

# 低C-13%Cr-3%Cu鋼の変態挙動

原 卓也\*・植森 龍治\*・宮坂 明博\*

Transformation Behavior in Low Carbon 13% Chromium-3% Copper Stainless Steel

Takuya HARA, Ryuji UEMORI and Akihiro MIYASAKA

**Synopsis :** Martensitic transformation and  $\gamma \rightarrow \alpha$  transformation behavior were investigated in low carbon 13% chromium stainless steels containing 2% nickel or 3% copper. The main conclusions are as follows: (1) Hardness of 2% nickel added low carbon 13% chromium steel was independent of cooling rate after hot working at large reduction. Structure of the steel was martensitic even after being subjected to such large reduction of 75%. This result suggests that ferritic transformation was hard to occur under an usual cooling rate because austenite phase was sufficiently stabilized by the addition of chromium and nickel. (2) Austenite to ferrite transformation occurred only for the low carbon 13% chromium 3% copper steel without nickel even at the small cooling rate, such as 0.01K/s. This result was mainly attributed to the unstabilization of austenite phase which caused by the precipitation of  $\epsilon$ -Cu. Furthermore, austenite of the steel becomes easy to transform to ferrite due to heavy hot working. This phenomenon was seemed to be caused by the increase in the area of austenite grain boundary owing to recrystallization. Thus, it was considered that the nucleation of  $\epsilon$ -Cu at the grain boundaries promoted ferrite formation.

**Key words :** 13% chromium martensitic stainless steel; hot rolling; transformation; ferrite phase; martensite phase; copper precipitate.

## 1. 緒言

13% Cr鋼は耐CO<sub>2</sub>腐食性が良好であることに加えて、耐食鋼としては比較的安価であるために、CO<sub>2</sub>を産出する油井、ガス井で使用されている。なかでも0.2%程度のCを含有した13% Cr鋼 (AISI 420鋼)は汎用鋼の1つである。13% Cr鋼は通常、373K以上の湿潤CO<sub>2</sub>環境下では耐食性が劣化し、さらにH<sub>2</sub>Sを含む環境においても、硫化物応力割れ(SSC: Sulfide Stress Cracking)感受性が高いことが知られている。このような厳しい環境条件では13% Cr鋼に代わって22~25%のCrを含有する2相ステンレス鋼が用いられている。2相ステンレス鋼に関しては、例えば、市販のDIN1.4462(UNS S31803)を用いた実験において0.01M PaH<sub>2</sub>Sを含有するCO<sub>2</sub>環境下においても優れた耐食性ならびに耐SSC性を有することが明らかになっている<sup>1-2)</sup>。以上のように13% Cr鋼と2相ステンレス鋼は使用される環境条件によって適宜使い分けられている。近年では13% Cr鋼の適用範囲を拡大する需要があり、そのために耐CO<sub>2</sub>腐食性や耐SSC性を向上させた鋼が提案されている<sup>3-6)</sup>。

一般に13% Cr鋼の耐CO<sub>2</sub>腐食性を向上させる手段の1つとして、低C化がある<sup>7-9)</sup>。低C化は耐食性を低下させるCr炭化物の生成を顕著に抑制し、結果的に母相中の固溶Cr量が増加するために耐CO<sub>2</sub>腐食性の大幅な向上をもたらすものと考えられている。他方、低C化によって $\delta$ フェライトが生成されるようになり、圧延時に表面キズが発生するという製造上の問題が顕在化するため、オーステナイ

ト形成元素(例えばNi, Cu等)を添加することにより、加熱・圧延中での $\delta$ フェライトの生成を回避するのが普通である<sup>10)</sup>。このNiやCuを添加した低C-13%Cr鋼の機械的性質は熱間圧延後の変態組織によって大きく変化する<sup>11)</sup>。これらの変態挙動の差は熱間圧延中での再結晶の有無やCuの析出挙動と大きく関係するものと考えられる。以上のような観点からのマイクロ組織形成の解析は工業的には重要であるにも関わらず、これまで低C-13%Cr鋼についてはほとんどなされていない。

本研究では低C化した上でオーステナイト形成元素として2% Niあるいは3% Cuを添加した13% Cr鋼について熱間加工の有無とその後の冷却速度による変態挙動の違いとそのマイクロ組織の特徴を調べ、マイクロ組織形成におけるそれぞれの合金元素の役割について検討した。特に、オーステナイト/マルテンサイト変態あるいはオーステナイト/フェライト変態に対して影響が大きいと思われる加工オーステナイトの再結晶に及ぼすNiとCuの効果を明らかにした上で、最終的なマイクロ組織の生成挙動について考察した。その主眼は、オーステナイト域でのCu析出の有無の確認であり、その変態挙動への影響を明らかにする点にある。

## 2. 実験方法

### 2.1 供試鋼

用いた低C-13%Cr鋼の化学成分をTable 1に示す。本実

Table 1. Chemical compositions of tested steels. (mass%)

	C	Cr	Ni	Cu	N
2NI-A	0.031	12.13	1.94	-	0.003
2NI-B	0.050	12.06	1.92	-	0.004
3CU	0.053	12.45	0.51	3.10	0.004

験では、(0.02~0.05)%C-(12~13)%Crを基本成分とし、これに2% Niと3% Cuをそれぞれ別々に添加した鋼を50kg真空溶解炉により溶製した。なお、2% Ni鋼ではC量が2水準(2NI-A, B)のものを準備した。これらの鋼塊を2% Ni添加鋼では1473Kに、3% Cu添加鋼では1373Kにそれぞれ3.6ks保定した後、熱間圧延により最終板厚を12mmにした。次いで1323Kで1.8ksのオーステナイト均質化処理を行い、室温まで冷却した後に以下に示す熱処理を付与し、各種の試験に供した。

