ない。

Fig. 2に示したように、本系鋼の溶体化処理状態におけるCの固溶量は明らかにMo含有量の増加にともない減少し、未固溶炭化物はほとんどが $M_{23}C_6$ であることが判明した。またIRVINEら²⁾が指摘した金属間化合物の未固溶はLaves相(Fe_2Mo)、 χ 相について検討したが、いずれも認められず、未固溶 $M_{23}C_6$ のみであった。

著者らはすでに未固溶炭化物の分布密度が増大するとともに硬さが増し、 γ 粒径が減少することを15Cr-14Ni系オーステナイト鋼にTiを添加した場合⁹⁾、あるいはNbを添加した場合¹¹⁾について明らかにした。本研究においても、未固溶炭化物の分布密度と $1150^\circ C$ で溶体化処理を行なつたS-1の硬さを基準硬さとしたときの各溶体化処理状態における各鋼の硬さの増分との関係、および未固溶炭化物の分布密度とオーステナイト粒径の関係をFig. 1とFig. 3から調べ、それぞれFig. 12 a), b)に示す。Fig. 12 a)から硬さの増分(ΔH_{VS})と未固溶炭化物の分布密度($n_I (\mu^{-2})$)の関係を示す実験式を求めると次のごとくである。

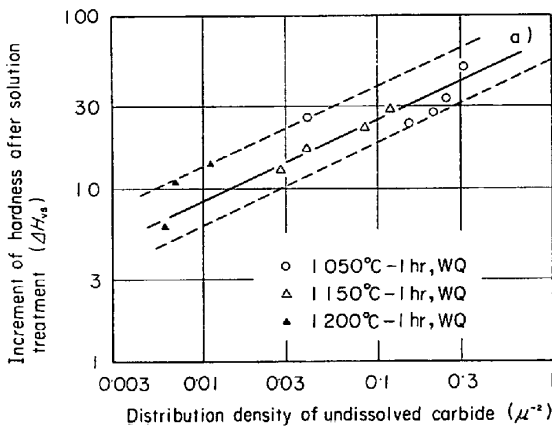
$$\Delta H_{VS} = 75n_I^{0.48} \dots \dots \dots (9)$$

すでに述べたように15Cr-14Ni-Ti系オーステナイト鋼⁹⁾および15Cr-14Ni-Nb系オーステナイト鋼¹¹⁾について得られた ΔH_{VS} と n_I の関係はそれぞれ、

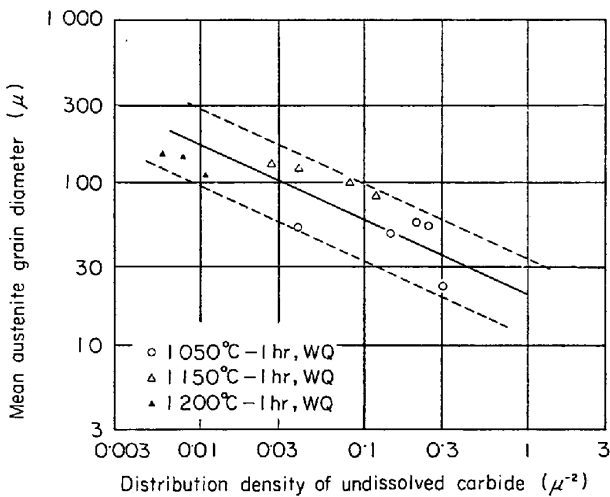
$$\Delta H_{VS} = 64n_I^{0.56} \dots \dots \dots (10)$$

$$\Delta H_{VS} = 46n_I^{0.47} \dots \dots \dots (11)$$

であつた。式(10)における未固溶炭化物は多くのTiCとわずかな $M_{23}C_6$ であり、式(11)のそれは多くのNbCとわずかな $M_{23}C_6$ であつたが、本研究ではほとんどが $M_{23}C_6$ である。各式を比較すると、比例定数は異なつた値を示すが、指数はほぼ1/2に近似しうる値である。したがって式(10)、(11)の場合と同様に、硬さの増分は



a) Relationship between increment of hardness after solution treatment and distribution density of undissolved carbide particle.



b) Relationship between grain diameter of austenite and distribution density of undissolved carbide particle.

