

© 1986 ISIJ

マルテンサイト系析出硬化型ステンレス鋼の析出挙動に及ぼす Ti, Si の影響

論 文

星野和夫*・宇都宮武志*²

Effects of Ti and Si on Precipitation Behavior of Martensitic Stainless Steel

Kazuo HOSHINO and Takeshi UTSUNOMIYA

Synopsis :

The effects of Si and Ti on the precipitation behavior of 14Cr-7Ni martensitic stainless steels during aging treatment have been investigated. Precipitates are examined by transmission electron microscopy, X-ray diffraction analysis and so on.

In the steels containing Ti only, the shape of precipitates in the matrix changes from fine particles to rod-shaped as the aging stage proceeded from peak hardness to over-aging. The precipitates are identified as Ni_3Ti , η phase. At an early stage of aging, predominant precipitations take place at grain boundaries.

On the other hand, in the steels containing Si and Ti in combination, fine spherical precipitates are formed uniformly in the matrix. They are identified as $Ni_{16}Ti_6Si_7$ (G-phase) and coherent to the matrix. It is suggested that the coherent strain induced by the precipitates hardens the steel remarkably.

1. 緒 言

ステンレス鋼のもつ耐食性に加えて析出硬化により強度を賦与した析出硬化型ステンレス鋼の歴史は古く、各種の析出硬化鋼が開発されてきている¹⁾。また、極低炭素高 Ni マルテンサイト地での析出硬化を利用したマルエージング鋼の開発に刺激されてマルエージングステンレス鋼も出現した。現在まで提唱されてきた両者の合金は数十種類にも及ぶ¹⁾。いずれの材料も時効硬化元素として、Al, Cu, Mo, Co, Ti, Nb, V, P などが単独あるいは複合で添加されたものである。

著者らは、焼入状態でラス・マルテンサイト相を呈する 14Cr-7Ni 系で Ti と Si を複合添加した 200 kg/mm² 級のマルテンサイト系析出硬化鋼を開発するに至った^{2)~4)}。

Fe-Ti-Si 合金を時効処理すると硬化することが、WASMUHT により指摘された⁵⁾。それ以降、時効硬化挙動、析出機構などに関する研究がなされ⁶⁾⁷⁾、L2₁ 型の規則格子による強化とされている⁷⁾。

Fe-10Cr-2Si-2Ti のフェライト系および Fe-10Cr-17Mn-2Si-2Ti のフェライト-マルテンサイト二相系においても時効硬化性があり、マトリックスと整合性のある Fe₃Si の析出強化であることが報告されている⁸⁾。

また、Fe-18Ni あるいは Fe-18Ni-8Co 系において

Ti, Si それぞれ単独添加での時効硬化性が検討され⁹⁾¹⁰⁾、Ti は著しい時効硬化性を有するが、Si はそれほど著しい時効硬化性を示さないとされている。しかし、この系でも Ti と Si の複合添加では著しい時効硬化を示し、これは Si により Ti の溶解度が著しく減少するためとされている¹¹⁾。

以上のように、Ti, Si が時効硬化に及ぼす効果はマトリックスを構成する主要元素によつて異なるようであり、14Cr-7Ni のごとき低 Ni のラス・マルテンサイト相で Si, Ti が時効硬化に及ぼす効果を系統的に検討した結果は見当たらない。本論文は 14Cr-7Ni をベースとして、Ti 単独および Ti-Si 複合で添加したときの時効時の析出物について検討したものである。なお、機械的性質に及ぼす Ti, Si の影響については別報にゆずる¹²⁾。

2. 供試材および実験方法

30 kg の真空高周波溶解炉で溶製し、Table 1. に示す化学成分を有する熱間鍛造材を素材とし、Fig. 1 に示す

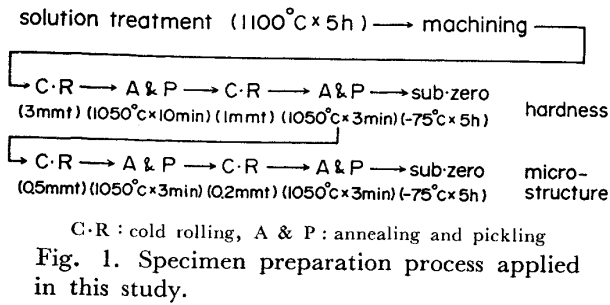
Table 1. Chemical composition (wt%).

Steel	(wt%)					
	C	Si	Ni	Cr	Ti	N
T 3	0.023	0.06	6.75	14.22	1.39	0.009
ST 2	0.014	0.36	6.65	14.52	0.48	0.011
ST13	0.005	1.64	6.75	14.84	0.46	0.012
ST23	0.008	2.95	6.87	13.80	0.42	0.014

昭和 58 年 4 月本会講演大会にて発表 昭和 60 年 6 月 3 日受付 (Received June 3, 1985)

* 日新製鋼(株)周南研究所 (現:日新製鋼(株)周南製鋼所) 工博 (Shunan R & D Laboratory, Now Shunan Works, Nisshin Steel Co., Ltd., 4976 Oaza-Tonda Shinnanyo 746)

*² 日新製鋼(株)周南研究所 (Shunan R & D Laboratory, Nisshin Steel Co., Ltd.)



