

論 文

UDC 669.14.018.44 : 669.15'24'26'295-194.56 : 539.434.015 : 621.785.78

15Cr-14Ni 系耐熱鋼のクリープ特性におよぼす
Ti と熱処理の効果*

山田 武海**・藤田 利夫***・中村 皓一****

Effects of Titanium and Heat Treatments on Creep Properties
of 15Cr-14Ni Heat Resisting Steels

Takemi YAMADA, Toshio FUJITA, and Koichi NAKAMURA

Synopsis:

To determine the optimum titanium content and heat treatments for 15Cr-14Ni heat resisting steels, an investigation has been carried out on their effects on the creep properties. The effects of precipitates on creep properties have been discussed.

The creep rupture and creep strengths are found to have a maximum at Ti/C ratio of 2.0-4.0.

The creep rupture and creep strengths decrease with increasing solution temperature at Ti/C ratio of zero, have a maximum at the solution temperature of 1150°C at Ti/C ratio of 0.1-1.0, and increase with increasing solution temperature at Ti/C ratio of 1.0-8.0. The creep rupture strength increases with increasing $(\%C) \times (\%Ti) \times (n_T)^{1/2} \times D_T$, where $(\%C)_{sol}$ is dissolved carbon content, $(\%Ti)_{sol}$ is dissolved titanium content, n_T is distribution density of undissolved carbide, and D_T is grain diameter. This is interpreted by the combination of the following two factors; the solution strengthening of carbon and titanium and the dispersion strengthening of undissolved carbide and precipitated $M_{23}C_6$ and TiC.

(Received Mar. 26, 1973)

1. 緒 言

化学プラント、火力発電プラントにおける構造材はその高温高圧化にともない過酷な条件で使用されるようになってきている。このような条件下では多く 18-8 系ステンレス鋼が使用されている。とくに比較的高温高圧にさらされる過熱管、主蒸気管には 321 鋼が比較的多く使用されている。しかし 1956 年頃アメリカにおいて発生した 321 鋼の過熱管破損事故に端を発し、321 ステンレス鋼の高温強さに関する研究が多く行なわれるようになった¹⁾²⁾³⁾⁴⁾。一方、1965 年に改訂されたボイラー用鋼管の許容応力 (ASME Code. Sec. I) では、650°C 以上の温度での 304 鋼の許容応力が 321 鋼のそれを上廻っている。また 321 鋼の Ti 含有量は高温強度の点から考慮すると多すぎ、高温強度を最大にするには Ti/C 比を従来の 5 以下にすべきであるという提案もなされている⁵⁾⁶⁾⁷⁾。

一般に弱析出硬化型耐熱鋼の高温強さは結晶粒径や未固溶粒子の分散および固溶体強化など初期組織に起因する強化因子と、クリープ変形中の析出などに起因する強

化因子により支配されていると考えられる⁸⁾⁹⁾。オーステナイト系ステンレス鋼の高温強度と組織的因子についてはおもに後者の潜在的因子によりその説明を試みた研究が多い。321 鋼のクリープ破断曲線については、長時間側で急激に強度が低下することが古くから知られている²⁾³⁾¹⁰⁾。三好と行俊²⁾、行俊⁴⁾は針状 Cr_3C_2 の析出を、織田ら³⁾は針状 TiC の析出、篠田と田中⁶⁾、田中ら⁷⁾は糸状 TiC の析出をこの原因として考えている。一方糸状および針状 TiC の析出は転位の運動を妨げ、クリープ抵抗を高めるといふ報告も数多く認められる¹¹⁾¹²⁾。このように同じ 321 鋼の高温強さと微細組織の関係を論じているにもかかわらず、異なる結論を導いている場合が多い。さらに初期組織と高温強さの関係についても、ボイラー用鋼管として使用されるオーステナイト鋼では ASTM No 8 以上の微細粒のものに膨出、破損の事故

* 昭和46年4月、昭和46年10月本会講演大会討論会にて発表

昭和48年3月26日受付

** 東京大学工学部

*** 東京大学工学部 工博

**** 東京大学大学院 (現 新日鉄君津製鉄所)

が多いこと¹³⁾、結晶粒が粗大になるほど高温強さは増すが適性粒径があり、それ以上粗大になると劣化することなどが報告されている¹⁴⁾。一方では結晶粒径は高温強さに影響をおよぼさないという報告もある¹⁵⁾¹⁶⁾。結晶粒径は溶体化処理温度および組成に依存して変化するものであり、結晶粒度と高温強さの関係を論ずるためにはこれについて十分に考慮する必要がある。Ti を含むオーステナイト鋼の高温強さは溶体化処理温度の上昇にともない上昇することが知られているが、これはおもに TiC の固溶量が増し、クリープ変形中に析出する TiC の量を増したためと考えられている⁵⁾¹⁷⁾¹⁸⁾¹⁹⁾。

上述したように、オーステナイト系耐熱鋼の高温強度と微細組織の関係ひとつをとつてみても、異なる結論が見い出される現状である。これにオーステナイト粒径、未固溶炭化物の分散効果、TiC の固溶量などを考慮して、オーステナイト系耐熱鋼の高温強さと組織学的因子の関係について統一的結論を見出すのはまったく不可能である。しかし、これらの組織学的因子と高温強さの関係をより系統的に調べれば、理論的な証明はともかくとして、経験的ではあるが、比較的理解しやすい結論が導かれるものと考えられる。またこのような試みは新しい強度の優れた耐熱鋼を開発するための指針ともなるべきもので、急を要する課題である。

このような観点に立脚して、本研究では、15Cr-14Ni 系耐熱鋼のクリープ特性におよぼす Ti の効果を明らかにした。この鋼はオーステナイト系耐熱鋼の高温強さに有害であると考えられる σ 相の析出²⁰⁾を抑えるため、従来の 18-8 系ステンレス鋼の Cr 量を 15% に低下させ、Ni 量を 14% に高めた鋼を基本組成とし、Ti 量を 0~1.61% まで変化させたものであり、クリープ特性と破断材の組織観察結果およびすでに得られているオーステナイト粒径、未固溶炭化物の形状分布など²¹⁾の組織学的因子との関係を検討した。

2. 供試材ならびに実験方法

Table 1 に示すような 15Cr-14Ni 鋼を基本組成とし、

Table 1. Chemical composition of specimens (wt%).

Steel No	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Ti	Ti/C ratio
S-1	0.003	0.43	0.90	0.001	0.006	15.09	14.13	—	—
S-2	0.002	0.44	0.78	0.002	0.009	15.01	14.16	0.17	85
S-3	0.16	0.40	1.68	0.008	0.010	15.61	14.03	—	—
S-4	0.16	0.40	1.39	0.007	0.012	15.52	14.13	0.02	0.12
S-5	0.17	0.43	1.38	0.007	0.008	15.56	14.08	0.07	0.41
S-6	0.19	0.43	1.38	0.007	0.008	15.52	14.13	0.15	0.79
S-7	0.17	0.44	1.42	0.007	0.011	15.61	14.22	0.36	2.1
S-8	0.19	0.48	1.38	0.007	0.012	15.61	14.32	0.60	3.2
S-9	0.15	0.41	1.43	0.002	0.007	14.38	13.79	1.16	7.7

0% および 0.15% C を含む鋼に、それぞれ 0~0.2%, 0~1.2% の範囲で Ti 含有量を変化させた 9 種類の鋼を試験に供した。S-1 と S-2 は 10 kg 真空中高周波溶解炉、S-3~S-9 は 10 kg 大気中高周波炉で溶製し、それぞれ 10 kg, 6 kg の鋼塊に鑄造したものである。溶解原料としては、高炭素 Ferro-Cr, 低炭素 Ferro-Cr, 金属 Ti, 金属 Si, 金属 Mn, 電解 Cr, 電解 Ni, 電解 Fe を用いた。各鋼塊は 1150°C で 20 mm ϕ および 15 mm ϕ の丸棒に鍛圧加工した。各鋼は 1050°C, 1150°C, 1200°C-1hr, WQ の溶体化処理を施し、クリープ破断試験片 (平行部直径: 6.00 mm ϕ , 標点間距離: 30.0 mm) に加工した。

