

669.14.018.8-157.8:669.15'24'26'28'71-157.8:539.4:669.014.6
析出硬化型ステンレス鋼の諸性質に及ぼす合金元素の影響*

笹倉 利彦**・九重 常男**・新持喜一郎***

The Effect of Alloying Elements on the Properties
of Precipitation Hardenable Stainless Steels

Toshihiko SASAKURA, Tsuneo KUNOU and Kiichiro SHINJI

Synopsis:

A study was made of the effect of alloying elements, carbon, nitrogen, copper, molybdenum and niobium on the properties of precipitation hardenable stainless steels.

The results obtained were as follows.

1. The carbon content, the austenite forming element, is required to be lowered. In the case of high carbon content, carbide stabilizing element niobium is necessary to be added at least about five times as much as the carbon content, because carbon stabilizes austenite and lowers Ms temperature to near room temperature.

2. The nitrogen content is also required to be lowered, because this element has the same behavior as that of carbon.

3. The higher content of copper is desirable, because the element has the remarkable effect on secondary hardening by precipitating ϵ phase. Above 3% of copper, however, lower the Ms temperature remarkably and give harmful influence on the forgeability.

4. Ferrite forming element molybdenum lowers Ms temperature and a large amount of molybdenum added decreases tensile strength of the steel. The higher content of molybdenum is desirable to improve the corrosion resistance, but the efficient value is found to be about 1%, because the improvement effect by molybdenum addition becomes gradual above this content.

5. Nb is required as the carbide stabilizer. In the case of niobium-free steel, austenite becomes so stable that it does not transform to martensite by single aging treatment only. In addition, the corrosion resistance of this steel is lowered owing to the precipitation of chromium carbide. Nb is necessary to be contained about five times as much as carbon content.

6. Aluminium addition with molybdenum and copper is beneficial to the improvement of the corrosion resistance of the steel.

(Received Jan. 17, 1969)

1. 緒 言

析出硬化型ステンレス鋼と称せられる鋼の種類は相当多く、諸性質については多くの報告があり、その分類法も種々考えられているが、それぞれ析出硬化機構が異なる。一般にその組織の点からマルテンサイト系、オーステナイト系、オーステナイト+フェライト系に大別されている。

ステンレス鋼の優れた耐食性は近代工業にとつて不可欠のものとなつたが、使用分野の拡大によつて種々な性能が要求されてきた。

一般にマルテンサイト系ステンレス鋼は高強度を有するが、オーステナイト系ステンレス鋼に比べ耐食性が劣る。一方オーステナイト系ステンレス鋼は耐食性はすぐれているが、マルテンサイト系ステンレス鋼に比べ強度

が低いので、高強度を要求される部品には不向きであるという難点がある。

そこで著者らはマルテンサイト系ステンレス鋼の高強度とオーステナイト系ステンレス鋼の耐食性とを兼備するステンレス鋼を開発すべく、17Cr-4Ni-2.5Cu-1Mo-0.8Alを基準組成とした析出硬化型ステンレス鋼の諸性質におよぼす合金元素の影響について調べた。

2. 供試材および実験方法

析出硬化型ステンレス鋼の諸性質に及ぼす合金元素の影響については多くの報告がある。とくにIRVINEら²⁾の報告には詳細に述べられている。

* 昭和44年1月17日受付

** 日立金属(株)安来工場

*** 日立金属(株)安来工場 工博

Table 1. Chemical composition of materials used.

Steel No	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	Cu	Nb	Al	N
1	0.11	0.71	0.68	0.008	0.009	4.62	18.02	0.97	2.52	0.31	0.71	0.057
2	0.09	0.49	0.69	0.009	0.012	4.49	17.00	0.94	2.15	0.37	0.79	0.025
3	0.10	0.59	0.64	0.010	0.012	4.49	17.03	0.84	1.27	0.38	0.80	0.024
4	0.04	0.68	0.64	0.008	0.017	4.07	17.52	0.89	2.53	0.36	0.77	0.065
5	0.03	0.69	0.72	0.009	0.013	4.04	17.58	0.93	2.00	0.39	0.80	0.060
6	0.03	0.73	0.76	0.009	0.016	4.06	17.49	0.87	1.07	0.40	0.71	0.065
7	0.02	0.37	0.57	0.010	0.011	4.54	16.72	0.79	2.60	0.22	—	0.048
8	0.02	0.42	0.55	0.009	0.011	4.60	16.65	1.43	2.54	0.25	—	0.054
9	0.02	0.33	0.53	0.010	0.013	4.60	16.71	2.11	2.49	—	—	0.058
10	0.09	0.33	0.41	0.015	0.016	4.54	16.91	0.83	2.52	—	—	0.023

著者らは 17Cr-4Ni-2.5Cu-1Mo-0.8Al を基準組成とし、オーステナイト生成元素 C, N および Cu, フェライト生成元素 Mo および Nb の影響について確認するとともに新しい析出硬化型ステンレス鋼の開発を目的とした。

