

耐熱鋼の加熱に依る性質の變化に就いて

(昭和 25 年 4 月及び 26 年 4 月本會講演大會にて發表)

多 賀 谷 正 義*

伊 佐 重 輝**

THE PROPERTIES OF SOME HEAT RESISTING STEELS
AFTER LONG TIME HEATING AT HIGH TEMPERATURE*Masayoshi Tagaya; Dr. Eng., & Shigeteru Isa*

Synopsis:

The tensile strength, elongation, number of repeated bending, electric resistance and grain size were measured at room temperature on some heat resisting steels (Fe-Cr & Fe-Cr-Al system) which had been long heated at various temperature from 500° to 1200°C in a vacuum, hydrogen and nitrogen atmosphere. The results were as follows:

The tensile strength and elongation did not vary with the heating below 700°C in vacuum and hydrogen atmosphere. Even in a heating at 800°C, these values did not so decrease as in a heating in air at the same temperature. But in a nitrogen atmosphere, these values of Al-containing steels rapidly decreased and especially the decrease of elongation was remarkable in the heating at 800°C.

Number of repeated bending did not vary in a heating at temperatures below 600°C but began to decrease by a heating at 700°C for 5 days. In a heating at 800°C, these values of Al-containing steels decreased largely. These decrease were especially remarkable at heating in a nitrogen atmosphere. These phenomena were attributed both to the grain growth resulting from diffusion of nitrogen into the steels and to the precipitation of AlN. In a heating at temperatures above 900°C, number of repeated bending decreased with shortening of the time of heating.

The electric resistance did not nearly vary with long time heating at high temperatures in vacuum and hydrogen atmosphere. But these values of Al-containing steels already decreased with elongation of the time of heating at temperatures above 800°C.

The grains of Al-containing steels with high value of an Al% : Cr% ratio begin to grow with elongation of the time of heating even at 700°C and grew remarkably at temperatures above 900°C even by a short time heating. Especially nitrogen promoted grain growth by its diffusion at high temperatures. When heated to above 1100°C, grain growth was so remarkable that we could not appreciate the influence of nitrogen upon the grain growth.

I. 緒 言

耐熱鋼の具備すべき性質としては高温強度、耐酸化性熱膨脹、高温脆化等があるが、更に電熱用抵抗體としては固有抵抗がその性質に附加されねばならない。従來電熱用抵抗體としては Fe-Cr-Al 系合金がニクロムの代用として使用せられ、これに關しては諸權威の種々の發表もあり、又この系の數種の合金の高温抗張力、伸、比

抵抗及大氣中に於ける高温長時間加熱後の性質に就いて報告した***。

本實驗では更に大氣中に於ける高温加熱に依る酸化の影響を無くする意味での真空中、又無酸化及還元雰囲気

* 大阪大學教授・工博 ** 大阪大學工學部・工

*** 多賀谷、伊佐「鐵と鋼」第 35 年 (1949)。

第1表 試料成分及壽命値

| | C% | Cr% | Al% | Ni% | Life Value | |
|------------|------|-------|------|-------|------------|--------|
| | | | | | 1100°C | 1200°C |
| 11Cr | 0.16 | 11.01 | — | — | 28.4 | 2.1 |
| 18Cr | 0.35 | 17.86 | — | — | 17.5 | — |
| 13Cr-1.5Al | 0.08 | 12.77 | 1.54 | — | 54.7 | 1.6 |
| 9Cr-2Al | 0.12 | 8.87 | 2.01 | — | 56.7 | 2.4 |
| 25Cr-3Al | 0.09 | 25.15 | 3.08 | — | 203.0 | 92.0 |
| 31Cr-1.5Al | 0.05 | 31.36 | 1.46 | — | 359.0 | 147.0 |
| Ni-Cr | 0.21 | 22.30 | — | 76.56 | 397.0 | 139.3 |

中の影響を見る爲の窒素及水素氣流中での高温長時間加熱を行い、その結果この系の合金が如何なる抗張力、伸、屈曲値、固有抵抗を有するか、及脆化の最大原因と見られる結晶粒の生長度を検討した。

