

いる御懇篤な御鞭撻を賜つた九州大学工学部教授谷村源博士に深甚の謝意を表するしだいである。(昭和35年11月寄稿)

文 献

- | | | | | |
|-------------------------------------|--|---|--|-------------------------------------|
| 1) 堀田秀次: 鉄と鋼, 23, (1937) No. 8, 787 | 1280°C×2mn O.Q. | 1200°C×2mn O.Q. | 1260°C×2mn O.Q. | 1260°C×2mn O.Q. |
| 2) " : " , 27, (1941) No. 6, 373 | 900°C×30mn F.C.- | 900°C×30mn F.C. | 900°C×30mn F.C.- | 900°C×30mn F.C. |
| 3) " : " , 28, (1942) No. 4, 403 | 600°C A.C. | | 600°C A.C. | |
| 4) " : " , 32, (1946) No. 1~3, 10 | S.P.+D.C. | S.P.+D.C. | S.P.+D.C. | S.P.+D.C. |
| 5) " : " , 33, (1947) No. 4~6, 21 | SKH 2 | | SKH 9 | |
| 6) " : " , 35, (1948) No. 2, 49 | Remarks F.C.; Furnace cooling, S.P.; Sorbitic pearlite, D.C.; Double carbide | | | |
| 7) " : " , 35, (1948) No. 5, 9 | Photo. 3. Microstructures of stepped annealing and full annealing of SKH 2 and SKH 9. (2% nital etch) ×500 (2/3) | | | |
| 8) " : " , 36, (1950) No. 8, 21 | 15) 堀田秀次, ほか: 鉄と鋼, 39 (1953) No. 6, 614 | 16) " : " , 39 (1953) No. 10, 1177 | 17) " : " , 42 (1956) No. 6, 37 | 18) 堀田秀次: 鉄と鋼, 44 (1958) No. 11, 36 |
| 9) " : " , 36, (1950) No. 11, 34 | 19) " : " 45 (1959) No. 11, 44 | 20) M. A. GRASSMAN & E. C. BAIN: "High Speed Steel" | 21) 大和久重雄, ほか: 鉄と鋼, 41 (1955) No. 11, 1184 | 22) 大和久重雄: 日本金属学会誌, 8 (1944) No. 6 |
| 10) " : " , 37, (1951) No. 1, 35 | | | | |
| 11) " : " , 37, (1951) No. 3, 24 | | | | |
| 12) " : " , 38, (1952) No. 1, 25 | | | | |
| 13) " : " , 38, (1952) No. 5, 56 | | | | |
| 14) " : " , 38, (1952) No. 12, 36 | | | | |

18Cr-12Ni 系オーステナイトステンレス鋼の諸性質におよぼす V, Al および Zr の影響*

中 川 龍 一**・乙 黒 靖 男**

Effect of V, Al and Zr on Properties of 18Cr-12Ni Austenitic Stainless Steel.

Ryuichi NAKAGAWA and Yasuo OTOGURO

Synopsis:

In previous reports (Tetsu-to-Hagané Vol. 45. (1959), No. 11, p. 1276; Vol. 46, (1960), No. 3 and 5, p. 375 and 566), the authors reported the effect of Nb, Ti, Mo and W on properties of 18Cr-12 Ni austenitic stainless steels. This report concerned the effect of V, Al and Zr on aging behaviour, microstructure, precipitates, tensile strength at various temperatures and creep rupture strength of the same steel.

The following results were obtained:

- 1) The steels were hardened during aging by precipitation of VC, Al₃Ni and σ phase. The steels containing Zr were scarcely hardened during aging.
- 2) Grain size became finer in proportion to the content of the elements. It was observed that the precipitates were VS, VN, Cr₂₃C₆, γ VC and VC in the steels containing V, and Al₃Ni, σ phase, α phase, AlN and Cr₂₃ C₆ in the steels containing Al, and ZrS₂, ZrC and α phase in the steels containing Zr by X-ray diffraction of the electrolytically extracted residues.
- 3) Tensile strength was much increased linearly with V content and slightly decreased with Zr content. It was invariable with different Al contents, but it was much higher at

* 昭和 35 年 10 月本会講演大会にて発表 ** 金属材料技術研究所

lower temperature when α phase existed in the steels.

