

論 文

UDC 669.14.018.44 : 669.15'24'26-194.56 : 621.785.78 : 621.787 : 620.172.2512

粗大粒界析出処理中に圧延加工した 18Cr-12Ni
鋼の高温強さ*

武 藤 功**・山 崎 道 夫***

Thermo-Mechanical Treatments of 18Cr-12Ni Steel Containing
Coarse Grain-Boundary Precipitates

Isao MUTO and Michio YAMAZAKI

Synopsis:

Coarse and irregular precipitates of carbide along grain boundaries are now well known to increase creep rupture strengths of austenitic heat resisting steels, through the effect of retarding grain boundary cracking. In an 18Cr-12Ni-0.3C steel, for instance, the coarse carbide precipitation occurs when the steel is solution-treated at such a temperature that makes the carbide dissolve completely (the first step temperature), directly cooled to the second step temperature that is a little lower than the solvus temperature of the carbide, held at the second step temperature, if necessary, and water-quenched.

In the present paper, the effect of rolling deformation at the second step of the treatment mentioned above has been studied. The purpose of this thermo-mechanical treatment is two fold; it is intended first that the irregularity in grain boundaries may be increased by the formation of small recrystallized grains along the original grain boundary or by the bulging of a grain to another, and secondly that the proof stress may be increased by the work hardening without recrystallization. The first aim is not realized due to the occurrence of unexpected types of recrystallization, while the second one is achieved.

1. 緒 言

オーステナイト系耐熱鋼の結晶粒界に粗大不規則な炭化物を生じさせる2段の熱処理を与えるとクリープ破断強さが大幅に向上することは本報の著者の一人、その他が既に何回か報告した^{1)~4)}。すなわち、0.3%程度の炭素を含む18-8系ステンレス鋼を1200~1250°C程度の温度でほぼ完全に固溶化処理後、1000~1100°C程度の温度(炭化物の固溶度曲線以下であるが、平衡状態でもかなりの炭化物が固溶状態で残る温度)へ炉冷し、その第2段目の温度で適当な時間(1~100hr)保持後水冷すると、炉冷中および第2段目での保持中に炭化物($M_{23}C_6$)が粒界に選択的に析出し、しかもその炭化物(または粒界、より正確には炭化物と γ 相との相境界)は光学顕微鏡で容易に識別できる程度に不規則化する。この粒界形

状不規則化により、高温クリープで起きやすい粒界割れが抑制されクリープ破断寿命が改善されると考えられる。炉冷のみ(室温まで)によるか、炉冷途中で焼入するなどの処理によつても同様な粒界析出状態とクリープ破断強さの向上が得られる^{5)~8)}。このように、粒界に粗大不規則な炭化物を析出させてオーステナイト鋼のクリープ破断強さを改善する処理は近年非常に注目されるようになった。

著者の一人(山崎)は粗大不規則な粒界析出処理が粒界割れを抑制することを理論的に説明し¹⁾、さらに、この処理を含む複数の実験事実から、粒界の形状を複雑にすることは粒界割れを抑制してクリープ破断強さを向上させることを帰納的に結論した⁹⁾。

本報告では、18Cr-12Ni-0.3C鋼に上記の2段熱処理を行なうさい、その2段目の保持中、あるいは2段目に

* 昭和48年10月本会講演大会にて発表 昭和49年12月26日受付 (Received Dec. 26, 1974)

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

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

Table 1. Composition of steel.

	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	N
V-1	0.31	0.45	1.47	0.004	0.008	12.16	17.90	0.021
V-2	0.31	0.45	1.44	0.003	0.008	12.17	17.87	0.022
V-5	0.30	0.45	1.52	0.004	0.006	12.07	17.63	0.064

(N : total nitrogen)

達した直後に圧延加工を与える一種の加工熱処理法の実験結果について述べる。この加工熱処理法は次の2つの目的をもって行なつた。

第1の目的は、第2段目の保持中、あるいは炉冷して第2段目に達した直後にその温度で加工を与え粒界付近に再結晶を生じさせ、粗大炭化物による粒界の不規則化に加えて、粒界付近の複雑な再結晶により粒界をさらに不規則化し粒界の強化を増大させようとするのである。この際、第2段目保持または第2段への炉冷中に生ずる粒界炭化物が粒界面全体を覆わず、炭化物が析出していない粒界が部分的に散在する状態で加工を行なえば、加工後第2段目温度で、元の粒界（粗大炭化物が生じていない）をまたぐ新しい再結晶粒が生じたり、粒界の両側のどちらかの結晶粒が他の地へ食い込む張り出し現象（Bulging）が生じることを期待した。しかしながら、後に述べるように他の形式の再結晶が生じ、期待したような粒界の複雑化を得ることができず、クリープ破断強さを、加工を与えない粗大粒界析出処理の場合以上に増加させることはできなかったが、再結晶過程に興味ある結果が得られ、またこの処理が何か他の応用の参考になることも考えられるので、この第1の目的の結果についてもかなり詳しく報告することとした。

次に第2の目的について述べる。炉冷途中あるいは2段目温度での保持中に粒界に炭化物が析出すれば粒内の固溶炭素量は減少する。したがって粒内の地の固溶強化あるいは炭化物の粒内析出による硬化は減少し、材料の耐力はむしろ減少する。粗大粒界析出処理はこのような粒内炭素濃度の減少にもかかわらずクリープ破断強さを増加させる効果が非常に大きいので、高温の耐力をクリープ破断強さで徐した比が小となり*、設計応力が耐力の点で低く押えられ、この2段熱処理によるクリープ破断強さの向上の効果が充分発揮されないことが考えられる。そこで、第1の目的の処理と同様であるが、2段目での圧延加工度を低めに抑えて加工後再結晶が生じないか、あるいは再結晶が急速に進行しないようにして地に加工硬化を与えて耐力を向上させ、かつ粗大粒界析出に

よるクリープ破断強さの向上は少なくともあまり害されないようにすることが可能であるか実験した。この第2の目的は期待したとおりほぼ達成された。

2. 実験方法

Table 1 に示す組成の 20 kg 鋼塊を高周波誘導炉により大気溶解で作製し、1150°C で、60 角にプレス後溝ロールで 21 mm 角に圧延した。これらを長さ 100 mm に切断した棒を素材として、次のような2段熱処理および緒言で述べたような2段熱処理と加工を組み合わせた処理の実験に供した。なお Table 1 の V-1, V-2, および V-5 の3種の鋼は同一原材料から同一の炉を用い同時に製作されたものであるもので、僅少な成分含有量のばらつきは見られるが以後同一の鋼として互に区別なく用いることとする。

Fig. 1 は、本実験の加工熱処理方法を説明するための図である。1段目処理として、常温より1250°Cまで加熱1hr保持して後そのまま2段目処理温度、1050°Cまで炉冷した。その2段目温度（1050°C）での保持時間を0min~4hrまで変化させその後に水冷した。さらに2段目で0min, 30min, 1hr, 2hr, 3hr (Fig. 1の t_1) 保持後その温度で熱間圧延機（平ロール）により25%（緒言の第1の目的）あるいは12%（緒言の第2の目的）の圧延加工 (Fig. 1中の Rolled) を与えた後、直ちに水冷 (Fig. 1で $t_2=0$ min) するか、1050°Cに

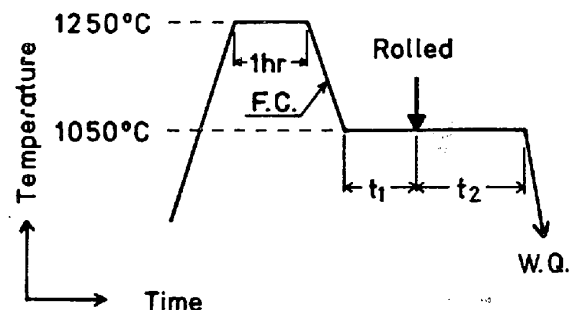


Fig. 1. Process of the thermo-mechanical treatment employed.

