

は降伏強さ ( $\text{kg/mm}^2$ )

$\sigma_{45}$ ; 450°C にて焼鈍した場合の引張り, あるいは

降伏強さ ( $\text{kg/mm}^2$ )

Fig. 3 よりわかるごとく焼鈍硬化率は加工温度が 0°C 以下がいちじるしく 9~10% を示し, 600°C では 0 となる。

顕微鏡組織を検討すると Fig. 4 に見るように加工した場合には結晶粒内に多くの平行

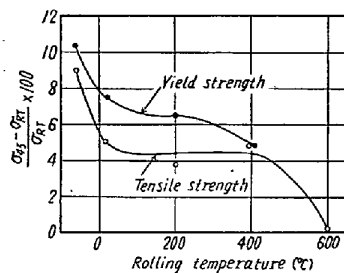


Fig. 3. Increased percentage in yield and tensile strength due to annealing at 450°C after deformation.



Fig. 4. Microstructure of 304L type stainless steel deformed 27% by rolling at  $-60^\circ\text{C}$  followed by annealing at  $450^\circ\text{C}$  for 60mn.

Etching reagent,  $1\text{HNO}_3 + 2\text{HCl}$ .  $\times 200(1/2)$

線組織が観察される。この平行線組織は加工率が増すほど, また加工温度が低いほど多く現われる。600°C において加工を加えた場合にも明瞭に現われた。そして 400°C ~ 500°C に焼鈍した試料においてもこの組織は観察され, 光学顕微鏡的には焼鈍しない場合にくらべて特に相異は認められず, X 線回折の結果においても 400°C ~ 500°C で析出物などによる回折線の変化はなかつた。しかし電子顕微鏡により詳細に観察すると焼鈍硬化した試料には sub-boundary がみられる。この sub-boundary の形成は 304L ステンレス鋼の焼鈍硬化の原因の一つと考えられる。

T. ANGEL<sup>2)</sup>の計算によると  $\Delta F_T \rightarrow M = 0$  の温度は 367°C であるので, 600°C の加工において観察される平行線組織はマルテンサイト組織とは考えられない。

また X 線回折によると  $-60^\circ\text{C}$  にて加工した試料において, はじめてマルテンサイトの生成が認められた。以上の事実から加工温度がある温度以下 ( $M_d$  以下) の場合には平行線組織はマルテンサイト組織と strain-marking より成り, ある温度以上では strain-marking と

思われるが今後さらに実験を重ねる必要がある。

#### IV. 総 括

304L ステンレス鋼を加工後焼鈍すると 400~500°C で硬化を起す。その量は加工温度が低いほど増加するが 600°C で加工した場合にはこの硬化は認められなかつた。

焼鈍硬化を起した試料には電子顕微鏡により sub-boundary が観察されるので, この形成は焼鈍硬化の一因と考えられる。

また加工した試料には結晶粒内に平行線組織が観察されたが, これは  $M_d$  点以下の加工において見られる場合にはマルテンサイト組織と strain-marking の混合組織と思われる。

#### 文 献

- 1) 篠田: 金属物理 4 (1958) 186
- 2) T. ANGEL: J. Iron & Steel Inst. (U. K.), 177 (1954) 165

#### (164) Zr 添加 18-12 ステンレス鋼におよぼす熱処理の影響

(Zr 添加 18-12 ステンレス鋼の研究—I)

防衛庁技術研究本部 ○安 達 豊  
京都大学

時実 正治・工博 盛 利貞

Effect of Heat-Treatment on 18-12 Stainless Steel Containing Zirconium.  
(Study of 18-12 stainless steel containing zirconium—I)

Yutaka Adachi, Masaharu Tokizane  
and Dr. Toshisada Mori.

