

# クロム-ニッケル・ステンレス鋼の組織と諸性質におよぼす チタン, ニオブの影響\*

乙黒靖男\*\*・河部義邦\*\*\*・中川龍一\*\*\*\*

## Effects of Ti and Nb Additions on Structures and Properties of Cr-Ni Stainless Steels.

Yasuo OTOGURO, Yoshikuni KAWABE and Ryuichi NAKAGAWA

### Synopsis:

Investigations were made on the effects of Ti and Nb additions on structures of Cr-Ni stainless steels and on the effects of the structures on mechanical properties and corrosion resistance.

Experimental results obtained were as follows:

1) The specimens containing Ti were hardened by the formation of  $\sigma$  phase from  $\delta$  ferrite and the precipitation of  $\text{Ni}_3\text{Ti}$ . Those containing Nb were hardened only by the formation of  $\sigma$  phase from  $\delta$  ferrite.

Two peaks were observed in as-aged hardness versus time curves for the specimens containing Ti when they were solution treated at lower temperature.

2) The chromium equivalences of Ti and Nb as a ferrite former were about 3.5 and 3.1 respectively. In the specimens containing the largest amounts of Ti and Nb, Laves phase existed in the neighbourhood of  $\delta$  ferrite. The chromium content of  $\sigma$  phase became low in specimens containing Nb as in specimens containing Ti and Mo.

3) The degree of the solution hardening by Ti and Nb was considerably great. The effect of the solution hardening by Ti on tensile strength was larger than that by Nb. In specimens containing Ti, tensile strength increased with increasing Ti content at test temperatures below 700°C.

4) Creep rupture strength reached minimum at certain contents of Ti and Nb. This was due to the combined effects of the solution hardening and the increment of the amount of  $\delta$  ferrite with increasing contents of the alloying elements.

5) The corrosion resistance to  $\text{H}_2\text{SO}_4$  also reached minimum at certain contents of Ti and Nb, which was similar to the relationship between creep rupture strength and alloying content, as described above.

(Received 18 Sept. 1963)

### I. 緒 言

Ti, Nb は非常に安定な炭化物, 窒化物を形成するので 18-8 系ステンレス鋼の耐食性, 溶接性などを改善するため適量添加され, A.I.S.I. にも 321, 347 として規格化されている。一方これらの元素はともに強力なフェライト生成元素であり, その Cr 当量は THIELMANN<sup>1)</sup>によれば Cr 系ステンレス鋼鍛造材について Ti 7.2, Nb 4.5 であるといわれている。したがって Nb, Ti を含む安定化ステンレス鋼において, 凝固の際の結晶偏析により,  $\delta$ フェライトが出現した場合, その  $\delta$ フェライトの機械的性質, 化学的性質におよぼす影響が他元素による場合と比べてどのような相違があるか, また Nb, Ti は高温強度を高めるためにも添加されており, 高温

材料として使用された場合の  $\delta$ フェライトおよびその組織変化がいかなる影響を考えるかを調べることも重要である。

本実験では Cr-Ni ステンレス鋼の組織特に  $\delta$ フェライト量におよぼす Ti, Nb の影響と  $\delta$ フェライトの混在する組織と機械的性質, 耐食性との関係を調べるために 18Cr-12Ni 系に Ti を添加し, また 18Cr-8Ni 系に Nb 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,

\* 昭和37年10月本会講演大会にて発表

昭和38年9月18日受付

\*\* 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

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

Steels	C	Si	Mn	Ni	Cr	Ti	Nb	Fe
T 1	0.017	1.00	1.68	12.09	17.58	1.80		Bal.
T 2	0.033	1.13	1.59	11.83	17.64	2.30		//
T 3	0.026	1.13	1.56	12.21	17.71	2.72		//
T 4	0.038	1.12	1.50	11.17	17.68	3.01		//
T 5	0.015	0.96	1.84	7.85	17.82	0.32		//
T 6	0.013	0.96	1.82	7.58	17.84	0.58		//
T 7	0.010	0.99	1.86	7.55	17.85	1.13		//
T 8	0.013	1.02	1.89	7.58	17.94	1.41		//
Y 1	0.019	1.23	1.92	8.00	18.77		0.38	//
Y 2	0.022	1.30	1.85	7.82	18.45		0.98	//
Y 3	0.020	1.20	1.84	7.75	18.68		1.40	//
Y 4	0.021	0.91	1.93	7.81	18.40		2.01	//

