

12%Cr-0.3%C鋼における恒温変態挙動

三上 真人*・土山 聡宏*²・高木 節雄*²

Isothermal Transformation Behavior in 12%Cr-0.3%C Steel

Masato MIKAMI, Toshihiro TSUCHIYAMA and Setsuo TAKAKI

Synopsis : In order to get fine grain of large martensitic stainless steels products, it is available to use the isothermal transformation before the austenitizing. When 12%Cr-0.3%C steel is subjected to the full solution treatment and following isothermal transformation at 900-1020K, it is observed that the microstructures are affected by the isothermal ageing temperature. The microstructure transformed isothermally at 1020K is the full eutectoid structure where carbides precipitate homogeneously. On the other hand, the microstructure transformed at 900K is the mixed heterogeneous structure: the eutectoid structure where carbides precipitate densely around the edge of prior austenite grains and the ferrite structure where carbides hardly precipitate in the center of prior austenite grains. These phenomena are concerned with the decreasing in carbon content in the untransformed austenite as the eutectoid transformation progresses. The amount of decreasing in carbon at 900K is larger than at 1020K, which causes the shortage of carbon in austenite in the last period of isothermal transformation. In the case of the isothermal transformation at 900K, the reason of why there are the ferrite structures with no carbide in the center of prior austenite grains is that the massive transformation is induced by the shortage of carbon in untransformed austenite.

Key words: high chromium martensitic steel; isothermal transformation; carbide; eutectoid transformation; massive transformation; redistribution.

1. 緒言

マルテンサイト(α')系耐熱鋼は優れた耐食性と高温強度を有しており、オーステナイト(γ)系の鋼種よりも熱膨張率が低いなどの利点から火力発電プラント用の素材として広く使用されている。特に発電機を駆動するタービン用部材として使用される12% Cr系の鋼種では、より高温下での使用を目的としてこれまでにクリープ強度の向上を目指して多くの研究開発が行われ、高効率発電プラントへの適用が進められてきた^{1,2)}。その一方、変動する電力需要への対応や暖機運転に必要な燃料を節減するため、短時間でタービンを起動する運転方法が高効率発電プラントでも採用されてきており、低温起動時に重要な低温靱性にも優れた12% Cr系の鋼の開発が望まれている。

一般に α' 鋼の靱性を改善するには γ 粒の微細化が有効である。ところが、強加工が不可能な大型部材では再結晶を利用した結晶粒の微細化は期待できないため、実際には γ 化後(フェライト(α)+炭化物)の二相域にて恒温変態させ、 α と炭化物の混合組織とした後、再び γ へ逆変態させることで γ の微細化が図れている。ただし逆変態時には、 α 粒界や粒内に存在する炭化物が逆変態 γ 粒の核生成サイトとなるため、微細 γ 組織を得るためには、逆変態前の組織において炭化物をなるべく均一に分散させておくことが重要である。高Cr鋼の恒温変態に関しては α' 系ステンレス鋼の軟化熱処理の観点から過去に様々な研究がなされて

おり³⁻⁷⁾、 γ の分解挙動、変態組織の形成過程などが調査されている。例えばHoneycombeらは炭化物の析出形態が恒温変態温度によって異なることを明らかにしており、C曲線のノーズよりも高温側では炭化物が層状あるいは繊維状に析出し、低温側では粒状に析出するという観察結果を報告している⁴⁾。しかしこれらの報告では炭化物や α の析出形態や変態速度に関する議論が主であり、恒温変態温度と炭化物の分散状態に関する議論はほとんどなされていない。

本研究では α' 系耐熱鋼の結晶粒微細化に有効な逆変態前の組織の制御を目的として、12%Cr-C鋼を種々の温度で恒温変態させ、炭化物の分散状態と恒温変態温度の関係について調査した。さらに、炭素とCrの分配挙動の観点から変態機構に及ぼす恒温変態温度の影響についても検討を行った。

2. 実験方法

供試材の化学成分をTable 1に示す。それぞれの化学成分を有する50kg鋼塊を真空溶解炉にて溶製し、1473K-36ksの均質化処理後、1473Kで熱間鍛造を行って空冷した。ついで供試材は、973K-10.8ksの軟化焼鈍に供し、試験片を切断加工した。恒温変態実験は、直径3.5mm、長さ12mmの0.3C鋼を用いてフォーモスタ試験装置により行った。0.3C鋼は炭化物が完全に固溶する1423Kで60sの完全