手順で供試材を作成した。

Ti 単独添加材として T3, Ti, Si 複合添加材として ST13 を中心にして時効過程中的の析出挙動を追跡した。その他, ST13 と同一 Ti レベルの ST2, ST23 を必要に応じて検討した。

硬さ測定およびX線回折には 1 mm 以下の板状試片を供し, 荷重 30 kg のビッカース硬度計および回転対陰極 X 線回折装置を用いた。一部の試片については, 1% テトラメチルアンモニウムクロライド, 10% アセチルアセトンを含むメチルアルコール溶液で析出物を電解抽出し, その抽出残渣を高周波誘導アルゴンプラズマ発光分光分析法 (ICP) およびエネルギー分散型 X 線分析法 (EDX) により分析した。

電子顕微鏡による組織観察には 0.2 mm 以下の小片を供し, りん酸(6), 硫酸(4)の混合液で窓枠法にて電解研磨し薄膜とした。薄膜は通常の観察のほか, 一部の試片については EDX による元素分析を実施した。加速電圧 200 kV で観察した。

3. 実験結果

3.1 時効析出に及ぼす Si, Ti の影響

Fig. 2 に 480°C および 550°C で等温時効したときの硬さ変化を示す。 480°C 時効の場合, T3 と ST13 の時効後の最高硬さはほぼ同じである (HV 530)。Ti と Si の複合添加の ST2, ST13, ST23 の間では, Si 量の高い順に時効硬化速度も大きく, 最高硬さも高い。 550°C 時効の場合, Ti 単独添加の T3 は, Ti と Si の複合添加の ST13 に比べ長時間側で著しく軟化している。Fig. 2 の \uparrow を付した条件での試料について組織観察を実施した。

3.1.1 焼鈍状態の組織

Photo. 1 は時効処理前の試料 (ST13) の透過電子顕微鏡組織である。いずれの試料も Si 量に関係なく, ラス・マルテンサイト組織を呈し, 高密度 ($2.5 \sim 4.0 \times 10^{10}\text{cm}^{-2}$) の転位をもつ¹²⁾。残留オーステナイトは観察されず, 析出物も TiC, TiN が点在するほかは何も観察されない。

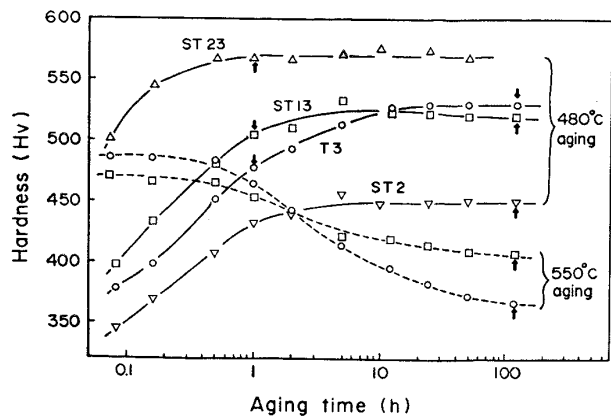


Fig. 2. Age-hardening curves of steels aged at 480°C and 550°C .

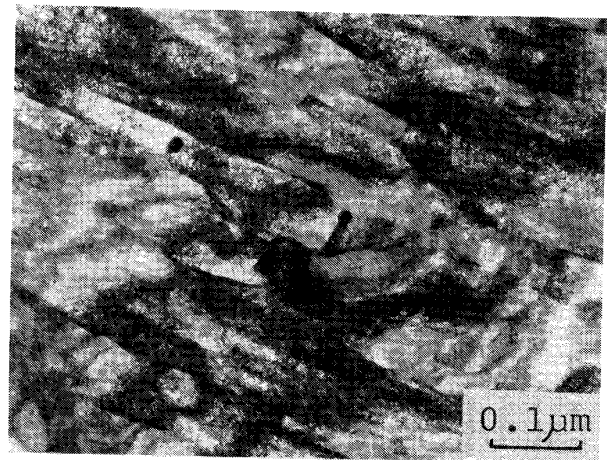


Photo. 1. Typical structure of specimen (ST13) before aging treatment.

3.1.2 時効後の組織

Photo. 2 は T3 の時効後の透過電子顕微鏡写真である。

(a) は $480^{\circ}\text{C} \times 1\text{h}$ 時効後の粒界近傍の明視野像である。粒内では明視野像で観察できるほどに析出物は成長していないが, 核生成の容易な粒界ではすでに粒状の析出物が認められる。

(b) は $480^{\circ}\text{C} \times 1\text{h}$ 時効後の粒内析出物の (1120) 回折スポットを使った暗視野像である。明視野では析出物は何ら観察されないが, 回折パターンではマトリックス以外の非常に弱いスポットが観察される。このスポットによる暗視野像では非常に微細な析出物が観察される。

(c) は $480^{\circ}\text{C} \times 24\text{h}$ 時効でピーク硬さに相当する条件の明視野像である。粒内では転位線上に微細な析出物が多数認められ, 数個が連なって析出しているものも存在する。粒界の析出物は方向性をもって成長している。

(d) は $480^{\circ}\text{C} \times 120\text{h}$ の時効で若干過時効状態のものである。(c) の粒界で観察されたと同様の形態を呈する粗大な棒状析出物がマトリックス全体に方向性をもって

