

論 文

UDC 669.15'24'26'786-194 : 621.785.78 : 621.78.08 : 539.4.016.3

21-12N 鋼の機械的性質および時効硬化特性におよぼす
溶体化加熱後の冷却速度の影響*

小林光征**・宮川大海***・嵯峨卓郎***・藤代 大****

Effect of Cooling Rate after Solution Heating on the Mechanical
Properties and Age Hardening Properties of 21-12N Steel

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

Synopsis:

The effects of various cooling procedures from solution temperature, i. e. water quenching, air cooling and furnace cooling, etc., on the mechanical properties of 21-12N steel before and after ageing were investigated.

It was found that the tensile strength and 0.2% proof stress of specimens before aging were not affected by the cooling rate, whereas the maximum hardness was obtained after water quenching. The ductility and the type of fractures after solution treatment were also affected by the shape of grain boundaries as well as by the amount of grain boundary precipitates formed during cooling at various rates.

It was also found that the age-hardening characteristics changed appreciably with cooling procedure. According to the transmission electron microscopy the remarkable hardening during high-temperature aging after water-quenching was attributed to the fact that the high dislocation density resulted in large amount of fine precipitates of $M_{23}C_6$ which are formed mostly on dislocations.

(Received May 15, 1971)

1. 緒 言

前報¹⁾において21-12N鋼を溶体化温度から炉冷すると、炉冷中に粗大析出物により粒界がジグザグ化し、これによつてクリーブ破断強度や破断伸びが増大することを示した。一方、短時間の機械的性質や時効硬化特性におよぼす溶体化温度からの冷却速度の影響は、とくに排気弁用鋼などにとつては重要な問題であると考えられる。時効硬化性Al合金などでは、溶体化温度からの冷却速度が速いほど時効処理によつて生ずる析出物は微細となり時効硬度もそれだけ高くなることが報告されており、この原因を急冷による過剰凍結空孔に関連づけて考察している²⁾³⁾。

最近になつて、MC型の析出物が形成される20Cr-25Ni-1Nb鋼においても同様に溶体化温度から水冷し時効したものの方が、空冷し時効したものよりやはり高い時効硬度を示すことが報告されている⁴⁾。しかし、21-12N鋼のように $M_{23}C_6$ 型析出物を形成し、しかもCやNの

ほかに特別な強化元素を含まない耐熱鋼についての研究はほとんどない。とくに21-12N鋼などは排気弁用鋼であり、硬度が問題となるだけに溶体化温度からの冷却速度の時効硬化特性におよぼす影響は重要である。

そこで、これらの影響を調べるため、前報と同様に排気弁用鋼で現在汎用されている21-12N鋼について、溶体化状態の硬度、引張特性さらに時効硬化特性におよぼす溶体化温度からの冷却速度の影響を検討し、これらを微細組織と関連づけて考察した。

2. 供試材ならびに実験方法

供試材としては、市販されている16φの21-12N鋼の圧延材を使用した。その化学成分をTable 1に示す。

* 昭和44年10月本会講演大会にて発表
昭和46年5月15日受付

** 東京都立大学工学部

*** 東京都立大学工学部 工博

**** 日鍛バルブ(株)

Table 1. Chemical composition of the specimen.

Element	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	N	Fe
wt %	0.19	0.72	1.16	0.025	0.004	10.42	21.72	0.23	bal

Table 2. Effect of cooling rate from solution temperature on the hardness of specimens solution-treated for 1 hr at 1200°C.

Cooling procedure	Number of the specimens tested	Total number of points tested	Mean value of hardness	Standard deviation of the hardness
Water quenching	10	100	206	4
Air cooling	10	100	190	3
Furnace cooling	10	100	190	3

(Hv : 20kg)

これをそれぞれの試験に適する大きさに切断した後、大気中で各溶体化温度に 1 hr 保持後水冷、空冷および炉冷を行なった。水冷は 0°C の水中に攪拌しながら行なった。空冷は室内で静かに放冷した。炉冷は溶体化温度より炉の電源を切つてそのまま冷却した。時効は 600~800°C において 50°C おきに主として 1000hr まで行なった。

硬度はピッカース硬度計を用い、16φ×15 l の試料の端面を精密高速切断機で深さ 3 mm のところで切断後、その測定面をエメリー紙 #1000 まで研磨し、1 試料につき中心部約 8φ 以内で 10 点測定し、その平均をとった。荷重は指定しないかぎり 20 kg とし、保持時間を 30 sec とした。

引張試験はアムスラー型万能試験機を使用し、熱処理後 16φ の丸棒から削り出した 10φ×50 G.L. の試験片を用いた。高温試験の場合には試験片が所定の温度に到達後、その温度に 15 min 保持して試験を開始した。なお、0.2% 耐力を求める場合にはつば付試験片を用い、ダイヤルゲージにて伸びを測定した。歪速度は常温、高温とも 2.5~3.0%/min とした。

光学顕微鏡観察試料は王水+グリセリンで腐食して試験に供した。透過電子顕微鏡観察試料は試験片を精密高速切断機にて約 0.2 mm の厚さに切断し、Jacquet 液にて電解研磨を行なつて調製した。電子顕微鏡は加速電圧 100 kV の JEOL を使用した。

なお、高 Cr 鋼を高温の大気中で長時間加熱すると、試料表面からの N 吸収も当然問題となるが⁵⁾、本実験では加熱時間が 1 hr という短時間であり、さらに前述の硬度測定位置や引張試験片の採取位置から考えて、N 吸収の影響は考えなくてよい。

3. 実験結果

3.1 溶体化状態の硬度ならびに引張特性におよぼす冷却速度の影響

溶体化硬度への冷却速度の影響をみるため、1200°C に 1 hr 保持後水冷、空冷、炉冷した溶体化材の硬度測定を行なった。それぞれの冷却法につき、16φ×15 l の試料を10個用意し同様な熱処理を施した。その結果を Table 2 に示す。これをみると明らかに水冷材が最も高い硬度を示し、空冷材、炉冷材はほぼ等しく水冷材にくらべ Hv 16 程度低い。また水冷材の硬度は最も大きなばらつきを示す。

つぎに種々の温度で溶体化後、水冷、空冷、炉冷した試料の常温引張試験結果を Fig. 1 に示す。まず、引張強さについてみると、各溶体化温度とも冷却速度の影響はほとんど認められない。また、0.2% 耐力は溶体化温度 1200°C の場合のみを調べたが、水冷、空冷、炉冷材の耐力はそれぞれ 37.6 kg/mm²、37.8 kg/mm²、37.6 kg/mm² でありこれまたほとんど冷却速度の影響を受けない。これに対し、伸び、絞りについては冷却速度の影響が著しく、水冷材の伸び、絞りは最も大きく、炉冷材のそれらは最も小さい。

Photo. 1 に 1200°C 溶体化材の引張試験後の破断部の外観および顕微鏡組織を示す。まず、(a)の外観をみると、明らかに冷却速度によつて破断様式が異なっている。つぎに(b)、(c)の破断部およびその近傍の顕微鏡組織をみると、水冷材は完全なる粒内破断であるが、空冷材は引張軸方向に大きな長い粒界クラックが存在し、粒内と粒界の両方で破断していることがわかる。炉冷材も空冷材と同様にまず粒界にクラックが発生するが、空

