

純クロムの高温クリープ抵抗に及ぼす固溶窒素の影響

近藤 義宏*・松永 孝治*・行方 二郎*・榎 孝*²

Effect of Nitrogen in Solution on High Temperature Creep Resistance of High Purity Chromium

Yoshihiro KONDO, Koji MATSUNAGA, Jirou NAMEKATA and Takashi SAKAKI

Synopsis : The effect of solute nitrogen on the high temperature creep resistance of pure chromium has been investigated in argon atmosphere using the specimens aged for 3.6×10^5 s at 1273K (200ppm Nitrogen) and as solution treated (without nitrogen). The minimum creep rate of the prior-aged specimen was lower than that of the as solution treated one. The evolution of subgrains during creep was suppressed in the prior-aged specimen compared with the as solution treated one. Stress reduction tests were conducted at the minimum creep rate, in order to evaluate the creep rates under the same subgrain size. Under the same subgrain size, the creep rate of the prior-aged specimen was 1/5 of the as solution treated one. The higher creep resistance of the prior-aged specimen was attributed to the solid solution strengthening due to nitrogen.

Key words : chromium ; creep ; solid solution strengthening ; nitrogen.

1. 緒言

著者らは、1273Kの大気中における純クロムのクリープ抵抗が γ 単相のNi-20Cr合金よりも高く、固溶強化型Ni基合金、Hastelloy Xと同等であることを明らかにした¹⁾²⁾。また、アルゴン雰囲気における純クロムのクリープ抵抗は低応力ほど大気中に比べ小さく、この原因が大気中試験における窒化の進行、すなわち窒素による固溶強化の現出によるものと結論した³⁾⁴⁾。

ところで、Matsuoらは高温クリープにおいても固溶窒素によりクリープ抵抗が増加することを γ 単相の高Cr高Ni鋼において明らかにし、窒素の固溶により転位密度が増加し、サブグレイン形成が抑制されたことが強化の原因であると結論した⁵⁾⁶⁾。純クロムにおいても窒素の固溶によりクリープ抵抗が増加したことを確かめるには、窒化したクロムと窒化を受けていないものについて、アルゴン雰囲気においてクリープ試験を行い、両者のクリープ抵抗を比較すればよい。幸い、クロムにおける窒化物の形成は表面のみで、内部では観察されない。また、アルゴン雰囲気でのクリープ試験において脱窒がほとんど生じない条件が設定可能なことも確認した。

本研究では溶体化処理ままの純クロムと時効により窒化させたものについてアルゴン雰囲気中でのクリープ抵抗を調べ、純クロムのクリープ抵抗に及ぼす固溶窒素の効果を

明らかにする。

2. 供試材および実験方法

供試材は純度99.8mass%のクロムであり、窒素量は40ppmである。他の主なる不純物元素は以下のとおりである。Fe : 1600ppm, Si : 40ppm, Al : 10ppm, C : 70ppm, O : 150ppm。供試材は、クロム粉末をCIP成型(294MPa, 180s)、HIP成型(1573K, 176.4MPa, 1.08×10^4 s)した後、13mm丸棒に熱間鍛造した。これらについて、1673K, 1.08×10^4 sの溶体化処理を水素雰囲気中で施し、結晶粒径を $554\mu\text{m}$ に調整して、これを純クロムとした。さらに、この純クロムに大気中で1273K, 3.6×10^5 sの時効を施し、これを含窒素クロムとした。

クリープ試験は平行部径6mm、標点距離30mmの丸棒試験片を用い、アルゴン雰囲気中で1273K, 19.6~49.0MPaの応力範囲にて一定荷重で行った。アルゴン雰囲気用クリープ試験機の詳細は前報³⁾⁴⁾を参照されたい。また、クリープ速度が最小となる時点で負荷のまま冷却して、クリープ試験を停止したクリープ停止材も準備した。クリープ速度は差動トランスを介して自動記録させたものから読み取った。

組織観察はクリープ破断材およびクリープ停止材について、顕微鏡および透過電子顕微鏡を用いて行った。

平成5年12月21日受付 平成6年4月8日受理 (Received on Dec. 21, 1993; Accepted on Apr. 8, 1994)

