

# 高Mnオーステナイト鋼の恒温変態に伴う組織変化

小野 嘉則\*・土山 聡宏\*・高木 節雄\*<sup>2</sup>

Microstructural Change during Isothermal Aging in High Manganese Austenitic Steels

Yoshinori ONO, Toshihiro TSUCHIYAMA and Setsuo TAKAKI

**Synopsis :** Microstructural change during isothermal aging has been investigated in 13%Mn-0.9%C and 22%Mn-0.6%C steels by means of optical and electron microscopy and X-ray diffractometry.

High manganese austenitic steels undergo three kinds of reactions during isothermal aging; ① grain boundary precipitation of carbide, ② precipitation of platelet carbide within austenite ( $\gamma$ ) grains and ③ formation of lamellar structure through eutectoid transformation ( $\gamma \rightarrow$  ferrite ( $\alpha$ ) + carbide). In 13%Mn-0.9%C steel, all of the reactions occur and the carbide concerning the reactions is  $M_3C$  in any case. On the other hand, in 22%Mn-0.6%C steel, only two of them occur; grain boundary precipitation of  $M_{23}C_6$  carbide (not  $M_3C$ ) and the eutectoid transformation ( $\gamma \rightarrow \alpha + M_3C$ ). Besides, both of the two reactions in 22%Mn-0.6%C steel were effectively suppressed due to the chemical composition; high Mn and low C content.

Eutectoid transformation proceeds by being supplied carbon from untransformed  $\gamma$ , so that this results in the shortage of carbon in untransformed  $\gamma$  during isothermal aging and the  $\gamma$  phase undergoes  $\gamma \rightarrow \epsilon$  (hcp) martensitic transformation on the following cooling.

**Key words :** high manganese austenitic steel; high carbon steel; isothermal transformation; carbide; eutectoid transformation; microstructure.

## 1. 緒言

ハッドフィールド鋼(13mass%Mn-1.2mass%C鋼)に代表される高Mnオーステナイト( $\gamma$ )鋼は、優れた靱性を有し、かつ冷間加工により著しい加工硬化を示すことから、耐摩耗用材料として特殊軌条、碎鋸機部品および土建機部品などに使用されている。また現在では、核融合炉やリニアモーターカー等の超電導磁石を利用した先端技術の中で、安価でかつ極低温において優れた強度-靱性バランスを有する構造用非磁性鋼としても注目されている。本鋼種は、主に鑄鋼として利用されるが、鑄込み後の冷却時に炭化物が析出して靱性を阻害する要因となるため、鑄造された製品は1273~1373Kの高温で溶体化処理後水冷する水靱処理が施され、 $\gamma$ 単相の組織にして使用されている。しかしながら大型の材料になると水靱処理の際に、十分な冷却速度が得られにくくなり、炭化物析出反応に起因した強度・靱性の低下<sup>1)</sup>や $\gamma$ の分解に伴う強磁性のフェライト( $\alpha$ )の生成<sup>2)</sup>などの問題が生じてしまう。したがって本鋼種を大型の構造用部材として利用するためには、材料特性に悪影響を及ぼす炭化物の析出挙動を明らかにし、これを抑制するような合金設計を行うことが必要である。本研究では、ハッドフィールド鋼の長所を損なうことなく、かつ冷却速度が遅い場合

でも安定な $\gamma$ が得られる高Mn非磁性鋼の開発を目的とし、Mn, C量の異なるFe-Mn-C 3元系合金を恒温変態させて炭化物の析出挙動や相変態機構について調査した。

## 2. 実験方法

### 2.1 試料および熱処理

供試材は、所定の成分になるように工業用純鉄(C=0.008%, Si=0.005%, Mn=0.025%, P=0.008%, S=0.011%(以下、成分%は特に記さない限りmass%を意味する))、電解マンガン、グラファイトを配合して溶製した。主に用いた13Mn%-0.9%C鋼および22%Mn-0.6%C鋼は、高周波真空溶解炉を用いてAr雰囲気中で溶解した後、28mm×50mm×100mmの金型(1.5kgインゴット)を用いて鑄造した。その化学組成をTable 1に示す。28mm厚さのインゴットは鑄造組

Table 1. Chemical composition of high manganese steels mainly used. (mass%)

Alloy	Mn	C	Si	Fe
13%Mn-0.9%C	13.29	0.93	0.21	bal.
22%Mn-0.6%C	22.30	0.56	0.11	bal.

