

## 論 文

UDC 669.14.018.41 : 669.15'24'28'74-164 : 539.55 : 621.785.3

## 極低炭素 11Ni-1Mo 鋼の低温靱性に及ぼす Mn の影響

長井 寿\*・柴田 浩司\*<sup>2</sup>・藤田 利夫\*<sup>2</sup>

## Effect of Manganese on Low Temperature Toughness of Carbon-free 11Ni-1Mo Steels

Kotobu NAGAI, Koji SHIBATA, and Toshio FUJITA

## Synopsis :

Effects of manganese on low temperature mechanical properties have been studied in carbon-free 11Ni-1Mo-Mn steels. Charpy impact tests were performed at temperatures between 0° and about -255°C. A manganese free steel revealed intergranular failure in the as-quenched condition, and the sulfur segregation to austenite grain boundaries may be responsible for this embrittlement. This phenomena could be easily eliminated by the addition of only 0.5 pct manganese. However, as the manganese content increased more intergranular embrittlement during reheating prevailed. The grain boundary segregation of nickel and manganese might be closely concerned with the mechanism of the embrittlement.

The fine-grained 0.5 pct manganese steel showed the most excellent low temperature toughness and revealed no brittle feature in Charpy tests at about -255°C when it was reheated at temperatures between 550° and 650°C.

## 1. 緒 言

Mn が bcc 系鉄合金の低温靱性を改善する機構として、i) 組織微細化、ii) 粒界炭化物の形状制御、iii) 焼入性向上によるマトリクスの組織調整（下部ベイナイトやラスマルテンサイト組織にする）などが挙げられている<sup>1)~3)</sup>。一方 Mn は焼もどし脆性を増長させるとも言われており、過度の添加は低温靱性にとって有害と考えられる<sup>3)~6)</sup>。著者らは -196°C で強度・靱性ともにくぐれた性質を示し、-196°C 以下でも使用可能と考えられる極低 C-11Ni-1Mo 鋼を提案したが<sup>6)7)</sup>、その際に脱酸を完全なものとする目的で、Mn を 0.5%（組成量はすべて重量パーセント）添加していた。しかしながら上記のような Mn の働きを生かすことができれば、

高価な Ni を Mn で置換できる可能性がある<sup>8)</sup>。そこで、本研究では、Mn 量を 0, 0.5, 1, 2% と変化させて、この系の鋼における Mn 添加の影響を詳しく検討した。

## 2. 実験方法

高純度の電解鉄、ニッケルペレット、モリブデンブリケット、電解マンガン为原料として、真空誘導溶解炉で 17 kg 铸塊を溶製した。脱酸は、铸塊重量の 0.08% の Al 添加により行つた。供試鋼の化学組成を Table 1 に示す。铸塊を 1200°C に加熱後、熱間鍛造で 60 mm 角の棒材とし、再び 1200°C に加熱して熱間圧延によつて、10 mm 径の丸棒、14 mm 厚の板材にした。900°C (1h) 水冷、780°C (1h) 水冷の 2 段焼入れを施した後に

Table 1. Chemical compositions of steels studied in the present work in wt%.

	C	P	S	Mn	Ni	Mo	Al	N	O
0 Mn	0.007	0.003	0.005	0.01	10.99	1.00	0.012	0.0015	0.0036
0.5 Mn	0.007	0.003	0.005	0.49	10.99	1.01	0.013	0.0015	0.0050
1 Mn	0.006	0.003	0.005	1.01	11.06	1.01	0.007	0.0021	0.0049
2 Mn	0.007	0.003	0.005	1.97	10.99	1.00	0.002	0.0021	0.0084

昭和 55 年 10 月本会講演大会にて発表 昭和 55 年 11 月 18 日受付 (Received Nov. 18, 1980)

\* 東京大学工学部 (Faculty of Engineering, The University of Tokyo, 7-3-1 Hongo Bunkyo-ku 113)

\*<sup>2</sup> 東京大学工学部 工博 (Faculty of Engineering, The University of Tokyo)

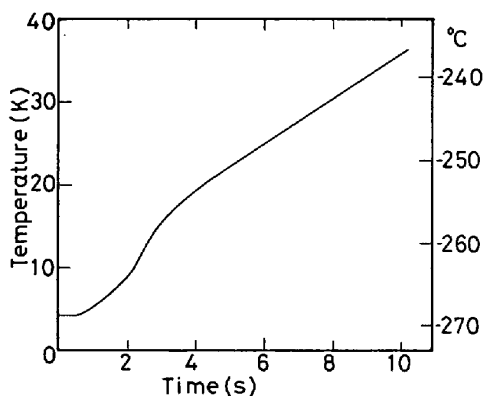


Fig. 1. Temperature increasing curve of Charpy test piece after taking out of liquid helium.

それぞれから平行部径 3 mm, 平行部長さ 20 mm の丸棒引張試験片, 2 mm-V ノッチシャルピー試験片 (JIS 4号試験片; 圧延方向に対して直角方向, ノッチは厚さ方向) を切り出した。その後, アルゴンガス雰囲気中で, 450°~750°C の各温度に 1 h 再加熱し水冷した。以上の熱処理後, -196°C で歪み速度  $8.3 \times 10^{-4} s^{-1}$  の引張試験, 約 -255°~0°C でシャルピー試験を行った。

-255°C 付近でのシャルピー試験は, 吉村ら<sup>8)</sup>の方法を参考にしたが, 試験片の -269°C への冷却は試験片を液体 He 用の低温槽中で液体窒素によって十分予冷した後, 液体窒素を除き, そこに直接液体 He を注いで行った。なお, 本研究においては, 試験片を被覆した発泡スチロールとアルミ фольの -196°C におけるシャルピー吸収エネルギーへの影響は, 0.3 kg-m であった。液体 He から取り出した後の試験片の温度変化は, Fig. 1 に示すとおりで, 実験はほぼ -258°~253°C で行われたので, 以後の実験結果では約 -255°C におけるシャルピー吸収エネルギーとして扱った。

薄膜透過電顕による微視組織観察, シャルピー試験片の破面の走査電顕による観察も行った。また粒界への元素偏析を調べるために, 一部 Auger 分光分析も行った。その測定条件は, 照射電子; 加速電圧 5 kV, 試料電流  $2 \times 10^{-7} A$ , Ar<sup>+</sup> エッチング;  $2 \times 10^{-5} Torr Ar$ , 加速電圧 2 kV, 電流 20 mA である。Fe(703 eV) ピークを基準にして, 相対的 Peak-to-Peak 値 (以下 P-P 値) によって半定量的検討を行ったが, 他の元素の測定ピークは, Ni(847 eV), Mo(221 eV), Mn(543 eV) などを用いた。ビーム径は 5 μm 以下である。

