

Cr-Ni ステンレス鋼の組織と諸性質に およぼす Cu, N, Mn, Al の影響*

乙黒靖男**・河部義邦***・中川龍一****

Effects of Cu, N, Mn and Al Additions on Structures and Properties of Cr-Ni Stainless Steels.

Yasuo OTOGURO, Yoshikuni KAWABE and Ryuichi NAKAGAWA

Synopsis:

An investigation was made into the effects of Cu, N, Mn and Al additions on structures of Cr-Ni stainless steels and of the effects of the structures on mechanical properties and corrosion resistance.

Experimental results obtained were as follows:

i) Specimens containing Cu were hardened by precipitation of secondary ferrite and those containing N were hardened mainly by precipitation of Cr_2N and by transformation of austenite to ferrite or martensite. Specimens containing Mn and those containing Al were hardened by formation of σ phase from δ ferrite and by precipitation of Al_3Ni respectively.

ii) The grain boundary reaction which was characterized by formation of lamellar nodules occurred during aging at $750^\circ C$ with specimens containing higher N content. Granular chromium carbide precipitated within grains of δ ferrite in aging with specimens containing higher Al content. σ phase was formed more rapidly from δ ferrite in aging at $750^\circ C$ with specimens containing higher Mn content.

iii) The nickel equivalence of Cu and N in their ability to extend the austenite region at high temperature was about 0.5 and 20 respectively. The Cr equivalence of Al as a ferrite former was about 4. Addition of Mn to the steels decreased the amount of δ ferrite, but on increasing the Mn to above 4% it slightly increased the amount of δ ferrite.

iv) Tensile strength of specimens containing Cu and that of specimens containing Mn depended mainly upon the structural conditions. Solution-hardening by N was very large but effect of structural conditions on tensile strength was larger than that of solution-hardening at test temperature below $500^\circ C$. Tensile strength of specimens containing Al depended mainly upon the amount of AlN .

v) Increase of creep-rupture strength with increasing Cu and N contents was due to both solution-hardening by Cu and N and decrement of the amount of δ ferrite with increasing Cu and N content.

Creep-rupture strength of specimens containing Mn and that of specimens containing Al depended only upon the amount of δ ferrite.

vi) With specimens containing N, the corrosion resistance to HNO_3 reached minimum at about 0.2% of N and that to H_2SO_4 reached maximum at the same content of N.

With specimens containing the other elements, the relation between corrosion resistance to H_2SO_4 and the content of alloying elements was the same as that between creep rupture strength and the content of alloying elements.

I. 緒 論

Mn, Cu, N はともにオーステナイト生成元素であり、とくにNはその能力がきわめて大きく、そのNi 当量は研究者によりまちまちであるが 25~30 と報告されている。また Mn は高温におけるオーステナイト生成能が Ni の約 1/2 であり、したがって Ni 節減を目的とし

た Fe-Cr-Mn 系, Fe-Cr-Mn-Ni 系, Fe-Ni-Cr-N 系, Fe-Cr-Mn-N 系の組織に関して数多くの研究^{3)~10)}が報告されている。しかし Mn の δ フェライトにおよぼす

* 昭和37年4月本会講演大会にて発表

** 富士製鉄株式会社, 中央研究所

*** 金属材料技術研究所

**** 金属材料技術研究所, 工博

効果は諸説があり明らかでないが δ フェライトから σ 相への分解を促進するといわれている。CuはCu rich相の析出硬化を利用して、PHステンレス鋼に添加されることが多く、代表的鋼種としてはArmco社の17-4PH、Cooper Alloy Foundry社のPH 55系などがある。またCuは耐硫酸性を改善することはよく知られており、Cu単独またはMoとともに添加されて使用されている。しかしCuはオーステナイト生成能が比較的弱く、したがってNi-Crステンレス鋼の組織におよぼす影響についてはあまりよく知られていない。一方Alは非常に強力なフェライト生成元素であり、そのCr当量はK. J. IRVINE¹¹⁾によれば4であり、またCrステンレス鍛造材についてTHIELMANN¹²⁾は12であることを示している。したがって比較的少量の添加でもフェライトを生成しやすく、とくにAlを添加した析出硬化型ステンレス鋼において δ フェライトが現われる場合がある。

本実験では前報¹²⁾に続いてNi-Crステンレス鋼の組織とくに δ フェライト量におよぼすMn, N, Cu, Alの影響、および δ フェライトの混在する組織と機械的性質、化学的性質との関係を調べるために18Cr-4Ni系にMn, N, Cuを添加し、また18Cr-12Ni系にAlを添加した試料について顕微鏡組織の観察、時効硬さの測定、引張り試験、クリープ・ラプチャー試験、腐食試験を行なった。

II. 試 料

本実験に用いた試料の化学組成をTable 1に示す。Cr, Siはおのおの18, 1%, MnはMn系以外は

2%と一定とし、NiはMn, C, N系では4%, A系では12%とした。

Mnの添加は3, 6, 9%, Nは0.025, 0.05, 0.1, 0.2, 0.3%, Cuは1, 3, 4%, Alは1.5, 2.0, 2.5%添加した。Cはできるだけ低く抑えた。C系については4%以上Cuを添加した試料は鍛造が不可能であつた。溶解は10kg高周波溶解炉で6kg溶製し、80mm ϕ ×120mmのインゴットとし、鍛造は硬さ、組織用には10mm角に、引張試験用には13mm ϕ 、クリープ・ラプチャー試験用には15mm ϕ の丸棒に鍛造した。

溶体化処理は δ 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の4段階で各1h行なつた。時効は δ フェライトから σ 相への変化が高温ほど速いため750°Cで行なつた。

III. 実験結果および考察

a) 時効硬さ

溶体化処理のままの硬さはC系、N系では試料C3を除き、すべての試料とも溶体化処理温度とともに低下する。すなわちこれは溶体化処理温度の高いほど残留オーステナイト量の多いことによるものである。Cu量、N量の低い試料にくらべ添加量の多い試料の硬さはいちじるしく低く、これはCu量、N量の多いほどオーステナイト量が増加するためCuもオーステナイト生成に相当効果のあることがわかる。これは試料のX線回折の結果からも確められている。Mn系では試料Mn1はC, N系におけると同じ理由により溶体化処理温度の高い方が硬さは低いがMn2, Mn3のようにオーステナイトと δ フェライトの二相組織の場合は処理温度の高い方が

Table 1. Chemical compositions of steels (%).

