

論文

13Cr-Ni 系 鋳鋼の靱性に及ぼす Ni 量の影響

岩 渕 義 孝*

Effect of Nickel on the Toughness of Type 13Cr-Ni Cast Steel

Yoshitaka IWABUCHI

Synopsis:

A study has been made of the effect of Ni content on the toughness of low C-13Cr martensitic stainless cast steels containing 4 to 6 percent Ni.

The main results are as follows:

- (1) The superior toughness is obtained in a specimen tempered at temperature around 600°C.
- (2) Upper shelf energy is a function of the strength, and decreased with increasing Ni content.
- (3) Impact energy in the transition range is determined by the both of strength and reverted austenite content depending on Ni content.
- (4) Increase of Ni deteriorates the toughness as the results of grain boundary embrittlement due to slow cooling from tempering temperature.

1. 緒 言

低炭素 13Cr-Ni 系マルテンサイトステンレス 鋳鋼は^{1)~6)}耐食性, 耐キャビテーション性ならびに溶接性が優れているとともに高強度, 高靱性を有しているため, 船舶用推進機, 水力発電用ランナー等に用いられている. Ni 含有量の増加は 鋳造性ならびに 熱的取り扱い上問題は あるものの, 靱性およびキャビテーション性の改善に有効であるとされてきた^{7)~10)}.

本鋼種の優れた靱性は焼もどし温度で析出したオーステナイトによるものであるという説明が従来からなされているが, Ni 量, オーステナイト量と靱性, 強度との関係についての研究¹¹⁾¹²⁾は十分に行われているとはいえない. そこで, 本研究では 4~6% の Ni を含有した 13Cr 系マルテンサイトステンレス 鋳鋼を用いて, 各種焼もどし条件下で機械的性質およびオーステナイト量を調べ靱性に及ぼす Ni 量の影響について検討した.

2. 実験方法

2.1 供試材および熱処理

供試材は 0.04%C-13Cr 鋼を基本に Ni 量のみを 4, 4.5, 5 および 6% の 4 段階に変化させ他成分は工業的レベルで一定とした. このような鋼種を高周波誘導炉によりそれぞれ 50 kg 溶製して自硬性 Y ブロック砂型に 鋳込み, 1050°C×20 h の焼鈍を行った. 得られた化学成分を Table 1 に示す. 各供試材は 950°C×10 h の加

熱保持後空冷し, 550°C~650°C の温度範囲で焼もどしを行った. ここで焼もどしの加熱時間は 10 h と一定に, 加熱温度からの冷却は大型 鋳鋼品の炉冷を考慮して 20°C/h とした. 一方焼もどし温度からの冷却中における靱性劣化を検討するため, 各焼もどし温度から水冷し, 炉冷試料との比較を行った.

本実験では Ni 量による変態点の変化を熱膨張自動変態測定装置 (Formastar F) を用いて測定した. この時のオーステナイト化条件は 950°C×15 min であり, 950°C までの加熱速度は 3°C/min である. 得られた結果は Fig. 1 に示すように, 直線的な線膨張は約 500°C 付近からわずかに収縮し始め, さらに温度が上昇すると急激に収縮が起こる. この温度 (A_{c1} と定義する) は Ni 量の増加とともに低温側に移行しており ($A_{c1}: 4\text{Ni} =$

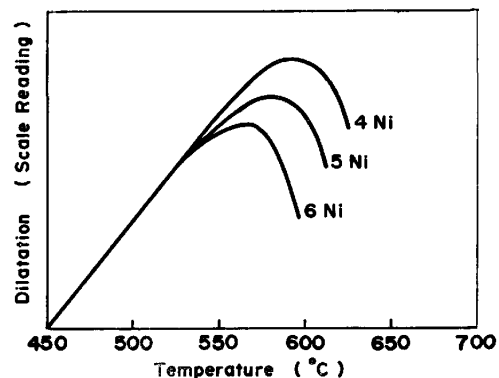


Fig. 1. Dilatation curves of 13Cr-Ni cast steels during heating process.

昭和 57 年 4 月本会講演大会にて発表 昭和 58 年 4 月 26 日受付 (Received Apr. 26, 1983)

* (株)日本製鋼所室蘭製作所 (Muroran Plant, The Japan Steel Works, Ltd., 4 Chatsu-cho Muroran 051)

Table 1. Chemical composition of steels used for this study. (wt%)

Steel	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Cu	Mo	N
4 Ni	0.04	0.33	0.73	0.013	0.015	3.96	12.27	0.09	0.25	0.032
4.5 Ni	0.05	0.36	0.76	0.014	0.015	4.52	12.53	0.11	0.23	0.032
5 Ni	0.04	0.36	0.74	0.014	0.013	4.96	12.48	0.10	0.23	0.032
6 Ni	0.05	0.36	0.73	0.013	0.016	5.96	12.48	0.12	0.23	0.032

597°C, 5Ni : 585°C, 6Ni=568°C), 1%Ni 当たりの A_{c1} 降下率は 30°C である。

2.2 機械試験および組織観察

ビッカース硬さの測定は 50 kg の荷重で行った。また、シャルピー衝撃試験は 2 mmV ノッチ試験片を用いて行い、破面遷移温度 (FATT) を求めた。その後 20°C および FATT 近傍温度で試験したシャルピー衝撃試験片破面の中央部を走査型電子顕微鏡 (SEM) で観察した。またマイクロ組織は光学顕微鏡ならびに炭化物抽出レプリカを透過電子顕微鏡 (TEM) で観察した。炭化物抽出レプリカの作製は試料のエッチングに酸性ピクリン酸を、またカーボン膜のはく離には 10% 塩酸アルコールを用いて行なった。

