

論 文

UDC 669.14.018.44 : 669.15'26-194 : 620.172.251.2 : 539.434 : 669.781

12% Cr 耐熱鋼の長時間クリープ破断強度におよぼす B の影響*

高橋 紀雄**・藤田 利夫***・山田 武海****

Effect of Boron on Long Period Creep Rupture Strength of 12%Cr Heat Resisting Steel

Norio TAKAHASHI, Toshio FUJITA, and Takemi YAMADA

Synopsis:

The effect of boron on creep rupture properties of steels has been investigated in order to develop new 12% Cr heat resisting steel with improved strength at elevated temperatures.

1) The creep rupture strength of a 12% Cr-Mo-V-Nb steel is improved by boron addition. Especially, the creep rupture life of the steel containing 0.037% boron is five to six times as long as that of the steel free from boron in long term creep rupture tests at 650°C and above.

2) Boron forms boro-carbide $M_{23}(C,B)_6$, substituting some amounts of carbon in carbide, type $M_{23}C_6$. It is observed under electron microscope that $M_{23}(C,B)_6$ is finer than $M_{23}C_6$ at elevated temperature. This is one of the reason for that the 12% Cr-Mo-V-Nb-B steel has superior creep rupture strength to the 12% Cr-Mo-V-Nb steel.

1. 緒 言

火力発電の熱効率の向上をはかるため、熱機関の蒸気条件は高温、高压化の傾向にある。タービンに用いられる材料はそれぞれの蒸気条件に適合した高温強度をもつた材料が選定されるが、現在多く採用されている蒸気温度 556°C はフェライト鋼の使用限度で、それ以上の温度ではオーステナイト鋼を使用する必要がある。しかしながら、オーステナイト鋼は高価であるうえ、熱膨脹係数が大きく、熱伝導率が小さいため熱応力を生じやすい性質があり、さらにタービン動翼にもつとも必要な減衰能が非常に小さい欠点がある。

著者らはフェライト系で減衰能の大きい 12% Cr 耐熱鋼をとりあげ、この高温強度を改善するために Mo, W, V, Nb などの単独添加および複合添加の影響について種々検討を行なってきたが^{1)~5)}、これらの合金元素を複合添加した 12% Cr 耐熱鋼に B を添加してさらにいつそうの高温強度の改善を試みた。鋼に対する B の影響については多くの研究があり、これらをまとめたものもあるが⁶⁾、B は高温において粒界における凝集をさま

たげることによつて軟化抵抗を増加させる。また、粒界析出物を不連続にし、さらに粒界近傍の析出を促進することによりクリープ破断試験においてミクロクラックの発生を遅らせることなどによつて著しく高温強度を改善する合金元素であり⁷⁾⁸⁾、現在多くの耐熱金属材料に添加されている。

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従来の研究で最強の合金である 0.2% C-10.5% Cr-1.5% Mo-0.2% V-0.2% Nb の化学組成を有する。S-2, S-3 および S-4 はそれぞれ S-1 に B を 0.01, 0.03, 0.04% 添加したものである。B のマトリックスもしくは炭化物中へ固溶する程度はごく微量であり、添加量が多くなると靱性が低下し、熱間加工性が悪くなるので 0.04% 以下にした。

これらの試料は 100 kVA 高周波大気溶解炉で 30 kg 溶製し、鑄造した。その後、1100~950°C 付近で鍛造、圧延して 20 mm の丸棒にした。なお、焼入れ、焼もど

* 昭和 49 年 4 月本会講演大会にて発表 昭和 49 年 10 月 23 日受付 (Received Oct. 23, 1974)

** 日立金属(株)安来工場 (Yasugi Works, Hitachi Metals Ltd., 2-2107 Yasugi-machi Yasugi 692)

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

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

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

Steel No.	C	Si	Mn	Ni	Cr	Mo	V	Nb	N	B
S-1	0.20	0.55	0.96	Ni 1	10.54	1.52	0.16	0.19	0.029	—
S-2	0.21	0.53	0.96	//	10.47	1.51	0.17	0.17	0.035	0.012
S-3	0.19	0.53	0.92	//	9.93	1.45	0.18	0.21	0.021	0.028
S-4	0.21	0.41	0.89	//	10.53	1.59	0.19	0.20	0.020	0.037

し硬さ測定用、組織観察用および電解分離用試料は前記試料をさらに 1100~950°C 付近で鍛造し、10 mmの角棒にした。

2.2 試料の熱処理

前述の試料についてつぎのような熱処理を行なった。すなわち、焼入処理はすべて 1150°C, 1/2 hr→油冷、焼もどし処理はクリープ破断試験用試料については 700°C, 1 hr→空冷、硬さ測定用試料については 500~700°C, 1, 10, 100, 1000, 3000 hr→空冷、電解分離用試料については 700°C, 1, 10, 100, 1000 hr→空冷の処理を行なった。なお、焼もどし処理を行なった硬さ測定用試料のうち代表的なものについて光学顕微鏡および電子顕微鏡(二段レプリカおよび抽出レプリカ)で組織を

観察した。

2.3 実験方法

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)、レバー式または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。試験機の精度は B. S. 3500, Part I~I (1969) を十分満足するものである。

焼入れ硬さは焼入れ後、焼もどし硬さは各温度に所定の時間まで加熱し、空冷後ピ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。

組織観察用試料として、B を添加していない S-1 と B を 0.028% を添加した S-3 を選び、おのおの焼入れ後、650°C, 1, 100, 1000, 3000 hr および 700°C,

