

.....
 論 文

UDC 669.14.018.85 : 669.15'24'26-194.52 : 539.434.016.3 : 539.434.019 : 669.293

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

山 田 武 海**・藤 田 利 夫***

Effect of Niobium and Heat Treatments on Creep Properties of 15Cr-14Ni Heat Resisting Steels

Takemi YAMADA and Toshio FUJITA

Synopsis:

The effects of niobium and heat treatments on the creep and creep-rupture properties of 15Cr-14Ni heat resisting steels and the electron-microscopic observation have been studied. The relationships between creep properties and several structural factors are discussed. The results are as follows;

In vacuum-melted 15Cr-14Ni steels, the addition of niobium improves the creep and creep-rupture strengths but reduces the rupture ductility. In 0-15Cr-14Ni steels containing niobium, the creep and creep-rupture strengths have maxima at some niobium contents, which increase with increasing the solution temperature. At higher niobium contents, the creep and creep-rupture strengths increase with increasing the niobium content. A decrease of the niobium content or an increase of the solution temperature gives a loss of the rupture ductility in these steels. We find that the increment of the creep rupture strength is proportional to the product of $\{(\%C)_{sol}\}^{0.4} \times (\%Nb)_{sol}^{0.4} \times (n_1)^{0.2} \times (D_T)^{0.4}$, where $(\%C)_{sol}$ and $(\%Nb)_{sol}$ are the contents of carbon and niobium in solution, respectively, (n_1) is the distribution density of undissolved carbides and (D_T) is the mean austenite grain diameter after solution treatment. This is explained by the combination of the following factors; the solid-solution hardening effects by carbon and niobium, the dispersion strengthening effects by carbides, $M_{23}C_6$ and NbC, and the effect of the grain size.

(Received May 28, 1973)

1. 緒 言

弱析出硬化型オーステナイト系耐熱鋼にとつて、優れた高温強さをうるためには、Nb の添加が非常に有効であることが報告されており¹⁾²⁾、実際に大容量発電ボイラの過熱管材として AISI 347 鋼は AISI 321 鋼とともに多く使用されている。PICKERING¹⁾によれば 347 系鋼のクリープ破断強さは Nb/C 比が 10~15 のとき最大値を示す。一方、田中ら²⁾は Nb/C 比が 8 以上の 347 鋼はクリープ破断強さの観点からみれば不適当であり、使用条件に応じて 3.2 以下にすべきであることを報告している。Nb の添加による強化機構は、一昔前までは統一的に NbC の析出による強化のみにより論じられてきたが¹⁾、近年では Nb の添加によるクリープ破断強さの上昇は、NbC が析出し、これが粒状 $M_{23}C_6$ の微細分散析

出を促進するためにもたらされるものであるという推測もなされている²⁾。

従来の耐熱鋼の研究においては、慣例としてほとんどのクリープ特性を析出物の挙動により説明してきたが、本質的には、弱析出硬化型耐熱鋼のクリープ特性は初期組織における固溶体効果、未固溶炭化物などの分散効果、粒径の効果などに依存する固有的なクリープ特性と、クリープ試験中に生ずる析出などの組織変化に依存する潜在的クリープ特性により論じられるべきであろう^{3)~6)}。しかるに、近年のクリープ特性と組織学的因子の定量的検討においては、一つの因子によりその説明を

* 昭和46年4月、47年4月本会講演大会にて発表
昭和48年5月28日受付

** 東京大学工学部

*** 東京大学工学部 工博

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

	C	Si	Mn	Cr	Ni	P	S	Nb	Nb/C
S-1	0.003	0.43	0.90	15.09	14.13	0.001	0.006	—	—
S-2	0.005	0.50	0.91	15.83	14.28	0.002	0.007	0.61	12.0
S-3	0.16	0.40	1.98	15.61	14.03	0.008	0.010	—	—
S-4	0.19	0.43	1.24	15.39	14.22	0.007	0.012	0.10	0.5
S-5	0.19	0.44	1.35	15.43	14.22	0.006	0.012	0.20	1.1
S-6	0.18	0.46	1.36	15.43	14.17	0.006	0.012	0.54	3.0
S-7	0.19	0.45	1.35	15.39	14.22	0.006	0.014	1.03	5.4
S-8	0.18	0.49	1.37	15.71	14.08	0.006	0.014	2.02	11.2

試みた場合が多い。前述のごとくクリープ特性が多くの因子により支配されているものであるならば、このような検討をするときには、他の因子が無視しうるものであるかどうかを十分に吟味しなければならないと考えられる。クリープ試験中に生ずる炭化物の析出が潜在クリープ特性を支配する重要な因子であることは十分に予測されるところであるが、析出現象は温度と時間に依存する、いわば動的な現象でありこれとクリープ特性の関係を論ずることは理論的には非常に困難なことである。

このような現状にあつては、まず金属組織学的に固有クリープ特性を、つぎに潜在クリープ特性を検討していくべきであろうと思われる。このような観点に立脚して、著者らは Ti を含有するオーステナイト系耐熱鋼において、クリープ破断強さといくつかの金属組織学的因子の間に一つの関係のあることを見出した³⁾。本研究では 15Cr-14Ni 系耐熱鋼のクリープ特性に及ぼす Nb の効果を調べ、クリープ破断後の組織観察などを行ない、クリープ特性と金属組織学的因子との関係を定量的に検討した。さらに前述のクリープ破断強さと金属組織学的因子の関係³⁾ について Nb を添加した場合についても適用しうるものであるかどうか検討した。

2. 供試材ならびに実験方法

Table 1 に示す 8 種類の鋼を試験に供した。S-1, 2 は 10 kg 真空高周波溶解炉、S-3~8 は 10 kg 大気中高周波溶解炉で溶製し、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, Ferro-Nb, 金属 Nb, 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 の丸棒に圧延した。

S-1, 2 は真空溶解した 15Cr-14Ni 鋼のクリープ特性に及ぼす Nb と溶体化処理温度の効果を、S-3~8 は 0.15C-15Cr-14Ni 鋼のクリープ特性と破断後の微細組織に及ぼす Nb と溶体化処理温度の影響を調べた。クリープ破断試験は 1050°, 1150°, 1200°C-1hr, WQ の

溶体化処理を行なった試料につき、650°C で行なった

破断後の微細組織観察は抽出レプリカ法により電子顕微鏡で行なった。組織観察は析出炭化物、すなわち、 $M_{23}C_6$ と NbC の形状分布に着目して行なった。析出炭化物は電子線回折により同定した。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 $M_{23}C_6$ の平均粒径および糸状 NbC の平均幅は 9~30 視野の電子顕微鏡写真より 30 個以上の炭化物をそれぞれ任意に選びだし測定したものの算術平均をもつて示し、立方体状 $M_{23}C_6$ の分布密度は任意の 9~12 枚の組織写真について、それぞれの写真で線分法により求め、単位面積 ($1\mu^2$) 当たりの個数に換算したものの算術平均をもつて示した。

3. 実験結果

3.1 極低炭素 15Cr-14Ni 系耐熱鋼のクリープ特性に及ぼす Nb と溶体化処理温度の影響

Fig. 1 に 1050°, 1150°, 1200°C で溶体化処理を行なった S-1, 2 の 650°C における a) 応力-破断時間曲線, b) 応力-最小クリープ速度曲線, c) クリープ破断延性を示した。0.61% Nb の添加により、約 36% の 100hr 破断強さの上昇および約 100% の 0.1%/hr クリープ強さの上昇が認められ、破断時間および最小クリープ速度の平均応力指数の絶対値はそれぞれ平均的に 5.7→7.5, 5.8→9.8 に変化する。しかし、S-2 のクリープの応力指数にあつては、約 16 kg/mm² 以下の応力で顕著な応力指数の低下が認められ、S-1 では長時間側で破断時間の応力指数がわずかに低下している。またクリープ破断伸びは Nb の添加により低下する傾向を示す。溶体化処理温度の変化に対して、S-1 では 1150°C 溶体化処理状態で比較的優れたクリープ強さ、クリープ破断強さおよび破断伸びを示し、S-2 では溶体化処理温度の低下にともないこれらのクリープ特性は改善される。S-2 におけるこれらの諸特性の溶体化処理温度依存性は S-1 のそれに比べ著しく大きい。

