冷間加工した18Cr-12Niステンレス鋼の焼鈍硬化 とMo, WおよびV添加の影響*

森本 一郎** 鈴木 敏之** 土方 政行**

Ichiro Morimoto, Toshiyuki Suzuki and Masayuki Hijikata : The Effect of Molybdenum, Tungsten and Vanadium on the Anneal Hardening of Cold Worked 18Cr-12Ni Stainless Steel.

The effect of alloying elements on the mechanical properties of cold-worked 18Cr-12Ni stainless steel has been examined. Though 18Cr-12Ni stainless steel is soft in a solution treated condition, its hardness and elastic limit increase with increase of cold reduction. Moreover, the low temperature annealing after cold work is effective for increasing the elastic limit. Ferrite-forming elements, molybdenum, tungsten and vanadium, which are substitutionally dissolved, have an effect of improving mechanical properties of the steel, though it is relatively slight in cold work and subsequent annealing condition. Addition of molybdenum is the most effective among these elements. When this steel is annealed at 500°C after 90% reduction, its elastic limit attains 100 kg/mm². Other mechanical properties of this steel are also improved by the same treatment. That is, the hardness of 500 DPN and tensile strength above 170 kg/mm² are obtained.

The effect of cold work and subsequent annealing on the $\gamma \rightarrow \alpha$ transformation in 18Cr-12Ni stainless steel containing molybdenum, tungsten and vanadium has also been studied. The austenite of this steel containing molybdenum is quite stable and the steel keeps a permeability value of 1.02 at 300 Oe.

(Received October 14, 1965)

I. 緒 言

著者らはさきに、18Cr-12Ni ステンレス鋼は強度の冷間加工と適当な熱処理を施すことによりベリリウム銅に匹敵するバネ特性を示し、かつ透磁率が1.02 (300 Oe) を越えないことから、非磁性のバネ材料として有用であることを報告した⁽¹⁾⁽²⁾。本報では、機械的性質ならびにバネ特性を改善する目的で、オーステナイトに固溶しその強度を増すことが期待される Mo, W および V⁽³⁾⁽⁴⁾ をそれぞれ単独に添加し、冷間加工ならびに低温焼鈍状態での効果をしらべたので報告する。

II. 試 料 お よ び 実 験 方 法

本実験に用いた試料の化学成分を Table 1 に示す。試料の調製方法は前報⁽¹⁾と同様であり、真空高周波炉[†]で溶製した後、焼鈍、熱間圧延、溶体化処理、冷間圧延を経て試験片とした。試験片の厚さは0.5 mm である。

機械的性質はビッカース硬さ、引張り強さおよびヤング率を測定した。バネ特性は DIN 50 151 に規定されているバネ限界値(Federbiegegrenze) を Siemens 製の試験機を用いて測定した。これは巾10 mm 長さ200 mm の試験片を

2点で支持し、中央を押し下げることによつて試験片を撓ませ、撓み量を順次増してゆき、応力を取り去つた後の永

Table 1 Chemical analyses of experimental steels(wt%).

Steel	C	Si	Mn	Cr	Ni	Mo	W	V
C-1	0.090	1.02	1.75	18.52	11.93	—	—	—
M-1	0.120	1.18	1.63	16.59	12.36	2.13	—	—
M-2	0.101	1.18	1.19	17.15	11.89	2.86	—	—
M-3	0.101	1.28	1.52	16.85	11.92	4.37	—	—
W-1	0.105	0.90	1.45	17.95	12.01	—	1.50	—
W-2	0.092	0.97	1.55	17.72	11.72	—	3.22	—
W-3	0.101	0.95	1.57	17.73	11.92	—	5.91	—
V-1	0.119	0.90	1.66	17.91	11.43	—	—	0.57
V-2	0.121	0.93	1.42	18.04	11.60	—	—	1.55

Photo.1 Appearance of spring tester.

久歪が0.05 mm になつたときの表面最大応力をもつて示される値である。その外観と略図をそれぞれ Photo.1 お

** 金属材料技術研究所 (National Research Institute for Metals, Tokyo)

* 1962 年 10 月本会 広島大会および 1963 年 10 月本会 名古屋大会に発表

(1) 森本, 鈴木, 土方: 材技研報告, 7(1964), 269.

