

UDC 669.15'24'26'786-194.56 : 669.14.018.85 : 539.376 :
620.172.251.2 : 669.24 : 669.26 : 669.017.3

論 文

含窒素オーステナイト系耐熱鋼の時効後の
室温靱性に及ぼす合金元素の影響*

田中照夫**・飯泉省三**・星野和夫**・藤岡外喜夫**

Effects of Alloying Elements on Toughness of Austenitic Heat Resisting
Steels Containing Nitrogen at Room Temperature after Aging

Teruo TANAKA, Shozo IZUMI, Kazuo HOSHINO, and Tokio FUJIOKA

Synopsis:

The effects of C, N, Ni, Cr, Nb, Mo and B on the toughness after aging at 700/900°C has been investigated in 19/25% Cr-8/22% Ni steels. The toughness after aging has been evaluated by V-notch Charpy impact test at room temperature.

The main results obtained are as follows.

(1) The toughness after aging was remarkably reduced when carbides, $M_{23}C_6$, and nitrides, Cr_2N , precipitated at grain boundary and twin boundary. Therefore the toughness strongly depended on the contents of C and N. Ni reduced the solubility of C and N, so that the addition of it in excess quantity promoted the precipitation of carbides and nitrides, and consequently reduced the toughness.

(2) The addition of Nb or B in suitable quantity improved the toughness after aging, because those elements suppressed the precipitation of carbides and nitrides at twin boundary and simultaneously made the precipitates at grain boundary to be fine and discontinuous. The addition of Mo within 1% slightly improved the toughness, but the addition of it over 1% reduced the toughness. The addition of much quantity of Mo promoted the precipitation of σ phase at grain boundary and consequently reduced the toughness remarkably.

1. 緒 言

オーステナイト系耐熱鋼にNを添加することにより、高温強度がかなり改善されることは古くから知られている¹⁾。また、高Cr-高Niを基本組成としてNを添加し、さらにNb, Mo およびBなどを添加すれば高温域までかなりの強度が得られることについては、最近多くの報告^{2)~5)}がなされ、また多くの耐熱鋼が開発されている。しかし、これらの含窒素オーステナイト系耐熱鋼でも高温で長時間保持されると炭化物、窒化物あるいはシグマ相などを多く析出する場合がある⁶⁾。

ところで、耐熱鋼はつねに一定の高温状態のもとで使用されるわけではなく、室温まで冷却され保持されることがしばしばあり、周期は異なつても繰り返し加熱-冷却の条件下で使用されるのが一般的である。室温に冷却され保持されている際、一般には機械的応力を受ける。また、冷却過程においても熱応力-場合により熱衝撃-お

よび機械的応力を受ける。高温での析出による組織変化は室温での靱性を低下させ、熱疲労強度も劣化させる場合があり⁷⁾⁸⁾、いずれも破損事故⁹⁾につながる。そのため、高温で時効したあとの室温での靱性（以下、時効靱性と略記する）を知ることは、室温に保持している際の破損事故を防ぎ、しかも熱疲労強度を把握することにもなる。したがって、耐熱鋼においては高温短時間引張、クリープおよびクリープ破断強度などの高温強度が良好なことと同時に時効靱性の低下の少ないことが非常に重要となる。しかし、含窒素オーステナイト系耐熱鋼の特性において時効靱性という面からの研究ははまだ十分とは思われない¹⁰⁾。そこで、著者らは含窒素オーステナイト系耐熱鋼の時効靱性に及ぼす合金元素の影響を調べた。

本研究では、まず時効靱性に及ぼすNiおよびCr量の影響について検討し、さらにC, N量の影響およびNb, Mo, Bなどの合金元素の影響についても検討し

* 昭和53年4月6日日本会講演大会にて発表 昭和53年10月11日受付 (Received Oct. 11, 1978)

** 日新製鋼(株)周南製鋼所 (Shūnan Works, Nisshin Steel Co., Ltd., 4976 Oaza Tonda Shinnanyo-shi 746)

Table 1. Chemical composition of specimens (wt%).

Specimen	C	Si	Mn	Ni	Cr	N	Nb	Mo	B
N-1/2/3	0.10	0.6	1.6	8/10/12	19	0.15	—	—	—
N-4/5/6/7/8	〃	〃	〃	10/12/14/16/20	21	0.16	—	—	—
N-9/10/11	〃	〃	〃	16/20/22	25	0.18	—	—	—
N-12/13	0.06	0.6	1.6	8/15	19	0.15	—	—	—
N-14/15/16	〃	〃	〃	14/16/20	21	0.16	—	—	—
N-17/18	〃	〃	〃	18/22	25	0.18	—	—	—
NN-1/2/4/5	〃	〃	〃	14	21	0.02/0.11/0.23/0.25	—	—	—
NC-1	0.03	0.6	1.4	14	21	0.27	—	—	—
BN-1/2/3/4	0.06	0.6	1.6	14	21	0.22	0.2/0.4 0.6/1.0	—	—
BNM-1	〃	〃	〃	〃	〃	〃	0.2	1.0	—
BM-1/2/3/4/5	〃	〃	〃	〃	〃	〃	—	0.2/0.5/1.0 0/2.0/3.0	—
BMB-1/2	〃	〃	〃	〃	〃	〃	—	1.0/3.0	0.005
BB-1/2/3	〃	〃	〃	〃	〃	〃	—	—	0.0002/0.005 0.008
BBM-1/2/3	〃	〃	〃	〃	〃	〃	—	1.0	0.0002/0.005 0.012
BNMB-1/2	〃	〃	〃	〃	〃	〃	0.2/0.7	1.0	0.003

た。また、時効靱性と組織、おもに析出物の種類、析出量および析出形態との対応についても検討した。

2. 供試材および実験方法

2.1 供試材

供試材の化学組成の概要を Table 1 に示す。試料番号は各々の系において変動する合金元素の含有量と対応する形で表示した。1例を記すと、試料番号 N-2 はその系において変動する Ni 含有量が 10% の試料である。Nb, Mo および B の影響については、0.06C-21Cr-14Ni-0.22N を基本組成とした鋼について調査した。この基本組成を選定したのは次のような理由による。Cr は 900°C 付近の温度での耐高温酸化性を考慮して 21% とし、Ni は後述する時効靱性に及ぼす Cr 量と Ni 量とのバランスを考慮して 14% とした。C および N は高温強度の面からそれぞれ 0.06 および 0.22% とした。いずれの鋼も 10 kg 高周波炉により大気中で溶製し、窒素は窒化フェロクロムにより添加した。不純物元素の分析結果は、P=0.008~0.015, S=0.006~0.011 の範囲である。これらの鋼塊を 10×15×1000 mm の角棒に鍛造したのち、N, NN および NC シリーズ鋼ではすべて 1100°C×1h, BN~BNMB シリーズ鋼のうち Nb 添加鋼は 1180°C, その他の鋼は 1150°C で 1h それぞれ保持したのち水冷の溶体化処理を施し、以下の実験に供した。