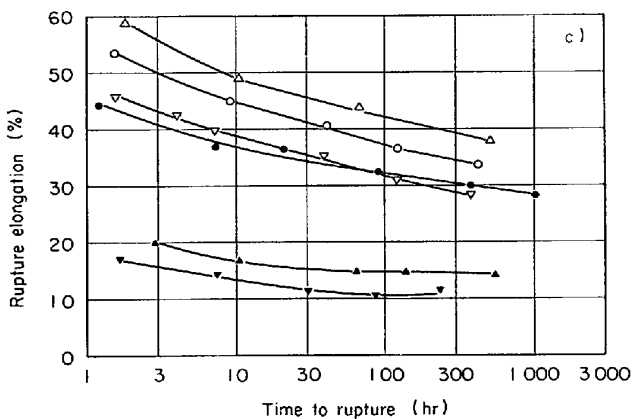
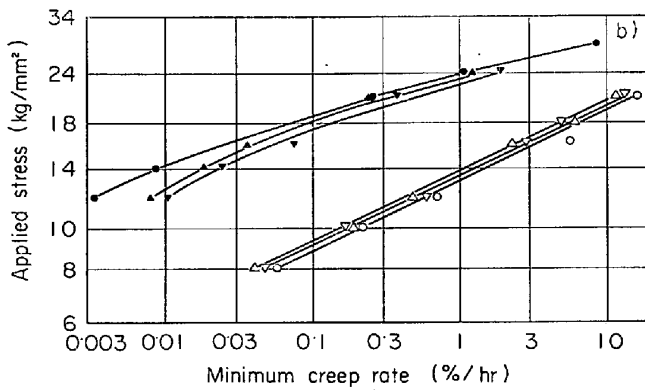
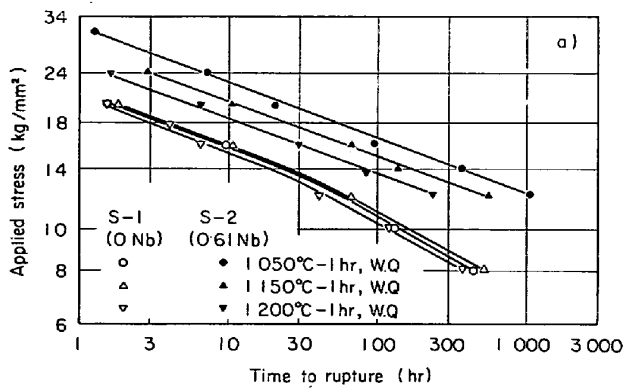


Fig. 1. Creep properties of the steels S-1 and S-2 at 650°C.
 a) Applied stress vs. time to rupture
 b) Applied stress vs. minimum creep rate
 c) Rupture elongation vs. time to rupture

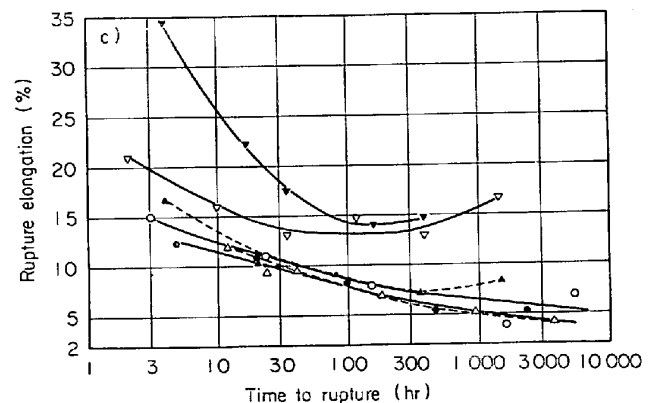
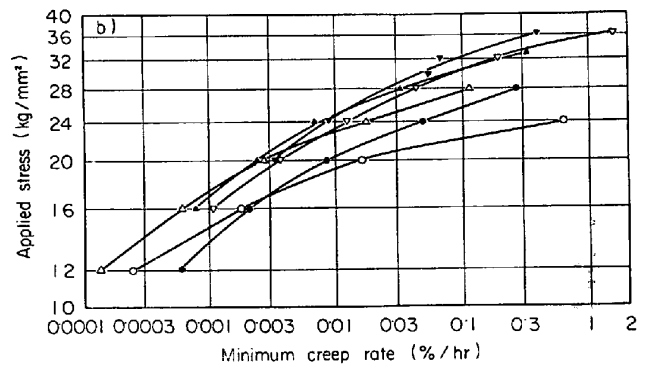
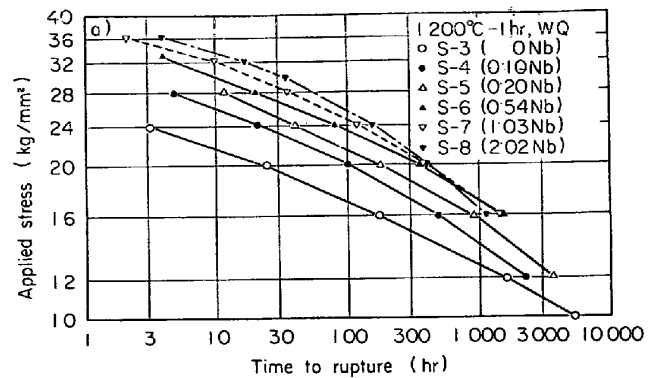


Fig. 2. Creep properties of the 0.15C-15Cr-14Ni-Nb steels at 650°C, solution treated at 1200°C.
 a) Applied stress vs. time to rupture
 b) Applied stress vs. minimum creep rate
 c) Rupture elongation vs. time to rupture

3.2 0.15C-15Cr-14Ni 系耐熱鋼のクリープ特性に及ぼす Nb と溶体化処理温度の影響

Fig. 2 に 1200°C で溶体化処理を行なった S-3~8 の 650°C におけるクリープ特性を示した. S-3~8 のすべてのクリープ破断試験から得られたクリープ破断曲線について検討する. 1050°, 1150°, 1200°C で溶体化処理を施した 0.15C-15Cr-14Ni 系鋼のクリープ破断強さに及ぼす Nb の影響は Fig. 3 に示すごとくである. クリープ破断強さはある Nb 含有量で極大値を示す

上に凸の Nb 含有量依存性を示し, 高 Nb 含有量では再び上昇する傾向を示す. 10hr 破断強さにおける極大値は 1050°C 溶体化処理状態では 0.10%, 1150°C 溶体化処理状態では 0.54%, 1200°C 溶体化処理状態では 2.02% 以上に認められ, 1000hr 破断強さのそれは各溶体化処理状態で, それぞれ 0.10%, 0.20%, 0.54%Nb に認められる. したがってこの極大値は溶体化処理温度の低下および破断時間の増大にともない低 Nb 側へ移行する傾向を示す. Fig. 4 に各溶体化処理状態における破

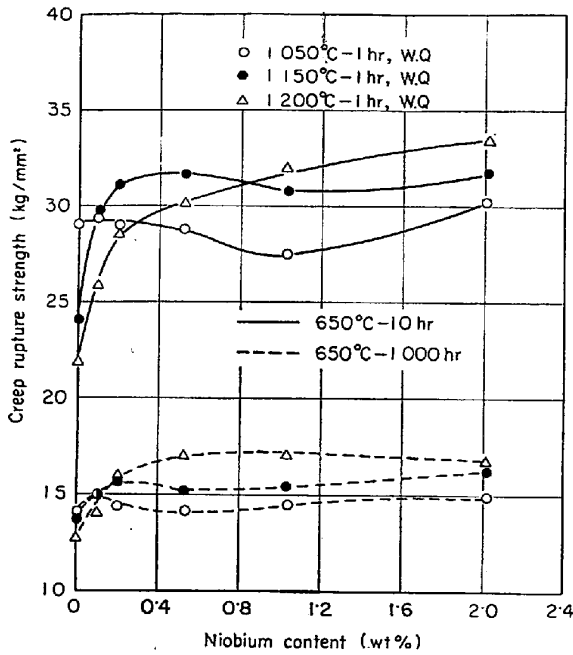


Fig. 3. Relationships between creep rupture strength at 650°C and niobium content of the 0.15C-15Cr-14Ni-Nb steels.

