

# 9 mass% Cr マルテンサイト鋼の相変態と組織に 及ぼす Cu 添加の影響

二村 裕一\*・土山 聡宏\*<sup>2</sup>・高木 節雄\*<sup>2</sup>

Effect of Cu Addition on Phase Transformation and Microstructure in 9 mass% Cr Martensitic Steels

Yuichi FUTAMURA, Toshihiro TSUCHIYAMA and Setsuo TAKAKI

**Synopsis** : Effect of Cu addition on microstructure was investigated in Fe–Cr–Cu martensitic alloys by means of optical and transmission electron microscopy, and X-ray diffractometry. Lath-martensitic single structure can be obtained in 9mass%–Cu steels water-quenched from the solution treatment temperature of 1273K. The morphology of martensite-laths is independent of Cu content in the steels with 4 mass% Cu or less. Dislocation density in martensitic structure, however, is enhanced with increasing Cu content. On the solution treatment, Cu atoms markedly segregate at austenite grain boundary, and the Cu content increases to about 50 at% (53 mass%) in the case of 9mass%Cr–4mass%Cu steel. This results in the retardation of grain growth of austenite at the solution treatment temperature probably due to the grain boundary dragging effect by Cu atoms and/or the decrease in grain boundary energy. The austenite grain refining by Cu addition also causes the refining of sub-structure within prior austenite grains; martensite-block and -packet structure.

**Key words** : copper bearing steel; martensite; microstructure; dislocation density; grain size; dragging effect; grain boundary energy; grain boundary segregation.

## 1. 緒言

近年、地球温暖化防止の観点から化石燃料を燃焼する際に排出されるCO<sub>2</sub>量の規制が厳しくなりつつあり、また、化石燃料には使用可能な量にも限界があることから、省資源化の観点からもエネルギー変換効率の向上が求められている。火力発電プラントに関しては発電効率の向上が大きな課題となっており、蒸気温度および圧力を上昇させた超々臨界圧プラントの開発が進められている<sup>1)</sup>。このプラントの蒸気温度923K、圧力34.5 MPaでの利用に耐え得る構造材料としては、熱膨張係数が小さく、かつコストの面で有利なマルテンサイト（以下、 $\alpha'$ ）系耐熱鋼が有望であり、合金設計や組織制御によるクリープ特性改善に関する研究も積極的になされている<sup>2-4)</sup>。

$\alpha'$ 系耐熱鋼における主な強化機構は、ラス境界上に析出するM<sub>23</sub>C<sub>6</sub>型炭化物<sup>5)</sup>やラス内に微細に析出するMX型炭窒化物<sup>6)</sup>による析出強化である。しかしながら、冷却時の焼割れや韌性の劣化といった問題から、添加し得るC、N量には制限があり、炭窒化物量の増加によりさらなるクリープ特性の改善を計ることは困難な状態にある。そこで最近では、ラーベス相などの炭窒化物以外の析出物を利用してクリープ強度を高めることも検討されている<sup>7)</sup>。

一方、鋼中に含まれるCuは、フェライト（以下、 $\alpha$ ）基地中に過飽和に固溶させた後、673~973K程度で時効処

理を施すと、極めて微細な $\epsilon$ -Cu粒子として均一に析出することが知られている<sup>8)</sup>。このような特性をもつCuを炭窒化物による強化に加えて利用すれば、 $\alpha'$ 系耐熱鋼のさらなるクリープ特性の改善が期待される。しかし、鋼中のCuの影響としては、熱間加工性を害するという短所ばかりが指摘され、Cuを積極的に鋼の高強度化に利用しようとする試みはほとんどされてこなかった。特にオーステナイト（以下、 $\gamma$ ）系耐熱鋼に比べて熱間脆性の生じやすい $\alpha'$ 系耐熱鋼では、デルタフェライト（以下、 $\delta$ ）の生成を抑える目的で少量のCuを添加した鋼種が開発されているにすぎない<sup>9)</sup>。

本研究では、鋼にCuを添加することの有効性に着目し、Cu含有 $\alpha'$ 系耐熱鋼を開発するための基礎研究として、Cを含まないFe–Cr–Cu合金について、 $\alpha'$ 単一組織が得られる組成範囲を明らかにしたのち、得られた $\alpha'$ 組織に及ぼすCu添加の影響を調査した。

