18-8 Ti ステンレス鋼中の炭化物の挙動と 熱処理の関係について*

三 好 栄 次**

Eiji Miyoshi: Carbide Precipitation in 18-8 Stainless Steel Stabilized by Titanium During Heat-Treatment. It is well known that the creep-rupture characteristics of 18-8 stainless steel stabilized by titanium is remarkably affected by its preliminary heat treatment. This is a part of the study pursuing the reason of this characters from the metallographical point of view. The relation between carbide precipitated in steel and its heat treatment was studied. Carbides were extracted from steel and their composition was chemically analysed. Preliminarily all the samples were solution treated at the highest temperature of 1300°C, in order to eliminate effects of the carbide-residue in steel and grain size. The carbon and titanium contents change with the heating temperature and duration. Maximum precipitation was observed over the temperature range of 800° to 950°C. The titanium content dissolved in steel promote the carbide precipitation. The chromium content in carbides showed the maximum in steel containing a larger amount of titanium at the initial stage of heating at 700°C. The preliminary solution treatment at higher temperatures delays the initiation of the carbide precipitation.

(Received October 7, 1963)

I. 緒 言

18-8 Ti ステンレス鋼をボイラー過熱器管用として用いる場合、その熱処理が問題となり、固溶化処理の温度がクリープ特性に強く影響することが報告されている⁽¹⁾。この

原因については種々研究されているが⁽²⁾、まだ十分明らかにされているとはいえない。本報告はこの問題を金相学的

** 住友金属工業 株式会社 中央技術研究所 (Sumitomo Metal Industries, Ltd., Central Research Laboratories, Amagasaki)

* 1960 年 10 月本会北海道大会に発表

(1) W. E. Leyda: Preprint of Symposium on Alloy Superheater & Reheater Tubing at the 1958 ASME Semi-Annual Meeting in Detroit; 寺井: 鉄と鋼, **46**(1960), 151.

(2) 織田, 片山, 小川, 満浦: 本誌, **25**(1961), 238; 織田, 吉井, 片山, 上原: 本誌, **25**(1961), 241; 平野, 山本, 森: 材料試験, **8**(1959), 230

な面から追求する研究の一部であつて、鋼中における炭化物の挙動と熱処理との関係を求めようとするものである。すなわち鋼中の炭化物の析出状態を化学分析により定量的に観察して長時間加熱後の時効現象の説明に必要な資料をうること、ならびに固溶化温度の相違による長時間加熱後の組織上の変化について報告することが主な目的である。

本報で取扱つたのは主として MC, $M_{23}C_6$ 型の炭化物であるが、この種の鋼種に現われる炭化物が主としてこの種の炭化物であるからである。またこの他窒化物、硫化物あるいはこれに炭素が固溶する場合も一部に認められるが、固溶化温度によつて著しい差異はないので⁽³⁾本研究の目的から考えて対象外とした。

安定化ステンレス鋼にしばしば見られるように、安定化元素と炭素含有量との相対的な関係が重要な要素の一つと考えられるので、炭素量を一定とし、Ti の含有量の異なる 5 鋼種について観察した。

II. 実験方法

供試材料は 100 kg 高周波電気炉で 100 kg 溶解後、これを 5 等分して Ti の含有量の異なる約 20 kg の鋼塊 5 本を溶製した。これより巾 15 mm、厚さ 10 mm、長さ約 1,000 mm の素材に鍛圧した。前歴を消去するため固溶化温度としてはすべて 1300°C に 1hr 保持後水冷した。この際試料はすべてステンレス鋼管に溶接封入して酸化を防止した。熱処理後は表面 1 mm を削除し、試験に供した。

各鋼種の成分を Table 1 に示す。炭素含有量はやや高目を選び、Ti/C の比は TiS, TiN として結合する Ti を減じて計算してある。Ti と S あるいは N は親和力が強く実験の温度範囲では変化が少ないからである⁽³⁾。符号 C が一般市販の 18-8 Ti 鋼の標準成分にあたる。

TiC は比較的安定な炭化物であるから、TiC としての Ti および C の分析は沸騰塩酸の溶解により、クロム炭化物としての Cr の分析はブロム 10% のメチルアルコールに 24 hr 以上浸漬することによつて残渣を得た。C および Ti の

電子顕微鏡用の残渣の抽出は上述のブロムアルコール法によつた。

III. 炭化物の化学分析結果

1. 加熱温度の影響

Fig. 1 は各鋼種を固溶化処理後各温度に 1 時間保持し水冷した試料を塩酸溶解した残渣について炭素を分析した結果である。これは TiC として析出した炭素の量を意味す

Fig. 1 Chemical analysis of carbon in extracted residue from steel heated for 1 hr at presented temperature.