(F.C. : furnace-cooled, W.Q. : water-quenched, Rolled : rolling at 1050°C by 25 or 12%)

* 粒内の炭素濃度の減少は全炭素量に対して小さいので、この比の減少は、耐力の減少よりむしろクリープ破断強さの大幅な増加による。

なっている元の炉に戻して2段階保持時間を延長し、種々の保持時間、 t_2 (条件に応じ、5 min から 4hr) の後に水冷した。

上記のように処理したクリープ破断試験片用の試料には 700°C で 2hr 保持後空冷の時効を行ない焼入や圧延加工時に生じた巨視的なひずみを取り、試験片作製後クリープ試験機中で昇温中に生じる恐れのある曲がりなどの変形を少なくした。

光学顕微鏡組織観察は試料を 10% しょう酸水溶液により電解腐食してから行ない、また一部の試料について過塩素酸 1 + 酢酸 10 の組成の液による電解研磨により薄膜を作成して、150 kV の透過電顕によつて粒内の加工状態の組織と加工後時効処理した組織の観察をした。

2 段階保持中の炭化物の析出速度を圧延加工なしと 2 段階目の途中で圧延加工した場合について比較するために、試料を電解研磨後ディフラクトメータを用いて $\text{CrK}\alpha$ および $\text{CrK}\beta$ 線で回折しマトリックス (γ 相) の格子定数を測定した。

用いたクリープ破断試験片は、平行部 6 mm、標点距離 30 mm、全長 60 mm であり、試験は試験温度 600°C 、応力 28 kg/mm^2 の一定条件でのみ行なつた。またクリープ破断試験負荷時に、重錘を試験片側で換算して 100 kg ずつ段階的に加え各段階で試験機のダイヤルゲージを読んで、荷重-引張変形量 (伸び) との関係から耐力を求めた¹⁰⁾。

3. 実験結果と考察

3.1 光顕による組織観察 (時効処理前)

Photo. 1a は $1250^{\circ}\text{C} \times 1\text{hr}$ の加熱で炭化物を完全に固溶化後水冷する 1 段階の熱処理を与えた試料の粒界の

状態を示す。電顕で観察すると急冷中に生じた少量の炭化物が粒界にみられるが、粒界は滑らかである。Photo. 1b は $1250^{\circ}\text{C} \times 1\text{hr}$ 加熱し、 1050°C まで炉冷し、そこで 1hr 保持後水冷の 2 段階熱処理を行なった試料の組織である。粒界に炭化物が析出し、粒界がかなり不規則化している。写真には示していないが、以後同様に 2 段階保持時間を 4hr まで延長した場合でも、光顕で観察する限り Photo. 1b とあまり変わらない組織が見られる。なお、特殊な腐食液でマトリックスのみを溶解し去つて粒界炭化物を露出させ¹¹⁾、走査電顕で観察するとこの粒界炭化物は明瞭なデンドライト状に生成していることが山崎らにより示されている¹²⁾。それを光顕によつて断面上で観察すると、デンドライト状粗大炭化物の小枝の一つ一つの向きが異なるので、Photo. 1b のように粒界が不規則に見えるのである。

Photo. 2a は、 $1250^{\circ}\text{C} \times 1\text{hr}$ 後 1050°C まで炉冷し 1050°C で 1hr 保持後その温度にて 25% 圧延加工直ちに水冷の加工熱処理を与えた試料の組織である。25% 圧延加工を与えると、圧延後直ちに水冷しているにもかかわらず、粒界付近に小さな再結晶粒が生成し、双晶境界にも加工の影響によって少量の炭化物が析出しているのが見られる。なお、加工直前には整合な双晶境界には炭化物は析出していない。Photo. 2b ~ e は、Photo. 2a の場合と同様であるが、加工後直ちに水冷することなく 1050°C になつている元の炉に戻して保持時間を種々の時間延長してから水冷した試料の組織である。再結晶粒が成長して一見複雑になるが、元の粒界 (もちろん粗大炭化物が析出したままの状態、あるいはさらに加工後の保持中に析出が増加した状態の粒界) はそのまま残留しており小さな再結晶粒が元の粒界付近に生じその新

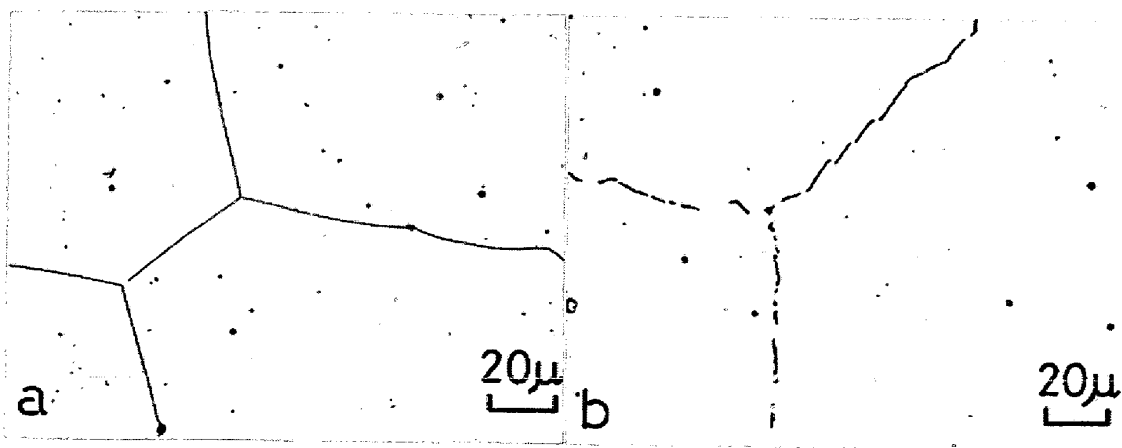


Photo. 1. Carbide precipitates at grain boundaries in 18Cr-12Ni-0.3C steel after one-step (a) and two-step (b) heat treatments (optical).
a : 1250°C for 1hr and water-quenched, b : 1250°C for 1hr, furnace-cooled to 1050°C for 1hr, and water-quenched.

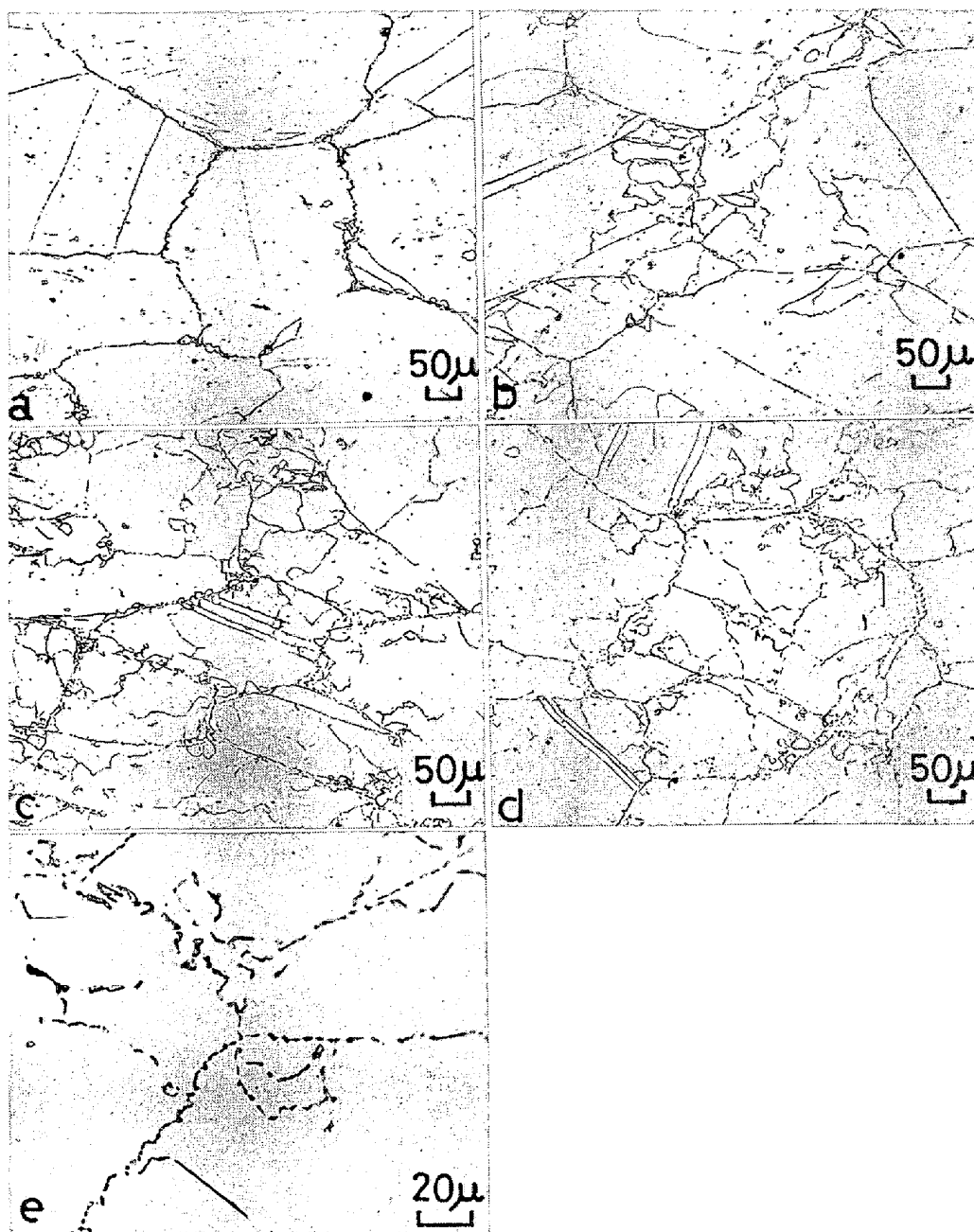


Photo. 2. Optical micrographs of 18Cr-12Ni-0.3C steel : 1 250°C for 1hr, furnace-cooled to 1 050°C, after heating for 1hr, rolled at 1 050°C with a reduction of 25%, further heated at 1 050°C for the time shown below, and water-quenched (no aging).
a : zero min (quenched just after rolling), b : 5 min, c : 20 min, and d and e : 2hr.

