

論 文

UDC 669.14.018.41 : 669.15' 24-194 : 539.55

低温用 6% Ni 鋼に関する研究*

長島晋一**・大岡耕之***・関野昌蔵****・三村 宏**
藤島敏行****・矢野清之助*****・桜井 浩*****

Studies of 6% Nickel Steel for Low Temperature Use

Shin'ichi NAGASHIMA, Takayuki ŌOKA, Shozō SEKINO, Hiroshi MIMURA,
Toshiyuki FUJISHIMA, Seinosuke YANO, and Hiroshi SAKURAI

Synopsis:

Studies were made in connection with the development of a new steel for low-temperature use. The effects of alloying elements on the toughness of 6% Ni steel were examined in relation to metallurgical factors such as temper brittleness, microstructure and the stability of temper-formed austenite (reverted austenite). The results are as follows: (1) The addition of manganese refines the microstructure and improves toughness but promotes susceptibility to temper brittleness. (2) The addition of molybdenum or tungsten is beneficial in preventing temper brittleness of 6% Ni steel with a high manganese content and in producing finely dispersed and stable austenite islands, but has the disadvantage of retarding recovery on tempering. (3) The addition of chromium is useless in improving the toughness of 6% steel. (4) The addition of copper has similar effects to those of manganese, that is, it refines the microstructure and improves toughness.

Based on these results, a new steel has been developed with 6% Ni, 1-2% Mn and 0.2% Mo or 0.45% W, which has good toughness, such as 13 kgm at -196°C .

(Received Mar. 8, 1971)

1. 緒 言

液体窒素温度のような極低温でも十分な靱性を持つた一つのフェライト系合金鋼として、9% Ni 鋼がよく知られ広く用いられている。しかしながら最近ニッケル原料が不足気味であることも影響して非常に高価であることなどから、もつと安価でかつ安全な新しい低温用鋼の開発が望まれている。われわれの一部は以前に 9% Ni 鋼についての研究を行ない次のようなことを明らかにした¹⁾。

(1) 9% Ni 鋼は適当な熱処理を受けることによつて焼もどし組織中に小さなオーステナイトの島が生成して組織を微細化する。Ni 含有量が多くフェライト地自体の靱性がすぐれていることのほかに、この組織の微細さが靱性向上に有効に働いている。

(2) 少量の燐 (P) が加わると焼もどし脆性感受性が著しく大きくなる。したがって焼もどし脆化を避けることがよい靱性を得るためには不可欠である。

(3) 焼もどし中に生成するオーステナイトは、熱処理が適切でないとき低温浸漬時あるいは低温での変形時にマルテンサイトに変態して靱性を低下させる。

以上の結果に基づいて、われわれは Ni 含有量が少なく、しかも 9% Ni 鋼と同等の低温靱性を持つ 6% Ni 鋼の開発を図ることにした。そのためにまず 9% Ni 鋼よりもさらに微細な組織を得ることに主眼を置き、析出オーステナイトの安定性、焼もどし脆性感受性についても系統的に調べた。

2. 実験方法

2.1 試料

試料は電解鉄、電解ニッケル等を素材として 10 kg または 20 kg 真空溶解炉で溶製したもので、その化学成分は Table 1 に示す通りである。これらの鋼塊を熱間圧延後荒研削し $11 \times 11 \times 55 \text{ mm}^3$ の試験片を切出した。これに $1150^{\circ}\text{C} \times 12 \text{ hr}$ (真空中) の拡散焼鈍を施し、その後の熱処理に供した。オーステナイト化処理は真空中

* 昭和45年10月本会講演大会にて発表
昭和46年3月8日受付

** 新日本製鉄(株)基礎研究所 工博

*** 新日本製鉄(株)光製鉄所 工博

**** 新日本製鉄(株)八幡技術研究所

***** 新日本製鉄(株)八幡製鉄所

***** 新日本製鉄(株)基礎研究所

Table 1. Chemical compositions of specimens (wt %).

No.	Specimen	C	Si	Mn	P	S	Ni	Mo	Al	N	O	W	Cr	Cu
1	9 Ni	0.10	0.23	0.78	0.006	0.003	8.98	0.001	0.016	0.0012	0.006	—	<0.001	—
2	6 Ni	0.08	0.18	0.81	0.003	0.006	5.89	<0.002	0.014	—	<0.0010	—	—	—
3	3 Ni	0.11	0.25	0.69	0.004	0.003	3.05	—	0.037	0.0102	0.0013	—	<0.01	—
4	0 Ni	0.13	0.21	0.75	0.003	0.005	—	—	0.031	—	—	—	—	—
4	4 MC	0.09	0.24	0.41	0.004	0.008	5.88	<0.002	0.019	0.0011	<0.0010	—	<0.001	—
6	8 MC	0.12	0.24	0.69	0.008	0.006	5.78	0.0016	0.008	0.0014	0.0023	—	<0.001	—
7	11 MC	0.10	0.23	1.14	0.002	0.004	6.16	0.001	0.005	0.0019	0.001	—	<0.001	—
8	17 MC	0.10	0.21	1.68	0.007	0.006	5.97	0.0016	0.003	0.0021	0.002	—	<0.001	—
9	21 MC	0.09	0.25	2.10	0.003	0.003	6.12	0.001	0.004	0.0016	<0.001	—	<0.001	—
10	35 MC	0.10	0.24	3.40	0.005	0.008	5.72	0.0016	—	0.0010	0.004	—	<0.001	—
11	17 MOL	0.07	0.22	1.62	0.007	0.005	5.96	0.073	0.005	0.0014	0.002	—	<0.001	—
12	17 MOM	0.08	0.23	1.64	0.007	0.007	5.92	0.432	0.006	0.0015	0.002	—	<0.001	—
13	17 MOH	0.07	0.24	1.66	0.005	0.002	6.07	0.65	0.015	0.0009	<0.0010	—	<0.001	—
14	8 MO	0.07	0.23	0.77	0.007	0.007	5.93	0.20	0.004	0.0030	0.002	—	<0.001	—
15	17 MO	0.09	0.26	1.71	0.002	0.004	6.00	0.18	0.014	0.0010	<0.0010	—	<0.001	—
16	35 MO	0.07	0.22	3.40	0.006	0.010	6.03	0.21	0.009	0.0013	<0.0010	—	<0.001	—
17	45 MO	0.08	0.24	4.50	0.004	0.006	6.16	0.19	0.019	0.0012	<0.0010	—	<0.001	—
18	17 MWL	0.08	0.24	1.73	0.005	0.002	6.01	<0.001	0.015	0.0010	<0.0005	0.1	<0.001	—
19	17 MW	0.11	0.24	1.56	0.006	0.002	6.06	<0.001	0.012	0.0010	<0.0010	0.21	<0.001	—
20	17 MWM	0.07	0.24	1.67	0.006	0.002	5.95	<0.001	0.014	0.0011	<0.0010	0.45	<0.001	—
21	17 MWH	0.09	0.23	1.68	0.007	0.002	5.96	<0.001	0.017	0.0010	<0.0010	0.72	<0.001	—
22	17 MCR	0.07	0.22	1.73	0.007	0.005	5.95	—	0.016	0.0015	0.0016	—	0.85	—
23	11 MOCR	0.08	0.24	1.06	0.006	0.006	5.89	0.19	0.011	0.0013	0.0008	—	0.77	—
24	17 MOCR	0.08	0.22	1.64	0.006	0.002	5.99	0.17	0.010	0.0012	0.0007	—	0.84	—
25	5 MOCUL	0.018	0.17	0.55	0.005	0.013	6.03	0.17	0.040	0.0034	—	—	—	0.49
26	5 MOCU	0.019	0.17	0.55	0.005	0.013	6.06	0.17	0.040	0.0036	—	—	—	1.20
27	5 MOCUH	0.020	0.18	0.56	0.005	0.013	6.06	0.17	0.044	0.0020	—	—	—	2.0

で、焼もどし処理は塩浴中で行なつて雰囲気の影響をできるだけ避けるようにした。

2.2 衝撃試験

熱処理後の試片より JIS 4号の 2 mmV ノッチシャルピー衝撃試験片を切出して種々の温度で衝撃試験を行なつた。

2.3 組織観察および破面観察

熱処理の各段階での組織を電子顕微鏡によるレプリカ法あるいは薄膜直接観察によつて行ない、また衝撃破断後の破面をレプリカ法で観察した。

2.4 残留オーステナイト量の定量

熱処理後の試料を液体窒素中に浸漬し、-196°Cで安定に存在する残留オーステナイト量をX線回折によつて求めた。方法の詳細は参考文献²⁾に記した通りである。

3. 実験結果

3.1 焼入れ焼もどし鋼の低温靱性に及ぼす Ni, Mn の影響

焼入れ焼もどし鋼の靱性に及ぼす Ni の影響を明らかにするために Ni 以外の主要合金成分を一定にした4種

の鋼について衝撃試験を行なつた。Fig. 1は最適焼もどし温度で焼もどされた各鋼の衝撃遷移曲線である。この図から明らかなように 6% Ni 鋼は 9% Ni 鋼よりも遷移温度が 30°C 以上も高くこのままでは液体窒素温度で使用することはできない。各鋼の光学顕微鏡組織、レプリカ組織を Photo. 1 に示す。Ni 含有量が 3% 以上になると焼入れ（水冷）によつて完全なマルテンサイトになるが、焼もどし組織は Ni 含有量により異なる。9%Ni

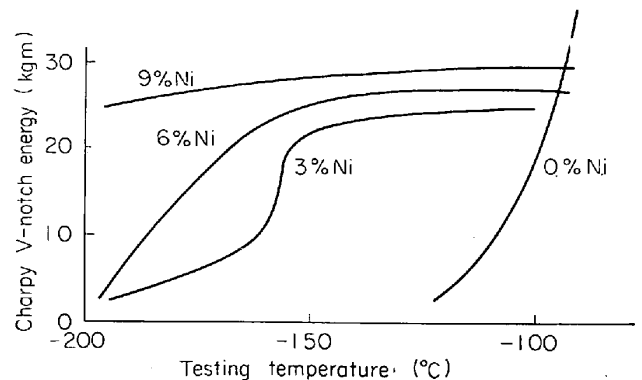


Fig. 1. Effect of nickel content on transition curves in water-quenched and tempered steels.

