

論 文

UDC 669.14.018.44 : 669.15'24'26-194.56 : 621.785.78 :  
621.787 : 620.172.251.2 : 539.4 : 539.375

## 粗大な粒界析出炭化物を含む 18Cr-12Ni 鋼の 常温引張試験における延性\*

山 崎 道 夫\*\*・小 泉 裕\*\*\*

### Ductility of 18Cr-12Ni Steel Containing Coarse Irregular Carbide Precipitates along Grain Boundaries in Tensile Test at Room Temperature

Michio YAMAZAKI and Yutaka KOIZUMI

## Synopsis:

Creep-rupture strengths of austenitic steels are improved by coarse irregular carbide precipitates along grain boundaries. This structure is obtained by a two-step heat treatment, i.e., steels are solution-treated above the solvus of carbide and then directly cooled to and held at an intermediate temperature below the solvus to make a portion of carbide precipitate preferentially along grain boundaries. The improvement in creep-rupture strengths by this treatment, though it is quite remarkable and attractive, accompanies a reduction in ductility at lower temperatures.

The present study aims to find such conditions of the above two-step treatment as the creep-rupture strength is highly improved but yet the room-temperature tensile ductility does not seriously decrease.

In an 18Cr-12Ni-0.3C steel, a holding time of two to 5h at the second-step temperatures yielded substantial covering of grain boundaries by carbide precipitates which were appropriate in thickness.

This state of precipitation gave a maximum creep-rupture strength and still retained a sufficient ductility at room temperature. Longer holding times, which gave no further improvement in creep-rupture, decreased room temperature ductility seriously.

The coarse irregular carbide precipitates were exposed by deep etching, observed in a scanning electron microscope, and were found to be "dendritic".

## 1. 結 言

粗大不規則な粒界析出がクリープ破断強さを向上させることはニモニック合金について BETTERIDGE<sup>1)</sup>と WEAVER<sup>2)</sup>によつて示され、この現象はその後著者の一人によつて 18Cr-12Ni 系鋼<sup>3)</sup>および 18Cr-12Ni-Mo-P 鋼など<sup>4)</sup>に応用され、またその強化機構が考察された。オーステナイト鋼においては、粒界析出物は  $M_{23}C_6$  炭化物であり、このような組織を得るには 2 段の熱処理を行なう。すなわち、炭素を含むオーステナイト鋼を炭化物の固溶度曲線以上の温度で溶体化処理し、これを直接、固溶度曲線以下の温度まで冷却してその温度で保持することにより、炭素の一部を粒界に沿つて選択的に析出させてから水冷する。なお、その後同様な組織によつてオーステナイト鋼のクリープ破断強さが改善されることが

他の研究者によつても示された<sup>5)~9)</sup>。

このような粗大不規則な粒界析出物は高温における粒界破壊を抑制することにより<sup>8)1)</sup>、クリープ破断強さを大幅に向上させるが、常温における機械的性質、特に靱性には悪影響を与える<sup>10)</sup>。耐熱合金においても、意識的にあるいは偶然に常温で変形が与えられることが考えられる。そこで、クリープ破断強さは十分に向上させるが常温における延性が極端に悪くならない熱処理条件を見出すため、18Cr-12Ni-0.3C 鋼に種々な粒界析出状態を与えて常温引張試験を行なつた。

さらに、たとえ引張試験においてある程度の伸びが得られても、破断伸び以下の変形量で内部に割れを生じることが好ましくない。本実験のように粗大な炭化物を含む試料においては、炭化物の延性が低いことから、試験片の破断前に炭化物の中に割れが入るなどの現象が起こ

\* 昭和 48 年 10 月本会講演大会にて発表 昭和 51 年 6 月 21 日受付 (Received June 21, 1976)

\*\* 金属材料技術研究所 工博 (National Research Institute for Metals, 2-3-12 Nakameguro Meguro-ku Tokyo 153)

\*\*\* 金属材料技術研究所 (National Research Institute for Metals)

Table 1. Composition of steel (wt%).

C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr
0.29	0.43	1.61	0.012	0.024	11.96	18.3

ることが考えられる。そこで、引張試験中の試験片からの Acoustic emission を測定し、破断前のどの程度の歪量で内部に欠陥を生じるか判定することを試みた。

## 2. 実験方法

Table 1 に示す組成の 100 kg 鋳塊を大気溶解で作製し、10 mm の丸棒に圧延した。この鋼に 2 基のソルトバスを同時に用いて次のような 2 段熱処理を与えて炭化物を粒界に析出させた。第 1 のソルトバスは 1250°C に設定し、第 2 のソルトバスは 1040, 1015, あるいは 990°C に設定しておき、第 1 のソルトバスで試料を 1h 保持後直ちに第 2 のソルトバスに移しかえそこで種々な時間保持して冷却した。

10% しゅう酸水溶液による電解腐食後の光顕観察の

他、10%HF+15%HCl+30%HNO<sub>3</sub>+45%H<sub>2</sub>O 溶液<sup>1)</sup>によりマトリックスを溶出させ粒界炭化物を残す深腐食を行なった後に走査電顕で炭化物の様子を観察した。

