N 添加量を変化させた12% Cr 耐熱鋼のクリープ破断延性*

土 山 友 博** 藤 田 利 夫***

Creep Rupture Ductility of 12% Cr Heat Resisting Steels with Different N Contents

by

Tomohiro TSUCHIYAMA and Toshio FUJITA

(Faculty of Engineering, The University of Tokyo, Tokyo)

The effect of N content on creep rupture properties, mainly creep rupture ductility, of 12% Cr heat resisting steels was studied. The creep rupture strength became higher with increasing N content below the temperature of 600°C. But, the increase in N content led to the decrease in creep rupture strength above the temperature of 650°C. The creep rupture ductility decreased with increasing N content and creep rupture time, and it was much more remarkable for reduction of area than for rupture elongation.

To clarify the cause that creep rupture ductility decreased with increasing N content and creep rupture time, the multilinear regression analysis was carried out. As the result, it was found that the amount of precipitates and the strength level of matrix affected the decrease in creep rupture ductility.

(Received Oct. 27, 1980)

キー・ワード：クリープ破断強度，クリープ破断延性，粒界破壊，重回帰分析

1 緒 言

NはCとともに鉄鋼材料の諸性質に大きな影響を与え¹⁾、クリープ破断強度に対しても有益な効果を有するために、これまでも非常に多くの研究がなされており、N添加した耐熱鋼も開発されている。

一方、高温で長時間のクリープ破断試験を行うとクリープ破断延性が低下する現象は、クリープぜい化²⁾として知られている。従来よりこの現象に関して多くの研究が行われており、炭化物の析出形態、不純物の偏析など種々の原因が考えられているが未だ現象の解明は充分とはいえない。そこで本研究では、N添加量を変化させた12% Cr 耐熱鋼を用いて、クリープ破断試験を行った結果、N添加量の多い試料において、クリープ破断延性の大きな低下が認められた。そのため主としてこのクリープ破断延性の低下原因を解明するために、実験および考察を行った。

2 供試材および実験方法

Table I に本研究に用いた供試材の化学成分を示す。N-1～N-4 は本研究において実験を行った 試料であ

り、高周波溶解炉で 8 kg 大気溶解し、熱間鍛伸により 16 mm の丸棒にした。熱処理は 1150℃×1/2 hr、油冷、700℃×1 hr、空冷の焼入焼もどし処理を施し、以下の実験に供した。なお N-L は本研究の著者の一人(藤田)らが³⁾以前に実験を行った同一熱処理を施した N 量の少い試料である。

クリープ破断試験は標点間直径 6 mm、標点間距離 30 mm の丸棒試験片を用い、600℃、650℃、700℃で行った。伸びは引張棒の変位をダイヤルゲージで読むことにより測定した。析出物の定量および同定はクリープ破断後試片を 2N 塩酸メチルアルコール溶液中で電解を行い、残渣をメンブランフィルター上に吸引ろ過、乾燥、秤量後、X線回折により行った。さらに、抽出レプリカによる組織観察、走査電顕による破面観察、き裂の観察などを行った。

3 実験結果および考察

3・1 クリープ破断特性

Fig. 1 にクリープ破断試験結果を示す。すでに報告した N-L の結果をも同時に示した。600℃では N 添加量の多い N-3 が N 添加量の少い N-L に比してクリープ破断強度は高い。しかし、650℃では N 添加量の差によるクリープ破断強度の差は小さくなり、さらに

* 原稿受理 昭和55年10月27日

** 正 会 員 東京大学工学部 東京都文京区本郷

*** 東京大学工学部 東京都文京区本郷

Table I. Chemical composition of steels used (wt. %).

	C	Si	Mn	Cr	Mo	V	Nb	B	N
N-1	0.23	0.35	0.49	10.4	1.54	0.21	0.18	0.04	0.035
N-2	0.24	0.35	0.48	10.4	1.52	0.21	0.19	0.04	0.074
N-3	0.23	0.37	0.51	10.6	1.55	0.21	0.20	0.04	0.086
N-4	0.23	0.40	0.53	10.5	1.56	0.22	0.21	0.04	0.096
N-L	0.21	0.41	0.89	10.5	1.59	0.19	0.20	0.04	0.020

N-1~N-4: This work.

N-L: Takahashi *et al.*

Fig. 1. Effect of N content on creep rupture strength of 12% Cr heat resisting steels.

