

討 12

オーステナイト耐熱鋼の炭化物析出におよぼすVの影響

東京工業大学・工学部

○工博 田中良平, 藤田隆之

大学院

石井友之

日本鋼管(株)技術研究所

耳野 亨

I 結言…… オーステナイト系ステンレス鋼に種々の合金元素を添加して耐熱鋼としての諸性質を改良しようとする研究は数多くなされ、添加元素による炭化物の析出形態の変化についても多くの報告をみるが、Vはこの種の鋼の耐酸化性を著しく低下するため、これを添加したオーステナイト鋼の高温特性はほとんど報告されていない^{2,3)}。またV炭化物の析出についても2, 3の研究があるのみで、とくに高温特性と炭化物析出との関連については全く報告されていない。しかし、高温酸化を防止する研究も進み、被覆材などを用いてこれをかなりの程度は防とできるようになりつつあることから、今後オーステナイト耐熱鋼に対する合金元素としてのVも改めて注目されるべきものと考えられる。

Vはオーステナイト鋼中で硬い炭化物を形成して析出強化に寄与し、さらに固溶強化にも役立つ合金元素と考えられるので、オーステナイト鋼にVを添加して高温強度への影響を調べると同時にオーステナイト鋼中でV炭化物の析出挙動について検討したのでその結果について報告する。

II 供試材および実験方法…… 18-8 鋼にVを添加する場合、NiやCrのバランスを考慮するため本実験では16Cr-12Ni-0.12Cステンレス鋼を基本組成に選んだ。V添加量は最高1.5%とし、50kg高周波炉で溶解し分注法により10kgの鋼塊を溶製した。また比較材としてVを含まない18-8

表 1 供試鋼の化学組成 (重量%)

	C	Si	Mn	Ni	Cr	N	V	V/C+N 原子比
V0	0.12	0.65	1.40	9.57	19.36	0.021	0.01	0.017
V4	0.12	0.61	1.41	11.77	16.20	0.053	0.39	0.56
V8	0.11	0.62	1.45	11.66	16.20	0.053	0.75	1.14
V12	0.12	0.63	1.41	11.54	16.39	0.053	1.15	1.64
V15	0.12	0.64	1.41	11.48	16.11	0.054	1.53	2.15

鋼も使用した。これらの化学組成を表1に示した。鋼塊は20mm中に鍛伸し、1100℃で1時間保持後水冷の固溶化熱処理を施した。クリープ破断試験は、600, 700および800℃、時効処理は650および700℃で行なった。組織変化の検討はクリープ破断材および時効材について行ない、抽出レプリカ法による電顕観察を行なった。析出物の同定はおもに電顕の制限視野回折によった。

III 実験結果および考察…… 3.1 V添加鋼のクリープ破断曲線

V0~V8の3鋼種のクリープ破断曲線を図1に示した。600℃の場合、V4およびV8をVを添加していないV0と比較すると、1000時間破断強度はV4で約8%、V8では11%の上昇が認められる。またV4およびV8の応力-破断曲線の勾配はV0に比べてかなり小さく、長時間側ほどV添加による強度の向上が顕著となる。これについては組織変化の項で述べるが、主としてVの固溶強化による寄与が大きいものと考えられ、これに加えて微細なM₂₃C₆の析出による強化もある程度関与しているものと推察される。

700℃でもV4およびV8のクリープ破断強度はV0より高いが、応力-破断曲線の傾向は600℃とやや異なる。すなわち、V4とV8鋼の短時間側の勾配は600℃の場合とあまり変わらず、長時間側ではV0の曲線とほぼ平行となる。これは単純に考えれば、V炭化物の析出による固溶V量の減少に起因するようにも思えるが3000時間までの範囲では比較的安定

