- (7) A.R.von Neida and L.K.Shick : J.Appl.Phys., **40**(1969), 1013.
 (8) A.Miller : J.Appl.Phys., **30**(1959), 24S.
 (9) J.C.M.Henning, P.F.Bongers, H.Van Den Boom and A.B. Voermans : Phys.Letters, **30 A**(1969), 307.
 (10) H.L.Pinch and S.B.Berger : J.Phys.Chem. Solids, **29**(1968), 2091.
 (11) K.Masumoto, T.Kiyosawa and I.Nakatani : J. Phys.Chem.Solids, **34**(1973), 569.
 (12) Y.Natsume and H.Kamimura : Solid State Commu., **11**(1972), 875.

475°C で時効した Fe-Cr 合金のクリープ性質*

村田 威雄** 高橋 賢一*** 増本 健**

Takeo Murata, Ken'ichi Takahashi and Tsuyoshi Masumoto : Creep Properties of Fe-Cr Alloys Aged at 475°C. In order to investigate the creep properties of ferritic Fe-Cr (25~45 wt% Cr) alloys aged at 475°C, tensile creep tests have been carried out at 475°C. The results obtained are summarized as follows :

(1) With increasing aging time, the instantaneous creep strain and the rupture strain decrease. The creep rate decreases very much by the aging treatment and the creep rates of the aged alloys are estimated to be as low as 10^{-3} ~ 10^{-4} of the values of the unaged ones.

(2) In specimens crept after aging, tangled dislocations, cells, deformation twins and straight screw dislocations are found. It is thought that the straight screw dislocations are introduced by the preferred motion of the edge component of mobile dislocations which take place due to the recovery of the tangled dislocation structure, during the creep deformation, and this recovery is controlled by the self-diffusion in the chromium-rich phase.

(3) A remarkable decrease in the creep rate by the aging treatment can be correlated with a decrease of self-diffusion coefficient in chromium-rich phase in which the chromium content increases with increasing aging time.

(Received November 28, 1974)

I. 緒 言

Fe-Cr 合金は 475°C 近傍で時効すると脆化することが古くから知られており、それは相分離に起因するものであると考えられている。このような相分離は硬さおよび引張強さのいちじるしい上昇をもたらす^{(1)~(4)}が、これは時効によって Cr 濃度の高いフェライトがマトリックス中に整合的に析出して、すべり転位の運動に対して弾性的⁽⁵⁾または化学的⁽²⁾⁽⁶⁾作用をおよぼすためであるといわれている。このようなスピノーダル分解を含めた相分離による硬化は材料の強化法の一つとして注目されるが、本研究では従来知られていないクリープ性質に対する相分離の効果を明らかにすることを目的としている。

一般にクリープ速度は約 $0.5 T_M$ (T_M =溶融点の絶対温度)以上の温度では自己拡散に支配されると考えられている⁽⁷⁾。Fe-Cr 合金において 475°C は約 $0.5 T_M$ に近く、また相分離によって生じた高 Cr 相における自己拡散の活性化エネルギーがマトリックスの低 Cr 相のそれに比べて

大きいことから、時効材のクリープ速度は高 Cr 相における自己拡散に支配される可能性がある。したがって、本研究においては、クリープ性質におよぼす 475°C 時効処理の影響を調べるとともに、クリープ変形による組織変化の観察およびクリープの活性化エネルギーの測定により、475°C 脆化した Fe-Cr 合金のクリープ速度の律速段階を考察した。

II. 実 験 方 法

試料の化学組成を Table 1 に示す。これらの合金は C, N, O などの不純物をできるだけ除去する目的から、電解鉄および電解クロムを 40 mm Hg の水素雰囲気中で溶解したもので、1回の溶解量は 1.2 kg である。各合金の鋼塊を 1200°C で 2 hr 拡散焼なましした後、18φ mm の丸棒まで熱間圧延し、旋盤加工によって標点間距離および標点間直径がそれぞれ 50 mm および 8φ mm の引張型のクリープ試験片を作製した。この試験片に種々の 475°C 脆化処理をほどこすために、クリープ試験の前に試験片を

** 東北大学金属材料研究所 (The Research Institute for Iron, Steel and Other Metals, Tohoku University, Sendai)

*** 東北大学大学院、現在：大同鋼板株式会社 (Graduate School, Tohoku University. Present address : Daido Kohan Co., Ltd., Amagasaki)

* 1973 年 10 月金属学会福岡大会に一部発表

Table 1 Chemical composition of Fe-Cr alloys(wt%).

