

【質問】 八幡東研 南雲道彦

Martensite において C 原子が tetragonal site (Octahedral site) に入るという解析の方法を示してもらいたい。

【回答】

炭素原子が octahedral site に入るとは、HONDA-NISHIYAMA の X 線測定によつて確証されているが、メスバウアー効果測定によつても、それを別の角度から確認することができる。すなわち、炭素原子によつて最も強く影響を受ける第 1 隣接鉄原子の吸収線の強さは、ほぼ炭素原子の数の 2 倍であり、octahedral site に炭素原子があるとして勘定が合う。(この吸収線は炭素原子の上下の 2 つの鉄原子によると解釈される。)tetrahedral site に入ると仮定すると 4 倍となり、勘定が合わない。

また、われわれが第 1, 第 2 隣接鉄によるものとした

純鉄からずれた 2 種類のスペクトルの吸収量の比は、純鉄の差引き方にあまり関係なく 1:2 で、炭素原子が octahedral site に入っているとすれば説明できるが、tetrahedral site に入っている場合は、第 1, 第 2 隣接鉄の数の比は 1:1 で吸収量を説明できない。

【質問】 八幡東研 南雲道彦

近傍原子の寄与が addition に働くのは考えられるが、内部磁場の起因は複雑なので、内部磁場の値の変化から C 原子の site をきめるのはかなり困難か。

【回答】 質問の本旨が十分には理解できないが、炭素原子の site を決めるのは内部磁場の変化の大きさから推定するのではなくて、分離された吸収線の量の比が主なものであり、変化量は“炭素原子から遠いもののほどその影響が小さい”という目安として考えるにすぎない。このことは本文および前回答でわかると思う。

ボロンを含む 18Cr-12Ni-3Mo 系オーステナイト 耐熱鋼の高温強度と組織におよぼす添加元素と熱処理の影響*

河部義邦**・中川龍一***・向山 保**

The Effect of Alloying Addition and Heat Treatment on High Temperature Strength and Structure of 18Cr-12Ni-3Mo Austenitic Heat Resisting Steel Containing Boron

Yoshikuni KAWABE, Ryuichi NAKAGAWA and Tamotsu MUKOYAMA

Synopsis:

The effect of alloying element such as C, B, Ti and Nb, and heat treatment on the high temperature strength and micro structure of 18Cr-12Ni-3Mo austenitic heat resisting steels containing boron were investigated.

In B addition, creep rupture strength increased with increasing B content, whereas in C addition, it reached maximum at 0.2%C. These effects were ascribed mainly to a precipitation hardening due to $M_{23}C_6$ occurring during creep. The effects of Ti and Nb additions on creep rupture strength were given as a function of (Ti+Nb)/C (atomic percent ratio) irrespective of C contents, and gave a maximum effect at (Ti+Nb)/C=0.4~0.8. Therefore, these effects of Ti and Nb additions were ascribed partly to a change in morphology and growth rate of $M_{23}C_6$, into which Ti and Nb were dissolved.

Moreover, creep rupture strength increased with increasing solution temperature, up to 1250°C. Surprisingly, the eutectic structures had no negative effect upon creep rupture strength of the steels.

Also, the complex borides in these alloys were identified by X ray and chemical analyses. The relation between the sort of borides and eutectic temperature was also discussed.

(Received 18 July 1967)

* 昭和40年4月, 41年4月本会講演大会にて発表 昭和42年7月18日受付

** 金属材料技術研究所 *** 金属材料技術研究所 工博

1. 緒 言

Bは少量の添加で高温強度を著しく高めるため、多くの耐熱合金に添加されている^{1)~11)}。著者らも前報¹²⁾において、18Cr-12Ni-0.2C系耐熱鋼に0.2%のBをMoと同時に添加すると著しい強化作用が認められ、この組成を発展させると高温強度の非常にすぐれた組成が得られるであろうことを述べた。しかし、この合金系では、基本的には、溶体化処理状態で硬さの大きい組成ほど高温の変形抵抗は大きく、同時に高温強度も高くなる。そのため、高温の鍛造性を悪くすることなく、さらに高温強度のすぐれた組成を求めるためには、溶体化状態での硬さを高めることなく、クリープ中に炭化物として析出して強化する性質をもつ元素、すなわちTi, Nbなどの炭化物形成元素の添加が有効であると思われる。さらに、加工性、溶接性などの生産技術上の観点から、高温強度を多少犠牲にしてもC, Bなどの添加量を少なくせざるを得ない場合が多いと推定される。そのとき強度がどの程度低下するかまたその低下した強度を補う方法を究明することが、組成の影響を明らかにするうえで大切な問題である。このような観点から、第一に高温強度におよぼす広範囲のC, B, Ti, Nb含有量の影響を検討した。

次に、このように多くの硬化性元素を添加した合金では、熱処理条件によつては強度を一層改善することも期待できる。そのため、溶体化処理、時効処理の影響を検討し、結晶粒度、組織変化との関連性をも考察した。

また、Bを含有する鋼種における組織上の特徴として硼化物の析出と共晶組織の問題がある。これはBがC, Nに比較して原子半径が大きく、 γ 中への固溶量が著しく低い¹³⁾ためであり、0.2%ものBを添加すると多くのBは硼化物として析出している。また、共晶温度も硼化物の構造と関係していることが推察される。そのため、各組成と熱処理条件下での硼化物を明らかにする必要がある。しかし、単純なFe-Cr-Ni-C-B系合金中の硼化物については、詳細な金子ら¹⁴⁾の研究が報告されているが、さらに複雑な多元系合金中での硼化物についてはわずかにK. BUNGARDTら¹⁵⁾の研究があるのみで、まだ十分明らかにされていない。そのため、多元系合金中での硼化物を同定し、また硼化物の種類と共晶温度との関連性についても検討した。

Bを含む18Cr-12Ni-3Mo系耐熱鋼について、おもに以上の3点について検討したのでその結果を報告する。

2. 試料、熱処理および実験方法

Table 1に化学組成を示したB系列試料は、高温強度、時効硬さ、組織におよぼすC, B, Ti, Nb量の影響を検討するため溶製した試料である。Si, Mn, Cr, Niはそれぞれ0.7, 1.5, 18, 12%と一定にした。Moも原則として3%と一定にしたが、B.51試料ではMoの半量を、B.52試料ではMoの全量をWで置換した。Moを3%と一定にした試料ではBの含有量によつて、すなわち0.2%添加したB.1~25, 0.1%添加したB.26~33, 0.05%添加したB.34~50試料の3つのグループに分けられる。そのB.1~25グループ内で、B.1~4はC0.1%, B.5~9はC0.2%, B.10~13はC0.3%, B.14~17はC0.4%水準でTi量の影響を検討した。B.18~21はC0.2%水準でNb量の影響を求め、またB.22~25ではTiとNb複合添加の影響を求めた。この25鋼種からBを0.2%添加した場合のC, Ti, Nb量の影響を系統的に調べた。同様に、B0.1%, 0.05%添加した場合についてもC, Ti, Nb量の影響を調べた。これらの鋼種はすべて15kVA高周波溶解炉で6kg大気中溶解し、80mm ϕ ×120mmの鋼塊として、硬さ、組織用には10mm角に、クリープ破断試験用には18mm角にまで鍛造した。試料はすべて1150°C×1hr→W.Q.の溶体化処理を行ない、クリープ破断試験片はさらに750°C×3hr→W.Q.の時効処理を行なっている。

BO系列の試料は高温強度、時効硬さ、組織におよぼす熱処理の影響を検討するために溶製し、Table 2にその化学組成を示した。BO試料は上述したB系列試料の実験結果から、もつとも高温強度がすぐれていた組成である。BO1試料はそのC量を下げ、Ti量を増加して安定化した組成で、Ti, Cの比が異なるときの影響を求めた。この鋼種は30kVA高周波溶解炉で20kg大気中溶解した。クリープ破断試験片の熱処理は、溶体化処理温度の影響を検討する場合には1050, 1150, 1200, 1250°C×1hr→W.Q.の後、750°C×3hr→W.Q.の時効処理を行なつた。時効処理の影響を検討する場合には1150°Cで溶体化処理を行なつた後、そのままの状態および750, 800°C×3hr→W.Q.を行なつた。

次に、硼化物を抽出、同定するため溶製した鋼種の化学組成をTable 3に示した。硼化物の抽出にはまず前報¹²⁾で報告したP系列試料を用いたが、この試料は0.2%のCを含み溶体化処理状態ですでに炭化物が共存し、硼化物のみを抽出することができなかつた。そのため、Table 3に示すような極低炭素合金を用いた。この鋼種

Table 1. Chemical composition of B series specimens (%)

Steel No.	C	Si	Mn	Cr	Ni	Mo	W	Ti	Nb	B
B 1	0.12	0.75	1.54	17.64	10.72	2.91	—	—	—	0.19
B 2	0.12			18.07	12.53	3.10	—	0.13	—	0.21
B 3	0.10			17.65	10.66	2.91	—	0.42	—	0.18
B 4	0.13			17.96	12.57	3.10	—	0.70	—	0.22
B 5	0.23	0.73 0.72	1.48 1.46	17.63	11.92	3.09	—	—	—	0.17
B 6	0.23			17.72	11.98	2.98	—	0.30	—	0.17
B 7	0.23			16.78	11.98	2.80	—	0.77	—	0.20
B 8	0.20			16.82	11.98	2.92	—	1.35	—	0.19
B 9	0.23			16.72	11.96	2.80	—	1.84	—	0.20
B10	0.32	0.71	1.52	18.03	12.40	3.15	—	—	—	0.22
B11	0.32			17.83	12.10	2.91	—	0.34	—	0.20
B12	0.30			18.00	12.04	2.91	—	0.62	—	0.22
B13	0.32			17.77	12.18	2.88	—	0.89	—	0.20
B14	0.41			17.86	12.22	2.90	—	—	—	0.23
B15	0.41			17.80	12.04	2.95	—	0.23	—	0.20
B16	0.41			17.81	12.23	2.98	—	0.38	—	0.20
B17	0.40			17.68	12.26	2.92	—	0.89	—	0.19
B18	0.24	0.74	1.44	17.78	11.96	2.99	—	—	0.44	0.15
B19	0.20			17.86	10.83	2.95	—	—	1.06	0.19
B20	0.24			17.82	10.52	2.91	—	—	1.53	0.18
B21	0.23			17.78	10.71	2.98	—	—	2.06	0.17
B22	0.23	0.72	1.42	17.69	11.96	2.98	—	0.43	0.50	0.16
B23	0.21			16.72	12.00	2.76	—	0.43	0.98	0.18
B24	0.23			16.86	11.99	2.98	—	0.76	0.49	0.20
B25	0.24			16.87	11.99	2.90	—	0.74	0.99	0.18
B26	0.13	0.69	1.56	17.73	12.19	2.94	—	0.40	—	0.08
B27	0.21			17.64	12.50	3.10	—	—	—	0.11
B28	0.22			16.81	11.98	2.80	—	0.28	—	0.10
B29	0.20			16.84	12.00	2.72	—	0.55	—	0.08
B30	0.21			16.80	12.02	2.83	—	0.84	—	0.10
B31	0.22			16.75	12.00	2.92	—	1.28	—	0.10
B32	0.31			17.64	12.00	2.87	—	0.40	—	0.10
B33	0.43			17.63	12.15	2.86	—	0.40	—	0.10
B34	0.13	0.70	1.51	17.58	12.53	3.05	—	—	—	0.05
B35	0.12	0.73	1.53	17.45	12.48	3.05	—	0.28	—	0.06
B36	0.12	0.78	1.53	17.60	12.50	3.03	—	0.47	—	0.05
B37	0.12	0.68	1.54	17.20	12.30	3.06	—	0.59	—	0.06
B38	0.11	0.72	1.54	17.20	12.40	3.09	—	1.04	—	0.05
B39	0.22	0.72	1.51	17.66	12.40	3.05	—	—	—	0.04
B40	0.23	0.65	1.55	17.85	12.53	3.08	—	0.27	—	0.05
B41	0.22	0.80	1.55	17.80	12.50	3.06	—	0.47	—	0.06
B42	0.21	0.74	1.55	17.71	12.53	3.05	—	0.71	—	0.05
B43	0.20	0.64	1.54	17.52	12.63	3.10	—	1.04	—	0.05
B44	0.21	0.73	1.52	17.68	12.50	3.05	—	—	0.40	0.04
B45	0.22	0.76	1.53	17.71	12.73	3.03	—	—	0.82	0.05
B46	0.21	0.67	1.55	17.70	12.73	3.07	—	—	1.24	0.05
B47	0.20	0.64	1.50	17.86	12.63	3.13	—	0.26	0.41	0.04
B48	0.22	0.68	1.51	17.68	12.70	3.08	—	0.24	0.84	0.04
B49	0.22	0.75	1.54	17.66	12.61	3.07	—	0.50	0.42	0.06
B50	0.23	0.84	1.53	17.65	12.53	3.05	—	0.46	0.84	0.05
B51	0.22			16.72	11.98	1.33	1.09	0.41	—	0.20
B52	0.22			16.70	11.99	—	2.57	0.30	—	0.19

— No addition Blank columns were not analyzed.

