

微量の Ti と Nb 添加による 304 型ステンレス

鋼の高温強度の改善*

篠田隆之**・耳野 亨***・木下和久***・峯岸 功***

Improvement of High Temperature Strength of Type 304 Stainless Steel by Small Additions of Titanium and Niobium

Takayuki SHINODA, Tohru MIMINO, Kazuhisa KINOSHITA and Isao MINEGISHI

Synopsis

A heat of type 304H steel which shows the highest creep-rupture strength in the tests of our laboratory has considerably high creep-rupture strength at long times and seems to have even higher strength than that of type 316H steel. If such 403H steel is always available, the profit would be expected very much to reduce the construction cost of boiler plants.

The difference of the strength in commercial heats can be explained by that of the electron microscopic structure, showing that the heat of higher strength has very fine and good distribution of $M_{23}C_6$ type carbides and they have a resistance to coalesce to longer times—due to the presence of small amounts of titanium and niobium. An experimental heat of type 304 steel containing 0.16% C, 0.10% Ti and 0.15% Nb had much higher creep-rupture strength than that of type 316H steel and showed itself to be very much economical new stainless steel for high temperature use. And also it was found that at C/(Ti+Nb) atomic ratio of about 4 the maximum high temperature strength is obtained and precipitated carbides distribute themselves very finely and uniformly.

(Received June 13, 1968)

1. 結 言

超臨界圧ボイラの出現により、蒸気条件が高温高压化し、それに使用される材料も強度の高い鋼が要求されている。現在は、高温高压部とくに過熱器管、主蒸気管に 18-8 系ステンレス鋼が使用されているが、なかでも 321 鋼の使用される割合が多い。しかし、1965 年 ASME の boiler code の許容応力が改訂されて、304H 鋼は 650°C 以上で 321 鋼および 347 鋼よりも高い許容応力になったことによつて今後この鋼が広く使用されるものと予想される。

ところで ASTM で公表されたデータ¹⁾を検討すると、304 H 鋼のクリープ破断強度は他の 18-8 系ステンレス鋼 (316H, 321 および 347 鋼) にくらべ非常にバラツキが大きく、もつとも強度の高いグループの鋼は 650°C 以上において、316 H 鋼のそれよりも高い値を示している。筆者の 1 人もボイラ用鋼管材としての 18-8 系ステンレス鋼のクリープ破断強度について報告した²⁾が、その中でとくに 304 H 鋼のクリープ破断強度がチャージによつて著しく異なり、304 H 鋼としては非常に高い破断強度のものも得られたこと、また低い強度を示すチャージのものでも ASME の許容応力は十分満足している

ことなどを明らかにした。

筆者らはこのような 304 H 鋼のチャージによるクリープ破断強度の差の原因を追求して、炭化物の析出形状およびその分散状態の相違がこの強度差に密接な関係を有するとの結論に到達し、さらに微量の Ti と Nb の同時添加によつて析出炭化物が微細化することを見出し、この現象を利用して 304 型鋼の高温強度を容易に、かつ顕著に改善することができたので、それらの結果について報告する。

2. 供試材および実験方法

実験に供した鋼の化学組成を Table 1 に示した。表中 A 系列はチャージによる強度差を追求するために用い、B 系列は微量の各種合金元素を添加して強度の変化を検討するために使用した。また C 系列は微量の Ti と Nb を同時に添加した鋼種である。

A 系列は 15 t 電弧炉で溶製し、熱間圧延後一部を 16

* 昭和42年10月、43年4月本会講演大会にて発表
昭和43年6月13日受付

** 東京工業大学金属工学科 前日本鋼管(株)技術研究所

*** 日本鋼管(株)技術研究所

Table 1. Chemical composition of type 304 austenitic steels used (wt %).

Series	Steel	C	Si	Mn	Cr	Ni	Mo	N	Ti	Nb	C/(Ti+Nb) atomic ratio
A	Ch.A	0.05	0.55	1.38	18.12	10.03	tr.	0.0273	0.014	tr.	—
	Ch.B	0.07	0.48	1.44	18.25	9.45	0.32	0.0472	0.014	0.003	—
B	C02	0.02	0.57	1.33	18.73	11.04	—	0.0329	—	—	—
	C12	0.12	0.58	1.33	18.56	11.09	—	0.0324	—	—	—
	C17	0.17	0.55	1.22	17.85	10.04	—	0.0328	—	—	—
	C23	0.23	0.55	1.32	18.56	11.09	—	0.0356	—	—	—
	Mo2	0.08	0.45	1.56	18.98	10.51	0.24	—	—	—	—
	Mo5	0.08	0.44	1.51	18.81	10.74	0.53	—	—	—	—
	N016	0.12	0.51	1.45	16.50	9.80	—	0.0164	tr.	tr.	—
	N115	0.12	0.60	1.40	18.11	9.62	—	0.1154	tr.	tr.	—
	T02	0.12	0.74	1.28	20.55	9.16	—	—	0.02	tr.	—
	N B34	0.14	0.58	1.50	15.59	11.56	—	—	tr.	0.34	—
C	TN1	0.03	0.70	1.51	17.83	9.57	tr.	—	0.10	0.18	0.62
	TN2	0.14	0.68	1.45	17.65	9.58	tr.	—	0.12	0.34	1.89
	TN3	0.13	0.58	1.47	18.47	9.86	0.43	—	0.09	0.29	2.15
	TN4	0.16	0.50	1.45	18.20	9.86	tr.	—	0.08	0.30	2.72
	TN5	0.16	0.58	1.47	18.29	9.16	tr.	—	0.09	0.13	4.06
	TN6	0.12	0.68	1.20	20.28	9.57	tr.	—	0.02	0.10	6.80
	TN7	0.12	0.72	1.14	20.37	9.27	tr.	—	0.03	0.02	11.90

P=0.07~0.018, S=0.009~0.024, Cu=0.02~0.04

mm ϕ に鍛伸して実験に供した。B 系列と C 系列はともに 50 kg 高周波炉を用い、B 系列は 50 kg を分注し 10 kg 鋼塊として微量成分を変化させたもの、C 系列は 50 kg 鋼塊とし、いずれも 15 mm ϕ に鍛伸した。溶体化処理は 1100°C で行ない、1hr 保持後水靱したが、C 系列中一部の鋼については 1200°C で 1hr 保持後水靱の処理を施した。溶体化後 600°C ~ 800°C の温度でクリープ破断試験を行ない、TN 5 鋼については高温引張試験も行なった。高温引張試験の引張速度はクロスヘッド速度で、0.2% 耐力まで 1 mm/min、それ以後は 5 mm/min で、試験片平行部は 30 mm、径は 6.0 mm のものを使用した。

クリープ破断後の組織観察は抽出レプリカ法によつて 150kV の電子顕微鏡で行なった。抽出レプリカは第一段をピレラ液、第二段を 10% ブロムのアルコール溶液を用いて作成した。抽出炭化物の同定は電子回折像の解析を主としたが、一部については 10% 塩酸アルコール溶液による電解抽出残渣の X 線解析によつて確認を行なった。

析出炭化物の大きさの測定は抽出レプリカの電顕写真で行ない、抽出炭化物の縦の長さ

と横の長さの平均値を求めて一個の炭化物の径とし、10 数視野について炭化物の径を測定し、それらの算術平均値で鋼中の析出物の平均粒径とした。

3. 実験結果

3.1 304 H 鋼のチャージによる破断強度の差について

3.1.1 クリープ破断強度

Fig. 1 に Ch. A および Ch. B の 600°C, 650°C および 700°C でのクリープ破断曲線を示した。この図から両鋼の 650°C 1000hr 破断強度を求めると、Ch. A は約 10.5 kg/mm²、Ch. B は約 14.5 kg/mm² で、

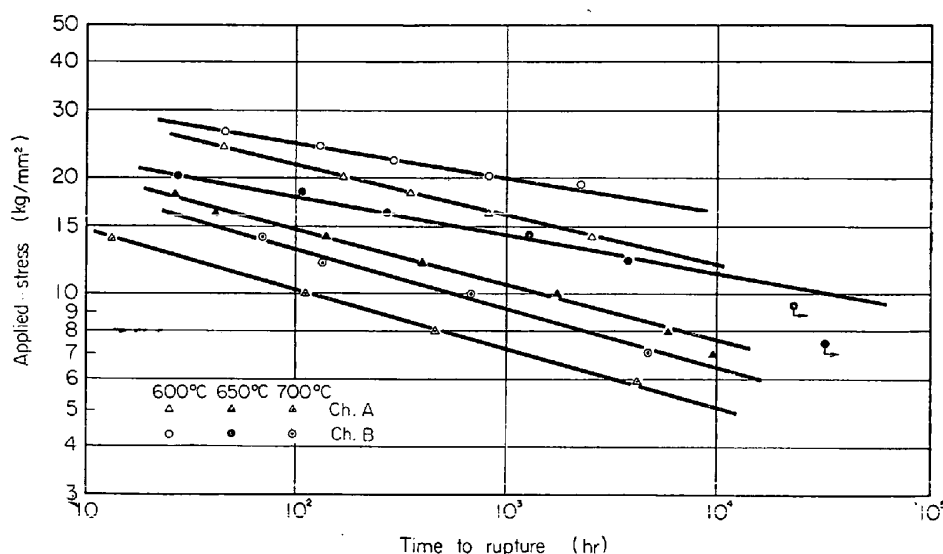


Fig. 1. Creep-rupture curves of type 304H steels.

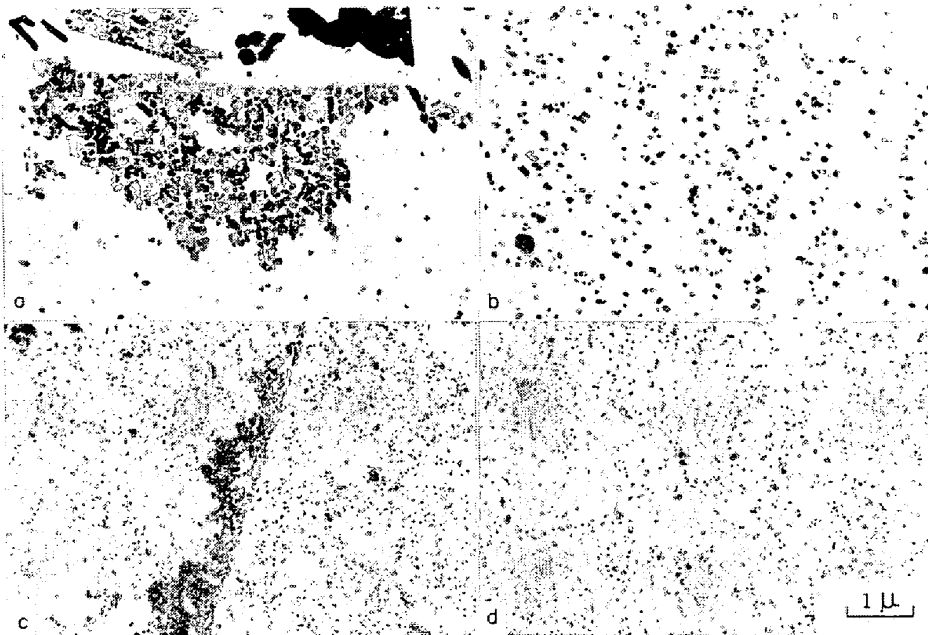
Ch. B は Ch. A にくらべ著しく高い破断強度を示す。さらに両鋼のクリープ破断曲線の勾配を比較すると、Ch. A はゆるやかな傾斜で、このまま直線で外挿して 10^5 hr 破断強度を推定すると、 650°C の場合、Ch. A は約 5 kg/mm^2 、Ch. B は約 9 kg/mm^2 になる。また Ch. A の 600°C の 10^5 hr 推定破断強度が約 8 kg/mm^2 となり、Ch. B の 650°C 10^5 hr 推定破断強度約 9 kg/

