

Fig. 2. Effect of contents on mechanical properties of stainless steels containing 1% boron.

性は低下する。また衝撃値はBおよびC量の増加につれて低下し、ときにBの増加により著しく低下する。

NiおよびCr含有量の変化は実験の範囲では熱間加工性および常温の機械的性質には大きな影響は与えないが、40%硝酸中での耐食性はCr含有量の増加につれて向上する。

テンレス鋼の硼化物は、 $(FeCr)_2B$ であることがわかる。これら硼化物は比較的粗大な針状であり、B 2%以上では粗大な初晶として晶出している。

IV. 結 言

1) ボロンステンレス鋼の熱間加工性および衝撃韌性は、BおよびC含有量の増加と共に著しく低下する。これは鋼中にほとんど溶解度を持たないBが硼化物として大量に存在するためであり、またCはB炭化物として有害な作用を与えるものと考えられる。

2) ステンレス鋼としての組成範囲内のNiおよびCrの含有量変化は、熱間加工性、韌性には大きな影響を与えない。Ni, Crは主として耐食性の観点および基質をオーステナイト組織に保つために必要である。

3) Ni-Cr ステンレス鋼としての組成内では、Bは $(FeCr)_2B$ と見做される形態で存在し、この結晶構造は従来みいだされているいづれの硼化物とも一致しない。鍛造状態ではこの硼化物は粗大な針状である。このような硼化物の存在が熱間加工性と韌性を阻害するものと見做れる。

文 献

1) T. H. MIDDEHAM: J. Iron & Steel Inst. (U.K.), 187 (1957) 1, p. 1~14.

b69, 14, 018, 8 : b69, 15, 24, 26
c781-194, 56 : b21, 039, 153, 546
271, 539, 4

(158) ボロンステンレス鋼の諸性質におよぼす2, 3の合金元素の影響

(原子炉用ボロンステンレス鋼の研究—II)

日本冶金工業川崎製造所 ○西間 勤

Effect of Some Alloying Elements on Properties of Boron Stainless Steel.

(Studies on boron stainless steels for nuclear reactors—II)

62338

Tsutomu NISHIMA.

I. 緒 言 1496~1498

本報は、ボロンステンレス鋼の冶金学的特性に大きな影響を与える硼化物の量、形状、分布状態または硼化物自体の特性などが第三元素の添加によりどう変化するかを実験した結果である。これは、硼化物の形態変化を通して、この鋼の熱間加工性や衝撃韌性の改善に役立つ可能性のある添加元素を見出すことを目的として行なわれた。

各種金属元素とBとの二元系に存在する安定な硼化物の結晶構造は、Bと結合する元素の周期率表上で占める位置によつて異つてることがみとめられる¹²³⁸⁾。その代表的なものは、CaB₆型立方晶のMB₆, AlB₂型(またはW₂B₅型)六方晶のMB₂(またはM₂B₅), Cr₃B₄型(またはCrB型)斜方晶のM₃B₄(またはMB), およびFe, Co, Niなどによつてつくられる体心正方晶のM₂Bである。

ここに、ボロンステンレス鋼中の $(FeCr)_2B$ に形態変化を起させて目的とする特性を改善させるために興味があるのは、Alまたは第IV~V族遷移元素の添加であると考えられた。

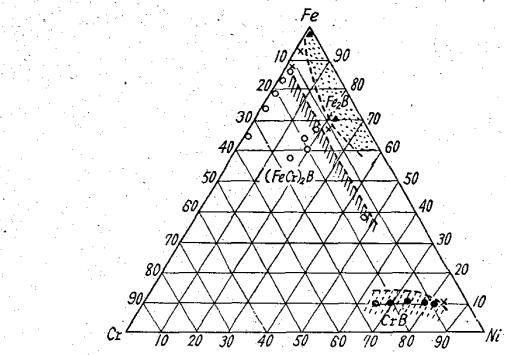


Fig. 3. Crystal structure of boride in Fe-Ni-Cr alloys containing 2.3% boron.