Steels	C	Cr	Ni	Si	Mn	Cu	N		Al	Fe
							Sol.	Insol.		
Mn	Mn 1	0.027	17.81	4.31	0.93	2.01				Bal.
	Mn 2	0.036	17.26	4.23	0.98	4.17				//
	Mn 3	0.029	17.85	4.03	1.00	6.66				//
C	C 1	0.039	16.89	4.02	0.94	1.92	0.83			Bal.
	C 2	0.037	16.88	4.05	0.93	1.76	2.40			//
	C 3	0.047	18.13	3.94	0.87	1.94	3.58			//
N	N 5	0.042	16.89	4.18	0.48	1.66		0.070	0.0004	Bal.
	N 6	0.037	18.33	3.68	0.50	1.42		0.108	0.0004	//
	N 7	0.047	18.47	4.25	0.49	1.66		0.207	0.0002	//
	N 8	0.033	18.34	4.10	0.47	1.63		0.273	0.0002	//
	N 9	0.040	18.75	4.22	1.13	1.55		0.004	0.0001	//
A	A 7	0.032	17.52	11.67	1.03	2.20				1.49
	A 8	0.037	17.46	11.94	1.03	1.51				1.91
	A 9	0.038	17.48	12.03	1.03	1.64				2.37

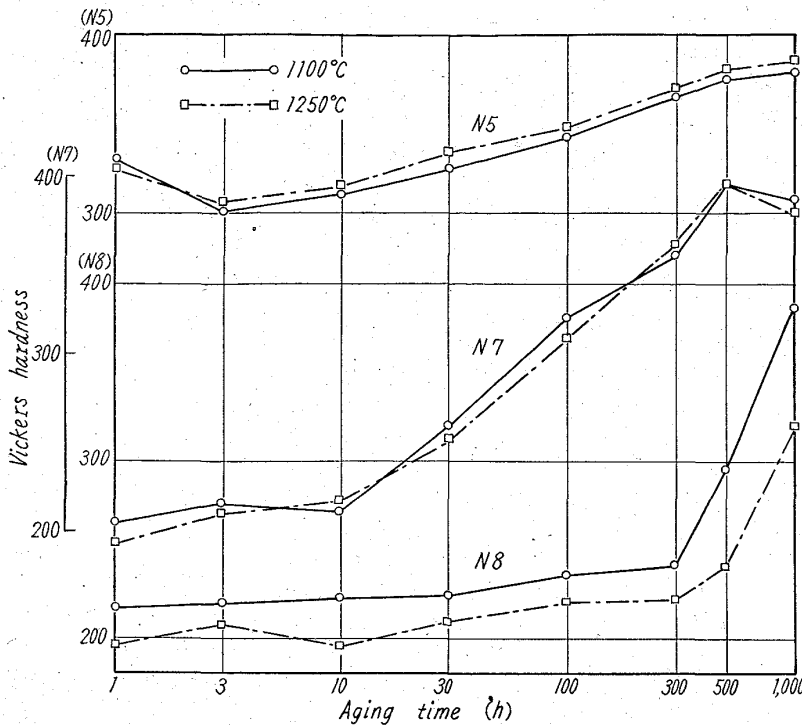


Fig. 1. As-aged hardness versus time curves with specimens N5, N7 and N8.

δ フェライト量が増加するために硬さは高くなる。A系では Mn3 の場合と同様に δ フェライト以外はオーステナイト一相であるので溶体化処理温度の高いほど硬さは高くなる。この傾向は試験温度 500°C までの引張り試験の結果と一致している。

つぎに時効硬化について見るとまず C系では時効曲線の形状は試料によつてほとんど変りがなく 3h まで硬さは低下し、その後二次フェライトの析出により硬さは上昇を続け 100h 後はほぼ一定となる。硬化の程度は Cu 量の高い試料ほど小であり、これは Cu 量の高いほど二次フェライト量の少いためと思われるが、Cu の固溶体硬化のため最終硬さは Cu 量によらずほぼ一定である。Fig. 1 に試料 N5, N7, N8 の時効曲線を示すが、N系においては N量の低い試料 N5 は Cr_2N の析出も幾分あるが主に二次フェライトの析出により硬化し、硬化量は後者に比べ相当小さい。N量の高い試料 N7, N8 は地がほぼオーステナイトのため初期の硬さは低いが、時効の進むにつれ Cr_2N の析出とオーステナイトからマルテンサイトあるいはフェライトへの変化により硬さはいちじるしく上昇する。試料 N8 は N7 に比べ硬化の開始は遅れるが 300h 後の硬化はいちじるしく、これは後述するように層状析出物の影響によるものと思われる。

