Fe-Cr-Mn 合金の溶体化組織と靱性に及ぼす Mn と Cr の影響*

岡崎 義光** 宮原 一哉***
和出 昇*** 細井 祐三***

J. Japan Inst. Metals, Vol. 53, No. 5 (1989), pp. 502-511

Effect of Manganese and Chromium on Microstructure and Toughness of Fe-Cr-Mn Alloys Resulting from Solid-Solution Treatment

Yoshimitsu Okazaki**, Kazuya Miyahara***,
Noboru Wade*** and Yuzo Hosoi***

This study is aimed at making clear the effect of Mn and Cr on the microstructure and toughness of an Fe-Cr-Mn alloy which is considered as one of the candidate alloys for reduced activation materials for the first wall application of the fusion reactor.

The microstructures of Fe-12%Cr-(5~30)%Mn(mass%) alloys after solution treatment at 1373 K for 3.6 ks are markedly varied with Mn contents; α' (martensite) + δ (ferrite) in 5%Mn alloy, α' + δ + ϵ (martensite) + γ (austenite) in the 10%Mn alloy, α' + ϵ + γ in 15%Mn alloy, ϵ + γ in the 20%Mn alloy, and ϵ + γ + δ in the 25%Mn alloy, and γ + δ in the 30%Mn alloy. It is to be noted that the δ phase increases with increasing Mn content when the Fe-12%Cr alloy contains more than 25%Mn, which suggests that Mn plays the role of a ferrite former.

In Fe-15%Mn-Cr alloy, the δ phase is not observed in the range of Cr contents up to 12%, whereas it is markedly increased with the addition of 16%Cr. C, N and Ni are very helpful in forming the γ phase in these alloys as generally known in Fe-Cr-Ni alloys.

The toughness evaluated by the Charpy impact test at 273 K and room temperature is very low in the 5%Mn alloy which consists of the α' and δ phases. It is, however, significantly improved by a small amount of the γ phase and increases with increase of γ phase stability.

(Received December 19, 1988)

Keywords: iron-chromium-manganese alloys, microstructures, volume fraction of α' -martensite, δ -ferrite, ϵ -martensite and austenite phases, effect of carbon, nitrogen and nickel, solution treatment temperature, toughness, fractography

I. 緒 言

次世代の新しいエネルギー源として核融合炉を用いる方法が注目され、この10年間かなり精力的に研究が進められている。核融合炉の第一壁は核融合反応による高エネルギー中性子(〜14 MeV)の照射を受ける。高速増殖炉燃料被覆管材料としての使用経験があり、照射損傷、耐熱性などに関するデータが豊富であるオーステナイト系ステンレス鋼が種々の第一壁候補材の中で最も有望と考えられ、改良型オーステナイト系ステンレス鋼(JPCA)⁽¹⁾が有力な第一壁候補材になり多方面からの研究が進められている。しかし中性子照射によりNi, Mo, Nbなどの合金元素はFeよりも長寿命の放射性核種を生じ、安全なレベルまで放射

能が減衰するには100年以上を要すると言われている⁽²⁾。

この改良型オーステナイト系ステンレス鋼(JPCA)はNiを16 mass%(特にことわらない限り質量%で表す)、Moを2.5%含有するため誘導放射能の減衰がきわめて長期にわたる。このため低放射化元素を添加した核融合炉材料が検討されNiと同じオーステナイト(γ)形成元素でしかもNiに比べて約1/10で低放射化する元素であるMn⁽²⁾を使用したFe-Cr-Mn合金が核融合炉第一壁構造材料の一候補材として注目され始めている。

従来Fe-Cr-Mn合金は、経済的理由からNiをMnで置換したNi節約型ステンレス鋼として古くから研究され一部AISI200シリーズとして実用化されている⁽³⁾⁽⁴⁾。最近超伝導利用技術の著しい進歩に伴い非磁性で高強度である点が評価され、極低温用非磁性材料として基礎的研究⁽⁵⁾⁻⁽¹⁵⁾

* 1988年4月日本金属学会習志野大会に一部発表

** 名古屋大学大学院生(Graduate Student, Nagoya University, Nagoya)

*** 名古屋大学工学部鉄鋼工学科(Department of Iron and Steel Engineering, Faculty of Engineering, Nagoya University, Nagoya)

から材料開発研究⁽¹⁶⁾⁻⁽²²⁾に至るまで活発に研究が行われ、実用鋼として市販されている。特に Fe-Cr-Mn 合金は加工や冷却によりマルテンサイト変態を誘起しやすく、低温靱性と組織との関係が重要視されている⁽⁶⁾⁽⁷⁾⁽¹⁰⁾⁽¹⁵⁾。さらに Si の添加により形状記憶特性を示し、構造材料としてのみならず機能材料としての研究も進められている⁽²³⁾⁽²⁴⁾。