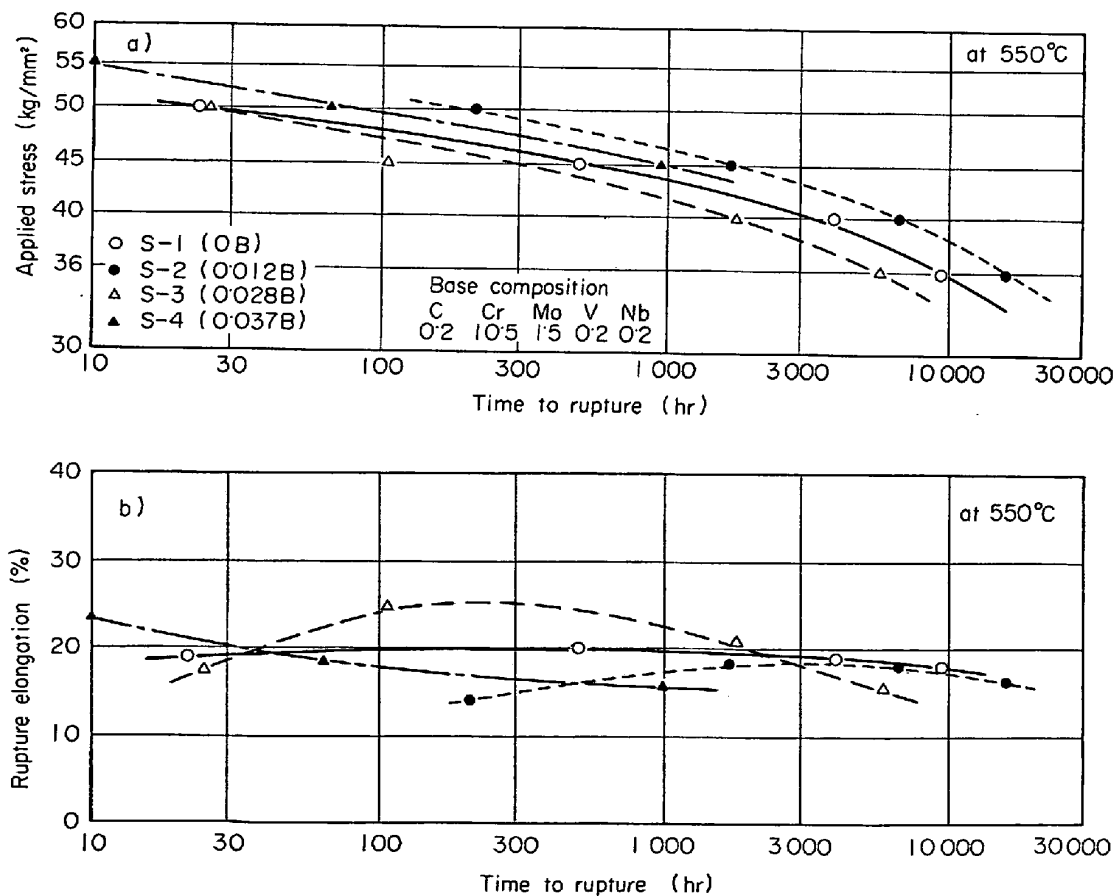


Fig. 1. Effect of boron on creep rupture properties of 12%Cr heat resisting steel at 550°C.
a) Applied stress vs. time to rupture
b) Rupture elongation vs. time to rupture

1, 100, 1 000 hr 焼もどしを行なった後組織観察を行なった。鏡面研磨した試料を塩化第二鉄の塩酸溶液 (FeCl_2 : 5 g, HCl : 50 cc, H_2O : 100 cc) で 1~5 min 腐食して、光学顕微鏡で観察した。なお、焼もどしを行なった試料については抽出レプリカを作成し、さらに 700°C , 1 hr および 100 hr の焼もどし試料については二段レプリカを作成して電子顕微鏡で観察した。抽出レプリカはつぎの方法で作成した。すなわち、鏡面研磨した試料を前記の塩化第二鉄の塩酸溶液で 1~5 min 腐食し、クロムのシャドーイング、カーボン蒸着を行なったのち、塩酸 1:硝酸 1:エチレングリコール 2 (容量比) の電解液中で 100 V, 500 mA で 1~3 min 電解し、カーボン膜を剝離する。

電解分離はつぎの方法で行なった。すなわち、 FeCl_2 400 g, アスコロビン酸 20 g, 水 4 000 cc の電解液

中で 30 mA/cm^2 の電流密度で 50~60 hr 電解し、硫酸紙フィルターで残渣と電解液を分離し、残渣を沈澱させ、洗浄・乾燥させ回収する。回収した残渣をディフラクトメーターを用いて X 線回折を行なう。回折条件はつぎのごとくである。すなわち、ターゲット: Cu, フィルター: Ni, 管球電圧: 35 kV, 管球電流: 10 mA, canning speed: $2^\circ/\text{min}$, chart speed: 2 cm/min, time constant: 1~2, scale factor: 16~32, scanning の範囲: $25\sim95^\circ (2\theta)$ 。

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. 1~4 に示す。Fig. 1, 2, 3, 4 はそれぞれ 550, 600, 650, 700°C の試験結果に対応する。また各図とも a) は応力と破断時間の関係を

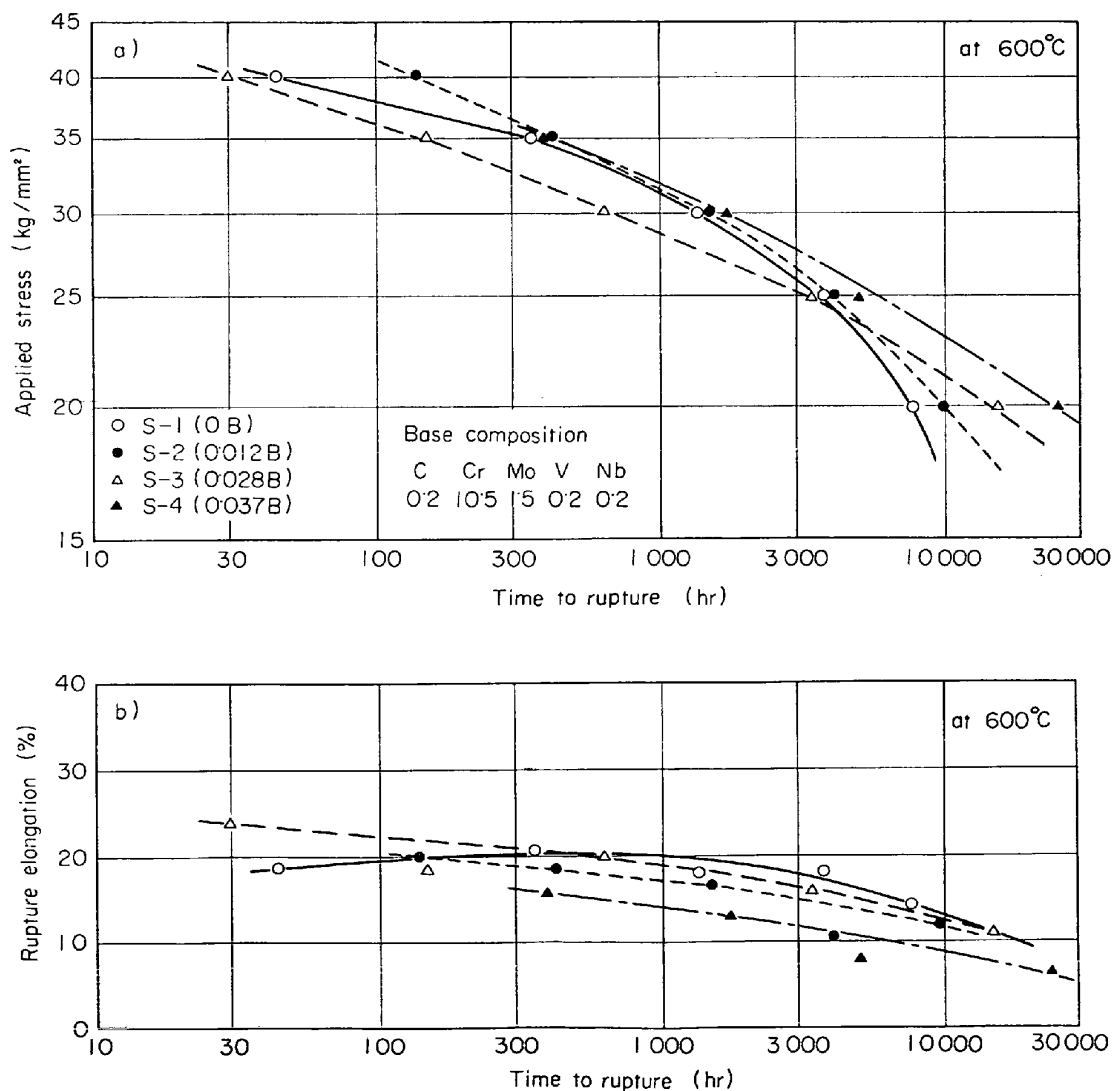


Fig. 2. Effect of boron on creep rupture properties of 12% Cr heat resisting steel at 600°C .
a) Applied stress vs. time to rupture
b) Rupture elongation vs. time to rupture

