

高窒素 9Cr-2Co 鋼の高温クリープにおける 幾つかの特徴

原 顕一郎*・遠藤 孝雄*²

Some Characteristics of Creep Behavior in High Nitrogen 9Cr-2Co Steels

Ken-ichiro HARA and Takao ENDO

Synopsis : Constant load creep tests have been conducted at 873K under an initial stress from 50 to 70 MPa for 9Cr-2Co steels containing 0.06, 0.11, 0.16 or 0.19 mass% nitrogen. An increase of nitrogen concentration decreases creep rate and increases rupture life. Except for an early and a final stage of creep, the logarithm of creep rate $\dot{\epsilon}$ was expressed as a linear function of strain in the form;

$$\ln \dot{\epsilon} = \ln \dot{\epsilon}_0 + \ln \Omega \dot{\epsilon}$$

where $\dot{\epsilon}_0$ is imaginary initial strain rate and Ω is strain acceleration factor defined in the text, respectively. The stress dependence of $\dot{\epsilon}_0$ was expressed by n th power of applied stress. The stress exponent, n decreased gradually with an increase in nitrogen concentration from 5.0 to 3.9. It was found that the linear-type primary creep appeared in some creep conditions. An analysis based on the concept of threshold stress and the formation of solute atmosphere consisting of nitrogen-chromium atom pair revealed semi-quantitatively that dislocations move in a viscous manner dragging solute atmospheres behind them in creep deformation of the present high nitrogen ferritic steels.

Key words: high nitrogen ferritic steel; imaginary initial strain rate; I-S effect; strain acceleration factor; linear-type primary creep; nitrogen-chromium pair.

1. 緒言

近年、炭素含有量を減らし、炭素の代わりに過飽和の窒素を添加した高クロム高窒素フェライト系耐熱鋼の研究が行われている¹⁻⁵⁾。この種の耐熱鋼のクリープ強度は、主として熱的に安定な炭窒化物の析出によって支えられるとする報告が幾つかある^{1,2)}。しかし、これらの鋼には固溶原子としてCrおよびそれとの化学的親和力の強い窒素原子が共存するので、析出強化のみならず、侵入型原子(I)および置換型固溶原子(S)の原子対による固溶強化、いわゆるI-S効果⁶⁾が期待できる。著者らは先に9mass%Cr-2mass%Co鋼に0.06~0.2mass%の窒素を強制固溶させた試料を用いて機械的微分試験を行い、(1)平均有効応力が平均転位速度にほぼ比例すること、(2)応力急変の際に瞬間塑性歪が観測されないこと等を明らかにした⁵⁾。これらの結果は、上記のクリープ挙動に上記I-S効果が関与していることを示唆している。本報では、前報と同一の試料で定荷重クリープ試験を行い、観察された直線型の遷移クリープ挙動を解析して得られた知見について報告する。

2. 実験方法

2.1 供試材

対象材料として高窒素9Cr-2Co鋼を選択した。また、本鋼には実用鋼に添加されているMo, W, Nb, V等の含有量を極力抑えるように心掛けた。このような合金を選択した第一の理由は、NbやV等は固溶窒素と結合して析出物を形成し易いので、固溶状態の窒素原子がクリープ挙動に及ぼす影響を捕らえにくくする恐れがあるからである。また、MoやWは単独でも大きな固溶強化能を持つので⁷⁾、これらの元素の固溶強化への寄与がN-Cr原子対によるI-S効果の寄与に重畳すると解析が複雑になる可能性があるからである。2%のCoは焼入れ性を向上させる目的で添加したもので、この添加によって窒素含有量に関係なく焼き戻しマルテンサイト組織を得ることができる。

以下に供試材の製造工程を簡潔に記す。9mass%Cr-2mass%Co-0.05mass%N鋼を真空溶製し、熱間鍛造してインゴット材を得た。その一部を切出して高圧力アルゴン-窒素雰囲気気溶解炉中で再溶解し、凝固時の圧力を1.1MPaに保ちながら窒素分圧の調整を行い、0.06から0.2mass%までの窒素を強制固溶させた。得られた鋼塊を厚さ3mmに熱間圧延して板材とした後、1423Kで1800sのオーステ

平成10年8月26日受付 平成10年12月3日受理 (Received on Aug. 26, 1998; Accepted on Dec. 3, 1998)

* 横浜国立大学大学院生 (現:日立金属(株)) (Graduate Student, Yokohama National University, now Hitachi Metals, Ltd.)

*² 横浜国立大学工学部 (Faculty of Engineering, Yokohama National University, 156 Tokiwadai Hodogaya-ku Yokohama 240-8501)

Table 1. Alloy designation and chemical composition in mass %.

Designation	Alloying elements(mass%)			Impurities(mass%)				
	Cr	Co	N	C	Si	Mn	S	P
N-1	8.9	2.0	0.06	0.001	0.002	0.01	0.002	0.005
N-2	9.0	2.0	0.11	0.005	0.002	0.006	0.001	0.004
N-3	8.9	1.9	0.16	0.008	0.004	0.009	0.001	0.004
N-4	8.8	1.9	0.19	0.009	0.005	0.009	0.001	0.004

Table 2. Soluble nitrogen content in ppm determined from extracted residue method.