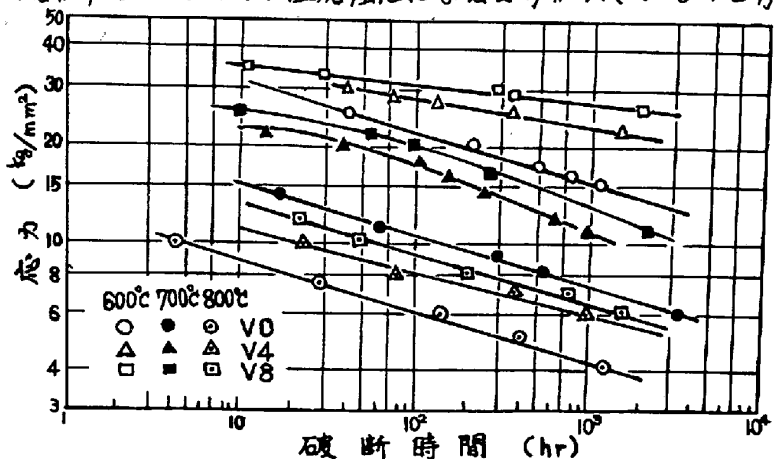


図 1 V0, V4, V8のクリープ破断曲線

な強度を維持している。800℃でもV4とV8はVOより全体的に高い強度を示し、700℃で認められたような曲線の折れ曲がりは見られない。これは後述するように、 $M_{23}C_6$ とVCが早い時期に析出し、その後は時間とともにその析出量を増すのみで、析出炭化物の種類などに特別な変化が起こらないためと考えられる。以上述べたと同様の傾向は他のV添加鋼V12およびV15にもみられるが図2に示すようにこの両鋼でV量による差はほとんど認められない。以上のような試験温度によるクリープ破断曲線の勾配の顕著な変化はV添加鋼特有のもので、他の添加元素たとえばTi、Nb、Moなどではあまり認められず、比較的低V鋼では各温度のクリープ破断曲線はほぼ平行である。

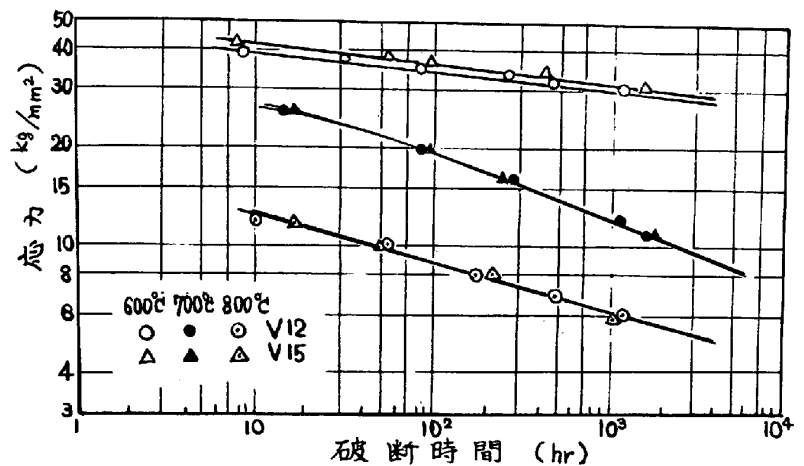


図2 V12, V15のクリープ破断曲線

3.2 1000時間破断強度とV/C+N (原子比) 値との関係

Vは炭(窒)化物形成元素であるため、V添加鋼のクリープ破断強度は、V炭(窒)化物の析出と密接に関連するものと考えられる。本研究ではV炭(窒)化物の挙動と関連してV/C+Nの原子比と各温度の1000時間破断強度との関係を示し、図3に示した。なお各試料の(C+N)量は表1に示すようにVOを除いてほぼ一定である。図3から明らかなように、600℃ではV/C+Nの増加とともに1000時間強度は増加しているが、これは $M_{23}C_6$ の析出が速くこれが優先的に起こるのに対し、V炭(窒)化物はその析出速度が遅くVがかなり長時間にわたって固溶強化に寄与しているためと考えられる。700℃および800℃でもV/C+Nの増加とともに1000時間強度は増すがV/C+N=1付近で一定値に近づき過剰のVは1000時間破断強度の改善にあまり寄与しないことを示している。後述するように700℃ではV炭(窒)化物の析出は比較的早期に起こるため、添加したV量が少ない場合はそのほとんど全量が容易にV炭(窒)化物として析出し、したがってV/C+N=1付近まではV量の増加とともにこのV炭(窒)化物の量も増して高温強度が改善されるものと考えられる。V量がV/C+N=1を越えたとV炭(窒)化物を形成した残りのVは素地または共存する $M_{23}C_6$ 中に固溶するであろう。しかし、Vが $M_{23}C_6$ 中に固溶しても強化にはあまり寄与せず、また素地中に固溶しても高温では必ずしもVによる固溶強化は大きくなく、そのためV/C+N=1以上に添加したVの強化作用がとくに顕われてこないものと考えられる。以上のようにVのクリープ破断強度への影響は、低温側と高温側でその強化機構に若干の差があるように思われる。Vは低温側では固溶による強化が主役を果し、高温になるにつれてその効果は減少して炭(窒)化物の析出による強化が支配的となるものと考えられる。