Table 1 Chemical analysis of tested steels.

Steels	Composition										
	C	Si	Mn	P	S	Cu	Ni	Cr	Ti	*	Ti/C
A	0.09	0.45	1.43	0.014	0.022	0.09	12.37	16.55	0.17	0.08	0.9
B	0.08	0.48	1.36	0.014	0.020	0.09	12.39	16.45	0.27	0.19	2.4
C	0.09	0.51	1.43	0.014	0.021	0.09	12.28	16.25	0.54	0.47	5.2
D	0.08	0.54	1.43	0.015	0.021	0.09	12.28	16.40	0.93	0.87	10.9
E	0.09	0.59	1.43	0.015	0.020	0.09	12.30	16.30	1.18	1.15	12.8

Note: * Ti-Ti as TiS and TiN

分析試料は 5 g を標準とし、C の分析は微量炭素分析法によつた。この場合の分析の精度としては C は $\pm 0.001\%$ 、Ti は $\pm 0.02\%$ と考えられる。Cr の分析試料は 40 g を標準とし、分析精度は誤差率にして 1% 前後と考えられる。

(3) K. Bungardt and G. Lennartz: Arch. Eisenhütt., 29(1958), 359.

る。この結果によれば 750°C 以下では 1 時間の加熱によつては十分に炭化物として鋼中の炭素は析出しないが、800°C 以上では析出量が多くなる。とくに Ti の含有量が多いほどその傾向は強く、鋼種 D, E では含有する炭素はほとんど析出していることがわかる。鋼種 A, B, C では含有する炭素の一部が析出するに過ぎない。950°C 以上では

炭素の溶解度が大きくなるため、析出量が減少してくる。この傾向も Ti の低いものほど大きく、Ti の含有量の高い鋼種 E では 1100°C までほとんど変らない。また鋼種 C, D, E では 1300°C でも十分に溶解しないので含有炭素量の約半量以下が溶解するに過ぎないことを示している。

Ti についても同一試料について分析した結果を Fig. 2 に示す。傾向は炭素の場合と同様である。つぎに Fig. 2 の Ti の分析結果に対して TiC として結合した場合に必要な炭素の量を点線をもつて Fig. 1 に示した。これは TiC として Ti と炭素が分析されていることを確認するためである。この計算値は分析値よりやや低目であるが、800°C 以上では分析誤差内にあるものと見られる。

Fig. 2 Chemical analysis of titanium in extracted residue from steel heated for 1 hr at presented temperature.

これらの結果から Ti/C が 5.2 以上では最も析出容易な 850~900°C の範囲で約 1 時間加熱することにより、鋼中の炭素が TiC として析出し、鋼中に残存する炭素量は 0.02% 以下であることがわかる。

2. 700°C における析出の時間的变化

実用的には 600~650°C における析出現象の時間的变化を調査すべきであるが、実験時間を短縮する目的と炭化物の析出過程が電子顕微鏡的に観察した結果では 650~750°C の範囲ではほぼ似ていること⁽⁴⁾ から 700°C における析出過程を研究することとした。加熱時間は 10 hr 以後その 3 倍数とし、対数的等間隔である。

(4) 三好, 数井: 本誌, 25(1961), 581.

この場合は炭素, Ti のほかに Cr も分析した。ただ試料の都合でクロム炭化物としての炭素は分析できなかった。しかし後述するようにクロム炭化物として析出する炭素量はきわめて少量であることがわかる。これらの分析結果を Fig. 3, 4, 5 に示す。

Fig. 3 Changes of carbon precipitated as TiC during heating at 700°C.