2.3 オーステナイト測定および腐食試験

オーステナイト量は DURNIN¹³⁾らの方法により X線回折線の積分強度から計算した。熱処理ままならびに引張変形を加えた試料から 10×25×3 (mm) の試片を切り出し、エメリー研磨後化学研磨で表面を仕上げた。使用した X線は MoK α 線でスキャニング速度 1°/min で行なった。回折面は α (211), γ (220), γ (311) の組み合わせであり、積分強度の計算は Gauss の数値積分公式を用いた¹⁴⁾。

シャルピー衝撃試験片の破片を整形し、6.0% HNO₃ 水液中に室温で 24 h 静止浸漬したのち腐食減量を測定した。ここで HNO₃ 濃度を 6.0% にしたのは、13Cr-Ni 鋼の腐食が最も大きいからである¹⁵⁾。定電位測定は 1N H₂SO₄ 溶液でポテンシオスタットを使用し、照合電極として飽和カロメル電極を用い、2次のアノードピーク電流値を求めた。

3. 実験結果

3.1 焼もどし温度と強度、靱性との関係

焼ならし試料を 550°C~650°C の温度で 10 h 焼もどしたときに得られた硬さおよび衝撃性質を Fig. 2 に示す。硬さは焼もどし温度の上昇とともに低下し、600°C で最低値を示したのち再び高くなる傾向がある。一方、各焼もどし温度における硬さは Ni 量の増加とともに高くなり、最低硬さを示す 600°C 焼もどしの試料と比較

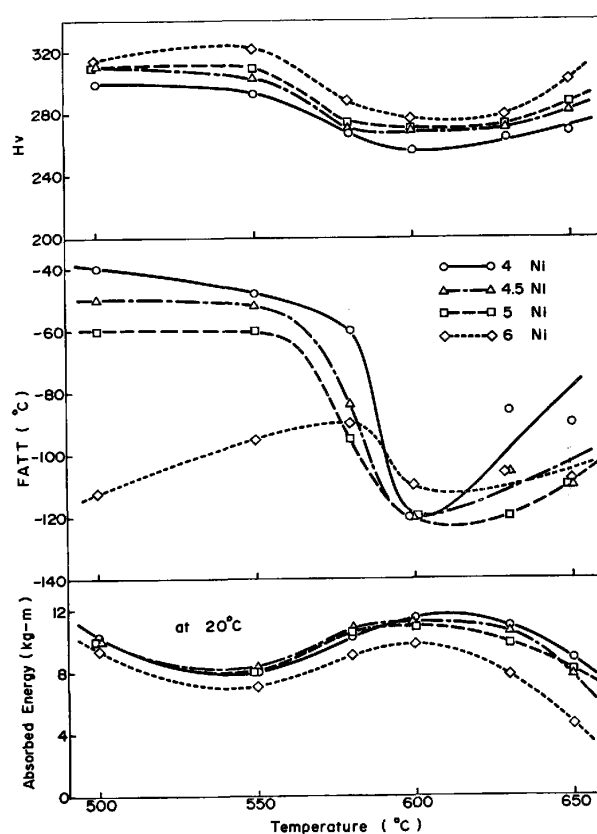


Fig. 2. Temper curves of 13Cr-Ni cast steels.

すると、4Ni 鋼と 6Ni 鋼では Hv で 20 の差がある。FATT は 6%Ni 鋼を除く 4~5%Ni 鋼の場合、硬さとの関係と同様に焼もどし温度の上昇とともに低下し、600°C 近傍で最低値を示した後再び上昇する。一方、6%Ni 鋼では試験した焼もどし温度範囲内では加熱温度依存性が小さく、4~5%Ni 鋼に比較すると FATT は低い。

室温の衝撃値はいずれも 500°C~550°C の温度まで低下したのち上昇し、600°C で最大値を示してから再び低下する傾向がある。なお、焼もどし温度によらず室温の衝撃値は Ni 量の増加とともに低下する傾向が認められた。

Fig. 3 は 550°C および 600°C で焼もどした試料のシャルピー衝撃遷移曲線を示す。Fig. 2 に示したように 550°C の焼もどしでは軟化不足であるため、FATT

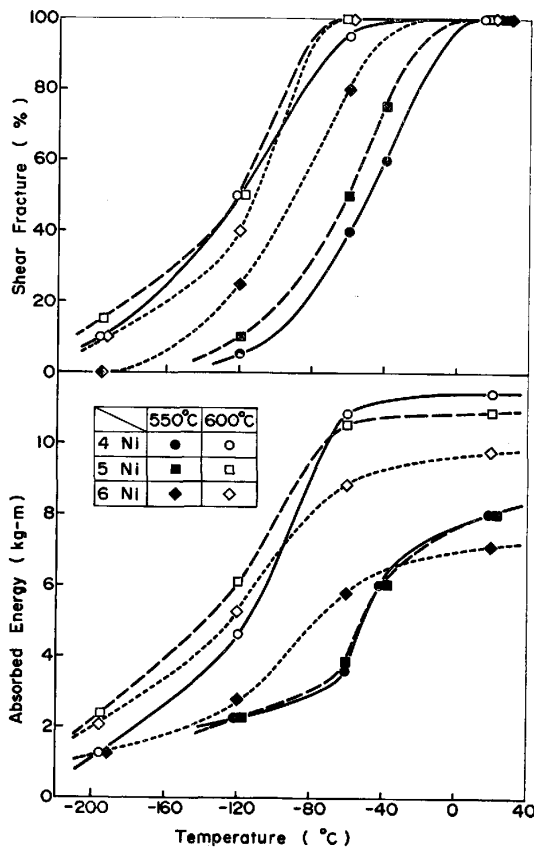


Fig. 3. Charpy impact transition curves of specimens normalized and tempered at 550°C and 600°C.

