

18Cr-12Ni-0.2C 系オーステナイト耐熱鋼の 高温強度に対する B, N および Mo の強化作用*

河部義邦**・中川龍一***・向山 保**

The Strengthening Effects of B, N and Mo Additions on the High Temperature Strength of 18Cr-12Ni-0.2C Austenitic Heat Resisting Steel

Yoshikuni KAWABE, Ryuichi NAKAGAWA and Tamotsu MUKOYAMA

Synopsis:

For the purpose of obtaining some knowledge about the effects of alloying elements on the high temperature strength of 18Cr-12Ni-0.2C steels, the testing temperature and rupture time dependences of the strengthening by B, N and Mo additions upon tensile and creep rupture strength at 600 to 800°C were investigated. Also, age-hardening response and microstructures of those steels were observed.

The improvement due to B addition increased at higher temperature and longer time, and that due to N addition increased at lower temperature and shorter time. This effect of B addition was ascribed mainly to the suppression of intergranular fracture, and the effect of N addition was ascribed principally to the decrease of creep rate due to the solid solution hardening of N. However, this strengthening effect caused by N addition deteriorated extremely with increasing test temperature, because N promoted the coagulation of carbide.

The improvement due to Mo addition was persisted in constant for all temperature and time range tested.

However, B and N respectively, in combination with Mo, appeared to interact and produced a more improvement in creep rupture strength than the sum of the individual contributions. The contributions of those alloy interactions increased generally with increasing test temperature and rupture time.

(Received 8 Dec. 1967)

1. 緒 言

著者らは既報¹⁾において、18Cr-12Ni-0.2C 系耐熱鋼の高温強度における各種添加元素の役割を量的に検討し、B および N が Mo と共存するときに著しい強化作用が認められることを明らかにした。そのため、Mo と B および Mo と N を添加元素の主体とした 2 鋼種について、さらに Ti および Nb の炭化物、窒化物形成元素の影響を検討し、強力かつ経済的な鋼種の開発を推進した^{2,3)}。

この系統の合金では、とくに経済的であるということがかなりの比重を占めるため、C, B および N のような安価な元素を有効に利用することがもつとも重要であると考えられる。それに対し、B や N が高温強度にきわめて有効であることは多くの報告⁴⁻⁶⁾がありよく認識されているが、その強化機構についてはまだ十分明らかにされていない。とくに、Mo と共存するときに著しい強化作用が認められる原因についての説明はまだないのが現状である。

その理由の 1 つとして、これらの添加元素の影響がご

く狭い温度と時間の範囲内でしか求められていないために、現象が連続的かつ正確に掌握されていないことがあげられる。なかでも、添加元素の影響が顕著になる限界条件を明らかにすることが強化機構の解明にとつてもつとも必要であろう。

このような観点から、18Cr-12Ni-0.2C 鋼に B, N および Mo を単独および複合添加した鋼種を対象として、600~800°C で引張試験とクリープ破断試験を行ない、高温強度における添加元素の強化作用が試験温度と破断時間に依りてどのように変化するかをしらべた。このことより、クリープ中の組織変化に対する添加元素の役割を推定し、それを時効硬化性および時効組織などから確かめようと試みた。すなわち、添加元素の基本的な強化機構を究明することが本研究の目的であり、若干の知見を得たのでその結果を報告する。

* 昭和42年4月本会講演大会にて発表
昭和42年12月8日受付

** 金属材料技術研究所

*** 金属材料技術研究所 工博

Table 1. Chemical compositions of the steels tested (%).

Steel	C	Si	Mn	Cr	Ni	Mo	B	N sol.	N insol.
A.1	0.26	0.76	1.67	17.6	12.2	—	—	0.0183	0.0004
A.1	0.25	0.74	1.65	17.5	12.1	—	0.045	0.0192	0.0005
A.1	0.27	0.72	1.56	17.5	12.3	—	—	0.1260	0.0120
A.1	0.21	0.68	1.46	17.6	12.4	3.01	—	0.0165	0.0025
A.1	0.22	0.67	1.44	17.4	12.3	2.97	0.047	0.0172	0.0024
A.1	0.27	0.77	1.65	17.6	12.2	2.96	—	0.1400	0.0010

2. 試料および実験方法

実験に用いた試料の化学成分を Table 1 に示した。

C, Si, Mn, Cr および Ni 量はすべて一定にして, A.1 を基準材として A.2 は 0.05% B, A.3 は 0.15% N, A.4 は 3.0% Mo をそれぞれ単独添加した試料, A.5 は B と Mo, A.6 は N と Mo を複合添加した試料である。これらの試料は試料間で固定成分のばらつきを防ぐため, A.1 と A.2, A.3 と A.6, A.4 と A.5 を組合せ, 高周波溶解炉で 40 kg 大気中溶解し, 20 kg の鋼塊に分鑄した。この 20 kg 鋼塊は 1150~800°C でプレスと棒圧延により, 引張およびクリープ試験用には 20 mm ϕ , クリープ破断試験用には 16 mm ϕ , 硬さ, 組織および析出物の抽出用には 10 mm ϕ にまで加工した。

高温強度を求める試料はすべて 1150°C で 1hr 加熱後水冷の溶体化処理を行なった (この試料を溶体化材と呼ぶ)。ただし, 前時効処理の影響を求める試料のみはその後, 700°C で 30, 307 および 1002hr 時効処理を与えた (この試料を時効材と呼ぶ)。時効硬さおよび時効組織を調べる試料は溶体化処理温度の影響をも検討するため 1100, 1150, 1200 および 1250°C の 4 温度で溶体化処理を行なった。

高温引張ならびにクリープ試験用には直径 10 mm, 標点間距離 50 mm, クリープ破断試験用には直径 6 mm, 標点間距離 36 mm の試験片を用いた。また, 析出物の電解抽出用には 8 mm ϕ $\times$ 70 mm の試験片を用いた。

高温引張試験およびクリープ破断試験は溶体化材については 600°C から 800°C まで 50°C 間隔の 5 温度, 時効材については 700°C のみで行なった。高温引張試験は試験温度に昇温後 20 min 保持し, 約 10%/min の歪速度で試験した。クリープ試験は 700°C のみで行なっていない。しかし, クリープ破断試験を 600~700°C ではマルチ・クリープ破断試験機を用い, 750°C と 800°C ではシングル・クリープ破断試験機を用いて行なったので, 750°C と 800°C ではプルロッド間の伸びから多少精度は低下するがクリープ強さをも求めることができた。

時効は 600, 700 および 800°C で最高 5000hr まで行ない, その間の適当時間ごとに水冷し, 常温でビッカース硬さ (20 kg) を測定した。

電子顕微鏡組織の観察には二段レプリカと抽出レプリカを用いた。しかし, 多量の析出物が生じる試料では抽出レプリカを作成することが非常に困難であり, そのため種々の方法を検討^{7)~10)}した。そして, 最終的には硝酸 25%, 塩酸 25%, エチレングリコール 50% の腐食液中, 20~30mA/cm² の電流密度で電解を行なつて抽出レプリカを作成する方法を用いた。また析出物の電解分離には 10% 塩酸メチルアルコール溶液中, 10mA/cm² の電流密度で 72hr 行なつた。

X線回折はガイガーフレックスによつて行なつた。対陰極には Co または Cu を用い γ 相の格子定数は (220) α_1 , (220) α_2 , (311) α_1 , (311) α_2 の回折線から求めた。

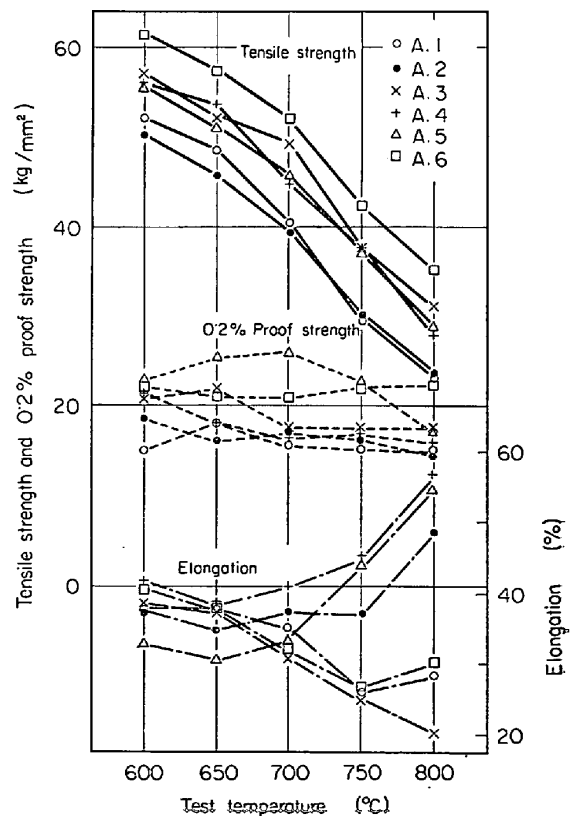


Fig. 1. Tensile properties of the steels at various temperatures.

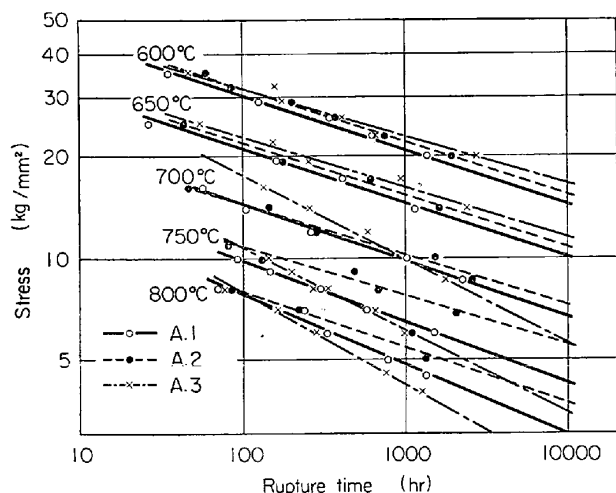


Fig. 2. Creep rupture strength of A.1~3 steels at various temperatures.

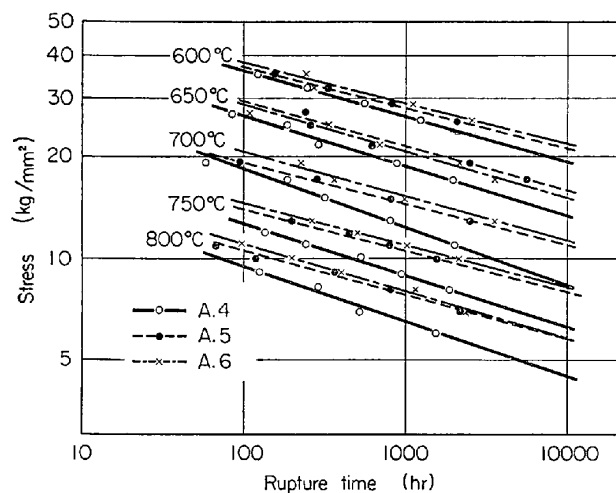


Fig. 3. Creep rupture strength of A.4~6 steels at various temperatures.