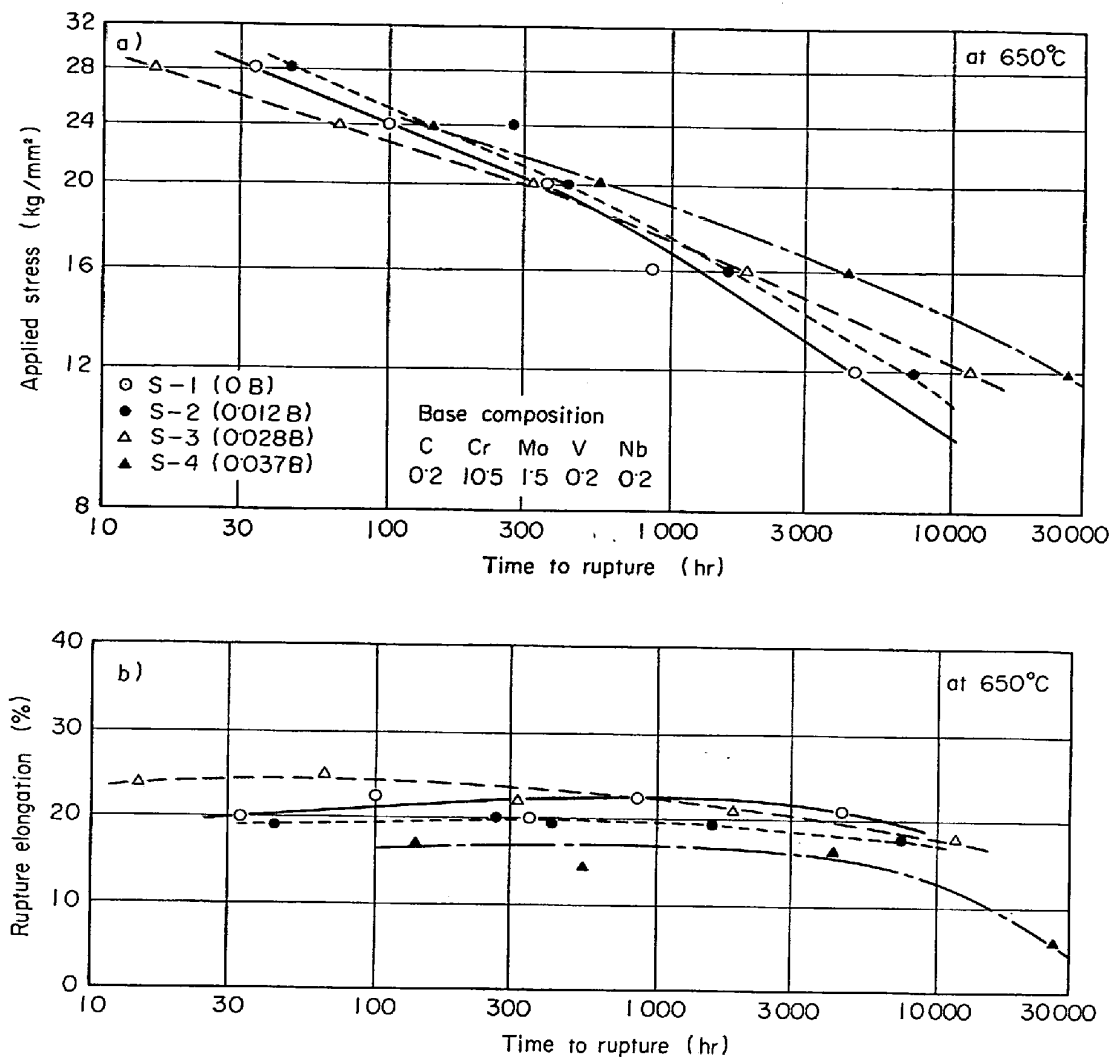


Fig. 3. Effect of boron on creep rupture properties of 12% Cr heat resisting steel at 650°C.
 a) Applied stress vs. time to rupture
 b) Rupture elongation vs. time to rupture

b) は破断伸びと破断時間の関係を示す。550°Cのクリープ破断強度は S-2 (0.012% B) > S-4 (0.037% B) > S-1 (0% B) > S-3 (0.028% B) の順になり、S-3 がもっとも低い。B は高温で非常に有効であるので、550°C では B 添加によるクリープ破断強度の向上よりも Table 2 に示すごとく C (0.19%) および Cr (9.93%) が低いことによる強度の低下の方が大きくきいているものと考えられる。しかしながら、B の添加の効果は大であり、550°C、45 kg/mm² のクリープ破断試験において B を添加していない S-1 の破断時間は 493 hr であるのに対して、B を 0.012% 添加した S-2 の破断時間は 1680 hr であり、約 3.2 倍の破断寿命を有している。600°C では短時間側では S-4 > S-2 > S-1 > S-3 の順であるが、長時間側では S-4 > S-3 > S-2 > S-1 の順になり、B 添加量の多いものほど高いクリープ破断強度を有している

ことがわかる。また、600°C、20 kg/mm² のクリープ破断試験において、S-1 の破断時間は 7617 hr であるのに対し、S-3 のそれは 15112 hr、S-4 のそれは 23129 hr で、S-4 は S-1 の約 3 倍の破断寿命を有している。650°C ではごく短時間側で S-4 > S-2 > S-1 > S-3 の順であるが、500 hr 以後長時間側まで S-4 > S-3 > S-2 > S-1 の順になり、やはり B 添加量の増加にともないクリープ破断強度も高くなる。650°C、12 kg/mm² のクリープ破断試験において S-1 の破断時間は 4253 hr であるのに対し、S-2 のそれは 7436 hr、S-3 のそれは 11110 hr、S-4 のそれは 25865 hr で、S-4 は S-1 の約 6 倍の破断寿命を有している。700°C のクリープ破断強度の順位は短時間側、長時間側ともに S-4 > S-3 > S-2 > S-1 となる。このことから B の添加は高温になるほどそして長時間になるほど有効であることがわかる。700°C、4

