



Fe-20Cr-5Al合金の高温クリープ特性に及ぼす微量のC及びLaの効果

豊田 哲郎*・遠藤 孝雄*²

Effect of a Small Amount of Carbon and Carbon + Lanthanum
on the Creep Characteristics of a Fe-20Cr-5Al Alloy

Tetsuro TOYODA and Takao ENDO

Synopsis : The present paper reports the effect of a small amount of carbon (50-300 ppm) and carbon plus lanthanum (0.04-0.15mass%) on the high temperature creep characteristics of a Fe-20Cr-5-Al ferritic stainless steel. Testing was conducted over the stress range from 3.9 to 6.9 MPa at 1173 K. It was found that creep life increases with increase in carbon concentration. The beneficial effect of carbon, however, decreases with increase in applied stress and carbon concentration especially when the carbon concentration exceeds 150 ppm. For steels with 0.1 mass % lanthanum, creep life increases with increase in carbon up to 300 ppm. The average creep rate of the steels with 150 ppm carbon is inversely proportional to the lanthanum concentration. This suggests that dislocations drag their solute atmosphere of lanthanum. For the steels with 0.1 mass % lanthanum and various amounts of carbon, the average creep rate is inversely proportional to the carbon concentration whereas that for the steels without lanthanum is not proportional to the reciprocal of carbon concentration. The effect of this type of carbon was interpreted by the I-S interaction with which the carbon increases the apparent size misfit of lanthanum atom.

Key words : Fe-20Cr-5Al; creep life; solute dragging; I-S interaction.

1. 緒言

自動車排ガス浄化装置に用いる触媒コンバーター用材料の使用条件は従来にも増して苛酷になっている¹⁾。これはエンジンの高出力化にともない、触媒コンバーターの使用温度が高くなっていること、触媒コンバーターがオートバイにも搭載されるので、耐震動や耐衝撃特性等の機械的強度に対する要求も厳しくなっていること等がその理由である。

Fe-20Cr-5Al合金は耐高温酸化特性を主眼として開発された合金で、Alを多量に含んでいるため高温酸化特性は優れている²⁾。しかし、触媒コンバーター用材料としては高温強度が不十分であり、今後の使用状況を考慮すると高温特性の向上が重要な課題である。

近年、Fe-20Cr-5Al合金の耐高温酸化特性を一層向上させるために3A族元素のY、LaあるいはCeなどの添加が試みられ、耐高温酸化特性において大きな成果を得ている³⁾。本報告は、これらの添加元素のうちからLaを選び、Laと炭素の複合添加による高温クリープ特性の改善を試みた結果の報告である。

Laと炭素の複合添加を試みた理由は、Laと炭素との化学的親和力は強いと考えられるので、置換型原子のLaと侵入

型原子の炭素がクラスターを形成し、いわゆるI-S効果⁴⁾で高温強度を高める可能性があるからである。

2. 実験方法

2・1 供試材

供試材は、自動車排ガス浄化装置の触媒コンバーター用材料のフェライト系ステンレス合金Fe-20Cr-5Alを基本組成とし炭素添加量を50, 150, 300ppmと変化させたものを用意した。今後、これらの試料を50ppm材、150ppm材、300ppm材と呼ぶことにし、その化学組成をTable 1の#1-#3に示す。また、上記の#1-#3に0.1mass%のLaを添加した試験片を用意した。化学組成はTable 1の#4-#6に示した。Table 1の#7-#10は基本組成に炭素を150ppm添加し、それに0.04~0.15mass%のLaを添加した試験片で、Laと炭素をともに含む試験片は#5を加えると5種類である。以上の供試材はいずれも真空高周波炉にて10kgの鋼塊に鋳込み、熱間圧延、焼鈍を行った後、15mm丸棒に加工し、試験片用素材とした。

2・2 クリープ破断試験

Fe-20Cr-5Al系合金の高温特性を調べるために、クリー

平成6年10月7日受付 平成7年1月13日受理 (Received on Oct. 7, 1994; Accepted on Jan. 13, 1995)

* 横浜国立大学大学院生 (Graduate Student, Yokohama National University)

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

Table 1. Chemical composition of specimens.

