

について調べた試験方向による変化は、軸方向と切線方向との間にはほとんど差異は認められないが、半径方向は前二者よりも $10\sim 15^{\circ}\text{C}$ 程度高い遷移温度を示し、その差異は内外部にわたってほぼ均一である。これらの事実は本ローター軸の製造条件の適切であつたことを示唆している。

2) クリープラプチャー強度は、ローター軸内外部については焼入冷却速度の小さい内部の方が内周部より高く、このことは内部の方がベーナイト組織の中で上部ベーナイト組織の占める率の多いことに基因するものと考えられる。また試験方向については軸方向が最も高く、半径方向、切線方向の順に低下する傾向にあるが、それらの低下率は 10% 以下で比較的小さい。

3) 切欠試験片のクリープラプチャー強度は、平滑型のそれに較べて短時間側では高いが長時間側では逆に低くなる傾向を示し、それは試験温度の高い程いちじるしい。また応力-ラプチャー時間曲線は 5,000h 程度の長時間試験で直線性を有することを認めた。

4) ラプチャー後の伸び、および絞り率は、試験方向

および試験温度による変化は認められないが、ラプチャー強度とは逆に外周部の方が内部より大きく、かつラプチャー時間が長くなるに伴ないその差の大きくなる傾向を示した。これらの高温での靱性はラプチャー強度とは逆に上部ベーナイト組織よりも下部ベーナイト組織の方がすぐれていることを示すものである。

文 献

- 1) 中野, 牧岡, 新名: 鉄と鋼, 45 (1959) 3, p.360
- 2) 西原, 中野, 牧岡, 後藤: 鉄と鋼, 46 (1960) 3, p. 406
- 3) 西原, 中野, 後藤, 新名: 鉄と鋼, 46 (1960) 10 p. 1342
- 4) F. E. WERNER, T. W. EICHELBERGER, and E. K. HANN: Trans. Amer. Soc. Metals, 52 (1960) p. 376
- 5) J. D. CONRAD, and N. L. MOCHEL: Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng., Ang (1958), p. 1210
- 6) 渡辺, 本間: 鉄と鋼, 47 (1961) 10, p. 1475
- 7) A. W. RANKIN and B. R. SEQUIN: ASME. Paper No. 55, A-210 (1955)

9% Ni 鋼中のオーステナイトについて*

瀬川 清**・長島晋一**・関野昌蔵***・島田春夫***

Über Austenit im Stahl mit 9% Ni.

Kiyoshi SEGAWA, Shinichi NAGASHIMA

Shyōzō SEKINO and Haruo SHIMADA

Zusammenfassung:

Bekanntlich, der Stahl mit 9%Ni zeigt gute Kerbschlagzähigkeit bei sehr niedriger Temperatur unter -190°C .

Es unterliegt keinem Zweifel, daß das bei Abschrecken und Anlassen aufgetretene Austenit darüber eine große Rolle spielt.

Jedoch, der ausführliche Mechanismus löst sich bisher nicht auf. Um diesen Mechanismus aufzulösen, wurde zunächst Austenit elektrolytisch isoliert und eingehend untersucht.

Infolgedessen, wurde es festgestellt, daß Austenit durch die Verwendung des Elektrolyts, 5%Na-zitrat + 1.2%KBr + HCl (PH: 5), vollkommen isoliert werden konnte. Da dieses isolierte Austenit geringes zementit begleitete, wurde Austenit untersucht, sowohl durch die chemische

Analyse, als auch durch die magnetische Analyse. Daraus wurde es gefunden, daß Nickel im Austenit als im Grundmasse sich anreicherte. Außerdem wurde es auch vermutet, daß Mangan und Kohlenstoff im Austenit sich anreicherten. (Received 24 November 1962)

* 昭和37年10月本会講演大会にて発表 昭和37年11月受付

** 八幡製鉄株式会社八幡製鉄所技術研究所, 工博 *** 八幡製鉄株式会社八幡製鉄所技術研究所

I. 緒 言

これまでマルテンサイト組織中に存在するオーステナイトが鋼材の機械的性質に大きな影響をおよぼすことが推定されているが、その正確な挙動は知られていない。この理由はオーステナイトの存在量、化学組成の調査が困難なことによると思われる。しかし W. Kocn¹⁾ はこの問題の重要性に着目し、Cr-Mo-V 鋼に存在する残留オーステナイトを電解抽出法で分離し、その化学組成、存在量がクリープ特性におよぼす影響を調査している¹⁾。また T. P. Hoer²⁾, H. T. Shirley³⁾ は 18-8-Mo 鋼について、電解抽出法によりオーステナイトの組成を調査している。たまたま最近低温強靱鋼の一種である 9% Ni 鋼についてオーステナイトの低温靱性におよぼす影響が問題にされている⁴⁾。しかしその詳しい機構については明らかでない。したがってこの点を解明するために、まずオーステナイトを抽出分離してその性状を詳細に調査することを試みた。

