669.14.018.8:669.15'24'26'174-194.56

621.039.53:669.174 日本鉄鋼協会第 64 回講演大会講演大要

1493

(156) 低マンガンステンレス鋼の諸性質の研究

金属材料技術研究所

○渡辺 敏・尾沢 正也

Study on Some Properties of Low-Manganese Stainless Steels. 1493~1494

Satoshi WATANABE and Masaya OZAWA.

I. 緒 言

オーステナイト系ステンレス鋼は高温強度や耐食性が他の構造材料に比してすぐれているので、原子炉用構造材料として広く使用されている。

一般にステンレス鋼中には有害な誘導放射能の核種を生成する Co や Ta を含有しているの、原子炉用としてはこれらの含有量を規定した鋼種が開発されている。しかし Mn も短寿命ではあるが強力な γ 線を放射し、また中性子吸収断面積が大きいので、その含有量を低める方が好ましいと考えられている。

Mn を低めると熱間加工性が悪くなり、その改善には Ti と Zr が有効であることが既に報告されているが、我々は真空溶解した 304L, 316L, 347(L) 型の各鋼種の機械的性質と耐食性におよぼす Mn 低下の影響を調べると共に、特に熱間加工性に対する考慮から 304 型の場合について Mn を変化させた鋼種と無 Mn のものに Zr を添加した鋼種の両者につき真空溶解と大気中溶解との比較を行ない、低 Mn ステンレス鋼の実用性について検討を行なった。

II. 試料および試験方法

本実験では有害な元素の混入を防ぐために純粋な原料を用い、特に Co の混入には考慮を払った。

Mn 変化系の鋼の成分は基本的には AISI 規格に定められた 304L, 316L, 347(L) 型とし、これに対し Mn を 1.5%, 1.0%, 0.5%, 0.1% の 4 段階に変化させた。また Zr 添加鋼の場合も同様であるが、その値を Table 1 に示す。

溶解には 10 kg 高周波溶解炉を用い、真空溶解の場合 Mn の添加は Ar 中で行い、排気後鋳込みを行なった。

インゴットは一部を 20mm ϕ の丸棒に、他は 1mm 厚の板に成形し、それぞれ 1100°C, 2h 加熱急冷の溶体化処理を行なって供試材とした。

Table 1. Analysis of 304 type steels added Zr (without Mn). (%)

Sample No.	C	Cr	Ni	Si	Zr	Co	S	P	N
Z1	0.004	18.10	11.61	0.50	—	0.0082	0.011	0.004	0.0450
Z2	0.005	17.59	11.59	0.51	0.015	—	—	—	—
Z3	0.006	17.69	11.61	0.55	0.18	—	—	—	—
Z4	0.007	17.54	11.56	0.53	0.29	—	—	—	—
Z5	0.003	17.54	11.47	0.56	0.44	—	0.017	0.002	0.0971
A Z1*	0.015	18.16	12.91	0.46	—	0.0065	0.005	0.005	0.0610
A Z2*	0.019	18.08	12.77	0.51	trace	—	—	—	—
A Z3*	0.021	18.15	12.75	0.50	0.075	—	—	—	—
A Z4*	0.017	18.09	12.77	0.51	0.183	—	—	—	—
A Z5*	0.014	18.20	12.71	0.51	0.278	0.0031	0.011	0.005	0.0363

* air melted steel.

Fig. 1. Effect of manganese contents on the mechanical properties.

Fig. 2. Effect of zirconium contents on the mechanical properties of type 304 steels.

III. 実験結果および考察

(1) 機械的性質

機械的性質によらず Mn の影響について常温引張り、高温引張り、硬さの各試験を行なった。

Fig. 1 に示す如く、Mn 量の変化による各鋼種の引張り強さおよび耐力には実質的な差異は認められず、また大気中溶解した 304 型鋼も同様の傾向を示す。伸びの値にも変化はみられず、各系列で各々 66%、60%、64% 程度となつている。

Fig. 2 は無 Mn の 304 型に Zr を添加した試料の試験結果であつて、真空溶解したものは微量の Zr 添加によつて引張強さ、耐力の増加が著しいが、0.1% 以上のものは漸減し、また伸びや絞りもかなり低下する。これに対して大気中溶解のものは Zr を添加しても機械的性質の向上はみられず、むしろやや低下する傾向がある。伸び、絞りが低下する傾向は同じである。

