

$A_{cm}$  の上昇がきわめて大きく、Zrの固溶した炭化物は溶け込み難いと見做される。

3. Pearlitic constituent の核生成の速さはこれら元素の添加によりわずかの影響しか受けないが、爾後の成長速度はいちじるしく増加し、Ti および Zr 添加においてこの効果は顕著である。

4. 非金属介在物の存在は PC の析出を促進する。Ti および Zr 添加により PC の成長速度が増加するのは、組織中における介在物、とくに窒化物の存在も一因と考えられる。

5. 溶体化処理状態において V, Ti および Zr の添加は韌性をいちじるしく低下することなく降伏強度を増加し、機械的性質を改善する効果が認められる。

6. 溶体化処理後の再加熱状態における機械的性質はこれら元素の添加が炭化物析出を促進しつつ析出温度範

囲を拡げるため、標準鋼に比べて劣化の範囲が広くなる。

終りに熱心に実験に協力された中沢巖君に感謝する。

### 文 献

- 1) H. KRAINER: Archiv Eisenhüttenw., 11 (1937), 279; Stahl u. Eisen, 57 (1937), 1410.
- 2) H. S. AVERY & M. J. DAY: Metals Handbook, ASM, (1948), 526
- 3) 錦織: 特許公報, 昭30—4860 (30. 7. 15)
- 4) 今井, 斎藤: 鉄と鋼, 46 (1960) 665
- 5) 今井, 斎藤: 日本金属学会誌, 投稿中
- 6) K. J. IRVINE & F. B. PICKERING: Iron & Steel, 4 (1956), 135
- 7) 今井, 斎藤: 日本金属学会誌, 投稿中
- 8) H. YOSHIKAWA: Science Report RITU. A. 6 No. 5 (1954) 469

## 18Cr-12Ni-2Mo 系耐熱鋼などにおよぼす

### P 添加の影響について(その1)\*

(耐熱鋼の性質におよぼすPの影響に関する研究—I)

中山直道\*\*・日下邦男\*\*\*・外岡 耀\*\*\*

### Effect of P on Properties of 18Cr-12Ni-2Mo type Heat-Resisting Steel (Part I)

(Effect of P on properties of heat-resisting steel—I)

*Naomichi Yamanaka, Kunio Kusaka and Akira Tonooka*

#### Synopsis:

Studies were made on the effect of phosphorus on properties of several heat-resisting steels containing 18% chromium, 12% nickel, 2% molybdenum, 0.8% columbium, 0.7% vanadium and 0.2% nitrogen.

The results obtained were as follows:

(1) The phosphorus addition increased the maximum hardness obtained by aging after solution treatment, and decreased the aging time necessary to attain to maximum hardness and accelerated overaging at a temperature higher than 750°C.

As a result of metallographic, electric resistivity and magnetic permeability studies, it was considered that the phosphorus increased the strain energy of the austenite lattice which accelerated the precipitation of chromium carbide particles within austenite grains and hence produced hardening.

(2) The phosphorus greatly improved the rupture strength, but the rupture elongation and the impact value decreased with increasing phosphorus content.

Small addition of boron improved the rupture life and ductility of the 18Cr-12Ni-2.5Mo-steel containing 0.148% P. The stress-rupture values of this B-added steel at 650°C were equivalent to hot-cold-worked 19-9DL and Timken 16-25-6 alloys and those at 700°C were higher than hot-cold-worked 19-9DL alloy.

\* 昭和34年4月本会講演大会にて発表 \*\* 特殊製鋼株式会社, 工博 \*\*\* 特殊製鋼株式会社, 研究所

## I. 緒 言

中級耐熱鋼の応力破断強度を向上せしめる手段としては再結晶温度以下の高温で加工硬化を与えるいわゆる hot cold work がある。すなわち 650~700°C にて 20% 内外の h.c.w. を行なうと 650°C における 100h 破断強度を 10 kg/mm<sup>2</sup> 前後向上することができるが大きな鍛造品に均一な加工度を与えることは非常に困難であるので、われわれは溶体化処理後焼戻し時効のみによって h.c.w. に匹敵するような応力破断強度を有する耐熱鋼をうることを目的として各種耐熱鋼に P 添加を行ないその影響を調査することとした。オーステナイト系ステンレスまたは耐熱鋼に P 添加を行なうと析出硬化が促進されることはすでに報告されておるが<sup>1)2)</sup> われわれはこの P の析出硬化促進作用と固溶体強化作用とに着目して現用の中級耐熱鋼の性能向上を計るために P 添加を行なつたものである。今回はその中、18Cr-12Ni-2·5Mo 系 18Cr-12Ni-2Mo-0·8Cb 系、18Cr-12Ni-2Mo-0·8Cb-0·7V 系、18Cr-12Ni-2Mo-0·8Cb-0·7V-0·2N<sub>2</sub> 系について P 添加を行なつた結果について報告する。

## II. 実験結果

Table 1 は供試材化学成分を示したもので、いずれも 35kVA 高周波誘導炉にて 7kg 鋼塊を溶製し、16φ に圧延して使用した。P の添加は Fe-P 合金 (P 24%) を用いて行なつた。なお Table 1 に示す成分のものは、P 添加によってとくに鍛造性が害されるということはなかつた。

Table 1. Chemical composition of steels tested.