Fig. 2. Effect of N content on creep rupture ductility of 12% Cr heat resisting steels.

700℃では逆にN-LがN-3より高いクリープ破断強度を有する。すなわち、N添加によるクリープ破断強度の改善効果は、600℃までの比較的低温側では有効であるが温度の上昇につれて、その効果は小さくなる。

Fig. 2 にN-1, N-3 のクリープ破断延性を示す。すべての温度でN-3 がN-1 より破断延性は低く、また長時間で破断するほど低下する傾向にあるが、破断伸びと絞りとは若干挙動が異っている。すなわち、N-3は破断伸びに比して絞りの低下が大きく、試験温度が高くなるほどその傾向は強くなる。また破断伸びは600℃, 650℃ではN-1, N-3 の間に差が認められるが、700℃ではその差が小さくなる。Fig. 3 にN-1, N-3の絞りと破断伸びの比を示す。この図によると、破断延性の低下が比較的少ない600℃ではN-1, N-3の間に大きな変化はないが、650℃, 700℃と高温長時間側になるにつれてN-3の比が小さくなり、破断伸びに比して絞りの低下が大きいのことを示している。

Fig. 3. Change in the ratio of reduction of area to rupture elongation with rupture time.

3・2 クリープ破断延性の低下原因

N添加量の増加がクリープ破断延性、とくに絞りを低下させることが明らかとなったため以下においてその原因を考察する。

まず、N-1, N-3の破壊様式について調べた。Fig. 4 に650℃-16 kg/mm² でクリープ破断した試片の破面およびき裂の形態を示す。破面にはN-1, N-3ともにディンプルが観察され粒内延性破面が優勢であり、顕著な粒界破面は観察されなかった。しかし破断延性の低下が大きいN-3では矢印で示すような段になった

Fig. 4. Scanning electron fractographs and microstructures through longitudinal section of specimens ruptured at 650°C and 16 kg/mm².

部分が観察された。また、き裂の形態は破断延性の良好なN-1ではき裂が引張方向に対して平行に伸びている。一方、N-3では引張方向に対して直角に鋭いくさび型のき裂が観察された。N-1において観察されたき裂は主として破断の直前の粒内の変形により発生したものと考えられ、このようなき裂は粒内延性クリープ破壊したときに多く認められる。一方、N-3において観察されたくさび型のき裂は何らかの原因により粒界に応力集中が発生し、多くの場合粒界破壊を起こすため破断延性の低下を招くことが多い。しかし Fig. 4 に示したN-3の破面には顕著な粒界破面は観察されなかった。そのためN-3における破面とき裂の形態の関係は一見奇異に思われる。しかし Bhandarker⁴⁾も同様な結果を認め、彼らは粒内破壊と粒界破壊の混合し

Fig. 5. Comparison of creep curves normalized by rupture time. (↘: onset point of tertiary creep)

たものであるとしている。

Fig. 5 に 650°C-20 kg/mm² におけるクリープ時間/クリープ破断時間で整理したクリープ曲線を示す。図から明らかなように、遷移・定常クリープ域には大きな差異は認められないが三次クリープ伸びに差を生じ、この差が破断伸びの差となっている。ここで重要なことは、三次クリープ開始時までの伸びおよび三次クリープ開始時間にはほとんど差異が認められないことである。

さらに、Fig. 6 に 650°Cにおけるクリープ破断試験結果の最小クリープ速度と破断時間の関係を示す。図から明らかなように、N添加量の大小によらず一本の直線で整理でき、破断延性の低下が大きいN-3、N-4においても三次クリープ強度が低下しないことを示している。

Fig. 6. Relation between time to rupture and minimum creep rate at 650°C of 12% Cr heat resisting steels.

