

# 9% Ni鋼の逆変態オーステナイト生成と硬さに及ぼすCu添加の影響

中田 伸生\*・山下 徹\*<sup>2</sup>・シャリフ・ジュナイディ\*・土山 聡宏\*<sup>3</sup>・高木 節雄\*<sup>3</sup>

Effect of Cu Addition on Formation of Reversed Austenite and Hardness in 9% Ni Steels

Nobuo NAKADA, Toru YAMASHITA, Junaidi SYARIF, Toshihiro TSUCHIYAMA and Setsuo TAKAKI

**Synopsis :** Copper (Cu) was added to a cryogenic 9% Ni steel as an alloying element for improving strength and controlling microstructure, and then the softening behavior and microstructural development during tempering were investigated in the 9% Ni steels with various amounts of Cu. Hardness of the specimens decreased with an increase in tempering time owing to recovery of martensite. However, the addition of Cu more than 1% significantly retarded the softening. In particular, the steels containing 2% Cu or more exhibited clear age hardening phenomena after tempering at 873K for 1.8 ks. The retardation of softening by Cu is found to be due to precipitation of fine Cu particles within martensite matrix. On the other hand, Cu addition promoted the formation of reversed austenite at tempering temperature, thus the volume fraction of the reversed austenite became much larger in a 3% Cu bearing steel than in a Cu free 9% Ni steel under a same tempering condition. Chemical analysis using XEDS revealed that not only Ni but also Cu concentrate into the reversed austenite and make the austenite more stable in the Cu bearing steel than in the Cu free steel. As a result, the hardness of Cu bearing 9% Ni steels was found to be estimated by the law of mixture of each hardness in martensite and reversed austenite.

**Key words:** 9% Ni steel; microstructure; martensite;  $\epsilon$ -copper reversed austenite; precipitation hardening; law of mixture.

## 1. 緒言

9%<sup>†</sup>Ni鋼 (Fe-9%Ni-0.1%C合金)は、優れた低温靱性を有するマルテンサイト (以下、 $\alpha'$ )系低温用鋼として、主に寒冷地のラインパイプやLNGタンクの内槽材などに適用されている。本鋼の優れた低温靱性は、フェライト (以下、 $\alpha$ )とオーステナイト (以下、 $\gamma$ )の二相温度域での焼戻し処理により $\alpha'$ 基地中に生成させた安定な逆変態 $\gamma$ によってもたらされており<sup>1)</sup>、その量や安定度が靱性を確保するための重要な因子となる。

一方、LNGタンク内のように極低温高圧力の条件下で用いられるこの種の低温用鋼には、低温靱性に加えて高い強度も要求されている<sup>2)</sup>。しかし、安定な逆変態 $\gamma$ を得るために必要な高温焼戻し処理は、ラス $\alpha'$ 組織の回復をも引き起こし、鋼の強度を大きく低下させてしまう。添加する炭素量を増加して、 $\alpha'$ の強度を上昇させることは可能であるが、炭素量の増加は鋼の靱性や溶接性を著しく劣化させるため有効な手法ではない。

本研究で利用しようとするCuは、 $\alpha'$ 基地中に過飽和に固溶させた後、適切な焼戻し処理を施すことで、 $\alpha'$ ラス内に微細かつ均一に析出させることが可能であり、 $\alpha'$ 基

地の高強度化に有効な元素として注目されている<sup>3)</sup>。さらに、CuはNiと同様に $\gamma$ 安定化元素であるため、逆変態 $\gamma$ に濃化させてその量や安定性を制御することにも利用できる。

本研究では、強度、靱性バランスに優れたCu含有9%Ni低温用鋼を開発するための基礎研究として、9%Ni-0.1%C-Cu鋼の焼戻し処理に伴う組織変化および軟化挙動を調査し、逆変態 $\gamma$ 生成挙動や強度に及ぼすCu添加の影響を検討した。

## 2. 実験方法

供試材は、所定の成分 (Cu量: 0~3%)になるように秤量した後、高周波溶解炉を用いてAr雰囲気中で1.5kgのインゴットに溶製した。Table 1にそれらの化学成分および熱膨張試験で求めた $\gamma \rightarrow \alpha'$ の変態点 (Ms点)を示す。熱膨張試験は、4×4×30mmに加工した試験片を、1273Kに加熱し、180s保持した後、空冷 (約20K/s)したときに生じる長手方向の寸法変化を差動トランスにより計測した。各インゴットは、1223Kで28mmから20mmまで熱間圧延を行った。さらにAr雰囲気中で1473K-7.2ksの均質化焼

平成15年3月7日受付 平成15年6月4日受理 (Received on Mar. 7, 2003; Accepted on June 4, 2003)

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

\*2 (株) 神戸製鋼所加古川製鉄所技術研究センター (Research and Development Lab., Kakogawa Works, Kobe Steel, Ltd.)

