

論 文

UDC 669.14.018.85 : 669.15'24'26-194.56 : 539.434.019 :
669.28 : 669.27 : 669.71 : 669.74 : 669.317Cr-14Ni 鋼の高温強度に及ぼす置換型固溶元素
(W, Mo, Al, Mn 及び Cu) の影響*

松尾 孝**・篠田 隆之**・田中 良平**

Effect of Substitutional Solid Solution Elements (W, Mo, Al, Mn and
Cu) on the High Temperature Strength of 17Cr-14Ni Austenitic Steel

Takashi MATSUO, Takayuki SHINODA, and Ryohei TANAKA

Synopsis:

The effect of single addition of such solid solution elements as W, Mo, Al, Mn and Cu on the creep and creep rupture properties of carbon free 17Cr-14Ni steel were studied at 700°C.

The steady state creep rate, $\dot{\epsilon}_s$, was analyzed in terms of three factors, stacking fault energy, γ , elastic modulus, E , and diffusion constant, D , using a Sherby-Barrett equation : $\dot{\epsilon}_s = A\gamma^m(\sigma/E)^nD$, where A and σ are a constant and the applied stress, respectively, and m and n are fixed to 1 and 7, respectively, for application to the austenitic steels.

Since it was found that the effect of solute elements on the steady state creep rate of 17Cr-14Ni steels can not be analyzed only by the above three factors, the size effect of solute atoms was proposed as a fourth and important factor.

As a certification of this assumption, the linear relation between the lattice distortion induced by solute elements and logarithmic steady state creep rate was found experimentally.

It was concluded from these results that the size effect of solute atoms is the most important strengthening factor controlling the steady state creep rate of austenitic heat resisting steels.

1. 緒 言

高温材料の強化手段としては析出・分散相による強化と並んで固溶元素による強化もまた重要である¹⁾。しかし、一口に固溶強化といつてもその内容あるいは強化機構は単純ではない。須藤ら^{2)~3)}及び JOHNSON ら⁴⁾は Ni 基合金、また、WILCOX ら⁵⁾は ThO₂ を含む Ni-Cr 合金の高温クリープにおける固溶強化因子を、純金属⁶⁾ および黄銅⁷⁾ について経験的に求められたいわゆる Sherby-Barrett の式

$$\dot{\epsilon}_s = A \cdot \gamma^m (\sigma/E)^n D \dots\dots\dots (1)$$

$\dot{\epsilon}_s$: 定常クリープ速度 σ : 応力

A : 材料固有の定数 E : 弾性係数

γ : 積層欠陥エネルギー D : 自己拡散係数

$m \approx 3.5$, $n \approx 5$

を用いて解析し、積層欠陥エネルギー γ 、弾性係数 E 、及び自己拡散係数 D の 3 つが重要な強化因子であること

を明らかにしている。

一方、最近、山田ら⁸⁾は Udimet 700 合金の高温強化因子を検討し、積層欠陥エネルギー γ が高温クリープに及ぼす効果はその γ 値の大小によつて異なり、 γ 値が低い材料では、 γ の指数 m 値は 1 あるいはそれ以下となり、固溶元素が γ の変化を通じてもたらす強化の程度は著しく減ずること、また、 γ 、 E 及び D 以外に材料固有の定数 A に含まれると考えられる別な強化因子が存在することを示唆している。

一方、オーステナイト鋼についてはこのような固溶強化因子を検討した報告はまだほとんど見当たらない。18-8 ステンレス鋼は γ 値が約 20 erg/cm² 以下であり^{9)~11)}、積層欠陥エネルギーの低い材料として知られている。また、以下に述べる理由により、この種の鋼では γ のみならず E 及び D の変化を通じて固溶元素が強化に寄与する程度も大きくはないものと考えられる。すなわち、この種の鋼で約 2 at% の Mo 添加による固溶強化量が無視し

* 昭和 49 年 4 月本会講演大会にて発表 昭和 51 年 7 月 2 日受付 (Received July 2, 1976)

** 東京工業大学工学部 工博 (Faculty of Engineering, Tokyo Institute of Technology, 2-12-1 Ookayama Meguro-ku Tokyo 152)

えないことを著者らは先に報告し¹²⁾, また, 後述するように約 3 at% の Mo あるいは W の添加によつてクリープ速度は 1/100 にも減少するが, この程度の固溶元素量による D 及び E の変化は微少であつて, それらが定常クリープ速度に与える影響はあまり大きくないことが須藤らの報告²⁾³⁾から推論できるためである. 従つて, 固溶体合金の強化因子として γ , E 及び D 以外の新たな因子を考慮する必要が生じてくる.

ところで, Fe 原子に比べて原子直径差の大きい合金元素ほど強化量も大きいことが経験的に知られている¹³⁾. 原子の大きさが異なる異種元素が固溶した場合には, それが転位と相互作用を生じ, とくに高温においてはたとえばジョグを固着して転位の上昇運動を妨げることも期待され, それによつて結晶回復, 引いてはクリープ速度を遅くすることも考えられる. 固溶原子の大きさ効果は素地相の格子定数変化から算出される格子歪率によつて定量的に評価できるので, 合金元素による格子歪率と定常クリープ速度との関連を調べて, クリープにおける固溶原子の大きさ効果を検討することは可能であり, かつ十分意味のあることと考えられる.

ただし, 固溶強化のみを評価するためには炭化物などの析出粒子の影響や結晶粒度の効果などをなるべく排除して実験する必要がある. また, 低温ほど粒界すべりの寄与が小さくなつて固溶強化の影響が相対的に大きくなると考えられるし, オーステナイト鋼の実用温度範囲を

も併せ考慮すれば低い温度でのクリープ速度について実験することが望ましい.

以上の観点から, 本研究では C 量をできるだけ低く抑えた 17Cr-14Ni 鋼を用い, オーステナイト素地を構成する Fe, Cr 及び Ni 各原子に比べ比較的原子直径が大きな 5 種の置換型固溶元素, W, Mo, Al, Mn 及び Cu をそれぞれ単独に添加して, 700°C でのクリープ破断強度及び定常クリープ速度を測定するとともに, 各固溶元素が γ , E , D の変化, 及び固溶原子の大きさ効果によつてクリープ強度に与える寄与を分離して検討し, この種の鋼におけるクリープの最も重要な強化因子の解明を試みた.

