

18Mn-5Cr 系非磁性鋼の高硬度化および透磁率に 及ぼす合金元素および熱処理の影響

池 秉 河*・柴 田 浩 司*²

Effects of Alloying Elements and Heat Treatments on Hardness and Magnetic Permeability of 18Mn-5Cr-2Ni-C Steels

Byung-Ha CHI and Koji SHIBATA

Synopsis:

In order to obtain the basic information for developing high hardness non-magnetic steel, the effects of alloying elements and heat treatment on various hardening mechanisms and magnetic permeability were investigated in 18Mn-5Cr-2Ni-C steels. Large work hardening was not always found in steels which were presumed to have low stacking fault energy. This fact could be qualitatively explained by the relationship between the formation mechanism of deformation twin and pre-existing dislocation configuration, and by the effect of SFE on a breaking down of Interstitial-Substitutional complexes. Vanadium increased hardness effectively through precipitation of fine V_4C_3 carbide, whereas it reduced an amount of ϵ martensite produced by cold working. Silicon addition enhanced the precipitation of V_4C_3 and strain aging. The increase in hardness could be kept even after the reversed transformation of ϵ martensite. In high C steels, permeability was increased when M_3C carbide precipitated. Through suitable heat treatment, a steel with high hardness around HV 650 and very low permeability could be obtained.

Key words: high Mn steel; non-magnetic steel; hardness; permeability; work-hardening; epsilon martensite; deformation twin; strain aging; precipitation hardening; carbide; stacking fault energy; vanadium addition; silicon addition.

1. 緒 言

近年、コンピューター、VTR (Video Tape Recorder)、複写機等の磁気メモリを使用する機器の需要が急増している。これらの磁気メモリ機器や強磁場技術周辺機器には非磁性鋼が使用され、非磁性鋼に対してより高硬度、低透磁率が要求されるようになっている^{1)~4)}。

非磁性鋼の強化手段としては、C、N等の侵入型溶質元素による固溶強化および歪み時効、冷間加工による加工強化、時効処理による析出強化、積層欠陥の導入、 ϵ マルテンサイト(以下 ϵ と略す)の生成等が挙げられるが、実際にはこれらの強化機構をいくつか同時に利用するのが普通である。しかし、これらの強化法を用いることによって透磁率の上昇を伴う場合があり、強化作用と磁気特性の変化を関連して検討しなければならない。

一般に、非磁性鋼としてはCr-Ni系または高Mn系オーステナイト鋼が用いられる。高Mn系鋼はCr-Ni

系鋼に比べ、一般に耐食性は劣るが、透磁率が低く⁵⁾、経済性の面でも有利である⁶⁾⁷⁾。

本研究では、高硬度非磁性鋼開発の基礎研究として、おもに18Mn-5Cr-2Ni系鋼を用い、さまざまな強化機構および磁気特性に及ぼす合金元素の影響を調べた。

2. 実 験 方 法

Table 1に供試鋼の化学成分を示す。供試鋼の組成は、強磁性である α' マルテンサイトが冷間加工によって誘起されないように、 γ 相の安定度を十分考慮して合金設計を行い、80%冷間加工材の透磁率の測定より確認した。Kシリーズ鋼は、V添加の影響を調べるためVを0~1%まで変動させたものである。Mシリーズ鋼は、C、Siを増量添加した場合の硬度の変化を調べるため、Cを0.4~0.8までSiを0.75~2%まで変動したものである。その中でMA鋼は、溶解によるばらつきを調べるためKC鋼と同じ成分を目標にしたものである。K、M

平成2年9月本会講演大会にて発表 平成3年8月19日受付 (Received Aug. 19, 1991)

* 東京大学大学院 工博 (Graduate School, The University of Tokyo)

*² 東京大学工学部 工博 (Faculty of Engineering, The University of Tokyo, 7-3-1 Hongo Bunkyo-ku, Tokyo 113)

Table 1. Chemical composition of steels (wt%).

	C	Si	Mn	Ni	Cr	V	Al	N
KA	0.42	0.68	17.86	2.04	5.12	—	0.018	0.0237
KB	0.43	0.72	17.40	2.03	5.00	0.50	0.025	0.0454
KC	0.40	0.67	17.52	2.05	5.01	0.96	0.021	0.0255
MA	0.40	0.75	18.3	2.1	5.13	0.97	0.024	0.026
MB*	0.40	0.75	17.9	2.1	5.02	0.94	0.013	0.0016
MC	0.40	2.01	18.1	2.1	5.11	0.94	0.028	0.014
MD	0.82	2.02	17.9	2.1	5.06	—	0.033	0.019
ME	0.83	2.04	18.2	2.1	5.16	0.95	0.032	0.017
MF	0.40	4.08	18.38	2.00	5.13	0.92	0.018	0.0129
1Y	0.08	0.33	19.65	0.49	19.7	0.05	<0.005	0.544
7Y	0.34	0.32	19.25	0.49	19.3	0.04	<0.005	0.284
DQ	0.38	0.007	17.47	—	5.05	—	—	0.0013
LH	0.39	0.009	18.10	5.06	—	—	—	0.0007

(* Boron : 24 ppm)

シリーズ鋼のほかの供試鋼は、おもに冷間加工による硬化に及ぼすマトリックス組成の影響をみるために用いたものである。1Y鋼と7Y鋼は、20Mn-20Cr鋼をベースにトータル(C+N)量を一定にし、1Y鋼はNのみ、7Y鋼は1Y鋼のNの一部をCで置換したものである。DQ鋼とLH鋼は0.4C-18Mn鋼におおの5%Cr、5%Niを添加したものである。