## 2. 実験方法

### 2.1 試料および熱処理

供試材は、所定の成分（Cr量：約8~14 mass%（以下、成分%は特に記さない限りmass%）、Cu量：約1~8%）になるように秤量した後、高周波真空溶解炉を用いてAr雰囲気中で溶解した。その主な鋼種の化学成分をTable 1に

平成11年4月22日受付 平成11年6月1日受理 (Received on Apr. 22, 1999; Accepted on June 1, 1999)

\* 九州大学大学院生 (Graduate Student, Kyushu University, 6-10-1 Hakozaki Higashi-ku Fukuoka 812-8581)

\* 2 九州大学大学院工学研究科 (Graduate School of Engineering, Kyushu University)

示す。これらは1273Kにおいて断面減少率で約50%まで熱間圧延し、大気中で1473K-18ksの均質化焼鈍を行った。さらに、7mmまで熱間圧延した後、Ar雰囲気中で1273K-3.6ksの溶体化処理を施して水冷した。得られた試料を組織観察、熱膨張試験、X線回折、粒径測定に供した。

## 2.2 実験方法

組織観察は、光学顕微鏡（光顕）および加速電圧200kVの透過型電子顕微鏡（TEM）、走査型電子顕微鏡（SEM）を用いて行った。光顕では、3%ピクリン酸アルコール溶液により腐食した試料について $\alpha'$ 組織を観察した。ただし、旧 $\gamma$ 粒径を現出させる目的で、一部、フッ酸+硝酸+グリセリン混合液（配合比1:1:2）により腐食した試料も観察した。TEM組織は、バルク試料から放電加工により $\phi 3$ mmの板を切出した後、10%過塩素酸-90%酢酸溶液を用いたツイングジェット研摩法で薄膜とした試料について観察した。SEM組織の観察およびオージェ分析は、333Kの3%硫酸溶液を用い、25 $\mu$ A-24hの条件で水素チャージした試料を173Kで破断させて得た破面について行った。結晶粒径は、ASTM標準組織<sup>10)</sup>との比較法により決定した。変態点は、 $\phi 3$ mm $\times$ 10mmに加工した試験片を用いて熱膨張試験機により測定した。昇温速度は1.6K/sであり、1273Kで300s保持後冷却した後、冷却中の変態点を測定した。なお、800K付近の温度域での冷却速度は300K/sであった。 $\alpha'$ Feの格子定数および転位密度は、X線回折法を用いて測定した。転位密度については、Hallの式<sup>11)</sup>を用いて回折ピークの半価幅から局所歪を求め、すべての歪が

転位の弾性歪に起因するものと仮定して転位密度を求めた<sup>12)</sup>。

## 3. 結果および考察

### 3.1 溶体化温度における組織と相変態挙動

#### 3.1.1 溶体化温度での組織に及ぼすCr, Cu量の影響

$\alpha'$ 系耐熱鋼の高温での優れた強度特性は、高密度の転位を内蔵するラス $\alpha'$ 組織に起因するものである。したがって、耐熱鋼として使用される鋼種では、溶体化処理後空冷して $\alpha'$ 単一組織となることが要求され、そのためには溶体化温度で $\gamma$ 単相となることが先決である。Fe-Cr-Cu合金の場合、 $\alpha$ 安定化元素のCrと $\gamma$ 安定化元素のCuの添加量のバランスが重要になるので、まず種々の組成の合金について組織観察を行い、溶体化温度で $\gamma$ 単相組織が得られる組成領域を調査した。Fig. 1に1273Kの溶体化温度から水冷した試料の光顕組織の一例を示す。Fe-9%Cr-4%Cu合金(a)は、 $\alpha'$ 単一組織であり、1273Kでは $\gamma$ 単相組織であったことがわかる。ところがCrを過剰に添加したFe-14%Cr-4%Cu合金(b)では $\alpha'$ と $\delta$ の混合組織となり、一方、Cuを過剰に添加したFe-9%Cr-8%Cu合金(c)では $\alpha'$ に加えて旧 $\gamma$ 粒界に $\epsilon$ -Cuの存在が認められる。すなわち、(b)、(c)の合金については、1273Kでおのおの $\gamma$ と $\delta$ 、 $\gamma$ と $\epsilon$ -Cuの二相組織であったことがわかる。Fig. 2は、他の鋼種について同様の組織観察を行って作成した1273KにおけるFe-Cr-Cu合金の等温断面状態図を示す。ここでは、縦軸に $\alpha$ 安定化度を示すCr当量<sup>13)</sup>を用い、横軸には $\gamma$ 安定化度を示すNi当量の式<sup>13)</sup>を变形して得られたCu当量を用いて整理した。Cr当量、Cu当量をそれぞれ(1)式、(2)式に示す。