平成12年7月24日受付 平成12年9月28日受理 (Received on July 24, 2000; Accepted on Sep. 28, 2000)

* 日本鑄鍛鋼(株)技術開発部 (Research & Development Dept., Japan Casting & Forging Corp., 46-59 Sakinohama Nakabaru Tobata-ku Kitakyushu 804-8555)

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

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

steels	C	Si	Mn	P	S	Cr	Al	N	Fe
0.3C	0.30	0.10	0.20	0.004	0.001	12.47	0.004	0.0018	bal.
0.15C	0.15	0.10	0.20	0.005	0.002	12.48	0.002	0.0023	bal.
0.7C	0.70	0.10	0.21	0.003	0.001	12.52	0.005	0.0019	bal.

溶体化処理後、アルゴンガスにより急冷し、それぞれの恒温変態温度にて保持して変態開始時間と終了時間を測定した。また、それぞれの恒温変態温度にて任意の時間保持後、直ちにアルゴンガスにより急冷した試料を用いて、変態途中の組織変化を調査した。組織観察は、塩酸1%、ピクリン酸5%アルコール溶液で腐食した試料について、光学顕微鏡および走査型電子顕微鏡(SEM)を用いて行った。変態率の変化は、各試料の組織写真を撮影し、画像解析装置を用いて測定した。

変態時のCrの分配挙動については、恒温変態途中でアルゴンガスにより急冷した試料を用いて、電子プローブ分析装置(EPMA)により調査した。炭素の分配挙動は、同一試料内の変態部と未変態部の硬さを測定して調査した。未変態 γ の炭素濃度は、恒温変態途中の試料を4K/sの冷却速度で冷却し、未変態 γ のマルテンサイト変態開始温度(M_s 点)を測定して決定した。なお、この冷却速度では冷却中に炭化物の析出が生じていないことも確認している。

3. 実験結果および考察

3.1 共析組織に及ぼす恒温変態温度の影響

Fig. 1に0.3C鋼の恒温変態線図(TTT曲線)を示す。溶体化処理条件は1423K-60sで、図中の T_s と T_f はそれぞれ変態開始時間と変態終了時間を示す。本合金では、900~1020Kの温度範囲内では共析変態が生じ、TTT曲線は単純なC曲線となっている。960K付近のノーズを境として高温側と低温側とは組織の形態に違いが認められたため、それぞれの代表例として、変態開始時間がほぼ同じである1020Kと900Kでの恒温変態に伴う組織変化を調査した。

Fig. 2は0.3C鋼を1020Kと900Kで種々の時間恒温保持した後、直ちにアルゴンガスにより急冷した試験片の光学顕微鏡組織を示す。(a)と(d)で観察される粒界部の黒色の組織は γ が α と炭化物に分解して生成したセル状の共析組織であり、粒内中央部の白色組織は未変態 γ が急冷により変態した α' 組織である。(a)から(c)の変化により、1020Kでは γ 粒界の三重点近傍から共析変態が始まり、粒の中央方向に塊状に成長して直径が30 μ m以上の大きな共析ノジュールを形成してゆく様子がうかがわれる。共析組織中には層状に炭化物が析出しており、Fe-C系のパーライトと類似した組織となっている。一方900Kでは、(d)から(f)で明らかなように、 γ 粒界のほぼ全面より共析変態が始ま

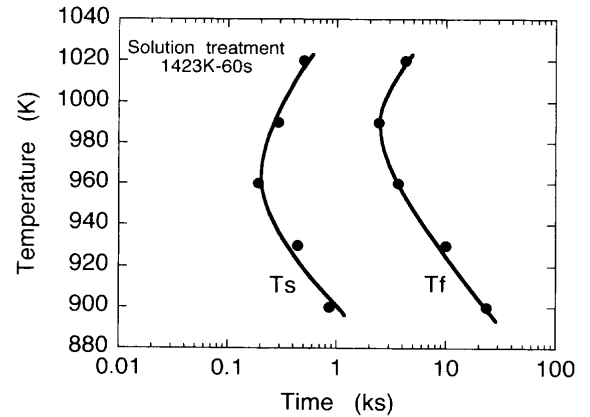


Fig. 1. Time temperature transformation diagram of 12mass%Cr-0.3mass%C steel. T_s and T_f denote starting and finishing time of transformation, respectively.

