

析出硬化型ステンレス鋳鋼 SCS24 の機械的性質と寸法精度

Mechanical Properties and Dimensional Accuracy on Precipitation Hardening Stainless Casting Steel SCS24

川畑 将秀*
Masahide Kawabata

析出硬化型ステンレス鋳鋼 SCS24 は引張強さ 1,000 ~ 1,300 MPa を持つ高強度の鋳造材であるが、化学成分および熱処理条件によってミクロ組織、変態点、機械的性質、素材寸法が大きく変化する。そこで、鋳造実験によりミクロ組織および変態点におよぼす化学成分の影響を明らかにした。これにより化学成分からミクロ組織を予測できる計算式を作成し、SCS24 のミクロ組織の机上検討を可能にした。熱処理については特に時効処理について検討し、時効温度が As 点付近を超えると耐力が急激に低下して、素材寸法が大幅に収縮することを確認し、これらの原因は残留 γ にあると考察した。

Precipitation hardening cast stainless steel SCS24 is a material with the high tensile strength of 1,000–1,300 MPa. However, based on the chemical composition and the heat treatment conditions in casting, its microstructure, transformation point, mechanical properties, and material dimensions could be altered. Therefore, SCS24 steel's dependence of the chemical composition on the microstructure and the heat treatment were investigated. The original simulator taking chemical compositions into consideration was developed, and made it possible to predict the microstructure of SCS24. With regard to heat treatment, it was found that the yield strength was decreased dramatically beyond the transformation point, As, during aging treatments, resulting in the shrinkage of the dimensions for raw materials substantially. These effects were considered to be caused by the residue γ .

● Key Word : 鋳鋼, 高強度

● R&D Stage : Research

1. 緒言

地球環境問題の主要因である CO₂ の削減を実現するために、自動車の低燃費化は非常に重要な課題で、各種の対応技術が開発されており、そのひとつに車両構造の軽量化がある。実際に自動車の構造部品にはさまざまな鋳造品が使われ、多くの鉄系鋳物が採用されているが、これらを軽合金材料に置換する方法が存在する一方で、強度やコストの観点から鉄系材料のまま軽量化する技術も求められている。この場合には、材料自体を高強度化することで、部品の薄肉化を実現して重量の低減を図ることになる。

しかし、薄肉化は部品の剛性を低下させることにもつながるため、単純に材料強度が向上しても剛性が制約となり軽量化とならない場合もある。そこで、鉄系鋳物の高強度合金として、一般的な球状黒鉛鋳鉄よりもヤング率が 10 ~ 20% 程度高い、析出硬化型マルテンサイト系ステンレス (JIS-SCS24) に注目した。

SCS24 の基本成分系は表 1 に示すように 0.05C-17Cr-4Ni-3Cu-0.3Nb で、ミクロ組織はマルテンサイト基地に Cu 粒子を時効処理によりサブミクロオーダーで析出させ、引張強さは時効処理で約 1,000 ~ 1,300 MPa の範囲で制御できる。このように、SCS24 は比較的安価な元素の Cu で高強度化できる利点を持つ。しかしながら、JIS に規定されている化学成分範囲、熱処理条件であっても、所望のミクロ組織および機械的性質が得られない場合がある。そこで、本研究では、SCS24 ベースの成分系で、化学成分、ミクロ組織、機械的性質、寸法精度の関係を明らかにする。なお、本材料は鋳物用材料として検討していることから、

表 1 SCS24 の JIS 規格の化学成分範囲

C	Si	Mn	Ni
~0.07	~1.0	~1.0	3.0~5.0
Cr	Cu	Nb	
15.5~17.5	2.5~4.0	0.15~0.45	

* 日立金属株式会社 高級機能部品カンパニー

* High-Grade Functional Components Company, Hitachi Metals, Ltd.

