の余地がある.

終わりに本研究の発表を許可下され，また終始ご鞭撻ご指導下さいました大同製鋼(株)取締役中央研究所所長浅田千秋博士ならびに同所研究部長藤原達雄博士に厚く御礼申し上げます.

文　献

1) *M. E.* Shank, *C. E.* Spaeth, *V. W.* Cooke and *J. E.* Coyne: Metal Progress, (1959) Dec., p.84～92
2) *G. L.* Hanna, *A. R.* Troiano and *E. A.* Steigerwald: Trans. Amer. Soc. Metals, 57(1964), p. 658～671
3) *P. C.* Hughes, *I. R.* Lamborn and *B. B.* Liebert: J. Iron Steel Inst., 203 (1965), p. 728～731
4) 福井，浅田: 鉄と鋼, 54(1968) 12, p.1290～1297
5) NACE Technical Practices Committee: Materials Protection, (Sept. 1966), p. 81～82
6) *C. M.* Hudgins, *R. L.* McGlasson, P. Mehdizadeh and *W. M.* Rosborough: Corrosion, 22 (August 1966), p. 238～251
7) *R. H.* Raring and *J. A.* Rinebolt: Trans. Amer. Soc. Metals, 48 (1956), p. 198～212
8) *N. A.* Tiner and *C. B.* Gilpin: Corrosion, 22 (1966) 10, p. 271～279
9) *P. C.* Hughes, *I. R.* Lamborn and *B. B.* Liebert: J. Iron Steel Inst., 203 (1965), p. 154～159
10) *C.* Altstetter: Trans. Met. Soc. AIME, 224 (1962), p. 394～395
11) *C. J.* Altstetter, *M.* Cohen and *B. L.* Averbach: Trans. Amer. Soc. Metals, 55 (1962), p. 287～300
12) *L. J.* Klinger, *W. J.* Barnett, *R. P.* Frohmberg and *A. R.* Troiano: Trans. Amer. Soc. Metals, 46 (1954), p. 1554
13) *A. R.* Troiano: Trans. Amer. Soc. Metals, 52 (1960), p. 54～80

669.14.018.44 : 669.15'24'26'28'786-194.56 : 539.434.016.2

窒素を含有する 18Cr-12Ni-3Mo 系オーステナイト耐熱鋼のクリープ破断強さ*

河部義邦**・中川龍一***・向山　保**

Creep Rupture Strength of 18Cr-12Ni-3Mo Austenitic Heat Resisting Steel Containing Nitrogen

Yoshikuni Kawabe, *Ryuichi* Nakagawa and *Tamotsu* Mukoyama

Synopsis:

In order to develop the high strength heat resisting steel served at temperatures above 600°C, the effects of C and Nb contents and heat treatment on creep rupture strength of 18Cr-12Ni-3Mo austenitic steel containing 0·15%N were investigated.

Creep rupture strength was given as a function of Nb/(C+N) (atomic per cent ratio) irrespective of C and Nb contents and reached maximum at Nb/(C+N)=0·3～0·5. Moreover, creep rupture strength increased with increasing solution treatment temperature, which was due to the solid solution hardening of Nb(C, N) and the grain growth of austenite.

As results, the steel with nominal composition of C 0·1, Si 0·8, Mn 1·5, Cr 18, Ni 12, Mo 3, Nb 0·7, N 0·15, B 0·02% was developed. 10000 hr creep rupture strength of this steel was 20 kg/mm² at 650°C, 13·5 kg/mm² at 700°C and 9·8 kg/mm² at 750°C. It was concluded that this favourable creep rupture strength for long time up to 750°C is mainly due to the excellent structural stability.

(Received May 22, 1968)

* 昭和42年10月本会講演大会にて発表　昭和43年5月22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

Nは安価な元素であるとともに高温の強度を高める元素でもあるため,多くの耐熱合金[1)~5)]に添加されている.とくに,18-8系のオーステナイト鋼においては,Nは比較的高温加工性をそこなうことなく高温強度を高める特性を有する[6)]ため,製造が容易でありかつ高温強度の高い鋼種を開発するためには,非常に有利な添加元素であると考えられる.一方,Nを添加すると過時効現象を促し,高温,長時間側での強度を劣化せしめることが懸念されている[7)~9)].それに対し,著者ら[7)]はNとMoを同時に添加するとその劣化作用を阻止することができ,むしろ高温,長時間側ほど著しい強化作用が得られることを明らかにしてきた.したがつて,本報告ではNとMoを添加元素の主体とした強力な鋼種を開発するため,高温強度におよぼすCおよびNb量の影響を求め,さらに熱処理の影響をも追求し,その強化機構について検討を加えた.さらに,開発した鋼種の強度を他鋼種の強度と比較検討するとともに,その優位性を考察した.

2. 試料,熱処理および実験方法

本研究に用いた試料の化学成分をTable 1に示した.

B53~62は高温強度,時効硬さおよび組織におよぼすC,Nb量の影響を検討した試料である.Si, Mn, Cr, Ni, Mo, NおよびB量はそれぞれ0·7, 1·5, 18, 12, 3, 0·15および0·02%と一定にした.B53~57は0·1%C水準,B58~62は0·2%C水準でNb量の影響を検討した試料である.Table 1に示したように,Nb量が多くなるとともに酸に不溶のN量が増加し,Nbはγ相中のNの固溶量を減少せしめるものと思われる.この鋼種はすべて15KVA高周波溶解炉で6kg大気中溶解し,80mmφ×120mmの鋼塊に鋳造し,硬さおよび組織用には10mm角に,クリープ破断試験用には16mm角にまで鍛造した.試料はすべて1150°C×1hr→WQ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→WQの時効処理をほどこした.

B09は熱処理の影響を検討した試料である.この試料はB53~62試料の実験結果から,強度がもつともすぐれていた組成である.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1100, 1150, 1200, 1250および1300°C×1hr→WQの溶体化処理の後,750°C×3hr→WQの時効処理を与えた.時効処理の影響を検討する場合には,1150°Cまたは1250°Cで溶体化処理を与えた後,そのままの状態および750°C, 800°C×3hr→WQの時効処理を行なつた.さらに,高温強度におよぼす結晶粒度の影響と溶質元素の固溶化によるいわゆるマスク現象とを分離するため,1300°C×1hr→WQの後,さらに1150°C×1hr→WQのいわゆる二段溶体化処理をも行なつた.

クリープ破断試験には直径6mm,標点間距離36mm,高温引張試験には直径10mm,標点間距離50mmの試験片をそれぞれ用いた.高温引張試験は試験温度に昇温後20min保持し,約10%/minの歪速度で試験した.

時効は600°C, 700°Cおよび800°Cで3000hr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(20kg)を測定した.

組織は二段および抽出レプリカを用いて観察した.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.電解残査は遠心分離により採取,乾燥した後,Co対陰極を用いガイガー・フレックスによるX線回折により同定した.

Table 1. Chemical composition of steels tested (%).

	C	Si	Mn	Cr	Ni	Mo	Nb	B	N sol.	N insol.
B53	0·11	0·61	1·51	17·6	12·3	3·06	—	0·014	0·115	0·025
B54	0·12	0·64	1·50	17·5	12·5	3·09	0·32	0·013	0·116	0·041
B55	0·11	0·62	1·53	17·5	12·5	3·08	0·63	0·018	0·105	0·055
B56	0·12	0·57	1·47	17·5	12·5	3·09	0·93	0·018	0·093	0·066
B57	0·11	0·62	1·49	17·7	12·4	3·08	1·11	0·018	0·062	0·072
B58	0·20	0·58	1·46	17·6	12·5	3·08	—	0·017	0·141	0·021
B59	0·21	0·56	1·46	17·5	12·5	3·01	0·52	0·015	0·136	0·020
B60	0·22	0·61	1·51	17·7	12·5	3·09	1·01	0·017	0·097	0·061
B61	0·21	0·60	1·49	17·6	12·6	3·07	1·40	0·020	0·075	0·081
B62	0·23	0·60	1·49	17·7	12·5	3·08	1·91	0·020	0·062	0·099
B09	0·14	0·75	1·44	17·8	12·4	3·08	0·69	0·020	0·111	0·042

3. 実験結果

3·1 クリープ破断強さ，時効硬さおよび組織におよぼす C, Nb 量の影響

3·1·1 クリープ破断強さ

C量がそれぞれ 0·1% と 0·2% の鋼に対して，Nb量の影響を示す応力-破断時間曲線を Fig. 1 に示した．両C水準の場合とも，クリープ破断強さはある Nb 量のときに最大値を示し，しかもその際，応力-破断時間曲線の勾配はもつとも小さくなる．このように適量の Nb 添加は 1000hr 程度の破断強さを高めるとともに，長時間強度をも著しく改善する．これらの曲線から 1000hr および 10000hr 破断強さを求め，Nb/(C+N)(at%) との関係として Fig. 2(a)に示した．C含有量が 0·1% および 0·2% の場合ともほぼ類似の傾向を示し，Nb/(C+N) の原子比が 0·3～0·5 のとき最高強度を示す．また，750°C，11 kg/mm² での最小クリープ速度と Nb/(C+N)との関係を Fig. 2 (b) に示したが，クリープ破断強さの変化とよい対応を示している．さらに，全鋼種のクリープ破断伸びと破断時間との関係を Fig. 3 に示した．破断伸びは全試料とも 30% 以上であり，バラツキも比較的少なく，高温延性の非常にすぐれた鋼種である．したがつて，適量の Nb を添加した場合には，クリープおよびクリープ破断強さが高くしかも延性の大きい，すぐれた高温時性を有する鋼種が得られる．

