

# Cr-Ni-Mn ステンレス鋼の組織および 機械的性質に関する研究\*

乙黒靖男\*\*・河部義邦\*\*・中川龍一\*\*\*

## A Study on Structures and Mechanical Properties of Cr-Ni-Mn Stainless Steels.

Yasuo OTOGURO, Yoshikuni KAWABE and Ryuichi NAKAGAWA

### Synopsis:

The effects of Mn additions on structures of Cr-Ni stainless steels are not well known yet. It has been reported that in a certain case Mn acts as a ferrite former and in another it does as an austenite former. In this report, analysis of alloying elements in phases forming Cr-Ni stainless steel was made using Electron Probe X-ray Micro analyzer in order to study the effect of Mn on the structures of Cr-Ni stainless steels and the relations between the structures and mechanical properties such as impact value, deformation resistance and hot work ability were investigated.

The following results were obtained.

- 1) The amount of  $\delta$  ferrite decreased with increasing Mn content for martensitic stainless steels but it increased with increasing Mn content for austenitic stainless steels.
- 2) Impact property was improved with increasing Mn content in the specimens as solution-treated but impact values of the specimens aged at 750°C decreased with increasing Mn content because an addition of Mn promoted the formation of  $\sigma$  phase from  $\delta$  ferrite.
- 3) Deformation resistance at high temperature increased with increasing amount of alloying elements but it decreased with increasing amount of  $\delta$  ferrite.
- 4) Hot work ability of the specimens with duplex structure was worse than that of the specimens with single phase.

It was not the amount of  $\delta$  ferrite but the duplex structure itself that had a bad influence on hot work ability.

(Received 25 Jan. 1963)

## I. 緒 言

Mn のオーステナイト生成能は Ni の約 1/2 であるといわれているが、著者らが前々報<sup>1)</sup>に報告したように 18Cr-4Ni 系に Mn を添加した場合の  $\delta$  フェライト量の変化については Ni と同じ傾向を示さず、ある Mn 量に対して最小値をとる。

K. J. IRVINE<sup>2)</sup>らが 18Cr-4Ni 系について報告した Mn の  $\delta$  フェライト量におよぼす影響、斎藤<sup>3)</sup>が AISI 309 鋼について報告したそれとを参考にして著者らはこの現象が高温で安定な相として存在するオーステナイト相が高温からの冷却に際してマルテンサイト変態をおこす基準組成の場合と、残留オーステナイトとなりオーステナイト組織を示す基準組成の場合とでは Mn の  $\delta$  フェライト量におよぼす影響が異なることによるのではないかと考えた。

本実験ではこれらの点を明らかにするために X線マイクロアナライザーを用いて 20Cr-8Ni, 18Cr-4Ni, 17Cr-2Ni 系に Mn を添加した試料について  $\delta$  フェライト相とオーステナイトあるいはマルテンサイト相中の Mn, Cr, Ni の分配を調べ、また組織と機械的性質との関係を調べるため組織の観察、時効硬さ測定、衝撃試験、熱間加工性試験などを行なった。

## II. 試 料

本実験に用いた試料の化学組成を Table 1 に示す。Si は常に 1% と一定にし、Cr, Ni は X1~3 では 20, 8% と一定にし、X4~6 については 18, 4% とし、X

\* 昭和37年10月本会講演大会にて発表

昭和38年1月25日受付

\*\* 金属材料技術研究所

\*\*\* 金属材料技術研究所, 工博

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

Steel No.	C	Si	Mn	Ni	Cr	N		Fe
						Sol	Insol	
X 1	0.023	0.95	2.97	8.02	19.58	0.0202	0.0004	Bal.
X 2	0.025	0.98	5.80	8.01	19.60	0.0205	0.0003	//
X 3	0.024	1.00	8.80	7.96	19.99	0.0225	trace	//
X 4	0.021	0.91	2.90	3.87	18.15	0.0190	0.0004	//
X 5	0.022	0.93	5.81	3.96	17.80	0.0194	trace	//
X 6	0.020	0.95	8.87	4.03	17.64	0.0209	trace	//
X 7	0.018	0.96	2.87	2.03	17.31	0.0216	0.0002	//
X 8	0.016	0.90	5.81	2.08	17.27	0.0222	0.0003	//
X 9	0.022	0.93	8.81	2.08	17.50	0.0231	0.0002	//