## 2.2 熱処理および加工条件

3mmφ×10mmLの丸棒を作製し、これに1mmφの円筒状の孔を設け、温度測定用に白金-ロジウム(PR)熱電対を取り付けた。熱処理は以下の2条件にて行った。1つは、マイクロ組織および硬度に及ぼす冷却速度の影響を調査する目的で、昇温速度17K/sで1273Kまで昇温し、1.8ks保定した後、40K/sから0.01K/sの広い範囲で冷却速度を変化させ、それぞれ室温まで冷却した。他は、Cuの析出挙動を調査するために昇温速度17K/sで1273Kまで昇温し、1.8ks保定した後、973Kまで直ちに冷却し、100sから2×10<sup>5</sup>s間保定し、その後、Heガスで室温まで急冷した。

熱間加工後の変態挙動を調べるために、以下の熱処理および加工を付与した。用いた試料は8mmφ×12mmLの円柱形状であり、試料表面の1/2t部にPR熱電対を取り付けた。これを昇温速度8K/s~11K/sにて1273Kに昇温し、所定の温度にて1.8ks保定後、圧下率50%あるいは75%の加工を付与した後に、40K/s~0.01K/sの冷却速度にて室温まで冷却した。さらに、熱間加工時の再結晶挙動を調べるために2% Ni添加鋼では1523Kに、3% Cu鋼では1373Kにそれぞれ昇温し、1073Kと1173Kに冷却後、圧下率30%の加工を付与し、その後、Heガスで室温まで急冷した。

## 2.3 ミクロ組織観察と硬度測定

2.2の各試験片について切断加工および機械研磨をした後に、ピクリン酸飽和エタノール溶液+5%塩酸で腐食させ、熱電対装着部近傍のマイクロ組織を光学顕微鏡により観察した。次いで、マイクロ組織観察部の硬度を測定した。ビッカース硬度計を用い、負荷荷重は98N(10kgf)とした。硬度はそれぞれ5点を測定し、平均値を算出した。

## 2.4 TEMおよびAP-FIM解析

### (1) TEMによるマイクロ組織解析

Cu添加鋼の内部組織およびCuの析出形態を調査するために加速電圧200kVの透過型電子顕微鏡(TEM: Transmission Electron Microscope)観察を行った。観察に供した試料

はTable 1中の3CU鋼である。3CU鋼は1273Kからの急冷材に加えて、973Kまで冷却後に1×10<sup>4</sup>s, 2×10<sup>5</sup>sそれぞれ保定した後、いずれもHeガスで急冷した2試料の合計3種についてTEM観察した。TEM観察はツイングジェット法により作製した薄膜試料を用いて行い、観察倍率は1万倍~50万倍とした。また、析出物の同定はエネルギー分散型X線分光法(EDS: Energy Dispersive X-ray Spectroscopy)による組成分析と電子線回折パターンの解析によって行い、析出物の結晶構造および母相との結晶学的な方位関係を調べた。

### (2) AP-FIM解析

微細Cu粒子の存在を確認するためにアトムプローブ電界イオン顕微鏡(AP-FIM: Atom Probe Field Ion Microscope)による高分解能観察と組成分析を行った。用いた試料は硬度測定に供した3CU鋼であり、冷却速度0.01K/sの徐冷材を用いた。AP-FIM用試料は電解研磨(電解液:無水クロム酸の飽和リン酸溶液)によって作製した先端曲率半径50nm程度の針状試料である。FIM観察は映像ガスとしてNeを用い、AP分析の測定条件はパルス分率16%、パルス振動数250Hzとした<sup>12,13)</sup>。なお、パルス分率はDC電圧に対するパルス電圧の比であり、試料表面原子をイオンとして蒸発させるのに必要な電圧をパルスの重畳するものである。これによって蒸発時のスタート時間を規定することができる。AP-FIMではこのように規定したスタート時間と検出器に到達するまでの時間から各イオンの飛行時間を測定し、イオン種を原子番号に関係なく同定することができる。

## 3. 実験結果

### 3.1 変態挙動に及ぼす合金元素と冷却速度の影響

Fig. 1(a), (b)に2NI-A鋼および3CU鋼を1273Kで1.8ks保定した後、加工せずに室温まで急冷した組織をそれぞれ示す。この場合はNiあるいはCu添加にかかわらずいずれもマルテンサイト単相である。また、加工無しで0.01K/sで冷却したときの2NI-A鋼のマイクロ組織は急冷材と同様にマルテンサイト単相(Fig. 1(c))であるのに対して、3CU鋼のマイクロ組織はFig. 1(d)に示すようにマルテンサイトの他に旧オーステナイト粒界に沿ってフェライトと炭化物(矢印で示した領域)が一部生成していることがわかる。すなわち、2NI-A鋼が冷却速度に依存せず常にマルテンサイト単相になるのに対して、3CU鋼では冷却速度が小さい場合にマルテンサイト変態に加えてオーステナイト/フェライト変態が生じている。また、僅かであるが、粒内からのフェライトも生成していた。

次に、2NI-A鋼および3CU鋼を1273Kで1.8ks保定し、50%の加工を付与した後、0.01K/sで室温まで冷却したときの光学顕微鏡組織がFig. 1(e)と(f)である。2NI-A鋼のミ

