

部分溶体化処理した12%Cr-0.3%C鋼の恒温変態挙動

稲葉 智一*・三上 真人*²・小野 嘉則*³・土山 聡宏*⁴・高木 節雄*⁴

Isothermal Transformation Behavior in 12%Cr-0.3%C Steel with Partial Solution Treatment

Hirokazu INABA, Masato MIKAMI, Yoshinori ONO, Toshihiro TSUCHIYAMA and Setsuo TAKAKI

Synopsis : 12mass%Cr-0.3mass%C steel was subjected to partial solution (PS) treatment in the two-phase region of austenite (γ)+ $M_{23}C_6$ carbide, and then isothermally transformed to ferrite (α)+carbide at around 1000K. The isothermal decomposition behavior of γ has been investigated by means of hardness testing and microstructural observation. Time-Temperature-Transformation diagram obtained by hardness testing showed that the decomposition of γ starts much faster in the PS-treated specimens than the specimens which have been subjected to the full solution treatment in the γ single phase region, because a lot of insoluble carbide particles dispersed within γ grains provide the precipitation sites for the carbide in the subsequent isothermal decomposition treatment. Upon the decomposition of γ in the PS-treated specimens, carbide precipitates on the insoluble carbide in the made of "in-situ" type, and α nucleates simultaneously at the carbon depleted γ region adjacent to the carbide particles by the eutectoid transformation mechanism. In this transformation, insoluble carbide particles always work as precipitation sites for carbide, hence, typical lamellar structure is not formed but equiaxed α structure is formed around spherical carbide particles which have previously dispersed in the γ matrix at a PS-treatment temperature.

Key words: high chromium martensitic steel; isothermal transformation; eutectoid transformation; partial solution treatment; insoluble carbide; microstructure; precipitation.

1. 緒言

12 mass% Cr鋼 (以下 mass%は単に%) に代表される高Crマルテンサイト(α')鋼は、強度特性だけでなく耐熱性や耐酸化性にも優れるため、小型の機械部品からタービンロータ等の大型鋳鋼まで幅広く使用されている。ただし本鋼種は、構造材料としては靱性が乏しいため、とくに炭素を0.2%以上含む中・高炭素鋼材については組織制御による強靱化が要求される。そこで著者は、いったん焼入れ-焼戻しにより炭化物を α' 基地中に微細に分散させた後、再び(オーステナイト(γ)+炭化物: $M_{23}C_6$)二相域で γ 化することによる結晶粒の微細化法(部分溶体化処理)を提案し、その組織や機械的性質に及ぼす影響を調査してきた¹⁻⁴⁾。その結果、部分溶体化温度では未固溶炭化物粒子の粒界ピン止め効果により γ 粒径が10 μ m程度に維持され、それにともない冷却時に得られる α' 組織が微細になること、またそれによって延性-脆性遷移温度が低温側へ移行するだけでなくupper shelf energyも上昇することなどが明らかとなった¹⁾。しかし一方では、部分溶体化処理により、本鋼種の大きな特長である優れた焼入れ性が失われ、炉冷程度の冷却速度(約0.4K/s)になると、冷却中に γ がフェライト(α)と炭化物に分解してしまい、 α' 組織が得ら

れなくなることも判明した¹⁾。こうした現象は、焼入性の観点からすれば決して好ましいことではないが、見方を変えて α' 鋼の加工性改善を目的とした軟質化という立場からすれば、大変興味深い現象でもある。本研究では、12%Cr-0.3%C鋼を用いて、部分溶体化温度から種々の温度に冷却して恒温保持した際の γ の分解挙動を調査し、炭化物の析出や α 相の生成・成長に及ぼす未固溶炭化物粒子の影響を明らかにした。

2. 実験方法

供試材として、代表的な中炭素 α' 系ステンレス鋼である12%Cr-0.3%C鋼を用いた。その化学成分をTable 1に示す。Fig. 1は、供試材に施した熱処理の概略を示す。まず、 γ 単相域である1423Kの温度で3.6ks保持して炭化物をすべて固溶させる完全溶体化処理を施した後、油冷して α' に変態させた。その後いったん A_1 点以下の1073Kで10.8ksの焼戻しを行い、 α' 中に炭化物を析出させた。ついで、

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

C	Si	Mn	P	S	Cr	N	Fe
0.30	0.10	0.20	0.004	0.001	12.47	0.002	bal.

