30%Cr フェライト鋼の引張延性に及ぼす Ti の影響*

福田 正

東北大学金属材料研究所

J. Japan Inst. Metals, Vol. 68, No. 2 (2004), pp. 134-137
© 2004 The Japan Institute of Metals

Effect of Titanium on the Tensile Ductility of 30 mass% Chromium Ferritic Steels

Tadashi Fukuda

Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai 980-8577

The effect of titanium on the ductility of 30% chromium ferritic steels was investigated by a tensile test at low temperatures. Carbon content is 0.023 ± 0.002 mass%, and titanium content varies from 0.051 to 0.26 mass%. The ratio of titanium content to carbon content, Ti/C, ranges from 2.1 to 12.4. Ductility was evaluated by ductile-brittle transition temperature (DBTT) in reduction of area and fracture modes. The results obtained are summarized as follows: (1) Aging after solution-treatment gives rise to grain boundary precipitation of coarse Cr carbides and numerous fine Ti carbides depending on Ti/C ratio, while annealing without solution-treatment produces coarse globular carbide particles within grains. (2) The DBTTs for the specimens containing grain boundary carbides are higher than those for the specimens containing carbide particles within the grains independently of Ti/C ratio. The Effect of Ti/C ratio on the DBTT determined by the tensile test is not as remarkable as that on the DBTT determined by a Charpy impact test. (3) The effect of Ti/C ratio on fracture modes of the specimens containing grain boundary carbides is more remarkable than that on fracture modes of the specimens containing carbide particles within the grains. In case of the specimens containing grain boundary carbides, the amount of intergranular fracture first decreases with increasing Ti/C ratio up to 8 and then increases with the ratio at testing temperatures above 200 K, while at 153 K it first increases with increasing Ti/C ratio up to 8 and then decreases with the ratio.

(Received November 7, 2003; Accepted January 15, 2004)

Keywords: high chromium ferritic steels, ductility, titanium carbides, morphology of carbides, ductile-brittle transition temperature, intergranular fracture

1. 緒 言

30%Cr フェライト鋼の機械的性質は、全 C 量や全 N 量よりも析出している Cr 炭化物と Cr 窒化物の析出物量に、より影響を受けることを指摘し、さらに、これらの析出物形態(析出サイト、形状、サイズ等)にも顕著に影響を受けることを報告した¹⁻⁵⁾。既報^{6,7)}で、Ti 量と C 量の比(Ti/C)を一定とし、Ti 炭化物の量を変えた場合、引張試験による断面収縮率の延性-脆性遷移温度(以後遷移温度と記す)およびシャルピー衝撃試験による吸収エネルギーの遷移温度は、Ti 炭化物の量および形態によって大きく影響を受けることから、遷移温度に対する析出物形態の重要性を指摘した。

さらに前報⁸⁾で、C 量を一定とし Ti 量を変えて Ti/C 比を変えた 30%Cr フェライト鋼の衝撃試験による吸収エネルギーの遷移温度は Ti/C 比に大きく影響を受けることを報告した。

本研究の目的は、炭化物の形態を粒界型形態および粒内型形態にした場合について、引張試験による遷移温度ならびに破壊様式に対する Ti/C 比の影響を調べることにある。

2. 実 験 方 法

前報⁸⁾と同じ試料を用いた。Table 1 に各試料の化学分析値を示す。C をなるべく変えずに Ti 量を 0.051 から 0.26 mass % まで変化させ、Ti/C 比を 2.1 から 12.4 とした (Table 1)。

Ti 量の異なる 4 種類の 55 mm 径の鋳塊を 1273 K に加熱し、熱間鍛造と熱間圧延によって厚さ 6 mm、幅 13 mm の板材とした。この熱間圧延材を厚さ 5 mm、幅 10 mm の板材に仕上げ、冷間圧延を施して厚さ 0.5 mm (圧下率 90%) にした。この冷間圧延材から平行部の幅 3 mm、平行部の長さ 17 mm の引張試験片を作成した。

炭化物の形態を変化させるため、前報⁸⁾同様、引張試験片に次の 2 種類の熱処理を施した。すなわち、(1)プロセス SA

Table 1 Chemical composition of Fe-30%Cr alloys (mass%).