\*3 九州大学大学院工学研究科 (Graduate School of Engineering, Kyushu University)

† 本論文で示す化学組成はすべてmass%を意味する。

鈍に引き続き、1223Kで7mmまで熱間圧延した。それらを、Ar雰囲気中で $\gamma$ 域の1173Kで1.8ksの溶体化処理を施した後、水冷して $\alpha'$ 変態させた(焼入れ材)。その後、873Kで種々の時間焼戻し処理を施した後に水冷した(焼戻し材)。

組織観察は、光学顕微鏡(光顕)および加速電圧200kVの透過型電子顕微鏡(TEM)を用いて行った。光顕組織は、3%ナイトル溶液(硝酸:エタノール=3:97)により腐食した試料について観察した。TEM組織は、放電加工により $\phi$ 3mmの板を切出した後、10%過塩素酸-90%酢酸溶液を用いたツイジェット研磨法で薄膜とした試料について観察した。硬度は、ピッカース硬度計を用いて荷重98Nの条件で実施し、8個の測定点の平均値で評価した。 $\gamma$ 相の定量には、熱膨張試験機と飽和磁化測定機を用いた。焼戻し処理温度での $\gamma$ 量は、逆変態に伴う体積変化量を熱膨張試験機により測定し、その値を、すべての $\alpha$ が $\gamma$ に変態する場合に生じる体積変化量と比較することで、変態率を定量的に評価した。室温における残留 $\gamma$ 量は、試料の飽和磁化をもとに定量化した<sup>4)</sup>。元素分析は、直径0.1 $\mu$ mの微

小領域に対してエネルギー分散型X線分光(XEDS)法を適用し、3回の測定値の平均を微小領域における化学組成として評価した。ただし逆変態 $\gamma$ の元素分析においては、基地組成の影響を含まないように、TEM試料中心部の細孔に露出した逆変態 $\gamma$ についてのみ測定した。

### 3. 実験結果および考察

#### 3.1 溶体化処理後の組織に及ぼすCu添加の影響

$\alpha'$ 組織を有する材料の機械的性質は、旧 $\gamma$ 粒径や、パケット・ブロックサイズ、転位密度などの組織因子によって多大な影響を受けることが知られている。そこでまず、9%Niおよび9%Ni-Cu鋼の焼入れ材の組織を比較し、 $\alpha'$ 組織に及ぼすCu添加の影響を検討した。Fig. 1は9Ni鋼(以下、ベース材)、9Ni-1Cu鋼(以下、1Cu材)および9Ni-3Cu鋼(以下、3Cu材)における焼入れ材の光顕組織および硬度を示す。いずれの試料もラス $\alpha'$ 単一組織を示しており、旧 $\gamma$ 粒径やブロックサイズに大きな違いはみられない。またCuの添加に伴い、わずかに硬度が上昇しているように思われるが、Cu添加の影響はきわめて小さいとみなせる。著者らは既にNi-Cu系 $\alpha'$ 鋼の強化機構について報告しており、Cu添加による $\alpha'$ の硬さの違いは、Cuによる固溶強化の寄与ではなく転位密度の差異で説明されることを明らかにしている<sup>5)</sup>。

一方、Fig. 2はベース材、1Cu材および3Cu材における焼入れ材のTEM組織を示す。いずれの試料においても炭素鋼で観察されるラス $\alpha'$ 組織と同様の典型的なラス $\alpha'$ 組織が確認され、ラスのサイズや形態は、Cu添加に影響さ

Table 1. Chemical compositions (mass%) and Ms temperature (K) of used steels.

	Ni	Cu	C	Si	Mn	Fe	Ms
9Ni	9.10	—	0.110	0.23	0.57	bal.	543
9Ni-0.5Cu	9.06	0.67	0.102	0.05	0.33	bal.	568
9Ni-1Cu	9.07	1.19	0.107	0.05	0.33	bal.	550
9Ni-2Cu	9.18	2.23	0.095	0.05	0.32	bal.	545
9Ni-3Cu	8.99	2.91	0.110	0.04	0.33	bal.	546

P<0.005, S<0.02, N<0.03

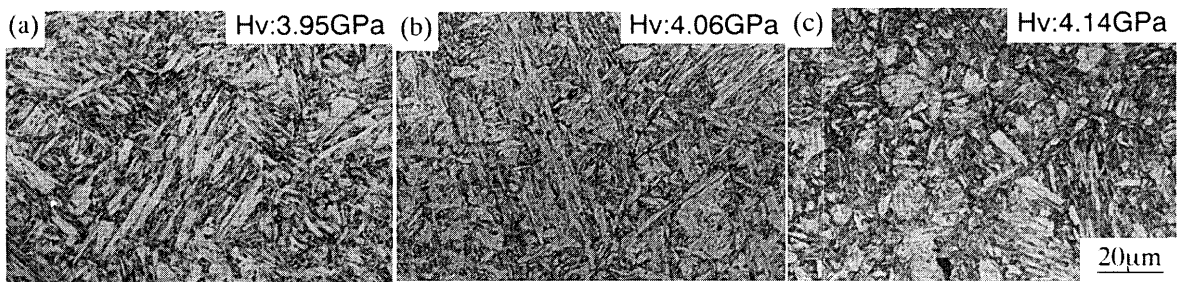


Fig. 1. Optical micrographs of (a) 9Ni, (b) 9Ni-1Cu and (c) 9Ni-3Cu steels. Specimens were water-quenched after solution treatment at 1173K for 1.8 ks.