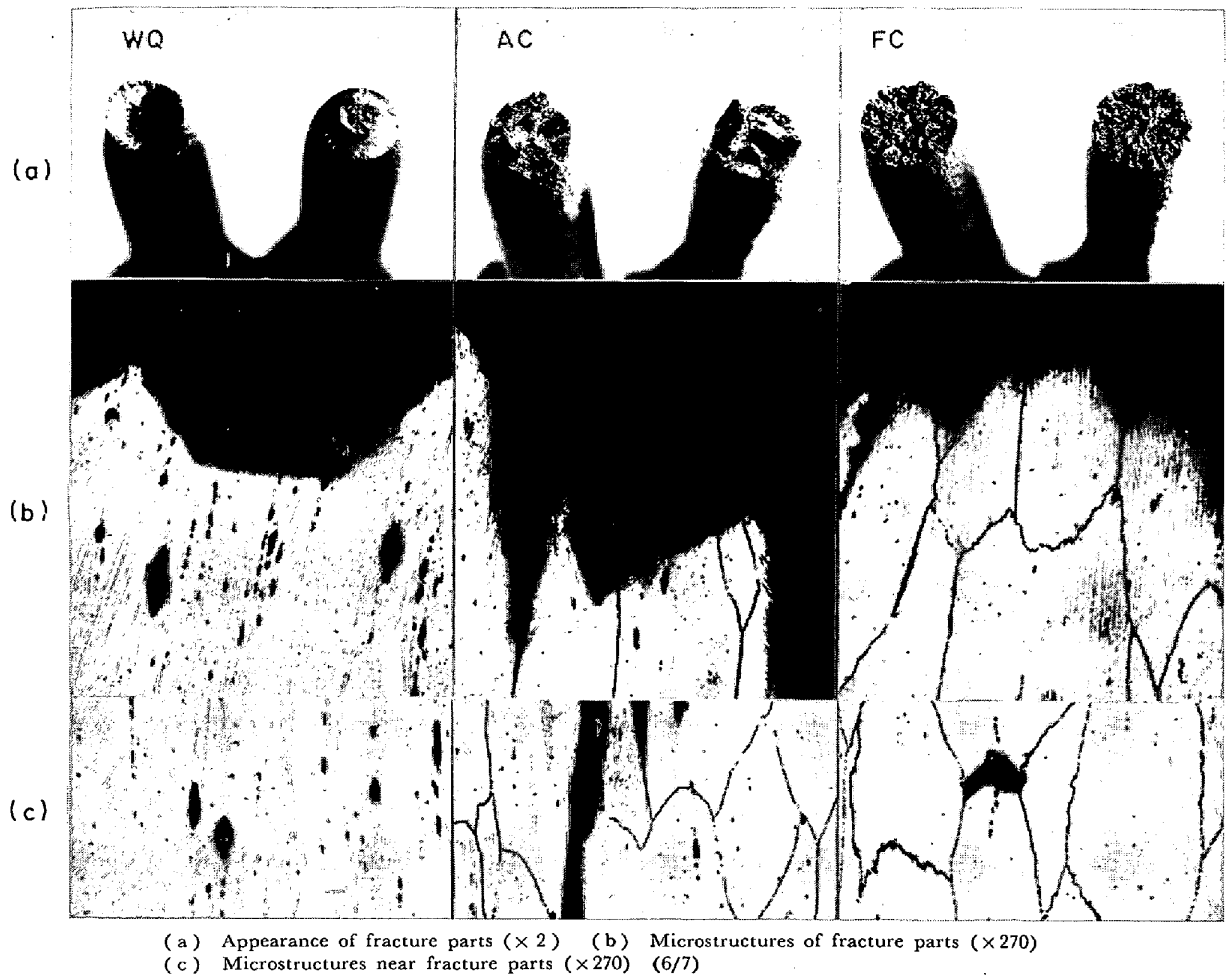


Photo. 1. Effect of cooling procedure on the fracture mode at room temperature of specimens solution-treated for 1 hr at 1200°C .

冷材のように引張軸方向にはそれほど進展せずに破断に至る。

さらに、 1200°C 溶体化後水冷および炉冷した試料について 800°C までの高温引張試験を行なった。その結果を Fig. 2 に示す。これをみると、引張強さは常温試験の場合と同様に冷却速度による相違はほとんどみられない。伸び、絞りも常温では水冷材の方が大きい。粒界破断へ移行する 600°C 付近を境にしてこの関係は逆転し、伸び、絞りとも炉冷材は水冷材の 2 倍程度の値を示す。

3.2 時効硬化特性におよぼす冷却速度の影響

時効硬化特性への冷却速度の影響をみるため 1200°C で 1 hr 溶体化後水冷、空冷、炉冷して $600\sim 800^{\circ}\text{C}$ の時効処理を行なった。 600°C および 750°C の時効硬化曲線を一例として Fig. 3 に示す。まず、 600°C 時効をみると水冷材は約 30hr から硬化し始め、その後 1000 hr まで急激に硬化する。これに対し空冷材は硬化の開始がはるかにおそく、300hr を過ぎて硬化が始まる。炉

冷材はさらに硬化の進行がおそい傾向にある。 650°C 以上の時効ではいずれの試料でも硬化開始時間は次第に短時間側に移動している。そして時効硬度はそれぞれの時効温度で水冷材が最も高く、炉冷材が最も低い。しかし空冷材と炉冷材の差はそれほど大きくはない。また、時効温度が上昇するにつれ最高硬度におよぼす冷却速度の影響は減少する傾向にある。

以上は時効硬度そのものに対する冷却速度の影響であるが、溶体化硬度がもともと高い場合にはたとえ時効中の硬化が少なくても時効硬度は当然高いことになるのでつぎに時効中の時効硬化量をとって、冷却速度の影響を検討した。Fig. 4 は 600°C 、 700°C 、 800°C の時効温度を例にとり時効硬化量を示したものである。これをみると時効硬化量は時効温度の上昇につれて全般的に低くなるが、時効硬化量への冷却速度の影響も時効温度が高くなるほど減少し 800°C になると最高硬度付近での硬化量はむしろ空冷材や炉冷材の方がやや大きくなる。

このような時効硬化特性におよぼす冷却速度の影響に

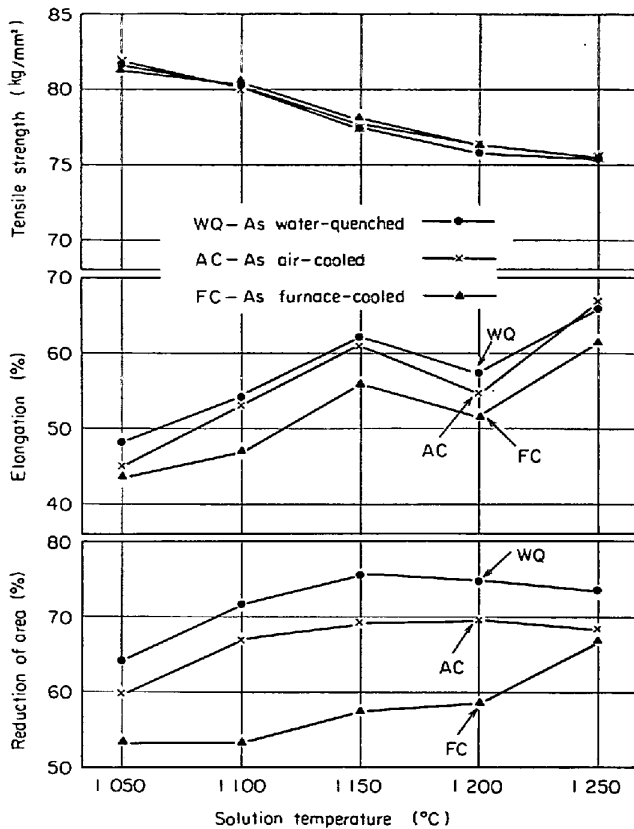


Fig. 1. Effect of cooling procedure on the tensile properties of specimens solution-treated for 1hr at various temperatures.

