

Cr-Ni ステンレス鋼における各相間の 合金元素の分配と δ フェライト量と磁性の関係*

乙黒靖男**・河部義邦***・中川龍一****

Partition of Alloying Elements between Phases and the Relation
between the Amount of δ Ferrite and Magnetic Property
for Cr-Ni Stainless Steels.

Yasuo OTOGURO, Yoshikuni KAWABE and Ryūichi NAKAGAWA

Synopsis:

Properties of δ ferrite in Cr-Ni stainless steels and its microstructural change during aging are influenced by the composition of δ ferrite.

Therefore it is very important to examine the composition of δ ferrite in studying the effect of δ ferrite on the properties of Cr-Ni stainless steels.

This report is concerned with an analysis of phases in Cr-Ni stainless steels using the electron probe X-ray microanalyzer. Comparison of measured values with chemically analytical values, and correction of measured values were made. Partition of alloying elements between phases and the effect of an additional element on the composition of σ phase were investigated.

The studies were also extended to an investigation of the relation between the amount of δ ferrite and the intensity of magnetization.

The following results were obtained:

i) The concentration of an austenite-former was higher in austenite than in δ ferrite.

The ratio of the concentration of an austenite-former in austenite to that in δ ferrite was the greater, the higher the potency of the austenite-former. The concentration of a ferrite-former was higher in δ ferrite than in austenite but there was no relation between the partition ratio ($C\delta/C\gamma$) and the potency of a ferrite-former.

ii) Addition of Ti, Mo and Mn to the steels greatly promoted the formation of σ phase from δ ferrite. Mo and Ti decreased considerably the concentration of Cr in σ phase but it seemed that Mn decreased it slightly.

iii) A linear relation between the amount of δ ferrite and the intensity of magnetization was observed. The amount of martensite could be estimated from the change in the intensity of magnetization after subzero treatment of specimens with a structure consisting of austenite, martensite and δ ferrite. The amount of martensite was decreased but that of austenite was increased with an increasing temperature of solution treatment. (Received 3 Dec. 1962)

I. 緒 言

前報^{1)~3)}までにCr-Niステンレス鋼の組織、とくに δ フェライト量におよぼす種々の元素の影響、組織と機械的性質、および耐食性との関係を報告してきた。この δ フェライトの性質および焼戻しによる組織変化は添加元素によって非常に異っているが、これは δ フェライトの組成に關係が深い。従つてその組成を調べることはCr-Niステンレス鋼の諸性質におよぼす δ フェライトの影響を解明するのに極めて重要であると考えられる。

SHIRLEY⁴⁾, HOER⁵⁾らは316ステンレス鋼について電解抽出法により、 δ フェライト、オーステナイト、 σ 相などの各相の組成を調べているが、各相の完全抽出分離が困難なため、正確な値とは考えられない。

本実験ではこのような用途に対しては最適であると考えられる Electron Probe X-ray Micro-analyzer を

* 昭和37年10月本会講演大会にて発表
昭和37年12月3日受付

** 富士製鉄株式会社中央研究所

*** 金属材料技術研究所

**** 金属材料技術研究所 工博

用いて、Cr-Ni ステンレス鋼の各相の組成の定量を行い、測定値と化学分析値との比較、各添加元素の δ フェライトとオーステナイト相の間の分配比とオーステナイト生成能あるいはフェライト生成能との関係、および δ フェライトから形成される σ 相の組成におよぼす添加元素の影響などを調べた。

また δ フェライト量を測定するのに磁性を利用する方法の可能性を検討するために、 δ フェライト量と飽和磁化の強さとの関係を調べた。

II. 試 料

本実験に用いた試料の化学組成のうち主要成分のみを Table 1 に示した。フェライト生成元素 Mo, Ti, Al の影響を調べるための鋼種は Cr 18%-Ni 12% をベースとし、オーステナイト生成元素 Ni, Mn, Cu, N の影響を調べるための鋼種は Cr 18%-Ni 4% をベースとして各元素を種々の量加えた。その他の成分については、Si は 1%, Mn は Mn 系を除き 2% と一定にして、C は出来るだけ低く抑えた。

試験片は Electron Probe X-ray Micro-analyzer 用には $6\text{mm} \varnothing \times 8\text{mm}$, 磁性測定用には $6\text{mm} \varnothing \times 30\text{mm}$ とした.