$$\text{Cr当量} = (\%Cr) + 2(\%Si) \quad (\%) \quad \dots\dots\dots (1)$$

$$\text{Cu当量} = (\%Cu) + 1.7(\%Mn) + 100(\%C) + 83(\%N) \quad (\%) \quad \dots\dots\dots (2)$$

Table 1. Chemical compositions of steels mainly used. (mass%)

	Cr	Cu	Si	Mn	P	S	C	N	Fe
Fe-9Cr-1Cu	8.93	1.03	0.02	0.17	0.006	0.014	0.006	0.0090	bal.
Fe-9Cr-2Cu	8.94	2.08	0.02	0.16	0.007	0.013	0.006	0.0102	bal.
Fe-9Cr-4Cu	8.99	4.19	0.02	0.16	0.008	0.013	0.006	0.0118	bal.
Fe-9Cr-6Cu	9.08	6.34	0.02	0.16	0.008	0.013	0.006	0.0143	bal.

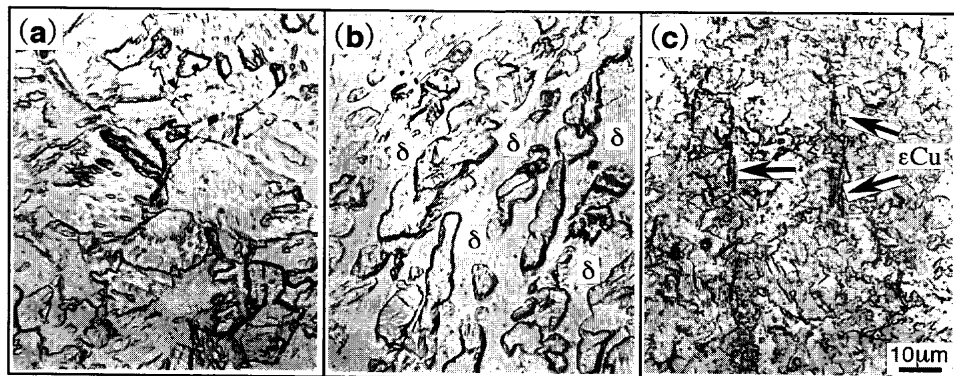


Fig. 1. Optical micrographs of 9%Cr-4%Cu steel (a), 14%Cr-4%Cu steel (b) and 9%Cr-8%Cu steel (c). Specimens were water-quenched after the solution treatment of 1273K-3.6ks.

\* Cuが固溶しても回折ピークの半価幅に影響がないことをFe-Cu系の $\alpha$ 鋼で確認している。

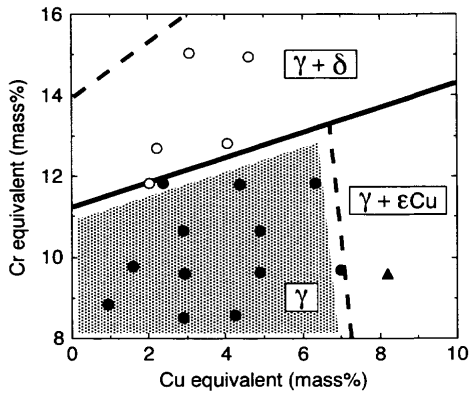


Fig. 2. Horizontal phase diagram at 1273K in Fe-Cr-Cu alloy system.

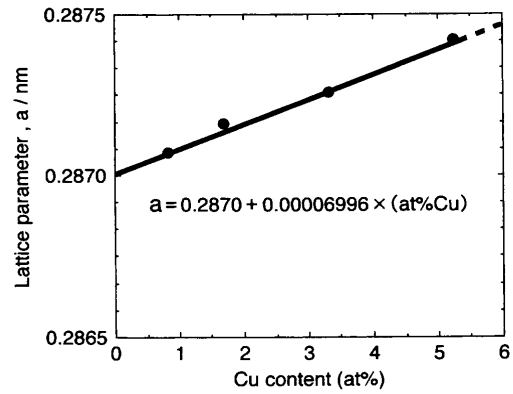


Fig. 4. Relation between lattice parameter of martensite and Cu content in 9%Cr-Cu martensitic steels.

