

18Cr-12Ni 系耐熱鋼の高温強度におよぼす

70604 侵入型固溶元素間の相互作用の影響*

河部 義邦**・中川 龍一**

The Effect of Interaction of Interstitial Solute Elements on the High Temperature Strength of 18Cr-12Ni Heat Resisting Steel

Yoshikuni KAWABE and Ryuichi NAKAGAWA

Synopsis:

An investigation was made on the interactions induced by the simultaneous additions of interstitial solute elements such as C, N, and B, for the high temperature strength of 18Cr-12Ni heat resisting steel. The interactions were correlated with the age-hardening response, the softening characteristics after cold rolling and the structural change during creep.

By the duplex additions of N and B, the obvious interaction that decreased the creep rupture strength lower than the sum of individual contributions was produced. This interaction was attributed in part to the strengthening of matrix more than the boundary due to precipitation hardening and in part to promoting the creep rupture by B addition in the coexistence with N. By the duplex additions of N and C, the deleterious interaction was also produced after prolonged time at 700°C. From these phenomena, the authors suggested a general condition for producing the interaction by the simultaneous additions of alloying elements for the high temperature strength.

(Received Dec. 12, 1969)

1. 緒 言

強度のすぐれた耐熱鋼の化学成分は一般に複雑な多元系の合金である場合が多い。これは個々の元素に異なつた役割を分担させ、また多くの強化作用を併用しようとする合金開発者の夢が託されているためであると思われる。しかし、このような多元系合金において個々の元素の効果を解析すると、単独添加の効果の和だけでは説明できない、高い強度が得られている場合が多い^{1)~4)}。この余剰効果が複合添加による相乗効果、すなわち合金元素の相互作用 (alloy interaction) に起因するものであり、合金元素を複合添加することの有利さを示す1つの尺度である。著者らの研究はこの相互作用を究明することを目的としているが、それにはまず多元系合金中における個々の元素の挙動を明らかにすることが必要である。そのため前報²⁾において、18Cr-12Ni 系鋼の高温強度におよぼすB, N, Mo の影響と、侵入型固溶元素 (B, N) と置換型固溶元素 (Mo) 間の相互作用を検討した。本報告では、引続き侵入型固溶元素間の相互作用を検討する。

とくにBとNとはその強化作用がまったく対照的であり²⁾、複合添加した場合その効果が単に加算的に現われるのであれば、広い温度、時間範囲にわたつて着実な強

化作用が期待されるはずである。しかし、著者らがすでに指摘したりように、BとNの間には負の相互作用が存在すると思われる。したがつてその相互作用の存在をまづ明確にし、その原因を時効組織、時効硬化性、冷間加工後の軟化挙動などと対照させて検討する。その際、本研究では合金元素の純粋な効果を取り出すことに留意し、そのためとくに合金元素の添加量と固溶化処理温度には注意を払つた。したがつて、固溶化処理温度の影響についても若干ふれる。また前報²⁾において考察したように、Nの強化作用は共存するC量に支配されるので、Nと共存するC量の影響についても調べた。

これらを基礎とし、合金元素を複合添加した場合に生じる高温強度におよぼす相乗的な効果を総合的に考察したので、その結果を報告する。

2. 試料および実験方法

本実験に用いた試料の化学成分をTable 1に示した。A3は前報²⁾で用いた試料であり、A7と比較し、Nと共存するC量の影響を調べた。A8はA7に0.02%のBを添加した試料である。A7とA8は同時に高周波溶

* 昭和43年9月本会講演大会にて発表
昭和44年12月12日受付

** 金属材料技術研究所 工博

Table 1. Chemical compositions of steels tested (wt %).

Steel	C	Si	Mn	Cr	Ni	B	N (total)	N (sol)	N (insol)
A3	0.27	0.72	1.65	17.5	12.3	—	0.1380	0.1260	0.0120
A7	0.14	0.77	1.33	18.5	12.3	0.0003	0.1670	0.1660	0.0010
A8	0.15	0.67	1.31	18.4	12.2	0.019	0.1660	0.1640	0.0020

解炉で 40 kg 大気中溶解し、20 kg ごとの鋼塊に分鑄する際、A8 に 0.02% の B を添加した。鋼塊は熱間プレスと棒圧延により、高温引張およびクリープ試験用には 20 mm ϕ 、クリープ破断試験用には 16 mm ϕ 、硬さ、組織用には 10 mm ϕ にまで加工した。

高温強度を求める試料の標準熱処理として、1150°C \times 1hr \rightarrow WQ の溶体化処理を行なった。しかし、B は C の固溶度を下げ 1150°C の溶体化では未固溶相の影響が重複して現われ B の影響を純粹に取り出すことが困難なので 1250°C でも溶体化処理を行なった。さらに、一部の試料は溶体化処理後、700°C で 1000hr までの前時効処理を行なった。時効硬さを調べる試料は 1100, 1150, 1200, 1250°C で溶体化処理を行なった。

高温引張およびクリープ試験には直径 10 mm、標点間距離 50 mm、クリープ破断試験には直径 6 mm、標点間距離 36 mm の試験片を用いた。

高温引張、クリープおよびクリープ破断試験は 600°C から 800°C まで 50°C 間隔の温度で行なった。高温引張試験は各温度で 1 本ずつ行ない、昇温後 20 min 保持し、耐力に達するまでは約 0.3%/min、その後は約 10%/min のひずみ速度に相当する引張速度で負荷した。クリープ破断試験は 1 温度、4 または 5 荷重条件下で行ない、クリープ試験は各温度で 1 荷重条件下で行なった。時効硬さは 600, 700, 800°C で 5000hr まで測定した。また、冷間加工後の軟化挙動は 5% から 40% の冷間圧延を与えた後、500°C から 1150°C までの等時間焼鈍および 600, 700 および 800°C での恒温時効に伴う硬さ変化から検討した。

電子顕微鏡組織の観察には、抽出レプリカ法と薄膜法を用いた。薄膜は 10 mm ϕ の丸棒から 0.35 mm の円板を切り出し、エメリー紙による研磨と電解研磨を交互にくりかえして作成した。電解液は H_3PO_4 , 200cc, CrO_3 , 100 g の混合液で、液温は 60~80°C である。

3. 実験結果

3.1 高温諸性質におよぼす N と B 複合添加の影響

3.1.1 高温引張性質およびクリープ破断強さ

Fig. 1 に高温引張性質におよぼす試験温度の影響を示した。引張強さは試験温度の上昇とともに単調に減少す

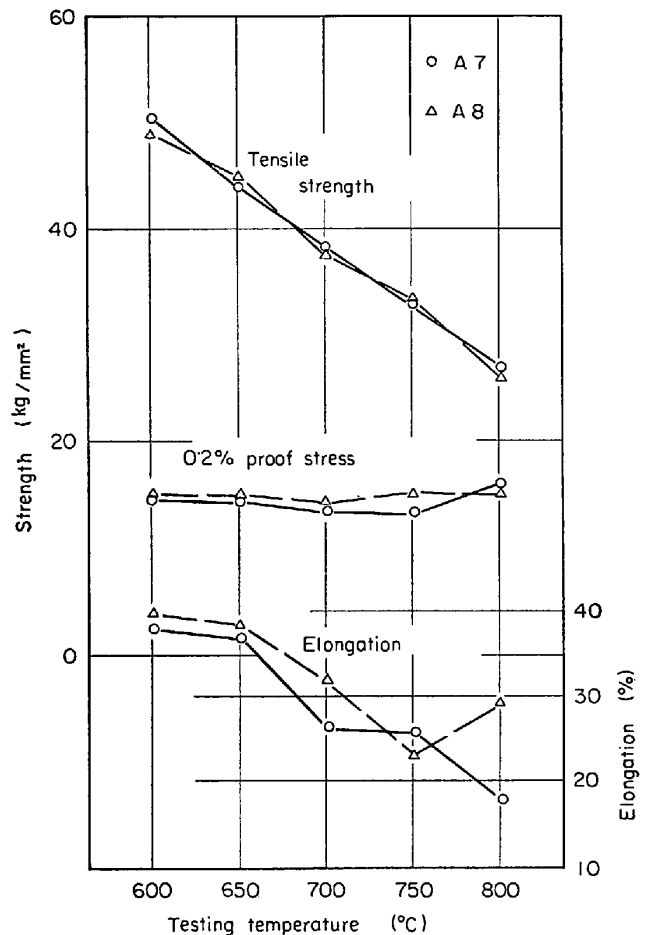


Fig. 1. Tensile properties as a function of testing temperatures.