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。

Mn, Si, Cr は 2, 1, 18% と一定とし, Ni は T 系列の大部分についてはこれまでの実験と合わせるため 12% とし, その場合 Ti を 2.0, 2.5, 3.0, 3.5% 添加したが, T 系列におけるクリープ・ラプチャー試験用および Nb 量を変えた Y 系列の試料では鍛造性の点から Ni 量は 8% とし, Ti, Nb は各々 0.5, 1.0, 1.5, 2.0% 添加した。

溶解は 10kg 高周波炉で 6kg 溶製し, 80mm  $\phi$   $\times$  120mm の鋼塊とし, 鍛造は硬さ, 組織用には 10mm 角に, 引張り試験用には 13mm  $\phi$ , 腐食試験, クリープ・ラプチャー試験用には 18mm  $\phi$  の丸棒に鍛造した。溶体化処理は  $\delta$  フェライト量と処理温度との関係进行调查するため, 1100, 1150, 1200, 1250°C で各 1 hr 行なった。

## III. 実験結果および考察

### a) 顕微鏡組織

顕微鏡組織は溶体化処理のまま, 750°C での時効に

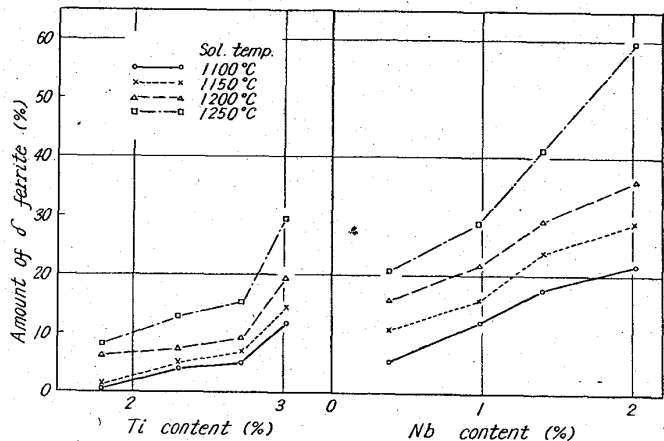


Fig. 1. Relation between the amount of  $\delta$  ferrite and Ti and Nb content.

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  $\delta$  フェライト量を線分析法より求めた結果を Fig. 1 に示す。T 系, Y 系について  $\delta$  フェライト量の増加から Ti, Nb の Cr 当量を求めると各々約 3.5, 3.1 となる。しかし両系列とも後述するように添加量の多い試料においては Laves 相あるいはかなりの量の残留析出物が存在するため実際より低い値を示していると考えられる。

Table 2. Analysis of  $\delta$  phase and  $\gamma$  phase in specimens T4 and Y4 as solution treated. (by E.P.M.A.).

Specimens	Sol. Temp.	Phase	Fe	Ni	Cr	Ti	Nb
T 4	1100	$\gamma$	61.5	13.20	18.46	2.99	
		$\delta$	59.8	8.31	24.06	3.34	
T 4	1250	$\gamma$	62.5	13.92	18.13	2.97	
		$\delta$	60.9	11.04	20.59	3.56	
Y 4	1100	$\gamma$		5.79	19.04		0.56
		$\delta$		3.69	23.44		1.24
Y 4	1250	$\gamma$		6.09	19.40		0.78
		$\delta$		4.39	22.40		0.91

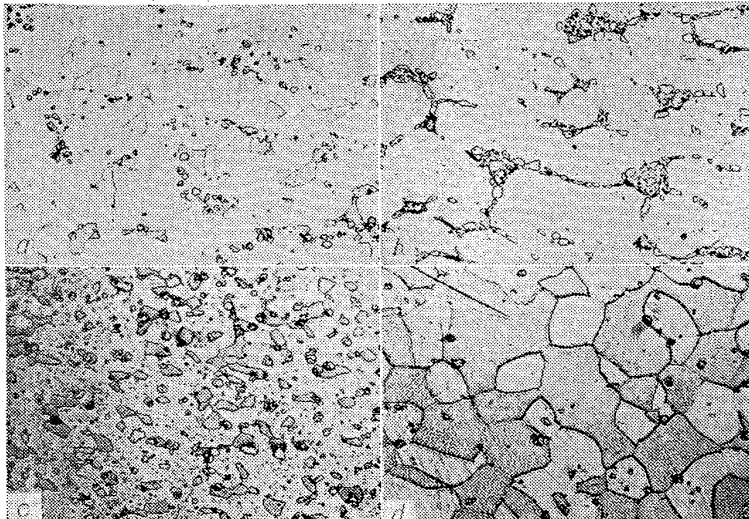


Photo. 1. Microstructure of specimens T4 and Y4.