Mn のオーステナイト(γ)形成能に関する研究は、Schaeffler が溶着金属を用いて行い、Mn 量が低い場合(数%以下)には Mn のオーステナイト(γ)形成能は比較的小さく Ni の 1/2 程度と報告している⁽²⁵⁾。一方 Hull は、Fe-16%Cr-(0~20%)Mn 合金を用いて同様な実験を行い、チルキャスト状態において 6%Mn 以上では Mn は δ フェライト形成能を持つと報告している⁽²⁶⁾。Schaeffler および Hull の研究結果は基本的には溶接性を考慮したものであり、高 Mn 合金の組織を Schaeffler 図および Ni 当量で予測することは適当ではないと思われる。また Fe-Ni-Cr-Ti オーステナイト合金の Ni の一部を Mn で置換する場合、Schaeffler 図と従来の Ni 当量に基づいて溶体化組織を予測することは困難であるとの報告もある⁽²⁷⁾。Fe-Cr-Mn 合

金の溶体化組織に関する研究は加藤ら⁽⁶⁾によって一部行われているが、1373 K での結果が報告されている程度で、Fe-Cr-Mn 合金の溶体化組織に及ぼす Mn の効果および合金元素の影響を系統的に調べた報告は見あたらない。

従って本研究では、Fe-Cr-Mn 合金を低放射化を考慮した高温用構造材料として使用する場合の合金設計の指針を得ることを目的とした基礎的研究を行った。まず最初に溶体化組織と靱性に着目し、これに及ぼす Mn の効果を検討することにした。さらに Cr, C, N, Ni などの合金元素の影響についても検討を加えた。

II. 実験方法

溶体化組織に及ぼす Mn の効果を検討する実験では、高温での耐食性、耐酸化性を考慮して Cr 量を 12% と一定として Mn 量を 5~30% まで変化させた。また高温における γ/δ 相境界を検討するため Cr 量を 16% と一定として Mn 量を 10~30% まで変化させた。Cr の効果を調べる実験では、Fe-15%Mn-Cr 合金を用いて Cr 量を 0~16% と

Table 1 Chemical composition of materials used (mass%).

Specimen No.	C	N	Mn	Cr	Ni	Fe
12Cr-5 Mn	0.0011	0.0054	5.09	11.89	—	Bal.
-10 Mn	0.004	0.002	10.1	12.43	<0.001	Bal.
-15 Mn(a)	0.006	0.0015	14.74	12.33	—	Bal.
-15 Mn(b)	0.003	0.0013	15.4	11.44	0.035	Bal.
-20 Mn(a)	0.004	0.0010	18.98	12.28	—	Bal.
-20 Mn(b)	0.004	0.0014	20.6	11.74	0.057	Bal.
-25 Mn(a)	0.003	0.0024	25.31	12.23	—	Bal.
-25 Mn(b)	0.004	0.0014	23.2	12.57	0.036	Bal.
-30 Mn(a)	<0.003	0.0016	29.72	12.62	—	Bal.
-30 Mn(b)	0.003	0.0021	32.2	11.9	0.12	Bal.
16Cr-10Mn	0.005	0.0021	10.1	16.3	—	Bal.
-15Mn	0.004	0.0018	15.2	16.3	—	Bal.
-20Mn	0.005	0.0018	19.9	16.2	—	Bal.
-25Mn	0.008	0.0070	24.7	16.2	—	Bal.
-30Mn	0.008	0.0084	29.7	16.2	—	Bal.
15Mn-0Cr	0.003	0.0012	15.5	<0.005	<0.004	Bal.
-5Cr	0.003	0.0014	15.2	5.52	<0.004	Bal.
-8Cr	0.005	0.0016	15.3	7.89	<0.005	Bal.
-10Cr	0.007	0.0016	15.3	9.94	<0.005	Bal.
-16Cr	0.004	0.0018	15.2	16.3	—	Bal.
12Cr-15Mn-0.1C	0.088	0.0017	14.2	11.2	<0.005	Bal.
-0.2C	0.18	0.0020	14.4	11.6	<0.005	Bal.
-0.3C	0.28	0.0022	14.4	11.6	<0.005	Bal.
12Cr-15Mn-0.1N	0.005	0.079	16.1	12.58	<0.1	Bal.
-0.2N	0.005	0.18	14.1	11.3	<0.005	Bal.
-0.2C-0.2N	0.20	0.17	15.0	11.73	0.009	Bal.
12Cr-15Mn-3Ni	0.048	0.0027	15.3	11.75	2.89	Bal.
-6Ni	0.047	0.0017	15.3	11.74	5.97	Bal.
-9Ni	0.046	0.0021	15.1	12.0	9.09	Bal.

