

## 21-12N鋼の炉冷による組織変化とそのクリープ破断特性への影響\*

70526

嗟峨卓郎\*\*・宮川大海\*\*・小林光征\*\*\*・藤代 大\*\*\*\*

Structural Change Occurred by Furnace Cooling and Its  
Effect on Creep Rupture Properties of 21-12N Steel

Takuro SAGA, Ohmi MIYAGAWA, Mitsuyuki KOBAYASHI, and Dai FUJISHIRO

## Synopsis:

It was found that the grain boundary serration could be produced when commercial 21-12N steel was furnace-cooled from various solution temperatures.

In this study, the condition required to serrate the grain boundaries in high Cr-Ni steel was determined and the effect of the furnace cooling on the creep rupture properties of 21-12N steel was investigated.

In order to serrate the grain boundaries, high Cr-Ni steel, in which C or N more than 0.2% or 0.3% was contained respectively, had to be transferred from solution temperatures to the higher temperature region around 900°C and then held for a certain time at the same region in which the nucleation rate of precipitates was not so fast, but both nucleation growth and grain boundary migration were ready to occur, without passing through the lower temperature region around 700°C in which precipitates were ready to nucleate.

Smooth and notched creep rupture properties at 600°C of 21-12N steel were improved remarkably by the furnace cooling, while at 700°C the effect of the furnace cooling was decreased gradually as the rupture life increased.

(Received July 30, 1969)

## 1. 緒 言

粒界のジグザグ状粗大析出物によるクリープ破断強度の改善については、Nimonic 系合金に関する BETTERIDGE<sup>1)</sup>らや WEAVER<sup>2)</sup>の報告があり、最近では 18Cr-12Ni-0.3C 鋼に関する山崎<sup>3)</sup>の報告がある。これらはいずれも高温度での溶体化後そのまま比較的高温の炉に数時間から十数時間保持することによつて粗大析出物による粒界のジグザグ化が達成されるとし、これによつてクリープ破断強度が飛躍的に増大することを示している。しかしこれらの報告は、主として粒界のジグザグ状粗大析出物のクリープ破断強度への影響に関するもので、広範囲にわたる機械的諸性質への影響は明らかにされていない。一方、著者らはオーステナイト耐熱鋼のうち、バルブ鋼のような比較的CやNを多量に含む鋼では溶体化温度から単に炉冷するのみで炉冷中に生じた粒界析出物により粒界がやはりジグザグ状になることに注目し、このような簡単な方法による粒界のジグザグ化もやはりクリープ破断強度に好影響を与えるのではないかと推論した。

そこで、このようなオーステナイト耐熱鋼の溶体化後の硬度値や顕微鏡組織、時効硬化特性、あるいは短時間

引張特性やクリープ破断特性など各種機械的性質におよぼす炉冷の影響を明らかにしようと試み、本研究ではまず 21-12N バルブ鋼をおもな供試材とし、炉冷後の溶体化硬度やその組織変化、さらに種々の冷却過程における粒界ジグザグ化の原因を調べ、また炉冷材のクリープ破断強度を水冷材や空冷材と対比して検討した。

## 2. 供試材および実験方法

## 2.1 供試材

供試材の化学成分を Table 1 に示す。

21-12N 市販鋼は炉冷による組織変化の顕微鏡観察や硬度試験、クリープ破断試験用試料に使用した。A~H鋼および市販の 21-4N, CRK22 鋼(この両者は21-12N 鋼とともに現在排気バルブ鋼として汎用されている)は炉冷による粒界のジグザグ化に対する成分の影響を調べるために使用した。

\* 昭和43年4月本会講演大会にて発表  
昭和44年7月30日受付

\*\* 東京都立大学工学部 工博

\*\*\* 東京都立大学工学部

\*\*\*\* 日鍛バルブ(株)

Table 1. Chemical compositions of specimens.

Steel	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	N
21-12N	0.19	0.72	1.16	0.025	0.004	10.42	21.72	—	0.23
A	0.014	0.37	0.40	0.001	0.005	11.99	20.67	—	0.029
B	0.11	0.45	0.44	0.001	0.006	12.05	20.67	—	0.062
C	0.21	0.43	0.44	0.001	0.007	12.05	20.67	—	0.060
D	0.42	0.43	0.45	0.001	0.005	11.99	20.62	—	0.063
E	0.026	0.41	0.41	0.003	0.007	12.18	20.80	—	0.15
F	0.025	0.48	0.43	0.004	0.008	12.10	20.84	—	0.23
G	0.010	0.58	0.51	0.008	0.007	12.18	20.98	—	0.44
H	0.23	0.76	1.02	0.003	0.006	11.99	21.29	2.41	0.25
21-4N	0.42	0.41	7.66	0.02	0.004	4.04	21.65	—	0.37
CRK22	0.30	0.50	1.20	0.22	0.009	10.81	20.03	2.23	—

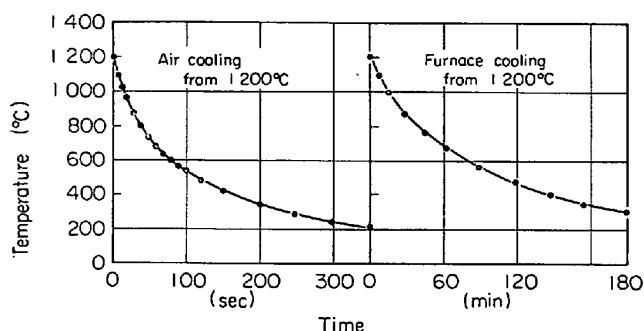


Fig. 1. Time-temperature curves of air cooling and furnace cooling.

## 2.2 実験方法

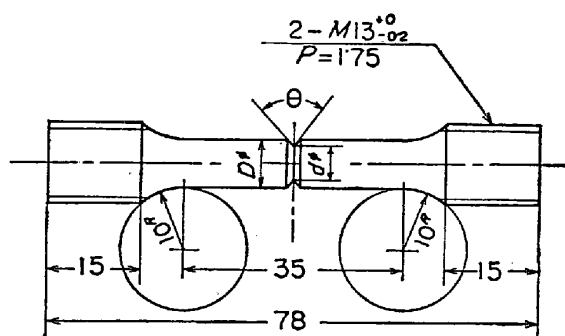
これら供試材を  $16\phi$  に鍛伸した後、硬度測定、検鏡用としては  $15\text{ mm}$ 、クリーブ破断試験用としては  $78\text{ mm}$  の長さそれぞれ切断後、所要の熱処理を行なった。冷却方法は水冷、空冷および炉冷で、水冷は氷が混合した  $0^\circ\text{C}$  の水中に試料を攪拌しながら行なった。空冷と炉冷における温度-時間曲線は Fig. 1 に示すようなものである。また塩浴は  $\text{BaCl}_2 + \text{NaCl}$  を用い、熱処理温度によつてこれらの混合比をかえた。

溶体化硬度の測定は明石製ビッカース硬度計 (荷重  $20\text{ kg}$ ) を使用して行ない、測定箇所は試料端面から深さ  $3\text{ mm}$  の直径約  $8\text{ mm}$  以内の面とした。測定は  $10$  回行ない、硬度値としてこれらの算術平均をとつた。顕微鏡組織は最終仕上げとして、極微粒の  $\gamma$  アルミナでバフ研磨した後王水グリセリンでエッチングし、主として光学顕微鏡で観察した。クリーブ破断試験片は平滑および切欠試験片につき  $600^\circ\text{C}$  および  $700^\circ\text{C}$  で実施した。平滑試験片の寸法は  $6\phi \times 30\text{ GL}$  であり、切欠試験片の形状寸法は Fig. 2 に示すとおりである。なお、試験機はレバー式シングル型を使用した。

## 3. 実験結果および考察

### 3.1 溶体化後の硬度について

Fig. 3 は  $16\phi \times 15\text{ l}$  の試料を  $1050^\circ\text{C} \sim 1300^\circ\text{C}$  で



$D=8\phi \pm 0.01$ ,  $d=6\phi \pm 0.01$ ,  $\theta=60^\circ$ , notch root radius  $0.5$   
Fig. 2. Notched creep rupture specimen.

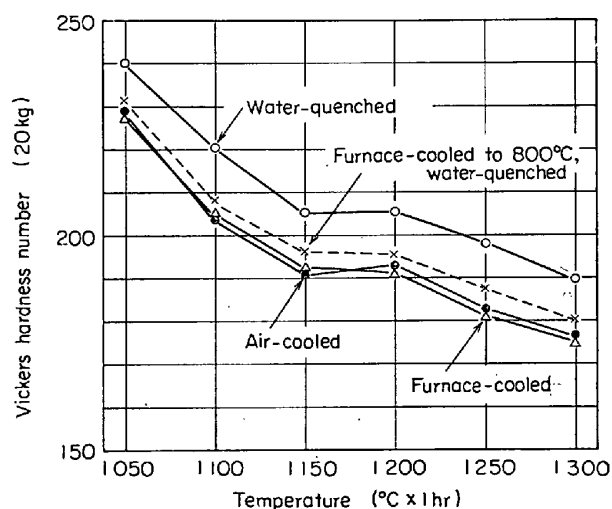


Fig. 3. Effect of solution temperature and cooling rate on the hardness value of 21-12N steel.

