

論文

UDC 669.14.018.44 : 669.15'26-194 : 539.434 : 669.292 : 669.293

12%Cr 耐熱鋼の微細組織とクリープ破断強度におよぼす
少量の V および Nb 添加の影響*

高橋 紀雄**・藤田 利夫***

Effects of Small Amount of Vanadium and Niobium on Microstructure
and Creep Rupture Strength of 12 Percent Chromium Heat Resisting Steel

Norio TAKAHASHI and Toshio FUJITA

Synopsis:

Effects of small addition of vanadium and niobium were investigated in order to improve the creep rupture strength of 12% Cr heat resisting steel. The results are as follows.

1) The creep rupture strength of 12% Cr heat resisting steel is increased by the addition of small amounts of vanadium and niobium. Additions of vanadium and niobium result in precipitation hardening. Especially, in the case of combined addition of vanadium and niobium, the creep rupture strength is higher than that in the case of individual addition of vanadium or niobium. In the case of individual addition, the creep rupture strength of steel containing niobium is higher than that of steel containing vanadium up to 600°C.

2) It is observed in an electron microscope that coalescence of precipitated carbide particles are retarded by additions of vanadium and niobium to the steel.

1. 緒 言

蒸気タービンの動翼に使用される耐熱鋼は高温で長時間使用されるので、使用中におこるクリープ破断強度の低下ができるだけ少ないことが望ましく、種々の強化機構が利用されている。強化機構の代表的なものに固溶元素による固溶強化作用があり、これは延性を保ちつつクリープ強度を向上させるという特性がある¹⁾。フェライトに侵入型元素である C, N が固溶しておこるコットレル効果²⁾、オーステナイトに置換型元素の Mo などが固溶しておこる鈴木効果³⁾などがある。高温になるといろいろの障害でとめられていた転位が交叉すべりや上昇運動などによつて動き出すようになるので、合金元素により交叉すべりや上昇運動を妨げることが必要になる。

しかし、固溶元素を増していろいろの固溶強化機構を組合せてクリープ強度を増そうとしても単相の合金では限度があり、高温では十分な強度が得られない。そこで、固溶強化されたマトリックスの中に硬い第2相を細かく分散させる析出硬化作用もしくは分散強化作用が利用さ

れる。析出相または分散相としては炭化物、窒化物、金属間化合物などがあり、細かく分布させると転位の運動を妨げる作用が著しい¹⁾。析出硬化型耐熱鋼のクリープ強度についての定量的な取扱いは析出物の種類、大きさ、分布状態が時間とともに変化するのでむずかしいが、基本的には MOTT-NABARRO⁴⁾、OROWAN⁵⁾、FISHERら⁶⁾の理論から推測されている。

一般に耐熱鋼の場合には炭化物の析出硬化作用がよく利用される。とくに、Nb, Ti などのような強力な炭化物形成元素が添加されることが多い。Nb, Ti などが添加されると、MC 型の炭化物として析出して析出硬化に寄与する⁹⁾¹⁰⁾。またオーステナイト鋼の場合にはさらに固溶化処理時に NbC, TiC などが未固溶のまま残存し、このまわりに発生した転位線上に析出物が優先的に析出するので、析出物の量は少ないがクリープ強度の上昇に著しい効果がある⁷⁾⁸⁾。また、V は V_4C_3 として析出したり $M_{23}C_6$ の M 中に入り析出硬化作用が著しい。

本報では蒸気タービンの動翼、翼車材などに使用されている 12%Cr 耐熱鋼のクリープ破断強度を改善するた

* 昭和 49 年 4 月本会講演大会にて発表 昭和 49 年 12 月 25 日受付 (Received Dec. 25, 1974)

** 日立金属(株)安来工場冶金研究所 (Hitachi Metals Ltd, Metallurgical Laboratory, Yasugi Works, 2-2107 Yasugi-machi Yasugi 692)

*** 東京大学工学部 工博 (The University of Tokyo)

Table 1. Chemical composition of specimens (wt%).

Steel No.	C	Si	Mn	P	S	Cr	V	Nb	N
S-1	0.22	0.43	0.83	0.007	0.012	10.56	—	—	0.037
S-2	0.20	0.43	0.89	0.007	0.011	10.94	—	—	0.033
S-3	0.21	0.43	0.88	0.007	0.010	10.82	0.10	0.08	0.037
S-4	0.19	0.43	0.93	0.008	0.010	10.85	0.11	0.08	0.035

め V および Nb を少量添加して種々検討を行なった。

2. 試料および実験方法

2.1 試料

本実験に使用した試料の化学成分を Table 1 に示す。S-1 は本実験の基準鋼となるもので、0.2%C-10.5%Cr の組成を有する。S-2 は S-1 に 0.1% の Nb, S-3 は S-1 に 0.1% の V をそれぞれ単独に添加したものである。S-4 は S-1 に 0.1% の V および 0.1% の Nb を複合添加したものである。V および Nb の影響を明らかにするため、12%Cr 耐熱鋼に通常強化元素として添加されている Mo, W および B などは添加していない。

これらの試料は 35 kVA 高周波大気溶解炉で 6 kg 溶製し、鋳造した。その後、1100~950°C 附近で鍛造、圧延して 20 mm の丸棒にした。なお、焼入焼もどし硬さ測定用および組織観察用試料は前記試料をさらに鍛造し 8 mm の角棒にしたものを使用し、電解分離用試料は 10 mm の丸棒にしたものを使用した。

焼入処理はすべて 1150°C, 1/2 hr→油冷である。クリープ破断試験用試料は 700°C, 1hr→空冷、硬さ測定用試料は 500~700°C, 1, 10, 100, 1000hr→空冷、電解分離用試料は 650°C, 1, 10, 100, 1000hr→空冷の焼もどし処理を行なった。

2.2 実験方法

2.2.1 クリープ破断試験

クリープ破断試験はレバー式シングル型試験機（短時間側の試験）およびバネ式マルチ型試験機（長時間側の試験）を用いて行なった⁹⁾。

2.2.2 焼入焼もどし硬さ

焼入硬さは焼入後 (1150°C, 1/2 hr→油冷)、焼もどし硬さはそれぞれの温度で所定の時間加熱し、空冷後ビッカース硬さ計を用いて測定した。測定点は 3~5 点で硬さはその平均値をとった。

