

技術論文

Technical Paper

Fe-Cr-Ni マルテンサイト系ステンレス鋼の オーステナイト逆変態挙動の観察

古庄千紘^{*1}, 小柳禎彦^{*2}, Dominik DZIEDZIC^{*3}, H. K. D. H. BHADESHIA^{*3}

Observation of Reverse Transformation Behavior of Fe-Cr-Ni System Martensitic Stainless Steel

Chihiro FURUSHO, Yoshihiko KOYANAGI, Dominik DZIEDZIC
and H. K. D. H. BHADESHIA

Synopsis

The effect of heating rate on the reverse transformation behavior of Fe-15.5Cr-4.5Ni low C, N martensitic stainless steel, especially the grain size after the completion of transformation was investigated. As a result of the dilatometry test, it was confirmed that the reverse transformation mechanism transitions from the diffusion type to the displacive type at a heating rate around 10 °C/s. The microstructures after the completion of reverse transformation, i.e., after holding the specimens at 830 °C just above the A_f point for 60 s, were fine for both the 0.1 °C/s and 50 °C/s rates. In the case of the diffusion-type, reverse transformation with Ni diffusion first occurs between the laths of the martensitic substructure, and needle-shaped austenite is generated and grows in the longitudinal direction of the block. As the temperature is further increased, globular austenite is formed on the prior austenite grain boundaries, and when the temperature reaches A_f , the globular austenite also grows, but some of the prior austenite achieves austenite memory due to variant constraints, and finally a slightly mixed grain microstructure is formed. On the other hand, in the case of displacive type, although the reverse transformation occurs with the prior austenite grains intact, it is expected that the large amount of dislocations introduced at that time will be the driving force for recrystallization, resulting in achievement of a finer microstructure.

1. 緒 言

鉄鋼材料におけるマルテンサイト変態は工業的に重要な固相変態の一種であり、炭素鋼からステンレス鋼まで幅広い成分域で同じような機構、すなわち無拡散変態による FCC → BCC ないし BCT 変態によって、多量の格子欠陥を伴う一種の転位強化機構として利用されている。一般的に合金元素の比較的少ない機械構造用鋼 (S40C や SCM420) の場合、焼入れによってマルテ

ンサイト組織を得た後に、焼戻し工程でマルテンサイトの回復・再結晶 (転位密度の低下) によって靱性を担保する工程を経るのが通例である。ところが SUS630 や EN1.4418 に代表される低 C, N マルテンサイト系ステンレス鋼は、焼入れ後のマルテンサイト組織を焼戻すことでオーステナイトに逆変態することが知られる¹⁾。このような逆変態によって得られるオーステナイト (以下、逆変態オーステナイトという) は靱性の担保に寄与するため、マルテンサイト系ステンレスの熱処理に

2021年10月11日 受付

* 1 大同特殊鋼(株)技術開発研究所 (Corporate Research & Development Center, Daido Steel Co., Ltd.)

* 2 大同特殊鋼(株)技術開発研究所, 工博 (Dr. Eng., Corporate Research & Development Center, Daido Steel Co., Ltd.)

* 3 ケンブリッジ大学 材料科学専攻, Ph.D. (Ph.D., Department of Materials Science & Metallurgy, University of Cambridge)

よるその生成挙動については多数の報告がある。例えば岡部らの17-4PHの時効処理後のマイクロ組織に関する報告²⁾によると、逆変態オーステナイトは、マルテンサイト下部組織のラス間におけるNiの拡散に律速されており、オーステナイト変態部に濃化したNiによって局部的にマルテンサイト変態開始温度 M_s 点が低下し、時効処理後も最大で20%程度の逆変態オーステナイトを残留させることを報告している。また中田らの報告³⁾によると、極低C、Nの13Cr-6Ni鋼の逆変態オーステナイトとマルテンサイト素地との結晶方位関係はKurdjumov-Sachsの関係を有しており、旧オーステナイト粒と同じ、もしくは双晶関係の方位を持つオーステナイトに逆変態することを報告している。これらの報告は焼なましや時効処理といった等温保持過程での組織変化、つまり焼入れマルテンサイト組織中に逆変態オーステナイトを残存させることを意図したものと想像するが、一方で工業的な観点からは、熱処理による逆変態オーステナイトの微細化によって靱性を担保する手法としても興味の対象になる。例えば18Niマルエージング鋼の場合、加熱速度によって逆変態機構が拡散型から無拡散型に変化し、無拡散変態した場合には、せん断変形によって導入された多量の転位を駆動力とした再結晶が生じることで微細化するという報告がある^{4)~10)}。また松田ら¹¹⁾によると、低炭素合金鋼の場合、微細な塊状オーステナイトの生成に有利な昇温速度が存在することを報告している。このように多くのFe基合金において昇温速度は逆変態組織形成に影響をおよぼすパラメータであるため、その理解は組織の微細化を達成する上で重要な知見となることが期待される。そこで、本研究ではFe-15.5Cr-4.5Ni鋼を用いて、昇温速度がおよぼす逆変態挙動、特に逆変態完了後の結晶粒径とその形成要因について、Dilatometryによる体積膨張率変化と電子線後方散乱回折(Electron Backscatter Diffraction: EBSD)による結晶方位解析結果から考察した。