II. 実験経過ならびに結果

1. 試料

(1) 化学組成

実験に供した試料の化学組成を Tafel 1 に示す。

(2) 試料の熱処理条件

Probe Wärmebehandlung

A: 550°C, 1h/Wasser nach 790°C, 40mn/Wasser

B: 550°C, 8h/Wasser nach 790°C, 40mn/Wasser

(3) 試料の顕微鏡組織

試料の組織は Bild 1~3 に示す通りである。なおこれらの写真は熱処理した試料を電解研磨によつて薄膜にし、電子顕微鏡によつて透過観察したものである。Bild 1 は 790°C で 40mn 保定後水冷した焼入材の組織でほとんど全体がマルテンサイトになっている。(a) の中央部の幅の広いマルテンサイト内には冷却途中で焼戻されて生じた針状セメンタイトが Widmannstätten 状に生じている。Bild 2 は 550°C, 1h の焼戻しによつてマルテンサイトが分解してフェライト+セメンタイトに変り、さらにフェライトの一部が再結晶をおこなう過程を示したもので写真の上部にはフェライト境界にセメンタイトが黒く析出しているのが認められる。同じ写真の左

下方ではマルテンサイトの分解がおくられていて幅のせまいマルテンサイトの形がまだ残されている。Bild 3 は 8h の焼戻しによつてマルテンサイトの分解がさらに進んだ状態を示している。

これらの電子顕微鏡写真からこれらの試料中に存在するオーステナイトおよび析出したセメンタイトの寸法はいずれも長さ(または径) 1 μ , 太さ(または厚み) 0.1 μ 程度の針状または板状であろうと推定できる。

2. 実験方法ならびに結果

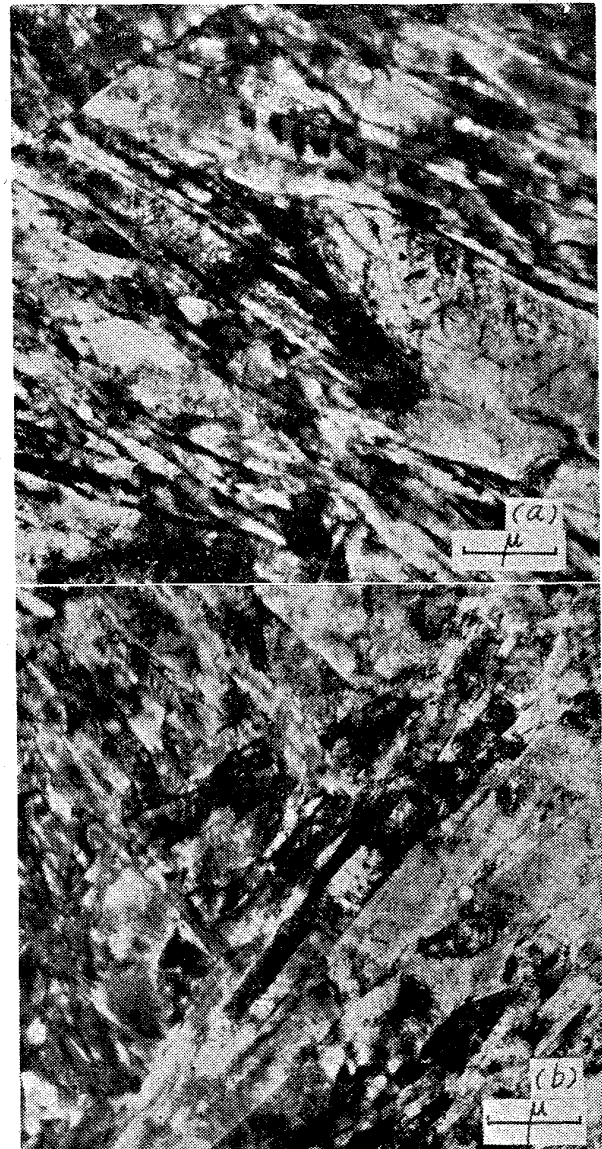


Bild 1. Gefüge von Stahl mit 9% Ni nach abschrecken.
(direkte Durchstrahlaufnahme; 15000:1)
(2/3)

Tafel 1. Chemische Zusammensetzung des untersuchten Stahles.