供試材は高周波電気炉で 35 kg ずつ溶解し、20 mm 角に鍛伸後、各試験に供した。供試材の化学成分を Table 1 に示す。

試料 No 1 は 17-4PH の Cu の一部を Mo で置換し、Cu+Mo の相加効果をねらうとともに、析出硬化および耐食性の向上をはかるため Al を 0.8% 添加した基準組成である。試料 No 2 および No 3 は試料 No 1 の二次硬化元素をそれぞれ減少せしめたものである。試料 No 4~No 6 は試料 No 1~No 3 のオーステナイト生成元素 C および Ni を減少せしめ、N を高めたものである。試料 No 7 および No 8 は基準組成に対し、C および N を低目とし、フェライトを減少せしめる目的で Al 無添加にして Mo 量を変えたものである。試料 No 9 は No 7 の炭化物安定化元素 Nb を添加せず、フェライト生成元素 Mo をさらに高くしたものである。試料 No 10 は No 9 の C を高くし、Mo および N を減少せしめたものである。

引張試験片は 1025°C で溶体化処理後、400~600°C の間で 50°C 間隔で時効を行ない、平行部 12.5 mm ϕ の試験片に加工した。

変態の測定には鍛伸材を 5 mm ϕ $\times$ 70 mm l に加工し熱膨脹計に X-Y recorder を付属せしめて、加熱冷却による長さの変化を調べた。耐食試験片は引張試験でもつとも高強度を得た熱処理を行ない、10 mm ϕ $\times$ 20 mm l に加工し、10% 硫酸沸騰溶液および 5% 塩酸沸騰溶液中に 8hr 浸漬し、腐食減量を測定した。耐食性は表面仕上げ粗さで変わってくるので、すべて表面粗さは 3S 仕上に統一した。

3. 実験結果³⁾⁴⁾⁵⁾および考察

3.1 時効硬度

時効硬度は各供試材を 1025°C で 1hr 保持後油冷し、400~600°C の間で 10hr まで時効し、硬度の変化を調べた。代表的な試料の時効硬度曲線を Fig. 1 および Fig. 2 に示す。

試料 No 1 はオーステナイト生成元素 C, N および Ni が高目であるため、Fig. 1(a) に示すように単一時効処理では 600°C で 1 hr 時効した場合に最高硬度が得

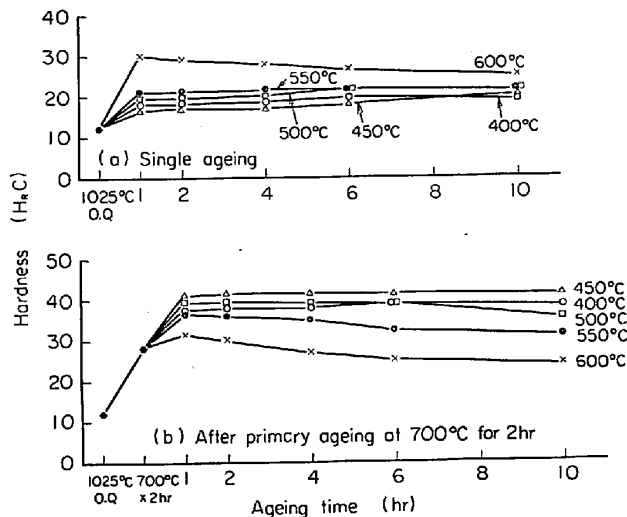


Fig. 1. Ageing hardness curves of the steel No 1.

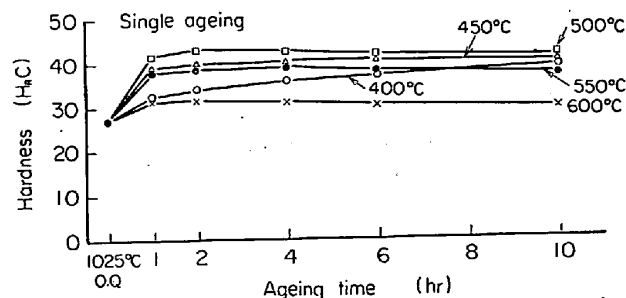


Fig. 2. Ageing hardness curves of the steel No 4.

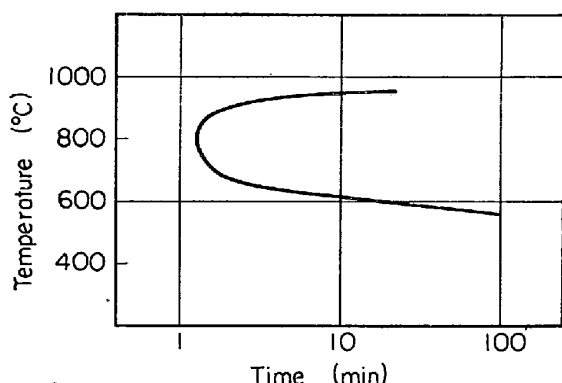


Fig. 3. C-curve for carbide precipitation during reheating.