各  $1\text{ hr}$  保持後水冷、空冷および炉冷した場合の端面から深さ  $3\text{ mm}$  の面の硬度を示したものである。これを見ると冷却方法のいかんを問わず溶体化温度が上昇するにつれて硬度が低下していくという一般的な傾向を示している。ここで注目すべきことは、すべての溶体化温度において水冷材が最も高い硬度を示し、空冷材と炉冷材はほぼ等しく、水冷材よりも  $\text{Hv}$  で  $10 \sim 15$  程度低い。すなわち冷却速度が空冷程度以下になると、冷却速度による硬度の差がほとんどなくなる。また、 $800^\circ\text{C}$  まで炉

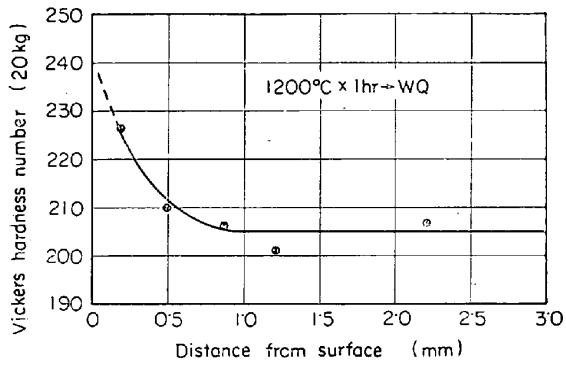
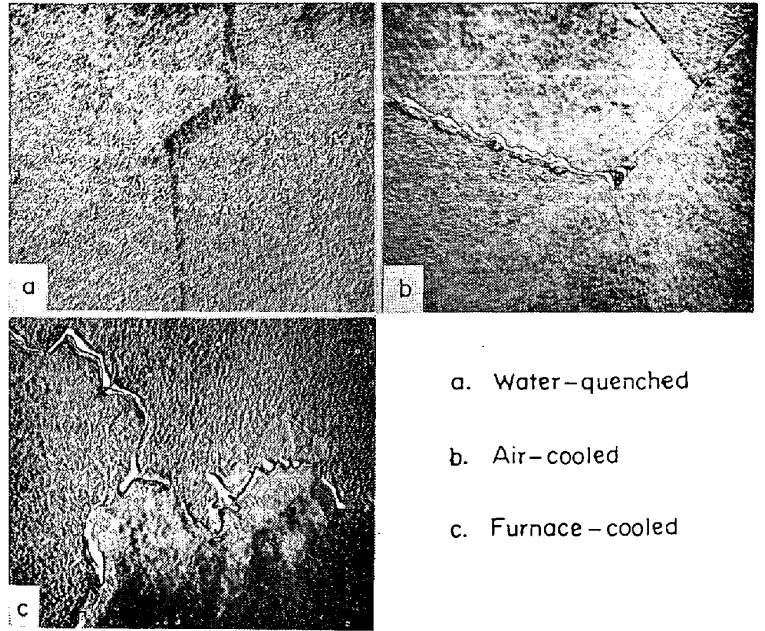


Fig. 4. Change in hardness with distance from surface of a solution-treated specimen of 21-12N steel.

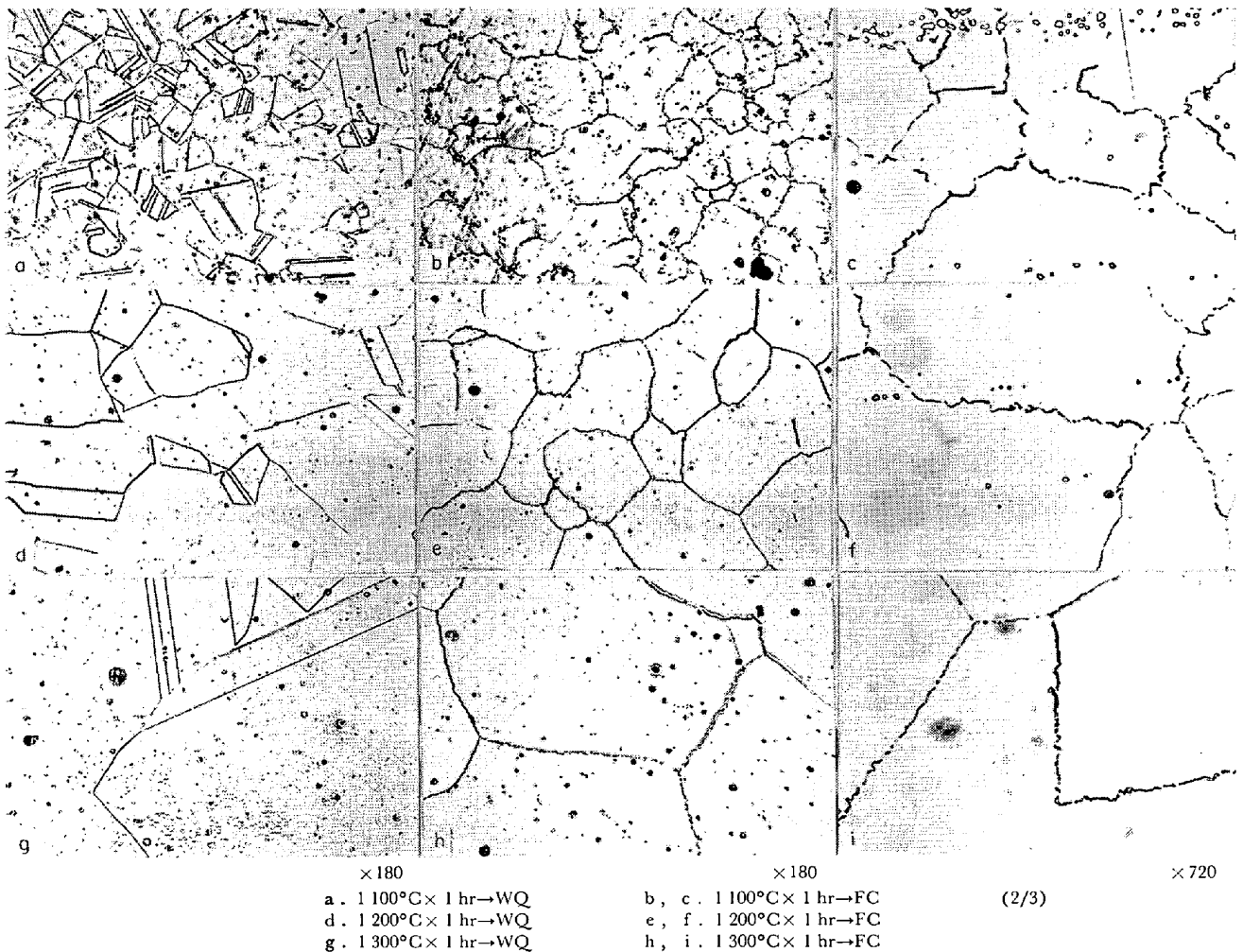


a. Water-quenched  
b. Air-cooled  
c. Furnace-cooled

Photo. 1. Effect of cooling rate on the microstructures of 21-12N steel solution-treated for 1 hr at 1200°C.  $\times 3000$  (4/5)

冷した後水冷したものは、炉冷や空冷材にくらべ Hv 5 程度の高い硬度を示す。

このような急冷試料の硬化に関しては焼入空孔による急冷硬化現象の例が純 Al 試料について報告されており、焼入空孔は溶質原子とほぼ同様な作用をもち、空孔の存在による格子歪みは空孔と転位との相互作用により、転位の運動がさまた



a. 1100°C  $\times 1$  hr  $\rightarrow$  WQ  $\times 180$   
d. 1200°C  $\times 1$  hr  $\rightarrow$  WQ  $\times 180$   
g. 1300°C  $\times 1$  hr  $\rightarrow$  WQ  $\times 180$   
b, c. 1100°C  $\times 1$  hr  $\rightarrow$  FC  $\times 180$   
e, f. 1200°C  $\times 1$  hr  $\rightarrow$  FC  $\times 180$   
h, i. 1300°C  $\times 1$  hr  $\rightarrow$  FC  $\times 180$   
(2/3)  $\times 720$

Photo. 2. Microstructures of 21-12N steel solution-treated at various temperature.

げられるといわれている<sup>9)</sup>。本鋼においてもこのようなことが考えられるが、硬度試験のみからは即断できない。また、Photo. 1 に示すように空冷および炉冷材では粒界析出が起こっており、このため粒内の固溶強化の程度が少なくなり、これが空冷および炉冷材の硬度の低下につながることも考えられるが、析出成分がほとんど含まれていないA材 (0.014C, 0.029N) でも上記と同様な現象がみられることから、この程度の固溶強化の減少はそれほど硬度値には影響をおよぼさないとと思われる。

ともあれ、溶体化後の硬度が冷却速度に依存していることは明らかで、たとえば水冷材1個をとりだしてみても、Fig. 4 のようにある深さまでは表層部から内部へ向かつてしだいに硬度が減少し、冷却速度がもつともはやい表層部は内部より Hv 30 も硬度が高いことがわかる。このような表層部の硬度値に対してはさらに表面の残留応力の影響が考えられる。すなわち一般にマルテンサイト変態の起こらない場合の急冷試料は熱応力型の残留応力分布（表面に圧縮）を示すが、これによつても硬度が増加するといわれている<sup>9)</sup>。このように、冷却速度は硬度に大きな影響をおよぼすから溶体化試料の硬度測定にさいしては細心の注意が必要である。

### 3.2 溶体化後の顕微鏡組織について

Photo. 1 は 21-12N 市販鋼を 1200°C × 1 hr 保持後水冷、空冷および炉冷を行なつたもののレプリカによる電子顕微鏡写真である。これをみると、水冷したものは粒内、粒界ともに析出物はほとんどない。空冷したものも粒界にわずかに析出物が認められるのみで、粒内に析出物はみあたらない。また、これらの試料ではいずれも粒界の形状は直線状である。一方、炉冷したものは粒界に比較的粗大化した析出物が奇妙に入りこみ、そのために粒界がジグザグ状になつている。

