

9%Ni鋼の機械的性質に及ぼす繰返し 焼戻し処理の影響(第1報)

— 9%Ni鋼の繰返し焼戻し処理による結晶粒微細化
および析出オーステナイトの安定性について —

(昭和53年5月31日 原稿受付)

金属工学教室 (現 久留米工業大学)	芹	野	正	幸
金属工学大学院生 (現 三菱重工工業(株))	川	口	聖	一
金属工学教室	迎		静	雄

Effect of Repeated Temper Treatment on Mechanical Properties of 9% Nickel Steel (Report 1)

— Austenite Formation and its Stability —

by Masayuki SERINO
Seichi KAWAGUCHI
Shizuo MUKAE

Abstract

The objective of this investigation was to increase the notch toughness by producing much austenite to be stable at the temperature of liquid nitrogen and refining the grain using a repeated tempering method in 9% Ni steel.

As the specimens are quenched and tempered at intermediate temperature between true Ac_1 and conventional Ac_1 , fine austenite grains precipitate around the former austenite boundary and the martensite laths boundary and the ferrite grains are divided finely. On repeating the tempering it will be expected that those tendencies increase further more.

The most optimum tempering temperature obtaining austenite to be stable at -196°C was 550°C and austenite obtained by repeated tempering was more stable at the temperature of liquid nitrogen than obtaining by one time of tempering.

1. 緒言

近年石油化学工業の発達に伴ない、 -100°C 以下の極低温用材料が要求されるようになり、9% Ni 鋼および6% Ni 鋼等の高切欠靱性材料の使用が高まっている。極低温用鋼に要求される性質としては、とくに極低温域において切欠靱性の高いこと、および長時間材質的に安定であることである。9% Ni 鋼はとくにこれらの要求に十分耐えるきわめてすぐれた鋼であるといわれている

が、そのすぐれた低温靱性の原因に関してはいまだ論議¹⁾²⁾³⁾がわかれている。

9% Ni 鋼は、焼入後 true Ac_1 と conventional Ac_1 の中間温度に焼戻すことにより、微細なオーステナイト粒を旧オーステナイト粒界およびマルテンサイト lath 粒界に析出してフェライトを細かく分断する。そこで焼戻しを繰返すことにより新たな微細オーステナイトが前に析出した微細オーステナイトとフェライトの境界に核生成、さらにフェライトの分断が進行して、次第に結晶

粒微細化が行なわれるものと考えられる。

9% Ni 鋼において、 -196°C の極低温で安定なより多くのオーステナイトを析出させるとともに、析出オーステナイトによるマトリックスのフェライトが微細に分断されるならば切欠靱性の向上が期待できるものと思われる。

本研究では、繰返し焼戻し処理を行なったときの析出オーステナイト量の変化およびそれに基づくマトリックスの微細化傾向、ならびに低温切欠靱性と密接な関連性を有する析出オーステナイトの極低温における安定性について検討した結果を報告する。

2. 実験方法

2.1. 供試材

本実験に用いた試験材は市販の9% Ni 鋼で、焼入れ焼戻しされた調質鋼である。その化学成分を Table 1 に示す。供試9% Ni 鋼のオーステナイト含有量は約2.8%であり、その電子顕微鏡写真を Photo. 1 に示す。主として旧オーステナイト粒界に沿って、またごく一部旧オーステナイト粒内のマルテンサイト lath の境界に沿ってオーステナイトが析出している。matrix はフェライトである。

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

C	Ni	Mn	P	S	Si	Cr
0.10	8.70	0.55	0.04	0.06	0.33	0.03

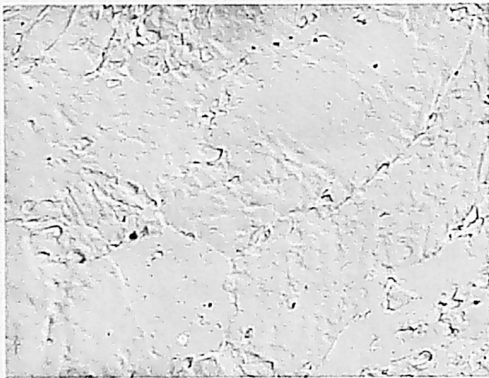


Photo. 1 Electron Micrograph of specimen as received. (by Replica)

