

論説



Paper

高窒素マルテンサイト鋼の熱処理硬さ，耐食性に及ぼす N および C の影響

成田修二^{*}，植田茂紀^{*}，清水哲也^{*}

Influence of Nitrogen and Carbon Contents on Quenched and Tempered Hardness and Corrosion Resistance of High Nitrogen Martensitic Stainless Steels

Shuji Narita, Shigeki Ueta, and Tetsuya Shimizu

Synopsis

Nitrogen is one of the effective elements to enhance strength, corrosion resistance and austenite stability of stainless steel. Recently many studies have been conducted about nitrogen bearing austenitic, duplex and martensitic stainless steels.

In this study, high nitrogen martensitic stainless steels containing 0.5C-0.2N, 0.3C-0.4N and 0.1-0.6N (; mass%) have been produced through the pressurized induction melting process.

The hardness and corrosion resistance of the experimental steels have been investigated in various heat treatment conditions. The obtained results are as follows.

- (1) The maximum hardness of the steels after hardening with sub-zero treatment increases with carbon content, and the volume fraction of their retained austenite increases with nitrogen content.
- (2) In tempering process, all the steels show obvious secondary hardening at 723-773 K, and the maximum hardness increases with nitrogen content.

Change in hardness of martensite after tempering at 723 K increases with [mass%N(in matrix)],

$$\Delta H_{723\text{ K}} = 24.7 \cdot [\text{mass\%N(in matrix)}] - 7.2 \quad [\text{HRC}]$$

where [mass%N(in matrix)] : nitrogen content in solid solution of as-quenched material.

- (3) The corrosion resistance of the steels after tempering is deteriorated with increasing tempering temperature. The steels containing more than 0.4 mass%N tempered under 723 K have corrosion resistance comparable with that of TYPE304 evaluated by pitting potential in 3.5 % NaCl aqueous solution.

1. 緒 言

窒素 (N) はステンレス鋼の強度，耐食性の改善，オーステナイト相の安定化に有効であることから^{1)~3)}古くから利用されている重要な添加元素の一つである。これまでも N の有効性を利用したさまざまな鋼種が開発され，実用化に至っている⁴⁾。通常の大気圧下での溶解にて量産製造されている N 利用鋼の多くは，N 溶解度を高める Cr や Mn などの合金元素を比較的多量に添加できるオー

ステナイト系であり，Ni-Cr 系では約 0.5 mass%⁵⁾，Mn-Cr 系では約 0.7 mass%⁶⁾以上含有した鋼種が開発されている。一方，マルテンサイト系についてはマルテンサイト変態量を十分確保する，すなわち変態点 (Ms 点) を十分高くする必要があるため，N 溶解度を高める Cr や Mn のみならずその他の合金についても添加量が限定される。そのため，添加可能な N 量も少なく，実用化されている大気圧溶解材の N レベルは約 0.15 mass% 程度である^{7),8)}。

刃物，軸受，ゲージなど，高硬度が求められる用途に

は SUS440C に代表される高炭素マルテンサイト系ステンレス鋼が使用されるが、その耐食性はオーステナイト系ステンレス鋼と比べ著しく劣っているのが一般的で、使用環境によっては耐食性の向上が求められることも少なくない。高硬度を維持した上で耐食性を向上させる手法の一つとして N 添加が考えられるが、大気圧溶解では先に述べたように添加可能な N 量は 0.15 mass% 程度であることから顕著な耐食性向上効果は望めない。

そこで、大気圧下での溶解度以上の N を鋼材に添加する方法として加圧誘導溶解法⁹⁾、加圧 ESR(Electro-Slag-Remelting)¹⁰⁾ 法などの加圧雰囲気下で溶解・鋳造を行うプロセスが開発されている。欧州では 1980 年代に加圧 ESR を用いた量産プロセスを一早く実用化しており¹¹⁾、約 0.35 mass% の N を含有した高 N マルテンサイト系ステンレス鋼が製造され、高耐食軸受をはじめとする各種用途への適用が図られている^{12)~14)}。これまでに著者らのグループにおいても加圧誘導溶解炉を用いた実験^{15), 16)}で、0.1 mass% 以下の C、16 ~ 18 mass% の Cr、1 ~ 1.9 mass% の Mo、および 0.45 ~ 0.61 mass% の N を含有する高 N マルテンサイト系ステンレス鋼について、硬さと耐食性に対する熱処理条件の影響について調査し、Fe-0.1C-16Cr-1Mo-0.6N ; mass% が SUS440C 同等の硬さ (60 HRC) と SUS304 以上の耐食性を有することを報告している。

