



アルゴン雰囲気中における高純度クロムの高温クリープ抵抗

近藤 義宏*・川末 一弘*・行方 二郎*・榊 孝*²

High Temperature Creep Resistance of High Purity Chromium in Argon

Yoshihiro KONDO, Kazuhiro KAWASUE, Jirou NAMEKATA and Takashi SAKAKI

Synopsis : The creep properties of a pure chromium have been investigated in argon by comparing with those in air at 1273K in the stress range of 14.7 to 58.8MPa. The minimum creep rate of the pure chromium in argon was nearly equal to that in air at higher stresses, but at lower stresses the minimum creep rate in argon was larger than that in air and the difference in the minimum creep rates between in argon and in air became larger at lower stresses. Nitrogen content of the specimen interrupted at the minimum creep rate in air increased with decreasing the stress. The minimum creep rate of the specimens pre-aged in air at 1323K for 3.6×10^4 to 3.6×10^5 ks, was investigated by carrying out creep test at 1273K and 49.0MPa in argon. The minimum creep rate of the pre-aged specimens decreased with the increase in nitrogen content. The results conclusively demonstrate that the higher creep resistance of the specimens crept in air than that in argon at lower stresses is mainly attributed to the solid solution strengthening of nitrogen due to nitriding.

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

1. 緒言

著者らは先に、純クロムの高温クリープ抵抗が、 γ 単相の Ni-20Cr合金¹⁾に比べ、著しく高いことを明らかにした²⁾³⁾。ところが、純クロムを低応力で長時間クリープ試験すると窒化が生じ、試料表面および割れの周囲においては窒化相が、粒内においては若干の窒化物が観察されることについても述べた。窒化はクリープ試験中に時々刻々進行するため、クリープ挙動には、表面窒化層の形成や固溶窒素の影響が生じているものと思われる。したがって、純クロムの高温クリープ特性を調べるには窒化雰囲気避け、不活性ガス雰囲気中で検討する必要がある。

ところで、クロムの窒素固溶量は1273Kでは0.02wt%に達する⁴⁾。鋼への窒素の固溶は炭素と同様、 γ -Fe素地の拡散係数を高めるとみなされるため、固溶窒素による高温クリープ抵抗の増加はこれまで小さい⁵⁾と考えられてきた。ところが、オーステナイト系耐熱鋼においては窒素の固溶によりクリープ抵抗が増加することが最近、定量的に明らかにされた^{6)~12)}。 γ -Feとは異なり、オーステナイト系耐熱鋼において窒素による固溶強化が期待できるのはCrの存在にあり、Crと窒素がクラスターを形成して変形抵抗を高めるという指摘もある¹³⁾。

窒素の固溶強化がクロムの高温クリープにおいても働くか否かを検討することは興味深い。クロムの機械的性質に及ぼす窒素の効果を調べた研究はいずれも延-脆性遷移挙動

に関するもの^{14)~16)}であって、高温クリープ特性をとりあげた研究はもちろんない。

そこで本研究では、アルゴン雰囲気中における純クロムの高温クリープ特性を調べ、それらの結果を大気中の結果と比較し、純クロムの高温クリープ特性、おもにクリープ抵抗に及ぼす窒素の効果について検討した。

2. 供試材および実験方法

供試材には純度99.9wt%の焼結した純クロムを用いた。供試材に含まれる代表的な不純物元素の化学組成をTable 1に示す。なお、焼結および熱処理条件は前報³⁾を参照されたい。

アルゴン雰囲気としたクリープ試験機の模式図をFig. 1に示す。市販のクリープ試験機の電気炉内に外径50mm、内径43mm、長さ700mmのSUS304のレトルトを挿入し、下部プルロッドに固定したシリコンゴム栓でレトルトを保持、密閉し、レトルト内にクリープ試験片を装着した。レトルト上部から外径6mmのパイプを挿入し、パイプを通してアルゴンをレトルト内に導入した。なお、アルゴンの流量は約

Table 1. Chemical composition of impurity elements in pure chromium (ppm).