2.2.3 組織観察

組織観察は焼入後および 550, 600, 650, 700°C の各温度でそれぞれ 1, 10, 100, 1000hr の焼もどし処理を行なった全試料について光学顕微鏡ならびに電子顕微鏡（カーボン抽出レプリカ）を用いて行なった⁹⁾。

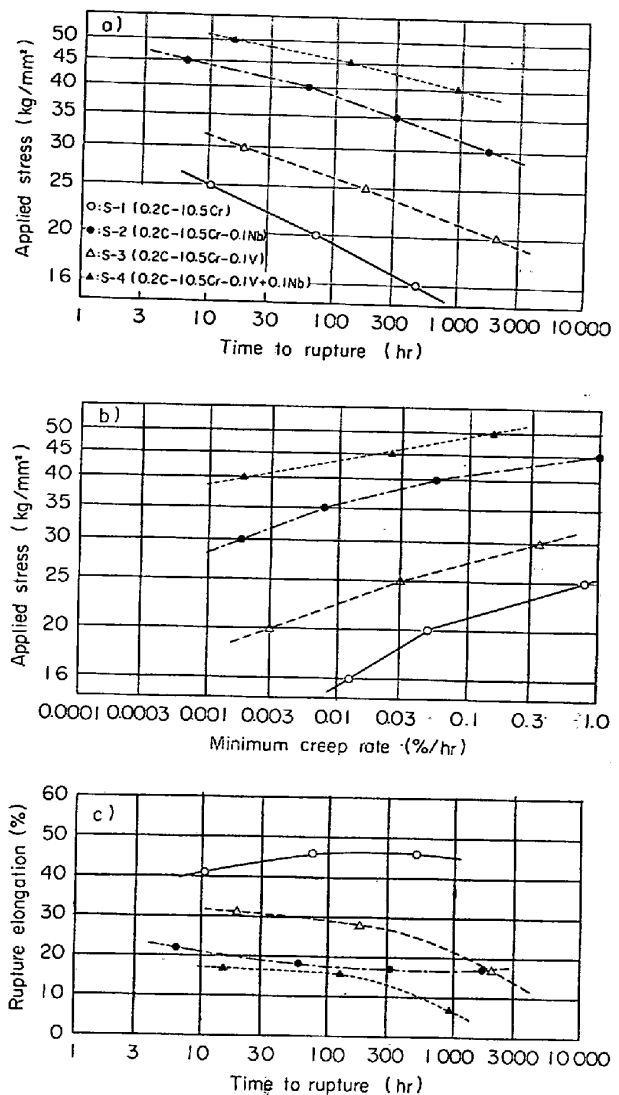


Fig. 1. Effects of vanadium and niobium on creep properties of 12%Cr heat resisting steel at 550°C.

a) Applied stress vs time to rupture

b) Applied stress vs minimum creep rate

c) Rupture elongation vs time to rupture

2.2.4 電解分離

電解分離は焼入焼もどしを行なった試料し脱炭層を十分取り除いた後つぎの方法で行なった。すなわち、塩化第一鉄 750 g : アスコロビン酸 25 g : 水 4250cc の電解液中で電流密度 30 mA/cm² の条件で 50~60hr 電解

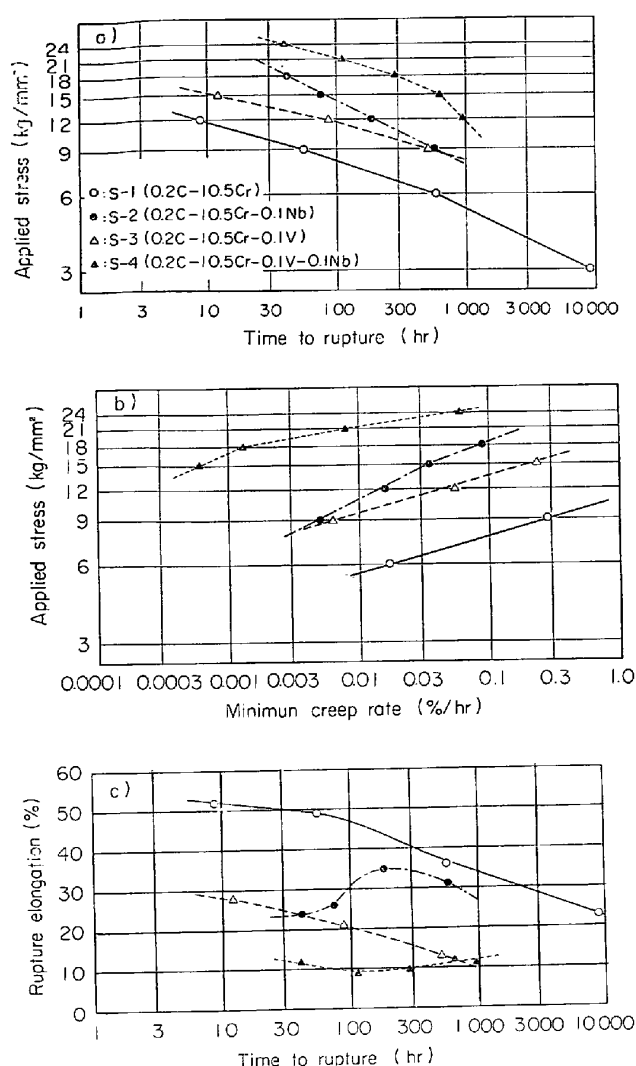


Fig. 2. Effects of vanadium on creep properties of 12%Cr heat resisting steel at 650°C.

- a) Applied stress vs time to rupture
- b) Applied stress vs minimum creep rate
- c) Rupture elongation vs time to rupture

し、前報と同様の方法で残渣を回収した⁹⁾。回収した残渣をターゲット: Mo, フィルター: Zr, 管球電圧: 35 kV, 管球電流: 10 mA, Scanning speed: 2°/min, Chart speed: 2cm/min, time constant: 16 の回折条件でX線回折を行なつて焼もどしにともなう析出相の種類を調べた。なお、残渣の化学分析を行なつて炭化物形成元素(Feを除く)の炭化物への分配率を算出した。算出方法はつぎのごとくである。すなわち、

$$\text{分配率} = \frac{\text{鋼中の炭化物量(wt\%)} \times \text{炭化物中の元素量(wt\%)} \div 100}{\text{鋼中の元素量(wt\%)}} \times 100 (\%)$$

