

論 文

UDC 669.14.018.8 : 669.15'24'26'28-194.56-194.57 : 620.186

二相ステンレス鋼の σ 相析出挙動前原 泰裕*・小池 正夫*・藤野 允克*²・邦武 立郎*²Precipitation Behavior of σ Phase in a Duplex Phase Stainless Steel

Yasuhiro MAEHARA, Masao KOIKE, Nobukatsu FUJINO, and Tatsuro KUNITAKE

Synopsis:

Precipitation of σ phase in an Fe-25Cr-7Ni-3Mo alloy with a duplex structure of α and γ phases, has been studied systematically by means of optical microscopy, X-ray diffraction, hardness measurement, tensile test, SEM observation and dilatometric measurement. The results obtained in this study are as follows:

(1) TTT diagram for the precipitation of σ phase was a C-type with a nose at about 820°C and 20~30 min.

(2) σ phase nucleated on the α/γ boundaries and grew into α grains, and thereafter the nucleation of σ and new γ phases began also in α grains. Volume fraction of α phase decreased and that of γ phase increased with increasing σ phase. Precipitation of σ phase occurred by the reaction, $\alpha \rightarrow \sigma + \gamma$. It was found that Cr, Mo and W were concentrated into σ phase.

(3) Increase of hardness with precipitation of σ phase was not so large, on the contrary, impact value decreased drastically even at a few percent precipitation of σ phase. σ phase was also found to be harmful for hot ductility.

(4) The precipitation range during cooling were about 700~900°C and σ phase precipitation could be avoided if cooling rate were larger than about 20 °C/min after solution treatment.

It was clarified from the above results that σ embrittlement during production of duplex phase stainless steels could be avoided by selecting adequate manufacturing conditions.

1. 結 言

二相ステンレス鋼は、耐食性にすぐれている^{1)~4)}上に、強度、靱性^{4)~7)}、疲労強度⁴⁾⁸⁾⁹⁾にすぐれ、溶接性も良好である³⁾⁴⁾ことから、化学プラント用、食品工業用、海水機器材料としての需要が増加している^{1)3)10)~15)}。このようなすぐれた性質は、フェライト (α) とオーステナイト (γ) が微細に混在したいわゆる microduplex structure をもつことによるものである^{1)~15)}。

一方、二相ステンレス鋼は、その化学組成によつては σ 相が非常に析出しやすいと考えられる¹⁶⁾¹⁷⁾。しかし二相ステンレス鋼の σ 相析出挙動については報告例が少なく、不明な点も多い。従来の研究結果によれば^{18)~22)}、一般に高 Cr、低 Ni の二相ステンレス鋼では 700°C~

800°C で数分間時効することにより簡単に σ 相が析出すると報告されている。 σ 相が析出すれば、衝撃値が著しく低下するので²²⁾²³⁾、使用時に σ 相を出さないことはもちろん、このような σ 相が析出しやすい鋼では、製造時においても σ 脆化に起因する問題が生ずることが予想される。

本報告では、室温から約 1300°C の高温までの広範囲で α 地中にも γ が混在する Fe-25Cr-7Ni-3Mo 合金の σ 相析出挙動を詳細に調べ、いくつかの新しい知見を得た結果について述べる。

2. 実験方法および内容

供試材の化学組成を Table 1 に示す。Table 1 に示した Cr_{eq} 、 Ni_{eq} を用いて²⁴⁾、最も σ 相が析出しやすいと

昭和 55 年 4 月 5 日日本会講演大会にて発表 昭和 55 年 6 月 20 日受付 (Received June 20, 1980).

* 住友金属工業(株)中央技術研究所 (Central Research Laboratories, Sumitomo Metal Industries, Ltd. 1-3 Nishinagahondori Amagasaki 660)

*² 住友金属工業(株)中央技術研究所 理博 (Central Research Laboratories, Sumitomo Metal Industries, Ltd.)

Table 1. Chemical composition of the material used.

C	Si	Mn	P	S	Cu	Ni
0.02	0.48	0.94	0.02	0.009	0.49	6.64
Cr	Mo	W	N	Cr _{req} *	Ni _{eq} **	
25.3	2.96	0.32	0.11	29.6	10.5	

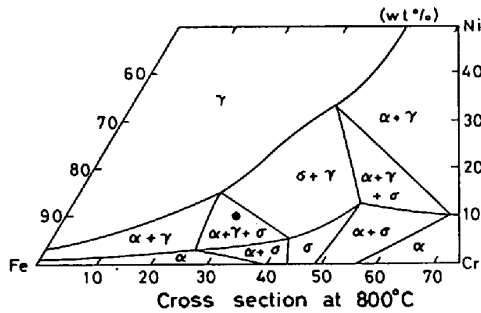
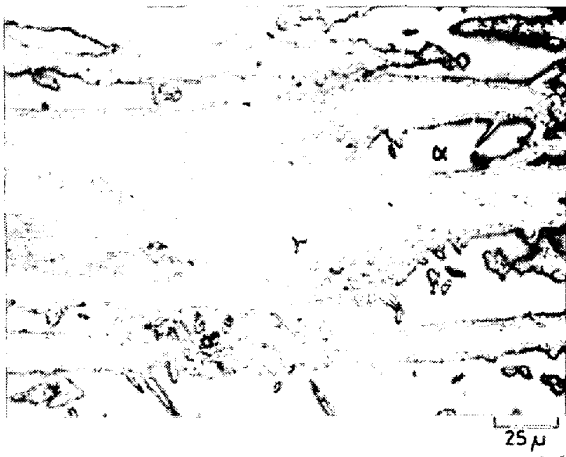
* Cr_{req} = Cr + Mo + 1.5Si** Ni_{eq} = Ni + 0.5Mn + 30C + 25NFig. 1. The phase diagram of Fe-Cr-Ni ternary system at 800°C¹⁶⁾; ● Shows the composition of the material used in this work.

Photo. 1. Microstructure of hot rolled plate.

