

論 文

UDC 669.14.018.85 : 669.15'24'26'779-194.56 : 539.434 : 669.779 : 620.186.8

# 21Cr-12Ni オーステナイト耐熱鋼のクリープ破断特性への C および P 添加の影響\*

山本 優\*\*・宮川大海\*\*\*・小林光征\*\*\*\*・藤代 大\*\*\*\*\*

## Effects of Carbon and Phosphorus Additions on the Creep Rupture Properties of 21Cr-12Ni Austenitic Heat Resisting Steels

Masaru YAMAMOTO, Ohmi MIYAGAWA, Mitsuyuki KOBAYASHI, and Dai FUJISHIRO

### Synopsis:

The creep rupture properties of 21Cr-12Ni austenitic heat resisting steels containing various content of carbon and phosphorus have been investigated on the basis of grain- and grain boundary-strengths.

The addition of phosphorus promotes the homogeneous precipitation of  $M_{23}C_6$  carbides inside grains and decreases the minimum creep rate. The strength of grains evaluated by the minimum creep rate depends mainly upon the phosphorus content. On the contrary, the strength of grain boundaries evaluated by the grain boundary configuration depends mainly upon the carbon content.

The rupture strength of steels having straight boundaries is improved with the increase in phosphorus content owing to the increase in the strength of grains. The phosphorus addition above about 0.25%, however, is not effective to improve the rupture strength because of the poor grain boundary strength of these steels. On the other hand, in the steels having stronger zigzag boundaries, the higher the phosphorus content, the higher the rupture strength. Moreover, the rupture strength of the latter is always higher than that of the former regardless of phosphorus content.

It is emphasized that the optimum content of carbon and phosphorus should be considered from a point of view of the harmony of grain- and grain boundary-strengths.

### 1. 緒 言

耐熱材料のクリープ破断特性は固溶元素や粒内析出物の形態や分散状態<sup>1)2)</sup>などのほかに、粒界の析出物の形態や粒界形状にも依存する<sup>3)~5)</sup>。これらのうち前者はおもに粒内のクリープ変形、すなわち粒内の強度に影響する因子であり、後者は粒界破壊の難易、すなわち粒界の強度に影響する因子である。著者らは前報<sup>6)7)</sup>において、粒内析出物の分散状態と粗大炭化物をもつジグザグ状粒界の両効果を系統的に調べ、これらはそれぞれ独立にではなく、強い相関をもつて破断特性に寄与することを示した。すなわち優れたクリープ破断特性を得るには粒界の強度とバランスした粒内の強化が重要であつて、粒内のみを強化することは両強度のバランスをくずし、早期のぜい性的破断を生じ危険であることが明らかとな

つた。したがつて実用的には粒内と粒界の強化を積極的に組み合わせるための熱処理法やこれを有効に利用するための合金組成の検討が重要である。

粒内と粒界の強化を積極的に組み合わせる熱処理法として著者らはすでに2段冷却処理を提案し、これを高Cオーステナイト耐熱鋼<sup>8)</sup>やNi基超合金<sup>9)</sup>に適用して著しい効果のあることを示してきたが、粒内と粒界の強化をともに生かすための合金組成の検討は従来あまり行われていない。

オーステナイト耐熱鋼にCとPを複合添加すると時効硬化性<sup>9)</sup>とともに破断強度も著しく向上するが、破断強度に対してはPの最適量の存在することが報告されている<sup>10)</sup>。この場合の粒界形状はすべて直線状であるが、山崎<sup>11)</sup>は18Cr-12Ni-0.31C-0.248P鋼に2段溶体化処理を施して粒界をジグザグ化するとさらに著しい破断強度

\* 昭和49年11月本会講演大会にて発表 昭和54年5月7日 (Received May 7, 1979)

\*\* 東京都立大学工学部 (Faculty of Technology, Tokyo Metropolitan University, 2-1-1 Fukazawa Setagaya-ku 158)

\*\*\* 東京都立大学工学部 工博 (Faculty of Technology, Tokyo Metropolitan University)

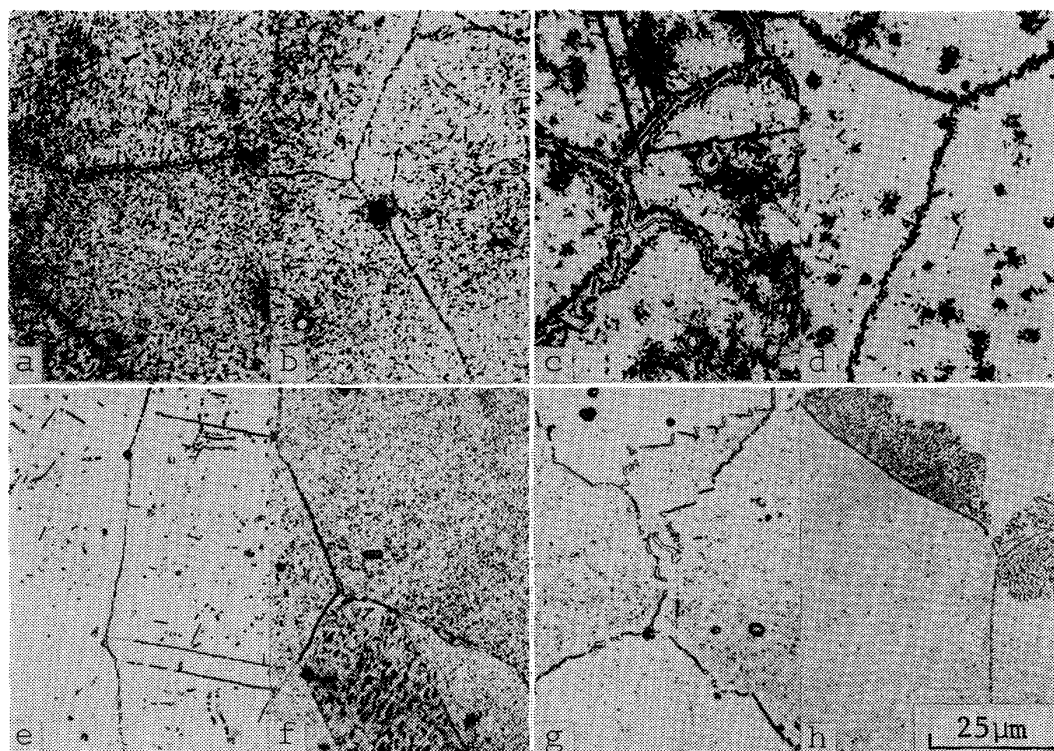
\*\*\*\* 信州大学工学部 工博 (Faculty of Technology, Shinshu University)

\*\*\*\*\* 日鍛バルブ(株) (Nittan Valve Co., Ltd.)