others: P<0.016%, S<0.007

平成9年9月19日受付 平成9年11月25日受理 (Received on Sep. 19, 1997; Accepted on Nov. 25, 1997)

\* 九州大学大学院生 (Graduate Student, Kyushu University, 6-10-1 Hakozaki Higashi-ku Fukuoka 812-8581)

\* 2 九州大学大学院工学研究科 (Graduate School of Engineering, Kyushu University)

織を壊すために20mm厚さまで熱延し、Ar雰囲気中で1373K-36ksの均質化焼鈍を行った後、1373Kで16mm厚まで圧延した。また、組織図の作成と $\gamma$ の格子定数測定の際には、Mn, C量の異なる多数の鋼種を用いた。これらの鋼種については、アーク溶解炉を用いてAr雰囲気中にて30g溶製した後、前述の2鋼種と同様の過程を経て5mmの厚さの板材に仕上げた。以上のようにして得られた鋼材をもとに、1373K-1.8ksの溶体化処理を施した後、直ちに種々の温度のソルト浴中へ移して恒温変態させ、保持温度から水冷した試料について各種実験に供した。

## 2・2 実験方法

組織は、光学顕微鏡、走査型電子顕微鏡(SEM)および200kV透過型電子顕微鏡(TEM)を用いて観察した。試料の腐食は、いったん過塩素酸10%、酢酸90%溶液を用いて電解研磨したのち、ピロ亜硫酸ナトリウム水溶液(10g  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$  + 95ml water solution)あるいは3%ナイトル溶液を用いて行った。また、TEM観察用の試料は過塩素酸10%、酢酸90%溶液を用いてツイングレット研磨法で作製した。イプシロンマルテンサイト( $\epsilon$ )の定量ならびに $\gamma$ の格子定数の測定は、X線回折法により行った。

## 3. 実験結果および考察

### 3・1 Fe-Mn-C 3元系合金における溶体化水冷材の組織

Fig. 1は、MnおよびC量の異なる種々のFe-Mn-C 3元系合金について、1373Kで1.8ks溶体化処理後に水冷した試料の組織図を示す。なお、図中の数値は $\epsilon$ の体積率を表している。この組織図からハッドフィールド鋼として知られている13%Mn-1.2%C鋼では、水冷によって $\gamma$ 単相組織が得られることがわかる。本研究では、ハッドフィールド組成に近

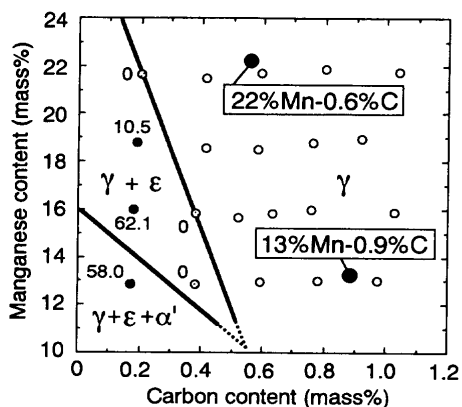


Fig. 1. Structure diagram of Fe-Mn-C ternary alloy at room temperature. Specimens were water-quenched after the solution treatment of 1373K-1.8ks. ( $\gamma$ ; austenite,  $\epsilon$ ; hcp martensite,  $\alpha'$ ; bcc martensite)

い13%Mn-0.9%C鋼(以下13Mn鋼)および、これと同様に水冷によって $\gamma$ 単相組織が得られ、かつ炭化物析出反応の抑制を目的として高Mn, 低C化した22%Mn-0.6%C鋼(以下22Mn鋼)を用いて、恒温変態に伴う組織変化を調査した。なお、 $\text{Ms}^{\gamma-\epsilon}$ 点は13Mn鋼では133K, 22Mn鋼では194Kと見積もられ<sup>2)</sup>、室温付近では両鋼材とも十分に安定な $\gamma$ 相となっている。実際に、両鋼は室温で引張試験して破断に至るまで、加工誘起 $\epsilon$ が生成しないことも確認した<sup>†</sup>。