P<0.003 S $\leq$ 0.013 Si $\leq$ 0.035

Specimen No.	C	N	Si	Mn	P	Cr	Ni	Mo	Ti	Fe
JPCA	0.053	0.0011	0.51	1.84	0.024	14.95	15.81	2.68	0.24	Bal.

S<0.003

した。

強力なオーステナイト(γ)安定化元素である C, N, Ni の効果を調べる実験では、後述するが Mn のオーステナイト形成能が最大となるように Mn 量を決定し、Fe-12%Cr-15%Mn 合金を用いた。C 量は 0~0.3%, N 量は 0.1%, 0.2%, また (C+N) 量としては (0.2%C+0.2%N), Ni 量は 3%, 6%, 9% と変化させた。使用した試料の化学組成を Table 1 に示す。試料 No. は代表的な化学組成を示している。

供試材は、真空高周波誘導溶解炉を用いて溶解後、1423~1473 K で 3.6 ks の均質化処理を行い熱間圧延により 5~15 mm 厚の板材試料とした。これらの熱延試料より組織変化を調べるため、組織観察用試片、X 線回折用試片を切り出し石英管に真空封入した後、1273~1473 K で 3.6 ks の溶体化処理を行った。その後光学顕微鏡、電子顕微鏡(TEM)による組織観察、X 線回折法による相の同定および各相の体積率の測定を行った。X 線回折用の試料は 10N-KOH 水溶液中での電解研磨後ピレラ(HCl:HNO₃:グリセリン=3:1:2)液による腐食を行って表層を除去した。体積率の測定は、藤野ら⁽²⁸⁾によって提案されている方法を用いて行った。対陰極としては CrK α 線を用い、 α' マルテンサイト相(bcc)では(110), (200), (211)面、 ϵ マルテンサイト相(hcp)では、(10 $\cdot$ 0), (00 $\cdot$ 2),

(10 $\cdot$ 1), (10 $\cdot$ 2), (11 $\cdot$ 0), (10 $\cdot$ 3)面、オーステナイト(γ)相(fcc)では、(111), (200), (220)面、 δ フェライト相(bcc)では、(110), (200), (211)面の積分強度から体積率を算出した。なお δ フェライト相と α' マルテンサイト相は結晶構造がほぼ等しく、X 線回折法では体積率の測定は困難であるので、顕微鏡写真の画像解析より δ フェライト相の体積率を測定した。本実験でも藤野らによって提案されている方法で算出した δ フェライト相量と顕微鏡写真の画像解析から測定された δ フェライト相量は一致していた。さらに高温における γ/δ 相境界を検討するため、 γ 相および δ フェライト相内の Cr, Mn, Fe の濃度を EPMA を用いて測定した。

靱性に及ぼす合金元素の効果を検討するために、1373 K-3.6 ks の溶体化処理後、V ノッチシャルビー(JIS4 号ハーフサイズ)衝撃試験片を作製し、計装化シャルビー衝撃試験を、室温と 273 K の 2 条件で行った。試験後、破面観察を走査電子顕微鏡(SEM)を用いて行った。さらに比較材としては JPCA(0.05%C-15%Cr-16%Ni-2.5%Mo-0.2%Ti鋼)を用いた。JPCA の化学組成は Table 1 に示す。ただし、Table 1 中の(a),(b)で示された試料に関しては、組織の実験では(a)の試料を靱性の実験では(b)の試料を用いた。

Fig. 1 Optical micrographs of Fe-12%Cr-(15~30%)Mn alloys solution-treated at 1373 K for 3.6 ks.

Ⅲ. 実験結果および考察

1. 溶体化組織に及ぼす Mn の効果

(1) 光顕組織

Cr 量を12%一定として, Mn 量を15~30%の範囲で変化させた試料を1373 Kで3.6 ksの溶体化処理を行った. それぞれの試料の光顕組織をFig. 1に示す. 15%Mnにおいては, α' マルテンサイト(bcc: $a=0.288$ nm)+ ϵ マルテンサイト(hcp: $a=0.254$ nm, $c=0.410$ nm)+ γ (fcc: $a=0.360$ nm), 20~25%Mnでは, ϵ マルテンサイト($a=0.254$ nm, $c=0.411$ nm)+ γ ($a=0.360$ nm)+極少量の δ フェライト(bcc: $a=0.288$ nm), 30%Mnでは, γ ($a=0.361$ nm)+ δ フェライト($a=0.288$ nm)組織であった. 1273 K, 1473 Kにおいても同様な結果が得られたが, Mn 量および溶体化温度が高いほど δ フェライト相の増加が見られた. 20%および25%Mnにおいて筋状に見えているのが ϵ マルテンサイト相で, 30%Mnにおいて島状に見えているのが δ フェライト相である. このMn 量の増加に伴う δ フェライト相量の増加は, 従来示されているMnのオーステナイト生成能では説明できない.

