

(11) オーステナイト域の生長は黒鉛の溶解析出による生長機構によつてよく説明し得る。

V. 補 遺

オーステナイト域の生長は真空、アルゴンガス中においてもおこる。Fig. 11 はその一例で炭素 3.4%、珪素 1.7% の鼠鑄鉄の生長である。測定はまえの実験とは別に川鉄製熱膨張記録装置によつた¹⁴⁾。

最後にこの研究は北海道立工業試験場において行なつたことを付記し、関係者に深甚なる謝意を表します。

文 献

- 1) 菊田：東北理科報告 (1922) 11 April 1~17
- 2) 沢村：鉄と鋼, 23 (1937) 9, p. 863
- 3) 大河内：東大工紀要, 13*3 (1920) 2
- 4) 長岡：鉄と鋼, 39 (1953) 11, p. 1250
- 5) 長岡：鉄と鋼, 44 (1958) 3, p. 362
- 6) 長岡：鑄物, 34 (1962) 5, p. 380
- 7) J. J. GRANT: Foundry Trade J., 3 (1953) 9, p. 281
- 8) M. M. HALLET: J. Iron & Steel Inst. (U. K.), 170 (1952) p. 321
- 9) 森田：鑄物, 27 (1955) 4, p. 307
- 10) 長岡, 萩原：鉄と鋼, 46 (1960) 10, p. 1310
- 11) 長岡：鑄物, 34 (1962) 9, p. 54

オーステナイト+フェライト系ステンレス鋼の 諸性質におよぼす成分および組織の影響*

井上 繁 弘**・土 屋 隆***

Effects of Chemical Compositions and Structural Condition on Properties of Austenitic and Ferritic Cast Stainless Steels.

Shigehiro INOUE and Takashi TSUCHIYA

Synopsis:

Cast 18-8 stainless steels normally contain δ -ferrite, the amount of which depends mainly on the chemical composition.

In this report, the effects of various alloying elements on the amount of ferrite and on the properties of the steels investigated by tensile, microscopic and corrosion tests were investigated with the following results.

(1) The strength of the cast steels increased in proportion to the amount of ferrite in austenite, but the elongation lowered inversely.

(2) For the same amount of ferrite, the alloying elements Si, Mn and Mo strengthened the cast steels in that order.

(3) The corrosion resistance was not affected by the amount of ferrite, but it was vastly dependent on the variation and content of alloying elements.

(4) No definite relation was observed between mechanical properties at 800°C and the amount of ferrite.

(Received 21 Aug. 1963)

I. 緒 言

18-8 系ステンレス鋼は凝固の際、柱状晶の発達にともない偏析を生じ易く、 δ -フェライトが残留し、オーステナイト+フェライト組織となる。

鍛造材の場合には、フェライト量の多いことは熱間加工性を劣下させる原因となるが、鑄物の場合には、このフェライトが hot tear などの防止に役立つている。したがって ACI 規格では 18-8 ステンレス鋼はその成分規格範囲でフェライト相を 0~15% 含有するのが普

通であると述べられている¹⁾。一般にフェライト量が増加すると冷間強度が増加し、靱性が低下すると云われており²⁾、オーステナイト+フェライト型でその両者の性質の差を利用した高張カステンレス鋼もある³⁾。一方オーステナイト系ステンレス鋼中のフェライト相は強い腐食剤の場合には局部電池作用を高めて一般に腐食度⁴⁾

* 昭和37年10月本会講演大会にて発表
昭和38年8月21日受付

** 太平金属工業株式会社, 工博

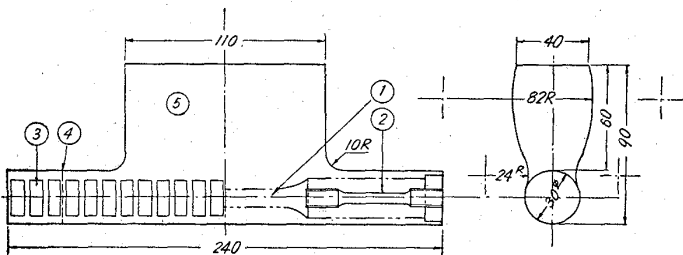
*** 大平金属工業株式会社

を増すが、カーバイドはフェライト相中に析出し易いので粒界腐食を軽減し、有利な影響をもっていると報告されている。しかし組成元素の種類や量がちがっても組合せの仕方によって同一組織のオーステナイト+フェライト組織になり、この場合上記の結論がどうなるかがはっきりしていないようである。