よりたとえば水冷試料の時効硬化特性を調べる場合でも、硬度測定面の表面よりの深さを一定にしないと非常に異なった時効硬化曲線が得られる。Fig. 5にその一例を示す。これは $16\phi \times 15l$ の試料を $1200^\circ\text{C} \times 1\text{hr}$ 加熱後水冷し 700°C で 300hr までの時効硬度を求めた結果であるが、各時効時間においてまず端面をエメリー紙 #1000 まで研磨して硬度を測定し、その後端面より深さ 3 mm の面で切断して再び硬度測定を行なったところ両者の硬度に著しい相違がみられた。

つぎに、 1200°C 溶体化後 700°C で時効した試料の常温の引張試験を行なった。その結果をFig. 6に示す。まず、引張強さおよび耐力についてみると溶体化温度からの冷却速度の影響が非常に明瞭に現われており、水冷材は時効による強化の度合いが最も大きく、したがって 1000hr まで最高の強さを示す。これに対し炉冷材は最も低い。

絞りは時効時間の増加とともに全般に低下し冷却速度の影響は時効時間が進むにつれて少なくなる。伸びは多少変動がはげしいが、これまた時効時間とともに漸減し冷却速度の影響は少ないようである。時効時間が 300hr をこえるといずれの試料も過時効のため急激に増加する

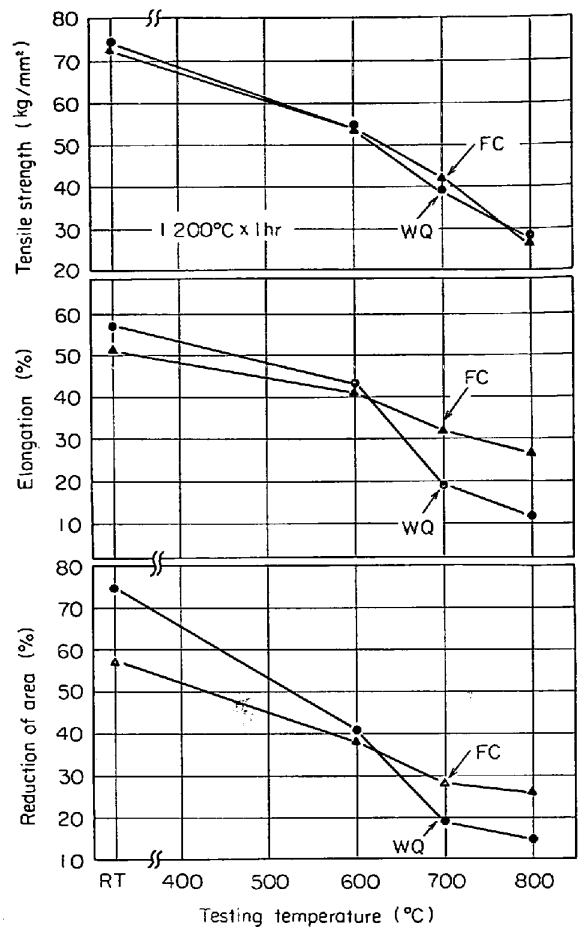


Fig. 2. Tensile properties of water-quenched, and furnace-cooled specimens at elevated temperatures.

傾向にある。

また、 1200°C 溶体化後水冷、炉冷し 700°C で 3hr, 30hr, 300hr, 時効した試料の 700°C での引張試験を行なった。引張強さに対する冷却速度の影響は常温ほど顕著ではない。しかし、伸び、絞りは常温の場合と異なり、Fig. 7に示すように炉冷材は水冷材にくらべ約2倍の値を示し、 700°C 程度以上の高温では炉冷により時効材でも非常に靱性が増加することが明らかとなった。このような傾向はクリープ破断伸びにおよぼす炉冷の影響と同様である。

3.3 溶体化組織ならびに時効組織におよぼす冷却速度の影響

3.3.1 溶体化組織

溶体化温度からの冷却速度によって顕微鏡組織は変化する。光学顕微鏡的にみると溶体化温度によって多少異なるが、一般に水冷材は粒界、粒内ともに析出物はなく粒界はほぼ直線状を呈する。空冷の場合は粒内は水冷材と同様であるが、粒界は腐食されやすくなり空冷中粒界

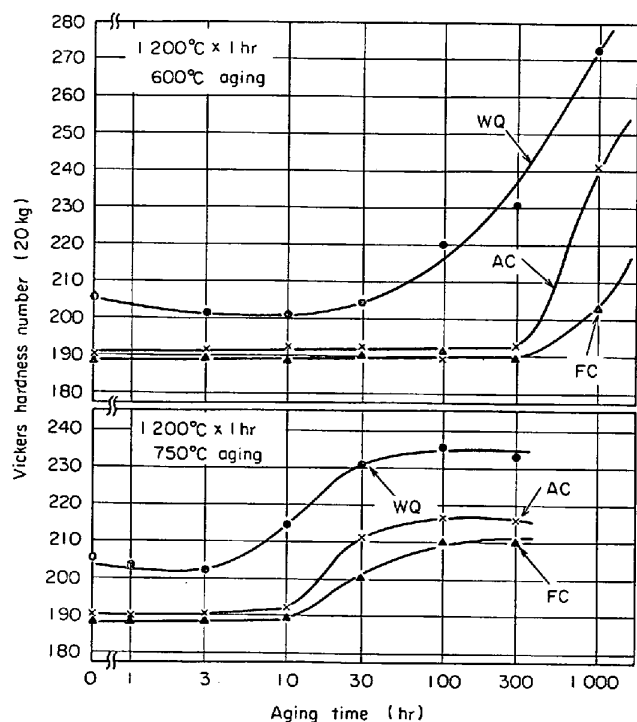


Fig. 3. Effect of cooling procedure on the hardness of specimens aged at 600°C and 750°C.

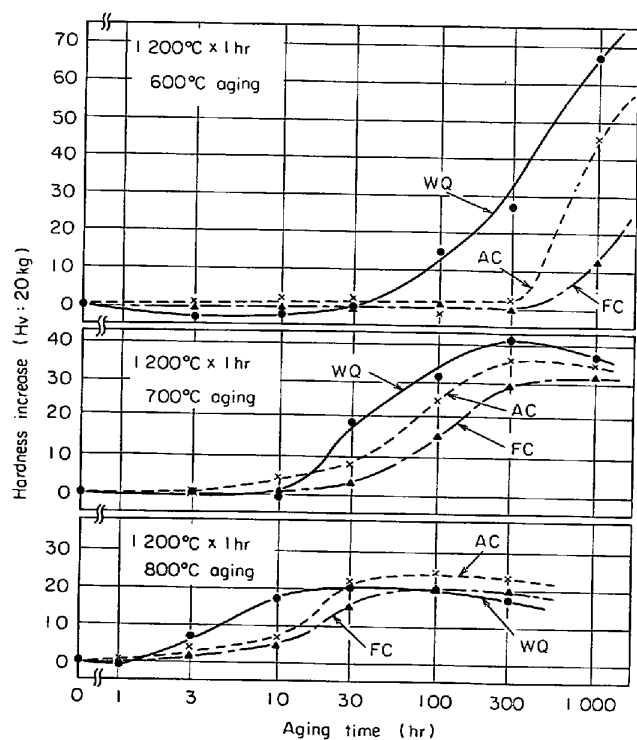


Fig. 4. Effect of cooling procedure on the hardness increase during aging.

に細かい析出物が出ていることを示している。これに対し炉冷材は粒界がジグザグ状を呈するようになるが、これは炉冷中粗大な析出物が粒界に出たためである。この場合もやはり粒内にはほとんど析出物を認めない。

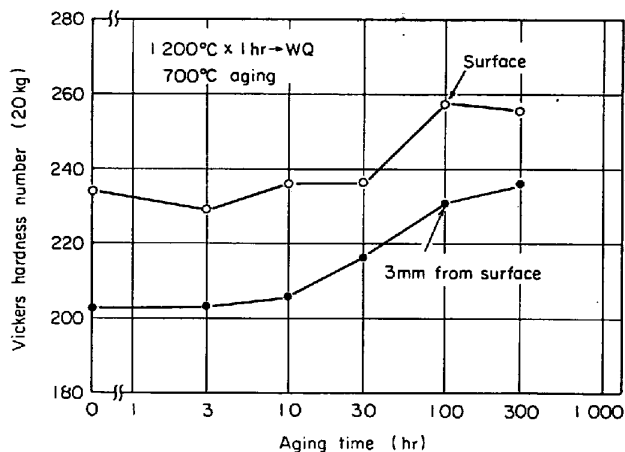


Fig. 5. Variation in the age hardening curves with distance from quenched surface of specimens.