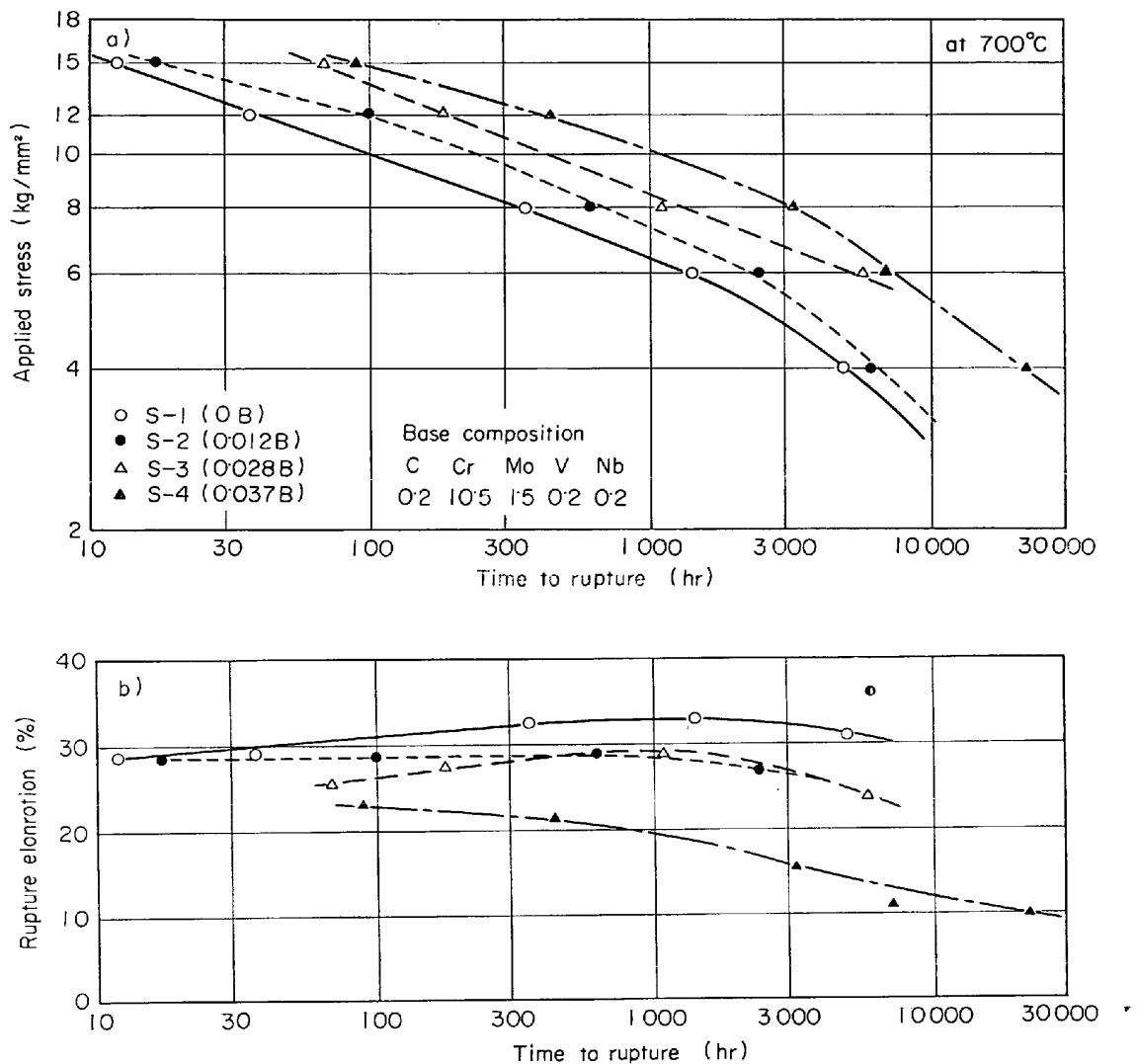


Fig. 4. Effect of boron on creep rupture properties of 12% Cr heat resisting steel at 700°C.
 a) Applied stress vs. time to rupture
 b) Rupture elongation vs. time to rupture

kg/mm² のクリープ破断試験において S-1 の破断時間が 4 767 hr であるのに対し、S-4 のそれは 22 000 hr で S-4 は S-1 の約 4.6 倍の破断寿命を有している。

クリープ破断伸びにおよぼす B 添加の影響は Fig. 1 の b) ~ Fig. 4 の b) に示されるが、550°C では S-1 は短時間側も長時間側もほとんど変化なく 20% 前後の破断伸びを有している。S-2 および S-4 は 15~20% 程度の破断伸びを有し、S-3 は 2 000 hr までは 20% 以上の破断伸びを有しているが、B 添加の効果はよくわからない。600°C ではいずれも長時間側で破断伸びは低下してくるが、S-1、S-2、S-3 が 10% 以上の破断伸びを有しているのに対し、S-4 は 6% 程度になる。650°C でも S-4 の破断伸びは小さく、S-1、S-2、S-3 が 20% 前後であるのに、S-4 は 15~16% 程度であり、特に長時間側で 10% 以下になる。700°C になるといずれ

も破断伸びは他の試験温度よりも大きくなるが、S-1、S-2、S-3 が 25~30% 程度の破断伸びを示すのに反し、S-4 は 20% 程度で長時間側では 10% 程度まで低下する。高温長時間のクリープ破断強度は B を 0.037% 添加した S-4 がもつとも高いが、破断伸びが低い。クリープ破断強度と破断伸びを両立させると B を 0.028% 添加した S-3 がよいと考えられる。

3.2 焼もどし硬さ

焼もどし硬さ測定結果を Fig. 5 に示す。a, b はそれぞれ焼もどし温度 550°, 650°C に対応する。焼もどし硬さにおよぼす B 添加の影響はクリープ破断強度の場合とほぼ同じ傾向を示す。したがって、この場合には焼もどし硬さの高いものがクリープ破断強度が高いといえるので、本研究において焼もどし硬さ測定は有効な手段であるといえる。しかしながら、応力の影響を受けない

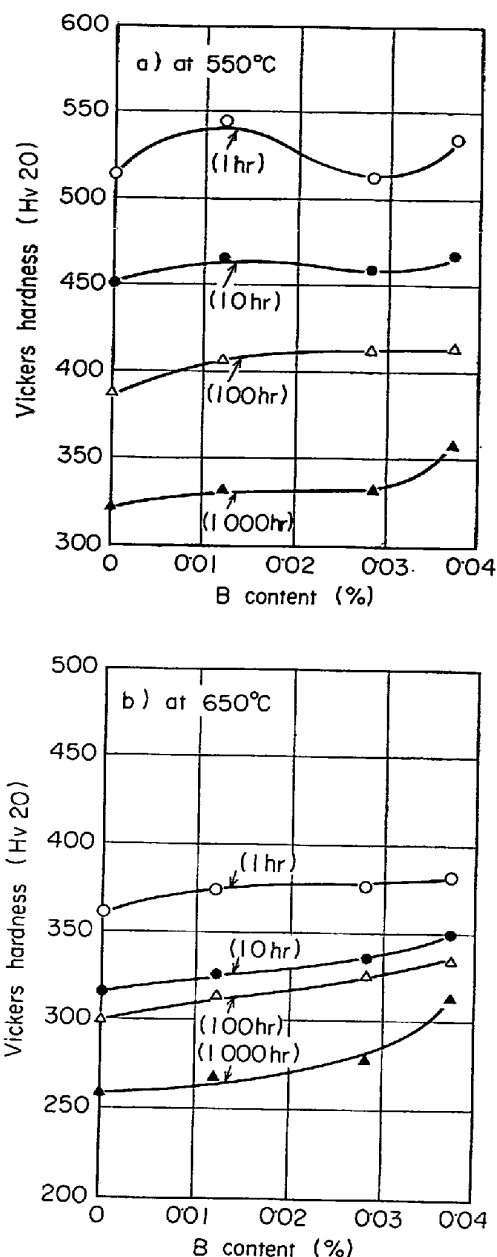


Fig. 5. Relationship between boron contents and hardness of 12% Cr heat resisting steels quenched at 1150°C and tempered. Figures in the parentheses; tempering time.

のでクリープ破断強度の場合ほど顕著な差異は認められない。高温長時間側ではB添加により焼もどし軟化抵抗の向上がみられ、Bの添加量の多いものほど焼もどし硬さが高い。これは後述の電子顕微鏡組織(抽出レプリカ)にみられるように炭化物の凝集がB添加により遅れていることによるものと考えられる。

3.3 電解分離

電解分離による抽出残渣のX線回折結果をTable 2に示す。これによると、650°Cにおける析出相はBを添加

Table 2. Results of X-ray analysis of extracts from specimens quenched at 1150°C for 1/2 hr and tempered at 650°C.