2 段目における保持時間による析出速度を知るため、マトリックスの格子定数の測定を行なった。これは、電解研磨面をディフラクトメーターを用いて CrK $\alpha$  および CrK $\beta$  線で回折し、各 hkl 面からの格子定数の値を  $\cos^2\theta$  に対してプロットし、 $\cos^2\theta=0$  まで外挿することにより求めた。

引張試験は直径 4 mm、平行部 30 mm の試験片をインストロン型試験機でクロスヘッド速度 0.05 cm/min で行なった。一部の試験片について引張時の Acoustic emission (AE) を記録した。この測定はセラミック製の圧電素子型の LP レコード (モノラル) 用のピックアップのカートリッジ (Japan Piezo Electric Co. Ltd. の Model Y-700) をホルダーを通して試験片の肩部に取り付け、出力を増幅器を通してデータレコーダーに記録することにより行なった。振動はカートリッジ本体に与

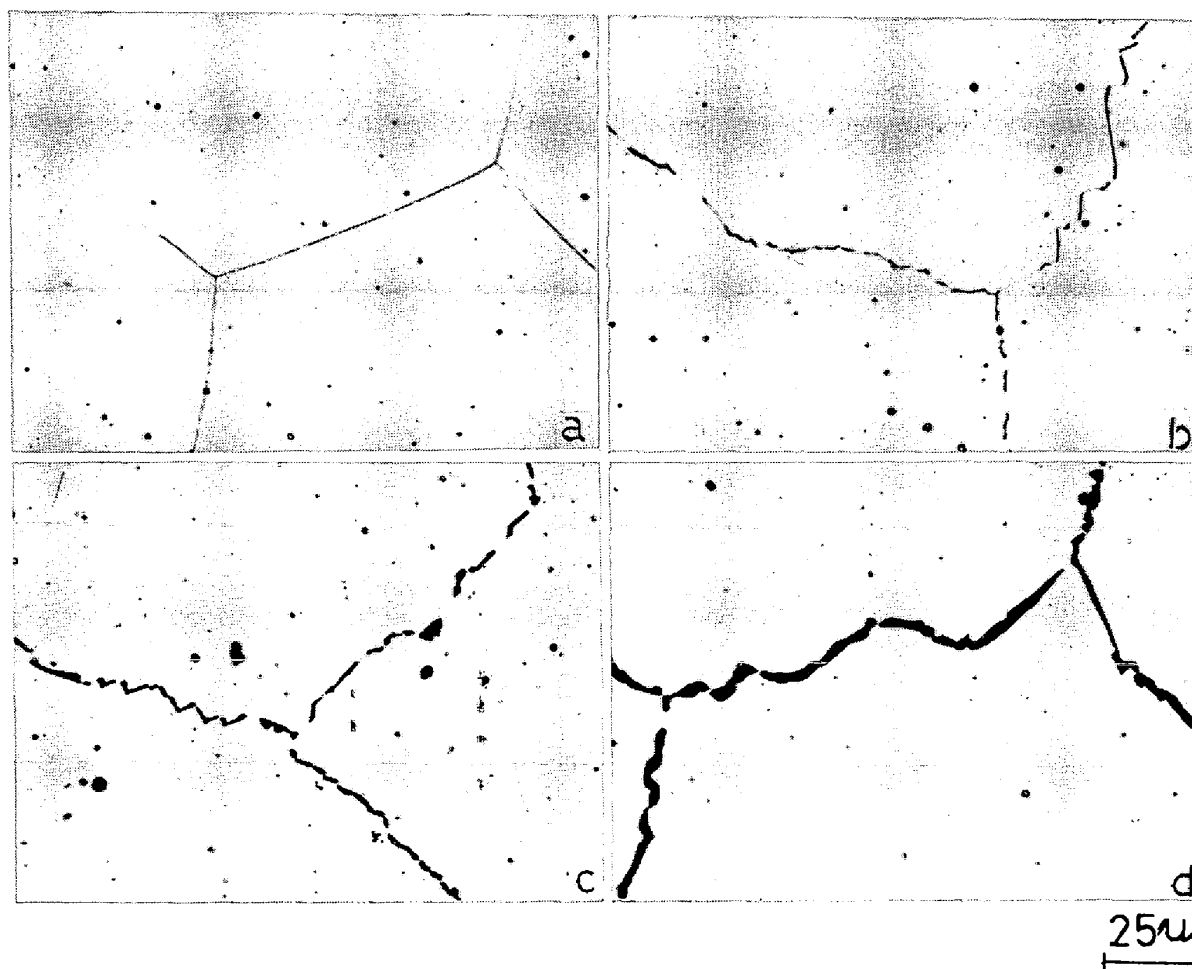


Photo. 1. Carbide precipitates along grain boundaries of 18Cr-12Ni-0.3C steel; solution-treated at 1250°C for 1hr, directly cooled to and held at 1040°C for 5 min (a), 40 min (b), 5h (c), and 50h (d) and then water-quenched.

