19Cr-10Ni 系非磁性鋼の性質におよぼす 各種添加元素の影響について*

(高降伏点非磁性鋼の研究—I)

(故)山中直道**・日下邦男***・外岡 耀***

Effect of Various Elements on Properties of 19Cr-10Ni Type Nonmagnetic Steel.

(Study on high tensile nonmagnetic steel—I)

(Late) Naomichi YAMANAKA, Kunio KUSAKA and Akira TONOOKA

Synopsis:

The effect of various elements on properties of 19Cr-12Ni type non-magnetic steel was studied. The results obtained were as follows:

(1) Yield strength was increased with the carbon content, and nitrogen addition raised the yield strength markedly.

The austenitic steel containing 0.3% C, 1.1% Si, 1.3% Mn, 10.16% Ni, 19.13% Cr and 0.27% N had a yield strength of 60 kg/mm², elongation of 35% and a low magnetic permeability of 1.003 as oil-quenched from 1050°C.

(2) Cold working had an accelerating effect on transformation from austenite to martensite. Magnetic permeability after cold working was increased with the carbon content and decreased with the nickel and the manganese content.

I. 結 言

最近大型タービン発電機が製造されるにともない、回転子の一端に使用する非磁性鋼リングに、かなりの高降伏点のものが要求されるようになり、また掃海艇用クランク・シャフトや石油鑿井用非磁性ドリル・カラーなどもかなりの高降伏点を要求されている。

これらの中で最も高降伏点を要求されるのはエンドリングに使用されるものであつて、発電機の容量の大きくなるにつれて要求性能も高まり、またリングの寸法も大きくなるので、その製造がむづかしくなる。われわれはこのような高降伏点非磁性鋼の製造を目的として研究を行なっているが、今回はその第1報として 19Cr-10Ni 系オーステナイト鋼の機械的性質ならびに導磁率におよぼす C, N, W, Mo, Cr, Mn などの各種添加元素の影響、冷間加工の影響などについて報告したいと思う。

供試材は Table 1 に示すごときのもので、35 kVA 高

周波誘導炉により 7 kg 鋼塊を溶製し、これを 16mm φ に圧延して使用した。

II. 実 験 結 果

(1) 硬度変化

オーステナイト鋼の鍛造または圧延のままのものは熱間加工が再結晶温度以下におよぶために、熱間加工硬化を受けた状態にある。よつてかなり硬度が上昇しているが、これを 900°C 以上に加熱すると、加工歪の解消と再結晶の開始によつて次第に軟化ようになる。

Table 2 は 16mm φ 圧延材を 900~1150°C に 30mn 加熱してのち油冷した場合の硬度を示したものである。圧延状態における硬度は最終仕上温度の影響をうけた

* 昭和34年4月本会講演大会にて発表

** 特殊製鋼株式会社研究所, 工博

*** 特殊製鋼株式会社研究所

Table 1. Chemical composition of steels tested.