しい再結晶粒界にも加工後の保持中に粗大な炭化物が析出しているのが見られる (特に Photo. 2 e)。ここで述べた再結晶過程は 3.2 節でさらに詳しく述べる。

Photo. 3 は、緒言で述べた第 2 の目的を達するため低い加工度を与えた試料の組織の 1 例を示す。すなわち、「1 250°C × 1hr → 1 050°C まで炉冷 → 1 050°C × 1hr → 12 % 圧延加工 → 元の炉へ戻し 10 min (a) あるいは 3hr (b) 保持後水冷」という加工熱処理を与えた場合である。粒界の不規則化の度合は、圧延加工を与えない 2 段熱処理

を行なったものと大差なく、元の粒界付近に Photo. 2 (加工度 25%) の場合のような再結晶粒はほとんど見られない。Photo. 3 b に見られるように加工によつて完全な整合性が失われたと考えられる双晶境界にも、加工後 1 050°C で 2 hr 以上保持すると (本写真は 3 hr 保持の場合) 粗大であるがあまり不規則でない炭化物が析出してくる。加工度 12% の時の双晶境界での析出は加工度 25% の場合のそれよりかなり遅いことが、Photo. 2 b (加工後 5 min 保持), 2 c (20 min 保持) などとの比

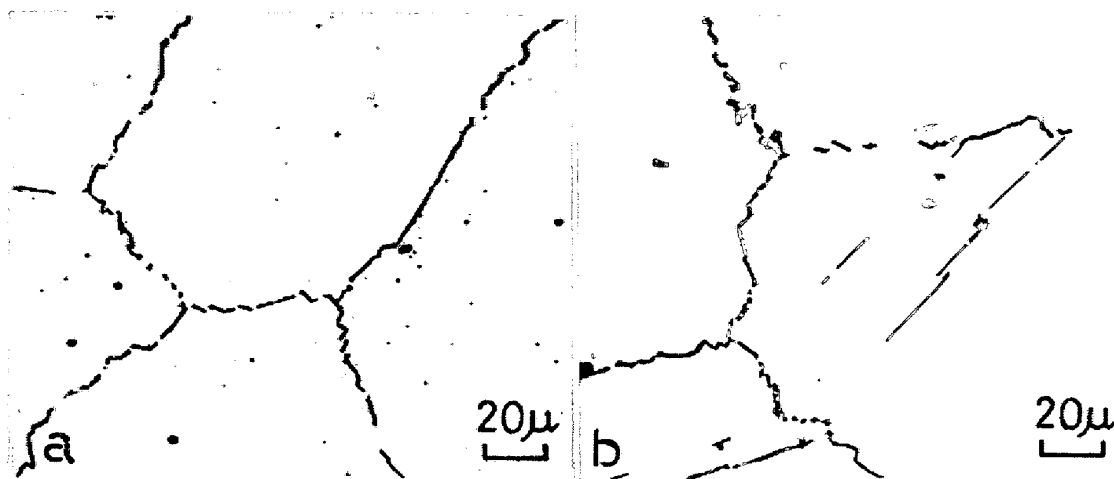


Photo. 3. Optical micrographs of 18Cr-12Ni-0.3C steel : 1250°C for 1hr, furnace-cooled to 1050°C, after heating for 1hr rolled at 1050°C with a reduction of 12%, further heated at 1050°C for 10 min (a) or 3hr (b), and water-quenched (no aging).

較で解る.

1050°Cでの圧延加工度が12%でも,加工前の1050°Cでの保持時間が2hrおよび3hrの場合は,加工後1050°Cの炉に戻すと徐々に再結晶が進行する.この点については次節でも述べる.

3.2 光顕による組織観察 (700°C×2hr 時効処理後)

Photo. 4aは加工を与えない2段熱処理後に700°C×2hr後空冷の時効処理をした試料の組織で,時効前から存在していた粒界粗大炭化物のほかに,双晶境界および地に時効処理によつて析出した炭化物が存在している. Photo. 4b～fで示す様に,時効処理を行なうと圧延加工を受けて再結晶していない部分は急速に腐食されやすく,その部分と再結晶した部分とははっきり区別されている. Photo. 4bは「1250°C×1hr→1050°Cまで炉冷→1050°C×1hr→25%圧延加工後直ちに水冷」の処理後(Photo. 2a)に,700°C×2hr空冷の時効処理をした組織で,ほぼ粒内全体に炭化物が滑り帯に沿って縞状に析出している.(この変形組織の電顕観察結果については後に述べる.)圧延後直ちに水冷したにもかかわらず,元の粒界付近に小さい再結晶粒(Photo. 4bの中央付近に腐食されないで白く見える米つぶ大の粒)が生じている(Photo. 2aで粒界付近に見える再結晶粒と同じもの). Photo. 4c～fは1050°Cでの圧延加工後保持時間を延長した時効試料の組織であるが,加工後の保持時間が長くなるにしたがって再結晶が進行していることが腐食されやすい非再結晶部と腐食され難い再結晶部分との量比の変化から明瞭に観察される.加工後5minのPhoto. 4cでは元の粒内に多数の再結晶粒が見られ,その粒界には粗大な炭化物は析出していない(700°C

C×2hr時効により粒界粗大析出物の大きさと比べて細かい析出物が再結晶粒界に生じており,そのため再結晶粒界が観察し得るのである).加工後20min経過したPhoto. 4dでは,元の結晶粒の中に生じたいくつかの再結晶粒の統合(二次再結晶)が起こるが,元の結晶粒界付近には小さい再結晶粒が残留する.それらの再結晶粒界にも粗大炭化物が生じ,それゆえにますますそれらの再結晶粒界は移動し難くなり,加工後2hr(Photo. 2d, e, 時効してない)および3hr(Photo. 4f)経過後でも元の粒界(圧延前に生じた粗大炭化物を持つ)付近に,新たに生じた粗大粒界炭化物を持った小さい再結晶粒が残留する.

時効処理しないPhoto. 2dまたは2eを見る限り,小さな再結晶粒が粒界付近にのみ生じたように見えるが,実はそうではなく上述のように元の粒内全体にかなり多くの再結晶粒がほぼ均一に生じ,それらが統合される速度が,粗大炭化物を含む元の粒界付近で遅く,またその速度が遅いゆえに,それらの再結晶粒界に粗大炭化物が生じる時間的余裕があり,いったん粗大炭化物が生じればますますその移動,統合が困難になるという過程で再結晶が進行して最終の組織が得られることが解る.

