17Cr-4Ni-4Cu 型不銹鋼冷間圧延材の諸性質に 及ぼす C の影響並びに含窒素鋼への Cu の影響

田 中 良 平** 佐 藤 昭**

Ryôhei Tanaka and Akira Satô: Effect of C on the Properties of the Cold-Rolled 17Cr-4Ni-4Cu Type Stainless Steels and of Cu on Those of the Cold-Rolled Steels Containing N. (Study on 17Cr-4Ni-4Cu Type Stainless Steels (3rd Report)).

In order to give 17Cr-4Ni-4Cu type stainless steels both strength and corrosion resistance by cold-rolling and age-hardening, the authors studied the effect of C addition up to 0.10 % on the properties of the steels and the effect of Cu content up to 6% to the steels containing 0.17 % N using dilatometric, hardness and metallographic examinations and corrosion tests. With increase of C and Cu contents the Ms temperature was lowered, the amount of the retained austenite was increased and the aging characteristics was enhanced. The effect on the aging characteristics was significant, particularly in the cold-rolled state. It was concluded that the addition of about 4 % of Cu to the steel containing 0.17 % N gives the best results after cold rolling followed by the aging treatment at about 440°C, and that the addition of C deteriorates remarkably the antisliphuric acid property, though this increases the hardness of the steel after rolling and aging.

(Received November 10, 1958)

I. 緒 言

第2報⁽¹⁾では冷間圧延と時効処理による諸性質の変化に及ぼす Ni, Cu および N の影響について研究し, 17 % Cr-4 % Ni-4 % Cu-0.17 % N の組成が最もすぐれた性質を示すことを報告したが, 本報ではさらに 17Cr-4Ni-

4Cu の基準組成について C の影響をしらべ, また 0.17 % の N と 0~6 % の Cu とを同時添加した場合の影響を 0~6 % Cu の単独添加の場合と比較した。

II. 試料及び実験方法

Cr17%-Ni4%-Cu4% に一定して C を 0.05 及び 0.10% 添加した C Series (記号 C05, C10) 及び Cr17%-Ni4%-N0.17% に一定して Cu を 0~6% の範囲で 2% おきに変えた Cu-N Series (記号 Cu0N17~Cu6N17) の各試料

** 東京工業大学金属岡本研究室

* 1958 年 10 月本会名古屋大会に発表; 17Cr-4Ni-4Cu 型不銹鋼に関する研究(第3報)

(1) 岡本, 田中, 佐藤: 本誌, 22(1958), 504.

を熔製した。それらの記号, 配合組成, 熔解原料及び熔製方法についてはすでに第 1 報⁽²⁾に述べてあり, また鑄造後の圧延及び焼鈍については第 2 報に記したところと全く同様であるからここには省略する。なお上記試料中 Cu 6 N 17 のみは熱間及び冷間の圧延加工に際し, 割れが入り易く, 硬度及び腐蝕試験用の小試片を辛うじて作製し得た程度であるが, その他の試料の加工にはなんら支障を認めなかつた。

III. 実験結果とその考察

1. Ac 点及び Ms 点に及ぼす Cu+N 及び C の影響

各試料の 1000° 15 min 加熱水冷の溶体化焼入試料を 1000° まで 10°C/min で加熱, 15 min 保持後空冷した場合の全膨脹曲線を測定し, これらの曲線からそれぞれの加熱変態点 Ac 及び Ms 点を求め, Cu% 及び C% に対して Fig.1 に図示した。Ac 点は Cu+N 及び C の添加量

Fig.1 Effect of Cu, N and C content on Ac and Ms temperature.