湯流れ性等の铸件としての製造性も重要なため、製造性改善を目的に C を 0.11 ~ 0.15%, Nb を 0.9 ~ 2.1% の範囲で実験を行った。

2. 実験方法

2.1 供試材

供試材は純鉄, 13Cr系SUS屑, フェロシリコン, フェロマンガ, フェロニオブ, 純銅, 純ニッケル, フェロクロム, 加炭材を配合し, 高周波炉で約 80 kg を大気溶解した後, ケイ砂をアルカリフェノール樹脂で硬化させた砂型に注湯温度 1,600 ~ 1,650°C で铸造した。铸造した砂型インゴットの形状は図 1 に示す通りで, 重量は約 20 kg である。インゴットから破線部分を小ブロックとして切り出し, 各試験に供した。

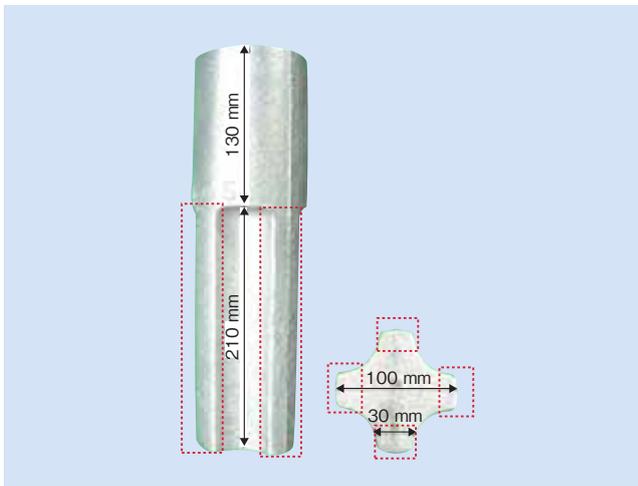


図 1 インゴットの形状および小ブロック採取位置
Fig. 1 Ingot shape and sampling position

2.2 ミクロ組織観察

表 2 にミクロ組織観察に供した試料の化学成分の範囲を示す。 δ 量と化学成分の関係を明らかにするために広い成分範囲で試料を作成した。ミクロ組織観察は小ブロックから観察用に切り出した試料を 1,038°C \times 1 時間保持後, 常温まで水冷する溶体化処理と 580°C \times 4 時間保持後, 常温まで空冷する時効処理を行った。ここで, 溶体化および時効処理条件は, SCS24 の一般的な熱処理条件から選択した。熱処理後の試料は切断, 樹脂埋め, 鏡面研磨した後,

表 2 ミクロ組織の観察に供した試料の化学成分範囲

Table 2 Chemical composition range of samples for microstructure examination (mass%)

Examined element		Other element	
C	0.11~0.15	Si	0.44~0.61
Ni	1.9~5.0	Mn	0.48~0.69
Cr	11.7~17.6		
Cu	0.1~3.8		
Nb	0.9~2.1		
N	0.066~0.092		

The number of samples: 31

10%のシュウ酸水溶液で電圧 3 V, 電流 0.05 A で電解腐食を行い, 光学顕微鏡で観察した。本研究の各試料の基地組織は図 2 に示すようにマルテンサイト相と δ 相で構成され, 白い部分が δ 相である。 δ 相の面積率は光学顕微鏡を用いて, 400 倍で 64 視野を目視による点算法で定量化した。

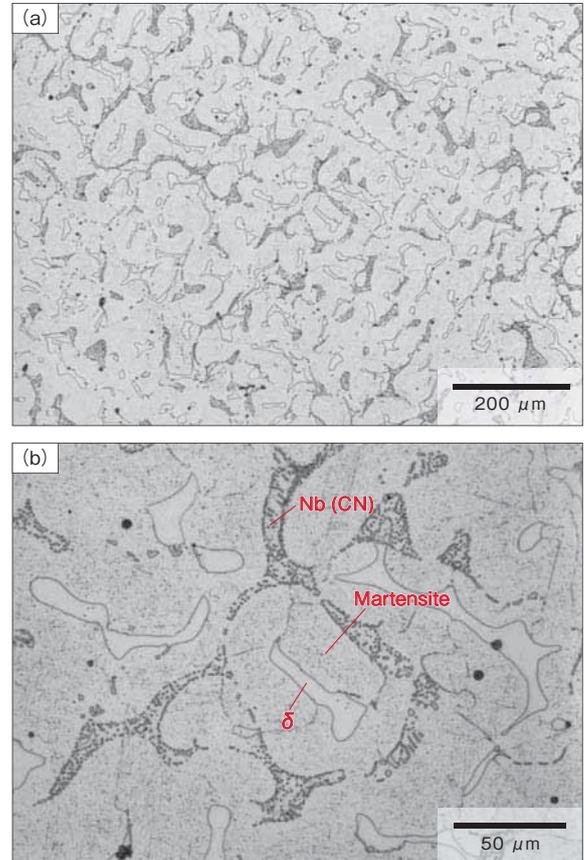


図 2 本実験の SCS24 のミクロ組織の一例 (a) 100 倍 (b) 400 倍
Fig. 2 Example of microstructure on this experiment
(a) \times 100 (b) \times 400

