17 Cr-5 Ni-Mn-Ti 析出硬化型 ステンレス鋼の 析 出 硬 化 に つ い て*

佐 藤 知 雄** 矢 島 悦次郎**
宮 崎 亨** 沢 田 昇 龍***

Tomoo Sato, Etsujirō Yajima, Tōru Miyazaki and Shōryū Sawada: On Age-Hardening of 17 Cr-5 Ni-Mn-Ti PH Stainless Steel. Investigations were carried out to clarify the influence of Mn and Ti on age-hardening behaviors of 17 Cr-7 Ni PH stainless steel. The results obtained are as follows:

(1) The age-hardening behavior of 17 Cr-7 Ni steel containing 0.9% Ti is comparable with that of the commercial 17-7 PH stainless steel containing 1.4% Al.

(2) Steel in which part of Ni is substituted with Mn and Ti is not added shows age-hardening as well.

(3) Steel containing Mn and Ti shows remarkable age-hardening due to the complex effect of the Ni-Mn precipitate and the Ni-Ti precipitate.

(4) These stainless steels are age-hardened if the matrix of the steels is martensite or delta-ferrite, while they are not hardened if it is austenite. The amount of age-hardening in the steels is roughly estimated from a special structural diagram showing the phases in the steel quenched from 1050°C and the increment of hardness due to age-hardening at 500°C for 1 hr.

(Received May 11, 1963)

I. 緒 言

含 Al 17-7 PH ステンレス鋼の機械的性質、析出挙動については多くの研究がなされており⁽¹⁾⁽²⁾、その硬化は主として CsCl 型規則格子構造をもつた NiAl の析出(この場合の析出は析出の前段階を含む)によるものとされている⁽²⁾。一方 Al のかわりに Ti を添加することにより析出硬化が期待されるが、含 Ti PH ステンレス鋼に関する詳細な研究は多くない。この種の研究に関しては 17 Cr-5 Ni-4 Ti 鋼において δ -フェライトから Fe_2Ti が析出するとの報告が⁽³⁾ある。

ところでステンレス鋼の Ni の一部を Mn で置換する試みは以前から行なわれており⁽⁴⁾⁽⁵⁾、Ms 点調節元素としての Mn はほぼ $\frac{1}{2}$ Ni 当量に相当することが明らかにされ、この系統のものが AISI, 201, 202 として規格化されている。PH ステンレス鋼におよぼす Mn の影響については Irvine らの研究⁽⁶⁾があり、高強度の時効硬化性ステンレス

鋼中の δ -フェライトを抑えるためには約 4% Ni が必要で、Ms 点が室温付近にあるにはさらに約 3% Mn が必要とされている。また他の研究⁽⁷⁾⁽⁸⁾によれば Fe-Ni-Mn 合金において時効硬化性がみとめられている。本実験は以上の結果を参考にしながら、これまでに研究の少ない 17 Cr-7 Ni の Ni の一部を Mn で置換しさらに析出硬化元素として Ti を添加した鋼の時効硬化性および析出挙動を調べたものである。

II. 試 料 と 実 験 方 法

本実験に用いた試料の化学分析値を Table 1 に示す。これらの試料は真空高周波誘導炉によつて溶解し、フル

Table 1 Chemical composition of specimens(wt%)

	C	N	Si	Cr	Ni	Mn	Ti	Al	Fe
S	0.04	0.005	0.01	17.34	6.84	0.05	0.92	0.012	Bal
T	0.04	0.005	0.28	17.08	6.90	0.05	0.70	0.014	Bal
N	0.04	0.005	0.01	16.79	5.03	3.50	0.02	0.003	Bal
H	0.03	0.011	0.21	17.37	4.98	3.15	0.92	0.055	Bal
K	0.02	0.008	0.28	16.56	5.00	2.80	0.83	0.055	Bal
P	0.03	0.013	0.01	17.45	4.94	3.63	0.31	0.003	Bal
Q	0.04	0.008	0.01	17.34	4.92	3.75	0.87	0.033	Bal
R	0.03	0.005	0.01	17.52	4.98	3.60	1.35	0.075	Bal
W	0.02	0.003	0.66	16.47	4.93	5.50	1.49	0.008	Bal

ゴンガス雰囲気中で Mn および Ti を加えた。鋼 H, K は各々 1 kg, 他は各々 7 kg 溶解した。金型に鋳造した試料を 1100°C×1 hr 加熱後、熱間鍛造し所要の試片を作製した。

(7) M. D. Perkas and V. I. Snitzer: Phys. Met. and Metallog., **17**(1964), 75.

