

討 11 15Cr-14Ni-Ti鋼の微細組織とクリープ特性

東京大学 工学部

○山田武海
藤田利夫

1. 結 言. 今日までの耐熱鋼の研究の多くは高温強さを定量的に評価するところのクリープ破断強さにおよぼす添加元素の影響を調べることをその主たる目的とし、二義的に析出物の挙動および粒径などについて検討したものである。従って耐熱鋼の高温強さを支配すると考えられている炭化物の挙動、初期状態の組織などについては不明な点が多岐にわたる。またクリープ破断強さを以て高温強さを論じる以上クリープ破断機構と強化因子の関係を何らかの方法で明らかにしなければならぬが、これに関する研究は極めて少ない。このような現状では最も多くの研究が行われている粒径と高温強さの関係においてさえもしばしば異なる結論が見出され、さらに炭化物の挙動と高温強さの関係に至っては微細かつ均一に分布した場合優れる高温強さが得られるといつて一方向に向いつつ、これに関する確実な証拠は無いに等しい。ここではおもに15Cr-14Ni-Ti鋼の溶体化処理状態、時効中の炭化物反応などを調べ、クリープ特性とこれらの因子との関係について検討する。

2. 供試材ならびに実験方法.

表 1 に示すような15Cr-14Ni鋼を基本組成とする10種類の鋼を試験に供した。溶体化処理状態における組織、性質を定量的に把握すべく、S-3, 8 について1000~1300°C溶体化処理状態における硬さ、オーステナイト粒径を測定し、さらに炭素の溶解度、TiCの溶解度積を求め、S-4~9 につき、1200°C溶体化処理状態におけるTiCの溶解度積を電解抽出残渣のX線解析、収率、化学分析から求めた。時効硬化特性を1200°Cで溶体化処理したS-3, 4, 7, 8 につき600°C~750°Cで10000hrまで調べ、時効中の炭化物反応を電子顕微鏡組織観察、電解抽出残渣のX線解析、収率、化学分析などにより調査した。1050~1200°Cで溶体化処理したS-1~9 につき650°Cでクリープ破断試験を行い、15Cr-14Ni鋼のクリープ特性におよぼすTiおよび溶体化処理温度の影響を調べた。

表 1 (wt%)

試料	C	Ti
S-1	0.003	—
2	0.002	0.17
3	0.16	—
4	0.16	0.02
5	0.17	0.07
6	0.19	0.15
7	0.17	0.36
8	0.19	0.60
9	0.15	1.16
10	0.17	0.66

3. 実験結果.

3.1. 溶体化処理状態.

図 1 に S-3, 8 の溶体化硬さおよびオーステナイト粒径におよぼす溶体化処理温度の影響を示した。オーステナイト粒径は溶体化処理温度の上昇とともに増加するが、その温度依存性はS-8のそれがS-3に比べて小さい。また粒径-温度曲線の変曲点がS-3では1080°C、S-8では1150°C認められ、S-3のそれは特に顕著である。一方溶体化硬さは温度の上昇とともに低下し、S-3においては1100~1150°Cで顕著な変曲点が認められる。

S-3における炭素の溶解度、S-10におけるTiCの溶解度積を電解抽出残渣の収率、化学分析結果から求めると、

$$\log [C\%] = 6.98 - 2780/T(^{\circ}K) \tag{1}$$

$$\log [Ti\%][C\%] = 4.21 - 9850/T(^{\circ}K) \tag{2}$$

となる。S-10において1100°C以下の溶体化処理材では未固溶炭化物が比較的微細かつ均一に分散しているが、それ以上の温度では未固溶TiCが凝集粗大化する。

1200°C-1hr/WQの溶体化処理をしたS-4~9の電解抽出残渣の収率、化学分析結果から、TiCの溶解度積と各試料において生成しうる全てのTiCの積との関係を求めると、

$$[Ti\%][C\%]_{sol} = A \{ [Ti\%][C\%]_{total} \}^{k_2} \tag{3}$$

のようになる。式(2)からするとS-6まで1200°C-1hr/WQの溶体化処理によりTiは完全に溶け込むはずであるが、式(3)においては0.02% Tiという微量Ti添加でもTiCが認められる。従って式(2)をもってTiCの溶解度積を全ての試料に適用するのは適当でない。

3.2. 時効試験結果.