しかし、先述のように高 N マルテンサイト系ステンレス鋼は高炭素マルテンサイト系ステンレス鋼と比べて優れた特性を有することが報告されているものの、硬さや耐食性などに及ぼす合金元素の影響についての報告は少なく^{13), 17)}、特に高 N マルテンサイト系ステンレス鋼にとって主要な添加元素である N、C についても、その影響は明らかになっていないのが現状である。

そこで、本研究では高 N マルテンサイト系ステンレス鋼の各種熱処理状態での特性に及ぼす N と C の影響を検討することを目的に、濱野ら¹⁶⁾の Fe-0.1C-16Cr-1Mo-0.6N ; mass% をベースに、N+C 量を同等の 0.7 mass% に固定した上で N および C 量を変動させた鋼種を試作し、熱処理後の硬さ、耐食性を調査した。

なお、特性評価はマルテンサイト鋼の特徴である高硬度を確保した状態に重点を置くため、最高硬さを得る条件で焼入・サブゼロ処理を施した材料について行った。

2. 実験方法

2. 1 供試材

Table 1 に用いた供試材 STEEL-A, B, C の化学成分を示す。供試材は Fe-0.1C-16Cr-1Mo-0.6N; mass%(STEEL-C) をベースとし、N と C の総量を 0.7 mass% に固定した上で N 添加量をそれぞれ 0.2, 0.4, 0.6 mass% に変動させた。なお、比較材には SUS440C(Fe-16Cr-1C ; mass%) の市販材を用いた。

供試材 STEEL-A については 0.9 MPa まで加圧可能な高周波誘導炉を用いて圧力 0.9 MPa 下にて溶解および鋳造を行い、50 kg 鋼塊を作製した。STEEL-B, C については 2.0 MPa まで加圧可能な高周波誘導炉を用いて圧力 1.6 MPa 下にて溶解および鋳造を行い、500 kg 鋼塊を作製した。これらの鋼塊を、熱間鍛造にて直径 20 mm の棒状に成形し、下記の条件で熱処理を行い、各種評価に供した。

- ・焼なまし処理：1123 K で 14.4 ks 保持後、923 K まで徐冷した後空冷
- ・焼入処理：1273 K ~ 1423 K の温度範囲にて 1.8 ks 保持した後油冷
- ・サブゼロ処理：197 K にて 3.6 ks 保持
- ・焼戻し処理：423 K ~ 823 K の温度範囲にて 3.6 ks 保持した後空冷

なお、鋼塊の状態での γ 線検出法による調査では、ブローホール欠陥は認められなかった。

2. 2 焼入硬さにおよぼす熱処理条件と N, C 添加量の影響

上記条件にて焼入れた材料、焼入れ後サブゼロ処理を施した材料について硬さ測定および残留オーステナイト量の測定を行った。硬さ測定はロックウェル硬さ試験機を用い、丸棒の横断面の 1/2 半径部を 5 点測定しその平均値を求めた。残留オーステナイト量は丸棒の縦断面より試験片を採取し X 線回折法で測定した。

焼入条件によっては未固溶の窒化物あるいは炭化物が残存することから、焼入れ前後のミクロ組織や析出物の状態を確認する必要がある。ミクロ組織は焼なまし材および焼入・サブゼロ処理材の丸棒の縦断面を鏡面研磨した後、ピレラ液（酸性ピクリン酸アルコール溶液）を用

Table 1. Chemical compositions of experimental steels.

Steel	[mass%]								
	C	Mn	Cu	Ni	Cr	Mo	V	N	Fe
STEEL-A	0.49	0.2	0.1	0.2	16.0	1.0	0.2	0.22	Bal.
STEEL-B	0.30	0.2	0.1	0.2	15.9	1.0	0.2	0.39	Bal.
STEEL-C	0.10	0.2	0.1	0.2	16.1	1.1	0.2	0.60	Bal.
SUS440C	1.02	0.3	-	0.2	16.3	0.4	-	0.02	Bal.