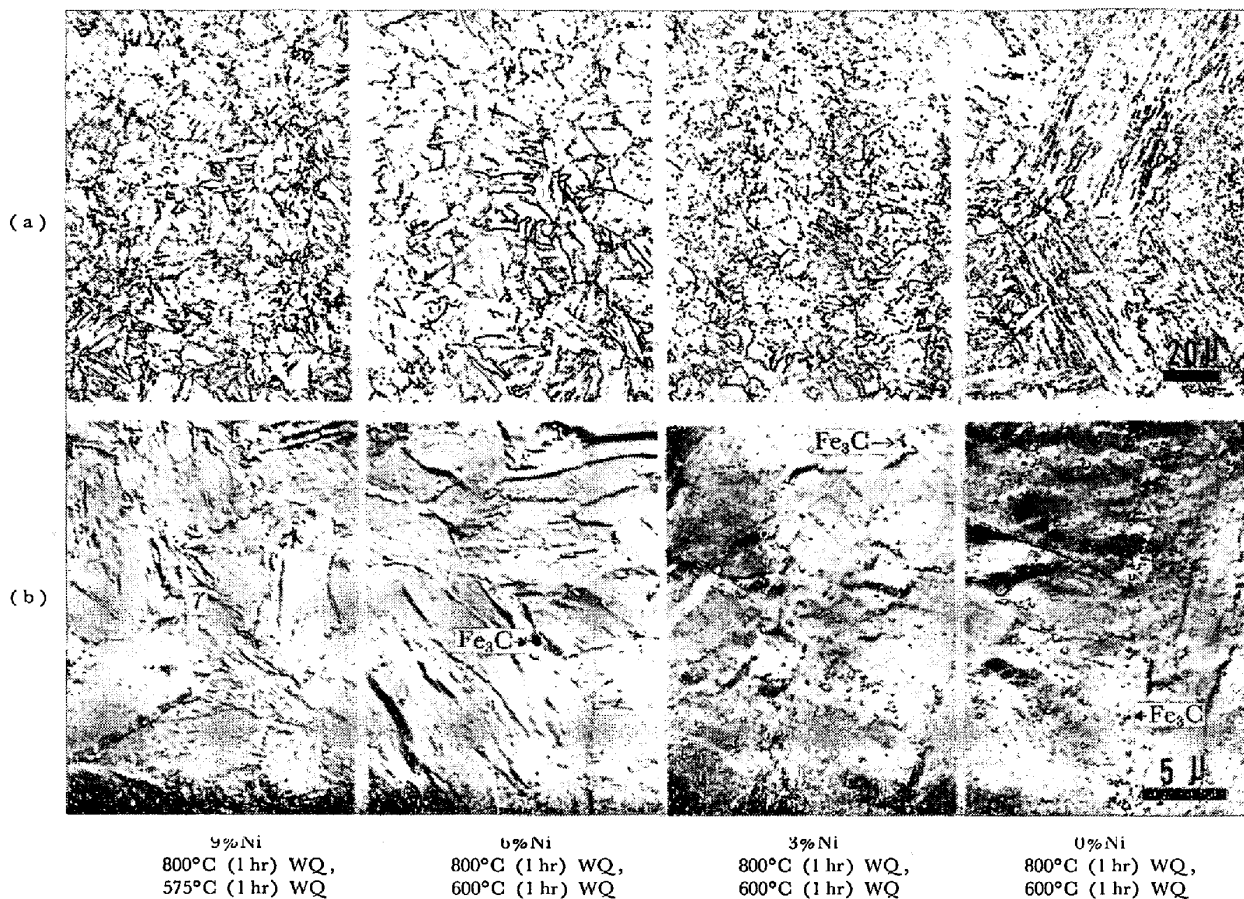


Photo. 1. Microstructures of 0.8%Mn-Ni steels water-quenched and tempered at the optimum temperature.

(a) Optical photographs (b) Replica

鋼の場合には焼もどし中にオーステナイトが旧オーステナイト粒界、マルテンサイト粒界に生成するが、Ni が 6% 以下になるとフェライト地の中に小さく分散したセメントイトが見られる組織を示し析出オーステナイトと思われるものはほとんど見られなくなる。

6%Ni 鋼の靱性を上げるための手段としてまず Mn 含有量を増して変態温度を下げ析出オーステナイトの生成を容易にすることによる組織の微細化を図った。Fig. 2 および Fig. 3 は Mn 含有量の変化による空冷-焼もどし材および水冷-焼もどし材の衝撃遷移曲線を示したものである。試料はそれぞれ最適焼もどし温度で焼もどされている。これらの図からもわかるように、Mn 含有量が増してくるとオーステナイト化後の冷却速度は空冷でも水冷の場合と同じ衝撃特性が得られるようになるので、以後では主として空冷の場合を取上げることにする(液体窒素温度での衝撃値の焼もどし温度依存性をみるとむしろ空冷材のほうが広い温度範囲で高い値を示す)。衝撃遷移温度は Mn 含有量が 1.1% になるまでは Mn 含有量と共に低下し 1.7% 以上になると再び上昇する。それに対して -196°C での衝撃値は Mn 含有量が 2.1

% のときに最大になる。Fig. 1, 2, 3 から明らかなように、Mn 含有量が 0.8% 以下になると空冷-焼もどし材の靱性は水冷-焼もどし材の靱性よりも劣るようになる。これは焼入れ性が低下することによる。すなわち組織観察の結果によるとオーステナイト化後空冷したままの組織は上部ベイナイトであり (Photo. 2) 焼もどし後はフェライトと微細なセメントイトとの粗い組織となる (Photo. 3)。また焼もどし中に生成したオーステナイトは冷却によつて炭素濃度の高い大きなマルテンサイトの島となり、このためにより靱性が得られないものと考えられる。

Mn 含有量が 1.1% 以上になるとかなりよい靱性を示すようになる。組織観察の結果ではオーステナイト化後空冷ままの状態では 1.1%Mn 材では上部ベイナイトを含むマルテンサイト組織、1.7% Mn 材では下部ベイナイトを含むマルテンサイト組織となる (Photo. 2)。焼もどし後の組織は Photo. 3 に示すようにマルテンサイトはフェライトになり、またオーステナイトが旧オーステナイト粒界やマルテンサイト粒界に生成する。これらの写真からもわかるように Mn 含有量が増すと析出オース

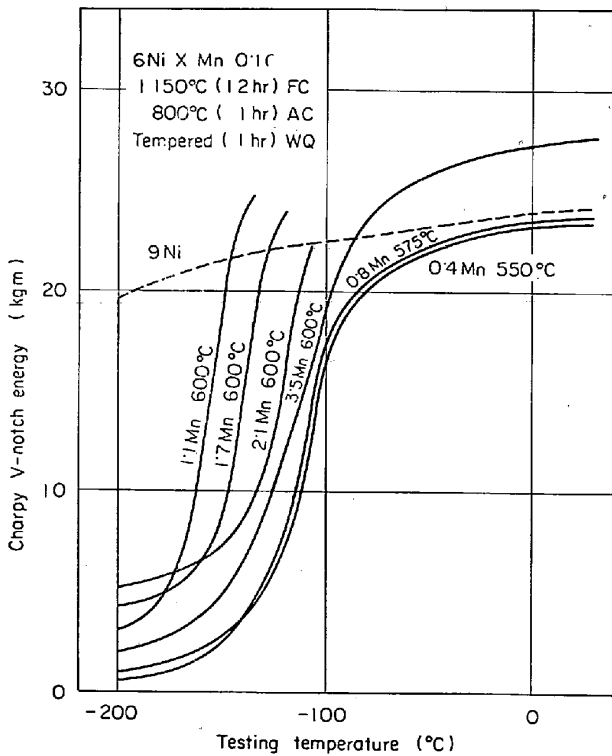


Fig. 2. Effect of manganese content on transition curves in 6%Ni steels air-cooled and tempered at the optimum temperature.

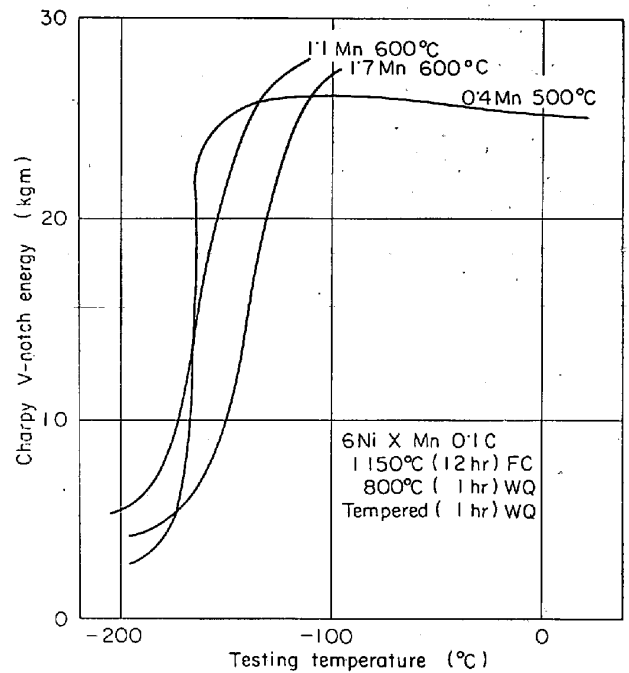


Fig. 3. Effect of manganese content on transition curves in 6%Ni steels water-quenched and tempered at the optimum temperature.