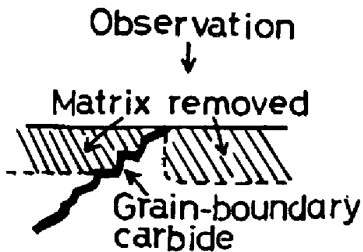
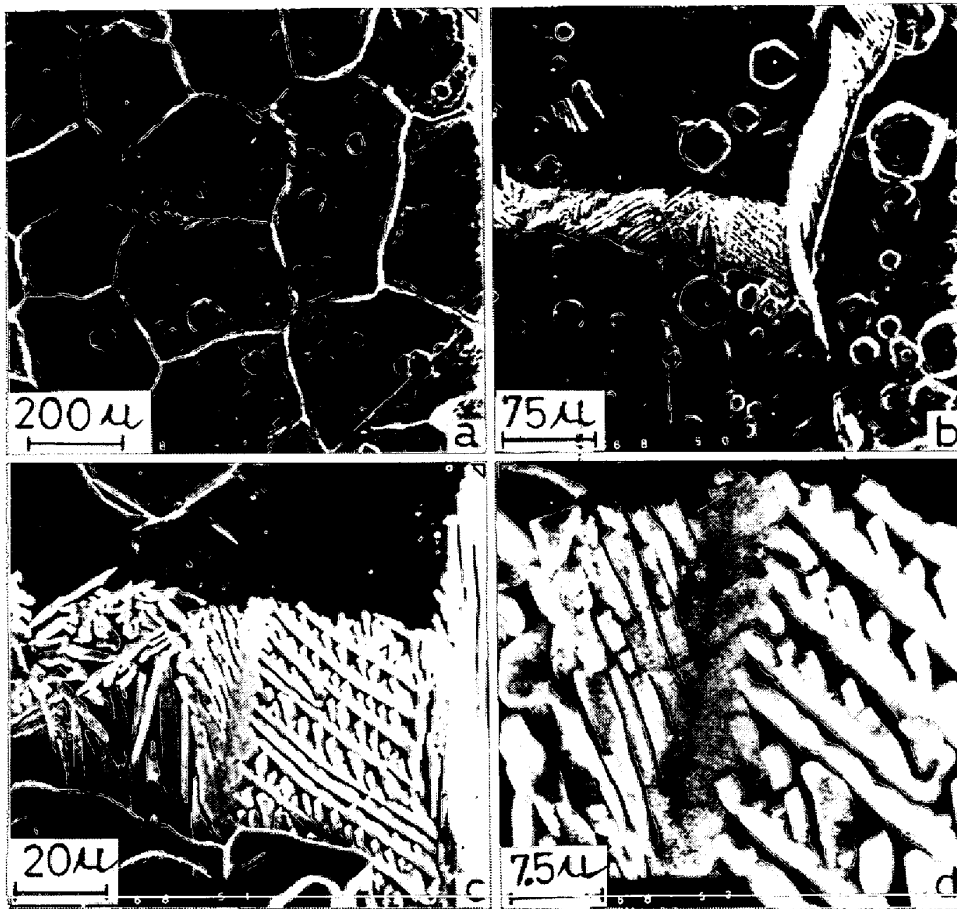


Photo. 2. Grain boundary carbide precipitates observed in scanning electron microscope after removal of matrix from surface by deep etching (specimen: 1 250°C for 1h—1 040°C for 5h W. Q.); from (a) to (d), the same point was observed in increasing magnitudes.

えられるが、針が本体に追従して振動しては出力が得られないので、針に慣性を与えるため針先に 4 mm 角の鉛の小塊を附着させた。再生は、レコーダを記録時の 2 分の 1 の速度で回転させ、周波数フィルターで 1 Khz 以下を除去することにより引張試験機の雑音をなるべく低減させてから電磁オシロスコープに記録した。

引張破断面を走査電顕で観察し、特殊な様相を呈する粒界炭化物割れ破面と dimple 破面との面積率を測定した。

### 3. 実験結果と考察

#### 3.1 炭化物の析出状態

Photo. 1 は 1 040°C での保持時間による炭化物の析出状態の変化を示す。2 段目の温度が 1 015, 990°C でも析出状態の変化の様子は同様であった。

Photo. 2 はマトリックスを溶解し去つて露出した粒界炭化物の様子を示しており、炭化物は明らかにデンドライト状に生長している。このデンドライト晶は全体としては粒界に存在するが、一本一本の枝の生長方向が複雑に変化することにより、断面で観察すると Photo. 1 の

ように不規則に見えることになる。Photo. 1 のような断面上で見て連続して見える炭化物でも、生長して互に突き当たった枝の密集であるから、連続した板状ではないと考えられる。

