

© 1984 ISIJ

13Cr-3.8Ni 鋳鋼の靱性劣化におよぼす 焼もどし条件の影響

論文

岩 淵 義 孝*

Effect of Tempering Condition on Toughness Degradation in 13Cr-3.8Ni Cast Steel

Yoshitaka IWABUCHI

Synopsis :

It is known that the toughness of 13Cr-3.8Ni cast steel decreases when the steel is tempered at around 550°C and cooled at slow rate. Effects of tempering temperature, holding time and repetition of tempering on toughness deterioration of the steel are investigated by means of metallurgical observation and mechanical test. It is found that toughness decreases with increase of yield strength which accompanies the increase of corrosion loss in 6.0% HNO₃ solution. Fracture appearance transition temperature and yield strength tend to decrease with the increase of the degree of tempering, while the amount of austenite increases. Toughness is recovered when the steel is tempered at higher temperatures such as 630°C. From these results it is considered that the deterioration of toughness during tempering is ascribed to the rejection of carbon from reverted austenite during slow cooling and the formation of carbide.

1. 緒 言

焼入状態の 13Cr-3.8Ni 鋳鋼は逆変態オーステナイトが析出されるような温度で焼もどすと優れた衝撃性質が得られる。これは、A_{C1} 前後の熱処理によつてマルテンサイトが軟化するとともに、室温まで安定にもちたされるオーステナイトによるものと報告されている¹⁾²⁾。

一方、13Cr-Ni 鋳鋼は焼もどし温度からの徐冷によつて衝撃値が低下する^{3)~5)}。この現象は焼もどし加熱により析出したオーステナイトが徐冷過程に不安定化、変態、析出などを起こすためと考えられる⁶⁾。このような靱性の劣化は焼もどし加熱温度、徐冷方法およびそれらの繰り返しにも大きな影響を受けるが、この現象についての詳しい研究はほとんどなされていない⁷⁾⁸⁾。

そこで本研究では、水車ランナー材に用いられている 13Cr-3.8Ni 鋳鋼の焼もどし加熱温度、時間とそれらの繰り返し条件を変え、徐冷過程で生じる靱性劣化について検討を行つた。

2. 実験方法

2.1 供試材および熱処理

供試材は塩基性電気炉で溶製し自硬性砂型 (150 t × 300 h × 700 wmm) に鋳込んだもので、Table 1 に得られた化学成分を示す。熱処理条件は Fig. 1 に示すように、

1050°C で均一化焼なまし、950°C × 10 h A. C. の焼ならし後 580°C、600°C および 630°C の温度で 10~100 h の焼もどしをするとともに、さらに各温度で 10 h の繰り返し加熱を行つた。

2.2 衝撃試験および引張試験

熱処理後の試片より JIS 4 号の 2mmV ノッチシャルピー衝撃試験片を切り出して、種々の温度で衝撃試験を行つた。また、引張試験はインストロン型試験機を用い、0.5% 歪みまで 0.3%/min の歪み速度で行つた。

Table 1. Chemical composition of the casting (wt%).

C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Cu	Mo
0.05	0.50	0.71	0.013	0.013	3.83	12.77	0.12	0.27

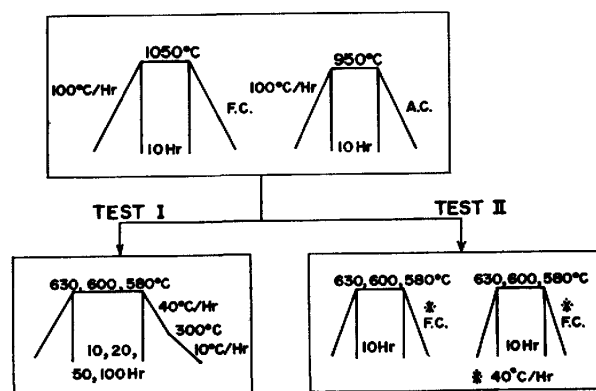


Fig. 1. Heat treatment employed in this study.

昭和 56 年 11 月本会講演大会にて発表 昭和 58 年 11 月 9 日受付 (Received Nov. 9, 1983)

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

2.3 組織および破面観察

各熱処理試験片の組織観察を電子顕微鏡による抽出レプリカ法により行うとともに、衝撃試験後の破面中央を走査型電子顕微鏡で観察した。ここで、組織のエッチングには酸性ピクリン酸を、炭化物抽出レプリカ膜のはく離には 50% 塩酸を用いた。

2.4 オーステナイト量と腐食量の測定

熱処理後の試料を用いて、室温で安定に存在する残留オーステナイト量をX線回折によつて測定した。この場合、使用した回折面は α (211), α (200), γ (220), γ (200), γ (311) の組み合わせであり、 $\text{MoK}\alpha$ 線を用いた。なお、方法の詳細は文献⁹⁾に記したとおりである。

腐食減量はシャルピー衝撃試験片の破片を用い、6.0% HNO_3 水溶液中に 24 h 室温で浸漬後に測定した。ここで、 HNO_3 濃度を 6.0% にしたのは室温中ではこの濃度において最も腐食量が大きいからである¹⁰⁾。

3. 実験結果

3.1 諸性質に及ぼす焼もどし加熱条件の影響

Fig. 2 は 580°, 600° および 630°C で焼もどした場合の保持時間と引張性質の関係を示す。このように、伸び、絞りなどの延性は焼もどし加熱時間によつて