Table 2. Chemical composition of BO series specimens (%)

Steel No.	C	Si	Mn	Cr	Ni	Mo	W	Ti	B
BO	0.19	0.85	1.42	17.49	10.41	1.28	1.31	0.25	0.16
BO1	0.07	0.86	1.50	15.59	11.13	1.43	2.06	0.34	0.20

Table 3. Chemical composition of P series specimens (%)

Steel No.	C	Si	Mn	Cr	Ni	Mo	W	Nb	Ti	B
P 33	0.005	1.02	0.95	18.57	12.56	—	—	—	—	0.12
P 34	0.006	1.02	1.26	19.75	12.55	—	—	0.48	—	0.19
P 35	0.007	—	—	17.30	11.99	—	—	1.29	—	0.15
P 36	0.004	1.03	0.98	19.65	12.54	—	—	—	0.50	0.19
P 37	0.010	—	—	17.37	12.00	—	—	—	1.20	0.18
P 38	0.007	0.95	1.06	19.73	12.68	2.90	—	—	—	0.19
P 39	0.007	—	—	17.38	18.00	2.91	—	1.30	—	0.19
P 40	0.002	—	—	17.12	11.79	2.94	—	—	0.11	0.21
P 41	0.005	—	—	17.79	12.22	2.71	—	—	0.40	0.22
P 42	0.004	—	—	17.08	17.75	3.01	—	—	1.06	0.23
P 43	0.003	—	—	17.12	11.76	—	2.55	—	—	0.18

は 50kVA 高周波真空溶解炉で 3 kg 溶製した。そして電解分離用の試料はすべて 1150°C で溶体化処理を行なった。

析出物の電解分離は、熱処理による脱炭、脱ボロン層の影響を取り除くため表面を十分切削し 14 mm ϕ $\times$ 80 mm の試料とし、10% HCl メチルアルコール溶液中、10~15 mA/cm² の電流密度で 48~72hr 行なった。電解残渣は遠心分離により採取して乾燥し、Cu または Co 対陰極を用いデフラクトメータにより X 線回折、同定した。また析出物は一部、カーボン抽出レプリカの電子回折によっても同定した。

3. 実験結果

3.1 クリープ破断強さ、時効硬さ、時効組織におよぼす C, B, Ti, Nb 量の影響

3.1.1 クリープ破断強さ

試験片の寸法は直径 6 mm、標点間距離 36 mm で、700 および 750°C で試験し、おもに 1000hr 破断強さを求めた。

まず、C, B 量の影響を Fig. 1 に示した。0.2% の B を含む鋼における C 量の影響は 700, 750°C とともに 0.2% C のとき最高値を示すのに対し、0.05% B 鋼では 0.1% C と 0.2% C とではほとんど差がなく、C による強化作用は共存する B 量に支配されている。この関係をさらに明らかにするため逆の面から、すなわち一定 C 含有量での B 量の影響を検討したのが Fig. 1 (b) で、B 量の増加とともに強度が上昇するの

がわかる。しかし、0.1% C 鋼では B 量が 0.05% から 0.2% に増加しても強度上昇は比較的少ないのに対し、0.2% C 鋼では、とくに B 量が 0.1% から 0.2% に増加すると強度は著しく増大する。このように、0.2% の C と B を含有する鋼では、C 量と B 量の両者の影響から考えても異常に高い強度が得られていることが良くわかる。そして、Fig. 1 に示したように、この強度はおもにクリープ速度の減少、すなわち粒内の変形抵抗の増大によるものである。

Ti 量の影響は種々の C, B 含有量水準で検討したがそのうちの代表的な例のみを示す。まず、0.2% C で B 量が 0.2% と 0.05% の鋼を対象として応力-破断時間曲線におよぼす Ti 量の影響を Fig. 2, 3 に示した。

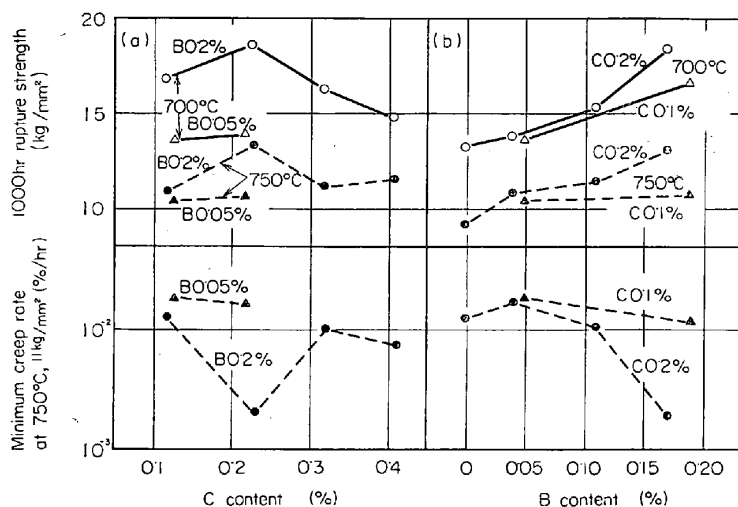


Fig. 1. Effect of C and B content on creep and creep rupture strength of 18Cr-12Ni-3Mo steels.

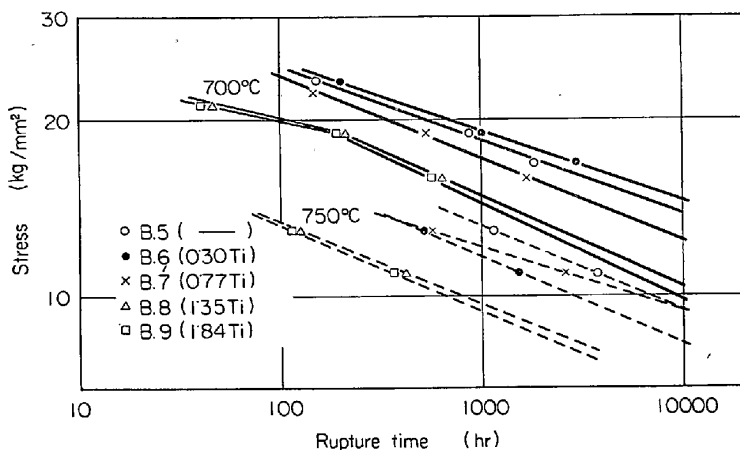


Fig. 2. Stress versus rupture time curves of 18Cr-12Ni-3Mo-0.2C-0.2B steels with varied Ti contents.

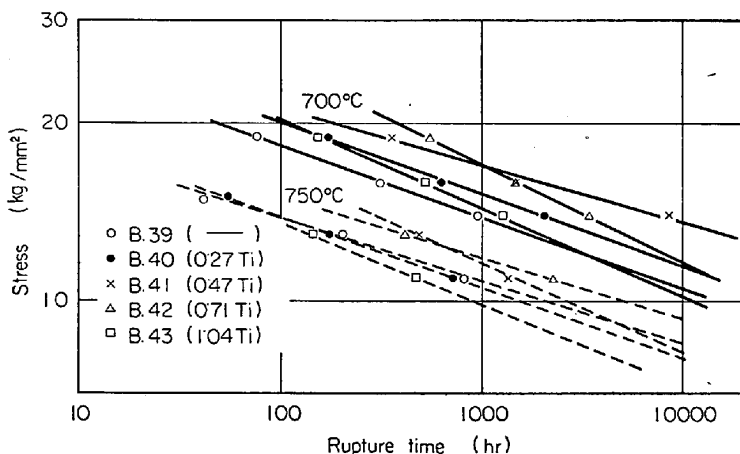


Fig. 3. Stress versus rupture time curves of 18Cr-12Ni-3Mo-0.2C-0.05B steels with varied Ti contents.

これらの曲線から 1000hr と 10000hr 破断強さを求め、Ti 量との関係を Fig. 4 に示した。B 含有量にかかわらず、強度はある Ti 量で最大となり、さらに Ti 量が増加すると強度は大きく低下する。その最適 Ti 量は試験温度 700°C では 0.2~0.5%，750°C ではいくらか多くて 0.5~0.8% である。また Fig. 2, 3 に示したように、適量の Ti を添加した試料の応力-破断時間曲線の勾配がもつとも小さくなっているのに対し、過剰の Ti を添加した試料の勾配は大きくなっている。このことは適量の Ti の添加は 1000hr 程度の破断強さを高めるだけではなく、長時間の強度にも有効であること、また過剰の Ti の添加は 1000hr 程度の破断強さだけではなく、さらに長時間強度をも著しく劣化させることを示唆している。

次に、0.2% B 鋼で C 量が 0.1~0.4% の場合における Ti 量の影響を Fig. 5 に示した。0.1, 0.2% C 水準では上述したように強度はある Ti 量で最大値を示すの

に対し、0.3, 0.4% C 水準では実験した範囲内の Ti 量ではまだ最大値を示していない。したがって、C 量の増加とともに最適 Ti 量もまた増加すると思われるので、Ti/C の比を横軸として整理し、その結果を Fig. 6 に示した。この測定点は多少のバラツキはあるがほぼ 1 本の曲線として表示される。このことは Ti を含有する鋼種においては C 量自体が重要なのではなく、Ti/C の比が問題であることを端的に示している。

次に、1000, 10000hr 破断強さにおよぼす Nb 量の影響を Fig. 7 に示した。Nb 量の影響も Ti 量の影響と同様に、0.2% C 水準では 1% Nb で最高値を示す。しかし、最適 Nb 量の試料でも応力-破断時間曲線の勾配はかなり大きく、Ti 添加の場合ほど長時間強度の改善には効果が大きくないものと思われる。

この Ti と Nb の影響の違いを明らかにする目的で、Ti のみ、Nb のみ、および Ti と Nb を複合添加したものすべての試料の 1000hr 破断強さを Fig. 8 に示した。その際、すべての組成の強度を同一グラフで表示するために at% での (Ti+Nb)/C の比を横軸として整理した。この結果、0.2% B 鋼と 0.05% B 鋼はそれぞれ 1 本の曲線として表示される。0.1% B 鋼は試料数が少ないためはつきりしたことはいえないが、ほぼ両者の中間に来るものと思われる。

このように強度が B 量によつてのみ分けられることは、Ti と Nb の添加の差異は本質的には存在しないことを示している。この曲線でも試験温度が上昇するか、または B 量が減少すると最高強度を示す (Ti+Nb)/C の値はいくらか増加している。

最後に、Mo を W で置換した場合の影響を Fig. 9 に示した。これは、フェライト鋼において Mo と W を同時に添加すると著しい強化作用が現われることが COLBECK⁴⁰⁾ によつて報告されているため、もし同様な強化作用がオーステナイト鋼においても現われるならばその強化作用を利用したいとする考えに基づく。しかし、Mo の約半量を W で置換するとわずかに強くはなるが、そう大きな差異はない。また、Mo の全量を W で置換すると強度はかなり低下してしまう。したがって、Mo を W で置換することは好ましくないと思われる。

以上のすべての添加元素の影響を総括する意味において、全鋼種のクリープ破断伸びと破断時間との関係、クリープ破断時間と最小クリープ速度との関係をそれぞれ

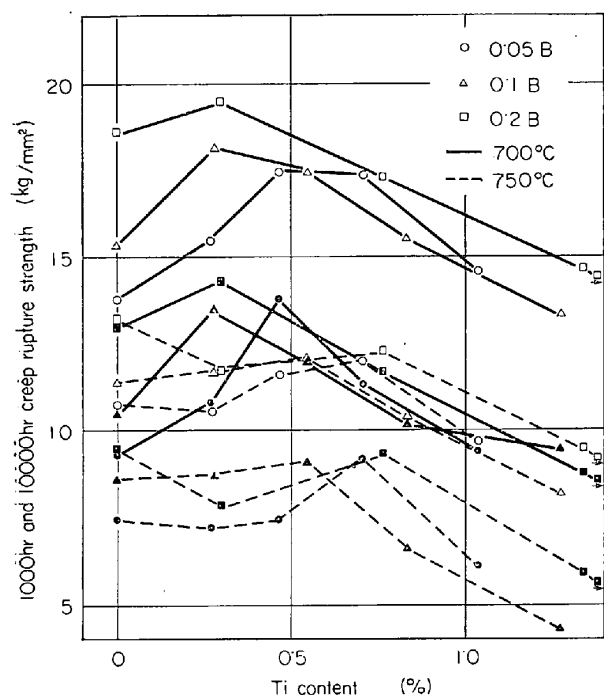


Fig. 4. Effect of Ti content on 1000hr and 10000hr creep rupture strength of 18Cr-12Ni-3Mo-0.2C steels with varied B contents at 700°C and 750°C.

(open symbol: 1000hr, full symbol: 10000hr)

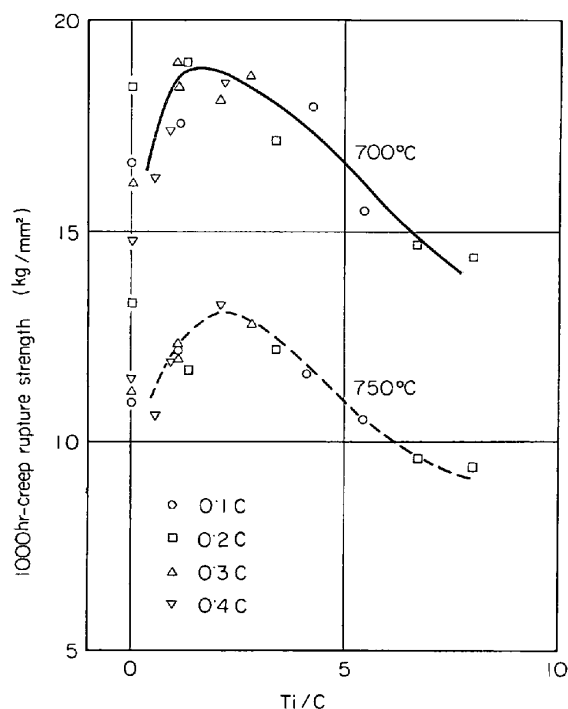


Fig. 6. Relation between 1000hr creep rupture strength and Ti/C ratio of 18Cr-12Ni-3Mo-0.2B steels.

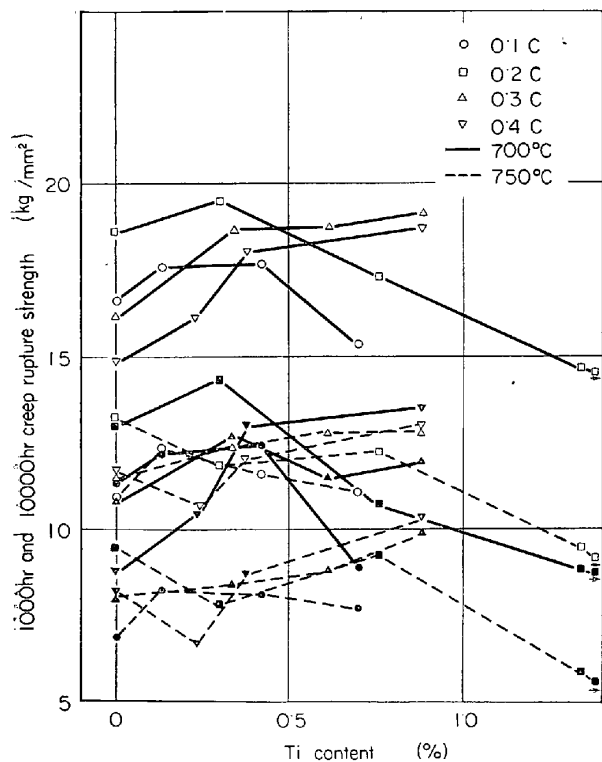


Fig. 5. Effect of Ti content on 1000hr and 10000hr creep rupture strength of 18Cr-12Ni-3Mo-0.2B steels with varied C contents at 700°C and 750°C.

