

© 1984 ISIJ

13Cr-3.8Ni 鋳鋼の焼もどし熱処理過程における靱性劣化

論文

岩 淵 義 孝*

Toughness Deterioration of 13Cr-3.8Ni Cast Steel in the Process of Tempering

Yoshitaka IWABUCHI

Synopsis:

In order to explain the toughness degradation of 13Cr-3.8Ni cast steel due to tempering, a systematic study on the effect of heating temperature and subsequent cooling on mechanical properties has been carried out. When as quenched martensite is tempered, toughness reaches a minimum at about 550°C and increases with increasing temperature, and then decreases above 650°C as the result of thermal deformation of austenite reverted into martensite during cooling from tempering temperature. The low toughness at about 550°C seems to be due to temper embrittlement. In addition, it is observed that the toughness is deteriorated with the increase of strength when the specimen is cooled at slow rates after tempering.

1. 緒 言

13~17%Cr を含有するマルテンサイト系ステンレス鋳鋼は高強度を有し耐食性が優れていることから、ポンプ、コンプレッサーおよび水車ランナー等に用いられてきたが、C量が高いため十分な靱性が得られず、また溶接には高い予熱が必要であつたり^{1)~3)}。溶接性を向上させるためC量を低減し、多量の Ni を添加した低炭素 13Cr-Ni マルテンサイト系ステンレス鋳鋼は極めて高い靱性が得られるばかりでなく、耐キャビテーション性が優れていることから最近では水車ランナー材の主流を占めている^{4)~10)}。

13Cr-Ni 系ステンレス鋳鋼が優れた靱性を有している原因としては、この鋼の最適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する考えがあり、従来からかかる観点からの報告がなされてきたが、焼もどし熱処理過程で靱性が劣化する現象が見出⁶⁾¹¹⁾¹²⁾されている。しかしながら、このような靱性の劣化に関する研究は十分に行われていない。本研究では、13Cr-Ni 系マルテンサイトステンレス鋳鋼の焼もどし熱処理過程における靱性の劣化現象を支配する因子を明らかにするため、水車ランナー材として多用されている 13Cr-3.8Ni 鋳鋼を用い、衝撃性質などの機械的性質と焼もどし熱処理条件との関係について基礎的な検討を行つた。

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て自硬性砂型に鋳込んだ 13Cr-3.8Ni 鋳鋼であり、化学成分を Table 1 に示す。これを 1050°C で均一化処理したのち、30×200×200 mm に研削して 940°C×10 h A. C. の焼ならしを施し、さらに Table 2 に示した (A), (B) の二通りの方法で焼もどしを行つて機械試験などに供した。

2.2 機械的試験とオーステナイト量の測定

引張試験は室温で最大容量 10 t のインストロン型試験機を使用して 0.5% 歪みまで 0.3%/min の歪み速度で行つた。また、衝撃試験は 2 mmV ノッチシャルピー衝撃試験片により -150°C~100°C の範囲で行い、破面遷移温度 (FATT) を求めた。

残留オーステナイト量は熱処理ままならびに引張変形を 1% 与えた試料を用い、DURNIN¹³⁾ らの方法により X 線回折線の積分強度から計算した。使用した回折面は α (211), γ (220), γ (311) の組み合わせであり、MoK α 線を用い 1°C/min のスキャンニング速度で行つた。

2.3 破面および組織観察

衝撃試験後の破面中央を走査型電子顕微鏡 (SEM) により、また微視組織は光学顕微鏡ならびに炭化物抽出レプリカによる透過型電子顕微鏡 (TEM) により観察した。炭化物抽出レプリカ作製は試料のエッチングに酸性

昭和 56 年 4 月本会講演大会にて発表 昭和 58 年 8 月 15 日受付 (Received Aug. 15, 1983)

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

Table 1. Chemical composition of the steel used (wt%).

C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Cu	Mo
0.04	0.45	0.77	0.025	0.009	3.76	12.05	0.05	0.16

Table 2. Heat treatment employed in this study.

Designation	Heat Treatment
(A)	1050°C X 20hr F.C. + 950°C X 10hr A.C. → 400~700°C 10hr 20°C/hr WQ
(B)	1050°C X 20hr F.C. + 950°C X 10hr A.C. → 600°C 5°C/hr 950 500 400 300 200 WQ WQ WQ WQ WQ R.T.

ピクリン酸を、カーボン膜のはく離には 50% 塩酸を用いた。

2.4 硝酸腐食試験

シャルピー試験後の試験片を用いて 10×10×20 mm に整形し、4.4% HNO₃ 沸騰水溶液中に 24 h 浸漬したのち腐食減量を測定した。ここで、HNO₃ 濃度を 4.4% にしたのは 13Cr 系ステンレス鋼の腐食量がこの濃度の沸騰溶液中で最も大きいからである¹⁴⁾。

3. 実験結果および考察

3.1 焼もどし温度と機械的性質

13Cr-3.8Ni 鋳鋼において焼もどし加熱温度ならびにその後の冷却方法と靱性との関係を調べるため、500°~700°C で焼もどしを行い炉冷した試料と水冷したものをを用いて、2mmV ノッチシャルピー衝撃試験した。FATT と室温の衝撃値に及ぼす焼もどし温度の影響を Fig. 1 に示す。Fig. 1 によれば各焼もどし温度から水冷または炉冷した試料とも、500°~700°C の温度領域における靱性の変化はつぎの三つの領域に分けることができる。