	Cr	C	N	O	Ti	Ti/C
TC1	29.5	0.024	0.001	0.002	0.051	2.1
TC2	29.3	0.022	0.001	0.003	0.10	4.5
TC3	29.8	0.025	0.001	0.004	0.21	8.4
TC4	29.7	0.021	0.001	0.003	0.26	12.4

* 2003 年 10 月 11 日日本金属学会秋期大会において発表

(Solution Treatment and Aging) : 冷間圧延材を 1423 K で 300 s 加熱後水中に焼入 (1423 K-300 s→W.Q. と記す) の溶体化処理後, 1123 K-900 s→W.Q. の時効熱処理を行うもの, (2)プロセス A (Annealing) : 冷間圧延材に溶体化処理を施すことなく, 直ちに 1123 K-3.6 ks→W.Q. の熱処理を行うもの, の 2 種類のプロセスである。

これらの熱処理を施した試料の炭化物の観察は, 前報⁸⁾と同様に行った。引張試験はインストロン型引張試験機を用い, 歪速度 $4.9 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ で行った。試験温度は 4.2 K から室温の範囲とした。

3. 実験結果

3.1 組織観察

Fig. 1 および 2 は 0.051% Ti 合金試料 (TC1) および 0.10% Ti 合金試料 (TC2) に, プロセス SA を施した場合の典型的な析出物形態を示す透過電子顕微鏡 (TEM) 写真である。0.051% Ti 合金試料 (TC1) の粒界炭化物は厚みが約 0.4 μm , 長さが 2 μm 前後の粗大炭化物で断続的である。この粒界炭化物は電子回折パターンの解析から Cr 炭化物 (M_{23}C_6) であった。また, 粗大粒界 Cr 炭化物の間に 0.05 μm サイズの微細な粒界析出物も僅かに観察される。この析出物は後述の粒界 Ti 炭化物が微細なことから, TiC の析出粒子と考えられる。一方, 0.10% Ti 合金試料 (TC2) の TEM 写真 (Fig. 2) で, 析出物粒子の上および下のフェライト母相は $[\bar{1}13]$ 晶帯および $[\bar{1}11]$ 晶帯の回折パターンとなった。0.10% Ti 合金試料 (TC2) の粒界炭化物は粒状で, 集団をなして断続的に析出し, その粒径は 0.1 μm 以下と微細である。この微細な粒界炭化物の組成は同定できなかったが, 後述の同試料のプロセス A 材の炭化物が TiC と解析されたことから, Ti 炭化物と考えて差し支えない。0.21% Ti 以上の合金試料 (TC3, TC4) の析出物も Fig. 2 のような析出物形態を示した。従って, プロセス SA 材の析出物形態は粒界型

Fig. 1 Transmission electron micrograph of carbide precipitates in specimen TC1 (0.051%Ti), heat treated by the process SA.

で, Ti/C 比が 2.1 の試料では粗大な粒界 Cr 炭化物となり, Ti/C 比が 4.5 以上の試料では微細な粒界 Ti 炭化物となる。

Fig. 3 および 4 は 0.051% Ti 合金試料 (TC1) および 0.26% Ti 合金試料 (TC4) に, プロセス A を施した場合の典型的な析出物形態を示す TEM 写真である。0.051% Ti 合金試料 (TC1) の析出物は粒状で, 主に粒内に観察される。その粒径は 0.5 から 2 μm と粗大である。この炭化物は電子回折パターンの解析から Cr 炭化物 (M_{23}C_6) であった。0.26% Ti 合金試料 (TC4) の炭化物も粒状で, 粒内に観察される。その粒径は 0.5 から 1 μm で粗大である。この炭化物は電子回折パターンの解析から TiC であった。0.10% Ti 以上の合金試料 (TC2, TC3) の析出物も Fig. 4 のような析出物形態を示した。従って, プロセス A 材の析出物形態は粗大な粒内粒状炭化物で, Ti/C 比が 2.1 の試料では Cr 炭化物, Ti/C 比が 4.5 以上の試料では Ti 炭化物である。

フェライト結晶粒径 (GS) を測定した。プロセス SA 材の GS は 125 から 151 μm , また, プロセス A 材の GS は 20 から 28 μm であり, プロセス SA 材の GS は粗大となる。

3.2 引張試験

室温の降伏応力 (σ_y) を求めた。プロセス SA 材の σ_y は 250 から 263 MPa の範囲にあり, 0.26% Ti 合金試料 (TC4) の σ_y が最も高い値を示した。プロセス A 材の場合, σ_y は 0.051% Ti 合金試料 (TC1) で 292 MPa を示し, 0.10% Ti 以上の合金試料 (TC2, TC3, TC4) では 271 から 280 MPa の

Fig. 2 Transmission electron micrograph of carbide precipitates in specimen TC2 (0.10%Ti), heat treated by the process SA.