①② 2 K 1200°C-1hr/WQの溶体化処理をしK S-8の時効硬化特性を示した。一般に低Ti鋼において短時間時効で一次硬化が認められ、一端軟化したのち二次硬化に移行する。高Ti鋼においても同様に一次硬化から二次硬化に移行するが、低Ti鋼に認められるような移行の際の軟化は認められない。一次硬化の時効温度依存性はほとんど認められないが、二次硬化においては一般に高温時効ほど、また高Ti鋼ほど早く最高硬さを示し、過時効軟化し易い。

電子顕微鏡による時効組織観察から次のようなことが明らかとなった。M₂₃C₆の析出はその形態から粒界近傍、末固溶炭化物近傍に塊状に析出する一次析出と、立方体状に析出する二次析出に分けられ、一次から二次への移行は600, 650, 700, 750°Cの時効温度に対して100~1000hr, 100hr, 10hr, 1~10hrに起こる。一般に立方体状M₂₃C₆の粒径の時効に伴う変化は

$$d = A t^n \exp(-Q/RT) \quad (4)$$

で示され、時間指数nが約1/2である段階の粒成長の活性化エネルギーを求めると600~650°Cでは17~25 kcal/molでTi量にほとんど依存しないが、650~750°Cでは20~100 kcal/molの範囲でTi量の増加に伴い増大する傾向を示す。高Ti鋼の立方体状M₂₃C₆の生長は600~650°Cでは低Ti鋼とほぼ同様の傾向を示すが700~750°Cでは低Ti鋼と比べ著しく早く立方体状M₂₃C₆の粒径が飽和値に達し、しかも一般に粒径が大きい。また特殊な現象として0.02%という微量Tiの添加によりM₂₃C₆の粒径がわずかに小さくなる。一方TiCの析出については粒界もしくは末固溶TiCの近傍の積層欠陥上あるいは転位上に塊状に析出する一次析出と糸状に析出する二次析出に大別されるが、低Ti鋼では糸状TiCは認められず、針状もしくは粒状のTiCが析出する。また600~700°C時効の場合糸状TiCは1000hrまで比較的安定であるが、750°Cでは10~100hr時効で微細粒状TiCに移行する。高Ti鋼におけるTiCとM₂₃C₆の時効温度に対する量的変化は定量的にはその分布が不均一であるため明らかとし得ないが、定性的に低温ではM₂₃C₆の析出が、高温ではTiCの析出がより支配的であると言える。

③ 3 K 1200°C-1hr/WQの溶体化処理をしK S-3, 8を650°Cで時効した試料の電解抽出残渣の収率、化学分析結果から求めた析出炭素量と時効時間の関係を示した。またS-8についてTiの分析結果からTiCを形成する炭素量とM₂₃C₆を形成する炭素量に分離し、さらに末固溶TiCが時効中安定であると仮定して析出TiCを形成する炭素量を算出して図示した。M₂₃C₆の析出炭素量はS-3において3~30, 30~300, 300~3000hrで $t^{0.86}$, $t^{0.60}$, $t^{0.57}$ にそれぞれ比例し、S-8においてはそれぞれ $t^{0.87}$, $t^{0.46}$, $t^{0.22}$ に比例する。一般にある炭化物についての析出炭素量は

$$C = A t^n \exp(-Q/RT) \quad (5)$$

で示されるはずであり、時効時間の増加に伴いnは1→0に変化する。一方TiCを形成する炭素量は時効とともにわずかに増すが、3000hrで減少する。このTiCを形成する炭素量の減少により前記の仮定により求めた析出TiCを形成する炭素量は零になる。一方析出TiCは時効組織観察から時効とともに増加する傾向を示すことが明らかとなった。この理由としてここでは末固溶TiCの分解の可能性を指摘したい。

3.3 クリープ試験結果.

