日本金属学会誌 第 47 卷 第 11 号 (1983) 998-1003

焼入れ組織が異なる 20%Cr-11%Co 鋼の 475°C 脆性*

高木 節雄** 中野 英治*** 徳永 洋一**

J. Japan. Inst. Metals, Vol. 47, No. 11 (1983), pp. 998-1003

Embrittling Behaviors in 20%Cr-11%Co Steel Specimens with Different Quenched Structures

Setsuo Takaki**, Eiji Nakano*** and Youichi Tokunaga**

A 20%Cr-11%Co steel has a ferritic structure after water quenching from 1523 K (α steel), while it has a mixed structure of 70% martensite and 30% ferrite after water quenching from 1223 K ($(\alpha' + \alpha)$ steel). In the present study, the effects of the initial structure and cold working on the formation of Cr-rich phase during aging, which leads to the 475°C embrittlement, and also on the mechanical properties of the specimens aged at 748 K (475°C) were investigated by means of calorimetric analysis and tensile testing.

Main results obtained were as follows.

- (1) The formation of Cr-rich phase in α -steel is accelerated by cold working prior to 748 K aging.
- (2) The formation behaviors of Cr-rich phase by 748 K aging are almost identical in the cold worked α steel and the $(\alpha' + \alpha)$ steel.
- (3) The embrittlement in the $(\alpha' + \alpha)$ steel is remarkably retarded because of the finely dispersed martensite, in spite of the acceleration of Cr rich phase formation. For example, the elongation is about 10% even after 1000 ks aging.

(Received July 6, 1983)

Keywords: chromium steels, 475°C embrittlement, quenched structure, cold working, chromium rich phase, calorimetric analysis, mechanical properties, two-phase structure

I. 緒 言

フェライト系ステンレス鋼は、オーステナイト系鋼種に比較して機械加工性や耐応力腐食割れ性にすぐれた構造用材料であるが、750 K 付近の温度に長時間保持すると、いわゆる 475°C 脆性によって靱性が著しく低下する。その原因については、すでに多くの研究がなされており、Fe-Cr 系における miscibility gap⁽¹⁾⁻⁽³⁾の存在による Cr rich 相の形成に起因することはほぼ間違いない。そして、この形成には、成分あるいは時効温度によって核形成-成長型とスピノーダル分解型の 2 つの過程が存在すると言われているが⁽⁴⁾⁻⁽⁶⁾、最終的に形成される Cr rich 相は、いずれも母相と完全整合で⁽⁷⁾、70% 以上の Cr を含む固溶体⁽⁸⁾⁻⁽¹⁰⁾であり、時効反応機構とは無関係に 475°C 脆化が起こることも確認されている⁽⁴⁾。すなわち、このような Cr rich 相の形成ですべり系の制限⁽¹¹⁾や堆積転位の形成⁽¹⁰⁾が起こり、転位の運動に要するせん断応力が高まって変形機構が

すべり型から双晶型へ移行することが脆化の直接的な原因と考えられている⁽¹⁰⁾⁻⁽¹³⁾。

しかしながら、マルテンサイト変態や塑性加工で導入された高密度の転位が、Cr rich 相の形成反応や 475°C 脆化挙動に及ぼす影響については、ほとんど解明されていない。そこで本研究では、1300 K 付近でのオーステナイト領域を拡張し、かつ 475°C 脆化をも促進する Co⁽¹⁴⁾⁽¹⁵⁾を添加して、同一組成で焼入れ温度を変えることによりフェライト単相あるいはマルテンサイトとフェライトの 2 相混合組織が得られる鋼種を選定し、主に比熱測定および引張試験により、この点を検討した。ここでは、なるべく同一成分でフェライトあるいはマルテンサイトのみの単相となる鋼種が理想的であるが、実際には、きわめて困難であったので、供試材としては、水焼入れでフェライト単相組織となる成分のなかで、焼入れ温度を変えて最大量のマルテンサイト組織(70%)が得られる 20%Cr-11%Co 鋼を選定して実験を行った。