2.3 熱分析

表 3 に熱分析で変態点の測定に供した試料の化学成分の範囲を示す。各変態点と化学成分の関係を明らかにするために, 2.2 節と同様に広い成分範囲で試料を作成した。

M_s 点は溶体化温度における基地組織の γ 相が急速降温中にマルテンサイト相に変態を開始する温度である。

表 3 M_s 点, A_s 点, Cu 点の実験に供した試料の成分範囲

Table 3 Chemical composition range of M_s , A_s and Cu point tested casting steel (mass%)

Examined element		Other element	
C	0.11~0.16	Si	0.44~0.54
Ni	3.0~5.3	Mn	0.48~0.69
Cr	14.2~16.3		
Cu	2.1~4.2		
Nb	1.5~2.2		
N	0.066~0.105		

The number of samples: 31

Ms 点の測定は以下のように行った。鑄造したインゴットの小ブロックからφ 3 mm×10 mm の試験片を切り出し、富士電波工業 (株) 製の自動変態点測定装置 (formastor-EDP FTF-200) で測定した。測定条件は Ar 雰囲気、1,038℃ に 2 分保持後、200℃ まで 12~15 秒、200℃ から室温まで 18~24 秒の降温速度で衝風冷却させた。図 3 に結果の一例を示す。図 3 の降温曲線の傾きが 0 となる点を Ms 点とした。

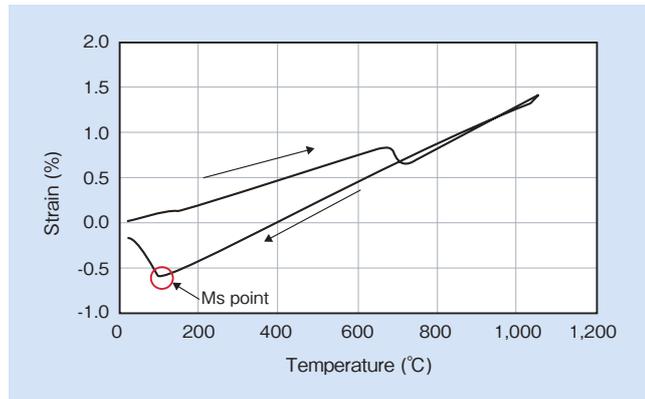


図 3 Ms 点の測定結果の例

Fig.3 Example of measurement result of Ms point

As 点は基地組織のマルテンサイト相が昇温中に γ 相に変態を開始する温度である。ここで形成される γ を逆変態 γ と称する。昇温中にマルテンサイト相から Cu が析出する温度は特に決まった名称がないので、ここでは Cu 点と称する。As 点および Cu 点の測定は、以下のように行った。鑄造したインゴットの小ブロックを 1,038℃×1 時間保持後、常温まで水冷する溶体化処理を行った後、φ 5 mm×20 mm の試験片を切り出し、(株)マックサイエンス熱分析システム WS002, TMA4000S で測定した。測定条件は Ar 雰囲気、昇温速度 3℃/min とした。図 4 に測定結果の一例を示す。図中の黒線は温度-ひずみ曲線を示し、赤線は各温度での微分曲線を示す。微分曲線において、600~700℃ の間に大きな極小点が見られる。これは、マルテンサイト相から γ 相への変態を示し、450℃ 付近に認められる小さな極小点は Cu の析出を示す。As 点、Cu 点ともに温度-ひずみ曲線の傾きが変化し始める点とした。

