

© 1983 ISIJ

# 高炭素オーステナイト系耐熱鋼の1050°Cクリープ における析出物の変化

論文

成田 貴一\*・山本浩太郎\*<sup>2</sup>・金物賀津代\*<sup>2</sup>・林 千賀子\*<sup>2</sup>

## Behavior of Precipitates in High Carbon Austenitic Heat-resisting Steels during Creep Rupture Test at 1050°C

Kiichi NARITA, Kotaro YAMAMOTO, Kazuyo KANAMONO, and Chikako HAYASHI

### Synopsis :

A study has been made on the behavior of precipitates in niobium or titanium and niobium-containing centrifugal cast heat-resisting steels (HK40, HP and IN519) during creep rupture test at 1050°C.

(1) In the as-cast condition, iron chromium carbide of  $M_7C_3$  type precipitates, except for steel IN519 (0.33%C-24%Cr-24%Ni) where  $M_{23}C_6$  type precipitates. Titanium niobium carbonitride (MX) precipitates in the steel containing titanium and niobium, and niobium carbonitride (NbX) precipitates in the steel containing only niobium. Chromium nitride ( $Cr_2N$ ) precipitates except in the steel containing only niobium.

(2) During creep rupture test,  $M_7C_3$  in the as-cast steel changes to  $(Cr_{0.85}Fe_{0.15})_{23}C_6$ . As the results of nitriding by air,  $Cr_2N$  increases and complex nitride, (Cr, Fe)NbN of tetragonal lattice, precipitates in the niobium-containing steel. Moreover, substitution reaction proceeds between carbon and nitrogen or between titanium and niobium with change of lattice parameter.

(3)  $M_{23}C_6$ ,  $Cr_2N$  and AlN are completely decomposed by hydrochloric acid (1+1) at 90°C. By the same acid  $M_7C_3$ , MX and NbX are decomposed gradually but (Cr, Fe) NbN is hardly decomposed. Based upon the differences in chemical stability of precipitates, the chemical composition and amount of each kind of precipitates can be successfully determined.

## 1. 緒 言

鋼中に存在する炭化物、窒化物、金属間化合物などの析出物は非金属介在物とともに鋼材の性質を左右する重要な因子の一つであり、鋼材の性質の改善あるいは新鋼種の成分設計をおこなううえで析出物の種類、組成、大きさ、分布、結晶構造などとともに析出物の種類別の存在量を定量的に把握することがきわめて重要である。

鋼中の析出物の存在量を知る方法としては酸、ハロゲン有機溶媒、電解などによつてマトリックスを分解し、析出物だけを残渣として捕集する方法が一般的であり、これまでに多くの研究<sup>1)</sup>がおこなわれてきた。

鋼中の析出物はその物理的性質ならびに化学的性質が複雑で履歴によつて多様に変化するだけでなく、鋼中に種々の元素を添加した場合や高合金鋼あるいは超合金のようにマトリックス成分が複雑な場合にはさまざまな種類および組成の析出物が析出することが知られている。

一般に、多くの種類の析出物が析出している場合には

析出物の種類別にその量を把握することはかなり困難であつた。しかしながら、共存する析出物の種類によつては化学的性質が顕著にことなる場合があり、このような場合には化学的性質の差を利用してある種の析出物を選択的に分解することにより析出物の種類別にその量を把握することが可能と考えられる。

そこで本研究では、高温下における炭化物あるいは窒化物の析出挙動が高温強度に大きく影響する高炭素オーステナイト系耐熱鋼を対象に、試料中の析出物の化学的性質の差、とくに塩酸に対する分解挙動の差を利用することによつてクリープ破断試験中の析出物の種類の変化およびこれまでほとんど明らかにされていなかった析出物の組成および量の変化について調べた。

## 2. 試料および実験方法

試料の素材は高炭素オーステナイト系耐熱鋼の遠心铸造管であり、铸造のままおよびクリープ破断試験をおこなつたのちの試験片を試料としてもちいた。

昭和56年4月本会講演大会にて発表 昭和56年10月26日受付 (Received Oct. 26, 1981)

\* (株)神戸製鋼所中央研究所 工博 (Central Research Laboratory, Kobe Steel, Ltd.)

\*<sup>2</sup> (株)神戸製鋼所中央研究所 (Central Research Laboratory, Kobe Steel, Ltd., 1-3-18 Wakinocho Chuo-ku Kobe 651)

Table 1. Chemical composition (wt%) and creep rupture test condition of specimen.

Steel	C	Si	Mn	Ni	Cr	Nb	Ti	N	Creep time(h) at 1050°C
Mod. BST	0.45	0.50	0.67	22.2	23.8	0.62	0.16	0.035	0 (as cast), 100 (1.8), 5200 (1.3)
BST	0.43	1.58	1.34	19.7	25.3	0.73	0.19	0.023	0 (as cast), 100 (1.8), 2800 (1.3)
25Cr-35Ni-Nb	0.46	0.99	1.33	35.1	24.8	1.38	-	0.046	0 (as cast), 100 (1.8), 3300 (1.0)
IN 519	0.33	0.75	0.98	24.3	23.7	1.58	-	0.056	0 (as cast), 100 (1.8), 1700 (1.0)
HK40	0.40	1.13	0.51	20.7	24.8	-	-	0.043	0 (as cast), 100 (1.1), 7000 (0.6)

Note: ( ): stress, kgf/mm<sup>2</sup>, 100h creep: interrupted, Long-time creep: ruptured

鑄造材の化学組成およびクリーブ破断試験条件を示すと Table 1 のとおりである。

素材の高炭素オーステナイト系耐熱鋼は 0.4% C-25% Cr-20% Ni 組成の HK40 を基本鋼として Ti および Nb を複合添加あるいは Nb を単独に添加したものであり、300 kVA 高周波誘導炉をもちいて大気中で 500kg 溶解し、遠心鑄造によつて外径 135~150 mm, 厚さ 20 mm, 長さ 4 m の管材に鑄造した。

クリーブ破断試験片は直径 10 mm, 標点間距離 50 mm であり、管材の中央部から長手方向に採用した。また鑄造のままの試料もほぼ同じ位置から採取した。

クリーブ破断試験は 1050°C でおこない、試料としては Table 1 に示したように 1.1 あるいは 1.8 kgf/mm<sup>2</sup> の応力でクリーブ試験をおこない 100 h で試験を中止した試験片 (以下, 100 h クリーブ材と記す) と、0.6~1.3 kgf/mm<sup>2</sup> の応力で長時間クリーブ試験をおこない 1700~7000 h で破断した試験片 (以下, 長時間クリーブ材と記す) をもちいた。

