

- 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

このうち Cr 量の高い範囲にあらわれる δ フェライトは 900°C 以下での溶解度変化にもとづく組織変化のために、しばしば実用鋼の機械的性質、化学的性質に大きな影響をおよぼしている。

この δ フェライトは配合元素量とその出現範囲にない場合でも、凝固の際の結晶偏析により凝固組織上に出る場合が多い。またオーステナイトステンレス鋼を溶接する際溶接部の割れを防ぐため数%のフェライトを出させている。

本実験では Ni-Cr ステンレス鋼の組織におよぼす Ni, Mo 量の影響と、その際あらわれた δ フェライトの影響を調べ、あわせて高力ステンレス鋼の基礎資料をえるために、18Cr-12Ni 系に Mo を種々の量添加し、また 18Cr-8Ni 系の Ni 量を減少させ、マトリックスがオーステナイト系とマルテンサイト系について、 δ フェライト量を変化させ、顕微鏡組織の観察、X線回折による組織の決定と時効硬さ、引張り強さ、クリープ・ラプチャー強さなどの機械的性質との関連性などを調べた。

II. 試料

本実験に用いた試料の化学組成を Table 1 に示す。

Mn, Si, Cr は 2%, 1%, 18% と一定とし、S 系列については Ni を 4%, 5%, 6% 添加した。M 系列については Ni を 12% と一定にし、Mo を 4%, 6%, 8% 添加した。C は出来るだけ低く抑えた。S1~S3, M11~M13 は硬さ、顕微鏡組織用のみ、S4~S7, M14~M16 はその他の実験に使用した。

溶解は 10kg 高周波溶解炉で 6kg 溶製し、80mm ϕ \times 120mm の鑄塊とし、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 フェライト量と溶体化処理温度との関係を探るため 1100, 1150, 1200, 1250°C の 4 段階で各 1 時間行なった。

III. 実験結果および考察

a) 時効硬さ

δ フェライトから σ 相への変化は高温ほど著しいことから、時効は上記溶体化処理後 750°C で 1000 時間まで行なった。Fig. 1 に試料 S1, S3, M12 について溶体化処理温度による溶体化処理のままの硬さの変化を示す。S 系では溶体化処理温度により地の組織変化のおこる S1 は溶体化処理温度の低いほど硬さは高い。これは

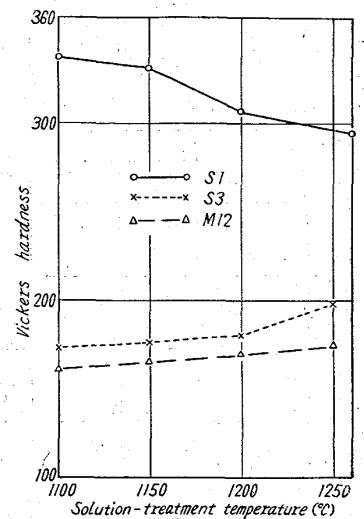


Fig. 1. As solution-treated hardness of specimens S1, S3 and M12.

溶体化処理温度の高い方がオーステナイト量が多く、マルテンサイト量とフェライト量の和が少いためであると思われる。一方 S3 のように地がほぼオーステナイトであると溶体化処理温度の高いほどフェライト量が増えるため、硬さも上昇する。

M 系では地がオーステナイト一相であるので S3 と同様に溶体化処理温度の高い程、硬さも高い。この現象は後述するように 500°C までの引張り強さと溶体化処理温度の関係と一致している。

Fig. 2 に試料 S2, S3 の時効曲線を示す。S の系列では Ni 量の少いすなわち相当量の δ フェライトを含む S1, S2 の時効曲線はほぼ同じで、 δ フェライトの減少および地の組織変化のために 30h まで硬さはやや低下し、その後 300h まで増加を続け、500h では減少している。これはおそらく二次フェライトの析出、 Cr_{23}C_6

Table 1. Chemical compositions of steels tested.