高温引張り試験は 650°C で行なつたが、Mn を変化した試料についても Zr を添加した試料についても、実質的には常温引張り試験の結果と同じ傾向を示す。

また硬さはビッカース硬度計により 10 kg 荷重の下で測定したが、Mn の変化による硬度差は認められず、Zr を添加するとやや増加するが、添加量による差は現れない。大気中溶解のものは Zr 添加による上昇がみられない。

つぎに Mn を減ずると熱間加工性が悪くなり、鍛造の際に割れが発生しやすくなるが、304 型と 347 型では Mn 0.1% 程度で多少の割れが発生した。また大気中溶解したものは真空溶解したものよりも割れやすい。しかしいずれの場合も 0.1% 以下の微量の Zr の添加で熱間加工性を改善することができた。

(2) 耐 食 性

溶体化処理した板の試料について若干の耐食性試験を行なった。

ASTM に規定された方法にしたがつて行なつた Huey 試験の結果では、Mn の変化による耐食性の変化は認められなかつた。Zr 添加の場合も同様である。Fig. 3 に Mn 変化系の場合の試験結果を示す。表中には比較のために同時に行なつた市販鋼の結果も示されているが、実

Fig. 3. Effect of manganese contents on the corrosion rate by Huey test.

Fig. 4. Potentiostatic polarization curves of type 304 steels.

験鋼はそれらに比較して良好な耐食性を示している。

しかしながらステンレス鋼の全般的な耐食性は単なる腐食試験のみでは評価しにくいので、ポテンショスタットによつて定電圧分極曲線を測定して不動電位の安定性に対する Mn の影響を検討した。

Fig. 4 に Mn 変化系のうち真空溶解した 304 型の試料の分極曲線を示すが Mn が、減少するにしたがつて臨界アノード電流密度も減少する。これは非酸化性領域における不動電位の向上を示すものである。

Zr 添加鋼は Zr 量が増すにしたがつてこの電流密度が増大し、また大気中溶解鋼は真空溶解鋼のものよりもその値が大きい。

この傾向を非酸化性酸による実際の耐食性と対比する目的で、JIS 5% 硫酸法による腐食試験を行なった。すなわち本法は 316 型のものに対してのみ規定されているが、ポテンショスタットによる結果と比較するために、他の鋼種についても行なつたものである。その結果はほぼ同様の傾向を示し、Mn および Zr の増加にしたがつて耐食性が低下し、また大気中溶解鋼は真空溶解鋼のものよりも悪い。

IV. 結 言

原子炉用としての低 Mn ステンレス鋼を溶製し、ステンレス鋼としての一般的な諸性質を検討してつぎの結果を得た。

(1) Mn を減らしても熱間加工性を除いた一般の機械的性質にはほとんど影響がない。

(2) Mn の低下による熱間加工性の悪化は微量の Zr 添加によつて改善される。真空溶解することもやや有効である。

(3) Mn を減らしても耐食性は害はれず、むしろ非酸化性酸に対する耐食性が向上する傾向を示す。Zr を添加すると、その添加量に応じて非酸化性酸に対する耐食性が悪化する傾向を示す。

文 献

- 1) 川畑: 鉄と鋼, 48 (1962) 6, p. 782.

(157) ボロンステンレス鋼の諸性質に
およぼす B, C, Ni および Cr
の影響 62337

(原子炉用ボロンステンレス鋼の研究—I)
日本冶金工業川崎製造所○西 間 勤
Effect of B, C, Ni and Cr Contents on
Properties of Boron Stainless Steels.
(Studies on boron stainless steels for nuclear
reactors—I) 1495~1496

Tsutomu NISHIMA.

I. 緒 言

原子炉制御用ボロンステンレス鋼は、優れた核的特性の他に、耐食性が良く供給が容易でしかも経済的であるために、主として商業用の軽水型動力炉用としてもつとも重要視されている。また、ボロンステンレス鋼は制御材のみでなく、構造用材料としての適性を失わない程度のBを含有する鋼は熱遮蔽材や燃料被覆材としても用いられている。

ボロン鋼およびボロンステンレス鋼の問題点は、B含有量の増加につれて靱性と熱間加工性が著しく害われることである。ボロン鋼に関してはこの点を改善するための冶金学的な試みが MIDDEHAM¹⁾ らによつてなされているが、ボロンステンレス鋼に関しては有効な手段は提起されていない。

本報告は、ボロンステンレス鋼の靱性と熱間加工性を改善する目的で行つた研究の第1報として、ボロンステンレス鋼の機械的性質および熱間加工性に対するB, C, Ni および Cr 含有量の影響を調べ、かつ、この種諸性質に大きな影響を与える合金中の 硼化物の形態を Fe-Ni-Cr 三元系について明らかにしたものである。