平成13年4月2日受付 平成13年6月1日受理 (Received on Apr. 2, 2001; Accepted on June 1, 2001)

* 九州大学大学院生 (現:高周波熱錬(株)) (Graduate Student, Kyushu University, 6-10-1 Hakozaki Higashi-ku Fukuoka 812-8581, now Neturen Co., Ltd.)

* 2 日本鋳鍛鋼(株)技術開発部 (Research & Development Dept., Japan Casting & Forging Corp.)

* 3 九州大学大学院生 (現:物質・材料研究機構) (Graduate Student, Kyushu University, now National Institute for Material Science)

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

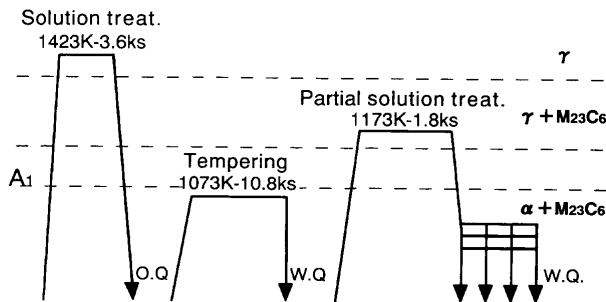


Fig. 1. Heat treatment diagram of 12%Cr-0.3%C steel.

1173Kで1.8ksの部分溶体化処理を施した後、直ちに一定温度に保持したソルト浴中へ移して所定の時間恒温保持し、その後水冷した試料を各種実験に供した。なお、ソルト浴以外での熱処理は、試料表面の脱炭を避けるためにArガス雰囲気中にて行った。

組織は、光学顕微鏡、走査電子顕微鏡 (SEM), 方位像顕微鏡 (OIM), および透過電子顕微鏡 (TEM)を用いて観察した。光顕組織, SEM組織は、熱処理後に中央で切断した試料の切断面について、研磨紙での湿式研磨およびAl₂O₃懸濁液によるバフ研磨ののち、酸性ピクリン酸アルコール溶液による化学腐食を施して観察した。OIMによる組織観察は、光顕, SEM観察の場合と同様の方法で作製した試料について、150 μm×150 μmの領域を、2 μm/stepの条件で行った。TEM観察は、酢酸過塩素酸 (混合比9:1)を用いたツイング法によって作製した薄膜試料について行った。硬度は、ビッカース硬度計を用いて98Nの荷重で測定した。炭化物の抽出は、脱炭層を取り除くために表面を1mm程度研削加工した試料を333Kのヨウ素メタノール溶液中で溶解した後、未溶解の炭化物をメンブランフィルター (孔径0.1 μm)を用いて吸引ろ過して行った。抽出した炭化物は、重量分析およびX線回折に供した。

3. 実験結果および考察

3.1 部分溶体化処理温度での炭化物の分散状態

Fig. 2は、1173Kで1.8ksの部分溶体化処理後に水冷した12%Cr-0.3%C鋼のSEM組織(a)および同試料から抽出した炭化物のX線回折パターン(b)を示す。写真(a)より、恒温変態させる前の未固溶炭化物粒子の平均粒子径は約0.35 μmであり、基底中にほぼ均一に分散していることがわかる。またX線回折パターン(b)より、この未固溶炭化物粒子の種類がM₂₃C₆型であることがわかる。