3·1·2 時効硬化性

溶体化処理のままの硬さにおよぼす Nb 量の影響を，Nb/(C+N) の原子比との関係として，Fig. 4 (a) に示した．硬さは Nb 量とともに増加し，最高値に達した後，若干減少する．この硬さが若干低下するのはCおよびNの固溶量が大きく減少するためであろう．このように，適量の Nb の添加はかなりの固溶強化作用をもたらすものと思われる．

つぎに，600°C，700°C，800°C の時効硬さ曲線から時効硬化量と Nb/(C+N) との関係を求め，Fig. 4 (b) 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．一般にこの鋼種の時効硬化性はかなり低いものである．

各時効温度の場合とも，時効硬化量はある Nb 量で最低値を示し，さらに Nb 量が増加すると時効硬化量は若干増加する．この時効硬化性をもつとも下げる Nb 量はクリープ破断強さをもつとも高める Nb 量と一致している．また，多量の Nb を添加した際，時効硬化性が再び増加するのは，つぎに述べるように多量の σ 相が析出す

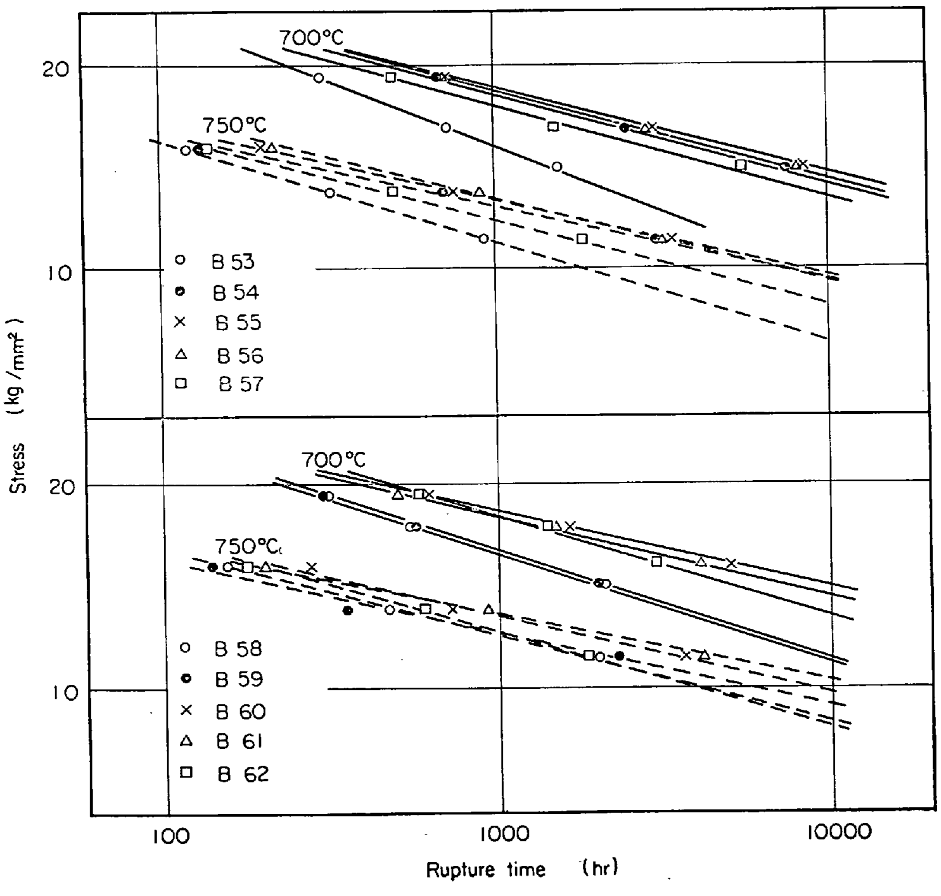


Fig. 1. Stress versus rupture time curves of steels with varied C and Nb contents.

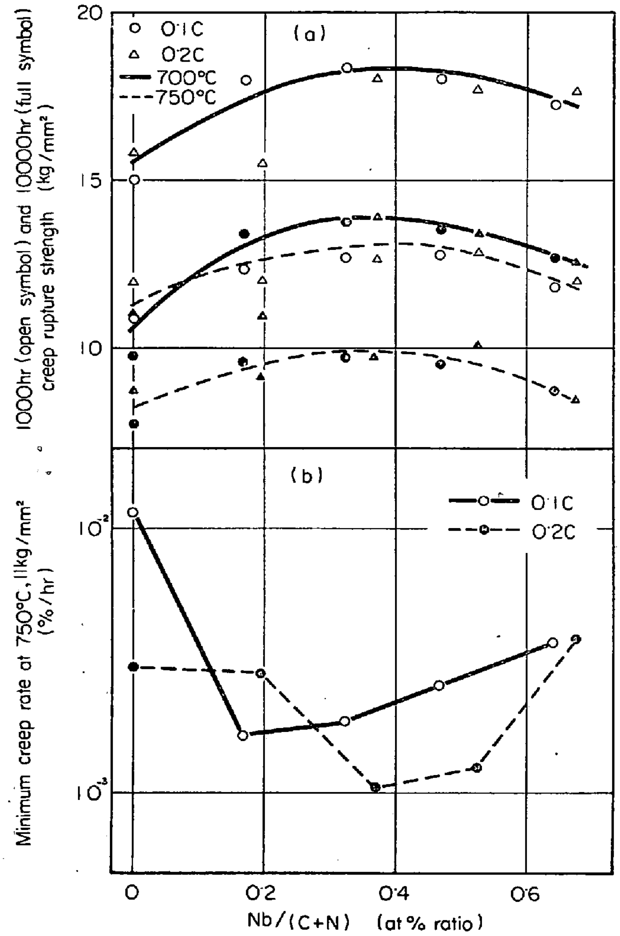


Fig. 2. Relation between creep and creep rupture strength, and Nb/(C+N) at% ratio.

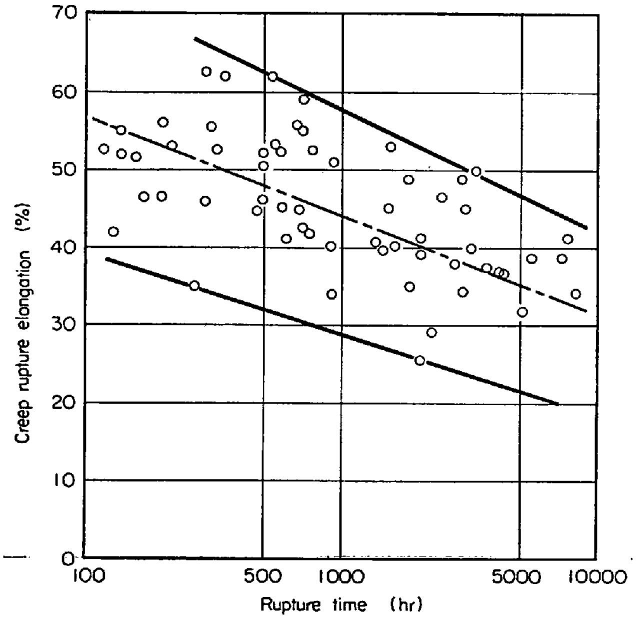


Fig. 3. Relation between creep rupture time and rupture elongation at 700 and 750°C for all steels.

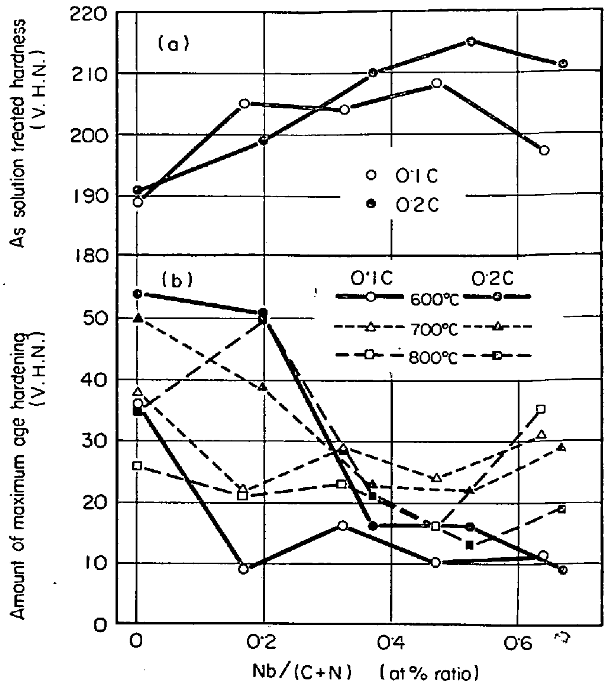


Fig. 4. Relation between as solution treated hardness and amount of maximum age hardening, and Nb/(C+N) at% ratio.

