

論 文

UDC 669.15'26'28-194 : 669.14.018.8 : 621.785.3/.7 : 621.785.78 : 539.4.016

Ti および Nb で安定化した低 C, N-19%Cr-2%Mo ステンレス鋼薄板の材質特性におよぼす Laves 相の影響*

澤谷 精**・南野 繁**・森川 博文***

Effects of Laves Phase on the Properties of Ti and Nb Stabilized Low C, N-19%Cr-2%Mo Stainless Steel Sheets

Tadashi SAWATANI, Shigeru MINAMINO, and Hirobumi MORIKAWA

Synopsis:

An investigation has been made of the effects of the annealing conditions and its cooling rates on the Charpy impact value and the mechanical properties of Ti and Nb stabilized low C, N-19%Cr-2%Mo stainless steel sheet. The main results obtained in this paper are as follows:

(1) The precipitation of Laves phase has a great influence upon the mechanical properties of this steel sheet. Its structure is determined as $MgZn_2(C14)$ type $(Fe, Cr)_2(Mo, Nb, Ti)$ Laves phase using electron and X-ray diffraction techniques and electron probe microanalysis. The lattice constants obtained are $a_0=4.78 \text{ \AA}$, $c_0=7.84 \text{ \AA}$ and $c_0/a_0=1.64$. The orientation relationship between Laves phase and matrix is determined as $(0001)_{Laves} // (110)_\alpha$, $[11\bar{2}0]_{Laves} // [\bar{1}11]_\alpha$. The precipitation rate of Laves phase reaches the maximum at 700°C and its dissolution occurs over 900°C .

(2) Laves phase is formed at grainboundary and then in matrix during cooling. Large Laves phase at grainboundary shifts the ductilebrittle transition temperature to higher one. The large amount of Laves phase degrades the room temperature ductility of cold rolled and annealed sheet and enhances its strength very much. The degradation of these mechanical properties can be overcome by rapid cooling.

(3) When the effect of cold reduction on the mechanical properties of cold rolled and annealed sheet is examined between 0 and 92%, a peculiarly rapid precipitation of Laves phase is observed at 20% cold reduction and its mechanical properties are severely degraded because of the rapid precipitation.

(4) The optimum properties of cold rolled and annealed sheet are obtained by the following conditions: Hot rolled sheet is annealed at 950°C and cooled rapidly. Cold reduction is more than 80% in order to improve r value. Cold rolled sheet is annealed at 920°C and cooled rapidly.

1. 緒 言

最近の精錬技術の進歩に伴つて、低 C, N を特徴とする高純度フェライト系ステンレス鋼が開発された。高純度フェライト系ステンレス鋼は、本来オーステナイト系ステンレス鋼の応力腐食割れに対する根本的解決策として開発されて来たものである。優れた耐食性と機械的性質を得るためには、適当な Cr 量、可能な限りの低 C, N 化および Ti, Nb, Mo などの元素の添加が必要である。その結果、高純度フェライト系ステンレス鋼には炭窒化物の他に金属間化合物が析出して、その耐食性に大きな影響を与えることが知られている¹⁾。

しかしながら、金属間化合物の析出が高純度フェライト系ステンレス鋼の機械的性質におよぼす影響について

はその可能性は指摘されて来たが²⁾、詳細は明らかにされていない。本報は、すでに市販されている Ti と Nb を複合添加した低 C, N-19%Cr-2%Mo ステンレス鋼薄板の機械的性質におよぼす Laves 相の影響およびその析出挙動におよぼす熱処理条件と冷延条件の影響について述べたものである。

2. 実験方法

2.1 供試材

現場製造した 3.8 mm 厚の熱延板を用いて、以下の熱処理と冷延条件を検討した。化学成分は Table 1 に示す。

2.2 熱処理および冷延条件

熱処理および冷延条件として、熱延板の熱処理温度

* 昭和 52 年 4 月本会講演大会にて発表 昭和 53 年 10 月 26 日受付 (Received Oct. 26, 1978)

** 新日本製鉄(株)光製鉄所 (Hikari Works, Nippon Steel Corp. 3434 Shimada Hikari 743)

*** 新日本製鉄(株)基礎研究所 (Fundamental Research Laboratories, Nippon Steel Corp.)

Table 1. Chemical composition of low C, N-19%Cr-2%Mo stainless steel sheets (wt%).

Materials	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Ti	Nb	N
LC, N-19%Cr-2%Mo	0.008	0.08	0.14	0.021	0.009	18.64	1.97	0.32	0.30	0.0079

(t=1.0 mm)

(900~1200°C) と冷却速度 (950°C から 400°C までの平均冷却速度として 1.4×10^2 , 2.0 および 2.4×10^{-2} °C/s), 冷延率 (20~92%) および冷延板の熱処理温度 (900~1000°C) と冷却速度 (920°C から 400°C までの平均冷却速度として 4.2×10^2 , 6.9 および 2.3×10^{-2} °C/s) を検討した。

2.3 機械試験

引張特性は, JIS 13 号 B 試験片を用いインストロン型 10 t 引張試験機により求めた。試験温度は $22 \pm 2^\circ\text{C}$, 試験片平行部のひずみ増加率は 40%/min になるような速度で行った。

\bar{r} 値は, 15% 引張試験片の 3ヶ所の板幅の平均値 (測定精度: 1/100 mm) と板幅中央部 20 mm 標点間の長さ変化を測定し, L, 45°, C 方向の平均 ($\bar{r} = (r_L + 2r_{45^\circ} + r_c)/4$) で求めた。

表面あらさは, 20% 引張後, 小坂式触針粗度計 (触針先端半径: 5 μm) を用いて, リジングは測定長さ 20 mm の中で最大のあらさ, また肌荒れは JIS B 0601 に従って H_{max} 法で測定しそれぞれの値を求めた。

衝撃値は, 4号試験片 (幅: 2.5 mm) を用いシャルピー衝撃試験によつて求めた。

2.4 物理試験

電子顕微鏡観察には抽出レプリカ法および薄膜法を用いた。抽出レプリカ観察用試料は, 抽出前に 3.6% 塩化亜鉛-10% 塩酸メチルアルコール溶液中で電解エッチ (100 mA/cm²) し, 合成皮膜 2 段法 (カーボン蒸着膜のみ) により作製した。薄膜試料は, りん酸-硫酸 (3:2) 溶液で 0.05 mm 厚まで化学研磨後, 酢酸-過塩素酸 (12:1) 溶液中で電解研磨 (70V) して作製した。用いた電頭は, H500 型 (加速電圧: 125 kV) であり, 組織と析出物の観察および電子線回折による析出物の同定を行ったが, 一部微細な析出物の存在を確認するため HV-1000 型超高压電頭 (加速電圧: 1000 kV) を用いた。