Fig. 2. Transmission electron micrographs showing martensite lath structure in (a) 9Ni, (b) 9Ni-1Cu and (c) 9Ni-3Cu steels.

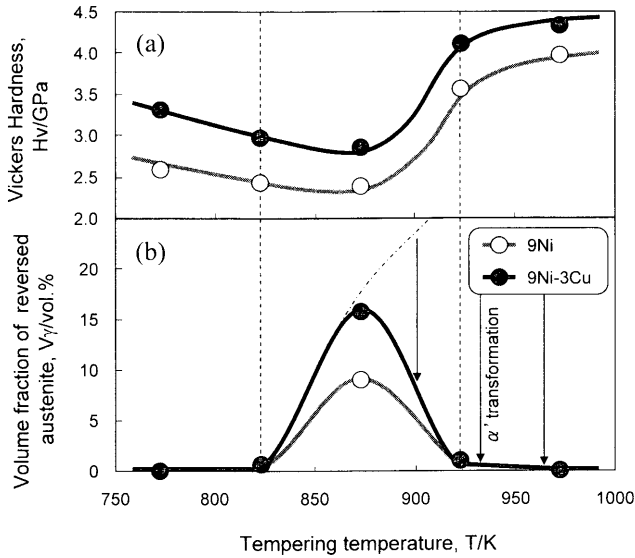


Fig. 3. Effect of tempering temperature on (a) hardness and (b) volume fraction of reversed austenite in 9Ni and 9Ni-3Cu steels. Specimens were water-quenched after the tempering for 3.6 ks. Dashed line indicates volume fraction of reversed austenite at tempering temperature.

れないことがわかる。また、Cu含有鋼のMs点はいずれも570K以下であり、しかもγ域から水冷しているため、冷却中にCuの析出は起こっていないと考えて良い。

### 3.2 焼戻し材の硬度に及ぼす焼戻し温度の影響

溶体化処理後、焼入れした9Ni鋼を焼戻すと、α'基地中でセメントイトの析出や逆変態γの生成等の組織変化が生じる。しかし、9Ni-Cu鋼の焼入れ材を焼戻した場合、過飽和に固溶したCuを含有するため、これらの組織変化に加えてCuの析出も同時に生じることが予想される。また、Cuはγ安定化元素であるため、逆変態γの量や安定度を変化させる可能性もある。したがって、Cuを添加することで9Ni鋼の焼戻し軟化挙動は複雑に変化し、得られる硬度もCu量に強く依存すると考えられる。

Fig. 3は、種々の温度で3.6ks焼戻し処理を施したベース材および3Cu材における焼戻し温度と室温での硬度(a)および残留γ量(b)の関係を示す。硬度と残留γ量の変化から、焼戻し温度を823K以下の低温域、823~923Kの中温域と923K以上の高温域の三つの温度域に区別することができる。まず、低温域で焼戻しを施した場合、温度の上昇に伴い硬度も緩やかに低下する。この温度域では逆変態γは生成されず、α'組織の回復に伴う組織の軟化のみが生じている。しかし、800K付近の温度ではCuの析出が可能なため、3Cu材の硬度はベース材より約HV 0.5~0.8 GPaだけ高い値となっている。823~923Kの中温域になると、いずれの試料においても生成したγが室温で一部残留しており、その量が最大となる873Kで最も硬度が低下する。また、Cuの添加が残留γ量を増加させていることもわかる。Fig. 3(b)に一点鎖線で示すように生成するγ量は高温になるほ

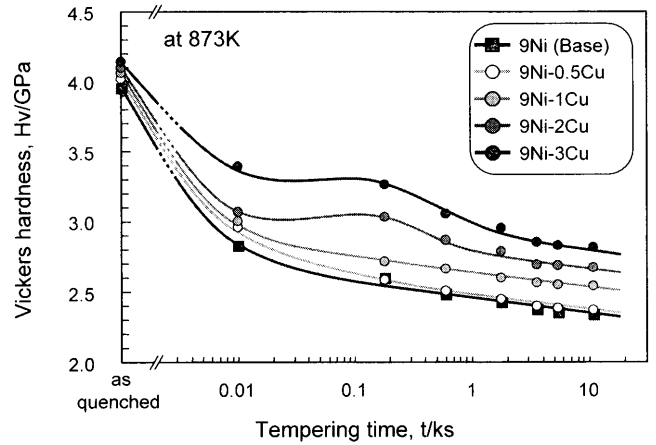


Fig. 4. Changes in hardness with tempering time in 9Ni-(0~3)Cu steels.