N-1	240
N-2	330
N-3	330
N-4	410

ナイト化処理を施した。その後、空冷によってマルテンサイト組織とした後、973Kで1800sの焼鈍を行った。組織は添加した窒素量に関係なく、すべて焼戻しマルテンサイト組織である。各試料の化学組成および抽出残渣法により測定した固溶窒素量をそれぞれTable 1およびTable 2に示す。以下では窒素含有量が0.06, 0.11, 0.16および0.19 mass%の供試材をそれぞれN1, N2, N3およびN4と記すことにする。

2.2 引張クリープ試験

クリープ試験にはレバー式定荷重単軸引張クリープ試験を用いた。恒温炉は管状電気炉を用い、温度は炉内上下の温度差が2K以内となるよう制御した。伸び計は1/100 mmまで測定できるダイヤルゲージを用いた。クリープ試験条件は応力を50, 60および70 MPa、温度は873Kとした。

3. 実験結果

3.1 クリープ曲線の特徴

初期応力が50 MPaおよび70 MPa、温度873Kにおけるクリープ真歪-時間曲線をFig. 1(a)およびFig. 1(b)に示す。図から、窒素の濃度が高くなるにつれてクリープ歪速度が減少し、かつ破断寿命が増加する傾向が見られる。Fig. 2(a)およびFig. 2(b)はFig. 1(a)およびFig. 1(b)から得た歪速度-時間曲線である。歪速度-時間曲線は、クリープ歪-時間曲線に比べてばらつきが大きいので、ばらつきの中心線を幅の広い曲線で結んで示した。応力が50 MPaの場合、N1とN2については極く短時間の領域で時間の経過とともに歪速度が増加しているがその後歪速度が低下した後、ほぼ一定の歪速度になっている。これに対し、N3およびN4ではクリープの初期からほぼ一定の歪速度を示している。一方、70 MPaの場合、N1およびN2については時間の経過

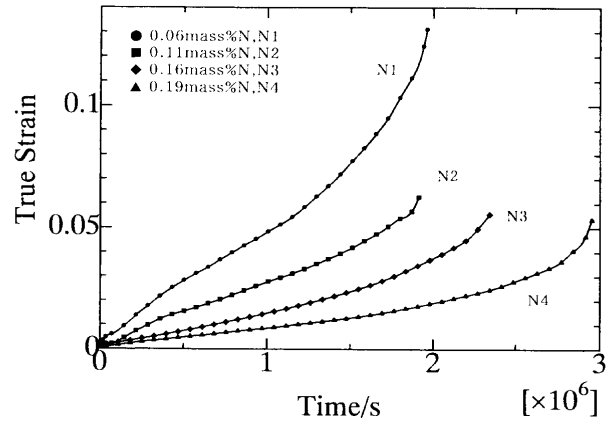


Fig. 1(a). Effect of nitrogen on the creep curve at 50 MPa and 873K.

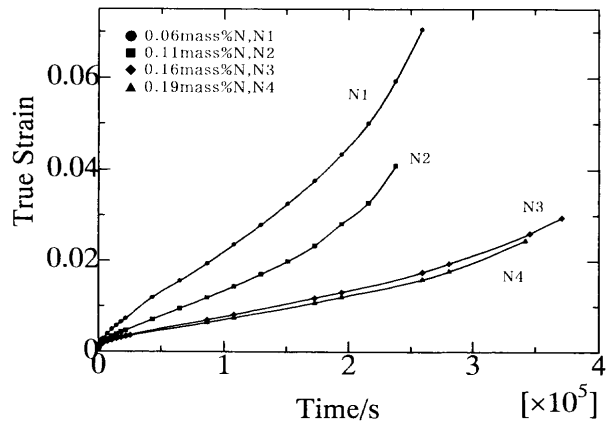


Fig. 1(b). Effect of nitrogen on the creep curve at 70 MPa and 873K.

とともにクリープ速度が徐々に低下している。N3およびN4については、一旦最小の歪速度に到達した後歪速度がやや増加して一定の歪速度へと変化している。歪速度-時間曲線においてN3およびN4が複雑な挙動を示す理由は明らかではないが、応力が70 MPaの場合、時間の経過とともに歪速度が減少する傾向は窒素濃度に関係なく共通している。Fig. 2(a)およびFig. 2(b)を比較するとクリープ試験の条件によって正の遷移クリープを示したり直線型遷移クリープを示したりすることが分かる。

Fig. 3は、試料N3の50 MPa、温度873Kにおける真歪速度の対数と真歪との関係である。図が示すようにクリープの開始直後および破断直前を除く広範な歪の領域に渡って線形の関係が成立している。この関係は本研究で用いた他の試料においても等しく認められる関係であるが、同様の関係が1.25Cr-0.5Mo鋼⁸⁾、2.25Cr-1Mo鋼⁹⁾および高窒素9Cr-Mo-Nb-V-W鋼¹⁾等で確認されている。Fig. 3における直線はクリープの初期およびクリープ破断近くのデータを除いた部分のデータを最小自乗法で回帰して得たものである。以下では回帰直線のY軸における切片を仮想的初期歪速度 $\dot{\epsilon}_0$ 、直線の傾きを歪速度加速因子 Ω ⁸⁾と定義する。