Alloy	Cr	C	S	P	Mn	Si	Al	O	N
Fe-25 Cr	24.7	0.005	0.008	0.002	0.001	0.028	<0.001	—	—
Fe-30 Cr	30.1	0.003	0.010	0.001	<0.001	0.001	0.002	0.018	0.006
Fe-35 Cr	35.3	0.003	0.012	0.003	<0.001	0.009	0.003	0.022	0.004
Fe-45 Cr	44.4	0.008	0.011	0.002	0.001	0.032	<0.001	—	—

1000°C で 30 min 加熱後水焼入し、475°C で 4 hr から 1000 hr 時効した。クリープ歪の検出には検出感度が $1\mu\text{m}$ の DTF またはダイヤルゲージを用いた。クリープ試験は大気中において主に 475°C で行なった。また、加熱電流を調節することにより、昇温時間を一定(約 45 min)に揃えた。

クリープ試験後の組織を観察するために、試験後の試験片から放電加工により厚さが約 0.3 mm の板を切出し、その両面にジェット研摩(過塩素酸 1 容: エタノール 3 容)をほどこし、さらに仕上げの電解研摩(過塩素酸 1 容: 氷酢酸 12 容)によって穿穴し、そのまわりの薄い部分を日立 HU-11 DS(加速電圧 100 kV)により観察した。また、この合金のマトリックスの Cr 濃度を知る目的から、種々の条件で時効した試料についてキャリー点の測定を行なった。

III. 実験結果および考察

1. クリープ速度におよぼす 2 相分離の影響

475°C で時効した Fe-25%Cr 合金および Fe-30%Cr 合金のクリープ曲線を Fig.1 および Fig.2 に示す。この図から、時効時間が長くなるとクリープ速度は減少し、とくに Fe-25%Cr 合金の場合 1000 hr 時効材では非常に小さな値を示すこと、また遷移クリープは認め難くなることが判る。Fe-35%Cr 合金のクリープ速度も時効時間が長くなると減少する傾向を示している。また、クリープ破断歪は Fig.3 に示すように時効時間が長くなると小さくなる。一方、Fe-45%Cr 合金のクリープ歪は比較的小さく、応力が 48 kg/mm^2 の条件下における 4 hr 時効材のクリープ歪は 200 hr で 0.1% にすぎず、また 16 hr 時効材のクリープ歪は 1000 hr 後においても検出できないほど小さい。したがって、この合金のクリープ速度も時効時間の増

Fig.1 Effect of aging time on the creep curve of Fe-25 Cr alloy.

Fig.2 Effect of aging time on the creep curve of Fe-30 Cr alloy.

Fig.3 Effect of aging time (shown near the curve, hr) on the creep curve of Fe-35 Cr alloy.

加によりいちじるしく減少するものと見なされる。Table 2 は Fe-25%Cr と Fe-35%Cr 合金の荷重直後における瞬間歪と時効条件との関係を示したものである。Fe-25%Cr 合金の 4 hr 時効材の瞬間歪は 14% にも達するが、時効時間を長くすると減少し、1000 hr 時効材の値は 0.5% 以下である。同様な傾向は Fe-35%Cr 合金にも認められるこ

Table 2 Effect of aging time on the instantaneous creep strain.