(open symbol: 1000hr, full symbol: 10000hr)

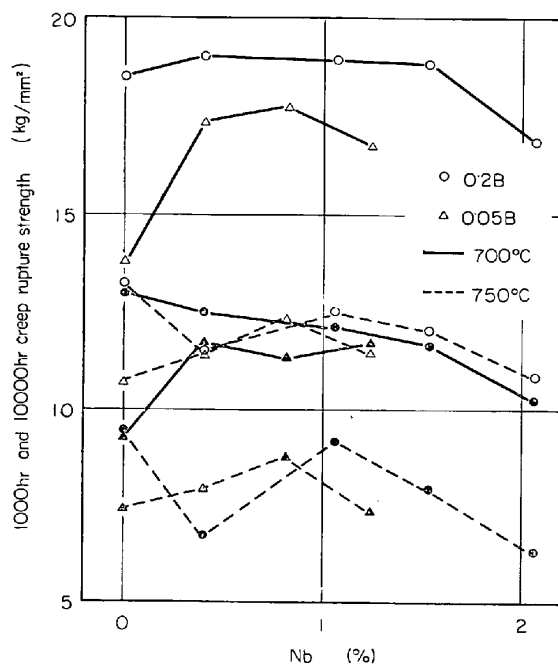


Fig. 7. Effect of Nb content on 1000hr and 10000hr creep rupture strength of 18Cr-12Ni-3Mo-0.2C steels with varied B contents at 700°C and 750°C.

(open symbol: 1000hr, full symbol: 10000hr)

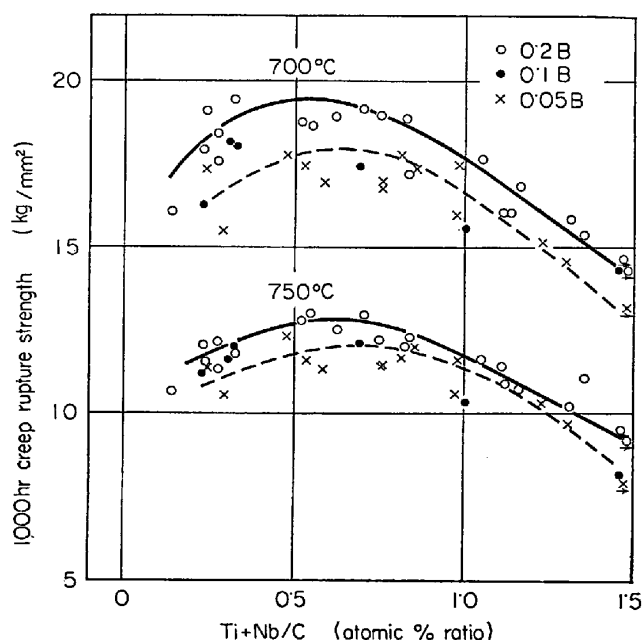


Fig. 8. Relation between 1000hr creep rupture strength and (Ti+Nb)/C atomic % ratio of 18Cr-12Ni-3Mo steels with various B content.

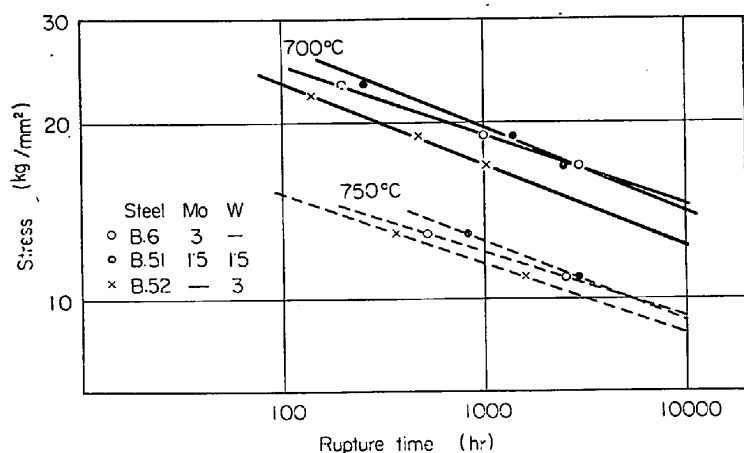


Fig. 9. Effect of W content on creep rupture strength of 18Cr-12Ni-3Mo-0.2C-0.2B-0.3~0.4Ti steels.

Fig. 10, 11 に示した。破断伸びは最低 20% あり、かつバラツキも比較的少なく高温靱性のすぐれた鋼種であることが理解される。クリープ破断時間と最小クリープ速度との間には高次の相関性がある。したがって、クリープ破断強さの向上は単にクリープ破断が生ずるまでの時間を引延ばす作用によるものではなく、クリープ速度を遅くする作用、すなわち粒内での変形を阻止する作用によるものであることを示唆している。また、クリープ強さが大きく、かつ靱性のすぐれた組成が得られる可能性があることをも示唆している。

3.1.2 溶体化処理状態の硬さおよび時効硬化性

1150°C で溶体化処理後、常温で硬さを測定した溶体化処理状態の硬さにおよぼす C, B 含有量の影響を Fig. 12 に示した。C 量とともに硬さは直線的に増加し、B もまたいくらか溶体化処理状態の硬さを高めるが、C に比較しその傾向は小さい。

次に、0.2% B 鋼の各 C 含有量水準における Ti, Nb 量の影響を Fig. 13 に示した。低 C 水準では Ti 量が増加しても硬さはほとんど変わらず、高 C 水準では Ti 量とともに減少する。結局、C 含有量を多くすることは熱間の加工性をもつとも悪くすると思われる、それに対して Ti, Nb の添加が熱間の加工性を悪くする懸念は比較的小さいものと思われる。

時効は 1150°C 溶体化処理後、600, 700, 800°C で 3000hr まで行なつた。代表的な例として、Ti 量の影響を示す時効硬さ曲線を Fig. 14 に示した。前報¹²⁾で述べたように、この曲線から添加元素の影響を直接求めることは困難なので、曲線の最高硬さから溶体化処理状態の硬さを差し引いた値を時効硬化性の特性値として、添加元素の影響を比較した。

時効硬化性におよぼす C, B 含有量の影響を Fig. 15

に示した。C 量の影響は、C が 0.1% の際には試験温度依存性が大きく、時効硬化現象はかなり不安定である。それに比べ、C が 0.2~0.4% の際には時効硬化性の温度依存性は少なく、また C 含有量の増加とともに時効硬化性は減少する。B 量の影響は 0.05% 添加すると各温度とも時効硬化性は著しく低下するが、さらに B 量が多くなると B 量の増加とともに時効硬化性もわずかに増加する傾向が認められる。

次に Ti, Nb 量の影響を検討し、その代表的な例を Fig. 16 に示した。全般的に、時効硬化性は各時効温度とも、ある Ti, Nb 量で最低値を示し、さらに Ti, Nb が増加すると時効硬化性は回復してくる。これらの時効硬化性にお

よぼす添加元素の影響として特徴的な現象は 1) 0.1% C 鋼では低温すなわち 600°C での時効硬化が著しく低い。2) 時効硬化性をもつとも小さくする Ti, Nb 量はほぼクリープ破断強さをもつとも高める Ti, Nb 量に一致し、時効硬化特性という観点からは、時効硬化性を抑制する Ti, Nb の機能がクリープ破断強さを高める現象と対応している。3) 高温すなわち 800°C で時効したとき、高 Ti, Nb 量で時効硬化性がかなり増大する。この硬化は σ 相など金属間化合物の析出によるもので、クリープ破断強さの増加には寄与しない。以上の 3 点である。

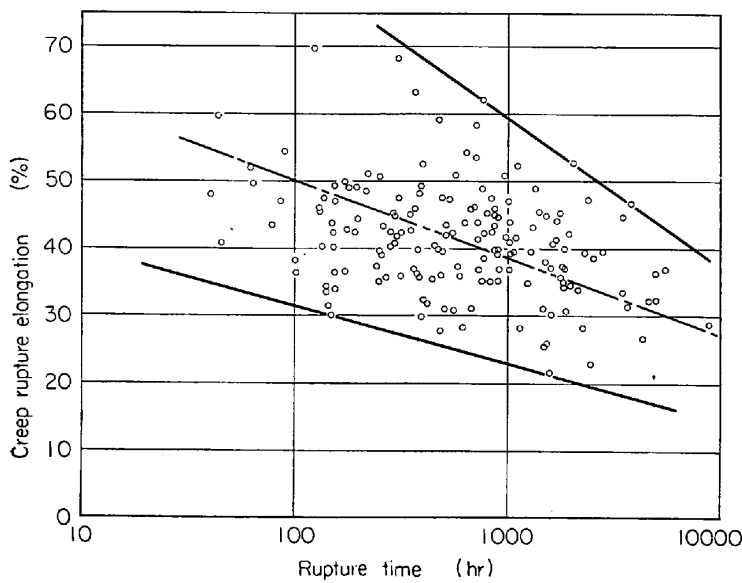


Fig. 10. Relation between rupture time and creep rupture elongation at 700°C.

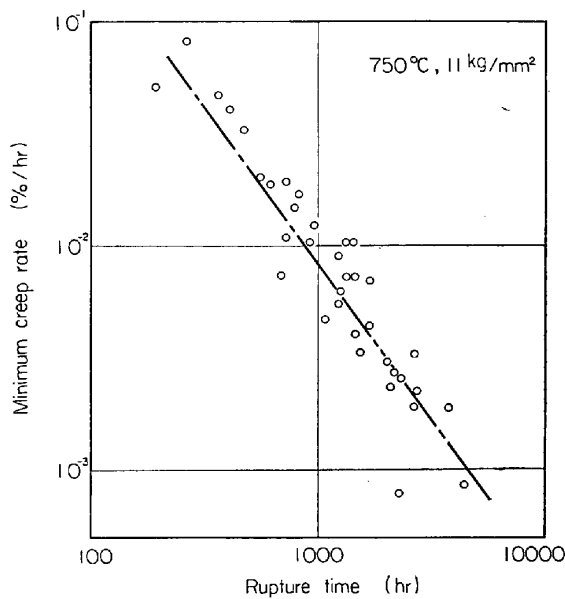


Fig. 11. Relation between rupture time and minimum creep rate at 750°C, 11 kg/mm².

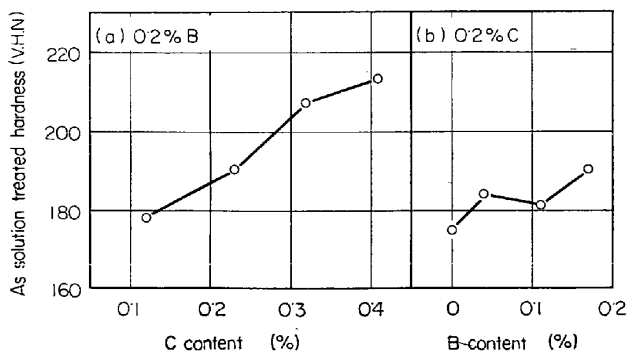


Fig. 12. Effect of B and C content on as solution treated hardness of 18Cr-12Ni-3Mo steels.

3.1.3 時効組織と析出物

組織はおもに 700°C, 2000hr 時効した状態で観察した。

Photo. 1, 2 に 0.2% B 鋼での C 量の影響を示した。大きな析出物は溶体化処理状態から残留している硼化物、炭化物(または炭硼化物)で、C 含有量が多くなるほど量も多く、また巨大になつている。高 C 鋼での巨大な 1 次析出物は Ti を添加すると細くなる (Photo. 1(d), (e), (f))。粒内での析出状況 (Photo. 2) は、既報¹⁵⁾でも述べたように 0.2% C 鋼のみ $M_{23}C_6$ は著しく微細に析出しているが、ほかの C 量ではかなり粗大で、また C 量が多くなるほど大きく成長し、過時効現象をおこしやすいものと思われる。

次に Ti, Nb 量の影響を検討し、そのうち、代表的な例として 0.2C-0.05B 鋼における Ti, Nb 量の影響を Photo. 3, 4 に示した。Ti を添加していない B 39 試料では割合微細な析出物が多数認められる。Ti 量が多くなるとともに微細な析出物は減少し、かなり大きな析出物が粗に分散し、安定化した組織になる。さらに Ti 量が増加すると、とくに粒界で、massive な析出物が多くなる。Nb 添加の場合も傾向は同様であるが、ただ Ti 添加の場合と異なり、Nb 量が 1% 程度になつても粒界での massive な析出現象は認められない。

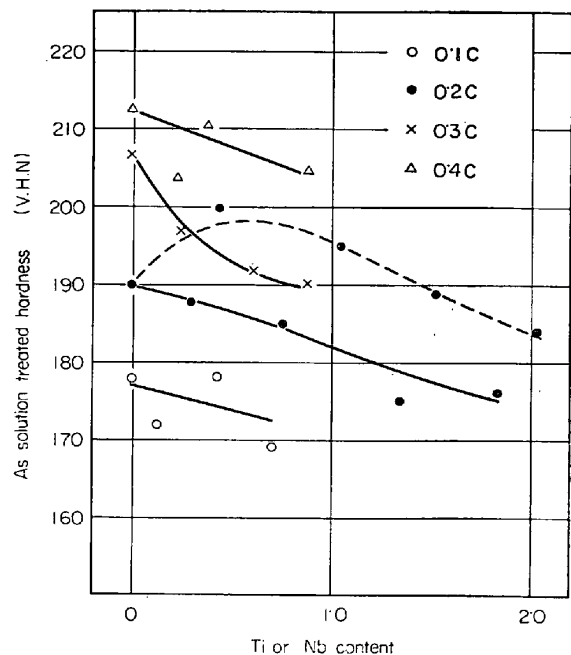


Fig. 13. Effect of Ti and Nb content on as solution treated hardness of 18Cr-12Ni-3Mo-0.2C steel. (solid line: effect of Ti, dotted line: effect of Nb)

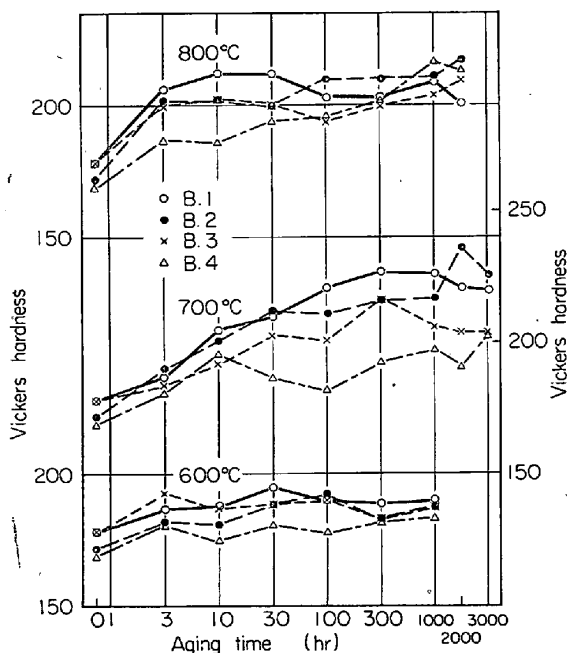


Fig. 14. Aging hardness curves of 18Cr-12Ni-3Mo-0.1C-0.2B steels with varied Ti content.