るのに対し、0.2% 耐力はほぼ一定であり、また両試料間で強度差はほとんどない。それに対し、破断伸びは A7 では 800°C まで単調に減少するが、A8 では 750°C で最低値を示し、800°C では若干大きくなる。この延性の低下は前報²⁾で明らかにしたように、破断が粒界で生じ、しかも粒界を強化する作用が弱い成分系の場合に生じる。したがって、この延性低下は 1 種の青熱脆性的な機構により粒内が強化され、相対的に粒界強度が低下し粒界破壊が促進されるためであろう。そして、試験温度が上昇し、その強化作用が消失するとともに、粒界強化の働きをする成分を含んだ鋼では延性が回復してくるものと思われる。したがって、B 元素自体は、N との共存の有無にかかわらず、粒界を強化する機能を有すると考えられる。

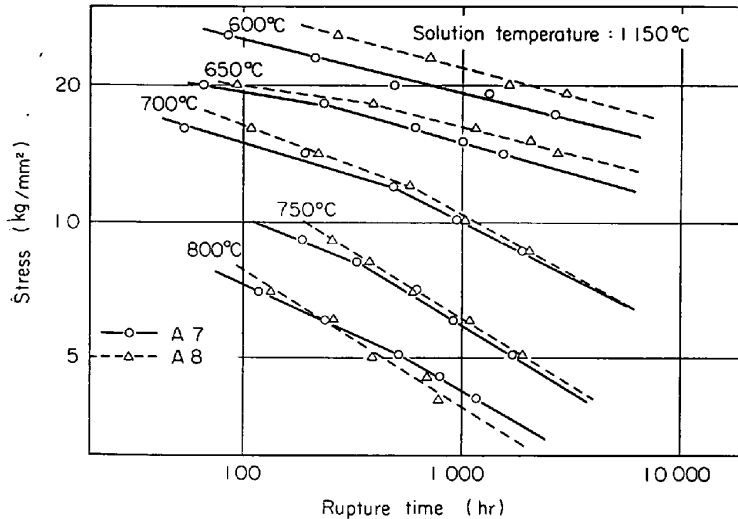


Fig. 2. Creep rupture curves of specimens solution treated at 1150°C.

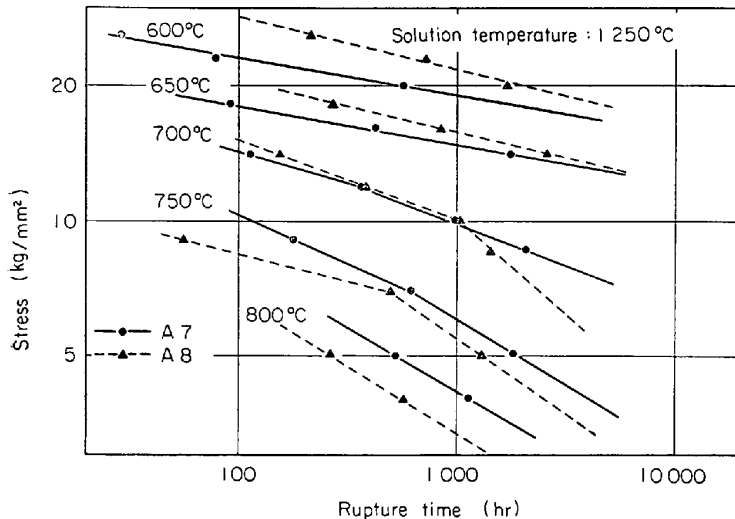


Fig. 3. Creep rupture curves of specimens solution treated at 1250°C.

つぎに、1150°C、1250°C で溶体化処理を行なった試料の応力-破断時間曲線を Fig. 2 と 3 に示した。1150°C 溶体化の場合、試験温度 600°C と 650°C では B を添加した A8 のクリープ破断強さのほうがかなり高く、700°C では長時間側ではほぼ等しくなり、800°C になると A8 のほうが逆に弱くなる。この現象は 1250°C で溶体化処理を行なった場合いつそう顕著になり、700°C の長時間側および 750°C でも B の劣化作用が明らかに認められる。この B の挙動を、B を単独添加した前報²⁾の結果と比較すると、高温引張強さにおよぼす影響は一致するが、クリープ破断強さにおよぼす影響はまったく対照的である。すなわち、B 単独添加の場合には B の強化作用は高温、長時間側ほど大きいのにに対し、N と共存する場合の B の強化作用は低温、短時間側ほど

大きい。したがって、N と B の複合添加はクリープ破断強さに対して高温になるほど負の相互作用が大きくなること、そしてそれがクリープ中のある種の組織変化に起因することは明らかである。

Fig. 4 に 1150°C で溶体化処理を行なった両試料のクリープ破断伸びを示した。両試料とも破断伸びは非常に小さく、約 5% 程度である。しかも、温度、歪速度依存性は認められずまた両試料間で相違もなく、このクリープ破断伸びの値からクリープ破壊に対する抑制効果を判定することはできない。

3.1.2 クリープ強さ

上述したクリープ破断強さにおよぼす B の影響が、クリープ速度を変えることに基づくものか、またはクリープ破壊におよぼす影響によるものであるかをつぎに検討する。クリープ破壊におよぼす影響は、上述したようにクリープ破断伸びからは判定できないため、それに代わって評価するものとして定常クリープ歪量を取り上げた。定常クリープ歪量はクリープ破壊を抑制する傾向が大きければ当然増加する。しかしこの歪量は最小クリープ速度の値にも支配されクリープ速度が小さければ一般に減少する傾向を有するため、同一クリープ速度の場合には単純に比較できるが、クリープ速度が異なる場合にはそのことを考慮して比較する必要がある。

Fig. 5, 6 に 1150°C、1250°C で溶体化処理を行なった試料の最小クリープ速度と定常クリープ歪量を示した。まず、1150°C で溶体化処理を行なった場合、試験温度 600°C では両試料のクリープ破断強さには大きな差異があるにもかかわらず、クリープ速度はほとんど変わらない。650°C ではクリープ破断強さが大きい A8 のほうが、クリープ速度は逆に大きく、700°C ではクリープ破断強さはほぼ等しいが、クリープ速度は A8 のほうがかなり大きい。しかし、750°C、800°C になると A8 のほうがクリープ速度は小さくなる。定常クリープ歪量は 600°C から 700°C では A8 のほうが明らかに大きい、750°C、800°C では逆に A8 のほうが非常に小さくなる。したがって、B は低温側ではクリープ破壊を抑制する機能を明らかに示し、高温側ではクリープ速度を小さくするがその機能以上にクリープ破壊を促進していることがよく理解される。この現象は、破断面のプロファイルにおいても 600°C から 700°C では両試料間でほとんど差異は

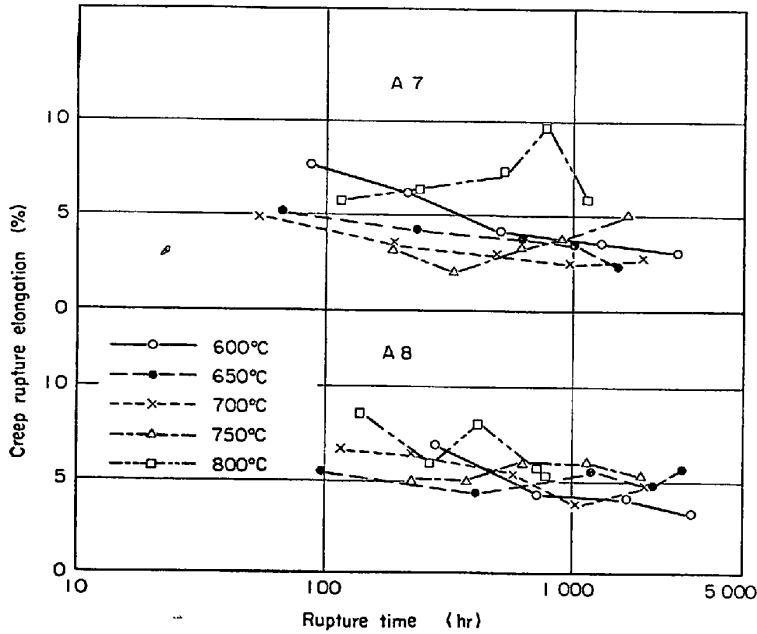


Fig. 4. Creep rupture elongation of specimens tested at various testing temperature after solution treatment at 1150°C.

またクリープ破壊を促進する作用が 700°C 程度から生じている。この溶体化温度処理による若干の差異は、組織の項で述べるように、BのC固溶度を下げる効果が重複して現われるためである。すなわち、1150°Cの溶体化処理ではBを添加した試料では炭化物が残留し、クリープ速度を小さくするのに有効な素地中のC量を下げることになるためである。したがって、Bは本質的にはクリープ速度を小さくする機能を有し、その作用は高温ほど顕著であるといえる。一方、多くの元素を含む複雑な合金系ではクリープ変形における粒界迂りの寄与が非常に小さいと報告⁵⁾されていることから、クリープ速度が小さいことは類似系内においては粒内変形抵抗が大きいことを意味していると考えられる。

結局、NとBの負の相互作用が生じる要因として、1) 高温ほどBが粒内の粒界に対する相対強度を高めること、2) NとBが共存するこ

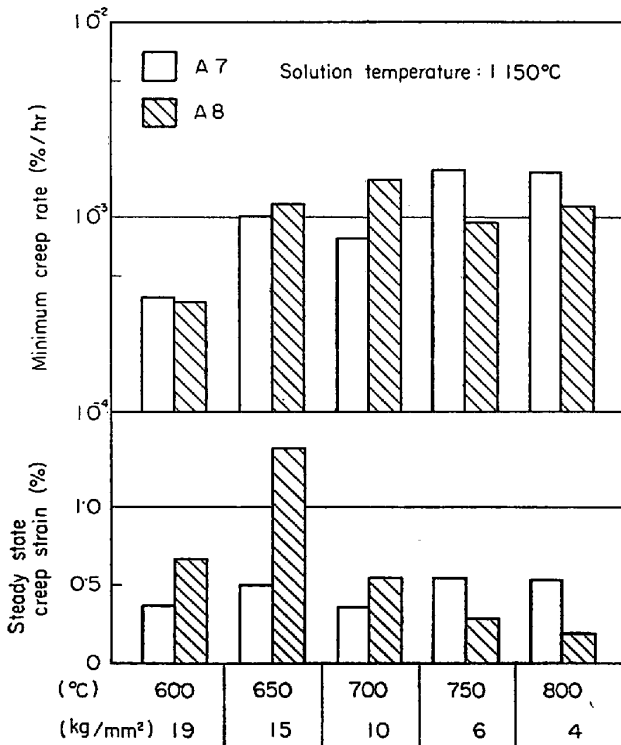


Fig. 5. Minimum creep rate and steady state creep strain of specimens tested at the conditions written above after solution treatment at 1150°C.