られるが、HRC 30 程度で析出硬化型ステンレス鋼としてのすぐれた機械的性質は得られない。これはオーステナイト生成元素 C, N および Ni が高く、溶体化処理状態で十分な $\gamma \rightarrow M$ 変態が起こらないためである。したがって十分な変態を得るには C, N などをそれぞれ炭化物窒化物として析出させ、Ms 点を上昇せしめる必要がある。

17Cr-4Ni 鋼において炭化物を析出せしめるには 1050°C で溶体化処理した場合、時効処理温度と時間の関係は Fig. 3 に示すごとくである。Fig. 3 では、700~900°C でもつともすみやかに炭化物の析出が開始することを示している。すなわち、Fig. 1 (b) のごとく 700°C で 2 hr 保持し、炭化物、窒化物を十分析出せしめ、さらにより低温で二次時効を行なうと硬化が促進される。この場合の最高硬度は 450°C で HRC 41.5 に上昇した。しかしながら C, N などのオーステナイト生成元素が多量添加されても、炭化物、窒化物安定化元素として Nb, Ti などを十分添加すれば溶体化処理状態での残留オーステナイト量は少なく、 $\gamma \rightarrow M$ 変態で容易に起こり一段の時効で十分な硬化が生ずることを確認した。

一方、C, Ni 量の低い試料 No 4 は Fig. 2 に示すように溶体化処理状態において Ms 点が常温以上にあるため、容易に $\gamma \rightarrow M$ 変態が起こり、残留オーステナイト量も少なく単一時効処理で十分な硬度が得られる。

3.2 $\gamma \rightarrow M$ 変態挙動

$\gamma \rightarrow M$ 変態挙動を確認するため、熱膨脹計に X-Y recorder を付属せしめて全膨脹曲線を測定した。

時効硬度曲線と対比するため、代表的な試料 No 1 および No 4 の加熱冷却曲線を Fig. 4~Fig. 7 に示す。図中の長さの変化は 70 mm l に対する変化を示したものであり、昇温速度は 5°C/min、冷却はすべて空冷とした。

Fig. 4 は C, N および Ni 量の高い試料 No 1 の単一時効処理を想定して、加熱冷却を行なったものであるが、溶体化処理相当の加熱の途中、650°C 付近で若干の $M \rightarrow \gamma$ 逆変態が認められる。1025°C からの冷却では $\gamma \rightarrow M$ 変態が起こらず Ms 点は常温付近と考えられ、多量

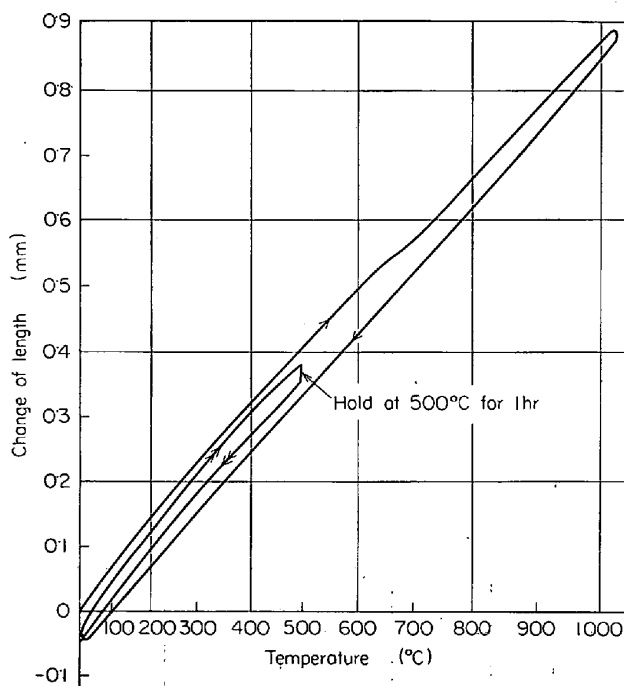


Fig. 4. Total dilation curves of the steel No 1.