Fig. 12. Effects of distribution density of undissolved carbide on hardness and austenite grain diameter after solution treatment.

未固溶炭化物の分散硬化によるものであると考えられる。また Fig. 12 b) から γ 粒径 ($D_T(\mu)$) と n_I の関係を示す実験式を求めると、次のごとくなる。

$$D_T = 20n_I^{-0.46} \dots\dots\dots (12)$$

前述の Ti 系オーステナイト鋼⁹⁾ および Nb 系鋼¹¹⁾ ではそれぞれ次のような関係が得られている。

$$D_T = 7.6n_I^{-0.61} \dots\dots\dots (13)$$

$$D_T = 8.2n_I^{-0.63} \dots\dots\dots (14)$$

したがって、本系鋼における未固溶 $M_{23}C_6$ にもすでに認められている γ 粒成長に対する未固溶 TiC⁹⁾ あるいは NbC 粒子¹¹⁾¹⁶⁾ によるピン止め効果と同様な効果があるものと考えられる。

このように未固溶炭化物 ($M_{23}C_6$, NbC, TiC) の分布密度がオーステナイト系耐熱鋼の組織と性質の中で比較

的重要な意味をもつ γ 粒径および硬さとの間に密接な関係を有することは興味深いことである。

4.2 時効硬化特性と微細組織変化

オーステナイト系耐熱鋼における炭化物の析出挙動におよぼす Mo の影響についての系統的な研究はほとんど行なわれていない。304 ステンレス鋼に析出する $M_{23}C_6$ の形態学的分類は KINZEL¹⁶⁾ により詳細に行なわれている。また MAHLA と NIELSEN¹⁷⁾ は時効の進行にともなう $M_{23}C_6$ の形態の変化を調べ、最初、樹枝状 $M_{23}C_6$ が析出、成長し、やがてこれが消失して、幾何学的形状の $M_{23}C_6$ が析出することを明らかにした。著者らもすでに、Ti あるいは Nb を含有する 0.15C-15Cr-14Ni 系オーステナイト鋼の時効組織を観察した結果、粒界近傍に塊状 $M_{23}C_6$ が析出し、成長するが、一方では立方体状 $M_{23}C_6$ が核発生し、やがて塊状 $M_{23}C_6$ は消失し、立方体状 $M_{23}C_6$ が成長することを明らかにし⁹⁾¹¹⁾、MAHLA と NIELSEN¹⁷⁾ の観察とほぼ同様であることを報告した。本系鋼においても時効中の $M_{23}C_6$ の形態学的変化は概略的に上述のそれとほぼ一致した。短時間時効組織に認められる塊状 $M_{23}C_6$ は大傾角粒界に析出することが報告されている^{18)~21)}。このような粒界析出はやがて粒界近傍に広がり¹⁸⁾²¹⁾、SINGHAL と MARTIN¹⁸⁾ によれば粒界炭化物の形状は三角形から台形状に変化する。

また Photo. 1 g) に示したリボン状炭化物は KINZEL¹⁶⁾ の網目状 $M_{22}C_6$ に相当するが、WOLFF²¹⁾ によればこれは incoherent な双晶粒界に平行にリボン状の sub-carbide* を形成し、やがて $M_{23}C_6$ に変態する。しかし、本研究において観察されたりボン状炭化物は双晶粒界付近だけでなく、未固炭化物の近傍などにも認められ、電子線回折の結果ではほとんどすべてが $M_{23}C_6$ であり、sub-carbide の形成は確認しえなかつた。長時間時効後に認められる立方体状 $M_{23}C_6$ はオーステナイト系耐熱鋼において多く観察されている⁴⁾⁸⁾⁹⁾¹²⁾。しばしばこれが stringer 状に連なつて観察されるが、これは転位上に析出した $M_{23}C_6$ 粒子の周囲の prismatic punching 機構により生ずるものであると考えられている²²⁾。