既報<sup>9)</sup>においては、光顕による平面的な観察のみしか行なわなかつたので、粒界粗大炭化物の立体的な形状は把握できなかつた。光顕組織から見ると粒界炭化物はジグザグ状の一枚の板状の結晶とも考えられるが、実は細かく枝分かれしており、デンドライトの幹に当る部分以外は非連続的になっていることが判明した。一枚の板状の炭化物の結晶で結晶粒が完全に分離されているよりは Photo. 2 のように炭化物が実質的に不連続である方が、炭化物内部を割れが大きく進行せず延性の面で好ましいと考えられる。

WILSON<sup>11)</sup> は 18Cr-13Ni-0.09C ステンレス鋼を溶体化水冷後 600~900°C で時効して生じる粒界炭化物がデンドライト状であると述べている。本実験のデンドライトは WILSON の示したものより明瞭でよく発達しているが、これは本実験では析出温度が高いため核生成速度より成長速度が相対的に大きいためであろう。

### 3.2 析出速度

Fig. 1 は 2 段階保持時間による格子定数の変化を示す。バラツキがあり、2 段階温度による析出速度の差は明らかでない。また、析出半ばで各 hkl 面による格子定数の差が大きくなる傾向が観察された。

### 3.3 引張試験の結果

Fig. 2~Fig. 6 に 2 段階保持時間による引張特性の変化を示す。各図を通じて、2 段階保持温度による差は明らかでない。炭素の固溶量の減少とともに、耐力 (Fig. 2)、引張強さ (Fig. 3)、破断応力 (Fig. 4)、のみでなく、伸び (Fig. 5) と絞り (Fig. 6) も減少する。引張強さは、破断伸びの減少により加工硬化量が減少するため、耐力より急速に減少する。

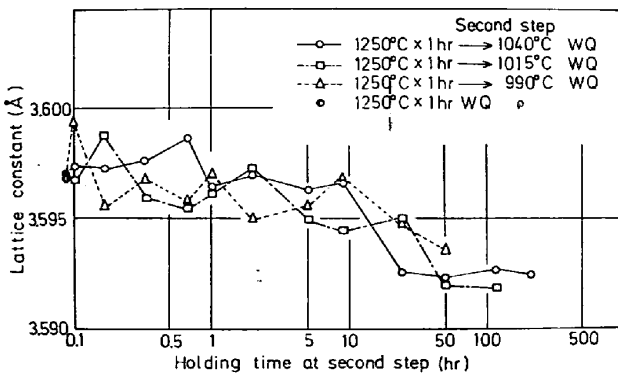


Fig. 1. Lattice constant as a function of holding time at second-step temperature.

Fig. 7 は格子定数と破断絞りとの関係を示す。絞りは析出量に対してほぼ直線的に減少するが、絞り値約10%以下では直線性がなくなり、析出の進行による絞り値の減少が遅くなる。すなわち、析出が完了してもなお5%程度の絞り値が残留する。

### 3.4 破面の観察結果

Photo. 3 に走査電子顕微鏡による破面の観察例を示す。a は 1250°C から水冷して粒界に粗大な炭化物が全

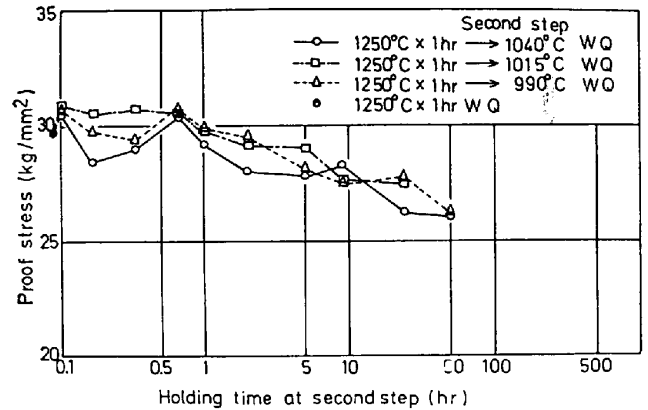


Fig. 2. Proof stress as a function of holding time at second-step temperature.

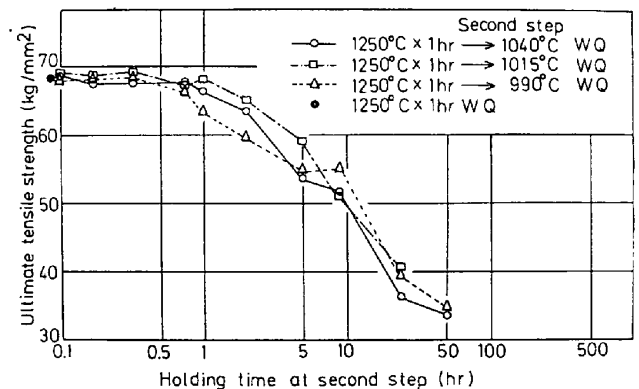


Fig. 3. Ultimate tensile strength as a function of holding time at second-step temperature.

