17-7 PH 鋼の相変化におよぼす Al の影響*

湯川 夏夫** 水谷 正義*** 坂 公恭**

Natsuo Yukawa, Masayoshi Mizutani and Hiroyasu Saka : Effect of Al upon Phase Changes in 17-7 PH Steel (On the Nature of Age-Hardening of 17-7 PH Steel, I).

In order to clarify the nature of age-hardening of 17-7 PH steel, the constitution of alloys containing 16~19% Cr, 7% Ni, 0~10% Al and the remainder Fe was investigated physico-metallurgically, through which the sectional diagram of the (17 Cr-7 Ni-Fe)-Al system was determined.

In this system, there exist $\delta(\alpha)$ (bcc), α' (ordered bcc of CsCl type based on NiAl) and γ (fcc) phases, of which the γ phase last transforms to martensite (α_M) by quenching from 1050°C. On aging between 400°C and 600°C, α' precipitates from both α_M and δ matrices.

In commercial 17-7 PH steel containing about 0.07% C, $M_{23}C_6$ is formed in addition to the above-mentioned phases. In this case, however, γ is so stable that it is retained to room temperature during cooling from 1050°C. On annealing this metastable γ at about 800°C, it transforms to α_M by subsequent cooling owing to the precipitation of $M_{23}C_6$. On further aging between 400°C and 600°C, α' as well as $M_{23}C_6$ precipitates from α_M and δ matrices, but the amount of the latter is negligibly small.

(Received January 6, 1967)

I. 緒 言

17-7 PH 鋼(AMS 5529 A)は代表的な二重処理 マルテンサイト型析出硬化型ステンレス鋼⁽¹⁾⁽²⁾である。すなわち一般的に用いられている熱処理†(TH 1050 処理)は、まず高温焼鈍後急冷の溶体化処理(A 処理)によつてオーステナイト(γ)相は常温まで残留し、デルタフェライト(δ)相を若干含む $\gamma+\delta$ 2 相組織が得られる。この状態で成形加工を行なった後オーステナイト調整処理(T 処理)によつて上記 γ をマルテン化させ、ついでこれを低温時効(H 処理)することにより優れた機械的性質を得るものである。

本鋼は強度、耐食性のみならず加工性、溶接性などもまた非常に優れており、これら諸性質におよぼす諸因子についての研究は従来多数発表されている^{(3)~(5)}。しかし、本鋼の強化の主役をなす時効硬化の本性については、Underwood ら⁽⁶⁾あるいは、Burnett ら⁽⁷⁾によつて金属間化合物 NiAl の析出によるものと報告されているが、いまだその析出挙動についての研究はみられず、十分解明された

とはいえない。さらに本鋼の時効硬化特性におよぼす Al の影響に関する研究⁽⁸⁾も報告されているものの約 2% Al 以下のきわめて狭い Al 量範囲しか検討されておらず、多元系の相平衡に立脚した総括的な研究は全然なされていない。

そこで、著者らは本鋼の時効硬化の本性を明らかにしようとして、本報ではまず極低炭素(<0.01%)の 16~19 Cr-7 Ni-Fe 基合金に 0~10% Al を添加した合金系における相変化におよぼす Al の影響について物理冶金学的検討を加えた。

II. 試 料 お よ び 実 験 方 法

試料は市販 17-7 PH 鋼、規格 Cr 量の下限にあたる 16 Cr-7 Ni-bal. Fe 3 元基合金の Fe 分を 0~10% Al で置き換えたもの(A 系列合金) 9 種、および Cr 量の上限(18%)をわずかにこえた 19 Cr-7 Ni-bal. Fe 3 元基合金に 0~3% Al を加えた(B 系列合金) 5 種の総計 15 種で、Table 1 にその分析組成を示す。それらのうち、市販鋼以外の自家溶製試料は炭化物析出の影響を除くため、C 量は表に見るごとく一部を除き市販鋼の約 1/10 の 0.01% 以下におさえた。

原料としてはいずれも可及的高純度のものを用い、総量約 600 g ずつを高周波真空誘導炉によつて溶解し、20 mmφ × 200 mm l の金型に鑄造した。ついで 1100°C × 1 hr の均質化焼鈍後、熱間スエーピング加工あるいは冷間圧延によつて所要の試験片を作製した。

それらを用いて適宜焼入 - 検鏡(光顕ならびに抽出 レブ

** 名古屋大学工学部金属学科 (Department of Metallurgy, Faculty of Engineering, Nagoya University, Nagoya)

*** 株式会社豊田中央研究所 (Toyota Central Research and Development Laboratories Inc., Nagoya)

* 1965 年 10 月本会福岡大会 強化鋼シンポジウムに発表; 17-7 PH 鋼の時効硬化の本性について(第 1 報)

(1) G. N. Goller : U. S. Patent 2,505, 762-3, May 2 (1950).