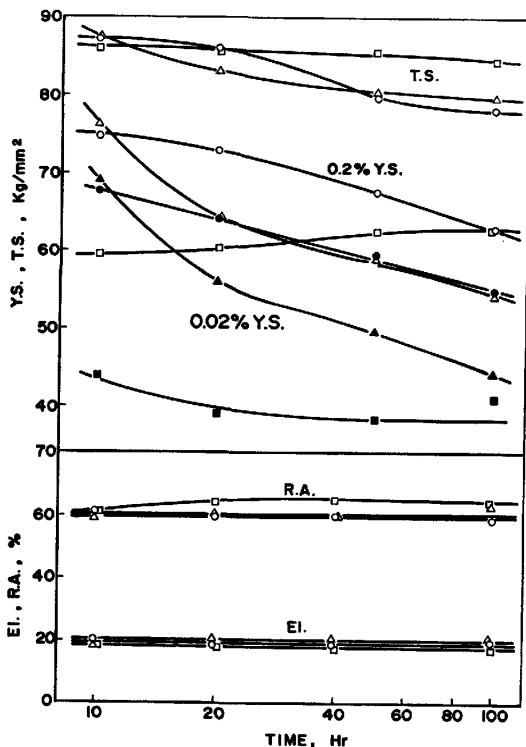


Fig. 2. Relation between tensile properties and holding time of tempering at 580°, 600° and 630°C in 13Cr-3.8Ni cast steel.

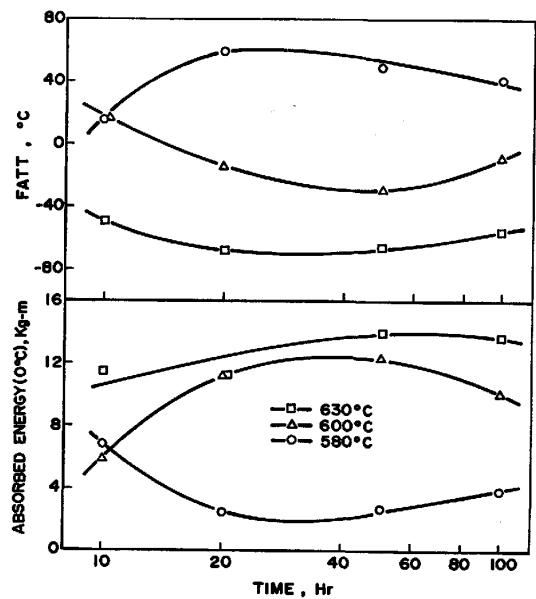


Fig. 3. Relation between Charpy impact properties and holding time of tempering at 580°, 600° and 630°C in 13Cr-3.8Ni cast steel.

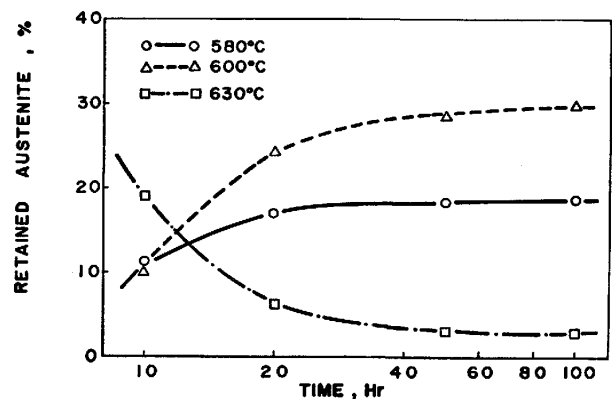


Fig. 4. Relation between percentage of retained austenite and holding time of tempering at 580°, 600° and 630°C in 13Cr-3.8Ni cast steel.

ほとんど変化せず、また引張強さも加熱保持時間の増加とともにゆるやかに低下するが、630°Cではその影響は比較的小さい。しかし、降伏強さは加熱条件に大きく依存し、温度の上昇による低下が顕著である。また、降伏強さは 580°C ならびに 600°C の焼もどしの場合、加熱時間の増加とともに低下するが、630°C になると引張強さと同様、加熱時間の影響はほとんど認められなくなる。

Fig. 3 は同じく衝撃性質について示したものであり、加熱時間よりも温度の影響が大きく、焼もどし温度の上昇により高い衝撃性質が得られることがわかる。

これらの熱処理を施した試料の室温におけるオーステナイト量を Fig. 4 に示す。Fig. 4 から明らかなように、焼もどし温度が 580°C と 600°C の場合、加熱時

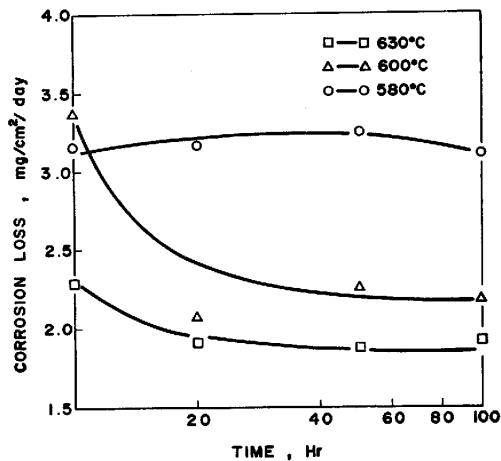


Fig. 5. Relation between corrosion loss in 6.0% HNO₃ solution and holding time of tempering at 580°, 600° and 630°C in 13Cr-3.8Ni cast steel.

