

最後に中炭素鋼の鋼塊の縦割れについて考察した。

10) 中炭素鋼塊の縦割れが Al 添加によつて増加する現象は、凝固後の冷却中における延性の低下と関連があるものと考えられる。

おわりに本研究を行なうにあたり御指導を賜わつた名古屋大学教授武田修三博士に対しあつく感謝の意を表します。また本研究は住友金属工業株式会社中央技術研究所の上司の方々の御指導と、和歌山製造所試験課柳沢陸郎および岩谷旭両君の協力により行なわれたことを記して感謝の意を表します。(昭和36年9月寄稿)

文 献

- 1) 長谷部: 鉄と鋼, 47 (1961), 809~817
- 2) K. J. IRVINE and F. B. PICKERING: Iron & Steel, 30 (1957), 219~223

- 3) S. C. DESAI: J. Iron & Steel Inst. (U.K.), 191 (1959), 250~256
- 4) B. L. BIGGS: J. Iron & Steel Inst. (U.K.), 192 (1959), 361~377
- 5) 谷口, 栗山および井上: 鉄と鋼, 46 (1960), 291~293
- 6) J. M. MIDDLETON and H. T. PROTHOROE: J. Iron & Steel Inst. (U.K.), 168 (1951), 384~400
- 7) W. J. PHILLIPS: Foundry, 97 (1940), 27~28, 87~88
- 8) C. E. SIMS, H. A. SALLER and F. W. BOUGLER: Trans. Amer. Foundrymen's Assoc., 57 (1949), 233~248
- 9) 沖: 鉄と鋼, 43 (1957), 1293~1298
- 10) 木下: 鉄と鋼, 29 (1943), 699, 908

18-8ステンレス鋼のオーステナイト安定度と機械的性質とにおよぼす溶製雰囲気の影響*

(18-8ステンレス鋼の諸性質におよぼす溶製雰囲気の影響—I)

田 中 良 平**・藤 本 六 郎***

Influence of Melting Atmospheres on Austenite Stability and Mechanical Properties of 18-8 Stainless Steels.

(Influence of melting atmospheres on various properties of 18-8 stainless steels—I)

Ryōhei TANAKA and Rokurō FUJIMOTO

Synopsis:

Influence of melting atmosphere of 18%Cr-8%Ni stainless steels on austenite stability, hardness change due to subzero-treatment, ageing after cold rolling and mechanical properties at room- and high temperatures was studied. Main results obtained were as follows:

(1) The steels NM (0.158%N) and NNM (0.177%N) both melted in nitrogen atmosphere at 600 mm Hg had greater stability of austenite to martensite transformation due to high content of nitrogen compared with the steels melted in vacuum (VM) or in air (AM).

(2) In the steels VM and AM, isothermal martensite transformation was found to occur at temperatures below their Ms point, and in AM even at temperatures above the Ms point.

(3) Remarkable work-hardening caused by rolling at room- and subzero-temperatures, and further hardening caused by subsequent ageing at 300°C were observed with all of the steels except with the steel VM, which consisted largely of martensite in a solution-quenched state.

(4) High-nitrogen steels NM and NNM exhibited lower strength and higher ductility at room temperature than VM and AM in solution-quenched state due to greater austenite

* 昭和35年10月本会講演大会にて発表 ** 東京工業大学 工博 *** 東京工業大学

stability, while the strength of the former was increased remarkably and the ductility was decreased somewhat by 30% cold-rolling.

(5) Tensile creep-rupture strength of the steels at 700°C was improved considerably with increasing content of nitrogen.

I. 緒 言

さきに 17%Cr-12%Ni-2%Mo の 316L 型鋼を窒素雰囲気中で溶解鑄造して約 0.2% の窒素を含有せしめたものが、同種鋼の大気中溶解材に比しては勿論、真空溶解材にくらべても常温および高温の機械的性質においていちじるしくすぐれていることを報告した¹⁾。しかし窒素は強力なオーステナイト生成元素であるとともに、耐食性の点でも有効な元素であることが知られている²⁾ので、本報においては単純な 18%Cr-8%Ni の 18-8 ステンレス鋼について窒素雰囲気中で溶解鑄造を行なったもののオーステナイト相の安定度、圧延加工や時効にともなう硬度ならびに機械的性質などの変化をしらべて、同種鋼の大気溶解材ならびに真空溶解材との比較を試みた。耐食性については次報にゆずる。