Steel No.	Chemical composition (%)												
	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	Cb	V	N <sub>2</sub>	B	Ce + La
H R P - 1	0·10	0·57	0·99	0·010	0·014	12·19	18·12	2·43					
- 2	0·08	0·55	1·10	0·069	0·014	12·09	18·09	2·46					
- 3	0·11	0·54	1·04	0·113	0·012	12·50	17·93	2·39					
- 4	0·12	0·55	1·29	0·190	0·015	12·23	18·03	2·44					
- 5	0·10	0·56	1·30	0·231	0·014	11·75	18·09	2·47					
- 6	0·13	0·51	1·27	0·010	0·017	11·80	17·63	2·46	0·83				
- 7	0·11	0·47	1·29	0·061	0·017	12·48	18·00	2·49	0·84				
- 8	0·10	0·56	1·29	0·017	0·017	11·09	17·72	2·47	0·91				
- 9	0·11	0·47	1·07	0·207	0·011	12·18	18·06	2·92	0·86				
- 10	0·06	0·43	1·26	0·011	0·005	11·68	18·18	2·34	0·92	0·74			
- 11	0·06	0·45	1·20	0·078	0·008	12·08	18·18	2·00	0·86	0·74			
- 12	0·06	0·45	1·30	0·158	0·010	12·18	18·21	2·14	0·91	0·72			
- 13	0·08	0·45	1·20	0·291	0·012	12·03	19·39	2·22	0·89	0·71			
- 14	0·08	0·44	1·27	0·025	0·006	12·24	18·24	2·13	0·89	0·83	0·20		
- 15	0·07	0·42	1·24	0·086	0·006	12·55	18·18	2·22	0·80	0·92	0·21		
- 16	0·08	0·42	1·30	0·164	0·005	12·19	18·27	2·00	0·92	0·69	0·19		
- 23	0·09	0·50	1·18	0·202	0·005	12·14	18·29	2·16	0·94	0·71	0·20		0·21
- 33	0·13	0·48	1·21	0·148	0·014	12·03	18·05	2·05				0·048	

### (1) 時効による硬度ならびに組織変化

Fig. 1 は 18Cr-12Ni-2·5Mo 系に P 添加を行なつたものより小試片を採取し、1150°C × 1h 水冷の溶体化処理後 700°C, 750°C および 800°C にて 900h まで時効した場合の硬度曲線を示したものである。P の低いものは時効による析出硬化は小さいが P が多くなるにつれ

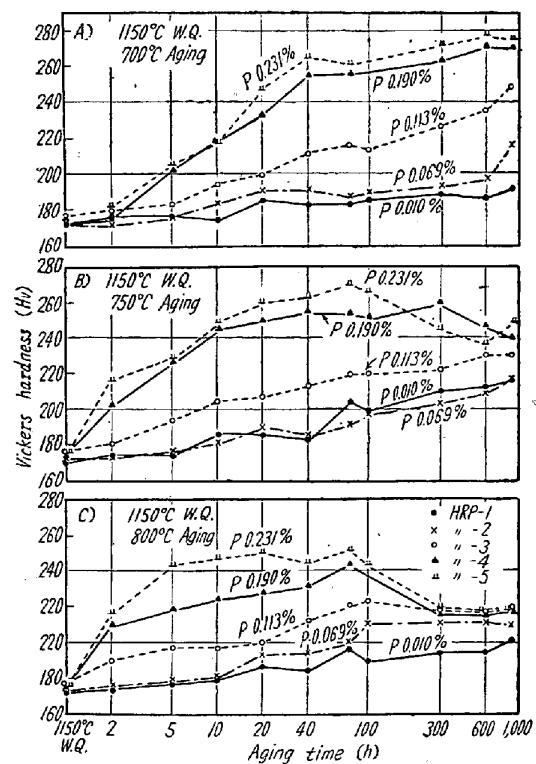


Fig. 1. Effect of P on the hardness of 18Cr-12Ni-2·5Mo steels.

Solution-treated 1 hour at 1150°C, water-quenched, and aged at 700, 750 and 800°C.

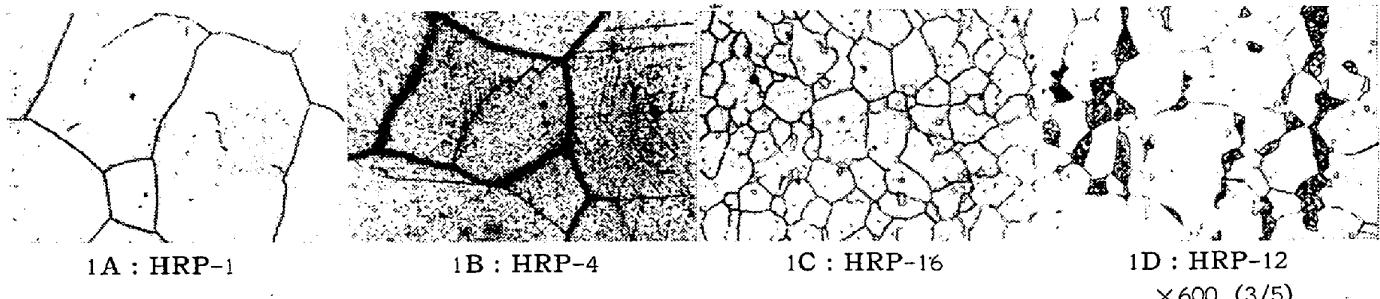


Photo. 1. Solution-treated at 1150°C, aged 30h at 700°C. Etched by mixed acid in glycerol.