II. 供試材および実験方法

試料の化学組成を Table 1 に示す。表中系列ⅠはB含有量を0~2%に、系列ⅡはC含有量を0.02~0.2%に変化した17Cr~15Ni鋼である。この他にB1%を含みNiを10~20%に、Crを10~25%に変化した9鋼種(系列Ⅳ)とB2~3%を含み基質組成をFe-Ni-Cr三元系内で広範囲に変化した20鋼種(系列Ⅴ)を試験に供した。

これら試料は電解鉄、電解ニッケル、フェロクロームおよびフェロボロン(B25%)を原料とし、48kVA塩

基性高周波炉を用いて溶製した。こゝで系列ⅠおよびⅤの試料は湯面をAr気流で覆いながらフェロボロンを添加し、また、系列ⅡおよびⅣは真空中で溶製し、それぞれ10kgの鋼塊を製作し、径15mmの丸棒に鍛伸後1050°Cにて焼鈍して試験に用いた。

試験はこれら試片について機械的性質その他を調べた。ただし系列Ⅴの試料については、鍛造のままです試験に供し、顕微鏡試験と抽出硼化物のX線回折および化学分析を行い、基質組織と硼化物の形態を調べた。

III. 実験結果

1. ボロンステンレス鋼の諸性質におよぼす B, C, Ni および Cr の影響

17Cr-15Ni ステンレス鋼のBおよびC含有量が増加するにつれて、熱間加工性は低下しとくにB2%以上を含有する場合には鍛伸できなかつた。Fig. 1はB含有量と機械的性質の関係を、またFig. 2にC含有量と機械相性質の関係を示す。これから明らかなように、BおよびC含有量が増加するにつれて強度は増大するが延

Fig. 1. Effect of boron contents on mechanical properties of stainless steel.

Table 1. Chemical composition of materials tested.

Series	Specimens	Chemical composition (%)						Melting atmosphere
		C	Si	Mn	Ni	Cr	B	
I	Br-1	0.089	0.50	0.64	14.70	18.75	0.16	Melted in argon
	2	0.086	0.82	0.84	13.20	18.37	0.47	
	3	0.105	1.00	0.87	15.35	18.27	0.83	
	4	0.104	0.87	0.84	14.10	18.46	1.75	
	5	0.089	0.90	0.87	14.70	18.61	2.35	
II	C-1	0.026	0.57	0.57	15.30	17.05	0.98	Melted in vacuum
	2	0.047	0.68	0.97	15.87	16.37	0.68	
	3	0.105	0.66	1.00	15.47	16.00	1.05	
	4	0.195	0.64	1.01	15.52	17.04	0.74

Fig. 2. Effect of contents on mechanical properties of stainless steels containing 1% boron.

Fig. 3. Crystal structure of boride in Fe-Ni-Cr alloys containing 2.3% boron.

2. Fe-Ni-Cr-B 系の硼化物について

B 2.3% を含む基質組成を異にする Fe-Ni-Cr 三元合金の鑄造状態は、ほぼ共晶に近い硼化物と基質相とより成る。Fig. 3 に存在する硼化物を結晶構造別に類別して Fe-Ni-Cr 三元図上に示す。この結果によると

(1) Fe-Cr, Fe-Ni-Cr 系で Cr 5% 以下の Fe 側の合金には Fe_2B と見做される CuAl_2 型正方晶が検出される。

(2) Fe-Cr, Fe-Ni-Cr 系で Cr 10% 以上の合金に存在する硼化物は、従来 Fe-B および Cr-B 二元系にみい出されているいずれの硼化物とも一致しない結晶構造を示す。この硼化物は分析の結果、組成的には $(\text{FeCr})_2\text{B}$ とほぼ一致するが、よく知られている CuAl_2 型正方晶の M_2B ではなく、また、斜方晶として報告されている Cr_2B とも一致しない。この $(\text{FeCr})_2\text{B}$ 硼化物中の Cr/Fe 比は合金の Cr 含有量と共に増大する。

(3) 上述の合金で Cr 含有量が (1) および (2) の中間すなわち 5~10% の範囲にある合金の硼化物は、 $(\text{FeCr})_2\text{B}$ および Fe_2B のいずれにも一致せず、両者の中間形態とみなされるような結晶構造を有する。

(4) 10% 以下の Fe を含む Ni-Cr 系の合金では、Cr 量の低い場合は結晶形不明の Ni に富んだ硼化物が検出されるが、Cr 10% 以上では CrB 型斜方晶が検出される。

