低合金鋼の高温硬度におよぼす合金元素の影響について*

門 間 改 三** 須 藤 一**
早乙女 和 巳*** 根 本 正****

Kaizo Monma, Hajime Suto, Kazumi Sotome and Tadashi Nemoto : On the Influences of Alloying Elements upon the Hot Hardness of Low Alloy Steels.
For the purpose of obtaining some knowledge on the effect of alloying elements upon the elevated temperature strength of low alloy heat-resisting steels, the influences of some alloying elements upon the hot hardness of low alloy steels have been investigated. The conclusions are as follows: At room temperature, the effect of dispersion of carbide on hardness is very strong, however the effect decreases rapidly above 400°C. The Cottrell effects by dissolved carbon and nitrogen show peaks of hardness at 300°C and 250°C respectively, but their contributions to hardness at 600°C are very small. The solid solution hardening by substitutional atoms is not so strong at room temperature, but the contribution to hot hardness increases slightly with increasing temperature up to 600°C. The contribution of interaction between interstitial solid solution atoms and substitutional solid solution atoms (I-S effect) to hardness appears at temperatures above 300°C, and increases with increasing temperature. The I-S effect cannot be ignored for the high temperature strength of low alloy steels.

(Received August 26, 1964)

I. 緒 言

金属の高温強度の研究はクリープ試験によるのが普通である。しかしこの方法は長期間と多額の費用を必要とする。現在耐熱鋼として多種多様の多元系合金鋼が実用化されているが、新鋼種の探求として合金元素の適当な配合を試み、クリープ試験を行なうという経験的方法に依存することは、時間や経費の点からその効果への期待が疑わしい。一方、合金の高温強化の機構を解明するために、粒子分散による強化作用や固溶強化作用など個々に研究が進められてきた。本論文では主に低合金耐熱鋼を対象として、この種の鋼の開発研究に基礎的指針を与えるために、個々の強化機構がそれぞれの程度の寄与をするものであるかを明らかにすることである。

測定法としては高温硬度法を用いた。その理由は、定性的にはクリープ強度と高温硬度とは比較的よい対応を示すものであり^{(1)~(3)} しかも測定は極めて容易であるから、高

温強さの簡易判定法として極めて便利であると考えたからである。

II. 試 料 お よ び 実 験 方 法

電解鉄および純金属を原料として、真空溶解法により製造した厚さ5~4mmの圧延板より、28×28mm²の試料を採取し、熱処理後試験に供した。試料中の微量のC, Nを除去するには700°~720°Cの湿水素気流中で、200 hr以上保持する方法をとった。試料は主に950°Cより炉冷して使用したが、その他の熱処理のものについてはその都度述べる。また試料の化学組成も結果を示す図中に記載する。なお溶解時の脱酸はMnのみで行なったが、残存するMn量は0.04%前後であった。

高温硬度計としては直接硬度値が読取れるものが便利であるから、普通のロックウェル硬度計をつぎのように改装したものを使用した。ダイヤモンド圧子は約10cmの長さの耐熱鋼の先端にとりつけ、炉中で硬度を測定するようにした。炉内は予め排気したのち、Arガスを流しながら徐熱し、所定温度に約10 min保持してからHRA硬度を求め

** 東北大学工学部 金属材料工学科 (Department of Materials Science, Faculty of Engineering, Tohoku University, Sendai)

*** 愛知製鋼株式会社 (Aichi-Steel Ltd., Nagoya)
**** 株式会社日立製作所 (Hitachi Engineering Works, Ltd., Hitachi)

* 1964年4月本会東京大会に発表

(1) F.P.Bens: Trans.ASM, **38**(1947),505.

(2) E.R.Petty and H.O'Neill: Metallurgia, (1961),25.

(3) F. Garofalo, P. R. Malenock and G. V. Smith: Trans.ASM, **45**(1953),377.