Mn系においては、Mn量の少ない Mn1 は二次フェライトの析出により硬化するが、Mn2 の硬化は δ フェ

ライトが分解し σ 相へ変化することによるもので 30h 位より硬化を始める。Mn3 は時効開始とともに硬化しており、Mn量の多いほど σ 相への変化が速くおこることを示している。Fig. 2 に Mn3 の圧延材を 1100°C で 1h 溶体化処理をしたものと、同じ試料をその後 750°C で 100h 時効した場合の X線回折図を示す。溶体化処理のままに比べ、時効した試料ではフェライトの回折線の強度が低下し、代りに σ 相の回折線が現われており、 δ フェライトから σ 相への変化が起つていことを実証している。A系では Al量の少ない A7 はほとんど硬化しないが、A9 は約 30h から硬化している。Al量が少く δ フェライトがほとんど存在しない A7 の硬化が遅れることから、硬化の原因としては Alを含む金属間化合物の析出と δ フェライト中での炭化物の析出および δ フェライトから σ 相への変化が考えられるが、硬さと組織を比較検

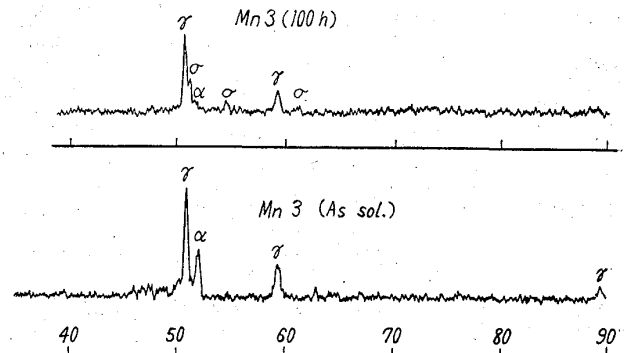


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of specimen Mn 3.

討した結果では δ フェライト中での炭化物の析出は硬さにほとんど影響を与えないと考えられる。 δ フェライトから σ 相への変化は比較的長時間後に観察されるので硬化は主に Alを含む金属間化合物によるもので、長時間後はこれにさらに σ 相の影響が加わっていると思われる。

b) 顕微鏡組織

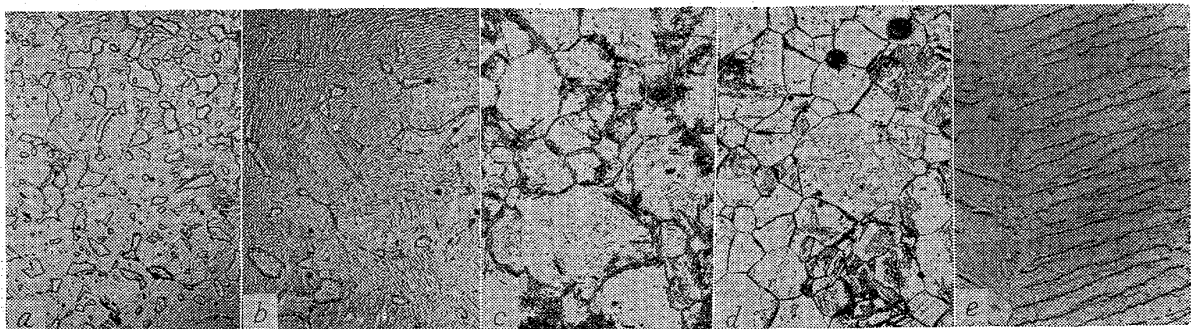
顕微鏡組織は溶体化処理のまま、750°C での時効による組織変化とを観察した。各溶体化処理温度から急冷して得られた δ フェライト量を線分析法により測定し、各添加元素 1% 当りの δ フェライト量の増減から各元素の Ni 当量, Cr 当量を求めたところ、Cu のオーステナイト生成能は比較的弱いと

いわれているが δ フェライトの減少に関して Ni の約 1/2 の効果が認められた。N の効果はいちじるしく、本実験で求められた δ フェライトの減少に関する Ni 当量は約 20 である。A 系では δ フェライト量は Al 量とともに増加しており、その Cr 当量は約 4 である。この値は K. J. IRVINE¹¹⁾ の結果と一致している。しかるに Mn 系では δ フェライト量はある Mn 量に対して最小値をとる。すなわち Mn はある程度までは δ フェライトの減少に効果はあるが過度に含有されると却つてわずかに増加させるようである。この現象は R. FRANKS 等⁵⁾ が N を含有する Cr-Mn-Ni オーステナイト鋼について認めているところである。しかしながら一方では 17Cr-4Ni 系の PH ステンレスについて K. J. IRVINE¹¹⁾ は Mn はきわめて弱い δ フェライトの減少に効果があると報告しており、さらに斎藤氏¹³⁾ は Type 309 鋼について Mn 量とともに δ フェライト量が増加すると報告している。このように Mn の影響については結果が異なっており、またその原因も明らかでない。したがつてこの点についてさらに研究を行なっている。時効後の組織変化は C 系では地から二次フェライトの析出が観察される。この二次フェライトは Photo. 1 (a), (b) の比較から分るように、Cu 量の高い試料 C3 では凝集合粒が遅れ、層状をとどめている。 δ フェライトは時効中に周囲からオーステナイトを出して減少し、またもとの δ フェライト粒界に $Cr_{23}C_6$ と思われる析出物が存在している。

N 系では N 量の低い試料 N5, N6 では時効中に地から二次フェライトが析出してくるが、N 量の高い試料 N7, N8 は 750°C で 100h の時効後 Photo. 1 (c) (d) に示すごとく粒界に多量の析出物が観察される。これは電解残渣の X 線回折の結果 Cr_2N であることが確認されているが、その量は N 量の低い試料 N7 の方が多いように見受けられる。このことは一見矛盾するようであるが試料 N7 は N 量が低いため完全オーステナイトでなく