以上の結果によると、Fe-Ni-Cr 系オーステナイトス

性は低下する。また衝撃値は B および C 量の増加につれて低下し、とくに B の増加により著しく低下する。

Ni および Cr 含有量の変化は実験の範囲では熱間加工性および常温の機械的性質には大きな影響は与えないが、40%硝酸中での耐食性は Cr 含有量の増加につれて向上する。

ステンレス鋼の硼化物は、 $(\text{FeCr})_2\text{B}$ であることがわかる。これら硼化物は比較的粗大な針状であり、B 2% 以上では粗大な初晶として晶出している。

IV. 結 言

1) ボロンステンレス鋼の熱間加工性および衝撃靱性は、B および C 含有量の増加と共に著しく低下する。これは鋼中にほとんど溶解度を持たない B が硼化物として大量に存在するためであり、また C は B 炭化物として有害な作用を与えるものと考えられる。

2) ステンレス鋼としての組成範囲内の Ni および Cr の含有量変化は、熱間加工性、靱性には大きな影響を与えない。Ni, Cr は主として耐食性の観点および基質をオーステナイト組織に保つために必要である。

3) Ni-Cr ステンレス鋼としての組成内では、B は $(\text{FeCr})_2\text{B}$ と見做れる形態で存在し、この結晶構造は従来みだされているいずれの硼化物とも一致しない。鍛造状態ではこの硼化物は粗大な針状である。このような硼化物の存在が熱間加工性と靱性を阻害するものと見做れる。

文 献

- 1) T. H. MIDDEHAM: J. Iron & Steel Inst. (U. K.), 187 (1957) 1, p. 1~14.

(158) ボロンステンレス鋼の諸性質に およぼす 2, 3 の合金元素の影響

(原子炉用ボロンステンレス鋼の研究—Ⅱ)

日本冶金工業川崎製造所 ○西 間 勤

Effect of Some Alloying Elements on Properties of Boron Stainless Steel.

(Studies on boron stainless steels for nuclear reactors—Ⅱ)

Tsutomu NISHIMA.

I. 結 言

本報は、ボロンステンレス鋼の冶金学的特性に大きな影響を与えている硼化物の量、形状、分布状態または硼化物自体の特性などが第三元素の添加によりどう変化するかを実験した結果である。これは、硼化物の形態変化を通して、この鋼の熱間加工性や衝撃靱性の改善に役立つ可能性のある添加元素を見出すことを目的として行なわれた。

各種金属元素と B との二元系に存在する安定な硼化物の結晶構造は、B と結合する元素の周期率表上で占める位置によつて異つてることがみとめられる¹⁾²⁾³⁾。その代表的なものは、 CaB_6 型立方晶の MB_6 、 AlB_2 型 (または W_2B_5 型) 六方晶の MB_2 (または M_2B_5)、 Cr_3B_4 型 (または CrB 型) 斜方晶の M_3B_4 (または MB)、および Fe, Co, Ni などによつてつくられる体心正方晶の M_2B である。

ここに、ボロンステンレス鋼中の $(\text{FeCr})_2\text{B}$ に形態変化を起させて目的とする特性を改善させるために興味があるのは、Al または第 IV ~ V 族遷移元素の添加であると考えられた。

Table 1. Chemical composition of materials tested.

Series	Specimen	Chemical composition (%)						
		C	Si	Mn	Ni	Cr	B	Others
None	2M-9	0.010	0.51	0.96	16.10	14.90	2.61	—
Al	A-1	0.008	0.45	0.93	15.35	14.82	3.07	Al 4.60
	〃-2	0.014	0.55	0.99	15.20	13.60	3.02	5.65
	〃-3	0.014	0.53	0.98	15.42	12.90	2.51	9.42
Ti	T-1	0.006	0.58	1.09	15.32	14.55	3.00	Ti 3.58
	〃-2	0.006	0.73	1.06	15.94	16.05	2.70	6.72
	〃-3	0.026	0.66	1.07	16.59	17.72	1.81	8.64
V	V-1	0.016	0.86	1.11	15.41	15.88	3.04	V 2.65
	〃-2	0.016	0.71	0.97	15.00	16.90	3.31	5.80
	〃-3	0.022	0.67	1.02	15.24	16.96	2.08	7.67
Zr	Z-1	0.015	0.47	0.91	15.39	16.73	2.96	Zr 1.36
	〃-2	0.012	0.51	1.01	15.28	16.37	3.15	7.16
	〃-3	0.010	0.51	1.13	15.36	12.22	1.93	13.59
Nb	NB-1	0.019	0.53	1.09	15.05	16.05	3.05	Nb+Ta 3.32
	〃-2	0.014	1.20	1.10	15.01	15.87	2.41	6.52
	〃-3	0.017	0.63	1.17	14.88	16.55	2.58	12.70