走査型電頭による破面観察には, JSM-50A 型を用いた。加速電圧は 25 kV, 試料電流は 7×10^{-5} μA であつた。

EPMA による析出物の元素分析には, EMX-SM 型を用いた。加速電圧は 20 kV で行った。Fe と Cr は試料電流 0.01 μA で露出時間 40 s, Mo, Ti と Nb は 0.1 μA で 40 s, C と N は 0.1 μA で 160 s の条件でそ

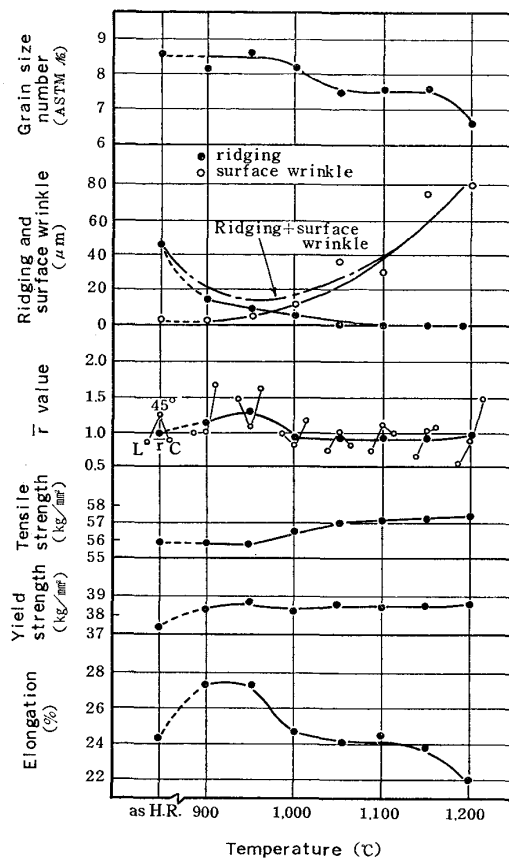


Fig. 1. Effect of annealing temperature of as hot rolled sheets on the properties of cold rolled and annealed sheets (Cold reduction: 74%, Annealing condition: 2 min at 900°C).

れぞれの特性 X 線像を測定し, 析出物中の元素の定性分析を行った。

その他, 析出物を 10% アセチルアセトン-1% テトラメチルアンモニウムクロライド-メチルアルコール溶液中で 0 mV vs. SCE で定電位電解分離し, その抽出残渣量から析出量を求めた。抽出残渣は X 線回折を用いて析出物の同定にも供した。

3. 実験結果および考察

3.1 熱延板および冷延板の材質におよぼす熱処理条件の影響

熱延板を 900°C から 1200°C までの各温度で 2 分間保持し空冷した後, 74% 冷延し 900°C で 2 分間保定した

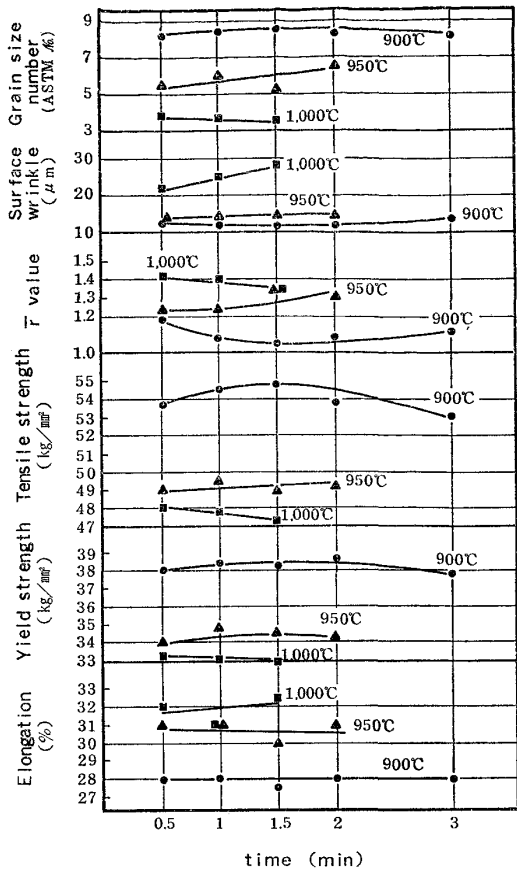


Fig. 2. Effect of annealing condition on the properties of cold rolled sheets (Annealing condition of as hot rolled sheets: 2 min at 950°C, Cold reduction: 74 %).

薄板の材質特性を Fig. 1 に示す。1000°C 以上では引張強さは上昇し、破断伸びは低下する。r 値は 950°C で最大値を示し、1000°C 以上では再び低い水準にもどる。面内異方性は 950°C の V 型から逆 V 型へさらに 1200°C では直線型に変化する。リジンは温度の高いほど改善されるが、逆に肌あれが著しくなる。リジンと肌あれによる表面あらさが最も良くなるのは 950°C である。

熱延板を 950°C で 2 分間保持後空冷し、74% 冷延後 900, 950 および 1000°C の各温度で保持時間を変えて空冷した薄板の材質特性を Fig. 2 に示す。強度は 1000°C で最も低く、破断伸びは最も高くなる。r 値も 1000°C が最も高いが、1.5 分以上の保持で 950°C とほぼ同じレベルまで低下する。表面あらさは 1000°C で著しく劣化する。加工後の表面あらさを良好にすることは実用上非常に重要である。そのため、リジンを良くすると共にオレンジピールによる肌あれを実用上問題のない程度まで改善するために結晶粒度を GS. No. 6 よりも細粒にする必要があるので、冷延板の熱処理は

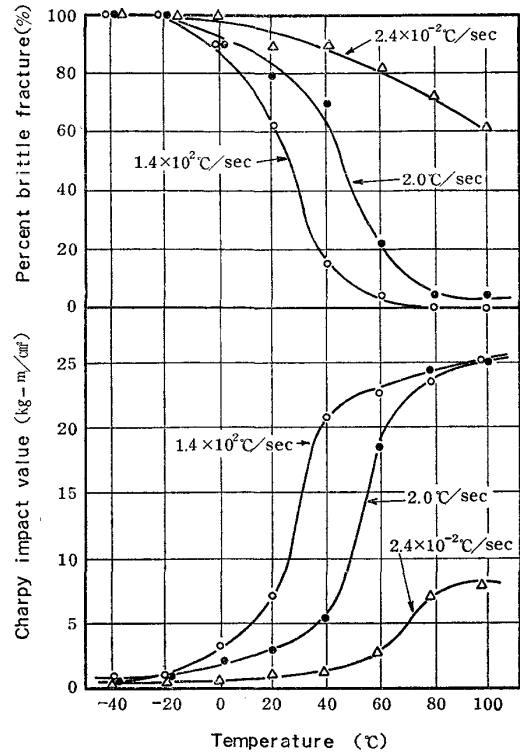


Fig. 3. Effect of cooling rate on the transition curve and the percent brittle fracture of the as hot rolled sheets (Annealing condition: 2 min at 950°C).