3. 実験結果

3.1 溶体化材の高温強度におよぼす添加元素の強化作用

Fig. 1 に高温引張試験結果を示した。引張強さは試験温度の上昇とともに減少するのに対し0.2% 耐力は比較的温度的影響が認められず、600~800°C でほぼ一定である。また、Fig. 2, 3 にクリープ破断強さを示した。これから、一定応力下における破断時間の対数と絶対温度の逆数との関係を求め¹⁾、その代表例をFig. 4 に示した。この直線群の勾配からクリープ破断の見かけ上の活性化エネルギーを求め、その結果を Table 2 に示した。A.1 試料の活性化エネルギーは Fe の自己拡散の活性化エネルギー

とほぼ等しい値であるが、B, Mo およびNを添加すると活性化エネルギーは若干大きくなる¹⁾。とくに、B と Mo を複合添加した A.5 試料の活性化エネルギーはかなり大きくなっている。しかし、Nを単独添加した A.3 試料の活性化エネルギーは応力に応じてかなり変化し正確な値とはいえない。したがって、このクリープ破断の活性化エネルギーからクリープ破壊の機構について解析を行なうことは困難である。この活性化エネルギーを用いて Sherby-Dorn 法のパラメータによつて全試験

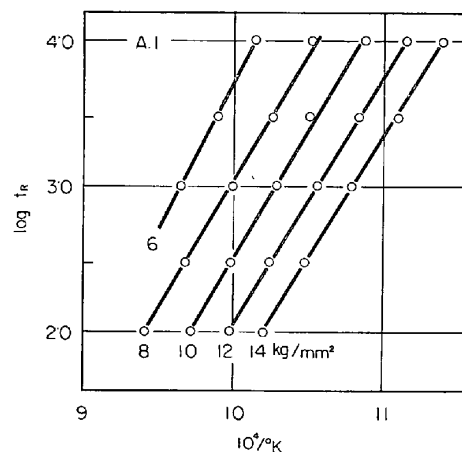


Fig. 4. Relation between logarithm of rupture time and reciprocal of absolute temperature under constant stress.

Table 2. Activation energy for creep rupture (cal/mol).

Steel	Activation energy	Steel	Activation energy
A.1	78400	A.4	83600
A.2	84000	A.5	97100
A.3	81100	A.6	89100

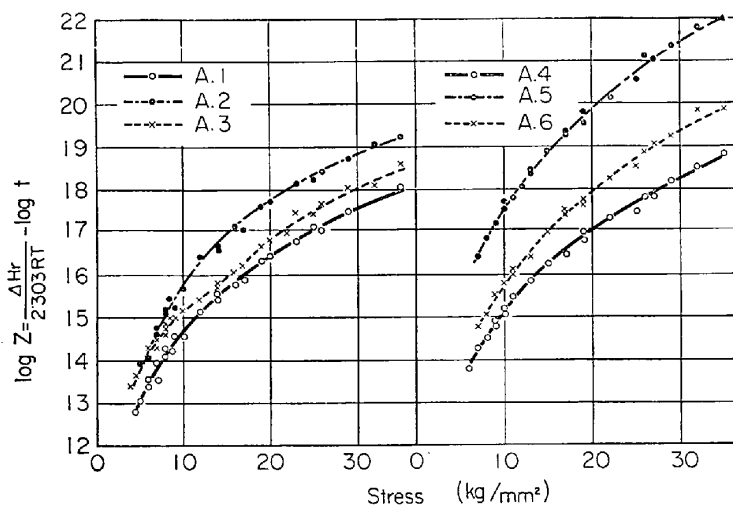


Fig. 5. Creep rupture data of A.1~6 steels plotted in accordance with Sherby-Dorn method.

温度の結果を整理したのが Fig. 5 である。各試料とも比較的きれいな 1 本の曲線で示されている。

つぎに, Fig. 2, 3 から 100, 300, 1000, 3000 および 10000(外挿)hr 強度を求め, それより添加元素の強化作用に対する試験温度と破断時間の依存性を求めた。

たとえば, Mo の強化量は A.4 試料と A.1 試料の強度の差として求められる。しかし, この強化量 (kg/mm²単位) の絶対値を比較することは, 強度自体が高温および長時間になるほど低下するため, 相対的な数値を用いないと広範囲にわたる強化作用の変遷を理解できないくらいがある。そのため, 添加元素による強化量をその元素を添加したときの強度で割った値, 寄与率 (contribution ratio, %単位) として表わした。その解析結果を Fig. 6 に示した。図中の数式は寄与率の求めかたを示し, また A.1 とは A.1 試料の強度の意味で

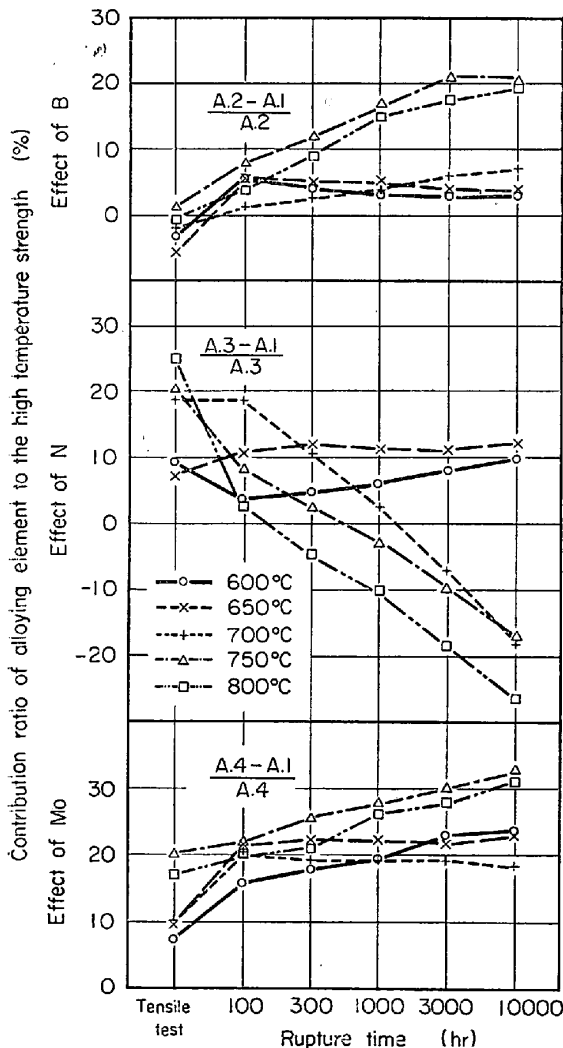


Fig. 6. Effect of test temperature and rupture time on the contribution ratio of alloying element to the high temperature strength.

ある。

まず B を単独添加した場合の寄与率は引張強さに対しては負であるが, クリープ破断強さに対しては正になるのが大きな特徴である。この寄与率は破断時間が長くなるとともに, 600°C と 650°C では若干減少し, 700°C では逆に若干増加し, 750°C と 800°C では著しく大きくなる。このように, B 添加の効果は一般に高温の長時間側になるほど大きくなる。

それに対し, N の単独添加は引張強さに対しては非常に効果的であるが, クリープ破断強さに対してはかならずしも有効であるとはかぎらず, その効果が試験温度と破断時間に大きく依存するのが特徴である。その寄与率は破断時間が長くなるとともに, 600°C では若干増加し, 650°C ではほぼ一定であり, 700, 750 および 800°C では, 温度が高くなるほど短時間側から, 大きく減少し, 負になる。すなわち, 高温の長時間側では N を添加することはむしろ有害となり, クリープ破断強さを劣化する。

Mo の寄与率は一般に高く, しかも高温の長時間側では若干増加する傾向がある。したがって, Mo の強化作用はもつとも安定しているといえる。

B および N を Mo と同時に添加した場合は, 全試験温度とも破断時間が長くなるとともに寄与率は増加する。この作用は既報⁷⁾で述べたように, B と N が Mo と共存していることにもとづく特別の作用, すなわち交互作用によるものである。そのため, 両元素を同時に添加した際の強化量から両元素の主効果量の和を差引いた値が交互作用の強化量であり, その寄与率として Fig. 7 に示した。

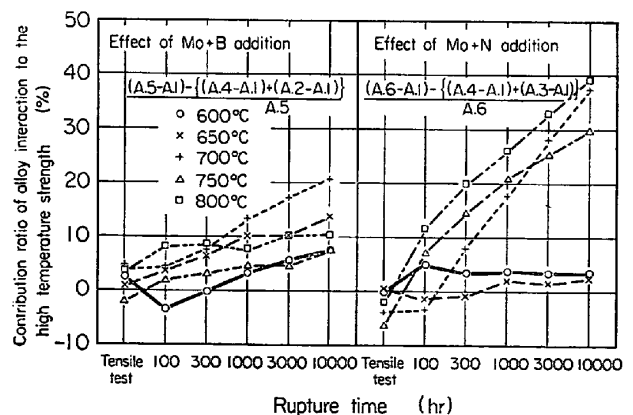


Fig. 7. Effect of test temperature and rupture time on the contribution ratio of alloy interaction by simultaneous additions of Mo plus B and Mo plus N to the high temperature strength.

Mo と B の複合添加にもとづく交互作用は破断時間とともに増加する傾向はあるが、寄与率自体はそれほど大きいものではない。またこの交互作用は 700°C で最大になる。

Mo と N の複合添加にもとづく交互作用は引張強さに対しては負で、クリープ破断強さに対しては正になるのが大きな特徴である。また、600°C と 650°C では破断時間にかかわらず寄与率はほとんど零であるのに対し、700、750 および 800°C では破断時間が長くなるほど著しく増加する。しかも、800°C の 10,000hr 強度においてはこの交互作用にもとづく強化作用が強度の 40% にも達している。

このように添加元素による強化作用が試験温度と破断時間に大きく依存する場合がある。このことは各添加元素の強化機構がクリープ過程の組織変化、とくに析出現象に関連していることを示唆していると考えられる。この析出現象の役割を考察するため、つぎに時効材の高温強度を求めた。

3.2 時効材の高温強度におよぼす添加元素の強化作用

Fig. 8~10 に 700°C での引張強さおよびクリープ破断強さにおよぼす前時効処理の影響を示した。引張強さは 30hr の前時効処理を与えると若干低下するが、さらに長時間時効処理を行なってもそれ以上は低下しない。クリープ破断強さは、(1) 時効時間が長くなるとともに

短時間側の強度は低下し、長時間側では同程度の強度に収れんする (A.1 と A.4 試料がこの場合に相当)、(2) 短時間側の強度は低下するが、長時間側では逆に時効時間が長くなるほど強くなる (A.3 試料がこの場合に相当、しいて上げれば A.2 試料もこの場合に相当すると考えられるが、時効処理にもとづく強度変化はきわめて少ない)、(3) 短時間および長時間側の強度とも時効時間が短いほど強い (A.5 と A.6 試料がこの場合に相当)、の 3 つの傾向に分類されうる。この傾向に対し、1つの考えかたとしてつぎの機構が考えられる。(1) の場合はクリープ中に析出が進行し、時効時間にか

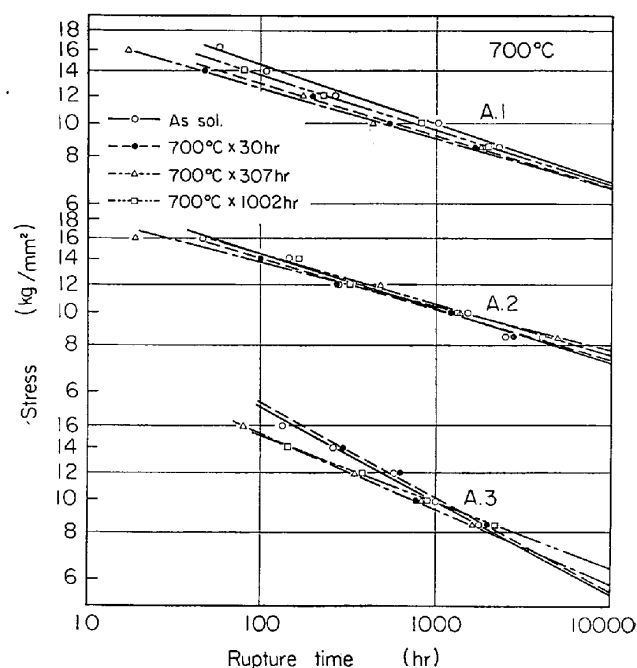


Fig. 9. Effect of pre-aging treatment on creep rupture strength of A.1~3 at 700°C.