- (a) 550°C 前後に存在する脆化領域
- (b) 600°~650°C の間で衝撃性質が非常に良好な領域
- (c) 650°C 以上で靱性が再び低下する領域

ここで、Fig. 1 の斜線で示されているように、いずれの温度領域においても焼もどし温度から炉冷したものは水冷した試料に比較して靱性が低く、その差は 550°C 前後の焼もどしで最も大きく、靱性が良好な領域で焼もどし加熱した試料でも FATT で約 20°C の差がある。

Fig. 2 は 580°, 600° および 630°C で焼もどした試

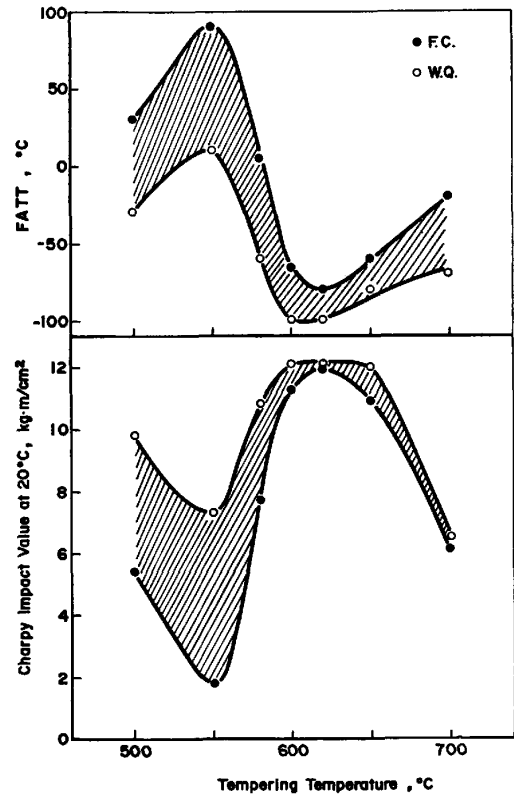


Fig. 1. Charpy impact properties vs tempering temperature for 13Cr-3.8Ni cast steel, air cooled from 950°C and tempered at 500°C to 700°C, followed by water quenching or furnace cooling.

料のシャルピー衝撃遷移曲線を示す。FATT は Fig. 1 から明らかなように焼もどし温度の低下とともに高くなり、また水冷材と炉冷材の FATT の差も大きくなる傾向がある。またシェルフエネルギーも FATT が高いものほど低くなる傾向が認められる。

Fig. 1 に示した衝撃性質の変化と強度の変化との対応をみるため、引張強さ、降伏応力に対する焼もどし温度の影響を Fig. 3 に示した。これより、引張強さおよび降伏応力は焼もどし温度が高くなるにつれて単調に低下し、極小を示したのち増加する。この極小を示す焼もどし温度は降伏応力では 620°C、引張強さでは 600°C であった。また斜線を施した量で示されるように炉冷材は水冷材よりも高くなっている。

このように 500°~650°C の焼もどし温度範囲では、加熱温度から炉冷した試料の FATT と引張強さ、降伏応力は水冷試料のそれよりも高くなるという結果が得られた。

Fig. 4 に各焼もどし温度から水冷および炉冷した試料のオーステナイト量を示す。このように、オーステナイト量は焼もどし温度の上昇とともに増加し、580°C 前後で極大を示したのち再び減少する。また、焼もどし温

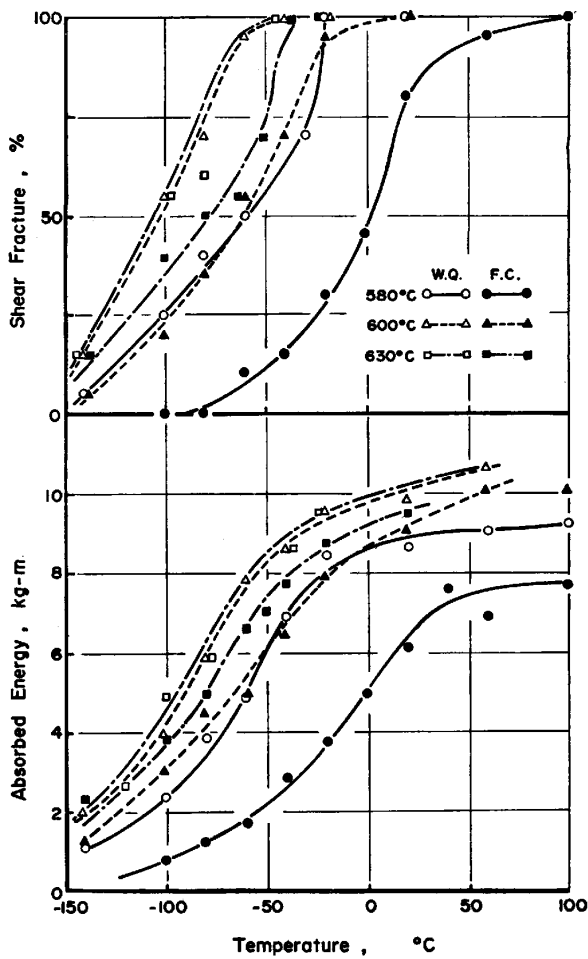


Fig. 2. Charpy impact transition curves for the specimens normalized and tempered at 580° to 630°C, followed by water quenching or furnace cooling.

