

12%Cr-0.1%C鋼の等温変態により析出する炭化物の分散状態に及ぼす前加工の影響

高野 光司*・土山 聡宏*²・高木 節雄*²

Effects of the Prior Deformation on Dispersion of Carbide Precipitates during Isothermal Transformation in 12%Cr-0.1%C Steel

Koji TAKANO, Toshihiro TSUCHIYAMA and Setsuo TAKAKI

Synopsis : Effect of prior deformation on the microstructure formed through isothermal transformation was investigated for the purpose of controlling the dispersion of carbide particles in 12%Cr-0.1%C steel. Prior deformation promoted isothermal transformation and softening of the steels. In particular, the isothermal transformation above the nose temperature of TTT diagram (1000 K) was found to be very effective for shortening the treating time and obtaining a soft material which has equiaxed ferritic structure with homogeneously dispersed carbide particles. However, the behavior of microstructural evolution significantly depends on the prior austenite grain size as well as transformation temperature. In the case of transformation of coarse-grained austenite ($>40 \mu\text{m}$), cellular eutectoid structure is formed along austenite grain boundaries and this results in the hardening of the material. It was also confirmed that the carbon is enriched into the untransformed austenite during isothermal transformation especially in the coarse-grained materials, and this leads to the formation of the cellular eutectoid structure. In this paper, two ways were proposed for suppressing the formation of cellular eutectoid structure and obtaining homogeneous carbide dispersion : One is the refining of austenite grains by the deformation at recrystallization temperature (1213 K) and the other is the promotion of intragranular nucleation of ferrite by the deformation at unrecrystallization temperature (1133 K).

Key words : martensitic stainless steel; deformation; isothermal transformation; austenite; ferrite; chromium carbide; eutectoid transformation.

1. 緒言

12%Cr-0.1%Cを基本組成とするマルテンサイト系ステンレス鋼(SUS410)¹⁻⁴⁾は、高濃度のCrに起因して優れた焼入れ性を有するため、オーステナイト(γ)域から室温までの空冷(約5°C/s)で容易にマルテンサイト組織が得られるという特徴を有する。そのため、ガスによる緩冷却で焼入れが可能であり、焼入れままで酸洗等の脱スケール処理無しに十分な耐食性を付与することができる。また、焼入れ後に十分焼もどしてフェライト(α)と粒状の炭化物の組織にすることで良好な冷間加工性を得ることも可能である。このように12%Cr-0.1%C鋼は、熱処理を駆使することで耐食性と強度のみならず、素材として良好な冷間加工性をも制御できるため、建材や自動車等の部品に幅広く使用されている。

ところが最近では、製造コスト低減のために製造工程や熱処理の簡略化が求められており、特に軟化のための対策として熱間圧延(とりわけ、線材圧延)後に連続して等温変態させることで、直接、 α と炭化物の二相組織を得る技術の確立が期待されている⁵⁾。

これまで、12%Cr鋼の等温変態については、前加工を施していない γ の共析変態挙動の報告例⁴⁻¹⁴⁾が多い。例えば、

TTT曲線のノーズの高温域で等温変態させると、 γ 粒界から始まったセル状の共析組織の生成は変態終了まで継続し、その結果、炭化物が粒内に比較的均一に分散した共析組織が得られることが報告されている⁷⁾。一方、低温域で等温変態させると、 γ 粒界から始まったセル状の共析組織の生成は途中で終了し、その後は炭素が枯渇した粒内で $\gamma \rightarrow \alpha$ 変態が起こるため、変態終了後は炭化物の分散状態に斑のある組織となることが知られている^{4,6,7)}。以上のような無加工 γ の等温変態の研究に対して、斉藤ら¹³⁾は、等温変態に及ぼす γ への前加工の影響を13%Cr-0.3%C鋼を用いて調査しており、 $\gamma \rightarrow (\alpha + \text{炭化物})$ の共析変態は前加工により加速され、得られる共析組織が微細化されることを報告している。しかし、炭化物の分散状態に及ぼす前加工の影響については詳細には検討されていない。

等温変態により12%Cr鋼を軟質化するためには、粒界でのセル状共析組織の生成を抑制し、 α と粒状の炭化物が均一に分散した組織にすることが有効と考えられる。本研究では、12%Cr鋼における炭化物の分散状態の制御を目的として、セル状共析組織の生成挙動に及ぼす等温変態前の前加工の影響を調査した。そして、組織形成機構に関連して初期 γ 粒径の影響にも着目して考察した。

平成14年6月26日受付 平成14年7月31日受理 (Received on June 26, 2002; Accepted on July 31, 2002)

* 新日本製鐵(株)光技術研究部(Hikari R&D Lab., Nippon Steel Corp., 3434 Oaza-Shimata Hikari 743-8510)