Chemische Bestandteile	C (%)	Si (%)	Mn (%)	P (%)	S (%)	Ni (%)	Al (%)
—	0.09	0.26	0.72	0.008	0.014	9.6	0.015

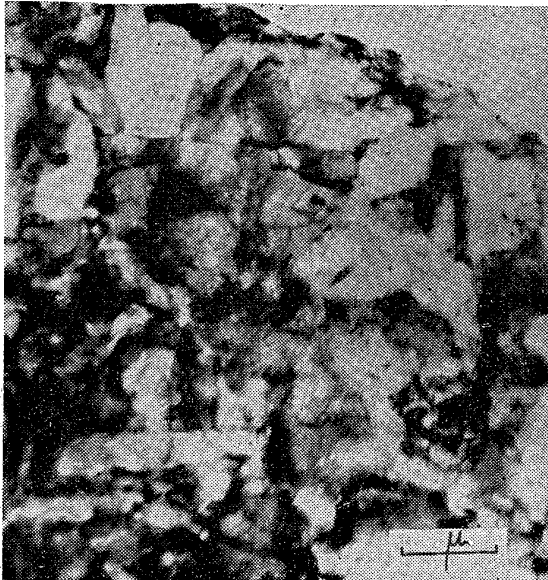


Bild 2. Gefüge von Stahl mit 9% Ni nach einer Anlaßbehandlung von 1 h bei 550°C (direkte Durchstrahlaufnahme; 15000:1) (2/3)

電解抽出法を検討しほぼ満足できる結果を得たのでこの残渣についてX線解析, 化学分析および形状の観察をおこなった. 以上の結果を Bild 4~6, Tafel 2, 3 に示す. なお Bild 5, 6 に示した残渣の電子線回折像はオーステナイトのものである. それ以外の回折斑点は数が少ないので解析が困難であるが, 電子顕微鏡で残渣を観察しながら電子線回折像を種々観察した結果はセメントイトによるものと推測される.

(1) 電解抽出法の検討

Tafel 1 の試料から 10mm□×30mm の形状の試片を切りとり, まず電解条件を調査することにした. すなわち試片の表面をよく脱脂したあと, 酸で表面の薄い被膜をとり, つぎの各電解液中でその表面電位を測定した. その結果を Bild 7 に示す

検討した電解液の種類

- ① 5%Na-Zitrat+1.2%KBr に HCl(1+1) を加えて pH を 7 にしたもの
- ② 5%Na-Zitrat+1.2%KBr に HCl(1+1) を加えて pH を 6 にしたもの
- ③ 5%Na-Zitrat+1.2%KBr に HCl(1+1) を加えて pH を 5 にしたもの

Bild 7 より pH 7, 6 の場合には表面電位が高く, 水素電位よりプラス側になりやすい. しかし pH が 5 になると表面電位が低下し, 水素電位よりマイナス側にきている. 一般に表面電位が高いと気孔が生じて, 地鉄が落ちやすいが表面電位が低くなると均等に電解し, 地鉄の脱落が防止できる. しかし液の pH が低すぎると抽出し

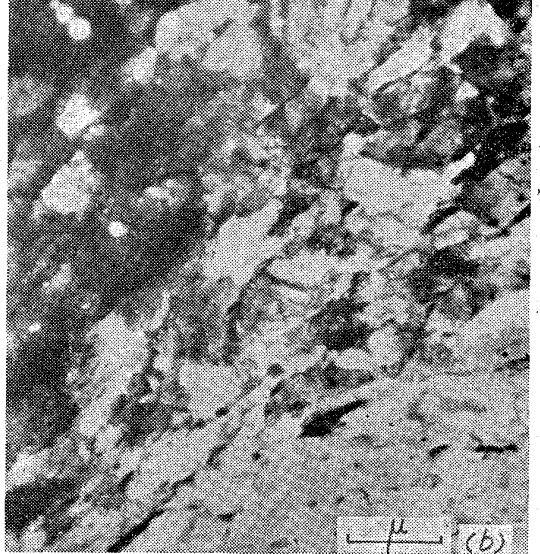
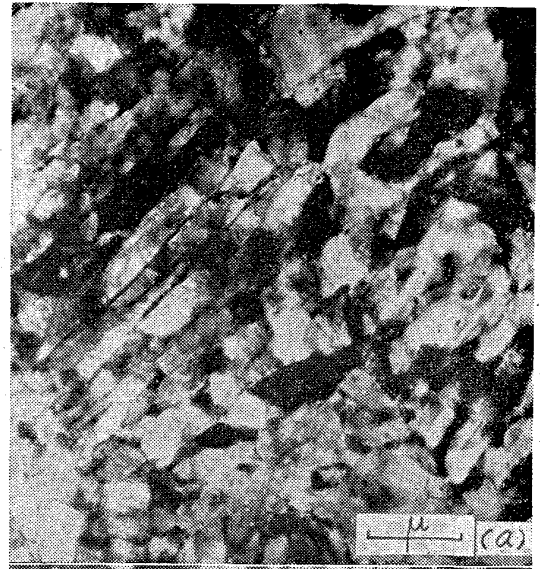