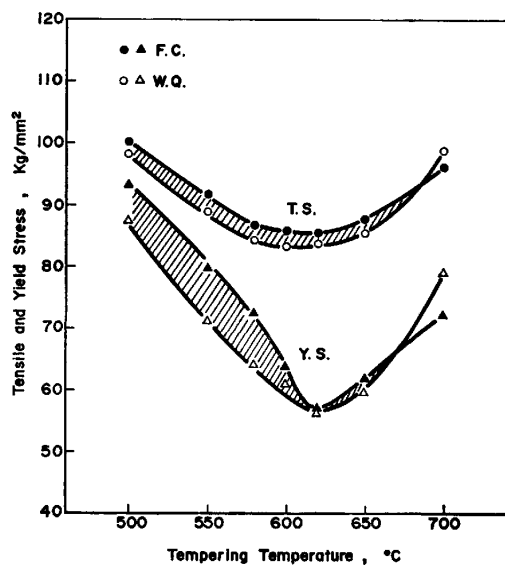


Fig. 3. Tensile properties vs tempering temperature for 13Cr-3.8Ni cast steel air cooled from 950°C and tempered at 500° to 700°C, followed by water quenching or furnace cooling.

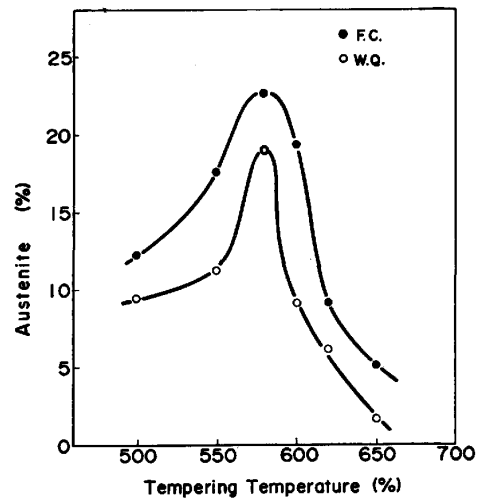


Fig. 4. Variation of retained austenite with tempering temperature. Specimens are water quenched or furnace cooled from tempering temperature.

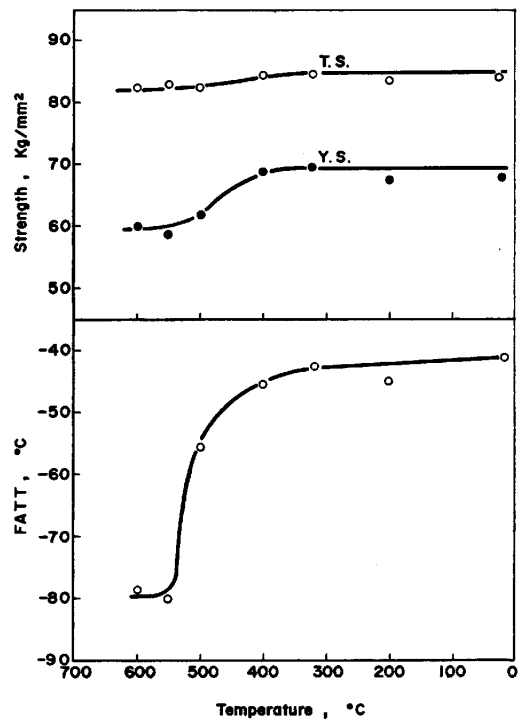


Fig. 5. The change in strength and FATT during cooling from 600°C. The specimens are tempered at 600°C for 10h followed by cooling at 5°C/h and water cooling from denoted temperature.

度から水冷した試料のオーステナイト量は炉冷試料に比べて少なく、最大で約 10% の差が認められた。ここで、Fig. 1, Fig. 3 および Fig. 4 を比較すると、FATT および降伏応力の極小を示す焼もどし温度がほぼ一致するのに対して、オーステナイト量の極大を示す焼もどし温度は FATT の極大または極小および降伏応

