

論文

 δ/γ 2相ステンレス鋼における $M_{23}C_6$ と σ 相の析出

大森 靖也*・前原 泰裕**

Precipitation of $M_{23}C_6$ and σ -phase in δ/γ Duplex Stainless Steels

Yasuya OHMORI and Yasuhiro MAEHARA

Synopsis :

Precipitation of $M_{23}C_6$ and σ -phase during isothermal aging of δ/γ duplex stainless steels has been studied mainly by means of transmission electron microscopy coupled with energy dispersive X-ray analysis. $M_{23}C_6$ particles form either at γ/γ or at γ/δ boundaries. The particles are crystallographically related to either one of the γ grains at γ/γ boundaries or the γ grain at γ/δ boundaries. The $M_{23}C_6$ particles nucleating at γ/δ interface boundaries grow into the untransformed δ -ferrite as an $M_{23}C_6$ /new γ eutectoid structure. The habit plane is the $\{111\}_\gamma // \{111\}_{M_{23}C_6}$, which is most parallel to the edgewise growth direction. Since C atoms forming $M_{23}C_6$ are supplied from the γ behind the eutectoid structure, the reaction will finally stop after entire consumption of C atoms. Then σ -phase particles nucleate on the δ /new γ interface boundary in Nenno orientation relationship with the new γ , and grow into the δ -ferrite as a σ/δ cellular structure with the $(001)_\sigma // (111)_\gamma$ habit plane. In some cases, impingements between σ and γ grains nucleating separately occur, and result in a tangled eutectoid structure without any specific orientation relationship. Since the partition of alloying elements between γ and δ -ferrite phases accelerates precipitation of both $M_{23}C_6$ and σ -phase, the solution treatment in the δ -ferrite single phase region largely retards these reactions.

1. 結 言

$M_{23}C_6$ や σ 相の析出は材料の性質, 例えば応力腐食割れや靱性に対して大きな影響を与えることが知られており^{1)~6)}, 特に2相ステンレス鋼においては σ 相の析出が速いので熱間加工性の点でも問題となることがある^{6)~14)}. これらの析出挙動は, 実用的見地からのみならず多くの研究対象となつてきた⁶⁾. オーステナイトステンレス鋼においては, 特にその形態学的あるいは結晶学的な検討が進められ, 粒界に析出する $M_{23}C_6$ は隣接する一方の結晶粒と平行な結晶方位関係 (cube/cube orientation) をもつことが知られている^{15)~18)}. σ 相の結晶学的関係については, 冷間加工した γ 相の粒内に析出する σ 粒について NENNO らが検討し¹⁹⁾²⁰⁾, 次の γ/σ の結晶方位関係が得られている.

$$(111)_\gamma // (001)_\sigma$$

$$[\bar{1}01]_\gamma // [110]_\sigma$$

これらの析出が γ/γ 粒界ではなく主に δ/γ 界面で起こる2相ステンレス鋼で上記のような現象がどう異なってくるのかについても興味をもたれ, 電子顕微鏡観察によつて, δ/γ 界面から δ -フェライト中へ成長した $M_{23}C_6$ と新たに生成した γ とのセル組織の形成に引き続

いて σ 相が析出することが報告されている⁸⁾⁹⁾²¹⁾. この場合の板状 $M_{23}C_6$ と新たに生成した γ との間には上述のオーステナイトステンレス鋼の場合と同じ平行な結晶方位関係が存在する⁸⁾⁹⁾. また σ 相の析出に関しては, $M_{23}C_6$ と新しい γ とのセル組織の先端に生成した σ 粒と新しい γ 相との間に NENNO の関係が成立するという報告もある⁸⁾ が, それらの間には特定の方位関係がないとする報告もある¹⁷⁾. このように σ 相析出の結晶学については今なお不明な点が多い. $M_{23}C_6$ や σ 相の成長機構を理解するために重要となる合金元素の分配についても明らかにせねばならない点が多い. これらの点を明らかにするために, C含有量の異なる2種類の δ/γ 2相ステンレス鋼を用いて, 等温時効による組織変化を主としてエネルギー分散型X線分析機能を備えた透過電子顕微鏡を用いて詳細に検討した.

2. 実験方法

C量の異なる2種類の鋼を用意した. その化学成分を Table 1 に示す. これらを熱間圧延によつて厚さ 10 mm の鋼板とし 1323K および 1623K で 30 min 溶体化し水中に焼入れた. 溶体化材より幅 30 mm, 長さ 50 mm の試験材を切り出し, 塩浴炉を用いて 943~1193K

昭和 58 年 6 月 6 日受付 (Received June 6, 1983)

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

** 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)

Table 1. Chemical compositions of steels used. (wt%)

Steel	C	Si	Mn	P	S	Cu	Ni	Cr	Mo	W	N
A	0.017	0.47	0.86	0.010	0.004	0.48	6.47	24.7	2.85	0.29	0.106
B	0.10	0.43	0.90	0.011	0.005	0.47	6.40	24.9	2.80	0.28	0.116

の所定の温度で所定の時間等温時効した。

$M_{23}C_6$ と σ 相を既報¹⁾ で述べた X線回折法によつて定量した。組織観察は光学顕微鏡と透過型電子顕微鏡 (TEM) により行つた。光学顕微鏡観察には KOH 水溶液中での電解腐食によつて組織を現出し、TEM 観察には 10% HCl₄ と CH₃COOH 溶液を用いたジェットポリッシュ法によつて薄膜を作成し、日立 H-700H 型電子顕微鏡を用いて加速電圧 200 kV とし、TEM および STEM-EDX モードを併用して組織観察と分析を行つた。