一般に粒界破壊により破断延性が低下する場合は、破断時間に対する三次クリープ時間の比が小さくなったり、最小クリープ速度が等しくても三次クリープ時間が短くなるために破断時間の低下を招いたりすることが多い⁵⁾。しかし本研究では破断延性の低下したN-3においても、そのような傾向は認められない。以上のことより、N-3における破断延性の低下に対して、粒界破壊による寄与はそれほど大きくないと結論できる。

そこで、以下にクリープ破断延性に影響を及ぼすと考えられる要因を列挙し検討した。

- (1) 旧オーステナイト粒径
- (2) 強度水準
- (3) 析出物
- (4) 粒界偏析
- (5) 微量元素
- (6) 粒界すべりや析出物界面などにおける空けきの形成

なお、これらの要因は完全に独立な因子ではなく互いに影響しあっている。例えば、(1)と(4)、(1)と(6)、(2)と(3)、(4)と(5)、(4)と(6)などの間には深い関係がある。

(1)の旧オーステナイト粒径はN-1が約 $60\mu\text{m}$ 、N-3は約 $45\mu\text{m}$ であり、破断延性の良好なN-1の方が旧オーステナイト粒径は大きいため、旧オーステナイト粒径の大小差により破断延性に差を生じたとは考えられない。

つぎに、(2)の強度水準について検討した。12% Cr 耐熱鋼のように焼入焼もどし処理を施して使用する材料ではクリープ変形中に焼もどされ、強度水準が大きく変化する。ここで破断延性に対して問題となるのは破断直前の強度水準と考えられる。そのため本研究ではクリープ破断後試片の硬度を破断直前の強度水準とした。硬度の測定位置は、破断部から7 mm 以上離れた局部絞りのない部分である。Fig. 7 に結果を示す。この図によると、N-1、N-3ともに長時間で破断するほど焼もどしが進行するために硬度は低下する。金属材料の一般的性質として強度（ここでは硬度）が高いほど延性が低下するのが普通であり、クリープ破断延性においても同様のことがいえる。そのため、長時間で破断するほど破断延性が低下する原因を硬度の変化からだけでは説明できない。しかし、N-3がN-1より短時間側（応力で 24 kg/mm^2 以上）で高硬度を有しているという結果は、N-3とN-1の破断延性の差に影響している可能性はある。

Fig. 7. Change in hardness of creep ruptured specimens of 12% Cr heat resisting steels.

(3)の析出物が破断延性に及ぼす効果は、分布、大きさ、種類、体積率（量）などに分けて考える必要がある。Fig. 8 にN-1、N-3の 650°C - 16 kg/mm^2 破断材の抽出レプリカ写真を示す。N-1、N-3の間に炭化物の分布にはとくに顕著な差異は認められないが、N-3の方が若干析出物が粗大化しており、析出量も多い傾向にある。

つぎに、析出物の種類の変化および量の変化を調べるために、N-1、N-3のクリープ破断後の試片を電

(a), (b) N-1 650°C - 16 kg/mm^2
(c), (d) N-3 650°C - 16 kg/mm^2

Fig. 8. Electron micrographs of specimens ruptured at 650°C and 16 kg/mm^2 .

Fig. 9. Change in kinds and amount of extracted precipitates of 12% Cr heat resisting steel.

解抽出し、残渣をX線により同定、その後定量した。Fig. 9 に結果を示す。析出物の種類は、N-1、N-3ともにすべての試験条件にわたって主析出物は M_{23}C_6 であり、短時間側ではNbC、長時間側ではNbC、 Fe_2Mo も同定されたが、N添加量の差により析出物の種類に差異は認められない。また窒化物は認められなかった。析出物量の変化は、N-1、N-3とも長時間側になるにつれて徐々に増加し、またN-3の析出量はN-1より多く、とくに長時間側になるにつれて差が開く傾向にある。N-3の析出物量がN-1より多い理由は、田中らが25Cr-20Ni鋼においても認めているようにNが M_{23}C_6 中のCの最高1/3程度まで置換するためと考えられる。

一般に析出物、介在物などの第二相粒子はボイド、クラックなどの発生場所となりやすく、また析出物自体も硬くて延性に乏しいため金属材料の延性に対して

好ましくない。したがって、この析出物量の変化と破断延性の変化とはよく対応していると考えられる。

さらに、(4)の粒界偏析について検討した。粒界への不純物元素の偏析は粒界の表面エネルギーを低下させるため、空げきの生成、成長が助長されると考えられる。そのため、粒界偏析が著しくクリープ特性に影響している場合はクリープ曲線にも変化が表れる。すなわち、クラックの発生・進展の難易性に対応していると考えられる三次クリープ開始までの伸び¹⁰⁾(Fig. 5における E_3)やクラックの伝ば¹²⁾に対応すると考えられる三次クリープ時間は粒界偏析により変化するものと考えられる。しかし、Fig. 5, Fig. 6の結果よりN-1, N-3の間にそのような差異は認められないし、破面にも顕著な粒界破面は認められなかったことより、粒界偏析の寄与は少いと考えられる。(5)の微量元素についてはとくに実験を行っていないが、クリープ破断延性に¹³⁾¹⁴⁾有差である報告がされているB, S, P, Alなどの元素量には有意な差はなく、微量元素により破断延性に差を生じたとは考えられない。