2.2. 供試材へ付与した熱処理

9% Ni 鋼の結晶粒微細化については、前報⁵⁾の低合金鋼の結晶粒微細化の方法を適用し、Fig. 1 に示すように、 $800^{\circ}\text{C} \times 60 \text{ min.}$ で焼入れ後、 575°C で540 min. あるいは50 min. 焼戻した後水冷を行う。上記の焼戻しを何回か繰返すことにより、最初旧オーステナイト粒界あるいはマルテンサイト lath の境界に微細に析出したオーステナイト粒子から、つぎつぎに新しい微細なオーステナイト粒子が析出して旧オーステナイト粒内には、新しい微細な結晶粒に置換されていくことが予想される。本研究では結晶粒微細化のための繰返し焼戻し条件として、焼戻し温度 575°C 、焼戻し時間に540 min. と60 min. の2種類を用い、それぞれについて1回から8回までの繰返しを行なった。

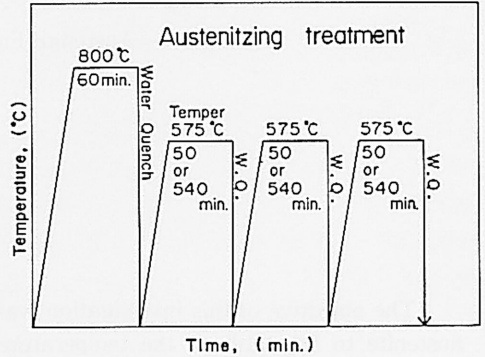


Fig. 1 Schematic diagram of condition for heat treatment.

2.3. 析出オーステナイトの定量

フェライト地中に析出したオーステナイトの定量は、X線回折法により、 α (マルテンサイト) と γ (オーステナイト) の積分強度比から次式により析出オーステナイト量を測定した。⁶⁾⁷⁾

本実験に用いられた熱処理によって得られる相は、いずれの場合でも α 相 (マルテンサイト) と γ 相 (オーステナイト) の2相混合である。それぞれの回折線強度は次式のごとくなる。

$$P_{\alpha} = \text{const.} \cdot R_{\alpha} \cdot V_{\alpha} \cdot A(\theta_{\alpha})_{\alpha} \quad (1)$$

$$P_{\gamma} = \text{const.} \cdot R_{\gamma} \cdot V_{\gamma} \cdot A(\theta_{\gamma})_{\alpha} \quad (2)$$

ただし $R = [1/v^2 \cdot [F]^2 \cdot m [L.P] \cdot e^{-2M}]$ であり

P : 回折線の単位長さ当たりの積分強度

v : 単位格子の体積

F : 構造因子

m : 多重度因子

$(L.P)$: ローレンツ偏光因子

e^{-2M} : 温度因子

$A(\theta)$: 吸収因子

V : X線に照射された回折に寄与する試料体積

θ : Bragg 角

また、 $A(\theta_\alpha)_{\alpha\gamma}$, $A(\theta_\gamma)_{\alpha\gamma}$ はそれぞれ Bragg 角, θ_α , θ_γ における $(\alpha + \gamma)$ 相による平均吸収因子を表わしている。また添字の α , γ は α , γ 相における量を示す。

$$V_\alpha + V_\gamma = 1 \quad (3)$$

式(1), (2), (3)より V_γ を求めると(4)式が得られる。

$$V_\gamma = \frac{1}{\left(\frac{P_\alpha \cdot R_\gamma \cdot A(\theta_\gamma)_{\alpha\gamma}}{P_\gamma \cdot R_\alpha \cdot A(\theta_\alpha)_{\alpha\gamma}}\right) + 1} \quad (4)$$

ここで試料の厚さが十分に厚い場合、吸収因子は回折角で無関係な定数となるので(4)式は(5)式ようになる。

$$V_\gamma = \frac{1}{\frac{P_\alpha}{P_\gamma} \cdot \frac{R_\gamma}{R_\alpha} + 1} \quad (5)$$