3. 実験結果

3.1 光学顕微鏡観察と X 線回折

Photo. 1 は A, B 両鋼を 1073K で 1 min 時効したときの組織におよぼす溶体化処理温度の影響を示す。A 鋼 (0.02% C) を δ/γ 2相域である 1323 K で溶体化した場合は、 γ 相の分散形態は熱延ままの状態と類似しており、圧延方向に展伸した島状オーステナイトがやや球状化したものとなつている (Photo. 1(a))。B 鋼 (0.1% C) においては γ 相の量が A 鋼に比べてやや多かつたが、Photo. 1 (a) と類似の組織が観察された。一方 δ 単相域である 1623K で溶体化した場合には粗大化した等軸 δ -フェライト粒と時効温度への再加熱中に生成した Widmanstätten 状の γ 相が δ 粒内および δ 粒界に沿つて析出している (Photo. 1(b), (c))。この場合も γ 相の量は C の増量によつて増加している。

943~1193K 時効による $M_{23}C_6$ と σ 相の析出速度を 1323K および 1623K で溶体化したもののそれぞれに

ついて X線回折法により決定した。A, B 両鋼について得られた TTP 曲線 (Time-Temperature-Precipitation diagram) を Fig. 1 (a), (b) にそれぞれ示す。いずれも $M_{23}C_6$ の析出量は極めて少なく、定量的な解析は困難であつたので、C 量の多い B 鋼について {440} $M_{23}C_6$ の回折線の検出限界のみを用いて作成した $M_{23}C_6$ の TTP 曲線を Fig. 1 (b) に示した。これらより $M_{23}C_6$ の析出は σ 相の析出に先行して起こり、 δ 単相域である 1623K で溶体化した後の等温時効による δ -フェライトの σ と γ 相への相分離は δ/γ 2相域で溶体化したものに比べ大幅に遅れることがわかる。また C 量を 0.017 から 0.10% へと増量することによつて σ 相の析出がやや遅れる傾向が認められる (Fig. 1 (a) と (b) の比較)。

3.2 透過電子顕微鏡観察

δ 単相域で溶体化した場合には、Photo. 2 に示すよ

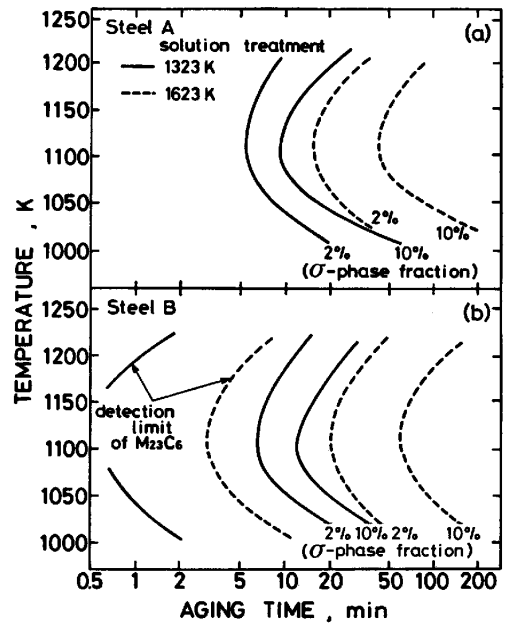
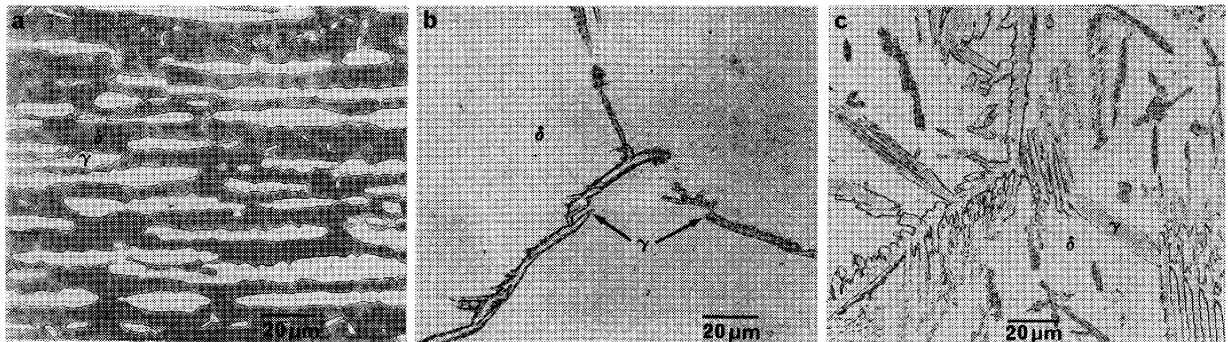


Fig. 1. C-curves for the precipitation of $M_{23}C_6$ and σ -phase. (a) Steel A, (b) Steel B.



(a) Steel A (0.02% C); 1323 K (b) Steel A (0.02% C); 1623 K (c) Steel B (0.1% C); 1623 K.

Photo. 1. Microstructures of the specimens aged at 1043 K for 1 min. Solution treatment temperature are indicated.

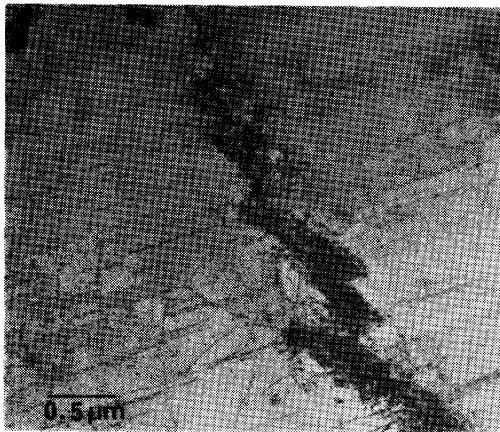


Photo. 2. Formation of γ laths from the super-saturated δ -ferrite matrix on reheating to aging temperature. (Steel B, solution-treated at 1623 K and aged at 1023 K for 1 min.)