いて腐食し、1/2 半径部を光学顕微鏡で観察した。焼入材の未固溶の窒化物および炭化物の種類については、10 % アセチルアセトン - 1 % テトラメチルアンモニウムクロリド - メタノール溶液を用いて電流密度 25 mA/cm² の条件で電解し、抽出率を測定した後、抽出残渣を X 線回折で同定した。なお、残渣の回収には 0.05 μm のメンブレンフィルターを用いた。

マルテンサイトの硬さは格子定数に依存すると考えられることから、格子定数を測定した。格子定数は最大硬さが得られる条件で焼入・サブゼロ処理を施した材料の縦断面より試験片を採取し X 線回折法で測定した。

2. 3 焼戻し硬さにおよぼす熱処理条件と N, C 添加量の影響

最大硬さが得られる条件にて焼入・サブゼロ処理を施した後、焼戻し処理を行った材料について、焼入材と同様の方法でロックウェル硬さを測定した。

高 N マルテンサイト鋼の焼戻し硬化量は焼入状態でのマトリックス中の N 固溶量に依存すると考えられることから N 固溶量を測定した。N 固溶量の測定は最大硬さが得られる条件で焼入・サブゼロ処理を施した材料より直径 10 mm、厚さ 1 mm の素材を採取し、12 % ヨウ素 - メタノール中で溶解した後、抽出残渣に含まれる N 量を求め、それを全 N 添加量より差し引くことで求めた。

2. 4 焼戻し材の耐食性におよぼす熱処理条件と N, C 添加量の影響

最大硬さが得られる条件にて焼入・サブゼロ処理を施した後、焼戻し処理を行った材料について孔食電位を測定した。孔食電位は、丸棒の縦断面から試験片を採取し、JIS G0577 に準拠した方法で 303 K、3.5 % 塩化ナト

リウム溶液中でアノード分極曲線を測定し孔食成長に起因する電流密度が 100 μA/cm² を超える電位；V_{c100} (mV vs.SCE) を孔食電位とした。

3. 結果および考察

3. 1 焼入硬さに及ぼす熱処理条件と N, C 添加量の影響

3. 1. 1 焼入硬さ

Fig.1 に焼入れ後にサブゼロ処理を施した STEEL-A, B, C の硬さ、残留オーステナイト量に及ぼす焼入温度の影響を示す。いずれの鋼種も硬さは焼入温度の上昇に伴いいったん上昇した後に低下する挙動を示す。STEEL-A, B は焼入温度が 1323 K で、STEEL-C は 1373 K で最大硬さを示す。残留オーステナイト量はいずれの焼入温度においても STEEL-A, B が STEEL-C より多い。STEEL-C は N 添加量が多いことから窒化物を固溶させるのに STEEL-A, B よりも高温を必要とするためと考えられ、最大硬さを示す焼入温度が高いこととも一致する傾向である。

Fig.2 に最大硬さを得る条件で焼入れ後にサブゼロ処理を施した材料の硬さ、残留オーステナイト量を N および C 添加量に対しプロットした結果を示す。N 添加量の増加すなわち C 添加量の低下に伴い、最大硬さは低下する傾向を示し、残留オーステナイト量は増大する傾向を示す。

3. 1. 2 焼入材のマイクロ組織

Fig.3 に焼なまし材および焼入・サブゼロ処理材の代表的なマイクロ組織として STEEL-B および一般的な高炭素系マルテンサイト系ステンレス鋼である SUS440C のマイクロ