2. Fe-Ni-Cr-B系の硼化物について

B 2.3%を含み基質組成を異にするFe-Ni-Cr三元合金の鍛造状態は、ほぼ共晶に近い硼化物と基質相となり成る。Fig. 3に存在する硼化物を結晶構造別に類別してFe-Ni-Cr三元図上に示す。この結果によると

(1) Fe-Cr, Fe-Ni-Cr系でCr 5%以下のFe側の合金にはFe₂Bと見做されるCuAl₂型正方晶が検出される。

(2) Fe-Cr, Fe-Ni-Cr系でCr 10%以上の合金に存在する硼化物は、従来Fe-BおよびCr-B二元系にみいだされているいづれの硼化物とも一致しない結晶構造を示す。この硼化物は分析の結果、組成的には $(FeCr)_2B$ とほぼ一致するが、よく知られているCuAl₂型正方晶のM₂Bではなく、また、斜方晶として報告されているCr₂Bとも一致しない。この $(FeCr)_2B$ 硼化物中のCr/Fe比は合金のCr含有量と共に増大する。

(3) 上述の合金でCr含有量が(1)および(2)の中間すなわち5~10%の範囲にある合金の硼化物は、 $(FeCr)_2B$ およびFe₂Bのいづれにも一致せず、両者の中間形態とみなされるような結晶構造を有する。

(4) 10%以下のFeを含むNi-Cr系の合金では、Cr量の低い場合は結晶形不明のNiに富んだ硼化物が検出されるが、Cr 10%以上ではCrB型斜方晶が検出される。

以上の結果によると、Fe-Ni-Cr系オーステナイトス

Table 1. Chemical composition of materials tested.

Series	Specimen	Chemical composition (%)						
		C	Si	Mn	Ni	Cr	B	Others
None	2M-9	0.010	0.51	0.96	16.10	14.90	2.61	—
Al	A-1	0.008	0.45	0.93	15.35	14.82	3.07	Al 4.60
	〃-2	0.014	0.55	0.99	15.20	13.60	3.02	5.65
	〃-3	0.014	0.53	0.98	15.42	12.90	2.51	9.42
Ti	T-1	0.006	0.58	1.09	15.32	14.55	3.00	Ti 3.58
	〃-2	0.006	0.73	1.06	15.94	16.05	2.70	6.72
	〃-3	0.026	0.66	1.07	16.59	17.72	1.81	8.64
V	V-1	0.016	0.86	1.11	15.41	15.88	3.04	V 2.65
	〃-2	0.016	0.71	0.97	15.00	16.90	3.31	5.80
	〃-3	0.022	0.67	1.02	15.24	16.96	2.08	7.67
Zr	Z-1	0.015	0.47	0.91	15.39	16.73	2.96	Zr 1.36
	〃-2	0.012	0.51	1.01	15.28	16.37	3.15	7.16
	〃-3	0.010	0.51	1.13	15.36	12.22	1.93	13.59
Nb	NB-1	0.019	0.53	1.09	15.05	16.05	3.05	Nb + Ta 3.32
	〃-2	0.014	1.20	1.10	15.01	15.87	2.41	6.52
	〃-3	0.017	0.63	1.17	14.88	16.55	2.58	12.70

II. 供試材および実験方法

Table 2 に示した合金は 18 Cr-15 Ni ステンレス鋼で、B 2~3% を含み、さらに第三元素として Al, Ti, V, Zr, Nb がそれぞれ単独に、添加量を変えて加えられている。いづれも 15 kg 金型鋳造材を供試材とした。各試料は、電解抽出した硼化物のX線回折、化学分析など金属組織的な試験に供した。つぎに、同じく 18 Cr-15 Ni ステンレス鋼で、B 約 1% を含むものにさらに上記第三元素を単独に 2~3% 程度合金させた 8 鋼種を溶製し、10 kg 鋼塊から径 15 mm の丸棒に鍛伸した。得られた棒材は 1050°C 水冷処理後、機械的性質と耐食性の試験に供した。

III. 実験結果

1) 添加元素が金属組織に与える影響

Al, Ti, V, Zr, Nb はいづれも基質中へ固溶すればフェライト相の生成を促す元素である。供試材のうち Al 5% 以上を含む合金は強磁性を示した。Ti を添加した合金も磁性があつたが、この場合は基質ではなく抽出残渣の方が磁性を帯びていた。その他の合金および抽出硼化物はいづれも非磁性であつた。つぎに、硼化物自体の硬さはいづれも Hv 1300 以上で極めて硬い。しかし、合金の硬さは、Al 添加鋼で 9.6% Al のものが Hv 500 まで上昇したが、その他の元素を合金させた場合はいづれも硬さが減少する傾向を示した。要するに、添加元素が基質へ固溶して、基質をフェライト相に変えたのは Al の場合だけである。