* 防衛大学校機械工学教室 (Department of Mechanical Engineering, The National Defence Academy, 1-10-20 Hashirimizu Yokosuka 239)

* 2東ソー(株)化学研究所 (Chemical Research Labos., TOSOH Corporation)

3. 実験結果および考察

3・1 時効に伴う窒素量の変化

1273Kにおける大気中での時効時間に伴うクロム中の窒素量の変化をFig. 1に示す。なお、窒素分析に際しては、試料を表面から2mm以上機械加工して表面の窒化相を完全に除去した。純クロムにおける窒素量は約40ppmである。10⁵sまでは、時効による窒素量の増加はわずかであるが、10⁵sを超えると窒素量は急増し、3×10⁵s以上でも窒素量はゆるやかに増加する。また本研究で使用した含窒素クロムの窒素量は200ppmである。純クロムおよび含窒素クロムの光顕組織をFig. 1に併せて示す。ともに α 単相組織であり、未固溶相および析出相は光顕の範囲では観察されない。後述する透過電顕組織によっても、含窒素クロムに第二相は析出せず、窒素は α 中に均一に固溶していることを確認した。なお、 α 結晶粒径は約550 μ mによく調整されている。

3・2 クリープ特性

1273K, 49.0MPaにおける純クロムおよび含窒素クロムのクリープ曲線をFig. 2に示す。含窒素クロムの破断時間は純クロムに比べ約3倍長く、クリープ速度も小さい。なお、両者の破断伸びはともに50%以上の高い値である。

1273K, 49.0MPaにおける純クロムおよび含窒素クロムのクリープ速度-時間曲線をFig. 3に示す。含窒素クロムのクリープ速度は純クロムに比べ小さく、最小クリープ速度、 $\dot{\epsilon}_{\min}$ 、は純クロムの約1/5である。

1273Kにおける純クロムおよび含窒素クロムの応力-最小クリープ速度曲線をFig. 4に示す。24.5MPa以上では含窒素クロムの $\dot{\epsilon}_{\min}$ は純クロムの約1/6であるのに対し、24.5MPa以下では応力の減少に伴い両者の差は大きくなり、19.6MPaでは含窒素クロムの $\dot{\epsilon}_{\min}$ は純クロムの約1/10になる。また、純クロムの $\dot{\epsilon}_{\min}$ の応力指数, n , は応力に依存せず、約9と一定である。含窒素クロムの n 値は24.5MPa以上では約8で

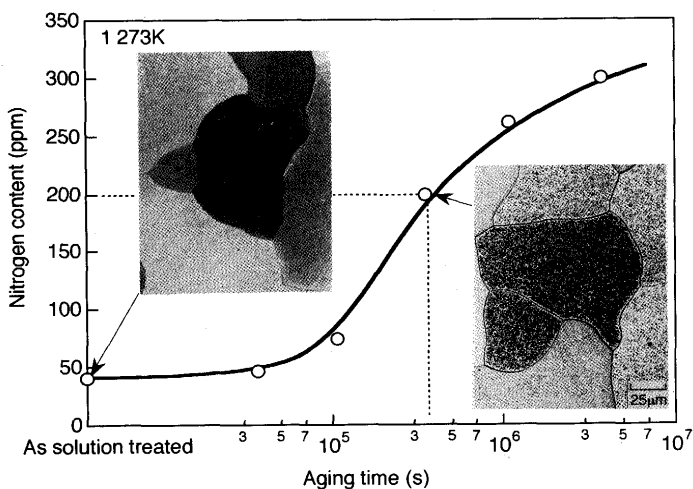


Fig. 1. Change in nitrogen content of pure chromium with aging time at 1273K in air and optical microstructures of pure chromium and nitrogen containing one.

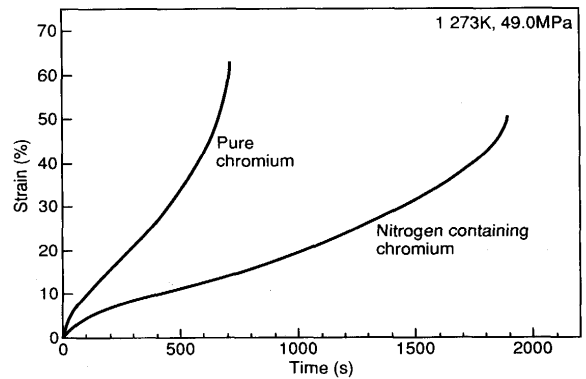


Fig. 2. Creep curves of pure chromium and nitrogen containing one at 1273K and 49.0MPa.