2.2 実験方法

2.2.1 時効靱性

時効靱性を調べるため、時効後、室温にてシャルピー衝撃試験を実施した。そのため、供試材は溶体化処理

後、700, 800 および 900°C の各温度で 2000h まで時効し、サブサイズ (厚さ 5 mm) の 2 mm V ノッチシャルピー衝撃試験片に加工した。衝撃試験機は 30 kg・m シャルピー衝撃試験機を使用した。

2.2.2 組織および破面観察

時効靱性と時効組織との対応を検討するため、組織および破面観察を実施した。組織は光学顕微鏡により、破面は走査型電子顕微鏡 (島津 EMX-SM 型) によりそれぞれ観察した。析出物の同定は、X線マイクロアナライザー (島津 EMX-SM 型) で行うとともに、析出物を抽出分離し、残渣を X線回折にて同定した。析出物の抽出は 10% の塩酸-メチルアルコール溶液中 10 mA/cm² の電流密度で 48 h 行い、分離には 2, 0.4 および 0.2 μ の 3 段階のフィルターを使用し、各フィルター上に抽出された残渣について X線回折を行った。X線回折には理学電機製ローターフレックス RU-200PL 型 X線回折装置を使用した。

3. 実験結果および考察

3.1 時効靱性に及ぼす時効時間および温度の影響

各温度で 2000 h まで時効したあとの衝撃試験結果を N シリーズ鋼の一部の試料について Fig. 1 に示す。

700°C では、一般に 2000 h まで時効時間の増加とともに衝撃値が低下する傾向にある。たとえば、N-14 においては 200 h 時効後の衝撃値は 12.6 kg・m/cm² であるが、時効時間の増加に伴いその低下が大きく、2000 h 時効では 4.0 kg・m/cm² となる。すなわち、700°C では時効時間の依存性が大きい。

800°C では、700°C の場合に比し一般に 200 h 以上

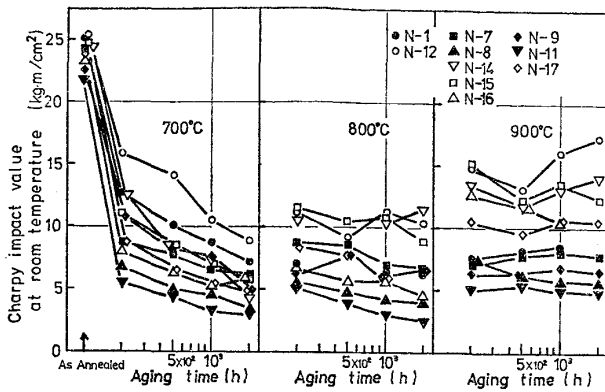


Fig. 1. Effect of aging time on the toughness after aging at 700, 800 and 900°C.

の経時に伴う衝撃値の低下が少ない。たとえば、N-14では200h以上時効しても衝撃値は低下せず、むしろ経時とともに高くなる。しかも、いずれの時効時間でも衝撃値は $10 \text{ kg}\cdot\text{m}/\text{cm}^2$ 以上あり脆化の程度は小さい。しかし、N-8, 11 および 16 などのような試料では、200h以上の経時に伴う衝撃値の低下は700°Cの場合とほぼ同等である。この現象を示すN-8, 11 および 16 はいずれも Fig. 1 の供試材のうちでは、C および Cr 量が同一である系のうちもつとも Ni 量の高い鋼であり、衝撃値自体も Ni 量の低い N-7, 9 および 14 などに比しかなり低い値を示す。このことは経時に伴う時効靱性の低下を抑え、しかも比較的高い靱性を保持するためには Ni 量の上限が存在することを示唆している。

900°C の場合には、200h 以上の経時に伴う衝撃値の低下は非常に小さく、むしろ一般には経時に伴い衝撃値が高くなる。この傾向は Ni 量の高い N-11 でもいえることである。しかし、N-8, 16 では 800°C の場合と同様 200h 以上の経時に伴い靱性が低下する。このことは経時に伴う靱性の低下を抑制するためには (Ni 量/Cr 量) 比に上限が存在することを示唆している。しかも、Cr 量の高い N-11 では衝撃値自体がもつとも低くこのことは、靱性の低下を抑制するためには Cr 量にも上限が存在することを示唆している。

つぎに、時効靱性に及ぼす時効温度の影響を 1000h あるいは 2000h 時効後の衝撃値でみると、一般に 0.06% の C を含有する鋼では高温で時効したものほど衝撃値は高い。一方、0.10% の C を含有する鋼では時効温度の影響がほとんど認められず、0.06% の C を含有する鋼との衝撃値の差異は 700°C でもつとも小さく、900°C でもつとも大きい。

3.2 時効靱性に及ぼす諸元素の影響

3.1 で述べたうち、時効靱性に及ぼす各温度での時効

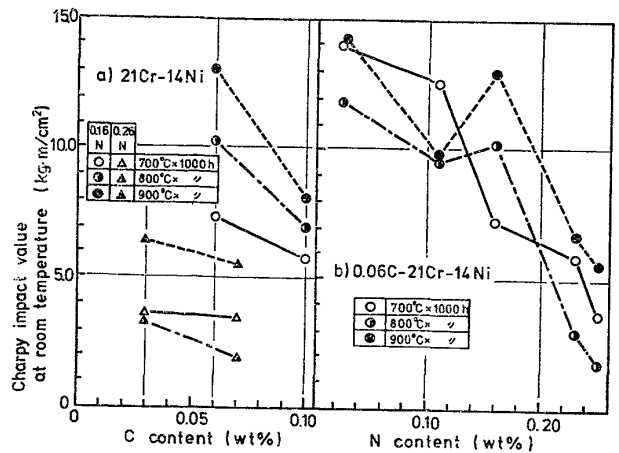


Fig. 2. Effects of C and N contents on the toughness after aging at 700, 800 and 900°C for 1000h.