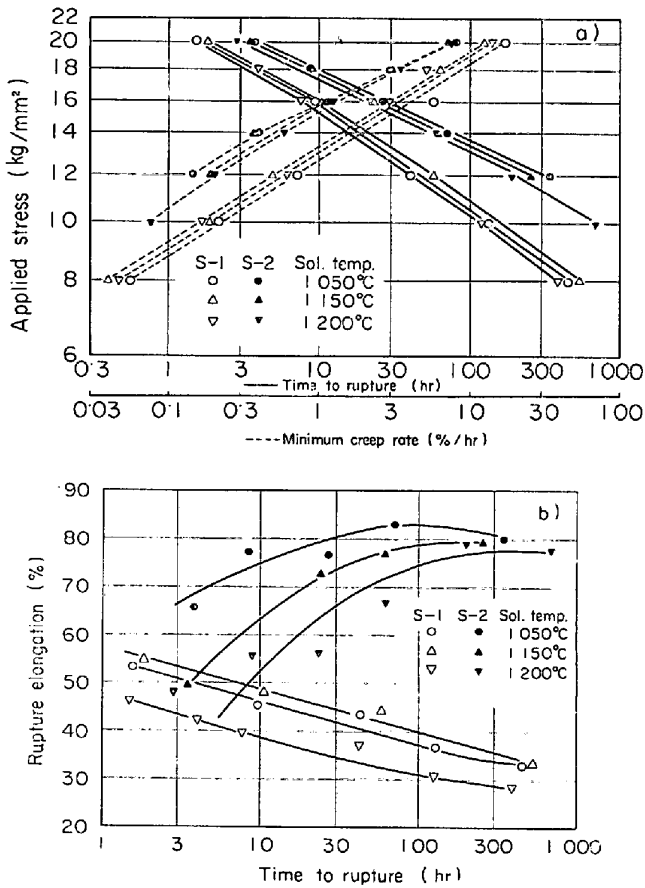
S-1 と S-2 は炭素量が低く、真空溶解した 15Cr-14Ni 鋼のクリープ特性におよぼす Ti の効果を、S-3~S-9 は 0.15C-15Cr-14Ni 鋼のクリープ特性におよぼす Ti の効果を調べるために溶解した。1050°C, 1150°C, 1200°C で溶体化処理を行なった S-1~S-9 につき 650°C でクリープ破断試験を行なった。

破断組織観察は破断面から 15 mm 以内で抽出レプリカ法により電子顕微鏡で行なった。抽出レプリカの作成はすでに報告した方法²¹⁾に従った。組織観察はクリープ変形中の析出炭化物、すなわち $M_{23}C_6$ と TiC の形状分布に着目して行なった。析出炭化物の同定は電子線回折により行なった。なお抽出レプリカは同一破断材から 1~3 回作成した。立方体状 $M_{23}C_6$ の平均粒径は 9~30 視野の電子顕微鏡写真から 30 個以上の立方体状 $M_{23}C_6$ を任意に選び出し、測定した粒径の相加平均をもつて示した。炭化物の分布密度は任意の 9 視野以上の組織写真について、線分析法により求めた分布密度の算術平均をもつて示した。

3. 実験結果

3.1 15Cr-14Ni 系耐熱鋼のクリープ特性におよぼす Ti の効果

Fig. 1 に 1050°C, 1150°C, 1200°C で溶体化処理した S-1 と S-2 の 650°C におけるクリープ特性を

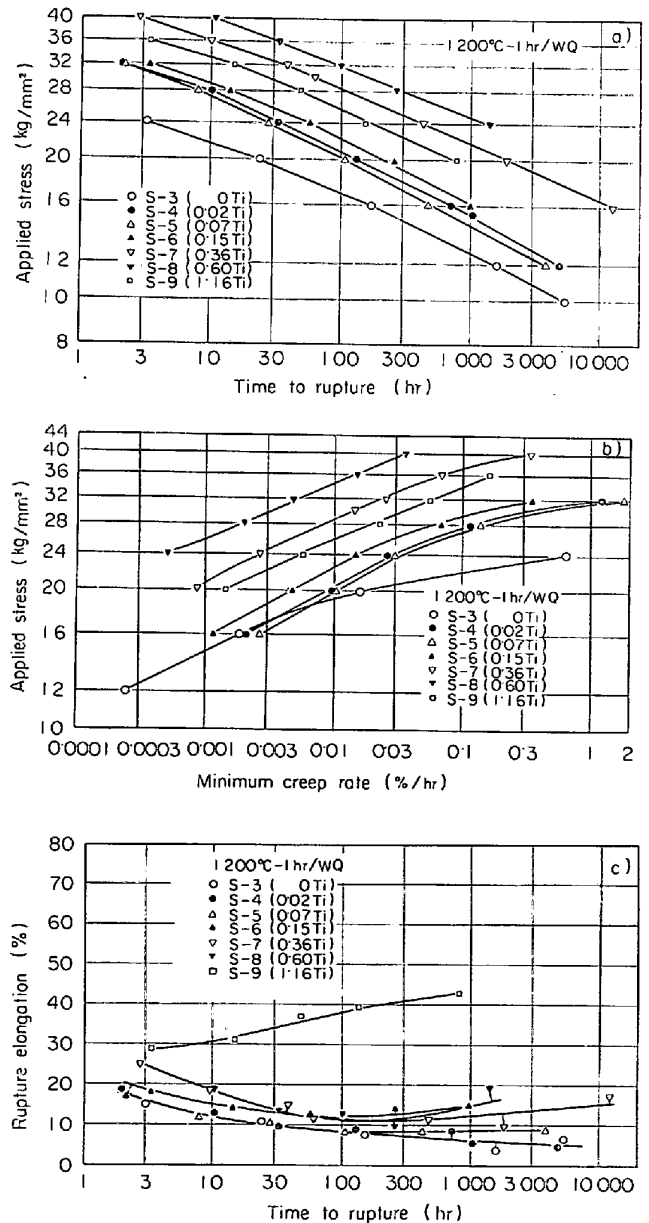


a) Applied stress vs. time to rupture, and applied stress vs. minimum creep rate.
 b) Rupture elongation vs. time to rupture.
 Fig. 1. Creep properties of the steels S-1 and S-2 at 650°C.

示した。S-1 と S-2 のクリープ破断曲線を比較すると、0.17% Ti の添加で、100hr 破断強さを 2~3.5 kg/mm² 増し、破断時間の応力指数*を約 5.7 から約 11.2 に増すことがわかる。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 であり、S-2 では 1050°C > 1150°C > 1200°C となる。しかし、この変化量は 100hr 破断強さで 1 kg/mm² 以下であり、きわめて少ない破断時間の応力指数は、S-1 では溶体化処理温度の変化に無関係に約 5.7 であるのに対し、S-2 では 1050°C、1150°C、1200°C の各溶体化処理温度に対してそれぞれ 12.6、10.5、10.4 となる。クリープ抵抗もまた、0.17% Ti の添加で改善され、最小クリープ速度の応力指数は約 5.8 から約 7.6 に増大する。最小クリープ速度の平均応力指数は、1050°C、1150°C、1200°C の溶体化処理温度に対して、S-1 では約 5.8 と変化しないが、S-2 ではそれぞれ 8.1、7.8、

6.1 となる。溶体化処理温度の変化に対して、クリープ抵抗は、S-1 では 1150°C > 1200°C > 1050°C であり、S-2 では 1050°C > 1150°C > 1200°C となっている。しかしこれらの変化量は破断強さの場合と同様にきわめて少ない。

S-1 では高応力短時間側での破断伸びが大きく、低応力長時間になるほど伸びは減少する。一方 S-2 では S-1 とは逆に、破断伸びは破断時間の増加にともない増大し、低応力長時間では飽和する。クリープ破断延性の溶体化処理温度依存性は、S-1 では 1150°C > 1050°



a) Applied stress vs. time to rupture
 b) Applied stress vs. minimum creep rate
 c) Rupture elongation vs. time to rupture
 Fig. 2. Creep properties of 0.15C-15Cr-14Ni-Ti steels at 650°C. Specimens were solution treated at 1200°C.

* 破断時間の応力指数 n_{br} は $n_{br} = -\frac{d \log t_r}{d \log \sigma}$ で示され、ここで t_r は破断時間、 σ は負荷応力である。

C > 1200°C であり, S-2 では 1050°C > 1150°C > 1200°C となる. また 0.17% Ti の添加により, 高応力短時間側では, クリープ破断延性はほとんど変化しないが, 低応力長時間側では 40~50% 延性を増す.

3.2 0.15C-15Cr-14Ni 系耐熱鋼のクリープ特性におよぼす Ti の効果

Fig. 2 に S-3~S-9 のクリープ破断試験結果の一例として, 1200°C 溶体化処理状態におけるクリープ特性を示した. 1050°, 1150°C 溶体化処理状態も含めて, 以下にクリープ特性と Ti 含有量および溶体化処理温度の関係について述べる.

Fig. 3 に各溶体化処理状態における 650°C クリープ破断強さと Ti/C 比の関係を示した. 一般にクリープ破断強さは Ti/C が 0~0.12 と 2.1~3.2 でピークを示す. 2 番目のピークは 1050°C 溶体化状態では Ti/C 比が 2.1 のとき, 1150°C 溶体化状態では Ti/C 比が 2.1~3.2 のとき, 1200°C 溶体化状態では Ti/C 比が 3.2 のとき現われる. 1000hr 破断強さは Ti/C 比が 0 のときは 1050°C 溶体化状態, Ti/C 比が 0.12~0.79 のときは 1150°C 溶体化状態, Ti/C 比が 2.1~7.7 のときは 1200°C 溶体化状態で比較的高い値を示す. Fig. 4 に破断時間の応力指数と Ti/C 比の関係を示した. 一般に応力指数は Ti/C 比の増加にともない減少し, Ti/C 比が 0.5 以上では上に凸の Ti/C 比依存性を示す. このピークは Ti/C 比が 2.1~3.2 のときに認められる. また 10~100hr での応力指数のほうが 100~1000hr のそれに比べ大きな値を示している.