(8) 田中, 鈴木, 淀川: 本誌, **31**(1967), 1075.

** 名古屋工業大学(Nagoya Institute of Technology, Nagoya)

*** 名古屋工業大学大学院, 現在, 東北大学金属材料研究所(Graduate Student, Nagoya Institute of Technology, Nagoya; now, Research Institute for Iron Steel and Other Metals, Tohoku University, Sendai)

* 1968 年 4 月本会東京大会に発表

(1) E.E.Underwood, A.E.Austin and G.K.Manning: J.I.S.I., **200**(1962), 644.

(2) 湯川, 水谷: 本誌, **31**(1967), 846, 850, 855.

(3) 金子, 田中, 東山: 1966 年 10 月本会尼崎大会講演概要, p.174.

(4) R.Franks, W.O.Binder and J.Thomson: Trans. A.S.M., **47**(1955), 231.

(5) K.Krainer: Arch.Eisenhütt., **28**(1957), 81.

(6) K.J.Irvine, D.T.Llewellyn and F.B.Pichering: J.I.S.I., **192**(1959), 218.

これらの試料を用いて光学および電子顕微鏡観察, Vickers 硬度測定, 熱膨張測定およびX線回折を行なった。

III. 実験結果および考察

1. 溶体化処理

Table 2 は市販 17-7 PH 鋼の溶体化処理温度と同じ 1050°C で 1 hr 保持後水焼入れした各鋼の X 線 ディフракトメ

わせ考えると鋼中の Ti 量が増加するにしたがつて δ 相の量が急速に増加することがわかる。これは本研究で用いた合金系の Fe-17Cr-7Ni 当量 [= (5Ni+4Mn)]-Ti 切断状態図において, 17Cr-7Ni-Al 切断状態図⁽²⁾と同様 γ ループが形成されていることによるものと推察される。Photo.1 は溶体化処理後水焼入れした鋼 N, P, Q, R, W の光学顕微鏡組織を示すが, Ti 量の増加にともなう δ 相の増加がよくわかる。またこれら鋼の Ms 点についてはつぎのよう

Table 2 Phases in specimens quenched from 1050°C, Ms Points and A_{c3} transformation temperature of the specimens

	S	T	N	H	K	P	Q	R	W
Phase	$\alpha_M + \delta$	$\alpha_M + \delta$	$\alpha_M + \delta$	$\alpha_M + \delta$	$\alpha_M + \delta$	$\gamma + \delta$	$\gamma + \delta$	$\gamma + \delta$	$\gamma + \delta$
δ (%)	16	15	<1	30	26	13	32	64	78
Ms point (°C)	120	120	80	100	100	—	—	—	—
A_{c3} Trans. temp. (°C)	560~710	540~710	480~660	540~720	540~720	—	490~680	500~720	780~900

α_M : Martensite, δ : δ -Ferrite, γ : Austenite

ーターによる (220) γ , (311) γ および (211) α 回折線の強度, 顕微鏡組織観察および熱膨張測定から求めた溶体化処理状態における相の種類, δ -フェライト量, Ms 点および A_{c3} 変態点を示す。この Table 2 および Table 1 の分析値をあ

に推察される。3.5% Mn を含む鋼 N の Ms 点が約 80°C と室温に近いことおよび Mn の Ms 点降下作用が 1% Mn につき約 100°C であること⁽⁶⁾⁽⁸⁾を考慮すれば 3.5% Mn ないしはそれより若干 Mn% の多いところで Ms 点は室温に