### 3・2 恒温変態に伴う組織変化

13, 22Mn鋼の両鋼種について1373Kで、1.8ks溶体化処理後、種々の温度で恒温変態させ、顕微鏡を用いて組織観察を行った。Fig. 2は13Mn鋼の恒温変態において顕著な組織変化が生じた例として、873および793Kで恒温保持した試料の組織変化を示す。いずれの温度でも、180sの恒温保持により、薄いフィルム状の炭化物がほぼ粒界全体に析出している。このことから、ハッドフィールド組成である13Mn鋼の $\gamma$ は熱的に非常に不安定であり、炭化物の粒界析出を抑制するために $\gamma$ 単相域からの水靱処理が不可欠であることを再確認できる。粒界炭化物の析出後、873Kではこの粒界炭化物を核として共析変態が起こり、時間の経過に伴って次第に粒内へとセル状の共析組織が成長していく。873K-16.2ks保持材では、共析組織が粒界付近だけでなく粒内でも観察されている。粒内で生成する共析組織は、主に $\text{MnS}^{\delta}$ などの介在物を核として生成したものと考えられる。一方、やや低温の793Kで恒温保持した試料では、粒界炭化物の析出後、共析組織が生成する以前に粒界から粒内へ針状の炭化物が成長している。その後、この針状の炭化物の析出は粒内でも均一に起こるようになり、16.2ks保持すると粒界および粒内に析出した炭化物を核として共析変態も生ずる。しかも793K-16.2ks保持材では、炭化物の析出のみならず、共析組織の近傍に恒温変態後の冷却中に生成したと思われる $\epsilon$ が一部観察された。Fig. 3は、873Kでさらに長時間(93.6ks)保持した試料について、微分干渉顕微鏡を用いて観察した $\epsilon$ を示す。未変態 $\gamma$ 部を貫通する多数の $\epsilon$ 板が存在している様子が見られる。このことは、長時間の恒温変態中に、未変態の $\gamma$ 部から炭素が炭化物によって奪われ、本来安定なはずの $\gamma$ 相の $\text{Ms}^{\gamma-\epsilon}$ 点が上昇したことを物語っている。

一方、Fig. 4は、22Mn鋼における873および793Kでの恒温変態に伴う組織変化を示す。なお、 $\gamma$ 粒径については、Fig. 3の13Mn鋼と同程度(約130 $\mu\text{m}$ )にそろえているので、恒温変態挙動に及ぼす $\gamma$ 粒径の影響はない。22Mn鋼の場合、粒界炭化物は1.8ks保持材では析出していないが、両温度域で5.4ks以上保持するとこの析出が観察された。共析変態は873K付近では確認されず、793K付近において、長時間(86.4ks)保持した試料でのみ一部観察された。また、針状

<sup>†</sup> C量が多いほど $\gamma$ 相は安定となるが、逆に切削加工性が急激に低下する。本実験では、 $\gamma$ の安定度と切削加工性の両方を考慮に入れて鋼種を選定した。

