

一方、伸び、絞りは低い。Siの増加により空冷材の高温引張り強さ、耐力は増加し、伸び、絞りは低下する。

(8) 熱疲労寿命および熱亀裂発生を従来の鍛造用型鋼の代表と考えられる SKT4 と比較すると本報の Si-Cr-Mo-V 系鋼が格段にすぐれていることが判明した。

さて、以上の報告した Si-Cr-Mo-V 鋼およびこの系統の鋼の通性は次のとおりである。

変態点が高い。

変態時の体積変化が少ない。

焼もどし軟化抵抗が大きい。

高温における耐力、引張り強さが大きい。

延性、靱性が比較的良好である。

耐熱亀裂性においてすぐれている。

よつて以上の諸特性を巧みに利用し、個々の使用目的に応じて要求される性質に適合するように、1.5%Si-1%Cr-0.4%Mo-0.2%V の基本成分を修正して使用すればよいと考える。

本報の熱疲労試験および耐熱亀裂性試験については、

それぞれ、住友金属工業株式会社中央技術研究所主任研究員西岡邦夫博士および同鈴木和郎博士のご協力を得たことを記し厚く御礼申し上げる。またこの一連のSi-Cr-Mo-V 系熱間加工用工具鋼に関する研究の発表を許可された同社常務取締役中央技術研究所長住友元夫博士に深く感謝申し上げます。

文 献

- 1) 邦武, 加藤, 長谷川: 鉄と鋼, 49 (1963) 3, p. 310~312
- 2) 邦武, 加藤: 鉄と鋼, 49 (1963) 10, p. 1532~1533
- 3) 邦武, 加藤: 鉄と鋼, 50 (1964) 4, p. 666~668
- 4) Metals Handbook, vol. 1 (1961) Amer. Soc. Metals (原データは J. M. HODGE, M. A. OREHOSKI: Trans. AIME, 167 (1946) 627 による)
- 5) Atlas zur Wärmebehandlung der Stähle, Max-Planck-Institut für Eisenforschung: 1954/56/58
- 6) 邦武: 鉄と鋼, 49 (1963) 1, p. 37~46
- 7) 加藤ほか: 未発表
- 8) 加藤, 駒田, 邦武, 西岡: 鉄と鋼, 49 (1963) 3, p. 312~314

18-8Ti 鋼のクリープおよびクリープ破断特性におよぼす 初期析出状態の影響*

行 俊 照 夫**

Effect of the Initial Precipitate States on the Creep and Creep Rupture Characteristics of 18-8 Ti Stainless Steel

Teruo YUKITOSHI

Synopsis:

The initial precipitate states in 18-8 Ti stainless steel with variable precipitate amount and shapes are made by heat treatment and their effects on the creep and creep rupture characteristics are mainly investigated. Hardness at room temperature and short time tensile test at high temperature are examined for comparison with creep strength. The microstructures from extracted replica and thin foil are observed by electron microscopy.

The creep characteristics are good represented for soluble Ti content (or soluble C content) and it is suggested that mutual action between soluble Ti and C is fairly great for creep strength. Moreover, the creep characteristics are strongly influenced by the initial precipitate states and this is discussed from the view points of mutual action between precipitates and dislocation. The needle type precipitate, which is assumed to be Cr_3C_2 , is found to have the relation with the great decrease of creep strength and its mechanism is discussed. It is observed that the effect of the initial precipitate states on the hardness and short time tensile properties are very little.

(Received 9 Jan. 1968)

* 昭和43年1月9日受付 (依頼論文)

** 住友金属工業(株)中央技術研究所

1. 緒 言

いままでにクリープおよびクリープ破断に関しては数多くの理論的な取り扱いがなされてきた。初期においては現象論的な取り扱いや、それに反応速度論をとり入れたものが主流であったが、その後の転位論の発展とともにクリープ変形に対する転位論が重要な位置をしめるようになった。しかし、そのほとんどが純金属ないしは固溶体に近い合金に関するもので、析出物の影響を扱ったものとしては粒子分散型合金についての ANSELL らの理論¹⁾や析出物の粒子間隔とクリープ速度との関係を求めた MCLEAN らの実験²⁾など 2, 3 の例があるにすぎない。しかも、このようなクリープ理論はいずれもまだ材料の特性を十分に説明するには至つておらず、最近の透過電子顕微鏡観察による実験結果から新しい理論が出されつつあるのが現状のようである。

一方、われわれが普通取り扱っている実用鋼は必ず析出を伴うものであり、しかもその析出物の形態も理論的に取り扱われるような簡単なものではなく、粒状、糸状、針状、盤状など種々雑多であり、従来の理論をそのまま適用することはむずかしい。まして本報告で述べるボイラ用材料は長時間使用されるため、炭化物、窒化物、金属間化合物など種々の形態の析出物が共存して現われるのは必須である。したがって、たとえ理論的に取り扱いなくても析出物の諸性質におよぼす影響およびその役割について調べることは必要で、定性的にしる、その諸性質（とくに高温材料ではクリープ特性）と組織（析出物）との関係を見出すことはきわめて重要なことと考えられる。かかる観点から現在ボイラ用ステンレス鋼としてわが国でもっとも多く用いられている 18-8 Ti 鋼 (SUS29TB) をとり上げ、その析出状態のクリープ特性におよぼす影響について調べた。

18-8 Ti 鋼については高温強度および組織変化などすでに数多くの報告がなされているが、個々の析出物の役割について研究されたものはほとんどない。

先に 18-8 Ti 鋼について種々の熱処理の高温強度におよぼす影響が調べられ³⁾、クリープ特性の変化はクリープ試験中における金相的变化に基づくものであり、現

象論的には針状析出物（一応 Cr_2C_2 と同定）がクリープ特性の劣化と関係あることが指摘された。この際、時効処理としては析出を促進させるという意味から 750°C とやや高い温度での時効処理が施された。その後、著者らは 18-8 Ti 鋼の析出過程を詳細に検討した結果⁴⁾、これらの針状析出物は 650~700°C の長時間クリープ破断後にも現われ、しかも TiC を核として析出するばかりでなく、単独でも粒内から析出することが明らかになった。さらに、これらの針状析出物の出現と応力-クリープ破断時間の折れ曲がりとが対応していると考えられこの針状析出物がクリープ破断強度の劣化に大きな役割を果たしているであろうことが推測された。ここでは、この針状析出物を始め、18-8 Ti 鋼に現われる代表的な形態の析出物（おもに TiC）を析出量を変えて故意に析出させ、これら初期状態のクリープ特性におよぼす影響を調べた。また、析出物のない状態との比較の意味から極低炭素 18-8 Ti 鋼についてもクリープ試験を行なった。さらに、性質の比較のため常温硬度の測定および高温引張り試験も実施した。

2. 供試材および試験方法

供試材としてはボイラ用材料として現在もつとも多く使用されている 18-8 Ti 鋼を選んだ。析出物の種類を少なくするため、クロム炭化物などの析出をさけ Ti 含有量を普通（規格：Ti% = $(\text{C}\% \times 5) \sim 0.60$ ）よりもやや高目の $\text{Ti}/\text{C} \approx 12$ のものを使用した。供試材は 50 t 電気炉で溶解し、造塊、圧延後 20φ に鍛伸し、熱処理に供した。一方、極低炭素 18-8 Ti 鋼は電解鉄を使用し、3 kg の真空溶解炉で溶製し、Ti 含有量を 3 水準に変えた。Table 1 に供試材の化学成分を示す。

前処理としては結晶粒度をそろえ、なるべく固溶した状態を得るため、供試材はすべて始めに 1300°C の高温熱処理を行なった。いずれもその平均結晶粒度は No 1.5 ~ 1.8 であった。時効処理としてはいまままでに調査した結果^{4)~6)}に基づいて代表的な形態の析出物（糸状、粒状、針状）が得られるように配慮した。Table 2 にそれぞれの熱処理を示す。なお、極低炭素 18-8 Ti 鋼については時効処理は行なわなかった。

Table 1. Chemical composition (%).