次に最も添加量の多い試料 T4, Y4 について溶体化処理のままの各相の化学組成を E.P.M.A. で測定した結果を Table 2 に示す。試料 T4 において 1100°C で溶体化処理した試料の  $\delta$  相中の Ti 量は 1250°C で処理した試料の  $\delta$  相中の Ti 量より当然高くなければならない。しかるに分析の結果低く出るのは  $\delta$  フェライト中に入るべき Ti が何らかの形の析出相として溶体化処理状態で、すでに一部析出しているためではないかと考えられる。Photo. 1 (a) (b) に試料 T4 の 1100°C, 1 hr の溶体化処理のままとその後 750°C で 100 hr の時効を行なった場合の組織を示したが、溶体化処理のままでは  $\delta$  フェライトの周囲に附着し、時効後も  $\sigma$  相に分解した  $\delta$  フェライト部分の周囲にそのままの形で残っている相が観察される。これを E.P.M.A. で分析すると Fe, Ni, Cr, Ti が各々 53, 9.5, 21.6, 10.0% の Ti-rich 相であり、電解残渣の X線回折とも考え合せて  $\text{Fe}_2\text{Ti}$  の Laves 相と推定される。この場合本来の化学式は  $\text{Fe}_2\text{Ti}$  であるが、多種類の元素を固溶しているのもつと複雑であり、上記の分析結果から主成分は  $(\text{Fe}, \text{Ni})_2(\text{Cr}, \text{Ti})$  と考えたら妥当であろう。

試料 Y4 においては Ni, Cr については前々報<sup>2)</sup> において報告したように一般的な傾向を示しているが、Nb については back ground が極めて高いために数値的には正確を期しがたいがオーステナイト中の Nb 量は他の場合と異なり溶体化処理温度の上昇とともに増加している。これは Photo. 1 (c), (d) から分るように Nb を含有する残留析出物が溶体化処理温度の増加につれてオーステナイトに固溶し、その量を減少することによるものである。

試料 T4 に見られた Laves 相は Nb 量の高い Y4 においてもかなり観察されたが、形が小さいためと Nb の定量が困難なためその組成を明らかにできなかった。しかし後述する電解残渣の X線回折からは 2 種類の Laves 相が認められた。時効による組織変化を見ると T 系ではまず粒界での炭化物の析出と  $\delta$  フェライトから  $\sigma$  相への分解がおこる。低温度で溶体化処理を行ない、形の小さな  $\delta$  フェライトは周囲から  $\gamma$  相を出して面積を減少し、全体が  $\sigma$  相に変化していくが、1250°C で溶体化処理を行なった試料あるいは形の大きい  $\delta$  フェライトは内部から層状に分解しており、これは Y 系でも同様である。また 100 hr を過ぎると  $\text{Ni}_3\text{Ti}$  と思われる析出物が一面に現われてくる。いずれも溶体化処理温度の高い方が遅い。Y 系では  $\delta$  フェライトから  $\sigma$  相の変化以外はほとんど組織変化は見られない。

これら析出物の確認のため、各熱処理を施した試料を電解分離し、その残渣の X線回折を行なった結果の一部を Fig. 2 に示す。試料 T4 は溶体化処理のままでは TiN と  $\tau$  相 (TiS) のみ認められた。C 量の低い場合はこれらの相が現われやすくなることは著者らの以前の報告<sup>3)</sup>でも認められている。100 hr 時効後は更に Laves 相と  $\sigma$  相の回折線が現われ、TiN の線は弱くなる。500hr 時効後は  $\text{Ni}_3\text{Ti}$  の回折線が弱いが現われる。Laves 相は溶体化処理のままでも組織的にも、E.P.M.A. によつて