Alloy	Stress (kg/mm ²)	Aging time (hr)	Instantaneous creep strain (%)
Fe-25 Cr	33	4	14
		10	13
		30	8.6
		100	6.2
		1000	0.5
Fe-35 Cr	42	4	12.4
		10	7.6
		30	5.2
		141	1.8

とから、短時間時効材においては瞬間歪が発生する過程において転位密度がいちじるしく増加すると思われる。

つぎに、クリープ速度におよぼす 475°C 脆化処理の影響について簡単に考察する。この合金が 475°C 近傍の温度において Cr 濃度の異なる二つのフェライトに分解するという見解⁽⁸⁾は一般に広く受け入れられており、この分解は水冷によっても阻止しえないほど速やかに起ると考えられている⁽⁹⁾。とくに、スピノーダル組成内における相変化は理論的にもいちじるしく速いものと予想されている⁽¹⁰⁾⁽¹¹⁾。したがって、この相変化の起る温度範囲においては、クリープ試験前の均熱時間をいかに短かくしても、その影響を受けることなくクリープ曲線を求めることは非常に困難である。そのため、この分解の影響を知るために分解の起らぬ 600°C でクリープ速度を求め、Dorn の式⁽¹²⁾により 475°C で値に換算するという方法をとった。この結果を Fig. 4 に示す。この図より、クリープ速度は時効によって 3~4 桁減少することが知られる。この実験においては、クリープ速度におよぼすパイノーダル分解の効果とスピノーダル分解のそれとは区別できなかったが、475°C での相変化によってクリープ速度はいちじるしく減少することが明らかになった。

Fig. 4 Effects of aging time and chromium on the creep rate.

2. 組織変化

Photo. 1 に 4 hr 時効した Fe-25% Cr 合金の 20 min クリープ変形後の透過電子顕微鏡組織を示す。転位密度は測定が困難なほど高く、部分的にはセルが形成されている。このセルは、400 hr クリープ変形後には **Photo. 2** に示すように明瞭に発達する。一方、直線状の転位も **Photo. 2** の右下に見られるようにわずかに存在する。このような直線状の転位の見出される頻度は、クリープ変形前の時効時間が長いほど、あるいはクリープ時間が長いほど高くなる。また、この直線状の転位は Cr 濃度の高い合金に頻繁に認められる。**Photo. 3** に Fe-45% Cr 合金の 4 hr 時効材のクリープ変形後の転位組織を示す。ほとんどの転位は直線的であり、規則正しく並び、 $\{110\}_\alpha$ または $\{112\}_\alpha$ 面

Photo. 1 Transmission electron micrograph of Fe-25% Cr alloy crept at 475°C and 33 kg/mm² for 20 min after holding at 475°C for 4 hr.

Photo. 2 Transmission electron micrograph of Fe-25% Cr alloy crept at 475°C and 33 kg/mm² for 400 hr after holding at 475°C for 4 hr.

Photo. 3 Transmission electron micrograph of Fe-45% Cr alloy crept at 500°C and 52 kg/mm² after holding at 500°C for 4 hr.

上に存在し、 $\langle 111 \rangle$ 方向に伸びていることかららせん転位であると考えられる。

ところで、Cr 濃度が 30% 以上の合金に 475°C 脆化温度域でクリープ変形を与えると **Photo. 4** に示す帯状の組織が現われ、とくに破断面に近い部分で頻繁に認められる。この光学顕微鏡像に対応すると思われる透過電子顕微鏡像

Photo.4 Optical micrograph of Fe-30% Cr alloy crept at 475°C and 36 kg/mm² for 400 hr after aging at 475°C for 100 hr.

を Photo.5(a)に示す。この带状組織は直線的なものではなく、部分的には純鉄に見出されているV型の切込み⁽¹³⁾を有するものである。Photo.5(b)に示す電子線回折像より、带状の部分はマトリクスと双晶の関係を満足しており、双晶軸は $[\bar{1}12]$ であると考えられる。このような変形双晶が475°Cという比較的高い温度で認められるのは興味深いことである。ところで、この双晶の種類を明らかにするためには、この双晶面の面指数を知る必要がある。トレース解析の結果によれば、その面指数はマトリクスの $\{134\}$ 、双晶の $\{211\}$ にはほぼ等しく、互いに一致しない。もし、この双晶が一般に認められている複合型の双晶であるのなら、このような高い面指数は現われなければならないが、こ