Steel	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Ti	N
A	0.05	0.38	1.50	0.024	0.004	16.92	12.16	0.58	0.010
B	0.004	0.37	1.30	0.003	0.010	16.37	11.83	0.22	0.008
C	0.005	0.43	1.34	0.003	0.010	16.60	11.71	0.53	0.008
D	0.005	0.45	1.35	0.003	0.011	16.67	11.42	0.67	0.010

Table 2. Heat treatment of tested specimen.

Mark	Heat treatment
1	1300°C×1hr W.Q.
2	1300°C×1hr W.Q.+750°C×2hr W.Q.
3	1300°C×1hr W.Q.+800°C×2hr W.Q.
4	1300°C×1hr W.Q.+850°C×20hr W.Q.
5	1300°C×1hr W.Q.+900°C×10min W.Q.
6	1300°C×1hr W.Q.+950°C×20hr W.Q.
7	1300°C×1hr W.Q.+1000°C×2hr W.Q.
8	1300°C×1hr W.Q.+1100°C×2hr W.Q.

これらの初期状態における供試材を 1:1 の塩酸の加熱溶液によつて残渣抽出を行ない、Ti, C, N などの化学分析から析出物を定量した。試験としては 650°C において 14.0 kg/mm² の応力条件でクリープおよびクリープ破断試験を行なった。この際、加熱中の析出をさけるため、予備加熱時間をできるだけ短時間に保った。試験片寸法は 10φ×50 mm G.L である。組織観察としては、まず、初期状態を抽出レプリカにより電顕観察した。さらに、クリープ破断試験後のもの、およびクリープ試験を 3hr, 100hr で中止し、荷重をかけたまま加熱炉を引き上げて冷却したクリープの途中状態における試験片について組織を調べた。いずれも試験片の中央部から軸方向に薄片 (1 mm 厚さ) を採取し、化学研磨 (弗酸、塩酸、過酸化水素が 1:1:2 の混合液使用) 後、硝酸およびクロム酸の混合液による電解研磨によつて薄膜を作成し、透過電子線による直接観察を実施した。低応力のクリープ試験の場合には粒界すべりの寄与は少ないと考えられているので、組織観察はおもに粒内析出物について調べた。また、非金属介在物のような大きな析出物は高温強度におよぼす影響はほとんどないものとして、これらは組織観察からは除外した。

3. 試験結果

Table 3. Chemical and X-ray analysis of the residue extracted from the heat treated steels.

Mark	Chemical analysis								X-ray analysis	Shape of precipitate
	Cr	Fe	N	S	Ti	C	C*	C**		
A-1	0.009	0.001	0.007	0.005	0.075	0.022	0.019	0.009	TiC, (Ti ₂ S) (TiN)	—
A-2	0.016	0.001	0.007	0.005	0.092	0.023	0.023	0.013	TiC	Thread
A-3	0.021	0.001	0.007	0.004	0.160	0.035	0.040	0.031	〃	Thread
A-4	0.016	0.001	0.007	0.004	0.247	0.046	0.062	0.052	〃	Needle, thread
A-5	0.010	0.001	0.007	0.005	0.230	0.050	0.058	0.048	〃	Thread
A-6	0.015	0.001	0.007	0.005	0.235	0.040	0.059	0.049	〃	Thread, needle
A-7	0.008	0.001	0.007	0.005	0.228	0.045	0.057	0.047	〃	Granular, thread
A-8	0.010	0.001	0.007	0.005	0.155	0.035	0.039	0.029	〃	Granular

Notes C*: Evaluated C content when all of the extracted Ti content is assumed to precipitate as TiC

C**: Evaluated C content when all of the extracted-S and extracted-N content forms Ti₂S and TiN respectively, and the retained Ti content is assumed to precipitate as TiC.

3.1 初期状態

熱処理により種々の形態の析出物を析出させた初期状態における抽出レプリカの電子顕微鏡組織の一例を Photo. 1 に、代表的な形態の析出物の拡大写真を Photo. 2 に示す。また、抽出残渣の化学分析および X 線解析結果および析出物の形態は Table 3 に示すようである。

1300°C の固溶化処理のままでは A~D 材とも抽出レプリカ法による電子顕微鏡写真上にはほとんど析出物は認められない。ただ所々に大きな抽出物のみられることがあるが、これは抽出残渣の解析結果と考え合わせ、Ti₂S や TiN (C) のいわゆる溶け残りともみなされるものであると考えられる。糸状析出物は TiC と同定されるが、高倍率でみると Photo. 2 にみられるようにその多くは細かい粒状析出物の連なつたものである。(2), (3), (4) の時効処理材の順番に、加熱温度の高くなるほど析出量も多くなり、連なつた粒状析出物が大きく成長している。さらに高温になると粒状析出物を結ぶ部分が消失して、結果的には Ti の析出量が減少し、ついには大きな粒状析出物が個々に分離し、いわゆる粒状析出物の形態を示すようになる。さらに高温加熱された (8) の時効処理材では (7) の時効処理材のように糸状析出物が成長して分離した粒状析出物というよりはむしろ高温処理で固溶化傾向が強いために糸状析出物にまで成長せずに終わつたという状態で、やや細長い、糸状よりもむしろ粒状に近い形態をとる。これも TiC と同定される。一方、(4) および (6) の時効処理材には糸状析出物と共存して針状析出物が現われる。この針状析出物はその幅が非常に細く、長さ方向にかなり大きく成長する。その方向は全く任意で適度に彎曲しており、粒状の TiC を核として析出している場合もあるが、その多くは単独に析出しているようである。これには粒状析出物が連なつているということもないので糸状析出物と