Fig. 5 に各溶体化処理状態における 650°C クリープ強さと Ti/C 比の関係を示した. クリープ強さは Ti/C 比が 0.5 以上では 2~4 でピークを示す上に凸の Ti/C

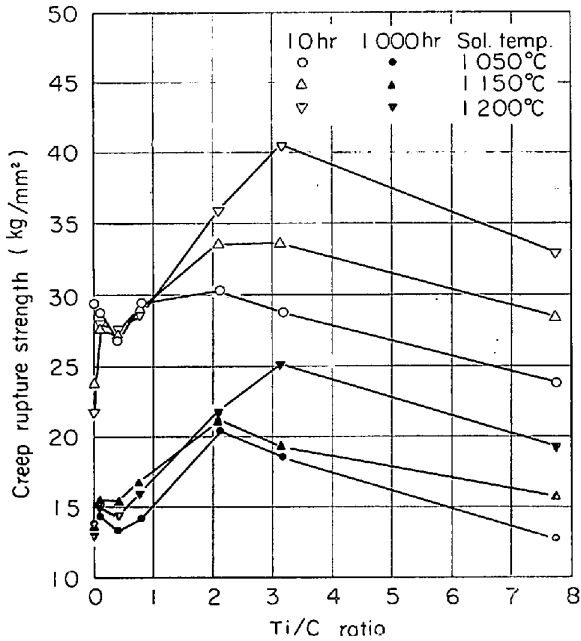


Fig. 3. Relationship between creep rupture strength at 650°C and Ti/C ratio of the 0.15C-15Cr-14Ni-Ti steels.

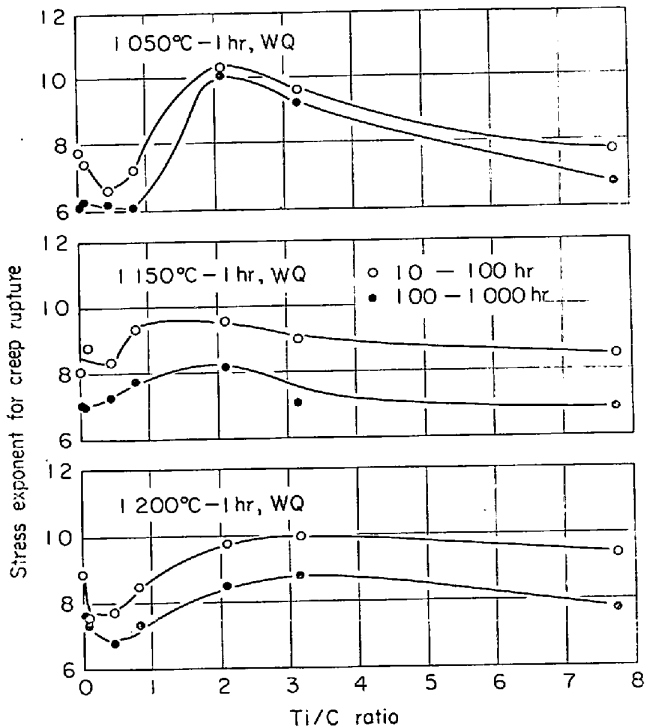


Fig. 4. Relationship between stress exponent for creep rupture and Ti/C ratio of the 0.15C-15Cr-14Ni-Ti steels at 650°C.

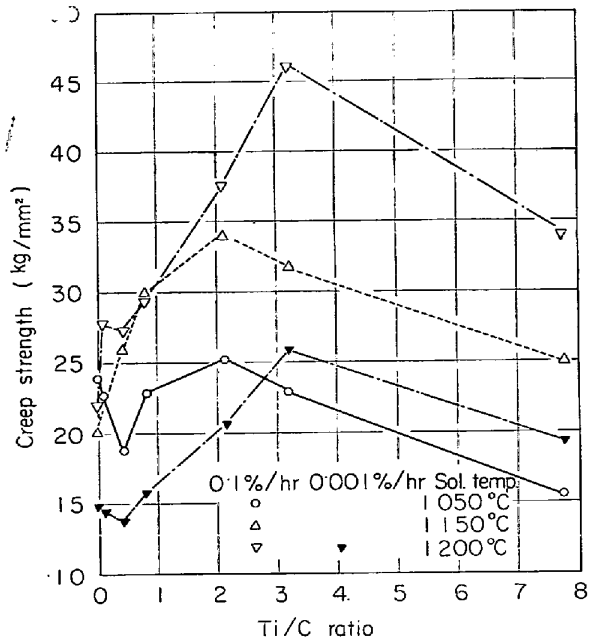


Fig. 5. Relationship between creep strength and Ti/C ratio of the 0.15C-15Cr-14Ni-Ti steels at 650°C.

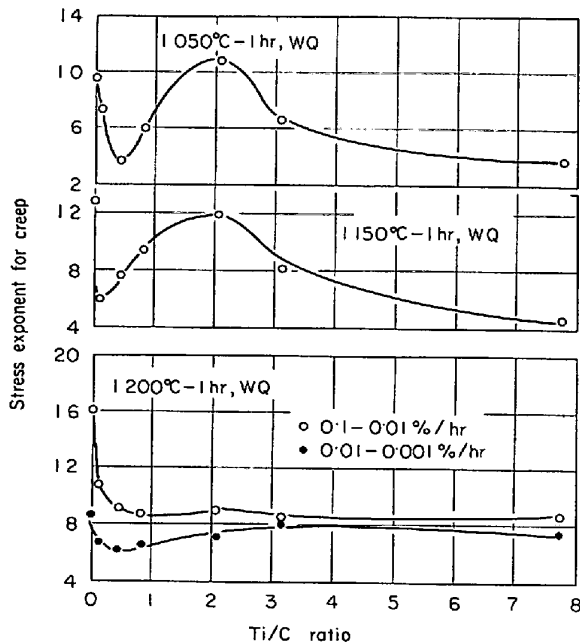


Fig. 6. Relationship between stress exponent for creep and Ti/C ratio of the 0.15C-15Cr-14Ni-Ti steels at 650°C.

比依存性を示し、0.1%/hr クリープ強さのピークは 1050°C、1150°C 溶体化状態では Ti/C 比が 2.1 のとき、1200°C 溶体化状態では Ti/C 比が 3.2 のとき現われる。また 0.1%/hr クリープ強さは Ti/C 比が 0 のとき 1050°C 溶体化状態では、Ti/C 比が 0.12 以上では 1200°C 溶体化状態と比較的高い値を示す。Fig. 6 に各溶体化処理状態における 650°C の最小クリープ速度の応力指数と Ti/C 比の関係を示した。一般に応力指数は Ti/C 比が増すとともに急激に低下するが、0.5 以上では約 2 でピークを示す上に凸の Ti/C 比依存性を示す。

Fig. 2c) に示すようにクリープ破断伸びは破断時間の増加にともない減少し、最小値を示したのち、増大する傾向を示す。1050°C 溶体化状態では短時間側では破断時間の増加にともない増し、最大伸びを示したのち漸次減少し、最小値を示したのち、再び破断伸びは増大する。本鋼のクリープ破断延性は Ti 含有量の増加および溶体化処理温度の低下にともない改善されることがわかった。

3.3 0.15C-15Cr-14Ni-Ti 系耐熱鋼のクリープ破断材の微細組織

Photo. 1 に 1050°C で溶体化処理した S-3~S-9 の 650°C クリープ破断材の代表的電子顕微鏡組織を示した。すべての組織に未固溶 TiC および $M_{23}C_6$ が認められ、S-3~S-7 の破断組織では d) に見られるような塊状 $M_{23}C_6$ の粒界および未固溶炭化物近傍への析出が短時間で認められ、やがてこの塊状炭化物は消滅し、長時間破

断材では a), b), c), e), f) に見られるような立方体状 $M_{23}C_6$ が認められるようになる。また S-8 では g) に見られるような繊維状および塊状 $M_{23}C_6$ が短時間破断材に認められ、長時間破断材ではそれらがわずかに成長する傾向を示すが、前述の立方体状 $M_{23}C_6$ はほとんど認められない。また S-9 においてはすべての破断材で未固溶 TiC しか認められない。Photo. 2 に 1150°C 溶体化処理材の代表的な破断材の電子顕微鏡組織を示した。S-3~S-7 においては、f) に見られるような塊状 $M_{23}C_6$ が粒界および未固溶 TiC 近傍に析出し、成長する。やがてこの炭化物は消滅し、立方体状 $M_{23}C_6$ が最後に析出する。S-8 においては $M_{23}C_6$ の形態上の変化は前述の S-3~S-7 の場合と同様であるが、長時間破断組織に糸状 TiC が認められる(h))。また S-9 においては 1050°C 溶体化処理材の破断組織と同様に未固溶 TiC しか認められない。Photo. 3 に 1200°C で溶体化処理した S-3~S-8 の代表的破断組織を示した。S-3~S-8 において、塊状 (a), d), g)) および立方体状 (b), c), e), f), h), i)) $M_{23}C_6$ の析出が前述の場合と同様に生じ、S-7, 8 においては糸状 TiC (g), h), i)) が認められた。なお S-9 では前の二つの溶体化処理材と同様に、未固溶 TiC しか認められなかつたので省略した。また未固溶炭化物は 1150°C と 1200°C で溶体化処理した S-3 以外のすべての破断材に認められた。Fig. 7 に 1050°C、1150°C、1200°C で溶体化処理した S-3~S-9 のすべての 650°C クリープ破断材の電子顕微鏡組織観察から、各溶体化処理状態における立方体状 $M_{23}C_6$ および糸状 TiC が認められる時間と Ti/C 比の関係を求めて示した。立方体状 $M_{23}C_6$ の析出が認められる時間は溶体化処理温度の低下にともない