B 2.5% の 18 Cr-15 Ni 鋼の鋳造組織は粗大な針状の初晶硼化物と共に成るが、Al を 9.6% まで合金させてもその状況はほとんど変わらない。Zr の添加は 7% までは著しい変化を顯わさないが、13.6% を含む鋼の硼化物は板状を呈する。一方、Ti を 6.7% または V を 5.8% 以上含む鋼の硼化物は明らかに微細であること

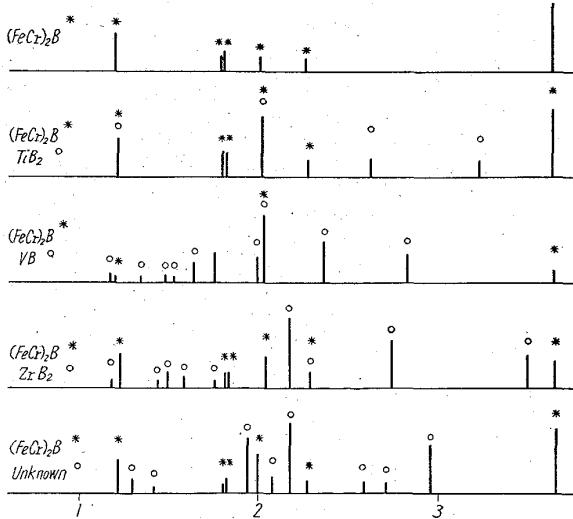


Fig. 1. Typical X-ray diffraction pattern of extracted boride.

がみとめられた。また Nb の場合は、6.7% までは変化は少いが、12.7% では微細化を示した。

2) 硼化物の結晶構造と化学組成

Fig. 1 に各試料から電解抽出した硼化物の代表的なX線回折像を示す。Al を 9.6% まで添加しても、硼化物は依然として $(\text{FeCr})_2\text{B}$ でありまったく変化がみとめられない。Ti または Zr を添加した鋼の硼化物中には MB_2 型六方晶の硼化物がみとめられる。また、V を添加した鋼には MB 型斜方晶硼化物がみとめられる。Nb を添加した鋼の場合は得られた回折線が従来 Nb-B 系に知られている硼化物とも一致せず同定できなかつた。

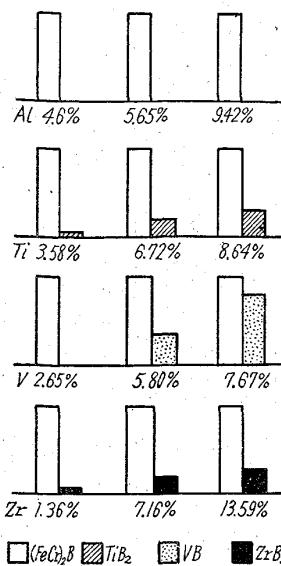


Fig. 2. Crystal structure of isolated boride. The height of column indicates their relative abundance of X-ray diffraction line intensity.

が明らかである。各鋼ごとに、 $(\text{FeCr})_2\text{B}$ とこれら新しくできた硼化物との量比を算出すると、Ti または Zr を約 7% 含む鋼の硼化物の約 1/2 は TiB_2 または ZrB_2 であり、V を約 7% 含むときは 1/3 が VB であることを示している。

Fig. 2 は $(\text{FeCr})_2\text{B}$ の $2\theta = 24^\circ 5'$ の回折線の強度と TiB_2 の $2\theta = 34^\circ 2'$, VB の $2\theta = 38^\circ 0'$, ZrB_2 の $2\theta = 42^\circ 0'$ の回折線の強度との比率を各鋼ごとにとつたもので、合金組成とともに硼化物が変化することをうかがい得る。

3) 添加元素が鋼の諸性質に与えた影響

18 Cr-15 Ni-1% B 鋼に各種第三元素を加えた試験結果をみると、鍛造性は Ti または V の添加によって改善されたが、Al, Zr, Nb の添加では効果はあらわれなかつた。鍛造試料の組織をみると、Ti 含有鋼の硼化物が最も微細な分散状態を示している。常温の機械的性質は、Ti の添加による引張強さの低下と伸びおよびシャルピー衝撃値の増大とを示したが、そのほかの第三元素を 1~2% 程度合金させてもこのような効果は生れなかつた。40% 硝酸沸騰溶液中の腐食度は、得られた試料の組成範囲内では添加元素には関係が少く、むしろ合金の Cr 含有量により異なることを示している。

