

ソフトマルテンサイト系ステンレス鋼の強靱性

岩 淵 義 孝*

Toward Improved Ductility and Toughness of Soft Martensitic Stainless Steel

Yoshitaka IWABUCHI

Abstract - This paper details the factors affecting mechanical properties of soft martensitic stainless steel castings that have lower carbon contents and increased nickel contents of up to 6% compared with normal martensitic stainless steel castings. The effect of alloying elements and impurities on the microstructural features and tempering characteristics was considered in detail, with special reference to reverted austenite and temper embrittlement. The mechanical properties were also investigated, and it was shown that the best combination of strength and toughness is obtained when tempered at around 900 K. Addition of Mo was shown to improve toughness degradation due to slow cooling from the tempering temperature. Lowering P and S contents leads to superior toughness and fatigue properties. The threshold stress intensity range was shown to decrease with increasing stress ratio, depending on P content.

Key word : Temper Embrittlement, Austenite, Fatigue Strength, Toughness, Fracture Toughness

1. 緒 言

ソフトマルテンサイト系ステンレス鋼^{[1]-[3]}は、炭素量を低減し、その代替に Ni を 3%以上 6%程度まで添加した、13~17%Cr を含有するマルテンサイト変態硬化するステンレス鋼^{[4][5]}であり、優れた耐食性と高強度を有し、さらに優れた靱性と良好な溶接性を兼ね備えている。

本鋼は組成的にはマルテンサイト/マルテンサイト+オーステナイト/マルテンサイト+オーステナイト+フェライトの3領域にまたがっており、化学組成によって得られるミクロ組織割合が異なる。したがって、任意のミクロ組織とするため、化学組成の制御がなされてきたが、そのなかでもデルタフェライト生成を阻止することが、合金設計の基本であった。

熱処理における最大の特徴は、優れた焼入れ性であり空冷硬化するが、オーステナイト域における徐冷により著しい脆化を起し、粒界破壊を生ずることが経験され^[6]、重大な問題であった。

また、焼戻しによって析出する逆変態オーステナイトは安定であり、焼戻しマルテンサイトとオーステナイトの二相混合状態で使用することが多い。旧来から、本鋼の優れた靱性ならびに溶接性は、フィルム状に析出した逆変態オーステナイトの存在によ

るものであるとされてきたが^{[2][3]}、その効果ならびに役割については十分理解されていない。

本報は、ソフトマルテンサイト系ステンレス鋼の代表的鋼種である 13%Cr-4%Ni 鋼に関して、著者が行った最近の研究を中心に、基本的な特性ならびに強靱性についてとりまとめた。

2. ソフトマルテンサイト系ステンレス鋼の組成

本鋼における当初の開発目標は溶接性の改良であり、炭素量を低減し Ni を 6%まで添加したマルテンサイト系ステンレス鋼は、1950 年代後半にスイスで発明され、水力発電用水車ランナーなどの鑄造品は現地溶接が可能となった。その後、スウェーデン、フランス、ドイツに導入されて、改良が行われ、鑄造材と同様に鍛造材でも多数の鋼種が規格化されている。13%Cr-4%Ni 鋼に関して、各国の主要な規格をまとめてみると、Table 1 の通り化学組成について、基本的には国際標準間で相違はない。

材料開発初期の化学組成に関するねらいは、炭素量を低減して衝撃強さを改善し、かつ溶接性を改善すること、Ni 量を増加して、デルタフェライトの生成しない組織とすること、適正な Mo 量添加によって、焼戻し脆性を抑制するとともに、耐食性を