4) Creep rupture strength was almost invariable with different contents of additional elements when C content was low. But when C content was higher, it was much increased with V content and slightly decreased with Al content. Creep rupture strength was maximum at the content of about 0.2% Zr.

I. 結 言

前報^{1)~3)}までに 18Cr-12Ni 系オーステナイトステンレス鋼の諸性質、とくに高温性質におよぼす Nb, Ti, Mo, W の添加量の影響につき報告した。本報では同様に V, Al および Zr の時効硬さ、顕微鏡組織、析出物、常温および高温引張り強さ、クリープ破断強さなどの諸性質におよぼす影響について実験を行なった。

II. 試 料

実験に用いた試料の化学組成を Table 1 に示した。各元素の場合とも C 量を極力低くした種類と適当量の C を添加した種類とに大別した。

溶解は高周波溶解炉で 6kg 溶製し、80mm ϕ \times 120 mm の鋼塊に鑄造し、引張り試験、クリープ試験および電解分離試験の試験片用として 15mm ϕ の丸棒に、硬さ、顕微鏡組織観察用として 10mm 角に鍛造した。各試料ともすべての試験前に 1100°C \times 1 h の溶体化処理を施した。

III. 実験結果および考察

(a) 時効硬さ

時効硬さは Table 1 の全試料について、上記溶体化処理後 600°C, 650°, 700°C および 750°C の各温度で 1000 h まで時効を行なって測定した。時効時間と硬さの関係についてその一部を Fig. 1 および Fig. 2 に示した。

V の場合低 C 量グループの V1, V2, V3 はともに時効硬化は少なく、各時効温度とも約 10 h で最高硬さに達しその硬化量もビッカースで 30 程度にすぎない。その後はまったく硬さの変化はない。しかし V 量の増加とともに時効硬さ曲線全体の高さはわずか高くなっている。高 C 量のグループでは Fig. 1 に一部示すように硬化はいちじるしく、また V 量の増すとともに硬化量も多くなっている。このことから硬化は V の炭化物の析出によるものであることはあきらかであり、後述のように残渣の X 線回折でも V の炭化物を確認した。時効温度別にみると 750°C のように温度の高いほど短時間で最高硬さに達し、その後は析出物の凝集のため低下している。600°C のごとき低温度ほど最高硬さに達する時間は長くなり、また達する硬さも高くなっている。このような傾向は炭化物による析出硬化のさいにはよくみられるもので、前報³⁾の Mo および W 炭化物による析出硬化の傾向と同様である。

Table 1. Chemical composition of steels tested. (%)

No.	C	Mn	Si	Cr	Ni	V	Al	N	Zr	Fe
V 1	0.04	1.94	1.05	17.88	11.87	0.52				Bal.
V 2	0.04	1.90	1.08	17.70	11.90	1.14				//
V 3	0.04	1.91	1.03	17.83	11.77	2.02				//
V 4	0.15	1.89	1.00	17.72	11.52	0.68				//
V 5	0.14	1.86	1.05	17.35	11.90	1.14				//
V 6	0.15	1.85	0.99	18.83	11.76	2.10				//
A 1	0.023	1.76	0.90	17.65	12.22		0.51	0.0298		//
A 2	0.024	1.71	0.97	18.64	12.30		0.83	0.0334		//
A 3	0.020	1.72	1.09	18.11	11.72		1.35	0.0313		//
A 4	0.030	1.72	1.00	18.19	11.90		1.81	0.0281		//
A 5	0.11	1.72	1.09	18.55	11.60		1.35	0.0228		//
A 6	0.22	1.76	1.02	18.39	12.17		1.38	0.0313		//
Z 1	0.05	1.80	0.99	18.12	11.83				0.10	//
Z 2	0.04	1.99	1.01	18.42	11.66				0.16	//
Z 3	0.04	1.87	1.02	18.68	11.90				0.45	//
Z 4	0.04	1.82	0.99	18.64	11.65				0.93	//
Z 5	0.12	1.82	0.98	18.20	11.73				0.10	//
Z 6	0.13	1.89	0.98	18.04	11.81				0.27	//
Z 7	0.12	1.90	1.00	18.11	11.67				0.43	//
Z 8	0.11	1.85	1.03	18.60	11.87				0.98	//