12%Cr-C鋼におけるγ相中の炭素の固溶限は次式で与えられる⁴⁾。

$$\log[C] = -6100/T + 4.1 \quad (C < 0.4\%) \quad (1)$$

ここで[C]は炭素の固溶限 (mass%) であり、Tはγ化温度 (K)である。1173Kにおける炭素の固溶限は、(1)式より約

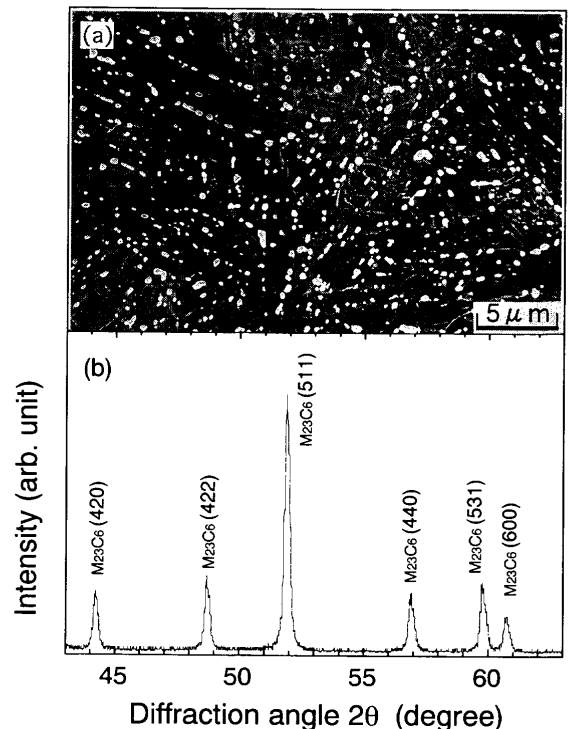


Fig. 2. Scanning electron micrograph of 12%Cr-0.3%C steel with Partial Solution (PS) treatment at 1173K for 1.8 ks following water-quenching (a), and X-ray diffraction pattern obtained from the carbides extracted from the specimen (b).

0.08%と決定できるので、供試材の炭素量が0.3%であることから、Fig. 2に示した試料では、約0.22%の炭素は炭化物として析出していると見積られる。また、12% Cr鋼中に存在するM₂₃C₆型炭化物の体積率fは、炭化物として存在している炭素量をC_p (mass%)とすると次式で近似できる²⁾。

$$f = 0.20C_p \quad (2)$$

よって(2)式より、部分溶体化温度の1173Kで存在するM₂₃C₆型炭化物の体積率は約4.4 vol%と算出できる。

3.2 部分溶体化材の恒温変態にともなう組織変化

Fig. 3は、前処理として1173Kで1.8ksの部分溶体化処理を施し、その後種々の温度で恒温変態させて水冷した12%Cr-0.3%C鋼の恒温保持時間と硬度の関係を示す。保持温度にかかわらず、急激な軟化が生じた後、約1.7 GPaの硬度で一定となる傾向を示しており、高温で保持した試料ほど短時間側で軟化が開始している。このような軟化は、恒温保持中にγがαと炭化物に分解することにより、水冷時にγから生成するα量が減少したために生ずるものである。したがって本研究では、硬度が急激に低下し始める時間を恒温変態開始点 (T_s; 黒矢印)とし、軟化が終了して一定硬度となった時間を恒温変態終了点 (T_e; 白矢印)とした。一方、変態終了後の硬度は恒温保持温度が高いほど低くなっており、これは保持温度が高いほど生成するαの

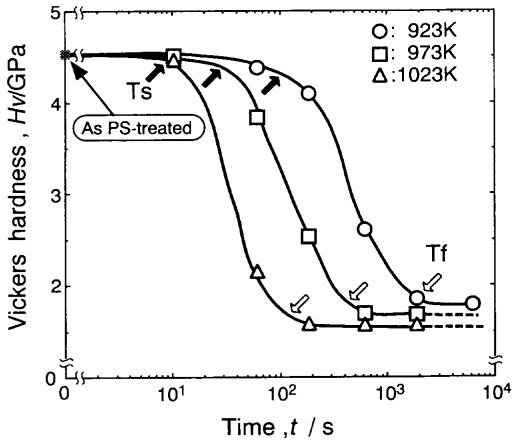


Fig. 3. Changes in hardness during isothermal aging after the PS treatment of 1173K-1.8 ks in 12%Cr-0.3%C steel. T_s and T_f denote the starting and finishing points of the transformation, respectively.