II. 實驗試料並びに實驗方法

試料は第1表に示す如き 11Cr, 18Cr, 13Cr-1.5Al, 9Cr-2Al, 25Cr-3Al, 31Cr-1.5Al の Fe-Cr 系及 Fe-Cr-Al 系合金の 25 番線 ($\phi 0.510\text{mm}$) に線引したものを、同番に線引したニクロム線を併用しその性能を比較した。尙結晶粒度測定は同成分の $10\text{mm}\phi$ に鍛造した試料により行つた。試料はすべて 830°C で真空焼鈍したものを用いた。(尙表には参考の爲 1100°C , 1200°C に於ける壽命値を併記した。)

本實驗では 500°C , 600°C , 700°C , 800°C では夫々 1 日, 2 日, 3 日, 5 日, 7 日間, 900°C 以上の高温では加熱時間を適宜短縮し, 900°C では 6, 12, 24, 30, 42 時間, 1000°C では 3, 6, 9, 12, 18 時間, 1100°C , 1200°C では 1, 2, 3, 4, 5, 6 時間, 真空中, 水素氣流中, 窒素氣流中で加熱した上記試料について, 常温に於ける抗張力, 伸, 屈曲値, 電気比抵抗値, 結晶粒度を測定し, 長時間加熱に依る性質の變化を調べた。(結晶粒度測定は學振 19 小委員會制定の方法に従つた。) 500°C , 600°C , 700°C 加熱の殆んど變化のない場合の測定値及水素氣流中加熱の真空中加熱と殆んど同じ結果を示す場合の詳細は省略する。

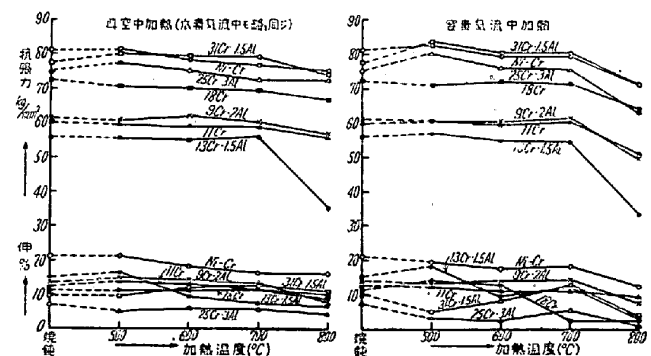
III. 實驗結果並びに考察

(1) 長時間加熱後の抗張力及伸の變化

高温長時間加熱後の抗張力, 伸の變化を見るに, 何れの雰囲気中でも 700°C 以下では長時間加熱しても大した變化はなく, 800°C にて長時間加熱すると大氣中ではニクロム以外抗張力, 伸が減少したのと異り, 真空中, 水素氣流中では第1圖左に示す如く, 長時間加熱 (7 日

間) でも抗張力, 伸の減少は大氣中程急ではない。これは大氣中加熱による酸化及後に詳述する空氣中の窒素の擴散侵入による Al 含有合金の結晶粒生長の助長の外部的變化が除外された爲と考えられる。

然るに窒素氣流中加熱では抗張力, 伸は第1圖右に示す如く, 700°C 迄は長時間加熱 (7 日間) でも殆んど變化はないが, 800°C になると真空中, 大氣中加熱等に比し加熱時間と共に急激に減少し, Fe-Cr-Al 系に於て特に著しい。これは 800°C 以上になると後に詳述する如く, 窒素の擴散侵入による結晶粒生長の助長が著しく大となる爲である。



第1圖 7日間加熱に依る抗張力及伸の變化 (加熱温度の影響)

更に 900°C 以上の高温の場合では圖は省略するが, 真空中, 水素氣流中では加熱時間による抗張力の變化は少いが, 伸は短時間で減少し始める。窒素氣流中加熱の場合は伸が特に Fe-Cr-Al 系に於て急激に減少する。