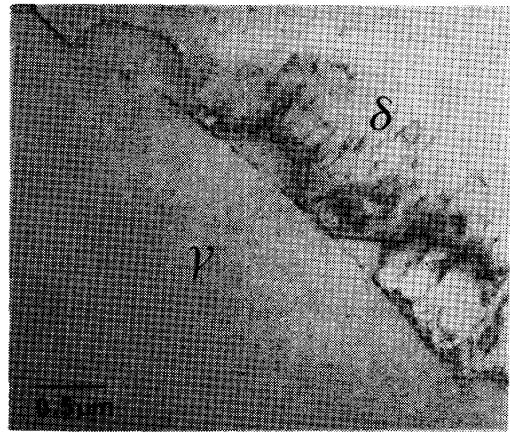


Photo. 4. Migration of γ/δ interface boundary in a low carbon Steel A during aging. (Solution-treated at 1323 K and aged at 1123 K for 2.5 min.)

うに針状の γ 相が時効温度への再加熱中に δ -フェライト粒内および粒界に生成し、これらの γ 粒から多くの転位が発生しているのがわかる。この結果は $\delta \rightarrow \gamma$ 変態が比較的低温で起こっていることを示している。 δ/γ 2相域で溶体化した場合にはこのような現象は認められなかつた。

このように溶体化温度を変えて等温時効初期段階の γ の析出形態を変えてもその後の $M_{23}C_6$ や σ 相析出の結晶学や形態には影響が認められなかつた。1073K付近での等温時効により、 $M_{23}C_6$ は σ 相の析出に先行して γ/γ 粒界や δ/γ 界面に核生成する。Photo. 3はB鋼(高C鋼)の時効初期に γ/γ 粒界に析出した $M_{23}C_6$ の例を示したものであり、 $(111)_\gamma$ 、 $(02\bar{2})_\gamma$ を含む3ビーム条件となつている。 $M_{23}C_6$ と写真上方の γ 粒との間に

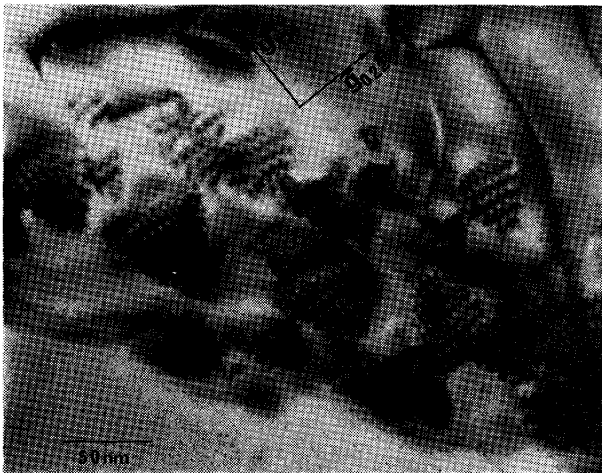


Photo. 3. Precipitation of $M_{23}C_6$ particles on a γ/γ boundary. Micrograph was taken in three beam condition and the \vec{g} vectors are $[111]_\gamma$ and $[02\bar{2}]_\gamma$. (Steel B, solution-treated at 1323 K and aged at 1073 K for 60 min.)

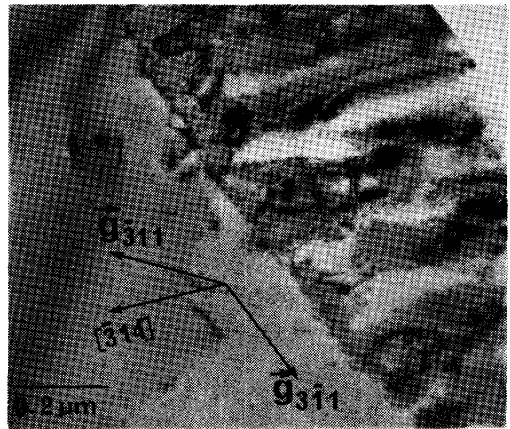


Photo. 5. Eutectoid decomposition of δ -ferrite into $M_{23}C_6$ /new γ cellular structure during aging in a high carbon Steel B. (Solution-treated at 1323 K and aged at 1073 K for 7.5 min.)

平行な関係が満たされている。 $(111)_\gamma \parallel (333)_{M_{23}C_6}$ および $(02\bar{2})_\gamma \parallel (06\bar{6})_{M_{23}C_6}$ による平行なモアレフリンジが \vec{g} ベクトルと垂直に認められ、フリンジの間隔はそれぞれ13.5、8.2 nmである。A鋼(低C鋼)の δ/γ 界面に析出した $M_{23}C_6$ の例をPhoto. 4に示す。 δ/γ 界面が旧界面に $M_{23}C_6$ 粒子を残して δ -フェライト側へはり出しているのが認められる。高C材(B鋼)では δ/γ 界面に析出した $M_{23}C_6$ は δ -フェライト粒内へと成長し、 $M_{23}C_6$ と新たに生成した γ との共析組織が生成していた(Photo. 5)。回折条件は $(3\bar{1}1)_\gamma$ と $(\bar{3}11)_\gamma$ を含む3ビーム条件であり、 $M_{23}C_6$ と新たに生成した γ とに平行な結晶方位関係が認められる。新たに生成した γ と時効前に存在していた γ とは同じ方位関係にあることが弱い $(002)_\gamma \parallel (006)_{M_{23}C_6}$ 反射を用いた暗視野像での観察によつて認められた。また \vec{g} ベクトルと $(3\bar{1}1)_\gamma \parallel (9\bar{3}3)_{M_{23}C_6}$ と $(\bar{3}11)_\gamma \parallel (933)_{M_{23}C_6}$ によるモアレフリンジと垂

