UDC 669.14.018.821-157.8

13%Cr-4.5%Ni-4%Cu 鋼の時効硬化性

(13%Cr-4.5%Ni-4%Cu-4%Mo-4%Co 析出硬化型ステンレス鋼の研究 第1報)

渡辺敏幸*, 磯川憲二*, 清水孝純*, 神谷久夫*

Properties of Age-Hardening 13%Cr-4.5%Ni-4%Cu Steel (Study of 13%Cr-4.5%Ni-4%Cu-4%Mo-4%Co PH Stainless Steel, 1st Report)

Toshiyuki Watanabe, Kenji Isokawa,
Takayoshi Shimizu and Hisao Kamiya

Synopsis

13%Cr-4.5%Ni-Cu-Mo-Co steel was obtained after an investigation trying to find out such a steel with necessary special features required for a plastic mold and also with corrosion resistance which is strong against halogen gas.

The following matters were clarified after investigating the aging process.

- (1) 13%Cr-4.5%Ni-4%Cu-4%Mo-4%Co steel shows the two stages in age-hardening process. For the aging process of the first stage Cu contributes to the hardness greatly and for that of the second so does Mo and Co.
- (2) In the range of the aging process of the first stage the critical pitting potential rises together with the advance of the aging process.
- (3) ϵ -Cu are precipitates by general precipitation and the orientation relationship between the copper precipitation and the massive martensite matrix is $(111)_{Cu}/7^\circ/(110)_{\alpha M}, [1\bar{1}0]_{Cu}/[1\bar{1}1]_{\alpha M}$.
- (4) The activation energy to the aging process of the first stage is 47.6 kcal/mol and the value was close to the activation energy to the aging process due to Cu precipitation from α iron, 46.0 kcal/mol.
- (5) The time constant in the aging process of the first stage τ was smaller than that of Cu precipitation from ferrite matrix.

1. 緒 言

最近の家庭電気製品、室内装飾用および電気装置用の熱可塑性プラスチックは、火災防止のために、ハロ

ゲン化合物を主体とした難燃剤を配合するか、またはハロゲンを置換した樹脂が用いられるすう勢にある¹⁾。

これらの樹脂は射出成形時にハロゲンガスを発生しプラスチック成型用金型を腐食させるので、金型の寿命が短くなる。

そこで著者らはハロゲン系のガスに対する耐食性がすぐれているとともに、プラスチック成型用金型とし

昭和50年3月30日受付

*大同製鋼㈱研究開発本部中央研究所

ての必要特性をも兼ね備えた鋼を見い出すべく検討を行い、標記のCr-Ni-Cu-Mo-Co系の析出硬化型ステンレス鋼を見出した。

時効硬化する鋼では一般に、時効が進むにつれて耐食性は低下するが^(2), 3)、本鋼では後に述べるように時効が進むにつれて耐食性が向上する傾向が認められた。このことは本鋼が二段に分れて時効硬化することに関係があるものと推測される。そこで本鋼に認められる二段時効硬化現象と耐食性との関係を金属組織と関連づけて検討した。

本報では一段目の時効現象について調査した結果に

ついて報告する。

2. 実験方法

2.1 供試材

供試材の化学成分をTable 1に示した。供試材はいずれも、電解鉄、低炭素フェクロム、純銅、フェモリブデン、金属コバルト、金属ニッケルを原料とし、大気中で15kg高周波誘導炉を用いて溶解した。Table 1でNo. 1は基本鋼である。No. 2およびNo. 3は比較鋼であるが、本報では時効硬化元素として銅だけを添加したNo. 2についての調査をおもに行った。

Table 1. Chemical composition of steels.