ど増加するが、873K以上で生成した逆変態γは不安定となり、冷却時に一部α'に変態する。923K以上の高温域で処理した場合、生成したγがすべてα'に変態してしまうため、硬度は高い値を示している。低温用鋼では、残留γを多く残して十分な靱性を確保するため、本研究では、残留γが最も多量に生成した873Kを最適な焼戻し処理温度として選定した。

### 3.3 873Kでの焼戻しに伴う硬度および組織の変化に及ぼすCu添加の影響

Fig. 4はベース材と(0.5~3)Cu材における873Kでの焼戻しに伴う硬度の変化を示す。いずれの試料においても焼戻し時間とともに硬度は低下する傾向にあるが、Cu添加量の増加に伴い、焼戻し軟化抵抗は大きくなっている。また、2Cu材および3Cu材では0.18ks程度の焼戻し処理により時効硬化現象も確認され、Cuの析出が起こって硬度を高めていることは間違いない。一般に、時効処理に伴うCuの析出は、まず亜時効段階でbccCuとして析出した後、結晶構造の変化を伴いながら成長し、最終的に過時効段階では基地とK-S関係を満たすfcc構造のεCuになると報告されている<sup>6)</sup>。0.18ks以上焼戻した試料については、fcc構造の析出物が観察されたので、析出強化はεCu粒子(以下、Cu粒子)によるものとみなせる。このようなCu粒子による析出強化でCu添加材の硬度は長時間の焼戻し後も十分な値に維持されており、例えば3.6ksの焼戻し処理後のベース材と3Cu材の硬度の差は約HV 0.5 GPaもある。ただし、0.5Cu材ではベース材とほぼ同一の硬度変化を示している。これは、873KでのCuの固溶限が約0.6%であり<sup>7)</sup>、0.5Cu鋼ではCuの析出が起こらないためと判断される。

Fig. 5は、873Kで3.6ksの焼戻し処理を施したベース材および3Cu材における基地組織のTEM像を示す。ベース材、3Cu材ともに基地の転位密度は非常に低くなっていること、また3Cu材では平均粒子径約23nmの微細なCu粒子が均一に析出していることが確認できる。なお、析出物が

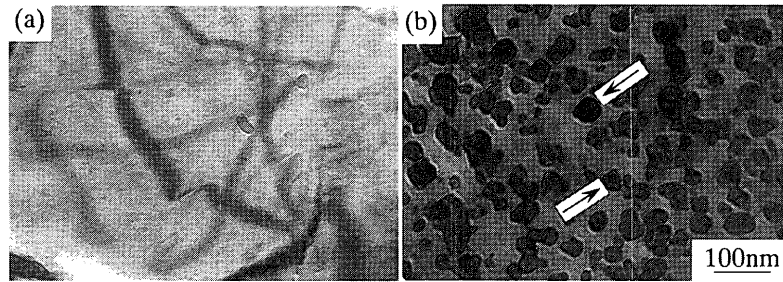


Fig. 5. Transmission electron micrographs showing microstructure within matrix structure in (a) 9Ni and (b) 9Ni-3Cu steels tempered at 873K for 3.6 ks. Cu particles are indicated by arrows.

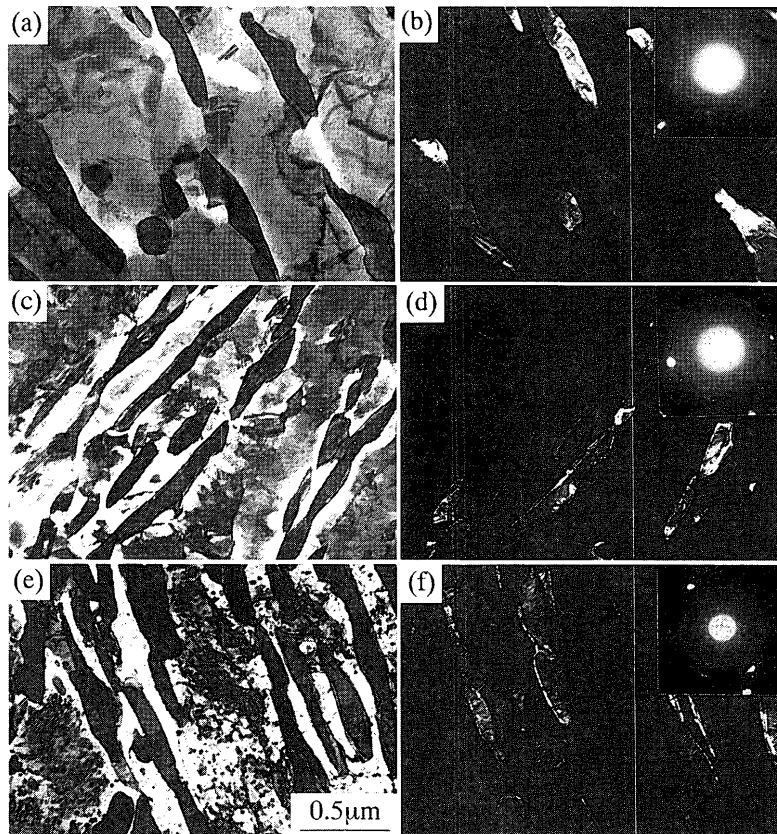


Fig. 6. Transmission electron micrographs showing martensitic structure containing reversed austenite in (a) (b) 9Ni, (c) (d) 9Ni-1Cu and (e) (f) 9Ni-3Cu steels tempered at 873K for 3.6 ks.