Table 1. Chemical analysis of main components of specimens tested.

Specimens	Ni(%)	Cr (%)	Additional element (%)	
S 1	4.10	16.55		
S 2	5.11	16.11		
S 3	5.91	16.94		
Mn 1	4.31	17.81		2.01
Mn 2	4.23	17.26	Mn	4.17
Mn 3	4.03	17.85		6.66
C 1	4.02	16.89		0.83
C 2	4.05	16.88	Cu	2.40
C 3	3.94	18.13		3.58
N 5	4.18	16.89		0.07
N 6	3.68	18.33		0.11
N 7	4.28	18.47	N	0.21
N 8	4.10	18.34		0.27
M11	11.67	17.76		4.18
M12	12.20	17.25	Mo	5.07
M13	11.95	16.73		6.22
A 7	11.67	17.52		1.49
A 8	11.94	17.46	Al	1.91
A 9	12.03	17.48		2.37
T22	11.83	17.64		2.20
T23	12.21	17.71	Ti	2.72
T24	11.17	17.68		3.01

試料は前報までに述べたと同様に, 1100, 1150, 1200, 1250°C の 4 段階で各 1 h の溶体化処理を行った。また σ 相の組成および磁性におよぼす影響を調べるために、数試料について溶体化処理後さらに 750°C で長時間の時効処理をして前述と同じ実験を行った。

III. 実験結果および考察

a) 各相中の主要元素量の定量

本実験に使用した装置はフランスのカメカ社製のものであり、その概要および試料の調整の影響などについてはすでに内山⁶⁾が報告している。試料は検鏡できる最小限の腐食にとどめた。測定点は少くとも 5 カ所以上としたが、その間のカウント数のバラッキは 2~3% の程度である。各元素の定量の結果についてその一部を Table 2 に示したこの場合 γ とは、便宜上 フェライト以外の部分としたが、実際は 18Cr-4Ni 系ではオーステナイトとマルテンサイトの混在組織である。しかしマルテンサイトは非拡散変態であるから組成の変化はないものと考えられる。

一般的な傾向を観察すると、オーステナイト生成元素は δ フェライト中よりもオーステナイトあるいはマルテンサイト中に多く含有されているが、フェライト生成元素は δ フェライト中に多い。また若干の例外はあるが、一般に δ フェライト中では溶体化処理温度の高いほどオーステナイト生成元素はその濃度が増加し、逆にフェライト生成元素では減少する。オーステナイトあるいはマルテンサイト中では同様な傾向を示すM12, C1試料もあるが、溶体化処理温度によって変わらないT22, A9試料もあり、 δ フェライト中ほど明白な傾向を示さない。

次に X-ray Micro-Analyzer による測定値と化学分析値を比較して見るとかなりの相違が観察される。Table 2 の各段の最後の列にその割合を示した。但しこの場合測定値 C_m は (1) より計算した平均組成である。

ε : δ フェライトの割合,

C_δ, C_γ : δ, γ 相中の濃度

Ni は測定値の方がかなり低く、Mo もやや近い値を示しているがその他の元素については含有量により異なる場合もあるが、一般に高い値を示しており、とくに Mn においてその差が大きい。また表には載せていないが参考までに base metal である Fe について計算した結果、約 6% 低い値を示している。

Ni, Crについて次報のデータ(未発表)をも利用して測定値と化学分析値の関係を図に表わすと Fig. 1, 2

Table 2. Analysis of δ phase and γ phase in Cr-Ni stainless steels as solution treated.