るためである．

3·1·3　時効組織および析出物の同定

組織はおもに 700°C でクリープ破断した状態と単純時効した状態の組織を観察した．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認められるが，単純時効の際と本質的な違いは認められない．

Photo. 1 は 700°C， 17 kg/mm² でクリープ破断した状態の組織であり，Nb 含有量の影響を示している．Nb を添加しない B 58試料では粒内に一面に多数の微細な析出物が認められる．しかし，適量の Nb を添加した B60試料ではその微細な析出物は少なくなり，かなり大きな析出物が粗く分散した，いわゆる安定化した組織になる．それに対し，もっとも多量の Nb を添加した B62 試料では結晶粒界に連続的な massive な析出物が生じている．しかし，この観察は二段レプリカを用いて行なったため，非常に微細な析出物を検出できない．そのため，さらに抽出レプリカを用い高倍率で観察してみた．その組織が Photo. 2 である．この組織は 700°C で 3000hr 単純時効した組織である．その組織においても，適量の Nb を添加し，クリープ破断強さがもっとも向上している状態では粒内の微細な析出物は減少している．このように，この鋼における Nb の強化作用は微細析出物により析出強化を助長するためではないと推察される．この析出挙動におよぼす Nb 量の影響を定量的に検討するた

め，700°C でクリープ破断した状態の析出物を定量し，その結果を Fig. 5 に示した．Nb を添加しない B 53および B 58 試料では短時間側でかなり急速に析出が進行している．それに対し，強度に対して過剰である Nb 量を添加した B 57 と B 62 試料では短時間側では析出が抑制されるが，長時間側では逆に析出が著しく促進され，長時間側での析出量はもつとも多くなつている．強度をもつとも高めるように Nb 量を添加した B 55 と B 60 試料では全破断時間にわたつて析出速度はもつとも遅く，安定した析出状況を示している．

この析出物をX線回折により同定し，Fig. 6 に示した．その際，X線回折図の peakの高さから，定性的ではあるが，個々の析出物の多少を比較した．B 58試料では溶体化処理の状態に少量の$M_{23}C_6$が残留し，クリープ過程中に $M_{23}C_6$ と $CrMoN_X$ が析出する．B 60試料ではNb (N.C) と少量の $M_{23}C_6$ が残留し，クリープ過程中に $M_{23}C_6$ と $CrMoN_X$ が析出する．さらに，長時間側では少量の σ 相が析出する．B 62 試料では Nb(N・C) のみが残留し，クリープ過程中に少量の $M_{23}C_6$ と多量の σ 相が析出する．このように，高温強度をもつとも高めるように Nb 量を添加した際には，クリープ中におもに $M_{23}C_6$ と $CrMoN_X$ が析出し，Nb 量が過剰の際には多量の σ 相が析出する．Nb 過剰の場合は前述したように粒界に連続的な massive な析出物が生ずることを指摘したが，これが σ 相であると考えられる．C 量の低い B 53～57 試料でも上に述べたとまつたく同様な経過を示すが，ただ溶体化処理状態で $M_{23}C_6$ が残留していないことのみが相違点として認められた．

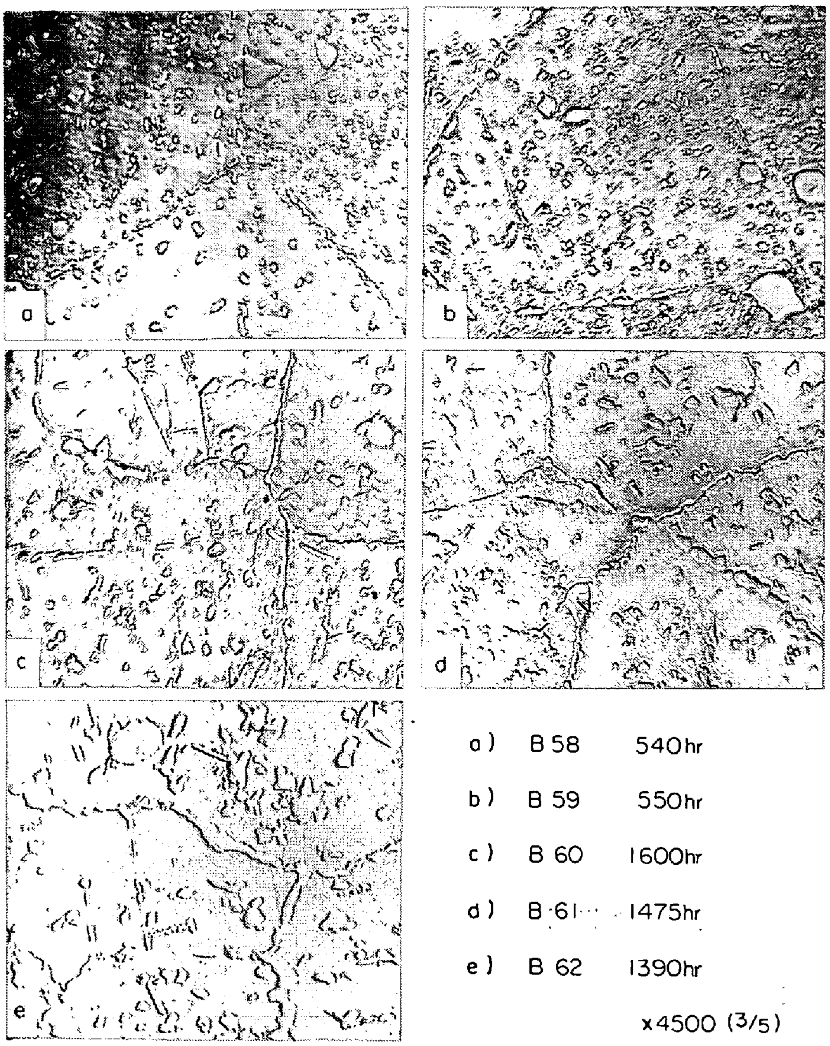


Photo. 1. Electron-microstructures of 2 stage replica from B 58～62 steels creep ruptured at 700°C, 17 kg/mm². (Effect of Nb contents)

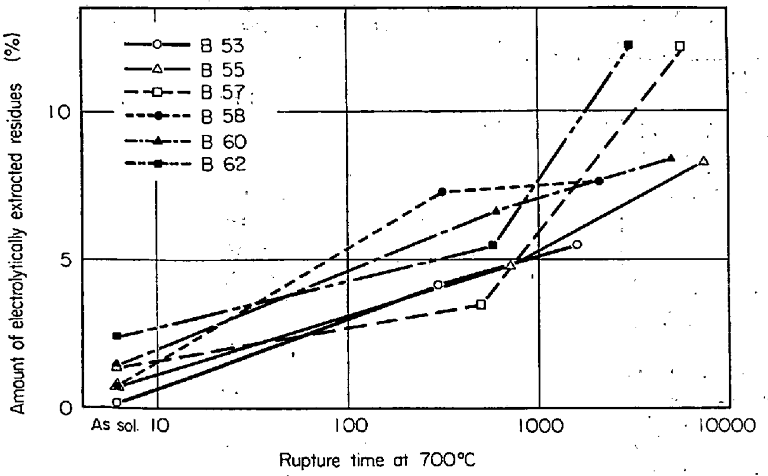


Fig. 5. Relation between amount of electrolytically extracted residue and rupture time at 700°C of steels with varied C and Nb contents.

3・2 高温強度，時効硬さおよび組織におよぼす熱処理の影響（B 09試料についての実験結果）

3・2・1 高温強度

Fig. 7 に 700°C での引張性質におよぼす溶体化処理温度の影響を示した．

引張強さは溶体化処理温度の上昇とともに漸増するが，耐力はほとんど変化しない．それに対し，伸びおよび絞りは溶体化温度の上

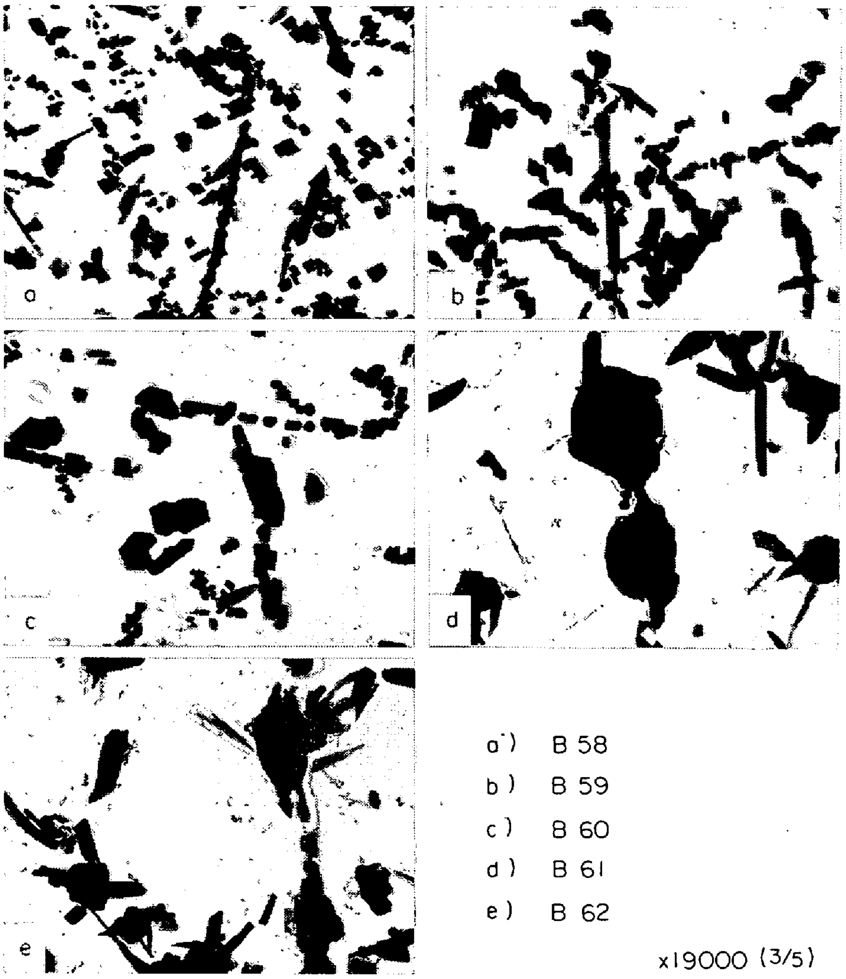


Photo. 2. Electron-microstructures of extraction replica from B 58～62 steels aged for 3000 hr at 700°C. (Effect of Nb contents)