が高くまた Upper shelf energy (20°C の衝撃吸収エネルギーに相当する) も低い。本試験範囲では 600°C の焼もどしで最も高い Upper shelf energy が得られているが、Ni 量の増加とともに低下している。一方、遷移温度領域においては Ni 量の高いものほど吸収エネルギーが高くなる傾向があるため、試験温度が低下するとともに遷移曲線が交差し、4Ni 鋼で最も低い吸収エネルギーとなつている。このような傾向は 550°C の焼もどしの場合も同様であつた。

3.2 ミクロ組織および破面形態

600°C で焼もどした試料の光学顕微鏡組織およびレプリカによる TEM 組織を Photo. 1 に示す。いずれもラスマルテンサイトが焼もどされたものであり、光学顕微鏡では Ni 量による差は認められないが、レプリカを用いた観察では Ni 量によつてミクロ組織の差が認められる。13Cr-Ni 鋼では焼もどし加熱過程に、平行に並んだラス間の境界にオーステナイトが薄いフィルム状に析出し、それが室温まで安定に存在することが知られている^{1)~6)}。レプリカ観察ではこのようなフィルム状の析出オーステナイトが Ni 量の増加とともに、緻密かつ多量に分布しているのがわかる。

Photo. 2 に 550°C ならびに 600°C で焼もどした試料のシャルピー衝撃試験片破面の中央部における SEM 写真を示す。600°C で焼もどした試料の延性破壊域 (試験温度: 20°C) での破面は Photo. 2(g), (h), (i), に示したように、細かいディンプルのネットワークと通常認められる比較的浅いディンプルパターンが混在したもので、Ni 量による顕著な差は認められない。遷移温度領域である FATT 近傍温度で試験した試験片でも、550°C の焼もどしでは脆性破面領域はすべて劈開破壊を呈しており、Ni 量による差は認められない。一方、600°C 焼もどし試料の場合、4%Ni 鋼の脆性破面が一部粒界破壊を呈しているものの大部分がへき開であるのに対して、5% および 6%Ni 鋼では粒界破壊が支配的である。すなわち、Ni 量の増加とともに粒界の脆化が顕著となり、脆性破壊がへき開型から粒界型へと変化している。

3.3 残留オーステナイト

3% 以上の Ni 量を含有した 13Cr-Ni 系マルテンサイトステンレス鋼は焼もどし熱処理過程で、ラス境界に析出したフィルム状のオーステナイトが安定であるため、そのまま室温までもちきたされる。Fig. 4 は X 線回折によつて求めたオーステナイト量を示す。各試料ともにオーステナイト量は加熱温度の上昇とともに増加しているが、同じ焼もどし温度で比較すると、Ni 量の高いものほど多く、600°C の焼もどしの場合、4%Ni 鋼で 22%、5%Ni は 37%、6%Ni では 4%Ni 鋼の 2 倍近い 45% にもなつている。

このようなラス境界に残留したフィルム状のオーステナイトはクラック進展の抵抗となり、機械的性質特に破壊靱性を改善するといわれており、その形態分布によつては引張変形または衝撃変形によりマルテンサイト化し消費される。Fig. 5 に 10% の引張変形を付与した試験片ならびに 20°C で衝撃試験を行つたシャルピー衝撃

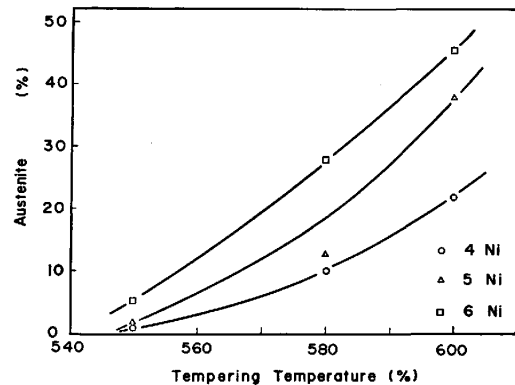


Fig. 4. Relation between austenite content and tempering temperature of 13Cr-Ni cast steels.