(2) 今井, 増本: 金属学会会報, 3(1964), 581.

† Armco 社による規格熱処理はつぎのごとくである。
(a) A 処理: 1066 ± 13.9°C 急冷, (b) T 処理: 760 ± 13.9°C に 1½ hr 加熱後 1 hr 以内に 13 ± 12.9°C まで急冷し, その温度に 1/2 hr 保持する。(c) H 処理: 565 ± 5.6°C に 1/2 hr 加熱空冷。

(3) C. W. Funk and M. J. Granger: Welding J., 33 (1954), 496.

(4) M. W. Marshall, D. C. Perry and N. R. Harpster: Met. Prog., 71 (1956), 94.

(5) John T. Ticards and Ellsworth M. Smith: ibid., 72 (1957), 71.

(6) E. E. Underwood, A. E. Austin, R. E. Maringer and G. K. Manning: JISI, 200 (1962), 644.

(7) H. C. Burnett, R. H. Duff and H. C. Vacher: J. Res. Nat. Bur. Std., 66 c, No. 2 (1962), 113.

(8) 古川: 本誌, 29 (1965), 34.

リカの電顕観察)を実施して切断状態図を求めた。その他、示差熱膨張、熱磁分析、電気抵抗測定を行なつて諸変態の

相変化におよぼす Al の影響を検討して得られた極低炭素の(16Cr-7Ni- <0.01 C-Fe)-Al系、および(19Cr-7Ni-

Table 1 Chemical composition of specimens.

	C	Si	Mn	Cr	Ni	Al	Fe
17-7 PH*	0.072	0.44	0.84	16.53	7.22	1.25	bal.
A-1	0.0038	0.06	0.01	15.80	7.09	0.002	〃
A-2	0.0071	0.12	〃	15.31	7.27	0.47	〃
A-3	0.0063	0.06	〃	14.95	7.42	1.20	〃
A-4	0.0035	0.07	〃	16.16	7.45	1.48	〃
A-5	0.0060	〃	〃	15.37	7.72	1.88	〃
A-6	0.0042	0.06	〃	16.37	7.19	2.69	〃
A-7	0.0073	0.04	〃	16.10	7.14	3.94	〃
A-8	0.0160	0.06	〃	16.36	7.23	5.40	〃
A-9	0.04	〃	〃	16.46	7.34	10.09	〃
B-1	0.006	0.07	n.d.**	19.01	7.08	tr	〃
B-2	0.007	0.13	〃	19.66	6.93	0.42	〃
B-3	0.010	0.07	〃	18.49	6.97	1.24	〃
B-4	0.014	0.21	〃	18.54	7.18	1.93	〃
B-5	0.013	0.13	〃	19.36	6.38	2.95	〃

* P: 0.016, S: 0.009, Cu: 0.14, Mo: 0.13.

** n.d.: not determined.

様相を調べた。

なお検鏡用腐食法としては、10% シュウ酸または硫酸水溶液電解および塩化第二鉄塩酸溶液浸漬のいずれかを適宜選択使用した。また抽出レプリカの作製は10% 硫酸水溶液電解腐食法によつた。

Fig. 1(a) (16Cr-7Ni- <0.01 C-Fe)-Al sectional diagram.

Fig. 1(b) (19Cr-7Ni- <0.01 C-Fe)-Al sectional diagram.

III. 実験結果ならびに考察

1. (17Cr-7Ni- <0.01 C-Fe)-Al系切断状態図

Fig. 1(a)および(b)はそれぞれ前記 A, B 両系列合金の

Fig. 1(c) 17Cr-7Ni- <0.01 C-Fe)-Al sectional diagram, where fields put in brackets are applied to alloys with 0.07% C.