2. 供試鋼及び実験方法

供試鋼の化学組成及び固溶化熱処理条件を Table 1 に示す. 基本組成は C を含まない 17Cr-14Ni 鋼とし, W 及び Mo はいずれも 0.5~3 at% の範囲で 3 水準, Al は 1 及び 4 at% の 2 水準, Mn は 1~11 at% の範囲で 3 水準 (Mn 量としては他の鋼種も平均 1.40 wt% の Mn を含むため, Mn シリーズの公称 Mn 固溶量としては分析値から 1.40 wt% 減じた値を用いている), さらに, Cu は 0.5~1.5 at% の範囲で 3 水準としてそれぞれ添加し, 基本組成の 17-14 鋼をも含め計 15 鋼種を溶製した. これらの供試鋼は真空高周波炉で溶製し, 0.2 atm のアルゴン雰囲気中で 5 kg の鋼塊に鑄造した. 各

Table 1. Chemical composition and heat treatment of steels studied. (wt%)

Steel	Solute element	C	Si	Mn	Cr	Ni	Solute content		Heat treatment
							wt%	at%	
17-14	—	0.008	0.34	1.26	17.68	14.80	—	—	1 150°C × 1 h + 1 100°C × 0.5 h → W.Q.
W1 W2 W3	W	0.008 0.009 0.008	0.26 0.37 0.39	1.36 1.50 1.44	16.99 13.85 17.28	14.03 13.97 14.00	1.59 2.67 8.84	0.48 0.81 2.70	1 150°C × 1 h } 1 200°C × 1 h } + 1 100°C × 0.5 h → W.Q. 1 300°C × 1 h }
MO1 MO2 MO3	Mo	0.008 0.009 0.008	0.44 0.43 0.36	1.45 1.42 1.42	16.11 16.93 16.61	13.84 13.95 13.65	0.86 1.66 4.94	0.50 0.97 2.90	1 100°C × 1 h → W.Q. 1 200°C × 1 h } + 1 100°C × 1 h → W.Q. 1 300°C × 1 h }
AL1 AL2	Al	0.005 0.006	0.65 0.53	1.63 1.47	18.03 18.03	14.13 14.23	0.44 1.79	0.95 3.67	1 100°C × 1 h → W.Q. 1 150°C × 1 h + 1 100°C × 0.5 h → W.Q.
MN1 MN2 MN3	Mn	0.009 0.009 0.009	0.31 0.46 0.39	2.72 5.84 12.02	17.1 17.1 17.3	13.79 13.76 13.82	1.32* 4.44* 10.62*	1.34* 4.51* 10.80*	1 200°C × 1 h + 1 100°C × 0.5 h → W.Q.
CU1 CU2 CU3	Cu	0.008 0.008 0.007	0.41 0.35 0.38	1.38 1.39 1.46	16.9 17.0 17.0	15.61 13.97 14.06	0.56 1.06 1.47	0.49 0.93 1.28	1 100°C × 1 h → W.Q.

P: 0.002~0.004 wt%, S: 0.006~0.011 wt%

*: Solute content of Mn is estimated from a difference between actual Mn content and 1.40 wt% which is contained in the other series of the steels.

鋼塊は 13 mm 角のピレットに鍛伸後、各鋼の結晶粒度をそろえるために Table 1 に示す条件で固溶化熱処理を施し、以下の実験に供した。

クリープ破断試験及びクリープ速度測定は 700°C で約 200 h までの範囲で行ない、クリープ速度は差動トランスを用いて自動記録させたものから読みとつた。

オーステナイト格子定数の測定は、固溶化熱処理材を 50% 冷間圧延し、これを 1100°C にて 5 min 間加熱して結晶粒度を細かくした試料から精密切断機で 0.5 mm 角の針状に切出し、電解研磨により直径約 0.2 mm の丸棒状に作製した試料を用いて、Debye-Scherrer カメラ法で行なつた。

各鋼の積層欠陥エネルギーは、固溶化熱処理材を 50% 冷間圧延後 1050°C ~ 1300°C の範囲で 1 h、再固溶化熱処理を施した試料について SILCOCK の双晶法¹⁰⁾により T/G 比(双晶の面積/粒界の面積)を求めて推定した。

3. 実験結果及び考察

3.1 固溶化組織

供試鋼の光顕による代表的な固溶化組織を Photo. 1 に

示す。基本組成の 17-14 鋼とこれに W, Mo, Al, Mn 及び Cu をそれぞれ最も多量に添加したものもすべてほぼ完全なオーステナイト組織を示しており、結晶粒径はいずれも 100~150 μm の範囲である。

3.2 クリープ破断特性

700°C でのクリープ破断強度に及ぼす各固溶元素の影響を調べるため、各元素につき 700°C-10 h クリープ破断強度*と添加量との関係を Fig. 1 に示す。図から、いずれの固溶元素を添加してもクリープ破断強度は増加する。破断強度を増加させる度合を各元素について比較すると、W 及び Mo は Al, Mn 及び Cu に比べて強度増加の度合が著しく大きく、また、Al 及び Mn は固溶量が増すと破断強度は飽和する傾向が認められる。

3.3 定常クリープ速度

W3 鋼及び MO3 鋼の 700°C での定常クリープ速度と応力との関係を Fig. 2 に、また、AL1 鋼、MN1 鋼及び CU3 鋼のそれを Fig. 3 に、いずれも基本組成の 17-14 鋼とともに示す。いずれの場合も 17-14 鋼に