この析出挙動におよぼす Ti, Nb 量の影響を定量的に検討するため, 溶体化処理状態と 700°C でクリープ破断した状態での析出物を分離定量してその結果を Fig. 17 に示した. Ti, Nb を添加していない B.38 試料の析出量はもつとも多い. それに対し Ti, Nb を適量添加した B.41, B.44 試料の 1000hr 以上での析出量はもつとも少なく, しかもこの Ti, Nb の添加量は高温強度に対してもつとも好ましい添加量でもある. さらに Ti, Nb 量が増加すると溶体化処理状態と短時間で破断した状態の析出量は少ないが, 長時間で破断した状態での析出量は逆にもつとも多くなる.

この析出物を X 線回折により同定し, その結果を Table 4 に示した. Table 4 では X 線回折図の peak から, 定性的ではあるが, 析出物の多い順序に記載している. B.39 試料での析出物はおもに $M_{23}C_6$ で, ただ長時間側で少量の σ 相が析出している. B.41 試料では, 溶体化処理状態, クリープ破断した状態とも $M_{23}C_6$ と Ti (C, N) であるが, Fig. 18 の X 線回折図がよく示しているように破断時間とともに Ti (C, N) の peak に比較して $M_{23}C_6$ の peak が高くなり, クリープ中の析出物がおもに $M_{23}C_6$ であることを示している. この試料でも長時間側では σ 相が析出する. B.43 試料で

は溶体化処理状態では Ti (C, N) と M_3B_2 , 破断時間が長くなるとともに多量の σ 相が析出する. Nb を添加した場合も同様な経過を示す. このように, 高温強度に対してもつとも好ましい Ti, Nb 添加量の場合にはクリープ中おもに $M_{23}C_6$ が析出する状態であり, 添加量が過剰の場合には多量の σ 相が析出してくる状態になる.

3.2 クリープ破断強さ, 時効硬さ, 組織におよぼす

熱処理の影響

3.2.1 クリープ破断強さ

Fig. 19 に BO 鋼 (Ti/C の比が小さく安定度の低い鋼) と BO 1 鋼 (Ti/C の比が大きく安定度の高い鋼) のクリープ破断強さにおよぼす溶体化処理温度の影響を示した.

1050°C で溶体化処理を行なった場合, BO 鋼の強度は非常に低い. 1150°C 以上の温度で溶体化処理を行なった場合, 溶体化処理温度の上昇とともに長時間側の強度は増大し, すなわち, 曲線の勾配は小さくなる. その

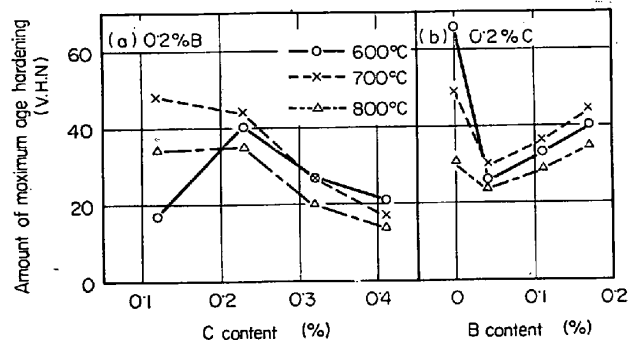


Fig. 15. Effect of C and B content on amount of maximum age hardening of 18Cr-12Ni-3Mo steels.

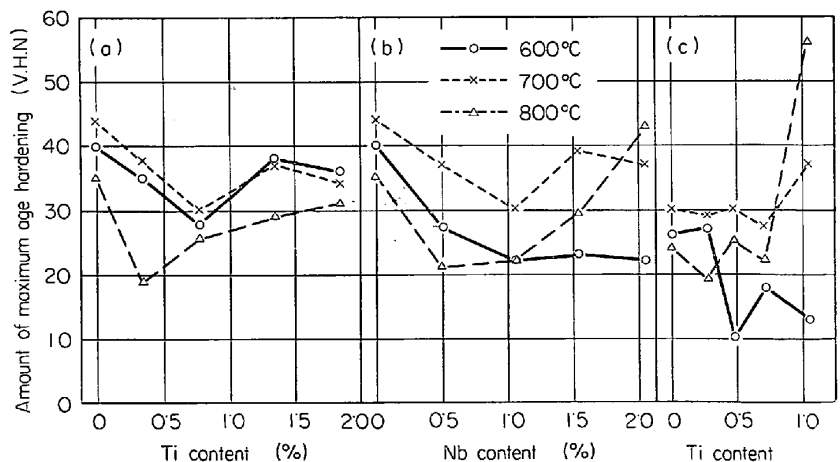


Fig. 16. Effect of Ti and Nb content on amount of maximum age hardening of 18Cr-12Ni-3Mo-0.2C-0.2B steels, (a) and (b), and 18Cr-12Ni-3Mo-0.2C-0.05B steels (c).

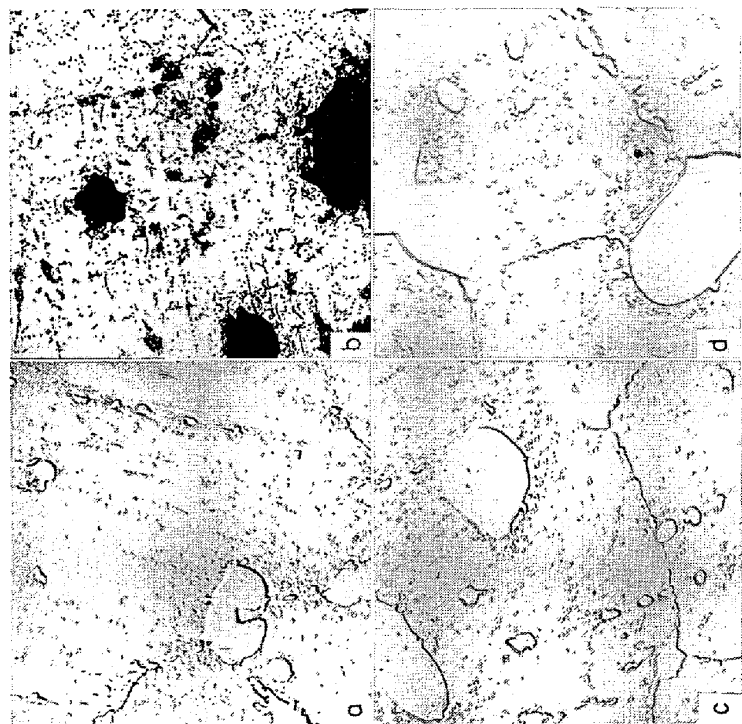
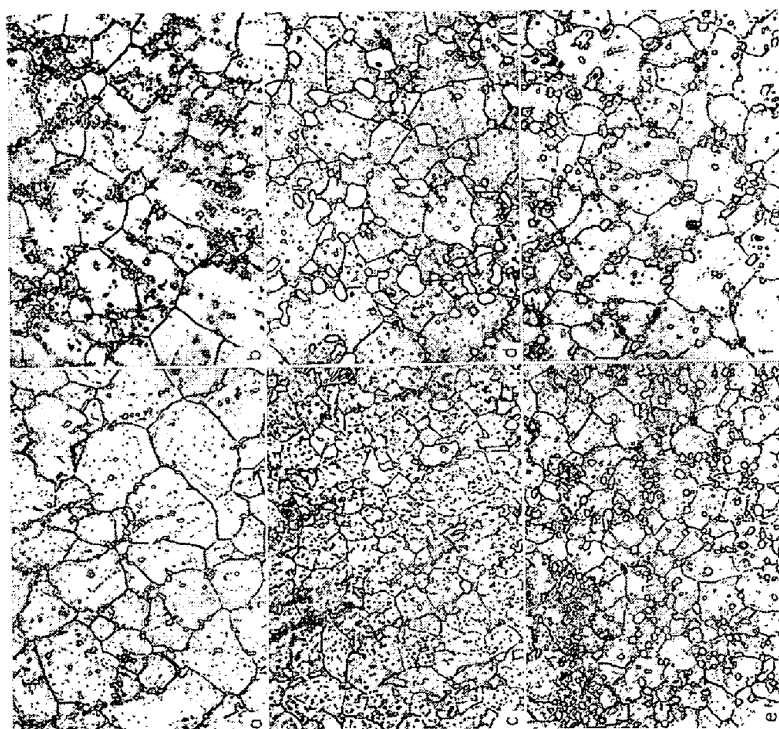
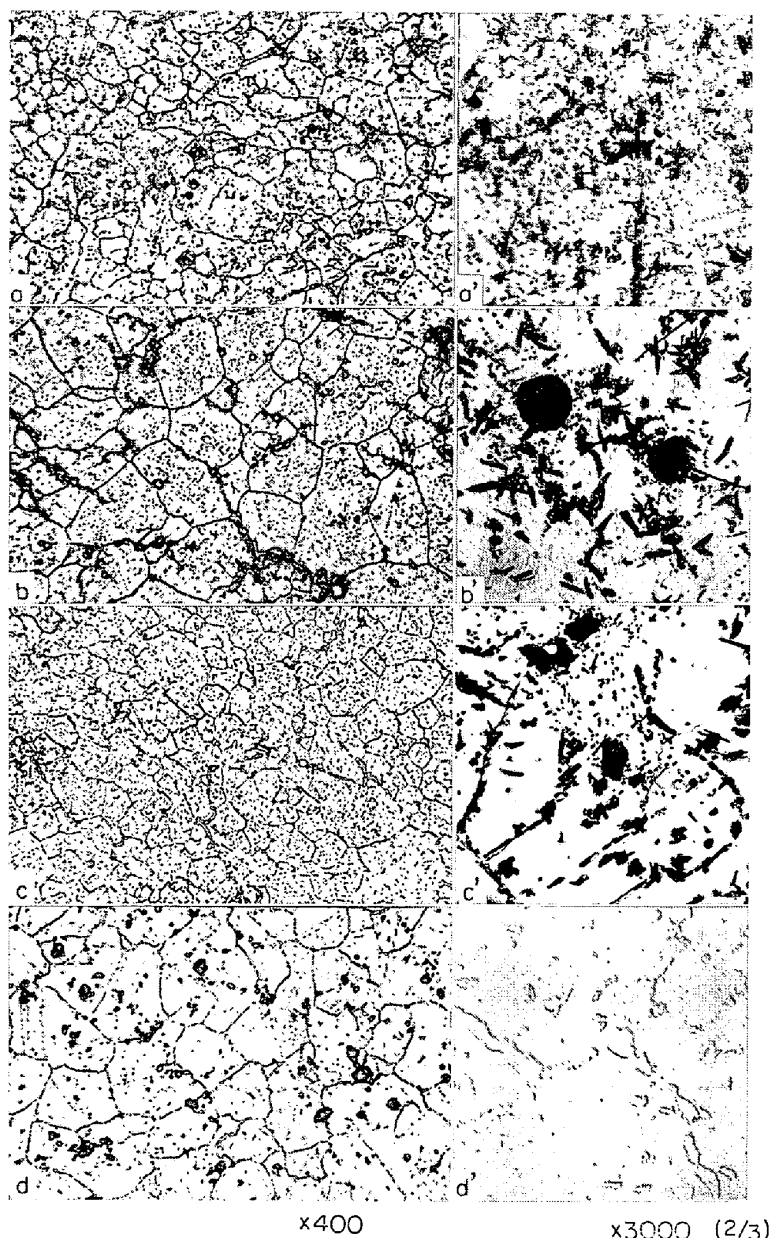


Photo. 2. Effect of C content upon electron microstructures of 18Cr-12Ni-3Mo-0.2B steels. $\times 3000$ (4/5)
Specimens were solution treated at 1150°C and then aged 2000hr at 700°C.



a) B 1 (0.1C)
b) B 5 (0.2C)
c) B 10 (0.3C)
d) B 14 (0.4C)
e) B 15 (0.4C, 0.23Ti)
f) B 17 (0.4C, 0.89Ti)
() additional element

Photo. 1. Effect of C and Ti content upon microstructures of 18Cr-12Ni-3Mo-0.2B steels. $\times 400$ (4/7)
Specimens were solution treated at 1150°C and then aged 2000hr at 700°C.



a) B.39 b) B.41 (0.47Ti) c) B.42 (0.71Ti)
d) B.43 (1.04Ti) () additional element.

Photo. 3. Effect of Ti content upon microstructures of 18Cr-12Ni-3Mo-0.2C-0.05B steels. Specimens were solution treated at 1150°C. and then aged 2000hr at 700°C.

Table 4. Effect of steel composition and rupture time on the phase identified in steels.

Steel No.	Additional element	1150°C as sol.	700°C, 19 kg/mm ²		700°C, 14 kg/mm ²	
			R.T. *	Phase identified	R.T. *	Phase identified
B39	0	M ₂₃ C ₆	77	M ₂₃ C ₆	955	M ₂₃ C ₆ , σ
B41	0.47 Ti	M ₂₃ C ₆ , Ti(C.N), M ₃ B ₂	359	M ₂₃ C ₆ , Ti(C.N), M ₃ B ₂	8633	M ₂₃ C ₆ , σ, Ti(C.N), M ₃ B ₂
B43	1.04 Ti	Ti(C.N), M ₃ B ₂	154	Ti(C.N), σ, M ₃ B ₂	1264	σ, Ti(C.N), M ₃ B ₂
B44	0.40 Nb	M ₂₃ C ₆ , Nb(C.N)	510	M ₂₃ C ₆ , Nb(C.N)	3733	M ₂₃ C ₆ , σ, Nb(C.N)
B46	1.24 Nb	Nb(C.N), M ₃ B ₂ , M ₂₃ C ₆	369	Nb(C.N), M ₂₃ C ₆ , M ₃ B ₂	3411	M ₂₃ C ₆ , Nb(C.N), σ, M ₃ B ₂

* R.T. : Rupture time (hr) Precipitates were described in order of amount.