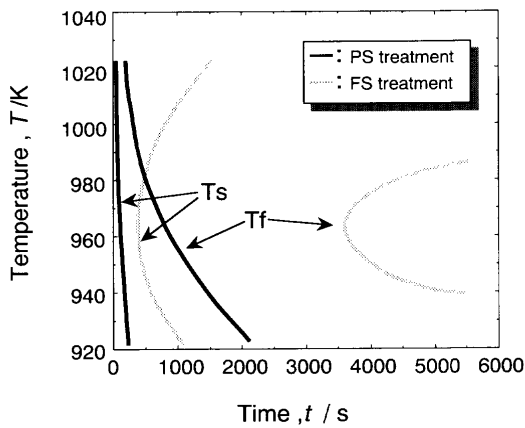


Fig. 4. TTT diagrams of 12%Cr-0.3%C steel with Full Solution (FS) treatment at 1423K or the PS treatment at 1173K. T_s and T_f denote the starting and finishing points of the transformation, respectively.

粒径が粗大になることに起因している。Fig. 4は、前掲 Fig. 3のような実験で決定した T_s と T_f を、保持温度と時間の関係で整理して得たTTT線図を示す。比較のため、 γ 単相域の1423Kで完全溶体化処理して、その後恒温変態させた試料のTTT線図⁵⁾も同時に示している。完全溶体化材の恒温変態は、Fe-C系の共析鋼と同様に、主に γ 粒界から始まって粒内へ成長しながら進行する共析変態であり⁵⁾、970K付近にnoseを有する典型的なC曲線を示している。これに対して部分溶体化材の恒温変態では、TTT線図はC型の曲線にはならず、保持温度が高いほど変態速度が速いという π 型の曲線を呈している。また、完全溶体化材に比べて変態終了までの時間が極端に短く、TTT曲線が全体的に短時間側に移行していることが特徴的である。部分溶体化材の恒温変態にともなう組織変化を観察した結果の一例として、973Kで種々の時間恒温保持した後、水冷した試料の光顕組織をFig. 5に示す。変態開始とともに γ 基地中に α 粒が生成し、最終的には平均粒径が約10 μ mの微細な

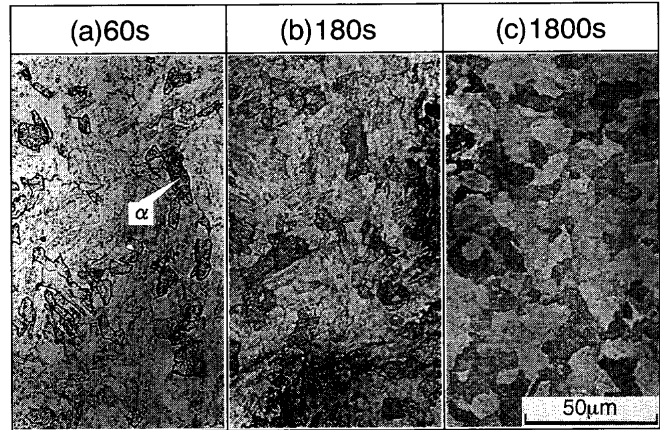


Fig. 5. Optical micrographs showing microstructural change during isothermal aging at 973K after the PS treatment of 1173K-1.8 ks.