** 九州大学工学部鉄鋼冶金学科 (Department of Iron and Steel Metallurgy, Faculty of Engineering, Kyushu University, Fukuoka)

*** 九州大学大学院生、現在：日立金属株式会社九州工場 (Graduate Student, Kyushu University, Fukuoka. Present address: Kyushu Works, Hitachi Kinzoku Ltd., Kitakyushu)

* 1982 年 9 月日本金属学会札幌大会に発表

II. 試料および実験方法

用いた合金は、電解鉄、金属クロムおよび金属コバルトを高周波誘導加熱炉により真空溶製したもので、その化学成分は 19.92%Cr, 11.29%Co, 0.005%C (others: trace) である。試料は 1523 K-36 ks (1250°C-10 h) の均質化焼鈍後、熱間あるいは冷間で所定の寸法まで圧延し、1523 K-1.8 ks (1250°C-30 min) 保持後水焼入れしてフェライト単相組織 (以後 α 単相鋼とする)、そしてこれを 1223 K (950°C) に再加熱し 3.6 ks (1 h) 保持後水焼入れして 70% マルテンサイトと 30% フェライトの 2 相組織 (以後 $(\alpha' + \alpha)$ 鋼) とした。さらに、一部の α 単相鋼では断面減少率で約 50% の冷延を施した試料も用いた。

時効処理は、各種試験片に切削加工したのち、748 K (475°C) に保持した塩浴炉で行い各測定に供した。

比熱は、広根 - 長崎式装置を用い、 $\phi 20 \text{ mm} \times 20 \text{ mm}$ の試料を真空中約 $3 \times 10^{-2} \text{ K} \cdot \text{s}^{-1}$ の平均昇温速度で 1000 K 付近まで測定した。また引張試験は、厚さ約 1 mm、平行部の幅 7 mm、長さ 35 mm の試片を用い、クロスヘッド速度 $1.7 \times 10^{-5} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ で行った。なお、0.2% 耐力は、標点間距離 25 mm の π ゲージを試片に装着し、荷重 - 変位曲線より求めた。伸びは、付き合わせ法により破断伸びを実測した。

III. 実験結果および考察

1. Cr rich 相形成反応に及ぼす焼入れ組織および冷間加工の影響

本研究に用いた 20%Cr-11%Co 鋼は、前述のように 1523 K (1250°C) のフェライト単相域から水焼入れして直径 1~3 mm の粗大粒をもつ α 単相組織となり、これを 1223 K (950°C) の $(\gamma + \alpha)$ 2 相域に再加熱して水焼入れすることにより、 $(\alpha' + \alpha)$ 組織が得られる。Fig.1 は、後者の光顕組織を示したもので、粒状マルテンサイトが微細に分散し、その間隙にフェライトが残留している様子がうかがわれる。なおマルテンサイト量は、画像解析により 70% であることを確認している。この組織を EPMA 分析した

Fig.1 Optical micrograph of 20%Cr-11%Co steel quenched from 1223 K, showing the mixed structure of 70% martensite and 30% ferrite.

結果によると、組織の大部分を占めるマルテンサイト部で Cr が 1~2% 程度減少し、代わりに Co 量が同程度増加していることがわかった。Co は、Cr rich 相の形成反応を促進する⁽¹⁵⁾ 元素であり、Fig.1 に示した $(\alpha' + \alpha)$ 鋼では、フェライトとマルテンサイト間で Cr と Co が互いにごくわずかに置換された形で変動しているに過ぎないので、Cr rich 相形成反応に及ぼす組織の影響を検討するうえでは、その成分変動の寄与は小さいと考えてよい。

以下、比熱測定により、 α 単相鋼、約 50% 冷延した α 単相鋼ならびに $(\alpha' + \alpha)$ 鋼の 748 K (475°C) 時効による Cr rich 相の形成挙動を追跡し、その形成反応に及ぼす焼入れ組織ならびに冷間加工の影響について述べることにする。