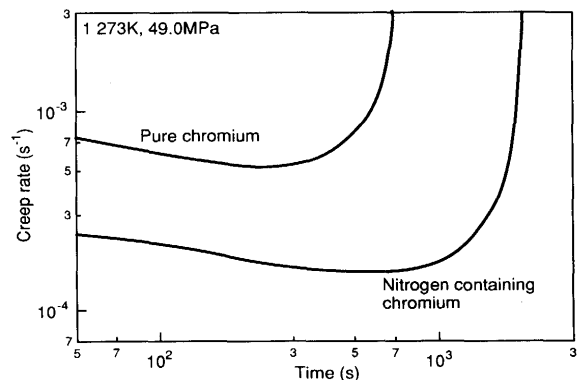


Fig. 3. Creep rate-time curves of pure chromium and nitrogen containing one at 1273K and 49.0MPa.

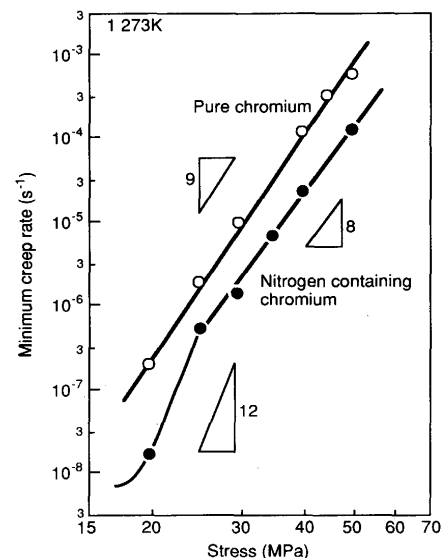


Fig. 4. Stress-minimum creep rate curves of pure chromium and nitrogen containing one at 1273K.

あり、純クロムと大差ないが、24.5MPa以下では約12まで増加する。

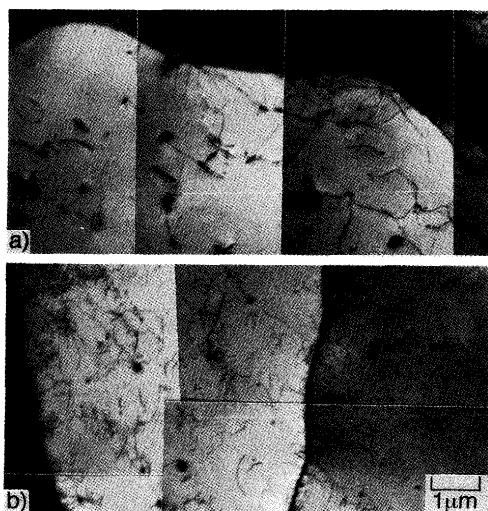
3・3 純クロムと含窒素クロムのクリープ抵抗の差についての検討

Matsuoらは γ 単相の高Cr高Ni鋼における窒素による固溶

強化量は高応力ほど大きく、これは窒素添加鋼が高応力までサブグレイン化が生じないのに対し、窒素無添加鋼は高応力ほど活発なサブグレイン化が生じ、サブグレインがクリープ弱化として働き、見掛け上窒素の固溶強化量が高応力側で増加したためと結論している⁹⁾。これまでクリープ強化因子として考えられてきたサブグレインが、逆に弱化として働くことがTeradaらによって実験的に確かめられ、その機構が検討された。すなわち、Bを添加した γ 単相のNi-20Cr合金の1273Kでクリープ試験において、ある応力を超えると最小クリープ速度を示した時点で高応力ほどより発達したサブグレイン化が生じるようになり、そのような発達したサブバウンダリーの形成は粒界面積の増加、すなわち実質的な結晶粒径の減少を招いてクリープ抵抗を低下させることを示した⁷⁾。固溶元素によりサブバウンダリー形成が抑制されると、強化量は見掛け上増加し、それが固溶強化量の応力依存性を生じさせる。したがって純クロムと含窒素クロムのクリープ抵抗の差も、窒素による固溶強化だけでなく、サブバウンダリーの形成を抑制したことによる付加的な強化も働くと考えられる。そこで、クリープ試験した純クロムおよび含窒素クロムにおける転位下部組織を調べた。