(2) 電顕組織

Fe-12%Cr-(5~20%)Mn合金を用いて, マルテンサイト組織の電顕観察を行った. その結果をFig. 2に示す. 5%Mnおよび10%Mn合金では, ほとんどラス状に見える α' マルテンサイト組織からなっている. 15%Mn合金では, 筋状の ϵ マルテンサイト板の中に α' マルテンサイトが観察され, 20%Mnでは, ϵ マルテンサイトが筋状に見える.

(3) 各相の体積率の変化

Fe-12%Cr-(5~30%)Mn合金を1373 K-3.6 ksで溶体化処理した場合の各相の体積率の変化をFig. 3に示す. α' マルテンサイト相は, Mn 量が増加するにつれて急激に減少し, 20%Mn以上では存在しなくなる. ϵ マルテンサイト相は10%Mn以上で存在し, 20%Mnで最大値をとり30%Mnでは存在しない. 室温まで安定なオーステナイト(γ)相はMn 量が増加するにつれて急激に増加している. δ フェライト相は, 15%Mn以下ではMn 量が増加するにつれて減少し15~20%Mnでは消失する. しかし, 25%Mn以上になると δ フェライト相は再び観察されMn 量が増加するにつれて増加している.

Fig. 2 Transmission electron micrographs of Fe-12%Cr-(5~20%)Mn alloys solution-treated at 1373 K for 3.6 ks.

Fig. 3 Volume fraction of constituent phases as a function of Mn content. Volume fraction of each phase was determined by X-ray diffraction.

Fig. 4 Effect of Mn content and solution temperature on the volume fraction of the δ (ferrite) phase in Fe-12%Cr-Mn alloys.

δ フェライト相の溶体化温度依存性を Fig. 4 に示す。低 Mn 領域では Mn 量が増加するにつれて δ フェライト相は減少しているが、高 Mn 領域では溶体化温度および Mn 量が増加するにつれて δ フェライト相はかなり増加している。

以上の結果より、12%Cr を含んだ高 Mn 合金では Mn はオーステナイト相を形成すると同時に δ フェライト相を形成することがわかる。この結果は Schaffler 図および Ni 当量式 ($Ni_{eq} = Ni + 0.5(Mn) + 30(C) + 25(N)$)⁽²⁹⁾ から予測することはできない。

(4) 高温における γ/δ 相境界の検討

Fe-(12~16)%Cr-(5~30)%Mn 合金を 1273~1473 K で 3.6 ks 溶体化処理後 δ フェライト相およびオーステナイト相中の Cr, Mn, Fe の濃度を EPMA を用いて測定し高温に

Fig. 5 Phase boundary between γ and δ in Fe-Cr-Mn alloy in the temperature range from 1273 to 1473 K.

における γ/δ 相境界の検討を行った。その結果を Fig. 5 に示す。Fig. 5 において Mn 量 0% の値は Fe-Cr 2 元系合金の値を使用した⁽³⁰⁾。1273 K および 1373 K の溶体化温度では、低 Mn 域 (約 10% 以下) では、Mn 量が増加するにつれて γ 単相領域が拡大するが、高 Mn 域 (約 10% 以上) では、Mn 量が増加しても γ 単相領域は拡大せず、ある Cr 量で一定となっている。ただし図において 1273 K の $\gamma/(\gamma+\delta)$ 境界線は 1373 K の結果と重なっている。また溶体化温度が高いほど δ フェライト単相領域は低 Cr 側へ移動し、($\gamma+\delta$ フェライト) の 2 相共存領域が狭くなっている。さらに 1473 K の高温処理では約 15% Mn 以上で、Mn 量の増加に伴い γ 単相領域が低 Cr 側へ移動し、($\gamma+\delta$ フェライト) 2 相共存領域が広がる傾向が見られる。

本研究の結果に見るように高 Mn 領域 (約 10% 以上) では γ 単相領域を拡大しないため、Ni 当量によって Mn のオーステナイト形成能を評価することは困難であると考えられる。1473 K の溶体化で見られた 15% Mn 以上での Mn 量増加による γ 単相領域の縮少傾向は高温ほどさらに増加するものと思われる。これは Mn が 1360 (± 10) ~ 1410 (± 5) K の温度範囲で面心立方格子の結晶構造 (fcc: γ Mn) をとるのに対して 1410 (± 5) ~ 1517 (± 5) K の温度領域では体心立方格子の結晶構造 (bcc: δ Mn) をとること⁽³¹⁾と関係しているのではないかと考えられる。また溶体化温度と Mn 量が増加すると δ フェライト量が急激に増加する Fig. 4 に示した結果は、Fig. 5 に示す γ 単相領域の縮少、 δ フェライト単相領域の拡大により説明できる。Hull が報告している結果、すなわち Fe-16%Cr-(0~20%)Mn 合金のチルキャスト状態において 6%Mn 以上では Mn は δ フェライト形成能を持つ結果が得られたのも、高温ほど γ 単相領域が縮小し、 δ 単相領域が拡大することによると考えることかできる。