Fe	Si	Al	C	O	N
90	70	20	330	330	70

平成5年3月1日受付 平成5年7月2日受理 (Received on Mar. 1, 1993; Accepted on July 2, 1993)

* 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)

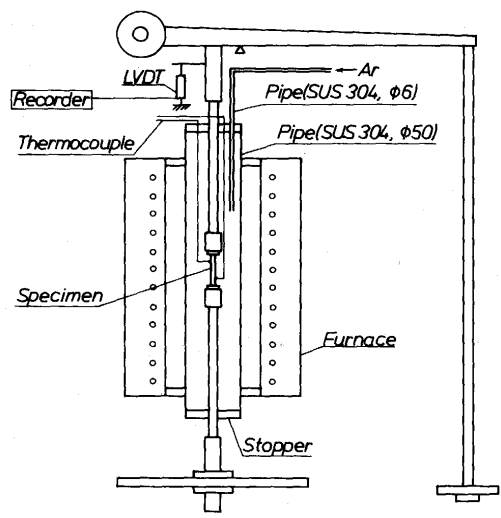


Fig. 1. Schematic diagram of creep testing machine with a container for testing in argon atmosphere.

11/sである。クリープ試験は平行部径6.0mm、標点距離30.0mmの丸棒クリープ試験片を用い、アルゴン雰囲気中において1273K、応力9.8から58.8MPaで行い、いずれも一定荷重とした。また、最小クリープ速度を示す時点で負荷のまま炉冷するクリープ停止試験も行った。なお、大気中において同一温度、応力条件にてクリープ試験およびクリープ停止試験も行った。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。

組織観察には光学顕微鏡、走査電子顕微鏡及び透過電子顕微鏡を併用した。

3. 実験結果および考察

3・1 クリープ破断特性

1273Kのアルゴンおよび大気中において、応力24.5および29.4MPaでクリープ試験した純クロムのクリープ曲線をFig.

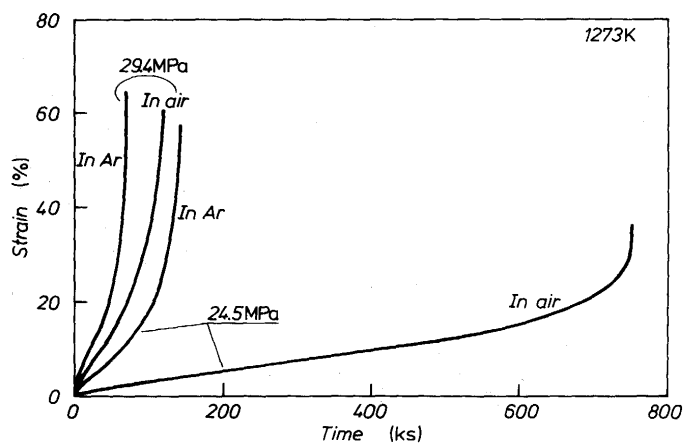


Fig. 2. Creep curves at 1273K under the stresses of 24.5 and 29.4MPa in air and in argon of pure chromium.

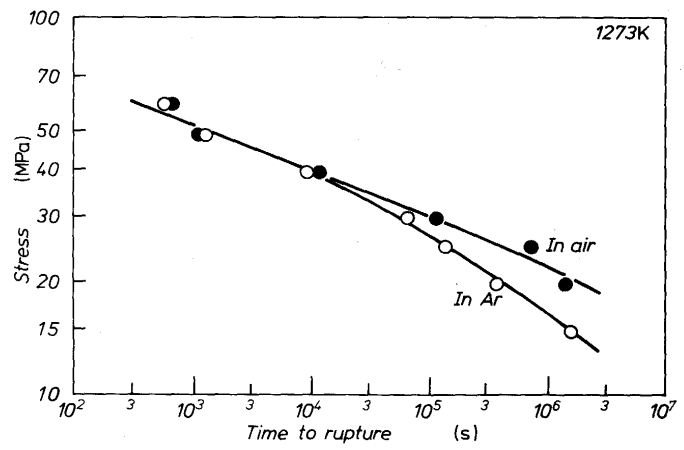


Fig. 3. Stress-time to rupture curves at 1273K in air and in argon of pure chromium.

