

論 文

UDC 669.14.018.85 : 669.15.24.26'28'779-194 : 621.785.783 : 621.785.371.08 : 539.439.434.016.3

種々の冷却法による含Pオーステナイト耐熱鋼の
時効硬化性とクリープ破断強度の改善*

小林光征**・山本 優***・宮川大海****

嵯峨卓郎****・藤代 大*****

Improvement on Age Hardening Properties and Creep Rupture
Strength of P-Containing Austenitic Heat Resisting Steel due to
Various Cooling Procedures*Mitsuyuki KOBAYASHI, Masaru YAMAMOTO, Ohmi MIYAGAWA
Takuro SAGA, and Dai FUJISHIRO*

Synopsis:

The effect of cooling rate from solution temperature on the age hardening properties of a P-containing austenitic heat resisting steel was investigated.

Little difference in the age hardening properties was detected between a water-quenched specimen and a air-cooled one, while at a slower cooling rate as in furnace cooling, the aged hardness was lower than that of a water-quenched or a air-cooled specimen.

Transmission electron microscopic examination revealed that in specimens aged after water quenching or air cooling very fine precipitates were formed in uniform dispersion almost independently of dislocation of which density would vary with cooling rate. The cause of this very fine and uniform dispersion of precipitates will probably be attributed to P contained in this steel. It will be also assumed that this independence of nucleation on dislocation leads to the quench insensitivity of this steel. On the other hand, it was detected that in a furnace-cooled specimen precipitates were already nucleated during cooling from solution temperature, and these pre-formed precipitates affected appreciably the dispersion of precipitates formed at subsequent aging.

On the basis of above results, two step cooling process from solution temperature was investigated in order to obtain high aged hardness as well as marked grain boundary serration. It involved following processes: (1) furnace cooling through a higher temperature region where grain boundary serration due to coarse precipitates occurred markedly but precipitates were not yet nucleated in the matrix, and (2) subsequent air cooling. This two step cooling process resulted in a marked age hardenability of the steel during aging.

It was found that the creep rupture strength of this steel was improved significantly by the above heat treatment; e.g. 1 000hr rupture strength reached to 28~29 Kg/mm² at 700°C.

(Received June 12, 1971)

1. 緒 言

前々報¹⁾において著者らはC, Nを比較的少量に含むオーステナイト耐熱鋼を溶体化温度から炉冷すると炉冷中に粒界に粗大な析出物が形成され, それによつて粒界がジグザグ状になることをみだし, さらにC, Nをそれぞれ約0.2%含む21-12N排気弁用鋼を用いて, この

ような粒界のジグザグ化がクリープ破断特性の改善に大きな効果をもつことを明らかにした. つぎに前報²⁾にお

* 昭和45年10月13日本会講演大会にて発表
昭和46年6月12日受付

** 東京都立大学工学部

*** 東京都立大学大学院

**** 東京都立大学工学部 工博

***** (株)日鍛バルブ

Table 1. Chemical composition of specimen.

Element	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	B	Cu	Fe
wt. %	0.31	0.37	0.96	0.20	0.016	10.51	19.55	1.98	0.005	0.07	bal.

いて、同じく 21-12N 鋼を用い、棄用鋼にとって重要な短時間の機械的性質や時効硬化性への溶体化温度からの冷却速度の影響を調べ、これらにおよぼす冷却速度の影響は前述のクリープ破断強度に対する影響とは異なり、冷却速度が速いほど溶体化硬さや時効硬化性が向上することを明らかにした。この冷却速度の影響は急冷時に発生する転位に関係し、冷却速度が速ければそれだけ転位密度が増加し、そのため主として転位上に析出する $M_{23}C_6$ 型析出物の分散が密になることによるものである。したがって良好な時効硬化性をうるためにはある程度の高温度から急冷し、転位密度を高めることなどの処理が必要である。

すなわち、これらの研究結果から粗大粒界析出物による粒界のジグザグ化を達成するため高温領域を徐冷し、その後なるべく高温から急冷することによつてすぐれたクリープ破断強度と良好な時効硬化性をかねそなえた鋼をうることができると考えられる。この場合 21-12N 鋼よりさらに高い時効硬化性をもつ鋼を用いたならば上記の熱処理効果はより一層大きくなると思われる。

一方、A. G. ALLTEN ら²⁾や K. J. IRVINE ら³⁾によつて、オーステナイト耐熱鋼に P を添加すれば驚くべき時効硬化性が得られることが示され、また日下ら⁴⁾は時効硬化性やクリープ破断強度におよぼす P 添加の影響を実用的な見地から広範囲に研究し、すぐれた時効硬化性と高温強度を有する排気棄用鋼 CRK 22 を見出ししている。

そこで本研究ではこの著しい時効硬化性を有する含 P 排気棄用鋼の CRK 22 を用い、まず粒界のジグザグ化の挙動や短時間の引張特性ならびに時効硬化性などへの溶体化温度からの冷却速度の影響を調べ、これらの結果を微細組織的な面から検討した。つぎにこれらの実験結果をもとにして、前述のような粗大析出物による粒界の著しいジグザグ化と高い時効硬化性を同時に得るための熱処理について検討し、この処理を施した試料のクリープ破断強度をほかの熱処理材と比較して検討した。

2. 供試材ならびに実験方法

14φ に鍛伸されたバルブ鋼 CRK 22 を供試材として使用した。Table 1 にその化学成分を示す。CRK 22 鋼は 21-12N 鋼などと同じ高 Cr-Ni の排気バルブ鋼であ

るが N を含まず、P を 0.2%，Mo を約 2%，そのほか B, Cu を微量に含んでいる。

納入材を所定の寸法に切断後、溶体化処理、時効処理などを行なつた。溶体化処理時の冷却方法は水冷、空冷、炉冷を用いた。水冷は 0°C の水中に攪拌しながら行なつた。空冷は室内で静かに放冷し、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。時効温度は 600~800°C の範囲を選び、時効時間は最高で 300 hr とした。

硬度測定は 14φ×20 l の試験片について、ピッカース硬度計を使用し、荷重 20 kg、負荷時間 30 sec で行なつた。引張試験は 10φ×50 G.L の試験片を用いてアムスラー型万能試験機で行なつた。0.2% 耐力を求める場合にはつば付試験片を用い、伸びをダイヤルゲージにて測定した。歪速度は 2.5~3%/min とした。一端水冷試験は 14φ×60 l の試験片を用い溶体化温度 1200°C に 1 hr 保持後 JIS G0561 の試験法に準拠して行なつた。なお冷却水の温度は 10°C である。

光学顕微鏡観察試料の腐食は王水+グリセリン液で行なつた。透過電顕用試料は所定の熱処理を施した後、高速精密切断機にて 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。なお電子顕微鏡は加速電圧 100kV および 1000kV のものを使用した。また、クリープ破断試験はレバー式シングル型試験機を使用し、試験温度は 700°C 一定とした。試験片は 6φ×30 G.L の平滑材である。

3. 実験結果

3.1 溶体化状態の機械的性質と組織におよぼす冷却速度の影響

3.1.1 機械的性質

供試材を 1050~1250°C の各温度に 1 hr 保持後水冷、空冷、炉冷し硬度測定を行なつた。その結果を Table 2 に示す。まず冷却速度の影響をみると、溶体化硬度は炉冷材が最も高く、つぎに水冷材、空冷材という順序が大勢を占めている。この結果は前報²⁾の 21-12N 鋼の結果と異なり注目すべき点である。また溶体化硬度は冷却速度のいかんを問わず、溶体化温度の上昇とともに減少する傾向にある。

つぎに硬度測定の場合と同様の溶体化処理を施したも

Table 2. Effect of cooling procedure on the Vickers hardness of solution-heated specimens.

