

二相ステンレス鋼の σ 相析出挙動におよぼす諸因子の影響

前原 泰裕*・藤野 允克*²・邦武 立郎*²

Influence of Various Factors on the Precipitation Behavior of σ Phase in Duplex Phase Stainless Steels

Yasuhiro MAEHARA, Nobukatsu FUJINO, Tatsuro KUNITAKE

Synopsis :

Influence of various factors on the precipitation behavior of σ phase in Fe-25Cr-7Ni-3Mo (A), Fe-23Cr-6Ni (B) alloys have been studied. Results obtained in this study are as follows ;

(1) In the time for the precipitation of σ phase, a longer time more than two order of magnitude is necessary in the steel B than in the steel A. This should be attributed to the difference in chemical compositions between two steels, especially in α phase, where most of σ phase is known to precipitate.

(2) σ phase precipitation is found to be enhanced by hot work of thermal strain as well as cold work. The enhancement effect of cold work is predominant, and the precipitations of σ phase are observed in γ grains as well as in α grains.

(3) The precipitation of σ phase is found to be retarded by the prior heating history; (a) heating at the temperature of α single phase or (b) remelting before σ phase precipitation. Especially, the effect of pretreatment (b) is remarkable. These retardation effects can be ascribed to homogenization of each element by these heat treatment. The difference in case (a) and (b) can result from the degree of their homogenities.

1. 緒 言

二相ステンレス鋼は、そのすぐれた特性^{1)~9)}のために種々の適用分野での需要が増大している^{1)3)10)~15)}。しかし、一方では σ 相が非常に析出しやすい^{3)16)~21)}ので、その析出挙動を基礎的に十分理解しておくことが重要である。著者らは、既に Fe-25Cr-7Ni-3Mo を主成分とする二相ステンレス鋼の σ 相析出挙動に関する基礎的な調査結果を報告した¹⁶⁾。

σ 相析出速度は、種々の因子、例えば加工歪などによって大きな影響を受けるであろうことは、オーステナイト系あるいはフェライト系ステンレス鋼についての研究結果^{22)~26)}から容易に予想される。製造中の σ 脆化に起因するトラブルを防止するには、種々の因子の影響について十分把握しておく必要がある。しかし、従来、二相ステンレス鋼の σ 相析出挙動に影響をおよぼす種々の因子についての詳細は不明である。

本報告では、前報¹⁶⁾で用いたのと同じ鋼および 23Cr-6Ni 鋼を用いて σ 相析出挙動におよぼす種々の因子の

影響を研究し、いくつかの新しい知見を得たので報告する。

2. 実 験

供試材の化学成分を Table 1 に示す。比較のため Ni_{eq} , Cr_{eq} も²⁷⁾併記した。このうち A 鋼は、基本的には前報¹⁶⁾で用いたのと同じである。これらのうち A 鋼は 100 kg 高周波炉で、B 鋼は製造工場の電気炉で溶製した。得られた鋼塊は、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。この段階での顕微鏡組織は、いずれもマトリックスであるフェライト (α) 地にオーステナイト (γ) が島状に存在するもので α と γ の体積比は A 鋼で約 1 : 1, B 鋼では α の方がやや多い構成となっていた。なお A 鋼, B 鋼はそれぞれ約 1300°C, 1250°C 以下室温までは $\alpha + \gamma$ の 2 相であり、それ以上では α 単相となる。

まず、等温保持中の析出挙動におよぼす種々の因子の影響を調べた。素材から所定の寸法の試験材を切り出し、加工あるいは熱処理を施した。方法の概念図を Fig.

昭和 56 年 4 月本会講演大会にて一部発表 昭和 56 年 5 月 20 日受付 (Received May 20, 1981)

*2 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 compositions of steels used (wt%).

Steel	C	Si	Mn	P	S	Cu	Ni	Cr	Mo	W	N	Cr _{eq} *	Ni _{eq} **
A	0.02	0.48	0.94	0.02	0.009	0.49	6.64	25.4	2.96	0.32	0.11	29.6	10.5
B	0.03	0.44	0.38	0.02	0.006	—	6.25	22.5	—	—	0.018	23.2	7.8

* Cr_{eq} = Cr + Mo + 1.5Si ** Ni_{eq} = Ni + 0.5Mn + 30C + 25N

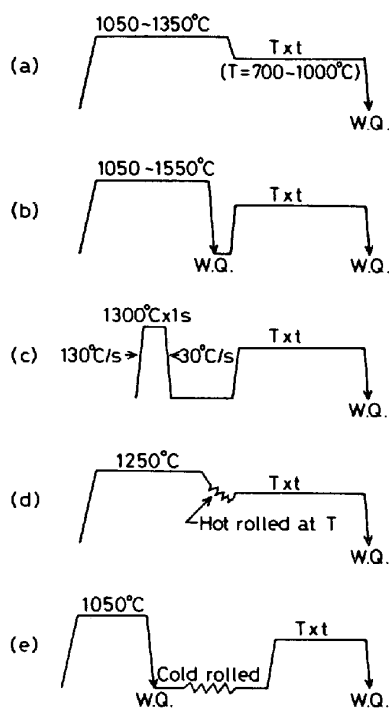


Fig. 1. Procedure of deformation and heat treatment (schematic). A salt bath furnace was used for aging at T in the cases of (a), (b), (d) and (e).