したがって本実験では 20% Cr-9% Ni を中心として各組成元素の種類およびその量を変え、そのフェライト形成に対する役割を SCHÄFFLER の組織図と比較検討し更にその機械的性質、耐食性におよぼす影響を調べた。

II. 試料および実験方法

試料は 100 kg 高周波誘導炉で溶製し、順次変動成分を添加していつて、Fig. 1 のごとく鋳塊に鋳造した。なお鋳造の際には各鋼種とも湯流れ状態がこの鋳型に適切な注湯温度を選んだ。試料の化学成分を Table 1 に示す。変動成分にはオーステナイト系ステンレス鋼の基本



- ① Tensile specimen at R.T.
- ② Tensile specimen at elevated temperature
- ③ Corrosion specimen
- ④ Micrography specimen

Fig. 1. Test block for specimen.

成分である Ni, Cr, Mn, Si, Mo とした。全試料について 1100°C × 2hr → 水冷処理を行ない、各試験片を Fig. 1 に示すような位置から採取した。

フェライト量を磁氣的に測定する場合、鋳物では冷却方向および冷却速度のちがいによるフェライト相の形状の不同のため反磁場係数が変化すること、またフェライトと構成元素の変動により導磁率が変化することなどがあるので、本実験ではフェライト量の測定は組織中のフェライト相の多少に応じて適当な視野になるような倍率にして手札版に引伸し、線分析法によつて求めた。線分析は等間隔に長さ 100 mm の線を一視野中に 20 本引き、製図用デバイダーを用いて測定した。この場合の誤差は絶対値で ±2% 程度であつた。なお同一鋼種内での位置および検鏡面内でのフェライト量の差は、測定誤差範囲内で一致したので端部より 30 mm の個所を代表測定面とした。

常温引張試験には JIS 4 号試験片、800°C 高温引張には 6 mm φ × 25 mm G. L. の試験片を用いた。

腐食試験は 5 wt% H₂SO₄ 沸騰 6 hr および 1 wt% HCl 沸騰 6 hr で行なつた。検鏡のため試料を 10% クロム酸水溶液で電解エッチしたが、フェライト量の増加につれてエッチング時間が短くなる傾向があつた。

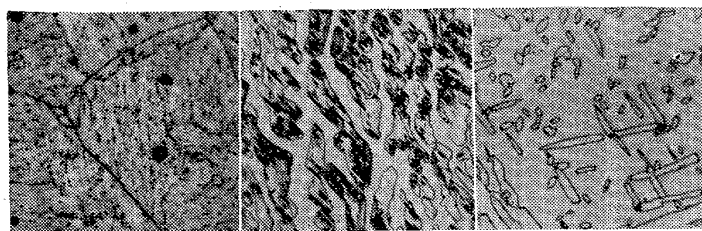
III. 実験結果および考察

1. 顕微鏡組織とフェライト量

Ni: 5% の試料 No. 11~13 の顕微鏡組織を Photo. 1 に示す。

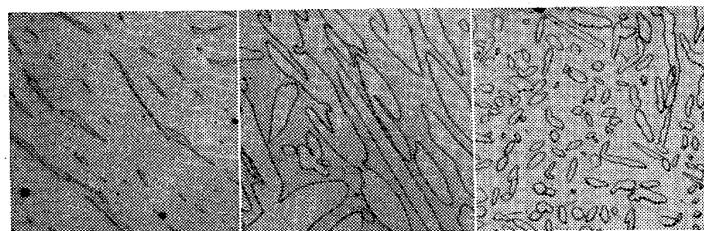
Table 1. Chemical composition of specimens.