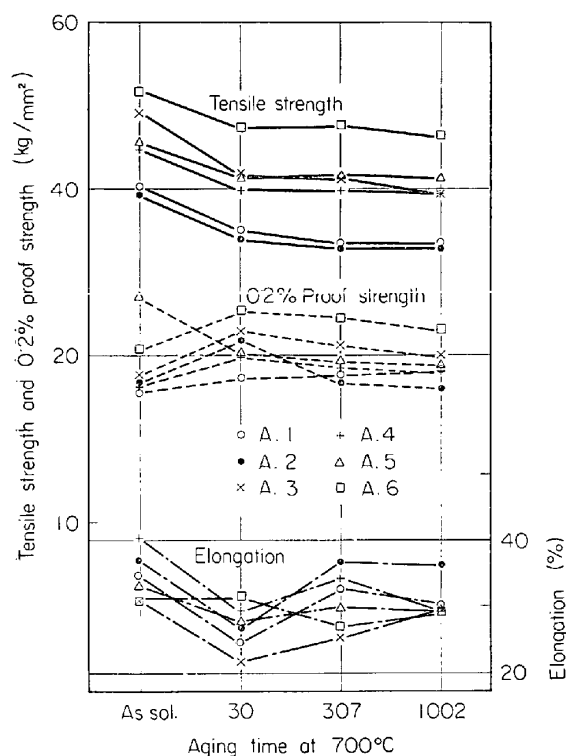


Fig. 8. Tensile properties at 700°C of the steels pre-aged at 700°C.

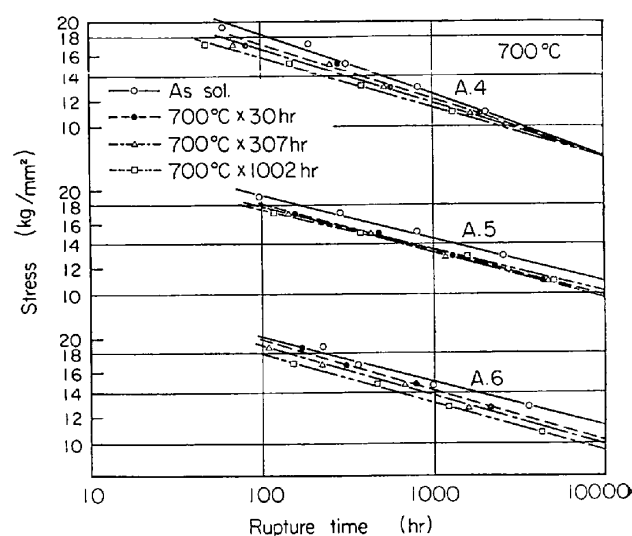


Fig. 10. Effect of pre-aging treatment on creep rupture strength of A.4~6 at 700°C.

かわりなく素地中の固溶量が同程度にまで減少することにもとづくもので、固溶体強化が重要な強化因子である。それに対し、(3)の場合はクリープ中の析出により固溶強化は減少するが、析出が粒内一面に生じるため分散強化となつて同じ強度に収れんしない。すなわちクリープ過程での析出強化が重要な役割をはたしていると考えられる。

このように、強度自体は前時効処理を与えると一般に低下するが、その際、添加元素による強化作用がどのように変化するかを考えてみよう。時効材についても溶体化材の場合と同様な方法で添加元素の寄与率を求め、Fig. 11, 12 に示した。

B 単独添加の寄与率は前時効処理を行なうと溶体化材での寄与率よりも増加する。N 単独添加の寄与率は30hrの前時効処理を与えたとき短時間側では相当大きくなるが、長時間側ではやはり負になる。さらに 1002hr 前時

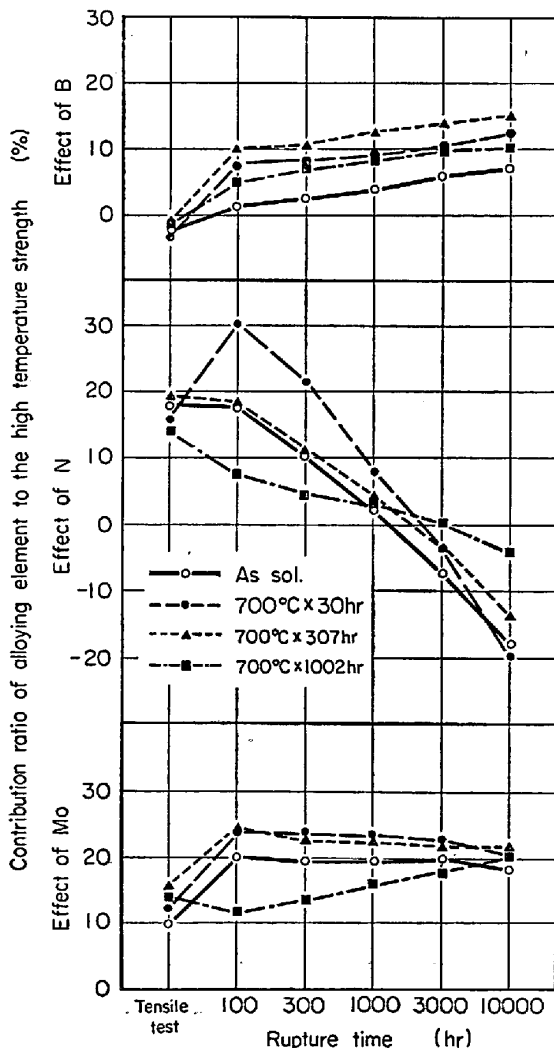


Fig. 11. Effect of pre-aging treatment and rupture time on the contribution ratio of alloying element to the high temperature strength at 700°C.

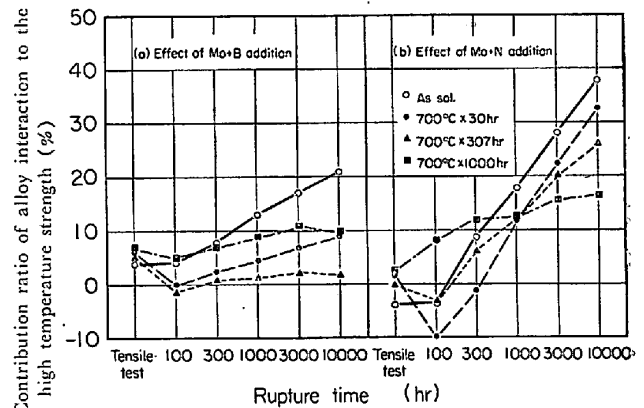


Fig. 12. Effect of pre-aging treatment and rupture time on the contribution ratio of alloy interaction by simultaneous additions of Mo plus B and Mo plus N to the high temperature strength at 700°C.

効処理を行なうと、短時間側での強化作用が減少するとともに、長時間側での劣化作用もまた減少し、結局N添加の影響は減少する。BとNの影響に比較し、Mo添加の効果は前時効処理を行なつてもほとんど変化せず、安定である。

MoとBの複合添加にもとづく交互作用は前時効処理を行なうと大きく減少する。また、MoとNの複合添加にもとづく交互作用は30hrおよび307hr時効した際には若干減少するのみであるが、1002hr前時効処理を与えたときには短時間側では若干増加し長時間側では大きく減少する。

このように、時効材における添加元素の寄与率が溶体化材のそれよりも増加する場合と減少する場合とがある。このことは、それぞれ添加元素の強化作用に対して前時効処理中の組織変化が基準材の組織変化よりも有効であるかまたは有害であるかということに対応すると考えられる。したがって、MoとBおよびMoとNの交互作用に対しては前時効処理はとくに有害であり、これらが強化作用をもたらすためには多量の元素が素地中に固溶していることが必要な条件である。また、MoとNの複合添加による交互作用が1002hr前時効処理を行なつたとき初めて長時間側で大きく減少することは、MoとNの交互作用が減少する原因になる組織変化が前時効時間とともに徐々に進行するのではなく、307hrと1002hrの前時効処理の間に発生していることを示唆する。

このように添加元素の強化作用が前時効処理を行なうことにより減少する現象は、前時効処理中の析出により固溶量が減少するためであることは疑いない。しかし、それが固溶強化自体が低下するためであるか、または固溶量が減少することによりクリープ中の析出強化が減少

するためであるかを区別することはできない。

3.3 クリープ強さ

クリープ破断強さに対する添加元素の役割は、クリープ速度を減少することにより破断寿命を引延ばす場合と、クリープ速度は変わらず単にクリープ破壊を抑制することにより破断寿命を引延ばす場合とがある。この違いを明らかにするため、クリープ強さをも検討した。

Fig. 13 に 700°C での最小クリープ速度を示した。まず溶体化材では、N添加は明らかにクリープ速度を小さくする。Mo 添加の影響は応力が異なるため直接比較することはできないが、応力が 3 kg/mm² 高いときのクリープ速度の値とつぎに述べる 750°C と 800°C での結果を考え合えると、Mo の添加もまたクリープ速度を小さくする。とくに、Mo と N を同時に添加するとクリープ速度は著しく小さくなる。それに対し、B はクリープ速度を減少する効果はまったく認められず、B の強化機構としては後者、すなわちクリープ破壊を抑制する場合に相当する。

つぎに、750°C と 800°C での応力と最小クリープ速度との関係を Fig. 14 に示した。このグラフから 10⁻² および 10⁻³%/hr のクリープ強さを求め、クリープ強さにおよぼす添加元素の寄与率を計算し、その結果を Fig. 15 に示した。横軸の 10⁻² および 10⁻³%/hr は破断時間が短い場合と長い場合とに相当する。N 単独添加以外の試料の寄与率は破断時間が長くなるとともに寄与率は変化しないかまたは増加するのに対し、N 単独添加の寄与率のみは破断時間が長くなるとともに大きく減少する。この傾向は試験温度が上昇するといつそう顕著になる。したがって、N の単独添加が長時間のクリープ

破断強さを劣化せしめる理由は、750°C と 800°C ではクリープ速度を大きくするためであり、700°C ではクリープ速度を大きくするためではない。一方、B 単独添加の寄与率は 750°C で若干大きくなり、また 800°C では Mo と B の交互作用の寄与率がかなり大きくなる。このように試験温度が上昇すると、B の効果は単にクリープ破壊を抑制する作用のみではなく、クリープ速度を小さくする作用も生じてくる。

つぎに Fig. 13 に示したクリープ速度におよぼす前時

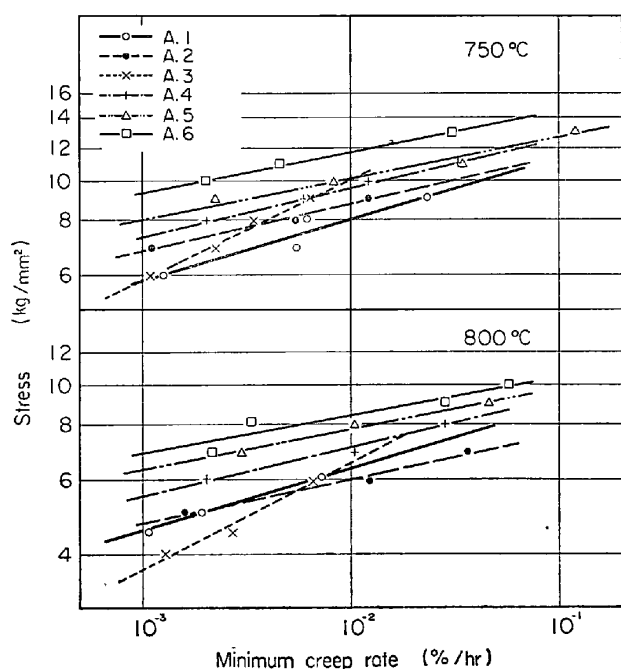


Fig. 14. Creep strength of the steels at 750°C and 800°C.