熱処理は1200°Cで1h溶体化処理(水冷)を行った。冷間圧延は室温で0~80%まで行い、冷間加工後の加熱(以後再加熱と記す)は300~800°C間で1h施した。その後、硬度測定(ピッカース硬度計、荷重20kg)、引張試験、組織観察、振動型磁力計(VSM)による透磁率の測定等を行った。

ϵ の挙動はX線回折により定量分析を行って調べた。試片の作製は、冷間圧延後鏡面研磨してから10%しゅう酸液中で電解研磨し表面の加工層を取り除いた。 ϵ 量の比較は(200) γ 面と(10 \cdot 1) ϵ 面の回折線の積分強度の比を比較することによって行った。

析出物の同定は電解抽出残渣を用い、X線回折により行った。組織観察は光学顕微鏡および薄膜またはレプリカを用い、透過型電子顕微鏡(TEM)にて行った。

3. 結果および考察

3.1 加工硬化に及ぼす合金成分の影響

本実験に用いた供試材の溶体化処理のままの状態の硬度と冷間加工状態の硬度の差を比較した結果を、Fig. 1からFig. 3に示す。また、溶体化処理のままの状態での硬度と ϵ 生成の有無をTable 2に示す。Table 2における溶体化処理状態での硬度の相違は、それぞれの鋼の固溶強化の程度の違い、 ϵ の有無によるものと考えられる。侵入型元素による固溶強化は、従来から説明されてきた溶質原子による格子歪み効果(寸法効果)のほか、侵入型原子と置換型原子の間で熱力学的に生じる結合体

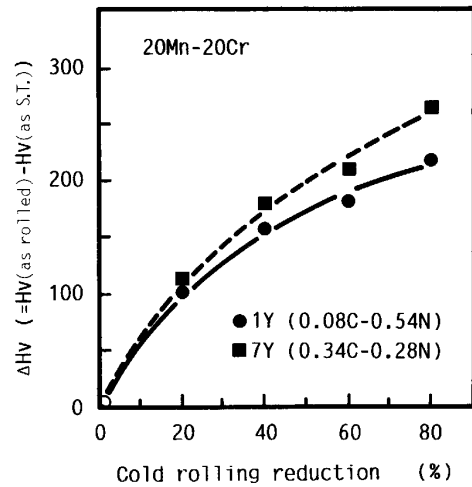


Fig. 1. Effect of C and N on the increase in Vickers hardness by cold-rolling for 20Mn-20Cr steels.

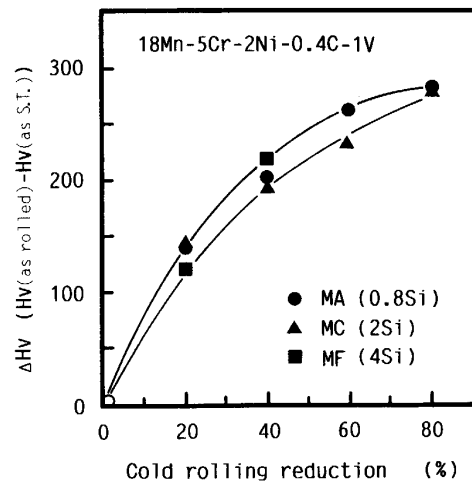


Fig. 2. Effect of Si addition on the increase in Vickers hardness by cold-rolling for 18Mn-5Cr-2Ni-0.4C-1V steels.

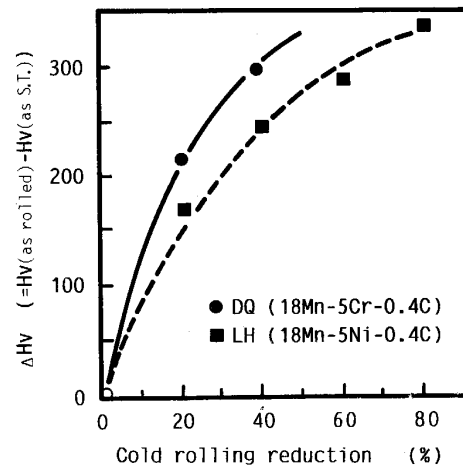


Fig. 3. Effect of Cr and Ni addition on the increase in Vickers hardness by cold-rolling for 18Mn-0.4C steels.

Table 2. Vickers hardness of steels in as-solution treatment condition and the tendency of γ (fcc) \rightarrow ϵ (hcp) transformation.

No.	MA	MC	MF	1Y	7Y	DQ	LH
HV	183	194	239	258	235	211	142
ϵ	○	○	○	×	×	◎	×

× : Not transformed ○ : Induced by cold-working.
◎ : ϵ phase exists in as solution treated condition

(本研究では IS 結合体と称する) の生成傾向と密接に関係していると考えられる⁸⁾. Fe-(Cr, Mn)-(C, N) 系鋼での IS 結合体の生成傾向は合金元素間の相互作用係数から⁹⁾定性的に $\text{Cr-N} \gg \text{Cr-C} \approx \text{Mn-N} \gg \text{Mn-C}$ の順に大きいことが推察される. また, 基本組成が同じ場合, Si など C, N の活量を上昇させる元素を添加すると, IS 結合体の生成傾向が上昇すると考えられる. ϵ が生成していない場合は, Table 2 で示すように, 高Cr高Mn高N鋼の1Y鋼に比べ, 高Cr高Mn高Cの7Y鋼の硬度が低く, IS 結合体の生成傾向と溶体化処理状態での硬度とのよい対応を示している.