ところでこのような粒界のジグザグ化は、1050°C ~ 1300°C の溶体化温度に 1 hr 保持後炉冷したものすべてに認められた。その模様を Photo. 2 に例示する。これをみると炉冷材では結晶粒度は水冷材と等しいが、明らかに粒界の形状は異なる。ただ溶体化温度が高くなり 1300°C にもなると、粗大析出物による粒界のジグザグ化は多少起こりにくくなる傾向にある。これは溶体化温度が高いほど析出物が完全に固溶してしまうので粒界への核生成に要する時間が長くなるためであろう。また、炉冷材には双晶境界がないように見えるが実際には水冷材と同様に存在している。炉冷材は粒界が腐食されやすいため、写真に示したものは双晶境界がまだ現われていない段階のものである。

### 3.3 炉冷による粒界のジグザグ化について

#### 3.3.1 化学成分の影響

21-12N 市販鋼を溶体化温度から炉冷すると、炉冷中の粒界析出物により粒界がジグザグ状になることは、前節においてすでに述べた。

そこで、まず粒界のジグザグ化におよぼすCおよびN量の影響をみるために、Table 1 に示すA~G鋼について 1200 × 5 hr 保持後炉冷し、その組織を観察した。その結果を Photo. 3 に示す。ここで保持時間を 5 hr としたのはD鋼のような高炭素量の鋼の結晶粒をある一定以上の大きさにするためである。Table 1 に示すごとくA~D鋼はN量をなるべく少なくし、C量を 0.014% ~ 0.42% と変え、E~G鋼はC量をなるべくおさえてN量を 0.44% まで変化させたものである。Photo. 3 からわかるようにCおよびN量がともに非常に少ないA鋼では炉冷組織はほとんど水冷組織と変わらないが、C量が増加していくと粒界はしだいにジグザグ状となり、Cが 0.42% にもなるとその傾向は非常に著しくなる。同時にその曲り方は大まかとなる。一方、N添加による粒界の形状の変化は同一添加量のCの場合に比べて少ない。このことはそれぞれほぼ同量のCあるいはNを含むBとE鋼、CとF鋼を比べれば明らかである。N量がさらに増してG鋼のように 0.44% にもなると粒界のジグザグ化はかなり著しくなる。しかしこの場合も、ジグザグ化の傾向は同量のC含有鋼ほどでなく、ところどころ析出物が出ていないでまっすぐな粒界がみられる。

つぎに 0.25% 程度のCおよびNのほか約 2.5% のMoを含んだH鋼と市販の21-4NおよびCRK 22鋼について、炉冷による組織変化を検討した。1200°C で 1 hr 保持後の炉冷組織を Photo. 4 に示す。これをみると、H鋼は粒界に微細な析出物が出ているが粒界はほぼ直線状になつている。これに対してH鋼よりC+N量が少なく、またH鋼とほぼ同量のMoを含むCRK 22鋼では粒界がジグザグ化している。そしてこの場合には写真にみられるように主として粒界に残留析出物が多く認められるのが特徴である。そこで、H鋼を残留析出物を含むようにこの鋼の不完全溶体化温度と考えられる 1150°C にそれぞれ 15 min, 30 min, 60 min, 120 min 保持後炉冷して組織観察を行なつた。これらの炉冷組織を Photo. 5 に示す。これらを見れば明らかのように、完全溶体化温度から炉冷して粒界がジグザグ化しないものでも溶体化が不完全の場合は炉冷後容易に粒界がジグザグ化する。一方CおよびN量がともに高い21-4N鋼では著しい粒界のジグザグ化と同時に粒界反応による層状析出が非常に多く観察された。このことは21-4N鋼



Photo. 3. Effects of C and N contents on microstructures furnace-cooled after solution treatment at 1200°C, 5hr.

においては粒界のジグザグ化がおこるような熱処理条件のもとでは粒界反応もまた起こりやすいことを示唆している。

以上の結果より、まず粒界のジグザグ化には粒界の粗大析出物が必要なことがわかった。このような粗大析出物を作るためにはとくに強化元素を含まない高Cr-Ni鋼ではCないしN量がある程度以上必要となる。また、CとNを比較すればCのほうがはるかにジグザグ化に対

する効果は大である。すなわち、Cの場合には0.15~0.2%程度で炉冷によるジグザグ化が始まるのに対し、Nでは0.4%程度にならないとジグザグ化は起こらない。

つぎに、当然粒界のジグザグ化が期待される0.25%程度のCおよびNのほか、さらにMoを含むH鋼が完全溶体化状態からの炉冷によつてジグザグ化が起こらなかったことより、Moは炉冷による粒界ジグザグ化を抑制する作用があると考えられる。すなわちMoを含んだた

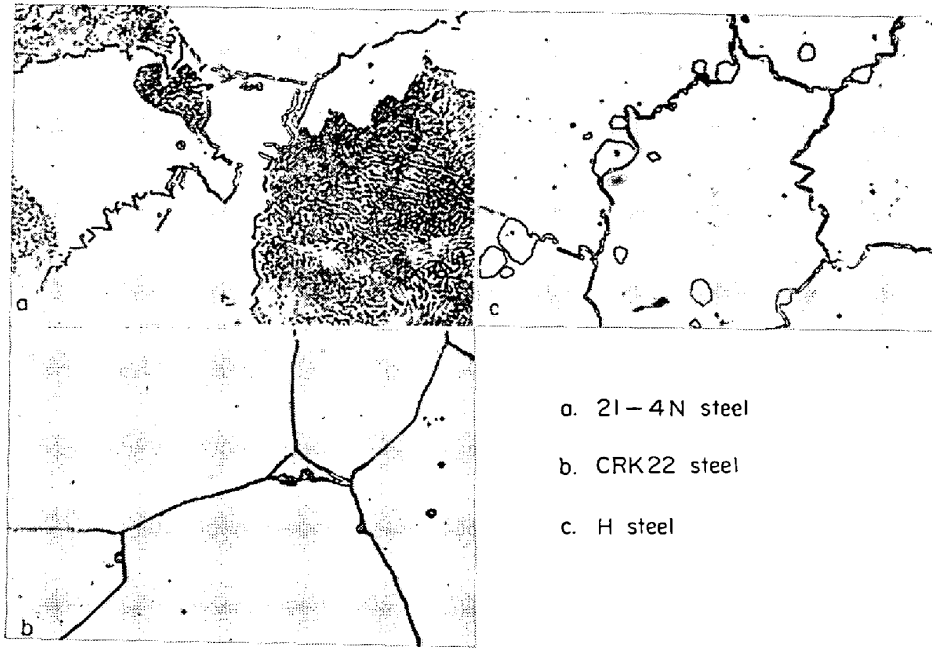


Photo. 4. Microstructures furnace-cooled after solution treatment at 1200°C, 1hr. ×720 (2/3)

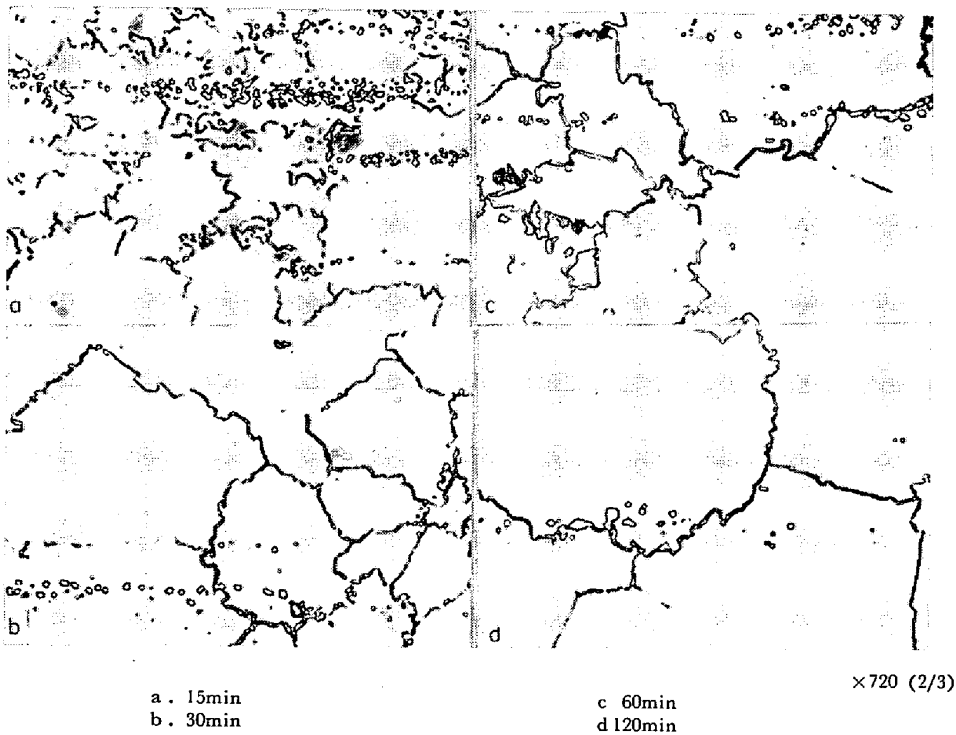


Photo. 5. Microstructures of H steel furnace-cooled after solution treatment at 1150°C for various holding times.