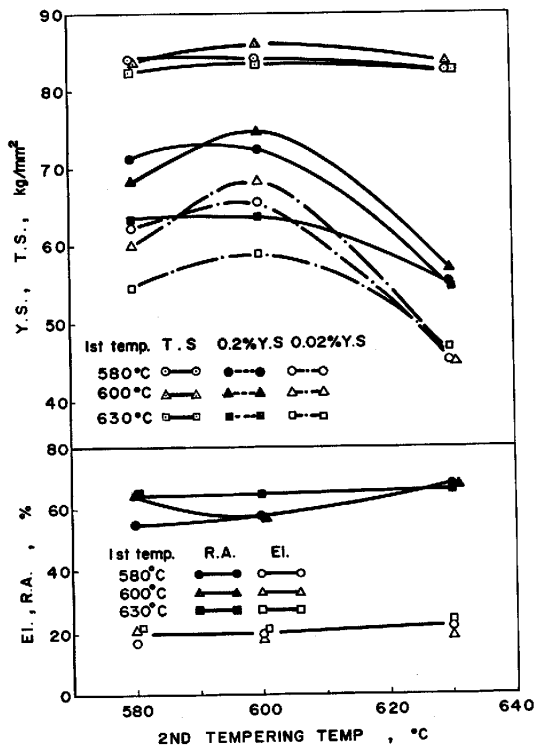


Fig. 6. Effect of tempering and re-tempering on tensile properties in 13Cr-3.8Ni cast steel.

間の増加とともにオーステナイト量は増加し、50 h 以上ではほぼ一定となるのに対して、630°C の場合 10 h 以上の加熱ではかえって減少する傾向を示す。したがって、20 h 以上の加熱では焼もどし温度が 630°, 580°, 600°C の順でオーステナイト量は多くなっている。

Fig. 5 は耐食性との対応をみるため、各焼もどし温度における加熱時間と 6.0% 硝酸中における腐食減量との関係を示した。これによると、腐食減量は Fig. 3 の衝撃性質の関係に似た傾向を示しており、焼もどし加

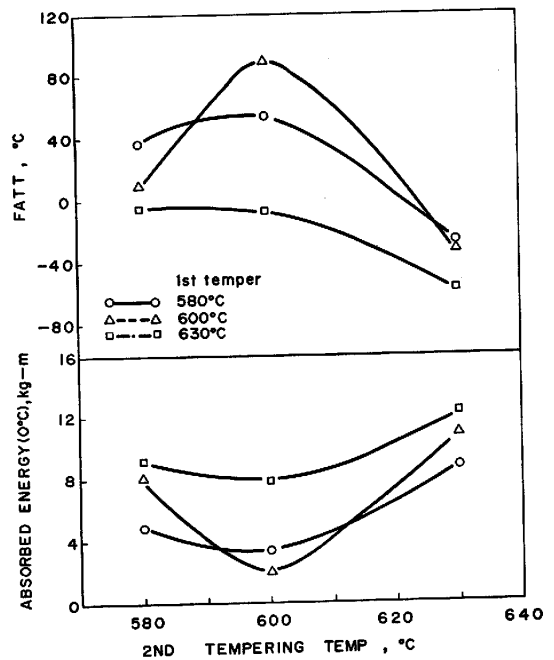


Fig. 7. Effect of tempering and re-tempering on Charpy impact properties in 13Cr-3.8Ni cast steel.

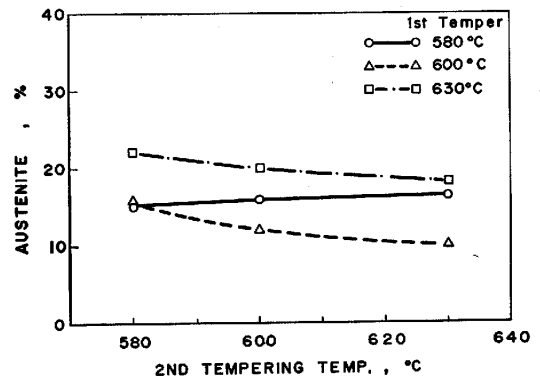


Fig. 8. Effect of tempering and re-tempering on percentage of retained austenite in 13Cr-3.8Ni cast steel.

熱時間よりもむしろ加熱温度の影響が顕著で、加熱温度の低下によつて腐食減量が増す。

3.2 諸性質に及ぼす繰り返し加熱条件の影響

Fig. 6, 7 に引張性質ならびに衝撃性質が、第1段の焼もどしにひき続いて第2段の焼もどしを繰り返した場合に、どのように変化するかをそれぞれ示す。これらの図から明らかなように、引張強さ、伸びおよび絞りには繰り返し加熱にほとんど依存しないが、降伏強さと破面遷移温度 (Fracture appearance transition temperature, 以下 FATT) は大きく依存し、しかも両者は良く似た傾向を示した。これらはいずれも 580°C ならびに 600°C の繰り返し加熱で高くなるが、第1段または第2段に 630°C の加熱を行うと低い値となる傾向が認められる。

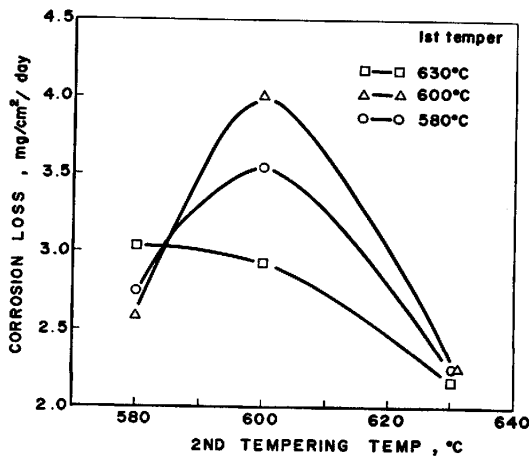


Fig. 9. Variation of corrosion loss with different tempering and re-tempering conditions in 13Cr-3.8Ni cast steel. (6.0% HNO₃ aq. solution)