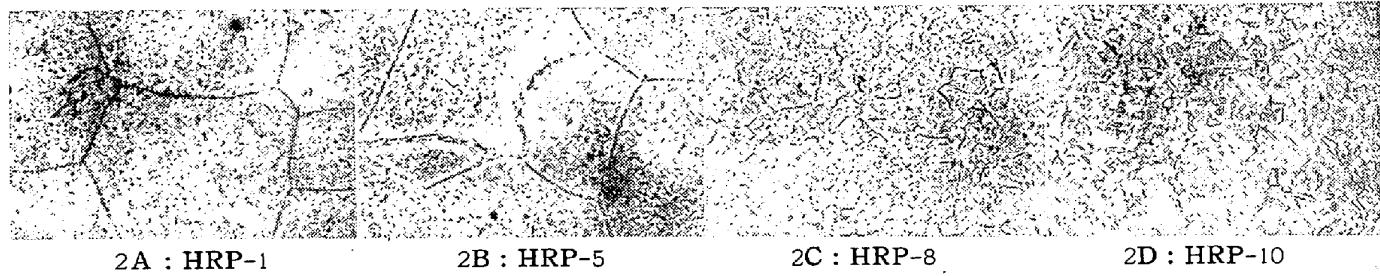


Photo. 2. Solution-treated at 1150°C, aged 1000h at 750°C. Etched by mixed acids in glycerol.

て 40 h までの加熱によつていちじるしく析出硬化を示す。時効温度が 750°C, 800°C に上昇すると Fig. 1 (B), (C) に示すように P 0.19%, P 0.231% のものは加熱時間 70 h 付近にて最高硬度を示し、それ以上加熱時間が長くなると過時効を生じて硬度が低下するにいたる。Photo. 1A は P 添加を行なわない H R P - 1 を 1150°C × 1 h 水冷後 700°C にて 30 h 時効した場合の組織にして粒界にクロム炭化物の析出が認められるが粒内にはほとんど析出はない。しかし時効時間が長くなつて 750°C × 1000 h 後においては Photo. 2A に示すように粒内にも微細な析出物を生じ、粒界にはシグマ相がごく微量ではあるが認められる。

800°C × 1000 h 時効後においては Photo. 4A に示すように粒内のシグマ相が生長し、また量も増加している。P 添加を行なうと 700°C × 30 h 時効によつて粒界のみならず粒内にもクロム炭化物 ( $M_{23}C_6$ ) の析出がいちじるしく認められ硬度も上昇する。Photo. 1B は H R P - 4 の 700°C × 30 h 時効後の組織にして、このように P が多くなると析出がいちじるしく促進されることがわかる。腐食液は王水グリセリン溶液を使用した。750°C に長時間加熱すると粒界の炭化物が凝集して大きくなるとともに粒界にシグマ相があらわれ、P の多いものほどシグマ相も多くなる傾向が認められる。Photo. 2 B は H R P - 5 の 750°C, 1000 h 時効組織を示す。Photo. 3 は 10% 蔗酸にて電解腐食した場合の組織にして、この腐食液によるとシグマ相はもつともはやく腐食されて黒くなり炭化物は薄く腐食される<sup>3)4)</sup>ので、シ

グマ相の検出に都合がよく粒界にシグマが認められる。時効温度が 800°C になると Photo. 4B, 4C に示すように P の多いものほど炭化物も凝集して大きくなり、シグマ相の量も増加することがわかる。

つぎに Fig. 2 は 18Cr-12Ni-2.5Mo-0.8Cb 系の場合の時効硬度曲線を示したものでこの場合にも P の添加

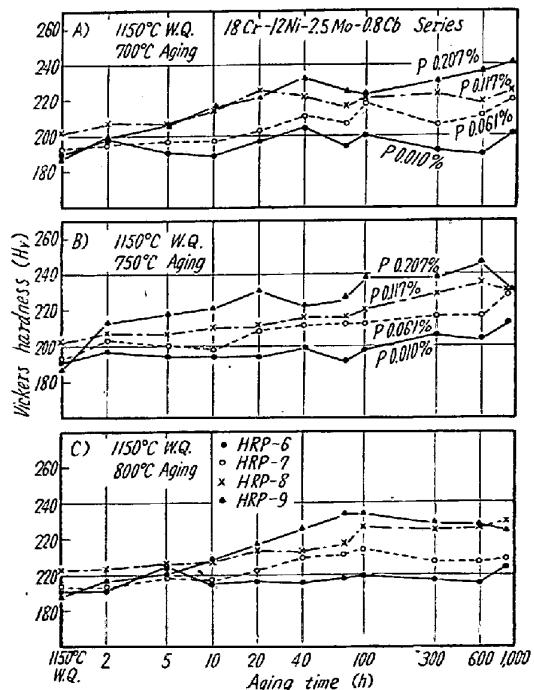


Fig. 2. Effect of P on the hardness of 18Cr-12Ni-2.5Mo-0.8Cb steels.  
 Solution-treated 1 hour at 1150°C, water-quenched, and aged at 700°C, 750°C and 800°C.

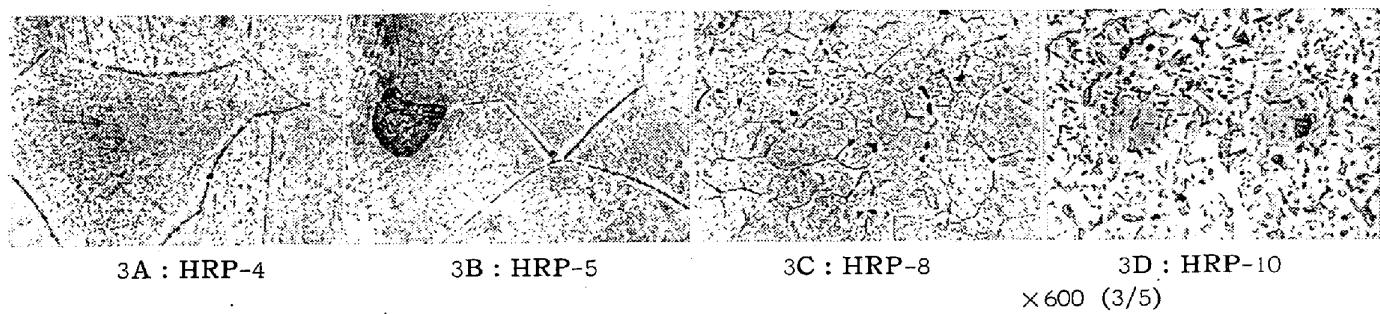


Photo. 3. Solution-treated at 1150°C, aged 1000h at 750°C.