Sample	Elements	C	Si	Mn	P	S	Al	Cr	N	Ti	La	Fe
# 1		0.005	0.11	0.10	0.021	0.002	5.04	20.18	0.0036	0.060	—	Bal
# 2		0.017	0.11	0.11	0.021	0.003	5.08	20.26	0.0037	0.060	—	Bal
# 3		0.031	0.11	0.10	0.021	0.003	4.93	20.23	0.0032	0.060	—	Bal
# 4		0.005	0.41	0.20	0.020	0.003	5.12	20.02	0.0061	0.060	0.11	Bal
# 5		0.014	0.10	0.10	0.020	0.003	5.05	20.02	0.0046	0.060	0.08	Bal
# 6		0.030	0.10	0.10	0.020	0.001	4.92	20.10	0.0064	0.060	0.07	Bal
# 7		0.015	0.10	0.10	0.020	0.002	5.05	20.10	0.0057	0.060	0.04	Bal
# 8		0.016	0.10	0.10	0.020	0.001	5.06	20.00	0.0087	0.060	0.06	Bal
# 9		0.016	0.42	0.20	0.020	0.003	5.12	20.00	0.0065	0.060	0.11	Bal
#10		0.016	0.10	0.10	0.020	0.002	5.17	20.20	0.0047	0.060	0.15	Bal

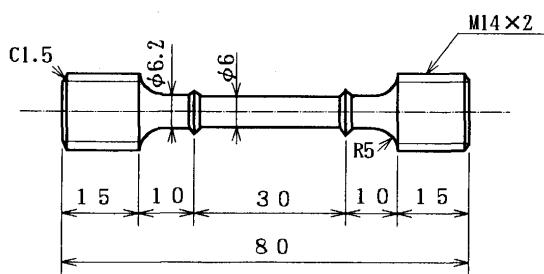


Fig. 1. Shape and dimension of creep rupture specimen.

破断試験を行った。クリープ試験片は、Fig. 1 に示すように、標点距離30mm、平行部直径6.0mmのつばつきのものである。クリープ試験は、シングルレバー式で行った。試験条件は温度1173K、応力3.9~6.9MPaの範囲で行い、最小クリープ歪速度、破断時間、破断歪を測定した。なお、クリープ伸びは差動トランス(精度1/100)を用い、自動記録させた。

2・3 組織観察

本実験条件におけるFe-20Cr-5Al系合金の破断様式を明らかにするために、破断した試料を破断面に対して垂直に切り出し、光学顕微鏡による組織観察を行った。また析出物の有無および転位の様子等を観察するために透過電子顕微鏡法(TEM)による組織観察も行った。

3. 実験結果

3・1 クリープ破断挙動

50ppm、150ppmあるいは300ppmの炭素を含むLa無添加材(# 1~# 3)とこれらに0.1mass%のLaを添加した試験片(# 4~# 6)のクリープ破断試験の結果をFig. 2-(a)に示す。試験条件は温度1173K、応力4.9MPaである。Fig. 2-(a)は代表的なクリープ曲線で、図の中実印はLa無添加材の炭素濃度を変化させた場合であり、中空印は基本組成に0.1mass%のLaを添加して炭素濃度を変化させた場合のクリープ曲線である。また、これらの曲線から刻々の歪速度を算出して時間の関数として図示したのがFig. 2-(b)で、図中の記号はFig. 2-(a)と同様である。Fig. 2-(a)から、La添加の有無に拘わらず炭素の添加量が多くなるにつれてクリープ