II. 供試材および実験方法

Table 2 に示した合金は 18Cr-15Ni ステンレス鋼で、B 2~3% を含み、さらに第三元素として Al, Ti, V, Zr, Nb がそれぞれ単独に、添加量を変えて加えられている。いずれも 15kg 金型鑄造材を供試材とした。各試料は、電解抽出した硼化物の X 線回折、化学分析など金属組織的な試験に供した。つぎに、同じく 18Cr-15Ni ステンレス鋼で、B 約 1% を含むものにさらに上記第三元素を単独に 2~3% 程度合金させた 8 鋼種を溶製し、10kg 鋼塊から径 15mm の丸棒に鍛伸した。得られた棒材は 1050°C 水冷処理後、機械的性質と耐食性の試験に供した。

III. 実験結果

1) 添加元素が金属組織に与える影響

Al, Ti, V, Zr, Nb はいずれも基質中へ固溶すればフェライト相の生成を促す元素である。供試材のうち Al 5% 以上を含む合金は強磁性を示した。Ti を添加した合金も磁性があつたが、この場合は基質でなく抽出残渣の方が磁性を帯びていた。その他の合金および抽出硼化物はいずれも非磁性であつた。つぎに、硼化物自体の硬さはいずれも H_v 1300 以上で極めて硬い。しかし、合金の硬さは、Al 添加鋼で 9.6% Al のものが H_B 500 まで上昇したが、その他の元素を合金させた場合はいずれも硬さが減少する傾向を示した。要するに、添加元素が基質へ固溶して、基質をフェライト相に変えたのは Al の場合だけである。

B 2.5% の 18Cr-15Ni 鋼の鑄造組織は粗大な針状の初晶硼化物と共晶とより成るが、Al を 9.6% まで合金させてもその状況はほとんど変らない。Zr の添加は 7% までは著しい変化を顕わさないが、13.6% を含む鋼の硼化物は板状を呈する。一方、Ti を 6.7% または V を 5.8% 以上含む鋼の硼化物は明らかに微細であること

Fig. 1. Typical X-ray diffraction pattern of extracted boride.

がみとめられた。また Nb の場合は、6.7% までは変化は少ないが、12.7% では微細化を示した。

2) 硼化物の結晶構造と化学組成

Fig. 1 に各試料から電解抽出した硼化物の代表的な X 線回折像を示す。Al を 9.6% まで添加しても、硼化物は依然として $(FeCr)_2B$ でありまったく変化がみとめられない。Ti または Zr を添加した鋼の硼化物中には MB_2 型六方晶の硼化物がみとめられる。また、V を添加した鋼には MB 型斜方晶硼化物がみとめられる。Nb を添加した鋼の場合は得られた回折線が従来 Nb-B 系に知られている硼化物とも一致せず同定できなかった。

Fig. 2. Crystal structure of isolated boride. The height of column indicates their relative abundance of X-ray diffraction line intensity.

が明らかである。各鋼ごとに、 $(\text{FeCr})_2\text{B}$ とこれら新しくできた硼化物との量比を算出すると、Ti または Zr を約 7% 含む鋼の硼化物の約 1/2 は TiB_2 または ZrB_2 であり、V を約 7% 含むときは 1/3 が VB であることを示している。

Fig. 2 は $(\text{FeCr})_2\text{B}$ の $2\theta = 24.5^\circ$ の回折線の強度と TiB_2 の $2\theta = 34.2^\circ$ 、VB の $2\theta = 38.0^\circ$ 、 ZrB_2 の $2\theta = 42.0^\circ$ の回折線の強度との比率を各鋼ごとにとつたもので、合金組成とともに硼化物が変化することをうかがい得る。

3) 添加元素が鋼の諸性質に与えた影響

18 Cr-15 Ni-1% B 鋼に各種第三元素を加えた試験結果をみると、鍛造性は Ti または V の添加によつて改善されたが、Al, Zr, Nb の添加では効果はあらわれなかった。鍛造試料の組織をみると、Ti 含有鋼の硼化物が最も微細な分散状態を示している。常温の機械的性質は、Ti の添加による引張強さの低下と伸びおよびシャルピー衝撃値の増大とを示したが、そのほかの第三元素を 1~2% 程度合金させてもこのような効果は生れなかった。40% 硝酸沸騰溶液中の腐食度は、得られた試料の組成範囲内では添加元素には関係が少く、むしろ合金の Cr 含有量により異なることを示している。