mm^2 と比較すれば、Ch. B は Ch. A より 50°C 程度高温まで使用できることになる。

3.1.2 クリープ破断後の組織

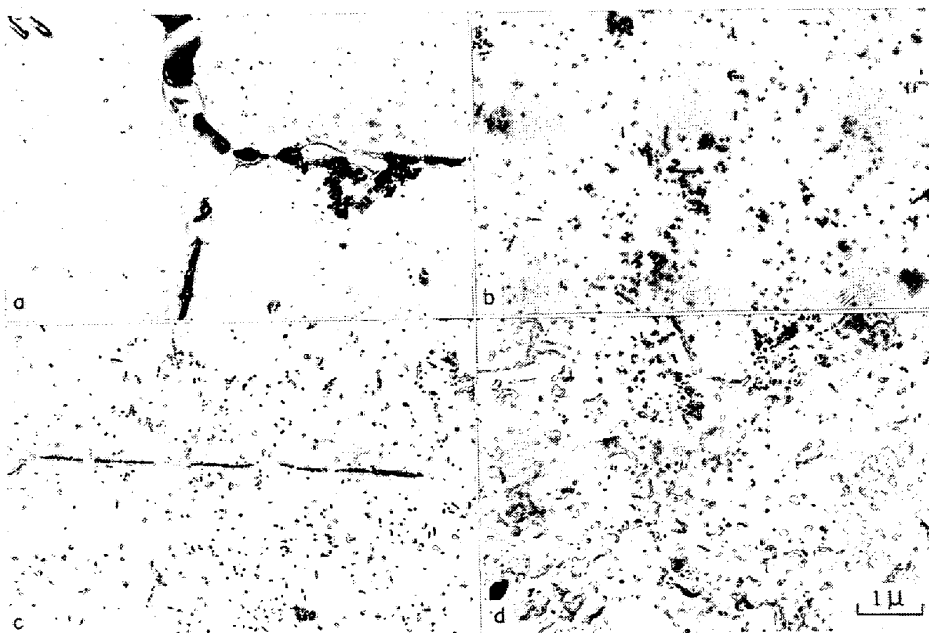
600°C で比較的短時間で破断した試料の電顕観察結果の数例を、Ch. A については Photo. 1 (a)(b) に、Ch. B については Photo. 1 (c)(d) に示した。粒界析出炭化物は両鋼とも Photo. 1 (a) および (c) にみられるように粒界反応型の析出様式を示している。また両鋼を比較すると、Ch. B はこの種の析出炭化物が Ch. A より少ない。粒内の析出炭化物の形状は粒状のものがほとんどで、それらの微細に分散している状態が Photo. 1 (b) および (d) に認められる。しかし、Ch. A と Ch. B の粒内炭化物の大きさには明らかに差があり、Ch. A の平均粒径約 0.07μ に対し、Ch. B のそれは約 0.03μ であった。

600°C 長時間破断材のレプリカ組織の例を、Ch. A の粒界および粒内の炭化物についてそれぞれ Photo. 2 (a) および (b) に示し、また Ch. B の同様の炭化物を Photo. 2 (c) および (d) に示した。Ch. A の 2611.5hr 破断材は Photo. 2 (a) から明らかなように粒界の炭化物が塊状となり粒界反応型の析出は少なくなるが、析出炭化物は大きく成長している。粒内には Photo. 2 (b) に示したように均一に分散した炭化物が認められる。 2251hr で破断した Ch. B は、Photo. 2 (c) に示したように、粒界では細い棒状の炭化物が多く、粒界反応型の炭化物は少なくなる。粒内炭化物は Photo. 2 (d) に示したように非常に微細で均一に分散している。両鋼の粒内での炭化物の析出状態を比較すると、Ch. A のほうが明らかに粗大である。しかし、両鋼とも Photo. 1 に示した短時間破断材の粒内に析出する炭化物の大きさと同じで破断時間による変化はあまり認め



(a)(b) Ch. A ruptured under 20 kg/mm^2 (167hr)
(c)(d) Ch. B ruptured under 24 kg/mm^2 (129hr)

Photo. 1. Electron microstructures of type 304H austenitic steels creep-ruptured at 600°C .



(a)(b) Ch. A ruptured under 14 kg/mm^2 (2611.5hr)
(c)(d) Ch. B ruptured under 19 kg/mm^2 (2251hr)

Photo. 2. Electron microstructures of type 304H austenitic steels creep-ruptured at 600°C .

られない。

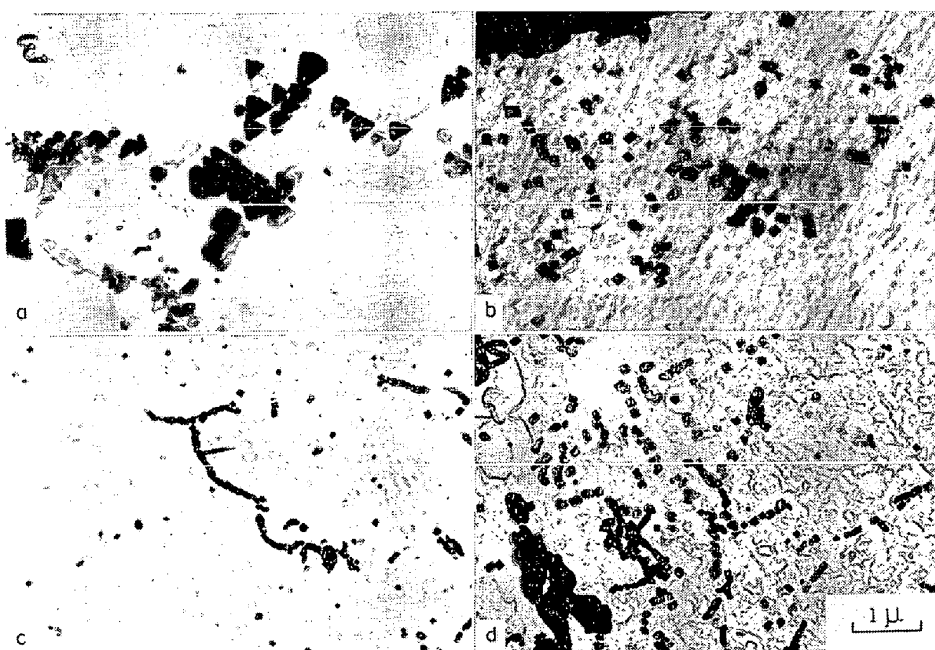
650°C 短時間破断材のレプリカ組織の例を Photo. 3 に示した。

Ch. A の 403hr 破断材の粒界炭化物は Photo. 3 (a) のように三角形状で、粒界反応型の析出形態をなしている。粒内析出物は Photo. 3 (b) に示すようにおもに四角形状でその平均粒径は約 0.14μ である。Ch. B の 267 hr 破断材では Photo. 3 (c)(d) に示すように、Ch. A にくらべ粒内炭化物の平均粒径は小さく約 0.08μ である。粒界炭化物は塊状のものがわずかであるが認められ、Photo. 3 (c) には四角形状の炭化物が連なつて数珠状となつてゐるのが観察される。M. H. LEWIS and B. HATTERSLEY³⁾ は $M_{23}C_6$ が析出する際、四角形の隅と隅とが結びついて転位上に析出し、Stringer 状になると説明している。

Photo. 3 (c) に認められた数珠状の炭化物はこの LEWIS らの Stringer 状のものと同一であると考えられる。

電顕の観察結果から四角形および三角形として認められる炭化物 $M_{23}C_6$ の立体的な形状については議論のあるところで、前述の LEWIS らは多面体であると提案し F. B. BECKITT ら⁴⁾ は立方体で $\{111\}$ と $\{110\}$ 面からなるものであると述べている。

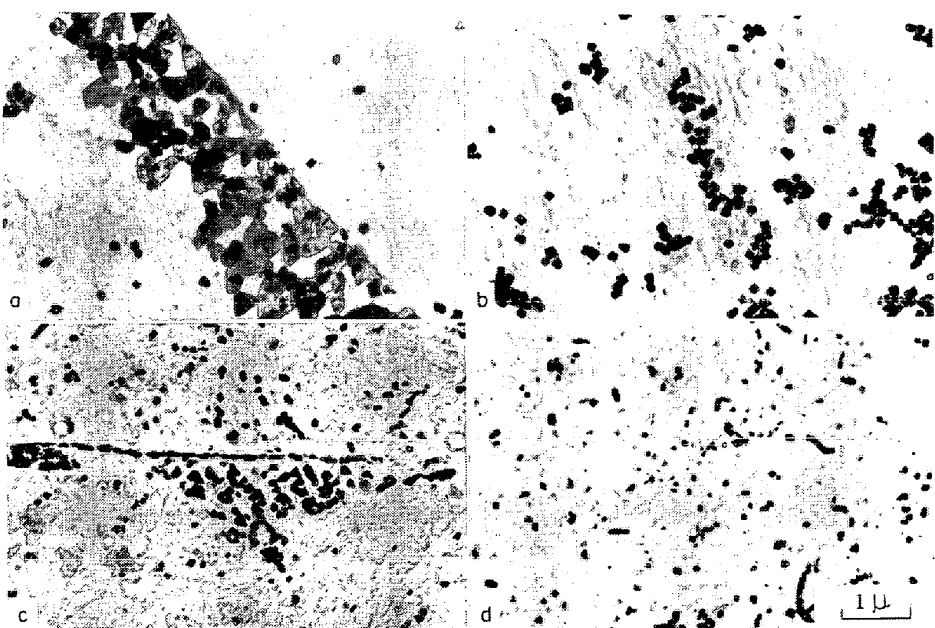
650°C 長時間破断材の組織の数例を Photo. 4 に示した。Ch. A の 1782hr 破断材は Photo. 4 (a) のように、粒界では粒界反応型の析出形態を示し、粒内では Photo. 4 (b) のように粒状(四角形状)を呈し平均粒径は 0.15μ で、403hr 破断材の平均粒径とほぼ同じで、ほとんど成長していないことがわかる。Photo. 4 (c) にみられる Ch. B の 1286hr 破断材は、粒界では Ch. A のように顕著な粒界反応を示さず、粒状の炭化物が析出し、粒内では Photo. 4 (d) のように粒状の炭化物が均一に分散し、その平均粒径は



(a)(b) Ch. A ruptured under 12kg/mm^2 (403hr)

(c)(d) Ch. B ruptured under 16kg/mm^2 (267hr)

Photo. 3. Electron microstructures of type 304H austenitic steel creep-ruptured at 650°C.