Steel No.	Composition (wt %)								
	C	Si	Mn	Cu	Ni	Cr	Mo	Co	N
1	0.014	0.26	0.26	3.89	4.41	13.06	3.64	3.90	0.028
2	0.018	0.35	0.42	3.89	4.74	13.24	0.02	0.02	0.024
3	0.011	0.25	0.25	0.02	4.61	12.95	3.96	2.50	0.025

Others (%) P: 0.027~0.031, S: 0.020~0.030

2.2 透過電子顕微鏡観察

直径3.5mm厚さ0.1mmに切出した試料を過塩素酸：氷酢酸=1：4の溶液中でジェットポリッシュし、さらに過塩素酸：氷酢酸=1：9の溶液中で電解研磨して電子顕微鏡観察用薄膜とした。電子顕微鏡はHU-200Eを使用し、加速電圧200kVで微細組織の観察を行い、あわせて制限視野回折も行った。

2.3 オーステナイト量の定量

低炭素マルテンサイトの(211)反射とオーステナイトの(111)反射とのX線回折積分強度の比を求め、R.L. Miller⁽⁴⁾の下記の式によりオーステナイトの体積率を求めた。X線回折は理学電機製U-100PLを用い、Table 2の条件で測定した。

Table 2. Condition of X-ray diffraction.

Me	Fixed count method
Diffraction	Roterflex
Target	Co
Filter	Fe
Power	37.5 kV, 70 mA
Monochro	Graphite
Slits	1.0°, 1.0°, 0.3mm, (Mono.) 0.8mm
Gonio spd.	1°/min
Fixed time	10 sec

$$V\gamma = 1 / (1 + 0.61(I\alpha/I\gamma)) \quad (1)$$

ここで $V\gamma$ ：オーステナイト量

$I\alpha$ ：マルテンサイトの(211)反射の積分強度

$I\gamma$ ：オーステナイトの(111)反射の積分強度

2.4 孔食電位の測定

プラスチック成型用金型はハロゲンまたはハロゲン化水素ガスによって腐食される。この場合の腐食は主として孔食であるという。またハロゲンとしては塩素または臭素がおもに用いられているので、ここでは塩素の化合物として塩化水素を用いた。金型のキャビティー内に発生した塩化水素は、金型内に存在する水分中に溶け込み塩酸として、金型を腐食する。

そこで、塩酸中における孔食の発生する電位(孔食電位)を柳本製V8-2010型ポテンシostatによって以下の方法で求めて、本鋼の耐食性を評価した。

動電位法—電位送り速度：30mV/min

溶液：5% HCl

液温：(35±0.5)°C

電位：飽和カロメル電極を基準とした。

3. 実験結果および考察

3.1 耐食性と時効硬化性との関係

Fig. 1に時効に伴う孔食電位および時効かたさの変化を示した。孔食電位は時効が進むにつれて高くなる。時効時間400minで最大値を示し、この後は低下する様子が認められる。

一方時効かたさは、きわめて短時間の時効処理で上

Fig. 1. Change of corrosion resistance and age-hardness due to aging.

昇し、時効時間10 min でいったん飽和値に達する。さらに時効が進むと再び時効かたさは上昇し、二段に分かれて時効硬化していることが認められる。二段目の時効硬化が生ずる時効時間と孔食電位が最大値を示す時効時間とがほぼ一致している。

時効硬化する鋼の場合には、マトリックス内に溶質原子のミクロ的な濃淡が生ずるとともに、ミクロ的な内部ひずみも発生するので、電気化学的に不安定となり、耐食性が低下するのが一般的である⁵⁾。また、鉄をマトリックスとした析出で、異種の固溶体または金属間化合物が析出する場合には、優先析出した析出物を核として、*insitu* に二次析出が連結して生ずる場合が多く⁶⁾、本鋼のように二段に分かれて生ずる析出硬化は特異といえよう。

以上のように本鋼の耐食性と時硬化性とに認められる特異な現象は相互に関連性を有することが予想されるので、まず本鋼に認められる二段時効硬化現象について調査した。

時効硬化性に影響を与える要素として、(1)逆変態オーステナイトの生成、(2)銅の固溶体 (ϵ -Cu) の析出、(3) Mo および Ni を主体とした金属間化合物の単独析出または各析出物の交互作用が推測されよう。以下では各要素の析出硬化に及ぼす影響について検討した。

3. 2 逆変態オーステナイト^{7), 8)}の影響

Fig. 2 は、基本鋼を溶体化処理した後に再加熱した場合逆変態によって生ずるオーステナイト量と再加熱温度との関係を示したものである。溶体化処理のままではほぼ5%のオーステナイトが残留する。時効温度以下での加熱では、オーステナイトはほとんど増加していない。600°C以上に加熱するとオーステナイト量は漸増し、650°Cの加熱でオーステナイト量は最大

となる。さらに加熱温度を高くするとオーステナイト量は減少し、900°Cの加熱で一定値に達する。なお前掲の溶体化温度950°Cはこの結果に基づいて決めたものである。

Fig. 2. Relation between amount of austenite and reheating in steel No. 1.