考えられる^{1)13)16)~22)}800°CでのFe-Cr-Ni 3元系状態図¹⁶⁾中での位置をFig. 1に示す。100 kg 大気溶製により得た鋼塊を、鍛伸、熱延を経て厚さ12 mmの板とし、これを素材として実験に供した。このときのマイクロ組織をPhoto. 1に示す。α地中にγが島状に存在しており、この状態ではαの方がやや多い構成比となっている。

まず、等温保持中のσ相の析出挙動を調べた。最初に大まかな析出範囲を捜すため、赤外線イメージ炉を用いて小片を1250°Cに加熱後、所定の温度に保持、水冷後マイクロ組織観察とX線回折による同定を行った。次い

で1250°C×30 minの加熱後700~1000°Cの各温度に保持した鉛バス中に一定時間浸漬し水冷した。各熱処理条件での硬さ、室温でのシャルピー衝撃値、マイクロ組織観察およびX線回折法によるα, γ, σ各相の面積率の測定を同一試験材より切り出した試験片を用いて行った。マイクロ組織観察はKOHの電解エッチ法²²⁾によりα(灰色)、γ(白色)、σ(黒色)を着色して行った。硬度は荷重10 kgのビッカース硬さによつた。一部、各相の硬度を決定するため荷重50 gのマイクロビッカースも併用した。シャルピー試験片はJIS 4号をノッチが板幅方向になるように採取して行った。またX線回折によるσ相の定量には集合組織の影響を考慮し、(231), (411), (212), (410)の各回折面強度をディフラクトメーターで測定し、別に線分析でσ量を決定した試料からの強度との比を各回折面ごとに求め、それらを平均して求めた。またα, γ各相の体積比はやはり集合組織の影響を考慮し、α相からは(321), (211), (200), γ相の(311), (220), (200)の3面ずつからの回折強度を測定し、これらを用いて算出した²⁵⁾。測定はσ相の定量にCoK_α, 40 kV-300 mA, α, γの定量にはMoK_α, 50 kV-400 mAの線源を用い、いずれもグラファイト単結晶のモノクロメータを使用した。

また析出途中の各元素の動きを追跡するため、α, γ, σ各相の分析を主な元素について行った。組織が比較的大きかつたα, γの両相はEPMAで、組織が微細でEPMAでの分析が困難であったσ相については、FeCl₃水溶液での抽出をくり返して行い、最終的には収集した残渣からX線でのσ相以外のピークが認められなくなるまで行ったものを化学分析した。このときのσ相の割合は、この条件での検出限界が0.5%程度である²⁵⁾ことから、99%以上であつたと考えられる。

次にσ相の析出と熱間延性との関連を調査するため、上記の実験でσ相が出やすいことが認められ、実用的にも重要と思われる900°Cでの引張試験をその温度に到るまでのヒートパターンを種々変えて行った。試験片は平行部が5φ×15¹⁾のものを素材長手方向に採取した。雰囲気は破断面の酸化を防止するためArとした。歪速度は0.1/sである。加熱には、昇温、冷却が迅速に行える赤外線イメージ炉を用い、試験片の平行部に点溶接した熱電対により、温度測定、制御を行った。試験終了後は、室温まで強制冷却し、破断面のSEM観察、断面のマイクロ組織、ポイド発生状況を観察した。

また、製造時に重要である冷却中のσ相の析出挙動を熱膨張測定により調べる方法を検討し、CCT曲線を作成した。

3. 実験結果および考察

3.1 等温保持中の析出挙動

3.1.1 予備調査結果

Photo. 2 は赤外線イメージ炉を用いた予備的検討の段階で観察されたマイクロ組織の一例である。(a) はまだ α と γ の2相のみであり、(b)~(d) では σ 相が析出し

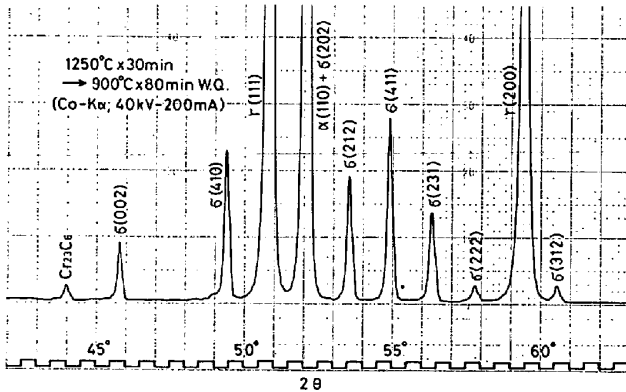


Fig. 2. Typical X-ray diffraction pattern showing the existence of σ phase.

ている。 σ 相の析出が認められたもののX線回折パターンの一例を Fig. 2 に示すが、明らかに σ 相のピークが見られ、photo. 2 での黒色の部分が σ 相であることがわかる。

3.1.2 TTT 曲線

Fig. 3 は 1250°C での加熱後、鉛バス中で各温度に等温保持したときの σ 相の量を保持時間に対してプロ

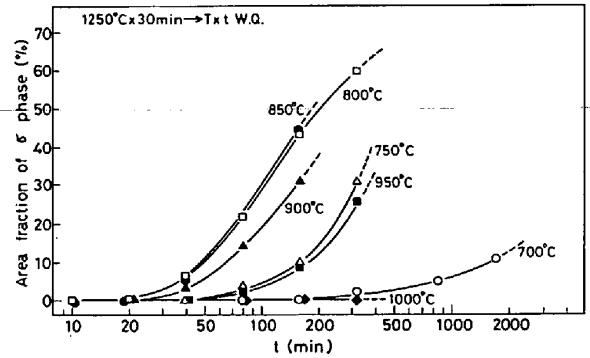


Fig. 3. Change in area fraction of σ phase with isothermal aging at various temperatures.