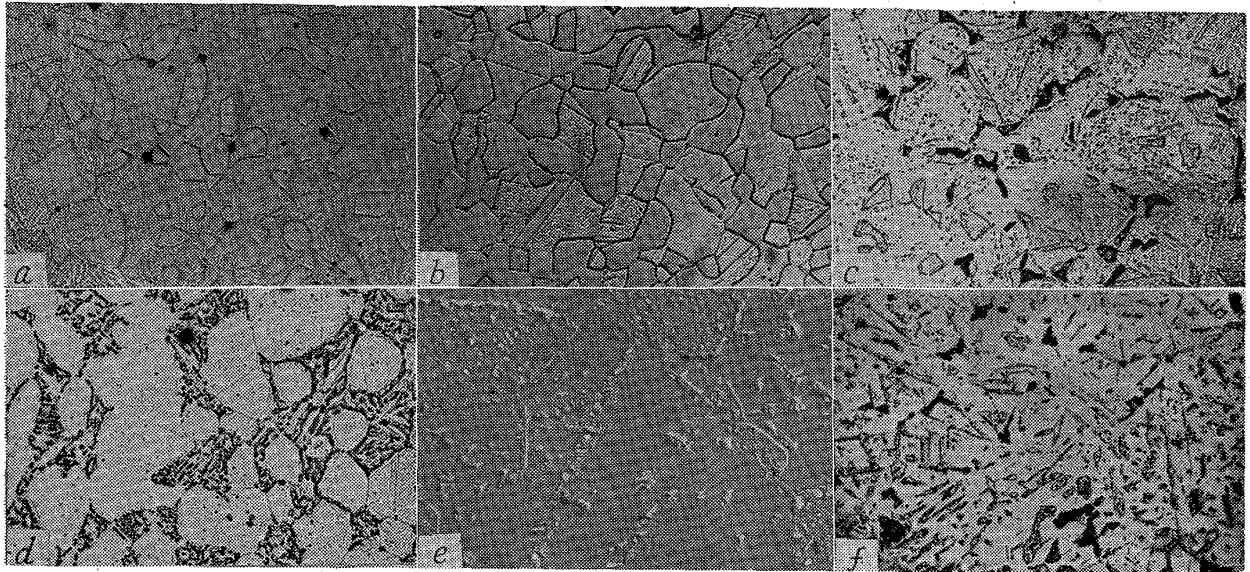
そのため試料 N8 より N の固溶度が低いことによると考えられる。オーステナイト地からの Cr_2N の析出はその周囲の N 濃度を減じオーステナイトからフェライトへの変態を促すと考えられる。一方 Ni 量の低い試料は今までの報告からも明らかなようにオーステナイトが不安定であり 750°C での時効でフェライトへ変態するが、変態にともない N の固溶量が減少し Cr_2N が析出しやすくなることも考えられる。しかしこのフェライトへの変態も N 量の低いすなわちオーステナイトがより不安定な試料 N7 の方が早くおこるのでそれにとまなう Cr_2N の析出も当然起りやすいことになる。試料 N8 は 750°C 100h の時効ではフェライトの生成量がきわめて少いことが X 線的にも確かめられている。しかし N8 は 500h 時効後に Photo. 1 (e) に示すように特徴ある層状析出物が観察される。Hsiao⁴⁾ は Fe-Cr-Mn-C-N 系において Cr_2N は低 C-高 N の場合に層状に析出することを報告しており、本実験においても N 量の高い試料にのみ析出しているところから Cr_2N であると考えられる。また 500h 時効後の試料の X 線回折図はフェライトの回折線の強度がかなり高くなっていることから CrN_2 を析出した残りの地は N 濃度を減じてフェライトあるいはマルテンサイトに変化していると思われる。この層状組織を示している部分を線分析法で測定した結果約 10% 程度であり、その量は溶体化処理温度の高いほどわずかに多い。

Mn 系について述べると Photo. 2 (a), (b) に試料 Mn 1, Mn 3 の 1150°C で 1h 溶体化処理を施したままの組織を示したが、Mn 1 では δ フェライト以外の部分はほとんどマルテンサイトであるが、Mn 3 ではオーステナイトの双晶が見られる。これは前述したように圧延板の X 線回折の結果からも明らかであるが、Mn 量の高いほどオーステナイトの回折線の強度が増加しており、したがつて Mn は高温におけるオーステナイト域を



(a) C1 $\times 500$ 1100°C \times 1h \rightarrow W.Q. 750°C \times 100h \rightarrow W.Q.
 (b) C3 $\times 500$ 1100°C \times 1h \rightarrow W.Q. 750°C \times 100h \rightarrow W.Q.
 (c) N7 $\times 500$ 1100°C \times 1h \rightarrow W.Q. 750°C \times 100h \rightarrow W.Q.
 (d) N8 $\times 500$ 1100°C \times 1h \rightarrow W.Q. 750°C \times 100h \rightarrow W.Q.
 (e) N8 $\times 3500$ 1100°C \times 1h \rightarrow W.Q. 750°C \times 500h \rightarrow W.Q.

Photo. 1. Microstructures of specimens of C and N groups. (1/2)



(a) Mn 1 (2.01% Mn)
1150°C×1h→W.Q. ×500
(d) Mn 3 (6.66% Mn)
1200°C×1h→W.Q.
750°C×100h→W.Q. ×500

(b) Mn 3 (6.66% Mn)
1150°C×1h→W.Q. ×500
(e) A 9 (2.37% Al)
1100°C×1h→W.Q.
750°C×100h→W.Q. ×2000

(c) Mn 2 (4.17% Mn)
1200°C×1h→W.Q.
750°C×100h→W.Q. ×500
(f) A 8 (1.91% Al)
1100°C×1h→W.Q.
750°C×1000h→W.Q. ×500

Photo. 2. Microstructures of specimens of Mn and A groups. (6/10)