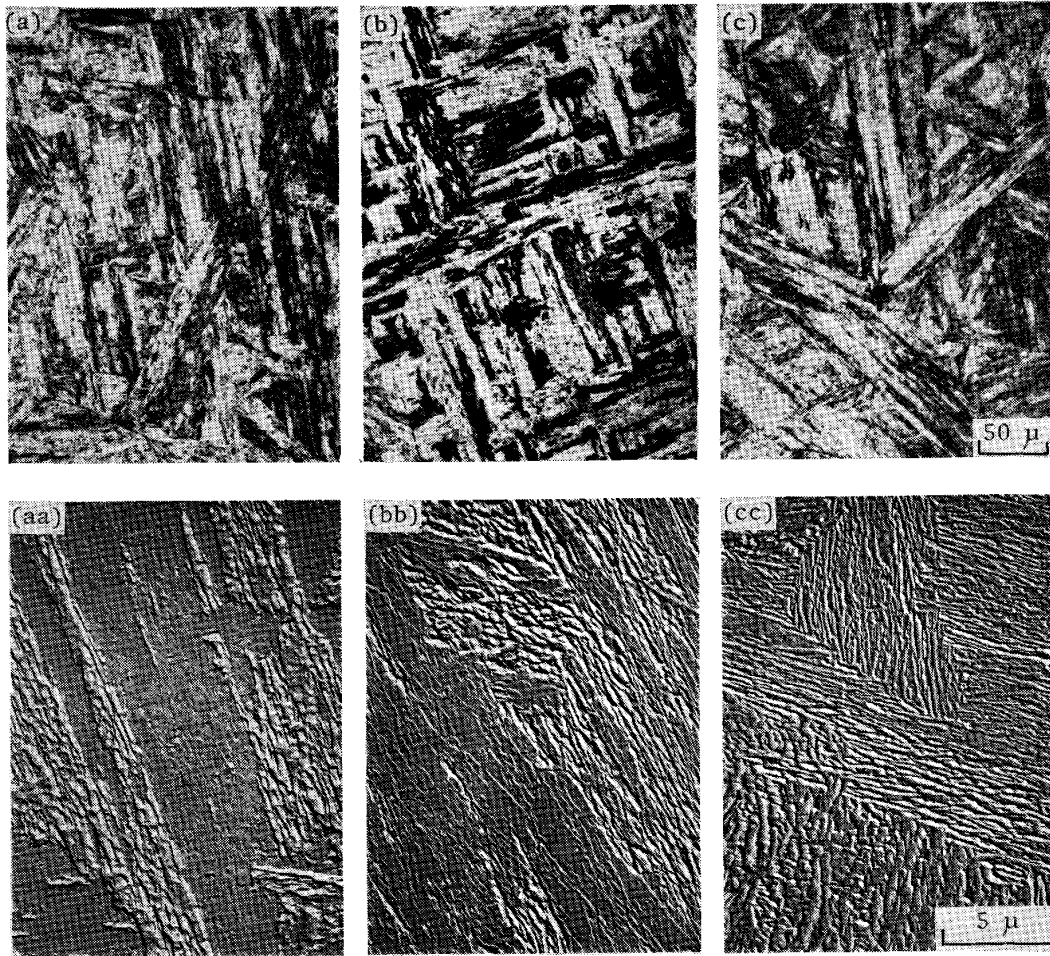


Photo. 1. Optical micrographs (top row of picture) and carbon extraction replicas of the specimens tempered at 600°C. (a), (aa) 4%Ni, (b), (bb) 5%Ni, (c), (cc) 6%Ni.

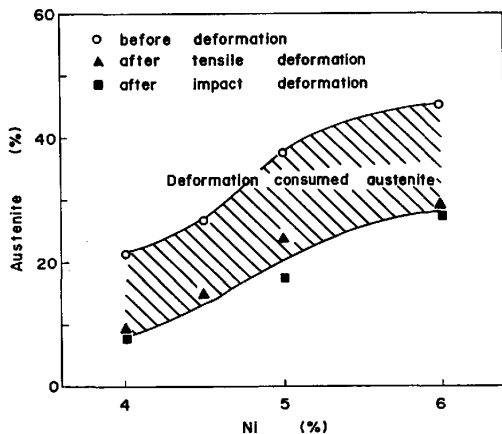


Fig. 5. Change in austenite content of 13Cr-Ni cast steels with the deformation.

試験片破面近傍のオーステナイト量を試験前の値と比較して示した。ここで、用いた試料は 600°C で焼もどしを行ったものであるから、変形前では Ni 量によるオーステナイト量に顕著な差があるが、変形によりマルテンサイトに変態したオーステナイト量は Ni 量によらず約 15% とほぼ一定の値を示した。

4. 考 察

本実験結果から、13Cr-Ni 鋳鋼の靱性は焼もどし温度および Ni 量によつて必ずしも一義的に決定されず、また延性破壊域と遷移領域では衝撃性質に変化があることがわかつた。以下に靱性と Ni 量との関係について考察する。

4.1 強度と靱性の関係

任意温度における衝撃エネルギー E はクラック発生エネルギー E_i と進展エネルギー E_p の和として、次式で表すことができる¹⁷⁾。

$$E = E_i + E_p \dots\dots\dots (1)$$

ここで、 E_p は脆性破壊に要するエネルギー E_b と繊維状破壊に使用されるエネルギー E_f に分けられる。さらに、 E_b はへき開破壊エネルギー E_c と粒界破壊エネルギー E_g の和であるから、 E_p は(2)式で表される。