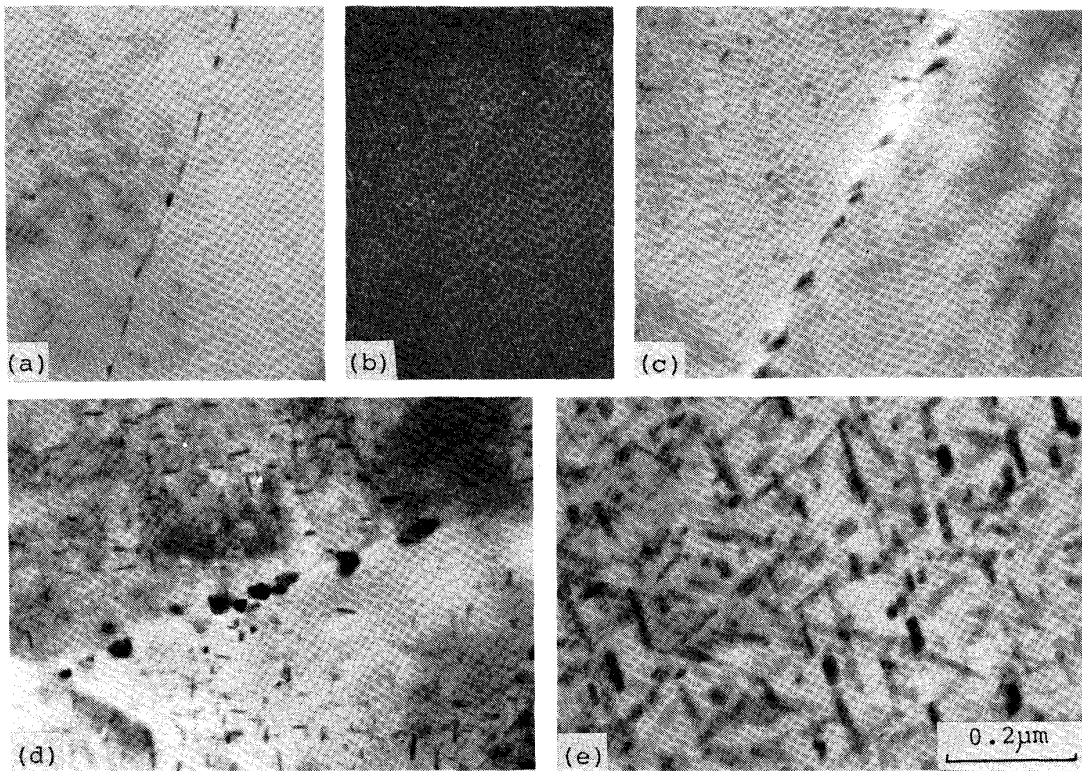


Photo. 2. Electron micrographs of the steel T3 aged at : (a), (b) 480°C×1h, (c) 480°C×24h, (d) 480°C×120h, (e) 550°C×120h. Bright field image of (b) was taken by (1120) spot of precipitates.

析出している。また、粒界の析出物はさらに成長して塊状になっている。EDX による分析の結果、粒界の析出物も後述の Ni₃Ti η 相であった。

(e)は 550°C×120 h の完全な過時効状態のものであり、マトリックスの (111) 面を観察したものを示す。互いに 60° をなす 3 方向に成長した棒状析出物と、棒状析出物の断面であり見かけ上粒状を呈する析出物が観察される。つまり、この析出物はマトリックスの <111> の 4 方向に成長していることがわかる。なお、粒内の棒状析出物は径 200~300 Å, 長さ 1000 Å 前後までに成長している。

Fig. 3 に T3 の時効後の (011)_{a'} 面の電子回折パターンおよびその key-diagram を示す。

(a)は 480°C×24 h 時効のピーク硬度時のもので、480°C×1 h 時効材においても同様のパターンが得られる。マトリックス以外に析出物によるスポットが認められ、これらのスポットはやや diffuse になっている。

(b)は 550°C×120 h の過時効状態のもので、析出物によるスポットは(a)に比べ明確に分離している。このことは、Photo. 2 で示した形態だけでなく、構造においても時効とともに変化が生じていることを示唆している。

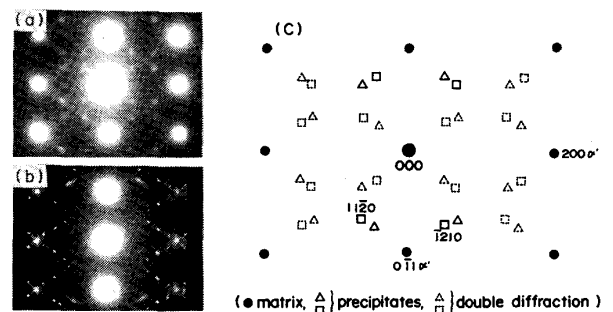


Fig. 3. Electron diffraction patterns of the steel T3 : (a) 480°C×24h aged, (b) 550°C×120h aged, (c) key-diagram.

(c)はマトリックスの (011) 面 (図中・印) と、3・2 の X線回折で同定しうる Ni₃Ti η 相 (DO₂₄) の (0001) 面の反射による回折パターンの key-diagram である。Ni₃Ti η 相については四つの方向が存在するが、ここではマトリックスの一つの (011) 面に平行な二つの方向の析出物によるスポットを△, □で、また、それらのマトリックスによる二重反射のスポットを△, □で示した。

この key-diagram は(a), (b)どちらのパターンにも良く対応している。ただ、(a)のピーク硬度時のパターンにおいては Photo. (b), (c)の組織写真からも