<0.01 C-Fe)-Al系切断状態図を示す。図において1050°C以上は焼鈍-焼入れ組織より、また900~500°Cの範

囲はA処理、すなわち1050°C×1hr W.Q. 後各温度で100~500hr 時効後の組織観察より求めた各相の境界を示す。なお、Fig. 1(a)にはA処理試料を用い熱磁分析あるいは熱膨張測定より求めたAc₃(始めと終り)、Ms点およびA₂変態点も付記してある。Al量の増加によりMs点はほとんど変わらないが、Ac₃点は開始、終止点とも少しく上昇し、またA₂点は高Al側で急激に低下する。

Fig. 1(c)は上のFig. 1(a)および(b)から内挿によつて求めた極低炭素の(17Cr-7Ni- <0.01 C-Fe)-Al系切断状態図を示す。ただし図中()を付した界域は後述のごとく約0.07% C合金の場合である。極低炭素合金の場合には図にみるごとく γ 相(fcc)、 α (δ)相(bcc)および α_1 相(ordered bcc、金属間化合物NiAlを母体とする相)よりなる。これらのうち γ 相は大体700°C以上、1% Al以下で単相領域をつくり、約530°C以上、4% Al

以下に広がる $\alpha+\gamma$ 2相ループを形成する。一方低温においては $\alpha+\alpha'$ 2相領域および $\alpha+\alpha'+\gamma$ 3相領域が生ずる。この場合 α' の析出、溶解($\alpha\rightleftharpoons\alpha'$)温度は基合金に2~4% Alを添加することにより800°C近くまで急昇し、以後Al量を増すとともに緩徐に上昇し、10% Alでは900°C以上に達する。これら諸変態のうち、Cr量の異なるAおよびB

系列合金の間でとくに顕著な差が認められるのは、 $\gamma \rightleftharpoons \alpha$ 変態のいわゆる γ ループが後者の高 Cr 系列合金では低 Al 側に移動することのみで、 $\alpha \rightleftharpoons \alpha'$ 2 相分離変態温度には大差はない。

なお極低炭素の本系列合金では炭素含量約 0.07% の市販 17-7 PH 鋼の場合と異なり、 γ 相は低温ではきわめて不安定であつて、後述のごとくいずれも水冷処理により Ms 点以下ではほとんどマルテンサイト (以下 α_M と略記する) に変態する。したがつて極低炭素の本系列合金ではいずれも規格のオーステナイト調整処理 (たとえば T 処理) をほどこすまでもなく、A 処理 (1050°C W.Q.) のみで室温では γ 相はほとんど残留せず、 α_M を含む組織が得られる。さらに AH 処理、すなわち A 処理後 400~600°C で低温時効すると α_M および δ 相から α' が析出する。ただし後述のごとく高 Al 合金における δ 相からの α' の析出はきわめて速く、A 処理の水焼入れでも $\alpha \rightarrow \alpha'$ 析出変態が大部分完了する。この α' 相は α_M 地あるいは δ 相のいずれにおいても長時間時効後には粒状を呈し、光顕でも識別できる。このような試料について抽出レプリカによる電子回折を行つた結果、次報のごとくいずれもマトリックスの *bcc* 回折斑点以外に (100) など *bcc* 禁制回折斑点が鮮明に認められるので、この α' 相は CsCl 型の規則構造をもつた *bcc* で (格子定数 $a \approx 2.88 \text{ \AA}$)、金属間化合物 NiAl を母体とする相と判定した。なお、析出 α' 相の電顕観察については第 3 報で詳述する。

以上は極低炭素の 17-7 PH 鋼の相変化におよぼす Al の影響の概観であるが、市販 17-7 PH 鋼では C を約 0.07% 含むため $M_{23}C_6$ 炭化物が生じて、その γ および $\alpha(\delta)$ 相における溶解、析出反応、すなわち $\gamma \rightleftharpoons M_{23}C_6$ 、 $\alpha \rightleftharpoons M_{23}C_6$ および $\gamma \rightleftharpoons \alpha + M_{23}C_6$ 変態が加わり、それらの推定溶解度曲線は Fig.1(c) 中の鎖線で示される。したがつて、この場

相は前記極低炭素合金の場合と異なり溶解炭素量が高いため安定で、A 処理では α_M に変態しないで、 δ を若干含む $\gamma + \delta$ 2 相組織が得られる。しかし、このような含炭量の 17-7 PH 鋼では約 900°C 以下で焼鈍すると $M_{23}C_6$ 炭化物が析出するので、A 処理後 T 処理を行なうと $M_{23}C_6$ が析出して γ 相は不安定となり (Ms 点が上昇) ⁽⁹⁾⁽¹⁰⁾、したがつて冷却に際してほとんど α_M に変態して $\alpha_M + \delta$ 組織となる。その後さらに TH 処理、すなわち低温時効すると、 δ および α_M より α' 相および $M_{23}C_6$ が微細に析出するが、この場合の $M_{23}C_6$ の析出量はきわめて少なく、析出反応は極低炭素合金の場合と同様、主として $\alpha \rightarrow \alpha'$ と考えられる。

以下、本切断状態図が得られた実験の根拠について述べる。なお、上記切断状態図 (Fig.1(a) および (b)) から明らかなように、本鋼の相変化におよぼす規格値上下の Cr 量の影響は実際上無視できるので、ここでは主として A 系列合金について説明する。