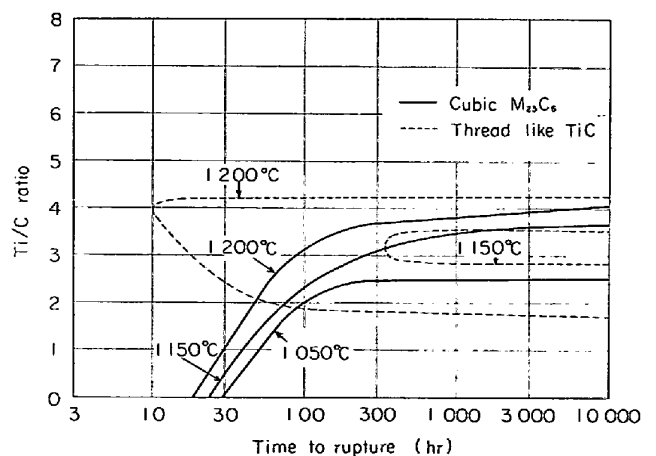
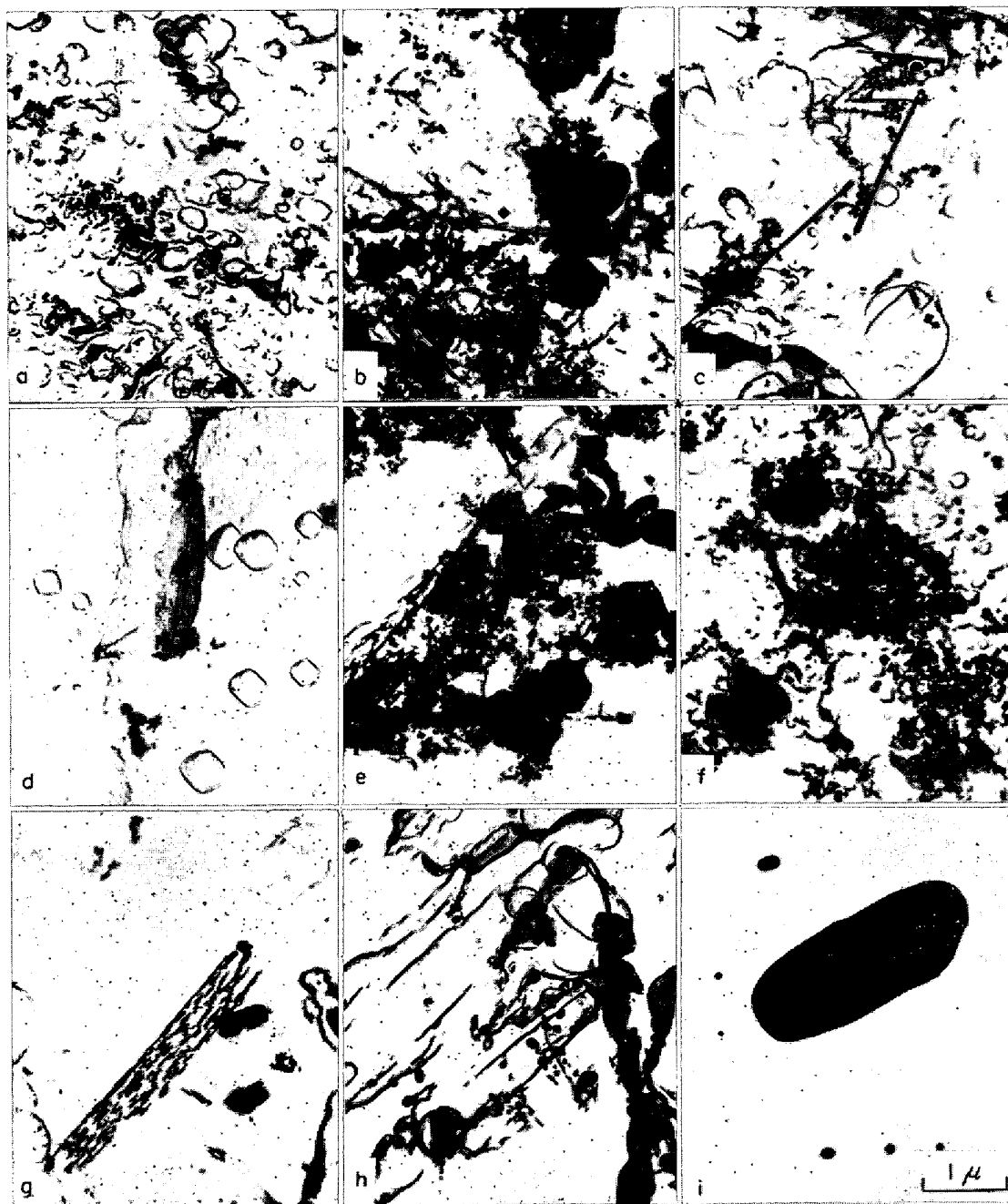


Fig. 7. Effect of solution temperature on morphological diagram of precipitated carbide TiC and $M_{23}C_6$ in 0.15C-15Cr-14Ni-Ti steels, creep ruptured at 650°C.



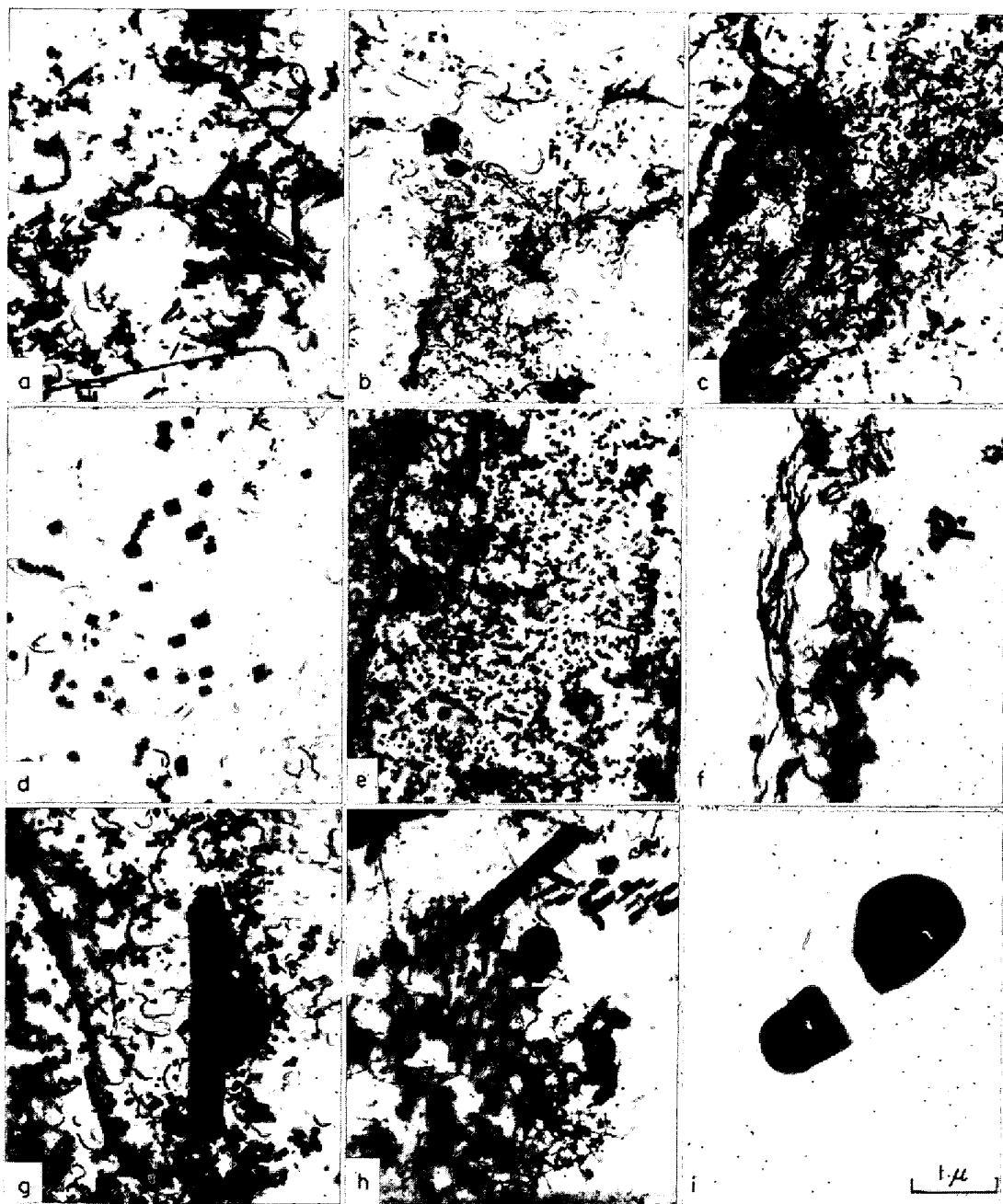
a) S-3 12.0kg/mm² 2400hr b) S-4 12.0kg/mm² 3200hr c) S-5 12.0kg/mm² 1850hr
 d) S-6 28.0kg/mm² 13.2hr e) S-6 16.0kg/mm² 402hr f) S-7 20.0kg/mm² 1220hr
 g) S-8 28.0kg/mm² 11.7hr h) S-8 20.0kg/mm² 308hr i) S-9 12.0kg/mm² 1390hr

Photo. 1. Electron micrographs of 0.15C-15Cr-14Ni-Ti steels, creep ruptured at 650°C. Specimens were solution treated at 1050°C.