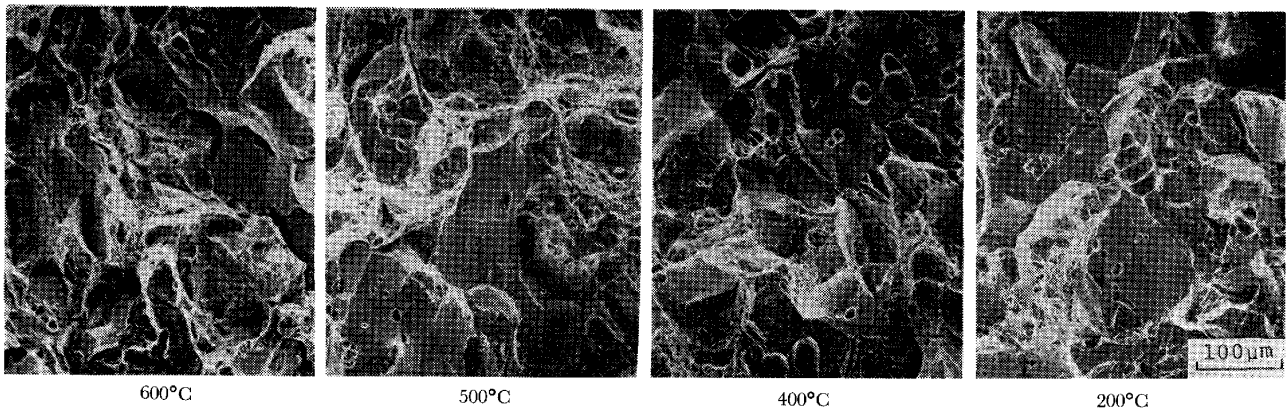


Photo. 1. Scanning electron fractographs of charpy impact specimens tested at about FATT. Specimens are tempered at 600°C for 10h followed by cooling at 5°C/h and water quenching from denoted temperature.

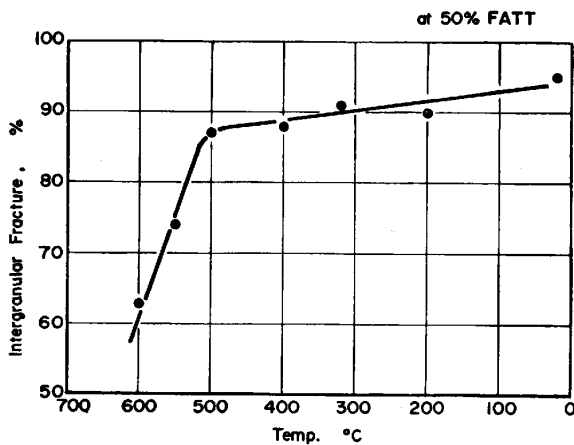


Fig. 6. Change in percent intergranular fracture of charpy impact specimens tested at FATT. The specimens are tempered 600°C for 10h, followed by cooling at 5°C/h and water quenching from denoted temperature.

力の極小を示す温度に必ずしも一致しない。このような傾向は焼もどし温度から水冷した試料と炉冷試料のいずれも同様である。

3.2 徐冷過程の機械的性質

Fig. 1 から明らかなように焼もどし温度から炉冷すると靱性が劣化し、良好な衝撃値が得られる焼もどし温度領域においても、FATT が約 20°C 上昇することがわかった。そこで、このような焼もどし温度からの冷却過程で生じる靱性の劣化がいかなる温度領域で誘起されるかを知るため、劣化程度を大きくする目的で 600°C × 10h の焼もどし加熱後の冷却速度を 5°C/h と小さくし、その冷却途上の種々の温度から水冷して引張試験と衝撃試験を行った。FATT および強度の変化を Fig. 5 に示す。このように徐冷過程において FATT ならびに降伏応力が高くなる傾向が認められる。

Photo. 1 は冷却途中の各温度から水冷した試料のシ

ャルビー衝撃試験片破面中央を SEM 観察したものである。また、Fig. 6 は Photo. 1 で観察した試料の脆性破面領域に占める粒界破面率と水冷温度との関係を示す。600°C から水冷した試料においても約 65% の粒界破面率を示しているが、冷却過程の 550°~400°C の領域で 90% に増し、その後はあまり変わらない。このように、600°C からの冷却過程で粒界が脆化することが明らかであり、粒界破面率と FATT の上昇傾向もほぼ一致し、とくに 550°~400°C の高温域における脆化が顕著である。また、強度変化も FATT と同様の傾向を示し、降伏応力では 10 kg/mm² の上昇がある。

Fig. 7 は熱処理後および 10% 歪み変形を与えた試料のオーステナイト量と焼もどし温度からの冷却温度との関係を示す。このように、オーステナイト量は水冷温

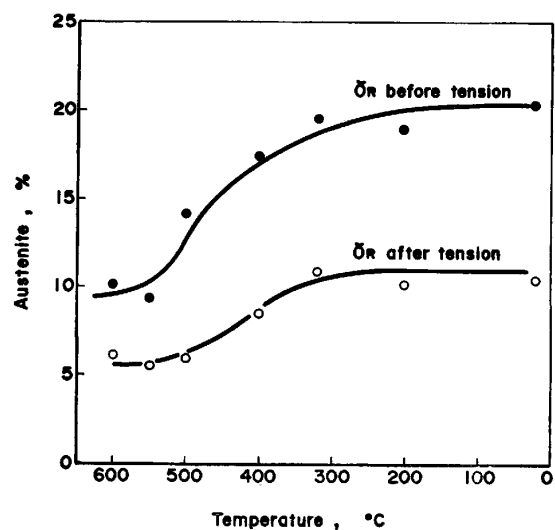


Fig. 7. Variation of the amount of austenite after and before 10% prestrain with the temperature on horizontal axis. Specimens are tempered at 600°C for 10h, followed by cooling at 5°C/h and water quenching from denoted temperature.