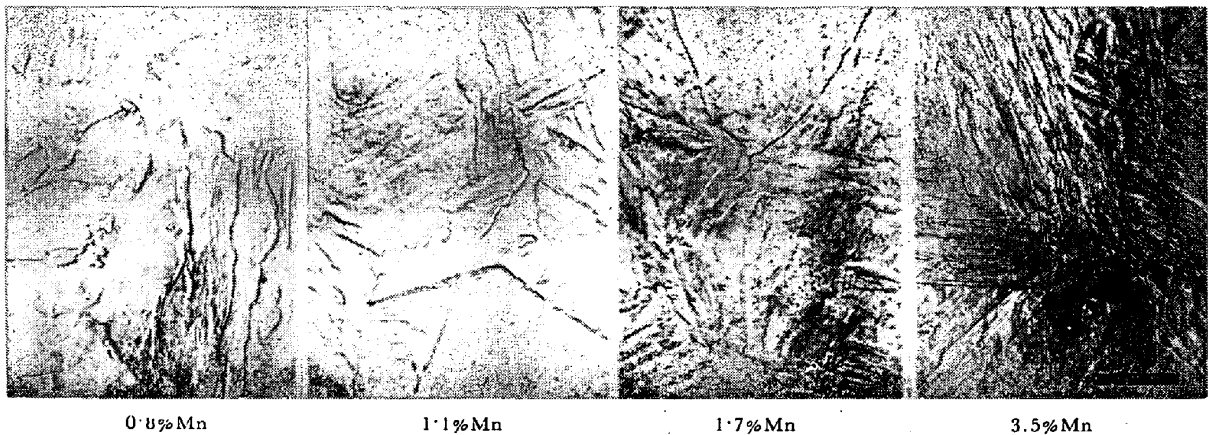


Photo. 2. Microstructures of 6%Ni steels containing various content of manganese air-cooled from austenitizing temperature (800°C x 1 hr.). Replica.

テナイトの島の分布が密になり組織は微細化する。1.7%Mn 材および 3.5%Mn 材では 9%Ni 鋼と同程度の微細組織になる。しかし靱性は 1.7%Mn 材以上の Mn 含有量になるとかえって低下するようになる。このことから、靱性に及ぼす要因としては組織の微細さ以外に次のような冶金学的因子を考えなければならないことがわかる。まず第一に Mn 含有量が増した場合でも空冷焼もどし材にはセメンタイトが析出オーステナイトと共存しているのが認められる (Photo. 3)。一般的にセメンタイトは溶解してしまう方が靱性にはよいし、また析出オ

ーステナイトも C を多く吸収した方が安定化する。第二に、1.7% 以上の Mn を含む場合、500°C ~ 625°C の全焼もどし温度にわたって粒界破断を示すことである。破面観察の結果の一例を Photo. 4 に示す。破面上に見られる小さなくぼみはフェライト地と旧オーステナイト粒界に析出したオーステナイトとの界面で剝離したことを示すものである。この粒界破断は Mn 含有鋼でよく見られる焼もどし脆性によるものと思われる。Fig. 4 に -196°C での衝撃値が焼もどし温度によつてどのように変化するかを示す。1.7%Mn 材、2.1%Mn 材の 500°C

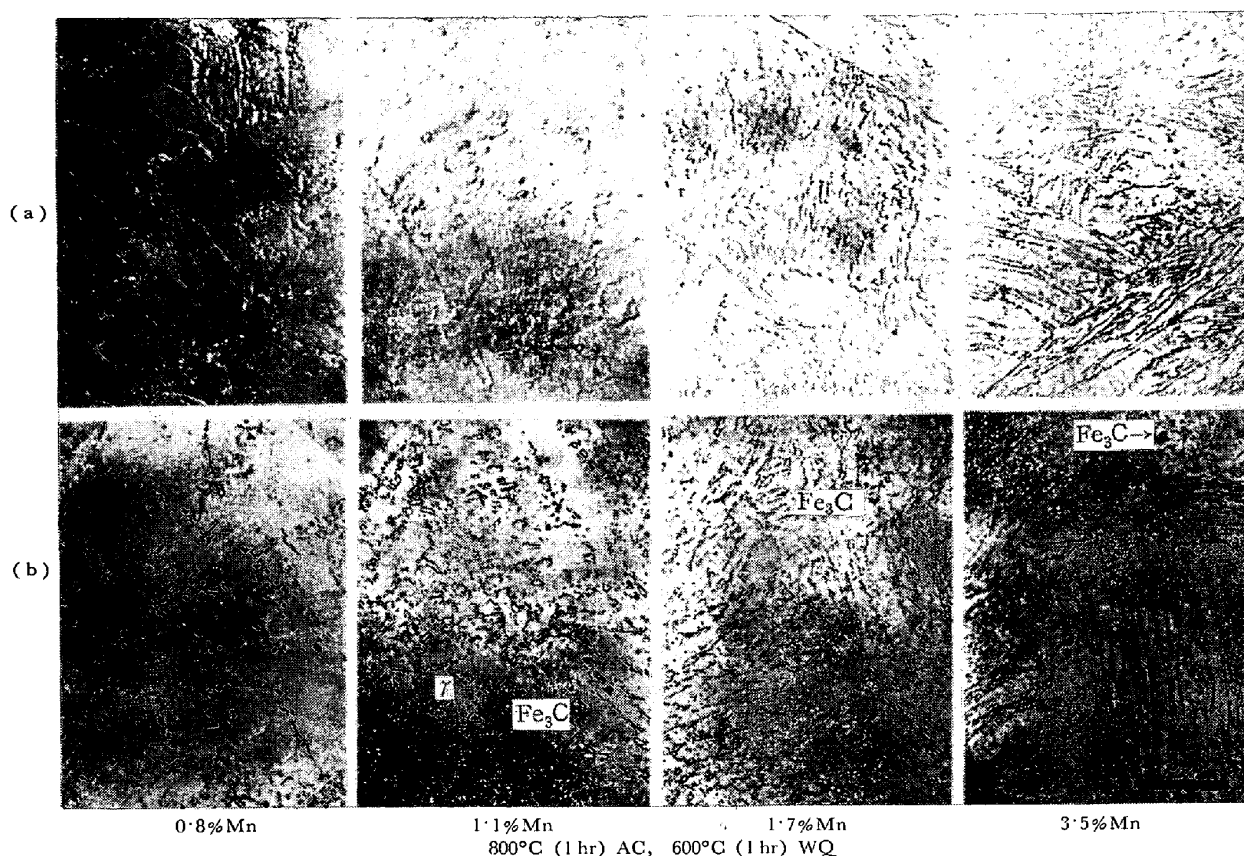


Photo. 3. Microstructures of 6%Ni steels containing various content of manganese air-cooled and tempered at 600°C for 1 hr. (a) Replica (b) Carbon extraction replica

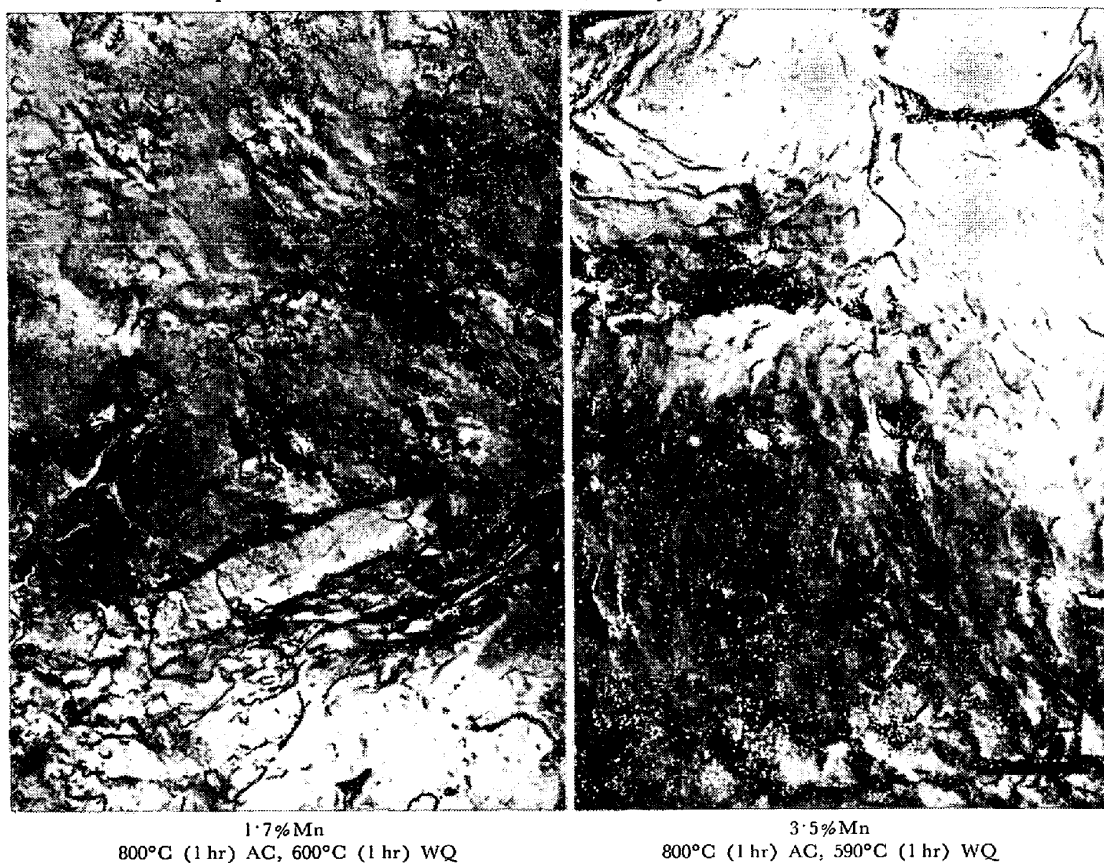


Photo. 4. Intergranular fracture surfaces of 1.7% or 3.5%Mn-6%Ni steels air-cooled and tempered at the optimum temperature. Replica.