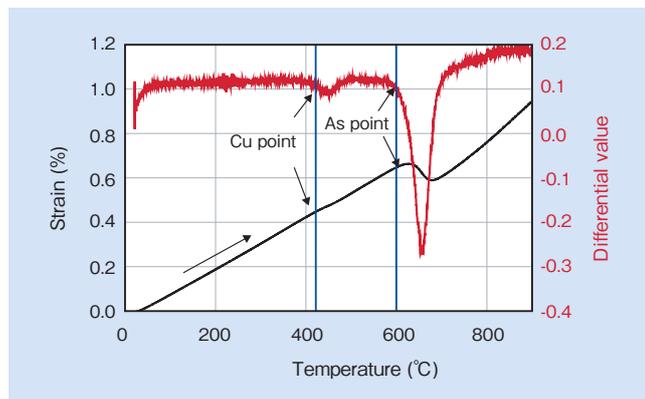


図 4 As 点、Cu 点の測定結果の例

Fig.4 Example of measurement result of As and Cu point

2.4 引張試験

所定の化学成分で鑄造したインゴットの小ブロックを 1,038℃×1 時間保持後、常温まで水冷する溶体化処理と所定の温度で 4 時間保持する時効処理を行った後、JIS4 号引張試験片を採取し、常温での引張試験を実施した。

2.5 寸法精度

所定の化学成分で鑄造したインゴットで溶体化処理を実施していない鑄造材の小ブロックおよび 1,038℃×1 時間保持後、常温まで水冷する溶体化処理を行った小ブロックから、それぞれ φ 6 mm×45 mm の試験片を採取し、時効処理前後の長さ方向の寸法変化をマイクロメーターで測定した。時効処理前後の寸法変化に対しては、Cu 量の影響と時効温度の影響について調査した。Cu 量の影響の実験での時効処理条件は保持温度 580℃、保持時間 4 時間とし、時効温度の実験での保持温度は 4 時間とした。なお、これまでの時効処理は大気炉を用いたが、試料表面の酸化が寸法誤差となる可能性があるため、本実験では水素雰囲気炉を用いた。

3. 実験結果および考察

3.1 化学成分の影響

化学成分によって δ 量や Ms 点等の変態点を計算式で予測する際、 δ 量や変態点は基地組織の変化であるため、全体の化学成分ではなく、基地組織の化学成分が重要である。緒言で示したように、供試材は製造性改善のために Nb と C を含有し、N は溶解時に大気から溶解する。Nb は炭化物および窒化物形成能が強く、炭窒化物として晶出、析出する。このため、全体の化学成分から炭窒化物として形成される Nb、C、N 分を除いたものが基地組織の化学成分となる。そこで、熱力学計算ソフトウェア Thermo-Calc を用いて Nb が炭窒化物として形成されるバランス式、 $([C\%] + [N\%] \times 0.86) \times 9 - [Nb\%]$ を算出した。ここで、上式を CNNb 値と略する。CNNb 値が正の場合は Nb と結合する C および N が不足するため、Nb が基地中に固溶し、CNNb 値が負の場合は C および N と結合する Nb が不足するため C および N が基地中に固溶することを意味する。

各試料の化学成分および CNNb 値と δ 量を重回帰分析した結果、 δ 量は以下の (1) 式で表される。Ms 点、As 点、Cu 点についても、 δ 量と同様に各化学成分と CNNb 値を用いた重回帰分析により、(2) (3) (4) 式で表される。各式で予測した計算値と実測値を図 5~8 に示す。ここで、図 5 に示すように δ 量の計算値が負の値を示す場合がある。これは γ 相がより安定な状態になったことを示しているに過ぎないので、相関係数は δ 量の計算値が正のもので算出した。

$$\delta \text{量}(\%) = -31.3 - [Ni\%] \times 4.9 + [Cr\%] \times 4.1 - [Cu\%] \times 1.5 - [CNNb] \times 7.9 \quad \dots (1)$$