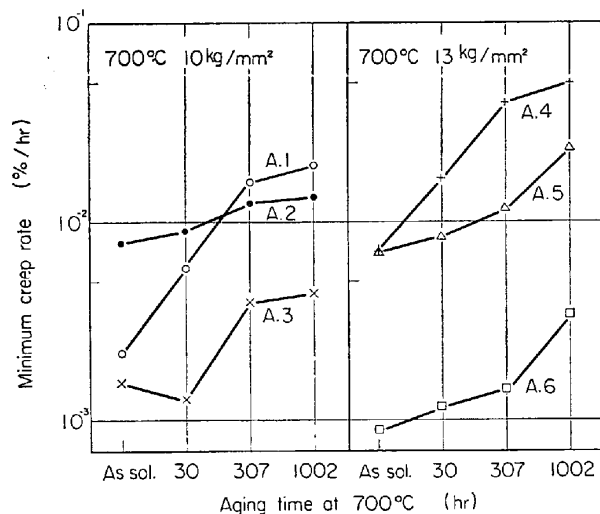


Fig. 13. Effect of alloying element and pre-aging treatment on minimum creep rate at 700°C.

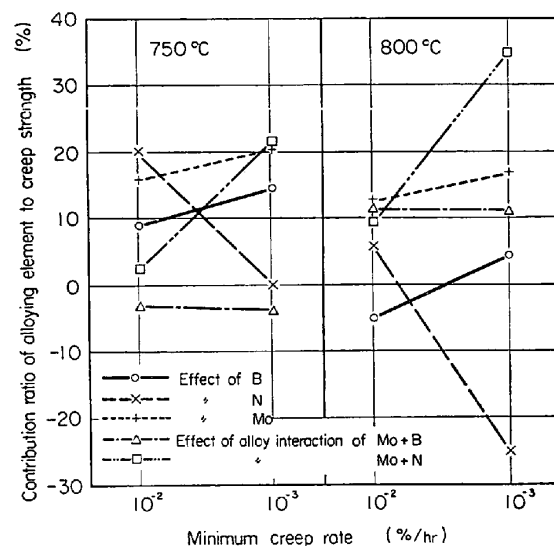


Fig. 15. Effect of test temperature and rupture time on the contribution ratio of alloying element to creep strength.

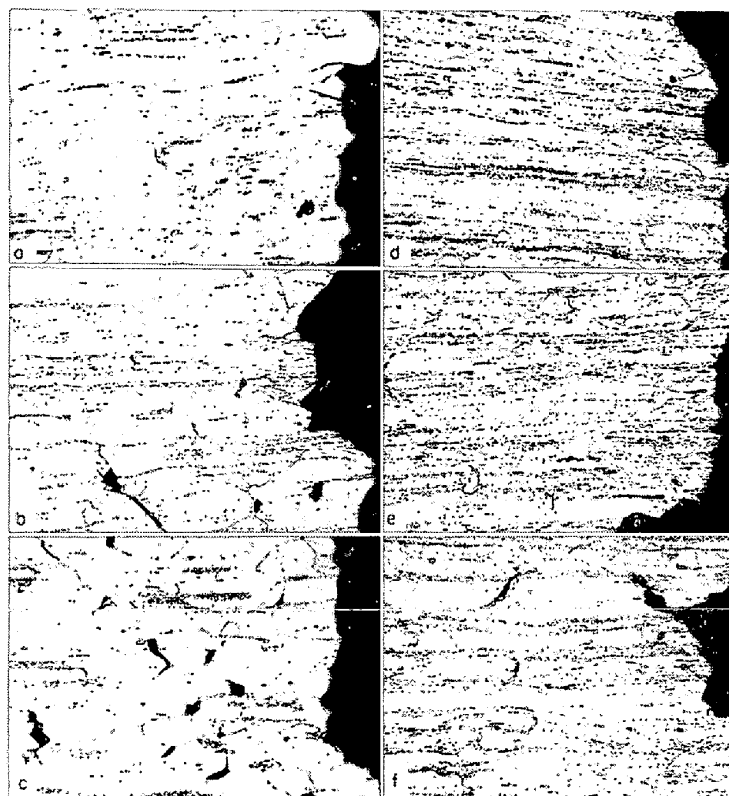
効処理の影響について述べる。各試料とも時効時間とともにクリープ速度は大きくなる。このことは時効による組織変化、とくに固溶強化の減少がクリープ速度を大きくすることを示していると考えられる。そのなかで、Bを添加した試料のクリープ速度は時効時間とともに増加する傾向が小さい。とくにA.2のクリープ速度は時効時間が長くなるとA.1のそれよりも小さくなる。したがって、前時効処理を与えるとBの寄与率が増加するのは、時効時間が進むとともにBのクリープ速度を小さくする効果が現われてくるためである。

3.4 破断伸び

溶体化材の高温引張試験における破断伸びをFig. 1に示している。

600°C と 650°C では試料間で破断伸びにほとんど違いはないが、700°C 以上では明らかに高低2つのグループに分かれている。この破断部の組織をPhoto. 1に示したが、試料間で破断伸びに差が生じない温度範囲では破断は粒内で生じているのに対し、高低2つのグループに分かれる温度範囲では粒界破断になる。さらに、延性の低い試料では破断部近傍に多数のくさび型のクラックが発生している。また、延性の低い試料では比較的CおよびNの含有量が多いのに対し、延性の高い試料はすべてMo、Bを含有している。このように粒界で破断が生じる場合、延性を支配するのは

粒内と粒界の相対強度であるが、CおよびNの含有量が多いとおもに粒内の強度を高めるため延性が低下するの



a) A.1 650°C b) A.1 700°C c) A.1 750°C
d) A.2 650°C e) A.2 700°C f) A.2 750°C

Photo. 1. Microstructures of the steels ruptured under tensile test at various temperatures.

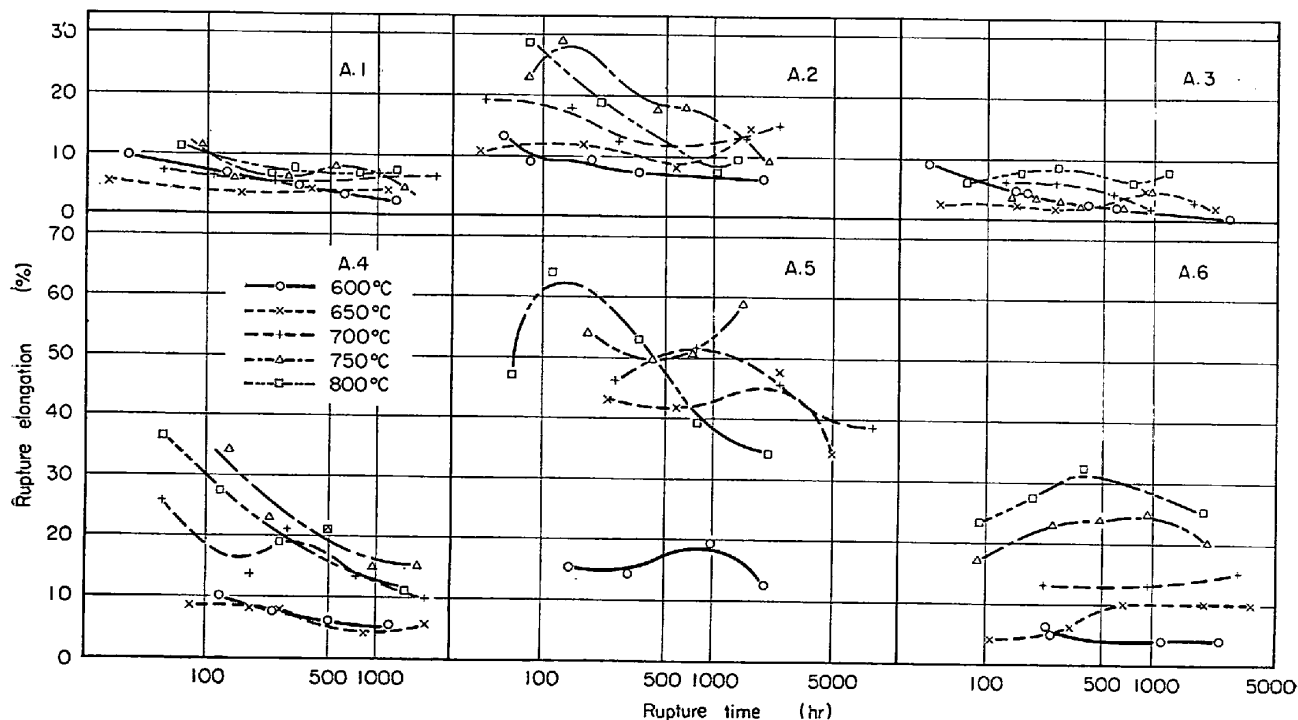
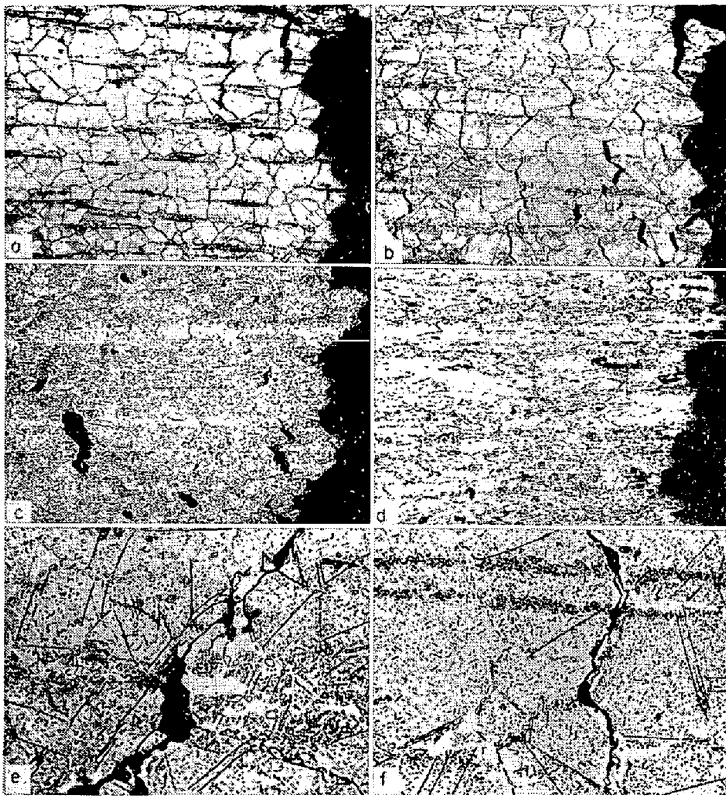


Fig. 16. Creep rupture elongation of the steels at various temperatures.



a) A.1 600°C, 23kg/mm², 636hr b) A.3 700°C, 10kg/mm², 1008hr
 c) A.6 700°C, 15kg/mm², 976hr d) A.5 800°C, 8kg/mm², 802hr
 e) A.1 800°C, 4.5kg/mm², 1310hr f) A.3 800°C, 4.5kg/mm², 1260hr
 Photo. 2. Microstructures of the steels creep ruptured at various temperatures.