昇とともに減少する．とくに，絞りは大きく減少している．

つぎに，クリープ破断強さにおよぼす溶体化処理温度の影響を Fig. 8 に示した．試験温度 700°C と 750°C では溶体化温度の上昇とともに強度は増加する．しかも，溶体化温度の上昇とともに応力-破断時間曲線の勾配は小さくなり，長時間側での強度はとくに増加する．それに対し，試験温度 650°C では，1200°C 以下の温度で溶体化処理を行なつた場合のみは処理温度が高いほど強度は向上するが，1250°C および 1300°C で溶体化処理を行なつた場合には 1200°C 溶体化材の強度とほぼ等しいか，または若干低下している．

Fig. 9 は，1150°C 溶体化材と 1300°C で一度溶体化処理を行なつた後さらに 1150°C で溶体化処理を行なつた二段溶体化材との強度を比較した図である．二段溶体化材とは 1150°C 溶体化材よりも結晶粒のみは粗大化し，溶質元素の固溶量はほぼ等しい状態である．試験温度 650°C では，二段溶体化材の強度は一段溶体化材のそれよりもかなり低い．しかし，長時間側では両者の強度差は若干減少するようである．それに対し，700°C

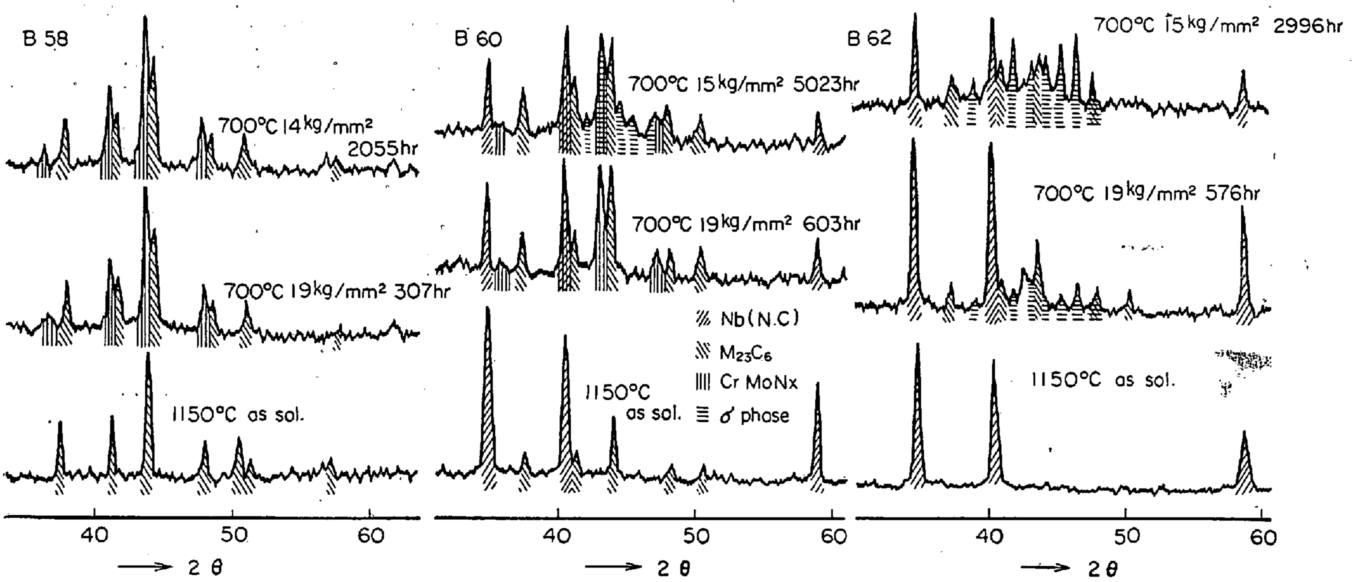


Fig. 6. X-ray diffraction patterns of steels, which show the effect of rupture time at 700°C and Nb contents on precipitates.

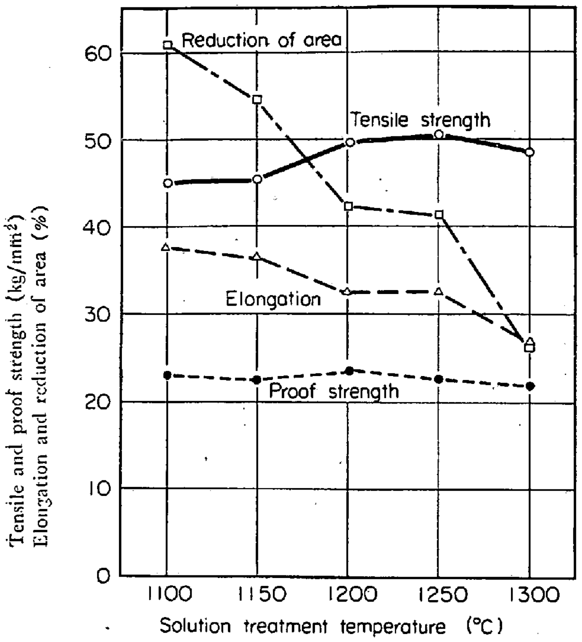


Fig. 7. Effect of solution treatment temperature on tensile test results at 700°C.

では長時間側でほぼ等しくなり，750°C では二段溶体化材の強度のほうが大きくなつている．

つぎに，750°C 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 Fig. 10 に示した．図中，黒印は二段溶体化材の値である．最小クリープ速度は溶体化温度の上昇とともに減少し，750°C においてはクリープ破断強さの変化ときわめてよく対応している．

これらの試料のクリープ破断伸びを破断時間との関係として，各試験温度ごとに，Fig. 11 に示してみた．試験温度 650°C では，1200°C 以下の温度で溶体化を行なつた際，破断伸びは処理温度が高くなるほど若干減少するが，それでもかなり大きな値を示している．しかし，結晶粒の粗大化した 1250°C 以上の溶体化材（二段溶体化をも含む）では，破断伸びが著しく小さく，10%以下になる．このように，650°C では，結晶粒が大きい場合破断伸びは著しく小さくなり，この現象はクリープ破断強さがほとんど増加しない前述の現象と対応している．それに対し，試験温度 700°C と 750°C では結晶粒の大きいものほど破断伸びは減少するが，最低 10% 以上はあり，このような高温では結晶粒が粗大な場合にも一般に延性はすぐれているようである．

最後に，クリープ破断強さにおよぼす前時効処理の影響を検討したが，1150 および 1250°C で溶体化処理を行なつた場合とも，時効処理によるクリープ破断強さの変化はほとんど認められない．ただし，強いてあげるならば，溶体化処理温度の影響を検討するため採用した 750°C ×3hr の前時効処理が，密度を高めるためにいくらか効果的であると思われる．

3·2·2　時効硬化性

溶体化処理のままの硬さは処理温度の上昇とともに若干減少し，1250°C で最低値に達した後，1300°C でわずかに増加する．これは結晶粒の粗大化と残留析出物の固溶化に基づくもので，1300°C で溶体化処理を行なつた場合若干硬さが増加するのは共晶組織が生じるためであろう．

つぎに，時効硬さ曲線におよぼす溶体化処理温度の影響を，700°C の結果を代表例として Fig. 12 に示した．最高の 1300°C で溶体化処理を行なつた試料のみはかなりの時効硬化性を示すが，全般的には溶体化温度が比較的高い場合にも時効硬化性はかなり低い鋼種である．また，二段溶体化材は 1150°C 溶体化材の時効硬化性ときわめて類似した傾向を示した．したがつて両試料においては時効による析出挙動は類似しており，粒内の変形抵抗はほぼ等しい値を示すものと思われる．