度が低下するにしたがって増加する傾向があるが、550°C ~400°C までの間の変化が大きく、400°C 以下になるとほぼ一定値を示した。他方、10% 歪み変形後のオーステナイト量は熱処理後に比較して4~10% 低減している。冷却温度とオーステナイト量ならびに FATT、降伏応力 (Fig. 5) との関係で注目すべきことは、いずれの特性値も冷却温度の低下とともに上昇する傾向を示すことであり、また 550°C ~400°C の温度領域での変化が大きいことも一致する。

このように、13Cr-3.8Ni 铸鋼は焼ならし後 550°C 近傍温度で焼もどすかあるいは焼もどし温度から徐冷すると切欠靱性が低下することが明らかとなつたが、以下焼もどし熱処理過程の靱性低下について考察する。

3.3 靱性低下と焼もどし条件について

焼入状態の試料を 550°C 前後の温度で焼もどすと靱性が低下する現象は 12%Cr 系鋼において認められており、オーステナイト粒界に P などの不純物元素が偏析して粒界の整合性が低下するため、粒界破壊を呈することが報告されている¹⁵⁾¹⁶⁾。

焼もどし加熱によつて、焼入状態のマルテンサイト内の高密度の転位は消滅するとともに再配列して亜粒界を形成するが、しだいにフェライト地の粗粒化が始まる。その後、加熱温度が上昇していくと粒状の炭化物が旧オーステナイト粒界またはラス粒界に析出、成長し、析出量が最大になつたあとで炭化物は解離しはじめ、それに伴つてオーステナイトが析出する (Fig. 4)。600°C ~650°C の温度領域の高い衝撃値は、このようなマルテンサイトの回復、軟化や適度のオーステナイトが析出することが重要な基本因子と考えられる¹⁷⁾。焼もどしがさらに進行すると炭化物は溶解し、炭素はほとんどオーステナイトに吸収されてしまう。

650°C 以上の焼もどし温度で再び靱性が低下する原因は、このような焼もどし加熱によつて生じる析出オーステナイトの安定性に起因するものである。Fig. 4 に示したように、本鋼種では約 500°C 以上の加熱により C, N などが富化されたマルテンサイトラス境界からオーステナイトが析出し、それらが室温まで安定にもちきたされるため残留オーステナイトとなるが¹⁸⁾¹⁹⁾、600°C 以上の加熱温度では C や N ばかりではなく Ni や Mn なども比較的容易に拡散し、生成したオーステナイトは基地の組成に近づいて Ms, Md 点が上昇し、不安定となるため、焼もどし温度からの冷却過程でマルテンサイト変態すると推測される。したがつて、高い焼もどし温度から冷却されたものでは回復、軟化したフェライト中に tangle した高密度の転位を持つマルテンサイトが含まれてくるため、降伏強度の上昇を伴つて靱性が低下するようになると思われる。

一方、焼もどし温度からの徐冷によつて靱性が低下する現象は可逆的な高温焼もどし脆性²⁰⁾の特徴に一致するが本鋼種の場合、靱性の劣化と同時に強度、特に降伏応力の上昇を伴うことがいわゆる通常の焼もどし脆性と異なつている。このような徐冷過程の靱性低下は 9%Ni 鋼²¹⁾、5.5%Ni 鋼¹²⁾においても起こることが報告されており、いずれも降伏応力の変化を伴つている。長井¹²⁾らは徐冷による靱性の低下は焼もどしにより析出したオーステナイトが不安定となり、低応力でマルテンサイト変態するため、徐冷試料中の逆変態生成オーステナイト中の固溶 C 量が少ないことが、オーステナイトの不安定化^{22)~24)}をもたらすと述べている。また、大岡ら²¹⁾は 9%Ni 鋼においてフェライト中の固溶 C が冷却過程で排斥され粒界に偏析凝集し、これが結晶粒界の有効表面エネルギーを低下させるため衝撃値を低下するとしてい