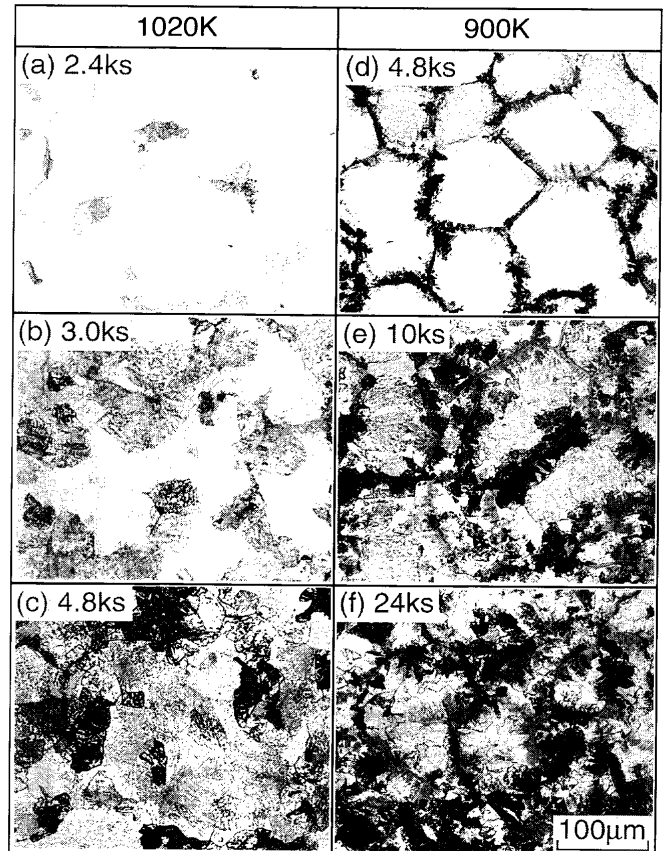


Fig. 2. Optical micrographs of 12mass%Cr-0.3mass%C steel isothermally transformed at 1020K or 900K.

り、直径が10 μ m程度の小さな共析ノジュールが連なった複雑な共析組織を形成しながら γ 粒中央部へと成長する様子がうかがわれる。この恒温変態温度では共析組織中の炭化物は微細かつ濃密に析出しており、光学顕微鏡による観察ではその大きさや形態を判別できない。いずれの恒温変態温度とも共析組織中に分散する炭化物の濃密さ(以後、分散密度と称す)は変態の進行とともに低下する傾向にあるが、その低下の度合いは1020Kよりも900Kの方が著し

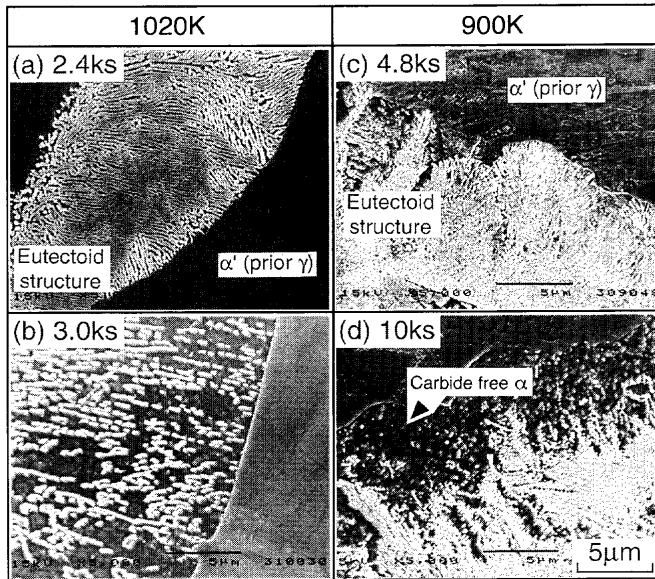


Fig. 3. Scanning electron micrographs showing morphology of carbides within the eutectoid structure, isothermally transformed at 1020K or 900K.