そこで R_α/R_γ を求めれば P_α/P_γ はチャート用紙の積分強度をプランメーターで面積比として求めれば V_γ を測定することができる。その際に使用した回折面は $(200)_\alpha$, $(200)_\gamma$ である。

2.4. 結晶粒微細化の測定

一般に、結晶の微細度を表わす尺度として結晶粒径がある。しかし、9% Ni 鋼を焼入れ、焼戻しをしたものは旧オーステナイト粒界あるいはマルテンサイト lath の境界に微細なオーステナイト粒子が析出する。その析出量は焼戻し条件によって異なるが、析出オーステナイト量の少ないときは混粒の割合が大きい。したがって、結晶の微細度を示すものとして結晶粒径以外の尺度が必要であるため、レプリカ法の電子顕微鏡写真から、① fine grain の占有率 (fine grain fraction)¹⁰⁾ と②9.5 μ 直線に含まれる fine grain の個数 (number of fine grain) を測定した。すなわち5250倍の電子顕微鏡写真において50 mm 長さの多数の直線を引き、各線分が微細粒を横切る長さの total 長さと50 mm 線分の全長さの割合を100分

率で表わし占有率とした。また、50 mm 線分中に含まれる fine grain 数を number of fine grain とした。

以上のうちで結晶の微細度を示すものとしては、まず② fine grain 数は fine grain が焼戻し時間の増加につれ成長するため、同じ fine grain 数でも fine grain size の大小の差を表わせない。また、fine grain size は0.2 μ ~0.5 μ という小さい単位のため測定に誤差が多く、fine grain の数が異っても fine grain size は同じになる場合もあるため、これらは用いられない。したがって① fine grain fraction が残るわけだが、これは後述するように繰返し焼戻し処理により、fine grain size および fine grain に比例して増加するし、また、組織の境界にも fine grain の粒界があらわれることから、組織の微細度を示す尺度として fine grain fraction を用いた。

3. 実験結果及び考察

3.1. 繰返し焼戻し処理による結晶粒微細化

一般に9% Ni 鋼の焼戻しには550°C~575°C が用いられており、本研究では575°C の焼戻し温度を用いた。この温度で50 min. と540 min. 保持後、焼戻し脆性を生じないように水冷した。このような焼戻しの過程において、旧オーステナイト粒界やマルテンサイト lath の境界に細長い lath 状にオーステナイトが生成する。焼戻し処理を2度、3度と繰返すことにより、前回までの焼戻しによって析出したオーステナイトとフェライトの境界、あるいは旧マルテンサイト lath 境界等に新しく微細なオーステナイトが生成し⁹⁾、フェライト地は小さく分割されるようになり、全体的に結晶微細化が進む。さらに焼戻し処理を繰返すと、それまでに析出したオーステナイトの微細粒子同志が接触し合って、大きな粒子に成長していくことが考えられる。そこで繰返し焼戻し処理による結晶微細化の過程を Fig. 2 および Fig. 3 に示す。これらの図により、焼戻し時間 50 min. および 540 min. とともに繰返し焼戻し処理によって、微細粒同志は接触し合い、また焼戻し時間の増加により微細粒は成長し、微細粒の大きさも大きくなり、繰返し焼戻し処理による核生成が行なわれるため微細粒の数も増加した。また、fine grain fraction は微細粒の数が繰返し焼戻し処理による増加の割合より大きかった。これは微粒子が繰返し焼戻し処理によって成長することと、微粒子数が増加するため、これらの2つの相乗作用により fine grain fraction が増加したと考えられる。

