
7% Ni 鋼の低温靱性におよぼす Cu の影響

Effect of Cu Addition on the Low Temperature Notch-Toughness of 7% Ni Steel

船越 督己(Tokushi Funakoshi) 梶永 剛啓(Yoshihiro Kajinaga) 腰塚 典明(Noriaki Koshizuka)

要旨：

Ni-Cu 鋼の良好な低温靱性の原因を明らかにするため、7%Ni 鋼と 7%Ni-Cu 2%銅の焼もどしにより析出するオーステナイトと Cu の挙動および下部組織の変化を衝撃特性と関連させて電顕観察によって調べ、つぎの結果を得た。1) 7%Ni-2%Cu 鋼の低温靱性は 7%Ni 鋼よりすぐれ、適正焼もどし温度 (560℃) は 7%Ni 鋼より低い。2) 7%Ni-2%Cu 鋼の析出オーステナイトは 7%Ni 鋼より微細で、Cu 含有量も高く、低温での安定性が大きい。3) 7%Ni-2%Cu 鋼の焼もどしによるサブグレインの成長は Cu の析出によって 560℃以下では抑制される。

Synopsis：

The low temperature notch-toughness of 7% Ni steel is known to be improved by the addition of Cu. To clarify this mechanism, the precipitation behavior of austenite and Cu and the changes in the sub-grain size were investigated on tempering of quenched 7% Ni and 7% Ni-2% Cu steels by electron-microscopy and impact test. The results obtained are as follows: 1) The impact values of the Ni-Cu steel at -196℃ are higher than those of the Ni steel. The most suitable tempering temperature for the Ni-Cu steel(560℃) was 30℃ lower than that for the Ni steel. 2) The austenite precipitated in the Ni-Cu steel on tempering exhibits smaller grain size and higher copper content than that in the Ni steel, resulting in better stability at low temperatures. 3) The growth of the sub-grains in the Ni-Cu steel on tempering at temperatures below 560℃ is prevented by the precipitating of Cu.

(c)JFE Steel Corporation, 2003

本文は次のページから閲覧できます。

7% Ni 鋼の低温靱性におよぼす Cu の影響

Effect of Cu Addition on the Low Temperature
Notch-Toughness of 7% Ni Steel

船 越 督 己*

Tokushi Funakoshi

梶 永 剛 啓**

Yoshihiro Kajinaga

腰 塚 典 明***

Noriaki Koshizuka

Synopsis:

The low temperature notch-toughness of 7% Ni steel is known to be improved by the addition of Cu. To clarify this mechanism, the precipitation behavior of austenite and Cu and the changes in the sub-grain size were investigated on tempering of quenched 7% Ni and 7% Ni-2% Cu steels by electron-microscopy and impact test. The results obtained are as follows:

- 1) The impact values of the Ni-Cu steel at -196°C are higher than those of the Ni steel. The most suitable tempering temperature for the Ni-Cu steel (560°C) was 30°C lower than that for the Ni steel.
- 2) The austenite precipitated in the Ni-Cu steel on tempering exhibits smaller grain size and higher copper content than that in the Ni steel, resulting in better stability at low temperatures.
- 3) The growth of the sub-grains in the Ni-Cu steel on tempering at temperatures below 560°C is prevented by the precipitating of Cu.

1. 緒 言

液化天然ガス用容器に使用されるフェライト系鋼材は 9% Ni 鋼のみであるが、Ni 資源の枯渇とともに低 Ni 鋼の開発が望まれている。佐々木¹⁾は Ni 鋼に Cu を添加することにより靱性が増加することを報告したが、靱性改良の機構についてはほとんどふれていない。また関野ら²⁾は 5.5% Ni 鋼の靱性が Cu の添加により増加し、その原因は焼もどしによって析出するオーステナイトの微細化およびセメンタイトの低温焼もどしによる消失であると報告しているが、まだ不明の点が多い。

そこで筆者らは Ni 鋼の低温における切欠靱性（低温靱性）におよぼす Cu の効果をさらに追求するため、焼もどしにより析出するオーステナイトおよび Cu の挙動や下部組織の変化を調査し、靱性改善の原因を検討した。