(a)(b) Ch. A ruptured under 10kg/mm^2 (1782hr)

(c)(d) Ch. B ruptured under 14kg/mm^2 (1286hr)

Photo. 4. Electron microstructures of type 304H austenitic steels creep-ruptured at 650°C.

0.10μ である。

Ch. B の 700°C 4723 hr 破断材についての組織例を Photo. 5 に示した。Photo. 5 (a)(b) は粒内の析出炭化物の状況を示したもので、600°C および 650°C では認められないような大きさに成長しているのがわかる。その炭化物の平均粒径は 0.3μ となつてゐる。粒界は Photo. 5 (c) に示したように粒界反応型析出は少なく、

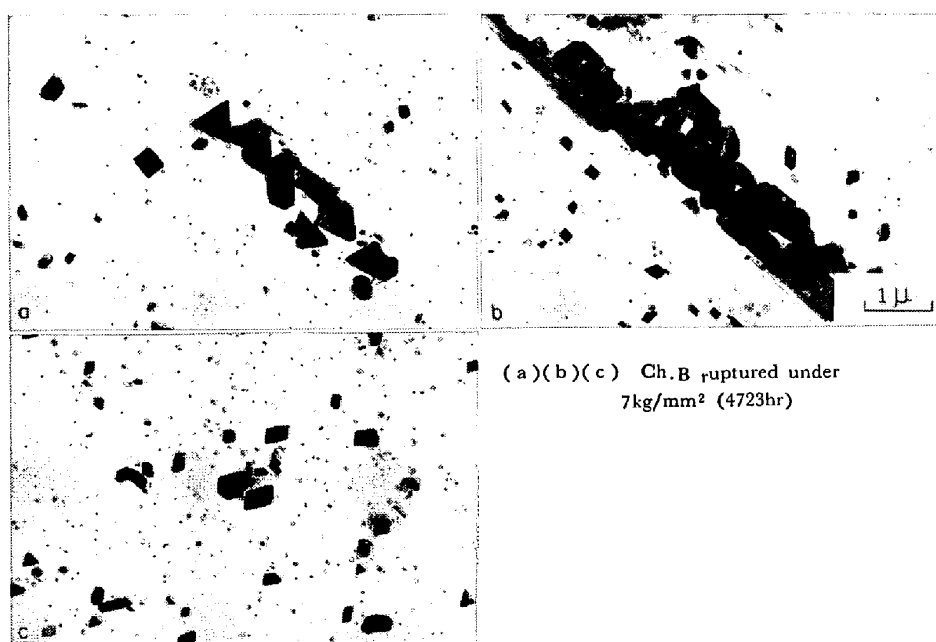


Photo. 5. Electron microstructures of type 304H austenitic steel creep-ruptured at 700°C.

粒界に大きく発達した炭化物が観察できる。

以上のように、両鋼の各温度における破断時間がほぼ等しい場合の炭化物の析出分散状態を比較検討した結果、両鋼の間には明らかに差が認められる。すなわち、Ch. A は各温度を通じて炭化物の析出が粒界および粒内に起こり、とくに粒界への析出が多く、粒界反応型析出が顕著で、さらに凝集も進みやすい。このような析出状態では粒界の強度も低下すると同時に、粒内の強度も炭化物の分散による強化は期待できないであろう。高温強度、とくにクリープ破断強度を向上させるには析出炭化物を有効に分散させることが必要と考えられ、粒界反応型析出を抑えて粒界の強度低下を少なくし、析出する炭化物を粒内にしかも均一に分散させて、クリープ中に起こる転位の運動を析出粒子で阻止することによって強度の改善が期待できるものと考えられる。以上の考え方から、Ch. B について検討すると、Ch. A にくらべ粒界反応型析出が少なく、粒内の析出炭化物は微細でしかも均一であり、両鋼のクリープ破断強度に大きな差をもたらした主要原因の1つはこのような炭化物の析出形態の相違にあるものと考えられることができる。

3.1.3 304H 鋼に析出する炭化物の同定

304H 鋼に析出する炭化物の種類を同定し、その結果を Photo. 6 に示した。Photo. 6 (a) は Photo. 3 (b) に示した Ch. A の抽出レプリカにおける析出炭化物の電子回折像で、この像の解析結果から $M_{23}C_6$ と同定された。Photo. 6 (b) は Ch. B の 650°C 1286hr 破断材の電解抽出残査を X 線回折した結果で、解析すると炭化物

はすべて $M_{23}C_6$ であった。304H 鋼に析出する炭化物が $M_{23}C_6$ のみであることは多くの研究者⁵⁾ によつて確かめられているが、本実験の結果もそれと一致する。

3.2 304型ステンレス鋼のクリープ破断強度におよぼす微量元素の影響

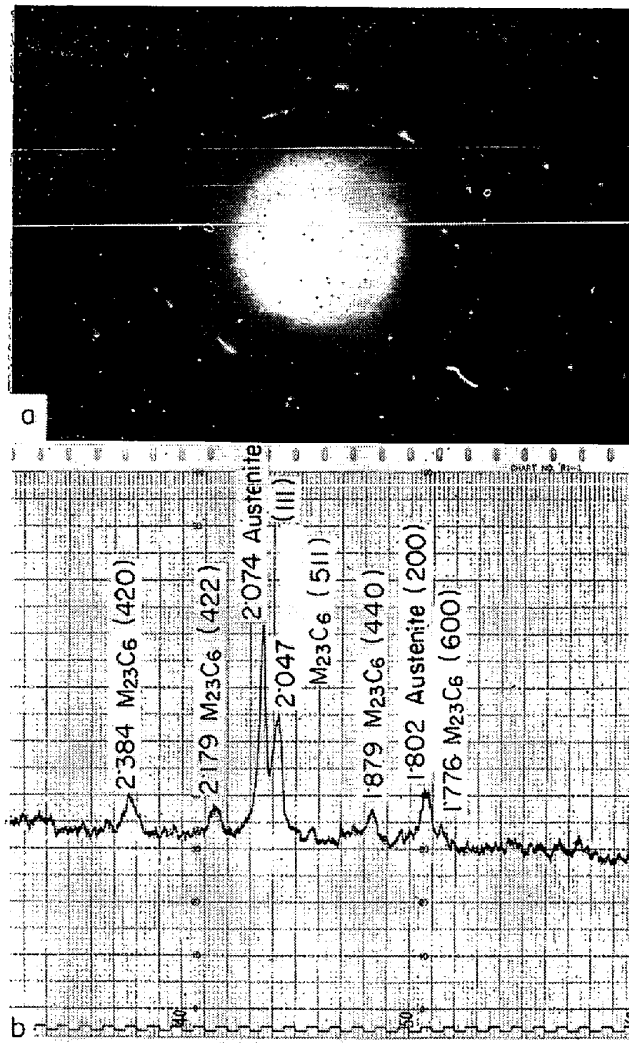
前項で述べたような炭化物の析出分散状態の差について、その原因を考えるに、まず微量元素の不純物元素を含めた化学組成および熱処理方法ならびにそれらによつて支配される結晶粒度などの要因が挙げられる。このうち、熱処理と結晶粒度については Ch. A も Ch. B も大きな差はないと考えてよい。したがつて問題は化学組成にしば

られることになるが、Table 1 にみるように両鋼の分析値における差は比較的僅少で前述の大きな強度差を説明するにはほど遠いものがあると思われる。しかしながら、Mo, Ti および Nb などの各元素についてはそれらが強力な炭化物生成元素であるため、かりにその含有量が微量であつても C 量の多少と関連して炭化物の析出分散状態を大きく変化させる可能性を有するものと考えられることができる。また N も炭化物の凝集を遅らせることが知られている⁶⁾。そこでこれらの元素の微量単独添加が 304 型鋼のクリープ破断強度におよぼす影響についてまず調査し、その結果から Ch. A と Ch. B の強度差の有力な原因と考えられる元素を選び、さらに炭化物の析出状態におよぼす影響をも含めた詳細な検討を行なうこととした。

3.2.1 C の影響

C のクリープ破断強度におよぼす影響について、中川ら⁷⁾は 18Cr-12Ni 鋼に 0.12% までの C を添加して、650°C および 700°C でのクリープ破断試験を行ない、C 量によつてクリープ破断強度はかなり増加することを示している。そこで筆者らも 0.03% から 0.23% までの C を含む鋼を溶製し C 量とクリープ破断強度との関係を調査した。

Table 1 の C02~C23 の鋼について得られた 650°C および 700°C でのクリープ破断曲線を Fig. 2 (a) にまたこの図から求めた両温度の 1000hr 破断強度および 700°C の 100hr 破断強度と C 量との関係を Fig. 3 に示した。C 量とともに明らかに破断強度は増加し、C0.02



(a) Electron diffraction pattern of carbide $M_{23}C_6$ shown in Photo. 3(b)
 (b) X-ray analysis of electrolytical residues (Ch.B ruptured under 24kg/mm² at 600°C (129hr))

Photo. 6. Identification of $M_{23}C_6$ precipitated in creep-ruptured specimens of type 304 H austenitic steel.

～0.17% の範囲では C 0.01% につき 650°C および 700°C での 1000hr 破断強度はいずれも 0.3 kg/mm² の増加となる。一方、前記 Ch.A と Ch.B の C 量の差はわずかに 0.02% であるにもかかわらず、その 1000hr 破断強度は 650°C で約 4.0 kg/mm²、700°C で 1.8 kg/mm² の差があり、上記の C 単独による影響 (0.02% C に換算して 650°C および 700°C で 0.6 kg/mm²) に比べ 650°C で約 6.6 倍、700°C で 3.0 倍の変化となる。したがって Ch.A と Ch.B の強度差はわずかに 0.02% の C の差による単独の影響とは考えがたい。

3.2.2 Mo の影響

18Cr-12Ni 鋼のクリープ破断強度におよぼす Mo の影響についても中川ら⁵⁾の報告があり、Mo を 0.85%～3.5% の範囲に変えて C 量と関連させて Mo の効果をし

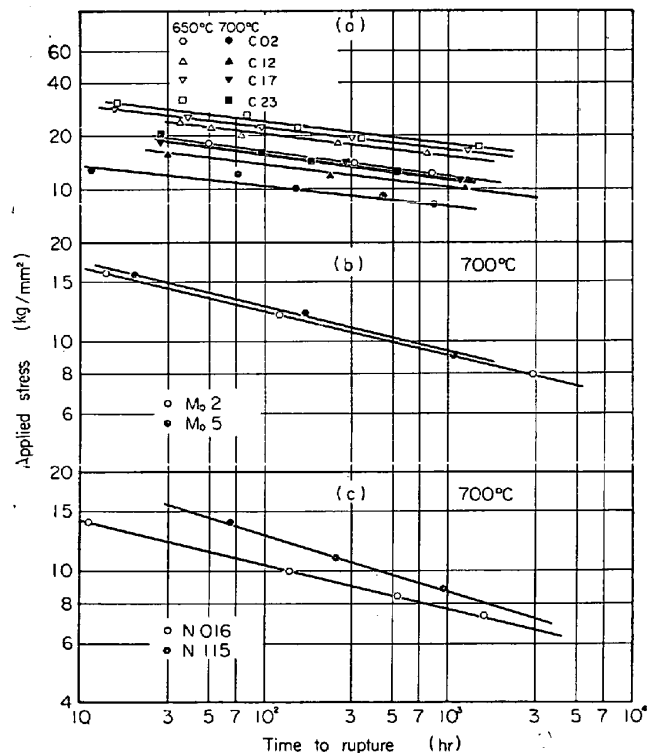


Fig. 2. Effects of C, Mo and N on the creep-rupture strengths of type 304 austenitic steel.