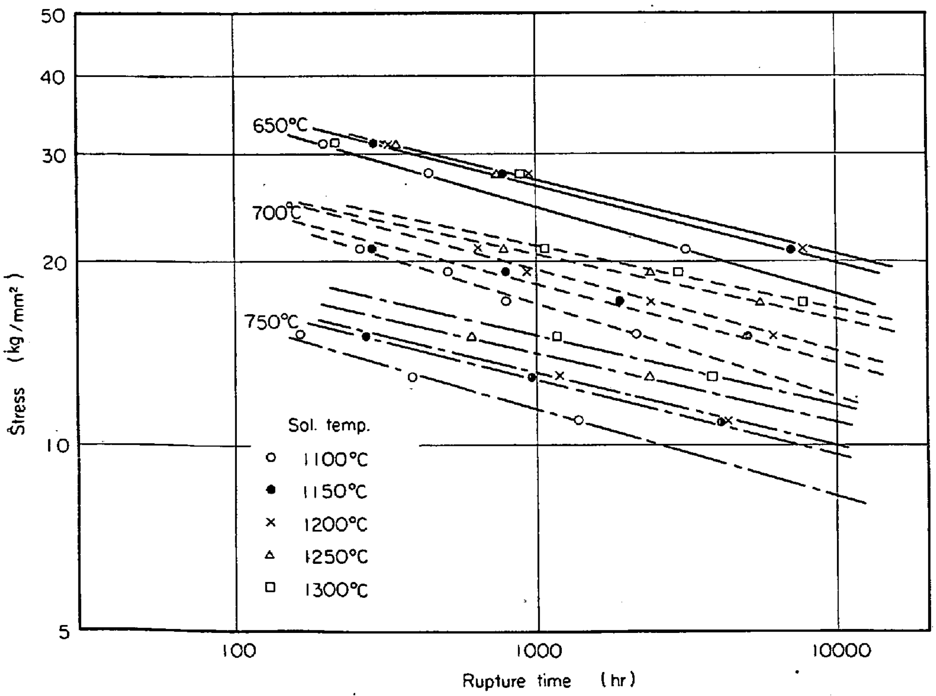


Fig. 8. Effect of solution treatment temperature on creep rupture strength.

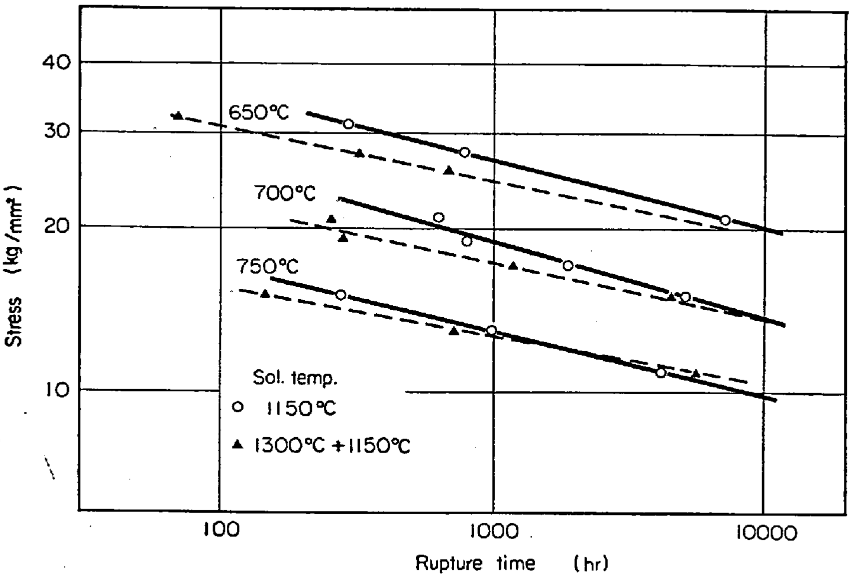


Fig. 9. Effect of grain size on creep rupture strength of specimens solution treated at 1150°.

3·2·3 時効組織および析出物

まず 700°C で 2000hr 単純時効した試料の光学顕微鏡組織を Photo. 3 に示した．この組織によく示されているように，溶体化処理温度の上昇とともに結晶粒は粗大化し，さらに 1300°C では粒界に少量の共晶組織が出現する．時効とともに粒界および粒内に析出が進行するが，その析出物はかなり大きく，粗に分散した状態である．また，その析出速度は溶体化処理温度が高いほどいくらか遅くなる傾向が認められる．この粒内における析出状況の違いを詳細に検討するため，700°C，17 kg/mm² でクリープ破断した状態の電顕組織を Photo. 4 に示した．この組織によく示されているように，溶体化処理温度が高い場合にも析出物は粗に分散した状態であり，溶体化温度による析出状況の著しい変化は認められない．

これらの析出物を電解抽出により定量し，析出速度を検討したが，析出速度は溶体化処理温度が高い場合にも増加せず，むしろ溶体化温度が高いほどいくらか遅くなるようである．このように，この鋼の組織はかなり安定であり，しかも溶体化処理温度にほとんど影響を受けない．この現象は，既報[10]で述べた多量のボロンを含有する 18Cr-12Ni-3Mo 鋼の組織変化におよぼす溶体化処理温度の影響とまったく対照的であり，両鋼種間での強化機構の違いを端的に示唆しているものと考えられる．

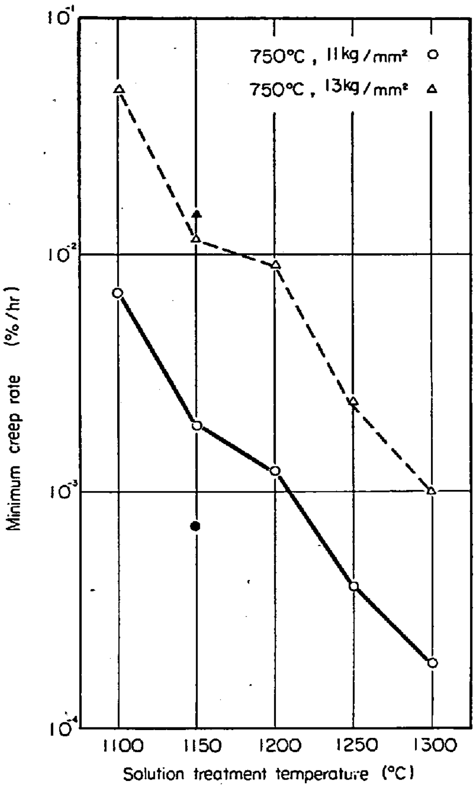


Fig. 10. Effect of solution treatment temperature on minimum creep rate at 750°C, 11 kg/mm² and 13 kg/mm² (full symbol for double solution treated specimen).

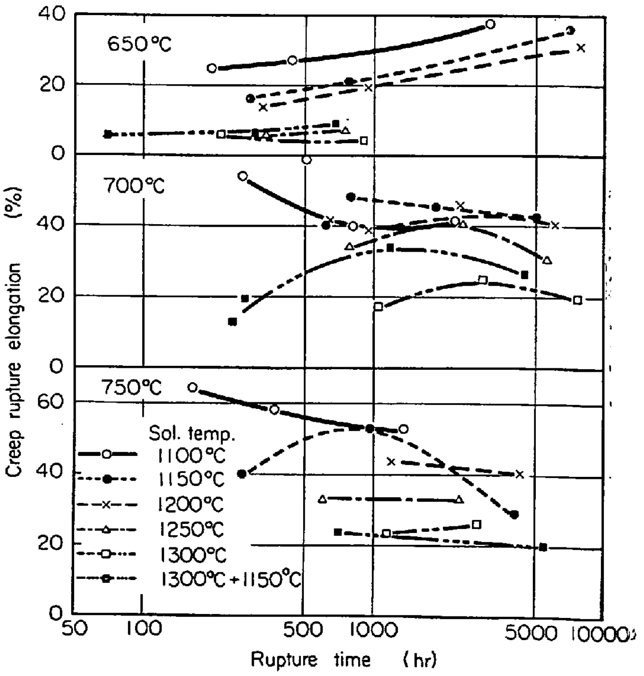


Fig. 11. Effect of solution treatment temperature on creep rupture elongation.