く、両者の変態完了後の組織に大きな差異を生ずる結果となる。つまり、1020Kでは試料のほぼ全面に炭化物が分散した共析組織が得られるのに対し、900Kでは、 γ 粒界近傍に炭化物が濃密に存在し、 γ 粒の中央部には炭化物がほとんど存在しない α 組織が形成される。

Fig. 3に0.3C鋼について1020Kおよび900Kで恒温変態させた組織についてSEMを用いて炭化物の分散状態の変化を観察した結果を示す。白く見える粒子が炭化物であり、これらの炭化物は $M_{23}C_6$ である⁸⁾。未変態 γ に接する共析組織中の炭化物は、1020Kの変態初期(a)においては直径が $0.1\mu\text{m}$ 程度の繊維状で密に析出し、変態の中期以降(b)では炭化物は棒状あるいは粒状を呈し、分散密度も低下していることがわかる。変態終了後は、このように炭化物の分散密度に多少濃淡差はあるものの、全体としては炭化物が比較的均一に分散した組織となる。これに対し、900Kの変態初期(c)においては、炭化物は直径が $0.1\mu\text{m}$ 程度の粒状あるいは長円体状で微細かつ濃密に析出しているが、変態の進行とともにその形態は球状に変化して分散密度も極端に低下し、変態後期(d)では、変態界面において炭化物をほとんど含まない α が生成していることがわかる。このような組織観察より、変態界面における炭化物の分散間隔の変化を測定した結果、次のような関係が得られた。Fig. 4に変態界面近傍の共析組織の炭化物の分散間隔と変態率との関係を示す。1020Kで恒温変態させた場合は変態の進行に伴って炭化物の分散間隔は若干増す傾向にはあるが、変態完了まで炭化物の分散間隔は連続的に変化していることがわかる。これに対し900Kでの恒温変態の場合、変態率が約0.6までは炭化物の分散間隔は $0.2\mu\text{m}$ 以下で狭いが、変態率が0.6を越えるとその分散間隔が急激に増大す

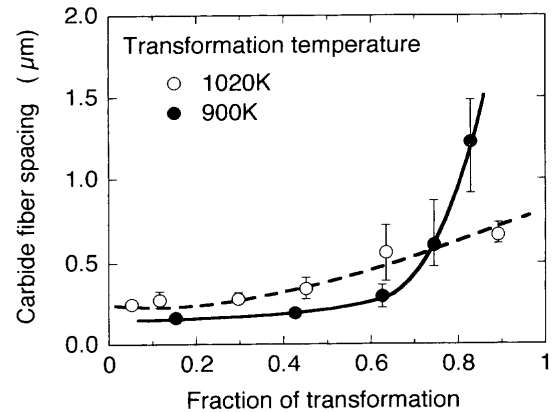


Fig. 4. Change in the mean carbide fiber spacing in eutectoid structure adjacent to the untransformed austenite with isothermal transformation of 12mass%Cr-0.3mass%C steel.

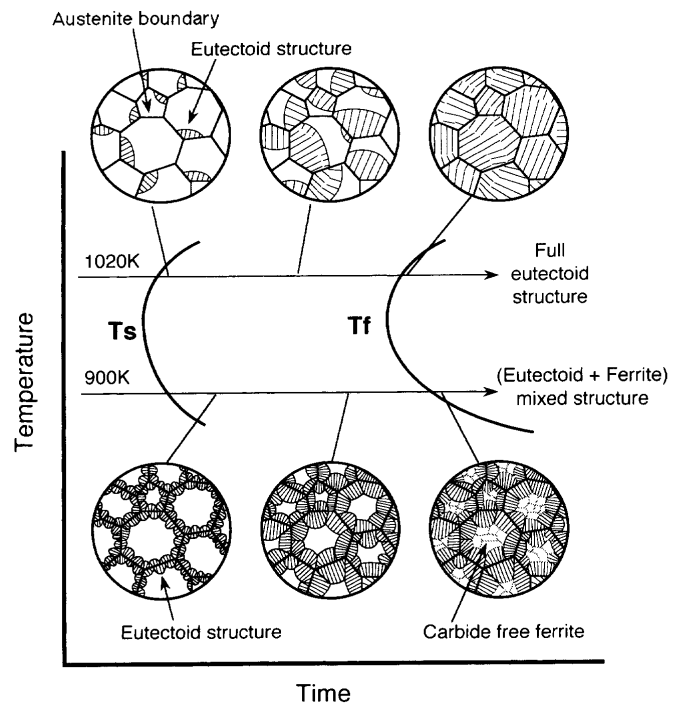


Fig. 5. Schematic illustration showing microstructural change during isothermal transformation.