Specimens		M12		T22		C 1		A 9		Mn 3	
Soln. Temp. (°C)		1100	1250	1100	1250	1100	1250	1100	1250	1100	1250
Ni	δ (%)	7.1	8.8	6.0	6.7	2.3	3.1	7.1	8.3	2.4	3.5
	γ (%)	11.1	11.8	10.2	10.0	3.7	3.8	10.2	10.2	3.9	4.5
	C_m (%)	10.9	11.5	10.0	9.6	3.6	3.5	9.8	9.6	3.6	4.0
	C_a (%)	12.2	12.2	11.8	11.8	4.0	4.0	12.0	12.0	4.0	4.0
	C_m/C_a	0.90	0.94	0.85	0.81	0.88	0.87	0.82	0.80	0.89	1.00
Cr	δ (%)	22.4	20.8	23.9	22.3	22.5	20.3	21.8	19.5	23.3	19.4
	γ (%)	18.4	18.0	19.0	18.1	18.5	17.9	17.9	17.4	18.6	16.7
	C_m (%)	18.6	18.3	19.0	18.7	19.0	19.0	18.4	18.1	19.6	18.0
	C_a (%)	17.3	17.3	17.6	17.6	16.9	16.9	17.5	17.5	17.9	17.9
	C_m/C_a	1.08	1.06	1.08	1.06	1.12	1.12	1.05	1.03	1.10	1.01
		Mo		Ti		Cu		Al		Mn	
Additional element	δ (%)	6.6	5.2	2.7	2.5	0.86	0.97	3.2	3.0	8.2	8.6
	γ (%)	4.4	4.2	2.4	2.0	1.05	1.09	3.0	2.8	9.1	8.9
	C_m (%)	4.5	4.3	2.4	2.2	1.03	1.04	3.0	2.9	8.9	8.8
	C_a (%)	5.1	5.1	2.2	2.2	0.83	0.83	2.4	2.4	6.7	6.7
	C_m/C_a	0.89	0.85	1.10	0.99	1.24	1.25	1.27	1.21	1.34	1.32

C_m : mean value C_a : chemically analytical value

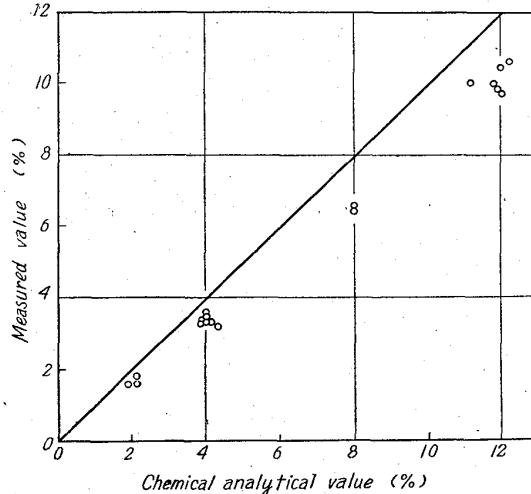


Fig. 1. Relation between measured value by E.P.M.A. and chemically analytical value with Ni content of the steels used in the experiment.

のごとくになる。

本来、これらの測定値は発生した特性X線の吸収のために実際より低い値を示すものと考えられ、各種の補正方式が発表されている。Castaing の方式により補正を行った場合の補正量の測定値に対する割合を Table 3 に示した。この割合は Al が最も大きく約 60% であり、次いで Ni, Cu, Mo, Mn などの補正值が大となるが Ti, Cr はほとんど変化せず、特に Cr の場合は試料によつては負に補正される場合もある。したがつて Ni, Mo のごとく分析値よりも低い値を示す元素は補正によ

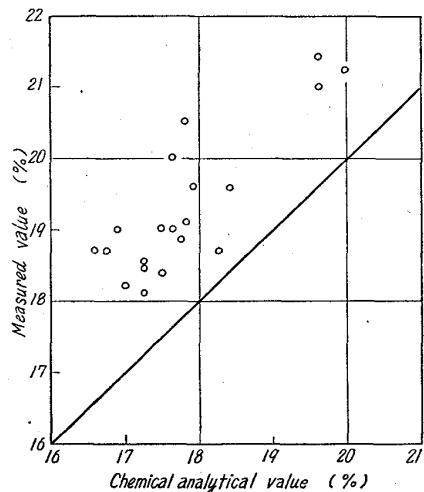


Fig. 2. Relation between measured value by E.P.M.A. and chemically analytical value with Cr content of the steels used in the experiment.

り正しい値に近づき得るが、分析値より高い値を示して、しかも補正が正に作用する元素は一層かけ離れた値となる。これは質量吸収係数の不正確さも含めて補正方式の不備、例えば excitation を考慮しなくてはならないことなどによると考えなれるが、Electron-probe X-ray Micro-Analyzer による定量には今後なお多くの問題が残されている。

つぎに各合金元素の δ フェライトあるいはオーステナイトへの固溶の傾向を定量的に表わすために両相間の分配比を棒状グラフにより Fig. 3 に示した。分配比オー

Table 3. Comparison of measured value with corrected value.