Bild 3. Gefüge von Stahl mit 9% Ni nach einer Anlaßbehandlung von 8 h bei 550°C (direkte Durchstrahlaufnahme; 15000:1) (2/3)

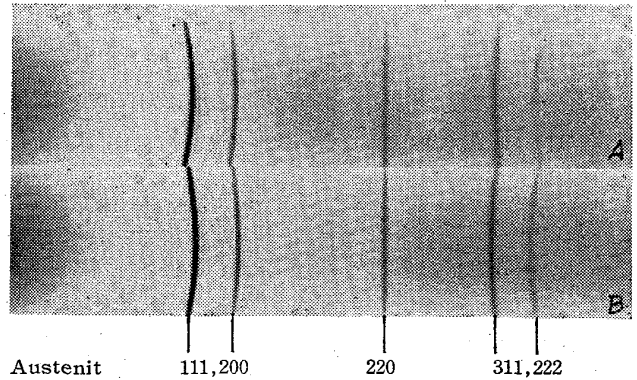


Bild 4. Röntgenaufnahmen nach debye-scherrer von Isolat aus dem Stahl mit 9% Ni. (Co K_α Strahlung) (2/3)

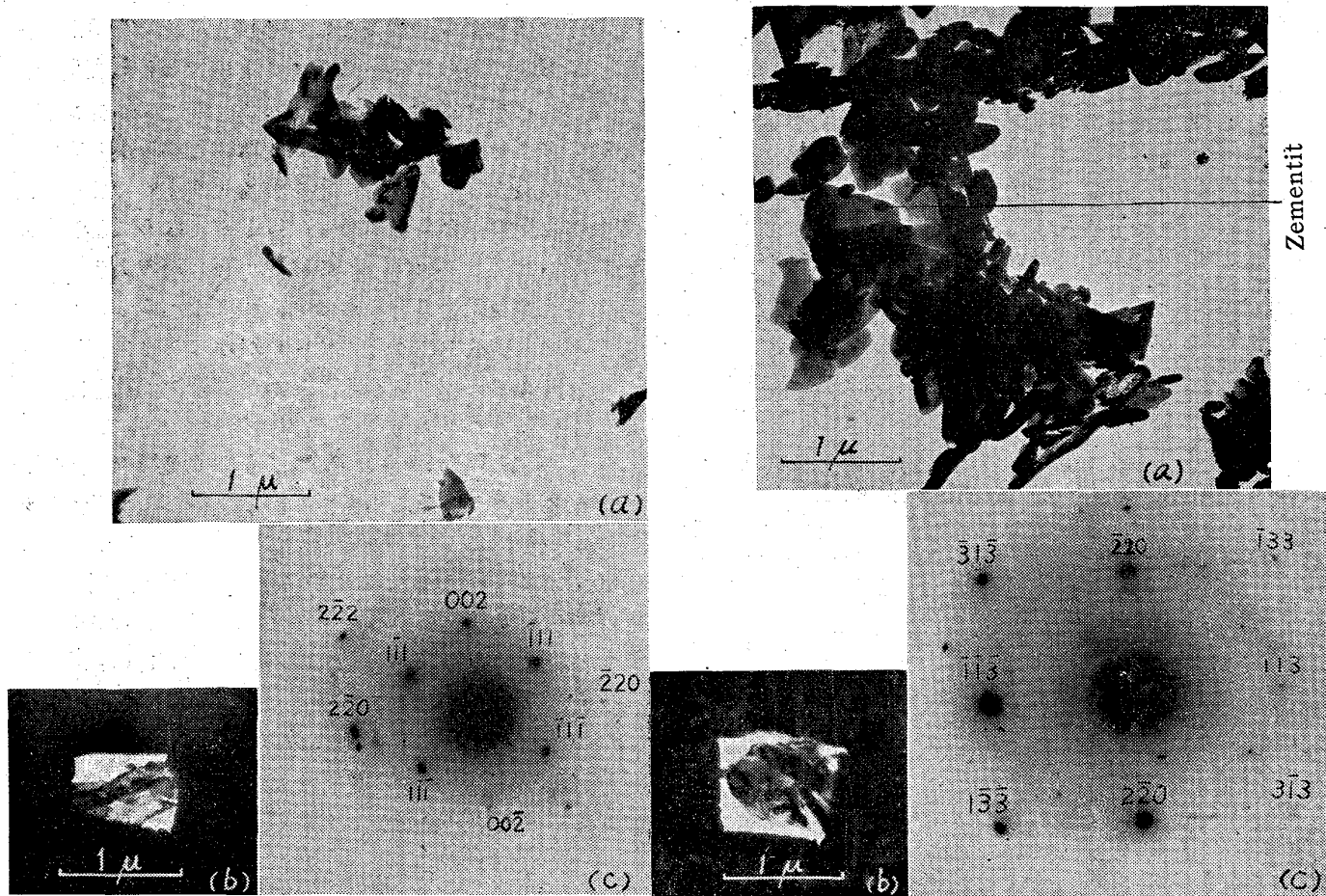


Bild 5. Elektronenmikroskopische Aufnahmen (×20000) und Elektronen-Beugungs-Diagramme des Isolates aus dem Stahl mit 9% Ni. (Probe A) (2/3)

Bild 6. Elektronenmikroskopische Aufnahmen (×20000) und Elektronen-Beugungs-Diagramme des Isolates aus dem Stahl mit 9% Ni. (Probe B) (2/3)

Tafel 2. Auswertung der debye-scherrer Aufnahme von Bild 4.

Messung der Linienlage auf dem Film				Austenit**			Ferrit**			Zementit**		
Reihenfolge der linien	Ringdurchmesser (mm)	Netzebenabstand d (Å)	Intensität geschätzt *	d (Å)	I/I'	hkl	d (Å)	I/I'	hkl	d (Å)	I/I'	hkl