$$E_p = E_c + E_g + E_f \dots\dots\dots (2)$$

ここで、へき開破壊に要するエネルギーは 0.008 kg-m 程度であり、粒界破壊エネルギーも非常に低いから衝撃

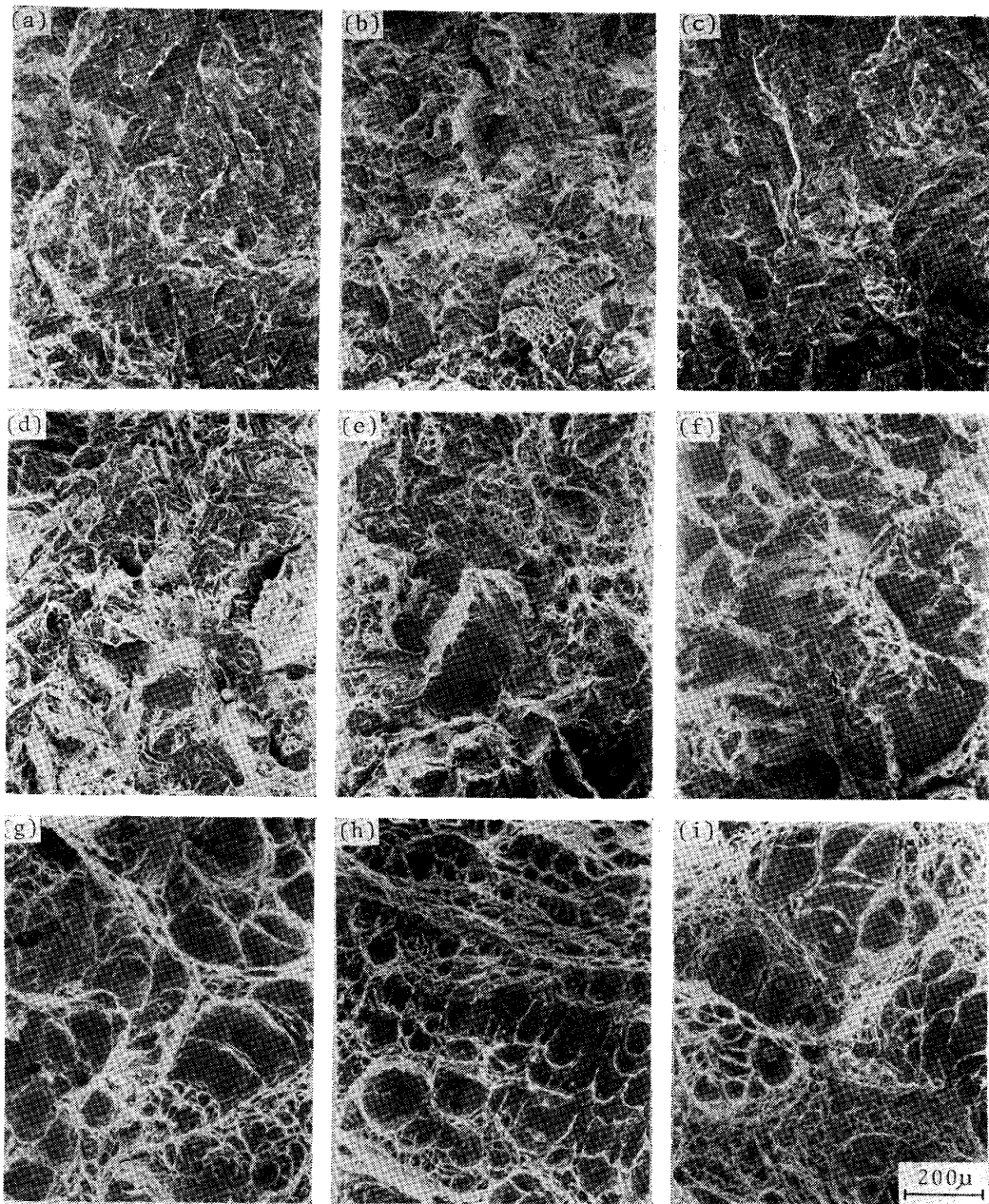


Photo. 2. Scanning electron fractographs of steels tempered at 550°C, (a)~(c) and 600°C, (d)~(i). (a)~(f): tested at FATT, (g)~(i) tested at 20°C, (a) (d) (g): 4%Ni, (b) (e) (h): 5%Ni, (c) (f) (i): 6%Ni.

エネルギーは(3)式で近似できる.

$$E = E_i + E_f \dots\dots\dots (3)$$

Fig. 6 は延性破壊域である 20°C の衝撃値 (Upper shelf energy に相当し以下 E_m で表す) と遷移領域にある -60°C の値を硬さとの関係で整理したもので, E_m と硬さ HV には(4)式で表されるよい直線関係があることがわかる.

$$E_m(\text{kg-m}) = -0.0663 HV + 28.4 \dots\dots\dots (4)$$

このことから E_m は Ni 量等によらず硬さ, すなわち強度レベルのみによつて一義的に決定され, Fig. 2 に示

した焼もどし曲線にしたがつてマルテンサイトを軟化することにより衝撃値は向上する. 一方, 遷移領域で試験した -60°C の衝撃値はばらつきが大きく, 硬さだけでは整理できず種々の要因を考慮する必要がある.

衝撃値と靱性破面率 (繊維状破壊) F との間には Fig. 7 に示すように, 各強度レベルに依存した直線関係が得られ, NEWHOUSE¹⁷⁾ が主張しているように衝撃エネルギーが延性破面の比率に依存するという(5)式の関係と一致する.

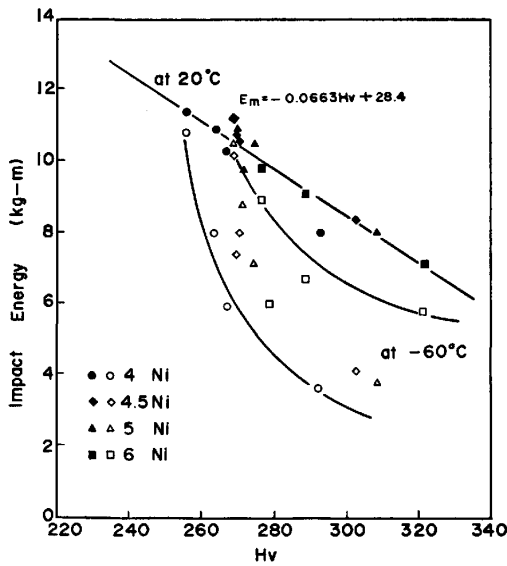


Fig. 6. Relation between hardness and impact energy of 13Cr-Ni cast steels.