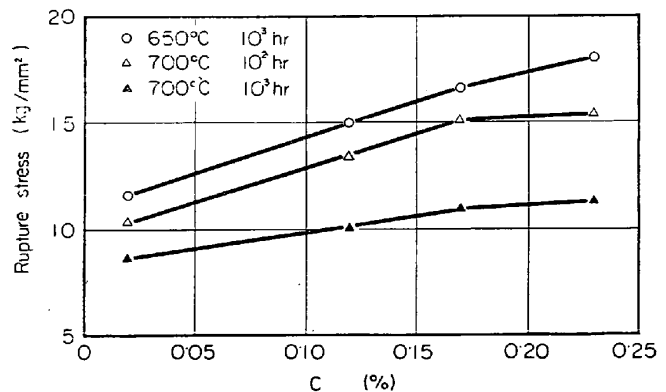


Fig. 3. Relation between carbon contents and rupture stress of type 304 austenitic steels at 650°C and 700°C.

らば、とくに高 C の場合に Mo の強化作用が著しいと報告しているが、0.85% 以下の少量の Mo の影響については検討していない。しかし本実験の Ch.A と Ch.B の Mo 含有量の差は 0.32% であることから、0.5% 以下の Mo によるクリープ強度への影響を検討する必要がある。そこで Mo を 0.24% 含む Mo 2 鋼および Mo を 0.53% 含む Mo 5 鋼を溶製し、その 700°C でのクリープ破断曲線を Fig. 2 (b) に示した。これらの結果から明らかのように、0.53% 以下の Mo が 700°C でのクリープ破断強度におよぼす影響はほとんど認められな

いといつてよく、したがって Mo 0.32% の影響によつて Ch. A と Ch. B の強度差が生じたとは考えがたい。

3.2.3 N の影響

オーステナイト鋼の高温強度が N の添加によつて改善されることは多くの研究者によつて報告されており⁹⁾、また N が C と共存する場合には析出炭化物の粗大化を防いでクリープ破断強度が向上するという報告もある⁶⁾。しかし Ch. A と Ch. B の N 量はそれぞれ 0.0273% および 0.0472% で、両者の差はわずかに約 0.02% であり、このような微量の N がクリープ破断強度にどのように影響するかは明らかでない。そこで、N 単独の影響を検討するため 0.0164% N を含む N016 鋼および 0.1154% N を含む N115 鋼の 700°C でのクリープ破断強度を比較した。この両鋼のクリープ破断曲線を Fig. 2 (c) に示した。この図から、N の増加により、明らかにかなりの強化が認められる。2 鋼種だけの結果ではあるが、0.0164% から 0.1154% までの N の変化によつてクリープ破断強度が直線的に変化するものと仮定すれば、N 0.01% 当たりの 1000 hr 破断強度の増加は約 0.1 kg/mm² となり Ch. A と Ch. B の N% の差 0.02% では 0.2 kg/mm² 程度の強化がみられるはずである。しかし、実際に Ch. A と Ch. B の 700°C 1000hr 破断強度の差は 1.8 kg/mm² で 0.2 kg/mm² に比較すると 9 倍の強度増加となり、N 単独によつて両鋼の強度差が生じたとは考えがたい。

3.2.4 Ti および Nb の影響

18Cr-12Ni 系オーステナイト鋼のクリープ破断強度におよぼす Ti¹⁰⁾ および Nb⁷⁾ の影響については若干の報告をみるが、これらの研究はいずれも Ti または Nb 含有量の比較的多い鋼を使用し、とくに Ti/C または Nb/C の値が 3 以上の場合について議論しており、本研究の Ch. B における 0.1% 前後の微量 Ti あるいは Nb の影響については全くしらべられていない。

そこで筆者らはまず Ti 0.02% を含む T02 鋼および Nb を 0.34% 含む鋼のクリープ破断曲線を求めその結果を Fig. 4 (a) に示した。0.14% C の場合の破断強度を Fig. 3 から内挿により求め、これを Fig. 4 (a) 中に鎖線で示した。この図から T02 鋼の 700°C 1000hr 破断強度は約 9.2 kg/mm² となるが、この T02 鋼と同じ C 量 (0.12%) で Ti を含まない C12 鋼は約 10.0 kg/mm² で Ti 添加によつて強度が低下している。また NB 34 鋼の 700°C 1000hr 破断強度は約 10.6 kg/mm² であるが、C を 0.14% 含む鋼の 1000 hr 推定破断強度は約 10.4 kg/mm² となり、Nb を 0.34% 添加しても破断強度はほとんど変化しないことになる。こ

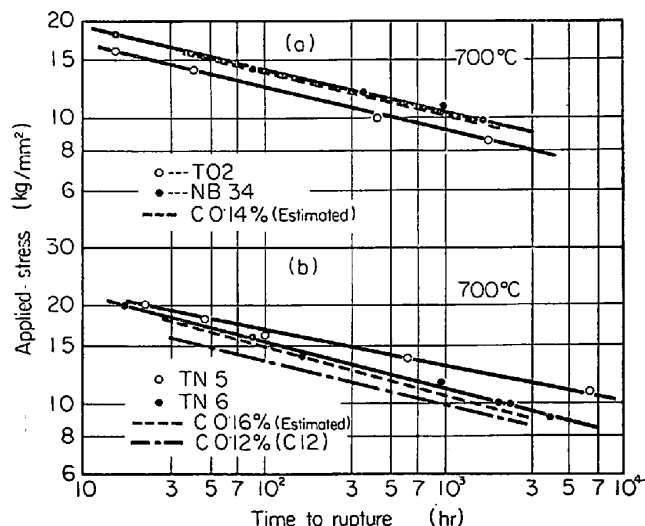


Fig. 4. Effects of Ti, Nb and Ti+Nb on the creep-rupture strengths of type 304 austenitic steel at 700°C.

れらの結果から、Ch. B に含まれる 0.014% Ti あるいは 0.003% Nb のそれぞれ単独の効果によつて Ch. A に比しはるかにすぐれた強度を生ずるとは考えがたい。

3.2.5 Ti と Nb の同時添加の影響

以上は各元素を単独に添加した場合について検討したが、複合添加による影響として、もつとも効果の現われる Ti と Nb の同時添加について述べる。

微量の Ti と Nb を含む TN 5 および TN 6 鋼について 700°C のクリープ破断曲線を Fig. 4 (b) に示した。また図中 TN 5 鋼と同じ C 量の場合のクリープ破断曲線を Fig. 3 から推定して鎖線で、TN 6 鋼と同じ C 量の C12 鋼 (0.12% C) については一点鎖線で示した。TN 5 鋼の 1000hr 破断強度 13.3 kg/mm² に対し Ti と Nb を含まない 0.16% C の推定破断強度は 10.8 kg/mm² で、微量の Ti と Nb の添加によつて約 2.5 kg/mm² 強度の向上が認められ、また TN 6 鋼の 11.2 kg/mm² に対し C12 鋼の 10.0 kg/mm² で 1.2 kg/mm² の強度の向上がみられる。さらに TN 5 鋼と TN 6 鋼を比較すると、Ti 0.07%, Nb 0.03% というわずかな変化だけで強度の上昇率は 2 倍強となつており、微量の Ti と Nb によつてクリープ破断強度が大きく左右されることがわかる。

しかしながら以上の結果だけから Ch. A と Ch. B の強度差が一義的に微量の Ti と Nb によるものであると判断することは危険で、C, Mo, N などがさらに複合的に作用した結果、強度差が生じたと解釈するほうが妥当であろうが、後に述べるように Ti と Nb を微量含む鋼は炭化物の析出を微細化し、均一に分散させる作用があることから、両鋼の強度差は析出炭化物の形態の差によ

つて生じ、その形態変化は微量の Ti と Nb の存否に起因するところが大であると考えられる。

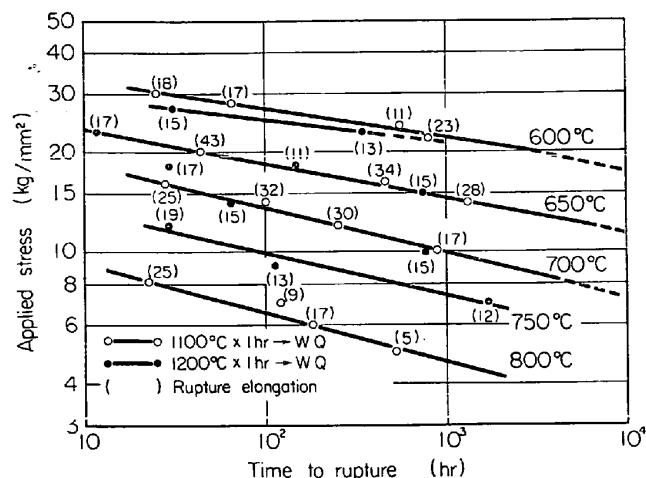


Fig. 5. Creep-rupture curves of TN1 steel.

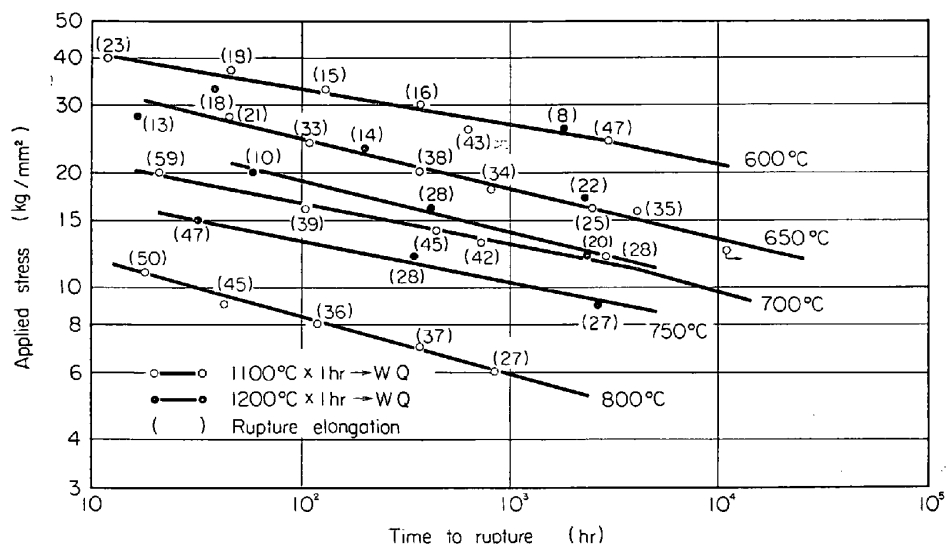


Fig. 6. Creep-rupture curves of TN2 Steel.