Table 1. Chemical composition, solution temperature and grain size of steels used.

| Group | Steel | Chemical composition (wt%) |      |      |       |       |       |       | Solution temperature (°C) | JIS grain size number |
|-------|-------|----------------------------|------|------|-------|-------|-------|-------|---------------------------|-----------------------|
|       |       | C                          | Si   | Mn   | P     | Ni    | Cr    | N     |                           |                       |
| C     | C10   | 0.11                       | 0.45 | 0.44 | 0.001 | 12.05 | 20.67 | 0.062 | 1 200                     | 1                     |
|       | C20   | 0.21                       | 0.43 | 0.45 | 0.001 | 12.05 | 20.67 | 0.06  | "                         | 1~2                   |
|       | C30   | 0.30                       | 0.38 | 0.48 | 0.001 | 12.05 | 20.58 | 0.03  | "                         | 2                     |
|       | C50   | 0.50                       | 0.30 | 0.47 | 0.001 | 12.05 | 20.85 | 0.03  | 1 250                     | 4~5                   |
| CP10  | CP101 | 0.09                       | 0.32 | 0.51 | 0.091 | 12.31 | 20.58 | *     | 1 200                     | 2                     |
|       | CP102 | 0.09                       | 0.34 | 0.48 | 0.224 | 12.42 | 21.19 | *     | "                         | 1~2                   |
|       | CP103 | 0.09                       | 0.30 | 0.46 | 0.371 | 12.03 | 20.91 | *     | "                         | 1~2                   |
| CP15  | CP152 | 0.15                       | 0.46 | 0.49 | 0.222 | 11.99 | 20.68 | *     | "                         | 1~2                   |
| CP20  | CP202 | 0.20                       | 0.47 | 0.48 | 0.242 | 12.13 | 20.68 | *     | "                         | 2                     |
| CP30  | CP301 | 0.33                       | 0.30 | 0.38 | 0.14  | 11.73 | 20.16 | *     | "                         | 2                     |
|       | CP302 | 0.30                       | 0.34 | 0.38 | 0.27  | 11.73 | 20.34 | *     | "                         | 2                     |
|       | CP303 | 0.31                       | 0.37 | 0.37 | 0.40  | 11.73 | 20.63 | *     | "                         | 2                     |

\* not analyzed



- a) C 30      1 200°C×1 h → WQ + 750°C×100 h → AC  
 b) "      "      → AC + "  
 c) "      "      → FC + "  
 d) C 20      "      → FC + "  
 e) C 10      "      → FC + 750°C×300 h → AC  
 f) CP103      "      → FC + " × 30 h → AC  
 g) CP303      "      → FC + " × 6 h → AC  
 h) "      "      → WQ + "

Photo. 1. Typical microstructures of C and CP group steels heat-treated by various processes.

の向上が得られることを示した。しかしこのような粒内と粒界の強化を最も有効に組み合わせるためのCとPの添加量については従来ほとんど検討されていない。

そこで本研究では 21Cr-12Ni オーステナイト耐熱鋼

へ種々の量のCとPを複合添加し、熱処理を工夫して破断強度の改善をはかるとともに、破断特性へのCとPの作用を粒内と粒界の強度への寄与という観点から検討し、両者の強化に必要なCとPの添加量を明らかにした。

## 2. 供試鋼と実験方法

供試材としては 21Cr-12Ni を基本組成として、C と P を Table 1 のように単独あるいは複合添加した SUH 38 系の 12 鋼種を、高周波炉により 5 kg ずつ大気溶製し、 $\phi 16$  または  $\phi 14$  mm に鍛伸して用いた。溶体化加熱は C や P を十分固溶させるため各鋼に対して Table 1 に示した温度で 1 h 保持して行つた。各鋼の結晶粒度は CP グループではほぼ JIS No. 1~2 と同程度であるが、C グループでは C 量が高くなるにつれて細粒となる。

粒界炭化物の形態と粒界形状を変えるために溶体化加熱後水冷 (WQ)、空冷 (AC)、炉冷 (FC) を行つた。溶体化加熱後室温まで炉冷すると各鋼とも後述するように時効硬度が著しく低下するので、時効硬度の低下を防ぎ、かつ粗大炭化物をもつジグザグ状粒界を得るために、溶体化加熱後直ちに炉冷し、炉冷途中の 900°C から水冷または空冷する 2 段冷却処理 (それぞれ FW, FA と記す) も併せて行つた。

クリープ破断試験は溶体化処理後 750°C で後述の Table 2 に示すような時効処理を施してから 700°C で行つた。試験片形状は平行部の直径 6 mm、長さ 30 mm の平滑材である。クリープひずみはチャック間の伸びをダイヤルゲージで測定して求めた。微細組織観察は光顕のほか、抽出レプリカおよび薄膜の透過電顕によつた。炭化物の析出密度、大きさは抽出レプリカの任意の 5 視野以上で測定し平均値を求めた。

## 3. 実験結果

## 3.1 粒界形状と硬度

溶体化加熱後種々の冷却法を施し、750°C でほぼ最高硬度に達するまで時効した後の各鋼の微細組織を Photo. 1 に例示した。C グループの代表例として C30 をみると、粒界は炉冷材では c) のように炉冷中に形成された粗大粒界炭化物によりジグザグ状に曲がるが、空冷材 b) では細かなジグザグ状、水冷材 a) では直線状である。炉冷による粒界のジグザグ化は C が 0.2% では d) のようにやや少なくなり、さらに 0.1% では e) のようにあまり起こらない。2 段冷却した場合にも炉冷材と同様の粒界形状となる。一方粒内炭化物はいずれも不均一な分布を示すが、a)~c) を比較してわかるように冷却速度が速いほど分散が密となる。

C と P を複合添加すると、c) と g)、e) と f) の比較からわかるように粒界炭化物の形態と粒界形状は同量の C を単独添加した場合とほとんど同様である。しかし粒内炭化物の分散状態は f)、g) のようにきわめて微細、均一となる。また C と P 量の最も高い CP 303 では h) のように粒界反応型析出も見られるが、これはとくに冷却速度が速いほどその析出量は多い。

Table 2 には各鋼の水冷時の硬度、750°C 時効における最高硬度および最高硬度に達するまでのおよその時間を示した。C グループでは同じ冷却法の場合 C 量が増すほど、また同一 C 量では冷却速度が速いほど最高時効硬度は高い。CP グループでは、CP 101 を除いて、同一 C 量の C グループ鋼と比べて著しい時効硬度の上昇を示すとともに、最高硬度に達するまでの時間も非常に短く

Table 2 Hardness and precipitation mode.