た。このさい、圧子先端は常に試料と同一の温度になるよう心掛けた。試料を外部より廻転して、円周上に約 20 点の測定を行なった。熱電対端を試料表面に接して测温し、硬度の加熱曲線および冷却曲線はほとんど一致することを確認したので、以後は加熱曲線のみを求めた。高温になるほど負荷時間の硬度におよぼす影響が大きくなるから、負荷開始より除荷重まで時間は 30 sec と一定に保った。硬度の図示は測定のままの HRA によったが、当研究室で実験的に求めた換算表により、Hv の換算目盛も図中に示した。両硬度の指示の間には直線の関係はなく、軟質になるほど本法のほうが変化が大きく現われる。

III. 実験結果ならびに考察

Fig.1 は純鉄を大気中溶解し、Al で脱酸、脱窒を行なった試料の高温硬度曲線である。図中で▲印で示した曲線

Fig.1 Hot hardness curves of iron killed with various amount of aluminum.

は真空溶解純鉄を湿水素処理したものの硬度である。この結果よりつぎのことがわかる。まず Al 添加量がまずつれて硬度が低下するが、これは鉄中の N が AlN となり、固溶 N 量が減少したためと思われる。また図中には Al を添加しない真空溶解試料(湿水素処理せず)の硬度曲線も併記してあるが、この場合は青熱脆性によるピークが 250°C に現われている。これに対して Al 添加試料ではこのピークは 300°C 付近まで上昇している。Al を 0.4% (添加量) 以上添加した場合はとくに高温における軟化がおそいが、これは Al の固溶強化に基づくものである。Al など置換型元素による固溶強化作用は後で詳しく述べることにして、ここでは 300°C 付近のピークについて述べる。すでに Schenck ら⁽⁴⁾は Vickers 型高温硬度法により純鉄の高温硬度を測定したが、それによると、Fig.2 中に点線で示したとおり N によるピークは 250°C であるが、C によるピークは 400°C~450°C である。これを確かめるために真空溶解純鉄試料を予め数百時間湿水素処理を行なつてから、再び (C₆H₆

+H₂) または (NH₃+H₂) 気中で加熱して、浸炭あるいは窒化した後、均質化焼なましを行なったものについて硬度を

○ 930°C × 0 min carbu → 1000°C × 24 hr anneal.
 × 930°C × 30 min carbu → 1000°C × 24 hr anneal.
 □ 930°C × 4 hr carbu → 930°C × 18 hr anneal.
 △ 750°C × 12 hr carbu → 930°C × 18 hr anneal.
 ● 700°C × 48 hr nitride → 1000°C × 1.5 hr anneal.
 H. Schenck et al.⁽⁴⁾

Fig.2 Hot hardness curves of carburized and nitrided iron after wet hydrogen treatment. Dotted lines show results by Schenck et al.⁽⁴⁾.

測定したところ、Fig.2 のごとく窒化の場合は Schenck らの結果に類似して 250°C にピークが得られたが、C によるピークは 300°C であつた。これはさきに Al で脱窒して C のみを固溶化させた場合と一致し、Garofalo らの結果⁽⁵⁾とも一致する。Schenck らの結果の不一致の原因は、おそらく脱酸剤として加えた Mn による作用(後述)と思われる。鉄中における C, N の拡散速度はほぼ等しい⁽⁶⁾⁽⁷⁾ので、青熱脆性の機構から考えて N によるピークの温度が 250°C であれば、C によるピークは N によるピークの温度に近い 300°C に現われることは自然である。C, N がともに十分な量共存する場合は、フェライト中への溶解度が大きい N のほうが⁽⁸⁾⁽⁹⁾⁽¹⁰⁾青熱脆性によく効くが、N を除いた場合には C の効果が現われて、ピークは 250°C より 300°C に移行するものと考えられる。

- (4) H. Schenck, E. S. Schmidtman, H. Brandis und K. Winkler: Arch. Eisenhütt., **29** (1958), 653.
- (5) F. Garofalo, G. V. Smith, and D. C. Marsden: Trans. ASM, **49** (1957), 372.
- (6) C. Wert: Phys. Rev., **79** (1950), 601.
- (7) C. Wert: J. Appl. Phys., **21** (1950), 1196.
- (8) L. J. Dijkstra: Trans. AIME, **185** (1949), 252.
- (9) V. G. Paranjpe et al: Trans. AIME, **188** (1950), 261.
- (10) R. Rawlings and O. Tamplin: JISI, **189** (1956), 302.
- (11) E. Lindstrand: Acta Met., **3** (1955), 431.
- (12) P. Stark, B. L. Aberbach and M. Cohen: Acta Met., **6** (1958), 149.
- (13) C. A. Wert: Trans. AIME, **188** (1950), 1243.