また、三好と行俊²³⁾ は 316 ステンレス鋼のクリーブ破断後の組織に、耳野ら²⁴⁾ と SPRUIELL ら²⁵⁾ は 316 ステンレス鋼を 650°C で時効した組織に、TEARE と WILLIAMS²⁶⁾ は 16Cr-11Ni-2.5Mo 鋼に、WEISS と STICKLER⁵⁾ は 316 ステンレス鋼を 1260°C で溶体化処理後、20% 冷間加工したのち、650°C で 1500hr 時効した組織に、Photo. 1 e) に認められるような棒状炭化物を認め、ほとんど

* この析出物の電子線回折像は $M_{23}C_6$ やすでに知られている炭化物とは異なり、準安定な炭化物であると予想されるが、その詳細は明らかでない。

の研究者は電子線回折によりこれを $M_{23}C_6$ であるとしている。また一方では HULL と STICKLER²⁷⁾は 17Cr-16Ni-10Mn-2.7Mo オーステナイト鋼を 565° および 649°C で 10 000hr 時効した組織に棒状炭化物を観察し、 M_6C と同定している。前述の WEISS と STICKLER の研究⁵⁾においても、1 260°C で溶体化処理を行なったのち、650°C で 1 500hr 時効した 316L ステンレス鋼から 10% HCl アルコール溶液中で電解抽出した残渣を X線回折した結果、 M_6C を認めているが、電子線回折により $M_{23}C_6$ と M_6C を区別することが困難なため、 M_6C の形状については述べていない。抽出残渣の X線回折による M_6C の析出の確認は 0.01C-17Cr-16Ni-1Mo-0.2Nb-Ta 鋼²⁸⁾、0.05C-17Cr-13Ni-5Mo 鋼¹⁹⁾、16Cr-16Ni-2Mo-Nb 系オーステナイト鋼²⁹⁾などの時効材について行なわれている。WEISS と STICKLER⁵⁾の指摘を待つまでもなく、格子の類似している $M_{23}C_6$ と M_6C を比較的精度の低い電子線回折により区別することは非常に困難な業であり、本研究では電子線回折と X線回折の併用によりこれを行なった。双方の回折結果を総合的に判断し、すでに述べたように棒状炭化物を M_6C と同定した。

著者らはすでに WAGNER³⁰⁾ および LIFSHITZE と SL-YOZOV³¹⁾の理論にもとづき、析出粒子の成長粗大化過程を示す次の式を導いた⁹⁾¹¹⁾。

$$(r_3 - r_0)^3 = \left(\frac{2\gamma C_0 V_m^2 D_0}{\rho^2 RT} \right)^{1/3} \cdot t^{1/3} \exp\left(-\frac{Q_D}{3RT}\right) \quad (15)$$

ここで r_0 は $t=0$ における平均粒子径、 r は時間 t における平均粒子径、 γ は粒子と素地の界面エネルギー、 D_0 は粒子を形成する元素の拡散定数、 Q_D はその拡散の活性化エネルギー、 C_0 は無限大の粒子と平衡する母相中の溶質原子の濃度、 V_m は粒子のモル体積、 ρ は粒子の分布に依存する定数 ($\approx 3/2$)、 R はガス定数、 T は絶対温度である。ここでは上式が $M_{23}C_6$ や M_6C の成長粗大化過程を説明しうるものであると仮定して、それを論ずることとする。式 (5) と式 (15) から、 $Q = \frac{Q_D}{3}$ と仮定して Table 2 から立方体状 $M_{23}C_6$ について得られる Q_D は S-1 では 67.8 kcal/mol、S-3 では 70.5 kcal/mol、S-4 では 65.7 kcal/mol、S-5 では 70.4 kcal/mol、S-6 では 70.8 kcal/mol となり、Mo 含有量の変化にとまらぬ Q_D の変化はほとんど認められず、平均的に 69 ± 4 kcal/mol となる。SULAEV³²⁾は 1 200° ~ 1 300°C における 16.5C-15Ni 系オーステナイト鋼中の Cr の拡散について調べ、その活性化エネルギーは 62.0 kcal/mol であることを明らかにした。合金中の拡