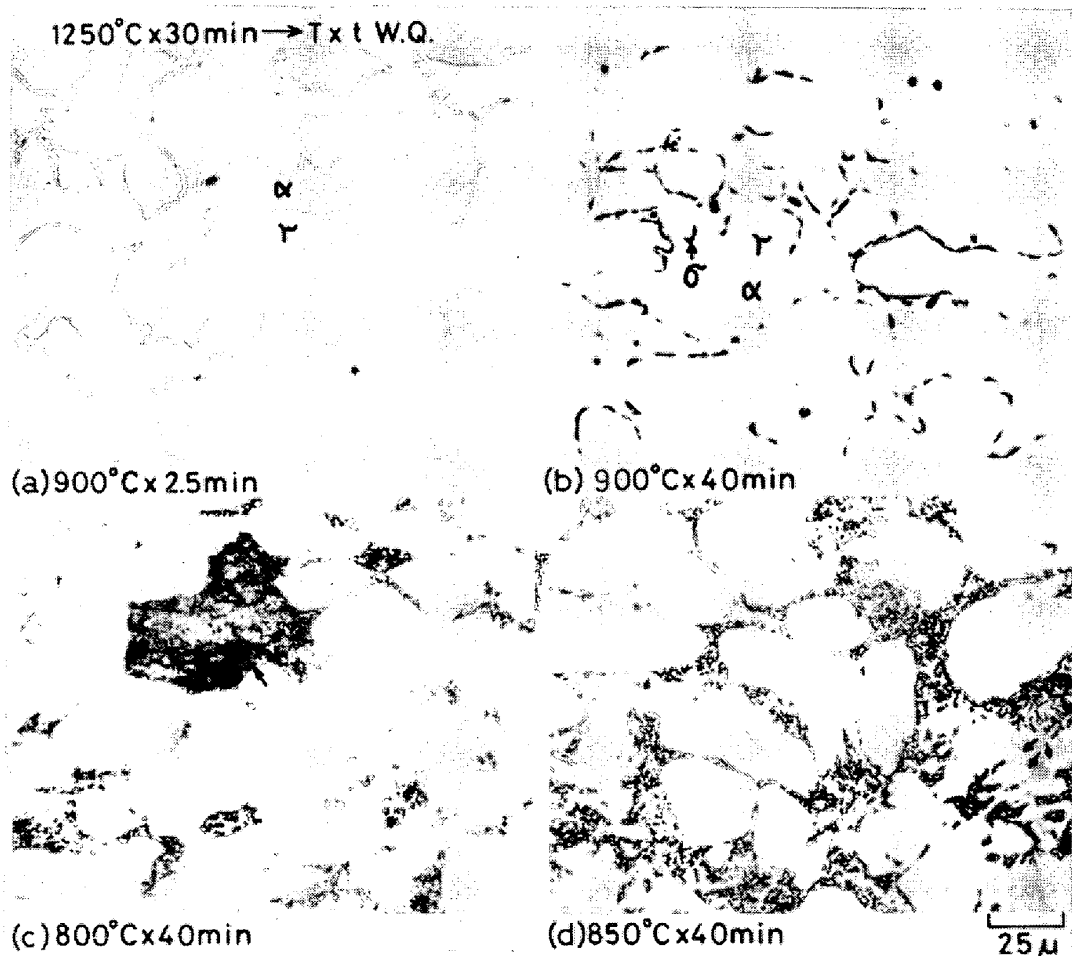


Photo. 2. Microstructures after aging of various conditions.

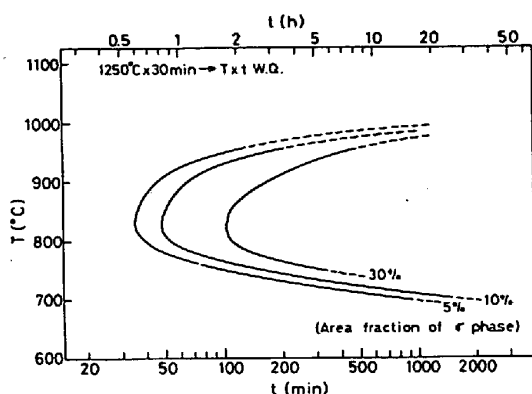


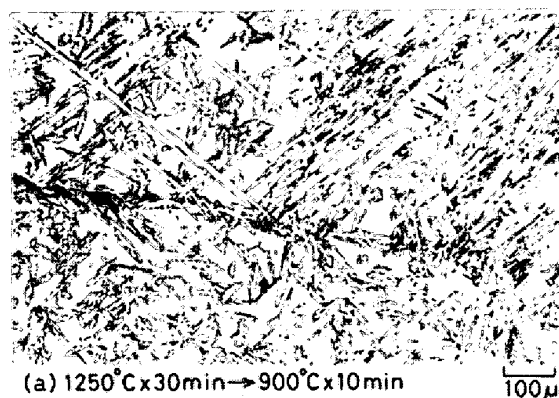
Fig. 4. TTT diagram for σ phase precipitation obtained from the data in Fig. 3.

ットしたものであり、800~850°C 付近で最も析出が速く約 20~30 分で析出が始まるが、900°C 以上では遅くなっている。Fig. 3 の各温度で等 σ 量となる時間を求めて TTT 曲線を作成すると Fig. 4 となつて約 820°C で最も析出が速い C 型曲線となる。このことは、 σ 相の析出が拡散のみでは考えられないことを示しており、フェライト系、オーステナイト系ステンレス鋼の場合と同じであり、また従来の二相ステンレス鋼での結果と類似している¹⁹⁾²⁰⁾²²⁾。

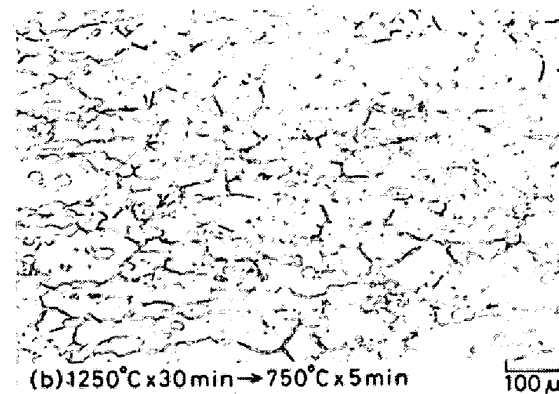
3.1.3 析出の形態

photo. 2 に示したように一般に σ 相は α/γ の界面から析出し始め (photo. 2(b))、それが α 粒内へと進行するとともに (photo. 2(d))、続いて α 粒内でも析出が始まり、ある場合は Photo. 2(c) に矢印で示したような blocky な形をとりながら σ 相の析出は進行する。 σ の析出に伴い α 粒内には Photo. 2(d) に矢印で示したような新しい γ が現われ、最終的には旧 α がすべて σ と γ 相におきかわるようである。このとき旧 γ 相の変化は光顕での観察では認められなかつた。

鉛バスを用いた熱処理でも約 800°C 以下の温度では σ 相の析出の進行は Photo. 2 に示したものと同様であつた。しかし 900°C 以上、すなわち Fig. 4 の TTT 曲線のノーズよりも上側では状況は異なつていた。すなわち、 σ 相が生ずる前の γ の形態が大きく異なつていた。その例を Photo. 3 に示すが、ノーズの上側での典型的な例である (a) では γ 相が木の葉状に析出しているのに対し、(b) では丸みを帯びた γ 相が存在しており、Photo. 2(a) と変わらない。これらを各温度で時効すれば、やはり旧 α が γ と σ に置きかわり、最終的には Photo. 4 のごとくなつてそれぞれ γ と σ のみとなる。すなわち組織の異なる photo. 3(a) での析出も Photo. 2 の場合と同様に進行するが、 σ の形状は旧 α をほぼ受け継いだものとなつており、Photo. 4(a) のよう



(a) 1250°C x 30min → 900°C x 10min



(b) 1250°C x 30min → 750°C x 5min

Photo. 3. Typical microstructures before precipitation of σ phase.