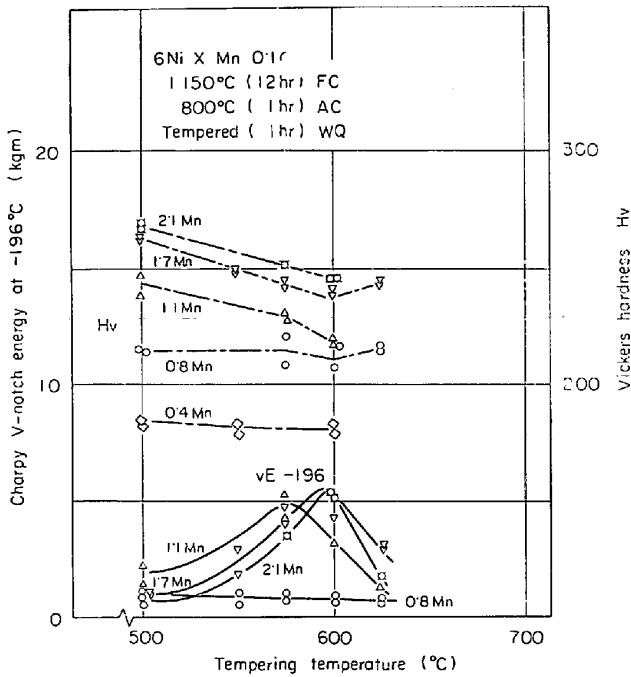


Fig. 4. Charpy V-notch energy at -196°C and hardness vs. tempering temperature in 6%Ni steels containing various content of manganese.

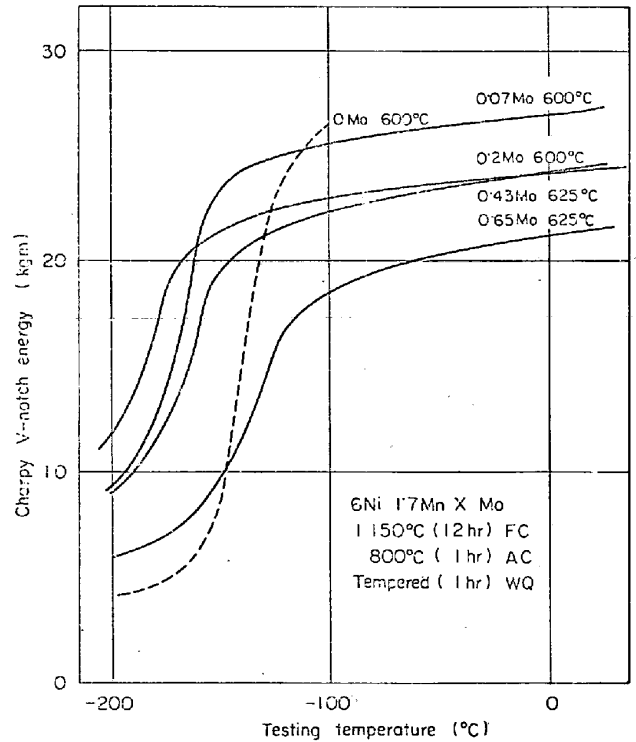


Fig. 5. Effect of molybdenum on transition curves in 6%Ni-1.7%Mn steels air-cooled and tempered at the optimum temperature.

焼もどしでは衝撃値が著しく小さい。しかし 600°C 焼もどしではかなり良い値を示す。一般の鋼ではこの温度では焼もどし脆性が現われないが、この二つの材料ではやはり粒界破面が観察される。このように Mn 含有量の多い 6%Ni 鋼は焼もどし脆性感受性が大きく最適焼もどし温度で焼もどされた場合でも粒界破断を起すために十分な靱性が得られないものと考えられる。

3.2 6%Ni 鋼の靱性に及ぼす Mo, W の影響

前節で述べたように、Mn 含有量を増すことは組織の微細化、析出オーステナイトの安定化には有効であるが同時に焼もどし脆性感受性が著しく大きくなる。このような焼もどし脆性感受性を抑制する元素としては Mo や W がよく知られている。そこで主として焼もどし脆性感受性に及ぼす合金元素の影響という観点から Mo, W の効果を調べた。

Fig. 5 に 6%Ni-1.7%Mn 鋼の Mo 含有量を変えた場合の衝撃遷移曲線を示す。試料はそれぞれ最適焼もどし温度で焼もどされている。この図から明らかなように Mo 添加によつて靱性は向上し、またその最適添加量は 0.2% であることがわかる。Fig. 6 は同じ試料について、 -196°C での衝撃値と焼もどし温度との関係を見たものである。Fig. 4 と比較すると、最適焼もどし温度付近での衝撃値は Mo を添加することにより向上するけれども、 500°C 焼もどしの衝撃値はほとんど向上しない

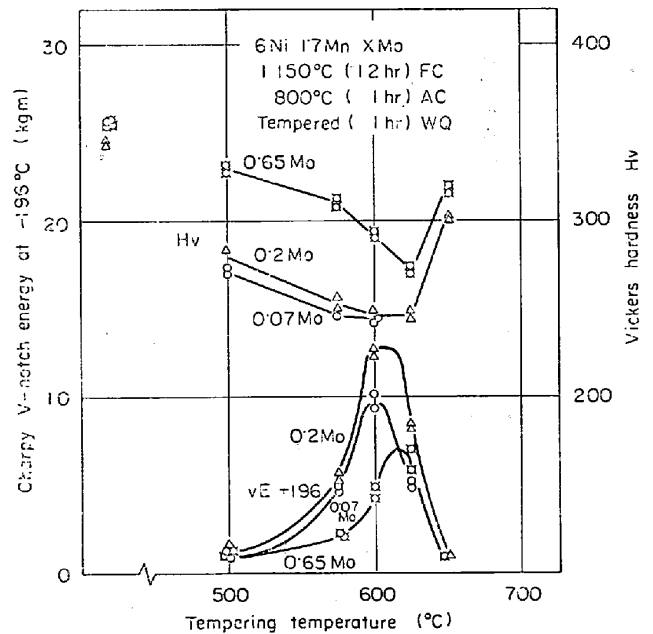


Fig. 6. Charpy V-notch energy at -196°C and hardness vs. tempering temperature in 6%Ni-1.7%Mn steels containing various content of molybdenum.

ことがわかる。しかし 500°C 焼もどし材の遷移曲線を比較してみると、Fig. 7 に示すように Mo 添加の効果が出ており、焼もどし脆性感受性が軽減されていること

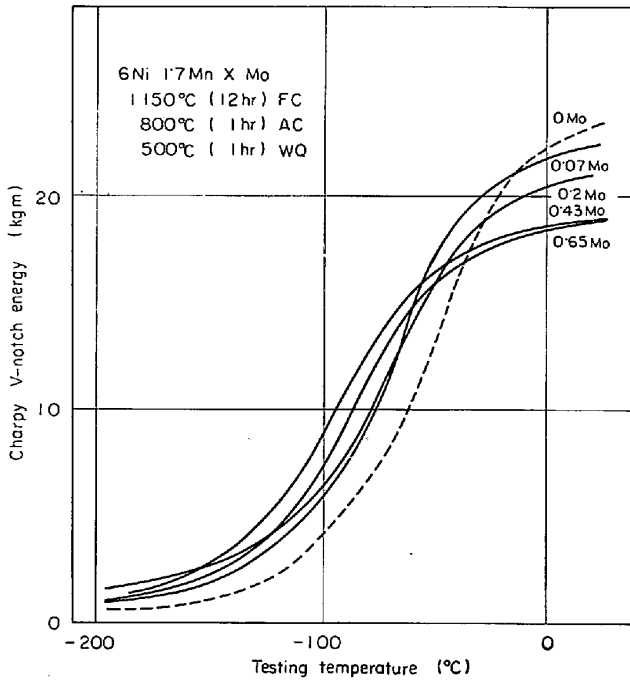


Fig. 7. Effect of molybdenum on transition curves in 6% Ni-1.7% Mn steels air-cooled and tempered at 500°C for 1 hr.

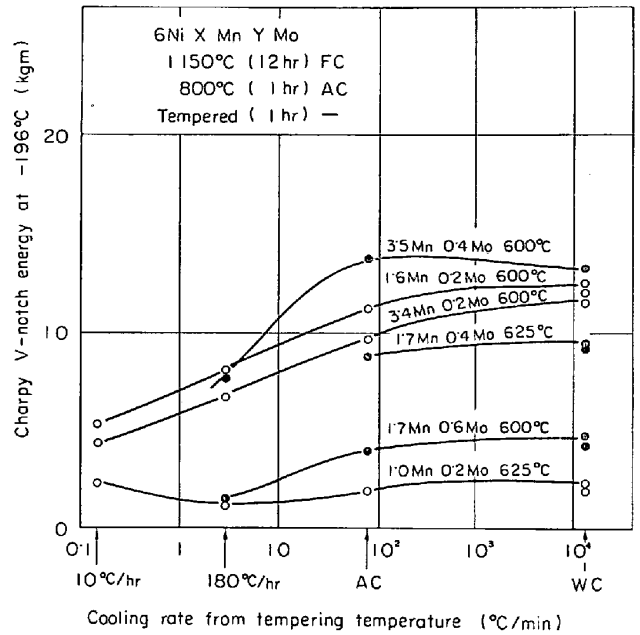


Fig. 9. Effect of cooling rate from the optimum tempering temperature on Charpy V-notch energy at -196°C in 6% Ni steels containing various content of manganese and molybdenum.