Steel No.	Tempering time (hr)			
	1	10	100	1000
S-1 (B : 0%)	· M_7C_3 · $M_{23}C_6$ · NbC	· M_7C_3 · $M_{23}C_6$ · NbC	· M_7C_3 · $M_{23}C_6$ · NbC	· M_7C_3 · $M_{23}C_6$ · NbC
S-3 (B : 0.028%)	· M_7C_3 · $M_{23}C_6$ · NbC	· $M_{23}C_6$ · NbC	· $M_{23}C_6$ · NbC	· $M_{23}C_6$ · NbC

· : Main

していない S-1 では M_7C_3 , $M_{23}C_6$, NbC の 3 種類である。短時間の焼もどしでは M_7C_3 と NbC が主炭化物であるが、10 hr 以上の焼もどしでは $M_{23}C_6$ と NbC が主炭化物となる。 M_7C_3 は焼もどし時間が長くなるとピークが弱くなるが、1000 hr の焼もどしでも存在する。なお、V の炭化物 (V_4C_3 など)、Mo の炭化物 (Mo_2C など)、複炭化物 M_6C および金属間化合物 (Fe_2Mo の Laves 相など) は検出されなかつた。B を 0.028% 添加した S-3 の析出相は M_7C_3 , $M_{23}C_6$, NbC の 3 種である。650°C, 1 hr の焼もどしでは M_7C_3 と NbC が主炭化物であるが、10 hr 以後 M_7C_3 は消失して $M_{23}C_6$ と NbC の共存になる。S-1 の場合と同様 Mo および V の炭化物、 M_6C 、金属間化合物は検出されなかつた。また、 Fe_2B , Cr_2B などのほう化物も検出できなかつた。S-1 では 650°C で 1000 hr 焼もどしても M_7C_3 が検出されるが、S-3 では 650°C, 10 hr 以後は M_7C_3 が検出されない。これは、添加された B が炭化物の C の一部を置換して $M_{23}(C.B)_6$ の平衡相になるようにするため、 $M_7C_3 \rightarrow M_{23}C_6$ の変態が促進されるものと考えられる⁹⁾。

電解抽出残渣を化学分析して炭化物生成元素の分配率を計算すると、S-3 では焼もどし時間によって多少異なるが、Cr は添加量の 12~16%、Mo は添加量の 25~40%、V は 10~30%、Nb は 50~100% が炭化物になっていることがわかつた。S-1 でもほぼ同じような値を示した。Mo が 12% Cr 耐熱鋼に添加された場合、Mo 単独の炭化物を形成するよりは $M_{23}C_6$ や M_6C を形成することが多いので¹¹⁾、Mo 単独の炭化物が検出されなかつたものと考えられる。また、V 単独の炭化物 V_4C_3 は X 線回折を行なつてもそのピークと $M_{23}C_6$ の優勢なピークとが重なつて検出されないことがあるので、本実験では確認できなかつたものと考えられる。

S-3 では抽出残渣中に B が 0.30~0.75% 含まれてお

り(残渣の化学分析により), これは添加量の 40~100% が析出相の中に存在することを意味している. 12% Cr 耐熱鋼では後述するように $M_{23}C(C.B)_6$. 中のBとCの原子濃度比は0.3であるので⁹⁾, さらにBが添加量を増加しても $M_{23}C(C.B)_6$ になるものと考えられる.

3.4 組織観察

光学顕微鏡による組織観察ではクリープ破断強度および焼もどし硬さにあらわれたB添加の影響を説明できるような知見は得られなかつた.

Photo. 1 および 2 は 700°C の焼もどし組織を二段レプリカを作成して電子顕微鏡で観察したもので, Photo. 1 は 1 hr, Photo. 2 は 1 000 hr の焼もどし組織に対応する. これによると, Bを 0.028% 添加した S-3 は B無添加の S-1 にくらべて粒界近傍の析出物がやや多いことがわかる. つまり, Bの添加により粒界近傍の析出物のない領域 (denuded zone) が少なくなっている. したがって, 粒界近傍が強化されるのでクリープ破断強度が改善されるものと考えられる. また, S-3 は S-1 にくらべて粒界の析出物は不連続のものが多い.

Photo. 3~4 は 650°C の焼もどし組織をカーボン抽

出レプリカを作成して電子顕微鏡で観察したもので, Photo. 3, 4 はそれぞれ 1, 3 000 hr の焼もどし組織に対応する. 650°C の 1 hr の焼もどし組織では S-3 (0.028% B添加) と S-1 (B無添加) の炭化物の大きさ, 分布状態もほとんど同じである. 3 000 hr になると, S-1 も S-3 も炭化物が凝集してくるが, やはり S-1 の方が大きな炭化物が多くなる. B添加により, 炭化物の凝集が遅らされていることがわかる.

Photo. 5~6 は 700°C の焼もどし組織をカーボン抽出レプリカを作成して電子顕微鏡で観察したもので, Photo. 5, 6 はそれぞれ 1, 1 000 hr の焼もどし組織に対応する. 700°C, 1 hr の焼もどし組織では S-1 も S-3 も炭化物の大きさ, 分布状態はほとんど同じである. 1 000 hr になると, S-1 の炭化物は 1 μ をこえるものが増える. 一方, S-3 では 100 hr の焼もどし組織とくらべて炭化物がやや大きくなっている程度である. 一般に, 焼もどしにともなつて炭化物の凝集, 成長が進むにつれて, 転位密度も減少し, 亜結晶粒が成長しこれらの相互の関連によつて硬さなどが低下する. したがって, 炭化物の凝集を遅くすることが硬さ, 強度などを低下さ

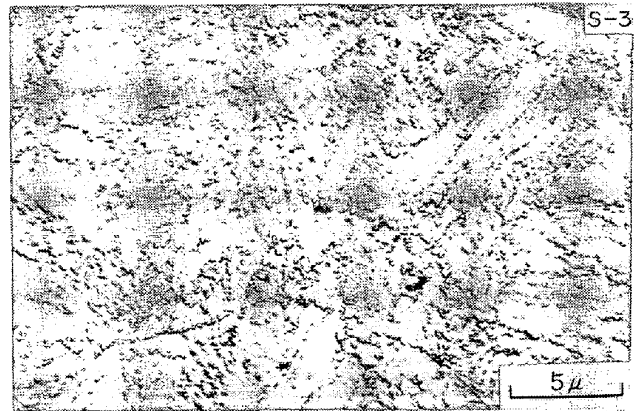


Photo. 1. Electron micrographs of specimens quenched at 1 150°C for 1/2 hr and tempered at 700°C for 1 hr (replica).

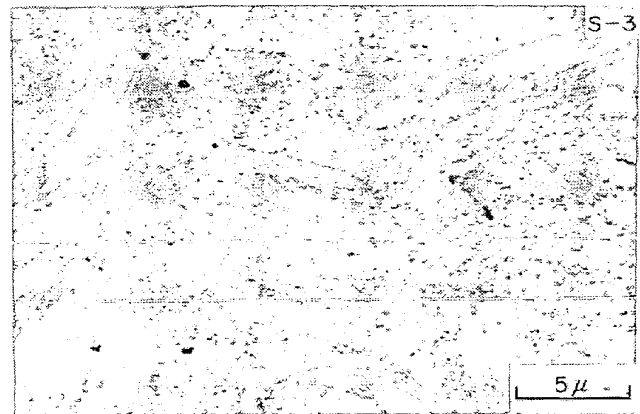
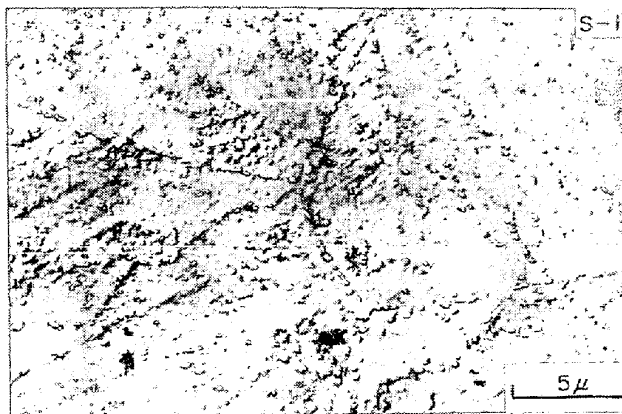


Photo. 2. Electron micrographs of specimens quenched at 1 150°C for 1/2 hr and tempered at 700°C for 1 000 hr (replica).