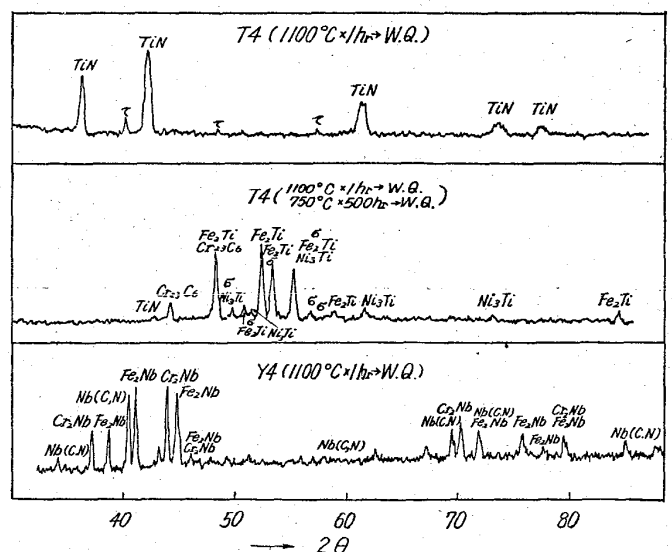


Fig. 2. X-ray diffraction pattern of electrolytically extracted residues of specimens T4 and Y4.

も確認されているにもかかわらず，溶体化処理のままで現われず，100 hr 後に認められるのは時効の前後で存在する状態が異なっているため，電解残渣として採取可能な場合と不可能な場合があると思われる。

試料 Y4 は溶体化処理のままで Nb(C,N), MgZn<sub>2</sub> 型の稠密六方晶の Cr<sub>2</sub>Nb, MgCu<sub>2</sub> 型の立方晶の Fe<sub>2</sub>Nb などの Laves 相の回折線が認められ，時効後もほとんど変化しない。σ相は回折線が他の相と重なるためもあるがあまり判然しない。しかし同一熱処理を施した板状試片の X線回折によつては確認されている。Nb を含む試料の δフェライトはσ相への変化を促進されるがその組成は E.P.M.A. によつて測定した結果試料 Y4 では Cr, Ni, Nb は各々 28.15, 3.78, 1.89% であり，Nb はσ相中に濃縮され，またσ相の生成限界を低 Cr 側に移すことは Mo, Ti などと同じである。

Laves 相については普通のステンレス鋼に現われることは少なく，多くは超合金において報告<sup>4)5)</sup>されているが，本実験に用いた試料は低炭素，低窒素でしかも Ti, Nb 量がかなり高いために現われている。

(b) 時効硬さ

時効は前記溶体化処理後，750°C で 1000 hr まで行ない，その間の適当時間ごとに硬さを測定した。

溶体化処理のままの硬さは，いずれの系でも Ti 量，Nb 量とともに増加しているが，これは主に δフェライト量の増加によるものであり，特に Y系ではその傾向がいちぢるしく Nb 量の少ない試料では硬度差が極めて少ない。また溶体化処理温度の影響については 1150°C までは残留析出物の減少と δフェライト量の増加の影響が打ち消し合うためか，いずれの系でもほとんど変化しないが，それ以上では δフェライト量の増加の影響が強くなり硬さは増加する。

次に時効による硬度変化は，T系における一例を Fig. 3 (a), (b) に示すが，最も Ti 量の多い試料 T4 では溶体化処理温度 1250°C の場合を除き，硬化が二段に分れており，短時間側に硬化の山が別に存在する。この位置は溶体化処理温度の上昇に伴い長時間側にずれており，1250°C で溶体化処理を行なった場合には最初の山が次の山と重なっており，その結果二つの山が観察されない。この山はさらに Ti 量の少ない試料 T2, T3 においては Fig. 3 (b) に見られるごとく，溶体化処理温度 1100°C の場合にしか現われない。しかも最も Ti 量の少ない試料 T1 においてはいずれの溶体化処理温度でも時効曲線にこの山は現われない。また Photo. 1 (b) に見られるように試料 T4 を 1100°C で溶体化処理後 750°C で 100 hr 時効した場合の組織は δフェライトか

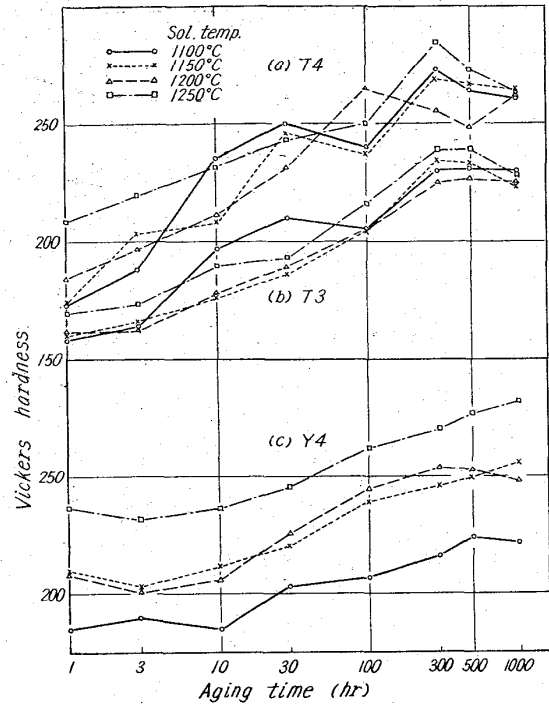


Fig. 3. As-aged hardness versus time curves with specimens T3, T4 and Y4.