* 釧路高専機械工学科

Table 1 Standards of soft martensitic stainless steels in each country

country	specification	Chemical composition (mass%)								Mechanical properties (min. value.)				
		C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	σ_y (Mpa)	σ_B (Mpa)	(%)	(%)	2vE (J)
Germany	DIN 17445-80	0.07	1.0	1.5	0.035	0.025	3.5/5.0	12.0/13.5	0.70	540	760	15	-	50
Switzerland	VSM 19698-74	0.07	0.5	0.8	0.030	0.030	3.5/4.0	12.5/13.5	0.45/0.55	590	740	15	-	60
France	AFNOR32-056-74	0.08	1.2	1.5	0.030	0.040	3.0/5.0	11.5/13.5	0.40/1.50	480	700	13	-	20
UK	BS3100-76 425C11	0.10	1.0	1.0	0.040	0.040	3.4/4.2	11.5/13.5	0.60	620	770	12	-	30
USA	ASTM A296-78	0.06	1.0	1.0	0.030	0.030	3.5/4.0	11.5/14.0	0.40/1.00	550	760	15	35	-
Japan	JIS SCS6	0.06	1.0	1.0	0.040	0.030	3.5/4.5	11.5/14.0	0.40/1.00	540	740	13	40	-

改善することであった。

主要な化学成分の影響について示すと、Cr は耐食性保持に必須であるが、逆にデルタフェライト生成元素であるから、11.5～12.5%が一般的である。不純物元素であるP、Sは、高Cr鋼の場合、酸化除去が難いため、0.02～0.03%が一般的で、低合金鋼と比較すると2倍以上の高い値となっている。

3. 実験方法

本研究で用いた供試材の化学成分は JIS 規格の SCS6 に相当するもので、電気炉で溶製し自硬性砂型に鑄込んだ。ここで、変動成分以外の Si、Mn ならびに不純物元素は、工業的レベルで一定となるように努めた。

これらの供試材は、未溶解炭化物の固溶と結晶粒の粗大化防止の観点から、1223K でオーステナイト化加熱後空冷した。焼戻し温度と機械的性質との関係については、623～1053K の温度範囲で 72ks 焼戻しを行った試料を用いて試験した。焼戻し脆性は焼入れ・焼戻しの試料の他に、873K × 36ks 再加熱後、5.6K/ks の冷却速度で常温まで徐冷途中の任意温度から水冷した試料を用いて試験した。

シャルピー衝撃試験は 2mmV ノッチ試験片を用いて、173～373K の試験温度で行った。引張試験は 10mm 直径試験片を用いて常温で行った。

静的破壊靱性の測定は、ASTM E813-81 に基づく J_{IC} 試験により行った。使用した J_{IC} 試験片は 1T-CT 試験片で、両側面に片側深さ 12.5% のサイドグループを付与した。 J_{IC} の測定は徐荷コンプライアンス法で行い、 J_{IC} 値から $K_{IC}(J)$ 値への換算は(1)式を用いた。

$$K_{IC}(J) = \left\{ \frac{J_{IC}}{(1-\alpha)^2} \right\}^{1/2} \dots\dots (1)$$

疲れ試験は小野式回転曲げ試験機を用い、約 20Hz の繰り返し速度で水道水を滴下しながら行った。試験片は平滑ならびに $K_t=2.5$ 、4.0 の環状溝切欠きを有する丸棒試験片である。疲れき裂進展速度の測定は、1/2T-CT 試験片を用いて、応力比 $R=0.05$ 、0.3、0.5、繰り返し速度 10Hz にて、水道水環境で行った。

衝撃試験後の破面は走査型電子顕微鏡で観察した。残留オーステナイトは X 線回折線の積分強度から計算した。使用した回折面は (211)、(220)、(311) の組み合わせであり、MoK 線を用いた。

4. 結果および考察

4.1 ミクロ組織

焼入れ・焼戻し後のミクロ組織は典型的なマルテンサイトである。本鋼は 3.5% 以上の Ni を含有するため、773K 以上の焼戻し過程で微細なオーステナイトが生成する金属学的組織変化が起こり、これが良好な強靱性に起因していると考えられる。

ここで生成する逆変態オーステナイトは極めて微細なため、光学顕微鏡では確認が難しく、一般的には電子顕微鏡で観察される。このようなオーステナイト量は焼戻し温度と加熱時間の他に、合金組成にも依存する。

Fig.1 は焼戻し過程で生成した逆変態オーステナイトが、室温まで持ち来された量を示す。これは、13%Cr-4%Ni 鋼を用いて、X 線回折によって測定されたもので、最大では 20% を超える値となっているが、13%Cr-1%Ni 鋼の場合は、逆変態オーステナイトが不安定であるため、透過型電子顕微鏡によっても残留オーステナイトとして観察されない。