II. 試料の溶製

試料の配合組成は 18%Cr-8%Ni-1%Mn とし、1 チャージ 6kg を窒素中、真空中ならびに大気中の各雰囲気中で溶解鑄造した。大気中溶解は 20 kVA の通常の高周波炉をもちい、また真空中および窒素中溶解には 40 kVA の内熱型高周波真空溶解炉を使用した。窒素中溶解の場合は溶解炉の都合により窒素雰囲気の圧力を 600 mmHg とし、とくに窒素を含む母合金を添加しない場合と窒化フェロクロムを使用して 0.18% の窒素を添加する場合との 2 種類の溶解を行なった。これらの窒素中溶解に当つては、まず坩堝中に原料を装入して一旦 10^{-4} mmHg 以下の真空度に排気してから、窒素ガスを導入してその後に加熱をはじめ、溶解、鑄造の間常に 600 mmHg を保つように炉内圧力を調整した。溶解および鑄造温度はいずれも 1460~1520°C であつた。脱酸剤と

して 0.2% の単体 Si を鑄造直前に投入した。溶解原料はとくに高純度のものを用い、Fe および Ni はともに純度 99.9% 以上の電解製、Cr は電解 Cr (99.25% Cr)、窒素は窒化フェロクロム (0.074% C, 60.82% Cr, 0.19% Al, 1.543% N) でそれぞれ添加した。鑄型は上部径 75mm、下部径 65mm、高さ 145mm の鑄鉄製鑄型で、いずれの鋼塊も頭部に多少の気孔を認めたがその他の部分はおおむね健全であつた。各鋼塊は表面切削後断面 15×15mm のピレットに鍛伸し (鍛鍊比約 13)、さらに厚さ 5mm 程度まで熱間圧延を施して以下の実験に供した。

Table 1 は試料の化学組成をしめす。この表より明らかなように、窒化フェロクロムを加えず単に 600mmHg の窒素中で溶解 (記号 NM) したのみでも 0.158% N が含有されているのに対し、あらかじめ 0.18% の窒素を添加したもの (記号 NNM) では 0.177% となり、N 添加量と鋼塊の N 含有量とがほとんど一致している。しかし大気中溶解材の窒素含有量はこれらより一桁少く、また真空溶解材はさらに一桁小さい値を示している。なお真空溶解材は Mn の大部分が蒸発して僅かに 0.08% となつているが、その他の化学組成はいずれの鋼もほぼ配合値に近いものが得られている。

III. 実験結果とその考察

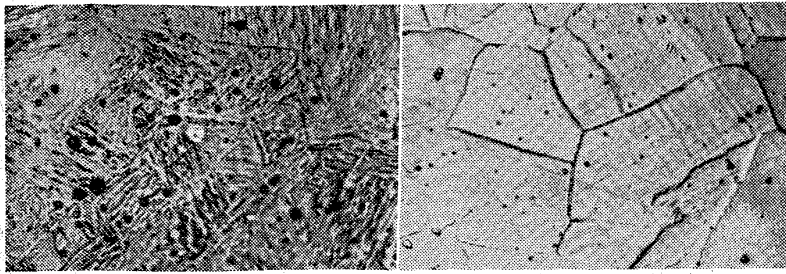
1. オーステナイトの安定度

先ず各鋼を 1050°C に 1h 加熱後水冷した試料の組織をしらべたところ NM および NNM はともにオーステナイト単相、AM および VM は一部マルテン化していることが認められた。Photo. 1 は AM および NM の溶体化組織を示す。Fig. 1 は 1050°C 1h 加熱水焼入後直ちに示差熱膨張計にとりつけて Ni-10%Cr 合金

Table 1. Chemical composition of melted materials.