に比較的粗く、Photo. 4(b) のような σ 相と γ 相が時にはパーライト状に層状となつたものとは異なつてい。TTT 曲線のノーズ付近にあたる 800°C での、 σ がまだ析出しない $\alpha+\gamma$ の 2 相状態での組織は Photo. 3(a) と類似していたが、まず γ が球状化して Photo. 3(b) の如くとなつてそのあとで σ 相の析出が見られた。850°C では 800°C の場合と析出の進行は類似していたが、同一試験材でも場所により異なるような組織を示し、Photo. 3, 4 の (a), (b) が混在したような組織が観察された。

高温側と低温側での γ の析出形態の違いについては次のように解釈できる。すなわち 1250°C から 700~900°C に降温したときはいずれも平衡状態における γ 量が増加するが、その過飽和度に差がある¹⁷⁾。過飽和度はむしろ高温域で大きく、低温域で小さい。過飽和度の大きい高温域の鉛バス中へ浸漬した場合は α 粒内から新たな γ が数多く核形成され、それらが成長して Photo. 3(a) のタイプに到つたものと考えられる。低温域へ浸漬した場合は、過飽和度が小さく、 γ の新たな核発生はほとんど起らず加熱時の組織をほぼ引き継いだ Photo. 3(b) のタイプになつたと考えられる。事実、1250°C に加熱したときと Photo. 3(b) では γ 量にもほとんど差は認められず、Photo. 3(b) で α 粒界への γ の析出が認め

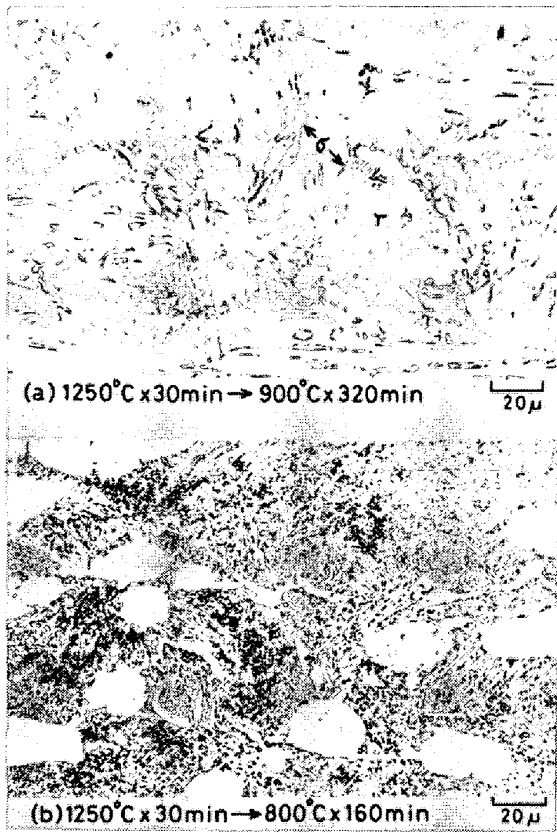


Photo. 4. Typical microstructures at final stage of σ phase precipitation.

られた点だけが異なっていた。Photo. 3(a) のような組織は、二相ステンレス鋼の凝固組織あるいは α 単相域に加熱して成分の均一化を図った後に2相域へ降温したときに見られるものと類似しており、このときは、いわゆる Widmanstätten 状の γ が成長した結果であることを確認している²⁶⁾。1250°C から保持温度までの冷却速度がゆるやかであった Photo. 2 の高温時効材では、 α 粒内からの新たな γ が析出する必要もなく、1250°C での細かい γ が成長するのみで十分バランスできた結果、Photo. 3(b) と類似の組織となつたと考えられる。Photo. 3(a) のタイプの γ は球状化する傾向を示したがそれよりも先に σ 相が析出すれば、 α/γ 界面の移動が妨げられるのでそのまま Photo. 4(a) に到つたのであろう。オーステナイト系ステンレス鋼においても σ 相は粒界から析出しはじめ、その後の再結晶を妨げると報告されている²⁷⁾²⁸⁾。

3.2 σ 相析出のメカニズムについて

Fig. 5 は 800°C での時効で σ 相の析出の進行に伴う α , γ 各相の量的な変化を示したものである。 σ 相の増加に伴い α 量は減少しており、逆に γ 量は増加している。 α 量がほとんどなくなつたあとでは、 γ 量は逆に若干減少しており、 σ はやはり増加している。最終的に

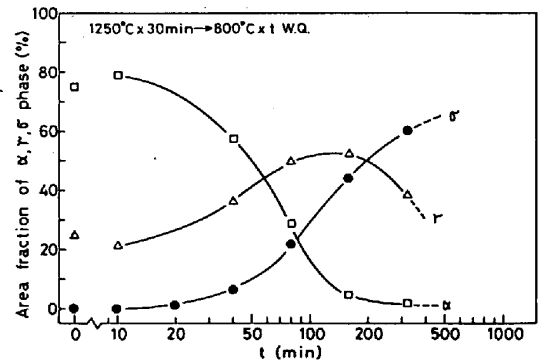
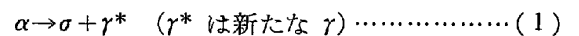


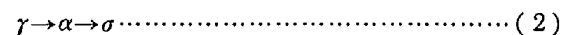
Fig. 5. Change in area fraction of α , γ , σ phase with isothermal aging at 800°C.