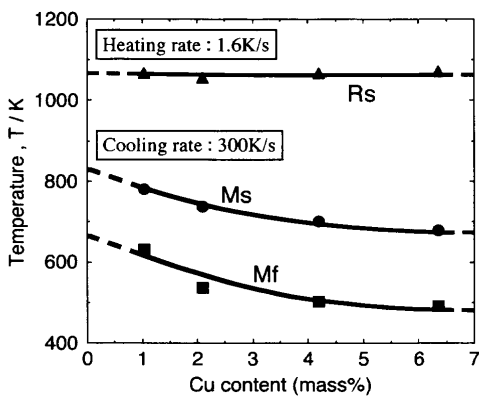


Fig. 3. Changes in phase transformation temperatures as a function of Cu content in 9%Cr-Cu steels; start (Ms) and finish (Mf) for martensitic transformation on cooling, and reversion start (Rs) on heating.

$\gamma$ 安定化元素であるCuの添加量が増加するに伴い、 $\gamma$ 相域は高Cr側まで拡大する。しかし、Cu量が過剰になると、Fig. 1(c)に示したように $\epsilon$ -Cuが残存するため、添加できるCuの量も約6%までに制限される。結局、1273Kではハッチングを施した組成範囲で $\gamma$ 単相の組織が得られる。

### 3.1.2 相変態挙動に及ぼすCuの影響

Fig. 3は、1273Kで $\gamma$ 単相となるいくつかのFe-9%Cr-Cu合金について得られた相変態点とCu量の関係を示している。昇温過程での $\alpha' \rightarrow \gamma$ 逆変態開始点 (Rs点)は、Cu量によらずほぼ一定 (約1070K)である。一般に $\alpha'$ 系耐熱鋼では、使用中の組織変化による材質の劣化を低減するため、使用温度より高温側で焼戻して使用される。NiやMnなどの $\gamma$ 安定化元素を多量に添加すると、Rs点を低下させて高温での焼戻しが困難になるという問題が生ずるが、その点Rs点を低下させないCuは、添加元素として適している。

一方、冷却過程においては、いずれの合金でも $\gamma$ は $\alpha'$ へ変態しており、マッシュ変態等の拡散型変態は検出されなかった。Fe-Cu二元合金については、同じ冷却速度で $\alpha'$ 組織を得るのに約4%以上のCuが必要である<sup>14)</sup>が、本合金系

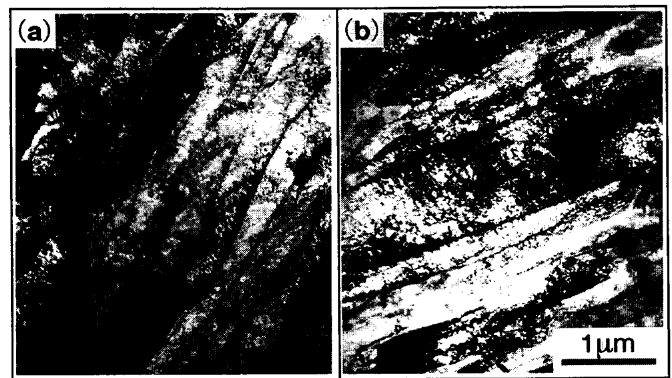


Fig. 5. Transmission electron micrographs showing martensite-laths structures in 9%Cr-1%Cu steel (a) and 9%Cr-4%Cu steel (b).