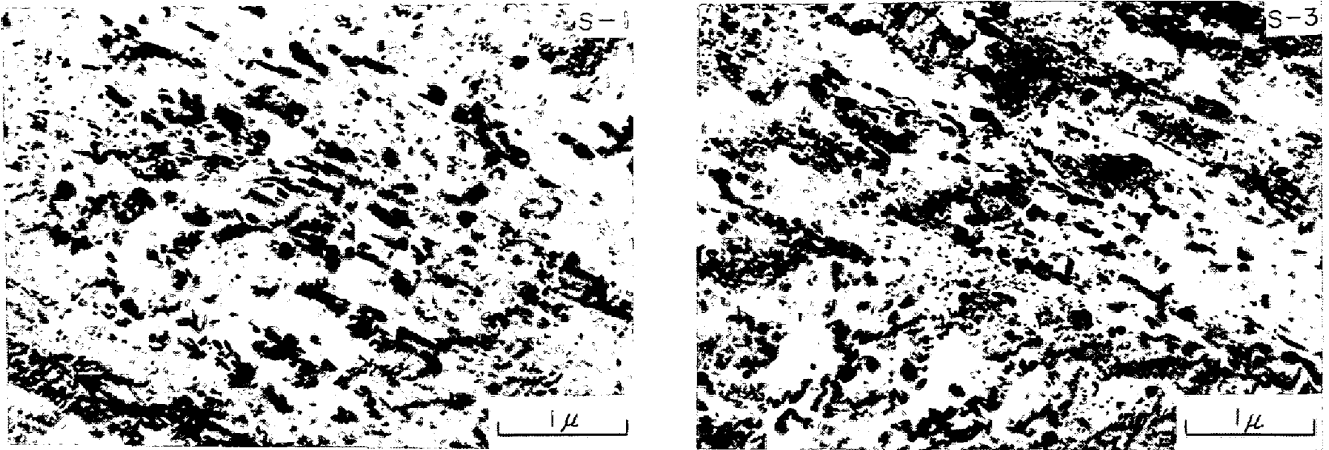


Photo. 3. Electron micrographs of specimens quenched at 1150°C for 1/2 hr and tempered at 650°C for 1 hr (extraction replica).

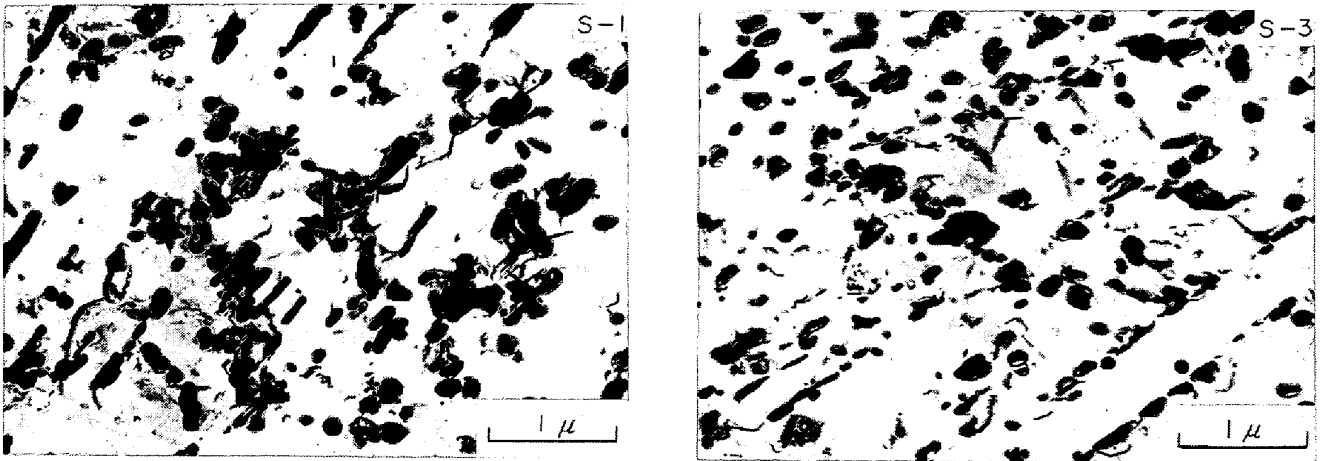


Photo. 4. Electron micrographs of specimens quenched at 1150°C for 1/2 hr and tempered at 650°C for 3000 hr (extraction replica).

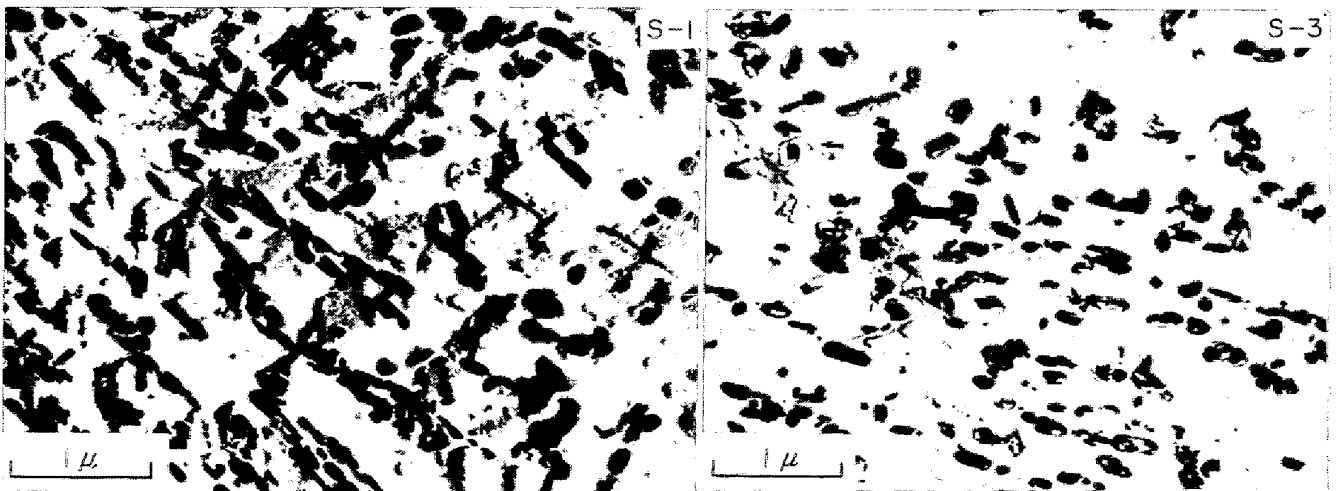


Photo. 5. Electron micrographs of specimens quenched at 1150°C for 1/2 hr and tempered at 700°C for 1 hr (extraction replica).

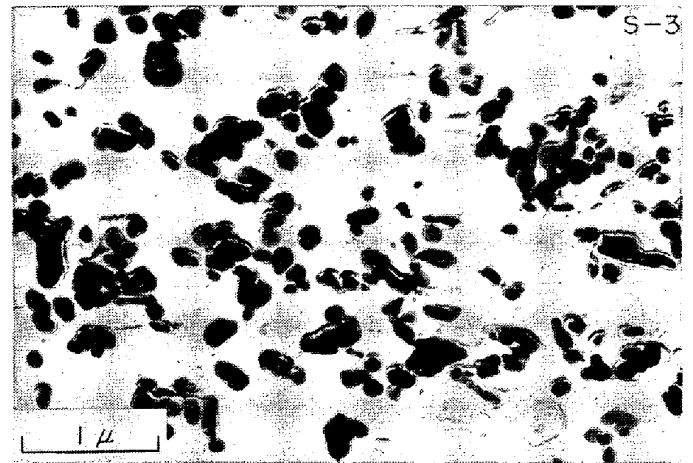


Photo. 6. Electron micrographs of specimens quenched at 1150°C for 1/2 hr and tempered at 700°C for 1000 hr (extraction replica).