時間の影響については、各種合金元素を含有する鋼についてもほぼ同様の傾向があるが、時効温度の影響については一定の傾向が認められない。したがって、時効靱性に及ぼす諸元素の影響については、時効時間一定とし、時効温度との関連について述べる。

3.2.1 C および N の影響

時効靱性に及ぼす C および N の影響を Fig. 2 に示す。21Cr-14Ni を基本組成とし N を 0.16% 含有する鋼では、C 量の影響が 800 および 900°C でとくに顕著にみられ、C 量の増加に伴い衝撃値が著しく低下する。しかし、N を 0.26% も含有すると衝撃値はいずれの温度でも低く、C 量の影響は顕著には認められない。このことは N 量の影響が C 量の影響よりも強くでたためと思われる。なお、N を 0.16% 含有する場合の C の影響については、Fig. 1 の N-1 と N-12 の結果から、19Cr-8Ni を基本組成とする鋼においても同様のことがいえる。

つぎに時効靱性に及ぼす N 量の影響を Fig. 2 (b) でみると、一般に N を含有するといずれの温度でも靱性は低下することがわかる。700°C では約 0.10% 以上で急激に低下し、800 および 900°C では約 0.16% をこえると急激に低下する。

3.2.2 Ni および Cr の影響

800°C で 1000h 時効後の靱性に及ぼす Ni および Cr の影響および 21Cr-0.16N を基本組成とする鋼の 700, 800 および 900°C 時効後の靱性に及ぼす Ni 量の影響を Fig. 3 に示す。Fig. 3 (a) より、同一の Cr 量を含有する鋼でも Ni 量には適正な範囲が存在することがわかる。21%Cr の場合、Ni 量の適正な範囲は約 13~16% であり、20% も Ni を含有すると衝撃値は著

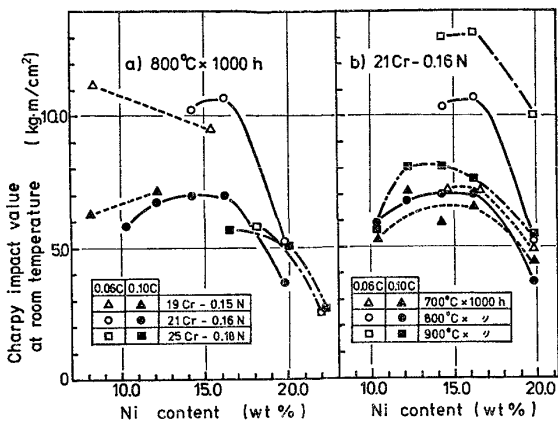


Fig. 3. Effects of Ni and Cr contents on the toughness after aging.

しく低下する。25%Cr の場合、Ni 量の適正な範囲は若干高 Ni 側に移行する。また Fig. 3 (b) より、21% Cr の場合、700 および 900°C でも 800°C の場合と同じく約 13~16% の Ni 量の範囲で衝撃値の低下がもつとも少ないことがわかる。しかし、700 および 900°C では 800°C の場合に比し高 Ni 側での衝撃値の低下は若干緩慢となる。

つぎに、時効靱性に及ぼす Cr 量の影響について述べる。Fig. 3 (a) より、25%Cr の場合、Ni 量の多少に関係なく一般に衝撃値が低いことがわかる。Cr 含有量の影響はとくに 0.06% の C を含有する場合に顕著である。19 および 21%Cr の場合、C 量の影響は顕著であり低 C のほうが靱性レベルが高いが 25%Cr の場合には C 量の影響はほとんど認められず、靱性は全体的に低レベルにある。ただし、Fig. 1 に示した N-9 および N-17 の結果からわかるように、25%Cr の場合でも 900°C では靱性におよぼす C 量の影響が認められ低 C のほうが靱性の低下は少ない。

3.2.3 Nb, Mo および B の影響

0.06C-21Cr-14Ni-0.22N を基本組成とする鋼に Nb, Mo および B をそれぞれ単独あるいは複合添加して、時効靱性に及ぼすそれぞれの効果を検討した。

Nb の単独効果および 1%Mo との複合効果を Fig. 4 に示す。Nb 単独では約 0.6% までいずれの温度でも靱性を改善し、その効果はとくに 800 および 900°C にて顕著である。この傾向は 1%Mo との複合の場合にもほぼ同様なことがいえる。しかし、1%Mo との複合効果がとくにすぐれているという傾向はない。また、Nb は 1% も含有すると靱性を改善する効果はほとんどない。

Mo の単独効果および 0.005%B との複合効果を Fig. 5 に示す。0.5~1.0% の Mo を単独で含有すると、800

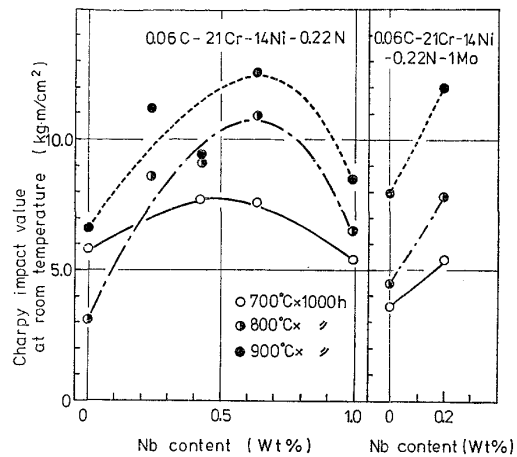


Fig. 4. Effect of Nb content on the toughness after aging at 700, 800 and 900°C for 1000h.

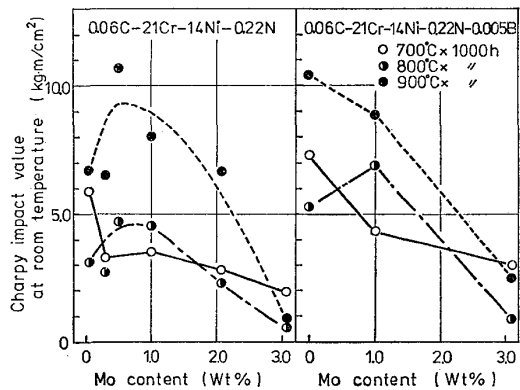


Fig. 5. Effect of Mo content on the toughness after aging at 700, 800 and 900°C for 1000h.

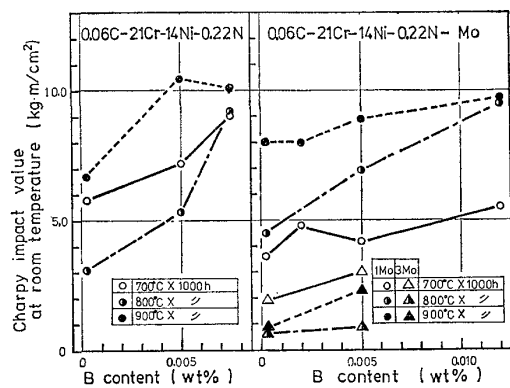


Fig. 6. Effect of B content on the toughness after aging at 700, 800 and 900°C for 1000h.

および 900°C での時効靱性は改善されるが、Nb を含有した場合に認められるほどの改善効果はない。しかし、3.0% も含有すると靱性は著しく低下する。一方、700°C では Mo は一様に靱性を低下させる傾向を示した。この場合、0.2~3.0% の範囲では Mo 量の差による衝撃値の差異はほとんど認められない。また、Mo は 0.005% の B と複合で含有する場合、800°C では 1% を含有

Table 2. X-ray diffraction results of residues extracted from several steels aged at 700 and 800°C for 1000h.