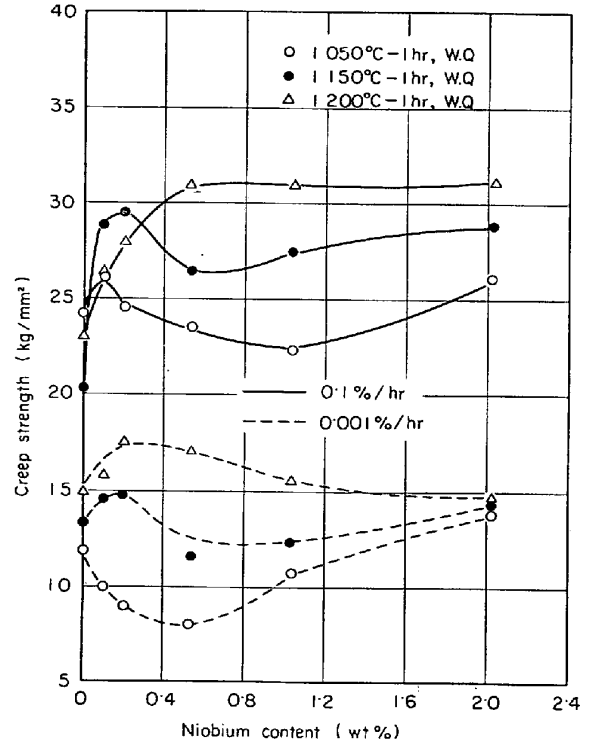


Fig. 5. Relationships between creep strength at 650°C and niobium content of the 0.15C-15Cr-14Ni-Nb steels.

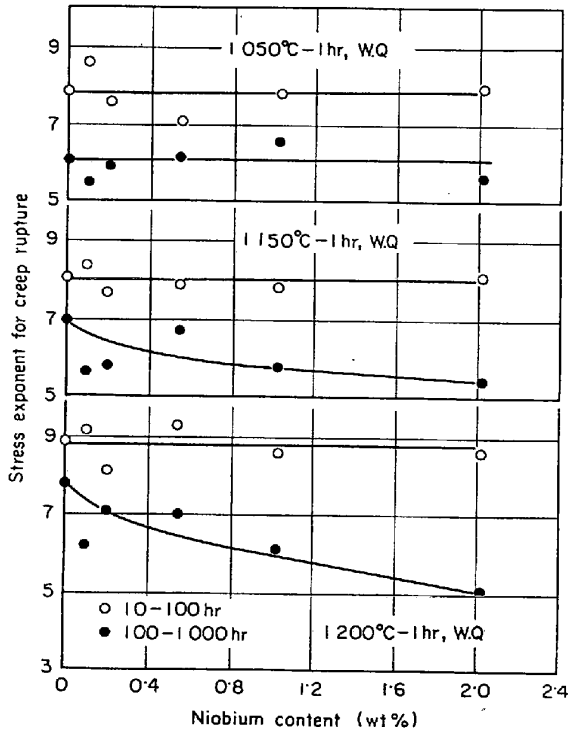


Fig. 4. Relationships between stress exponent for creep rupture at 650°C and niobium content of the 0.15C-15Cr-14Ni-Nb steels.

断時間の応力指数 (以下 n_{tr}) と Nb 含有量の関係を示す。ここで応力指数は応力にともない変化するものであるが、近似的に $t_r = A\sigma^{-n_{tr}}$ で表わされるものとして、10~100hr, 100~1000hr の範囲で求めた。10~100hr に

おける n_{tr} は 1050°, 1150°, 1200°C の各溶体化処理状態でそれぞれ 7.8 ± 0.8 , 8.0 ± 0.4 , 8.8 ± 0.7 であり Nb 含有量にほとんど依存しない。100~1000hr のそれは 1050°C 溶体化処理状態では 6.1 ± 0.6 と Nb 含有量にほとんど依存しないが、1150°, 1200°C の各溶体化処理状態では Nb 含有量の増加にともない n_{tr} は減少する傾向を示す。また S-8 をのぞいて試験したすべての鋼で、 n_{tr} は溶体化処理温度の上昇にともない増大する。

Fig. 5 にクリープ強さに及ぼす Nb 含有量の影響を示した。Fig. 2 b) から明らかなようにクリープ強さはある Nb 含有量で極大値を示す上に凸の Nb 含有量依存性を示し、高 Nb 側で再び Nb 含有量の増加にともない上昇する傾向を示す。1050°C, 1150°C, 1200°C の各溶体化処理状態では、0.1%/hr クリープ強さの極大値はそれぞれ 0.10%, 0.20%, 0.54% Nb に、0.001%/hr クリープ強さの極大値はそれぞれ 0%, 0.20%, 0.20% Nb に認められる。すなわち、クリープ強さの極大値は溶体化処理温度の低下および比較するクリープ速度の低下にともない低 Nb 側へ移行する。Fig. 6 に各溶体化処理状態における最小クリープ速度の応力指数 (以下 n_{im}) と Nb 含有量の関係を示した n_{im} は Nb 含有量の増加にともない減少し、ある Nb 含有量で飽和して、それ以上ではほとんど変化しなくなる。また n_{im} は低クリープ速度

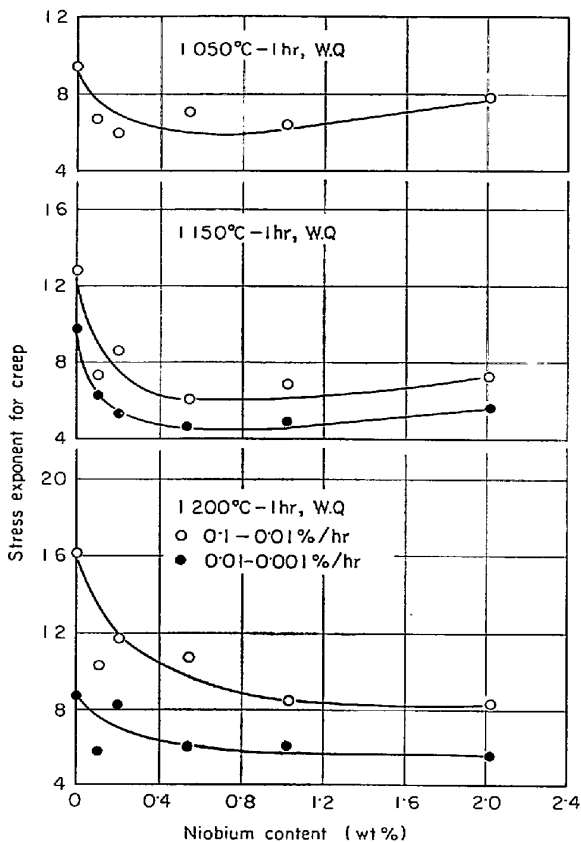


Fig. 6. Relationships between stress exponent for creep at 650°C and niobium content of the 0.15C-15Cr-14Ni-Nb steels.