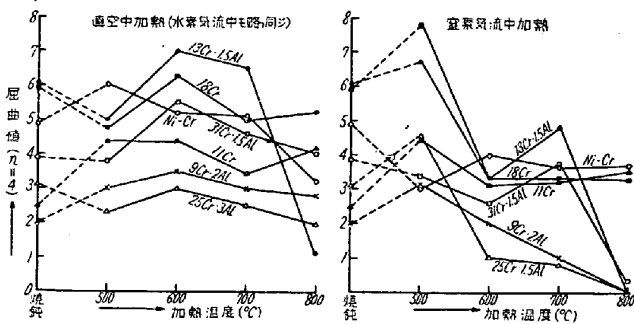
一般に抗張力の減少に伴い伸は増加するが, この場合伸も共に減少しているのは炭化物の析出, 結晶粒生長等の爲と考えられる。

(2) 長時間加熱後の屈曲値の變化

加熱温度, 加熱時間の影響に依る屈曲値の變化を見ると, 真空中では 600°C 迄は長時間加熱しても變化は殆んどないが, 700°C になると5日間加熱位から一般に減少の傾向を示す。 800°C になると加熱時間と共に Al 含

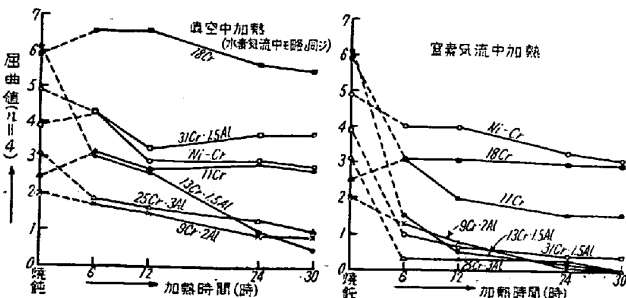
有のものに於て減少を示すが、大氣中加熱程著しくはない。水素氣流中では餘り急激な減少は起らないが1100°C以上の加熱になると減少を示す。

第2圖左は眞空中7日間加熱の場合を示すが、Al含有のものが700°Cより減少し始める。1日、2日、3日、5日間加熱の場合も同じ様な傾向を示す。即眞空中加熱(水素氣流中加熱も略々同様)に於ては、結晶粒生長の内部的變化の影響のみにより減少していると考えられるが、窒素氣流中加熱に於ては第2圖右に示す如く800°Cに於てAl含有のものが急激に減少する。又Al%/Cr%の値が大で而もCr%の低いもの(9Cr・2Al等)は更に低温の600°Cでも長時間加熱すると屈曲値は減少する。



第2圖 7日間加熱に依る屈曲値の變化 (加熱温度の影響)

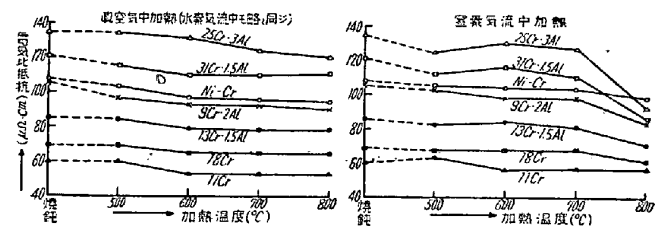
900°C以上の高温加熱になると第3圖左に示す如く極く短時間でAl%/Cr%の値の大きいものは、結晶粒生長を起して屈曲値は減少する。大氣中加熱に限らず眞空中、水素氣流中加熱で此の様な結果を示すことにより内部的變化の結晶粒生長が高温加熱で大きい影響を與えていることが判る。第3圖右に示す如く窒素氣流中加熱では、Al含有のものに於て脆化が特に著しい。これは後に詳述する如く、窒素の擴散侵入による結晶粒生長の爲である。(前記600°C長時間窒素氣流中加熱による屈曲値の減少も同様の原因である)。



第3圖 900°C・加熱に依る屈曲値の變化 (加熱時間の影響)