④ 4 K 1050, 1150, 1200°C-1hr/WQの溶体化処理をしK S-1, 2の650°Cにおけるクリープ破断曲線を示した。0.17% Tiの添加により約2~3.5 kg/mm² 100hr破断強さを増し、破断時間の応力指数を約5.1から11.2に増す。またS-1のクリープ破断強さは溶体化処理温度に対して1150°C > 1050°C ≥ 1200°Cとなる

の K に対して、S-2では $1050^{\circ}\text{C} > 1150^{\circ}\text{C} > 1200^{\circ}\text{C}$ となる。クリープ強さも0.17% Tiの添加により改善され、その溶体化処理温度依存性は破断強さの場合と同様である。破断伸びはS-1では高応力短時間側に大きく、低応力長時間側になるとともに減少するが、S-2では破断時間の増加とともに増加する。クリープ延性の溶体化処理温度依存性はS-1では $1150^{\circ}\text{C} > 1050^{\circ}\text{C} > 1200^{\circ}\text{C}$ 、S-2では $1050^{\circ}\text{C} > 1150^{\circ}\text{C} > 1200^{\circ}\text{C}$ となり、Tiの添加で延性は改善される。

図5. $15\text{Cr}-14\text{Ni}-0.15\text{C}-\text{Ti}$ 鋼の破断強さとTi/Cの関係を示した。1200 $^{\circ}\text{C}$ 溶体化処理材ではTi/Cが4で、1050, 1150 $^{\circ}\text{C}$ 溶体化処理材ではTi/Cが2で最大破断強さを示し、溶体化処理温度と無関係にTi/Cが0.15で小さなピークを示す。また破断強さの溶体化処理温度依存性は溶体化処理温度の上昇とともに破断強さが低下するS-3, 1150 $^{\circ}\text{C}$ で最大強さを示すS-4, 5, 6, 温度の上昇とともに破断強さが増すS-7, 8, 9に分類される。クリープ強さは0~0.02% Ti, 0.36~0.60% Tiで極大値を示し、後者は1050, 1150 $^{\circ}\text{C}$ 溶体化処理材において0.36% Tiで、1200 $^{\circ}\text{C}$ 溶体化処理材では0.60% Tiで認められる。クリープ延性はTi量の増加および溶体化処理温度の低下とともに増加する。破断伸びと破断時間の関係は低Ti鋼において時間の増加とともに延性が低下し、最小破断伸びを示したのち増大するが、高Ti鋼では破断時間の増加とともに破断伸びが増大する。

4. 考察

一般に金属材料の高温クリープ特性は粒径、析出強化、固溶強化、分散強化といつて非常に多くの、しかも複雑な因子により支配される。紙面の都合で個々の因子につき細かく検討することもできないが、現状ではこれらの諸因子とクリープ特性の関係を手際よく説明しうる理論も見当らない。特にクリープ破断強さの強化機構についてはその破断機構が明らかでないの、ここではおもに粒径、析出による強化の可能性を論ずることとする。

著者らはすでにクリープ曲線、クラックの分布、破断面の観察などから粒径の粗大化とともに粒界破断から粒内破断にその支配的破断機構が移行し、この移行が生ずる粒径で最大強さを示すであろうことを提案した。析出などの組織変化を考慮する必要のない、Sではこの提案とかなり良く一致するクリープ破断強さの溶体化処理温度依存性と破断面を示した。炭化物の析出などを考慮しなければならぬ場合には一般に析出の効果が大きく、粒径の効果は無視せうと信じられている。しかし析出物の形状分布のみによりS-3~9の破断強さの溶体化処理温度依存性と完全に説明するのは不可能であり、粒径の効果を考慮しながら炭化物の効果を論ずるのが適当であろう。

炭化物の析出による効果の項については一般に微細かつ均一に分布する場合優れて高温強さを示すと信じられている。事実 $15\text{Cr}-14\text{Ni}-0.15\text{C}-\text{Ti}$ 鋼の0.02% Tiに見られる破断強さのピークは M_2C_6 の微細化により説明できる。また0.36~0.60% Tiに見られるピークについては炭化物の大きさよりむしろ析出量とTiCの形状により説明し方が都合が良い。このように添加元素、試験温度の効果、破断時間の応力指数の変化などは析出の項により説明しやすい。いずれにしてもこれらは説明のための説明にすぎず、これらに関する統一的結論を確かめる証拠により導くことが今後の急を要する課題と思われる。

6. 結言

$15\text{Cr}-14\text{Ni}-\text{Ti}$ 鋼の微細組織と高温強さを検討したが、高温強さと組織学的諸因子の関係についての説明および理論はいまだ完全とはいえず、クリープ破断機構、組織学的諸因子による強化機構と各因子間の相互作用など今後に残された課題が極めて多い。