Mark	Melting atmosphere	Chemical composition, %													
		C	Si	Mn	P	S	Cu	Ni	Cr	Mo	Sol. N	Insol. N	Total N	O	H (ppm)
VM	Vacuum	0.009	0.02	0.08	0.001	0.011	0.01	8.15	17.60	tr.	0.005	0.001	0.006	0.0095	5.38
AM	Air	0.009	0.16	0.80	0.001	0.012	0.01	8.01	16.76	〃	0.039	0.003	0.042	0.0217	9.13
NM	Nitrogen (600mm Hg)	0.016	0.11	0.98	tr.	0.014	0.01	7.81	18.05	〃	0.157	0.001	0.158	0.0144	6.44
NNM*	Nitrogen (600mm Hg)	0.016	0.21	1.03	0.005	0.012	0.01	7.88	17.77	〃	0.175	0.002	0.177	0.0078	6.50

* Added with 0.18% N using an Fe-Cr-N mother alloy.



AM

NM

Photo. 1. Microstructures of 18-8 stainless steels as solution-quenched at 1050°C for 1 h. Etched electrolytically with 10% oxalic acid. ×400 (2/3)

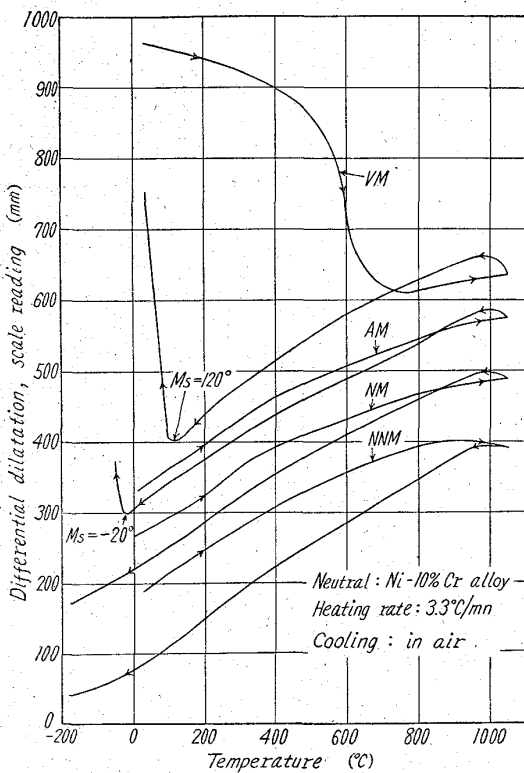


Fig. 1. Differential dilatation curves of solution-quenched 18-8 stainless steels.

を中性体として 3.3°C/mn の加熱速度で 1050°C まで加熱し、10mn 保持後電気炉を撤去して放冷し、引き続き常温以下まで冷却したときの示差膨張曲線を示す。このときの冷却速度は 1050°C~50°C 間では平均約 40°C/mn、また 50°C 以下では約 3°C/mn であった。図にみるように VM 試料の加熱曲線はいちじるしく右下りとなり、焼入状態においてオーステナイトの大部分がマルテン化していることを示す。500~750°C に認められる大きな収縮はこのマルテンサイトのオーステナイトへの逆変態によるものであり、また 1050°C よりの放冷時にはこのオーステナイトが約 120°C に Ms 点を示してマルテン化する。AM以下の各試料の加熱曲線はいずれ

もいちじるしく右上りとなり、その焼入組織が大部分オーステナイトより成ることを示す。NMおよびNNMは 1050°C より放冷し引続き -180°C まで冷却してもマルテン化による異常膨張は全く認められず、また水焼入試片を液体窒素中に直接浸漬してその前後の硬度および磁性をしらべても全く変化が認められないことから、この両鋼の Ms 点は存在するとしても -196°C 以下であると考えられる。

AMの Ms 点は図にみるように -20°C に認められたが、これとは別に、このAM試料を 1050°C -1 h 加熱後水焼入してそのまま室温(約 20°C)に保持したところ、Fig. 2 にみるように長さ、硬さ、および磁性に大きな変化が認められ、かなりの量のマルテンサイトが約 20°C で等温的に生成することは明らかである。しかし、1050°C 1 h 保持後 50°C に焼入れてその温度に保持してもマルテン化は全く認められず、また、50°C 焼入後直ちに熱膨張計中で常温以下にまで冷却した場合には Fig. 3 にみるように約 0°C に Ms 点が見出された。この 0°C がこの鋼の真の Ms 点に近いものとみることができ、Fig. 1 の Ms 点 -20°C は 1050°C よりの放冷時の比較的緩慢な冷却中にオーステナイトが安定化して Ms 点が低下して現われたものと考えられるが、