(3) 長時間加熱後の電氣比抵抗の變化
高温長時間加熱後の電氣比抵抗の變化を見ると、第4

圖左に示す如く眞空中加熱(水素氣流中も略々同じ)では、加熱温度、加熱時間による影響は殆んど見られない。併し窒素氣流中加熱では、700°Cまでは第4圖右に示す如く、長時間加熱しても變化は殆んど現われないが、800°Cで長時間加熱するとAl含有のものが比抵抗が減少する。900°C以上の加熱の場合でも眞空中、水素氣流中では、長時間加熱(42時間)しても變化は現われないが、窒素氣流中では短時間加熱で矢張りAl含有のものに比抵抗の減少が見られる。これはAINの析出により、それが高温に保たれることにより次第にAlを伴つて遊離し、Al%が減少する爲と考えられる。

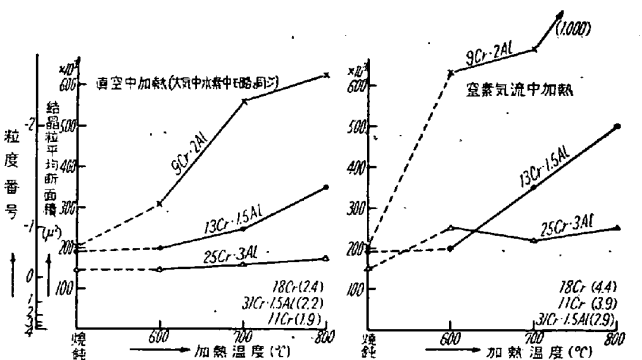


第4圖 7日間加熱に依る電氣比抵抗の變化 (加熱温度の影響)

(4) 長時間加熱後の結晶粒の變化

以上高温長時間加熱による機械的、物理的性質の一部に就いての變化を述べたが、大氣中では700°C以上、眞空中、水素氣流中では800°C以上、窒素氣流中では600°C以上での長時間加熱により脆化が生じ、Al%/Cr%の値の大きいもの程この脆化が著しいことが認められた譯である。茲に於て此等脆化の原因の一部を検討する爲此等合金の長時間加熱後の結晶粒度を測定した結果を以下に記す。

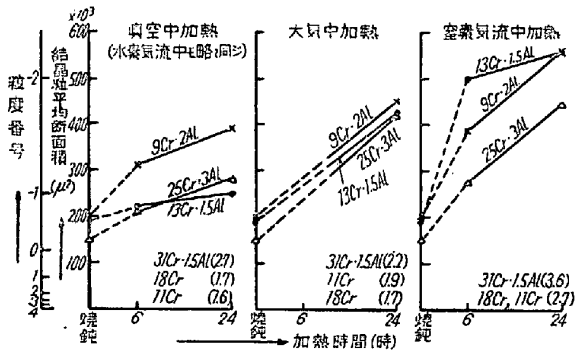
第5圖に示す如く13Cr・1.5Al、9Cr・2Alでは700°C加熱より可成り大きい結晶粒生長を示すが、25Cr・3Alの如くAl%/Cr%の大きいものでもCr%が大であると比較的生長度は小さい。31Cr・1.5Alや18Cr、11Crでは殆んど生長は認められず、結晶粒も小さい。9Cr・2Al



第5圖 7日間加熱に依る結晶粒の變化 (加熱温度の影響)

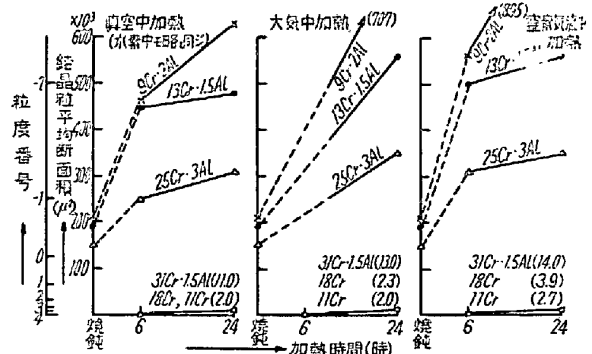
の如く Cr% 低く, Al%/Cr% の値の大きいものは 600°C で相當の生長を示し, 加熱温度の上昇による生長度も高い。窒素氣流中では更に著しい生長度を示す。即 Al%/Cr% の値の大きい合金が抗張力, 伸, 屈曲値が 800°C 加熱にて減少したのは, 斯かる内部的變化による影響が大いに與つていたことが判る。