あり, Mn% がそれ以下では焼入れにより γ は α_M (マルテンサイト) 化するものと思われる。Ti も Mn と同様 Ms 点を降下させる元素とされているが, その効果はあまり大きくない⁽⁶⁾, また Ti は炭化物生成能が大きいので Ms 点降下作用の大きい C を固着して固溶 C 量を減少させるから, 少量の Ti は Ms 点を上昇させ Ti 自身の Ms 点降下作用と相殺するのではないと思われる。いずれにしても本実験の供試材には少量の Ti, C しか含まれていないから, これらの影響は Mn に比較して少なく Ms 点は主として Mn 量によつて決められるものと考えられる。

以上の結果にもとづき作成したのが, Fig.1 に示す組織図である。この図は横軸に Mn と Ti% をとり, 縦軸に焼入れしたときの相の存在量をとつた図で, 通常の組織図とは異なつた特殊な組織図である。このような組織図を作成した理由はこの組織図上で時効硬化量を論じるためこの点については後述する。図の見方は垂直にのみ相の量を求め, たとえば Mn, Ti がともに零の場合は $\alpha_M = 100\%$; Mn% = 4, Ti% = 1.2 のときは $\gamma : \delta \approx 7 : 3$ のようである。この組織図作成にあつては Table 2 に示した δ 相の量を用いた他, Fe-17Cr-Ni-Ti 系合

Photo.1 Optical microstructures of quenched specimens ($\times 800 \times 1/2$)

金の組織図⁽⁹⁾, Fe-17Cr-4 Ni-Mn 系合金の Ms 点⁽⁶⁾などを参考にした. 同図の曲線Aは室温での Ms 点から描かれ

Fig. 1 Effect of Mn and Ti on phase ratio of matrix of Fe-17Cr-5 Ni-Mn-Ti alloys quenched from 1050°C

るもので前述のように約 3.5% Mn で室温に Ms 点があることから決められる. そして Ms 点は Mn 量によって決まるので曲線Aは Ti 量に関係なく Mn 量によって決まる. 一方曲線Bは δ 量の変化を示すがこれは前述のように Ti 量によって決まる. 3% 以上 Mn が添加された場合 Mn は δ 量減少にほとんど影響しないと報告されている⁽¹⁰⁾ ので Mn の δ 量への寄与は無視した. 以上のように曲線 A, B は Mn, Ti 量によってそれぞれ単独に決められるのでA曲線を記入した Mn のスケール, B曲線を記入した Ti のスケールを別々に作成しそれらを相互に移動して目的の鋼の相を知ることができる.

2. 時効硬化処理

Fig. 2 に Fe-17Cr-7 Ni に Ti を添加した鋼Sと, 17Cr-

Fig. 2 Age-hardening curves of steel S (Fe-17Cr-7 Ni-0.9 Ti) and steel N (Fe-17Cr-5 Ni-3.5 Mn)

7 Ni の Ni の一部を Mn で置換し Ti を添加しない鋼Nを 1050°C×1 hr 溶体化処理後水焼入れし, これらを各温度で 1 時間時効処理したときの硬度変化を示す. 鋼の組成 (Table 1) からと後述する X 線回折の結果より, 鋼Sの時効硬化の原因として Ni-Ti 系の化合物が予想され, 鋼Nでは Ni-Mn 系の化合物の析出が考えられる. したがって Mn は Ms 点調節元素としての作用のみでなく時効硬化の作用も持っていることがわかる. これらの結果から Mn と Ti の両方を含む鋼では両者の硬化作用が重複して大きな硬化が期待される. しかしながらこの場合考慮しなければならないのは時効前の母相が何であるかである. X 線回折, 組織観察などの結果から母相がフェライトあるいはマルテンサイト (本研究の試料では C, N 量が少ないのでマルテンサイトもほぼ bcc である) の場合は時効硬化が期待できるがオーステナイトの場合は期待できないことがわかった. Fig. 3 にその例を示す. この図は 鋼H, P, Q および

Fig. 3 Age-hardening curves of steel H, P, Q and R

Rの時効硬化曲線を示したものであるが, 鋼Hより Mn および Ti 量の多い鋼RがHより低硬度である. 鋼Pではほとんど硬化しない. これは Table 2 に示したように鋼Hの母相は ($\alpha_M + \delta$) で析出硬化するために十分であるが, 鋼P, Q, Rの母相は ($\gamma + \delta$) で析出硬化できる δ がその一部であるためである. P, Q, Rの δ 量は後者ほど多いから (Table 2 参照) 析出硬化もそれだけ大きくなると思われる. しかし Ti 量は析出物の量にも関係するからこれらの両方を考慮する必要があると思われる.

