

669.14.018.8:669.15'24  
1547~~26-194, 620, 172, 2 = 669, 71 = 669, 295~~

沸騰液で 3 h 後  $13 \text{ mg/cm}^2$  の腐食減量を示すに対して試料 521 はその約 1/100 の腐食量を示し、耐塩酸性の著しくよいものがこの処理で得られた。

#### IV. 総括

低 Ni の 18% Cr ステンレス鋼の組織が  $1250^\circ\text{C}$  の純窒素中で N 吸収処理せしめることにより含 N オーステナイトに変る状況、得られたオーステナイトの塑性加工に対する安定度、さらに N 吸収処理材の塑性加工と熱処理とによる機械的性質の変化ならびに耐食性の変化につき検討して次の結果を得た。

(1) 18% Cr-Ni ステンレス鋼に  $1250^\circ\text{C} \cdot 32\text{ h}$  の N 吸収処理を施すときは表面よりかなりの深さにわたつてオーステナイト相が生成する。この相の深さは処理時間を一定とするときは鋼中 Ni 含量の多いものほど、また鋼の組成を一定とするときは N 吸収処理時間が長いものほど深くなる。Mo 無添加で 2% あるいはそれ以上の Ni を含む厚さ 4mm の板では 32 h の処理で板の中心部まで  $\gamma$  単相の組織となる。

(2) 32 h の処理によつて生成される含 N オーステナイト相は 2% Ni の鋼では処理温度からの急冷で室温までにマルテンサイトに分解するが、3% あるいはそれ以上の Ni を含む鋼の含 N オーステナイト相は高温度からの急冷により室温でそのまま残留する。しかし、液体窒素を用いてサブゼロ冷却すると Mo を含まぬ 4% Ni の鋼では含 N オーステナイトの一部分がマルテンサイトに分解する。1% Mo を含む 4% Ni のものおよび Ni を 5% 以上含む鋼の N 吸収処理したオーステナイトは液体窒素中に冷却してもマルテンサイトに変態しない。

(3) 32 h · N 吸収処理した 4% あるいはそれ以上の Ni を含む鋼を 30% まで冷間圧延するときは一部  $\gamma$  のマルテン化を伴つて著しく硬化する。しかし、Ni 5~6% で Mo 1~3% を含むものは 30% の冷間圧延を行なつてもマルテン化しない。

(4) 4% あるいはそれ以上の Ni を含む鋼を N 吸収させたものと  $1050^\circ\text{C}$  で溶体化した SUS 27 を何れも室温で 30% 圧延した状態では両者ほぼ同等の引張性質を示す。

(5) 沸騰 5% 硫酸中における腐食減量は N 吸収処理によりこの処理を行なわぬものの約 1/2 と著しく耐食性を増す。Mo を添加したものを N 吸収させるとさらに耐塩酸性が改善される。例えば 5% Ni-1% Mo のステンレス鋼を N 吸収させると SUS 27 の溶体化のものに比べて塩酸による腐食減量は約 1/100 となる。

#### 文 献

- 1) 岡本, 宮川: 鉄と鋼, 45 (1959), p. 614
- 2) 岡本, 宮川: 鉄と鋼, 47 (1961), p. 43
- 3) 岡本, 内藤: 日本鉄鋼協会第 65 回講演大会にて発表 (1963 年 4 月)
- 4) W. TOFAUTE U. H. SCHOTTKY: Stahl U. Eisen, 60 (1940), p. 71
- 5) E. T. TURKDOGAN and S. IGNATOWICZ: J. Iron & Steel Inst. (U. K.), 199 (1961), p. 287

#### (151) 含 Ni 16Cr 系ステンレス鋼における Al, Ti 添加の影響について

特殊製鋼

工博 日下邦男・○石川英次郎・桂木博義

Effect of Al and Ti on the Properties of Ni-Bearing 16Cr Stainless Steel.

Dr. Kunio KUSAKA, Eijiro ISHIKAWA and Hiroshi KATSURAGI.