わずかに長時間側に移行する。同時にその析出が認められる Ti/C 比の範囲も、1200°C 溶体化処理状態では Ti/C 比が 4 以下、1150°C 溶体化処理状態では Ti/C 比が 3.5 以下、1050°C 溶体化処理状態では Ti/C 比が 2.5 以下と、溶体化処理温度の低下にともない狭められていく。一方、糸状 TiC の析出が認められる時間は溶体化処理温度の低下にともない著しく遅延される。1200°C 溶体化処理状態では Ti/C 比が 2~4 で、1150°C

溶体化処理状態では Ti/C 比が 3~3.5 で、糸状 TiC が認められるが、1050°C 溶体化処理材ではほとんど認められない。

Fig. 8 に 1200°C で溶体化処理した S-3~S-8 のクリープ破断材における立方体状 $M_{23}C_6$ の平均粒径と破断時間に予熱時間の 20hr を加えた時間との関係を示した。3000hr 以下の時間では立方体状 $M_{23}C_6$ の成長粗大化過程は $t^{1/3}$ 則にほぼ従っているが、長時間側では Ti



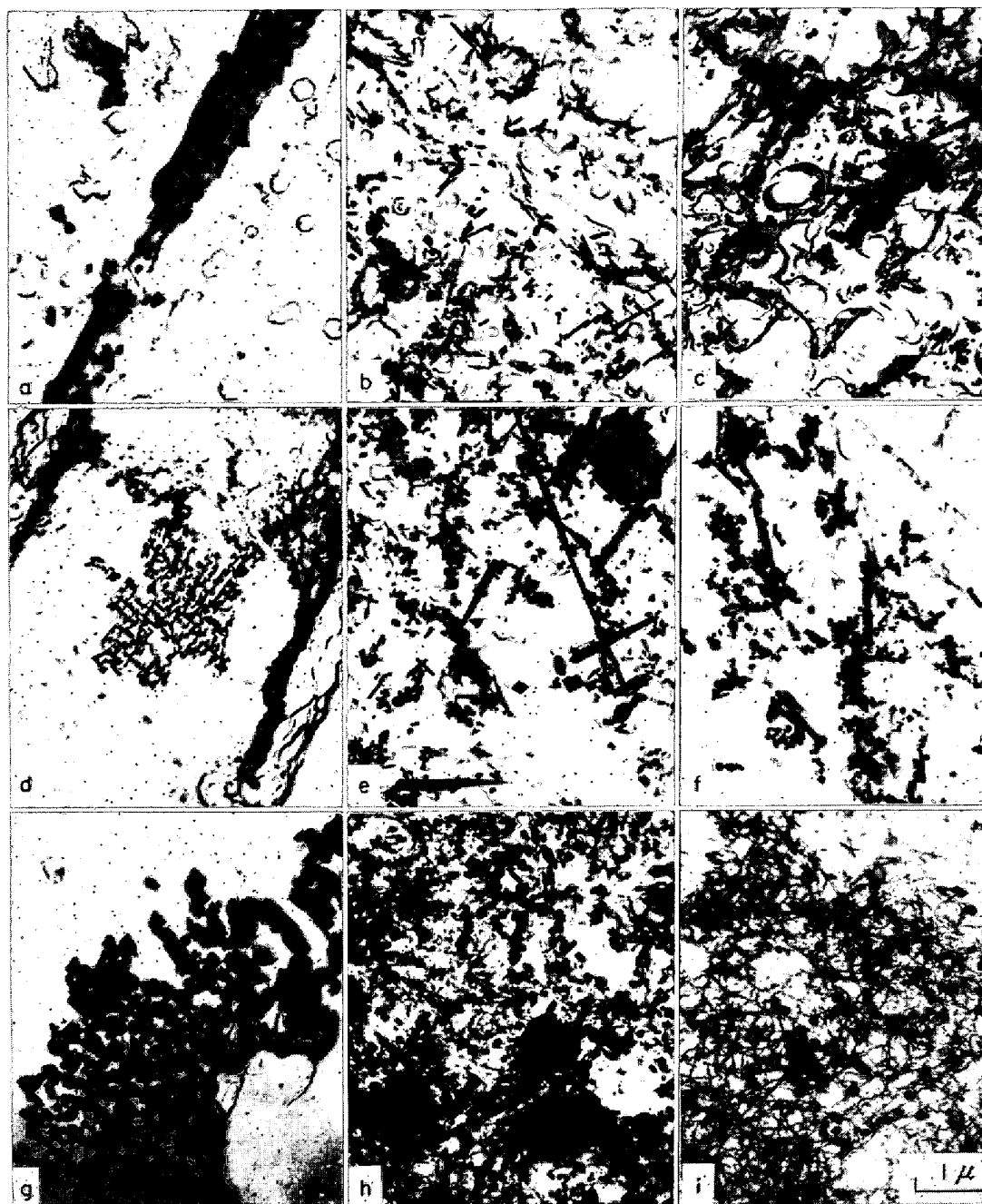
a) S-3 10.0kg/mm² 10 200hr b) S-4 20.0kg/mm² 135hr c) S-5 16.0kg/mm² 789hr
 d) S-5 10.0kg/mm² 15 400hr e) S-6 12.0kg/mm² 14 000hr f) S-7 32.0kg/mm² 31.1hr
 g) S-7 20.0kg/mm² 1 680hr h) S-8 16.0kg/mm² 3 500hr i) S-9 16.0kg/mm² 923hr

Photo. 2. Electron micrographs of 0.15C-15Cr-14Ni-Ti steels, creep ruptured at 650°C. Specimens were solution treated at 1150°C.

含有量が多くなるほど早期に $t^{1/3}$ 則からはずれる傾向を示す。また Ti 含有量の多い鋼ほど立方体状 $M_{23}C_6$ の粒径は大きい。

1050°C, 1150°C, 1200°C で溶体化処理した S-3 ~ S-8 のクリープ破断材に観察された立方体状 $M_{23}C_6$ の平均粒径と破断時間に 20hr を加えた時間との関係を Fig. 9 に示した。30~300hr の比較的短時間側では溶体化処理温度の変化にともなう平均粒径の変化は認められ

ず、立方体状 $M_{23}C_6$ は $t^{1/3}$ に比例して大きくなる。しかし 1050°C 溶体化処理材では 300hr で、1150°C 溶体化処理材では約 1000hr で、1200°C 溶体化処理材では約 3000hr で、 $t^{1/3}$ 則からずれ始める。Fig. 10 に 1200°C で溶体化処理した S-3~S-8 における立方体状 $M_{23}C_6$ の分布密度と破断時間に 20hr を加えた時間との関係を示した。一般に分布密度は時間の増加にともない増し、最大分布密度を示したのち、漸次減少する傾向



a) S-3 24.0kg/mm² 3.13hr b) S-3 10.0kg/mm² 5.400hr c) S-4 15.5kg/mm² 1.60hr
 d) S-5 32.0kg/mm² 2.20hr e) S-5 12.0kg/mm² 3.990hr f) S-6 16.0kg/mm² 981hr
 g) S-7 32.0kg/mm² 39.0hr h) S-7 16.0kg/mm² 12.500hr i) S-8 24.0kg/mm² 1.400hr

Photo. 3. Electron micrographs of 0.15C-15Cr-14Ni-Ti steels, creep ruptured at 650°C. Specimens were solution treated at 1200°C.