このように25%圧延加工後1050°Cで保持すると粒界付近に再結晶粒が残留するが,それらの再結晶粒には次の2つの形式が存在する.すなわち,Photo. 5は,Photo. 4cと同一の処理条件の試料の組織であるが,圧延加工による再結晶が結晶粒界の複雑化の増進に有効でなかったことを説明するために示したものである.再結晶した領域ⅠとⅡは,Ⅱの中の双晶境界Ⅲが元の粒界Ⅳで止まっているので元の粒界Ⅳを境としたそれぞれ別の

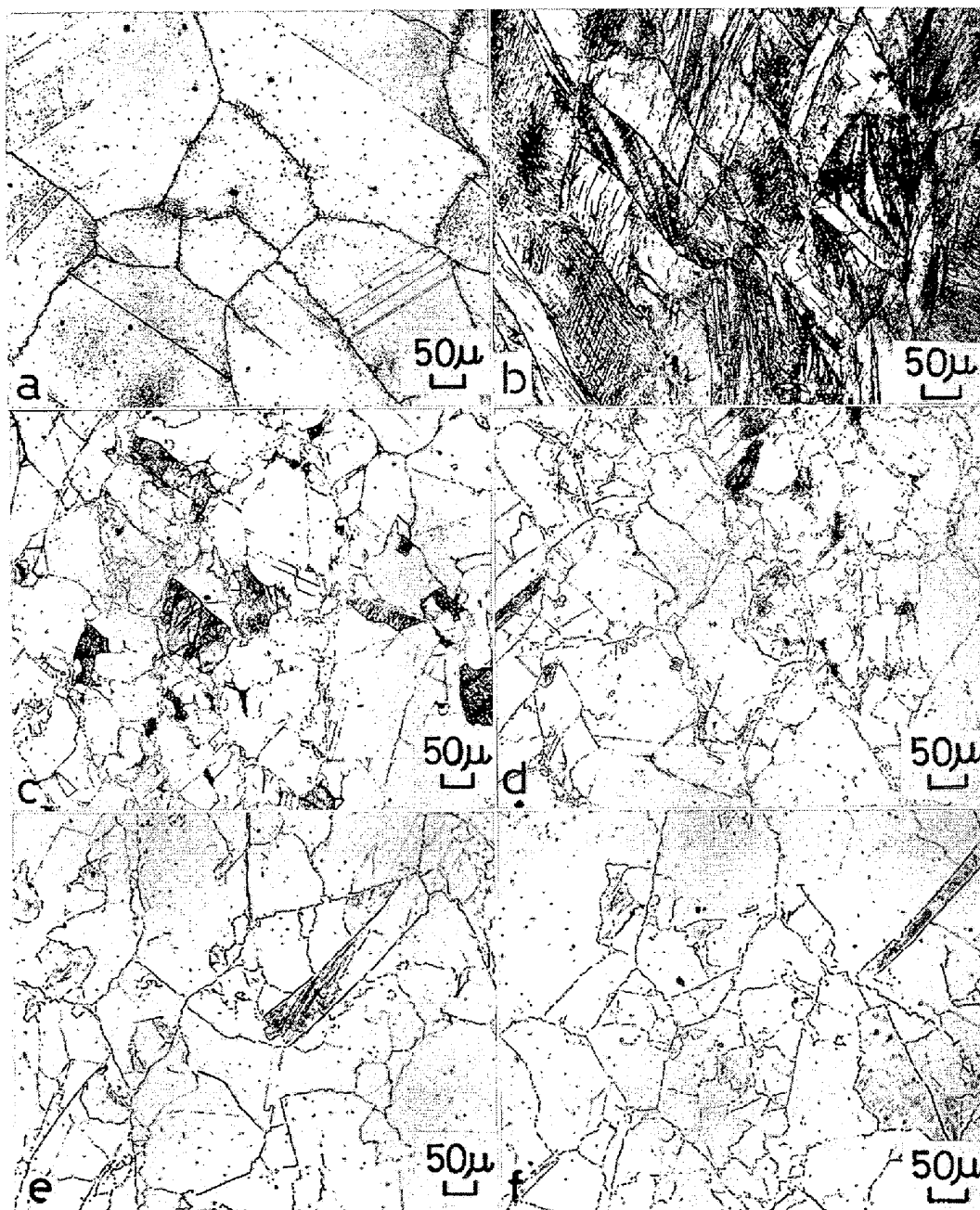


Photo. 4. Optical micrographs of 18Cr-12Ni-0.3C steel : 1 250°C for 1hr, furnace-cooled to 1 050°C, after heating for 1hr water-quenched (a), or rolled at 1 050°C with a reduction of 25% and water-quenched (b), or after rolling, further heated at 1 050 °C for 5 min (c), 20 min (d), 2hr (e), and 3hr (f), and water-quenched. All aged at 700°C for 2hr.

再結晶粒であることが解る。これが第1の形式で、この形式の再結晶が非常に多い。次に同じく Photo. 5 で、双晶境界Ⅴは元の結晶粒界Ⅳを横切っているので領域ⅦはⅦと同じ方位の結晶であると考えられる。これは元の粒界をまたいで再結晶が生じた場合で、第2の形式の再結晶過程である。この第2の形式の過程の観察頻度は第1の形式の過程のそれよりかなり小さい。

Fig. 2 は本実験を始めるに当って著者らが期待した再

結晶組織 (a, b) と、実際に生じた2つの再結晶組織を示すモデル図である。Fig. 2 の a は、2 段階保持による元の粒界Ⅰにおける粗大析出がまだ不完全な時に高温加工を与えると炭化物を含まぬ粒界をまたいで再結晶粒Ⅱが生じその再結晶粒界にも高温加工後の同温度での保持により粗大炭化物が生じる場合を想定した図である。Fig. 2 b は Fig. 2 a の場合と類似しているが、元の粒界Ⅰが、粗大炭化物を含まぬ部分において、Ⅲで示

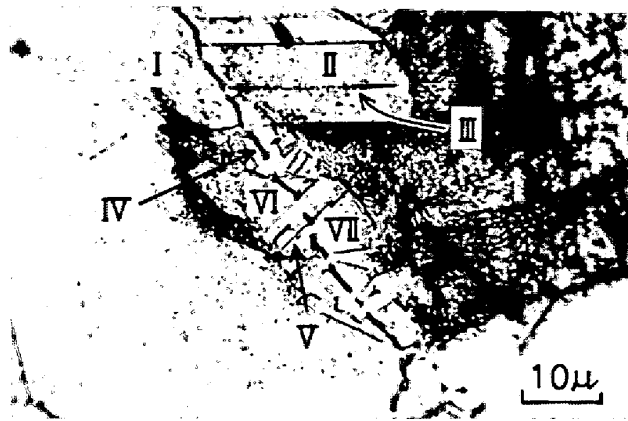


Photo. 5. Two types of recrystallization near grain boundary with coarse carbide in 18Cr-12Ni-0.3C steel (optical) : 1 250°C for 1 hr, furnace-cooled to 1050°C, after heating for 1hr rolled with a reduction of 25%, further heated for 5 min, water-quenched, and aged at 700°C for 2hr.

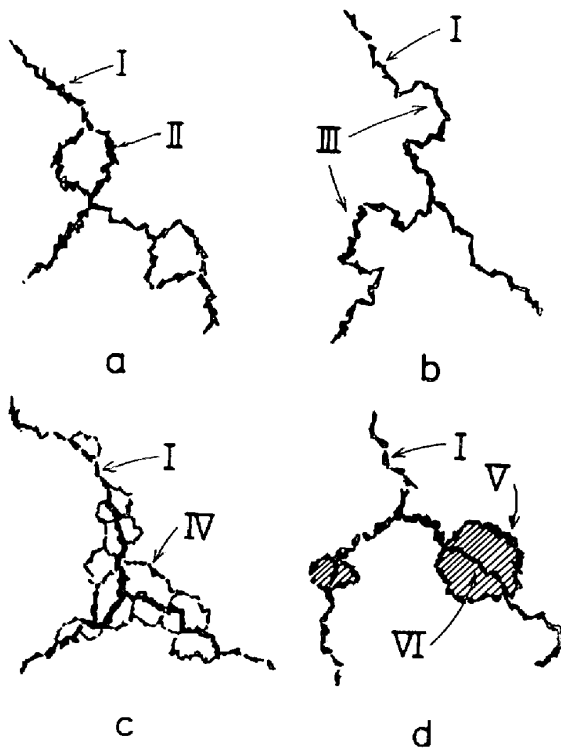


Fig. 2. Expected types (a and b) and observed ones (c and d) of recrystallization.