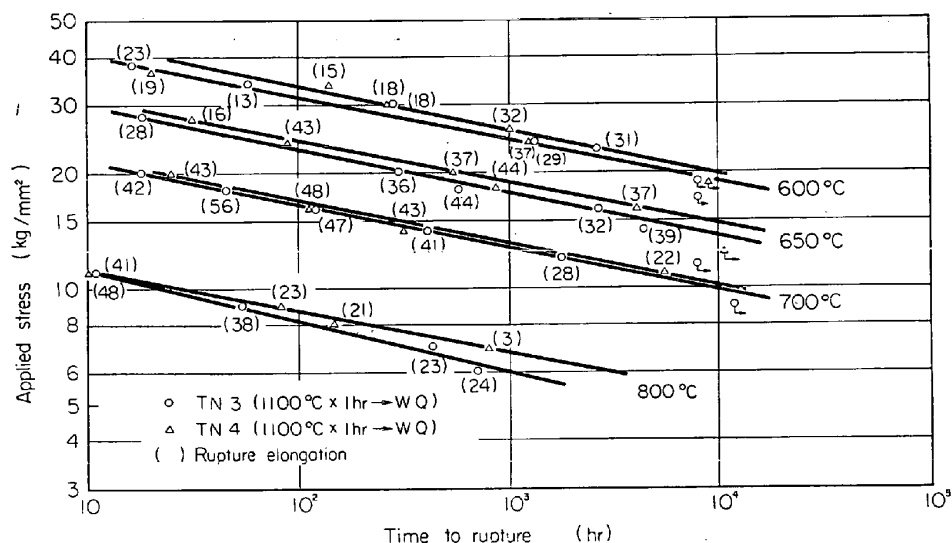


Fig. 7. Creep-rupture curves of TN3 and TN4 steels.

3.3 微量の Ti と Nb を添加した 304 型鋼について

前項で微量の Ti と Nb を同時に添加するとクリープ破断強度が改善されることを明らかにしたが、さらに Ti と Nb の添加量の適正值について検討を加える必要があり、炭化物の析出形態におよぼす Ti+Nb の影響についても検討しなければならない。

3.3.1 クリープ破断特性

微量の Ti と Nb を含む TN1~TN7 鋼のクリープ破断曲線を Fig. 5~Fig. 9 に示した。Fig. 5 に示した TN1 鋼は C 0.03% の低 C 量に Ti 0.10%, Nb 0.18% を添加したものであるが、Ch.B に比べて同等かまたはやや高い程度の強度を示している。Fig. 6 の TN2 鋼は 0.14% C に 0.43% の Mo と 0.12% Ti および 0.34% Nb を添加したものである。Ch.A と Ch.B の強度差は Mo の単独効果によるものでないことはすでに

述べたが、微量の Ti, Nb および Mo による交互作用の有無について検討するため、TN2 鋼と Fig. 7 に示した TN3 鋼と比較するに、TN2 鋼の 650°C 1000hr 破断強度は約 18.0 kg/mm²、一方 TN3 鋼は 17.8 kg/mm² で、TN2 鋼がわずかに高い値を示す程度で微量の Ti, Nb のほかに Mo を 0.43% 添加してもその効果はほとんどないといつてよい。以上の結果から 0.4% 程度の Mo の有無は強度にほとんど関与せず、Ti と Nb の両元素によって有効に強度が高められるものと考えてよいであろう。

Fig. 7 に示した TN4 鋼は 0.16% C に 0.08% Ti および 0.30% Nb を含む鋼で TN3 に比べて 650°C 1000hr 破断強度で約 1 kg/mm² の向上が認められる。

Fig. 8 に示した TN5 鋼の 1100°C 溶体化材は TN4 鋼に比較して 650°C 1000hr 破断強度の差はわずか 0.5 kg/mm² であるが、10000hr 推定破断強度（筆者の 1 人が提案した方法¹¹⁾ で求めた）で 1.5 kg/mm²

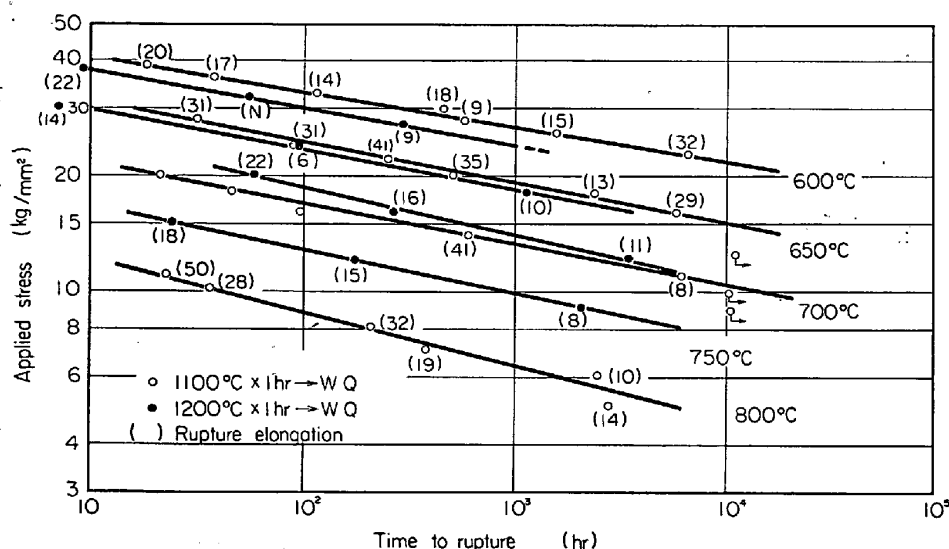


Fig. 8. Creep rupture curves of TN5 steel.

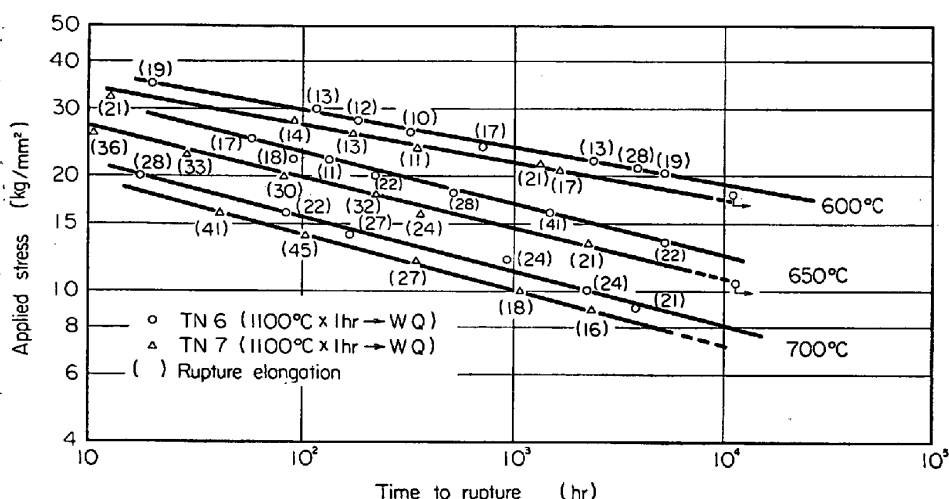


Fig. 9. Creep rupture curves of TN6 and TN7 steels.

700°C 1000hr 破断強度で 1 kg/mm² の差が認められ、TN4 鋼にくらべ Nb 量が約 1/2 になっているのにクリープ破断曲線の勾配がゆるやかとなり長時間破断強度が向上している。

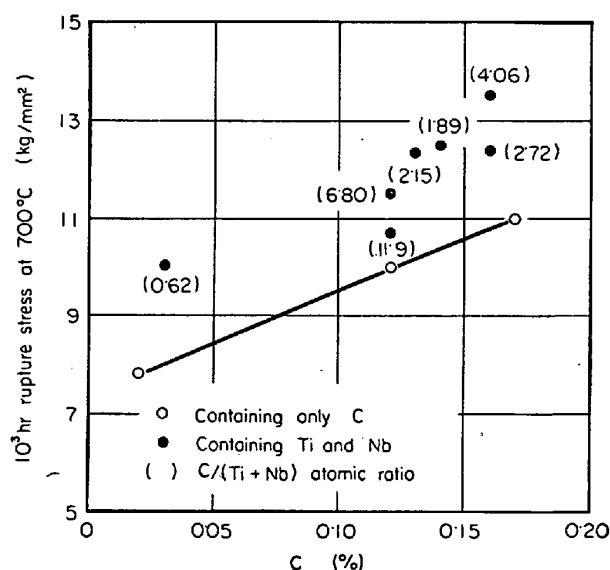
Fig. 9 に示した TN6 および TN7 鋼はいずれも TN5 鋼より破断強度が低い。この両鋼の C は 0.12%、Ti は 0.02% および 0.03% でほぼ一定であり Nb は TN6 の 0.10% に対し TN7 は 0.02% であるが、650°C 1000 hr 破断強度は TN6 鋼の 17.0 kg/mm² に対し TN7 鋼は 14.7 kg/mm² で約 2 kg/mm² の低下がみられる。

溶体化温度のクリープ破断強度におよぼす影響については TN1, TN2 および TN5 鋼を用いて検討した。TN1 の 1200°C 溶体化材では 600°C の破断強度がわずかに 1100°C 溶体化材より低いが、650°C および 700°C ではほとんど両者の差は認められない。TN5 鋼では 1100°C 溶体化材と 1200°C 溶体化材の間にわずかに差が認められ、600°C では 1100°C 溶体化材の破断強度が高く

650°C では両者ほぼ同じ強度を示し、700°C においては 1200°C 溶体化材が短時間側での強度が高く、勾配が急になる。しかし、1200°C 溶体化材のクリープ破断曲線は長時間側で 1100°C 溶体化材とほぼ同一曲線上に重なるものと推察され、溶体化温度の影響は短時間側でのみ認められると考えられる。

破断伸びについてはそれぞれの図中に付記したが、微量の Ti, Nb を含む鋼は 321 および 347 鋼と比較して良好な値を示している。

Ti と Nb を含む本実験鋼は Ti, Nb および C の交互作用によつてクリープ破断強度が改善されていると考えられるが、各鋼とも C 量が異なるため、C 量と 700°C 1000hr 破断強度との関係を求め Fig. 10 にその結果を示した。また Ti と Nb を含まない鋼を比較材として Fig. 3 から転載して示した。図によれば Ti と Nb を含まない鋼は C 量とともに強度も直線的に向上する。Ti と Nb を含む鋼も C

Fig. 10. Relation between carbon contents and 10³ hr rupture stress of type 304 containing Ti and Nb at 700°C.