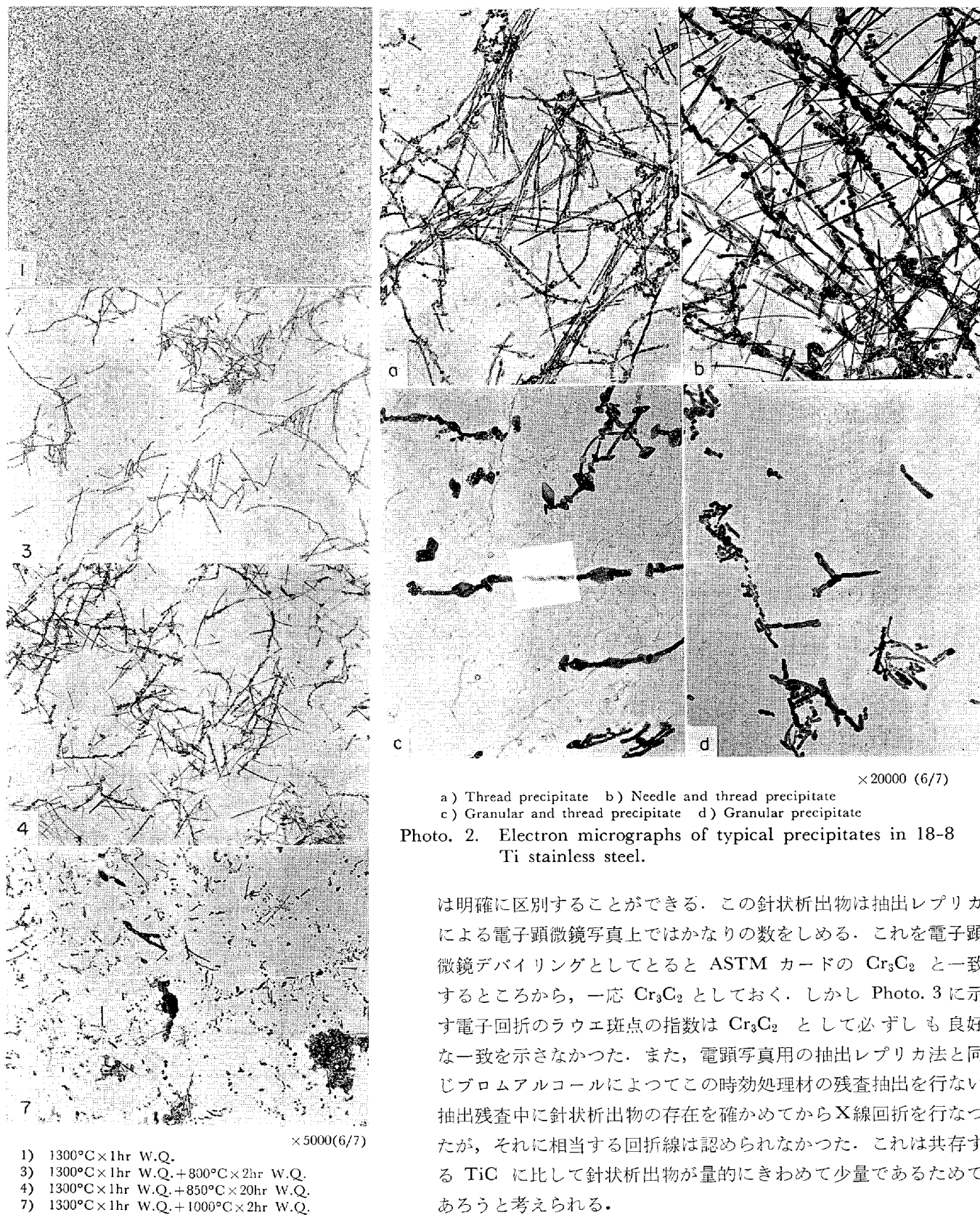


Photo. 1. Example of electron micrographs from the initial heat treated specimen of the steel A.

Photo. 2. Electron micrographs of typical precipitates in 18-8 Ti stainless steel.

は明確に区別することができる。この針状析出物は抽出レプリカによる電子顕微鏡写真上ではかなりの数をしめる。これを電子顕微鏡デバイリングとしてとると ASTM カードの Cr_3C_2 と一致するところから、一応 Cr_3C_2 としておく。しかし Photo. 3 に示す電子回折のラウエ斑点の指数は Cr_3C_2 として必ずしも良好な一致を示さなかつた。また、電顕写真用の抽出レプリカ法と同じブロムアルコールによつてこの時効処理材の残査抽出を行ない抽出残査中に針状析出物の存在を確かめてから X 線回折を行なつたが、それに相当する回折線は認められなかつた。これは共存する TiC に比して針状析出物が量的にきわめて少量であるためであらうと考えられる。

一方、抽出残査の化学分析および X 線解析結果から次のことがわかる。

(1) 各供試材の析出物中の Fe, S および N 含有量は各時効処理材とも分析誤差範囲内で変わらない。Fe 含有量はいずれも

0.001% ときわめてわずかであり、Fe が直接なんらかの析出物を形成しているとは考えがたい。含有S量はすべて残渣として抽出されているが、これは Ti_2S を形成しているものと考えられる。また、含有N量もほとんど残渣として抽出され、TiN および $TiC(N)$ の形で存在しているものと思われる。これらの析出物は時効処理に関係なく始めから共通に存在するものであり、本報ではとくに考慮する必要はない。

(2) Cr 量は $750\sim 950^\circ C$ のやや長い時効処理によつて絶対値はわずかであるが明らかに増加し、 $1000^\circ C$ 以上の加熱で大きく減少している。これは Cr を含むなんらかの化合物の存在していることを示すものである。

(3) 析出物中の Ti と C の含有量は各時効処理材について大きく、しかも両者相伴つて変化している。これは本供試材においては TiC が主要な析出物であることを示すものである。

(4) Table 3 に示したように抽出 Ti 量がすべて TiC になるものとして計算した C*量と実測 C 量とは (4), (6) および (7) 処理材を除いてはほぼ一致する。しかし、抽出された S と N 量とがすべておのおの Ti_2S および TiN を形成したとして計算した C** 量は上述の処理材以外は実測 C 量よりもかなり低い値となる。これらの計算には各元素の分析値の誤差が重なつて入ってくるので定量的な問題をこれ以上詳細に論ずることはできない。

またこの針状析出物は Ti を含まない 18-8 鋼や本実験での極低炭素の Ti 含有鋼 (B, C, D 鋼) には現われないが、Nb や Ti を含む 18-8 Nb 鋼および 18-8 Ti 鋼にのみ析出し、(Photo. 4) しかも両者で同一の電子回折像が得られる⁵⁾。16-13 Mo 鋼には類似の針状析出物が現われるが、これは $M_{23}C_6$ と同定され、問題の針状析出物とは異なる⁵⁾。さらに、この針状析出物は NbC や TiC を核として析出する場合がある。これらのことから、その析出過程は明らかではないが、問題の針状析出物は C および Ti または Nb と密接に関連していると考えられる。しかし、現在のところ、その成分組成についての説明はまだ十分でなく、今後の研究にまたねばならない。

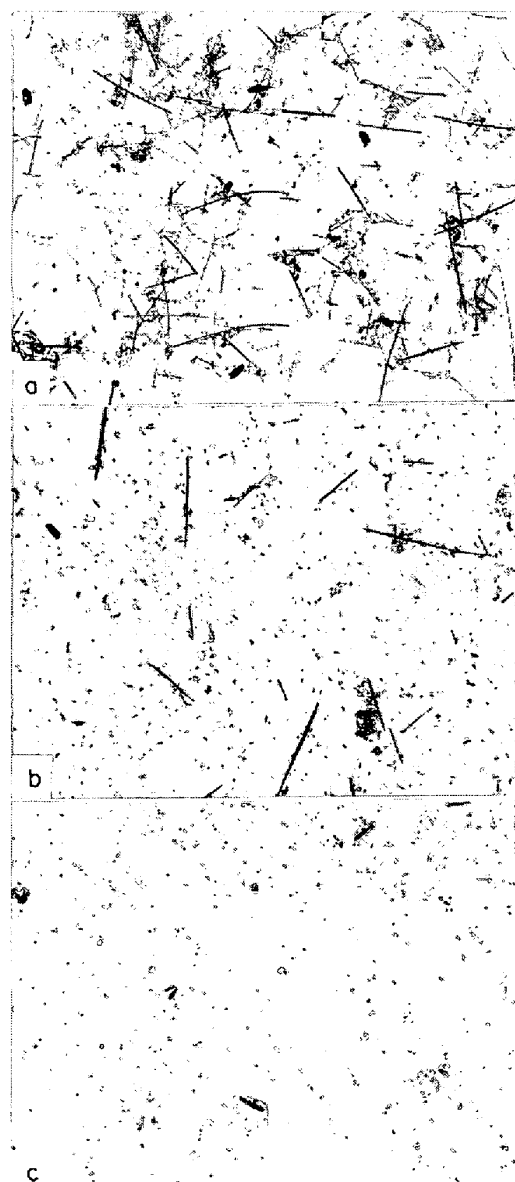
(5) 抽出残渣の化学分析の面からは Ti 量の分析のほうが精度が高く、C 量分析には多少問題があるよう