Steels	C	Si	Mn	Cr	Ni	Mo	Fe
S 1	0.033	0.99	2.02	16.55	4.10		Bal
S 2	0.035	0.99	2.00	16.11	5.11		//
S 3	0.047	0.99	2.02	16.94	5.91		//
S 4	0.031	0.56	1.63	17.57	4.09		//
S 5	0.034	0.52	2.27	17.81	5.05		//
S 6	0.034	0.52	1.77	17.51	6.19		//
S 7	0.028	0.52	1.43	17.30	5.58		//
M11	0.025	1.05	1.97	17.76	11.67	4.18	//
M12	0.053	1.19	1.96	17.25	12.20	5.07	//
M13	0.054	0.79	2.01	16.73	11.95	6.22	//
M14	0.028	0.49	1.96	16.40	11.31	3.43	//
M15	0.028	0.49	1.79	15.61	11.29	5.15	//
M16	0.028	0.46	1.43	16.50	11.15	7.41	//

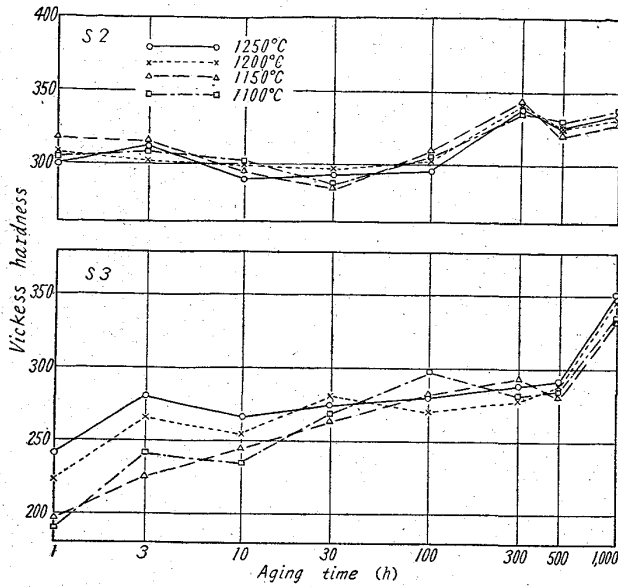


Fig. 2. Aging hardness of specimens S2 and S3.

の析出およびそれら析出物の凝集によると思われる。フェライトから σ 相への変化は比較的長時間後でないため、500 h 以前の硬さ変化には σ 相はあまり関係がないと思われる。これに反し Ni 6% を含む S3 は溶体化処理のままではほとんどオーステナイト組織のため、硬さは著しく低いが、時効中平衡組織に近づくため、地から二次フェライトを析出するため徐々に硬化する。長時間側での硬化はおそらく σ 相によるものと思われる。

M系では Fig. 3 に M13 の時効曲線を示したが、全体的な硬さは Mo 量の多いほど高いが、時効硬化はほぼ同じ傾向を示している。すなわち約 30 h から硬さは上昇し、500 h でほぼ一定となる。ただし Mo 量の少ない M11 は 1000 h 迄硬さの上昇は続いている。硬さの増加は電解残渣の X線回折の結果から Fe_2Mo , σ 相の析出

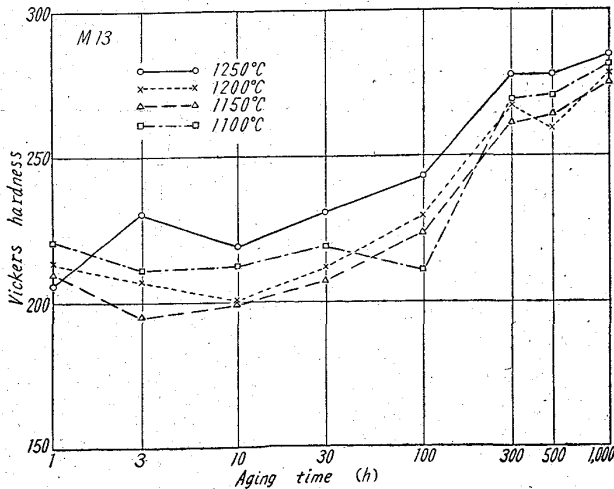


Fig. 3. Aging hardness of specimen M13.

