

討26

17%Cr-7%Niステンレス鋼の耐食性および機械的性質におよぼすN、C、Niの影響

新日本製鐵(株)光製鐵所

○平松博之 住友秀彦

中田潮雄 吉村博文

1. 緒言

近年、鉄道車両は、省エネ、省資源の観点から軽量化、耐久性およびメンテナンスの軽減が要求されてきている。このような趨勢に伴い、これらに使用される材料は高強度で良好な溶接性かつ高耐食性を有する材料が要求されるようになり、その1つとして準安定オーステナイト( $\gamma$ )系ステンレス鋼の調質圧延材(ステンレス鋼ハード材)が注目されている。しかし、従来使用されてきたステンレス鋼ハード材はC量が高く、粒界腐食感受性が高いという欠点があった。本報告は、17%Cr-7%Ni系を基本系として材質、特に粒界腐食特性および引張特性におよぼすNの影響に着目し、C、Niとの比較のもとに検討を行ったものである。

2. 実験方法

供試材は17%Cr-7%Ni鋼を基本成分に、Nを0.071~0.127%、Cを0.009~0.110%、Niを6.71~7.47%の範囲で変化させた鋼とSUS 304鋼を用いた。その化学成分をTable 1に示す。これらの鋼を真空溶製して45kg鋼塊とし、1473Kで加熱後、熱間圧延を行って板厚4.0mmとした。続いて、2回冷延して板厚0.8~1.2mmとしたのち、1373Kで90s焼鈍後空冷した。さらに、この板を333Kに加熱して調質圧延を行い、最終的に0.8mmの板とした。このようにして製造した材料について粒界腐食試験および引張試験を行った。引張試験時には試験片の中央部にフェライト含量計の検出端を接触させ、 $\alpha'$ マルテンサイト( $\alpha'$ )相の量を同時測定した。粒界腐食試験は923Kで0.3~7.2ks鋭敏化熱処理をしたのちに硫酸、硫酸銅腐食試験を行った。

3. 実験結果

3.1 粒界腐食特性

焼鈍ままと10%調質圧延した材料の鋭敏化熱処理後の粒界腐食試験結果をFig. 1に示す。粒界腐食特性はN量には影響されず、C量によって決定される。すなわち、C量を増すと粒界腐食感受性が高くなる。一方、Ni量もほとんど影響を示さない。また、調質圧延材は焼鈍材に比べ粒界腐食感受性が高くなる。しかし、調質圧延材でも、N量の多少にかかわらずC量を0.03%以下にすると、923Kで7.2ksの鋭敏化処理でも粒界腐食を示さない。

3.2 焼鈍材の引張特性

焼鈍材の引張特性におよぼすN、C、Niの影響をFig. 2に示す。Nは0.2%耐力( $\sigma_{0.2}$ )、破断伸び( $El$ )を高めるが、引張強さ( $\sigma_B$ )を若干低下させる。一方、Cは $\sigma_{0.2}$ 、 $\sigma_B$ 、 $El$ いずれも高め、Niは $\sigma_B$ を低下させて $El$ を高めるが、 $\sigma_{0.2}$ に

Table 1. Chemical compositions. (%)

	C	Si	Mn	Ni	Cr	N
A-1	0.009	0.50	1.20	7.22	17.28	0.103
A-2	0.020	0.50	1.21	7.11	17.27	0.102
A-3	0.029	0.50	1.21	7.12	17.21	0.098
A-4	0.050	0.50	1.25	7.31	17.20	0.084
A-5	0.110	0.74	1.09	7.28	17.21	0.030
B-1	0.024	0.50	1.19	7.01	17.20	0.075
B-2	0.024	0.50	1.18	7.30	17.18	0.072
B-3	0.024	0.49	1.17	7.47	17.15	0.071
C-1	0.024	0.52	1.17	7.01	17.22	0.089
C-2	0.023	0.51	1.17	7.21	17.18	0.091
C-3	0.021	0.51	1.16	7.47	17.10	0.097
D-1	0.023	0.51	1.22	7.04	17.29	0.113
D-2	0.023	0.50	1.19	7.26	17.21	0.114
D-3	0.025	0.50	1.21	7.44	17.02	0.112
E-1	0.024	0.50	1.19	6.71	17.27	0.127
E-2	0.025	0.50	1.19	6.95	17.25	0.127
E-3	0.028	0.50	1.20	7.19	17.24	0.125
SUS304	0.070	0.41	0.87	8.83	18.05	0.031