を示す。0.02~0.15% Ti の添加は立方体状 $M_{23}C_6$ の分布密度を密にする効果を示すが、0.36% 以上の Ti の添加は分布密度を著しく低下させる。

4. 考 察

オーステナイト系耐熱鋼のクリープ特性と金属組織学的因子の関係を論ずるには、固有クリープ抵抗を支配するところのオーステナイト粒度、未固溶炭窒化物などに

よる分散効果、および固溶体効果などにつき、また潜在クリープ抵抗を支配する炭化物などの析出効果と、それともなう析出物を形成する元素の固溶体効果の変化などについて検討しなければならない。しかし弱析出硬化型耐熱鋼においては、これらの組織学的因子がクリープ特性に対して単独に作用する場合はごくまれであり、実際にはいくつかの因子が相互に作用する場合のほうが多い。また同じ温度におけるクリープ特性であつても、そ

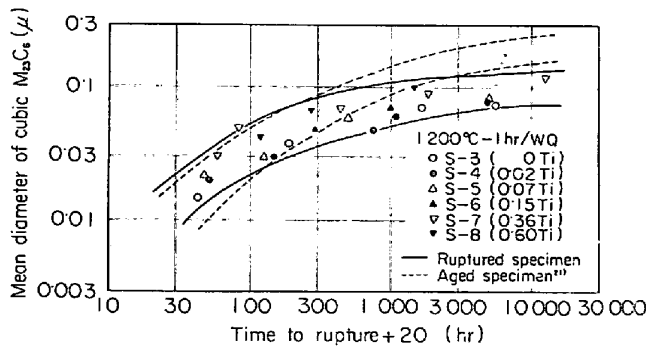


Fig. 8. Relationship between mean diameter of cubic $M_{23}C_6$ and time to rupture in 0.15C-15Cr-14Ni-Ti steels, creep ruptured at 650°C. Specimens were solution treated at 1200°C.

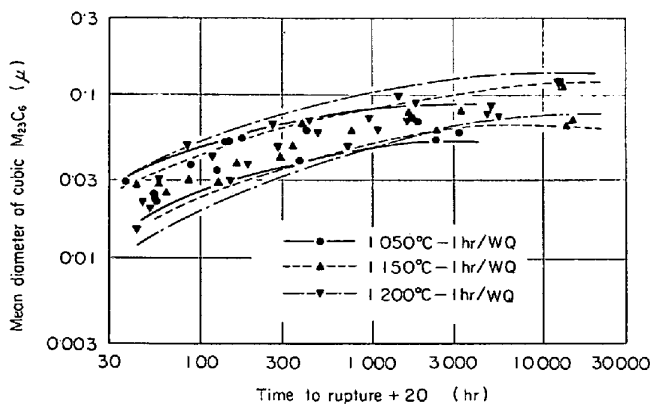


Fig. 9. Effect of solution temperature on relationship between mean diameter of cubic $M_{23}C_6$ and time to rupture in 0.15C-15Cr-14Ni-Ti steels, creep ruptured at 650°C.

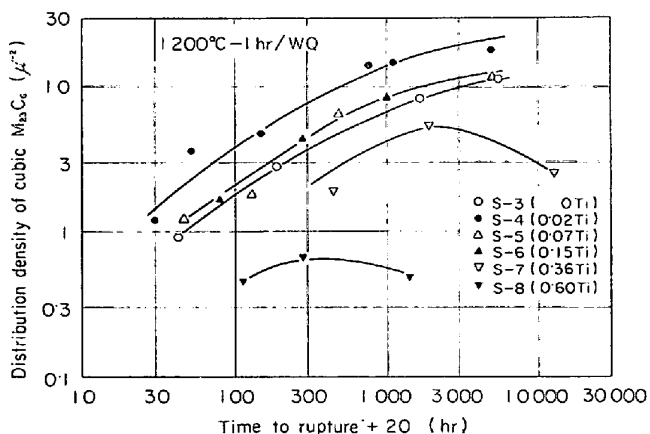


Fig. 10. Relationship between distribution density of cubic $M_{23}C_6$ and time to rupture in 0.15C-15Cr-14Ni-Ti steels, creep ruptured at 650°C. Specimens were solution treated at 1200°C.

の変形機構あるいは破断機構が組成および結晶粒径の変化などにより異なる可能性もある。このように実用鋼におけるクリープ特性と金属学的因子との真の関係を論ず

ることはきわめて困難なことである。したがってこれらの関係を論ずるには多くの基礎資料を基とし、経験論的に試行錯誤により、その論を進めなければならず、一つの因子のみによりそれを論ずることは、現状にあつては非常に危険なことである。

Fig. 1において明らかなように 0.17% Ti の添加により、低炭素 15Cr-14Ni 鋼のクリープ破断強さおよびクリープ抵抗は上昇する。S-2 のクリープ破断後の電子顕微鏡組織観察では Fe_2Ti , TiC などの析出物はほとんど認められなかつた。したがってこのクリープ破断強さおよびクリープ抵抗の上昇は析出効果以外の因子により説明しなければならない。破断部近傍の組織を光学顕微鏡により観察すると、S-1 では粒界クラックが比較的多く、結晶粒は引張軸方向にあまり変形していない。一方 S-2 では、粒界クラックはほとんど認められず、結晶粒は引張軸方向に著しく変形している²²⁾。この現象は破断時間および最小クリープ速度の応力指数が Ti の添加により増大することの説明に有効である。van ASWEGEN と HONEYCOMBE²³⁾ は鈴木効果により Nb が積層欠陥近傍に偏析し、積層欠陥エネルギーを低下させる可能性を提案しているが、Ti についても同様な効果が期待される。また WEERTMAN²⁴⁾ は拡張している転位の上昇運動が律速段階になるときは積層欠陥エネルギーが低いほど転位に沿う拡散が遅延され、転位上のジョグ密度が低くなるので、クリープ速度が小さくなることを示唆した。このようにクリープ特性におよぼす Ti の効果は Ti の固溶強化、変形および破断機構の相違、あるいは積層欠陥エネルギーの低下などに起因するものであると思われる。

河部ら⁵⁾ は B を含む 18Cr-12Ni-3Mo オーステナイト系耐熱鋼の高温強度と組織におよぼす Ti と熱処理の影響を調べ、クリープ破断強さと Ti/C 比の関係はほぼ一本の曲線として表示され、Ti を含有する鋼種においては C 量自体が重要なのではなく、Ti/C 比が問題であることを明らかにした。田中ら⁷⁾ は 0.08C-18Cr-10Ni 系ステンレス鋼の高温強度と組織におよぼす Ti の効果を調べ、650°C-1000hr 破断強度は Ti/C (原子比) の値が 1.2 で最大となり、それ以上に Ti/C の値を増加するとクリープ破断強度は低下することを報告している。

本実験結果 (Fig. 3) では、650°C-1000hr 破断強さは TiC (原子比) が 0~0.03 と、0.53~0.97 でピークを示した。そして高 Ti/C 側で認められるピークは溶体化処理温度に依存し、1050°C 溶体化では Ti/C 比が 0.53 のとき、1150°C 溶体化では Ti/C 比が 0.53~0.79 のとき、1200°C 溶体化では 0.97 のときピーク

を示す。このようなクリープ破断強さの Ti/C 比依存性が何によつて支配されているものであるかということは Ti を含有する耐熱鋼の高温強さを論ずるうえにきわめて重要なことである。まず、立方体状 $M_{23}C_6$ の形状、分布と高温強さの間の関係について検討する。Ti/C 比が 0.03 のときわずかに平均粒径は減少する傾向を示すが、それ以上では Ti/C 比の増加にともない立方体状 $M_{23}C_6$ 状の粒径は増大する (Fig. 8)。また立方体状 $M_{23}C_6$ の分布密度は Ti/C 比が 0.03 のときわずかに増すが、それ以上では減少する。したがつて Ti/C 比が 0.53~0.97 に認められるクリープ破断強さのピークは立方体状 $M_{23}C_6$ の形状分布のみによつて説明することはできず、むしろこれは Ti/C 比が 0~0.03 のときに認められるピークの説明に有効であろう。つぎに Ti/C 比が 0.53~0.97 のとき認められるクリープ破断強さのピークはどのような因子により支配されるものであるかを推測する。これと関係があると予想される因子は未固溶炭化物の分散効果、糸状 TiC の析出効果、C および Ti の固溶体効果、オーステナイト粒径の効果などが考えられる。オーステナイト粒径はオーステナイト鋼のクリープ破断機構を支配する重要な因子である。一般に粗粒なものほど W 型クラックが多く、細粒なものほど r 型クラックが多いとされている²⁵⁾。これを拡張解釈すると粗粒ほど粒内破壊をおこしやすく、細粒ほど粒界破壊をおこしやすいことになる。同様にクリープ変形も粗粒のものほど粒内変形が、細粒のものほど粒界すべりがクリープ変形の多くの部分を占めていると推測される²⁶⁾。しかし S-1, S-2 に見られる溶体化処理温度の変化にともなうクリープ破断強さおよびクリープ抵抗の変化がおもに粒径の効果に起因するものであるとすれば、その効果は微々たるもので、とうてい Ti/C 比が 0.53~0.97 のときに認められるピークをオーステナイト粒径のみによつて説明することは不可能である。また C の固溶量は Ti 含有量の減少および溶体化処理温度の上昇にともない増す²¹⁾。一方固溶 Ti 量は Ti 含有量の増加および溶体化処理温度の上昇にともない増す。したがつて、固溶 C および Ti 量のみによつてクリープ破断強さの Ti/C 比依存性を説明することはできない。著者らの二人は本実験で用いた鋼と同様な鋼において、未固溶炭化物の分布密度は 0.36 % Ti で最大分布密度を示す上に凸の Ti 含有量依存性を示し、分布密度は溶体化処理温度の低下にともない増すことをすでに明らかにした²¹⁾。したがつて未固溶炭化物の分布密度のみによつては、異なる溶体化処理を施した鋼のクリープ破断強さの Ti 含有量依存性は説明しえない。