Etchant: Electrolytically in 10% oxalic acid.

によって析出硬化は促進される傾向にあるが Cb を含有しない場合にくらべるとその程度はかなり少ない。また P 添加を行なわないものは時効による硬度上昇はきわめて小さい。1150°C 溶体化処理状態では CbC は地に完全に固溶せず残存しており、700°C × 30 h 時効によって粒界に Cr<sub>23</sub>C<sub>6</sub> の析出を生ずるが、P の多いものも粒内の析出は非常に少ない。750°C × 1000 h 時効を行なうと粒内にもかなりの Cr<sub>23</sub>C<sub>6</sub> および CbC などの析出が認められ、P 含量の多いものには粒界にシグマ相がみとめられる。Photo. 2C は 750°C × 1000 h 時効後の組織にして、また Photo. 3C は 10% 蔗酸にて電解腐食したもので、シグマ相が黒く腐食されている。時効温度が 800°C になると P 添加を行なわない HRP-6 にも粒界にかなりのシグマ相があらわれる。

Fig. 3 は 18Cr-12Ni-2Mo-0.8Cb-0.7V 系の時効硬度曲線にして、P 0.291% を含む HRP-13 のみが溶体化処理硬度ならびに時効硬度が高くなっている。本系のものは Table 2 より明らかのように、V 添加によって溶体化処理状態においてフェライトが残存し、P を添加するとさらにフェライト量が増加している。このフェライトは時効によってシグマ相に変化する<sup>3)</sup>。すなわち δ-フェライトは Cr 量が高いために、この中にシグマの核を生じ核のまわりのフェライトから Cr が移動して来て比較的短時間にシグマ相を形成し、Cr の低くなつたフェライトはオーステナイトに変化する。また一方オーステナイト中の C はこの低炭素部分に拡散してきて Cr と直接結合して炭化物をつくる。したがつて δ-フェライトの存在した位置にはシグマ相が形成されやすくまた炭化物の集合体が認められる。Photo. 1D は HRP-12 の 1150°C、溶体化処理後 700°C × 30 h 時効組織にして粒界に炭化物、シグマおよびオーステナイトよりも黒色部分を生じ、粒内の析出はきわめて少ない。750°C × 1000 h 時効を行なうと炭化物およびシグマ相はいちじるしく生長する。Photo. 2D は HRP-10 の 750

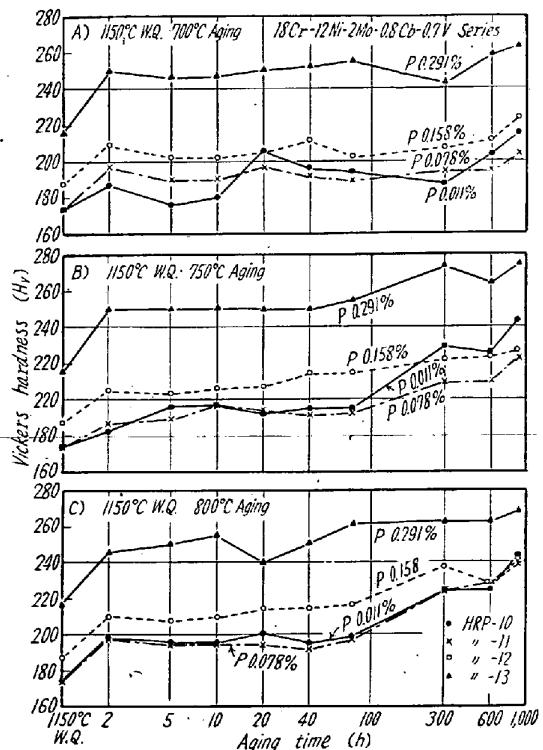


Fig. 3. Effect of P on the hardness of 18Cr-12Ni-2Mo-0.8Cb-0.7V steels.

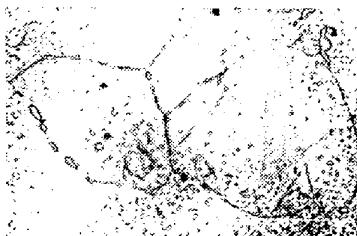
Solution-treated 1 hour at 1150°C, water-quenched, and aged at 700, 750 and 800°C.

°C × 1000 h 時効組織にして王水グリセリン溶液にて腐食したものであり、Photo. 3D はこれを 10% 蔗酸にて電解腐食したもので黒く腐食されたシグマ相がかなり多く認められる。Photo. 4D は HRP-12 の 800°C × 1000 h 時効組織にして炭化物およびシグマ相がいちじるしく生長している。

Fig. 4 は窒素添加を行なった 18Cr-12Ni-2Mo-0.8Cb-0.7V-0.2N<sub>2</sub> 系の場合の時効硬度曲線を示したものである。N<sub>2</sub> をふくむ場合には溶体化処理状態の導磁率は 1.003 にして完全オーステナイトである。P 添加を行なわないものは 700°C, 750°C 時効の場合は加熱時間 20 h 付近にて硬度の山を生じ、それ以後軟化の傾向を示

Table 2. Change of the magnetic permeability by aging at 700°C after solution-treatment from 1150°C.

