

討 13

Mn-Cr-Ni系オーステナイト鋼の時効硬化性
におよぼすVの影響東海大学 工学部 遠藤 信
防大工学部 行方二郎

1. 緒言：近年降伏強が80 kg/mm²あるいは100 kg/mm²以上の非磁性鋼が要望さるに至った。本研究はこの要望に対応するような材料を得ようとして行なったもので、鋼の基質として0.54% Cの17Mn-12Cr-2Ni系オーステナイト鋼を選び、時効硬化を生ぜしむるための添加元素には炭化物生成元素、窒化物生成元素、および合金間化合物生成元素などがあるが、ここではとりあえず炭化物生成元素を添加することとし、Bainの示した炭化物生成傾向、炭化物生成の標準自由エネルギー、およびこれまでの実験的情報などから、MoおよびNbの三種を選んでそれぞれ単独添加した。Tiも炭化物生成能の強い元素であるが、窒素や酸素との親和力が強く、TiCやTiNは溶体化温度を1300°C以上にしなければオーステナイト・マトリックス中に溶解しないので時効硬化への寄与はあまり期待できないで採り上げなかった。これらの三添加元素V, Mo, およびNbがオーステナイト鋼の時効硬化性、機械的強度、磁性にどう影響するかを調べ、V添加鋼のうちに時効最高強度抗張力130 kg/mm²、伸び18%という優れた強力非磁性鋼があることを見出した。ここでは主としてこれらの三添加元素がこの種オーステナイト鋼の時効硬化性におよぼす影響、特にVの影響に重点をおいて述べる。

2. 実験方法：試料はすべて25 KVA高周波誘導加熱式溶解炉により大気中で溶解し、乾燥砂型内に鑄込んで5~10 kgの鑄塊を造り、これらをそれぞれ16 mm中の棒に鍛造した。のち必要に応じてこれらの一部をさらに細い直径あるいは3 mm厚さの板に鍛造し、これらを適當の長さに切断して試料とした。これらの試料の化学組成は表1の示す如くである。

表1 各種試料の化学組成(wt%)

組成系	C	Si	Mn	Cr	Ni	V	Mo	Nb
17Mn-12Cr-2Ni系	0.54	0.68	16.20	11.21	2.37	-	-	-
17Mn-12Cr-2Ni-V系	0.53	0.63	17.28	11.37	2.08	0.65	-	-
	0.54	0.91	16.94	11.59	2.12	1.17	-	-
	0.53	1.22	16.92	12.20	1.97	1.59	-	-
	0.53	1.97	17.45	11.73	1.93	2.11	-	-
	0.52	1.20	16.85	11.97	2.20	2.71	-	-
17Mn-12Cr-2Ni-Mo系	0.54	0.68	16.20	11.21	2.37	-	tr	-
	0.59	0.79	16.90	10.79	1.97	-	1.00	-
	0.51	0.57	16.54	10.92	1.97	-	1.95	-
17Mn-12Cr-2Ni-Nb系	0.54	0.68	16.20	11.21	2.37	-	-	-
	0.60	0.64	17.22	10.41	2.06	-	-	0.5
	0.64	0.34	18.07	11.90	2.00	-	-	2.17

各種の試料の溶体化処理および時効処理の加熱は真空炉中において行ない、冷却は水中急冷および空中放冷した。溶体化処理および時効後の硬さは微小硬を計によって測定した。MoあるいはNbを添加した試料の組織はレプリカを加速電圧100 kVの電子顕微鏡により観察し、Vを添加した試料の組織は析出物が微細なためレプリカによる観察できなかったため、電解研磨して作った薄膜を加速電圧150 kVの電子顕微鏡により直接透過観察した。この種試料は制限視野電子回折と電解抽出析出物のX線回折の両方法により微細析出物の解析を行なった。ここには電解析出物は硝酸200 ccに無水クロム酸100 gを溶解させた70~80°Cの電解液を用い、Bollmann法を改良した方法で行なった。電解抽出は0.2N塩酸水溶液にクエン酸5%添加した電解液において定電位電解法により行なった。