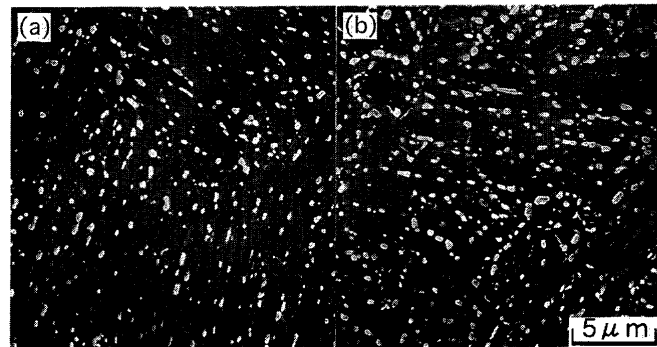


Fig. 6. Scanning electron micrographs showing change in dispersion of carbide particles with the treatment; PS treatment of 1173K-1.8 ks and water-quenching (a), PS treatment of 1173K-1.8 ks, isothermal transformation at 973K for 1.8 ks and water-quenching (b).

α 組織が形成される様子が窺える。変態が完了した試料(c)の結晶方位をOIMを用いて解析した結果、約75%の α 粒界が15°以上の方位差角を有する大角粒界であることや、得られた組織の結晶方位がランダムであることが判明した。このことは、Fig. 5で観察された個々の α 粒がそれぞれ独立した方位をもって生成したことを意味しており、部分溶体化材の母相 γ 中に方位の異なる α の核生成サイトが多数存在していたことを示唆している。Fig. 6は、1173Kで部分溶体化処理したのち直ちに水冷した試料(a)、ならびに部分溶体化処理ののち973Kで恒温変態を終了させた試料(b)について炭化物の分散状態を示す。炭化物の粒子径は、試料(b)において若干粗大化しているが、炭化物の形状や分散状態に関しては、恒温変態の前後で大きな差異は認められない。また、試料(b)では、完全溶体化材の恒温変態で見られるようなラメラ状の共析組織⁵⁾は観察されないことから、炭化物は、 γ 中にもともと存在する未固溶炭化物粒子上に“in-situ”型で析出すると考えて間違いない。

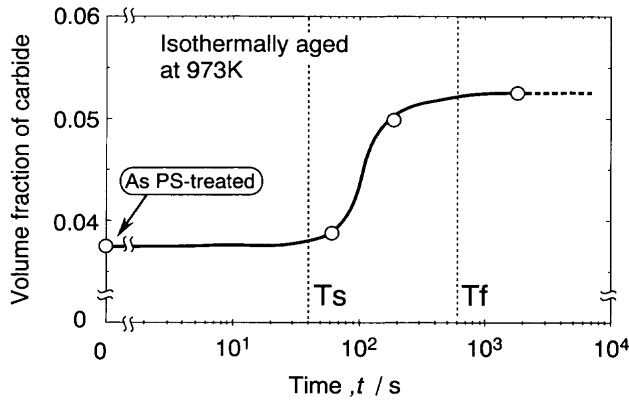


Fig. 7. Change in volume fraction of carbide during isothermal aging at 973K after the PS treatment.

3.3 部分溶体化材の恒温変態における炭化物の析出挙動

部分溶体化材における γ の分解挙動を明らかにするためには、恒温変態時の炭化物の析出挙動を把握することが重要である。そこで部分溶体化処理後、973Kで種々の時間恒温保持した試料から抽出した炭化物について重量分率 w を測定し、その値をもとに恒温保持にともなう炭化物の体積率 f の変化を調査した。

炭化物の重量分率 w と前述 C_p （鋼中に炭化物として存在する炭素量）との関係は以下のように求められる。ただし $M_{23}C_6$ の質量については $Cr_{23}C_6$ 中のCr原子のうち35%^{†1}がFe原子と置換しているものとして計算を行っている。

$$w = \{C_p \times (M_{23}C_6 \text{の単位格子の質量} / M_{23}C_6 \text{の単位格子中の炭素の質量})\} / (\text{試料全体の質量})$$

$$= C_p [\{6 \times 12 + 23 \times (52 \times 0.65 + 55.6 \times 0.35)\} / (6 \times 12)] / 100$$