2に示す。29.4MPaにおいては、大気中試験材の破断時間はアルゴン中試験材の約2倍である。ところが、応力が24.5MPaに低下すると、大気中試験材の破断時間はアルゴン中試験材に比べ約7倍まで延長する。

1273Kでのアルゴンおよび大気中における純クロムの応力-破断時間曲線をFig. 3に示す。応力が30MPa以上の高応力短時間側では、大気中試験材とアルゴン中試験材のクリープ破断時間には差が認められない。しかし、30MPa以下の低応力長時間側では、応力が低下するほど大気中試験材の破断時間はアルゴン中試験材に比べ大きな値を示すようになり、20MPaでは大気中試験材の破断時間はアルゴン中試験材の約10倍長い。

3・2 クリープ抵抗

1273Kのアルゴンおよび大気中において、応力24.5および39.2MPaでクリープ試験した純クロムのクリープ速度-時間曲線をFig. 4に示す。39.2MPaにおいては、大気中試験材とアルゴン中試験材の最小クリープ速度にはほとんど差が認められない。一方、応力が24.5MPaに低下すると、大気中試験材の最小クリープ速度はアルゴン中試験材に比べ約

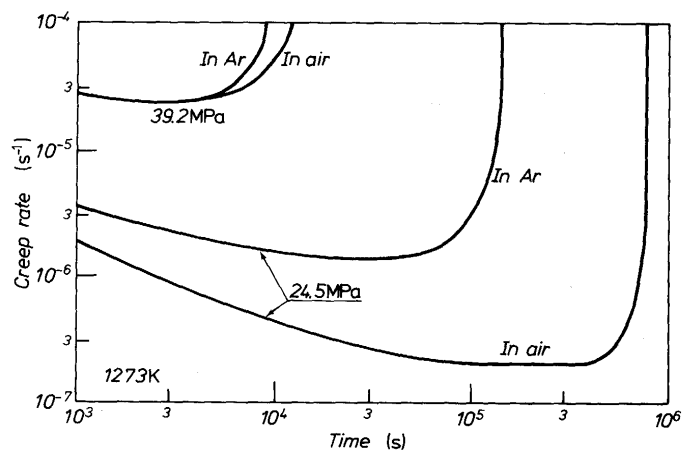


Fig. 4. Creep rate-time curves at 1273K under the stresses of 24.5 and 29.4MPa in air and in argon of pure chromium.

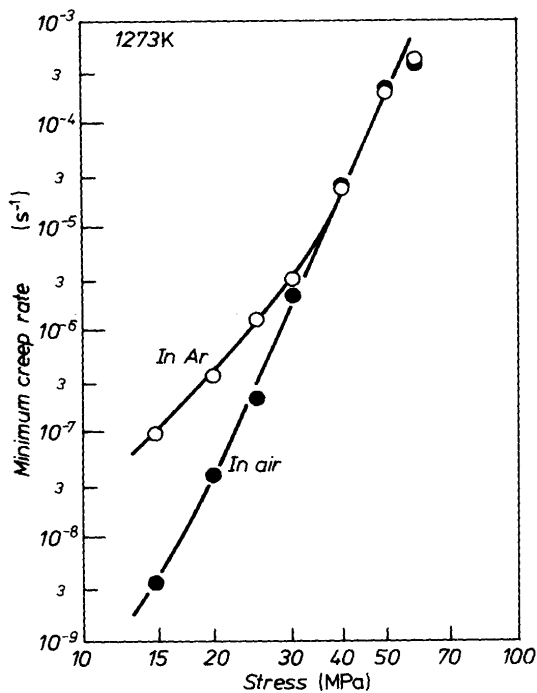


Fig. 5. Stress-minimum creep rate curves at 1273K in air and in argon of pure chromium.

1/10にまで減少する。

1273Kでのアルゴンおよび大気中における純クロムの応力-最小クリープ速度曲線をFig. 5に示す。応力が30MPa以上の高応力側では、大気中試験材とアルゴン中試験材の最小クリープ速度には差が認められない。しかし、30MPa以下の低応力側では、応力が低下するほど大気中試験材の最小クリープ速度はアルゴン中試験材に比べ小さな値を示すようになり、15MPaでは大気中試験材の最小クリープ速度はアルゴン中試験材に比べ、約1/30にまで減少する。

4. 考察

4・1 クリープ抵抗に及ぼす雰囲気の影響

本節では、大気中試験材のクリープ抵抗が低応力ほどアルゴン中試験材に比べ高くなった原因を検討する。

4・1・1 停止材の組織

純クロムのクリープ抵抗が大気中で高く、また低応力長時間試験材ほどアルゴン中試験材に比べ大きくなった原因を検討するため、本項ではまず、最小クリープ速度を示した時点で負荷のまま炉冷し、停止材の透過電子顕微鏡による転位下部組織観察を行った。