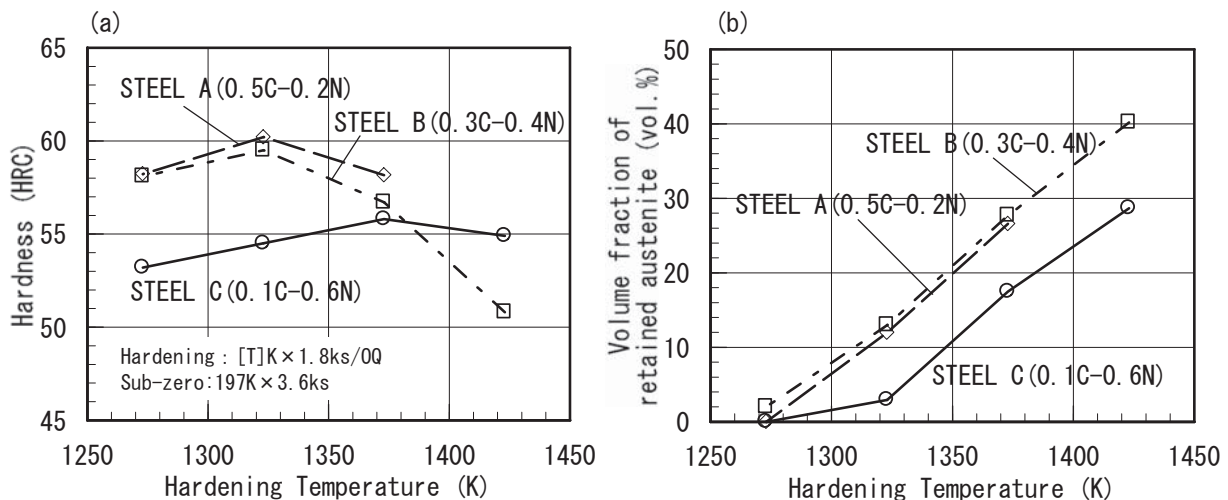


Fig.1. (a) Influence of hardening temperature on hardness of STEEL-A, B, C after sub-zero treatment.
(b) Influence of hardening temperature on volume fraction of retained austenite of STEEL-A, B, C after sub-zero treatment.

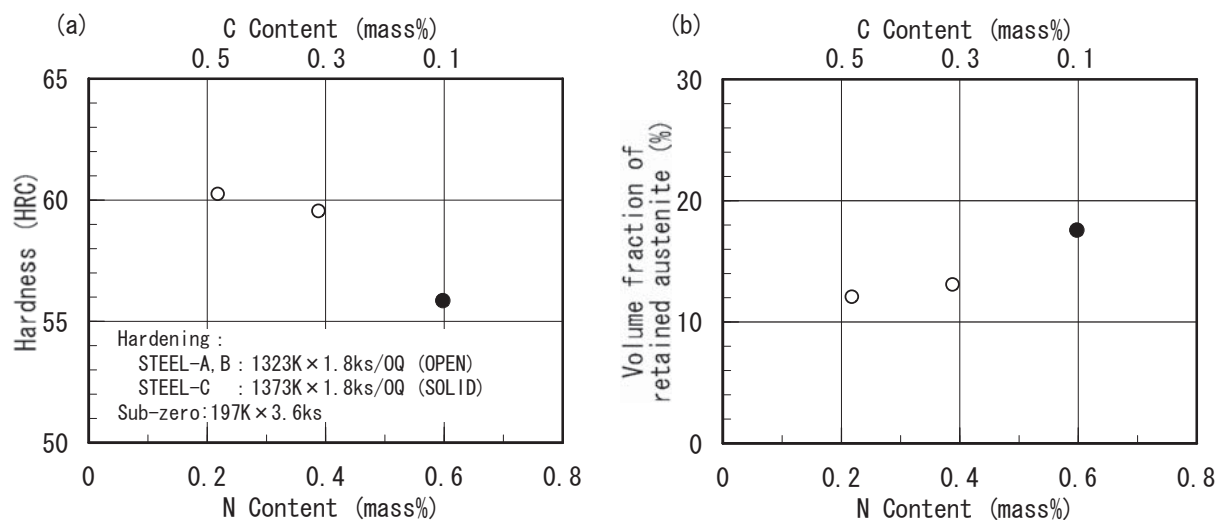


Fig.2. (a) Influence of N and C contents on hardness of STEEL-A, B, C after hardening at 1323 K or 1373 K with sub-zero treatment.
 (b) Influence of N and C contents on volume fraction of retained austenite of STEEL-A, B, C after hardening at 1323 K or 1373 K with sub-zero treatment.