量の増加とともに概して強度を増す傾向は認められるがパラッキがかなり大きく、C 量のみでは整理できない。

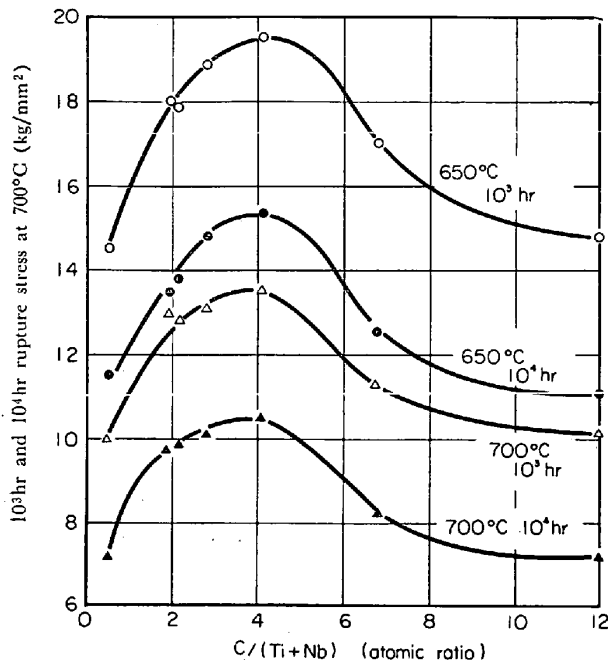


Fig. 11. Relation between 10^3 and 10^4 hr rupture stress and atomic ratio $C/(Ti+Nb)$ at 650°C and 700°C .

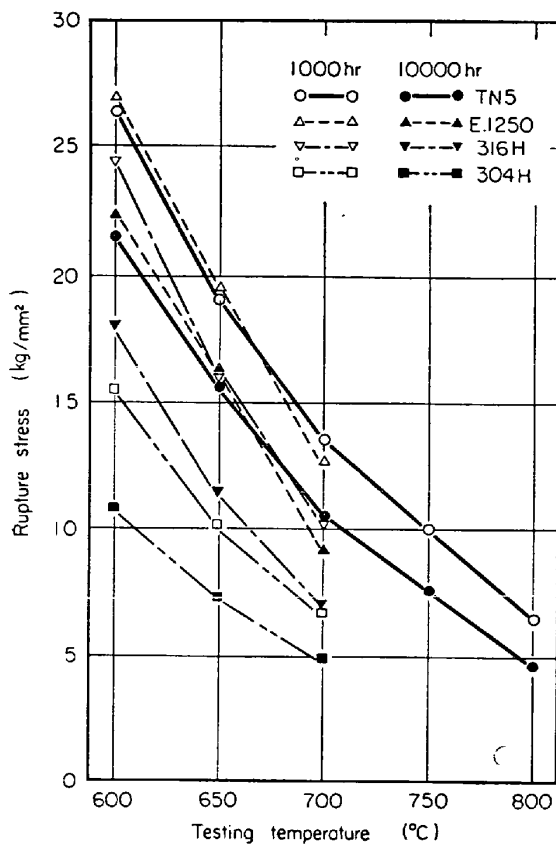


Fig. 12. Comparison of the creep-rupture strength of TN5 steel with commercial austenitic steels.

すなわち C 量以外の要因が関係しているものと推察される。そこで、 $C/(Ti+Nb)$ の原子比と破断強度との関係を探めると Fig. 11 のようになる。図から明らかなように $C/(Ti+Nb)$ の原子比が 4 付近でクリープ破断強度は極大値を示している。この $C/(Ti+Nb)$ が 4 付近の鋼は TN5 鋼であるが、この鋼はすでに述べたようにクリープ破断曲線の勾配もゆるやかで長時間の推定破断強度も高い。

3.3.2 TN5 鋼のクリープ破断強度の他鋼との比較

TN5 鋼のクリープ破断強度を現用の代表的なボイラ管用ステンレス鋼である 304H および 316H 鋼²⁾ならびに英国で開発された Esshete 1250¹²⁾と比較して Fig. 12 に示した。Esshete 1250 鋼の値は文献¹²⁾に示されているデータのバンドの下限値で示した。TN5 鋼が 304H 鋼にくらべ強度が高いことはいうまでもない。また TN5 鋼の 700°C 10000 hr 推定破断強度は 316H 鋼の 650°C 10000 hr 破断強度と等しく、したがって前者は 316H 鋼にくらべて温度で 50°C 高温まで使用できることになる。Esshete 1250 鋼と比較すれば、 600°C および 650°C ではわずかにおよばないが、 700°C はで Esshete 1250 鋼のバ

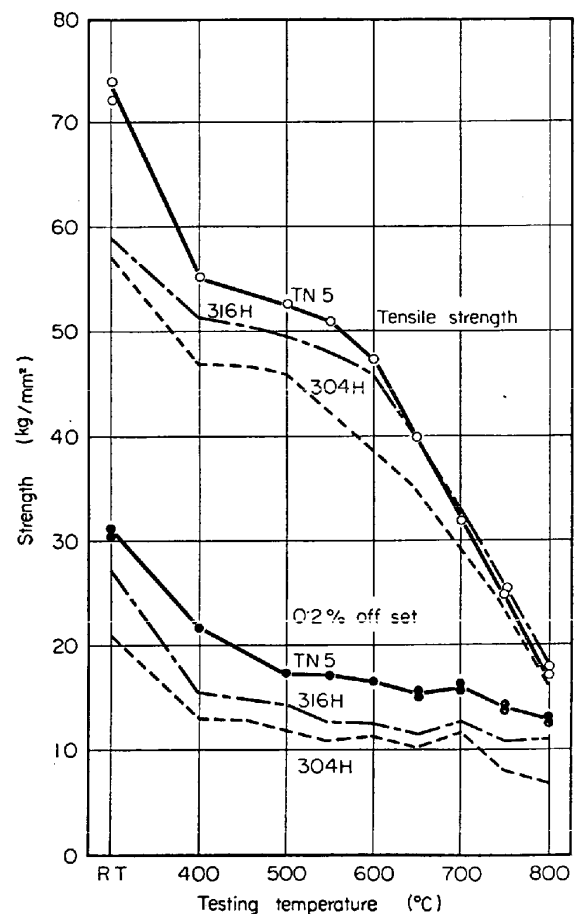


Fig. 13. Results of the high temperature tensile tests of TN5 steel.

ンドの下限値より TN5 鋼のほうが高い値を示す. とくに Esshete 1250 鋼は 700°C 30000hr 以後で破断強度は急激に低下するが, TN5 鋼は 750°C および 800°C のクリープ破断曲線から 700°C の長時間破断強度を外挿する¹¹⁾と Esshete 1250 鋼のような急激な強度低下はなく 10^5 hr まで比較的高い強度が維持できると予想される.

3.3.3 TN5 鋼の高温引張特性

クリープ破断強度の高い TN5 鋼について高温引張試験を行ない, その結果を Fig. 13 に示した. 比較のために, 代表的なオーステナイト鋼のうち, 304H および 316H 鋼の 1100°C 溶体化材についての結果も図中に示した. TN5 鋼の引張強さは常温では約 72 kg/mm^2 と非常に高い値を示し, 304H および 316H 鋼と比較して約 10 kg/mm^2 以上強い. これは主として含有炭素量が高いことに起因していると考えられる. 高温の引張強さを 304H 鋼と比較すれば 800°C までは TN5 鋼が高く, 316H 鋼と比較しても 650°C までは TN5 鋼が

高い引張強さを示すが, それ以上では 3 鋼種ともほぼ同じ値を示す.

0.2% 耐力も TN5 鋼は 304H よりはるかに高く 316H 鋼と比較しても 20% 程度向上している.

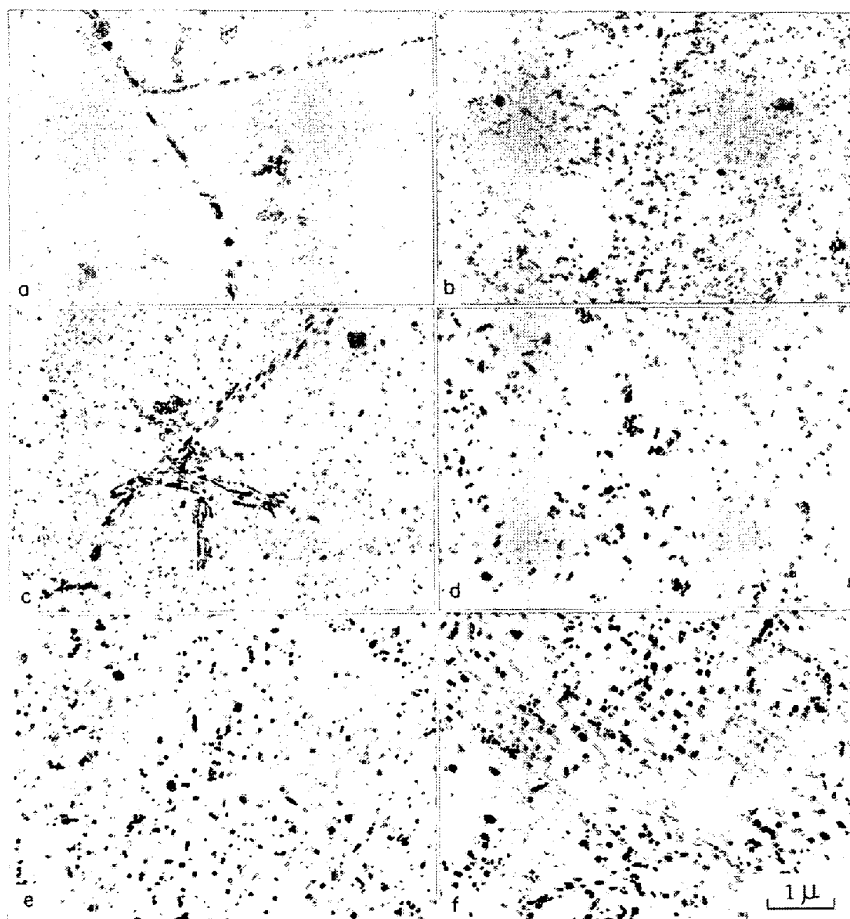
伸びは常温で約 60% で, 500°C までは減少して約 40% となるが 600°C 以上では増加し 800°C では再び 60% 程度の値を示す.

3.3.4 TN5 鋼のクリープ破断後の組織

破断強度の高い TN5 鋼のクリープ破断試料の電顕観察結果の数例を Photo. 7 に示した. Photo. 7 (a) は 600°C の 18hr 破断材で粒界に炭化物の析出が認められるが, 粒内には炭化物はほとんどみられない. 破断時間が長くなり, 2400hr では Photo. 7 (b) のように粒内に微細な粒状の炭化物が均一に分散して析出し, その平均粒径は約 0.05μ である. 粒界は長時間クリープ変形を受けても 18hr 破断材とほとんど変わらない. したがって, 304H 鋼にみられたような粒界反応型の析出も見られない. 650°C の場合は Photo. 7 (c) に示したように 90hr 破断材で粒内に微細な炭化物が析出し, 粒界ではやはり粒界反応型析出様式は認められない. 2400hr 破断材は Photo. 7 (d) に示すように 90hr 破断材よりも炭化物が凝集し, 平均粒径 0.07μ となる. しかし Photo. 4 (c)(d) と比較すれば, 粒内の炭化物は明らかに TN5 鋼のほうが小さい.