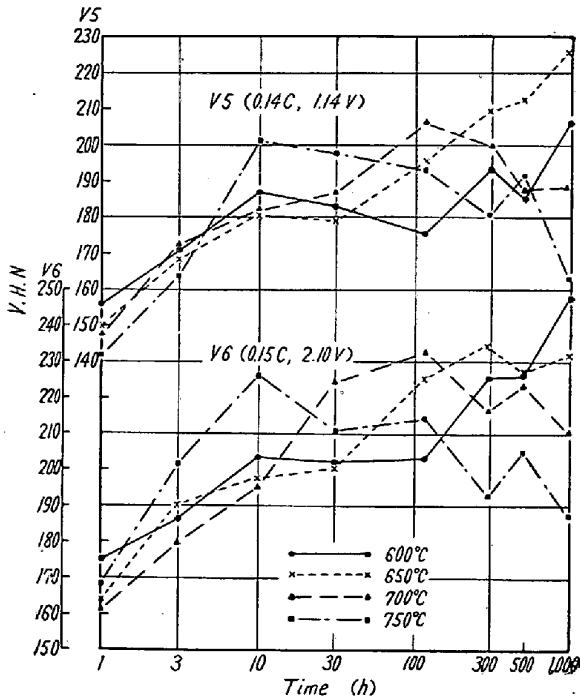


Fig. 1. As-aged hardness of the specimens V5 and V6.

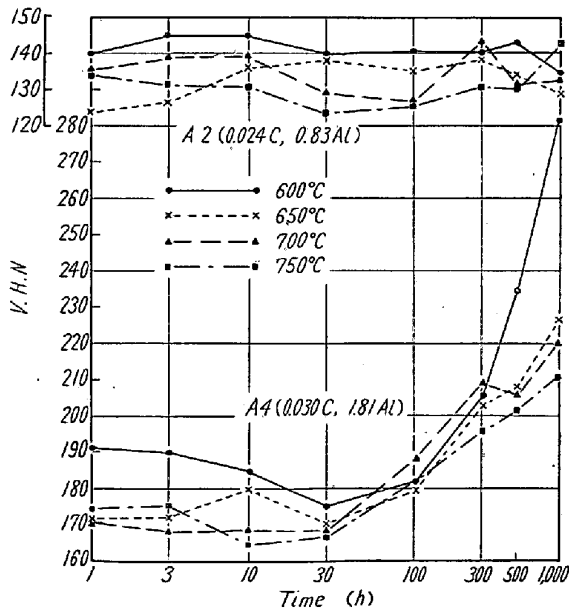


Fig. 2. As-aged hardness of the specimens A2 and A4.

Al 添加の場合は、Al 1.35% の A1~A3 までは Fig. 2 にみるように各時効温度とも 1000 h までまったく硬さの変化はみられない。Al 量のもつとも多い A4 では図に見るように各時効温度とも 100 h 以後は硬化しはじめ、とくに低温の 600°C の場合硬化が非常にいちじるしい。この硬化は Al と Ni の金属間化合物の析出と考えられ、後述の残渣の X 線回折でも Al_3Ni を確認し

