

UDC 669.14.018.8 : 669.15'26-194.57 : 620.191.72 : 620.192.43 :
669.26 : 669.784

論 文

18Cr ステンレス鋼板における Cr およびCの偏析と
リジング現象について*

鈴木敬治郎**・浅見昭三郎***・鈴木 積善***

Microsegregation of Chromium and Carbon and Ridging Phenomenon
in 18Cr Stainless Steel Sheets

Keijirou SUZUKI, Shozaburo ASAMI, and Kazuyoshi SUZUKI

Synopsis:

Hot-rolled sheets of 18% Cr stainless steel having dual structures of ferrite and transformed (martensitic) phases were made by water quenching from an temperature in $(\alpha + \gamma)$ region, 1 200°C. The effect quench-phases were made by water quenching from an temperature in $(\alpha + \gamma)$ region, 1 200°C. The effect of the microsegregation of Cr and C on ridging phenomenon was examined using the material annealed with various conditions. The following results were obtained.

- (1) Even after the annealing at 800°C for 20 h the segregation of Cr which was rich in ferrite phase and poor in prior austenite phase was observed.
- (2) Carbon was high in prior austenite phase and was decreased with annealing time.
- (3) Precipitation of chromium carbide by annealing was observed much in prior austenite phase.
- (4) The carbides were distributed locally in the material even after cold rolling and annealing.
- (5) Intensity of ridging was independent on the changes in structure and hardness due to annealing.
- (6) The relation between spacings of ridge and of the microsegregation of Cr and C was recognized for small ridges observed at the surface of the specimen, but was not clear for large undulations of ridging.

1. 緒 言

フェライト系ステンレス鋼板の表面欠陥の一つとして、圧延方向に沿って平行な縞模様となつた凹凸、いわゆるリジング現象が観察される。とくに表面肌の美麗な冷延薄板では反射像をゆがめるために美観を著しく損ねる。

18Cr ステンレス鋼の場合、(C+N)量が約 0.03%以上で $(\alpha + \gamma)$ 2相領域が存在する¹⁾。この2相領域においては Fe-Cr 系状態図から α 相に Cr が多く、 γ 相に Cr が少ないことがわかる²⁾。同様に Fe-C 系状態図から γ 相には α 相に比較してCが多量に固溶することは明らかである³⁾。したがつて α と γ の混相には Cr およびCの偏析が存在する。この偏析が2回冷延2回焼鈍によつても消滅しないで圧延方向に伸延した形態となる³⁾。これを硝フ酸水溶液などで強く腐食すると、表面に腐食差による縞状模様が観察され、またこの縞状模様とリジン

グの形態がよく似ていることから Cr およびCの偏析がリジングと関係あることについてはすでに現象的に報告したとおりである³⁾。本報告では、この偏析とリジング現象との関係をより明確にすることを目的とした。

市販されている SUS 430 冷延鋼板は鋼塊を熱延したあとに冷延および焼鈍して製造される。このときの熱延は $(\alpha + \gamma)$ 2相領域で行なわれることが多いが、冷却する際に γ がマルテンサイト変態してかたさが著しく高くなる。したがつてそのままでは冷却することができない。そこで熱延板は変態点以下で焼鈍したのちに冷延される。 γ が冷却されてマルテンサイト変態したものの焼鈍による組織変化については T.T.T. 曲線⁴⁾などによつて明らかにされているが、そのときの α と γ との間の成分偏析状況の変化については明確でない。

この観点に立ち、フェライトとマルテンサイトの焼鈍による組織変化にともなう Cr およびCの偏析状況を観測し、冷延後のリジング現象との関係を検討した。

* 昭和 50 年 10 月本会講演大会にて発表 昭和 52 年 6 月 13 日受付 (Received June 13, 1977)

** 東京大学工学部 工博 (Faculty of Engineering, The University of Tokyo)

*** 高砂鉄工(株)志村製造所 (Shimura Works, Takasago Tekko, Ltd., 1-1-1 Shingashi Itabashi-ku Tokyo 175)

Table 1. Chemical composition of steel used.(wt%)

C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr
0.07	0.40	0.50	0.026	0.007	0.10	16.26

2. 実験方法および結果

熱延板を ($\alpha + \gamma$) の 2 相領域に加熱後水冷した試料を焼鈍し, そのときの組織変化およびかたさ, 成分偏析を測定した. その後冷延焼鈍してリジニングとの関係を検討した.

2.1 試料

供試材は市販されている SUS 430 熱延板の焼鈍酸洗材を用いた. その化学成分を Table 1 に示す.

供試材を 1200°C で 2h 保持したのちに水冷した (この処理を 2 相処理とする). その後 800°C で 5 min, 30 min, 1h, 2h, 4h, 8h, 16h, 20h, の各焼鈍を行なったものを実験試料とした.

2.2 組織とかたさ

2 相処理によつて α はフェライトのままで γ はマルテンサイトになり, これを短時間焼鈍 ($\times 800^{\circ}\text{C}$) すると α は変化しないでマルテンサイトがベーナイト状組織になることはすでに報告した³⁾. マルテンサイトの焼鈍による組織の変化を詳しく知るために焼鈍条件を変化させた上記試料の板面をピクリン酸, 塩酸およびアルコールの混合溶液で腐食して検鏡した. そのときの組織を Photo. 1 に示した. ここで, 2 相領域加熱時に α であつた部分を α 部, γ であつた部分を水冷のままの場合 α_M 部, α_M の焼鈍されたものを α'_M とした.