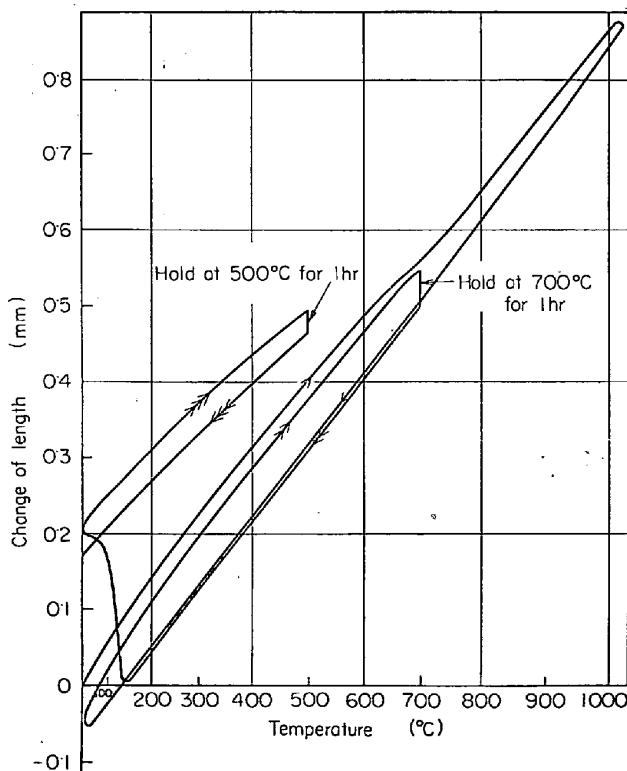


Fig. 5. Total dilation curves of the steel No 1.

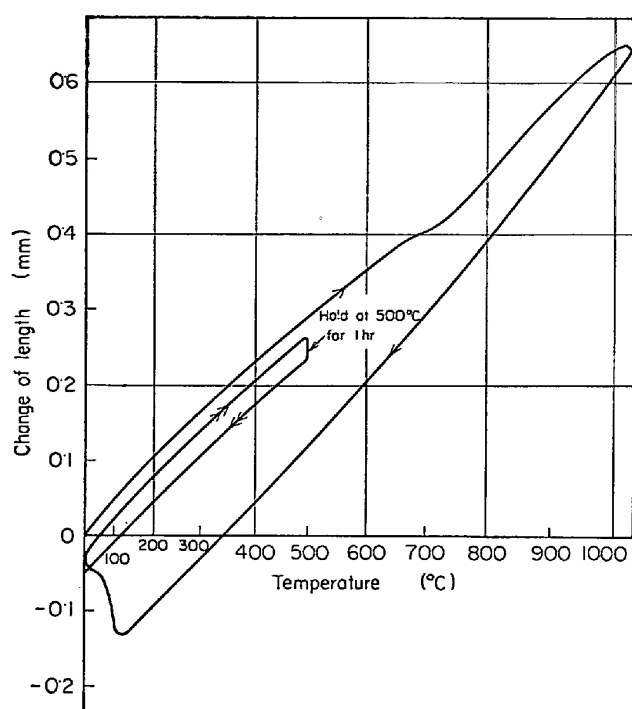


Fig. 6. Total dilation curves of the steel No 4.

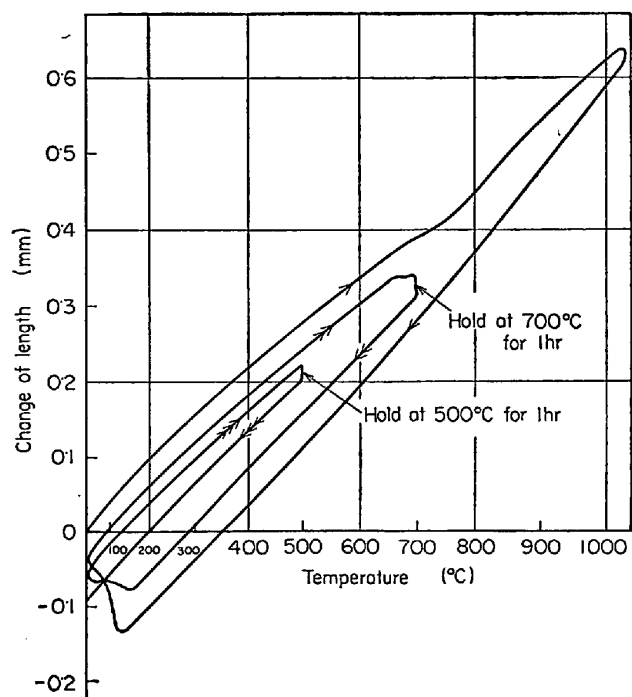


Fig. 7. Total dilation curves of the steel No 4.

のオーステナイトが残留している。したがって時効しても硬度が若干上昇するのみである。

Fig. 5 は Fig. 1 (b) のようにオーステナイト生成元素 C, N などを炭化物、窒化物として析出せしめる処理として 700°C で一次時効を行ない、二重時効処理を行なったものである。溶体化処理相当の処理では Fig. 4 と同じ傾向であるが、一次時効として 700°C に加熱す

ると溶体化処理相当の加熱の場合と同じように 650°C 付近で若干の $M \rightarrow \gamma$ 逆変態が起こり、700°C での 1 hr 保持によつて炭化物、窒化物の析出によると思われる収縮が認められる。ここで十分炭化物が析出しているため、オーステナイトは不安定となり、冷却過程の 140°C 付近で $\gamma \rightarrow M$ 変態が起こる。さらに析出硬化処理として 500°C で二次時効を行なうときにはわずかな収縮がみられ、冷却過程では特別な変化はみられない。