Table 3. Amount of austenite of steels solution treated.

Steel No.	Cr eq. ※1	Ni eq. ※2	% Retained ※3 austenite
1	17.1	6.97	5.6
2	13.8	7.38	0
3	17.3	5.82	4.9

※1 $\text{Cr eq.} = \% \text{Cr} + \% \text{Mo} + 1.5 \times \% \text{Si}$

※2 $\text{Ni eq.} = \% \text{Ni} + 30 \times (\% \text{C} + \% \text{N}) + 0.5 \times \% \text{Mn} + 0.3 \times \% \text{Cu}$

※3 Heat treatment: 950°C, 1 hr. W.Q.

Photo. 1 に Fig. 2 のそれぞれの加熱温度に対応する金属組織の写真を示した。加熱温度550°C以下ではマトリックスの変化は認められない。オーステナイトがもっとも多量に認められる650°C加熱の場合には、溶体化処理材に認められたラス状のマルテンサイトはほとんど認められない。

以上の結果により550°C以下の時効処理においては逆変態によって生ずるオーステナイトは時効硬化に対してほとんど影響を与えないことが推察される。

Fig. 3 はNi当量と溶体化処理後に存在する残留オーステナイト量との関係を示したものである。基本鋼および比較鋼のNi当量は7.5以下である (Table 3)。したがって、以下の実験に用いる比較鋼の時効硬化性に対しても、逆変態オーステナイトの影響はないもの

Photo. 1. Microstructure of steel No. 1 reheated.

Fig. 3. Relation between amount of austenite and Ni equivalent.

と推定される。

3. 3 時効硬化性に及ぼす Mo の影響

Fig. 4 は基本鋼および比較材の 500°C での等温時効硬化曲線である。比較材 No.2 は基本鋼から Mo と Co とを取り除いたもので、Cu が主要な硬化元素⁹⁾と考えられる。また、比較材 No.3 は基本鋼から Cu を取り除いたもので、Mo と Ni との金属間化合物が時効硬化に寄与するものと推測される。基本鋼の時効硬化量 (時

Fig. 4. Age hardening curves.

効かたさと溶体化かたさとの差) ΔH_1 は No.2 および No. 3 のそれぞれの時効硬化量、 ΔH_2 および ΔH_3 との和となっている様子が認められる。この点を確かめるために、Fig. 4 の各時効時間における ΔH_1 、 ΔH_2 および ΔH_3 を求めておのおのの相関を求めた。結果を Fig. 5 に示した。

$\Delta H_1 = \Delta H_2 + \Delta H_3$ と想定して求めたのが図中の破線で、得られた実測値とは異なっている。すなわち、Cu および Mo をそれぞれ単独で添加した No.2 および No.3 の時効硬化量の和は両元素を同時に添加した基本鋼の時効硬

Fig. 5. Relation between ΔH_1 and $\Delta H_2 + \Delta H_3$.

Fig. 6. Effect of Cu and Mo on hardness increment in the first or second stage of aging process.

フェライトマトリックスからのCuの析出、17-4PH鋼に代表されるマルテンサイトマトリックスからのCuの析出は、一般に耐食性を低下させる¹⁰⁾。本鋼においては時効に伴う耐食性の挙動がこれらの鋼とは異なることから本鋼の一段時効におけるCuの析出形態は前掲の鋼とは異なることも予想される。また本鋼のような低炭素マルテンサイトマトリックスからのCuの析出に関する報告はほとんど認められない。そこで耐食性と密接な関係があると予想される一段目の時効を、基本鋼からMoを除いた鋼No. 2を用いて、以下に検討を加えた。