Specimens	Phase	Ni			Cr			Additional element			
		C (%)	Co (%)	ΔC/C	C (%)	Co (%)	ΔC/C		C (%)	Co (%)	ΔC/C
M12	δ	7.1	8.3	0.17	22.4	22.3	-0.005	Mo	6.6	7.3	0.11
	γ	11.1	12.9	0.17	18.4	18.3	-0.007		4.4	4.9	0.11
T22	δ	6.0	7.6	0.26	23.9	24.3	0.015	Ti	2.7	2.8	0.024
	γ	10.2	12.8	0.25	19.0	19.3	0.013		2.4	2.5	0.026
C1	δ	2.3	2.9	0.27	22.5	22.6	0.003	Cu	0.86	1.06	0.23
	γ	3.7	4.7	0.27	18.5	18.6	0.004		1.05	1.29	0.22
A9	δ	7.1	8.9	0.26	21.8	22.1	0.012	Al	3.2	5.2	0.63
	γ	10.2	12.8	0.25	17.9	18.1	0.011		3.0	4.9	0.64
Mn3	δ	2.4	2.9	0.18	23.3	23.2	-0.005	Mn	8.2	8.9	0.08
	γ	3.9	4.6	0.18	18.6	18.5	-0.005		9.1	9.8	0.08

C : Measured value Co : Corrected value ΔC=Co-C : Correction

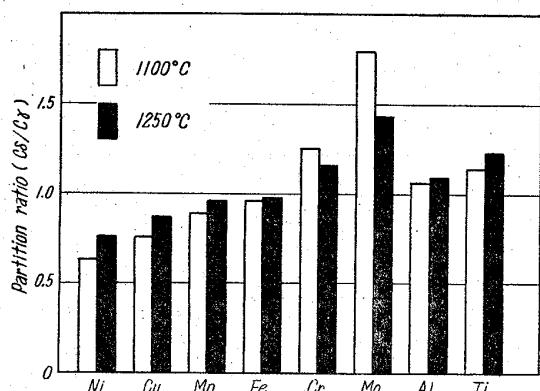


Fig. 3. Partition of alloying elements between δ ferrite and austenite.

ステナイト生成元素では、Ni, Cu, Mn の順に大きくなつておる、オーステナイト生成能の強いものほどオーステナイトあるいはマルテンサイト中に多く分配されることを示している。base metal である Fe は分配比が 1 より小であり、オーステナイト中に多く含有されているので、この点からはオーステナイト生成元素の一種であるが、分配比は最も 1 に近く、その能力は最小である。また溶体化処理温度の高い方が分配比は大であり、両相間の分配の差が小さくなることが観察される。一方フェライト生成元素では、オーステナイト生成元素について述べたような逆のことがなり立たない。すなわちフェライト生成能が Cr, Mo より強い Al, Ti の方が分配比は小さい値を示す。これは Cr-Ni ステンレス鋼においては、δ フェライトが出現する程度にフェライト生成元素が添加された場合の挙動について二つの場合があるためではないかと考えられる。すなわち添加元素がオーステナイトへ固溶する傾向が Cr に較べて低い場合と、そ

の固溶が Cr に優先する場合とである。後者の場合には元素添加によりオーステナイト中の Cr 固溶量が減少し、δ フェライトを生成する。Al, Ti の場合は後者に属するため、フェライト生成能は大きいにもかかわらず分配比が小さい。この現象に対する証明は次の実験結果によつてある程度裏書きされる。Ti 量が 2.2, 3.0% 含まれている T22, T24 を 1100°C で溶体化処理したオーステナイト中の Cr 濃度は、各々 19.0, 18.2% であり、また Al 量 1.91, 2.37% を含む A8, A9 のオーステナイト中の Cr 濃度、おのおの 18.96, 18.40% であつて、Al 量, Ti 量の増加にともないオーステナイト中の Cr 濃度は減少している。溶体化処理温度が高くなると Cr, Mo については分配比が小となり 1 に近づくが Al, Ti については判然とせず、ほとんど変化がないか若干高くなる傾向が見られる。