* クリープ破断試験は 700°C で最長 200h 程度まで実施したが、この範囲では析出物は全く生じないことを確認している。

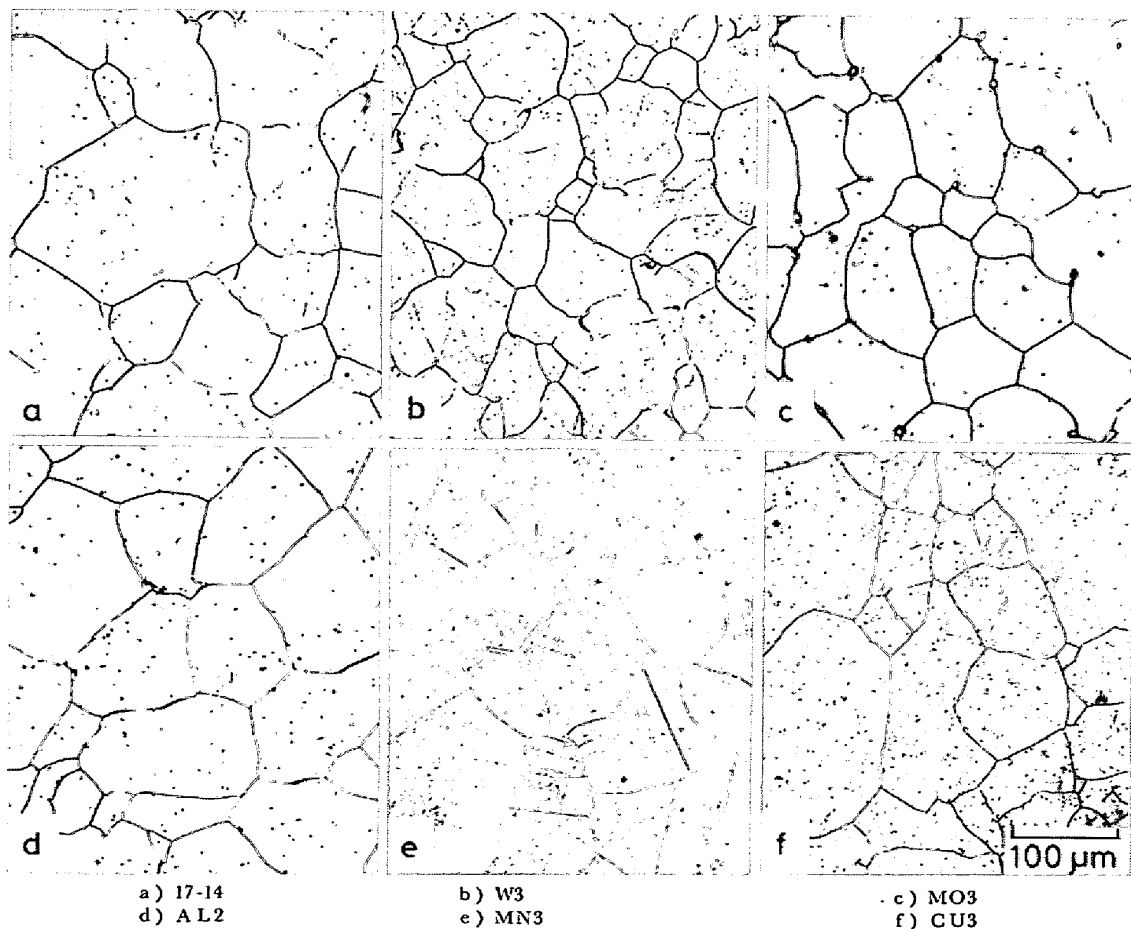


Photo. 1. Microstructures of 17Cr-14Ni austenitic steels after solution treatment. (Electrolytically etched with concentrated nitric acid.)

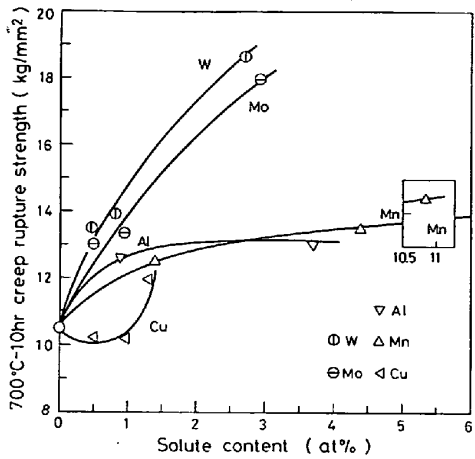


Fig. 1. Effect of solid solution elements, W, Mo, Al, Mn and Cu, on the 700°C-10h creep rupture strength of 17-14 steel.

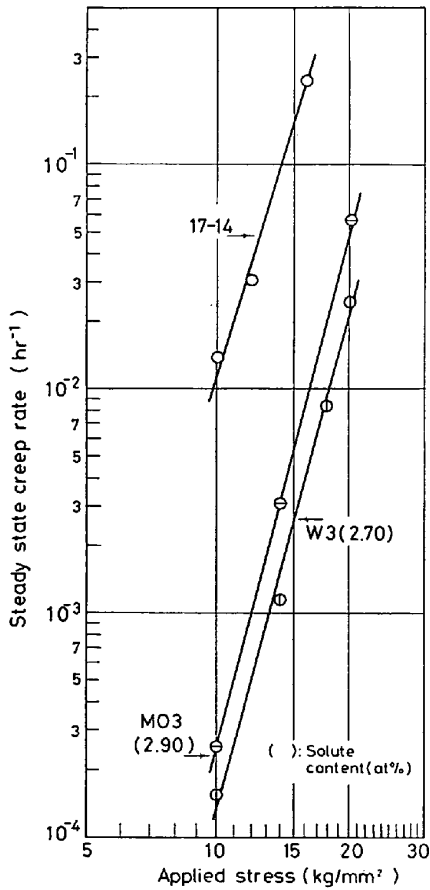


Fig. 2. Steady state creep rate-stress curves of W3, MO3 and 17-14 steels at 700°C.

比べてクリープ速度は減少している。

ここで、定常クリープ速度に及ぼす各固溶元素の効果を比較するため、700°C、応力 14 kg/mm² での定常クリープ速度と各固溶元素量との関係を Fig. 4 に示す。W 及び Mo の効果はとくに大きく、両元素とも約 3at% で定常クリープ速度を 1/100 近くまで減少させる。

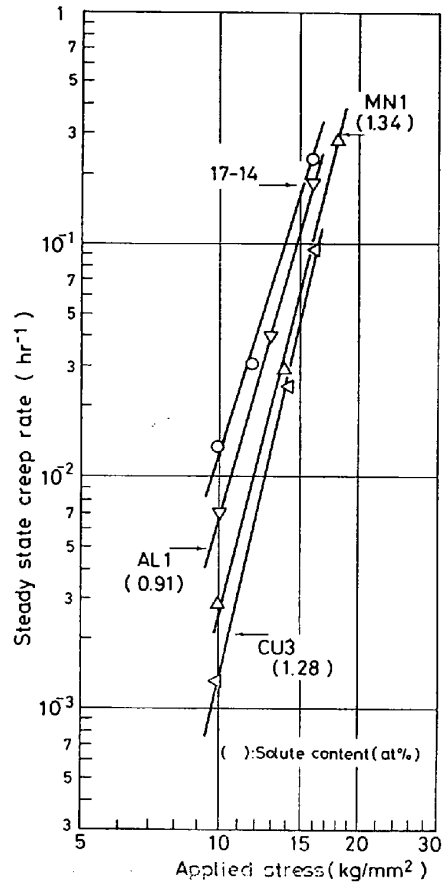


Fig. 3. Steady state creep rate-stress curves of AL1, MN1, CU3 and 17-14 steels at 700°C.