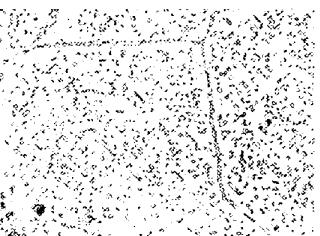
Steel No.	Magnetic permeability $\mu$ ( $H=200$ oersteds)						
	1150°C W.Q.	700°C × 2 h	700°C × 6 h	700°C × 24 h	700°C × 100 h	700°C × 500 h	700°C × 1000 h
HRP-1	1.003	1.003	1.003	1.003	1.003	1.003	1.003
-2	1.003	1.003	1.003	1.003	1.003	1.003	1.003
-3	1.003	1.003	1.003	1.003	1.003	1.003	1.003
-4	1.003	1.003	1.003	1.003	1.003	1.003	1.003
-5	1.003	1.003	1.003	1.003	1.003	1.003	1.003
-6	1.003	1.003	1.003	1.003	1.003	1.003	1.003
-7	1.003	1.003	1.003	1.003	1.003	1.003	1.003
-8	1.004	1.003	1.003	1.003	1.003	1.003	1.003
-9	1.003	1.003	1.003	1.003	1.003	1.003	1.003
-10	1.098	1.062	1.033	1.023	1.013	1.003	1.003
-11	1.278	1.174	1.099	1.037	1.006	1.003	1.003
-12	1.445	1.171	1.072	1.025	1.006	1.003	1.003
-13	>2.10	1.177	1.037	1.005	1.003	1.003	1.003
-14	1.003	1.003	1.003	1.003	1.003	1.003	1.003
-15	1.003	1.003	1.003	1.003	1.003	1.003	1.003
-16	1.003	1.003	1.003	1.003	1.003	1.003	1.003



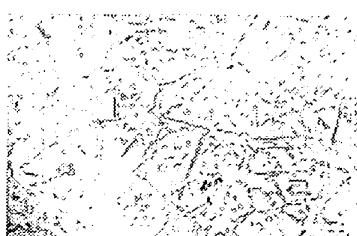
4A : HRP-1



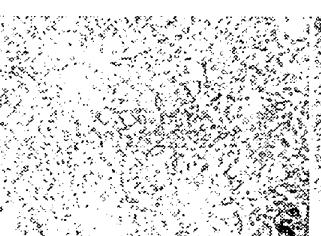
4B : HRP-2



4C : HRP-4



4D : HRP-12



4E : HRP-15



4F : HRP-23

× 600 (3/5)

Photo. 4. Solution-treated at 1150°C, aged 1000h at 800°C.  
Etched by mixed acids in glycerol.

す。時効温度が 850°C に上昇すると加熱時間 2 h にて硬度は最高値に達している。Pを添加した場合にはFig. 1に示したようないちじるしい析出硬化は生じないが、Pの添加によつて長時間時効による軟化がかなり阻止される傾向を示す。Photo. 1C は H R P - 16 の 700°C × 30 h 時効組織にして粒界には炭化物の析出が認められるが粒内には非常に微細な析出物が少量認められる。750°C × 1000 h 時効すると P 添加を行なわないものにも粒界にシグマ相が認められる。P 添加を行なつたものも同様にシグマ相を生じ、800°C × 1000 h 時効によつて炭化物ならびにシグマ相は生長する。Photo. 4E, 4F はそれぞれ H R P - 15, H R P - 23 の 800°C × 1000 h 時

効組織である。

(2) 時効による導磁率電気抵抗の変化

Table 2 は 1150°C 溶体化処理状態およびこれを 700°C に時効した場合の導磁率測定値を示したものである。導磁率の測定は A S T M No. 3 法により磁場の強さは 200 エルステッドにて行なつた。18Cr-12Ni-2.5Mo 系および 18Cr-12Ni-2 Mo-0.8 Cb-0.7V-0.2N<sub>2</sub> 系のものは溶体化処理状態において導磁率は 1.003 を示し完全なオーステナイトであり、700°C に時効しても変化しない。Vを添加したものは P 添加を行なわぬものも溶体化処理状態において導磁率は 1.098 を示し、P 添加が多くなるほど導磁率が大となり、δ-フェライトの量が多くなる。700°C に加熱するとフェライトはシグマ相に変化するため導磁率は加熱時間とともにしだいに小さくなり、500 h 時効によつて導磁率は 1.003 に低下する。

さて Fig. 5 は 18Cr-12Ni-2.5Mo 系に P 添加を行なつたものを 1150°C 水冷の溶体化処理後 700°C に 1000 h まで時効したときの硬度、固有抵抗、導磁率の変化を示したものである。P は C, N とともにオーステナイト中に侵入型に固溶するために P 添加の多いものほど 1150

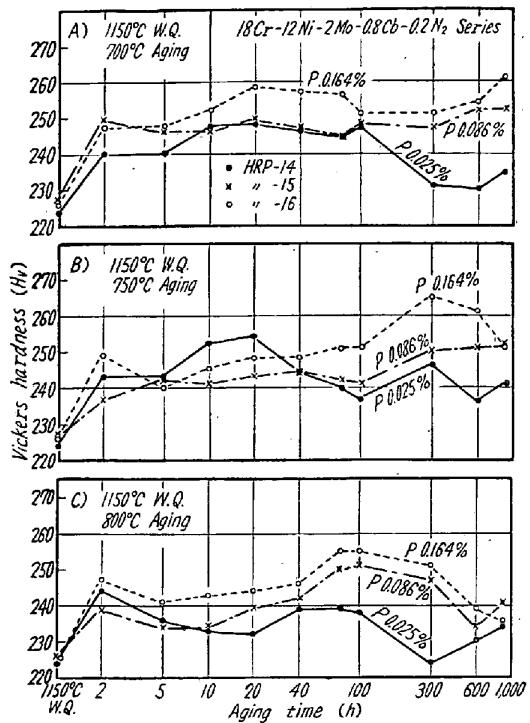


Fig. 4. Effect of P on the hardness of 18Cr-12Ni-2Mo-0.8Cb-0.7V-0.2N<sub>2</sub> steels. Solution-treated 1 hour at 1150°C, water-quenched, and aged at 700°C, 750°C and 800°C.