	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo
No. 11	0.03	0.88	0.79	0.008	0.011	5.17	14.75	
12	0.03	0.83	0.89	0.010	0.012	5.43	19.88	
13	0.03	0.83	0.81	0.011	0.013	5.50	24.72	
21	0.04	0.98	0.84	0.010	0.013	9.00	19.67	
22	0.05	0.95	0.82	0.010	0.012	9.28	24.32	
23	0.05	0.93	0.83	0.008	0.011	9.37	29.79	
31	0.04	1.03	0.86	0.010	0.012	14.80	24.93	
32	0.04	0.97	0.86	0.013	0.013	15.09	29.02	
33	0.04	0.98	0.84	0.015	0.012	14.78	34.10	
41	0.05	0.88	0.83	0.013	0.016	8.98	20.67	2.56
42	0.05	0.85	0.83	0.014	0.017	8.91	20.78	3.90
43	0.05	0.84	0.74	0.013	0.015	9.36	20.64	5.60
44	0.06	0.83	0.80	0.012	0.013	8.99	20.82	7.08
51	0.04	0.98	1.87	0.012	0.014	8.95	19.99	
52	0.06	0.93	3.09	0.012	0.018	9.03	19.87	
53	0.04	0.93	4.18	0.014	0.014	9.22	19.86	
54	0.05	0.86	5.50	0.013	0.016	8.81	19.61	
61	0.04	2.00	1.02	0.012	0.017	8.97	19.86	
62	0.05	3.36	0.98	0.010	0.015	8.91	19.75	
63	0.04	4.53	1.00	0.011	0.014	9.01	19.63	
64	0.04	5.84	0.98	0.012	0.017	8.62	19.25	



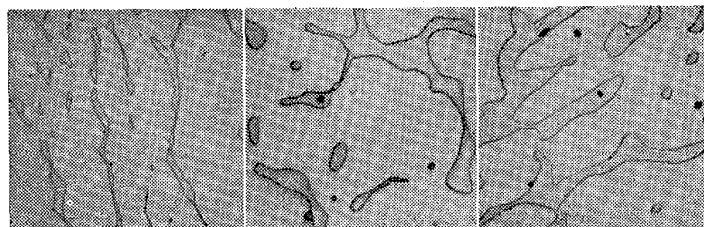
No. 11 (Cr: 14.75%) No. 12 (Cr: 19.88%) No. 13 (Cr: 24.72%)
×550 (1/2)

Photo. 1 (Ni: ~5%)



No. 21 (Cr: 19.67%) No. 22 (Cr: 24.32%) No. 23 (Cr: 29.79%)
×550 (1/2)

Photo. 2. (Ni: ~9%)



No. 51 (Mn: 1.87%) No. 52 (Mn: 3.09%) No. 54 (Mn: 5.50%)
×550 (1/2)

Photo. 3

Cr: 15% ではオーステナイトマルテンサイト組織であり、僅かにフェライトが存在する。Crが20%になるとフェライト領域が拡大し、樹枝状にオーステナイト+一部マルテンサイト相が出ている。さらにCrを25%にするとマルテンサイトは認められず、オーステナイトもずつと少なくなる。

Ni: 9% の試料 No. 21~23 の顕微鏡組織を Photo. 2 に示す。

いずれもオーステナイトフェライト組織でCrが多くなるとフェライト相が多くなる。Photo. 1, 2 で黒ずんでいる相がフェライトである。また Ni: 15% の試料

No. 31~33 も Photo. 2 と同じような組織で、Crが多くなるとフェライト相が多くなる。Mo, Si を添加した試料 No. 41~44, 61~64 も Photo. 2 と同じ傾向を示し、各添加量が多くなるとフェライト相が多くなる。

しかし Photo. 3 に示すように、Mn 添加の試料 No. 51~54 では、Mn が多くなつてもあまり組織に変化が認められない。

上記のフェライト量の測定結果とシェフラー状態図に基き化学成分値よりフェライト量を算出した結果を Table 2 に示す。全体的にみて、実測値と計算値の間にはかなりのバラツキがみられた。

Cr, Ni を変動させた場合、Ni: 9% 以下では実測値は計算値に比べて小さく、Ni が 15% になるとその反対になる傾向がある。

Mo 添加の試料 No. 41~44 は実測値とよく一致した。

Mn の場合は添加量が増加するにつれてシェフラーの状態図からすれば、フェライト相が減少することになっているが、本実験の場合には Mn: 3% 以上では殆どフェライト量に変化が認められなかった。Mn は元来オーステナイト生成元素と云われているが、他の生成元素に比べて異常な挙動をすることも知られている⁹⁾。本実験の場合には Mn 添加によつてオーステナイト生成元素である窒素の含有量が変動することも考えられたので、窒素の分析値を求め

Table 3 に示した。この値からすれば窒素は Mn 含有量に比例して増加しているため、窒素が固溶されたとすれば Mn は逆にフェライト生成元素ではないかと考えられるが、この分析値は必ずしも固溶した窒素のみを示した値でないのではつきりしない。したがつて本実験の場合、この Mn の異常性について次の三点が考えられる。

- 1) 添加した Mn が窒化物となり、オーステナイト生成に寄与する Mn すなわち、固溶した Mn が減少した。
- 2) オーステナイト生成元素としての Ni 当量がシェフ

Table 2. Ferrite content of specimens.