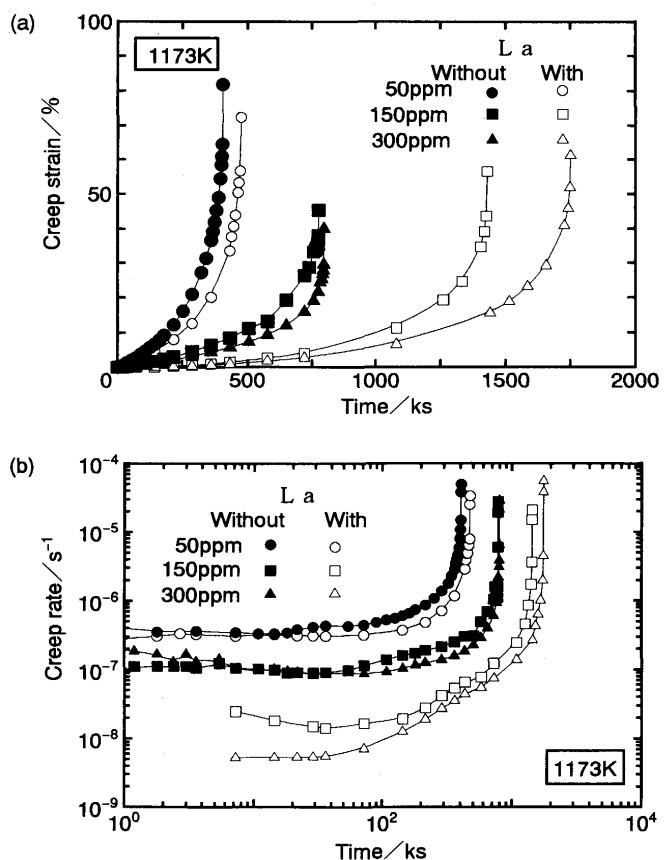


Fig. 2. (a) Effect of carbon and/or lanthanum on creep curve of Fe-20Cr-5Al stainless steel. Testing was conducted under a stress of 4.9MPa at 1173K.
 (b) Creep rate as a function of time for Fe-20Cr-5Al stainless steel tested at 1173K and 4.9MPa.

破断時間が長くなることがわかる。Fig. 2-(a)においてLa添加材の場合は、150ppm材の破断時間が50ppm材の約2倍、300ppm材では150ppm材の約1.2倍、50ppm材の約2.5倍である。

Laを含まない場合は炭素量が50ppmから150ppmに変化するとクリープ破断時間が増加するが、炭素量を150ppmから300ppmに変化してもクリープ破断時間が増加しないことがわかる。また、いずれの炭素濃度の場合においてもLaの添加でクリープ破断時間が増加していることは興味深い。

La添加材のクリープ速度-時間曲線を見ると、50ppm材で

は試験開始直後から定常状態に近い変形が長時間続いた後、短い加速クリープ段階に入り破断している。一方150ppm材及び300ppm材では短時間の第1次クリープを示した後、徐々に歪速度を増す期間が長時間続き、その後加速クリープ段階に入って破断に至っている。La無添加材の場合は、La添加材に50ppm材の炭素を添加した材料と同様の傾向を示し、クリープ速度-時間曲線の特徴は炭素の添加量によって変化しない。

Laが添加されるとクリープ破断時間が増加することが明らかになったので、150ppmの炭素を含む材料を基本組成としてLa濃度の影響を調べた。Fig. 3-(a)はそのクリープ曲線である。図からLa添加量を増加するほどクリープ破断時間が長くなることが分かる。また、La添加量の差による延性の違いは小さい。Fig. 3-(b)にクリープ曲線から求めた歪速度を時間の関数として示した。図からLa添加量が増すほど歪速度が減少する第1次クリープが長くなり、最小歪速度も小さくなるが、Laが0.15mass%の場合、クリープ曲線の形状がLa無添加材のそれと似た挙動をしていることが分かる。