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

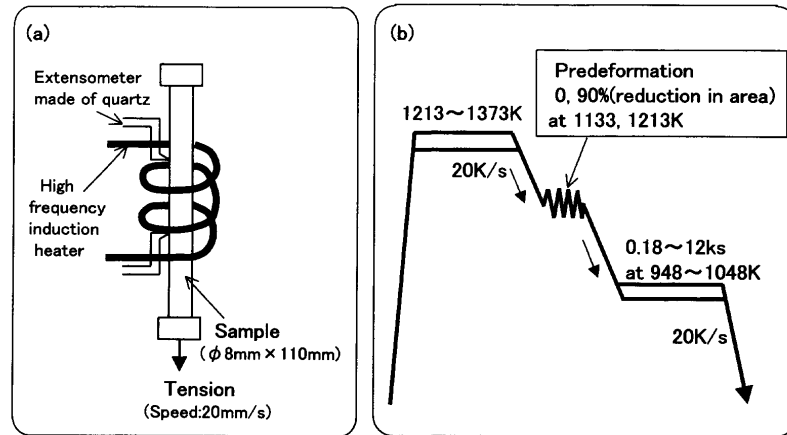


Fig. 1. Experimental methods. (a) Illustration of testing apparatus. (b) Treatment route.

* Extensometer made of quartz, High frequency induction heater, Tension (Speed: 20 mm/s), Predeformation 0, 90% (reduction in area) at 1133, 1213K.

2. 実験方法

供試材の化学成分を Table 1 に示す。50 kg の真空溶解炉で溶製した各鑄片は、1423K に加熱し、約 97% の断面減少率で熱間押し出し加工を施した後、1373K で 18 ks の均質化処理を施した。そして、 $\phi 8\text{ mm} \times 110\text{ mm}$ の高温引張試験片を採取し、各種実験に供した。等温変態前の前加工は、Fig. 1(a) に示すような高温引張によって行った。引張変形では長さ方向の変形量は場所によって異なっているが、特定の部位の断面における変形はほぼ均一という特徴がある。加工熱処理については、Fig. 1(b) に示すように、試験片を 1213~1373K の γ 単相域で保持したのち、再結晶域の 1213K または未再結晶域の 1133K で約 90% の断面減少率の引張変形後（または無加工のまま）、20K/s の冷却速度で等温変態温度まで冷却した。等温変態温度は 948~1048K の範囲とし、その温度で 0.18~12 ks 等温保持した後、20K/s の冷却速度で常温まで冷却した。

金属組織の観察は、試料の長さ方向に対して平行な断面の中心部を鏡面研磨後、塩酸 1%、ピクリン酸 5% アルコール溶液で腐食して光学顕微鏡および走査型電子顕微鏡にて行った。硬さ測定は、鏡面研磨面について、ビッカース硬さ計を用いて行った。炭化物の種類同定は、マトリックスを無水マレイン酸中で電解溶解し、炭化物を抽出して X 線回折により行った。各相における組成は EDS 分析により測定した。組織中の Cr, C 元素の濃度分布については、EPMA 分析により測定した。

3. 結果および考察

3.1 等温変態した 12%Cr-0.1%C 鋼の硬さに及ぼす等温変態温度ならびに前加工の影響

共析変態で形成された組織と冷却時にマルテンサイト変態した未変態 γ 部の組織とでは、その形態だけでなく硬さ

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

| C | Si | Mn | Cr | N |
|------|-----|------|------|------|
| 0.11 | 0.4 | 0.35 | 11.8 | 0.01 |

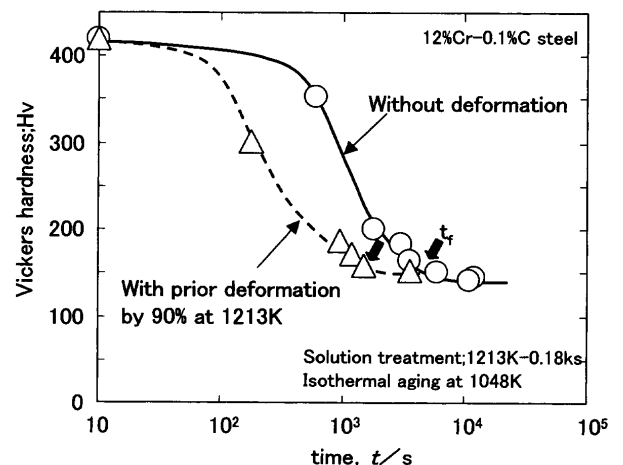


Fig. 2. Changes in hardness at room temperature as a function of isothermal holding time at 1048K. t_f : Transformation finish time.

* With prior deformation by 90% at 1213K, Without deformation, Solution treatment; 1213K-0.18ks, Isothermal aging at 1048K.