以上の結果から溶体化処理後の組織と時効硬化量の関係を推察する. Fig. 4 は溶体化処理後 500°C×1 hr の時効による各鋼の硬度変化量から析出硬化におよぼす Mn, Ti の影響を示したものである. 本実験の Fe-17Cr-5 Ni-Mn-Ti 合金においては前述のように Ni-Mn 系および Ni-Ti 系化合物による析出硬化が考えられ, 双方とも Mn あるいは Ti の添加量が増すにつれて硬化量は増大すると考えられる. しかし添加量に対する硬化の程度は Ni-Mn 系と Ni-Ti 系析出物では異なり, 500°C×1 hr の時効条件では Ni-Ti 系による析出硬化の方が大きい. これは元来 Ti は析出硬化

(9) 金子, 西沢, 田中: 1964 年 10 月本会富山大会に発表.

(10) K.J.Irvine, D.T.Llewellyn and F.B.Pichering: J.I.S.I., 201 (1963), 933.

元素として知られていることと、Table 3 に示した Mn 量が等しく、Ti 量の異なる鋼 P, Q, R の時効前の母相を

Fig. 4 Effect of Mn and Ti on phase ratio of matrix and change in hardness during ageing at 500°C for 1 hr for Fe-17Cr-5Ni-Mn-Ti alloys

Table 3 Phases, $\delta\%$ and increment of hardness with age-hardening for steels P, Q and R

	Sol. treatment	Phase	$\delta\%$	Increment of hardness Hv (500°C×1 hr)
P	1290°C	$\delta+\gamma$	90	68
Q	1290°C	δ	100	117
R	1290°C	δ	100	178

δ -フェライト相にした場合の時効硬化量が Ti 量に大きく左右されていることからわかる。Table 3 は溶体化温度を 1050°C より上昇して、 γ ループよりはらずしては δ 相を 100% にした場合の 500°C×1 hr 時効による硬化量を示す。この硬化量にもつぎ記入されたのが Fig. 4 の PH_{Ti} の曲線である。一方 Ni-Mn 系の析出による硬化量は Ti 量が等しく Mn 量のことなる鋼 S と H の硬化量の差から、あるいは Mn, Ti 量ともことなる鋼でも、Ni-Ti 系による硬化量が PH_{Ti} の曲線よりわかるので、後述の母相より γ をなくす溶体化処理をした場合の実測硬度値より PH_{Ti} 量を差引くことにより、 PH_{Mn} の曲線が与えられる。この結果は図に見るように 500°C×1 hr の時効では Ni-Mn 系による硬化はそれほど大きくない。従来の実験結果⁽⁷⁾⁽⁸⁾によれば Ni-Mn 系による時効硬化は特定の Ni/Mn 比になると異常に大きくなることが報告されているが、本実験の供試材の 500°C×1 hr の時効に関しては Ni-Mn 系による硬化はそれほど大きくない。

Mn と Ti の両者を含む鋼ではこの両方の硬化を加えた硬化曲線が予想され、それは Fig. 4 の点線 (a, b, c, e) のように示される。しかし母相に γ が存在すると析出硬化は十分発揮されず、全体の硬化量は減少すると思われる。そしてその減少量は γ の存在量に依存するはずである。したがって硬化曲線は Fig. 4 の太線 (a, b, d, e) のように示されるであろう。

なお PH_{Ti} と PH_{Mn} の曲線は Ti および Mn 量によつては単独に決まるので組織図 (Fig. 1) 作成の場合と同様、 PH_{Mn} と Fig. 1 の A 曲線を記入した Mn のスケール、 PH_{Ti} と Fig. 1 の B 曲線を記入した Ti のスケールを別々に作成し、それらを相互に移動することによつて目的の組成の鋼の時効前の相と硬化量の大概を知ることができる。