側ほど低い値を示す。0.1~0.01%/hrの $n_{\dot{\epsilon}_m}$ は1050°, 1150°, 1200°Cの各溶体化処理状態でそれぞれ0.20~0.54%, 0.54%, 2.02%で飽和する傾向を示す。また $n_{\dot{\epsilon}_m}$ は溶体化処理温度の上昇にともない増す傾向を示す。

クリープ破断伸びは一般に破断時間の増加にともない減少し、最小値を示したのち、再び増大する (Fig. 2 c)). Nb含有量の増加および溶体化処理温度の低下にともない伸びは増し、最小破断伸びを示す時間が短時間側に移行する傾向を示す。

3.3 0.15C-15Cr-14Ni系耐熱鋼の破断後の微細組織に及ぼすNbと溶体化処理温度の影響

Photo. 1に1200°Cで溶体化処理を行なったS-3~8のクリープ破断後の組織の一例を示した。本研究で観察した破断組織に認められる析出炭化物は概略的に塊状(a), (e)), リボン状(g))および立方体状(b), (c), d), f), h)) $M_{23}C_6$ と糸状NbC(b), (c), d), f), h), i))である。1例として1200°C溶体化処理材の破断組織観察から各試料の析出炭化物の形態変化を調べて示すと次のようになる。

- S-3: 塊状 $M_{23}C_6$; 核発生→成長→消滅
立方体状 $M_{23}C_6$: 核発生→成長
- S-4: 塊状 $M_{23}C_6$; 核発生→成長→消滅
立方体状 $M_{23}C_6$: 核発生→成長
糸状NbC; 核発生→成長
- S-5: 塊状 $M_{23}C_4$; 核発生→成長→消滅
- S-6: リボン状 $M_{23}C_6$; 核発生→成長→消滅
立方体状 $M_{23}C_6$; 核発生→成長
糸状NbC; 核発生→成長
- S-7: 塊状 $M_{23}C_6$; 核発生→成長→消滅
リボン状 $M_{23}C_6$; 核発生→成長→(消滅)
立方体状 $M_{23}C_6$; 核発生→成長
糸状NbC; 核発生→成長
- S-8: 糸状NbC; 核発生→成長

Fig. 7に試験したすべての試料の電子顕微鏡組織観察から析出炭化物の形態と破断時間、Nb含有量および溶体化処理温度の関係を示した。一般に破断時間の増加にともない $M_{23}C_6$ の形態的变化は塊状→リボン状→立方体状のように示されるが、Nb含有量および溶体化処理温度の変化により、リボン状や立方体状が認められない場合もある。一方NbCについては糸状もしくはその成長した形態のものが認められる。リボン状 $M_{23}C_6$ の析出は溶体化処理温度の上昇によりわずかに促進される。リボン状 $M_{23}C_6$ の析出が認められるNb含有量の範囲は1050°, 1150°, 1200°Cの各溶体化処理温度に対して0.1~1.0%, 0.1~1.5%, 0.1~1.7%となり、温度の上昇にともないNb含有量の上限が上昇する。このリボン状 $M_{23}C_6$ は破断時間の増加にともない消滅する傾向を示す。溶体化処理温度が高いほど、Nb含有量が少ないほど早く消滅する傾向を示す。立方体状 $M_{23}C_6$ の析出はNb含有量の増加および溶体化処理温度の低下にともないわずかに遅延される。また立方体状 $M_{23}C_6$ の析出が認められるNb含有量の上限は溶体化処理温度の

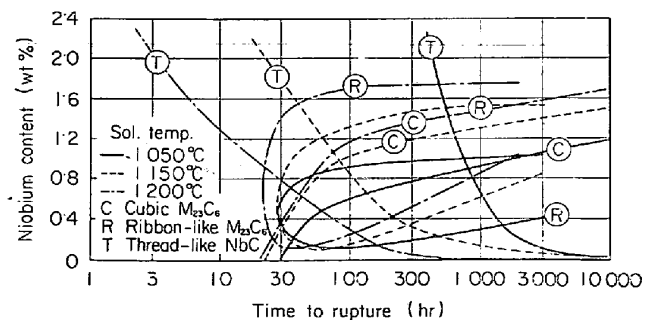
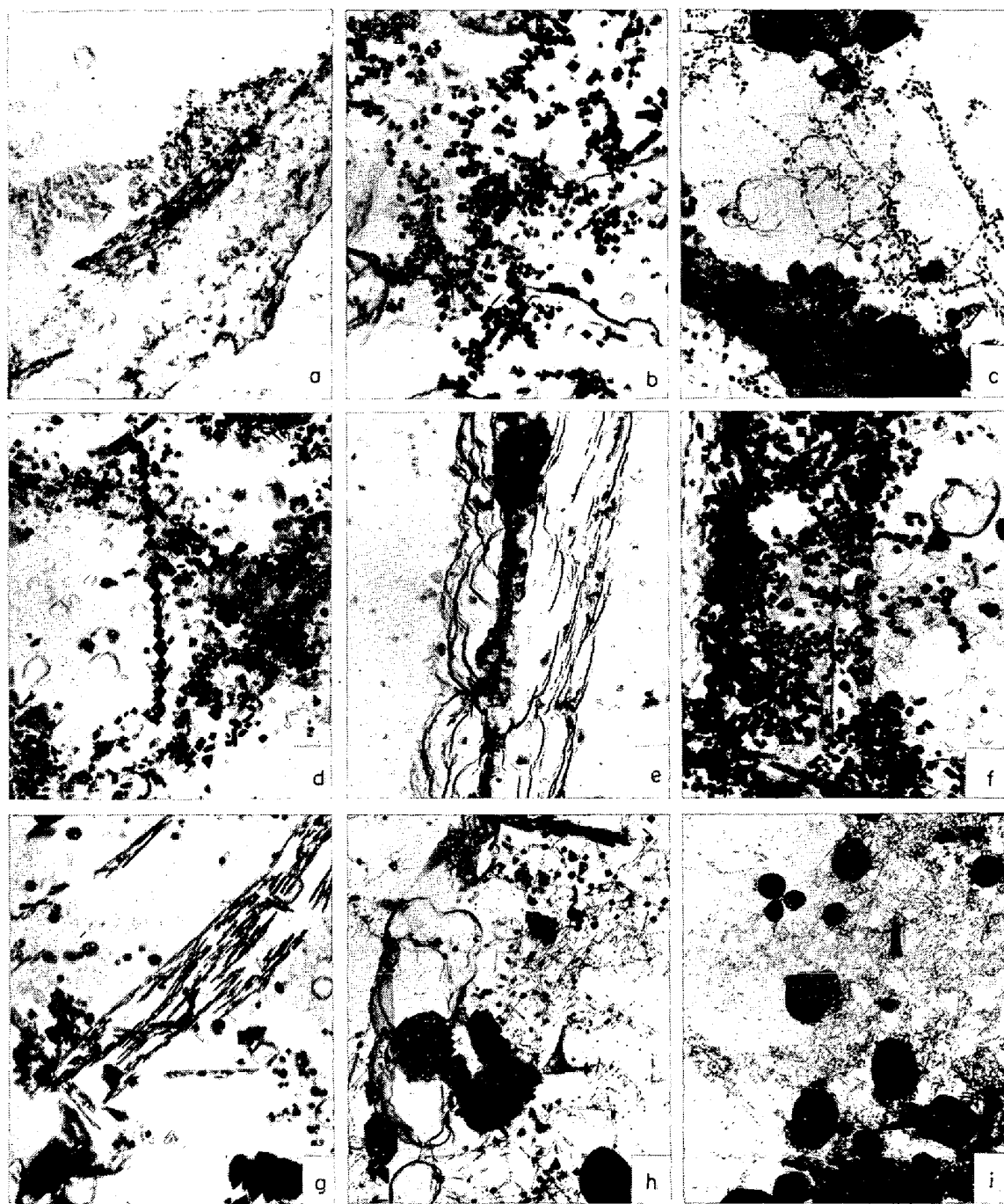