2. 実験方法

2.1 供試材

供試材には、Table 1に示す化学組成のFe-Cr-Niを主元素とする、低Cマルテンサイト系ステンレス鋼を使用した。本合金を真空誘導炉にて溶解し、30 kgのインゴットを得たのち、均質化処理(1150℃, 18 ks)を施した。次に加熱温度1100℃の熱間鍛造によりφ22 mmの丸棒とした後に、固溶化熱処理(1040℃, 1.8 ks)を

施し、水冷およびサブゼロ処理(-80℃)を施した。本材料のピレラ液でのエッチング後のマイクロ組織をFig. 1に示す。全面ラスマルテンサイト組織であり、旧オーステナイト粒径はおおむね50~100 μmである。X線回折法(XRD)により測定した残留オーステナイト量は0 vol%であった。またビッカース硬さは5点平均で378 HVであった。

Table 1. Chemical composition (mass%).

C	Si	Mn	Ni	Cr	N
0.042	0.30	0.78	4.49	15.49	0.041

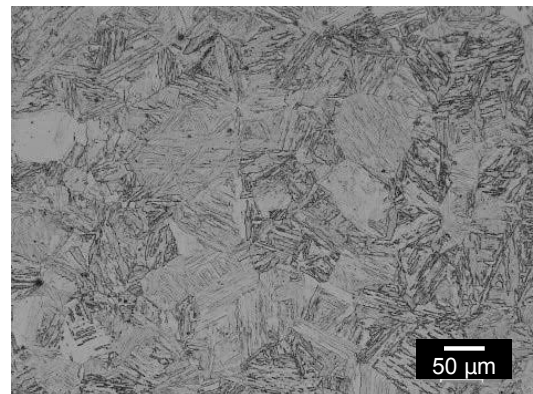


Fig. 1. Microstructures of 15.5Cr-4.5Ni steel subjected to solution treatment at 1040 °C followed by cryogenic treatment at -80 °C.

2.2 供試材の金相学

統合型熱力学計算システムThermo-Calc ver. 2019 (Database: TCFE9)による本合金の相分率計算結果をFig. 2に示す。490℃~720℃がフェライトとオーステナイトの2相域である。本合金は実用鋼相当のC、Nを含有しているため $M_{23}C_6$ 炭化物並ならびに M_2N 窒化物が析出する。これら析出物の固溶温度はそれぞれ840℃, 770℃である。

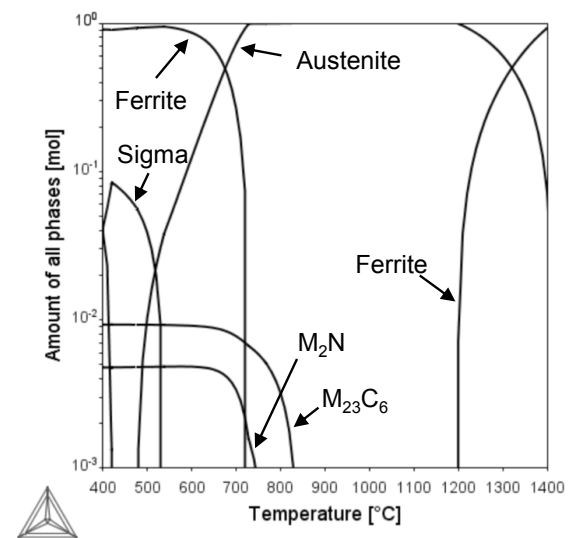


Fig. 2. Phase fractions of 15.5Cr-4.5Ni steel calculated by Thermo-Calc software.

2. 3 試験方法

本対象について熱膨張測定 (Dilatometry) による昇温過程 (室温 ~ 1040 °C) の寸法変化から、オーステナイト変態開始温度: A_s およびオーステナイト変態終了温度: A_f を調査した。またその際 A_s , A_f および逆変態後ミクロ組織の昇温速度依存性を確認するため、昇温速度を 0.1 °C/s から 50 °C/s まで変化させた。昇温過程における逆変態挙動、特に粒界移動を調査するために、種々のオーステナイト変態率に到達した時点で昇温を停止、急冷後、EBSD による結晶方位解析を実施した。

3. 結果および考察

3. 1 逆変態機構の昇温速度依存性

Fig. 3 に代表例として昇温速度 0.1 °C/s および 50 °C/s における熱膨張曲線を示す。明確に A_s が異なることから、逆変態開始温度の昇温速度依存性が認められる。Fig. 4 に実測された A_s と A_f の昇温速度依存性を示す。昇温速度 10 °C/s 以下では、昇温速度の上昇に伴い A_s は単調に上昇し収束、 A_f は一旦上昇した後に低下する。10 °C/s 以上の領域では A_s , A_f いずれも一定の値を示し、その温度は Fig. 2 の状態図に示す逆変態開始温度と終了温度対比で 100 °C 以上高く、オーステナイト → マルテンサイトの無拡散形成と一致する明確な兆候が認められる。こうした傾向は Fe-3Si-13Cr-7Ni マルテンサイト系ステンレスにおける、Y. K. Lee らの報告¹²⁾ と同様であり、昇温速度 10 °C/s 付近に拡散型逆変態から無拡散型逆変態への変態機構の遷移点があると考えられる。昇温速度 0.1 °C/s で 710 °C まで加熱後急冷したサンプルと昇温速度 50 °C/s で 830 °C まで加熱後急冷したサンプルの Field Emission Electron Probe Micro Analyzer: FE-EPMA による元素濃度マッピングの結果を Fig. 5 に示す。昇温速度 0.1 °C/s の場合、Ni の濃度ゆらぎがラス間で確認される一方で、50 °C/s の場合 Ni の濃度は一様であることから、拡散型 → 無拡散型への遷移を示唆すると考えられる。