したように粒界で隣り合う二つの粒の地のどちらかが他の地の中に張り出して行く場合を想定した図である。aの場合と同じく移動した粒界Ⅱにその後の高温保持で粗大析出が出たようにスケッチしてある。Fig. 2aあるいはbのような再結晶が起これば(bの場合は再結晶とい

うより粒界移動)元の粒界Ⅰの粒界炭化物による粒界の不規則化に加えてⅡ, Ⅲのようなやや大き目の不規則化が粒界に生じるので, 粒界破断がより効果的に抑えられ破断寿命がさらに向上することが期待された。しかし, 実際は Fig. 2c のように元の粒界Ⅰはそのまま残りその周囲にⅣで示した細かい再結晶粒がまつわり付いた状態(例えば Photo. 2c)となる。この場合は Photo. 5で第1の形式の再結晶過程として説明したように, 元の粒界がそのまま残っている(もちろん元の粒界は粗大不規則炭化物を含む)ので粒界複雑化の増大の効果はないことになる。Fig. 2d (Photo. 5で説明した第2の形式)は, 元の粒界Ⅰをまたいで新再結晶粒が生じている点は Fig. 2aと同様であるが, その中を元の粒界に析出した粗大炭化物Ⅵが貫通しており新しい粒Ⅴと炭化物Ⅵとの相境界が存在する以上, 粒界割れはその相境界を通った方が粒Ⅴの粒界(実際には析出炭化物と地との相境界)を通るより割れの長さが短かく, 必要なエネルギーが低いので, Ⅴのような粒は粒界複雑化の効果をもたないことになる。

なお Fig. 2bのような粒界移動は張り出し(Bulging)として知られており, BAILEY ら¹³⁾が Cu と Ni の 125 μ 厚さの膜でこの現象を観察したが, SCHWEIZER ら¹⁴⁾は, Cu と Al ブロンズのバルク試料では Bulging は生じないと報じている。さらに, KOZASU(小指)らは 18-8 系ステンレス鋼での核生成は粒界で起こるが Bulging は生じないといっており¹⁵⁾, Si-Mo 鋼のオーステナイト域ではそれが観察されたがそれが再結晶過程で占める重要度は大きくないと述べている¹⁶⁾。

本実験の場合, 張り出しや, 元の粒界をまたぐ再結晶は, 粒界炭化物がばらばらに存在する状態で起こるであろうと考えられた。すなわち, 新再結晶粒や張り出しがばらばらに存在する粒界炭化物の中間の部分に, 互に分離された状態で多数生じ, しかもそれらの再結晶粒などの粗大化と合体がばらばらに存在する粒界炭化物によって抑制されるという過程を期待した。しかし, 粗大粒界析出は前述のようにデンドライト状であり¹²⁾, さらに, この場合の核発生場所は少なく, ある場所(粒界上)に核発生した炭化物が粒界面上で徐々に拡がって行くものと考えられる。これは, 2 段階保持の初期といえども, 上述のような分離されたばらばらな粒界炭化物は存在していないことを示しており, このことが期待したような粒界付近の再結晶や張り出しが起きなかった 1 つの理由と思われる。

次に 25% 圧延加工の場合の再結晶過程についてさらに 2, 3 気付いたことを述べるが, Photo. 4d, e およ

び f に見られるように双晶境界を境として再結晶部と非結晶部が分離されている場合がよく観察される。これは 1050°C での圧延加工とその後の 1050°C での保持により双晶境界に生じた粗大炭化物が、その双晶外部からの再結晶粒の生長を阻止するためであると考えられる。

Photo. 4e に示したように帯状に再結晶せずに取り残された双晶部分の再結晶はその非再結晶双晶の帯状部分のどこからか開始し、その帯状部分の中を次第に進行する。その再結晶が途中で停止し、停止して生じた境界にも炭化物が析出してくる（炭化物が生じたため停止したと見る方が妥当であろう）。

Photo. 4c (あるいは 4d) と 4e, f の非再結晶部を比較してみると、同じ非再結晶部でも 4e, f の方が腐食され難く、 $1050^{\circ}\text{C} \times 2\text{hr}$ 後に残っている非再結晶部ではかなり回復が生じているようである。

1050°C で 12% 圧延加工した試料については、 $700^{\circ}\text{C} \times 2\text{hr}$ 時効では再結晶部と非再結晶部とをその腐食度の差ではつきりとは区別することができなかった。 $1250^{\circ}\text{C} \times 1\text{hr} \rightarrow 1050^{\circ}\text{C} \times 1\text{hr}$ 後に 12% 圧延加工した場合には加工後の 1050°C での保持時間 3 hr までは再結晶は生ぜず回復のみが起きる。

$1250^{\circ}\text{C} \times 1\text{hr} \rightarrow 1050^{\circ}\text{C} \times 2\text{hr}$ または 3hr 後に 12% 圧延加工し、加工後 1050°C に保持した場合には加工後の保持時間とともに、上述の加工度 25% の場合よりかなり遅い速度で再結晶が進む。その速度は加工前の 2 段目保持時間が 3hr の方が 2hr より大で、加工前保持時間が 1 hr の場合と考え合わせると、加工前 2 段目保持時間が長くなると 12% 圧延加工後の保持中における再結晶が次第に起きやすくなることが解る。これは後述の耐力の変化にも現われている (Fig. 5)。この理由としては加工前の保持時間の増加とともに粒界に出る粗大炭化物の増加が再結晶を次第に促進すること、および地の固溶炭素量が次第に減少することが考えられる。加工後保持した後の耐力が加工前の保持時間により影響される様子は、加工度 25% の場合も同様であり、加工前の保持時間が長い程再結晶速度が大である (Fig. 5)。

3.3 電顕による組織観察

Photo. 6a は 2 段目温度に達した直後に 25% 圧延加工し直ちに水冷した時の透過電顕明視野像である。 $[110]$ 方向にほぼ平行な濃淡の縞模様が見られ、これは転位密度の濃淡と関係している。黒い縞状の部分は転位が非常に多くからみ合っていて黒く見えるというよりは、白く見えるところより Bragg 条件をよりよく満足しているためではあるが、試料を連続的に傾斜させながら観察すると、黒い縞状部には転位が多い。Photo. 6b は Photo.

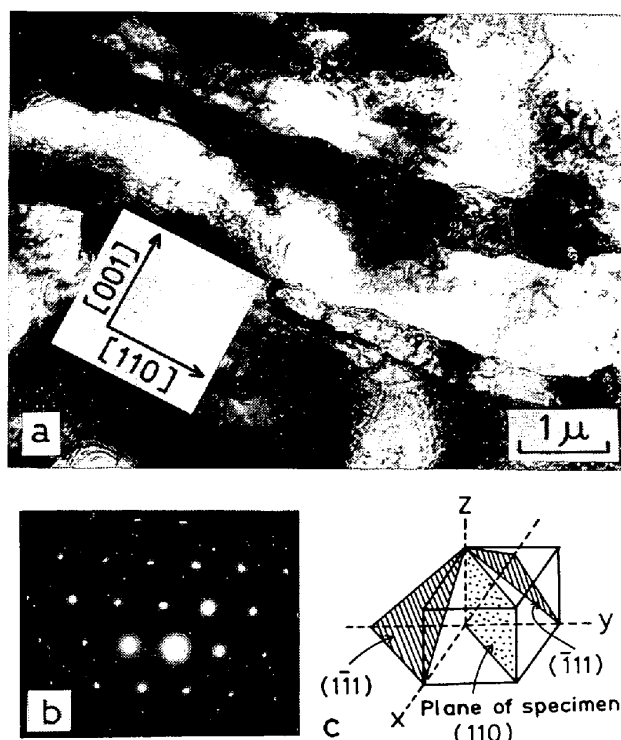


Photo. 6. Transmission electron microscope observation of 18Cr-12Ni-0.3C steel: 1250°C for 1hr, furnace-cooled to 1050°C , rolled at 1050°C with a reduction of 25%, and water-quenched (without holding at 1050°C both before and after rolling). a: bright field image, b: diffraction pattern from the whole area of "a" and c: plane of specimen and slip planes.