No.	11	12	13	21	22	23	31	32	33	41	42
Measured content	1	38	86	9	33	61	16	36	53	29	44
*Estimated content	8	45	80~90	15	35	75	10	20	50	30	45
No.	43	44	51	52	53	54	61	62	63	64	
Measured content	51	59	15	11	12	17	12	26	53	82	
*Estimated content	50	60	15	8	7	6	25	30	48	65	

* Estimated from Schaefflers diagram.

Table 3. N Contents of specimens Nos. 51~54.

No.	51	52	53	54
N content	0.010	0.012	0.019	0.024

ラーが示した 0.5 よりずつと小さい。3) さらに基本的には、Mn が 3% 以上になるとオーステナイト生成元素とは考えられない。

Si はフェライト生成元素であるので含有量とともに、フェライトが増加するが、Si 量が多くなると、実測値は計算値より非常に大きくなる。シェフラーによる Cr 当量の計算では $Cr\% = 1.5 Si\%$ であるが、本実験の場合 Si の係数を 2.5 とすると実測値とよく一致する。

2. 常温機械的性質

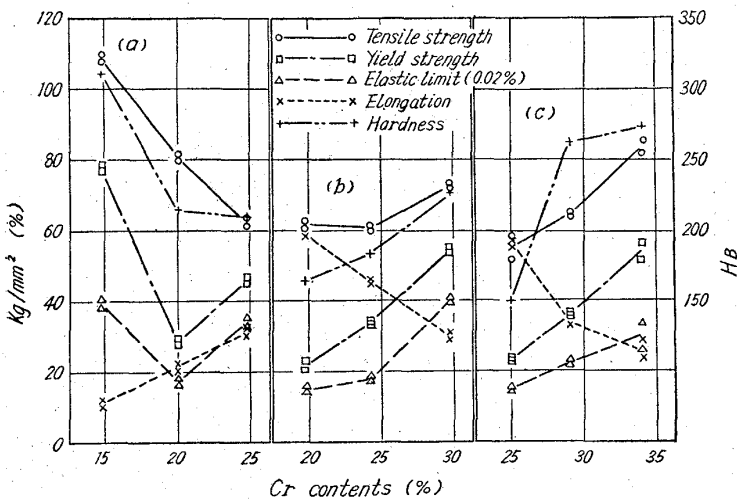


Fig. 2. Effect of Cr contents on the mechanical properties of (a) 5% Ni-steels, (b) 9% Ni-steels and (c) 15% Ni-steels.

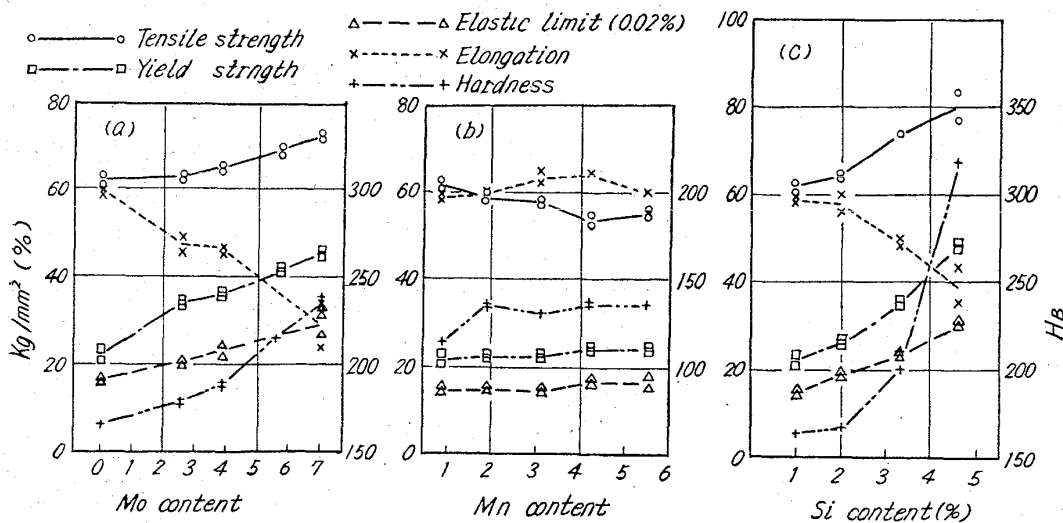


Fig. 3. Effect of (a) Mo, (b) Mn and (c) Si contents of 20% Cr-9% Ni cast stainless steels.