せないために必要である。抽出レプリカの電子顕微鏡観察から B の添加により炭化物の凝集が遅らされることがわかり、12% Cr 耐熱鋼の硬さ、クリープ破断強度の改善に B の添加が有効であることがわかる。

なお S-1 と S-3 の炭化物の大きさの差は 650°C, 3000 hr の焼もどし組織よりも、700°C, 1000 hr の焼もどし組織の方が顕著であり、B は高温側でより有効であることがわかる。

4. 考 察

B は焼入性の改善、焼もどし脆性を生ずる温度範囲の狭小化、焼もどし軟化抵抗の増加などの効果があるので、かなり以前から炭素鋼および低合金鋼に少量添加されている。また、耐熱鋼および耐熱合金などの高温特性の改善のための B 添加について多くの研究がある。B は粒界における炭化物の凝集を遅らせ、また微細な炭化物を析出させ微細割れ (micro crack) の発生を遅らせることによつてクリープ破断強度を改善する元素である。本論文では 12% Cr 耐熱鋼に B を添加し、種々検討を行なった。以下にその結果を考察する。

550°C, 45 kg/mm² のクリープ破断試験において、B を 0.012% 添加することによつて、無添加の基準鋼の約 3.2 倍の破断寿命をもつ耐熱鋼が得られる。また、600°C, 20 kg/mm² のクリープ破断試験においては、B を 0.037% 添加することによつて約 3 倍、650°C, 12 kg/mm² のクリープ破断試験においては約 6 倍、700°C, 4 kg/mm² のクリープ破断試験においては約 4.6 倍の破断寿命を有するようになる。このことから 0.012~0.037% という少量の B の添加によつて、12% Cr 耐熱鋼のクリープ破断強度は著しく改善されることがわかる。とくに、650°C および 700°C の長時間側においてもその効

果は大きい。650°C 以上の温度になると、12% Cr 耐熱鋼の主要炭化物である $M_{23}C_6$ が凝集しはじめるが、長時間側での凝集速度は非常に大きいものと推測される。炭化物はその分散強化作用や析出硬化作用などにより、焼もどし軟化抵抗やクリープ抵抗の増加に寄与している。したがつて、高温、長時間にわたつて高いクリープ破断強度を維持するためには炭化物の凝集を極力防止することが必要である。抽出レプリカの電子顕微鏡観察組織にみられるように、B 添加鋼の炭化物は B 無添加の基準鋼のそれよりも小さく、12% Cr 耐熱鋼に B を添加することは非常に有効であることがわかる。

KOUTSKY¹⁰⁾ は 12% Cr-2W-0.2V 鋼に Mo, Nb, Ti, B などの合金元素を添加して、600°C のクリープ破断強度の改善を試みた。この中で 0.2% C-12% Cr-2% W-0.6 Mo-0.2% V-0.5% Nb-0.2% Ti 鋼に 0.002% の B を添加することによつて、600°C, 1000 hr のクリープ破断強度は 14.23 kg/mm² から 22.09 kg/mm² に、また 600°C, 1000 hr のクリープ破断強度は 10.55 kg/mm² から 19.13 kg/mm² に向上すると報告している。0.002% というごく少量でクリープ破断強度が 2 倍近く向上しているが、これは基準鋼のクリープ破断強度が著者らの基準鋼にくらべて非常に低いので少量の B 添加でも有効であつたものと考えられる。

また、STONE¹¹⁾ は 12% Cr-Mo-V-Nb 鋼に B を 0~0.0084% 添加して行なつた研究で、550°C のクリープ破断強度およびクリープ破断伸びが、B の添加により改善されると報告している。さらに 0.4 C-18 Cr-10 Ni 鋼に B を 0~0.096% 添加して同様の結果を得ている。B の添加によりクリープ破断性質が改善される理由として、B が鋼における Fe の拡散係数を低くすること、またオーステナイト鋼の場合には C のマトリックスへの

固溶度を下げることおよび $M_{23}C_6$ 型炭化物中の C を $M_{23}(C.B)_6$ 形成に向けること、さらに 0.4% C-18% Cr-10% Ni 鋼のように C の高いオーステナイト鋼の場合には炭化物の析出を促進することなどをあげている。0.4% C-18% Cr-10% Ni 鋼に B を添加すると、マトリックスよりも粒界近傍に析出が起きやすくなり、粒界近傍に一般にみられる析出物のない領域 (denuded zone) がひろがるのを防止する。B は空格子との結合力が強く、B が粒界に移動してくると B が空格子をつかまえるので、粒界近傍に空格子が集中して析出のための核が多くなる。さらに B の粒界への偏析によつて C の固溶度が減少し炭化物の析出が容易に起こる。この炭化物の析出は粒界を強化し、割れの発生を遅らせる。同時に、B が空格子をつかまえることによつて空洞 (cavity) の発生を防止し、また成長を遅らせる。これらによつて、B の添加によりクリープ破断性質が改善されるとしている。Photo. 1 および Photo. 2 において、B を 0.0028% 添加した S-3 は B 無添加の S-1 にくらべて粒界近傍の析出物が多いことから、本研究に STONE の推論がそのままあてはまるものと考えられる。

さらに、STONE と MURRAY¹²⁾ は 0.2% C-1% Mo-1% Cr-0.75% V 鋼に、B、B+Zr、B+Ti などを添加してクリープ靱性の改善を試みている。このなかで B の添加により靱性が改善されるが、B 単独 (0.005%) よりも 0.03% Zr+0.005% B または 0.08% Ti+0.005% B の複合添加の方がより有効であると報告している。改善の理由としては、前述の denuded zone が小さいことをあげている。

中川ら¹³⁾¹⁴⁾は 18 Cr-12 Ni 鋼に 0.05~0.2% B を添加し、時効硬さ、組織・析出物、クリープ破断強度などの諸性質におよぼす影響を調べた。その結果、低 C (0.04%) の試料ではほとんど時効硬化しないが、高 C (0.14~0.26%) の試料は硬化が著しい。また、B 量とともに析出物が多くなる。電解抽出残渣の X 線回折により、 Fe_2B 、 Cr_2B 、 B_4C を確認し、時効により $M_{23}C_6$ の析出相を確認した。クリープ破断強度は 0.1% B までは急激に増加するが、0.1% 以上では増加がゆるやかになり、また破断伸びはかなり大きくなると報告している。時効硬さおよびクリープ破断性質の改善される理由として中川らは前述の STONE の理由とよく似たものをあげている。

一方、BROWN と BULINA¹⁵⁾ は Discaloy (26 Ni-13 Cr-3 Mo-1.8 Ti-Bal.Fe) のクリープ破断伸びを改善することを目的として B を 0.005~0.2% 添加して種々検討している。その中で、649°C、42.18 kg/mm² のクリ