試料中の析出物は光学顕微鏡によつて観察するとともに電子顕微鏡をもちいて抽出残渣法および抽出レプリカ法によつて観察し、制限視野電子線回折ならびに抽出残渣の X 線回折により析出物を同定した。また X 線回折ピークから Nelson-Relay の関数<sup>2)</sup>をもちいて析出物の格子定数をもとめた。

析出物の抽出には高合金鋼中の析出物の抽出において良好な結果がえられている<sup>3)</sup> 10% アセチルアセトン-1% テトラメチルアンモニウムクロライド-メチルアルコール溶液を電解液としてもちいる定電位電解法を適用した。なお電解条件とくに陽極電位の設定にあたっては、試料を陽極として電解をおこない、電位と電流密度および析出物の抽出量との関係から電解抽出をおこなう電位の範囲を定めた。さらに、抽出した析出物を種類別に定量するために、電解抽出残渣について HCl(1+1) をもちいて 90°C において分解処理 (以下, HCl 処理と記す) をおこない、その分解挙動を調べた。

電解抽出残渣および HCl 処理残渣の構成元素の定量は、残渣を分解したのち Table 2 に示す方法によつて

Table 2. Analytical method for residue extracted electrolytically or residue extracted and treated with HCl (1+1) at 90°C.

Element	Analytical method
Fe	o-phenanthroline - spectrophotometry
Cr	Diphenylcarbazide - spectrophotometry
Nb	Sulfochlorophenol-S - spectrophotometry
Ti	Diantipyrylmethane - spectrophotometry
N	Bispyrazolone - spectrophotometry

おこなつた。AlN 型 N については抽出残渣を 30% NaOH 溶液中で水蒸気蒸留し、留出する N を定量して AlN 型 N とした。

### 3. 実験結果

#### 3.1 試料中の析出物

試料中の析出物の同定結果をまとめて示すと Table 3 のとおりであり、鑄造のままの試料には IN 519 では立方格子の (Cr, Fe)<sub>23</sub>C<sub>6</sub> (以下, M<sub>23</sub>C<sub>6</sub> と記す) が析出しているが他の試料では六方格子の (Cr, Fe)<sub>7</sub>C<sub>3</sub> (以下, M<sub>7</sub>C<sub>3</sub> と記す) が析出している。これは IN 519 の C 含有量が低く、しかも C との親和力の強い Nb を含有しているため Cr 炭化物として析出しうる C 量が少なくなり、M<sub>23</sub>C<sub>6</sub> が析出したものと考えられる。

Ti および Nb を複合添加した Mod. BST および BST には Ti および Nb の炭窒化物 (Nb, Ti) (C, N) (以下, MX と記す) が析出しており、Nb を単独に添加した 25Cr-35Ni-Nb および IN519 には Nb の炭窒化物 Nb(C, N) (以下, NbX と記す) が存在する。この MX および NbX は NaCl 型立方格子である。さらに一部の試料には六方格子の Cr<sub>2</sub>N が認められ、またいずれの試料においても AlN が存在している。

1050°C においてクリーブ破断試験をおこなつた試料では M<sub>7</sub>C<sub>3</sub> は M<sub>23</sub>C<sub>6</sub> に変化しており、大気からの窒化によつて長時間クリーブ材には Cr<sub>2</sub>N の析出が顕著になり、さらに正方格子の窒化物 (Cr, Fe)NbN が析出している。この (Cr, Fe)NbN は 25Cr-35Ni-Nb においては 100 h クリーブ材ですでに析出が認められる。これは 25Cr-35Ni-Nb が他の試料と比較して高 Ni 組成

Table 3. Results of X-ray diffraction and selected area electron diffraction analysis of precipitates in specimens.

	Mod.BST	BST	25Cr-35Ni-Nb	IN 519	HK 40
as cast	M <sub>7</sub> C <sub>3</sub> MX Cr <sub>2</sub> N AlN	M <sub>7</sub> C <sub>3</sub> MX Cr <sub>2</sub> N AlN	M <sub>7</sub> C <sub>3</sub> NbX AlN	M <sub>23</sub> C <sub>6</sub> NbX AlN	M <sub>7</sub> C <sub>3</sub> Cr <sub>2</sub> N AlN
100h creep	M <sub>23</sub> C <sub>6</sub> MX Cr <sub>2</sub> N AlN	M <sub>23</sub> C <sub>6</sub> MX AlN	M <sub>23</sub> C <sub>6</sub> NbX Cr <sub>2</sub> N (Cr,Fe)NbN AlN	M <sub>23</sub> C <sub>6</sub> NbX AlN	M <sub>23</sub> C <sub>6</sub> Cr <sub>2</sub> N AlN
Long-time creep	(5200h) M <sub>23</sub> C <sub>6</sub> MX Cr <sub>2</sub> N (Cr,Fe)NbN AlN	(2800h) M <sub>23</sub> C <sub>6</sub> MX Cr <sub>2</sub> N (Cr,Fe)NbN AlN	(3300h) M <sub>23</sub> C <sub>6</sub> NbX Cr <sub>2</sub> N (Cr,Fe)NbN AlN	(1700h) M <sub>23</sub> C <sub>6</sub> NbX Cr <sub>2</sub> N (Cr,Fe)NbN AlN	(7000h) M <sub>23</sub> C <sub>6</sub> Cr <sub>2</sub> N AlN

M<sub>7</sub>C<sub>3</sub>: (Cr,Fe)<sub>7</sub>C<sub>3</sub>, M<sub>23</sub>C<sub>6</sub>: (Cr,Fe)<sub>23</sub>C<sub>6</sub>, MX: (Nb,Ti)(C,N), NbX: Nb(C,N)

であり、Ni の増加によつてCとともにNの溶解度が低下することによるものと考えられる。

光学顕微鏡によつて試料のマイクロ組織を観察した結果の一例を示すと Photo. 1 のとおりである。铸造のままの試料では析出物はそのほとんど大部分が粒界に存在しており、Mod. BST および BST には黄橙色を呈するMXが、25Cr-35Ni-Nb および IN519 には赤橙色を呈するNbXがいずれも共晶状に析出している。1050°Cにおけるクリープ破断試験中に微細な析出物が粒内に析出するのが認められるが、クリープ時間がさらに長時間におよぶといずれの試料においても析出物は粒界へ移動して凝集粗大化する。IN 519 では、C含有量が低いために粒内における析出は他の試料ほど顕著ではないが、析出物の凝集粗大化の傾向は類似している。