α 部内では焼鈍によつて若干の炭化物状の析出物を見る以外に組織変化を観測できなかった. 一方, α'_M 部内の組織変化を見ると, 焼鈍時間が 5 min でマルテンサイト組織がくずれてベーナイト状組織となり, 30 min から α 部と α'_M 部との境界に炭化物の析出が観測されはじめ, 1h 焼鈍までは同じように析出が見られる. 4h でマルテンサイトの発達方向に沿つてフェライト粒が見られるようになるが, まだベーナイト状組織とフェライト粒が混在していた. 8h になるとベーナイト状組織は消滅するが, フェライトの形状はマルテンサイトの発達した方向に沿っており, また α'_M 部内にも炭化物状の析出物が見られるようになる. 焼鈍時間が 8h より長くなるにしたがい, マルテンサイトの影響は消滅してフェライト組織は粒状に成長し, 炭化物状析出物は α 部と α'_M 部の境界に多く観測されるようになると同時に成長していくのが見られた.

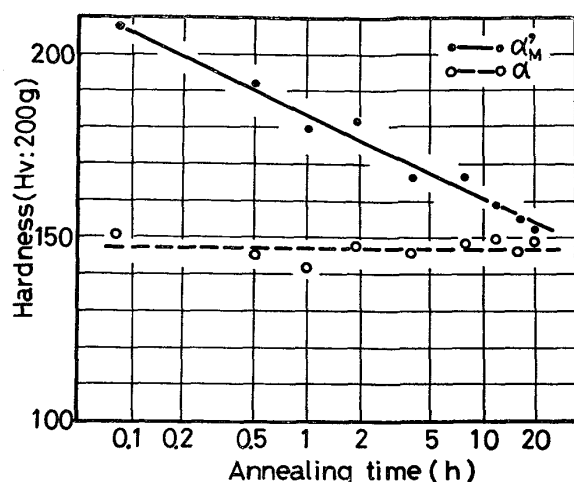


Fig. 1. Change in the hardness of martensite and ferrite phases in hot-rolled sheet during annealing at 800°C after quenching from 1200°C . α'_M : annealed martensite
 α : ferrite

α 部および α_M または α'_M 部のかたさをマイクロビッカース (荷重 200 g) で測定した. 2 相処理後のかたさは α 部が $H_V 170$, α_M 部が $H_V 399$ であった.

α 部および α'_M 部の焼鈍時間に対するかたさの変化を Fig. 1 に示した. Fig. 1 の横軸は焼鈍時間を対数で目盛つたものである. α 部のかたさは焼鈍時間にかかわらずほぼ一定の値を示し組織変化と対応していた. α'_M 部のかたさは 5 min の焼鈍で $H_V 208$ と低くなり, 焼鈍の効果が大きいことを示す. 5 min 以上の時間になると焼鈍の効果は組織変化ほど小さくなく, 時間に対してかたさは対数関数的に減少し, 20h 焼鈍で α 部とほぼ同じ値となつた.

2.3 成分偏析

前記組織観察における組織変化の顕著なものとして, 2 相処理のまま, 焼鈍時間が 30 min, 4h, 8h および 20h の各焼鈍材につき, 組織と分析値を対応させて成分偏析状況を観察し, その結果を Photo. 2, 3, 4, 5 および Photo. 6 に示した. また 2 相処理のものの焼鈍時間に対する Cr 量および C 量の変化を Fig. 2 に示した. なおこれらの分析は E PMA で測定した. Fig. 2 の横軸は焼鈍時間対数で目盛つたもので, このときの焼鈍温度は 800°C である. またここに示された Cr および C 量は Photo. 2, 3, 4, 5, 6 に示した E PMA 分析曲線のなかでピークとなつて観察されるような炭化物などの析出物を除外したときの値である. ただし, E PMA のビーム径が最小でも 1μ 程度のためにその径以下の析出物は分別されないものと思われ, Fig. 2 の結果は E PMA および顕微鏡観察で分別されないような微細な析出