めに、炉冷中に粒界が移動できるような高温域での析出物の十分な成長が起こりにくいことを示していると考えられる。しかしこのようなH鋼においても溶体化が不完全で残留析出物が粒界に存在すると粒界は著しくジグザグ化する。これは後述するように、残留析出物が炉冷中に粒界の移動をさまたげたり、粒界に残った小さな残留析出物が核となつて比較的容易に粗大析出物になりうるためと考えられる。すなわち析出物が粒界に残留してい

るような不完全溶体化温度から炉冷したほうが完全溶体化の場合より粒界のジグザグ化の傾向は著しい。

### 3.3.2 熱処理の影響

前項では粒界のジグザグ化に対するC、N量などの影響を主として検討したが、つぎに粒界のジグザグ化が起こるための熱処理条件を明らかにするために、21-12N市販鋼の3×5×16lの小試片を1200°Cに1hr保持後1050°C～500°Cの各温度の塩浴中へすばやく急冷し、

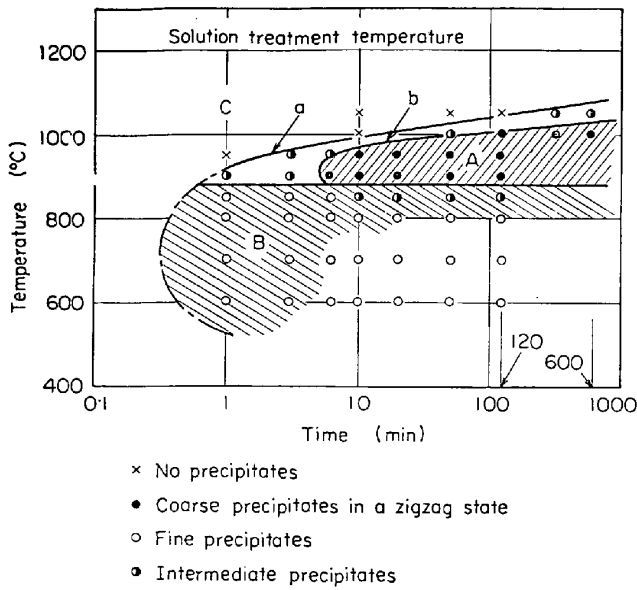


Fig. 5. Effect of direct aging temperature and time on the condition of precipitates at the grain boundaries.

そこに適当な時間保持した後水冷し、それらの組織を顕微鏡で観察した。その結果を Fig. 5 に示す。図中黒丸は粗大析出物によつて粒界のジグザグ化が十分に起こっていると判断されたものであり、半黒丸はまだ部分的にしかジグザグ化していないか、あるいはジグザグ化の程度が少ないことを示す。白丸は粒界に微細な析出物が存在するのみで粒界がほぼ直線状であることを示し、×印は粒界に析出物がないことを示す。また、曲線 a は 800 倍の光学顕微鏡で観察できる粒界析出物の生成開始線であり、曲線 b は粒界ジグザグ化の開始線である。したがつて領域 A は粒界ジグザグ化の領域であり、B は微細粒界析出物の生成範囲であり、C は析出物が粒界に全然認められない範囲である。顕微鏡組織の一例として、1200°C に 1 hr 加熱後 1050°C、1000°C にそれぞれ 600 min、950°C ~ 700°C の各温度にそれぞれ 120 min 保持した後の組織を Photo. 6 に示す。これらを見ると各保持温度で粒界の形態はかなり異なり、900~1000°C の温度範囲でもつとも著しいジグザグ化が認められる。また、保持温度が高いほど析出物は粗大化する反面析出物の現われていない粒界が多くなる。一方、保持温度が低いほど粒界のジグザグ化は細かくなり、800°C 以下では多数の微細な析出物がすきまなく連続的に粒界に析出して、粒界は直線状となる。

Fig. 6 は 21-12N 市販鋼の小試片を 1200°C × 1hr 保持後、600~950°C の塩浴中に 3 min 保持したときの粒界析出物の数を顕微鏡で調べた結果である。この場合析出物の数は倍率 800 倍の顕微鏡の視野内でのもので

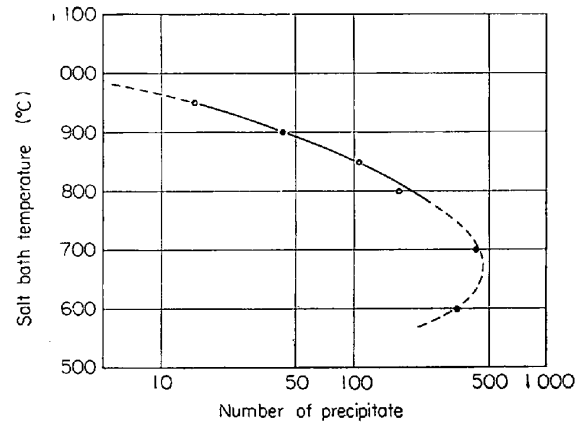


Fig. 6. Number of precipitate at the grain boundaries nucleated for 3min in 21-12N steel directly transferred to salt bath from solution treatment temperature of 1200°C.

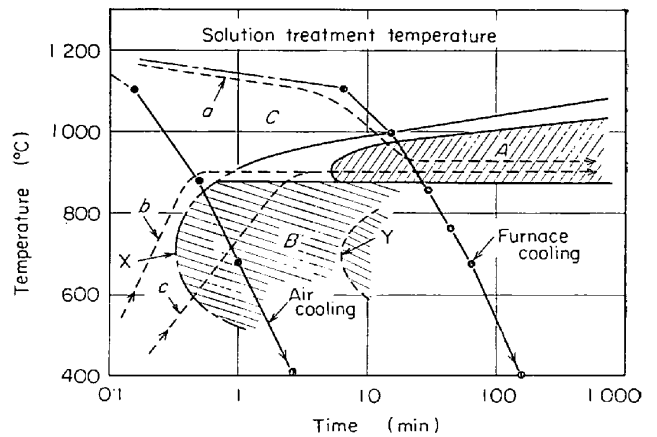


Fig. 7. Relations between various heat treatment and A, B, C domains.

5 回視野をかえて測定した平均値である。なお、600°C および 700°C の場合は析出物が微細なためその数の測定はかなり困難であり、図上のプロットはおおよその数を示してある。この図をみると、600~800°C 付近の低温域で保持した場合には粒界における析出物の核生成速度は非常に速いが、900°C あるいはそれ以上の温度になると核生成速度は激減することが知られる。したがつて Fig. 5 における A 領域は核生成速度がかなりおそい温度範囲に属し、またこのような比較的高温域では Photo. 6 をみてもわかるように析出物の成長速度や粒界の移動速度がかなり速い。これに対し、B 領域は析出物の核生成速度が速く、その成長速度がおそくかつ粒界の移動の困難な低温域に属する。

それゆえ、粒界のジグザグ化を達成するためには溶体化処理後、粒界析出物の核生成速度がおそく、成長速度が速くかつ粒界の移動が容易なような比較的高温域内にある一定時間以上保持することが必要である。そして

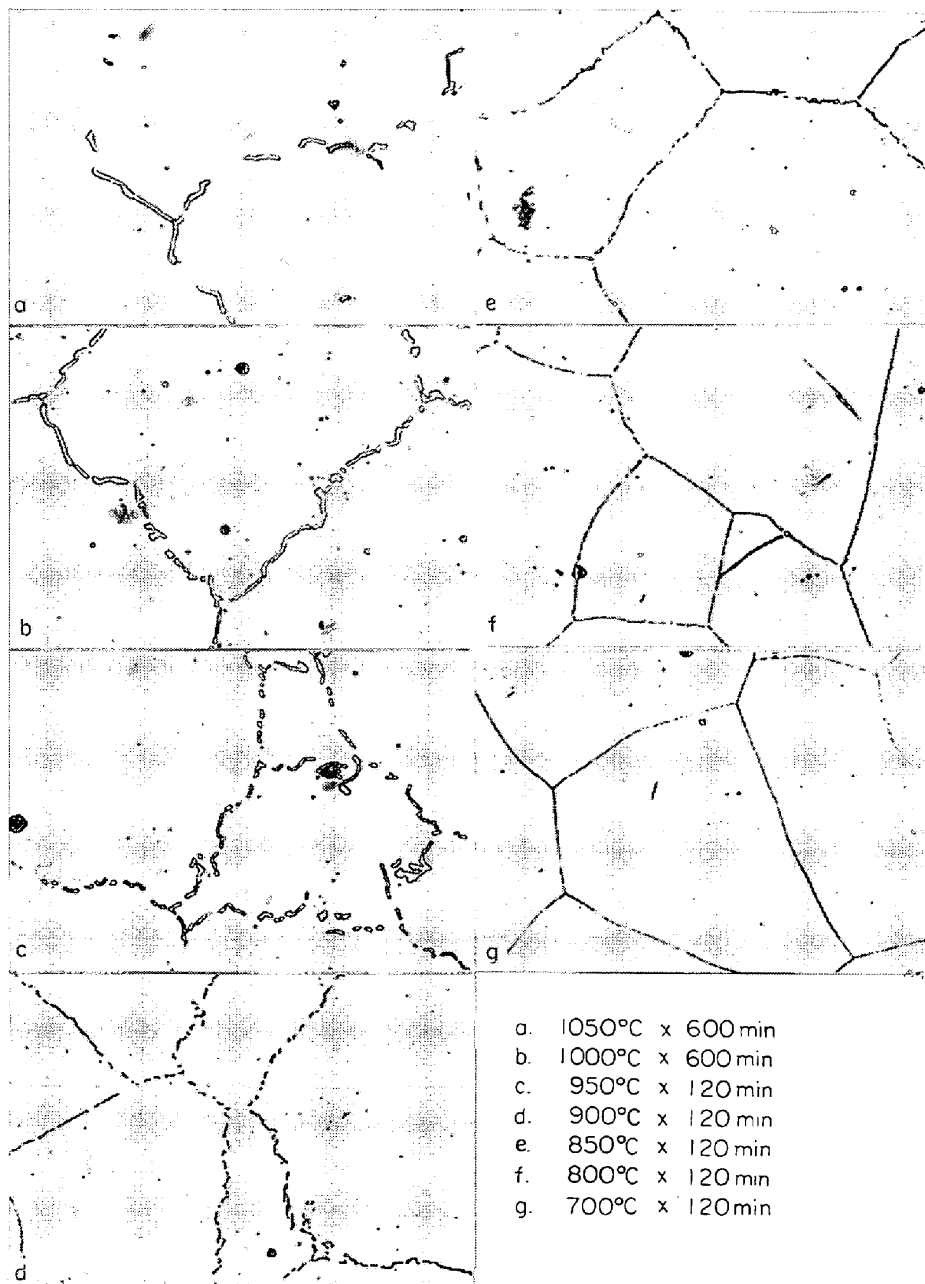


Photo. 6. Microstructures of 21-12N steel solution-treated for 1 hr at 1200°C and directly aged at various conditions.  $\times 720$  (2/3)