組織図の上に、本実験の試料の時効硬度を図示したのが Fig. 5 である。図の黒丸は 1050°C×1 hr の溶体化処理後

Fig. 5 Effects of Mn and Ti on phase ratio and change in hardness during ageing at 500°C for 1 hr for Fe-17Cr-5Ni-Mn-Ti alloys

500°C×1 hr の時効による測定硬化量であり、また白丸は溶体化温度を上昇して母相の δ 相を多くした場合の硬度を示す。白丸は予想したとおり点線の硬化曲線上にのり、この事実はいままで述べてきた組織図とそれに関連させた硬度曲線の妥当性を示している。なおこの硬化曲線を記入した組織図から時効硬化を十分発揮させるには、鋼 W のように母相が δ になる範囲で Ti および Mn を多く添加するかまたは、母相が α_M になる範囲で Ti および Mn を多く添加するか 2 通りが考えられる。後者に相当する鋼が H, K である。この鋼は母相が主として α_M でしかも析出硬化が大きくなるように前述の組織図の Mn, Ti のスケールを適当にずらすことによりその組成を求めたものである。

つぎにこれらの鋼の時効硬化曲線の詳細を示す。Fig. 6 は Mn を含まない 17Cr-7Ni 鋼に 0.92% Ti を添加した鋼 S の時効硬化曲線である。時効温度が高いほど硬化速度が速く、最高硬度は試験温度の範囲では低温時効ほど高い。電解残渣の X 線回折の結果、溶体化状態でも存在する TiC , TiN の回折線に重なった $NiTi$ 回折線の他に弱い $(211)NiTi$ 線が認められた。したがって鋼 S の硬化の原因は $NiTi$ の析出によるのではないかと考えられる。なお図中の点線は 1.4% Al を含む 17-7 PH ステンレス鋼の 500°C 時効硬化曲線で 0.92% Ti を含む本実験の鋼 S を 500°C で時効すればほぼ同程度硬化することがわかる。

Fig.7 は Ti を含まず Ni の一部を Mn で置換した鋼 N の時効硬化曲線である。比較的短時間で若干 (Δ Hv 50 ~

Fig.6 Hardness change during isothermal ageing at 400°, 450°, 500° and 550°C for steel S (Fe-17Cr-7Ni-0.9Ti) and at 500°C for typical 17-7 PH stainless steel containing Al⁽²⁾. Dotted line shows hardness change for the typical stainless steel

Fig.7 Hardness change during isothermal ageing at various temperatures for steel N (Fe-17Cr-5Ni-3.5Mn) and Fe-17Cr-7Ni steel not containing Al and Ti

100) 硬化し、その後 200 min 付近より急速な硬化がみられる。その硬度上昇は低温ほど著しい、500°C では長時間側の硬度上昇は現われない。短時間側での硬化はステンレス鋼でよく見られる現象⁽¹¹⁾で、図中の Fe-17Cr-7Ni 鋼⁽²⁾においても見受けられる。この原因は鋼中の free C, N を固定する Ti を含む鋼 S (Fig.6 参照) で硬化が顕著でないことから、鋼中の微量の C, N によるコッレル雰囲気形成によるものではないかと推察されるが、はつきりした原因は不明である。長時間での硬化の原因としては Ni-Mn 系の析出が考えられる。本鋼とはほぼ同様な Fe-Ni-Mn マルテンサイト鋼で硬化が認められている⁽⁸⁾し、また Ni-Mn 2 元系には NiMn, Ni₃Mn などの金属間化合物があり、Cu₃Au 型

の Ni₃Mn が硬化に寄与するといわれている⁽¹²⁾ので、本鋼の場合にも Ni-Mn 系の析出と考えてよいと思われる。し

Fig.8 Hardness change during isothermal ageing at various temperatures for steel K (Fe-17Cr-5Ni-2.8Mn-0.8Ti)