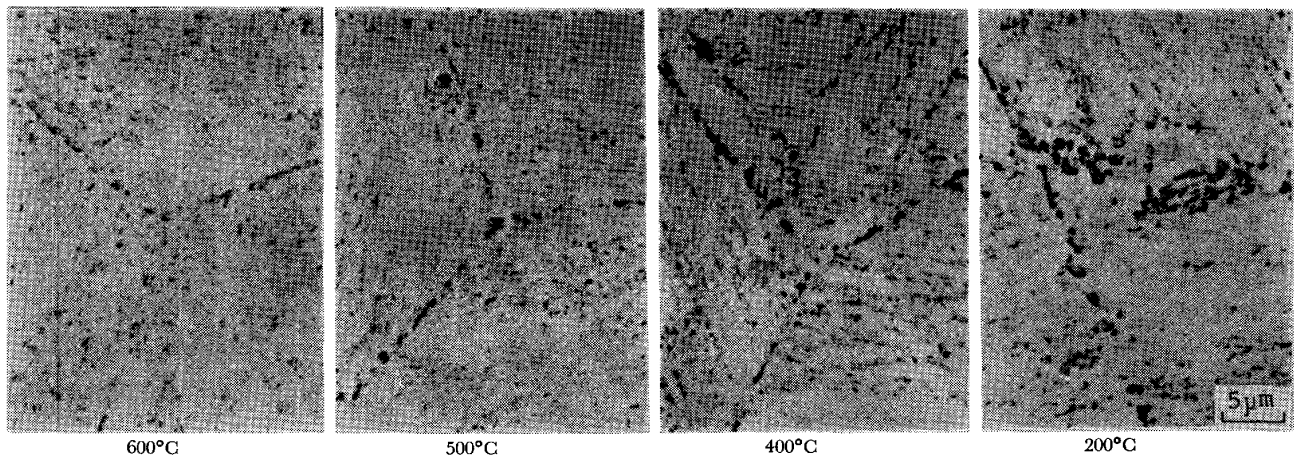


Photo. 2. Transmission electron micrographs of carbon extraction replica taken from the specimens heated at 600°C, followed by water quenching from denoted temperature.

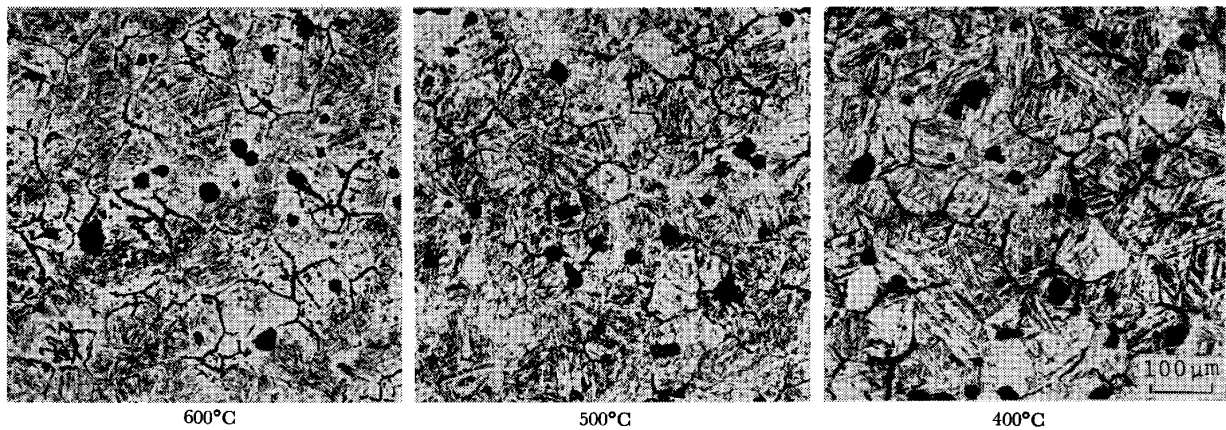


Photo. 3. Optical micrographs showing chromium depletion region.

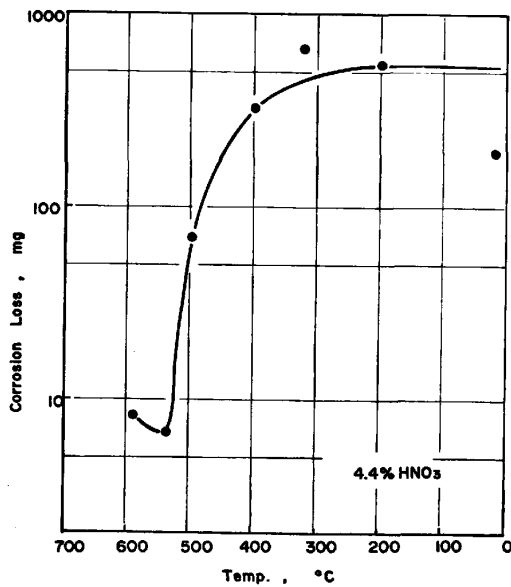


Fig. 8. Change in corrosion loss as a function of temperature. Specimens are tempered at 600°C for 10h, followed by cooling at 5°C/h and water quenching from denoted temperature.

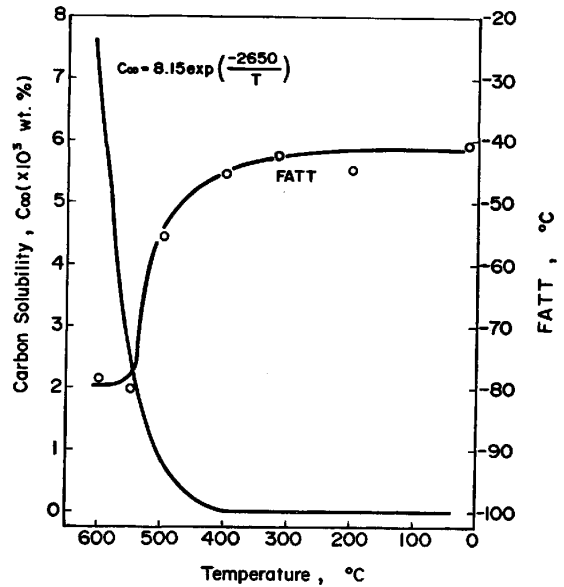


Fig. 9. Carbon solubility in austenite and FATT versus temperature. The specimens are water cooled from the temperature showing on horizontal axis.