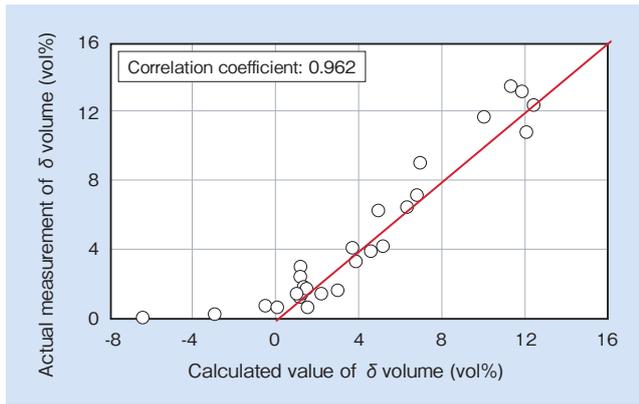


図5 δ量の計算値と実測値

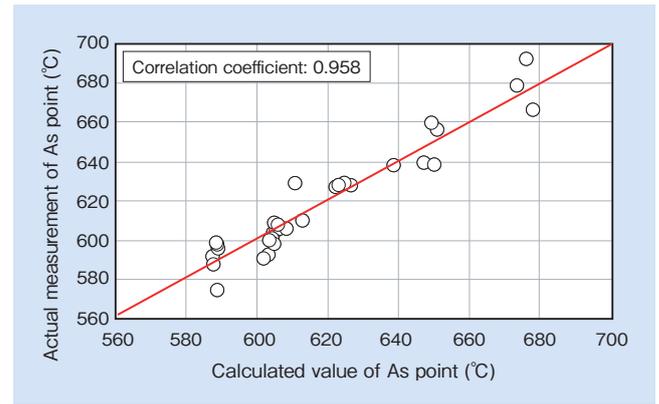
Fig. 5 Calculated values and actual measurements of δ volume

図7 As点の計算値測定結果の例

Fig. 7 Calculated values and actual measurements of As point

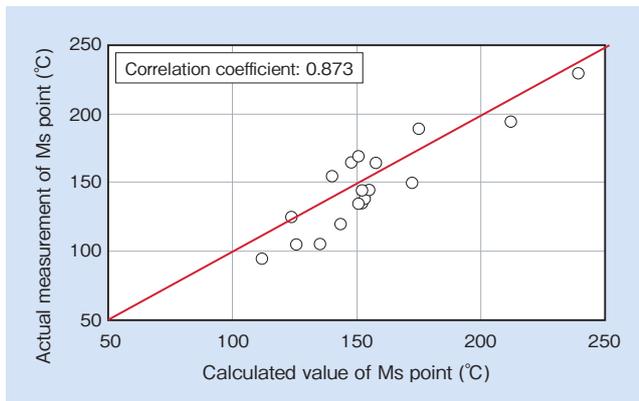


図6 Ms点の計算値と実測値

Fig. 6 Calculated values and actual measurements of Ms point

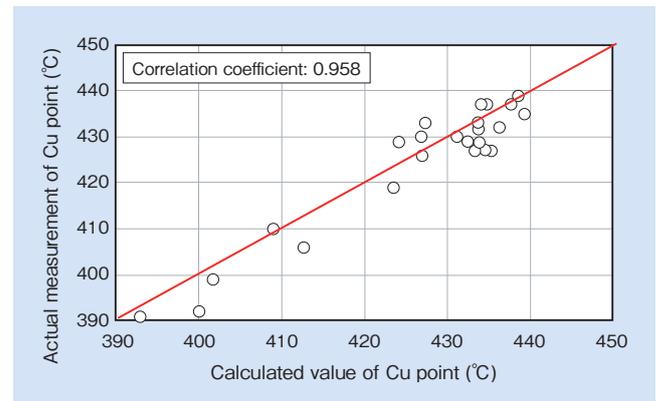


図8 Cu点の計算値と実測値

Fig. 8 Calculated values and actual measurements of Cu point

$$\text{Ms点 (°C)} = 1,059 - [\text{Ni}\%] \times 61 - [\text{Cr}\%] \times 41 - [\text{Cu}\%] \times 0 - [\text{CNNb}] \times 41 \quad \dots (2)$$

$$\text{As点 (°C)} = 731 - [\text{Ni}\%] \times 27 \quad \dots (3)$$

$$\text{Cu点 (°C)} = 447 - [\text{Ni}\%] \times 7 + [\text{CNNb}] \times 34 \quad \dots (4)$$