るといった特徴を示す。

Fig. 5に以上の観察結果をまとめた図を示す。12%Cr-0.3%C鋼の恒温変態では、共析変態開始のノーズより高温側では炭化物がほぼ均一に分散した共析組織が得られるが、低温側では、旧 γ 粒界近傍にのみ濃密に炭化物が析出した共析組織が存在し、旧 γ 粒内部では炭化物をほとんど含まない α 組織が存在するという不均一な組織が形成される。従って、炭化物を粒内に均一に分散させるという観点からすれば、ノーズよりも高温側での恒温変態を利用すべきであることが明らかとなった。

3.2 恒温変態におけるCrおよび炭素の分配挙動

恒温変態により γ が分解される場合、 γ 中の炭素やCrが α と $M_{23}C_6$ へ分配されることが予想される。したがって、

生成する共析組織中の炭化物の分散状態が恒温変態の温度によって大きく異なるのは、これらの元素の拡散、分配挙動にも関係するはずである。Fig. 6は1020Kならびに900Kでの恒温変態途中に急冷した0.3C鋼について、未変態γ部(α')と共析組織部におけるCrのEPMA線分析結果を示す。1020K, 900Kいずれの恒温変態温度においても未変態γと共析組織の間にはCrの濃度変化がないことから、γ中の

Crの長距離拡散による分配は共析変態中に生じていないことがわかる。

次に、炭素の分配挙動について調査するため、恒温変態温度から急冷した試料を用いて、α'の硬さの測定を行った。上述のように未変態γと共析組織間ではCrの分配は生じていないことから、α'の硬さの変化は未変態γ中の炭素濃度の変化に対応すると考えて良い。12%Cr-C鋼におけるα'の硬さと炭素濃度との関係は、本合金系では次式で与えられる⁸⁾。

$$Hv_{\alpha'} = 25 + 1250(\%C)^{1.2} \dots\dots\dots(1)$$

ここでHv_{α'}はマルテンサイト組織のビッカース硬さである。

Fig. 7に1020Kと900Kのそれぞれの恒温変態温度で一定時間保持して一部を共析変態させた後急冷した0.3C鋼について、共析組織に隣接するα'の硬さとその値から、(1)式を用いて求めた炭素濃度の変化を示す。なおこの調査では硬さ測定を容易にするため、完全溶体化処理の保持時間を900sとしγ粒径を大きくした試料を用いた。これらの図から1020K, 900Kいずれの恒温変態温度においても共析組織に隣接するα'組織の硬さは粒内のα'硬さよりも低く、共析組織の方へ向かって連続的に低下していることがわかる。このことは、未変態γ部分の共析組織近傍に、Fig. 7(c), (f)に示すような炭素の濃度勾配が存在していることを示しており、共析変態においてγ粒内の炭素が格子間拡散によって共析組織へ供給されていることを意味している。もし、そうであるなら、変態に伴って未変態γ中の炭素濃度が徐々に低下してゆくことも起こりうる。そこで、1020Kと900Kでの恒温変態に伴う未変態γ中の炭素濃度