Fig.2 は、1523 K (1250°C) から水焼入れして得られた α 単相鋼の比熱 - 温度曲線 (実線)、ならびに 1000 K 付近まで比熱測定後、約 $0.1 \text{ K} \cdot \text{s}^{-1}$ の速度で 900 K, 870 K, あるいは室温までいったん炉中冷却したのち、これらの温度から再加熱して測定した場合の比熱 - 温度曲線 (それぞれ破線 (1), (2), (3) に対応する) を示したものである。冷却の途中から再加熱する場合、温度が上がり始めるのに約 0.3 ks (5 min) の時間を要するので、結果的には、上記の各温度にこれだけ保持したのち比熱を再測定したことになる。なお、図中に示した T_C は本鋼種の磁気変態点であり、11% Co の添加により 20%Cr 鋼の 925 K (652°C)⁽¹⁵⁾ に比べ約 60 K 高くなっている。まず焼入れ材では、Fe-Cr 2 元系フェライト合金⁽¹⁵⁾ の場合と同様に、770 K 付近に Cr rich 相形成反応による発熱が、そしてその高温側にはこれらの復

Fig.2 Specific heat versus temperature curves of 20%Cr-11%Co steel with the ferritic structure. Broken lines (1), (2) and (3) show the change in specific heat during reheating from 900 K, 870 K and room temperature, respectively, after cooling at the rate of $0.1 \text{ K} \cdot \text{s}^{-1}$ from about 1000 K.

元分解による (A) 吸熱ピークだけでなく、もう一つ別の (B) 吸熱ピークが出現している。すでに報告⁽¹⁵⁾した Fe-30%Cr 2 元系あるいはこれに 8%Co を加えた 3 元系では、磁気変態点 T_c が (A) 吸熱ピークのすぐ高温側に存在したため、この (B) 吸熱ピークは確認されていない。このピークは以下に述べるように、焼入れ材ですでに若干の Cr rich 相が存在しており、これが比熱測定時の昇温過程で復元分解して出現した吸熱変化に対応しよう。つまり、Fig. 2 の破線 (1), (2) の曲線では、約 1000 K 付近から 900 K (627°C) あるいは 870 K (597°C) まで炉冷し、0.3 ks (5 min) 保持後そこから再加熱して測定すると、冷却中または保持中に形成された Cr rich 相の復元分解が、いずれも保持温度のすぐ高温側からただちに起こっている。そして焼入れ材に出現した (B) ピークは、吸熱量こそ若干少いが、そのピーク温度は破線 (1) のそれとほぼ同一であり、これは 1523 K から比熱測定試料が水焼入れされて 970~900 K 付近を通過する際に Cr rich 相が形成されていたことを示唆している。また、いったん室温まで炉冷して比熱を再測定すると、破線 (3) のように冷却中に形成された Cr rich 相は、820 K 付近から復元分解し始め、焼入れ材の (A) 吸熱のピーク温度に相当する 870 K 付近をピークとして一つの大きな吸熱ピークを形成していることがわかる。すなわち、これは連続加熱過程では、Cr rich 相の復元分解が (A) ピークの温度域で最も活発に起こりやすいことを示唆しており、焼入れ材については、低温側から Cr rich 相の形成による発熱、これらの復元分解による吸熱ならびに水焼入れ時に、すでに高温側で形成されていた Cr rich 相の復元分解による吸熱が一部重複しながら連続して起こっていると考えられる。

ついで、Fig. 3 は、この α 単相鋼にそれぞれ図中に示す

Fig. 3 Variations of the specific heat versus temperature curve with pre-aging at 748 K for 20%Cr-11%Co steel of the ferritic structure.

時間だけ 748 K (475°C) で予備時効した試料の比熱 - 温度曲線を重ねて示したものである。3.6 ks (1 h) の予備時効を施すと時効中に Cr rich 相の形成が進行するので、比熱測定時の 770 K 付近の発熱はその分だけ小さくなる。さらに予備時効時間を長くすると、発熱は完全に消滅し、時効中に形成された Cr rich 相の分解に起因した新たな吸熱ピーク (C) が時効温度のすぐ高温側に出現かつ増大し、最終的には (A) 吸熱ピークと合体して一つの大きなピークとなる。長時間予備時効した試料では比熱を測定する以前に多量の Cr rich 相が形成されている点で焼入れ材 (非時効材) と大きく異なっており、昇温過程では前述のように Cr rich 相が形成された温度のすぐ高温側から活発にその復元分解が始まる。そして、ある程度温度が高くなると、予備時効で形成された Cr rich 相もほとんど復元してしまい、その影響がなくなってしまうので、復元域の各温度で比熱 - 温度曲線は焼入れ材のそれに一致するようになる。したがって、焼入れ材の比熱 - 温度曲線を基準にして、予備時効した試料の熱変化量を求めると、予備時効で形成された Cr rich 相の量にほぼ対応する反応量を推定できる。