Needle precipitate $\times 20000$ (5/7)

Electron diffraction pattern

Photo. 3. Electron micrograph and electron diffraction patterns of needle precipitate.



a) 18-8 Ti steel (steel A)

b) 18-8 Nb steel

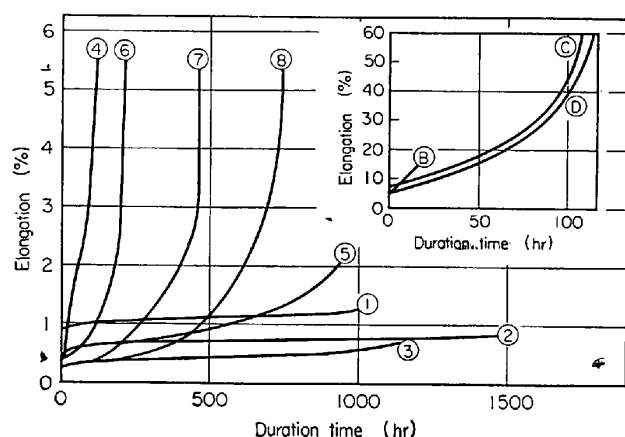
c) Extra low carbon 18-8 Ti steel (steel C)

Photo. 4. Comparison of precipitate states after 1000hr aging at $850^\circ C$.

(Solution treatment : $1300^\circ C \times 1hr$ W.Q.)

Table 4. Results of creep rupture test (650°C, 14.0 kg/mm²).

Heat treatment mark	Characteristic value	Initial elongation (%)	Min. creep rate (%/1000hr)	Creep rupture time (hr)	Elongation (%)	Reduction of area (%)
A-1		0.9390	0.19	1016.8	5.0	0.5
A-2		0.5220	0.104	1490.0	5.0	10.0
A-3		0.3250	0.11	1192.8	4.0	14.2
A-4		0.1330	20.0	123.6	8.0	17.0
A-5		0.2240	0.5	969.5	5.0	10.7
A-6		0.1850	1.3	213.0	6.0	16.9
A-7		0.1480	0.4	462.8	6.0	9.0
A-8		0.3670	0.4	748.0	6.0	11.0
B-1		4.3060	180	117.75	64.0	63.0
C-1		6.5310	180	109.0	64.0	77.8
D-1		4.1300	426	16.75	15.0	22.0

Fig. 1. Creep rupture curves under the condition of 650°C and 14.0 kg/mm².

ある。したがってデータの整理は析出 Ti 量を基礎にしてまとめた。

3.2 クリープおよびクリープ破断試験結果

高温強度におよぼす低応力の影響として 650°C, 14.0 kg/mm² の条件でクリープ破断試験を行なったが、その試験結果を Table 4 および Fig. 1 に示す。この場合、予備加熱中の析出をなるべくさけるため、保持時間は 2 hr とし、また析出のない極低炭素鋼についての試験も合わせ行なった。

低応力下でのクリープ破断試験の結果ではそのクリープ破断曲線は析出の初期状態により大きく変わる。すなわち、糸状析出物の現われる(2), (3)および(5)の時効処理材に比して針状析出物のみられる(4)および(6)の時効処理材のクリープ破断時間は異常に短く、粒状析出処理材はこれらの中に位置している。これを個々のクリープ破断の特性値について固溶 Ti 量に対して整理したのが Fig. 2~4 である。瞬間伸びは高い歪速度の場合に相当するが、この場合には(1)の固溶化処理材のみが大きな値をもつ以外はすべて固溶 Ti 量に対して

伸びが直線的に増加する良好な関係が得られ、析出物の形態分布による差はみられない。これは短時間引張り試験の場合とよく類似している。

これに対して、リクープ速度およびクリープ破断時間に及ぼす初期状態の影響は全く異なる傾向を示し、固溶 Ti 量に対してのみならず、析出物の形態および分布による差が明りようにみられる。この場合、クリープ破断時間と最小クリープ速度とはほぼ逆比例の関係にある。このことから本供試材のクリープ破断寿命は比較的短時間の試験によつてきまる最小クリープ速度によつて規定されることがわかる。換言すれば初期状態がクリープ破断強度を大きく左右するというのである。いま、Fig. 4 のクリープ破断時間をとつて考えると、固溶 Ti 量の高いほどクリープ破断時間が大きくなるが、固溶 Ti 量が同一であつても糸状析出物のみられる(2), (3)および(5)の時間処理材は(7)および(8)の粒状析出物処理材よりも明らかにクリープ破断強度が高くなっている。

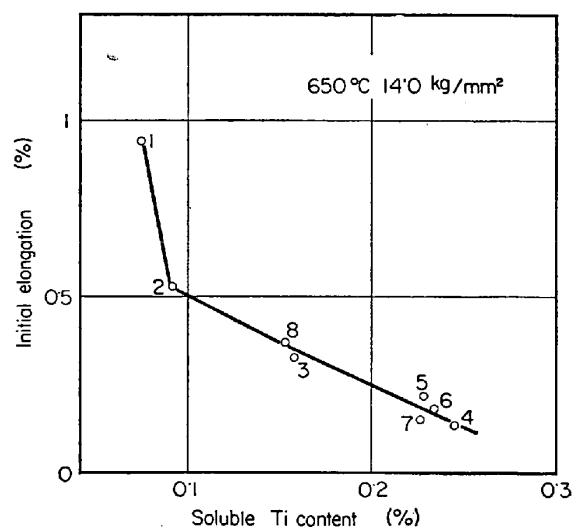


Fig. 2. Relation between initial elongation and soluble Ti content.

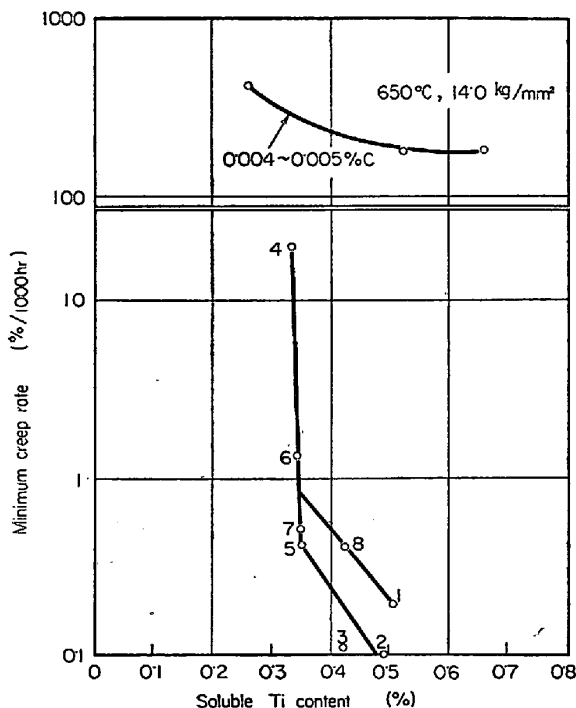


Fig. 3. Relation between min. creep rate and soluble Ti content.