#### I. 緒 言

Zr は炭化物形成元素であり Ti や Nb と同様オーステナイト系ステンレス鋼において炭化物安定化の機能が考えられ, 同時に強力な脱酸元素である。本研究は Zr 約 2.8% までを含む Zr 添加オーステナイト 18-12 ステンレス鋼を真空熔解鋳造法によつて熔製し, 鋳造後溶体化処理ならびに長時間焼鈍を行ない, これらの熱処理過程における各種の炭化物, 窒化物その他の諸相の変化を検討したものである。

#### II. 供 試 材

純鉄, 電解 Ni, 低炭素フェロクロム, 電解 Mn, 金属 Si, 金属 Zr などを用い高周波誘導加熱式 5kg 真空

Table 1. Chemical composition of ingots. (%)

| Sample No. | C     | Si   | Mn   | P     | S     | Cu   | Ni    | Cr    | Zr   | $\Sigma O$ | $\Sigma N$ |
|------------|-------|------|------|-------|-------|------|-------|-------|------|------------|------------|
| 1          | 0.096 | 0.67 | 1.96 | 0.008 | 0.012 | 0.01 | 12.04 | 17.62 | 0    | 0.0057     | 0.0056     |
| A          | 0.067 | 0.60 | 1.76 | 0.011 | 0.010 | 0.02 | 11.96 | 17.08 | 0.02 | 0.0032     | 0.0058     |
| 2          | 0.077 | 0.59 | 1.79 | 0.010 | 0.013 | 0.02 | 11.99 | 16.95 | 0.02 | 0.0056     | 0.0062     |
| 3          | 0.089 | 0.66 | 1.69 | 0.011 | 0.014 | 0.02 | 12.04 | 17.00 | 0.04 | 0.0028     | 0.0049     |
| B          | 0.076 | 0.63 | 1.76 | 0.010 | 0.014 | 0.01 | 12.09 | 17.05 | 0.21 | 0.0053     | 0.0039     |
| 4          | 0.114 | 0.63 | 1.74 | 0.009 | 0.012 | 0.02 | 12.03 | 17.05 | 0.20 | 0.0026     | 0.0049     |
| 5          | 0.100 | 0.71 | 1.85 | —     | 0.013 | 0.02 | 12.02 | 17.57 | 0.56 | —          | —          |
| 6          | 0.091 | 0.68 | 1.84 | —     | 0.009 | 0.01 | 12.17 | 16.64 | 0.87 | 0.0049     | 0.0030     |
| 7          | 0.092 | 0.71 | 1.84 | —     | 0.012 | 0.01 | 12.09 | 17.70 | 1.15 | —          | —          |
| 8          | 0.053 | 0.74 | 1.88 | —     | 0.016 | 0.03 | 11.82 | 18.16 | 1.73 | —          | —          |
| 9          | 0.076 | 0.70 | 1.80 | —     | 0.011 | 0.01 | 12.17 | 17.84 | 2.39 | —          | —          |
| 10         | 0.099 | 0.70 | 1.81 | —     | 0.012 | 0.02 | 11.89 | 17.82 | 2.75 | 0.0023     | 0.0039     |
| C          | 0.070 | 0.70 | 1.74 | —     | 0.012 | 0.02 | 12.14 | 17.72 | 2.81 | 0.0038     | 0.0039     |

溶解鑄造装置により、Table 1 に示すとき種々の Zr 量を含む試料 5 kg 鋼塊を溶製した。試料 1 は比較材として同じ方法で溶製した AISI 304 鋼である。

### III. 実験方法ならびに実験結果

#### (1) 鑄塊の組織

これらの鋼塊のマクロ組織では Zr 添加にともないオーステナイト一次晶がやや微細化しているのが認められ、顕微鏡組織では Zr 含有量の増加にともない粒界に Zr 窒化物、炭化物の析出が多くなっている。顕微鏡的には酸化物はほとんど認められず、いずれも灰白色の ZrC、橙色の ZrN あるいは Zr (N.C.) と考えられるもののみであつた。なお高 Zr の試料 No. 9, 10, C においては粒界に  $Fe_2Zr$  と考えられる多量の金属間化合物相が認められた。

#### (2) 熱処理にともなう硬度変化

各鋼塊を 20 mm  $\phi$  に鍛造後、一部の試料については中心線を通つて鍛造方向に平行に二分し、1100°C  $\times$  3 h ならびに 1300°C  $\times$  1 h 溶体化処理を行ない、さらに 1100°C  $\times$  3 h のものについては 600°C で 100 h および 1000 h, 1000°C で 100 h の焼鈍を行ない、それらの試片の結晶粒度ならびにロックウェル硬度を測定し顕微鏡組織を観察し、つぎの結果を得た。