(2) I. Morimoto, T. Suzuki and M. Hijikata : Trans. NRIM, 6(1964), 226.

(3) K. J. Irvine, D. T. Llewellyn and F. B. Pickering : J. Iron and Steel Inst., 199(1961), 153.

(4) 中川, 乙黒: 材技研報告, 4(1961), 1, 80, 210.

および Fig. 1 に示す。また、透磁率は弾動検流計型磁束計を用い、磁場の強さ 300 Oe で測定した。

Fig. 1 Schematic view of spring tester: (1) dial gauge, (2) contact point, (3) glow lamp, (4) knife edge, (5) loading key, (6) steps for strain adjustment, (7) span adjustment screw.

III. 実験結果および考察

1. 機械的性質

冷間加工率と硬さおよび引張り強さとの関係を示したのが Fig. 2 である。加工率が増すと当然硬さも増すが、加工率が 50% 以上では、加工による硬化の度合いは比較的小さい。冷間加工の状態では Mo を添加すると多少硬さを増すが、W および V の添加は効果がない。90% 冷間加工した試料の硬さはいずれも 400~450 DPN である。18Cr-12Ni ステンレス鋼は冷間加工によるマルテンサイトの生成がほとんどないので⁽⁵⁾、硬化は主として加工硬化によるものであろう。Mo, W および V はいずれもフェライト生成元素であるから、これらの元素を添加した試料は C-1 に比べると冷間加工によりマルテンサイトを生じやすいと考え

Fig. 2 Effect of cold working on hardness and tensile strength of 18-12 stainless steels.

られる。しかし Fig. 2 の結果からは、この程度の添加量では、オーステナイトに固溶していわゆる固溶硬化の効果は多少認められるが、冷間加工により硬さに寄与する程度のマルテンサイトを生じたとは考えられない。

引張り強さも冷間加工率が増すにつれて上昇する。Mo, W および V の添加は引張り強さを増し、いずれも添加量が

Fig. 3 Relation between annealing temperature and hardness of cold rolled steels.

増すにつれて引張り強さは増す。90% 冷間加工した試料の引張り強さは C-1 が 140 kg/mm² であり、Mo, W および V を添加したものは 145~150 kg/mm² であつた。

90% 冷間加工した試料の、低温焼鈍にともなう硬さの変化を Fig. 3 に示す。硬さは焼鈍温度の上昇とともに増し、いずれも 500°C で最高となる。500°C をこえると再結晶のため軟化するが、C-1 および V 系に比べ M 系および W 系は軟化しにくい。Mo, W および V の添加はいず

れも低温焼鈍状態の硬さを増すのに効果がある。Mo および W を添加した場合は、添加量が増すにしたがつて硬さも増すが、V はある添加量で硬さが最高となり、それ以上添加しても硬さはむしろ低下する。これは V が炭化物を作りやすく、それが結晶粒界に析出して固溶硬化の効果を減ず

(5) C.B. Post and W.S. Eberly: Trans. ASM, **39** (1947), 868.

† 低温焼鈍硬化の機構に関しては次報でふれたい。

るためと考えられる。Mo, W および V 添加の効果を同一 at% で比較すると、得られる最高硬さは M-2 が 500 DPN, W-3 が 500 DPN, V-2 が 485 DPN であり、Mo と W は同程度の効果があり V は多少劣る。

90% 冷間加工した試料をそれぞれ 400°, 500° および 600°C で焼鈍したときの時間-硬さ曲線が Fig. 4 である。

Fig. 4 Time-hardness curves of cold rolled steels, annealed at (a) 400°, (b) 500°, (c) 600°C after 90% reduction.