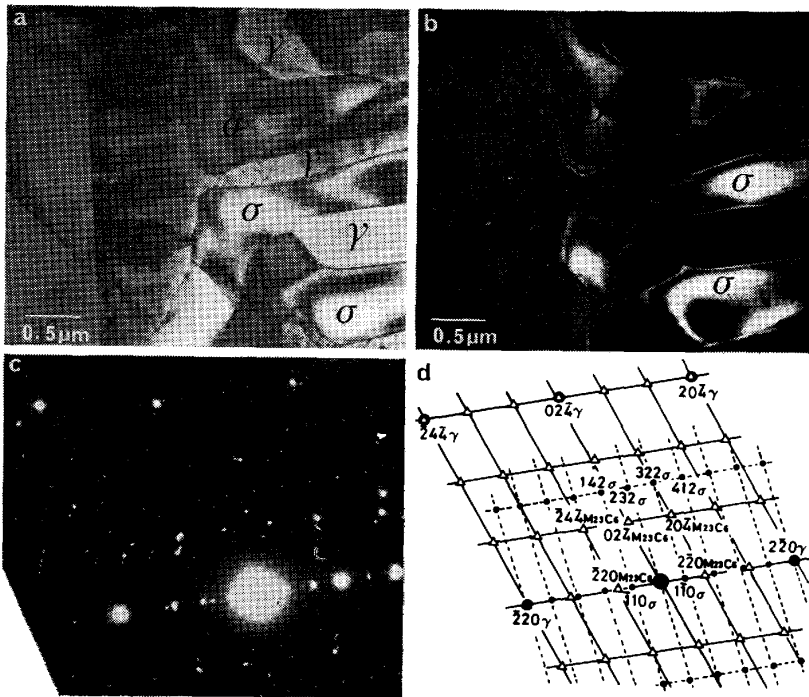


Photo. 6. Nucleation of σ/γ cellular structure at δ /new γ interface boundary. (a) Bright field image, (b) dark field image using a $(3\bar{3}0)_\sigma$ reflection, (c) selected area diffraction pattern of the area shown in (b), and (d) schematic representation of the diffraction pattern. (Steel B, solution-treated at 1323 K and aged at 1073 K for 7.5 min.)

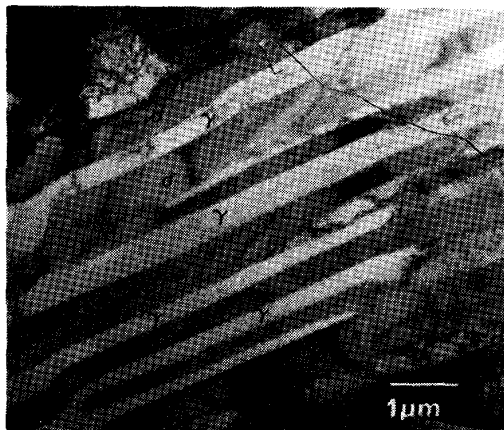


Photo. 7. Cellular structure comprising new γ - and σ -phases in NENNO orientation relationship. (Steel B, solution-treated at 1623 K and aged at 1023 K for 100 min.)

直な方向とのわずかなずれが認められる。

σ 粒は通常新しく生成した γ と δ -フェライトの界面に、 γ との間に NENNO の結晶方位関係をもつて核生成し、 δ -フェライト中へ新しい γ と σ 相とに相分離する共析反応を起こしながら成長する (Photo. 6)。この反応により最終的には Photo. 7 に示すように炭素鋼のラメラパーライトと類似したセル組織が形成される。板状 σ 相の晶癖面はほとんどの場合 $(001)_\sigma \parallel (111)_\gamma$ 面であった。しかしある場合には σ 粒は時効中に他の γ 粒に突き当たつて、 γ と δ の界面に沿つて成長し始める。この場合は粗大な σ 粒となつて γ との間に結晶方位関係は認められない。一例を Photo. 8 に示す。この場合、 σ 粒は γ 粒 (γ_A と呼ぶ) と接して NENNO の関係¹⁹⁾²⁰⁾をもつて核生成するが、これが γ_A と双晶の関係にある γ_B に沿つて成長を始めると σ と γ_B との間には何らの結晶方位関係も存在しなくなる。Photo. 9 には析出末期段階に見られる σ/γ 共析組織の一例を示す。組織は

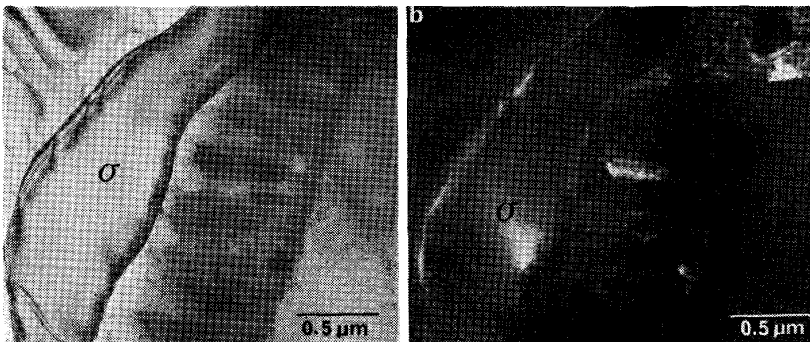


Photo. 8. Formation of coarse σ -phase particles at δ /new γ interface. (a) Bright field image and (b) the dark field image using the reflections from γ_A and σ -phase. The γ shown as γ_A in (b) and σ -phase are in NENNO orientation relationship, and γ_B is twin-related to γ_A . (Steel B, solution-treated at 1323 K and aged at 1073 K for 7.5 min.)