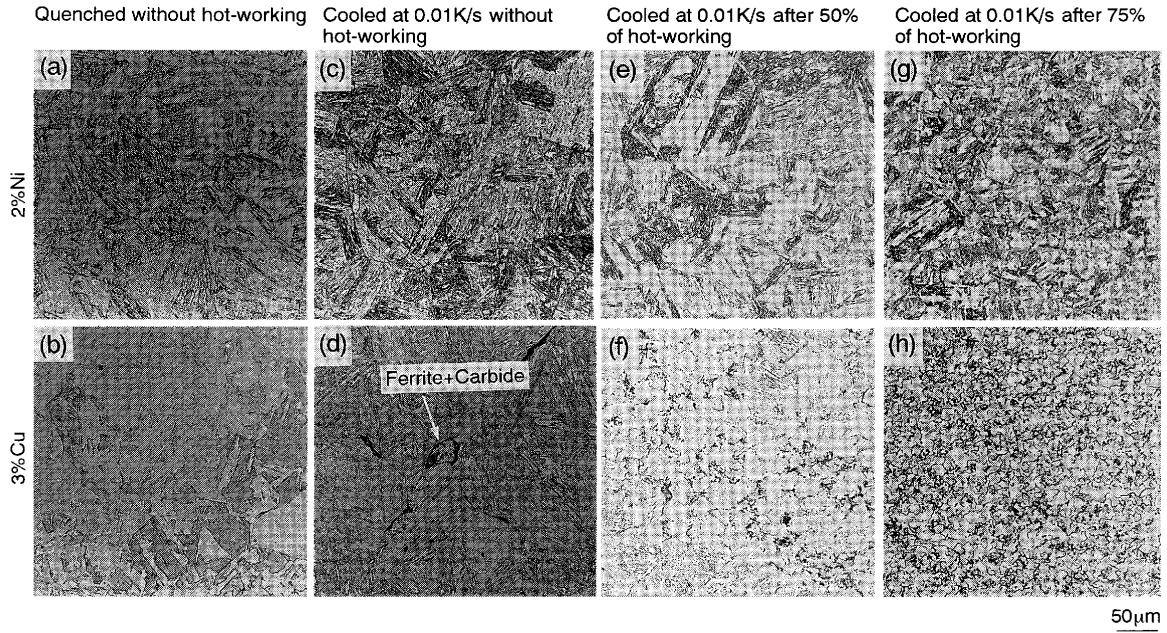


Fig. 1. Optical micrographs of 13% Cr steels cooled from 1273K with different cooling rate. Deformation by 50% and 75% was performed. at 1273K for (e), (f) and (g), (h), respectively.

クロ組織は無加工の場合と同様、マルテンサイト単相であるが、無加工材に比べて結晶粒が微細化している。一方、3CU鋼のマイクロ組織は無加工材の場合と同様、マルテンサイト以外に旧オーステナイト粒界から生成したフェライトと炭化物が認められた。しかも、(d)と(f)の比較から明らかのように、同一の冷却速度にもかかわらず熱間加工を付与したことによってフェライト分率が著しく増大している。また、この場合の旧オーステナイト粒径は2NI-A鋼と同様に顕著に微細化している。

Fig. 1(g), (h)はそれぞれ2NI-B鋼および3CU鋼を1273Kで1.8ks保定し、75%の加工を付与した後に0.01K/sで室温まで冷却したときの光学顕微鏡組織である。2NI-B鋼のマイクロ組織はマルテンサイト単相である。これに対して、3CU鋼のマイクロ組織は50%加工に比べてさらにフェライト分率が増加し、大部分が細粒フェライトになっている。このように、3CU鋼では50%加工材に比較してさらにマルテンサイト変態率は低下しており、強加工の付与に伴い、フェライト生成量が著しく増加することが明らかになった。

3.2 硬度と冷却速度の関係

Fig. 2に2NI-A鋼および3CU鋼を1273Kで1.8ks保定した後、加工せずに室温まで冷却したときの硬度に及ぼす冷却速度の影響を示す。2NI-A鋼の硬度は本実験の範囲では冷却速度に依存せず、ほぼ320Hvと一定であった。一方、3CU鋼の硬度は冷却速度0.5K/s以上では350Hvで一定であるが、冷却速度が0.03K/s以下では僅かであるが増加した。

Fig. 3はFig. 2と同一材料を1273Kで50%加工してから室温まで冷却した場合の硬度と冷却速度の関係である。2NI-A鋼の硬度は無加工材と同様、冷却速度に依存せず、

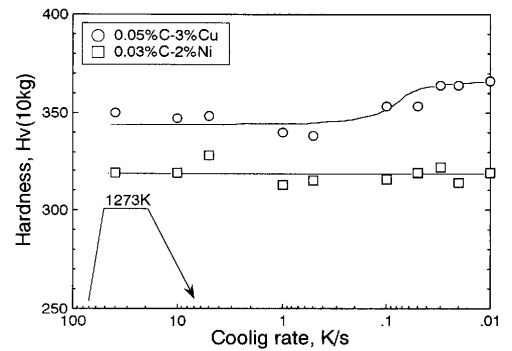


Fig. 2. Effect of cooling rate from 1273K on hardness of 13% Cr steels.

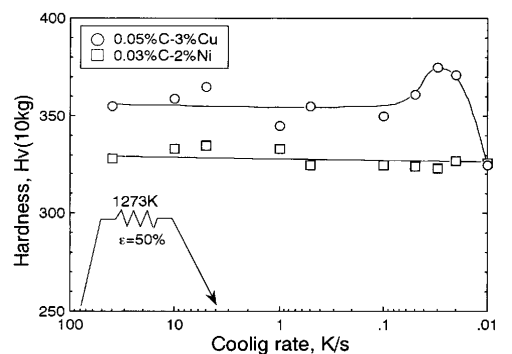


Fig. 3. Effect of cooling rate on hardness of 13% Cr steels cooled after 50% deformation at 1273K.

およそ325Hv程度である。一方、3CU鋼の硬度は冷却速度が0.03K/s付近でいったんピークを示した後、0.01K/s付近で硬度は低下し、最終的に2NI-A鋼と同レベルになっている。この場合、0.01K/sと0.03K/sでの硬度差は50Hvにも達している。

Fig. 4に2NI-B鋼および3CU鋼を1273Kで1.8ks保定し、

75%の加工を付与した後に室温まで冷却した場合の硬度に及ぼす冷却速度の影響を示している。2NI-B鋼の硬度は、無加工および50%加工と同様、冷却速度にほとんど依存していないが、冷却速度が小さくなるに従って硬度が僅かに低下した。これに対して、3CU鋼の硬度は無加工および50%加工の場合とは著しく異なり、冷却速度依存性が認められる。すなわち、冷却速度が1K/sまでは2NI-B鋼と同レベルであるが、それ以下で急激に軟化が始まり、冷却速度が最も小さい0.01K/sでは、180Hv程度まで低下した。

Fig. 5は3CU鋼を973Kで種々の時間保定した場合の硬度

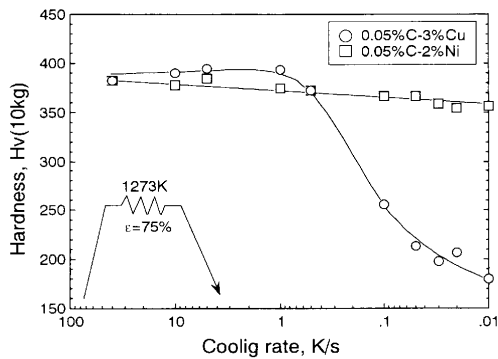


Fig. 4. Effect of cooling rate on hardness of 13% Cr steels cooled after 75% deformation at 1273K.