ないが、750°C、800°CになるとA8では著しく多くのサブクラックが認められることから裏づけられる。

1250°Cで溶体化処理を行なった場合には、試験温度650°CでもすでにA8のほうがクリープ速度は小さく、

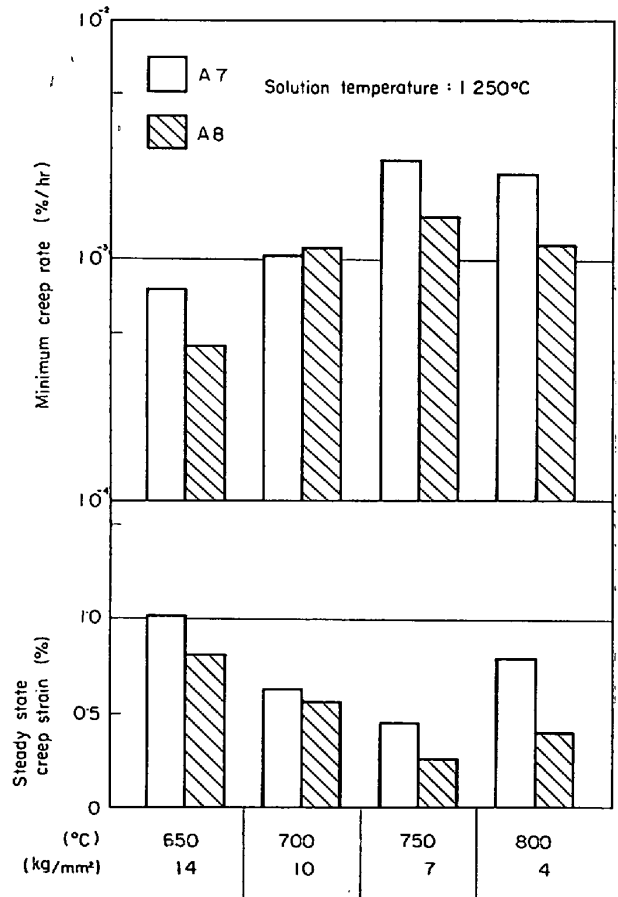


Fig. 6. Minimum creep rate and steady state creep strain of specimens tested at the conditions written above after solution treatment at 1250°C.

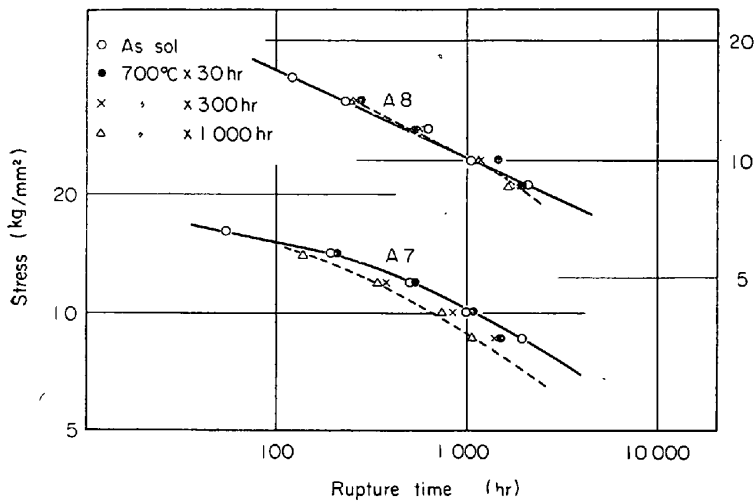


Fig. 7. Creep rupture curves at 700°C of specimens pre-aged for various time at 700°C after solution treatment at 1150°C.

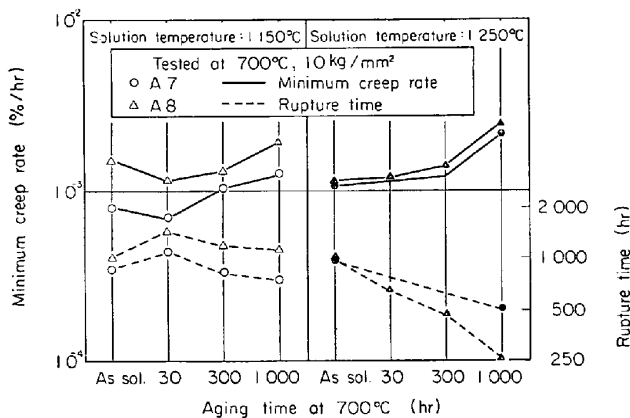


Fig. 8. Minimum creep rate and rupture time of specimens tested at 700°C, 10kg/mm² after solution treatment at 1150°C and 1250°C, as a function of pre-aging time at 700°C.

とによりクリープ破壊(粒界破壊)を促進するある種の組織変化が優先的に生じてくる、の2点が考えられる。

3.1.3 700°C 前時効試料のクリープおよびクリープ破断強さ

つぎに、溶体化処理後 700°C で 30 hr から 1000hr の前時効処理を行なった試料について、700°C でクリープおよびクリープ破断試験を行なった。これは、高温試験を行なう時点での地質中の溶質元素の固溶量と析出量を連続的に変化し、その役割を検討するためである。

Fig. 7 は、1150°C で溶体化処理を行なった前時効処理材の 700°C での応力-破断時間曲線である。A7 では前時効時間が長くなるとともにクリープ破断強さは低下する。それに対し、A8 では前時効時間による系統的な変化は認められず、しかもばらつきは非常に小さい。

この相違は、A8 では前時効処理中にも析出が均一微細に進行し²⁾⁶⁾⁷⁾、つぎに行なうクリープ試験においても有利な組織状態であるためであろう。したがって、B は単純時効の際にも析出物を均一、微細に生じさせる機能を有すると考えられる。

また、Fig. 8 は 1150°C および 1250°C で溶体化処理後、前時効処理を行なった試料の 700°C、10 kg/mm² での最小クリープ速度と破断時間の変化を示したものである。両試料とも、また各溶体化処理温度の場合とも、最小クリープ速度の変化と破断時間の変化とはよく対応している。ただし 1150°C 溶体化の場合には A8 は A7 よりもクリープ速度は大きいにもかかわらず破断時間は長い。それに対し、1250°C 溶体化の場合には、クリープ速度が若干大きい A8 のほうが破断時間も短くなる。このように、B のクリープ破壊を抑制する機能は溶体化処理温度にも支配される。

3.1.4 クリープ破断強さにおよぼす溶体化処理温度の影響

前項において B のクリープ破壊を抑制する機能が溶体化処理温度に支配されることを明らかにしたので、Fig. 2, 3 の結果を各鋼種ごとに溶体化処理温度の影響としてプロットし、Fig. 9, 10 に示した。

A7 では、600°C から 700°C では高温溶体化材、すなわち結晶粒の粗大な試料のほうが短時間側では強度が低く、長時間側では高くなる傾向を示す。しかし、750°C、800°C では溶体化処理温度にかかわらず、ほぼ等しい強さを示すようになる。それに対し、A8 では試験温度の上昇とともに高温溶体化材の強度のほうが徐々に低下する。A8 では、高温溶体化材のほうが地質中の溶質元素の固溶量は多く、クリープ速度は小さい。それにもかかわらず、クリープ破断強さが低下することから、Fig. 8 で指摘した溶体化温度が高いために B のクリープ破壊を抑制する効果が消失する現象は、試験温度の上昇とともに著しくなると考えられる。

3.1.5 時効硬化性

溶体化処理のままの硬さは、溶体化温度の上昇とともに若干減少するのみで、両試料間で差異はほとんど認められない。

時効硬さ曲線は、600°C の結果を代表例として Fig. 11 に示した。A7 では 1000 hr 程度から若干硬化するが、溶体化処理温度による相違はほとんどない。それとは対照的に、A8 では溶体化処理温度の上昇とともに硬化量

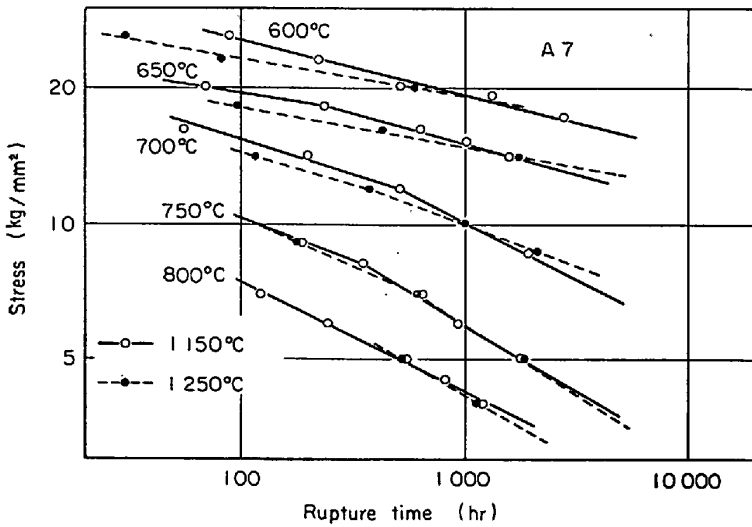


Fig. 9. Effect of solution treatment temperature on creep rupture curves of A7.