Fig. 4 は、断面減少率で 50% 冷間加工した α 単相鋼およびこれに図中に示す時間だけ 748 K (475°C) で予備時効した試料の比熱 - 温度曲線を前回同様に重ねて示したものである。まず、冷延材 (非時効材) では、前掲 Fig. 3 と比較して、770 K 付近の発熱量が増大しており、冷間加工により Cr rich 相の形成反応が促進されていることがわかる。したがってその復元量も大きく、とりわけ (A) 吸熱ピークの方が増大し (B) 吸熱ピークと合体して一つの大きなピークを呈しているのが特徴である。また予備時効した試料では、前掲 Fig. 3 の結果と比較して吸熱ピーク (C) の増大が

Fig. 4 Variations of the specific heat versus temperature curve with pre-aging at 748 K for 20%Cr-11%Co steel of the ferritic structure subjected 50% reduction in area by cold rolling.

著しいことがわかる。すなわち、これは、あらかじめ冷間加工を施すことにより、748 K (475°C) 時効による Cr rich 相の形成反応が促進されることを意味しており、理由として、導入された転位が pipe diffusion の機構で、原子の拡散通路として有効に働いていることが考えられる。

Fig. 5 は、同様に高転位密度のマルテンサイト組織が 70% を占める ($\alpha' + \alpha$) 鋼の焼入れ材ならびに 748 K (475°C) 予備時効材の比熱 - 温度曲線を示す。焼入れ材の比熱 - 温度曲線ならびに時効の進行にともなう (C) 吸熱ピークの増大挙動は、50% 冷延した α 単相鋼のそれに類似しているが、ただ 770 K 付近の発熱量がもっと大きくなっている点がある。これは、マルテンサイト変態で導入された高密度の転位の寄与だけでなく、本鋼種の M_s 点が低く、焼入れ途中では 70% $\gamma + 30\%$ α の状態で冷却されるため、Cr rich 相の形成が全体として抑制される結果、とくにマルテンサイト部において比熱測定時の昇温過程で比較的低温側から活発に Cr rich 相が生成して発熱量を増大させているものと解釈できる。なお、図中の $T_c(\alpha')$ はマルテンサイト部の磁気変態点で、フェライト部のそれに相当する $T_c(\alpha)$ はこの図では吸熱ピークと重なっていてわかり難いが、磁気分析の結果 940 K 付近に存在することを確認している。

Fig. 6 は、 α 単相鋼、50% 冷間加工を施した α 単相鋼および ($\alpha' + \alpha$) 鋼を 748 K (475°C) で時効したときの、それぞれの硬度、ならびに図中に示すように時効材の比熱 - 温度曲線から非時効材のそれを差し引いて得られる熱量 Δq の変化を示したものである。 Δq は、前述のように時効中に形成された Cr rich 相の量に対応する反応量とも考えられ、反応速度に相当する直線の傾きは、冷間加工した α 単

Fig. 5 Variations of the specific heat versus temperature curve with pre-aging at 748 K for 20%Cr-11%Co steel with the mixed structures of 70% martensite and 30% ferrite.

Fig. 6 Changes in Vickers hardness and heat quantity Δq with aging at 748 K for the specimens of the three different structures.

相鋼および ($\alpha' + \alpha$) 鋼でほぼ等しく、かつ冷間加工を施していない α 単相鋼のそれよりかなり大きいことがわかる。一方、硬度変化についてもこうした差異が見られ、 Δq の増加挙動にほぼ対応している。