この場合の必要最小保持時間はA領域の左端までに相当する時間、すなわち数 min 程度と考えられる。ただしこのような温度領域に至るまでの過程で核生成速度の速い領域をよぎる場合には、短時間で粒界に微細析出物が多数析出してしまふので、粒界のジグザグ化は起こらないであろう。

そこで以上の実験結果および考察にもとづいて、炉冷や2段階溶体化処理によつてなぜ粒界のジグザグ化が起こるのかについて考えてみよう。Fig. 7 は空冷、炉冷あるいは水冷後の再加熱などにおける温度-時間曲線を Fig. の上に重ねて図示したものである。これをみると、炉冷

曲線は明らかにA領域を15 min 程度かかつて通過しており、したがつて炉冷の場合は粒界がジグザグ化する。また、空冷曲線はA領域を通過せず、B領域を通過するのみである。したがつて空冷後はPhoto. 1 に示したように細かい析出物が存在するのみで粒界はジグザグ化しない。また、溶体化後水冷したものを加熱曲線bのようにB領域を通過しないで加熱すれば当然粒界はジグザグ化するはずである。このことを確かめるために、21-12N鋼の薄片を1200°Cに1 hr加熱し水冷した後、これより $1 \times 1 \times 10$  l のさらに小さな試料を切り出し、これを900°Cの塩浴中にすばく浸漬しその温度に2 hr 保持後



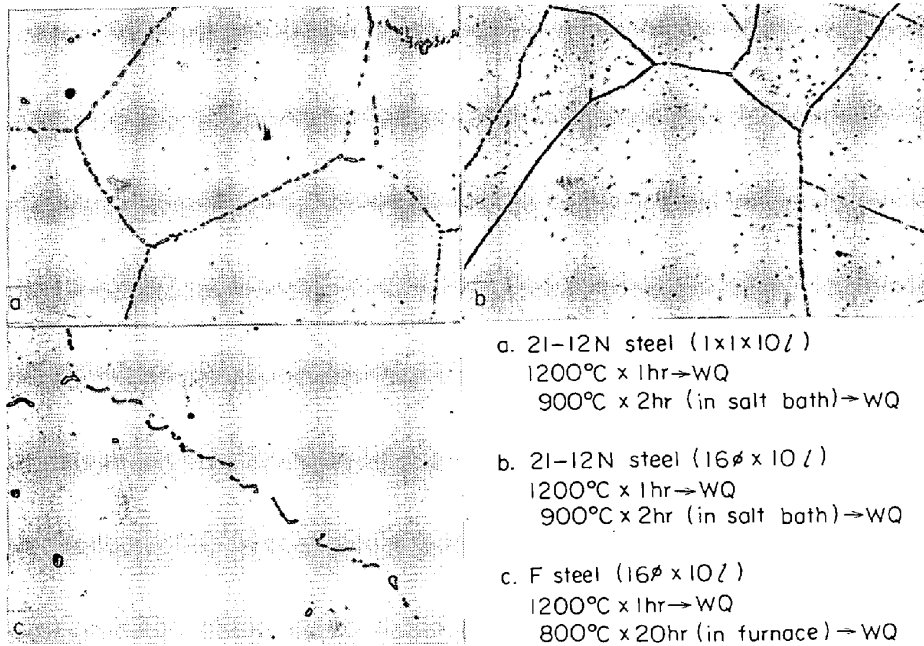


Photo. 7. Microstructures of 21-12N and F steel after various heat treatments.  
×720 (2/3)

水冷した。この小試料の組織を Photo. 7(a) に示す。また、比較のために同様の熱処理を  $16\phi \times 10 l$  の試料についても施した。後者の組織を Photo. 7(b) に示す。Photo. 7(a) からわかることは、非常に小さな試料でもいくらか *B* 領域を通過するらしく析出物はやや粗大化しているが、粒界はほとんどジグザグ化していない。試料が大きくなると、加熱途中でさらに多くの時間をかけて *B* 領域を通過するので、Photo. 7(b) のように粒界は直線状で粒界析出物はさらに微細となる。すなわち以上の実験における再加熱曲線はいずれも曲線 *b* ではなく *c* に属すると考えられる。以上の説明に用いた標準組成の 21-12N 鋼では Fig. 7 に示すように、*B* 領域の *X* の部分が短時間側へ張り出しているので *B* 領域を通過しないような急速加熱は普通の実験では不可能である。しかし *B* 領域が *Y* のようにはるかに長時間側によつていいる鋼では溶体化後の再加熱によつて容易に粒界がジグザグ化すると考えられる。

そこで比較的析出物の核生成速度がおそいと考えられる F 鋼 (21Cr-12Ni-0.2N-0.025C) をえらび、その形状を  $16\phi \times 15 l$  とし  $1200^\circ\text{C}$  で 1hr 加熱水冷後、 $800^\circ\text{C}$  の炉中に約 20hr 保持し水冷した。 $800^\circ\text{C}$  で 20hr 保持したのは F 鋼では *A* 領域が標準組成の 21-12N 鋼に比べ低温長時間側に存在するためである。えられた組織を Photo. 7(c) に示す。これからわかるように F 鋼のような析出物の核生成速度のおそい鋼では、通常の時効処理を行なつても粒界がジグザグ化しうる。しかし、この鋼では析出物の量が少ないため粒界のジグザグ化はあ

まり十分とはいえない。

つぎに、Fig. 7 における曲線 *a* はいわゆる 2 段階溶体化処理<sup>3)</sup>における温度時間曲線である。この処理においては図から明らかなように *B* 領域をよぎらずに、*A* 領域に入りここに十分な時間保持される結果著しい粒界のジグザグ化が達成される。すなわち粒界のジグザグ化は炉冷や 2 段階溶体化処理によつて起こるばかりでなく、析出物の核生成速度がおそい鋼では、通常の時効処理によつても達成される可能性がある。

さて、以上の実験結果および考察によつて粒界のジグザグ化が起こるための熱処理条件が明らかとなり、粒界のジグザグ化は粒界析出物の核生成速度と成長速度および粒界の移動速度などに支配されることがわかつた。そこでつぎに、なぜ粒界のジグザグ化がこれらによつて支配されるかについて、ジグザグ化機構とも関連づけて考察しよう。

粒界のジグザグ化には 2 つの機構があるといわれている<sup>3)</sup>。第 1 には粒界に核生成した析出物が粒界の一方の側の結晶のある方位に向かつて成長する場合である。このような特定方位への析出物の成長は粒界反応などの場合にもみられるもので、自由エネルギーを下げる方法の 1 つである<sup>3)</sup>。析出物が粒内の特定方向へ向かつて成長をはじめると、それにつれて粒界の界面エネルギーを減少させるように粒界は移動しその結果粒界はジグザグ化する。第 2 の機構はつぎのようなものである。炉冷や高温保持中に析出物が粒界に生じると、それが粒界移動をさまたげるため析出物のない粒界のみが動き、その後こ

の動いた粒界にも析出物が生じ粒界のジグザグ化が達成される。しかしこの第2の機構では粒界移動の原因についての明確な説明がなされていない。著者らはこれについてつぎのように考えている。いま、単位体積中の粒界に半径  $r$  の球状析出物が  $n$  個存在するとし、粒界の曲率半径を  $R$ 、粒界の界面エネルギーを  $\gamma$  とすると、このときの結晶粒成長の駆動力  $\Delta F$  はつぎのようになる<sup>3)</sup>。

$$\Delta F = \gamma (1/R - n\pi r^2)$$

この式を適用して溶体化温度  $T_s$  に加熱されている状態を考えると、溶体化が完全でほぼ結晶粒の成長が停止しているときは粒界もほぼ直線状となつているから、 $n_s = r_s = 0, 1/R_s = 0$  であり、 $\Delta F_s = 0$  となる。つぎに、この状態から比較的高温度の  $T_i$  まで炉冷されその温度に適當時間保持された後の  $\Delta F$  について考える。簡単のために、 $T_s$  から  $T_i$  まで炉冷されこの温度に適當時間保持されても粒界の形状は変化せず、炉冷中ならびに保持中に粒界に析出物が発生、成長したとすると  $\Delta F_i = -n_i \pi r_i^2 \gamma \approx 0$  となり結晶粒成長の駆動力が生じる。したがって移動可能な粒界はこの駆動力によつて移動することになる。以上は溶体化が完全な場合についての考察であるが、不完全な場合でも炉冷中ないしは  $T_i$  に保持中に粒