°C 水冷状態の固有抵抗は大きい。700°C 時効によって析出を生ずるために固有抵抗は減少するが、図より明らかなとおり P の低いものと高いものとの間に固有抵抗の減少値の差が認められなかつた。もし時効によって固溶体から P と C の両方がそれぞれ化合物として析出するとすれば、C のみが析出する場合よりも当然電気固有抵抗の減少が大きいはずであるが、実験結果によれば P の低いものと高いものとの間に固有抵抗の減少値の差がないから、P が化合物として析出することはないものと考えられる。またもし P が化合物 Fe<sub>3</sub>P として析出するとすれば、この Fe<sub>3</sub>P は強磁性体であるため<sup>5)</sup>、時効によって導磁率が増加するはずであるが、実験結果では導磁率の増加はまったく見られなかつた。A. G. ALLTEN<sup>2)</sup> らは 21Cr-12Ni オーステナイト鋼について、P の高い場合に時効による硬化がいちじるしくなるのは P が侵入型に固溶してオーステナイト格子の Strain energy を増加して、オーステナイト結晶粒内に炭化物の核生成を促進して炭化物の析出が多くなるためであつて、P の化合物の析出によるものでないことを報告している。

### (3) 常温および高温機械的性質

1150°C × 1 h 水冷後 700°C × 30 h 時効を行なつて、常温および 650°C にて機械的性質の測定を行なつた結果は Table 3 および 4 に示すとおりである。衝撃試験は

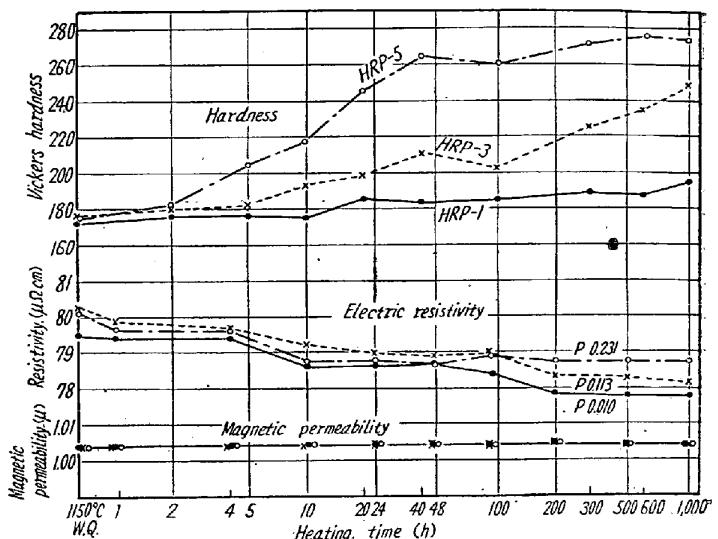


Fig. 5. Change of the hardness, electric resistivity and magnetic permeability by aging at 700°C after solution-treatment from 1150°C.

700°C × 200 h 時効後の場合にも行なつた： 18Cr-12Ni-2.5Mo 系ならびに 18Cr-12Ni-2Mo-0.8Cb-0.7V 系においては P の多くなるにつれて降伏点、抗張力は増大し伸び、絞り、衝撃値は低下の傾向を示すが 18Cr-12Ni-2Mo-0.8Cb 系および 18Cr-12Ni-2Mo-0.8Cb-0.7V-0.2N<sub>2</sub> 系では P の影響はほとんど認められない。1150°C 水冷状態で δ-フェライトの多い H R P -13 は 700°C × 30 h 時効後の衝撲値は 2.5 kg m/cm<sup>2</sup> に低下する。これはシグマ相生成がいちじるしいためと考えられる。

### (4) 破断試験結果

1150°C × 1.5 h 溶体化処理後 700°C × 30 h 明効後 9φ × 50 試片を用いて 650°C および 700°C にて破断試験を行なつた。

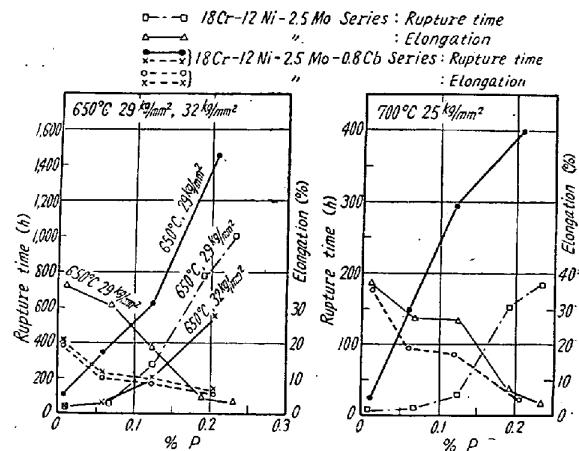


Fig. 6. Effect of P on the rupture strength of 18Cr-12Ni-2.5Mo and 18Cr-12Ni-2.5Mo-0.8Cb steels. Solution-treated 1.5 hours at 1150°C, water-quenched, and aged 30h at 700°C.

Table 3. Mechanical properties at room temperature. Solution-treated 1.5 hours at 1150°C, water-quenched, and aged 30 h at 700°C.