一方、単一時効処理で高硬度が得られた試料 No 4 の加熱冷却曲線を Fig. 6 および Fig. 7 に示す。Fig. 6 は単一時効処理を示し、試料 No 1 と同じように溶体化処理相当の加熱過程で 650°C 付近に $M \rightarrow \gamma$ 逆変態を生ずるが、試料 No 1 より明りように現われている。冷却過程で 120°C 付近より $\gamma \rightarrow M$ 変態が起り、残留オーステナイト量も少ないから二重時効処理の必要もなく、単一時効処理で十分な硬度が得られる。

Fig. 7 は同じ試料 No 4 について、二重時効処理を想定して加熱冷却を行なったものである。溶体化処理相当の加熱冷却では Fig. 6 と同じ傾向を示す。一次時効の 700°C 加熱では 1025°C 加熱の場合と同じように 650°C 付近で $M \rightarrow \gamma$ 逆変態が起こり、また冷却では 150°C 付近でわずかに $\gamma \rightarrow M$ 変態がある。しかし二重時効を行なった場合、一次時効の 700°C 加熱で過時効となり、二次時効を行なっても硬化はわずかで、単一時効処理のような高硬度は得られない。以上の結果は時効硬度曲線の傾向と全く合致した。

3.3 機械的性質

3.3.1 オーステナイト生成元素 C, N および Cu の影響

試料はすべて Al 添加したもので、1025°C で溶体化処理後、400~600°C で時効し、強度の変化を調べた。

Table 2. The ferrite forming effect of the various alloying elements.

Element	Change in δ ferrite %	
	For 0.1 wt%	For 1 wt%
N	-20	—
C	-18	—
Ni	—	-10
Co	—	-6
Cu	—	-3
Mn	—	-1
W	—	+8
Si	—	+8
Mo	—	+11
Cr	—	+15
V	—	+19
Al	—	+38

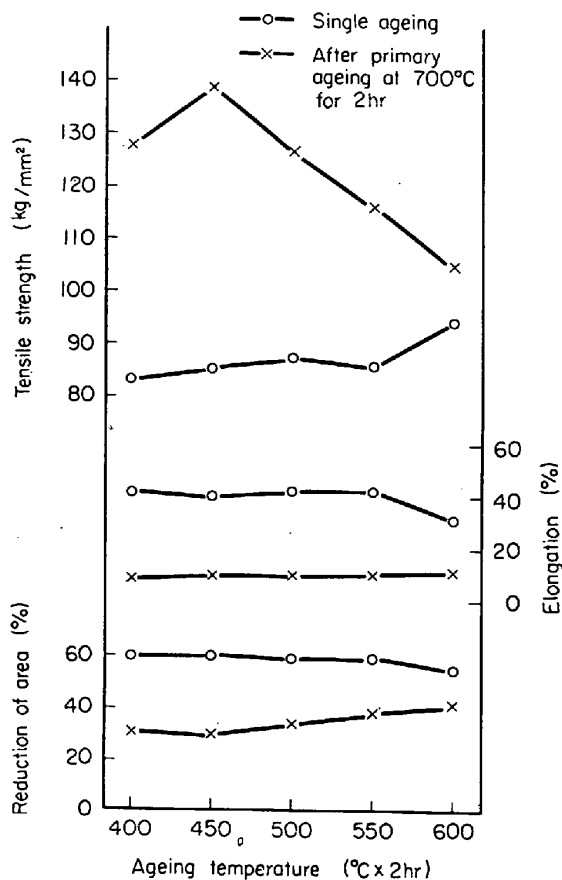


Fig. 8. Mechanical properties of the steel No 1.

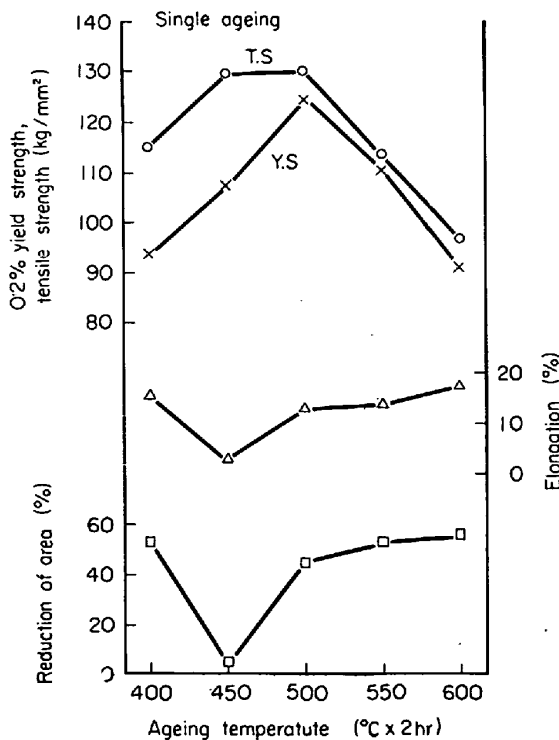


Fig. 9. Mechanical properties of the steel No 4.