また特徴的な挙動として、昇温速度 0.1 °C/s ではオーステナイトへの逆変態速度が途中で緩慢になる傾向が認められる。Lever rule を用いて、逆変態したオーステナイト体積分率を昇温速度 0.1 °C/s および 50 °C/s それぞれについて算出し Thermo-Calc の計算結果と比較して Fig. 6 に示す。昇温速度 0.1 °C/s の場合オーステナイト体積分率約 70 % 以降に変態速度が緩慢になる傾向が

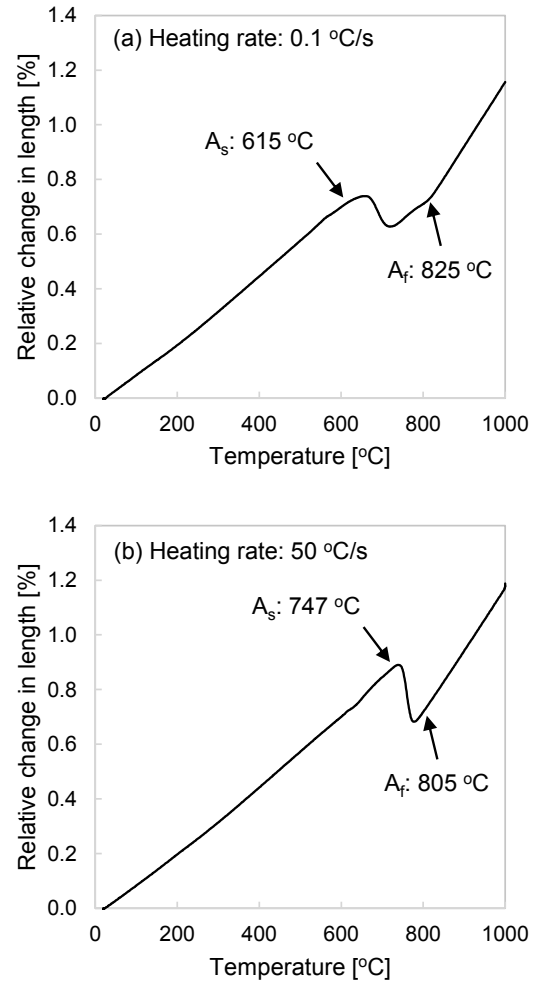


Fig. 3. Relative changes in length of Fe-15.5Cr-4.5Ni steel from room temperature to 1000 °C measured by dilatometry. The heating rates are (a) 0.1 °C/s and (b) 50 °C/s.

認められる一方で、昇温速度 50 °C/s の場合ならびに Thermo-Calc の計算結果のいずれにおいてもこうした傾向は認められない。本現象は F. Niessen ら¹³⁾ の提唱する昇温過程における Ni の拡散方向の変化から説明できる。つまり、変態速度が比較的早い初期においてはマルテンサイトから逆変態オーステナイトへの Ni 拡散が変態律速過程である。その後ラス間で生じた逆変態オーステナイトは幅方向に成長していき、70 % 程度逆変態が完了した時点からは、マルテンサイトと逆変態オーステナイト間で Ni 濃度差をなくすために、反対にオーステナイトからマルテンサイトへの Ni 拡散が生じる。このように変態の律速過程である Ni 拡散の方向が変化することで、変態速度も併せて変化すると説明される。

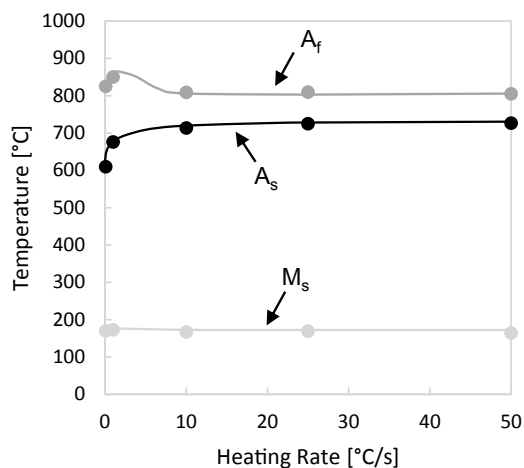


Fig. 4. Heating rate dependence of A_s , A_f and M_s temperatures.