一方、電子顕微鏡によつて粒内の析出物を観察した結果によれば、Photo. 2 に示したように粒内に析出したMXおよびNbXは100hクリープ材ではいずれもかなり微細であるが、長時間クリープ材ではMXはさほど大きくは成長せず微細なままで存在しているのに対してNbXはかなり大きく成長しており、クリープ破断試験中の成長の挙動がMXとNbXとはかなり異なることがわかる。

### 3.2 析出物の電解抽出条件および化学的性質

鋼中の析出物の組成決定および定量にはEPMA, IMMA, AESなどをもちいる物理的な方法と酸分解法, ハロゲン法, 電解法などによつて析出物を抽出したのち定量する方法とがある。抽出操作をともなわない物理的な方法はいずれも局所分析法であり、析出物それぞれの組成を決定できるが析出物がかなり微細な場合は組成をもとめることは困難である。しかも析出物の量をも

とめることは原理的に不可能である。一方、抽出操作をともなう方法は化学的、電気化学的性質の差を利用して析出物をマトリックスから分離したのち定量する方法であり、抽出条件を適切に選べば析出物の量を把握することができ、さらに析出物の種類によつては平均的組成をもとめることができるという利点がある。

本実験において採用した電解法における陽極電位と電流密度および析出物の抽出量の関係をIN 519 および25Cr-35Ni-Nbの長時間クリープ材について調べた結果を示すと Fig. 1 のとおりであり、いずれの試料においても0~+400 mV vs SCEの広い電位域において適度の電流密度がえられ、しかも一定の抽出量がえられる。このことから試料中の析出物は本電解法によつて定量的に抽出されることがわかる。Fig. 1 に示した結果より本実験における電解抽出条件として陽極電位を+300あるいは+400 mV vs SCEに設定した。

25Cr-35Ni-Nbの長時間クリープ材から電解抽出した残渣についてHCl処理時間をかえた場合の析出物の分解挙動を調べた結果を示すと Fig. 2 のとおりである。この電解抽出残渣にはM<sub>23</sub>C<sub>6</sub>, NbX, Cr<sub>2</sub>N, AlN および(Cr, Fe)NbNが存在しており、HCl処理残渣のX線回折および制限視野電子線回折の結果によれば、M<sub>23</sub>C<sub>6</sub>, Cr<sub>2</sub>N および AlN は HCl 処理によつて短時間のうちに完全に分解し、NbX および (Cr, Fe)NbN は不溶性残渣として残留することがわかった。したがつて、Fig. 2 において HCl 処理時間の増加とともに化合物型 Fe および Cr が急激に低下するのは M<sub>23</sub>C<sub>6</sub> および Cr<sub>2</sub>N の分解によるものである。また1h以上のHCl処理において化合物型 Fe および Cr が一定の値を示すことから(Cr, Fe)NbNはHCl処理に対してきわめて安定

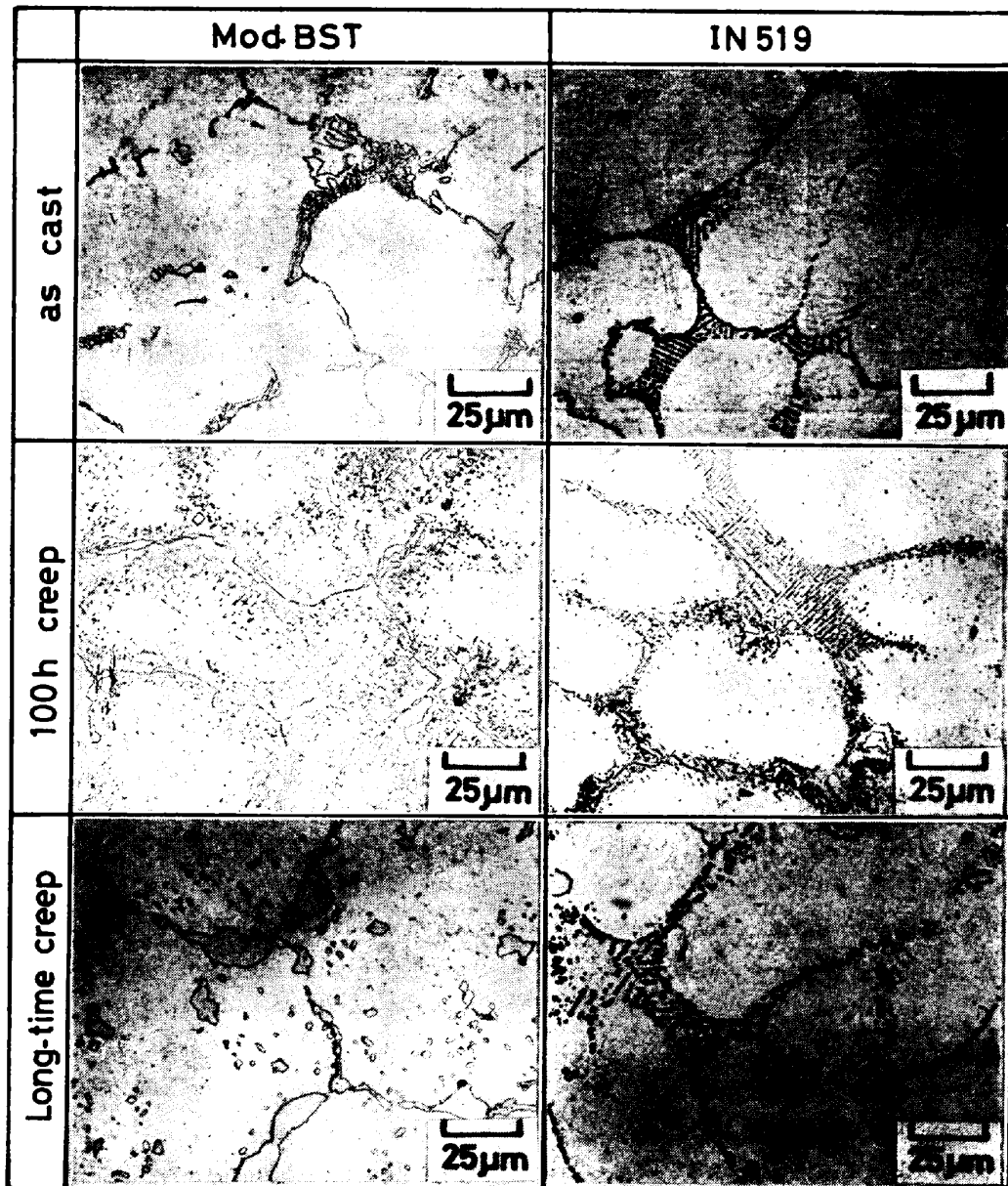


Photo. 1. Changes in micro-structure of Mod. BST and IN519 steel during creep rupture test at 1050°C.