更に高温の 900°C 加熱の場合を見ると, 第 6 圖に示す如く, 1 日加熱で Al%/Cr% の値の大きいものは何れも結晶粒が著しく生長し, 窒素氣流中では更に急激に生長する。即 900°C を境としてこれ以上の高温では, 短時間で真空中でも相當の結晶粒の生長を示し, 窒素氣流中では更に著しい生長を示す。即 900°C 以上では短時間加熱で抗張力, 伸, 特に屈曲値が急激に減少した傾向と, この結晶粒生長度を比較し大體一致している譯で, 窒素氣流中加熱では比較的低温でも Al 含有のものに於て著しい脆化を示したのは, 窒素が合金中に擴散して入り結晶粒生長を助長していたこと, 當然起る AlN の析出の原因であつたことが判つたのである。



第 6 圖 900°C 加熱に依る結晶粒の變化 (加熱時間及雰囲気の影響)

而して斯かる Fe-Cr-Al 系合金を高温長時間加熱する場合に於て, 機械的性質の低下及びこれと密接な關係を有する結晶粒生長を窒素が助長することが判つたので, 今 900°C, 1100°C の比較的高温加熱の場合について真空中, 大氣中, 窒素氣流中での加熱による結晶粒の生長度を見ると, 第 6 圖に示す如く, 900°C では 6 時間加熱で真空中でも相當の結晶粒生長を示し, 24 時間では更に生長するが, 大氣中では真空中に比し更に大きい成長を生じ, 窒素氣流中ではより著しく生長が促進される。又第 7 圖に示す如く, 1100°C 加熱になると 2 時間, 6 時間の短時間加熱で真空中でも既に著しい結晶粒生長を生じてしまい, 大氣中, 窒素氣流中では真空中より稍々大きい何れも大體同じ程度の結晶粒に生長している。即 1100°C 以上の高温加熱になると既に結晶粒生長が著しく起つて, 窒素の生長助長に對する影響は最早考



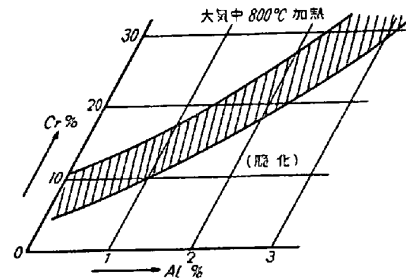
第 7 圖 1100°C 加熱に依る結晶粒の變化 (加熱時間及雰囲気の影響)

えに入れられない状態になることが判る。31Cr-1.5Al は 1100°C に於て始めて稍々結晶粒が生長している。

此等の結果より見て, 大氣中加熱に於ては酸化による機械的性質の低下(脆化)よりも, 寧ろ空氣中の窒素が高温になればなる程多量に合金中に擴散侵入して結晶粒生長を促進し, 脆化を高める一大原因となつてゐることが判る。

IV. 結 言

以上真空中, 水素氣流中, 窒素氣流中での長時間加熱後の機械的, 物理的性質の一部の變化及結晶粒生長に就いて記したが, 要するに大略第 8 圖の斜線部より右にある様な Al%, Cr% の合金では加熱による結晶粒の生長速度が著しく, 従つて脆化が大きいのである。



第 8 圖 Fe-Cr-Al 系合金の脆化範圍

又普通の使用状態である大氣中加熱では, 窒素氣流中真空中加熱の場合と比較した結果, 高温になればなる程空氣中の窒素の擴散侵入によつて結晶粒生長が著しく促進せられ, 當然起る AlN の析出と相俟つて脆化の一大原因となることが判つた。併し 1100°C 位の高温になると, 結晶粒生長が既に著しくて, 窒素による生長の助長の影響は考えに入れられない位となるのである。

この Fe-Cr-Al 系合金に就いては機械的, 物理的性質の上からの研究のみでなく, 更に相變化その他よりも詳しく研究することが尙残された問題であることは言う迄もない。
(昭和 26 年 8 月寄稿)