最後に、(6)の粒界すべりなどによる空げきの形成について検討した。空げきの生成がクリープ破壊に重要な役割を果していることが多くの研究で指摘されている。そこで、本研究ではクリープ破断後試片の密度変化量を測定することにより空げき量を測定した。密度変化は粒界すべりによるキャビティや析出物界面でのボイドの大小と比較的対応するものと考えられる。ところが、本研究の試料はクリープ変形中に析出が起るため、析出などの金属組織の変化による密度変化と空げきによる密度変化とを同時に測定することになる。そのため前者による密度変化を取り除いて測定する必要がある。そこで、密度測定用試料に

950°C×1/2 hr 空冷, 700°C×1/2 hr 空冷

の再熱処理を施し、析出物の状態をそろえた後測定した。測定位置はクリープ破断後試片の先端部 7 mm であり、上記の再熱処理後酸化スケールを取り、十分に電解研摩を行った後、純水中でアルキメデス法により行った。密度の変化はクリープダメージを受けていないネジ部の試料を基準として比で表した。Fig. 10に結果を示す。この図では同一変形量での密度変化を比較するために破断伸びで除している。破断延性の低下が大きいN-3はN-1に比して密度変化は大きく、また両鋼とも長時間側ほど密度変化が大きく、破断延性の変化と対応している。

以上、各要因について種々の検討を行った結果、N-1, N-3の間に、(2)の強度水準、(3)の析出物量、(6)の粒界すべりなどによる空げきの形成において有意差が認められた。そこで破断延性の低下原因をより詳細に検討するために、強度水準(S)、析出物量(P)、

Fig. 10. Density change of creep ruptured 12% Cr heat resisting steel.

空げき量(V)をパラメータとして、一次の重回帰分析を行った。計算結果をTable IIに示す。決定係数(寄与率) R^2 により評価すると、パラメータを一つで計算すると、PおよびVが $R^2=0.87$ となり比較的高い値を示す。パラメータを二つにすると、PとSの組合せが $R^2=0.93$ となり、パラメータ二つの中では最も高い値を示す。しかし、PとVを同時に用いると、P, Vは単独ではそれぞれ高い R^2 にもかかわらず、 R^2 は大きくは改善されない。この原因はPとVが同じ性質のパラメータであることに起因している。またPをパラメータとして用いないVとSをパラメータとしたときは、最も低い R^2 であった。さらに、P, V, Sの三つをパラメータとして用いると $R^2=0.95$ となり、本計算の中では最も高い値となる。しかしここで、t-valueによりt検定を行うと危険率10%でパラメータVを除くことができる。以上の計算結果より、本研

Table II. Results of the multiple linear regression analysis of creep rupture ductility.

Parameter	Regression coefficient	t-value	R^2
P	P: -33.0	-7.45	0.87
V	V: 176.5	-7.34	0.87
S	S: 0.41	2.05	0.34
P, V	P: -17.5 V: 89.3	-1.62 -1.54	0.91
P, S	P: -43.9 S: -0.27	-7.79 2.45	0.93
V, S	V: 187.1 S: -0.058	-5.44 -0.46	0.87
P, V, S	P: -31.2 V: 65.8 S: -0.238	-2.94 -1.39 -2.23	0.95

P: Precipitates
V: Void and cavity
S: Strength level
 R^2 : Coefficient of determination

究におけるクリープ破断延性の低下には P と S の寄与が大きいと結論できる。

ここで重要なことは、 V すなわち空げきの形成は破断延性に影響を及ぼしていないのではなく、空げきが形成される原因は前述したように、析出物や強度水準などの要因を通して起ると考えられ、空げきの形成が単独に起ることは少い。すなわち、Fig. 11 に示すように、(2)と(3)の二つの因子が空げきの形成を引き起こすことにより、破断延性を低下させたり(A)、それとは別に、析出物自体、硬くて延性に乏しいために、破断延性を低下させる(B)ものと考えられる。すなわち、(A)、(B)どちらに対しても、析出物量の増加が破断延性の低下に影響しているが、重回帰分析の結果より、(B)の効果が大きいものと考えられる。Fig. 12 に P 、 S をパラメータとしてクリープ破断延性を整理した結果を示す。

さらに、Fig. 13 にN-1 とN-3 の破断延性の差に及ぼす、 P と S の寄与の割合の変化を応力で整理した結果を示す。Fig. 12 に示した回帰式を変形した図中に示した式により各応力ごとに計算を行った。図から

Fig. 11. Flow chart showing the cause of decrease in creep rupture ductility.