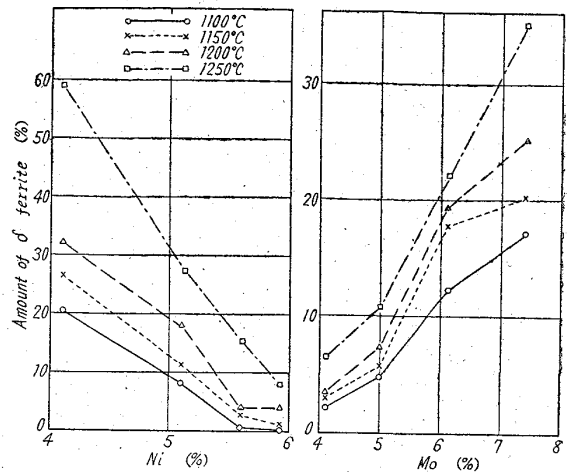


Fig. 4. Relation between the amount of δ ferrite and Ni and Mo contents.

によるものである。

b) 顕微鏡組織

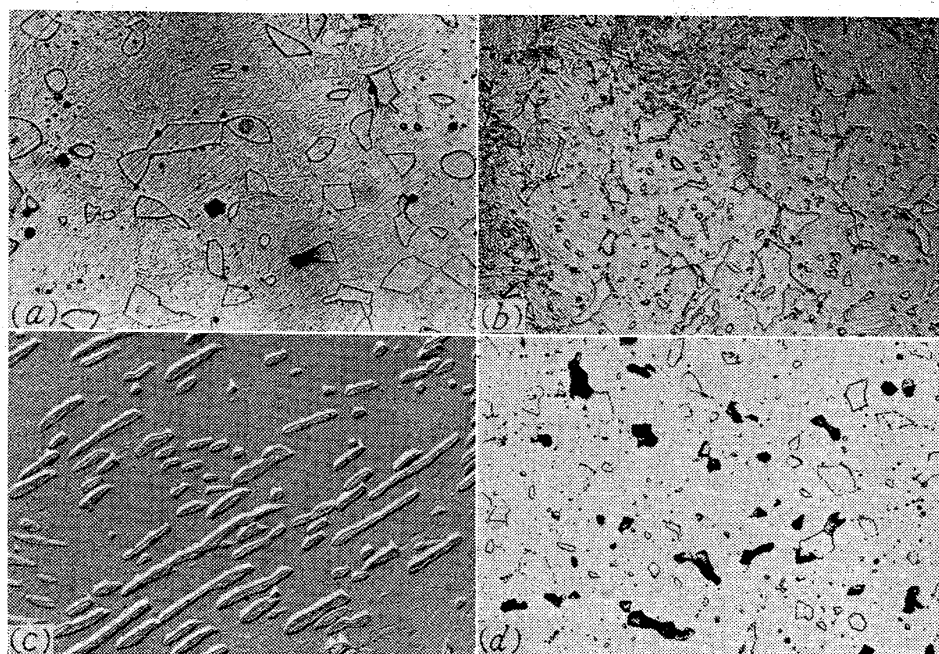
顕微鏡組織は溶体化処理のまま、750°C での時効による組織変化とを観察した。まず前記溶体化処理温度から急冷して得られた δ フェライト量を線分析法により求めた結果を Fig. 4 に示す。S系では δ フェライト量は Ni 量とともに減少し、Ni 6% では 1100°C の溶体化処理ではほとんど存在しない。一方M系では δ フェライト量は Mo 量とともに増加するが、いずれの場合もその量は溶体化処理温度とともに増加している。