fcc構造を有することも確認している。Fig. 6は、逆変態 $\gamma$ の分散状態を明らかにするため、同様の焼戻し処理を施したベース材、1Cu材および3Cu材を低倍率でTEM観察した結果を示す。いずれの試料でも $\alpha'$ の回復はかなり進行しており、ラス境界に板状の逆変態 $\gamma$ が生成している。逆変態 $\gamma$ の大きさおよび形状については試料間でほとんど差異が認められないが、その量はベース材と比較してCu添加材で多くなっており、飽和磁化測定により得られたFig. 3(b)の結果と対応している。

Fig. 7は、ベース材および3Cu材の873Kでの焼戻しに伴う逆変態 $\gamma$ 量の変化を示す。いずれの試料においても焼戻し時間の経過に伴い逆変態 $\gamma$ 量が単調に増加していることがわかる。また焼戻し温度である873Kと水冷後の室温に

おける逆変態 $\gamma$ 量がほぼ同じことから、両鋼とも873Kで生成した逆変態 $\gamma$ は安定であり、全量が室温でも $\alpha'$ に変態することなく残留することがわかる。 $\gamma$ の生成挙動に着目すると、Cu添加材では無添加材に比べて $\gamma$ の生成速度が大きく、また同一の焼戻し時間では $\gamma$ の生成量も多くなっていることがわかる。これは $\gamma$ 安定化元素であるCuの添加が $T_0$ 温度を低下させ<sup>7)</sup>、その結果、逆変態の駆動力を増大させるためと考えられる。

Table 2は873Kで3.6ksの焼戻し処理によって、ベース材および3Cu材に生成した残留 $\gamma$ 中のNi、Cuの濃度をXEDSにより分析した結果と、それをもとに算出した基地の化学組成を示す。この結果から、焼戻し処理により生成した逆変態 $\gamma$ 中には、Ni、Cuが濃化しており、逆に $\alpha'$ 基

地中のNi, Cu量はわずかに低下していることがわかる。

### 3.4 Cu含有9%Ni鋼の強化機構

Fig. 4で示したように9Ni鋼に1%以上のCuを添加すると, Cuによる析出強化の効果で焼戻しに伴う軟化が抑制され, 同一条件の焼戻し処理では高硬度の材料が得られる。ただし, Cu含有鋼では析出強化で $\alpha'$ 基地が強化される反面, 残留 $\gamma$ の増加による軟化が生じるため, 実際の強化量はその差分で与えられる。こうした考えを検証するため, ここでは873Kで3.6ksの焼戻し処理を施したベース材と

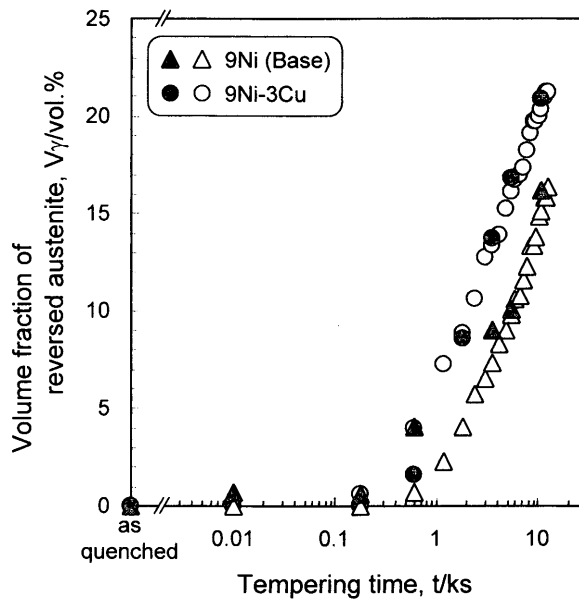


Fig. 7. Changes in volume fraction of reversed austenite with tempering time in 9Ni and 9Ni-3Cu steels. The data obtained at tempering temperature are shown by the plots (○, △), while those after cooling to room temperature are shown by the plots (●, ▲).