1	69.7	2.37	S.S.							2.38	65	112
2	73.2	2.26	S.S.							2.26	25	200
3	80.9	2.06	St.	2.08	100	111*				2.06	70	210
4	82.2	2.02	S.				2.027	100	110			
5	83.0	2.01	S.							2.01	100	103
6	85.0	1.97	S.							1.97	55	211
7	91.2	1.85	S.S.							1.85	40	122
8	94.5	1.79	St.	1.80	80	200						
9	120.2	1.43	S.S.				1.433	19	200			
10	140.9	1.27	St.	1.270	50	220						
11	156.7	1.17	S.S.				1.170	30	211			
12	185.4	1.08	St.	1.083	80	311						
13	187.5	1.04	St.	1.037	50	222						

* St. Stark; S. Schwach; S.S. Sehr schwach

** A.S.T.M.-Indexkarten

ようとするもの自体が分解しやすいので pH は比較的大きい方が望ましい。以上の理由から今回の実験には

pH 5 の電解液を使用することにした。また Bild 7 より明らかなように pH 5 の電解液の場合には電流密度が

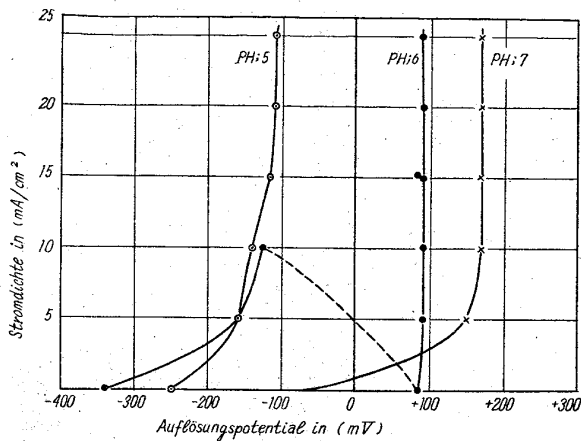


Bild 7. Stromdichte-potential-kurven bei der Auflösung vom Stahl mit 9% Ni.