S系の試料について代表的な組織を Photo. 1 に示すが溶体化処理のままでは Photo. 1(a) に示されるように δ フェライト以外は腐食されにくい。同じ試料を 750°C で 100 h 時効した組織を Photo. 1(b) に示すが δ フェライトは周囲からオーステナイトを出して減少し、地からは層状のフェライトが析出している。この層状フェライトは試料 S1, S2 ではさらに時効すると合粒して塊状になる。Photo. 1(c) に試料 S3 の 750°C 100 h 時効後の電子顕微鏡写真を示すが、溶体化処理のままではほとんどオーステナイト組織であるが、時効すると二次フェライトが層状に析出してくる。Fig. 5 に試料 S3 を板に圧延したものについて、1100°C で 1 h 溶体化処理のままその後 750°C で 100 h 時効したものの X線回折線を示すが溶体化処理のままではオーステナイトの回折線が強く、逆にフェライト(マルテンサイトと思われる)の回折線はきわめて弱い。これを時効するとオーステナイトの回折線の強度が低下し、フェライトの回折線の強度がかなり増加している。このことから時効により層状に析出するのがフェライトであることは明らかである。

S系では前述のごとく顕微鏡では地の部分の組織の判別がつきにくいので圧延した板のX線回折を行なったが Ni 4% を含む S1 ではオーステナイトの回折線はほとんど現われないので地はマルテンサイトと思われる。Ni 5% を含む S2 ではオーステナイトの回折線が僅かに現われ、S3 では Fig. 5 に示されるように逆にほとんどオーステナイトとなる。また溶体化処理温度を上げた場合は地の Ni 濃度の上昇によりオーステナイトの回折線の強度が幾分増加する。

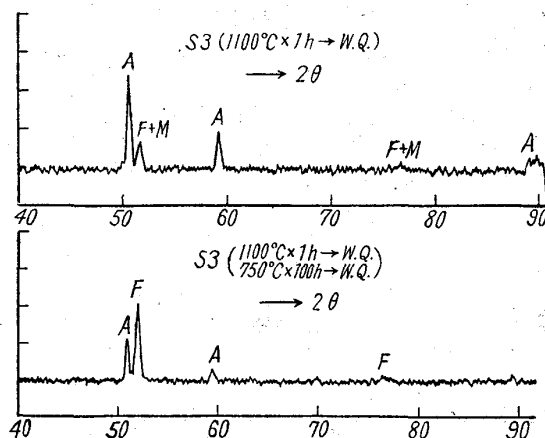
なお δ フェライトから σ 相への変化は S 系ではきわめて遅い。Photo. 1(d) に試料 S1 の 1200°C で溶体化処理後 750°C で 1000 h 時効後の組織を示すがフェライト部分の一部が黒色に腐食されている。このフェライト中の黒色部と白色部の Cr 濃度を X 線マイクロアナライザーで測定した結果、黒色部の Cr 濃度は白色部に比べ約 9% 高いことと電解残渣の X 線回折の結果からも σ 相が認められることから、 σ 相であることは確かである。この部分は改良型村上試薬で褐色に腐食される。

M系では溶体化処理のままの組織は S 系と同様であるが地は完全なオーステナイトである。試料 M13 を 1200°C で溶体化処理し 750°C で 100 h 時効後の組織を Photo. 2(a) に示す。Kuo の研究³⁾ によると δ フェライトは 900°C 以下でオーステナイトと σ 相に複雑な共析変態をすることが知られているが δ フェライトが周囲から減少し、 δ フェライトの一部が σ 相に変化しているのが観察される。試料 M13 について 750°C で 100 h



a) S2 1200°C×1h→W.Q.×500 (2/3) b) S2 1200°C×1h→W.Q. 750°C×100h→W.Q.×500 (2/3)
c) S3 1100°C×1h→W.Q. 750°C×100h→W.Q.×2400 (2/3) d) S2 1200°C×1h→W.Q. 750°C×1000h→W.Q.×500 (2/3)