920°C で 2 分間保持後空冷することにした。

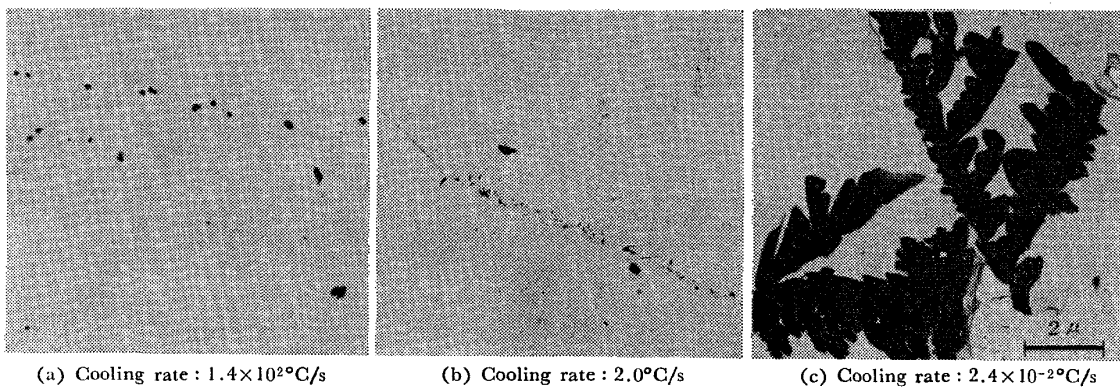
以上、本鋼の最適熱処理温度として熱延板は 950°C および冷延板は 920°C を決定した。冷却速度については後に論ずるように速い方が望ましい。

3.2 熱延板熱処理後の材質におよぼす冷却速度の影響

熱延板を 950°C で 2 分間保持後、冷却速度を 1.4×10^2 , 2.0 と 2.4×10^{-2} °C/s の 3 段階に変えて衝撃値におよぼす冷却速度の影響を検討した。その結果を Fig. 3 に示す。冷却速度が遅いほど遷移温度は高温側へ移行し、シャルピー衝撃値も低くなる。この原因について以下検討した。

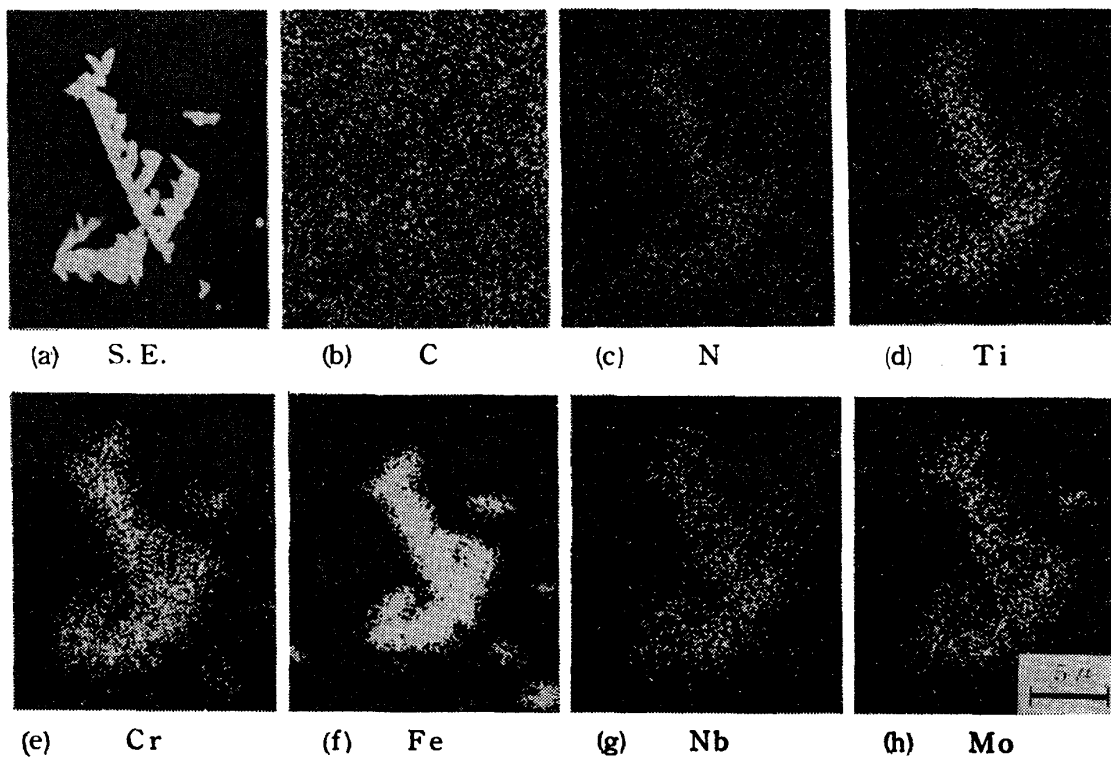
熱延板熱処理後の析出物の析出状態におよぼす冷却速度の影響を検討した。その結果を Photo. 1 に示す。冷却速度の速い 1.4×10^2 °C/s では、粒界には析出物は認められず、粒内に熱延板から残存したと思われる球状の析出物が認められる。 2.4×10^{-2} °C/s では、粒界に大きなシダの葉状の析出物が認められる。中間の 2.0 °C/s では、粒界に微細な析出物が認められる。

2.4×10^{-2} °C/s の冷却速度で粒界に認められた大きなシダの葉状の析出物を EPMA で分析した結果を Photo. 2 に示す。この結果から、シダの葉状析出物には Fe, Cr, Mo, Ti と Nb が含まれ、C は含まれていないこ