Fig. 12. Relation between reduction of area and parameters.

Fig. 13. Change in contribution ratio to creep rupture ductility difference of N-1 and N-3.

明らかなように高応力短時間側では強度水準の寄与はあるが、低応力長時間側になるにつれて強度水準の寄与はなくなり析出量の寄与が大きくなる。

析出物量の増加が破断延性の低下に大きく影響していることを支持する結果として以下のことがあげられる。Fig. 3 に示したように、N-3における破断延性の低下は絞りにおいて顕著であることを示した。内山らによると介在物、析出物などの第二相粒子の存在は空げきの発生を容易にするので、伸びおよび絞りを劣化させると考えられ、とくに絞りに対して著しいことを報告している。すなわち、Fig. 3 の結果は析出物量の増加が主原因で破断延性が低下したという考えを支持している。

4 結 言

N添加量が異なる12% Cr 耐熱鋼を用いてクリープ破断試験を行い、主としてクリープ破断延性について種々の考察を行い、以下の結果を得た。

(1) クリープ破断強度は 600℃までの比較的低温側では高N材が高クリープ破断強度を有するが、650℃以上の高温側では低N材が高クリープ破断強度を有する。

(2) クリープ破断延性はN添加量の増加につれ、また長時間側で破断するほど、さらに試験温度が高くなるほど低下する。そしてこの傾向は破断伸びよりも絞りにおいて顕著である。

(3) クリープ破断延性が低下する原因を重回帰分析により検討した結果、高応力短時間側では析出物量と強度水準、低応力長時間側では析出物量の寄与が大きいことが明らかとなった。

(4) 以上のことより過度のNの添加はクリープ破断強度とクリープ破断延性の両方に対して好ましくない。終りに本研究を行うにあたりご協力いただいた、東京大学学生田村彰男氏、同大学院生三宅英徳氏に感謝

の意を表します。

(昭和55年10月16日 第18回高温強度シンポジウムにて講演)

参 考 文 献

- 1) 今井勇之進, 鉄と鋼, **51**, 2336 (1965).
- 2) 例えば, 高松利男, 乙黒靖男, 塩塚和私, 橋本勝邦, 鉄と鋼, **65**, 851 (1979).
- 3) 高橋紀雄, 藤田利夫, 山田武海, 鉄と鋼, **61**, 2263 (1975).
- 4) Bhandarker, M. D., M. S. Bhat, E. R. Parker, and V. F. Zackey, Met. Trans., **3**, 695 (1972).
- 5) 山本 優, 宮川大海, 小林光征, 藤代 大, 鉄と鋼, **66**, 390 (1980).
- 6) Woodford, D. A., R. M. Goldhoff, Mater. Sci. Eng., **5**, 303 (1969/70).
- 7) 渡辺忠雄, 日本金属学会報, **12**, 883 (1973).
- 8) Viswanathan, R., J. of Testing and Evaluation, **3**, 93 (1975).
- 9) 田中良平, 篠田隆之, 戸部陽一郎, 鉄と鋼, **56**, 1014 (1970).
- 10) 石黒 徹, 大西敬三, 渡辺十郎, 学振123委員会研究報告, **19**, 31 (1978).
- 11) 太田定雄, 青田健一, 元田高司, 学振123委員会研究報告, **20**, 253 (1979).
- 12) Gooch, D. J., J. R. Haigh, and B. L. King, Metal Science, **11**, 545 (1977).
- 13) Viswanathan, R., and C. G. Beck, Met. Trans., **6A**, 1997 (1975).
- 14) 横井 信, 新谷紀雄, 郡 宗幸, 材料, **26**, 241 (1977).
- 15) 内山 郁, 角田方衛, 鉄と鋼, **57**, 1897 (1971).