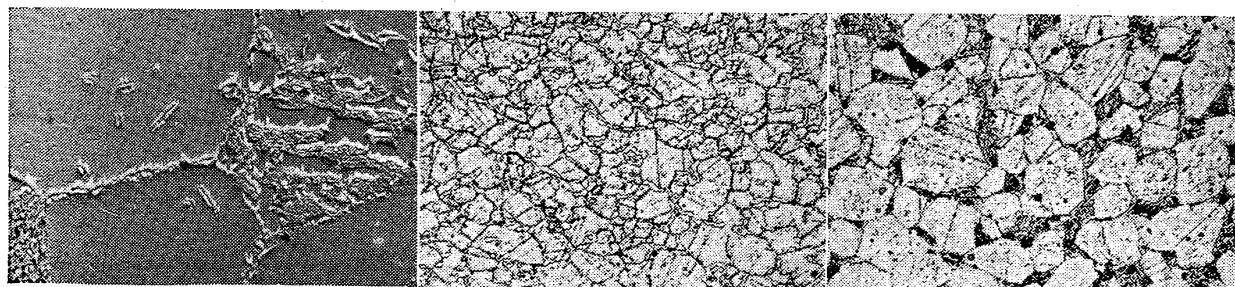
Photo. 1. Microstructures of specimens of S series.



A: Austenite F: Ferrite M: Martensite

Fig. 5. X-ray diffraction lines of specimen S3.

時効後の組織が溶体化処理温度によつて如何に変化するを示したのが Photo. 2(b), Photo. 2(c) である。1100°C で溶体化処理をした場合は δ フェライトはほと



a) 1200°C×1h→W.Q. 750°C×100h→W.Q.×2400 (3/5) b) 1100°C×1h→W.Q. 750°C×100h→W.Q.×500 (3/5) c) 1250°C×1h→W.Q. 750°C×100h→W.Q.×500 (3/5)

Photo. 2. Microstructures of specimen M13 as aged for 100 h at 750°C.

んど σ 相に変化しているが 1250°C で溶体化処理をした場合は δ フェライト部分はほぼ元の形状を留め、黒色に腐食されている。これを電子顕微鏡で観察すると Photo. 2(a) のように見える。したがって δ フェライトから σ 相への変化は溶体化処理温度の低い方が早い。

(c) 引張り強さ

引張り試験は 1100°C で溶体化処理した試料について室温, 500°C, 600°C, 700°C, 800°C で行なつた。また溶体化処理温度の影響は試験温度500°C および600°C で調べられた。

Fig. 6 に引張り強さと元素量の関係を示す。

S系では 500°C 迄は引張り強さは Ni 量とともに減少するが 600°C 以上ではほとんど変化がない。これは Ni 量の高いほどフェライトおよびマルテンサイト量の少いため500°C 附近まではフェライトあるいはマルテンサイトの方がオーステナイトより強いことを示している。600°C 以上ではその傾向は逆になると思われるが試験温度の高いこと, 変形速度の速いことなどのために差があらわれにくいと思われる。M系ではいずれの温度でも引張り強さは Mo 量とともに増加している。Mo は非

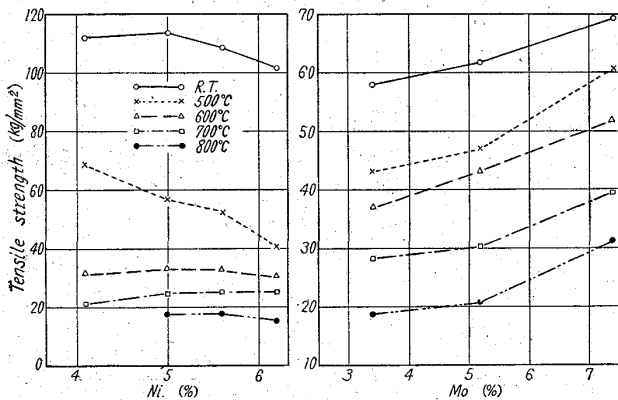


Fig. 6. Effect of Ni and Mo contents on tensile strength at various test temperatures.