大気中、49.0MPaのクリープ試験停止材の透過電子顕微鏡組織をFig. 6に示す。粒内には多数のサブグレインが認められ、また隣り合ったサブグレインはいずれも明暗がはっきりしている。なお、このようにコントラストの差が大きなサブグレインにおいてはサブバウンダリーを介しての方位差が大きいと考えられる。

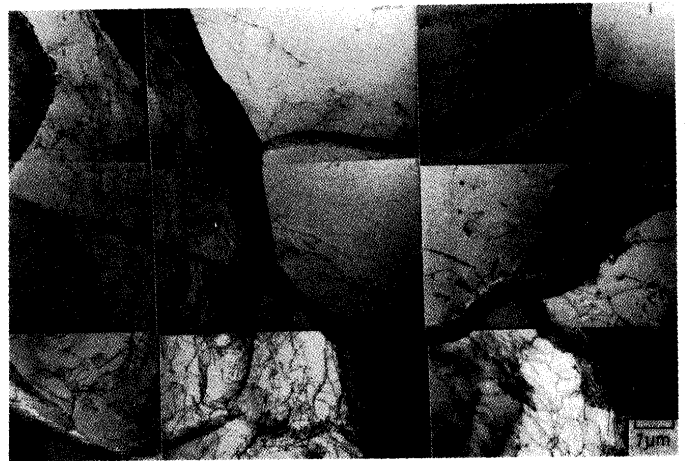


Fig. 6. Transmission electron micrograph of pure chromium crept at 1273K and 49.0MPa in air.

アルゴン中、49.0MPaのクリープ試験を停止した試料の透過電子顕微鏡組織をFig. 7に示す。粒内には多数のサブグレインが認められ、隣り合ったサブグレインはいずれも明暗がはっきりしている。これらの組織観察結果から高応力側では、大気中停止材およびアルゴン中停止材との間の転位下部組織には大きな差異は認められない。

応力を14.7MPaに低下させた場合の大気中クリープ停止材の透過電子顕微鏡組織をFig. 8に示す。大気中停止材は応力が低下すると、粒内においてサブバウンダリーはほとんど形成せず、転位は粒内に均一に認められるようになる。なお、転位密度はFig. 6の49.0MPaのものに比べるとかなり低い。

ところがFig. 9に示すFig. 8と同一条件でのアルゴン中でのクリープ停止材においては、大気中の場合とは異なり、サブバウンダリーの形成が観察される。しかし、隣り合ったサブグレインのコントラストは減じているため、サブバウンダリーを介しての方位差は小さいものと考えられる。このことから、窒素の固溶によってクリープ変形中のサブグ

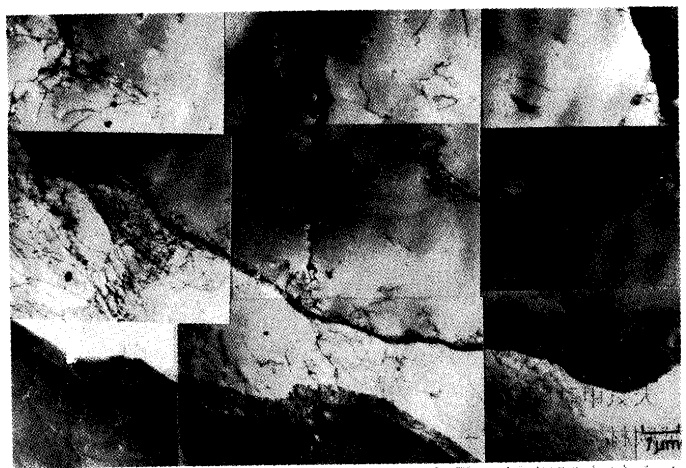


Fig. 7. Transmission electron micrograph of pure chromium crept at 1273K and 49.0MPa in argon.

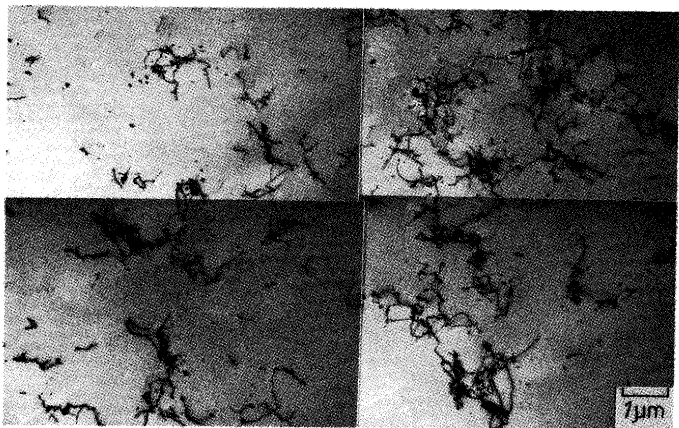


Fig. 8. Transmission electron micrograph of pure chromium crept at 1273K and 14.7MPa in air.