Steel No.	Chemical composition (%)										
	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	N	W	Mo	V
NMAS -1	0.14	1.06	1.12	0.023	0.013	9.92	19.19	—	—	—	—
-2	0.21	1.08	1.26	0.011	0.012	10.11	18.90	—	—	—	—
-3	0.24	1.01	1.29	0.008	0.012	9.98	18.99	—	—	—	—
-4	0.40	1.47	1.22	0.010	0.007	9.87	19.28	—	—	—	—
-5	0.51	1.06	1.32	0.023	0.017	9.90	19.13	—	—	—	—
-6	0.11	1.07	1.28	0.018	0.007	10.11	19.10	0.25	—	—	—
-7	0.20	1.04	0.84	0.017	0.010	10.16	19.16	0.29	—	—	—
-8	0.30	1.12	1.34	0.018	0.010	10.16	19.13	0.27	—	—	—
-9	0.40	1.11	1.26	0.018	0.013	10.18	19.13	0.27	—	—	—
-10	0.48	1.12	1.25	0.022	0.012	10.13	19.19	0.25	—	—	—
-11	0.31	1.03	1.29	0.015	0.016	10.18	19.13	0.074	—	—	—
-12	0.33	0.91	1.26	0.017	0.009	10.23	19.22	0.27	0.55	—	—
-13	0.37	1.01	1.32	0.018	0.014	10.14	18.99	0.26	0.57	0.61	—
-14	0.35	1.01	1.28	0.020	0.009	10.14	19.13	0.27	0.52	0.59	0.49
-15	0.43	1.02	1.58	0.016	0.010	10.07	19.00	0.23	—	—	—
-16	0.43	1.01	3.78	0.019	0.014	10.09	19.25	0.27	—	—	—
-17	0.47	1.04	5.68	0.024	0.015	10.07	19.19	0.28	—	—	—
-18	0.40	1.02	1.16	0.013	0.014	10.09	20.90	0.29	—	—	—
-19	0.40	0.99	1.14	0.015	0.014	10.09	23.93	0.31	—	—	—
-20	0.40	1.01	1.32	0.014	0.017	11.88	24.85	0.28	—	—	—
-26	0.10	0.28	1.08	0.017	0.018	8.20	18.04	—	—	—	—
-27	0.09	0.26	1.11	0.015	0.016	10.22	18.07	—	—	—	—
-28	0.11	0.31	1.10	0.016	0.017	12.35	17.59	—	—	—	—
-29	0.09	0.30	1.11	0.016	0.012	16.18	18.01	—	—	—	—
-30	0.09	0.32	1.08	0.016	0.015	19.82	17.83	—	—	—	—

Table 2. Hardness change by different heat treatments.

Steel No.	Rockwell "C" hardness						
	As rolled	900°C × 30mn O.Q	950°C O.Q	1000°C O.Q	1050°C O.Q	1100°C O.Q	1150°C O.Q
NMAS- 1	13.5	14.1	13.8	13.2	11.6	4.4	2.7
- 2	27.5	16.3	15.5	14.5	10.3	5.0	4.2
- 3	23.8	22.7	18.4	14.7	13.2	8.7	2.7
- 4	33.8	23.5	22.1	21.8	20.5	15.5	14.0
- 5	32.7	23.3	22.4	22.5	20.8	20.0	18.5
- 6	21.0	20.3	18.7	18.8	19.1	12.0	10.3
- 7	22.3	22.1	21.4	20.9	20.2	15.4	11.7
- 8	25.0	24.2	23.8	23.2	23.8	20.0	15.5
- 9	24.8	25.0	24.0	23.5	23.9	23.5	20.4
-10	27.4	25.7	25.8	25.0	25.2	25.7	22.7

め、合金元素の影響は明らかではないが、950°C以上に加熱して油冷した場合の硬度はCの多くなるにつれて高くなり、またN添加を行なったものは、かなり硬度が高目になっている。

Fig. 1は 19Cr-10Ni 系オーステナイト鋼を 1100°C および 1150°C より水冷したのち、700°C にて 100 h まで時効したときの硬度曲線を示したものである。図(A)は溶体化処理温度 1100°C の場合であり、溶体化処理状態の硬度はCの多くなるにつれて著しく高い値を示すが 700°C 時効による硬度上昇は小さい。(B)は溶体化処理温度を 1150°C とした場合で、700°C 時効によって Hv 硬度にて 40 前後の硬度上昇を示す。

(2) 機械的性質

Table 3 は 16mm ϕ 圧延状態における常温機械的性質を示したもので、これらは熱間加工硬化をうけているため降伏点、抗張力はかなり向上している。とくにN添加を行なった NMAS-6~10 は降伏点 60 kg/mm² 以上を示し伸び、衝撃値も良好である。ただし圧延または鍛造状態における性質は製品寸法、最終仕上温度によつて著しく影響されるため、つねに Table 3 に示すような良好な値を保つことは不可能である。

Fig. 2 は 16mm ϕ 圧延材を 1050°C × 30mn 油冷した状態における機械的性質を示したもので、図(A)はSi 1, Mn 1, Ni 10, Cr 19% に一定にしてCを変化せし

Fig. 1. Effect of C on the hardness of 19Cr-10Ni type steel aged at 700°C after water-quenching from 1100°C and 1150°C.