ている。この A4 は溶体化処理のままでは相当量のフェライト組織があり、時効により σ 相が出易い。また Mo 添加の場合も長時間後の急激な硬化が見られ、これはあきらかに σ 相の析出によるものであつた。しかし Mo 添加の場合は高温時効ほど急激な硬化が生じ、これはあきらかに σ 相の析出と考えられたが、本実験の Al 添加の場合は逆に低温時効ほど急激な硬化を生じているので、 σ 相ではなく、Al と Ni の化合物の析出によるものと考えるのが妥当である。C 量の多い A5, A6 ではわずかながら時間とともに硬化し、C 量の多いほど硬化曲線全体の高さが高くなっている。

Zr 添加の試料は一般に時効硬化は非常に少ない。とくに低 C 量のグループでは各時効温度とも 1000 h まで硬さの変化はまったくみられない。高 C 量のグループでは Zr 量の比較的少ない試料 Z5~Z7 において上述の V の場合のように低温ほど硬化が遅く、達する最高硬さも高いという炭化物の析出硬化特有の現象を示し、あきらかに Zr の炭化物の析出硬化と考えられる傾向を示している。しかしその硬化量も 1000 h 後でピッカース硬さで最大 50 程度にすぎない。Zr が 0.98% の Z8 では各時効温度とも 1000 h までまったく硬さ変化がない。この理由はあきらかでない。

(b) 時効による顕微鏡組織の変化

顕微鏡組織は溶体化処理したまま、および時効硬さ測定の場合と同じ温度で 100 h, 500 h 時効したものについて調べた。Photo. 1 にその一部を示した。腐食はすべて王水を用いた。

V 添加の場合溶体化処理のままの組織は低 C グループでは V の増加とともに結晶粒は微細化し、高 C グループでは変化がない。また相当量の残留析出物がみとめられ、C, V の量とともにその量も増している。この程度の V 量ではフェライト相は生ぜず、地はオーステナイト一相である。時効による組織変化は Mo の場合とほとんど同様である。すなわち 100 h 時効後は 600°C, 650°C と温度が高くなるとともに粒界の析出物は多くなり、700°C, 750°C と高温になると粒界のみならず粒内にも多量の析出物がみとめられる。さらに 750°C では粒界で凝集の傾向を示す。Photo. 1(b) 750°C で 500 h になると V3 (0.04% C, 2.02% V) では凝集はさらにすすむ。これは炭化物の凝集の他に σ 相が生じたものと思われる。しかし V6 (0.15% C, 2.10% V) では同じ 750°C, 500 h 後もこのようないちじるしい粒界の凝集はみられない。これは C が多いため σ 相が生じ難くなつたためと思われる。