Fig. 7. Morphological diagram of precipitated carbides $M_{23}C_6$ and NbC in the 0.15C-15Cr-14Ni-Nb steels, solution treated at various temperature.



a) S-4 24kg/mm² 20·53hr b) S-4 12kg/mm² 1276·53hr c) S-5 20kg/mm² 181·48hr
 d) S-5 12kg/mm² 3672·21hr e) S-6 33kg/mm² 4·02hr f) S-6 16kg/mm² 1452·00hr
 g) S-7 28kg/mm² 35·41hr h) S-7 20kg/mm² 386·23hr i) S-8 20kg/mm² 333·55hr

Photo. 1. Electron micrographs of 0.15C-15Cr-14Ni-Nb steels, creep ruptured at 650°C. Specimens were solution treated at 1200°C.

上昇にともない増大する。糸状 NbC は 0.10~2.02% Nb のすべての試料に認められ、溶体化処理温度の上昇および Nb 含有量の増加にともない著しく促進される。

Fig. 8 に 1200°C で溶体化処理を行なった S-3~7 のクリープ破断材における立方体状 $M_{23}C_6$ の a) 平均粒径および b) 分布密度と破断時間にクリープ試験前の加熱時間の 20hr を加えた時間 (以下 t_h と示す) との

関係を示した。立方体状 $M_{23}C_6$ の粒径は平均的に $(t_h)^{1/3}$ に比例して変化しており、Nb 含有量の増加にともないわずかに粗大化する傾向を示す。一方、分布密度は概略的に $(t_h)^{0.6}$ に比例して増し、やがて飽和する傾向を示し、S-6, 7 ではわずかに減少しはじめている。試験した範囲では、分布密度は 0.10%Nb で最大値を示す上に凸の Nb 含有量依存性を示す。ほかの溶体化処理状態で

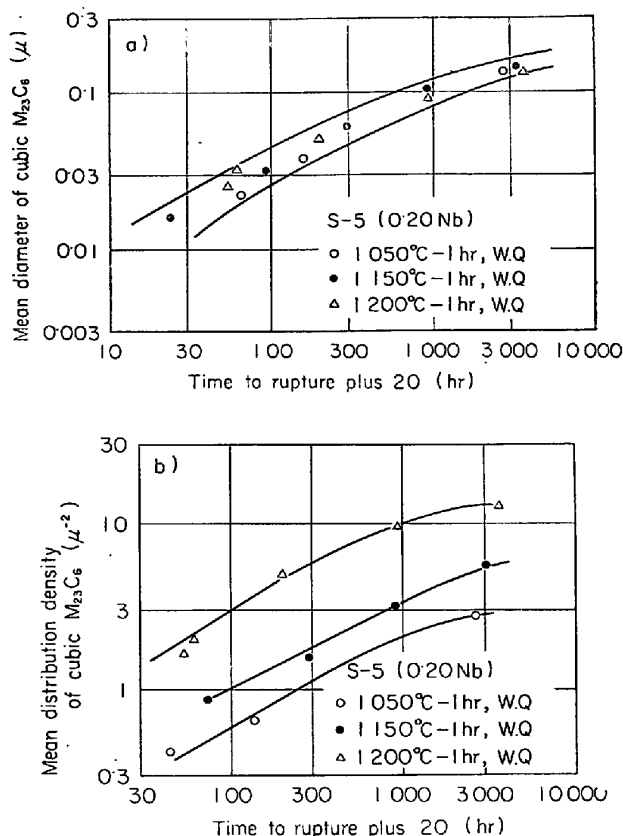
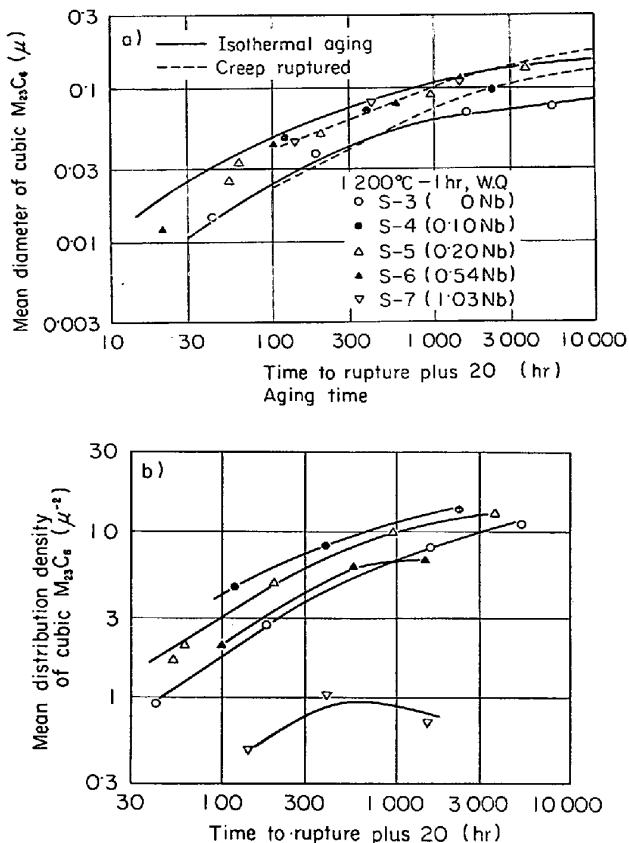


Fig. 8. Plots of mean diameter and mean distribution density of cubic $M_{23}C_6$ against time to rupture plus 20hr in the 0.15C-15Cr-14Ni-Nb steels, creep ruptured at 650°C. Specimens were solution treated at 1200°C.

Fig. 9. Plots of mean diameter and mean distribution density of cubic $M_{23}C_6$ against time to rupture plus 20hr in S-5, creep ruptured at 650°C. Specimens were solution treated at various temperature.

も、立方体状 $M_{23}C_6$ の析出が認められる範囲では、立方体状 $M_{23}C_6$ の平均粒径および分布密度についてほぼ同様な傾向が認められた。

Fig. 9 に 1050°, 1150°, 1200°C で溶体化処理を行なった S-5 の立方体状 $M_{23}C_6$ の a) 平均粒径および b) 分布密度と t_b の関係を示した。短時間側では、平均粒径はどの溶体化処理状態でも平均的に $(t_b)^{1/3}$ に比例して増す。短時間側では溶体化処理温度の上昇にともない平均粒径はわずかに増大する傾向を示すが、溶体化処理温度の高いほど短時間側で飽和する傾向を示し、その結果、長時間側では短時間側の傾向に従わなくなる。一方、分布密度は溶体化処理温度の上昇にともない著しく増す傾向を示す。このような分布密度と溶体化処理温度の関係は立方体状 $M_{23}C_6$ の析出が認められる鋼に共通に認められた。

Fig. 10 に 1050°, 1150°C で溶体化処理を行なった S-8 と 1200°C で溶体化処理を行なった S-4~8 のクリープ破断材に観察された糸状 NbC の平均幅と t_b の関係を示した。すべての鋼および溶体化処理状態で、糸状 NbC

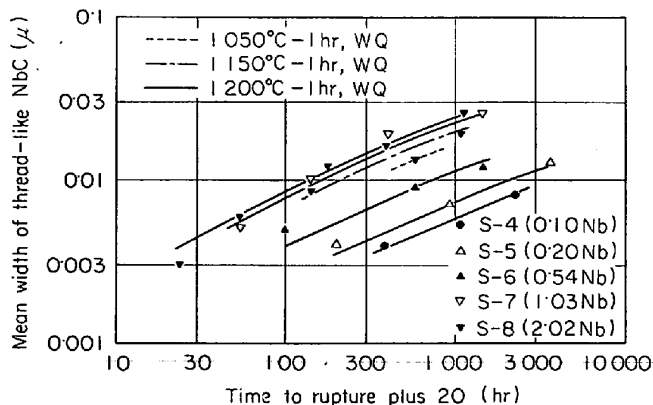


Fig. 10. Effects of niobium content and solution temperature on the relationships between mean width of thread-like NbC and time to rupture plus 20hr in the 0.15C-15Cr-14Ni-Nb steels, creep ruptured at 650°C.