Specimen	700°C × 1 000 h		800°C × 1 000 h	
	Precipitates	Amount of extracted residues (wt%)	Precipitates	Amount of extracted residues (wt%)
N-6	—	—	<u>M₂₃C₆</u>	—
N-8	—	—	<u>M₂₃C₆ + Cr₂N</u>	—
NN-1	<u>M₂₃C₆</u>	0.56	<u>M₂₃C₆</u>	0.19
NN-4	<u>M₂₃C₆ + Cr₂N</u>	0.59	<u>M₂₃C₆ + Cr₂N</u>	0.66
NN-5	<u>M₂₃C₆ + Cr₂N</u>	0.82	<u>M₂₃C₆ + Cr₂N</u>	1.28
NC-1	<u>M₂₃C₆ + Cr₂N</u>	0.41	<u>M₂₃C₆ + Cr₂N</u>	1.17
BB-3	<u>M₂₃C₆</u>	0.50	<u>M₂₃C₆ + Cr₂N</u>	0.78
BN-1	<u>M₂₃C₆ + Nb(C, N)</u> + Z phase	0.87	<u>M₂₃C₆ + Cr₂N + Nb(C, N)</u> + Z phase	1.38
BN-4	<u>M₂₃C₆ + Nb(C, N)</u> + Z phase	1.82	<u>M₂₃C₆ + Nb(C, N)</u> + Z phase	2.06
BM-3	<u>M₂₃C₆ + Cr₂N</u>	0.89	<u>M₂₃C₆ + Cr₂N</u>	0.87
BM-4	<u>M₂₃C₆ + Cr₂N</u>	1.21	<u>M₂₃C₆ + Cr₂N</u>	1.34
BM-5	<u>M₂₃C₆ + Cr₂N + σ phase</u>	—	<u>M₂₃C₆ + Cr₂N + σ phase</u>	—

The under line denotes the precipitate showing the strongest intensity in X-ray diffraction of extracted residues.

Table 3. X-ray diffraction results of residues extracted from BNMB-1 and BNMB-2 steels aged at 700 and 800°C.

Aging condition	BNMB-1 (0.06C-21Cr-14Ni-0.22N-0.003B-1Mo-0.19Nb)		BNMB-2 (0.06C-21Cr-14Ni-0.22N-0.003B-1Mo-0.73Nb)	
	Precipitates	Amount of extracted residues (wt%)	Precipitates	Amount of extracted residues (wt%)
700°C × 1 000 h	<u>M₂₃C₆ + Cr₂N + Nb(C, N)</u> + Z phase	2.12	<u>M₂₃C₆ + Nb(C, N)</u> + Z phase	2.63
800°C × 200 h	<u>M₂₃C₆ + Cr₂N + Nb(C, N)</u> + Z phase	1.35	<u>M₂₃C₆ + Nb(C, N)</u> + Z phase	2.36
〃 × 500 h	<u>M₂₃C₆ + Cr₂N + Nb(C, N)</u> + Z phase	1.60	<u>M₂₃C₆ + Nb(C, N)</u> + Z phase + σ phase	2.39
〃 × 1 000 h	<u>M₂₃C₆ + Cr₂N + Nb(C, N)</u> + Z phase	2.04	<u>M₂₃C₆ + Nb(C, N)</u> + Z phase + σ phase	3.32
〃 × 2 000 h	<u>M₂₃C₆ + Cr₂N + Nb(C, N)</u> + Z phase + σ phase	2.08	<u>M₂₃C₆ + Nb(C, N)</u> + Z phase + σ phase	5.34

The under line denotes the precipitate showing the strongest intensity in X-ray diffraction of extracted residues.

することにより靱性は若干改善されるが700 および 900 °C では一様に靱性を低下させる。しかし、この場合でも B との複合では Mo 単独の場合より時効靱性の低下は少ない。

B の単独効果および 1%, 3% の Mo との複合効果を Fig. 6 に示す。B は、単独および Mo との複合のいずれの場合にも、120 ppm 程度まで各温度ともに時効靱性を改善する。しかし、Mo と複合で含有すると、B の効果は 700 および 900°C の温度では B 単独の場合に比しその効果は小さくなる。

3.3 析出物の種類および組成

時効靱性は時効中の組織変化と深く関係している¹¹⁾と考えられるので、時効により析出する析出物の種類および組成に及ぼす合金元素の影響を調べた。

時効後の一部の試料について調査した析出物の同定結果および抽出量を Table 2 および Table 3 に示す。なお、抽出量は 3 段階のフィルターで分離された抽出量の合計量を示す。

Ni 量の影響をみるため N-6 と N-8 を比較すると、Ni 量が多くなると M₂₃C₆ 型炭化物と同時に窒化物、

Cr₂N, の析出が認められる. このことは, Ni が C および N の活量をあげ C と同時に N の固溶限を低下させる¹²⁾ ためと考えられる. たとえば, 脇田らの報告¹⁴⁾によると, 800°C での N の固溶限は N-6 で約 0.15% であるのに対し, N-8 で約 0.11% であると推定される.

0.23 および 0.25% の N を含有する NN-4 および NN-5 の 800°C×1000 h 時効後の抽出量は NN-1 に比しかなり大きく, しかも NN-5 では M₂₃C₆ とほぼ同量の Cr₂N を析出していた. このことは, これらの鋼では 800°C での N の固溶限は約 0.15% と推定されるのに対し多量の N を含有していることによる. 一方, 700°C では NN-4 と NN-1 の抽出量はほぼ同等であった. また, C 量が低く N 量が多い NC-1 の場合, 700°C では M₂₃C₆ が多く, 800°C では M₂₃C₆ よりも Cr₂N が多量析出していた. しかも 800°C での抽出量は 1.17% であり C 量の多い NN-5 とほぼ同等である. このことは, M₂₃C₆ と Cr₂N の温度による析出挙動のちがいが, つまり 800°C では M₂₃C₆ の析出が若干抑制され Cr₂N の析出が促進される¹⁵⁾¹⁶⁾ ことに起因するものと思われる.

つぎに, B の影響についてみると, BB-3 の結果より, B を含有してもとくにホウ化物, たとえば (Fe, Cr)₂B¹⁷⁾ などの析出は認められず, B はおもに M₂₃(C, B)₆¹⁸⁾ として析出するものと思われる. B を単独で含有しても, 700 および 800°C のいずれの温度でもその抽出量は NN-4 (B: 添加なし) とほとんど変わらない. また, B を含有すると 2 μ 以上の析出物の抽出量は非常に少ないことが特徴であり, 河部ら⁹⁾ も報告しているように, B は炭化物の析出を微細化し過時効現象を抑制する効果があると思われる.