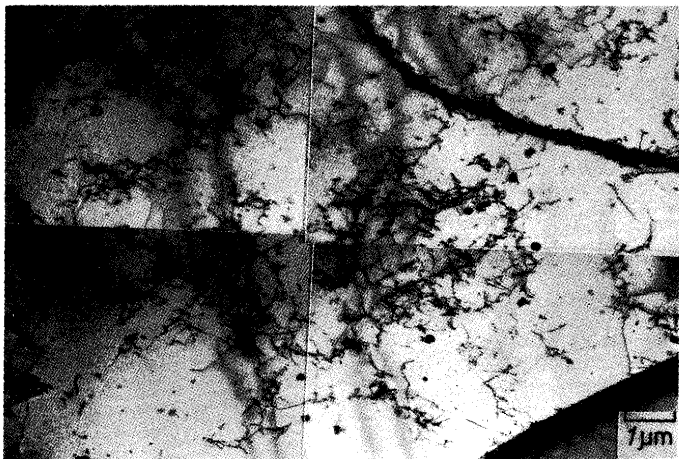


Fig. 9. Transmission electron micrograph of pure chromium crept at 1273K and 14.7MPa in argon.

レイン形成が抑制されることが考えられる。

ところで、寺田らは、高角度の方位差を持つサブグレインは変形抵抗を低下させることを指摘した¹⁷⁾。ところが、Fig. 9で示したサブグレインの方位差は低いと予想される。したがって、低応力側における大気中試験材とアルゴン中試験材のクリープ抵抗の差に対して、サブバウンダリーの有無はほとんど影響しないと推論される。

4・1・2 クリープ停止材の窒素量とクリープ抵抗

前報において純クロムは大気中において高温長時間のクリープを受けると窒化されることを示した²⁾³⁾。そこで、大気中クリープ試験を最小クリープ速度を示した時点で停止し、停止材について窒素分析を行った。なお、前述したように前報の長時間破断材の試料表面には窒化層が認められた²⁾³⁾ので、窒素分析は試料表面の窒化層を除去して行った。

大気中試験材の最小クリープ速度、 $\dot{\epsilon}_{m(air)}$ 、のアルゴン中試験材の最小クリープ速度、 $\dot{\epsilon}_{m(Ar)}$ 、に対する比、 $\dot{\epsilon}_{m(air)}/\dot{\epsilon}_{m(Ar)}$ 、と大気中試験材の最小クリープ速度に達するまでの時間との関係に併せて大気中停止材の窒素量をプロットし、Fig.10に示す。 $\dot{\epsilon}_{m(air)}/\dot{\epsilon}_{m(Ar)}$ は 10^3 sではほぼ1であるが、最小クリ

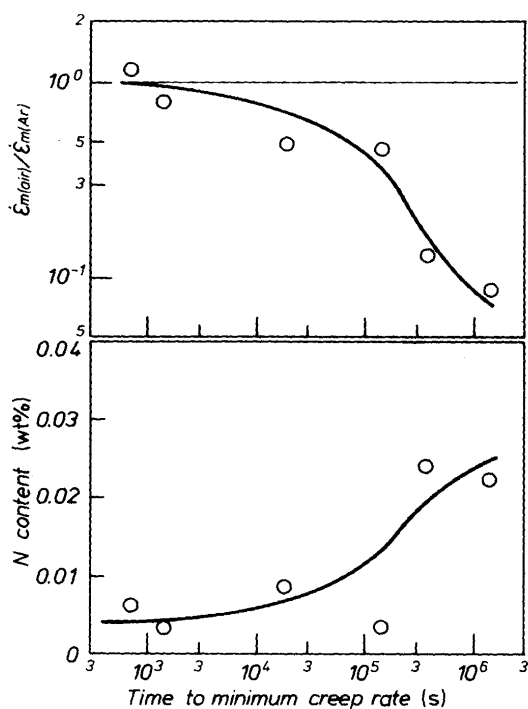


Fig. 10. Change in $\dot{\epsilon}_{m(air)}/\dot{\epsilon}_{m(Ar)}$ and N content of pure chromium with time at the minimum creep rate at 1273K.