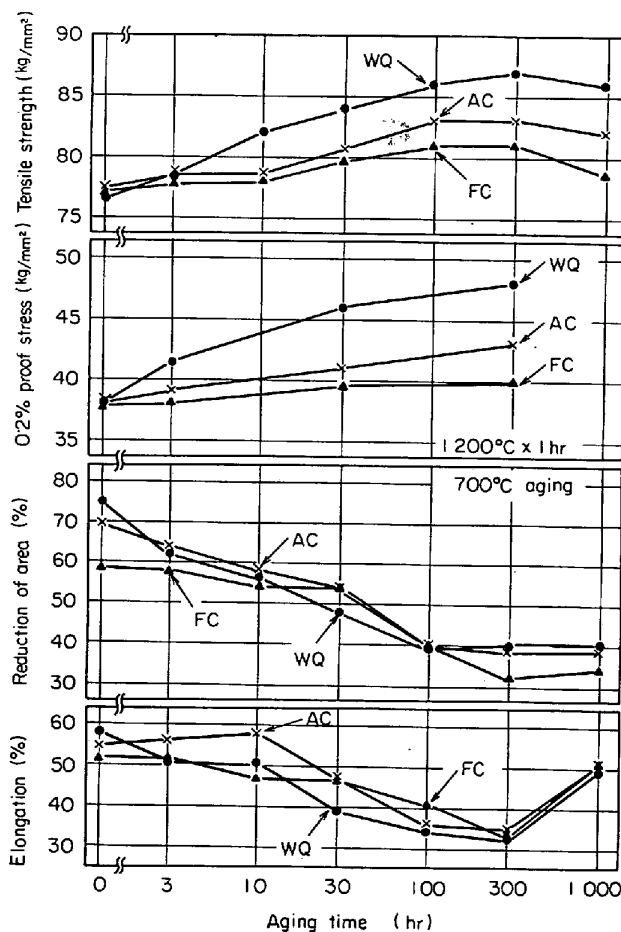


Fig. 6. Effect of cooling procedure on the tensile properties of aged specimens tested at room temperature.

つぎに粒内の状態をさらに詳しく調べるために、薄膜の透過電子顕微鏡観察を行なった。その一例をPhoto. 2に示す。これより冷却中に粒界析出物が形成される空冷材や炉冷材の粒内にも析出物がないことがわかる。ま

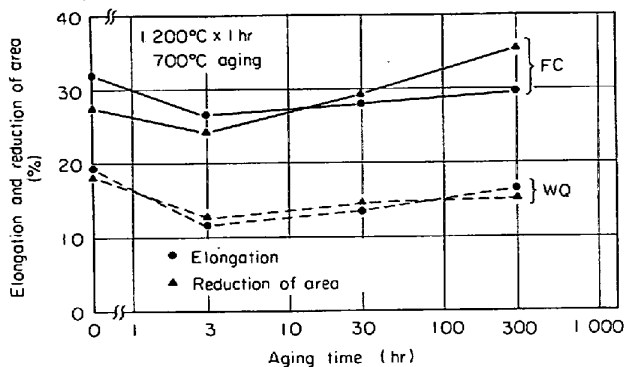


Fig. 7. Effect of cooling procedure on the elongation and the reduction of area of aged specimens tested at 700°C.

た、粒内の転位密度はこれらの写真やほかの観察例より水冷材が最も大で、空冷材や炉冷材では非常に小さく注意深く観察しないと見落とすほどである。

3.3.2 時効組織

600°C, 650°Cにおいては1000 hr, それ以上の温度ではほぼ最高硬度を示す時間まで時効して光学顕微鏡観察を行なった。一例として700°Cで300hr時効した組織をPhoto. 3に示す。これをみると溶体化温度からの冷却速度が大きいほど析出物が密に分散しており、このような分散状態の差が前述のように時効硬化特性に影響をおよぼすものと考えられる。つぎにPhoto. 4は1200°Cに1hr保持後水冷し600°Cで100hr時効した試料の薄膜による透過電子顕微鏡観察例で、時効によりHv 15程度硬化した析出物の初期状態である。この状態では析出物は非常に細かく、かつほとんど転位と関連して析出していることがわかる。Photo. 5は1200°Cで1hr加熱後水冷および空冷し、700°Cで30hrおよび100hrそれぞれ時効した組織を示す。まず、水冷材の30hr時効組織(Photo. 5(a))をみると、やはり析出物はほとんど転位と関連して析出している。また析出物が列状に析出しているのはいわゆる‘precipitate growth’ dislocation⁶⁾上に析出したためと思われる。100hr(Photo. 5(b))になると、析出物はさらに成長してくる。

つぎに空冷材の30hr時効組織(Photo. 5(c))をみると、時効硬化曲線からも明らかなように、この時間ではまだそれほど硬化していないため、析出物はごくわずかしら観察されないが、これもやはり時効前に存在していた転位上に析出したものと考えられる。100hr(Photo. 5(d))になると、水冷材にくらべ個々の析出物の大きさは等しいかやや大きい程度であるが、析出物の分布状態は異なる。すなわち析出物はかなり大きな群れをなして存在し、1個の析出物が孤立してマトリックス内に存

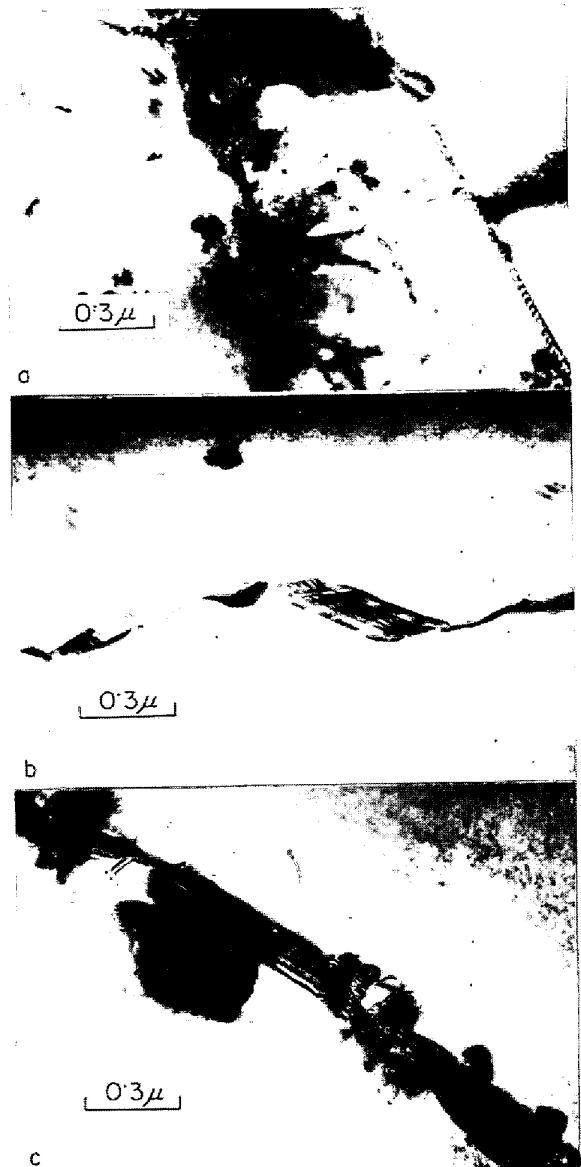


Photo. 2. Microstructures of specimens solution-treated for 1hr at 1200°C; (a) as water quenched, (b) as air-cooled, (c) as furnace-cooled.