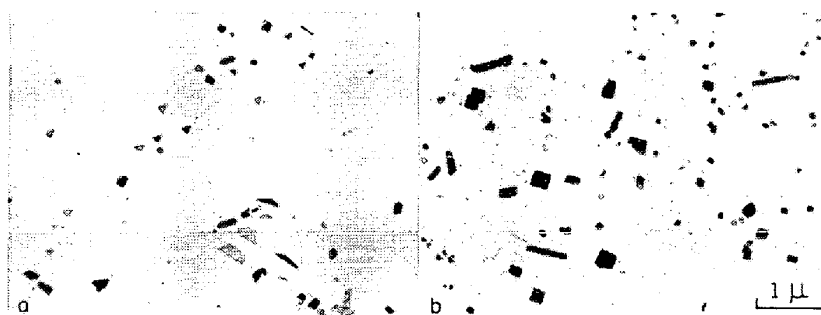
700°C では, Photo. 7 (e) に示した 21.5 hr 破断材は平均粒径が 0.05μ , Photo. 7 (f) の 6156hr 破断材は 0.1μ となる. Ch.B が 650°C 約 1000hr で炭化物の平均粒径が 0.1μ になるのにくらべて, TN5 鋼は 700°C 6000hr 以上で同じ 0.1μ になることから, TN5 鋼は適量の Ti, Nb の存在によつて高い温度まで組織的安定性が著しくすぐれていることを示している. また TN5 鋼は 700°C においても Ch.B 鋼に現われた粒界反応型の析出様式はほとんど認められなかった.

粒内析出炭化物の大きさが $C/(Ti+Nb)$ の値によつて変化する様子を Photo. 8 に示した. Photo. 8 (a) は TN6 鋼 ($C/(Ti+Nb)=6.8$) の 650°C 5210hr 破断材で, TN5 鋼の 2400hr 破断材 (Photo. 7 (d)) に比較すると平均粒径は大きく 0.08μ となるが, Ch.A の 1782hr 破断材 (Photo.



- (a) Ruptured under 38 kg/mm^2 (18hr) at 600°C
- (b) Ruptured under 26 kg/mm^2 (2400hr) at 600°C
- (c) Ruptured under 24 kg/mm^2 (90hr) at 650°C
- (d) Ruptured under 18 kg/mm^2 (2400hr) at 650°C
- (e) Ruptured under 20 kg/mm^2 (21.5hr) at 700°C
- (f) Ruptured under 11 kg/mm^2 (6156hr) at 700°C

Photo. 7. Electron microstructures of creep-ruptured TN5 steel after solution treatment at 1100°C .



a) TN6, ruptured under 13.5 kg/mm^2 (5210hr) at 650°C
 b) TN3, ruptured under 12 kg/mm^2 (1738hr) at 700°C

Photo. 8. Comparison of carbide precipitated in creep-ruptured specimens of type 304 austenitic steels containing Ti and Nb.

4(b)) の 0.15μ より小さい。 700°C においては TN3 鋼 ($\text{C}/(\text{Ti}+\text{Nb})=2.1$) の 1738hr 破断材は平均粒径が 0.18μ であり TN5 鋼の 6156hr 破断材と比較すると破断時間が短いにもかかわらず大きな炭化物が析出している。しかし Ch.B の 4723hr 破断材と比較すると TN3 鋼は微細な炭化物である。

以上の結果から微量の Ti と Nb は炭化物を微細にしかも均一に析出させ、さらに炭化物の凝集を遅らせる作用があり、 $\text{C}/(\text{Ti}+\text{Nb})$ の原子比が 4 付近でその効果をもつとも大きいと考えられる。

4. 考 察

4.1 304H 鋼のクリープ破断強度のバラツキについて

公表されている 304H 鋼のクリープ破断データを解析してみると、この鋼種にかぎって破断強度のチャージによるバラツキが大きい。しかし、同一チャージについてみると、かなり広範囲に熱処理温度を変えても強度の変化はほとんどみられない。これに対して 316H 鋼および 321 鋼は熱処理を限定すればチャージによるバラツキは比較的小さい。Fig. 14 に ASTM のデータから引用した結果を示し、Ch.A および Ch.B と比較した。クリープ破断曲線のうち、強度の高いグループは B&W 社、C.E.

社などのボイラメーカで、低いほうのグループは U.S. Steel 社およびミシガン大学などである。このことから理解されることはとくに大学などで溶解する原料は非常にバージニティが高いものを使用しているのに対し、B & W および C.E. 社などの溶解原料はスクラップの量が多いものと考えられ、微量の Ti, Nb, Mo, N などの元素の混入することが十分予想される。筆者らの場合も Ch.A ではスクラップを使用しなかつたのに対し、Ch.B ではスクラップを多量に使用したことによる微量元素の混入が考えられる。

実験結果の項で単独元素による効果について述べたがその結果では、単独の元素による影響はあまり現われていなかった。したがって数種の微量元素による交互作用

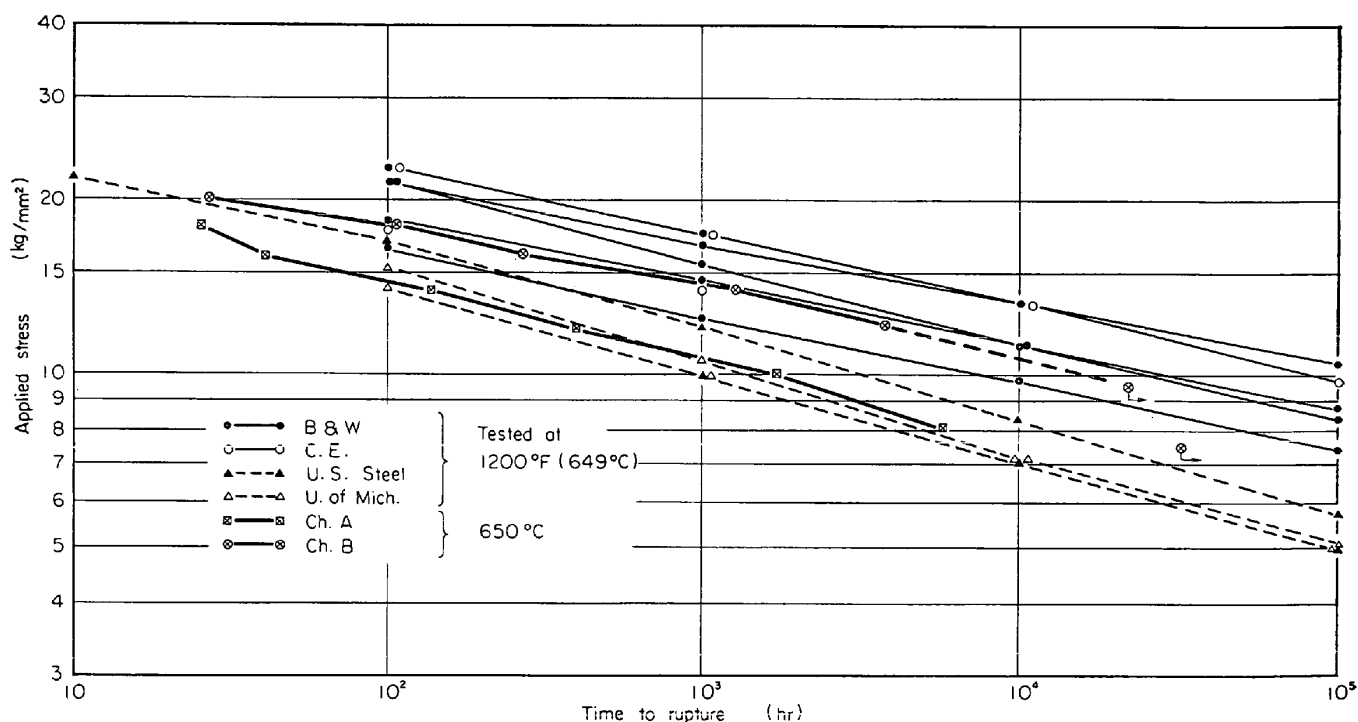


Fig. 14. Creep-rupture curves of type 304 steels melted by different shops at the testing temperatures of 649° and 650°C .

によつて強度差が生じ、微細組織も影響を受けたと考えられる。本実験の結果では微量の Ti と Nb の交互作用により炭化物が微細化したが、この二元素のみの交互作用によるものと判断することはできない。すなわち、きわめて微量の Ti, Nb のほかに、Mo, N, B, C などの元素も考慮しなければならないだろう。L.M. HOPKIN¹³⁾ は 316 型鋼のチャージによるクリープ破断強度の差は固溶の N と B によるものであろうと指摘しているが、これは、Mo と B あるいは、Mo, N, B, C などの交互作用による強度の向上という立場で考えているものと推察できる。

河部¹⁴⁾¹⁵⁾は、18Cr-12Ni-3Mo 鋼に B, Ti および Nb などの元素を微量添加すると、クリープ破断強度は向上し、とくに Ti と Nb によつて組織は安定化し、 $M_{23}C_6$ の析出速度、凝集速度、析出形態を変えると述べ、本研究の Mo を含まない 304 型鋼の結果と一致する。

田中¹⁶⁾は、25Cr-20Ni 耐熱鋼の高温強度におよぼす窒素と炭素の影響について研究し、C+N の組み合わせ添加により、クリープ破断強度の増加が著しく、その交互作用は 800°C でもなお顕著であることを認め、さらに N は炭化物 $Cr_{23}C_6$ の凝集速度を遅らせる作用があると述べている。Mo と N の交互作用については、筆者の 1 人¹⁷⁾も 25Cr-28Ni 鋼について、Mo と N の添加量の多い範囲でこれを確認し、また河部¹⁸⁾は N 濃度の比較的低い 18Cr-12Ni-3Mo 鋼で同様に確認し、その作用はおもに $CrMoN_x$ の析出強化によりクリープ速度を著しく小さくするためであるとしている。

以上のような研究結果から、市販の 304H 鋼の高温強度が大きくバラつく原因は、随伴する微量の Ti, Nb, Mo, N, B, C などの多くの元素の交互作用によるものであろうが、TN2 鋼で示したように微量の Ti と Nb にさらに Mo を微量添加してもその効果が著しくないことから、バラつきの主要な原因として、微量の Ti, Nb および C の交互作用による効果が非常に大きいものと考えられる。

4.2 Ti と Nb の添加量とその経済性

304 型鋼に微量の Ti と Nb を添加するとクリープ破断強度は改善され、 $C/(Ti+Nb)$ の原子比が 4 付近で最大の強度を示すことはすでに述べた。この値から、C 量が既知であれば $(Ti+Nb)$ の適正量が算出される。しかし、Ti と Nb のそれぞれの最適値についてはふれなかった。その後の実験結果¹⁹⁾によれば、 $C/(Ti+Nb)=4$ の場合 $Ti/(Ti+Nb)$ の原子比が 0.35~0.65 の間でクリープ破断強度が極大となるが、このことに関しては後日報告の予定である。この関係から、たとえば 0.12 wt%