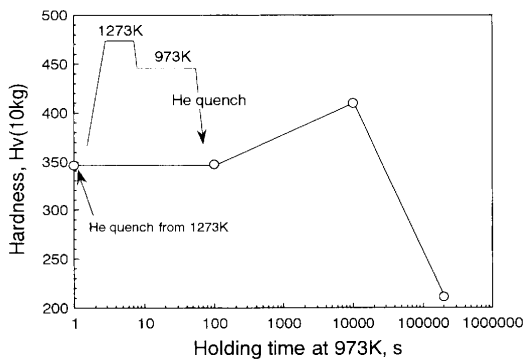


Fig. 5. Effect of holding time at 973K on hardness of 13% Cr-3%Cu steel.

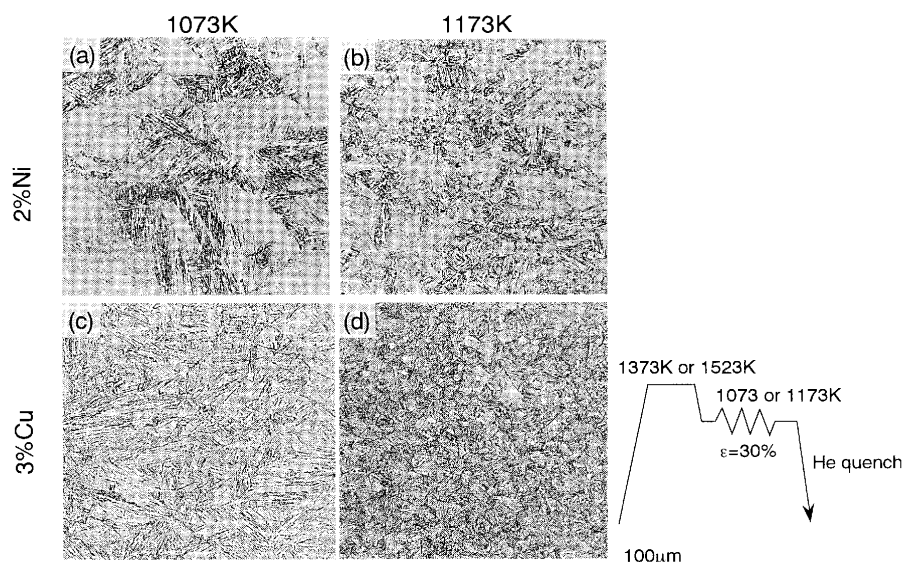


Fig. 6. Optical micrographs of 13% Cr steels with 30% deformation at 1073 or 1173K. The microstructure (a), (c) are formed from uncrystallized austenite, while (b), (d) are formed from recrystallized austenite.

変化である。この図から明らかなように、1sから100sまでの硬度は350Hv程度と一定であり、 $10^4$ sでピークに達した後、 $2 \times 10^5$ sでは大きく軟化している。

### 3.3 再結晶挙動

Fig. 6(a), (b)に2NI-A鋼を1523Kに保定した後、1073Kおよび1173Kで30%加工し、直ちに急冷したときの光学顕微鏡組織を、さらにFig. 6(c), (d)に3CU鋼を1373Kに保定した後、1073Kおよび1173Kで30%の加工を与え、直ちに急冷したときの光学顕微鏡組織を示す。いずれの鋼と実験条件においても1073Kの加工では、結晶粒が扁平していることから、オーステナイトは未再結晶であったのに対し、1173Kの加工では結晶粒が微細化し、扁平粒が消失していることから、オーステナイトが再結晶したものと考えられる。したがって、2NI-A鋼および3CU鋼の再結晶開始温度は1073K~1173Kの間にあることがわかる。2NI-A鋼と3CU鋼の1173Kでのオーステナイト再結晶粒を比較した場合、3CU鋼の方が明らかに細粒化している。

### 3.4 TEMおよびAP-FIM解析

#### (1) TEM解析結果

Fig. 7に3CU鋼を1273Kで1.8ks保定した後にHeガスで急冷した場合のTEM像を示す。このように3CU鋼は全面が典型的なラスマルテンサイトであり、ラス内の転位密度



Fig. 7. Transmission electron micrograph of 13%Cr-3%Cu steel quenched by He gas from 1273K.

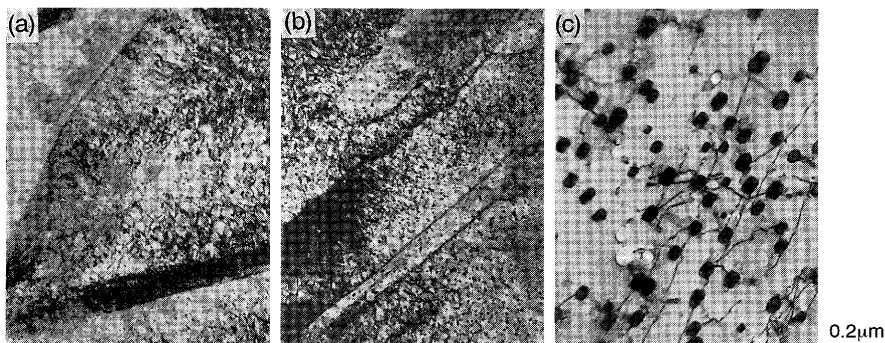


Fig. 8. Transmission electron micrographs of 13% Cr-3%Cu steel kept at 973K, for (a);  $1 \times 10^4$  s and (b), (c);  $2 \times 10^5$  s, followed by the cooling at  $90^\circ\text{C/s}$ . The microstructure (b), (c) are correspondent to the area of martensite and ferrite in the identical sample, respectively.