Al は非常に強力なフェライト生成元素であることは周知の事実であり、多くの異なる組成から求められた種々な元素のフェライト生成効果に対する平均値を Table 2 に示す。フェライト量はフェライト生成元素とオーステナイト生成元素の相対的割合で生成量が決まるが、いずれも 0.7~0.8% Al を添加しているので同種の 17-4pH に比べ、フェライト量はかなり多い。

C の影響は時効硬度でも明らかごとく、C 量が高いとオーステナイトが安定化し、二重時効処理を必要とする。

Fig. 8 および Fig. 9 に試料 No 1 および No 4 の機械的性質を示す。試料 No 1 はオーステナイトがかなり安定なため、単一時効処理では最高 95 kg/mm² 程度の強度しか得られないが、二重時効処理では二次時効温度 450°C で 139 kg/mm² まで強度は上昇する。比較的に C 量の低い試料 No 4 は溶体化処理でほとんどマルテンサイト変態を完了するため、単一時効処理で十分な強度が得られる。しかし二重時効処理を行なった試料 No 1 の方が最高引張強さは大きくなっている。これは 700°C 一次時効でオーステナイト安定化元素 C が炭化物として析出し、残留オーステナイトが不安定化したため、試料 No 4 の Ms 点 120°C に対し No 1 の一次時効後の Ms 点は 140°C でマルテンサイト量が多くなったためと考えられる。しかし硬さと引張強さのくい違いの原

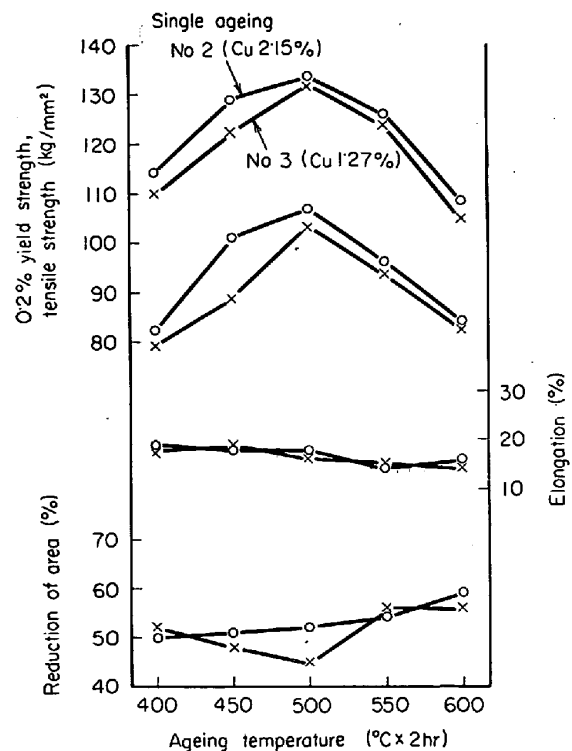


Fig. 10. Mechanical properties of the steel No 2 and No 3.

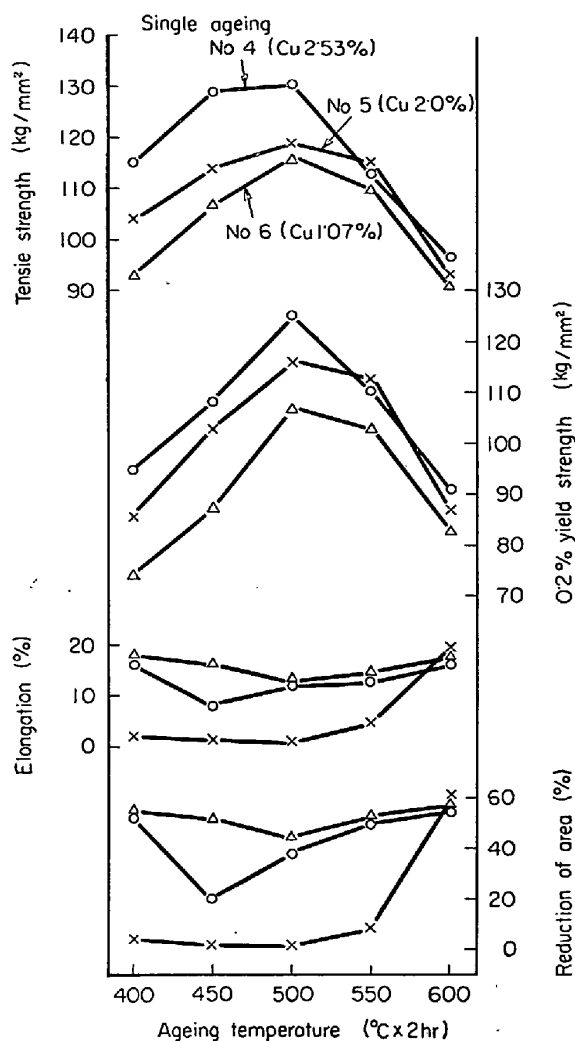


Fig. 11. Mechanical properties of the steels No 4, No 5 and No 6.