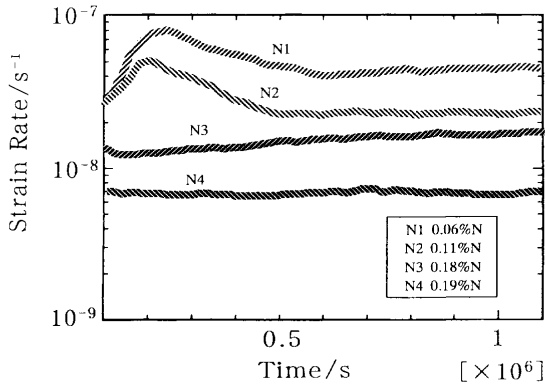


Fig. 2(a). Effect of nitrogen on the creep rate-time relationship at 50 MPa and 873K.

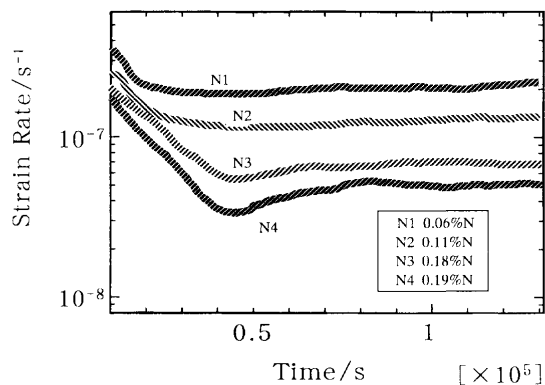


Fig. 2(b). Effect of nitrogen on the creep rate-time relationship at 70 MPa and 873K.

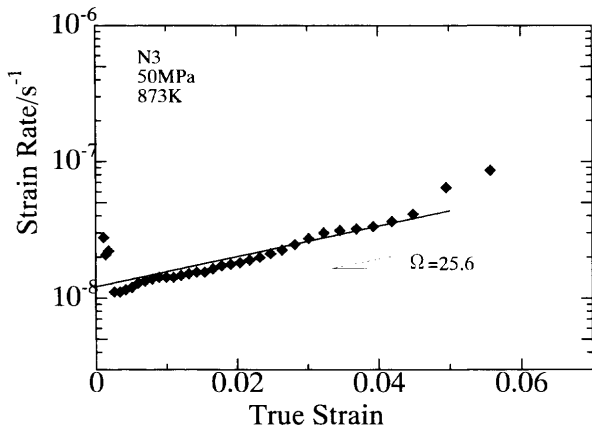


Fig. 3. Relationship between logarithm of creep rate and true strain rate for N3 specimen tested at 50 MPa and 873 K.

これらの値を用いると回帰直線は次式で表現できる。

$$\ln \dot{\epsilon} = \ln \dot{\epsilon}_0 + \Omega \epsilon \dots \dots \dots (1)$$

Table 3に各クリープ試験条件における $\dot{\epsilon}_0$ および Ω の値を示す。同表から窒素添加とともに $\dot{\epsilon}_0$ が減少する傾向が認められる。この結果は先にFig. 1(a)およびFig. 1(b)において得られたクリープ歪速度の窒素量依存性と一致している。一方、 Ω は窒素量と共にほぼ単調に増加している。しかし、

Table 3. Imaginary initial strain rate and strain rate acceleration factor.

Designation	50MPa		60MPa		70MPa	
	$\dot{\epsilon}_0$ (s ⁻¹)	Ω	$\dot{\epsilon}_0$ (s ⁻¹)	Ω	$\dot{\epsilon}_0$ (s ⁻¹)	Ω
N-1	2.19E-8	15.4	5.14E-8	14.7	1.14E-7	21.0
N-2	1.75E-8	18.2	3.25E-8	26.2	7.88E-8	31.2
N-3	1.21E-8	25.6	1.76E-8	44.3	3.74E-8	41.7
N-4	5.10E-9	54.2	2.26E-8	35.8	3.28E-8	47.9

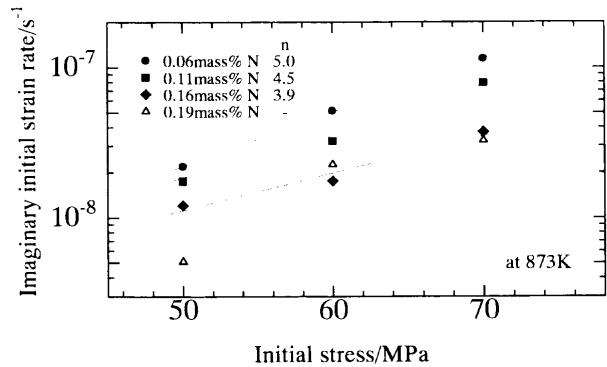


Fig. 4. Relationship between imaginary initial strain rate and initial stress at 873 K for 9Cr-2Co steel containing various amounts of nitrogen.