低い程表面電位が低くなっているので電流密度を低くする方が望ましい。しかし電解時間を比較的短かくするために、一応 10 mA/cm^2 で電解抽出をおこなうことにした。すなわち Probe A, B の各試片をつぎの条件で電解し、残渣を採取し、2%クエン酸ソーダで2回、メチルアルコールで2回洗浄後、デシケーター中（乾燥剤として五酸化リンを使用）で真空乾燥し、残渣を採取して秤量した。

(2) 電解抽出条件

使用装置: Koch-Sundermann 式縦型電解槽

電解液: 5%Na-Zitrat+1.2%KBr に HCl(1+1) を加えて pH を 5 にしたもの

電流密度: 10 mA/cm^2

電解時間: 20 Stunden

(3) 抽出残渣の組成

Bild 4, Tafel 2 より, 抽出した残渣の主成分はオーステナイトであることがわかる。なお他にセメンタイトおよび微量のフェライトあるいはマルテンサイトが認められた。これらの結果と Bild 5, 6 をあわせて考えると薄い板状のものが主としてオーステナイト, 棒状および粒状のものがセメンタイトであろうと考えられる。

また Tafel 3 より, 抽出残渣中には Ni が極めて多く, C も多くなっていることがわかる。しかしこの C にはセメンタイトに相当する C も含まれており, またマル

テンサイト中に C が固溶している場合にはその C が残渣中に落ちてくるのでオーステナイト中にどの程度 C が含まれているかは正確には判明しない。なおマルテンサイトに C が多く固溶している場合には, この C が元素状で残渣中に混入してくる際に水を吸着しやすいので抽出残渣中の各元素の含量が 100% にほど遠くなることが考えられる。しかし Tafel 3 の結果からわかるようにいずれの場合も各元素の含量が 90% 程度で 100% に近いのでこの抽出残渣中には元素状の C がほとんど含まれていないと考えてよいであろう。したがって抽出残渣は主としてオーステナイトから成り立っているものと思われる。つぎに Tafel 3 の抽出残渣量がほぼ鋼中に存在するオーステナイト量に相当するかどうかという問題がある。この点に関して考察するとつぎのようになる。Tafel 3 の C (%) と抽出残渣量より抽出残渣中の C 量を鋼中 C 量に換算すると Probe A では 0.085%, Probe B では 0.094% となつて Tafel 1 の鋼中 C 量である 0.09% にほぼ等しい。もしオーステナイトが電解中に溶解したとすれば Tafel 3 から計算された C 量は Tafel 1 の鋼中 C 量よりもかなり小さくなるはずである。また抽出残渣が主としてオーステナイトから成り立つことはすでに述べたとおりである。したがって本実験により鋼中に存在しているオーステナイトの大部分が抽出されると考えてよからう。なお抽出残渣中に少量存在するセメンタイトには Ni がほとんど固溶しないし, フェライトまたはセメンタイトは微量である上にその Ni 含有量は 9% をこえないので抽出残渣中の N はその大部分がオーステナイト中に固溶しているものと考えられる。この際抽出されたオーステナイトに電解液中の Ni イオンが金属 Ni として沈積するのではないかという疑問が生ずる。したがってこの点について検討した。すなわち本実験で電解終了後の Ni イオンが多量に含まれている状態で, 電解液に薄鉄板を浸漬し, 表面を活性化したのちに Ni イオンがその表面に電着するかどうかを調査した。その結果 Ni の電着は認められなかった。したがってオーステナイトの表面に Ni イオンが金属 Ni として電気化学的に沈積する現象は本実験では

Tafel 3. Zusammensetzung des Isolates.

Probe	Menge (%)	Chemische Zusammensetzung des Isolates						Röntgen Analyse*
		Fe(%)	Ni(%)	C(%)	Mn(%)	Cu(%)	Summe (%)	
A	3.10	62.6	16.9	2.75	3.46	3.46	89.2	Austenit //
B	5.28	64.5	19.3	1.79	3.08	2.57	91.2	

* Auch geringes Zementit wurde gefunden.

Table 4. Kupfergehalt im Rückstand, der aus der Probe nach verschiedener Wärmebehandlung isoliert wurde.