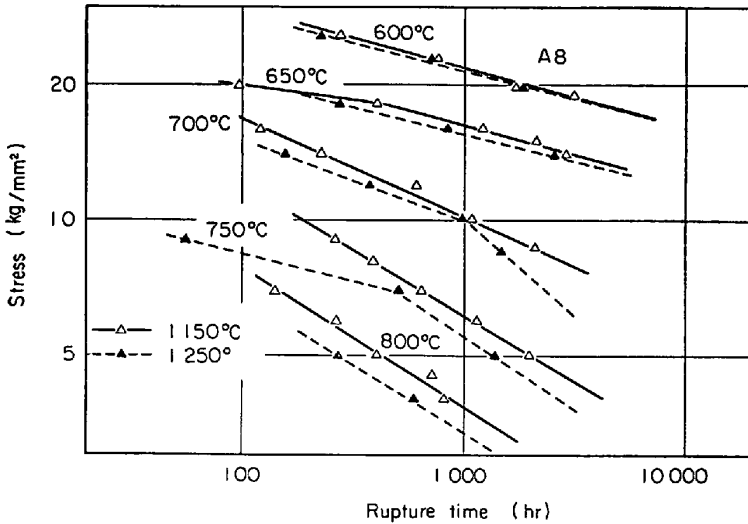


Fig. 10. Effect of solution treatment temperature on creep rupture curves of A8.

は増加し、それぞれ約 4 000hr で最高値に達している。これらの時効硬化曲線から時効硬化量と溶体化処理温度の関係を求め、一括して Fig. 12 に示した。両鋼種とも時効温度が低いほど時効硬化量は多い。そして、A7 では各時効温度の場合とも時効硬化量の溶体化処理温度依存性がほとんど認められないのに対し、A8 では明りような依存性を示す。この依存性は、溶体化処理温度の上昇とともに未固溶炭化物の固溶化が進行するためであり、したがって、Bはこの鋼の時効硬化性を明らかに促進する機能を有する。

3-1-6 冷間加工後の軟化挙動について

上述したように、Bはクリープ速度を小さくし、また時効硬化性を促進する。そのため、Bは鋼の歪硬化速度、回復速度に影響をおよぼすものと推察される。そして、

クリープ速度は一般に歪硬化速度よりも回復速度に支配されるといわれている⁹⁾。そのため、1 150°C 溶体化処理後室温で 5, 10, 20, 30, 40%の冷間加工を与えた試料について、500°C から 1 150°C までの各温度で 1 hr 加熱する等時間時効と、600, 700, 800°C で 3 000hr までの恒温時効により、両鋼種の冷間加工後の軟化挙動を検討した。その結果を Fig. 13, 14 に示した。恒温時効による硬さ変化を示すには多くのグラフが必要なので、硬さの減少量を回復再結晶を示すパラメータとして、冷間加工度、時効温度の関係として一括し Fig. 14 に示している。両鋼種間で顕著な相違は認められないが注意深く観察すると冷間加工度が 5, 10%と小さい場合、A8 は若干回復速度が遅いものと思われる。たとえば、Fig. 13 では、A7 は 600°C 程度から徐々に硬さが低下するのに対し、A8 では 800°C まではほぼ一定である。同様な傾向は、Fig. 14 にも認められる。しかし、加工度が大きくなると逆に A8 試料のほうが回復、再結晶速度は若干速くなる傾向がある。このように、Bは加工度が小さい場合には若干回復速度を遅くする機能を有するものと思われる。

3-1-7 組織

溶体化処理状態の組織は、A7 では 1 150°C 溶体化でオーステナイト相の組織になる。それに対し、A8 では 1 150°C ではかなりの量の炭化物が残留し、1 250°C でもごく少量ではあるがおもに結晶粒界に炭化物が残留している。

これはたびたび述べたように、BがCの固溶量を下げるためである。なお、1 150, 1 250°C で溶体化処理した試料の γ 粒径を Table 2 に示した。

つぎに、600°C で 240hr 時効した試料の透過電顕組織を Photo. 1 に示した。A7 ではかなり不均一な、転位線などの優先析出のみであるが、A8 では Photo. 1 (b) に示すように均一に分布した微細な析出物が認めら

Table 2. Austenite grain diameter of A7 and A8 steels (mm).

	Solution temperature (°C)	
	1 150	1 250
A7	0.096	0.154
A8	0.064	0.146

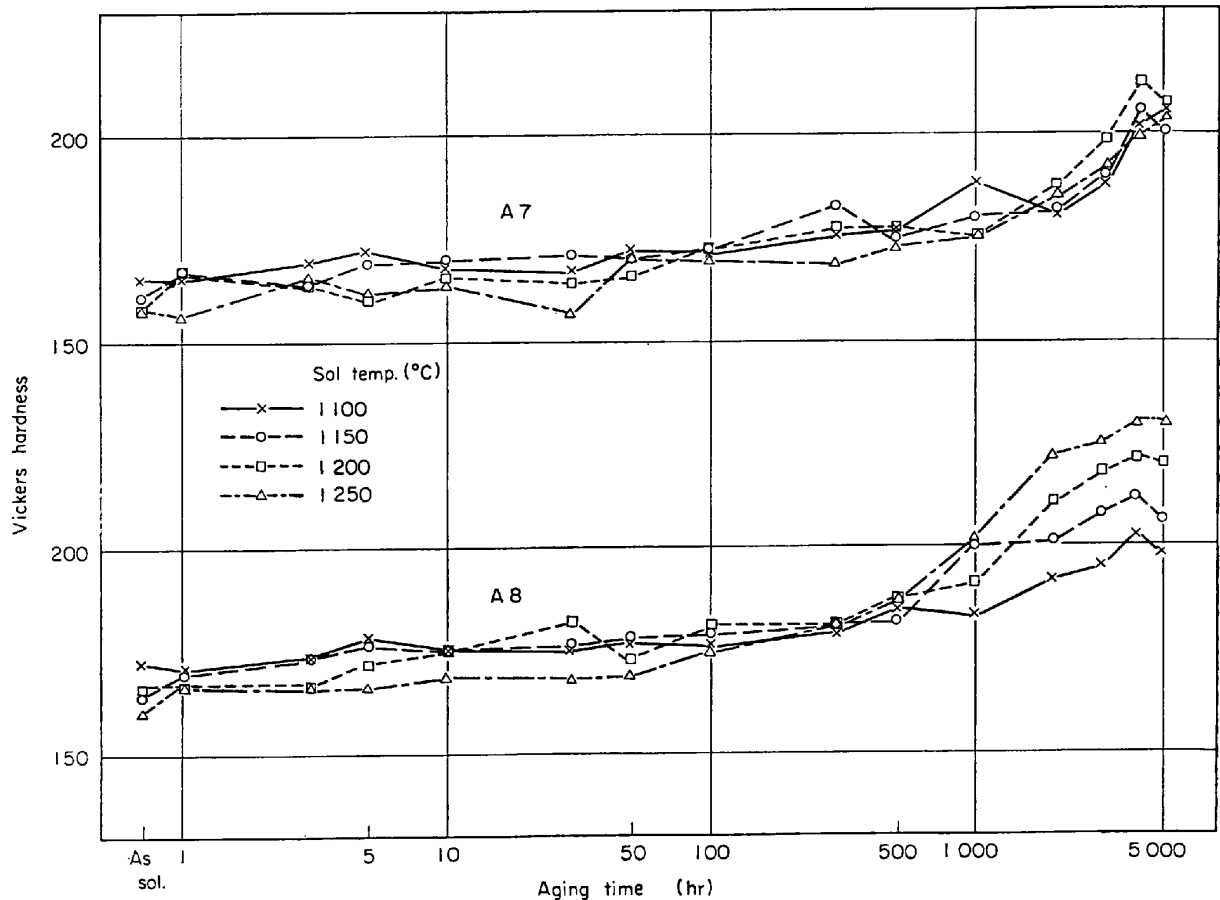


Fig. 11. Change in hardness of specimens aged at 600°C after solution treatment at various temperatures.