ープ破断試験において、B を添加していない基準鋼では破断伸びが 7.0%、B を 0.005% 添加すると 11.6%、0.007% 添加すると 15.8%、さらに 0.12% 添加すると 16.1% となる。また、649°C、49.21 kg/mm² のクリープ破断試験において、基準鋼は破断時間 38 hr、破断伸び 3.5% であるのに対し、B を 0.02% 添加すると破断時間 25 hr、破断伸び 10.0% となり、B を 0.12% 添加すると破断時間 25 hr、破断伸び 18.1% となると報告している。この理由として BROWN らはつぎのことをあげている。すなわち、B 原子は Fe、Cr、Co、Ni、Mn、V などの一般の置換型元素の約 3/4 の大きさであり、しかも H、C、N などの侵入型元素よりもやや大きい。したがつて、B は置換型元素の位置に入つたり、侵入型元素の位置に入つたりすることができるので、強化元素として有利である。また B は粒界近傍に偏析しやすい性質がある。B は粒界では元素の拡散を妨げるので析出物は凝集しにくく、したがつて割れの進路となる連続的な析出物のある粒界ができにくくなるので靱性が向上する。BROWN らは電子顕微鏡写真で B 添加鋼の粒界析出物が不連続になつていことを確認している。なお、B 添加により析出物の凝集が遅くなることがわかつたが、この理由は今後検討したいとしている。Photo. 1 および Photo. 2 のレプリカの電子顕微鏡観察組織でも B を 0.028% 添加した S-3 は B 無添加の S-1 とくらべて粒界は不連続の析出物が多くみられるので、BROWN らの推論をそのまま採用できると考えられる。

B 添加鋼の析出相については多くの研究がある。たとえば、金子ら¹⁶⁾は各種合金元素を含む鋼に B を添加した場合に形成されるほう化物を電解分離し、その組成・結晶型ならびに形態について調べている。

また、金子ら¹⁷⁾は熱分析、顕微鏡観察、電解分離、X 線解析により、液相面、不変系反応面、平衡相の組成および結晶型を求めて、Fe-B-C 3 元素平衡状態図を調べた。

さらに、金子ら⁹⁾は Fe-Cr-B 系およびこの系に C を添加したものに現われるほう化物、炭化物について詳細な研究を行ない、C : 0.2% と一定にし、B : 0~0.8%、Cr : 0~12% の 36 鋼種について電解分離、X 線回折によつて各相の結晶型を明確にし、2 相平衡、3 相平衡ならびに 4 相平衡の界域を決定した。700°C において 0.05% B 以下つまり B : C の原子濃度比が 1/4 以下の低 B 領域にはほう化物は出現せず、B は M_3C 、 M_7C_3 、 $M_{23}C_6$ などの炭化物中に C と置換して固溶し、ほう炭化物の形成することがわかつた。もつとも広く出現するほう炭化物相は $M_{23}(C.B)_6$ であつて、この相中の B : C

の原子濃度比は 0~2.5 であり、この値は鋼の含有する C, B および Cr 量に依存する。たとえば、低 Cr 側では $M_{23}(C,B)_6$ 。中の B と C の原子濃度比は 2.5 であるが、高 Cr 領域では 0.3 となる。0.2% C-12% Cr-0.1% B 鋼では、700°C において Cr_2B と $M_{23}(C,B)_6$ が α -Fe と平衡となると報告している。著者らの実験した B 量は 0.05% 以下であり、残渣の X 線の回折結果にほう化物が検出されなかつたことおよび抽出残渣の化学分析で B が確認されたことから、B は $M_{23}(C,B)_6$ のほう化物をつくつていていると考えられ、金子らの実験と一致している。

5. 結 言

12% Cr 耐熱鋼のクリープ破断強度を改善するため、B を添加して種々検討を行なつた。これらをまとめるとつぎのごとくである。

1) 12% Cr 耐熱鋼に B を添加すると、クリープ破断強度は著しく改善される。550°C では、B の添加量は 0.012% 程度がもつとも効果が大きい。しかし、高温、長時間側では B の添加量とともにクリープ破断強度は増加し、650°C 以上の温度の長時間側では 0.037% の B の添加により、基準鋼の 5~6 倍の破断寿命をもつ。

2) 0.028% までの B 添加はクリープ破断伸びを低下させないが、それ以上添加すると破断伸びが低下する。

3) 焼もどし硬さもクリープ破断強度の場合とほぼ同様の傾向を示す。

4) 電解分離による抽出残渣の X 線回折により、650°C の焼もどしによる析出相は B を添加していない基準鋼も B 添加鋼も M_7C_3 , $M_{23}C_6$, NbC の 3 種類で、他の炭化物相 (M_3C , V_4C_3 , Mo_2C , M_6C など)、ほう化物相 [Fe_2B , Cr_2B など (B 添加鋼)], 金属間化合物 (Fe_2Mo の Laves 相など) は検出されなかつた。B の添加により析出相の種類は影響を受けないが、 $M_7C_3 \rightarrow M_{23}C_6$ の変態が促進されることがわかつた。B 添加鋼の抽出残渣中に B が検出された (化学分析) ことから、B が炭化物中の C の一部と置換固溶して早く平衡相 $M_{23}(C,B)_6$ になろうとするためと推測される。

5) 光学顕微鏡による組織観察では、B 添加によるクリープ破断強度および焼もどし硬さの改善に対する知見

は得られなかつたが、レプリカの電子顕微鏡観察によつてつぎのことがわかつた。すなわち、B を添加していない基準鋼では粒界近傍や析出物のない領域 (denuded zone) が広く、粒界は連続した析出物が多く観察される。一方、B 添加鋼では denuded zone がせまく、また粒界は不連続の析出物が多い。さらに抽出レプリカの電子顕微鏡観察により、B 添加鋼では高温、長時間にわたつて炭化物が小さいことがわかつた。これらが、クリープ破断強度および焼もどし硬さの改善に寄与していることがわかる。

おわりにあたり、本研究に終始あたたかい御援助、有益な御助言を賜つた日立金属 (株) 本社小野参与、また論文の内容について種々御検討いただいた安来工場冶金研究所の九重副所長に深謝するとともに、電子顕微鏡観察に御協力をいただいた瀬崎、土居両所員に感謝の意を表します。

文 献

- 1) 芥川, 藤田: 鉄と鋼, 41 (1955) 9, p. 986
- 2) 芥川, 藤田: 鉄と鋼, 41 (1955) 9, p. 989
- 3) 藤田利夫: 学位論文 (1960) [東京大学]
- 4) 藤田, 高橋: 鉄と鋼, 60 (1974), p. 1506
- 5) 藤田, 高橋: 鉄と鋼投稿中
- 6) たとえば, 日本学術振興会製鋼第19委員会編: 鉄鋼と合金元素, 1966 [誠文堂新光社版]
- 7) R. WASMUHT: Arch. Eisenhüttenw., 5 (1931), p. 261
- 8) R. F. DECKER, J. P. ROWE and J. W. FREEMAN: Trans. AIME, 212 (1958), p. 686
- 9) 金子, 西沢, 千葉: 日本金属学会誌, 30 (1966), p. 157
- 10) J. KOUTSKY: JISI, 205 (1967), p. 763
- 11) P. G. STONE: ISI Spec. Rep., 97 (1967), p. 505
- 12) P. G. STONE and J. D. MURRAY: JISI, 203 (1965), p. 1094
- 13) 中川, 乙黒: 鉄と鋼, 46 (1960), p. 1409
- 14) 中川, 乙黒: 鉄と鋼, 47 (1961), p. 605
- 15) J. T. BROWN and J. BULINA: "High. Temp. Materials" (1959), p. 38 [John Wiley & Sons Inc.]
- 16) 金子, 西沢, 谷藤: 日本金属学会講演概要集 (1963年春期), p. 63
- 17) 金子, 西沢, 千葉: 日本金属学会誌, 30 (1966), p. 263