に対し、Mo およびBは粒界をも強化する作用があるため延性が著しく向上するものと考えられる。

つぎに、全試料のクリープ破断伸びを Fig. 16 に示した。A.1 と A.3 試料の破断伸びは非常に小さく、また試験温度が上昇しても増加しない。それに対し、他の試料では試験温度の上昇とともに破断伸びは増加し、とくに A.5 試料の破断伸びは著しく増加する。このクリープ破断伸びの試験温度依存性は、A.6 試料を除いて、引張試験における破断伸びの温度依存性とよく一致している。ただ、Mo とNを複合添加した A.6 試料のみは傾向がまったく逆である。このように、A.6 試料の破断伸びは歪速度に大きく依存し、クリープ中の組織変化に影響を受けるものと考えられる。

このクリープ破断部の組織を Photo. 2 に示した。これらのクリープ破断はすべて粒界破断である。600°C では全試料ともくさび型のクラックが発生し、また試料間でクラックの発生状況に差異は認められない。それに対し、試験温度が上昇すると試料間でクラックの発生状況にかなりの差が生じてくる。まず、700°C では、Nを単独添加した A.3 試料に非常に多数のクラックが発生し

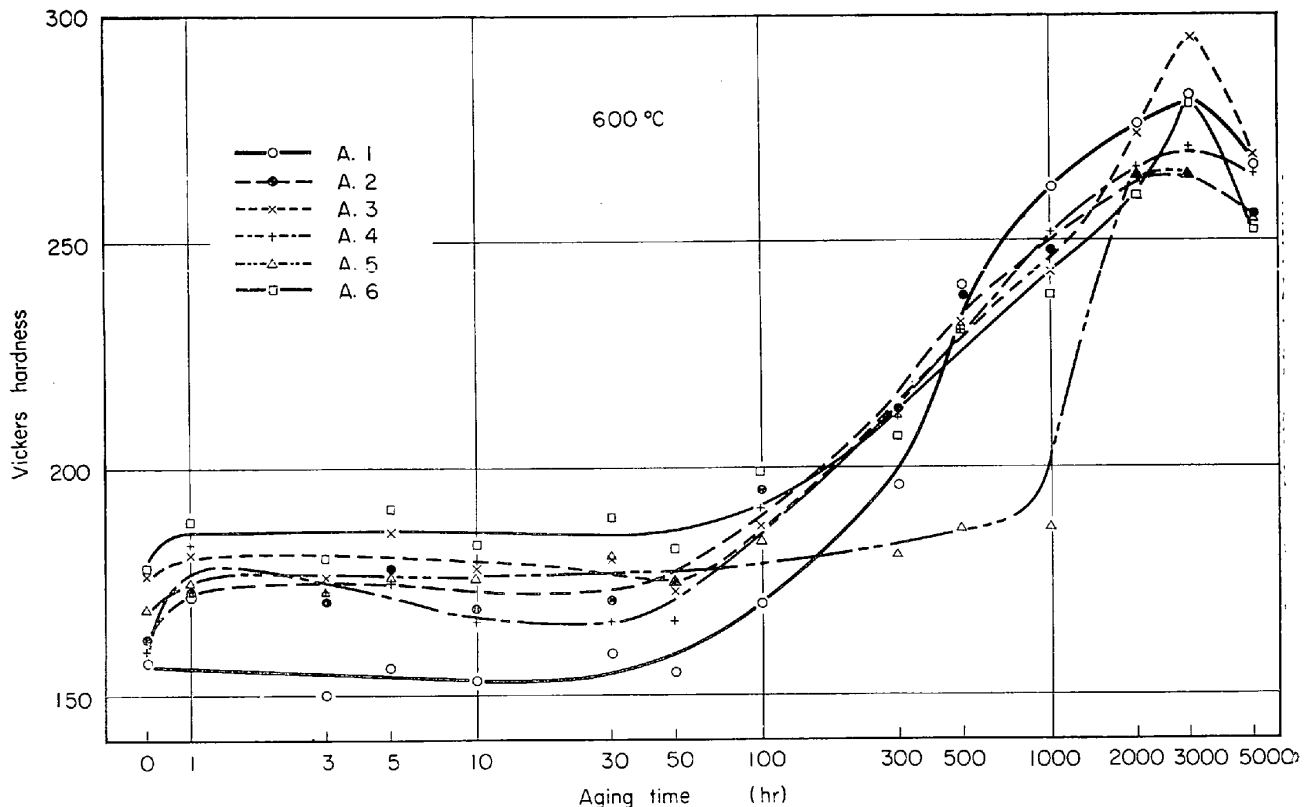


Fig. 17. Aging hardness curves at 600°C of the steels solution treated at 1250°C.

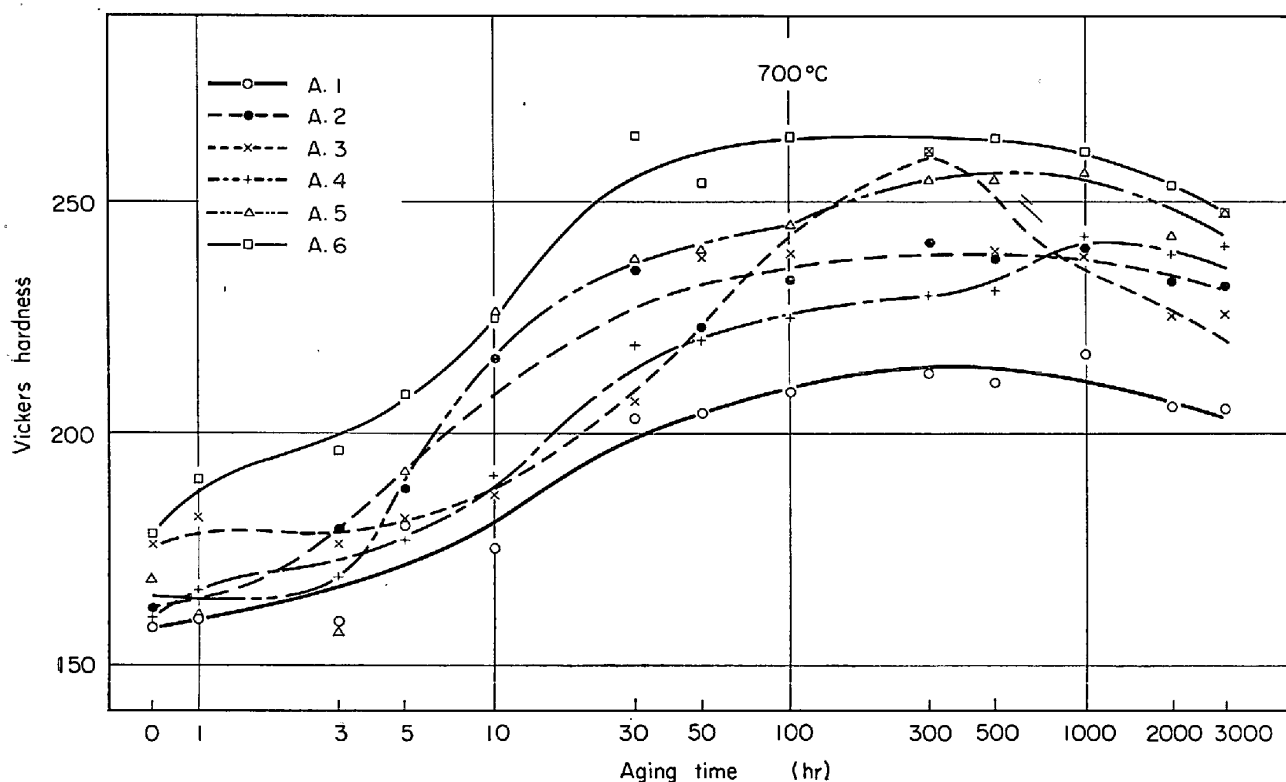


Fig. 18. Aging hardness curves at 700°C of the steels solution treated at 1250°C.

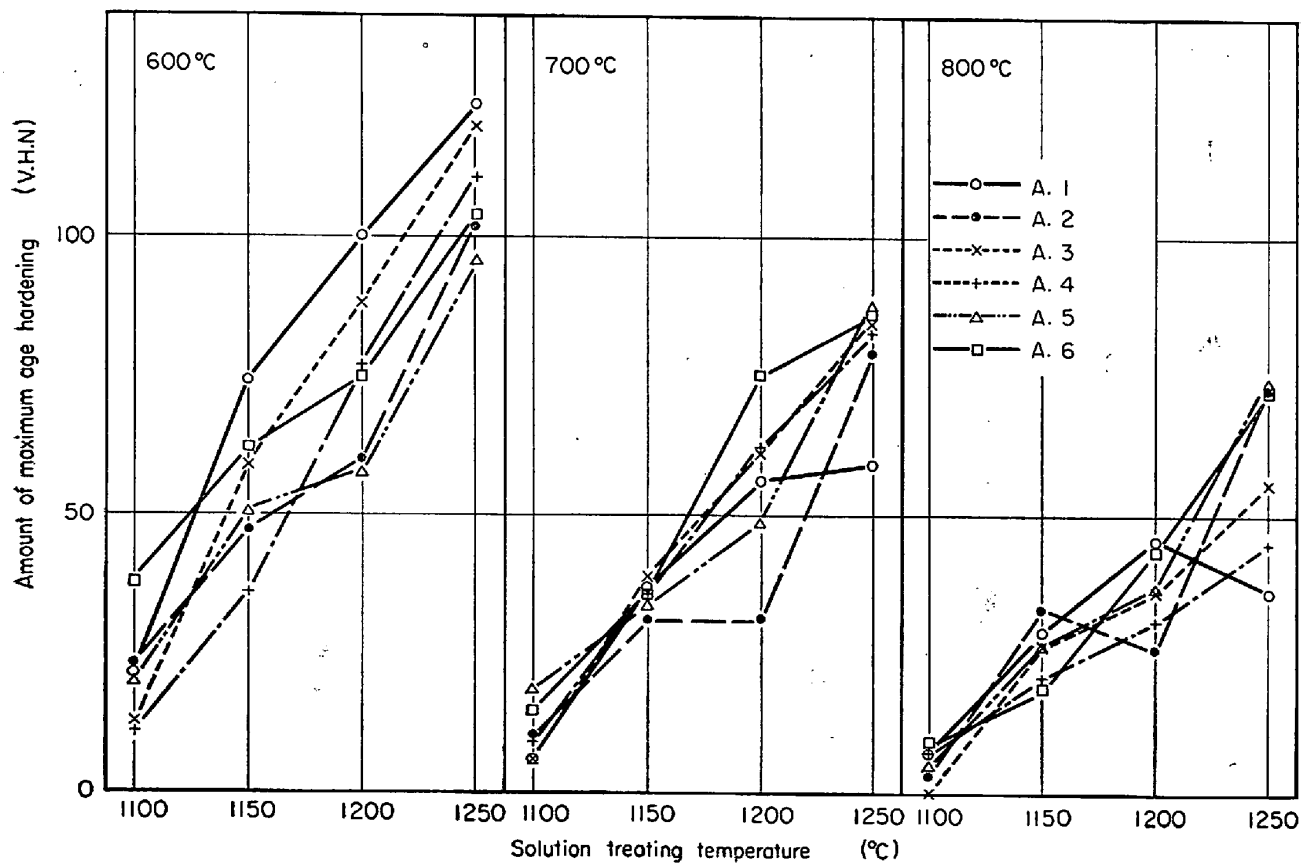


Fig. 19. Relation between solution treating temperature and amount of maximum age hardening at 600, 700 and 800°C.

(Photo. 2 (b)), 著しく脆化しているものと考えられる. 800°C では, A.5 試料でのクラックの発生が著しく抑制され (Photo. 2 (d)), 破断伸びが著しく大きいこととよく対応している. また, A.1 と A.3 試料では粒界にそつて precipitate-denuded zone が形成され, クラックはそれにそつて発生している (Photo. 2 (e), (f)). この現象のゆえに, A.1 と A.3 試料では高温になつても延性が向上しないものと考えられる. また, 高温で比較的延性のすぐれている A.2, A.5 および A.6 試料では他の試料より低温, 短時間側からクラックの型式が気泡型に変化している (たとえば Photo. 2 (c), (d)). このクラックの型式が直接延性の大小と関係があるかどうかは不明であるが, 一般にクラックの発生状況と破断伸びの大小の間にはかなりの対応が認められた.