C の場合、 $C/(Ti+Nb)=4$ 、 $Ti/(Ti+Nb)=0.5$ として計算すると、Ti 0.06 wt%, Nb 0.12 wt% のときもつとも強度のすぐれた破断強度が得られることとなり、その添加量はわずかであるにもかかわらず 316H 鋼よりも高い強度が期待されることから、高価な Mo を 2~3% と多量に使用する必要はなく、その経済性は大きいものと考えられる。

4.3 微量 Ti, Nb 添加による強化について

以上のように 304 型鋼に微量の Ti と Nb を添加するとクリープ破断強度は著しく改善されるが、そのおもな原因は析出炭化物にあると考えられる。3.3.4 で述べたように Ti, Nb を微量添加した鋼 (TN5) は微細な炭化物が均一に分散して析出し、さらに、高温長時間破断材のレプリカ組織観察からも炭化物の凝集の遅いことが理解される。Ti, Nb を含まない 304 H および 316H 鋼の時効²⁰⁾およびクリープ破断後²¹⁾の組織変化ならびに炭化物の形態変化についてはすでに報告され、長時間時効によつて炭化物は凝集が進み、粒界反応型析出も多いことが知られている。また Ti を含む 321 鋼^{22)~25)} および Nb を含む 347 鋼^{24)~26)} の組織変化、とくに炭化物の形態変化についても報告され、Ti および Nb は微細な炭化物の析出を促すが、C を Ti および Nb で固定したこれらの鋼では長時間側で針状炭化物が析出し、強度低下の原因となるとされている^{25)~27)}。このように析出炭化物の形態と高温強度とは密接な関連があり、析出炭化物を人為的に制御することによつて高温強度の改善が期待できると考えられる。すなわち、炭化物を微細にしかも球状に近い形態で析出させ、析出した炭化物の凝集を遅らせれば、いわゆる炭化物の分散によつて高温強度が高められるであろう。炭化物の分散強化の役割について田中²⁸⁾は、工業的に実用される耐熱鋼および耐熱合金では、鈴木効果や I.S. 効果による機構も重要であるが、これらの強化にさらに素地の全面に微細な析出物を分散させて強度を高める方が固溶強化よりも重要な役割を果たしていると考えられる場合が多いと述べ、強化機構のなかで分散強化の役割が大きいことを認めている。

分散強化型合金の場合、その強度を支配する要因として分散粒子の粒子間距離が重要であると McLEAN²⁹⁾ および GRANT³⁰⁾ らは指摘しているが、ANSELL³¹⁾ および UNCKEL³²⁾ らは粒子間距離の大小のみでは強度を規定できず粒子の大きさも粒子間距離と同様に重視しなければならないとしている。

Ti と Nb を微量添加した 304 型鋼の場合は分散強化型合金とは異なるが、炭化物の分散によつて高い強度を得ようとするため分散強化型合金と同様の考え方がある

程度可能であろう。一定量の C が鋼中に含まれ、時効中に脱炭および浸炭がないとすれば、炭化物として析出したときの粒子の大きさとそれらの粒子間距離との間に相関性があり、粒子が微細であれば粒子間距離も小さいと考えられる。また前述のように粒子の大きさが強度に関連すること、および実験技術上、抽出レプリカの電顕像からは粒子間距離よりも粒子の大きさはかなり正確に求められることから、分散状態を示す定量的な尺度として平均粒径を求めて考察することは決して不合理ではないものと考えられる。このような立場から、本研究では供試鋼の種々の温度における多数のクリープ破断試料について、主として析出炭化物の大きさに注目し、とくに微量の Ti および Nb の影響を検討した。

304 型鋼に含まれる微量の Ti と Nb は炭化物 $M_{23}C_6$ を微細に析出させ、さらにその凝集速度を遅らせることを明らかにしたが、それらの微細な炭化物の分散効果によつて強度の向上がなされているものと考えられる。この Ti と Nb の交互作用が C/(Ti+Nb) の原子比 4 のときもつとも大きく強化に寄与することはすでに述べたところであるが、このことは C のうち約 1/4 が Ti と Nb によつて TiC および NbC の形で固定されたとしても、残りの約 3/4 の C が $M_{23}C_6$ として析出する可能性を示している。したがつて、この $M_{23}C_6$ のクリープ中における析出が TiC および NbC の何らかの作用によつて、粒内に均一微細に分布するようになるものと考えられるが、その原因についてはさらに透過電顕観察などによつて詳細に検討してみる必要があり、今後の問題点である。

5. 結 論

304 H 鋼のクリープ破断強度のチャージによるバラツキを検討し、Ti と Nb を微量添加した 304 型鋼の高温強度について研究した結果、つぎのような結論が得られた。

1. 304 H 鋼はチャージによつてクリープ破断強度が著しく異なり、その原因は炭化物の析出、凝集および分散の状態によるところが大きいと考えられる。

2. 炭化物の析出、凝集および分散の状態はおもに混入する Mo, N, Ti, Nb, C などの微量成分の交互作用によると考えられるが、なかでも Ti, Nb, C の 3 成分の交互作用の効果が一番大きく、重要と考えられた。

3. 304 型鋼に微量 Ti と Nb を同時に添加すると高温強度、なかでもクリープ破断強度が著しく改善され、C/(Ti+Nb) の原子比が 4 付近で最大の強度を示す。

4. 304 型鋼に添加した微量の Ti と Nb は高温において炭化物 $M_{23}C_6$ の析出を微細かつ均一にし、凝集速

度を著しく遅くして組織を安定にする作用があり、C/(Ti+Nb) の原子比 4 付近でその作用はもつとも有効で析出炭化物の分散強化によつて強度を向上させるものと考えられる。

5. 本実験の中でもつとも強度の高い鋼(TN5)は $600^{\circ}C \sim 700^{\circ}C$ 10000hr 破断強度が 316 H 鋼より高く、 $700^{\circ}C$ では Esshete 1250 鋼に匹敵する強度となる。

6. 本実験で得られた、Ti と Nb を微量添加した 304 型鋼は、高価な Mo 2~3% を使用した 316 H 鋼より合金元素のコストが安く、しかもクリープ破断強度が高く、その経済性は良好である。

終わりに本研究において有益な助言を賜りました東京工業大学工学部田中良平教授に謝意を表しますとともに、本研究の発表を許可された日本鋼管株式会社技術研究所長酒井重雅氏はじめ関係者各位に深く感謝いたします。

文 献

- 1) "Report on the Elevated Temperature Properties of Stainless Steels", ASTM Data Series Publication DS-S1, (1964)
- 2) 耳野, 長尾: 鉄と鋼, 52 (1966) 4, p. 710
- 3) M. H. LEWIS and B. HATTERSLEY: Acta. Met., 13 (1965) 7, p. 1159
- 4) F. B. BECKITT and B. R. CLARK: Acta. Met., 15 (1967) 1, p. 113
- 5) たとえば 三好, 行俊: 鉄と鋼, 53 (1967) 4, p. 570
住友金属, 19 (1967) 4, p. 503
- 6) 今井: 鉄と鋼, 51 (1965) 13, p. 2336
- 7) 中川, 乙黒, 土屋: 鉄と鋼, 45 (1959) 11, p. 1276
- 8) 中川, 乙黒: 金材技研報告, 4 (1961) 1, p. 1
- 9) たとえば 岡本, 田中, 藤本: 鉄と鋼, 49 (1963) p. 613
- 10) 中川, 乙黒: 鉄と鋼, 46 (1960) 5, p. 566
- 11) 木下: 鉄と鋼, 53 (1967) 11, p. 1248
- 12) J. D. MURRAY, J. HAGON and P. H. WANNELL: I.S.I. Publication, 97 (1966), p. 403
- 13) L. M. HOPKIN and L. H. TAYLOR: J. Iron Steel Inst., 205 (1967) 1, p. 17
- 14) 河部, 中川: 鉄と鋼, 53 (1967) 1, p. 46
- 15) 河部, 中川, 向山: 鉄と鋼, 54 (1968) 1, p. 48
- 16) 田中, 鈴木: 鉄と鋼, 54 (1968) 4, p. 229
- 17) 田中, 篠田: 鉄と鋼, 51 (1965) 11, p. 2123
- 18) 河部, 中川, 向山: 鉄と鋼, 54 (1968) 4, p. 218
- 19) 田中, 篠田: 未発表
- 20) 耳野, 木下, 篠田, 峯岸: 鉄と鋼, 54 (1968) 4, p. 464
- 21) 三好, 数井: 金属学会誌, 25 (1961) 9, p. 581
- 22) 織田, 吉井, 片山, 上原: 金属学会誌, 25 (1961) 4, p. 241
- 23) 織田, 片山, 上原, 小川: 金属学会誌, 26

(1962) 10, p. 664

- 24) 三好: 金属学会誌, 26 (1962) 8, p. 513
- 25) 篠田, 耳野, 木下, 峯岸: 鉄と鋼, 投稿中
- 26) 織田, 片山, 上原, 小川: 金属学会誌, 26 (1962) 10, p. 669
- 27) 行俊: 鉄と鋼, 54 (1968) 5, p. 584
- 28) 田中: 学振 123 委員会報告, 8 (1967) 2, p. 185
- 29) D. McLEAN: Mechanical Properties of Metals, (1962) [Wiley]
(田中, 米谷, 布村訳: 金属の機械的性質, (1966), p. 329, 共立出版)
- 30) N. J. GRANT: The Strengthening of Metals, (1964) [Reinhold], p. 163
- 31) G. S. ANSELL and J. WEERTMAN: Trans. AIME, 215 (1959), p. 838
- 32) H. UNCKEL: Metall, 21 (1967) 5, p. 419

— 討 論 —

〔質問〕 金属材料技術研究所 河部義邦

Ti と Nb を複合添加されていることは特別の意味があるのか. すなわち, Ti と Nb の複合添加では交互作用があるとお考えか. もしそのようにお考えならその原

因は何だとお考えか.

〔回答〕 Ti あるいは Nb の単独添加の場合と, Ti および Nb の複合添加の場合との比較を行なうと, 単独添加よりも複合添加のほうがクリープ破断強度の増加が著しく, とくに $C/(Ti+Nb)$ の原子比の値が 4 のときクリープ破断強度が最大となる. たとえば, 0.15% C のとき, Ti と Nb の合計量は 0.3% 以下で十分高い強度が得られる. ところで, Nb 単独添加の例として, Nb 0.34%, C 0.14% を含む NB 34 鋼の 700°C におけるクリープ破断強度 (Fig. 4 (a)) と, 同程度の C を含む Ti+Nb 添加鋼の TN5 鋼 (Fig. 8) のクリープ破断強度とを比較すると, 両者の間に明らかに差があり, TN5 鋼が高い強度を示している. この結果からも Ti と Nb の交互作用は 304 型鋼については存在すると考えられる.

交互作用の原因については, Ti と Nb の同時添加によつてクリープ中に析出する炭化物 $M_{23}C_6$ の凝集速度が遅くなり, したがつて, 微細な炭化物の分散状態がよくなり, 強度の向上に寄与していると考えられるが, そのこれらの強化機構については明らかでなく目下検討中である.