そこで、未固溶炭化物の分散強化、Ti および C の固溶強化と炭化物の析出強化、オーステナイト粒の粗大化による粒界クラックの伝ば阻止効果を考慮し、未固溶炭化物の分布密度 n_f の平方根、Ti および C の固溶量 ($\%Ti)_{sol}$ および $(\%C)_{sol}$ 、オーステナイト粒径 D_T がクリープ破断強さにそれぞれ正の因子として作用すると考えた。この仮定に基づき、650°C-1000hr 破断強さ $\sigma_{650^\circ C-1000hr}$ (kg/mm²) と $(\%C)_{sol} \times (\%Ti)_{sol} \times (n_f)^{1/2} \times D_T$ の関係を調べた。ここで Ti および C の強化作用は固溶状態でも、析出状態でも、クリープ破断強さに対して、同じ効果を示すと仮定した。すなわち、 $M_{23}C_6$ および TiC 炭化物が析出するにしたがい、固溶 C および Ti 量が減少し、これらの元素の固溶強化は低下するが、一方では析出効果が増すといった単純な仮定であり、厳密には、これらの複合効果は時間、温度などに依存する複雑な因子により説明すべきであろう。このような比較的単純な仮定に基づき、 $\sigma_{650^\circ C-1000hr}$ (kg/mm²) と $(\%C)_{sol} \times (\%Ti)_{sol} \times (n_f)^{1/2} \times D_T$ の関係を求め、Fig. 11 に示した。図から経験式として両者の関係式を求めると次のようになる。

$$\sigma_{650^\circ C-1000hr} \text{ (kg/mm}^2\text{)} =$$

$$27 \{ (\%C)_{sol} \times (\%Ti)_{sol} \times (n_f)^{1/2} \times D_T \}^{0.15 \pm 4}$$

ここでは、650°C-1000hr 破断強さについて検討したが、Fig. 6 に示すように 650°C における破断強さの Ti/C 比依存性は長時間でも、短時間でも大きな差はない。

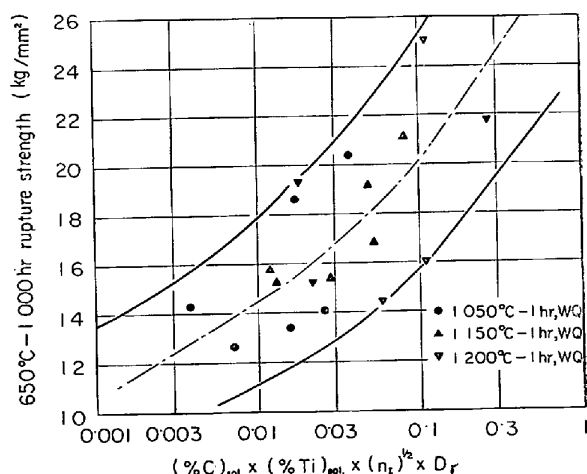


Fig. 11. Creep rupture strength as a function of $(\%C)_{sol.} \times (\%Ti)_{sol.} \times (n_f)^{1/2} \times D_T$ for 0.15 C-15Cr-14Ni-Ti steels, solution treated at various temperatures, where $(\%C)_{sol.}$ is dissolved carbon content, $(\%Ti)_{sol.}$ is dissolved titanium content, n_f is distribution density of undissolved carbide, and D_T is mean diameter of austenite grain after solution treatment.

したがって、650°Cにおけるクリープ破断強さは、本研究の範囲では、前述と同様な因子により説明でき、この関係はクリープ破断強さと組織学的因子の概略的關係を論ずるには、きわめて有効な方法であると思われる。

緒言で述べたごとく、321鋼のクリープ破断強さは糸状もしくは針状 TiC が析出すると低下すること³⁾⁶⁾、 Cr_3C_2 が析出すると低下すること⁴⁾が報告されている。本実験で用いた鋼では Cr_3C_2 の析出は確認しえなかつたので、 Cr_3C_2 のクリープ破断強さにおよぼす効果については検討できない。本研究で用いた鋼では、S-7、S-8 にしばしば糸状 TiC の析出が認められたが、これによるクリープ破断強さの低下は認められなかつた。一般に破断時間の応力指数の低下は破断機構の変化によつても生ずる可能性もあり、こういった現象は破断機構と組織学的因子の双方をもつて論ずるべきである。しかし、破断機構について定量的研究はほとんどなく、こういう現象について厳密に論ずることは困難である。

以上ではクリープ破断強さと組織学的因子の概略的關係について検討したが、つぎにクリープ破断組織観察を基に、クリープ破断強さについて考察する。Fig. 13, Fig. 14 に示すように立方体状 $M_{23}C_6$ の析出は Ti/C 比の増加および溶体化処理温度の低下により遅延される。これは立方体状 $M_{23}C_6$ の析出が固溶 C 量の低下にともない遅延された結果であると考えられる。一方糸状 TiC は 1200°C で溶体化処理した S-7、S-8 と、1150°C で溶体化処理した S-8 に認められ、糸状 TiC が析出する Ti/C 比の範囲において 1200°C 溶体化処理状態では TiC 比の増加にともない糸状 TiC の析出が促進される。篠田と田中⁶⁾は 18-8 Ti 鋼における糸状 TiC の析出開始時間と Ti/C 比の關係を集録して、Ti/C 比の値によつて糸状 TiC の析出時間が異なり、Ti/C 比 (5~15) が低いほうが糸状 TiC の析出が遅くなり、溶体化処理温度が低いほど糸状 TiC が析出しにくくなることを示した。また田中⁷⁾は 18Cr-10Ni 系オーステナイト鋼のクリープ破断後の組織と Ti/C 比の關係を調べ、糸状 TiC は Ti 量の少ないもの、クリープ破断時間の短いものには認められないことを示した。定性的に本研究で得られた糸状 TiC の析出と Ti/C 比および溶体化処理温度の關係は前述の二つの研究⁶⁾⁷⁾と一致する。しかし 650°C における糸状 TiC の析出する Ti/C 比 (重量比) の範囲は、田中と篠田の集録⁶⁾では 6~11 であり、田中⁷⁾の研究では 4.92~8.04 である。一方本研究では、1200°C 溶体化処理状態において Ti/C 比が 1.8~4.2、1150°C 溶体化処理状態において Ti/C 比が 2.9~3.6 のとき糸状 TiC が認められ、前述の結果と比べ、本研究

の Ti/C 比の範囲はかなり小さい値を示している。これは本研究で用いた鋼における C 含有量が 0.15% であるのに対して、321 鋼のそれは 0.08% であるといったような、C 含有量の相違、あるいは Ni および Cr 含有量などの相違に起因するものであると考えられるが、詳細は明らかでない。いずれにしても、糸状 TiC の析出は Ti/C 比の増加にともない、また溶体化処理温度の上昇にともない促進される。

本研究の範囲では多くの報告²⁾⁷⁾に見られるクリープ変形中の粒状 TiC の析出は確認されず、粒状を呈する TiC はおもに未固溶炭化物であつた。この未固溶炭化物の分散は Ti 含有量の増加および溶体化処理温度の低下にともなう溶体化硬さの上昇を支配する重要な因子であることを著者らの二人はすでに明らかにしている²⁾。また前に述べたように未固溶炭化物の分散は 0.15C-15Cr-14Ni-Ti 鋼の高温強さに対して正の因子として作用する (Fig. 11)。OZEL と NUTTING²⁾は 15Cr-20Ni-1Al-2Ti 鋼におけるクリープ変形中の巨大な TiC の塑性変形および回復挙動を調べ、巨大な TiC がクリープ抵抗に正の因子として働くことを示している。 $M_{23}C_6$ の析出と TiC の關係は、本研究で観察した範囲では、糸状 TiC の析出が立方体状 $M_{23}C_6$ の析出に先行し、その時間差は Ti 含有量の増加とともに大きくなる。しかし分布密度を高くするかどうかについては、2~3 の例外を除いて、すでに述べたごとく、Ti 含有量の増加にともない、立方体状 $M_{23}C_6$ の分布密度は低下し、糸状 TiC の析出する範囲では分布密度は著しく低下する。著者らが Ti を含有する 0.15C-15Cr-14Ni 鋼における立方体状 $M_{23}C_6$ の分布密度を調べた結果でも、同様な Ti 含有量依存性を示したので²⁾、0.15C-15Cr-14Ni-Ti 鋼では糸状 TiC の析出が立方体状 $M_{23}C_6$ の分布を密にするとはいえない。また γ 中に固溶している C 量が同じであると仮定しても、 $M_{23}C_6$ を形成する C 量は糸状 TiC の析出により低下するので、糸状 TiC に立方体状 $M_{23}C_6$ をよほど微細にする効果がない限り、糸状 TiC が立方体状 $M_{23}C_6$ の分布密度を密にすることはないと考えられる。さらに Ti の添加により溶体化状態における C の固溶量が低下すること²⁾を考慮すると、糸状 TiC の析出および Ti の添加が立方体状 $M_{23}C_6$ の分布密度を高める可能性はきわめて少ない。一方、長時間側における破断時間の応力指数の低下と糸状 TiC の析出との相關關係は、本研究の範囲ではほとんどが認められず、むしろ応力指数の低下を抑制する傾向さえ認められた。同様に糸状 TiC の析出はクリープ速度の応力指数の低下を抑制する傾向を示した。これは OZEL と NUTTING²⁾が