の点に関しては今後さらに詳細に調べる必要があると思われる。

3. クリープの活性化エネルギーおよび考察

475°Cは、475°C脆性を示すFe-Cr合金の約 $0.41 T_M$ に相当し、 $0.5 T_M$ に近い。したがって、475°CにおけるFe-Cr合金のクリープ速度は自己拡散に支配される可能性がある。ところで、この合金を475°C脆化温度域で十分に時効すると平衡状態にある二つの固溶体が得られるはずである。しかし、このような平衡状態は、10000 hr以上の時効時間においても時間の増加にともない高Cr相の大きさが増大する傾向を示す⁽⁸⁾、ことから、容易に得られないと考えられる。ところが、Fig.5の硬さ測定結果で示すように515°Cで100 hrの予備時効をほどこしたFe-35% Cr合金の485°Cにおける時効硬化は、予備時効をほどこさない場合のものに比べていちじるしく小さい。このことから、この予備時効材のクリープ試験を480°C近傍の温度範囲で行なえば、相変換の影響をあまり受けることなくクリープの活性化エネルギーを測定できると考えられる。そこで、Fe-35% Cr合金の予備時効材について組織の変化が少いと見なされる100 hrまでの範囲で温度変化法によってクリープの活性化エネルギーを測定した。この値を、相分離を起さない温度範囲の約600°Cで測定した値とともにTable 3に示す。相分離の起さない後者の値は

Photo.5 (a)Transmission electron micrograph of 475°C embrittled Fe-35% Cr alloy, showing the formation of deformation twins within matrix. (b)Electron diffraction pattern taken from the framed area. Beam $\parallel$ [201].

Fig. 5 Effect of aging time at 485°C on the Vickers hardness of preaged and not-preaged Fe-35Cr alloy.

Table 3 Activation energy for creep of Fe-35Cr alloy obtained in the vicinity of 475°C and 600°C.

Prior heat-treatment	Temperature range for creep tests	Creep strain (%)	Activation energy (kcal/mol)
—	596.5~607.0°C	—	67.8
515°C×100 hr	475.0~485.0°C	0.65	140 +
		0.69	140 -
		0.79	131 +
		0.84	163 -
		1.22	120 +
		1.30	139 -

+ values obtained by raising temperature.

- values obtained by lowering temperature.

Fe-35%Cr合金の自己拡散の活性化エネルギー†にはば近似するが、これに比べて予備時効材の値は非常に大きい。

ところで、よく知られているように分散強化材のクリープの活性化エネルギーはマトリックス金属のそれに比べて非常に大きい⁽⁷⁾。SAPでの実験によると、この大きな値は条件によっては Al_2O_3 のクリープの活性化エネルギーにほぼ一致するので、SAPのクリープ速度は Al_2O_3 のそれに支配されると見なされている⁽⁷⁾。一方、475°Cでの時効によって生じたCr濃度の高い部分(高Cr相)の拡散係数はCr濃度の低い部分(低Cr相)のそれに比べて小さいので、高Cr相の変形が時効材のクリープ速度を支配する可能性がある。この場合にはSAPの場合と同様にクリープの活性化エネルギーは高Cr相のそれに一致することが期待される。高Cr相のCr濃度は時効によって順次増加する⁽⁴⁾⁽¹⁵⁾から、クリープの活性化エネルギーも増加し、合金組成のそれに比べて大きな値を示すようになるであろう。Table 3に示すように、クリープの活性化エネルギー

† Fe-35%Cr合金におけるFeおよびCrの値はそれぞれ58および54 kcal/molと見積られる(従来の値⁽¹⁴⁾の内挿値)。

は予備時効によっていちじるしく増加し、またこの時効材で得られた 139 ± 10 kcal/molの値はFe-Cr合金の自己拡散の活性化エネルギーのうちFe-79%Cr合金におけるFeの値103.2 kcal/mol⁽¹⁴⁾にやや近似することから、高Cr相のCr濃度はマトリックスのそれに比べてかなり高く、この高Cr相におけるFeの自己拡散が時効材のクリープ速度を支配すると考察される。

ところで、本実験においてはクリープの活性化エネルギーを正確に測定するために測定前に予備時効を行なっているが、それでも測定中にわずかな相変化が起りクリープ速度に影響をおよぼすことも考えられる。Fig. 6にキュリー点の測定から得たFe-45%Cr合金の高Fe相中のCr

Fig. 6 Variation of the concentration of chromium in the iron-rich phase with aging time.