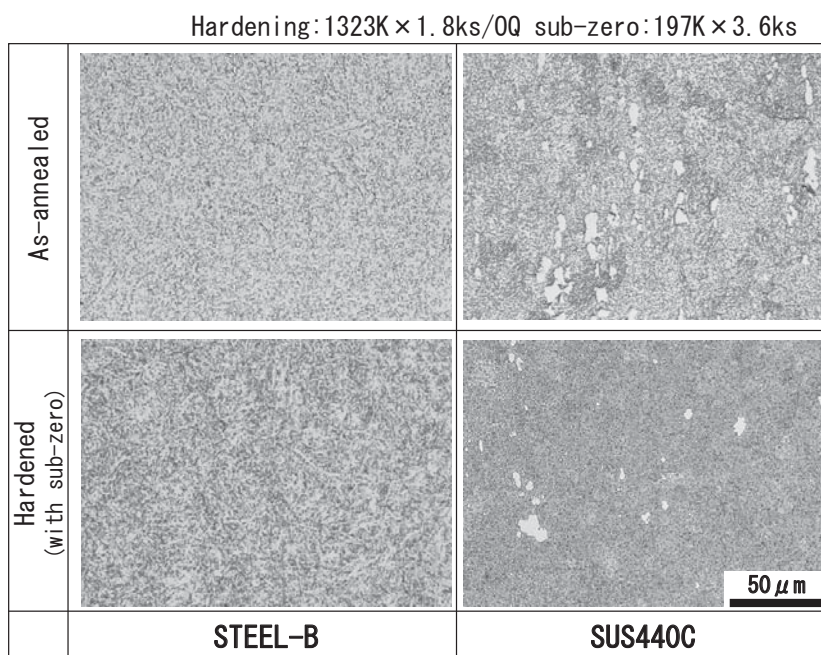


Fig.3. Microstructure of STEEL-B and SUS440C as-annealed and hardened at 1323 K with sub-zero treatment.

組織を示す。SUS440Cでは焼まし状態において粗大な炭化物が認められ、焼入れ後においても粗大な未固溶炭化物が存在している。それに対しSTEEL-Bでは焼まし状態において粗大な炭化物あるいは窒化物は観察されず、微細な球状の炭化物あるいは窒化物のみが存在しており、焼入れ後も粗大な未固溶の炭化物あるいは窒化物の認められない均質なマルテンサイト組織を呈している。

Fig.4に最大硬さを得る条件で焼入・サブゼロ処理を施した材料より電解抽出した残渣のX線回折ピークを示す。最大硬さを得る焼入条件においてはいずれの鋼種も未固

溶の炭化物あるいは窒化物が存在している。焼入れ後のSTEEL-Aの抽出残渣はSUS440Cと同様に $M_{23}C_6$ が主体であり、それに対しSTEEL-B, Cは M_2N が主体である。Fig.5に焼入材の電解抽出率を示す。N添加量の増大に伴い抽出率が低下していることから、マトリックス中への合金元素固溶量はSTEEL-Cが最も多いと考えられる。