の幅は $(t_b)^{1/3}$ に比例して変化することが図から明らかである。1200°C 溶体化処理状態では、糸状 NbC の幅は Nb 含有量の増加にともない増大し、S-8 では溶体化処理温度の上昇にともない増す傾向を示している。この

ような糸状 NbC の幅の変化の Nb 含有量および溶体化処理温度依存性はほかの溶体化処理状態および鋼でもほぼ同様であることを確認している。また糸状 NbC は Nb 含有量の増加および溶体化処理温度の上昇にともない密に析出する傾向を示す。

4. 考 察

4.1 真空溶解した極低炭素 15Cr-14Ni 鋼のクリープ特性に及ぼす Nb の影響

真空溶解した 15Cr-14Ni 鋼の 650°C におけるクリープ破断強さおよびクリープ強さは 0.61% Nb の添加によりそれぞれ 30~40%, 70~100% の上昇が認められる。S-2 のクリープ破断後の電子顕微鏡組織観察では炭化物および Fe₂Nb などの析出はほとんど認められなかった。したがって、この Nb の添加によるクリープ特性の改善は固溶体効果、 γ 粒径の効果などにより説明しなければならない。Van ASWEGEN と HONEYCOMBE⁷⁾ はオーステナイト鋼において鈴木効果により 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ことを示唆した。また、WEERTMAN⁸⁾ 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った拡散が遅延され、転位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指摘した。 γ 粒径については、1200°C で溶体化処理を行なった S-1 では約 300 μ 、S-2 については約 260 μ であり、 γ 粒径に及ぼす顕著な Nb 添加の影響は認められない。したがって Nb 添加によるクリープ破断強さおよびクリープ強さの上昇はおもに Nb の固溶体硬化および積層欠陥エネルギーの低下作用によりもたらされるものと考えられる。

4.2 0.15C-15Cr-14Ni 鋼のクリープ特性に及ぼす Nb と溶体化処理温度の影響

PICKERING¹⁾ は 347 鋼のクリープ破断強さに及ぼす Nb/C 比および溶体化処理温度の影響を調べ、C 含有量および溶体化処理温度に依存しないで Nb/C 比が 10~15 で最大破断強さを示し、C 含有量の増加および溶体化処理温度の上昇にともない強さが増すことを明らかにした。河部ら⁹⁾ は 18Cr-12Ni-3Mo 系耐熱鋼のクリープ破断強さに及ぼす C、Nb 含有量の影響を調べ、C および Nb 含有量にかかわらず Nb/(C+N) 比が 2.4~4.0 のとき最高強さに達することを示した。田中ら²⁾ は 18Cr-10Ni 系鋼の 650°C-10³hr 破断強さは Nb/C 比が約 5.6 で飽和するが、高温長時間強さの場合は、Nb/C 比がさらに増加すると強さはやや低下し、700°C-10⁴hr 破断強さでは Nb/C 比 1.6~3.2 で破断強さは最大とな

ることを報告している。

本研究で得られた結果を Nb/C 比で表現すると、クリープ破断強さはある Nb/C 比で極大値を示す上に凸の Nb/C 比依存性を示し、高 Nb/C 比側では Nb/C 比の増加にともない破断強さは増大する傾向を示している。650°C-10hr 破断強さの極大値を示す Nb/C 比は 1050°, 1150°, 1200°C の各溶体化処理温度に対して 0.5, 3.0, 11.2 であり、1000hr 破断強さになるとそれぞれ 0.5, 1.1, 5.4~11.2 となる。こういった挙動は前述の田中らの指摘²⁾ と定性的に一致する。また本研究で得られた極大値は河部ら⁹⁾、田中ら²⁾ の最大値に相当するもので、PICKERING¹⁾ の最大値に相当するそれは本研究の Nb 含有量の範囲では認められなかったが、1050°, 1150°C 溶体化処理状態で認められる高 Nb 側での強さの上昇はそれに相当する最大値が存在する可能性を示すものと考えられる。

ADAMSON と MARTIN¹⁰⁾ は Nb/C 比の異なる 20Cr-25Ni 鋼の三次クリープ過程を調べ、破断時間の応力指数は破断の機構により異なり、粒内破断が支配的な段階ではその応力指数は γ 粒径の変化に依存しないが、粒界破断が支配的な段階では応力指数は γ 粒径の増大にともない増すことを明らかにしている。本研究では応力指数と Nb 含有量の関係を示したが、これによると 1150°, 1200°C 溶体化処理状態では彼らの指摘を支持するような関係を示す。実際に応力指数と γ 粒径の関係をプロットしてみると、あまりよい関係は示さないが、概略的に、短時間、長時間のいかに問わず応力指数は粒径の増加にともない増大する傾向を示す。したがって、応力指数と粒径および破断機構との相関関係を否定するものではないが、本質的には組織学的因子を導入しなければならないと考えられる。

オーステナイト系耐熱鋼のクリープ強さおよびクリープの応力指数に及ぼす Nb 含有量の影響については、今日までほとんど検討されていない。とくに興味ある結果は、0.1%/hr クリープ強さと Nb 含有量の関係が前述の 1000hr 破断強さの Nb 含有量依存性と非常によく類似していることである。このクリープ強さを示す応力は破断時間にして約 10~50hr のもので、1000hr に比べきわめて短い。さらに比較するクリープ速度の低下および溶体化処理温度の低下にともない、クリープ強さの極大値を示す Nb 含有量は低下する。これは前述のクリープ破断強さの極大値を示す Nb 含有量の変化とほぼ同様な傾向を示す。これらのクリープ特性の Nb 含有量依存性の変化が、クリープ変形中の微細組織変化に起因するものであれば、クリープ破断強さに比べ、クリープ強さでは

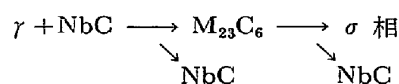
組織変化に対応する変化が早期に現われ、比較的短時間のクリープ試験で、長時間の破断強さの Nb 含有量依存性を検討できる可能性が、0.1%/hr クリープ強さと 1000 hr クリープ破断強さの Nb 含有量依存性に認められた。こういった推測が成立するとすれば、ごく長時間側のクリープ破断強さと Nb 含有量の関係は 0.001%/hr クリープ強さと Nb 含有量の関係に示されるようなものになることが予想される。