であり、電解によつて抽出された (Cr, Fe)NbN は HCl 処理によつて分解せず、そのほぼ全量が HCl 処理残渣中に残留すると思われる。一方、HCl 処理によつて化合物型 Nb が徐々に低下することおよび (Cr, Fe)NbN が HCl 処理に対して安定であることから、NbX は徐々に分解し、MX の場合も HCl 処理によつて化合物型 Ti が低下するため徐々に分解するものと考えられる。さらに鑄造のままの試料に存在する  $M_7C_3$  も HCl 処理によつて徐々に分解する。

試料中の析出物の化学的性質をまとめて示すと Table 4 のとおりであり、電解抽出によつて試料中の析出物は定量的に抽出されることおよび HCl 処理による析出物

の分解挙動がことなること、とくに (Cr, Fe) NbN が安定であることを利用して、析出物の組成および量を析出物それぞれの種類別にもとめることが可能である。

### 3.3 析出物の種類別定量法

Table 4 に示した析出物の化学的性質の差を利用して、電解抽出残渣および HCl 処理残渣の分析結果を Fig. 3 に示す方法によつて解析し、試料中の析出物の種類別に組成および量をもとめた。すなわち、試料中の析出物は化学量論組成をとるものとし、(Cr, Fe)NbN が共存する場合はまず HCl 処理残渣中の Fe および Cr から (Cr, Fe)NbN の量をもとめ、つぎに HCl 処理残渣中の Ti, Nb および N から MX あるいは NbX

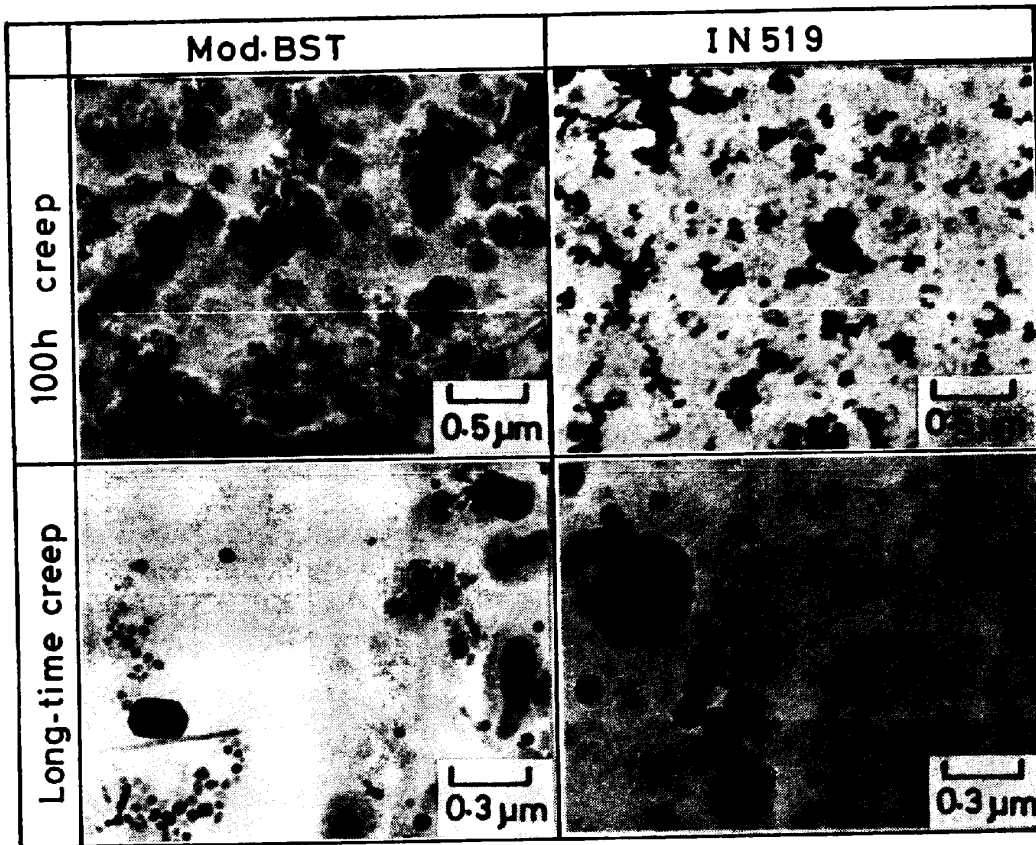


Photo. 2. Electron microscope images of precipitates in Mod.BST and IN519 steel after creep rupture test at 1050°C.

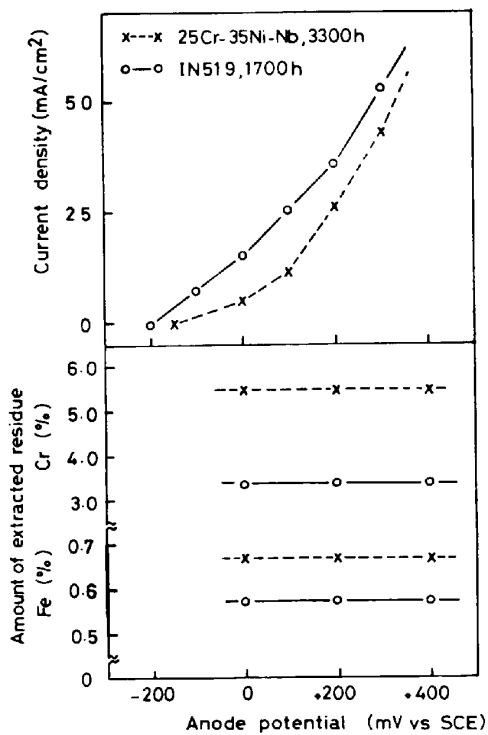


Fig. 1. Anode potential versus current density and amount of extracted residue of 25Cr-35Ni-Nb and IN519 steel crept at 1050°C for 3300 and 1700h.