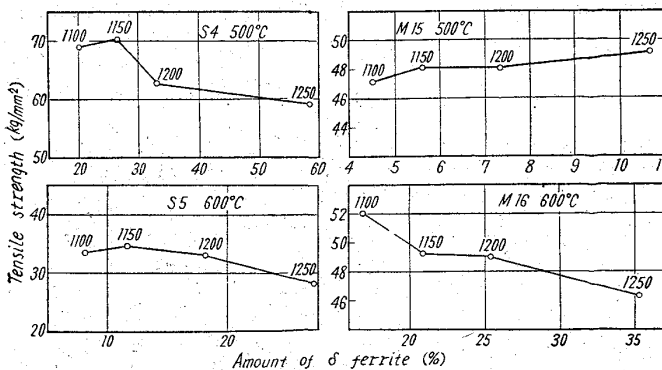


Fig. 7. Relation between the amount of δ ferrite and tensile strength at 500 and 600°C.

常に強力に高温強度を高める元素であり、フェライトの影響は Mo の影響によつて打ち消されている。Fig. 7 に溶体化処理温度を変えて δ フェライトの影響を調べた結果を示す。図中の数字は溶体化処理温度である。S系では試料 S4, S5 について, それぞれ 500°C および 600°C での δ フェライト量と引張り強さの関係を示してあるがいずれの場合も δ フェライト量すなわち溶体化処理温度とともに引張り強さは低下している。試験温度 500°C では Fig. 1 で示した硬さと溶体化処理温度との関係と同じ理由で引張り強さは溶体化処理温度とともに低下している。試験温度 600°C では後述するように δ フェライトの強度が低下するため, 引張り強さは δ フェライト量とともに低下する。

試料 S6, S7 のように溶体化処理温度による δ フェライト量の変化が少くしかも地の組織変化の少ない場合には溶体化処理温度による差があらわれにくい。

M系では試験温度 500°C では引張り強さは δ フェライトとともに増加しているが試験温度 600°C では逆に δ フェライト量とともに低下している。したがってフェライトとオーステナイトは 500°C と 600°C の間でその強度が逆になる。

(d) クリープ・ラプチャー強さ

クリープ・ラプチャー試験は 650°C で S系では 9 kg/mm², M系では 18 kg/mm² の応力で行なつた。

Fig. 8 にクリープ・ラプチャー時間と元素量との関係を示す。この場合試料は 1100°C で 1h の溶体化処理を行なつたものである。

S系では引張り試験の場合と異なり, Ni 量の多いほど著しくクリープ・ラプチャー強さは増加する。これは Ni の影響も勿論あるが, この温度では δ フェライトの強度が低いいため主に組織の影響によると考えられる。M系では明らかに Mo の影響によつて Mo 量とともにクリープ・ラプチャー強さは増加している。

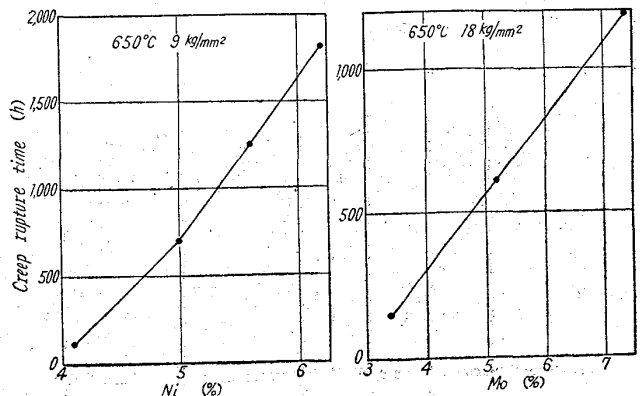


Fig. 8. Effect of Ni and Mo contents on creep rupture time at 650°C.