に大きな違いがあるため、硬さ測定によって等温変態挙動を容易に追跡できる⁸⁾。Fig. 2 は、1213K で γ 化ままの試料、および γ 化後 90% の加工を施した試料について、1048K での等温変態に伴う硬さの変化を示す。等温保持に伴う急激な軟化は $\gamma \rightarrow (\alpha + \text{炭化物})$ の共析変態の進行に対応しており、軟化が終了して一定の硬さになった時間が等温変態終了点に対応する。前加工を施すことで軟化が加速され、等温変態終了点が短時間側に移行していることがわかる。

Fig. 3 は、上記の手法により種々の温度で硬さ変化を調査して求めた 12%Cr-0.1%C 鋼の等温変態終了曲線（以後 TTT 曲線）を示す。加工を施すと等温変態前に、新相の核

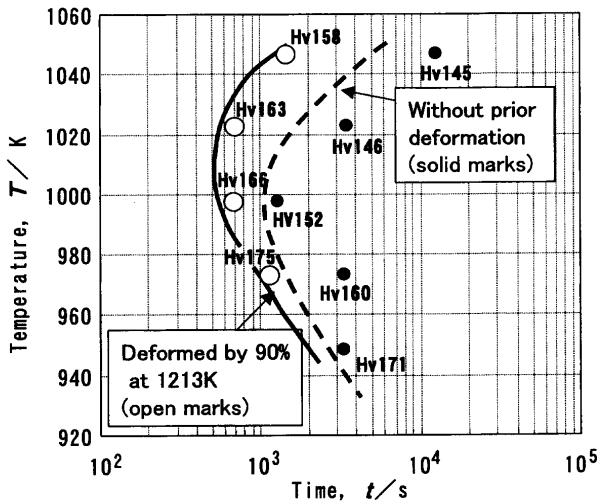


Fig. 3. Time-temperature-transformation diagrams of 12%Cr-0.1%C steel with or without prior deformation by 90% at 1213K. The curves show the finishing time for $\gamma \rightarrow \alpha + \text{Carbide}$ transformation. The numbers in figure are hardness at room temperature after the transformation.

* Deformed by 90% at 1213K (open marks), Without prior deformation (solid marks).

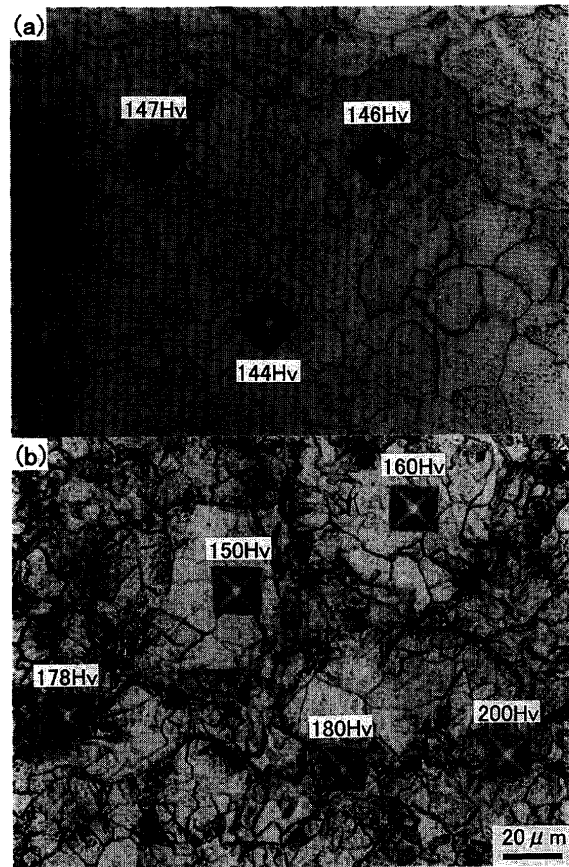


Fig. 4. Optical micrographs of 12%Cr-0.1%C steel isothermally transformed at 1048K-10.8 ks (a), 948K-3.6 ks (b) without prior deformation after the solution treatment of 1213K-0.18 ks.

* (a) (b) 144 Hv 146 Hv 147 Hv 150 Hv 160 Hv 178 Hv 180 Hv 200 Hv.

生成サイトが導入される¹⁵⁻¹⁷⁾ことに起因して無加工の材料よりもTTT曲線のノーズが高温・短時間側に移動する。一方、等温変態後の試料の硬さは前加工によって、あるいは等温変態温度を低温にすることにより上昇する傾向にある。しかしながら、TTT曲線のノーズの高温側で等温変態させた場合には、前加工を施しても極端に硬化することはなく、従来の完全焼鈍後の硬さレベル（約150~160Hv）を示している。この結果から、前加工を施して、かつTTT曲線のノーズの高温側で等温変態させることにより、短時間の焼鈍で軟質化が可能であることがわかる。

Fig. 4は、無加工の γ をTTT曲線のノーズの上下の1048Kと948Kでそれぞれ等温変態を完了させた試料の光学顕微鏡組織と局所的な硬さ測定結果の例を示す。軟化に有効であったTTT曲線のノーズの高温側(1048K)では、等軸な α 粒と、粒界および粒内に分散した粒状の炭化物が観察され、硬さのばらつきも少ない。一方、ノーズの低温側(948K)では、セル状の共析組織が旧 γ 粒界沿いに観察され^{6,7)}、その組織の硬さは粒内の硬さよりも約30~40Hv高い値を示している。つまり、このセル状共析組織によって材料の平均的な硬さが上昇したと考えられる。軟質化や加工性の観点からは硬質なセル状の共析組織が生成されることがなく、等軸の α と粒状の炭化物が形成されることが重要であり、TTT曲線のノーズの高温側での等温変態の制御が課題となる。