濃度の時間および温度依存性を示す。高Fe相のCr濃度が一定の値(ここでは40%とおいた)に達するまでの時間と時効温度との関係を用いると固溶体の分解の活性化エネルギーとして 85 ± 4 kcal/mol^{††}の値が得られる。この値は高Cr相(このCr濃度は高Fe相のCr濃度40%を用いると50%と見積られる)中のFeの自己拡散の活性化エネルギー84.7 kcal/mol⁽¹⁴⁾に近似することから、この分解の過程は高Cr相中のFeの自己拡散に関係するものと思われる。このような拡散が応力を緩和する方向に起れば、いわ

†† Fine⁽¹⁶⁾によれば非理想溶液における原子の流れ J は、

$$J = -D_i \frac{x(1-x)}{RT} \frac{d^2 F}{dx^2} \frac{dx}{d\xi}$$

で与えられる。ただし、 D_i は理想溶液の拡散係数、 x はCr濃度、 ξ は距離である。 F を $Wx(1-x) + RT\{x \ln x + (1-x) \ln (1-x)\}$ で近似し⁽¹⁵⁾、完全な規則格子を作るに要する仕事 W を3332 cal/mol⁽¹⁵⁾とおけば $x=0.4$ の場合、上式は $J \approx -D_i(1-800/T)dx/d\xi$ となる。高Cr相は一定量のCr原子がある場所に拡散によって集合した結果生じたものであると見なされるので、この一定量のCr原子が集合するためには温度 T_1, T_2 でそれぞれ t_1, t_2 時間を要すると考え、さらに $dx/d\xi$ は温度に依存しないと仮定すると、 $t_1(1-800/T_1) \cdot \exp(-Q/RT_1) = t_2(1-800/T_2) \cdot \exp(-Q/RT_2)$ が得られ、この式より固溶体の分離に必要な活性化エネルギー Q が計算される。

ゆる拡散クリープが生じる。しかし、このクリープ速度の Nabarro-Herring 模型による計算値 $\dot{\epsilon}_{cal}$ は実験値 $\dot{\epsilon}_{exp}$ に比べて極めて小さい ($\dot{\epsilon}_{exp}/\dot{\epsilon}_{cal} \approx 10^{10}$) ので、相変化にともなう原子拡散はクリープ速度に寄与しないといえる。なお、Fe-Cr 合金は 475°C で時効によって膨張を起すが、この量は Fe-36% Cr 合金を 475°C で 1000 hr 時効した場合 0.05%⁽¹⁷⁾ であり、クリープ速度にはほとんど影響を与えないほど小さい。

つぎに、組織観察の結果よりクリープ変形の様式について簡単に述べる。475°C 時効した試験片に荷重を与えると段階的な伸びの増加が認められ、これと同時に錫声に似た音が聞こえる。この現象はクリープ破断の直前にも頻繁に起る。このような段階的な伸びは、組織観察の結果より双晶変形によるものと推察される。この現象は、加速クリープの最終段階以前のクリープ変形中においてはほとんど起らないので、先に求めたクリープ速度 (Fig.4 参照) にはほとんど影響を与えないものと見なされる。

瞬間歪の生じる過程においては転位密度がいちじるしく増加し、転位のもつれ合いが生じる。このもつれ合いは、クリープの活性化エネルギーが高 Cr 相における自己拡散の値にはば近似することから、高 Cr 相における自己拡散に支配される機構によって回復すると考えられる。ところで、先にも述べたように、直線的ならせん転位が時効時間の長いもの、あるいは Cr 濃度の高いものに頻繁に認められる。この転位は、Cr 濃度の高い合金においては時効時間の非常に短いものにも見出されることから、Cr 濃度の高い合金においてはならせん転位が刃状転位に比べて生成し易く、かつ働き難い⁽⁴⁾と見なされる。したがって、クリープ変形後に見出された直線的ならせん転位は、高 Cr 相中の自己拡散に支配される回復によって生じたすべり転位の刃状の部分が優先的に運動したために生じたものであると考えられる。