Fig. 9に溶体化処理温度による組織変化, すなわち主に δ フェライト量とクリープ・ラプチャー時間との関係を示す. 図中の数字は溶体化処理温度を示している. 一般的にいついづれの系でもクリープ・ラプチャー強さは δ フェライト量とともに減少している. δ フェライト量の少ないS6はPhoto. 1(c)に示したように二次フェライトが微細に析出しており, また溶体化処理温度が高い方が地のNi量が高くオーステナイトが安定であるので, 二次フェライトの析出は溶体化処理温度の高い方が遅く, かつその量も少ない. したがってS6が溶体化処理温度による δ フェライト量の変化が少いにもかかわらずクリープ・ラプチャー時間の減少が比較的大きいことから, 微細な二次フェライトの析出はクリープ・ラプチャー強さの増大に効果がある.

IV. 結 言

(1) 時効硬化はNi量を変えたS系では二次フェライトの析出と, フェライトから σ 相への変化により起るが, Mo量を変えたM系では Fe_2Mo の析出と δ フェライトから σ 相への分解により硬化する.

(2) 時効による組織変化はS系では δ フェライトが周囲から減少し, 二次フェライトがオーステナイト地から層状に析出するかあるいはマルテンサイトより変化する. フェライトから σ 相への変化は長時間後におこる. M系では δ フェライトが分解して σ 相を形成するがその変化は溶体化処理温度の低いほど速い.

(3) 引張り強さはS系ではNi量の影響は少く, 組織の影響が著しい. すなわち $500^{\circ}C$ 以下では δ フェライトあるいはマルテンサイト量の多いほど引張り強さは

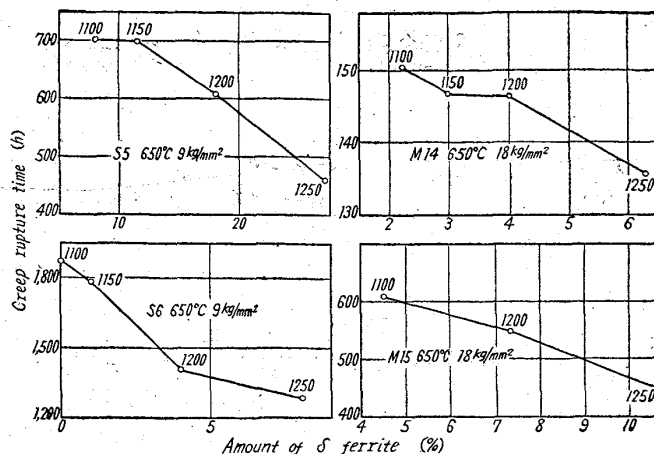


Fig. 9. Relation between the amount of δ ferrite and creep rupture time at $650^{\circ}C$.

大であるが $600^{\circ}C$ 以上では δ フェライトはオーステナイトより弱い. M系でも溶体化処理温度を変えた場合上記の関係にしたがつて引張り強さは増減するが, Mo量との関係では全ての温度でMo量とともに引張り強さは増加する.

(4) クリープ・ラプチャー強さはNi量, Mo量とともに増加するが, 溶体化処理温度が高く δ フェライト量の多いほどクリープ・ラプチャー強さは減少する.

(昭和36年10月寄稿)

文 献

- 1) A.S.T.M. Symposium on Materials for Gas Turbines, (1946), p. 52
- 2) A. L. SCHAEFFLER: Welding J., (1956) Jan., 95
- 3) K. Kuo: J. Iron & Steel Inst. (U.K.), 181 (1955), 213