### 3. 実験結果

#### 3.1 引張特性

Fig. 2, Fig. 3 にそれぞれ引張強さ ( $\sigma_B$ ) と降伏強さ ( $\sigma_y$ ) の再加熱温度による変化を示す。なお降伏降下す

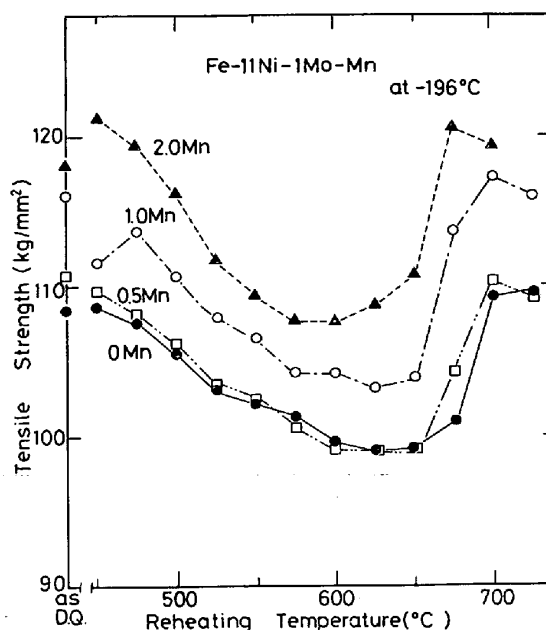


Fig. 2. Effect of manganese on tensile strength at -196°C in reheating between 450° and 725°C.

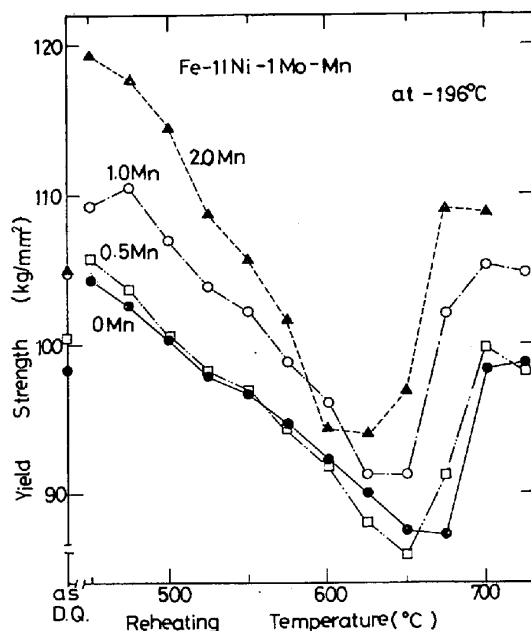


Fig. 3. Effect of manganese on yield strength at -196°C in reheating between 450° and 725°C.

る場合の  $\sigma_y$  は降伏点で, しない場合は 0.2% 耐力で評価している。それぞれの鋼で 450°C 再加熱材 (以下例えば 450°C 材と記す) と 2 段焼入れ材の  $\sigma_B$ ,  $\sigma_y$  を比較すると,  $\sigma_B$  の再加熱による増加は一般には明確でないが,  $\sigma_y$  は顕著に増加しており, その程度は Mn が多いほど大きい。その後再加熱温度が 600°C 前後まで上昇すると  $\sigma_B$ ,  $\sigma_y$  はともに低下し, 極小値をとるが, さらに再加熱温度が上昇すると強度は急激に上昇し, 750°C 材前後で 2 段焼入れまま材の強度とほぼ同水準と

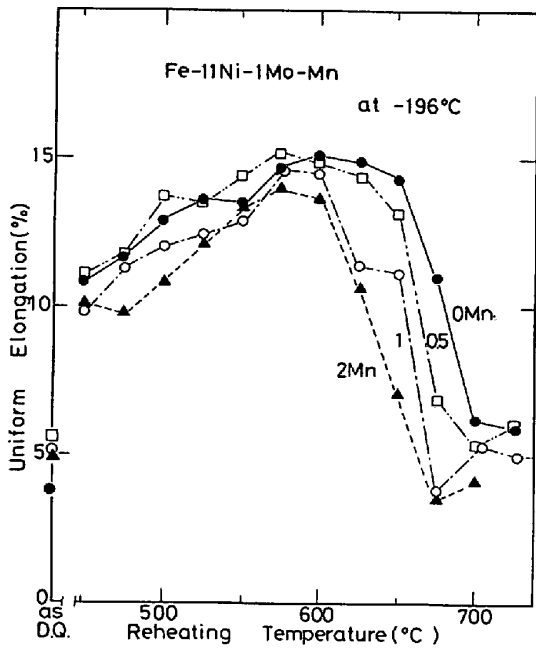


Fig. 4. Effect of manganese on uniform elongation at  $-196^{\circ}\text{C}$  in reheating between  $450^{\circ}$  and  $725^{\circ}\text{C}$ .

なる。さて、 $450^{\circ}\text{C}$ 材から極小値までの $\sigma_B$ 、 $\sigma_y$ の低下について詳しくみると、 $\sigma_B$ の低下の度合に各鋼種による差はみられないが、 $\sigma_y$ の低下度はMnが多いほど急激である。これはMnが多いほど $450^{\circ}\text{C}$ 再加熱による $\sigma_y$ の上昇が大きくなるが、同時にAs点も低くなり、急速に回復が起こるためであると考えられる。降伏降下も焼入れまま材ではみられないが、 $450^{\circ}\text{C}$ 以上の温度での再加熱材で認められるようになり、 $\sigma_y$ が極小値をとる再加熱温度でちょうど消滅する。

一様のびで延性を評価し、再加熱温度による変化を示したのが、Fig. 4である。再加熱温度の上昇に伴ってのびは徐々に増加するが、 $575^{\circ}\sim 600^{\circ}\text{C}$ 材で最大値をとつてそれ以上の再加熱温度では低下する。

Mnの増量は、一般に $\sigma_B$ 、 $\sigma_y$ とも上昇させのびを低下させる。また、Mn量の影響が明確に現れるのは、 $\sigma_B$ 、 $\sigma_y$ の極小値を与える再加熱温度に対してであり、Mnが多くなると低くなる。さらに、のびが急激に低下し始める温度はMnの増量に伴って低下する。

### 3.2 シャルピー吸収エネルギー

Fig. 5(a)に $-196^{\circ}\text{C}$ 、(b)に約 $-255^{\circ}\text{C}$ でのシャルピー吸収エネルギーの再加熱温度による変化を示す。まず $-196^{\circ}\text{C}$ での結果でみると、0% Mn鋼は $650^{\circ}\sim 675^{\circ}\text{C}$ で15 kg-m程度の値を示すが、 $600^{\circ}\text{C}$ 以下と $700^{\circ}\text{C}$ 以上で5 kg-m以下の低いシャルピー吸収エネルギーを示す。しかし0.5%のMnを添加すると、吸収エネルギーは広い再加熱温度域で改善される。つまり、再加熱温度 $475^{\circ}\sim 650^{\circ}\text{C}$ の広い範囲にわたつて、15~19