Ms点に関する文献データとして中川らが検討したEichelmanとHullの18Cr-8Ni系¹⁾、As点に関してはIrvinの12Cr系²⁾がある。ここで、18Cr-8Ni系の基地組織は γ 単相のためMs点のデータは存在するが、通常はマルテンサイト化させないため、As点のデータは存在しない。12Cr系では、900~1,200°Cで γ 単相となり、 γ 単相からの急冷でマルテンサイト化させるため、Ms点とAs点双方のデータが存在する。そこで、本実験結果の妥当性を検証するため、Ms点については成分系の近いEichelmanとHullの18Cr-8Ni系、As点については高Cr系でデータの存在するIrvinの12Cr系の文献データと本研究で得られた結果を比較する。表4に示す比較表より、Ms点については、EichelmanとHullの結果ではNi、Crの係数は-61、-41.7に対して、本結果では-61、-41とほぼ一致している。As点については、IrvinのNiの係数は-30に対して、本結果では-27とほぼ一致している。NiやCrの文献データと本実験の結果が同等であることから、本実験方法で得られた文献データのないCuやCNNbの係数も信頼できると考える。

表4 他の研究者のMs点、As点の結果

Table 4 Result of other researchers' Ms and As point

Element	Eichelman, Hull	Irvin	This study	
	18Cr-8Ni	0.12C-12Cr	17Cr-4Ni-3Cu	
	Ms point	As point	As point	Ms point
1%Cu	—	—	0°C	0°C
1%Ni	-61°C	-30°C	-27°C	-61°C
1%Cr	-41.7°C	—	0°C	-41°C

(1)~(4)式を作成したことで、マイクロ組織の事前検討が可能となった。例えば、 δ 相は数パーセントの晶出により溶接時の凝固割れを改善する³⁾とされている。そこで、溶接部位の多い製品に対しては、少量の δ 相が晶出するように合金元素の量を調整する。機械的性質や寸法精度を安定させるには、溶体化処理で γ 相をすべてマルテンサイト化させ残留 γ を極力なくすることが望ましい。一般的には、溶体化処理後にドライアイス等でサブゼロ処理を施して残留 γ 相をマルテンサイト化するが、サブゼロ処理が困難な場合は、Ms点は極力高温として、マルテンサイト変態の完了するMf点が常温以上になるように合金元素の量を調整する。さらに、本材質は、Cuの析出硬化により高強度化を図る材質なので、時効温度はCu析出温度以上で、マルテンサイト相の γ 化変態温度以下にしなければならない。これに対して、切削性を考慮し材料強度を低く抑えた

いときは、時効温度を高くすることが望まれるので、As点が高くなるように合金元素を調整する。以上のように(1)～(4)式を用いて、さまざまな用途に対してSCS24の合金元素の量を選択することができる。

3.2 機械的性質におよぼす時効処理の影響

δ 量、Ms点、Cu点、As点の計算値がそれぞれ0%、215℃、422℃、615℃における供試材の時効温度と引張強さ、耐力、伸びの関係を図9、10に示す。時効温度がCuが析出し始める422℃をやや上回る450℃の場合、引張強さおよび0.2%耐力は本実験の最高強度を示し、引張強さで約1,300 MPaである。時効温度の上昇に伴い、引張強さおよび0.2%耐力は低下するが、650℃付近で引張強さは低下しなくなるが、600～650℃の間で0.2%耐力が急激に低下し伸びが向上する。上述したようにAs点の計算値は615℃で、As点以上の時効温度で逆変態 γ 相が生成され、生成された逆変態 γ 相は冷却が遅いため室温状態でも γ 相となる。つまり、600～650℃間での0.2%耐力の低下はマルテンサイト相よりも耐力の低い γ 相が生成したためである。0.2%耐力が大幅に低下しているにもかかわらず、引張強さの低下が少ない理由は逆変態 γ 相が引張試験中の塑性変形時にマルテンサイト化し高強度化したためと