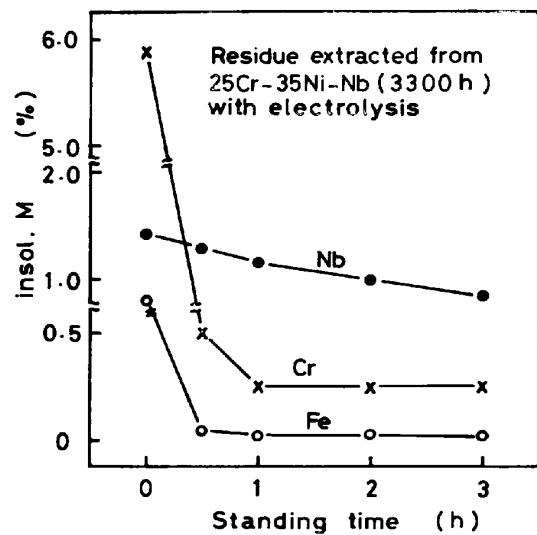


Fig. 2. Effect of standing time on decomposition, with HCl (1+1) at 90°C, of residue extracted electrolytically from 25Cr-35Ni-Nb steel crept at 1050°C for 3300 h.

の組成を決定し、電解抽出残渣中の Ti, Nb および N から MX あるいは NbX の量をもとめる。さらに化合物型 Fe, Cr および N の物質収支をとって Cr<sub>2</sub>N および M<sub>23</sub>C<sub>6</sub> あるいは M<sub>7</sub>C<sub>3</sub> の量をもとめる方法である。

Table 4. Chemical properties of precipitates in specimens.

Precipitate	Electrolysis	HCl treat.
$M_7C_3$	○	△
$M_{23}C_6$	○	X
$(Nb,Ti)(C,N)$	○	△
$Nb(C,N)$	○	△
$Cr_2N$	○	X
$(Cr,Fe)NbN$	○	○
AIN	○	X

○ : Extracted quantitatively or not decomposed  
 △ : Decomposed gradually  
 X : Decomposed completely

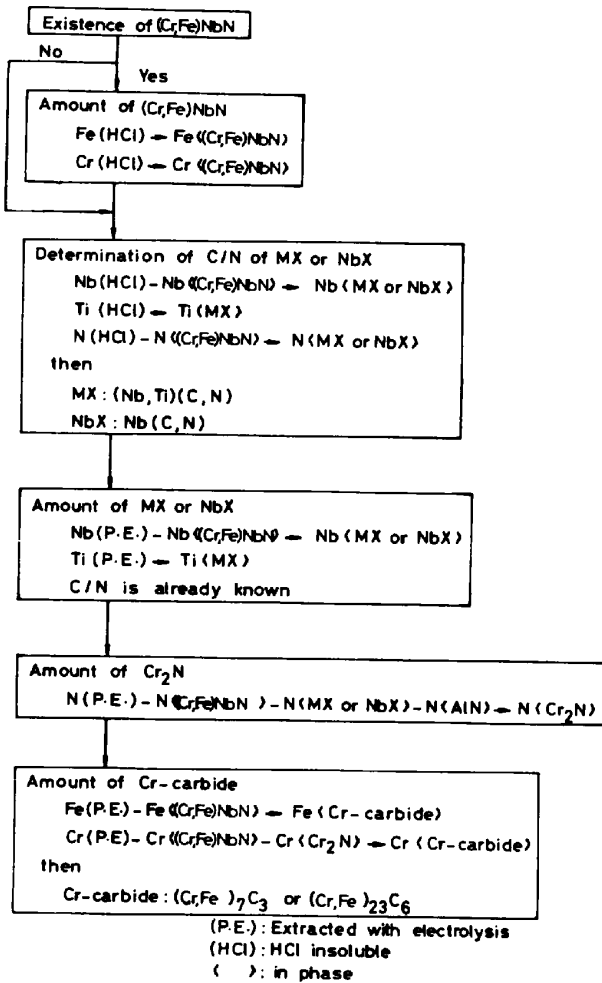


Fig. 3. Procedure for morphological analysis of precipitates in specimens.

上述の方法によつてもとめた析出物のクリーブ試験中の組成変化を示すと Fig. 4 のとおりであり、 $M_{23}C_6$  の組成は長時間クリーブ材ではほぼ一定となつており  $(Cr_{0.85}Fe_{0.15})_{23}C_6$  である。しかしながら、マトリックスが高 Ni 組成である 25Cr-35Ni-Nb の場合は 100h クリーブ材で  $(Cr_{0.90}Fe_{0.10})_{23}C_6$ 、長時間クリーブ材でも  $(Cr_{0.88}Fe_{0.12})_{23}C_6$  と Cr の比率の高い組成になつて

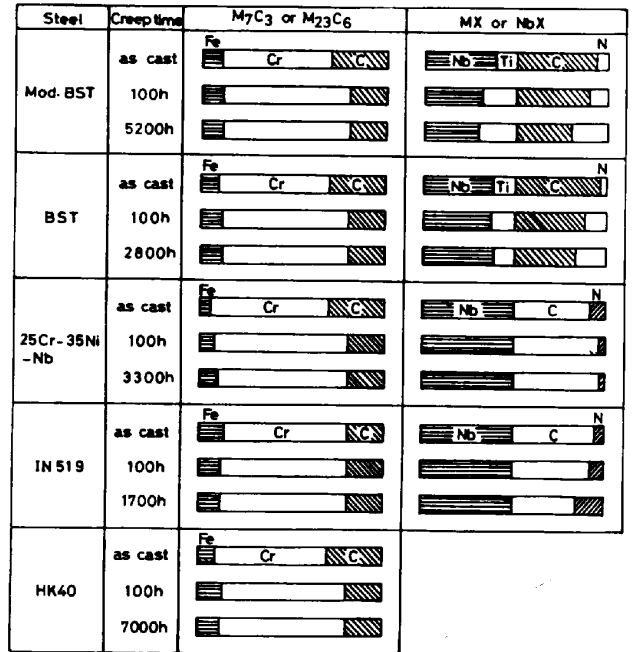


Fig. 4. Changes in constituent of  $M_7C_3$ ,  $M_{23}C_6$ , MX and NbX in specimens during creep rupture test at 1050°C.