では、9%ものCrを含有しているため焼入れ性が大幅に向上し、わずか1%のCuの添加で $\alpha'$ 組織が得られる。 $\gamma$ の $\alpha'$ への変態開始点 (Ms点) および終了点 (Mf点)は、Cu量の増加に伴い低下する傾向にあるが、Cu量が4%以上になると低下の割合が小さくなっている。

Fig. 4は、溶体化処理後水冷した各試料について、X線回折法により求めた $\alpha'$ Feの格子定数とCu量の関係を示す。格子定数は、Cu量の増加に伴い直線的に増加しており、Vegardの法則<sup>15)</sup>が成立している。このことは、溶体化温度からの冷却中にCuの析出は起こらず、添加したすべてのCuが過飽和に固溶している事実を示している。 $\epsilon$ -Cu析出が起こっていないことは、TEM観察によっても確認した。

### 3.2 Fe-9%Cr-Cu合金のマルテンサイト組織に及ぼすCuの影響

$\alpha'$ 鋼における旧 $\gamma$ 粒径や粒内の組織は機械的性質を決定する重要な因子であり、ここでは $\alpha'$ の組織に及ぼすCu添加の影響を調査した。Fig. 5は、溶体化処理後水冷したFe-9%Cr-1%Cu合金 (以下、Cu量で1% Cu鋼のように呼ぶ) および4% Cu鋼のTEM組織を示す。両鋼種とも典型的なラス $\alpha'$ であり、Cu量が4%以下の鋼種では $\alpha'$ のラスの形態にさほど違いがないことが確認された。Fig. 6は、この

ようなラス $\alpha'$ 組織を有するFe-9%Cr-Cu合金について、X線回折法により求めた転位密度とCu量の関係を示す。 $\alpha'$ の転位密度は、Cu量の増加とともに高くなっている。同様の結果はFe-C二元合金でも見出されており、C量の増加に伴い0.1% Cまでは $\gamma \rightarrow \alpha'$ 変態時に導入される転位の密度が直線的に増加していくことが報告されている<sup>16)</sup>。このように合金元素の添加によって転位密度が増大する理由については、Ms点、Mf点が低下することもその一因と考えられるが、Ms、Mf点に大差がない4% Cu鋼と6% Cu鋼で転位密度に差異が生じている事実から判断すると、Cuの固溶による格子歪が $\gamma \rightarrow \alpha'$ 変態時の転位の導入に影響を及ぼしているようにも思われる。

Fig. 7は、ラス $\alpha'$ 組織を有するFe-9%Cr-Cu合金の光顕組織である。各合金とも、ブロックやパッケージから構成される $\alpha'$ 組織であり、Cu量の増加に伴いブロックやパッケージのサイズはより微細になっている。これは、Cu量の増加とともに $\gamma$ 粒径が微細化したことに起因しているようである<sup>17)</sup>。Fig. 8は、旧 $\gamma$ 粒界を現出させて測定した旧 $\gamma$ 粒径と鋼中のCu量の関係を示す。旧 $\gamma$ 粒は、Cu量の増加とともに微細化し、6% Cu鋼では $\gamma$ 粒径が10 $\mu\text{m}$ 程度にまで微細化することは、注目すべき点である。一般に、大型のローター材に利用される $\alpha'$ 系耐熱鋼では、クリープ強度だけでなく室温での十分な靱性も要求される。そのため、

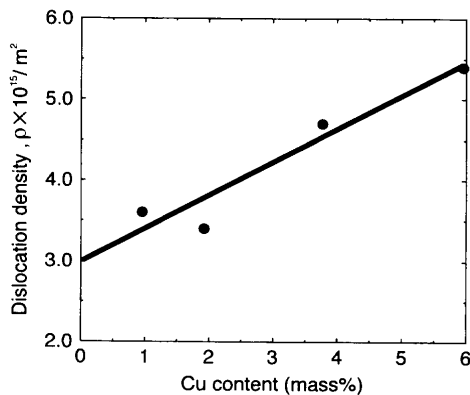


Fig. 6. Relation between dislocation density and Cu content in 9%Cr-Cu martensitic steels.

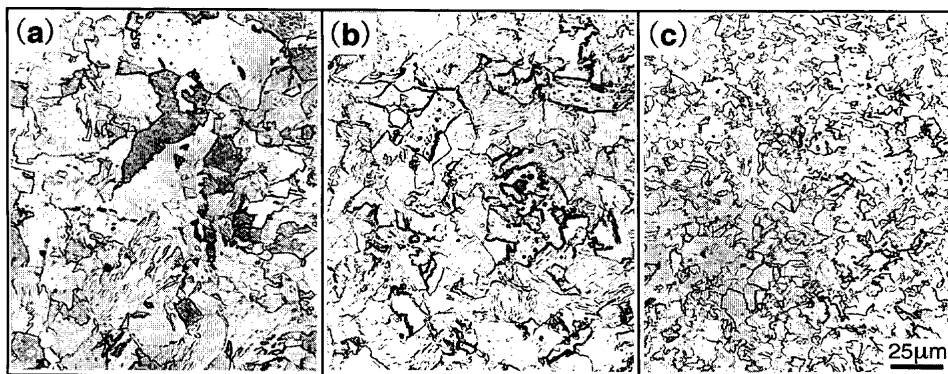


Fig. 7. Optical micrographs showing lath martensitic structures in 9%Cr-2%Cu steel (a), 9%Cr-4%Cu steel (b) and 9%Cr-6%Cu steel (c).