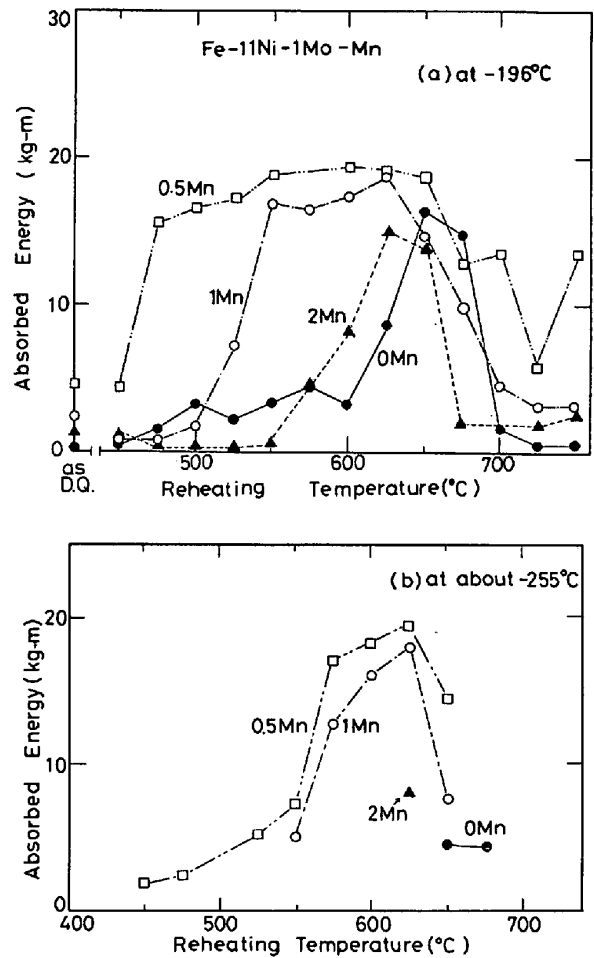


Fig. 5. Effect of manganese on absorbed energy at (a)  $-196^{\circ}\text{C}$  and (b) about  $-255^{\circ}\text{C}$  in reheating between  $450^{\circ}$  and  $750^{\circ}\text{C}$ .

kg-mのすぐれた吸収エネルギーを示す。 $675^{\circ}\text{C}$ 以上では低下するが、その程度は4鋼種中最も小さい。さらにMnを増量すると良好な吸収エネルギーを与える再加熱温度域は、1% Mn鋼で $550^{\circ}\sim 650^{\circ}\text{C}$ 、2% Mn鋼で $625^{\circ}\sim 650^{\circ}\text{C}$ と狭くなり、かつシャルピー吸収エネルギーの最大値も0.5% Mn鋼に比べ、Mn増量とともに低下する。また1~2% Mn鋼では、低温側の再加熱温度で脆化したものは1 kg-m以下の極めて低い吸収エネルギーを示しており、0% Mn鋼の場合と比べても一般に低い値となる。

$-196^{\circ}\text{C}$ で良好な吸収エネルギーを有するものについて、 $-255^{\circ}\text{C}$ 付近のシャルピー吸収エネルギーを求めてFig. 5(b)にその結果を示した。Fig. 5(a)と比較すると、0% Mn鋼では10 kg-m以上の吸収エネルギーの低下がみられ、5 kg-m以下の値しか得られない。0.5% Mn鋼においては、 $475^{\circ}\sim 550^{\circ}\text{C}$ 材に10 kg-m以上の吸収エネルギーの低下が認められる。しかし、 $575^{\circ}\sim 650^{\circ}\text{C}$ 材では低下が少なく15 kg-m以上の吸収エネルギーを維

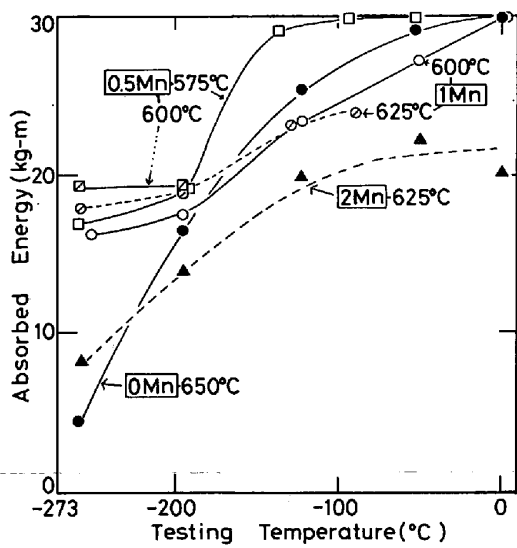


Fig. 6. Charpy absorbed energy transition of 11 Ni-1Mo-Mn steels reheated at temperatures where each steel showed the best toughness.

持しており、4鋼種中で最もすぐれている。1% Mn 鋼は 0.5% Mn 鋼に比してわずかに劣り、15 kg-m 以上の吸収エネルギーが得られるのは、600°C~625°C 材だけであり、全般の吸収エネルギーも 0.5 Mn 鋼より低い。2% Mn 鋼では、625°C 材の結果しか求めていないが、吸収エネルギーは 10 kg-m 以下となっており好ましくない。

Fig. 6 は各鋼のうちですぐれた吸収エネルギーを示した再加熱材のシャルピー吸収エネルギー遷移曲線である。0% Mn 鋼 650°C 材、2% Mn 材では、-255°C 付近の吸収エネルギーが 10 kg-m 以下と低い上に、後者の上部棚エネルギーは 4 鋼種中最も低い。0.5% Mn 鋼、1% Mn 鋼のものはそれぞれすぐれた遷移特性を示すが、なかでも 0.5% Mn 鋼が良好である。

以上から、0.5% Mn 鋼が最適再加熱温度域の広さ、吸収エネルギー値、遷移特性のすべての点で、4 鋼種中最もすぐれた低温靱性を示すことがわかった。

### 3.3 微視組織

Table 2 は各鋼の圧延まま材、2 段焼入れ材の前オーステナイト粒径を比較したものである。これからわかるように前オーステナイト粒径は、2 段焼入れ後ではほとんど差がなく、5 μm 程度の極めて小さい値となっている。0% Mn 鋼の粒径がわずかに小さいが、これは測定誤差を考えるとほとんど意味のない差であると考えられる。すなわち、Mn による前オーステナイト粒径の微細化は認められなかった。

Table 3 に 900°C(1h) 焼入れ材の熱膨張による変態点測定の結果を示す。加熱速度は 10°C/min で、冷却は

Table 2. Prior-austenite grain size of each steel in μm.

	as H. R.	900°C (1 h) + 780°C (1 h)
0 Mn	31	4
0.5 Mn	30	5
1 Mn	22	5
2 Mn	77	5

Table 3. Transformation temperatures of each steel which were measured with dilatometer.