HOER⁵⁾, SHIRLEY⁴⁾が電解分離により 316 タイプの鋼について求めた値からの分配比と比較して見ると、Ni に関してはほぼ同様な値を示しているが、Cr については HOER の値が、また Mo については SHIRLEY の値が本実験とほぼ似ている。

(b) 時効による δ フェライトの組織変化

750°C での時効により δ フェライトから生成した σ 相の組成と参考のために溶体化処理のままの δ フェライトの組成を Table 4 に示した。σ 相の生成を促進する傾向は Ti, Mo, Mn が最も強く Al は比較的弱い。Mo, Ti, Al のごときフェライト生成元素の添加によって現われた δ フェライトから生成した σ 相においては、Cr 量、添加元素量とともに濃縮されて δ フェライト中より高い値を示しているが、Ni 量は減少している。Mo 系、

Table 4. Analysis of σ phase formed from δ -ferrite. (%)

Specimens	Heat treat.	Phase	Ni	Cr	Additional element	
M13	1100°C × 1 h → W.Q.	σ	6.6	26.5	Mo	12.1
	750°C × 500 h → W.Q.	γ	12.5	19.6		4.5
	1100°C × 1 h → W.Q.	δ	6.6	23.6		9.1
T24	1100°C × 1 h → W.Q.	σ	4.9	28.2	Ti	6.2
	750°C × 1000 h → W.Q.	γ	10.7	16.9		3.0
	1100°C × 1 h → W.Q.	δ	6.6	23.7		3.3
A8	1100°C × 1 h → W.Q.	σ	6.2	37.3	Al	2.9
	750°C × 1000 h → W.Q.	γ	9.8	18.6		1.5
	1100°C × 1 h → W.Q.	δ	9.8	23.1		2.0
S2	1200°C × 1 h → W.Q.	σ	1.9	34.7	nil	—
	750°C × 1000 h → W.Q.	γ	4.3	18.4		—
	750°C × 1000 h → W.Q.	δ	1.9	25.0		—
Mn2	1200°C × 1 h → W.Q.	σ	1.8	34.2	Mn	5.1
	750°C × 1000 h → W.Q.	γ	4.5	18.1		5.7
	1150°C × 1 h → W.Q.	δ	2.8	21.8		5.2
Mn3	1150°C × 1 h → W.Q.	σ	1.8	31.5	Mn	8.4
	750°C × 1000 h → W.Q.	γ	3.8	17.9		9.2
	1150°C × 1 h → W.Q.	δ	2.8	22.0		8.3

Ti 系では σ 相の Cr 濃度が比較的低く、Mo, Ti は σ 相の生成限界を低 Cr 側に移すことを意味している。Al の場合は σ 相中の Cr 濃度が前者にくらべて高いことから Al が Cr の役割を果す能力は極めて弱いと考えられる。一方本来オーステナイト生成元素である Mn が σ 相の生成を促進することはすでに多くの研究者により報告されており、また本実験でも認められたところであるが Mn 量は δ フェライト中と σ 相中で全く変化なく、ただ Mn の高い試料の方が σ 相中の Cr 濃度がわずかに低いことから、Mn は σ 相の生成限界を低 Cr 側に移す能力を弱いながらも備えていると考えられる。しかしその能力は Mo, Ti にくらべて低く、ただ Mn の特徴は σ 相の生成を著しく速めることにあるようである。また Cr, Ni 以外にとくに合金元素を添加していない試料 S2 の場合も、750°C で 1000 h の時効を行うと δ フェライトの一部が σ 相に変化して Cr 濃度は Mn, Al 添加の試料と同程度に高い。しかし Cu, N を添加した試料では、 σ フェライトから σ 相への変化は観察出来ないので、Cu, N は σ 相の生成を遅らせるということができる。

(c) δ フェライト量と磁性との関係

磁性を表わす数値としては磁場の強さ 1000 エルステッドにおける磁化の強さを用いた。装置は Cioffi 型電子管式自記磁束計により、磁気履歴曲線から $B-H=4\pi I$ を求めた。計算を容易にするため飽和磁化の強さとして $4\pi I$ を使用した。