は α と γ の 2 相となるが、その量は時効前の α , γ のそれとほぼ同じになつている。なお、既に述べたようにこの測定にあつては、 α , γ , σ の和を 100% と仮定している。実際には Fig. 2 に示したように Cr_{23}C_6 が極めて少量ではあるが見られた。しかしその量は体積にしてせいぜい 1~2% 程度であり、種々の時効処理を施した試料においても Fig. 2 のものとほとんど変わらなかつた。J. HOCHMANN らによれば Cr_{23}C_6 の析出のノーズは σ 相のそれとほぼ同一温度にあるが、時間的には 1 桁以上短かい位置にあると報告している³⁾²⁰⁾。したがつて今回の調査でも Cr_{23}C_6 の析出は σ 相の析出前に終了していた可能性が強い。この Cr_{23}C_6 の量は、今回用いた材料の C 量が 0.02% と低いため、非常に少ないものであるが、析出場所も同じであることから σ 相の析出の核となつている可能性もあろう。

Fig. 5 の結果およびマイクロ組織観察結果から二相ステンレス鋼の σ 相の析出は少なくとも初期段階では次の反応で進行するものと考えられる。



この結果は、従来の報告^{19)~22)} と一致している。 σ 相の析出の最終段階で γ が減少する現象については、今回の調査結果のみからは結論しかねるが、一応次のように解釈される。すなわち、(1) の反応と同時にあるいはその後にはマイクロ組織的には認められない程度の次の反応が関与していたとすれば説明できる。



この反応は、25Cr-20Ni のオーステナイト系ステンレス鋼の高温部で γ 中に生じた α が σ 化するとした熊田ら^{28)~30)} の報告と一致している。

次に Fig. 5 の析出途中での化学組成を調査した結果について述べる。 Table 2 に EPMA による α , γ 両相の分析結果を示す。これらの値はマイクロ組織的にはまだ σ 相が析出していない $\alpha + \gamma$ の 2 相状態で、各相からの

Table 2. Result of EPMA analysis of α , γ phase (wt%).

Phase	Si	Mn	Ni	Cr	Mo	W
α	0.50	0.93	6.18	25.8	3.19	0.36
γ	0.42	1.05	8.33	23.6	2.13	0.18

Table 3. Result of chemical analysis of σ phase (wt%).

Si	Mn	Cu	Ni	Cr	Mo	W
0.53	0.86	0.14	3.3	31.9	6.1	0.61

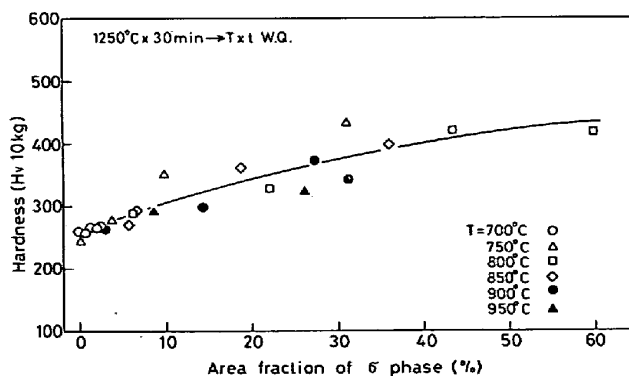
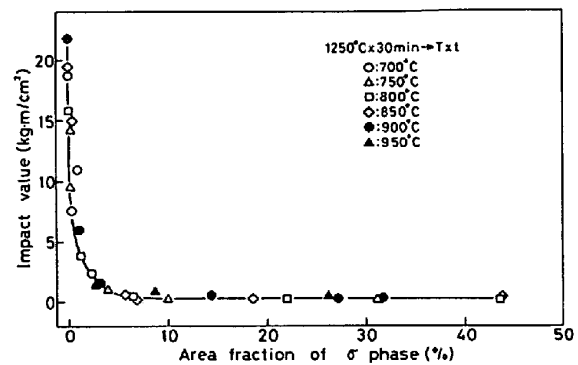
X線強度と別に求めた両相の面積比を用いて算出したものである。Table 3 に抽出により収集した σ 相を化学分析した結果を示す。これらの結果より、Ni, Mn 濃度は γ , α , σ の順に高くなつており、Cr, Mo, W, Siはその逆であることがわかる。特に σ 相ではCr, Mo, Wの濃縮が顕著である。なお σ 相が析出した後の旧 γ をEPMAによる同様の分析を行つたが、Table 2の結果と特に差は認められず、(2)式の反応を支持する結果を得るには到らなかつた。

以上のことから、二相ステンレス鋼の σ 相の析出は、各元素が移動することによつて相分離し、主として(1)式(あるいは(1)式と(2)式)の反応で進行するものと結論される。

3.3 σ 相の析出に伴う機械的性質の変化

3.3.1 室温での硬度と衝撃値

Fig. 6 に σ 相の析出量と硬さとの関係を示す。時効温度によらず σ 相の析出に伴い、硬度は上昇しており、 $\alpha+\gamma$ の2相状態で $Hv \cong 250$ であつたものが、50~60%程度の σ 相の析出で約2倍の $Hv \cong 450$ となつており、小畑らの結果²²⁾とはほぼ一致している。blockyな σ

Fig. 6. Relation between hardness and area fraction of σ phase.Fig. 7. Relation between impact value and area fraction of σ phase.

が出たところで、 σ 相のみの硬度を荷重を50gに下げ測定したところ、 $Hv \cong 900 \sim 1000$ を示し、 σ 相の未析出状態での α , γ はそれぞれ $Hv \cong 260, 230$ であつたことから、Fig. 6に見られた硬度上昇は明らかに σ 相の析出によるものである。

一方衝撃値の変化は、Fig. 7に示すように σ 相の析出に対して敏感である。 $\alpha+\gamma$ の2相状態で約 $25 \text{ kg} \cdot \text{m}/\text{cm}^2$ であつたものが、2~3%の σ の析出で約2桁下がり、極めて脆くなつていく。したがつて使用に際しては極く少量の σ 相が出て使えないことがわかる。

このように、硬度、衝撃値とも σ 相の析出によつて変化する。硬度はその測定が簡便であり、 σ 相の検出に使用されがちであるが、Fig. 6, 7の結果からすれば、硬度は σ 相の析出に対してそれほど敏感ではなく、衝撃値が極度に低下する数%の析出でも硬度の上昇は $\alpha+\gamma$ の2相状態に対し、ばらつきの範囲にある。この程度の硬度上昇は、加工硬化でも容易に起こるものである³¹⁾。したがつて σ 相の析出を硬度から判定することは極めて危険であるといわざるを得ない。