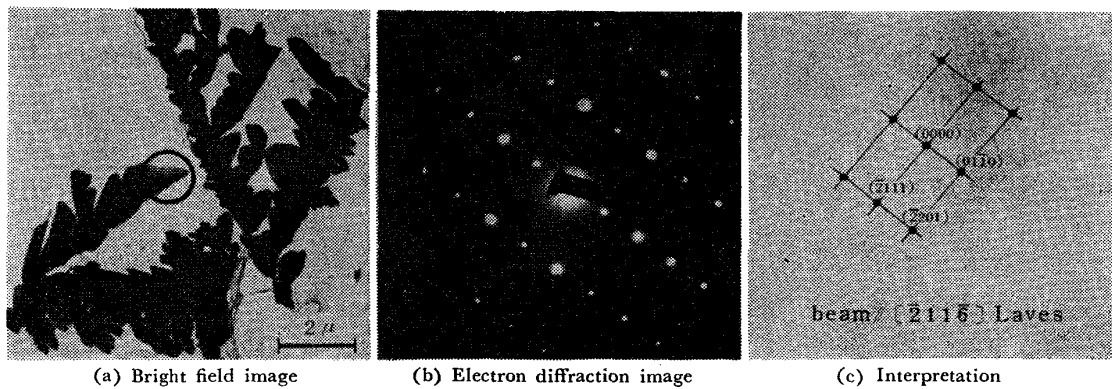
(a) Cooling rate : $1.4 \times 10^2 \text{ }^\circ\text{C/s}$ (b) Cooling rate : $2.0 \text{ }^\circ\text{C/s}$ (c) Cooling rate : $2.4 \times 10^{-2} \text{ }^\circ\text{C/s}$

Photo. 1. Precipitates in sheets annealed at 950°C .



(a) S. E. (b) C (c) N (d) Ti
(e) Cr (f) Fe (g) Nb (h) Mo

Photo. 2. Characteristic X-ray images of precipitates in sheets annealed at 950°C .
(Cooling rate : $2.4 \times 10^{-2} \text{ }^\circ\text{C/s}$)



(a) Bright field image (b) Electron diffraction image (c) Interpretation

Photo. 3. Identification of precipitate in sheet annealed at 950°C (Cooling rate : $2.4 \times 10^{-2} \text{ }^\circ\text{C/s}$).

Table 2. X-ray and electron diffraction data.

Observed (Å)			Calculated (Å)	
X-ray diffraction ¹⁾	Intensity	Electron diffraction ²⁾	Laves phase ³⁾	Indices (hk·l)
—	—	4.14	4.14	(00·1)
—	—	3.65	3.66	(01·1)
2.442	m	2.43	2.39	(11·0)
2.286	S	2.28	2.29	(11·1)
2.195	V S	2.19 2.18	2.21	(01·3)
2.073	W	—	2.07	(02·0)
2.042	W	—	2.04	(11·2)
2.027	m	2.00 1.98	2.00	(02·1)
1.953	W	—	1.96	(00·4)

- 1) Residue extracted from as hot rolled sheet by electrolysis
 2) Precipitates of sheets annealed at 950°C and furnace-cooled
 3) Provisional unit cell: Hexagonal $a_0=4.78$, $c_0=7.84$, $c_0/a_0=1.64$

とがわかる。N は Ti と共存する場合、その K_α 線が Ti の K_α 線の 11 倍波長と重なって分離できないため存在の確認が困難である。この結果から、シダの葉状析出物は炭窒化物でなく Fe, Cr, Mo, Ti と Nb を含む金属間化合物である可能性が考えられる。

シダの葉状析出物の電子線回折結果を Photo. 3 に示す。この回折像から析出物の結晶構造は六方晶であることがわかる。格子定数は $a_0=4.78\text{Å}$, $c_0=7.84\text{Å}$ および $c_0/a_0=1.64$ と推定された。推定された格子定数に近い六方晶の析出物としては、 $\text{MgZn}_2(\text{C}_{14})$ 型 Laves 相がある。Photo. 3 および省略したその他の電子回折像から得られた実測値と抽出残渣を X 線回折し、TiN と Nb(C, N) の回折線を除いて実測された残りの回折線および上述のような六方晶の結晶構造を有する析出物として仮定した計算値とをまとめて Table 2 に示す。電子線回折像の指数づけも Photo. 3 に示してある。これらの結果

および EPMA の定性分析結果から、この六方晶の析出物は $\text{MgZn}_2(\text{C}_{14})$ 型 Laves 相で、 $(\text{Fe}, \text{Cr})_2(\text{Mo}, \text{Ti}, \text{Nb})$ の形をしていると結論される。

Photo. 1 で示した 2.0°C/s の冷却速度で粒界に析出した微細な析出物の電子線回折結果を Photo. 4 に示す。析出物が微細で少量であるため不完全な Debye-Scherrer Ring しか得られていないが、回折結果から $2.4 \times 10^{-2}^\circ\text{C/s}$ の場合に得られたと同様の Laves 相であると考えられる。

熱延板熱処理後の常温のシャルピー衝撃値と析出物量におよぼす冷却速度の影響を検討した。その結果を Fig. 4 に示す。冷却速度が遅くなるにつれて、析出物量が多くなり、シャルピー衝撃値が低くなる。

Laves 相の析出挙動を検討するために、熱延板を $500 \sim 1000^\circ\text{C}$ の各温度で 1 時間加熱後水冷 (950°C 加熱の場合の平均冷却速度: $1.4 \times 10^2^\circ\text{C/s}$ に相当) して析出物量の変化を測定した。その結果を Fig. 5 に示す。析

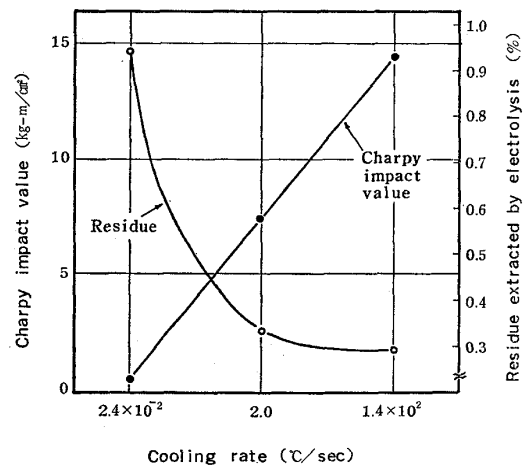


Fig. 4. Effect of cooling rate on the Charpy impact value at room temperature and the residue extracted by electrolysis of the as hot rolled sheets (Annealing condition: 2 min at 950°C).