7~9については17, 2%と一定にした。各系列に添加したMn量は各々3, 6, 9%である。その他Cはできるだけ低く抑えた。

溶解は10kg高周波溶解炉で6kg溶製し、80mmφ×120mmの鋼塊とし、鍛造は硬さ・組織用には10mm角に、衝撃試験用には13mm角に、熱間加工性試験用には13mmφと23mmφ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の関係を調べるため、1100°C, 1150°C, 1200°C, 1250°Cの4段階で各1h行なった。

### III. 実験結果および考察

#### a) 顕微鏡組織

顕微鏡組織は前記溶体化処理のまま、750°Cでの時効による組織変化とを観察した。まず1100°Cの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. 1に示す。予想したようにマルテンサイト系である17Cr-2Ni系ではδフェライト量はMn量とともに減少しており、逆にオーステナイト系である20Cr-8Ni系では増加している。その中間の組織を有する18Cr-4Ni系では、前々報のあるMn量に対してδフェライト量が最低値という結果と異なり、比較的わずかではあるがMn量とともに増加しているが、これは本実験で添加したMn量が間隔が広がったため最低値を示す点が現われずに見掛上増加していると考えられる。18Cr-4Ni系での地の組織はMn量の多いほどオーステナイトは安定になるが、17Cr-2Ni系ではMn量9%でも相当量のマルテンサイトが存在している。この点はX線回折によっても確認されている。Photo. 1にX7, X8の1250°Cで溶体化処理を施したままの組織を示すが、X8はδフェライト粒界にわずかに針状のオーステナイトが観察される。これはMn量の少ないX7においては全く観察

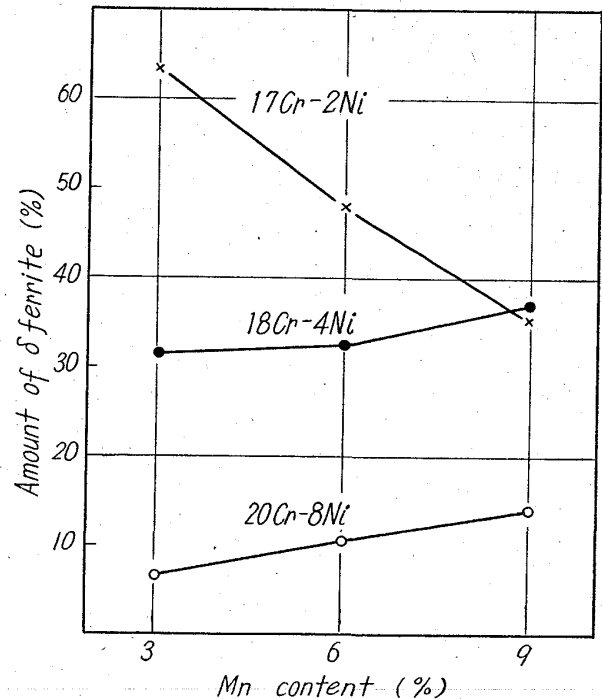


Fig. 1. Relation between the amount of  $\delta$  ferrite and Mn content in specimens as solution-treated at 1100°C.

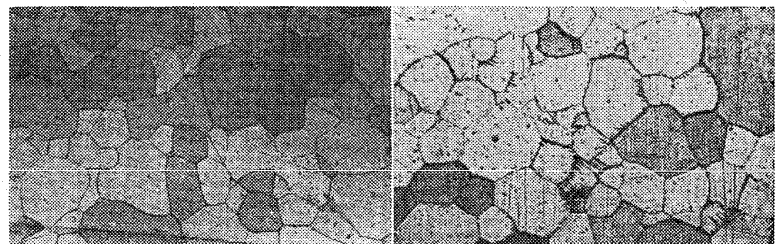


Photo. 1. Microstructures of specimens X7 and X8 as solution-treated for 1h at 1250°C.

されず、Mn量の多い試料ほど多く、またX9に若干オーステナイトの回折線が認められるのでオーステナイトであることは確かである。したがって見掛上は地がオーステナイトになる組成ではフェライト生成元素として作用し、地がマルテンサイトになる組成ではオーステナ

Table 2. Analysis of phases in the steels as solution-treated for 1 h at 1100°C.