3.3.2 熱間引張性質におよぼす σ 相析出の影響

900°Cでの引張性質と引張試験前のヒートパターンとの関係をFig. 8に示す。引張強さ、伸びとも(a)1300~1000°C加熱したものと、(b)900°C加熱、(c)1250°C加熱後900°Cで長時間保持したものとで状況は大きく異なる。すなわち(a)では伸びは大きく、引張強さは低いが、(b), (c)では(a)に比し伸びは低下し、引張強さは著しく上昇している。なお(c)の引張強さは低い値を示しているがこれは耐力を示す以前に破断したものである。引張試験終了後、すみやかに室温まで冷却した後の試験片の縦断面のミクロ組織観察を行つたが、(a)のパターンでは $\alpha+\gamma$ の2相組織となつており、(b)では少量の、(c)では中程度の σ 相の析出がみられた。(a)での引張破断近傍では多数のポイドが見

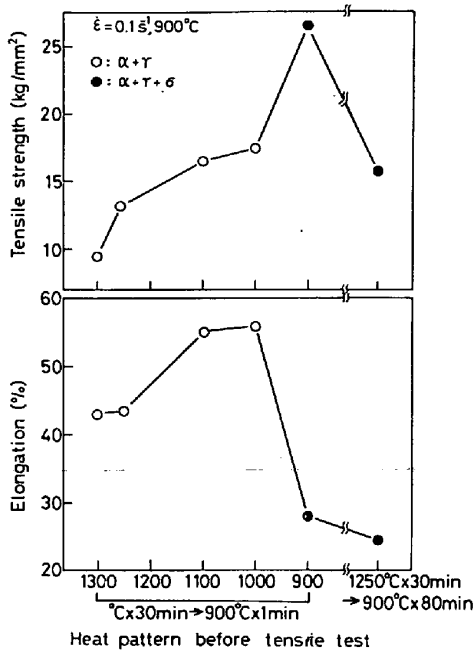


Fig. 8. Effect of heat pattern before a tensile test on tensile properties at 900°C.

られ、多くは α/γ の界面を起点としているように思われた。二相ステンレス鋼では、 α 単相域まで加熱しない限り α 粒の粒成長はほとんど起こらないと思われ、2 相域での加熱、冷却をくり返しても γ 粒の成長、収縮あるいは合体をくり返すのみで大きな変化はみられない。したがって α/γ 界面は凝固時の状態をほとんど受け継いでいることが多く、S などの有害な元素が偏析しやすい性質をもつと考えられる。また結晶構造の違いで変形様式の異なる相の境界でもあることが α/γ 界面から割れ始める原因と考えられる¹⁶⁾。(a) の中では低温加熱の方が強度が高く、伸びも良好であるのは α と γ 相の構成比および γ 相の分散状況の差にあると考えられ、1000~1300°C の範囲では低温加熱ほど γ 相の比率は高く、また γ 相は細かく分散していた。(b) と (c) では破断面の極く近傍以外ではボイドの発生はほとんどみられず、 σ 相を起点とした割れであることは明らかであった。これは σ が非常に脆く早期に破断したため破断部以外は応力がおよばなかつたためと考えられる。

このように、熱間においても σ 相の析出は延性を低下させる。二相ステンレス鋼の熱間加工性を下げる原因としてはこの σ 相の析出以外に、 α/γ 界面への S、O などの有害元素の偏析があることを著者らは見い出している³²⁾が、後者に比して前者の方が圧倒的に害の度合が大きく、熱延実験での耳割れ性の点では少なくとも数%の σ 相が析出すれば熱間加工性が著しく低下することを認めている。

したがってこの種の二相ステンレス鋼の熱間加工は σ 相が析出する以前に終了する必要があると結論される。

3.3.3 破面観察

Photo. 5 は 900°C×30 min の熱処理で数%の σ 相を析出させた後の (a) 室温、(b) 900°C での引張断面の代表例を示したものである。(a) では一見したところ延性的であるが、丸い粒をはぎとつたような形跡がうかがえる。これは、 α/γ の界面に析出した σ 相を起点として島状に存在した γ 粒が除かれた結果と考えられる。(b) でも (a) と状況は類似しているが、(a) よりもマトリックスである α の延性が高いためにこのようにより延性的な状況を呈したものと考えられる。しかし両者で本質的な差は見られず、photo. 5 は延性の良好なマトリックスである α 、 γ 相が σ 相による脆化をカバーしきれなかつた結果であると考えられる。

3.4 冷却中の σ 相の析出

冷却中の σ 相析出挙動は、特に製造の最終段階での製品の σ 脆化防止のための溶体化後の冷却条件、あるいは連続鋳造時のスラブを σ 脆化から防止するための冷却パターンの設定と関連して実用的にも重要である。しかし今までに二相ステンレス鋼における冷却時の σ 相析出挙動を調査した例は見あたらない。 σ 相の析出に伴う体積変化は、フェライト系ステンレス鋼での研究結果²³⁾では $\alpha \rightarrow \sigma$ の反応の際に収縮すると報告されている。また $\alpha \rightarrow \gamma$ でも収縮するので、(1) 式 (3.2 項) の反応ではこの両者がからんだものとなつており、二相ステンレス鋼でも σ 相の析出に伴い収縮するはずである。そこで、連続冷却時の σ の析出を熱膨張測定により調査した。

溶体化熱処理を想定し、1050°C×30 min 加熱後の結果を Fig. 9 に示す。図中⑤、⑥、⑦の試料では明らかに熱膨張に変曲点が認められ、photo. 6 に示すように σ 生成域を通過した⑤、⑦の試料には冷却速度と対応する量の σ 相が認められ、④ではほとんど認められなかつた。また、一部、別に素材より採取した小片を用いて

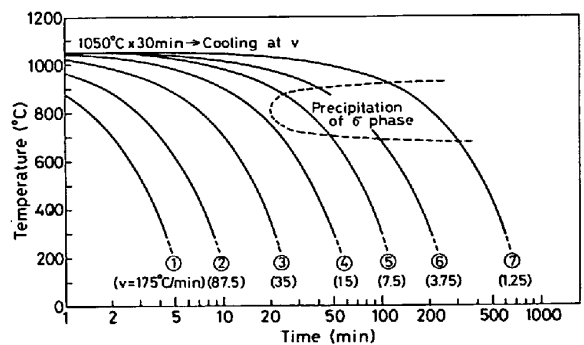


Fig. 9. CCT diagram for σ phase precipitation obtained by dilatometer.