による。しかし Ms 点は Cu を単独添加した場合に較べて Cu+0.17% N の添加では約 40~50° 低く現われ, かつやはり Cu の増すほど Ms 点は低下する。一方 C も著しく Ms を下げ 0.1% の添加で約 60° 降下する。第 2 報で 0.1% の N の添加により約 38° Ms 点が降下することを報告したが, C の Ms 点に及ぼす影響は N よりもかなり著しいことがわかる。

2. 飽和磁気による残留オーステナイト量の測定

前報と同様 CuO の 30% 冷間圧延試料の組織を 100% マルテンサイトとし, 溶体化焼入並びに 30% 冷間圧延の各試料の磁気の強さを磁力計によって測定し, それぞれの残留オーステナイト量を求めた。Fig.2 はその測定結果を示し, Cu の単独添加の場合には Cu 量の増加に伴ってあまり残留オーステナイト量は増加しないが, N を共存せしめると著しくその量を増し, 例えば 4% Cu 単独添加の場合の残留オーステナイト量約 10% に較べ, 4% Cu+0.17% N では 70% にも増加する。一方 C の添加も著しく残留オーステナイト量を増加し, 0.1% 添加でその量は 65% となっている。これは丁度 N 0.17% 添加した場合に匹敵し, C は N よりもさらに強くオーステナイトを残留せしめる作用をもつことがわかる。しかしいずれの試料も図

に示すように冷間圧延によって残留オーステナイトのかなりの部分が容易にマルテン化するのである。

3. 焼戻し差膨脹測定

Fig.2 Effect of Cu, N and C content on the retained austenite of alloys in the state of 1000°-15min water quenching.

について 540° まで加熱, 3 hr 保持空冷の示差膨脹曲線を求めた。そのうち C 10 の測定曲線を Fig.3 に示す。同図

Fig.3 Differential dilatation curves of the alloy C10.

(a) は溶体化処理状態のものであつて, 残留オーステナイトが多い曲線は概して右上りの傾向を示しているが, 100° から 300° 附近までと 500° 以上との 2 段の収縮を示している。これらはマルテンサイトの分解によるものであり, とくに 500° 以上では炭化物とともに Cu に富む相の析出が起るものと考えられる。しかし 540° 3 hr 加熱中の収縮量はあまり多くはないがこれを冷却すると 100° 附近より異常な膨脹が認められる。これは先の炭化物などの析出によって残留オーステナイトが不安定となり, 冷却中に 2 次マルテン化が起ることを示すものである。前報で N を含む残留オーステナイトは熱的にはかなり安定で容易に 2 次マルテン化しないことを強調したが, C の添加は N 以上にオーステナイトを残留し易くするけれども, 焼戻せば容易に 2 次マルテンサイトに変態するのである。一方溶体化試料を冷間圧延したものは Fig.2 から明らかなように, 残留オーステナイトがほとんどマルテン化している

ため Fig. 3(b) の加熱曲線は右下りとなり 500° 以上の析出が非常に促進され、冷却曲線にはなんらの異常膨脹をも示さない。

4. 溶体化硬度及び冷間圧延硬度

1000° 15 min 加熱水冷の溶体化硬度並びに 30% 冷間圧延硬度と添加元素量との関係を Fig. 4 に示す。Cu の単独

Fig. 4 Effect of Cu, N and C content on hardness of the alloys in both solution-quenched and subsequently 30% cold-rolled states.

くマルテンサイトの硬度を著しく高める反面、前述のように残留オーステナイト量の増加も著しいためである。C も N と同様にマルテンサイトの硬度を高める反面、残留オーステナイト量を著しく増すことは前述の通りで、そのため Fig. 4 (b) のように 0.05 % の添加ではかなり硬度を増すが 0.10 % C ではかえって硬度は低下する。同図の 30% 常温圧延硬度は溶体化状態に比してかなり硬度を増加しているが、とくに N や C を含む合金、すなわち残留オーステナイトの多いものほど冷間圧延によるそのマルテン化のために硬度増加が著しい。

Fig. 5 は 60 % までの冷間圧延による各試料の硬度変化

Fig. 5 Hardness change by cold-rolling of alloys after 1000°-15min water quenching.