いずれにせよ、このように冷間加工を施したり、焼入れ組織を変えることにより、Cr rich 相の形成反応や硬化が促進される点は注目すべきである。

2. 475°C 脆化挙動に及ぼす焼入れ組織および冷間加工の影響

つぎに、引張試験によって、475°C 脆化挙動に及ぼす焼入れ組織および冷間加工の影響を調査した。

まず、Fig. 7 に、 α 単相鋼、断面減少率で 50% 冷間加工を施した α 単相鋼および ($\alpha' + \alpha$) 鋼をそれぞれ 748 K (475°C) で時効したときの 0.2% 耐力ならびに伸びの変化を示す。0.2% 耐力は、いずれも前掲 Fig. 6 の硬度変化に類似しており、約 10 ks を越えると徐々に増大する傾向にある。一方、伸びは、いずれの鋼種も時効の初期段階で若干大きくなっているが、これは、回復が起こって、水焼入れあるいは冷延で導入された内部応力が減少したためと考えられる。冷間加工した α 単相鋼は、もともと伸びが小さいので脆化挙動を評価できないが、冷間加工を施していない α 単相鋼では、3 ks 付近から伸びが低下し始め、0.2% 耐力が増大し始める 100 ks 付近になると均一伸びはほとんど得られない。これは、すでに指摘されているように、Cr rich 相の形成・成長により変形機構がすべり型から双晶型に移行する⁽¹⁰⁾⁻⁽¹³⁾ためと考えられる。一方、($\alpha' + \alpha$) 鋼では 1000 ks 以上の時効により耐力は 2 倍程度にまで増

Fig.7 Changes in mechanical properties with aging at 748 K for the specimens of the three different structures.

Fig.9 Effects of grain size on the embrittling behavior in 20%Cr-11%Co steel with the ferritic structure: The mean grain size is 2mm in the coarse grain specimen and 8 μm in the fine grain specimen.

Fig.8 Fractured surfaces of 20%Cr-11%Co steel with the ferritic structure (a), and the mixed structure of 70% martensite and 30% ferrite (b) aged at 748 K for 360 ks, respectively. In the photograph (b), the arrows A and B show the tear ridge and the tear dimple, respectively.

大しているにもかかわらず、依然として10%程度の良好な伸びを維持している。すなわち、前節の比熱測定の結果から指摘したように、本鋼種のCr rich相形成速度はα単相鋼のそれより大きく、脆化反応自体は十分に進行しているはずであるが、このように組織を制御することにより475°C脆化を抑制し得る点は注目すべきである。以下その理由について、2相化に伴う結晶粒微細化の効果も含めて考察することにする。Fig.8は、748 K(475°C)で360 ks時効したα単相鋼(a)および(α'+α)鋼(b)の引張破断面の走査電顕写真である。脆化したα単相鋼では、引張試験による応力-歪線図上に双晶発生に起因したセレーションが

認められ、それが引きがねとなって破断するため、Fig.8(a)に示すように典型的なへき開破壊を起こしている。一方(α'+α)鋼では、長時間時効した試料でも十分に塑性変形したのちある程度ネッキングを起こして破断しており、延性破壊に近い挙動を示している。破面も、Fig.8(b)に示すように、微少き裂が互いにそのまま合体して形成されるティアリッジ(矢印A)あるいは、き裂にはさまれた領域が塑性変形して形成されるティアディンプル⁽¹⁶⁾(矢印B)を数多く含む擬へき開破面を呈しており、α単相鋼の場合とは変形機構だけでなく破壊機構も異なることは明らかである。なお、ティアリッジやティアディンプルで囲まれた一つのファセット(破面単位)の大きさは、前掲Fig.1に示した光顕組織のマartenサイト粒(平均8 μm)にほぼ対応しており、結晶粒微細化の寄与もある程度考えられる。そ

こで、この点をα単相鋼を用いて検討してみた。

Fig.9は、以下に述べるような方法で結晶粒を微細化したα単相鋼を748 K(475°C)で時効したときの0.2%耐力と伸びの変化を示したもので、図中の破線は前掲Fig.7に示した粗粒α単相鋼の結果である。本鋼種は、1223 K(950°C)の(γ+α)2相温度から873 K(600°C)の塩浴へ直接投入し、そのまま144 ks(40 h)程度保持すると、次第にγ→α変態が進行し、微細なフェライト単相鋼を得ることができる。つまりこれは、(α'+α)鋼のマartenサイト部のみをフェライト化させた組織に相当する。この鋼種の0.2%耐力は、Fig.9に示すように、粒微細化による強化