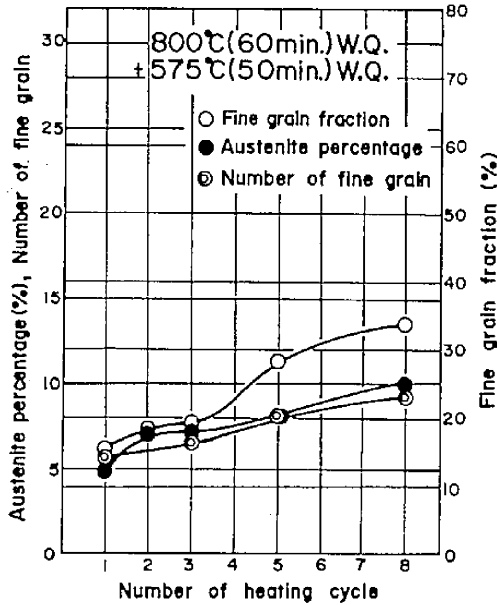


Fig. 2 Effect of heating cycle on austenite fraction indicated by number of fine grain and fine grain fraction.
800 °C (60min.) W. Q. + 575 °C (50min.) W. Q.

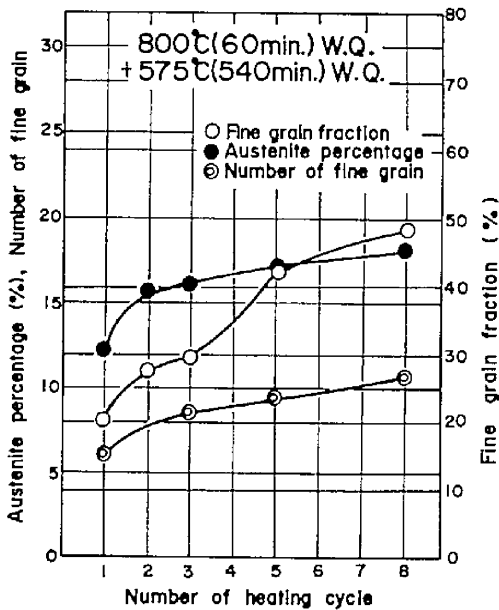


Fig. 3 Effect of heating cycle on austenite fraction indicated by number of fine grain and fine grain fraction.
800 °C (60min.) W. Q. + 575 °C (540min.) W. Q.

Photo. 2 は繰返し焼戻し処理による結晶粒微細化を行なった試料のミクロ組織を示したものである。この写真より、焼戻し時間50 min. で繰返した1 cycle の試料では、旧オーステナイト粒界に微細粒が認められ、cycle 数が増すごとに微細粒はフェライト粒界及び粒内に析出して組織を微細化している。また微細粒は旧マルテンサイトの lath 状に細長くなるものもあった。また焼戻し時間540 min. のものも同様な傾向を示した。

3.2. 繰返し焼戻し処理による析出オーステナイト量の変化

焼入れ後の焼戻し処理において生成し、冷却後においてもなお残留しているオーステナイトが低温用 Ni 鋼の靱性を支配する重要な要因であることは、従来からよく論議されている。そこで試料中の析出オーステナイトが繰返し焼戻し処理によってどのように変化するか、X線回折法を使用して調査した。その結果を Fig. 2 および Fig. 3 に示す。この図から、析出オーステナイト量は焼戻しを繰返すことにより漸次増加することが分った。その析出オーステナイトの増加は焼戻し時間を50 min. にとった時、2 cycle から急に増加し、その後は漸次増加していく、析出オーステナイト量は、1 cycle で $\gamma = 5\%$ から8 cycle で $\gamma = 10\%$ まで増加した。また、焼戻し時間を540 min. にとった時の繰返し焼戻し処理と析出オーステナイト量増加の関係は、50 min. 焼戻しの場合と類似の傾向をもち2 cycle で急激に増加した後、繰返し数が増すごとに漸次増加し1 cycle で $\gamma = 12\%$ から8 cycle で $\gamma = 18\%$ まで増加した。繰返し焼戻し数の増加による fine grain fraction の増加割合は、析出オーステナイト量の増加割合よりも大きい。これは繰返し焼戻し数を増すことによって、析出オーステナイト中へ C, Ni 等が拡散して富化される。しかし、それと同時に析出オーステナイトの量も増加するため析出オーステナイト中の C, Ni 等の量が希薄になって、析出オーステナイトの安定性は低下し、不安定なオーステナイトが増すことになる¹⁰⁾¹¹⁾したがって、熱処理の焼入れ時にその不安定なオーステナイトはマルテンサイトを生じ、安定な析出オーステナイトのみがX線回折法によって、オーステナイト量として求められるためと考えられる。