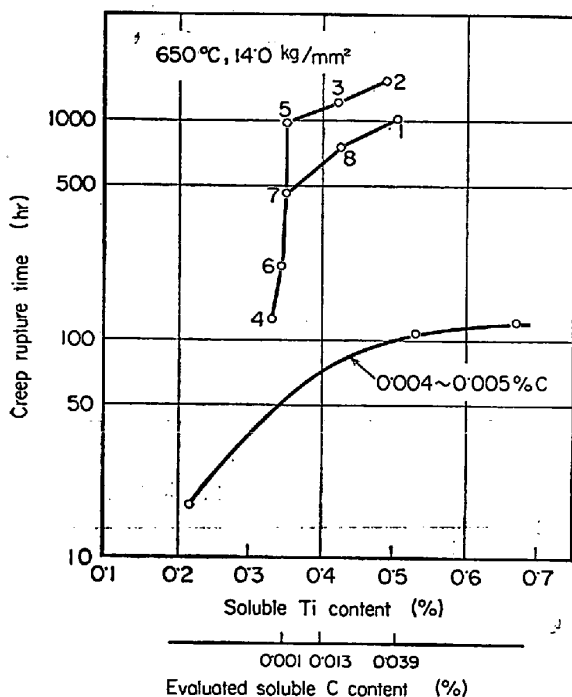
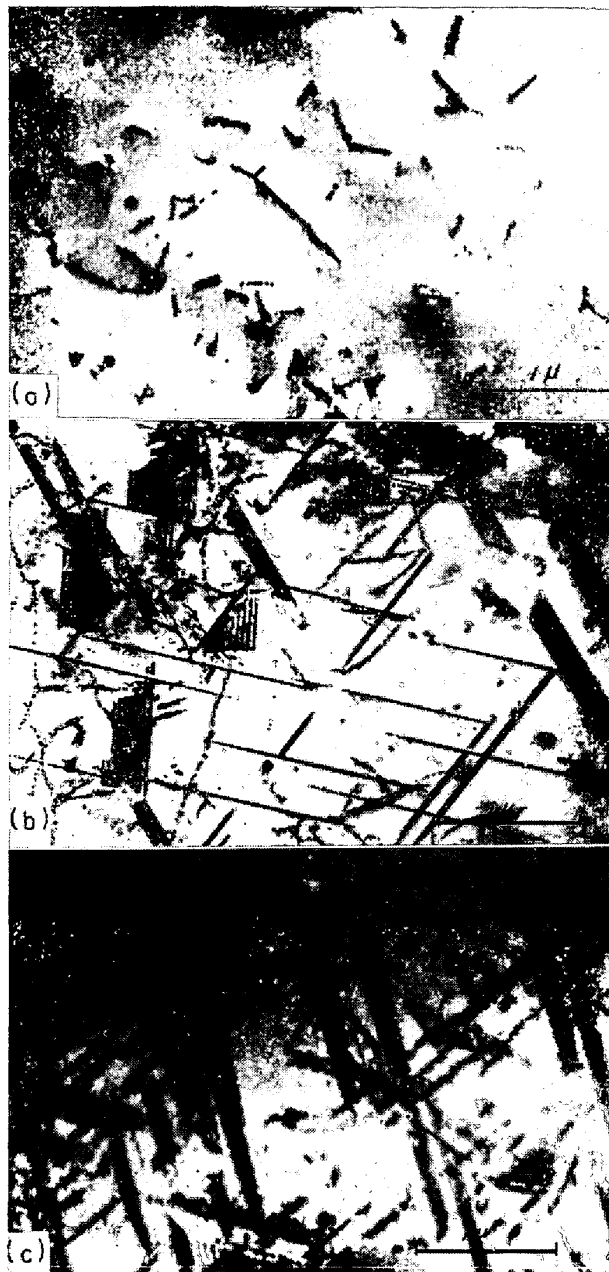


Fig. 4. Relation between creep rupture time and soluble Ti content.

さらに(2), (3)および(5)の時効処理材の各点はほぼ直線的になっている。また, (1)の固溶処理材の強度は(7)および(8)の時効処理材の強度の延長上にほぼ位置している。針状析出物のみられる(4)および(6)の時効処理材は(5)や(7)の時効処理材と固溶 Ti 量がほとん



Heat treatment : 1300°C×1hr W.Q.

Creep test condition : 650°C, 14.0kg/mm²

(a) after 3hr creep test (b) after 100hr creep test

(c) after 1016.8hr creep rupture test

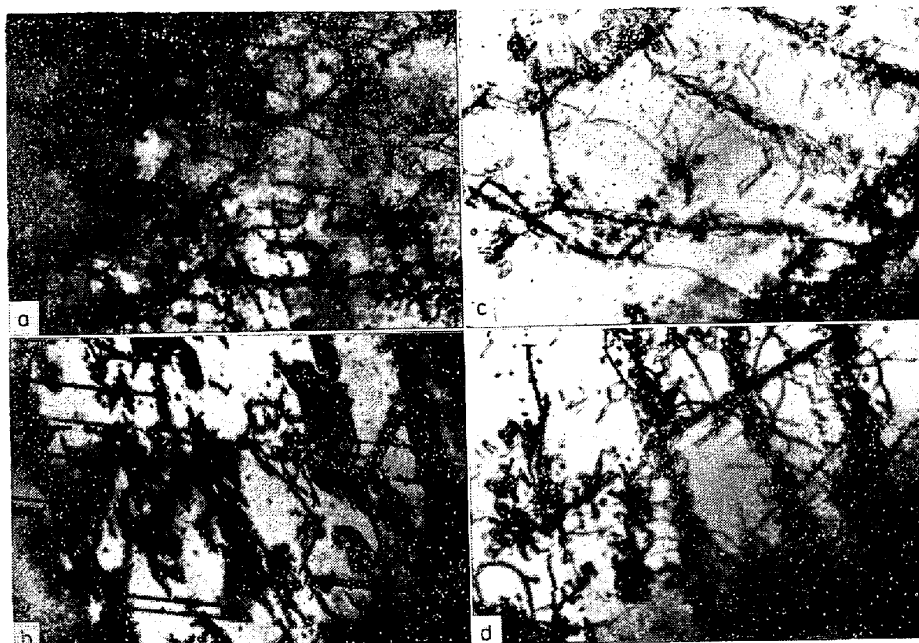
Photo. 5. Transmission electron micrographs [from the solution treated specimen during creep test.