3. 実験結果：17Mn-12Cr-2Ni鋼基質にVを0~2.71%添加した鋼種の試料に600°, 650°, 700°および750°Cで等温時効(isothermal aging)した場合のうち最も時効硬化の大きい700°C時効の場合の時効硬化性を図1に示した。つぎにMoを0~1.95%添加した鋼種の試料の等温時効中最も時効硬化の大きい700°C時効の場合の時効硬化性を図2に示した。さらにNbを0~2.17%添加した鋼種の試料の等温時効硬化の最も大きい700°Cの時効硬化性を図3に示した。なお時効硬化性を比較的

短時間に調べるために温度を変化させ保持時間を一定にする焼戻処理に似た時効処理をなす等時時効 (isochronal aging) 処理をV添加鋼種の試料に施して時効硬化性を調べた結果を図4に示した。

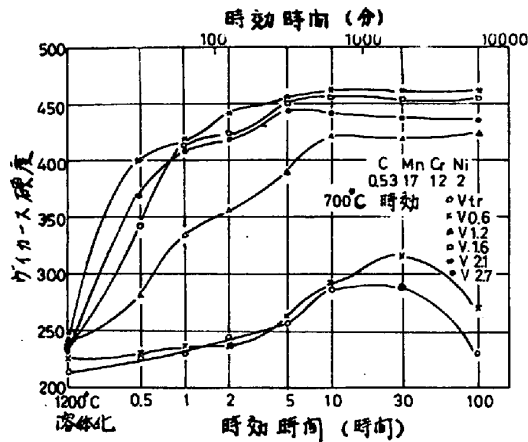


図1 時効硬化性におよぼすVの影響 (等温時効の場合)

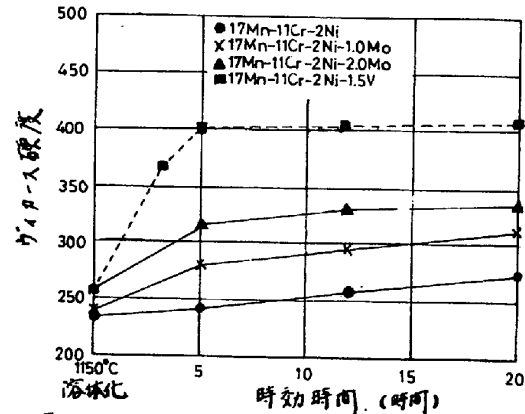


図2 時効硬化性におよぼすMoの影響 (等温時効の場合)

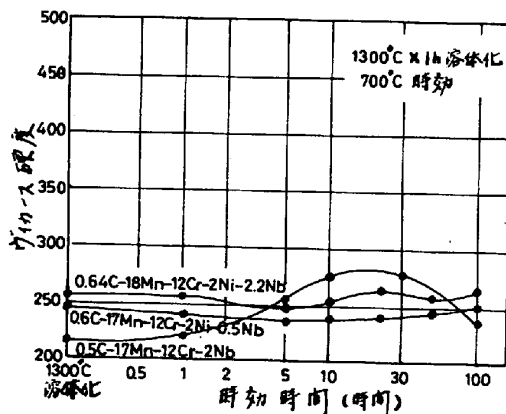


図3 時効硬化性におよぼすNbの影響 (等温時効の場合)

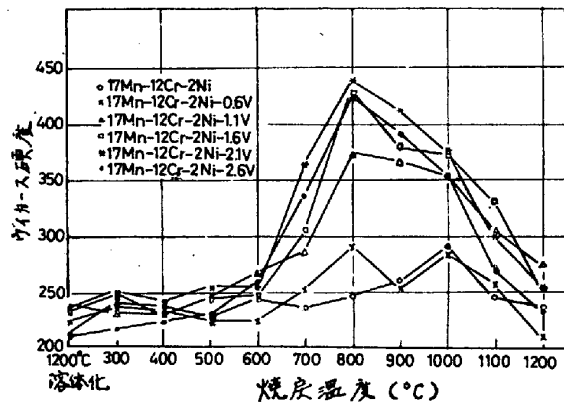


図4 時効硬化性におよぼすVの影響 (等時時効の場合)