在している場合は少ない。このように析出物が群れをなして生ずるのは一度転位上に析出物が形成されるとそのまわりに転位が発生し、この転位上にさらに析出物が形成されるという過程をとるためと考えられる。これとは別に大きな棒状の析出物のまわりに転位が発生し、その転位上に細かい析出物が発生して1つの群になっている場合もある。(Photo. 6(b)). このような大きな棒状の析出物は転位上析出ではなくマトリックスに析出したものである⁷⁾といわれているが、本実験の場合、その確認はない。水冷材でもこのような析出物のかたまりは観察されたが、水冷材では初めから転位密度が高いから一群と一群との間にも転位上に析出物がかなり独立して存在



Photo. 3. Microstructures of specimens aged for 300hr at 700°C after solution treatment of 1 200°C-1hr. Cooling procedure after solution treatment : (a) water quenching, (b) air cooling, (c) furnace cooling.

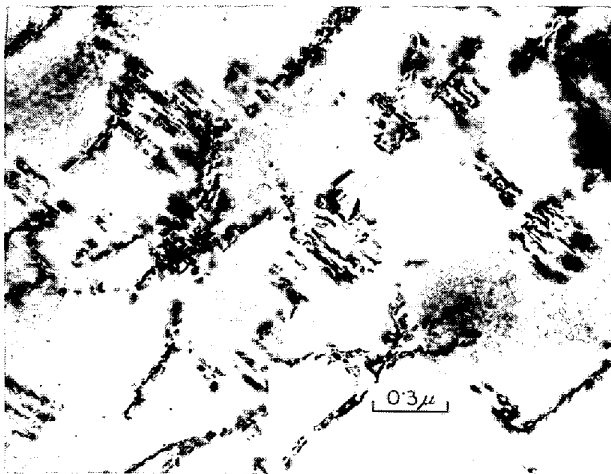


Photo. 4. Microstructure showing precipitation of $M_{23}C_6$ type carbide on matrix dislocations of the specimen solution-treated for 1hr at 1 200°C, water-quenched and aged 100hr at 600°C.

しているという点が空冷材と異なる(Photo. 6 (a)). なお、炉冷材の析出挙動はほぼ空冷材のそれと等しいようである。また制限視野回折像によれば析出物はすべて $M_{23}C_6$ 型であり、この方位関係はマトリックスと平行関係にある。この関係はいままでの報告と一致する⁹⁾。この一例として Photo. 5 (b) と同一視野についての制限視野回折像を Photo. 7 に示す。

粒界近傍の析出状態についてみるとこれもまた冷却速度や時効温度により大きな影響をうけることが認められた。すなわち、水冷材では時効温度が 600°C の場合 16 φ の試料の周辺部では粒内に細かい析出物がほぼ均一に分散している (Photo. 8 (a)) のに対し、中心部では粒界の両側に数 μ 程度の幅でほとんど析出物がない領域が

観察された (Photo. 8 (b))。空冷材では 600°C 時効の場合さらにこのような領域が広くなり試料の周辺、内部を問わず同様に現われ、その幅はおよそ 10 μ となる。この模様を Photo. 8 (c) に示す。粒内の析出物のあるところと粒界近傍の析出物のないところのピッカース硬度を荷重 15 g で測定したところ、粒内は Hv 397、粒界近傍の無析出帯は Hv 264 であった。溶体化後空冷したままの粒内硬度は平均 Hv 289 である。空冷材におけるこのような無析出帯は時効温度が高くなるほど不明りようとなり 800°C ではほとんど粒内均一の分布となる。炉冷材の場合はいずれの温度でもほとんど粒内に均一に析出物が分布し無析出帯はないようである。

4. 考 察

4-1 伸び、絞りおよび破断様式におよぼす溶体化温度からの冷却速度の影響

Photo. 1 に示したように溶体化材の破断様式は冷却速度によりかなり異なる。水冷材が軟鋼などによくみられる 'cup and cone' 型の破面を示すのに対し、空冷材は非常に特異な様相を呈し、引張軸にほぼ平行に深く入りこんだ破面がみられるのが特徴的である。空冷材の破断部には引張軸方向に大きな長い粒界クラックが存在すること、さらに絞りが 60~70% もあることから考えるとこのような特異な破面をもつ原因としてはつぎのように考えられる。引張試験中、くびれが生じると、その部分には三軸引張応力状態が発生する。さらに空冷材では粒界のみに冷却中に生じた少量の析出物が存在し、そのためそこでのクラック発生は粒内に比べ容易となる。くびれが生じた状態では各結晶粒は軸方向にかなりひきのばされているから、半径方向ないしは円周方向の引張応

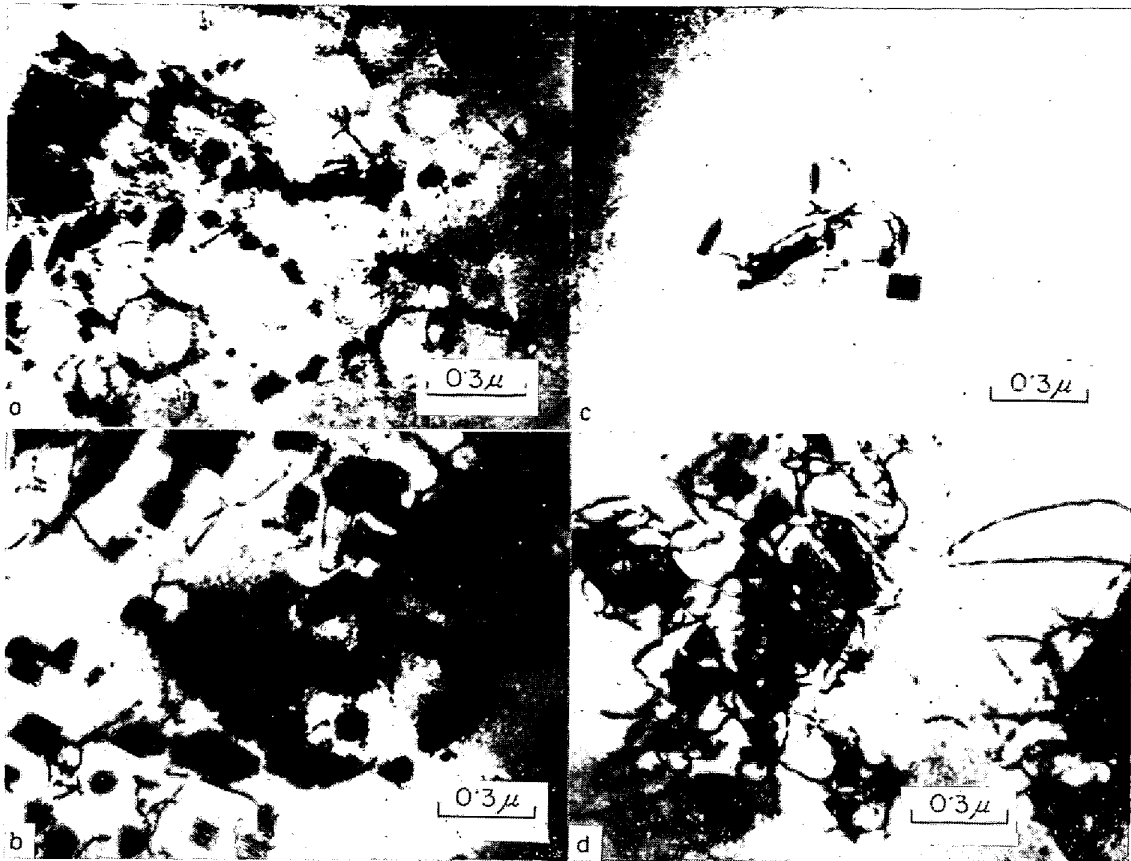


Photo. 5. Microstructures of specimens solution-treated for 1hr at 1200°C and aged at 700°C; (a), (b) water-quenched and aged for 30hr and 100hr, (c), (d) air-cooled and aged for 30hr and 100hr respectively.