Steel	Phase	Cr		Mn		Ni	
		C	C $\delta$ /C $\gamma$	C	C $\delta$ /C $\gamma$	C	C $\delta$ /C $\gamma$
X 1	$\delta$	26.21	1.27	2.70	0.86	4.22	0.62
	$\gamma$	20.69		3.14		6.77	
X 2	$\delta$	26.61	1.31	5.34	0.90	4.20	0.61
	$\gamma$	20.30		5.94		6.84	
X 3	$\delta$	26.70	1.31	7.58	0.88	4.25	0.63
	$\gamma$	20.43		8.61		6.77	
X 4	$\delta$	22.34	1.22	2.72	0.86	2.37	0.64
	$\gamma$	18.34		3.15		3.68	
X 5	$\delta$	22.04	1.25	5.49	0.89	2.67	0.66
	$\gamma$	17.65		6.16		4.05	
X 6	$\delta$	23.11	1.26	8.27	0.93	2.50	0.65
	$\gamma$	18.29		8.94		3.87	
X 7	$\delta$	19.56	1.16	2.71	0.90	1.40	0.71
	$\gamma$	16.87		3.00		1.97	
X 8	$\delta$	19.97	1.21	5.24	0.89	1.40	0.67
	$\gamma$	16.49		5.88		2.09	
X 9	$\delta$	21.09	1.27	7.87	0.89	1.30	0.67
	$\gamma$	16.61		8.86		1.95	

イト生成元素として作用する。

この機構を究明するため、Electron Probe X-ray Microanalyzer を用いて  $\delta$  フェライト相、オーステナイト相(マルテンサイト相を含む)中の Ni, Cr, Nn 量を定量した結果を Table 2 に示す。最初に N については  $Mn_4N$  として析出し地の N 量が減少するため  $\delta$  フェライト量が増加するという考えもあるが<sup>3)</sup>、これは 17Cr-2Ni 系における現象を説明できないことと Table 1 の N の分析結果からも Mn 量による sol. N の変化が認められないことから否定される。

次に Mn, Cr, Ni の影響から考えられる説明として次の二点を検討してみた。第一に Mn 自体が基準組成によつてオーステナイト生成元素あるいはフェライト生成元素の役割を果すか、第二に他のオーステナイト生成元素(主に Ni) またはフェライト生成元素(主に Cr) の分配が変わるのではないかということであつたが、前者については各基準組成の場合とも Mn の分配比 (C $\delta$ /C $\gamma$ ) は 1 より小さく、オーステナイト中に多く含有されており、しかも基準組成間に有意差はない。すなわち分配率からは Mn が両性的作用をしているとはいえない。後者についても Cr, Ni の分配比の Mn 含有量による推移は 20Cr-8Ni 系と 17Cr-2Ni 系では逆になつていないので分配比からは説明できない。しかしこの原因を基準組成によつて Mn の作用が逆になるという考えで説明することが本来不合理であり、いずれの場合も同じ機構で説明することが望ましい。ここで考えられる機構は若干の仮定が入り、しかも Table 2 の結果にこの考えにしたがわない値も若干あるが、各成分元素の含有量のバラツ

キ測定値、化学分析値の誤差を考慮すればほぼ妥当なものと思われる。すなわち Mn はやはり本来はオーステナイト生成元素であり、 $\delta$  フェライト量を減少するように作用する能力を有するが一方では Mn はオーステナイト中の Cr の固溶量を下げるように働くので結果として  $\delta$  フェライト量を増加する能力をも備えているわけである。前者の証拠としては主としてフェライト中の Cr 濃度が Mn 量とともに増加していることであり、後者は X 1~X 3 の結果から明らかである。ただしこの場合数値上は X 2 より X 3 の方がオーステナイト中の Cr 濃度は高くなつてはいるが、化学分析値とを比較対照すれば実質的には低下していることがわかる。そこで Mn の効果を Maurer の組織図の上で考えれば Ni と Cr の両方の作用を有しているの見掛上ベクトルの合成のようになり、ある勾配をもつて作用する。ここで Maurer の組織図に再び戻ると、オーステナイトと  $\delta$  フェライトの境界線は直線ではなく曲線を描いている。したがつて Mn の作用を示す直線の勾配にくらべて曲線の接線の勾配が小さい所では  $\delta$  フェライト量は Mn 量とともに減少し、曲線の接線の勾配の方が大きい所では逆に  $\delta$  フェライト量は Mn 量とともに増加することになる。その両方の範囲にまたがる場合は極小点を示すわけである。この Mn の作用直線と曲線の接線の勾配の一致する点がおそらく Maurer の組織図上で  $\delta$  フェライト以外の組織がマルテンサイト+オーステナイト組織とオーステナイト単相組織の境界点にほぼ相当するのではないかと考えられる。もつともこの点は存在する  $\delta$  フェライト量によつて異なり、Mn 量によつて  $\delta$  フェライト量の極小を示す