結晶粒微細化を目的として、いったん恒温変態により $\alpha + \text{パーライト}$ 組織とした後、再び $\gamma$ へ逆変態させるといった複雑な熱処理が施されることもある。その点、Cu含有鋼では、Cu量の調整のみで $\gamma$ 粒径を制御できるという利点があり、材料の強靱化という観点からもCuの添加は好都合である。

### 3・3 Cu添加による $\gamma$ 粒微細化の機構

Fig. 4に示した格子定数の変化やFig. 5に示したTEM観察の結果からわかるように、溶体化温度ではCuは $\gamma$ 中に固溶しているため、 $\gamma$ 粒の微細化機構として、析出したCu粒子による粒界ピンニング効果は考えられない。したがって微細化の機構としては、(1) Cu添加によって $\alpha' \rightarrow \gamma$ 逆変態時の $\gamma$ の核生成頻度が増加しているか、あるいは(2)  $\gamma$ 基地中に固溶しているCu原子が $\gamma$ 粒の成長速度を減少させているかのいずれかと考えられる。Fig. 9は、1% Cu鋼と4% Cu鋼について、溶体化温度での $\gamma$ 粒の成長挙動を調査した結果を示す。両鋼種とも $\gamma$ 粒径は、溶体化温度での保持時間の(1/2)乗に比例して直線的に成長しており、通常の粒成長挙動を呈していることがわかる。しかし、その傾きは1% Cu鋼に比べて4% Cu鋼の方が著しく小さくなっており、このことは、Cu量の増加によって $\gamma$ 粒の成長速度が低下する事実を物語っている。一方、時間ゼロにおける初期粒径(外挿値)は、両鋼種でほぼ同じ大きさとなっており、このことは、両鋼種で核生成頻度に差異がなかったことを示唆している。以上の結果は、Cuの添加によって $\gamma$ 粒の粒界移動速度が大幅に低下する事実を示しており、その原因としては、 $\gamma$ 粒界でのCuの偏析を考えるのが妥当であろう。そこで、Cuの粒界偏析を確認するためにオージェ電子分光法により調査を試みた。Fig. 10は、オージェ電子分光装置のチャンバー内において液体窒素温度で衝撃破断させた4% Cu鋼の破面のSEM像を示す。ただし、規定の条件で溶体化処理した試料では、液体窒素中で衝撃破断しても粒界破壊せずに粒内へき開破壊のみが生じたため、図中に示す熱処理図によって $\gamma$ 粒径を300 $\mu\text{m}$ 程度にまで粗大化させた後、溶体化温度の1273Kで長時間保持し

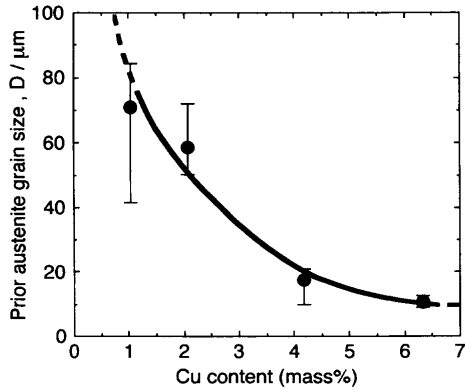


Fig. 8. Relation between prior austenite grain size and Cu content in 9%Cr-Cu martensitic steels.