13%Cr 鋼において、3～6%Ni を含む場合、 A_{C1} 変態点は 773～823K と^[7]非常に低い。したがって、これらの鋼を焼戻す場合、 A_{C1} 変態点以上の 853～903K が一般的であるため、安定なオーステナイトが生成

し、873~893Kの温度範囲で最大値を示す。このようなオーステナイトは安定であるため、77Kの深冷処理によっても分解しないが、焼戻し温度が高くなり900K以上では、合金元素の拡散が起こり、オーステナイトは分解して、冷却過程で焼入れ状態のマルテンサイトになる。

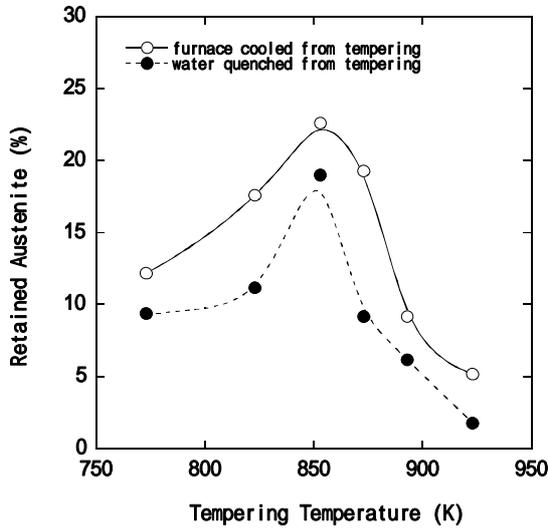


Fig.1 Relation between retained austenite and tempering temperature as a function of cooling rate

4.2 強さと靱性

4.2.1 焼戻し軟化特性

強さと靱性の優れたバランスを得るために、焼戻し条件は重要な因子である。Fig.2は標準的な13%Cr-4%Ni鋼の降伏強さならびに引張強さと焼戻し温度を、またFig.3には50%延性-脆性破面遷移温度(FATT)との関係を示した。また、焼戻し温度からの

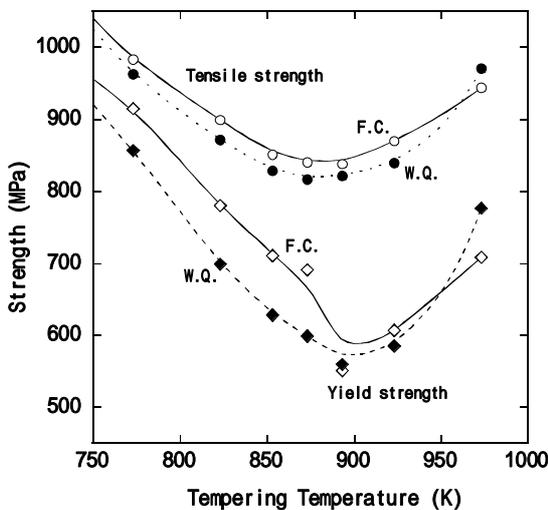


Fig.2 Variation of strength of each specimen with tempering temperature

冷却が水冷と炉冷の影響、ならびにFig.3ではMo含有量の効果についても示した。

焼戻し温度の上昇とともに、降伏強さと引張強さは単調に低下し、約900Kにおいて最低値を示した後再び上昇する。また、FATTも約900Kにおいて最低値を示す。これは、基底組織の軟化と焼戻しによって生成する逆変態オーステナイトに起因するものと考えられる。

したがって、良好な強さと靱性のバランスを得るためには、焼入れ後に900K前後の温度で焼戻しを行うことが最適と考えられ。他方、焼戻し温度から徐冷すると靱性劣化が起こるが、Mo添加によって抑制されることがわかる。