れる。もちろん、A8でもPhoto. 1(c)に示すように粒界や転位線上の析出も認められた。そして、同様な傾向はクリープ破断後の組織においても認められる。Photo. 2(a), (b)は600°C、約200hrでクリープ破断した組織であるが、A8では微細な析出物が一面に認められる。同様な傾向は1250°C溶体化材でも認められる(c), (d)。そしてこの差異は試験温度が上昇するといつそう明りようになる傾向があり、(e), (f)に示すように、1250°C溶体化材の800°C、約500hr破断試料の組織では光顕組織でもA8のほうに微細な析出物が一面に、均一に析出していることがよくわかる。以上のように、Bは析出物を粒内一面に、均一に分布させる機能を有し、そのため時効硬化性を高め、クリープ速度を小さくするものと推察される。

さらに、組織上の特徴として、Photo. 3に示すように試験温度750°C、800°Cになると結晶粒界に沿ってprecipitate free zoneの形成が認められることがある。この現象はA7, A8両試料とも共通に認められた。前報²⁾で述べたように、Nはprecipitate free zoneの形成を促進し、Bは逆にその形成を抑制する。したがって、

本鋼種の場合、Bを添加するとprecipitate free zoneの形成が阻止されることを予想したのであるが、Nのprecipitate free zoneを形成する機能はかなり強烈であり、そのためBを添加してもその形成を阻止することができなかつたものと思われる。

3.2 クリープ特性におよぼすNと共存するC量の影響

前報²⁾において、Nが700°C以上でのクリープ破断強さを劣化するのは、Nと共存するC量の多いことが1つの要因であると考察した。このことを確かめ、さらにNとCの相互作用を検討するため、0.15%のNを含有する鋼でC量が0.27%と0.13%との場合を比較した。

Fig. 15は、700°Cで各時間前時効処理を行なった両試料の700°C、10 kg/mm²での最小クリープ速度とクリープ破断時間を示している。両試料とも最小クリープ速度は30hrの前時効処理を行なった場合最小になる。それに対し、クリープ破断時間はA3では30hr前時効処理でもつとも短く、A7では逆にもつとも長くなる。すなわち、A3ではクリープ速度が小さいほど破断時間は短く、A7ではクリープ速度が小さいほど破断時間も長い。この事実は、Nと共存するC量の多いA3で

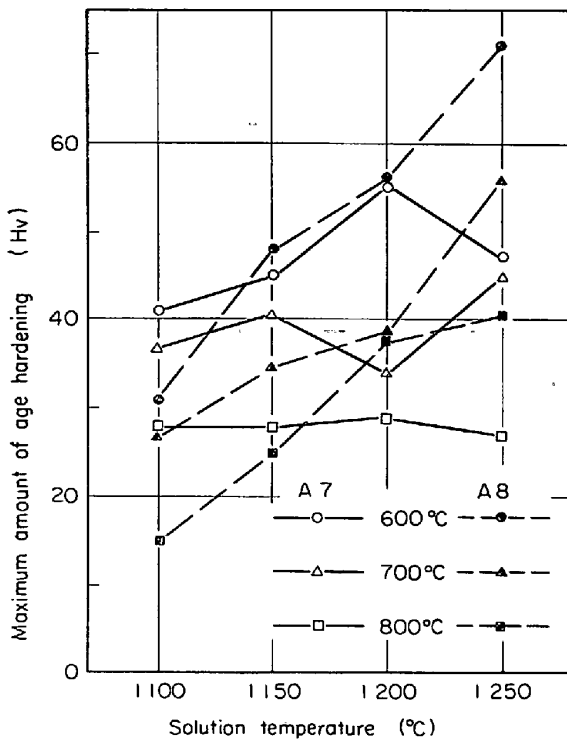


Fig. 12. Effect of solution treatment temperature and aging temperature on the maximum amount of age hardening.

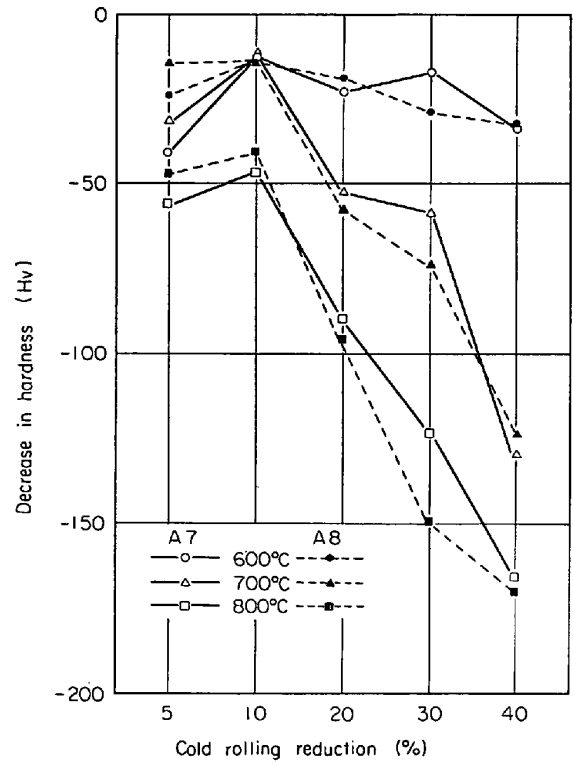


Fig. 14. Effect of cold rolling reduction and aging temperature on decrease in hardness due to heating for 3000hr at 600, 700, and 800°C.

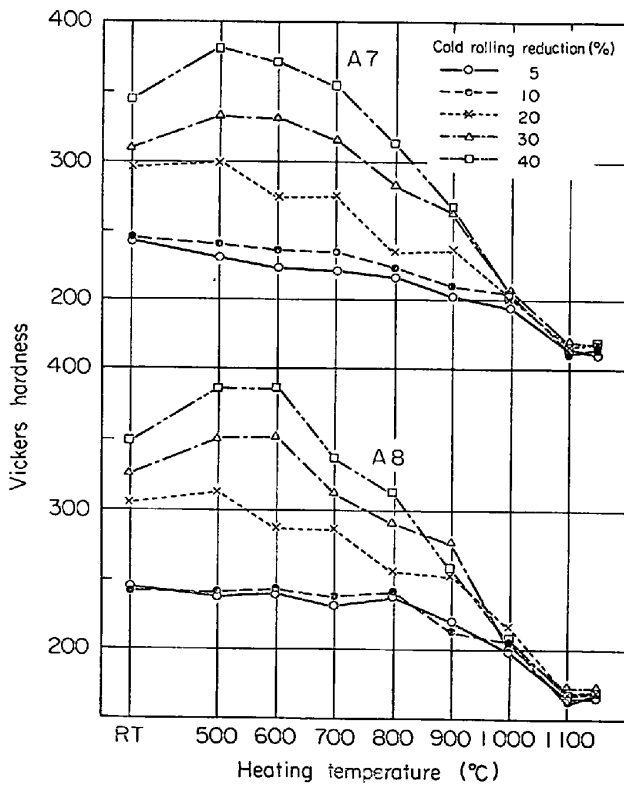
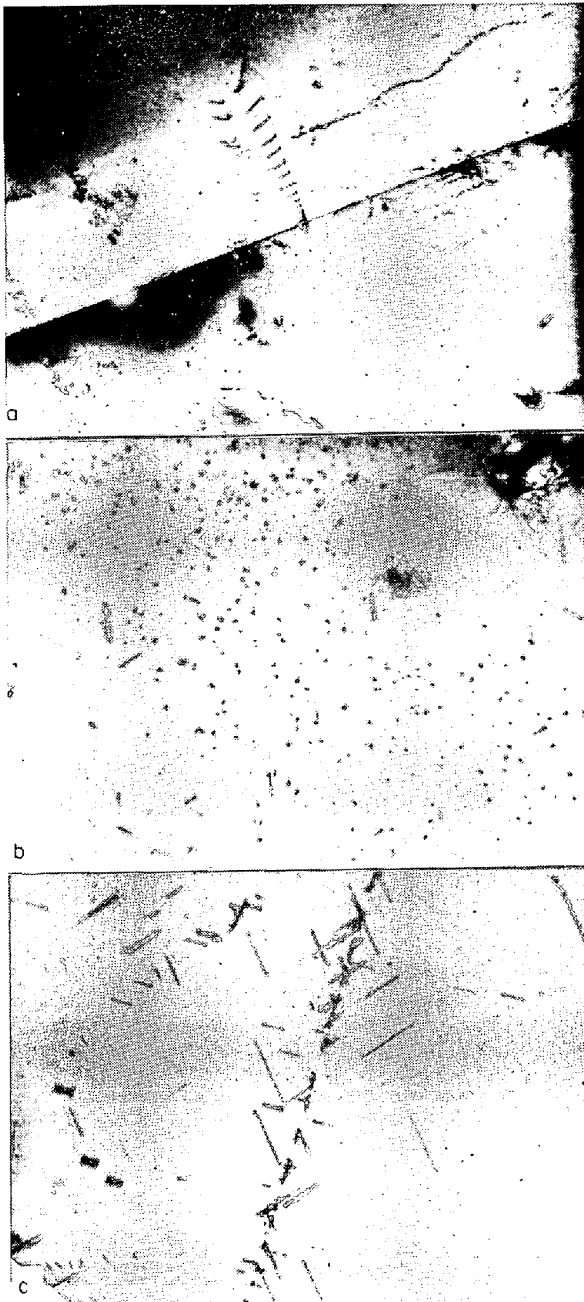


Fig. 13. Change in hardness of specimens heated for 1hr at various temperatures shown in figure.