	+10°C/min heating		furnace cooled from 900°C
	As	Af	Ms
0 Mn	596	702	421
0.5 Mn	592	700	402
1 Mn	586	690	381
2 Mn	576	680	341

Table 4. Identification of microstructures introduced by reversed transformation in each steel with electron microscope :

Upper: microstructures introduced by reverted transformation were observed (Yes) or not observed (No) under TEM.  
lower: volume percent of retained austenite estimated by X-rays method (—: not detected, tr.: trace)

	525°C	550°C	575°C	600°C	625°C
0 Mn	No —	No —	No —	No —	Yes —
0.5 Mn	No —	No —	Yes —	Yes —	Yes —
1 Mn	No —	No —	Yes —	Yes tr.	Yes —
2 Mn	No —	Yes tr.	Yes 1.5	Yes 2.9	Yes —

900°C からの炉冷 (Ms 点付近の冷却速度はおおよそ 4 °C/min) である。これによると As, Af 点は、Mn により約 10°C/wt%(Mn) の割合で低下しており、Ms 点も約 40°C/wt%(Mn) の割合で低下している。これらの鋼種においては、熱膨張から求めた As 点より低い温度に等温保持しても逆変態が進行するので、各再加熱材における逆変態の有無については、個別微視組織観察・X線測定等によつて調べた。結果について以下に述べる。

Table 4 に、透過電顕による逆変態オーステナイト (γ<sub>R</sub> および冷却中に変態した fresh α') の有無の判定と、X線による残留オーステナイト (γ<sub>R</sub>) の検出・定量の結果をまとめて示す。なお、-196°C サブゼロ材の結果をここで示したが、γ<sub>R</sub> 量は、室温材とほとんど差がない。

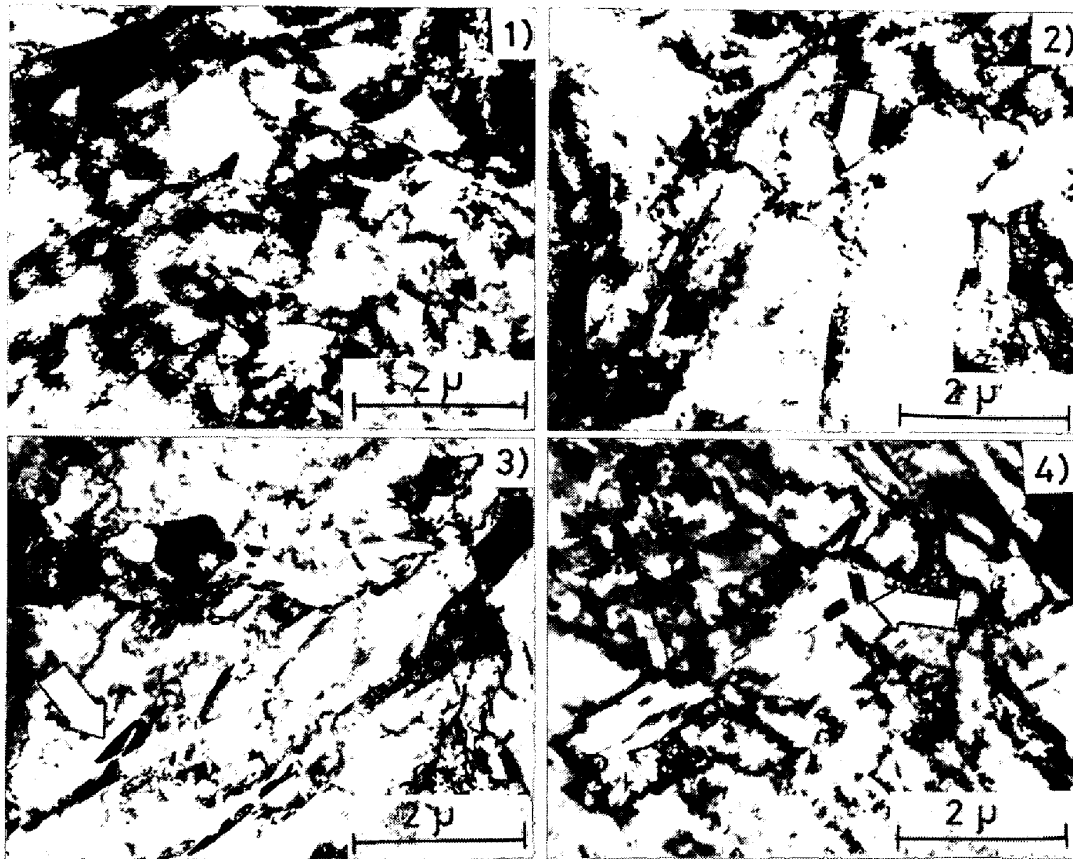


Photo. 1. Transmission electron micrographs of the 2 pct Mn steels reheated at 1) 525°C, 2) 550°C, 3) 600°C and 4) 625°C.

$\gamma_R$  がX線で検出されるのは、1% Mn 鋼の 600°C 材、2% Mn 鋼の 550°C~600°C 材のみである。Photo. 1 には、2% Mn 鋼における微視組織の再加熱温度による変化を示す。2段焼入れまま材ではラス  $\alpha'$  単相であるが、500°C 付近からラス内の転位密度の低下が顕著になる (Photo. 1(1))。450°C 材の  $\sigma_y$  に顕著な時効硬化が認められたが、これら 1 h 再加熱材では析出物は観察されなかつた。550°C 材から前オーステナイト粒界、ラス境界に微細な組織 (Photo. 1(2), (3), 矢印) が認められるようになるが、これは再加熱温度とともに量を増し、電子線回折から  $\gamma_R$  相と同定された。しかし、625°C 以上では  $\gamma$  相は検出されない。これは、逆変態  $\gamma$  が冷却中に変態して fresh  $\alpha'$  (Photo. 1(4) 矢印) となつたためである。これらは  $\gamma_R$  相と比較すると、高転位密度でマトリクス境界が鮮明さを欠いている。

他の鋼種における微視組織観察の結果では、Mn 量によつて  $\gamma_R$ , fresh  $\alpha'$  の生成する温度および  $\gamma_R$  の有無に差異が生じた。しかし、すべてマトリクスはラス  $\alpha'$  で、ラス幅には Mn 量の顕著な影響は認められなかつた。