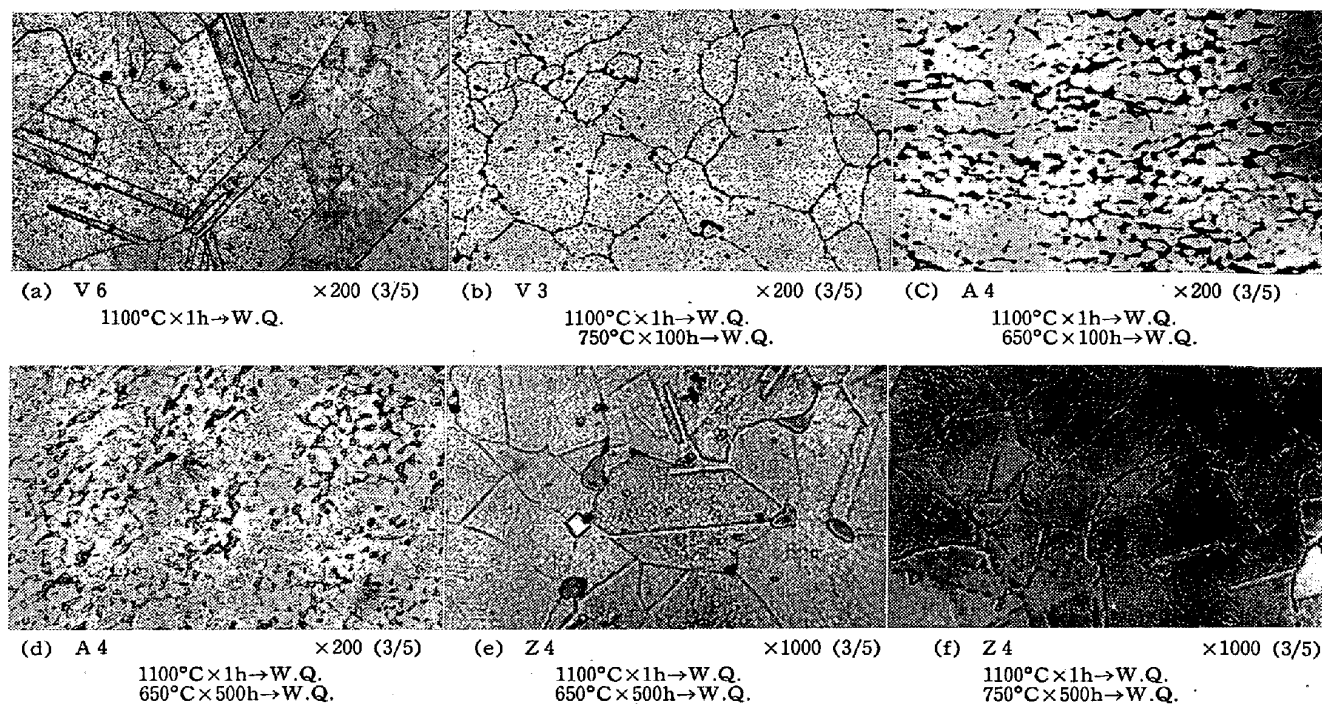


Photo. 1. Typical microstructures of the specimens.

Al 添加の場合溶体化処理のままでは A1~A3 と Al が増しても結晶粒の微細化はみられず、ただ Al の酸化物または窒化物と思われる非金属介在物が多くなっている。またフェライト相も存在しない。しかし A4 では Photo. 1(c)にみるように相当量のフェライト相が生じており、結晶粒も非常に微細になる。この A4 は時効処理によりフェライト相に相当する部分は腐食剤に対する反応がいちじるしく変化する。時効により他の相すなわ Mo の場合と同様に σ 相が生じたためであろう。さらに 650°C で 500h 時効した組織は Photo. 1(d)にみるようにオーステナイト結晶内に非常に微細な析出物が生じているのが観察される。時効硬化の点から考えてこれが Al と Ni の化合物の析出したものと思われる。

Zr 添加の場合は Zr 量の増加とともに結晶粒はわずかに微細になりまた灰色状の ZrS_2 と思われる相が多くなる。低 C グループでは時効による組織の変化は非常に少なく、当然予想される $Cr_{23}C_6$ すら粒界に非常に少ないようである。(Photo. 1(e))高 C では V の場合などの炭化物の析出および凝集とまったく同じ傾向を示す。(Photo. 1(f))

以上の析出物を確定するため、いろいろの熱処理を施した試料を 10% HCl のエチルアルコール溶液中で電解分離し、得られた残渣を geiger flex を用いて X 線回折した。その一部を Fig. 3 に示した。

V3 の溶体化処理のままの X 線回折線では窒化物 VN, 硫化物 VS, 炭化物 γVC で、量的に VN, VS

が比較的強いようである。この V3 を 650°C で 100h 時効後の残渣の回折線は非常に多くなり、そのいちじるしいのは $Cr_{23}C_6$ および VC の線である。これらが析出したことはあきらかである。しかし VN の線はまったく消失しており、VS の線も弱くなる。さらに 500h 時効しても得られた回折線はまったく同じであった。しかし Table 2 の電解液の化学分析値をみると 650°C で 500h 処理した場合の電解液中の Fe, Cr が非常に減少している。これは回折線にはあらわれないがおそらく σ 相が生じているためと考えられ、前述の顕微鏡組織でもそのように観察された。また同様に V の値の減少も V の炭化物の析出を示すものであろう。高 C, 高 V の V6 の溶体化処理のままでは Fig. 3 (b) の V3 の 100h の回折線とほとんど同様で、ただ VS の線のみ見られない。V6 を 650°C で 500h 時効した場合の残渣の回折線を Fig. 3 (c) に示したが γVC はまったくみられず、 $Cr_{23}C_6$ の線も弱くなり、VC の線のみ非常に強くなる。時効硬化もこの VC の析出によるものであることはあきらかである。