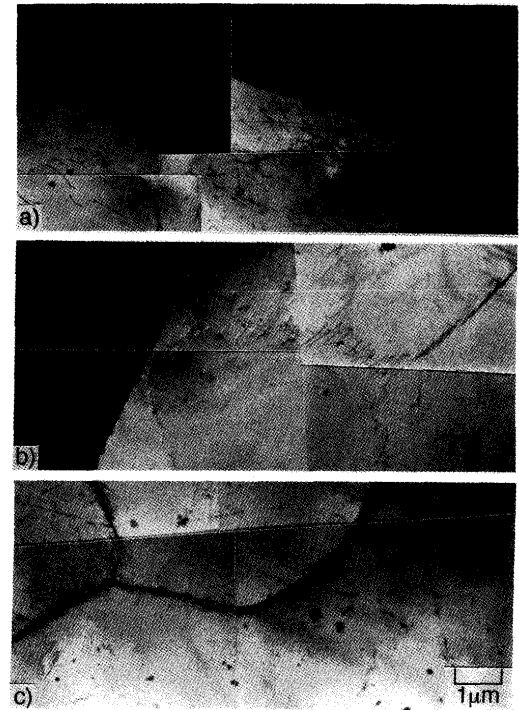
1273K、49.0および19.6MPaにおいて $\dot{\epsilon}_{min}$ を示す時点で試験を停止した純クロムの透過電顕組織をFig. 5に示す。両試料ともサブバウンダリーが粒内全面で形成されている。また、となりあったサブグレインはコントラスト差が大きいことから、サブグレイン間の方位差は高いと考えられる。

49.0、24.5および19.6MPaにおいて $\dot{\epsilon}_{min}$ を示す時点で停止した含窒素クロムの透過電顕組織をFig. 6に示す。析出相はいずれの試料においても観察されない。49.0および24.5MPaの停止材の粒内に形成したサブグレインの方位差はコントラストの差から方位差が高いとみなせる。しかし、19.6



a)49.0MPa b)19.6MPa

Fig. 5. Transmission electron micrographs of pure chromium crept up to minimum creep stage at 1273K and 49.0 or 19.6MPa.



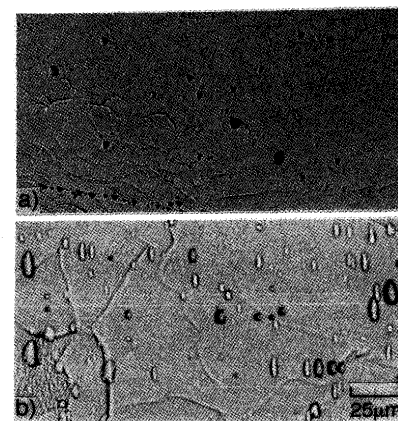
a)49.0MPa b)24.5MPa c)19.6MPa

Fig. 6. Transmission electron micrographs of nitrogen containing chromium crept up to minimum creep stage at 1273K and 49.0, 24.5 or 19.6MPa.

MPa停止材におけるサブグレインはそれぞれのコントラストの差が小さく、方位差は高くないものと予想される。

サブバウンダリーの形成に及ぼす固溶窒素の効果を検討するため、サブグレインサイズの応力依存性を調べた。クリープ抵抗に対し、粒界と同様に働くと考えられる高角度のサブバウンダリー⁸⁾のみを現出させるため、濃く腐食した試料の光学顕微鏡観察を行い、現出したサブバウンダリーを線分析して、サブグレインサイズを測定した。

49.0および19.6MPaのクリープ試験において $\dot{\epsilon}_{min}$ を示す時点で停止した純クロムの光顕組織をFig. 7に示す。応力が



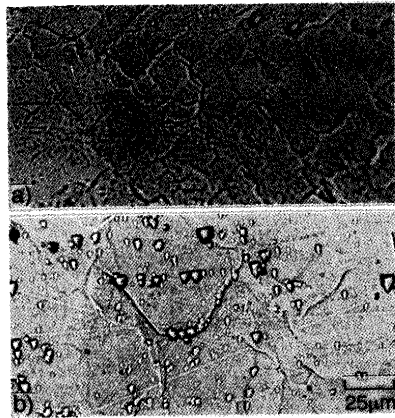
a)49.0MPa b)19.6MPa

Fig. 7. Optical micrographs of pure chromium crept up to minimum creep stage at 1273K and 49.0 or 19.6MPa.