これらの結果から実際に逆変態が開始している再加熱温度は、0% Mn 鋼では 625°C, 0.5% および 1%

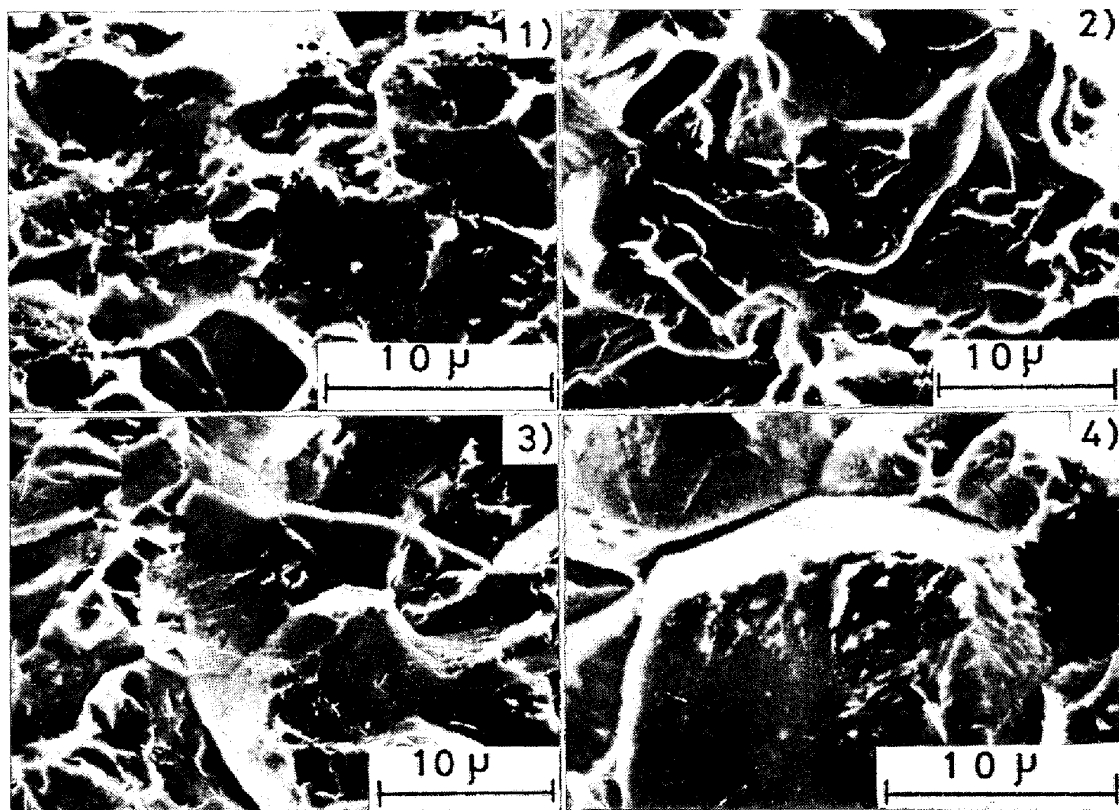
Mn 鋼では 575°C, 2% Mn 鋼では 550°C 付近と決定された。Table 4 において 1% Mn 鋼の 575°C 材などでも、 $\gamma_R$  がX線によつて検出されてしかるべきであるが、検出されなかつたのは検出限度以下の量しか存在しないためであると考えられる。

### 3.4 破面観察

-196°C および -255°C 付近で破断したシャルピー試験片の破面観察の結果について述べる。

#### (1) -196°C での破面

0% Mn 鋼においては、2段焼入れまま材、450°C 材および 725°C 以上の再加熱材で典型的な粒界破壊が観察された。また、475°C~700°C では特徴的な破面が観察される。すなわち吸収エネルギーの低い再加熱材では、擬へき開破面以外に破面上に多くの空洞を伴つた脆性破面が観察され (Photo. 2(1))、吸収エネルギーの高い再加熱材では、ミクロンサイズのディンプル破面以外に、極めて微細なディンプルを伴つた起伏の少ない破面が観察される。0.5% Mn 鋼においては、450°C と 750°C を除くすべての再加熱材および焼入れまま材ですべて延性破面であつた。しかも、Photo. 2(2) に示すように、この鋼では粒界破面は観察されず、脆性破面はすべて擬へ



- 1) 0 pct Mn steel reheated at 525°C
- 2) 0.5 pct Mn steel reheated at 450°C
- 3) 1 pct Mn steel reheated at 475°C
- 4) 2 pct Mn steel reheated at 525°C

Photo. 2. Scanning electron micrographs of brittle facet of each steel fractured at  $-196^{\circ}\text{C}$  in Charpy tests :