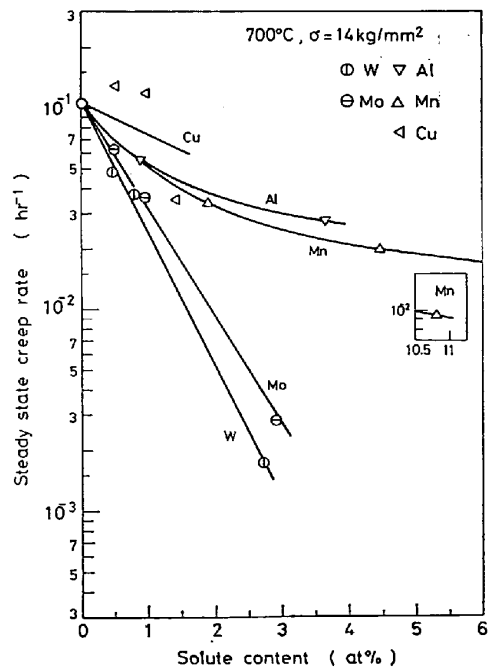


Fig. 4. Effect of as solid solution elements, W, Mo, Al, Mn and Cu, on the steady state creep rate of 17-14 steel (700°C, $\sigma=14\text{kg/mm}^2$).

Table 2. The stress exponent (n) of steels tested.

Steel	Solute element	Solute content at%	Stress exponent n
17-14	—	—	7.3
W1 W2 W3	W	0.48 0.81 2.70	7.3 7.3 7.8
MO1 MO2 MO3	Mo	0.50 0.97 2.90	7.5 7.5 7.8
AL1 AL2	Al	0.95 3.67	7.2 7.2
MN1 MN2 MN3	Mn	2.76 5.94 12.22	7.5 7.8 8.5
CU1 CU2 CU3	Cu	0.49 0.93 1.28	7.0 6.8 8.5

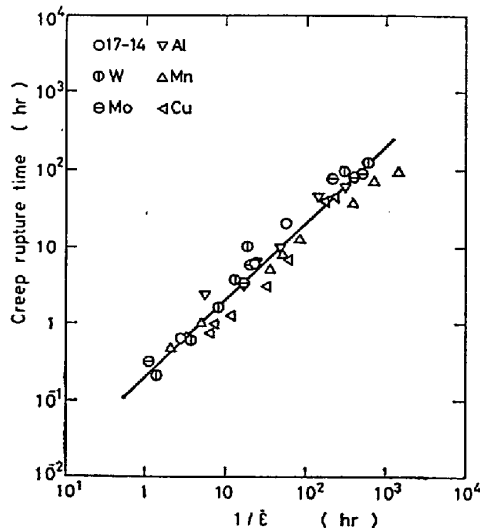


Fig. 5. Relation between the creep rupture time and the reciprocal steady state creep rate at 700°C.

しかし、Al 及び Mn の効果は W, Mo に比べて著しく小さい。Cu は約 1 at% の添加でクリープ速度を僅かに増す傾向も認められるが、1.28 at% の添加では、逆にクリープ速度は急減している。

なお、各鋼種について応力-定常クリープ速度曲線より求めた定常クリープ速度の応力指数 n 値を Table 2 に示す。いずれの鋼種も n 値はほぼ 7~8 である。

各鋼種の 700°C でのすべての試験結果から、クリープ破断時間と定常クリープ速度の逆数との関係を求めて Fig. 5 に示す。図から、定常クリープ速度の大きい試料はクリープ破断時間が短く、逆に小さな値を示すものは長時間で破断し、両者の関係は本実験の範囲内では固溶

元素の種類及び添加量によらず、ほぼ一本の直線で整理できることがわかる。このことから、いずれの固溶元素も遷移及び加速クリープ段階にはあまり影響せず、おもに定常クリープ速度を変化させることに大きく寄与していることが推察できる。

3.4 固溶強化因子の検討

(1)式を用いて高温強化因子を検討するには、まず、 m 及び n 値を考慮する必要がある。 γ の指数 m は一般に約 3.5 とされているが、Cu-Si 合金¹⁴⁾ 及び Udimet 700 合金⁸⁾ のように γ 値が数十 erg/cm² 以下の材料では m は 1 あるいはそれ以下になると報告されており、本系鋼の γ 値はすべて 20 erg/cm² 以下と推定できるので^{9)~11)}、本研究では m は 1 とする。一方、応力指数 n は Table 2 より 7 とする。以下では $m = 1$ 及び $n = 7$ を (1)式に代入した式

$$\dot{\epsilon}_s = A \cdot \gamma (\sigma/E)^7 D \dots \dots \dots (2)$$

を用いて、高温クリープの重要な強化因子と考えられる γ , E 及び D の 3 つの強化因子を須藤らの方法⁵⁾ にならつて分離し、併せて固溶原子の大きさ効果の寄与をも評価検討する。なお、各元素とも 1 at% ではないずれも素地に完全に固溶するとみなし¹⁵⁾、以下の検討では 1 at% についての各元素の効果の評価する。

3.4.1 積層欠陥エネルギー

まず、各試料について双晶法により測定した γ 値^{16)*} から 1 at% 添加の場合の γ 値を内挿によつて求め、基本組成 17-14 鋼の γ 値 (γ_0) との差を算出して Table 3 に示した。表中には DULIEU ら⁹⁾ の値も比較のために併記した (iii)。本実験の測定値と DULIEU らのそれとは若干異なるものもあるが、いずれにしても 17-14 鋼に 1 at% の各元素を固溶させても γ の変化は比較的小さいことがわかる。各元素がこの γ の変化を通じて定常クリープ速度に及ぼす効果は 1 at% の各元素を添加した場合の γ と γ_0 の比 $A = \gamma/\gamma_0$ に比例する²⁾ はずであるから、 γ/γ_0 の値を同表の iv 欄に示した。また、同表の v 欄には定常クリープ速度測定より求めた 700°C、応力 14 kg/mm² での $\dot{\epsilon}/\dot{\epsilon}_0$ 比を各元素について示した。表から明らかなように、定常クリープ速度を大きく減少させる W 及び Mo はいずれも積層欠陥エネルギーを増す傾向にある。 γ 値を増すことは (2) 式から明らかなように定常クリープ速度を大きくすることになり、実験結果と

* 積層欠陥エネルギーはクリープ試験を行つた 700°C における値をとるべきであるが、そのような測定は極めて困難であり、また、文献も皆無である。Fe-Cr-Ni 合金の積層欠陥エネルギーの温度依存性についてはわずかに LATANISON ら¹⁷⁾ の報告はあるが、325°C 以下であつて本研究には利用できない。そのため本研究では 1050~1300°C で固溶化処理した試料につき双晶法により測定して得たデータを利用した。

Table 3. Variation in stacking fault energy [γ] per at% solute and its effect on the steady state creep rate of 17-14 steel.