| Steel | Hardness<br>as-quenched<br>(Hv : 20 kg) | Maximum hardness obtained by<br>aging at 750°C (Hv : 20 kg) |     |     |     |     | Aging time<br>required to<br>max. hardness<br>(h) | Precipitation mode |                  |
|-------|-----------------------------------------|-------------------------------------------------------------|-----|-----|-----|-----|---------------------------------------------------|--------------------|------------------|
|       |                                         | WQ                                                          | AC  | FC  | FW  | FA  |                                                   | hetero-<br>geneous | homo-<br>geneous |
| C10   | 143                                     | 146                                                         | 148 | 138 | 150 | —   | 300                                               | ○                  |                  |
| C20   | 161                                     | 201                                                         | 186 | 166 | 190 | —   | 100                                               | ○                  |                  |
| C30   | 183                                     | 217                                                         | 204 | 196 | 195 | —   | 100                                               | ○                  |                  |
| C50   | 219                                     | 285                                                         | 267 | 215 | 222 | —   | 30                                                | ○                  |                  |
| CP101 | 130                                     | 147                                                         | 140 | 133 | 135 | —   | 300                                               | ○                  |                  |
| CP102 | 139                                     | 245                                                         | 247 | 215 | —   | 237 | 30                                                |                    | ○                |
| CP103 | 148                                     | 280                                                         | 260 | 246 | 288 | —   | 30                                                |                    | ○                |
| CP152 | 148                                     | 317                                                         | 313 | 257 | —   | 316 | 30                                                |                    | ○                |
| CP202 | 164                                     | 340                                                         | 333 | 284 | —   | 325 | 15                                                |                    | ○                |
| CP301 | 193                                     | 315                                                         | 317 | 306 | —   | 308 | 6                                                 |                    | ○                |
| CP302 | 187                                     | 375                                                         | 371 | 328 | 355 | —   | 6                                                 |                    | ○                |
| CP303 | 182                                     | 418                                                         | 385 | 334 | 380 | —   | 6                                                 |                    | ○                |

なる。これはC単独添加の場合、 $M_{23}C_6$ 型炭化物はおもに転位などの欠陥上に不均一に析出するのに対し、CとPが複合添加されると転位上に限らず粒内に均一に析出するためである<sup>9)12)</sup>。しかしこのような均一析出の促進のためにはあるC量に対して最低限必要なP量があるため<sup>9)12)</sup>、Table 2の析出形態の分類に示したようにCP 101では均一析出とはならず、時効硬化の向上も見られない。またCPグループにおける時効硬度への冷却法の影響は、例えばCP 102, CP 152のような中程度のP量の場合、水冷と空冷程度ではあまりない。しかし炉冷程度に遅くなると析出速度が速いために、冷却中に粒内析出が生じ、時効硬度は著しく低下する。P量がさらに高くなると空冷中でさえ冷却中の析出が生じ、時効硬度は水冷材に比べて低下する。

このようにCグループ、CPグループのいずれにおいても高い時効硬度を得るには鋼種により水冷または空冷以上の冷却速度が必要である。そこでジグザグ状粒界と高い時効硬度を得るための2段階冷却処理としては、炉冷途中からの急冷速度として、炭化物が不均一に析出するCグループとCP 101、およびCPグループで空冷中にも粒内析出の起こるCP 103, CP 302 および CP 303では水冷、またその他のCPグループで空冷中には粒内析出しない鋼では空冷とした。2段階冷却材の時効硬度はTable 2からわかるように水冷または空冷材の硬度水準に近い値となっている。

### 3.2 Cグループのクリープ破断特性

Cグループ各鋼をTable 2に示した時効処理後、700°C、13 kg/mm<sup>2</sup>で破断試験したときの破断寿命は、Fig. 1に示すように、水冷材や空冷材のような比較的直線状の粒界をもつ場合には0.3%Cで極小値を示す。

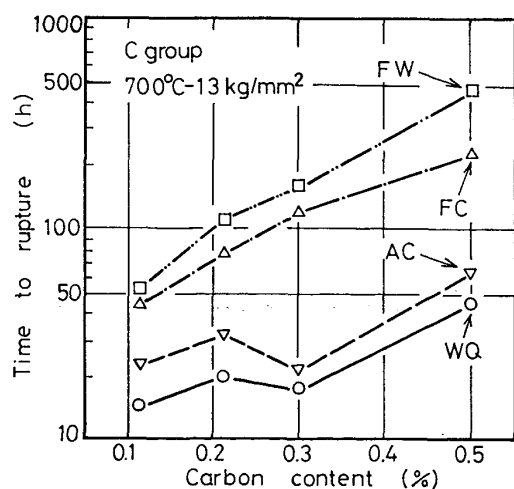


Fig. 1. Effects of C content and cooling process on the rupture life of C group steels (700°C-13 kg/mm<sup>2</sup>).

これに対し炉冷材や2段階冷却材のように著しいジグザグ状の粒界をもつ場合には破断寿命はC量が高いほど大となる。また各C量において、粒界のジグザグ化の程度が大きいほど破断寿命は大となり、粒内と粒界を同時に強化した2段階冷却材において最大となる。このような粒界の強化による破断寿命の改善は0.1%Cにおいても認められる。

ところで、炭化物の分散状態はPhoto. 1a)~c)に示したように同一C量であっても冷却法により異なり、それゆえ硬度も冷却法により異なっている。またC量が増すと硬度は増すが、硬度増加量はTable 2のようにC量には必ずしも比例しない。したがってFig. 1のようにC量で整理しては、破断特性への炭化物の分散状態(粒内強度)の影響を十分に評価できない。そこで粒内強度の目安として硬度を用いて破断特性を整理したのがFig. 2と3である。試験片の硬度はネジ部で測定したが、試験前後であまり変わらない(Hv±5程度の変化)ので、これらの図は試験前の硬度で整理してある。Fig. 2a)をみると、同程度のジグザグ状粒界をもつ炉冷材と2段階冷却材の破断寿命は硬度に対しておよそ同一の直線で示され、硬度上昇につれて増加する。しかも両者の破断寿命はいずれの硬度においても最も高い。一方空冷材は全硬度範囲でつねに水冷材よりも大きな破断寿命を有しているが、Hv 210付近で破断寿命は極小値を示す。この傾向は水冷材でも認められる。Fig. 2b)に示した破断伸びは硬度上昇につれて減少し、ほぼHv 200を超えるといずれの粒界形状においても数%以下となり、ゼ

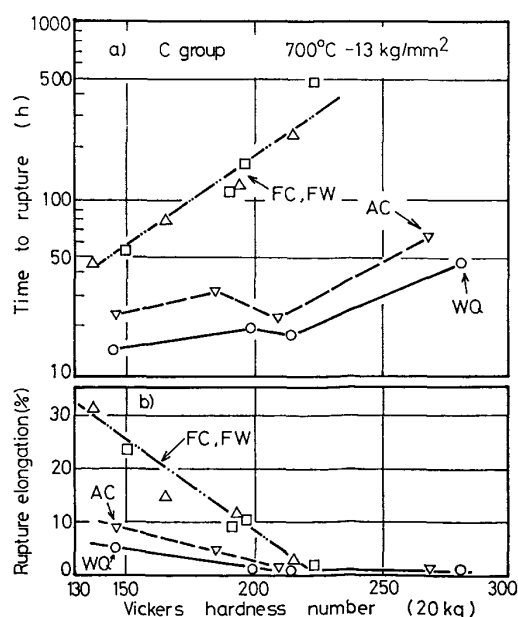


Fig. 2. Effect of hardness on the rupture life and elongation of C group steels (700°C-13 kg/mm<sup>2</sup>).