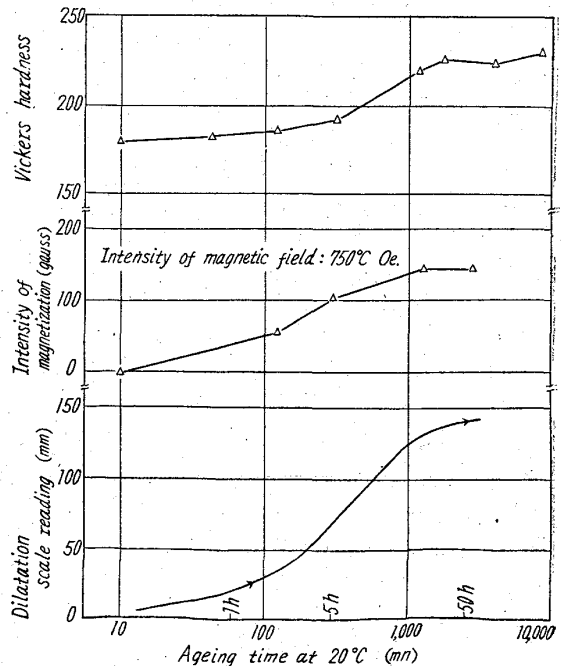


Fig. 2. Change of hardness, intensity of magnetization and length of steel AM during holding at 20°C after the solution quenching.

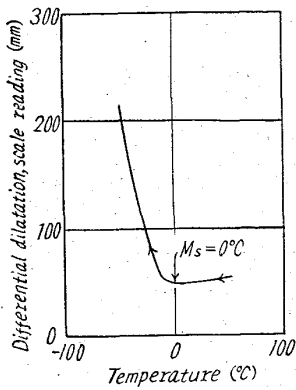


Fig. 3. Differential dilatation curve of steel AM during cooling by 3°C/mn after water-quenching from 1050°C to 50°C.

それにしてもこの 0°C よりも高い 20°C という温度で Fig. 2 のようにマルテン化が等温的に進行することは注目すべきことである。

ある種の高合金鋼ではマルテン化が温度のみに依存して進行する性質をもつのみでなく、適当な温度では時間とともに等温的にもマルテン化が進行するものがあり^{3)~6)}、また時にはこの後者のマルテン化が athermal 変態の開始点 (通常の Ms 点) 以上の温度でも起り得ることが知られている^{4)~9)}。しかして、今井, 泉山⁷⁾ は 0.1% C-17% Cr-4~8% Ni 鋼において Ni 7% 以下では等温的マルテン化の起り得る最高温度 M_{s1} よりも athermal マルテン化の起り得る最高温度 Ms の方が高温側に存在し、Ni 量が 7% を越えれば逆に Ms は M_{s1} よりも低い温度にあることを指摘しており、この事実は本実験の結果とよく符合する。

なお Fig. 1 の AM 試料の曲線において放冷中のオーステナイトの安定化によつて Ms 点が低下していることを指摘したが、上述の室温における等温的マルテン化におよぼす安定化の影響をみるために、AM 試片を 1050°C 1h 加熱後空中放冷した後室温に放置したところ、Fig. 2 にみるような等温マルテンサイトの生成は認められなかつた。また、1050°C-1h 加熱水冷後 100°C または 200°C に各 2h 焼戻してから室温に放置し、硬度および磁性の変化を測定したが、100°C 焼戻試料では 1050°C 水冷のままと同様に室温で等温マルテンサイトの生成が認められたのに対し、200°C 焼戻試片ではこれがほとんど認められなかつた。このことは著者の一人がすでに高速度鋼について明らかにしたように⁸⁾ 安定化時効が進むほど等温的マルテン化が著しく不活潑になることとよく符合するものと考えられ、前述のような緩慢な空冷や 200°C 付近での時効処理によりオーステナイトはかなり安定化することは明らかである。