i) 機械的性質におよぼす成分の影響

Ni : 5% に Cr を添加した場合の機械的性質を Fig. 2-a に示す。Cr : 15% ではほとんどマルテンサイト組織であるので引張強さ、耐力、弾性限が高く、伸びが小さい。Cr が 20% になりフェライト相が現われ、マルテンサイト相が減少すると耐力、弾性限は下り、ほぼ 20% Cr-9% Ni 鋼の値に近くなる。さらに Cr が 25% になり、もつとフェライト相が増加すると耐力、弾性限ともに若干増加する。しかし引張強さ、硬さは Cr 量が増加するにつれて低下し、伸びは上昇する。

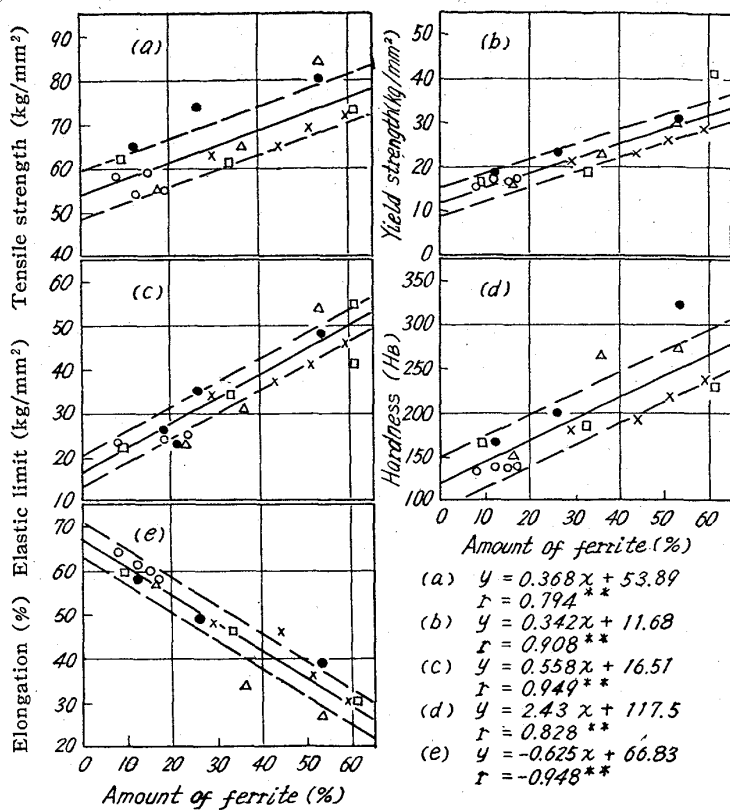
Ni : 9%, 15% に Cr を添加していった場合の機械的性質を Fig. 2-b, c. に示す。両図とも Cr 量の増加、すなわちフェライト量の増加につれて、引張強さ、耐力、弾性限、硬さは増加し、伸びは低下する。

次に 20%Cr-9%Ni を基本成分として Mo, Mn, Si をそれぞれ添加した場合の機械的性質を Fig. 3-a, b, c に示す。Fig. 3-a, c の Mo, Si 添加の場合には Fig. 2 b-c と同様に添加量の増加、すなわちフェライト量の増加につれて引張強さ、耐力、弾性限、硬さは増加し、伸びは低下する。しかし Fig. 3-b の Mn を添加した場合には、各性質とも添加量によつて変化しない。これは Mn 添加の場合フェライト量がこの実験範囲で変わらないこととよく一致している。

ii) フェライト量と機械的性質の関係

i) の結果から、マルテンサイト組織の現われている試料を除くと、機械的強度はフェライト量の増加につれて増大するが、伸びは反対に

低下することがわかった。そこでマルテンサイト組織の現われている試料の値を除いて、各成分に関係なく i) で求めた 15 試料の引張強さ、耐力、弾性限、硬さ、伸びをフェライト量の函数として plott してみると Fig. 4-a, b, c, d, e のごとくになった。なお図中



□ No. 21~23, △ No. 31~33, × No. 41~44, ○ No. 51~54, ● No. 61~64

Fig. 4. Relation between the amount of ferrite and the mechanical properties of austenitic+ferritic cast stainless steels.