Fig.9 Hardness change during isothermal ageing at various temperatures for steel W (Fe-17Cr-5Ni-5.5Mn-1.5Ti)

かし析出物の構造、組成などは電解抽出残査の X 線回折によつても確認できなかった。

Fig.8 は鋼 S と同程度 Ti を含み同時に Ni の一部を Mn で置換した鋼 K の硬化曲線である。鋼 S に比較して硬化量も大きく、時効曲線は 2 段の様相を呈している。この鋼はすでに述べたように時効前の母相は主としてマルテンサイトである。一方 Fig.9 は母相が δ 相の鋼 W の硬化曲線である。この場合も 2 段硬化の様相を呈しているが、Ti および Mn 量が多いためその硬度は高く最高 Hv 630 に達している。この鋼を時効前に冷間加工し析出を促進させると 450°C × 1000 min の時効で約 Hv 730 と析出硬化型ステンレス鋼としてはきわめて高い硬度を示す。Fig.10 は Ni-Mn 系の析出が考えられる鋼 N, Ni-Ti 系の析出が考えられる鋼 S および両方の析出が考えられる鋼 K の時効硬化曲線を示したもので、鋼 K の曲線を解析すると図に示したように、Ni-Ti 系の析出硬化に 300 min 付近から Ni-Mn 系の

(11) 大田, 大岡, 竹村, 山口: 1966 年 10 月本会尼崎大会講演概要, p.51.

(12) R. G. Davies and N. S. Stoloff: Acta Met., 11 (1963), 1347.

析出硬化が重複していることがわかる。同様なことが鋼Wについてもみられた。

Fig. 9 Relation between change in hardness and ageing time for steel N, steel S and steel K

IV. 結 論

17Cr-7Ni 系析出硬化型ステンレス鋼の析出硬化におよぼす Mn, Ti の影響について研究し、えられた結果はつぎのようである。

(1) 17Cr-7Ni ステンレス鋼に 0.9% Ti を添加すると 1.4% Al を含む 17-7PH ステンレス鋼とほぼ同程度の時効硬化性を示した。

(2) 17Cr-7Ni ステンレス鋼の Ni の一部を Mn で置換した鋼は Ti を含まなくても時効硬化した。

(3) Ni の一部を Mn で置換し、さらに Ti を加えた鋼では Ni-Ti 系と Ni-Mn 系の双方の析出硬化が重複し硬化量が大きい。たとえば鋼 W では $500^{\circ}\text{C} \times 1000 \text{ min}$ の時効で

Photo. 2 Microstructures of age-hardened specimens after solution treatment
(a) Steel S aged at 500°C for 1000 min (b) Steel W aged at 500°C for 30000 min (c) Steel N aged at 400°C for 10000 min (d) Steel N aged at 400°C for 3000 min

Photo. 2 は各鋼の時効組織を示す。(a) は Ni-Ti 系の析出が考えられる鋼 S のレプリカ電顕写真で微細な析出粒子と粗大な島状組織がみられる。この島状組織は X 線回折の結果長時間時効中の $\alpha \rightarrow \gamma$ 変態による γ であることがわかった。(b) は鋼 W の組織で比較的大きく成長した析出物と微細な析出物が認められ、Ni-Ti 系と Ni-Mn 系の析出物が共存することに対応すると思われる。(c) は Ni-Mn 系の析出が考えられる鋼 N の組織で方向性のある析出物らしいものが観察され、(d) のように光学顕微鏡観察ではこれらは 3 方向に方向性をもっている。

Hv 630 に達し、冷間加工後時効すると Hv 730 に達した。

(4) これらの析出硬化は母相がマルテンサイトあるいは δ -フェライトの場合に生じ、オーステナイトの場合は生じない。本系合金の焼入れ後の相および硬化量に関する特殊な組織図を作成し、鋼の組成からその鋼の大略の時効硬化量を推察しうることを示した。

終りに本研究を行なうにあたり熱心に協力された工学士 早稲田嘉夫氏、試料の溶製に御協力下さいました金属材料技術研究所 中島 宏興氏、試料の分析を行なつて下さいました大同製鋼中央研究所の各位に感謝します。