IV. 結 言

1) Al の添加は硼化物の形態変化には関与せず、基質中に固溶してオーステナイト組織をくずす。その結果、鋼の硬さを増すだけで熱間加工性や靱性の改善には寄与しない。

2) Ti の添加は $(\text{FeCr})_2\text{B}$ の生成を抑制して TiB_2 の生成を促し、硼化物を微細化する。その結果熱間加工性が改善され、かつ、常温の延性および靱性を増す。

3) V の添加は VB の生成を促すことにより Ti と同様硼化物を微細化する傾向を示す。ただし、2.3% B, 7% V 鋼で全硼化物の約 1/3 が VB になる程度で

電解抽出した硼化物の化学分析結果によると、Al を添加した鋼の硼化物中には Al は含まれていない。

Ti, V, Zr, Nb の場合は合金量の増加につれて、硼化物中のこれらの元素の濃度は増加し、Fe および Cr の濃度は減少する。以上の結果から、鋼中の硼化物 $(\text{FeCr})_2\text{B}$ のほかに、それぞれの元素の硼化物すなわち TiB_2 , VB, ZrB_2 および構造不詳の Nb 硼化物が加わったこと

あるから、2% 程度の添加では特に著しい効果は顕わさない。

4) Zr の添加は ZrB_2 の生成を促す点は Ti の場合と類似しているが、これにより硼化物が微細化する傾向がなく、熱間加工性改善の効果はみとめられない。

5) Nb は多量を添加すれば Nb 硼化物の生成を促し、硼化物を微細化するとみなされる。しかし、2% 程度の添加では熱間加工性も常温の靱性にも改善効果をもたらさない。

文 献

- 1) L. H. ANDERSSON & R. KIESSLING: Acta Chemica Scandinavica, 4 (1950), p. 160.
- 2) R. KIESSLING: Acta Chemica Scandinavica, 4 (1950), p. 200.
- 3) I. E. CAMPBELL: "High-Temperature Technology" Chapman & Hall, Ltd., London (1956), p. 139.

669.14.018.8:669.15.24.26.3
 194-157.8:669.784:669.24:669.3:539
 (159) 17-4PH ステンレス鋼の性質に
 およぼす C, Ni および Cu の影
 響について 62339
 特殊製鋼

工博 日下 邦男・石川英次郎・○村井 弘祐
 Effect of C, Ni and Cu on the Properties of 17-4 PH Stainless Steel.

Dr. Kunio KUSAKA, Eijiro ISHIKAWA
 and Hirotsuke MURAI.

I. 緒 言

17-4 PH ステンレスは強力ステンレス鋼としてひろく使用されつつあるが、これが製造にさいしては化学成分のわずかな変動によつて溶体化処理状態の硬度が著しく変化して、作業上不便をとまうことが多い。

周知のように 17-4 PH はオーステナイト化温度からの冷却によるオーステナイトのマルテン化と、時効処理にさいして Ni を固溶した Cu 析出相を生じて硬化するものであり、このうちオーステナイトのマルテン化は溶体化温度によつて影響をうけるほかに、化学成分の影響をかなりうけるものと考えられる。われわれはこれらの点を明らかにするために C, Ni, Cu などを変化せしめて試料をつくり、主として硬度変化、残留オーステナイトの挙動などについて実験を行なつたので報告する。

II. 実 験 結 果

供試材化学成分は Table 1 に示すときのもので、35 kVA 高周波誘導炉で 7 kg 鋼塊を溶製し、これを 20 mm φ に鍛造して使用した。Table 1 において PH-2 が 17-4 PH の標準成分に該当するものであり、C の影響としては PH-2, -6, -7 において 0.05~0.17% と変化し、また Ni は PH-2, -3, -4 で 4.0~6.0%, Cu は PH-2, 8, 9 において 3.0~6.29% と変化させた。

(1) 溶体化処理硬度

小試片を 700~1200°C に 30 mn 間保持後水冷して硬度を測定した。Fig. 1 は C を 0.06% に一定にした

Table 1. Chemical composition of specimens.

Steel No.	Chemical composition (%)								
	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Cu	Cb
PH-2	0.05	0.51	0.75	0.011	0.010	4.39	17.03	3.84	0.32
3	0.07	0.52	0.74	0.011	0.012	5.42	17.09	3.97	0.32
4	0.05	0.46	0.67	0.010	0.010	6.49	16.92	3.97	0.32
5	0.14	0.56	0.76	0.013	0.007	7.57	16.91	3.94	0.36
6	0.12	0.42	0.74	0.015	0.020	4.40	16.92	4.40	0.28
7	0.17	0.40	0.75	0.019	0.021	4.60	16.83	3.78	0.30
8	0.06	0.35	0.66	0.013	0.018	4.29	16.53	2.68	0.28
9	0.06	0.36	0.66	0.012	0.017	4.42	16.33	6.29	0.25

Fig. 1. Effect of Ni (A) and Cu (B) on the as water-quenched hardness of 17-4 PH stainless steel.