1に示す。まず基本条件として、1250°Cで30min保持の溶体化を行い、700~1000°Cの所定の温度に保持したソルトバス中へ一定時間浸漬した後水冷した (Fig. 1(a))。次に加熱温度を2相域である1050°C、 α 単相となる1350°Cに変え、その影響を調べた。Fig. 1(b)は、加熱温度の影響と焼入歪みの影響をみるためのもので、所定の温度に加熱後水冷し、同様に所定の温度に保持したソルトバス中へ浸漬した。このうち1550°C加熱のものは、熔融状態から α 単相域、2相域を経たあとの析出挙動を調べるために特に行つたものである。この場合、熔融状態からの水冷は困難であるため、直径22mm高さ40mmのアルミナるつぼ中で熔融させた後、約1400°Cまで放冷し、その温度で3min保持して凝固させた後水冷した。Fig. 1(c)は溶接熱影響部(HAZ)の析出挙動を調べるために実験的に再現しようとするものであり、直径10mmの丸棒を圧延方向と平行に採取し、高周波加熱によりHAZを再現した。この場合130°C/sの速度で1300°Cまで加熱後、同温度で1s保持し30°C/sの速度で室温まで冷却した。温度制

御は試験材の表面に点溶接した熱電対で行つた。熱間加工の影響は、1250°C加熱後、所定の温度まで放冷し、1パスで50% (12 \rightarrow 6 μ)の圧下を加え、ソルトバスを用いて同様な処理を施した (Fig. 1(d))。このときの温度測定は放射温度計を用いて行つたが、圧延温度域は所定の温度の約 \pm 20°Cであつた。Fig. 1(e)は冷間加工の影響を調べたもので、最終板厚をそろえるため熱延により所定の板厚とし、1050°Cで30minの溶体化、歪み除去焼鈍後冷間圧延により12.5~80%の加工歪みを加えて厚さ1.4mmの板とし、同様にソルトバスで処理した。

熱処理後の試験片について、顕微鏡組織観察、X線回折法による α 、 γ 、 σ 各相の面積率の測定を行つた。その方法は、前報¹⁶⁾と同様である。また一部、析出物を詳細に観察するため、ディープエッチを行い²⁰⁾SEMで観察するとともに二段レプリカ法で析出物を採取し、電子顕微鏡による電子線回折により同定した。透過電子顕微鏡観察も併せて行つたが、これには、クロム酸カリウムをりん酸に飽和させた液を用いてボルマン法により薄膜を作成した。

次に鑄塊に生成する σ 量と冷却速度との関係を把握するため、素材より小片を切り出し、同様にアルミナるつぼ中で1550°Cに加熱して溶解させた後10~0.5°C/minの一定の速度で冷却し、同様に顕微鏡組織観察、X線回折による相定量を行つた。また一部冷却途中から水冷した試験材の顕微鏡組織観察を行い、CCT曲線を作成した。この場合、凝固が終了した1400°C以下で冷却速度調整を行い、1400°Cまでは放冷(炉冷)とした。

3. 実験結果

3.1 等温保持中の析出速度におよぼす種々の因子の影響

3.1.1 化学成分

Fig. 2はX線回折法により求めた σ 相の面積率と種々の温度での等温保持時間との関係から求めた¹⁶⁾TTT曲線である。5%の σ 相の析出は室温での靱性が極端に低下しはじめる量である¹⁶⁾。A鋼に比して、B鋼での析出は約2桁近く遅い。またノーズの温度もB鋼の方がやや低いようである。この場合、Cr₂₃C₆も認められたが量的には少なく、本研究ではこのことを考慮していな

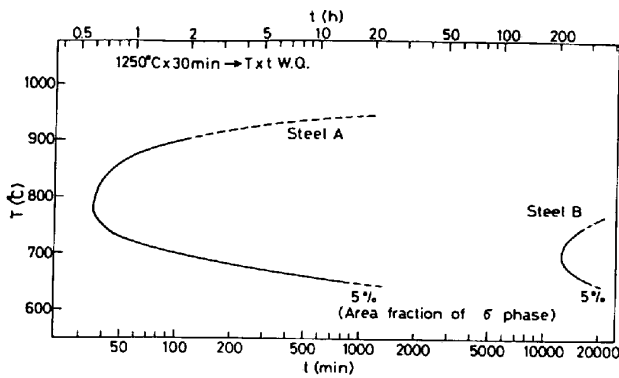


Fig. 2. TTT diagram for σ phase precipitation.

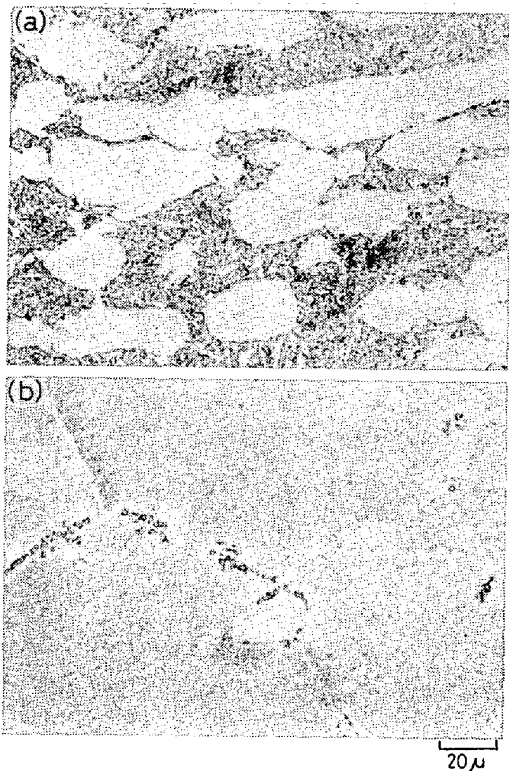


Photo. 1. Microstructures after aging;
 (a) Steel A, 1250°C×30 min+800°C×320 min,
 (b) Steel B, 1250°C×30 min+700°C×240 min.

い. σ 相が析出したときの両鋼の組織の代表例を Photo. 1 に示す (写真中島状に白いのが γ , 黒く見えるのが σ , 中間色が α 相である). A 鋼では前報¹⁶⁾でも述べたように σ 相は α と γ の界面から析出し始め, α 粒内へ析出が進行していたのに対し, B 鋼では様子が少し異なっているように見える. すなわち γ は α 粒界に沿って列状に析出し, α 粒内にも細かく分散して析出している. 旧 α 粒界に沿う γ と α の界面で σ の析出がみられる (写真の黒色の部分). しかし, いずれも α/γ の界面から析出しており, 本質的な差はないと思われる.