次に各試料のオーステナイト相の塑性加工に対する安定性をみるために 1050°C-1h 加熱水冷後 0~50% の常温圧延と 0~30% のサブゼロ圧延¹⁰⁾ を施して磁性を測定した。その結果を Fig. 4 に示す。この図から圧延

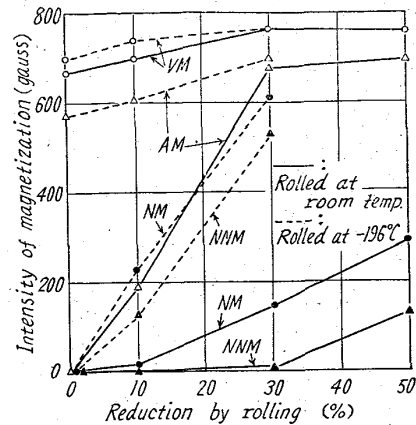


Fig. 4. Influence of rolling at room and subzero-temperatures on the intensity of magnetization of 18-8 stainless steels.

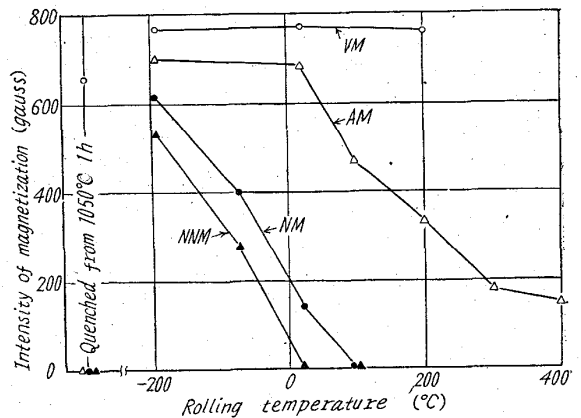


Fig. 5. Influence of rolling temperatures on the intensity of magnetization of 18-8 stainless steels. Reduction by rolling: 30%

率の高い程、また圧延温度の低い程マルテンサイト量の多くなることが明らかである。塑性加工によつてオーステナイトがマルテンサイトに変態する上限の温度 M_d 点を各試料について求めるために 400°C ~ -70°C の各温度で 30% の圧延を施して磁性を測定し、圧延温度に対して図示したのが Fig. 5 である。この結果から各鋼の M_d 点は AM では 400°C 以上、NM では 100°C 付近、また NNM では 20°C 付近にあり、18-8 鋼のオーステナイトは N の合金化によつて塑性加工に対してもかなり安定となることがわかる。

2. サブゼロ処理、圧延加工および時効処理による硬度変化

上述の結果から VM および AM はオーステナイト相がいちじるしく不安定であり、また多量の N を含む NM および NNM でも M_d 点が常温付近にあることを知つたので、オーステナイト→マルテンサイト変態に

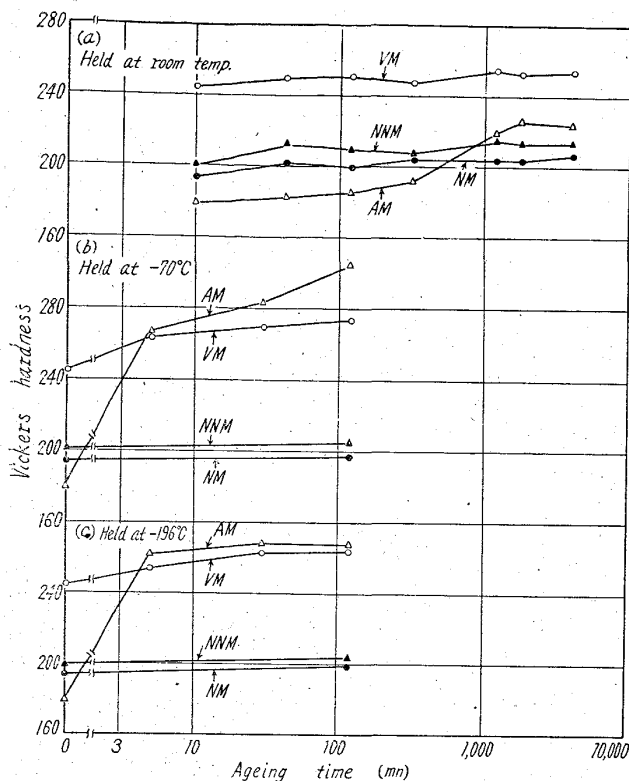


Fig. 6. Hardness change of solution-quenched 18-8 stainless steels due to subsequent holdings at room temperature, -70°C , or -196°C .