Fig. 8 は同じく残留オーステナイト量に及ぼす影響を示したものであるが、第1段の焼もどしが 580°C の場合繰り返し加熱条件との顕著な関係は得られず、600°C と 630°C については緩慢であるが第2段の焼もどし温度の上昇とともに低下する傾向が認められる。

これらの試料の耐食性を 6.0% 硝酸による腐食減量で Fig. 9 に示す。このように、腐食減量と繰り返し焼もどし条件との関係は FATT ならびに降伏強さとの傾向に等しく、第1段または第2段の焼もどしを 630°C で行うと腐食減量が低下する傾向が認められる。

4. 考 察

13Cr-3.8Ni 鋼の焼もどしでは炭化物の析出や凝集、転位の再配列や消滅などのほかに、オーステナイトの析出ならびにその後の冷却過程においては析出オーステナイトの増減もしくは安定化、不安定化などの現象が生じ、強度、靱性になんらかの影響を及ぼす可能性が考えられる。

本試験のように種々の温度での加熱ならびにその繰り返しを行つた鋼の焼もどしについては、昇温ならびに降温にともなう焼もどし効果を積算評価できる(1)式のパラメータ、 $\lambda^{(1)}$ で表すことが望ましい。

$$\lambda = \log t - \frac{\theta}{2.3R} \cdot \frac{1}{T} + 50 \dots\dots\dots (1)$$

ここで R はガス定数 (1.98 cal/mol), T は加熱温度 (K), t は加熱時間 (h) であり、50 は定数項を便宜的においたものである。また、活性化エネルギー θ は本鋼種の各焼もどし条件で得られた機械的性質 (M. P.) を時間項 ($\log t$) と温度項 ($1/T$) について重回帰分析を行い(2), (3), (4)式から求めた。

$$M. P. = a \log t + b (1/T) + e \dots\dots\dots (2)$$

$$M. P. = a \{ \log t + b/a(1/T) + 50 \}$$

$$- 50 a + c \dots\dots\dots (3)$$

$$\theta = -2.3R(b/a) \dots\dots\dots (4)$$

このような解析方法によつて求めた 13Cr-3.8Ni 鋼の活性化エネルギーは 68.2 kcal である。

本試験のように焼もどし加熱温度、時間が異なり、また種々の条件を組み合わせる場合、昇温、降温中の加熱も含めて、これらの焼もどし効果を加算する必要がある。熱処理曲線の加熱温度、 T が加熱時間、 t の関数として積分可能な場合、積算パラメータ、 I は(5)式で表される。

$$I = \int \lambda dt = \int \left(\log t - \frac{\theta}{2.3R} \cdot \frac{1}{T} + 50 \right) dt$$

$$\dots\dots\dots (5)$$

このような方法で各焼もどしならびに繰り返し加熱の λ を算出し、降伏強さ、FATT との関係を図. 10 に、またオーステナイト量との関係を図. 11 に示す。これより、降伏強さおよび FATT は λ 値が高くなるにしたがって低下する傾向が認められるが、低い λ 値におけるばらつきが大きく、強度、靱性は焼入状態のマartenサイトの焼もどしによる固相反応だけで一義的に決定されないことが推測される。一方、オーステナイト量は λ 値の上昇とともに増加する傾向がありばらつきも大きい。630°C で焼もどすかあるいは 630°C で第2焼もどしを行つた試料では、逆に λ 値の上昇とともにオーステナイト量は低下し、ばらつきもなくなつていく。

このような残留オーステナイト量は加熱過程でマartenサイトのラス境界ならびにオーステナイト粒界に沿つてフィルム状に析出したものが常温まで安定に持ちこたされたもので、常温で測定されるオーステナイト量は加熱温度における析出オーステナイト量とその安定性に依存する¹²⁾¹³⁾。Fig. 12 は 580°C と 630°C の加熱温度において測定したオーステナイト量と加熱時間との関係に、Fig. 4 の結果をプロットしたものである。これより、各加熱温度におけるオーステナイトは加熱時間とともに単調に増加し、加熱温度の上昇はオーステナイトの生成速度を増すことがわかる。ここで加熱温度におけるオーステナイト量と加熱後徐冷し常温で測定した量を比較すると、580°C 加熱の場合は 100 h 加熱でも析出したオーステナイトは安定で、加熱温度における測定値は常温においても変化はない。しかし、630°C 加熱では 10 h までは変わらないが、それ以上加熱したものでは著しく不安定となり、冷却中にマartenサイト化し低下