場合の Mn 量も当然その基準組成によつて異なつてくるわけである。

時効による組織変化を見ると 20Cr-8Ni 系では  $\delta$  フェライトは比較的短時間で  $\sigma$  相に分解している。18Cr-4Ni 系では Mn 量の多い X5, X6 のみ分解しており、17Cr-2Ni 系では Mn 量が最大の X9 のみ分解してい

る。1100°C で溶体化処理した試料は  $\delta$  フェライトの周囲が地に溶け込んで減少し残りの部分が  $\sigma$  相に分解しているのに対し、1250°C で溶体化処理した試料はすべて層状に分解している。

b) 時効硬さ

時効は上記溶体化処理後、750°C で 500 h まで行ないその間の適当時間ごとに硬さを測定した。まず溶体化処理状態の硬さを Fig. 2 に示す。20Cr-8Ni 系では Mn 量とともに  $\delta$  フェライト量が増加するので硬さは上昇する。また溶体化処理温度の高い方が  $\delta$  フェライト量が多いため硬さも高い。18Cr-4Ni 系では Mn 量の増加により地の組織がマルテンサイトからオーステナイトに変わり、しかも  $\delta$  フェライト量の変化が極めて小さいため硬さは急激に減少している。溶体化処理温度による影響は一定の傾向を示さず Mn 量によつて異なる。これはこの系では Mn 量によつて地の組織が変わるためで、前述の 20Cr-8Ni 系と後述する 17Cr-2Ni 系を組み合わせたものとなる。17Cr-2Ni 系では硬さはある Mn 量に対して最大値をとる。これは Mn 量の増加により  $\delta$  フェライト量が減少し、マルテンサイト量がある Mn 量にし対て最大値をとるためと思われる。また溶体化処理温度とともにマルテンサイト量は減少し、したがつて硬さも減少しているが、1250°C ではほとんど  $\delta$  フェライトだけになるので Mn 量による硬さの変化はほとんどない。

750°C での時効による硬さの変化を Fig. 3 に示す。

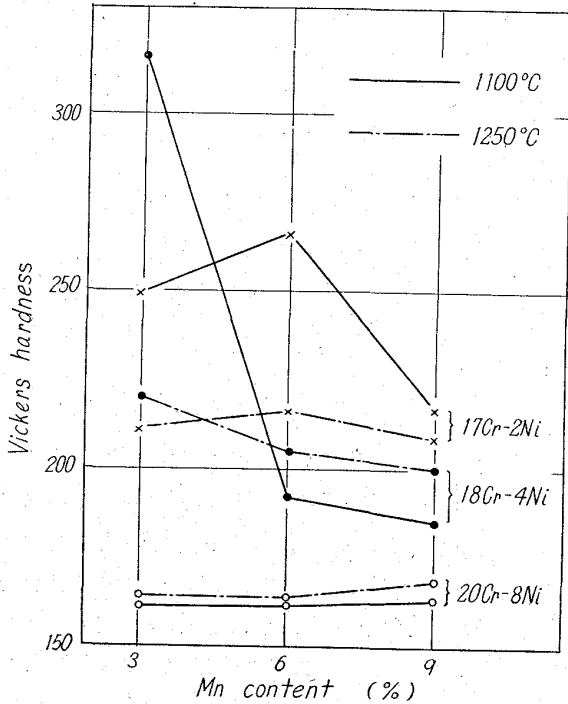


Fig. 2. Relation between as solution-treated hardness and Mn content.