詳細にみるとN4の873K, 60 MPaにおける $\dot{\epsilon}_0$ は同条件における他の試料の $\dot{\epsilon}_0$ から予想される値に比べ大きな値になり、同時に Ω が小さい値になっている。この原因は明らかでないが、本研究では供試材が少量に限られていたため、再試験による検討は行うことができなかった。

3.2 仮想的初期歪速度の応力依存性

Fig. 4は $\dot{\epsilon}_0$ と初期応力 σ_0 との関係を両対数グラフに示したものである。図より両者の関係は次式のように表すことができる。

$$\dot{\epsilon}_0 = A \sigma_0^n \dots \dots \dots (2)$$

ここにAは材料定数、nは応力指数である。nの値はN1, N2およびN3でそれぞれ5.0, 4.5および3.9であり、窒素量とともに減少している。N4に関しては式(2)の関係が得られなかったが、これは上述の873K, 60 MPaにおけるデータの信頼性の問題があり、ここでは議論の対象外とした。

4. 考察

4.1 遷移クリープの特徴

一般に、良く焼鈍された単相材料の転位クリープでは歪速度が時間とともに減少する遷移クリープ領域が現れ、ここでは全転位密度および亜結晶粒界にある転位密度が増加し、孤立転位の密度が減少する。また、全転位密度および亜結晶粒界にある転位密度の増加に伴って変形応力中の内部応力が増加するのでクリープ速度が低下する¹⁰⁾。これに

対し、クリープ変形前に高密度の転位が存在している焼戻しマルテンサイト組織鋼の場合、転位密度がクリープの進行とともに減少し¹¹⁾、遷移クリープ中の歪速度変化が一般に大きい。例えば、改良9Cr-1Mo鋼の場合は遷移クリープ中におよそ1桁程度の歪速度の低下が見られる¹²⁾。これに対し、本鋼の遷移段階における歪速度変化は比較的小さいことがFig. 2(a)およびFig. 2(b)から見てとれる。また、応力が50 MPaの場合[Fig. 2(a)], 窒素濃度の低いN1およびN2では極く初期に歪速度の増加が見られるが、その後は歪速度が徐々に低下して一定の歪速度に至っている。換言すれば、クリープ曲線の初期を除くと正常な遷移クリープ域がある。短い逆遷移域が初期に見られる理由は明らかではないが、クリープ変形中に生じる2次析出と関係があるかも知れない。これに対し窒素濃度の高いN3およびN4ではクリープの初期段階から歪速度がほぼ一定値を示す。これは歪と時間との関係がほぼ直線的であること、すなわち直線型遷移クリープであることを示している。他方、応力が70 MPaの場合[Fig. 2(b)], 窒素濃度が高いN3およびN4では、一旦最小の歪速度にまで低下し、その後歪速度が増加して一定値に近づくように見えるが、窒素濃度の低いN1およびN2では、比較的明瞭な正常遷移クリープが見られる。Fig. 2(a)およびFig. 2(b)の間の応力水準に当たる60 MPaの場合、N3およびN4以外でも直線型の遷移クリープが観察された。このように、遷移クリープの形状異常は明らかに試験条件と窒素濃度に依存している。この遷移クリープの形状異常は本鋼のクリープ変形機構を理解する上で重要な手掛かりとなり得るので、以下では詳細に検討する。

上記のような遷移クリープ段階で現れる異常形状については、逆遷移型、直線型およびS字型が報告されている¹³⁾。このような遷移クリープ曲線の異常形態は、いずれも母相との原子サイズの差が大きい溶質原子を含む単相合金(Class Aと分類される)において観察されており、転位密度が低く、有効応力が高いほどこの挙動が現れ易いとされている¹⁴⁾。正の遷移クリープ、すなわち歪あるいは時間の経過とともに転位密度が増加する正常な遷移クリープが生じない理由は、転位が急速に増殖できない何らかの機構が存在することを示唆している。上述のClass A合金の場合、転位の周りに形成された溶質原子の雰囲気、遷移クリープ中に生じる転位の急激な増殖を妨げる機構として働くことが指摘されている¹⁴⁾。上記の事実を基に類推するならば、侵入型原子の窒素と化学的親和力が強い置換型のクロム原子を含む本鋼においても2元系のClass A合金と同様な機構で異常遷移クリープが生じている可能性がある。次節では及川¹⁵⁾の解析に習って異常遷移クリープが発現する臨界転位密度を調べる。

4.2 異常遷移クリープ発現の要件

面心立方晶の合金に見られる逆遷移型クリープについて

は、及川¹⁵⁾が理論的考察を行っている。ここでは、この考えを体心立方晶の合金に適用し、本実験で得られた直線型遷移クリープの発現条件を検討する。歪速度が転位の運動速度で支配されていると先見的に仮定すれば、剪断歪速度 $\dot{\gamma}$ は下記に示すOrowanの式で表現できる。

$$\dot{\gamma} = (\rho_e \bar{v}_e + \rho_s \bar{v}_s) b \dots\dots\dots (3-1)$$

$$= \rho_e \bar{v}_e b \left(1 + \frac{\rho_s \bar{v}_s}{\rho_e \bar{v}_e} \right) \dots\dots\dots (3-2)$$

ここに ρ は運動転位密度、 \bar{v} は平均転位速度、 b はBurgersベクトルの大きさである。添字の e および s はそれぞれ刃状転位およびらせん転位を意味する。ここで刃状転位の長さ L_e は v_s に、らせん転位の長さ L_s は v_e に比例することを考慮すると次式が成立する。

$$\frac{L_e}{L_s} = \frac{\rho_e}{\rho_s} = \frac{\bar{v}_s}{\bar{v}_e} \dots\dots\dots (4)$$