散の活性化エネルギーは温度や組成に依存すると考えられ、さらに SULAEV らの結果に ± 3 程度つ誤差範囲を考えると、厳密な意味ではともかくとして、二つの値はほぼ同程度の値であると考えられる。したがって、立方体状 $M_{23}C_6$ の成長粗大化過程は Cr の拡散律速であると概略的に結論できる。一方、棒状 M_6C の Q_D については、S-5 では 90.6 kcal/mol、S-6 では 98.1 kcal/mol となる。比較しうる組成の鋼における Mo の拡散の活性化エネルギーについての測定が今日までほとんど行なわれていないため、この粗大化過程が Mo の拡散律速であるか否かを論ずることはできない。しかし、Fig. 6 から明らかなように、Mo 含有量の増加にとまらぬ、より短時間に M_6C が析出するようになり、その成長速度も増す。したがって、棒状 M_6C の析出、成長に溶体化処理状態で γ 素地中に固溶している Mo が何らかの形で作用していることは明白である。

著者らはすでに炭化物の析出するような時効処理を行なった鋼の硬さが炭化物の形状分布のうち分布により依存することを見出し、溶体化硬さを基準とした場合の硬さの増分 (ΔH_{VA}) と立方体状 $M_{23}C_6$ の分布密度 (n_p (μ^{-2})) の間に Orowan 型分散硬化機構から予想されるような関係式、すなわち、15Cr-14Ni-Ti 系オーステナイト鋼および 15Cr-14Ni-Nb 系オーステナイト鋼について、それぞれ次のごとき実験式を得た⁹⁾¹¹⁾。

$$\Delta H_{VA} = 18.5 (n_p)^{0.36} \quad (16)$$

$$\Delta H_{VA} = 19.0 (n_p)^{0.37} \quad (17)$$

本研究では、試験したすべての鋼について、 ΔH_{VA} と立方体状 $M_{23}C_6$ および棒状 M_6C の分布密度 (n_p (μ^{-2})) の関係をプロットしたのが Fig. 13 であり、図から両者の関係を示す次の実験式を得た。

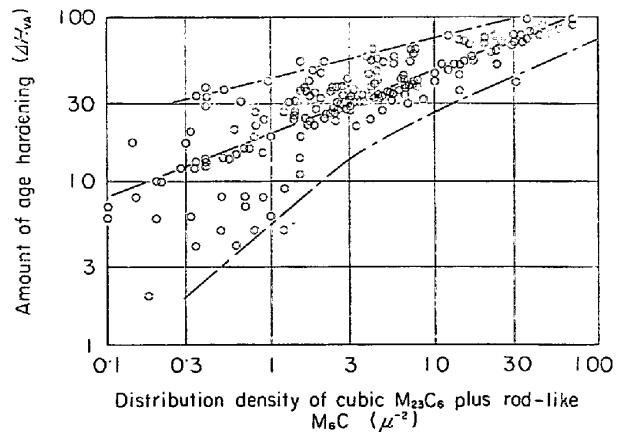


Fig. 13. Relationship between amount of age-hardening and distribution density of cubic $M_{23}C_6$ plus rod-like M_6C particle.

$$\Delta H_{VA} = 18 \cdot 5 (n_p)^{0.39} \dots \dots \dots (18)$$

これは式 (16), (17) とほぼ一致し, 本系鋼においても, 時効中の硬さの変化はおもに立方体状 $M_{23}C_6$ と棒状 M_6C の分散硬化により説明されるものであると考えられる. このように, 時効硬化特性にとって重要な役割を演ずる炭化物の分布密度がどのような因子によつて支配されているかは, それについて十分な検討がなされているわけではないので, 結論できないが, 本研究の範囲では, 溶体化処理温度の上昇にともない分布密度が増すことから, 分布密度は C の固溶量に依存することが予想され, 同一温度で溶体化処理を行なつたときには, Mo 含有量の増加にともない C の固溶量が減少するにもかかわらず, 分布密度はほとんど変化しないか, わずかに増加する傾向さえ示す. したがつて, Mo には立方体状 $M_{23}C_6$ もしくは棒状 M_6C の分布を密にする効果があるものと考えられる. しかし, これらについては本研究の範囲内のみにおいて論ずるべき問題ではなく, より広範な, かつ系統的な検討により結論すべきであり, 今後の進展が待たれる課題であると思われる.