ど変わらないにもかかわらず, クリープ破断強度は非常に急激に低下しており, その低下は針状析出物の量の多い(4)時効処理材においてとくに大きい。一方, 極低炭素 18-8 Ti 鋼のクリープ破断強度は固溶 Ti 量の増加につれて増大するようであるが, ある程度以上になるとその影響は小さくなる。ほとんど析出の見られないことからこれは純粋に Ti の固溶強化によるものであると考えられる。一方, 破断伸びおよび絞り は Table 4 にみら

れるように結晶粒が大きいので A 鋼ではすべてきわめて小さく、初期状態による差はそれほど顕著ではない。しかし、極低炭素の供試材では伸びが非常に大きくでているが、D 鋼では B および C 鋼に比して破断伸びおよび絞りが減少している。

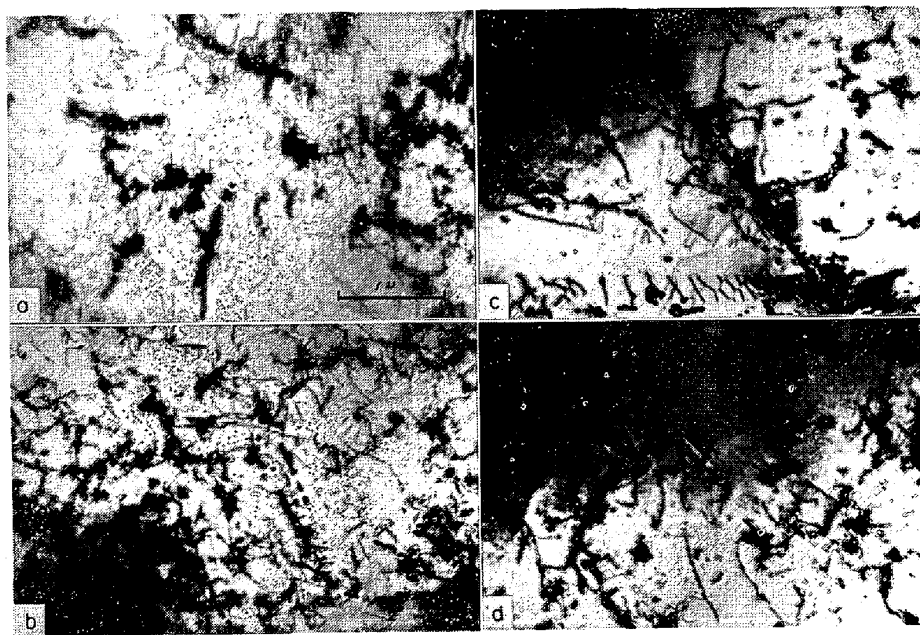
3.3 組織の観察

650°C で行なつたクリープ試験については試験時間 3 hr および 100hr で試験中止した試験片より薄膜を作成し直接観察を行なつた。前者はクリープの第 1 段階、後者はクリープの第 2 段階に相当するものである。さらに極低炭素ステンレス鋼 (B, C, D) および A 鋼の一部についてはクリープ破断後の試験片についても直接観察を実施した。これらの結果の代表的な例を Photo. 5 ~ Photo. 9 に示す。Photo. 5 に示す (1) の固溶化処理材では始め転位のみであつたものが、100hr のクリープ試験後には特徴的な縞状模様を示す積層欠陥が現われてくるようになる。この場合、積層欠陥の成長は (1) 処理材を単に加熱した場合に比してかなり早い。これはクリープ変形により積層欠陥成長の核が形成されたためであると考えられる。クリープ試験時間の増加とともに積層欠陥は成長し、同時に析出が生じ、クリープ破断試験後には欠陥の一部が欠けて点状の析出物が形成されるようになる。この積層欠陥の存在は積層欠陥自身およびそこに析出する析出物の分散により材料の強化に役立つと考えられている⁹⁾。これらの積層欠陥は Ti (または C) の固溶量の高い (1) の固溶化処理材および (2) の時効処理材の一部に現われるが、固溶量の低下する (3) 処理材ではすでにみられなくなる。これは固溶 Ti 量 (または固溶 C 量) が積層欠陥エネルギーを減少することを示すものである。



Heat treatment { (a)(b) : 1300°C×1hr W.Q+750°C×2hr W.Q
{ (c)(d) : 1300°C×1hr W.Q+800°C×2hr W.Q
Creep test condition : 650°C, 14.0kg/mm²
(a)(c) : after 3hr creep test (b)(d) : after 100hr creep test

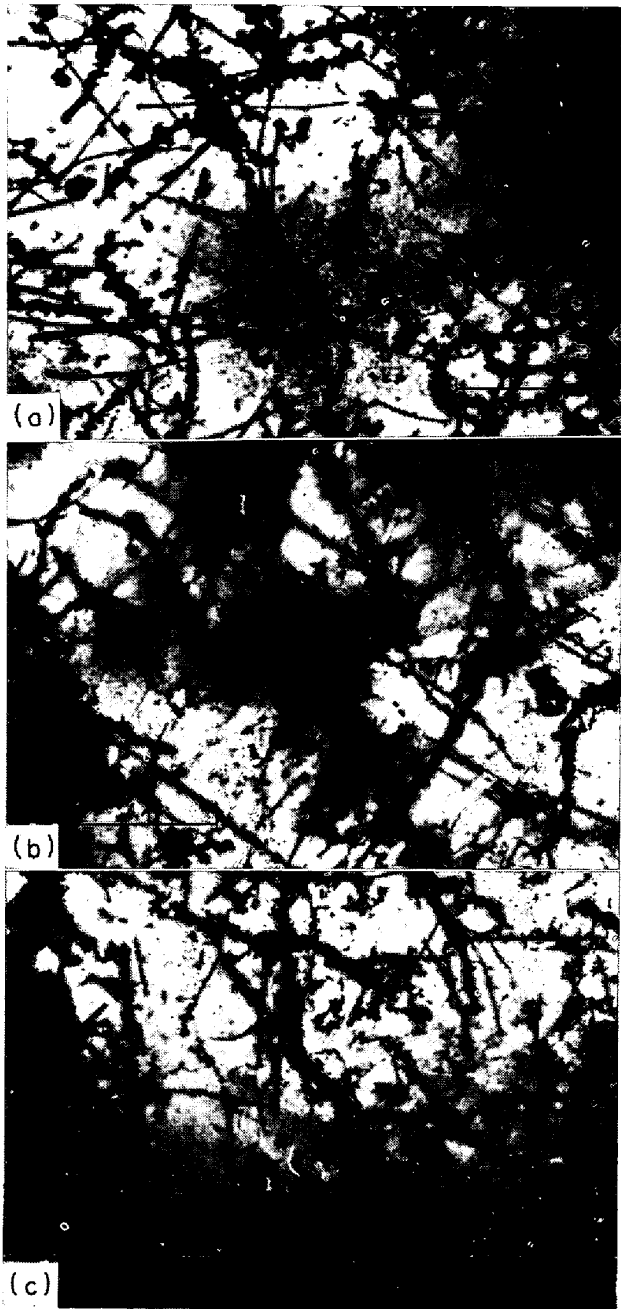
Photo. 6. Transmission electron micrographs from the specimen with thread precipitates during creep test.



Heat treatment { (a)(b) : 1300°C×1hr W.Q+1000°C×2hr W.Q
{ (c)(d) : 1300°C×1hr W.Q+1100°C×2hr W.Q
Creep test condition : 650°C, 14.0kg/mm²
(a)(c) : after 3hr creep test (b)(d) : after 100hr creep test

Photo. 7. Transmission electron micrographs from the specimen with granular precipitates during creep test.