2. 溶体化組織に及ぼす合金元素の効果

(1) Cr の効果

Fe-15%Mn-Cr 合金を用いて組織変化に及ぼす Cr の効果を検討した。その結果を Fig. 6 に示す。 ϵ マルテンサイ

Fig. 6 Effect of Cr content on the volume fraction of constituent phases in Fe-15%Mn-Cr alloys solution-treated at 1373 K for 3.6 ks.

Fig. 7 Effect of Cr content and solution temperature on the volume fraction of the δ (ferrite) phase.

ト相は Cr 量が増加するにつれて減少し、 α' マルテンサイト相は 10%Cr 量で最大となっている。 δ フェライト相は 12%Cr から 16%Cr 間で急激に増加している。 δ フェライト量の溶体化温度依存性を Fig. 7 に示す。Fe-12%Cr-15%Mn 合金では、溶体化温度による変化は小さく 1423 K 以上で δ フェライト相の増加傾向が見られる。それに対して Fe-16%Cr-15%Mn 合金では、溶体化温度が増加するにつれて急激に δ フェライト相は増加し、1473 K では δ フェライト単相となっている。

(2) C, N, Ni の効果

強力なオーステナイト形成元素である C, N, Ni の効果を Fig. 8(a),(b),(c) に示す。(a) は C の効果、(b) は N の効果、(c) は Ni の効果を示している。C, N, Ni が増加するにつれて α' および ϵ マルテンサイト相は減少し、 γ 相は急激に増加している。(c) において点線は外挿値を示している。1373 K で 3.6 ks 溶体化を行った後の体積率の変化に及ぼす C, N, Ni の効果を従来の Ni 当量式から Mn を除

Fig. 8 (a) Effect of C content on the volume fraction of constituent phases in Fe-12%Cr-15%Mn alloys solution-treated at 1373 K for 3.6 ks.

(b) Effect of N content on the volume fraction of constituent phases in Fe-12%Cr-15%Mn alloys solution-treated at 1373 K for 3.6 ks.

(c) Effect of Ni content on the volume fraction of constituent phases in Fe-12%Cr-15%Mn alloys solution-treated at 1373 K for 3.6 ks.

いた Ni^* 当量 ($Ni^*eq = Ni + 30(C) + 25(N)$) を用いて整理した。その結果を Fig. 9 に示す。C, N, Ni の効果は Ni^* 当量を用いてよく整理でき Ni^* 当量が増加するにつれてマルテンサイト相は急激に減少し、 γ 相は直線的に増加する。約 10 Ni^* 当量以上で γ 単相組織が得られることがわかった。

Fig. 9 Relation between Ni^* -equivalent and the volume fraction of constituent phases in Fe-12%Cr-15%Mn-C-N-Ni alloys solution-treated at 1373 K for 3.6 ks.

3. 溶体化材の靱性

以上の実験結果で示したごとく, Fe-Cr-Mn 合金は Mn 量, Cr 量により α' 相, ϵ 相, γ 相, δ フェライト相の割合が複雑に変化する. これらの相はいずれも靱性に影響を与えることが考慮される. そこで構造材料の基本特性の一つである靱性について検討を加えた.

Fig. 10 Effect of Mn content on load (P)-deflection (δ) curves of Fe-12%Cr-(5~30%)Mn alloys obtained by V-notch half size Charpy test at 273 K.

Fig. 11 Change in Charpy impact energy with Mn content in Fe-12%Cr alloys tested at 273 K.