Table 2. Chemical composition of electrolyte of V3 (g/ml)

Heat-treatment	Fe	Cr	V
As solution-treated	1.15	0.307	0.0342
650°C × 100 h	1.11	0.304	0.0308
650°C × 500 h	0.480	0.099	0.0116

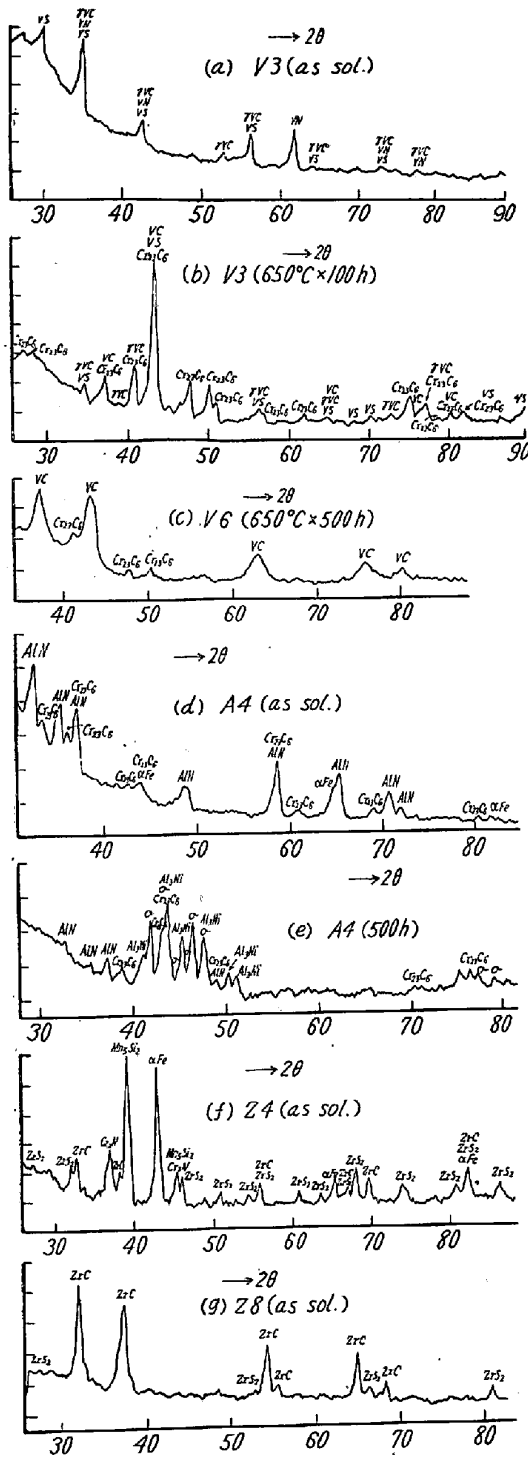


Fig.3. X-ray diffraction lines of the specimens.

Al 添加の試料 A4 の溶体化処理のままの残渣の X 線回折では Fig. 3 (d) に示すように AlN の線が強く、 $Cr_{23}C_6$ もわずか存在する。また顕微鏡組織で観察されたようにフェライト相の線も弱いながらみられる。この A4 の $650^{\circ}C$ で 100h 時効後は $Cr_{23}C_6$ の線が非常に強くなり、この相の析出したことを示す。さらに 500h 時効後では Fig. 3 (e) にみるように回折線が多くなり析出物の多いことを示す。すなわち AlN, $Cr_{23}C_6$ の