3. 4 13%Cr-4.5%Ni-4%Cuの時効

3. 4. 1 時効硬化性

化量よりも大きいことになる。いいかえると、時効硬化に寄与する元素Cu、Moを同時に添加することによって得られる時効硬化量は、おのおのの元素の単独添加の時効硬化量から期待される時効硬化量よりも低くなる傾向が認められる。この傾向は一段目の時効硬化の生ずる時効領域で大きい。一般に2種以上の金属間化合物が析出する場合には溶質原子の相互作用による相乗効果が認められるが、本鋼の場合、この点で特異といえよう。

つぎに一段目および二段目の時効硬化に対する、CuおよびMoの影響について調査した結果をFig. 6に示した。一段目の時効硬化性は一段目の最大時効硬化量、 ΔH_{max} で、二段目の時効硬化性は、二段目の時効硬化の生ずる時効時間として1000 minを選び、1000 minの時効処理後の時効硬化量、 ΔH_{1000} で示した。 ΔH_{max} に対してはおもにCuの影響が大きい、 ΔH_{1000} に対してはCuとMo両者の影響が認められる。

Fig. 7は比較材 No. 2を400℃から550℃で時効した場合の等温時効硬化曲線である。二段時効硬化は認め

Fig. 7. Isothermal aging curves of steel No. 2.

られず、時効温度が高くなるにつれて時効速度が大となる。

一般に析出過程に対しては以下に示した Johnson-Mehl の式を適用することがきる。 τ は核生成・生長の活性化過程

$$f(t) = 1 - \exp \left[- \left(\frac{t}{\tau} \right)^S \right] \quad (2)$$

ここで $f(t)$; 析出した割合

t ; 時効時間

τ ; 緩和時間

S ; 時間指数

に支配されるので、 $\tau = \tau_0 \cdot \exp \left[- \frac{Q}{RT} \right]$ と書ける。 S は C. Zener によれば析出物の生長機構および析出物の形状に関係した値である^{11), 12)}。 S は $\log \ln \{1/(1-f(t))\}$ を $\log t$ に対してプロットして得られる直線のこう配 ($S = \Delta \log \ln \{1/(1-f(t))\} / \Delta \log t$) として求められる。また、 τ は、 $\ln \{1/(1-f(t))\}$ の値が1となる時間から求められる。活性化エネルギー Q は $\ln \tau$ を $1/T$ に対してプロットして得られる直線のこう配から求められる。時効硬化量がマトリックスの溶質原子の分解量に対応しておれば上式を用いて時効硬化過程を速度論的に取扱うことができる。

t 時間後の時効硬化量 ΔH_t とその温度での最大時効硬化量、 $\Delta H_{\max}$ との比、 $\Delta H_t / \Delta H_{\max}$ を $f(t)$ として、 $\ln \{1/(1-f(t))\}$ と t とを $\log$ - $\log$ プロットすると Fig. 8 が得られる。同図より S および τ が求まる。Fig. 9 に $\ln \tau$ と $1/T$ との関係を示した。同図から鋼 No. 2 の時効硬化過程に対する見かけの活性化エネルギーを求め、47.6 kcal/mol を得た。この値は、同様な方法で K. Bungardt らによって求められている、 α 鉄からの Cu の析出による時効硬化過程に対する見かけの活性

Fig. 8. Relation between $f(t)$ and aging time.

Fig. 9. Relation between τ and $1/T$.

化エネルギー 46.0 kcal/mol と一致している^{9), 13)}。

また、これらの値がフェライト中での Cu の自己拡散の活性化エネルギーに近いことから、時効硬化過程は Cu の拡散に律速されていると推察される。 τ の値は、K. Bungardt らによって得られた値より低い値が得られた。これは、低炭素マルテンサイトマトリックスの方がフェライトマトリックスにくらべて転位密度が多く、析出物の核ができやすいためであろう。

3. 5 透過電子顕微鏡観察

Photo. 2 は鋼 No. 2 を 950°C で 1 hr 溶体化処理した後 500°C でそれぞれ 0.5 min, 30 hr, 100 hr 時効した後の透過電子顕微鏡像である。0.5 min の時効では、かたさの増加が認められるにもかかわらず、透過電子顕微鏡像のコントラストの変化は認められなかった。

30 hr 時効処理材では平均直径が 150 Å 程度のロッド状のコントラストが結晶粒内全面に認められ、さらに 100 hr 時効すると、このコントラストは 300 Å に成長する。S.R. Goodman らは α 鉄からの ϵ -Cu の析出過程を Field-ion microscope により直接観察しており、時効硬化した状態において直径 50 Å 程度の Cu のクラスターが形成されることを報告している¹⁴⁾。本鋼の初期時効においても、Cu のクラスターが時効硬化に寄与していることが推測される。

950°C×1hr. W.Q.→500°C×0.5min. W.Q.