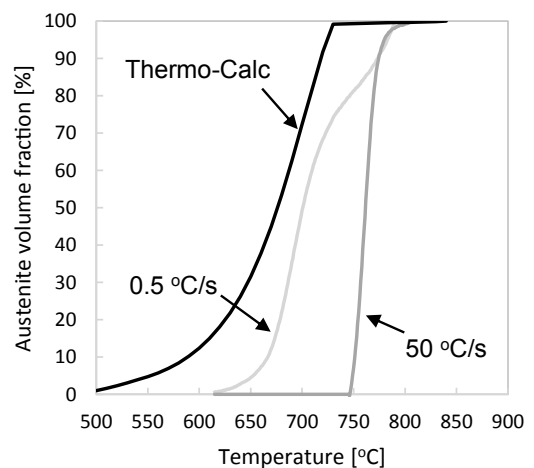
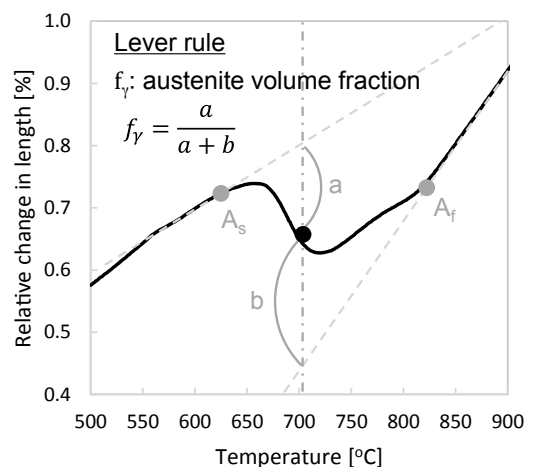


Fig. 6. Volume fraction change of reverse transformed austenite during dilatometry test calculated using the leverage principle.



3. 2 昇温速度によるミクロ組織変化

昇温速度による逆変態オーステナイトの組織差異を確認するため、昇温速度 $0.1\text{ }^\circ\text{C/s}$ および $50\text{ }^\circ\text{C/s}$ にて固溶化熱処理温度と同じ $1040\text{ }^\circ\text{C}$ 到達直後の結晶粒界を、Thermal Grooving によって現出した結果を Fig. 7 に示す。 $1040\text{ }^\circ\text{C}$ まで昇温した場合には昇温速度に関係なく $50\sim 100\text{ }\mu\text{m}$ 程度の結晶粒径であり、試験に供する前のミクロ組織とほぼ同等である。続いて A_f 直上である $830\text{ }^\circ\text{C}$ まで加熱し 60 s 保持後に急冷し組織凍結したミクロ組織について、EBSD による IPF map ならびに IQ map に、マルテンサイト下部組織の Kurdjumov-Sachs の関係から逆解析した旧オーステナイト粒界 (赤線) を重ねたものを Fig. 8 に示す。試験に供する前 ($1040\text{ }^\circ\text{C}$ の固溶化熱処理まま) の組織と比較すると、昇温速度に関係なく組織の微細化が確認された。また昇温速度 $0.1\text{ }^\circ\text{C/s}$ の旧オーステナイト粒は粒径 $50\text{ }\mu\text{m}$ 以上の比較的粗大な

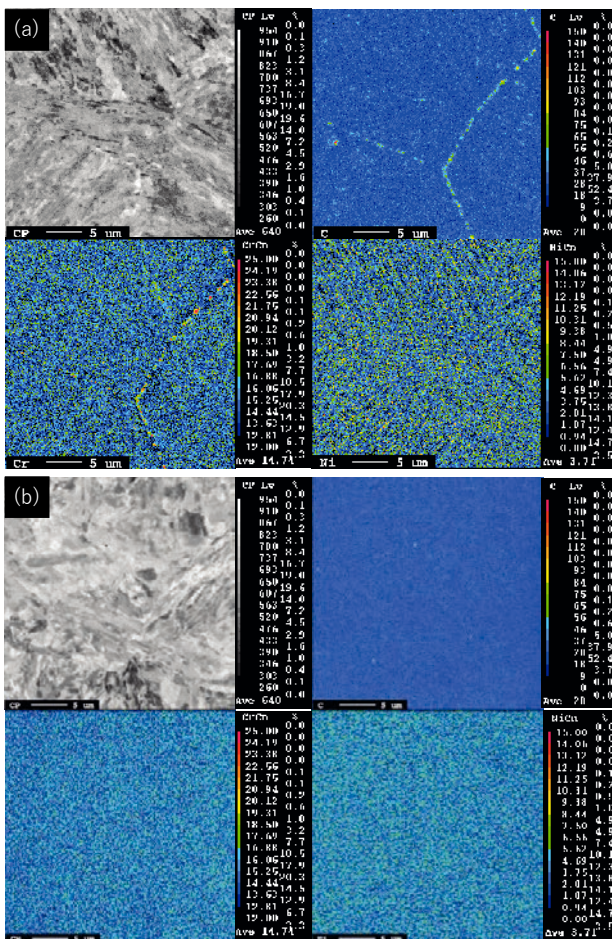


Fig. 5. Elemental concentration mapping by FE-EPMA of 15.5Cr-4.5Ni steel quenched after heating to (a) $710\text{ }^\circ\text{C}$ at a heating rate of $0.1\text{ }^\circ\text{C/s}$, and (b) $830\text{ }^\circ\text{C}$ at a heating rate of $50\text{ }^\circ\text{C/s}$.