3.5 時効硬化性

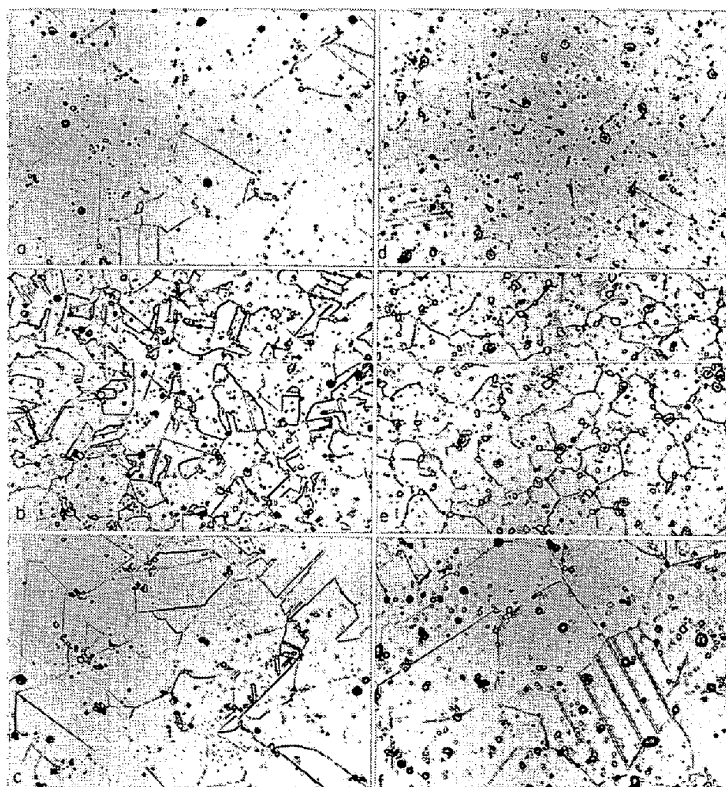
溶体化処理のままの硬さは処理温度が高いほど若干低下する. これは処理温度が低いほど結晶粒は細かく, 残留析出物が多いためである. Mo と N の添加は各溶体化温度とも硬さを高める. しかし, B の添加は溶体化温度が低いときには若干硬さを下げ, 溶体化温度が高くなると逆に若干硬さを高める. この B の効果は後述するよう

に, B が C の固溶度を下げる働きを保持しているためである.

つぎに, Fig. 17 および 18 に, 1250°C で溶体化処理を行なつた試料の 600°C および 700°C における時効硬さ曲線を示した. ここで, とくに 1250°C で溶体化処理を行なつた試料の時効硬さ曲線を示した理由は, 低温で溶体化処理を行なつた場合には添加元素が C の固溶度を低下し, その影響が重複して現われ, 純粋に添加元素の影響を求めることが難かしくなるからである. これらの時効硬さ曲線から, 時効硬化量と溶体化処理温度との関係を求め, Fig. 19 に示した. この時効硬化量とは時効によつて得られた最高硬さと溶体化処理のままの硬さとの差である. 一般に, 時効温度が低いほどまた溶体化温度が高いほど, 時効硬化量は増加する. しかし, A.1 試料の時効硬化量は溶体化温度の上昇とともに, 600°C では著しく増加するが, 700°C では 1200°C で飽和値に達し, 800°C では 1200°C で最高に達し 1250°C では若干減少する. この現象は析出物の分散とその過時効現象にもとづくもので, いわゆる析出硬化の概念とよく一致している.

つぎに, 時効硬化量におよぼす添加元素の影響について考えてみよう. 600°C では各種の元素を添加すると硬化性は低下する. なかでも B は硬化性を抑制する作用が大きく, とくに Mo と B を複合添加した A.5 試料の硬化性はもつとも減少している. しかも, Fig. 17 に示したように, 硬化速度はもつともおそい. 700°C および 800°C では, 各種の元素を添加しても溶体化温度が低いときには硬化性はほとんど変わらないが, 1250°C 溶体化処理の場合には基準材の A.1 試料よりもかなり硬化している. そのなかで, Fig. 18 に示したように, N を単独添加した A.3 試料では, 時効硬化量自体はかなり大きい, 最高硬度に達した後, 軟化する傾向も大きい. このように, 固溶量が増加し析出物が多くなると, 単に時効硬化量の比較から過時効現象への傾向を求めることは難かしくなる. また過時効現象が生じやすくなる 800°C では, A.2, A.5 および A.6 試料がもつとも硬化している.

このように, B の添加は硬化速度をおそくするとともに, 高温では時効硬化性を大きくし, 過時効現象を抑制する作用がある. この効果は Mo と共存するときつそう助長される. また, N の単独添加は過時効現象を促進するが, 同時に Mo を添加すると, それを抑制する作用がある.



a) A.1 b) A.2 c) A.3 d) A.4 e) A.5 f) A.6

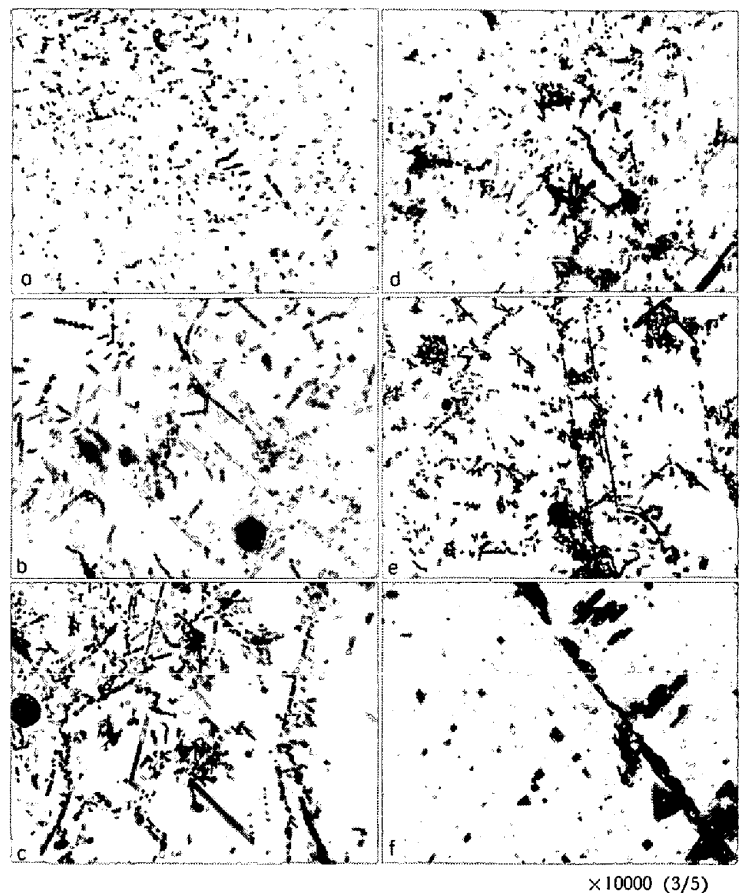
Photo. 3. Microstructures of the steels as solution treated at 1150°C.

3.6 組織

Photo. 3 に 1150°C 溶体化処理のままの組織を示した。A.1 試料でも若干の析出物が残留し、完全な γ 1 相の組織ではないが、B または Mo を添加した試料ではさらに多くの析出物が残留している。また、1250°C で溶体化を行なったときには、A.1 および A.3 試料は完全な γ 1 相の組織になるが、ほかの試料にはやはり若干の析出物が残留している。この残留析出物はすべて $M_{23}C_6$ 炭化物である。このように、B および Mo は溶体化温度での C の固溶度を低下する作用がある。この作用は後述する電解残渣の定量結果からも明らかである。

つぎに、700°C での時効組織について述べる。この際、組織の変化を単に定性的に観察するのみではなく、量的にも考察するため、析出物を電解抽出により定量し、また γ 相の格子定数をも測定し、その結果を Photo. 4 と Fig. 20 および 21 に示した。Photo. 4 は 1000hr 単純時効した組織である。これらの組織中、Mo と N を複合添加した A.6 試料のみには粒内均一に微細な析出物が認められる。この微細な析出物は 300hr 時効した状態ではまだ析出していない。この組織に対応し、300hr では $M_{23}C_6$ のみ、1000hr では $M_{23}C_6$ と $CrMoN_x^{35)}$ の共存が抽出残渣の X 線によつて確かめられた。したがつて、この微細な析出物は $CrMoN_x$ であると推定されるが、抽出レプリカの電子回折によつて直接確かめることには成功していない。また、Fig. 20 によく示されているように、Mo は時効中の析出量を非常に増加し、析出を促進する強い作用がある。この析出を促進する作用は、Mo と N を複合添加した A.6 試料においてもつとも著しい。

また、Fig. 21 において A.1 と A.2、A.1 と A.3、A.4 と A.6 試料の γ 相格子定数が時効時間とともにほぼ平行に減少していることは注目すべきことである。まず A.1 と A.2 試料の格子定数変化から、B は析出自体を抑制する作用は保持していないことが理解される。このことは B を含有する試料のクリープ強さにおよぼす前時効処理の影響を理解する上に重要な意味を持つている。また、A.1 と A.3、A.4 と A.6 試料の格子定数の変化から、N は 700°C での単純時効においてはほとんど素地中に固溶していることが理解される。このような N の析出挙動を明らかに



a) A.1 b) A.2 c) A.3 d) A.4 e) A.5 f) A.6
Photo. 4. Microstructures of specimens aged for 1000hr at 700°C after solution treatment at 1150°C.
(extraction replica)

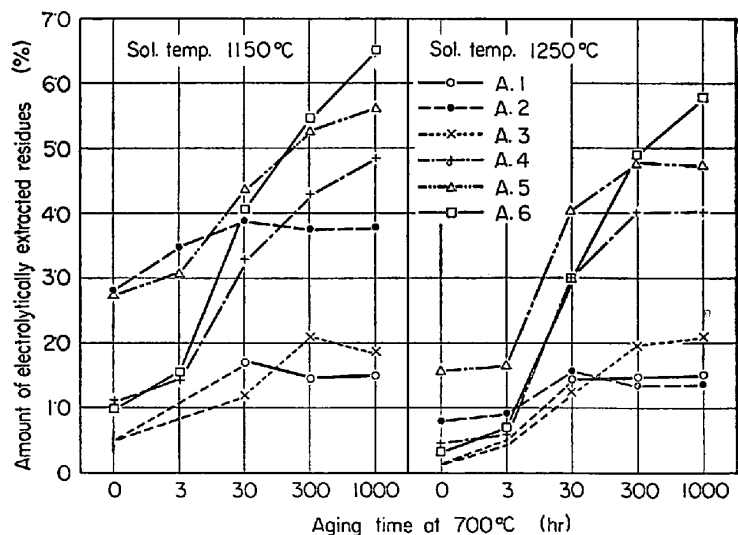


Fig. 20. Relation between amount of electrolytically extracted residues and aging time at 700°C after solution treatment at 1150 and 1250°C.

するため、クリープ破断後の試験片についても格子定数を測定し、Fig. 22 に示した。試験温度 600°C では破断時間にかかわらず A.3 と A.6 の格子定数は A.1

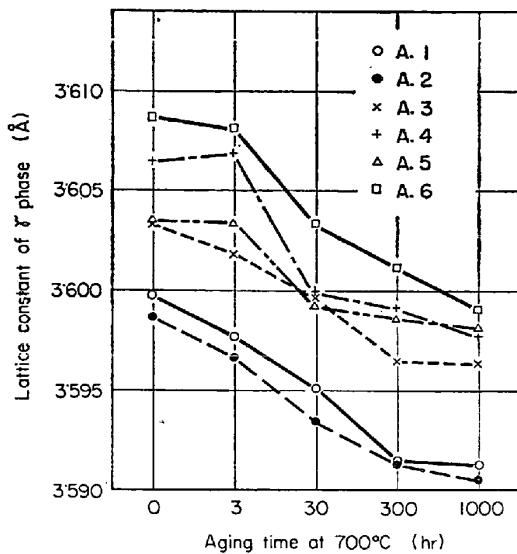


Fig. 21. Relation between lattice constant of γ phase and aging time at 700°C after solution treatment at 1150°C.

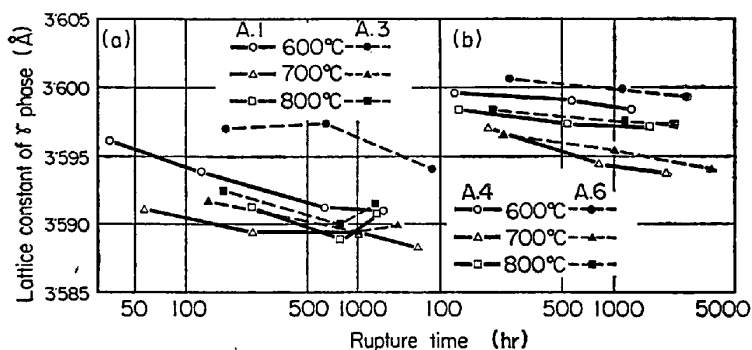


Fig. 22. Lattice constant of γ phase in creep ruptured specimens at 600, 700 and 800°C.