6a の全域の回折像であり、Photo. 6a 全域が一つの結晶であること（縞状組織が変形双晶でないことやマルテンサイトの発生によるものでないことを示す）、また回折斑点の広がり加工歪を受けていることを示す。Photo. 6の c は f.c.c. 金属においてすべり面を $(\bar{1}\bar{1}1)$ あるいは $(\bar{1}11)$ とし、それらに平行にすべり帯が生じた場合には、 (110) 面に垂直に観察すると、すべり帯は Photo. 6a のように $[101]$ 方向に平行になることを示す。また、積層不整を示すコントラストは見られない。以上のことから Photo. 6a の縞状組織は $\{111\}$ 面上のすべり帯生成によるものと考えられる。

Photo. 7a, b は Photo. 6 と同じ試料に $700^{\circ}\text{C} \times 2\text{hr}$ の時効を与えた時の明視野像と、炭化物の回折線による暗視野像である。Photo. 6で説明したすべり帯を基にして、時効により細長いセルが形成され、セル境界に炭化物 (M_{23}C_6) が析出したことを示す。Photo. 4で、時効後非再結晶部が腐食されやすくしかも縞状に析出が見える (特に Photo. 4b, e) のは、上記のような細長

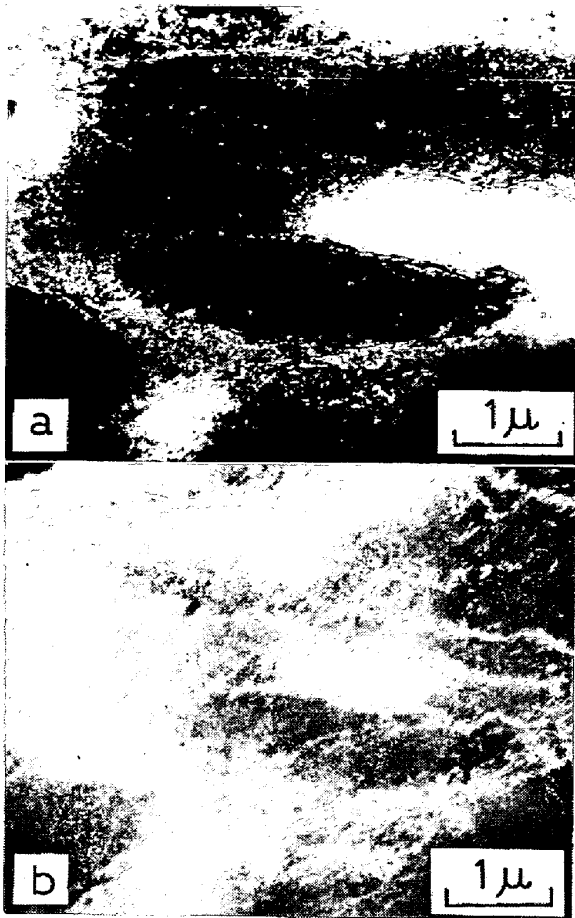


Photo. 7. Transmission electron micrographs of the same specimen as in Photo. 6, but aged at 700°C for 2hr.

a : bright field image, b : dark field image by a diffraction spot from $M_{23}C_6$.

いセル生成とセル境界への析出によるものであろう。

3.4 粗大炭化物の析出速度

Fig. 3 は 2 段階目保持時間による格子定数の変化を、圧延加工なしの場合と保持中 1hr 後に 25% あるいは 12% の圧延加工を与えた場合について示す。本実験の鋼とほとんど同一成分の鋼について山崎ら¹²⁾の行った 2 段階目温度 1040°C の結果もプロットしてある。圧延加工を与えないものの結果はばらつきが大きい、1 段階目温度で加熱後炉冷し 1050°C (または 1040°C) で 10hr 保持したものまでは粒界に析出した炭化物の炭素は全体 (0.3%) のごく一部であると考えられる。圧延加工を与えたものは格子定数の低下速度が大、つまり、析出の速度が大であるが特にその傾向は加工度 25% の方が著しい。この理由は、圧延加工 25% の場合には単なる加工歪による拡散速度の増大効果の他に、再結晶粒界や加工によって非整合となつた双晶境界が析出場所となるためと考えられる。加工前の保持時間 1hr で 12% 圧延加工し

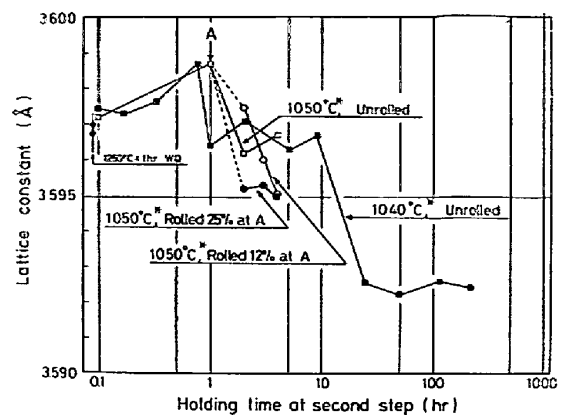


Fig. 3. Changes of lattice constant of 18Cr-12Ni-0.3C steel, after heating for 1hr, transferred to the second step, and held with or without rolling at the second step (* in the figure : second step temperature).

た場合には前述のように再結晶はほとんど起きないので (双晶境界への析出は起こる) 25% 圧延加工の場合に比較して加工による析出速度の増加の程度が小さいものと理解される。

3.5 クリープ破断試験結果

Table 2 はクリープ破断試験結果を示す。表中で、耐力値が 31 kg/mm² 以上と表わされているのは、実験方法で述べたような方法¹⁰⁾で耐力を測定して、試験応力の 28 kg/mm² まで塑性変形が生じなかった場合で、その後 0.2% の塑性歪を与えるには最低 3 kg/mm² の応力増加が必要であることから求めた。また、表中 28~31 kg/mm² の間の耐力値は 28 kg/mm² で 0.2% 以下の塑性変形が生じた場合で、同様な外挿によって求めたものである。また同じく表中での、純クリープ破断伸びとは試片破断後に測定した伸び (クリープ破断伸び) から、加重時の瞬間伸びを差し引いた値である。以降 Table 2 の結果の重要な諸点を Fig. 4~Fig. 6 により説明する。

Fig. 4 はクリープ破断寿命に対する 2 段階目保持とその間における加工の影響を示したものである。圧延加工を与えない試料は保持時間が 2hr で破断寿命のピーク (1530hr) を示し、さらに保持時間を延長させると減少していく。25% の圧延加工後直ちに水冷した試料の破断寿命 (A 点, B 点, C 点) は圧延加工なしの破断寿命より低下し、さらに保持時間を延長した試料も大きな破断寿命の増大を示さなかった。また保持時間 1hr で 12% の圧延加工後直ちに水冷をした試料の寿命 (D 点) は 1hr 保持のみの試料と比較して大きな劣化はなく、保持時間

Table 2. Treatments and mechanical properties of 18Cr-12Ni-0.3C steel
(aged at 700°C for 2 hr before test).

Test No	t_1 (min)	R. R. (%)	t_2 (min)	$\sigma_{0.2}$ (kg/mm ²)	Result of creep rupture test at 600°C and 28 kg/mm ²			
					R. L. (hr)	R. El. (%)	Net R. El. (%)	Min. C. R. (%/hr)
1*	—	—	—	20.7	2.9	7.8	5.5	2.1×10^{-1}
2	0	—	—	20.5	67.5	4.9	2.6	3.9×10^{-3}
3	30	—	—	21.6	182	4.3	2.5	2.2×10^{-3}
4	60	—	—	21.3	524.5	2.8	0.9	1.3×10^{-3}
5	120	—	—	21.3	1 531.4	3.7	2	4.3×10^{-4}
6	120	—	—	20.7	1 391.6	3.9	1.5	3.3×10^{-4}
7	180	—	—	20.5	1 402.2	4.4	2.0	2.0×10^{-4}
8	240	—	—	16.4	1 257.7	3.8	0.8	3.5×10^{-4}
9	0	25	0	>31	96.3	1.3	1.3	2.3×10^{-3}
10			10	23.8	242.5	3.2	2.3	2.9×10^{-3}
11			20	24.1	408.4	2.4	1.3	1.9×10^{-3}
12			60	23.0	511.3	4	2.7	2.3×10^{-3}
13			120	20.9	367.0	5.8	3.8	4.3×10^{-3}
14			180	20.1	384.1	4.8	2.6	3.6×10^{-2}
15	30	25	0	>31	118.8	3.0	3.0	2.3×10^{-3}
16			10	24.8	225.4	2.8	2.0	2.4×10^{-3}
17			20	22.3	220.8	5.5	4.1	3.4×10^{-3}
18			60	21.6	354.8	3.2	1.9	2.3×10^{-3}
19			120	21.1	330.4	5.7	3.8	5.4×10^{-3}
20			180	21.2	395.6	4.9	2.9	4.0×10^{-3}
21	60	25	0	>31	246.9	1.8	1.8	2.2×10^{-3}
22			5	21.7	268.4	3.5	2.8	4.0×10^{-3}
23			10	22.8	219.7	4.5	3.4	5.1×10^{-3}
24			20	22.4	222.3	4.8	3.4	5.5×10^{-3}
25			60	20.7	309.3	5.7	3.7	5.0×10^{-3}
26			120	20.4	295.3	7.0	4.9	6.1×10^{-3}
27			180	19.3	239.8	7.3	4.8	8.9×10^{-3}
28	60	12	0	>31	496.3	1.3	1.3	1.1×10^{-3}
29			5	>31	1 044.8	1.6	1.6	5.8×10^{-4}
30			10	28.4	946.3	1.8	1.7	4.3×10^{-4}
31			60	26	837.4	2.8	2.3	8.3×10^{-4}
32			180	24.4	908.4	2.2	1.5	8.3×10^{-4}
33	120	12	0	>31	1 018	1.1	1.1	2.8×10^{-4}
34			5	27.0	1 115.4	2.7	2.3	7.6×10^{-4}
35			10	24.6	537.4	3.8	2.9	1.2×10^{-3}
36	180	12	0	>31	713.3	2.8	2.8	8.2×10^{-4}
37			5	25.7	577.9	3.4	2.4	1.6×10^{-3}
38			10	22.4	366.6	4.4	2.4	3.2×10^{-3}
39			30	19.9	413.5	3.8	1.3	1.5×10^{-3}
40**	—	—	—	19.4	74.0	15.2	12.8	5.2×10^{-2}
41***	—	—	—	13.1	6****	32****	22****	$1.8****$