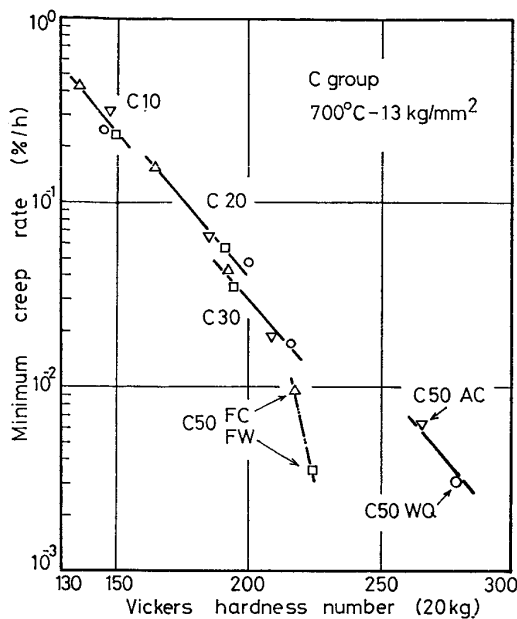


Fig. 3. Relationship between the minimum creep rate and hardness of C group steels (700°C-13 kg/mm²).

い性的な破壊を生じる。また水冷材や空冷材の破断寿命が極小を示す現象は破断伸びがきわめて小さな領域で生じていることがわかる。

Fig. 3 の最小クリープ速度は、全般的に硬度が高いほど小さくなり、C量の増加による粒内強化はクリープ変形抵抗の増大に十分寄与することを示している。したがって水冷材や空冷材で破断寿命が極小を示すC30においてはC20に比べてクリープ変形抵抗が高いにもかかわらず、破断寿命は低下することになり、この原因が粒内強度の変化によるものではなく、粒界強度、すなわち粒界破壊の難易と関係していることを示している。またC50では炉冷材と2段冷却材は水冷材や空冷材よりも硬度が低いにもかかわらず同程度の小さな最小クリープ速度を示している。これは粒界の著しいジグザグ化によつて粒界すべりが抑制されたためである<sup>6)</sup>。しかし硬度の低いC10~C30ではクリープ速度が速く、クリープ変形に対する粒内変形の寄与が大きいため、ジグザグ状粒界による粒界すべりの抑制効果はあまり見られていない。

### 3.3 CP グループのクリープ破断特性

CP 10およびCP 30グループの水冷、空冷、2段冷却材にTable 2に示した時効処理を施し、700°Cで破断試験したときの100hと1000h破断強度とP量の関係をFig. 4に示す。破断強度へのP量の影響は粒界形状により著しく異なり、比較的直線状の粒界をもつ水冷材と空冷材の破断強度は両グループともにP量が0.25

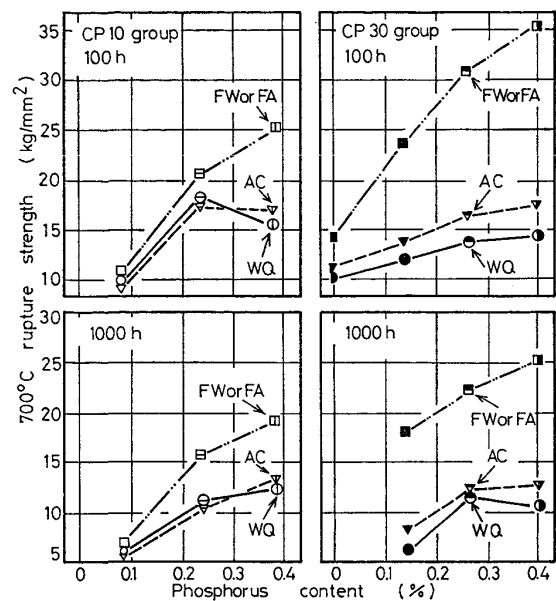


Fig. 4. Effects of P content and cooling process on the rupture strength of CP group steels.

%程度までは増すが、それ以上になるとほとんど増加しないか、かえって低下する。これに対しジグザグ状粒界をもつ2段冷却材の破断強度は両グループともP量が多いほどほぼ一様に増大する。またいずれのP量においても2段冷却材は最も高い破断強度を示す。とくに0.4%のP量になるとCP 10グループでは2段冷却材は水冷材や空冷材に比べ1000h破断強度で約1.5倍の高い強度となつている。CP 30グループでは2段冷却材と水冷材、空冷材の破断強度の差はさらに大きくなり、同じく1000h破断強度で比較すると、0.4%Pの場合には前者は後者の約2倍の高い値を示している。このようにジグザグ状粒界による破断強度の改善はC量が高いほどその効果は大きい。しかし0.1%CでもPが0.4%程度にまで高められるとその効果が著しく大きく現われることは注目される。さらにFig. 4でC量の影響をみると2段冷却材の破断強度はCP 30グループのほうがCP 10グループと比べてはるかに高い値を示しているのに対し、水冷材と空冷材の破断強度は両グループともほぼ同程度になつており、比較的直線状の粒界に対してはC量を高めることが破断強度の向上には結びついていない。なおここには示していないが、破断伸びはCP 101では各冷却材とも30%以上の高い値を示すが、その他のCPグループの鋼はいずれも数%以下ときわめて乏しい。

さて、つぎに以上のような破断強度へのCとP量の影響を粒内および粒界の強度との関連で評価するために

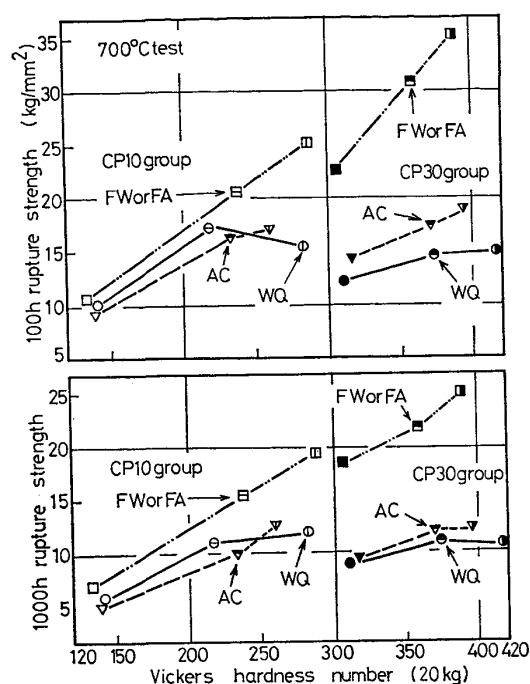


Fig. 5. Relationship between the rupture strength and hardness of CP group steels.