Fig. 3, 4 からわかるように、TiC は Ti の含有量の多いほど速く析出し、さらに最大析出量も多い。鋼種 D, E では 10 hr の加熱ですでに最大量に近い値に達し、含有炭素量の 90% 以上に達する。その後 810 hr まではほぼ変らないが 2440 hr では析出量が増加している傾向が認められる。また前項と同じく TiC として結合する Ti と炭素の量を比較すると Fig. 3 に点線で示すようになる。この結果から見て鋼中の炭素の中で TiC として析出する量は多く、時としてその 90% 以上に達し Ti/C の比が丁度 TiC 中の Ti と炭素の比になるまで析出し、その一方が結合しつくされるまで析出する。ただし Ti の含有量の低い場合はこの実験の加熱時間の範囲ではその限界に達しない。ここには示さなかったが炭素量の低い場合も同様である。過剰の Ti は鋼中に固溶しているものと考えられる。

Cr の分析値は Fig. 5 に示すように Ti の含有量の少ない場合は時間とともに増加する。しかし Ti の含有量が増加すると Cr の析出が促進されるが、時間が経過すると逆に減少するようになる。これは一度クロム炭化物として析出した Cr が炭素との親和力の強い Ti と置換するという考え方が認められる。一般に実用化している鋼種 C においてもこの傾向のあることが認められる。

この場合クロム炭化物として析出するのは $M_{23}C_6$ 型の炭化物のみである。これは電子顕微鏡によっても確認され

Fig. 4 Changes of titanium precipitated as TiC during heating at 700°C.

Fig. 5 Changes of chromium precipitated in carbide during heating at 700°C.

ている⁽⁴⁾。この場合、結合する Cr と炭素の比は 1:0.06 であり、Ti に比べると炭化物として費される炭素量は少な

いことがわかる。したがって Fig. 1, Fig. 3 で鋼中の炭素の大部分が TiC で析出すると述べたが化学分析の誤差範囲の炭素量に対してはクロム炭化物としては少なくない量であることがわかる。

IV. 金相学的観察

1. 化学分析結果との対応

化学分析による定量的な観察結果に対応して、金相学的な観察を行なった。さきに 18-8 Ti ステンレス鋼中に析出する炭化物の析出過程を電子顕微鏡的に観察した結果を報告した⁽⁴⁾。この結果、結晶粒内、粒界、双晶境界によって析出の過程の異なっていることを述べた。ここでは化学的に分析した試料と同一試料について電子顕微鏡ならびに光学顕微鏡で観察した結果を報告する。この結果を Fig. 6 に

Fig. 6 Types of carbides in 5 steels precipitated during heating at 700°C: Observed by electron microscope.

示す。この試験温度 700°C で析出の少ない G 2, 3, 4, B 2, T 1, 2, 3, 4 およびほとんどの場合析出の認められた G 5 についてはこの図から除いてある。ここに G 2~5, B 2, T 1 などの符号はすでに示してある⁽⁴⁾が G は粒内に、B は粒界に、T は双晶境界に析出する炭化物である。電子顕微鏡による形状で分類し仮称したもので、G 2 は針状の Cr_3C_2 、他の G 1~5 は TiC、B 1 は TiC、B 3, 4 は $M_{23}C_6$ 、T 1 は $M_{23}C_6$ T 2~4 は TiC である。

この結果において Ti の含有量が多いほど、粒界に析出する B 3 型のクロム炭化物は早期に析出してやがて消失する傾向が認められる。これは Fig. 5 の Cr の分析結果に対

応する。粒内には G1 型の TiC の析出が多い。Ti の含有量の少ない場合は粒界の B3 型のクロム炭化物が多く、粒

Photo.1 Electron micrograph of steel B heated for 2440 hr at 700°C after solution treatment at 1300°C. Extraction replica ($\times 5000$)

Photo.2 Electron micrograph of steel C heated for 2440 hr at 700°C after solution treatment at 1300°C. Extraction replica ($\times 5000$)

内の G1 型のは少ない。しかし長時間の加熱後には粒内にも $M_{23}C_6$ 型の炭化物が析出するようになる。この例を **Photo. 1** に示す。これを仮に G6 と称することとする。Ti の含有量の高い鋼種 C, D, E においては長時間加熱後は前報⁽⁴⁾ に示した 13 種以外の炭化物が表われる。これは研磨面で観察すると網状に見えるものでその例を **Photo. 2** に示す。この網目状の炭化物は抽出レプリカ、あるいは抽出残渣による観察によれば薄膜状で一定の結晶面に沿って析出するものと考え。制限視野電子回折によれば TiC の組成を示すものである。これを G7 と称することにする。G7 は Ti の含有量の多いほど析出しやすい傾向が認められる。

σ 相は光学顕微鏡によつて観察した。 σ 相はこれらの鋼種では結晶粒界にのみ認められる。この結果は鋼種 C およ

び D に比較的認められやすく、810 hr の加熱で辛うじて認められる程度であった。

X 線回折による残渣の組成解析も行なつたが十分な結果は得られなかった。その理由は $M_{23}C_6$ 型のクロム炭化物が X 線的に検出感度が悪く、Ti の含有量の少ない鋼種 A と B の 810 hr 以上にのみ $M_{23}C_6$ 型炭化物が認められるに過ぎないことである。この点は電子顕微鏡による観察の方が感度がよい。