Fig. 1 に示すように, 20Mn-20Cr 鋼の N の一部を同一重量の C で置換すると冷間加工による硬度の上昇が大きくなる. Fig. 2 は 18Mn-5Cr-0.4C 鋼で Si をおのおの 0.8~4% まで変動した MA, MC, MF 鋼の冷間加工による硬度上昇を比較したものであるが, Si 添加量の相違にかかわらずこれらの鋼の間で顕著な差がなく, いずれも図で示したバンドの中にはいる. Fig. 3 は C で強化した 18Mn 鋼におおの 5%Cr, 5%Ni を添加した鋼の結果であるが, Ni 添加の LH 鋼に比べ Cr 添加の DQ 鋼の硬度上昇が大きい. これはおもに LH 鋼では加工により ϵ が生成しないのに対し, DQ 鋼では ϵ が生成することによるものと考えられる.

一般に積層欠陥エネルギー (以下 SFE と略す) と加工硬化の関係は SFE が低いと加工硬化が大きいと言われている. SFE に及ぼす合金元素の影響は測定者および供試材の成分系によって異なるが, 本論文の合金添加量の範囲では, N^{10)~14)}, Si¹⁰⁾¹⁵⁾, Cr¹⁰⁾¹⁵⁾ は低下の傾向, C^{10)~12)}, Ni¹⁰⁾¹⁵⁾ は上昇の傾向を示すことが推察される. しかし, Fig. 3 を除くと Fig. 1, 2 の結果ではいずれも推察される SFE の高低と無関係または反対の傾向を示す. 以下に 1Y 鋼と 7Y 鋼において, SFE が低いと推察される鋼の加工硬化が必ずしも大きくならない理由について考える.

Fig. 1 用いた試料の X 線 (220) γ 回折ピーク半値幅を, 冷間加工率をパラメーターとして整理した結果が Fig. 4 である. 加工による硬度の上昇は半値幅とよく対応している. X 線回折線幅の広がり (line broadening)

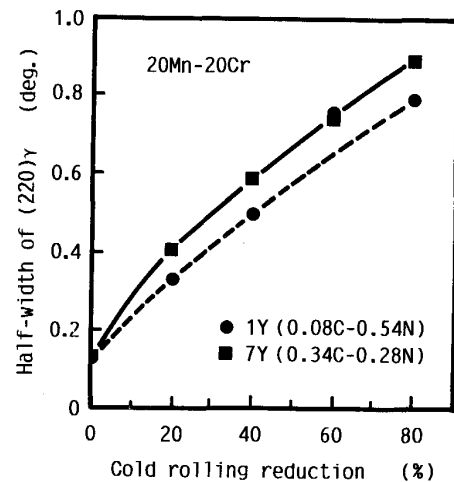


Fig. 4. Change of half-width of (220) γ X-ray diffraction peak with cold-rolling for 20Mn-20Cr steels.

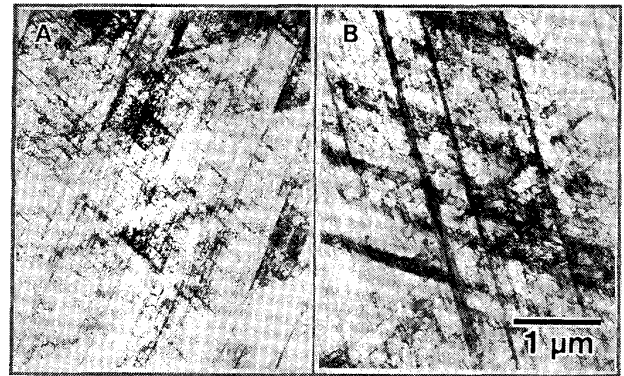


Photo. 1. Transmission electron micrographs of Steels 1Y (A) and 7Y (B) deformed by 20% tensile strain.

が加工によって導入された微視的歪み量に比例¹⁶⁾していると考えられると, 加工によって導入される微視的歪み量は推察される SFE の高低とはあまり関係ないことになる.

Photo. 1 は, 常温引張変形材の透過電顕観察結果を 1Y 鋼と 7Y 鋼とで比較したものである. N のみ添加した 1Y 鋼に比べ N の一部を C で置換した 7Y 鋼の方が双晶生成傾向が大きく, 双晶生成傾向が必ずしも推定される SFE の高低と対応しないことが分かる. この結果は, Chū⁸⁾が 15Cr-15Ni 系鋼で C および N 添加鋼を常温引張変形材と比較観察した結果と一致している. こうしたことが生じる原因についての詳細については明らかではないが, 現在のところ以下のようなことが可能性として考えられる. すなわち双晶変形が生じるためには, 例えばポール機構¹⁷⁾のように部分転位が多数発生し, 動かなければならない. もし, SFE が低いか, 他の原因により双晶が生じる前に平面状の転位組織が発達している, 不動転位も多く生じていることが推察され

る。また、部分転位が動いても、他のすべり系の転位と反応して不動転位化しやすいことも考えられる。このような状況では、双晶変形は生じにくい。

Fig. 2 で示すように、SFE を大きく低下させると推察される Si の添加量を変化してもほぼ同じ加工硬化となる。この原因としては、Si の増量添加により平面状転位組織の形成傾向が増大し、溶体化処理ままの状態で存在する IS 結合体が破壊されやすくなる¹⁸⁾¹⁹⁾ことも加工硬化を小さくすることに一部寄与しているようにも考えられる。こうした加工軟化が大きくなる反面、 ϵ の生成量が多くなるため加工硬化も大きくなり、両者の間でバランスが取れたためと考えられる。

3・2 冷間加工材の再加熱による硬度変化

80%冷間加工後 300°C から 800°C の間で等時加熱 (1h) した際の、MA, MB, MC 鋼の硬度変化を Fig. 5 に示す。回復および再結晶に及ぼす影響を調べるため B を添加した MB 鋼は、ベースの MA 鋼と 800°C 再加熱までほとんど硬度の差が認められずほぼ同じ挙動を示す。一方、Si を 0.75 から 2% に増量添加した MC 鋼は、MA 鋼に比べ低温域での、1h 再加熱による硬度の上昇が顕著に大きい。