ほとんど拡大しないがマルテンサイト変態の抑制には非常に効果のあることがわかる。Photo. 2(c) (d) に試料 Mn 2, Mn 3 を 1200°C で 1h の溶体化処理をほどこした後、750°C で 100h 時効した後の組織を示す。Photo. 2(d) からわかるように Mn 量の多い試料では δ フェライトは比較的短時間でこのように内部から分解する。Mn 1, Mn 2 は時効により δ フェライトは内部から分解せず、周囲からオーステナイトを出して面積が減少しており二次フェライトが地から析出している。ただし 1250°C で溶体化処理を行なった試料は Mn 量に関係なく δ フェライトはすべて層状に分解している。Photo. 2(c) に見られる δ フェライト中の黒色の部分および Photo. 2 (d) の δ フェライトの分解している部分は σ 相に変化しているところであり、この点を X 線マイクロアナライザーで調べた結果(未発表)では δ フェライト中の Cr 濃度にくらべ 10% 程度 Cr 濃度が高いことと、圧延板および電解残渣の X 線回折によつても σ 相が確認されることから σ 相であることは明らかである。

Photo. 2 (e) に 1100°C で 1h の溶体化処理後 750°C で 100h 時効した試料 A 9 の電子顕微鏡写真を示す。 δ フェライトは周囲からオーステナイトを出して幾分面積を減少し、内部では粒状の Cr_{23}C_6 が析出している。 Cr_{23}C_6 は Al 量の少ない試料 A 7 ではオーステナイト粒界にのみ現われている。オーステナイト中の析出物は Al 量の多い試料ほど早く現われ、また多量に存在するので電解残渣の X 線回折の結果と考え合せて単純斜方

晶の Al_3Ni と思われる。なおこの相の析出と時効硬化開始時間とがほぼ対応している。さらに長時間時効すると δ フェライト部分の Cr_{23}C_6 はかなり大きな形に凝集し、また地の Al_3Ni も凝集している。 σ 相は 500h 時効後では電解残渣の X 線回折により確認されている。王水による腐食では σ 相は識別しにくい、改良型村上試薬では比較的わかりやすく、Mo を含んだステンレス鋼におけると同様に黒褐色に腐食される。Photo. 2 (f) は 1100°C で 1h の溶体化処理後 750°C で 1000h 時効した試料 A 8 を同試薬で腐食した組織であるが黒色の部分が σ 相である。

(c) 引張り試験

引張り試験は常温、500, 600, 700, 800°C で行なった。Fig. 3 に引張り強さと各元素量との関係を示す。C 系では試験温度 500°C までは引張り強さは Cu 量とともに減少し、600°C ではほぼ一定で、700°C 以上ではわずかながら Cu 量とともに増加する。これは Cu 自体の影響はあまりなく、組織の影響すなわち Cu 量の多いほど δ フェライト量が少くオーステナイト量が増加することによつていることを示している。N 系では 500°C までは N 量の少ない間は引張り強さはほぼ一定であるがさらに N 量が増加し、地がほぼオーステナイト組織になると引張り強さはいちじるしく低下する。600°C 以上では引張り強さは N 量とともに増加するが、これは N の固溶体強化と N 添加による δ フェライト量減少の相乗効果によるものである。Mn 系では試験温度 600°C までは引

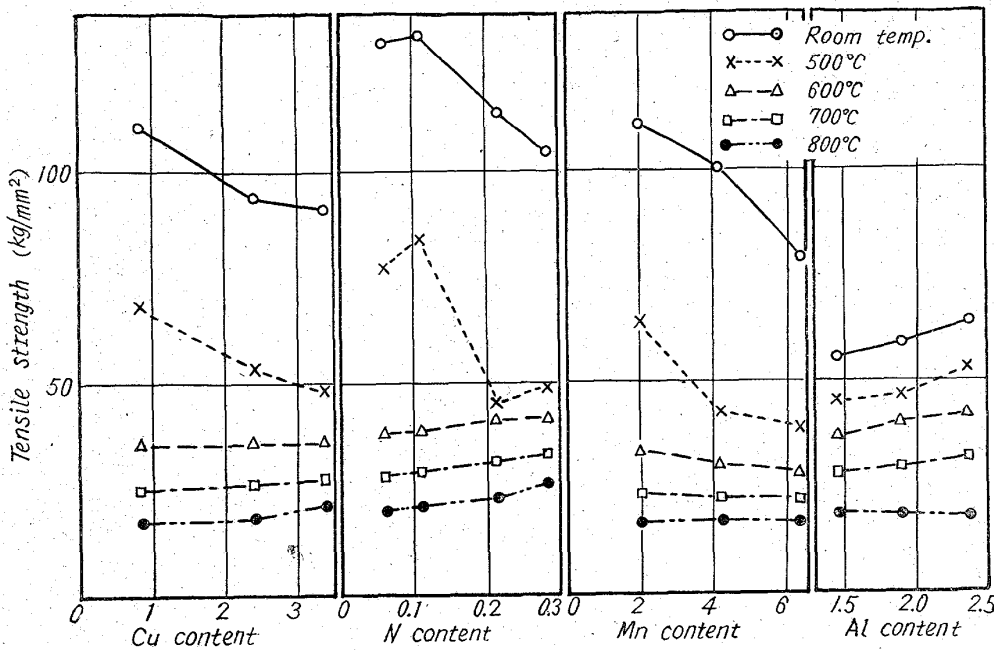


Fig. 3. Relation between the tensile strength and the content of additional elements.