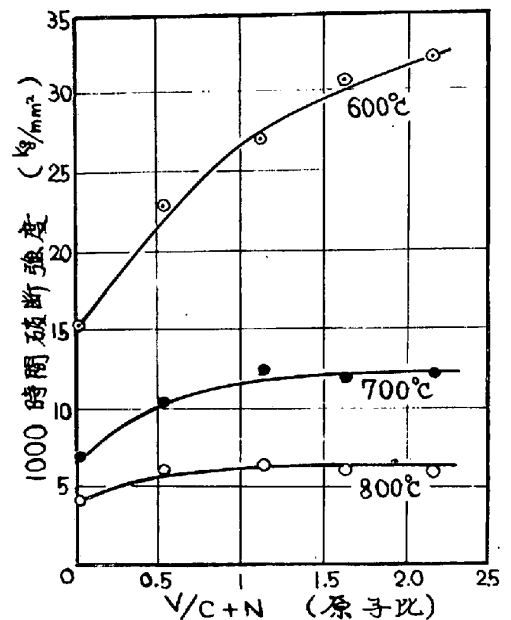


図3 1000時間破断強度とV/C+Nの関係

3.3 クリープ破断材の組織 クリープ破断材の組織例を写真1に示した。600℃の場合、写真1(a)で示すように、粒界にそろって炭化物 $M_{23}C_6$ が析出しているが、比較的短時間であるが粒内にも微

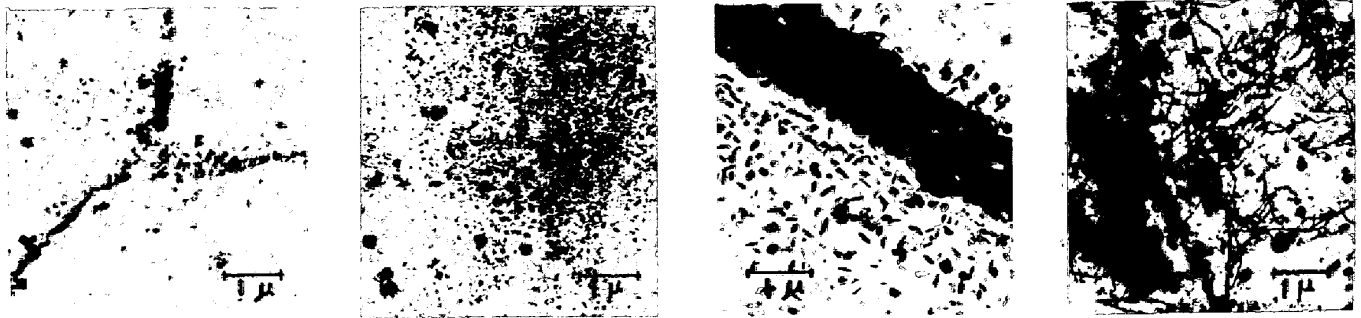
a) 800°C, V4, $\sigma=30$, 42hrb) 600°C, V15, $\sigma=30$, 1396hrc) 700°C, V4, $\sigma=18$, 109.5hrd) 700°C, $\sigma=16$, 228.5hr

写真 1. 711-ブ破断材の電顕組織

細な炭化物 $M_{23}C_6$ が認められる。V 量が多い V15 でも (b) にみるように粒内に $M_{23}C_6$ が析出するが、V 炭(窒)化物は検出できなかった。700°C の場合 (c) に示すように粒界にそって成長した $M_{23}C_6$ とその近傍に粒状の炭(窒)化物がみられる。この炭(窒)化物の電子回折による面間距離測定値は、ASTM カードの γ -VC ($VC_{0.42-0.5}$) とよく一致することから、この粒状の炭(窒)化物は窒素を含む六方晶の $V_2(C,N)$ であると考えられる。(d) には粒界の $M_{23}C_6$ のほかに糸状の炭(窒)化物がみられる。この糸状炭(窒)化物の電子回折の結果は ASTM カードの VC (14%) とよく一致する。したがってこの種の形状の炭(窒)化物は立方晶の $V(C,N)$ あるいは $V_4(C,N)$ と考えられる。18-12 系鋼に V を添加した鋼で VC (立方晶) および γ -VC (六方晶) が認められることはすでに中川らによっても報告されている。一方、800°C では、 $M_{23}C_6$ と糸状の炭(窒)化物 $V(C,N)$ のみで、粒状の $V_2(C,N)$ は認められなかった。糸状の $V(C,N)$ は V 量が増加するほど、また破断時間が長くなるほどその量を増す傾向があり、各鋼の 800°C の応力-破断曲線がよい直線性を示すことから、糸状の $V(C,N)$ の量が増加しても 711-ブ破断強度の低下はみられないと考えてよいであろう。700°C では粒状の $V_2(C,N)$ が限られた試料のみ認められたので、 $M_{23}C_6$ と $V_2(C,N)$ および $V(C,N)$ との関係を $V/C+N$ と破断時間との関連性において検討した結果を図 4 に示した。この図か