Cooling procedure	Solution temperature (°C × 1 hr)				
	1050	1100	1150	1200	1250
Water quenching	193	195	188	183	173
Air cooling	191	188	181	178	175
Furnace cooling	195	194	194	194	188

(Hv: 20 kg)

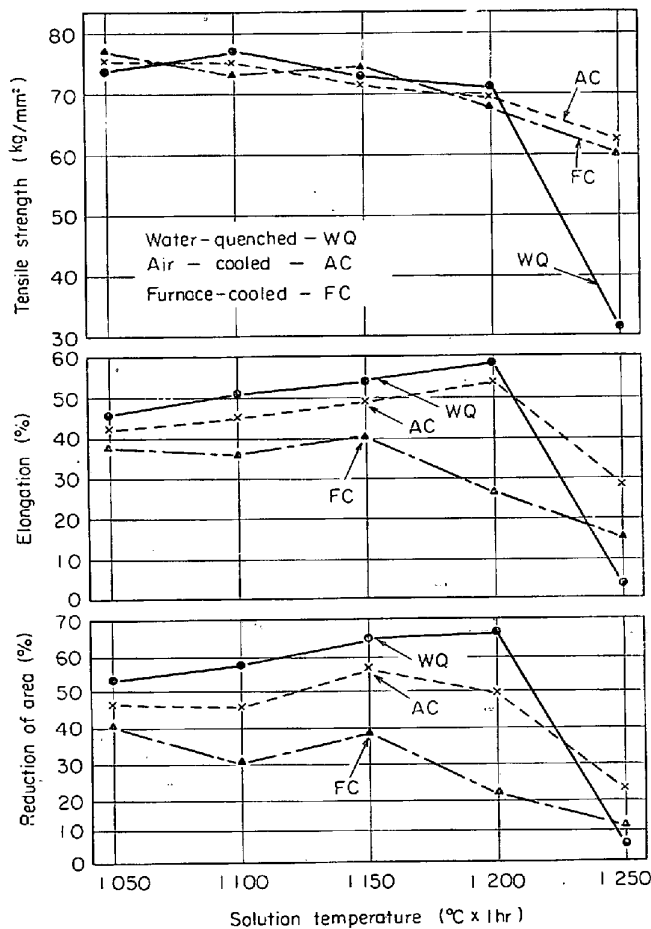


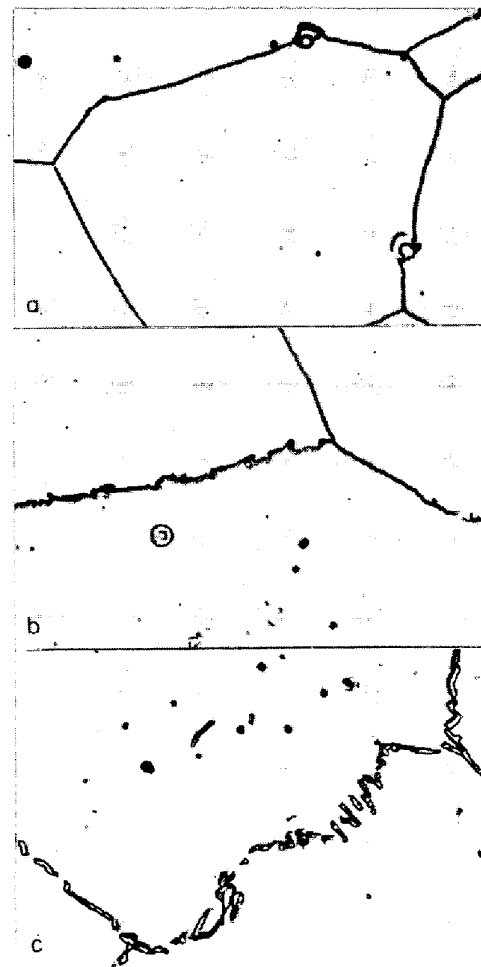
Fig. 1. Effect of cooling procedure from solution temperatures on the short time tensile properties of specimens solution-heated at 1050 ~ 1250°C.

のにつき、常温で引張試験を行なった。この結果をFig. 1に示す。まず引張強さに対する冷却速度の影響をみると水冷、空冷、炉冷材ともほぼ等しい値を示し、冷却速度は引張強さには影響を与えないことがわかる。ただ1250°Cの場合、水冷材のみ強度が極端に低下し、このときのみ冷却速度の影響は著しい。また耐力は1200°C溶体化材についてのみ測定したが、水冷、空冷、炉冷材においてそれぞれ31.9, 31.6, 34.7 kg/mm²であり、

炉冷材の耐力が約3 kg/mm² 水冷や空冷材にくらべて高い。伸び、絞りも1250°Cの場合を除いて水冷材が最も大きく、空冷、炉冷の順となる。1250°Cになると、引張強さの場合と同様に水冷材の伸び、絞りは極端に低下する。このような1250°Cでの水冷材の著しい引張特性の低下は、その温度で粒界にあらわれる溶融相がそのままの形状で冷却されたためにおこつたものである。これに対し空冷や炉冷材では冷却後、このような溶融相の形状はみられず、したがって空冷材や炉冷材では1250°Cになつても引張特性がそれほど急激に低下しない。

3.1.2 顕微鏡組織

Photo. 1に1200°Cに1hr保持後、水冷、空冷、炉冷した場合の光学顕微鏡組織を示す。これを見ると水冷材は粒界がほぼ直線状を呈し、粒界や粒内にわずかに残留析出物がみられる。空冷材もほぼ水冷材と同様の組織を示すが、細かくジグザグ化した粒界が比較的多く観察



(×600)(4/5)

(a) Water quenching (b) Air cooling
(c) Furnace cooling

Photo. 1. Microstructures of specimens cooled with various rates after solution heating at 1200°C.



Photo. 2. Transmission electron micrograph of the specimen furnace-cooled after solution heating at 1200°C , showing the characteristic 'Butterfly' shape of the image contrast in austenite.

された。これに対し、炉冷材は炉冷中に生じた粗大粒界析出物により粒界が著しいジグザグ状を呈している。粒内組織は光学顕微鏡では水冷材や空冷材にくらべて著しい相違はみられないが、薄膜による透過電子顕微鏡観察によると、炉冷材は Photo. 2 に示すように粒内にいわゆる 'Butterfly' 形のコントラスト²⁾が認められ、炉冷中に初期状態の析出物が形成されることがわかる。これに対し水冷材や空冷材はこのようなコントラストはみられず、冷却中に粒内の初期析出は起こらないと考えてよいようである。

このように炉冷中に粒内の初期析出が起こりはじめることは21-12N鋼にはみられなかつた現象であり、CRK 22鋼はかなり析出が速いことがわかる。また、上述の 'Butterfly' 形のコントラストによつて示される歪の存在は炉冷材の溶体化硬度が最も高いということと関連していると思われる。

3.2 時効硬化特性におよぼす冷却速度の影響

3.2.1 時効硬度と引張特性

1200°C に 1 hr 保持後水冷、空冷、炉冷した試料を $600\sim 800^{\circ}\text{C}$ で時効して硬度測定を行なつた。これらの結果の一例を Fig. 2 に示す。なお、参考のため直接時効の結果をも同時に示した。

まず 600°C の時効硬化曲線を見ると水冷材と空冷材はほとんど等しい時効硬化特性を示す。また 600°C 程度の低温でも約 100hr で $H_v \approx 400$ という非常に高い最高硬度に達する。炉冷材は水冷、空冷材に比べると21-12N鋼の場合と同様、時効硬化性は最も低いが高硬度は、 $H_v \approx 350$ で21-12N鋼の最高時効硬度 $H_v \approx 270$ よりもはるかに高い。時効温度 750°C では水冷材と空

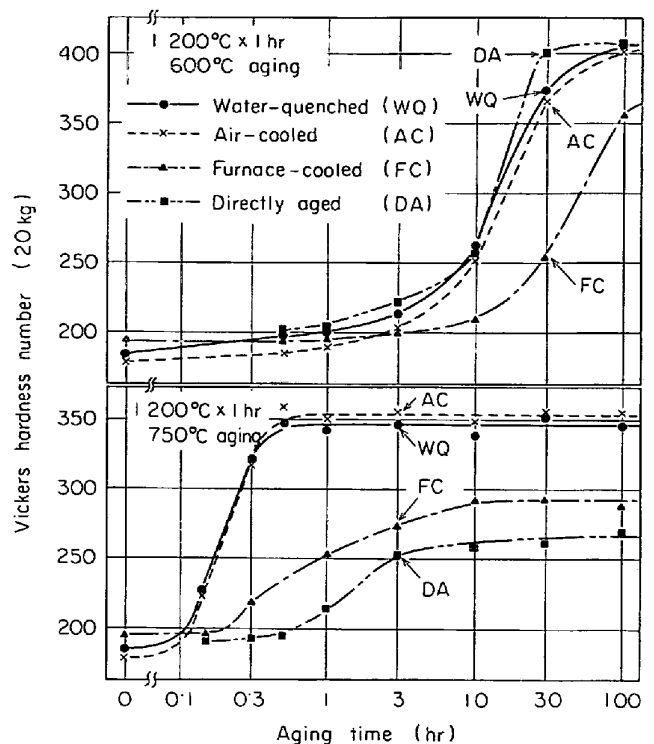


Fig. 2. Effect of cooling procedure from solution temperature on the hardness of specimens solution-treated at 1200°C and aged at 600°C , 750°C .