張り強さは Mn 量とともに減少する。これは Mn 量の少ない試料ほどマルテンサイト量の多いことによるものであり、 δ フェライト量は Mn 量によつてあまり変化しないため、 δ フェライトの影響はほとんど現われないと考えられる。

A系では試験温度 700°C までは引張り強さは Al 量とともに増加している。試験温度 500°C までは δ フェライトの影響もこの中に含まれているが、それ以上の温度では δ フェライトは引張り強さを減少させるように働くはずであるので、結局添加された Al の一部が微細な AlN を形成し、短時間引張り強さを増大させると考えられる。後述するクリープ・ラプチャー強さは Al 量とともに減少しており、AlN はクリープ・ラプチャー強さには効果はない。

溶体化処理温度と引張り強さの関係を試験温度 500, 600°C で調べたが C 系 N 系ともに、いずれの試験温度でも溶体化処理温度の高いほど引張り強さは減少する。試験温度 500°C では δ フェライトはオーステナイトより強度が大であり、しかも溶体化処理の温度の高いほど δ フェライト量は多いのであるが一方残留オーステナイト量も増大するためその影響で強度が低下する。試験温度 600°C では δ フェライトの強度が他の相より低くなるため、 δ フェライト量の影響により引張り強さはやはり溶体化処理温度の高いほど低下する。

Mn 系では試料 Mn1 は急冷組織がオーステナイト、マルテンサイト、 δ フェライトの三相組織であるため上

記の理由により、C, N 系と同じ傾向を示すが、Mn³ は Al 系における同じである。オーステナイトと δ フェライトの二相組織である A 系では試験温度 500°C では引張り強さは δ フェライト量とともに増加しているが、600°C では逆に減少している。したがつて δ フェライトとオーステナイトの強度は 500°C と 600°C の間で逆になっていることがわかる。

(d) クリープ・ラプチャー試験

クリープ・ラプチャー

試験はすべて 650°C で行ない、応力は C 系では 11 kg/mm², N 系では 10 kg/mm², Mn 系では 9 kg/mm², A 系では 8 kg/mm² および 11 kg/mm² とした。C 系 N 系ともクリープ・ラプチャー時間は添加元素量とともに増加する。C 系では引張り試験の結果からもわかるようにおもに Cu 添加による δ フェライト量の減少とオーステナイト量の増加によるものと思われる。N 系では N の固溶強化と N 添加による C 系と同様な組織変化のためである。Cr₂N の析出はおもに粒界析出であることと、それにともなうオーステナイトからフェライトへの変相化のため幾分悪影響をおよぼすものと考えられる。Fig. 4, 5 にクリープ・ラプチャー強さと Mn 量, Al 量との関係を示す。図中の数字は δ フェライト量を示す。Mn 系ではクリープ・ラプチャー強さはある Mn 量に対し極

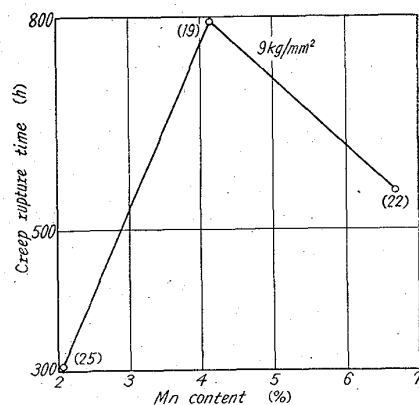


Fig. 4. Effect of Mn on creep rupture strength at 650°C.

大値をとる。これはちょうど δ フェライト量と逆の関係であり、Mn 自体の影響はほとんどなく、 δ フェライトが悪影響をおよぼすと考えられるが、また一方 Mn の多い試料では δ フェライトから σ 相への変化が比較的速くおこるので σ 相自体も悪影響があると思われる。A系では引張り試験の場合

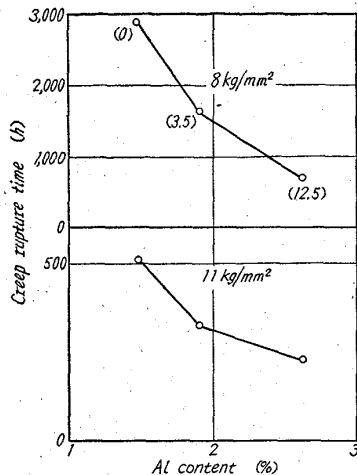
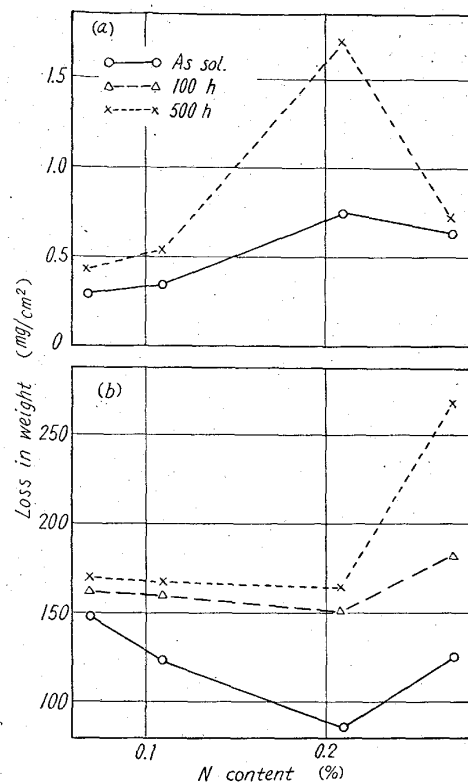


Fig. 5. Effect of Al on creep rupture strength at 650°C.