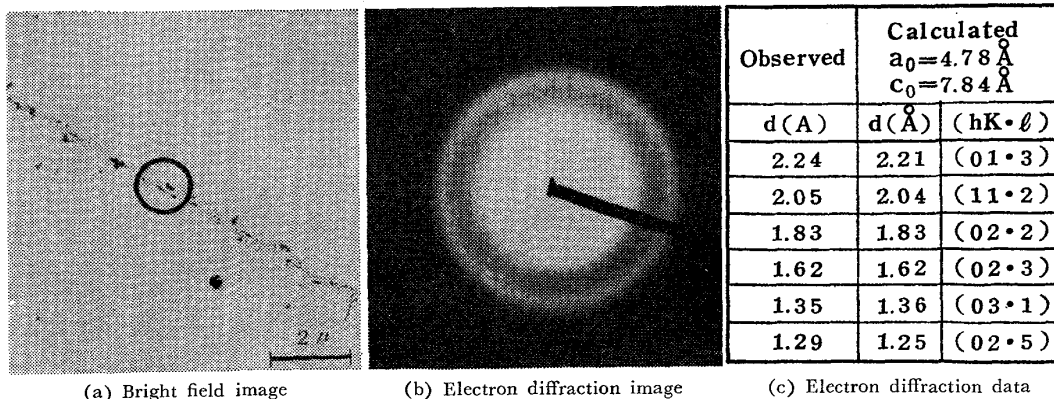


Photo. 4. Identification of precipitate in sheet annealed at 950°C (Cooling rate: 2.0°C/s).

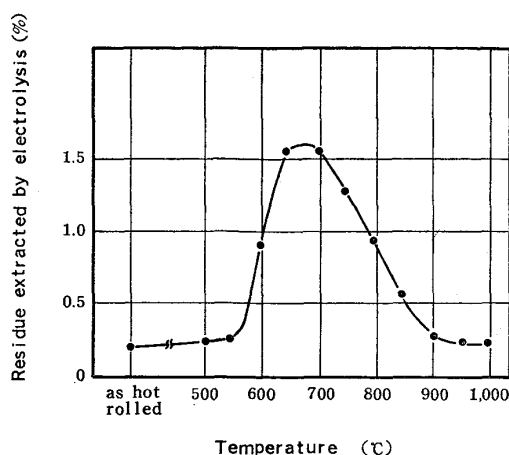


Fig. 5. Precipitation behavior of Laves phase with isochronal anneals for 1h at each temperature.

出物は熱延板にはほとんどないが、700°C 付近に析出のピークがあり、900°C 以上では溶解することがわかる。熱延板中および 900°C 以上でも 0.3% 程度の析出物が存在しているが、これはこれらの温度でほとんど溶解しない TiN や Nb (C, N) であると考えられる。700°C 付近で析出した Laves 相は、950°C から徐冷した場合よりも析出量は著しく多く、その析出状態は Photo. 5 に示すように粒界から粒内に微細な析出物がバンド状に非常に多量析出していることがわかる。このような析出状態の微細な Laves 相はシャルピー衝撃試験の結果、析出量は多くても徐冷却の場合に得られた大きく粒界に析出した Laves 相ほどはげしく衝撃値を劣化させないことがわかった。

以上、熱延板を 950°C で 2 分間保持後の冷却速度が遅くなるほど靱性が劣化するのは、冷却途中で Laves 相がまず粒界に析出し、その量が多く形が大きくなるほど靱性を劣化させることがわかる。粒界に析出した Laves 相が常温の靱性を著しく劣化させることは、BHANDAR-KAR ら³⁾も Fe-Ta-Cr 合金において報告している。した

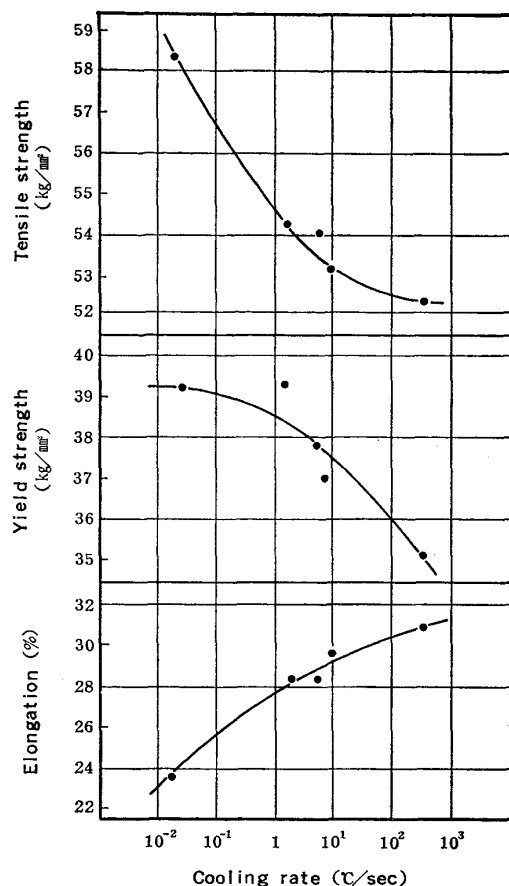


Fig. 6. Effect of cooling rate on the tensile properties of cold rolled and annealed sheets (Cold reduction : 74%, Annealing condition : 2 min at 920°C).

がつて、冷間圧延での板破断などの工程上のトラブルをさけるためには、熱延板熱処理後の冷却速度を 2.0°C/s 以上にする必要があり、強制風冷をすることが望ましい。

3.3 冷延板熱処理後の材質におよぼす冷却速度の影響

冷延板熱処理後の引張特性におよぼす熱処理後の冷却速度の影響を検討した。その結果を Fig. 6 に示す。冷却速度が遅くなるほど、強度が上昇し、延性が低下す

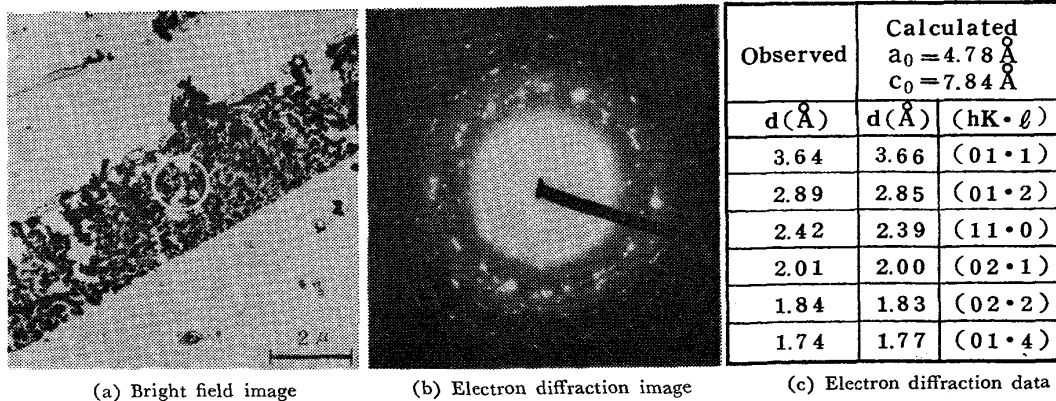


Photo. 5. Identification of precipitate in sheet annealed at 700°C for 1h (Cooling rate : $1.4 \times 10^2 \text{ °C/s}$).