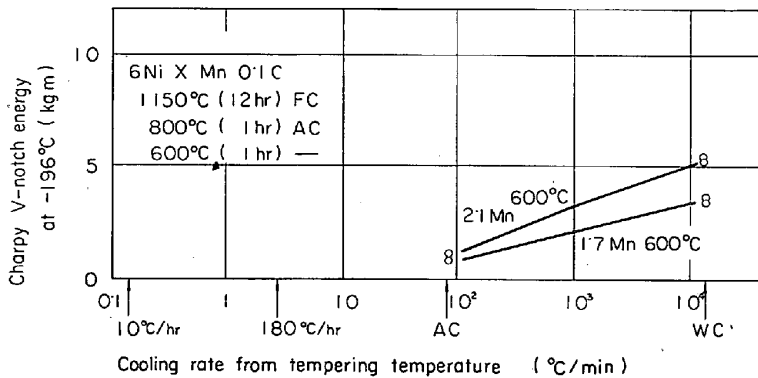


Fig. 8. Effect of cooling rate from the optimum tempering temperature on Charpy V-notch energy at -196°C in 1.7% or 2.1% Mn-6% Ni steels.

がわかる。

焼もどし脆性はまた最適焼もどし温度で焼もどされたあと徐冷した場合にも現われる。Fig. 8 および Fig. 9 はそれぞれ Mo を含まない 6% Ni 鋼と Mo を添加した 6% Ni 鋼について、最適焼もどし温度で焼もどしたあとの冷却速度の変化によって -196°C での衝撃値がどのよりに変化するかを調べたものである。Mo を含まない場合には空冷 ($1.5^{\circ}\text{C}/\text{sec}$) 程度の速い冷却速度でも脆化して小さな値しか示さないが、Mo を含む場合にはもつと遅い冷却速度でも高い衝撃値を示し脆化が低冷却速度側へ抑制されていることがわかる。

Table 2 に衝撃試験片の破面をレプリカで観察し粒界破面の見られる割合を調べた結果を一覧表として示す。6% Ni-1.7% Mn 鋼に Mo を 0.2% 添加しても 500°C 焼もどし材ではやはり粒界破断を起す。しかし最適焼もどし温度付近の 600°C 焼もどし材では粒界破面は見られなくなる。これらの結果から 6% Ni-1.7% Mn 鋼は非常に焼もどし脆性感受性が強く広い焼もどし温度範囲にわたって粒界破断を起し、しかも 500°C 焼もどしのような脆化温度で焼もどした場合には Mo を 0.2% 含有していても焼もどし脆化が起り、 600°C のような最適焼もどし温度で焼もどした

場合に初めて Mo の効果が現われ旧オーステナイト粒界を強靱化することによって靱性が向上することがわかる。

一方 6% Ni-0.8% Mn 鋼では Mo 添加の効果はない。これは、この鋼の低い靱性が焼もどし脆性ではなく前にも述べたように粗な組織によるものであることを示している (Fig. 10)。

Mo 添加によるその他の影響としてはまず第一に焼もどし後の硬度が高いこと (Fig. 4 & 6)、第二に次節に述べるように組織を微細化することが挙げられる。前者は靱性には悪影響を及ぼす。

Table 2. Results of microfractographical observation on fractured surface.

		800°C (1 hr) AC							
Tempered (1 h) WQ		asAC	200°C	400	500	550	575	600	625
6 Ni 1.7 Mn XMo	—				++++	++++	+++	++	++
	0.1 Mo				+++	+	+	+	—
	0.2	++	++	+++	+++	+	+	—	—
	0.4				—		—	—	—
	0.7				+		—	—	—
6 Ni XMn 0.2 Mo	0.8 Mn				—				
	1.1	±			±		—	—	—
	1.7	++	++	+++	+++	+	+	—	—
	2.1				++++	+	—	—	—
	3.5				++++	+++	—	—	—
	4.5				++++	++	±	—	—

— no intergranular fracture was observed
 ± trace of intergranular fracture was observed
 +<++++<++++<++++ percent of intergranular fracture appearance increases with the number of +.

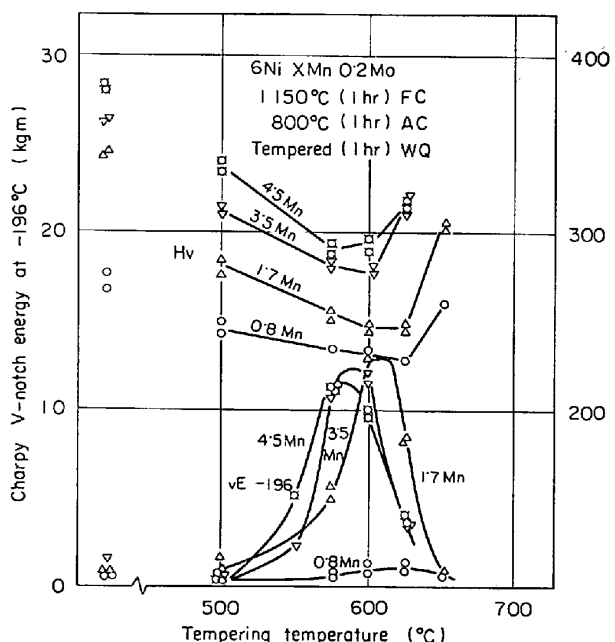


Fig. 10. Charpy V-notch energy at -196°C and hardness vs. tempering temperature in 6%Ni-0.2%Mo steels containing various content of manganese.

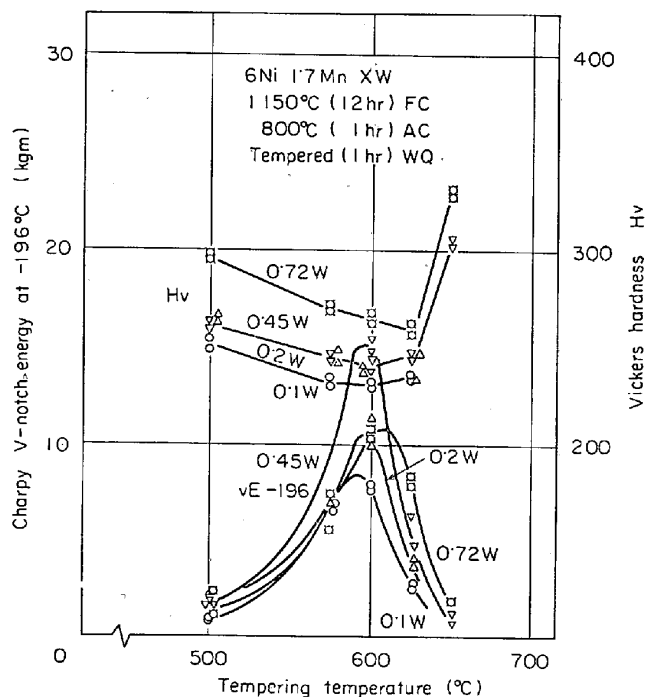


Fig. 11. Charpy V-notch energy at -196°C and hardness vs. tempering temperature in 6%Ni-1.7%Mn steels containing various content of tungsten.

W 添加の影響は Mo の場合とほぼ同じである。結果を Fig. 11 に示す。最適添加量は 0.45% であつて Mo の場合の約 2 倍である。

3.3 6%Ni 鋼の微細組織に及ぼす Mo の影響

組織に及ぼす Mo 添加の影響を主として析出オーステナイトの分布、大きさ、安定性などの観点から調べた。Photo. 5 は焼もどし組織に及ぼす Mn, Mo の影響を示したものである。各試料は最適焼もどし温度で焼もどされているが、Mn 含有量の多いものまた Mo を添加したものの方が析出オーステナイトの島が細かく密に

なつていことがわかる。つまり Mo の効果には組織の微細化も含まれている。

析出オーステナイトの安定性が低温靱性を支配する大きな因子であることはすでに明らかにしたが¹³⁾ Mo の添加は析出オーステナイトの量を増すばかりではなく安定にする効果も持つ。 -196°C で安定に存在する析出オーステナイトの量を X 線により定量した結果を Fig. 12 に示す。Mo を含む 6%Ni-1.7%Mn 鋼の方が Mo を含まないものよりもオーステナイト量が多く、また最適