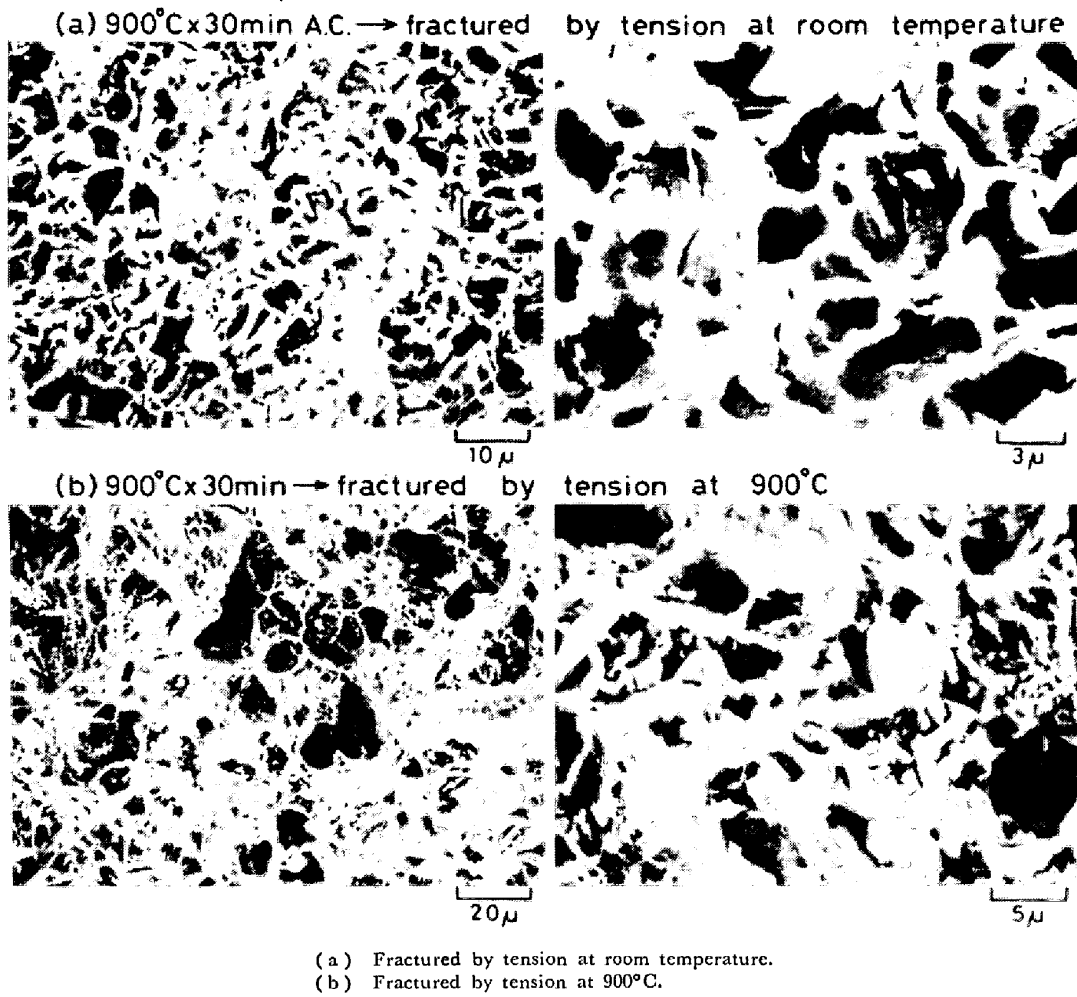


Photo. 5. Scanning electron micrographs of fractured surface in specimens with σ phase precipitation.

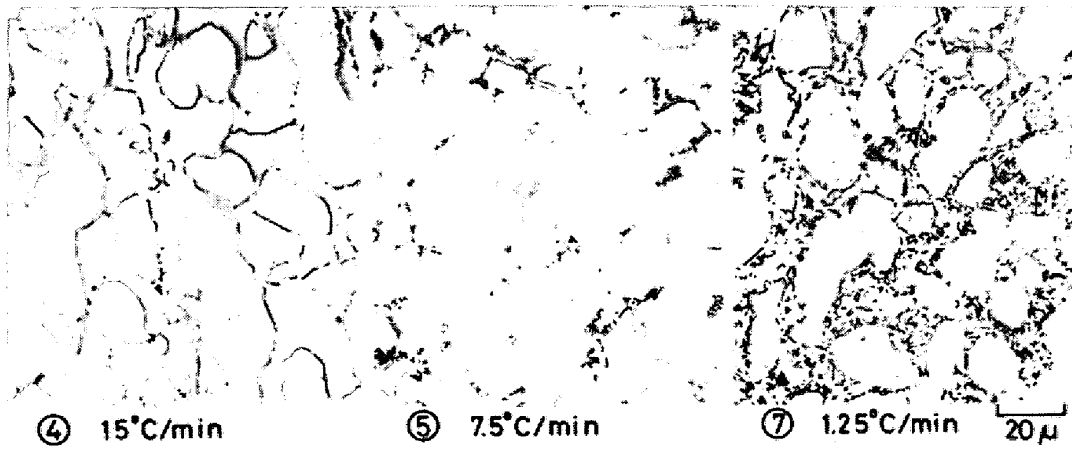


Photo. 6. Microstructures of specimens after dilatometric test.
 Numbers correspond specimen numbers in Fig. 9.