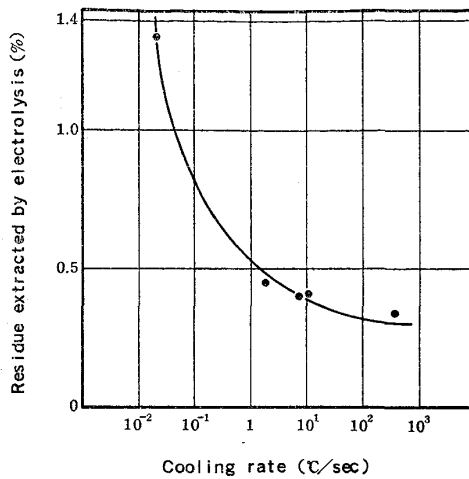


Fig. 7. Effect of cooling rate on the amount of the residue extracted by electrolysis in the cold rolled and annealed sheets. (Cold reduction : 74%, Annealing condition : 2 min at 920°C)

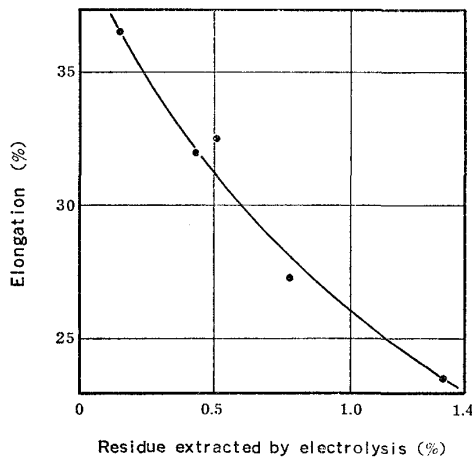


Fig. 8. Relationship between the elongation and the residue extracted by electrolysis of cold rolled and annealed sheets (Cold reduction : 74%, Annealing condition : 2 min at 920°C).

る。この原因について以下検討した。

冷却速度に伴う析出物量の変化を Fig. 7 に示す。冷却速度が遅くなるほど析出物量は増加する。析出物量と破断伸びの関係を Fig. 8 に示す。析出物量の増加につれて破断伸びが減少する。冷却速度が遅くなるにつれて析出物は大きく数も多くなり、最も冷却速度が遅い $2.3 \times 10^{-2} \text{C/s}$ の場合、粒界および粒内に種々の形状の大きな析出物が多量に認められるようになる。引張試験後の破面を走査型電顕で、また、破面近傍の L 方向組織を光顕で観察した結果、どちらの冷却速度の場合も延性破面であるが、冷却速度が遅いほど小さなボイドの数が多く、L 方向観察からも破断面の凹凸が小さいことがわか



Photo. 6. Transmission electron micrograph of fine precipitation in cold rolled and annealed sheet.

Cold reduction : 74%
Annealing condition : 2 min at 920°C

つた。さらに破断面近傍の L 方向組織を拡大してみると、冷却速度が速い場合は少量の大きな TiN からボイドが発生しているのに対して、遅い場合には多量に存在する Laves 相からボイドが発生すると同時に Laves 相の析出した粒界からもクラックが発生している様子が見られた。一般に金属材料の延性破壊は、変形の進行とともにマトリックス中に分散した第二相粒子からボイドが発生し、それらボイドが成長合体することにより生ずることが知られている。GLADMAN ら⁴⁾ は、硫化物系介在物、酸化物系介在物や炭化物の体積分率と破断歪 ϵ_f の関係はこれら第二相の体積分率の和と次のような関係があるとしている；

$$\epsilon_f \approx 1 / (\text{const} + f_s + f_o + f_c) \dots\dots\dots (1)$$

ただし、

- f_s : 硫化物系介在物
- f_o : 酸化物系介在物
- f_c : 炭化物

Fig. 8 の析出物量と破断伸びの関係は (1) 式から予想される双曲線関係を示している。熱処理後の冷却速度が遅い場合に起こる破断伸びの著しい低下は、Laves 相が多量に析出するためと考えられる。

Laves 相が多量に析出した場合強度も上昇する。この原因を検討するために、超高圧電顕を用いて薄膜法で析出物の析出状態を詳細に調べた。その結果、Photo. 6 に示すように $0.5 \mu\text{m}$ 程度の Laves 相の他に 200Å 程度の微細な析出物が存在しており、これが強度上昇に作用していると考えられる。この微細な析出物も Laves 相と考えられるが、微細なため同定はできていない。しかし、このような微細な Laves 相による強度上昇は、Fe-1.8%Nb 鋼の場合 Forbes JONES と WEST⁵⁾ も報告している。

徐冷却した冷延焼なまし板中の棒状 Laves 相とマトリ

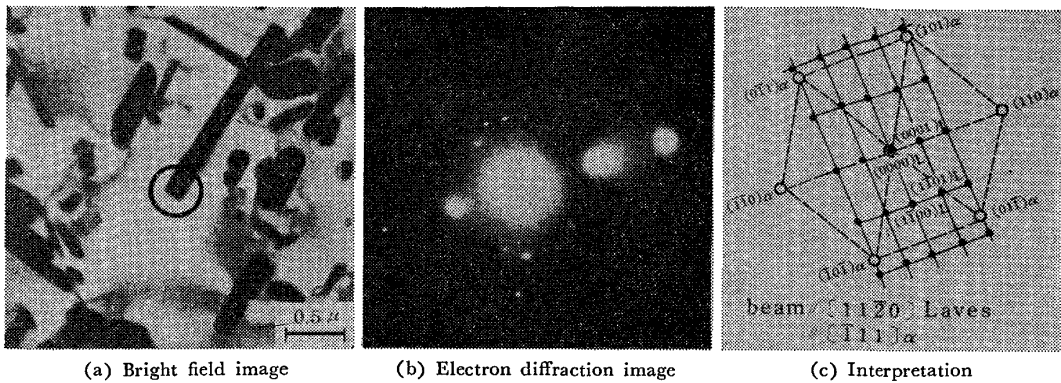


Photo. 7. Transmission electron micrographs, of cold rolled and annealed sheet, selected area electron diffraction pattern from Laves phase and its interpretation. (Cold reduction : 74%, Annealing condition : 2 min at 920°C, Cooling rate : $2.3 \times 10^{-2} \text{°C/s}$)