場合の Ni および Cu の影響を示したものである: Ni 4.39% のものは 700°C 水冷にて HRC 36 を示すが, 溶体化温度が上昇しても硬度変化がほとんどみとめられない。Cu が低く 2.68% のものは溶体化温度の上昇につれて硬度はやや上昇の傾向を示すが, Cu が 6% のものでは溶体化温度が 900°C 以上になると硬度が急激に低下するにいたる。C も Ni および Cu と同様な影響を示し, C が 0.12% に上昇すると溶体化温度 900°C 以上から硬度が急激に低下する。

(2) 焼戻し効果による硬度変化

小試片を 1000°C × 1h 空冷後 450, 475, 500, 550, 600°C にて 12h まで焼戻し効果を行なつて硬度を測定した。標準成分の PH-2 は 1000°C 空冷状態で HRC 32 に達し, 475°C × 1.5h にて最高硬度 HRC 45 に達する。Ni が 5.42% に増加すると空冷硬度は HRC 5 に低下し, 475°C × 3h 焼戻にて HRC 27, 600°C × 4h 焼戻にて HRC 34 を示す。Ni が 6.49% に増加すると 600°C × 4h 焼戻にても最高 HRC 18 である。また C が 0.12% に増加するとオーステナイトがかなり安定となり, 空冷状態では HRC 2, 600°C × 4h 後で HRC 27 を示す。Cu の低いものはオーステナイトが不安定となり 1000°C 空冷状態で HRC 36 を示し, 475°C × 1h にて最高硬度 HRC 47 を示すにいたる。

(3) 焼戻し温度と磁化の強さおよび硬度との関係

1000°C × 1h 空冷の溶体化処理後 400~950°C に各 1h 焼戻を行なつた場合のオーステナイトの挙動をみるために, 10φ × 50 試片を用いて磁気懸鉄法により H = 2000 エルステッドにおける磁化の強さを求めた。Fig. 2 および Fig. 3 は焼戻による磁化の強さならびに硬度変化を示したものである。まず Fig. 2 において C 0.14, Ni 7.57% の PH-5 は, 1000°C A. C. にて 4πI は

Fig. 2. Change of magnetization and hardness by tempering after air-cooling from 1000°C.

Fig. 3. Change of magnetization and hardness by tempering after air-cooling from 1000°C.

非常に小さくオーステナイト量が著しく多く、しかも安定であつて 900°C まで加熱してもほとんどオーステナイトは分解しない。PH-4 は Ni 6.42% のものであり、1000°C 溶体化処理状態ではオーステナイトのマルテン化がほとんどなく硬度も低いが、600°C 以上に加熱することによつてオーステナイトが分解しはじめ、750°C 焼戻によつて硬度も HRC 30 位にまで上昇する。Cu 2.68% の PH-8 は 1000°C A. C. では $4\pi I = 13400$ ガウスを示し、マルテン化が著しく進行しており、硬度も HRC 38 を示す。400~500°C 焼戻で磁化の強さもやや増加し、硬度も HRC 42 にまで増加するが 550°C 以上までは焼戻によつて磁化の強さならびに硬度は逆に減少し、700°C 以上焼戻によつて磁化の強さは再び次第に増加する。つぎに Fig. 3 は Ni 5.42% の PH-3, C 0.12% の PH-6, C 0.17% の PH-7 の結果を示したもので、これらはオーステナイトがかなり安定で、1000°C 空冷によるマルテン化が少なく硬度も低いが、550°C 以上の焼戻によつて残留オーステナイトが分解をはじめ、硬度も上昇する。

III. 結 言

17 Cr-4 Ni-4 Cu 析出型ステンレス鋼について C, Ni, Cu 添加量を変化し、溶体化温度と硬度および溶体化後の焼戻にともなう磁化強さと硬度変化など調べつぎの結果を得た。

(1) C, Ni と溶体化硬度を低下させるが C の効果もつとも著しく 0.12% 以上では硬度は一定となる。Ni の効果も同様であつて、Ni 増加にしたがい溶体化硬度は低下しており、この傾向は溶体化温度が高い程著しい。Cu の影響は 3.0~4.0% ではあまり変化なく溶体化温度の影響も少ない。