Fig. 9 で σ 生成域を通過したのと同じ冷却速度での冷却途中から水焼入れし、組織観察を行ったが、それらの間にはよい対応が得られた。なお、熱膨張測定の際の寸法変化は長さ 10 mm の試験片に対して 1 μ 程度 (約

0.01%) であつた。以上のことから冷却時の σ 生成温度域は約 700~900°C にあつて、溶体化後の冷却は約 20~30°C/min 以上とすれば冷却中の σ 相の析出を防止できることがわかる。この条件はかなり mild であつ

て、水冷を施せば、少なくとも 200 mm までの厚板が σ 相の析出なしに可能であり、放冷でも 20 mm 厚まで可能である。

連続鋳造時においても、スラブのほとんどの領域で σ 相の析出を防止できることを著者らは確認している。この場合は、 α 単相域を通過するので成分が均一化し、Fig. 9 の CCT 曲線のノーズはさらに長時間側へずれるようである³³⁾。これら σ 相の析出におよぼす種々の因子の影響については別の機会に述べる予定である。

4. 結 論

Fe-27Cr-7Ni-3Mo の二相ステンレス鋼の σ 相析出挙動について調査、検討し以下の結果を得た。

(1) TTT 曲線は C 型となり、ノーズは約 820°C 付近にあつて、約 20~30 min で析出が始まる。

(2) σ 相の析出はまず α/γ の界面で核形成し、これが α 粒内へ成長するとともに、 α 粒内でも析出が始まり、最終的には旧 α のすべてが σ と新しい γ に置きかわる過程を経て進行する。したがって σ 相の析出に伴い、 α 量は減少し、 γ 量は増加する。以上のことから σ 相の析出は、 $\alpha \rightarrow \sigma + \gamma$ の反応で進行が主体であると考えられるが、 $\gamma \rightarrow \alpha \rightarrow \sigma$ の反応も多少加担しているとも思われた。各相の主な元素の分析を行ったところ、 σ では Cr, Mo, W が極端に濃縮した組成となつていた。

(3) 溶体化の後、所定の温度で等温保持したときの σ 相が析出する以前の γ 相の形態は、保持温度が高温で、しかもそこに到る前の冷却速度が速い場合は木の葉状となり、そのままの状態でも σ 相が析出する。そうでない場合の多くは、 γ は丸みを帯びているが、木の葉状から球状化した後で σ 相が析出した。これは保持温度へ冷却したときの過冷度と、温度差による各元素の移動速度の違いで説明される。

(4) σ 相の析出に伴い、室温での硬度はやや上昇するが、衝撃値は数%の析出で極端に低下した。また熱間でも σ 相の析出に伴い強度は上昇し、延性は低下した。このときの破断面はいずれも α/γ の界面に析出した σ 相を起点として島状の γ 粒をもぎとつた形をしており、マトリックスの延性が良好な高温でも、 γ あるいは α が延性を保持していなかつた。

(5) 冷却中の σ 相の析出を熱膨張測定で検出する方法を検討し、マイクロ組織観察結果とにより対応を得た。冷却中の σ 相の析出範囲は約 700~900°C にあるが、約 20°C/min 以上の冷却速度であれば σ 生成域をさげ得ることを確認した。

終わりに、本研究の発表を許可された住友金属工業

(株)中央技術研究所長、小田尚輝博士に感謝致します。また本研究を遂行するにあたり、種々御討論頂いた住友金属工業(株)、中央技術研究所、梅田洋一研究所次長、主席研究員、小若正倫博士をはじめとする関係者各位に厚くお礼申し上げます。

文 献

- 1) 小若正倫: 日本金属学会報, 17 (1978), p. 657
- 2) 鈴木隆志, 長谷川博一, 渡辺三雄: 日本金属学会誌, 32 (1968), p. 1171
- 3) J. HOCHMANN, A. DESESTRET, P. JOLLY, and R. MAYOUD: The International Conference on SCC and HE of Iron Base Alloys, Unieux Firminy, (1973), p. 956
- 4) R. G. GIBSON, H. W. HAYDEN, and J. H. BROPHY: Trans. ASM, 61 (1968), p. 85
- 5) 田村今男, 友田 陽, 山岡幸男, 金谷三郎, 小沢正俊, 赤尾 明: 鉄と鋼, 59 (1973), p. 454
- 6) H. W. HAYDEN, and S. FLOREEN: Trans. ASM, 61 (1968), p. 474
- 7) S. FLOREEN and H. W. HAYDEN: *ibid.*, p. 489
- 8) 泉 久司, 砂田久吉, 篠田軍治: 日本金属学会誌, 35 (1971), p. 324
- 9) H. W. HAYDEN and S. FLOREEN: Met. Trans., 4 (1973), p. 561
- 10) 原田憲二: 防食技術, 26 (1977), p. 721
- 11) 金子 智, 鎌田善博, 原田憲二, 水野 誠: 化学工業, 33 (1969), p. 1041
- 12) 水野 誠, 原田憲二, 永吉克二: 化学工業, 35 (1971), p. 834
- 13) 小若正倫, 長野博夫, 小林大機, 原田 誠: 住友金属, 28 (1976), p. 423
- 14) 水野 誠: 火力発電, 21 (1970), p. 337
- 15) 夏村静雄: ステンレス, 15, (1971) 9, p. 1
- 16) J. W. PUGH and J. D. NISBET: Trans. AIME, 188 (1950), p. 268
- 17) G. M. GORDON: The International Conference on SCC and HE of Iron Base Alloys, Unieux Firminy, (1973), p. 893
- 18) R. G. ELLIS and G. POLLARD: JISI, 208 (1970), p. 783
- 19) F. R. BEEKITT: JISI, 207 (1969), p. 632
- 20) P. JOLLY and J. HOCHMANN: Mem. Sci. Rev. Met., 70 (1973), 117
- 21) 田村今男, 磯上勝行, 牧 正志, 藤原正二: 日本金属学会誌, 40 (1976), p. 353
- 22) 小畑英一, 伊藤一夫, 飯久保伊知人: 電気製鋼, 49 (1978), p. 242
- 23) 熊田健三郎: 日本金属学会報, 2 (1963), p. 261
- 24) 例えば, 長谷川正義監修: 「ステンレス鋼便覧」, (1973), p. 245, [日刊工業新聞社]
- 25) 藤野允克, 松本義朗, 前原泰裕: 鉄と鋼, 65 (1979), S992
- 26) 未発表データ
- 27) A. J. LENA and W. E. CURRY: Trans. ASM,

-
- 47 (1955), p. 193
- 28) K. SHINOHARA, T. SEO, and K. KUMADA:
Trans. JIM, 20 (1979), p. 713
- 29) 熊田健三郎, 辰本宏昭: 日本金属学会誌, 34
(1970), p. 706
- 30) 熊田健三郎: 日本金属学会誌, 30 (1966),
p. 719
- 31) 未発表データ
- 32) 林 豊, 小池正夫, 前原泰裕, 吉田 毅: 鉄と
鋼, 66 (1980), S 536
- 33) 前原泰裕, 小池正夫, 藤野允克, 邦武立郎:
ibid., S 537
-