結晶粒と 30 μm 以下の微細な結晶粒の混粒組織である一方、昇温速度 50 $^{\circ}\text{C}/\text{s}$ の旧オーステナイト粒は一部粗大な粒が認められるものの全体的に粒径 30 μm 以下であり、旧オーステナイト粒径は昇温速度 0.1 $^{\circ}\text{C}/\text{s}$ 対比で 50 $^{\circ}\text{C}/\text{s}$ の方が微細となる傾向が確認された。

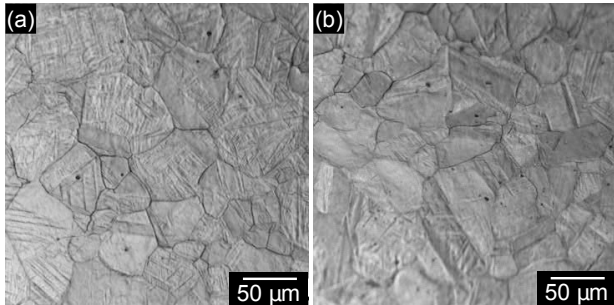


Fig. 7. Microstructures that emerged using the thermal grooving technique of Fe-15.5Cr-4.5Ni steel heated to 1040 $^{\circ}\text{C}$ at heating rates of (a) 0.1 $^{\circ}\text{C}/\text{s}$ and (b) 50 $^{\circ}\text{C}/\text{s}$.

3. 3 拡散型逆変態のミクロ組織変化

昇温速度 0.1 $^{\circ}\text{C}/\text{s}$ の昇温過程、特に $\alpha+\gamma$ 域における逆変態組織形成過程を調査するために、オーステナイト変態率にして約 40% (690 $^{\circ}\text{C}$)、60% (710 $^{\circ}\text{C}$)、80% (760 $^{\circ}\text{C}$) にて昇温を停止、急冷後の組織を、3. 2 節と同様の EBSD により解析した結果を Fig. 9 に示す。各温度における組織特徴を逆変態前組織と比較すると

(i) 逆変態率 40% (690 $^{\circ}\text{C}$)

逆変態前組織の旧オーステナイト粒がそのまま残っている様相が見取れるが、変態前の旧オーステナイト粒界は平滑な直線ないし曲線である一方で、逆変態後の組織では旧オーステナイト粒界がジグザグした様相を呈する。

(ii) 逆変態率 60% (710 $^{\circ}\text{C}$)

(i) と同様に旧オーステナイト粒界がジグザグした様相を呈するが、その傾向がより著しく、旧オーステナイト粒界の判別が難しくなる。ジグザグ状に張り出した箇所はマルテンサイトのブロックの結晶方位と同じであり、また図中の黒矢印で示すように張り出し方向がブロックの長手方向と一致している箇所が散見される。また一方で図中の白矢印で示すように、隣接する旧オーステナイト粒とは方位が異なる塊状のオーステナイト粒が旧オーステナイト粒界上に確認される。

(iii) 逆変態率 80% (760 $^{\circ}\text{C}$)

(i)、(ii) と大きく異なり、旧オーステナイト粒界を特定することが非常に困難になる。また(ii) で確認され

た塊状のオーステナイト粒が成長したと思われる微細なオーステナイト粒が認められ、混粒組織の様相を呈する。

3. 4 逆変態完了後の結晶粒微細化機構

3. 2 節にて述べたとおり、昇温速度 0.1 $^{\circ}\text{C}/\text{s}$ であろうが 50 $^{\circ}\text{C}/\text{s}$ であろうが、逆変態完了後のオーステナイト組織は、昇温前の逆変態前組織と比較して微細化している。すなわち、逆変態の機構が拡散型であろうが無拡散型であろうが微細化するということであるが、その組織形成メカニズムについては全く同一のものとは考え難いため以下に考察を述べる。

昇温速度 0.1 $^{\circ}\text{C}/\text{s}$ 、すなわち拡散型の逆変態機構の場合、3. 3 節で述べたような組織変化をたどるが、これを模式的に示すと Fig. 10 のようになる。中田ら^{2), 14)}の低 C、N マルテンサイト系ステンレスにおける、恒温熱処理時に生成するオーステナイト逆変態に関する報告によると、 $A_s \sim A_f$ の温度域の中でも比較的低温域 (640 $^{\circ}\text{C}$ 以下) においては、旧オーステナイト粒界上での逆変態オーステナイト生成は認められず、ほとんどがマルテンサイトのラス間で Ni の拡散を伴いつつ、針状のオーステナイトとして生成する。ところが比較的高温 (680 $^{\circ}\text{C}$) の処理においては、旧オーステナイト粒界上に塊状のオーステナイトが生成すると報告している。これを踏まえると、熱履歴の違いとして恒温熱処理か昇温過程かという違いはあるものの、(i) の段階では、ラス間に Ni の拡散を伴った逆変態オーステナイトが生成、成長していく過程であると推察できる。(ii) の段階は、(i) がさらに進行しラス間の針状オーステナイトが長手方向に成長し、旧オーステナイト粒界から張り出した箇所は、ブロックの長手方向に沿って粒界に凹凸が生じている。また少ないながら旧オーステナイト粒界上にランダムな方位を持った塊状オーステナイトの生成も認められるようになる。(iii) の段階では、旧オーステナイト粒界上の塊状オーステナイトも増加し、さらに粒成長するので旧オーステナイト粒界の判別が困難となるが、粒界上に生成したオーステナイト粒と旧オーステナイト粒のサイズは明確に異なるため混粒組織となる。さらに昇温を続けた場合、粒界上に生成した塊状オーステナイト粒は引き続き成長する一方、旧オーステナイト粒は中田らの提唱するバリエーションの制約によって、オーステナイトメモリーが達成され塊状オーステナイト粒の成長によって蚕食された部分以外は、方位関係が保存された旧オーステナイト粒として残存すると考えられる。そのため、拡散型の逆変態機構の場合、Fig. 8(a) に示すような混粒組織になったと考えられる。