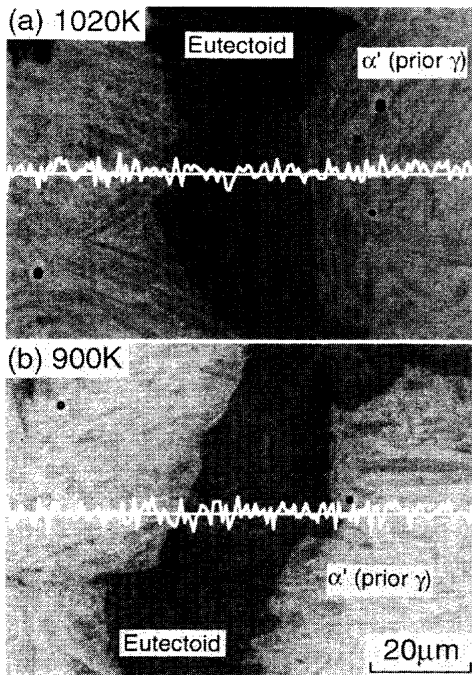


Fig. 6. Profile of chromium concentration along the line across martensite (prior austenite) and eutectoid structure of 12mass%Cr-0.3mass%C steel isothermally transformed at (a) 1020K for 2.4 ks or (b) 900K for 4.8 ks.

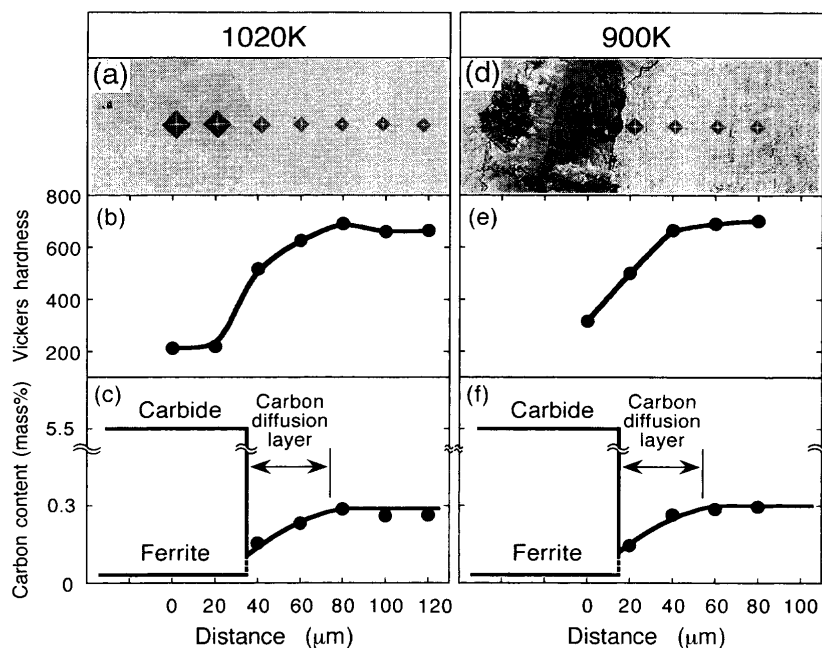


Fig. 7. Change in hardness and carbon content across the transformation interface.

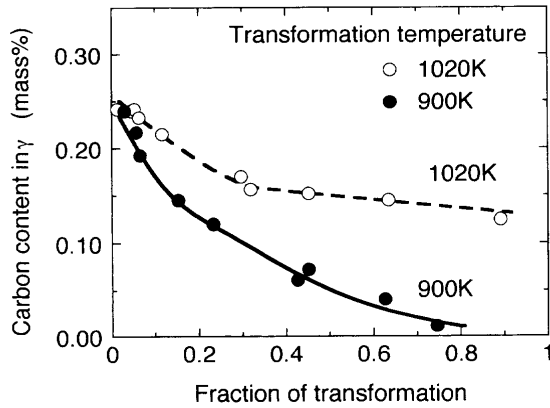


Fig. 8. Relation between the fraction of transformation and carbon content in untransformed austenite of 12mass%Cr-0.3mass%C steel.

の変化を、未変態 γ の M_s 点を測定して見積もることにした。まず、炭素濃度を種々に変化させた12%Cr鋼に関して熱膨張試験を行い、 γ の炭素濃度と M_s 点の関係を求めた結果、本合金系の M_s 点(T_{Ms})は次式で与えられることがわかった。