低い停止材で、大きなサブグレインが観察される。

49.0および24.5MPaのクリープ試験を停止した含窒素クロムの光顕組織をFig. 8に示す。純クロムと同様、低応力の停止材において、より大きなサブグレインが観察される。

$\dot{\epsilon}_{min}$ を示した時点でのサブグレインサイズの応力依存性を純クロムおよび含窒素クロムについてFig. 9に示す。含窒素クロムにおけるサブグレインサイズはいずれの応力においても、純クロムに比べ大きい。すなわち、固溶窒素がサブグレインの形成を抑制する効果をもつ。そこで固溶窒素がサブグレイン化を抑制する付加的な効果を排除し、窒素の固溶強化によるクリープ速度の減少量のみを抽出評価する。高応力側でのクリープ試験において $\dot{\epsilon}_{min}$ を示す時点で形成したサブグレインの大きさは応力を除荷しても変化しないと仮定し、応力除荷試験によって、低応力側におけるクリープ速度を推定し、この値を同一応力のみでクリープ



a)49.0MPa b)24.5MPa

Fig. 8. Optical micrographs of nitrogen containing chromium crept up to minimum creep stage at 1273K and 49.0 or 24.5MPa.

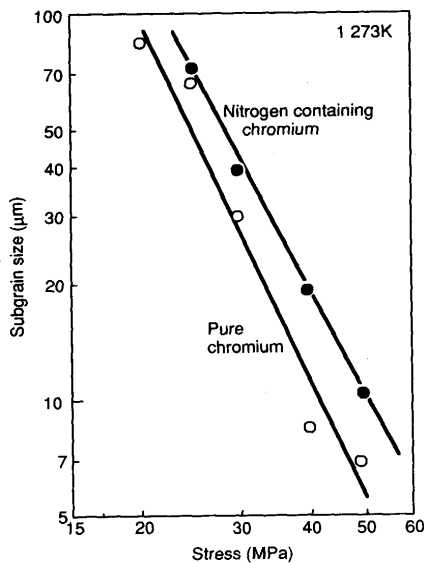


Fig. 9. Stress dependence of subgrain size of pure chromium and nitrogen containing one at 1273K.

試験した最小クリープ速度と比較した。

39.2MPaのクリープ試験において $\dot{\epsilon}_{min}$ を示した時点で応力除荷し、応力を24.5MPaとした純クロムのクリープ速度-時間曲線をFig.10に示す。なお、純クロムの39.2MPaにおけるクリープ速度-時間曲線も同図に併せて示した。除荷直後、クリープ速度は大きく減少する。このように、除荷直後に小さなクリープ速度を示すのは、律速過程が転位の上昇運動の場合、除荷前に形成された転位組織が除荷直後しばらくは変化せず、負荷応力39.2MPaに対する内部応力が維持されているためと考えられる¹⁰⁾。その後、クリープ速度は徐々に増加して一定値を示すようになる。この一定値を応力除荷試験で得られたクリープ速度、 $\dot{\epsilon}_r$ とした。ここで転位組織は24.5MPaの負荷応力に相当したものになる。この除荷試験前後でサブグレインサイズが変化していないことを確かめた。