2. 試料および実験方法

板厚 20 mm の商用鋼の寸法で試作した 7% Ni 鋼と 7% Ni-2% Cu 鋼を素材とした。化学成分を表 1 に示す。熱処理は 770°C で 1 hr 保持したのち水中に焼入れ、ついで $500\sim 620^{\circ}\text{C}$ で 100 hr 焼もどしたのち水冷した。また 590°C では、500 hr, 1000 hr の焼もどしも行なった。長時間の焼

* 技術研究所厚板研究室室長

*** 技術研究所厚板研究室

** 技術研究所厚板研究室（現粉体研究室）

表 1 試料の化学成分

(wt %)

鋼 種	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cu	sol Al
7 %Ni-2 %Cu鋼	0.03	0.14	0.37	0.006	0.013	6.94	2.00	0.017
7 %Ni鋼	0.03	0.15	0.35	0.004	0.013	7.06	0.04	0.021

もどしを選んだ理由は今まで定量的に論議されていない析出オーステナイトと Cu の形状、大きさ、析出位置および量などを電子顕微鏡によってより正確に把握するためである。

熱処理した試料について -196°C における V シャルピー衝撃試験、X 線によるオーステナイトの定量、薄膜法とレプリカ法による電子顕微鏡観察を行なった。X 線によるオーステナイトの定量は Co の $K\alpha$ 線を用い、フェライトとオーステナイトの (200) の回折強度を定時間積分方式で測定することにより行なった。測定精度は 0.1 % である。電子顕微鏡による観察では 20~30 視野の写真を撮影し、析出物の大きさ、量、分布状態およびサブグレインの大きさを測定した。

3. 実験結果および考察

3.1 低温における切欠靱性

100 hr の等時焼もどしによる -196°C におけるシャルピー試験の吸収エネルギーと脆性破面率の変化を図 1 に示す。7 % Ni-2 % Cu 鋼の吸収エネルギーは 500°C の焼もどしでは焼入れのままとほとんど大差ないが、焼もどし温度の上昇とともに急激に増加し、 560°C で最高値になり、脆性破面率は 0 % となる。さらに温度が上昇すると吸収エネルギーは減少する。7 % Ni 鋼の吸収エネルギーの変化もほぼ同じ傾向を示すが、最高値を示す焼もどし温度は 590°C で 7 % Ni-2 % Cu 鋼より 30°C 高温であり、そのときの脆性破面率は 18 % である。すなわち最適焼もどし条件でも 7 % Ni-2 % Cu 鋼の低温靱性は吸収エネルギーと脆性破面率の点で 7 % Ni 鋼よりすぐれている。

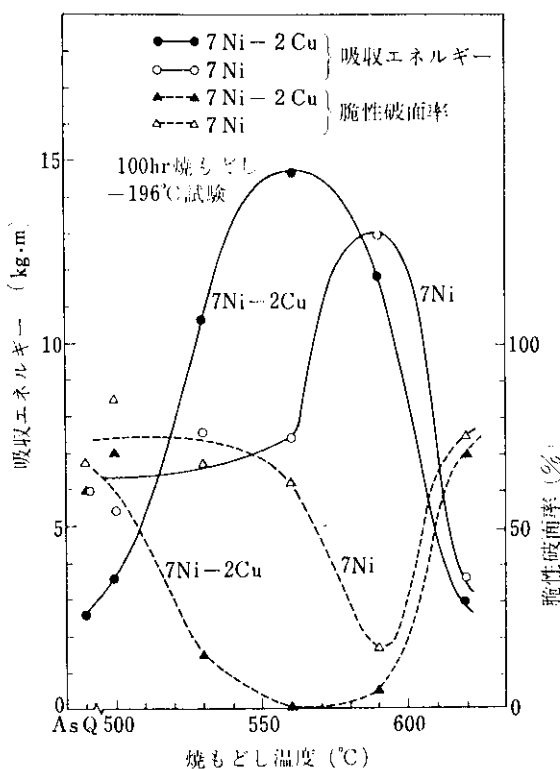


図 1 シャルピー衝撃試験の吸収エネルギー、脆性破面率の焼もどし温度による変化

3.2 析出オーステナイト

高 Ni フェライト系鋼材の低温靱性に対し、焼もどしにより析出する安定なオーステナイトが重要な影響をおよぼすことは数多く報告されている。³⁾ 7 % Ni-2 % Cu 鋼についても同様にオーステナイトの挙動は注目すべき因子と考えられる。