4.2.2 衝撃性質

Fig.4は13%Cr-4%Ni鋼の硬さと、シェルフエネルギー($\sqrt{E_{upp}}$)に相当する室温のエネルギーとの関係を示す。これより、硬さと $\sqrt{E_{upp}}$ には(2)式で表される直線関係が得られた。

$$\sqrt{E_{upp}}(J) = -0.715HV + 299 \quad \dots\dots(2)$$

(2)式の相関係数は0.96であることから、 $\sqrt{E_{upp}}$ は硬さによって一義的に決定されることが明らかである。破壊モードが主にディンプルである場合、靱性は引張延性に依存するから、シェルフエネルギーはマルテンサイトの軟化によって改善されると考えられる。

シェルフエネルギーとは対照的に、遷移温度領域における衝撃エネルギーは異なった挙動を示す。Fig.4には硬さと77Kにおける低温衝撃エネルギーも併記した。逆変態オーステナイトはミクロ組織を

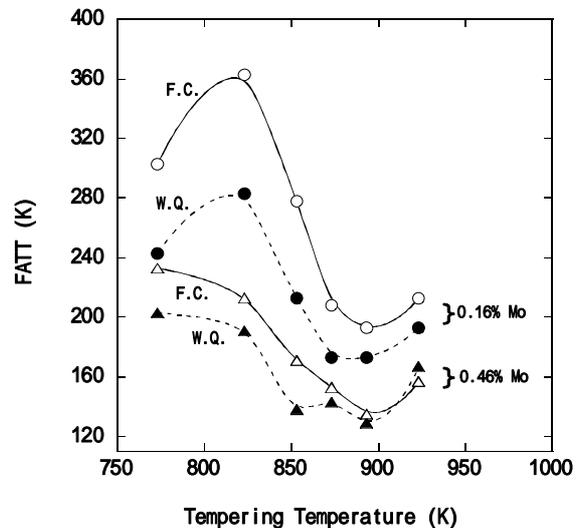


Fig.3 Variation of FATT of each specimen having 0.16 and 0.46%Mo with tempering temperature

形成するものであり、遷移温度領域における衝撃エネルギーに関して重要な役割を果たしている。

Fig.5 は低温衝撃エネルギーと消費されたオーステナイト量(c_{cons})との関係を示す。ここで、 c_{cons} は衝撃試験片ノッチ先端近傍で測定された、試験前後のオーステナイト量の差である。これより、低温エネルギーは c_{cons} に関連し、 c_{cons} の増加とともに向上していることがわかる。

微細分散したオーステナイトは常温で安定であり、 ショックアブソーバーとしての効果、 降伏強さの低下、 焼戻し脆性の抑制として作用^[8]することで、靱性は向上するものと考えられる。逆変態オーステナイトと低温靱性との関係については、不