(1) Mn の効果

Fe-12%Cr-(5~30%)Mn 合金を 1373 K-3.6 ks の溶体化処理後, 室温と 273 K で計装化シャルピー衝撃試験を行い Mn の効果を検討した. 室温での結果と 273 K での結果はほとんど一致していたので 273 K での実験結果を Fig. 10, 11 に示す. Fig. 10 は荷重(P)-変位(δ)曲線の Mn による変化, Fig. 11 は衝撃吸収エネルギーの Mn 依存性を示す. Fig. 10 に示した荷重(P)-変位(δ)曲線によると, 10%Mn 以上では, Mn 量が増加するにつれて最大荷重点が減少し, 変位曲線の形が 10~15%Mn ではフェライト (bcc) 系の応力-歪曲線と類似し, 20%Mn 以上では, オーステナイト (fcc) 系の応力-歪曲線と類似している⁽³²⁾. 図に示されているようにき裂発生エネルギー E_i (最大荷重点までに吸収されるエネルギー) は Mn 量が増加するにつれて増加するが, き裂伝播エネルギー E_p (最大荷重点から破断までに吸収されるエネルギー) は 10%Mn 以上では Mn 量が増加するにつれて減少する傾向がみられる. 10%Mn 以上で Mn 量増加に伴うき裂伝播エネルギー E_p の減少は興味深い結果である. 後述するが Fe-12%Cr-15%Mn 合金を用いて Ni^* 当量を変化させた場合 E_p は変化せずば一定値を示したことから考えると, 組織変化に原因するといよりは Mn 量の増加によると考えられる. 本研究の結果だけで十分検討することはできないが, Mn 量増加による積層欠陥エネルギーの変化と関係しているのかもしれない. Fig. 11 より Fe-12%Cr-Mn 合金の衝撃吸収エネルギー E_T ($E_i + E_p$) は, 5%Mn ではかなり低く, 10%Mn 以上では E_i の増加と E_p の減少により Mn 量に無関係にほぼ一定値を示している. 衝撃試験後の破面の SEM 観察結果を Fig. 12 に示す. 5%Mn 合金では脆性破面が見られ, 10%Mn 以上では延性破面を示している. Fig. 2 に示したように 5%Mn および 10%Mn ではほとんど α' マルテンサイト組織であることから, この衝撃吸収エネルギーの差は Mn 量の増加により延性-脆性遷移温度が低温側へ移動したことから考えられる.

加藤ら⁽⁶⁾は Fe-(0~5%)Cr-(10~40%)Mn 合金を用いて積層欠陥エネルギーを計算し, 10%Mn 以上では, Cr と Mn のいずれも積層欠陥エネルギーを増加させることを示している. また Fe-5%Cr-(10~40%)Mn 合金の 77 K と 297 K の衝撃値はいずれも Mn 量の増加により急激に増加し, 積層欠陥エネルギーの増加と一致すると報告している. さらに衝撃値に及ぼす ϵ マルテンサイト相の影響を調べ 77 K では ϵ マルテンサイト相の増加は衝撃値を著しく減少させること, および 273 K においても 77 K に比べて影響は小さいが ϵ マルテンサイト量の増加は衝撃値を直線的に減少させることを報告している. 本研究で得られた Fe-12%Cr-(5~30%)Mn 合金の衝撃値に及ぼす Mn の効果を単なる Mn 添加による積層欠陥エネルギーの増加だけで説明することはできず, 組織変化と積層欠陥エ

Fig. 12 Scanning electron microfractographs of Charpy specimens of Fe-12%Cr-(5~20%)Mn alloys tested at 273 K.

ルギーの両方を考慮する必要があると思われる。行方ら⁽³³⁾は、加藤らと同様の合金を用い 77~273 K の低温域で計装化シャルピー衝撃試験を行っている。Fe-(10~40%)Mn 合金を 273 K で試験した場合、 E_i の Mn 依存性は小さく、 E_p は 25%Mn 以下では Mn 量の増加により減少し、それ以上では Mn 量の増加とともに増加することを示している。衝撃吸収エネルギー E_T は E_p の変化と類似し、組織変化とは対応していない。Fe-5%Cr-(10~40%)Mn 合金の 293 K での結果は、Fe-Mn 合金とはほぼ同様な傾向を示しているが、Cr 添加により衝撃値にわずかに減少傾向が見られ、また低 Mn 域での衝撃吸収エネルギー E_T の低下の割合が少なくなっている。

Tomota ら⁽¹⁵⁾は、Fe-(16~30%)Mn 合金を用いて、延性-脆性遷移曲線に及ぼす Mn の効果を検討している。Tomota らの結果によると 273 K では、16~25%Mn までは Mn 量が増加するにつれて衝撃値が減少し、25~36%Mn 量では、Mn 量の増加にともない衝撃値は急激に増加している。加藤、行方、友田らの結果と本研究の結果を比較すると、Fe-Mn 合金および Fe-Cr-Mn 合金では衝撃値に及ぼす Mn の効果は異なり、Fe-Cr-Mn 合金においても Cr 量により Mn の効果は異なっているようである。

Fig. 13 Effect of Cr content on Charpy impact energy of Fe-15%Mn-Cr alloys tested at 273 K.

(2) Cr の効果

Fe-15%Mn-(0~12%)Cr 合金を用いて、靱性変化に及ぼす Cr の効果を調べた。その結果を Fig. 13 に示す。Fe-

Fig. 14 Relation between Ni*-equivalent and Charpy impact energy in Fe-12%Cr-15%Mn alloys tested at 273 K.

$Ni^* = Ni + 30(C) + 25(N)$.

JPCA: Fe-0.05%C-15%Cr-16%Ni-2.5%Mo-0.2%Ti.