X 線回折および電子顕微鏡観察により求めた 100 hr の等時焼もどしにともなう析出オーステナイト量の変化を図 2 に示す。7 % Ni-2 % Cu 鋼と 7 % Ni 鋼の析出オーステナイト量は焼もどしの進行とともに増加し、 590°C で最大値を示す。また 7 % Ni-2 % Cu 鋼のオーステナイト量は

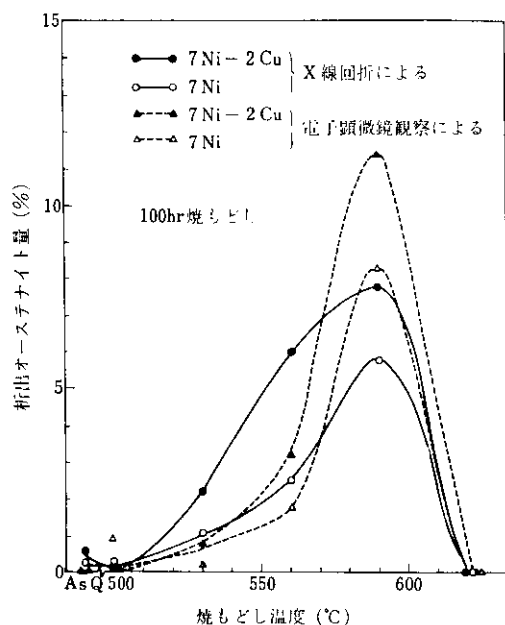


図2 焼もどし温度と析出オーステナイト量の関係

7% Ni 鋼にくらべてつねに多い。これらの傾向は電子顕微鏡法あるいはX線法の測定方法の相違によって大きく変化しない。しかし成長したオーステナイトが多量に析出する590°Cの焼もどしでは、X線による測定結果は電子顕微鏡法にくらべて少ない値を示すのに反し、530°Cや560°Cの低温では多い値を示す。この現象は低温焼もどしで析出する微細なオーステナイトはX線法では定量されるが、電子顕微鏡法では見落されることを示唆する。X線法と電子顕微鏡法による定量値の差異、すなわち微細なオーステナイト量に相当する値は図3にみられるように530°Cと560°Cの低温では7% Ni-2% Cu 鋼が多く、しかも7% Ni-2% Cu 鋼では最高の吸収エネルギーを示した560°Cの焼もどし温度でこの値が最大であることは注目すべきである。オーステナイトの安定性は単純に化学成分のみでなく結晶粒の微細化によって増加することは可知⁴⁾やLeslie⁵⁾によって報告され、低温で衝撃変形をうけても安定なオーステナイトはNi鋼の低温靱性を増加するので、7% Ni-2% Cu 鋼のオーステナイトの析出挙動はその良好な低温靱性と関連して興味深い。

オーステナイトの析出位置は塊状結晶粒および

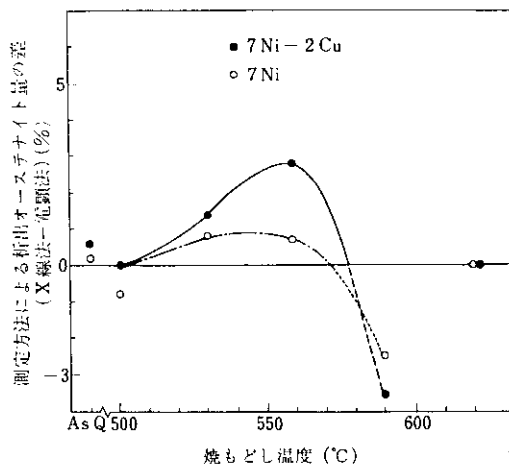


図3 測定方法による析出オーステナイト量の差の焼もどし温度による変化

針状結晶粒の粒界であり、塊状結晶粒の粒界に析出したオーステナイトの形状は三角形ないし球形に近いものが多い。針状結晶粒の粒界では針状あるいは棒状となる。焼もどし温度が高くなるにつれて球形または棒状のオーステナイトが大きな塊状結晶粒内にも観察されようになるが、これは亜粒界に析出したオーステナイトがサブグレイン合体あるいは成長によってとり残されたものであろう。