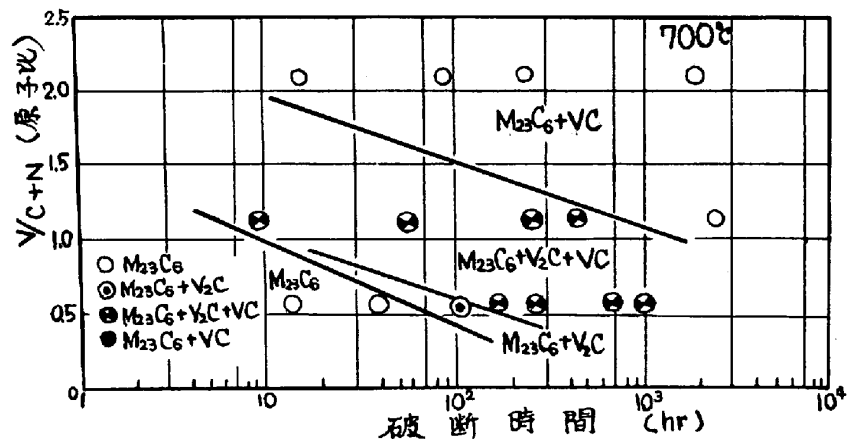


図 4 700°C 破断材の炭化物析出状態図

ら、 $V_2(C,N)$ は中間的に存在する炭(窒)化物で、700°C においては安定な炭(窒)化物でなく、とくに添加 V 量の増加によって析出し難くなるものと考えられる。V 添加鋼の 700°C における特異な析出曲り (図 1, 2) は糸状炭化物 $V(C,N)$ の析出開始と関連があるものと考えられる。

3.4 時効材の組織 650°C および 700°C での時効材に現われる代表的な組織を 700°C の場合を例にとって写真 2 に示した。650°C の場合写真 2 (a) でみるように粒状の $V_2(C,N)$ は V 添加量の少ないものでは長時間時効によって析出しはじめる。しかし V 量が増加するにつれて $V(C,N)$ が短時間で析出し $V_2(C,N)$ と共存する。これをさらに詳しく図化したものが図 5 である。この図から明らかなように、V 量の多い鋼でも 650°C 1000 時間以内では $V_2(C,N)$ と $V(C,N)$ は共存し、 $V_2(C,N)$ は消滅しないことを示している。700°C では写真 2 (b) に示すように $V_2(C,N)$ と $V(C,N)$ が共存するが、V 量が多いものでさらに長時間時効すると $V_2(C,N)$ は消滅して $M_{23}C_6$ と $V(C,N)$ になる。これをさらに詳しく示したものの

が図6である。以上の結果から、 $V_2(C,N)$ は最終的な安定な炭窒化物ではなく、準安定な炭窒化物と考えられる。また、Vは炭窒化物形成元素であるが、その形成能はそれほど大きいものではない。すなわち、Vが多くても、 $M_{23}C_6$ より先に $V(C,N)$ および $V_2(C,N)$ が析出することはない。したがって $V_2(C,N)$ は $M_{23}C_6$ と何らかの関連を持って析出することが予想され、ある程度成長すると、 $M_{23}C_6$ また $V(C,N)$ へと変化していくものようである。