の破線の中に入る点は直線の周辺分布が正規分布として約 65% である。 $r(15, 0.01) = 0.606$ であるから相関係数の値はすべて高度に有意である。すなわち機械的性質はフェライト量と直線関係にあるといえる。引張強さ、硬さの相関係数がやや低いが、その理由としては、前者については引張強さは破断前の断面積の変化が加味されていないため真の引張破断応力を示すものではないことによるものと考えられ、また後者については物理的な意義が明確でないことによるものと思われる。

前述したように、成分のいかんを問わず、オーステナイト+フェライト組織のステンレス鋼の機械的性質は第一次的にフェライト量と直線関係があることがわかった。

しかしこの関係内で同一フェライト量でも組成元素によつて機械的性質に差があるかを 20%Cr-9%Ni 鋼を基本成分として Mo, Mn, Si の各元素を添加した試料について調べた。測定したフェライト量は 0~60% の範囲であつたので、その中間の 30% フェライト量の点を基準として回帰線を回転させて、横軸に平行にし、この時の値を 30% 修正値として各成分ごとの 95% 母平均推定区間を求め Fig. 5 に示した。

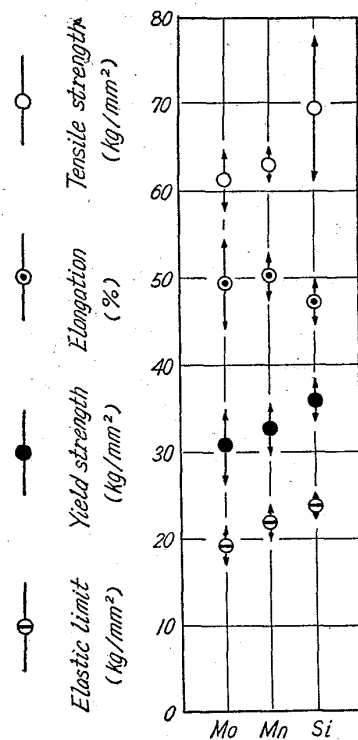


Fig. 5. Relation between confidence limits of mechanical properties and alloying elements.

20%Cr-9%Ni ステンレス鋼に他の元素を添加した場合に、この図から同一フェライト量でも弾性限は明らかに $Si > Mn > Mo$ の順になつている。その他の性質はデータ数が少ないため母平均推定区間も広く断定できないが、引張強さ、耐力は弾性限と同様に $Si > Mn > Mo$ の傾向があり、伸びはその逆の傾向を示している。

機械的強度がフェライト量の増加につれて直線的に増大するのは、常温ではフェライト相がオーステナイト相よりも耐力などが高く、オーステナイト相が加工によつて変形してもフェライト相でその変形が阻止されることによるものと考えられる。すなわち、両相の結晶構造の差による変形抵抗のちがいが最も大きな役割を演じており、一次的に成分変動に関係なくフェライト量に比例していることがいえる。二次的な各成分による偏差はオーステナイト、フェライトの組成元素のちがいおよび両相間の組成元素の分配率のちがいによつて、両相の変形および変形阻止の現象がいくらかちがうためであると考えられる。

3. 高温短時間機械的性質

前述したごとく、常温ではフェライトの強度が高いのでオーステナイト+フェライト鋼の強度はフェライト

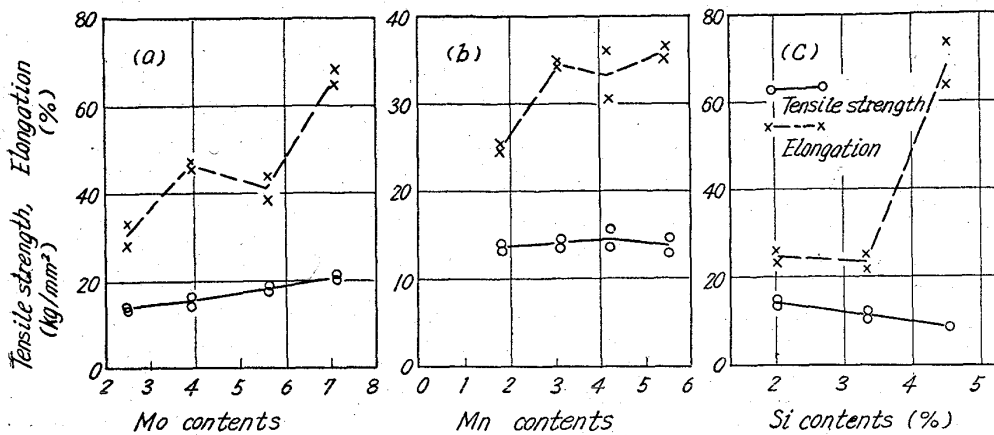


Fig. 6. Effects of alloying elements on the tensile properties of 20% Cr-9% Ni cast steels at 800°C.