Fig. 2. Effect of C on mechanical properties of 19Cr-10Ni nonmagnetic steel with or without 0.25%N addition. Oil-quenched from 1050°C.

めた場合、また図 (B) は N を 0.25% 添加した場合の C の影響を示したもので、いずれも C の多くなるにつれて降伏点、抗張力は上昇し、伸び、衝撃値は低下する。N を 0.25% 添加すると同一炭素量に対して、N を添加しない場合よりも降伏点を約 15 kg/mm² 上昇させることが出来るが、伸び、衝撃値はやや低くなる。

Fig. 3 (A) は C 0.4, Si 1, Ni 10, Cr 19, N 0.25% に一定にして Mn を増加した場合 (B) は C 0.4, Si 1, Mn 1, Ni 10, N 0.25% に一定にして Cr を変化せしめた場合の結果である。Mn および Cr の増加につれて降伏点、抗張力はやや向上し、伸び、絞りはやや低下を示す。

つぎに Fig. 4 は 1100°C × 1 h 水冷却後 700°C × 8 h 時効を行なったのちの機械的性質におよぼす C の影響を示したもので、図 (A) は N 添加を行なわない場合であり、図 (B) は 0.25% N 添加を行なった場合である。両者とも C の多くなるにつれて降伏点、抗張力が向上し伸び、絞りが低下することを示す。

Fig. 3. Effect of Mn and Cr on mechanical properties of 19Cr-10Ni-0.25N type nonmagnetic steel. Oil-quenched from 1050°C.

Table 3. Mechanical properties in as-rolled condition.

Steel No.	Yield strength (0.2%) kg/mm ²	Tensile strength kg/mm ²	Elongation %	Reduction of area, %	Charpy impact value. kgm/cm ²
NMAS- 1	41.0	81.0	56.6	70.0	19.0
- 2	47.0	85.0	49.8	60.8	14.2
- 3	46.0	87.0	48.6	59.2	11.9
- 4	52.0	90.0	37.6	43.6	3.7
- 6	64.0	98.0	47.9	66.8	23.8
- 7	64.4	98.0	47.7	62.4	15.5
- 8	67.0	104.0	41.5	50.8	7.7
- 9	64.0	102.0	37.2	43.6	6.1
-10	67.0	105.0	27.6	29.6	4.2
-11	48.0	84.0	47.6	57.6	15.9
-12	72.0	106.0	33.7	41.6	6.4
-13	66.0	105.0	35.1	39.8	6.1
-14	65.0	101.0	35.1	45.4	7.7

Table 4. Effect of 15% hot-cold working at 650°C on mechanical properties of 19Cr-10Ni type nonmagnetic steel.

Steel No.	Yield strength kg/mm ²	Tensile strength kg/mm ²	Elongation %	Reduction of area, %	Charpy impact value, kgm/cm ²
NMA S - 1	74.3	93.4	41.9	63.8	11.9
- 2	76.7	95.0	39.4	56.2	6.1
- 3	74.2	94.8	39.0	56.2	6.4
- 4	83.2	104.4	26.6	36.8	2.5
- 5	104.0	115.0	23.4	25.4	2.7
- 6	99.0	111.8	28.7	41.1	4.6
- 7	94.5	109.2	29.8	42.1	3.9
- 8	104.0	117.4	24.1	34.9	3.1
- 9	103.5	119.4	22.0	31.0	3.1
-11	73.2	93.0	34.8	45.7	3.1
-12	110.0	122.0	21.2	27.0	2.7
-13	110.1	123.4	18.1	25.4	2.1
-14	99.2	113.1	23.4	38.2	2.5
-15	106.2	120.0	23.0	34.9	2.9
-16	110.0	122.9	18.8	24.7	2.7
-17	110.0	123.8	17.0	25.1	1.6
-18	109.0	122.0	19.1	27.0	2.8
-19	112.9	123.1	18.1	25.1	2.1
-20	113.5	124.0	21.6	31.3	2.0

Fig. 4. Effect of C on mechanical properties of 19Cr-10Ni austenitic steel with or without N-addition. Solution-treated 1 h at 1100°C, water-quenched and 700°C×8 h aged.