Fig. 6 に 0.4C-0.8Si ベースの 0V 鋼 (KA 鋼) と 1V 鋼 (KC 鋼) および 0.8C-2Si ベースの 0V 鋼 (MD 鋼) と 1V 鋼 (ME 鋼) を 80%冷間加工した後、再加熱した際の硬度の変化を示す。KC 鋼の溶体化処理まま材の場合、約 500°C 付近から析出による硬度上昇が認められるが V 無添加の KA 鋼の硬度上昇はほんのわずかにしか認められない。一方、80%冷間加工材では KA,

KC 鋼ともに 300°C 以上での再加熱による硬度上昇がほとんど認められない。また、両鋼での最高硬度に差がほとんど認められなく、V 添加鋼は V 無添加鋼に比べ硬度が大きく低下する温度が V の添加により多少高温側に移行するのみである。しかし、0.8C-2Si ベースの MD 鋼 (0V), ME 鋼 (1V) は全体的に KA, KC 鋼より高い硬度を示すとともに ME 鋼では V 添加による顕著な硬度上昇が認められる。すなわち、溶体化処理まま材では再加熱すると KC, ME 鋼ともに V 添加による析出硬化が認められるが、80%冷間加工材の場合、同じ 1V 添加の KC 鋼と ME 鋼でも、C と Si 添加量の多い ME 鋼の方が硬度上昇が大きい。550°C での再加熱では、MD 鋼は硬度が低下しはじめているのに対して、ME 鋼は硬度のピークを示す。ME 鋼の等時加熱による最高硬度は 550°C で、ピッカース硬度 600 以上の高硬度が得られる。

より高硬度を得る熱処理条件を調べるため、最も硬度の高い ME 鋼の 60% および 80%冷間加工材を用い、450°C, 500°C, 550°C で等温加熱による硬度の変化を調べた。結果を Fig. 7 に示す。60%冷間加工材はいずれの温度でも硬度が上昇するのに対して、80%冷間加工材は 450~500°C では硬度が上昇するが 550°C では 1h 以降硬度が著しく低下する。80%冷間加工材を 450°C で 50h 程度等温保持するとピッカース硬度 640 程度の最高値が得られる。

冷間加工材の再加熱による硬度の変化は、歪み時効、析出硬化の硬化因子と回復、再結晶、 ϵ の逆変態 (ϵ が生成している場合) などの軟化因子のバランスにより決

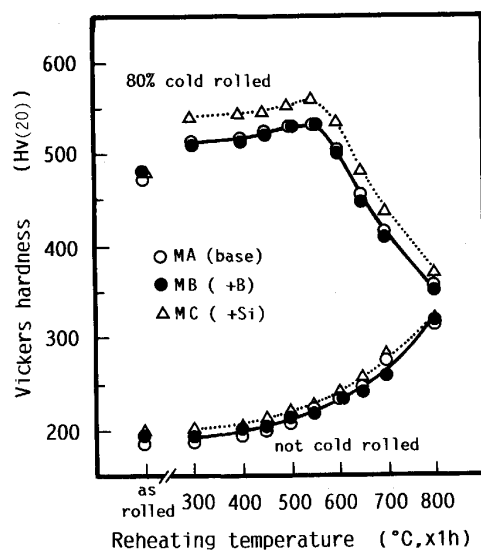


Fig. 5. Change of Vickers hardness of steels with and without 80% cold-rolling with isochronal reheating.

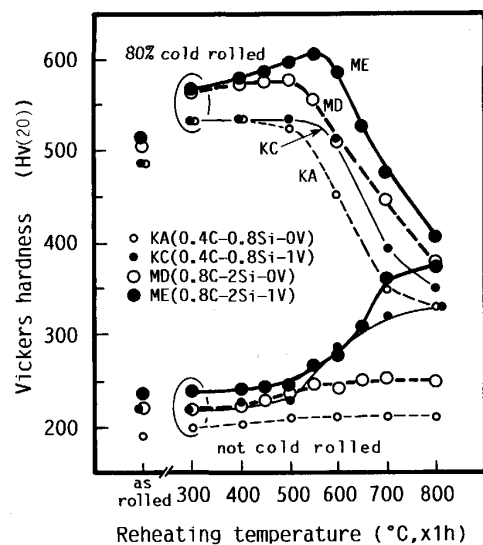


Fig. 6. Effect of V addition on Vickers hardness after isochronal reheating of steels with and without 80% cold-rolling.

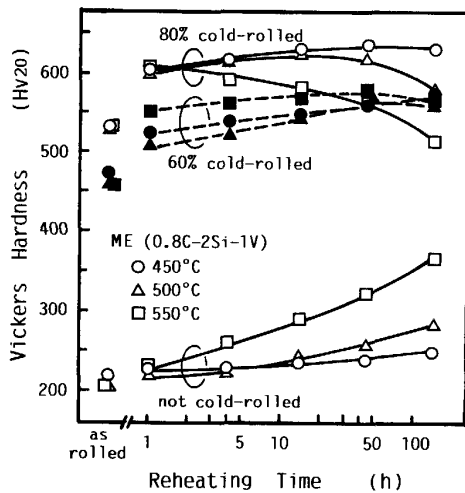


Fig. 7. Change of Vickers hardness of 60% and 80% cold-rolled ME steel with isothermal reheating.