Fig. 4 はクリープ破断時間と初期応力との関係を両対数グラフで示す。

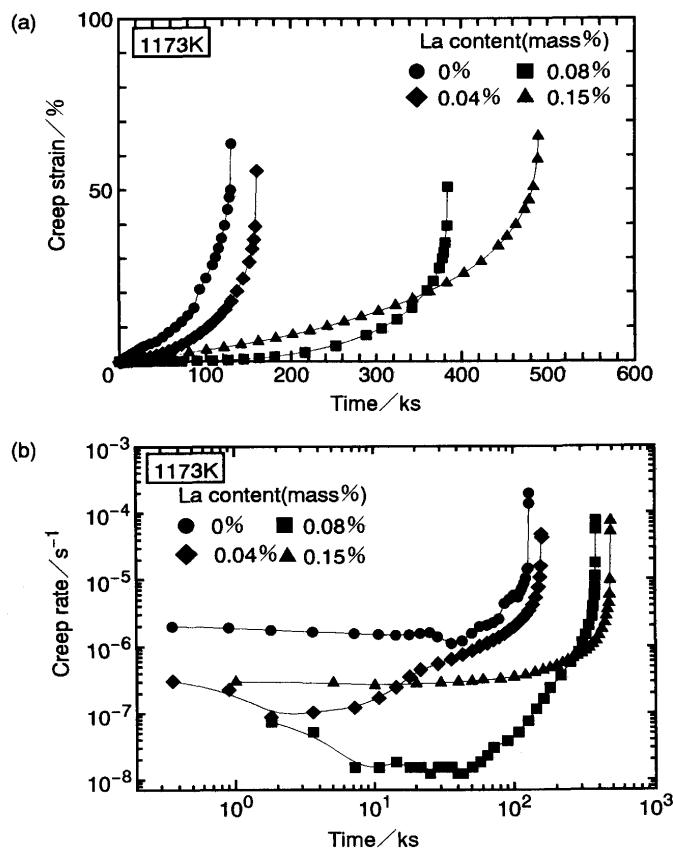


Fig. 3. (a) Effect of lanthanum addition on the creep behavior of Fe-20Cr-5Al stainless steel with 150 ppm carbon full stop. Testing was conducted at 1173K and 6.9 MPa.

(b) Effect of lanthanum addition on the creep rate of Fe-20Cr-5Al stainless steel with 150 ppm C. Testing was conducted at 1173K and 6.9 MPa.

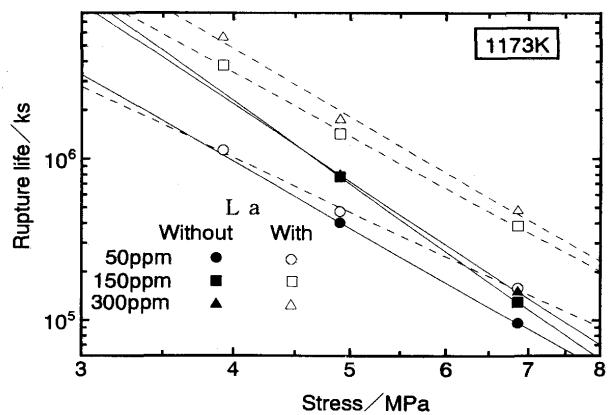


Fig. 4. Effect of 0.1 mass% La addition on the relation between rupture life and stress for Fe-20Cr-5Al stainless steel with 50-300 ppm carbon.

ラフに図示したものである。La添加材に注目すれば、いずれの試料においても破断時間と初期応力との間には両対数グラフ上で直線の関係が見られる。また、La添加材では炭素の添加量で直線の勾配はほとんど変化しないものの、相互に比較すると、炭素の添加量が多くなるにつれて応力依存性が大きくなる傾向がある。La無添加材では2応力水準の結果のみであるが、クリープ曲線や歪速度-時間曲線の特徴が50ppmの炭素を含むLa添加材の特徴と類似していることから、La添加材と同様の直線関係で近似しても良いであろう。そこで、これらの直線の勾配を見ると、いずれの場合もLaの添加によって応力依存性が増加していることが分かる。またLa添加材と同様に、C添加量が多いほど応力依存性が若干大きくなる傾向がある。

3・2 La無添加材の平均歪速度と炭素濃度との関係

Fig. 2-(b)およびFig. 3-(b)に示したように、定荷重クリープ試験では明瞭な定常クリープが観察されない場合が多く、最小クリープも明瞭でない。それゆえ、炭素濃度の影響を表現するのに平均歪速度、すなわち破断歪をクリープ破断時間で除した値を用いて議論を進める。Fig. 5はLa無

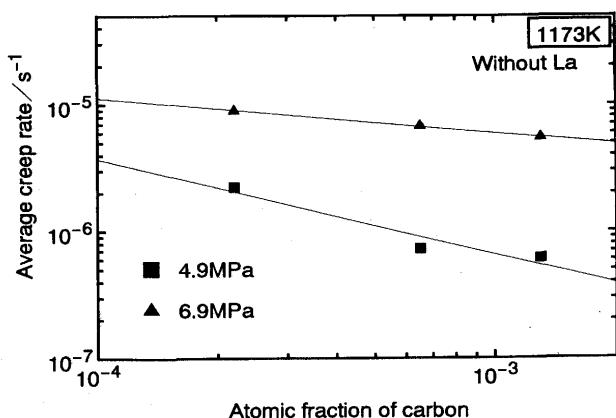


Fig. 5. Effect of carbon content and stress on the average creep rate for Fe-20Cr-5Al stainless steel.