冷材が約 1 hr で、炉冷材が約 10hr で最高硬度に達する。そのほか最高硬度が全体的に低くなつた点を除けば 600°C 時効の場合と同様の傾向を示す。このように時効温度が上昇するにつれて、いずれの試料も最高硬度が低くなりかつ最高硬度を示す時間が短時間側へ移る。また、直接時効による硬度変化についてみると 600°C では水冷材や空冷材とほぼ等しい硬度変化を示すが、 700°C になると水冷、空冷材と炉冷材の中間の硬度を示すようになり、それより高温になると炉冷材よりさらに時効硬度は低下する。Fig. 3 は以上の結果にもとづいて時効温度と最高時効硬度の関係を示したものである。これをみれば明らかに時効温度の上昇とともに水冷材より空冷材の方がしだいに時効硬度が高くなつていくことがわかる。これは前記の21-12N鋼についての結果と異なり注目すべき点である。さらに炉冷材と直接時効材の最高硬度を比べると、 $700\sim 750^{\circ}\text{C}$ でこれらが逆転することが注目される。

つぎに水冷から空冷へと冷却速度が連続的に変化した場合、最高時効硬度がどう変化するかを調べるため、 1200°C に 1 hr 加熱後一端水冷試験を行ない、 750°C 、 800°C にそれぞれ 6 hr 時効し硬度測定を行なつた。この結果を Fig. 4 に示す。また比較のため21-12N鋼の試験結

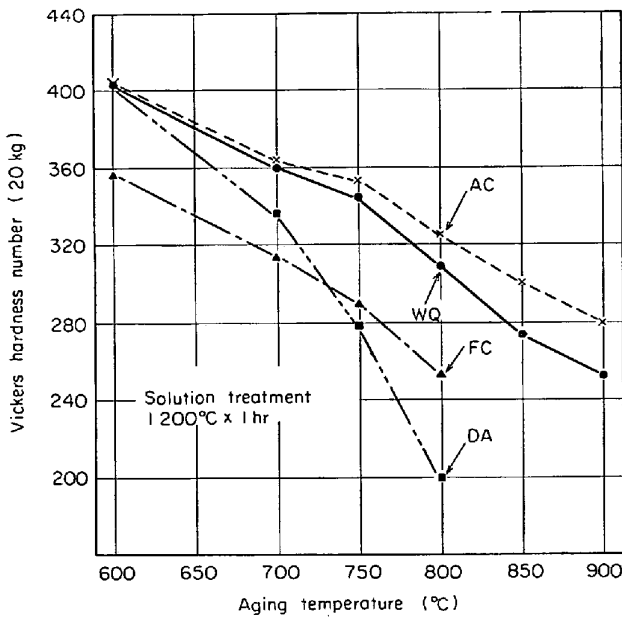


Fig. 3. Effect of cooling procedure from solution temperature on the maximum hardness of specimens solution-heated at 1200°C and aged at 600~900°C.

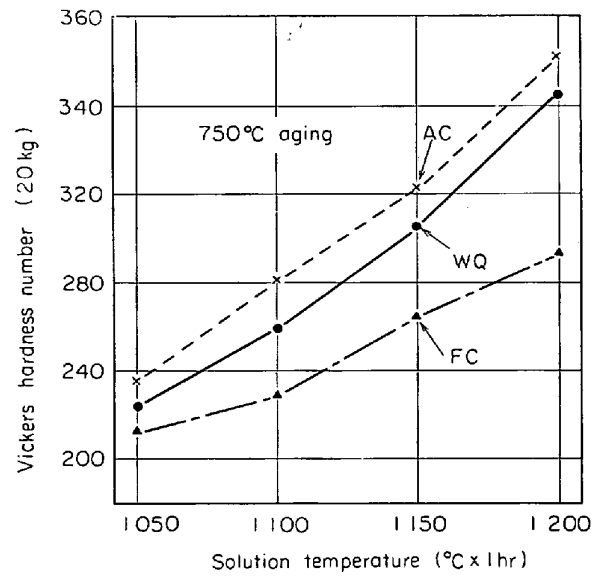


Fig. 5. Effect of cooling procedure from solution temperature on the maximum hardness of specimens solution-heated at 1050~1200°C and aged at 750°C.

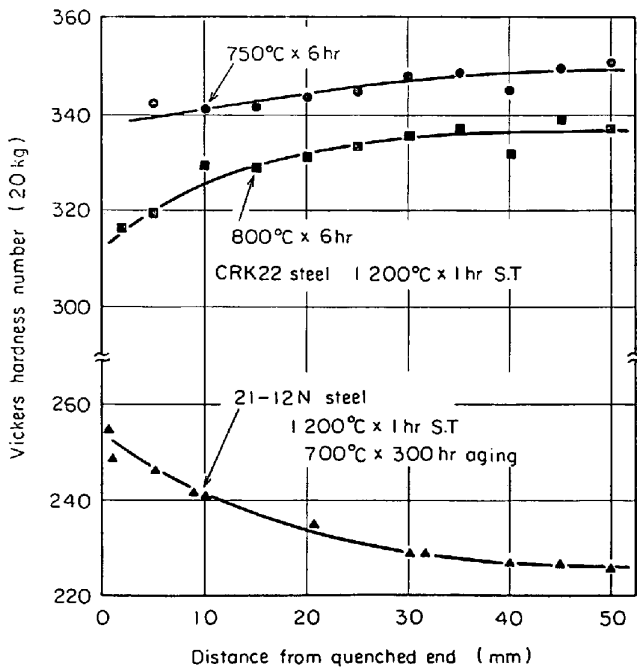


Fig. 4. Hardness distribution in specimens of CRK 22 steel and 21-12N steel end-quenched and aged.

果をも示してある。このときの熱処理は 1200°C × 1 hr 溶体化, 700°C × 300hr 時効である。この図をみても CRK 22 鋼は水冷~空冷の範囲で冷却速度がおそいほど最高硬度は明らかに上昇する傾向にあり、しかも、750°C の場合よりも 800°C の時効においてこの傾向は著しい。この傾向は 21-12N 鋼の場合と全く逆である。