まる。侵入型原子の拡散により律速される静的歪み時効は、比較的低い温度で生じるが、微細炭化物の析出による硬度の上昇は、置換型原子の拡散がある程度活発に生じる温度での再加熱が必要である。300°C、1h 再加熱による硬度の上昇は、主として炭素の歪み時効による硬化と ϵ の逆変態による軟化のバランスによるものと考えられる。Fig. 5 で示すように、Si 増量添加材の 300°C 再加熱による硬度上昇の度合いが大きい。これは、Si と C が固溶体の中で反発相互作用を持つため^{9) 20) 21)}、Si の増量添加により C の活量が上昇し、歪み時効が促進されることに起因すると考えられる。

Fig. 8 は KA 鋼と KC 鋼を室温、-80°C、-196°C でおよそ 30% 圧延したものと、その後 300°C で 1h 加熱したものの硬さと ϵ の X 線回折ピークの相対強度である。X 線による ϵ の定量の実験精度の問題や加工による集合組織の影響などのため、 ϵ の定量に伴う誤差は比較的大きいと思われるが、硬度変化に及ぼす ϵ の生成およびその逆変態の影響に関して以下のように考察できる。まず、V 無添加の KA 鋼の方が 1%V 添加の KC 鋼より ϵ の生成傾向が強い。すなわち、V は ϵ の生成を抑制することが認められる。KA 鋼の -196°C 圧延材の ϵ 量が少ないのは、 $\epsilon \rightarrow \alpha'$ 変態が生じたためと考えられる。圧延まま材の硬度は、KA 鋼の -196°C 圧延材で最も高く、他は ϵ の多いものほど硬度が高い。これらの鋼を 300°C で 1h 再加熱すると、 ϵ は逆変態によりほとんど消滅する。この再加熱の際、硬度はわずかに上昇しその硬度上昇の大きさは、 ϵ 生成傾向の小さい KC 鋼の方が KA 鋼より大きい。KA 鋼、KC 鋼いずれにおいても、300°C 再加熱により硬度がわずかにでも上昇することから、歪み時効による硬度上昇が ϵ の逆変態によ

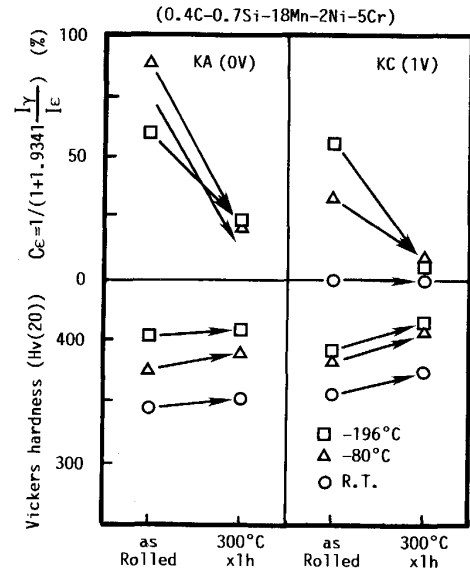


Fig. 8. Change in Vickers hardness and amount of ϵ phase by 300°C-1h reheating after rolling by 30% at several temperatures.

る硬度低下を上回ることが分かる。 ϵ が生じていない場合の歪み時効による硬度上昇は KC 鋼の室温圧延材のデータからおよそビッカース硬度 20 と知れる。 ϵ が逆変態する際、完全に ϵ の影響が消失するのか、またはなんらかの欠陥を残して硬度に寄与するのかについては、はっきりした実験上の証拠が得られず不明である。

一方、300°C より高い温度での再加熱では、必然的に加工により強化されたマトリックスの回復または再結晶が生じる。一般に加工度の高いほど加工による内部エネルギーの蓄積が大きく回復および再結晶が促進される。従って、析出による硬度上昇を加工硬化とともに利用しようとする、析出を促進するとともに回復および再結晶を遅延することが望ましい。詳しい原因は不明であるが、15Cr-15Ni 系オーステナイト鋼では、ppm オーダーの B の添加に顕著な再結晶遅延効果があることが見出されている⁸⁾。またそれと同時に、B 添加による再結晶の遅延効果は、Mo との複合添加でさらに大きくなるが、C、N との複合添加ではほとんど効果が認められないかやや逆の効果を示すことも観察されている。Fig. 5 に示すように、C を含む本系鋼でも B の再結晶遅延効果はほとんど認められない。

80% 冷間加工後 550°C、1h 再加熱した MD および ME 鋼の薄膜を TEM 観察したところ、V 無添加材の MD 鋼は部分的に再結晶しているが、V 添加材の ME 鋼では再結晶が認められない。MD 鋼および ME 鋼を 80% 冷間加工後、500°C で 100h 再加熱した場合の TEM 組織は、V 無添加 MD 鋼の方が V 添加 ME 鋼に比べ著しく回復が進んでおり、微細 V_4C_3 炭化物による回復の

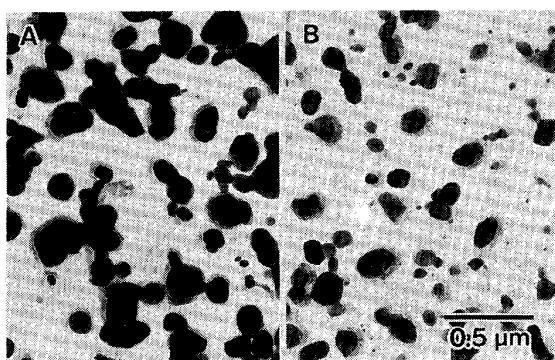


Photo. 2. Transmission electron micrographs of extraction replicas for Steels MD(A) and ME(B) reheated at 550°C for 1h after 80% cold-rolling.