オーステナイトの分布状態を示す平均間隔の変化を図4に示す。ただし620°Cの焼もどしではマ

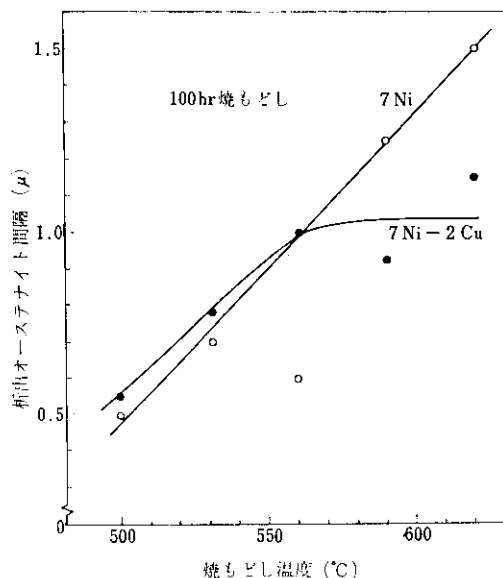


図4 析出オーステナイト間隔の焼もどし温度による変化

ルテンサイトに変態したものをオーステナイトとして扱った。7% Ni 鋼のオーステナイトの間隔は焼もどし温度の上昇とともに直線的に増加する。7% Ni—2% Cu 鋼のオーステナイトの間隔は500~560°Cの低温焼もどしでは7% Ni 鋼にはほぼ等しいが、560°C 以上で一定値に近づき両鋼の差は大きくなる。

オーステナイトの間隔に差異が認められた 590°C において等温焼もどしを行なった試料の衝撃試験結果と析出オーステナイトの大きさの変化を図5に示す。7% Ni 鋼の脆性破面率は焼もどし

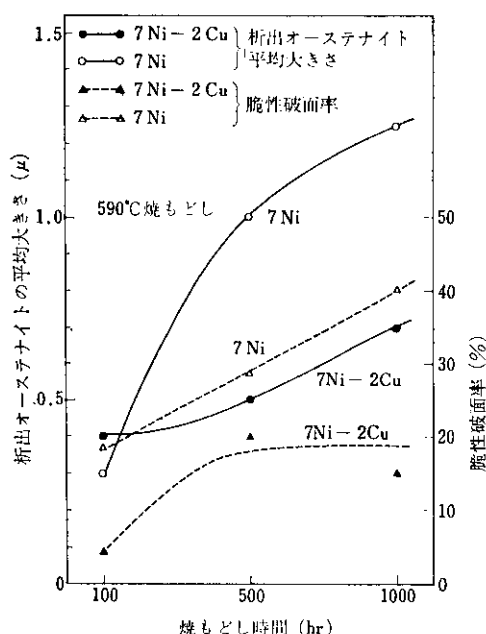


図5 焼もどし時間と析出オーステナイトの平均大きさ、脆性破面率の関係

時間とともに増加するが、7% Ni—2% Cu 鋼では500 hr で飽和する。両鋼ともに500 hr 以上の焼もどしによって一部のオーステナイトは不安定となりマルテンサイトに変態する。また7% Ni 鋼の脆性破面率はつねに7% Ni—2% Cu 鋼より大きい。オーステナイトの平均の大きさは100hrの焼もどしでは両鋼間にほとんど差異はないが、500 hr 以上の焼もどしでは7% Ni 鋼のオーステナイトの粗大化が著しく、オーステナイトの微細化におよぼすCuの効果が認められる。