Steel No.	Yield point (0.2%) kg/mm <sup>2</sup>	Tensile strength kg/mm <sup>2</sup>	Elongation %	Reduction of area %	Charpy impact value. kg-m/cm <sup>2</sup>	Brinell hardness	Charpy impact value. after aging 200h at 700°C
HRP-1	34.0	70.0	57.8	69.6	23.8	163	15.49
-2	36.0	69.4	56.7	66.8	17.2	187	14.3
-3	46.0	79.0	45.8	64.0	18.2	212	8.6
-4	60.0	90.0	37.2	54.2	11.6	241	6.6
-5	59.0	89.5	41.2	56.0	10.7	241	6.6
-6	37.0	71.4	47.6	64.0	18.3	187	10.4
-7	42.0	79.8	45.8	56.0	15.5	207	10.1
-8	42.0	79.4	45.4	57.6	14.6	212	10.7
-9	38.8	76.8	49.3	62.4	19.4	202	9.5
-10	32.0	65.0	42.2	59.2	17.3	179	14.6
-11	36.4	70.0	50.4	69.6	17.8	187	9.5
-12	40.0	74.4	42.2	59.2	9.5	202	7.2
-13	62.0	81.0	23.4	33.8	2.5	248	1.5
-14	54.0	86.6	41.2	52.6	6.6	269	5.8
-15	52.0	86.4	36.2	52.6	6.4	277	5.8
-16	52.0	88.0	37.6	50.8	6.4	269	5.1
-23	54.5	92.0	34.4	47.2	6.0	277	4.6

Table 4. Mechanical properties at 650°C. Solution-treated 1.5 hours at 1150°C, water-quenched, and aged 30 h at 700°C.

Steel No.	Yield point (0.2%) kg/mm <sup>2</sup>	Tensile strength kg/mm <sup>2</sup>	Elongation %	Reduction of area %	Charpy impact value. kg-m/cm <sup>2</sup>	
					1150°C W.Q. 700°C × 30 h	1150°C W.Q. 700°C × 200 h
HRP-1	18.0	48.6	39.7	52.6	25.0	19.5
-2	21.0	49.6	38.6	50.8	21.3	16.7
-3	30.0	52.4	34.8	56.0	17.8	15.6
-4	45.0	58.0	25.5	56.0	16.0	11.8
-5	46.4	60.8	24.5	49.0	16.0	9.1
-6	22.0	48.5	38.0	57.5	20.5	14.2
-7	25.0	49.0	37.5	57.0	17.4	14.2
-8	28.0	52.1	38.0	56.0	16.7	14.2
-9	28.5	52.5	34.8	54.2	16.4	15.9
-10	22.0	47.6	34.4	52.6	20.2	15.9
-11	24.0	52.4	36.2	56.0	21.3	12.1
-12	28.0	51.8	34.4	49.0	11.8	9.4
-13	39.0	62.4	22.7	31.6	4.5	3.1
-14	30.4	59.0	38.0	33.2	11.7	10.7
-15	33.0	58.0	26.6	39.8	10.0	9.4
-16	33.5	59.5	26.0	36.0	10.7	8.4
-23	38.8	62.4	27.6	47.2	9.1	8.1

(a) 18Cr-12Ni-2.5Mo 系

Fig. 6 (A) は 650°C, 29 kg/mm<sup>2</sup> および 700°C, 25 kg/mm<sup>2</sup> の破断試験結果を示すもので破断時間は P、添加量の多くなるにつれていちじるしく向上し、破断後の伸びは P 添加により低下する。650°C, 32 kg/mm<sup>2</sup> の場合は HRP-1 は 18 h にて破断したが P 0.113% の HRP-3 は破断時間 87 h、伸び 30% と向上した。P の多い HRP-4, 5 は破断時間は 372 h, 490 h と顕著に向上したが伸びは 5.5%, 2% と低下した。したがつて本系においては P を 0.1~0.15% に制限すれば破断時間も向上し、韌性もかなり大きいくいちじるしい性能

向上が期待できる。また P 0.148% を含有する本系のものに B を 0.048% を添加した HRP-33 は 700°C, 29 kg/mm<sup>2</sup> の場合に破断時間 77 h、伸び 30% を示し、また 650°C, 38 kg/mm<sup>2</sup> では破断時間 70 h、伸び 20%, 650°C, 35 kg/mm<sup>2</sup> の場合には破断時間 260 h、伸び 22% となり、650°C および 700°C の 100 h 破断強度はそれぞれ 37 kg/mm<sup>2</sup>, 28 kg/mm<sup>2</sup> となり、少量の B 添加により破断時間、韌性ともにさらに一段と向上して 650°C においては h. c. w. した 19-9 DL, Timken 16-25-6 に匹敵し、700°C においてはこれよりも優れていることが明らかとなつた。

## (b) 18Cr-12Ni-2Mo-0.8Cb 系

Fig. 6 (B) は  $650^{\circ}\text{C}$ ,  $29 \text{ kg/mm}^2$ ,  $32 \text{ kg/mm}^2$  および  $700^{\circ}\text{C}$ ,  $25 \text{ kg/mm}^2$  の結果を示したもので、 $0.8\%$  Cb 添加によつて (a) の場合よりも破断性能はかなり向上している。この場合にも同様に P 添加の多くなるにつれて破断時間は向上し破断後伸びは低下する。

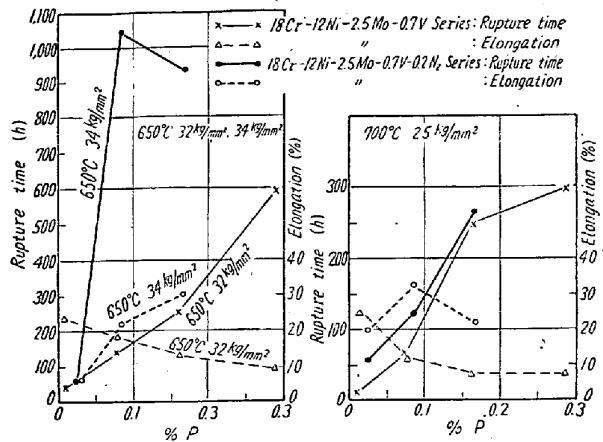


Fig. 7. Effect of P on the rupture strength of 18Cr-12Ni-2Mo-0.8Cb-0.7V and 18Cr-12Ni-2Mo-0.8Cb-0.7V-0.2N<sub>2</sub> steels.