Wärmebehandlung	Menge des Rückstandes (%)	Kupfergehalt im Rückstande (%)	Kupfergehalt, umgerechnet in den Gehalt in Stahl (%)	Haupt Bestandteile des Rückstandes
400°C, 1h/Wasser nach 790°C, 40mn/Wasser	0.85	2.56	0.022	Zementit
400°C, 8h/Wasser nach 790°C, 40mn/Wasser	0.98	2.95	0.029	Zementit
500°C, 1h/Wasser nach 790°C, 40mn/Wasser	1.63	5.22	0.085	Austenit+Zementit
550°C, 1h/Wasser nach 790°C, 40mn/Wasser	3.10	3.46	0.107	Austenit
550°C, 8h/Wasser nach 790°C, 40mn/Wasser	5.28	2.57	0.135	〃
600°C, 1h/Wasser nach 790°C, 40mn/Wasser	2.21	2.94	0.065	〃
600°C, 8h/Wasser nach 790°C, 40mn/Wasser	1.54	3.71	0.057	〃

ほとんどおこっていないものと思われる。したがって Tafel 3 の抽出残渣中に含まれている Ni 量はオーステナイトに含まれているものと考えてよからう。しかし Cu についてはそのイオン化系列からも当然抽出残渣中に金属 Cu として沈積することが予想されるので、5% アンモニヤで抽出残渣を処理してこの金属 Cu が除去されるかどうかを検討した。その結果抽出残渣中の Cu の約50%以上も溶出するのが認められたのでかなりの量の金属 Cu が存在するものと思われる。なお残部の Cu はオーステナイトに固溶していることが考えられ、現在検討中である。また Cu はセメンタイトが存在する場合よりも、金属鉄であるオーステナイトが存在する場合の方が電気化学的に沈積しやすいということが予想されるしまた他面オーステナイトには Cu がかなり固溶しうる。したがっていずれの点から考えてもオーステナイトが存在する場合には抽出残渣に混在する Cu 量が多くなることが予想される。この点を確かめるため Tafel 1 の試料を種々の条件で熱処理し前述と同じ方法で電解抽出して残渣を採取してその量、ならびにその主成分、Cu 量を求めた。その結果を Tafel 4 に示す。

Tafel 4 の第4欄よりオーステナイトの最も多い 550°C, 1h 焼戻し, 550°C, 8h 焼戻しのものが最も Cu が多く、オーステナイトが減つて、セメンタイトが多くなると、抽出残渣に混在する Cu がいろいろしく減少するのが認められる。以上の点から抽出残渣中に混在してくる Cu 量は熱処理によつてもかなり変化することが認められ、鋼中に存在する Cu の大部分が、つねに残渣中に含まれてくるとは限らないことがわかる。

また後述のように抽出残渣中に含まれるセメンタイトの量が少ないので抽出残渣中の Mn はかなりの量がオー

ステナイトに固溶していると考えられる。とくにセメンタイトの量の少ない Probe B では抽出残渣中の Mn の半分以上はオーステナイトに固溶していると考えてさしつかえなからう。なおこの際 MnS として存在する Mn がこの抽出残渣中に含まれてくる可能性があるが、たとえ MnS がすべて抽出されたとしても Probe B では抽出残渣中の Mn の高々 15% 程度にしかならない。他方 MnS が pH 5 程度の液中では電解中に一部分解する可能性や、硫化物が (Fe, Mn) S の形では存在する可能性や NiS の形で存在する可能性を考慮に入れると硫化物に与える Mn の量はさらに減少することが予想される。したがって抽出残渣中の Mn はかなりの量がオーステナイトに固溶すると考えてさしかえないであろう。以上の検討結果、ならびに Tafel 1 と Tafel 3 の比較からオーステナイトにはマルテンサイトと比較して Ni が極めて多くなつていことがわかる。またマンガもオーステナイト中に富化されていることが推定される。

なおこの抽出残渣はいずれも磁性を示したがこの原因はセメンタイトおよびマルテンサイト(またはフェライト)が混在しているためであろう。しかしオーステナイト中にもセメンタイトが混在しているため、磁気分離で物理的にセメンタイトなどを分離することができなかつた。

(4) 磁気天秤による抽出残渣の測定

Bild 4, Tafel 2 の結果から抽出残渣にはいずれもセメンタイトおよびマルテンサイト(またはフェライト)が少量含まれていることがわかるが、Probe A より抽出した残渣と、Probe B より抽出した残渣のいずれにセメンタイトが多く含まれているかはわからない。また

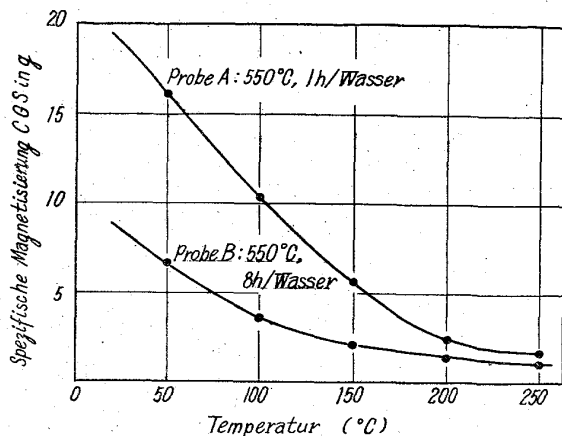


Bild 8. Temperatur-Magnetisierungskurven des mit Restaustenit isolierten Zementits.