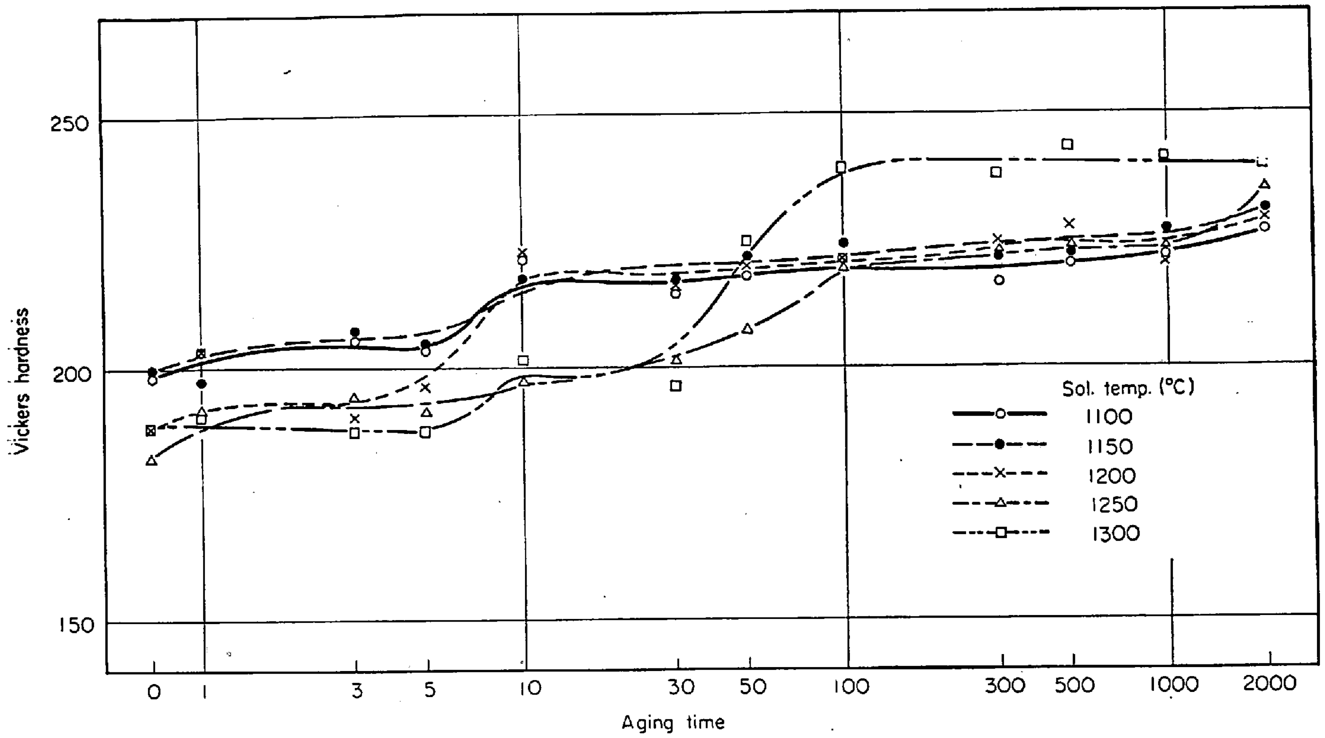
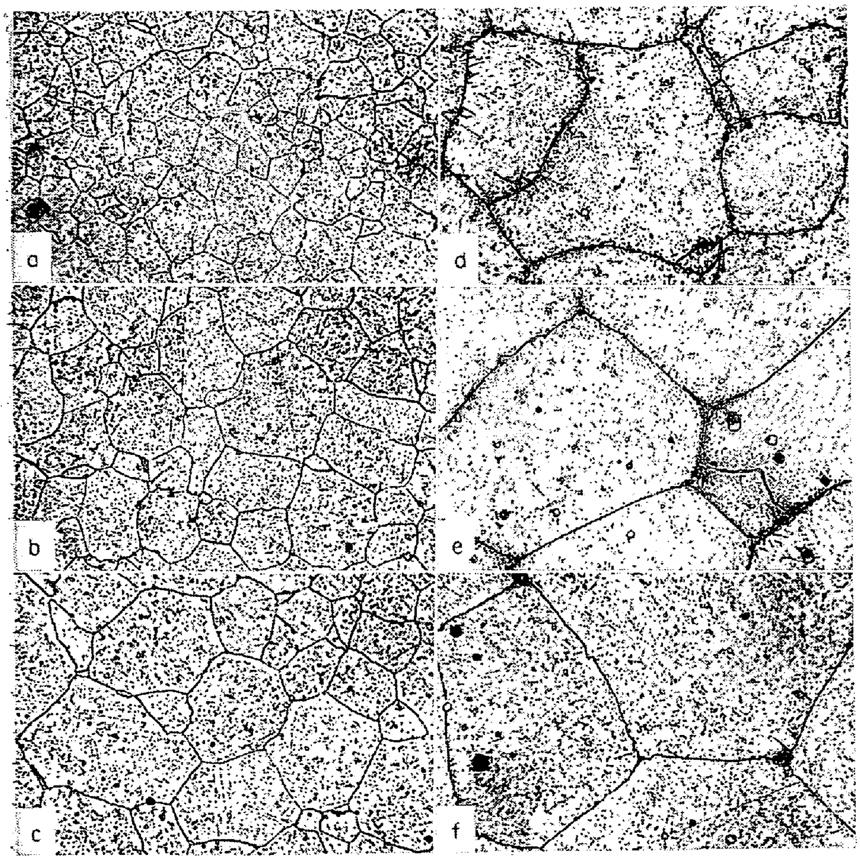


Fig. 12. Aging hardness curves at 700°C of B 09 steel solution treated at various temperatures.



a) 1100°C　　d) 1250°C
b) 1150°C　　e) 1300°C
c) 1200°C　　f) 1300°C1150°C　400(3/5)

Photo. 3. Microstructures of B 09 steel aged for 2000 hr at 700°C. (Effect of solution treatment temperatures)

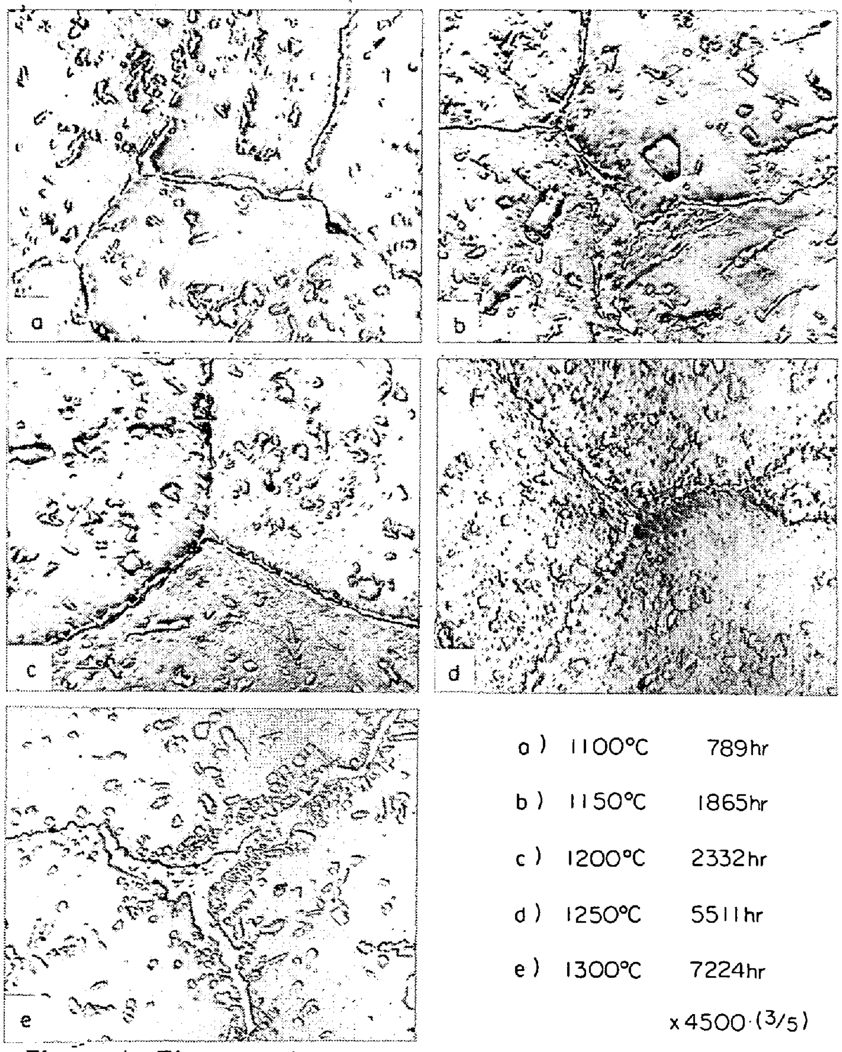
4. 結果に対する考察

4·1 高温強度におよぼす C, Nb 量の影響

C と Nは類似した作用を示すため，0·15% もの N を添加した鋼種においては，C量をできるだけ低目に選定することが必要であろう． その意味から，Nb を添加しない試料（B53およびB58）ではC量を 0·1 から 0·2% に増加した場合にも強度が若干増加するにすぎないこと，および Nb を添加した試料においては強度がC含有量にかかわらずNb/(C+N) との関係として表示されることは，C量を低目に選定しても強度を高められる根拠を与えている．

さて，Nb を添加した際に高温強度が高められる原因については，Nb の固溶強化と析出強化の 2 つの因子が考えられる．そのため，まず Nb を添加した際析出強化の寄与がどのように変化するかを検討した．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．（この代表的な組織は Photo. 1 と 4 に示している）

平均粒子間隔は



a) 1100°C 789hr
b) 1150°C 1865hr
c) 1200°C 2332hr
d) 1250°C 5511hr
e) 1300°C 7224hr
x4500 (3/5)

Photo. 4. Electron-microstructures of 2 stage replicas from B 09 steel creep ruptured at 700°C, 17 kg/mm². (Effect of solution treatment temperatures)

Table 2. Effect of Nb content on flow stress calculated form particle spacing in the steel ruptured at 700°C.