本研究では、材料の軟質化に有効なTTT曲線のノーズの高温側における等温変態の機構の解明を目的として、1048Kでの変態挙動ならびにそれに及ぼす前加工の影響に絞って検討を進める。

3・2 12%Cr-0.1%C鋼の無加工の γ からの等温変態挙動に及ぼす γ 粒径の影響

無加工の γ が等温変態する際には、新相の核生成サイトは γ 粒界であるため^{15,16)}、まず、 γ 粒径の影響に着目して変態挙動を調査した。Fig. 5は、1373Kでの γ 化により γ 粒径を約120 μm と粗大化した場合の等温変態に伴う組織変化を示す。変態初期の0.6ks保持材(a)では、 γ 粒界から析出している α が観察されるが、炭化物は確認できない。変態が進行するにつれて、 α の周囲の α/γ 界面に析出した炭化物(相界面析出; Interphase precipitation^{4,9,10-12)}が明確に観察されるようになる(b), (c)。X線で同定した結果、これらの炭化物は M_2C_6 や M_7C_3 型の炭化物であった。3.6ks保持の時点ではセル状の共析組織は形成されておらず、 γ/α 界面に析出した粒状の炭化物が、変態に伴う α 界面の移動によって α 粒内に取り込まれていく。しかしながら、更に変態が進行した10.8ks保持材(d)では、粒内にセル状の共析組織が観察される。このようなセル状の共析組織は、1213Kで γ 化した後、本実験と同様に1048Kで等温変態させた前掲Fig. 4(a)では観察されていないことから、 γ 粒が大きくなるほどセル状の共析組織は形成されやすくなるものと推察される。

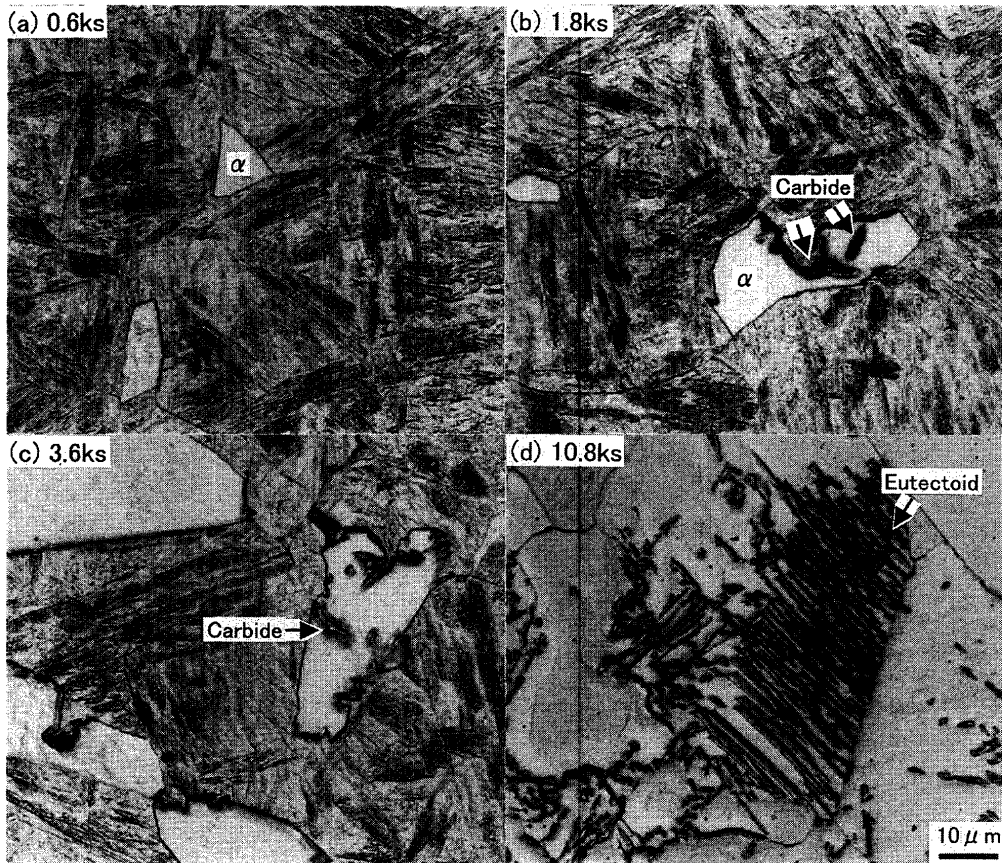


Fig. 5. Microstructural change in 12%Cr-0.1%C steel during isothermal transformation. 0.6 ks (a), 1.8 ks (b), 3.6 ks (c), 10.8 ks (d) at 1048K without prior deformation after the solution treatment of 1373K-0.6ks.
 * (a) 0.6 ks (b) 1.8 ks (c) 3.6 ks (d) 10.8 ks Carbide α α Carbide Eutectoid.