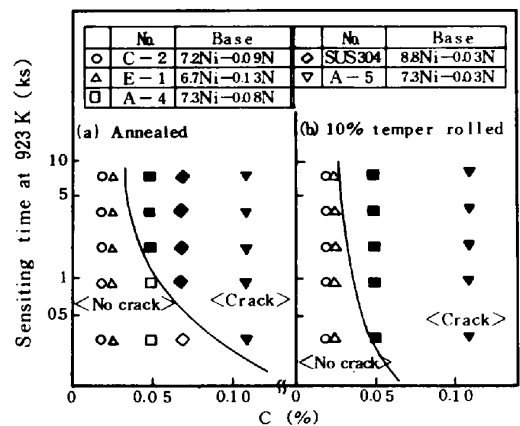


Fig. 1. Influence of alloying elements and rolling reduction on intergranular corrosion resistance of sensitized specimen.

混合相の場合とも次式に従う。

$$\sigma_A = K\varepsilon^n \dots\dots\dots (2)$$

ここで、 $\sigma_A$ は応力、 $\varepsilon$ は歪、 $K$ 、 $n$ は材料固有の定数を示す。

(3) 同一歪で存在する $\alpha$ 相の強度は全て同じである。

以上の仮定のもとに、Fig. 9から各歪での $\alpha$ 相の強度を求めると、Fig.10のようになる。0.20以下の歪では $\alpha'$ 相の強度は歪とともに上昇するが、0.20を越えるとほぼ一定値を示す。そこで、 $\alpha'$ 相の強度が一定値を示す0.28の歪の時の値を整理するとFig.11のようになる。 $\alpha$ 相の強度はN、Cにより増加し、Niには影響されない。またCはNの2倍の寄与を示す。

Nを添加すると $\gamma$ 相が安定になり、引張試験時に生成する $\alpha'$ 相が少ないにもかかわらず、Fig. 2、7に示すように $\sigma_B$ はあまり低下しない。これはFig. 11に示すように引張中に生成する $\alpha'$ 相の強度が高いためと推定される。Cの場合は $\alpha$ 相の強度に対する寄与がNより大きいため $\sigma_B$ はむしろ増加する。焼鈍材と圧延材の $\sigma_{0.2}$ に対するNとCの寄与が逆転するのは、調質圧延によって $\alpha'$ 相が生成するため、圧延材の $\sigma_{0.2}$ の上昇はCの方が高くなると推定される。

5. まとめ

17%Cr-7%Ni系を基本成分系とし、その粒界腐食特性および引張特性におよぼすN、C、Niの影響を調べた結果、下記の事が明らかになった。

- (1) 粒界腐食感受性はN量には影響されず、C量の増加または冷間加工により高くなる。Cを0.03%以下にすると、N量にかかわらず923Kで7.2ksの鋭敏化処理でも粒界腐食を示さない。
- (2) 焼鈍材の $\sigma_{0.2}$ は $(2N+C)(\%)$ に比例して高くなる。 $\sigma_B$ は $\gamma$ 相が安定なほど低くなり、同一安定度ではN、Cが高いほど高い。また、 $E\ell$ は $\gamma$ 相が安定なほど高くなる。
- (3) 調質圧延をすると、 $\sigma_{0.2}$ 、 $\sigma_B$ は高くなり、 $E\ell$ は低下する。調質圧延材の引張特性におよぼす、N、C、Niの影響は焼鈍材の場合とほぼ同様の傾向を示す。しかし、調質圧延材では、 $\sigma_{0.2}$ に対するNの寄与はCより小さくなる。
- (4) C、Nは $\gamma$ 相および $\alpha'$ 相の強度を高めるが、Nの寄与は $\gamma$ 相ではCの2倍であり、 $\alpha'$ 相ではCの1/2である。
- (5)  $\sigma_{0.2}$ が780MPa級ではN、Cが高くNiが低いほど高強度、高延性を示す。粒界腐食の観点から低C化しても、Nを有効に利用し、Niを適度に調整することにより加工性の優れた高強度ステンレス鋼が得られる。

参考文献

1) C.B. Post and W.S. EBERLY: Trans. ASM, 39(1947), P. 868  
 2) 平松、住友、中田、吉村、小野山: 鉄と鋼, 68(1982), S 555

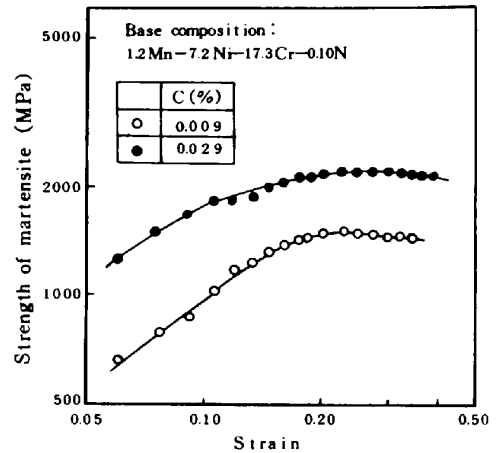


Fig.10. Influence of strain and carbon content on strength of martensite.