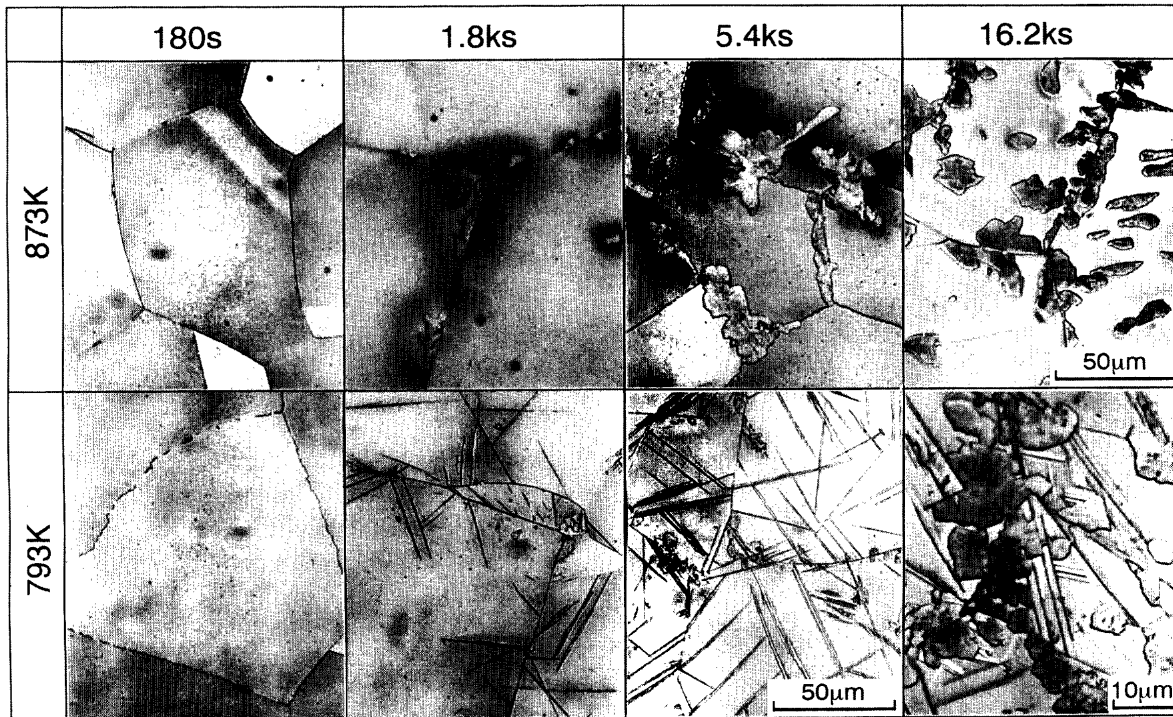


Fig. 2. Optical micrographs of 13mass%Mn-0.9mass%C steel isothermally transformed at 873K and 793K.

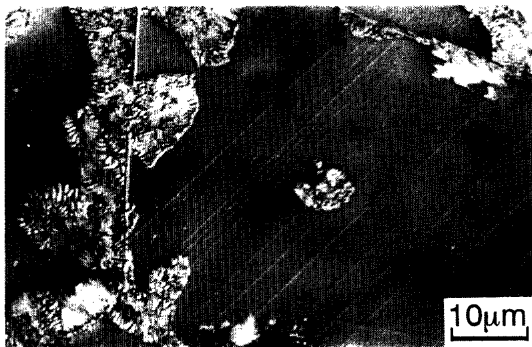


Fig. 3. Optical micrograph of 13mass%Mn-0.9mass%C steel isothermally transformed at 873K for 93.6ks. Athermal  $\epsilon$  martensite is formed during cooling in untransformed austenite area.

炭化物の析出はいずれの保持温度においても全く見られなかった。ここで注目すべきことは、22Mn鋼ではFig. 2に示した13Mn鋼に比べて恒温変態による組織変化にかなり長時間を要している点である。つまり22Mn鋼は、炭化物析出反応の潜伏期が長く、13Mn鋼よりも $\gamma$ が熱的に安定であるということになる。これは、当然のことながら、一定の $\gamma$ の安定度を得るためにMn量を増加してC量を低減したことに起因している。

### 3・3 共析変態に伴う未変態 $\gamma$ 部の組成変化

すでにFig. 3に示したように、長時間恒温変態させた13Mn鋼における未変態 $\gamma$ 領域では冷却中に $\epsilon$ が生成しており、恒温変態中に母相の $\gamma$ 中での組成(特にC量)に変化が生じていることが示唆された。そこで本項では、格子定数の変化を測定して未変態 $\gamma$ 部の組成について検討した。

Fig. 5は、13%Mn-Cおよび22%Mn-C鋼における固溶C量と $\gamma$ の格子定数の関係を示す。測定結果は溶体化水冷材に関するものである。両鋼材の $\gamma$ の格子定数はMn量の違いによる差はあるものの、C量に比例して大きくなり、その傾きもほぼ等しい。また、格子定数の変化量は、Mn、Cでそれぞれ $7.5 \times 10^{-6} \text{nm/at\%Mn}$ 、 $6.5 \times 10^{-4} \text{nm/at\%C}$ 程度であり、侵入型合金元素であるCの影響が10倍程度大きい。

Fig. 6は、13Mn鋼の873K-93.6ks保持材に関して、未変態 $\gamma$ 部と共析組織のMn量の変化をEPMA分析により測定した結果を示す。この結果は、未変態 $\gamma$ 部と共析組織の間でMn量に顕著な差異がないことを示しており、Fig. 3に示したような未変態 $\gamma$ 部での $\epsilon$ の生成が、単に $\gamma$ 中のC量の低下によって引き起こされていることを示唆している。なお、22Mn鋼においても、恒温変態中に未変態 $\gamma$ 部と共析組織の間でMnの分配が起こっていないことが確認された。