場合試験温度 700°C では約 850hr を境として短時間側では低温溶体化材のほうが強く、長時間側では高温溶体化材のほうが強くなる。試験温度 750°C では同様に約 100hr を境として長時間側では高温溶体化材のほうが強くなっている。

これに対し、安定度の高い BO1 鋼では、溶体化処理温度の上昇とともにクリープ破断強さは一様に増加する。しかも、応力-破断時間曲線の勾配はほとんど変わらない。

Fig. 20 に 750°C, 11 kg/mm²での最小クリープ速度におよぼす溶体化処理温度の影響を示した。両鋼種とも、1050°C で溶体化処理を行なった場合、クリープ速度は非常に大きい。

BO1 鋼では、1150°C の溶体化処理でクリープ速度は大きく低下するが、さらに溶体化処理温度が高くなってもわずかに低下するのみである。BO1 鋼では、溶体化温度 1200°C までクリープ速度は大きく低下し、さらに高温の 1250°C で溶体化処理を行なってもほとんど変わらず飽和値を示している。このように、クリープ破断強さとクリープ速度の両者におよぼす溶体化処理温度の影響は必ずしも対応せず、単純に溶体化処理温度が高いほどクリープ速度は遅くなり、破断寿命が長くなるとは考えられない。

次に、Fig. 21 に両鋼種のクリープ破断伸びと破断時間との関係を示した。両鋼種とも溶体化処理温度が高いほど、また破断時間が長くなるほどいくらか破断伸びは減少するが、それでも最低 10% はあり、全般的に高温の靱性はすぐれていると思われる。

また BO 鋼のクリープ破断強さにおよぼす前時効処理の影響についても検討した。試験温度 750°C では前時効処理の温度と試験温度との差が少ないため前時効処理の影響はまったく

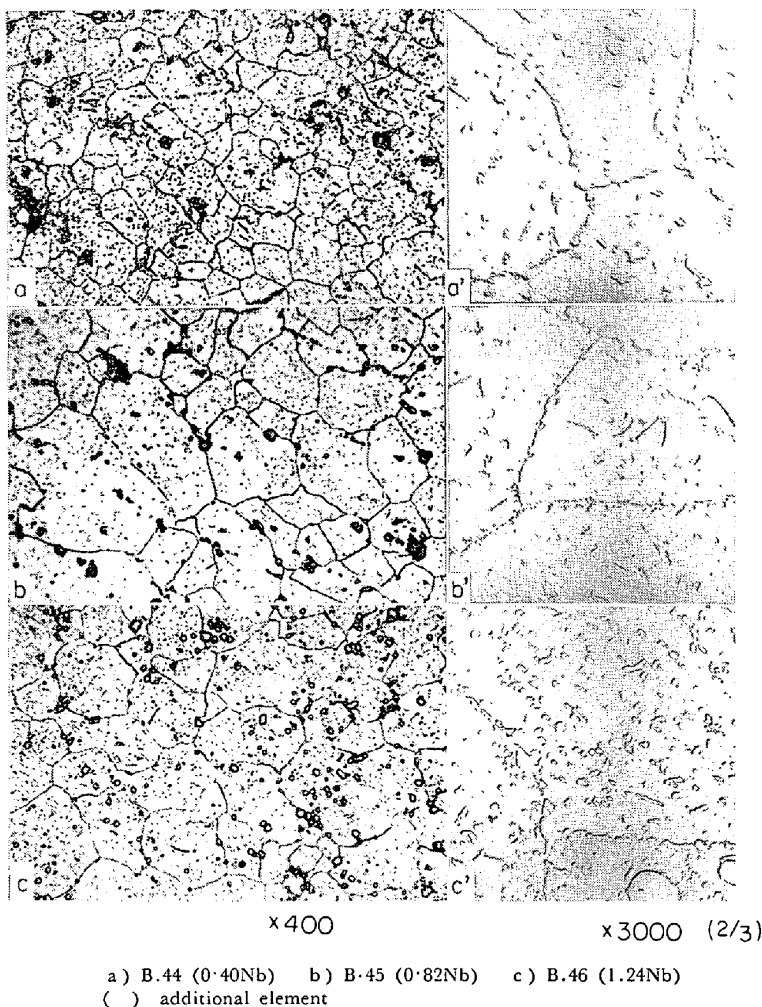


Photo. 4. Effect of Nb content upon microstructures of 18Cr-12Ni-3Mo-0.2C-0.05B steels.

Specimens were solution treated at 1150°C, and then aged 2000hr at 700°C.

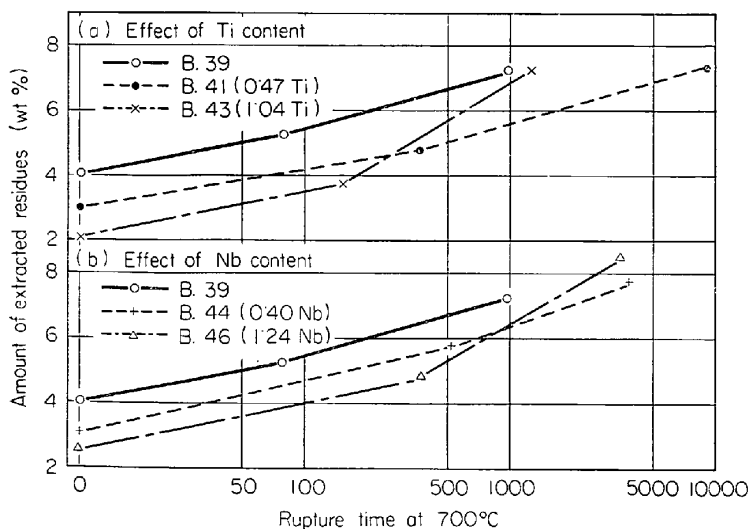


Fig. 17. Relation between amount of extracted residues and rupture time at 700°C of 18Cr-12Ni-3Mo-0.2C-0.05B steels with varied Ti, Nb contents.

現われないが、700°C では 800°C × 3hr 時効した試料がもつとも弱く、それに対し、時効処理を行なつてない試料ももつとも強い。

それゆえ、BO 鋼では溶体化処理、時効処理の影響とも、クリープ試験開始時点での合金元素の過飽和度の大きい状態ほど、高温、長時間の強度が増大してくることを示している。

3.2.2 時効硬化性および時効組織

Fig. 22 に BO, BO1 両鋼種の各温度での時効硬さ曲線におよぼす溶体化処理温度の影響を示した。BO 鋼の 700, 800°C での時効硬化性は溶体化処理温度の上昇とともに明らかに増大する。それに対し、BO1 鋼で明白な時効硬化性を示すのは 1250°C で溶体化処理を行なった場合のみで、溶体化処理温度と時効硬化性との間に明りような関係はない。

この時効硬化性と組織変化との関連性を究明するため、時効組織と析出物を検討した。BO 鋼の溶体化処理状態の組織を Photo. 5 に示した。また、析出物の定量結果を Fig. 23 に示したが溶体化処理温度が高くなるとともに析出物の量は減少し、固溶化は進行する。しかし 1250°C で溶体化処理を行なった場合には共晶組織が現われ、析出物の量はいくらか多くなっている。この析出物の X 線回折結果を Fig. 24 (a) に示したが、1050°C で溶体化処理を行なった場合には $M_{23}C_6$ と M_2B 、1200°C ではほとんど M_2B のみとなる。B の γ 中への溶解度は著しく少ない¹³⁾ため、硼化物の量は溶体化処理温度にかかわらずほぼ一定であると仮定することができる。したがって、溶体化処理温度の上昇による析出量の減少はおもに $M_{23}C_6$ の固溶化によるものである。また、溶体化処理温度の上昇とともに当然結晶粒は粗大化する。

次に、BO 鋼の 750°C での時効組織を Photo. 6 に示した。1050°C で溶体化処理を行なった試料ではおもに粒界に大きな塊状の析出物が認められる。それに比較し、1200, 1250°C で溶体化処理を行なった試料では、時効の初期から粒内均一に微細な析出物が多数認められ、時効時間とともに著しく増加する。時効により生じた析出物の量は時効材の析出量と溶体化材の析出量との差として求められる。この量は Fig. 23 に示したように溶体化処理温度が高いほど多

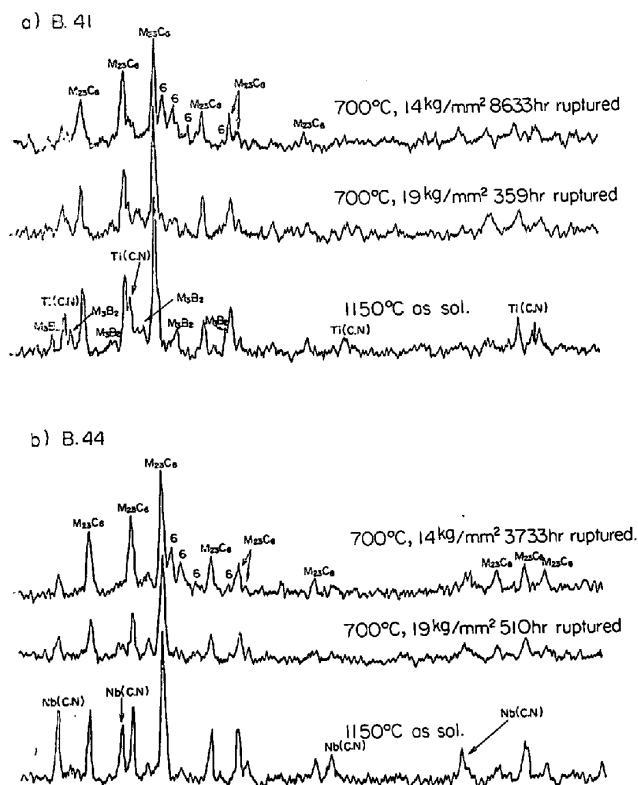


Fig. 18. X ray diffraction patterns of B. 41 and B. 44 steel.

く時効組織の変化と良く対応している。そして、その際の時効による析出物は Fig. 24(b) に示したようにほとんど $M_{23}C_6$ である。

BOI 鋼の 700°C での時効組織を Photo. 7 に示した。この鋼種では 1250°C で溶体化処理した試料のみ粒内均一に微細な析出物が認められる。

このように、両鋼種とも時効硬化性と時効による組織

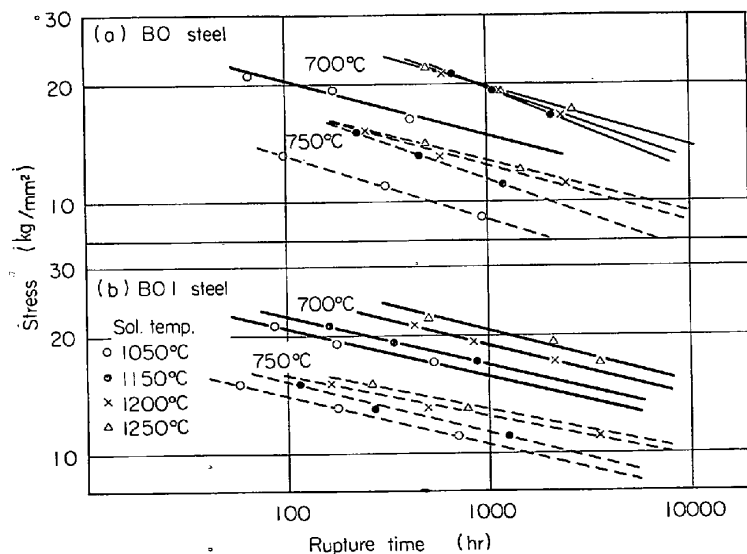


Fig. 19. Effect of solution temperature on creep rupture strength of BO and BOI steel at 700° and 750°C.

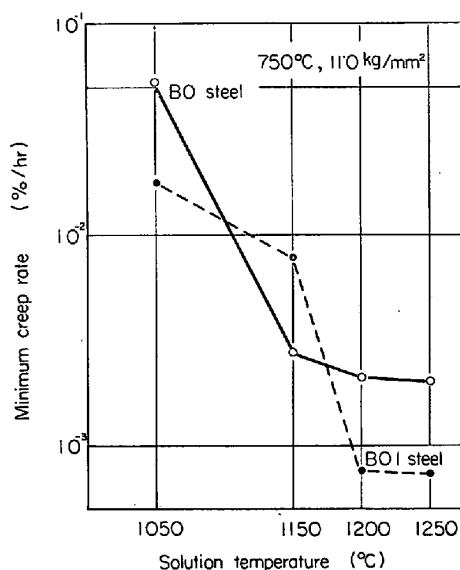


Fig. 20. Effect of solution temperature on minimum creep rate at 750°C, 11 kg/mm²

Table 5. Identified borides in Fe-Cr-Ni-B alloys with various Ti and Nb contents.

Steel No.	Composition	Boride
P34	Fe-18Cr-12Ni-0.2B-0.5Nb	M_2B
P35	Fe-18Cr-12Ni-0.2B-1.3Nb	[Nb Boride X]
P36	Fe-18Cr-12Ni-0.2B-0.5Ti	M_2B
P37	Fe-18Cr-12Ni-0.2B-1.3Ti	$M_2B + TiB_2$

変化とはかなり良く対応している。

3.3 鋼中の硼化物と共晶組織におよぼす添加元素の影響

3.3.1 硼化物の同定

基準材の Fe-Cr-Ni-B 系においては、固溶量以上の B は M_2B として析出する。この M_2B 硼化物は $Cr_2B^{16)}$ 中の Cr の一部を Fe で置換した $(Cr, Fe)_2B$ 硼化物である (Table 7)。

この系に Ti, Nb を添加したときの硼化物を同定し、その結果を Table 5 に示した。0.5% の Ti を添加した際には M_2B のみ、また 1.3% 添加した際には M_2B と TiB_2 とが同定された。それゆえ、Fe-Cr-Ni-B 系における Ti の作用は添加量が少量のときには M_2B と γ に分配され固溶するが、添加量が多くなると Ti の特殊硼化物 TiB_2 をも生成する。Nb を 0.5% 添加したときにも Ti 添加の場合と同様に M_2B のみ、1.3% 添加した際には M_2B は認められず、未同定の [Nb 硼化物 X] のみが認められた。この硼化物の化学分析結果 (Table 7) によると、この硼化物は $Cr_{1.39}Fe_{0.37}Nb_{1.24}B_2$ とな

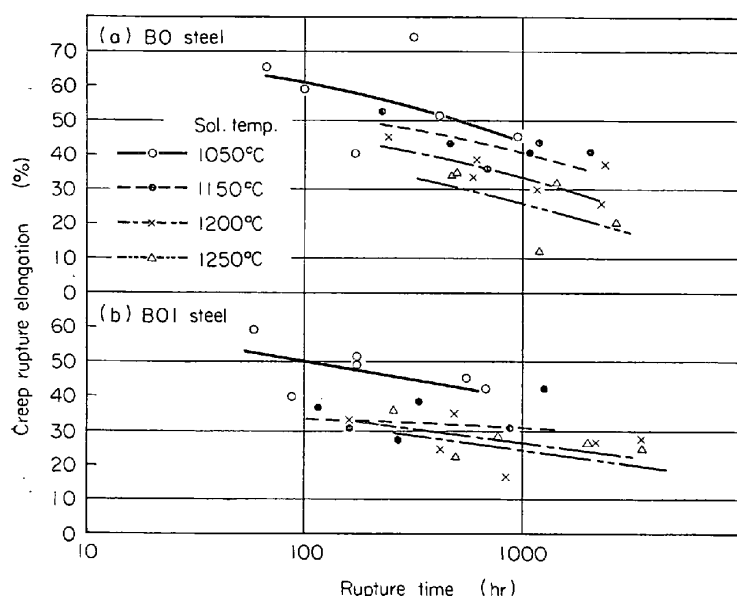


Fig. 21. Effect of solution treated temperature on creep rupture elongation.