各鋼種の試料の時効による析出物の大きさおよび分布を調べるため電子顕微鏡写真を撮影したが、ここではV添加鋼試料の時効最高硬度を示した試料の直接透過写真およびその中央部の制限視野電子回折像ととの key diagram の一例を示せば写真1、写真2および図5の如くである。



写真1 0.53C-17.45Mn-11.73Cr-1.93Ni-2.11V 鋼の800°C, 5minに等時時効後の 透過電子顕微鏡写真

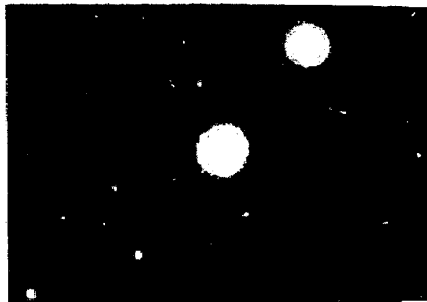


写真2 写真1中央部の電子回折像

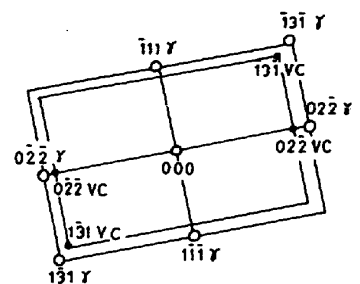


図5 写真2のkey diagram

つぎに時効処理を行なったV添加鋼試料中に生じた析出物の全貌と調べるために試料を電解液中で定電位電解を行ない、電解槽の底部に抽出した残渣をX線回折した結果の一部を示せば表2の如くである。

表2 V添加試料の電解抽出残渣のX線解析結果

鋼 種	熱 処 理	X線解析結果
17Mn-12Cr-2Ni-2V系	1200°CWQ, 700°Cx17hr	VCのほか少量の $M_{23}C_6$ *
	1200°CWQ, 800°Cx5min	VCのほか少量の $(Cr, Fe)_7C_3$ *, $M_{23}C_6$ *

*薄膜の制限視野電子回折によれば結晶粒界に存在することが確かめられている。

以上の結果から下記の事項が明らかになった。すなわち

(1) 17Mn-12Cr-2Ni鋼へV, Mo, あついはNbを単独添加した場合、時効硬化性の増大に最も顕著な効果を示すものはVである。その理由は炭化物生成能が大きく、析出速度が大きく炭化物成長速度が比較的小さいことに存するものと考えられる。

(2) MoはVより炭化物生成能がやや劣るが、電子顕微鏡観察によれば炭化物成長速度が大きいためマトリックス中に大きいMo炭化物が分散存在するため時効硬化への寄与はあまり大きくはない。

(3) Nbは炭化物生成能が非常に強いとされており、Nb炭化物成長速度が大きく、かつ1350°Cの高温に加熱してさえもマトリックスへの再溶解はほとんど進行せず、以前に存在していたNb炭化物がかなり残存しており、従って時効硬化に寄与し得るNbの量は僅少なためNbの時効硬化への寄与はMoよりさらに劣り問題にならない程度である。

(4) 0.54C-17Mn-12Cr-2Niオーステナイト鋼の等温時効硬化へのV添加の寄与の程度はV含有量が多くなるほど大となるが、V 2.1%あたりで最高となり、それ以上となれば逆に減少する。これはこの鋼種では炭酸化温度の1200°Cにおけるオーステナイト基質のV溶解度が大体2.1%内外であることと意味する。

V含有量が上記溶解度の値に達するまでV量が増加するほど等温時効硬化性が増大するのは主として微細なVC炭化物の析出数が増加することによるものである。V含有量が上記溶解度の値を超過すれば炭酸化状態において超過分のVはオーステナイト中に固溶できず悉くCと結合してVC炭化物を形成し、炭酸化処理後そのまゝ残存することとなる。従ってオーステナイト・マトリックス中のC量をゆえ時効中にVC炭化物生成にあずかるC量が少なくなるから等温時効硬化性が減少するようになる。