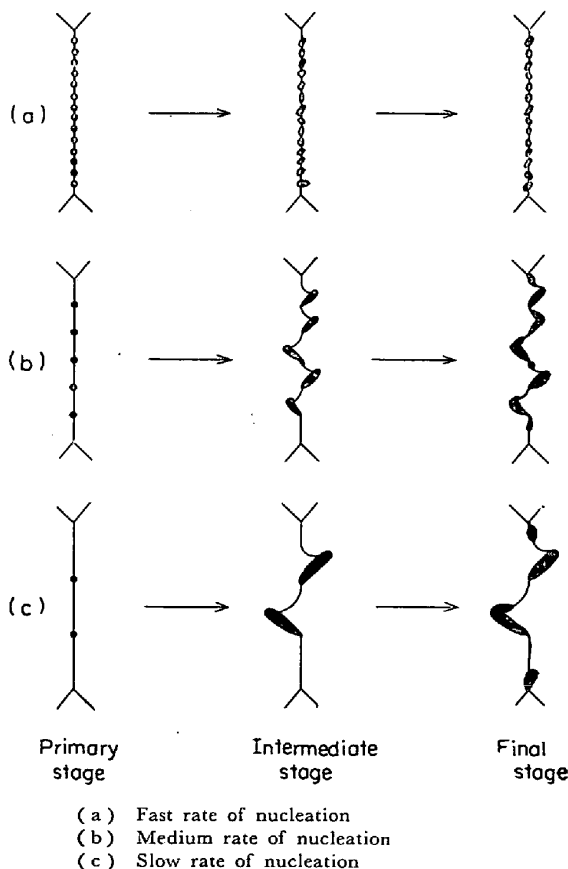


Fig. 8. Effect of nucleation rate on the condition of grain boundary precipitation.

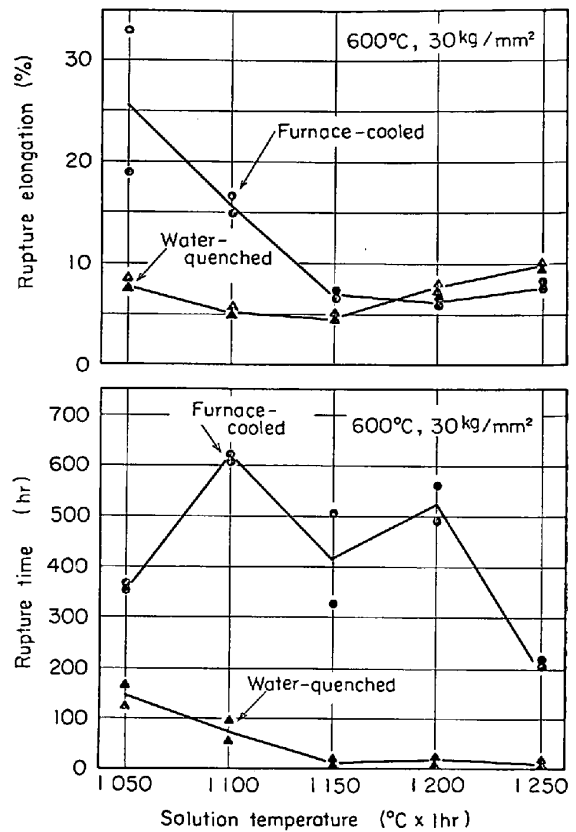


Fig. 9. Effect of furnace cooling on creep rupture strength of 21-12N steel at 600°C, 30kg/mm<sup>2</sup>.

界の小さな残留析出物の成長や新しい析出物の発生、成長がおこれば上式の  $n$  や  $r$  が増加し  $\Delta F_i \approx 0$  となつて粒界の移動は可能となる。このことより、粒界のジグザグ化は残留析出物の存在により促進されることがわかる。一方、炉冷や  $T_i$  に保持中に析出物の発生や成長がなければ  $\Delta F_i = 0$  であつて粒界は移動しない。すなわち粒界形状は水冷材のそれと等しくなる。

さて、第1の機構を例にとると、核生成速度が成長速度に比べて相対的にはるかに速い場合には、Fig. 8 (a) のようにこまかい析出物によつて移動がさまたげられるため粒界形状は変化しえないが、核生成速度がおそく成長速度がはやくなると、(b) のように粒界に発生した析出物は他の析出物が生じる前に粗大化しそのため粒界移動が容易でジグザグ化が起こる。さらに、その成長速度が相対的に大きくなると(c) のようになつてそのジグザグ形状は大まかとなる。これは前述の Photo. 6 のように保持温度が高くなるほど粒界のジグザグ形状が大まかになるのに対応している。第2の機構による場合にも上と全く同様の考察が成り立つ。

### 3.4 クリープ破断強度

3.4.1 平滑材のクリープ破断強度におよぼす炉冷の影響

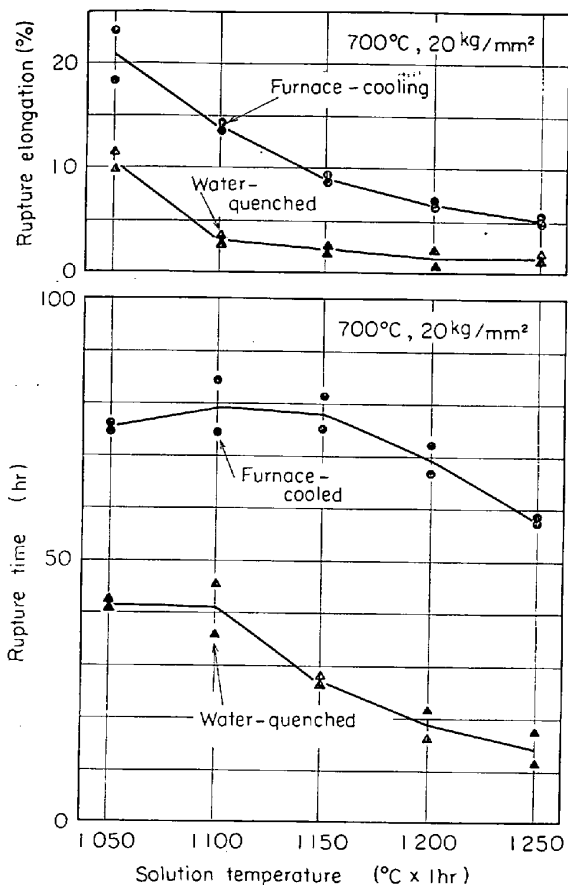


Fig. 10. Effect of furnace cooling on creep rupture strength of 21-12N steel at 700°C, 20 kg/mm<sup>2</sup>.

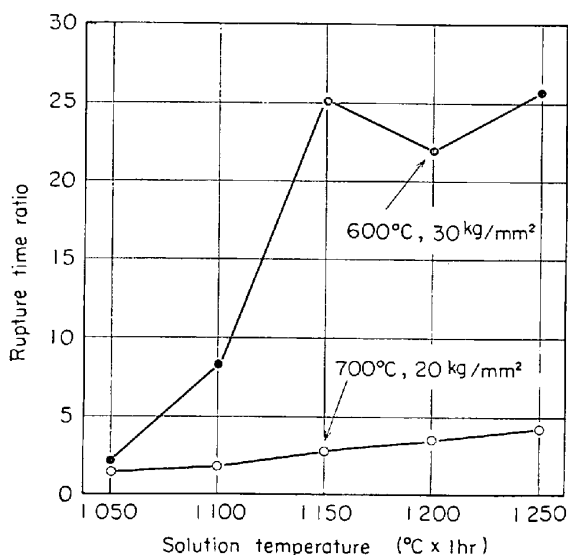


Fig. 11. Rupture time ratio of furnace-cooled specimens to water-quenched specimens of 21-12N steel.

溶体化温度を 1050°C ~ 1250°C の範囲で 50°C おきにとり、それぞれの温度に 1 hr 保持した後主として水

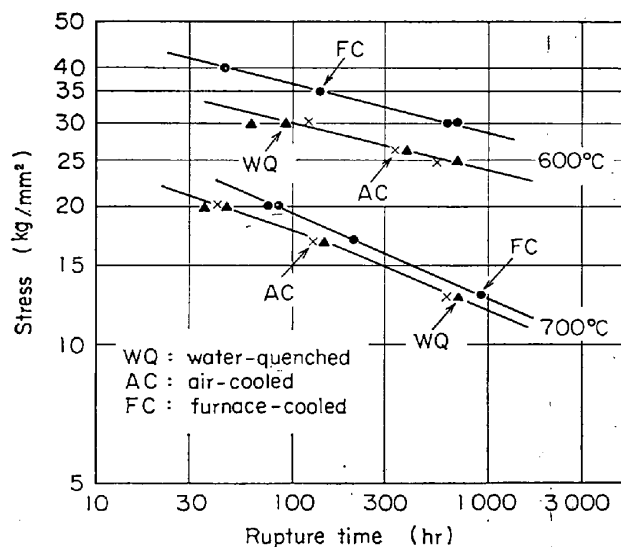


Fig. 12. Rupture time curves of 21-12N steel solution-treated for 1 hr at 1100°C.