49.0MPaのクリープ試験において $\dot{\epsilon}_{min}$ を示した時点で停

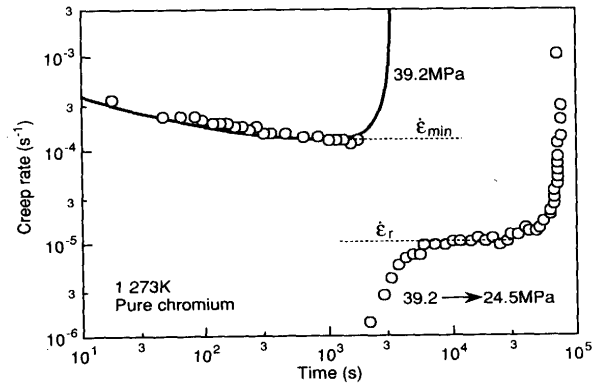
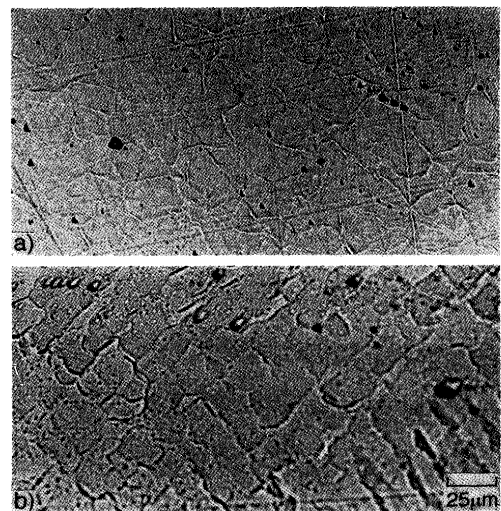


Fig. 10. Creep rate-time curve of pure chromium subjected to the stress reduction test from 39.2 to 24.5MPa. The stress reduction was conducted at the minimum creep rate.



a)After stress reduction test from 49.0 to 24.5MPa
b)Before stress reduction

Fig. 11. Optical micrographs of nitrogen containing chromium subjected to the stress reduction test from 49.0 to 24.5MPa.

止した含窒素クロムと49.0MPaから応力を24.5MPaに除荷後10³sを経た試料の光顕組織をFig.11に示す。両者のサブグレインサイズはほぼ同じであり、応力除荷試験によるサブグレインの粗大化は認められない。

純クロムについて応力除荷試験により得られた除荷後の負荷応力とクリープ速度から応力-クリープ速度曲線を作成し、Fig.12に示す。なお、図中には各応力で個々にクリープ試験して求めた応力-最小クリープ速度曲線も併せて示した。応力除荷試験により得られたクリープ速度は、各応力で個々にクリープ試験を行って求めた値に比べいずれも大きく、応力除荷試験による応力-クリープ速度曲線の応力指数はいずれもほぼ同じで、約5である。得られた曲線はサブグレインサイズ一定での応力-クリープ速度曲線とみなせる。そこで図中にサブグレインサイズを併記した。応力除荷試験後のクリープ速度を同一応力でみると、サブグレインサイズが小さいものほどクリープ速度は大きくなる。

含窒素クロムについて応力除荷試験により得られた除荷後の負荷応力とクリープ速度から応力-クリープ速度曲線を作成し、Fig.13に示す。なお、図中には各応力で個々にクリープ試験して求めた応力-最小クリープ速度曲線も併せて示した。純クロムでの結果と同様、応力除荷試験により得られたクリープ速度は、各応力で個々にクリープ試験を行って求めた値に比べいずれも大きく、応力除荷試験による応力-クリープ速度曲線の応力指数はいずれもほぼ同じで、約5である。得られた曲線はサブグレインサイズ一定での応力-クリープ速度曲線とみなせる。そこで図中に併記したサブグレインサイズから、応力除荷試験後のクリープ速度を同一応力でみると、純クロムと同様、サブグレインサイズが小さいものほどクリープ速度は大きいことがわかる。ところで、Fig. 4の応力-最小クリープ速度曲線で認められた

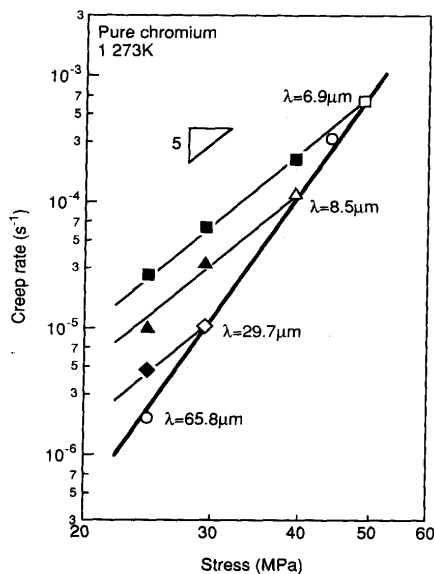


Fig. 12. Stress dependence of creep rate of pure chromium after the stress reduction at 1273K.