添加材の平均歪速度と炭素添加量との関係を両対数グラフに図示したものである。図が示すように炭素の添加量が50 ppmから300ppmの間で変化すると、平均歪速度が炭素濃度とともに減少し、その減少の程度は応力が低いほど顕著であることが分かる。例えば、6.9MPaの場合は炭素濃度が50 ppmから300ppmまで増加すると平均歪速度は約60%になり、初期応力が4.9MPaの場合は平均歪速度が25%になっていく。

3・3 光学および透過電子顕微鏡による組織観察

Fig. 6 に # 5 のクリープ破断試験片の縦断面組織を示す。図中の黒い点は腐食孔で析出物ではないことが確かめられた。炭素の濃度が異なる試験片、並びにLa添加材についても組織観察を行ったが破断の様相はほぼ同等で、いずれもチゼルポイント型の破断である。このことは、破断の起点が析出物ではなく、断面減少にともなう応力の増加で破断に至ることを示している。

Fig. 7 に C 添加量 150 ppm の場合の La 添加材及び無添加材の透過電子顕微鏡(TEM)による組織を示す。これらの図から析出物はほとんど存在しないと考えられる。Fig. 7 の La 無添加材において析出物らしきものは、汚れまたは空隙であることが確かめられた。また、La 添加材の写真に見られる析出物らしきものは、EDX 分析の結果からいずれも TiN であることが確かめられた。Table 1 が示すように、Ti の量はどの試料においてもあまり差がない。一方、La 添加材の

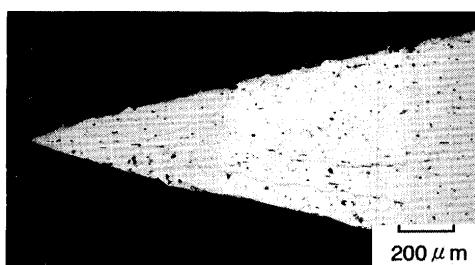


Fig. 6. Optical micrograph of the cross sectional part for the fractured Fe-20Cr-5Al-0.1La stainless steel with 150 ppm carbon.

窒素量はLa無添加材に比して増加しているようであるが、窒素濃度とLa添加量との間に特別な関係はなく、窒素濃度とクリープ特性の間にも顕著な相関がない。それゆえ、以下では炭素とLaのみに注目した議論を進める。

4. 考察

4・1 転位の臨界速度

透過電子顕微鏡とEDX分析の結果、炭化物系の析出物が観察されなかったことから、炭素、Laおよびこれらの複合添加によるクリープ寿命の増加、即ち平均歪速度の低下は高温における固溶体強化と考えられる。基本組成のCr, Al, NおよびCとこれに添加されたLaの寸法因子 γ は鉄原子を基準にするとそれぞれ、+0.0143, +0.0408, -0.190, -0.398および+0.469である⁵⁾。高温の固溶強化は主として転位と溶質原子の弾性的相互作用で決まることから⁶⁾、弾性的相互作用で重要なのはLaと炭素である。以下では転位の周りに形成された溶質雰囲気を転位が粘性的に引きずる場合の臨界の速度 V_c について簡単な検討を試みる。

転位が溶質雰囲気とともに運動できる最大速度 V_c は次式で与えられる⁷⁾。

ここに, D は溶質原子の拡散係数, l_e は溶質霧団気の有効半径で, その値は次式で与えられる。

ここに G は母相の剛性率, η は寸法因子, R は母相の原子半径, kT は通常用いられる意味である。 $G = 3.8 \times 10^4 \text{ MN/m}^2$, $R = 1.24 \times 10^{-10} \text{ m}$, $T = 1200 \text{ K}$, η として前掲の値を用い, Cr, C, La の 1200K における拡散係数⁸⁾ として, $1.20 \times 10^{-14} \text{ m}^2/\text{s}$, $1.98 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$, $1.02 \times 10^{-14} \text{ m}^2/\text{s}$ を用いると, Cr, C および La の臨界速度はこの順に $1.25 \times 10^{-3} \text{ m/s}$, $7.4 \times 10^{-1} \text{ m/s}$, $3.23 \times 10^{-5} \text{ m/s}$ となる。一方, 本実験における平均ク