Fig. 5 には破断強度を試験前の硬度で整理して示した。図からわかるように2段冷却材の破断強度は硬度が高くなるほど直線的に増加し、CP 30 グループでは CP 10 グループよりもはるかに高い値に達する。これに対し水冷材と空冷材では、硬度水準は CP 30 グループのほうがはるかに高いにもかかわらず破断強度は両グループでほぼ同程度の水準しかなく、C量を高めて硬度を高くすることが破断強度にはほとんど寄与していない。さらに詳しく各冷却材の破断強度に対する粒内、粒界強度の寄与をみると、2段冷却材の破断強度は前述のように両グループとも硬度上昇につれて直線的に増大する。また空冷材のそれもほぼ直線的に増加する。しかし硬度増加にともなう破断強度の増分は2段冷却材のほうが大である。これに対して、水冷材の場合両グループとも高硬度側で破断強度は飽和するか、かえって低下する。このことは破断強度に対する粒内強度の寄与が粒界の強度に依存しており、粒界のジグザグの程度が大きく粒界強度が高いほど粒内強度の寄与が大であることを示している。

Fig. 6 には最小クリープ速度と試験前の硬度との関係を CP 10, CP 30 グループについて示した。両グループとも硬度が高くなるにつれて最小クリープ速度は連続的に減少しており、同一C量で比較するとP量が高いほどクリープ変形速度が小さくなる。しかし両グループを比較すると、CP 10 グループでも Hv 200 以上の高硬度範囲では CP 30 グループの Hv 300 以上の範囲と

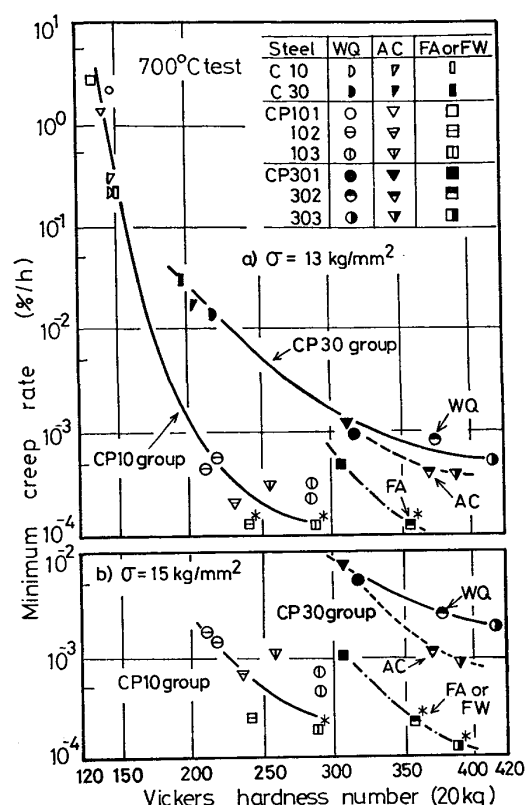


Fig. 6. Relationship between the minimum creep rate and hardness of CP group steels (700°C-13 and 15 kg/mm²).

同程度の小さな最小クリープ速度が得られている。これらの硬度範囲では両グループにはPがそれぞれ 0.22% および 0.14% 以上添加されており、これらの鋼の粒内炭化物は Table 2 に示したようにいずれも均一に析出する。すなわちCとPの複合添加によつて炭化物が均一析出する場合には、クリープ速度はおもにP量に依存しており、C量の影響は小さくなる。このため、比較的直線上の粒界をもち、その粒界形状がC量にはあまり依存しない水冷材や空冷材では Fig. 4 に示したように CP 10 グループでも CP 30 グループと同程度の破断強度になつたものと考えられる。これに対し2段冷却材では粒界のジグザグの程度がC量に強く依存し、粒界強度という点ではC量が高いほど大となる。このことは Fig. 6 で CP 10 グループの最小クリープ速度は冷却法によつてあまり変わらないのに対し、CP 30 グループでは粒界のジグザグの程度が大になるほど同一硬度での最小クリープ速度が減少し、ジグザグ状粒界による粒界すべり抑制の効果が大きく現れていることにも示されている。このように CP 30 グループの2段冷却材は CP 10 グループのそれと比較して、最小クリープ速度は同程度であつても粒界強度が高いために破断強度は著しく大きいのである。

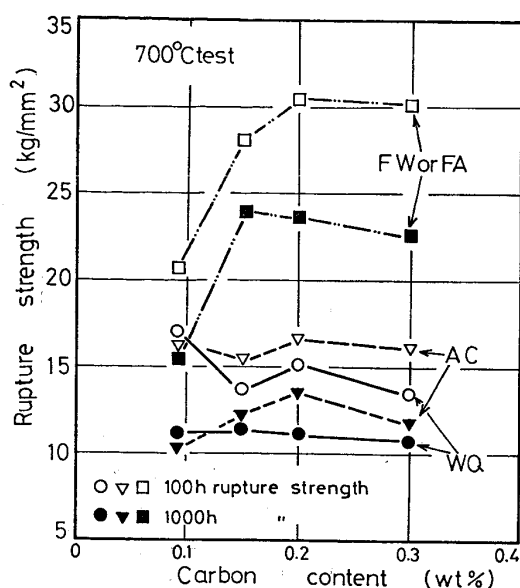


Fig. 7. Effect of C content on the rupture strength of CP group steels containing 0.22~0.27% of P.