$$T_{Ms} = 703 - 506 (\%C) \dots\dots\dots (2)$$

(2)式を用いれば測定した M_s 点から逆に γ 中の炭素濃度をおよそ決定することができる。Fig. 8は、こうして決定した未変態 γ の炭素濃度の変化を各温度での変態率の関数として整理した結果を示す。1020Kでは変態初期において未変態 γ 中の炭素濃度が低下するものの、変態率が0.3を越えると炭素濃度の低下は緩やかになり、約0.13 mass%付近の値で安定している。一方、900Kでは変態初期での炭素濃度の低下が著しいばかりか、その低下は変態が終了するまで継続していることが特徴的である。変態率が0.6を越えるとその炭素濃度は0.03 mass%にまで低下していることもわかる。この未変態 γ 中の炭素濃度の変化はFig. 4で述べた炭化物分散間隔の変化ともよく対応している。つまり、1020Kでの恒温変態では、変態初期における炭化物の析出に伴い γ 中の炭素濃度は若干低下するが、変態率が0.3以上になると γ 中の炭素量は安定し、変態が完了するまで炭化物は安定して析出し続けることが可能である。ところが、900Kでの恒温変態の場合、変態の初期から1020Kの場合よりも多量の炭化物が析出し続けることにより、消費される炭素量が多く、未変態 γ 中の炭素が次第に枯渇していくわけであり、変態率が0.6を越えた付近からはもはや炭化物の析出が不可能となって、 γ は α に変態する。

3.3 未変態オーステナイト中の炭素の枯渇による変態機構の変化

以上の結果のように12%Cr-0.3%C鋼の恒温変態では、共析変態の進行に伴って未変態 γ 中の炭素濃度が低下することにより、共析組織中に析出する炭化物の分散密度が次第に低下していくが、その分散密度の低下は低温での変態

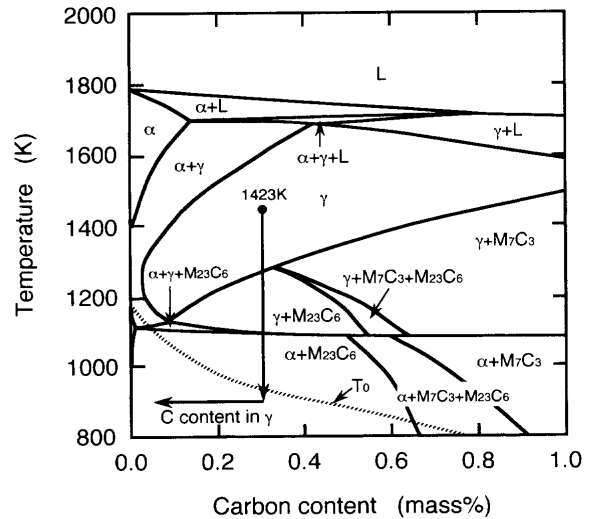


Fig. 9. 12%Cr-C steel vertical section phase diagram. T_0 denotes the temperature which gives the same free energy for both of α and γ in this steel.

ほど顕著であることが明らかになった。また、その相違により、1020Kの恒温変態は、炭化物の析出を伴う共析変態が変態完了まで継続する変態機構であるのに対し、900Kの恒温変態では変態率が0.6までは共析変態が起り、それ以降は炭化物の析出を伴わない $\gamma \rightarrow \alpha$ 変態へと変態機構が変化することも判明した。

900Kの恒温変態における変態率0.6以降の変態機構の変化は、変態の駆動力の観点から以下のように考えられる。Fig. 9は12%Cr-C鋼のCr等濃度垂直断面状態図である。図中の破線は γ 相と α 相の自由エネルギーが等しくなる温度を示す T_0 線である。この図から、0.3C鋼を1423Kから900Kに急冷保持した直後においては、 γ の炭素濃度は0.3 mass%であることから T_0 点からの過冷度はわずか30K程度である。その後、共析変態の進行に伴って未変態 γ から共析組織への炭素の長距離拡散が起り、未変態 γ 中の炭素濃度は図中の矢印のように次第に低濃度側へと移行していくと考えられる。Fig. 8の結果からわかるように変態率が0.6になると、未変態 γ 中の炭素濃度は0.03 mass%程度まで低下するため、その時点での T_0 点からの過冷度はおよそ250Kにも達し、変態の駆動力はかなり大きな値に達していると推測される。Fig.10は汎用計算状態図ソフトウェアThermo-Calcを用いて求めた、12%Cr-C鋼の900Kにおける α 相と γ 相の自由エネルギー曲線である。図中に示すようにある濃度における α 相と γ 相の自由エネルギーの差 $\Delta G = G^\gamma - G^\alpha$ が $\gamma \rightarrow \alpha$ 変態の駆動力となり、この図から、炭素濃度が0.03 mass%の場合 ΔG はおよそ450 J/molであることがわかる。一般に合金鋼の $\gamma \rightarrow \alpha$ 変態では駆動力が大きくなると共析変態のような平衡変態は生じ難くなり、Fe-10%Cr合金の場合、約370 J/mol以上の駆動力が得られればマッソ変態、約1400 J/molの駆動力が得られればマルテンサイト変態が生じると報告されている⁹⁾。本実験で