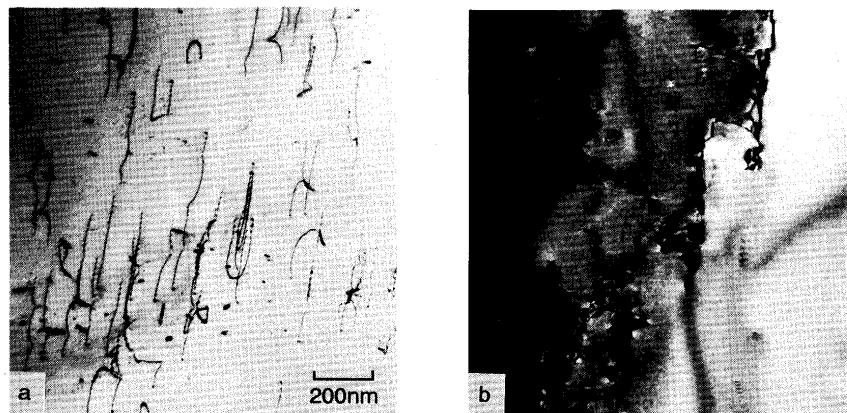


Fig. 7. Transmission electron micrograph of the creep specimen before testing.
 (a) Without La and with 150 ppm C. (b) With 0.1 La and 150 ppm C.

リープ速度 $\dot{\epsilon}$ は $3 \times 10^{-7}/\text{s} \sim 5 \times 10^{-6}/\text{s}$ 程度である。ここで、クリープ変形中の運動転位密度を ρ 、方位因子を ϕ (~ 0.5)、バーガースベクトルを b ($= 2.58 \times 10^{-10}\text{m}$)、転位速度を V_d とすると、歪速度 $\dot{\epsilon}$ は、 $\dot{\epsilon} = \phi \rho b V_d$ で与えられるから、運動転位密度を評価すれば平均転位速度を見積もることができる。クリープ変形中の転位密度 ρ は Bailey-Hirsch の式、 $\sigma = \alpha Gb\sqrt{\rho}$ で表されるから⁹⁾、 $\alpha \sim 1$ として ρ を評価すると $2 \times 10^{11} \sim 5 \times 10^{11}/\text{m}^2$ 程度になる。この値を用いると、 V_d は $5 \times 10^{-9} \sim 2 \times 10^{-7}/\text{m/s}$ 程度である。この値は炭素の臨界速度よりも余りにも遅いので、固溶炭素が単独で転位の障害になるとは考えられない。それにも拘わらず Fig. 5 では平均クリープ速度が炭素の添加で 60-20% 程度にまで低下している。この理由は 4.3 節で議論する Cr と C との I-S 効果と関係があるであろう。

4・2 転位の粘性運動による歪速度

一般に、転位が溶質霧団気を引きずって粘性的に運動しているときの歪速度は次式で表わされる⁶⁾。

$$\dot{\epsilon} = D\rho kT\sigma^*/136NC_0G^2\eta^2R^6 \dots \quad (3)$$

ここに、 σ^* は転位にかかる有効応力で、溶質霧団気を引きずって運動するのに必要な応力 (dragging stress) に等しい。

また、 N および C_0 はそれぞれ単位体積当たりの全原子数および溶質の平均濃度で、他の記号はすでに定義したものと同じ意味である。応力および温度が一定であれば転位密度 ρ はほぼ一定の値を示すと考えられるから、 $\dot{\epsilon}$ は平均溶質濃度に逆比例する。そこで、定数項を A で表わすと以下のようになる。

$$\ln \dot{\epsilon} = \ln A - \ln C_0 \dots \quad (4)$$

Fig. 8 は 150ppm の炭素を含む基本組成の材料に種々の濃度の La を添加した場合の平均クリープ速度と La 濃度との関係を両対数グラフに図示したものである。4.1 節においても述べたように La の寸法因子は大きい。それゆえ、転位は La 霧団気を引きずって運動している可能性がある。Fig. 8 にお