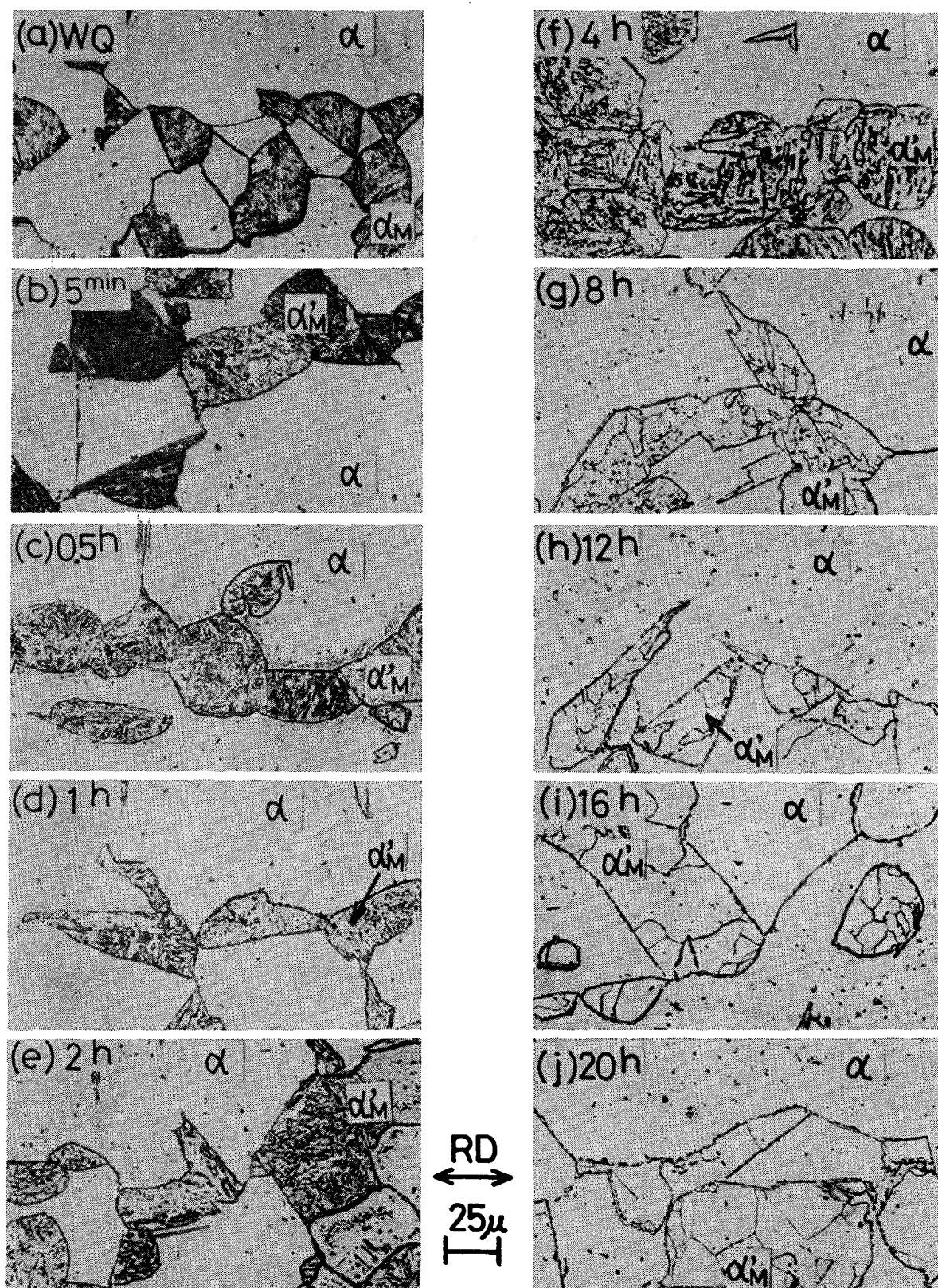


Photo. 1. Microstructures of hot-rolled sheets, (a) after quenching from 1200°C and (b)~(j) after subsequent annealing at 800°C.

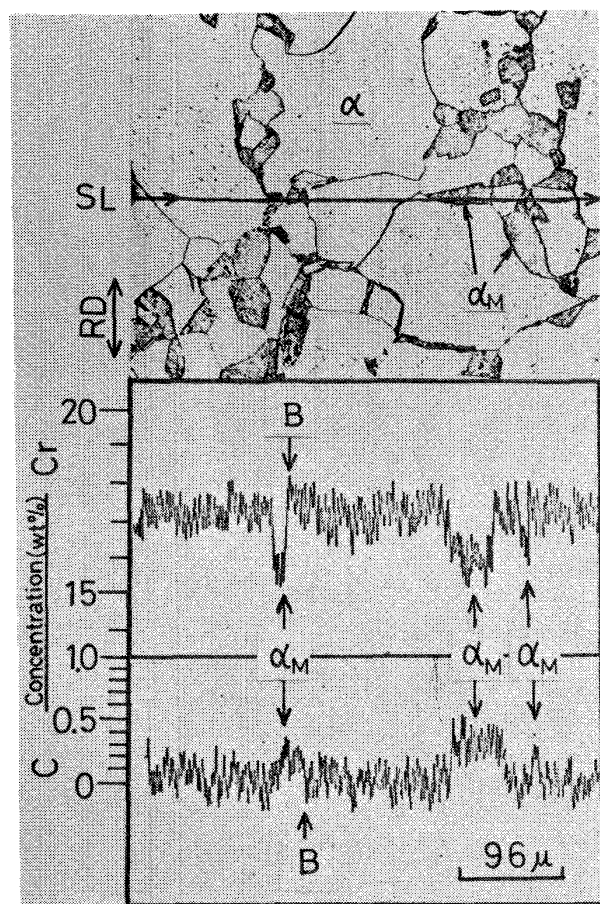


Photo. 2. Correlation of the microstructure and the amounts of Cr and C in the sheet which was hot-rolled and quenched from 1 200°C. (SL : Scanning Line of EPMA)