遅延効果が推察された。Photo. 2 は、80%冷間加工後 550°C、1h 再加熱した場合のカーボン抽出レプリカの TEM 写真である。V 添加により比較的大きな析出物の生成が抑制される傾向を示すと同時に、V 添加鋼では微細な析出物の密度が著しく高い。これらの析出物を透過電顕による電子線回折および電解分離によって抽出された残渣の X 線回折で調べた結果、比較的大きい析出物は $M_{23}C_6$ または M_3C 型炭化物で、微細な析出物は V_4C_3 型炭化物であることが明らかとなった。V 添加によって $M_{23}C_6$ または M_3C 型炭化物の粗大化および生成が抑制されるのは、本系鋼で生成される炭化物の中で V_4C_3 が最も合金元素 1 原子当たりの C の割合が高いため、少量の V_4C_3 の生成により多量の C が消費され、比較的大化しやすい $M_{23}C_6$ 、 M_3C の生成が抑制されるためと考えられる。また、V による硬化は、高 C、高 Si の場合に一層効果的である (Fig. 6)。これは Si、C の増量による炭化物析出の促進によるものと考えられる。

3.3 磁気特性に及ぼす熱処理の影響

M シリーズ鋼の溶体化処理まま材、80%冷間加工材および冷間加工後 550°C、1h 再加熱材の、VSM による透磁率測定結果を Fig. 9 に示す。溶体化処理まま材はいずれも透磁率が 1.002 以下である。80%冷間加工により多少透磁率が上昇するが、1.005 以下である。冷間加工材に硬度のピークを示す 550°C、1h の再加熱をほどこすと 0.4C 鋼の MA~MD 鋼の透磁率はさほど変わらないが、0.8C 添加鋼の MD、ME 鋼の透磁率は 1.01 以上になる。とくに、V 無添加の MD 鋼の透磁率は 1.1 まで上昇する。等時加熱で最高硬度を示した ME 鋼の冷間加工材は、550°C、1h 再加熱で 1.03 まで透磁率が上昇するが、さらに硬度の高い 450°C、144h 再加熱では透磁率の上昇がかなり小さく、約 1.003 程度の値を示す。すなわち、熱処理条件によって透磁率が大きく変化する。

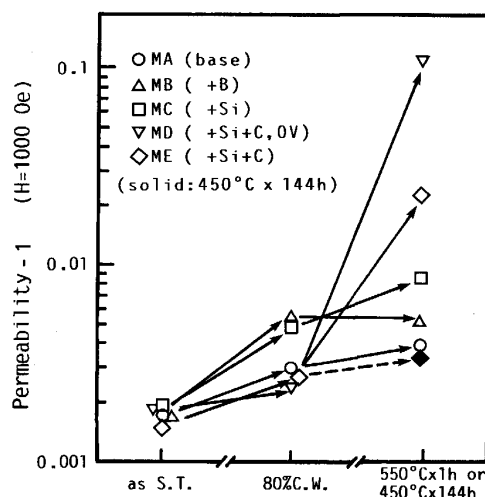


Fig. 9. Permeability of M series steels in the conditions as-solution treated, 80% cold rolled and reheated at 450°C for 144h or 550°C for 1h after 80% cold-rolling.

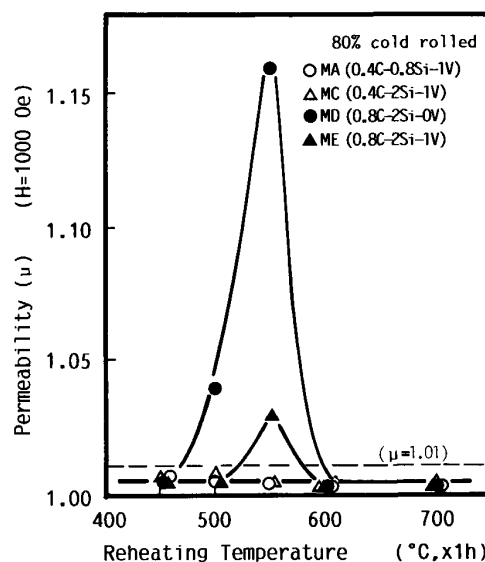


Fig. 10. Change of permeability of 80% cold-rolled M series steels with isochronal reheating.

Fig. 10 は、熱処理による透磁率の変化をさらに詳しく調べるため、450~700°C 間でおおの 1h 再加熱した際の透磁率を、再加熱温度をパラメーターとして整理した結果である。一見して分かるように、0.4C 鋼 (MA、MC 鋼) はいずれの温度でも 1.01 以下の低い透磁率を示すが、0.8C 鋼 (MD、ME 鋼) は 500~550°C で透磁率の上昇が見られる。V 無添加鋼の方が 1V 鋼より透磁率の上昇が顕著である。0.8C 鋼で観察される透磁率の上昇は、600°C 加熱で見られなくなるが、この原因については、後述する。

再加熱による透磁率上昇の原因の可能性としては①再加熱により強磁性の析出物が生成する、②炭化物の析出

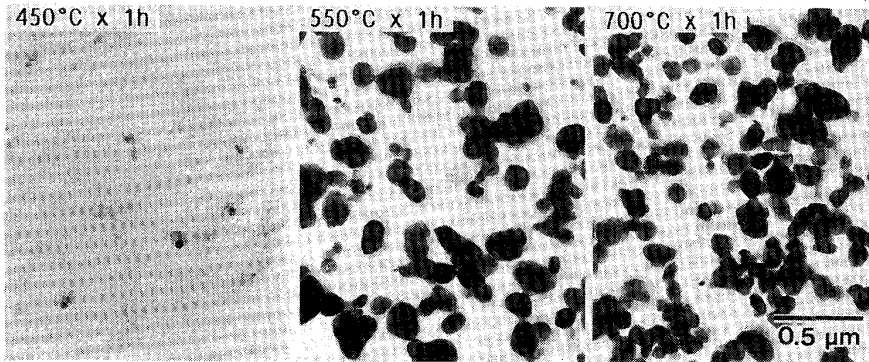


Photo. 3. Transmission electron micrographs of extraction replicas for Steel MD reheated at 450 ~ 700°C for 1h after 80% cold-rolling.