(i) Solute element	(ii) Stacking fault energy γ (erg/cm ²)	(iii) $\Delta\gamma$ relative to base steel		(iv) Ratio of creep rate expected from the vari- ation in γ . $A=[\gamma/\gamma_0]$	(v) $\dot{\epsilon}/\dot{\epsilon}_0^*$ (700°C, $\sigma=14\text{kg/mm}^2$)
		Present work	DULIEU et al ⁹⁾		
—	10	—	—	1	1
W	12.5	+2.5	—	1.25	0.23
Mo	11.9	+1.9	+0.1	1.19	0.30
Al	11.7	+1.7	—	1.17	0.50
Mn	9.1	-0.9	-1.1	0.91	0.50
Cu	11.3	+1.3	+3.6	1.13	0.66

γ_0 : Stacking fault energy of 17-14 base steel-10erg/cm²⁹⁾¹⁰⁾

*: Ratio of the steady state creep rate of a steel containing 1 at% solute to that of the steel with base composition (700°C, $\sigma=14\text{kg/mm}^2$)

Table 4. Estimated variation in elastic modulus [E] per at% solute at 700°C, and its effect on the steady state creep rate of 17-14 steel.

(i) Solute element	(ii) Elastic modulus at 700°C (kg/mm ²)	(iii) Ratio of steady state creep rate expected from the change in E $B=(E_0/E)^7$	(iv) $\dot{\epsilon}/\dot{\epsilon}_0^*$ (700°C, $\sigma=14\text{kg/mm}^2$)
—	1.46×10^4 ¹⁸⁾¹⁹⁾	1	1
W	1.47×10^4 ²⁰⁾	0.95	0.23
Mo	1.47×10^4 ¹⁸⁾²¹⁾²²⁾	0.95	0.30
Al	—	—	0.50
Mn	1.47×10^4 ²³⁾	0.95	0.50
Cu	1.46×10^4 ²³⁾	1	0.66

E_0 : Elastic modulus of 18Cr-8Ni steel at 700°C.

*: Ratio of the steady state creep rate of a steel containing per at% solute to that of the steel with base composition (700°C, $\sigma=14\text{kg/mm}^2$)

逆の傾向で、 γ/γ_0 と $\dot{\epsilon}/\dot{\epsilon}_0$ とは全く対応しない。

一方、Al, Mn 及び Cu については γ 値の変化はいずれも 1~2 erg/cm² 程度であり、かつ、Al, 及び Cu は γ 値を増加させており、これらの 3 元素の場合も γ/γ_0 と $\dot{\epsilon}/\dot{\epsilon}_0$ の値は対応していない。以上の結果から、本研究に用いた 5 元素の添加による定常クリープ速度の減少の原因として、 γ の変化を通しての寄与は存在するとしてもごく小さいものと考えられる。

3.4.2 弾性係数

各元素の添加が弾性係数 E の変化を通して定常クリープ速度に与える影響は $(E_0/E)^n$ に比例する⁹⁾はずである。各元素添加による 700°C での弾性係数変化は主に 18Cr-8Ni 鋼に関する文献のデータを参考にして求めた。これを Table 4 に示す。それらの文献において用いられている鋼の C 量は 0.06~0.1 wt% である¹⁸⁾¹⁹⁾が、この程度の C 量の差異により弾性係数 E はほとんど変化しないものとした。また、固溶元素を含まない 18Cr-8Ni 鋼の 700°C での E の値を $1.46 \times 10^4 \text{ kg/mm}^2$ とし¹⁸⁾¹⁹⁾ Cr 及び Ni 量のわずかな変動による E の変化を無視して本研究における基本組成の 17-14 鋼の値 E_0 も $1.46 \times 10^4 \text{ kg/mm}^2$ とする。なお、Al についてはいまだデー

タが少ないため省略する。(2)式より $(\sigma/E)^7$ として、固溶元素が E の変化を通して定常クリープ速度に与える影響を評価してみる。Table 4 から明らかなように、17-14 鋼の E_0 に対し各元素 1 at% を添加した場合の弾性係数の変化はごく小さく、両者の比 E_0/E を 7 乗し、固溶元素が E の変化を通してもたらす定常クリープ速度の変化は同表の iii 欄に示すように、17-14 鋼の 0.95 倍になる程度でその変化率は最大 5% にすぎない。これを同表の iv 欄に示す定常クリープ速度比の実測による値と比較してもほとんど対応せず、とくに W 及び Mo の両元素では推定値と実測値に大きな差異が認められる。したがって、弾性係数についても固溶元素がこれの変化を通して定常クリープ速度に与える効果はきわめて少ないといえる。

3.4.3 自己拡散係数

本系鋼のように多元系の実用鋼においては自己拡散係数 D の正確な評価は困難であるが、700°C での γ -Fe の自己拡散係数²⁴⁾²⁵⁾、18Cr-15Ni 鋼中の Cr の自己拡散係数²⁶⁾及び 18Cr-8Ni 鋼中の Fe の自己拡散係数²⁷⁾はそれぞれの値に大きな差異がないことから、ここでは基本組成の 17-14 鋼における自己拡散係数が γ -Fe と同程

Table 5. Estimated variation in diffusion constant [D_V] per at% solute at 700°C, and its effect on the steady state creep rate of 17-14 steel.

(i) Solute element	(ii) Diffusion const. at 700°C, D_V (cm ² /sec)	(iii) Ratio of the steady state creep rate expected from the change in D_V . $C=[D_V/D_0]$	(iv) $\dot{\epsilon}/\dot{\epsilon}_0^*$	(v) Eq. used for calculation	(vi) Ref. used to calculate D_V
—	8.65×10^{-16}	1	1	—	23) 24)
W	7.0×10^{-16}	0.82	0.23	(4)	31)
Mo	8.8×10^{-16}	1.03	0.30	(3)	32)
Al	9.9×10^{-16}	1.16	0.50	(3)	33)
Mn	8.5×10^{-16}	0.99	0.50	(4)	34)
Cu	9.2×10^{-16}	1.07	0.66	(3)	33)

D_0 : Diffusion constant of 17-14 steel.

*: Ratio of the steady state creep rate of a steel containing per at% solute to that of the steel with base composition (700°C, $\sigma=14\text{kg/mm}^2$).