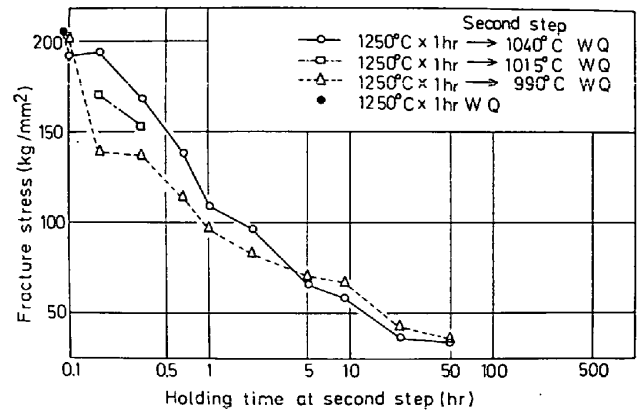


Fig. 4. Fracture stress as a function of holding time at second-step temperature.

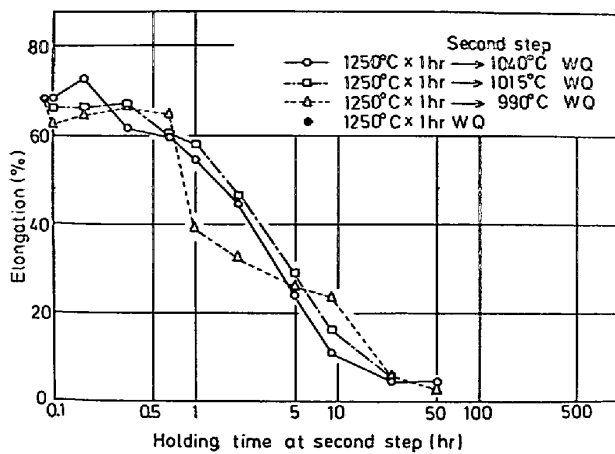


Fig. 5. Tensile elongation as a function of holding time at second-step temperature.

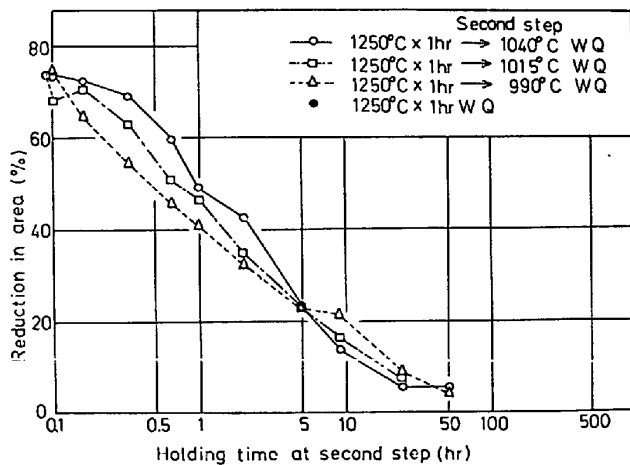


Fig. 6. Reduction-in-area as a function of holding time at second-step temperature.

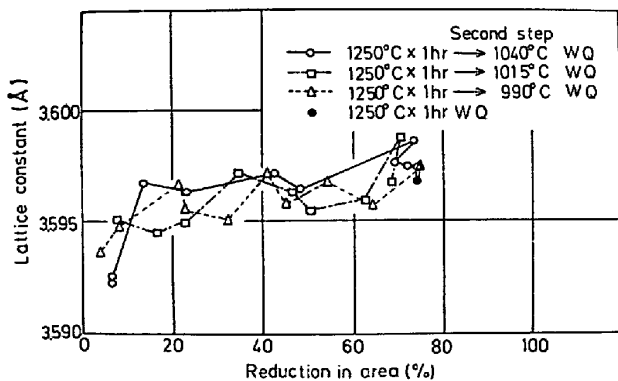


Fig. 7. Relation between lattice constant and reduction-in-area.

くない試験片の破面で dimple 型である。bは粒界のほぼ全面に粗大不規則な炭化物が生じた試験片の破面である。粒界炭化物が部分的に生じる場合は破面もcのように dimple 破面と粒界炭化物割れ破面が混在した状態となる。dは粒界炭化物割れ破面を高倍率で示すものである。

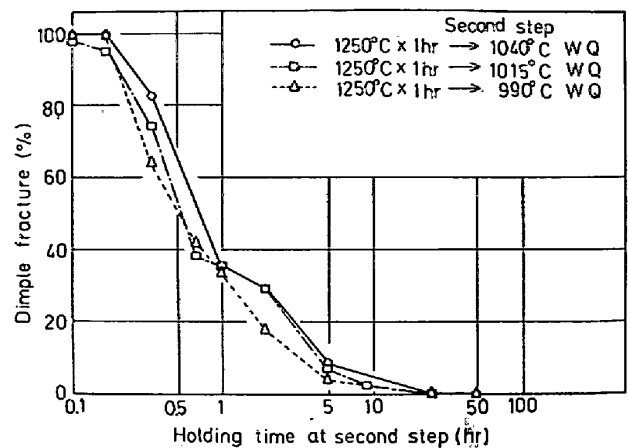


Fig. 8. Percentage of dimple fracture as a function of holding time at second-step temperature.