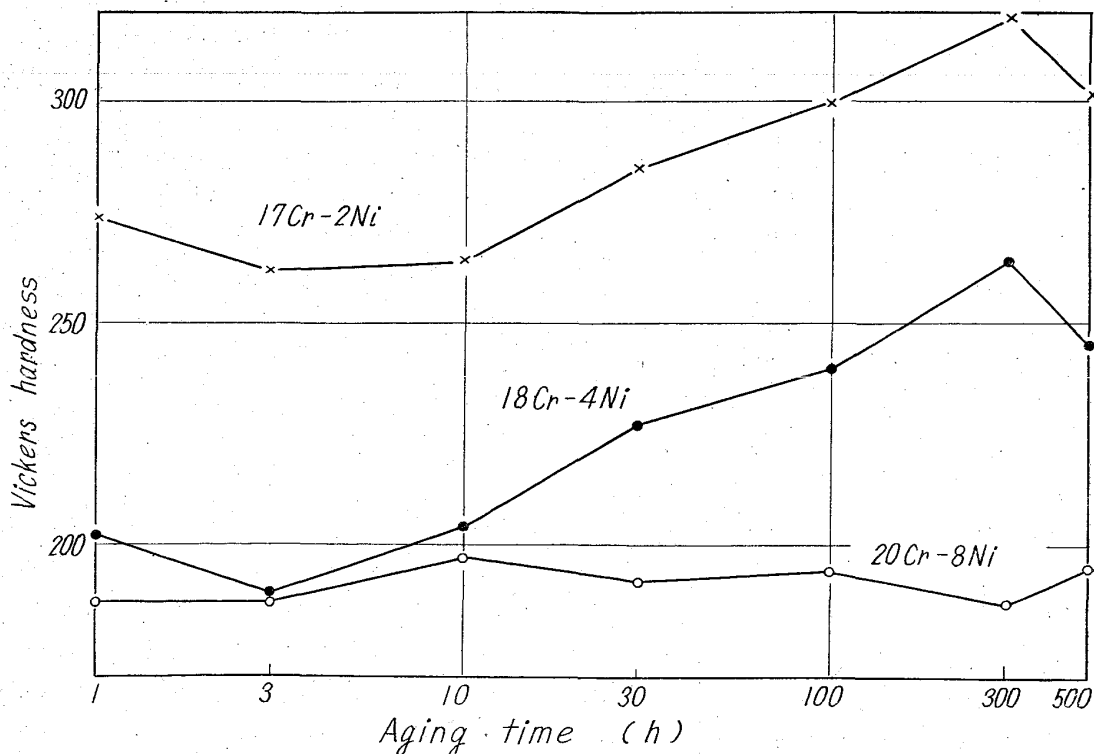


Fig. 3. As-aged hardness versus time curves of the specimens containing 6% of Mn.

20Cr-8Ni 系では溶体化処理のままに較べ、1h 時効後の硬さは高くなっているがその後の変化はほとんどない。この原因は明らかではないが $\sigma$ 相生成による硬化が $\delta$ フェライト量の減少と相殺されたかまたは1hの時効で $\sigma$ 相への変化がかなり進行しているためであろう。18Cr-4Ni 系, 17Cr-2Ni 系では時効時間とともに硬化しているが、これは $\delta$ フェライトから $\sigma$ 相への分解、時効処理後の冷却途中での残留オーステナイトのマルテンサイトへの変態、二次フェライトの析出などによるものである。

### c) 衝撃試験

衝撃試験は溶体化処理のままおよび 1100°C で溶体化処理後 750°C で 100h 時効した試料について常温で行なった。Fig. 4 に衝撃値と溶体化処理温度との関係を示したが、溶体化処理温度からの冷却の際オーステナイトが安定に存在する X3, X6 では衝撃値はある溶体化処理温度に対して最低値を示す。これは衝撃値におよぼす $\delta$ フェライトの影響が量的なものより、よむしろその形状、結晶粒度、分布状態に左右されるためと考えられる。したがって比較的少量で $\delta$ フェライトと結晶粒が比較的小さい場合には $\delta$ フェライト量とともに衝撃値は低下するがある程度以上ではほとんど量的影響がなくなるか、またはかえって増加するのではないと思われる。それに加えて溶体化処理温度の上昇にともなう $\delta$ フェライト中の Ni 量の増加による強靱化の作用も幾分あると思われる。X3 にくらべ X6 の衝撃値が幾分高いのは明らかではないが前述の $\delta$ フェライトの状態が相違しているためであろう。また当然のことながら X9 は地がマルテンサイト組織のため衝撃値は低く、溶体化処理温度の増加にともないマルテンサイト量は減少するので衝撃値は増加する。

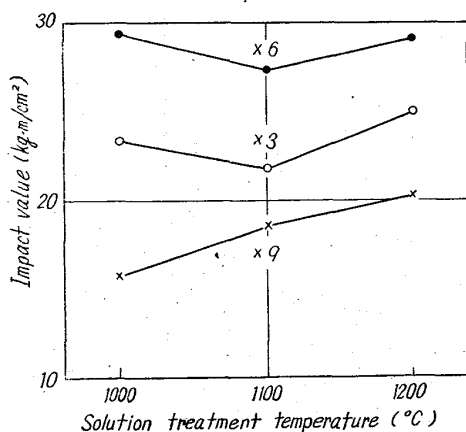


Fig. 4. Relation between Charpy impact value and solution treatment temperature.