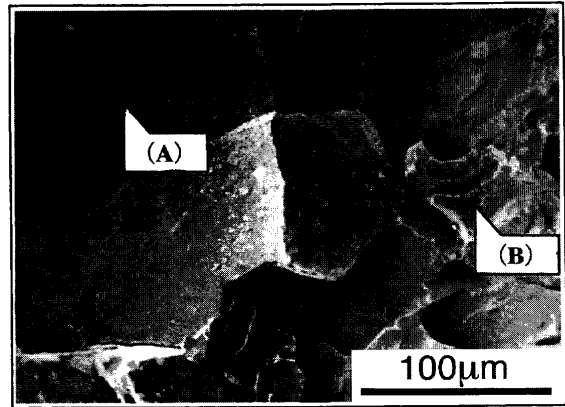


Fig. 10. Scanning electron micrograph of fracture surface in 9%Cr-4%Cu martensitic steel. The specimen, which was subjected to the heat treatment shown above, was fractured at 173K in the chamber of auger electron spectroscopy.

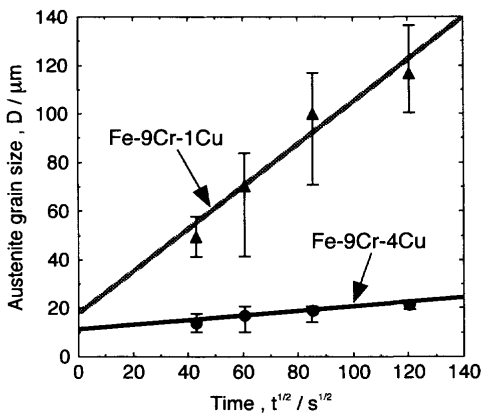


Fig. 9. Changes in austenite grain size with holding time at 1273K in 9%Cr-1%Cu and 9%Cr-4%Cu steel.

た試料を本実験に供した。それでも破面の大部分はへき開破壊を呈していたが、一部で旧γ粒界が露出している所も観察されたので、その部分について解析を試みた。なお、旧γ粒界にはCuS粒子も観察されたが、鋼中のすべてのSがCuSとして析出したと仮定してもその総量はたかだか  $6.6 \times 10^{-2}$  vol%と微量であり、またCuS粒子径も2μmと粗大であるため、γ粒の微細化にはほとんど寄与し得ない。Fig.10の粒界破面上のA点とへき開破面上のB点におけるオージェ電子分光スペクトルをFig.11に示す。旧γ粒界上のA点では、粒内でへき開破壊したB点に比べてCu濃度が異常に高く、粒界のCu濃度は少なくとも50at%以上の値になっているものと見積もられた。つまり、1273Kの溶体化温度ではこのように多量のCu原子がγ粒界に偏析し、粒界面を覆っていることになる。

一般に、粒成長速度( $dr/dt$ )は、式(3)であらわされるように界面の移動度( $M$ )と粒成長の駆動力( $\Delta G$ )の積に比例する。

$$(dr/dt) = M \times \Delta G = M \times (2eV/r) \dots \dots \dots (3)$$

$V$ ; モル体積,  $r$ ; 結晶粒半径,  $e$ ; 界面エネルギー  
粒界にCuが偏析すると、Cuが粒界に引きずられて動いた

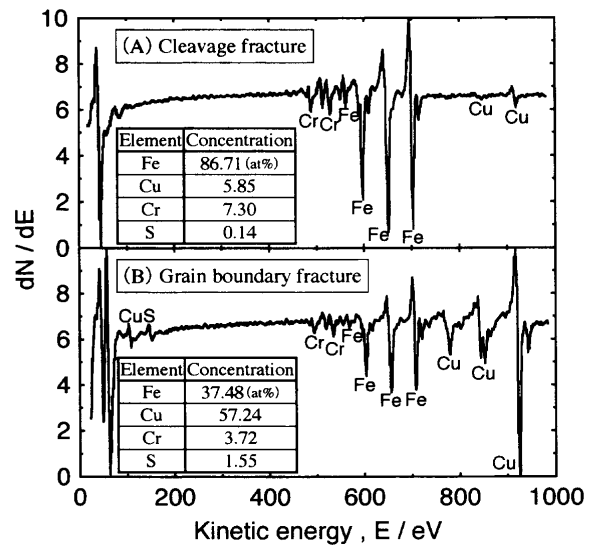
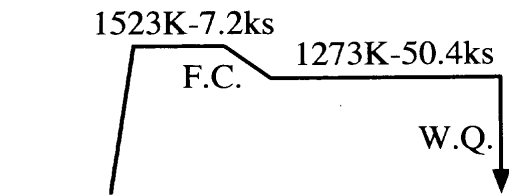


Fig. 11. Auger electron spectrums obtained from the cleavage fracture surface (A) and the grain boundary fracture surface (B) of Fig. 10.