Fig. 2 の試料では Fe_3C が分散しているものもあり、これによる分散強化が当然期待できる。この作用を明らかに

Fig. 3 Hot hardness curves of aluminum killed (left) and rimmed (right) Fe-C alloys.

するため、種々のC量の炭素鋼を焼入れ後 700°C で焼戻したものの硬度を測定した。この結果を Fig. 3 に示した。ここで (a) 図は Al-killed 鋼の場合であり、固溶炭素による Cottrell 効果と Fe_3C による分散強化と過量の Al による固溶強化が重複して作用している。(b) 図はリムド鋼の結果であるが、ここでは固溶 N による硬化が加わっているためピークは 250°C に現われている。Fig. 3 から、 Fe_3C による分散強化作用は非常に大きい、 400°C 付近から硬度低下が著しくなることがわかる。

Fig. 4 は真空溶解による 2 元系 Fe 基合金の高温硬度曲線である。このうち (a)~(d) は C, N との結合性の強い V, Nb, Zr, Ti を添加した場合である。これらの曲線の特徴は、 300°C 付近のピークが消滅(固溶 C, N の減少)し、さらに多量に添加した場合は再び硬度値が全般的に高くなる(金属間化合物による分散強化と固溶強化)。Fig. 4 (e) 図は C との結合力はそれほど大でなく、N との結合力が大きい B を添加した場合である。ここでは Fig. 1 で示した Al 添加の場合と同様に青熱脆性ピークが 300°C に移行し、同時にややピークの高さが減少している。Fig. 4 (f)~(h) は C, N との結合性が小さく、Fe 中に多量に固溶することができる Co, Ni, Si を添加した場合である。この場合はピークの位置は 250°C ではほとんど変わらず、各元素の固溶強化作用が加わって曲線はほぼ平行的に上昇している。Fig. 4 (i) (j) は C, N との結合力がともに中程度と考えられる Mo, W を添加した場合である。ピークは 250°C で変わらず、とくに高温部で軟化しがいのが特徴である。Fig. 4 (k) (l) は C, N との結合力はともに中程度ではあるが、N に対する結合力が C に対する場合よりも相当に大きい Cr, Mn を添加した場合である。この系では、まずピークの温度が 250°C より 300°C まで移行し、次第にその

高さを減ずる。しかし高温部での軟化抵抗が相当大きくなる。Fig. 4 (m) は U 添加の場合であり、U 添加量が増すほどピークが 250° より 300°C まで移行し、遂に消滅している。これは、UN の生成熱が 80 kcal/mol で非常に大きいことからわかるように、まず固溶 N が著しく減り、C による青熱脆性が現われる。しかし UC の生成熱も 20 kcal/mol と相当に大きいので、U 量が多くなれば固溶 C も著しく減少するようになるため、遂にピークは消滅するのである。

Fig. 5 は上記合金を湿水素処理を行なつてから測定をした結果である。これらの結果は Fig. 4 におけるそれぞれの合金の曲線にくらべて低く、またピークが消失している。しかし Fig. 5 (a) の純鉄の硬度は Fig. 4 (c) の 0.14% Zr 合金よりもやや高い。このことから、湿水素処理にもかかわらず、わずかな(内部摩擦の測定によれば 0.0005% 程度) C, N が残存して強化に関与しているものと思われる。

Fig. 5 (f) で 1.04% Cr 合金の低温部の硬度が湿水素処理純鉄(破線)の値よりも低い理由も Cr 添加による C, N の固溶量の減少によつて説明することができる。