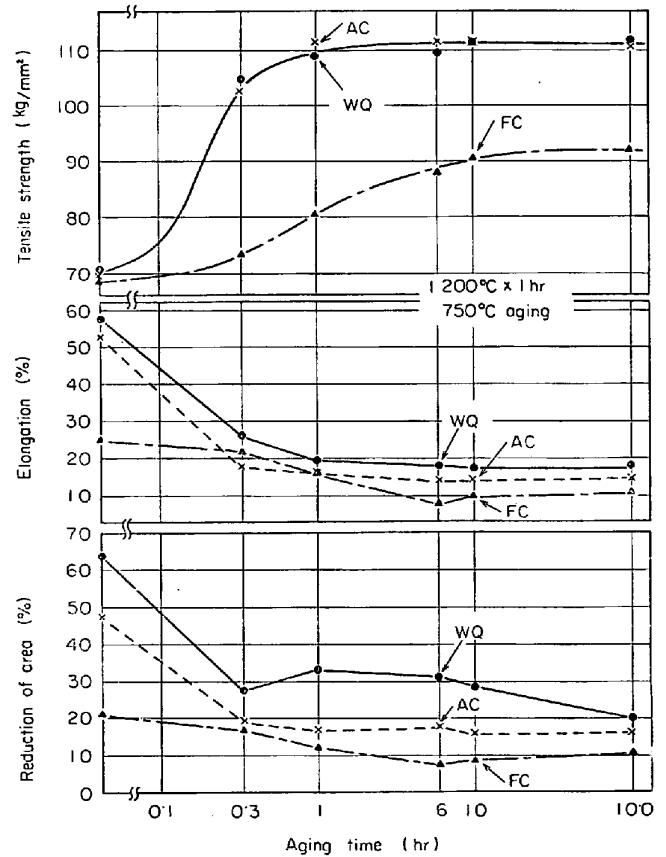
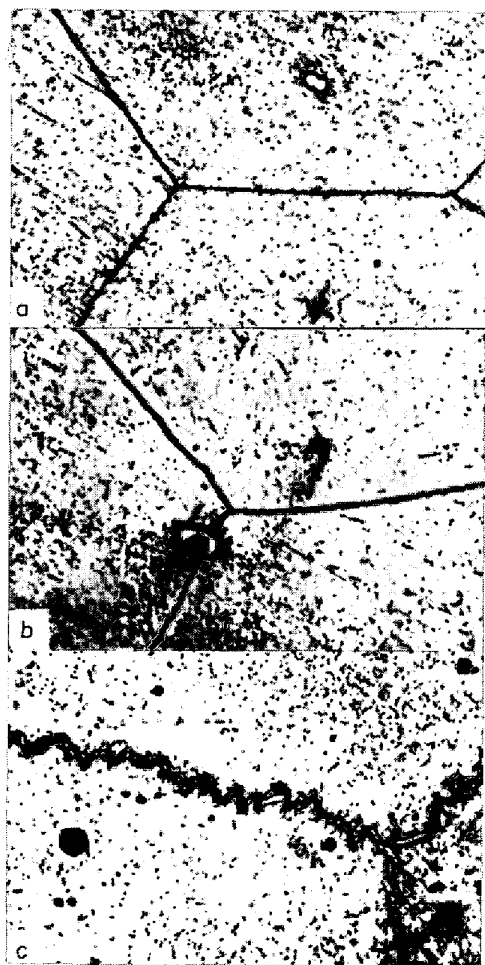


Fig. 6. Effect of cooling procedure from solution temperature on the short time tensile properties of specimens solution-heated at 1200°C and aged at 750°C.

Fig. 5 は時効硬度に対する溶体化温度の影響を示す一例で、750°C 時効の場合における溶体化温度と最高時効硬度の関係を示したものである。この図をみても明らかに溶体化温度に関係なく、空冷材は水冷材よりも最高時効硬度が高い。また、炉冷材の最高時効硬度は溶体化温度の低下につれて水冷材や空冷材の硬度に近づく傾向にある。

つぎに 1200°C × 1 hr の溶体化処理後、750°C で時効した試料について引張試験を行なった結果を Fig. 6 に示す。引張強さをみると、水冷材と空冷材の引張強さはほぼ等しく、硬度の場合と異なり冷却速度の影響はほとんどないようである。また炉冷材が最も低い値を示す点は硬度の場合と同様である。0.2% 耐力は 750°C で 6 hr 時効した場合についてのみ求めたが、水冷、空冷、炉冷材の耐力はそれぞれ 70.3, 73.1, 52.9 kg/mm² で空冷材は水冷材より約 3 kg/mm² 高い値を示した。



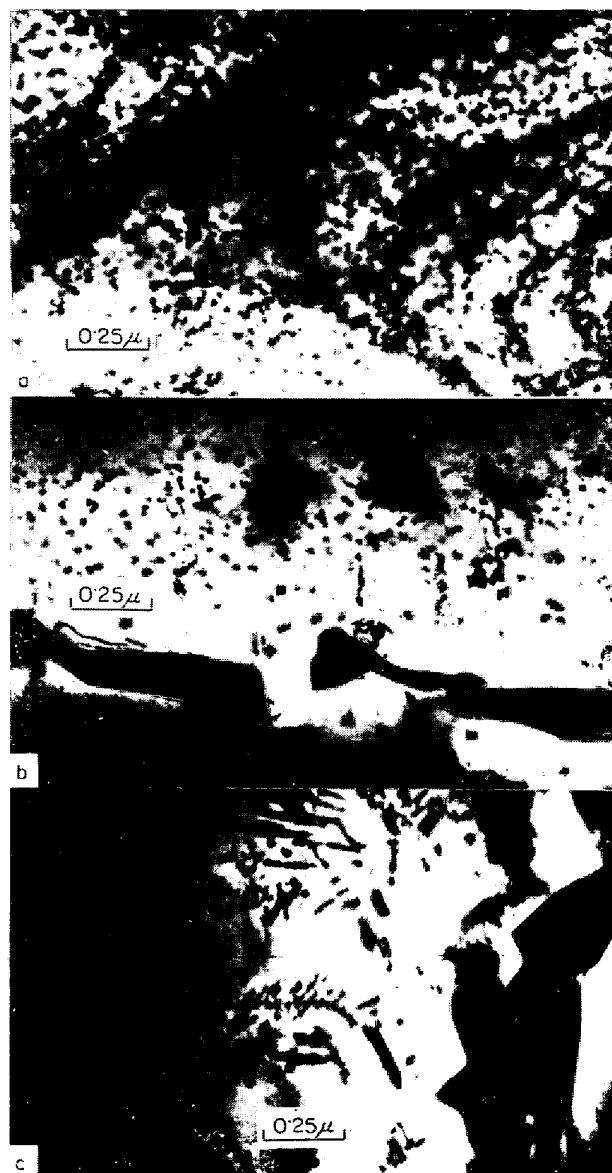
(×600) (4/5)
(a) Water quenching (b) Air cooling
(c) Furnace cooling

Photo. 3. Microstructures of specimens cooled with various rates after solution heating at 1200°C and aged for 1hr at 750°C.

伸び、絞りも両者とも時効時間の増加とともに減少する傾向にある。冷却速度の影響をみると絞りの方が冷却速度の影響を受けやすく、かついずれも水冷、空冷、炉冷の順に低下する傾向にある。

3.2.2 時効組織

Photo. 3 に 1200°C × 1 hr 加熱後水冷、空冷、炉冷し、750°C で 1 hr 時効した試料の光学顕微鏡写真を示す。この状態は時効硬化曲線 (Fig. 2 (b)) からわかるようにほとんど最高硬化状態にある。これを見ると、粒界には比較的多く析出物が出ているのが認められるが、



(×600) (4/5)
(a) Water quenching (b) Air cooling
(c) Furnace cooling

Photo. 4. Transmission electron micrographs of specimens cooled with various rates after solution heating at 1200°C and aged for 1hr at 750°C.

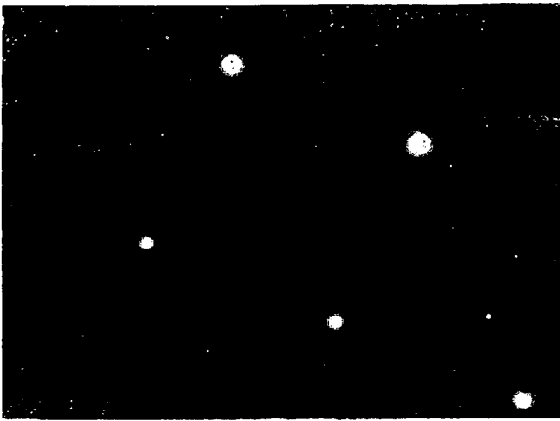


Photo. 5. Electron diffraction pattern in the specimen solution-heated at 1200°C, water-quenched and aged for 1hr at 750°C, showing parallel orientation relationship between $M_{23}C_6$ (faint spots) and austenite (intense spots).