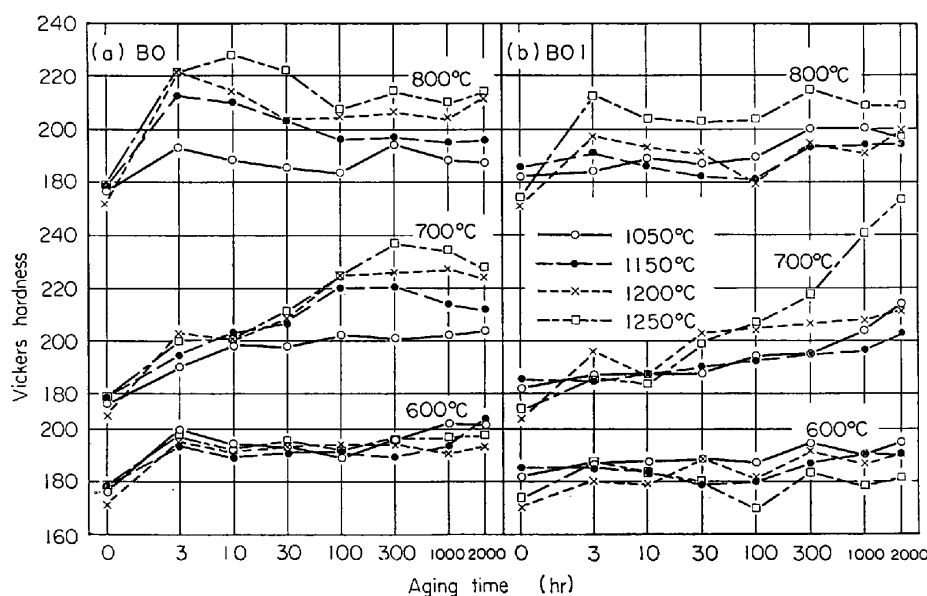


Fig. 22. Aging hardness of BO and BO1 steel solution treated at various temperatures.

Table 6. Identified borides in Fe-Cr-Ni-Mo-B alloys with various Ti and Nb contents.

Steel No.	Composition	Boride
P38	Fe-18Cr-12Ni-3Mo-0.2B	M_2B
P39	Fe-18Cr-12Ni-3Mo-0.2B-1.3Nb	M_3B_2
P40	Fe-18Cr-12Ni-3Mo-0.2B-0.11Ti	M_2B
P41	Fe-18Cr-12Ni-3Mo-0.2B-0.40Ti	M_2B, M_3B_2
P42	Fe-18Cr-12Ni-3Mo-0.2B-1.06Ti	M_3B_2
P43	Fe-18Cr-12Ni-3W-0.2B	M_2B

り、 M_3B_2 硼化物である。したがって、Fe-Cr-Ni-B 系での Nb の作用も添加量が少ないときには M_2B と γ に分配され固溶するが、添加量が多くなると Nb の特殊硼化物を生成する。

次に、Fe-Cr-Ni-Mo-B 系に Ti, Nb を添加した際の硼化物を同定し、その結果を Table 6 に示した。Mo, W を 3% 添加した場合も硼化物は M_2B のみで、硼化物の構造は変わらない。Ti, Nb を 1.3% 添加した際には正方晶の M_3B_2 硼化物が確認された。この硼化物は化学分析結果 (Table 7) によると、 $Cr_{1.0}Mo_{0.95}Ti_{0.5}Fe_{0.5}B_2$ と $Cr_{0.61}Mo_{0.96}Nb_{1.25}Fe_{0.06}B_2$ で、Mo と Cr に Ti または Nb を含有する M_3B_2 硼化物であることが確かめられた。この系での Ti 量の影響は、0.2% 添加したときには M_2B のみ、0.5% のときには M_2B と M_3B_2 、1.3% のときには M_3B_2 のみとなる。したがって、

M_3B_2 硼化物は Mo を添加し、さらに Ti, Nb をある量以上添加したとき、その生成条件を満たすものと思われる。

また、これらの硼化物を含有する試料を 700°C で 1000hr 時効したが、硼化物の構造は変わらなかった。

最後に、1150°C 溶体化処理状態での硼化物の代表的な組織を Photo. 8 に示した。Fe-Cr-Ni-B 系 (P.33) の M_2B は粒内に全面的に比較的大きく析出している。この系に合金元素を添加していくと硼化物は一般に細くなる傾向にある。しかし、いずれにせよ、硼化物はかなり大き

く粗に分散しており、この硼化物の分散強化によつて高温強度が直接影響を受けているとは考えにくい。

3.3.2 共晶組織

Fe-B 系の共晶温度は 1165°C であり¹³⁾、その際共存する硼化物は Fe_2B である。それに対し、この系統の耐熱鋼に生成する硼化物は上述したように M_2B 、 M_3B_2 、 TiB_2 などであり、いずれも Fe_2B より溶融点が高い。そのため共晶温度が高くなる可能性があると思われる。事実、Fe-Cr-Ni-B 系 (P.33 試料) では、Photo. 9 (a) に示すように 1250°C で溶体化処理を行なった場合にも

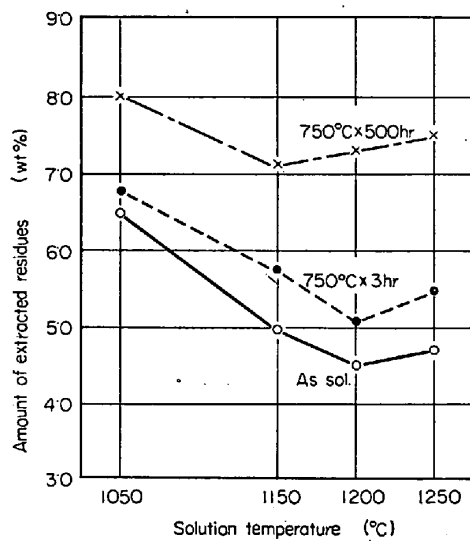
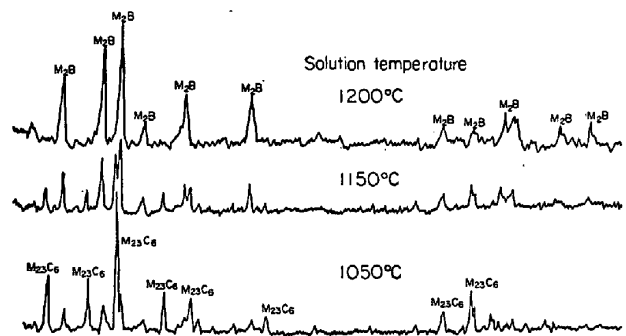


Fig. 23. Effect of solution temperature on amount of extracted residues of BO steel in various heat treatment condition.

共晶組織は現われていない。しかし、硼化物が同じ M_2B であつても Mo を添加した P.35 試料では共晶組織が認められ、また Nb, Ti を 1.3% 添加した P.35, P.37 試料でも共晶組織が現われている。Ti を添加した場合には多くの硼化物が TiB_2 に変化しており、単に硼化物の溶融点のみから考慮すると共晶組織は生成しない条件である。これらのことから、単に硼化物の溶融点のみではなく、素地中の合金元素の量が共晶温度に対し重要な

a) Effect of solution temperature



b) Effect of aging time

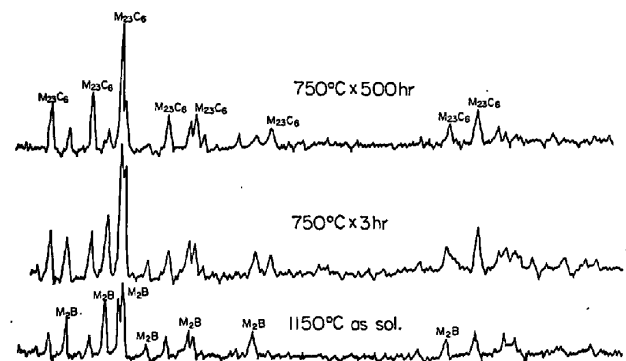


Fig. 24. Effect of solution temperature and aging time at 750°C on X ray diffraction pattern of residues extracted from BO steel.

Table 7. Results of chemical analysis of the extracted borides.

Steel No.	Boride identified by Xray	Chemical composition (%)							Chemical formula
		Fe	Cr	Mo	Nb	Ti	B	Total	
P 33	M_2B	28.4	58.8	—	—	—	8.9	96.1	$(Cr_{1.41}Fe_{0.63})B$
P 35	[Nb borideX]	6.5	29.9	—	47.5	—	8.9	92.8	$(Cr_{1.39}Fe_{0.29}Nb_{1.24})B_2$
P 39	M_3B_2	1.1	10.9	32.1	40.3	—	7.5	91.9	$(Cr_{0.61}Mo_{0.96}Nb_{1.25}Fe_{0.06})B_2$
P 42	M_3B_2	11.0	20.4	34.5	—	9.3	8.3	83.5	$(Cr_{1.00}Fe_{0.50}Mo_{0.95}Ti_{0.50})B_2$

Table 8. Effect of alloying addition and sort of borides on the eutectic temperature of 18Cr-12Ni-0.2B steel.

Steel No.	P 33	P 34	P 35	P 36	P 37	P 38	P 39	P 40	P 42	P 17	P 18	P 19	P 20	P 21	P 22
A		0.5Nb	1.3Nb	0.5 Ti	1.3 Ti	3Mo	3Mo	3Mo	3Mo	0.2C	0.2C 3Mo	0.2C	0.2C	0.2C 3Mo	0.2C 3Mo
Boride	M_2B	M_2B	X	M_2B	M_2B TiB_2	M_2B	M_3B_2	M_2B	M_3B_2	M_2B	M_2B	M_2B	M_2B	M_2B M_3B_2	M_2B M_3B_2
1150°C *	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
1200°C *	—	—	—	—	—	—	○	—	○	—	○	—	—	○	○
1250°C *	—	—	○	—	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○

* Solution temperature A : Additional element X : [Nb BorideX]

— Eutectic structure was not detected ○ Eutectic structure was detected

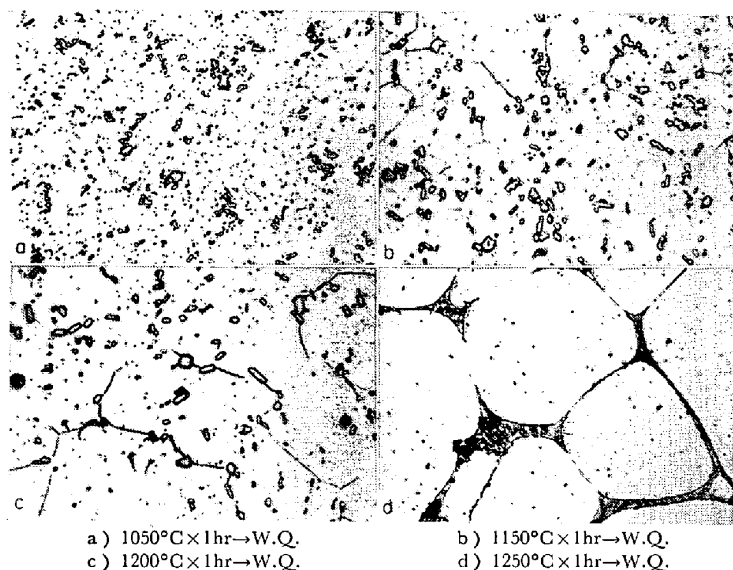


Photo. 5. Effect of solution temperature upon microstructures of BO steel. $\times 400$ (4/7)

影響を持っていると思われる。そのため、Table 8 に共晶温度におよぼす合金元素と硼化物の影響を示した。この結果、C と Mo、とくに Mo は共晶温度を下げ、Ti と Nb もその添加量が多くなると共晶温度を低下せしめる。Fe-Cr-Ni-Mo-B 系において Ti 量が多くなるとともに硼化物は M_2B から M_3B_2 に変化し、それとともに Photo. 10 に示すように共晶温度は低下する。しかし、この共晶温度の低下は硼化物の構造変化に基づくものではなく、素地中の Ti 量の増加のほうが主要な因子であると思われる。

この系統の耐熱鋼において高温強度を高めるためには

C, Mo などの添加は不可欠な条件であり、そしてそのような組成における共晶温度は 1200°C 以下になる。したがって、高温強度と両立させながら硼化物の構造を変えることによって共晶温度を高めることは不可能である。そこで、ボロンを含有する鋼種の欠点である熱間脆性を防止するためには、B 添加量を低目におさえることとともに、熱間加工に際しては 1150°C 以上に過熱しないことが必要であろう。