Fig. 7は13Mn鋼と22Mn鋼に関して、未変態 $\gamma$ の格子定数の変化を恒温保持時間の関数として示したものである。図の縦軸には、Fig. 5の結果から求めた格子定数に対応する母相 $\gamma$ 中の炭素濃度も示している。また、図中には組織観察に基づいて決定した粒界炭化物の析出開始点( $C_{1s}$ )、共析変態開始点( $P_s$ )、ならびにFig. 1の組織図において $\gamma$ 単相域と( $\gamma + \epsilon$ )二相域の境界に対応するC量もそれぞれ示している。どちらの鋼材においても、粒界炭化物のみが析出した試料の格子定数は水冷材の値とほとんど変化していない。しかしながら、共析変態の開始後から共析組織の成長に伴って未変態 $\gamma$ の格子定数が徐々に小さくなっており、未変態 $\gamma$ 部のC量が低下していることがわかる。つまり、このことは共

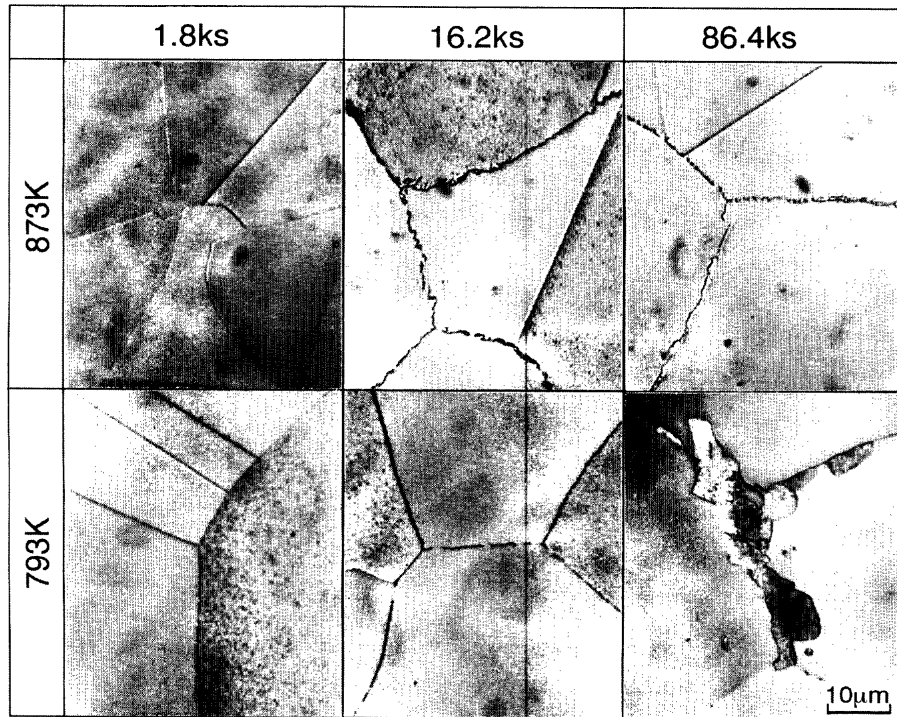


Fig. 4. Optical micrographs of 22mass%Mn-0.6mass%C steel isothermally transformed at 873K and 793K.

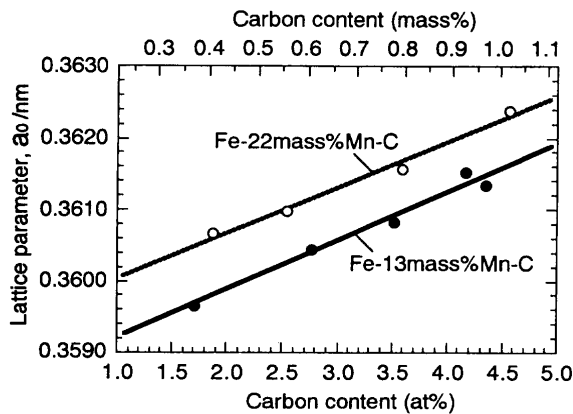


Fig. 5. Relations between carbon content and lattice parameter of austenite in 13mass%Mn-C and 22mass%Mn-C steels. Specimens were water-quenched after the solution treatment of 1373K-1.8ks.

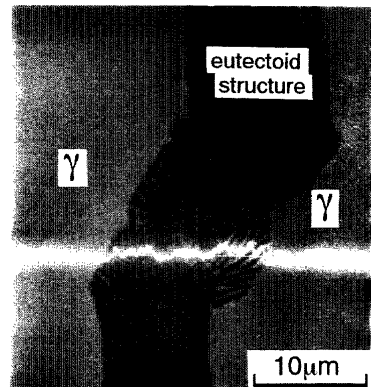


Fig. 6. Change in manganese concentration along the line on untransformed austenite area and eutectoid structure in 13mass%Mn-0.9mass%C steel isothermally transformed at 873K for 93.6ks.