一方, Fig. 6は, 1213Kでの γ 化により γ 粒径を約 $40\mu\text{m}$ と微細にした場合の等温変態に伴う組織変化を示す。変態初期には, γ 粒径が $120\mu\text{m}$ の場合と同様の組織が観察されるが, 等温変態後の組織は $120\mu\text{m}$ 材の組織とは大きく異なり, セル状の共析組織は観察されない。その代わりに, 粒界には塊状あるいは, 板状の粗大な炭化物が存在する。

Fig. 7は, 等温変態後の組織中のセル状の共析組織の割合(面積比)に及ぼす初期 γ 粒径の影響を示す。 γ 粒径が小さくなる程, セル状の共析組織の割合が減少し, γ 粒径が約 $40\mu\text{m}$ になるとセル状共析組織が生成しなくなることがわかる。

Fig. 8は, 1373Kおよび1213Kでそれぞれ溶体化処理した粒径 $120\mu\text{m}$ と $40\mu\text{m}$ の γ を1048Kで等温変態させた試料において, 未変態 γ から生成したマルテンサイトの硬さ, ならびにその硬さから γ 中に固溶していた炭素濃度を次式から見積もった結果を示す[†]。

$$Hv = 25 + 1250C^{1/2} \dots\dots\dots (1)$$

初期の γ 粒径が $120\mu\text{m}$ の場合, 変態の進行と共にマル

テンサイト組織の硬さは高くなっていき, 未変態 γ 中の炭素濃度は, 約0.12%以上にまで増加するが, 3.6ksを超えると逆に低下し始める。前掲Fig. 5の等温変態に伴う組織変化と比較してみると, 未変態 γ 中の炭素濃度が上昇していく変態初期は, α の生成(0.6ks保持材)や α/γ 界面での粒状炭化物の析出(1.8ks, 3.6ks保持)に対応し, 未変態 γ 中の炭素濃度が約0.12%を超えた後に急減する変態後期は, セル状の共析組織の形成(10.8ks)とよく対応している。すなわち, セル状の共析組織は γ 中の炭素濃度が十分に上昇して, 炭化物の析出の駆動力が十分に大きい場合にのみ生成可能と考えられる。一方, γ 粒径が小さい場合には, 未変態 γ 中への炭素の濃化が十分に起こる前に γ の分解が完了してしまう。これは α の核生成頻度が高いことから, 炭化物の α/γ 界面への析出頻度が増大したためと推察される。いずれにせよ, γ 粒径が小さくなると未変態 γ への炭素の濃化が緩和され, セル状の共析組織の形成が抑制される結果となった。また, $40\mu\text{m}$ 材(Fig. 6(c))において多数観察された粒界上の粗大な炭化物は, 未変態 γ 中に取り残された炭素が, γ から α が形成される過程で粒界に排出さ

[†] EPMA分析により等温変態時にCrの α/γ 間での分配は生じないことを確認しており, マルテンサイトの硬さは炭素の固溶量のみを考慮に入れた(1)式で評価可能である。なお後述する前加工した鋼の等温変態においても α/γ 間でのCrの分配が生じていないことを確認している。

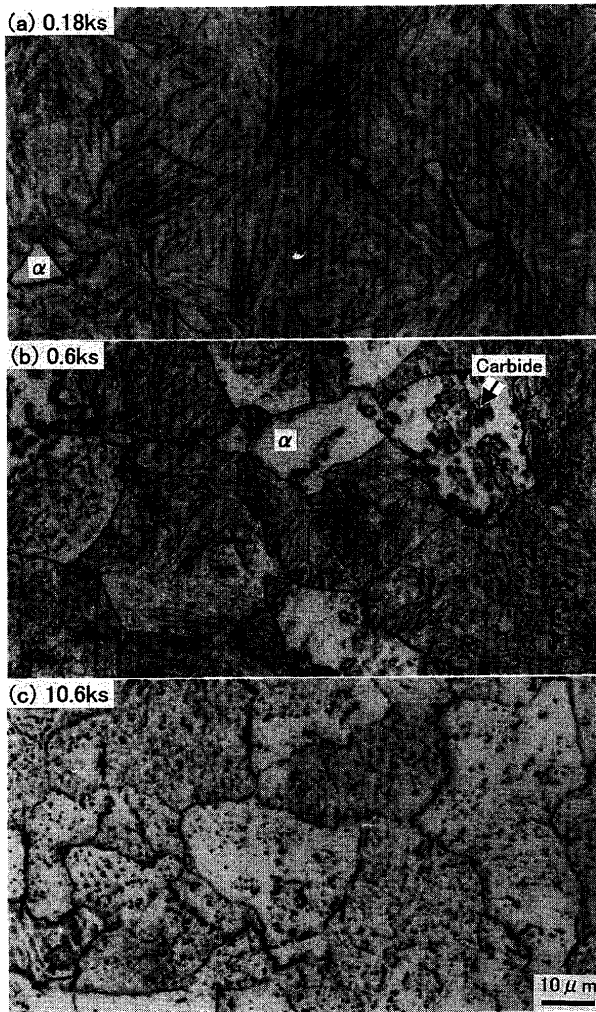


Fig. 6. Microstructural change in 12%Cr-0.1%C steel during isothermal transformation. 0.18 ks (a), 0.6 ks (b), 10.6 ks (c) at 1048 K without prior deformation after the solution treatment of 1213K-0.18 ks.
* (a) 0.18 ks (b) 0.6 ks (c) 10.6 ks Carbide α .