18Cr-4Ni 系および 18Cr-12Ni 系について飽和磁化の強さと δ フェライト量との関係を Fig. 4, 5 に示した。18Cr-4Ni 系についてはオーステナイト、マルテンサイト、 δ フェライトの三相が存在する試料は δ フェライト量と飽和磁化の強さの関係を調べることは不可能なので、組織を主に、さらに X 線回折のデータを補助的に用いてマルテンサイトの存在しない試料のみからその両者の関係を決定した。

図からも分るように δ フェライト量と飽和磁化の強さは直線的関係を有する。しかし 18Cr-4Ni 系と 18Cr-12Ni 系ではその勾配は異なつており最小自乗法で求めた関係式はおのおの(2), (3)式のごとくになる。

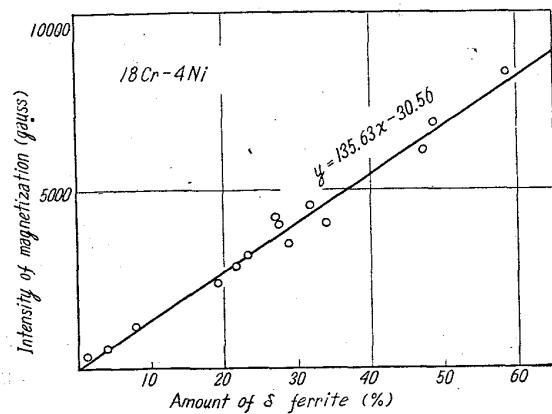


Fig. 4. Relation between the amount of δ ferrite and intensity of magnetization in 1000 oersted for 18Cr-4Ni type steels.

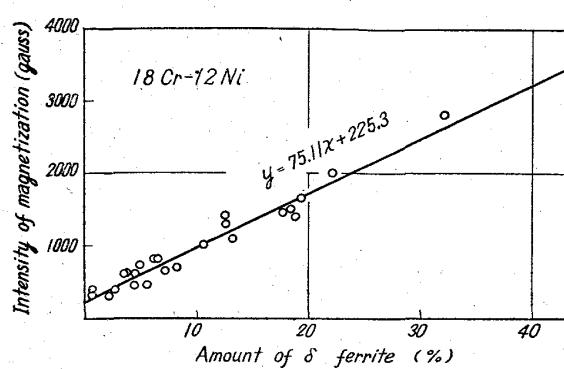


Fig. 5. Relation between the amount of δ ferrite and intensity of magnetization in 1000 oersted for 18Cr-12Ni type steels.

$$y = 135.6x - 30.6 \quad \dots \dots \dots (2)$$

$$y = 75.11x + 225.3 \quad \dots \dots \dots (3)$$

y : 飽和磁化の強さ (gauss)

x : δ フェライト量 (%)

しかし最小自乗法で求めた勾配に意味があるかどうか疑問であり、この点を確かめるために回帰分析により検定した結果はいずれも危険率 5% で、95% の信頼度で直線をあてはめることは有意である。また本来 δ フェライト量と飽和磁化の強さの間の関係式は原点を通り、截片は 0 となるはずであるが、これは実験誤差によるためであつて、その数値に実際は意味があるわけではない。これについても統計的に検定した結果は有意でない。次に飽和磁化の強さから δ フェライト量を推定するために Fig. 4, 5 の x , y 軸を交換した直線について母回帰曲線を 95% の信頼度で推定したものを Fig. 6, 7 に示した。その場合推定の精度は本実験の範囲では絶対誤差

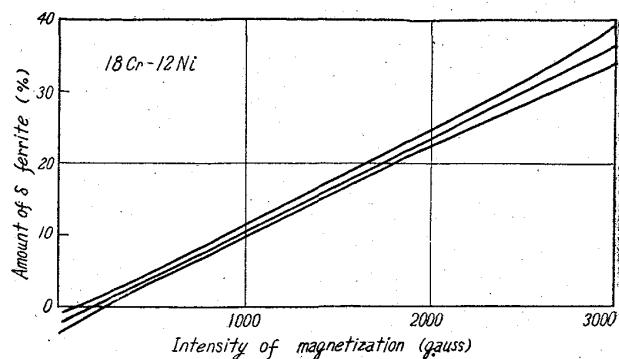


Fig. 7. Relation between confidence limit of the amount of δ ferrite at 95% of confidence coefficient and intensity of magnetization in 1000 oersted for 18Cr-12Ni type steels.