#### I. 緒言

1547 ~ 1549

最近強力ステンレスとして 17-4 PH のごとき析出硬化型ステンレスが盛んに使用されるようになつた。周知のごとく 17-4 PH は C 0.04, Cr 17, Ni 4, Cu 4, Nb 0.35% を標準成分とするもので、 $1040^\circ\text{C}$  急冷処理後、 $480^\circ\text{C}$  時効処理によつて析出硬化を生じて HRC 44 前後に硬化し、良好な耐食性を有するが、溶体化処理状態においてマルテンサイト組織となつて HRC 30~36 に硬化するため切削加工がかなり困難である。

また C 0.15% 以上、Cr 12% 以上のマルテンサイト系ステンレスは焼入焼戻によつて HRC 40 前後にすることが可能であるが、このような高硬度での切削は非常に困難なので焼鈍状態において切削加工をしなければならない。したがつて熱処理による寸法変化が大きいという欠点があり、また耐食性も低い。著者らは切削加工が容易でしかもその後の時効処理によつて HRC 40 以上に硬化し、熱処理変形の少ない強力ステンレス鋼を得ることを目的として、主として 16 Cr-4 Ni 系ステンレスに Al および Ti を種々に添加して、その影響を調査した。

#### II. 実験結果

##### (1) 時効硬度におよぼす Al, Ti の影響

まず C を 0.05% に一定にして Ni を 4, 3, 2% と変化せしめてそれぞれに Al, Ti を単独添加または複合添加をして溶製した 600 g 鋼塊より小試片を採取して、これを  $1100^\circ\text{C}$  にて溶体化処理後  $450^\circ\text{C} \sim 600^\circ\text{C}$  にて 4 h 時効した後の硬度を測定した。この結果によると 0.05 C-16 Cr-2 Ni 系の場合には Al, Ti を添加しても析出硬化がほとんど生じない。

つぎに 0.05 C-16 Cr-3 Ni 系の場合には Al 1% 単独添加によつて  $500^\circ\text{C} \times 4\text{ h}$  時効で HRC 39 に硬化し、Al が 1.4% と多くなると  $550^\circ\text{C} \times 4\text{ h}$  時効にて HRC 42 に硬化する。

また Al, Ti を 1% ずつ添加した場合には析出硬化がかなり顕著となり、 $550^\circ\text{C} \times 4\text{ h}$  にて HRC 45 に達する。

つぎに C 0.05-16 Cr-4 Ni 系においても Al 1.00% 以上あるいは Ti 1% 以上単独添加にて HRC 40 以上に析出硬化を生ずる。

##### (2) 時効硬化後のシャルピー衝撃値について

以上の中から代表的なものを選び、600 g 鋼塊を 15 mm 角に鍛造した後、溶体化処理後  $500^\circ\text{C} \times 2 \sim 6\text{ h}$  時効によつて HRC 40 以上に硬化したもののがシャルピー衝撃値を求めたが、C が低くて Al の高いもの、および Al, Ti 複合添加のものはシャルピー衝撃値は著しく低い。たとえば 16 Cr-4 Ni 系において C 0.11, Al 0.745% のものは HRC 40.7 においてシャルピー衝撃値  $2.86 \text{ kg m/cm}^2$  を示したが、C 0.04, Al 1.82% のものの衝

撃値は  $H_{RC} 41.6$ において  $0.34$  に低下した。また  $100\text{ kg}$  鋼塊より  $30\text{mm}$  角に圧延した  $\text{C } 0.06, \text{ Si } 0.26, \text{ Mn } 0.48, \text{ P } 0.008, \text{ Ni } 4.01, \text{ Cr } 15.74, \text{ Mo } 1.93, \text{ Al } 0.89, \text{ Ti } 0.37\%$  の成分のものを  $700^\circ\text{C}$  溶体化後  $450\sim 550^\circ\text{C}$  時効をしたのちの衝撃値も  $0.6$  前後で著しく低い。Fig. 1 に時効硬度曲線を示す。これらはフェライト組織であるため結晶粒が粗大となり、しかも粒界に析出物を生ずるため低衝撃値を示すものと考える。