2. 示差熱膨張および熱磁分析曲線

Figs.2~4 は本鋼の諸変態の様相を調べるために、A 処理および AH 処理した極低炭素 A 系列合金ならびに A 処理、T 処理および TH 処理した市販 17-7 PH 鋼について求めた示差熱膨張 (中性体はニクロム) および熱磁分析曲線を示す。

まず 17-7 PH 鋼の標準組成に近い 1.5% および 1.9% Al 合金 (Fig.2(b)) についてみると、A 処理鋼では加熱時 350°C 付近より徐々に はじまる大収縮と 500°C 以上で収縮の停止ないし小膨張傾向がみられる。Fig.3 は上記のことを確認するために A 処理した 1.9% Al 合金を加熱の途上それぞれ 395°C および 490°C に保持した場合の長さの变

Fig.2 Thermal dilatometric and magnetic curves of 17Cr-7Ni-Fe base alloys with various Al contents.

合の定性的切断状態図は Fig.1(c) における 1000°C 以下の各界域を () で囲んだように $M_{23}C_6$ 相を付け加え、改訂したものとなり、 $\alpha + M_{23}C_6$ 2 相、 $\alpha + \alpha' + M_{23}C_6$ 3 相および $\gamma + \alpha + \alpha' + M_{23}C_6$ 4 相領域が生ずる。しかも、この場合の γ

(9) H. C. Friedler, B. L. Averbach and M. Cohen: Trans. ASM, **47** (1955), 267.

(10) G. Krauss and B. L. Averbach: Trans. ASM, **52** (1960), 434.

化の時間的経過を調べたもので、いずれも時間の経過とともに徐々に収縮するが、前者の収縮は後者より大きく、か

Fig.3 Thermal dilatometric curves of 1.9% Al alloy.

Fig.4 Thermal dilatometric curves of 17-7 PH steel.

つ3hrでもなお終わらないが、後者は2.5hrではほぼ終了する。この場合の350°~500°C付近の収縮は α_M および δ からの α' の析出($\alpha_M, \delta \rightarrow \alpha'$)により、また500°C以上における膨張はその逆変化、すなわち α' の α への溶解($\alpha' \rightarrow \alpha$)に基づくものと帰結される。

その後加熱温度が上昇すると再び550°C付近からはじまり700°C以下で終る大収縮がみられる。これは Ac_3 変態($\alpha \rightarrow \gamma$)で、前者がその開始点、後者がその終止点近くと解

される。一方、冷却曲線では Ms 点以下で γ のマルテンサイト変態($\gamma \rightarrow \alpha_M$)のみが見られる。また熱磁分析曲線では A_2 磁気変態点と Ms 点がみられるのみで $\alpha \rightleftharpoons \alpha'$ 変態に基づく特異点はみられない。

つぎにAH処理鋼では $\alpha \rightarrow \alpha'$ 析出反応が大部分終つているので、これを加熱した場合 $\alpha \rightarrow \alpha'$ 収縮変態はおこらないはずである。事実その加熱曲線上、A処理鋼に現われたような400°C付近の収縮はみられないで、そのかわりに $\alpha' \rightarrow \alpha$ に基づく膨張が450°C以上の温度において顕著に現われる。ただしその後の Ac_3 変態、冷却時の α_M 変態などは当然A処理鋼の場合と同様である。

Al量が減るにしたがいA処理鋼の加熱曲線上の $\alpha \rightarrow \alpha'$ 析出反応に基づく収縮は次第に減少し、0% Al合金においては完全に消滅する(Fig.2(a))。逆に2% Al以上の高Al合金では γ 相と共存する δ 相が増し、かつこのような高Al δ 相の熱膨張率が600°C以上の温度で驚異的に大きくなるため(この大膨張、大収縮の可逆的变化はとくに実験的に確かめた)、たとえばA処理した2.7% Al合金の加熱曲線上、400°~550°Cにおける $\delta, \alpha_M \rightarrow \alpha'$ 収縮変化は現われるが、その後の $\alpha' \rightarrow \alpha$ 膨張変化および $\alpha \rightarrow \gamma$ 収縮変化は本A処理鋼はもちろん、AH処理鋼の加熱曲線上にも見られない。Al量がさらに増して δ 単相組織となると、たとえば4% Al合金(Fig.2(c))におけるように、 γ 相を生じないからA処理鋼およびAH処理鋼の加熱曲線上 A_2 磁気変態点のほかそれぞれ $\alpha \rightarrow \alpha'$ 収縮変化および $\alpha' \rightarrow \alpha$ 膨張変化が現われるだけで、 $\alpha \rightarrow \gamma$ したがって $\gamma \rightarrow \alpha_M$ 変態は見られない。