3. 1. 3 残留オーステナイト量とマルテンサイトの硬さに及ぼすN, C添加量の影響

焼入れ後にサブゼロ処理を行った材料の最大硬さはN添加量の増加、すなわちC添加量の減少に伴い低下する

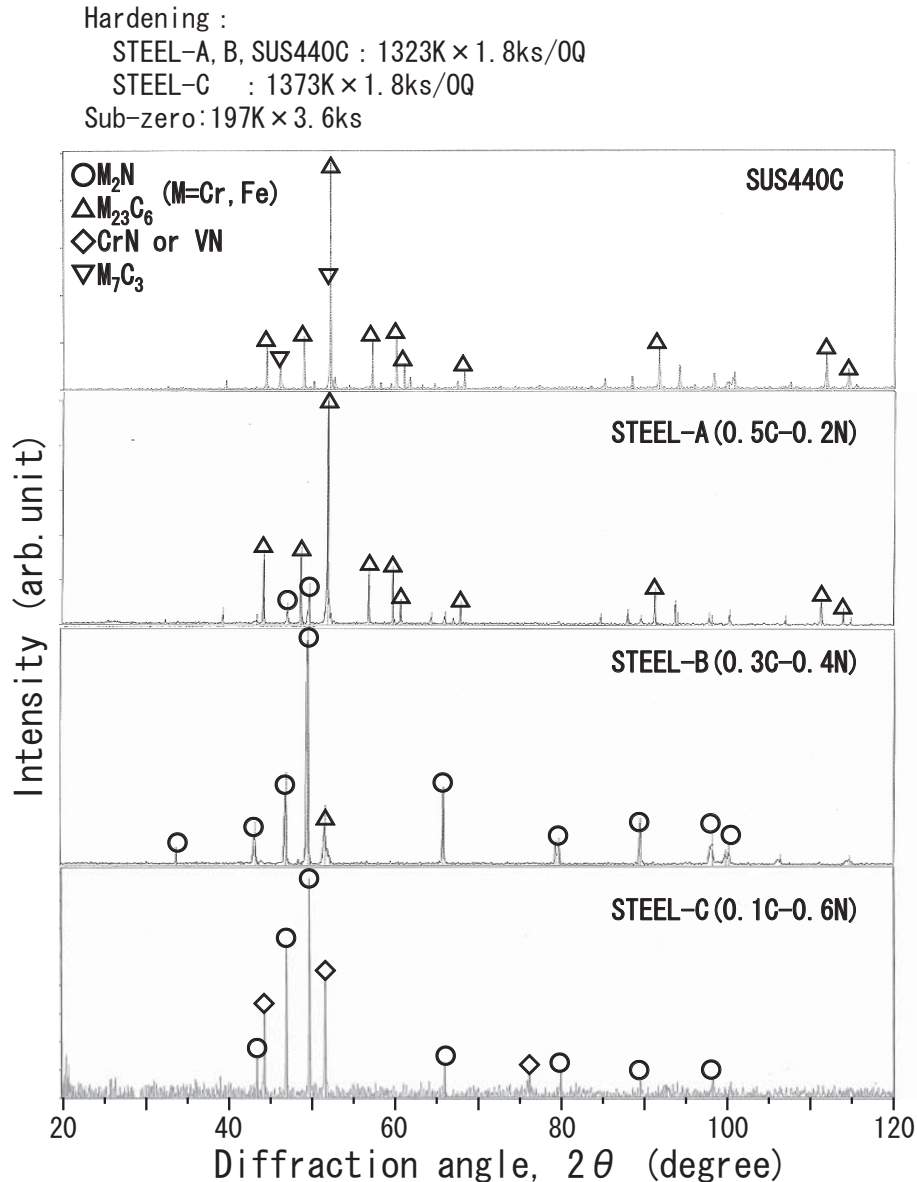


Fig.4. X-ray diffraction patterns of extracted residue of STEEL-A, B, C and SUS440C hardened at 1323 K with sub-zero treatment.

傾向を示す。しかしながら、このときの素材の組織は 10 Vol.% 以上の残留オーステナイトを含むことから、硬さはマルテンサイトと残留オーステナイトの両者の影響を受ける。そこで、以下では硬さに及ぼす N, C 添加量の影響を残留オーステナイト量に対する影響とマルテンサイトの硬さに対する影響に分けて考える。

3. 1. 3. 1 残留オーステナイト量

最大硬さを得る焼入温度で焼入れ後にサブゼロ処理を行った材料の残留オーステナイト量は、N 添加量の増加に伴い増大する。これは Fig.5 に示すように最大硬さを得る焼入条件において N 添加量の増加に伴い未固溶析出物量が減少、すなわちマトリックス中への合金元素固溶量が増大するためと考えられる。Fig.6 に電解抽出率と残留

オーステナイト量の関係を示す。残留オーステナイト量は抽出率の低下すなわち合金元素固溶量の増加に伴い増大する傾向を示す。

3. 1. 3. 2 マルテンサイトの硬さ

残留オーステナイト量の影響を分離するため、磯部ら¹⁸⁾、木村ら¹⁹⁾が残留オーステナイトを含むマルテンサイト鋼に対して行った解析方法と同様の方法でマルテンサイトの硬さを以下のように見積った。

全体の硬さに対し各組織の硬さの線形型混合則が成り立つと仮定する。

焼入れおよびサブゼロ処理状態でのマルテンサイトの硬さを H_M 、残留オーステナイトの硬さを H_T とすると、焼入れままの状態での残留オーステナイトの体積分率；