Fig. 6 (a) は前掲の数種の鋼の高温硬度曲線を Hv に換算して示したものである。鋼の高温強度を支配する諸因子が互に加算的であると仮定して、各因子を分析してみよう。Fig. 6 (b) の曲線⑨は②—①、つまり 0.06% C 焼なまし鉄の硬度②より十分脱炭脱窒した純鉄の硬度①を差引いた残部であり、固溶 C (飽和量)による硬化作用を示す。これはいわゆる Cottrell 効果であり、 300°C でピークを示す。固溶 N による作用も曲線⑨と類似な曲線⑩となる。C, N 共存の場合の Cottrell 作用も⑩とはほとんど変わらないようである。

曲線⑪は③—①、つまり 1.75% Mo による固溶強化作用を示す。これから置換型固溶元素による強化作用は高温まで安定して作用し、 600°C 付近まではむしろ増加の傾向がある。曲線⑫は湿水素処理をしない 0.009% C, 0.008% N, 1.75% Mo 鉄の硬度④より、C, N を含まない 1.75% Mo 鉄の硬度③を差引いたもので、1.75% Mo 鉄中における C, N の作用を示している。しかし、この作用は曲線⑩よりも斜線を付した A 部だけ大きい。この A は Mo が C, N と共存していることに基づく特別的作用である。これについては後で詳しく述べるが、侵入型元素 (I)・置換型元素 (S) 共同効果 (I・S 効果) と呼ぶこととする。I・S 効果は 300°C 付近より現われはじめ、 600°C までは温度が高くなるにつれて大きくなる。

曲線⑬, ⑭, ⑮ はそれぞれ焼入れ焼もどしを行なつた 0.41% C 炭素鋼 (Fe_3C の粒間距離 $\lambda = 2.4 \mu$ および 1μ) および 0.8% C 炭素鋼 ($\lambda = 0.45 \mu$) の硬度曲線⑤⑥⑦より C を固溶している鉄の硬度②を差引いたものである。したがって

各曲線は $\lambda=2.4\mu, 1\mu, 0.45\mu$ の Fe_3C による分散強化作用を示す。このように λ が小さくなるほど硬度は著しく高

構成されていると考えられる。

Fig.7はFeに各種元素1at%添加した場合の室温およ

Fig.4 Hot hardness curves of binary iron alloys.

くなる。しかしこの作用は 400°C 以上で急に減少することは注意を要する。

曲線⑧は $0.41\%\text{C}$, $1.1\%\text{Cr}$, $0.25\%\text{Mo}$ 鋼の硬度曲線である。この曲線を分析すればつぎのようになる。曲線⑧より純鉄の寄与①を引き、残部曲線⑩よりCによるCottrell効果⑨を引き、その残部⑪よりMoのみ(Crの原子半径はFeのそれに近いのでCrの固溶強化作用は小さい)による固溶強化作用として曲線⑩の $1/6$ (Moの一部は Fe_3C に固溶することを考慮した)を差引くと曲線⑫を得る。これは $\lambda=0.2\mu$ の分散強化作用である曲線⑬とI-S効果⑭とで

び 500°C の硬度を示す。同図にはGensamerら⁽¹⁴⁾による室温引張強さ⑮、およびAustinら⁽¹⁵⁾による 427°C におけるクリープ強度⑯を示す。Gensamerらの結果は湿水素処理試料について得られたものである。この図で元素配列の順序は、Feの原子半径を a_{Fe} 、合金元素の原子半径を a としたとき、 $|a - a_{\text{Fe}}|$ が大きくなる順序である。体心立方晶における置換型元素による単純な効果はCottrell

(14) C. E. Lacy and M. Gensamer : Trans. ASM, **32** (1944), 88.

(15) C. R. Austin, R. St. John and R. W. Lindsey : Trans. AIME, **162**(1945), 84.

理論⁽¹⁶⁾でも Mott-Nabarro 理論⁽¹⁷⁾でも $|a - a_{Fe}|$ が大になるほど大きくなるはずである。ところが Fig.7 で明ら

このため、曲線①, ②, ⑤でみるように、Cr, Mn, V を添加した鉄の硬度にくらべて、C, N の溶解度をあまり下

Fig.5 Hot hardness curves of binary iron alloys after wet hydrogen treatment.