らσ相への変化のみが起つており，その他オーステナイト地からの析出はほとんど観察されない。しかも δフェライトからσ相への分解は Ti 量の多いほど溶体化処理温度の低いほど，速く起つており，この点から考えて二段硬化の最初の山は δフェライトからσ相への早期の分解により生ずるものと考えられる。長時間側の硬化は組織および電解残渣の X線回折の結果から Ni<sub>3</sub>Ti によるものであろう。もつとも δフェライトからσ相への分解が遅れるよるな試料においては当然その硬化は長時間側にまで継続し，二段硬化は明瞭ではなくなる。

Y系においては，Fig. 3 (c) に試料 Y1, Y4 の時効曲線を示したが，δフェライト量の少ない Y1 では 100 hr までにはほとんど硬化せず，300 hr 後からわずかに硬化している。Nb 量，δフェライト量の最も多い試料 Y4 においては T系にくらべ硬化はあまりいちぢるしくないが，Y1 にくらべて硬化の開始は早く，硬化の程度は大きい。また溶体化処理温度の相違により，時効曲線の形状はほとんど変りはないが，δフェライト量の多少による硬度差が最後まで残っている。Y系ではオーステナイト地からの析出がほとんど見られず，したがって硬化は δフェライトからσ相への分解によるものが大部分であるが硬化が長時間側まで継続していることから δフェライトからσ相への分解は T系にくらべればかなり遅いと考えられる。

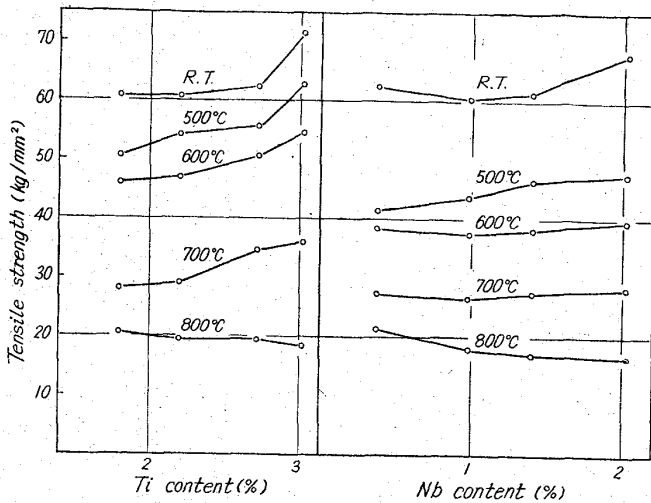


Fig. 4. Relation between tensile strength and Ti and Nb content.

(c) 引張り強さ

引張り試験は常温 500, 600, 700, 800°C で行なつた。Fig. 4 に引張り強さと各元素量との関係を示す。

T系では、試験温度 700°C までは引張り強さは Ti 量とともに増加している。これまでの実験から 500°C 以下ではオーステナイトより δ フェライトの強度が強いことが分つており、したがつて試験温度 500°C までは δ フェライトの影響も含まれているが、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筈であり、結局 Ti の固溶硬化がそれを上回つていくことになる。その上 δ フェライト自身もオーステナイトより多量に Ti を含有しており、添加 Ti 量とともに固溶 Ti 量を増していくので Al, Mn などの場合に較べて強度低下も少ないと考えられるので混在 δ フェライト量の増加による強度の低下が少ないと思われる。

一方 Nb の場合もほぼ同様なことが考えられるが、Y系では 500°C までは明らかに Nb 量とともに引張り強さは増加するが、600°C, 700°C では Nb 量による変化はほとんど認められず、800°C では逆に低下している。