度であるとし、 γ -Fe と固溶元素の 2 元系とみなして、以下の検討を行なった。

まず、 D にかなる拡散係数を用いるかが重要である。ここでは Table 2 に示すように各鋼の応力指数が 7 であること、また、クリープ曲線で遷移クリープ段階が確認できることから、クリープの律速過程を転位の上昇運動とみなし²⁸⁾²⁹⁾、 D として空孔拡散係数 D_V を用いる²⁸⁾。

さて、空孔拡散係数としては HERRING-WEERTMAN の式

$$D_V = D_A D_B / (N_A D_B + N_B D_A) \dots\dots\dots (3)$$

D_A, D_B : 合金中の A 原子及び B 原子の自己拡散係数

N_A, N_B : 合金中の A 原子分率及び B 原子分率

がよく用いられている⁴⁾³⁰⁾。

また、次式もよく用いられている³⁰⁾。

$$D_V = N_A D_A + N_B D_B \dots\dots\dots (4)$$

[D_A, D_B 及び N_A, N_B は (3) 式で用いたものと同じ]

(3) 式は拡散速度の遅い元素への依存度が大きく、逆に、(4) 式は拡散速度の速い元素への依存度が大きい。そこで本研究では γ -Fe の自己拡散係数に比べて同程度あるいは遅い元素には (3) 式を用い、一方、速い元素に対しては (4) 式を用いることにする*。

固溶元素の自己拡散係数としては、 γ -Fe と固溶元素の不純物拡散係数を用いることとし、これらの値を用いて 700°C における 17-14 鋼の空孔拡散係数を算出し、Table 5 に示す。なお、固溶元素を添加しない 17-14

鋼の値、及び固溶元素が空孔拡散係数の変化を通じてもたらす定常クリープ速度の変化の推定値 (iii 欄) も同表に併せて示す。この表から W の添加が 17-14 鋼の D をもつとも減少させるが、それでもその程度は約 20% にすぎず、他の 4 元素は D_V をほとんど変化させないか、むしろ D_V を増加させる。これらの値と定常クリープ速度変化の実測値 (iv 欄) との間にはやはり大きな差異が認められる。このことから固溶元素が拡散係数を通して定常クリープ速度に及ぼす影響は少ないといえる。

以上、固溶元素が γ 、 E 及び D を通じて定常クリープ速度に与える変化について検討した。しかし、(2) 式によると、これら 3 つの項は互いに積の形で定常クリープ速度に寄与すると考えられるため、各元素 1 at% が上記 3 因子の変化を通じて定常クリープ速度に与える効果 (積層欠陥エネルギー、弾性係数及び自己拡散係数を通じての効果をそれぞれ A、B 及び C とする) の積 $A \times B \times C$ を Table 6 の ii 欄に示す。この積が 1 よりも大きい場合は、固溶元素が上記 3 因子を総合して鋼のクリープ速度を増加させること、逆に、1 より小さい場合はクリープ速度が減少することを意味する。表で W と Mn の計算値は 1 より小さくなっているが、実測値 (iii 欄) とくらべればその減少の割合はきわめて小さく、また、Mo、Al 及び Cu の 3 元素は実測値が減少するのに対し、計算値

Table 6. Comparison between the variation in steady state creep rate calculated from equation (2) and that observed in present work.

(i) Solute element	Variation in steady state creep rate per at% solute	
	(ii) Calculated [$A \times B \times C$]	(iii) Observed [$\dot{\epsilon}/\dot{\epsilon}_0$]
—	1	1
W	0.97	0.23
Mo	1.16	0.30
Al	1.36	0.50
Mn	0.86	0.50
Cu	1.20	0.66

* (3) 式及び (4) 式の選択に關しては門間ら³⁰⁾ 及び JOHNSON ら⁴⁾ の Ni 合金での報告がありいずれも固溶元素量に対するクリープの見掛けの活性化エネルギーと各 2 元素の自己拡散の活性化エネルギー変化との対応を検討の基準としている。その結果から、固溶元素の拡散が速い Ni-Cu 及び Ni-Cr 合金では (4) 式が³⁰⁾、一方、固溶元素の拡散が遅い Ni-W 合金では (3) 式が⁴⁾ 適用されるといっても差支えなからう。

本研究では、それぞれの活性化エネルギーの検討は行なっていないが、固溶元素が D_V の変化を通して定常クリープ速度に及ぼす効果を過小に評価することのないよう、 γ -Fe に比べ自己拡散係数が大きい固溶元素に対しては (4) 式を、小さい元素には (3) 式を用いることにした。

Table 7. Atomic radius, misfit, interaction parameter and lattice distortion per at% of solute elements added.

Solute element	Atomic radius ³³⁾ (Å)	Misfit ³⁴⁾ ϵ^*	Interaction ³⁵⁾ parameter	Lattice distortion per at% (%)
W	1.408	0.11	+	0.14
Mo	1.400	0.10	+	0.13
Al	1.432	0.13	-	0.10
Mn	1.304	0.03	+	0.05
Cu	1.278	0.01	+	0.04

* $\epsilon = |r - r_0| / r_0$, r : atomic radius of solute element

r_0 : mean atomic radius of elements constructing austenite matrix with base composition. Fe: 1.274Å, Cr: 1.282Å, Ni: 1.246Å).

は逆に増加を示しており、いずれも実測値と全く対応しない。

以上の検討結果から、17Cr-14Ni 鋼において本研究の範囲内では、各固溶元素 1 at% の添加が積層欠陥エネルギー、弾性係数及び自己拡散係数の変化を通して定常クリープ速度に与える効果は著しく小さいと結論され、実測による固溶強化はこの 3 因子では全く説明できないことになる。

3.4.4 固溶原子の大きさ効果

用いた各固溶元素の原子半径³⁵⁾、原子寸法因子 (misfit)³⁶⁾及び γ -Fe との相互作用パラメータ³⁷⁾を Table 7 に示す。表から、素地を構成する各元素の加重平均による原子半径 r_0 に対して Mn 及び Cu の原子半径は数%大きく、一方、W、Mo 及び Al は 10% 程度大きいことがわかる。したがってこれらの元素を添加すると 17-14 鋼のオーステナイト格子定数は増加することが期待されるので、この格子定数の増加が各固溶元素の定常クリープ速度に及ぼす効果と密接な関連をもつか否かを検討する。

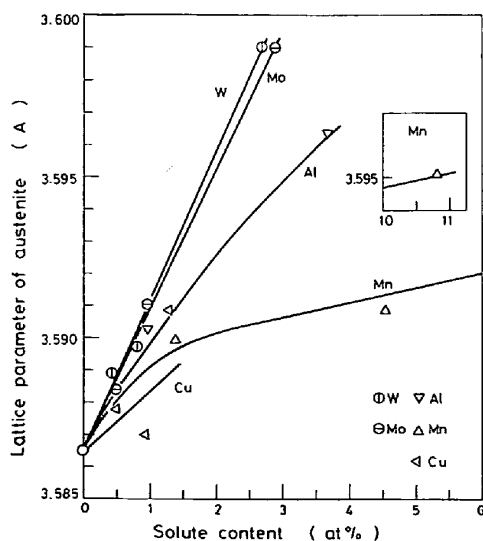


Fig. 6. Effect of solid solution elements on lattice parameter of austenite in 17-14 steels.