いる。MX および NbX の組成はクリーブ破断試験中に変化し、Mod. BST および BST ではいずれの試料においても MX の C/N 比が減少するのに対して、Ti/Nb 比は Mod. BST では増加の傾向を示すが BST ではほぼ一定である。NbX の組成は IN 519 では C/N 比が減少するが、25Cr-35Ni-Nb では先に述べたように C の溶解度の低下によつて C/N 比が増加する傾向を示す。

一方、クリーブ破断試験中の析出物の量の変化を種類別に示すと Fig. 5 のとおりである。Mod. BST, BST および HK 40 においては長時間クリーブ材で  $Cr_2N$  の顕著な増加が認められ、鑄造のままの試料および 100h クリーブ材では  $Cr_2N$  は 0.05% あるいはそれ以下であつたものが長時間クリーブ材ではそれぞれ 0.24, 0.31, 0.42% に増加している。25Cr-35Ni-Nb および IN 519 においては  $Cr_2N$  は鑄造のままの試料および 100h クリーブ材ではほとんど存在しないかもしくは 0.02% 程度であり、長時間クリーブ材でもそれぞれ 0.04 および 0.08% に増加しているにすぎず (Cr, Fe)NbN の増加のほうが顕著である。MX および NbX の量はクリーブ破断試験中にほとんど変化していない。100h クリーブ材と長時間クリーブ材における  $M_{23}C_6$  の析出量の変化は一部の試材では増加が認められるがさほど顕著な変化はなく、 $M_{23}C_6$  はクリーブ破断試験の初期にほぼ全量が析出するものと考えられる。

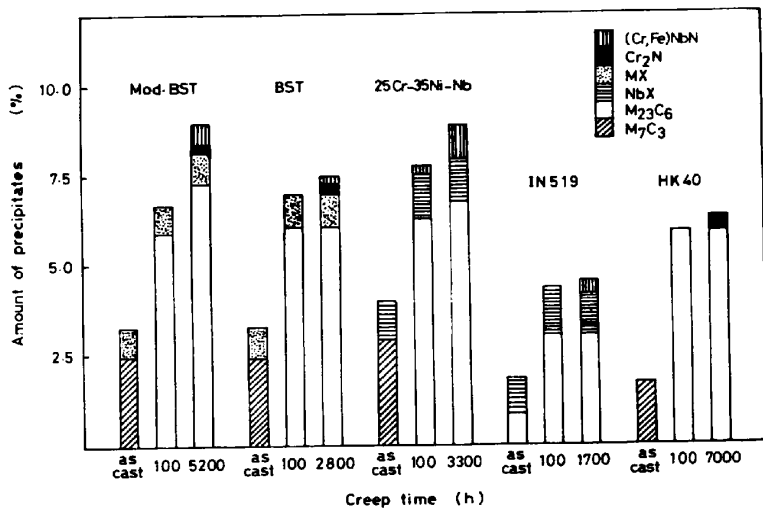


Fig. 5. Changes in amount of precipitates in Mod.BST, BST, 25Cr-35Ni-Nb, IN519 and HK40 steel during creep rupture test at 1050°C.

#### 4. 考 察

##### 4.1 $M_{23}C_6$

鋳造のままの試料に析出している  $M_7C_3$  は 1050°C におけるクリープ破断試験中に  $M_{23}C_6$  へ変化する。この  $M_{23}C_6$  は Cr の位置に Cr よりも原子半径の小さい Fe が置換した立方格子の炭化物<sup>5)</sup> であり, Cr の位置には Fe が約 35% まで置換することができ<sup>6)</sup>, Fe の置換によつて格子定数は減少することが知られている。

試料中の  $M_{23}C_6$  の Cr/(Cr+Fe) 比とこの炭化物の格子定数の関係を示すと Fig. 6 のとおりであり, 25Cr-35Ni-Nb の場合は先に述べたように長時間クリープ材でも  $(Cr_{0.88}Fe_{0.12})_{23}C_6$  と Cr の比率がやや大きく格子定数もやや大きい値を示す。他の試料では 100h クリープ材ではおおよそ  $(Cr_{0.82}Fe_{0.18})_{23}C_6$  の組成であつたものがクリープ時間の増加によつて  $(Cr_{0.85}Fe_{0.15})_{23}C_6$  の組成に変化しており,  $M_{23}C_6$  の組成が  $(Cr_{0.85}Fe_{0.15})_{23}C_6$  のときの格子定数は多少ばらつきが認められるが平均  $a_0 = 10.61 \text{ \AA}$  である。Cr-Ni 系オーステナイト鋼中ではこの組成がもつとも安定と考えられるが, 25Cr-35Ni-Nb のようにマトリックスが高 Ni 組成の場合は Cr の比率がより大きい組成で安定に存在するものと考えられる。

$M_{23}C_6$  はマトリックスとの整合性が比較的良好的な炭化物であり, オーステナイトの単位格子 3 に対して  $M_{23}C_6$  は 1 の割合で存在する。マトリックスの格子定数は後で述べるようにクリープ破断試験中にほとんど変化せず,  $M_{23}C_6$  の格子定数もほぼ一定であるためマトリックスと  $M_{23}C_6$  の格子定数がある一定の差をもつまま保たれる。このため  $M_{23}C_6$  の整合性による強化はあまり期待できないと考えられるので  $M_{23}C_6$  による強化をはかる場合は, たとえば共晶状のような複雑な形状に

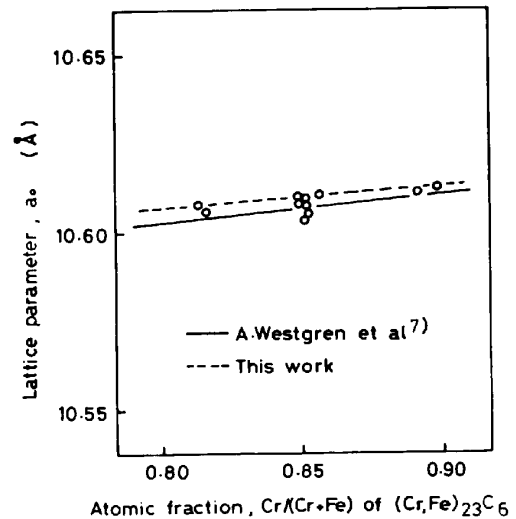


Fig. 6. Relation between atomic fraction, Cr/(Cr+Fe) and lattice parameter,  $a_0$  of  $(Cr, Fe)_{23}C_6$ .