3. 実験結果

3.1 クリープ破断強度

クリープ破断試験結果を Fig. 1~3 に示す。Fig. 1 は

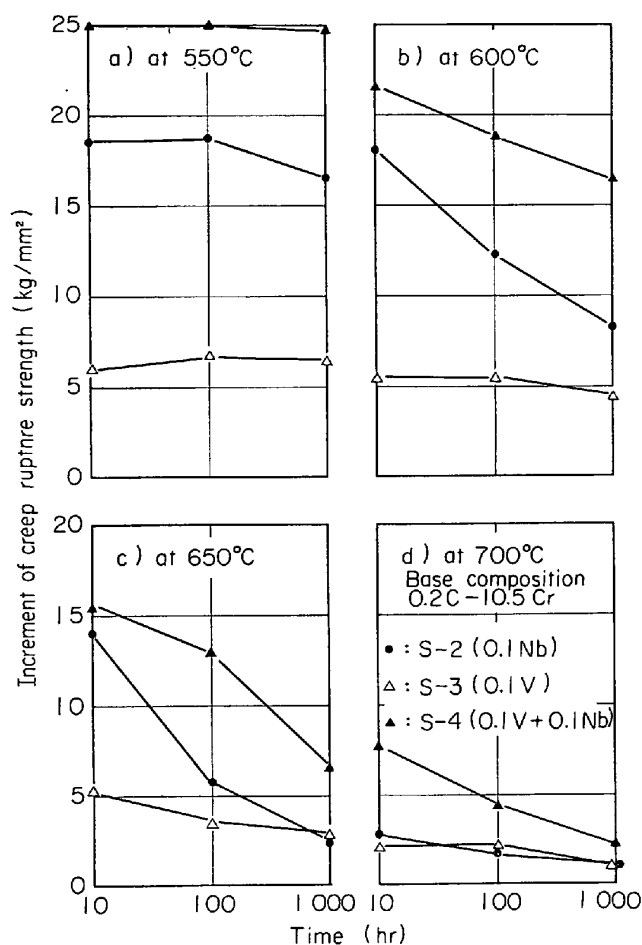


Fig. 3. Increment of creep rupture strength of 12%Cr heat resisting steels by addition of vanadium and niobium.

550, Fig. 2 は 650°C におけるクリープ破断試験結果を応力-時間線図(各々 a), 応力-最小クリープ速度線図(各々 b), 破断伸び-時間線図(各々 c)で示したもので(600 および 700°C は省略), Fig. 3 はこれらをもとに 10, 100, 1,000hr のクリープ破断強度におよぼすVおよびNbの影響を示したものである。12%Cr 耐熱鋼のクリープ破断強度はVおよびNbの添加により著しく改善されることがわかるが、とくに 550°C および 600°C でも短時間側で効果が大きい。添加元素についてみると、600°C までは短時間側、長時間側ともV単独添加よりもNb単独添加の方が効果が大きい。また、650°C 以上でも短時間ではNbの方が効果が大きい、長時間側ではVもNbも効果の程度はほぼ同じになる。なお、Vの添加による強度の増加量は短時間側も長時間側もほぼ一定で時間の影響を受けないようであるが、Nbの添加による強度の増加量は長時間側で著しく減少する。

VおよびNbを複合添加すると各々の単独添加による強度の増加量の和にほぼ等しい増加が認められ、非常に

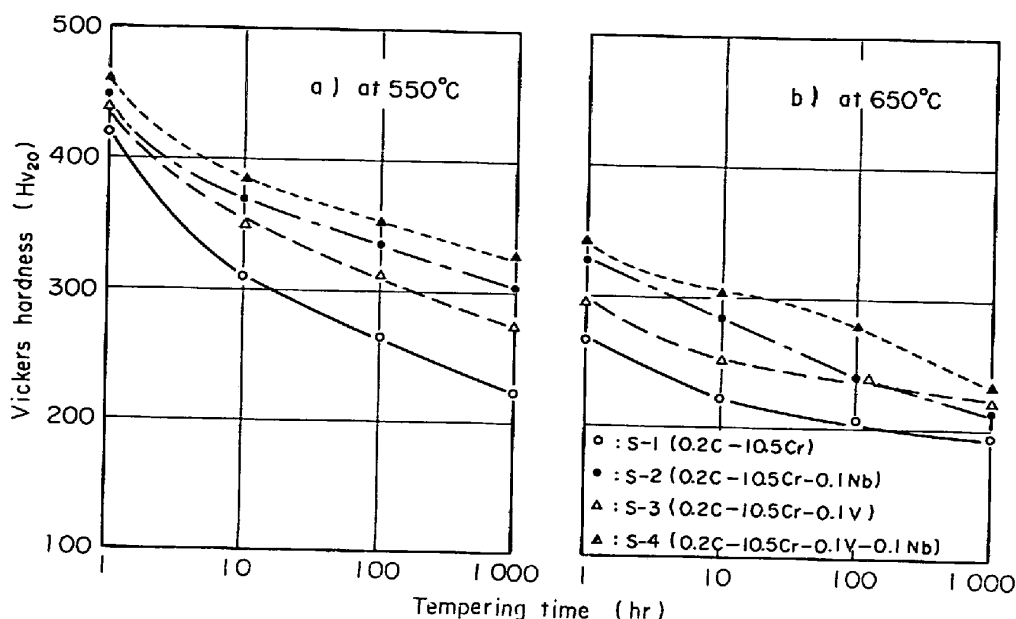


Fig. 4. Effect of vanadium and niobium on hardness of 12%Cr heat resisting steel oil-quenched from 1150°C and tempered at 550°C and 650°C.

高いクリープ破断強度を有するようになる。たとえば、550°C, 1000hr のクリープ破断強度は V および Nb を添加していない S-1 は 14.8, Nb を 0.08% 添加した S-2 は 31.2, V を 0.1% 添加した S-3 は 21.2, V を 0.1%, Nb を 0.08% 複合添加した S-4 は 39.5 kg/mm² となり、それぞれ S-2: 16.4, S-3: 6.4, S-4: 24.7 kg/mm² クリープ破断強度が増加する。なお、V および Nb の複合添加鋼も Nb の単独添加鋼の場合と同様、高温長時間で強度の増加量が著しく減少する。

クリープ強度もクリープ破断強度の場合とほぼ同様の傾向を示し、550°C および 600°C 以上でも短時間側では Nb 添加鋼の方が V 添加鋼よりクリープ強度が高いが、高温長時間側では同程度になる。V および Nb の複合添加鋼では各々の単独添加による強度の増加量の和に等しい増加が認められ、クリープ強度が著しく高い。