まず、各元素につき固溶量とオーステナイト格子定数との関係を求め Fig. 6 に示す。この図からいずれの元素も固溶量が増すと格子定数は増加し、その増加の度合は W 及び Mo がほぼ同程度で著しく大きく、ついで、Al, Mn, Cu の順に増加の度合が減ることがわかる。なお、各元素 1 at% あたりのオーステナイト格子定数の増分を算出して格子歪率とし Table 7 に併せて示した。ここで、格子歪率は基本組成の 17-14 鋼のオーステナイト格子定数 (a_0) を基準にとり、各元素を添加した鋼のオーステナイト格子定数 (a) の a_0 に対する変化率として、次式で与える。

$$\text{格子歪率 (\%)} = (|a - a_0| / a_0) \times 100 \dots\dots\dots (5)$$

ただし、ここでとり上げた格子歪率は単に素地中にお

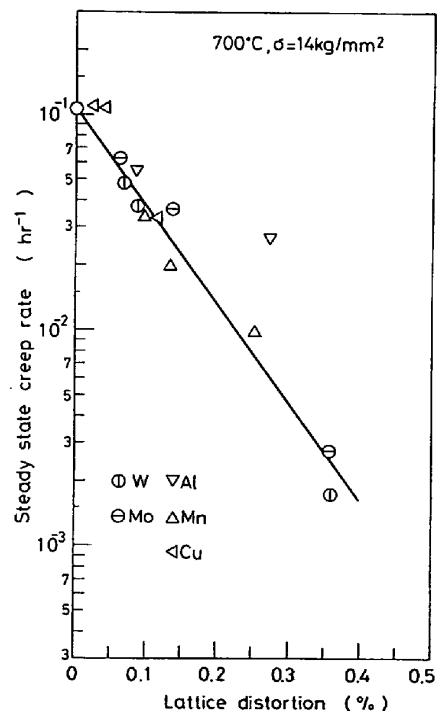


Fig. 7. Relation between the steady state creep rate (700°C, $\sigma = 14 \text{ kg/mm}^2$) and the lattice distortion of austenite matrix in the 17-14 steels.

ける固溶元素の原子寸法因子を表す尺度として利用するのみであり、「格子歪」そのものが強化に直接関与することを主張するものではない。

さて、Table 7 において各固溶元素とも、格子歪率の値は同表に示した misfit とよく対応しているが、相互作用パラメータが正の元素は格子歪率の方が misfit よりわずかに大きな値を示し、一方、負の元素は小さな値を示すことがわかる。

全試料につき(5)式を用いて格子歪率を求め、700°C 応力 14 kg/mm² での定常クリープ速度との関係を Fig. 7 に示す。図中の直線は最小二乗法により引いたものである。この図から、用いた 5 種の固溶元素は misfit が 0.03~0.13 の広い範囲にわたっているが、格子歪率で整理すると定常クリープ速度はほぼ一本の直線で整理でき、これらの元素においては格子歪率が大きな強化因子であることを示唆している。しかし、Al はこの直線のわずかに上方に位置する。これは、Al の場合、格子歪率のほか、前述したような拡散係数及び積層欠陥エネルギーを通じての変化が他の元素に比べて大きく、無視できないためと推察され、逆にその他の 4 元素の場合はこれら 3 因子を通じての効果が格子歪率のそれにくらべて無視できるほど小さいことを意味しているといえる。

ここで、定常クリープ速度に対する格子歪率の効果を直接的に検討するため、 γ 、 E 及び D の 3 因子の寄与を分離する。すなわち、各固溶元素について 1 at% 添加での定常クリープ速度の値を、各元素について求めた A 、 B 及び C の積 $A \times B \times C$ (Table 6 ii 欄) で除せば γ 、 E 及び D の寄与を分離した定常クリープ速度が得られる。この結果を各元素 1 at% 添加の場合の格子歪率に対して図示すると Fig. 8 のようになる。これを Fig. 7 と比較して明らかなように、Al も他の 4 元素と同一直線上にほとんど乗つてしまい、いずれも Fig. 7 の直線とほぼ等しい勾配の直線でよく整理できる。

以上のように Mo, W, Al, Mn 及び Cu は原子寸法因子に大きな差異があるにもかかわらず、積層欠陥エネルギー γ 、弾性係数 E 及び自己拡散係数 D の 3 つの強化因子を分離すると格子歪率に対して定常クリープ速度はほぼ 1 本の直線でよく整理できる。したがって、本研究で用いた Mo, W, Al, Mn 及び Cu の各固溶元素による定常クリープ速度の減少に対して γ 、 E 及び D 以外の強化因子としてはおもに固溶原子の大きさ効果が重要かつ支配的な役割を果していることが結論される。また、Mo, W, Mn 及び Cu の 4 元素の場合は γ 、 E 及び D を通じての効果は固溶元素の大きさ効果に比べて無視できるほど小さい。Al の場合は γ 、 E 、 D を通じての効果

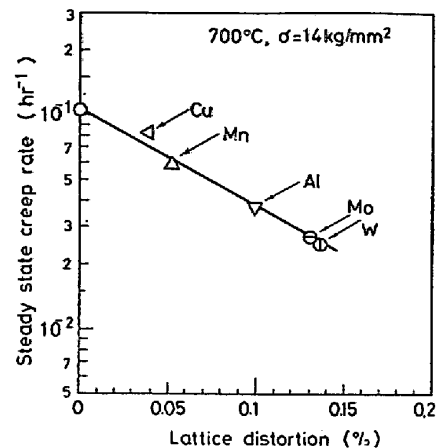


Fig. 8. Relation between the steady state creep rate (700°C, $\sigma = 14$ kg/mm²) and the lattice distortion of austenite matrix in the 17-14 steels containing unit atomic per cent of solute elements.

