

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  $\text{TiB}_2$  または  $\text{ZrB}_2$  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  $2\theta = 24^\circ 5'$  の回折線の強度と  $\text{TiB}_2$  の  $2\theta = 34^\circ 2'$ , VB の  $2\theta = 38^\circ 0'$ ,  $\text{ZrB}_2$  の  $2\theta = 42^\circ 0'$  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 の添加によって改善されたが、Al, Zr, Nb の添加では効果はあらわれなかつた。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つた。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韌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  $\text{TiB}_2$  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、常温の延性および韌性を増す。

3) V の添加は VB の生成を促すことにより Ti と同様に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 の場合は合金量の增加につれて、硼化物中のこれら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  $\text{TiB}_2$ , VB,  $\text{ZrB}_2$  および構造不詳の Nb 硼化物が加わつたこと

あるから、2% 程度の添加では特に著しい効果は顯わさない。

4) Zr の添加は  $\text{ZrB}_2$  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韌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, 2669, 15, 24, 26'3  
-194-157, 8, 2669, 784, 2669, 24, 2669, 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

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 Hirosuke MURAI.

I. 緒 言 1498~1500

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の変動によって溶体化処理状態の硬度が著しく変化して、作業上不便をともなうことが多い。

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っ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

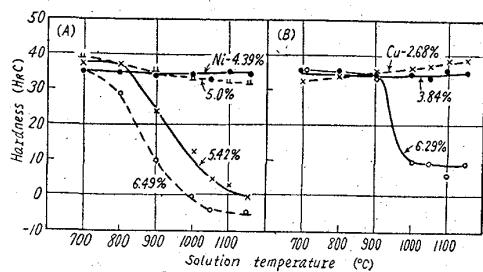


Fig. 1. Effect of Ni (A) and Cu (B) on the water-quenched hardness of 17-4 PH stainless steel.

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 H<sub>RC</sub> 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) 焼戻時効による硬度変化

小試片を 1000°C × 1 h 空冷後 450, 475, 500, 550, 600°C にて 12 h まで焼戻時効を行なつて硬度を測定した。標準成分の PH-2 は 1000°C 空冷状態にて H<sub>RC</sub> 32 に達し、475°C × 1.5 h にて最高硬度 H<sub>RC</sub> 45 に達する。Ni が 5.42% に増加すると空冷硬度は H<sub>RC</sub> 5 に低下し、475°C × 3 h 焼戻にて H<sub>RC</sub> 27, 600°C × 4 h 焼戻にて H<sub>RC</sub> 34 を示す。Ni が 6.49% に増加すると 600°C × 4 h 焼戻にても最高 H<sub>RC</sub> 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 H<sub>RC</sub> 2, 600°C × 4 h 後で H<sub>RC</sub> 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 H<sub>RC</sub> 36 を示し、475°C × 1 h にて最高硬度 H<sub>RC</sub> 47 を示すにいたる。

### (3) 焼戻温度と磁化の強さおよび硬度との関係

1000°C × 1 h 空冷の溶体化処理後 400~950°C に各 1 h 焼戻を行なつた場合のオーステナイトの挙動をみるとために、10 × 50 試片を用いて磁気継鉄法により 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  $4\pi I$  は

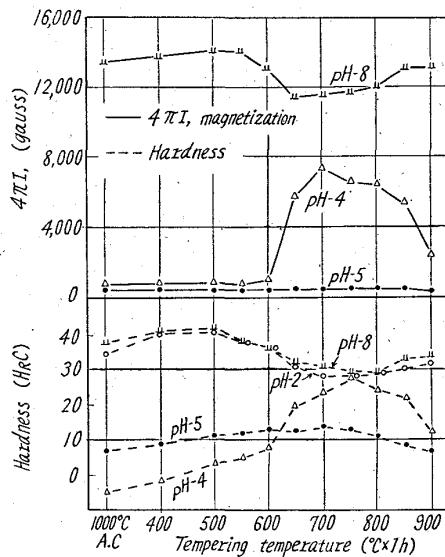


Fig. 2. Change of magnetization and hardness by tempering after air-cooling from 1000°C.

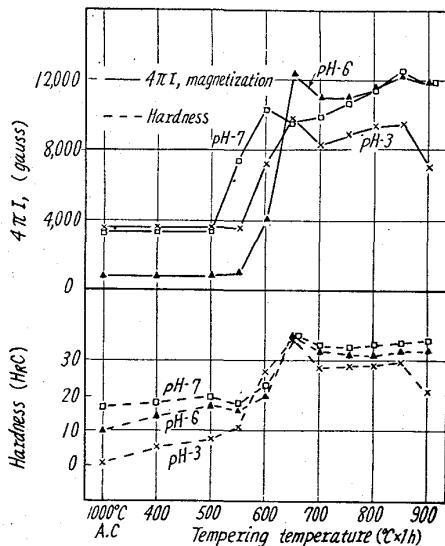


Fig. 3. Change of magnetization and hardness by tempering after air-cooling from 1000°C.

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  $900^{\circ}\text{C}$  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、 $1000^{\circ}\text{C}$  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、 $600^{\circ}\text{C}$  以上に加熱することによつてオーステナイトが分解はじめ、 $750^{\circ}\text{C}$  烧戻によつて硬度も  $H_{\text{RC}}$  30 位にまで上昇する。Cu 2.68% の PH-8 は  $1000^{\circ}\text{C}$  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  $H_{\text{RC}}$  38 を示す。 $400 \sim 500^{\circ}\text{C}$  烧戻で磁化の強さもやや増加し、硬度も  $H_{\text{RC}}$  42 にまで増加するが  $550^{\circ}\text{C}$  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、 $700^{\circ}\text{C}$  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、 $1000^{\circ}\text{C}$  空冷によるマルテン化が少なく硬度も低いが、 $550^{\circ}\text{C}$  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

$17\text{Cr}-4\text{Ni}-4\text{Cu}$  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た結果を得た。

(1) C, Ni とも溶体化硬度を低下させるが C の効果がもつとも著しく 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)  $17\text{Cr}-4\text{Ni}$  型で Cu が 4% 以下の成分については溶体化のままで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  $500^{\circ}\text{C}$  までに行なわれる所以焼戻時効としては  $450 \sim 500^{\circ}\text{C}$  が適当である。 $17\text{Cr}-4\text{Ni}-4\text{Cu}$  で C が高目の場合および  $17\text{Cr}-4\text{Cu}$  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、 $650 \sim 850^{\circ}\text{C}$  の中間温度に加熱した後、 $450 \sim 500^{\circ}\text{C}$  の時効処理を行なう必要がある。

~~669, 14, 018, 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ける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. ~~1500 ~ 1502~~  
(Effect of Ti and Nb additions.)

Dr. Ryuichi NAKAGAWA, Yasuo OTOGROU  
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  $\delta$  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  $\delta$  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  $\delta$  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、腐食試験などをを行なつた。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 10kg 高周波炉で 6kg 溶製し、80mm  $\phi$  × 120mm の鋼塊とし、鍛造は硬さ、組織用には 10mm 角に、引張り試験用には 13mm  $\phi$ 、腐食試験用には 18mm  $\phi$  の丸棒に鍛造した。溶体化処理は  $\delta$  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 行なつた。

### 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で、 $750^{\circ}\text{C}$  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  $\delta$  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  $\delta$  フェライト量の増加よりその Cr 当量を求める各々 3.5 と 3.1 となる。