析出し, 長時間までその形状が持続されるように成分設計をおこなう必要がある。

##### 4.2 MX および NbX

MX および NbX の格子定数のクリープ破断試験中の変化をマトリックスの格子定数の変化とともに示すと Fig. 7 のとおりであり, マトリックスの格子定数は 100 h クリープ材では鋳造のままの試料と比較してわずかな減少が認められるが, 以後クリープ時間が増加してもほとんど変化しない。

MX の格子定数は顕著に減少しているが, NbX の場合は IN 519 ではわずかに減少し, 25Cr-35Ni-Nb ではわずかに増大している。これは MX および NbX の構成元素の原子半径を考えると Ti あるいは N が固溶するにしたがつて格子定数が減少することから Fig. 4 に示した MX および NbX のクリープ破断試験中の組成の

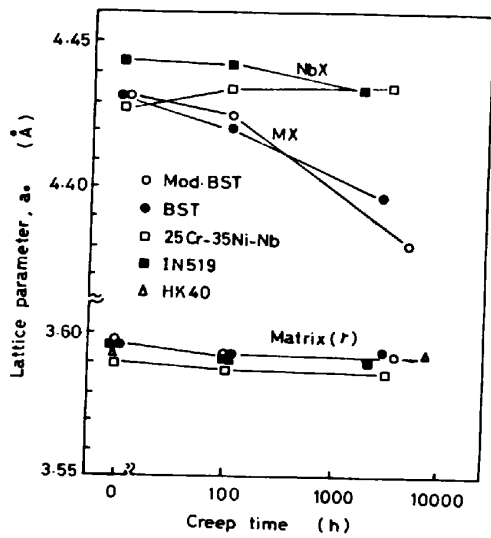


Fig. 7. Changes in lattice parameter of matrix ( $\gamma$ ), MX and NbX during creep rupture test at 1050°C.

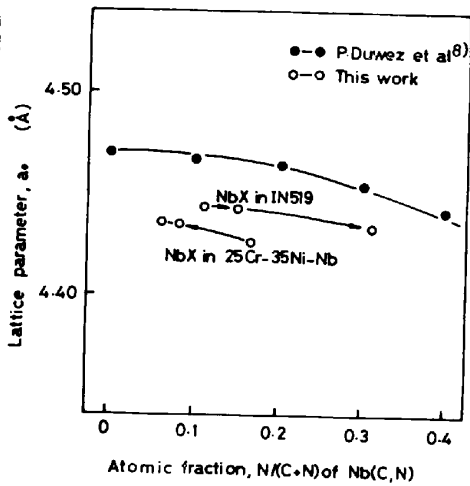


Fig. 8. Relation between atomic fraction,  $N/(C+N)$  and lattice parameter,  $a_0$  of  $Nb(C, N)$ .

変化とよく対応していることがわかる。また、この組成の変化はおもに大気からの窒化によつて侵入した N が MX あるいは NbX と反応することによつて起きていると考えられる。

NbX の格子定数と  $N/(C+N)$  比の関係を示すと Fig. 8 のとおりであり、NbX の格子定数は  $N/(C+N)$  比の増加にともなつて減少しており、組成の変化とよく対応している。このことは先に Fig. 6 で示した  $M_{23}C_6$  の場合と同様であり、本報告において述べた析出物の種類別にその組成と量をもとめる方法が妥当なものであり、精度もかなり高いものであると考えることができる。また、NbX の場合と同じ  $N/(C+N)$  比であつても格子定数がわずかにことなつている。この理由として空孔の存在が考えられるが本研究の範囲では明確にはできな

つた。

### 4.3 (Cr, Fe)NbN

オーステナイト系耐熱鋼中にはこれまでに  $\beta$ -Mn 構造の  $(Cr, Mo)_{12+x}(Fe, Ni)_{8-y}N_{4-y}^{(9)}$ 、立方格子の  $(Cr, Co, Ni, Fe)_8(Mo, W)_3(C, N)_2^{(10)}$ 、正方格子の  $(Fe, Mn, Cr)_4(Nb, Mo)_3N_3^{(11)}$  あるいは  $CrNbN^{(12)}$  などの複雑な(炭)窒化物が見出されている。

試料中より抽出した  $(Cr, Fe)NbN$  の X 線回折結果を示すと Table 5 のとおりであり、従来報告されている  $CrNbN$  および  $(Fe, Mn, Cr)_4(Nb, Mo)_3N_3$  と面間隔、回折強度ともよく一致している。一方、HCl 処理残渣の発光分光分析によれば Fe, Cr および Nb が検出されており、組成は  $(Fe, Mn, Cr)_4(Nb, Mo)_3N_3$  の Mn および Mo が固溶していない  $(Fe, Cr)_4Nb_3N_3$  かもしくは  $CrNbN$  の Cr の位置に Fe が置換した  $(Cr, Fe)NbN$  のいずれかと考えられるが、X 線回折および発光分光分析の結果からは組成がいずれであるか断定はできない。しかしながら、先に述べた析出物の種類別定量法において組成を  $(Fe, Cr)_4Nb_3N_3$  とした場合には、残渣中に  $Cr_2N$  が同定されているにもかかわらず解析の結果において存在しないことになつたり、NbX の格子定数が増大する傾向を示すのに対して、 $C/(C+N)$  比が計算のうえでは減少して Vegard の法則に一致しないなどの矛盾を生じた。したがつて組成を  $(Cr, Fe)NbN$  と考えたほうが妥当であり、 $CrNbN$  の格子定数  $a_0=4.283 \text{ \AA}$ 、 $c_0=7.360 \text{ \AA}$  に対してたとえば Mod. BST の長時間クリーブ材の場合は組成が  $(Cr_{0.88}Fe_{0.12})NbN$ 、格子定数は  $a_0=4.278 \text{ \AA}$ 、 $c_0=7.359 \text{ \AA}$  であり、Fe の

Table 5. Results of X-ray diffraction of complex nitride.

This work		$(Fe, Mn, Cr)_4(Nb, Mo)_3N_3$ Sys. Tetragonal S. G. P4/n mm H. HUGHES <sup>(10)</sup>			$CrNbN$ Sys. Tetragonal S. G. P4 bm P. ETTMAYER <sup>(12)</sup>		
d(Å)	I/I <sub>0</sub>	d(Å)	I/I <sub>0</sub>	hkl	d(Å)	I/I <sub>0</sub>	hkl
		7.39	5	001			
		3.69	5	002	3.65	8	002
2.795	25	2.807	25	121	2.788	25	111
2.447	25	2.462	25	003	2.445	20	003
2.336	100	2.344	100	112	2.332	100	112
2.140	70	2.145	70	130	2.137	75	200
1.901	30	1.912	30	123	1.903	20	113
1.850	5	1.855	5	132	1.847	4	202
1.833	10	1.847	10	004	1.834	6	004
1.609	25	1.618	25	133	1.610	30	203
1.566	5	1.578	5	124	1.570	4	114
1.513	20	1.517	20	240	1.512	25	220
		1.486	5	241			
		1.477	5	005	1.469	6	005
1.468	5	1.400	10	134	1.395	10	222, 204
1.392	10	1.400	10	134	1.329	6	311
1.331	5	1.341	5	333	1.321	6	115
1.320	15	1.335	15	051, 341	1.287	10	223
1.287	10	1.292	10	243	1.271	25	312
1.270	25	1.274	25	052, 342			
		1.231	5	006			
		1.217	10	135	1.213	14	205
1.211	10	1.188	5	053, 343	1.185	8	313
1.185	5	1.172	5	153, 244	1.168	4	224
1.167	5	1.095	5	344, 226	1.091	4	314