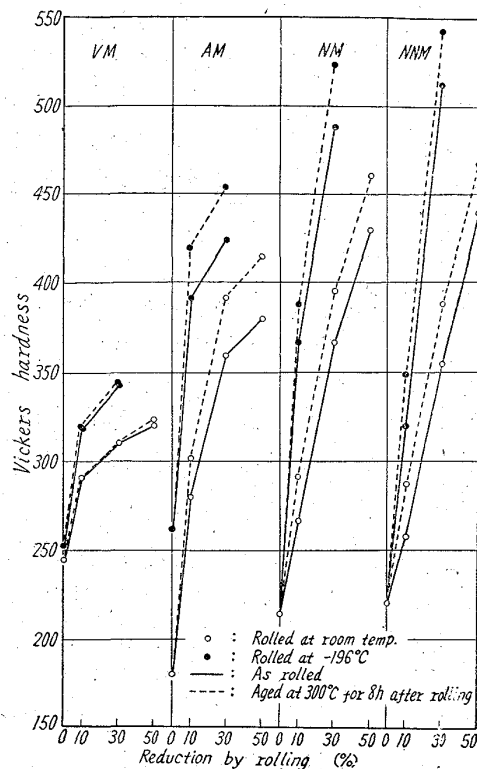


Fig. 7. Effect of cold-rolling, subzero-rolling and subsequent ageing at 300°C for 8 h on hardness of 18-8 stainless steels.

関連してまず硬度変化をしらべた。1050°C-1h 水冷試料の常温時効による硬度変化は Fig. 6(a) にみるように、AMのみ前述の等温的マルテン化によつて常温放置のみでもかなりの硬化を示したが、その他の試料は単に常温時効のみでは硬度変化はほとんど認められなかつた。また焼入試料を 300°C で時効せしめるときはAM, Nを含むNMおよびNNMのいずれもほとんど硬度変化を示さなかつた。一方 -70°C および -196°C で2hまでサブゼロ処理すると Fig. 6(b), (c) にみるように、VMおよびAMの2試料のみはマルテンサイトの生成による硬化を示し、とくに保持時間とともに若干硬度を増し等温マルテン化の傾向が認められた。次に1050°C 水冷試料に圧延加工を施すと加工硬化がきわめて顕著であり、かつ加工後 300°C で時効せしめるとVM以外はさらに若干硬度を増加し、約8h時効で Hv 30程度硬化する。Fig. 7は常温圧延あるいは -196°C サブゼロ圧延を行なつた各試料の圧延硬度、および各圧延後 300°C に8h時効せしめたときの硬度を圧延率に対して図示したものである。VMのみは圧延による硬度が他に比していちじるしく小さいが、これは1050°C水冷状態ですでに多量のマルテンサイトを含むため他試料のようなオーステナイト特有のいちじるしい加工硬化を示さ

ないのであろう。またこのVMは圧延後の 300°C 時効によつて他試料のような歪時効硬化を示さないのはCやNなどの侵入型固溶元素の含有量がいちじるしく少ないためと考えられる。これに対して他試料の圧延硬化は顕著であり、とくにNを含むNM, NNMのサブゼロ圧延による硬化は注目すべきものがある。これはオーステナイト特有の加工硬化に加えて、生成する含窒素マルテンサイトがそれ自身高い硬度をもつことにも原因するものである。しかしてこのマルテンサイト中のNは 300°C 焼戻に際しては歪時効的に働き一層の硬度増加をもたらしている。

3. 機械的性質

Fig. 8は1050°C-1h水焼入状態ならびにこれをさらに30%冷間圧延した状態についての引張試験結果である。抗張力は硬度とほぼ対応するが、AMの水焼入試料は引張試験中にマルテンサイトを多量に生成するため抗張力約 100 kg/mm^2 を示し、同じ熱処理状態のNMの 77 kg/mm^2 、またNNMの 70 kg/mm^2 に比してかなり高い。反面、伸びはN含有量の増加とともにいちじるしく大となり、NM, NNMはともに60%以上で、圧延率30%の冷間圧延を施してもVMおよびAMの1050°C水冷状態より大きな伸びを示した。これはNM, NNMともにそのオーステナイトが安定であつて、焼入