以上の考察より、一般に固溶体の分離によって自己拡散係数の比較的小さな固溶体が生じると、この固溶体の自己拡散がクリープ速度を支配し、クリープ速度が減少することが期待される。

IV. 総 括

475°C で時効した Fe-Cr 合金 (25~45% Cr) の引張クリープ試験を主に 475°C で行ない、クリープ性質およびクリープ変形の様式を調べ、クリープ速度の律速段階について考察を加えた。得られた結果はつぎのように要約される。

(1) 475°C での時効によって、瞬間歪および破断歪が減

少する。また、クリープ速度は 3~4 桁減少すると見積られる。

(2) 時効材のクリープ変形後の組織には、もつれ合った転位およびセルなどが認められ、長時間時効材または Cr 濃度の高い合金には双晶および直線状のらせん転位も見出される。このらせん転位は、クリープ変形中にもつれ合った転位の組織が回復を起し、その結果生じたすべり転位の刃状の部分が優先的に移動したために生じたものであると考えられる。クリープの活性化エネルギーの評価より、この回復は高 Cr 相における自己拡散に支配されると推察される。

(3) 時効によってクリープ速度がいちじるしく減少するのは、高 Cr 相の Cr 濃度が時効によって順次増加し、この自己拡散係数が合金組成のそれに比べて非常に小さくなるからであると考えられる。

本実験を遂行するに当り、磁気測定装置の使用に関して御便宜をはかって下さった東北大学金属材料研究所 山内宏博士、試料を水素雰囲気中で溶解された同工業化試験室 吉井 勇氏、鍛造圧延を担当された同付属工場 庄子勇吉氏、播磨宜幸氏および若生公郎氏に感謝します。また、クリープ試験に協力された本研究室 木村久道氏に謝意を表します。

文 献

- (1) A.J.Lena and M.F.Hawkes : J.Metals, **6**(1954), 607.
- (2) R.Lagneborg : Acta Met., **15**(1967), 1737.
- (3) 藤原正二, 日野 通, 田村今男 : 金属学会秋期大会シンポジウム講演予稿, (1973), 174.
- (4) 宮崎 亨, 中垣正敏, 矢島悦次郎 : 金属学会誌, **38**(1974), 70.
- (5) R.O.Williams : Acta Met., **5**(1957), 385.
- (6) M.J.Marcinkowski, R.M.Fisher and A.Szirmae : Trans.Met.Soc.AIME, **230**(1964), 676.
- (7) たとえば, F.Garofalo : *Fundamentals of Creep and Creep-Rupture in Metals*, The Macmillan Company, (1965), 66.
- (8) R.M.Fisher, E.J.Dulis and K.G.Carroll : J.Metals, **5**(1953), 690.
- (9) 熊田健三郎 : 大阪冶金学会誌, **5**(1964), 32.
- (10) 平野賢一 : 合金の時効過程とその解釈, 金属学会, (1968), 1.
- (11) 田村今男 : 鉄鋼における変態と析出, 金属学会, (1968), 55.
- (12) J.E.Dorn : J.Mech.Phys.Solids, **3**(1954), 85.
- (13) 小川恵一 : 固体物理, **6**(1971), 204.
- (14) 従来の値は文献[邦武立郎 : 金属学会誌, **25**(1961), 698]に一括表示されている。
- (15) 今井勇之進, 泉山昌夫, 増本 健 : 金属学会誌, **30**(1966), 284.
- (16) M.E.Fine : 相変態序説, 村上陽太郎訳, 丸善, (1964), 67.
- (17) K.Bungardt u.W.Spyra : Arch.Eisenhüttenw., **27**(1956), 777.