クリープ破断伸びは V および Nb の添加により小さくなり、とくに複合添加鋼の伸びが小さい。Nb 単独添加鋼は 600°C までは V 単独添加鋼より伸びが小さいが 650°C 以上では逆に V 添加鋼の方が小さくなる。

3.2 焼もどし硬さ

焼もどし硬さ測定結果を Fig. 4, 5 に示す。Fig. 4 は 550 および 650°C の焼もどし硬さを焼もどし時間とともに示したもので、Fig. 5 は V および Nb の添加による硬さの増加量を示したものである (600 および 700°C は省略)。各温度ともクリープ破断強度およびクリープ強度の場合と同様、V および Nb の添加により焼もどし硬さは著しく向上する。単独添加の場合、低温および高温で

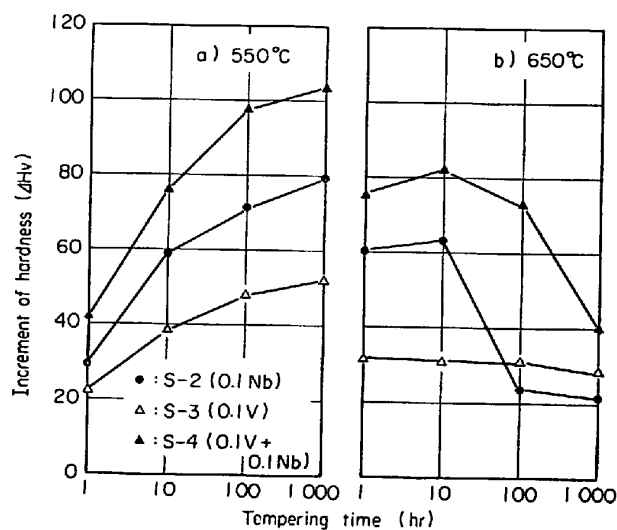


Fig. 5. Increment of hardness of 12%Cr heat resisting steels by addition of vanadium and niobium.

も短時間側では Nb の方が V よりも効果が大きい、高温長時間側では逆に V の方が Nb より効果が大きくなる。V および Nb の複合添加鋼は実験した温度、時間の範囲では他よりも著しく硬さが高い。V および Nb 添加による硬さの増加量は低温側ほど大きい。550°C では焼もどし時間とともに増加量が大きくなるが、600°C では 100hr, 650°C では 10hr でピークになりそれ以後減少してくる。また、700°C では焼もどし時間とともに増加量が減少する。

3.3 組織観察

光学顕微鏡による組織観察では V および Nb 添加によ

るクリープ性質および焼もどし硬さの向上に対する知見は得られなかった。

Photo. 1は550°C, 1000hrの焼もどし試料の電顕組織である。硬さはS-4>S-2>S-3>S-1の順に高い。最初に析出した炭化物はかなり凝集しているが、後続の析出炭化物の大きさに差が認められ、S-1>S-3>S-2>S-4の順に炭化物が大きく、硬さの順と逆になっており、ここでは炭化物の小さいものが硬さが高いといえるようである。

Photo. 2は650°C, 1000hrの焼もどし試料の電顕組織である。硬さはS-4がもつとも高いが、他との差は小さくなる。炭化物はS-1が他よりやや大きい。他はあまり変わらなくなってくる。焼もどし時間が長くなるにしたがつて、また温度が高くなるにしたがつて炭化物は凝集してくるが、Nb単独添加鋼およびV, Nb複合添加鋼の高温長時間側での凝集、粗大化が顕著である。硬さなどの低下は炭化物の大きさのみによらず転位密度の減少や再結晶現象などが相互に関連しているものがあるが、ここでは炭化物の小さいものの硬さが高いということがわかった。

3.4 電解分離

電解抽出残渣のX線回折結果をTable 2に示す。これによるとVおよびNbを添加していないS-1の炭化物は M_7C_3 と $M_{23}C_6$ の2種類で $M_{23}C_6$ は10hr以後出

現してくる。焼もどしにともなつて主炭化物は M_7C_3 から $M_{23}C_6$ に変わる。Nbを0.08%添加したS-2の炭化物は M_7C_3 , $M_{23}C_6$ およびMCの3種類で $M_{23}C_6$ は10hr以後出現してくる。 $M_{23}C_6$ が主炭化物になるのがS-1にくらべてやや早くなる。Vを0.1%添加したS-3の炭化物は M_7C_3 と $M_{23}C_6$ の2種類でVの炭化物(V_4C_3 など)は検出されなかった。 $M_{23}C_6$ は10hr以後出現してくる。焼もどしにともなつて主炭化物は M_7C_3 から

Table 2. Results of X-ray analysis of residues extracted from steels oil-quenched from 1150°C and tempered at 650°C.

Tempering time Steel No.	1 hr	10 hr	100 hr	1 000 hr
S-1 (0.2C-10.5Cr)	$M_7C_3^*$	$M_{23}C_6$ $M_{23}C_3$	$M_{23}C_6^*$ M_7C_3	$M_{23}C_6^*$ M_7C_3
S-2 (0.2C-10.5Cr-0.1Nb)	$M_7C_3^*$ MC	$M_{23}C_6^*$ M_7C_3 MC	$M_{23}C_6^*$ M_7C_3 MC	$M_{23}C_6^*$ M_7C_3 MC
S-3 (0.2C-10.5Cr-0.1V)	$M_7C_3^*$	$M_{23}C_6^*$ M_7C_3	$M_{23}C_6^*$ M_7C_3	$M_{23}C_6^*$ M_7C_3
S-4 (0.2C-10.5Cr-0.1V-0.1Nb)	$M_7C_3^*$ MC	$M_{23}C_6^*$ M_7C_3 MC	$M_{23}C_6^*$ M_7C_3 MC	$M_{23}C_6^*$ M_7C_3 MC