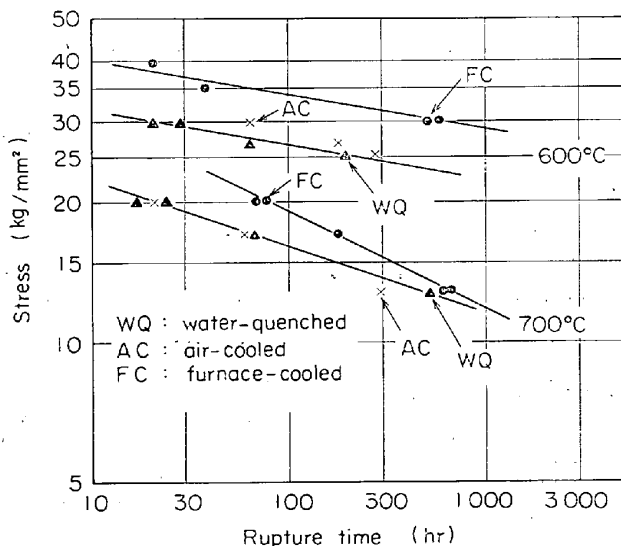


Fig. 13. Rupture time curves of 21-12N steel solution-treated for 1 hr at 1200°C.

冷と炉冷を行なった 21-12N 市販鋼試料につき、600°C ならびに 700°C で比較的短時間のクリープ破断試験を行なった。その結果を Fig. 9 および Fig. 10 に示す。まず、Fig. 9 に示す 600°C でのクリープ破断強度をみると、溶体化温度のいかんを問わず炉冷材は水冷材にくらべ破断強度が高い。ことに水冷材に対する炉冷材の破断時間比 (Fig. 11) からわかるように、溶体化温度が高くなるにつれクリープ破断時間を増大する炉冷の効果は著しく大となる。また、水冷材は溶体化温度が低いほど破断時間がやや大になる傾向にあるが、炉冷材はほぼ 1100°C で最大となる。つぎに、Fig. 10 および Fig. 11 をみると 700°C では破断強度を増大する炉冷の効果は 600°C の場合ほど顕著ではないが、やはり同様に認めら

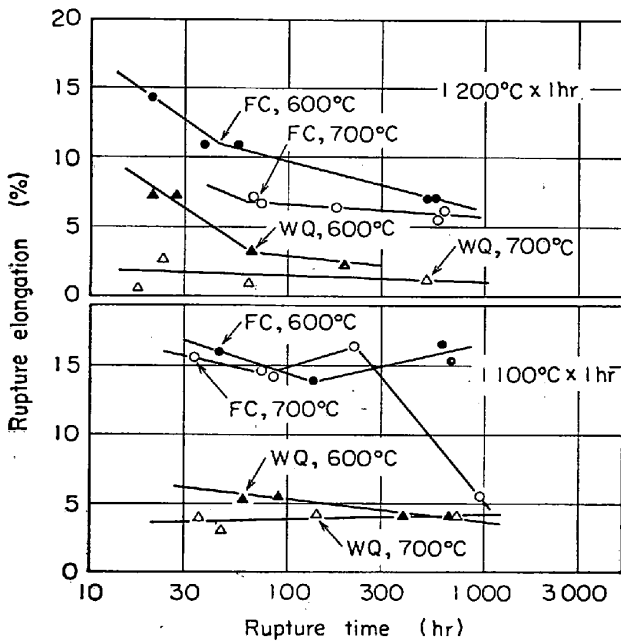


Fig. 14. Relation between rupture time and rupture elongation of 21-12N steel at 600°C and 700°C.

れる。すなわち炉冷の影響は試験温度の低いほうが著しい。

つぎに、破断伸びを Fig. 9 および Fig. 10 にみると 600°C の試験では溶体化温度が 1100°C くらいまでは、炉冷材は水冷材にくらべ約 3 倍以上の伸びを示すが、1150°C 以上になると炉冷材と水冷材はほぼ同程度となる。一方 700°C では 600°C の場合と異なり、すべての溶体化温度で炉冷による破断伸びの改善がみられ炉冷材は水冷材にくらべ約 2 倍以上の値を示す。

つぎに、1100°C と 1200°C の溶体化材を例にとつて比較的長時間の破断試験を行なった結果を Fig. 12, Fig. 13 および Fig. 14 に示す。これらを見ると、いずれの溶体化温度の場合も 600°C では炉冷材は水冷材に比べかなり長時間まで破断強度が大である。しかし 700°C での炉冷の影響は短時間側では顕著であるが、破断時間が長くなるほど少なくなる。また空冷材は 600°C, 700°C とともにほとんど水冷材と等しい破断強度を有している。破断伸び (Fig. 14) についてみれば、全般的に炉冷材は水冷材にくらべ大きな破断伸びを示すことがわかる。

さて以上のように 21-12N 鋼においては溶体化温度からの炉冷によつて破断強度ならびに破断伸びが増加するという実験結果が得られた。炉冷によるこのような破断特性の改善の原因としては、炉冷中の粗大析出物による粒界のジグザグ化があげられる。すなわち McLEAN<sup>9)</sup> は Stroth の式を粒界に適用し、W 型クラックの発生条件を求めているがこれと同じ方法でジグザグ状粒界にこ

の式を適用してみると、ジグザグ状粒界は W 型クラックの発生や進展を抑制することがわかる<sup>9)</sup>。このような粒界はまた空孔子拡散による r 型クラックの発生を抑制する作用もあるといわれている<sup>9)</sup>。

そこでこのような考え方から本実験結果について考察してみよう。Fig. 11 をみると炉冷によるクリープ破断強度の改善の度合は溶体化温度の上昇とともに著しくなっている。600°C-30 kg/mm<sup>2</sup>, 700°C-20 kg/mm<sup>2</sup> という試験条件のもとでは溶体化温度と冷却方法のいかんを問わず、破断の原因はすべて W 型クラックの発生およびその進展にあつたとみられる。このような状況のもとで、炉冷の効果が上述のように溶体化温度の上昇とともに著しくなるのはつぎの理由によると考えられる。すなわち水冷材では溶体化温度の上昇につれて結晶粒が粗大化すると、直線状の粒界の三重点などに大きな応力集中がおこり、そこに W 型クラックが発生しやすくなる。そのため Fig. 9 および Fig. 10 にみられるように水冷材は溶体化温度が高いほど早期に破断するようになる。この早期破断は粒内強度に比べて粒界強度が相対的に小さくなつたために起こつたもので、結晶自体が弱化したわけではなくこのような場合には粒内強度を多少犠牲にしても粒界を強化してやれば破断時間は増大するわけである。すなわち高温で溶体化した水冷材のように粒界強度が粒内強度に比べてはるかに小さい場合には粒界をジグザグ化して応力集中による W 型クラックの発生を抑制すれば破断時間は著しく増大することになる。また Fig. 12 および Fig. 13 をみると破断が W 型クラックに起因するような 600°C 試験においては、長時間側まで炉冷の影響が著しく炉冷による粒界のジグザグ化は W 型クラックの発生および進展の抑制に対し著しい効果をもつことがわかる。また 700°C の場合でも W 型クラックが破断の原因となつている短時間側では炉冷の影響が著しいが、破断が r 型クラックに起因する長時間側では図から明らかなようにその影響は減少していく。すなわち r 型クラックが発生するような試験条件では試験中の組織変化が著しく、粒界に比較的一様に出ていた析出物は試験中に凝集粗大化し粒界に析出物のない部分が多くなる。そうすると r 型クラックが析出物のない粒界に発生し、この部分が長いとそれだけ大きなクラックとなり比較的早期に破断する<sup>10)</sup>。つまりジグザグ状粒界でも析出物がなくなると r 型クラック発生抑制作用が減少すると考えられる。

つぎに、破断伸びの増加について考える。この原因としては硬度値からもわかるように炉冷によつてやや結晶粒自体が変形されやすくなつたこと、炉冷によつて粒界

が強化されそれだけ破断時間が伸びたことなどがあげられる。

### 3.4.2 切欠材のクリープ破断強度におよぼす炉冷の影響

炉冷によつて平滑材のクリープ破断強度がかなり改善されることがわかったが、実際の機械や装置において問題となる切欠部などに対しては平滑材の結果をそのまま適用することはできない。したがつて実用的な見地からも切欠材のクリープ破断強度を検討することは重要なことである。

そこで1100°C および 1200°C 溶体化材をとりあげこれらの切欠材のクリープ破断強度におよぼす炉冷の影響を調べた。この結果を Fig. 15 および Fig. 16 に示す。まず1100°C 溶体化材についてみると、600°Cでは炉冷材は水冷材に比べはるかに破断時間が大で 1000 hr

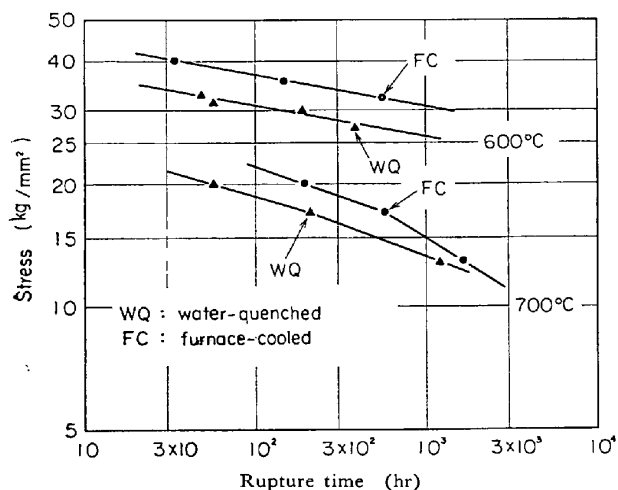


Fig. 15. Rupture time curves of notched specimens of 21-12N steel solution-treated for 1hr at 1100°C.