物を含めた値である。

Fig. 2 から明らかなように、Cr 量は α 部および α_M 部において焼鈍時間に対し、ともにあまり変化が見られず、 α 部ではやや減少する傾向がある。なお α 部での Cr 量は 17.2%、 α_M 部では 15.7% と Cr 量は α 部のほうが多いことが明確に認められた。これに対し C 量は α_M 部のほうが多く、 α 部の約 10~20 倍の量となつてゐる。すなわち α 部における C 量は焼鈍時間に対し、ほとんど変化が見られず 0.01% 以下の値を保持している。一方、 α_M 部では焼鈍時間 5 min で 0.25% の C 量が 20 h になると約 0.1% とほぼ対数的に減少している。

Photo. 2 は 2 相処理での組織と Cr および C 量の関係を示したもので、SL は EPMA の走査線を示している。これから 1 200°C $\times$ 2 h の焼鈍後水冷したものでは、フェライトとマルテンサイト組織からなり、Cr は明確にフェライトのほうが多く、また C はマルテンサイトのほうが多いことがわかる。

このフェライトとマルテンサイト組織を焼鈍していく

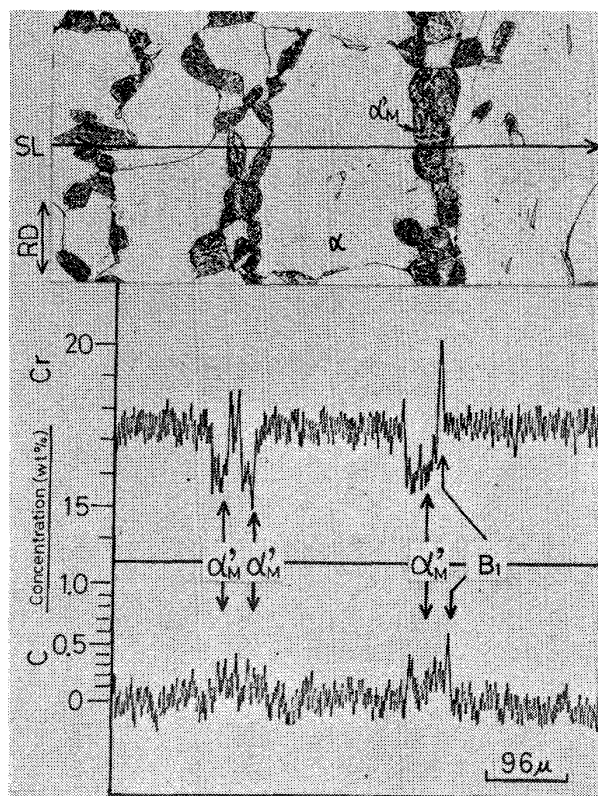


Photo. 3. Correlation of the microstructure and the amounts of Cr and C in the sheet which was hot-rolled and quenched from 1 200°C and annealed at 800°C for 30 min.

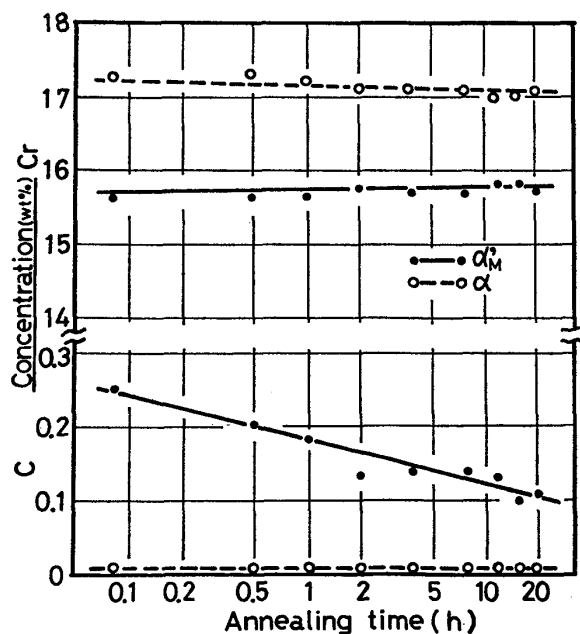


Fig. 2. Changes in the amounts of Cr and C in martensite and ferrite phases in hot-rolled sheet during annealing at 800°C after quenching from 1 200°C.