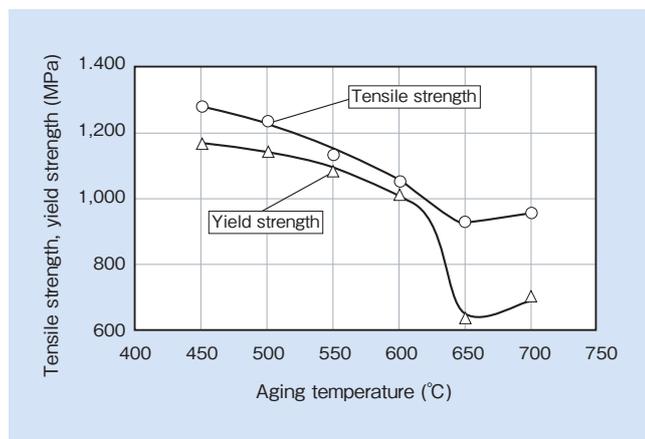


図9 引張強さおよび耐力におよぼす時効温度の影響
Fig.9 Effects of aging temperature on tensile and yield strength

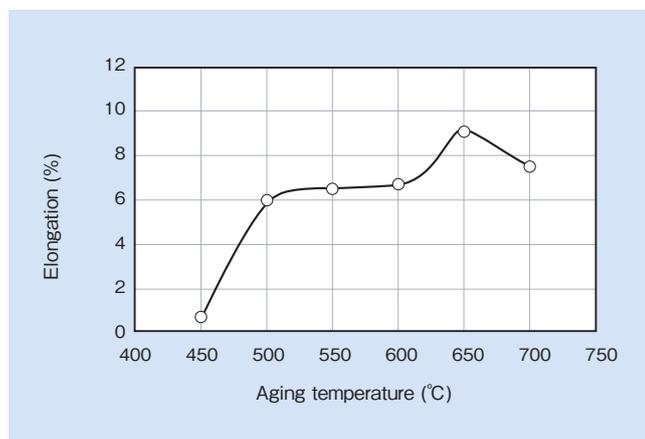


図10 伸びにおよぼす時効温度の影響
Fig.10 Effects of aging temperature on elongation

考えられる。伸びの向上は γ 相の塑性変形とマルテンサイト化が引張試験片の標点間内の各所で発生したためと考えられる。450～500℃の間で温度の上昇とともに伸びが向上している理由は、応力除去焼なまし効果と後述するCu粒子の粗大化⁴⁾が原因と考えられる。

以上の結果より、SCS24で安定した引張性質を得るためには、時効処理温度は逆変態 γ 相の生成しない温度に設定することが重要である。

3.3 寸法におよぼす溶体化処理および時効処理の影響

δ 量、Ms点、Cu点、As点の計算値がそれぞれ1～11%、190～232℃、426～431℃、620～631℃における供試材のCu含有量と580℃の時効処理前後の寸法変化の関係を図11に示す。1.4%Cu付近まではCu含有量とともに収縮量が大きくなり、1.5%Cu以上で0.07～0.08%の収縮でほぼ一定の値となる。Cuの析出硬化は微細分散により発揮されると言われており⁴⁾、図9で示すように、時効温度が高くなるとCuが粗大化して軟化する。したがって、時効温度580℃、1.5%Cu以上ではCuの析出状態が変化し、これが寸法変化挙動に影響していると考えられる。