2. 固溶化温度の影響

実用化されている 18-8 Ti ステンレス鋼に相当する鋼種 C について各種の温度での固溶化処理の後、時効による組織の変化を調べた。固溶化処理の温度としては 900°C から 1300°C までを採用し、その温度に 1 hr 加熱保持後水冷した。時効温度は 650°C に一定とし、時効時間としては 5 min から 3980 hr までとした。これらの試料について電子顕微鏡により抽出レプリカにより観察した。組織の変化を前報に示した記号により示すと **Fig. 7** のようになる。これらの中で双晶境界に生ずる T1~4、および結晶粒界に生ずる B4 はその発生の頻度が少なく、散発的に認められるので省略した。G2, B2 はほとんど認められず、G5 はほとんどの場合に認められたのでこれを省略する。したがって G1, G3, G4, G7, B1, B3 についてのみ示す。固溶化温度の上昇とともに析出現象の開始は遅くなることがわかる。各固溶化温度に対して 3980 hr 時効後の組織を **Photo. 3** に示す。ここに見られるように固溶化温度の低い 900°C ではここでは説明のため固溶化処理と述べたが、実は固溶化するよりもむしろ析出する温度であつて、1100°C 以下の加熱では初めのいわゆる固溶化処理の際に析出した炭化物

Fig.7 Effect of solution treating temperature on the types of carbide in steel C precipitated during heating at 650°C.

が多く、時効による変化は認めにくい。1200°C, 1300°C の加熱では時効後 **Photo. 3** に見られるように 663 hr です

に前述の G7 の析出が認められる。要するに固溶化温度の低い場合の方が顕微鏡組織としては変化が少ない。

変化のみが対象となることになる。

本実験の結果、固溶化処理の際鋼中に固溶化している炭

素量あるいは Ti の量が推定できる。この時固溶化しないで残っている炭化物は主として TiC であり、その後の時効処理に対して安定であると考えられるのでこれらの炭化物が変化しないものと仮定すると、鋼中に固溶し、時効に際して活性な炭素量あるいは Ti 量は鋼中から減量されたものと同等と考えられる。したがって炭化物の形状や析出の位置の影響を別にすると、時効現象そのものは減量された成分の効果として考えられる。分析結果より最も固溶化している状態と最も析出した状態において、鋼中に存在する炭素と Ti の量を比較すると Table 2 のようになる。この表からわかるように鋼種 C, D, E は析出による炭素量はほぼ同量であるにもかかわらず Fig. 3, 4 に示すように析出速度に差のあるのは固溶する Ti の量の大小によるか固溶化状態ですでに存在している析出物が核として作用し、その後の析出に関係するものと考えられるが、この点はまだ確認されていない。また Cr の炭化物の分析結果からその析出にも影響するものであることがわかる。

Ti 量の十分な鋼種 C, D, E に対し 1200°C 以上固溶化状態では 650°C における時効処

Photo.3 Electron micrograph of steel C heated for 3890 hr at 650°C after solution treatment at temperature shown above. Extraction replica ($\times 5000$)

Table 2 Comparison of C and Ti content between in the solution treated state and in the most precipitated state.

Steel	Total C %	C % in residue as solution treated	Active C % as solution treated	C % in residue in the most precipitated state	Active C % in the most precipitated state	Precipitated C %
A	0.09	0.008	0.082	0.011	0.079	0.003
B	0.08	0.017	0.073	0.047	0.037	0.026
C	0.09	0.030	0.060	0.078	0.012	0.048
D	0.08	0.043	0.037	0.086	-0.006	0.043
E	0.09	0.053	0.037	0.093	-0.003	0.040

Steel	Total Ti%	Ti% in residue as solution treated	Active Ti% as solution treated	Ti % in residue in the most precipitated state	Active Ti% in the most precipitated state	Precipitated Ti%
A	0.17	0.10	0.07	0.11	0.06	0.01
B	0.27	0.18	0.09	0.24	0.03	0.06
C	0.54	0.16	0.38	0.41	0.13	0.25
D	0.93	0.19	0.74	0.39	0.54	0.20
E	1.18	0.25	0.93	0.41	0.77	0.16