* Main

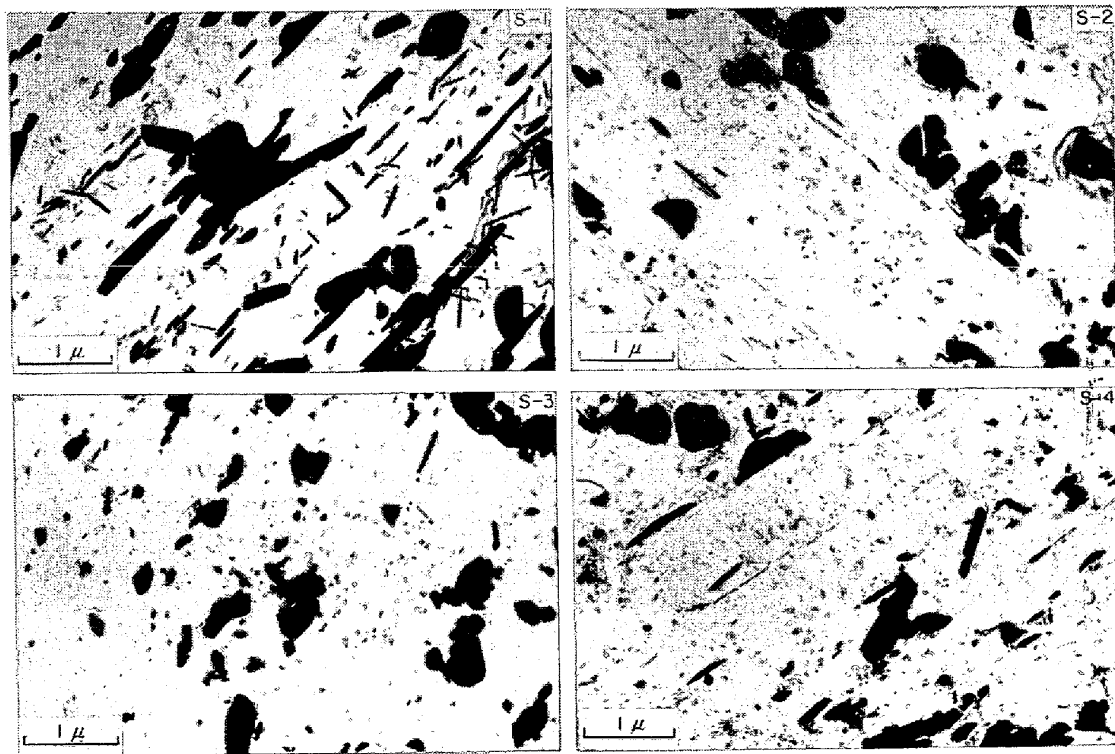


Photo. 1. Electron micrographs of specimens oil-quenched from 1150°C and tempered at 550°C for 1 000 hr. (extraction replica).

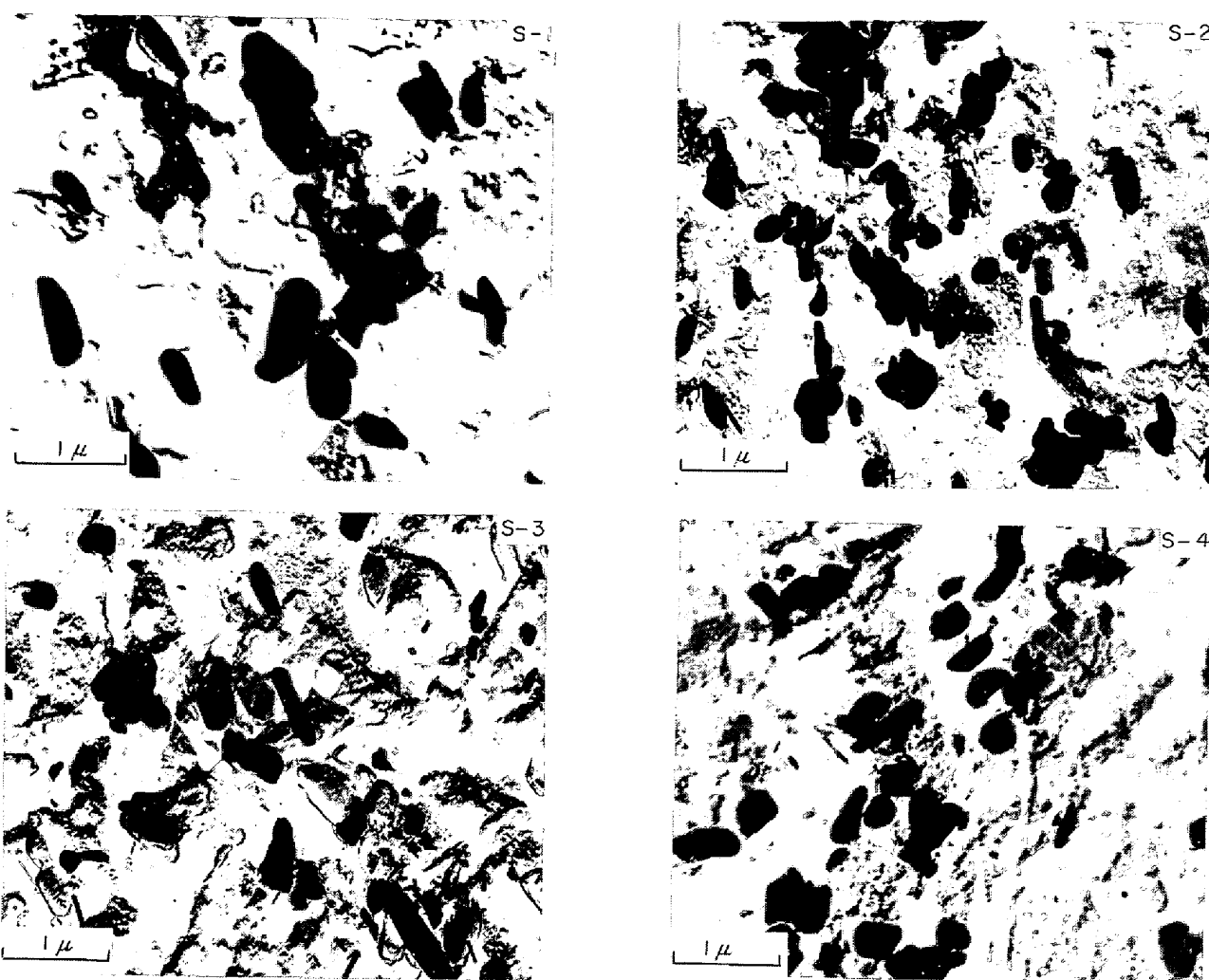


Photo. 2. Electron micrographs of the modified 12%Cr steels oil-quenched from 1150°C and tempered at 650°C for 1 000 hr (extraction replica).