粒内の析出状態は析出物が非常にこまかいため明らかでない。そこで粒内の析出状態をさらに詳しく調べるため、薄膜による透過電子顕微鏡観察を行なった。その結果を Photo. 4 に示す。これをみると水冷材、空冷材とも粒内に非常に密に析出物が分散しており、また炉冷材は前2者よりやや分散度が粗である。すなわち時効硬度はこれらの析出物の分散度と対応し、析出物の分散度が密であれば時効硬度は高くなる。そしてこれらの析出物は制限視野回折像によると $M_{23}C_6$ 型の析出物であり、オーステナイトと平行方位関係にあることは 21-12N 鋼やそのほかの $M_{23}C_6$ を析出するオーステナイト鋼の場合と同様である。その一例を Photo. 5 に示す。

3.3 二段冷却処理によるクリープ破断強度の改善

前述のように排気バルブ鋼のような高いCあるいはN量を含む高Cr-Niオーステナイト鋼では溶体化温度から炉冷すると粒界がジグザグ化して高いクリープ破断強度がえられるが、一方冷却速度がおそいとバルブ鋼にとって重要な時効硬化性が劣る²⁾。そこで粒界のジグザグ化と同時に高い時効硬化性をうるために Fig. 7 に示すような熱処理実験を行なった。すなわち溶体化温度を1200°Cにとりこの温度に1hr保持した後1000~500°Cの範囲の種々の温度(空冷開始温度)まで炉冷した後空冷し、さらに750°Cでそれぞれ最高時効硬度のえられる3の時効を行なった。このような処理を二段冷却処理と呼ぶことにする。Fig. 8は二段冷却したままの硬度およびその後の時効によつてえられた最高時効硬度と空冷開始温度との関係を示したものである。

これを見ると溶体化硬度は空冷開始温度が下がるにつれて750°C付近まではゆるやかに減少し750°C付近に

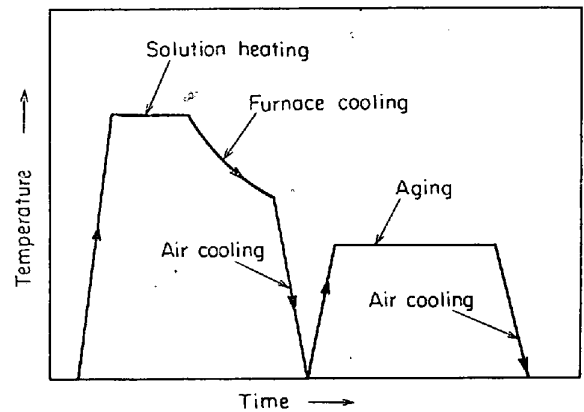


Fig. 7. Schematic representation of 'two step cooling process'

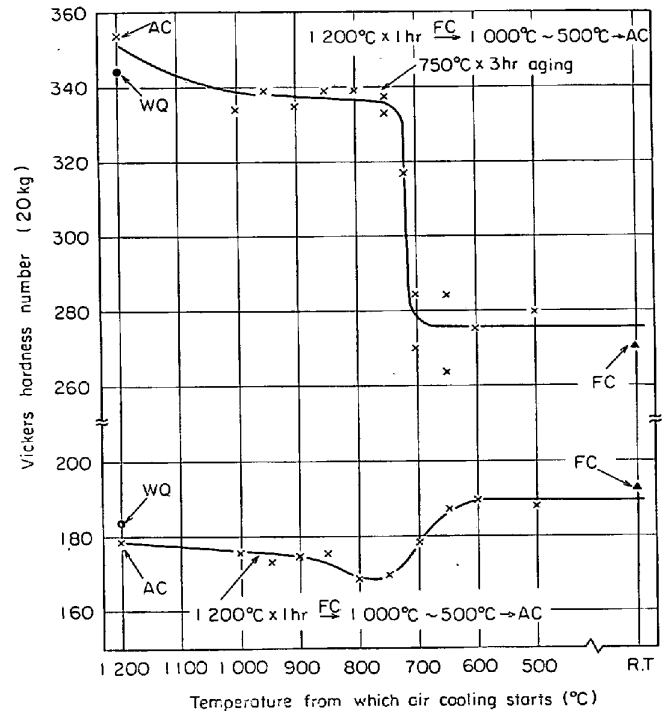


Fig. 8. Hardness after two step cooling treatment of specimens solution-heated at 1200°C.

なると $Hv \approx 20$ 程度も急に増加して炉冷材の硬度に一致するようになる。一方750°Cの時効硬度はほぼ750°C以上の空冷開始温度では水冷材や空冷材に近い $Hv \approx 340$ 程度の高い値を示す。しかし、空冷開始温度がわずかに下がって700°Cになると、 $Hv \approx 60$ にもおよぶ大きな硬度低下を起し炉冷材の硬度にほぼ等しくなる。

光学顕微鏡観察によると、Photo. 6に示すように900°Cの空冷開始温度ですでに炉冷材とあまり変わらない著しい粒界のジグザグ化が進行している。したがって1200°C溶体化後750~900°Cまで炉冷しその後空冷した試料では炉冷材に匹敵する程度の粒界のジグザグ化と水冷材や空冷材とほとんど等しい高い時効硬度がえられ、こ

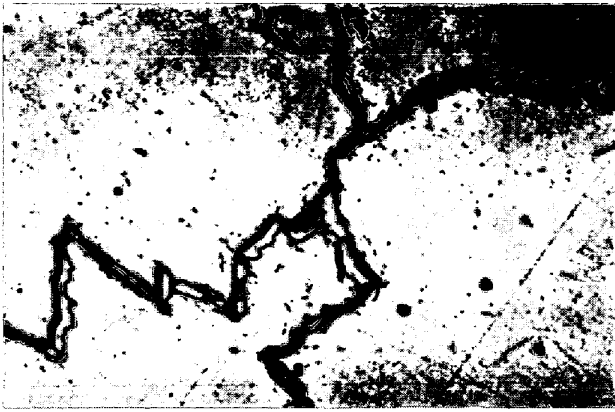


Photo. 6. Microstructure of the specimen furnace-cooled to 900°C and then air-cooled after solution heating at 1200°C ($\times 600$) (7/8).



Photo. 7. Transmission electron micrographs of specimens solution-heated at 1200°C, furnace-cooled to (a) 750°C or (b) 700°C, respectively, and then air-cooled.

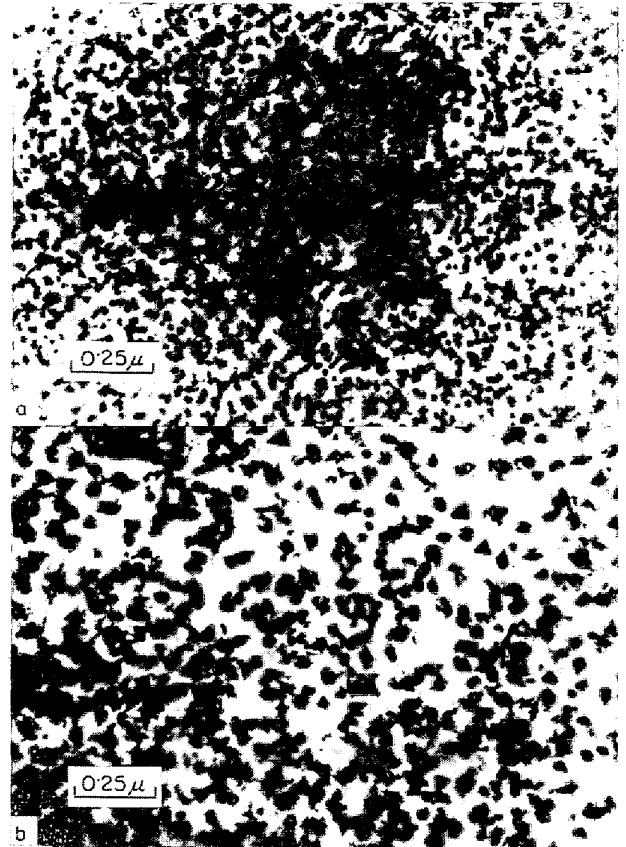


Photo. 8. Transmission electron micrographs of specimens solution-heated at 1200°C, furnace-cooled to (a) 750°C or (b) 700°C, respectively, and then air-cooled and aged for 1 hr at 750°C.