Table 2. Chemical compositions of reversed austenite and martensite matrix (mass%) in 9Ni and 9Ni-3Cu steels tempered at 873K for 3.6 ks.

	reversed $\gamma$		Matrix	
	Ni	Cu	Ni	Cu
9Ni	16	—	8.3	—
9Ni-3Cu	13	4.2	8.4	2.8

3Cu材との硬度差(HV: 0.47 GPa)の内訳について定量的な評価を行った。

まずベース材および3Cu材における $\alpha'$ 基地の強度と強化機構を明らかにするため, Table 2に示した各焼戻し材の基地の化学組成と同量のNi, Cuを添加したモデル鋼を製作した。溶製した試料の化学組成をTable 3に示す。Cは $\alpha'$ 基地にほとんど固溶せず, 析出しても粗大なセメントイトとなって強度に寄与しないと考えられるため, 本モデル鋼にはCを添加していない。これらのモデル鋼に, ベース材および3Cu材と同様の熱処理を施した後に組織観察および硬度測定を行った。

Fig. 8はベース材および3Cu材の基地組成に相当する8.3Niおよび8.4Ni-2.8Cu鋼のTEM組織と硬度を示す。これらのモデル鋼は, それぞれFig. 5に示したベース材およびCu材の基地組織と同様の組織を呈しており, 回復が進行して転位密度が低くなっていること, 8.4Ni-2.8Cu鋼では粒子径が23 nm程度のCu粒子が均一に析出していることが確認された。両鋼の硬度差(HV: 0.59 GPa)は析出強化理論<sup>9)</sup>により以下のように説明できる。

平均Cu粒子径を $d_p$ , 平均隙間間隔を $\lambda$ とすると, 析出強化による耐力の増加分は次式(1)および(2)で与えられる<sup>9)</sup>。

$$\Delta\sigma = (2.8Gb/\lambda) \cdot \sin(24 + 0.92 \cdot d_p) \dots\dots\dots (1)$$

$$(d_p < 70 \text{ nm})$$

$$\lambda = \left( 1.25 \sqrt{\frac{\pi \overline{d_p^3}}{6V_p d_p}} \right) - \frac{\pi \overline{d_p^2}}{4 d_p} \dots\dots\dots (2)$$

ここで,  $G$ は鉄の剛性率: 80 GPa,  $b$ はバーガス・ベクトル: 0.25 nm,  $V_p$ はCu粒子の体積率,  $\overline{d_p^3}$ ,  $\overline{d_p^2}$ はそれぞれ

Table 3. Chemical compositions of model materials made for obtaining the same microstructure as the matrix structure of 9Ni and 9Ni-3Cu steels. (mass%)

	Ni	Cu	C
8.3Ni	8.43	—	0.010
8.4Ni-2.8Cu	8.53	2.75	0.012

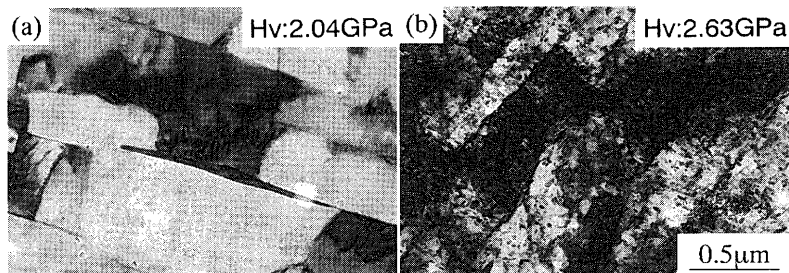


Fig. 8. Transmission electron micrographs showing microstructure of model materials shown in Table 3. Specimens were water-quenched after tempering at 873K for 3.6 ks.

$d_p^3$ ,  $d_p^2$ の平均値を示す。なお Fig. 4の結果から 873Kで 3.6 ksの焼戻し処理を施した 3Cu材は、Cu粒子が完全に析出した過時効段階であることがわかるため、 $V_p$ は Thermo-calc.熱力学計算ソフトを用いて計算した 8.4Ni-2.8Cuの 873KにおけるCuの固溶限(1.4%)から算出した。この  $V_p$ と  $d_p=23$  nmを用いて(3)式から平均隙間間隔 $\lambda$ を計算すると、 $\lambda=171$  nmとなる。そして、この $\lambda$ と $d_p$ を(2)式に代入すると $\Delta\sigma=230$  MPaが得られる。ここで硬度の約1/3倍が降伏応力に相当するという関係<sup>10)</sup>に基づいて硬化量を見積もるとHV 0.69 GPaとなる。この値は熱処理を施した 8.3Ni鋼と 8.4Ni-2.8Cu鋼の硬度差 HV 0.59 GPaに近い値となっていることから、ベース材と 3Cu材の $\alpha'$ 基地強度の差はCu粒子の析出強化でおおよそ説明できる。

一方、ベース材および3Cu材で生成される残留 $\gamma$ の硬度については、そのサイズが非常に微細であるため、直接測定することは困難であるうえに、既述のとおりMs点が室温以上である同組成の $\gamma$ 鋼を製造することも不可能である。しかし $\gamma$ 系ステンレス鋼の硬度をもとにし、Ni, Cuの固溶強化<sup>11)</sup>を考慮した結果、両鋼とも残留 $\gamma$ の硬度は約HV 0.2 GPa程度と見積もられた。以上得られた各組織の硬度を用いて単純加算則を適用すれば、硬度上昇は次式で与えられる。

$$\Delta HV = (Hv_{3Cu}^{\alpha'} f_{3Cu}^{\alpha'} + Hv_{3Cu}^{\gamma} f_{3Cu}^{\gamma}) - (Hv_{Base}^{\alpha'} f_{Base}^{\alpha'} + Hv_{Base}^{\gamma} f_{Base}^{\gamma}) \quad (3)$$