は無視できないが、それによる効果はむしろクリープ速度を大きくする傾向を持ち、Al 添加によるクリープ強化の重要な因子はやはり固溶原子の大きさ効果であるといえる。なお、これらは 700°C という比較的低い温度での実験結果であり、粒界すべりの寄与が大きくなる高温においても格子歪率と定常クリープ速度との関係が 700°C と同様の結果を示すかどうかは興味ある問題であり、目下検討中である。

4. 結 論

C を含まない 17Cr-14Ni 鋼に対して、Fe と比べ原子直径が大きい置換型固溶元素 W, Mo, Al, Mn 及び Cu を添加して、700°C でのクリープ及びクリープ破断強度に及ぼす各固溶元素の影響を系統的に検討し、さらに、高温でのクリープの重要な強化因子と考えられる積層欠陥エネルギー γ 、弾性係数 E 及び自己拡散係数 D を通じて固溶元素が定常クリープ速度に及ぼす寄与を分離評価した。

次いで固溶原子の大きさ効果に着目して、この種の鋼の高温クリープにおいて、この大きさ効果が重要な強化因子として評価できるか否かを検討し、以下の結論を得た。

1) C を含まない 17Cr-14Ni 鋼に W, Mo, Al, Mn 及び Cu をそれぞれ単独に固溶させると、いずれの元素もクリープ破断強度を増加させ、定常クリープ速度を減少させる。

2) γ は双晶法により測定し、 E 及び D はおもに文献のデータより求め、(2)式を用いて前記 5 元素を添加した場合の高温強化因子を解析したところ、各固溶元素が

これら3つの因子を通して定常クリープ速度に与える効果は著しく小さく、また、実測値とほとんど対応しないことが明らかとなった。この結果から、17Cr-14Ni 鋼においては γ 、 E 及び D の高温強化因子としての重要性は比較的小さいと結論される。

3) 固溶元素添加によるオーステナイト格子定数増加の割合を格子歪率 $[(\Delta a/a_0) \times 100(\%)]$ で表わし、これを固溶原子の原子直径差を表わす一つの尺度として利用し、各鋼の 700°C、応力 14 kg/mm² での定常クリープ速度との関係を調べたところ、Al を除き、固溶元素の種類及び固溶量の大小によらずほぼ1本の直線で整理できることを見出した。また、各元素が γ 、 E 及び D を通じての効果を分離すれば、格子歪率と定常クリープ速度との関係は Al を含む5元素についてよい直線関係が得られた。とくに Al 添加の場合、 D 及び γ の増加を通じて定常クリープ速度を増す傾向にあるが、これらの効果を分離して格子歪率-定常クリープ速度図に記入すれば他の4元素と同じ1本の直線でよく整理できる。これらの結果から 17Cr-14Ni 鋼に W, Mo, Mn, Cu 及び Al を添加した場合の700°Cでのクリープには固溶原子の大きさ効果が最も重要な強化因子であると結論される。

終りに本実験に協力された当時学部学生中浜雅秀工学修士(現:大同特殊鋼)に深く感謝いたします。

文 献

- 1) 須藤 一: 材料, 21(1972), p. 159
- 2) 須藤 一: 日本金属学会誌, 34(1970), p. 177
- 3) 須藤 一, 山田邦明: 日本金属学会誌, 35(1971), p. 231
- 4) W. R. JOHNSON, C. R. BARRETT, and W. D. NIX: Met. Trans., 3(1972), p. 963
- 5) B. A. WILCOX and A. H. CLAUSER: Met. Sci. J., 3(1969), p. 26
- 6) C. R. BARRETT and O. D. SHERBY: Trans. Met. Soc. AIME, 3(1969), p. 26
- 7) R. M. BONESTEEL and O. D. SHERBY: Acta Met., 14(1966), p. 385
- 8) 山田邦明, 須藤 一: 学振 123 委研究報告, 13(1972), p. 250
- 9) D. DULIEU and J. NUTTING: "Metallurgical developments in high alloy steels", ISI Spec. Rep. 86, (1964), p. 140
- 10) J. M. SILCOCK, R. W. ROOKES, and J. BARFORD: JISI, 204(1966), p. 623
- 11) R. E. SCHRAMM and R. P. REED: Met. Trans., 6(1975), p. 1345
- 12) 松尾 孝, 篠田隆之, 田中良平: 鉄と鋼, 59(1973), p. 907
- 13) K. J. IRVINE, D. T. LLEWELLYN, and F. B. PICKERING: JISI, 196(1961), p. 153
- 14) N. N. SINGH and C. R. BARRETT: Trans. AIME, 245(1969), p. 2469
- 15) D. J. DYSON and B. HOLMES: JISI, 208(1970), p. 469
- 16) 松尾 孝: 博士論文(東京工業大学), (1974), p. 62
- 17) R. M. LATANISON and A. W. RUFF: J. Appl. Phys., 40(1969), p. 2716
- 18) F. GAROFALO: ASTM Proc., 66(1960), p. 738
- 19) C. W. ANDREWS: Metal. Prog., 81(1950), p. 85
- 20) M. H. ROBERTS and J. NORTCLIFFE: JISI, 157(1947), p. 345
- 21) W. KYROS and T. W. GIBBS: ASTM Proc., 63(1963), p. 116
- 22) F. GAROFALO, P. R. MALENCH, and G. U. SMITH: ASTM, STP No. 129(1916), p. 10
- 23) H. SOLLMAN: Mashin tau Technik, 11(1962), p. 646
- 24) D. GRAHAM and D. H. TOMLIN: Phil. Mag., 8(1963), p. 1581
- 25) B. SPARKE, D. W. JAMES, and G. M. LEAK: JISI, 203(1965), p. 152
- 26) E. I. SULAUER: Met. Sci. J., 2(1968), p. 47
- 27) V. LINENBOM: J. Appl. Phys., 26(1955), p. 932
- 28) 及川 洪: "金属及び合金における拡散の諸問題", (1973), p. 13 [日本金属学会]
- 29) F. A. MOHAMED and T. G. LANGDON: Acta Met., 22(1974), p. 779
- 30) 門間改三, 須藤 一, 及川 洪: 日本金属学会誌, 28(1964), p. 188, 190, 197, 304
- 31) P. L. GRUZIN: Problemi Metallone Fiziki Metallu Metallurgizdat, 4(1955), p. 475
- 32) J. L. HAM: Trans. ASM, 35(1945), p. 331
- 33) N. L. PETERSON: Solid St. Phys., 22(1968), p. 409
- 34) C. WELLS and R. F. MEHL: Trans. AIME, 145(1941), p. 315
- 35) E. TEATUM, K. GSCHNEIDER, and J. WABER: LA-2345 [U. S. Department of Commers] Washington D. C., (1960)
- 36) R. BULLONGH and R. C. NEWMAN: Progress in Semiconductor, 7(1963), p. 99
- 37) 西沢泰二: 日本金属学会報, 12(1973), p. 189