750 および 700°C まで炉冷しそこから空冷した試料と、これらをさらに 750°C \times 1 hr 時効した試料の透過電子顕微鏡観察を行なった。Photo. 7, Photo. 8 にそれぞれ時効前後の組織を示す。まず Photo. 7 をみると 750°C まで炉冷したものは粒内に全く析出物がないのに対し、700°C まで炉冷したものは析出物の初期状態とみられる歪のコントラストがみられる。このコントラストは Photo. 2 に示した炉冷材の歪のコントラストと同じものと思われる。さらにこれらの組織と Photo. 8 の時効組織をそれぞれ対照してみると、時効前に全然析出物がない 750°C までの炉冷材では Photo. 8 (a) に示すように非常に微細な析出物が形成されるのに対し、時効前すでに析出の起こりは始めている。700°C までの炉冷材では Photo. 8 (b) に示すように析出物は大きく、その分散度も粗である。そしてこのような析出物の分散度の相違が 750°C と 700°C の間の急激な時効硬度の低下となつて現われている。また二段冷却したままの硬度が 750°C 付近から 700°C にかけて上昇するのはこの温度で Photo. 7 に示したように析出物が形成されはじめるため

これらの相乗効果によつて高いクリープ破断強度がえられることが期待される。一方空冷開始温度を 700°C 以下にすることは前述のように時効硬化性を劣化させるから高い時効硬度をうるという点からは好ましくない。

つぎに上述のような 750°C 付近の空冷開始温度における著しい硬度変化を微細組織の面から検討するために

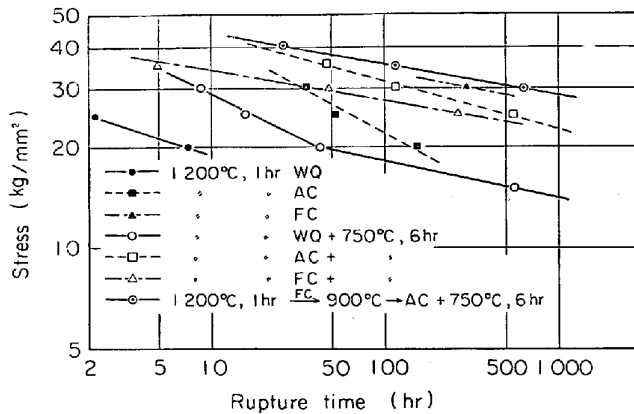


Fig. 9. Stress-rupture time curves of specimens solution-heated at 1200°C followed by various heat treatments.

である。

つぎに 1200°C 溶体化後、水冷、空冷、炉冷した試料やその後これらを 750°C で 6 hr 時効した試料、さらに 900°C まで炉冷後空冷し、750°C で同様に 6 hr 時効した試料につき 700°C でクリーブ破断試験を行なった。その結果を Fig. 9 に示す。これより明らかなように二段冷却処理されたものは他のものにくらべ、最高のクリーブ破断強度を示し、1000 hr 強度が 28~29 kg/mm² という非常に高い値が得られた。このような二段冷却処理によつて得られた高いクリーブ破断強度は前述のような著しい粒界のジグザグ化と高い時効硬度によるものと思われる。これに対し空冷や炉冷後時効した試料では 1000hr 強度が約 23 kg/mm²、水冷後の時効試料でははるかに低く約 14 kg/mm² であつた。ここで空冷材の強度が比較的高い点は 21-12N 鋼と異なる。これは前述のごとく空冷程度の冷却速度でも CRK 22 鋼では粒界がある程度ジグザグ化しているためと考えられる。また、二段冷却処理は破断伸びに対してあまり影響を与えず、この処理を施された試料の破断伸びは他の時効材と同程度で、数%以下である。

4. 考 察

21-12N 鋼では溶体化温度からの冷却速度が速くなるほど時効硬化性は良好となり、これは急冷による転位密度の増大に起因する²⁾。ところが CRK 22 鋼では Fig. 3 に示したように時効温度が低い間は水冷材と空冷材はほとんど等しい時効硬化性を示し、時効温度が高くなるとむしろ空冷材の方が時効硬度は高くなる傾向にある。一方、炉冷材の最高時効硬度は 3 種類の冷却法の中では最も低く、これは 21-12N 鋼の場合と結果的には同じ傾向である。また、直接時効材の最高時効硬度は時効温度

の上昇とともに最も著しく減少し、750°C 以上では炉冷材よりも低くなる。これらの時効材の硬化特性につき以下主として Fig. 3 の結果をもとに考察する。

まず、空冷材が 21-12N 鋼の結果と異なつて、600°C 程度の低温では水冷材と等しい時効硬化性を示すが、高温になるにしたがつて空冷材の方が時効硬度がやや高くなる傾向について考える。CRK 22 鋼の薄膜の透過電子顕微鏡観察結果によれば水冷、空冷または二段冷却後の時効試料では、析出物は非常に微細に析出しかつ粒内に均一に分散している。このことより P 添加の影響によつて転位以外にもマトリックス中に優先析出の場が非常に多く微細に形成されたものと考えられる。したがつて転位上に析出する析出物の数よりもマトリックス内にランダムに析出する数の方が圧倒的に多いので、時効前に多少の転位密度の変動があつても、それによつて時効後の析出物の数はそれほど影響されないと考えられる。すなわち急冷によつて生ずる転位は析出物の分散度にはあまり大きな影響を与えないであろう。この点は転位のみが主な優先析出の場である 21-12N 鋼の場合²⁾と非常に異なる点である。一方、本鋼は 21-12N 鋼より析出核の生成速度が大きいいため炉冷材では 750°C 付近で比較的粗な初期状態の析出物が形成され、時効中の析出物の分散度がこれによつて影響されるため水冷材や空冷材に比べると析出物の分散度が粗である。ただ以上の考察では時効温度の上昇とともに空冷材の方が水冷材より時効硬度が高くなる点は説明できない。著者らは水冷材と空冷材との最も著しい相異点は転位密度であることから、この現象に関してはやはり転位密度が何らかの関連をもつであろうと考えた。

そこで転位と時効硬化性との関連性をみるために 1200°C × 1hr 加熱後空冷した試料を、それぞれ 0%、2%、5%、10% 引張加工した後 800°C で最高硬度のえられる 1 hr の時効処理を行なった。このような各種加工材の最高時効硬度と加工度との関係を Fig. 10 に示す。これを見ると明らかに 5% 程度までの加工度では、加工材は空冷のままのものにくらべ時効硬度がやや低くなつており、この程度の転位密度の増加は時効硬化性を低下させることがわかる。したがつて水冷材が空冷材よりやや低い時効硬化性を示すのは急冷時に生じた転位のためと考えられる。また加工度が 10% 程度になると再び比較的高い時効硬度を示すようになるのは、加工硬化の影響がきいてきたためであろうと考えられる。このような少量の加工により時効硬化性が減少する例としては H. K. HARDY による Al-4.5%Cu-0.1%Cd 合金の研究¹⁰⁾がある。この原因として H. K. HARDY は

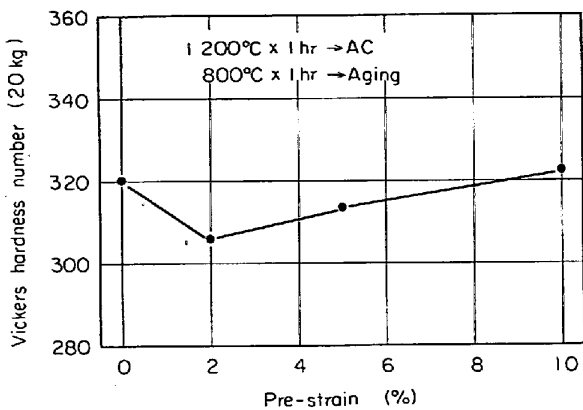


Fig. 10. Effect of pre-strain before aging on the hardness of specimens solution-heated at 1 200°C and aged at 800°C.