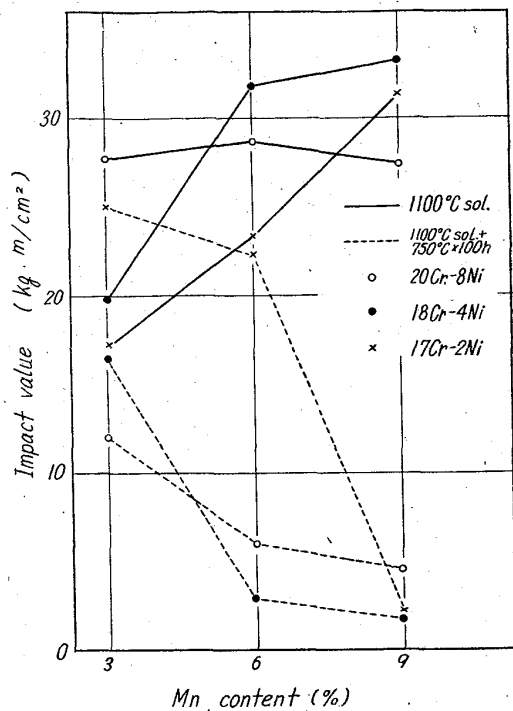


Fig. 5. Relation between Charpy impact value and Mn content.

Fig. 5 に溶体化処理のままと 100h 時効後の衝撃値と Mn 量との関係を示す。溶体化処理状態では衝撃値に大きな影響を与えるのは 18Cr-4Ni 系, 17Cr-2Ni 系から明らかなごとく地がオーステナイトかマルテンサイトかということであり、Mn の添加によりオーステナイト量が増大し、衝撃値は急激に上昇する。20Cr-8Ni 系では Mn 量増加による $\delta$ フェライト量の増加は衝撃値に明白な影響を与えない。これは Mn 量による $\delta$ フェライト量の変化の少ないことならびに Mn 量増加により強靱化されることによるものであろう。

また 20Cr-8Ni 系, 17Cr-2Ni 系の結果から $\delta$ フェライトは地がオーステナイトかマルテンサイトかにより逆の影響を与えると推察される。

750°C で 100h 時効した状態では $\delta$ フェライトから $\sigma$ 相への分解により衝撃値は急激に低下しており、しかも $\sigma$ 相は Mn 量とともに増加するので衝撃値は Mn 量とともに減少している。また試料 X7 では 100h 時効後の方が溶体化処理のままより高い衝撃値を示すのは、この組成では地はマルテンサイトのみであり、750°C で 100h の時効では $\delta$ フェライトから $\sigma$ 相への変化はおこらず、しかもマルテンサイトがフェライトに変化してフェライト量が増加するためである。

試料 X4 でも $\delta$ フェライトから $\sigma$ 相への変化はおこっていないが残留オーステナイトがマルテンサイトに変

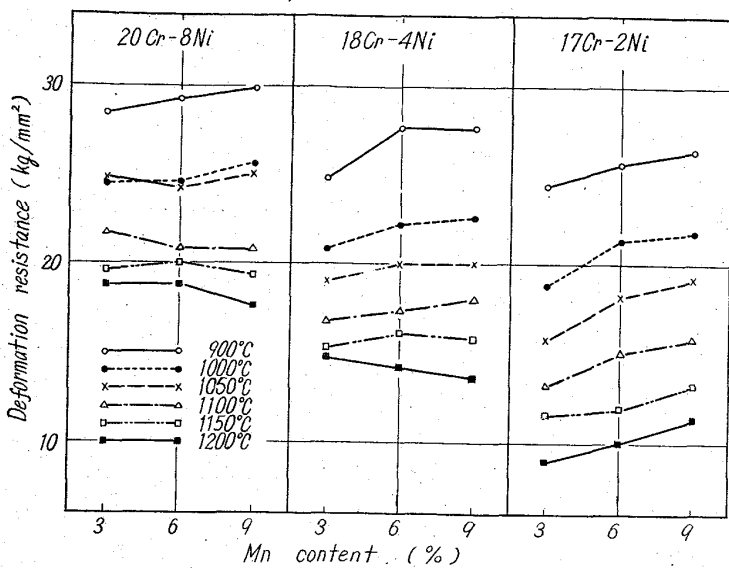


Fig. 6. Relation between deformation resistance and Mn content at various test temperatures.