ープ速度に達するまでの時間が長くなると減少し、 10^6 sを超えると $\dot{\epsilon}_{m(air)}/\dot{\epsilon}_{m(Ar)}$ は 10^{-1} にまで小さくなる。最小クリープ速度に達するまでの時間増加に伴う $\dot{\epsilon}_{m(air)}/\dot{\epsilon}_{m(Ar)}$ の減少は同図に示した、窒素量の増加と定性的には相関している。このことから、大気中試験材のクリープ抵抗が大きいのは母相の窒素量の増加によると推論される。

4・2 時効材のクリープ抵抗と窒素量についての検討

本節では、窒素量とクリープ抵抗との関連を検討するために、予め大気中にて時効を施した試料について、窒素分析を行うとともに、時効材のクリープ抵抗を求めた。すなわち、高純度クロムに大気中において1323K、最長3600ksの時効を施し、表面窒化層の除去を行い、アルゴン雰囲気中において1273K、49.0MPaでクリープ試験した。また、表面窒化層を除去した試料について、窒素分析を行った。

大気中において1323Kで時効した純クロムの時効時間の増加に伴う試料内部の窒素量の増加をFig.11に示す。100ksを超えると、時効時間の増加に伴い窒素量は大きく増加するが、1000ksを超えると窒素量は飽和する。

窒素量がそれぞれ0.007および0.023wt%である溶体化材および1323K、360ks時効材のクリープ速度－時間曲線をFig. 12に示す。窒素量が0.023wt%である時効材の最小クリープ速度は溶体化材に比べ約1/7にまで減少する。

大気中時効材をアルゴン中において1273K、49.0MPaのクリープ試験を行い、得られた最小クリープ速度を窒素量に対してプロットし、Fig.13に示す。窒素量の増加に伴い、最小クリープ速度は窒素量が0.025wt%までは直線的に減少し、窒素量が0.025wt%以上では飽和する。このように、純

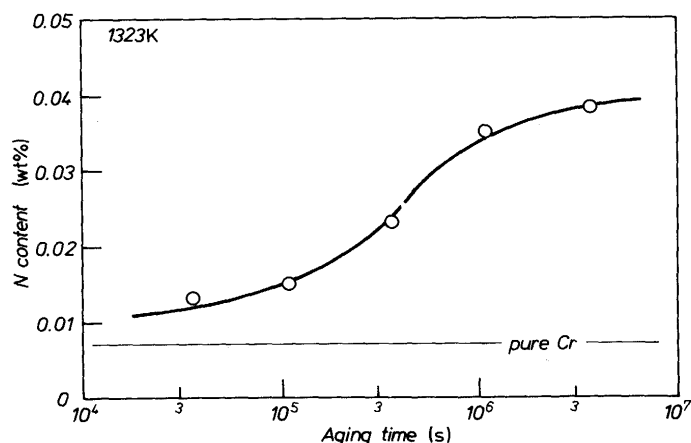


Fig. 11. Change in N content of pure chromium with aging time at 1323K.

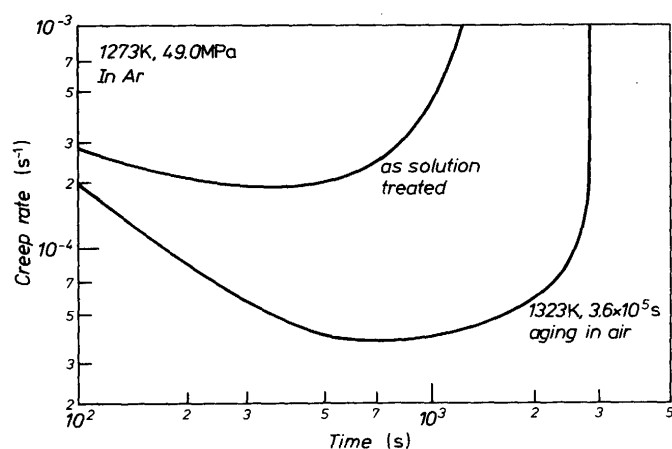


Fig. 12. Creep rate-time curves at 1273K and 49.0MPa in argon of pure chromium as solution treated or aged for 360ks at 1323K.