$$= 0.180 C_p \dots \dots \dots (3)$$

(2)および(3)式より

$$f = 1.1w \dots \dots \dots (4)$$

測定した w の値と(4)式を用い、973Kで恒温保持した試料における炭化物の体積率を算出した。その結果をFig. 7に示す^{†2}。なお、図中には前掲Fig. 3より求めた T_s および T_f も破線で示している。炭化物の体積率は、60s保持後急激に増加し、800s程度経過した後に飽和していることがわかる。ここで注目すべき点は、炭化物の体積率が増加し始める点および飽和する点が、それぞれ T_s 、 T_f とほぼ一致していることである。このことは、恒温変態中に炭化物の析出と α の生成が同時に起こっていることを示しており、部分溶体化材における γ の分解も、完全溶体化材と同様に共析変態($\gamma \rightarrow \alpha + M_{23}C_6$)の機構で進行していることを示唆している。Fig. 8は、973Kでの恒温変態にともなう炭化物中のCr濃度の変化を調査した結果を示す。なお、図中には

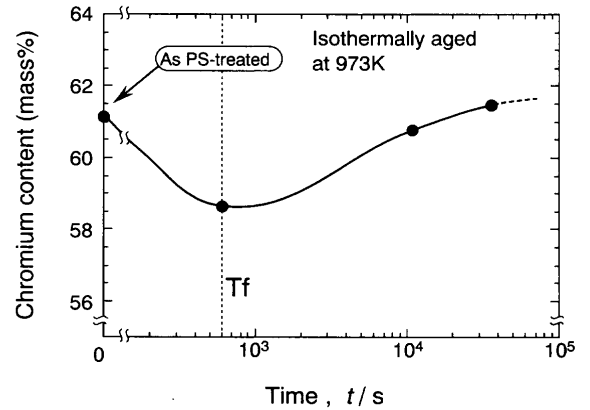


Fig. 8. Change in chromium content in carbide during isothermal aging at 973K.

前掲Fig. 3で決定した T_f も示している。12% Cr鋼で析出する $M_{23}C_6$ 型炭化物中のCr濃度は、部分溶体化温度である1173Kよりも恒温保持温度である973Kの方が高い⁽⁶⁻⁸⁾。しかしながら、炭化物中のCr濃度は恒温保持中にいったん低下し、炭化物の析出が完了する T_f 以降で再び上昇している。一方、X線回折の結果、恒温変態させた試料で析出している炭化物は、すべて $M_{23}C_6$ 型炭化物であり、恒温保持中にその結晶構造は変化していないことが確認された。以上のことから、部分溶体化処理後の恒温変態時には、Fe原子の置換率が高い非平衡組成の $M_{23}C_6$ 型炭化物がいったん析出し、その後CrがFe原子と入れ替わって、保持温度での平衡組成に近づいていくものと考えられる。

3.4 部分溶体化材の恒温変態機構

以上述べたように、部分溶体化材の共析変態($\gamma \rightarrow \alpha + M_{23}C_6$)では、炭化物は γ 粒内に分散した未固溶炭化物粒子上に析出していると考えられるので、 α の生成も当然未固溶炭化物粒子の近傍で生じるはずである。そこで本節では、部分溶体化材の共析変態における α の核生成と成長挙動について、炭化物の析出挙動と関連づけて検討を行った。Fig. 9は、973Kで共析変態が開始した直後に水冷した試料のTEM写真である。ただし、未変態部の γ は水冷時に α' に変態している。本観察結果より、 α は炭化物粒子を核として生成していることがわかる。つまり、部分溶体化材の共析変態は、まず γ 中に固溶していた炭素が未固溶炭化物粒子の界面上に炭化物として析出した後、その近傍で形成された炭素欠乏層において α が核生成して進行すると思われる。Fig.10は、部分溶体化処理後に973Kで30s恒温保持した試料で観察された変態界面近傍の組織を示す。共析組織中には、矢印で示すように、未固溶炭化物上に別の炭化物が析出したような部分が観察され、この試料では、恒温保持中に炭化物の析出が“in-situ”型で起こっていることを確認できる。また、この写真は、 γ/α 変態界面に接した