Nb を単独で含有すると, 含有量が 0.23% と少量であつても M₂₃C₆ および Cr₂N の他に Nb (C, N) および Z 相 {(Fe, Mn, Cr)₄(Nb, Mo)₃N₃ 型} の析出が認められ, これらの析出物は Nb 量の増加とともに増加する. なお, Nb を単独で含有する場合には Nb 量が 1% であつても σ 相は検出されなかつた.

Mo を含有すると, NN-4 (Mo: 添加なし) に比し 700 および 800°C での抽出量はかなり高くなり, 析出は促進される⁹⁾ ことがわかる. ただし, Mo を含有すると M₂₃C₆ に対する Cr₂N の相対量は小さくなる. また, Mo を単独で 2% まで含有しても σ 相は検出されないが, 3% も含有すると σ 相が多量検出された. なお, KIKUCHI ら¹⁹⁾ が Mo を含む含 N 系でとくに顕著に析出するとしている β-Mn 構造をもつ π 相 {(Cr, Mo)₁₂(Fe, Ni)₈N_{4-y}} は検出されなかつた.

Table 4. X-ray diffraction data for the Z phase extracted from BNMB-2 steel aged at 800°C for 1000.

hkl	Present work		ASTM values	
	I/I ₀	d (Å)	I/I ₀	d (Å)
001	25	7.39	25	7.39
002	5	3.69	5	3.69
121	25	2.807	25	2.807
003	25	2.462	25	2.462
122	100	2.344	100	2.344
130	70	2.145	70	2.145
123	15	1.908	30	1.912
132	<5	1.851	5	1.855
004	10	1.842	10	1.847
133	20	1.614	25	1.618
124	<5	1.573	<5	1.578
240	15	1.516	20	1.517
241	—	—	<5	1.486
005	5	1.473	5	1.477
134	10	1.397	10	1.400
333	—	—	5	1.341
051, 341	10	1.333	15	1.335
243	10	1.290	10	1.292
052, 342	20	1.272	25	1.274
006	5	1.229	<5	1.231
135	5	1.214	10	1.217
053, 343	5	1.186	5	1.188
153, 244	5	1.170	5	1.172

Table 3 よりわかるように, Mo を 1% しか含有しない場合でも Nb を複合で含有すると σ 相は検出された. 0.19% の Nb 含有鋼 (BNMB-1) では 800°C×2000h 時効で若干 σ 相が析出する程度であるが, 0.73% の Nb 含有鋼 (BNMB-2) では 500 h 時効ですでに σ 相が析出し, 1000 h 以上ではかなりの σ 相が析出する. しかし, BNMB-2 ではいずれの時効条件においても Z 相の析出がもつとも多い. BNMB-2 の 800°C×1000 h 時効試料から抽出された Z 相の X 線解析結果を Table 4 に示す. なお, Nb を単独に含有する試料から抽出された Z 相の X 線解析結果も Table 4 に示した結果とほぼ同様であつた. Z 相の析出形態については後述するが, EPMA により観察された Z 相の線分析結果の 1 例を Fig. 7 に示す. Fig. 7 より, Z 相は Cr, Mo, Nb および N を含有していることがわかり, Table 4 に示した X 線解析結果とあわせて考えると, HUGHES²⁰⁾, CHATWIN ら²¹⁾ が報告している {(Fe, Mn, Cr)₄(Nb, Mo)₃N₃} 型の複合窒化物であるといえる.

3.4 時効靱性に及ぼす組織の影響

3.4.1 時効靱性に及ぼす炭化物および窒化物の影響

まず, 時効靱性に及ぼす炭化物の影響をその析出形態の面から述べる. N シリーズ鋼のうち C 量の異なる 21Cr-0.16N 系の 900°C 時効後の組織および衝撃試験後の破面を Photo. 1 に示す. 0.10% の C を含有する

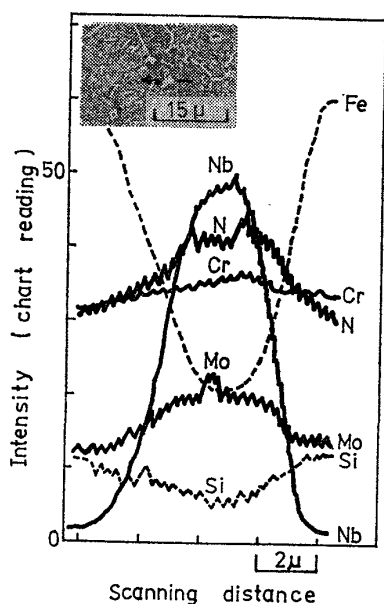
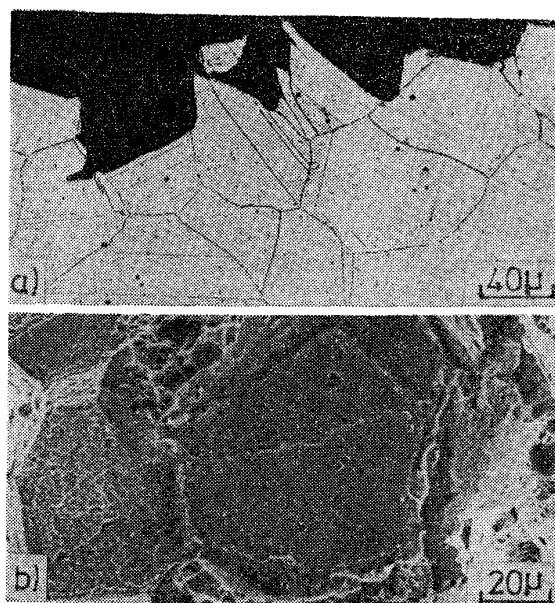
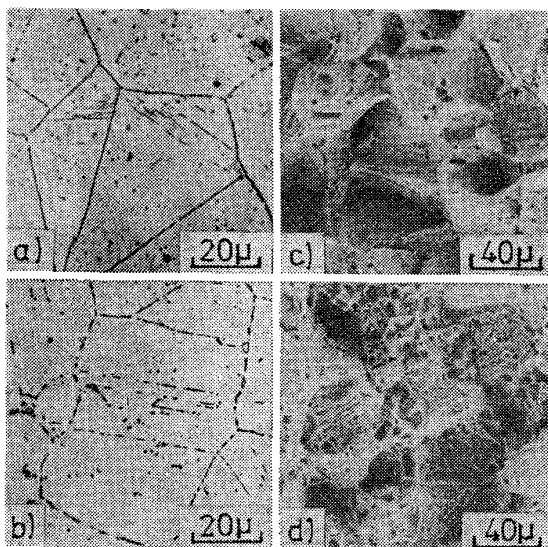


Fig. 7. Electron microprobe line scans for Fe- K_{α} , Cr- K_{α} , Si- K_{α} , Mo- L_{α} , Nb- K_{α} and N- K_{α} radiations. Line scans are taken along the line across Z phase precipitated in BNMB-2 steel aged at 800°C for 1 000h.



a) Micrograph of fracture surface
b) Fractograph (6.9kg·m/cm²)

Photo. 2. Optical micrograph and fractograph of N-7 (0.10C-21Cr-16Ni-0.16N) steel fractured at room temperature after aging at 800°C for 1 000h.



a) c) N-7 (7.7kg·m/cm²)
b) d) N-15 (13.2kg·m/cm²)

Photo. 1. Optical micrographs and fractographs of N-7 (0.10C-21Cr-16Ni-0.16N) and N-15 (0.06C-21Cr-16Ni-0.16N) steels fractured at room temperature after aging at 900°C for 1 000h.