950°C×1hr. W.Q.→500°C×30hr. W.Q.

950°C×1hr. W.Q.→500°C×100hr. W.Q.

Photo. 2. Transmission electron micrographs of steel No.2 aged at 500°C.

Photo. 3 に500°Cで30hr 時効した後の透過電子顕微鏡の明視野像およびその制限視野回折像、および析出物からの回折スポットによる暗視野像を示した。

回折像の解析結果より、析出物は ϵ -Cu相であることおよびこの時効段階において低炭素マルテンサイトマトリックスと ϵ -Cu相の方位関係は $(111)_{Cu}/7^\circ/(110)_{\alpha M}$, $[1\bar{1}0]_{Cu} \parallel [1\bar{1}1]_{\alpha M}$ であることを認めた^{15), 16)}。

4. ま と め

13%Cr-4.5%Ni-Cu-Mo-Co および13%Cr-4.5%Ni-Cu 鋼の時効硬化現象についてつぎのことが明らかとなった。

(1)基本鋼は二段時効硬化を示し、一段目の時効硬化はおもにCuの寄与が、二段目の時効硬化はMo およびCoの寄与が大きい。

(2)一段時効硬化の範囲では、時効硬化が進むにつれて、塩酸中での孔食電位が上昇する。

(3) ϵ -Cuは粒内に全面析出し、 $(111)_{Cu}/7^\circ/(110)_{\alpha M}$, $[1\bar{1}0]_{Cu} \parallel [1\bar{1}1]_{\alpha M}$ の方位関係がある。

(4)一段目の時効硬化に対する見かけの活性化エネルギーは47.6kcal/molで α 鉄からのCuの析出による時効硬化過程に対する見かけの活性化エネルギー46.0kcal/molに近い値であった。

(5)一段目の時効硬化現象における緩和時間、 τ は、フェライトマトリックスからの ϵ -Cuの析出に対する τ より小であった。

終わりに本実験に当りX線回折および電子顕微鏡観察にご協力いただいた各位に厚く感謝の意を表します。

(文 献)

- 1) Underwritten's Laboratories, 492
- 2) M. Mannerkoski: Jernk. Ann., 147 (1963), 949
- 3) T. Moisio M. Mannerkoski: Corrosion Science, 9 (1969), 129
- 4) R. L. Miller: Trans. A.S.M., 57 (1964), 892
- 5) A. P. Bond: Trans. AIME, 245 (1969), 2127
- 6) J. J. Irani, R. W. K. Honeycombe: JISI, 203 (1965), 826
- 7) N. P. Allen, C. C. Earley: JISI, 166 (1950), 281
- 8) A. J. Sedriks, J. V. Craig: JISI, 203 (1965), 268
- 9) G. R. Speich: R. A. Oriami: Trans. of

Photo. 3. Orientation relationship between copper precipitate and martensite matrix.

Photo. 4. Dark field transmission electron micrograph.

Met. Soc. of AIME, 218 (1960), 1064

10) 今井ら: 金属学会々報, 3 (1964), 622

11) C. Zener: J. Appl. Phys., 20 (1949), S 950

12) C. A. Wert: J. Appl. Phys., 20 (1949), S 943

13) K. Bngardt, Helmut Brandis: DEW-Tech-

nische Berichte, 3 (1963), 41

14) S. R. Goodman, S. S. Brenner and J. R. Low: Met. Trans., 4 (1973), 2363

15) E. Hornbogen, R. C. Glenn: Trans. of Met. Soc. of AIME, 218 (1960), 1064

16) E. Hornbogen: Acta Met., 10 (1962), 523