

## (75) 12% Cr 耐熱鋼の研究 (V)

(B, N 添加の焼戻し硬度および組織に  
およぼす影響)

## Studies on 12 percent Chromium Heat-Resisting Steel (V)

(Effect of Boron and Nitrogen on Tempering Hardness and Micro-Structures)

T. Shimizu, et alii.

東大教授 工博 芥川 武

東大助教授 工藤田 利夫

東大大学院学生 工○清水貞一

## I. 緒 言

第4報において、12% Cr 耐熱鋼に適量のBおよびNを添加することにより 600~650°C 附近のクリープ強度、ラブチャード強度をいちじるしく高めることができるこことを述べた。本報ではこれらの試料につき、各種の焼戻し処理を行いそれらの焼戻し硬度組織の変化をしらべた。

これはクリープ強度と焼戻し硬度、組織との関係を知つたり、またクリープ試験をおこなはない温度で焼戻しを行つて、大体のクリープ強度の傾向を知るためにものである。

## II. 試料および実験方法

## (1) 試料の化学成分

第4報 Table 1 に示す試料を使用し、クリープ試験用の 25 mm φ の丸棒を 10×10 mm の角棒に鍛伸し、硬度測定と検鏡用に供した。

## (2) 烫処理

試料はつきの熱処理を行つて硬度および組織をしらべた。

## 熱処理 1. (焼戻し温度の影響)

1150°C × 1/2 h → O.Q.

500°C, 550°C, 600°C, 650°C, 700°C × 1h, 10 h  
100h, 1000h → A.C.

## 熱処理 2. (焼入温度の影響)

1050°C, 1150°C, 1250°C × 1/2 h → O.Q.

650°C × 1h, 3h, 10h, 30h, 100h, 300h,  
1000h, 3000h → A.C.

## III. 実験結果

上記熱処理後の硬度変化を Table 1 に示す。

## (1) 焼戻し温度の影響

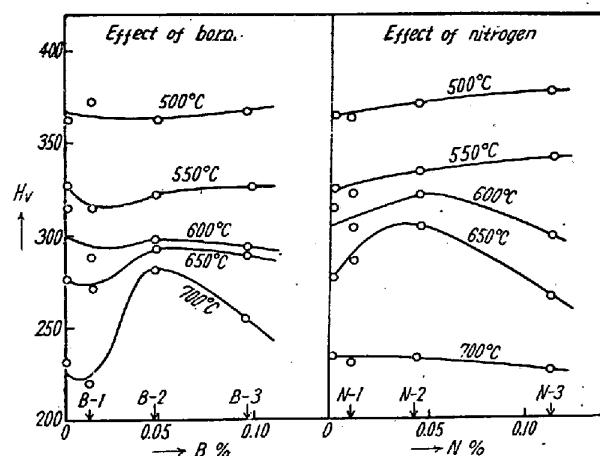


Fig. 1. Effect of boron and nitrogen on tempering hardness at each temperature × 1000 h.

Fig. 1 は 500°C ~ 700°C の温度範囲で 1000 h まで焼戻した試料の硬度を B 添加と N 添加のものについて図表に示したものである。

B 添加の場合：焼戻し硬度に対して従来の含ボロン鋼に含まれる 0.01% 以下の B ではあまり影響がない。0.04 ~ 0.10% 程度 B を添加すると 12% Cr 耐熱鋼においては 600°C 以下における焼戻し硬度は若干低下するが、600~700°C の温度範囲では焼戻し硬度は増大し、その増加は 0.04% B を添加したものに最もいちじるしい。

N 添加の場合：12% Cr 耐熱鋼に N を添加すると 650°C 以下における焼戻し硬度を増大させることができ。その増加が最大となる N 添加量は焼戻し温度が高いほど、低

Table 1. Chemical composition and tempering hardness.

Type of steel	Addition element	1150°C × 1/2 h → O.Q.						1050°C × 1/2 h → O.Q.	1150°C × 1/2 h → O.Q.	1250°C × 1/2 h → O.Q.
		as quench	500°C × 1000h	550°C × 1000h	600°C × 1000h	650°C × 1000h	700°C × 1000h	650°C × 3000h	650°C × 3000h	650°C × 3000h
K 143	—	544	365	329	317	278	233	260	261	265
B 1	0.014% B	502	374	316	290	273	221	262	254	252
B 2	0.048% B	512	364	324	300	296	283	289	284	280
B 3	0.095% B	508	369	329	295	294	256	285	285	284
N 1	0.009% N	493	364	323	305	286	230	276	280	285
N 2	0.044% N	521	373	334	321	306	233	274	274	295
N 3	0.113% N	561	379	342	300	266	227	240	245	244

Base composition : 0.16% C, 12% Cr, 0.8% Mo, 0.2% Nb, 0.2% V.