4. 結果に対する考察

4.1 合金元素の選定とその強化作用について

著者らが添加元素の影響を系統的に調べる目的は、高温強度をさらに改善向上させることにあることはいままでもないが、同時にそれに伴って発生する悪影響を取り除き、調和のとれた組成を究明するためでもある。とくに、この系統の耐熱鋼は高温高压で用いられるボイラー・チューブ用の材料として使用されることを意図しているの、加工性、溶接性をさほど悪くしない状態で高温強度を改善するように合金元素を選定して添加することが必要である。そういう意味でもつとも弊害の多い元素は C, B である。しかし、C, B 量を減少すると Fig. 1 に示したように強度は低下する。C 量の減少による強度低下は炭化物形成元素 Ti, Nb を添加することにより補うことができる。すなわち Fig. 6 に示すように Ti/C との関係として高温強度が 1 本の曲線で表現されることは、C 量を 0.1% に低下し

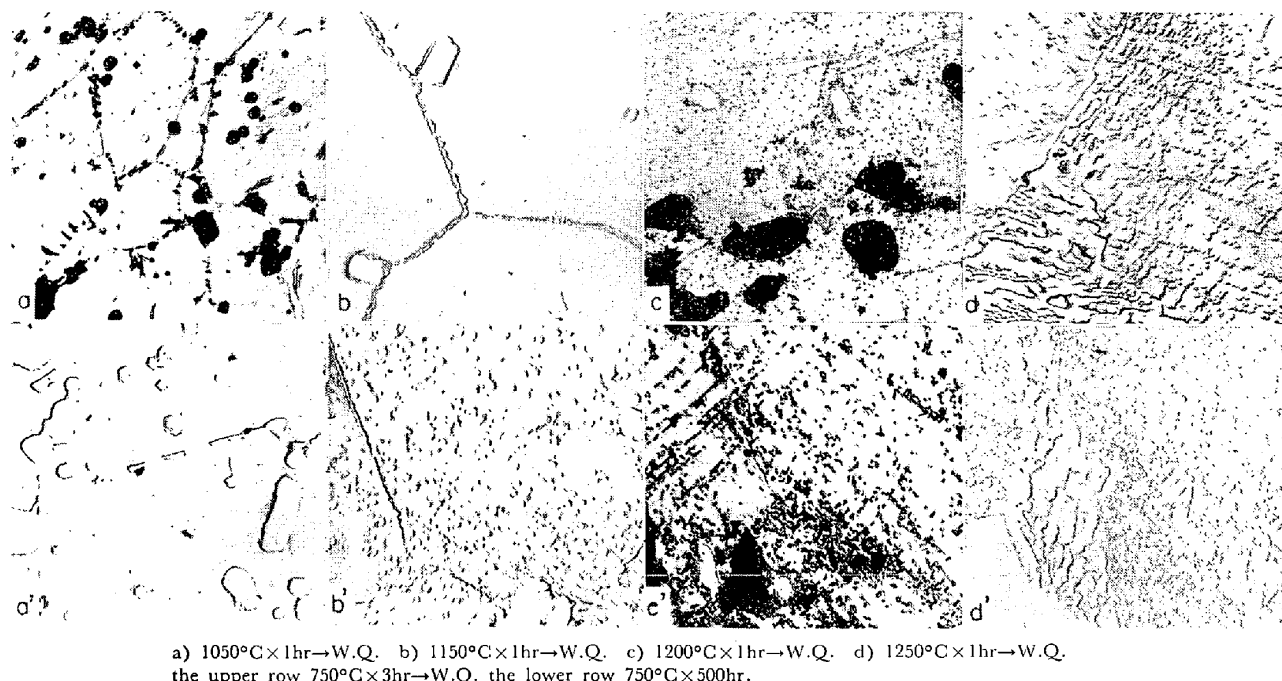


Photo. 6. Effect of solution temperature upon aging structures of BO steel. $\times 3000$ (7/10)

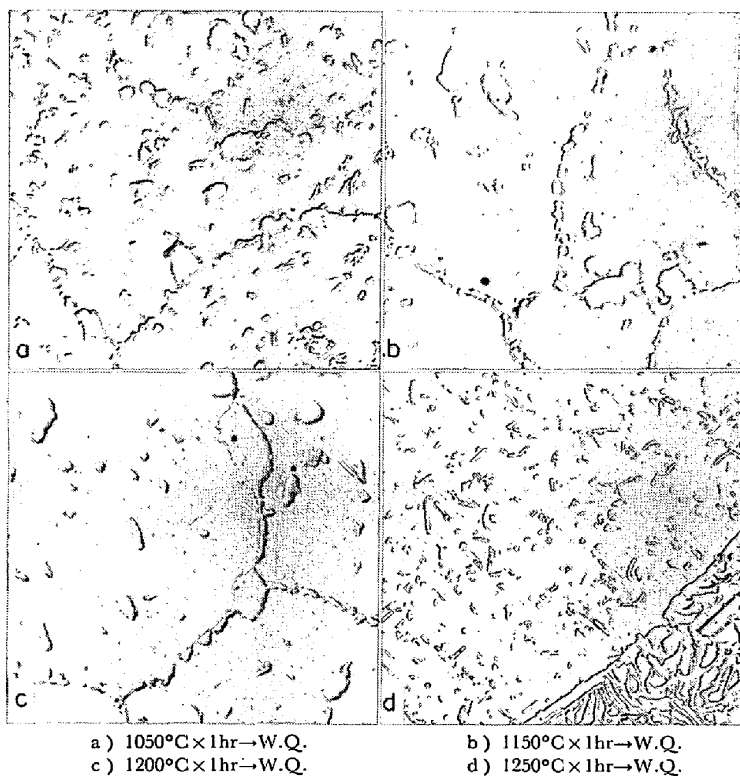


Photo. 7. Effect of solution temperature upon microstructures of BO1 steel aged for 2000hr at 700°C. $\times 3000$ (4/5)

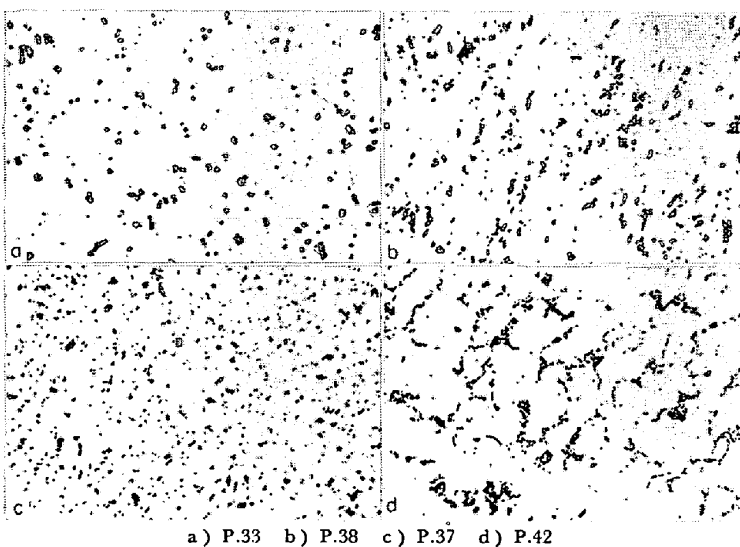


Photo. 8. Borides appears in steels. $\times 400$ (4/7)
Specimens were solution treated at 1150°C.

ても Ti を適量添加しさえすれば高い強度を維持できる方法を示している。また、B 量の影響をも含めた Fig. 8 の結果は、B 量を 0.2% から 0.05% に減少した場合には Ti, Nb, C 量を適正に選定した場合でも多少の強度の低下は避けられないことを示している。しかし、適正な Ti, Nb, C 量を選定した場合の B 量の影響は比較的小さく、したがって、Ti, Nb, C 量を適正に選定した場合には多量の B を添加する利点は少なくなると思わ

れる。

B の添加が熱間加工性、溶接性を悪くするといわれている原因は、低融点の共晶組織を形成するためである。そして、B 量を 0.05% にまで減少しても共晶組織の形成を阻止することはできなかった。そのため、どのような熱履歴を受けても共晶組織が現われない限界の B 量が問題である。この B 量は K. BUNGARDT ら¹⁸⁾は 0.015%, F. C. HULL³⁾は 0.008%, D. MURRAY⁵⁾は 0.007%, H. P. HOPKIN ら¹⁹⁾は 0.003% よりそう多くない量だと考えている。したがって、熱間加工性、溶接性の劣下を懸念することなく添加できる B 量は 0.01% 程度で、かなり低い量である。

次に、炭化物形成元素の Ti と Nb は高温強度におよぼす影響という意味では大きな差異はないが、熱間加工性、溶接性におよぼす影響では Nb の添加は Ti に比較し悪影響が大きい²⁰⁾²¹⁾。そのため著者らは Ti を添加したほうが良いと考えている。しかし、F. C. HULL²²⁾によると一層厳格に Ti と Nb は高温亀裂感受性を増大せしめ溶接性を悪くするため、炭化物形成元素としては V の添加が好ましいと報告している。このように、炭化物形成元素として何を選定すべきかはかなりむずかしい問題であり、生産技術上の問題をも含めて総合的に判断されねばならない。また溶接性を良くするために Mn を添加する方法がよく用いられている。これは Mn が高温亀裂感受性を減少せしめ溶接性を改善するため²²⁾であり、最近溶接性を重要視する合金³⁾⁴⁾に添加させる傾向にある。しかし Mn の添加は高温、長時間側で、強度を劣下させる⁵⁾作用があるといわれている。そのため今後長時間のクリープ破断強さにおよぼす Mn の影響が詳細に検討されねばならないと考えている。

Ti, Nb を添加した鋼種における高温強度は、一次析出物による分散強化、固溶体強化、クリープ中の析出による強化の 3 つの因子に支配される。一次析出物は硼化物、 $M_{23}C_6$ 、 $Ti(C,N)$ または $Nb(C,N)$ でともかなり大きく析出しており、直接、強度に寄与しているとは考えられない。それに対して、Fig. 11 に示したように Ti, Nb を適量添加した場合におけるクリープ破断強さの最大値は同時にクリープ強さの最大値でもあるという現象は粒内の変形抵抗を高める機能が高温強度に対してもつとも効果的であることを示唆している。そして Ti, Nb を添加した場合にも溶体化

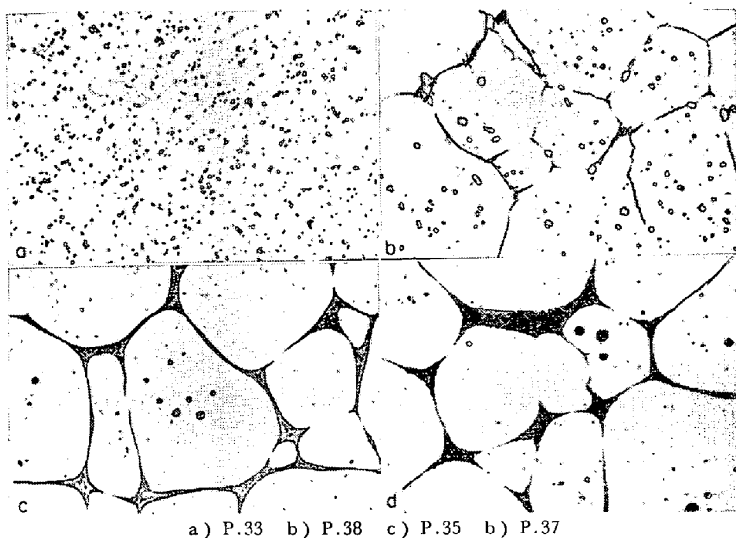


Photo. 9. Effect of alloying addition upon eutectic structures of boron bearing steels. $\times 400$ (4/7)
Specimens were solution treated at 1250°C .

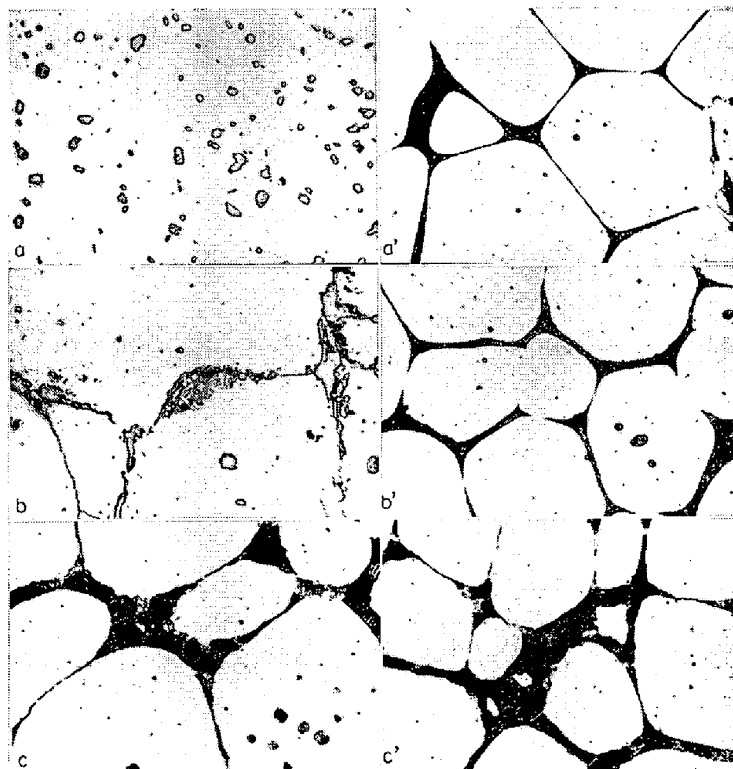


Photo. 10. Effect of Ti content on eutectic temperature of 18Cr-12Ni-3Mo-0.2B steel. $\times 400$ (4/7)

処理状態の硬さと高温短時間引張強さはほとんど増加しない。そのため固溶体強化作用は比較的小さいものと思われる。したがって、クリープ中の析出強化がもつとも重要な因子と思われる。その場合、強度が $(\text{Ti}+\text{Nb})/\text{C}$ (at%) で $0.4\sim 0.8$ のときに最大になることは、TiC または NbC のみでなく M_{23}C_6 の析出が重要な影響をおよぼしているものと推察される。なぜなら、TiC