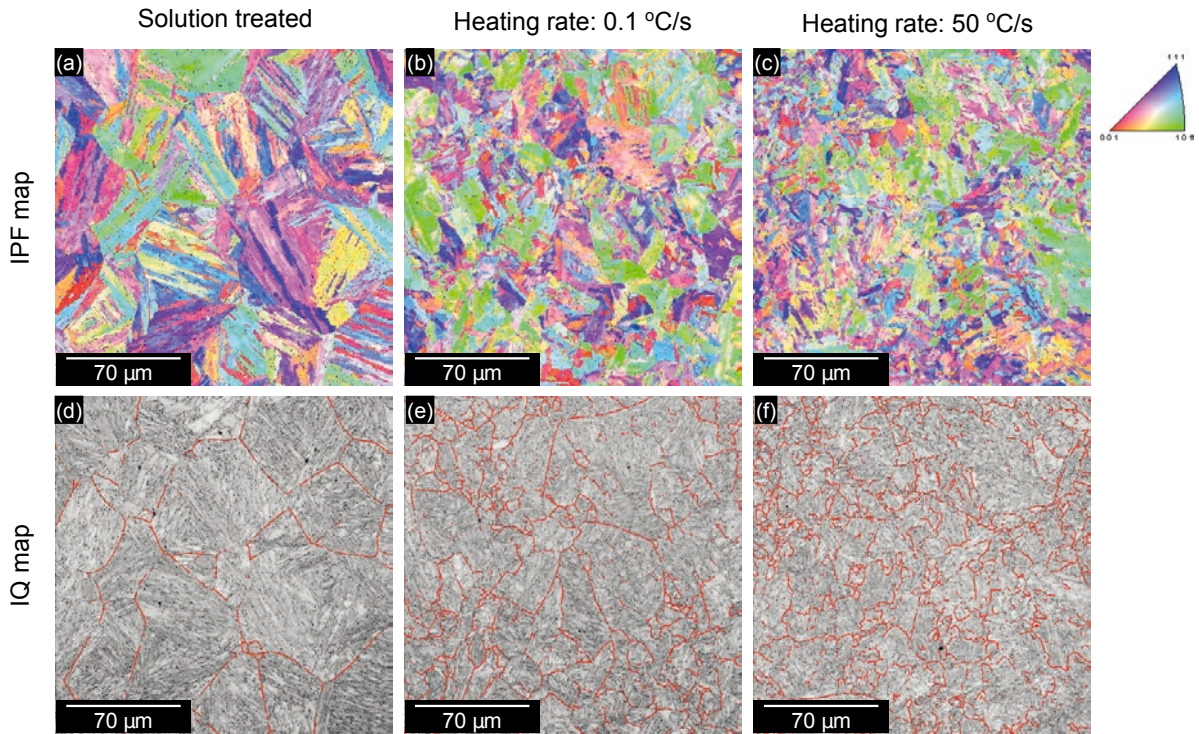


Fig. 8. Crystallographic orientation (IPF) maps (a), (b) and (c), and image quality (IQ) maps (d), (e) and (f) of 14.5Cr-4.5Ni steel reversion treated at 830 °C for 60 s at heating rates of (b) (e) 0.1 °C/s and (c) (f) 50 °C/s. The prior austenite grain boundaries inverse analyzed from the crystallographic orientation are shown as red lines on the IQ maps.