量に比例した。しかしフェライトはある一定温度以上ではオーステナイトに比べてその強度が低下するといわれている。そのため本実験では試験温度を 800°C にとり、20min 保持後、引張速度 2mm/min で引張試験を行なった。20%Cr-9% Ni 鋼に Mo, Mn, Si をそれぞれ添加した試料 No. 41~64 の結果を Fig. 6-a, b, c に示す。

Mo 添加の場合には、Mo 添加量の増加につれて引張強さ、伸びともに増大する。Mn 添加の場合には、引張強さは常温の場合と同じように添加量によつて差がないが、伸びは増加する傾向が認められる。Si 添加の場合には Si 添加量が増加すると引張強さは低下するが、伸びはやはり増加の傾向にある。

常温では機械的性質がフェライト量と直線関係にあったが、800°C での短時間試験ではそのような関係がみられなかつた。特に 800°C ではフェライトの強度が小さくなるのでフェライト量が多いほど、引張強さが減少するものと予想されたが、なんら規則的な関係が認められなかつた。ただ各成分とも添加量の増加によつて伸びが増加する傾向が認められた。この結果から 800°C における引張強さはその添加元素によつてその挙動が全く異なることがわかる。すなわち、常温の機械的性質と異なり、高温ではフェライト量と機械的性質にあまり関係がなく、むしろその組成元素の種類によつて高温の機械的性質はいちじるしい影響をうけることがわかる。

4. 耐食性

オーステナイトステンレス鋼では、特に全面腐食が強い場合、フェライト相が現われると耐食性が劣下するといわれているが、果して組成元素またはフェライト相とのどちらが耐食性に影響するかを調べるために、本実験の場合には特に全面腐食をおこす 5 wt% H_2SO_4 沸騰 6hr および特に不動態膜の破壊を促進する 1wt% HCl 沸騰 6hr を選んで腐食を行なった。5wt% H_2SO_4 , 1wt

% HCl のそれぞれの結果を Fig. 7-a, b Fig. 8-a, b に示す。

両試験ともその腐食挙動はほとんど同じ傾向を示した。Ni: 4% の場合には Cr が増加するとマルテンサイトがなくなるので腐食量は減少する。Ni: 9% の場合には耐硫酸性は Cr が増加してフェライトが増加すると劣下してくるが、耐塩酸性

はその逆の傾向を示す。また Ni: 15% の場合には Cr 量が増加し、フェライト量が増加してもその腐食量はほとんど変わらない。すなわちフェライト量と無関係である。したがつてこの場合、耐食性は Cr 量の増減と一定の関係がなく、むしろ Ni 量の多少によつて大きく左右されることを意味している。

20%Cr-7%Ni 鋼に Mo, Mn, Si を添加した試料ではいずれの場合にも、添加量の増加、組織的にはフェライト相の増加に伴つて腐食量が減少し、特に Mo の場合にその効果はいちじるしい。すなわち同じフェライト量でも Mo を添加した試料の腐食量はいちじるしく少ない。

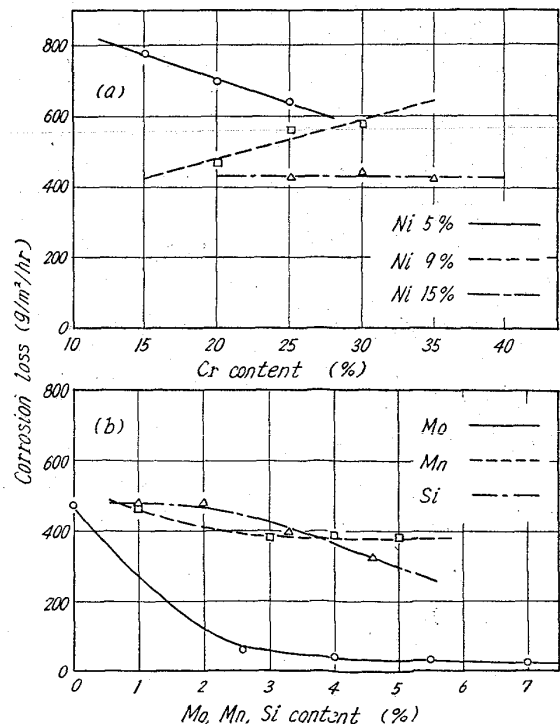


Fig. 7. Effect of alloying elements on corrosion loss of cast stainless steels in boiling 5 wt% H_2SO_4 .