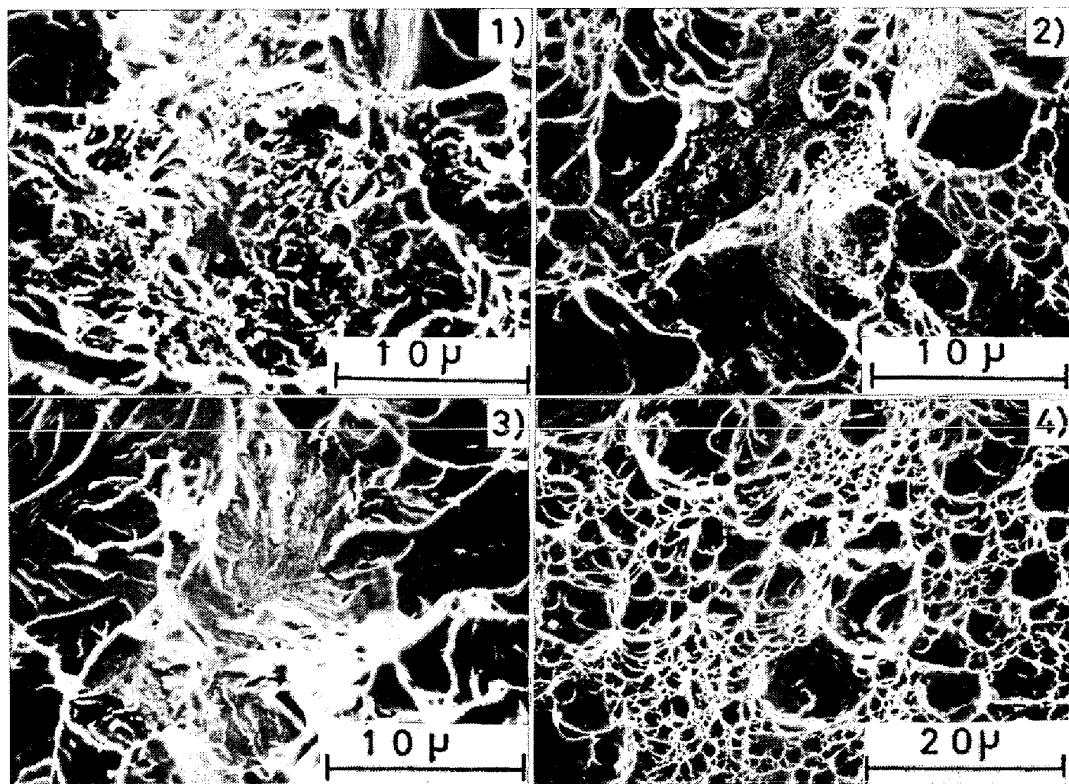


Photo. 3. Scanning electron micrographs of Charpy specimens fractured at about  $-255^{\circ}\text{C}$  : 0 pct Mn steel reheated at 1)  $650^{\circ}\text{C}$  and 2)  $675^{\circ}\text{C}$ , and 0.5 pct steel reheated at 3)  $550^{\circ}\text{C}$  and 4)  $575^{\circ}\text{C}$

き開によるものであつた。1% および 2% Mn 鋼になると、再加熱温度の低温側の吸収エネルギーの低い試料で、典型的な粒界破面が目立つようになる。1% Mn 鋼では 450°~525°C 材 (Photo. 2(3)) で、2% Mn 鋼では 450°~575°C 材 (Photo. 2(4)) で粒界破面が観察される。しかし、再加熱温度が高いほど、脆性破面中に占める粒界破面の比率は小さく、破面の起伏が顕著になるなど延性的要素を増してくる。

#### (2) 約 -255°C での破面

0% Mn 鋼の 650°, 675°C 材の破面は、ディンプルによる延性破面と脆性破面から成っている。脆性破面は、650°C 材では擬へき開破面以外に、Photo. 3(1) に示すような起伏の顕著な破面が観察される。675°C 材では、極めて微細なディンプルを伴う粒界破面 (Photo. 3(2)) が一部観察される。0.5% Mn 鋼では、観察される脆性破面は擬へき開破面 (Photo. 3(3)) のみで、粒界破面は認められなかつた。575°~650°C 材は、100% ディンプル破面 (Photo. 3(4)) であつた。1%, 2% Mn 鋼では、1% Mn 鋼の 600°, 625°C 材で 100% ディンプル破面が得られた以外は、(1) 項で述べたような脆性破面を有している。

## 4. 考 察

本系鋼において Mn が微視組織に及ぼす影響について得られた結果をまとめてみると、以下のようになる。まず、Mn 添加による前オーステナイト粒径の微細化は観察されなかつた (Table 2)。また、炭化物等の析出物についても 1 h 再加熱材においては、存在が認められない (Photo. 1)。さらに 4 鋼種とも  $\gamma$  域からの冷却によつてすべてラス  $\alpha'$  組織となり、それらのラス幅にも大きな差異はなかつた。したがつて本系鋼においては Mn 添加の微視組織への影響は、変態点の低下による逆変態開始温度の低下と、逆変態  $\gamma$  の安定化のみに現れるといえる。そこで逆変態開始温度との関連で再加熱温度による吸収エネルギーの変化を検討してみると、Fig. 5(a) の 0% と 2% Mn 鋼、Fig. 5(b) での 0.5% と 1% Mn 鋼において、再加熱温度の上昇と共に fresh  $\alpha'$  もしくは  $\gamma_R$  が生成し、吸収エネルギーが改善されているような結果が得られている。これは逆変態  $\gamma$  によるマトリクスへの侵入型元素、不純物元素の清浄化などの効果<sup>6)</sup> による靱性向上と考えられる。しかし、Fig. 5(a) でみるように Mn 量の増加に伴つて、良好な吸収エネルギーの得られる最低の再加熱温度は高くなつており、逆変態開始温度の低下と対応しない。さらに、Mn 増量によつて  $\gamma_R$  が得られるが、fresh  $\alpha'$  よりも顕著な低温靱性向上効果

を示すような結果は、ここでは得られていない。

Mn 添加によつて強度は上昇し (Fig. 2, 3)、大まかな傾向としてはシャルピー吸収エネルギーは低下する (Fig. 5)。しかし、0% Mn 鋼では、0.5% Mn 鋼と強度水準に大きな差は認められないのに、再加熱温度の全範囲で吸収エネルギーが 0.5% Mn 鋼よりも低い。これは、0% Mn 鋼がなんらかの脆化作用を受けていることを示唆している。

0% Mn 鋼では焼入れまま材に粒界脆化が現れるが、Mn 添加鋼では、450°~550°C 付近で再加熱した際のみ粒界脆化が認められる。また、Mn 添加鋼の再加熱時の粒界破壊は、Mn 増量と共に顕著になる。これらの粒界脆化現象が、本系鋼の低温靱性を大きく左右すると考えられるので、以下詳しく検討した。

#### 4.1 焼入れまま材の粒界脆化

焼入れままのマartenサイト鋼で粒界破面が観察される例は、低合金鋼などでいくつか報告されており、比較的の不純物含有量の少ないと考えられる鋼においても、 $\gamma$  域で S<sup>9)</sup>, P<sup>10)</sup> が粒界に偏析することが認められている。これらの場合不純物元素は、粒界に第 2 相を形成していない。

Fig. 7 は、0% Mn 鋼を 1000°C で 1 h 加熱後、1°C/min で冷却し途中の温度から水冷した試料について、-196°C で引張試験を行い破断強度・破断のびを求

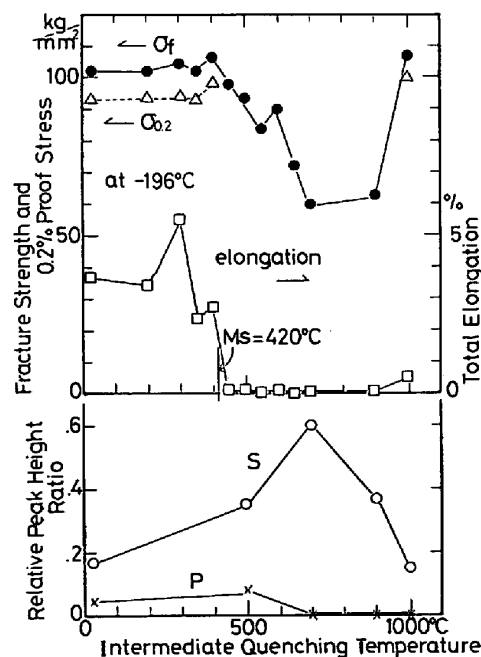


Fig. 7. Tensile properties at -196°C and relative peak height ratios of sulfur and phosphorus at grain boundaries in the manganese free steels intermediate-quenched from various temperatures on cooling from 1000°C in the rate of 1°C/min.