め粒界移動の妨げとなって移動度  $M$  を低下させるドラッグ効果が期待される。また、Cuの偏析によりγ粒界の界面エネルギー  $e$  が低下すれば、粒成長の駆動力  $\Delta G$  が低下することも予想される。本合金の場合、粒界エネルギーに及ぼすCu偏析の影響が明らかにされていないので、後者の影響がどの程度関与しているかは定かでないが、いずれにせよ、γ粒界へのCuの偏析が粒成長抑制の主たる原因であることには間違いはない。また、粒界は多結晶体の高温変形挙動において重要な役割を果たすことが知られている<sup>18)</sup>

ので、粒界への偏析傾向が著しいCuを合金元素として添加した鋼種では、Cuの多量の偏析により、粒界の性質そのものが変化する可能性も十分に考慮しておく必要がある。

#### 4. 結言

マルテンサイト系のFe-Cr-Cu合金の組織に及ぼすCu添加の影響を調査し、以下の結論を得た。

(1) Fe-9%Cr-(1~6)%Cu合金では、1273Kでの溶体化処理でオーステナイト単相となり、その後300K/s程度の速度で冷却すると、Cuが過飽和に固溶したラスマルテンサイト単一の組織が得られる。

(2) Cu量の増加に伴い、マルテンサイト変態の変態開始点ならびに終了点は低下し、同時にマルテンサイト変態で導入される転位の密度も増大する傾向にある。

(3) Cu量の増加に伴い、溶体化処理した試料の旧オーステナイト粒径は著しく小さくなる。これは、溶体化処理温度でCu原子がオーステナイト粒界に高濃度に偏析し、粒成長が抑制されたことに起因する。

(4) 粒内の下部組織（パケットやブロック組織）も、旧 $\gamma$ 粒の微細化に対応して微細になる傾向にあるが、マルテンサイト組織の最小単位であるラス組織に関しては、

Cu量の影響は見られない。

#### 文 献

- 1) 増山不二光：第133回西山記念技術講座，日本鉄鋼協会，東京，(1990)，89.
- 2) Y.Tsuchida, Y.Tsuda and Y.Tokunaga: *Tetsu-to-Hagané*, **82** (1996), 526.
- 3) Y.Tsuchida, T.Takeda and Y.Tokunaga: *Tetsu-to-Hagané*, **80** (1994), 723.
- 4) A.Iseda, H.Teranishi and F.Masuyama: *Tetsu-to-Hagané*, **76** (1990), 1076.
- 5) K.Iwanaga, T.Tsuchiyama and S.Takaki: *Tetsu-to-Hagané*, **84** (1998), 896.
- 6) K.Hamada, K.Tokuno, Y.Tomita, H.Mabuchi and K.Okamoto: *ISIJ Int.*, **35** (1995), 86.
- 7) M.Yoshizawa, K.Miyata, H.Senba and Y.Sawaragi: *CAMP-ISIJ*, **12** (1999), 490.
- 8) A.Fujii, M.Nemoto, H.Suto and K.Monma: *Trans. Jpn. Inst. Met.*, **9** (1973), 374.
- 9) A.Iseda, A.Natori, Y.Sawaragi, K.Ogawa, F.Masuyama and T.Yokoyama: *Therm. Nucl. Power*, **45** (1994), 900.
- 10) *Metals Handbook*, vol. 7, 8th Ed., American Society for Metals, Materials Park, (1972).
- 11) G.K.Williamson and W.H.Hall: *Acta Metall.*, **1** (1953), 22.
- 12) G.K.Williamson and R.E.Smallman: *Philos. Mag.*, **1** (1956), 34.
- 13) F.B.Pickering: *Int. Met. Rev.*, **21** (1976), 227.
- 14) Y.Kimura and S.Takaki: *ISIJ Int.*, **37** (1997), 290.
- 15) E.Hornbogen: *Acta Metall.*, **10** (1962), 525.
- 16) M.Kehe and P.M.Kelly: *Scr. Metall.*, **4** (1970), 473.
- 17) T.Tsuchiyama and S.Takaki: *Tetsu-to-Hagané*, **82** (1996), 1035.
- 18) 中島英治著，丸山公一編：高温強度の材料科学，内田老鶴圃，東京，(1997).