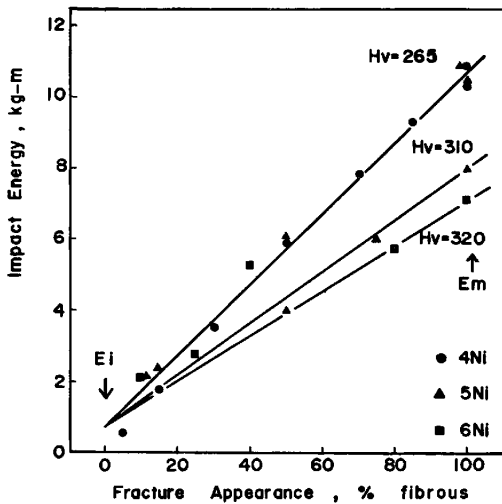


Fig. 7. Relation between per cent fibrous fracture and impact energy for 13Cr-Ni cast steel.

$$E = E_i + \frac{(E_m - E_i)}{100} F \dots \dots \dots (5)$$

ここで、一定試験温度における F の支配因子は Ni 量と残留オーステナイト量、 γ_R であることは Fig. 8 に示した F と γ_R の関係から明らかである。Fig. 8 に示したように F は γ_R の増加とともにほぼ直線的に上昇するが、直線の勾配は Ni 量の高いものほど低いため、 γ_R が 10~20% 以上では Ni 量の低い試料ほど F が高いという結果になっている。このように F が Ni 量と γ_R の影響を受けることが Fig. 6 に示した同一硬さにおける衝撃エネルギーのばらつきの原因と考えられる。

4.2 粒界脆化による靱性の劣化

焼もどし加熱によつてラス境界等に析出したフィルム状のオーステナイトの靱性に対する効果¹⁸⁾は、(1)量、

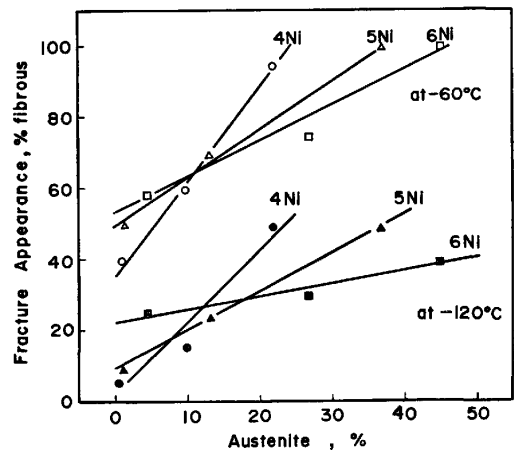


Fig. 8. Effect of Ni and austenite content on per cent fibrous fracture in 13Cr-Ni cast steel.

(2)分布形態、(3)組成、(4)安定性、(5)基地との関連などにより複雑に影響されるが、Fig. 5 に示したように引張変形ならびに衝撃変形によつて 15% 前後のオーステナイトがマルテンサイト変態されることおよび γ_R の増加により F が高くなる (Fig. 8) ことから、炭素量が低く変態誘起マルテンサイトの延性が高い本鋼種では、靱性の向上はオーステナイトそれ自体の効果 (shock absorber など) と変態誘起塑性の作用によるものと考えられる¹⁴⁾¹⁸⁾¹⁹⁾。Ni は C, Mn などとともにオーステナイトを化学的に安定化させるから²⁰⁾、 γ_R が約 15% 以下の領域においては shock absorber としての効果により、靱性破面率は Ni 量が多い試料ほど高くなっている。しかしながら γ_R が 15% を超すと Ni 量が多いものでは逆に F が低下するようになり、また Photo. 2 に示されているように脆性破面形態がへき開型から粒界型に移行する傾向が認められる。これより、Ni 量の増加は粒界の脆化を助長するものと推測される。

引張延性、 ϵ_f は微視的き裂の不安定伝播が生じる引張応力レベル σ_f と引張降伏応力 σ_y との差に関連づけられ、(6)式の関係が成立する²¹⁾。

$$\epsilon_f = \frac{\sigma_f - \sigma_y}{(d\sigma/d\epsilon)} = \frac{\sigma_y}{(d\sigma/d\epsilon)} \left(\frac{\sigma_f}{\sigma_y} - 1 \right) \dots \dots \dots (6)$$

また σ_f と σ_y は(7)、(8)式で表される。

$$\sigma_f = 4G\gamma_m d^{-1/2} / K_y \dots \dots \dots (7)$$

$$\sigma_y = \sigma_1 + K_y d^{-1/2} \dots \dots \dots (8)$$

ここで、 G は剛性率、 d は結晶粒径、 σ_1 は摩擦応力、 K_y は粒界への転位集積に関する定数、 γ_m はき裂先端近傍でなされる仕事で粒界の脆化と直接関係づけられる。粒界強度 (γ_m に相当する) およびへき開強度は模式的には Fig. 9 で示されるから、粒界の脆化によつて F が低下し、ひいては靱性も劣化することが(5)式およ

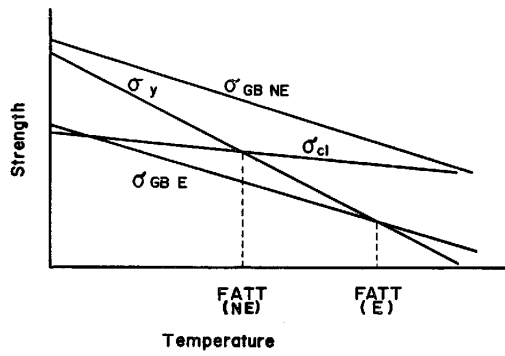


Fig. 9. Schematic fracture diagrams illustrating the effect of toughness degradation on fracture strength for a martensitic steel.
 σ_y : yield strength, σ_{cl} : cleavage fracture stress, $\sigma_{GB NE}$, $\sigma_{GB E}$: grain boundary fracture strength, NE: Non-embrittled, E: Embrittled.