N-7 では、粒界および双晶境界での析出物（主として炭化物）が連続的に析出しているが、0.06%のCを含有するN-15では粒界および双晶境界での析出形態がやや不連続である。破面をみると、N-7で割れが粒界および双晶境界で生じた脆性的様相を呈した部分が多く認められるのに対し、N-15では粒界および双晶境界で

破壊した破面にも多数のディンプルが認められる。しかもN-15ではN-7に比し粒内延性破面も多く認められる。したがって、N-15ではN-7に比し靱性の低下が少ないのは、N-15では粒界および双晶境界での析出形態がやや不連続であることによると思われる。

析出物（主として炭化物）が双晶境界に連続的に析出していた供試材（N-7）の衝撃試験後の断面組織および破面の1例をPhoto. 2に示す。双晶境界に沿つても破壊が生じていることは明確であり、非常に脆性的な様相を呈した破面は双晶境界に沿つた破面であることがわかる。このように、双晶境界に沿つておにも炭化物が連続的に析出している場合には、き裂は粒界を伝播するのと同様に容易に双晶境界をも伝播しうる。このことは、析出物の種類は異なるが粒内に板状の大きな析出物が析出した場合、板状の析出物に沿つてき裂が伝播し衝撃値も低いとする加根魯らの報告²²⁾と類似している。

以上のことより、粒界および双晶境界における炭化物の析出形態により時効靱性は大きく異なり、それが不連続的であるほど靱性の低下が少ないといえる。C量の影響がとくに800および900°Cで顕著であるのは、このような炭化物の析出形態に支配されているためと考えられる。

また、時効靱性に及ぼす炭化物の影響をその大きさおよびマトリックスの強度の面から述べる。NN-1（N：添加なし）の800°C時効後の組織および破面をPhoto.

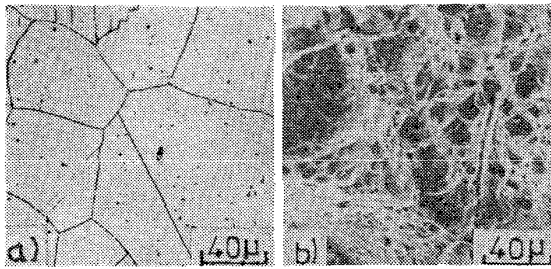
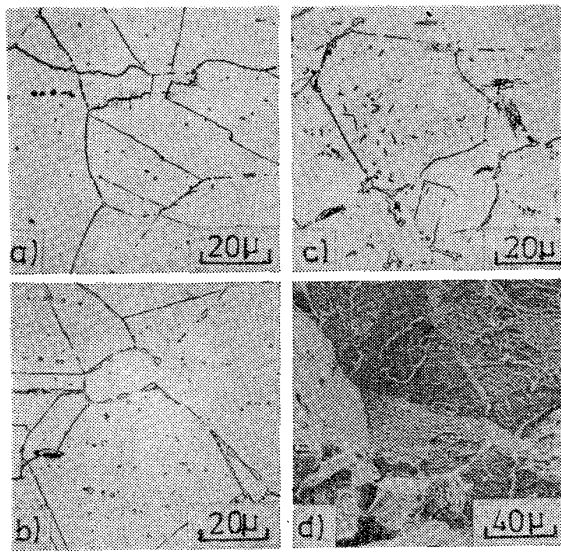
a) micrograph b) fractograph (11.9kg·m/cm²)

Photo. 3. Optical micrograph and fractograph of NN-1 (0.06C-21Cr-14Ni-0.025N) steel fractured at room temperature after aging at 800°C for 1000h.



a) N-14 (10.2kg·m/cm²) b) N-16 (5.2kg·m/cm²)
c) d) NN-4 (3.1kg·m/cm²)

Photo. 4. Optical micrographs of N-14(0.06C-21Cr-14Ni-0.16N), N-16(0.06C-21Cr-20Ni-0.16N) and NN-4 (0.06C-21Cr-14Ni-0.23N) steels aged at 800°C for 1000h. And fractograph of NN-4 steel fractured at room temperature after aging at 800°C for 1000h.

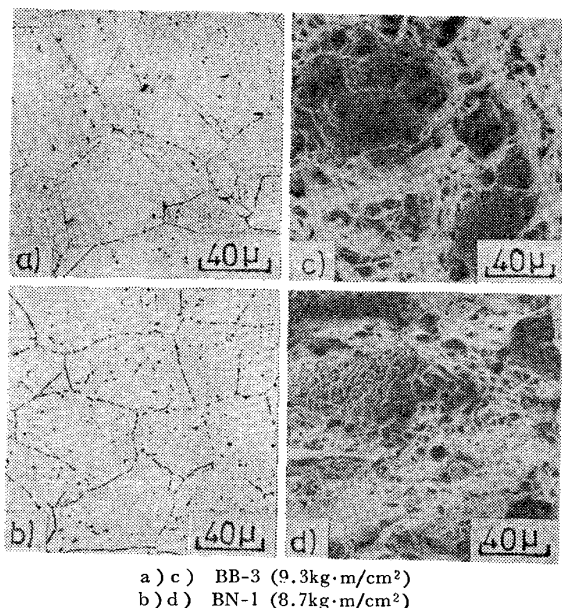
3に示す。NN-1では粒界および双晶境界での析出形態が連続的であるにもかかわらず、その破面には多数のディンプルが認められ、ほとんど粒内延性破壊である。ところで、Table 2に示したように、NN-1の800°C×1000h時効後の抽出量が含N系に比し少ないことからわかるように、炭化物はあまり粗大化していない。しかも、NN-1では含N系に比しマトリックスが軟質である³⁾と考えられることより、き裂が粒界および双晶境界に沿って発生してもその先端での応力集中が緩和されやすく、粒内にも伝播し粒内割れが多く生じ靱性の低下が少ないものと考えられる。したがって、粒界および双晶境界での析出形態が連続的であつても、析出物が小さくしかもマトリックスが比較的軟質である場合には靱性の