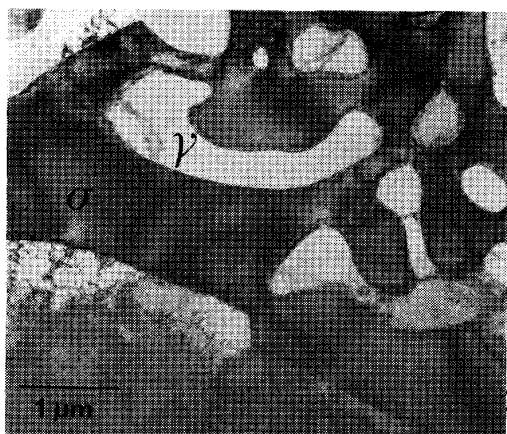


Photo. 9. σ /new γ eutectoid decomposition product without any specific orientation relationship. (Steel A, solution-treated at 1323 K and aged at 1073 K for 20 min.)

複雑で σ と γ とが絡み合っており、何らの結晶方位関係も認められなかった。

3.3 STEM-EDX による各相の分析

δ/γ 2 相域で溶体化した試料の各相の化学組成を STEM-EDX で分析したところ、Cr や Mo などのフェライト生成元素は δ -フェライト中に富化され、Ni は γ に富化されていることが確認された。同様な分析をやはり 1323K で溶体化後 1073K で 100 min 時効した B 鋼について行つた結果を Photo. 10 に示す。番号 3 で示す $M_{23}C_6$ 粒子では Cr 含有量が極めて高く 68% にもなっており、Mo 濃度も同様に高い。 σ 相では Cr, Mo 濃度が高くなっており、Ni 濃度が低く、 γ では逆の傾向を示している。このようにして各相の Cr, Mo, Ni 濃度を測定した結果を Fig. 2 にまとめた。これより元素分配におよぼす溶体化温度の影響が大きいことがわかる。例えば、 δ 単相域である 1623K で溶体化後 1073 K で 1 min 時効したものでは 2 相域である 1323K で溶

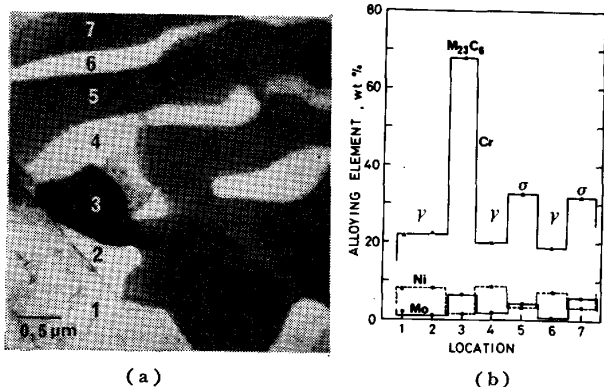


Photo. 10. The partition of alloying elements among γ , σ and $M_{23}C_6$ particles in Steel B aged at 1073 K for 100 min after solution treatment at 1323 K. (a) STEM image, and (b) EDX analysis.

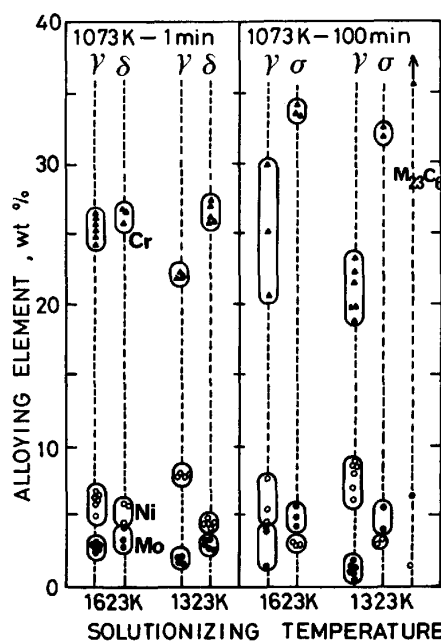


Fig. 2. EDX analyses of alloying elements in various phases.

体化したものに比べて δ , γ 両相への元素分配の程度が著しく小さい。しかしながら σ 相中の合金元素濃度は溶体化温度によつてほとんど影響を受けず、その平均組成は 58%Fe-33%Cr-5%Mo-3%Ni-1%Mn であつた。1073K で 100 min 時効した B 鋼の γ 中の元素濃度のばらつきが大きく、しかも溶体化温度の上昇によつてその程度が大きくなつている。

4. 考 察

4.1 γ/γ 粒界および γ/δ 界面への $M_{23}C_6$ の析出

γ/γ 粒界に析出する $M_{23}C_6$ は一方の結晶粒と平行な結晶方位関係にあり^{15)~18)}、その関係が 0.6° ねじれたものもあることがよく知られている¹⁸⁾。しかし、本実験においてはそのようなねじれは、少なくとも γ/γ 粒界への $M_{23}C_6$ の析出の初期段階においては認められなかった (Photo. 3)。すなわち、 $(111)_\gamma \parallel (333)_{M_{23}C_6}$ と $(2\bar{2}0)_\gamma \parallel (6\bar{6}0)_{M_{23}C_6}$ とから生ずるモアレフリンジの法線は \vec{g} ベクトルとほとんど平行であつた。平行なモアレフリンジの間隔 D は次式で与えられる。

$$D = \frac{d_1 d_2}{|d_1 - d_2|} \dots \dots \dots (1)$$

ここで d_1, d_2 はそれぞれの注目する回折面の面間隔である。X 線回折によつて求めた γ 相および $M_{23}C_6$ の格子定数、 3.613 と 10.679 \AA を用いれば、(1) 式は $(111)_\gamma$ と $(2\bar{2}0)_\gamma$ についてそれぞれ $D=13.8, 8.9 \text{ nm}$ を与える。これらの値は実験で求めた $13.5, 8.2 \text{ nm}$ と極めてよく一致する。 γ/γ 粒界に生成した $M_{23}C_6$ 粒