A 鋼と B 鋼でのこの析出速度の差は, 化学成分の差に

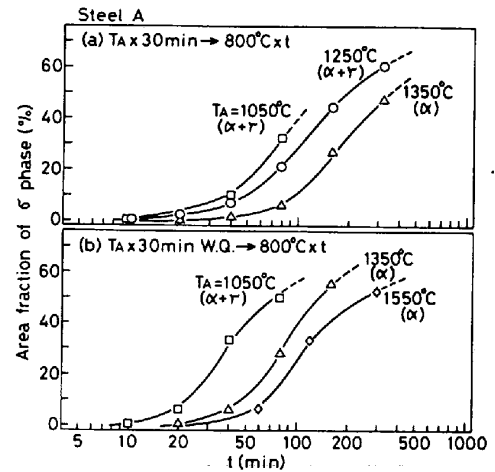


Fig. 3. Change in area fraction of σ phase with isothermal aging at 800°C after various prior heating history. In the case of heating at 1550°C, sample was remelt at this temperature and furnace cooled to 1400°C in order to complete solidification before water quenching.

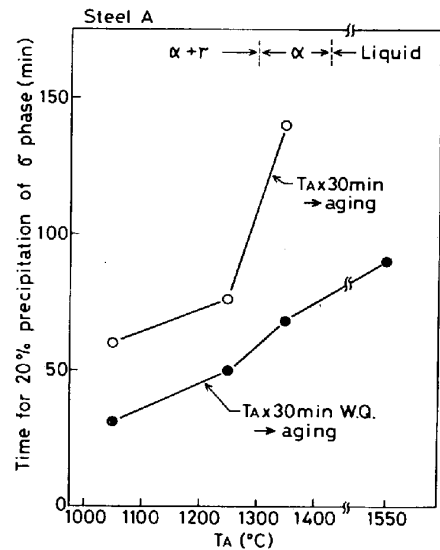


Fig. 4. Effect of prior heating history before aging at 800°C on the precipitation of σ phase. Time for the precipitation was obtained from the data in Fig. 3.

よると考えられ, 二相ステンレス鋼での σ の析出は α からの析出が主体である¹⁶⁾²¹⁾ことから特に α の化学組成の差によるものと思われる.

Fig. 2 の結果から, B 鋼では実用上 σ 脆化によるトラブルが起こる可能性はまず考えられない. 以後, 特にことわらない限り, A 鋼の結果について述べる.

3.1.2 熱履歴の影響

Fig. 2 に示したように, 析出速度がもつとも速い 800°C での等温保持前の熱履歴を種々変えたときの結果を Fig. 3 にまとめて示す. それぞれの析出速度を比較するため, 便宜上 Fig. 3 で 20% の σ 相が析出する時間と

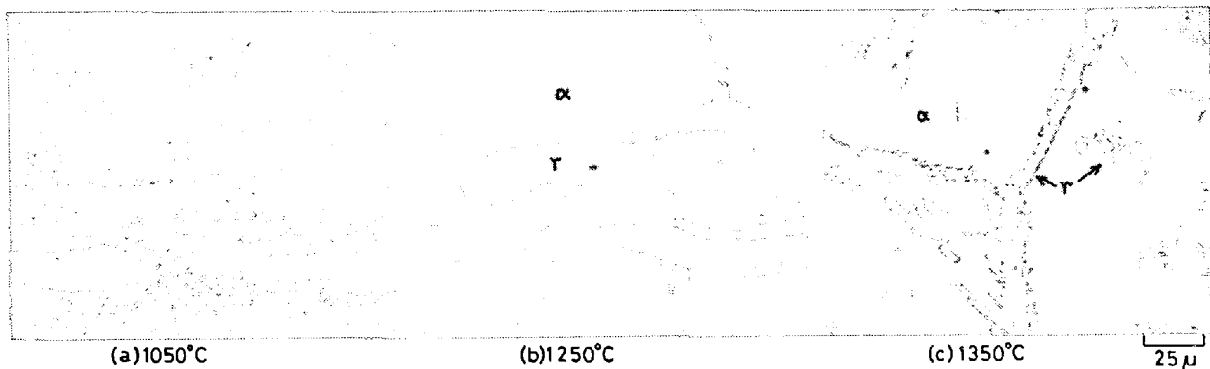


Photo. 2. Microstructures of Steel A after heating for 30 min at various temperatures and water quenching.

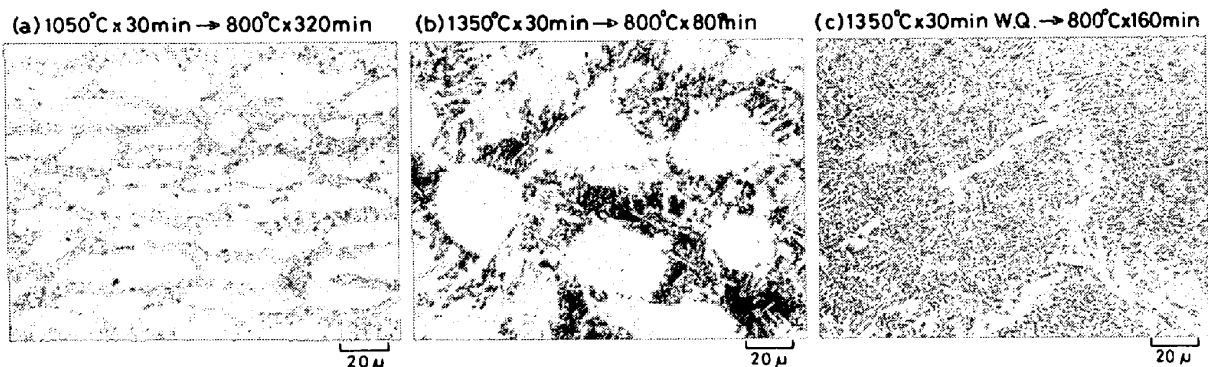


Photo. 3. Microstructures of Steel A after aging at 800°C.