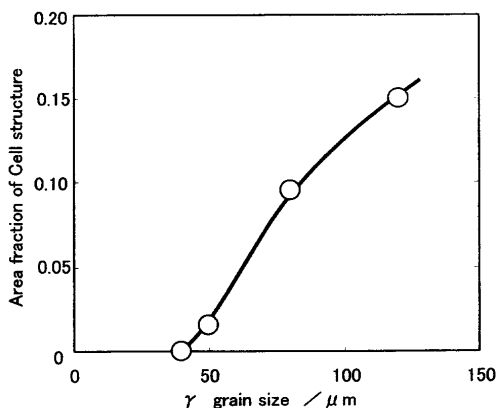


Fig. 7. Relation between γ grain size and the area fraction of cellular eutectoid structure which has formed by the isothermal transformation at 1048K in 12%Cr-0.1%C steel.

れて生成したと考えられる。

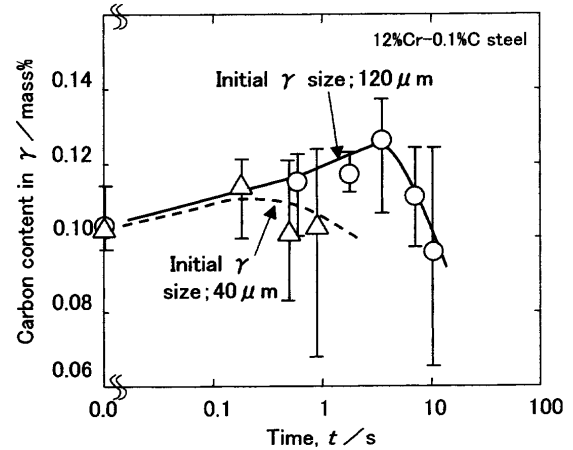


Fig. 8. Changes in carbon content of untransformed austenite with different initial α sizes as a function of holding time at 1048 K.
* 12%Cr-0.1%C steel, Initial γ size; 120 μm , Initial γ size; 40 μm

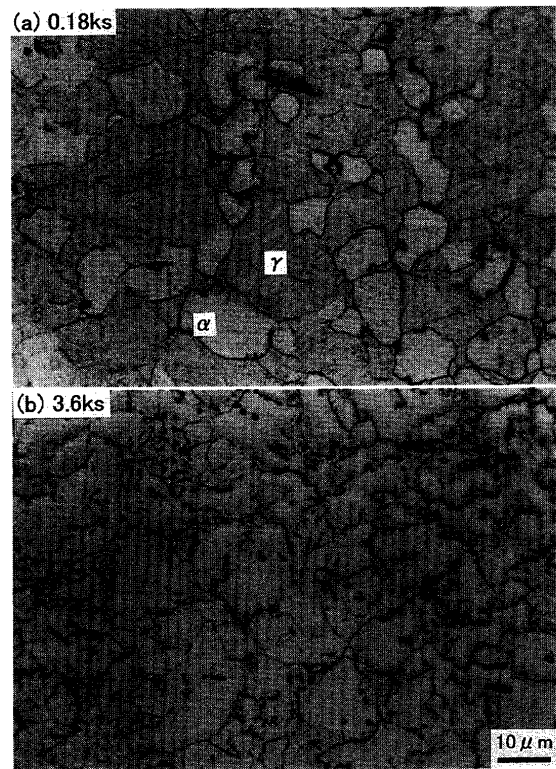


Fig. 9. Microstructural change in 12%Cr-0.1%C steel during isothermal transformation. 0.18 ks (a) and 3.6 ks (b) at 1048K with prior deformation at 1213K by 90% after the solution treatment 1373K-0.6 ks.
* (a) 0.18 ks (b) 3.6 ks γ α .