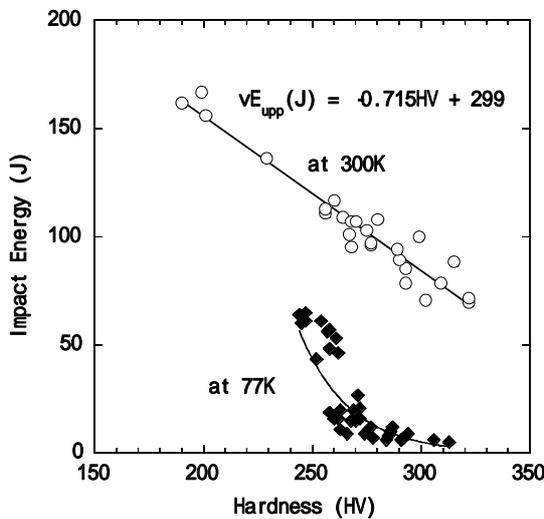


Fig.4 Relation between hardness and impact energy at 300 and 77 K

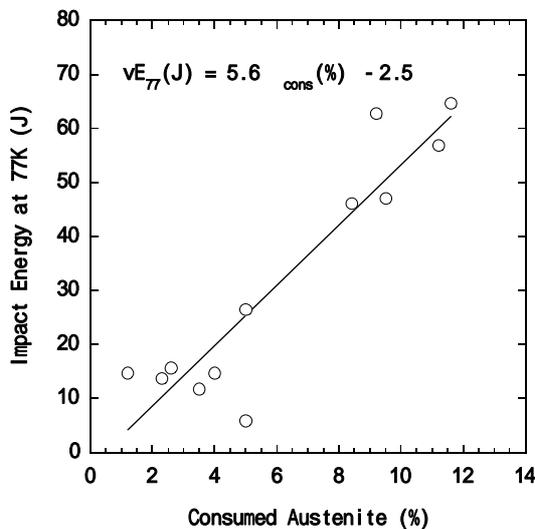


Fig.5 Relation between consumed austenite and impact energy at 77K

明瞭な点はあるが、ショックアブソーバーとしての役割が大きいと推測される。

4.2.3 焼戻し脆性

著者は既に本鋼を焼戻し温度から徐冷すると衝撃エネルギーが低下することを報告^[6]している。また、このような靱性低下、すなわち遷移温度の上昇は、再焼戻し加熱後水冷を行う(脱脆化処理)ことによって改善される。

このような現象は、低合金鋼において生じる焼戻し脆性^[9]と類似しているが、降伏強さが低下する点が異なる。本鋼の焼戻し脆性は Fig.3 に示されており、焼戻し温度から徐冷した試料では FATT が高くなっている。

Fig.6 は焼戻し温度からの冷却途中の任意温度から水冷した試料の遷移温度、残留オーステナイトならびに粒界破面率と水冷開始温度との関係を示した。これより、いずれも類似の傾向を示していることがわかる。遷移温度は 873 ~ 773k の温度領域を徐冷することによって上昇し、その後の温度領域はほとんど無関係であることがわかる。このような焼戻し脆性は粒界脆化と関係しており、またオーステナイト量にも影響することが明らかである。これは、徐冷によってオーステナイトが安定化することによるものと推測される。

4.2.4 破壊靱性

現行レベルの P、S 含有量ならびに低 P、S 含有量の 13%Cr-4%Ni 鋼を用いて、弾塑性破壊靱性 J_{IC} を測定した。また、破壊靱性 K_{IC} は(1)式を用いて J_{IC} から換算した。ここで、ヤング率 E は 206Gpa、ポアソン比は 1/3 である。

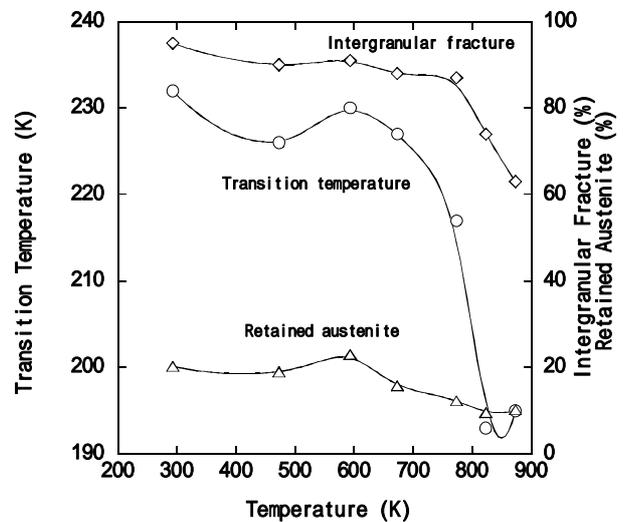


Fig.6 Processing sensitivity of impact behavior and retained austenite during tempering

現行 P、S 含有鋼の場合、 K_{IC} は $200\text{PMa}\cdot\text{m}^{1/2}$ であるが、低 P・S 鋼では $294\text{PMa}\cdot\text{m}^{1/2}$ と優れた値を示した。延性破壊領域の衝撃エネルギーは K_{IC} に関連づけられる^[10]。破壊靱性値 (K_{IC}) とシェルフエネルギー (CVN) との間で統計解析を行い、(3)式で表される一次式が得られた。

$$\left(\frac{K_{IC}}{y}\right)^2 = \frac{0.64}{y} \left(\text{CVN} - \frac{y}{100}\right) \dots\dots(3)$$