Steel	Applied stress (kg/mm²) (a)	Rupture time (hr)	λ (μ)	$2Gb/\lambda$ (kg/mm²) (b)	Ratio (b)/(a)
B 58	17·0	540	1·01	29·9	1·76
B 59	17·0	550	1·03	29·4	1·73
B 60	17·0	1600	2·45	12·4	0·73
B 61	17·0	1475	1·82	16·7	0·98
B 62	17·0	1389	1·84	16·4	0·97

$$\lambda=(1-f)/N_L$$ [11]

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たりの粒子数

から求めた．この析出粒子間を転位が自由に通過するためには，つぎの応力が必要である．

$$\sigma=2Gb/\lambda$$ [12]

G：せん断弾性係数

b：バーガス・ベクトル

この計算で求めた流動応力と実験の際の負荷応力との関係を，Table 2 に示した．B 58と59試料では，この ratio は 1 よりも大きく，析出粒子が転位の移動に対して大きな障害になつているものと思われる．それに対し，強度的にもつともすぐれている B60 と 61 試料では，この ratio は 1 よりも小さくなる．しかし，この計算に用いた平均粒子間隔はクリープ破断後の試験片について，すなわち析出物がかなり過時効の凝集している状態で測定しているため，この ratio が 1 より小さいことだけでは必ずしも析出強化の寄与がまつたくないとは断定できないと思われる．しかし，STONE[13]によれば析出強化の寄与がもつとも重要であるならば，Nb/(C+N)の原子比が 0·75，すなわち $Nb_4(C,N)_3$ の化学量論的な値のとき強度が最大になるはずであると述べている．それに対し，本実験結果では，Nb/(C+N) が 0·3～0·5 のとき強度が最大になり，またこの際のクリープ中の析出物は $M_{23}C_6$ と $CrMoN_X$ である．また，前報[10]において，Nを添加してない鋼種においても (Ti+Nb)/C が 0·4～0·8 のとき最高強度に達し，その際の析出物が主に $M_{23}C_6$ であることを明らかにした．そして，それらの鋼では同時に Mo が添加されているため，Ti, Nb が Ti(C,N)，Nb(C,N) として析出しないで主に $M_{23}C_6$ に固溶する形で析出するため，TiC, NbC の化学量論的な値よりも比較的低いところで最高強度が得られるのであると説明した．一方，Mo を含んでいない 18-8 鋼においても (Ti+Nb)/C が 0·2～0·25 のとき最高強度が得られることを耳野ら[24]が報告している．この場合は，Ti, Nb が TiC, NbC として析出し，その炭化物が $M_{23}C_6$ の析出を遅くし，さらに粒内に均一で微細な分散を促すためであると説明している．この考えは著者らの考えとは若干異なるが，いずれも TiC, NbC などによる析出強化が主要なものでないとする点では共通している．このように，この系統の耐熱鋼においては炭，窒化物形成元素の強化作用をそれらの炭，窒化物の

析出強化に起因するとする考えはかなりの疑問のあるところであり，これらの元素が$M_{23}C_6$，複窒化物などの析出挙動を変化せしめる，また固溶により強化しているとの観点から詳細に検討することも必要であろう．

以上の実験，考察結果から，この鋼における Nb の作用は析出強化を助長することに原因するものではないと考えられる．一方，すでに述べたように，Nb はかなりの固溶強化作用を有する．

一般に，固溶元素のクリープ速度におよぼす役割としては，たとえばMcLEAN[14]によれば，つぎの3つの場合が考えられている．すなわち，(1)原子半径の差に依存する効果，(2)積層欠陥エネルギーを変えることに依存する効果，(3)固溶量が多い場合は拡散速度を変えることに依存する効果，の3つの場合である．この鋼では，固溶 Nb 量は少なく，そのため(3)の因子は無視することができる．また，Nb は積層欠陥エネルギーを若干高める元素であると報告[15]されている．しかし，その影響については十分明らかにされているわけではなく，(2)の因子がどのように影響をおよぼしているかは不明である．それに対し，(1)の因子は当然考えられることがらである．

さらに，Nb のようにNおよびCとの化学的親和力が大きく置換型に固溶する元素は，NおよびCと共存する際，いわゆる I-S 効果[16][17]に基づく強化作用が考えられる．その強化機構は本来フェライト鋼の強化機構として検討されてきたものであるが，オーステナイト鋼においても類似した機構が作用している[4]と考えても不自然ではないだろう．ただ，本実験の結果から考えると，オーステナイト鋼においてはCおよびNの素地中の固溶量が多いため，Cr および Mo などより C，N との親和力のさらに大きい元素，たとえば Ti, Nb などが添加された際，はじめてこの機構がかなりの寄与を示すものと推察される．

4·2 高温強度におよぼす結晶粒度の影響

本実験では，溶体化処理温度を高めることにより結晶粒を粗大化している．そのため，結晶粒の粗大化とともに素地中の溶質元素濃度が増加し，結晶粒度の影響を求めるためにはいわゆるマスク効果が現われる．たしかに溶体化温度の上昇とともに Nb(C, N) の固溶化[18]は進行し，700 および 750°C でのクリープ破断強さは直線的に向上する．この強化が Nb(C, N) の固溶強化自体に起因するものであるかまたはそのクリープ過程中の析出強化に起因するものであるかを考察するため，前項に述べたと同様な方法で析出物の平均粒子間隔を求め，流動応力と負荷応力との関係を計算した．その結果を

Table 3. Effect of solution treatment temperature on flow stress calculated from particle spacing in B09 steel ruptured at 700°C.

Solution temperature (°C)	Applied stress (kg/mm²) (a)	Rupture time (hr)	λ (μ)	$2Gb/\lambda$ (kg/mm²) (a)	Ratio (b)/(a)
1100	17·0	789	2·50	12·1	0·71
1150	17·0	1865	2·52	12·0	0·71
1200	17·0	2332	2·20	13·8	0·81
1250	17·0	5510	2·05	14·7	0·87
1300	17·0	7724	2·85	10·6	0·62

Table 3 に示した．溶体化温度にかかわらず，この ratio はすべて1よりも小さい．したがつて，溶体化温度が著しく高い場合にも，高温強度におよぼす析出強化の寄与はきわめて小さいものと考えてよいであろう．

試験温度 650°C では，溶体化温度を 1200°C 以上に高めた場合にもクリープ破断強さはほとんど増加していない．この現象はすでに指摘したように破断伸びが著しく小さくなるためである．すなわち，結晶粒が粗大化し，破断が早期に起こり，クリープ破断時間を減少せしめるためである．試験温度 700 および 750°C の場合にも，溶体化温度が高いほど破断伸びは減少している．それにもかかわらず，クリープ破断強さが確実に増加するのは一定量以上の破断伸びが確保されているためである．このように，破断伸びが小さいことによりクリープ破断時間に悪影響をおよぼす場合は，破断伸びが約 10% 以下に減少した場合にかぎられる．したがつて，この10%という破断伸びは材料の高温靱性を判断する上に重要な基準になる臨界値である．

つぎに，溶質元素の固溶化に基づくマスク効果を分離し，結晶粒度の影響のみを求めたのが二段溶体化材についての実験結果である．試験温度 650°C では，粗粒材(二段溶体化材)のほうの破断伸びが 10% 以下であるため，粗粒材のほうの破断強さがかなり低い値を示している．このように，この鋼では粒内の強度差よりも結晶粒の大きいこと自体が破断伸びに悪影響をおよぼしている．それに対し，700 および 750°C では粗粒材でも破断伸びは 10% 以上保たれ，粗粒材のほうが長時間の破断強さは大きくなつてくる．この傾向は 700°C よりも 750°C でいつそう明らかである．

このように，この鋼においては，粒の粗大化により破断伸びが 10% 以下に低下しない条件下においては，結晶粒の粗大のものほど高温，長時間側のクリープ破断強さは増加する．

4·3 オーステナイト系耐熱鋼の強度の比較

以上の実験および考察結果から，著者らはつぎの組成

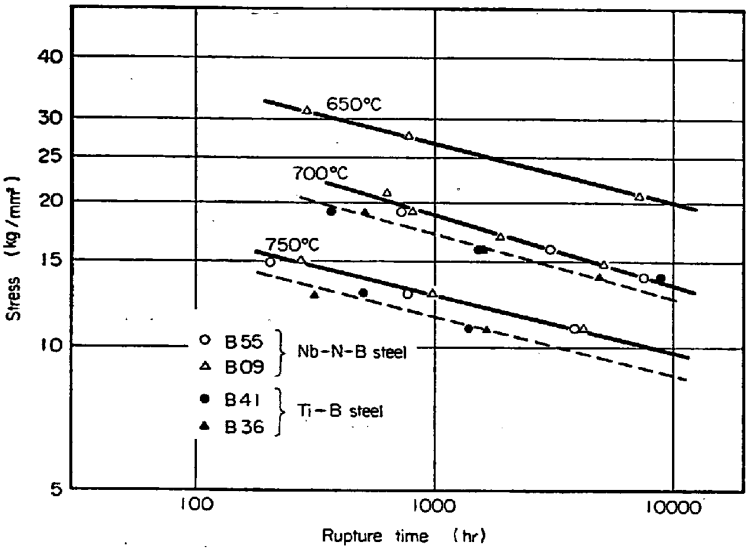


Fig. 13. Creep rupture strength of 18 Cr-12 Ni-3 Mo austenitic heat resisting steels developed by authors.