Fig. 3 Transmission electron micrograph of carbide precipitates in specimen TC1 (0.051%Ti), heat treated by the process A.

Fig. 4 Transmission electron micrograph of carbide precipitates in specimen TC4 (0.26%Ti), heat treated by the process A.

範囲にあり、Ti 量の増加に従って増大した。プロセス SA 材の σ_y はプロセス A 材の σ_y より低い値を示している。

Fig. 5 および 6 は 0.051%Ti 合金試料 (TC1) および 0.21%Ti 合金試料 (TC3) にプロセス SA または A を施した場合の試験温度による断面収縮率 (ϕ) の温度変化を示している。遷移温度は ϕ の最大値の 1/2 に対応する温度と定義する。なお、図中に付記したマーク D (Dimple), B (Brittle), IG (Intergranular) はそれぞれ走査型電子顕微鏡観察による引張破断面の形態がそれぞれディンプル破面、脆性破面 (へき開破面と擬へき開破面)、粒界破面を示している。D-IG および B-IG はディンプル破面、粒界破面、脆性破面などの混在を示し、面積率も示している。面積率の精度としては $\pm 2.5\%$ である。0.051%Ti 合金試料 (TC1) の ϕ の変化について述べる。プロセス A 材の ϕ の値は、200 K 以上の試験温度では約 90% と高い値を示している。一方、プロセス SA

Fig. 5 Relation between reduction of area and testing temperature for specimen TC1 (0.051%Ti), heat treated by the processes SA or A.

Fig. 6 Relation between reduction of area and testing temperature for specimen TC3 (0.21%Ti), heat treated by the processes SA or A.

材の ϕ の値は、室温 (298 K) ではプロセス A 材と同じ値を示しているものの、試験温度の低下とともにプロセス A 材より低い値となり、77 K で 0% となる。プロセス SA 材の遷移温度はプロセス A 材の遷移温度より高温にある。Fig. 5 に付記した破壊様式について述べる。プロセス A 材の場合、153 K 以上では延性破面を示し、77 K 以下では脆性破面を示す。一方、プロセス SA 材の場合、298 K ではディンプル破面と延性的粒界破面⁵⁾の混在する破面を示し、200 K では延性的粒界破面がより多くなる。153 K 以下では脆性破面の中に脆性的粒界破面⁵⁾が混在している。次に、0.21%Ti 合金試料 (Fig. 6) の ϕ の値と、0.051%Ti 合金試料 (Fig. 5) の ϕ の値とを比較すると、プロセスが同じであれば ϕ の変化はそれぞれ同じ傾向を示し、遷移温度もそれぞれほぼ同じ値となる。これらの合金試料の破壊様式を比較すると、プロセス A 材ではほぼ同じ傾向を示しているのに対し

Fig. 7 Relation between Ti/C ratio and area fraction of intergranular fracture in Fe-30%Cr-C-Ti alloys, heat treated by the processes SA or A. Fractured at room temperature (298 K), 200 K, and 153 K.

て、プロセス SA 材の場合は顕著な差異を示している。すなわち、0.21%Ti 合金試料の延性的粒界破面の量は 0.051%Ti 合金試料の場合より 200 K 以上ではかなり少なく、153 K ではより多くなっている。

Fig. 7 は各試料の粒界破面の面積率を縦軸に、Ti/C 比を横軸にとってプロットし、破壊様式に対する Ti/C 比依存性を調べたものである。プロセス A 材の粒界破面の面積率は、153 K 以上ではいずれの Ti/C 比でも変化せず 0% である。一方、プロセス SA 材の粒界破面の面積率はプロセス A 材の場合と顕著な差異を示して、200 K 以上では粒界破面の量は Ti/C 比の増加とともに減少して Ti/C 比が 8 付近で最小となり、さらに、Ti/C 比の増加とともに上昇している。153 K では、粒界破面量の挙動は 200 K 以上の場合と全く逆の傾向を示し、Ti/C 比が 8 付近で最大を示している。