熱履歴との関係を Fig. 4 に整理した。これらから次のことがわかる。まず、同じ加熱条件では加熱後水冷したものの方が加熱後直ちに所定の温度に保持した場合に比べて析出が速い。これは、水冷時に導入された格子欠陥が析出の核形成サイトとなることに起因していると考えられる。次に加熱温度で比較すると同じ 2 相域である 1050°C と 1250°C では 1250°C の方が析出が遅い。この差は、Photo. 2 に示すように 1250°C 加熱の方が γ が粗く σ の主な核生成サイトである α/γ 界面の面積が少ないこと、および σ と γ に相分離することが知られている¹⁶⁾²¹⁾ α の量が多く、したがってフェライト生成元素であり、 σ 相に濃縮する¹⁶⁾ Cr, Mo などの濃度が低いと思われることに起因していると考えられる。1350°C 加熱では温度差以上に大幅に析出が遅れているが、これはこの温度が Photo. 2(c) に示すように、 α 单相域となっていたことによると思われる。Photo. 2(c) に見られる α 粒界に沿う γ は 1350°C からの冷却中に生成したものである。 α 单相域加熱では σ の析出の前に γ の生成過程が必要となることが析出の遅れる主な原因であろう。さらに、1550°C 加熱後 1400°C で凝固させたものでは、同じ α 单相域加熱であるにもかかわらず、1350°C 加熱の場合に比べかなり析出が遅れている。このこと

は、溶接部あるいは铸件に生成する σ 相と σ 脆化を考えた場合に重要であり、その原因については後述する。

1350°C, 1050°C 加熱後 σ 相が析出した後の組織の代表例を Photo. 3 に示す。2 相域加熱では Photo. 3(a) あるいは Photo. 1(a) にも示したように、 σ は α と丸味を帯びた γ の界面から析出し始め、 α 粒内へと析出が進行し最終的には旧 α の全体が σ と新たな γ に変わる。この場合、旧 γ は Photo. 2 (a) の状態をほぼ受け継いだものとなる。 α 单相域である 1350°C 加熱後のものでも、Photo. 3(b) のように旧 γ 粒を残して旧 α が σ と新たな γ に相分離しており、Photo. 3(a) と類似しているが、針状 γ がまず α 粒界から析出し始め α 粒内へと拡がっていくとともに γ は凝集体して粗大化しながら σ が析出して Photo. 3(b) に至ったものである。Photo. 3(c) は同じ 1350°C 加熱であるが 800°C での時効の前に一たん水冷した場合の例であり、 γ が非常に細かく析出し、その後析出した σ も細かく分散している。これは水冷時に導入された格子欠陥が γ の析出核として働くためと考えられる。1550°C 加熱後の σ の析出状況は 1350°C 加熱後のものと類似していた。

なお、Photo. 1(b) の B 鋼での σ 相の析出は、A 鋼の 1350°C 加熱の場合と同様の過程で進行していた。これ

は、B鋼にとって1250°Cがほぼ α 単相となる温度に相当しているためである。Photo. 1(b)は針状 γ が一部分体し、安定な球状の γ と α の界面に σ 相が析出したものであり、A鋼のPhoto. 3(b)の場合でも析出の初期には同様の現象が観察された。

また、再現HAZでの析出は1350°C加熱の場合と類似していることが確認され、むしろ1050°Cの通常溶体化後のものに比べて σ の析出が遅いことがわかった。このことは、実用上極めて重要である。すなわち、多層溶接のHAZの熱サイクルを考えた場合、 σ 相の析出温度域を何回か通過する可能性があるが、1回当たりの時間は非常に短く、溶接終了時までこの温度域にさらされる時間はせいぜい数十秒までと思われる。したがって、通常の場合HAZでの σ 相の析出を心配する必要はないことがわかる。

3.1.3 熱間加工の影響

Fig. 5は800°C, 900°Cでの σ 相析出挙動におよぼす熱間加工の影響を調べたものであり、50%の熱間加工により析出がかなり促進されることがわかる。これは、加工歪みが σ 相析出となるためと考えられ、Photo. 4に例を示すように α/γ 界面からの粒状の析出が目立ち、 α 粒内で細かい γ が生成している点に特徴がありPhoto. 1(a)の場合と異なる。なお、700°C, 1000°Cでは、少なくとも80minまでの保持では σ 相の析出は認められなかった。

σ 相の析出は熱間延性をも劣化させる¹⁶⁾ので、Fig. 5の結果は実用的に重要であり、800~900°Cでの熱間加工には注意を要する。またこの温度域での加工直後遅い速度で冷却するとは σ 相の生成に対しては極めて好都合である。例えばホットコイルの製造では、冷却後硬化、

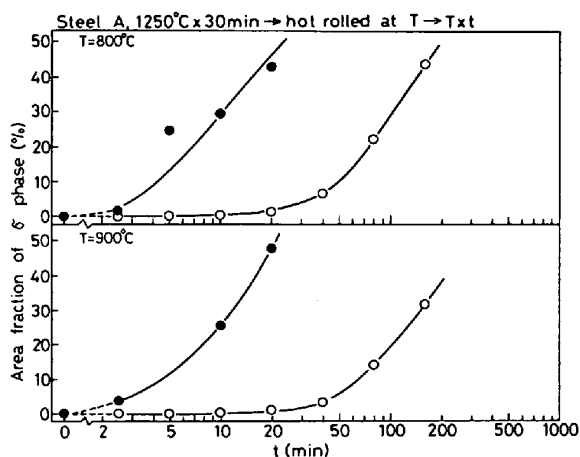


Fig. 5. Effect of hot deformation on the precipitation of σ phase; open: without hot deformation, filled: hot rolled to 50% reduction by 1 pass at T.