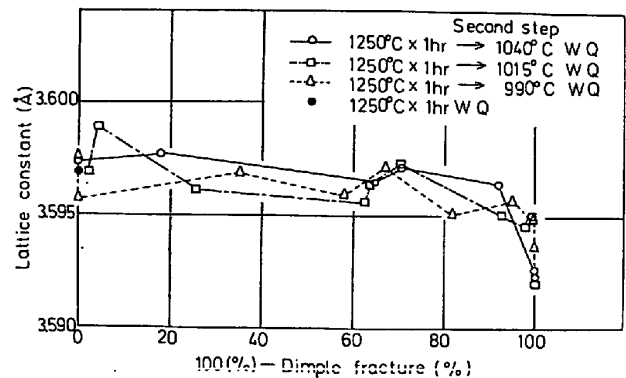


Fig. 9. Relation between lattice constant and percentage of grain-boundary-carbide fracture (100-percentage of dimple fracture).

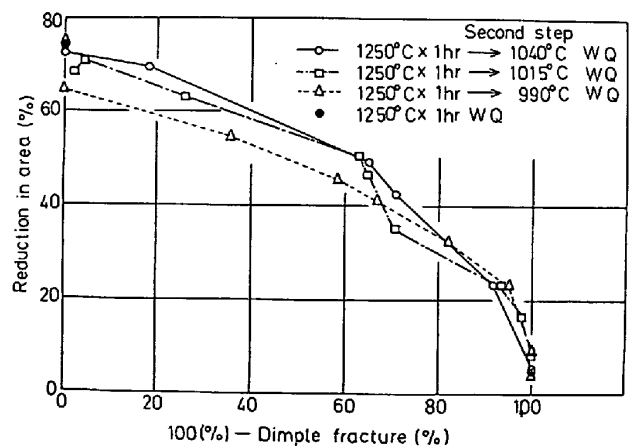


Fig. 10. Relation between reduction-in-area and percentage of grain-boundary-carbide fracture.

粗大炭化物を含む試験片の破面に Ni メッキをし、縦割りにして研磨後光学顕微鏡で観察したところ、粒界割れは炭化物と地との間でなく炭化物の中で生じていた。

Fig. 8は2段保持時間の延長とともに dimple 破面率が減少して行く様子を示す。dimple 破面率が保持時間

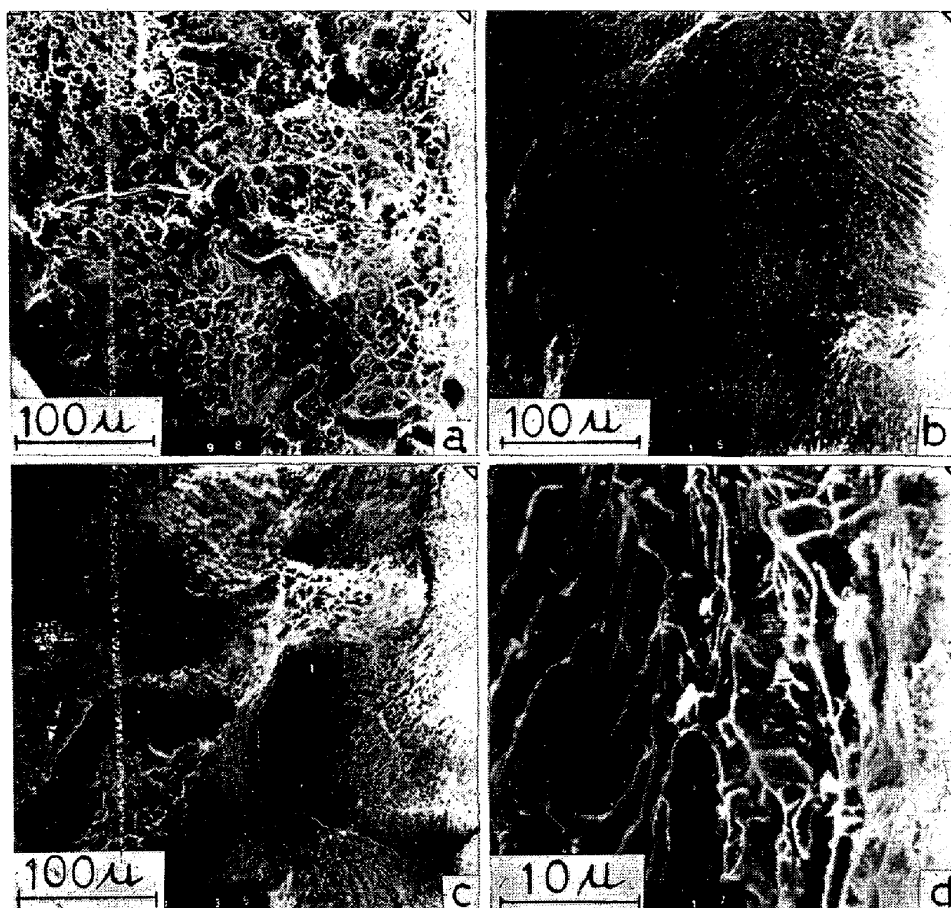


Photo. 3. Fracture surface observed in scanning electron microscope.