力と垂直な粒界が多くなり、これらの応力が増すにつれてこの垂直な粒界にクラックが生じ、それが急速に伝ばする。しかしこのようなクラックの発生、伝ばのみでは破断に至らず最終的には粒内クラックが発生、伝ばして破断する。その結果 Photo. 1 (b) に示した外観を呈することになる。炉冷材は粒界に粗大析出物を有するため空冷材よりさらにクラックが発生しやすい状態になっている。このためくびれがあまり進行しない状態、すなわち半径方向や円周方向の応力があまり大きくならないうちに、主として引張軸方向の応力により軸方向とほぼ垂直な粒界クラックが生じ、これが伝ばする。さらに粒内にもクラックが生じ、破断する。炉冷材の絞りが Fig. 1 のようにほかに比べてとくに低く、鋳鉄のような破面を有するのはこのためである。

また Fig. 6 に示したように時効材の常温付近での伸びや絞りに対しては冷却速度の影響が明らかでないのは、水冷材でも時効中に粒界析出がおり、さらに粒内析出の影響が相対的に大きくなつていくためと考えられる。

炉冷によるジグザグ状粗大析出物は上記のように溶体

化材の常温における伸びや絞りを減少させるが、700°C 程度の高温になると、Fig. 2 に示したように逆に炉冷材が水冷材にくらべ、大きな伸びや絞りをもつようになる。すなわち前報¹⁾でも示したように炉冷材は粒界がジグザグ状を呈しているため、高温になると粒界クラックが発生しにくくなる。したがって破断の原因が粒界クラックの発生とその伝ばにあるような温度範囲では炉冷材は水冷材にくらべはるかに大きな伸びや絞りをもつようになる。同様なことは Fig. 7 に示したように時効材についてもいえる。結局、炉冷により生じた粗大析出物が常温では延性を低下させ、ある程度以上の高温ではこれを増加させる働きをもつのは、それらの温度での破断までの変形量や破断様式が異なるためであろう。なお、引張強さと耐力に関しては後に考察する。

4.2 溶体化硬度におよぼ冷却速度の影響

溶体化後の硬度が冷却速度によつて異なる原因としては 1) 溶質原子濃度、2) 過剰凍結空孔濃度、3) 急冷ひずみ、4) 析出状態などの差異が考えられる。

まず、溶質原子濃度の影響について考える。冷却過程におけるマトリックス中の C および N の濃度変化は少な

く、それほど正確には測定できないので、C、Nがほとんど含まれていない 21%Cr-12%Ni-0.014%C-0.029%N鋼について溶体化硬度を測定し、これにより間接的にC、Nの濃度変化による硬度への寄与を検討した。同一寸法の試験片を用い、1100°C×1hrの溶体化硬度を測

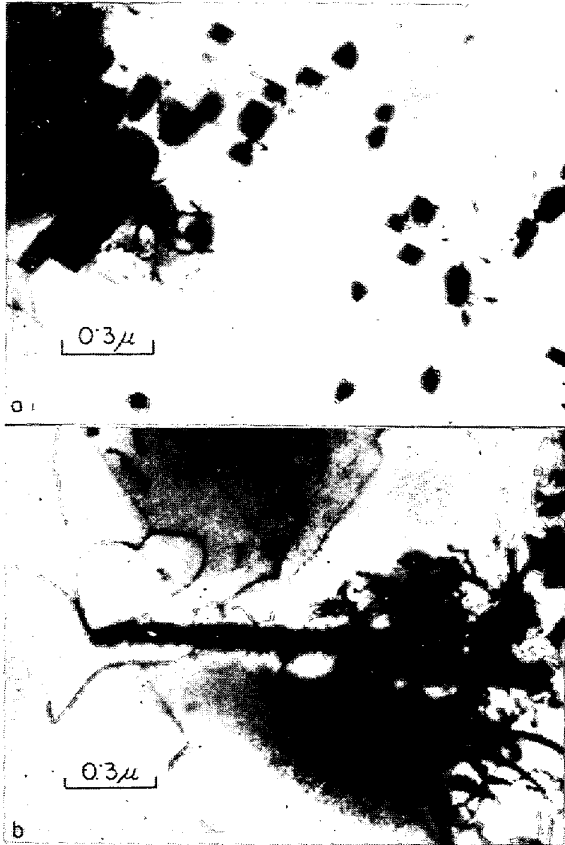


Photo. 6. Microstructures of specimens water-quenched (a) or air-cooled (b) from 1200°C and aged for 100hr at 700°C.

定したところ、水冷材、炉冷材の硬度はそれぞれ Hv 128, 115 であった。この硬度差は 21-12N 鋼とほぼ同様であり、したがって本実験においては冷却中のC、Nの濃度変化の溶体化硬度への影響はほとんど無視してよいと考えられる。

つぎに過剰空孔の機械的性質におよぼす影響について検討する。従来より Al の単結晶⁹⁾¹⁰⁾や Au¹¹⁾などについての研究があり、過剰凍結空孔が機械的強度を上昇させると報告されている。またおおまかな近似によれば空孔1%あたり降伏応力が約 10 kg/mm²程度増加し、空孔はほぼ溶質原子と同様の働きをするといわれている¹²⁾このような空孔の著しい効果が化学量論的組成からのずれによつて得られる高い空孔濃度をもつ場合に示さ

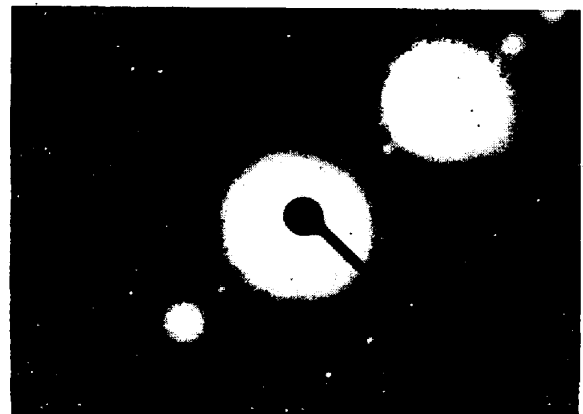


Photo. 7. Electron diffraction pattern showing parallel orientation relationship between $M_{23}C_6$ (faint spots) and austenite (intense spots). Specimen was solution-treated for 1hr at 1200°C, water-quenched and aged for 100 hr at 700°C.



Photo. 8. Microstructures of specimens solution-treated for 1hr at 1200°C, and aged for 1000hr at 600°C, showing "precipitate free zone" in (b) and (c). (a) near the quenched surface, (b) center of the quenched specimen, (c) air-cooled specimen.