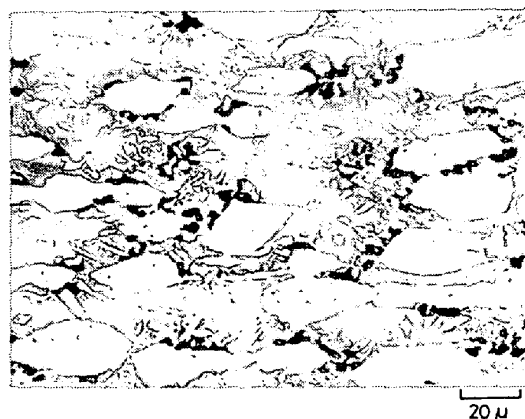


Photo. 4. Microstructure of Steel A after hot deformation and aging; 1250°C×30min+hot rolled to 50% reduction by 1 pass at 900°C+900°C×20min.

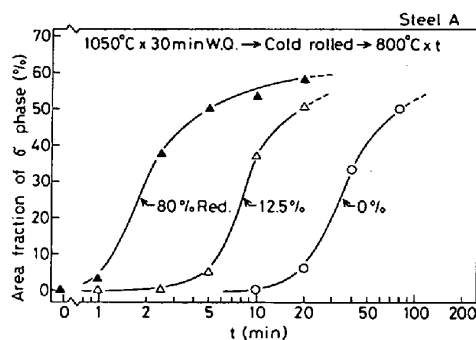


Fig. 6. Effect of cold work on the precipitation of σ phase.

脆化を生ずるのでそのままでは巻き戻しが不可能となる危険もあり、圧延後析出域を強制空冷などにより速く通過させ、低温で巻き取るなどの工夫が必要となろう。

3.1.4 冷間加工の影響

Fig. 6に示すように、冷間加工は著しく σ 相の析出を促進する。特に80%加工したものでは、800°Cでわずか1minの保持により、X線ラインプロファイルからは歪も解放されていないと判断されたにもかかわらず、明らかに σ 相の析出が認められた。Fig. 5およびFig. 6の結果を3.1.2の場合と同様に整理し、Fig. 7を得た。この場合、冷間および熱間加工する前の履歴が異なるのでその分を差し引いて議論する必要がある。12.5%冷間圧延による析出促進の程度は50%熱間加工したものとはほぼ同程度かそれ以下であることがわかる。Fig. 6に対応する組織の例をPhoto. 5に示す。特徴的なことは、 α 粒内に非常に細かく σ が析出し、同時に新たな γ が生成していることと、Photo. 5(d)に見られるように γ 粒内にも析出物の存在が認められることである。Photo. 6はPhoto. 5(d)の試料をディープエッチし、SEMで観察した例である。低倍率では析出物が多

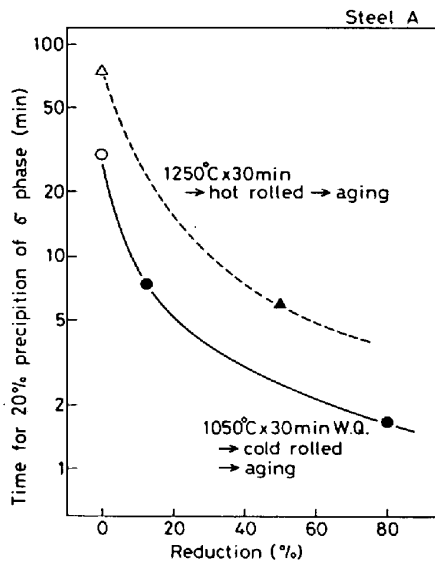
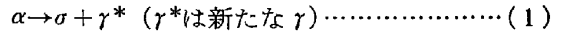


Fig. 7. Effect of deformation before aging at 800°C on the precipitation of σ phase.

いところと少ないところが層状になっているのが認められ (Photo. 6(1)), Photo. 5(d) と対応している。これらは旧 α と γ 相にそれぞれ対応している。高倍率では密度は異なるが、明らかに全域にわたって析出物の存在が認められ (Photo. 6(2)), これらは電子線回折の結果, σ 相であることが認められた。この γ から σ 相が析出する現

象は透過電顕観察によつても確認された。その代表例を Photo. 7 に示す。多くの場合, γ からの析出は粒界あるいは双晶に核形成していた。この現象はオーステナイト系ステンレス鋼で稔野らが報告しているもの²⁴⁾と類似している。

前報で二相ステンレス鋼の σ は主として,



の反応による相分離によつて生成するが, σ 相の析出に伴い, α 量が減少することはともかく, γ が一たん増加し, α 量が 0 に至つた後に減少することから,



の反応も加担しているのではないと述べた¹⁶⁾。今回の組織観察の結果はこのことを支持するものである。

Fig. 6, 7 は強度の冷間加工を受けた後では σ の析出が非常に速くなることを示しており, 溶体化のための昇温過程でも σ 相は析出し得る。しかし, 十分な溶体化温度を確保することによつて処理すればその後は問題がないことを確認している。

3.2 冷却中の析出速度におよぼす加熱温度の影響

Fig. 8 は (a) 1050°C で 30 min 加熱後, (b) 1550°C に加熱し, 溶融後の σ 相析出の CCT 曲線を示す。このうち (a) の加熱は, 前報で述べたように製造時の通常の