$M_{23}C_6$ になるが、S-1 にくらべてやや早くなる。V を 0.1% および Nb を 0.08% 複合添加した S-4 の炭化物は M_7C_3 、 $M_{23}C_6$ および MC(NbC) の 3 種類で V の炭化物 (V_4C_3 など) は検出されなかつた。 $M_{23}C_6$ は 10hr 以後出現してくる。S-2 および S-3 と同様 $M_{23}C_6$ が主炭化物になるのが S-1 にくらべてやや早いようである。

Fig. 6 は抽出残渣を化学分析して炭化物形成元素 (Fe を除く) の炭化物への分配率を算出して炭化物収量、焼もどし時間とともに示したものである。Cr は V および Nb の添加の影響を受けず添加量の約 20% が炭化物を形成する。焼もどしにともなつてわずかに分配率が高くなるが、焼もどし時間の影響は他の元素にくらべると著しく小さい。Nb は焼もどしにともなつて分配率が増加し、100hr 以後 100% が炭化物を形成する。1hr の焼もどしで分配率が高いのは焼入時の残存した未固溶の NbC のためと考えられる。V は単独添加では 40~85%

が炭化物を形成するが、Nb が存在するとやや少なくなる。炭化物を形成すべき C 量が NbC 形成によつて減少するためと推測される。

4. 考 察

12%Cr 耐熱鋼に V および Nb を添加してクリープ破断強度を改善する試みはかなり以前から行なわれ、現在使用されている 12%Cr 耐熱鋼の多くは V および Nb が単独もしくは複合添加されている。

550°C および 600°C さらにそれ以上の温度でも短時間側では V の単独添加鋼より Nb の単独添加鋼の方がクリープ破断強度などが高い。この理由は著者らが 0.2% C-12%Cr-0.4% V 鋼および 0.2% C-12%Cr-0.4% Nb 鋼で確認したものと同様であると推測される。また、NbC の成長速度が低い温度域であるのでこの析出硬化作用によるものと推測される。

IRVINE ら¹¹⁾は 0.1% C-12%Cr-2%Ni 鋼に V を 1.78

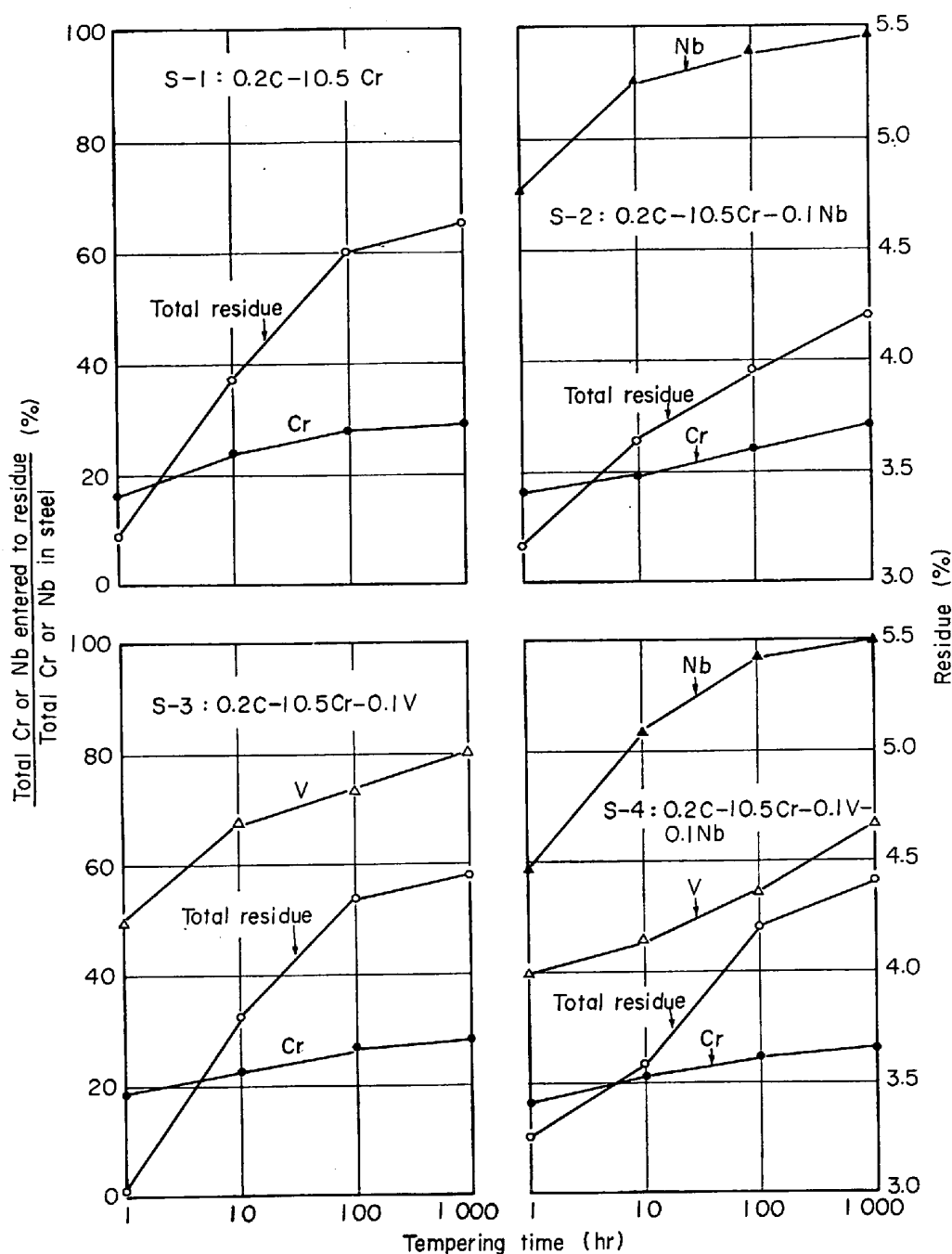


Fig. 6. Change in amount of total residue and concentration of carbide forming element into residue due to tempering at 650°C.