(a) 1250°C for 1h W.Q.; dimple, (b) 1250°C for 1h—1040°C for 5h W.Q.; grain boundary-carbide fracture, (c) 1250°C for 1h—1040°C for 2h W.Q.; mixture of the above two fracture types, (d) same as (b) but in higher magnification.

5 h で 3~8% に減少しているが、この時間は光顕で観察してほぼ全粒界に粗大炭化物が析出する時間と一致している。

Fig. 9 は粒界炭化物割れ破面率 (100(%)—dimple 破面率(%)) と格子定数の関係を示す。格子定数がまだ十分減少しないうちに、炭化物破面率が 95% 程度に達する。

Fig. 10 は粒界炭化物割れ破面率 (100—dimple 破面率) と絞りとの関係を示す。全体に上向きに凸で、単純に直線的に減少していないのは、粒界炭化物の析出が全粒界に占める割合の他に炭化物の厚さの増加が絞りの減少に寄与しているためと考えられる。

粒界炭化物は不規則なデンドライト状でありその平均的な厚さを測定することはかなり困難である。そこでその相対的な平均厚さを次のように計算した。走査電子顕微鏡から求めた粒界炭化物割れ破面率 (1—dimple 破面率) を  $f$  とし、これは炭化物の析出した粒界の面積分率と等しいと考える。炭化物の平均厚さを  $\theta$  とすると

$f\theta$  は炭化物の析出量に比例する。1250°C×1h 水冷材の格子定数を  $a_0$  とすると格子定数の減少量、 $a_0 - a$  は析出量に比例し、析出は粒界のみに生じるから上記の  $f\theta$  に比例する。比例定数を  $K$  とすると、

$$a_0 - a = Kf\theta$$

$$\therefore K\theta = (a_0 - a)/f$$

となり、 $(a_0 - a)/f$  は  $K\theta$ 、つまり炭化物の相対的な平均厚さを示す。Fig. 11 は  $\{a_0 - a\}/f \times 10^4$  と 2 段階保持時間との関係を示す。大部分の粒界が炭化物で覆われる 5 h 後 (Fig. 8) も炭化物の厚さは増加し、さらに 2~3 倍になることがわかる。なお、Fig. 11 の結果にバラツキが多いのは、Fig. 1 の格子定数の測定にバラツキがあるためである。

### 3.5 Acoustic Emission (AE) の結果

AE の再生結果はかなり複雑であり、また再生時の filter のかけ方により微妙に変化した。Fig. 12 は、明らかに割れの発生によると思われる大きなパルス状の AE 信号の発生点を荷重-伸び線図上に示したものである。

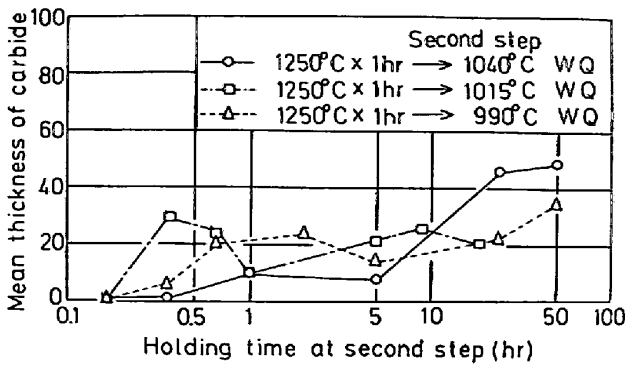


Fig. 11. Relative thickness of grain-boundary-carbide as a function of holding time at second step temperature.

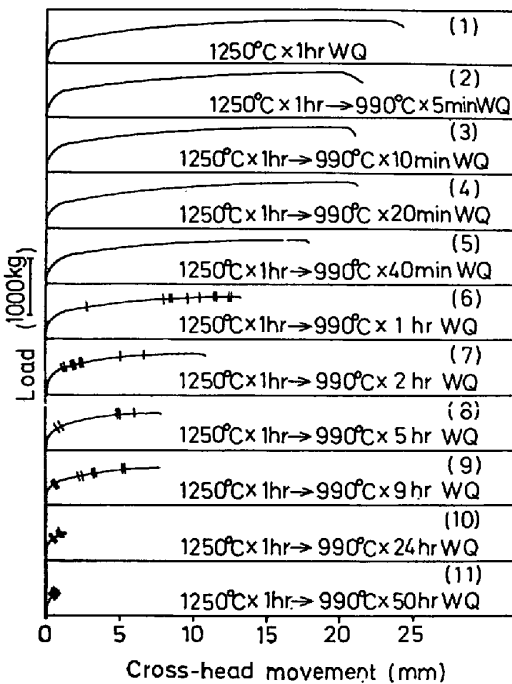


Fig. 12. Acoustic emission pulses observed during tensile test.