これに対して  $\text{C } 0.11, \text{ Ni } 4.07, \text{ Cr } 15.21, \text{ Al } 0.745\%$  のものは時硬化後のシャルピー衝撃値が  $2.8$  と高いが、これは  $1000^\circ\text{C}$  溶体化処理後の組織が少量のフェライトを有するマルテンサイト組織であるため、結晶粒の微細化が行なわれて衝撃値が高い。

したがつて  $16\text{Cr}-4\text{Ni}$  系ステンレス鋼において機械的性質の良好なものをうるためには、まず溶体化処理によつて大部分マルテンサイト化することが必要である。

つぎに  $16\text{Cr}-4\text{Ni}$  系の  $\text{C}$  を  $0.11\sim 0.33\%$  に変化し、また  $\text{Al}$  を  $0.7\sim 1.1\%$  に変化させたものの  $15\text{mm}$  角鍛造材を  $1000^\circ\text{C} \times 1\text{h A.C.}, 700^\circ\text{C} \times 2\text{h W.Q.}$  後  $500^\circ\text{C}\sim 550^\circ\text{C}$  にて時効処理をしたもののが硬度と衝撃値を求めた結果は、いずれも衝撃値は高く  $H_{RC} 40$  以上において  $1.1\sim 2.86\text{ kg m/cm}^2$  を示した。

(3)  $0.1\text{C}-16\text{Cr}-4\text{Ni}-1\text{Al}$  鋼の機械的性質および耐食性について、

$0.1\text{C}-16\text{Cr}-4\text{Ni}-1\text{Al}$  系の機械的性質の一例をつか

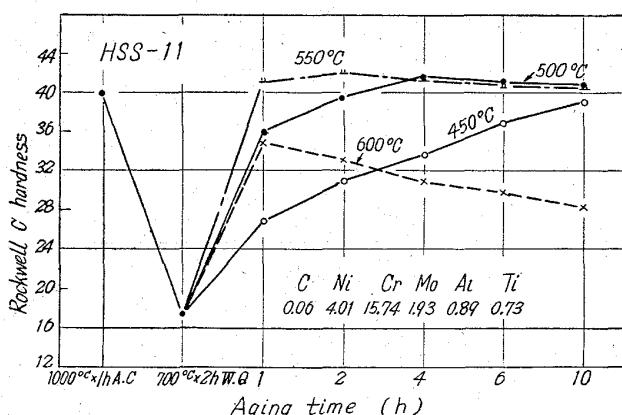


Fig. 1. Age hardening curves for HSS-11.

Table 1. Mechanical properties of HSS-10.

Steel No.	Heat treatment	Yield Str. (kg/mm <sup>2</sup> )	Tensile Str. (kg/mm <sup>2</sup> )	Elong. (%)	Reduction of area (%)	Charpy impact value (kgm/cm <sup>2</sup> )	H <sub>RC</sub>
HSS-10	1000°C × 30mn A.C., 700°C × 2h W.Q., —	70.0	86.0	31.6	62.4	13.3	25.5
	" " , 450°C × 4h	103.4	116.0	17.0	50.8	1.2	30.6
	" " , 550°C × 4h	121.4	128.0	14.3	47.2	1.2	40.5
	" " , 550°C × 8h	116.4	123.0	17.3	49.0	3.2	39.7
	" " , 600°C × 1h	108.0	116.0	18.0	54.2	3.5	29.5
	" " , 600°C × 4h	91.2	102.0	19.0	56.0	1.8	34.0

Steel No.	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Al	Cu
HSS-10	0.11	0.29	0.44	0.008	0.016	4.09	16.13	1.08	0.03