び(6)式の関係から明らかである。

Fig. 10 は 600°C で焼もどした試料 (炉冷試料) の γ_R と 6.0% HNO_3 腐食試験による腐食減量ならびに定電位測定から得られた 2 次のアノードピーク電流を Ni 量との関係で示す。また、図中には焼もどし温度から水冷した試料の FATT との差 $\Delta FATT$ ($FATT_{FC} - FATT_{WQ}$) も示した。 $\Delta FATT$ は 4%Ni 鋼で 20°C, 6%Ni 鋼では 40°C であり、焼もどし温度からの徐冷によつて靱性が劣化し、その傾向は Ni 量の増加とともに顕著になることがわかる。また、Ni 量の増加によつて γ_R も多くなることから、 $\Delta FATT$ は γ_R とも関係があると推測される。 Fig. 10 に示した 2 次アノードピーク電流および 6.0% HNO_3 中の腐食減量は 13Cr マルテンサイト系ステンレス鋼の粒界腐食特性を評価したものであり¹⁶⁾、 $\Delta FATT$ の傾向と比較的良好一致を示している。

Photo. 3 は耐食性評価試験に用いた 600°C で焼もど

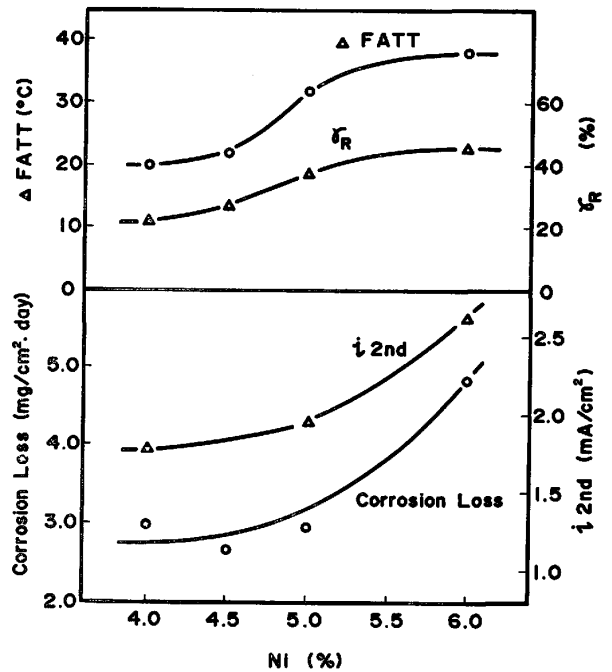


Fig. 10. Variation in $\Delta FATT$, austenite and corrosivity with Ni content.

した試料 (炉冷試料) の炭化物抽出レプリカを TEM で観察したものである。炭化物は粒内およびオーステナイト粒界の第二相 (析出オーステナイトと推定される) 近傍に析出しており、とくに粒界への炭化物析出は Ni 量の増加とともに顕著である。Ni 量の増加による耐食性の劣化は Cr を含有した炭化物の生成によりその周囲の Cr 量が低下したことによると考えられる。このような炭化物の析出は $\Delta FATT$ の結果から焼もどし温度からの冷却過程で起こり、また炭化物抽出レプリカ観察から γ_R に起因するものであると考えられる。すなわち、焼もどし加熱により析出したオーステナイト中に固溶して

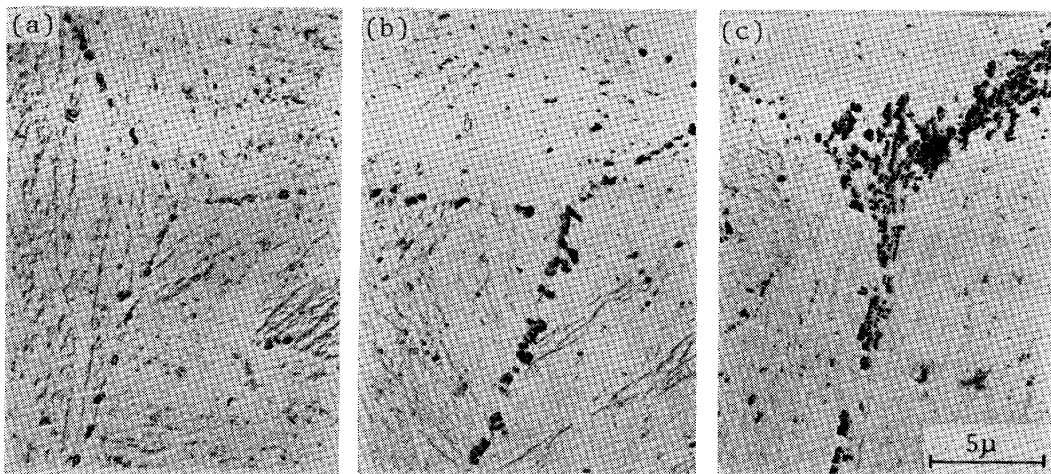


Photo. 3. Effect of Ni content on grain boundary carbide precipitate in 13Cr-Ni cast steels. (a) : 4%Ni, (b) : 5%Ni, (c) : 6%Ni