置換型固溶体合金ではらせん転位と溶質原子との弾性的相互作用が弱いため、らせん転位の速度 \bar{v}_s は溶質雰囲気を引きずっている刃状転位の速度 \bar{v}_e よりも圧倒的に大きい。しかし、体心立方晶の8面体格子間位置に存在する侵入型固溶原子の周囲には、1つの $\langle 100 \rangle$ 歪とそれに直角な2つの $\langle 100 \rangle$ 歪が異なる正方歪場が生じるため、侵入型固溶原子がらせん転位に対しても刃状転位と同程度の相互作用を及ぼす¹⁶⁾。それゆえ、らせん転位の速度 \bar{v}_s が刃状転位の速度 \bar{v}_e と近似的に等しいと仮定すれば、式(4)から ρ_s と \bar{v}_s との積は ρ_e と \bar{v}_e との積に等しくなるので、運動している刃状転位の密度は全運動転位の半分と見積られる。この関係を式(3)に代入すると次式を得る。

$$\dot{\gamma} \approx \rho \bar{v}_e b \dots\dots\dots (5)$$

CottrellおよびJaswonの解析¹⁷⁾によれば、刃状転位が溶質雰囲気を引きずりながら粘性運動しているとき、転位速度は転位に作用する有効せん断応力に比例し、以下のように表される。

$$\bar{v}_e = B \tau^* \dots\dots\dots (6)$$

ここに B は転位の易動度、 τ^* は刃状転位の引きずり応力(平均有効せん断応力)である。ここで、負荷せん断応力および内部せん断応力をそれぞれ τ_o および τ_i で表すと、有効せん断応力 τ^* は定義に従い、 $\tau^* = \tau_o - \tau_i$ と書ける。

変形応力中の内部応力は理論的にも実験的にも以下のように表される。

$$\tau_i = \alpha G b \tau^* \sqrt{\rho} \dots\dots\dots (7)$$

ここに α は内部応力の成因に依存する定数、 G は剛性率である。これらの関係を用いると式(6)は以下のように表さ

れる。

$$\dot{\gamma} = Bb\rho(\tau - \alpha Gb\sqrt{\rho}) \dots\dots\dots (8)$$

逆遷移クリープは $d\dot{\gamma}/d\gamma > 0$ で特徴づけられるが、遷移クリープ領域では、通常歪とともに転位密度が増加するから、この条件を $d\dot{\gamma}/d\rho > 0$ と置換えることができるので、式(8)から逆遷移クリープが生じる臨界転位密度 ρ_c を求めると以下ようになる。

$$\rho_c = \left(\frac{2\tau}{3\alpha Gb} \right)^2 \dots\dots\dots (9)$$

すなわち、式(8)において、転位密度が ρ_c より小さいときに $d\dot{\gamma}/d\rho > 0$ となり、逆遷移クリープが発現し、直線型遷移クリープは $\rho \sim \rho_c$ で発現する。

本鋼のクリープ試験は定荷重方式であるが、遷移クリープ段階の真歪量は0.02以下であり、近似的に定応力とみなしてよいであろう。 b は 2.48×10^{-10} mで、873Kにおける α Feの $G^{(8)}$ は 4.75×10 N/m²である。 α の値は内部応力の成因に依存し、転位の張り出しの場合には $\alpha=1$ 、平行な刃状転位のすれ違いの場合には $\alpha=0.06$ 、林転位の切合いの場合には $\alpha=0.3$ と見積られている¹⁹⁾。しかし、ここでは多くの高温クリープ後の転位密度を測定した結果を整理して得た竹内ら²⁰⁾の結果、すなわち $\alpha \sim 1$ を採用する。また、 σ の値としては本実験条件の平均値60 MPaとし、せん断応力としては $\sigma=2\tau$ を仮定した。これらの値を用いると、式(9)の右辺を見積ることができ、その値は約 3×10^{12} m⁻²である。

4.3 歪速度変化試験による運動転位密度の評価

本鋼は焼戻しマルテンサイト組織で、転位密度が高く透過電子顕微鏡による転位密度の測定はかなり難しい。それゆえ、前報⁵⁾で報告した応力急変法の結果と計算機シミュレーションで決定した転位の易動度 $B^{(21)}$ から運動転位密度を評価して前節で得た臨界転位密度 ρ_c と比較する。

転位が溶質雰囲気を引きずりながら運動する場合、歪速度は以下のように与えられる²¹⁾。

$$\dot{\epsilon} = \frac{1}{M^2} \rho b B \sigma^* \dots\dots\dots (10)$$

ここに、 σ^* は平均有効応力、 M はテラー因子、 B は易動度である。式(10)における易動度 B は Cottrell と Jaswon の近似解¹⁷⁾から推定することができるが、彼らの得た易動度は一般に大きすぎる¹⁹⁾。この理由は転位の周りに溶質原子が集まった場合に転位の応力場が緩和されることが考慮されていないからである。また、Cottrell と Jaswon の解析は2元系固溶体合金の場合であるから、I-S効果で生じた引きずり抵抗応力を計算する場合には新たに幾つかの仮定をしなければならない。ここでは、以前に報告した計算機シミュレーションの結果を利用して易動度 B を求めた。