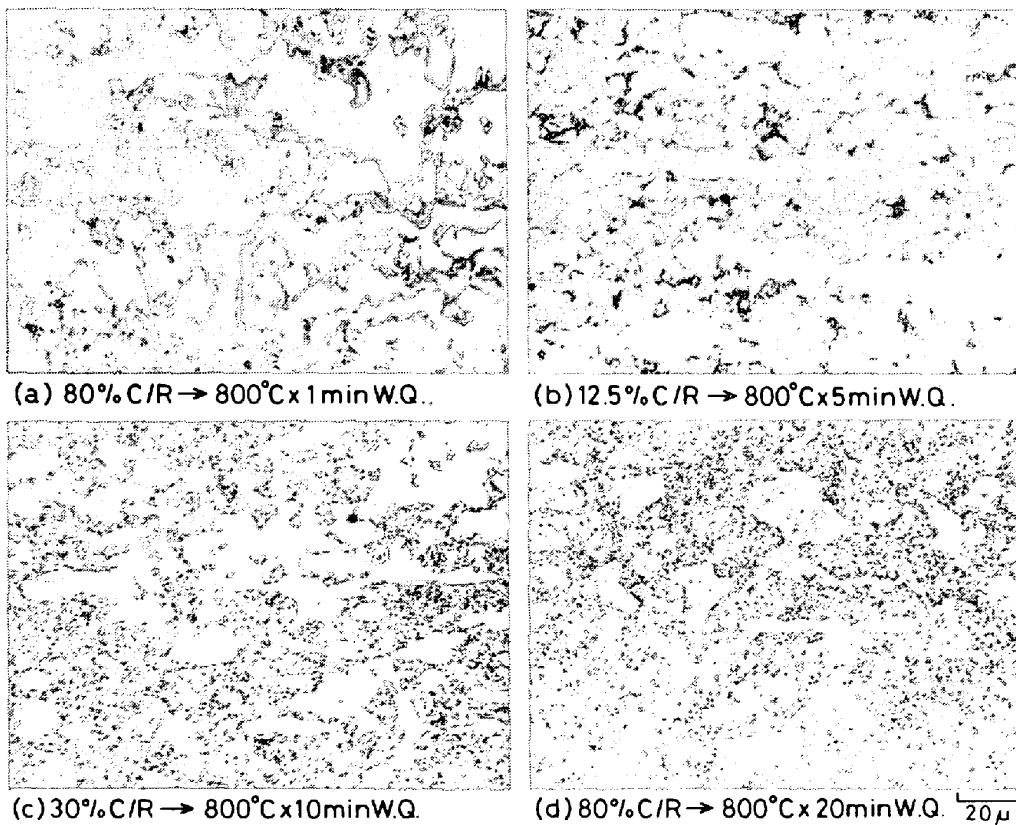


Photo. 5. Microstructures of Steel A after cold work and aging at 800°C; 1050°C x 30 min W. Q. + cold rolled + 800°C x t.

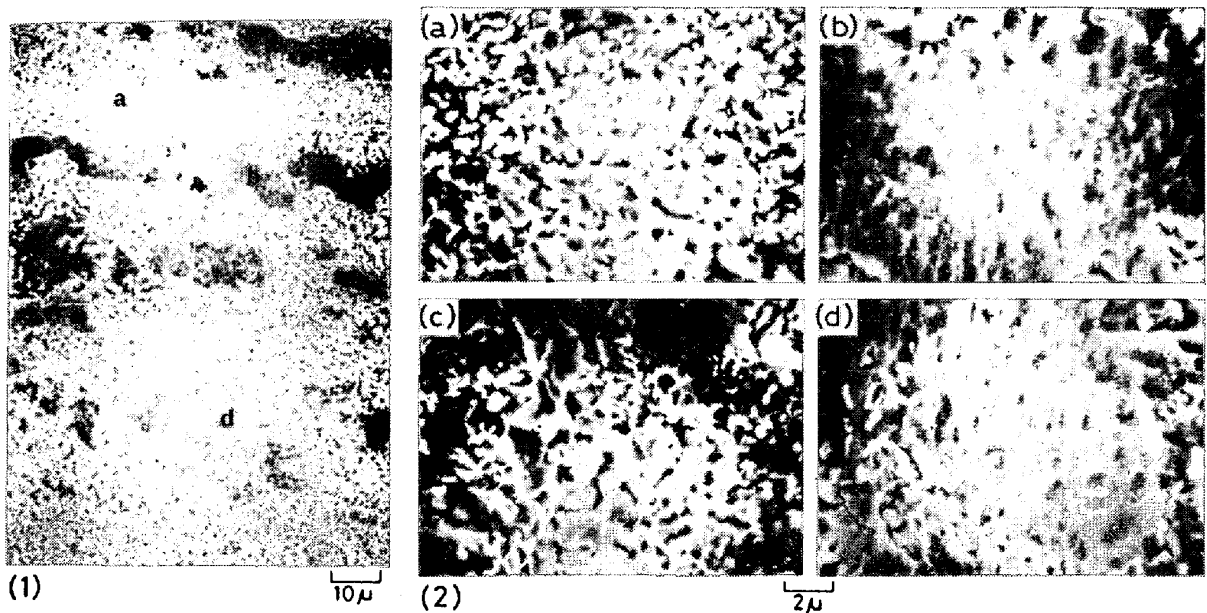


Photo. 6. Scanning electron micrograph of the deep etched specimen, showing σ phase precipitation; Steel A, 1 050°C×30 min W. Q.+cold rolled to 80% reduction+800°C×5 min. The photographs (a)~(d) in (2) are those of higher magnification at a~d in the photograph (1), respectively.