と A.4 のそれよりも大きく、N はほとんど素地中に固溶していると推定される。それに対し、700°C と 800°C では両試料間での格子定数の差が小さくなり、かなりの N が窒化物として析出していると考えられる。この窒化物は A.3 試料では Cr_2N 、A.6 試料では CrMoN_x である。また、Fig. 22 の (a) と (b) を比較すれば明らかなように、試験温度と破断時間にかかわらず Mo はかなりの量が素地中に固溶していると推定される。さらに、800°C での格子定数が 700°C でのそれより大きくなるのは、全試料共通に認められるため N の固溶度には関係なく、C の固溶度が増加するためであろう。

以上述べたように、クリープ応力下においては多少析出が促進される傾向はある。しかし、クリープ破断後の組織も単純時効組織と傾向はほぼ同様である。

最後に、過時効現象におよぼす添加元素の影響を検討するため、1250°C 溶体化材の 800°C、2000hr 時効組織を観察し、Photo. 5 に示した。A.2 試料の析出物は

A.1 試料より若干小さく、また A.5 試料では著しく微細に析出している。このように、B の添加は過時効現象を抑制する強い作用がある。それに対し、A.3 試料では析出物が大きく成長し、N の添加は過時効現象を促進する作用がある。また、Mo の添加も過時効現象を抑制する効果があり、そのために Mo と N を複合添加した A.6 試料の析出物は大きく成長しないものと思われる。これらの組織変化は時効硬化性の項 (3・5) で述べた添加元素の影響とよく対応している。

4. 結果に対する考察

Fig. 6, 7 および 11, 12 において、添加元素の強化作用が試験温度と破断時間に応じてどのように変化するかを示した。さらに、粒内と粒界に対する強化の割合を判断するため、クリープ強さをも検討した。これらの実験結果を中心として、添加元素の強化機構について考察する。

B を単独添加した際に生じる強化作用は、クリープ速度を小さくする作用はほとんどなく、おもにクリープ破壊を抑制する作用にもとづく。この効果が B の効果の最大の特徴である。また、B は固溶度が著しく小さく¹²⁾、クリープ中のごく初期に析出してしまうと報告されているが¹³⁾¹⁴⁾、B 添加の効果は高温の長時間側ほど大きく、また前時効処理を与えるといつそう増加するため、B の効果は B 自体が素地から析出すれば効果が消滅するという性質のものではない。したがって、B 自体による固溶体強化作用

はきわめて小さいと考えられる。

B がクリープ破壊を抑制し、高温延性を改善することについては、つぎの 4 つの原因が考えられる。第 1 には B が C の固溶度を低下し、粒界に大きな 1 次析出物の形成を促し、その析出物が粒界迂りを抑制する作用による¹⁵⁾。第 2 には B の粒界での denuded zone の形成を阻止する作用による¹⁶⁾。第 3 には B がクリープ中、粒界における炭化物の析出を抑制し、クリープ破壊の起点になる巨大炭化物の発達を阻止する作用にもとづく¹³⁾¹⁶⁾¹⁷⁾。このことは一見第 1 の原因と矛盾しているように思われる。しかし、COTTRELL¹⁸⁾ が粒界上の coherent な析出物は粒界迂りを抑制するのに対し、noncoherent な析出物はクラックの発生を促すと指摘していることから理解できるであろう。第 4 には、より本質的に、B が粒界拡散を遅滞せしめる作用にもとづく¹⁹⁾。第 1 の原因は 1 次析出物が生じない低炭素合金においても B の効果が認められているため⁶⁾、本質的な寄与とは考えられない。B

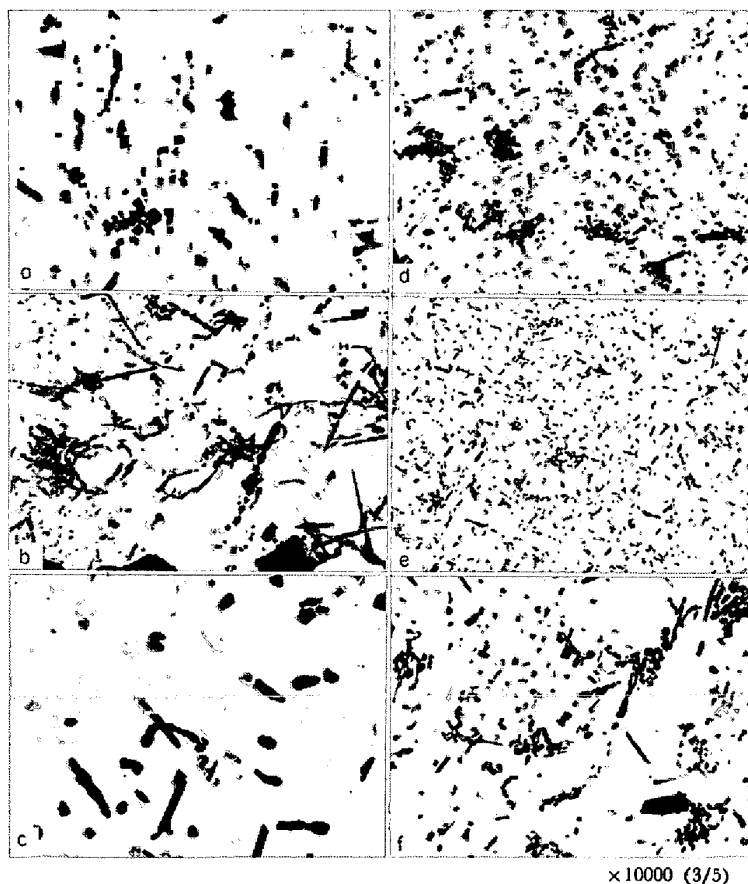


Photo. 5. Microstructures of specimens aged for 2000hr at 800°C after solution treatment at 1250°C.
(extraction replica)

が denuded zone の形成を阻止することは、B が格子欠陥部、とくに粒界に偏析し²⁰⁾、また B と空孔の間に結合が生じやすく、結果粒界への空孔の消滅を抑制し、核発生を促進するためである。クリープ破断においてはこの B の denuded zone の形成を阻止する効果と延性を高める効果が一致しているが、denuded zone が形成されない引張試験においても B は延性を改善している。したがって第 2 の原因もまた本質的な効果ではないと考えられる。それに対し、第 3 の原因は多くの報告によつて確認され、延性を改善する有効な役割をはたしていると考えられる。また、この効果は第 4 の原因とも密接な関係にある。このような点から、B が粒界拡散を遅滞せしめることが延性を改善するものとも重要な因子であろう。

また、B の強化作用として、750°C で若干クリープ強さを高める効果もあることは見逃せない現象である。この現象は B が C の固溶度を低下し、炭化物を微細に析出させ、析出炭化物を安定にする効果によるものであろう。そして、この効果は単に 750°C のみではなく、650°C および 700°C の長時間側においても発生し、強度に

寄与しているものと考えられる。

N を単独添加した際の強化作用は B の作用とはまったく対照的である。すなわち、N はクリープ破壊を抑制する作用はまったくなく、クリープ速度を小さくする作用のみを示す。この N の効果は低温の短時間側ほど大きくなり、一方高温の長時間側では N はほとんど素地中に固溶していないと推定される。したがって、N 自体の固溶強化がもつとも重要な強化因子である。ただし、N の強化機構がこの固溶強化作用にのみもつとくと思えるならば、高温の長時間側における N の劣化作用を説明することができない。この現象には N が C の拡散速度を変えることが関与していると考えられる。すなわち、低温では N が C の拡散を遅らせ、析出炭化物の粗大化を抑制する²¹⁾が、高温では逆に N が C の拡散を促し²²⁾²³⁾、過時効現象を促進する。ただし、700°C 長時間側での N の劣化作用はこの過時効現象によるものではない。その根拠は A.3 試料のクリープ強さは A.1 試料より強く、かつ前時効処理を行ないクリープ強さが低下するとともにその劣化作用が減少するためである。したがって、700°C では粒内強度を過剰に高め、相対的に粒界の強度を低下せしめ、破断が早期に起こるためである。この現象は破断部近傍の著しいクラックの発生状況からも裏付けられる。結局、

N の強化作用は低温では固溶強化と C の拡散を抑制する作用により強化し、700°C では粒界に対する粒内の相対強度を高めクリープ破断を促がし、さらに高温では炭化物の粗大化を促しクリープ速度を増大する 3 つの段階より構成される。しかし、N の効果は高温においても減少しない場合がある。この現象は著者自身が既報¹⁾で述べたことであり、田中ら²⁴⁾も同様な傾向があることを述べている。この違いは N と共存する C 含有量の差異にもつとく著者らは考えている。すなわち、N と共存する C 含有量が増加すると N の固溶度は減少し、また炭化物の過時効現象が促進されるため、N の劣化作用が生じるが、N と共存する C 含有量が少なければ N の固溶度は高温においてもかなり増加し²⁴⁾²⁵⁾、また炭化物の過時効現象も生じようがないため、N の強化作用は高温においても維持される。したがって、N を添加元素として用いる場合には C 含有量を多少低目に選定することが必要であろう。

いままでに述べたように B と N の強化作用はたがいに対照的であるが、Mo の強化作用は両者の強化作用を兼ね備えた性質のものである。すなわち、Mo の添加は引

張強さ, クリープ破断強さおよびクリープ強さのすべての高温強度を高めると同時に高温延性をも改善する。また, Mo の効果は試験温度と破断時間にかかわらず非常に安定している。その原因は Mo が置換型固溶元素であり, しかも高温の長時間側においてもかなりの量が素地中に固溶しているためである。また, Mo は炭化物の析出速度を増大し²⁶⁾, 比較的均一微細に析出せしめ, 析出炭化物を安定にする効果を持っている。この2つの理由により, Mo は高温強度を高めている。

つぎに, Mo が延性を改善することに対しては2つの原因が考えられる。1つには Mo が denuded zone の形成を阻止するためである。第2には固溶による粒内の強化が粒界迂りを減少させるためである。このような現象は純 Al に Cu を固溶させた場合によく認められている²⁷⁾²⁸⁾。しかも, 一般に粒界迂りは高温になるほど増加するため, Mo の延性を改善する作用が試験温度に大きく支配されるものと考えられる。しかし, この考えはあくまでも1つの推論であつて, 詳細はまったく不明である。しかし, クリープ破壊における添加元素の役割を究明するためには, このような比較的単純な Mo の影響を明らかにすることがもつとも必要であろう。今後の詳細な研究を期待したい。

B と Mo が共存していることにもとづく交互作用はおもにクリープ破壊を強く抑制するためである。同様な現象は MERCIER ら²⁹⁾³⁰⁾によつても報告されている。たとえば, 18-10 鋼に B を添加しても強度増加はほとんど認められないのに対し, 17-13Mo 鋼では B 添加の効果が著しく, しかもその効果はおもに破断時間を引延ばす作用にもとづくとして述べている。この延性を著しく改善する効果は, 簡単には Mo と B がそれぞれ延性を向上する元素であるためであろう。しかし, 本質的には, Mo と B の同時添加により粒界拡散が著しく低下するためであると考えている。

このクリープ破壊を著しく抑制する作用とともに, 若干, クリープ強さを高める効果も見逃がすことができない。A.5 試料のクリープ強さは試験温度の上昇とともに A.4 試料のクリープ強さよりも強くなる。また, この交互作用はクリープ破断時間とともに増加し, しかも前時効処理を与えると大きく減少する。したがつて, この交互作用にはクリープ過程中の $M_{23}C_6$ の析出強化によりクリープ強さを高める効果もまた寄与している。

N と Mo の複合添加による著しい強化作用はおもにクリープ速度を非常に小さくするためである。また, この交互作用が生じる温度と時間領域では延性も向上している。このように複合添加により交互作用が生じる領域で