図については明らかでない。

NはCと同じような挙動を示し、試料 No 1 と No 2 を比較すると、Nの低い試料 No 2 は単一時効処理で十分な強度が得られる。

Cu の影響を Fig. 10 および Fig. 11 に示す。C量高目、N量低目の試料 No 2 および No 3、C量低目、N量高目の試料 No 4~No 6 とも Cu 量が高くなるほど強度は高くなる傾向を示す。これは Cu 量によつてε相 (Cu rich相) の析出量が変わるためである。しかし時効温度が高くなると、低温側に比べ強度差が小さくなる傾向がある。IRVINE らの報告²⁾によつても、時効温度が高くなると Cu の多い鋼は時間とともに硬度の低下率が大きくなるとしている。また Cu は 3% 以上になると Ms 点を急激に下げるとともに、鍛造性を害するので 3% 以下が望ましい。

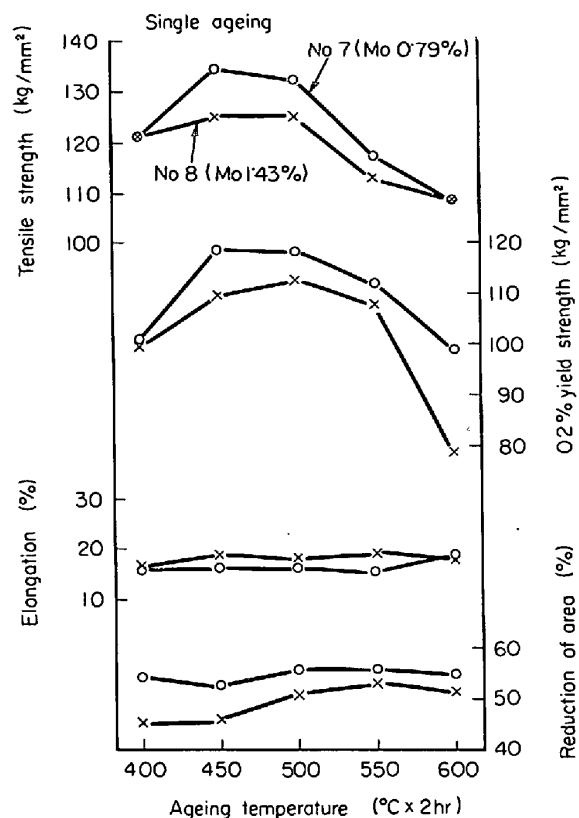


Fig. 12. Mechanical properties of the steels No 7 and No 8.

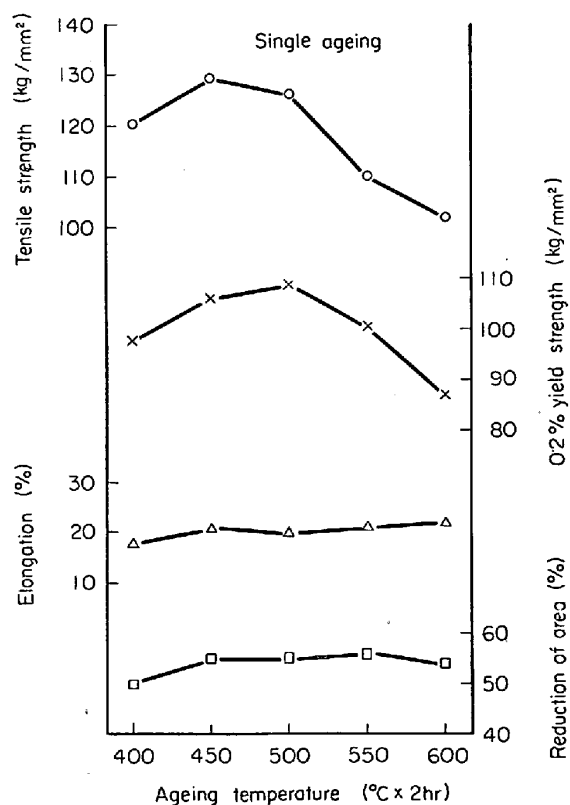


Fig. 13. Mechanical properties of the steel No 9.

Table 3. Maximum mechanical properties and the heat treatment of each steels.