3.3. 析出オーステナイトの液体窒素中での安定性について

9% Ni 鋼の低温におけるすぐれた切欠靱性はその温度において、安定な析出オーステナイトの存在に依存し

ていると考えられる。そこで、焼戻し条件による析出オーステナイトの安定性および繰返し焼戻し処理を行なったときの結晶粒微細化に伴う析出オーステナイトが、液体窒素の温度で安定であるかどうか析出オーステナイト量の時間変化を測定した。

3.3.1. 焼戻し条件と析出オーステナイトの安定性の関係

繰返し焼戻し処理を行わない試料の熱処理として、以下に示す熱処理条件を用いて、約10%のオーステナイトを得た種々の試料について、析出オーステナイトの液体窒素中での安定性に及ぼす焼戻し温度の影響を調べてみた。

オーステナイト化処理	焼戻し温度	γ %
800°C×60 min. W. Q.	+550°C× 4 days	11.7
〃 × 〃	+575°C× 480 min.	9.3
〃 × 〃	+600°C× 60 min.	9.7

800°C×60 min. W. Q. +625°C× 25 min. 10.9

γ %を約10%になるようにしたのは、 γ %の量による析出オーステナイトの液体窒素中の安定性におよぼす影響を無視出来るようにするためである。Fig. 4 に上記の各試

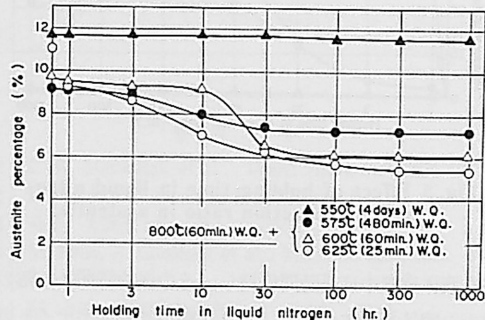
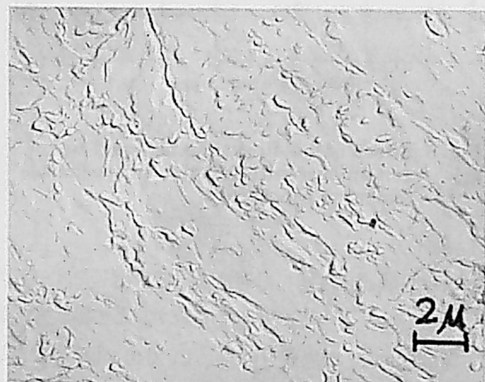
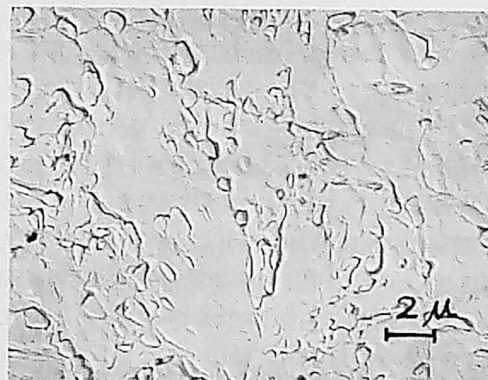


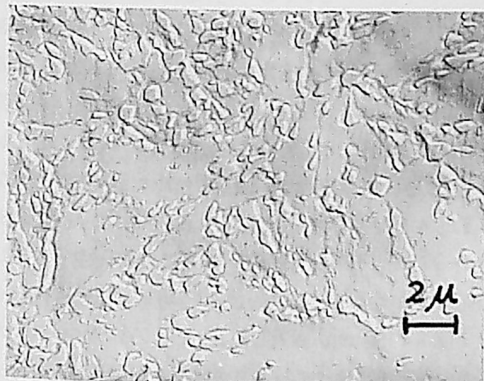
Fig. 4 Effect of holding time in liquid nitrogen on austenite fraction of specimens tempered one time.