さらに市販17-7 PH鋼(Fig.4)の場合にはA処理状態では加熱、冷却曲線の勾配がきわめて大きい。これは炭素含量が少しく高いために γ が安定となりA処理によりほとんど α_M を生じないことによる。しかし、一旦800°Cまで加熱すると軽くT処理を施したこととなり、 γ から $M_{23}C_6$ が析出して Ms 点が上昇するために冷却時に約80°Cで α_M が生ずる。すなわち、これが市販17-7 PH鋼がT処理を必要とする理由である。したがって、この場合のT処理およびTH処理は本質的にはそれぞれ前記極低炭素の同等Al合金のA処理およびAH処理に相当する。ただし市販鋼ではC量が少しく高いため、加熱時の変化としては α' の析出、溶解と同時に $M_{23}C_6$ の析出、溶解もおこるはずであるが、後者の量が少ないために加熱、冷却曲線とも図にみるように極低炭素合金の場合と大同小異である。

3. 加熱による電気抵抗の変化

Fig.5はT処理およびTH処理した市販17-7 PH鋼の加熱による電気抵抗の変化を示したもので、曲線の形状は示差熱膨張とよく一致する。すなわち、T処理鋼では α' の析出による抵抗の減少が350°C付近よりおこり、その後 α' の溶解による抵抗の増加が450°C以上の温度でおこっている。まだTH処理鋼では α' の析出による抵抗の減少はほとんどみられないで、 α' の溶解による抵抗の増加のみが現われている。

以上の実験結果はすべて上記切断状態図の正しいことを裏書きする。

Fig.5 Variation of resistivity of 17-7 PH steel by continuous heating after T and TH treatments, respectively.

IV. 総 括

17-7 PH 鋼の時効硬化の本性を解明するために、16~19 Cr-7 Ni-0~10 Al-Fe 合金につきまずその相変化におよぼす Al 量の影響を物理冶金学的に検討し、(17 Cr-7 Ni-0.01 C-Fe)-Al 系切断状態図を決定した。得られた結果を要約するとつぎのごとくである。

(1) 本系列合金には γ 相 (fcc), $\alpha(\delta)$ 相 (bcc) および α' 相 (ordered bcc, 金属間化合物 Ni Al を母体とする相) が存在する。これらのうち γ 相は大体 700°C 以上、1% Al 以下で単相領域を作り、約 530°C 以上、4% Al 以下に広が

る $\alpha+\gamma$ 2 相ループを形成する。一方低温においては $\alpha+\alpha'$ 2 相領域, $\alpha+\alpha'+\gamma$ 3 相領域が生じ、この $\alpha\rightleftharpoons\alpha'$ の温度は基合金に 2~4% Al を添加することにより 800°C 近くまで急昇する。

(2) これら諸変態におよぼす規格値上下の Cr 量の影響としては、高 Cr 合金の γ ループが低 Al 側に移動し、同程度 Al 量の低 Cr 合金に比して δ 相の量を少しく増すのみで、 $\alpha\rightleftharpoons\alpha'$ 2 相分離反応には本質的な変化はみられない。

(3) 極低炭素の本系列合金では、 γ 相は低温度で不安定で、いずれも水冷処理によつて全部 α_M に変態してしまう。したがつて極低炭素の本系列合金はいずれも規格の T 処理 (760°C W.Q.+0°C 保持) を施すまでもなく A 処理 (1050°C W.Q.) のみで α_M が得られる。

(4) さらにこれを AH 処理、すなわち 400~600°C で低温時効すると、 α_M および δ 相から α' が析出する。

(5) C を約 0.07% 含む市販 17-7 PH 鋼では以上の諸変態の他に $M_{23}C_6$ の溶解、析出反応が加わる。しかもこの場合の γ は安定で A 処理のままでは α_M に変態しないで室温まで残留するが、これを 900°C 以下で焼鈍 (T 処理) すると $M_{23}C_6$ が析出して不安定となり冷却時に α_M になる。さらにその後時効すると α_M および微量に共存する δ から α' および $M_{23}C_6$ が微細に析出するが、この場合の $M_{23}C_6$ の析出量はきわめて少なく、主なる反応は $\alpha\rightarrow\alpha'$ と考えられる。

本研究遂行にあたり、懇篤なる御指導をいただいた名古屋大学名誉教授武田修三先生、ならびに一部試料を提供された日本冶金工業株式会社に深く感謝する。