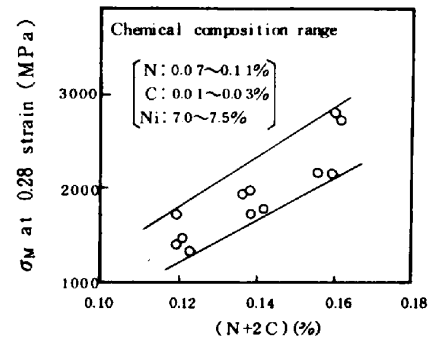


Fig. 11. Influence of alloying elements on strength of martensite at 0.28 strain.

にはほとんど影響しない。以上の結果を $\sigma_{0.2}$ について整理するとFig.3のようになる。 $\sigma_{0.2}$ は $(2N+C)$ (%)に比例して増加する。すなわち、 $\sigma_{0.2}$ に対するNの寄与はCの2倍である。

次に、 $\sigma_B$ および $E\ell$ について $r$ 相の安定度に着目して整理すると、Fig.4およびFig.5のようになる。ここで $r$ 相の安定度については、その指標としてPOST<sup>1)</sup>からの $\Delta Ni$ の式を用いた。 $\sigma_B$ は $\Delta Ni$ が大きくなるほど、すなわち $r$ 相が安定になるほど低下し、同一 $r$ 相安定度ではNあるいはCが高いほど高くなる。一方、 $E\ell$ は $\Delta Ni$ でほぼ単一に決定され、 $r$ 相の安定度が高いほど高くなる。

3.3 調質圧延材の引張特性

引張特性におよぼす調質圧下率の影響の代表例をFig.6に示す。圧下率を増すと $\sigma_{0.2}$ 、 $\sigma_B$ は増加し、 $E\ell$ は低下する。一方、調質圧延後の $\alpha'$ 量は圧下率とともに増加する。JISの1/2Hに相当する $\sigma_{0.2}$ が780MPaを得る圧下率は高N材では2.2%であるのに対し、低N材では2.9%である。このように、同一 $\sigma_{0.2}$ を得る圧下率は合金組成によって異なる。しかし、2.5%圧延することにより、ほぼ1/2H相当の $\sigma_{0.2}$ が得られることに着目し、圧下率が2.5%の時の引張特性におよぼすN、C、Niの影響を調べた。その結果をFig.7に示す。引張特性に対する成分の影響は焼鈍材とほぼ同様の傾向を示す。すなわち、Nは $\sigma_{0.2}$ 、 $E\ell$ を高めるが、 $\sigma_B$ を低下させ、Cは $\sigma_{0.2}$ 、 $\sigma_B$ 、 $E\ell$ いずれも高め、Niは $\sigma_B$ を低下させ $E\ell$ を高めるが、 $\sigma_{0.2}$ には影響しない。しかし、 $\sigma_{0.2}$ に対する寄与は焼鈍材と

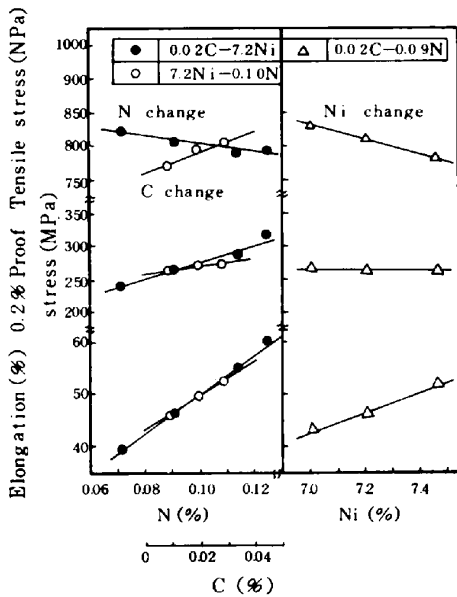


Fig. 2 Influence of nitrogen, carbon and nickel contents on tensile properties of annealed materials.