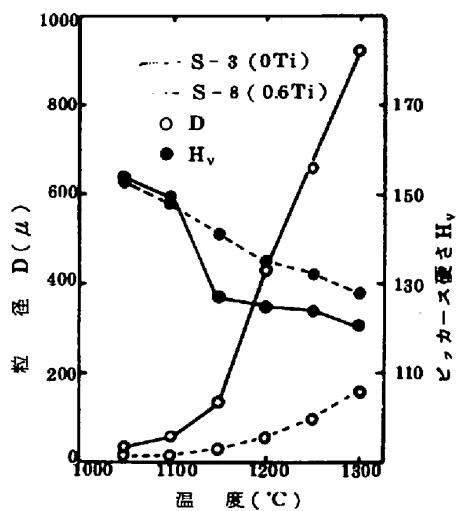


図1 S-3, 8の溶体化硬さおよびオーステナイト粒径に及ぼす溶体化処理温度の効果

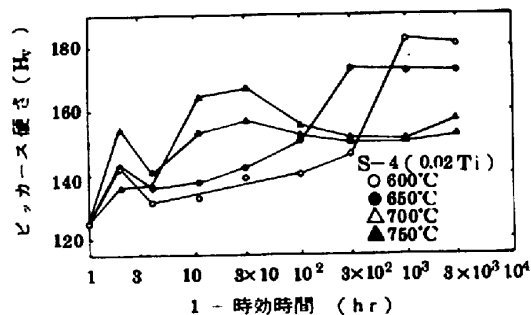


図2 1200°C-1hr/WQの溶体化処理をしたS-4の時効硬化特性

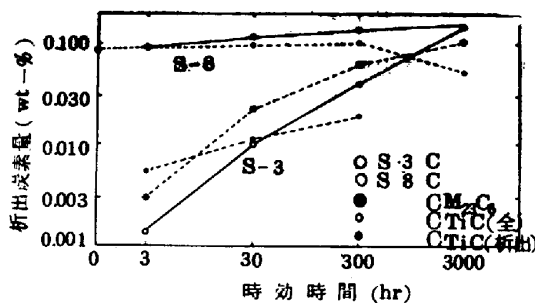


図3 1200°C-1hr/WQの溶体化処理をしたS-3, 8の時効による析出炭素量の変化

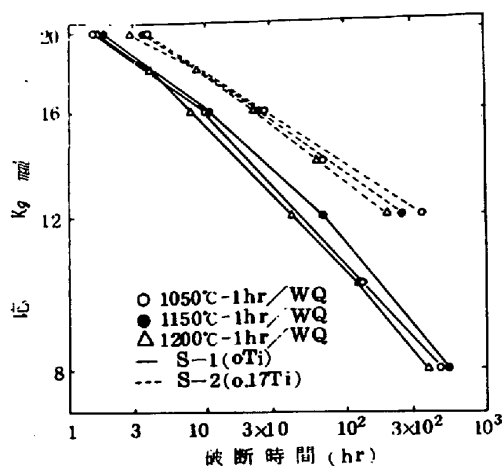


図4 1050, 1150, 1200°C-1hr/WQの溶体化処理をしたS-1, 2のクリープ破断曲線

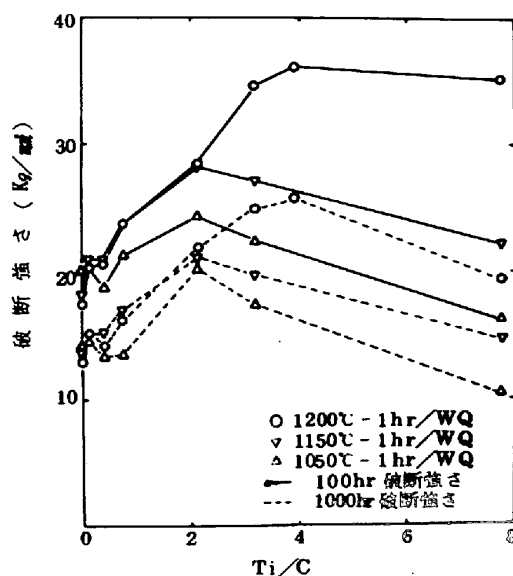


図5 15Cr-14Ni-0.15C鋼のクリープ破断強さとTi/Cの関係