によって、その周りのマトリックスのオーステナイト安定化元素濃度が低減し、強磁性相であるフェライトが生成することが考えられる。これらのどちらが効いているかを以下に検討する。

Photo. 3 は、再加熱温度によって最も透磁率の変化が激しい MD 鋼を、80%冷間加工後、450, 550, 700°C で 1 h 再加熱してから抽出レプリカ法で析出物を抽出し、透過電顕で観察した結果である。再加熱温度の上昇に伴い著しく析出物の数および大きさが増大する。従って 550°C 再加熱で透磁率がピークを示すことと析出物の量とは直接の関係はない。最も透磁率の高い 550°C, 1 h 再加熱材を X 線回折で調べた結果、強磁性相の α' またはフェライトは検出できなかった。 α' あるいはフェライトの量がわずかだと、X 線による bcc 相の検出が難しい可能性もあるので、550°C, 1 h 再加熱材を透過電顕観察した。その結果、Photo. 4 に示すように、極くまれではあるが、粗大化した析出物の周りに、非常に転位密度の低い部分の生じることが観察された。しかし、この部分を電子線回折で解析しても bcc の回折は観察されない。すなわち、こうした低転位密度領域はオーステナイト相であると判断される。この領域の転位密度が非常に低いのは、Cr, C 等の合金成分が析出物に吸収され、回復および再結晶が他の部分より優先的に進んだ結果によるためと考えられる。

再加熱中に生じる析出物の種類を調べるため、Fig. 10 と同様な処理を施した試料から電解分離法で残渣を抽出し、X 線回折した。その結果を Table 3 にまとめて示す。ほとんどの場合、 $M_{23}C_6$ が主炭化物であり、高 C (0.8% C) 鋼では M_7C_3 も観察される。 V_4C_3 は比較的高温ないし高 C 鋼で生成しやすい傾向を示す。 M_3C は高 C 鋼である MD, ME 鋼の 550°C でのみ同定され、 M_3C 型炭化物の出現と透磁率の上昇がよく一致している。 Fe_3C は室温で強磁性であることが知られているので²²⁾²³⁾、 Fe_3C の Fe の一部が Mn が置換されると、Mn 含有量の増加に伴いキュリー点が低下するとの研究

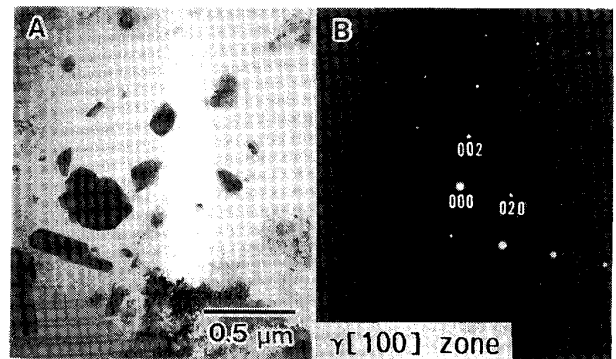


Photo. 4. Transmission electron micrograph and diffraction pattern of Steel MD reheated at 550°C for 1h after 80% cold-rolling. The diffraction pattern reveals that the bright area around coarse precipitates is not ferrite but austenite.

結果²⁴⁾もあり不明な点も残るが、 M_3C の析出が MD, ME 鋼の透磁率の上昇の主な原因と考えられる。一方、佐伯ら^{25) 26)} は、15Mn-2Cr-0.72C-2.6Si 鋼では、600°C での等温加熱により析出物の量の変化に伴い透磁率が上昇すると報告している。彼らによると、100 min 程度の保持材から粒界析出物とともにパーライト状生成物が出現する。1000 min 保持材の抽出残渣を X 線回折で調べた結果、 $M_{23}C_6$, M_6C とともに M_3C 型の炭化物も同定されたが、抽出残渣をメスバウアースペクトルで調べても明確な磁気分裂を示さないことから、彼らは 600°C 加熱での透磁率上昇のおもな原因は、パーライト状生成物とともに生成する α 相によるものとしている。佐伯らの用いた 15Mn-2Cr-0.7C-2.6Si 鋼では、本研究で用いた鋼より Mn 量が少ないため α 相が生じやすい²⁷⁾ものと考えられる。同じ C 量の場合 V 添加鋼の方が V 無添加鋼に比べ透磁率の上昇が小さく、V 添加による透磁率上昇の抑制効果が認められた。これは本系鋼で現れる炭化物の中で V_4C_3 は金属 1 原子当たりの結合 C 原子の割合が最も大きいため、少量の V_4C_3 の生成によって比較的少量の C が炭化物の中に吸収され、透磁率上昇の原因となる M_3C の生成がある程度抑

Table 3. Extracted precipitates identified by X-ray diffraction analysis for M series steels reheated at 450°C ~ 700°C for 1h after 80% cold-rolling.