は高い。また、TEM像からわかるようにCuの析出はほとんど認められない。

次にFig. 8に3Cu鋼を1273Kで1.8ks保定した後に973Kで $1 \times 10^4$ sおよび $2 \times 10^5$ s保定した場合のTEM像を示す。Fig. 8(a)は973Kで $1 \times 10^4$ s保定した場合のTEM像であり、マルテンサイト中にきわめて微細な析出物の存在が確認できる。これは後述するAP-FIMにおいて観察されたCu粒子と同様にきわめて微細な析出物であり、そのサイズは数nmである。一方、Fig. 8(b)および(c)は $2 \times 10^5$ s保定した同一試料のTEM像であり、前者がマルテンサイト相中の析出物、後者がフェライト相中の析出物を観察した結果に対応する。いずれもEDS分析において、Cuが検出されており、後述に解析例を示しているように電子線回折パターンからfcc構造を有する $\epsilon$ -Cuであることが確認されている。この場合の粒子サイズは前者が5~10nm、後者が50~100nmであり、フェライト相中のCu粒子のサイズが大きくなっている。これはフェライト相での成長速度が大きいことを示すものである。

Fig. 9にはFig. 8(b)とほぼ同一領域（マルテンサイト相）の析出物を高分解能観察した例を示す。観察された析出物にはモアレ模様が認められ、母相との結晶方位関係は $[111]_{\text{Cu}} \parallel [110]_{\alpha\text{-Fe}}$ に近い関係となっている。本結果では、電子線回折パターンからfcc構造を有していること、EDS分析結果で明瞭にCuのピークが検出されており、析出物が $\epsilon$ -Cuであることを示している。

以上のFig. 7~Fig. 9のTEM観察の結果から、冷却速度がすべて同一であることを考慮に入れると、マルテンサイト中で確認されたCu粒子が変態前のオーステナイト域での長時間保定中に析出したことは明らかである。

## (2) AP-FIM解析結果

Fig.10(a), (b)は3Cu鋼を1273Kで保定した後、0.01K/sの冷却速度で室温まで冷却した試料のFIM像の例を示したものである。FIM像中の矢印で示した領域（母相に比較して暗い部分に相当）が析出物に対応し、FIM像に特有なリング構造に着目した場合に析出物周辺に明らかに構造の乱れが認められることから、これは整合歪に対応したものと考えられる。FIMのリング構造<sup>13)</sup>は表面第1層より順に原子層ごとの端部の原子位置を映像化しており、本結果では5

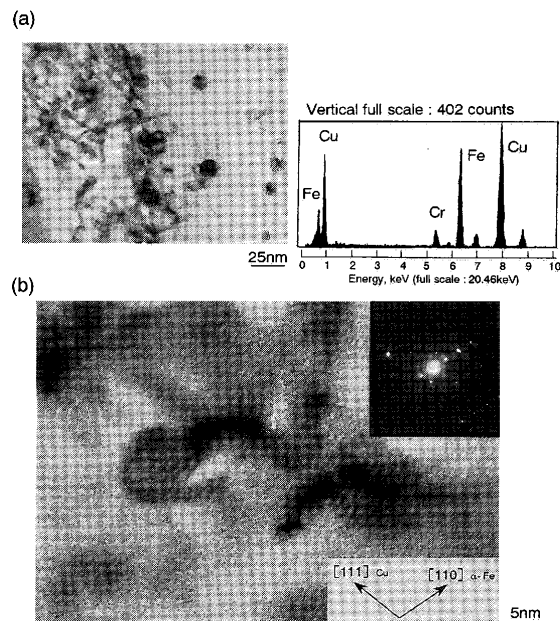


Fig. 9. Transmission electron micrographs of 13% Cr-3%Cu steel. (a) TEM image and EDX analysis for fine precipitates. (b) Lattice image of 13%Cr-3%Cu steel containing ultra fine precipitates.

原子層にわたって歪みが存在している。つまり、Fig. 8で示したTEM像中のCu粒子とは異なり、母相（マルテンサイトないしはフェライト）と整合関係を有していることを示唆している。FIM観察で確認されたCu粒子の平均サイズは2~3nmである。なお、鋼中のCu粒子がFig.10のように母相に比べて暗く観察される理由は、原子種の違いによって蒸発電圧が異なる点や結像ガスのイオン化効率がやはり原子種によって変化するために生じたものであり、古くより知られた現象である<sup>12)</sup>。

Fig.11はFig.10(b)中の母相と析出物に対して行ったAP分析の結果を検出したイオン種とその検出順序にしたがって再整理した図であり、(a)が母相、(b)が析出物にそれぞれ対応する。これらの図では、各元素の検出割合 [=傾き]がそれぞれの濃度を表しており<sup>13)</sup>、析出物がすべてCu原子からなるのではなくFeやCr原子も含むことを示している。Goodman<sup>14)</sup>らの結果によれば、ピーク硬度段階での析出物はFeを含むものであると指摘されている。しかも、

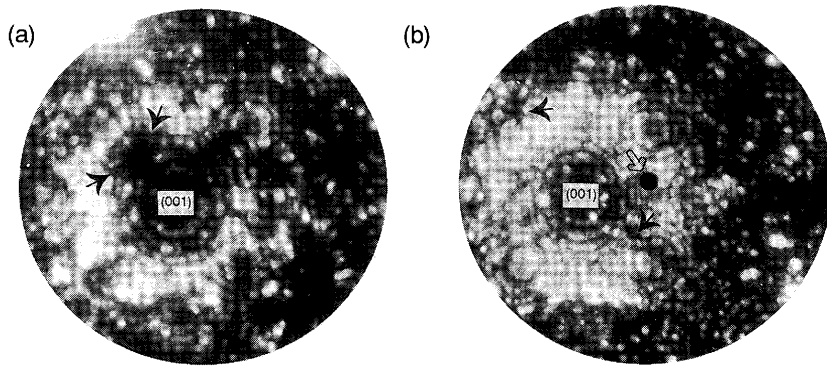


Fig. 10. FIM image of 13% Cr-3% Cu steel cooled at 0.01 K/s from 1273K.  
(a) Initial stage.  
(b) After field evaporation for ultra fine precipitates.