IV 結果…… オーステナイト耐熱鋼の炭化物析出におよぼすVの影響について検討した結果は次のようである。

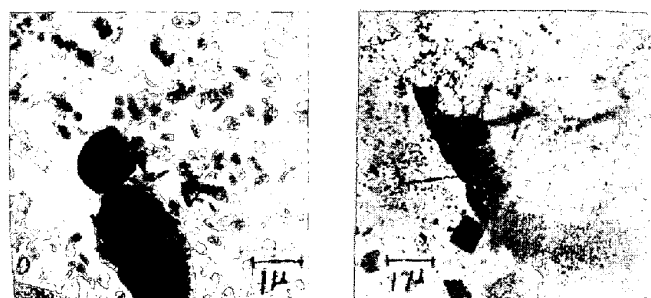
1) 16Cr-12Ni-0.12Cオーステナイト鋼に1.5%までのVを添加するとクリープ破断強度は増加するが、低温側ほどそのVによる効果が著しい。Vによる強化作用は低温側ではVの固溶強化の寄与が大きく、また高温側ではV炭窒化物の析出による寄与が大きいと考えられる。

2) 1000時間破断強度は600℃では $V/C+N$ の原子比の増加とともに高くなるが、700℃および800℃では $V/C+N$ の値が約1のところでは1000時間破断強度が最大となり、それ以上 $V/C+N$ の値を増しても強度の向上は認められない。

3) Vを添加したオーステナイト鋼のクリープ破断試験および時効試験の組織観察結果では、600℃では主として粒界に $M_{23}C_6$ が析出し、700℃では粒界および粒内に析出する $M_{23}C_6$ のほか粒状の $V_2(C,N)$ と糸状の $V(C,N)$ が析出し、800℃では糸状の $V(C,N)$ と思われる析出物と $M_{23}C_6$ のみが析出する。時効試験についても650℃では長時間高V側で $V_2(C,N)$ と $V(C,N)$ が共存し、700℃では長時間高V側で $M_{23}C_6$ と $V(C,N)$ の2種類の炭化物となり、 $V_2(C,N)$ は限られた範囲に析出する。

参考文献

- 1) 中川, 玄黒: 金沢技研報告, 4(1961)3, P.210
- 2) J.T. Irani and R.T. Weiner: JISI, 203(1965), P.913
- 3) J.M. Silcock: Acta Met., 14(1966), P.687
- 4) 三好, 行俊: 鉄と鋼, 53(1967), P.570
- 5) 耳野, 長尾: 鉄と鋼, 52(1966)4, P.710
- 6) 藤田, 耳野, 木下, 峯岸: 鉄と鋼, 53(1968)14, P.1472



a) V4, 700°C 300 hr b) V8, 700°C 1000 hr
写真2 時効材の電顕組織

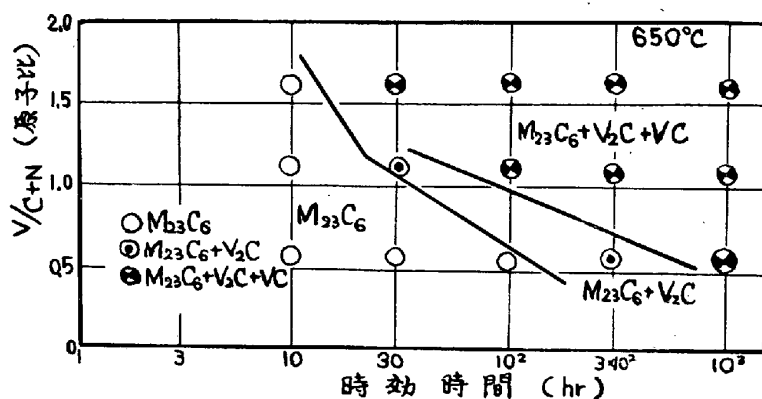


図5 650℃時効材の炭化物析出状態図

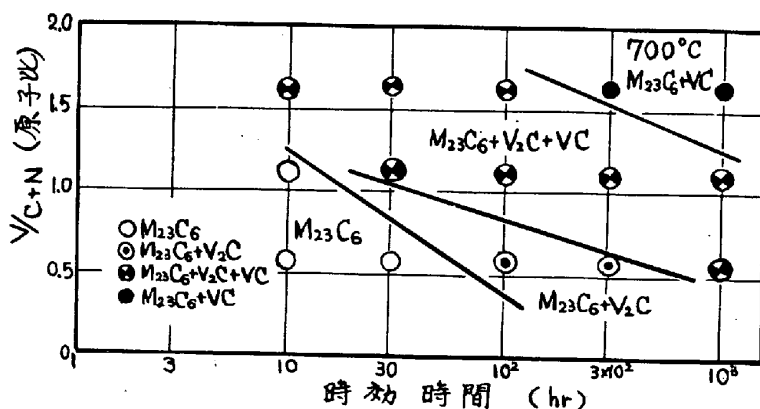


図6 700℃時効材の炭化物析出状態図