次に、遷移温度に対する Ti/C 比依存性を調べた。全ての試料の遷移温度はプロセス A 材で 90 K から 75 K の範囲に、プロセス SA 材で 150 K から 135 K の範囲にあり、Ti/C 比による遷移温度の差異は両プロセス材とも 15 K と小さい。前報⁸⁾の衝撃試験の場合、50 K 以上の差異が存在していたことから、引張試験による遷移温度に及ぼす Ti/C 比の影響は顕著ではない。この差異の原因は主として歪み速度、応力条件や試験片サイズの差異から由来するものと考えられる⁹⁾。

4. 考 察

本実験においては Ti/C 比の影響は破壊様式に顕著に現れた。Ti/C 比による粒界破壊の難易について考察する。粒界に析出物が存在する場合には粒界破壊が粒界析出物と母相との界面剥離によるマイクロクラックによって起こる^{2,5)}こ

と、また、その界面剥離の面積は粒界析出物の大小に依存するという観点から考察する。200 K 以上の試験温度では、粒界に析出物が存在する場合の粒界破面の量は、Ti/C 比が 2.1 の場合に最も大きく、Ti/C 比の増加とともに減少し、Ti/C 比が 12.4 にもなると再び増大している (Fig. 7)。この実験結果は界面剥離の面積は粒界析出物の大小に依存するとするメカニズムに対しては、Ti/C 比が 2.1 の場合には粗大粒界 Cr 炭化物なので矛盾なく適合する。しかし、Ti/C 比が 12.4 の場合にはこのメカニズムでは説明できない。153 K での粒界破面の面積率の挙動は 200 K 以上での粒界破面の面積率の挙動と逆の傾向を示した。153 K での粒界破面は脆性破面との共存であり、脆性破壊の起点は脆性的粒界破壊と考えると、153 K でも Ti/C 比の最小と最大の試料は脆性的粒界破壊を早期に起こし易いと考えられる。

5. 総 括

30%Cr フェライト鋼の延性に及ぼす Ti の影響を、引張試験によって調べた。C 量は $(0.023 \pm 0.002) \text{ mass\%}$ とし、Ti 量を 0.051 から 0.26 mass% まで変化させ、Ti/C 比を 2.1 から 12.4 とした。延性は断面収縮率 ϕ の遷移温度と破壊様式から評価した。

得られた結果は次のように要約される。

- (1) 析出物の形態は C を溶体化処理後時効熱処理を施した場合、Ti/C 比に依存して、粗大な粒界 Cr 炭化物および多数の微細な粒界 Ti 炭化物が析出する。溶体化処理することなく焼鈍した場合は、粗大な粒内粒状炭化物となる。
- (2) 粒界に炭化物が析出する場合の遷移温度は粒内に炭化物が存在する場合より全ての試料において高い。
- (3) 遷移温度に対する Ti/C 比の影響は、炭化物が粒界にあるいは粒内に存在する場合とも僅かであった。
- (4) Ti/C 比の影響は炭化物が粒界に析出する場合に破壊様式に対して顕著に現れた。すなわち、200 K 以上の試験温度の粒界破面の量は Ti/C 比の増加とともに減少し、Ti/C 比が 8 付近で最小となりその後増大した。153 K の試験温度の粒界破面の量は、Ti/C 比の増加とともに増大し、Ti/C 比が 8 付近で最大となりその後減少した。

文 献

- 1) T. Fukuda, Y. Kataura and T. Ototani: J. Japan Inst. Metals **54**(1990) 93-100.
- 2) T. Fukuda, H. Suenaga and M. Tanino: J. Japan Inst. Metals **59**(1995) 437-446.
- 3) T. Fukuda: J. Japan Inst. Metals **63**(1999) 581-584.
- 4) T. Fukuda: J. Japan Inst. Metals **63**(1999) 1137-1140.
- 5) T. Fukuda and M. Tanino: Materials Trans., JIM **40**(1999) 1396-1401.
- 6) T. Fukuda: J. Japan Inst. Metals **65**(2001) 151-154.
- 7) T. Fukuda: J. Japan Inst. Metals **67**(2003) 165-168.
- 8) T. Fukuda: J. Japan Inst. Metals **67**(2003) 599-603.
- 9) R. A. Lula: Metal Progress **110**(1976) 24-29.