本実験の析出物のサイズが数nmであり、彼らの報告した析出物とほぼ同一サイズであることから、析出物がCuだけでなく、FeとCrを含むものであっても彼らの結果と矛盾はしない。しかしながら、Fig.10(b)中に2種類の矢印で示しているように、分析領域の大きさ（FIM像の中心にある円形領域）と析出物の大きさ（FIM像中の左斜め上に存在）には十分な差がないことから、一部母相の信号を含んでいる可能性もあり、真にFe(+Cr)を含むか否かは別途詳細な実験が必要である。

以上の結果から、TEM像で確認されたfcc構造を有するCu粒子( $\epsilon$ -Cu)の他に、AP-FIM解析により、さらに微細な析出物が存在することが明らかになった。

#### 4. 考察

実験結果において示したように、CuとNi添加では低C-13%Cr鋼の変態挙動は異なる。すなわち、低C-13%-Cr-2%Ni鋼では冷却速度や加工の有無によらず室温組織はマルテンサイト単相であり、オーステナイトが極めて安定であることが明らかになった。これに対して、低C-13%-Cr-3%Cu鋼では、高温長時間保定、高温での強加工+徐冷でマルテンサイト変態だけでなく部分的にフェライト変態が生じることを示した。Cu添加鋼とNi添加鋼の両者の違いはオーステナイト中でのCu析出によるオーステナイトの不安定化（フェライト変態の促進）と関係するものであり、以下ではまずオーステナイト中からのCuの析出挙動について熱力学的に検討し、次いでCu析出によるフェライト変態促進のメカニズムを加工の有無に分けてそれぞれ考察する。

##### 4.1 オーステナイト域におけるCuの析出挙動

本研究のTEMの観察結果では、低C-13%Cr-3% Cu鋼の場合に1273K保定後急冷材ではCuは析出していない。また、973Kでの長時間保定材においては無加工でもオーステナイト中にCuの析出が生じていた。Fig. 7とFig. 8の3Cu鋼のTEM像を比較した場合に、保定処理なしで急冷した材料のマルテンサイト中にはCu粒子の析出は認められない(Fig. 7)ことから、Fig. 8で確認された析出物は冷却中に析出したCu粒子の観察ではなく、保定処理中に析出

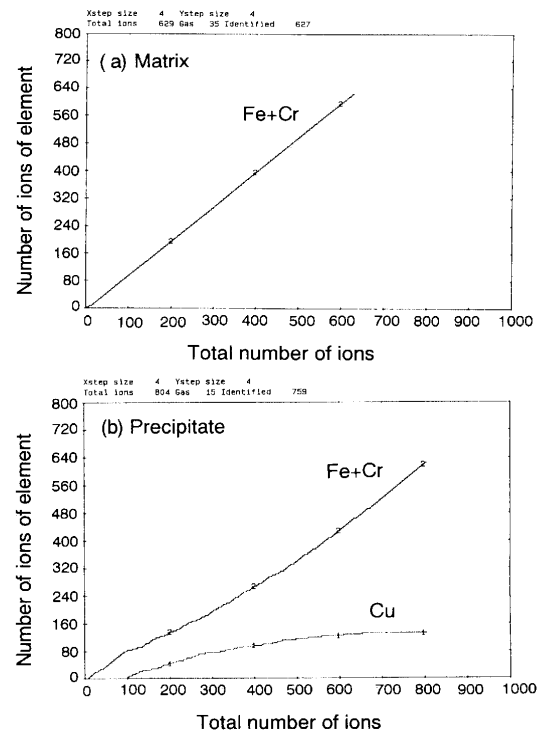


Fig. 11. Ladder diagram of (a) matrix and (b) precipitate in 13%Cr-3%Cu steel cooled at 0.01K/s from 1273K.

したものである。すなわち、Cu粒子は $1 \times 10^4$ s程度の保定で既にオーステナイト中に析出しており、それが $2 \times 10^5$ sまでの保定中に成長したものであることを示している。さらに、電子線回折パターンからこのCu粒子はfcc構造を有している。このCu粒子がオーステナイト中に析出し、オーステナイト//Cu粒子の結晶方位関係【完全平行の関係】が満足され、さらに、母相がK-Sの関係<sup>15)</sup>でマルテンサイト変態するものと考えれば、 $[111]_{Cu} \parallel [110]_{\alpha-Fe}$ の方位関係あるいはこれに近い関係を有していることは論理的に矛盾しない。

オーステナイト域でのCuの析出の有無に関して、Thermo-Calc<sup>16)</sup>を用いて、熱力学的妥当性を評価した結果がFig.12である。この計算状態図から、例えば13% Cr鋼の1273KでのCuの固溶限が4.0mass%であり、Fe-Cu 2元系状態図<sup>17)</sup>に比べて固溶限が減少していることがわかる。さらに、この計算では、Cuを3%添加した鋼では、1193K付

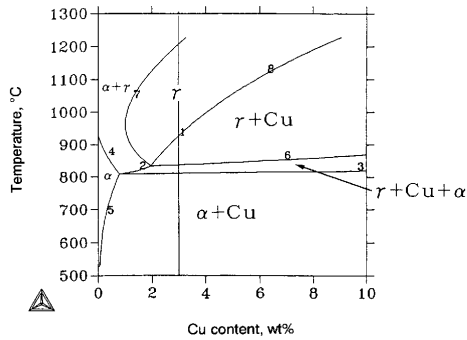


Fig. 12. Thermodynamic calculation using THERMO-CALC in 13% Cr-Cu steel.