他に Al_3Ni および σ 相の線が強く、これらの相が確認された。前述の試料 A4 が長時間時効後硬化がいちじるといえるのはこの Al_3Ni の析出硬化によるものであることがあきらかとなった。

低C量の試料 Z4 では顕微鏡組織でも予想されたように Zr の硫化物 ZrS_2 が確認された。その他にフェライト相, ZrC , CrN , Mn_5Si_2 に相当する線がみられるが、これらはすべて顕微鏡組織では確認できなかったものである。また CrN , Mn_5Si_2 の線はそれぞれ 2 本ずつで非常に少なく、これらの相の存在を確定するのは危険と思われる。この試料 Z4 を $650^{\circ}C$ で 100, 500 h 時効した試料の残渣の X 線回折線は溶体化処理したままの回折線とまったく同じで、フェライト相に当る線もそのまま残っており、 σ 相の析出は見られなかった。高C量の Z8 では Fig. 3 (g) に示すように溶体化処理のままでは ZrS_2 および ZrC のみである。この場合 Z4 に比較して C が多いためフェライト相は存在せず、また ZrC の線も強くなったものと考えられる。 $650^{\circ}C$ で 100, 500h 時効後の回折線も溶体化処理のままとまったく同じである。一般に Zr 添加の場合時効による相の変化、析出物の析出、分解は非常に少ないようである。

(c) 常温および高温引張り強さ

各元素の添加量と常温および高温引張り強さ、伸び、絞りの関係を求めるため、常温および $500\sim 800^{\circ}C$ の範囲で $100^{\circ}C$ おきに引張り試験を行なった。すべての試験片は $1100^{\circ}C$ で溶体化処理を行なったままである。その結果の一部を Fig. 4 に示した。

常温以外の温度では V 量とともに引張り強さは増加し、とくに高C、高温ほどその傾向がいちじるしい。伸びおよび絞りは各試験温度とも V 量の増加とともに減少する。試験温度と伸びの関係をみると前報までの Nb,

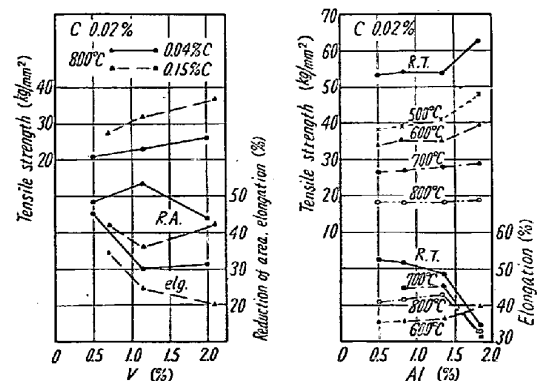


Fig. 4. Relation between additional contents vs. tensile strength, reduction of area, and elongation.

Ti, Mo, W および本実験における Al, Zr の場合すべて 600°C 近辺で伸びの極小値を示した。しかし V 添加の場合は伸びは試験温度とともに低下し、極小値を示さない。V 含有のステンレス鋼のみにみられる傾向である。

Al 添加量と引張り強さおよび伸びとの関係は Fig. 4 にみるようにまったく変化がない。しかし Al 1.8% の A4 は相当量のフェライト相が存在するが、この場合引張り強さは高くなりとくに常温ほど高い傾向を示す。

Zr の低 C 量グループの場合は各温度においても Zr 量により引張り強さは変らない。伸び、絞り、600°C 以下では Zr 量とともに急激に低下し、逆に 700°C 以上では増加している。高 C 量グループでは各試験温度において引張り強さ、伸びおよび絞りは Zr 量の増すにつれ低下する傾向を示す。

(d) クリープ破断強さ

クリープ破断試験は各試料とも 700°C, 650°C, 600°C の三温度で、また各温度において二種の応力を加えて破断時間を求めた。試験片は同様に 1100°C で 1 h の溶体化処理を行なつたままであるが、試験にさいし試験片が試験温度に達してから約 20 h その温度に保持し、炉内温度が安定してから荷重をかけた。それで試験片そのものは 20 h その試験温度で時効処理が施され、しかる後応力が加わつたものと考えなければならない。元素の量と破断時間との関係の一部を Fig. 5 に示した。