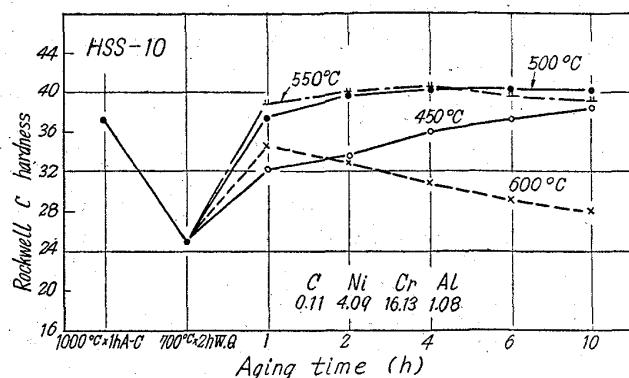


Fig. 2. Age hardening curves for HSS-10.

に示す。すなわち  $100\text{ kg}$  鋼塊を  $30\text{mm}$  角に圧延したものについて、熱処理を変化せしめて機械的性質を求めた結果は Table 1 のごとくである。

なお Fig. 2 は HSS-10 の時効硬度曲線を示す。

つぎに硬化状態における腐食試験を行なつて  $17-4\text{ PH AM-350}$  などと比較したが  $40\% \text{HNO}_3$  沸騰に対してはほとんど同程度の良好な耐食性を有した。また  $20\% \text{酢酸沸騰}$  に対しては  $17-4\text{ PH}$  が最も良好で  $AM-350, HSS-10$  はやや耐食性が劣る。 $HSS-10$  は  $1000^\circ\text{C}$  空冷後  $700^\circ\text{C}$  急冷によって  $H_{RC} 24$  程度に軟化するのでこの状態で切削加工を行ない、その後の時効によつて硬化することができる。この時効による寸法変化は非常に小さい。

なお  $\text{C}, \text{Al}$  を変化せしめたものについても各種試験を実施した。

### III. 結 言

以上  $16\text{Cr}-4\text{Ni}$  系のものを基本成分として、 $\text{Ni}$  を  $2, 3, 4\%$  と変化せしめ、これに  $\text{Al}, \text{Ti}$  を単独または複合添加して時効硬化特性、シャルピー衝撃値などをしらべた。その結果  $\text{Ni } 3\%$  以上のものに  $\text{Al}$  または  $\text{Ti}$  を約  $1\%$  添加することによつて顕著な析出硬化を生ずることがわかつた。しかし  $\text{C}$  が低くて組織がフェライトになる場合には衝撃値が著しく低下するので、機械的性質の良好なものをうるためには  $\text{C}$  をやや高目とし、また  $\text{Al}$  をやや低目として溶体化処理状態の組織をマルテンサイトにする必要がある。

このようなものは  $700^\circ\text{C}$  焼戻し後急冷した硬度の低い

状態で切削加工が容易であり、しかもその後の時効処理で  $H_{RC} 40$  前後に硬化し、良好なる機械的性質と良好な耐食性を有することができる。

669.14.018.8:669.15'24/26-194.56  
=669.112.227.1:620.196.2:621.785  
(152) 低炭素オーステナイト系ステンレス鋼の粒界腐食性に関する考察

(化学成分および固溶化処理条件の耐食性におよぼす影響—I)

神戸製鋼所長府北工場  
高橋孝吉・大西忠利・松本毅  
○浜田汎史・大城毅彦

### A Study on the Intercrystalline Corrosion Properties of Low-Carbon Austenitic Stainless Steel.

(Effect of chemical composition and solution heat treatment of corrosion resisting properties—I)

Kōkichi TAKAHASHI, Tadatoshi ŌNISHI,  
Tsuyoshi MATSUMOTO, Hirofumi HAMADA  
and Takehiko ŌSHIRO.