3.3 12%Cr-0.1%C鋼の等温変態による組織変化に対する前加工の影響

Fig. 9は、 γ の再結晶域 (1213K) で約90%の前加工を施して1048Kで等温変態させた12%Cr-0.1%C鋼の組織変化を示す。再結晶により初期 γ 粒が約20 μm に微細化しているが、前加工を施していない場合と同じく γ 粒界から α が析出している。核生成サイト^{15,16}である γ 粒界の面積が増

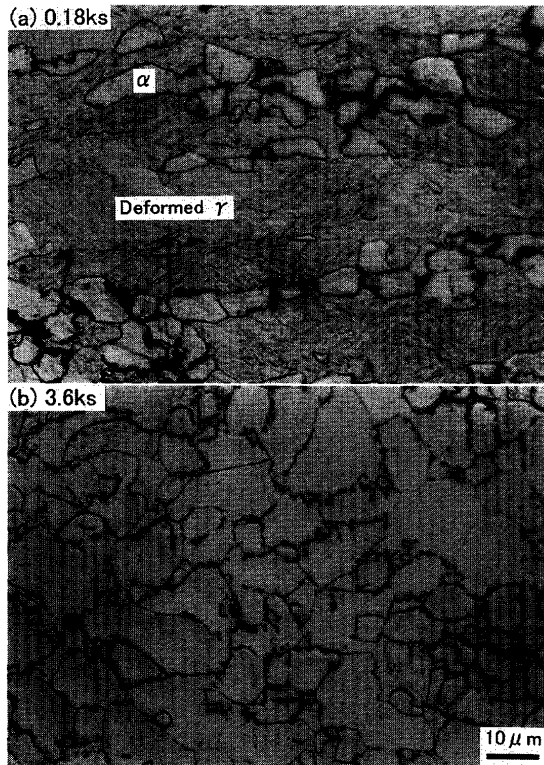


Fig. 10. Microstructural change in 12%Cr-0.1%C steel during isothermal transformation. 0.18 ks (a) and 3.6 ks (b) at 1048K with prior deformation at 1133K by 90% after the solution treatment of 1373K-0.6 ks.

* (a) 0.18 ks (b) 3.6 ks, Deformed γ α .

加した効果により無加工材の場合よりも α の核生成頻度は著しく増加しており、変態完了後の α の粒径も約 $10\mu\text{m}$ と微細になっている。 γ 粒の微細化によってセル状の共析組織の生成が抑制され、等軸な α と粒状の炭化物の組織になっていることを再認識できる。

次に、 γ の未再結晶域 (1133K) で約90%の前加工を施した試料の1048Kでの等温変態に伴う組織変化をFig.10に示す。1133Kで前加工を施すと、 γ 粒は扁平化し、再結晶していないことが確認できる。この場合、 α の主な核生成サイトはやはり γ 粒界ではあるが、変形した γ の粒内にも α 粒が観察され、前加工によって導入された変形帯やdislocation cell wall¹⁵⁻¹⁷⁾も核生成サイトとして作用したと考えられる。その結果、 γ 粒は微細化されなくとも、 α の核生成頻度が増したことにより未変態 γ への炭素の濃化が抑制され、セル状の共析組織が生成することなく微細な等軸の α 粒組織が形成されたものと考えられる。

3・4 12%Cr-0.1%C鋼の共析変態の機構と変態組織の関係

前述したように、前加工により初期 γ 組織を変化させると、等温変態後に得られる α 粒の大きさが異なるだけでなく、炭化物の分散状態も変化することが明らかとなった。Fig.11は、12%Cr-0.1%C鋼における共析変態後の組織を初期 γ の組織別に模式的に示す。初期 γ 粒が大きい場合(a)、

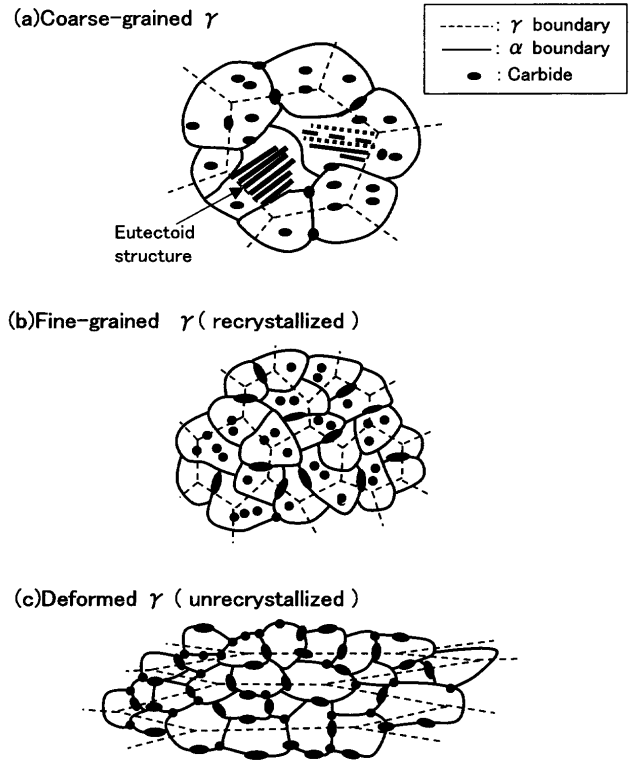


Fig. 11. Schematic illustrations showing the microstructure formed after isothermal transformation ($\gamma \rightarrow \alpha + \text{carbide}$) in 12%Cr-0.1%C steels with different initial austenitic structures; (a) Coarse-grained γ , (b) fine-grained γ (or recrystallized), (c) deformed γ .