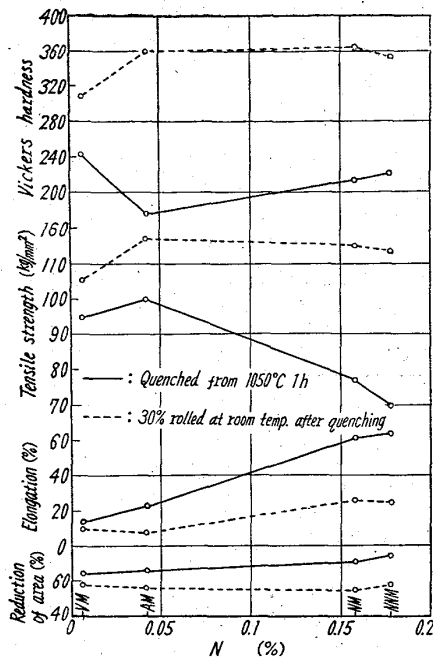


Fig. 8. Effect of nitrogen content on the room-temperature mechanical properties of 18-8 stainless steels.

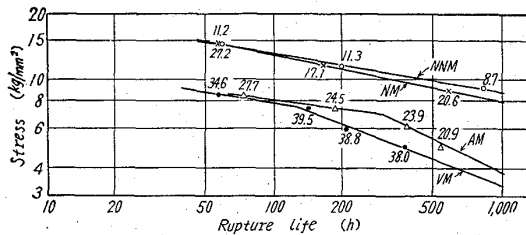


Fig. 9. Stress-rupture life curves of 18-8 stainless steels.

試料はもとより、冷間圧延試料でも多量のオーステナイトを含むためと考えられる。絞りには各試料によつてあまり変化しないが概してNの添加によつて大となり、30%の冷間圧延によつて各試料とも少しく減少した。

次に厚さ 3mm の各試料板材について平行部の巾 5 mm、標点距離 30mm の小試片をつくり、700°Cでの引張りクリープラプチャー試験を実施した。Fig. 9は応力と各試料の破断寿命との関係を図示したもので図中の数字は破断伸びを示す。Nを含有するNMおよびNNMはいちじるしく抗クリープ性が大で、両試料とも 100h ラプチャー強度は約 13kg/mm²、また 1,000h では約 8kg/mm² であるのに対し、VMおよびAMの 100h ラプチャー強度は約 8kg/mm²、また 1,000h では僅かに 3.5kg/mm² に過ぎない。このように窒素中溶解材は真空溶解材および大気中溶解材にくらべてかなり高い抗クリープ性を示し、Nの合金化が高温強度の改善にきわめて有効な働きをもつことを明らかにすることがで

きた。

IV. 結 言

18%Cr-8%Ni ステンレス鋼についてオーステナイトの安定度、圧延加工や時効による硬度変化、機械的性質などにおよぼす溶製雰囲気の影響をしらべた。その結果を要約すると

(1) 600mmHg の窒素中溶解 (記号NM) により 0.158% のNが鋼中に溶解し、また、あらかじめ0.18% Nを添加したものを同じ雰囲気中で溶製した場合 (NNM) は 0.177% のNを含む鋼を得た。

(2) 1050°C-1h オーステナイト化した場合、NMとNNMは -196°C まで冷却してもマルテン化しないが、真空溶解材 (VM) の Ms 点は約 120°C、また大気中溶解材 (AM) の Ms 点は約 0°C に認められた。また Md 点は AM では 400°C 以上、NMでは100°C 付近、NNMでは 20°C 付近にあるものと推定され、Nの存在によつてオーステナイトの安定度はいちじるしく高くなる。

(3) 1050°C-1h 溶体化焼入したAMおよびVMのオーステナイトは常温以下の温度で等温的にマルテンサイトに変態するのが認められた。とくに AM ではその Ms 点よりも高い常温 (20°C) でも顕著な等温的マルテン化を示した。