15%Mn-Cr 合金では、室温、273 K のいずれにおいても Cr 量が増加するにつれて衝撃吸収エネルギー ($E_I + E_P$) は減少する傾向が得られた。

(3) C, N, Ni の効果

Fe-12%Cr-15%Mn 合金を用いて衝撃吸収エネルギーに及ぼす C, N, Ni の効果を調べ、 Ni^* 当量を用いて整理した。273 K での結果を Fig. 14 に示す。衝撃吸収エネルギーは Ni^* 当量が増加するにつれて増加する傾向が得られ、JPCA (0.05%C-15%Cr-16%Ni-2.5%Mo-0.2%Ti 鋼) と同等の衝撃値が得られることがわかる。この結果は γ の相安定性の増加と対応していると考えられる。またき裂発生エネルギー E_I は Ni^* 当量が増加するにつれて増加傾向が見られるが、き裂伝播エネルギー E_P は Ni^* 当量に無関係にほぼ一定値を示している。

IV. 結 言

核融合炉の第一壁構造材料の一候補材として注目されている Fe-Cr-Mn 合金の溶体化組織および溶体化材の靱性に及ぼす Mn, Cr, C, Ni の効果を検討し次の知見を得た。

(1) Fe-12%Cr-(5~30%)Mn 合金を用いて、1273~1473 K で 3.6 ks 溶体化処理を行った後の組織は、Mn 量、溶体化温度により複雑に変化する。 α' マルテンサイト相は Mn 量が増加するにつれて急激に減少し、20%Mn 以上では存在しない。 ε マルテンサイト相は 10%Mn 以上で存在し、20%あるいは 25%Mn で最大値を示し 30%Mn では存在しない。オーステナイト相は 10%Mn 以上で Mn 量の増加にともない急激に増加する。 δ フェライト相は低 Mn 側では Mn 量が増加するにつれて減少するが、高 Mn 側

では Mn 量が増加するにつれて増加する。

(2) 12%Cr を含んだ高 Mn 合金では、Mn はオーステナイト相を形成すると同時に δ フェライト相も形成し、Mn 量、溶体化温度の増加にともない、Mn の δ フェライト形成能は増大する。

(3) Fe-(12~16%)Cr-(5~30%)Mn 合金を用いて、高温における γ/δ 相境界を測定し、Mn のオーステナイト形成能を検討した。約 10%Mn 以下では Mn は γ 単相領域を拡大するが、10%Mn 以上では γ 単相領域を拡大せず、ある Cr 量で一定となっている。溶体化温度が増加するにつれて δ フェライト単相領域が低 Cr 側へ移動し ($\gamma + \delta$ フェライト) 2 相共存領域が狭くなっている。さらに 1473 K では、Mn 量が増加するにつれて γ 単相領域が低 Cr 側へ移動する傾向が見られた。低 Mn 域では γ 単相領域を拡大するが、高 Mn 領域 (約 10%以上) では γ 単相領域を拡大しないため従来の Ni 当量で Mn のオーステナイト形成能を予測することは困難であると思われる。

(4) Fe-15%Mn-Cr 合金を用いて溶体化組織に及ぼす Cr の効果を調べた。Cr が増加するにつれて ε マルテンサイト相が減少し、 α' マルテンサイト相はある Cr 量でピークを示した。 δ フェライト相は 12% から 16%Cr 量で急激に増加した。

(5) Fe-12%Cr-15%Mn 合金を用いて、溶体化組織に及ぼす C, N, Ni の効果を従来の Ni 当量式から Mn を除いた Ni^* 当量を用いて整理した。 Ni^* 当量が増加するにつれてマルテンサイト相は急激に減少し、 γ 相は直線的に増加し約 10 Ni^* 当量以上で γ 単相組織が得られることがわかった。

(6) Fe-12%Cr-(5~30%)Mn 合金の溶体化材を用いて、靱性に及ぼす Mn の効果を検討した。室温と 273 K のいずれにおいても、5%Mn では衝撃吸収エネルギーは低く、脆性破面を示していた。10%Mn 以上では衝撃吸収エネルギーは Mn 量に無関係にほぼ一定値を示した。これは 10%Mn 以上では Mn 量が増加するにつれてき裂発生エネルギー E_I は増加するが、き裂伝播エネルギー E_P が減少するためである。

(7) Fe-15%Mn-Cr 合金を用いて靱性に及ぼす Cr の効果を検討したところ、Cr 量が増加するにつれて衝撃吸収エネルギーは減少する傾向を示した。

(8) Fe-12%Cr-15%Mn 合金を用いて靱性に及ぼす C, N, Ni の効果を検討し、 Ni^* 当量を用いて整理した。溶体化材の室温および 273 K での衝撃吸収エネルギーは Ni^* 当量が増加するにつれて増加し、JPCA (0.05C-15%Cr-16%Ni-2.5%Mo-0.2%Ti 鋼) と同等以上の衝撃値が得られることがわかった。またき裂発生エネルギー E_I は Ni^* 当量が増加するにつれて増加するが、き裂伝播エネルギー E_P は Ni^* 当量によってほとんど変化しなかった。