ここで  $Hv_{3Cu}^{\alpha'}$  および  $f_{3Cu}^{\alpha'}$  は 3Cu材の基地組織である 8.4Ni-2.8Cu鋼の硬度および体積率、 $Hv_{3Cu}^{\gamma}$  および  $f_{3Cu}^{\gamma}$  は 3Cu材で生成される残留 $\gamma$ の硬度および体積率を示す。同様に  $Hv_{Base}^{\alpha'}$ ,  $f_{Base}^{\alpha'}$ ,  $Hv_{Base}^{\gamma}$  および  $f_{Base}^{\gamma}$  はベース材のそれぞれの値を示す。(3)式の関係を図式的に示すと Fig. 9 のようになる。なお、図中の $\alpha'$ の強度には微量に固溶したCの効果も含まれている。(3)式に各値を代入すると $\Delta HV$ はHV 0.42 GPaとなる。計算されたこの硬化量は、実際の硬化量HV 0.47 GPaに非常に近い値である。以上のように、9% Ni鋼の強度は各組織の強度の混合則で与えられる。言い換えれば、Cu添加による強化量は、Cuによる $\alpha'$ 基地の強化と逆変態 $\gamma$ の増加による軟化の兼ね合いにより決定される。この考えによれば、延・韌性確保のために $\gamma$ を増加させても、その分の軟化を $\alpha'$ の強化で補えることになるので、Cuをうまく利用することで9% Ni鋼の強度・延性バランスを改善することが可能と考えられる。

### 3.5 Cu含有9% Ni鋼の逆変態 $\gamma$ 安定化機構

9Ni鋼に関する過去の研究では、侵入型元素で拡散速度の大きいCの濃化が逆変態 $\gamma$ の安定化の大きな要因であると考えられてきた<sup>12)</sup>。しかしながら、焼戻し処理により基地中に析出したセメンタイトを抽出し、そのC濃度を分析した結果、本供試鋼に添加された0.1%Cのうちそのほとんど(約0.09%C)がセメンタイトの析出に消費されているこ

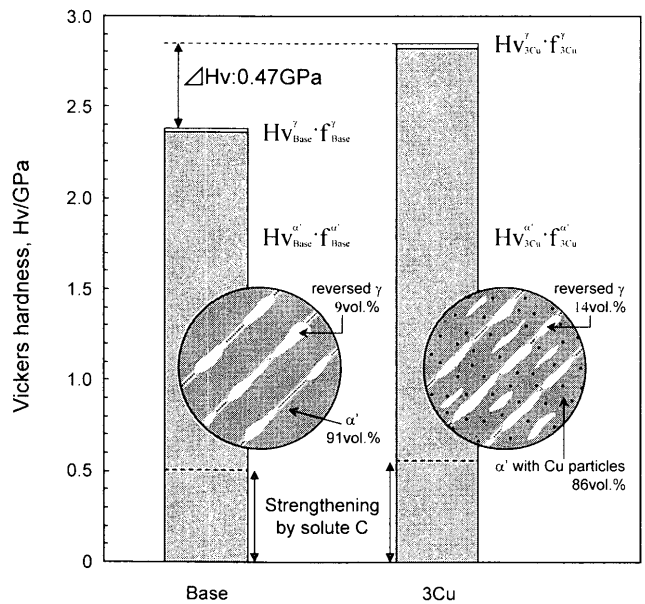


Fig. 9. Schematic illustration showing contents of strength in 9Ni and 9Ni-3Cu steels.

とが判明した。すなわち、 $\alpha'$ 基地へのCの固溶限が0.01~0.02%程度とすると、残留 $\gamma$ 中のC濃度は高々0.02~0.04%程度に過ぎないことになる。結局、逆変態 $\gamma$ の安定度はCよりむしろNiおよびCu濃度に強く依存すると結論して良いであろう。

そこで、逆変態 $\gamma$ の安定性に対するNi, Cuの濃化の寄与を評価するために、Table 2に示した組成の逆変態 $\gamma$ に関して(4)式を用いてMs点の計算を行った。

$$Ms(K) = 823 - 361[\%C] - 39[\%Mn] - 20[\%Cr] - 17[\%Ni] - 10[\%Cu] \quad (4)$$

その結果、ベース材および3Cu材で得られる残留 $\gamma$ のMs点は約540~550Kで同程度となった。NiとCuの濃化により260~270K程度の大きなMs点の低下が見込まれるが、それでも計算されるMs点は室温よりも約250Kも高い値となっている。つまり、これらの逆変態 $\gamma$ は、本来は熱的に不安定であり、冷却時に $\alpha'$ 変態するべきものである。