オーステナイト鋼の降伏点を高める手段の一つとして冷間加工または再結晶温度以下の高温において hot cold work を施すことが考えられる。よつて16mm φ 圧延材を 1050°C より油冷したのち 9mm φ×30mm の試験片に加工し、これを引張試験機によつて常温および 650°C にて断面収縮率が 15% になるように引張加工を施した。しかるのち 8mm φ×28×2mm 試験片に加工して機械的性質の測定を行なつた。まず Table 4 は 650°C にて 15% hot cold work を施したのちの機械的性質を示したものであり、降伏点が顕著に向上している。N添加を行なつたものは低炭素のものも降伏点は90

kg/mm² 以上となるが、衝撃値がかなり低目となる。したがつてこのような熱間加工硬化によつて降伏点を高める場合にはN添加を行なわないもので、Cも0.2%程度のものが適当である。また Fig. 5 は 15% 冷間加工後の機械的性質におよぼすC, Mn および Cr の影響を示したものである。

Fig. 5. Effect of C, Mn and Cr on the mechanical properties of 19Cr-10Ni non-magnetic steel after 15% cold-working.

Table 5. Effect of nickel on mechanical properties of nonmagnetic steel containing 0.1%C, 1% Mn and 18% Cr.

Steel No.	Ni %	Heat-treatment	Yield strength kg/mm ²	Tensile strength kg/mm ²	Elongation %	Reduction of area, %
NMA S-26	8.20	1050°C O.Q.	28.0	75.4	79.4	80.7
-27	10.22	//	26.0	60.8	75.1	78.6
-28	12.35	//	24.0	57.0	65.6	78.6
-29	16.18	//	25.0	58.2	74.5	78.6
-30	19.82	//	27.4	59.4	54.0	76.4
NMA S-26	8.20	20% cold-work	71.0	93.2	45.4	68.2
-27	10.22	//	66.0	76.4	44.7	73.6
-28	12.35	//	65.6	69.0	41.9	73.6
-29	16.18	//	63.6	73.4	47.9	75.6
-30	19.82	//	70.0	73.6	31.2	72.4

18-8 ステンレス系非磁性鋼は冷間加工によつて降伏点を高めることが出来るが、一方導磁率も大となつて非磁性鋼として適しなくなることが知られているので^{2)~4)} Ni 量を増加したものについて冷間加工による機械的性質ならびに導磁率の変化をしらべた。Table 5 は 1050°C 油冷状態および 1050°C 油冷後 20% 冷間加工を施したのち機械的性質を示したものである。

(3) 導磁率

導磁率の測定は ASTM, No. 3 により、磁場の強さ 200 エルステッドにて行なつた。1050°C 油冷の状態では $\mu = 1.003$ 前後で完全オーステナイトを示すが、冷間加工を施すとオーステナイトの一部が分解してマルテンサイトになるため導磁率が大きくなる。Fig. 6 および Fig. 7 は 1050°C 油冷のものを 10mm ϕ に加工し、これを冷間引抜によつて 9mm ϕ (冷間加工率 19%) および 8mm ϕ (冷間加工率 36%) にした場合の導磁率の変化を測定した結果である。Fig. 6 は N を添加しない場合および 0.25% N を添加した場合の C の影響を示したものであり、両者とも C の多いものほど冷間加工による導磁率の増加が大であるが、N を添加したものの方が同一炭素量、同一加工度による導磁率の値が小さく、オーステナイトがより安定であることがいえる。Fig. 7 は Mn および Cr の影響を示したものであり、これらの元素はオーステナイトの安定化に有効である。