幾分ばらつきはあるが、13%Cr-4%Ni 鋼において K_{IC} と CVN には良好な相関が得られることがわかる。

4.3 疲れ

4.3.1 疲れ強さ

Fig.7 は HV250 ~ 425 の範囲の硬さを有する標準的な 13%Cr-4%Ni 鋼を用いて、水道水中で行った回転曲げ疲れ試験から得られた S-N 曲線である。硬さの影響はほとんど認められず、いずれの硬さの試料もほぼ等しい S-N 曲線となった。これはミクロ組織構造に起因するものと考えられる。一般的に、高硬度試料は焼入れ状態のマルテンサイトからなり、疲れ限度比は高く、低硬度試料の場合、焼戻しマルテンサイトであり疲れ限度比は低くなる。

他方、疲れ強さに及ぼす切欠きの影響は明瞭であり、応力集中係数 $K_t=1, 2.5, 4$ の順に低くなるが、 $K_t=2.5$ と 4 では大きな差が認められず、 $K_t=2.5$ 以上では切欠きの影響が小さい。このような傾向は、炭素鋼や 13%Cr マルテンサイト鋼においても報告^[11]されている。

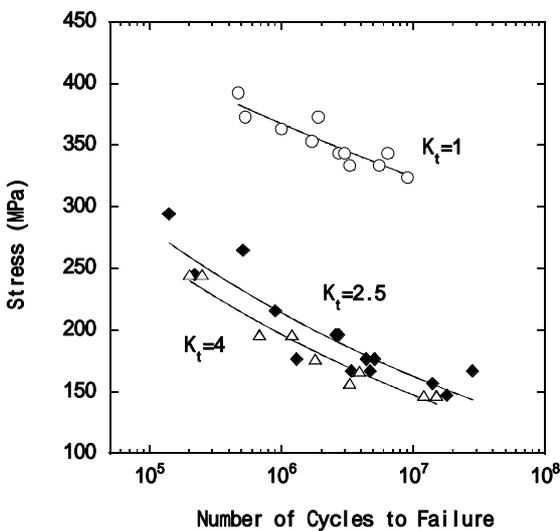


Fig.7 S-N curves of each specimen with varying hardness for $K_t=1, 2.5$ and 4

4.3.2 疲れ成長挙動

Fig.8 は標準的な 13%Cr-4%Ni 鋼を用いて、応力比 $R=0.05$ および 0.5 で引張り-圧縮疲れ試験を行った結果を、疲れき裂進展速度 (da/dN) と応力拡大係数範囲 (K) の関係で示す。 10^{-6}mm/cycle 以上では累乗則が認められ、それ以上においては応力拡大係数範囲の下限値 K_{th} に及ぼす応力比の影響が明らかである。

$R=0.5$ の K_{th} は 0.05 の場合よりも明らかに低い。Fig.9 は K_{th} と応力比 R の関係^[12]を示す。 K_{th} は応力比の増加ならびに P 含有量の増加とともに低下することが明瞭である。疲れき裂の開口には応力比の影響が大きく、また P 含有量を低減すると K_{th} を高めることができる。

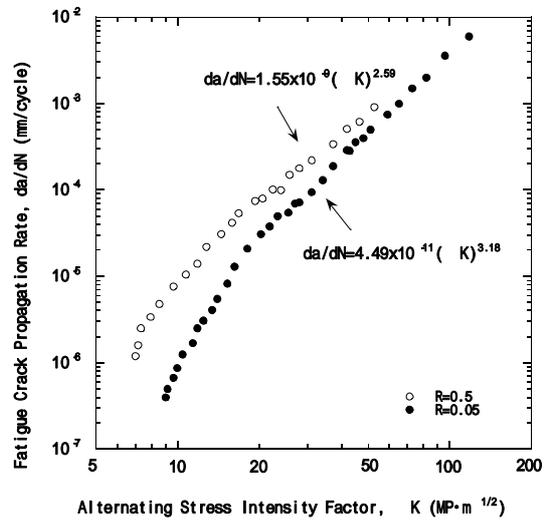


Fig.8 Relation between crack propagation rate and stress intensity factor range for $R=0.05$ and 0.5