†1 後述Fig. 8の結果より、973Kでの $M_{23}C_6$ 中のCr濃度が約60mass%と見積もられたため、これを原子分率に換算して求めた。

†2 Fig. 7の結果では、恒温変態開始前の炭化物の体積率が前述の理論体積率(4.4vol%)より小さい。これは粒子径が抽出用フィルターの直径(0.1 μ m)以下の炭化物を抽出しきれていないことに起因した実験誤差であると考えられる。

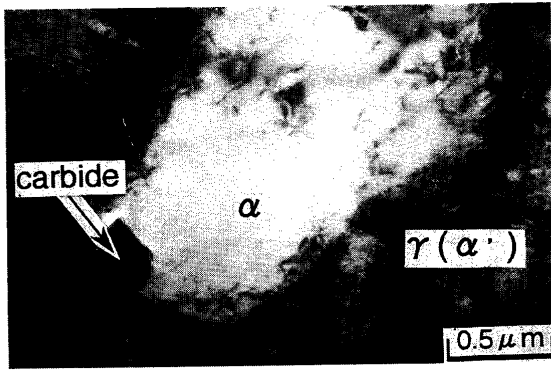


Fig. 9. Transmission electron micrograph showing the nucleation of ferrite grain at a $M_{23}C_6$ carbide particle.

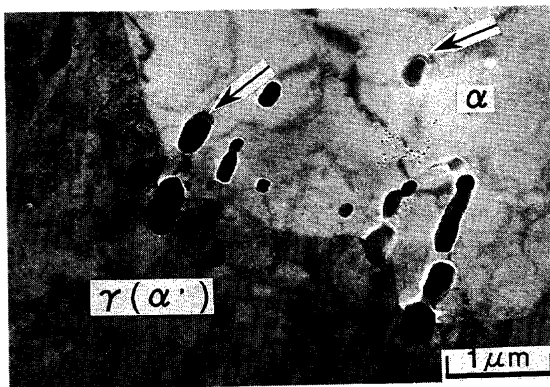


Fig. 10. Transmission electron micrograph of the specimen isothermally aged at 973K for 30s after the PS treatment.

未固溶炭化物が常に炭化物の析出サイトとして働き、未変態 γ 中の炭素を吸収する役割を果たしていることを示唆している。つまり、 γ 中に固溶している炭素は、 γ 中の格子拡散によって γ/α 変態界面に達すると、粒界拡散を利用して短い時間で未固溶炭化物粒子まで達し、炭化物として析出すると考えられるわけである。この変態機構では、炭素の吸収サイトである未固溶炭化物粒子が基地中にほぼ均一に分散しているために、共析変態の終了まで α 粒の成長速度が一定に保たれることも特徴の一つとして挙げられる。Fig.11は、これまでに得られた知見をふまえて、部分溶体化処理後の共析変態過程を模式的に示したものである。まず最初に、 γ 中に過飽和に固溶している炭素が未固溶炭化物粒子上に炭化物として析出して周囲に炭素欠乏層を生じ(a)、そこで α が核生成する(b)。そして、いったん α が形成されると、 γ 中の炭素は、 γ/α 界面を粒界拡散して効率的に未固溶炭化物粒子まで運ばれ、炭化物は成長を続ける。そしてこれにともなって、炭素濃度が低くなった γ/α 変態界面近傍の γ がさらに α へと変態することで共析変態が進行する(c)。 α 粒が成長して γ/α 変態界面が別の未固溶炭化物と接すると、その炭化物が新たな炭素の吸収サイトとなって、 α 粒はさらに成長を続ける(d)。このようにして α 粒が次々に新しい炭化物を取り込みながら成長し、最終的