れている¹³⁾。しかし熱平衡的に得られる空孔濃度は高々 0.01~0.1% 程度であり、C、Nが原子空孔と同程度の働きをすると仮定すれば、(C+N)量を約 2 at% も含む本鋼の場合過剰空孔はCやNにくらべ高々 1/20 程度しか硬度への寄与はないことになる。

つぎに急冷ひずみによつて生ずる転位などの影響を考える。M. MESHII ら¹⁴⁾によると純金では急冷ひずみの影響は冷却速度が低いとほとんど認められないが、冷却速度を 70 000°C/sec くらいまで上昇させると、その影響は大きくなり徐冷したものにくらべ約 80% の耐力増加が認められた。また R. MADEIN ら¹⁵⁾は急冷のみにより Al 単結晶がかなり硬化することを見出し、この原因として急冷ひずみによる転位密度の増大や quenched-in jog をあげている。従来報告されている純金属の実験では試料が非常に小さいのに対し、本実験では 16φ という大きな試料であること、さらにオーステナイト耐熱鋼は熱伝導率が小さく、かつ熱膨張率が大きいことなどにより本実験の場合にはさらに大きな急冷ひずみが発生し、その影響は上述の Al や Au の実験の場合より大きいと考えてよいであろう。このような急冷ひずみによる転位密度の増加はすでに Photo. 2 において一例を示したとおりである。

そこでこのような急冷ひずみの影響を少しでも明らかにするために、2φ×30l、6φ×30l、16φ×30l の 3 種の径の異なつた 21-12N 鋼の試料を 1 200°C × 1hr 溶体化後水冷して溶体化硬度を求めた。硬度測定位置は各試料とも長手方向のほぼ中央部の断面の中心部である。その結果を Table 3 に示す。なお 2φ および 6φ の試験片は取り出しから冷却までの間の温度降下を防ぐためシリカチューブに封入して熱処理を行なつた。この表をみると試験片の寸法が大きいほど、すなわち急冷ひずみが大きいほど溶体化硬度は高くなつている。

最後に冷却中に生ずる粒界析出物の硬度への影響も考えられるが、転位密度などにほとんど差がないとみられ

Table 3. Effect of specimen size on the hardness of the specimens solution-treated and aged.

Specimen size	Vickers hardness	
	As solution treated from 1200°C	Aged at 750°C for 100 hr
2φ×30l	191	210
6φ×30l	203	227
16φ×30l	212	240

(Hv: 5 kg)

る炉冷材と空冷材を比べると、粒界析出物が形成されている炉冷材の硬度が粒界析出物の少ない空冷材とほぼ等しいことからみて、粒界析出物は硬度にあまり影響を与えないと考えられる。

結局、以上の考察により本実験の場合溶体化硬度に対しては急冷ひずみの影響が最も大きく、水冷材の硬度が高いのは主としてこのような急冷ひずみの影響と考えられる。なお前述の結果によると、このような冷却法の相違が硬度のみに影響をおよぼし、耐力や引張強さにはあまり影響をおよぼさないが、この原因としてまず第一に考えられることは同じく水冷の場合でも硬度試験片 (16φ×15l) と引張試験片 (16φ×110l) の寸法差による冷却速度の相違である。1 200°C 溶体化水冷材を例にとると、硬度試験片の Hv 206 に対して、引張試験片の断面では Hv 195~200 程度であり、空冷材や炉冷材との硬度差は引張試験片の方がやや少ない。しかしながら引張試験片でも伸びや絞りも冷却法によつて著しい影響をうけている。さらに時効すると溶体化状態では明りよくなかつた引張強さと耐力への冷却法の影響が顕著になることから、溶体化状態の引張試験片内でも冷却法により転位密度がかなり相違していることは明らかである。

4.2 時効硬化特性におよぼす冷却速度の影響

時効硬化特性におよぼす溶体化温度からの冷却速度の影響は冷却後の微細組織の相違に帰着されると考えられる。微細組織の相違点としては 1) 溶質原子濃度、2) 過剰空孔濃度、3) 転位密度、4) 粒界析出物などがあげられるが、このうち溶質原子濃度の相違はわずかであろうし、粒界析出物はほとんど時効硬度値に影響しないであろう。

それでまず時効硬化特性への転位密度の影響を考えてみる。転位密度の影響を考える場合、時効前に存在している転位上に時効中析出物が核生成されるか否かが問題となる。一般に析出物が転位上へ優先的に析出することについては CAHN¹⁶⁾が理論的に扱つている。これによれば転位による不均一核生成速度 N_D は次式で与えられる。

$$N_D = \nu N^{1/3} L \exp(-\Delta F_A / \kappa T - \Delta F^* / \kappa T)$$

ここで ν , N , L , ΔF_A , ΔF^* はそれぞれ振動因子、単位体積あたりの原子数、単位体積あたりの転位の長さ、拡散のための活性化エネルギー、転位上への核生成のための活性化エネルギーである。この式より不均一核生成速度は転位密度 L に比例し、転位密度が大きいほど大きくなる。

またここで均一核生成のための活性化エネルギーを

Table 4. Effect of cold working on the hardness before and after aging at 750°C.

Cooling procedure after the solution treatment	degree of cold working in tension (%)	Vickers hardness	
		Before aging	After aging 750°C × 100hr
Water quenching	0	206	232
Air cooling	0	190	214
	1.65	201	228
Furnace cooling	0	190	211
	1.80	205	222

(Hv: 20kg)

ΔF_h^* とすると $\Delta F^*/\Delta F_h^*$ の値は一般に 0.15~0.4 の範囲にあるといわれ¹⁴⁾, したがって転位上への析出の確率は均一核の析出にくらべ著しく大きく, 転位の存在下では真の意味の均一核生成はほとんど起こりえないことになる¹⁴⁾. したがって転位密度が大きいほど析出物の分散度は密になるといえる.

一方, 実験的にも $M_{23}C_6$ 型材出物の転位上への優先析出については多くの報告があり^{15)~19)}, 本鋼においても同様のことが観察された. また空冷材や炉冷材も加工により転位密度を増大させると Table 4 に示すように水冷材と同程度に硬化する. 結局このようなことから水冷材の時効硬度が最も高いのは前述のように急冷によつて転位密度が増加し, これらの転位上に析出が起こり析出物の分散が最も密になったためであると考えられる.

つぎに Fig. 4 に示したように時効温度が低いほど時効硬化特性への冷却速度の影響が大きくなることについて考察する. 上記の CAHN によれば転位による不均一核生成のための活性化エネルギー ΔF^* と均一核生成のための活性化エネルギー ΔF_h^* との比 $\Delta F^*/\Delta F_h^*$ は $\alpha = Gb^2\Delta F_v/2\pi^2\gamma^2$ または $Gb^2\Delta F_v/2\pi^2\gamma^2(1-1/m)$ の関数で α の増加とともにほぼ直線的に減少する. ここに G , b , ΔF_v , γ , m はそれぞれ横断性係数, バーガスベクトル, 析出物の形成による自由エネルギー変化, 母相と析出物との間の界面エネルギー, ポアソン数である. この ΔF_v は時効温度が低くなるほど, すなわち溶質原子の過飽和度が増加するほど急激に増加し, G , b , γ などとはそれほどの温度依存性をもたないから, 結局 α は ΔF_v に比例して増加する. したがって $\Delta F^*/\Delta F_h^*$ は時効温度の低下とともに減少し, それだけ均一核生成にくらべて転位上への析出は容易となり, 転位密度の影響が低温時効ほど著しくなると考えられる.

つぎに焼入れによる過剰凍結空孔の影響について考えてみよう. Fe-Mo 合金に関する実験結果によれば, 過剰凍結空孔は溶質原子の拡散を促進させる働きをもつが, さらに重要なものとして, その後の時効により凝集して転位環となり, これが優先析出の場となる働きをするとされている²⁰⁾. このような転位環上への析出は Al 合金²¹⁾²²⁾ の場合のほか TaC²¹⁾ や $M_{23}C_6$ ²²⁾²³⁾ の析出についても認められ, この場合, 原子空孔の役割が重視されている. また V. RAMASWAMY²⁴⁾ は NbC の析出についてこのような転位環上への析出は冷却速度がおそいほど減少することをみだし, これを過剰凍結空孔濃度の減少によるものとしている. この場合, このような転位環は粒内にはほぼランダムに分布するため, 析出物もランダムに分散し均一析出のようにみえるが, 本質的には転位上析出と同じであると考えられる. しかし溶体化時に存在している転位上への析出にくらべれば, この転位環上への核生成ははるかに困難であるとされている⁷⁾.

本実験の場合は水冷材でも前述のように過剰空孔濃度は比較的小さいと考えられることや, 電子顕微鏡観察結果からもこのようら転位環上への析出は認められないこと, さらに試料寸法が大きくなると空孔濃度は減少するにもかかわらず, Table 3 に示したように試料寸法の増加とともに時効硬度はかえつて高くなることなどから, 時効硬化性に対しては一般に転位密度の方が空孔濃度より重要な影響をおよぼすと考えられる. ただし本鋼にとつて低温時効²⁴⁾の範囲と考えられる. 600°C 以下では空孔濃度の影響は無視できないと思われる.