% まで添加して焼もどし硬さへの影響を調べた。その中で二次硬化作用のある M_2X は 500°C 以上で再固溶するが、V 添加によつてより高温まで存在するようになり 550~650°C までも顕著に硬化作用を示すと報告している。本論文でも V 添加による硬さの向上が Fig. 4~5 に示されているが、同様の理由によるものと推測される。

HEDE ら¹²⁾ は 12%Cr 耐熱鋼に種々の合金元素を添加して行なつた研究の結果をつぎのように報告している。

すなわち、700°C で焼もどしを行なうと、0.2% C-12% Cr 鋼では $M_{23}C_6$ 、0.2% C-12% Cr-0.5% V 鋼では $M_{23}C_6$ 、0.2% C-12% Cr-0.5% Mo-0.4% V-0.2% Nb 鋼では $M_{23}C_6$ と MC(NbC) の析出が認められる。 $M_{23}C_6$ の粒子の大きさは合金元素の添加によつて小さくなる。これによつて焼もどし硬さおよびクリープ破断強度などが高く、析出粒子の小さいものが良い。本論文でも同様の傾向があり、V および Nb を複合添加した鋼では無添加の鋼にくらべて炭化物が非常に小さく、その結果焼もど

し硬さおよびクリープ破断強度などが高くなっている。したがって、炭化物の粗大化をできるだけ遅らせることが 12%Cr 耐熱鋼のクリープ破断強度などを長時間にわたって高く維持するために必要であることがわかる。

KOUTSKY ら¹³⁾ は W または Mo を含む 12%Cr 耐熱鋼に V を添加して、550°C 以上の温度における析出相の変化を調べつぎのように報告している。すなわち、0.15% C-11%Cr-3%W 鋼を 600 および 650°C で 3 000hr 焼もどすと、析出相は $M_{23}C_6$ と Fe_2W である。一方、この鋼に 0.2% の V を添加すると析出相の種類は変らないが、残渣中には V が検出される。したがって、V は $M_{23}C_6$ の中に入っているようである。本論文でも V は残渣中に入っていることが確認されているので、やはり $M_{23}C_6$ 中に入っているものと推測される。

また、KOUTSKY¹⁴⁾ は 0.2%C-2%W-0.2%V 鋼に Nb を添加して 600°C のクリープ破断強度におよぼす影響を調べた。基準鋼の 100, 1 000, 10 000hr におけるクリープ破断強度はそれぞれ 24.5, 20.4, 16.3 kg/mm² であるが、0.25% の Nb を添加することによってそれぞれ 31.6, 26.5, 20.4 kg/mm² と向上するとしている。また、短時間側の方が Nb 添加の効果が大きいことなど本論文の結果とその傾向が良く一致している。

V および Nb は強力な炭化物形成元素であるので、低合金鋼から超合金にいたるまで V および Nb を添加したものは多く、またその析出挙動について多くの研究がなされている^{15)~24)}。

谷野ら¹⁸⁾によれば、0.05% 以下の Nb を含む鋼の 500~600°C にみられる焼もどし軟化抵抗の向上は空孔と Nb 原子との相互作用により高い転位密度が維持されること、また整合性の大きい NbC の析出による硬化作用である。この程度の温度では NbC の成長速度がきわめて低いのでとくに有効である。なお、著者ら⁹⁾も 0.2% C-11.5%Cr-0.4%Nb 鋼の焼もどし組織を電子顕微鏡で直接観察を行ない、Nb 添加により転位密度が高くなることを確認している。

SHAW ら¹⁹⁾は Cr 量 12% 以下、V 量 2% 以下、C 量約 0.2% の組成範囲の Cr-V 鋼の 700°C の焼もどしにおいて形成される炭化物相の種類、組成、格子定数などに関する広範囲な研究を行ない、炭化物構成図を作成した。これによると、10% 以上の Cr を含む鋼では 1.2% 以上の V を添加しないと V_4C_3 は出現しないで炭化物相は $M_{23}C_6$ のみである。したがって、本論文における 0.1% V 添加鋼で V 炭化物が検出されなかつたことは SHAW ら¹⁹⁾の報告と一致している。

また、SMITH²⁰⁾、MILLS ら²¹⁾も同様の手法によつてそ

れぞれ Cr-Mo-V 鋼および Cr-V-Nb 鋼の 700°C における炭化物構成図を作成している。Cr-V-Nb 鋼のすべてに NbC が存在する。しかし、Cr を 10% 以上含有する鋼では V を 1.5% 以上添加しないと V 炭化物は出現しない。また、Nb は C と結合して有効 C 量を減少させ、Cr-V 系炭化物相の相境界を移動させる役割を果しているようである。

KUO²²⁾²³⁾、GEMMILL ら²⁴⁾も種々の鋼について析出相の種類などについて研究しているが、やはり少量の V 添加鋼では V_4C_3 は検出されなかつたとしている。

微細な析出物の存在によつて焼もどし硬さなどが高くなることは本論文はもとより、他の多くの研究者によつて定性的に明らかになっている。また、理論的にも整合歪が析出物の粒径に反比例するとされているが、実際の鋼について硬さと析出物の粒径との関係を定量的に求めたものは少なく、DYSON ら²⁵⁾も 0.1%C-12%Cr-6%Mo-10%Co 鋼の 600°C の焼もどし硬さと析出物の粒径の関係を調べ、1 000 Å までは粒径が大きくなるにしたがつて急激に硬さが低下するが、それ以上大きくなつても硬さの低下はゆるやかになるとしているにすぎない。

最近になつて山田ら^{26)~30)}は 15%Cr-14%Ni 鋼に Ti, Nb, Moなどを添加して行なつた研究の中で、炭化物の粒径、分布状態とクリープ破断強度および硬さとの定量的な関係を求めている。

本研究の行なつた 650°C の焼もどしにおける硬さと炭化物の粒径の関係を求めると Fig. 7 のごとくなる。最小自乗法を用いてコンピューターで計算を行なつて相関関係式を求めたところ、焼もどし硬さ (Hv) と炭化物の粒径 [d (Å)] の間に信頼度 95% という高い精度で

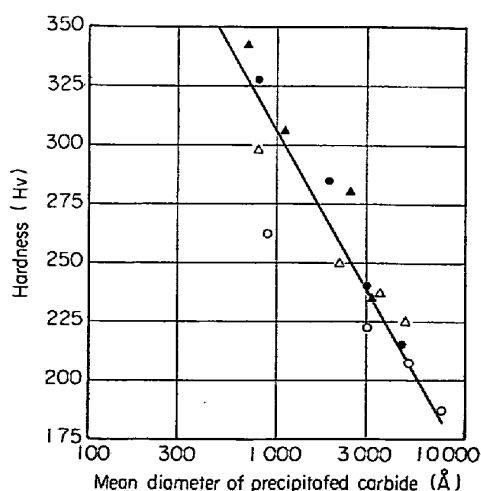


Fig. 7. Relationship between hardness and mean diameter of precipitated carbide of 12% Cr heat resisting steels at 650°C.