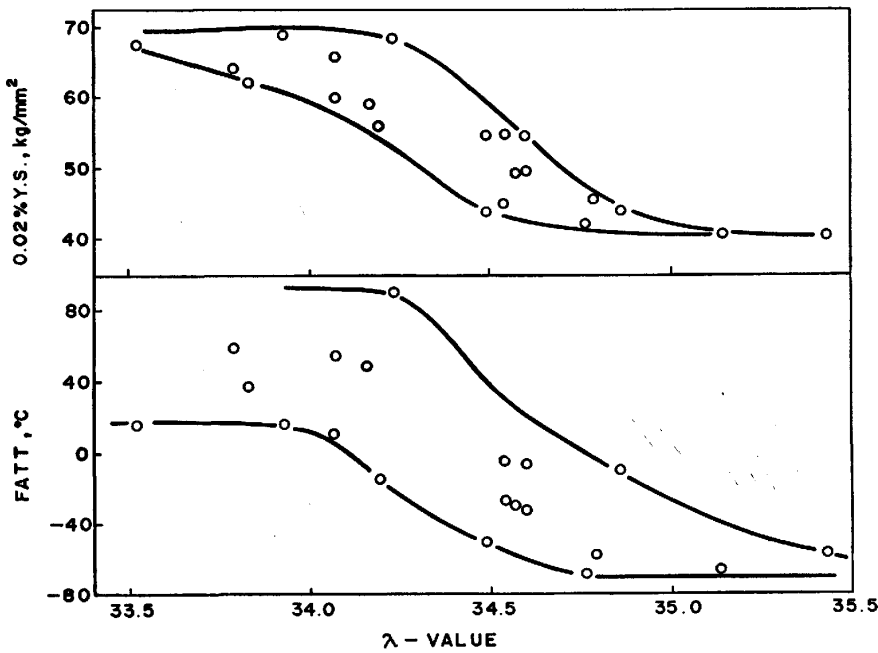


Fig. 10. Variations of 0.02% yield strength and FATT with tempering parameter (λ -value) in 13Cr-3.8Ni cast steel.

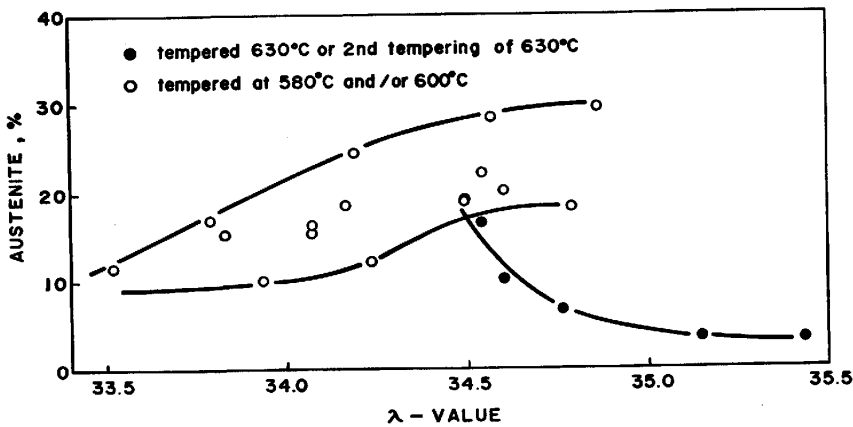


Fig. 11. Percentage of retained austenite as a function of tempering parameter (λ -value) in 13Cr-3.8Ni cast steel.

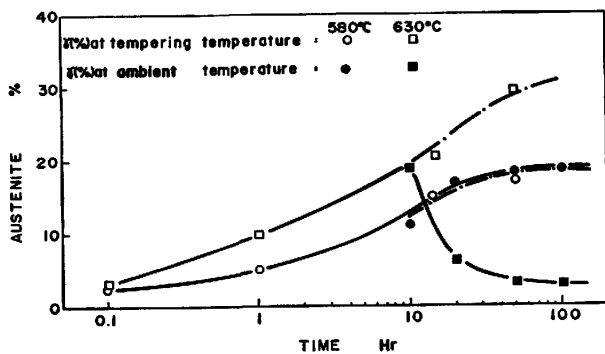


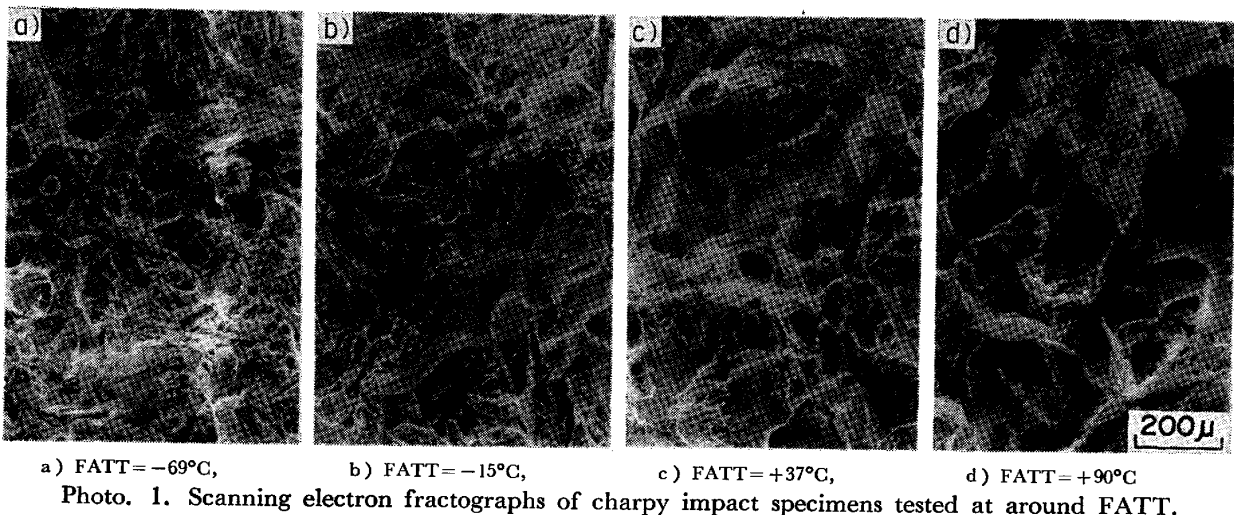
Fig. 12. Percentage of austenite determined at tempering temperature and ambient temperature as a function of holding time in 13Cr-3.8Ni cast steel.