α_M : annealed martensite
 α : ferrite

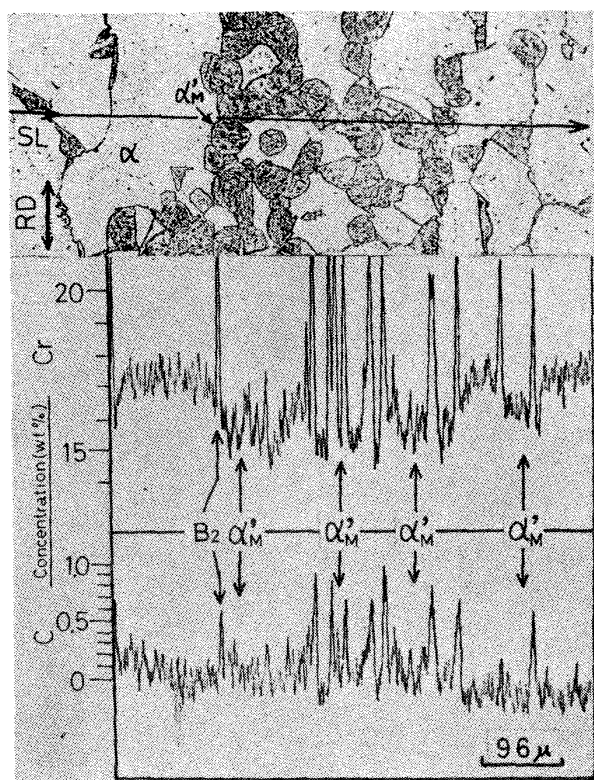


Photo. 4. Correlation of the microstructure and the amounts of Cr and C in the sheet which was hot-rolled and quenched from 1 200°C and annealed at 800°C for 4 h.

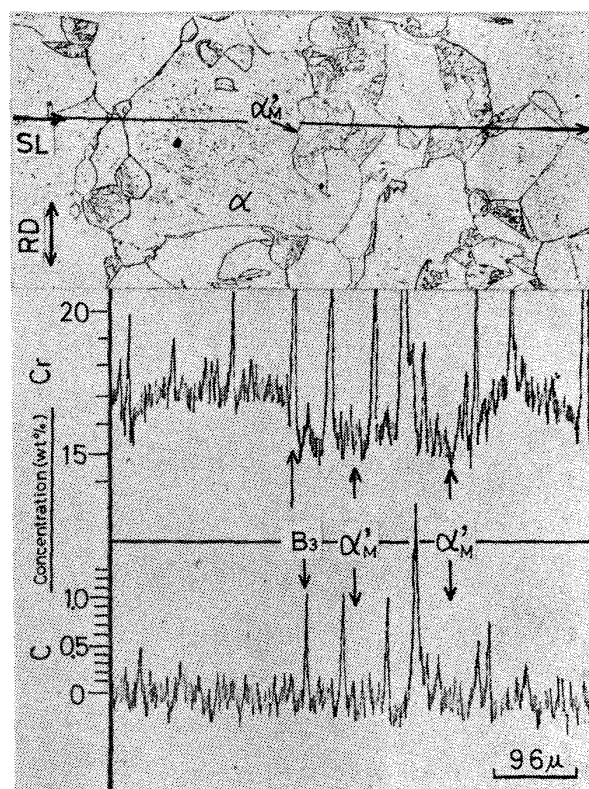


Photo. 5. Correlation of the microstructure and the amounts of Cr and C in the sheet which was hot-rolled and quenched from 1 200°C and annealed at 800°C for 8 h.

過程での組織変化と Cr および C 量の関係を示したのが Photo. 3, 4, 5 および Photo. 6 である。なおこのときの焼鈍温度は 800°C である。Photo. 3 から明らかのように、焼鈍時間 30 min では Photo. 2 に示した水冷状態とほとんど変わっていないが、図中 B₁ で示すように、α 部と α'_M 部の境界に Cr 炭化物が明確に観測されるようになる。焼鈍時間が 4 h になると B₂ で示す α 部と α'_M 部の境界はもちろんのこと、α'_M 部内にも Cr 炭化物が析出してくることが Photo. 4 からよくわかる。さらに焼鈍時間が長くなると Cr 炭化物の析出は多くなり、いままで見られなかつた α 部にも若干観測されるようになることは焼鈍時間 8 h の結果を示す Photo. 5 より明らかである。

このように焼鈍時間が長くなるにつれて α 部および、α'_M 部の内部に Cr 炭化物の析出が観測されるようになるが、Photo. 6 の 20 h 焼鈍の場合は多少様子が異なり、Cr 炭化物はすべて α 部と α'_M 部の境界に凝集していた。すなわちこの段階では α'_M 部は Cr 炭化物でとり囲まれた形となっていて、内部はすべてフェライトとなっている。

2.4 リジング

2 相処理後の焼鈍にともなう組織変化と成分偏析については述べたとおりであるが、これらのものを冷延して焼鈍したものを引張試験した試片に発生したリジングと成分偏析について検討した。

2 相処理後の焼鈍材のうち、(a) α'_M 部がベーナイト状組織で炭化物の比較的少ない 30 min 焼鈍のもの、(b) ベーナイト状組織が消滅してフェライト結晶粒が見られ、Cr 炭化物が α'_M 部内に観測されるようになる 8 h 焼鈍のもの、(c) α'_M 部内はほとんどフェライトとなり全体としてすべてフェライトとなるが α'_M 部と α 部との境界に Cr 炭化物が凝集し、もとの α'_M 部を Cr 炭化物が取り囲んだ形をとる 20 h 焼鈍の 3 種類のものを試料とした。

これらの 3 種類のものについて圧延率 80% の冷延を行ない、その後 800°C で 10 min の焼鈍を行なつた。これらの板面組織を Photo. 7 に、かたさを Fig. 3 に示した。なお成分偏析については、試料 (a), (b), (c) を冷延したにもかかわらず Photo. 3, 5, 6 で示した状態とほとんど同じで、Cr 量は α'_M 部より α 部に多く、C 量は α 部のほうが α'_M 部より少なかつたことはすでに報告³⁾したとおりである。