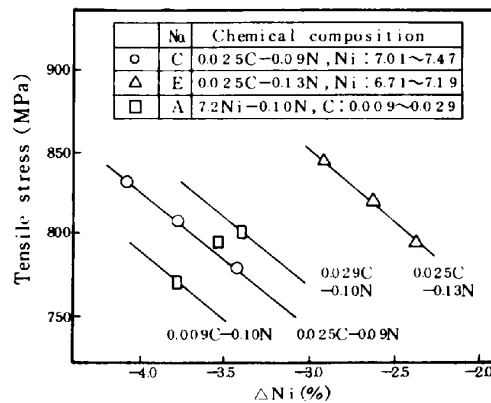


Fig. 4 Influence of alloying elements on tensile stress of annealed materials.  $(\Delta Ni = 35(C+N) + 1/2 Mn + Ni - 1/12(20-Cr)^2 - 15)$

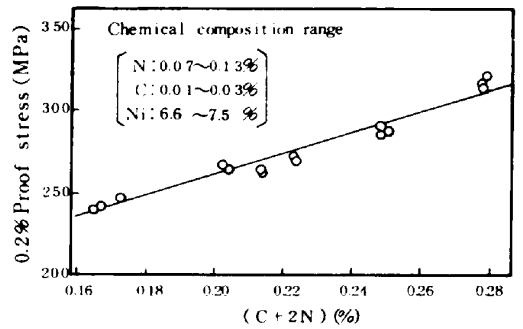


Fig. 3. Influence of alloying elements on 0.2% proof stress of annealed materials

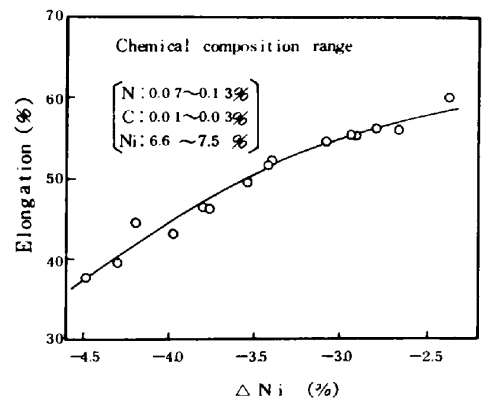


Fig. 5. Influence of alloying elements on elongation of annealed materials.  $(\Delta Ni = 35(C+N) + 1/2 Mn + Ni - 1/12(20-Cr)^2 - 15)$

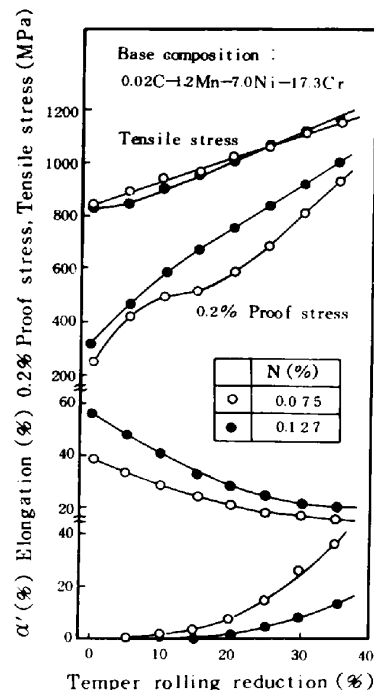


Fig. 6. Influence of temper rolling reduction on tensile properties of temper rolled materials.

異なり、Nの方がCよりその寄与が小さい。

3.4 1/2 H材の引張特性

J I Sに規定される1/2H材の適正成分系を検討するために、圧下率を種々選択して $\sigma_{0.2}$ が780 MPaになるようにし、その時の $\sigma_B$ と $E\ell$ を求めた。その結果をFig. 8に示す。Nは $\sigma_B$ をあまり低下させずに $E\ell$ を顕著に増加させる。一方、Cは $\sigma_B$ 、 $E\ell$ ともに増加させ、Niは $\sigma_B$ を顕著に増加させるが、 $E\ell$ をあまり増加させない。NおよびCは $r$ 相を安定にして $E\ell$ を増加させるばかりでなく、 $\sigma_{0.2}$ を増加させる寄与もあるために所定の $\sigma_{0.2}$ を得る圧下率が低下し、その結果として $E\ell$ が顕著に増加する。以上のように、N、Cが高く、Niが低いほど高強度、高延性を示す。しかし、Fig.1に示すようにCの増量は粒界腐食感受性を高める。また、過剰のNの含有は製鋼スラブの $N_2$ 気泡の発生原因になり易い<sup>2)</sup>。これらのことを考慮すると、適正成分鋼としてはFig. 8の斜線の領域と考えられる。すなわち、粒界腐食の観点から低C化しても、Nを有効に利用し、さらにNiを適度に調整することによって加工性に優れた高強度ステンレス鋼が得られる。