Probe A, B より抽出した残渣におよそどの程度のセメンタイトが含まれているかも不明である。したがってこの点を解明するために Probe A, B より抽出した残渣の磁化の強さを磁気天秤で測定した。その結果を Bild 8 に示す。

Bild 8 より Probe A から抽出した残渣の方が Probe B より抽出した残渣に比較して磁化の強さが極めて大きいことがわかった。従つて Probe A より抽出した残渣にはセメンタイトが多く含まれていると考えられる。また普通のセメンタイトの磁化の強さは常温で 100 C.G.S./g 程度なので、これから抽出残渣中のセメンタイト量を推定すると Probe A で約 19%, Probe B で約 8% になる。これから逆算すると残留オーステナイト中の C (%) は Probe A で約 1.5%, Probe B で約 1.3% とかなり C が富化しており、焼戻時間とともに残留オーステナイトがふえるにしたがつて均一化してくることがわかる。なお抽出残渣に含まれるフェライト(あるいはマルテンサイト)は Probe A で約 0.6%, Probe B で約 0.4% 程度で問題にならない程少ない。

なお上記のように抽出残渣中に存在するセメンタイト量を計算したが、これはここで問題としているセメンタイトの磁化の強さを普通のセメンタイトの磁化の強さと等しいと仮定して計算したものである。したがってここで求めたセメンタイト量、残渣オーステナイト中の C 量はすべて推定値である。

III. 考 察

オーステナイトがマルテンサイト組織から完全に抽出分離できたが、この理由はオーステナイト中に Ni が極

めて多く存在するので、その電位がマルテンサイトの電位よりも貴になるので適当な電解液中で電解するとマルテンサイトだけが溶解し、オーステナイトが溶解せずに分離されてきたものと思われる。なお抽出分離されたオーステナイトは少量のセメンタイトを伴っていたのでこのセメンタイトを磁氣的に分離することを試みた。しかし明瞭に分離できなかつた。この理由は前述のようにセメンタイトがマルテンサイト(またはフェライト)以外にオーステナイト中にも存在しているためと推定される。Bild 6 の中央に認められる黒色板状の析出物はオーステナイト中存在するセメンタイトではなからうか。また以上、抽出分離の結果から残留オーステナイトの存在量も近似的に測定できるようになったので、今後熱処理を変えた場合に生ずる微量の残留オーステナイトの量も測定できるかどうかを検討する予定である。

IV. 結 言

(1) 低温強靱鋼の 1 種である 9% Ni 鋼に存在するオーステナイトを電解抽出法によりほぼ完全に抽出分離できることがわかった。

(2) 抽出分離したオーステナイトの性状を調査した結果、その形状は長さ 1 μ 前後の針状または板状で、地のマルテンサイト(またはフェライト)と比較して Ni がきわめて富化され約 17~19% 程度になつてることがわかった。またマンガン、カーボンも富化されていることが推定された。

(3) 抽出残渣中に含まれてくる Cu の量は試料の熱処理履歴と関連性のあることが確かめられた。また抽出残渣の主体がセメンタイトからオーステナイトと変化するにつれて残渣中に含まれてくる Cu の量が増大する傾向が認められた。

終りに終始激励と御指導を賜わつた当研究所所長和田亀吉博士、ならびに主任研究員田尻惟一博士に厚く感謝の意を表します。

文 献

- 1) KOCH, W., KRISCH, A., SCHRADER, A.: Arch. Eisenhüttenw. 28 (1957) 8, s. 445~459
- 2) T. P. HOER, K. W. J. BOWEN: Trans. Amer. Soc. Metals, 45 (1953) p. 443~475
- 3) H. T. SHIRLEY: J. Iron & Steel Inst. (U.K.), 174 (1953), p. 242~249
- 4) D. HARDWICK: J. Iron & Steel, 34 (1961) 10, p. 414~450