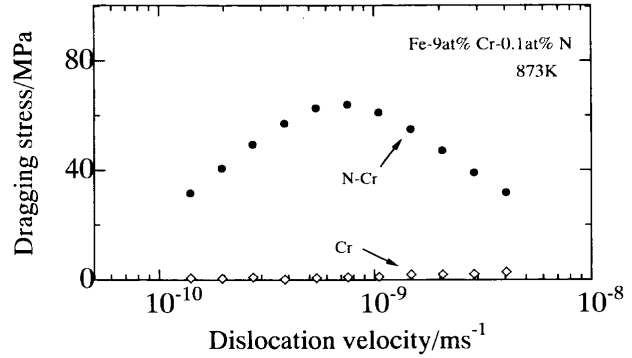


Fig. 5. Calculated dragging stress as a function of dislocation velocity for Fe-9Cr-0.1N steel at 873K.

Fig. 5は温度873Kにおいて、転位がFe-9Cr-0.01N系合金の中をI-S雰囲気を引きずりながら運動するときの引きずり応力と転位速度との関係を示したものである。図中の◇印は単独のクロム原子雰囲気を転位が引きずって運動するときの引きずり応力、●印は転位が窒素とクロム原子の対雰囲気を引きずるとき引きずり応力である。図から明らかのようにクロム単独では引きずり応力に対する寄与が小さいが、転位速度が速くなると窒素-クロムの原子対は引きずり抵抗に大きな寄与をすることが分かる。運動転位の易動度 B は、転位速度と引きずり応力との関係を両対数グラフで示し、低転位速度域における直線の勾配から求めることができる。本実験の応力範囲、すなわち $\sigma=50 \sim 70$ MPaにおける歪速度として 3×10^{-8} /s、それに対応する有効応力として $\sigma^*=5$ MPa、 $M=2.0$ 、873Kにおける易動度 B として 1.4×10^{-17} m/s·Pa を式(10)に代入すると ρ の値として約 5×10^{12} m⁻² が得られる。この値は前節で求めた ρ_c の値とよく一致している。

上記のように、本実験において直線型遷移クリープが出現するときの転位密度の推定値が、異常遷移クリープの発現条件から期待される転位密度 ρ_c と一致したことは、前報で得た結論、すなわちI-S対を引きずりながら転位が粘性的運動していることおよび応力負荷時に急激な転位の増殖が生じなかったことを示唆している。なお、ここで評価した運動転位密度は焼戻しマルテンサイト鋼の転位密度としては低い、これは式(10)から求めた転位密度が運動転位密度であり、全転位密度の内、転位網やサブグレインを形成している転位は含まれないからであろう。N1およびN2に関し50 MPaの負荷応力下において直線型遷移クリープとならなかったのはN-Cr対の数が可動転位を固着するには不十分であったため、大多数の転位が応力負荷と同時にすべり運動を開始したためと解釈できる。本鋼の場合、固溶原子として置換型原子のCrおよびCoの他に侵入型原子の窒素を含んでいるが、CrとCoはともに原子半径がFe原子に近く、転位とこれらの固溶原子との弾性的相互作用は極めて小さい。また、窒素は873Kにおいて拡散係数が大きいので、窒素原子単独の溶質雰囲気が形成されても引

きずり抵抗応力に対する寄与は極めて小さい。これに対し、窒素原子とCr原子が化学的親和力によってN-Cr対を形成している場合には、I-S対の拡散速度がCr原子の拡散速度に支配されるので、Class A合金と類似の固溶強化機構が働くと考えられることができる。以上の考察および前報⁵⁾で明らかにした事項、すなわち平均有効応力が巨視的な平均転位速度にほぼ比例することおよび瞬間塑性歪が観測されないことから、遷移クリープが直線型になった理由として固溶N-Cr対による転位の固着効果、すなわちI-S効果がクリープ速度を支配していると考えてよいであろう。また、実験結果は固溶窒素濃度が高い程直線型遷移クリープが発現し易い傾向を示している。遷移クリープの形態異常は転位の引きずり抵抗応力が大きいときに生じる現象であるから、窒素濃度が高いほど、すなわちI-S対を捕捉している転位の割合が多いほど直線型遷移クリープになり易いと考えられることができる。また、転位速度が速いときほど引きずり抵抗応力が增大するから、定性的には転位の粘性運動から期待される挙動が実験結果でも得られている。しかし、負荷応力が70 MPaのときには直線型または逆遷移型挙動は観測されていない。この理由は明らかでないが高い応力レベルでは転位の溶質雰囲気からの離脱が生じる²³⁾ことに関与しているのであろう。