分が粗粒 α 単相鋼のそれに加算されるだけで、時効による強化挙動はいずれも類似している。一方、伸びについては、それが低下し始める時間が長時間側に移行し、明らかに脆化が緩和される傾向にはあるが、それでも 360 ks (100 h) 後には伸び 3% 程度にまで急減している。この点は、前掲 Fig.7 において、 $(\alpha' + \alpha)$ 鋼が 1000 ks (約 278 h) 時効後も 10% 前後の伸びを維持していることとは、かなり様子が異なっている。

結局、本実験で用いた $(\alpha' + \alpha)$ 鋼で 475°C 脆化を起こし難い理由は、たんに結晶粒の微細化による寄与だけでなく、むしろ組織の 70% を占めるマルテンサイト部において、長時間時効後も高密度の可動転位が存在しており、依然としてすべり型の塑性変形が進行し易いためと考えられる。すなわち、これは組織制御により 475°C 脆化を緩和するための有効な指針を与えているようである。

IV. 結 言

焼入れ温度を変えることによって、 α 単相あるいは $(\alpha' + \alpha)$ 微細 2 相組織が得られる 20%Cr-11%Co 鋼を用いて、475°C 脆性に及ぼす焼入れ組織あるいは冷間加工の影響を調査し、つぎの結果を得た。

(1) 比熱測定で求めた 748 K (475°C) 時効による Cr rich 相の形成速度は、組織により明確な差異があり、約 50% の冷間加工を施した α 単相鋼および $(\alpha' + \alpha)$ 鋼ではほぼ等しく、冷間加工していない α 単相鋼のそれより大きい。

(2) 748 K (475°C) 時効による硬度および 0.2% 耐力の変化は、鋼種ごとにそれぞれ Cr rich 相の増加挙動にほぼ対応する。一方、伸びについては、 $(\alpha' + \alpha)$ 2 相鋼は 1000 ks (約 278 h) 以上時効しても 10% 前後の良好な値を維持しており、475°C 脆化が組織の微細化およびマルテンサイト組織の混在でかなり緩和されることがわかった。

終わりに、本研究を遂行するにあたり試料の溶製にご配慮を戴いた新日本製鉄株式会社生産技術研究所 矢田 浩氏、ならびに本実験に熱心に協力された松山敏満氏 (現在：日本鋳鍛鋼株式会社) に感謝致します。また、本研究の一部が文部省科学研究費により行われたことも付記して謝意を表します。

文 献

- (1) R.O.Williams and H.W.Paxton : J.Iron Steel Inst., **185** (1957), 358.
- (2) 今井勇之進, 泉山昌夫, 増本 健 : 日本金属学会誌, **30** (1966), 284.
- (3) M.V.Rao and W.A.Tiller : Scripta Met., **6** (1972), 417.
- (4) D.Chandra and L.H.Schwartz : Met. Trans., **2** (1971), 511.
- (5) R.Lagneborg : Trans. ASM, **60** (1967), 67.
- (6) T.De Nys and P.M.Gielen : Met. Trans., **2** (1971), 1423.
- (7) R.B.Roy and B.Solly : Scandinavian J.Met., **2** (1973), 243.
- (8) R.M.Fisher, E.J.Dulis and K.G.Carroll : Trans. AIME, **197** (1953), 690.
- (9) 桑野 寿, 師岡保弘 : 日本金属学会誌, **44** (1980), 202.
- (10) 宮崎 亨, 中垣正敏, 矢島悦次郎 : 日本金属学会誌, **38** (1974), 70.
- (11) 今井勇之進, 西野知良, 中川雄策 : 日本金属学会誌, **29** (1965), 561.
- (12) M.J.Marcinkowski, R.M.Fisher and A.Szirai : Trans. AIME, **230** (1964), 676.
- (13) S.Mahajan, S.Jin and D.Brasen : Acta Met., **28** (1980), 971.
- (14) D.J.Abson and T.A.Whiteman : J. Iron Steel Inst., **208** (1970), 594.
- (15) 高木節雄, 徳永洋一 : 日本金属学会誌, **45** (1981), 1169.
- (16) 荻山博之, 佃 等, 曾山義朗, 田村今男 : 材料, **27** (1978), 735.