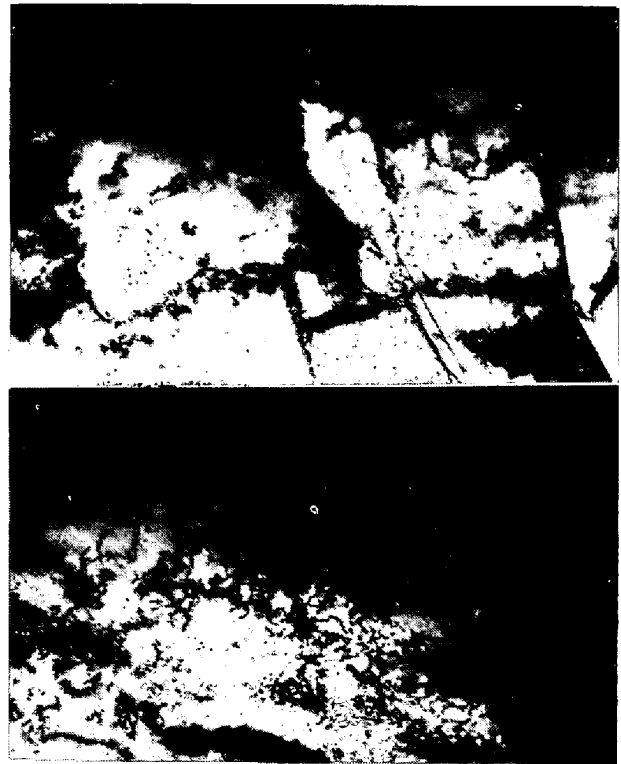
Photo. 6 および Photo. 7 は糸状および粒状析出物のある場合の電顕写真である。この場合、特徴的にはいずれも析出物に転位のからみついている現象がみられるということである。この析出物への転位のからみつきの程度は析出物の形態により差がみられるようであるが、その



Heat treatment : $1300^{\circ}\text{C} \times 1\text{hr W.Q.} + 850^{\circ}\text{C} \times 20\text{hr W.Q.}$
 Creep test condition : 650°C , 14.0kg/mm^2
 (a) after 3hr creep test (b) after 100hr creep test
 (c) after 123.6hr creep rupture test

Photo. 8. Transmission electron micrographs from the specimen with [needle and thread precipitates during creep test.

定量的な評価は困難である。しかし析出物が転位とのからみつきという作用によりクリープに対してかなりの抵抗になっているであろうと推定される。一方、針状析出物が存在する場合をPhoto. 8に示すが、この場合は様相がかなり異なる。ここでは針状析出物と混在する糸状析出物への転位のからみつきは前述と同様にみられるが、現象的には針状析出物への転位のからみつきがほとんど



Heft treatment : $1300^{\circ}\text{C} \times 1\text{hr W.Q.}$
 Creep test condition : 650°C , 14.0kg/mm^2

Photo. 9. Example of transmission electron micrographs from the extra low carbon specimen C after creep rupture test.

みられないということである。この原因については明らかではないが、これがクリープ特性に大きい影響をおよぼす一因であろうとも考えられる。これらに対して極低炭素ステンレス鋼のクリープ破断後の電顕写真の1例をPhoto. 9に示すが、ここではA鋼で全くみられなかったセル構造が現われた。さらに、C鋼はA鋼の固溶化処理材(1)と同程度のTi含有量を含み、しかも破断伸びが大きくて加工度が高く積層欠陥が生じやすい条件にあるにもかかわらず全く認められなかった。このことは積層欠陥エネルギーの減少がC量に大きく依存していることを示すものである。

以上のようにおのおの初期状態によつてクリープ中の転位の様相や転位と析出物との相互作用が著しく異なることが観察された。さらに転位の様相には、固溶Ti量のみならず、固溶C量が大きな役割を示すことが示された。

4. 考 察

以上の結果から 18-8 Ti 鋼のクリープおよびクリープ破断特性とその析出状態との関連性について2, 3の検討を行なつてみよう。本実験結果の特徴としては、クリープおよびクリープ破断特性はいずれも固溶Ti量

(または固溶C量)によつてよく整理され、さらに、これに析出物の形態の影響が加わっているということである。析出物としては糸状炭化物のほうが粒状析出物よりも強度に対する効果は大であるが、針状析出物の析出はクリープ強度を著しく劣化させるという現象がみられた。一方、組織面ではクリープ試験材の観察から、粒状および糸状析出物に転位のからみつがみられたが、針状析出物と転位との間にはこれらの相互作用は認められなかった。これらの現象を固溶強化および析出強化の考えから考察してみる。

一般に固溶元素のクリープ速度におよぼす役割としては歪硬化におよぼす影響よりも回復速度におよぼす影響のほうが非常に大きいと考えられ、固溶元素のクリープ速度への影響はとりも直さず回復効果におよぼす影響であり、これには次の3つの場合が考えられている⁹⁾。

(1) 原子半径の差に基づく推察される効果で、固溶元素がジヨグの形成を妨害することにより転位の上昇を妨げる。

(2) 積層欠陥に集まる固溶元素は積層欠陥を拡げ、したがつて転位が上昇し、クロススリップすることをより困難にする。

(3) 固溶元素が量的に多い場合には拡散速度を変えこれを通じてクリープ速度を変える。

本実験の場合、固溶 Ti は量的に僅少で、しかも原子半径が地と大きく変わることも考えられないから(1)および(3)の項は無視して考えてもよいであろう。

一方組織変化の観察から固溶 Ti および固溶C量の差によつて積層欠陥の現われ方に相異のあつたところからみて、固溶元素の影響としては(2)項の積層欠陥エネルギーにおよぼす影響が一番大きいものと考えられる。

しかしCの低いB, C, D鋼にみられるように固溶Tiのみのクリープ破断強度への寄与は少ない。また Ti を含まぬ 0.05% C の 1100°C の固溶化処理を施した18-8鋼の 650°C, 14.0 kg/mm² 条件下におけるクリープ破断時間は 100hr 程度である⁹⁾。この場合、クロム炭化物が析出する点、多少問題はあるが、固溶Cのみによる強度への影響はそれほど大きいものではないと考えられる。一方、A鋼の(1)処理材での強化はほとんどが固溶強化によるものと考えられるが、単にCとTiの固溶強化の加算とみただけでは説明することはできない。したがつて、この場合、TiとCとが共存することによる相互作用がかなり大きく作用しているものと考えられる。Fig. 6の横軸に析出 Ti が Ti₂S, TiN および TiC を形成したとして計算した固溶C量を示したが、A鋼ではTiとともにCもかなり固溶している。

さらに、これに析出物の影響が加わる。析出物のクリープ性質への影響は転位の移動に対する障害物として作用する。この相互作用は組織観察からみられたように転位と析出物のからみつきという形で現われているものと考えられる。しかし、現在のところ、この実験事実に基づいた理論は打ち立てられていない。また粒状と糸状TiCの析出物の形態によるクリープ強度の差は両者の potential barrier の差によつて定性的な説明は考えられるが、定量的な評価はむずかしい。一方、(4)および(6)の時効処理材において、針状析出物への転位のからみつきはみられないが、これだけであればクリープ抵抗性がないというだけでこれほど大きく劣化する必要はない。顕著なクリープ強度の劣化を説明するためには、この針状析出物の存在がクリープ性質の低下を促進していると考えねばならず、さらにほかの要因について検討する必要がある。

(4)および(6)処理鋼は TiC の析出によつてすでに固溶C量がかなり減少している。もし、針状析出物が前述のようにCを含むものであるとすると、針状析出物によつてさらに固溶C量が減少し、ある制限値以下となつて、固溶強化に有効なCとTiとの交互作用が消失し、そのため、クリープ破断強度の劣化をもたらしたという可能性が考えられる。しかし、この点について決定的な結論をひき出すためには、さらに詳細な研究が必要である。