つぎに Fig. 8 は C 0.1, Cr 18% のオーステナイト鋼の Ni を 8% より 20% まで増加させたものについて、冷間加工による導磁率の変化を示したものである。すなわち Ni が 10% 以下のものは冷間加工により導磁率が著しく大となるが、Ni が 12% 以上になると 50% 冷間加工によつても導磁率の増加が少なく、オーステナイトが安定であることを示す。

Table 6 は 10mm $\phi \rightarrow$ 8mm ϕ 冷間引抜を行なつたものを 600°C に加熱した後、導磁率の変化をしらべた

Fig. 6. Effect of C and cold reduction on magnetic permeability of 19Cr-10Ni-0.25N type nonmagnetic steel.

Fig. 7. Effect of Mn, Cr and cold reduction on magnetic permeability of 19Cr-10Ni-0.25N type nonmagnetic steel.

ものであり、何れも冷間加工によつて増大した導磁率は 600°C $\times$ 2h 加熱によつて再び小さくなるが、加熱時間が 2h 以上に長くなると C の高いもの、および N 添加したものは導磁率が再び増大する。この原因については明らかでないが、炭化物あるいは窒化物の析出が関係あるものと考ええる。

非磁性鋼を機械加工すると、その表面層はかなりの冷

間加工を受けて、導磁率が大となるから、加工後約 600°C に加熱して加工歪の除去と、導磁率の低下を図ることが必要である。

(4) 耐食性

Fig. 9 は圧延材を 1050°C より油冷したものから試片

Fig. 8. Effect of Ni and cold reduction on magnetic permeability of nonmagnetic steel containing 0.1%C, 0.3%Si, 1.1%Mn and 18%Cr.

を採取して、40% HNO_3 沸騰溶液中における腐食量を求めた結果である。40% HNO_3 沸騰に対しては本系の非磁性鋼は、腐食減量 $0.5 \text{ g/m}^2/\text{h}$ 以下の良好な耐食性を示すが、C および Mn の多くなるにつれて腐食減量が増大し、一方 Cr の増加によつて耐食性は向上する。

つきに Table 7 は 1100°C 油冷状態および 1100°C 油冷後 700°C $\times 30 \text{ h}$ 時効後の腐食試験結果を示したものである。時効処理を行なつたものは、溶体化処理状態のものよりも耐食性はかなり劣化し、C の多いもののほど腐食減量が大である。

Fig. 9. Effect of alloying elements on corrosion loss of 19Cr-10Ni type nonmagnetic steel in 40% boiling HNO_3 solution. Heat-treatment: 1050°C oil quenched.

Table 6. Change of magnetic permeability by cold working and heat treatment.

Steel. No.	1050°C Oil-quenched	36% Cold-worked	Heated at 600°C					
			2 h	6 h	24 h	100 h	500 h	1000 h
NMAS - 1	1.003	1.032	1.005	1.008	1.005	1.008	1.014	1.008
- 2	"	1.069	1.009	1.012	1.006	1.008	1.009	1.003
- 3	"	1.047	1.009	1.012	1.006	1.008	1.005	1.004
- 4	"	1.106	1.028	1.036	1.032	1.048	1.009	1.005
- 5	"	1.102	1.034	1.052	1.052	1.067	1.005	1.005
- 6	"	1.007	1.025	1.009	1.027	1.102	1.198	1.048
- 7	"	1.014	1.007	1.023	1.052	1.165	1.278	1.051
- 8	"	1.040	1.022	1.059	1.134	1.303	1.311	1.078
- 9	"	1.056	1.036	1.077	1.146	1.323	1.388	1.626
- 10	"	1.076	1.056	1.124	1.246	1.452	1.382	1.413
- 11	"	1.086	1.014	1.013	1.006	1.006	1.005	1.003
- 12	"	1.045	1.026	1.065	1.108	1.263	1.226	1.024
- 13	"	1.054	1.029	1.071	1.153	1.261	1.278	1.032
- 14	"	1.048	1.013	1.022	1.038	1.090	1.145	1.037
- 15	"	1.029	1.013	1.027	1.042	1.067	1.025	1.006
- 16	"	1.010	1.003	1.003	1.003	1.003	1.003	1.003
- 17	"	1.005	1.003	1.003	1.003	1.003	1.003	1.003
- 18	"	1.034	1.018	1.040	1.081	1.120	1.063	1.008
- 19	"	1.013	1.004	1.009	1.016	1.036	1.024	1.004
- 20	"	1.004	1.003	1.004	1.002	1.004	1.003	1.003