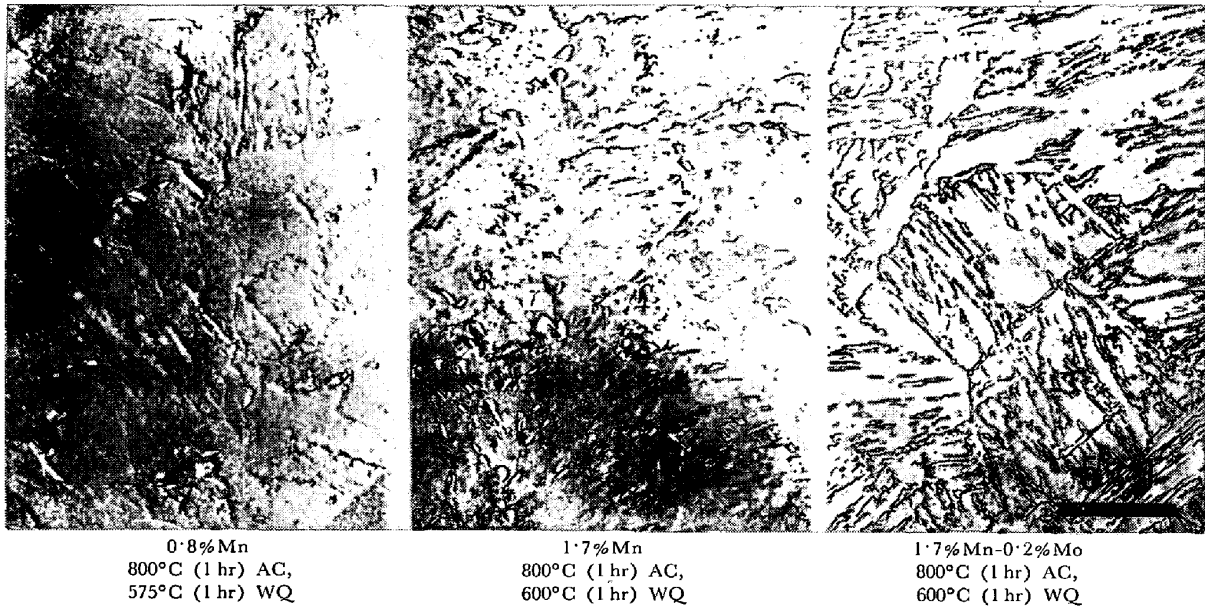


Photo. 5. Effect of manganese and molybdenum on microstructure in 6%Ni steel air-cooled and tempered at the optimum temperature. Replica.

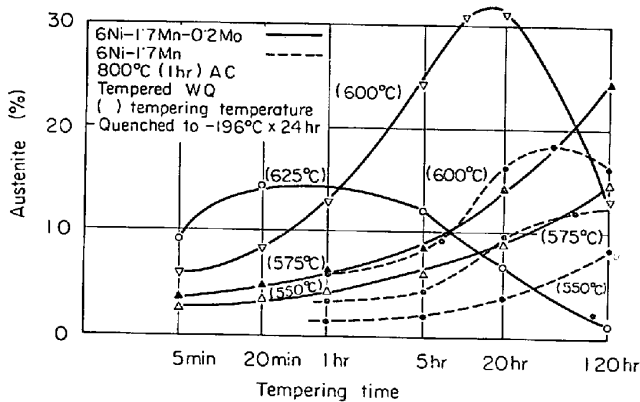


Fig. 12. Effect of molybdenum on the amount of retained austenite in 6%Ni-1.7%Mn steel air-cooled and tempered in various conditions.

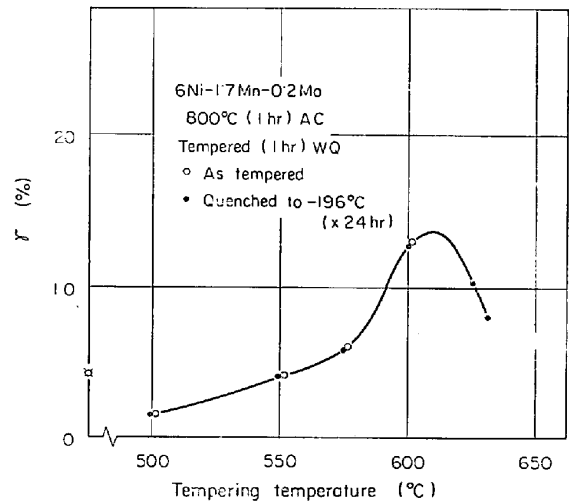


Fig. 13. Effect of subzero treatment on the amount of retained austenite in 6%Ni-1.7%Mn-0.2%Mo steel.

焼もどし温度で焼もどされた試料の析出オーステナイトは -196°C に冷却しても全く安定でマルテンサイトには変態しないことが Fig. 13 からわかる。

Photo. 6 は薄膜観察による微細組織に及ぼす Mo の効果を調べたものである。Mo 添加によつて焼もどしに伴う回復が遅れ転位密度も高く、Fig. 4 および Fig. 6 の焼もどし硬度を比較した場合に対応している。このような回復の遅れは靱性には有害であるが次章で述べるように析出オーステナイトの安定化には有効である可能性も考えられる。

3.4 6%Ni 鋼の靱性に及ぼす Cr, Cu の影響

この節では Cr および Cu 添加の影響について述べる。

0.8% の Cr を添加すると組織は微細になるが靱性は向上しない (Photo. 7, Fig. 14)。Mo を含まない 6%Ni-1.7%Mn 鋼に Cr を 0.8% 添加すると焼もどし脆性感受性が増し、粒界破断を示す割合が著しく増加する。Mo が 0.2% 含まれている場合にはこの傾向は小さくなり組織も微細であるが、焼もどし硬度がかなり高くしかも焼もどし温度が 600°C を過ぎるとこの硬度が上昇するようになる。この硬度の上昇は析出オーステナイトのマルテンサイト化によるものであるから、Fig. 6 の場合に比較してより低温焼もどし側で上昇を始めることは析出オーステナイトが Cr 添加鋼の場合不安定化しやすいことを示していると考えられる。これらの結果から、

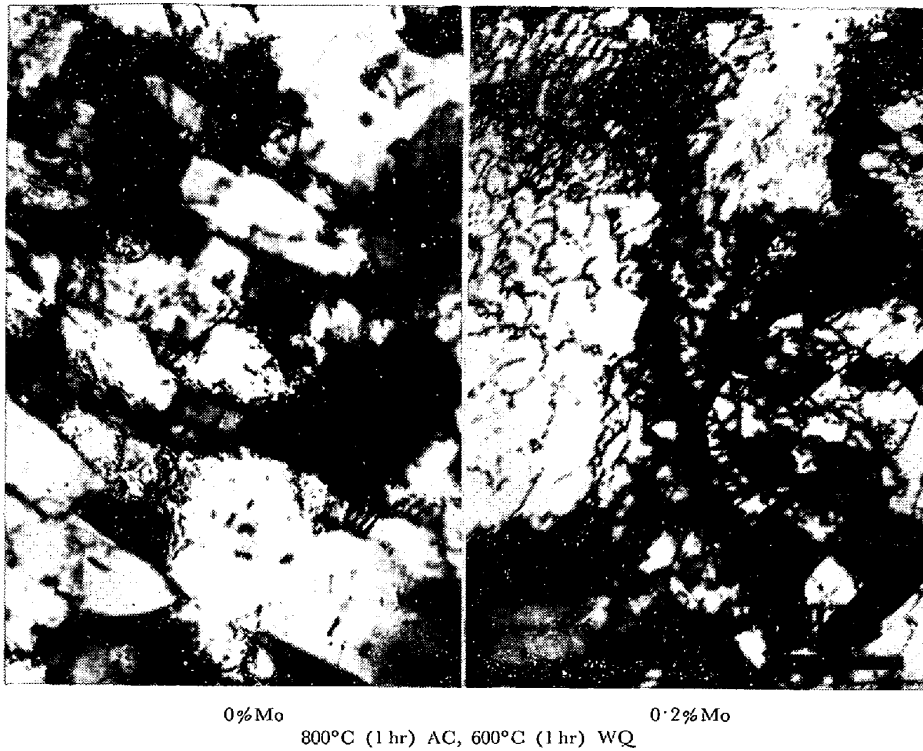


Photo. 6. Transmission electron micrographs of 6%Ni-1.7%Mn and 6%Ni-1.7%Mn-0.2%Mo steels air-cooled and tempered at 600°C for 1 hr. Thin foil.

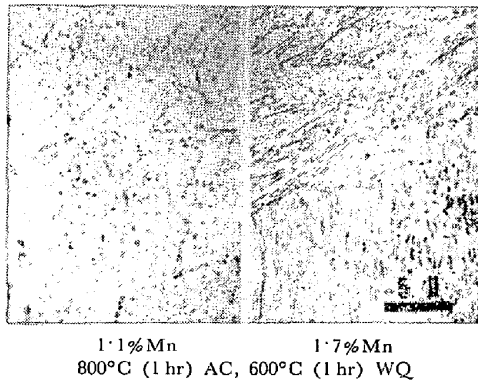


Photo. 7. Microstructures of 6%Ni-0.8%Cr-0.2%Mo steels containing 1.1% or 1.7% manganese air-cooled and tempered at 600°C for 1 hr. Replica.