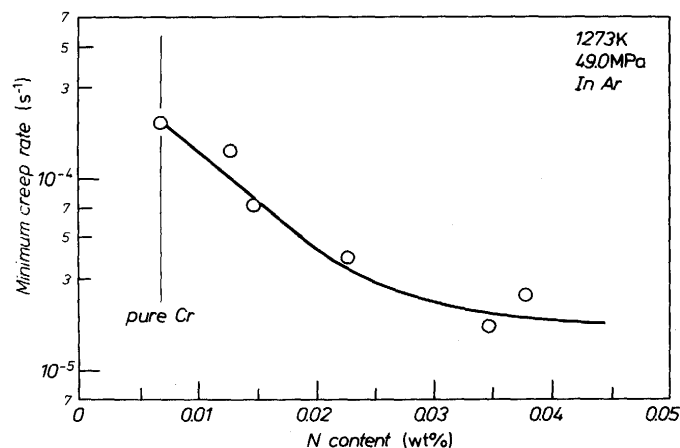


Fig. 13. Change in minimum creep rate with nitrogen content at 1273K and 49.0MPa in argon.

クロムのクリープ抵抗は窒素量の増加に伴い、大きく増加する。ところで、耐熱鋼の高温クリープにおいて固溶窒素によるクリープ抵抗の増加が明らかにされた^{6)~12)}。本研究の純クロムにおいて窒素量の増加に伴うクリープ抵抗の増加が固溶窒素によるものであることを確認するために、クリ

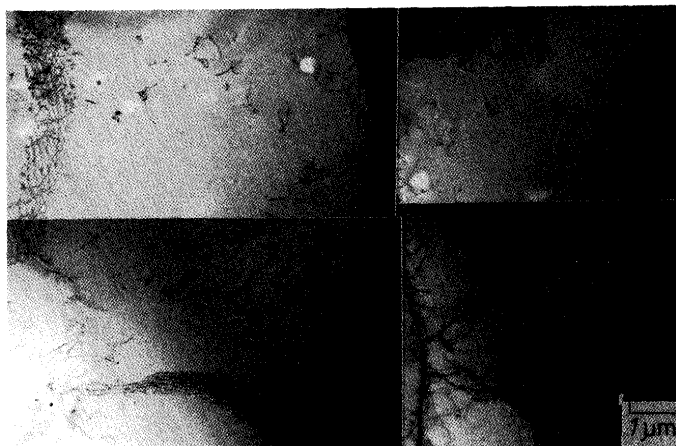


Fig. 14. Transmission electron micrograph of pure chromium creep ruptured at 1273K and 49.0MPa in argon after pre-aging for 360ks at 1323K.

ープ破断した長時間時効材について透過電子顕微鏡観察を行った。

1273K, 49.0MPaでクリープ破断した、窒素量が0.023wt%である1323K, 360ks時効材の透過電子顕微鏡組織をFig.14に示す。粒内には析出相はほとんど認められない。オーステナイト系耐熱鋼における窒素の固溶に関しては γ 格子定数の増加で確認されている。ここではCrの格子定数測定は行っていないが、もし Cr_2N が析出した場合、その形状は針状であり、粒内に微細に析出しているとは考え難い。また、Millsは1323から1423KにおけるCr中の窒素の固溶度を $\log [\text{wt}\% \text{N}] = (-6765/T) + 3.62$ で表している⁴⁾。本研究ではこの式が1273Kでも適用できると考え、1273KにおけるCr中の窒素の固溶度を推定したところ0.02wt%であった。これらのことから、Fig.13で認められた窒素量の増加に伴うクリープ抵抗の増加は窒素の固溶によるものである。窒素の固溶によりクリープ抵抗が増加する原因は窒素がCrと親和力が高いためクラスターを形成し、転位の移動を抑制していることが考えられる。しかし、それが転位の上昇運動およびすべり運動のいずれを抑制しているかは明らかではない。すなわち、サブグレイン形成を抑制されるという証拠は確かに後者を推論させるが、その他のクリープ挙動はいずれも前者の純金属タイプを支持するものであった。

また、Fig.5で認められた低応力側において、大気中試験材のクリープ抵抗がアルゴン中試験材に比べ大きいのは、大気中におけるクリープ試験では時々刻々と窒化が進行し、母相中の固溶窒素量が増加して、窒素による固溶強化が働いたためと結論される。