Aging temp.	MA	MB	MC	MD	ME
450°C	—	—	—	—	V ₄ C ₃
500°C	—	—	—	—	V ₄ C ₃
550°C	M ₂₃ C ₆	M ₂₃ C ₆	—	M ₃ C M ₂₃ C ₆	M ₃ C M ₂₃ C ₆ V ₄ C ₃
550°C	M ₂₃ C ₆	M ₂₃ C ₆	—	M ₃ C M ₂₃ C ₆	M ₃ C M ₂₃ C ₆ V ₄ C ₃
600°C	M ₂₃ C ₆ (V ₄ C ₃)	—	M ₂₃ C ₆ (V ₄ C ₃)	M ₂₃ C ₆ M ₇ C ₃	M ₂₃ C ₆ M ₇ C ₃ V ₄ C ₃
700°C	M ₂₃ C ₆ V ₄ C ₃	—	M ₂₃ C ₆ V ₄ C ₃	M ₂₃ C ₆ M ₇ C ₃	M ₂₃ C ₆ M ₇ C ₃ V ₄ C ₃

() : Very weak — : Not analyzed

制されるためと考えられる。

4. 結 論

高硬度高 Mn 非磁性鋼を開発するための基礎研究として 18Mn-5Cr-2Ni 系鋼を用い、冷間加工による加工硬化挙動、加工材の再加熱による硬度の変化、加工およびその後の再加熱による透磁率の変化などを調べ、以下のよう結果を得た。

(1) 本系鋼の冷間加工による硬度上昇は文献より推察される SFE の高低とは必ずしも対応しない。この理由は今のところ明らかではないが、SFE の低い場合ほど IS 結合体が加工により破壊されやすいこと、変形双晶の生成傾向が、あらかじめ形成される転位組織によって影響を受け、SFE が低い場合に変形双晶が生じやすいとは必ずしも言えないことが可能性として考えられる。

(2) V 添加は ϵ の生成を抑制する。

(3) 再加熱により ϵ が逆変態しても硬度は上昇する。

(4) 0.8C 鋼を冷間加工後、500~550°C で再加熱すると透磁率が上昇する。この時、X 線回折、電子線回折、透過電子顕微鏡観察で bcc 相が認められない。この透磁率の上昇は、M₃C 型炭化物の生成と対応していることから、セメントタイトの生成に起因すると考えられる。

(5) V の添加は、V₄C₃ 型炭化物の粒内微細析出による析出硬化および回復の遅延効果を示す。また、V は M₃C 型炭化物の生成を抑制するため、再加熱による透磁率の上昇も低下させる。

(6) V 添加による析出硬化は高 C、高 Si、高 V ほど顕著である。高 Si で析出硬化が顕著なのは、Si が C の活量を上げ V₄C₃ の析出を促進するためと考えられ

る。

(7) 18Mn-5Cr-2Ni-1V-2Si-0.8C 鋼を 450°C で 144 h 再加熱することにより、1.003 という低透磁率で HV 650 に迫る高硬度が得られた。

終わりにあたり、試料を溶解して下さった新日本製鉄(株)第二技術研究所の安保秀雄、中沢崇徳、堀谷貴雄、天藤雅之の諸氏に深く感謝いたします。また、学部学生として研究に御協力いただいた倉本繁君(現:東京大学大学院)、森山直規君、藤波新君に感謝いたします。

文 献

- 1) 金井良昭:特殊鋼, 31 (1982) 6, p. 13
- 2) 非磁性鋼における最近の進歩(非磁性鋼調査研究委員会編)(1990)[日本鉄鋼協会]
- 3) 本蔵義信:日本金属学会会報, 24 (1985), p. 512
- 4) 特殊鋼, 33 (1984) 5
- 5) K. NOHARA and Y. HABU: Proc. Conf. on Mn Containing Stainless Steels, ASM International (1987)
- 6) 長井 寿, 石川圭介:熱処理, 30 (1990), p. 21
- 7) 沢 繁樹:日本金属学会会報, 18 (1979), p. 573
- 8) B. H. CHI, T. NAKAZAWA and K. SHIBATA: ISIJ Int., 30 (1990), p. 615
- 9) T. NISHIZAWA: Bull. Jpn. Inst. Met., 12 (1972), p. 401
- 10) R. E. SCHRAMM and R. P. REED: Metall. Trans. A, 6 (1975), p. 1345
- 11) P. R. SWANN: Corrosion, 19 (1963), p. 102
- 12) R. FAWLEY, M. A. QUADER and R. A. DODD: Trans. AIME, 242 (1968), p. 771
- 13) D. L. DOUGLASS, G. THOMAS and W. R. ROSER: Corrosion, 20 (1964), p. 15
- 14) D. DULIEU and J. NUTTING: Met. Development in High Alloy Steels, Iron Steel Inst. Spec. Rep. No. 86, London (1964), p. 140
- 15) C. G. RHODES and A. W. THOMPSON: Metall. Trans. A, 8 (1977), p. 1901
- 16) P. GAY, P. B. HIRSH and A. KELLY: Acta Metall., 1 (1953), p. 315
- 17) 金属の強さ(鈴木秀次監修)(1972), p. 262 [アグネ]
- 18) K. SHIBATA, M. KOGITA, C. CHEN and T. FUJITA: Trans. ISIJ, 28 (1988), p. 406
- 19) K. ODA, N. KONDO and K. SHIBATA: ISIJ Int., 30 (1990), p. 625
- 20) H. HOLMBERG, J.-O. NILSSON and P. LIU: ISIJ Int., 30 (1990), p. 594
- 21) J. F. ELLIOT, M. GLEISER and V. RAMAKRISHNA: Thermochemistry for Steel Making, Vol. 2 (1963) p. 564 [Addison-Wesley Publishing Co., Reading, Mass.]
- 22) 渡辺 浩, 篠原 猛:日本金属学会会報, 7 (1968), p. 433
- 23) H. LIPSON and N. J. PETCH: J. Iron Steel Inst., 142 (1940), p. 95
- 24) G. P. HUFFMAN, P. R. ERRINGTON and R. M. FISHER: Phys. Stat. Solid., 22 (1966), p. 473
- 25) 佐伯 修, 高田 寿, 須藤正俊, 大木継秋:鉄と鋼, 67 (1981), A93
- 26) 佐伯 修, 高田 寿, 須藤正俊, 大木継秋:鉄と鋼, 69 (1983), p. 98
- 27) W. HUME-ROTHERY 著, 平野賢一訳:鉄鋼物性工学入門(1968), p. 98 [共立出版]