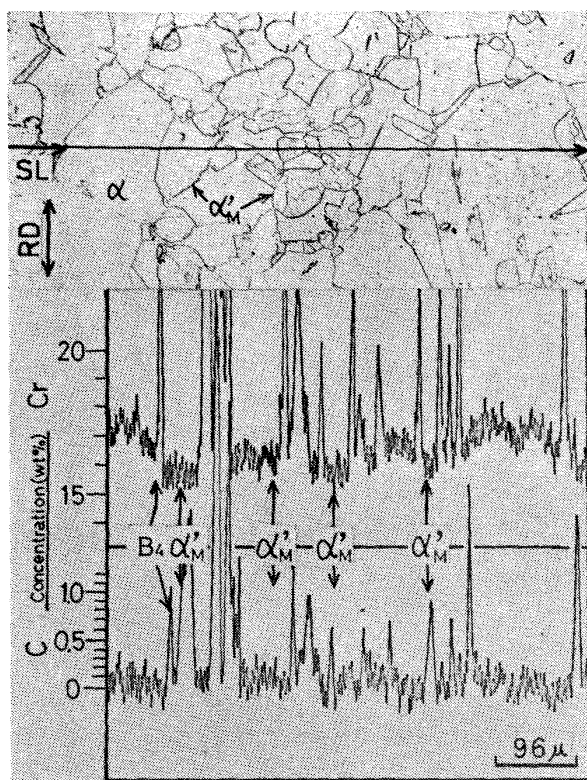


Photo. 6. Correlation of the microstructure and the amounts of Cr and C in the sheet which was hot-rolled and quenched from 1 200°C annealed at 800°C for 20 h.

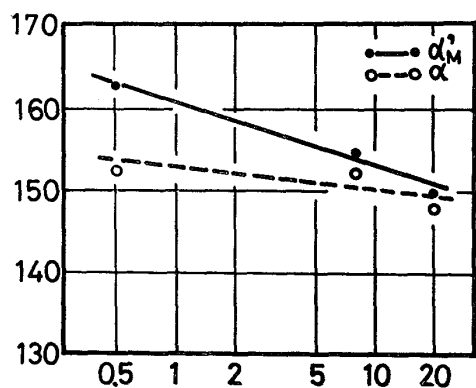


Fig. 3. Effect of annealing time at 800°C for hot-rolled sheet after quenching from 1 200°C on the hardness of prior-austenite and ferrite phases in cold rolled (80%) and annealed (800°C, 10 min) sheet.

これらの組織およびかたさについても、試料(a)(b), (c)を冷延焼鈍したものは Photo. 1 および Fig. 1 のものの状態とほぼもしくは傾向的に同じであつた。すなわち Photo. 7 に見られるように、 α_M 部が冷延で展伸しているほかは冷延焼鈍前とほぼ同じで、たとえば焼鈍時間 30 min のものでは α_M 部は冷延焼鈍後もペーナイト状組織が残っており、8 h のものでは内部に Cr 炭化

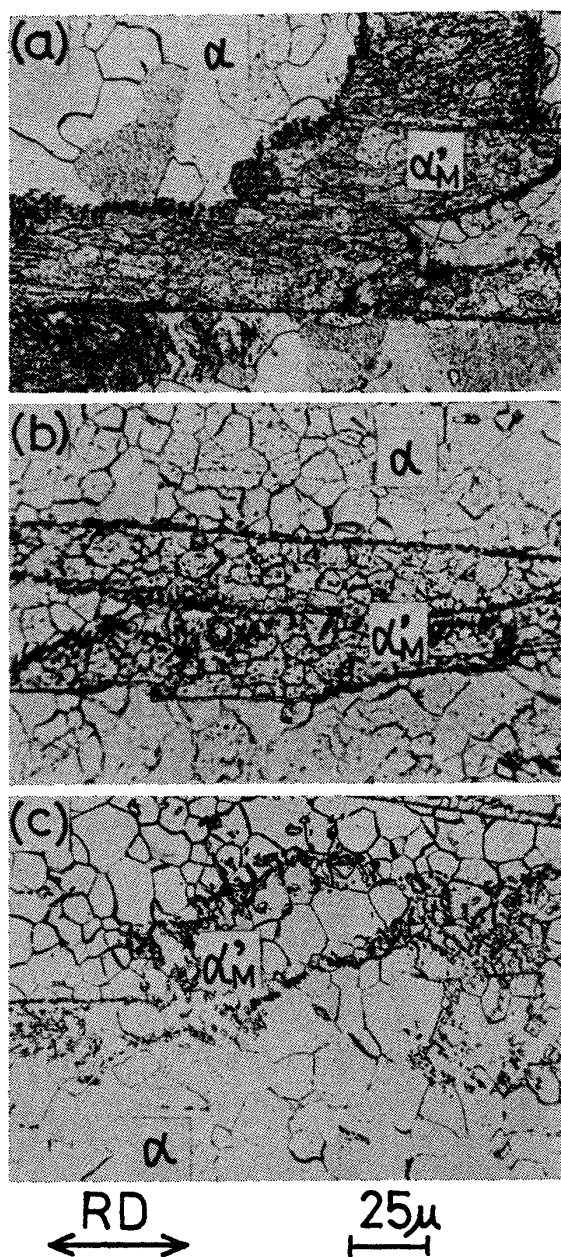


Photo. 7. Microstructures of the specimens cold-rolled by 80% and subsequently annealed at 800°C for 10 min. Original specimen was taken from hot-rolled and quenched sheet and subsequently annealed at 800°C for (a) 30 min, (b) 8h and (c) 20h.