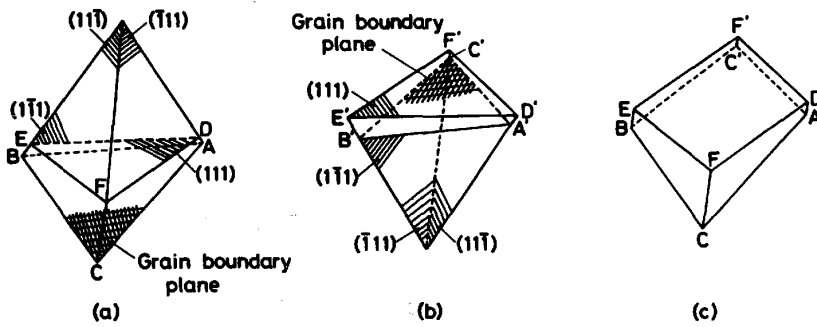
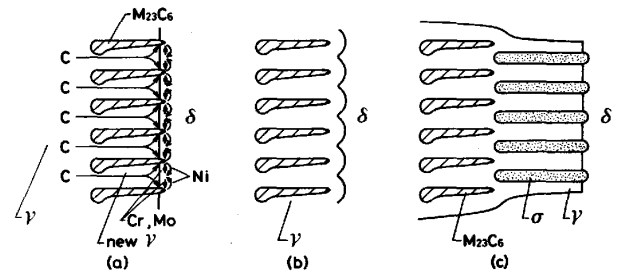


Fig. 3. Schematic illustration of $M_{23}C_6$ precipitation on γ/γ boundary. (a), (b) : triangular shape, (c) : approximately cubic shape comprising (a) and (b).

子の形は、マトリックス中の転位上に生成したものが BECKITT らが報告している¹⁶⁾ ようにほぼ立方体をして いたのとは対称的に、LEWIS らの解析¹⁵⁾、すなわち界面 のすべてが $\{111\}$ タイプの面から成つてているとして説明 できる。しかしながら、原子の拡散が容易に起こるラン ダムな粒界に析出物が生成するので、粒界上の $M_{23}C_6$ は Fig. 3(a), (b) に示すように、多くの場合粒界面 ($\triangle ABC$) とこの粒界面と平行に近いひとつの $\{111\}$ 面 ($\triangle DEF$) を有する板状を呈するのであろう。このタイプ の $M_{23}C_6$ は Photo. 3 に多く認められる。また Fig. 3(c) に示すようなほぼ立方形のもは、上記の三角柱 状のもの組み合わせによつてでき得ることに注目する 必要がある。 γ と $M_{23}C_6$ との原子配列のずれの観点か ら、これらの $M_{23}C_6$ 粒子は $\{111\}_\gamma$ 面に沿つて成長す るであろう。このように $M_{23}C_6$ が成長する面は粒界と はややずれている。このずれによる界面エネルギーの損 失を解消するために、析出物の成長に伴つて粒界が移動 する必要があり、その結果、時効によりいわゆるジグザ グ界面^{22)~24)} が形成されるものと考えられる。

一方、 δ/γ 界面に生成する $M_{23}C_6$ 粒子の形態は C 含 有量の影響を大きく受ける。低 C の A 鋼では $M_{23}C_6$ は 界面に析出して近傍の δ -フェライト中の Cr, Mo 濃度 を減少させ δ -フェライトは不安定となり γ 相の析出が 起こりやすくなるであろう。また界面移動を $M_{23}C_6$ 粒 子がピン止めする効果はその粒子の粗大化によつて軽減 されるので、Photo. 4 に示したように γ 粒は δ -フェ ライト側へはり出すであろう。これに対し、高 C の B 鋼 では δ -フェライトの $M_{23}C_6$ と γ へ相分離する共析反 応が γ/δ 界面析出に続いて起こる。 γ/δ 界面は板状 $M_{23}C_6$ の成長につれて δ -フェライト側へ移動するので 当然のことながら同時に生成する新しい γ の方位は時効 前の γ と同じ結晶方位になる。トレース解析によつて調 べたすべての場合において、共析組織中の板状 $M_{23}C_6$ の 晶癖面の法線方向は共析組織の成長方向である δ と共 析の界面の法線とできるだけ垂直に近い $\{111\}_\gamma \parallel \{111\}_\delta$ $M_{23}C_6$ 面となつて いるとして説明できる。この事実は合



(a) Edgewise growth of $M_{23}C_6/\gamma$ eutectoid structure with the diffusion paths for alloying elements. (b) Final morphology of $M_{23}C_6/\gamma$ eutectoid structure. (c) Nucleation and growth of σ/γ eutectoid structure.

Fig. 4. Schematic illustration for the growth of the $M_{23}C_6/\gamma$ and the σ/γ eutectoid structures.