(2) 17 Cr-4 Ni 型で Cu が 4% 以下の成分については溶体化のまま大部分がマルテンサイト組織となるため残留オーステナイトの分解および Cu-rich 相の析出が 500°C までに行なわれるので焼戻時効としては 450~500°C が適当である。17 Cr-4 Ni-4 Cu で C が高目の場合および 17 Cr-4 Cu で Ni が高い場合には、オーステナイトが比較的安定となるためこれら多量の残留オーステナイトを分解させるために、650~850°C の中間温度に加熱した後、450~500°C の時効処理を行なう必要がある。

669.14, 0.18.8, 669.15, 24.26-194.669%
295.669.293.539.4

(160) Cr-Ni ステンレス鋼の諸性質に およぼす成分および組織の影響 (Ti, Nb の影響) 62340

金属材料技術研究所 工博 中 川 龍 一
富士製鉄中央研究所 乙 黒 靖 男
金属材料技術研究所 ○河 部 義 邦

Effects of Chemical Composition and Structural Conditions on Properties of Cr-Ni Stainless Steels.

(Effect of Ti and Nb additions.)

Dr. Ryuichi NAKAGAWA, Yasuo OTOGURO
and Yoshikuni KAWABE.

I. 緒 言

Ti は非常に安定な炭化物、窒化物を形成するので 18-8 系ステンレス鋼の耐食性、溶接性等を改善するため適当量添加され、組織を安定化するのに多く使用されている。しかし Ti は強力な フェライト生成元素であり Thielmann によるとその Cr 当量は 7 であるといわれ、その量によつては δ フェライトを生成する。

Nb もまた、Ti と同様な傾向を示し、その Cr 当量は 4.5 であるといわれている。

またこれらの元素は、炭化物の生成によりそれ自体のフェライト生成元素としての作用は減少するが、一方もつと強力なオーステナイト生成元素である地の C を下げるのでその影響の方が大きく結果としてより δ フェライトを出やすくする。特に Nb の影響は大きい。

本実験では Ni-Cr ステンレス鋼の組織とくに δ フェライト量におよぼす Ti, Nb の影響および組織と機械的性質との関係を調べるため、18 Cr-12 Ni 系に Ti を添加し、また 18 Cr-8 Ni 系に Nb を添加した試料について顕微鏡組織の観察、時効硬さ測定、引張り試験、腐食試験などを行なった。Ti と Nb はほぼ同様な傾向を示すので主に Ti 系列について記す。

II. 試 料

本実験に用いた試料の化学組成を Table 1 に示す。

Table 1. Chemical composition of steels tested. (%)

Steels	C	Si	Mn	Ni	Cr	Ti	Nb	Fe
T1	0.017	1.00	1.68	12.09	17.58	1.80	—	bal
T2	0.033	1.13	1.59	11.83	17.64	2.30	—	〃
T3	0.026	1.13	1.56	12.21	17.71	2.72	—	〃
T4	0.038	1.12	1.50	11.17	17.68	3.01	—	〃
Y1	0.019	1.23	1.92	8.00	18.77	—	0.38	〃
Y2	0.022	1.30	1.85	7.82	18.45	—	0.98	〃
Y3	0.020	1.20	1.84	7.75	18.68	—	1.40	〃
Y4	0.021	0.91	1.93	7.81	18.40	—	2.01	〃

Mn, Si, Cr は 2, 1, 18% と一定とし、Ti 系列については Ni を 12% とし、Ti を 2.0, 2.5, 3.0, 3.5% 添加し、Nb 系列については Ni を 8% とし、Nb を 0.5, 1.0, 1.5, 2.0% 添加した。溶解は 10 kg 高周波炉で 6 kg 溶製し、80 mm ϕ $\times$ 120 mm の鋼塊とし、鍛造は硬さ、組織用には 10 mm 角に、引張り試験用には 13 mm ϕ 、腐食試験用には 18 mm ϕ の丸棒に鍛造した。溶体化処理は δ フェライト量と処理温度との関係を調べるため、1100, 1150, 1200, 1250°C で各 1 h 行なった。

III. 実験結果および考察

a) 顕微鏡組織

顕微鏡組織は溶体化処理のままと、750°C での時効による組織変化とを観察した。

まず前記溶体化処理温度から急冷してえられた δ フェライト量を線分析法により求めた結果を Fig. 1 に示す。

Ti 系、Nb 系について δ フェライト量の増加よりその Cr 当量を求めると各々 3.5 と 3.1 となる。