(4) 焼入状態ですでに多量のマルテンサイトを含むVMを除いては、すべての鋼が常温あるいはサブゼロ温度での圧延によつて顕著な加工硬化を示し、また圧延後 300°C で 8h 程度時効せしめるとさらに硬化する。

(5) AMの 1050°C 水冷試片は引張試験中にマルテン化して高い抗張力を示すが、N含有量が多くなるほどオーステナイトの安定度が大きくなり抗張力は低下し伸びは大となる。30%冷間圧延状態ではNMおよびNNMは抗張力がいちじるしく増加し、しかも伸びはあまり減少しない。

(6) 700°Cでの引張クリープラプチャー試験において 100h および 1000h 破断応力は窒素の添加により著しく増加する。

終りに臨み終始御懇篤な御指導を賜りました岡本正三先生に深く感謝致します。また、試料の溶製について御援助賜りました金属材料技術研究所第1部耐熱合金研究室長依田連平博士並びに同研究室の吉田平太郎氏に厚く御礼申し上げます。

(昭和36年8月寄稿)

文 献

- 1) 岡本, 田中, 佐藤: 鉄と鋼, 45 (1959), 1351
- 2) W. TOFAUTE, H. SCHOTTKY: Stahl u.

- Eisen, 14 (1940), 71
- 3) 岡本, 田中: 日本金属学会誌, 20 (1956), 285
- 4) C. H. SHIH, B. L. ABERBACH, M. COHEN: Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng., 203 (1955), 183
- 5) R. E. CECIL, J. H. HOLLOMON: Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng., 197 (1953), 685
- 6) 泉山: 日本金属学会講演概要, 昭和35年度春期 (第46回), 69
- 7) 今井, 泉山: 日本金属学会講演概要, 昭和35年度秋期 (第47回), 58
- 8) S. A. KULIN, G. R. SPEICH: Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng., 194 (1952), 258
- 9) G. V. KURDJUMOV, O. P. MAKSIMOVA: Dokl. Akad. Nauk SSSR, 61 (1948), 83; 81 (1951), 565
- 10) 小高: 日本金属学会誌, 18 (1954), 455

Cr-Ni ステンレス鋼の機械的性質におよぼす

成分および組織の影響*

(Ni, Mo の影響)

乙 黒 靖 男**・中 川 龍 一***

Effect of Composition and Structural Conditions on Mechanical Properties of Cr-Ni Stainless Steel.

(Effect of Ni and Mo)

Yasuo OTOGURO and Ryuichi NAKAGAWA

Synopsis:

This report concerned effects of Ni and Mo content on structure of Cr-Ni stainless steels, especially on the amount of δ ferrite and effects of composition and structural conditions on aging hardness, tensile strength and creep-rupture strength.

Specimens used in the experiment were 18Cr-12Ni austenitic stainless steels containing 4%, 6% and 8% Mo (M series) and 18Cr-4Ni, 18Cr-5Ni and 18Cr-6Ni martensitic stainless steels (S series).

With specimens of S series, γ phase precipitated from surrounding portion of δ ferrite and secondary ferrite precipitated in matrix during aging at 750°C. δ phase was formed from ferrite after a long-time aging. Specimens were hardened by 5 precipitation of a secondary ferrite and formation of a phase from ferrite.

With specimens of M series, 5 phase was formed quite rapidly from δ ferrite during aging at 750°C.

Tensile strength of specimens of S series depended not on Ni content but on structures.

Tensile strength was increased with raising the amount of δ ferrite and martensite at a test temperature below 500°C.

But strength of δ ferrite was lower than that of austenite above 600°C. Tensile strength of specimens of M series was increased with Mo content.

Creep rupture strength at 650°C was increased with Ni and Mo content but decreased with enhancing the solution-treatment temperature because the amount of δ ferrite was increased with raising the solution-treatment temperature.

I. 緒 言

Ni-Cr ステンレス鋼を高温から急冷した場合の組織は MAURER の組織図¹⁾, 溶着金属に対しては SCHAEFFLER

の組織図²⁾などによりよく知られている。

* 昭和36年4月本会講演大会にて発表

** 金属材料技術研究所

*** 同 工博