最後に、本研究の一部は文部省科学研究費、エネルギー

特別研究(核融合)の分担研究として行ったことを記して謝意を表す。また試料を提供していただいた新日本製鐵(株)第一技術研究所に感謝する。

文 献

- (1) 日本原子力研究所：核融合炉用改良ステンレス鋼の研究開発(1),(昭和56年, 昭和57年度委託研究総合報告), JAERI-M 84-189, (1984. 11月)。
- (2) T. Noda, T. Hirano, H. Araki and M. Okada: Trans. NRIM, 27(1985), 195.
- (3) 中野良知：金属, 40, 19(1970), 44.
- (4) William C. Leslie: *The Physical Metallurgy of Steels*, McGraw-Hill, (1981); 熊井 浩, 野田龍彦訳：レスリー鉄鋼材料学, 丸善, (1985), 351.
- (5) M. Fujikura, K. Takada and K. Ishida: Trans. ISIJ, 15(1975), 464.
- (6) T. Kato, S. Fukui, M. Fujikura and K. Ishida: Trans. ISIJ, 16(1976), 673.
- (7) 古村博文, 山田直臣, 矢田 浩, 本間弘之, 伊藤悌二：鉄と鋼, 61(1975), 321, および Trans. ISIJ, 16(1976), 98.
- (8) 藤倉正国, 加藤哲男：鉄と鋼, 64(1978), 2195
- (9) 石川圭介, 丸山典夫：鉄と鋼, 65(1979), 219.
- (10) 行方二郎, 東 耕一郎：防衛大学理工学研究報告, 17(1979), 287.
- (11) 古村博文, 清水高治, 山田直臣：鉄と鋼, 65(1979), 1434 および Trans. ISIJ, 23(1983), 228.
- (12) 加藤哲男, 藤倉正国, 矢萩慎一郎, 石田清二：鉄と鋼, 67(1981), 587.
- (13) 古村博文, 清水高治, 北島一徳：鉄と鋼, 67(1981), 2010.
- (14) Y. Tomota, M. Strum and J. W. Morris, Jr.: Met. Trans., 17A(1986), 537.
- (15) Y. Tomota, M. Strum and J. W. Morris, Jr.: Met. Trans., 18A(1987), 1037.
- (16) 中田利彦, 本西 英, 谷川孝守, 古沢貞良：R & D 神戸製鋼技報, 31, 3(1981), 46.
- (17) 井上 毅, 金子晃司, 早田政志, 山田凱朗：R & D 神戸製鋼技報, 31, 4(1981), 61.
- (18) J. W. Morris, Jr. and E. N. C. Dalder: R & D 神戸製鋼技報, 34, 3(1984), 1.
- (19) 堀内健文, 小川陸郎, 嶋田雅生：R & D 神戸製鋼技報, 34, 3(1984), 53.
- (20) 梶 晴男, 廣松陸生, 登根正二, 嶋田雅生, 島本進：R & D 神戸製鋼技報, 34, 3(1984), 57.
- (21) 末宗賢一郎, 杉野和男, 榊本弘毅, 島本 進, 中島秀夫：製鉄研究, 318(1985), 22.
- (22) 坂本 徹, 中川恭弘, 山内 勇, 島本 進, 中島秀夫：製鉄研究, 318(1985), 28.
- (23) 龍福 進, 友田 陽：茨城大学工学部研究進報, 34(1986), 65.
- (24) 大塚広明, 棚橋浩之, 村上雅人, 山田寛之, 松田昭一：日本金属学会講演概要, (1987・10月), 345.
- (25) A. L. Schaeffler: Metal Progress, 36(1949), 680.
- (26) F. C. Hull: Welding J., 52(1973), 193s.
- (27) 平賀啓二郎, 石川圭介：日本金属学会誌, 48(1984), 950.
- (28) 藤野允克, 松本義朗, 前原泰裕：鉄と鋼, 67(1981), 2039.
- (29) F. B. Pickering: *Physical Metallurgy and the Design of Steels*, Appl. Science Publ., London, (1978), 228.
- (30) ステンレス鋼便覧：長谷川正義監修, 日刊工業新聞社, (1973), 33.
- (31) V. G. Rivlin and G. V. Raynor: Int. Met. Rev., 28(1983), 23.
- (32) J. Chance, W. Coop, K. J. Gradwell: *Duplex Stainless Steels*, Ed. by R. A. Lula, ASM, (1983), 371.
- (33) 行方二郎, 東 耕一郎：鉄と鋼, 66(1980), S356.