低下は少ないものと考えられる。

つぎに、時効靱性に及ぼす窒化物(Cr₂N)の影響について述べる。0.06C-21Cr-14Niを基本組成としてN量の異なるN-14およびNN-4、またNi含有量が20%と高いN-16の800°C時効後の組織およびNN-4の破面をPhoto. 4に示す。N-14とNN-4を比較すると、Nを多く含有することによりおもに粒界に粗大なCrNの析出が促進されることがわかる。多量のCr₂Nを析出したNN-4の破面はほとんどの部分で粒界あるいは双晶境界に沿って破壊した脆性的様相を呈し、靱性は顕著に低下している。N-14とNN-4では、CrおよびNi含有量が同じであること、およびCr₂Nが粒界、双晶境界に析出することにより、固溶限以上のNが析出したあとのマトリックスの強度はそれほど大きく変わらない³⁾と考えられる。したがって、やや不連続的ではあるが、この粗大なCr₂Nの析出がNN-4の靱性を著しく低下させる原因となつていていると考えられる。さらに、同量のNを含有するN-16とN-14を比較した場合にも、Ni量の高いN-16ではおもに粒界に粗大なCr₂Nの析出が促進され、その衝撃値はN-14の衝撃値に比し低い。Ni含有量の高いN-16ではN-14に比し、CおよびNの固溶限が低下しているため、時効後のマトリックスの強度もN-14に比し若干低下していると考えられる。それにもかかわらず、N-16では靱性が大きく低下することから、粗大なCr₂Nの析出は靱性を低下させると考えられる。ところで、このときCr₂N自身が破壊しているのか、あるいはCr₂Nとマトリックスとの界面をき裂が伝播しているのかは明確にできなかった。

以上には時効靱性に及ぼす炭化物およびCr₂Nの影響について述べてきたが、つぎにB、NbおよびMoの靱性に及ぼす影響を炭化物およびCr₂Nの析出面から述べる。

BあるいはNbをそれぞれ0.008あるいは0.23%含有する鋼の800°C時効後の組織および破面をPhoto. 5に示す。BあるいはNbを含有すると、粒内にも多くの微細な析出物が析出するが、粒界での析出形態は多くの場合微細かつ不連続的であり、しかも双晶境界での析出はほとんど認められない。また、それらの破面には多数のディンプルが認められ、割れが粒界に沿って生じた場合にも多くは塑性変形を伴った延性的粒界破壊である。したがって、適量のBあるいはNbを含有した場合靱性が改善されるのは、双晶境界での析出が抑制されるとともに粒界における析出形態が不連続的になることに起因するものといえる。なお、BおよびNbを含有するとこのように析出形態が変わるのは以下のような理由に



a) c) BB-3 (9.3kg·m/cm²)
b) d) BN-1 (8.7kg·m/cm²)

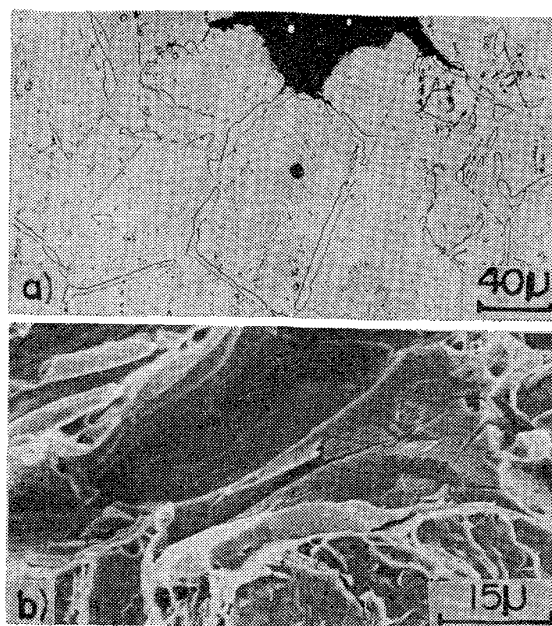
Photo. 5. Optical micrographs and fractographs of BB-3 (0.06C-21Cr-14Ni-0.22N-0.008B) and BN-1 (0.06C-21Cr-14Ni-0.22N-0.23Nb) steels fractured at room temperature after aging at 800°C for 1000h.

基づくものと思われる。Bは粒界および双晶境界での析出を抑制する²³⁾とともに炭化物の析出を微細化し過時効現象を抑制する。また、Nbを含有すると、主として粒内に析出するNb(C, N)およびZ相がCおよびNの多くを固定するため、 $M_{23}C_6$ および Cr_2N の粒界での析出が抑制されることに起因する。また、以上に述べたBおよびNbの効果はMoを複合で含有する場合にもほぼ同様に認められた。

Moは0.5~1.0%の含有で800および900°Cの靱性を若干改善していたが、この効果は、Moの含有により析出量そのものは増加するが、析出物の粗大化が抑制されるとともに粒界での析出形態が不連続になることに起因する。一方、2%も含有すると、析出物の粗大化は抑制されるが、粒界での析出形態が連続的になることとMoの添加によりマトリックスが強化されるため靱性の改善効果はほとんどなくなるものと思われる。

3.4.2 時効靱性に及ぼす σ 相、Nb(C, N)およびZ相の影響

まず、時効靱性に及ぼす σ 相の影響について述べる。3.0%のMoを含有するBM-5の900°C時効後、衝撃試験したあとの断面組織および破面をPhoto. 6に示す。加根魯らの報告²²⁾によると、粒界での塊状の σ 相と同時に粒内に粗大な板状の σ 相が析出している場合には、板状の σ 相に沿ってき裂が伝播するとしている。しかし、今回著者らが調べた0.06C-21Cr-14Ni-0.22Nを基本組成とする鋼においては板状の σ 相の析出はほとん



a) micrograph of fracture surface
b) fractograph (0.8kg·m/cm²)

Photo. 6. Optical micrograph and fractograph of BM-5 (0.06C-21Cr-14Ni-0.22N-3.0Mo) steel fractured at room temperature after aging at 900°C for 1000h.

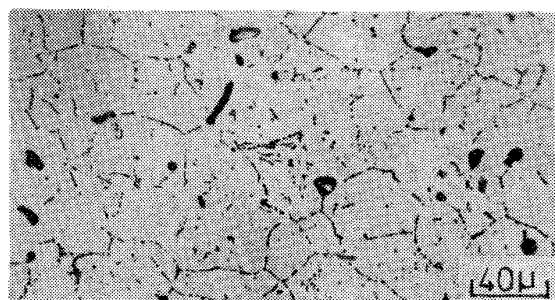


Photo. 7. Optical micrograph of BNMB-2 (0.06C-21Cr-14Ni-0.22N-0.003B-1Mo-0.73Nb) steel aged at 800°C for 1000h.