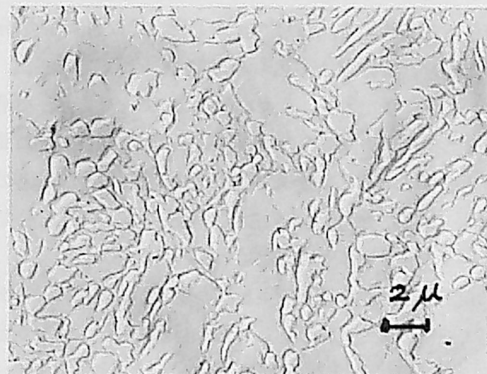
1 cycle



3 cycle



5 cycle



8 cycle

Photo. 2 Electron Micrographs of specimens tempered repeatedly.
800°C×60 min. W. Q. +575°C×50 min. W. Q. (by Replica)

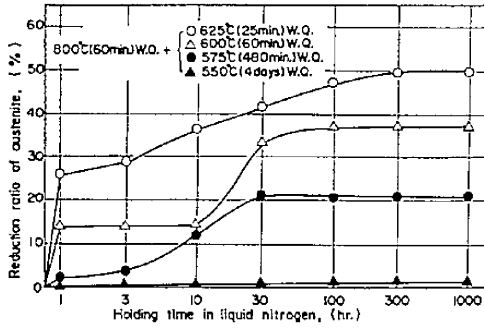


Fig. 5 Effect of holding time in liquid nitrogen on reduction ratio in austenite.

料を液体窒素中に長時間保持し、その保持時間と γ %の減少の関係を示す。また、これを析出オーステナイトの減少率と保持時間との関係を示すと Fig. 5 の通りであった。Fig. 4 および Fig. 5 から分ることは、9% Ni 鋼の最適焼戻し温度で熱処理した焼戻し温度550°C および575°C の析出オーステナイトは、 -196°C に保持しはじめて1時間後もほとんど分解しない。また、 -196°C の保持時間が長くなっても、焼戻し温度550°C の析出オーステナイトは全く安定している。また、焼戻し温度575°C の析出オーステナイトも30時間で分解を終り安定となり、保持時間がさらに増加しても安定である。ところが最適焼戻し温度以上の600°C および625°C で焼戻された析出オーステナイトは、 -196°C 浸漬前は焼戻し温度550°C および575°C と同量の約10%オーステナイトを含むにもかかわらず、短時間(1hr.)で早くも分解ははじめた。そして、液体窒素中での保持時間が長くなるにつれ、その分解はさらに進み、600°C で焼戻した析出オーステナイトは30時間で、625°C で焼戻したものは300時間で分解が終り、その後は保持時間が増しても安定であった。

Fig. 5 で析出オーステナイトの減少率を見ると、最適焼戻し温度内の550°C および575°C のものは、1000時間保持時間における減少率が他の最適焼戻し温度以上の600°C および625°C のものに比べて小さいし、 -196°C で析出オーステナイトは安定であると言える。

以上のことから最適焼戻し温度域での焼戻しによる析出オーステナイトは550°C のものが -196°C で最も安定で、それに対して焼戻し温度が高くなるにつれ、析出オーステナイトが不安定であることが考えられる。また、1000時間もの長時間保持した後も残留している安定なオーステナイト量も、最適焼戻し温度域の550°C および

575°C のものが多かった。そして保持時間が長くなるにつれ分解はよく進み、その分解が終了する時間も、本研究の焼戻し温度域では、その温度が高くなるにつれ長時間側に移行した。