かなようにこのような傾向が認められるのは湿水素処理試料について得た 500°C 硬度のみであり、他は複雑な変化を示す。この理由について考察してみよう。

湿水素処理にもかかわらず、試料中には 0.0005% 前後の C, N が残存していることが内部摩擦の測定により確かめられた。このような微量の C, N でも Cottrell 効果を示すことが知られている⁽¹⁸⁾。しかし、Cr, Mn, V などを 1at % 程度添加すれば、C, N の固溶量は甚だしく減少する[†]。

げないと思われる Co, Ni, Si を添加した鉄ではこれら固溶元素の Cottrell 効果による分だけ硬度が高く得られている。この結果曲線①, ②, ⑤は類似した傾向を示すと考えられる。

固溶 C, N による普通の Cottrell 効果は 400°C 以上では小さくなるが、I-S 効果は高温で顕著になることはすでに述べた。Fig.7 において、I-S 効果の寄与を知るために④—③の硬度差を求め、これを Vickers 値に換算してみるとつぎのようになる。

Fe 10, Co 10, Cr 22, Ni 6, Mn 18, V 3, Si 2, Mo 18 すなわち Cottrell 効果だけで 10 程度は硬度が増加する。Co, Ni, Si 添加合金の高温強度が低いのは I-S 効果があられないためであろう。Si 添加合金では本来の Cottrell

(16) A.H. Cottrell and B.A. Bilby: Proc. Phys. Soc., **62A** (1949), 49.

(17) N.F. Mott: Imperfections in Nearly Perfect Crystals, (1952), 173.

† 近く発表の予定。

(18) E.T. Stephenson: Trans. ASM, **55** (1962), 624.

効果も幾分弱くなるのかも知れない。V もまた硬度差が非常に小さい。V と C, N との相互作用は非常に大であるの

Fig. 6 Separation of contributions of hardness by various mechanisms.

Fig. 7 Effects of alloying elements (1 at%) on the mechanical properties at room and elevated temperature of iron. (wet H₂) means the value obtained after wet hydrogen treatment.

にこのような結果が得られるのは、V 添加により C, N の固溶量が著しく低くなり、このため I-S 効果が現われなくなるので硬度が低く得られたと思われる。一方 C, N に対して中程度の相互作用を示す Cr, Mn, Mo を添加した合金の高温強度は著しく強力になっている。以上の事実より、I-S 効果の本質は、固溶 C, N と置換型固溶元素との化学的相互作用と考えられる。このような作用は、V, Ti, Zr など添加した場合に非常に強力であるはずであるが、上述のとおり C, N の固溶量があまりにも低くなるので、結果的には I-S 作用は明らかには現れない。

IV. 結 言

高温硬度法により純鉄および鋼の高温強化機構を研究した。得られた結果の要約はつぎのとおりである。(イ)硬質粒子による分散強化作用は非常に大きい、400°C 以上ではその作用は急に低下する。(ロ)C による青熱脆性ピークは 300°C に、N によるそれは 250°C に現われるが、600°C ではこの作用は極めて小さくなる。(ハ)置換型元素による固溶強化作用はあまり大きくないが、600°C 付近までは高温になるほど効果は大きくなる傾向がある。(ニ)侵入型固溶元素と置換型固溶元素との化学的相互作用に基づく I-S 効果は 300°C 以上で現われ、高温になるほど大きくなる。この I-S 効果について、引き続き詳しく報告する予定である。

本研究の結果、ボイラーなど長時間使用を目的とする低合金耐熱鋼の改善に当っては、従来の研究で努力の大半が注がれていた析出粒子による分散強化の問題のほか、置換型元素による固溶強化、および本研究で明らかとなった I-S 効果を利用することが有効であることがわかった。とくに I-S 効果は C, N を固溶体としていることが必要である。このため置換型元素による固溶強化を計るため合金元素を増すのはよいが、固溶 C, N をあまり下げてしまつては高温強度が逆に低下する結果になることがあり、この点は十分注意しなければならない。

本報告を終るに当り、日立研究所副所長工学博士、小野健二氏、ならびに同所田野崎和夫工学士の御協力を得たことを記し、厚く感謝の意を表します。