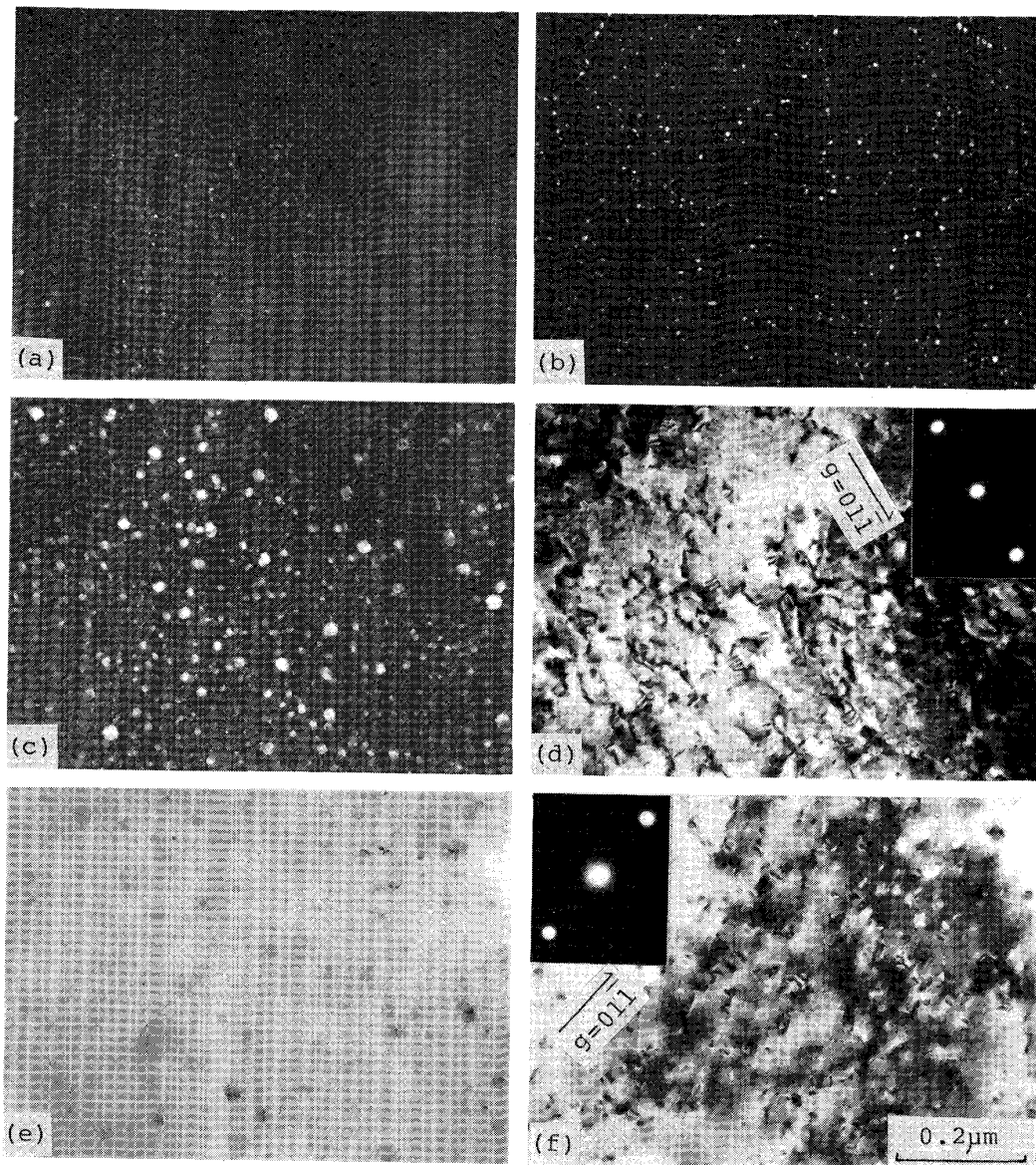


Photo. 3. Electron micrograph of the steel ST13 and ST23 : (a) dark field image (DFI) of ST23 ($480^{\circ}\text{C} \times 1\text{h}$), (b) DFI of ST13 ($480^{\circ}\text{C} \times 6\text{h}$), (c) DFI and (d) bright field image (BFI) of ST13 ($480^{\circ}\text{C} \times 120\text{h}$), (e) structure factor contrast and (f) coherent strain contrast of ST13 ($550^{\circ}\text{C} \times 120\text{h}$).

DFI of (a), (b), (c) were taken by $(\bar{3}33)$ spots of precipitates and BFI of (d) and (f) were taken under two-beam condition ($\vec{g} = 01\bar{1}$).

明らかなように、析出物が微細であるためスポットが diffuse になっており、かつ、析出物の方向性があまりないため Δ , \square のスポットが明確に分離していない。一方、(b) の過時効状態においては、析出物が方向性をもって成長しているため Δ , \square のスポットが明確に分離している。ただ、析出物の構造が複雑であるため多数のスポットが現れ、すべてのスポットについては現時点では解析できていない。

いずれにしても (c) の key-diagram からマトリックスと析出物の間には BCC の地に HCP 晶が析出すると

きの BURGERS の関係 $(011)_{\alpha'} // (0001)_{\eta}$, $[1\bar{1}1]_{\alpha'} // [11\bar{2}0]_{\eta}$ が存在している。

なお (b) には Ni_3Ti η 相以外にリング状にストリークが観察されるが、これは現時点においては不明である。

(a) の回折パターンも (c) の key-diagram から説明しようが、いまだ析出物は微細であることからスポットは diffuse になっている。

かかる Ni_3Ti η 相の結晶学について GARWOOD と JONES¹³⁾ の研究があるが、指数付けに一部誤りがある

と思われる。すなわち、X線回折の結果からみても $d(200)_{\alpha'} \approx 2d(11\bar{2}0)_{\eta}$ となるが、GARWOOD と JONES は回折パターン上で $d(200)_{\alpha'} \approx d(11\bar{2}0)_{\eta}$ としており、Fig. 3(c) での $(11\bar{2}0)_{\eta}$ のスポットはすべて二重反射によるものとしている。