Cr の添加は 6%Ni 鋼の靱性向上には役立たないと考えてよい。

次に Cu 添加の影響については、効果を明瞭に出すために従来の成分系とはやや異なり、低 C-低 Mn の 6% Ni 鋼に 0.6%~2.0% の Cu を添加した鋼について調べた。Cu の最適量は 1.2% で、このときかなり広い焼もどし温度範囲にわたって高い衝撃値を示す (Fig. 15)。焼もどし脆性感受性は低く、また組織も Cu の添加量が増すにしたがって微細化する (Photo. 8)。

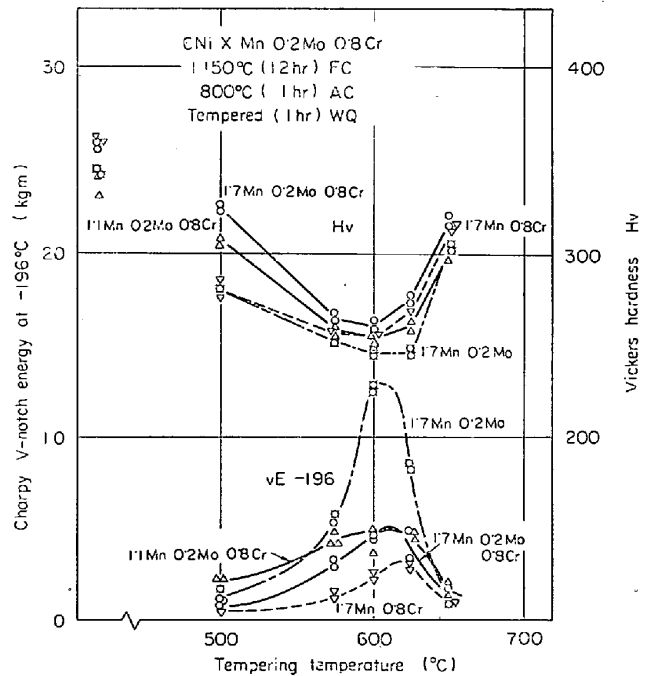


Fig. 14. Charpy V-notch energy at -196°C and hardness vs. tempering temperature in 6%Ni-0.8%Cr-0.2%Mo steels containing various content of manganese.

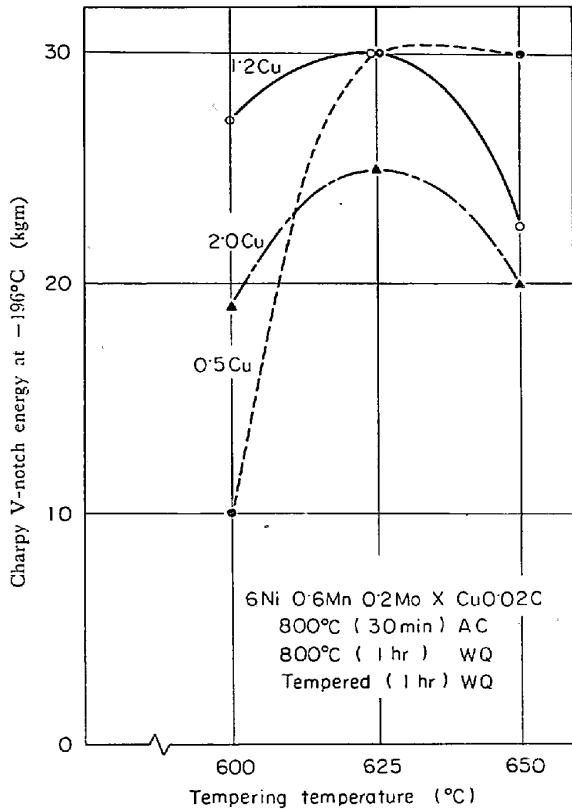


Fig. 15. Charpy V-notch energy at -196°C vs. tempering temperature in 6%Ni-0.6%Mn-0.2%Mo-0.02%C steels containing various content of copper.

4. 考 察

9%Ni 鋼から単純に Ni 含有量を減らしていくと靱性は低下するが、これはフェライト地自体の靱性が低くなることに加え、組織が粗くなることによる。そこで合金元素を添加、増量し組織を微細化すれば靱性の向上が期待できる。

6%Ni 鋼に Mn を 1.1% 以上添加すると組織は微細化し 9%Ni 鋼の組織に似てくる。しかし Mn を増量することによる靱性の向上は一方で焼もどし脆性感受性が増し粒界破断を起しやすくなる (Table 2) ために制限を受ける。0.2% 以上の Mo を添加するとこの焼もどし脆化が抑制され、最適焼もどし温度域での靱性は向上する。

Mo を含まない 6%Ni 鋼では Fig. 4 に見られるように Mn 含有量が増すにつれて最適焼もどし温度は高温側にずれるが、Mo を添加すると Fig. 10 からわかるように逆に低温側にずれる。これらの傾向は次のように説明することができよう。Mo を添加すると最適焼もどし条件では粒界破断を起さなくなるから靱性は地自体の靱性によって左右される。また Mn 含有量が増すと A_1 変態点が低下し、したがって焼もどし中に不安定なオーステナイトの生成する温度も低下する。そのために Mo を含む 6%Ni 鋼では最適焼もどし温度が Mn 含有量の

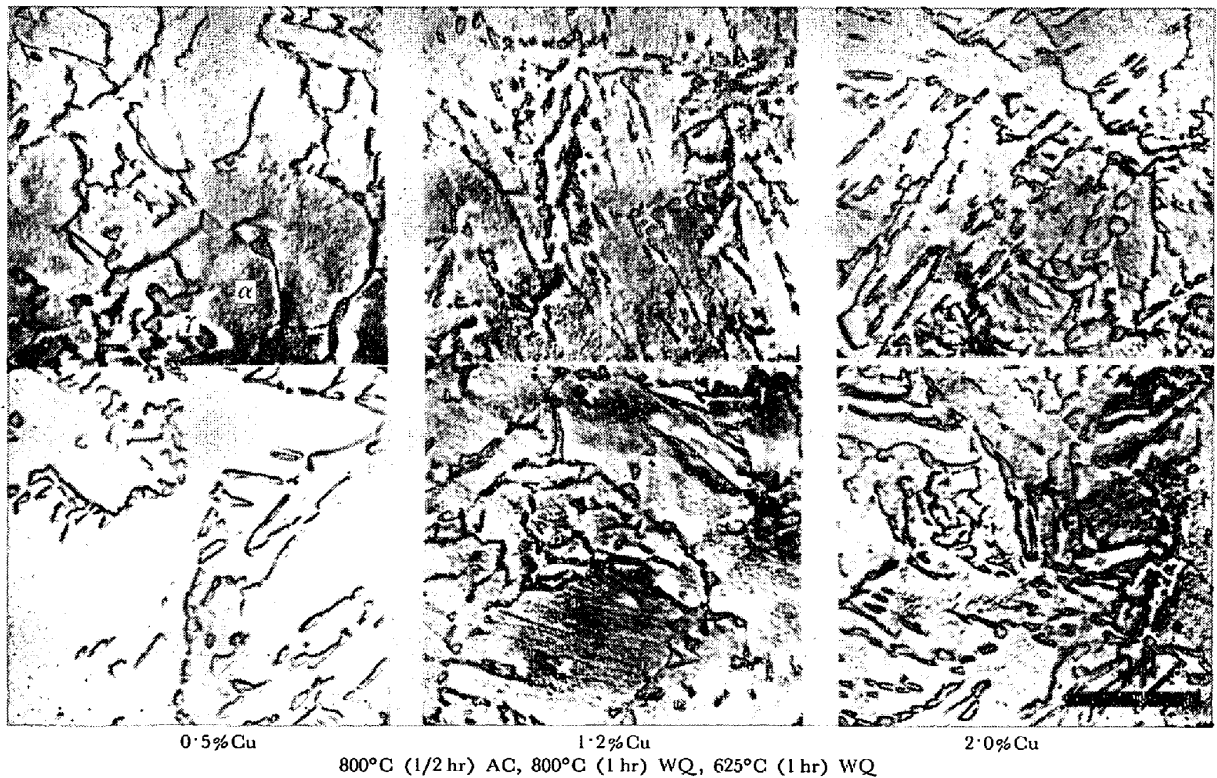


Photo. 8. Microstructures of 6%Ni-6.6%Mn-0.2%Mo-0.02%C steels containing various content of copper water-quenched and tempered at 625°C for 1 hr. Replica.

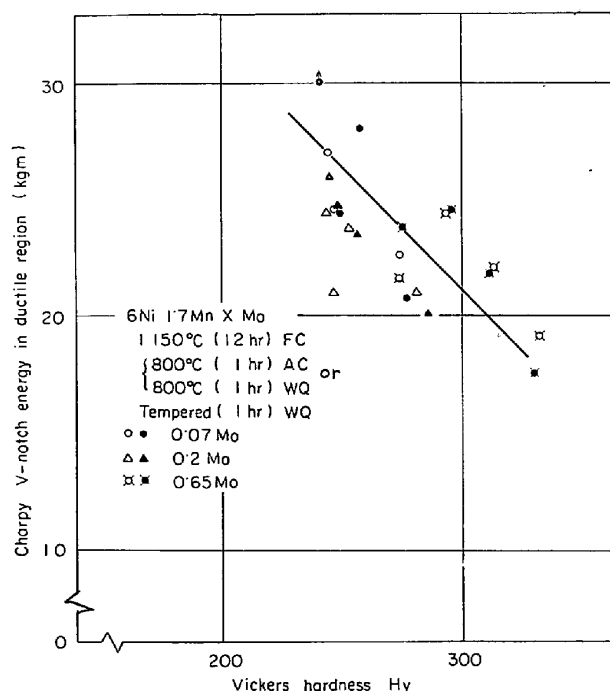


Fig. 16. Charpy V-notch energy in ductile region vs. hardness in 6%Ni-1.7%Mn steels containing various content of molybdenum.