Cd 原子が加工によつて増加した分だけ転位に多く吸収されるため、マトリックス内の Cd 原子濃度が低下し、Cu 原子の析出が抑えられるためとしている。Al-Cu 合金では Cd を 0.1% 程度添加することにより著しい時効硬化性がえられるから、この合金における Cd の作用は本鋼における P の作用と類似している。このようなことから推論すれば本鋼においても転位密度の増加は転位へ吸収される P 原子を多くし、それだけマトリックス内における P 原子濃度を低下させるため P の添加によつて密になつたと考えられる析出物の分散度が転位密度の低い場合より粗となり、ひいては時効硬度を低下させる原因の一つになりうると考えることができよう。またこの現象が時効温度が高くなるほどはつきりしてくるのは、それだけ転位への P 原子の移動が容易になるためと考えれば説明がつく。

以上透過電子顕微鏡観察結果などからみて、P の添加によりきわめて多数の優先析出の場合転位と無関係にマトリックス内に微細に分布し、それにより析出物が微細かつ密に粒内に析出するとして考察を進めてきたが、P の作用に関する詳細な検討は従来まだ十分に行なわれていない。

従来の研究によれば P による析出硬化性の促進の原因としては P が侵入型にオーステナイト中に固溶することによる歪エネルギーの増加をあげているものがある⁹⁾が、C% を一定にして P 添加量を増加させればオーステナイトの格子定数がやや減少する事実⁹⁾や P の添加量を増加させても溶体化硬度はほとんど変化しない¹⁰⁾か、逆に減少する¹¹⁾などの報告があり、このため P 添加による析出硬化性の促進の原因を上述の歪エネルギーの増加のみに帰することは早計のようである。さらに金子ら¹²⁾¹³⁾によつてオーステナイト中の P の固溶度が研究され、1 000

°C 以下でこれが急激に低下すること、21Cr-12Ni-0.3C-0.2P 鋼では約 1 000°C 以下では $Cr_2P + Cr_{23}C_6 + \gamma$ が安定相でありかつ Mo を含有すると FeMoP が形成されやすいことなどが明らかになつた。したがつて P のオーステナイト鋼中での化学的な挙動も析出物の微細化に関係があると考えられるが、本実験の制限視野電子回析結果からは $M_{23}C_6$ のみしか同定できなかつた。これらに関しては今後さらに検討を要する問題である。

つぎに炉冷材や直接時効材の時効硬化性を水冷材や空冷材と比較して考察しよう。この場合空冷材と水冷材は時効硬化性がほぼ等しいから、以下空冷材のみをとりあげて比較する。

一般に時効硬度は時効温度の如何を問わず時間の経過とともにしだいに上昇して、ついにはその温度に対応する最高値に達する。そしてこの最高時効硬度は Fig. 3 から明らかのように時効温度が高くなるにつれて低下する。すなわち最高時効硬度を支配する要因は第一に時効温度である。一方、時効硬度の高低は結局析出物の分散度によつてほぼ決まるから、時効硬度が最高を示すときには析出物の分散度もまたその時効温度によつてきまる最適値をとることになる。結局、時効中の析出物の最適分散度はほぼ時効温度によつて決まり、これがその温度における最高時効硬度を与えると考えてよい。

しかしながら以上の記述はあくまで溶体化温度から時効温度に到達する前に、時効温度以外の領域で析出が開始されない場合について正しいのであつて、たとえば炉冷材では Photo. 2 や Photo. 7 に示したように、時効前すでに約 730°C で形成された初期状態の析出物があり、これがその後の時効による析出物の分散度に大きな影響をおよぼすであろうし、空冷材では冷却中に析出物の形成はなくても時効温度への加熱中に、より低温度で析出物が形成されはじめる可能性があり、これがその後の時効による析出物の分散度に影響を与えるであろう。そこで各種時効材が時効温度に達するまでの種々の冷却または加熱過程における温度-時間曲線を $14\phi \times 20l$ の試料に熱電対を結びつけて温度測定を行なうことにより調べるとともに、これらの過程においてどの温度で析出が始まるかを主として硬度と組織観察によつて検討した。この結果を Fig. 11 に示す。図中、冷却曲線 a, d はそれぞれ 1 200°C の溶体化温度からの空冷および炉冷曲線であり、b, c はその中間の冷却曲線である。水冷曲線は冷却速度が速すぎるためこの図中に記入されていない。これらの曲線中●印は析出の開始点であるから、A 線は溶体化温度から冷却した場合の析出線となる。一方、加熱曲線 e, f, g は空冷材を種々の速度でほぼ等

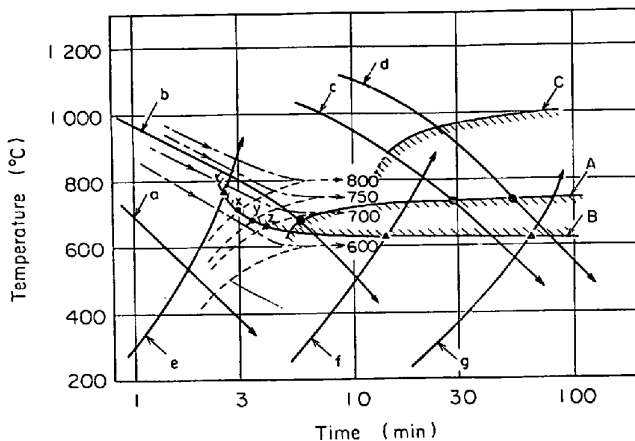


Fig. 11. Precipitation diagram of CRK 22 steel at various cooling and heating processes. a ~ d or e ~ g represent cooling or heating curves at various rates respectively. A or B indicates the precipitation starting line at cooling or heating process respectively. C shows the line below which coarse zig-zag precipitates are formed at grain boundary during cooling.

速に加熱した場合のもので、▲印は加熱過程における析出開始点であるからB線は空冷材を加熱した場合の析出線となる。この図から明らかなように、空冷曲線は析出線Aとは交わらないが、炉冷曲線は約730°C付近でこの曲線と交叉する。したがって炉冷材では730°C以下で析出物が形成されはじめるため、それ以下の温度でも析出物の核形成はあるにしても時効後の析出物の分散度は730°C付近で形成された析出物の分散度によってかなり影響をうけると考えられる。一方、空冷後の時効材では図中点線のような加熱過程があり、かつ650°C以上の時効の場合は所定の温度に達するまでに析出線Bと交叉するため、時効材の析出物の分散度は析出線Bと交叉する温度付近での分散度によって影響されることになる。これに対し直接時効では図中一点鎖線で示すように析出線Aを横切る前に各時効温度に達するため、直接時効材はその時効温度によってほぼ固有の分散度をもつであろうと考えられる。

そこでつぎに以上の考察にもとづき、Fig. 3に示した空冷材、炉冷材、直接時効材の最高時効硬度と時効温度との関係について定性的な説明を試みる。Fig. 12は説明の都合上Fig. 3の結果を定性的に示したもので、図中の点x, y, zはFig. 11のx, y, zに対応する。

まず600°C時効の場合、空冷材と直接時効材はFig. 11より明らかなようにそれぞれA, B両析出線と交わる前に600°Cに達するため600°Cに達してはじめて析出を開始する。したがってこれらはいずれも600°Cにお

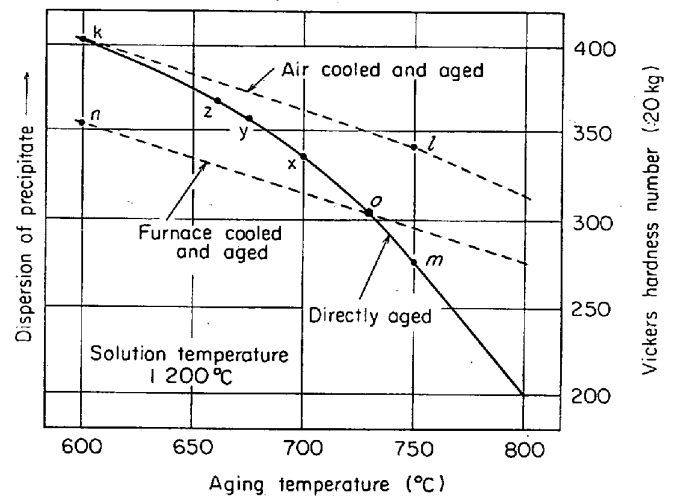


Fig. 12. Relation between dispersion of precipitates and aging temperature in aged specimens after solution heating at 1200°C followed by various cooling procedures.