Photo. 3 は Ti, Si の複合添加された ST13, ST23 の透過電子顕微鏡写真である。

(a) は ST23 に $480^{\circ}\text{C} \times 1\text{h}$, (b) は ST13 に $480^{\circ}\text{C} \times 6\text{h}$ の時効処理を施したものの析出物の $(\bar{3}33)$ 回折スポットを使った暗視野像である。時効処理条件はどちらもピーク硬さに相当する条件である。(a), (b)とも明視野では明確に把握できない微細な析出物がマトリックス中に均一に析出している。暗視野像で観察すると、 50 \AA 前後の比較的整粒の微細析出物がマトリックス全体に均一に分布していることがわかる。(a)と(b)とでは粒子の径にはほとんど差がないが、(a)の方が析出物の密度が大きいことが指摘しうる。

(c) は ST13 に $480^{\circ}\text{C} \times 120\text{h}$ の時効処理を施し、若干過時効状態にあるものの析出物の $(\bar{3}33)$ スポットを使った暗視野像である。明視野像においても容易に識別できる程度に析出物は成長しているが、暗視野像で析出物の形態をみると、径が 500 \AA 程度に成長した粗大なものもあれば、依然数 \AA という極めて微細なものも存在し、いずれの大きさのものも球状析出物である。

(d) は (c) と同一条件の時効処理を施したものを $g=01\bar{1}$ の 2 ビーム条件で観察した明視野像である。粗大化した粒子上にモアレが観察される。このモアレは、マトリックスと析出物の格子間隔のミスフィットから生じたものと考えられる。モアレ縞の間隔は約 80 \AA であり、(1)式を用いて算出したミスフィットは約 2.5% である。

$$\delta = d/D_m \dots\dots\dots (1)$$

ここで、 δ : ミスフィット, d : 反射面の格子間隔, D_m : モアレ縞の間隔である。

(e), (f) は ST13 に $550^{\circ}\text{C} \times 120\text{h}$ の時効を施し、完全に過時効状態にしたものの同じ視野での明視野像である。(e) はマトリックスと析出物を観察した通常の観察法によるものである。(f) は $g=01\bar{1}$ の 2 ビーム条件で観察したもので、整合歪みをもつ球状析出物に認められるといわれている ASHBY-BROWN コントラスト¹⁴⁾ が観察される。つまり、 $550^{\circ}\text{C} \times 120\text{h}$ の完全過時効状態で、析出物は粗大化してもマトリックスとの間の整合性は失われておらず、軟化は整合性のくずれに起因するのではなく、析出物の凝集による析出粒子の密度の減少およびオーステナイト相の析出に起因すると考えられる。

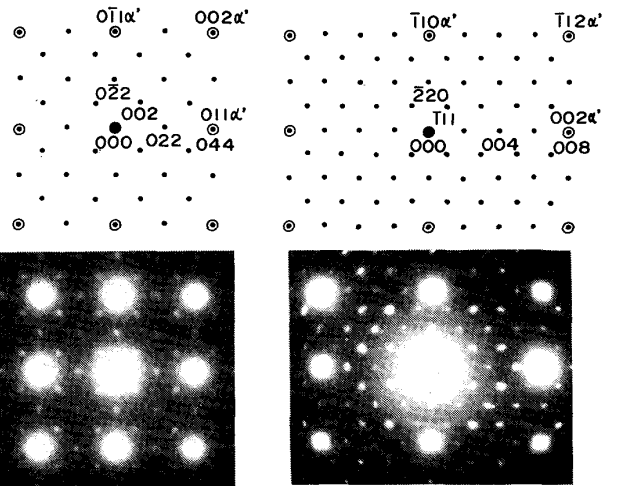


Fig. 4. Electron diffraction patterns of the steel ST13 aged at 480°C for 120h.

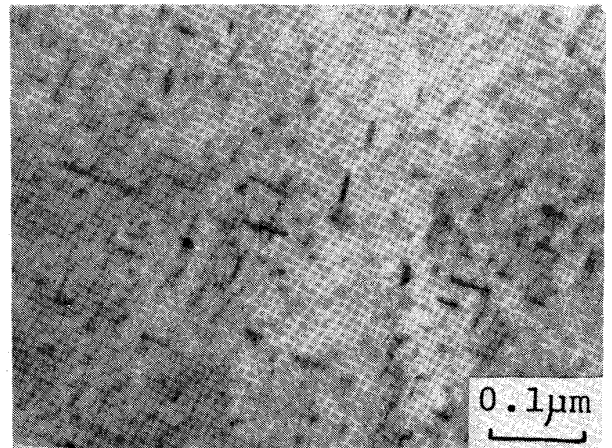


Photo. 4. Electron micrograph of the steel ST2 aged at 480°C for 120h.