するものと推測される。

本試験のようにオーステナイトが析出する加熱条件で焼もどしを繰り返す場合、第1段の焼もどしでオーステナイトが残留するため、第2段の焼もどし過程ではこれ

が容易析出領域となり、オーステナイトの析出開始ならびに生成が加速されるものと考えられる。したがって、これが λ 値におけるばらつきとなつて現れているものと推測される。また、34.5以上の λ 値において 630°C 焼もどしのものでオーステナイトが低下する現象は、Fig. 12の 630°C 加熱の結果から明らかなように、高温加熱では Ni, Mn などの溶質原子が富化されることにより、オーステナイトが不安定化したもので、第1段焼もどしにはあまり依存しないことも確認された。

このような残留オーステナイトが関与する靱性の支配因子として、(1) 結晶組織の微細化、(2) 焼もどし脆性防止、(3) オーステナイトそれ自体の効果 (shock absorber など)、(4) 降伏強さの低下などがあり¹⁴⁾、これらについて評価してみると、(4)の影響が明らかである。Fig. 10から FATT を 0.02% 降伏強さとの関係でプロットすると、Fig. 13に示すように比較的良好



a) FATT = -69°C, b) FATT = -15°C, c) FATT = +37°C, d) FATT = +90°C
Photo. 1. Scanning electron fractographs of Charpy impact specimens tested at around FATT.

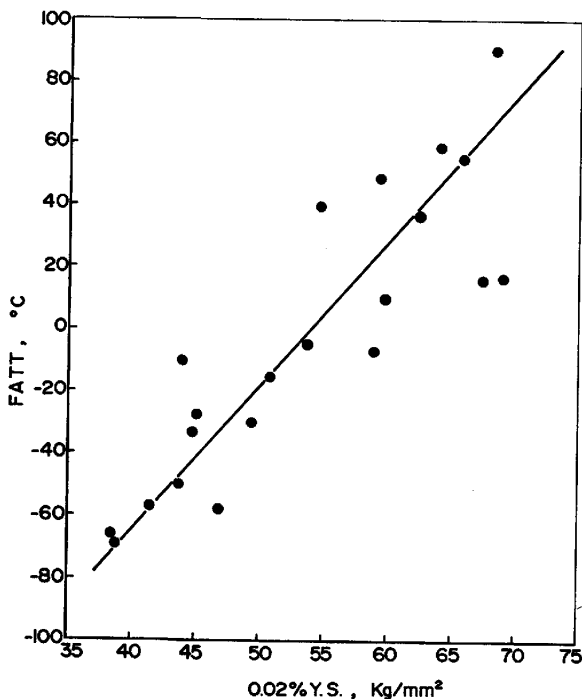


Fig. 13. Relation between FATT and 0.02% yield strength in 13Cr-3.8Ni cast steel normalized and tempered in different conditions.

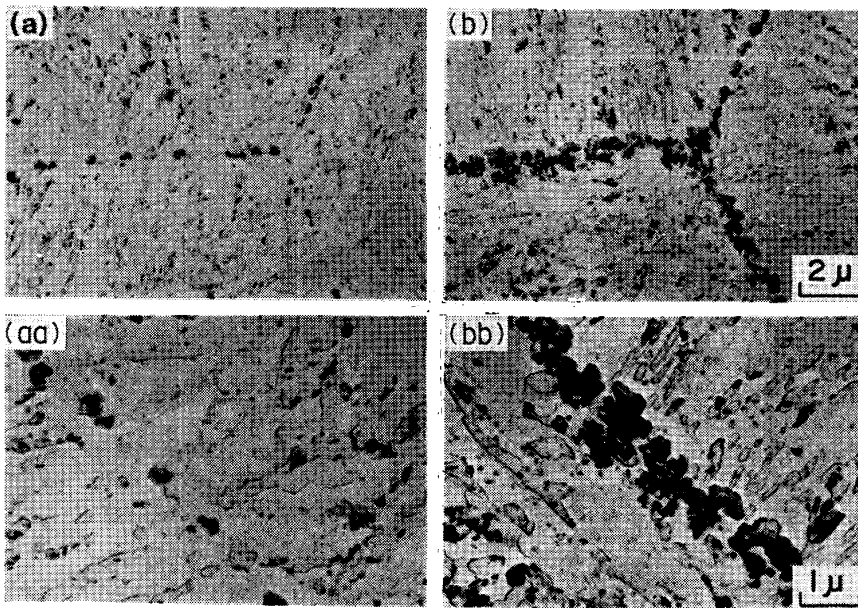
な直線関係が得られ、FATT は 0.02% 降伏強さの低下とともに低くなる傾向が認められる。降伏強さの低下による靱性向上効果はフェライト地の軟化によるものとして、山田ら¹⁴⁾は 1 kg/mm² の降伏点の低下は FATT を 2°C 低下させると報告しているが、本鋼の場合、Fig. 13 の勾配から 1 kg/mm² の低下は 5.6°C の低下に相当し、オーステナイト量の少ない試料ほど低くなっている。また山田らの結果ではオーステナイトの安定性が考慮されておらず、本鋼の場合は著者らが既に報告⁶⁾したように、析出オーステナイトが冷却中にマルテンサイト化するとき導入される可動転位の影響が大きいと