##### 1) 溶体化処理による硬度変化

Fig. 1 に見るごとく 1100°C  $\times$  3 h 溶体化処理で鍛造状態に比しいずれもいちじるしく軟化するが、溶体化処理温度が 1300°C の場合、硬度はさらに低下している。これは炭化物その他の溶体化の進行にもよるが、主として結晶粒の成長に関連するものと考えられる。また鍛造状態では Zr 含有量が増加するにしたがい硬度は高くなっているが、1100°C  $\times$  3 h 溶体化処理では 2.75% Zr の試料以外は Zr 量による差はあまり認められない。1300°C  $\times$  1 h 溶体化処理では Zr 量の増加にともない硬度が高

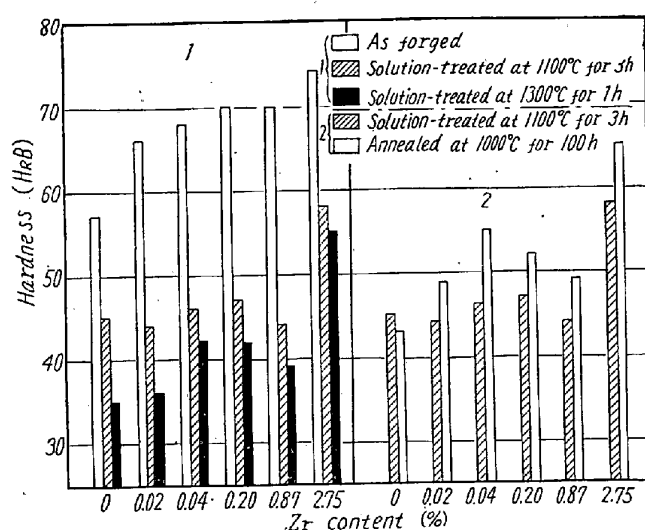


Fig. 1. Hardness of various specimens.

くなる傾向を示す。なお Zr=2.75% の試料は溶体化処理状態において他の鋼よりかなり高い硬度を示しているが、1300°C  $\times$  1 h 溶体化処理でオーステナイト粒界のバーニングが見られる。

##### 2) 600°C 焼鈍による硬度変化

Zr を含まない試料では 100 h までにほとんど硬化が進行しその後 1000 h まであまり変化しないが、Zr を含む試料では 100 h までの硬化よりその後 1000 h までの硬化の方が顕著であり、Zr 含有量にともなつて硬化の程度は大になる。特に試料 No. 6 は 1000 h における硬化がいちじるしく、金属間化合物相 ( $Fe_2Zr$  あるいは  $\sigma$  相) の析出によるものではないかと考えられるが、この点についてはいまだ確認していない。なお Zr=2.75% の試料は 100 h では変化がないが、その後 1000 h までに硬化を示している。

##### 3) 1000°C 焼鈍による硬度変化

Zr を含まない試料では 1000°C  $\times$  100 h 焼鈍で硬度の低下を示しているが、他の試料ではいずれも多少の硬

化を示している。1000°C 焼鈍では Cr 炭化物はまったく析出せず、むしろ溶体化がより一層進行するが、これに反し ZrC, ZrN はこの温度における平衡に達するまで析出するものと考えられる。

### (3) 電解抽出残渣のX線回折

供試材のうち試料 No. A, B, C についてはさらに 12 mmφ に鍛造し、1100°C ならびに 1300°C 溶体化処理を行ない、1100°C 溶体化処理材については Table 2

Table 2. Heat-treatment of specimens.

| Annealing temp. °C | Annealing times (h)   | Note     |
|--------------------|-----------------------|----------|
| 600                | 5, 20, 100, 500, 1000 | air cool |
| 900                | 5, 20, 100            | air cool |
| 1000               | 5, 20, 100            | air cool |

Table 3. X-ray analysis of residues extracted.