ける直線の傾きは -0.85 で、-1 に近い。この事実は転位が La の霧団気を引きずって運動していることを暗示している。そこで、 $N = 8.5 \times 10^{28}/\text{m}^3$ として式(4)の定数項 A を式(3)から算出すると $A = 2.8 \times 10^{-8}/\text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ と評価できる。また、Fig. 8 から A の値を決定すると、 $A = 2.4 \times 10^{-9}/\text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ が得られる。この値は式(3)に基づく計算値のおよそ 10 分の 1 であるが、La の拡散係数を Mn のそれで代用したこと、式(3)自体に不確実さがあること、転位密度の評価など不確かな要素があることを考慮すると、両者の一致は比較的良いと云えるであろう。また、両対数グラフで平均歪速度と La 濃度との間に直線関係が成立することをも考慮すると転位が La の霧団気を引きずっていると考えて良いであろう。

4・3 La と炭素を複合添加することによる効果

門間ら⁴⁾は侵入型原子(I)と化学的親和力の強い置換型原子(S)はクラスターを形成し、転位がそのクラスターの霧団気を引きずる場合には高温強度に寄与することを Cottrell の理論を基礎にして算出し、この種の強化機構を I-S 効果と呼んでいる。I-S 効果で興味深いことは、置換型原子の寸法因子がほとんどゼロに近い場合であっても置換型原子と侵入型原子との化学的親和力が強ければ置換型原子と侵入型原子は I-S のクラスターを形成し、引きずり抵抗は置換型原子の拡散係数に支配されることである。

転位が溶質霧団気を粘性的に引きずる典型的な場合は式(4)のように、クリープ速度が溶質濃度に反比例する。しかし、Fig. 5 の場合は直線の勾配が 1 よりもかなり低く、しかも応力が高くなるとその勾配が小さくなっているから、Fig. 5 の結果は典型的な I-S 効果による転位の引きずり運動を示す結果とはいえない。しかし、炭素が単独に存在していても高温強度に寄与し得ないと考えられるのに炭素濃度の増加で平均歪速度が減少すること、炭素濃度が増加しても炭化物が形成されている証拠がないこと、応力が高くなると、即ち転位速度が速くなると炭素による固溶強化が有效地に働くことから、より低温では有効であった Cr-C のクラスターと転位の相互作用が本研究の温度域ではありません有効ではないことを示唆している。I-S 効果を高温で調べた例は少ないが、本吉ら¹⁰⁾は Fe-Mo-N、Fe-W-N 系のクリープ挙動を 1100K においてしらべ、この温度で I-S 効果はクリープ強度に寄与しないが、クリープ挙動が変化する応力が I-S 効果で変化することを報告している。彼等の解釈によればこれは置換型原子の寸法因子が侵入型原子の添加で見掛け上大きくなったのと等価であると述べている。

張ら¹¹⁾は 0.001-0.032wt% の炭素を含む Ni20-Cr 合金のクリープ挙動を 1173K-1323K において調べた。その結果、固溶炭素の添加でクリープ抵抗が増加しクリープ寿命が伸びること、この効果は低温、低応力側で顕著なこと、サブグレイン内部の転位が転位の均一組織、即ち溶質霧団気を引きずっているときに特有な転位組織に変化することなどを示している。本研究の試験条件は張らの試験温度の下限に

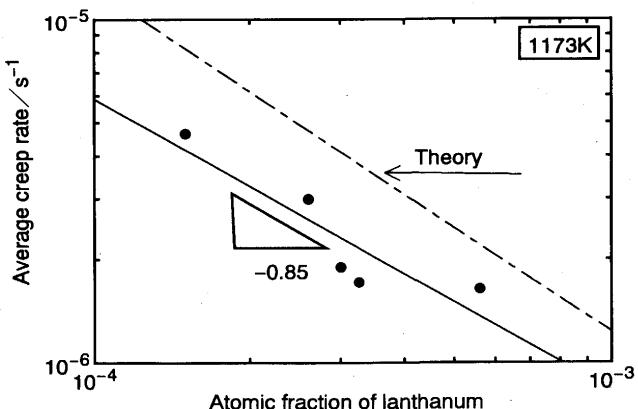


Fig. 8. Effect of carbon content on the average creep rate for Fe-20Cr-5Al-0.1 La stainless steels at various stresses.