る。

Photo. 2 は 600°C からの冷却過程の各温度から水冷却した試料の炭化物抽出レプリカを TEM で観察したものであり、旧オーステナイト粒界ならびにマトリクス中の炭化物析出は冷却温度の低いものほど多くなる傾向を示しているが、特に 500°C~400°C の温度領域における変化が顕著である。

Fig. 8 は Fig. 5 に示したシャルピー衝撃試験片を 4.4% HNO₃ 沸騰水中に 24 h 浸漬したのちに腐食減量を測定した結果である。腐食減量は 500°C~400°C から冷却したもので変化が大きく、対数で整理して各冷却温度に対して目盛ると、Fig. 5 に示した FATT の変化とよく一致している。腐食後の試験片を軽く研磨して微視組織を観察すると、Photo. 3 に示すように旧オース

テナイト粒界で腐食による溝が顕著に形成されている。これは生成した炭化物が Cr を主体とした M₇C₃ および M₂₃C₆ と推測され¹⁶⁾、それらの近傍で Cr が欠乏となるため腐食されると考えられる²⁵⁾。

焼もどし加熱によつて溶解した炭素は大部分が析出オーステナイトに吸収されているが、オーステナイトの炭素固溶限、C_∞ は次式²⁶⁾で示すように徐冷過程で低下し、α-γ 境界に排出して炭化物を形成すると考えられる。

$$\log C_{\infty} = -6100/T + 4.83$$

Fig. 9 はオーステナイト中の炭素固溶限を加熱温度との関係で示したが、600°C~400°C で固溶限が急激に低下し、それ以下ではほとんど固溶しないことがわかる。このようにして徐冷過程において、排斥された炭素によつて生成した炭化物とマトリクス界面ではく離が起る

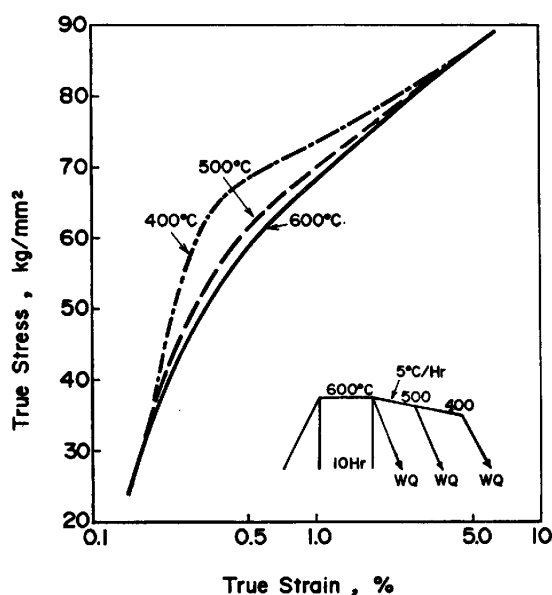


Fig. 10. True stress-strain curves for specimens water quenched from different temperatures.

か、あるいは炭化物析出に伴って不純物元素が界面へ偏析することによって粒界強度が低下し、靱性が低下するものと推定される。

一方、徐冷中に炭化物が生成しオーステナイト中の固溶炭素濃度が低下したものの残留オーステナイト量が高くなるという結果が得られ、オーステナイトの安定化のためには固溶炭素の存在が必要であるという報告²⁴⁾とは相反するものである。また、徐冷によるオーステナイト相の安定化は古くから知られている²²⁾²⁷⁾がそれらと単純に比較することは難しく、オーステナイトの安定性についてはより詳細な検討が必要である。

Fig. 10 は 600°C 水冷試料, 600°~500°C まで徐冷後水冷試料および室温まで徐冷試料の真歪み 10% までの真応力-歪み曲線である。これから明らかなように応力-歪み曲線は真歪み 5% までは徐冷条件によつて大きな差が認められ、冷却温度が高いものほど低応力での歪み量が大きく、0.2% 歪みで示される降伏応力が低くなっている。しかしながら 3% 歪み以後は大きな差はみられず、引張強さの徐冷条件による変化がかなり小さいことと対応している。このような低応力下での歪み量の上昇は、オーステナイトの不安定性によるマルテンサイトの早期変態に伴う膨張または焼もどし温度からの急冷によつて生じたマルテンサイト中に導入された可動転位によるものと推定されるが、Fig. 7 に示されているように、高応力歪みでマルテンサイト変態するオーステナイト量はいずれの条件で徐冷した試料でも同程度であり、また残留オーステナイトの少ない試料ほど靱性が高いことから、650°C 以下の温度で生成したオーステナイト