態するため衝撃値はやや低下する。

d) 高温変形抵抗

高温変形抵抗は当所で試作した両ハンマー式の鍛造性試験機を用いて測定した。試験片は 10mm φ × 10mm の円柱状のものをを用い、900, 1000, 1050, 1100, 1150, 1200°C の試験温度に昇温後 20mn 均熱した後 5.38 kgm のエネルギーを与えその変形量を測定して次式から変形抵抗  $K_f$  を求めた。

$$K_f = E/V \ln h_0/h$$

V: 体積 E: エネルギー

$h_0$ : 変形前の高さ h: 変形後の高さ

その結果を Fig. 6 に示す。変形抵抗は試験温度の上昇につれて減少し、また合金量につれて増加している。すなわち 17Cr-2Ni 系が最も低く、20Cr-8Ni 系が最も高い。また組織的にはオーステナイト相の方が δ フェライトよりも変形抵抗は大である。

20Cr-8Ni 系については試験温度 1050°C までは Mn 量とともに変形抵抗は増加するが 1100°C 以上では減少している。

これは温度の低い所では相による変形抵抗の差が小さく、δ フェライト量の影響より Mn 量の影響が強くなるためであり、1100°C 以上では Mn 量の影響より δ フェライト量の影響が大きいためである。18Cr-4Ni 系では 1150°C までは Mn 量とともに変形抵抗は増大しており、1200°C で初めて Mn 量とともに

低下している。この系では Mn 量による δ フェライト量の差が少ないので Mn の影響が 20Cr-8Ni 系よりさらに高温まで働いているからである。17Cr-2Ni 系では Mn 量とともに δ フェライト量が減少しているため両者の影響が重なって作用しており、最もいちじるしく Mn の影響が表われている。また試験温度による変形抵抗の違いは合金元素量の少ない 17Cr-2Ni 系が最も大きいこれは温度による δ フェライト量の変化が最も大きいためである。

e) 高温振り試験

上述の変形抵抗と変形能の間には相関々係は少なく、高温加工性を調べるには高温振り試験が最も適しているといわれている。振り試験は平行部径 8mm φ 長さ 40mm の試験片を用い、900, 1000, 1050, 1100, 1150, 1200, 1250°C の試験温度で昇温後 20mn 保持した後行な

った。回転速度は 160 rpm で破断までの回転数のみを測定した。Fig. 7 に各系における温度と捻り回数との関係を示す。

各系とも Mn 量の相違による δ フェライト量の違いは破断までの捻り回数に明らかな差異を示さない。したがって二相組織であること自体が非常に重要であり、加工性に悪影響をおよぼすが<sup>45)</sup>、量的なことはこの程度の差ではたいして問題にならないようである。また 900~1050°C の試験温度範囲では 20Cr-8Ni 系, 18Cr-4Ni 系, 17Cr-2Ni 系の間ほとんど差がなく、また Mn 量による δ フェライト量の差が大きい 17Cr-2Ni 系でも

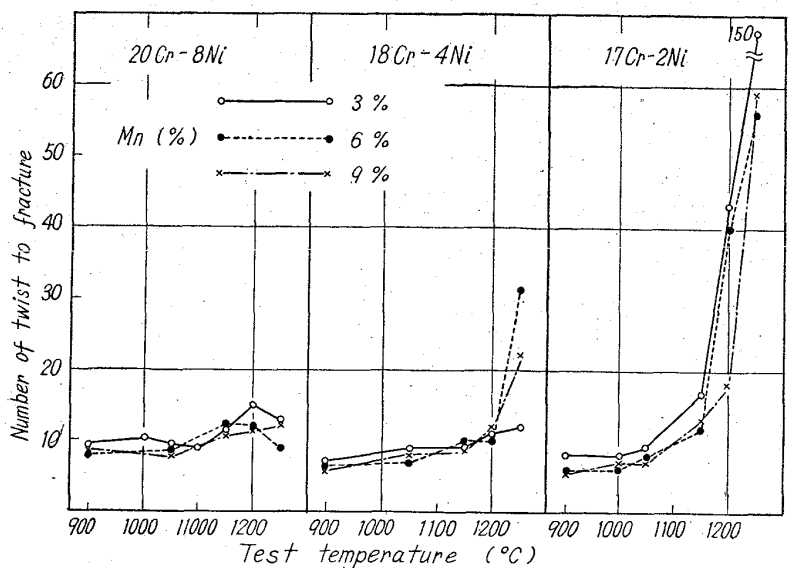


Fig. 7. Relation between number of twists to fracture and test temperature.