の鋼種が，経済性，製造性，強度の諸点から，もつともすぐれた特性を有するものと考えている：C 0·1, Si 0·8 Mn 1·5, Cr 18, Ni 12, Mo 3, Nb 0·7, N 0·15, B 0·02 %，残り Fe. 今回の実験中でこの成分に該当する鋼は B55 と B09 (1150°C 溶体化) の 2 試料がある．これらの鋼の強度のバラツキを検討するためと，前報[10]で推奨した 18Cr-12Ni-3Mo-0·1～0·2C-0·4～0·7Ti-0·05B 鋼(前報[10]の B36 と B41)との強度を比較するため，これらの 4 試料のクリープ破断強さを Fig. 13 に図示してみた．これらの鋼は短時間側の強度はそれほどすぐれたものではないが，応力-破断時間曲線での勾配は小さく，長時間側の強度がすぐれている．また，Nb, N, B を添加した本鋼種のほうが前報[10]の Ti, B を添加した鋼種よりもクリープ破断強さは若干すぐれているようである．

高温強度とともに，高温靱性，すなわち破断伸びも重要な性質である．この破断伸びは，前項で指摘したごとく破断寿命を損なわないためと，切欠弱化を阻止するため[25]一定量以上の値が必要であるといわれている．とくに，破断伸びが破断時間が長くなるとともにあるいは溶体化処理温度の上昇とともにどのように変化するかの 2 点が問題である．一般に，破断伸びは破断時間とともに減少する場合と極少値を示す場合[26]とがあるといわれている．そして，破断伸びが大きく減少し，長時間側で著しく脆化する場合が問題になる．また，溶体化処理温度の上昇とともに破断伸びが大きく減少する場合には，溶接熱影響部の脆化を促進するともいわれている[26)~28]．

それに対し，本研究の鋼では，Fig. 3 に示したごとく，破断伸びは非常に大きく，また破断時間とともに減少する傾向も比較的小さく，長時間側においてもすぐれた靱性を示すものと考えられる．さらに，溶体化処理温度の上昇とともに破断伸びの減少する傾向も比較的小さい．以上のように，これらの鋼種は高温靱性もまた非常にすぐれている．

つぎに，600°C 以上の高温で用いられる弱析出硬化型耐熱鋼[19)~23]の組成とクリープ破断強さを Table 4 に示してみた．これらの鋼はみな同様な用途に用いられる鋼種である．また，18-8系オーステナイト鋼の強度をも

Table 4. Chemical composition and creep rupture strength of austenitic heat resisting steel.

Steel	Chemical composition (%)										650°C		700°C		750°C	
	C	Mn	Cr	Ni	Co	Mo	W	Nb	N		1000 hr	10000 hr	1000 hr	10000 hr	1000 hr	10000 hr
15-15N	<0·15	<2·0	16·0	15·0	—	1·5	1·5	1·0	<0·15			18·5		12·1		8·2
17-14CuMo	0·12	0·75	16·0	14·0	—	2·5	—	0·45	—	Cu 3·0, Ti 0·3		19·5		10·3		7·0
G18B	0·4	0·8	13·0	13·0	10·0	2·0	2·5	3·0	—			18·6		13·2		9·9
N155	0·15	1·5	21·0	20·0	20·0	3·0	2·5	1·0	0·15		24·0	16·8	19·0	13·0	13·0	9·4
Esshete 1250	0·10	6·0	15·0	10·0	—	1·0	—	1·0	—	V 0·25, B added	23·6	19·7	20·5	11·8		
Sandvik 12R72HV	0·10	1·8	15·0	15·0	—	1·2	—	—	—	Ti 0·5, B 0·008			15·0	11·5		
Author's steel (1)	0·1	1·5	18·0	12·0	—	3·0	—	0·7	0·15	B 0·02	26·5	20·0	18·5	13·5	12·8	9·8
〃 (2)	0·1～0·2	1·5	18·0	12·0	—	3·0	—	—	—	Ti 0·4～0·7, B 0·05			17·0	12·7	11·5	8·7
18-8											13·3	10·0		5·4		
18-8Ti											19·0	12·8		6·4		
18-8Nb											19·9	14·4		6·4		
18-8Mo											16·5	12·4		6·5		

併記したが，上記の各鋼種は 18-8 系に比較して 2 倍に近い破断強度を有している．

著者らが開発した鋼種は N-155, G18B, 17-14Cu Mo などに比較して高価な Ni, Mo, W, Cu などの含有量が少なく，比較的経済的な鋼種である．一方成分的にもつとも経済的な鋼種である Esshete 1250[21] は 700°C の長時間側で強度が著しく低下する．それに対し，著者らの提案した鋼種は 700 および 750°C の長時間側でもすぐれた強度を示している．また，著者らの提案した鋼種では，鍛造性，溶接性をもつともそこなう元素であるCおよびB量が比較的少なく，製造性も比較的すぐれていると考えられる．このように，この新鋼種は650°C 以上の高温で用いられる耐熱鋼として，きわめてすぐれた特性を有している．

5. 結　　言

NとMoを主強化元素とする強力な鋼種を開発するため，0·15%のNを含有する 18Cr-12Ni-3Mo 系オーステナイト耐熱鋼の高温強度におよぼすC，Nb 量と熱処理の影響を検討した．その結果，つぎのことを明らかにした．

1）クリープ破断強さは，Cおよび Nb 含有量にかかわらず，Nb/(C+N) の原子比が 0·3～0·5 のとき最高強度に達する．これ以上に Nb を添加すると粒界に多量の σ 相が析出し，強度は大きく低下する．

2）適量の Nb の添加は組織を著しく安定にし，その固溶強化作用と固溶NおよびCとの I-S 効果的作用により強度に寄与しているものと考えられる．

3）溶体化処理温度の上昇とともにクリープ破断強さは一般に向上する．これは Nb(C, N) の固溶化と結晶粒の粗大化に原因するものである．しかし，粗粒になるほど破断伸びは減少し，クリープ破断強さに悪影響をおよぼす場合がある．この現象は破断伸びが 10% 以下に低下した場合に生じる．

4）これらの結果から， C 0·1, Si 0·8, Mn 1·5, Cr 18, Ni 12, Mo 3, Nb 0·7, N 0·15, B 0·02%, 残り Fe の組成の鋼種が，650～750°C で用いられる耐熱鋼としてすぐれた特性を有することを明らかにした．この鋼の 10000hr 破断強さは 650°C で 20 kg/mm², 700°C で 13·5 kg/mm², 750°C で 9·8 kg/mm² である．

文　　献

1) *E. E.* Reynolds, *J. W.* Freeman and *A. E.* White: NACA Rep. 1051, p. 1385
2) *J. K. Y.* Hum and *N. J.* Grant: Trans. Amer. Soc. Metals, 45 (1953), p. 105
3) *F. C.* Hull and *R.* Stickler: "Joint International Conference on Creep" (1963), Paper 43
4) 田中，鈴木：鉄と鋼，54 (1968) 4, p. 489
5) 依田，吉田，小池：金属材料技術研究所研究報告 8 (1965) 5, p. 378
6) 河部，中川：鉄と鋼，53 (1967) 1, p. 46
7) 河部，中川，向山：鉄と鋼，54 (1968) 4, p.473
8) 藤田：鉄と鋼，49 (1863) 10, p. 1563
9) *F. B.* Cuff and *N. J.* Grant: J. Iron Steel Inst., 186 (1957), p. 188
10) 河部，中川，向山：鉄と鋼，54 (1968) 1, p. 48
11) *R. L.* Fullman: Trans. AIME, 197 (1953) 3, p. 447
12) *D.* McLean (田中，米谷，布村訳)："金属の機械的性質" (1967), p. 188 (共立出版)
13) *P. G.* Stone: "High Temperature Properties of Steels" ISI Publication 97 (1967), p. 505
14) *D.* McLean (田中，米谷，布村訳)："金属の機械的性質" (1967), p. 325 (共立出版)
15) *D.* Dulieu and *J.* Nutting: "Metallurgical developments in high-alloy steels" ISI Special Reports 86 (1964), p. 140
16) 門間，須藤，早乙女，根本：日本金属学会誌，29 (1965) 2, p. 191
17) 門間，須藤，小北：日本金属学会誌，29 (1965) 10, p. 941
18) *K.* Bungardt and *G.* Lennartz: Arch. Eisenhüttenw., 29 (1958), p. 359
19) 科学技術庁資源調査会："超臨界圧火力発電の開発に関する勧告" p. 95 (1964)
20) 特殊鋼倶楽部編："耐熱鋼データ集" (1965) (特殊鋼倶楽部)
21) *J. D.* Murray, *J.* Hacon and *P. H.* Wannell: "High Temperature Properties of Steels" ISI Publication 97 (1967), p. 403
22) *L.* Egnell: "High Temperature Properties of Steels" ISI Publication, 97 (1967), p. 460
23) 三好，行俊，阿部，太田，川野：住友金属，19 (1967) 2, p. 229
24) 耳野，木下，篠田，峯岸：鉄と鋼，54 (1968) 3, S 172
25) 山崎：材料，15 (1966) 148, p. 24
26) *K. J.* Irvine, *J. D.* Murray and *F. B.* Pickering: J. Iron Steel Inst., 198 (1960) 10, p. 166
27) *D. M.* Haddrill: Acta Met., 9 (1961) 10, p. 982
28) *J. S. T. Van* Aswegen and *R. W. K.* Honeycombe: Acta Met., 10 (1962) 3, p. 262