4.4 応力指数

応力指数に関する本鋼の特徴は、析出強化合金であるのに応力指数 n が比較的低いこと、窒素量の増加に伴い n 値が減少することおよび本鋼における転位が粘性運動をしていると考えられるのに純金属単相材料の応力指数に近いことである。本鋼は M_2N 系の第二相粒子で強化された析出強化材であることを考慮すると、本鋼の n 値は他の耐熱鋼に比べて低い値である。実際、石ら⁹⁾は2.25Cr-1Mo鋼の n 値が10に近いと報告しており、本鋼と同様な焼戻しマルテンサイト組織鋼のMod.9Cr-1Mo鋼の場合も応力指数はおおよそ10程度である²⁴⁾。これらの耐熱鋼の応力指数が単相材料に比べて大きい理由は、これらの耐熱鋼が $M_{23}C_6$ 、 M_6C および Mo_2C 等による析出強化材であることを考えると首肯できる。

第2相粒子を含む材料の応力指数が単相材料の応力指数に比べて大きい理由を解明するために多くの努力が払われてきたが、転位論に基づく満足する説明は得られていない²⁵⁾。しかし、現象論的には、第2相を含む材料の変形応力は母相自体を変形するのに必要な応力と第2相に由来するしきい応力との和から成り立っていることが示されている²⁶⁾。この加算則が成立すると、外部応力がしきい応力 σ_{TH} に近づくと見掛けの応力指数が著しく増加することが知られている²⁷⁾。

いま、第2相粒子を含まない単相材料の応力指数を n_T と表すと、 n_T は次式で表される。

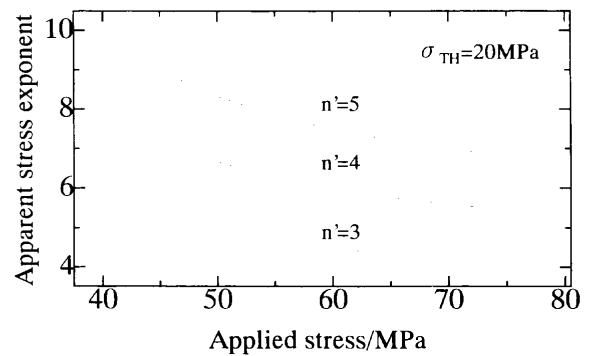


Fig. 6. Change in apparent stress exponent with applied stress for a steel with stress exponent of matrix being 3, 4 or 5.

$$n_T = \partial \ln \dot{\epsilon} / \partial \ln (\sigma_a - \sigma_{TH}) \quad \dots \dots \dots (11)$$

他方、 n の定義は式(2)より次式のように表される。

$$n = \partial \ln \dot{\epsilon}_0 / \partial \ln \sigma_a \quad \dots \dots \dots (12)$$

これらの式から n_T と n との関係は次式で表される²⁶⁾。

$$n = \frac{n_T \sigma_a}{\sigma_a - \sigma_{TH}} \quad \dots \dots \dots (13)$$

式(13)から σ_a が σ_{TH} に近づくと n 値が無限大になり、 σ_{TH} が σ_a よりも圧倒的に小さければ n 値は n_T に近づくことがわかる。

中島ら²⁷⁾は析出型合金のしきい応力および析出物の大きさと分布を詳細に調べ、整合析出物を含む合金ではしきい応力がOrowan応力に一致するが、非整合析出物の場合、しきい応力はポイド強化応力に一致すると報告している。ポイド強化応力²⁸⁾はOrowan応力にほぼ等しいから、ここではOrowan応力をしきい応力とみなし、見掛けの応力指数と単相材料の応力指数との関係を式(13)に基づいて検討する。

前報⁴⁾の結果から、本鋼のOrowan応力は窒素濃度に依存するが、その値は12から32 MPaで、その平均値は $\sigma_{TH} = 20$ MPa程度である。 n_T として3.0, 4.0および5.0の場合を先験的に仮定し、式(13)に基づいて見掛けの応力指数 n と外部応力との関係を計算した結果をFig. 6に示す。式(13)から期待されるように、いずれの場合でも外部応力が増加するにつれて見掛けの応力指数は低下している。本研究における応力範囲は50から70 MPaであるが、この応力範囲において見掛けの応力指数が3.9~5.0になるのは n_T が3の場合である。このことは、本研究で扱った鋼が析出物を含まない単相材料であるならば、応力指数が3程度であることを意味している。換言すれば、本鋼の応力指数は代表的なClass M合金の応力指数に近いが、マトリックスの変形はClass A合金の変形機構で支配されていることを示唆している。

本鋼の応力指数に関する他の特徴は、窒素濃度が高くな

るにつれて応力指数が減少することである。マトリックスの変形速度が転位の引きずり運動に支配されている場合、応力指数が濃度に依存するのは珍しいことではない。実際、Al-Mg合金²⁹⁾、Au-Ni合金³⁰⁾では溶質濃度とともに応力指数が減少する。この現象は、溶質濃度が増加するにつれて溶質雰囲気を引きずる転位の割合が増加するためだと解釈できる。以上の考察のみから本鋼のクリープ変形機構を論じることは難しいが、前報の結果⁴⁾や、本クリープ試験条件で直線型遷移クリープが観測されたことを総合すれば転位の溶質雰囲気引きずり運動が変形を律速していると考えてよいであろう。本鋼の化学組成に照らして考えるとCr原子単独ではFe原子との原子サイズミスフィットがほとんどないため固溶強化は期待できないが、直線型遷移クリープ発現、応力指数の窒素濃度依存性はN-Cr対によるI-S効果を考慮すれば理解できる。