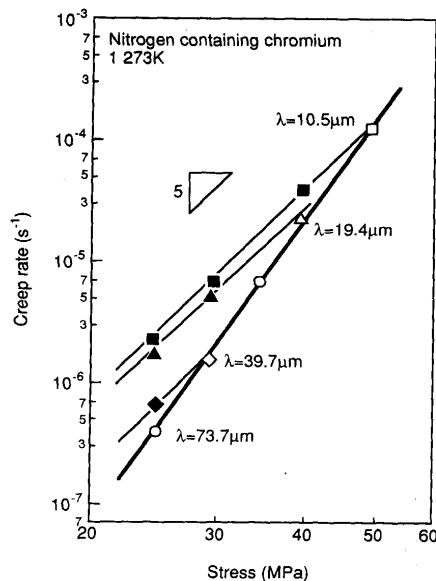


Fig. 13. Stress dependence of creep rate of nitrogen containing chromium after the stress reduction at 1273K.

純クロムおよび含窒素クロムの最小クリープ速度の応力指数が、高応力側でそれぞれ9および8と、応力除荷試験による応力-クリープ速度曲線の応力指数に比べ大きいのは、いずれも高応力ほどサブグレインの細粒化が進行していることに起因することが明らかである。

Figs.12および13から応力24.5MPaにおける各サブグレインサイズのクリープ速度を求め、両者の関係をFig.14に示す。含窒素クロムおよび純クロムともクリープ速度はサブグレインサイズにほぼ反比例する。これは、 γ 単相合金におけるクリープ速度と結晶粒径との関係からも妥当な結果^{11)~13)}といえる。つぎに両者の比較から、含窒素クロムのクリープ速度が純クロムに比べ約1/5小さいことが明らかである。こ

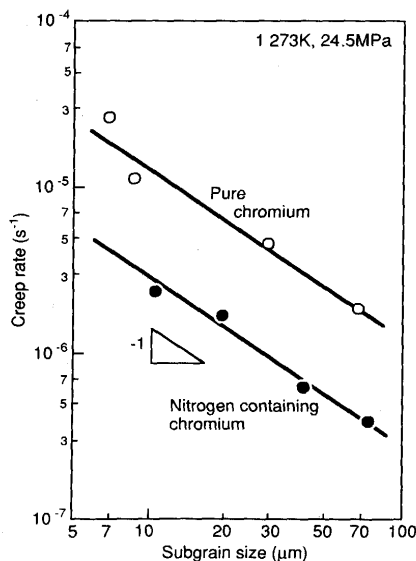


Fig. 14. Subgrain size dependence of creep rate of pure chromium and nitrogen containing one at 1273K and 24.5MPa.

の値は窒素がサブグレインを抑制することによるクリープ速度の減少分を除いた、純クロムに対する含窒素クロムの窒素量の増分、すなわち約160ppmの窒素の固溶強化のみによるクリープ速度の減少比である。

つぎに、約160ppmの固溶窒素がサブグレイン化を抑制することによるクリープ速度の減少比について検討する。ところで、固溶強化量の応力依存性はこれまでないと考えられてきた。しかし、中島は γ 単相のNi-Cr合金に種々の固溶元素を固溶限内で単独添加した合金について、これら元素による固溶強化量の応力依存性を調べた。その結果、ある一定応力以下では固溶強化量に応力依存性が認められないが、これを超えると固溶強化量に応力依存性が存在することを明らかにし、これはこれら元素の添加がサブグレインの形成を高応力側で抑制あるいは促進したことに起因することを示した¹⁴⁾。このことは、固溶強化の応力依存性がクリープ弱因子であるサブグレインなどの組織因子に起因し、固溶元素のみによる強化量には応力依存性がないことを示唆している。本研究の応力域において、純クロムに対する含窒素クロムの固溶窒素量の増分のみによる強化はクリープ速度を約1/5減少させるものと考えられる。したがって、純クロムに対する含窒素クロムの固溶窒素量の増分がサブグレイン化を抑制することによるクリープ速度の減少比は、Fig. 4で応力-最小クリープ速度曲線で認められた純クロムと含窒素クロムのクリープ速度比と窒素の固溶強化のみによるクリープ速度の減少比との割合で表され、この値は24.5MPa以上の高応力側ではたかだか約5/6である。また、24.5MPa以下では減少比は増大するが、19.6MPaでも約1/2である。