ASBUY と WILLOUGHBY¹¹⁾は粒界に析出した $M_{23}C_6$ は粒界すべりを妨げるためクリープ延性にとって有益であることを示している。一方 PICKERING¹²⁾は 0.02C-18Cr-10Ni 鋼について、クリープ中に粒界へ $M_{23}C_6$ が析出する状態ではそれほど顕著な効果は示さないが、クリープ試験前に粒界へ $M_{23}C_6$ を析出させておくと、クリープ延性が増すことを明らかにした。また 0.15% C では粒界への $M_{23}C_6$ 析出も認められるが、多くの $M_{23}C_6$ の粒内析出が生じ、このため粒界の $M_{23}C_6$ の粒界すべりを妨げる効果は相殺され、延性を低下することを示した。IRVINE ら¹³⁾、JENKINSON ら¹⁴⁾、および PICKERING¹²⁾は 18Cr-12Ni-1Nb 鋼において、破断時間の増加もしくは応力の低下にともない延性は最小値まで減少し、低応力もしくは長時間では延性は回復し、増大することを示した。PICKERING¹²⁾はこういった挙動を次のように説明している。耐力よりも大きな応力で試験した場合、strain activated precipitation (ひずみ活性化析出)により、NbC が密に、微細に析出し、その結果クリープ延性が低下する。応力が耐力以下であれば、ひずみ活性化析出は試験の初期段階には生じないで、NbC は比較的緩慢に、粗大に析出し、その結果、延性の回復をもたらすものである。

本試験に供した鋼においても、クリープ延性と破断時間の関係において、低 Nb 鋼では ASBUY と WILLOUGHBY¹¹⁾ および PICKERING¹²⁾の結果と、高 Nb 鋼においては IRVINE ら¹³⁾などの結果と同様な傾向を示し、 $M_{23}C_6$ および NbC の析出との関係も定性的に彼らの提案とほぼ一致した。

4.3 0.15C-15Cr-14Ni 鋼のクリープ破断組織に及ぼす Nb と溶体化処理温度の影響

Nb を含有するオーステナイト系耐熱鋼、おもに 18-12Nb 鋼のクリープ破断組織に現われる析出相の種類、形態的变化は多くの研究者により報告されている¹²⁾¹⁵⁾¹⁶⁾²⁾。KOCH ら¹⁵⁾は 1150°C で溶体化処理を行なった 18-12Nb 鋼の 600~700°C クリープ破断材について、析出物の変化過程を調べ、次のように示している。



ほかの研究者の報告も、析出場所と形態的变化を示したことをのぞけば、ほぼ同様な結果を示している。三好と行俊¹⁷⁾は長時間破断材に針状 Cr_3C_2 の析出を PICKERING¹²⁾および織田ら¹⁶⁾は糸状 NbC の析出を認めている点が KOCH ら¹⁵⁾の報告と異なる点であろう。また田中ら²⁾は 18Cr-10Ni-Nb 鋼のクリープ破断組織観察を行ない、Nb/C 比の小さい鋼では $M_{23}C_6$ が優先的に析出し、Nb/C 比が 7.3 以上では粒状 NbC がおもに析出し、 $M_{23}C_6$ は少ないことを報告している。

本研究に供した 15Cr-14Ni-Nb 系鋼においても、破断組織変化の Nb 含有量依存性はその大筋において、前述の多くの報告と定性的に一致する。しかし JENKINSON ら¹⁴⁾および三好と行俊¹⁷⁾が報告している Cr_3C_2 の析出については、著者ら¹⁸⁾が本供試材と同様な鋼の時効組織観察で結論したのと同様に、積極的にそれを支持する資料は得られなかつた。また前述のほとんどすべての報告に認められる微細粒状 NbC の析出については、破断時間と粒状 NbC の分布密度の関係を調査したが、破断時間の増加にともなう粒状 NbC の分布密度の著しい増加は認められず、著者ら¹⁸⁾がすでに報告した溶体化処理状態における未固溶 NbC の分布密度とほぼ同じ値を示した。したがって本系鋼の場合、粒状 NbC の析出は生じないと結論できる。析出 NbC はすべて糸状を呈しており、破断時間の増加にともない成長する。この糸状 NbC の析出については、347 鋼のクリープ破断組織では織田ら¹⁶⁾および PICKERING¹²⁾が観察している。またクリープ破断組織とすでに報告している時効組織¹⁸⁾を比較すると、後者のほうが糸状 NbC の析出が顕著である。これと類似した報告が田中ら²⁾によつてなされているが、彼らによればクリープ破断材に観察される NbC がほとんど粒状であるのに対して、時効材の NbC は主として糸状に析出する。前述のごとく、粒状 NbC の析出を除いては本研究の結果とその傾向がよく一致するものであり、興味深いことである。また立方体状 $M_{23}C_6$ についても同様な比較をすると、定量的に時効材の分布密度¹⁸⁾がクリープ破断材のそれを上回る傾向を示している。また 347 鋼に認められる σ 相はその析出を抑制するため本系鋼では Cr 量を 15% に減じ、Ni 量を 14% に増したため、本研究の範囲ではほとんど認められなかつた。

4.4 0.15C-15Cr-14Ni-Nb 鋼のクリープ破断強さと金属組織学的因子の関係

PICKERING¹²⁾によれば転位上への $M_{23}C_6$ および NbC

の析出は著しくクリープ強さを増し、未固溶 NbC はその近傍に多くの転位が生じ、それが NbC の析出核として働くので、クリープ強さを増すことを報告している。ADAMSON と MARTIN¹⁰⁾ は前述の研究で未固溶 NbC が三次クリープの加速を抑制する効果をもつであろうことを予測している。また河部ら⁹⁾ は 18Cr-12Ni-3Mo 鋼のクリープ破断強さと Nb/(C+N) 比の関係を検討し、Nb の $M_{23}C_6$ の析出挙動を変化せしめる効果と Nb の固溶強化によりこの関係を説明している。一方、田中ら²⁾ は 18Cr-10Ni 鋼のクリープ破断強さの Nb 添加による増加は糸状 NbC による粒状 $M_{23}C_6$ の微細均一分散析出を促進する効果に起因するものであると推測している。しかし、これらのクリープ破断強さおよびクリープ強さと析出炭化物の挙動との関係にあつては、定量的な検討を行なつたものではなく、あくまでも推測の域を出ていない。たとえば ADAMSON と MARTIN¹⁰⁾ の提案に従つて、クリープ破断強さと未固溶 NbC の粒径および分布密度の関係を調べてみても、河部ら⁹⁾ および田中ら²⁾ の提言に従つて破断強さと立方体状 $M_{23}C_6$ の分布密度の関係を調べてみても、それだけでは本系鋼のクリープ破断強さを定量的に論じられるような関係はほとんど認められなかつた。

著者ら³⁾ は 15Cr-14Ni-Ti 系鋼の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 $1/2$ 乗； $(n_1)^{1/2}$ 、とオーステナイト粒径 (D_T) の積の約 0.2 乗に比例して増すことを示した。ここでは S-1 の $650^\circ C$ 1000hr 破断強さを基本強さとしたときの強さの増分； $\Delta\sigma_{1000}$ と $(\%C)_{sol} \times (\%Ti)_{sol} \times (n_1)^{1/2} \times D_T$ (以下 P_{Ti} と示す) および $(\%C)_{sol} \times 1/2(\%Nb)_{sol} \times (n_1)^{1/2} \times D_T$ (以下 P_{Nb} と示す) の関係を調べ、Fig. 11 に示した。 $(\%Nb)_{sol}$ は各溶体化処理状態における固溶 Nb 量であり、Ti 系鋼との比較のため原子量を考慮して $1/2$ を掛けた。 $1050^\circ C$ 、 $1150^\circ C$ 、 $1200^\circ C$ で溶体化処理を行なつたすべての Ti 系鋼と Nb 系鋼において、 $\Delta\sigma_{1000}$ と P_{Ti} および P_{Nb} のプロットは一つのバンドで示され、次のように示される。

$$\Delta\sigma_{1000} = 30(P_{Ti} \text{ or } P_{Nb})^{0.4 \pm 0.1} \dots \dots \dots (1)$$