考えられる。したがって、靱性に対しては焼もどし加熱によつて析出したオーステナイトの安定性が重要な因子であると考えられる。

このように、靱性と焼もどし条件との関係は複雑な様相を呈しているが、Photo. 1 に示したように FATT の高いものほど脆性破面に占める粒界破壊率の割合が大きくなるのがわかる。Photo. 1 は 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観察したもので、FATT が -69°C の試料では 100% へき開破面であるのに対して、FATT が +90°C のものは 100% 粒界破面を呈しており、靱性の低下はオーステナイト粒界の脆化によつて生じていることが推測される。

このようなオーステナイト粒界の脆化の原因としては、(1) P などの不純物元素の偏析¹⁵⁾¹⁶⁾、(2) 第二相粒子すなわち炭化物、窒化物などの析出¹⁷⁾¹⁸⁾、(3) オーステナイトの相変化によるセメンタイトの析出¹⁹⁾²⁰⁾、(4) Mn, Ni の偏析による θ 相の析出²¹⁾などが考えられるが、炭化物抽出レプリカを透過型電子顕微鏡で観察すると、Photo. 2 に示すように、マルテンサイト内ならびにオーステナイト粒界に析出したオーステナイトと考えられる第二相近傍への炭化物析出が、特に FATT の高い試料の場合オーステナイト粒界で著しい。また、6.0% 硝酸水溶液中における腐食減量は Fig. 14 に示すように、FATT と比較的良好な相関があり、FATT の高い試料ほど腐食減量も多くなっていることから、析出相は Cr を主体とした炭化物²²⁾で、その近傍の Cr 貧困領域が侵食されたものと考えられる²³⁾。このことから、焼もどしおよびその繰り返しによつて生じる FATT の変化は、オーステナイト粒界に析出した Cr 炭化物が破壊発生の起点となることによるものと推測される。

炭化物は焼入状態のマルテンサイトを焼もどし加熱する過程で析出してくるが、本鋼のようにオーステナイト



(a)(aa) : FATT = -15°C
 (b)(bb) : FATT = +90°C
 Photo. 2. Transmission electron micrographs of carbon extraction replica taken from specimens showing FATTs of -15°C and +90°C.

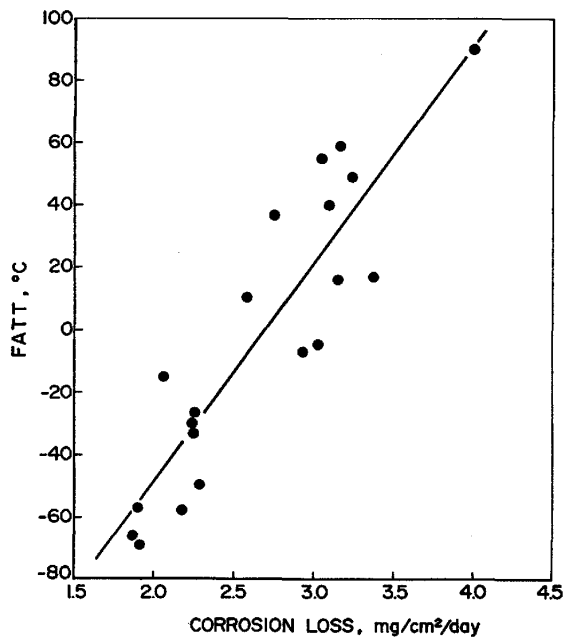


Fig. 14. Relation between FATT and corrosion loss in 13Cr-3.8Ni cast steel.

が析出するような温度で加熱すると、炭化物析出が最大になったあとと解離し、炭素はほとんどオーステナイトに吸収固溶してしまうと考えられる。また、このときに生じるオーステナイトも加熱温度が高いものほど C, Ni, Mn などが富化され基地組成に近くなつていと推定される。一方、オーステナイトの炭素固溶限、 C_{∞} は一般にごく低い濃度範囲では次式²⁴⁾で示される。

$$\log C_{\infty} = \frac{-\Delta H}{2.3RT} + A \dots\dots\dots (5)$$

ここに ΔH は溶解熱であり、 A はエントロピ項で、温度の降下により炭素の溶解度が著しく低下することがわ

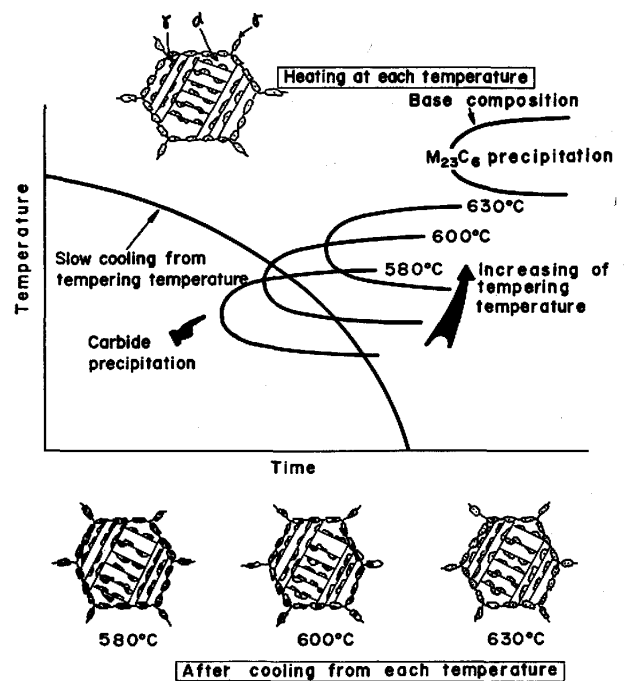


Fig. 15. Schematic drawings of carbide precipitation from reverted austenite during slow cooling.