 t_1 and t_2 : holding times at 1,050°C before and after rolling (see Fig. 1),

R. R.: rolling reduction,

 $\sigma_{0.2}$: 0.2% proof stress at 600°C,

R. L.: creep rupture life,

R. El.: creep rupture elongation,

Net R. El.: R. El. minus instantaneous elongation at loading, and

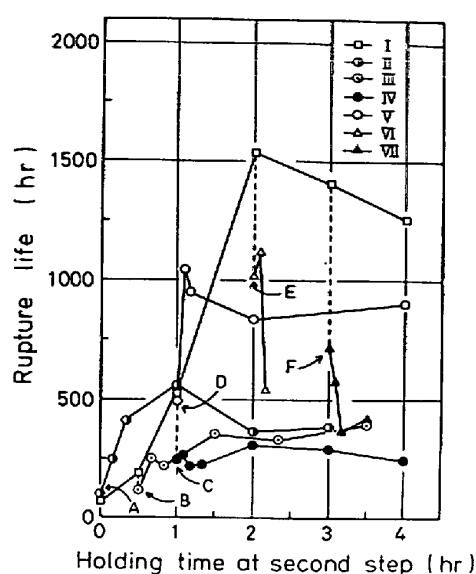
Min. C. R.: minimum creep rate.

* 1,250°C for 1 hr, water-quenched,

** 1,100°C for 1 hr, water-quenched,

*** 18Cr-12Ni-0.06C steel, 1,080°C for 1 hr, water-quenched,

**** extrapolated values.



- I : simply held at 1050°C for 0 to 4hr,
 II : without holding at 1050°C rolled by 25% (A : quenched here), and further heated at 1050°C,
 III : held at 1050°C for 30min, rolled by 25% (B : quenched here), and further heated at 1050°C,
 IV : held at 1050°C for 1hr, rolled by 25% (C : quenched here), and further heated at 1050°C,
 V : held at 1050°C for 1hr, rolled by 12% (D : quenched here), and further heated at 1050°C,
 VI : held at 1050°C for 2hr, rolled by 12% (E : quenched here), and further heated at 1050°C, and
 VII : held at 1050°C for 3hr, rolled by 12% (F : quenched here), and further heated at 1050°C.

Fig. 4. Creep rupture life of 18Cr-12Ni-0.3C steel at 600°C and 28 kg/mm²; after heating at 1250°C, rolled or simply held at 1050°C, water-quenched, and aged at 700°C for 2 hr.

を延長しても再結晶が起きず、粗大粒界析出も増加して行くので破断寿命は増大するが(D点以降の白丸)、圧延加工なしのレベルには達していない。そこで圧延加工なしのクリープ破断寿命が最長となる付近の保持時間 2hr と 3hr で同じく 12% の圧延加工を行なえば、保持時間 1hr で 12% 圧延加工を行なったものの結果からクリープ破断寿命の改善が期待されたが、その結果はやはり E 点と F 点から始まるプロットで示すように、圧延加工なしの試料と比較して低めになっている。12% 圧延加工の場合でも加工前の 1050°C での保持時間が 2hr, 3hr の場合には、加工後にさらに 1050°C で保持すると前述のように徐々に再結晶(粒界強化に役立たない形式の再結晶)が進むにつれ、破断寿命の低下が起こっている。

再結晶を伴う粗大粒界析出処理材(特に25%圧延加工材)の破断寿命は、Table 2 の 1, 40, 41 の普通熱処理材のそれ(Fig. 4 には示していない)より充分長いにもかかわらず、加工しない粗大粒界析出処理材の寿命より短い。この原因としては、(1)再結晶による細粒化そ

のものの効果(高温クリープ速度は細粒化すると大となるのが一般である)、(2)その再結晶が粒界の幾学的形状複雑化⁹⁾の増大に実質的には役立たず粒界強度を向上するという点からクリープ破断強さを増大させ得なかったこと、(3)再結晶粒、整合性を失った双晶境界などの析出サイトへの粗大炭化物の析出により、地の固溶炭素量の減少、ひいては地の析出炭化物量の減少によるクリープ強さ(クリープ強さとクリープ破断強さを区別して述べている)の減少(Table 2 の最小クリープ速度参照)などが考えられる。

再結晶しない場合(Table 2 の試験番号 28~32 および 33 と 36)、あるいは再結晶していてもそれが軽度である場合(Table 2 の試験番号 34, 37)の試験片のクリープ破断寿命も、加工しなかった試験片のそれを下まわっている(Fig. 4, Table 2 参照)。18-8 系鋼に冷間加工を与えると、その後の試験中に再結晶や σ 相の生成が起きクリープ破断強さが減少することが知られている。しかし、本実験の場合、検査した範囲内で、そのような組織変化はみられなかった。クリープ破断試験中に生じる粒内析出が、加工の影響で Photo. 4b と Photo. 7 に示すようにすべり帯に沿って生じ均一な析出が得られないこと、および圧延後の保持で、加工によつて整合性の失われた双晶境界へ炭化物が析出し有効な炭素量が減少することが、圧延後再結晶しない試料と圧延しない試料との組織上の差である。しかし、両試料のクリープ破断寿命の差は、例えば、Table 2 の Test No. 5 と No. 29 を比較してわかるように組織の差から明確に説明し得る程大きいとはいえない。

なお、単純な 18-8 系鋼では加工硬化はクリープ破断強さに好ましい影響を与えないが Mo を添加すると加工硬化の影響が長時間持続してクリープ破断強さが長時間までも増加する¹⁸⁾。したがって本報緒言の第2目的(再結晶を起こさせない場合の)方法を Mo 添加鋼に応用すれば耐力もクリープ破断強さも同時に増加する可能性がある。

Fig. 5 に 2 段階保持時間とその間の加工による 600°C の耐力の変化を示す。図に示すように圧延加工直後に水冷した試料の耐力(A点~F点)は圧延加工による加工歪の影響が充分に残留しているのでいずれも 31 kg/mm² 以上あり、圧延加工を与えないものより大幅に向上した。しかし加工後炉に戻して保持時間を 5 min~10 min とすると、加工前の 2 段階保持時間 1hr で 12% 圧延加工した試料(D点から以後の各点)を除くその他の試料には程度の差はあるが再結晶が生じ、加工歪が減少するので耐力の低下が著しい。加工前保持時間 1hr で

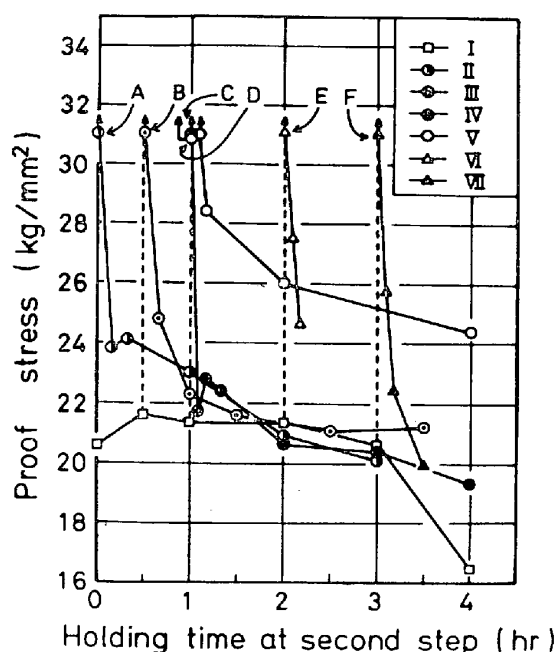


Fig. 5. Proof stress of 18Cr-12Ni-0.3C steel at 600°C; the treatments, I to VII, are the same as in Fig. 4.