は、クリープ破壊が促進されることによりクリープ破断強さが低下したことを明りように示している。著者は前報²⁾について、700°C以上のクリープ破断強さにおいて生じたNの劣化作用を2つの機構に分類し、そのうち、700°Cの1000hr程度以上の長時間側で生じる劣化作用は共存するC量が多いことに起因し、クリープ破壊を著しく促進するためであると考察したが、この結果はそれを完全に裏書きしている。さらに注目すべきことは、C量の多いA3のほうが、A7よりもクリープ速度が大きいことである。この現象は、A3では溶体化処理状態で多くの炭化物が残留しており、それがクリープ中に析出する炭化物の凝集を促進し、クリープ速度を大きくしているためと思われる。

つぎに、Fig. 16に両試料の600°Cから800°Cまでのクリープ破断強さを示した。600°Cから700°Cまでは温度が高くなるほど両試料間の強度差は小さくなり、700°C長時間側ではA7の強度のほうが逆に高くなる。この傾向が、さらに高温で明りようになるものと予想しまたそのように前報²⁾において考察したのであるが、750°C、800°Cでは両試料間でまったく差異が認められない。試験温度700°CでのみNとCの負の相互作用が生じた理由は、上述したようにNの劣化作用が700°Cではクリープ破壊を促進する機能に、750°C、800°Cで



a) A7, b) A8, c) A8 ×15000 (3/5)

Photo. 1. Transmission electron microstructures of specimens aged for 240hr at 600°C after solution treatment at 1150°C.

はクリープ速度を大きくする機能による相違があるためであろう。この場合、この程度のC量の相違は前者の劣化作用を阻止するには明らかに有効であるが、後者の劣化作用を阻止するには効果がなかつたためと考えられる。この結果から、前報²⁾の考察で引用した田中ら⁹⁾の報告を再検討すると、高温でNの強化作用がなお認められるのはNと共存するC量が0.06%と非常に低い場合である。したがって、通常の耐熱鋼に含まれる0.08~0.2%程度の共存C量の場合には、高温になるほどNは

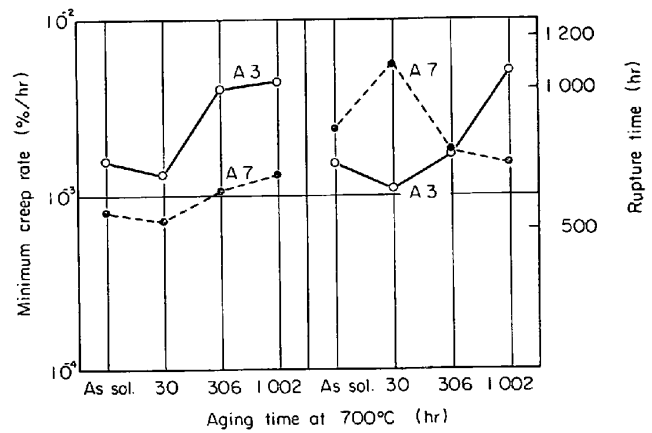


Fig. 15. Minimum creep rate and rupture time of specimens tested at 700°C, 10 kg/mm² after solution treatment at 1150°C, as a function of pre-aging time at 700°C.

劣化作用を示すと考えるのがより一般的なのであろう。

4. 結果に対する考察

4.1 NとBを複合添加した場合、クリープ破断強さにおいて負の相互作用が生じる原因

上述したように、NとBの負の相互作用は、クリープ速度は小さくするが、一方クリープ破壊を著しく促進することの結果として生じている。クリープ速度を小さくするのはBが粒内での微細な析出を促し、析出硬化を助長するためであるが、このことは粒内に対する粒界の相対強度を弱め粒界破壊を促進する要因にもなる。さらに、B自体が粒界を弱化するのではないが、Nと共存する場合には、Bは高温における precipitate free zone の形成を阻止できないという問題がある。その際、Nは precipitate free zone の形成を促し、Bは阻止するため組織的に確認したわけではなくごく定性的な考えではあるが、NとBを複合添加した試料のほうが precipitate free zone の幅は狭くなると考えられる。そのため、微細析出による粒内強化に助長され、粒界に沿った狭い precipitate free zone に変形が集中する。その領域での転位密度は増加し、大きな局部応力が発生し、そのため粒界でのクリープ破壊が促進されるものと思われる¹⁰⁾¹¹⁾。このように、Bが見かけ上著しくクリープ破壊を促進しクリープ速度とクリープ破壊の両者のバランスが大きいくずれた場合に、負の相互作用が生じる。ただNとBを複合添加すると必ず負の相互作用をもたらすかという点必ずしもそうではない。その主要な原因が precipitate free zone の形成によるものであり、それに対し Moが同時に添加されると、前報で述べたように、Nの precipitate free zone を形成する作用を阻止するため、N

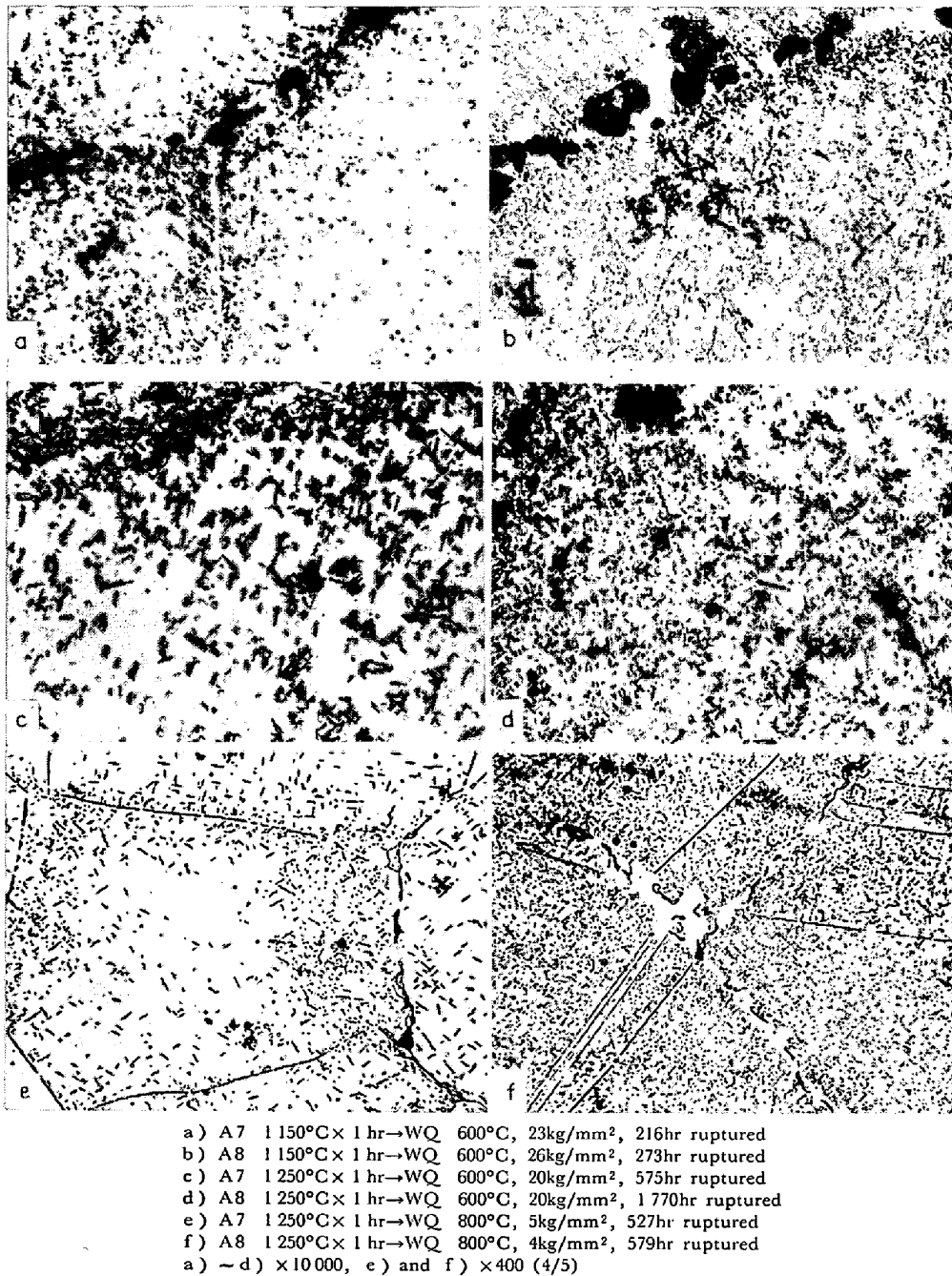


Photo. 2. Microstructures of specimens creep ruptured under the various conditions.