で約 ± 3 % であり、 δ フェライト量の少い程小さくなつてくるが δ フェライト量が 0 の近くで再び増加する。従つて相対誤差は δ フェライト量が極めて少いところでは著しく大きいが、 δ フェライト量が数 % 以上では飽和磁化の強さからかなりの精度で δ フェライト量を推定することができる。しかしながら以上のような考えでは δ フェライトの磁性についてその組成の影響を考慮していないことになるが、統計的な取扱いで直線関係が認められるということは逆に考えてこのような元素についてこの程度の濃度変化の磁性におよぼす影響が小さく、線分析による δ フェライト量の測定値および飽和磁化の強さの測定値のバラッキの中にかくれてしまう程度のものと考えられる。

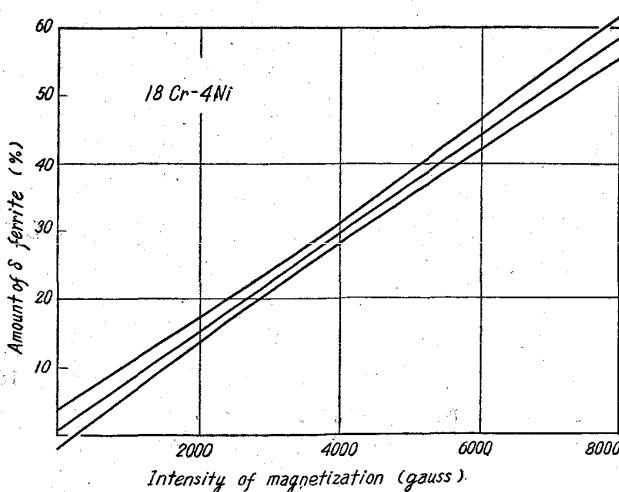


Fig. 6. Relation between confidence limit of the amount of δ ferrite at 95% of confidence coefficient and intensity of magnetization in 1000 oersted for 18Cr-4Ni type steels.

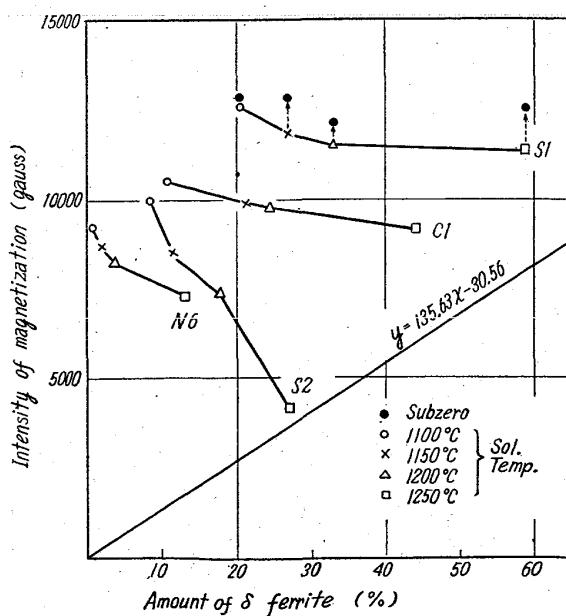


Fig. 8. Relation between the amount of δ ferrite and intensity of magnetization in 1000 oersted for specimen with structure consisted of austenite, δ ferrite and martensite.