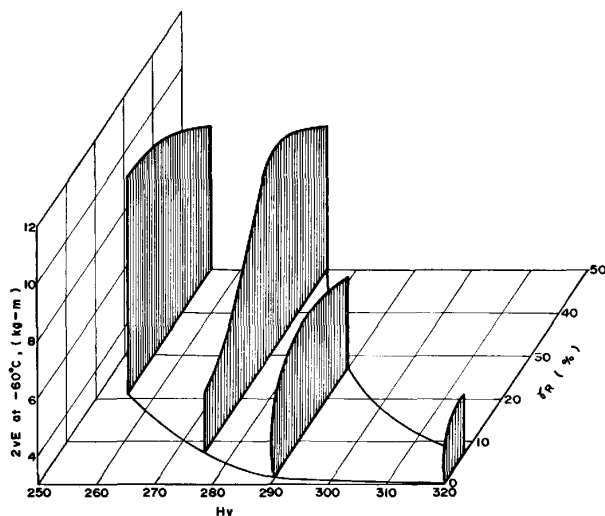


Fig. 11. Effect of austenite content and hardness on impact energy at -60°C .

いた炭素の大部分が冷却過程で溶解度の低下により排斥され⁶⁾²²⁾, とくにオーステナイト粒界における偏析凝集が著しいものでは結晶粒界の強度を低下させるために(そのため F も低下する) 衝撃値が低下するものと考えられる。

このような現象は γ_R が約 15% を超えると顕著であり, 衝撃変形により消費される γ_R と一致した関係になつている。したがつて, 遷移領域における衝撃値(試験温度: -60°C) を硬さおよび γ_R との関係で三次元的に整理すると Fig. 11 に示すように, 各硬さレベルで比較すると, γ_R が 15% 程度までは γ_R の増加とともに衝撃値は向上しているが, 20% を超えるところでは逆に低下している。

5. 結 言

Ni を 4~6% 含有する低炭素 13Cr 系マルテンサイトステンレス鋼の靱性に及ぼす Ni 量の影響について実験し, 次のことがわかつた。

(1) 13Cr-4~6%Ni 鋼は 600°C 近傍の温度で焼もどしすると高い靱性が得られる。

(2) Upper shelf energy E_m は焼もどし軟化による硬さ HV により一義的に決定され, 次式で表される。

$$E_m(\text{kg-m}) = -0.0663HV + 28.4$$

(3) Ni 量の増加は A_{c1} を低下させるため強度低下

が難しく, Upper shelf energy は低下する。

(4) 遷移温度領域における衝撃値は硬さと焼もどし加熱により析出するオーステナイト量によつて決定される。

(5) Ni 量の増加とともに残留オーステナイト量が多くなり, 約 20% を超すと焼もどし温度からの徐冷過程で粒界の脆化が起こり, 衝撃値を低下する。

おわりに, 本研究をまとめるに当たつて御指導をいただいた(株)日本製鋼所室蘭製作所研究部竹之内朋夫博士ならびに熱心の実験に従事された波多野隆司氏に深甚なる謝意を表する。

文 献

- 1) E. ZIGG and T. GEIGER: S.A.A.T., 23 (1957), p. 71
- 2) S. ARWIDSON, G. BAGSTRÖM, and L. HELLNER: ISI Publication (1969) 117, p.1
- 3) M. GROUNDNESS and S. RAO: Trans. ASM, 62 (1969), p. 902
- 4) P. GUIRALDENG, B. VIEILLARD, and J. HOCHMAN: Men. Sci. Rev. Met., 69 (1972), p. 855
- 5) W. GYSEL and E. GERBER: Konstruieren & Giessen (1978) 2, p. 17
- 6) Y. IWABUCHI and S. SAWADA: ASTM STP 756 (1982), p. 332
- 7) 徳田 昭, 熊田有宏, 中川嘉一: 日本製鋼所技報, 21 (1970), p. 3142
- 8) 伏見次男, 大島俊彦: 日立評論, 54 (1972), p. 461
- 9) 後藤伸宏: 鋼と鍛鋼 (1977) 294, p. 8
- 10) 中島常生, 桑原敏行: 鋼物, 46 (1973), p. 330
- 11) 木村泰廣, 大室雄蔵: 鉄と鋼, 66(1980), S1080
- 12) 小林俊郎, 橋 敬, 上田俊完: 鉄と鋼, 68 (1982), p. 1054
- 13) J. DURNIN and K. A. Rida: JISI, 206 (1968), p. 60
- 14) 岡林邦夫, 富田恵之, 黒木郁夫: 鉄と鋼, 62 (1976), p. 661
- 15) 岩瀬義孝, 波多野隆司: 鉄と鋼北海道支部大会 (1981)
- 16) 石川雄一, 尾崎敏範, 矢沢節雄, 向井喜彦: 腐食防食, 討論会 (1981), p. 14
- 17) D. L. NEWHOUSE: Welding J. (1963), p. 105 S
- 18) 須藤 一: 日本金属学会報, 14 (1975), p. 681
- 19) 大岡耕之, 三村 宏, 矢野清之助, 杉野和男, 樋泉 武: 日本金属学会誌, 30 (1966), p. 442
- 20) 牧 正志, 田村今男: 鉄と鋼, 67 (1981), p. 852
- 21) A. S. TETELMAN and A. J. McEVILY, Jr: Fracture of Structural Materials (1970), p. 142
- 22) 新井 宏: 鉄と鋼, 56 (1970), p. 44