とBを複合添加した場合にも負の相互作用は生じないと断言できる。多くの含N耐熱鋼、たとえば Esshete 1250¹²⁾, Kromarc 58¹²⁾, 10M6N¹⁴⁾で延性を改善するためBを添加するが、その鋼種の場合にはほとんどMoが同時に添加されているためBの有効な効果が得られたものと思われる。

4.2 高温強度に対して合金元素複合添加の相互作用が生じるための必要条件

前報²⁾ および今回の結果から複合添加による相互作用は、一般に高温引張強さおよび低温、短時間側でのクリ

ープ破断強さにおいては生じてなく、高温、長時間側でのクリープ破断強さにおいて顕著になることが明らかになった。したがって、高温試験中にかなり顕著な組織変化を伴うことが、相互作用を生じさせる1つの条件である。つぎに、正の相互作用はクリープ速度を小さくしさらにクリープ破壊を抑制する場合に生じ²⁾、それに対し負の相互作用は両者のバランスが大きくずれた場合に生じる。ただ、クリープ速度がかなり大きい場合にはクリープ破壊に対する抵抗力が多少変化しても、クリープ破断強さはほとんど影響を受けないであろう。したがつ

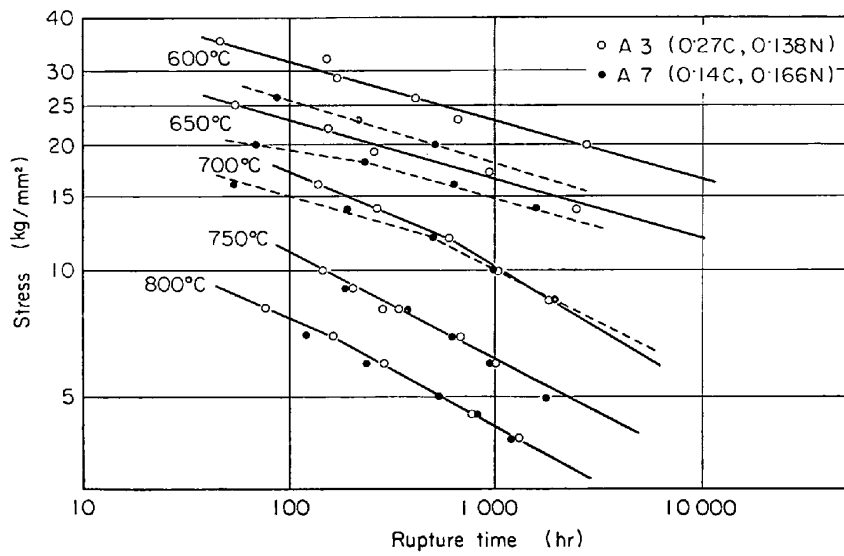


Fig. 16. Creep rupture curves of specimens solution treated at 1150°C as functions of testing temperatures and rupture time.

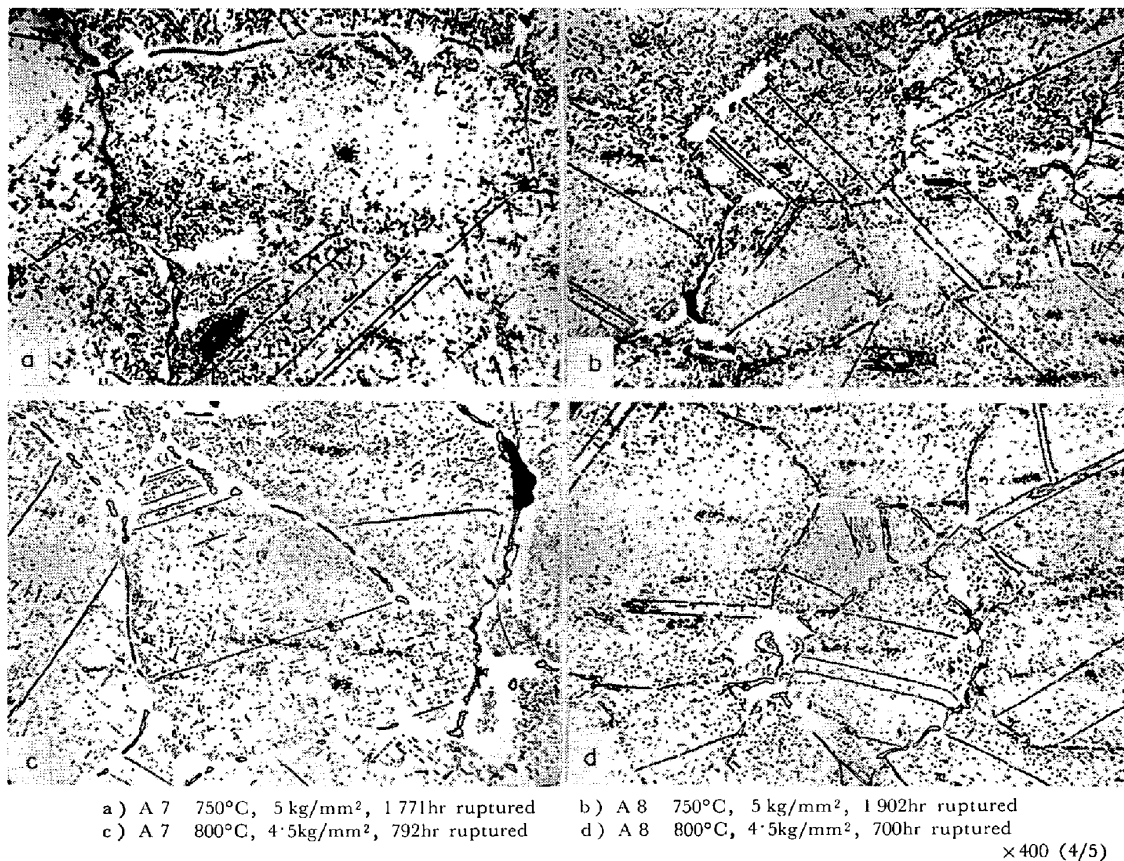


Photo. 3. Microstructures of specimens creep ruptured at 750°C and 800°C, showing the formation of precipitate free zone along the grain boundary.

て、大きな正、負の相互作用はクリープ速度がかなり小さい状態でクリープ破壊が抑制される場合か、促進され

る場合かに生じると考えてよい。クリープ速度が小さい、すなわち粒内塑性変形に対する抵抗力が大きく、わ

ずかな変形で応力集中が生じやすい条件下で粒内破壊である場合には、破壊を強く抑制するのは非常に困難であろう。それに対し、粒界破壊の場合には、適当な元素を添加し粒界を強化することにより、粒内強度に比較的影響されずにクリープ破壊を強く抑制する可能性があると思われる。したがって、破壊が粒界であることも相互作用が生じる1つの条件がある。ただ、クリープ破断強さが問題になる温度領域では一般に粒界破壊であるため、実用的には重要な条件ではないといえる。

以上指摘した2つの必要条件から、合金相互作用の機構を解明するには、“組織変化”と“粒界破壊”の内容を検討することがもつとも必要であることを著者は強調したい。

4.3 Bの作用について

Bの強化作用については、前報²⁾について一応の考察はしたが、BをNと同時に添加するとまったく逆の効果を見い出され、新しい知見が得られたので再び取り上げる。

まず、高温引張強さおよび耐力はBを添加してもほとんど変化せず、B自体の固溶強化作用は非常に小さいことが確認された。ただその場合でもBの粒界への平衡偏析による粒界強化作用¹⁰⁾は否定しない。この弱い固溶強化作用に対し、Bは微細な、均一な析出を促し、析出強化性を高める。しかし、この作用はBが溶体化処理温度でCの固溶度を下げることから、鋼のC量や溶体化処理温度によつては見かけ上逆の現象を示す場合があり、注意する必要がある。

つぎに、Bのクリープ破壊(粒界破壊)におよぼす影響について考察する。Bがクリープ破壊を抑制することはよく知られた現象であるが、この実験から、1) 通常用いていた1150°Cより高い1250°Cで溶体化処理を行なった場合、2) 粒界に沿つて precipitate free zone が形成された場合、Bがクリープ破壊を抑制する効果を示さなくなるという2つの新しい現象が認められた。前者の処理には、未固溶相量の減少、地質中の固溶量の増加、結晶粒の粗大化という3つの内容を含んでいる。この内容の逆方向、すなわち未固溶相の生成、地質中の固溶量の減少、細粒化はそつくり基準材にBを添加した場合に生じる内容でもある。したがって、上記3つの内容を検討することはBの粒界におけるクリープ破壊を抑制する機構を究明するのに有効である。

まず、結晶粒度の影響について述べる。前報²⁾で指摘したように、Bは粒界破壊の形式をくさび型から空洞型に変える遷移点を低温、短時間側に移行させる。一方破壊型式が空洞型に変化すると、粒が粗大化しても粒界破

壊は促進されないと報告¹⁰⁾されている。それにもかかわらず、Fig. 10 から明らかのようにBは高温ほどクリープ破壊を促している。したがって、結晶粒度の変化自体がBのクリープ破壊におよぼす影響の直接の原因ではありえないと思われる。つぎに、固溶量の減少は粒界に対する粒内の相対強度を下げ、クリープ破壊を抑制すると考えられる。しかし、Bを添加した試料を1250°Cで溶体化し、B添加による固溶量の減少の程度を非常に小さくした場合にも試験温度600°C、650°CではBはクリープ破壊を抑制しているので、この因子の役割もまた比較的小さいと思われる。結局、BがCの固溶量を下げ、とくに粒界上に未固溶炭化物の形成を促すことがクリープ破壊に対して有効であると考えられる。この粒界上の大きな炭化物は粒界迂りを抑制することにより、クリープ破壊を抑制しているものと思われる。