金元素の分配が、Fig. 4 (a) に示すように移動する $M_{23}C_6$ と γ のセル組織と δ -フェライトの界面の先端で 起こることを示している。この様子は低合金鋼のパーラ イト反応と類似している。モアレフリンジの法線はとき には g ベクトルからのねじれを生ずる。そのようなずれ は PUMPHREY らが指摘している¹⁸⁾ ように界面転位のら せん成分に起因するものと考えられる。

しかしながら、 δ -フェライトの $M_{23}C_6$ と γ 相への相 分離を続けるためには、C 原子は成長する共析組織の背 後の γ からの拡散によつて供給されねばならない (Fig. 4(a))。この供給には限りがあるので、この反応の速度 は時効の進行に伴つて遅くなり、最終的には、オース テナイトステンレス鋼で菊池らが報告している²⁵⁾ 板状 Cr_2N を含むセル組織の形成が N 原子の供給によつて 決定される場合と同様に停止する。

4.2 σ 相の析出

σ 相粒子は、 $M_{23}C_6$ と新たに生成した γ の共析組織の 成長がほとんど終了してから後に新しい γ と δ -フェ ライトの界面に核生成し、 δ -フェライト側へ成長する (Fig. 4(c))。 σ 相中に富化される元素はほとんどフェ ライト生成元素である¹¹⁾¹⁹⁾ が、 σ 相の δ -フェライト粒内 からの析出は認められなかつた。この事実は他の因子、 例えば結晶学的な要素が σ 相の析出を支配していること を示している。事実、オーステナイトステンレス鋼中に

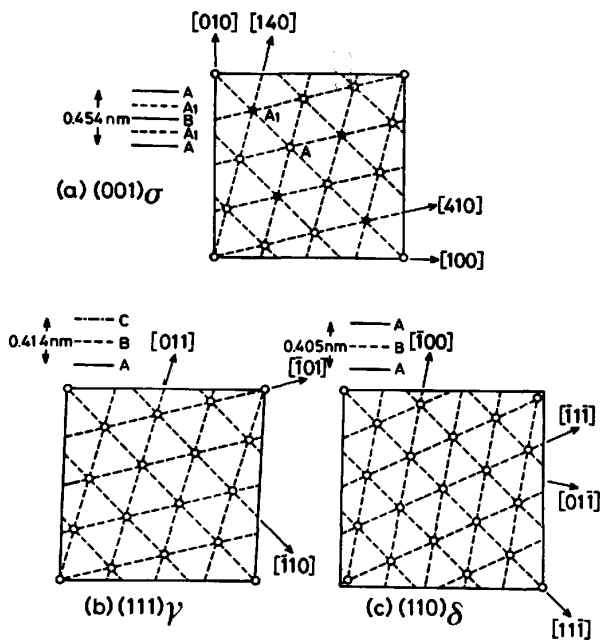


Fig. 5. Atomic configurations on (a) successive two (001) $_{\sigma}$ planes, (b) (111) $_{\gamma}$ plane and (c) (110) $_{\delta}$ plane.

析出する σ 粒子は γ とNENNOの関係¹⁹⁾²⁰⁾をもつことが広く受け入れられている^{19)20)26)~29)}. すなわち、

$$(001)_{\sigma} \parallel (111)_{\gamma}$$

$$[110]_{\sigma} \parallel [1\bar{1}0]_{\gamma}$$

この場合、 σ 相中の隣接する2つの(001) $_{\sigma}$ 面上の原子配列はNENNO¹⁹⁾やLEWIS²⁷⁾によつて示されているように $\{111\}_{\gamma}$ 面とほとんど同じになる(Fig. 5(a), (b)). また両相で最も整合性のよい面が(001) $_{\sigma} \parallel (111)_{\gamma}$ であることも強調しておかねばならない. ところが、(001) $_{\sigma}$ 面と平行になる可能性が最も高い(110) $_{\delta}$ 面の原子配列はFig. 5からわかるように、(001) $_{\sigma}$ 面のそれとは全く異なるものである. したがつて σ 相粒子は γ/δ 界面の γ 上にNENNOの関係をもつてエピタキシャルに核生成するものと結論される. δ -フェライトの σ 相と新しい γ への共析反応による相分離が、 σ 粒の核生成に引き続いて起こり、Photo. 6およびPhoto. 7に示したように(001) $_{\sigma} \parallel (111)_{\gamma}$ の晶癖面をもつたセル組織が形成される. この晶癖面の選択は幾何学的な界面エネルギーが最小であることを考えれば容易に説明できる.

またある場合には、 γ/δ 界面に核生成した σ 粒が成長して、核生成した場所の γ 粒とは結晶方位が異なる他の γ 粒にぶつかり、互いに絡み合った複雑な組織となることもある. このようにして何ら一定の結晶方位関係をもたない γ と σ との共析組織が形成される(Photo. 9).

4.3 時効に伴う元素分配

δ/γ 2相域での溶体化処理により、CrやMoなどのフェライト生成元素は δ -フェライトへ、オーステナイト生成元素であるNiなどは γ 相へ著しく富化する(Photo. 10, Fig. 2). これに対して δ 単相域で溶体化した試料では、その後の1073Kでの時効初期においてさえ、両相への元素の分配はほとんど認められなかった. σ 相の化学組成が溶体化処理によつてほとんど変わらない(Fig. 2)という事実を考えれば、 $M_{23}C_6$ および σ 相の析出は δ -フェライト単相での溶体化によつていつた γ 相が析出する過程を経るために著しく遅れると考えられ、Fig. 1に示した実験結果と一致する.

また $M_{23}C_6$ の析出には約68%ものCrの濃化が必要である(Fig. 2)ことも注目し値する. このように γ/δ 界面近傍のCr, MoあるいはNiなどの置換型元素の拡散が時効初期における $M_{23}C_6$ の析出速度を支配している. C原子も炭化物の生成には不可欠であるが、この場合、 $M_{23}C_6$ と γ との共析組織の背後にある γ から供給されるものと考えられる(Fig. 4(a)). このことは、時効の進行に伴つてC原子の拡散距離は長くなり、 γ 中に固溶しているC原子が消費されることを意味している. したがつて、 $M_{23}C_6$ と γ との共析組織と未変態 δ -フェライトとの界面へのC原子の供給が最終的な $M_{23}C_6$ の形成を決定するものと考えられる.

5. 結 論

(1) 2相ステンレス鋼において、 $M_{23}C_6$ は γ/γ 粒界の一方の γ 粒あるいは γ/δ 界面の γ 粒と結晶学的な方位関係をもつて両界面に析出する.