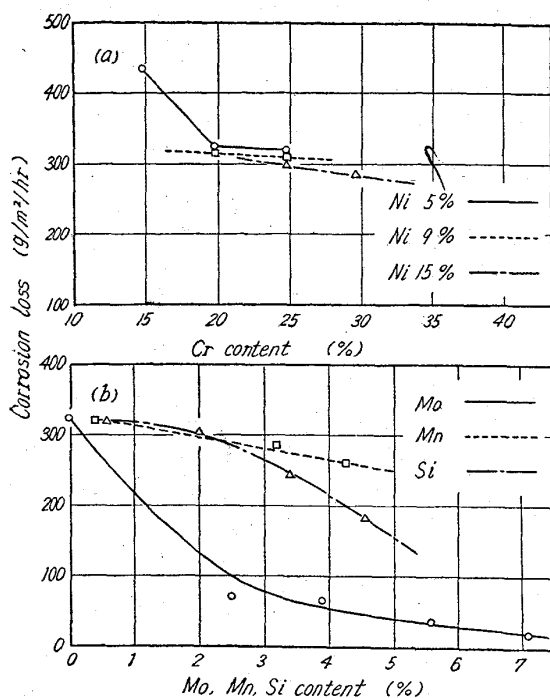


Fig. 8. Effect of alloying elements on corrosion loss of cast stainless steels in boiling 1wt% HCl.

以上の結果から、腐食の場合にはその組織よりも組成元素の種類と量によっていちじるしく影響されることが認められた。

IV. 結 言

1. オーステナイト+フェライト・ステンレス鋼の常温の機械的性質はフェライト量と次の式に示すような直線関係がある。フェライト量%を x とすれば

$$\sigma_T (\text{kg/mm}^2) = 53.9 + 0.37x$$

$$\sigma_Y (\text{kg/mm}^2) = 16.5 + 0.56x$$

$$\sigma_B (0.002\%) (\text{kg/mm}^2) = 11.7 + 0.34x$$

$$\text{HB} = 118 + 2.4x$$

$$\delta (\%) = 66.8 - 0.63x$$

2. 同一フェライト量でも常温の機械的強度は $\text{Si} > \text{Mn} > \text{Mo}$ の順に大きくなる傾向が認められる。

3. 800°C 高温短時間機械的性質および耐食性はフェライト量との間に一定の関係がなく、主として組成元素の種類とその含有量によって決定される。

文 献

- 1) ACI Data Sheet CF-8
- 2) A. Z. LENA: Iron Age, 174 No.23 Dec. (1959) p. 228
- 3) Metals Handbook ASM, 8th Ed p. 436
- 4) 森岡 進: “不銹鋼” 日本金属学会, (1953)
- 5) J. M. BIALOSKY: CORROSION, 12 Feb (1956) p. 59
- 6) 中川龍一, 他: 鉄と鋼, 48 (1962), p. 1505

真空溶融法におけるNおよびCOガスの抽出について*

(真空溶融法による鉄鋼中ガス分析に関する考察—I)

小泉武二**・津金不二夫**・鎌倉正孝**

On the Extraction of N and CO Gases by the Vacuum Fusion Method.

(Studies on the analysis of gases in steels by the vacuum fusion method—I)

Takeji KOIZUMI, Fujio TSUGANE and Masataka KAMAKURA

Synopsis:

The authors made some experiments to study the effects of various alloying elements on the analytical values of N and O in steels by the vacuum fusion method. Obtained results are as follows.

(1) As for the N gas, by the vacuum fusion the samples containing Cr, Mo, or V make the extraction incomplete and the values obtained are lower than those by the chemical (Kjeldahl) method. This is considered to be caused by the increase of N solubility in molten steels.

* 昭和37年10月本会講演大会にて発表 昭和38年8月15日受付

** 特殊製鋼株式会社