い方に移行する傾向にある。650°Cの焼戻しでも焼戻し時間の長いほどNの多い鋼の軟化はいちじるしい。しかし650°C以上ではNの影響はほとんど見られない。

#### (2) 焼入温度の影響

Bを添加したものでは、焼入温度を高めても、650°Cにおける焼戻し硬度には余り影響がないがNを添加したものでは焼戻し温度を高めると650°Cにおける焼戻し硬度は高くなり、N量の多いものほど焼入温度を高める必要があることがわかる。これは第4報においてのべたごとくクリープ強度およびラブチャヤー強度を増加せしめるような熱処理は焼戻し硬度を高めるような熱処理であることがわかる。

#### (3) 650°C 焼戻し過程中における硬度変化

Fig. 2は650°Cにおける焼戻し過程中の硬度変化の様子を示したものである。

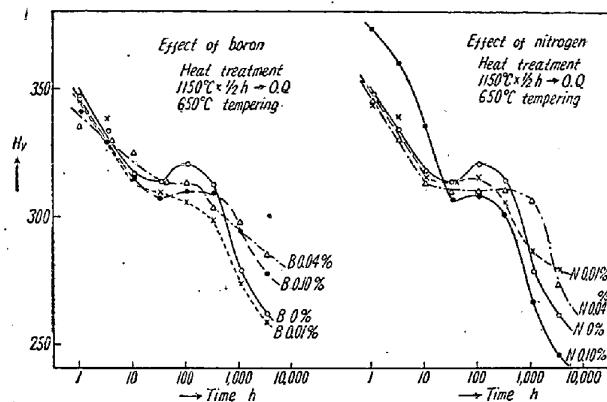


Fig. 2. Effect of boron and nitrogen on tempering characteristics at 650°C.

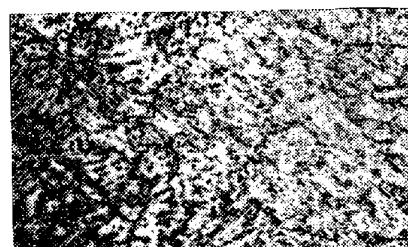
B添加の場合: Bを0.01%添加しても添加しないものと大体おなじように軟化するがBを0.04%添加したものでは100h以上でいちじるしく軟化を抑制している。Bを0.10%添加したものでも100h以上の軟化抵抗に効果があるが1000h以上では0.04%Bのものよりも硬度が若干低下する。

N添加の場合: Nを0.10%添加すると焼入硬度がいちじるしく増加するが650°Cにおける焼戻しでは急速に軟化してしまうが、Nが少いほど焼入硬度は低いが100h以上で軟化を抑制しその効果は焼戻し時間が100hまでは0.04%Nのものが大きいが1000h以上になると0.01%Nのものが最も優れた軟化抵抗を示す。

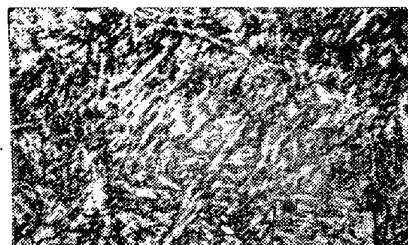
#### (4) 組織におよぼすBとNの影響

Photo. 1に代表的な顕微鏡組織を示す。

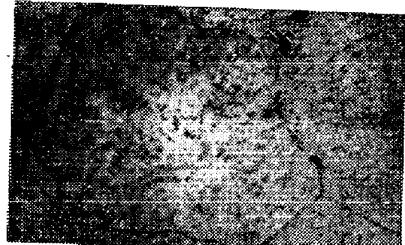
Bを添加したものは添加しないものの組織に比較し析出物の量にはほとんど変化は見られず結晶粒界に $\text{Fe}_2\text{B}$ と



K 143. 650°C × 3000h tempering, etched by HCl-FeCl<sub>3</sub> × 600 (2/3)



N 3. 650°C × 3000h tempering, etched by HCl-FeCl<sub>3</sub> × 600 (2/3)



B 3. 650°C × 3000h tempering, etched by KMnO<sub>4</sub>-NaOH × 600 (2/3)

Photo. 1. Structure of 12% Cr heat-resisting steels.

思われるB化合物が粒状にならんでいる。Nを添加したものは析出物の量が増し、Cを増した場合と同様に析出物の凝集がいちじるしく、結晶粒もB添加のものに比し微細化している。これはオーステナイト粒の成長を微細な窒化物が阻害しているためと考えられる。

#### IV. 結 言

C 0.16%, Cr 12%, Mo 0.80%, Nb 0.20%, V 0.20%の組成を有する12%Cr耐熱鋼にBおよびNを単独に0.10%まで添加したものについて焼戻し温度、焼入温度による硬度の変化と顕微鏡組織をしらべた。その結果を要約するとつきのとくである。