5. 結 論

0.15Cr-15Cr-14Ni 系耐熱鋼の溶体化処理および時効処理後の微細組織と硬さにおよぼす Mo の効果を調べた結果, 次の結論を得た.

1) 本系鋼の溶体化処理状態において, 溶体化処理温度の低下および Mo 含有量の増加にともない硬さは増大し, γ 粒径は減少する. 硬さの増分 (ΔH_{VS}) および γ 粒径 (D_γ) と未固溶炭化物 (おもに $M_{23}C_6$) の分布密度 (n_l) の間には次に示すような実験式が得られた.

$$\Delta H_{VS} = 75 (n_l)^{0.48}$$

$$D_\gamma = 20 (n_l)^{-0.46}$$

2) S-1, S-2 (0%Mo), S-4 (1.0%Mo), S-6 (3.8%Mo) の 900°~1300°C の溶体化処理状態における C の溶解度を電解分離法により求め, それぞれ次式を得た.

$$\log (\% C) = 1.35 - 2950/T (^\circ K) \quad (S-1) \\ (900^\circ \sim 1100^\circ C)$$

$$\log (\% C) = 1.36 - 2940/T (^\circ K) \quad (S-2) \\ (900^\circ \sim 1100^\circ C)$$

$$\log (\% C) = 1.07 - 3030/T (^\circ K) \quad (S-4) \\ (900^\circ \sim 1100^\circ C)$$

$$\log (\% C) = 1.04 - 2960/T (^\circ K) \quad (S-6) \\ (900^\circ \sim 1150^\circ C)$$

本系鋼の溶体化処理状態における C の固溶量は Mo 含有量の増加にともない減少する.

3) 溶体化処理状態における未固溶炭化物の粒径は Mo 含有量の増加および溶体化処理温度の上昇にともな

い増し, その分布密度は Mo 含有量の増加および溶体化処理温度の低下にともない増大する傾向を示す.

4) 本系鋼を 600°~750°C で時効したさいに認められる析出炭化物は塊状, 立方体状, リボン状 $M_{23}C_6$ と棒状 M_6C である. 立方体状 $M_{23}C_6$ の粗大化過程は Mo 含有量にはほとんど依存せずに, その過程を示す実験式は平均的に次のごとくであった.

$$d_{M_{23}C_6} = 1.4 \times 10^4 \cdot t^{0.32} \exp (-23000/RT)$$

ここで $d_{M_{23}C_6}$ は立方体状 $M_{23}C_6$ の平均粒径 (μ), R はガス定数, T は絶対温度 ($^\circ K$), t は時効時間 (hr) である. 一方, 棒状 M_6C の析出挙動は著しく Mo 含有量に依存し, S-5 (1.85%Mo), S-6 (3.84%Mo) について, その粗大化過程を示す実験式を求めると次のごとくであった.

$$d_{M_6C} = 4.9 \times 10^4 \cdot t^{0.26} \exp (-30200/RT) \quad (S-5)$$

$$d_{M_6C} = 2.9 \times 10^5 \cdot t^{0.34} \exp (-32700/RT) \quad (S-6)$$

ここで, d_{M_6C} は棒状 M_6C の幅 (μ) である. また, これらの炭化物の分布は溶体化処理温度の上昇, Mo 含有量の増加にともない密になる傾向を示した.