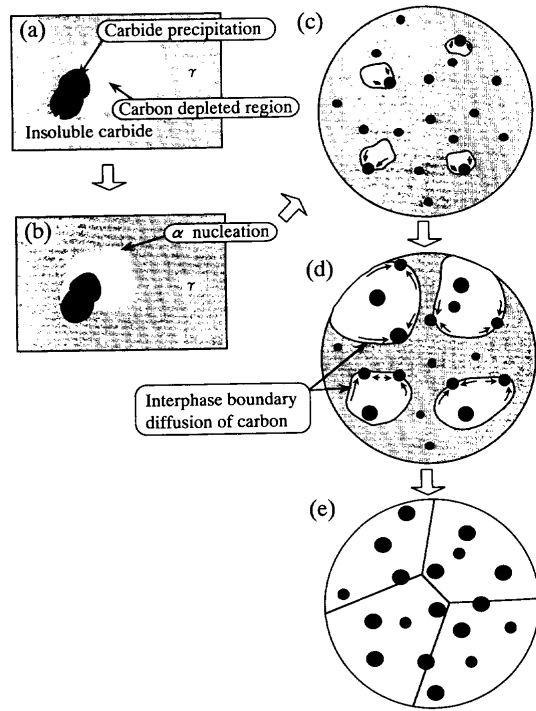


Fig. 11. Schematic illustration showing the process of the eutectoid transformation after the PS treatment.

には微細な球状炭化物が等軸の α 粒内に分散した組織が形成される(e)。この共析変態機構では、

- 1) 変態のきっかけとなる炭化物の析出に関して、核が最初から準備されているので、核生成のプロセスが不要である。
 - 2) 基地中に均一に分散して存在する炭化物粒子が α の核生成サイトとして働くため、核生成頻度が高い。
 - 3) 変態中でもこれらの炭化物粒子が、炭素の吸収サイトとして働くため、 α 粒の成長がスムーズに進行する。
- などの理由により、前掲Fig. 4で示したように完全溶体化材に比べて、変態終了までの時間が極端に短くなると解釈される。

4. 結言

部分溶体化処理により炭化物粒子をオーステナイト基地中に分散させた12mass%Cr-0.3mass%C鋼の恒温変態にともなうオーステナイトの分解挙動を調査し、以下の結論を得た。

- (1) 部分溶体化処理後の恒温変態では、完全溶体化処理した場合と比べて変態終了までの時間が著しく短縮される。これは部分溶体化処理した試料では、オーステナイト粒界だけでなく粒内に多量に分散した $M_{23}C_6$ 型炭化物が、フェライトの核生成サイトを供給するためである。
- (2) 部分溶体化処理後に恒温保持し、変態を終了させた試料では、粒径が $10\mu\text{m}$ 程度の等軸フェライト組織中に球状の炭化物が均一に分散した組織が得られる。

(3) 部分溶体化処理後のオーステナイトの分解は、炭化物の析出とフェライトの生成が同時に起こる共析型変態の機構によって進行する。その際、オーステナイト中に存在する $M_{23}C_6$ 型炭化物粒子は、フェライトの核生成サイトを供給するだけでなく、共析変態中の炭素の吸収サイトとしての役割も果たし、 α 粒のスムーズな成長に寄与していることが示唆された。

文 献

- 1) T.Tsuchiyama and S.Takaki: *ISIJ Int.*, **39** (1999), 202.
- 2) T.Tsuchiyama, S.Takaki and S.Nakamura: *Tetsu-to-Hagané*, **81** (1995), 147.
- 3) T.Tsuchiyama and S.Takaki: *Tetsu-to-Hagané*, **82** (1996), 1035.
- 4) T.Tsuchiyama, S.Takaki and S.Nakamura: *Tetsu-to-Hagané*, **80** (1994), 938.
- 5) T.Tsuchiyama, Y.Ono and S.Takaki: *ISIJ Int.*, **37** (1997), 715.
- 6) M.Waldenstrom and B.Uhrenius: *Scand. J. Metall.*, **6** (1977), 202.
- 7) H.J.Goldschmidt: *J. Iron Steel Inst.*, **160** (1948), 345.
- 8) T.Sato: *Tetsu-to-Hagané*, **45** (1959), 813.