NbC による析出強化がもつとも重要な因子であるとするならば、その溶解度の温度依存性がもつとも大きくなる $(\text{Ti}+\text{Nb})/\text{C}$ が 1 の時に強度は最大になるはずである²³⁾²⁴⁾。一方、このような Mo を含有する鋼種において、Ti と Nb は溶体化処理後の時効に際して、TiC または NbC として析出するよりも、 M_{23}C_6 , M_6C , Laves 相などに固溶して析出すると報告されている²⁵⁾²⁶⁾。著者らの結果でも高温強度が最大になるように Ti, Nb 量を添加した試料におけるクリープ中の析出物はおもに M_{23}C_6 であり、TiC, NbC の析出はほとんど認められない。また B も M_{23}C_6 に固溶すると報告されている²⁷⁾。したがって、本鋼種で見いだされている M_{23}C_6 は正確には $(\text{Cr}, \text{Mo}, \text{Ti}, \text{Nb}, \text{Fe})_{23}(\text{C}, \text{B})_6$ である。そして M_{23}C_6 中で Cr, C より拡散速度のおそい Ti, Nb, B などの固溶量が多いほどこの粒子の成長速度は小さく²⁸⁾²⁹⁾、高温強度に対して有効に作用すると考えられる。このことに関連して、K. BUNGARDT ら³⁰⁾は 16Cr-13Ni 鋼の高温強度におよぼす Nb の効果は Nb 単独よりも Mo と共存することにより増大すると報告している。試験温度が上昇すると高温強度を最大にするために要する Ti の量が高 Ti 側に移行することは、粒子の成長速度が増大する条件下でもなお粒子を安定にするためにさらに多くの Ti 量を必要とするためであろう。同様に B 量が低いほど多くの Ti 量を必要とする理由も説明できる。また、B 量が固溶量以上であるにもかかわらず、B 量の増加とともにクリープ強さが著しく増大することはおもに M_{23}C_6 中に固溶する B 量が増加し、成長速度を抑制して、均一微細に析出するためと思われる。

また、高温強度が最大になるように Ti, Nb 量を添加した試料における時効硬化性ももつとも減少しており、かなり安定化した組織である。それゆえ、炭化物形成元素 Ti と Nb はおもに溶体化処理状態で C の一部を安定な MC 炭化物として固定して組織を安定にする(量的効果)とともに

時効に際しては M_{23}C_6 に固溶してその析出形態、成長速度を変化させ(質的効果)間接的に強度を高めているものと推察される。

4.2 高温強度におよぼす熱処理の影響

溶体化処理温度を高めると、素地中への合金元素の固溶量と同時に結晶粒度も変化する。そのため、この両方の因子を分離して高温強度におよぼす影響を究明するこ

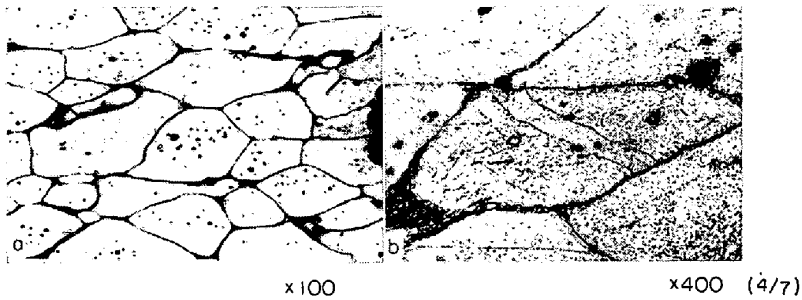


Photo. 11. Ruptured specimen of BO steel solution treated at 1250°C, 700°C, 17 kg/mm². 2696hr. Rupture elongation 20.5%.

とは困難な問題である。また、このように多くの硬化性元素を含む実用鋼においては結晶粒度それ自体の影響はきわめて小さいと考えられている³¹⁾³²⁾ため、おもに合金元素の固溶、析出という面から強化作用を考察した。

Fig. 19 に示したように、溶体化処理温度の影響は安定度の低い BO 鋼と安定度の高い BOI 鋼ではかなり異なっている。

BO 鋼のクリープ破断強さは溶体化処理温度の上昇とともに単純には増加しないし、また前時効処理によつて強度が影響を受けることは結晶粒度の影響がきわめて小さいことを暗示している。そして、上述したように、1150°C 以上の温度で溶体化処理を行なった場合、高温溶体化材のほうの強度が高くなる破断時間は 700°C では約 850hr, 750°C では約 100hr であり、この時間は Larson-Miller 値 $T_K(20 + \log t_R)$ ではほぼ等しい値となり、共通の熱的活性化の機構により長時間側での強度は向上していると考えられる。このことに関連して、高温溶体化材のほうの固溶量は多く、またクリープ中 $M_{23}C_6$ は粒内で細かく均一に析出する。したがって、1050°C で溶体化処理を行なったとき、強度が著しく低いのは固溶強化とクリープ中の析出強化が非常に少ないためである。逆に、1150°C 以上の温度で溶体化処理を行なった場合は固溶量が多く、それがクリープ中微細に析出し、クリープ速度をおそくすることによつてクリープ破断強さを高める。しかし、固溶化が進行するとともに微細な析出は粒内を強化し、結晶粒の粗大化とあいまって粒界での応力集中をひきおこし、破断伸びを減少し、破断時間に影響をおよぼすといわれている³³⁾³⁴⁾。この鋼でのクリープ破断伸びも溶体化処理温度が高くなるほど減少する傾向にはあるが、伸びの絶対値が大きく、クリープ破断時間に悪影響はないものと思われる。また、この鋼の主要な析出物である $M_{23}C_6$ は 1200°C で固溶化を完了するがさらに高温の 1250°C では粗粒になると同時に粒界に共晶組織が現われてくる。そのため、粒界が硬

い異相にとり囲まれた形になり、粒界よりは生じにくくなり、クリープ強さはほとんど増加しないにもかかわらず破断寿命は増大する。また、共晶組織が生じない程度の微量の B を添加した鋼種においても、B は粒界を強化する作用²³⁾³⁵⁾があり、そのためクリープ破断は生じにくくなるので、析出物の固溶化が完了する以上の高温で溶体化処理を行なった場合にも、伸びの減少により破断寿命が劣化する傾向は少ないと考えてよいであろう。

BOI 鋼のクリープ破断強さは溶体化処理温度の上昇とともに単純に増加する。このことは強度が結晶粒度と関連性があるように推察される。しかし、溶体化温度 1200°C まで温度の上昇とともに最小クリープ速度は著しく低下する。そして、このような実用鋼ではクリープ変形における粒界からの割合が比較的小さいと報告されている³⁶⁾ため、単に結晶粒度の影響のみでは説明できないと思われる。それに対してこの鋼の主要な析出物である TiC は、溶体化処理温度の上昇とともに、素地中への固溶量は直線的に増加する³⁷⁾³⁸⁾。したがって、その固溶による強化³⁹⁾が重要な影響因子であると考えられる。さらに TiC の析出強化をも考慮することが必要であろうが、著者らはこの影響を認めることはできなかった。

最後に、両鋼種とも 1250°C で溶体化処理を行なった場合、共晶組織が生じているにもかかわらずクリープ破断強さに対して悪影響がないことは注目値する。このことは、溶接を行なったとき母材の熱影響部でこの共晶組織が生じるものと思われるため、その点から有利な事実である。しかし、その破断部の組織は Photo. 11 に示したように、破断部以外にまったくクラックは認められず、一たび発生したクラックの成長速度は著しく大きいと思われる。そのため、このような静的な引張応力に対して悪影響は無いが、切欠クリープおよび動的な高温強度に対しては好ましくないものと推察される。それゆえ実用的な熱処理としては、共晶組織が現われない範囲内でできるだけ高温の溶体化処理を行なうべきであろう。また、時効処理は好ましくないと思われる。

5. 結 言

前報に引続いて、0.05~0.2% の B を含有する 18Cr-12Ni-3Mo オーステナイト系耐熱鋼の高温強度と組織におよぼす広範囲の C, Ti, Nb 量と熱処理の影響を検討した。また、この鋼中での硼化合物を抽出同定し、共晶組織についても検討した。その結果、次のことを明らかにした。

1) クリープ破断強さは B 添加の場合, B 量の増加とともに増大するが, C 添加では 0.2% C のとき極大となる。しかし, 炭化物形成元素の Ti と Nb を添加すると C 含有量にかかわらずクリープ破断強さは (Ti+Nb)/C(at%) との関係で 1 本の曲線として表示される。そして (Ti+Nb)/C で 0.4~0.8 のとき極大となり, さらに Ti, Nb 量が増加すると強度は大きく低下する。また, B 量の減少による強度の低下も適量の Ti と Nb を添加することによりかなりの部分を回復できる。

2) Ti と Nb はクリープ中おもに $M_{23}C_6$ に固溶して析出する。そして, Ti と Nb は $M_{23}C_6$ の析出速度凝集速度, 析出形態を変え, 組織を安定化することによって間接的に高温強度を高めていると思われる。

3) 溶体化処理温度の上昇とともに, 安定度の低い鋼 (Ti/C=0.33) ではクリープ中の $M_{23}C_6$ の析出強化により, また安定度の高い鋼 (Ti/C=1.29) では TiC の固溶化により, いずれもクリープ破断強さは増大する。1250°C で溶体化処理を行なった場合には粒界に共晶組織を生ずるが, この組織はクリープ破断強さに悪い影響をおよぼさない。

4) Fe-Cr-Ni-B 系, Fe-Cr-Ni-Mo-B 系において共存する硼化物は (Cr-Fe)₂B である。Fe-Cr-Ni-B 系に Ti, Nb を添加すると少量のときには (Cr-Fe)₂B に固溶しているが, 多量になると Ti あるいは Nb の硼化物 TiB₂, [Nb 硼化物 X] をも生成する。Fe-Cr-Ni-Mo-B 系に Ti, Nb を添加するときも同様に少量のときは (Cr-Fe)₂B に固溶しているが, 多量になると M_3B_2 硼化物を生成する。この M_3B_2 硼化物は Fe-Cr-Ni-Mo-Ti-B 系では $Cr_{1.00}Fe_{0.50}Mo_{0.95}Ti_{0.50}B_2$, Fe-Cr-Ni-Mo-Nb-B 系では $Cr_{0.61}Mo_{0.96}Nb_{1.25}Fe_{0.06}B_2$ である。

5) ボロン鋼特有の共晶組織を生ずる温度は硼化物の種類と素地中の合金元素の量とに支配される。また, どのような熱履歴を受けても共晶組織を生じない限界の B 添加量は約 0.01% である。

文 献

- 1) F. C. HULL and R. STICKLER: "Joint International Conference on Creep" (1963), Paper 43
- 2) F. C. HULL: Amer. Soc. Test. Mat., Special Technical Publication, No. 369 (1963), p. 88
- 3) F. C. HULL: Mater. Design Eng., 57 (1964), 8, p. 92
- 4) J. D. MURRAY: Weld. Met. Fab., 30 (1962), 9, p. 350
- 5) J. D. MURRAY, J. HAGON and P. H. WANNELL: "High-Temperature Properties of Steels" ISI Publication, 97 (1967), p. 403
- 6) G. HENRY, A. MERCIER, J. PLATEAU and J. HOCHMANN: Rev. Mét., 60 (1963), p. 1221
- 7) K. BUNGARDT: Arch. Eisenhüttenw., 34 (1963), p. 531
- 8) H. W. KIRKBY: Proc. Inst. Mech. Eng., 180 (1966), Pt 1, p. 1149
- 9) 藤田, 丸鬼: 耐熱金属材料委員会研究報告, 7 (1966), 1, p. 46
- 10) 佐々木, 幡谷: 鉄と鋼, 51 (1965), p. 1001; 52 (1966), p. 691; 53 (1967), p. 477
- 11) 中野, 山本, 太田, 大砂, 清水: 鉄と鋼, 51 (1965), p. 988
- 12) 河部, 中川: 鉄と鋼, 53 (1967), 1, p. 46
- 13) M. E. NICHOLSON: Trans. Met. Soc., AIME., 200 (1954), p. 185
- 14) 金子, 西沢, 千葉: 日本金属学会誌, 30 (1966), p. 157
- 15) 河部, 中川, 向山: 鉄と鋼, 53 (1967), 4 p. 480
- 16) R. W. KRAFT and R. A. FLINN: Trans. Amer. Soc. Metals, 52 (1960), p. 878
- 17) H. J. BEATTIE: Acta Cryst., 11 (1958), p. 607
- 18) K. BUNGARDT, et al: DEW-Technische Berichte, 1 (1961), p. 138
- 19) L. M. T. HOPKIN and L. H. TAYLOR: J. Iron Steel Inst. 205 (1967), 1, p. 17
- 20) 池島, 三好: 鉄と鋼, 45 (1959), p. 377
- 21) R. J. TRUMAN and H. W. KIRKBY: J. Iron Steel Inst., 196 (1960), p. 180
- 22) F. C. HULL: Proc. Amer. Soc. Test. Mat., 60 (1960), p. 667
- 23) P. G. STONE: "High Temperature Properties of Steels" ISI Publication, 97 (1967), p. 505
- 24) P. G. STONE and J. D. MURRAY: J. Iron Steel Inst., 203 (1965), p. 1094
- 25) R. FRANKS, W. O. BINDER and C. R. BISHOP: Trans. Amer. Soc. Metals, 29 (1941), p. 35
- 26) 今井, 増本: 鉄と鋼, 47 (1961), p. 1689
- 27) C. C. CLARK, J. R. MIHALISIN and K. G. CARROLL: J. Metals, 9 (1957), p. 1210
- 28) J. NUTTING and J. M. ARROWSMITH: "Structural Processes in Creep," ISI (U.K.), Special Report No. 70, (1961), p. 147
- 29) 新制金属講座新版材料篇, 耐熱合金, (1964), p. 33 (日本金属学会)

- 30) K. BUNGARDT and H. SYCHROVSKY: Stahl u. Eisen, 75 (1955), p. 25
- 31) K. J. IRVINE, J. D. MURRAY and F. B. PICKERING: "Structural Process in Creep" ISI(U.K.) Special Report No. 70, (1961), p. 246
- 32) R. J. TRUMAN and D. HARDWICK: "High Temperature Properties of Steels" ISI Publication, 97 (1967), p. 461
- 33) 山崎: 材料, 15 (1966), p. 24
- 34) 門間, 須藤: "結晶粒度と高温強度の関連性について" (1966) 日本金属学会講演大会資料
- 35) C. CRUSSARD, J. PLATEAU and G. HENRY: "Joint International Conference on Creep" (1963), Paper 64
- 36) 須藤: 日本金属学会会報, 5(1966), p. 379
- 37) 長谷川編: ステンレス鋼便覧, (1960), p. 65, 日刊工業
- 38) K. BUNGARDT and G. LENNARTZ: Arch. Eisenhüttenw., 27 (1956), p. 127
- 39) 行俊: 耐熱金属材料委員会研究報告, 8 (1967), 1, p. 17
- 40) E. W. COLBECK and J. R. RAIT: "Creep-Resisting Ferritic Steels" ISI (U.K.) Special Report No. 43, (1951), p. 107