ける固有の最適分散度を持ち、最高時効硬度も等しい (Fig. 12 k点)。つぎに、たとえば750°C時効の場合についてみると、空冷材はFig. 11より明らかなように加熱途中、点yすなわち時効温度より低い約670°Cで析出物を生じはじめ析出物を生じながら750°Cの時効温度に達する。したがってこのような過程をとった場合には750°Cでの時効後の析出物の最適分散度lは、加熱途中で析出が全く起こらない直接時効材の670°Cでの分散度、すなわち670°Cでの固有の最適分散度yより粗であると同時に同じく直接時効材の750°Cでの分散度mより密となるのは当然である。しかもlがmよりyにより近いことから、時効後の最適分散度に対しては析出の初期状態の影響が非常に大きいことがわかる。700°Cや800°C時効の場合についても空冷材の分散度はこれと全く同じように考察することができる。

つぎに炉冷材について述べる。600°C時効の場合でも炉冷材では炉冷中時効温度よりはるかに高い約730°CでA析出線と交わり、この温度で析出が始まるから600°C時効後の最適分散度に対しては、この730°Cでの析出の影響が大きく、分散度nは直接時効材ないし空冷材の最適分散度kより粗となる。しかし、600°C時効中に細かい析出物がさらに形成されるから、nは730°Cでの直接時効材の最適分散度oより密となる。これと全く同様な考え方から730°C以下の時効温度の場合には、炉冷材の最適分散度は同温度の直接時効材の分散度より粗であり、かつ730°Cでの分散度oより密となる。一方、時効温度が730°C以上になると炉冷中約730°Cで析出が起こるために時効前の分散度はほぼ730°C付

近のものであるのに対し、時効温度での固有の分散度はこれより粗であるから、時効後の最適分散度はより粗となり、同時に同じ時効温度での直接時効材の最適分散度より密となる。

このように CRK 22 鋼のような析出速度の大きい鋼の時効硬化性に対しては、溶体化温度からの冷却過程ないし時効温度への加熱過程における時効前の析出特性が非常に重要な役割を果たすことに注意すべきであろう。

最後にこのような CRK 22 鋼の析出特性と関連させて、二段冷却処理について考えよう。Fig. 8 および Fig. 11 の結果から、溶体化温度から炉冷しても析出線 A より上の温度範囲から空冷ないしは水冷することにより一般の空冷や水冷材とほぼ同様の高い時効硬度がえられることが明らかになった。これは曲線 A より上では冷却中粒内析出がおきていないことを示すものである。また溶体化温度から連続的に冷却したとき十分に粒界がジグザグ化するための領域を求めたところ、その限界線は Fig. 11 の曲線 C となり、それ以下の領域まで冷却した場合に粒界は十分にジグザグ化することになる。曲線 C と曲線 A とを比較すると、前者の方がはるかに高温側に但置している。このため本鋼において溶体化温度から連続的に C と A の中間領域まで冷却し、そこから空冷ないしは水冷した後、時効処理を行なうことによつて著しい粒界のジグザグ化と高い時効硬度が同時にえられることが明らかである。析出線 A が明瞭に現われかつ曲線 C が A より高い温度領域にあるようなオーステナイト耐熱鋼では CRK 22 鋼に限らず、すべてこの処理が可能であり、この処理によつて高い時効硬度をうることができると同時にクリープ破断強度の改善が期待できる。

5. 結 言

含 P 排気弁用鋼で著しい時効硬化性をもつ CRK22 鋼について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種々の冷却方法の影響を検討し、薄膜の透過電子顕微鏡観察などにより、微細組織と関連づけて考察した。またこれらの結果をもとにして、すぐれたクリープ破断強度とともに高い時効硬度をうるための熱処理法を明らかにした。得られた結果はおおよそつぎのとおりである。

(1) 溶体化状態の引張強さは溶体化温度からの冷却速度の影響を受けないが、硬度や耐力は、炉冷材、水冷材、空冷材の順位となる。炉冷材が最大の硬度や耐力を有するのは炉冷中に初期状態の析出物が形成されるため、また、水冷材の硬度が空冷材より高いのは、急冷ひずみによるものと考えられる。伸び、絞りには水冷材が最

も大きく、空冷材、炉冷材の順に低下する。これは冷却速度がおそいほど冷却中に生ずる粒界析出物が粗大化するためである。

(2) 時効硬化性におよぼす冷却速度の影響は 21-12 N 鋼の場合と異なり、空冷程度以上の冷却速度では時効硬化性への影響は比較的少ない。これは P 添加によつて転位以外にも著しく優先析出の場が増加し、多少の転位密度の変化には影響されないためであると解釈される。

(3) 空冷材や水冷材の時効硬度は直接時効材に比べて高く、両者の差は時効温度の上昇とともに大となる。これは空冷材や水冷材では時効温度への加熱過程で、析出物が形成され、これが時効中の析出物の分散度により影響を与えるためである。したがつて本鋼のような析出の容易な鋼では時効温度への加熱速度も時効硬化特性に重要な影響を与える。

直接時効材と炉冷材の時効硬度を比べると、約 730°C の時効温度を境として低温度では直接時効材、高温の時効では炉冷材の方が高い時効硬度を示す。これは直接時効材では時効温度への冷却過程でほとんど析出が起らず、したがつて時効によつてその温度における固有の析出物の最適分散度がえられるのに対し、炉冷材では炉冷中約 730°C で起こる析出が 730°C 以下の時効ではマイナスの、730°C 以上の時効ではプラスの影響を時効中の析出物の分散度を与えるためと考えられる。

(4) 本鋼を 1200°C 程度の溶体化温度から炉冷すると、粒界に生じた粗大析出物によつて粒界が著しくジグザグ状を呈し、クリープ破断強度が増大する。そしてこのような粒界のジグザグ化は 900°C 前後までの炉冷によつても十分に達せられる。したがつて溶体化温度から 900°C 前後まで炉冷(徐冷)した後空冷(急冷)するという二段冷却処理を本鋼に適用すると、粒界のジグザグ化とともに高い時効硬化性がえられ、700°C、1000 hr クリープ破断強度は 28~29 kg/mm² に達する。

終わりにのぞみ、本実験に協力された小山齊君ならびに電子顕微鏡写真の撮影をしていただいた東京都立大学工学部渡辺徹助手に謝意を表します。

文 献

- 1) 嵯峨, 宮川, 小林, 藤代: 鉄と鋼, 56(1970), p. 55
- 2) 小林, 宮川, 嵯峨, 藤代: 鉄と鋼, 58(1972), p. 751
- 3) A. G. ALLTEN, J. G. Y. CHOW, and A. SIMON: Trans. ASM, 46(1954), p. 948
- 4) K. J. IRVINE, D. T. LLEWELLYN, and F. B. PICKERING: JISI, 199(1961), p. 153
- 5) 山中, 日下, 外岡: 鉄と鋼, 46(1960), p. 1458
- 6) 山中, 日下, 外岡: 鉄と鋼, 46(1960), p. 1764

- 7) 山中, 日下: 日本金属学会誌, 26(1962), p. 765
- 8) 日下, 大沢, 鶴見, 深瀬: 鉄と鋼, 49(1963), p. 1906
- 9) P. B. HIRSCH, et al.: Electron Microscopy of Thin Crystals, (1965), p. 330 [Butterworths]
- 10) H. K. HAREY: J. Inst. Metals, 83 (1954-55), p. 337
- 11) 依田, 吉田, 佐藤: 学振耐熱金属材料委員会研究報告, 4(1963), p. 38
- 12) 金子, 西沢, 玉置: 日本金属学会誌, 29(1965), p. 159
- 13) 金子, 西沢, 玉置, 谷藤: 日本金属学会誌, 29(1965), p. 166