それにもかかわらず $\gamma$ が室温でも安定に残留する理由として、 $\gamma$ のサイズが小さいことによる空間拘束効果の寄与を考えなければならない。一般に $\gamma$ が $\alpha'$ に変態する際、体積膨張の結晶学的な異方性を緩和するために多数のバリエーションの $\alpha'$ を生成しながら変態が進行する(マルチバリエーション変態)。この場合、 $\alpha'$ 変態を完了させるためには変態を開始させるために必要な化学的駆動力(約180 MJ/m<sup>3</sup>)<sup>13)</sup>に加えて67.5 MJ/m<sup>3</sup>程度の付加的な変態歪エネルギーが必要となる。しかしながら $\gamma$ 粒径が小さいために単一バリエーションの変態しか起こり得ない状況では、より大きな駆動力が必要となる。9Ni-Cu鋼で生成する逆変態 $\gamma$ の大きさは一つのラスのサイズとほぼ等しい大きさ(幅0.2 $\mu$ m, 長さ1 $\mu$ m程度)であり、この微小な空間内で単一バリエーション

の $\gamma \rightarrow \alpha'$ 変態が起こる場合、体積膨張に伴う変態歪エネルギーは $1511 \text{ MJ/m}^3$ もの値に達すると見積もられた<sup>14)</sup>。すなわち、このように小さな逆変態 $\gamma$ を単一バリエーションで $\alpha'$ に変態させるには、マルチバリエーション変態に比べて22倍以上の大きな駆動力が必要になるわけであり、結果的にMs点は大きく低下することになる。結局、本鋼で生成した逆変態 $\gamma$ は、NiとCuの濃化による化学的な安定化に加え、空間拘束による物理的な安定化の重畳効果によって室温でも安定に存在しうると考えるべきである。

#### 4. 結言

9%Ni低温用鋼にCuを添加したFe-9%Ni-0.1%C-Cu合金について、焼戻しに伴う硬度や組織の変化に及ぼすCu添加の影響を調査し、以下の結論を得た。

(1) Cuの固溶量が3%以下の条件下では、マルテンサイト組織の形態に大きな変化は生じない。また、マルテンサイトの硬さに関してもCu添加の影響はきわめて小さい。

(2) 焼戻しに伴う9%Ni鋼の軟化は、1%以上のCu添加により顕著に抑制される。また、2%以上のCuを添加した場合には時効硬化現象も発現する。このようなCu添加による軟化抑制効果は基地中に析出する微細なCu粒子による析出強化で説明できる。

(3) Cuの添加は逆変態オーステナイトの生成速度や生成量を増加させる。

(4) Cuを含有した9%Ni鋼の強度は、Cu粒子により析出強化されたマルテンサイト基地と逆変態オーステナイト

の強度の混合則で与えられる。

(5) 873K付近の温度で生成する逆変態オーステナイトは、室温に冷却後もマルテンサイト変態せずに安定なオーステナイトとして存在しうる。これは、NiとCuのオーステナイト中への濃化による化学的な安定化効果だけでは説明できず、逆変態オーステナイト粒が微細なことに起因した物理的な安定化効果(空間拘束効果)が逆変態オーステナイトの安定化に大きく寄与していることが判明した。

#### 文 献

- 1) C.W.Marschall, R.F.Hehemann and A.R.Troiano: *Trans. Am. Soc. Met.*, **55** (1962), 135.
- 2) 鉄鋼便覧IV, 第3版, 日本鉄鋼協会編, 丸善, 東京, (1981), 81.
- 3) A.Fujii, M.Nemoto, H.Suto and K.Monma: *Trans. Jpn. Inst. Met.*, **9** (1973), 374.
- 4) S.Takaki, Y.Tokunaga and K.Tomimura: *Tetsu-to-Hagané*, **73** (1987), S539.
- 5) J.Syarif, T.Tsuchiyama and S.Takaki: *CAMP-ISIJ*, **15** (2002), 484.
- 6) P.J.Othen, M.L.Jenkins and G.D.W.Smith: *Philos. Mag.*, **A70** (1994), 1.
- 7) E.Rasanen: *Scand. J. Metall.*, **2** (1973), 257.
- 8) 高木節雄: 鉄鋼の析出制御メタラジー最前線, 日本鉄鋼協会編, 東京, (2001), 69.
- 9) K.Nakashima, Y.Futamura, T.Tsuchiyama and S.Takaki: *ISIJ Int.*, **42** (2002), 1541.
- 10) T.Yoshizawa and K.Kuroki: *Nihon Kikai Gakkaishi*, **64** (1961), 1453.
- 11) K.J.Irvine, T.Glandman and F.B.Pickering: *J. Iron Steel Inst.*, **207** (1969), 1017.
- 12) T.Oh-oka and K.Sugino: *J. Jpn. Inst. Met.*, **30** (1966), 435.
- 13) 高木節雄, 津崎兼彰: 材料組織学, 朝倉書店, 東京, (2000), 134.
- 14) 高木節雄: 自動車用材料の高速変形に関する研究会成果報告書, 日本鉄鋼協会編, 東京, (2001), 184.