また、いずれの時効条件においても Ti, Si 複合添加の ST13 は Ti 単独添加の T3 に比べ粒界へ優先析出しにくい。

Fig. 4 は Photo. 3 の (c), (d) に相当するものの (100), (110) の各面の回折パターンとその key-diagram である。 $480^{\circ}\text{C} \times 6\text{h}$ のピーク硬さ状態及び $550^{\circ}\text{C} \times 120\text{h}$ の過時効状態においても同様のパターンである。マトリックスと析出物の指数を図のように付けた場合、いずれの面も非常に良い対応がつき、析出物はマトリックスの 4 倍の格子定数をもつ規則構造をとり、マトリックスに対して整合に析出していることが推定される。

Photo. 4 は ST2 を $480^{\circ}\text{C} \times 120\text{h}$ 時効処理したときの透過電子顕微鏡写真である。球状析出物と棒状析出物が混在していることがわかる。このように Ti と極少量の Si が複合で添加されている系においては、後述の

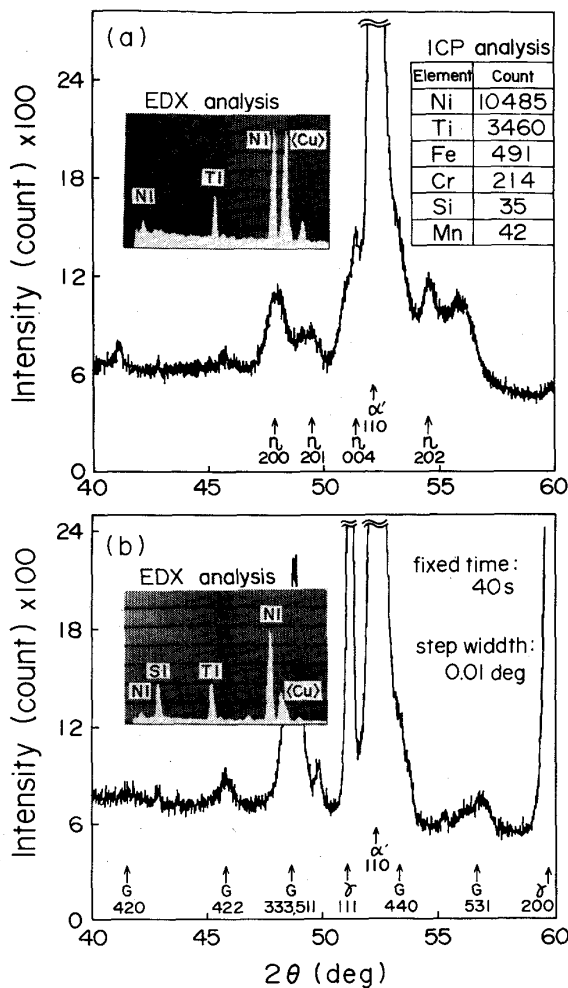


Fig. 5. X-ray diffraction, EDX and ICP analyses of the steel (a) T3, (b) ST13.

G相と η 相が混在して析出している。

3.2 析出物の同定

電子線回折パターンでは二重反射も考えられることから T3, ST13 の両試料を $550^{\circ}\text{C} \times 120\text{h}$ 時効処理した板状試料をX線回折で、電解抽出した残渣をEDXで分析した。また、T3についてはICPによる分析もあわせて行つた。その結果をFig. 5に示す。

(a)はT3の結果である。X線回折の結果より、マトリックス以外に $a=5.093\text{\AA}$, $c=8.276\text{\AA}$ の格子定数をもつ H.C.P. 構造 (DO_{24} 型) の Ni_3Ti η 相¹⁵⁾¹⁶⁾が認められる。また、EDX および ICP の分析結果からも Ni と Ti が $\text{Ni}:\text{Ti}=3:1$ の割合で検出されている。ただ、ICP の分析結果より若干の Fe, Cr が検出されており、少量の析出物 Cr_2Ti ¹⁷⁾, Fe_2Ti ¹⁸⁾ などが共存しているかもしれない。

(b)はST13の結果である。X線回折の結果よりマトリックス以外に $a=11.25\text{\AA}$ の格子定数をもつ $\text{A}_{16}\text{B}_6\text{Si}_7$ ($\text{A}=\text{Ni}, \text{Mn}; \text{B}=\text{Ti}, \text{Nb}, \text{Zr}$) のG相¹⁹⁾が析出

していると予想される。EDXの結果より Ni, Ti, Si のピークが $\text{Ni}:\text{Ti}:\text{Si}=2:1:1$ の割合で認められることから、球状析出物は $\text{Ni}_{16}\text{Ti}_6\text{Si}_7$ のG相と同定できる。

4. 考 察

4.1 時効析出に及ぼす Ti の影響

Ti を含有するラス・マルテンサイト組織の時効硬化機構や析出挙動についてはマルエージング鋼や Fe-Ni-Ti 合金を中心にして沢山の研究が報告されている。マルエージング鋼は Ti 以外に析出硬化元素の Mo あるいは析出を促進する Co をも含有しているため、析出機構、析出物形態とも複雑である。析出硬化元素として Ti を含んだ Fe-Ni-Ti 合金についても多数の報告がなされている^{13)15)20)~27)}。SPEICH¹⁵⁾, PILTLER と ANSELL²⁰⁾, MILLER と MICHELL²¹⁾ などは Ni_3Ti の析出が時効硬化の機構であるとしている。これらの報告は Ni_3Ti が析出するという点では共通しているが、その形態については必ずしも一致していない。

一方、PERKAS²²⁾, PERKAS と SNITAR²³⁾, KARDONSKIY と PERKAS²⁴⁾, PERKAS と POTAPOVA²⁵⁾ などは第2相の析出によるものでなく、合金元素が再分配することによって析出前段階状態が形成され、 NiTi の ordering による硬化であるとしている。かかる前段階状態を示唆したものとしては、MALYSHEV と VASILEVSKAYA²⁶⁾, MILLER と MITCHEL²¹⁾, GARWOOD と JONES¹³⁾ などの研究がある。