一方、これらのクリープ特性と比較するため、初期状態を変えたA鋼について常温硬度および 650°C における高温引張り試験を実施した。硬度は 10 kg 荷重によるビッカース硬度を測定し、高温引張り試験は 10 ϕ $\times$ G. L. 50 mm の試験片を用いて引張り速度一定(クロスヘッド間引張り速度=1 mm/min)で行なつた。試験結果を Fig. 5~6 に示す。クリープ特性の場合と同様に横軸には固溶 Ti 量をとつた。硬度は固溶 Ti 量とともに減少しているが、換言すれば析出量による硬度上昇であつて、これは明らかに析出強化によるものである。(2)および(3)の糸状析出物が現われる時効処理材は同一固溶 Ti 量に対して Hv 20 程度であるがほかより高くなつている。この原因として析出物の分布の差が考えられるが、硬度のばらつきを考慮すると差はわずかであり、初期析出状態の差は硬度にそれほど顕著な影響をおよぼさないものと考えられる。

低応力のクリープ破断試験に対して高応力の場合の短時間引張り試験の場合も、引張り強さおよび耐力は固溶 Ti 量に対してよく整理される。引張り強さは固溶 Ti 量に対して大きく増加するが、耐力は(1)の処理材のみが

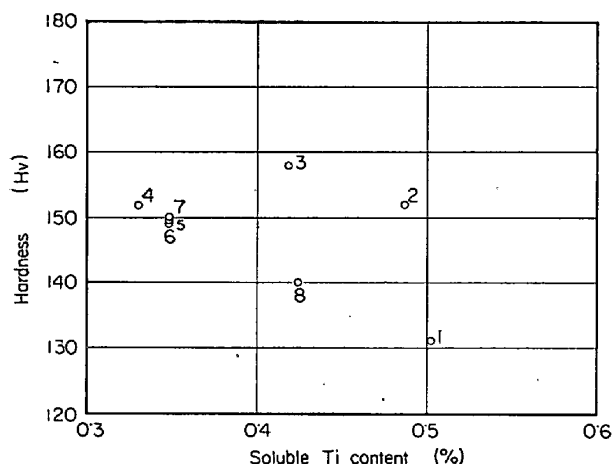


Fig. 5. Relation between hardness at room temperature and soluble Ti content.

大きく低下し、そのほかはほとんど変わらず、わずかに固溶 Ti 量に対して減少の傾向がみられる。(7)および(8)の粒状 TiC の析出する時効処理材がほかに比してやや強度が低くなっているが、その差は顕著でない。また、伸び、絞りには各時効処理材でばらついてはいるが、その差は5%以下であり、この結果からは各時効処理材で伸びおよび絞りに有意差があるとはいえない。これを全体としてみると、伸び、絞りいずれも固溶 Ti 量に対して僅少であるが減少の傾向を示している。短時間引張り試験後の組織観察も実施したが、破断部近傍では粒界のずれによる穴が多くて良好な薄膜試料が得られず、したがって析出物の形態や分布の高温引張り性質におよぼす影響について十分な知見は得られなかった。しかし高温引張り性質が初期析出状態によらないところから、この高応力の場合には析出物と転位との相互作用は少ないものと考えられる。

以上の結果からクリープ特性に比して常温硬度や高温

引張り性質におよぼす初期析出状態の影響の少ないことがわかったが、これらをまとめると Table 5 のようである。

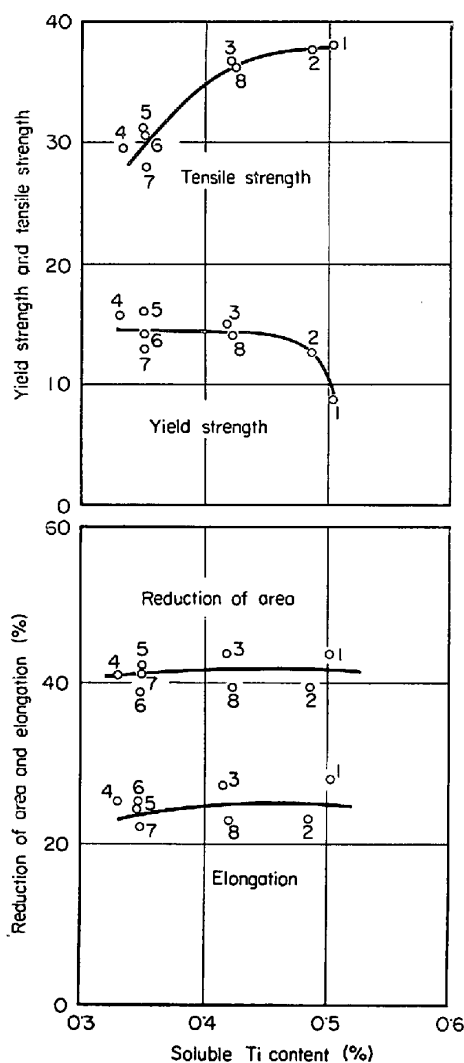


Fig. 6. Relation between mechanical properties at 650°C and soluble Ti content.

Table 5. Effect of the initial precipitate state on the properties of 18-8 Ti steel.

Test condition		Test method	Characteristic properties	Property change with increasing soluble Ti content	*Effect of precipitate state on the properties
Room temperature properties		Hardness test	Hardness	Decrease	—
High temperature properties	High stress	Short time tensile test (650°C)	Tensile strength Yield strength Elongation	Increase Decrease Decrease	— — —
	Low stress	Creep and creep rupture test (650°C)	Initial strain Min. creep rate Creep rupture time Rupture elongation	Increase Decrease Increase Decrease	— + + —

Notes : + means that the effect of initial precipitate states (precipitate morphology) on the properties is clearly recognized.

— means that its effect is not recognized.

5. 結 言

(1) クリープおよびクリープ破断特性は固溶 Ti 量 (固溶 C 量) によつてよく整理されることがわかつたが、クリープ強度には固溶 Ti と固溶 C との共存による交互作用がかなり大きいものと考えられる。

(2) クリープ強度にはさらに初期の析出状態が大きく影響することが認められ、これを析出物と転位とのからみつきによる相互作用という面から考察した。

(3) 析出物のうち、 Cr_3C_2 と考えられる針状析出物の存在がクリープ強度の大きな劣化と関連性のあることが見い出され、その原因について検討した。

(4) また、クリープ特性に比して常温硬度および高温引張り性質におよぼす初期析出状態の影響の少ないことが観察された。

おわりに、本研究の発表を許可された住友金属工業株式会社常務取締役中央技術研究所長住友元夫氏およびご

指導を賜つた同所主任研究員三好栄次氏に深謝する。また、実験に協力された阿部隆および梶原正規両氏に厚くお礼を申し上げる。

文 献

- 1) G. S. ANSELL and J. WEERTMAN: Trans. AIME, 215 (1959), p. 838
- 2) D. MCLEAN: Mechanical Properties of Metals (1962), p. 320
- 3) 三好: 日本金属学会誌, 28 (1964), p. 604
- 4) 三好, 行俊: 鉄と鋼, 53 (1967) 4, p. 570
- 5) 三好, 行俊: 住友金属, 19 (1967) 4, p. 67
- 6) 三好: 日本金属学会誌, 25 (1961), p. 581
- 7) F. GAROFALO: Fundamentals of Creep and Creep Rupture in Metals, (1965), p. 141
- 8) H. J. HARDING and R.W.K. HONEYCOMBE: J. Iron Steel Inst., (1966), p. 259
- 9) 高温用鋼管材料の高温特性について, 住友金属別刷