試料間の差が見られないことから成分組成にほとんど関係がない。

20Cr-8Ni 系では約 1200°C でオーステナイト鋼特有の peak を示すようである<sup>5)</sup>。また 18Cr-4Ni 系, 17Cr-2Ni 系では試験温度の上昇につれ組織中の  $\delta$  フェライト量がいちじるしく増加し, 特にその傾向は 17Cr-2Ni 系でいちじるしく, 1250°C ではほぼ  $\delta$  フェライトのみとなる。そのように  $\delta$  フェライトが組織の大部分を占めるようになる 1250°C では破断までの捻回数急激に上昇する。20Cr-8Ni 系では 1250°C では 1200°C にくらべ捻回数はやや減少しているがこれは温度の影響によるものではなく組織的なもの, すなわち  $\delta$  フェライト量の増加がかなりいちじるしいためと考えられる。20Cr-8Ni 系と 18Cr-4Ni 系との比較からオーステナイトに  $\delta$  フェライトが混在している場合と  $\delta$  フェライトが大半を占めており, そこにオーステナイトが混在するような場合とでは同じ二相組織でも加工性におよぼす影響が異なっており後者の場合にはその影響が極めて小さいようである。純粋にフェライト系とオーステナイト系を比較した場合にはフェライト系の方がいちじるしく捻回数は大であり, 加工性の良いことを示すがそこにオーステナイトが混在するのはあまり問題にならないが, 捻回数の低いオーステナイトが二相組織になるのは好ましくないようである。

しかし実際問題としてはフェライト系ステンレス鋼も熱間加工時にしばしば疵の発生することが経験されているので一概に捻回数から加工性を判定するのも鋼種によつては危険があるかも知れないが, 二相組織の問題はオーステナイト系においていちじるしいと考えられる。

#### IV. 結 言

i) 高温からの急冷組織が  $\delta$  フェライト, オーステナイト, マルテンサイト, または  $\delta$  フェライト, マルテンサイトとなる基準組成を有する 17Cr-2Ni 系では  $\delta$  フェライト量は Mn 量とともに減少し,  $\delta$  フェライト, オーステナイト組織となる基準組成の場合は Mn 量とともに  $\delta$  フェライト量は増加する。これはオーステナイト生成元素である Mn が一方ではオーステナイト中の Cr 固溶量を下げることによりフェライト生成元素として働くためである。

ii) 衝撃値は Mn 添加によりオーステナイト組織が安定になることにより改善されるが,  $\delta$  フェライトから  $\sigma$  相への変化は Mn により促進されるため時効後の衝撃値は Mn 量とともに減少する。

iii) 高温変形抵抗は合金元素量とともに増大するが  $\delta$  フェライト量の増加にともない減少する。

iv) 熱間加工性は  $\delta$  フェライトの存在により劣化するがこれは二相組織になること自体が有害となるため,  $\delta$  フェライト量にはあまり関係しない。ただし  $\delta$  フェライトが組織の大半を占めるようになった場合は捻回数はいちじるしく増大する。

#### 文 献

- 1) 乙黒, 河部, 中川: 鉄と鋼, 48(1962)14, p. 1759
- 2) K. J. IRVINE, D. T. LLEWELLYN  
F. B. PICKERING: J. Iron & Steel Inst.  
(U.K.), (1959) July, p. 218
- 3) 斎藤(弥): 日本金属学会講演概要49回(1961),  
p. 58
- 4) F. BLOOM, W. CLARK, Jr. P. JENNINGS:  
Metal Progress, 9 (1951) Feb. p. 250
- 5) 森島: 鉄と鋼, 44 (1958) 5, p. 556
- 6) 塚本, 鈴木: 鉄と鋼, 47 (1961) 14, p. 1892
- 7) 塚本, 鈴木: 鉄と鋼, 47 (1961) 11, p. 1602