と異なり、クリープ・ラプチャー強さは Al 量とともに減少している。これは Al 量の多いほど δ フェライト量が増加することと、Al₃Ni 析出物の形状が大きいためあまり効果がないことによると考えられる。

(e) 腐食試験

腐食試験は 40% 沸騰硝酸中で 24 h および 1% 沸騰硫酸中で 4 h 行ない腐食減量を測定した。C系では硝酸中で耐食性は組織、Cu 量に関係なく比較的良好であるが時効後の腐食量はわずかに増加している。耐硫酸性は Cu 量とともに相当上昇する。これは Cu 自身の影響と Cu 添加にともなう δ フェライト量減少の相乗効果によるものである。N系では腐食試験の結果を Fig. 6 に示したが、硝酸中で腐食量は N 量とともに増加するが 0.27%N を含有した試料ではかえって減少している。Uhlig は N の粒間腐食に対する感受性は C の約 1/2 であることを報告しており⁴⁾、Cr₂N の析出による Cr 濃度の低下が原因と考えられる。0.27%N を含有すると逆に腐食量が減少するのは組織の項で述べたように組織が完全オーステナイトとなり N の固溶量が増加し、Cr₂N の析出を減少させるためであろう。耐硫酸性は N 量の増加にともなう組織変化すなわち δ フェライト減少の効果のみにより向上するが、ある程度以上に含有されると却って腐食量は増大する。この原因は明らかではないが固溶された N 自体が耐硫酸性に悪影響をおよぼすのではないかと考えられる。Mn, Al 系では硝酸中で耐食性は組織、成分に関係なくきわめて良好である。750°C で 100 h 時効後の試料については両系ともわずかではあるが腐食量は増加しており、これは Cr₂₃C₆, σ 相の析出によるものと思われる。硫酸中で腐食量は Al 量とともに



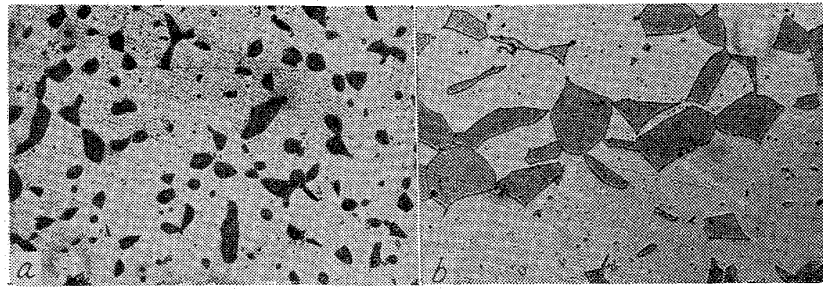
(a) After immersion for 24 h in boiling 40% HNO₃.
(b) After immersion for 4 h in boiling 1% H₂SO₄.

Fig. 6. Effect of N on corrosion of the steels.

増加し、Mn 量に対してはある点で極小値をとる。これはちょうど δ フェライト量と対応しており、後述する溶体化処理温度の影響からもわかるように δ フェライトが悪影響をおよぼしている。

いずれの系でも耐硝酸性は溶体化処理温度に無関係であるが、耐硫酸性は溶体化処理温度によつて変化している。N系では溶体化処理温度による δ フェライト量の変化が少いため、腐食量はほとんど一定である。C系では他の系列で観察される結果と異なり溶体化処理温度の高いほどわずかに腐食量が減少している。これは Cu はオーステナイト生成元素であるので溶体化処理温度の高いほど δ フェライト中の Cu 濃度が高いため δ フェライト自体の耐硫酸性が増大するからであると考えられる。この点を確かめるため X 線マイクロアナライザーで Cu 濃度を測定したところ、オーステナイトあるいはマルテンサイト部分の Cu 濃度は溶体化処理温度によりほとんど変化しないが、 δ フェライト中の Cu 濃度は 1100°C で溶体化処理をした場合にくらべ 1250°C で溶体化処理を行なった場合の方が約 30% 高い値を示した。(未発表)

Photo. 3 (a) (b) は試料 C2 について 1100°C および 1250°C で溶体化処理を施した試験片を 1% 沸騰



(a) 1100°C×1h→W.Q.

(b) 1250°C×1h→W.Q.

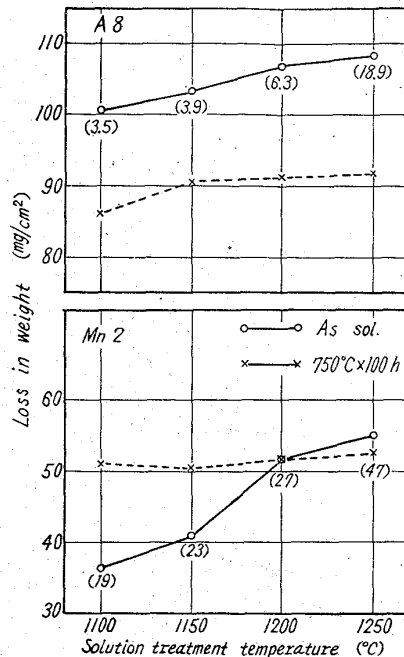
Photo. 3. Microstructures of specimen C2 immersed for 1mn in boiling 1% H₂SO₄.

Fig. 7. Effect of solution-treatment temperature on corrosion of specimens A8 and Mn 2 in boiling 1% H₂SO₄. (Testing time: 4 h)

硫酸中に 1mn 浸漬後の組織であるが組織的に見ても 1250°C で溶体化処理を行なった試験片の方が δ フェライトの侵され方が少いことがわかる。Fig. 7 に試料 Mn 2, A8 について溶体化処理のままと、750°C で 100h 時効した試料の硫酸中での腐食量と溶体化処理温度の関係を示す。図中の数字は δ フェライト量を示す。いずれの場合も溶体化処理温度の高いほど腐食量は増加している。時効後の腐食量は Mn 系では減少しているが、これは δ フェライトから σ 相への変化により δ フェライト量が減少したためと思われる。一方 Al 系では析出物のため腐食量は増大するが、溶体化処理温度が高い場合は時効による δ フェライト部分の面積の減少が大きいため、腐食量はほとんど変化していない。