3.3 下部組織

鋼の靱性を向上させる因子として結晶粒の微細化があげられる。光学顕微鏡では針状組織である7% Ni—2% Cu 鋼と7% Ni 鋼の結晶粒の大きさを比較することは困難であるので、電子顕微鏡によるサブグレインの大きさを測定した。焼もどし温度によるサブグレインの平均大きさの変化を図6に示す。焼入れのままあるいは500°Cの焼も

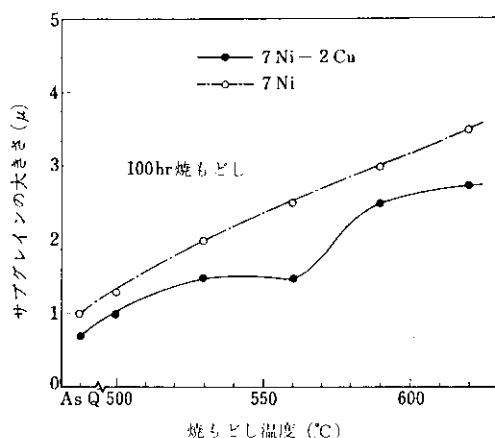


図6 サブグレインの大きさの焼もどし温度による変化

どしでは7% Ni 鋼と7% Ni—2% Cu 鋼のサブグレインの大きさはほぼ等しい。焼もどし温度の上昇とともに7% Ni 鋼のサブグレインは直線的に成長するが、7% Ni—Cu 鋼は560°C まではあまり大きな粒成長を示さず、560°C を超えるとはじめて7% Ni 鋼に近い粒成長率となる。すなわち7% Ni—2% Cu 鋼の焼もどしによる再結晶および粒成長は7% Ni 鋼にくらべ560°C 以下ではおくれる。限界温度となる560°C は最高の衝撃特性を示す温度と一致している。560°C で焼もどした7% Ni—Cu 鋼と7% Ni 鋼の下部組織の1例を写真1(a)(b)に示す。

3.4 析出Cu

7% Ni 鋼のサブグレインの成長がCuの添加によって抑制される原因としてCuの析出が考えられる。Cuの析出位置は大部分結晶粒内で一部



(a) 7% Ni-2% Cu 鋼



(b) 7% Ni 鋼

A: オーステナイト

写真 1 7% Ni-2% Cu 鋼および7% Ni 鋼の電子顕微鏡組織 (560°C×100 hr 焼もどし)

針状結晶粒の粒界である。大きな塊状結晶粒の粒界に Cu の析出はほとんどみられず、その粒界近傍には析出密度のうすいいわゆる denuded zone がみとめられた。

析出 Cu の大きさ、間隔および体積百分率の焼もどしによる変化を図 7, 図 8 に示す。析出 Cu は 500°C の焼もどしでは直径 50Å 以下の粒状であるが、焼もどし温度が高くなると棒状に成長する。成長が烈しくなる温度は 560°C で、590°C 以上ではほぼ一定の大きさに飽和する。560°C の平均長さは 300Å で 590°C ではおよそ 450Å となる。