析組織が、未変態 $\gamma$ 部のCを吸収しながら成長していることを示している。例えば13Mn鋼を873Kで93.6ks保持した試料では、未変態 $\gamma$ 中のC量は0.4mass%付近まで減少していることになり、 $\epsilon$ の生成が観察されたFig. 3の結果もうまく説明できる。一方22Mn鋼では、793Kで最長259.2ks保持した試料でも $\gamma$ が安定に存在できるだけのC量(>0.2mass%)が残存していることがわかる。

### 3・4 析出した炭化物の種類と形態

#### (1) 粒界炭化物

炭化物の種類が異なると、核生成や成長の仕方が極端に変化し、相変態そのものの機構を変えてしまうこともあるので、ここでは高Mn鋼中に析出する炭化物について、種類

の同定や形態の調査を行った。

13Mn鋼で粒界に析出する炭化物については、 $M_3C$ 型の炭化物であり、粒界に沿ってフィルム状に析出することがすでに報告されている<sup>5,6)</sup>。しかし、Mn量の多い鋼種については、炭化物の種類が異なる。Fig. 8 (a)は、22Mn鋼を833Kで16.2ks保持した試料のTEM写真を示す。粒界に析出した炭化物は、電子線回折図形(b)を解析した結果、母相 $\gamma$ と以下に示すようなCube-Cubeの方位関係を有する $M_{23}C_6$ 型の炭化物であることがわかった。

$$\{111\}_{\gamma} // \{111\}_{M_{23}C_6}, \langle 110 \rangle_{\gamma} // \langle 110 \rangle_{M_{23}C_6}$$

しかし従来、高Mn鋼で析出する炭化物に関しては、 $M_3C$ 型((Fe,Mn)<sub>3</sub>C)のみが報告されており<sup>6)</sup>、W.Tofauteらが示

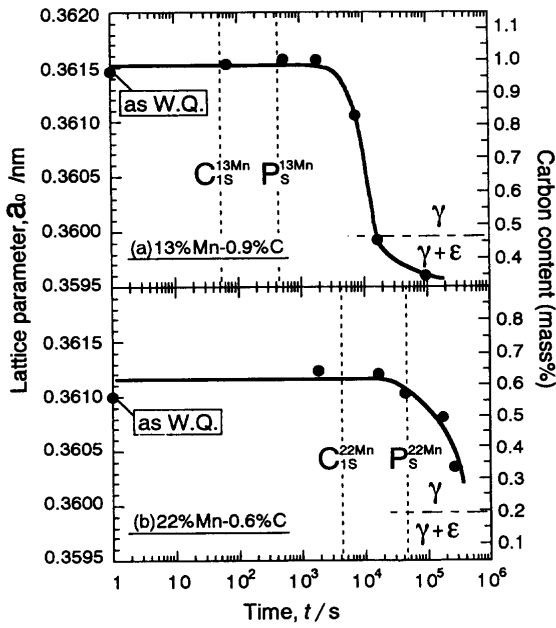


Fig. 7. Changes in lattice parameter of austenite with isothermal annealing at 873K in 13mass%Mn-0.9mass%C (a) and at 793K in 22mass%Mn-0.6mass%C steel (b).  $C_{1S}$  and  $P_S$  denote the starting points of grain boundary precipitation of carbide and eutectoid transformation, respectively.

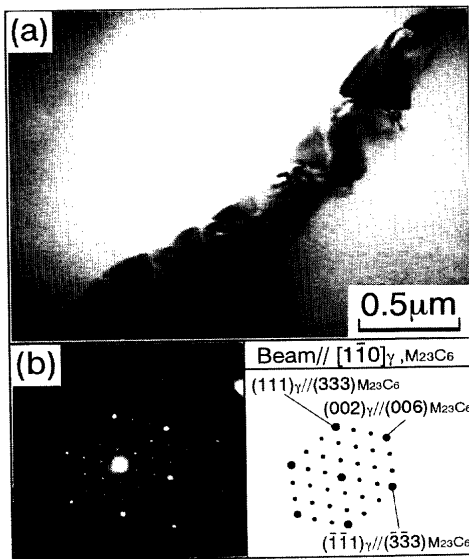


Fig. 8. Transmission electron micrograph (a) and diffraction pattern (b) of 22mass%Mn-0.6 mass%C steel isothermally transformed at 833K for 16.2ks.