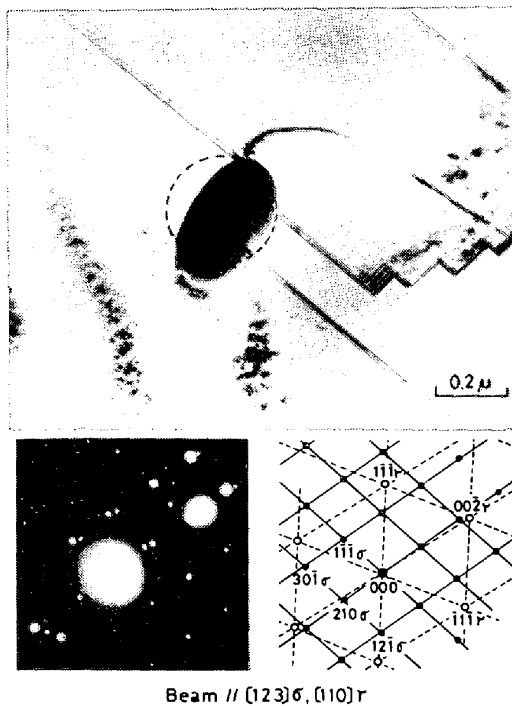


Photo. 7. Example of transmission electron micrograph of Steel A, showing σ phase precipitation in austenite; 1 050°C×30 min W. Q.+cold rolled to 80% reduction+800°C×20 min.

溶体化条件であり、熱膨張測定と顕微鏡組織観察から求めたものである¹⁶⁾。(b)は、鑄塊の冷却を想定しており、溶融状態からの冷却であるため熱膨張測定が困難であつたので、顕微鏡組織観察により判定した。Fig. 8(b)の試料番号と対応する冷却後の組織をPhoto. 8に示すが、③、④、⑤で明らかに σ 相の析出が認められ、

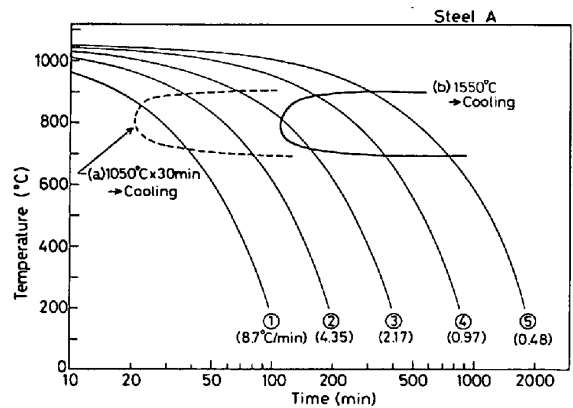


Fig. 8. CCT diagram for σ phase precipitation; (a) after heating at 1 050°C and (b) after remelting at 1 550°C, where time is counted after cooling curve described in the figure crossed 1 050°C.

①、②では認められなかつた。

Fig. 8 から冷却中の σ 相も加熱温度の影響を受け、特に溶融状態からの析出は、2相域加熱のものに比べ、時間で約1桁以上析出が遅いことがわかる。この原因は1 550°C加熱では3・1・2で述べたように化学組成がほとんど均一になつており、 $\alpha \rightarrow \alpha + \gamma$ の相分離過程を経る必要があるためと考えられる。

Fig. 8の結果は、言いかえると鑄塊には σ 相が析出しにくいことを示している。近年、二相ステンレス鋼の需要の拡大から量産化、コスト低減の目的で、従来のインゴット法から連続鑄造法に切り変える動きがある。しかし、 σ 相が析出しやすい鋼種では鑄片に応力がかかる連続鑄造法での造塊は困難と思われていた。Fig. 8は連



Photo. 8. Microstructures of Steel A after cooling at a rate of ② 4.35, ③ 2.17 and ④ 0.97°C/min. Numbers correspond to specimen numbers in Fig. 8.

鑄鋼片を σ 脆化から防止することは通常の冷却条件からみて比較的容易であることを示しており、一部製造工場での実機テストによりこのことを確認している。しかし鑄片の形状、寸法にもよるが、鑄片中心部の一部には σ 相の析出も考えられ、外力のかからない方法での製造が望ましいことは言うまでもない。

4. 考 察

4.1 σ 相析出速度におよぼす歪みの影響

加工歪みは σ 相の析出を著しく促進する(3.1.3, 3.1.4)。また、溶体化処理後の等温保持前に一たん水冷することによってもやはり σ 相の析出が促進される(3.1.2)。このように内部歪みの存在が析出を促進する現象は他にも多く知られている²²⁾²⁶⁾。今回の研究においても同様なことが認められたことになり、現象が速いだけに工業的には非常に重要である。

二相ステンレス鋼における σ 相の析出は、既に前報および3.1.4で述べたように(1)式あるいは(2)式に伴う相分離であり、核生成速度が一定であれば、析出速度は主として個々の元素の拡散挙動に支配されると考えられる。二相ステンレス鋼で σ 相の析出が速い理由として、粒内よりも拡散速度が大きいと考えられる α/γ 界面での拡散および σ 相の核生成サイトとしての α/γ 界面の存在が考えられ、無歪みに近い状態ではここに核生成し、成長し始めることと矛盾しない。冷間加工を加えたあとの等温保持では、 α 、 γ 各粒内での回復、再結晶過程の進行とともに σ 生成元素の凝集がほとんど同一時期に進行する。そして、これらはいずれも各元素の拡散に支配された熱活性化過程であると考えられる。加工を加えたことによる転位などの格子欠陥の存在は、 α 、 γ 粒内の拡散を容易にするであろうし、 σ 相あるいは再結晶の核生成サイトとなることが考えられる。このことに関し、冷間加工後800°Cで等温保持したものについて電顕観察により検討した。 α 粒内では回復が終了する以前

に σ 相が核生成しており、再結晶核の形成はこれよりもかなり遅れていた。この点が、 α 粒内での σ の析出が極めて速い理由であり、再結晶は σ の存在により抑制されているものと考えられる。これらの現象はフェライト系ステンレス鋼での調査結果とも類似している²²⁾。一方 γ 粒内では回復、再結晶の進行に比して σ の析出は遅く、結晶粒界あるいは双晶から σ の析出が認められた。この現象は従来のオーステナイト系ステンレス鋼での調査結果と類似している^{23)~26)}。このように二相ステンレス鋼における σ 相析出に関する問題は少なくとも α 、 γ 粒内では従来の研究結果とメカニズム的には同様であると考えられる。二相ステンレス鋼では α 、 γ の各相は独立に存在するのではなく、 α/γ 界面を介しての元素移動が行われることが決定的に異なる。