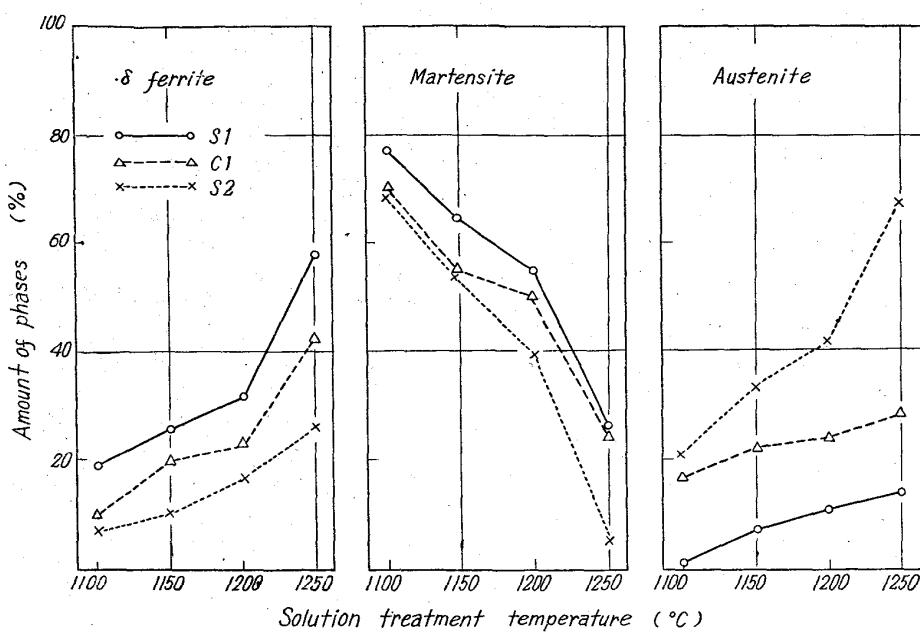


Fig. 9. Relation between the amount of phases and solution treatment temperature.

つぎに 18Cr-4Ni 系で δ フェライト、マルテンサイト、オーステナイト、の三相が共存する試料は Fig. 8 にその一部を示したが、Fig. 4 の関係直線より上方にプロットされる。これらの試料について、同一 δ フェライト量に相当する直線上の磁化の強さとの差をとれば、その試料のマルテンサイト量に比例した値となり比例常数を求めればマルテンサイト量を知ることができる。そのため最もオーステナイトが不安定と思われる試料 S1 を液体窒素中で subzero 处理をした後再び飽和磁化の強さを測定し、図の直線上の値との差を $(100 - \delta\%)$ で割つてマルテンサイト 1% 当りの飽和磁化の強さとした。

このようにして求めた一部の試料の溶体化処理温度と各相のパーセントの関係を Fig. 9 に示した。いずれの試料も溶体化処理温度の高いほどマルテンサイト量は減少するが、 δ フェライト量およびオーステナイト量は増加している。これによつて前報までに報告したように、18Cr-4Ni 系で 3 相が共存する試料は試験温度 500°C 以下の引張強さ、硬さが溶体化処理温度とともに低下する原因として、溶体化処理温度とともにオーステナイト相が増加するという予想が実証された。また以上の結果から各元素の Ni 当量を計算すると Mn, Cu, N についておのおの 0.53, 0.43, 7 であり δ フェライトの減少の割合から求めた結果とはかなり異なつておつり、したがつて δ フェライトが出現する範囲と存在しない範囲では Ni-Cr ステンレス鋼の急冷組織図におよぼす影響は一定の Ni 当量では表わせない。

IV. 結 言

i) オーステナイト生成元素はオーステナイトあるいはマルテンサイト中に多く含有され、その傾向はオーステナイト生成能の強い元素ほど大である。フェライト生成元素は δ フェライト中に多く含有されるが分配比とフェライト生成能の間には関係は見出せない。

ii) σ 相の生成を促進する能力は Ti, Mo, Mn が大であり、Mo, Ti は σ 相の生成限界を低 Cr 側に移すが、Mn は Cr に代りうる能力は極めて小さく、生成速度を速めることに特徴がある。

iii) δ フェライト量と飽和磁化の強さの間には直線的関係が存在する。また δ フェライト、オーステナイト、マルテンサイトの 3 相が混在する組織ではサブゼロ処理のデータを用いてマルテンサイト量を推定することができる。その結果マルテンサイト量は溶体化処理温度の上昇とともに減少するがオーステナイト量は増加することが分つた。

文 献

- 1) 乙黒, 中川: 鉄と鋼, 48 (1962), p. 776
- 2) 乙黒, 河部, 中川: 鉄と鋼, 48 (1962), p. 1581
- 3) 乙黒, 河部, 中川: 鉄と鋼, 48 (1962), p. 1759
- 4) H.T. SHIRLEY: J. Iron & Steel Inst.(U.K.), 174 (1953), p. 242
- 5) T. P. HOER & K. W. J. BOWEN: Trans. Amer. Soc. Metals, 45 (1953) p. 443
- 6) 内山: 鉄と鋼, 47 (1961) 10, p. 286