を示す。同図(a)において Cu 単独添加試料はいずれも溶体化のまゝで相当量のマルテンサイトを含むため、圧延前ですでに Hv 300 以上のかなり高い硬度をもち、冷間圧延

による加工硬化は僅かである。一方 Cu+N 添加のものは残留オーステナイト量が多くなり、かつ冷間圧延によってこれが N を含むマルテンサイトに変態し、これが加工硬化に重畳して硬度増加はとくに著しい。C を添加したのもも圧延による硬化が著しく、これは C を含むマルテンサイトの生成によるものとして同様に説明される。

5. 時効硬化性

各試料の溶体化のまゝ及び 30% 冷間圧延試片の 400~540° での時効硬度変化を測定した。Fig. 6 はそのうち Cu

Fig. 6 Hardness change of the alloys due to aging for 3hr at each temperature after the solution-quenching or after the subsequent cold-rolling.

が、440° 付近で硬度は最高となり、それ以上の温度では却って急激に軟化している。しかし C 10 の溶体化処理試料だけは Fig. 3(a) の 2 次マルテン化に対応して 540° で僅かに硬度の増加が認められるが、この硬度増加は 440° 付近の顕著な硬化に比較すれば微々たるものである。このように時効硬化の最も顕著に起るのは 440° 付近であつて 2 次マルテン化はさらに 100° も高い温度で焼戻さなければ認められず、それによる硬度増加は僅少であり、かつ後述するように耐蝕性の著しい劣化を伴うため実用的にはほとんど問題とはならない。なお示差膨脹曲線における Cu に富んだ相などの析出と凝集とは約 500° 以上に現われるが、前述のように焼戻硬度はそれより低い 440° 付近で最高となり、またこの温度では後述するように耐蝕性はほとんど劣化しないことから硬化は Cu に富む相の析出前の準備過程における格子歪に基因するものと思われ、完全に析出が行われて明瞭な収縮が認められるころはすでにかなり軟化するのである。

次に最も時効処理に適當と思われる 440° に 1/2~27 hr 焼戻した場合の各試料の時効硬化曲線を Fig. 7 に示す。各試料とも 3~9 hr で最高硬度に達しそれ以上では軟化を示す。しかし C 05, C 10 は 27 hr でもなお硬度は増加している。これは残留オーステナイトが多いため第 1, 2 報

で述べたように析出が遅滞されることによるものである。
Cu の単独添加の場合には Cu の多いほど時効硬化が顕著

Fig. 7 Age-hardening curves at 440° of alloys after the water quenching and after the cold-rolling.

であるが、Cu+N 添加をしたものは 4 % Cu で最も硬化が著しく、6 % Cu では溶体化試料、圧延試料ともに却つて時効硬度は低下する。C の添加においても溶体化試料の時効硬度は C 05 で最高となり、C 10 では却つて硬度を低下する。しかし冷間圧延すると C 10 でもほとんどマルテンサイトのみとなつて析出が容易となり時効硬度は C 05 より高くなる。

6. 腐蝕試験結果

溶体化試料及び 30% 冷間圧延試料を 400~540° の各温度でそれぞれ 3 hr づつ加熱時効させて後空冷し、5 % 沸騰

Fig. 8 Effect of tempering temperature on corrosion in 5% boiling sulphuric acid 5 hr test.

硫酸中で連続 5 hr 腐蝕試験を行った。それらのうち Cu4, C10, Cu 2-N 17, 及び Cu 4 N 17 について時効温度と腐蝕減量との関係を Fig. 8 に示す。各試料とも 440 までの焼戻では耐蝕性はあまり変化せず C10 を除いてはむしろ腐蝕減量は僅かながら減少を示している。これは第 2 報でも述べたよ

うに本系合金の特色である。しかしながら含 C 合金では図の C 10 の曲線から明らかなように 400° および 440° の焼戻でもすでにかなり腐蝕量を増加しており、前報の 17-7 及び 18-8 鋼の実験結果とその傾向がよく類似している。すなわちこれらの不銹鋼中の C は焼戻によつて炭化物として容易に析出し、機械的性質は向上するが、440° 焼戻によつてさへも著しく耐蝕性を害するものと考えられる。480° 以上になるといずれの試料も急激に腐蝕減量を増し、とくに C を含むもの及び Cu 量の少ないものは著しい腐蝕量を示す。Fig. 9 は 440° 3 hr 時効試料の耐硫酸性に及ぼす添

Fig. 9 Effect of Cu, N and C on corrosion in 5% sulphuric acid 5 hr test.