物が多数観測され、フェライト再結晶も混在している。20 h になると α_M 部と α 部との境界に Cr 炭化物が凝集し、 α_M 部を取り囲んでいる。またかたさ変化も Fig. 1 とほぼ同じであるが、これらは Fig. 1 のものを冷延焼鈍しているために焼鈍時間 30 min でのかたさは約 H_V 163 と低くなっている。しかし焼鈍時間20 h でのかたさは約 H_V 150 まで直線的に低下すること、そして α 部は

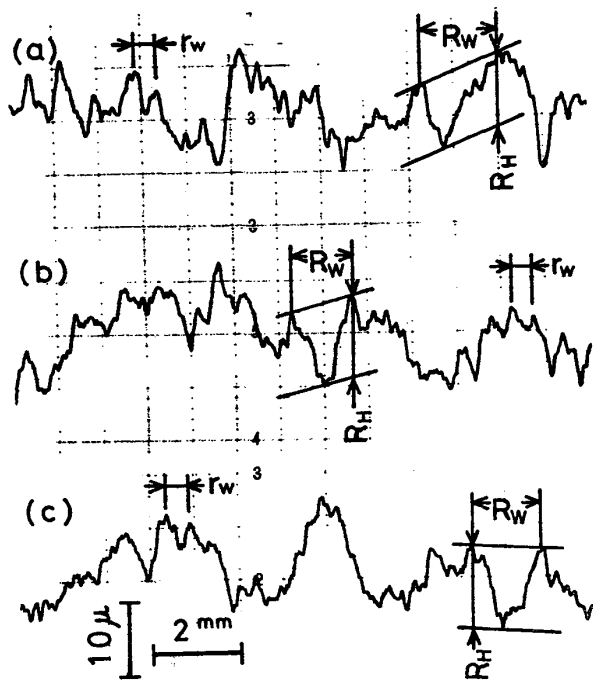


Fig. 4. Ridging profiles of the sheets cold rolled by 80% and annealed at 800°C for 10 min. Original hot-rolled sheets were annealed at 800°C for (a) 30 min, (b) 8h and (c) 20h after quenching from 1200°C. Ridging profile was measured for the direction transverse to the rolling direction of the sheet after stretching by 20%.

R_W : large wave length of ridging

R_H : height of large undulation of ridging

r_w : small wave length of ridging

ほぼ $H_V 150$ の値を保ち、傾向的に減少することは Fig. 3 から明らかである。

以上のような組織、かたさの差および成分偏析をもつた 3 種類の 18% Cr ステンレス鋼板についてリジングを観察した。引張り試験片は幅 50 mm、長さ 200 mm 標点間距離 50 mm とした。なお試片の引張り方向は板の圧延方向に平行になるように切り出した。これに 20% の伸びを与えたものにつき、圧延方向に直角に触針式アラサ計でリジングプロファイルを測定し、Fig. 4 に示した。

Fig. 4 から明らかなように、前処理により組織およびかたさが明確に異っているにもかかわらず (a), (b), (c) とともにほぼ同じで、表面凹凸模様に著しい差は認められないことがよくわかる。 R_H で示したリジングの高さは前処理 30 min のもので 11.1μ 、8h および 20h のものでは 11.3μ とほぼ同じであり、リジングの幅 R_W は前処理条件に関係なくほぼ 1~2 mm の間にあつた。

3. 考 察

通常生産されている 18%Cr ステンレス鋼板の板面を腐食したときに生ずる腐食差による縞状模様とリジングとの間に相関性のあることは報告したとおりである²⁾。ここで腐食差を生ずる原因の一つが明らかに Cr 量の差であると考えることができる。そこで、Cr の偏析がリジング発生の原因解明と重要な関係にあるものの一つと考え、Cr 量の変化を検討した。このため SUS 430 熱延板を 2 相領域である 1200°C に 2 h 保持後水冷し、これを焼鈍して組織変化と成分偏析を測定した。

組織変化は Photo. 1 に示すように、水冷状態ではフェライト組織である α 部とマルテンサイト組織である α_M 部からなっているが、これを焼鈍すると時間とともにマルテンサイトは次第にパーナイト状組織から、ついにはフェライト組織となつていく。この間の成分偏析はすでに示したとおりであるが、水冷状態では明確に α 部は α_M 部より Cr 量は多く、C 量は α_M 部のほうが多いことを Photo. 2 は示している。これは状態図からきわめて当然で、 γ であつた α_M が炭素をより多く固溶していることも理にかなつたことである。