近から Cu がオーステナイト中に析出したとしても熱力学的に妥当であることを示している。この熱力学的計算結果と「3CU鋼を 1273K から急冷した場合には、析出 Cu が観察されていないのに対して、973K で  $2 \times 10^5$  秒保定した場合には、マルテンサイト中に微細な析出 Cu が多く見られた」という実験事実はマルテンサイト変態前のオーステナイト域にて既に Cu の析出が起きていたとする上述の結論と良く対応している。Fig. 12 の計算結果が Fe-Cu 2 元系状態図と比較して、加工無しの場合に Cu の析出が生じやすいことを示す理由については本実験条件では必ずしも明確でないものの、Cr-Cu 2 元系状態図からわかるように、Cr 中に Cu はほとんど固溶しないことから、Cr と Cu には負の相互作用（斥力）が働くものと考えられ、この効果が fcc 中での Cu の固溶限を減少させ、結果として Cu の析出を促進したものと解釈することもできる。

また、AP-FIM で解析された粒子は冷却中に母相に対して整合析出したものであり、上述の析出とは析出温度域が異なる。この種の析出物は、Fig. 2 中の冷却速度が小さい場合の硬度増加と Fig. 3 や Fig. 5 中のピーク硬度をもたらした主因と思われる。

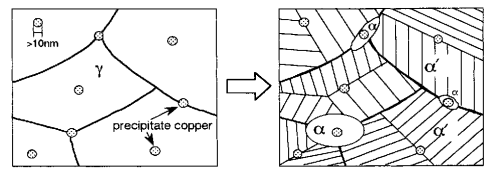
#### 4・2 Cu 添加鋼の変態挙動について

##### (1) 加工無しの場合

3CU鋼の結果から、冷却速度が 0.01K/s のように小さい場合 (Fig. 1(d)) や高温長時間保定材 (Fig. 8(c)) においてフェライト変態が生じ、しかもフェライト分率には冷却速度依存性ならびに保定時間依存性があることが確認された。これらの知見はいずれもオーステナイト中での Cu の析出によって、フェライト変態が促進されていることを暗に示している。

Cu 析出によるフェライト変態促進の様子は Fig. 1 に示した通りであり、主に旧オーステナイト粒界よりフェライトが生成されていた。この結果を模式的に示したのが Fig. 13(a) である。本図では  $\epsilon$ -Cu が粒内だけでなく旧オーステナイト粒界に沿って析出した場合を初期状態として示している。ここで、オーステナイト中の Cu 粒子は長時間保定材においても Fig. 8(b) に示したようにおよそ 10nm であったが、この模式図中の粒界析出物に関してはそれより

(a)  $\gamma \rightarrow \alpha$  transformation in the case that copper precipitates.



(b)  $\gamma \rightarrow \alpha$  transformation in the case that copper precipitates.

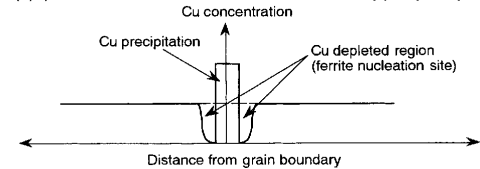


Fig. 13. Schematic diagram of (a)  $\gamma \rightarrow \alpha$  transformation and (b) copper concentration profile around grain boundary in 13%Cr-Cu steel.

も大きいものとして考えている。これは析出物の成長速度が粒界部では母相に比べて大きいという一般的な知見に基づいている。さて、Fig. 13(b) は変態前のオーステナイト粒界に  $\epsilon$ -Cu が析出した場合の Cu 濃度の変化を示したものであり、粒内の TEM 観察結果に基づいて粒界を挟んで片方の粒に整合析出している場合を考えている。縦軸の Cu 量の絶対値については不明であるが、本実験条件においても同様な状態が実現しているものと思われる。このような状況下では、熱影響部における Mn 欠乏層<sup>18)</sup>と同様に粒界での Cu 析出によって生じる Cu 欠乏層が化学的にオーステナイトを不安定な状態に変化させ、これが引き金となって、他方の粒の粒界あるいは非整合な異相界面からのフェライト変態が促進されたものと考え、本実験結果を合理的に説明することができる。

なお、本研究では、Fig. 1(d) の 3CU鋼では粒内から生じたフェライトも一部に観察された。TEM 観察では、 $\epsilon$ -Cu はオーステナイトに対して整合析出しており、このような粒内の  $\epsilon$ -Cu を核にしてフェライトが生成することは困難であると考えるのが普通である。おそらく、この場合にはオーステナイトとの整合性を失った比較的粗大な  $\epsilon$ -Cu が一部析出し、これを核生成サイトにしてフェライトが生成したものと思われる。

##### (2) 変態挙動への熱間加工の影響

2NI-A 鋼では無加工および 75% の強加工を与えてもその硬度は冷却速度に依存せず、マイクロ組織はマルテンサイト単相であった。川上らは<sup>19)</sup>この鋼を用いて熱間加工後 973K で 1 週間保定させたが、フェライトは生成しなかったと述べている。したがって、低 C-13%Cr 鋼に Ni を 2% 添加した鋼はオーステナイトが極めて安定であり、フェライトの生成が容易でないことがわかる。

一方、3CU鋼では、例えば 1273K から無加工のまま 0.01K/s の冷却速度で徐冷した場合にフェライトが一部生成するようになり、これに加工が付与されると加工量の増加に伴ってフェライト生成量が著しく増加した。特に、