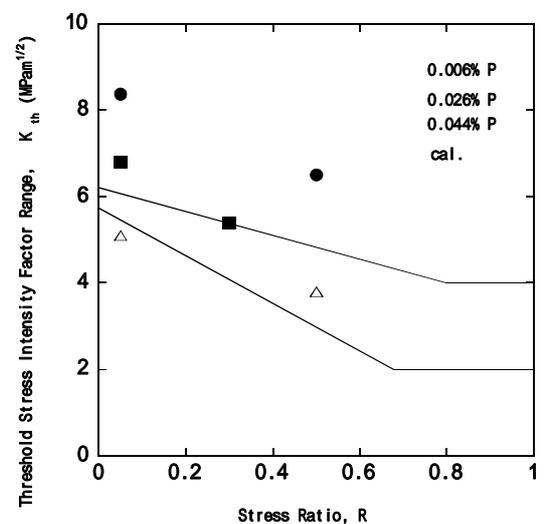


Fig.9 Relation between threshold intensity factor range and stress ratio for specimens with varying P contents

5 . 結 言

ソフトマルテンサイト系ステンレス鋼の代表鋼である、13%Cr-4%Ni 鋼を用いて行った研究結果をまとめると、以下の通りである。

- (1)13%Cr-4%Ni 鋼のミクロ組織は焼戻しマルテンサイトと、微細分散した逆変態オーステナイトから構成される。
- (2)FATT は焼戻し温度の上昇とともに低下し、900K において最低値を示す。
- (3)シェルフエネルギーは硬さに一義的に決定されるが、遷移温度域のエネルギーは、硬さのほかにオーステナイト量にも依存する。
- (4)衝撃性質は焼戻し温度から徐冷すると劣化するが、Mo 添加によって改善される。
- (5)疲れ強さは硬さの影響をほとんど受けないが、切欠きについては、応力集中係数が大きくなると低下するが、 $K_t=2.5$ 以上になると、その影響が小さい。また、 K_{th} は応力比と P 含有量に依存する。
- (6)優れた破壊靱性と疲れき裂進展の下限界値は、低 P 化によって得られる。

参考文献

- [1] J.A.Larson and R.Fisher, The Effect of Heat Treatment and Melt Practice on the Impact Properties of CA-6NM Steel, AFS Trans., 63(1979), p.113-126
- [2] C.Leymonie, M.C.Ottmann and R.Risache, Structural Transformation and Mechanical Properties of 13% Cr-4% Ni Steels, Power Industry Research, (1982), p.17-33
- [3] W.Gysel and A.Trautweisen, CA6NM: New Developments Based on 20 Years' Experience, ASTM STP756, (1982), p.403-435
- [4] K.J.Irvine, D.J.Crowe and F.B.Pickering, The Physical Metallurgy of 12% Chromium Steels, J. Iron Steel Inst., (1960), p.386-405
- [5] F.Maran, Production of Large 13% Cr Steel Castings, Iron & Steel, (1961), p.7-10
- [6] Y.Iwabuchi and S.Sawada, Metallurgical Characteristics of a Large Hydraulic Runner Casting of Type 13Cr-Ni Stainless Steel, ASTM STP756,(1982), p.332-354
- [7] C.S.Nalbome, Effect of Carbon Content and Tempering Treatment on the Mechanical Properties and Sulfide Stress-Corrosion Cracking Resistance of AOD-Refined CA6NM, ASTM STP756, (1982), p.315-331
- [8] H.Sudoh, The Role of Retained Austenite on the Toughness of Steels, Bulletin of J.I.M., 14(1975), p.681-688
- [9] C.J.McMahon, Temper Brittleness-An Interpretive Review, ASTM STP 407 (1968), p.127-167
- [10] H.Mimura, Factor Controlling Fracture Toughness, Tetsu-to-Hagane, 64(1978)7, p.906-916
- [11] S.Kawai and K.Koibuchi, Fatigue Strength of a 100 kg/mm² Cast Stainless Steel, J. S. Metals Science, Japan, 35(1986)394, p.61-68
- [12] Y.Nakai, K.Tanaka and R.Kawashima, Stress Ratio Effect on Fatigue Crack Growth Threshold in Steels, J. S. Metals Science, Japan, 33(1984)371, p1045-1051