Table 7. Effect of C on the corrosion loss of 19Cr-10 Ni type nonmagnetic steel.

Steel No.	40% HNO ₃ boiling		5% H ₂ SO ₄ boiling		20% CH ₃ CO ₂ H boiling	
	1100°C O.Q	1100°C O.Q 700°C × 30 h	1100°C O.Q	1100°C O.Q 700°C × 30 h	1100°C O.Q	1100°C O.Q 700°C × 30 h
NMA S-1	0.11	0.19	175.0	250.0	1.4	1.8
-2	0.11	0.20	125.0	170.0	3.6	7.8
-3	0.11	0.23	99.5	120.0	4.8	7.2
-4	0.16	0.61	75.0	140.0	8.6	10.5
-5	0.24	0.80	99.0	160.0	9.6	16.0

III. 結 言

以上 C 0.4, Si 1, Mn 1.2, Cr 19, Ni 10% を基本成分として C, N, Mn, Cr などを変化せしめて機械的性質, 導磁率, ならびに, 耐食性におよぼす各種添加元素の影響をしらべた結果を, 要約すればつぎのごとくである。

① C の上昇につれて降伏点, 抗張力は上昇し, 伸び, 絞り, 衝撃値は低下する。N 添加を行なうと顕著に降伏点を向上し, C 0.4, Si 1, Mn 1, Cr 19, Ni 10, N 0.25% のものは 1050°C 油冷状態において 64 kg/mm² の降伏点と 35% の伸びを有する。

② 冷間加工および熱間加工によつて降伏点を著るしく高めることが出来るが, 冷間加工を施すとオーステナイトの一部が分解してマルテンサイトになるため導磁率が大きくなる。C の増加につれて, 冷間加工による導磁率

の増加が大となるが, N を添加すると, オーステナイトがかなり安定となる。また Mn, Cr および Ni を多くするとオーステナイトはより安定となる。

つぎに冷間加工によつて増加した導磁率は 600°C × 2 h の加熱によつてかなり低下させることが可能である。

③ 40% 沸騰硝酸に対する耐食性は C および Mn の増加につれて低下し, Cr の多くなるほどよくなる傾向を示すが, 本系のものは, 何れも耐食性が良好である。

(昭和36年11月寄稿)

文 献

- 1) 山中, 日下: 特許 No. 264439
- 2) C. B. Post: Trans. Amer. Soc. Metals 39 (1947), 868~888
- 3) B. Cina: J. Iron & Steel Inst. (U.K.), 177 (1954), 406~422
- 4) K. MATHIEU: Arch. Eisenhüttenw. 16 (1942), 215~218

30Ni-20Cr 系ステンレス鋼の機械的性質および耐食性におよぼす Mo, Si, Cu 複合添加の影響*

(30Ni-20Cr 系ステンレス鋼に関する研究—II)

井 上 繁 弘**

Effect of Simple or Combined Addition of Mo, Si and Cu on Mechanical Properties and Corrosion Resistance of 30Ni-20Cr Stainless Steels.

(Study on 30Ni-20Cr stainless steels—II)

Shigehiro INOUE

Synopsis:

Effect of simple, or combined addition of Mo, Si and Cu, on the properties of 30Ni-20Cr stainless was investigated by hardness, tensile, microscopic and corrosion tests.

* 昭和36年10月 本会講演大会にて発表 ** 太平金属工業株式会社