つぎに、Bを添加しても、粒界に沿つた precipitate free zone の形成を阻止しえない場合には粒界破壊が抑制されない事実から、逆にBの precipitate free zone の形成をおさえる能力もまた粒界破壊を抑制する1つの要因であると考えられる。そして、この形成により粒界破壊が促進される場合には、結晶粒の粗大化自体が負の要因にもなりうる。すなわち、結晶粒の粗大化により粒界面積は減少し、同時に precipitate free zone の体積も減少し、その結果応力集中の程度は大きくなり、クリープ破壊をいつそう促進するものと考えられる。

結局、Bのクリープ破壊を抑制する作用として、粒界上に大きな残留析出物の形成を促進する機能と precipitate free zone の形成を抑制する機能とが重要な役割を演じているものと思われる。もつとも、この2つの因子は前報²⁾の考察で取り上げた第1、第2項の因子でありその場合にはBが粒界拡散を遅滞せしめることが延性を改善する本質的な因子であり、この2つの因子は補助的な役割を演じているにすぎないと考察した。しかし、今回の実験結果から検討すると、Bが結晶粒界に偏析してこれを強化することおよび粒界拡散を遅滞せしめることはBの機能として微視的な観点から重要であることには間違いないと思われるが、同時に上述した2つの因子もある程度巨視的な観点から重要な役割を演じているものと理解される。

4.4 クリープ特性におよぼす結晶粒度の影響

A7は1150°Cの溶体化処理で完全に固溶化を完了するので、1250°C溶体化材との強度の差は結晶粒度の差異によるものと考えられる。もつともこの鋼のようにC、Nを含む鋼では固溶量が一定であつても溶体化処理温度の相違によりクリープ中の析出挙動に差異が生じる

可能性はあり、単純に結晶粒度の影響のみであるとはいえないと思われる。しかし、上述したように、時効硬化性はほぼ同一であるので、以下その影響は無視して考察する。

著者らは、前報¹⁷⁾において、二段溶体化処理によつて結晶粒の大きさを調整し、結晶粒の粗大なものほど高温長時間側のクリープおよびクリープ破断強さは増加すると簡単にいい切つた。それに対し、Fig. 5, 6 に示したように 1150°C 溶体化材と 1250°C 溶体化材のクリープ速度はそれぞれ、700°C, 10 kg/mm² で 7.97×10^{-4} と 1.09×10^{-3} %/hr, 800°C, 4 kg/mm² では 1.19×10^{-3} と 2.34×10^{-3} %/hr であり、また他の試験温度の場合には応力水準が異なるため直接比較できないが、結晶粒の粗大な試料のほうがクリープ速度は大きくなる傾向を示す。さらに、Fig. 9 に示したように、750°C, 800°C では結晶粒の大小にかかわらず、クリープ破断強さはほぼ等しくなる。これらの前報¹⁷⁾とは逆の傾向をまず説明しなければならない。

結晶粒界は組織を不安定にする 1 つの要素であり、したがつて一般的には粗粒であるほど組織は安定化し、クリープ速度のような熱活性化に関係する過程は小さくなると考えられる。ただその場合、粗粒であるほどクリープ速度は小さくなるのか、またはある結晶粒の大きさとクリープ速度は最小になりさらに粗径が大きくなると逆にクリープ速度は大きくなるのか、という点が問題である¹⁸⁾。後者の現象は GAROFALO ら¹⁹⁾が 17Cr-14Ni 鋼で認めており、クリープ速度を最小にする結晶粒の直径 (L_M) は 0.1 mm であると報告している。A7 を 1250°C で溶体化処理を行なうと結晶粒径は約 0.15 mm となり、GAROFALO らの L_M より若干大きい程度である。したがつて、結晶粒の粗大なほうのクリープ速度が大きいのは、 L_M が 0.1 mm 程度のところにあり、それ以上の粒径ではクリープ速度が非常に大きくなるためではないかと推察される。しかし、この現象を明確にするには、今後結晶粒度の調整方法に十分注意を払つて広範囲に結晶粒度を変え、系統的に究明することがまず必要であろう。また、750°C, 800°C でのクリープ破断強さが結晶粒の大小にかかわらずほぼ等しいのは、粒界に沿つた precipitate free zone の形成が関与していると考えられる。その場合、粒界の脆性破壊が生じやすいこの鋼ではクリープ速度の多少の変化は直接破断寿命には影響しない、しかしクリープ速度の変化は粒界に対する粒内の相対強度を変化し、クリープ破壊に対する抵抗を変え、そのことが間接的に破断寿命に影響をおよぼすと考えられる。したがつて、細粒材ではクリープ速度は小さく粒

界破壊を促進する傾向は強いが precipitate free zone の形成による粒界破壊を促進する傾向は 4.3 項で述べたように比較的小さいのに対し、粗粒材ではクリープ速度は大きい precipitate free zone の形成により粒界破壊を促進する傾向は強く、結局両者の作用が相殺されてほぼ等しい破断強度を示すものと考えられる。

A8 では、1250°C で溶体化を行なつた場合にも若干の炭化物が残留していることから明らかなように、溶体化処理温度が高いほど溶質元素の固溶量は多く、クリープ速度は小さくなる。一方、溶体化処理温度が高いほど結晶粒は大きく、そのため precipitate free zone の形成による粒界破壊を促進する作用は大きくなる。そして、これらの作用は試験温度が高いほど顕著になるため試験温度が高いほど粗粒材ではクリープ破壊を促進する作用が著しくなり、そのため Fig. 10 に示したように、粗粒材の破断強度は大きく低下するものと思われる。

5. 結 言

18Cr-12Ni 系耐熱鋼の高温強度に対し、C, N, B の侵入型固溶元素を複合添加した場合に生じる相互作用 (alloy interaction) を検討した。そして、その現象を時効硬化性、冷間加工後の軟化挙動、および組織変化との関連において考察した。その結果、つぎのことを明らかにした。

1) N と B の複合添加はクリープ破断強さにおいて明確な負の相互作用を示し、その作用は高温長時間側ほど著しい。すなわち、N を含む鋼に B を添加した場合、600°C および 650°C ではなお B 添加による若干の強化は認められるものの、700°C 長時間側、750°C, 800°C では逆に劣化作用を示す。

2) この比較的低温での B の強化作用は、おもにクリープ破壊を抑制する作用に起因し、B 単独添加の効果がそのまま現われている。

3) それに対し、高温での B の劣化作用は、N による precipitate free zone を形成する作用を B が阻止しえないことに原因し、見かけ上 B が著しくクリープ破壊を促進するためである。また、この効果は B が粒内に析出物を均一に分散せしめクリープ速度を小さくする、すなわち粒界に対する粒内強度を相対的に高める効果により助長されている。そして、この作用が N と B の負の相互作用が生じる最大の原因である。

4) N と C を複合添加した場合にも、N と共存する C 量が多いとき、700°C, 長時間側でのクリープ破断強さに対し負の相互作用を示す。これは粒内強度を過度に高めクリープ破壊を著しく促進するためである。

5) これらの結果から, クリープ速度とクリープ破壊の両者のバランスが大きいくずれた場合に複合添加による相互作用が生じることを明らかにした. そして, クリープ破断強さに対して複合添加による相互作用が生じる必要条件として, クリープ中にかなりの組織変化が生じしかも粒界破壊であることの2つの条件が必要であることを考察した.

文 献

- 1) 河部, 中川: 鉄と鋼, 53 (1967) 1, p. 46
- 2) 河部, 中川, 向山: 鉄と鋼, 54 (1968) 4, p. 473
- 3) 門間, 須藤, 早乙女, 根本: 日本金属学会誌, 29 (1965) 2, p. 191
- 4) 田中, 戸部: 鉄と鋼, 55 (1969) 11, p. S 563
- 5) 須藤: 日本金属学会会報, 5 (1966) 6, p. 379
- 6) 田中, 篠田, 石井, 耳野, 木下, 峯岸: 鉄と鋼, 55 (1969) 3, p. S 243
- 7) 田中, 篠田, 松尾, 木下: 鉄と鋼, 56 (1970) 4, p. S 222
- 8) D. McLEAN (田中, 米谷, 布村訳): “金属の機

械的性質” (1967), p. 325 (共立出版)

- 9) 田中, 鈴木: 鉄と鋼, 54 (1968) 4, p. 489
- 10) P. G. STONE and J. MURRAY: *J. Iron Steel Inst.*, 203 (1965) 11, p. 1094
- 11) N. RYUM: *Acta Met.*, 16 (1968) 3, p. 327
- 12) J. D. MURRAY, J. HAGON and P. H. WANNELL: “High-Temperature Properties of Steels” ISI Publication, 97 (1967), p. 403
- 13) F. C. HULL and R. STICKLER: “Joint International Conference on Creep” (1963), Paper 43
- 14) 吉田, 小池, 依田: 鉄と鋼, 56 (1970) 1, p. 69
- 15) 田賀, 本多: 日本金属学会講演概要, 1969年10月, p. 102
- 16) 山崎: “18Cr-12Ni系鋼のクリープ破断強度の熱処理による改善に関する研究” (学位論文), p. 18
- 17) 河部, 中川, 向山: 鉄と鋼, 55 (1969) 2, p. 161
- 18) 今井, 村田: 日本金属学会会報, 6 (1967) 8, p. 585
- 19) F. GAROFALO, W. F. DOMIS, and F. von GEMMINGEN: *Trans. Met. Soc. AIME*, 230 (1964) 10, p. 1460