したがつて両系での成分範囲が異なつているが Nb は Ti にくらべいづれの相における固溶硬化の程度が低いが、δ フェライト相の増加による強度低下を補う程度のオーステナイト相の強化を生じている。800°C では δ フェライトの強度低下がいちじるしく、オーステナイトの Nb による固溶硬化がほとんど効果がなくなるために強度は低下する。T系では 800°C では Ti 量による強度変化はやや減少する傾向にあるがほとんど認められない。したがつて Ti の方が高温強度に対してより有効であるが、前述したようにその成分範囲が異なつていることも原因と考えられる。しかしこの場合は Ti, Nb の

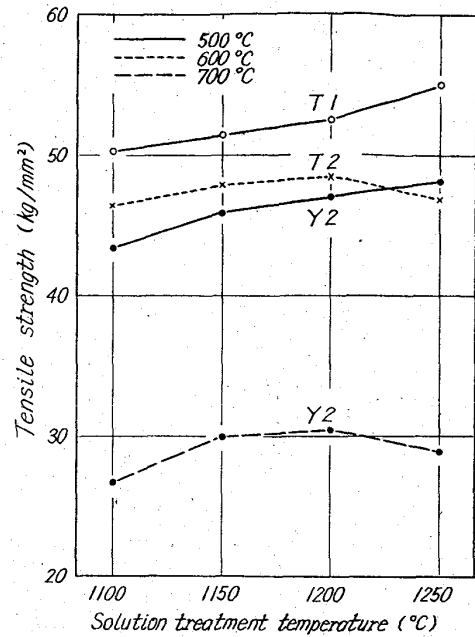


Fig. 5. The effects of solution treatment temperature on tensile strength with specimens T1, T2 and Y2.

効果が添加量によつて変ることになり、しかもある量以上になつて効果が現われてくる。この種の元素はある量以上では効果が減少してくるのが普通であるが、炭素量が少ない場合は挙動が変ることも考えられるのでさらに実験中である。Fig. 5 に引張り強さにおよぼす溶体化処理温度の影響の一例を示す。500°C における関係は当然のことながら両系とも溶体化処理温度とともに引張り強さは増大している。600°C 以上では図から分るように 1150°C では増加し、それ以上ではわずかに減少している。

この傾向もこれまでの結果<sup>6)</sup>と異なつているが、これは残留析出物の影響によるものであり、溶体化処理温度の上昇による残留析出物量の減少、すなわち固溶 Ti, Nb 量の増加と δ フェライト量の増加の複合作用によるものと考えられる。500°C 以下ではどちらの作用も引張り強さを増加させるように働く。

(d) クリープ・ラプチャー強さ

クリープ・ラプチャー試験はすべて 650°C で行ない、応力は T系では 14 kg/mm<sup>2</sup>, Y系では 13 kg/mm<sup>2</sup> とした。Fig. 6, 7 にクリープ・ラプチャー時間と各元素量との関係を示す。T系では破断時間は Ti 量の増加に伴い、まず減少し、それ以上ではほとんど変化なく、最大 Ti 量の試料ではわずかに増加している。したがつて Ti は引張り試験の場合と異なり、クリープ・ラプチャー強さには効果が少なく、δ フェライト量の増加に伴う強度低下の影響が強く現われるが、ある量以上では Ti の効果がややフェライトの影響を上廻るようである。

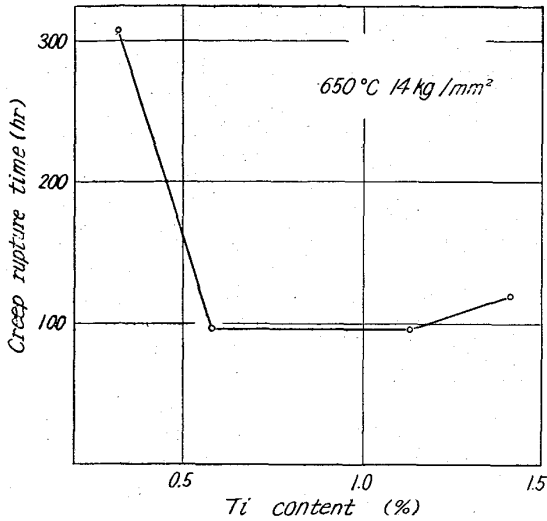


Fig. 6. The effect of Ti content on creep rupture time at 650°C.