これを焼鈍していくと上記の組織変化とともに Cr 炭化物が α 部と α_M 部の境界から析出し始め、ついには全面に Cr 炭化物が見られ、20 h 焼鈍ではふたたび境界に凝集し、地の部分にはほとんど観測されない。なおこのとき、地はすべてフェライトとなつている。しかしこのように Cr 炭化物の析出が見られても α 部と α_M 部の Cr 量はあまり変化しないで、明りように α 部のほうが多いことを Fig. 2 は示している。またこの図から α_M 部の C 量は、20 h 焼鈍の場合 5 min 焼鈍のものの約半分以下になつていて、その減少量は約 0.15% であることがわかる。しかし α 部の C 量は焼鈍時間に関係なく 0.01% 以下という低い値を保ち、20 h 焼鈍でも α_M 部の C 量は α 部の約 10 倍もある。

このように地はすべてフェライト組織になり、Cr 炭化物は α 部と α_M 部との境界に凝集してしまうような 20 h 焼鈍でも α と γ の 2 相領域での Cr, C の量はあまり変化していないで、2 相領域で α であつたものは γ であつたところより Cr 量が多く、C 量は少ないという偏析状態はつづいている。しかもこの偏析状態が、80% 冷延し焼鈍したものにも観測された。したがってすでに報告²⁾した市販の SUS 430 鋼板が腐食差による縞模様を作るのは、($\alpha + \gamma$) の 2 相領域での Cr, C の偏析がその後の加工および熱処理でもほとんど変化していないためであることがよくわかる。このときの組織変化を示し

たのが Photo. 7 であつて、これらは 2 相処理したものを (a) 30 min, (b) 8 h, (c) 20 h 焼鈍し、次で冷延、焼鈍したものである。

このような組織変化があるにもかかわらず、Cr, C 量はほとんど変化しないものについてリジングプロフィールを Fig. 4 に示した。この図から明らかなように、リジングプロフィールに (a), (b), (c) の 3 種類の前処理の差の影響はほとんど認められない。すなわち Photo. 7 での組織変化も、また Fig. 3 に示すこのときのかたさ変化もともにリジングプロフィールにはほとんど関係ない。このことは加工および熱処理後のリジングをこれから処理前の初期状態で考えても同じであるという観点に立てば次のようなことがいえる。たとえば Photo. 3 のような α'_M が冷延で band structure になつたとすれば、その間隔は Fig. 4 の r_W に示したような小さい起伏にはほぼ対応する。したがつてこの小起伏は 2 相領域での α と γ との間の Cr と C の偏析が加工および熱処理後も消えずに残っていることに起因するものと考えられることはそれほど困難ではない。しかしこれにはまったく問題がないわけではない。すなわち Cr 量の差は 17.2% と 15.7% で僅少であり、これに対し C 量は 1 : 10 であるから、偏析とすれば C 量の差のほうが効果が大きいものと考えられる。これについても Fig. 3 で 20 h 焼鈍でのかたさの差が僅少であることから疑問を残すものであるが、Photo. 7 (c) に見られるように、この C 量の多い α'_M 部は周りを Cr 炭化物に囲まれているという効果が重なつたとすれば、上のような考えも成立つものと思われる。

しかしながら観測されるリジングはより巨視的で Fig. 4 に示した R_W のように間隔は mm オーダーとすると、今まで述べてきたことをリジングとの関係の説明とすることは困難である。

以上述べてきたように、($\alpha + \gamma$) 2 相領域での Cr, C

の偏析はその後の加工および熱処理の繰返しを経ても残つていて、これらは腐食差による縞模様およびリジング試験での小起伏と関連性のあることはほぼ理解できるが大きな起伏との関連性は明確ではなかつた。

4. 結 言

18%Cr ステンレス鋼板を ($\alpha + \gamma$) 2 相領域から水冷してフェライトとマルテンサイトの混合組織となつたものに対して種々の条件の焼鈍を行ない、そのときの組織かたさ、成分偏析、リジングにおよぼす影響について検討したところ次の結果を得た。

- (1) クロムがフェライトに多く、そして元オーステナイト部に少なく偏析した状態は 800°C での 20 h 焼鈍後にも観察された。
- (2) 炭素の多くは元オーステナイトに含まれ、その量は焼鈍時間が長くなるとともに減少した。
- (3) 焼鈍により析出するクロムを含んだ炭化物は元オーステナイト部に多く観察された。
- (4) しかし、炭化物は冷延焼鈍によつて材料内に均一に分散することはなかつた。
- (5) 焼鈍による組織またはかたさの変化はリジングに影響をおよぼさなかつた。
- (6) リジング現象とクロムおよび炭素の偏析との関係はリジングの小起伏で認められるが、より大きな起伏では明確ではなかつた。

文 献

- 1) E. BUNGARDT, et al.: Arch. Eisenhüttenw., 29 (1958), p. 193
- 2) 沢谷 精, 志谷健才: 鉄と鋼, 55 (1969) 13, p. 1255
- 3) 鈴木敬治郎, 浅見昭三郎, 鈴木積善: 鉄と鋼, 63 (1977) 5, p. 855
- 4) A. E. NEHRENBURG, et al.: Trans. ASM, 46 (1954), p. 1176