#### I. 緒 言

低炭素オーステナイト系ステンレス鋼は、元来耐粒界腐食性が比較的良好な材料として主に化学工業用に使用されてきたが最近使用条件の苛酷化と相伴つて製品に対してより厳格な耐粒界腐食性の要求がなされるようになり、その耐食性向上のための研究が急務となつてきた。そこで著者などは 304L 型低炭素オーステナイト系ステンレス鋼管を対象として BINDER などの求めた耐粒界腐食性に対する免疫性をあらわす実験式にもとづいて耐粒界腐食性におよぼす化学成分の影響について検討すると同時に実際製品に対してなされる固溶化処理条件の耐食性におよぼす影響について検討し鋼管製造の立場より耐粒界腐食性向上に関する考察を行なつた。腐食試験法としては、粒界腐食性評価法として主にアメリカにおいて慣用されている 65% 沸騰硝酸試験を採用し、評価基準としては一般に容認されている侵食度 0.0020 ipm 以

下を参考とした。

#### II. 供試材および試験方法

供試材は、10t 塩基性電弧炉にて 3t 鋼塊を溶製し 160kg の押出用丸鋼片に圧延した後 Ugine Séjournet 熱間押出法によつて 40mm O. D. × 6.0mm 継目無鋼管を得 36mm O. D. × 5.0mm に冷伸したものを使用した。供試材の化学成分を Table 1 に示す。供試素材としては Binder などの実験式\*においてその免疫性の異なる 4 種類を用いた。

冷伸材より採取した弧状試験片を冷間で扁平したのち機械加工により約 34mm × 20mm × 4.6mm に仕上げ実験用塩浴炉にて 1000, 1100, 1150, 1200°C/0.5~30mn W. Q. 処理後実験用電気炉にて 675°C/1h W. Q. の熱処理を施し予め 60 grit の grinder で表面スケールを除去した後 60, 80, 120 grit の研磨紙で順々に研磨したものを腐食試験 (ASTM-A 262-55 65% 沸騰硝酸試験) に供した。

#### III. 試験結果

##### 1) 化学成分の影響

Binder などの提示した粒界腐食に対する免疫性についての実験式から得られた値 (以下免疫度(A)と称す) が大きくなるにしたがつて、すなわち C および Ni 含有量は低く Cr 含有量は高く調整することによって、その耐食性を向上させうることが認められた。これは C 含有量を下げることによって銳敏化処理時の粒界析出物  $Cr_{23}C_6$  が減少し、Ni 含有量を低くすることによってオーステナイト matrix 中への C の溶解度が増加すること並びに Cr 含有量の増加によって粒界における Cr の濃度低下を補充する作用をなすことに原因すると考えられる。また免疫度(A)によって規定される steel 1~4 毎に参考許容基準侵食度 0.0020 ipm 以下に満足させるための固溶化処理条件の存在することが認められた。Fig. 1 に 1150°C 各加熱時間固溶化処理後銳敏化処理材における免疫度と 5 週期平均侵食度との関係を示す。

##### 2) 固溶化処理条件の影響

一般的に固溶化処理温度が高くなるほどまた固溶化処理時間が長くなるほど侵食度の減少する傾向が認められたが steel 1 ( $A = -18.4$ ) においては、0.5mn および 2mn 加熱では温度が高くなつても侵食度は減少し

Table 1. Chemical composition.

Steel No.	Chemical composition (%)							Value calculated from equation (1)* A
	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	
1	0.023	0.43	1.63	0.029	0.010	18.08	12.94	-18.4
2	0.021	0.51	1.71	0.027	0.009	18.38	12.98	-0.4
3	0.020	0.46	1.64	0.024	0.006	19.25	12.45	23.9
4	0.016	0.50	1.61	0.024	0.009	19.33	12.49	56.8
ASTMA 312 TP304L	≤0.03	≤1.00	≤2.00	≤0.045	≤0.030	18.00 ~20.00	8.00 ~12.00	-

\* Binder's equation.

$$6.17(\%)C^{-0.88} + 13.8(\%)Cr - 10(\%)Ni - 276 = 0 \quad (1)$$

; applied in C 0.015~0.050%, Cr 16~25% and Ni 7~25%.