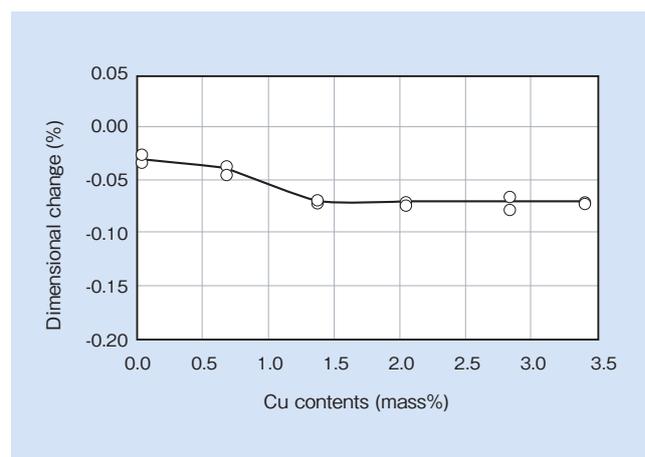


図11 寸法変化におよぼすCu量の影響
Fig.11 Effects of Cu contents on dimensional change

δ 量、Ms点、Cu点、As点の計算値がそれぞれ0%、232℃、427℃、620℃における供試材の時効温度と時効処理前後の寸法変化の関係を図12に示す。時効温度400℃以下では収縮は発生せず、450～550℃で0.04～0.05%程度の収縮が発生し、550℃以上では時効温度の上昇に伴い収縮量が大きくなる。これは、次のように解釈できる。本実験材のCu点は427℃のため、400℃以下ではCuの析出もなく収縮も発生しないと推定できる。そして、450～550℃ではCuの析出により収縮する。一方、550℃以上での収縮量の増加はCuの析出量の増加ではなく、逆変態 γ 相の生成と考える。本供試材のAs点の計算値は620℃である。予測したAs点より低い温度で収縮し始めているが、ミクロ偏析等によって部分的にAs点が低くなったためと考える。

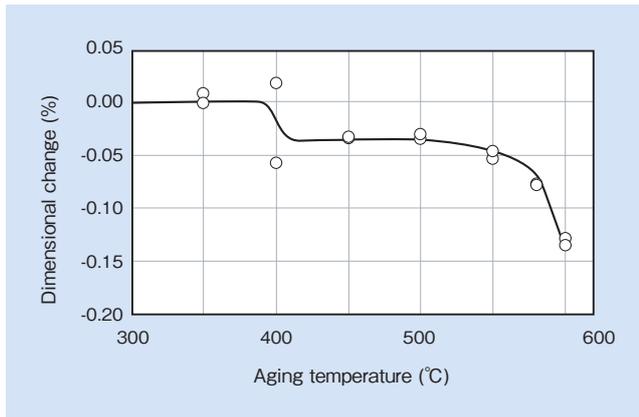


図12 寸法変化におよぼす時効温度の影響
Fig. 12 Effects of aging temperature on dimensional change

以上のことから、SCS24は時効処理によって寸法変化が発生するため、この挙動を十分に把握した上で鋳物素材の寸法および粗加工後の寸法を決定する必要がある。さらに、安定した寸法精度を必要とする場合は、寸法収縮の激しくなるAs点付近での時効処理は避けるべきと考える。

4. 結 言

析出硬化型ステンレス鋼 SCS24 の基本成分に Nb および C を添加した合金において、マイクロ組織および変態点におよぼす化学成分の影響、機械的特性および寸法精度におよぼす熱処理条件の影響を調査した結果、以下の結論を得た。

(1) 化学成分とマイクロ組織および変態点は次式で表される。これにより、求める特性に応じた SCS24 の選択が机上検討で可能となる。

$$\delta \text{量} (\%) = -31.3 - [\text{Ni}\%] \times 4.9 + [\text{Cr}\%] \times 4.1 - [\text{Cu}\%] \times 1.5 - [\text{CNNb}] \times 7.9$$

$$\text{Ms点} (^\circ\text{C}) = 1,059 - [\text{Ni}\%] \times 61 - [\text{Cr}\%] \times 41 - [\text{Cu}\%] \times 0 - [\text{CNNb}] \times 41$$

$$\text{As点} (^\circ\text{C}) = 731 - [\text{Ni}\%] \times 27$$

$$\text{Cu点} (^\circ\text{C}) = 447 - [\text{Ni}\%] \times 7 + [\text{CNNb}] \times 34$$

(2) 時効処理温度が高くなると引張強さが低下し軟化するが、時効処理温度が高過ぎると、逆変態 γ 相が生成し耐力が急激に低下する。このため、安定した引張性質を得るためには時効処理温度は逆変態 γ の生成しない As 点以下とすべきである。

(3) 時効処理により素材は収縮し、Cu 含有量が多いほど、析出 Cu が多いため収縮量は大きい。時効温度が高いと逆変態 γ の生成で素材の収縮量はさらに増加する。

引用文献

- 1) 中川, 外: 鉄と鋼, vol. 85 (1999), No3, p.249.
- 2) Irvine: JISI 1960, 8 p.386.
- 3) ステンレス協会: ステンレス鋼便覧第3版(1995), p.996.
- 4) 高木: 鉄鋼の析出制御メタルジー最前線2 (2003), p.139.



川畑 将秀
Masahide Kawabata
日立金属株式会社
高級機能部品カンパニー
素材研究所