以上の結果より、Fig. 4の応力-最小クリープ速度曲線で認められた純クロムと含窒素クロムのクリープ速度比の大半は窒素の固溶強化のみにより、また一部は固溶窒素によるサブグレイン化の抑制による効果に起因するものと結論される。

4. 結論

本研究では、予め時効して窒化させた含窒素クロムと純クロムのクリープ抵抗を比較することにより、純クロムの高温クリープ抵抗に及ぼす固溶窒素の影響を明らかにし、転位下部組織との関連を検討して、以下の結論を得た。

1) 含窒素クロムの $\dot{\epsilon}_{\min}$ は24.5MPa以上では純クロムの

1/6であるが、24.5MPa以下では1/10にまで小さくなる。また、 $\dot{\epsilon}_{\min}$ の応力指数、 n は純クロムではいずれの応力でも約9である。しかし、含窒素クロムの n は24.5MPa以上では約8、24.5MPa以下では約12にまで増加する。

2) 高角度な方位差を有するサブグレインが純クロムのクリープ停止材において観察される。しかし、含窒素クロムの24.5MPa以下の停止材においては方位差の高いサブグレインは観察されない。また、含窒素クロムのサブグレインサイズは純クロムに比べ大きい。

3) 応力除荷試験で得られた純クロムおよび含窒素クロムのクリープ速度とサブグレインサイズとの関係はともに傾き-1の直線で整理され、含窒素クロムのクリープ速度は純クロムに比べ小さい。

4) 以上の結果より、含窒素クロムのクリープ速度が純クロムに比べ小さいのは窒素による固溶強化に加え、固溶窒素が変形抵抗を低下させるサブグレイン形成を抑制させたことによるものと結論される。

文 献

- 1) 川末一弘, 近藤義宏, 行方二郎, 榊 孝, 本田 昭: 材料とプロセス, 3 (1990), p.1952
- 2) 近藤義宏, 川末一弘, 行方二郎, 榊 孝, 本田 昭: 鉄と鋼, 78 (1992), p.947
- 3) 川末一弘, 近藤義宏, 行方二郎, 榊 孝, 本田 昭: 材料とプロセス, 4 (1991), p.883
- 4) 近藤義宏, 川末一弘, 行方二郎, 榊 孝: 鉄と鋼, 79 (1993), p.1299
- 5) T.Matsuo, N.Morioka, A.Kaise, M.Kikuchi and R.Tanaka: Proc. Intern. Conf. High Nitrogen Steel <HNS88>, (1988), p.213
- 6) T.Matsuo, N.Fujita and M.Kikuchi: Proc. Intern. Conf. High Nitrogen Steel <HNS90>, (1990), p.182
- 7) Y.Terada, T.Matsuo and M.Kikuchi: Proc. Intern. Conf. Stainless Steel, (1991), p.618 [ISIJ]
- 8) 寺田芳弘, 松尾 孝, 菊池 實: 学振第123委研究報告, 31 (1990), p.93
- 9) T.Matsuo, K.Nakajima, Y.Terada and M.Kikuchi: Mater. Sci. Eng., A146 (1991), p. 261
- 10) T.Matsuo, K.Nakajima and M.Kikuchi: Proc. 7th JIM Int. Symp. on Aspects of High Temperature Deformation and Fracture in Crystalline Materials, (1993), p.99 [Japan Institute of Metals]
- 11) 近藤義宏, 松尾 孝, 篠田隆之, 田中良平: 鉄と鋼, 65 (1979), p.896
- 12) 平井龍至, 寺田芳弘, 松尾 孝, 菊池 實: 学振第123委研究報告, 29 (1988), p.275
- 13) Y.Terada, T.Matsuo and M.Kikuchi: Proc. 7th JIM Int. Symp. on Aspects of High Temperature Deformation and Fracture in Crystalline Materials, (1993), p.27 [Japan Institute of Metals]
- 14) 中島 要: 東京工業大学学位論文, (1992), p.69