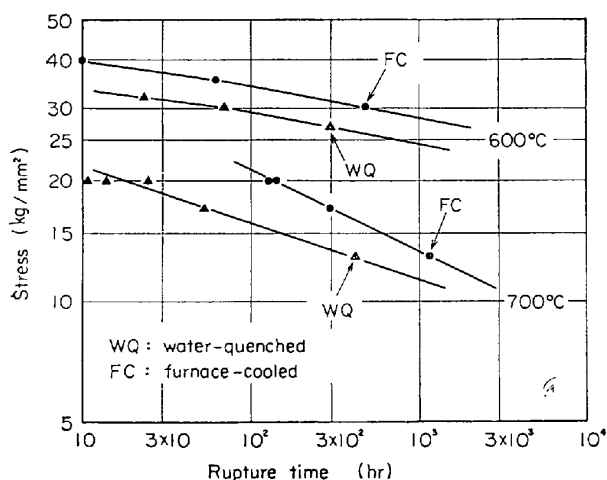


Fig. 16. Rupture time curves of notched specimens of 21-12N steel solution-treated for 1hr at 1200°C.

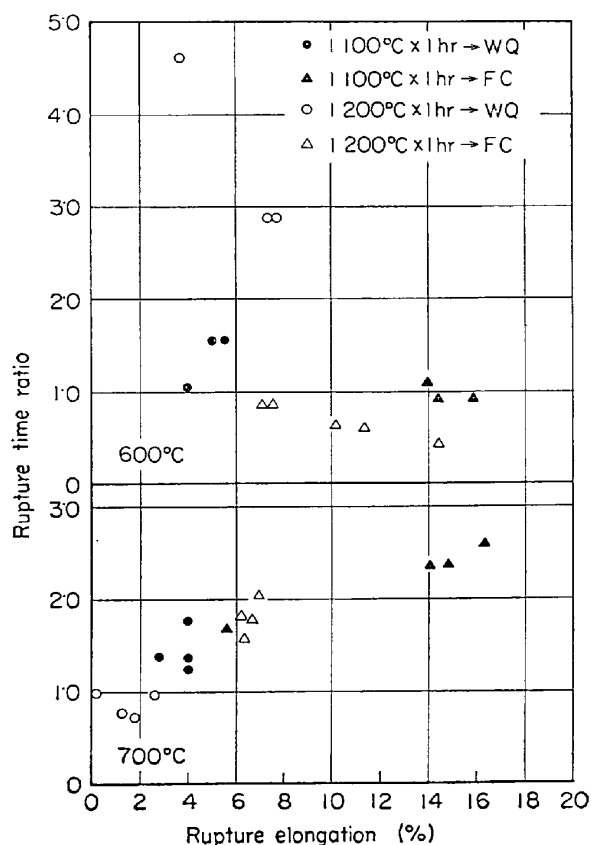


Fig. 17. Relation between the rupture elongation of a smooth specimen and the ratio of the rupture time of a notched specimen to that of a smooth specimen of 21-12N steel.

強度で比較すると約 5 kg/mm<sup>2</sup> 程度高い。これは平滑材の破断強度に対する炉冷の影響とほぼ等しい。700°Cにおいては短時間側で炉冷の影響が著しいが長時間側になるにしたがつてその影響が減少していく傾向にある。しかしこのような短時間側での炉冷による破断強度の改善度は平滑材にくらべて大きい。1200°C 溶体化材に対する炉冷の影響も Fig. 16 に示すようにほぼ 1100°C 溶体化材の場合と同様である。

つぎに平滑材の破断伸びと破断時間比の関係を Fig. 17 に示す。まず 700°C 試験の場合をみると平滑材の破断伸びの増加とともに破断時間比が増加していくという傾向にあり、伸びの増加は切欠強度に対し好影響を与えることがわかる。とくに破断伸びを増加させる炉冷は切欠に対し好影響を与える。つぎに 600°C 試験をみると炉冷材と水冷材では異なつた傾向を示す。水冷材ではばらつきがあるにしても破断伸びの増加とともに破断時間比が増加の傾向にあるのに対し、炉冷材では破断伸びの増加は破断時間比を増加させず実験範囲内ではむしろ切欠弱化的傾向を示す。しかし炉冷材のこのような切欠弱化的

は Fig. 14 と Fig. 17 を比較すれば明らかなごとく長時間 (低応力) になるほど減少し切欠強化となる傾向にある。

一般に耐熱材料のクリープ破断試験において切欠強化になるか切欠弱化するかは試験温度, 応力, 切欠部材の形状と寸法, 切欠底部の表面状態, 結晶粒度, 析出状態, 固溶化の程度, 再結晶, 酸化などにより決まるもので簡単に予測できないとされている。切欠強化になるか弱化するかの一応の目安として材料の延性との関連性も論じられているがあまり明確な相関性は認められていない。破断伸びが 1% 以下でも切欠強化が認められるとの報告もある<sup>11)</sup>。本実験でも 700°C 試験の場合は延性との相関性が認められるが 600°C 試験では破断伸びの大きい炉冷材は切欠強化を示さず, したがって延性との相関性は認められない。

ともあれ 600°C および 700°C の試験において炉冷材の切欠強度が水冷材に比べはるかに大きいことは明らかで炉冷による粒界のジグザグ化は平滑材の場合と同様切欠クリープ破断強度にも好影響を与えることがわかる。

#### 4. 結 言

主として 21-12N 鋼について溶体化温度からの冷却速度の差による硬度や顕微鏡組織の変化をしらべ, この種の鋼では溶体化温度から単に炉冷するだけで粗大析出物のために粒界がジグザグ化することを見出した。またこの粒界のジグザグ化に対する化学成分や熱処理条件の影響を調べるとともに, 平滑ならびに切欠材のクリープ破断強度への炉冷の影響を水冷材や空冷材と比較検討した。得られた結果はつぎのとおりである。

1) 21-12N 鋼を 1050°C ~ 1300°C の溶体化温度から種々の速度で冷却した場合, 冷却速度の違いは溶体化硬度に大きな影響をおよぼす。溶体化温度のいかんを問わず冷却速度の最もはやい水冷材は空冷材や炉冷材に比べ Hv 10~15 程度高い値を示す。空気材と炉冷材の硬度はほぼ等しい。また炉冷を約 800°C まで行ないその後水冷したものの硬度は炉冷したものより Hv 5 程度高くなる。

2) 21-12N 鋼を溶体化温度から炉冷すると冷却中の粒界析出物により粒界がジグザグ状になる。また本鋼と類似の 21-4N, CRK 22 鋼などにおいても同様なジグザグ化がおこる。

3) とくに強化元素を含まない高 Cr-Ni 鋼においてこのような粒界のジグザグ化のためには鋼中にある限度以上の C あるいは N が含まれていることが必要条件である。この場合 C のほうが N よりその効果は大である。こ

のような条件が満されたときには, 溶体化後核生成速度の大きな温度範囲を通過させることなく析出物の核生成速度がおそく, その成長速度ならびに粒界移動の速い温度範囲にもちきたしこの範囲をゆつくりと冷却させるかまたはこの範囲にある時間保持すれば粗大析出物と粒界移動による粒界のジグザグ化は達成される。このような熱処理としては炉冷, 2 段溶体化処理, 直接時効などがある。析出物の核生成速度がとくに小さい鋼では通常の時効処理を行なつても粒界がジグザグ化する可能性がある。また炉冷による粒界のジグザグ化は溶体化が完全な場合より粒界に小さな残留析出物が残っている程度の不完全溶体化状態の場合のほうが著しい。

4) 炉冷により粒界のジグザグ化は 600°C および 700°C における平滑材のクリープ破断強度を改善する。この傾向はとくに 600°C において著しい。これは粗大析出物を有するジグザグ状の粒界がクリープ破断の原因となる W 型クラックの発生と進展を抑制するためである。

5) 炉冷によりクリープ破断伸びは増大し, とくに 700°C では同一応力にくらべて水冷材の約 2 倍以上となる。

6) 炉冷による粒界のジグザグ化は平滑材と同様切欠材のクリープ破断強度にも好影響をおよぼす。

終りにのぞみ本研究にあたり試料の溶解, 加工, 分析その他の面で大変お世話になつた東京工業大学田中良平教授, 金属材料技術研究所依田連平, 吉田平太郎, 小池喜三郎の各氏, 日本冶金工業(株)深瀬幸重氏に深謝するとともに, 本研究に協力された守屋喜雄, 中島敏浩両君に謝意を表します。なお本研究は昭和43年度文部省科学研究費の援助によつて行なわれたものであることを付記します。

#### 文 献

- 1) W. BETTERIDGE and A. W. FRANKLIN: J. Inst. Metals, 85 (1956-57), p. 473~479
- 2) C. W. WEAVER: J. Inst. Metals, 88(1959-60), p. 462~467
- 3) 山崎道夫: 日本金属学会誌, 30 (1966), p. 1032~1036
- 4) 幸田成康: 金属物理学序論, p. 80, [コロナ社]
- 5) D. McLEAN: Mechanical properties of metals, p. 48, Wiley
- 6) 第 2 回 X 線材料強度に関する討論会: p. 56, 日本材料学会
- 7) W. H. ROTHERY (平野賢一訳): 鉄鋼物性工学入門, p. 148, [共立出版]
- 8) J. G. BYRNE (小原嗣郎訳): 回復および再結晶, p. 109, [丸善]
- 9) D. McLEAN: J. Inst. Metals, 88 (1959-60), p. 471
- 10) C. W. WEAVER: J. Inst. Metals, 88 (1959-60), p. 297
- 11) D. K. HANINK and H. R. VOORHEES: Trans. Amer. Soc. Mech. Eng., 84(1962), p. 233~235