* Coarse-grained γ ; γ grain boundary, α grain boundary, Carbide, Eutectoid structure, (b) Fine-grained γ (Recrystallized), (c) Deformed γ (unrecrystallized).

まず、 γ 粒界から α が析出した後、 γ 中の炭素の濃化を伴いながら α 粒の成長および α/γ 界面で炭化物の析出(相界面析出)が起こる。変態が進行して、 γ 中への炭素の濃化が大きくなると、変態途中からセル状の共析組織が形成され、炭化物が不均一に分散した組織となる。一方、 γ 化温度の制御や前加工による再結晶で初期 γ 粒を $40\mu\text{m}$ 以下に微細化した場合(b)、 α の核生成頻度が高く、炭化物の相界面析出も起こりやすいために γ 中への炭素の濃化が軽減される。その結果、セル状の共析組織が形成されることなく均一な α 粒組織が形成される。また、未再結晶域で加工された γ では(c)、 α の核生成が粒界のみならず粒内の変形帯等でも生じ、再結晶で γ 粒径を細かくした場合と同様の変態挙動を示す。従って、この場合にもセル状の共析組織の形成は抑制され、等軸の α と粒状の炭化物の組織が形成されることになる。

以上の結果より、1048Kでの等温変態にてセル状の共析組織形成を抑制して、 α と粒状の炭化物の等方的な組織を得るためには、前加工により γ を再結晶させて γ 粒径を約 $40\mu\text{m}$ 以下に微細化しておくか、あるいは、未再結晶域での加工によって α の粒内の核生成を促進させることが有効なことが判明した。

4. 結言

12%Cr-0.1%C鋼において、等温変態により α と粒状の炭化物が均一に分散した組織を得るための加工熱処理技術の確立を目的として、等温変態組織に及ぼす前加工の影響について調査を行った結果、以下の結論を得た。

(1) γ に前加工を施してTTT曲線のノーズの高温側(約1050K付近)で等温変態させることにより、共析変態を促進させることが可能であり、単時間で従来の完全焼鈍後の硬さレベルまで軟質化することができた。

(2) 無加工材のノーズ高温側での等温変態において、初期の γ 粒が40 μm より大きい場合には等温変態で硬質なセル状共析組織が形成されるが、 γ 粒径が40 μm より小さい場合には等軸 α と粒状の炭化物が均一に分散した組織が形成される。 γ 粒が大きい場合には、未変態 γ 中への炭素の濃化が進行しやすく、このことがセル状共析組織の形成につながるものと考えられる。

(3) γ 中への炭素の濃化を軽減してセル状共析組織を抑制するには、前加工により γ を再結晶させて γ 粒径を40 μm 以下に微細化するか、または、未再結晶域の前加工によって α の粒内での核生成を促進させることが有効である。

文 献

- 1) T.Tsuchiyama, S.Takaki and S.Nakamura: *Tetsu-to-Hagané*, **80** (1994), 938.
- 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) C.E.Pinedo, H.Goldenstein and A.Villares S.A.: Proc. of Int. Conf. on Stainless Steels (Stainless Steels '91), ISIJ, Tokyo, (1991), 589.
- 5) K.Takano, Y.Mizuta, Y.Nakamura and Y.Mori: *CAMP-ISIJ*, **12** (1999), 1186.
- 6) T.Tsuchiyama, Y.Ono and S.Takaki: *ISIJ Int.*, **37** (1997), 715.
- 7) M.Mikami, T.Tsuchiyama and S.Takaki: *Tetsu-to-Hagané*, **87** (2001), 49.
- 8) H.Inaba, M.Mikami, Y.Ono, T.Tsuchiyama and S.Takaki: *Tetsu-to-Hagané*, **87** (2001), 613.
- 9) T.Utsunomiya, K.Hoshino, T.Sakuma and H.Suto: *Tetsu-to-Hagané*, **73** (1987), 1582.
- 10) J.VBEE, P.R.Howell and R.W.K.Honeycombe: *Metall. Trans. A*, **10A** (1979), 1207.
- 11) J.VBEE, P.R.Howell and R.W.K.Honeycombe: *Metall. Trans. A*, **10A** (1979), 1213.
- 12) R.W.K.Honeycombe: *Metall. Trans. A*, **7A** (1976), 915.
- 13) K.Saito, M.Kobayashi, T.Yoshida and H.Ikeda: *Nippon Stainless Tech. Rep.*, **19** (1984), 47.
- 14) H.I.Aaronson, M.R.Plichta, G.W.Franti and K.C.Russell: *Metall. Trans. A*, **9A** (1978), 363.
- 15) I.Tamura: *Tetsu-to-Hagané*, **74** (1988), 18.
- 16) 牧 正志: 第161・162回西山記念技術講座, 日本鉄鋼協会編, 東京, (1996), 1.
- 17) S.Torizuka, O.Umezawa, K.Tsuzaki and K.Nagai: *Tetsu-to-Hagané*, **86** (2000), 807.