2 段目で 1 h 保持の場合からパルスの発生が見られる。保持時間の増加とともに最初のパルスが発生する歪量が減少する。一般に、A E の測定のみから、その発生原因を知ることは困難とされているが、本実験では、炭化物を含まぬ試料やその含有量の小さい試料ではパルス状の A E は発生せず、炭化物の量がある程度になるとその発生が認められる。また、炭化物量の増大と共に A E の発生密度と、A E が発生し始める歪量が小さくなっていく。これらのことから、測定された A E が炭化物の存在によるものであることは疑問の余地がない。また、A E の発生は割れ以外にも塑性変形による場合もあり得るが粗大炭化物が存在すると塑性変形による A E が生じるといことは考えにくく、測定された A E は炭化物内、あ

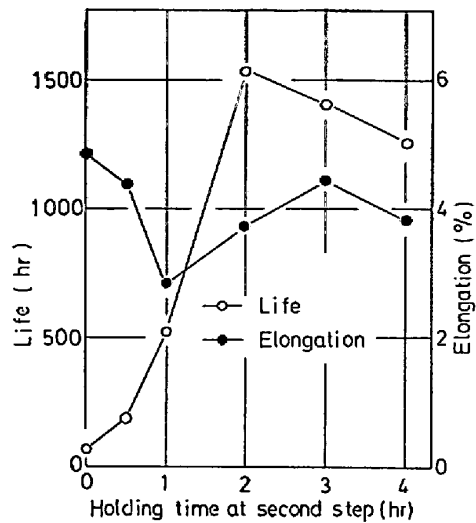


Fig. 13. Creep rupture life and creep rupture elongation ( $600^{\circ}\text{C}$ ,  $28\text{ kg/mm}^2$ ) as a function of holding time at second step temperature ( $1050^{\circ}\text{C}$ ) after heating at  $1250^{\circ}\text{C}$  for 1h.

るいは炭化物と地との間の割れによるものであると考えるのが最も妥当である。一步をゆずつて、少なくとも粗大炭化物が存在することによる欠陥が、破断前に生じるといことはいい得る。

### 3.6 クリープ破断試験結果との対比

Fig. 13 は本報とほとんど同じ組成の材料について 2 段目保持時間とクリープ破断時間との関係を示す<sup>12)</sup>。これと上述の結果を比較してみると、2 段目保持時間 2 ~ 3 h でクリープ破断強さは十分に向上し、この状態では常温における延性もかなり残っており、また A E の測定により、塑性変形により炭化物内に生じると考えられる割れも、数%の歪量までは生じない。なお、他の既報<sup>3)</sup>においても Fig. 13 と同様な傾向が見られ、3~10 h の保持でクリープ破断強さが最高となり、それ以上では低下している。

## 4. 結 論

(1) 2 段目の保持時間がある値に達すると、粗大不規則炭化物がほぼ全粒界面に析出し、その後保持時間の延長と共に炭化物の厚みが増す。

(2) ほとんどすべての粒界に炭化物が析出する最短の保持時間でクリープ破断強さが十分向上し、その状態では常温延性が極端に低下しない。

(3) 粗大炭化物を含む試験片の引張変形中に、炭化物の割れに起因すると考えられるパルス状の A E が生じる。

おわりに、本実験を熱心に遂行された、群馬県工業試

験場新井寅一氏に深く感謝致します。また、A E測定についてお世話いただいた金属材料技術研究所の安中嵩、中沢興三、両主任研究官、および試料の圧延、熱処理、工作を担当された同研究所の溶解圧延室と工作室の皆様  
に感謝致します。

#### 文 献

- 1) W. BETTERIDGE and A. W. FRANKLIN: J. Inst. Metals, 85(1956/57), p. 473
- 2) C. W. WEAVER: J. Inst. Metals, 88(1959/60), p. 462
- 3) 山崎: 日本金属学会誌, 30(1936), p. 1032
- 4) M. YAMAZAKI: Trans. JIM, 9(1968); Proc. of

International Conf. on the Strength of Metals and Alloys, Tokyo (1967), p. 162

- 5) 嵯峨, 宮川, 小林, 藤代: 鉄と鋼, 56(1970), p. 55
- 6) 小林, 山本, 宮川, 嵯峨, 藤代: 鉄と鋼, 58(1972), p. 859
- 7) 太田, 渡瀬, 吉田: 鉄と鋼, 57(1971) 4, S 216
- 8) 太田, 渡瀬, 吉田, 高石, 那須: 鉄と鋼, 57(1971) 4, S 217
- 9) 太田, 渡瀬: 鉄と鋼, 57(1971) 11, S 542
- 10) 日下, 藤井, 秋田, 深瀬, 藤代: 鉄と鋼, 57(1971) 11, S 538
- 11) F. G. WILSON: JISI, 209(1971), p. 126
- 12) 武藤, 山崎: 鉄と鋼, 61(1975), p. 3106