以上の結果で示されたように、C、P 複合添加鋼で炭化物が均一析出する場合にはクリープ変形抵抗は単に硬度では評価できず、それはおもに P 量に依存する。一方粒界の強度は P 量には影響されず、C 量と冷却法に依存する。したがって、C と P の複合添加における最適量は、種々の冷却材に対して、それらの破断特性に粒内と粒界の強度がどのように寄与するかによつて決定されるべきである。P 量の破断強度への影響に関してはすでに Fig. 4 に示したので、Fig. 7 にはほぼ同量の P を含む鋼の破断強度への C 量と冷却法の影響を示した。ここでは P 量としていずれの C 水準でも炭化物が均一析出する 0.25% 付近 (0.22~0.27%) を選んだ。これらの鋼はほぼ同程度のクリープ変形抵抗をもつと考えてよい。Fig. 7 をみると、水冷材では粒界形状が C 量には依存しないので C 量が増しても破断強度は増加しない。また空冷材では C 量が増すと粒界はややジグザグ化するので、C 量の高い領域では空冷材の破断強度は水冷材に比べてやや高い。これに対して 2 段冷却材の破断強度は約 0.2% 以下の低 C% の範囲では C 量の増加とともに著しく向上する。これは粒界のジグザグ化が C 量の増加とともに著しくなり、粒界強度が増大したためである。しかし、C が約 0.2% 以上に増して、粒界のジグザグ化がさらに著しくなっても破断強度は増加しない。このことは粒界の強度はある程度高ければ破断強度に対しては十分であり、それ以上に粒界を強化しても粒内の強度が増さなければあまり効果がないことを示している。

以上のように、粒界強度が C 量に依存しない比較的直

線状の粒界に対しては、その破断強度が粒内の強度にのみ依存しているので、C と P の量は炭化物が均一析出するのに必要な量あれば複合添加の効果は十分に得られる。また 2 段冷却処理によつて粒界強度を高めるための C 量は粒界の著しいジグザグ化が得られる最低量あればその効果は十分認められ、本系鋼では 0.25% 程度の P に対して 0.2% 程度の C 量で粒界強化の効果は十分に大きい。

#### 4. 考 察

クリープ破断強度に対する C や P の添加量の影響の中で重要な点は、Fig. 1 や Fig. 4 のように粒界形状によりそれらの最適量が異なることである。直線状粒界の場合、ある量以上の C や P が添加されると破断強度が低下ないしは飽和する現象は C 単独添加<sup>13)</sup>、CP 複合添加<sup>10)</sup>いずれの場合でもすでに知られており、前者では過時効の促進や固溶強化の相違、後者では析出物の分散状態による析出物と転位との相互作用の変化によつて説明された。しかしながら、本結果によると上記の現象はジグザグ状粒界の場合には生じないこと、および Fig. 3 や Fig. 6 のように C や P 量の増加はクリープ変形抵抗を増大させることを考えると、単に粒内の微細組織の面からばかりでなく、前報<sup>6)</sup>でも論じたように粒内と粒界の強度のバランスという点からこの現象を考察する必要がある。すなわち C や P の添加量を増すと粒内は十分に強化されるが、粒界が直線状で粒界強度が小さいと、粒内が粒界に比べ相対的に過度に強化された状態となるため、粒内の強化が破断強度の向上に寄与しない。これが C 単独添加では C が 0.2% 以上、CP 複合添加では P が約 0.25% 以上添加された水冷材や空冷材の場合である。一方ジグザグ化によつて粒界強度が高くなると、より高い強度に対しても粒内と粒界の強度はバランスが保たれ、粒内の強化が破断強度の向上に寄与しうる。これが 2 段冷却材の場合で、C や P による粒内の強化は実験された添加量の範囲ではつねに破断強度の向上に寄与している。また直線状粒界においては結晶粒径を小さくすることは粒界強化と同等の効果をもつ<sup>6)</sup>ので、C グループで C が 0.5% になつた場合破断強度が増加しているのは結晶粒の微細化によるものと考えられる。

さて、破断強度への C と P の複合添加の影響のなかでもう一つのとくに重要なことは、Fig. 4 と Fig. 6 で示されたように、P が約 0.2% 以上添加されると比較的直線状の粒界をもつ場合の破断強度と最小クリープ速度は P 量におもに依存し、C 量の影響を受けることが著しく少ないことである。この P 量の範囲では炭化物が均一

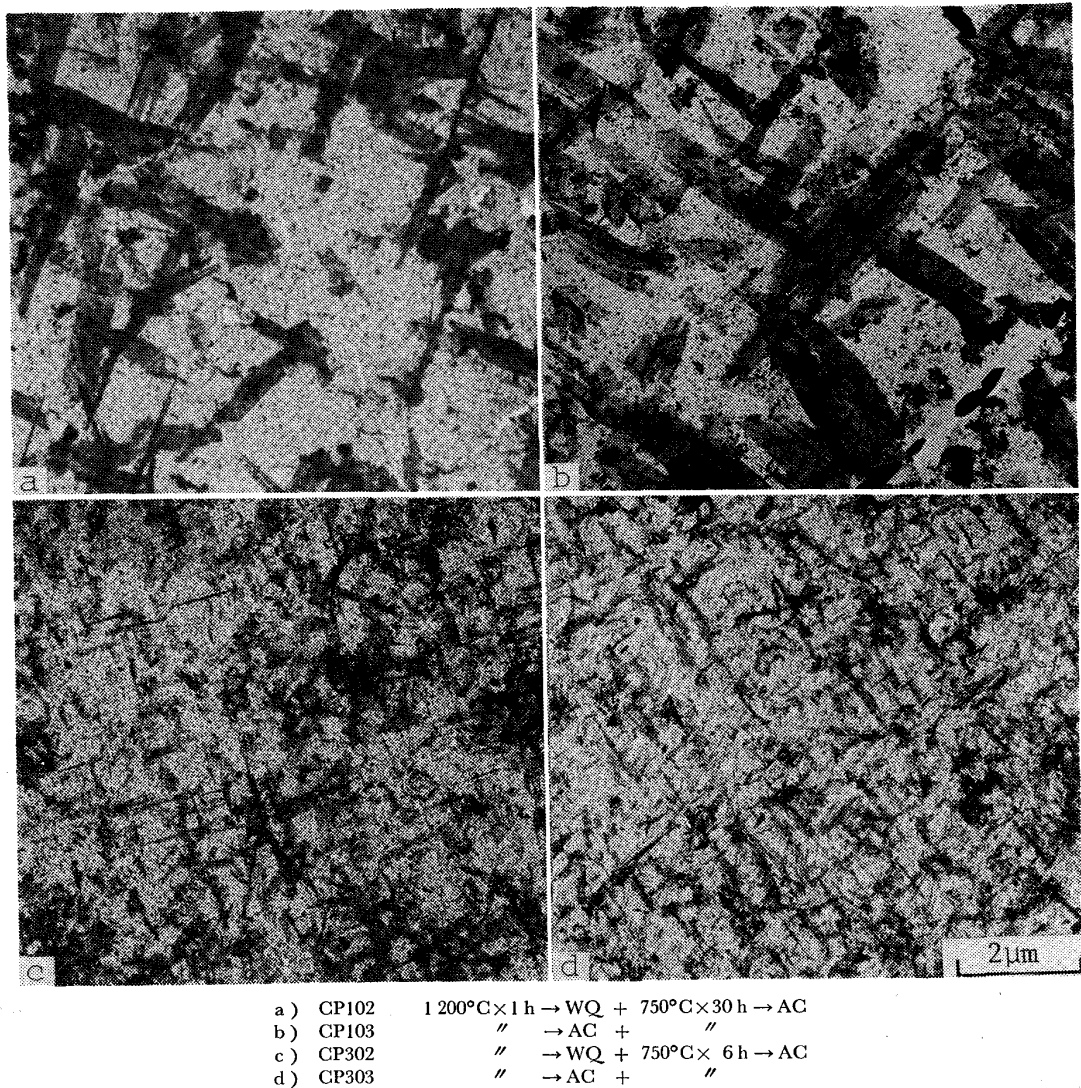
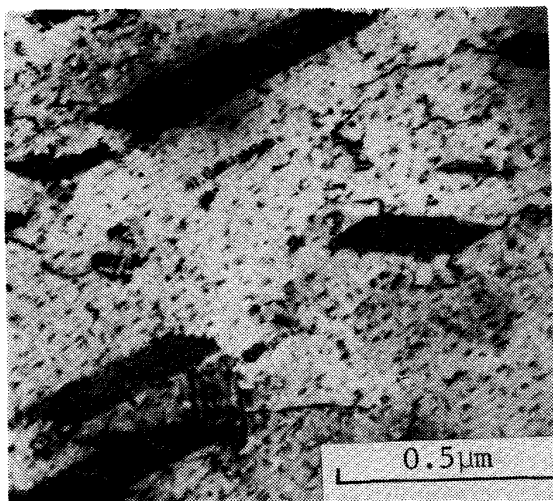