5) 本系鋼の時効硬化量は Mo 含有量の増加, 溶体化処理温度の上昇にともない増し, 過時効軟化は促進される. この傾向は溶体化処理温度の高いほど, また時効温度の低いほど顕著である. 本系鋼の時効硬化特性を支配するおもな因子は立方体状 $M_{23}C_6$ と棒状 M_6C の分布密度 ($n_p (\mu^{-2})$) であり, 硬化量 (ΔH_{VS}) と n_p の関係を示す実験式は次のごとくである.

$$\Delta H_{VA} = 18 \cdot 5 (n_p)^{0.39}$$

終わりに本研究に協力された東京大学, 大学院, 中村皓一氏 (現, 新日本製鉄, 君津製鉄所) に深甚な感謝を表する.

文 献

- 1) 井形: 私信
- 2) K. J. IRVINE, D. T. LLEWELLYN, and F. B. PICKERING: JISI, 199(1961), p. 153
- 3) H. WIEGAND and M. DORUK: Arch. Eisenhüttenw., 33(1962), p. 559
- 4) 河部: 東京工業大学学位論文, (1969)
- 5) B. WEISS and R. STICKLER: Met. Trans., 3 (1972), p. 851
- 6) 成田, 高橋: 日本金属学会誌, 26(1962), p. 639
- 7) 河部, 中川, 向山: 鉄と鋼, 54(1968), p. 473
- 8) 田中, 篠田, 石井: 鉄と鋼, 58(1972), p. 1623
- 9) 山田, 藤田: 鉄と鋼, 59(1973), p. 1934
- 10) 山田, 藤田, 中村: 鉄と鋼, 59(1973), p. 1948
- 11) 山田, 藤田: 鉄と鋼, 60(1974), p. 71
- 12) 山田, 藤田: 鉄と鋼, 60(1974) p. 514
- 13) H. THIER, A. BÄUMEL, and E. SCHMIDTMAN: Arch. Eisenhüttenw., 40(1969), p. 333

- 14) 河部, 中川: 鉄と鋼, 53(1967), p. 46
- 15) T. GLADMAN and F. B. PICKERING: JISI, 205 (1967), p. 653
- 16) A. B. KINZEL: Trans. AIME, 194(1952), p. 469
- 17) E. M. MAHLA and N. A. NIELSEN: Trans. ASM, 43(1951), p. 290
- 18) L. K. SINGHAL and J. W. MARTIN: Trans. AIME, 242(1968), p. 814
- 19) L. K. SINGHAL: Met. Trans., 2(1971), p. 1267
- 20) J. P. ADAMSON and J. W. MARTIN: Acta. Met., 19(1971), p. 1015
- 21) U. E. WOLFF: Trans. AIME, 236(1966), p. 19
- 22) M. H. LEWIS and B. HATTERSLEY: Acta. Met., 13(1965), p. 1159
- 23) 三好, 行俊: 住友金属, 19(1967), 4, p. 67
- 24) 耳野, 木下, 篠田, 峯岸: 鉄と鋼, 54(1968), p. 204
- 25) J. E. SPRUIELL, J. A. SCOTT, C. S. ARY and R. L. HARDIN: Met. Trans., 4(1973), p. 1533
- 26) P. W. TEARE and N. T. WILLIAMS: JISI, 201 (1963), p. 125
- 27) F. C. HULL and R. STICKLER: Joint International Conference of Creep, 1963, Paper 43, 1-49
- 28) H. SCHÖNFELD, F. GARZAROLLI, and K. P. FRAUCKE: Arch. Eisenhüttenw., 44 (1973), p. 131
- 29) H. GERLACH and E. SCHMIDTMAN: Arch. Eisenhüttenw., 39(1968), p. 139
- 30) C. WAGNER: Z. Elektrochem., 65(1961), p. 581
- 31) I. M. LIFSHITZE and V. V. SLYOZOV: J. Phys. Chem. Solids, 19(1961), p. 35
- 32) E. I. SULAEV, A. N. KURASOV, N. A. KARPOV, and A. V. ROBINOVICH: Izv. Akad. Nauk. SSSR, Metal, No 4 (1970), p. 209