したFe-Mn-C 3 元系合金の823Kにおける等温断面状態図<sup>7)</sup>においても、22Mn鋼組成での安定炭化物はやはり $M_3C$ 型とされている。しかし、粒界には高濃度のMnが偏析しており<sup>8)</sup>、熱力学的に $Mn_{23}C_6$ 型炭化物の存在が確認されていること<sup>9)</sup>を考慮に入れば、むしろMn量の多い鋼種では $M_{23}C_6$ 型炭化物が析出すると考えた方が妥当であろう。Thermo-calcにより823KでのFe-Mn-C 3 元系の等温断面状態図を作成した



Fig. 9. Scanning electron micrograph of 13mass%Mn-0.9mass%C steel isothermally transformed at 793K for 5.4ks. The specimen was deeply etched by 3% nital to make the morphology of platelet carbide clear.

結果、0.6mass%C組成の場合、Mnが約28mass%まで濃化すると $M_{23}C_6$ 型炭化物が析出し得ることも確認している。

#### (2) 針状炭化物

Fig. 2 に示したように13Mn鋼では、793Kでの恒温変態において粒界から粒内への針状の炭化物の析出が観察された。ただし、この針状という形態はあくまでも研磨面で観察されるものであり、3次元的には板状である可能性もある。Fig. 9 は、793Kで5.4ks恒温保持した13Mn鋼に関して、3% ナイタル溶液を用いて母相のみを腐食し、粒内炭化物を残存させた試料のSEM写真である。この写真より、粒内炭化物は針状ではなく板状に析出していることがわかる。板状炭化物は、粒界炭化物と同様に $M_3C$ 型炭化物であることを確認しており、Pitschにより、母相 $\gamma$ に対して $[100]_{M_3C} // \langle 545 \rangle_\gamma$ 、 $[010]_{M_3C} // \langle 101 \rangle_\gamma$ 、 $[001]_{M_3C} // \langle 252 \rangle_\gamma$ の方位関係を有していることが報告されている<sup>10)</sup>。

#### (3) 共析組織中の炭化物

Fig.10は、13Mn鋼の793K-16.2ks保持材(a)および22Mn鋼の793K-86.4ks保持材(b)のSEM写真である。両鋼材の共析組織とも粒界あるいは粒内の炭化物を核として生成し、低合金炭素鋼のパーライトと同様、層状の形態を呈している。なお、共析組織中の炭化物は両鋼とも $M_3C$ 型炭化物であり、炭化物の層間隔や形態については、13Mn鋼と22Mn鋼との間で大きな差異は見られなかった。

#### 3・5 恒温変態(TTT)線図

Fig.11は、組織観察の結果をもとに作成した13Mn鋼(a)ならびに22Mn鋼(b)のTTT線図を示す。図中の $C_{1S}$ 、 $C_{2S}$ および $P_S$ 線は、それぞれ粒界炭化物の析出、板状の粒内炭化物の析出および共析変態の開始曲線を表している。13Mn鋼の

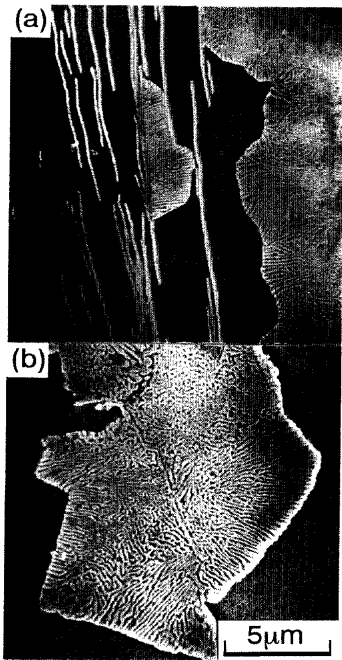


Fig. 10. Scanning electron micrographs of 13mass%Mn-0.9mass%C (a) and 22mass%Mn-0.6mass%C steel (b) isothermally transformed at 793K for 16.2ks and at 793K for 86.4ks, respectively.