Photo. 2. The morphology of precipitates in CP10 and CP30 group steels.



CP103 1 200°C×1 h → FC → 900°C → AC + 750°C×30 h → AC

Photo. 3. Typical structure of CP103 steel crept for 29.3 h at 750°C under 30 kg/mm<sup>2</sup> (transmission electron micrograph)

析出するが、その析出状態を抽出レプリカで観察すると、Photo. 2 のようにきわめて微細な粒状あるいは立方体状炭化物のほか、巨大な薄片状析出物が特定の方向に配列している。そこでどちらの析出物がクリープ変形に対するおもな障害となるかを調べるために試験を中断して薄膜により転位構造を調べた。Photo. 3 はその一例である。前述のようにCP101以外のCPグループ各鋼の変形量は非常に小さく、転位密度も少ないが、転位はおもに微細炭化物にひっかかっているように見られ、薄片状析出物にからみ合う転位は非常に少ない。それゆえ、クリープ変形に対しては微細炭化物の分散状態が最も大きく影響すると思われる。そこで微細炭化物の分散状態(密度と直径)を抽出レプリカにより測定し、その結果を Fig. 8 に示した。これをみると、冷却法により大分差はあるが、たとえばほぼ同一のP量でC量の異なるCP 102 と CP 302 の分散状態の相違よりも、同

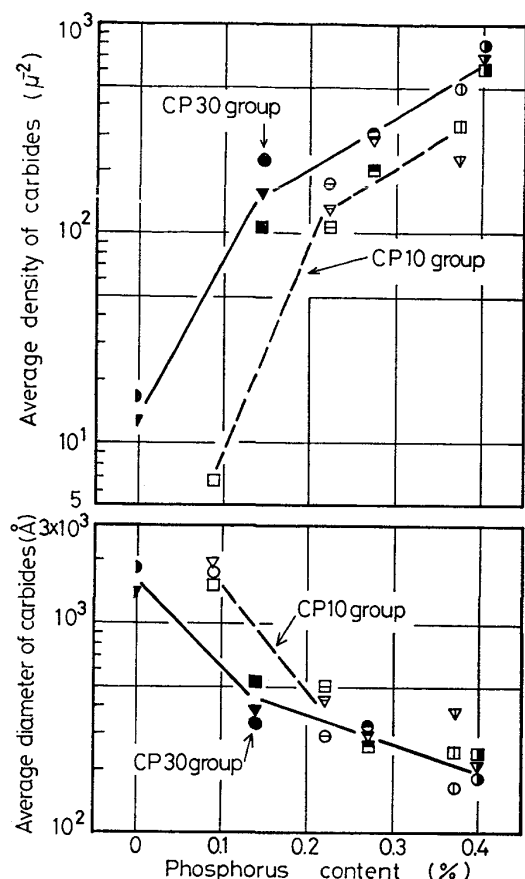


Fig. 8. Changes in the average density and diameter of  $M_{23}C_6$  carbides with P content.

一のC量でP量の異なる CP 102 と CP 103, CP 302 と CP 303 の差の方が大きい。すなわち炭化物が均一析出する場合、炭化物の分散状態はC量よりもP量にも支配され、P量が同程度ならば CP 10 グループでも CP 30 グループと同程度の微細で密な分散状態が得られる。それゆえ、両グループとも最小クリープ速度は同程度となり、粒界強度がC量にはあまり影響されない比較的直線状の粒界をもつ場合の破断強度も同程度になったものと考えられる。

これに対しジグザグ状粒界をもつ2段冷却材の破断強度が CP 10 グループより CP 30 グループのほうがはるかに大きいのは、粒内の強度は同程度であつても、Photo. 1 に示したように2段冷却処理による粒界強化の程度は後者のほうがはるかに大きいためである。

以上のことからCとPの影響を粒内と粒界の強度という観点から考えると、粒界の強度はC量にのみ依存し、徐冷による粒界のジグザグ化が光顕で認められる程度のC量、すなわち本系鋼では0.2%以上あれば粒界強化には十分な効果がある。粒内の強度(クリープ変形抵抗)はC量とP量のいずれにも依存するが、それらが炭化物の均一析出に十分であれば、C量よりもむしろP量

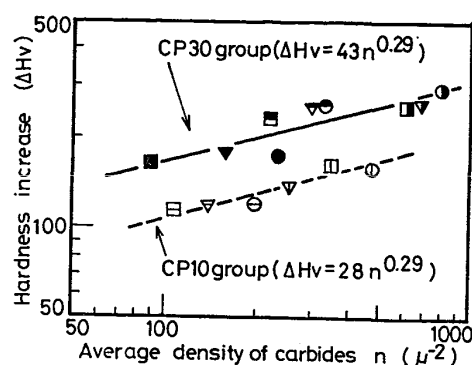


Fig. 9. Relationship between the average density of  $M_{23}C_6$  carbides and the hardness increase due to aging at 750°C.