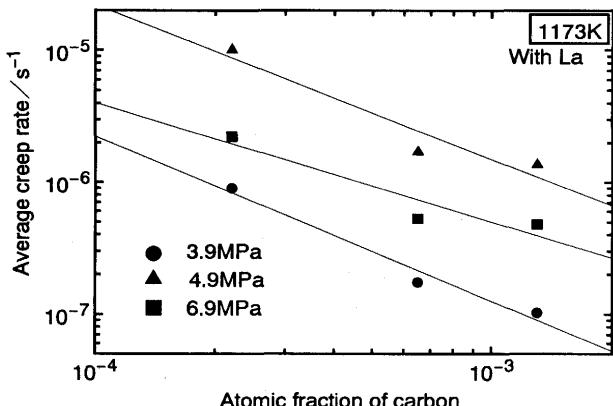


Fig. 9. Effect of lanthanum content on the average creep rate for Fe-20Cr-5Al-0.015C stainless steel. at various stresses.

近いが、1173KにおいてCrとCのI-S効果が有効でなくなる温度および応力域に近づいていることがわかる。

Fig. 9は0.1mass%のLaを添加した材料に50ppmから300ppmの炭素を添加した時の平均歪速度の変化を炭素濃度に対して図示したものである。データにはばらつきはあるが、炭素濃度が50ppmから300ppmまで変化すると平均歪速度が凡そ10%程度になり、Laが存在している場合は、炭素の濃度が増加するにつれて耐クリープ特性が向上することがわかる。Fig. 5とFig. 9の比較で注目すべきことは、わずか0.1mass%のLa(0.03at.%)を添加するだけで平均歪速度が炭素濃度の逆数に比例することである。炭素単体の添加では高温クリープ特性に大きな寄与が期待できないにも拘わらずLaと炭素の複合添加で平均歪速度が低下することはLaと炭素のクラスターを転位が引きずっていること、すなわちI-S効果の存在を示唆しているが、なぜ炭素濃度が増加するとI-S効果が大きくなるのかは明らかではない。恐らく、炭素の添加で置換型原子の寸法因子が見掛け上大きくなるのであろう。今後詳細な検討が必要である。

5. 結論

フェライト系ステンレス鋼、Fe-20Cr-5Al合金の耐高温クリープ特性を改善する目的で、これに50-300ppmの炭素を単独添加した鋼と150ppmの炭素を含むFe-20Cr-5Al系合金に0.04-0.15mass%のLaを複合添加した鋼の高温クリープ特性を調べた。試験温度は1123K、応力は3.9-6.9MPaの範囲であり、得られた結果を要約すると次のようである。

1) Laを含まないFe-20Cr-5Al系合金においては、炭素の添加量が増すとクリープ特性は向上するが、炭素濃度が150ppm以上では炭素の効果は殆ど認められない。

2) 150ppmの炭素を含むFe-20Cr-5Al系合金に0.04-0.15mass%のLaを添加するとクリープ寿命が約3.8倍增加了。

3) 光学顕微鏡及び透過電子顕微鏡による組織観察で炭化物の析出は認められず、TiNの析出が認められた。

4) 0.1mass%のLaと炭素(150-300ppm)を複合添加することによって基本組成の鋼の平均クリープ速度を約1/10程度にまで低減することができた。

5) LaとCの複合添加材においては平均クリープ速度がLaまたは炭素濃度の逆数に比例する。これはLaとCとのクラスターを転位が引きずり、その速度がクリープ速度を支配していることを示唆している。

文 献

- 1) S.Pelters, F.W.Kaiser and W.Maus : SAE paper, No.890488 (1989)
- 2) 川崎龍雄, 石井和秀, 清水 寛:自動車技術, 45 (1991), p.92
- 3) U.Brill : Inter. Conf. on Stainless Steels. Vol.2 (1991), p.1220
- 4) 門間改三, 須藤 一:日本金属学会誌, 30 (1966), p.558
- 5) H.W.King : J. Mater. Sci., 1 (1966), p.79
- 6) A.H.Cottrell : Report of a Conference on Strength of Solids, The Phys. Soc., (1948), p.30
- 7) 堀内 良, 吉永日出男:日本金属学会誌, 29 (1965), p.351
- 8) H.Oikawa : Technology Reports, Tohoku Univ., vol.47, (1982) 1, p.22
- 9) S.Takeuchi and A.S.Argon : J.Mater. Sci., 11 (1976), p.92
- 10) 本吉 卓, 佐藤裕之, 及川 洪:日本金属学会誌, 8 (1993), p.890
- 11) 張 俊善, 竹山雅夫, 松尾 孝, 菊池 実, 田中良平:鉄と鋼, 73 (1987), p.183