熱間加工により σ 相の析出が促進される原因は、大筋では冷間加工と同様に考えられる。しかしこの場合は、導入した歪みの加工中の動的、静的な復旧過程が働き、歪みの蓄積の度合は比較的小さいはずである。しかし、Fig. 7に示したように、熱間加工による析出の促進の程度はかなり大きいことがわかった。これは、冷間加工後の場合と同様に、回復あるいは再結晶よりも先に σ 相の核が形成されるためと考えられる。

4.2 σ 相析出速度におよぼす熱履歴の影響

σ 相の析出は、加熱温度を高くすることにより遅れる。 $\alpha+\gamma$ の2相域では、 γ の分散状況にのみ依存すると考えられ、その影響は小さいが、2相域加熱に比べて α 単相域加熱では σ の析出は、大幅に遅れる。しかも同じ α 単相域を通過したのもでも2相域を経たものと熔融状態から α 単相域に至つたものとは、様子が大きく異なり、熔融状態を経由したときは大幅な抑制効果があることがわかった(Fig. 3, 4)。

その原因は、 α 単相加熱時の各元素の化学成分の均一度の差にあると考えられる。元来、2相状態では α と γ とで化学成分が異なり、 α にはフェライト生成元素であ

る Cr, Mo などが, γ にはオーステナイト生成元素である Mn, C, N などが濃縮している¹⁾¹⁶⁾. この状態から α 单相域温度に加熱すれば, 上記マイクロ偏析は軽減する方向に向うが, それぞれの元素の移動速度は異なるので, C, N などの軽い元素は容易に移動し得るが, Cr, Ni, Mo などは短時間の加熱では熱平衡状態まで十分移動するにはいたらないであろう. したがって α 单相での短時間の加熱では主として C, N などの軽い元素の移動で相変化が行われるものと考えられ, α 域への加熱時にも 2 相域に比べると軽微であるがやはりマイクロ偏析は存在すると考えるのが妥当であろう.

既に述べたように Fig. 4 から, 同じ α 单相域に再加熱しても時効処理前に水冷しない場合の方が σ 相析出の抑制効果が大きいことがわかる. また熔融状態を経た場合の抑制効果の程度を同様に Fig. 4 および Fig. 8 から比較すると, やはり水冷しない Fig. 8 の場合の方がその効果が大きいことがわかる. この原因は, 一たん水冷した場合は, 焼入歪みによる析出への促進作用が働くため現象がぼけてくるためと考えられる.

5. 総 括

Fe-25Cr-7Ni-3Mo(A) および Fe-23Cr-6Ni(B) の 2 種類の二相ステンレス鋼を用いて σ 相析出挙動におよぼす種々の因子の影響を調べ, 以下の結果を得た.

(1) B 鋼は A 鋼に比し, σ 相の析出に 2 桁以上長い時間を要した. σ 相の析出が非常に速い A 鋼との差は, 化学組成, 特に σ 相と γ 相に相分離することが知られている σ 相の化学組成の差に起因すると思われる.

(2) 冷間加工のみならず熱間加工あるいは焼入歪みも σ 相の析出を促進することがわかった. 中でも冷間加工による促進効果は顕著であり, α 粒内での析出に加えて γ 粒内でも σ 相の析出が認められ, 従来知られている $\alpha \rightarrow \sigma + \gamma$ の反応に加えて $\gamma \rightarrow \sigma$ の反応も存在することが認められた. このような内部歪みによる促進効果は, σ 相析出の核形成サイトとしての格子欠陥の存在と, これによる相分離の際の各元素の移動のしやすさに起因するものと考えられる.

(3) σ 相析出温度域に至るまでの熱履歴により析出速度は大きく異なり, 前処理としての加熱温度を高くすることにより析出が遅れることがわかった. これは α と γ とで化学組成が異なるマイクロ偏析が α 单相としたことによつて軽減され, 各元素の濃度が均一化し, σ の析出域で再び γ の生成過程を必要とするためと考えられる. 再溶解では化学組成はほぼ完全に均一化するので σ 相の析出が最も遅れる条件となるのである. このことは铸塊に

は σ 相が析出しにくいことを示しており, σ 相が析出しやすい二相ステンレス鋼の連铸化に際し, 重要な知見となる.

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, 所長西岡邦夫博士に感謝いたします. また本研究を進めるに当たり, 種々御討論いただいた同研究所の梅田洋一研究所次長をはじめとする関係者各位に対し, 心よりお礼申し上げます.

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: 同上, 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, 永吉寛二: 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), p. 1
- 16) 前原泰裕, 小池正夫, 藤野允克, 邦武立郎: 鉄と鋼, 67 (1981), p. 577
- 17) R. G. ELLIS and G. POLLARD: JISI, 208 (1970), p. 783
- 18) F. R. BECKITT: JISI, 207 (1969), p. 632
- 19) P. JOLLY and J. HOCHMANN: Mem. Sci. Rev. Met., 70 (1973), p. 117
- 20) 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
- 21) 小畑英一, 伊藤一夫, 飯久保知人: 電気製鋼, 49 (1978), p. 242
- 22) 熊田健三郎: 日本金属学会報, 2 (1963), p. 261
- 23) 荒木弘安, 藤村全戒, 熊田健三郎: 日本金属学会誌, 42 (1978), p. 844
- 24) S. NENNO, M. TAGAYA, K. HOSOMI, and Z. NISHIGAMA: Trans. JIM, 4 (1963), p. 222
- 25) K. SHINOHARA, T. SEO, and K. KUMADA: Trans. JIM, 20 (1979), p. 713
- 26) A. J. LENA and W. E. CURRY: Trans. ASM, 47 (1954), p. 193
- 27) 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)
- 28) 黒澤文夫, 田口 勇, 松本龍太郎: 日本金属学会誌, 43 (1979), p. 1068