はクリープ速度が小さくなるとともに, クリープ破壊もまた抑制されるのが特徴である。そして, Mo と B の交互作用では後者が主役で, 前者が従であるのに対し, Mo と N の交互作用では前者が主役で, 後者が従である。この交互作用は引張強さにおいてはまったく認められずに 700°C 以上の長時間側でのみ認めることができる。したがつて, この交互作用はクリープ中の組織変化に原因することには疑いない。しかし, その組織変化の内容についてはつぎの2つの考えかたがある。1つは固溶体強化, すなわち両元素が素地中に固溶することによりある雰囲気を形成し, それが転位の動きを阻害するという考えかたである。他の1つは析出強化, すなわち両元素が析出物として析出し, 転位の動きを阻害する。置換型固溶元素と侵入型固溶元素を同時に添加すると著しい強化作用が生じ, I-S 効果³¹⁾³²⁾と名づけられた機構が前者の固溶体強化の考えかたである。この機構は低炭素鋼³³⁾および低合金鋼の強化機構としてきわめて重要であると指摘されている。しかし, BAIRD³⁴⁾は低炭素鋼の高温強度をこの I-S 効果のみでは説明できず, MnN の析出強化をも考慮すべきであると指摘している。著者らはオーステナイト鋼におけるこの強化機構の存在を否定するものではないが, 主要な強化機構ではないと考えている。その根拠の1つは, 交互作用が増大する高温においては N の固溶度が低下していることである。それに対し, 交互作用が現われる温度, 時間範囲と $CrMoN_x$ 窒化物が析出する範囲とはきわめてよく一致している。しかも, この窒化物は粒内一面にきわめて微細に析出する。したがつて, この交互作用はクリープ過程中の $CrMoN_x$ の析出強化にもとづくものと考えられる。また, この $CrMoN_x$ は粒界のごく近傍にまで析出し, denuded zone の形成を阻止している。また粒内での微細な析出粒子は強度と延性を同時に達成するためにはきわめて有効であると考えられている³⁵⁾。しかも, 延性の向上が試験温度と破断時間に大きく支配されるため, この $CrMoN_x$ の析出が延性を高める1つの原因になつていてと考えられる。

いままで, 析出粒子の影響を単に定性的に述べてきたが, 析出粒子の寄与の有無を定量的に検討した。まず, 700°C でクリープ破断した試料における平均粒子間隔を4500倍の電顕組織から測定した(A.2 試料では粒子間隔が小さく, 測定できなかつたので除いた)。平均粒子間隔は

$$\lambda = (1-f)/N_L^{37)}$$

f : 析出粒子の体積率

N_L : 任意の直線で切断された単位長さ当りの粒子数を用いて算出した。析出粒子間を転位が自由に通過する

Table 3. Effect of particle spacing on flow stress in the specimens ruptured at 700°C

Steel	Applied stress (kg/mm ²) (a)	Rupture time(hr)	λ (μ)	2Gb/ λ (kg/mm ²) (b)	Ratio (b)/(a)
A 1	8.5	2192	0.98	30.8	3.62
A 3	8.5	1793	0.78	38.9	4.57
A 4	11.0	1965	0.95	35.7	3.25
A 5	13.0	2491	1.20	25.2	1.94
A 6	13.0	3535	0.85	35.6	2.74

ためには、次式のせん断応力が必要である。

$$\sigma = Gb/\lambda$$

G : せん断弾性係数

b : バーガスベクトル

このせん断応力を引張応力に変換し、試験応力との関係を求めたのが Table 3 である。この ratio はみな 1 より大きく、析出粒子が転位の移動に対して大きな障害になつてることが理解される。とくに、A.6 試料では応力が大きくかつ破断時間が長く、析出粒子はかなり凝集しやすい条件であるにもかかわらず粒子間隔は小さく、析出粒子が強化に大きく寄与していると思われる。

最後に、侵入型溶質元素の役割については、著者らは緒言において経済性の観点から有効に利用すべきであることを強調したが、長時間強度を改善するという観点からも貴重な添加元素である。すなわち、これらの元素の効果は時間依存性が大きく、この特徴を有効に利用すれば長時間強度を高めることが期待できるであろう。

5. ま と め

18Cr-12Ni-0.2C 鋼の高温強度において、B, N および Mo の単独および複合添加の強化作用が試験温度と破断時間に依じてどのように変化するかを求め、添加元素の強化機構を検討した。また、時効硬化性および時効組織をも調べた。その結果を要約するとつぎのようになる。

(1) B 添加の強化作用は高温の長時間側ほど増加する。この B の効果はおもにクリープ破壊を抑制する作用にもとづく。

(2) N 添加の強化作用は低温の短時間側ほど大きく、高温の長時間側では逆に劣化する作用がある。この N の効果は γ 中に固溶することにより、クリープ速度を小さくするためである。また、N の劣化作用は C の拡散を促し、過時効現象を促進するためである。

(3) Mo 添加の強化作用はかなり大きく、また温度時間にかかわらずほぼ一定している。しかも Mo は強度

を高めると同時に延性をも改善する。

(4) B と N がそれぞれ Mo と共存する際には効果が相乗的になり、著しい強化作用が生じる。

(5) Mo と B の共存にもとづく交互作用は破断時間とともに増加し、また 700°C で最大になる。この交互作用はおもにクリープ破壊を著しく抑制する作用にもとづく。

(6) Mo と N の共存にもとづく交互作用は 700°C 以上の長時間側にのみ生じ、かつこの強化作用はかなり大きな寄与を示す。この交互作用はおもに 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。

文 献

- 1) 河部, 中川: 鉄と鋼, 53 (1967) 1, p. 46
- 2) 河部, 中川, 向山: 鉄と鋼, 54 (1968) 1, p. 48
- 3) 河部, 中川, 向山: 鉄と鋼, 53 (1967) 10, p. S. 389
- 4) P. G. STONE: "High-Temperature Properties of Steels", ISI Special Publication No. 97 (1967), p. 505
- 5) F. C. HULL and R. STICKLER: "Joint International Conference on Creep", (1963), Paper 43
- 6) C. CRUSSARD, J. PLATEAU and G. HENRY: "Joint International Conference on Creep", (1963), Paper 64
- 7) 内山, 深見: 金属物理, 5 (1959) 1, p. 35
- 8) G. R. BOOKER and J. NORBURY: Brit. J. Appl. Phys., 8 (1957) 3, p. 109
- 9) J. S. T. Van ASWEGEN, R. W. K. HONEYCOMBE and D. H. WARRINGTON: Acta Met., 12 (1964) 1, p. 1
- 10) M. A. P. DEWEY, G. SUMMER and I. S. BRAMMAR: J. Iron Steel Inst., 203 (1965) 9, p. 938
- 11) F. GAROFALO: "Fundamentals of Creep and Creep-Rupture in Metals", (1965), p. 210, [The Macmillan Co.]
- 12) H. J. GOLDSCHMIDT and W. M. HAN: "High-Temperature Properties of Steels", ISI Special Publication No. 97 (1967), p. 518
- 13) K. BUNGARDT and G. LENNARTZ: Arch. Eisenhüttenw., 34 (1963) 7, p. 531
- 14) L. M. T. HOPKIN and L. H. TAYLOR: J. Iron Steel Inst., 205 (1967) 1, p. 17
- 15) R. W. K. HONEYCOMBE: 鉄と鋼, 53 (1967) 1, p. 67
- 16) V. V. LEVITIN: Fizika Metall, 11 (1961) 3, p. 392
- 17) 今井, 庄司: 日本ステンレス技報, (1961) 3, p. 61
- 18) A. H. COTTRELL: "Structural Processes in Creep", ISI Special Report No. 70 (1961), p. 1

- 19) V. V. LEVITIN: Fizika Metall, 10 (1960) 2, p. 294
- 20) R. M. GOLDOFF and J. W. SPRETNAK: J. Metals, 9 (1957) 10, p. 1278
- 21) 今井: 鉄と鋼, 51 (1965) 13, p. 2336
- 22) J. POMEY: Rev. Metall., 47 (1950), p. 637, p. 727
- 23) E. HOUDREMONT: "Handbuch der Sonderstahlkunde", Bd. I (1956), p. 338, [Springer-Verlag]
- 24) 田中, 鈴木: 学振第 123 委員会報告, 8 (1967) 3, p. 435
- 25) 岡本, 田中, 藤本: 学振第 123 委員会報告, 3 (1962) 1, p. 1
- 26) H. WIEGAND and M. DORUK: Arch. Eisenhüttenw., 33 (1962) 8, p. 559
- 27) F. N. RHINES, W. E. BOND and M. A. KISSEL: Trans. Amer. Soc. Metals, 48 (1956), p. 913
- 28) 加藤: 日本金属学会誌, 30 (1966) 6, p. 546
- 29) A. MERCIER and J. HOCHMANN: Rev. Metall., 59 (1962), p. 651
- 30) G. HENRY, A. MERCIER, J. PLATEAU and J. HOCHMANN: Rev. Metall., 60 (1963), p. 1221
- 31) 門間, 須藤, 早乙女, 根本: 日本金属学会誌, 29 (1965) 2, p. 191
- 32) 門間, 須藤, 小北: 日本金属学会誌, 29 (1965) 10, p. 941
- 33) J. M. HOPKIN: J. Iron Steel Inst., 203 (1965) 6, p. 583
- 34) J. D. BAIRD: J. Iron Steel Inst., 205 (1967) 7, p. 718
- 35) H. J. BEATTIE and F. L. VERSNYDER: Trans. Amer. Soc. Metals, 45 (1953), p. 397
- 36) R. W. GUARD: "Mechanical Behaviour of Materials at Elevated Temperature", (1961), p. 270, [McGraw-Hill]
- 37) R. L. FULLMAN: Trans. AIME, 197 (1953) 3, p. 447

25Cr-20Ni 耐熱鋼の高温強度におよぼす窒素と炭素の影響*

田 中 良 平**・鈴 木 功 夫***

The Effect of Nitrogen and Carbon on the High-Temperature Strength of 25Cr-20Ni Heat-Resisting Steel

Ryohei TANAKA and Isao SUZUKI

Synopsis:

The effect of addition of nitrogen up to 0.66%, of carbon up to 0.20%, and of nitrogen plus carbon on the creep rupture strength of 25Cr-20Ni heat-resisting steel was studied, and some strengthening mechanisms in this kind of steel due to the addition of nitrogen and carbon were discussed. The stress rupture strength of the steels at 700°C was improved remarkably with increasing amount of nitrogen up to 0.36%, above which the strength decreased due probably to a discontinuous precipitation of Cr_2N . Further improvement of the strength was obtained by combined addition of carbon and nitrogen, while the improvement with addition of carbon only was very small relative to that of nitrogen. It was deduced from the results that strengthening with addition of nitrogen may be attributed mainly to an action similar to the I-S effect (chemical interaction between interstitial atoms and substitutional atoms), which had been proposed for low alloy heat-resisting steels, and to the SUZUKI's effect, and in the case of addition of nitrogen plus carbon, dispersion hardening with carbide M_{23}C_6 , in addition to above two mechanisms, may become also to effective, since coagulation of the carbide retard by the coexisting nitrogen.

(Received 15 Dec. 1967)

1. 緒 言

筆者らはさきに 25%Cr-28%Ni を基本組成とする高級耐熱鋼の開発を企図し、とくにこの種の鋼に高圧窒素中溶解法¹⁾を適用して高濃度の窒素を含有せしめ、その高温特性を向上させようと試みた^{2)~4)}。そのさいの28%という Ni 含有量は通常の 25Cr-20Ni 鋼の σ 相生成を

防ぐために、20%Ni を 8% 増加させたものであるが、窒素を多量に含有せしめる場合は、その窒素によつて σ 生成が抑制される^{5)~7)}ので、Mo その他の σ 相生成を促

* 昭和42年10月本会講演大会にて発表

昭和42年12月15日受付

** 東京工業大学 工博

*** 富士製鉄(株)室蘭製鉄所