なお P_{Ti} 、 P_{Nb} の要素である固溶 C 量などはすでに報告している実験結果から採つたもので、すべて実測値である¹⁸⁾¹⁹⁾。

5. 結 論

15Cr-14Ni 系耐熱鋼の $650^\circ C$ におけるクリープ特性に及ぼす Nb 含有量と溶体化処理温度の影響と、クリー

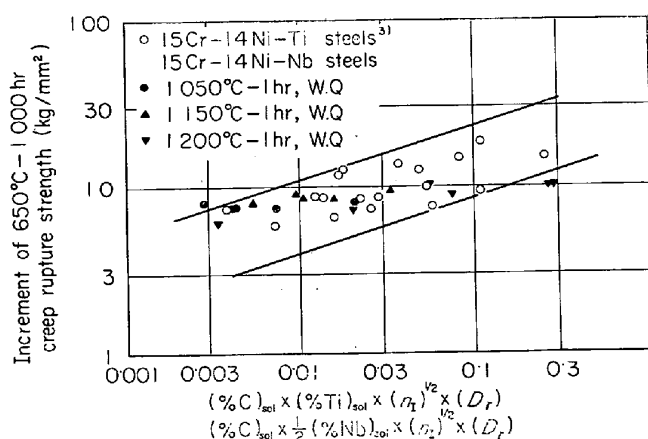


Fig. 11. Increments of creep rupture strength as a function of $(\%C)_{sol} \times (\%Ti)_{sol} \times (n_1)^{1/2} \times (D_T)$ or $1/2(\%C)_{sol} \times (\%Nb)_{sol} \times (n_1)^{1/2} \times (D_T)$ for the 0.15C-15Cr-14Ni steels, solution treated at various temperature, where $(\%C)_{sol}$ is dissolved carbon content, $(\%Ti)_{sol}$ is dissolved titanium content, $(\%Nb)_{sol}$ is dissolved niobium content, (n_1) is distribution density of undissolved carbide, and D_T is mean austenite grain diameter after solution treatment.

プ破断強さと金属組織学的因子の関係を検討した結果、次の結論を得た。

- 1) 真空溶解した極低炭素 15Cr-14Ni 鋼のクリープ破断強さおよびクリープ強さは Nb の添加により改善されるが、延性は低下する。
- 2) 0.15C-15Cr-14Ni 系鋼の $650^\circ C$ クリープ破断強さは低 Nb 側ではある Nb 含有量で極大値を示す上に凸の Nb 含有量依存性を示すが、高 Nb 側では Nb 含有量の増加にともない増す傾向を示す。この低 Nb 側の極大値は 10hr 破断強さでは $1050^\circ C$ 、 $1150^\circ C$ 、 $1200^\circ C$ の各溶体化処理状態で、それぞれ 0.10、0.54、2.02%Nb に認められ、1000hr 破断強さのそれはそれぞれ 0.10、0.20、0.54%Nb に認められ、この極大値は溶体化処理温度の低下および破断時間の増大にともない低 Nb 側へ移行する傾向を示す。すべての溶体化処理状態における短時間側の破断時間の応力指数は Nb 含有量に依存しないが、 $1150^\circ C$ 、 $1200^\circ C$ 溶体化処理状態の長時間側の応力指数は Nb 含有量の増加にともない減少する。
- 3) 真空溶解した 15Cr-14Ni 鋼の $1200^\circ C$ 溶体化処理状態のクリープ破断強さを基準強さとした場合、異なる溶体化処理を行なつたすべての 0.15C-15Cr-14Ni 系鋼のクリープ破断強さの増分は $\{(\%C)_{sol}\}^{0.4} \times \{(\%Nb)_{sol}\}^{0.4} \times (n_1)^{0.2} \times (D_T)^{0.4}$ に比例して増すことを実験的に見出した。ここで $(\%C)_{sol}$ は溶体化処理状態におけ

る固溶C量, $(\%Nb)_{sol}$ は固溶 Nb 量, n_r は未固溶炭化物の分布密度, D_r は r 粒径である.

4) 0.15C-15Cr-14Ni 系鋼のクリープ強さはあるNb含有量を極大値を示す Nb 含有量依存性を示したのち, 高 Nb 側では Nb 含有量の増加にともない増す. 1050°, 1150°, 1200°C の各溶体化処理状態では 0.1%/hr クリープ強さの極大値はそれぞれ 0.10, 0.20, 0.54%Nb に, 0.001%/hr クリープ強さの極大値はそれぞれ 0, 0.20, 0.20%Nb に認められ, クリープ強さの極大値は溶体化処理温度の低下および比較するクリープ速度の低下にともない低 Nb 側へ移行する. また最小クリープ速度の応力指数は Nb 含有量の増加にともない減少し, ある Nb 含有量以上ではほとんど変化しない. この Nb 含有量は 0.1~0.01%/hr の応力指数では, 1050°, 1150°, 1200°C の各溶体化処理温度に対して, それぞれ 0.20~0.54, 0.54, 2.02% である.

5) 0.15C-15Cr-14Ni 系鋼のクリープ延性は Nb 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.

6) 0.15C-15Cr-14Ni-Nb 系鋼のクリープ破断組織に認められる析出炭化物は塊状, リボン状, 立方体状 $M_{23}C_6$ と糸状 NbC である. リボン状 $M_{23}C_6$ の認められる Nb 含有量の上限は溶体化処理温度の上昇にともない増大し, この炭化物は溶体化処理温度の高いほど, Nb 含有量の少ないほど早期に消滅する. 立方体状 $M_{23}C_6$ の析出は Nb 含有量の増加, 溶体化処理温度の低下にともないわずかに遅延され, その析出が認められる Nb 含有量の上限は溶体化処理温度の上昇にともない増大する. 糸状 NbC の析出は溶体化処理温度の上昇および Nb 含有量の増加にともない著しく促進される.

最後に本研究に協力された新日鉄, 君津製鉄所, 中村皓一氏に厚く感謝いたします.

文 献

- 1) F. B. PICKERING: Iron and Steel, 41 (1968), p. 250
- 2) 田中, 篠田, 石井, 耳野, 木下, 峯岸: 鉄と鋼, 58(1972), p. 1632
- 3) 山田, 藤田, 中村: 鉄と鋼, 59(1973), p.1948
- 4) J. GLEN: JISI, 189(1958), p. 333
- 5) J. GLEN: JISI, 190(1958), p. 114
- 6) K. J. IRVINE, J. D. MURRAY, and F. B. PICKERING: In "Structural Probesses in Creep", ISI (U.K), Spec. Rep. No 70 (1961), p. 246
- 7) J.S.T. Van ASWEGEN, and P. W. K. HONEYCOMBE: Acta. Met., 10(1962), p. 262
- 8) J. WEERTMAN: Trans. AIME, 233 (1965), p. 2069
- 9) 河部, 中川, 向山: 鉄と鋼, 55(1969), p. 161
- 10) J. M. ADAMSON, and J. M. MARTIN: JISI, 210 (1972), p. 271
- 11) F. E. ASBUY, and G. WILLOUGHBY: JISI, 204 (1966), p. 32
- 12) F. B. PICKERING: Iron and Steel, 41 (1968), p. 296
- 13) K. J. IRVINE, J. D. MURRAY, and F. B. PICKERING: JISI, 196 (1960), p. 166
- 14) E. A. JENKINSON, M. F. DAY, A. I. SMITH, and L.M.T. HOPKIN: JISI, 200 (1962), p. 1011
- 15) W. KOCH, A. SCHRADER, A. KRISH, and H. ROHDE: Stahl u. Eisen, 78 (1958), p. 1251
- 16) 織田, 中山, 上原, 小川: 金属学会誌, 26 (1962), p. 669
- 17) 三好, 行俊: 住友金属, 19 (1967), p. 503
- 18) 山田, 藤田: 鉄と鋼, 60(1974), p.71
- 19) 山田, 藤田: 鉄と鋼, 59(1973), p.1934