12%圧延加工した場合の試料は加工後の保持時間を延長しても耐力の大幅な低下を示さず (Fig. 5 のD点以降) 4hr 保持後も圧延加工なしの試料と比較して耐力が約 8 kg/mm² 高い。これは、前にも何回か記したように加工度が小さいと再結晶せず、回復のみが徐々に生じるためと思われる。E点とF点から保持時間を延長すると、破断寿命の結果の場合 (Fig. 4) と同様に、再結晶により圧延加工後保持時間 5 min でも耐力がかなり急速に低下する。耐力とクリープ破断寿命をまとめて考えると 2 段階目保持時間 1 hr で 12% の圧延加工を与えた試料が、他の条件のものより有利であると思われる (Fig. 6 参照)。

破断伸びが少ないと切欠弱化するなどのため実用的に思わしくない。その点から見れば、圧延加工を与え再結晶が生じた試料の破断伸びは高い傾向にあり好ましいといえる (Table 2)。加工前保持時間 1hr で圧延加工 12% の試料は加工後保持時間を延長しても圧延加工なしの試料より低いクリープ破断伸びを示しているが、両者の純クリープ破断伸び (Table 2 の Net R. El.) はほぼ等しい。なお、試験応力が低下した場合には瞬間伸びは生じなくなり、クリープ破断伸びは、ここで定義した純クリープ破断伸びに対応するようになると考えられる。

さて、加工前に 1050°C で 2 段階目保持時間 1hr または 2hr で 12% 圧延加工直後または短時間さらに 1050°C で保持した試料は耐力が充分向上するが、クリープ

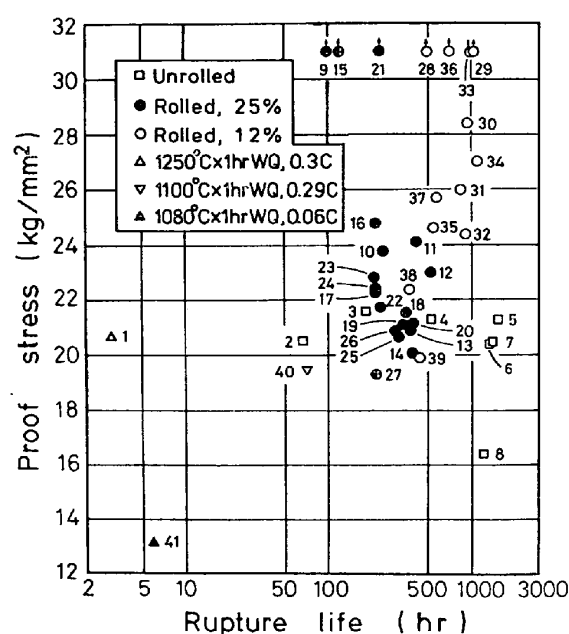


Fig. 6. The relation between creep rupture life (600°C, 28 kg/mm²) and proof stress at 600°C; the test numbers in Table 2 are shown at each data point.

破断寿命は、圧延加工なしの粗大粒界析出処理材の最長値、約 1500hr に対し、ほぼ 1000~1250hr であり、前者は後者より一見かなりのクリープ破断強さの低下を来たしているように見える。しかし、この程度の破断寿命の差は破断強さ (一定寿命を与える応力) の差としてはごくわずかなものである。破断寿命の対数と応力は、ある範囲では、直線的な関係にあるので、破断寿命を対数目盛で示すとクリープ破断強さの比較には便利である。Fig. 6 では横軸に破断寿命の対数を取り、かつ、クリープ破断強さと耐力の双方が共に良好な試料を明瞭に示すため縦軸に耐力をプロットした。

Fig. 6 中番号 1 は 1250°C × 1hr → 水冷の試料、番号 40 は 1100°C 1hr → 水冷のデータ¹⁹⁾で、本実験の 2 段階熱処理材または 2 段階熱処理 + 加工材のデータと比較したものであるが、普通の溶体化材は耐力もクリープ破断寿命も劣ることがわかる。番号 41 は炭素含有量 0.06% の 18Cr-12Ni 鋼のデータ¹⁹⁾で、本実験の炭素含有量 0.3% のものと比較したものである (応力 28 kg/mm² の破断寿命は外挿値) が、耐力も破断強さも、本実験データよりも大幅に低い。

Fig. 6 で右上方に 12% 圧延加工後のデータ (白丸) が集中していることは、この処理がクリープ破断強さと耐力を共に上昇させることを示す。例えば番号 29 のデータと番号 5 のデータ (Table 2 参照) を比較すると、前者の破断時間は約 1044g, 後者は約 1530hr であるが、

上述のようにクリープ破断強さの差としてはごく僅かなものである。一方耐力 (600°C) は前者 (29番) の方が後者 (5番) より約 30% 以上上昇している。加工を与えない 2 段熱処理材の 600°C , 10⁵hr のクリープ破断強さを、類似鋼の試験結果¹⁾ も考慮に入れて単純な外挿で求めると 21~23 kg/mm² となり、耐力は 20.5~21.5 kg/mm² (Table 2) である。ボイラ用材のように 10⁵ hr の使用に耐えるような設計を行なう場合には耐力が低いために設計応力が低くなるということはないが、10⁴hr を目標とする場合にはそのような問題が生じる。また機械、装置の異常時に作用する可能性のある短時間の高応力や衝撃力などにより変形しないためには耐力は高い方が好ましい。

4. 結 言

18Cr-12Ni-0.3C 鋼を $1250^{\circ}\text{C} \times 1\text{hr}$ 溶体化処理後直接 1050°C まで炉冷し保持して粒界に粗大で不規則な炭化物を析出させる 2 段の熱処理 (粗大粒界析出処理) の 2 段目温度での保持中に圧延加工を与える 1 種の加工熱処理を行ない次の結論を得た。

(1) 加工後 1050°C での保持中に再結晶が起こるような条件下では、加工前の粗大粒界析出量が実験の範囲で最も少ない場合でも、その再結晶は元の粒内でのみ起こり、元の粒界をまたぐ再結晶粒や、元の粒界の張り出し現象は生じなかった。そのため、粒界の幾何学的形状の複雑化による粒界割れ防止効果は得られず、加工を与えない 2 段熱処理材以上のクリープ破断強さの向上は得られなかった。

(2) (1)と同様な処理であるが、加工後再結晶が生起しないか、その程度が小さく、そのため加工硬化が残留するような条件では、粗大粒界析出処理のクリープ破断強さ向上の効果をほとんど害することなく、高温の耐力を 30% 程度向上させることができた。

おわりに、本研究について終始御便宜、御世話頂いた金属材料技術研究所辻栄一動的強さ研究室長、また、研修で本実験の加工熱処理などを熱心に担当された岡山県

工業試験場の栢野康彦技師をはじめ、材料強さ試験室の中沢静夫、古屋宣明、小原弘行 (現 (株) 検査技術研究所) 各技官、工業化研究部溶解圧延班の方々に深く感謝致します。

文 献

- 1) 山崎: 日本金属学会誌, 11(1968), p. 1032
- 2) M. YAMAZAKI: Trans. JIM, 9(1968), p. 162
Proc. of International Conf. on the Strength of Metals and Alloys, Tokyo, または金属材料技術研究所研究報告, 14 (1971), p. 75 (後者が前者より詳しい)
- 3) 山崎, 小泉: 学振耐熱金属材料委員会報告, 14 (1973)2, p. 75
- 4) 山崎: 熱処理, 11(1971)2, p. 90
- 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) 山崎: 第 3 回金属および合金のクリープに関するシンポジウム, (1971年 7 月 19 日, 日本金属学会) 予稿, p. 24
- 10) 山崎: 金属材料技術研究所研究報告, 16(1973), p. 28
- 11) F. G. WILSON: JISI, 209(1971), p. 126
- 12) 山崎, 新井, 小泉: 学振耐熱金属材料委員会報告 14(1973), p. 69
- 13) J. E. BAILEY and P. B. HIRSCH: Proc. Roy. Soc., [A], 267(1962), p. 11
- 14) M. SCHWEIZER and W. FORM: J. Inst. Metals, 101(1973), p. 24
- 15) I. KOZASU and T. SHIMIZU: Trans. ISIJ, 11 (1971), p. 359
- 16) I. KOZASU and T. SHIMIZU, and H. KUBOTA: ibid., p. 367
- 17) F. B. CUFF and N. J. GRANT: JISI, 186 (1957), p. 188
- 18) 行俊: 学振耐熱金属材料委員会報告, 9 (1969), p. 139
- 19) 山崎: 鉄と鋼, 56(1970), p. 1491