Fe-Ni-Ti 合金に限定しても強化機構、析出物の形態が異なっている。その一因として Fe-Ni-Ti 合金と言えども研究者によつて取り扱っている合金の Ni, Ti 量が異なっていることも考えられる。三島ら²⁷⁾は Fe-18Ni-Ti 合金では Ni_3Ti (DO_{24}) が安定であり、Fe-8Ni-Ti 合金では NiTi (B2) が安定であることを示している。

本論文で取り扱っている系は Cr を多量に含有する。溶鉄中において Cr は Ti の活量をあげること²⁸⁾や Cr_2Ti の金属間化合物が析出すること¹⁷⁾などから考えて、Cr は Ni_3Ti の溶解度線を低 Ni, 低 Ti 側に移行し、 Ni_3Ti を安定相とする働きを有すると推定される。現に $480^{\circ}\text{C} \times 120\text{h}$, $550^{\circ}\text{C} \times 120\text{h}$ の過時効状態では棒状の Ni_3Ti (DO_{24}) が観察され、 Ni_3Ti (DO_{24}) が安定相であることが確認できた。480 $^{\circ}\text{C}$ の等温時効で最高硬さが得られる 24h 時効での析出物の形態は球状で微細で硬化に寄与しているものと思われる。また、電子回折パターンからは析出物は Ni_3Ti (DO_{24}) と考えられるが、スポット自

体はかなり diffuse になつており、完全な H.C.P. 構造への過渡的段階と推察される。この段階においては析出物はマトリックスとの間で部分的に整合性を保っていることも考えられるが、ST13 のような完全な整合性はなく、また、Fig. 3 (b) の回折パターンからも明らかのように過時効状態では非整合となつている。このような点から考えて、Ti 単独添加鋼の硬化は SPEICH¹⁵⁾ も提案しているように Ni_3Ti の微細粒子の分散が硬化の要因と思われる。

4.2 時効析出に及ぼす Si, Ti 複合添加の影響

Si に時効硬化性があることは Fe-18Ni 合金で報告されており^{9)~11)29)}、硬化機構としては FLOREEN⁹⁾、金尾ら²⁹⁾とも未知相の析出によるものとしている。ただし、両者の未知相の結晶構造は必ずしも一致していない。マルテンサイト系ステンレス鋼においても Si による時効硬化性があることが報告されており³⁰⁾、格子定数 11.15 Å をもつ “S 相” (Ni_3Si) の析出による硬化であるとしている。

一方、Si と Ti を含有するフェライト鋼が時効硬化することは古くより知られており^{5)~6)}、JACK と HONEYCOMBE による⁷⁾と析出物は規則格子 $L2_1$ 型の Fe_2TiSi である。MARANDEL⁸⁾ は Si, Ti を含有するフェライト系および 2 相系 (フェライト-マルテンサイト) ステンレス鋼において、格子定数 5.72 Å をもつ Fe_3Si (DO_3) の析出による硬化を報告している。BEATTIE と HAGEL は³¹⁾、オーステナイト相をマトリックスとする A286 において不純物として Si 量が高くなると、 γ' (Ni_3Al)、 η (Ni_3Ti) 以外に塊状の G 相 ($Ni_{16}Ti_6Si_7$) が析出していると報告している。

以上記したように、Si の時効析出に及ぼす効果は、Si が単独添加されているか、あるいは Ti と複合添加されているか、またマトリックスを構成する合金元素によつても異なつて定かでない。

本系は 14Cr-7Ni のラス・マルテンサイト地であるが、Si と Ti を複合添加すると著しい時効硬化能を有する¹²⁾とともに、析出物の形態にも特徴を有する。すなわち、3.1.3 で記述したように、最高硬さの 90% の硬さに達する $480^\circ C \times 1 h$ の時効処理状態で、明視野像では定かでないが暗視野像ではつきり識別できる微細な球状析出物が観察される。そして、最高硬さが得られる $480^\circ C \times 6 h$ ではマトリックス全体に約 50 Å の粒径をもつ球状析出物が観察された。 $480^\circ C \times 1 h$ 、 $6 h$ で観察された球状析出物は過時効状態 ($480^\circ C \times 120 h$ 、 $550^\circ C \times 120 h$) で粗大化しているが、結晶構造は同一であることが回折パターンの結果から確認できた。そして、回

折パターン、過時効材の X 線回折および抽出物の EDX 分析の結果より、この球状析出物は G 相 ($Ni_{16}Ti_6Si_7$)¹⁹⁾ であることが確認できた。この $Ni_{16}Ti_6Si_7$ タイプの金属間化合物としては $Mg_6Si_7Cu_{16}$ が古くより知られており³²⁾、詳細な結晶構造が解析され、空間群は $O^5_h-Fm\bar{3}m$ で単位胞中 116 個の原子をもつとされている¹⁹⁾。本系における G 相はマトリックスの体心立方格子を基礎とし、x, y, z 方向にマトリックスの単位胞を 4 格子ずつ連ねた規則構造を単位胞としていることが、電子線回折パターンより推測される。そして、X 線回折の結果より、マトリックスと G 相の格子定数はそれぞれ 2.87 Å, 11.25 Å であり、マトリックスと G 相とは整合性のあることがわかる。すなわち、約 2.5% の負のミスフィットをもつ整合析出である。このミスフィット量は $480^\circ C \times 120 h$ の時効処理で観察されたモアレ解析の結果ともよく一致する。このミスフィット量は、例えば Fe-Si-Ti 合金でのマトリックスと Fe_2TiSi ($L2_1$) とのミスフィット (約 0.3%³³⁾) などと比べると大きい、整合性を保ちうるミスフィット量³⁴⁾である。この大きな整合歪みが著しい硬化を生じる要因と思われる。