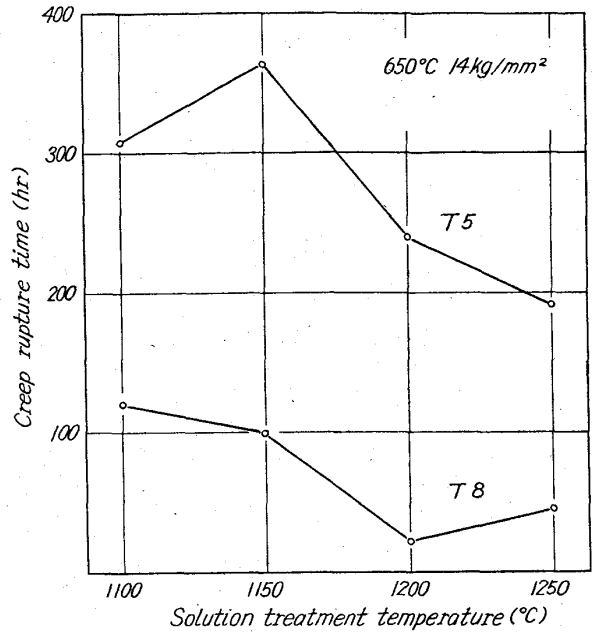


Fig. 8. The effect of solution treatment temperature on creep rupture time at 650°C with specimens T5 and T8.

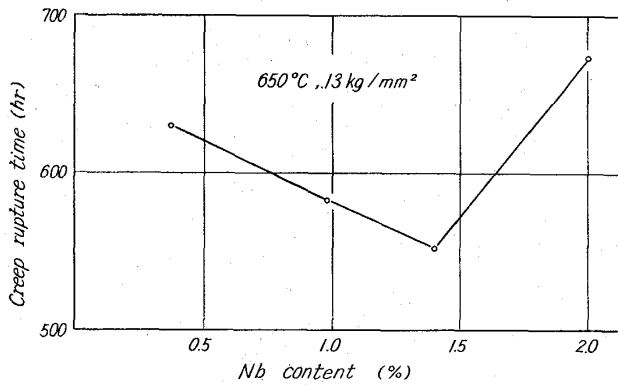


Fig. 7. The effect of Nb content on creep rupture time at 650°C.

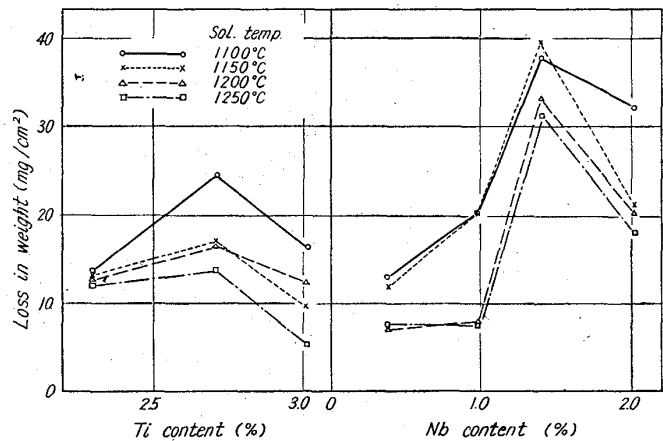


Fig. 9. The effects of Ti and Nb contents on corrosion of steels after immersion for 4hr in boiling 1% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

硬さに大きな影響を与えている Ni<sub>3</sub>Ti は破断時間が比較的短いためあまり効果がない。Y系でもT系と同様の傾向が観察されるが、これもT系におけると同じ理由によるものであろう。しかしδフェライトの影響については長時間側あるいは元素量の多い試料では短時間側でもσ相への変化がおこるので、単純にδフェライトのみについて考えることは疑問であるが、σ相がδフェライトより悪影響をおよぼすものと考えれば最大元素量の試料の破断時間が再び増大するという現象が説明しにくい。したがってσ相の影響よりむしろその間に生ずるδフェライト量の減少が影響をおよぼしていると考えられる。しかもδフェライトからσ相への変化は合金元素量の多いほどいぢるしく、このため前述したように合金元素の効果がある量以上でδフェライトの影響を上廻るということは逆にδフェライトの影響が少なくなることを意味していると思われる。Fig. 8にT系の試料について溶体化処理温度と破断時間の関係を示すが溶体化処理温度とともに破断時間は減少している。これは溶体化処理温