めた結果と、同じ試料について Auger 分光分析によつて P, S の粒界での P-P 値を求めた結果をあわせて示している。個々の P-P 値が、粒界のみの情報を与えるように、Auger 分析の際、ビーム径 (5 μm 以下) に対して測定した粒界破面は十分大きいもの (10 μm 以上) を選択した。-196°C ではすべての試料が早期破断をしており、かつ破断面がほぼ 100% の粒界破面であるので、破断強度は粒界強度をよく反映していると考えられる。また、徐冷中の γ 粒径の粗大化は認められない。この図によると破断強度は 1000°C 以下で急激に低下し、700°C 付近で極少値をとり、それ以下の温度で回復している。これに対して S の粒界偏析がよく対応しており、破断強度が極少となる 700°C 付近で偏析量が最大になっている。P については徐冷中の Ms 点 (約 420°C) 以上の 500°C から粒界偏析が認められるが、それ以上の温度では認められず、破断強度に大きな影響を与えているとはいえない。S, P の偏析帯の厚さは単原子層程度である。Ni, Mo の粒界偏析は、γ 域では認められなかった。以上、0% Mn 鋼の焼入れまま材の粒界脆化は、S の γ 域での粒界偏析によるものと考えられる。このことは 0.5% 以上の Mn 添加でこの粒界脆化が防止されること、すなわち後述するが、Mn 添加鋼の再加熱材の粒界破面に S の偏析が認められないことによつても裏付けられる。この場合、S は MnS として固定されており粒界偏析しないものと考えられる。

4.2 再加熱材の粒界脆化

Mn 量が異なるが、Fe-12Ni-6Mn 合金の時効に伴う粒界脆化<sup>11)~14)</sup> について粒界偏析元素 (Ni, Mn, P) との関連を求めた研究に、H. C. FENG ら<sup>11)</sup> によるものと須藤ら<sup>14)</sup> によるものがある。前者は Mn と Ni の粒界偏析、あるいはこれらの元素と P の粒界偏析の相互作用に原因を求め、後者は時効に伴う粒内強化とそれに付随する不均一変形による粒界での歪みの集積が粒界破壊の主たる原因と考えられるとしている。しかし双方とも粒界破壊強度等の粒界脆化度との関連での議論が乏しく、機構の説明としては説得力に欠けている。そこで以下のような検討を行つた。

Fig. 8 は各鋼の 1100°C (1h) 焼入れ材を 450°C で再加熱した際の -196°C での衝撃破壊による粒界破面率 (破面はすべて脆性破面) と室温での  $\sigma_{0.2}$  の再加熱時間による変化を示している。また Fig. 9 は同一試料の粒界における Ni, P, S, Mn の P-P 値の変化を求めたものである。図中には示していないが、bulk の P-P 値は Ni が約 0.16 で P, S は 0 である。Mn は検出限界以下である。

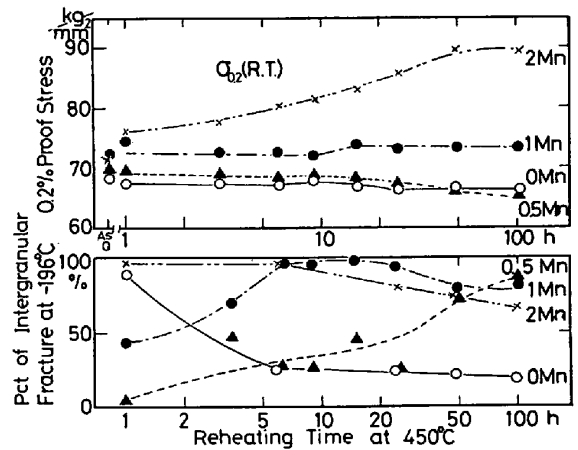


Fig. 8. Variation of 0.2% proof stress at room temperature and percentage of intergranular fracture at -196°C with reheating time at 450°C.

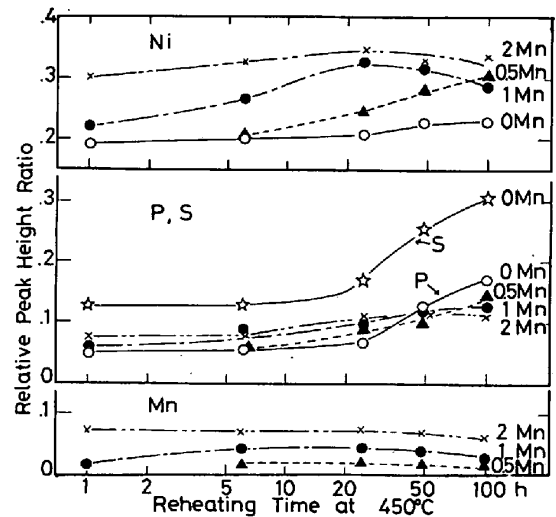


Fig. 9. Variations of relative peak height ratios of some elements at grain boundaries with reheating time at 450°C.

0% Mn 鋼では再加熱中の  $\sigma_{0.2}$  は長時間側でやや低下する程度でほとんど変化はない。しかし、粒界破面率は 1h で約 90% あるが、数時間で急激に 20% 台に減少し、それ以後は変化が小さい。ところが P, S の粒界濃度は長時間側で増加しており、粒界破面率の減少とは対応していない。これについては長時間側での粒界における S の存在形態の変化、 $\gamma_R$  の生成などの影響が考えられるが、破面観察では粒界破面上に大きな変化はなく、逆変態  $\gamma$  についても存在は認められない。

0.5% Mn 鋼における  $\sigma_{0.2}$  の大きさと再加熱時間による変化は、0% Mn 鋼のそれとほとんど同じであるが、粒界破面率の変化は全く様相を異にしている。粒界偏析元素についても Mn 添加鋼では S は認められないが、Fig. 9 に示すように Mn の偏析が現れる。これらの結果は再加熱による粒界脆化においても、Mn 無添加



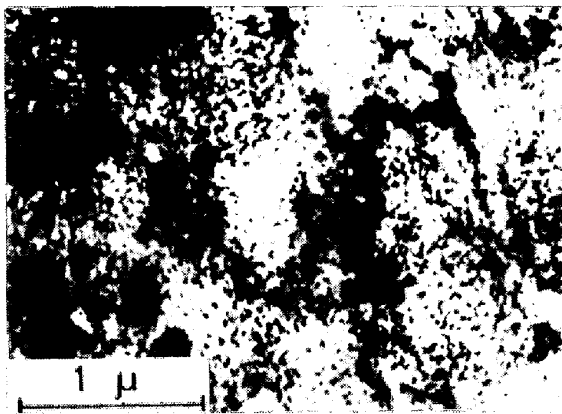


Photo. 4. Transmission electron micrograph of the 2 pct Mn steel reheated for 100 h at 450°C.