析出 Cu の間隔は 500°C の焼もどしではおよそ 300Å で温度の上昇とともにやや広がり、590°C で

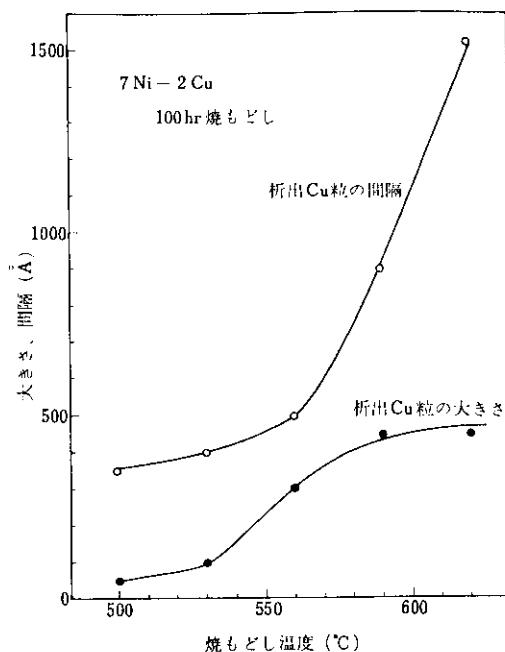


図 7 析出 Cu 粒の大きさおよび間隔の焼もどし温度による変化

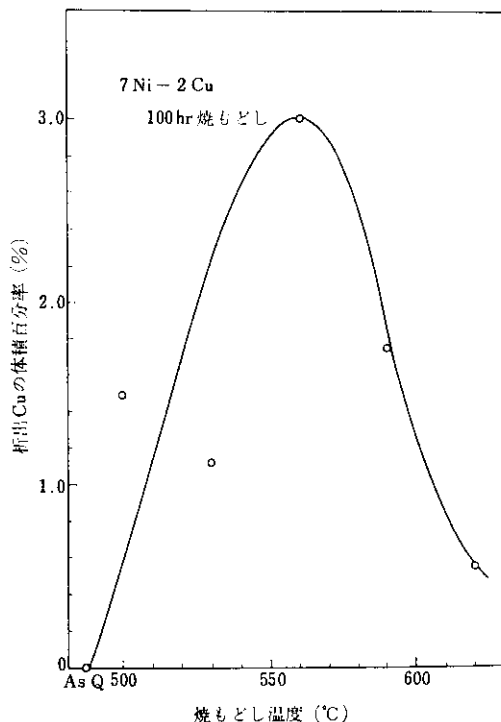


図 8 析出 Cu 量の焼もどし温度による変化

著しく増加し900Å程度となる。すなわち析出Cu粒が著しく成長する温度は560°Cであるが、同温度での間隔の変化は少なく、590°Cになって間隔は急激に広がる。これらの結果よりCuの析出量は560°Cで最も多いことが予測される。

図8の焼もどし温度による体積百分率の変化にみられるように、Cuは焼入れによってほとんど固溶するが、500°Cの焼もどしでかなり析出し、560°Cで析出量は最高値となり、590°Cで再固溶が始まる。このCuの析出挙動は7% Ni-Cu鋼のサブグレインの成長が560°Cまで抑制される現象とよく対応する。したがってCu添加による靱性改善の原因の1つは析出Cuによるサブグレインの粒成長防止にあると考えられる。

なお電子顕微鏡によって定量されたCuは560°Cの焼もどしでおよそ3%となり、添加量がすべて析出したときの値1.8%弱にくらべて多いが、この原因は析出物が歪みの形成で大きく見えることや形状を長方形として計算したことなどによる誤差であろう。

3.5 破面観察およびNiとCuのマイクロ偏析

シャルピー試験片の脆性破面をレプリカ法によって観察し、へき開破壊と粒界破壊の比率を算出した結果を図9に示す。7% Ni鋼の脆性破面は500°Cの焼もどしではそれぞれ50%のへき開破壊と粒界破壊よりなるが、590°Cではやや粒界破壊が減少し、620°Cではすべてへき開破壊となる。

一方7% Ni-2% Cu鋼の500°C焼もどしではへき開破壊が大部分で85%を占め、590°Cですべてへき開破壊となり粒界破壊はまったくみられ

ず、620°Cでもへき開破壊のみである。すなわち両鋼の異なる点は7% Ni鋼では500°Cと590°Cにおいて粒界破壊がかなり観察されるのに対し、7% Ni-2% Cu鋼では低温焼もどしでもほとんど粒界破壊がみられないことである。500°C付近で焼もどした9% Ni鋼が粒界破壊をおこし易いことはすでに報告されており⁶⁾、7% Ni鋼の脆性破壊の挙動は9% Ni鋼に類似の現象といえる。