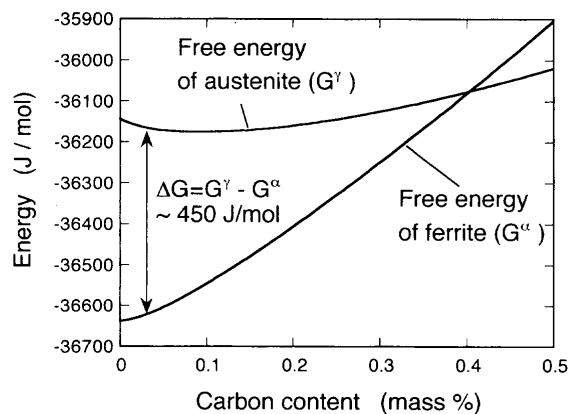


Fig. 10. Relation between carbon content and molar free energy of ferrite and austenite phase in 12%Cr-C steel.

用いた0.3C鋼の恒温変態では変態率0.6以降において450 J/mol以上の変態駆動力が得られているので、変態後期において観察された炭化物の析出を伴わない $\gamma \rightarrow \alpha$ 変態はマッシュ変態の機構で生成すると考えて良いであろう。

4. 結言

12mass%Cr-0.3mass%C鋼を用いて、恒温変態により生成する共析組織中の炭化物の分散状態に及ぼす恒温変態温度の影響について調査した結果、以下のような結論を得た。

(1) 恒温変態開始のノーズは960K付近であり、このノーズを境として高温側と低温側とは炭化物の分散状態

に差異が認められた。高温側(1020K)では、炭化物が均一に分散した共析組織となるが、低温側(900K)では、旧オーステナイト粒界近傍には濃密に炭化物が析出した共析組織が存在し、旧オーステナイト粒内部には炭化物をほとんど含まないフェライト組織が存在する不均一な組織となる。

(2) 共析組織の形成に必要な炭素は未変態オーステナイト部から長距離拡散により供給される。900Kでの共析変態は1020Kでの共析変態に比べて炭素の消費量が多いため、変態の進行に伴う未変態オーステナイト中の炭素濃度の低下が顕著である。

(3) 900Kでの恒温変態により旧オーステナイト粒内部に形成されたフェライト組織は、未変態オーステナイト中の炭素が枯渇することにより誘発されたマッシュ変態によるものである。その変態の駆動力は450 J/mol以上と見積もられた。

文 献

- 1) T.Fujita: *Therm. Nucl. Power*, **42** (1991), 1485.
- 2) F.Masuyama: *Tetsu-to-Hagané*, **80** (1994), 587.
- 3) J.V.Bee and R.W.K.Honeycombe: *Metall. Trans. A*, **9A** (1978), 587.
- 4) J.V.Bee, P.R.Howell and R.W.K.Honeycombe: *Metall. Trans. A*, **10A** (1979), 1207.
- 5) P.R.Howell, J.V.Bee and R.W.K.Honeycombe: *Metall. Trans. A*, **10A** (1979), 1213.
- 6) C.E.Pinedo and H.Goldstein: Proc. of Int. Conf. on Stainless Steels, ISIJ, Tokyo, (1991), 589.
- 7) T.Utsunomiya, K.Hoshino, T.Sakuma and H.Suto: *Tetsu-to-Hagané*, **73** (1987), 1582.
- 8) T.Tsuchiyama, S.Takaki and S.Nakamura: *Tetsu-to-Hagané*, **80** (1994), 938.
- 9) A.Gilbert and W.S.Owen: *Acta Metall.*, **10** (1962), 45.