(2) 0.1% Cを含有する鋼では、 γ/δ 界面に生成した $M_{23}C_6$ 粒が δ -フェライト中へ $M_{23}C_6$ と新しく生成する γ との共析組織を形成しながら成長し、 γ/δ 界面のはり出しが起こる. $M_{23}C_6$ と新しい γ との結晶方位関係は平行な関係であり、その晶癖面はその法線方向と成長方向とができるだけ垂直に近い $\{111\}_{\gamma} \parallel \{111\}_{M_{23}C_6}$ となる.

(3) $M_{23}C_6$ の形成に必要なC原子は、 $M_{23}C_6$ と γ との共析組織の背後にある γ から供給され、時効の進行に伴つて供給されるC量は減少し、やがて反応が終了する.

(4) 引き続き σ 相が δ -フェライトと新しい γ との界面に、 γ との間にNENNOの方位関係をもつて核生成し、(001) $_{\sigma} \parallel (111)_{\gamma}$ の晶癖面をもつた σ/γ のセル組織を形成しながら δ -フェライト中へ成長する.

(5) それぞれの共析組織中の $M_{23}C_6$ と σ 相の晶癖

面はいずれも γ と最も整合性のよい面として説明できる。

(6) 新しい γ との板状共析組織として成長した σ 粒が方位の異なつた別の γ 粒にぶつかれば結晶方位関係をもたない σ と γ との絡み合つた共析組織となる。

(7) γ と δ -フェライト相への合金元素の分配が $M_{23}C_6$ と σ 相の析出を促進するので、 δ -フェライト单相での溶体化処理は上記反応を著しく遅延させる。

終わりに、本研究の機会を与えられ発表を許可された住友金属工業(株)取締役、中央技術研究所長、西岡邦夫博士に感謝致します。また有益な助言を賜つた同副所長、邦武立郎博士と同研究所次長、寺崎富久長博士、ならびに実験の遂行に御助力いただいた花房謙二氏と藤田猛氏に厚くお礼申し上げます。

文 献

- 1) J. V. HARDY and G. T. BROWN: JISI, 202 (1964), p. 437
- 2) G. J. GUARNIERI, J. MILLER, and F. J. VAWTER: Trans. ASM, 42 (1950), p. 981
- 3) J. I. MORLEY and H. W. KIRKBY: JISI, 172 (1952), p. 129
- 4) R. BLOWER and G. J. COX: JISI, 208(1970), p. 769
- 5) A. LENA: Met. Prog., 66 (1954), p. 86
- 6) J. HOCHMANN, A. DESESTRET, P. JOLLY, and R. MAYOUD: The International Conference on SCC and HE of Iron Base Alloys, Uniex-Firminy, France, NACE, Houston (1973), p. 956
- 7) R. G. ELLIS and G. POLLARD: JISI, 208 (1970), p. 783
- 8) F. R. BECKITT: JISI, 207 (1969), p. 632
- 9) P. JOLLY and J. HOCHMANN: Mém. Sci. Rev. Mét., 70 (1973), p. 117
- 10) 田村今男, 礪上勝行, 牧正志, 藤原正二: 日本金属学会誌, 40 (1976), p. 353
- 11) Y. MAEHARA, M. KOIKE, N. FUJINO, and T. KUNITAKE: Trans. ISIJ, 23 (1983), p. 240
- 12) Y. MAEHARA, N. FUJINO, and T. KUNITAKE: Trans. ISIJ, 23 (1983), p. 247
- 13) Y. MAEHARA, Y. OHMORI, J. MURAYAMA, N. FUJINO, and T. KUNITAKE: Met. Sci., 17(1983), p. 541
- 14) Y. MAEHARA, Y. OHMORI, and T. KUNITAKE: Met. Technol., 10 (1983), p. 296
- 15) M. H. LEWIS and B. HATTERSLEY: Acta Metall., 13 (1965), p. 1159
- 16) F. R. BECKITT and B. R. CLARK: Acta Metall., 15 (1967), p. 113
- 17) P. DUHAJ, J. IVAN, and E. MAKOVÍKÝ: JISI, 206 (1968), p. 1245
- 18) P. H. PUMPHLEY and J. W. EDINGTON: Acta Metall., 22 (1974), p. 89
- 19) S. NENNO, M. TAGAYA, and Z. NISHIYAMA: Trans. JIM., 3 (1962), p. 82
- 20) S. NENNO, M. TAGAYA, K. HOSOMI, and Z. NISHIYAMA: Trans. JIM., 4 (1963), p. 222
- 21) P. D. SOUTHWICK and P. W. K. HONEYCOMBE: Met. Sci., 16 (1982), p. 475
- 22) 小林光征, 山本優, 宮川大海, 嵯峨貞郎, 藤代大: 鉄と鋼, 58 (1972), p. 859
- 23) 小林光征, 田中学, 宮川大海, 嵯峨貞郎, 藤代大: 鉄と鋼, 58 (1972), p. 1984
- 24) M. YAMOTO, O. MIYAGAWA, M. KOBAYASHI, and D. FUJISHIRO: Trans. ISIJ, 19 (1979), p. 102
- 25) 菊池實, 崔時郷, 小倉康嗣, 田中良平: 日本金属学会誌, 45 (1981), p. 683
- 26) K. SHINOHARA, T. SEO, and K. KUMADA: Trans. JIM., 20 (1979), p. 713
- 27) M. H. LEWIS: Acta Metall., 14 (1966), p. 1421
- 28) P. A. BLENKINSOP and J. NUTTING: JISI, 205 (1967), p. 953
- 29) L. K. SINGHAL and J. W. MARTIN: Acta Metall., 16 (1968), p. 1441