置換にともなう格子定数の減少の点でも一致している。

#### 4-4 クリープ破断強度と析出物の関係

析出強化型合金の強度は析出粒子の大きさ、粒子間距離、体積率などの分散状態と密接に関係している。分散強化の機構についてはこれまでも理論的あるいは実験的にいろいろな説<sup>14)</sup>が提唱されているように、析出物の分散状態以外に析出物の硬さ、形状、整合性、界面エネルギーなども考慮する必要がある。定性的には析出粒子が微細で粒子間距離が小さく、体積率が大きいほどクリープ破断強度は上昇する。

本研究にもちいた試料の1050°Cにおけるクリープ破断特性<sup>14)</sup>は、TiおよびNbを複合添加した場合にはかなり長時間まで強度が持続するのに対して、Nbを単独に添加した場合は短時間でのクリープ破断強度は高いが長時間ではかなり低下するのが特徴である。

Photo. 1 に示した試料のマイクロ組織では、粒界にはおもに  $M_{23}C_6$  および MX あるいは NbX が析出しており、いずれの試料においても長時間クリープ材では粒界の析出物は同じ程度に粗大化している。一方、Photo. 2 から明らかのように、Nb を単独に添加した試料の粒内に析出した NbX は粗大化する傾向が大きく、クリープ破断強度に対して長時間まで有効な作用は期待できないが、Ti および Nb を複合添加した試料の粒内に析出した MX は粗大化しにくく、かなり長時間まで微細なままで存在しているため、クリープ破断強度の持続に対して有効に作用しているものと考えられる。

以上に述べたことから、耐熱鋼に種々の元素を添加して析出強化によるクリープ破断強度の向上をはかる場合は、長時間まで析出物が凝集粗大化せずに微細なままで安定に存在するように成分設計をおこなうことが重要である。

## 5. 結 言

高炭素オーステナイト系耐熱鋼の1050°Cにおけるクリープ破断試験中の析出物の挙動について二、三の検討をおこない、以下の点を明らかにした。

(1) 試料中のおもな析出物は、鑄造のままの試料では  $M_7C_3$  (IN 519 では  $M_{23}C_6$ ) であり、Ti および Nb 複合添加材には (Nb, Ti) (C, N) が、Nb 単独添加材には Nb (C, N) が存在する。そのほかに  $Cr_2N$ , AlN なども存在している。1050°C におけるクリープ破断試験中に  $M_7C_3$  は  $M_{23}C_6$  に変化し、Nb を含有する試料では複雑な窒化物が析出しその組成は (Cr, Fe)NbN と考えられる。

(2) 鑄造のままの試料中の  $M_7C_3$  量は 1.7~

2.9% であり、100 h クリープ材では  $M_{23}C_6$  の析出量は 5.9~6.3% に増加する。長時間クリープ材では Mod. BST および 25Cr-35Ni-Nb においては 100 h クリープ材より 1.4 あるいは 0.5% の増加が認められるが、他の試料では析出量はほとんど増加せず  $M_{23}C_6$  は短時間のうちにほぼ全量が析出する。IN 519 では C 含有量が低いために析出物の量もすくなく、鑄造材の  $M_{23}C_6$  は 0.85% でありクリープ材でも 3.0% とわずかに増加するにすぎない。

(Nb, Ti) (C, N) および Nb (C, N) は鑄造のままの試料では 0.8~1.0% であり、100 h クリープ材および長時間クリープ材においてその量はほとんど変化しない。

(3)  $M_{23}C_6$  はクリープ破断試験中にその組成が変化し、長時間クリープ材では  $(Cr_{0.85}Fe_{0.15})_{23}C_6$  の組成になるが高 Ni 組成の 25Cr-35Ni-Nb では長時間クリープ材でも  $(Cr_{0.88}Fe_{0.12})_{23}C_6$  と Cr の比率の大きい組成である。

(Nb, Ti) (C, N) および Nb (C, N) もクリープ破断試験中に組成が変化し、 $M_{23}C_6$  と同様に組成の変化と格子定数の変化はよく対応している。

(4) 電解抽出残渣を 90°C の HCl (1+1) で処理した場合、 $M_{23}C_6$ ,  $Cr_2N$  および AlN は 1 h 以内にほぼ完全に分解し、(Nb, Ti) (C, N), Nb (C, N) および  $M_7C_3$  は徐々に分解するが (Cr, Fe)NbN はほとんど分解されない。この性質の差を利用して試料中の析出物の組成および量をもとめることができた。

## 文 献

- 1) 成田貴一: 神戸製鋼技報, 12 (1962), p. 148
- 2) B. D. CULLITY (松村源太郎訳): X線回折要論 (1970), p. 322 [アグネ]
- 3) 成田貴一, 宮本 醇, 山本浩太郎, 金物賀津代: 鉄と鋼, 65 (1979), S 356
- 4) A. J. HECKLER and J. A. PETERSON: Trans. Metall. Soc. AIME, 245 (1969), p. 2537
- 5) 成田貴一: 日本金属学会会報, 7 (1968), p. 742
- 6) H. J. GOLDSCHMIDT: JISI, 160 (1948), p. 345
- 7) A. WESTGREN, G. PHRAGMÉN, and T. NEGRESCO: JISI, 117 (1928), p. 383
- 8) P. DUWEZ and F. ODELL: J. Electrochem. Soc., 97 (1950), p. 299
- 9) 菊池 実, 脇田三郎, 田中良平, 平田 衡, 奥村豊彦: 鉄と鋼, 59 (1973), p. 972
- 10) 増本 健: 鉄と鋼, 48 (1962), p. 959
- 11) H. HUGHES: JISI, 205 (1967), p. 775
- 12) P. ETTMAYER: Montash. Chem., 102 (1971), p. 853
- 13) 今井勇之進, 増本 健: 日本金属学会会報, 1 (1962), p. 411, p. 466
- 14) 太田定雄, 小織 満, 吉田 勉, 山本浩太郎: 鉄と鋼, 67 (1981), S 509