に強く依存する。しかしPの最適量は粒界強度の大小により異なり、粒内と粒界の強度のバランスという面から考えねばならない。

ところで、CP グループでは Fig. 6 のように最小クリープ速度と硬度は一対一の対応を示さず、硬度でクリープにおける粒内強度を評価することはできない。これらの鋼では形状の異なる2種類の析出物が現れており、最小クリープ速度には微細炭化物が支配的な影響をおよぼしているのに対し、硬度にはさらに薄片状析出物や固溶強化の相違なども影響することが考えられる。そこで Fig. 9 に最高時効硬化状態における析出硬化による硬度増分  $\Delta H_v$  と微細炭化物の密度  $n$  の関係を示した。 $\Delta H_v$  は最高時効硬化状態において、各鋼の固溶強化にもとづく硬度が析出硬化をほとんど生じない CP 101 の水冷時の硬度 ( $H_v$  130) と等しいと仮定して、各鋼の最高時効硬度から一律に  $H_v$  130 を差し引いた値とした。図からわかるように、 $\Delta H_v$  は密度と  $n$  両対数グラフ上でよい直線関係となるが、CP 30 グループでは CP 10 グループに比べ同一の密度に対してより大きな硬度増加が得られ、両直線の差がおもに微細炭化物以外からの寄与によると考えられる。CP グループにおける薄片状析出物の分散は Photo. 2 のように同一P量でもC量が高いほど細かく密である。21Cr-12Ni-Fe 合金にPを単独添加した場合にも、これと酷似した薄片状りん化物が析出し、これによる硬化は0.4%Pで約  $H_v$  75 にも達する<sup>9)</sup>。したがって本系鋼の薄片状析出物も CP 30 グループの高い硬度に寄与していると考えられる。しかし、CP 30 グループにおいてPがかりにすべて薄片状析出物を形成して析出し、硬度に寄与したとしても、まだ CP 10 グループとの硬度差(最大で約  $H_v$  140)には達しない。しかも CP 301 (●, ▼, ■印) では薄片状析出物が生じない<sup>9)</sup>が、硬度増分は CP 10 グループの直線よりもかなり高いところにある。したが

つてこの場合、CとP量の相違による固溶強化の相違も硬度には影響していることが考えられる。

このようにクリープ速度と硬度が対応しないのは、両者の変形様式の相違により析出物や固溶元素などの強化因子の寄与が異なるためと考えられるが、この点に関してはさらに詳細な検討が必要であろう。

このほか本系鋼のうちCとPの添加量の最も高いCP 303にはPhoto. 1h)に示した粒界反応型析出も生じるが、破断後の組織観察からはこれがとくに粒界き裂の発生を促進する傾向は見られなかった。

## 5. 結 言

21Cr-12Ni オーステナイト耐熱鋼の700°Cにおけるクリープ破断特性へのCとP添加の影響を粒内炭化物の分散状態(粒内強度)と粒界形状(粒界強度)への寄与に着目して検討し、両強度のバランスという観点から優れた破断強度を得るための条件を明らかにした。

(1) 粒内炭化物の分散状態はC単独添加では粗大、不均一であるが、0.1%のC水準では約0.25%以上、0.3%Cに対して約0.14%以上のPを複合添加するときわめて微細かつ均一となる。均一析出する炭化物の分散状態はおもにP量に依存し、C量の影響は小さい。

(2) 粒界形状は溶体化加熱後の冷却速度が速いほど直線状であるが、炉冷程度に遅くなると著しいジグザグ状を呈する。粒界のジグザグ化はCが約0.2%以上で顕著となるが、P量にはほとんど影響されない。

(3) 破断特性へのC、P複合添加の影響は粒界形状により異なる。同一C量に対し、粒界が直線状の場合の破断強度はP量が約0.25%までは増加するが、それ以上になると飽和するかやや低下する。これに対し、粒界がジグザグ状の場合の破断強度はP量が高いほど増大し、しかも直線状粒界の場合と比べてつねに大きい。

最小クリープ速度は同一C量に対しP量が高いほど小さくなることから、粒界強度の低い直線状粒界の場合にはPの多量の添加は粒内を過度に強化することになり、早期のぜい性的破断を生じ、破断強度の向上には寄与しないと考えられる。この場合でも、粒界がジグザグ状であれば高い粒界強度のため粒内と粒界強度のバランスが保たれ、より高い破断強度が得られる。

(4) C、P複合添加により炭化物が均一析出する場合には最小クリープ速度はP量に依存し、C量にはあまり影響されない。これはクリープ速度が微細炭化物の分

散状態におもに依存するためである。このため、粒界が直線状の場合の破断強度はC量を増してもほとんど増加しない。一方、ジグザグ状粒界ではジグザグの程度(粒界強度)がC量に強く依存するので、C量が高くなると破断強度は著しく増大する。しかし粒界強化のためのC量は約0.2%あればその効果は十分に得られることがわかった。

(5) C単独添加の場合、直線状粒界をもつ鋼の破断強度は約0.2%Cで最大となるが、ジグザグ状粒界をもつ鋼の破断強度はC量が高いほど大となり、しかもつねに前者よりはるかに高い。

(6) 以上の結果より、CとPを複合添加するとP量は粒内炭化物の分散状態に、C量は粒界形状に支配的な影響をおよぼすことが明らかとなった。またCとPの最適添加量は粒内と粒界の強度のバランスから考えることが重要であるが、粒内の強化に対してはPは粒内炭化物を均一に析出させるに十分な量、一方粒界の強化に対してはCは徐冷によつて粒界をジグザグ状に曲げるに十分な量あれば、それらの効果は十分に得られることがわかった。

## 文 献

- 1) 篠田隆之, 田中良平: 日本金属学会会報, 11 (1972), p. 180
- 2) 湯川夏夫: 日本金属学会会報, 11 (1972), p. 707
- 3) 山崎道夫: 日本金属学会誌, 30 (1966), p. 1032
- 4) 嵯峨卓郎, 宮川大海, 小林光征, 藤代 大: 鉄と鋼, 56 (1970), p. 55
- 5) 小林光征, 山本 優, 宮川大海, 嵯峨卓郎, 藤代大: 鉄と鋼, 58 (1972), p. 859
- 6) 山本 優, 宮川大海, 小林光征, 藤代 大: 鉄と鋼, 63 (1977), p. 1848
- 7) 山本 優, 宮川大海, 小林光征, 藤代 大: 鉄と鋼, 63 (1977), p. 1858
- 8) 山本 優, 宮川大海, 持木良美: 学振耐熱金属材料委員会研究報告, 17 (1976), p. 49
- 9) 山本 優, 小林光征, 宮川大海, 藤代 大: 鉄と鋼, 60 (1974), p. 239
- 10) 松尾 考, 篠田隆之, 田中良平: 鉄と鋼, 59 (1973), p. 907
- 11) M. YAMAZAKI: Proc. of Internat. Conf. on the Strength of Metals and Alloys, Tokyo, (1967), p. 162, [Japan Inst. Metals]
- 12) F. H. FROES, M. G. H. WELLS, and B. R. BANERJEE: Metal Sci. J., 2 (1968), p. 232
- 13) 吉田平太郎, 依田連平, 小池喜三郎, 松尾国彦: 鉄と鋼, 56 (1970), p. 311