増加につれてやや低温側にずれるのであろう。一方 Mo を含まない 6%Ni 鋼では Mn 含有量が増すにつれて、焼もどし脆性を避けるためにより高温で焼もどす必要があり最適焼もどし温度は高温側にずれる。

Mo の添加量について考えてみると、焼もどし抵抗が大きいことのために最適量が存在する。焼もどし抵抗が大きいことは靱性にはよくない。Mo を添加すると Fig. 6 にも見られるように焼もどし後の硬度は高くなり、またそれに伴って靱性域での衝撃値は低下する (Fig. 16)。Fig. 16 では焼もどし脆性によって脆化したと認められるデータは除いてある。

以上述べたように -196°C でもすぐれた靱性を持つ 6%Ni 鋼は 9%Ni 鋼の低温靱性を支配する要因について研究した結果をもとにして得られた。すなわち焼もどし脆化の防止、安定な析出オーステナイトを得ることまた微細な組織とよく焼もどされたフェライト地を作ることなどであるが、ここで「微細な組織」という言葉について少し補足して述べておく。一般には焼もどし下部ベイナイト組織や焼もどしマルテンサイト組織などが焼もどし上部ベイナイト組織にくらべて「微細」とあるといわれ靱性もすぐれている。たとえば 6%Ni-0.8%Mn 鋼では水冷-焼もどし材の方が空冷-焼もどし材よりも靱性がよい。しかし本論文ではフェライト地が安定な析出オーステナイトの島によつて分割されている組織を「微細」

であるとしている。0.8% の Mn を含む 6%Ni 鋼、1.1% または 1.7% の Mn を含む 6%Ni 鋼の組織と靱性を比較してみればこのような「微細な組織」を持つ鋼のほうがすぐれた靱性を示すことがわかる。つまり Mn 含有量の増加はフェライト晶の靱性は向上させないが*組織を「微細」にすることによつて靱性を上げる。本論文において得られたよい靱性を持つ低温用鋼は、前章で Mn, Mo それに Cu の効果と関連させて述べたように微細に分散したオーステナイトの島を含む組織を特徴とするものである。したがつて熱処理によつて次に述べる例のように靱性も異なつてくる。すなわち前にも述べたように 6%Ni-0.8%Mn 鋼では水冷-焼もどし材の方が空冷-焼もどし材よりも靱性がよい。ところが Mn 含有量が 1.1% 以上になると逆にむしろ空冷-焼もどし材の方が安定した高い靱性を示す (3.1 参照)。この理由は明らかではないが、レプリカ組織を観察した結果によると水冷材の方が空冷材にくらべて焼もどし中に生成するオーステナイト量が少ない。したがつて析出オーステナイトは 6%Ni 鋼の靱性向上に何らかの役割を果たしているものと考えられる。

9%Ni 鋼に関しては析出オーステナイトの役割について二つの対立した考え方がある。MARSHALL⁶⁾ は商用 9%Ni 鋼を用いて実験を行ない -196°C で安定に存在する析出オーステナイトの量と衝撃値との間により相関があることを指摘した。HARDWICK⁷⁾ は析出オーステナイトの役割として有害元素の吸収, shock absorber, クラックの伝播阻止それにフェライト粒の分割微細化を挙げた。それに対してわれわれの一部⁸⁾ は焼もどし脆化しにくい真空溶解 9%Ni 鋼を用いて実験を行ない、衝撃値は析出オーステナイトの量が増すとむしろ低下することを示した。すなわち -196°C で安定に存在する析出オーステナイトもその温度で変形を受けることによりマルテンサイト変態して靱性を低下させることを見出した。また KRÖN⁹⁾ も破面の断面を観察して、析出オーステナイトがクラックの伝播を阻止する効果を持つていないことを確認した。

以上のような事実を考慮すると析出オーステナイトの効果は 6%Ni 鋼 (または商用 9%Ni 鋼) と純粋な 9%Ni 鋼との冶金学的要因の差に依存すると仮定してもそれほど不合理ではない。その理由はまず第一に析出オーステナイトの島が脆化した旧オーステナイト粒界に生成してこれをおおえば再び靱性が向上するであろうからである。この意味で焼もどし脆性感受性の大きい鋼では

* Ni は組織の如何にかかわらず靱性を上げるが、Mn はフェライトベイナイト組織の場合のみ靱性を上げ純鉄やマルテンサイト組織の場合には効果を示さない^{4) 5)}。

析出オーステナイトは有効であろう。第二に、これは推測の域を出ないが、6%Ni 鋼では Mn や Cu の含有量が高いために析出オーステナイトがより安定化していることが考えられる。析出オーステナイトがもし十分に安定ならば靱性向上には有効であろうと思われるからである。このように析出オーステナイトの役割については今後さらに検討することが必要である。

次にオーステナイトの島の生成を支配する条件について簡単に述べる。組織に及ぼす Mo 添加の効果はオーステナイトの島を微細にしかつ -196°C でも安定なオーステナイトの量を増すことである (Figs. 12 & 13)。析出オーステナイトがマルテンサイト変態すると硬度の上昇が起るが Mo を含む 6%Ni 鋼の場合にはこの硬度上昇がより高い焼もどし温度で起る。また Mo を添加すると焼もどしに伴う回復が遅れ (Photo. 6) 高密度の転位がかなり高い焼もどし温度まで残るので、これが Ni, Mn, C などの原子の拡散径路となつて析出オーステナイト相に送りこまれ (pipe diffusion⁹⁾) そのために Mo を含む 6%Ni 鋼では析出オーステナイトが安定化し、かなり高い焼もどし温度で生成したものでもマルテンサイト変態しにくいのであろうと考えられる。

5. 結 論

9%Ni 鋼に代わる新しい低温用鋼を開発するために、6%Ni 鋼の靱性に及ぼす合金元素 (Mn, Mo, W, Cr, Cu) の効果を調べ、さらに焼もどし脆性、組織、析出オーステナイトの安定性などの冶金学的要因について検討した結果次のような結論を得た。

(1) Mn の増量は組織を微細化し、靱性を向上させる。しかし同時に焼もどし脆性感受性が増すので Mn 含有量は 1~2% が最適である。

(2) Mo または W の添加は Mn 含有量の多い 6%Ni 鋼の焼もどし脆性を防止する効果を持ち、析出オーステナイトを微細に数多く分散させかつ安定化する。しかし焼もどしに伴う回復を遅らせる欠点もあるので最適添加量としては Mo なら約 0.2%, W なら約 0.45% である。

(3) Cr は 6%Ni 鋼の靱性向上には効果がない。

(4) Cu の添加は Mn の増量と同じ効果を示す。すなわち組織を微細化し、靱性を向上させる。

(5) 安定な析出オーステナイトは 6%Ni 鋼の靱性向上に有効であるように思われるが、その理由は現在のところ明らかでない。今後検討を要する問題である。

終わりに臨み、研究の推進にあつて終始ご指導をいただいた基礎研究所名誉所長 水島三一郎博士、同所長

大竹正博士、八幡技術研究所長 太宰三郎博士および八幡製鉄所特殊鋼技術部長 青木宏一博士に心から御礼を申し上げるとともに、実験に協力して下さった基礎研究所第一基礎研究室および八幡技術研究所基礎研究の諸君に感謝いたします。

文 献

- 1) 大岡, 三村, 矢野, ほか: 日本金属学会誌, 30 (1966), p. 442
- 2) 杉野, 大岡: *ibid.*, 30 (1966), p. 435
- 3) 桜井, 矢野, 三村, ほか: *ibid.*, 33 (1969), p. 856
- 4) N.P. ALLEN, et al.: J. Iron Steel Inst., 174 (1953), p. 103
- 5) W. JOLLEY: *ibid.*, 206 (1968), p. 170
- 6) C.W. MARSCHALL, et al.: Trans. Amer. Soc. Metals, 55 (1962), p. 135
- 7) D. HARDWICK: Iron Steel, 34 (1961), p. 414
- 8) M. KRÖN, et al.: Mem. Sci. Rev. Met., 58 (1961), p. 901
- 9) 私信 (京都大学 高村教授の示唆による)

討 論

【質問】 東京工大 田中良平

1. 安定なオーステナイトというのは a. 初めの冷却変態で生じたマルテンサイトが焼もどして格子変態して生じたものか? b. 液体窒素の温度で長時間引張応力を受けても安定なものか?

2. Mo 含有量が多過ぎるとかえつてよくないと言うのは焼もどしによる回復が遅れ硬さの低下も遅れるため靱性時の衝撃値が高くなりにくいという意味か?

3. $2\frac{1}{4}\text{Cr}-1\text{Mo}$ 鋼でも Mo が多過ぎると焼もどし脆性が再び起こりやすくなる点と共通するところがあつて興味深い。

4. Ni による低温靱性の改善については共存オーステナイトの影響はむしろ副次的なもので、合金元素としての Ni の本質的な影響も大きいのではないか?

【回答】

1. a. その通りである。b. 低温で長時間引張応力を加えた実験は行なっていないが、 -196°C での衝撃試験または -196°C への浸漬によつて不安定化するものは靱性に有害であることが確かめられている。安定なオーステナイトというのはそのようなものではないことを指している。

2. そのとおりである。

4. そのとおりである。ただし本文にも述べてあるように Ni の不足分を組織の微細化という観点から補つて靱性の向上を図つたというのが本論文の趣旨である。

【質問】 川崎製鉄 技研 腰塚典明

5. Mo 入りの鋼のオーステナイト量の増加の原因は何か。

6. オーステナイト量と -196°C での吸収エネルギーとの関係はどうか。

【回答】

5. 本文考察の項参照

6. 微細かつ安定なものであればオーステナイト量の増加と共に吸収エネルギーも上昇するであろう。しかしある量以上になると成分的に C, Mn, Ni などの濃度がうすくなつて不安定になり吸収エネルギーは低下する。

【質問】 住友金属 邦武立郎

7. 5.5%Ni-1.7%Mn-0.2%Mo 鋼の QT 組織中に存在するオーステナイトの低温における安定性はいかがか？ 9%Ni 鋼の場合も -196°C での使用中のオース

テナイトの変態が論議される場合がある。9%Ni 鋼の場合と比較してオーステナイトの安定性はいかがか？

【回答】

7. 本文参照（われわれの実験に関する限り析出オーステナイトの低温での恒温変態は確認されていない。また長時間液体窒素中に浸漬したことによる靱性の低下も見られない）。