Cuの添加によって粒界破壊が減少する原因を調べるため、マイクロアナライザーを用いて、Ni, Cuの偏析を調査した。図10(a)(b)にみられ

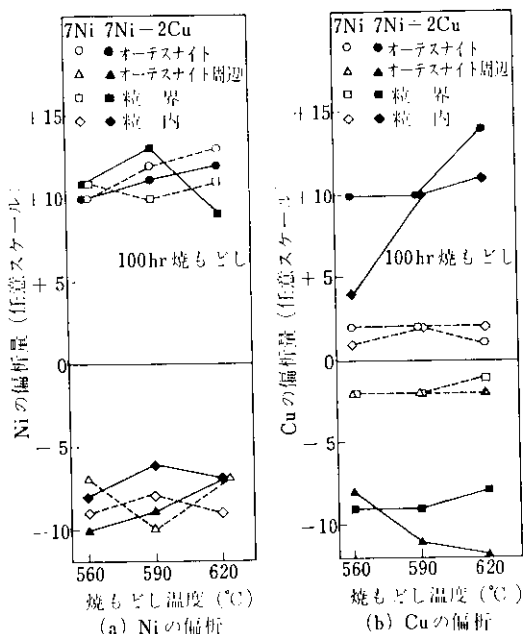


図10 Ni, Cuの偏析量の焼もどし温度による変化

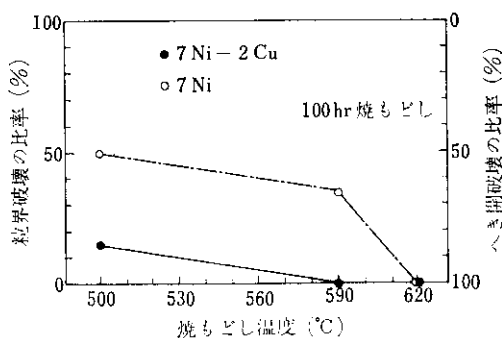


図9 焼もどし温度による脆性破壊様式の変化

るようにNiはオーステナイトや結晶粒界に正偏析し、オーステナイトの周辺、フェライト粒内に負偏析するに対し、Cuはオーステナイト、フェライト粒内に正偏析し、オーステナイトの周辺や結晶粒界に負偏析する。Niの挙動は7% Ni鋼と7% Ni-2% Cu鋼で変化なく、Cuは粒界に負偏析であるので粒界破壊に対する直接的証拠は得られなかった。しかし前述のように結晶粒界近傍にCuのdenuded zoneがあること、粒界に析出し易いオーステナイトのCu含有量が高いことに

より、Cu が粒界拡散してオーステナイトに固溶されるとき、粒界に偏析して粒界破壊をおこし易い元素と相互作用をもち間接的な効果を示すことは推測される。

7% Ni—2% Cu鋼の析出オーステナイトはオーステナイト生成元素として知られているCuを多量に固溶するので、成分的にも低温で安定となり、靱性の向上に寄与していると考えられる。

4. 結 言

Ni鋼の低温靱性におよぼすCuの効果を検討するため、焼入れ焼もどした7% Ni鋼と7% Ni—2% Cu鋼を用い、シャルピー試験、X線回折試験および電子顕微鏡観察を行ない、焼もどしで析

出するオーステナイトやCuの挙動および下部組織の変化を調査し、つぎのことがわかった。

1) 7% Ni—2% Cu鋼の低温靱性は7% Ni鋼にくらべすぐれ、最適焼もどし温度は7% Ni鋼よりおよそ30°C低く、560°Cであった。

2) 7% Ni—2% Cu鋼の析出オーステナイトは7% Ni鋼にくらべ微細となり、しかもCu含有量が高く、低温での安定性が大きい。

3) 7% Ni—2% Cu鋼の焼もどしによるサブグレインの成長は析出したCuによっておよそ560°Cまで抑制される。

4) 500°Cで焼もどした7% Ni鋼の脆性破面には約50%の粒界破壊が観察されたが、7% Ni—2% Cu鋼ではほとんどみられなかった。

参 考 文 献

- 1) 佐々木：鉄と鋼，52 (1966) 10, 1650
- 2) 関野，藤島，三村，矢野：鉄と鋼，56 (1970) 11, S 565
- 3) たとえば C. W. Marschall, R. F. Hehemann and A. R. Troiano : Trans. ASM, 55 (1962), 135
- 4) 可知：日本金属学会報，3 (1964), 273
- 5) W. C. Leslie and R. L. Miller : Trans. ASM, 57 (1964), 972
- 6) 大岡，三村，矢野，杉野，樋泉：日本金属学会誌，30 (1966), 442