4.3 粒界付近の無析出帯について

前述のように 1200°C で 1 hr 溶体化後空冷し, 600°C で長時間時効した試料の粒界近傍に著しい無析出帯ないしは Precipitate free zone (以下 PFZ と呼ぶ) が認められた. このような PFZ は Al 合金において多く報告されているが^{25)26)~28)}, 25Cr-12Ni-0.024C 鋼についての報告もある²²⁾. そしていずれの場合も PFZ は急冷中に原子空孔が粒界に消滅し, そのため粒界付近の空孔濃度が減少し, 析出場所となる転位環ないしは空孔と溶質原子のクラスターができないためにおこるのであり, 析出がおこるためにはある一定量以上の空孔濃度が必要であるといわれている³⁾. これに対し過時効の場合やそのほかでも粗大析出物が粒界に形成された場合などにも粒界付近の溶質原子濃度が低下し, PFZ が現われるとされている²⁹⁾.

さて本実験において Photo. 8 の (b) や (c) から明らかのように粒界析出物の粗大化は認められないため, 本鋼にみられた PFZ の原因としては主として粒界近傍

の空孔濃度の減少が考えられる。そこで溶体化温度からの冷却中に粒界へ到達できる空孔の平均距離を EMBURY³⁾ にならつて計算したところ、水冷、空冷、炉冷材でそれぞれ 3μ , 30μ , 255μ であつた。これに対し本実験における PFZ の幅は水冷、空冷材ではそれぞれ約 3.5μ , 10μ であり、炉冷材には PFZ はないようである。したがつて計算による空孔の平均移動距離は水冷材ではほぼ PFZ の幅に等しく、空冷材では PFZ の約 3 倍に当たる。また炉冷材における平均移動距離は結晶粒径より大であり、結晶粒内の過剰空孔はすべて粒界へ移動して消滅することが可能となる。以上の結果より本実験の場合も PFZ の生成は粒界付近の原子空孔濃度の低下によつて一応説明することができる。

しかし、前述のように本鋼においては溶体化後に存在する転位やその後の析出にもなつて発生した転位が析出核の形成場所となることが多いので、このような PFZ の生成機構においても Al 合金などとは、また異なつた面を多くもつことが考えられる。

5. 結 言

21-12N 鋼の機械的性質や時効硬化特性におよぼす溶体化温度からの冷却速度の影響を調べた。得られた結果はつぎのとおりである。

1) 溶体化温度からの冷却速度は溶体化材の伸びや絞りあるいは破壊様式に著しい影響をおよぼす。常温および 600°C 程度以下の試験温度では冷却速度が空冷程度以下になると伸び、絞りは低下し、また破壊様式も延性的なものから脆性的なものとなる。これは冷却中に生ずる粒界析出物によりクラックが発生しやすいためである。一方破壊が粒界から起こるような 700°C 以上の高温では、炉冷材は最大の伸びや絞りを示す。これは炉冷材では炉冷中に粒界が粗大析出物によりジグザグ化して粒界破断に対する大きな抵抗を示すためと考えられる。

2) 冷却速度は溶体化硬度に影響を与え、冷却速度が大きいほどその値は高くなる。これは主として急冷ひずみによる転位密度の増大が原因であると考えられる。したがつて水冷材などでは試料表面から内部に向かつてかなりの硬度勾配があるため溶体化硬度を測定する場合には測定面の深さが問題となる。また、このことは時効硬度についても同様である。

3) また、冷却速度は時効硬化特性に大きな影響をおよぼし、冷却速度が大きいほど時効硬化速度や時効硬度は高くなる。これは急冷ひずみによつて転位密度が増大し、その転位上に析出物が析出するためである。また、このような転位上析出は溶質原子の過飽和度が大きいほ

ど、すなわち時効温度が低いほど相対的に容易となるため、時効硬化特性に対する冷却速度の影響は時効温度が低いほど著しくなると考えられる。

4) 上記の冷却速度の影響は時効材の常温の引張強さについても同様に認められるが、高温ではその影響は少ない。また、常温における伸び、絞りは溶体化のままでは水冷材が最も大きい。時効材では冷却速度による差がほとんど認められなくなる。一方、高温における伸び、絞りは溶体化材の場合と同様に、長時間時効後も炉冷材は水冷材に比べて約 2 倍の値を示し、水冷材よりはるかに靱性が高いことが注目される。

5) 600°C で時効した場合、よく空冷材において粒界付近に著しい無析出帯 (Precipitate free zone) が認められ、この成因を一応粒界付近の過飽和空孔濃度の低下にもつづいて考察した。

終わりにのぞみ本実験に協力された大学院学生山本優君ならびに電子顕微鏡写真の撮影をしていただいた渡辺徹、鹿又光雄の両氏に謝意を表す。

文 献

- 1) 嗟峨, 宮川, 小林, 藤代: 鉄と鋼, 56(1970), p. 55
- 2) H. S. ROSENBAUM and D. TURNBULL: Acta Met., 6(1958), p. 653
- 3) J. D. EMBURY and R. B. NICHOLSON: Acta Met., 13(1965), p. 403
- 4) V. RAMASWAMY and D. R. F. WEST: JISI, 208(1970), p. 391
- 5) 岡本, 宮川: 日本金属学会誌, 25(1961), p. 520
- 6) J. M. SILCOCK: JISI, 201(1963), p. 409
- 7) E. HORNBGEN: Trans. ASM, 55(1962), p. 719
- 8) J. M. SILCOCK: Acta Met., 14(1966), p. 687
- 9) R. MADDIN and A. H. COTTRELL: Phil. Mag., 46(1955), p. 735
- 10) J. TAKAMURA and S. MIURA: Suiyokwai-Shi, 13(1958), p. 591
- 11) M. MESHII and J. W. KAUFFMAN: Acta Met., 7(1959), p. 180
- 12) D. McLEAN: Mechanical Properties of Metals, (1962), 49, J. Wiley
- 13) J. H. WESTBROOK: J. Electrochem. Soc., 103(1956), p. 54
- 14) J. W. CAHN: Acta Met., 5(1957), p. 169
- 15) F. GAROFALO, et al.: Trans. ASM, 54(1961), p. 430
- 16) J. T. BARNY: JISI, 203(1965), p. 392
- 17) M. H. LEWIS and B. HATTERSLEY: Acta Met., 13(1965), p. 1159
- 18) F. R. BECKITT and B. R. CLARK: Acta Met., 15(1967), p. 113
- 19) L. K. SINGHAL and J. W. MARTIN: Acta Met., 15(1967), p. 1603

-
- 20) *E. HORNBOGEN*: *J. Appl. Phys.*, 32(1961), p. 135
- 21) *F. H. FROES*, et al.: *Acta Met.*, 15 (1967), p. 157
- 22) *L. K. SINGHAL* and *J. W. MARTIN*: *Acta Met.*, 16(1968), p. 1159
- 23) *V. RAMASWAMY* and *D.R.F. WEST*: *JISI*, 208 (1970), p. 395
- 24) 木村宏: 合金の時効過程とその解釈, (1968), 日本金属学会
- 25) *J. L. TAYLOR*: *J. Inst. Metals*, 92(1963-64), p. 301
- 26) *H. A. HOLL*: *J. Inst. Metals*, 93(1964-65), p. 364
- 27) *N. RYUM*: *Z. Metallk.*, 58(1967), p. 28
- 28) *B. S. SUERAMANYA*: *J. Inst. Metals*, 96(1968), p. 288
- 29) *P.N.T. UNWIN* and *R. B. NICHOLSON*: *Acta Met.*, 17(1969), p. 1363
-