(1) Bは600°C以上における焼戻し硬度を増加させるが、その増加が最大であるB量は0.04%附近である。

(2) Nは650°C以下における焼戻し硬度を増加させるがその増加が最大であるN量は温度が高いほど低N量の方に移行する。

(3) Bを添加したものは焼入温度を高めても焼戻し硬度を増加させないがNを添加したものでは焼入温度を

高めた方が焼戻し硬度は高くなる。

(4) 650°Cにおける焼戻し過程中、Bを0.04%以上添加したものは100h以上でいちじるしい軟化抵抗を示し、Nは少い方が1000h以上で軟化抵抗が大きく、Nを0.10%も添加すると初期の硬度は高いが急速に軟化する。

(5) NはCとおなじような効果を有し、N量を増すことはC量を増すとおなじように折出物の凝集を早めクリープ強度を害する。またNは結晶粒を微細化するため少ない方がよい。

(6) Bは結晶粒界に一部硼化物として折出するが一部は地鉄に固溶して格子に歪をあたえクリープ強度を高めると考えられる。

### (76) 12% Cr 耐熱鋼の研究 (VI)

(12% Cr 耐熱鋼の炭化物に関する研究)

#### Studies on 12 Percent Chromium Heat-Resisting Steels (VI)

(Study on Carbides in 12 Percent Chromium Heat-Resisting Steels)

T. Shimizu et alii

東京大学教授 工博 芥川 武

東京大学助教授 工藤田利夫

東京大学院学生 工○清水貞一

#### I. 緒 言

マルテンサイト系の12%Cr耐熱鋼は650°C以下の温度範囲で優れた高温強度を有するが、その耐クリープ性はC量とMo, W, Nb, V, Ti等の炭化物形成元素との間に適当な組合せを持たせることによつて、いちじるしく高めうることが筆者らの研究で明らかになつた。

本報は12%Cr鋼にMo, W, Nb, V, Ti等をそれぞれ単独に添加した鋼種の炭化物を電解分離して炭化物の量、組成、結晶構造を検討した結果について報告する。

#### II. 試料および実験方法

試料は高周波電気炉で熔製した30kg鋼塊より10mm

$\phi \times 100\text{ mm}$  の丸棒に鍛伸したものを使用した。その化学組成をTable 1に示す。

上記試料につき、つきの熱処理を行つた後、炭化物を電解分離し、化学分析およびX線回折を行つた。

#### 熱処理

焼入処理  $1150^{\circ}\text{C} \times 1\text{h} \rightarrow \text{O.Q.}$

焼戻し処理  $650^{\circ}\text{C} \times 1\text{h}, 10\text{h}, 100\text{h}, 1000\text{h} \rightarrow \text{A.C.}$

#### 電解条件

陽極 試料  $9\text{ mm} \phi \times 100\text{ mm}$  (約50g)

陰極  $0.5\text{ mm}$  原銅板

電解液 稀塩酸溶液 (1:10) 2l

電流密度  $30\text{ mA/cm}^2$

極間電圧 1V

電解時間 40~50h

#### X線回折条件

使用装置 理学電機製ガイガーフレックス

X線  $\text{Cu K}\alpha = 1,5405\text{\AA}$

#### III. 実験結果

分離した炭化物の組成およびX線回折結果の一部をTable 2に示し、650°Cにおける1000hまでの焼戻し過程中におけるCrおよび添加元素の炭化物中の分配率の変化、硬度変化をFig. 1に示す。

##### (1) 12% Cr-Mo 鋼

添加したMoの内、約40%が炭化物を形成し、残りの60%が地鉄中に存在し、650°Cで焼戻しを行う時もこの割合はほとんど変化なく、Crが徐々に炭化物中に濃縮されてくるが、これらの変化は他の変化物に比し、いちじるしく緩慢である。炭化物は、 $(\text{Cr Fe})_{23}\text{C}_6$  ( $a=10.64\text{\AA}$ ) が圧倒的で  $M_6\text{C}$  型の炭化物が二次的に検知された。Mo単独の炭化物は検知されなかつた。

Moは上記Cr炭化物に溶けこんでいるものとFeとの複炭化物を形成するものとに分れていると考えられる。

##### (2) 12% Cr-Nb 鋼

主要な炭化物は極めて安定なNbCでX線回折に鋭敏で、その積分強度は、他の炭化物に比しいちじるしく高

Table 1. Chemical composition of specimens.

Type of steel	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Nb	W	V	Ti
12% Cr-Mo	0.17	0.50	0.59	0.020	0.020	12.03	1.25	—	—	—	—
12% Cr-Nb	0.18	0.59	0.47	0.013	0.009	12.36	—	1.39	—	—	—
12% Cr-W	0.18	0.40	0.50	0.022	0.014	11.58	—	—	0.82	—	—
12% Cr-V	0.20	0.43	0.54	0.028	0.012	12.03	—	—	—	1.02	—
12% Cr-Ti	0.15	0.74	0.72	0.023	0.016	11.64	—	—	—	—	0.38