| Sample No.      |       | A                                                      | B                                        | C                       |
|-----------------|-------|--------------------------------------------------------|------------------------------------------|-------------------------|
| Heat treatment  |       |                                                        |                                          |                         |
| 1300°C × 1 h.   | W. Q. | ZrN, ZrO <sub>2</sub>                                  | ZrC, ZrN                                 | ZrC                     |
| 1300°C × 3 h.   | W. Q. | " "                                                    | " "                                      | "                       |
| 1100°C × 3 h.   | W. Q. | " "                                                    | " "                                      | Fe <sub>2</sub> Zr, ZrC |
| 1100°C × 3 h.   | W. Q. | " "                                                    | " "                                      | " "                     |
| 600°C × 5 h.    | A. C. | " "                                                    | " "                                      | " "                     |
| 1100°C × 3 h.   | W. Q. | " "                                                    | " "                                      | " "                     |
| 600°C × 20 h.   | A. C. | " "                                                    | " "                                      | " "                     |
| 1100°C × 3 h.   | W. Q. | ZrN, ZrO <sub>2</sub> , M <sub>23</sub> C <sub>6</sub> | ZrC, ZrN, M <sub>23</sub> C <sub>6</sub> | " "                     |
| 600°C × 100 h.  | A. C. | M <sub>23</sub> C <sub>6</sub> , ZrN                   | " " "                                    | " "                     |
| 1100°C × 3 h.   | W. Q. | " "                                                    | ZrC, M <sub>23</sub> C <sub>6</sub>      | " "                     |
| 600°C × 1000 h. | A. C. | " "                                                    | " "                                      | " "                     |
| 1100°C × 3 h.   | W. Q. | " "                                                    | " "                                      | " "                     |
| 900°C × 5 h.    | A. C. | " "                                                    | " "                                      | " "                     |
| 1100°C × 3 h.   | W. Q. | M <sub>23</sub> C <sub>6</sub>                         | " "                                      | " "                     |
| 900°C × 20 h.   | A. C. | " "                                                    | " "                                      | " "                     |
| 1100°C × 3 h.   | W. Q. | " "                                                    | " "                                      | " "                     |
| 900°C × 100 h.  | A. C. | " "                                                    | " "                                      | " "                     |
| 1100°C × 3 h.   | W. Q. | ZrN, ZrO <sub>2</sub>                                  | ZrC, ZrN                                 | " "                     |
| 1000°C × 5 h.   | A. C. | " "                                                    | " "                                      | " "                     |
| 1100°C × 3 h.   | W. Q. | " "                                                    | " "                                      | " "                     |
| 1000°C × 20 h.  | A. C. | " "                                                    | " "                                      | " "                     |
| 1100°C × 3 h.   | W. Q. | " "                                                    | " "                                      | " "                     |
| 1000°C × 100 h. | A. C. | " "                                                    | " "                                      | " "                     |

に示すとき焼鈍を行ない、これらの試料を 10mmφ × 長さ 50mm に旋削し堅型電解槽にて 10% 塩酸アルコール溶液、電流密度 20~25mA/cm<sup>2</sup> で約 70h 電解分離を行なった。ノレルコX線回折装置による電解残渣のX線解析結果を Table 3 に示す。

電解分離残渣のX線回折、蛍光分析ならびにカーボン抽出レプリカ法による析出物の電子線回折結果から、600°C ないし 900°C 焼鈍により M<sub>23</sub>C<sub>6</sub> が析出し、同時に残渣中の Fe, Cr の量が増加することから M<sub>23</sub>C<sub>6</sub> は (Fe,Cr)<sub>23</sub>C<sub>6</sub> であることを認め、また ZrN, ZrC, 金属間化合物相 Fe<sub>2</sub>Zr を確認することができた。

## IV. 結 言

(1) 溶体化処理を 1100°C × 3h 行なった場合より 1300°C × 1h 行なった場合の方が結晶粒が大きくなり、それにともない硬度は低下するが、Zr 含有量が多くなるとその差は小さくなる。

(2) 600°C 焼鈍で Zr を含む試料は一般に 100h までの硬化は少なく、その後 1000h までの硬化は Zr = 2.75% の場合をのぞき Zr 含有量にしたがって顕著になる。また 1000°C × 100h 焼鈍では Zr を含む試料はいずれも多少の硬化を示し、ZrC, ZrN が析出するものと考えられる。

(3) 1300°C × 3h の溶体化処理で ZrC は完全には基地中に固溶しないが Fe<sub>2</sub>Zr はほとんど固溶する。

(4) 2.81% Zr 鋼では ZrC の他に Fe<sub>2</sub>Zr を生成する。

(5) A および B 試料では焼鈍により 600°C では 100h, 900°C では 5h より結晶粒界に (Fe,Cr)<sub>23</sub>C<sub>6</sub> が析出し、時間とともに析出が進行する。