5. 結論

本研究では、アルゴン雰囲気における純クロムの1273Kでの高温クリープ特性を調べ、併せて大気中における結果と

比較し、純クロムの高温クリープ特性、おもにクリープ抵抗に及ぼす窒素の効果について検討し、以下の結論を得た。

1) 30MPa以上の高応力側では、大気中試験材とアルゴン中試験材のクリープ抵抗には差は認められない。しかし、30MPa以下の低応力側では応力が低下するほど、大気中試験材のクリープ抵抗はアルゴン中試験材に比べ大きい。

2) 最小クリープ速度を示した時点で試験を停止した試料の転位下部組織観察より、高応力側では大気中停止材およびアルゴン中停止材ともに、粒内には高角度の方位差を持つと考えられるサブグレインが認められる。一方、低応力側では大気中停止材においてはサブバウンダリーがほとんど認められないが、アルゴン中停止材においては方位差が小さいと考えられるサブグレインが認められる。

3) 大気中試験材の最小クリープ速度、 $\dot{\epsilon}_{m(air)}$ 、のアルゴン中試験材の最小クリープ速度、 $\dot{\epsilon}_{m(Ar)}$ 、に対する比、 $\dot{\epsilon}_{m(air)}/\dot{\epsilon}_{m(Ar)}$ 、は、大気中試験材の最小クリープ速度に達するまでの時間が 10^3s ではほぼ1であるが、 10^6s を超えると 10^{-1} になる。この最小クリープ速度に達するまでの時間増加に伴う $\dot{\epsilon}_{m(air)}/\dot{\epsilon}_{m(Ar)}$ の減少は、大気中クリープ試験を最小クリープ速度を示した時点で停止した試料の窒素量の増加と定性的に対応している。

4) 大気中にて時効を施し、窒化させた試料についてアルゴン雰囲気中においてクリープ試験を行った結果、窒素量の増加に伴い時効材のクリープ抵抗は窒素量が0.025wt%までは増加し、窒素量が0.025wt%以上では飽和する。

5) 以上の結果より、時効材において窒素量の増加に伴

うクリープ抵抗の増加は、固溶窒素によるものであり、また低応力側において、大気中試験材のクリープ抵抗がアルゴン中試験材に比べ大きいのは、大気中におけるクリープ試験では時々刻々と窒化が進行し、母相中の固溶窒素量が増加して、窒素による固溶強化が働いたためと結論される。

文 献

- 1) 中島 要, 松尾 孝, 菊池 實: 学振123委研究報告, **30** (1989), p.29
- 2) 川末一弘, 近藤義宏, 行方二郎, 榑 孝, 本田 昭: 材料とプロセス, **3** (1990), p.1952
- 3) 近藤義宏, 川末一弘, 行方二郎, 榑 孝, 本田 昭: 鉄と鋼, **78** (1992), p.947
- 4) T. Mills: J. Less-Common Metals, **26** (1972), p.223
- 5) P. Feltham: Proc. Phys. Soc., **66** (1953), p.865
- 6) 田中良平, 鈴木 功: 鉄と鋼, **54** (1968), p.489
- 7) 田中良平, 篠田隆之, 戸部陽一郎: 鉄と鋼, **56** (1970), p.1014
- 8) T. Matsuo, R. Morioka, A. Kaise, M. Kikuchi and R. Tanaka: Proc. Intern. Conf. High Nitrogen Steel <HNS88>, (1988), p.213
- 9) T. Matsuo, N. Fujita and M. Kikuchi: Proc. Intern. Conf. High Nitrogen Steel <HNS90>, (1990), p.182
- 10) Y. Kawabe, R. Nakagawa and T. Mukoyama: Trans. Iron Steel Inst. Jpn., **8** (1968), p.353
- 11) G. Alden: Creep strength in Steel and High Temperature Alloys, The Metals Society, (1974), p.67
- 12) J. K. Solberg: Mater. Sci. Eng., **55** (1981), p.39
- 13) W. S. Owen: Proc. Intern. Conf. High Nitrogen Steel <HNS90>, (1990), p.42
- 14) R. E. Cairns and N. J. Grant: Trans. Metall. Soc. AIME, **230** (1964), p.1150
- 15) K. E. Solie and O. N. Carlson: Trans. Metall. Soc. AIME, **230** (1964), p.480
- 16) A. Gilbert and M. J. Klein: Acta Metall., **14** (1966), p.541
- 17) 寺田芳弘, 松尾 孝, 菊池 實: 学振123委研究報告, **31** (1990), p.93