$Hv = 425.58 \pm 40.97 - (123.93 \pm 29.57) [\log d - 2]$ の式が成立することがわかった。この式は硬さは粒径に反比例することを示したものである。

5. 結 言

12%Cr 耐熱鋼のクリープ破断強度を改善し、かつ強化機構を明らかにするため0.1%のVおよびNbを単独ならびに複合添加して550~700°Cにおけるクリープ破断強度などへの影響について調べた。その結果をまとめるとつぎのごとくである。

1) VおよびNbを添加すると12%Cr耐熱鋼のクリープ破断強度は著しく改善される。600°C以下および650°C以上でも短時間側ではNbの単独添加鋼の方がVの単独添加鋼より高いが、長時間側ではほぼ同程度になる。また、VおよびNbを複合添加すると各々の元素の単独添加による強度の和にほぼ等しい量の強度が増加し、低温から高温長時間まで高い強度を有する。

2) クリープ強度もクリープ破断強度の場合とほぼ同様の傾向を示し、VおよびNbの添加により著しく強度が改善される。

3) 焼もどし硬さもクリープ破断強度およびクリープ強度の場合とほぼ同様の傾向を示すが、VおよびNbの複合添加鋼ではクリープ強度の場合VおよびNb各々の単独添加による増加量の和にほぼ等しい量の増加があるが、硬さの増加量は各々の和よりも小さい。

4) カーボン抽出レプリカの電子顕微鏡観察により、VおよびNbの添加によつて炭化物の凝集が遅れ、とくに複合添加すると凝集が著しく遅れることがわかった。微細な炭化物がクリープ破断強度、クリープ強度および焼もどし硬さなどを高く維持するものと考えられる。

5) 電解抽出残渣のX線回折によりつぎのことがわかった。すなわち、12Cr鋼では炭化物相は M_7C_3 と $M_{23}C_6$ の2種類で、Nb鋼ではこのほかにMC(NbC)があるが、本研究における0.1%程度のV添加鋼では V_4C_3 などのV炭化物は存在しない。Vは $M_{23}C_6$ のMの一部を置換して固溶するものと推測される。VおよびNbの添加によつて $M_7C_3 \rightarrow M_{23}C_6$ の変態完了がやや早くなる。これはVおよびNbを添加するとCとの結合力が強いいため有効C量が減少し、金属原子比の大きい $M_{23}C_6$ になりやすいためと考えられる。また、残渣を化学分析して炭化物形成元素(Feを除く)の炭化物への分配率を算出した結果、Crは焼もどしにともなつて炭化物の分配率が若干大きくなるが、VおよびNbの添加の影響をほとんど受けず添加量の約20%が炭化物を形成する。Nbは焼もどしにともなつてほとんど100%が炭化物にな

る。Vは単独添加の場合には最大約90%程度が炭化物を形成するが、Nbと複合添加すると約65%程度しか炭化物を形成しない。これは、NbがCと結合してNbCを形成するので有効C量が減少するためと推測される。

6) 焼もどしにともなつて炭化物は凝集し、このため硬さが低下してくるが、炭化物の粒径 d (Å)と硬さHvとの間には信頼度95%という高い精度で $Hv = 425.58 \pm 40.97 - (123.93 \pm 29.57) [\log d - 2]$ の相関関係があることが見出された。

終りにあたり、本研究に終始暖かい御援助ならびに有益な御助言を賜つた日立金属(株)本社小野健二参与、論文について種々御検討をいただいた安来工場冶金研究所九重常男副所長、コンピューター計算で種々御協力をいただいた同工場製鋼部松元忠雄主任技師に深く感謝の意を表します。

文 献

- 1) 平編: “金属材料の高温強度”, (1968), p. 37 [養賢堂]
- 2) A. H. COTTRELL: Report of a Conference of Strength of Solids, (1948), p. 30, [Phys. Soc., London]
- 3) 鈴木: “Dislocation and Mechanical Properties”, (1957), p. 361, [John Wiley and Sons, New York]
- 4) N. F. MOTT and F. R. N. NABARRO: “Report of a Conference of Strength of Solid”, (1948), p. 1, [Phys. Soc., London]
- 5) E. OROWAN: “Dislocation in Metals”, (1954), p. 131, [AIME New York]
- 6) J. C. FISHER, E. Q. HART, and R. H. PRY: Acta Met., 1 (1953), p. 336
- 7) J. M. SILCOCK: JISI, 201 (1963), p. 409
- 8) 山本, 太田, 大砂: 材料, 13 (1964), p. 134
- 9) 高橋, 藤田: 鉄と鋼, 60 (1974), p. 1506
- 10) 高橋, 藤田: 鉄と鋼に投稿中
- 11) K. J. IRVINE, D. J. CROWE, and F. B. PICKERING: JISI, 195 (1960), p. 386
- 12) A. HEDE and B. ARONSSON: JISI, 207 (1969), p. 1241
- 13) J. KOUTSKY and J. JEZEK: JISI, 200 (1962), p. 938
- 14) J. KOUTSKY: JISI, 205 (1967), p. 763
- 15) 藤田利夫: 学位論文, (1960), [東京大学]
- 16) A. K. SEAL and R. W. K. HONEYCOMBE: JISI, 188 (1958), p. 9
- 17) A. K. SEAL and R. W. K. HONEYCOMBE: JISI, 188 (1958), p. 343
- 18) 西田, 谷野: 日本金属学会誌, 29 (1965), p. 728
- 19) S. W. SHAW and A. G. QUARRELL: JISI, 185 (1957), p. 10

-
- 20) R. SMITH: ISI. Spec. Rept., No. 64 (1959), p. 307
21) K. C. MILLS, B. B. ARGENT, and A. G. QUARRELL: JISI, (1961), p. 9
22) K. KUO: JISI, 173 (1953), p. 223
23) K. KUO: JISI, 184 (1956), p. 258
24) M. G. GEMPLILL, H. HUGHES, J. D. MURRAY, F. B. PICKERING, and K. W. ANDREWS: JISI, 184 (1956), p. 122
25) D. J. DYSON and S. R. KEOWN: Acta Met., 17 (1969), p. 1095
26) 山田, 藤田: 鉄と鋼, 59 (1973), p. 1934
27) 山田, 藤田, 中村: 鉄と鋼, 59 (1973), p. 1948
28) 山田, 藤田: 鉄と鋼, 60 (1974), p. 71
29) 山田, 藤田: 鉄と鋼, 60 (1974), p. 514
30) 山田, 藤田: 鉄と鋼, 60 (1974), p. 1519
-