ックスとの方位関係としては、Photo. 7 より

$$(0001)_{\text{Laves}} // (110)_{\alpha}, [11\bar{2}0]_{\text{Laves}} // [\bar{1}11]_{\alpha} \dots (2)$$

が導かれる。Photo. 8 では電子線の入射方向が $[11\bar{2}0]_{\text{Laves}}, [\bar{1}11]_{\alpha}$ となっているが、電子線回折の場合正確にこの方向に平行ではなく多少ずれた方向から電子線が入射していたとしても $[11\bar{2}0]_{\text{Laves}}, [\bar{1}11]_{\alpha}$ を晶帯軸とした回折線が現れることも多い。したがって、上述の方位関係とは約 5° 回転した関係

$$(0001)_{\text{Laves}} // (110)_{\alpha}, [1\bar{2}10]_{\text{Laves}} // [001]_{\alpha} \dots (3)$$

の可能性もある。またトレース解析から、晶癖面があるとすれば $\{110\}_{\alpha}$ 、優先成長方向があるとすれば $\langle 001 \rangle_{\alpha}$ の可能性が強い。(2)の関係は SPEICH⁶⁾、Forbes JONES と WEST⁵⁾ が Fe_2Nb で見出しており、(3)の関係は HORNBOGEN⁷⁾ がその存在を指摘している。そして晶癖面はいずれも $\{110\}_{\alpha}$ であると報告している。一方最近 COKS と BORLAND⁸⁾ は(2)の関係に対し $[\bar{1}11]_{\alpha}$ まわりに 30° 回転した関係で面と方向の入れかわった関係、すなわち

$$(11\bar{2}0)_{\text{Fe}_2\text{Nb}} // (\bar{1}11)_{\alpha}, [0001]_{\text{Fe}_2\text{Nb}} // [211]_{\alpha} \dots (4)$$

で、晶癖面は $\{111\}_{\alpha}$ であると報告している。方位関係(2)また(3)と(4)とは全く違ったものであり晶癖面も COKS らのみが $\{111\}_{\alpha}$ である点で一致が見られないが、COKS らもある程度認めているように唯一の方位関係しか存在しないと考えるよりも実際には複数の方位関係が存在し得るとする方が妥当なのかも知れない。

3.4 冷延率の材質におよぼす影響

冷延焼なまし板の材質特性におよぼす冷延率の影響を Fig. 9 に示す。冷延率の増加につれて強度が上昇し、延性が低下する一般的傾向がみられるが、20%付近に特異点があり、ここでは強度が異常に上昇して極大を示し、また延性が異常に低下して極小を示す。この原因を明らかにするために以下の実験を行った。

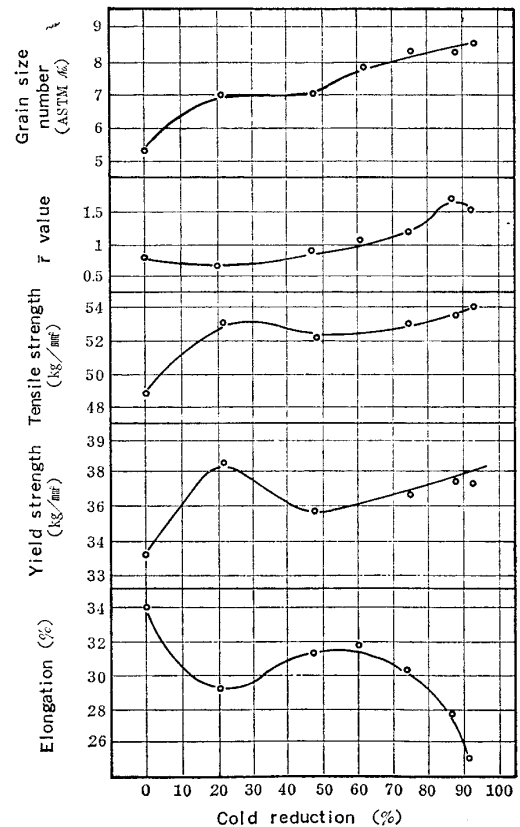


Fig. 9. Effect of cold reduction on the properties of cold rolled and annealed sheets (Annealing condition : 2 min at 920°C).

破断伸びと析出物量におよぼす冷延率の影響を Fig. 10 に示す。冷延率 20% の破断伸びが急激に劣化するところで、析出物量が急激に増加している。冷延率20%のときの光顕および電顕組織を Photo. 8 に示す。粒界およびすべり帯にそつて多くの析出物が析出しており、析出物は Fig. 11 に示すように加熱途中の再結晶が生ずる前にほとんど析出していることがわかる。この

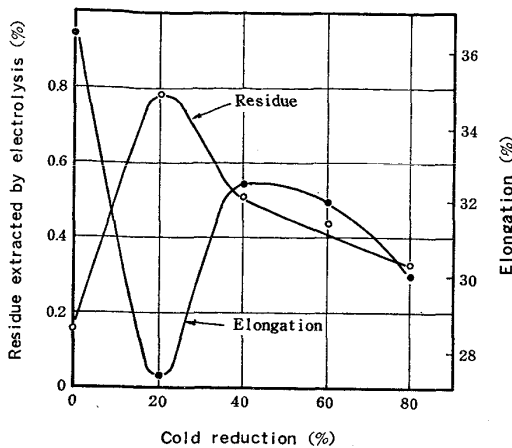


Fig. 10. Effect of cold reduction on the elongation and the residue extracted by electrolysis of cold rolled and annealed sheets (Annealed condition : 2 min at 920°C).