(5) V添加鋼試料の時効中に結晶粒内に生ずるV炭化物はVCかあついは V_4C_3 とあつうと考えるが、化学組成からみるとVCとあつうと考える。電解抽出残渣をX線回折した結果によれば格子定数 $a_0 = 4.162 \text{ \AA}$ であり、NaCl型のfcc構造と有するVC型炭化物の格子定数 $a_0 = 4.16 \text{ \AA}$ によく一致したのでVC型とみて間違いない。

(6) V添加鋼試料の時効硬化性を等時時効処理によって調べた結果によれば、Vを含有しない鋼種は800°C付近から硬化が上昇し、1000°Cにおいてpeakを示した後低下している。この硬化は $(Cr, Fe)_7C_3$, $M_{23}C_6$ などのMC型炭化物の生成に基づくもので、硬化後の軟化は炭化物の凝集成長によるものである。Vを0.6%含有する鋼種は600°Cと越えろと硬化が上昇し、800°Cにおいて第1段のpeakを示し、その後900°Cまで低下し、1000°Cで第2段のpeakを示し、その後低下している。この第1段peakは電子回折およびX線回折によって調べた結果によればVC炭化物の生成に関するもので、第2段のpeakは $(Cr, Fe)_7C_3$, $M_{23}C_6$ 炭化物生成に関するものであることが明らかになった。Vを1.1および1.6%含有する鋼種においては800°C付近で硬化が最大となるが、これは主としてVC型炭化物が

結晶粒内に無数析出し飽和することに基づくもので、この段階で結晶粒界に析出する $(Cr, Fe)_7C_3$, $M_{23}C_6$, VC などは大粒であり間隔が大きいから硬化にはほとんど寄与しないものと考えられる。800°C以上の軟化は主として結晶粒内の VC 炭化物の凝集成長に基づくものと解される。900°C以上の温度においては一方において $M_{23}C_6$, $(Cr, Fe)_7C_3$ が引続き析出される可能性があり、他方においては VC 炭化物が成長して行き、軟化は主として VC の成長によるものと考えられる。1100°Cあたりから VC 炭化物は漸次マトリックスに再溶解を始め、1200°Cあたりではほとんど全部が溶解してしまふこと、MC 型炭化物の再溶解開始温度は知り得なかったが、この温度は VC 炭化物とはほぼ同様であることが観察された。

(7) V 添加鋼の最高時効硬化を示す試料と電子回折像を解析した結果 VC 炭化物とマトリックスの同方位結晶面は平行で、同一方位も平行で、両者が整合状態にあることが明らかに付いた。

4. 結 言:

(1) 0.54C-17Mn-12Cr-2Ni オーステナイト鋼に時効硬化性を与えるための添加元素として最も効果的なのは V であり、つぎが Mo で、Nb は効果が極めて弱い。

(2) V が時効硬化に最も顕著に寄与するのは、炭化物生成能が比較的強く、VC 炭化物核生成速度が大きく、かつ VC 炭化物成長速度が小さいことに起因するものと考えられる。

(3) V 添加鋼の時効最高硬度に達するまでの間に生ずる炭化物はおおむねオーステナイト結晶粒内に VC 炭化物、粒界に $(Cr, Fe)_7C_3$, $M_{23}C_6$, VC が析出することが観察された。

(4) V 添加鋼の時効硬化の主たる原因は、(a) 結晶粒内に析出する無数の微細 VC 炭化物粒子がマトリックスと整合状態にあるため、整合歪による強い内部応力の場を形成していること、(b) 無数の微細 VC 炭化物粒子の濃集存在が転位の移動を阻止すること、(c) 結晶粒内の微細 VC 炭化物および結晶粒界の MC 型炭化物はいずれも高硬度で塑性変形を生じ難く、かつ転位の通過を遅延させること などがあろう。

(5) X線解析の結果により V 添加鋼中に析出した V 炭化物を VC 炭化物と同定したが、他方 VC, VN および VO が異種同型の化合物であり、格子定数も近い値であることから観察すれば、上述の VC 炭化物の一部は V(C, N, O) であるかも知れない。

(以 上)