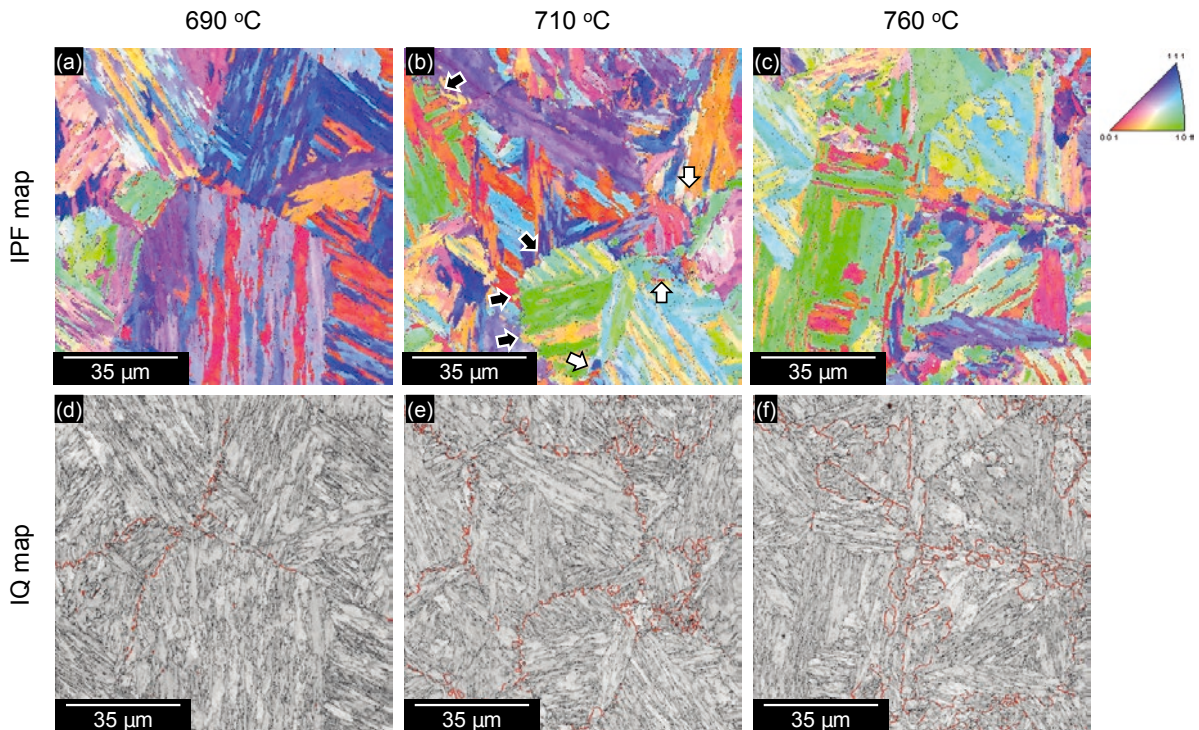


Fig. 9. IPF maps (a) (b) (c) and IQ maps (d) (e) (f) of 14.5Cr-4.5Ni steel reversion treated at (a) (d) 690 °C, (b) (e) 710 °C and (c) (f) 760 °C for 0 s with heating rate of 0.1 °C/s then quenched. The prior austenite grain boundaries inverse analyzed from the crystallographic orientation are shown as red lines on the IQ maps.

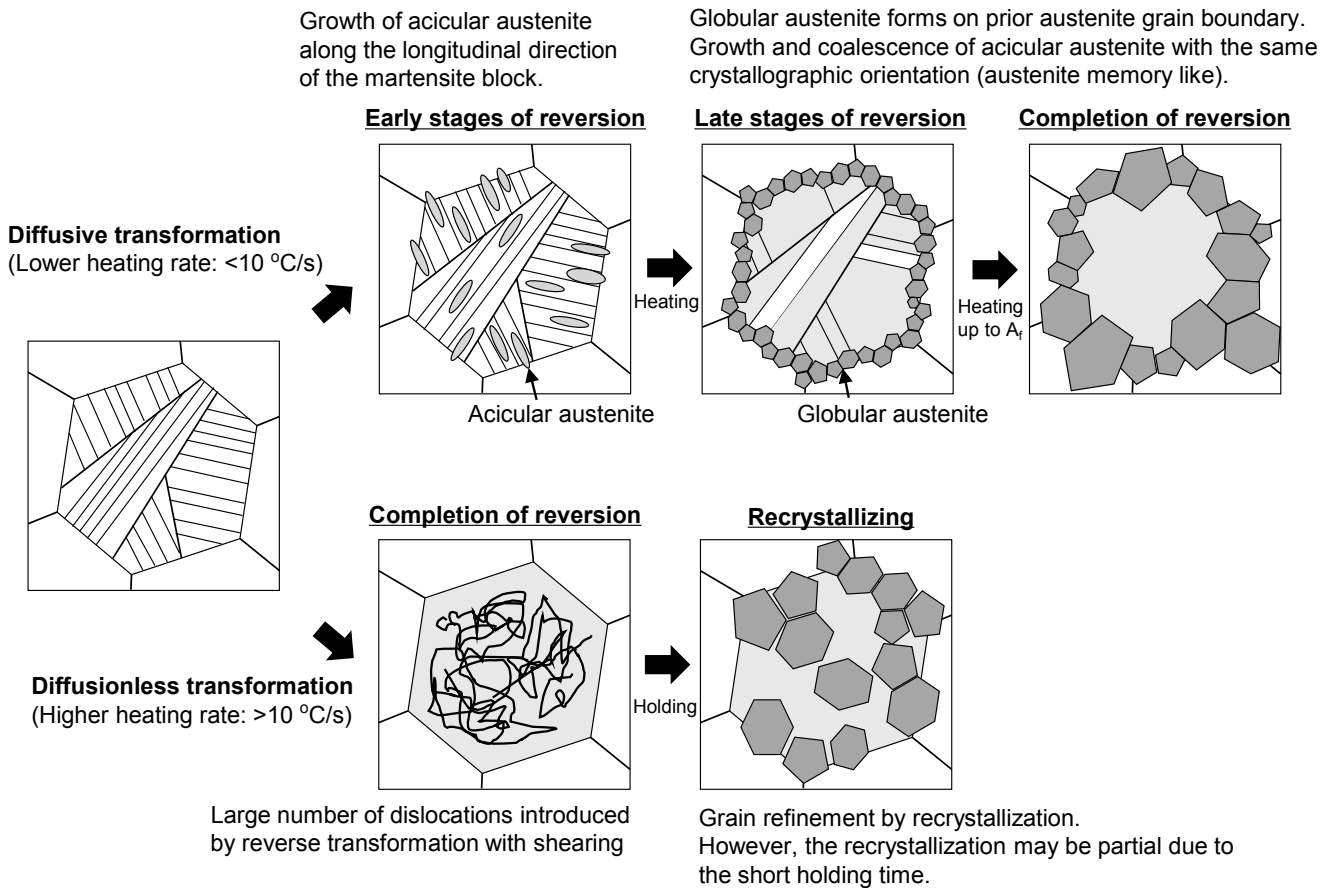


Fig. 10 Image of the formation behavior of reverse transformation austenite in 15.5Cr-4.5Ni steel during continuous heating.