3.3.2. 繰返し焼戻し処理に伴う析出オーステナイトの安定性

最適焼戻し温度域575°C の焼戻し温度を用いて、繰返し焼戻し処理を行ない、液体窒素中におけるオーステナイトの安定性の強化を試みた。

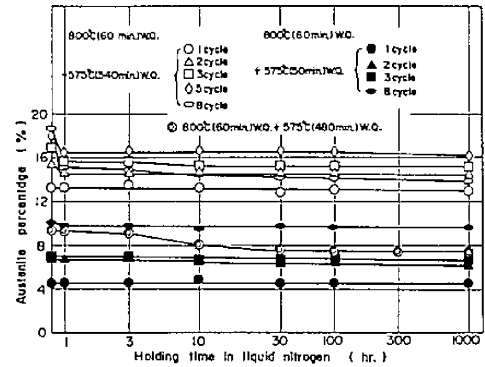


Fig. 6 Effect of holding time in liquid nitrogen on austenite fraction in specimens tempered repeatedly.

Fig. 6 に繰返し焼戻し処理によって析出したオーステナイトの液体窒素中での安定性を示す。この図より、焼戻し時間50 min. の繰返しに対して、540 min. の繰返しの試料は γ %が増加するために、 -196°C に1時間保持しただけで数パーセントの γ %の減少がみられた。それに対して50 min. の繰返しのものはさほど減少を示さず、長時間保持しても安定である。また、540 min. の繰返しの試料も数時間保持するとすぐに安定し、さらに長時間保持しても安定であることがわかる。以上のことから同じ575°C で焼戻して、繰返し焼戻し処理を行なわない Fig. 4 および Fig. 5 の575°C \times 480 min. の条件での析出オーステナイトが -196°C における安定性と、同じ10%オーステナイトを含む繰返し焼戻し処理を行なった Fig. 6 の50 min. 繰返し数8 cycle の析出オーステナイトの安定性を比べてみると、繰返し焼戻し処理を行った方がはるかに安定である。また、繰返し焼戻し処理を行なうと、同じ10%の析出オーステナイト量でも、繰返し焼戻し処理を行なわないで、575°C で長時間の焼戻し

で得られる析出オーステナイトよりも安定である。これは繰返し焼戻し処理により、結晶が微細化されるために結晶粒界が多くなり、フェライト地にある Ni, C がいわゆる「トンネル効果」により、オーステナイト中に集まりやすくなり繰返し焼戻し処理によって、それを行なわないものより析出オーステナイト中の Ni, C 等が富化され、低温での安定性を増すのではないかと考えられる。

4. 結 論

9% Ni 鋼の繰返し焼戻し処理による結晶粒微細化、析出オーステナイト量の変化およびその安定性について検討した結果、次のような結論を得た。

- (1) 焼入れ後の繰返し焼戻し処理により、オーステナイトが旧オーステナイト粒界や一部粒内に析出して結晶粒を微細化し、またオーステナイト量も増加した。
- (2) 析出オーステナイトが -196°C で最も安定な焼戻し温度は 550°C であった。焼戻し温度がこれ以上高くなると、析出オーステナイトの安定性は劣化する。

(3) 析出オーステナイトを含有する試料を液体窒素中に長時間保持しても、安定なオーステナイトが数パーセント残留した。

(4) 繰返し焼戻し処理によって得られる析出オーステナイトは、これを行なわない焼戻しだけの析出オーステナイトよりも -196°C においてより安定である。

参 考 文 献

- 1) C. W. Marschall, et al.: Trans. ASM, 55 (1962), 135.
- 2) D. Hardwick: Iron and Steel, 34 (1961), 414.
- 3) 長島, 大岡他: 鉄と鋼, 58 (1972), 128.
- 4) M. Kron, A. Constant et al.: Men. Sci. Rev. Met., 58 (1961), 901.
- 5) 迎, 川口, 芹野: 鉄と鋼, 59 (1973), S469.
- 6) 幸田成康: カリティX線回折要論, アグネ, 395.
- 7) F. S. Gardner, M. Cohen and D. P. Antia: Trans. AIME, 154 (1943), 306.
- 8) 佐久間他: 日本金属学会報, 10 (1971), 289.
- 9) 大岡他: 日本金属学会誌, 30 (1966),
- 10) 大岡, 杉野: 日本金属学会誌, 30 (1966), 435.
- 11) 大岡, 三村他: 日本金属学会誌, 30 (1966), 442.