5. 結言

高窒素フェライト系耐熱鋼の高温クリープ変形機構を検討する目的で、高窒素9Cr-2Co鋼の定荷重クリープ試験を行った。試験条件は温度873K応力50, 60および70 MPaである。解析は仮想的初期歪速度に注目して行った。得られた知見の主なものは以下の通りである。

(1) 窒素濃度の増加につれてクリープ速度は低下して破断寿命は長くなる。

(2) クリープ歪速度の対数と真歪との間には比較的広い歪域に渡って次式で示す線形の関係が成立する。

$$\ln \dot{\epsilon} = \ln \dot{\epsilon}_0 + \Omega \epsilon$$

ここに $\dot{\epsilon}_0$ および Ω はそれぞれ仮想的初期歪速度および歪速度加速因子である。

(3) ある負荷条件の下ではクリープの初期段階に直線型の遷移クリープが観測された。そこで、遷移クリープに形態異常が生じる条件から期待される臨界転位密度 ρ_c を算出したところ、本実験条件のもとでI-S雰囲気を引きずりながら転位が運動していると仮定して求めた転位密度は ρ_c に近いことが明らかになった。この事実は、本条件の下

で転位がI-S雰囲気を引きずりながら運動していることを示唆している。

(4) 仮想的初期歪速度は応力のべき乗に比例し、応力指数 n は窒素濃度の増加とともに5.0から3.9へと変化した。しきい応力の概念に基づき、マトリックスの変形に対応する応力指数を評価したところ、およそ3程度であることが推察される。

文 献

- 1) F.Masuyama and M.Ohgami: Proc. of JIMIS-7, JIM, Sendai, (1993), 325.
- 2) 大神正浩, 長谷川泰士, 徳光直樹, 増山不二光: 学振耐熱金属材料第123委員会研究報告, **32** (1992), 97.
- 3) F.Masuyama, K.Hiromatsu and Y.Hasegawa: *ISIJ Int.*, **36** (1996), 825.
- 4) K.Hara, H.Aoki, F.Masuyama and T.Endo: *ISIJ Int.*, **37** (1997), 181.
- 5) K.Hara, F.Masuyama and T.Endo: *Tetsu-to-Hagané*, **82** (1996), 1041.
- 6) K.Monma and H.Sudo: *J. Jpn. Inst. Met.*, **30** (1966), 558.
- 7) T.Motoyoshi, H.Sato and H.Oikawa: *J. Jpn. Inst. Met.*, **57** (1993), 890.
- 8) M.Praeger: Proc. of 10th Int. Conf. on Strength of Materials, JIM, Sendai, (1994), 571.
- 9) J.Z.Shi and T.Endo: *Tetsu-to-Hagané*, **80** (1994), 795.
- 10) A.Orlova and J.Cadek: *Philos. Mag.*, **28** (1973), 891.
- 11) T.Matsuo, K.Kimura and H.Kikuchi: *Denki Seiko*, **58** (1987), 94.
- 12) K.S.Park, F.Masuyama and T.Endo: *Tetsu-to-Hagané*, **84** (1998), 553.
- 13) H.Oikawa, M.Maeda and S.Karashima: *Scr. Metall.*, **6** (1972), 339.
- 14) S.Karashima: *Tetsu-to-Hagané*, **65** (1979), 820.
- 15) 及川 洪: 転位のダイナミクスと塑性, 鈴木平編, 裳華房, 東京, (1985), 218.
- 16) 材料強度の原子論, 木村宏編, 日本金属学会, 仙台, (1985), 132.
- 17) A.H.Cottrell and M.A.Jaswon: *Proc. R. Soc. A*, **199A** (1949), 104.
- 18) 金属データブック改訂2版: 日本金属学会編, 丸善, 東京, (1984).
- 19) H.Hayakawa, E.Nakajima and H.Yoshinaga: *J. Jpn. Inst. Met.*, **53** (1989), 1113.
- 20) S.Takeuchi and A.S.Argon: *J. Mater. Sci.*, **11** (1976), 1542.
- 21) K.Hara and T.Endo: *Mater. Sci. Eng. A*, **234-236** (1997), 234.
- 22) H.Yoshinaga, S.Matsuo and H.Kurishita: *J. Jpn. Inst. Met.*, **48** (1984), 35.
- 23) T.Endo, T.Shimada and T.G.Langdon: *Acta Metall.*, **32** (1984), 1991.
- 24) K.S.Park, F.Masuyama and T.Endo: *Tetsu-to-Hagané*, **84** (1998), 526.
- 25) J.Cadek, Translated into Japanese by H.Oikawa: *Bull. Jpn. Inst. Met.*, **26** (1987), 404.
- 26) H.Nakashima, F.Yoshida and H.Yoshinaga: Proc. of JIMIS-7, JIM, Sendai, (1993), 155.
- 27) R.W.Lund and W.D.Nix: *Acta Metall.*, **24** (1976), 469.
- 28) R.O.Scattergood and D.J.Bacon: *Acta Metall.*, **30** (1982), 1665.
- 29) R.Horiuchi and M.Otsuka: *J. Jpn. Inst. Met.*, **35** (1971), 406.
- 30) C.M.Sellers and A.G.Quawel: *J. Inst. Met.*, **90** (1961-62), 329.