どみられず、Photo. 6に示すようにおもに粒界に粗大な塊状の σ 相が析出しており、 σ 相自身が破壊しているのが明確に認められ、破面は非常に脆性的な様相を呈していた。このように、おもに粒界に粗大な塊状の σ 相が析出した場合、 σ 相自身が破壊し巨視的な粒界破壊が助長され靱性は著しく低下し、衝撃値は1kg·m/cm²以下となる。

0.06C-21Cr-14Ni-0.22N-0.003Bを基本組成とし1%のMoと0.73%のNbを複合で含有するBNMB-2の800°C時効後の組織をPhoto. 7に示す。BNMB-2のように粗大な塊状の σ 相が一部の粒界に析出しても、多くの粒界におけるおもに炭化物の析出形態が不連続であれば靱性の低下はそれほど顕著でなく衝撃値は7.5kg·m/cm²である。

つぎに, Nb(C, N) および Z 相の影響について述べる. Photo. 7 に示した BNMB-2 の組織における粒内析出物の多くは Nb(C, N) および Z 相である. このように Nb(C, N) および Z 相はおもに粒内にはほぼ球状の形で析出するので, これらの析出物が直接的に靱性の低下には寄与しないように思われる.

4. 結 言

窒素を含有するオーステナイト系耐熱鋼について, 高温長時間時効後の室温の靱性 (時効靱性) に及ぼす各種合金元素の影響を調査するとともに, 炭化物, 窒化物および σ 相などの析出物および析出形態の時効靱性に及ぼす影響についても検討した. 結果をまとめると以下のようになる.

(1) 時効靱性におよぼす時効温度の影響については, 900°C での靱性の低下がもつとも少ないが, 700 および 800°C では諸元素を含有することによつて変わり一定の傾向はない. 700°C の場合, 200 h 以上の経時に伴う靱性の低下は顕著であるが, 800 および 900°C の場合には靱性の低下はほとんど認められない.

(2) 同一の Cr 量を含有する鋼においては, 時効靱性を劣下せしめないため Ni 添加量には上限が存在する. この量以上の Ni を含有すると炭化物および窒化物の析出が促進され靱性は著しく低下する.

(3) $0.06\text{C}-21\text{Cr}-14\text{Ni}-0.22\text{N}$ 系において, Nb は約 0.6% まで靱性を改善する. この効果はとくに 800 および 900°C で顕著である. Mo は 800 および 900°C の場合, 約 $0.5\sim 1.0\%$ で若干靱性を改善するが, 3% も含有すると多量の σ 相を析出し靱性は著しく低下する. B はいずれの温度でも靱性を改善する. Nb および B の効果は Mo を複合で含有しても同様に得られる.

(4) 炭化物が粒界および双晶境界に多く析出し, しかも析出形態が連続的である場合には, 粒界および双晶境界に沿つて脆性的に破壊し靱性は著しく低下する. 一方析出形態が不連続的な場合には, 靱性の低下はより少なく, 破面には多くのデンプルがみられた.

炭化物とともに粒界および双晶境界に粗大な Cr_2N が多く析出すると靱性は著しく低下する.

Nb あるいは B を含有すると靱性が改善されるのは, 双晶境界での析出が抑制されるとともに粒界での析出形態が不連続的となることおよび Cr_2N の粗大化が抑制されることに起因する.

(5) 粒界に粗大な塊状の σ 相が多量析出すると靱性

は著しく低下する. その破面は σ 相自身が破壊した脆性的様相を呈していた.

(6) $0.06\text{C}-21\text{Cr}-14\text{Ni}-0.22\text{N}$ 系に Nb 単独および (Nb+Mo) を複合で含有すると, いずれの温度においても M_{23}C_6 , Cr_2N 以外に Nb(C, N) および Z 相 { $(\text{Fe}, \text{Mn}, \text{Cr})_4(\text{Nb}, \text{Mo})_3\text{N}_3$ 型} が析出する. Nb(C, N) および Z 相は靱性の低下にはほとんど寄与しないように思われる.

文 献

- 1) たとえば, P. G. STONE: Iron Steel Inst. Spec. Rep., 97 (1967), p. 505
- 2) 脇田三郎, 菊池 実, 田中良平: 鉄と鋼, 61 (1975), p. 2418
- 3) 田中良平, 篠田隆之, 戸部陽一郎: 鉄と鋼, 56 (1970), p. 1014
- 4) 田中良平, 戸部陽一郎: 材料, 20(1971), p. 354
- 5) 河部義邦, 中川龍一, 向山 保: 鉄と鋼, 53 (1968), p. 473
- 6) G. F. TISINAI, J. K. STANLEY, and C. H. SAMANS: Trans. AIME, 200 (1954), p. 1259
- 7) 斎藤 誠, 伊藤幸生: 材料, 25(1976), p. 271
- 8) 田中照夫, 飯泉省三, 衣笠雅普, 藤岡外喜夫: 鉄と鋼, 63(1977), p. 748
- 9) 須永寿夫: ステンレス, 19(1975)7, p. 17
- 10) 中澤崇徳, 山本廣紀, 鈴木澄雄, 角南達也: 鉄と鋼, 64(1978), S 856
- 11) 細見広次, 芦田喜郎, 波戸 浩, 石原和範, 中村均: 鉄と鋼, 64(1978), p. 95
- 12) H. ZITTER and L. HABEL: Arch. Eisenhüttenw., 44 (1973), p. 181
- 13) A. J. HECKLER and J. A. PETERSON: Trans. AIME, 245 (1969), p. 2537
- 14) 脇田三郎, 菊池 実, 田中良平: 学振耐熱金属材料 123 委研究報告, 15(1974), p. 91
- 15) G. GRÜTZNER: Stahl u. Eisen, 93 (1973), p. 9
- 16) H. TŌMA, M. VYKLIČKÝ, and K. LÖBL: Arch. Eisenhüttenw., 41 (1970), p. 983
- 17) H. J. GOLDSCHMIDT: JISI, 209 (1971), p. 900
- 18) T. M. WILLIAMS, D. R. HARRIES and J. FURNIVAL: JISI, 210 (1972), p. 351
- 19) M. KIKUCHI, S. WAKITA, and R. TANAKA: Trans. ISIJ, 13 (1973), p. 226
- 20) H. HUGHES: JISI, 205 (1967), p. 775
- 21) W. H. CHATWIN, J. H. PEARCE, and R. SUMERLING: JISI, 207 (1969), p. 1645
- 22) 加根魯和宏, 南 雄介, 市之瀬弘之: 学振耐熱金属材料 123 委研究報告, 18(1977), p. 119
- 23) C. CRUSSARD, J. PLATEAU, and G. HENRY: Joint International Conference of Creep, (1963) paper 64