かる。したがって、焼もどし加熱温度から冷却する過程で固溶限以上の炭素は α - γ 境界に排出されて偏析し炭化物を生成するものと考えられる。また、このような炭化物の析出は高温域では生成律速であり、低温域ではクロム拡散律速でC曲線を描くと考えられ、炭素の固溶限に支配される²⁵⁾。

一方、オーステナイト中への炭素の溶解度は固定している合金元素 (M) に依存し、CとM原子の相互作用パラメータ²⁶⁾が大きいほど固溶限を低下する。したがって、焼もどし加熱温度の上昇とともにオーステナイト相

への分配, 濃縮が大きくなると考えられる C, Ni は相互作用パラメータが正であり (炭化物生成温度域を上昇する), また Mn は負の値であり (炭化物生成温度域を低下する), さらにオーステナイト相中の濃度が低下すると考えられる Cr は正の値 (生成域を短時間側へ移動) であることから, オーステナイト中の C 活量が変わるため, 580°, 600° および 630°C の各温度で析出したオーステナイト相の冷却過程における炭化物生成ノーズは模式的に Fig. 15 で示したように移動するものと考えられる. したがって, 加熱温度で析出したオーステナイトから冷却過程において生じる炭化物は高温焼もどしほど少なくなり 630°C ではほとんど認められなくなると推測される. また, 高温で析出したオーステナイトほど基地組成に近づき Ms, Md が上昇し不安定となり, 冷却過程でマルテンサイト化し可動転位を多数含むため降伏強さが低下するものと考えられる.

5. 結 言

13Cr-3.8Ni 鋳鋼において, 焼もどし温度ならびにその繰り返し条件を変化させたときに生じる靱性劣化について検討した結果, 以下のことがわかった.

(1) 焼もどしおよびその繰り返しによる靱性の変化は降伏強さならびに腐食減量に対応し, それらの上昇とともに低下する.

(2) FATT および 0.02% 降伏強さは焼もどし効果を積算評価できるパラメータ, λ の増加とともに低下し, オーステナイト量は逆に上昇する傾向が認められる.

(3) 最終焼もどし温度が 630°C のように高い場合は λ 値が 34.5 以上でオーステナイトは低下, また靱性も回復する傾向が認められるが, これは析出オーステナイトの安定性に起因するものと考えられる.

(4) 靱性の劣化は析出オーステナイト中の固溶炭素が焼もどし温度からの冷却過程で粒界に排出し炭化物を生成することによるものと考えられ, 焼もどし温度が高くなると析出ノーズが高温長時間側に移動することにより, 靱性劣化は抑制されるものと推定される.

おわりに本研究をまとめるに当たり有益な御教示をい

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終始実験に協力された波多野隆司氏に深く感謝いたします.

文 献

- 1) H. J. NIEDERAU: Lecture delivered at the 119th General Session of the Materials Committee of VDEh in Düsseldorf (1977)
- 2) J. A. LARSON and R. FISCHER: AFS Transaction, 63 (1979), p. 113
- 3) Y. IWABUCHI and S. SAWADA: ASTM STP 756 (1982), p. 332
- 4) C. LEYMONIE, M. C. OTTMANN, R. RISACHER and G. THAUVIN: Power Industry Research (1982) 2, p. 17
- 5) 岩淵義孝: 鉄と鋼, 70 (1984), p. 701
- 6) 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
- 7) 長井 寿, 柴田浩司, 村上雅人, 藤田利夫: 鉄と鋼, 69 (1983), p. 462
- 8) 村上雅人, 柴田浩司, 長井 寿, 藤田利夫: 鉄と鋼, 69 (1983), p. 806
- 9) J. DURNIN and K. A. RIDA: JISI, 206(1968), p. 60
- 10) 岩淵義孝: 鉄と鋼, 70 (1984), p. 120
- 11) 井上 毅: 鉄と鋼, 66 (1981), p. 1532
- 12) 大岡耕之, 杉野和男: 日本金属学会誌, 30 (1966), p. 435
- 13) 須藤 一: 日本金属学会会報, 14 (1975), p. 681
- 14) 山田 真, 新倉正和, 田中淳一, 市之瀬弘之: 鉄と鋼, 61 (1975), A41
- 15) G. V. P. GAUNKAR, A. M. HUNTZ and P. LACOMBE: Metal Science, 14 (1980), p. 241
- 16) C. J. McMAHON: ASTM STP 407 (1968), p. 127
- 17) B. C. WOODFINE and A. G. QUARRELL: JISI, 198 (1960), p. 97
- 18) R. F. HARRIS and G. D. CHANDLEY: Modern Casting, 52 (1962), p. 97
- 19) K. D. H. BHADSHIA and D. V. EDMONDS: Metal Science, 13 (1979), p. 325
- 20) C. A. PAMPILLO and H. W. PAXTON: Metall. Trans., 3 (1972), p. 2895
- 21) D. R. SQUIRES and E. R. WILSON: Metall. Trans., 3 (1972), p. 575
- 22) A. BÄUMEL: Arch. Eisenhüttenwes., 34(1963), p. 135
- 23) 菅原英夫: 防食技術, 25 (1976), p. 671
- 24) 西野知良, 賀川直彦: 鉄と鋼, 58 (1972), p. 107
- 25) 新井 宏: 鉄と鋼, 56 (1970), p. 44
- 26) 西沢泰二: 日本金属学会会報, 12(1973), p. 401