析出物は電子線回折の結果 Laves 相である。この結果から、冷延率 20% の特異点は、この加工量で非常に多量の Laves 相が析出して強度を上昇し、破断伸びを低下させることがわかる。

冷延率 20% のところでこのように多量の Laves 相が析出する理由については現在明らかではない。しかし JONES ら⁹⁾が Fe-Ta 合金中での Laves 相の析出の場合に認めているような autocatalytic reaction が生じて、Laves 相の析出速度が著しく促進される可能性が考えられる。新しい析出 site として働く転位の生成を伴いながら、転位上での析出物の核生成および成長が生ずる autocatalytic reaction の速度は、新しく析出 site として働く転位の生成速度に大きく依存するであろう。20% 程度の冷間加工は、すべり面上の転位に析出物が核生成するためには十分な転位密度に達しており、しかもその析出物が成長して新しい転位を生成しやすい転位密度に相当するのかも知れない。Photo. 8 に示したすべり帯上の析出は、冷延率を高めてゆくと見られなくなり粒界と粒内に均一に析出して来るようになり、析出物量も減

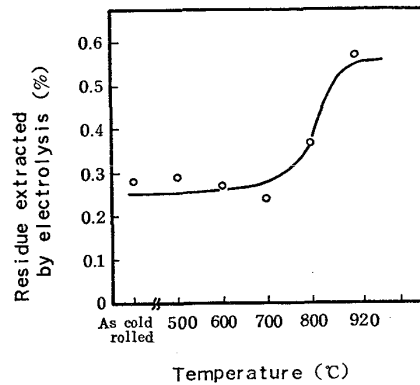


Fig. 11. Precipitation of Laves phase. The alloy was quenched at each temperature during heating up (Cold reduction : 20%).

少する。

なお、材質上良好な r 値を得るためには 80% 以上の冷延率が望ましいことが Fig. 9 の結果からわかる。

4. ま と め

Ti と Nb を複合添加した低 C, N-19%Cr-2%Mo ステンレス鋼薄板の材質特性におよぼす Laves 相の影響およびその析出挙動におよぼす熱処理条件と冷延条件の影響について検討した検果；

(1) 本鋼の冷延焼なまし板の最適製造条件は、熱延板焼なまし条件：950°C×2 min-急冷、冷延率：80% 以上 (r 値の改善) および冷延板焼なまし条件：920°C×2 min-急冷である。

(2) 本鋼に析出する Laves 相は、 C_{14} ($MgZn_2$) 型 (Fe, Cr)₂ (Mo, Ti, Nb) ($a_0=4.78 \text{ \AA}$, $c_0=7.84 \text{ \AA}$, $c_0/a_0=1.64$) で、マトリックスとの析出の方位関係は $(0001)_{Laves} // (110)_\alpha$, $[11\bar{2}0]_{Laves} // [\bar{1}11]_\alpha$ の可能性が強い。この Laves 相は 700°C 付近に析出のノーズがあり、900°C 以上で固溶する。

(3) 900°C 以上の熱処理温度で固溶した Laves 相は、冷却途中でまず粒界から析出し、次いで粒内に析出

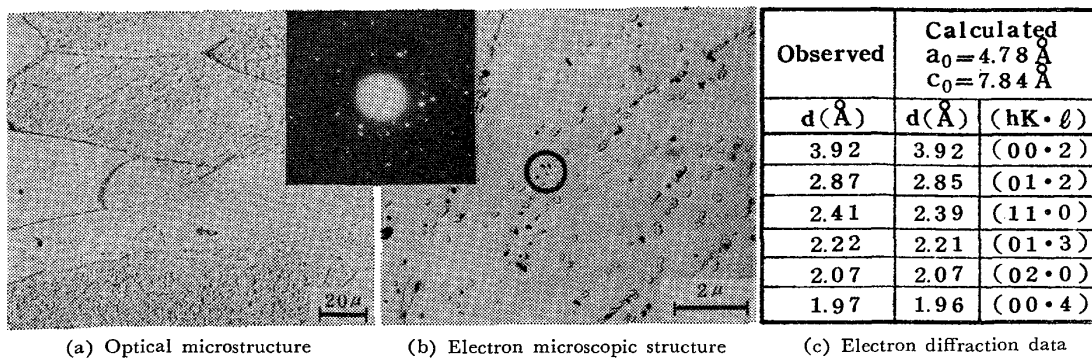


Photo. 8. Optical and electron microscopic structures and identification of precipitate in 20% cold rolled and annealed sheets (Annealing condition : 2 min at 920°C).

する。冷却速度が遅くなると、多量の Laves 相が析出し、とくに粒界に析出した大きな Laves 相は靱性を著しく劣化させる。多量に析出した Laves 相は強度を高め、延性を劣化させるこれらの材質特性は、900°C 以上に加熱して Laves 相を固溶させた後、強制風冷など急速冷却をすることにより改善される。

(4) 20% 程度の軽い冷間加工を与えると、Laves 相の析出が著しく促進される特異な現象が認められた。この加工域では多量に析出した Laves 相のために材料の強度が高くなり延性が劣化するので、20% 程度の冷間加工は避けるべきである。

などの新しい知見を得た。

Ti と Nb を複合添加した低 C, N-19%Cr-2%Mo ステンレス鋼中に Laves 相の存在が確認されたのは始めてであり、今後耐食性におよぼす影響についても Laves 相の析出挙動と関係させて検討する必要がある。

最後に、超高压電頭を用いて微細な析出物を検討していただいた当社基礎研究所小松 肇氏に深く感謝する。

文 献

- 1) R. F. STEIGERWALD: *CORROSION*, **33** (1977), p. 338
- 2) M. SEMCHYSHEN, A. P. BOND and H. J. DUNDAS: Proceedings of symposium on "Toward Improved Ductility and Toughness" held in Kyoto, Japan, Oct. 25~26, (1971), p. 239
- 3) M. D. BHANDARKAR, M. S. BHAT, V. F. ZACKAY, and E. R. PARKER: *Met. Trans.*, **A6** (1975), p. 1281
- 4) T. GLADMAN, B. HOLMS, and F. B. PICKERING: *JISI*, **208** (1970), p. 172
- 5) R. M. FORBES JONES and D. R. F. WEST: *JISI*, **208** (1970), p. 270
- 6) G. R. SPEICH: *Trans. Met. Soc. AIME*, **224** (1962), p. 850
- 7) E. HORNBOGEN: *Precipitation from Iron-base Alloys*, ed. by G. R. SPEICH and J. B. CLARK (1965), p. 1 [Gordon and Breach, New York]
- 8) G. J. COCKS and D. W. BORLAND: *Metal Sci. J.*, **9** (1975), p. 384
- 9) R. H. JONES, V. F. ZACKAY, and E. R. PARKER: *Met. Trans.*, **3** (1972), p. 2835