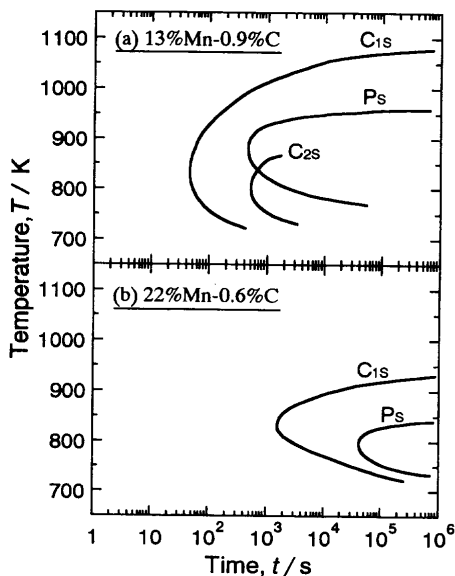


Fig. 11. Time - temperature - transformation diagrams of 13mass%Mn-0.9mass%C (a) and 22mass%Mn-0.6mass%C steel (b).  $C_{1s}$ ,  $C_{2s}$  and  $P_s$  denote the starting points of grain boundary precipitation, platelet carbide precipitation and eutectoid transformation, respectively.

TTT曲線に比べ、22Mn鋼ではC曲線全体が長時間側へかなりシフトしており、析出・変態の温度範囲もかなり狭くなっている。粒界炭化物析出開始曲線 $C_{1s}$ のnoseに着目してみると、nose温度は両鋼材でそれほど差はないものの、22Mn

鋼の方が炭化物析出開始までの潜伏期が数十倍も長い。このように22Mn鋼で粒界炭化物の析出が抑制される理由として、C量が低下して炭化物の析出の駆動力が小さくなったことも一つの要因として挙げられるが、前述のように、粒界に析出する炭化物の種類そのものが変化してしまったこともその要因の一つとして考えられる。理由はどうあれ、22Mn鋼では、溶体化処理後に冷却速度が多少遅くとも室温で $\gamma$ 単相組織が得られるわけであり、大型の構造用部材への適用も可能と考えられる。

#### 4. 結言

13mass%Mn-0.9mass%C鋼および22mass%Mn-0.6mass%C鋼について恒温変態に伴う組織変化を調査し、以下の結論を得た。

(1) 高Mnオーステナイト鋼の恒温変態による組織変化は、①炭化物の粒界析出、②板状の炭化物の粒内析出、③共析変態( $\gamma \rightarrow \alpha + \text{炭化物}$ )による層状組織の生成、の3種類に分類できる。13mass%Mn-0.9mass%C鋼では、いずれの組織変化も生じ、炭化物の種類はすべて $M_3C$ である。一方、22mass%Mn-0.6mass%C鋼では、炭化物の粒界析出は起こるが、炭化物の種類が $M_{23}C_6$ であること、粒内での炭化物の析出が起こらないことが特徴的である。共析変態( $\gamma \rightarrow \alpha + M_3C$ 型炭化物)は同様に起こり得る。

(2) 高Mnオーステナイト鋼における炭化物析出反応は、C量を低下させた分だけMn量を増加した22mass%Mn-0.6mass%C鋼で著しく抑制され、恒温変態曲線は長時間側へ移行する。

(3) 高Mnオーステナイト鋼の恒温変態で生成する共析組織は、炭化物の形成に必要な炭素を未変態 $\gamma$ 部から吸収しながら成長する。その結果、未変態 $\gamma$ 部の炭素濃度は低下し、冷却時に $\gamma \rightarrow \epsilon$ 変態が起こりやすくなる。一方Mnは、共析変態の際に未変態 $\gamma$ 部と共析組織との間で分配を生じず、共析組織の形態にもあまり影響を及ぼさない。

#### 文 献

- 1) 郡 勇：電気製鋼，28 (1957)，442.
- 2) 加藤哲男，藤倉正国，矢萩慎一郎，石田清仁：電気製鋼，49 (1978)，90.
- 3) 山口 純，古原 忠，牧 正志：材料とプロセス，10 (1997)，575.
- 4) 橋浦広吉：日本金属学会会報，16 (1977)，681.
- 5) 講座・現代の金属学 材料編 4 鉄鋼材料，日本金属学会，仙台，(1985)，114.
- 6) 今井勇之進，齊藤利生：鉄と鋼，46 (1960)，665.
- 7) W.Tofaute and K.Linden：Arch. Eisenhüttenwes.，10 (1937)，515.
- 8) Y.Tomota, M.Strum and J.W.Morris Jr.: Metall.Trans.A, 18 (1987)，1073.
- 9) K.Kuo and L.E. Persson: J. Iron Steel Inst., 178 (1954)，39.
- 10) W.Pitsch: Acta Metall., 10 (1962)，897.