度とともにδフェライト量が増加するためであり、しかもδフェライトからσ相への変化も遅い。一方Y系では残留析出物の影響なども関係してくるためか溶体化処理温度との関係は明らかでない。

e) 腐食試験

腐食試験は 40% 沸騰硝酸中で 24 hr および 1% 沸騰硫酸中で 4 hr 行ない腐食減量を測定した。Fig. 9に溶体化処理のままにおける硫酸中での腐食量と各添加元素量との関係を示す。各溶体化処理温度に対し、耐硫酸性はある Ti 量, Nb 量に対して最小となる。これは添加元素量の増加に伴うδフェライト量の増加による腐食減量の増加と、Ti, Nb 両元素の耐硫酸性におよぼす好

影響の相互作用によるものと思われる。また溶体化処理温度の影響は図からも明らかなようにいずれも処理温度の上昇につれ腐食減量は減少する。溶体化処理温度の上昇に伴う $\delta$ フェライト量の増加のために本来ならば耐硫酸性は低下するはずであるが、このことから残留析出物の減少および固溶 Ti 量, Nb 量増加の影響が $\delta$ フェライトの影響を上廻っていると思われる。2, 3の試料について $-750^{\circ}\text{C}$ で 100 hr 時効後の耐食性を調べた結果いずれもかなりの劣化が認められた。これは主に $\sigma$ 相による腐食作用の加速と周囲の $\delta$ フェライトの溶解による $\sigma$ 相の脱落が原因であろう。

耐硝酸性については、まず溶体化処理温度の影響は T 系では処理温度とともに、腐食量は減少しているが、Y 系ではほとんど変化がない。また Y 系では添加量の増加につれ腐食量はわずかではあるが増加する傾向にあり、Nb は耐硝酸性には好ましくない。T 系では、ある Ti 量に対し、最大腐食量を示す傾向を示しており、Ti の悪影響の他に別の要因が働いている筈であるがその原因は不明である。2, 3の試料について時効の影響を調べた結果、T 系では明らかな劣化が認められるが、Y 系では $\sigma$ 相の生成が T 系の試料にくらべ遅いためか、100 hr の時効時間では明白な影響は認められなかった。

#### IV. 結 言

1) 時効硬化は Ti を含む系列では $\delta$ フェライトから $\sigma$ 相への分解および $\text{Ni}_3\text{Ti}$ の析出により、Nb を含む系列では $\delta$ フェライトから $\sigma$ 相への分解のみによる。また Ti を含む系列では主に溶体化処理温度の低い場合、時効曲線に二段の硬化が観察される。

2) 各元素の添加による $\delta$ フェライト量の増加から求めた Ti, Nb の Cr 当量はおのおの 3.5, 3.1 である。

最大 Ti, Nb 量を含む試料においては $\delta$ 相に隣接して Laves 相が出現する。また Nb は Ti, Mo などと同様に $\sigma$ 相の生成限界を低 Cr 側に移す。

3) Ti, Nb はともに引張り強さをかなり増加し、 $600^{\circ}\text{C}$ 以上でも $\delta$ フェライトの混在による強度低下が現われない。特に Ti を含む系列では $700^{\circ}\text{C}$ まで引張り強さは Ti 量とともに増加しており、その固溶硬化は Ti の方がいちじるしく大きい。

4) クリープ・ラプチャー強さにおよぼす元素の影響は短時間引張りの場合と異なり、極めて小さく、破断時間は元素量の増加とともに $\delta$ フェライト量が増加するため、減少するが、ある添加量以上ではわずかに増加する。

5) 耐硫酸性は添加元素の増加に伴う $\delta$ フェライト量の増加により、耐食性が低下すること、Ti, Nb との耐硫酸性におよぼす好影響の相互作用によつてある Ti, Nb 量に対して最低となる。また耐硫酸性は溶体化処理温度の上昇に伴ない、残留析出物が固溶するため改良される。この効果は $\delta$ フェライトの悪影響を上廻るものであり相当いちじるしい。

#### 文 献

- 1) THIELMANN: Welding J., (1950) Dec. 581s
- 2) 乙黒, 河部, 中川: 鉄と鋼, 49 (1963) 7, p. 989
- 3) 乙黒, 中川: 鉄と鋼, 46 (1960) 5, p. 566
- 4) W. C. HAGEL & H. J. BEATTIE, Jr.: Trans. Amer. Soc. Metals, 49 (1957), p. 978
- 5) H. J. BEATTIE, Jr. & W. C. HAGEL: J. of Metals, 9 (1957) July, p. 911
- 6) 乙黒, 中川: 鉄と鋼, 48 (1962) 6, p. 776
- 7) 乙黒, 河部, 中川: 鉄と鋼, 48 (1962) 12, p. 1759