5. 結 言

14Cr-7Ni 鋼に Ti を単独あるいは Ti と Si を複合で添加し、時効処理に伴なう析出挙動をマイクロ組織的な観点から調査した。得られた結果を以下に要約する。

1) Ti 単独添加材では $480^\circ C \times 1 h$ 時効時、すでに粒界にそつて優先的な析出が生じ、時効の進行とともに粗大化している。

2) Ti 単独添加材の粒内ではピーク硬度付近までは微細な球状析出物が析出し、硬化に寄与している。しかし、過時効状態では析出物は方向性をもつて棒状に成長、粗大化している。同定の結果、析出物は Ni_3Ti η 相であつた。

3) Si-Ti 複合添加材では $480^\circ C \times 1 \sim 6 h$ 時効ですでに析出物が認められる。この析出物は暗視野像でしか確認できないほど微細で、マトリックスに均一に析出している。

4) Si-Ti 複合添加材の析出物は時効が進行しても、その形態、構造は変わらない。球状で、マトリックスの 4 倍の格子定数をもつ規則構造をとり、マトリックスに対して整合に析出している。この整合歪みが著しい硬化を生じる要因と思われる。同定の結果、析出物は $Ni_{16}Ti_6Si_7$ G 相であつた。

文 献

- 1) ステンレス鋼便覧 (長谷川正義編) (1973),

- p. 483 [日刊工業新聞社]
- 2) 藤岡外喜夫, 星野和夫, 沢重洗介, 西村正博: 日本国特許 1093951
 - 3) 星野和夫, 広津貞雄, 西村正博: 日本金属学会会報, 20 (1981), p. 408
 - 4) T. UTSUNOMIYA and K. HOSHINO: Proc. 1984 ASM Int. Conf. on New Dev. in Stainless Steel Tech. 8410-7 (1984)
 - 5) R. WASMUHT: Arch. Eisenhüttenwes., 5(1931), p. 45
 - 6) J. P. HENON, G. WACHE and J. MANENC: Mem. Sci. Rev. Met., 63 (1966), p. 99
 - 7) D. H. JACK and R. W. K. HONEYCOMBE: Acta. Metall., 20 (1972), p. 787
 - 8) J. MARANDEL, H. MICHEL and M. GANTOIS: Metall. Trans., 6A (1975), p. 449
 - 9) S. FLOREEN: Trans. ASM, 57 (1964), p. 38
 - 10) S. FLOREEN and G. R. SPEICH: Trans. ASM, 57 (1964), p. 714
 - 11) В. М. Кардонский: Металловед и Терм Обработка, Металлов., (1970), No. 7, 2
 - 12) 星野和夫, 広津貞雄: 鉄と鋼, Vol. 72 (1986) No. 3 に掲載予定
 - 13) R. D. GARWOOD and R. D. JONES: JISI, 204 (1966), p. 512
 - 14) M. F. ASHBY and L. M. BROWN: Phil. Mag., 8 (1963), p. 1083
 - 15) G. R. SPEICH: Trans. Metall. Soc. AIME, 227 (1965), p. 1426
 - 16) H. HUGES: JISI, 203 (1965), p. 1019
 - 17) P. DUWEZ and J. L. TAYLOR: Trans. ASM, 44 (1952), p. 495
 - 18) G. R. SPEICH: Trans. Metall. Soc. AIME, 224 (1962), p. 850
 - 19) 稔野宗次: 鉄鋼における相変態と析出 (1968), p. 159 [日本金属学会]
 - 20) R. K. PITLER and G. S. ANSELL: Trans. ASM, 57 (1964), p. 220
 - 21) G. P. MILLER and W. I. MITCHELL: JISI, 202 (1965), p. 899
 - 22) M. D. PERKAS: Phys. Met. Metallog., 15 (1963), p. 62
 - 23) M. D. PERKAS and V. I. SNITSTAR: 同上, 17 (1964), p. 75
 - 24) V. M. KARDONSKIY and M. D. PERKAS: 同上, 19 (1965), p. 133
 - 25) M. D. PERKAS and L. P. POTAPOVA: 同上, 19 (1965), p. 134
 - 26) K. A. MALYSHEV and M. M. VASILEVSKAYA: 同上, 18 (1964), p. 80
 - 27) 三島良直, 鈴木朝夫, 田中 実: 鉄と鋼, 63 (1977), p. 496
 - 28) G. K. SIGWORTH and J. F. ELLIOTT: Met. Sci. J., 8 (1974), p. 298
 - 29) 金尾正雄, 荒木 透, 中野恵司: 鉄と鋼, 57 (1971), p. 1183
 - 30) G. T. BROWN and R. T. ALLSOP: JISI, 194 (1960), p. 435
 - 31) H. J. BEATTIE and W. C. HAGEL: Trans. Metall. Soc. AIME, 209 (1957), p. 911
 - 32) A. TAYLOR and R. W. FLOYD: Acta. Cryst., 3 (1950), p. 285
 - 33) D. H. JACK: Met. Sci. J., 4 (1970), p. 22
 - 34) 根本 実: 合金の析出 (1972), p. 95 [丸善]