Steel No	Heat treatment*	Mechanical properties				
		0.2% yield strength (kg/mm ²)	Tensile strength (kg/mm ²)	Elongation (%)	Reduction of area (%)	Hardness (H _B)
1	700°C × 2hr, 450°C × 2hr	—	139.2	10.0	29.1	388
2	500°C × 2hr	107.4	132.2	17.7	52.0	363
3	500°C × 2hr	104.2	133.4	16.7	47.5	331
4	500°C × 2hr	124.7	130.3	13.0	45.2	401
5	500°C × 2hr	116.0	119.2	1.4	1.6	388
6	500°C × 2hr	106.6	117.6	1.6	1.6	363
7	450°C × 2hr	119.6	134.2	16.7	53.1	388
8	450°C × 2hr	100.3	125.5	18.9	47.5	363
9	450°C × 2hr	106.2	129.9	21.1	55.2	388
10	700°C × 2hr, 450°C × 2hr	105.0	131.0	13.4	36.0	388

* Solution treated at 1025°C for 1hr, oil cooled.

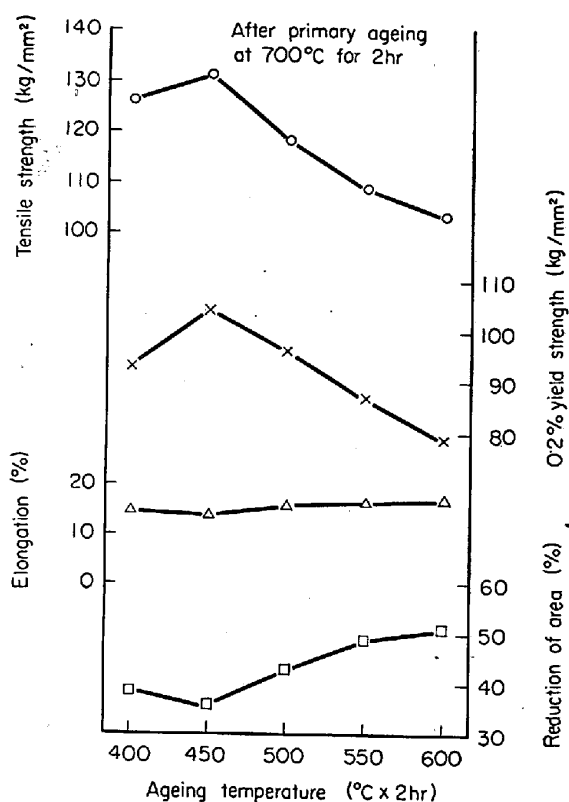


Fig. 14. Mechanical properties of the steel No 10.

3.3.2 フェライト生成元素 Mo および Nb の影響

Al は前述のごとくフェライト生成元素で、その生成能は最も大きく、Mo および Nb より Al の効果が大きいので、Al 無添加試料について、Mo および Nb の影響を調べた。熱処理は 1025°C で溶体化処理後 400~600°C で時効した。

Mo も Table 2 に示すようにフェライト生成傾向があり、Nb は炭化物安定化の目的で添加したものであるが、過剰の Nb はやはりフェライトを生成する。

Mo の影響は Fig. 12 に示すように Mo が低い試料

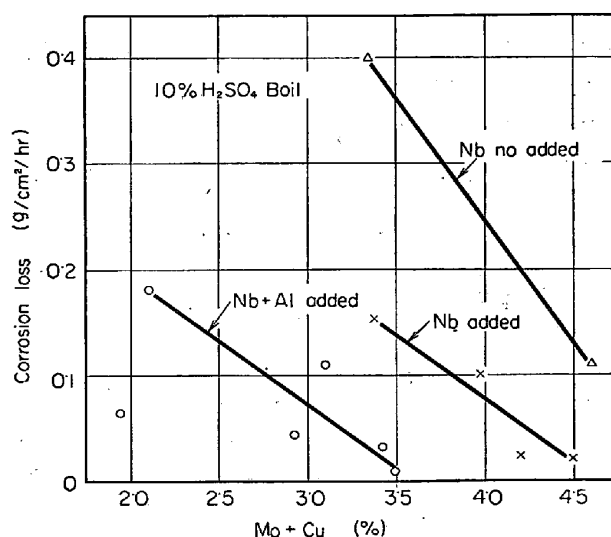


Fig. 15. The effect of Al and Nb on corrosion resistance.

No 7 がより高い強度を示す。これは Mo の多い試料 No 8 は Ms 温度が低下し、残留オーステナイトが多くなり、時効硬化が少なくなるためと考えられる。

炭化物安定化元素 Nb を添加しない試料 No 9 および No 10 の機械的性質を Fig. 13 および Fig. 14 に示す。C 量の低い試料 No 9 は単一時効処理で高強度が得られるが、C 量の高い試料 No 10 は単一時効処理では十分な強度が得られず、Fig. 14 のように二重時効処理によつて、はじめて高い強度が得られる。これは炭化物安定化元素である Nb を添加していないため、オーステナイトが安定化し、Ms 点が常温付近にあるからで、試料 No 1 と同じようにオーステナイト生成元素 C を炭化物として析出させて、容易に $\gamma \rightarrow M$ 変態を起こさせるために Ms 点を上昇させる必要がある。

以上各種元素の影響について述べてきたが、各試料の最高強度を得た熱処理と強度の関係を Table 3 に示す。