Solution-treated 1.5 hours at  $1150^{\circ}\text{C}$ , water-quenched, and aged 30 hour at  $700^{\circ}\text{C}$ .

## (c) 18Cr-12Ni-2Mo-0.8Cb-0.7V 系

本系のものは  $0.7\%$  V 添加を行なうことにより溶体化処理状態にて  $\delta$ -フェライトが多く現われるので高温破断性能は却つて低下し伸びも低く P 添加による性能向上もこの場合には Fig. 7 (A) に示すようにあまり大きくない。

(d) 18Cr-12Ni-2Mo-0.8Cb-0.7V-0.2N<sub>2</sub> 系

(c) 系のものに N<sub>2</sub> を添加すると溶体化処理状態における  $\delta$ -フェライトが消失するので性能はかなり良好であり、P 添加を行なうと  $650^{\circ}\text{C}$  における破断強度が顕著に向上し伸びも大きい。P  $0.164\%$  の HRP-16 は Fig. 8 から明らかなように  $650^{\circ}\text{C}$  および  $700^{\circ}\text{C}$  の 100 h 破断応力はそれぞれ  $40 \text{ kg/mm}^2$ ,  $29 \text{ kg/mm}^2$  に達する。また HRP-23 は P  $0.202\%$  を含有するものであり、Lan Cer Amp を 1% 添加し、Ce+La 分析値  $0.21\%$  を有するものであるが、破断性能は非常にすぐれ、 $700^{\circ}\text{C}$ ,  $27 \text{ kg/mm}^2$  の場合破断時間 303 h, 伸び 15% を示す、また  $650^{\circ}\text{C}$ ,  $34 \text{ kg/mm}^2$  の場合には破断時間 1240 h, 伸び 13% を、 $650^{\circ}\text{C}$ ,  $40 \text{ kg/mm}^2$  の場合には破断時間 166 h, 伸び 21% を示した。

## III. 結 言

以上 18Cr-12Ni-2.5Mo 系, 18Cr-12Ni-2Mo-0.8Cb

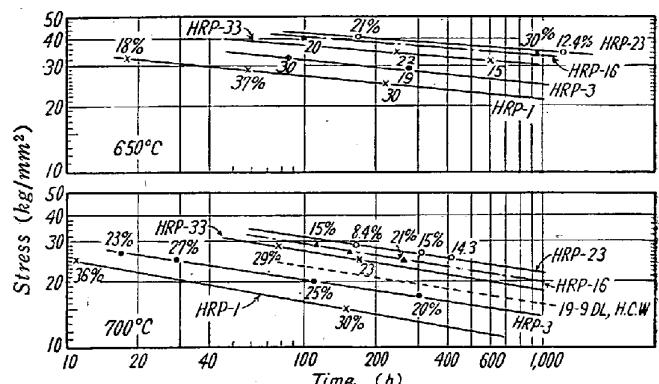


Fig. 8. Stress-rupture curves.

系、18Cr-12Ni-2Mo-0.8Cb-0.7V 系および 18Cr-12Ni-2Mo-0.8Cb-0.7V-0.2N<sub>2</sub> 系耐熱鋼について P を添加してその影響を調査したが、結果を要約すればつきのとおりである。

(1) P 添加によつて溶体化処理後の時効硬化が促進され最高硬度もいちじるしく上昇するが時効温度が  $750^{\circ}\text{C}$  以上になると過時効を生じやすくなる。

(2) 電気固有抵抗、導磁率試験によると時効によつて P の化合物が析出しないものと考えられる。P が侵入型にオーステナイト中に固溶して、オーステナイト格子の Strain energy を増大しこれによつてオーステナイト粒内にクロム炭化物の析出を促進するために時効硬化がいちじるしくなるものと考えられる。

(3) P の添加によつて高温における破断時間をいちじるしく向上するが伸びが低下する傾向にあるので P 単独添加の場合にはその添加量を適当に調節すれば顕著な性能向上が期待できる。また少量の B を P とともに添加すると破断強度ならびに韌性をさらに一段と向上できることが判明した。

終りに本研究の発表を許可された石原工場長に敬意を表するとともに実験に協力された川又善一君に謝意を表します。

## 文 献

- 1) E. A. LORIA: Iron Age, 29 (1955), Sep. p. 65~67
- 2) A. G. ALLTEN, J.G.Y. CHOW, A. SIMON: Trans. Amer. Soc. Metals, 46 (1954), p. 948~972
- 3) E. J. DULIS, G. V. SMITH: Amer. Soc. Test. Mat., No. 110 (1950), STP. p. 1~29
- 4) J. J. GILMAN, P. K. KOH, O. ZMESKAL: Trans. Amer. Soc. Metals, 41 (1949), p. 1371~1387
- 5) J. L. HAUGHTON: J. Iron & Steel Inst. (U.K.), 115 (1927), p. 417~442