400° ならびに 500°C では、硬さはいずれも加熱後数分で急激に上昇し、一旦飽和または下降の傾向を示した後再び上昇して 60~100 min で飽和値に達する。また、600°C では加熱後数分で急激に上昇し最高値に達した後徐々に軟化する。Mo と W を添加したものは C-1 に比べ軟化が極めておそい。このことは、18Cr-12Ni ステンレス鋼をバネとして使用するにあたり、ある程度の耐熱性を必要とする場合には、Mo および W の添加が有効なことを示唆しているものと考えられる。また、この結果から、低温焼鈍処理のための保持時間は 1 hr で十分なことがわかった。

Fig. 5 は 90% 冷間加工した試料の、低温焼鈍による引張り強さの変化を示したものである。引張り強さと焼鈍温度との関係は硬さと焼鈍温度との関係とはほぼ同様の傾向を示す。引張り強さはいずれも 500°C の焼鈍で最高となる。その増加量は 10~20 kg/mm² 程度で、添加元素が入っても変わらない。Mo, W および V の添加は焼鈍状態での引張り強さを増すのに効果があり、1.5 at% の添加でいずれも約 10 kg/mm² 上昇した。

Fig. 6 は前報⁽¹⁾と同様、片持ち梁の一端に既知の荷重をかけたときの撓み量から求めたヤング率の、冷間加工お

よび低温焼鈍による変化を示したものである[†]。ヤング率は冷間加工により減少の傾向を示し、低温焼鈍によつては複雑な変化をするけれども増加する。これは洋白における和泉らの結果⁽⁶⁾とよく一致している。また Mo, W および V の添加はヤング率を減少させる。90% 冷間加工後、500°C 1 hr 焼鈍した試料のヤング率は約 16500 kg/mm² である。

Fig. 5 Relation between annealing temperature and tensile strength of cold rolled steels.

Fig. 6 Change of Young's modulus of 18-12 stainless steels by cold cold rolling and low temperature annealing.

2. バネ特性

前報⁽¹⁾で、18Cr-12Ni ステンレス鋼のバネ限界値は冷間加工ではあまり変化しないが、低温焼鈍により著しく上昇することを報告した。しかし、低温焼鈍により到達する値は冷間加工率の大きいものほど高い。そこで、まづ冷間加工率とバネ限界値との関係をしらべた。その結果を Fig.

[†] 試験片の長手方向は圧延方向と平行である。

(6) 和泉, 岩本: 本誌, 28(1964), 476.

7に示す。バネ限界値はいずれも加工率が増すにしたがつて上昇する。また Mo, W および V の添加はバネ限界値を

Fig. 7 Effect of cold working on Federbiegegrenze of 18-12 stainless steels.

改善する。つぎに 90% 冷間加工した試料の、低温焼鈍にともなうバネ限界値の変化を Fig. 8 に示す。バネ限界値は焼鈍温度の上昇とともに著しく増し、M-2 は 650°C、W-3 と V-2 はそれぞれ 600°C で最高となる。その値は M-2 が 107 kg/mm²、W-3 が 117 kg/mm²、V-2 が 94 kg/mm² であり、C-1 と比較すると M-2 で 30 kg/mm²、W-3 で 40 kg/mm²、V-2 で 15 kg/mm² 高くなっている。このように、添加元素の効果は Mo, W および V ともにあり、とくに Mo と W が著しい。

一般に冷間加工したオーステナイト系ステンレス鋼を低温焼鈍すると、硬さや引張り強さに比べ弾性限の上昇が著しい⁽⁷⁾。バネ限界値はその測定法から判るように、引張り試験の耐力に相当するものであるから、低温焼鈍による著しい上昇は理解できる。またバネ限界値が最高となる焼鈍温度は 600~650°C で C-1 のそれより高く、かつ硬さや引張り強さの最高となる温度より 100°C 以上高温側にある。この原因は明らかでないが、600°C 付近の温度で長時間加熱すると、粒界に炭化物が析出し、粒界腐食の原因となるので⁽⁸⁾、実用上の焼鈍温度は耐食性も考慮して 500°C 以下にする必要があると考える。

3. 磁 性

50, 70 および 90% 冷間加工した試料を、それぞれ 100°

~600°C の温度範囲で 100°C おきに 1 hr 焼鈍したときの、透磁率 μ の変化を Table 2 に示す。冷間加工のままの状

Fig. 8 Relation between annealing temperature and Federbiegegrenze of cold rolled steels.