IV. 結 言

i) 時効硬化は C 系では二次フェライトの析出により、N 系では Cr₂N の析出とオーステナイトからフェライトあるいはマルテンサイトへの変態によりおこる。N 量の高い試料では非常に特徴のある層状の Cr₂N が粒界から析出する。Al を添加した試料の δ フェライトは時効により内部から粒状の Cr₂₃C₆ を析出するが、これは硬

さにはほとんど影響を与えない。Mn 添加により δ フェライトから σ 相への変化はいちじるしく促進されるが、またそれにともない硬さも上昇する。

ii) 各元素の添加による δ フェライト量の増減から求めた Ni または Cr 当量は Cu, N が各々 1/2, 20, Al が約 4 である。Mn 添加の場合は δ フェライト量の変化は少いが、ある Mn 量に対し最小となる。したがって過度の Mn 添加は却つて δ フェライト量を増大する。

iii) 引張り強さは C 系では Cu 自体の影響は比較的少く主に組織すなわちオーステナイト量、 δ フェライト量の影響を受ける。N 系では N 自体の影響も相当大きい。A 系では 700°C まで引張り強さは Al 量とともに増加するが、これは AlN によるものと思われる。Mn 系では Mn 自体の影響はほとんどなく、引張り強さは主にマルテンサイト量によつてゐる。

iv) 650°C でのクリープ・ラプチャー強さは Cu 量、N 量とともに増加するが、これは添加元素自体の影響と元素添加にともなう組織変化の相乗効果による。Mn, A 系ではクリープ・ラプチャー強さは δ フェライト量のみ関係しており、破断時間は δ フェライト量とともに低下している。

v) 耐硝酸性は C, Mn, A 系では元素量、組織に関係なく良好であるが、N の添加は C と同様に粒間腐食に対する感受性を増大する。

vi) 耐硫酸性は Cu 添加により改善される。また N の添加は δ フェライト量を減少させるのである程度までは耐硫酸性を増大するがそれ以上では悪化させる。Mn, A 系では δ フェライト量に対応して耐硫酸性は低下してゐる。

(昭和37年7月寄稿)

文 献

- 1) 乙黒, 中川: 鉄と鋼, 48 (1962) 6, p. 776
- 2) 乙黒, 河部, 中川: 鉄と鋼, 48 (1962) 12, p. 1581
- 3) H. KRINER & O. MIRT: Arch. Eisenhüttenw., 15 (1941) 2, p. 467

- 4) G. F. TISINAI, J. K. SANLEY & C. H. SAMANS: J. Metals, 6 (1954), p. 1259
- 5) C. HSIAO & E. J. DULIS: Trans. Amer. Soc. Metals, 49 (1957), p. 655
- 6) C. HSIAS & E. J. DULIS: Trans. Amer. Soc. Metals, 50 (1958), p. 773
- 7) R. FRANKS, W. O. BINDER & J. THOMPSON: Trans. Amer. Soc. Metals, 47 (1955), p. 231
- 8) W. G. RENSHAW & R. A. LUIA: Proc. A. S. T. M., 56 (1956), p. 903
- 9) W. O. BINDER, J. THOMPSON & C. R. BISHOP: Proc. A.S.T.M., 56 (1956) p. 923
- 10) H. KRAINER: Arch. Eisenhüttenw., 28(1957), p. 81
- 11) K. J. IRVINE, D. T. LLEWELLYN, F. B. PICKERING: J. Iron & Steel Inst., (1959) July, p. 218
- 12) THIELMANN: Welding J., (1950) Dec. 581s.
- 13) 斎藤弥太郎: 日本金属学会講演概要49回(1961), p. 58

γ' 析出型耐熱合金の高温強度特性におよぼす 基質安定度と Ti/Al 比の影響*

(γ' 析出型耐熱合金の系統的研究—III)

加藤正一**

Influence of Structural Stability and Ti/Al Ratio on High-Temperature Properties of Gamma-Prime Precipitated Heat-Resisting Alloys.

(Systematic studies on gamma-prime precipitated heat-resisting alloys—III)

Shoichi KATOH

Synopsis:

In the previous report (Tetsu-to-Hagané, 47 (1969), p. 1697~1704), the author first dealt with high temperature load-carrying ability and structural stability of the various gamma-prime precipitated alloys of which the matrix compositions were varied from Ni-base alloys to Fe-base alloys.

In this investigation, the author studied the influence of structural stability and Ti/Al ratio of the various gamma-prime precipitated alloys containing Fe. The matrix composition of specimens were varied in Ni content with the alloys with 0% and 20% Co.

Ti+Al contents were determined to be constant at 4% and Ti/Al ratios were selected in the two series of 1/1 and 4/1.

The specimens used for age-hardening, short-time tensile and high-temperature creep-rupture tests and X-ray diffraction test were made from a hot-forged bar (16mm diam.) by a double-melting process consisting of vacuum-induction and vacuum-arc methods.

Regardless of the difference in the Ti/Al ratio, age-hardening and high-temperature strength properties were remarkably improved, as the Ni content in the matrix composition was increased.

However, age-hardenability and high-temperature strength properties of alloys with a ratio Ti/Al=4/1 were superior to those of alloys with a ratio of Ti/Al=1/1.

The deterioration of high-temperature characteristics in Fe-base alloys with ratios of Ti/Al=1/1 were principally caused by the precipitation of massive β -phases.

It was found that the Ti/Al ratio should be selected to 4/1 preventing the precipitation of massive β -phase in Fe-base alloys.

I. 緒 言

第1報¹⁾および第2報²⁾においては, Fe-Ni-Cr-Co

* 昭和37年4月本会講演大会にて発表

** 日本冶金工業株式会社, 川崎製造所