4. 考察

以上の結果の中から、特に強度に対する成分の影響について、 $r$ 相および $\alpha'$ 相の強度、 $r$ 相と $\alpha'$ 相との混合比に着目して考察を行った。

4.1  $r$ 相の強度

供試材は全て焼鈍のままでは $r$ 単相であり、 $r$ 相の強度は焼鈍材の $\sigma_{0.2}$ で推定される。すなわち、 $r$ 相に対してはNはCの2倍の固溶硬化を示すと考えられる。

4.2  $\alpha'$ 相の強度

各材料の応力-歪曲線および引張試験時の $\alpha'$ 相の量をFig. 9に示す。この応力-歪曲線から $\alpha'$ 相の強度を推定するために、下記の3つの仮定を置いた。

(1)  $r$ 相と $\alpha'$ 相との間には混合則が成り立ち、引張試験時の応力は次式に従う。

$$\sigma = \sigma_A \times V_A + \sigma_M \times V_M \dots\dots (1)$$

ここで、 $\sigma_A$ 、 $\sigma_M$ は $r$ および $\alpha'$ 相の応力を示し、 $V_A$ 、 $V_M$ は各々の相の体積率を示す。

(2)  $r$ 相の強度は単相および

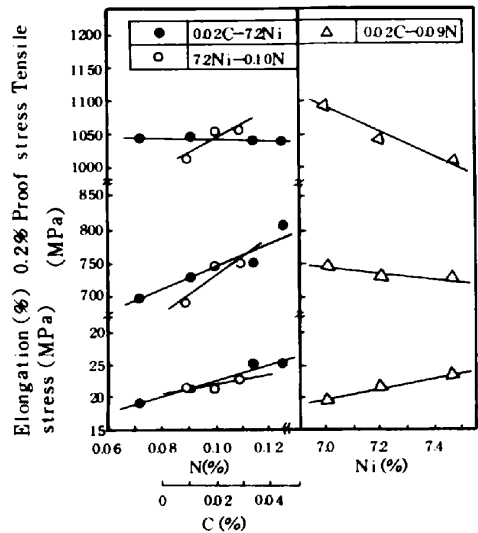


Fig. 7. Influence of nitrogen, carbon and nickel contents on tensile proper of 25% temper rolled materials.

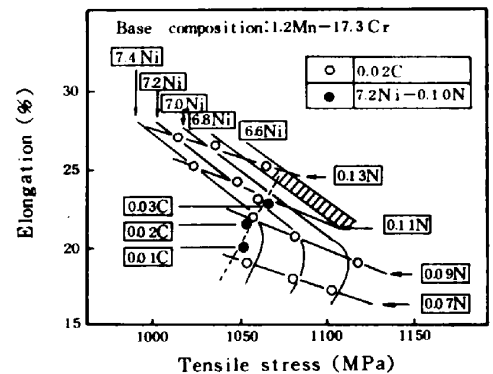


Fig. 8. Influence of alloying elements on tensile properties of temper rolled materials. (0.2% proof stress=780MPa)

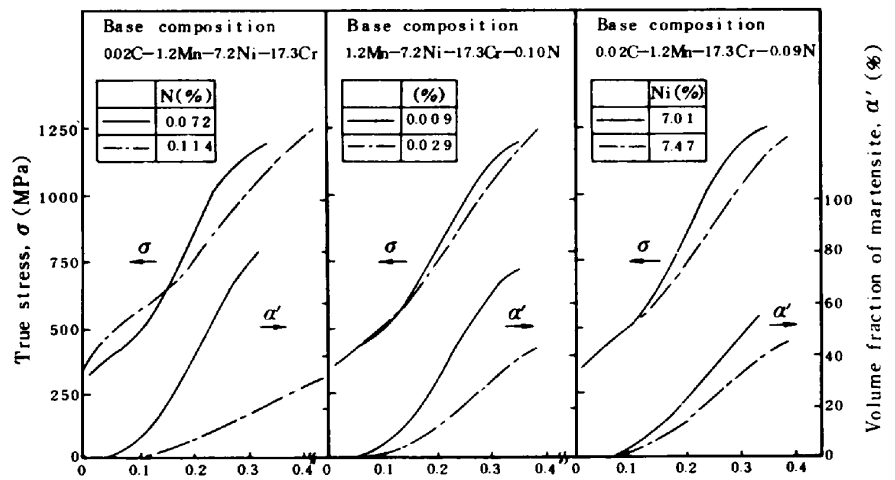


Fig. 9. Influence of nitrogen, carbon and nickel contents on stress-strain curve of annealed materials.