15Cr-25Ni-1Al-2Ti 鋼におけるクリープ中の組織観察を行ない認め、TiCの析出によるクリープ抵抗の増加と定性的に一致する。しかし、この場合はおもにTiCが積層欠陥上へ析出したときについてであり、本研究で観察された転位上析出型の糸状 TiC とはその析出形態を異にする。また積層欠陥上への TiC の析出は本研究ではほとんど認められなかつた。

クリープ破断組織における立方体状 $M_{23}C_6$ の粒径は単純時効組織における立方体状 $M_{23}C_6$ の粒径と比べ、短時間側ではあまり変化しないか、または若干大きい、長時間になるにつれて、クリープ破断材においては時効材よりも早く $t^{1/3}$ 則からずれ、結果としてクリープ破断材の立方体状 $M_{23}C_6$ の粒径は単純時効材のそれより著しく小さくなる (Fig. 8)。これは立方体状 $M_{23}C_6$ の成長におよぼす応力の効果が、高応力側では正の因子として作用するか、もしくは影響をおよぼさないが、低応力側では負の因子として作用する可能性を示している。また破断材の立方体状 $M_{23}C_6$ の粒径は、短時間側では溶体化処理温度に依存しないで $t^{1/3}$ 則に従って成長するが、長時間側で低温溶体化処理材ほど早く $t^{1/3}$ 則からずれ、小さな粒径で飽和する。一方立方体状 $M_{23}C_6$ の分布密度とクリープ破断時間の関係を調べると、分布密度の時間依存性は基本的には単純時効材のそれ²¹⁾と同様であるが、クリープ破断材における分布密度は単純時効材のそれに比べて、平均的に小さな傾向を示す。これらの立方体状 $M_{23}C_6$ の析出挙動から、クリープ変形は立方体状 $M_{23}C_6$ の析出に負の作用をしていると考えられる。またクリープ破断材における立方体状 $M_{23}C_6$ の分布密度は溶体化処理温度の低下にともない減少する傾向を示す。これは今まで考えられていたような $M_{23}C_6$ の析出に対する溶体化処理温度の効果に関する概念とはまったく異なるものである。すなわち、低温溶体化材ほど $M_{23}C_6$ の凝集粗大化が速いといった傾向は少なくとも本研究の範囲では認められなかつた。

5. 結 論

15Cr-14Ni 系耐熱鋼のクリープ特性におよぼす Ti と溶体化処理温度の影響、さらにはクリープ特性と組織学的因子の関係を調査検討した結果、次の結論を得た。

1) 真空溶解した低炭素 15Cr-14Ni 系耐熱鋼のクリープ破断強さ、クリープ抵抗および破断延性は Ti を添加することにより改善される。これは Ti 添加による固溶体効果、破断および変形機構の相違により説明される。

2) 0.15C-15Cr-14Ni-Ti 系耐熱鋼のクリープ破断強

さは 0~0.2% Ti と 0.36~0.66% Ti でピークを示す。0.36~0.66% Ti に見られるピークは溶体化処理温度に依存し、1050°C 溶体化では 0.36% Ti で、1150°C 溶体化では 0.36~0.60% Ti で、1200°C 溶体化では 0.60% Ti で現われる。また破断強さは 0% Ti では 1050°C 溶体化処理材が、0.02~0.15% Ti では 1150°C 溶体化処理材が、0.36~1.16% Ti では 1200°C 溶体化処理材が比較的高い値を示す。クリープ破断強さは溶体化処理状態における C の固溶量 (%C)_{sol}、Ti の固溶量 (%Ti)_{sol}、未固溶炭化物の分布密度の平方根 $(n_1)^{1/2}$ オーステナイト粒径 D_T の積に比例して増し、これらと 650°C-1000hr 破断強さ $\sigma_{650^\circ\text{C}-1000\text{hr}}$ は実験式として次のように示される:

$$\sigma_{650^\circ\text{C}-1000\text{hr}} = 27[(\%C)_{\text{sol}} \times (\%Ti)_{\text{sol}} \times (n_1)^{1/2} \times D_T]^{0.15} \pm 4 \text{ (kg/mm}^2\text{)}$$

この関係はクリープ抵抗についてもほぼ同様に成立する。

3) 0.15C-15Cr-14Ni-Ti 系耐熱鋼におけるクリープ破断強さおよびクリープ抵抗の Ti 含有量依存性は未固溶炭化物の分散効果、オーステナイト粒径の粗大化による粒界クラックの伝ば阻止効果、C および Ti の固溶体効果、さらには $M_{23}C_6$ および TiC の析出効果などの総合作用の結果として説明される。糸状 TiC の析出は破断時間およびクリープ速度の応力指数の低下を抑制する傾向を示す。

4) 0.15C-15Cr-14Ni-Ti 系耐熱鋼のクリープ破断延性は Ti 含有量の増加および溶体化処理温度の低下にともない増大する。

5) 0.15C-15Cr-14Ni-Ti 系耐熱鋼のクリープ破断組織を観察した結果、次のことが明らかとなつた。立方体状 $M_{23}C_6$ の析出は Ti 含有量の増加および溶体化処理温度の低下にともない遅れ、糸状 TiC の析出はその析出が認められる Ti 含有量の範囲および溶体化処理条件では、Ti 含有量の増加および溶体化処理温度の上昇にともない促進される。立方体状 $M_{23}C_6$ の粒成長に対する応力の効果は高応力では正または零、低応力では負の作用を示す。立方体状 $M_{23}C_6$ は短時間側では溶体化処理温度の変化に依存しないで、 $t^{1/3}$ 則に従って成長するが、長時間側では低温溶体化処理材ほど短時間に小さな粒径で立方体状 $M_{23}C_6$ の成長が飽和する。

文 献

- 1) W. KOCH, A. SCHRADER, A. KRISCH, and H. ROHDE: Stahl u. Eisen, 78(1958), p. 1251
- 2) 三好, 行俊: 鉄と鋼, 53(1967), p. 570
- 3) 織田, 片山, 上原, 小川: 日本金属学会誌, 26, (1962), p. 664, 669

- 4) 行俊: 鉄と鋼, 54(1968), p. 584
- 5) 河部, 中川, 向山: 鉄と鋼, 54(1968), p. 48
- 6) 篠田, 田中: 日本金属学会会報, 11(1972), p. 180
- 7) 田中, 篠田, 石井, 耳野, 木下, 峯岸: 鉄と鋼, 58(1972), p. 1632
- 8) K. J. IRVINE, J. D. MURRAY, and F. B. PICKERING: 'in Structural processes in creep', ISI (UK), Spec. Rep., No 70(1961), p. 246
- 9) J. GLEN: IISI, 189(1958), p. 333
- 10) 耳野, 長尾: 鉄と鋼, 52(1966), p. 710
- 11) K. J. IRVINE, J. D. MURRAY, and F. B. PICKERING: JISI, 196(1960), p. 166
- 12) M. OZEL and J. NUTTING: JISI, 207(1969), p. 468
- 13) 薄田: 特殊鋼, 15(1966)5, p. 40
- 14) 門間, 須藤: 結晶粒度と高温強度の関連性 (金属学会講演大会資料) (1966), p. 10
- 15) C. CRUSSARD and R. TAMHANKER: Trans. AIME, 212(1958), p. 718
- 16) F. GALOFALO, W. DOMIS, and F. GEMINGER: Trans. AIME, 220(1964), p. 718
- 17) 西原, 平野, 山本, 吉田: 鉄と鋼, 45(1959), p. 1357
- 18) F. B. PICKERING: Iron Steel, 41(1968), p. 250
- 19) R. LAGNEBORG, G. ÖSTBERG, and R. ATTERMO: Jernkont. Ann., 155(1971), p. 601
- 20) たとえば, F. C. MONKMAN et al.: Trans ASM, 48(1956), p. 418
- 21) 山田, 藤田: 鉄と鋼, 投稿中
- 22) 山田, 藤田: 未発表
- 23) J. S. T. Van ASWEGEN and P. W. HONEYCOMBE: Acta. Met., 10(1962), p. 262
- 24) J. WEERTMAN: Trans. AIME, 233(1965), p. 2069
- 25) A. GITTINS and H. D. WILLIAMS: Phil. Mag., 11(1965), p. 189
- 26) R. C. GIFKINS: J. Aust. Institute of Metals, 8(1963), p. 148
- 27) M. OZEL, and J. NUTTING: JISI, 207(1969), p. 92