加元素の影響を見たものである。Cu の影響は N 添加の有無にかかわらず極めて顕著であり、4 % まで著しく耐硫酸性を改善する。C は 0.05 % の添加ではあまり影響しないが、0.1 % の添加で著しく耐硫酸性を害する。

次に 63% 沸騰硝酸による腐蝕を見るに、いずれの試料も圧延及び 440° まで焼戻してもその腐蝕量は硫酸の場合に較べてごく僅かであり、50 hr の腐蝕試験で高々 20~30 mg/cm² に過ぎず、この系の合金の耐硝酸性は概ね良好であることを示している。ただし C 10 のみは 30 % 圧延 440° 3 hr 焼戻で約 50 mg/cm² の腐蝕減量を示し、C の添加は耐硝酸性の上でも好ましくないことがわかる。

さて強度と耐蝕性という観点から各鋼の優劣を比較するために 5 % 硫酸による 5 hr の腐蝕減量を縦軸に、またそれぞれの試料の硬度を横軸にとつて各試料の焼戻温度（各温度 3 hr 加熱）による硬度及び腐蝕減量の関係曲線を求めた。Fig. 10 にはその中 CN0, Cu 4 N 17, Cu 6 N 17 及び C 10 の各冷間圧延試料の結果のみを示した。図から明らかなように CN0 に較べて Cu 4 N 17, Cu 6 N 17 とともに耐蝕性の点では同程度であつて遜色なく、とくに Cu 4 N 17 は硬度において最も優れている。C 10 は硬度は CN0 よりも

高くなっているが、Cu4N17に較べるとなお硬度低く、

Fig.10 Relation between the corrosion in 5% boiling sulphuric acid 5hr test and the hardness of the alloys cold-rolled by 30% and subsequently aged for 3hr at each temperature.

IV. 結 論

17% Cr-4% Ni-4% Cu 型不銹鋼の鍛錬材について冷間圧延と時効処理による諸性質に及ぼす 0.10% までの C の影響並びに 0.17% の N と 0~6% の Cu とをともに添加した場合の影響についてしらべた。その結果を要約す

ば、

(1) Cu+N の添加は同量の Cu を単独で加えた場合より Ms 点を約 40~50° 下げ残留オーステナイト量を著しく増加する。C の添加によつても Ms 点はかなり降下し残留オーステナイトを増すが、冷間圧延によつてそれら残留オーステナイトの大部分はマルテン化する。

(2) C を含む残留オーステナイトは 540° 以上に焼戻して冷却すると 2 次マルテンサイトに変態するが、それによる硬化は僅少で耐蝕性の点からもこのような温度での焼戻は無意味である。

(3) 0.17% N と 0~6% Cu とをともに添加する場合は 4% Cu で時効硬化性が最も大となる。また含 C 合金も圧延及び時効によつて著しい硬化を示す。

(4) 本系合金は冷間圧延及び 440° までの焼戻によつてほとんど耐蝕性が劣化しないという特徴が認められたが、C の添加は耐硫酸性を著しく害しとくに 440° までの焼戻によつてさえかなり耐蝕性が劣化する。N はほとんど耐蝕性に影響を与えない。耐硝酸性は概して良好であるが、含 C 合金のみや、腐蝕量が増加する。

(5) 以上の結果よりこの系の合金に対しては C の添加は好ましくなく、Cu 4% と N 0.17% の同時添加で最も優れた性質を示すことが結論される。

終りに臨み、終始御懇篤なる御指導を賜りました恩師岡本正三先生に深く感謝の意を表します。また実験に協力されました広瀬文夫君に厚くお礼申し上げます。