V. 結果 に対する 考察

固溶化温度が高温におけるクリープ破断強度におよぼす影響の原因として従来結晶粒度、鋼の組織、鋼中に保存されている加工による歪エネルギーなどが考えられている。試料は予備的な熱処理によつて結晶粒度はすでに粗になつており、加工による歪エネルギーもすでに解放された状態になっていると判断される。したがってこの実験では組織的な

理の比較的初期の析出段階に粒界および粒内に析出が起り、その析出しうる炭素量の少なくとも 70~80% を析出するが、残余の炭素量を析出するには長時間を要することがわかる。残余の炭素量は少量に過ぎないが、これが鋼目状の組織として析出するものと考えられる。

電子顕微鏡による観察結果から固溶化温度の高いほど過飽和度の大きいものにもかかわらず、粒内の炭化物の析出の開始が遅くなることは析出核の存在と関係するように考え

る。

結晶粒界における析出現象は当然結晶粒度の影響が大きいと考えられる。 σ 相の析出は実用鋼についてこの程度の長時間の加熱に対しては、その析出をしばしば経験するのであるが、本実験結果では比較的少なかった。これは初めの試料調製の時 1300°C に一度加熱して結晶粒が粗大化したためと考えられる。Bungardt ら⁽³⁾ の 18-8Nb 鋼についての炭化物分析結果において、長時間加熱とともに残渣中に Cr の量が増加し、 σ 相の析出を認めている。しかし本実験では逆に Ti 量の増加とともに Cr の増加が少なくなり、さらに鋼種 C 以上の Ti の含有量では一度クロム炭化物として析出した後に時間とともに Cr の量が減少している。この事実はクロム炭化物中の Cr が時効過程とともに Ti に置換し、この結果として σ 相の発生が少ないことを意味するものと考えられる。 σ 相はクロム炭化物の分解によって発生するといわれているからである。

実用されている 18-8 Ti ステンレス鋼の成分範囲は固溶化条件による影響を受けやすい範囲であることが示され、ボイラー用材料としてはその取扱に注意を要するものであることがわかる。ここでは結論が出せないで「取扱に注意を要する」と書いた。ただ組織上の変化が大きいのでは性質の上でも差があることを意味するものである。つぎの論文で性質と組織との関係を示す。

VI. 結 言

Ti の含有量の異なる 5 鋼種について抽出残渣の化学分析、電子顕微鏡観察により金相学的な状態の変化を研究しつぎの事実が判明した。

(1) この種の鋼種は 800°C~900°C 付近でもつとも TiC の析出が大きく、より高温度で加熱するほど、析出量は少

なくなるが、Ti の含有量が多くなるにしたがつてその影響が少ない。とくに実用されている 18-8 Ti ステンレス鋼は析出状態と固溶化状態との差が甚だしく、1100°C 前後に急激な溶解が認められる。これらの事実が化学分析によつて量的に示された。

(2) 炭素および Ti の析出速度は鋼中に固溶する Ti の量に影響を受けやすく、実用の 18-8 Ti ステンレス鋼では高い温度で固溶された状態で比較すると、200 hr 前後までに含有される炭素の 70~80% が析出し、その後に析出するのは量的には少量である。

(3) クロム炭化物の析出は Ti 含有量の増加とともに早く始まり、やがてふたたび炭化物としては認められなくなる傾向がある。Ti の含有量の少ない場合、とくに Ti/C が 2.0 以下ではクロム炭化物は時効時間とともに増加し長く存在する。

(4) 固溶化温度を上昇して、鋼中の炭素、Ti をより多く固溶するにつれて、その後の時効の際の炭化物の析出開始の時期が遅くなるが、一度析出が開始すると析出量も多い。固溶化温度の低い場合は鋼中にすでに存在する炭化物量が多く、その後の加熱による影響が少ない。

これらの事実および前報⁽⁴⁾の結果によつて 18-8 ステンレス鋼を高温で加熱した場合の炭化物の挙動は、おおむね理解することができたと考える。しかしこれらの結果から、ただちに固溶化温度とクリープ強度との関係を求めることはできないけれども、クリープ試験の結果と対応させて考察することによつて、その原因を求めることはできると考える。

本研究の実施にあたり、化学分析に関して多大の援助を与えられた、住友金属工業株式会社鋼管製造所技術調査役 細田 薫氏、同東出秀雄氏、当時中央技術研究所製鋼研究室 研究員であつた荒川三千夫氏に対し厚く感謝いたします。