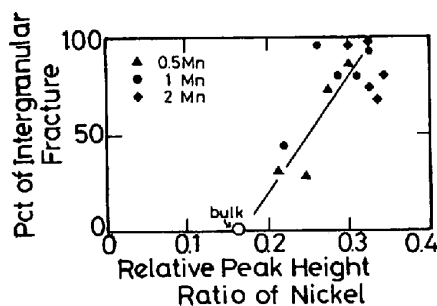


Fig. 10. Interrelation between relative peak height ratio of nickel at grain boundaries and percentage of intergranular fracture.

鋼では性質が異なることを示している。

Sの粒界偏析がないMn添加鋼の再加熱材の粒界脆化は、Mn量によつて大きな影響を受ける。粒界破面率が100%となる再加熱時間があるが、それがMn増加とともに短時間側に移行している。時効硬化との関連で見ると粒界脆化が最も顕著となる再加熱時間は、それぞれの鋼で時効硬化のごく初期にあつている。粒界偏析元素と粒界破面率との関係についてみると、Pは長時間側で単調増加傾向にあり粒界破面率の変化との関連は一般には弱い。Niには偏析量が極大となる時間があり、粒界破面率が最大になる時間に比較的良好に対応している。Niの偏析は時効硬化に先行しており、Mn量増加とともに偏析開始が早くなつている。ところでNi(Mn)のP-P値に極大値が現れることは特異な現象である。これらの元素の偏析帯の厚さは他の報告の結果<sup>11)14)</sup>と同程度であり、第2相形成による濃度上昇であるとは考えられない。Photo. 4は2% Mn鋼の450°C 100h再加熱材の透過電顕写真であるが、この写真に示すように時効硬化とともにマトリクス等に析出相が現れている。これが従来報告されているNiMn相<sup>12)</sup>であるとすると、マトリクス中のNi, Mn濃度が低下し平衡偏析量を低下させることになり、時効硬化の極大値に先行して、偏

析量に極大値が現れる結果をよく説明することができる。Fig. 10にNiのP-P値と粒界破面率の対応関係を示すが、両者には比較的良好な相関が認められる。MnについてもNiと同様の関係が、粒界破面率との間に認められており、現象的にはNi, Mnの粒界偏析によつて粒界破面率の変化を説明することができる。

以上の結果は、前述したFENGら<sup>11)</sup>の推論を基本的には裏づけることになつている。また、須藤ら<sup>14)</sup>は粒界偏析による脆化を必ずしも否定はしていないが、彼らの主要な議論である粒内強化に伴う相対的な粒界強度の低下だけでは、本系鋼の場合、0.5% Mn鋼のようにほとんど $\sigma_{0.2}$ ( $\sigma_B$ についても同様)が変化しないのに、顕著な粒界破面率の上昇があるような例は説明し難いと考えられる。

## 5. 結 言

極低炭素11Ni-1Mn鋼の極低温における機械的性質に及ぼすMnの影響について調べた結果、以下のことがわかつた。

(1) Mn無添加鋼は $\gamma$ 域からの急冷材で、すでに粒界破面が観察され、低温靱性が劣つている。この粒界脆化は、 $\gamma$ 域でのSの粒界偏析によるものと考えられ、0.5% Mnの添加によつて容易に防止される。

(2) Mn量が増えると再加熱時の粒界脆化が顕著になる。この粒界脆化は、時効硬化に先行するNi, Mnの粒界偏析と密接な関係を有している。

(3) Mnの添加はSの粒界偏析の防止、強度上昇などの利点があるが、同時にこの系の鋼では再加熱時の粒界脆化を助長するので、比較的少量の添加が望ましい。

(4) 前 $\gamma$ 粒径を微細にした11Ni-1Mo-0.5Mn鋼は、1h再加熱材で全く粒界破面は観察されず、550°C~650°C再加熱材は-255°C付近でも脆性破壊せずに、17 kg-m前後の吸収エネルギーを示す。

最後に、本研究の遂行に御援助いただいた中川龍一郎長はじめ金属材料技術研究所工業化部の諸氏、および液体Heの使用に際して数々の助言、便宜をいただいた東京大学低温センター鈴木満助教授、大島孝吉助手、工学部物理工学科 大山幹夫助手に深謝する謝意を表します。

## 文 献

- 1) W. JOLLEY: JISI, 206(1968), p. 170
- 2) G. T. HAHN, M. COHEN, and B. L. AVERBACH: 同上., 200(1962), p. 634
- 3) 長嶋晋一, 大岡耕之, 関野昌蔵, 三村 宏, 藤島敏行, 矢野清之助, 桜井 浩: 鉄と鋼, 58

- (1972), p. 126
- 4) 山中和夫, 小若正倫: 日本金属学会誌, 43 (1979), p. 1151
  - 5) 例えば渡辺十郎, 島崎正英: 「鋼の焼もどし脆性に関する研究」鉄鋼基礎共同研究会 (1976), p. 107  
田中淳一, 大内千秋, 大須賀立美: 「鋼の強靱性」, Climax Mol. Dev. Co. (Japan), (1971), p. 70
  - 6) 長井 寿, 柴田浩司, 藤田利夫: 鉄と鋼, 65 (1979), p. 1896
  - 7) K. NAGAI, K. SHIBATA, and T. FUJITA: Trans. ISIJ, 21 (1981), p. 127
  - 8) 吉村博文, 清水高治, 矢田 浩, 北島一徳: 鉄と鋼, 65 (1979), p. 681
  - 9) B. J. SCHULZ and C. J. MCMAHON, Jr.: Temper Embrittlement of Alloy Steels (ASTM STP 499), (1971), p. 104
  - 10) 須藤 一, 竹澤 博: 日本金属学会誌, 41 (1977), p. 1166
  - 11) H. C. FENG, E. A. WILSON, and C. J. MCMAHON, Jr.: 3rd Int. Conf. Str. of Metals and Alloys, Cambridge (1973), Paper 26
  - 12) D. R. SQUIRES and E. A. WILSON: Met. Trans., 3 (1972), p. 575
  - 13) 田中 実, 山本 襄: 「鋼の強靱性」, Climax Mol. Dev. Co. (Japan), (1971), p. 196
  - 14) 須藤 一, 村上 卓: 「粒界の偏析と鋼の強靱性」, 鉄鋼基礎共同研究会 (1979), p. 65