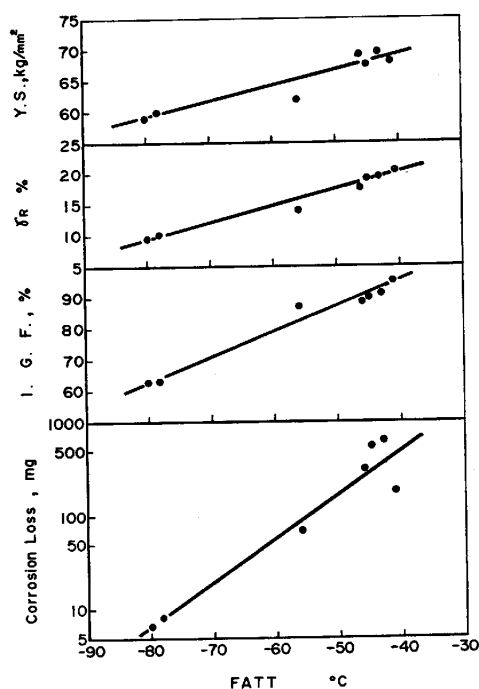


Fig. 11. Variation of yield stress, retained austenite, percent intergranular fracture and corrosion loss with FATT.

トが冷却過程または変形によつて生じたマルテンサイトは靱性を低下させるものではないと考えられる。

Fig. 11 は 600°C からの各温度から水冷した試料の FATT と降伏応力、オーステナイト量、粒界断面率および硝酸腐食減量との関係を示したもので、いずれの特性値も FATT との間に直線関係が得られており、焼もどし温度からの徐冷過程における炭素の α - γ 境界への排斥、炭化物生成ならびにオーステナイトのマルテンサイト変態による可動転位の導入などによる現象が靱性、耐食性、粒界強度および降伏強度を支配していることを示している。

4. 結 言

13Cr-3.8Ni 铸鋼において、焼もどし加熱ならびにその後の徐冷過程で生じる機械的性質の変化と靱性低下について検討した結果、次のような結論を得た。

(1) 焼入状態の試料を焼もどしすると 550°C 前後で焼もどし脆性に起因し、靱性はいつたん低下するが加熱温度の上昇とともにマルテンサイトの回復、軟化や適度のオーステナイトの析出により、600°~650°C の間で高い衝撃値が得られる。

(2) 焼もどし温度が約 650°C を超えると、析出したオーステナイトが基地組成に近づき高密度の転位を有するマルテンサイトに変態すると考えられ、強度の上昇を伴い靱性が低下する。

(3) 焼もどし温度からの徐冷過程に生じる靱性の低下は加熱温度から 400°C までの領域で起こり、降伏応力の上昇を伴い、オーステナイト粒界への炭化物析出ならびに粒界破壊が顕著となる。

終わりに、本研究をまとめるにあたり御指導いただいた当研究部竹之内朋夫博士および実験に協力された吉田稔氏、波多野隆司氏に深く感謝いたします。

文 献

- 1) L. S. TAYLOR: Foundry Trade J., 25 (1968), p. 147
- 2) 朝倉重次, 和知 弘: 溶接学会誌, 48 (1979), p. 332
- 3) F. MARAN: Iron & Steel, 34 (1961), p. 7
- 4) 徳田 昭, 熊田有宏, 中川嘉一: 日本製鋼所技報, 21 (1970), p. 3142
- 5) Y. IWABUCHI and S. SAWADA: ASTM STP 756 (1982), p. 332
- 6) J. A. LARSON and R. FISCHER: AFS Transaction, 63 (1979), p. 113
- 7) H. J. NIEDERAU: the 119th General Session of the Materials Committee of VDEh (1977)
- 8) 星 昌, 伏見次男: 日立評論, 51 (1972), p. 536
- 9) 中島常生, 桑原敏行: 鋳物, 46 (1973), p. 330
- 10) 後藤仲宏: 鋳鋼と鍛鋼, 294 (1977), p. 8
- 11) C. LEYMONIE, M. C. OTTMANN, R. RISACHER, and G. THAUVIN: Power Industry Research (1982) 2, p. 17
- 12) 長井 寿, 柴田浩司, 村上雅人, 藤田利夫: 鉄と鋼, 69 (1983), p. 120
- 13) J. DURBIN and K. A. RIDA: JISI, 206 (1968), p. 60
- 14) 岩淵義孝, 波多野隆司: 北海道支部講演大会 (1981)
- 15) A. PINEAU and M. GUTTMAN: Metal Science, 13 (1979), p. 496
- 16) G. V. PRABHU GAUNKAR, A. M. HUNTZ, and P. LAGOMBE: Metal Science, 14 (1980), p. 241
- 17) 岩淵義孝: 鉄と鋼, 70 (1984), p. 120
- 18) 須藤 一: 日本金属学会報, 14 (1975), p. 681
- 19) 大岡耕之, 杉野和男: 日本金属学会誌, 30 (1966), p. 435
- 20) C. J. McMAHON: ASTM STP 407 (1968), p. 127
- 21) 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
- 22) S. G. GLOVER: JISI, 200 (1962), p. 102
- 23) C. A. PAMPILLO and H. W. PAXTON: Metall. Trans., 3 (1972), p. 2895
- 24) 須藤 一, 山形建男: 日本金属学会誌, 34 (1970), p. 968
- 25) 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
- 26) 岩淵義孝, 竹之内朋夫: 鉄と鋼, 69 (1983), p. 1502
- 27) K. R. KINSMAN and J. C. SHYNE: Acta Metall., 4 (1966), p. 1063