IV. 結 言

1) Al の添加は硼化物の形態変化には関与せず、基質中に固溶してオーステナイト組織をくずす。その結果、鋼の硬さを増すだけで熱間加工性や韌性の改善には寄与しない。

2) Ti の添加は $(\text{FeCr})_2\text{B}$ の生成を抑制して TiB_2 の生成を促し、硼化物を微細化する。その結果熱間加工性が改善され、かつ、常温の延性および韌性を増す。

3) V の添加は VB の生成を促すことにより Ti と同様に硼化物を微細化する傾向を示す。ただし、2~3% B, 7% V 鋼で全硼化物の約 1/3 が VB になる程度で

電解抽出した硼化物の化学分析結果によると、Al を添加した鋼の硼化物中には Al は含まれていない。

Ti, V, Zr, Nb の場合は合金量の增加につれて、硼化物中のこれら元素の濃度は増加し、Fe および Cr の濃度は減少する。以上の結果から、鋼中の硼化物 $(\text{FeCr})_2\text{B}$ のほかに、それぞれの元素の硼化物すなわち TiB_2 , VB, ZrB_2 および構造不詳の Nb 硼化物が加わつたこと

あるから、2% 程度の添加では特に著しい効果は顯わさない。

4) Zr の添加は ZrB_2 の生成を促す点は Ti の場合と類似しているが、これにより硼化物が微細化する傾向がなく、熱間加工性改善の効果はみとめられない。

5) Nb は多量を添加すれば Nb 硼化物の生成を促し、硼化物を微細化するとみなされる。しかし、2% 程度の添加では熱間加工性も常温の韌性にも改善効果をもたらさない。

文 献

- 1) L. H. ANDERSSON & R. KIESSLING: *Acta Chemica Scandinavica*, 4 (1950), p. 160.
- 2) R. KIESSLING: *Acta Chemica Scandinavica*, 4 (1950), p. 200.
- 3) I. E. CAMPBELL: "High-Temperature Technology" Chapman & Hall, Ltd., London (1956), p. 139.

669, 14, 018, 8, 2669, 15, 24, 26'3
-194-157, 8, 2669, 784, 2669, 24, 2669, 3, 539

(159) 17-4PH ステンレス鋼の性質におよぼす C, Ni および Cu の影響について

特殊製鋼

工博 日下 邦男・石川英次郎・○村井 弘祐
Effect of C, Ni and Cu on the Properties of 17-4 PH Stainless Steel.

Dr. Kunio KUSAKA, Eijiro ISHIKAWA
and Hirosuke MURAI.

I. 緒 言 1498~1500

17-4 PH ステンレスは強力ステンレス鋼としてひろく使用されつつあるが、これが製造にさいしては化学成分のわずかの変動によって溶体化処理状態の硬度が著しく変化して、作業上不便をともなうことが多い。

周知のように 17-4 PH はオーステナイト化温度からの冷却によるオーステナイトのマルテン化と、時効処理にさいして Ni を固溶した Cu 析出相を生じて硬化するものであり、このうちオーステナイトのマルテン化は溶体化温度によつて影響をうけるほかに、化学成分の影響をかなりうけるものと考えられる。われわれはこれらの点を明らかにするために C, Ni, Cu などを変化せしめて試料をつくり、主として硬度変化、残留オーステナイトの挙動などについて実験を行なつたので報告する。

II. 実 験 結 果

供試材化学成分は Table 1 に示すときもので、35 kVA 高周波誘導炉で 7 kg 鋼塊を溶製し、これを 20 mm φ に鍛造して使用した。Table 1 において PH-2 が 17-4 PH の標準成分に該当するものであり、C の影響としては PH-2, -6, -7 において 0.05~0.17% と変化し、また Ni は PH-2, -3, -4 で 4.0~6.0%, Cu は PH-2, 8, 9 において 3.0~6.29% と変化させた。

(1) 溶体化処理硬度

小試片を 700~1200°C に 30 mn 間保持後水冷して硬度を測定した。Fig. 1 は C を 0.06% に一定にした