昇温速度 $50\text{ }^\circ\text{C/s}$ 、すなわち無拡散せん断型の逆変態機構の場合、旧オーステナイト粒の形にそのまま戻り、結晶粒径も変化しないと予想されたが、Fig. 8(b)に示すとおり微細化が達成され、なおかつ昇温速度 $0.1\text{ }^\circ\text{C/s}$ と比較して若干細粒である。このような現象が起こるには、無拡散の逆変態が完了した後に、さらにオーステナイトの再結晶が生じたと考えるのが合理的である。

18Ni マルエージ鋼の逆変態に関する報告^{4), 15) ~ 17)}によると、高速加熱の場合は無拡散のせん断を伴う変態によって逆変態し、そこで生成したオーステナイトには高密度の転位を含んでおり、これを $830\text{ }^\circ\text{C}$ ~ $930\text{ }^\circ\text{C}$ に加熱すると再結晶して微細化することが知られている。今回の実験では保持時間が 60 s と短いため、完全に再結晶が完了しているか懐疑的であるが、中沢ら¹⁸⁾の Fe-15Ni-10Co-5Mo 合金における類似の試験によると $900\text{ }^\circ\text{C}$ 、 30 s の保持で再結晶の様相が捉えられており、部分的に再結晶していると考えられるが、厳密な再結晶開始温度や要する時間などについてはさらなる調査の余地があると考えられる。

4. 結 言

Fe-15.5Cr-4.5Ni を主元素とする低 C, N マルテンサイト系ステンレス鋼の昇温過程における逆変態挙動について、熱膨張測定および変態前後の EBSD によるミクロ組織観察を実施した結果、以下の知見を得た。

1. 本合金の昇温過程における逆変態は昇温速度の高速化に伴い拡散型からマルテンサイト変態に類する変態機構への遷移が認められ、その遷移点はおよそ $10\text{ }^\circ\text{C/s}$ にある。
2. 低速昇温と高速昇温それぞれの場合について、 A_f 直上である $830\text{ }^\circ\text{C}$ にて 60 s 保持後のミクロ組織は、変態前の組織と比べて結晶粒が微細化する。
3. 低速昇温(拡散型)の場合、まずマルテンサイト下部組織のラス間で Ni の拡散を伴う逆変態が生じ、針状のオーステナイトがブロックの長手方向に生成、成長する。さらに温度が上がっていくと旧オーステナイト粒界上に塊状のオーステナイトが生成する。 A_f まで到達すると塊状のオーステナイトも成長するが、

旧オーステナイトの一部はバリエーションの制約によってオーステナイトメモリーが達成され方位関係を維持する形で残存するため、逆変態完了直後は混粒組織を呈する。

4. 高速昇温の場合、逆変態完了時点で大量に導入される転位を駆動力として再結晶することで微細化すると予想されるが、その過渡段階の直接的な観察には至っておらず今後の課題である。

(文 献)

- 1) T. J. Mesquita, E. Chauveau, M. Matel, N. Bouvier and D. Koschel: *Corrosion Science*, **81** (2014), 152.
- 2) 磯部晋, 岡部道生: *電気製鋼*, **54**(1983), 253.
- 3) N. Nakada, T. Tsuchiyama, S. Takaki and S. Hashizume: *ISIJ International*, **47**(2007), 10, 1527.
- 4) 細見広次, 芦田喜郎, 波戸浩, 安宅龍, 石原和範, 中村均: *鉄と鋼*, **64**(1978), 5, 595.
- 5) G. Krauss and M. Cohen: *Trans. Met. Soc. AIME*, **224** (1962), 1212.
- 6) G. Krauss: *Acta Met.*, **11**(1963), 499.
- 7) N. K. Nagpaul and D. R. F. West: *JISI*, **208**(1970), 276.
- 8) H. Kessler and W. Pitsh: *Arch. Eisenhüttenw.*, **38** (1967), 321.
- 9) H. Kessler and W. Pitsh: *Acta Met.*, **15**(1967), 401.
- 10) G. Krauss and M. Cohen: *Trans. Met. Soc. AIME*, **227** (1963), 278.
- 11) 松田昭一, 岡村義弘: *鉄と鋼*, **60**(1974), 2, 226.
- 12) Y. K. Lee, H. C. Shin, D. S. Leem, J. Y. Choi, W. Jin and C. S. Choi: *Mater. Sci. Technol.*, **19**(2003), 3, 393.
- 13) F. Niessen, M. Villa, J. Hald and M. A. J. Somers: *Mater. Des.*, **116**(2017), 8.
- 14) N. Nakada, T. Tsuchiyama, S. Takaki and N. Miyano: *ISIJ International*, **51**(2011), 2, 299.
- 15) 栗林一彦, 堀内良: *鉄と鋼*, **73**(1987), 16, 2251.
- 16) 栗林一彦, 堀内良: *鉄と鋼*, **72**(1986), 15, 2109.
- 17) 牧正志, 森本啓之, 田村今男: *鉄と鋼*, **65**(1979), 10, 1598.
- 18) 中沢興三, 河部義邦, 宗木政一: *鉄と鋼*, **67**(1981), 10, 1795.



古庄千紘



小柳禎彦



Dominik Dzedzic



H. K. D. H.
Bhadeshia