1273Kでの75%の加工付与により、大部分がフェライトに変態するようになり、Fig. 1の(g), (h)に示したようにNi添加鋼とは全く異なるマイクロ組織となる。その場合、Fig. 4のようにフェライトの生成に対応して著しく硬度が低下し、マルテンサイト単相のNi添加鋼と比較して約1/2になる。熱間加工によるフェライト変態の促進がCu添加鋼でのみ生じる理由を考えてみる。最初に、フェライト変態前のオーステナイトの再結晶挙動を比較した場合に、Ni添加鋼とCu添加鋼のそれぞれの再結晶温度はいずれも1173K以下であり、大きな違いは認められなかった。しかしながら、オーステナイトの再結晶組織を比べた場合に、Fig. 6に示したように明らかにCu添加鋼のオーステナイト粒径が小さくなっていて、加工を付与した後にオーステナイトが再結晶した場合には、一般的に粒界表面積が増加し、フェライト核生成サイトが増えることになる。この点でいえば、いずれの鋼も再結晶が生じており、しかも3Cu鋼のオーステナイト粒が2Ni-A鋼のそれよりも小さいことから、この効果によってフェライト変態が促進されている可能性がまず考えられる。Cu添加鋼のオーステナイト粒径が小さい理由は加熱温度が低いことに起因したものと推定される。本実験条件でのオーステナイト粒径をFig. 1より評価すると、Ni添加鋼の50%加工材および75%加工材ではそれぞれ100  $\mu\text{m}$ と45  $\mu\text{m}$ であり、これに対してCu添加鋼の無加工材では125  $\mu\text{m}$ である。このようにNi添加鋼のオーステナイト粒径が最小で45  $\mu\text{m}$ の場合でもマルテンサイト単相であるのに対して、Cu添加鋼ではおよそ3倍の125  $\mu\text{m}$ の場合にフェライト変態が既に生じている。この点から判断して、単にオーステナイト粒径が小さくなるという理由だけでは本実験結果を説明できない。換言すると、Cu添加鋼のフェライト促進の駆動力としてオーステナイトの細粒化以外に他の要因も付加されていると考えるべきであり、加工無しの場合と同様に、 $\epsilon$ -Cuの析出が重要な働きをしているものと推定される。つまり、 $\epsilon$ -Cuが母相オーステナイトに対して整合析出している場合には本質的にフェライトの核生成サイトにはなり得ないが、オーステナイト再結晶粒界に $\epsilon$ -Cuが析出した場合を考えると、前述のFig.13(b)にて説明したようにオーステナイトが熱力学的に不安定化し、オーステナイト粒界からフェライトが不均一に核生成したとしても不思議ではない。このようなオーステナイト再結晶粒界からの変態開始を考えると、オーステナイト粒径が小さいほど $\epsilon$ -Cuのオーステナイト粒界への析出頻度が高くなり、その結果としてフェライトの核生成頻度も同時に高くなり、加工付与によるフェライト変態促進という本実験結果をうまく説明することができる。以上については $\epsilon$ -Cuの粒界析出挙動（主として変態前のCu濃度の変化）を含めてさらに検討の余地が残されているが、フェライト変態の促進がNi添加鋼では認められず、Cu添加鋼にのみ生じていることから、 $\epsilon$ -Cuの析出

による寄与が大きいものと推定される。

## 5. 結言

低C-13%Cr鋼にNiおよびCuを添加した鋼の変態挙動およびその微細組織について調べた。主な結果は以下の通りである。

(1) 低C-13%Cr-2%Ni鋼では冷却速度や加工の有無によらず室温組織はマルテンサイト単相であり、オーステナイトが極めて安定である。

(2) 低C-13%Cr-3%Cu添加鋼では、オーステナイト域から徐冷した場合にフェライトが一部生成するようになり、加工が付与された場合にはフェライト生成量がさらに増加する。特に、75%の強加工では大部分がフェライト変態した。

(3) Cu添加鋼におけるフェライト変態の機構は以下のように推定された。まず、徐冷の場合には冷却中のオーステナイト域で $\epsilon$ -Cuの析出が多量に生じるために、オーステナイトが不安定になりフェライト変態が促進されたものと考えられる。また、強加工によるフェライト変態の促進は、オーステナイトの再結晶に伴ってフェライトの析出サイトである粒界表面積が増加し、さらにオーステナイト粒界に析出した $\epsilon$ -Cuによってオーステナイトが熱力学的に不安定になり、両者の効果によってオーステナイト粒界でのフェライト変態が促進されたものと考えられる。

本研究を遂行するにあたり、有益な討議を頂いた金沢工業大学小川洋之の教授に感謝の意を表します。

## 文 献

- 1) A.Miyasaka and H.Ogawa: *Corrosion*, **51** (1995), 239.
- 2) NACE Standard MR0175-99: Sulfide Stress Cracking Resistant Metallic Materials for Oilfield Equipment, NACE, Houston, (1999).
- 3) A.Tamaki: NACE Corrosion/89, NACE, Houston, (1989), paper no. 469.
- 4) S.Hashizume, T.Takaoka, Y.Minami, Y.Ishizawa and T.Yamada: NACE Corrosion/91, NACE, Houston, (1991), paper no. 28.
- 5) Miyasaka and H.Ogawa: NACE Corrosion/90, NACE, Houston, (1990), paper no. 67.
- 6) M.Ueda, T. Kushida, K.Kondo and T.Kudo: NACE Corrosion/92, NACE, Houston, (1992), paper no. 55.
- 7) A.Ikeda, M.Ueda and S.Mukai: NACE Corrosion/83, NACE, Houston, (1983), paper no. 45.
- 8) J.Bryant and G.Chitwood: *Advanced in CO<sub>2</sub> corrosion*, NACE, Houston, (1984), 163.
- 9) P.A.Burke: *Advanced in CO<sub>2</sub> corrosion*, NACE, Houston, (1984), 3.
- 10) A.Kawakami, H.Asahi and M. Ueno: *CAMP-ISIJ*, **4** (1991), 2052.
- 11) T.Hara, A.Takahashi, H.Ogawa and A.Miyasaka: *CAMP-ISIJ*, **5** (1992), 878.
- 12) R.Uemori and M.Tanino: *Bull. Jpn. Inst. Met.*, **25** (1986), 222.
- 13) R.Uemori, M.Saga and H.Morikawa: *Bull. Jpn. Inst. Met.*, **30** (1991), 498.
- 14) S.R.Goodman, S.S.Brenner and J.R.Low, Jr: *Metall. Mater. Trans.*, **4** (1973), 2371.
- 15) G.Kurdjumov and G.Sachs: *Z. Phys.*, **94** (1930), 325.
- 16) J.-O.Andersen, B.Jansson and B.Sundman: *Calphad*, **9** (1985), 153.
- 17) O.Kubaschewski: *Iron-Binary Phase Diagrams*, Springer Verlag, Berlin, (1982).
- 18) R.Uemori, S.Aihara, H.Mabuchi, N.Maruyama and Y.Terada: *CAMP-ISIJ*, **8** (1995), 1498.
- 19) A.Kawakami: private note.