V 添加の低 C 量グループでは試験温度 600°C の場合のみ V 量の増加とともに破断時間すなわち破断強さはわずかに増加する。しかしそれ以上の温度 650°C, 700°C では V 量による変化はない。高 C 量グループの場合は V 量とともに急激にしかもほとんど直線的に破断時間が増加している。これは V の炭化物の析出効果によるもので

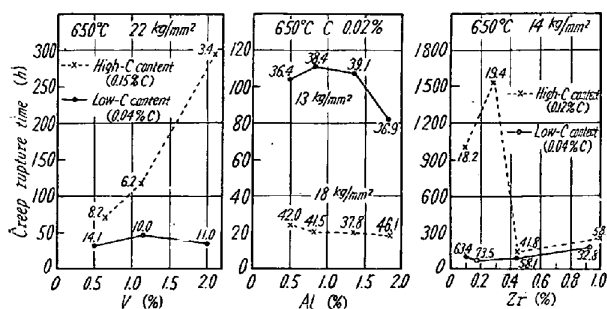


Fig. 5. Effect of additional contents on the creep rupture time.

あることはあきらかである。破断伸びは V の増加とともにいちじるしく低下し、とくに 650, 600°C において顕著である。図中各点の数値は破断伸び(%)をあらはす。

Al 添加では各温度で Al 量の増加とともに破断時間は低下する。前述のように Al_3Ni の析出効果も期待されるわけであるが、本試料は溶体化のままであり、また Al_3Ni は相当長時間の焼戻ではじめて析出するのでその効果が得られなかつたものと考えられる。

Zr 添加の低 C 量グループの場合、破断時間は Zr 量により差はなく非常に短時間で破断する。破断伸びは一般に非常に大きい。高 C %グループでは Zr 量約 0.2% 近辺で破断強さの最大値ととり、それ以上では非常に急激に低下する。この傾向は各温度とも同様である。これは Zr が炭化物の形で存在すれば好影響を示すが、過剰の Zr が存在すると大きな硫化物 ZrS_2 を形成しこれが破断強さに悪影響をあたえるものと思われる。

IV. 結 言

1) 時効硬化はそれぞれ VC, Al_3Ni および σ 相による。炭化物による硬化は時効温度の低いほど高く、また長時間側に移る。 Al_3Ni による析出硬化も低温ほどいちじるしい。Zr 添加では硬化はほとんどみられない。

2) 結晶粒は一般に元素添加量とともに微細になる。電解残渣の X 線回折により V 添加の試料では VS, VN, $Cr_{23}C_6$, γVC , VC, を Al 添加の試料では Al_3Ni , σ 相, α 相, AlN, $Cr_{23}C_6$ を Zr 添加の試料では ZrS_2 , ZrC, α 相を確認した。一般に Zr 添加の試料の組織変化は比較的少ない。

3) 常温および高温引張り強さは V 量とともにいちじるしく増加し、Zr 量とともにわずかに減少する。Al 量による変化は少ないが、 α 相のある場合は、低温ほど高い。

4) クリープ破断強さは C 量の少ない場合は元素添加量による差はない。高 C の場合、V 量増加とともにいちじるしく増し、Al 量の増加とともにわずかに低下する。Zr 約 0.2% 程度で破断強さの最大値を示す。

(昭和35年11月寄稿)

文 献

- 1) 中川, 乙黒: 鉄と鋼, 45 (1959), 11, p. 1276
- 2) 中川, 乙黒: 鉄と鋼, 46 (1960), 5, p. 566
- 3) 中川, 乙黒: 鉄と鋼, 46 (1960), 3, p. 377
- 4) 中川, 乙黒: 鉄と鋼, 46 (1960), 3, p. 375