Table 2 Effect of cold work and low temperature annealing on magnetic property of 18Cr-12Ni stainless steels.

Steel	Cold reduction (%)	Permeability ($H=300$ Oe)						
		As roll	100 °C	200 ° C	300 ° C	400 ° C	500 ° C	600 ° C
C-1	50	1.020	1.011	1.006	1.005	1.006	1.006	1.009
	70	1.027	1.013	1.011	1.007	1.007	1.011	1.011
	90	1.035	1.030	1.026	1.019	1.021	1.009	1.013
M-2	50	1.018	1.012	1.010	1.009	1.007	1.009	1.009
	70	1.009	1.009	1.010	1.007	1.004	1.011	1.007
	90	1.028	1.022	1.025	1.019	1.021	1.013	1.013
W-3	50	1.49	1.49	1.51	1.49	1.51	1.49	1.43
	70	1.75	1.75	1.75	1.76	1.72	1.73	1.68
	90	1.93	1.92	1.94	1.90	1.93	1.90	1.85
V-2	50	1.051	1.049	1.062	1.052	1.067	1.060	1.046
	70	1.13	1.17	1.13	1.17	1.13	1.10	1.066
	90	1.52	1.60	1.58	1.61	1.64	1.48	1.32

態では、透磁率はいずれも加工率が増すにしたがつてわずかに増す。これは冷間加工によりマルテンサイトが生じたことを示している。また、Mo の添加は透磁率に影響をおよぼさないが、W および V の添加は透磁率を増加させる。

(7) 渡辺, 佐賀: 本誌, 21(1957), 583, 602.

(8) ステンレス鋼便覧, (1960), 106.

これはWおよびVが強いフェライト生成元素であるため、添加によりオーステナイトがC-1に比べて不安定となり、冷間加工によりマルテンサイトを生じやすくなったものと考えられる。一方、低温焼鈍によつては透磁率はほとんど変化しない。Cina⁽⁹⁾は、冷間加工によつて生じた18Cr-8Niステンレス鋼のマルテンサイトは500°~800°Cの温度でオーステナイトに変態すると述べている。また、今井ら⁽¹⁰⁾は冷間加工した18Cr-8Niステンレス鋼の加熱にともなう磁性の変化をしらべ、500°C付近から急激に磁性を失ないはじめると報告している。本実験で透磁率の測定結果が100°~600°Cの範囲ではほぼ一定なのは、18Cr-12Niステンレス鋼では、冷間加工により生じたマルテンサイトが極めて安定で、600°C以上にならないと変態を開始しないためか、あるいはまた、加熱により生じたオーステナイトが温度の降下とともに再びマルテンサイトに変るためと考えるが明らかでない。

IV. 総 括

冷間加工した18Cr-12Niステンレス鋼の諸性質におよ

(9) B.Cina: J.Iron and Steel Inst., **179**(1955), 230.

(10) 今井, 斎藤: 鉄と鋼, **49**(1963), 780.

ばすMo, WおよびVの影響についてしらべ、つぎの結果を得た。

(1) Mo, Wの添加はバネ特性ならびに機械的性質を改善する。Vの添加は添加量が増しても必ずしも諸性質は向上せず、ある添加量で最大値を示す。

(2) Mo, WおよびVを添加するとバネ限界値は600°~650°Cの焼鈍で最高となるが、硬さと引張り強さは500°Cで最高となり、添加しないものと変らない。

(3) Mo, WおよびVを添加するとヤング率はいずれも低下する。

(4) 透磁率は冷間加工率が増すにつれてわずかに増すが、600°Cまでの低温焼鈍ではほとんど変化しない。また、Moの添加は透磁率に影響をおよぼさないが、WおよびVの添加は透磁率を増す。したがって、非磁性のバネ材料という観点からはWおよびVの添加は望ましくない。

(5) 試料M-2の最適低温焼鈍条件は耐食性を考慮すると500°C, 1hrであり、この条件で処理した90%冷間圧延材の硬さ、引張り強さ、ヤング率およびバネ限界値はそれぞれ500 DPN, 165 kg/mm², 16900 kg/mm², 100 kg/mmであつた。