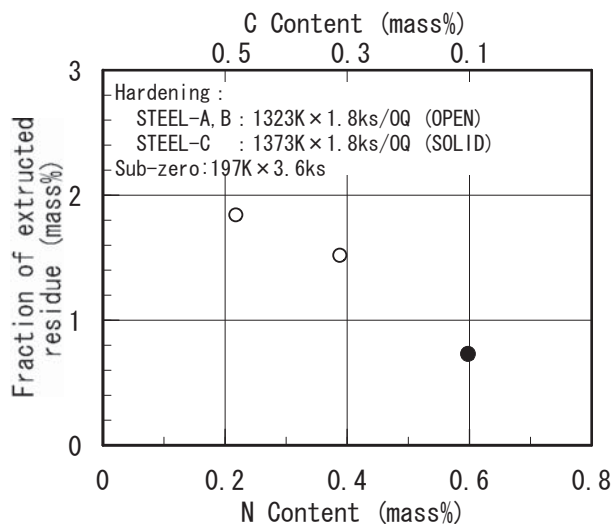


Fig.5. Influence of N and C contents on weight fraction of extracted residue.

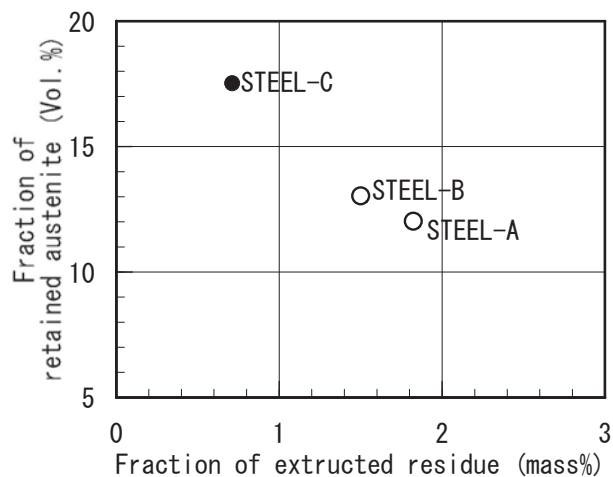


Fig.6. Influence of weight fraction of extracted residue on volume fraction of retained austenite.

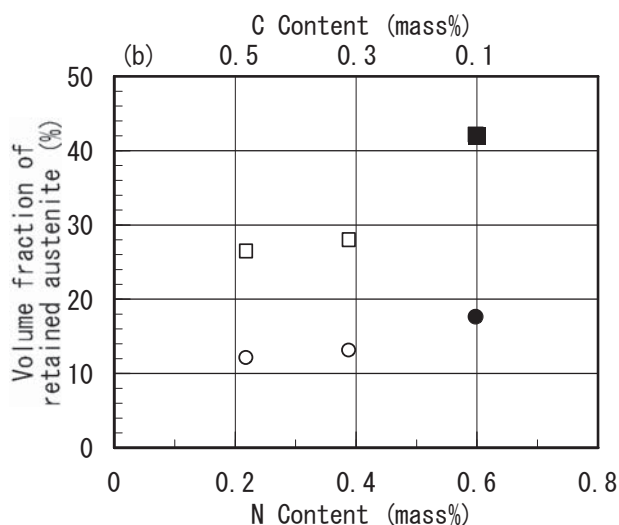
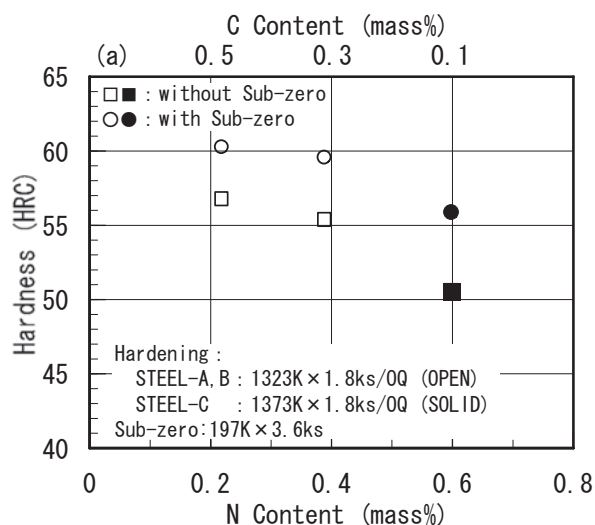


Fig.7. (a) Hardness of STEEL-A, B, C after hardening at 1323 K or 1373 K with or without sub-zero treatment.

(b) Volume fraction of retained austenite of STEEL-A, B, C after hardening at 1323 K or 1373 K with or without sub-zero treatment.

$X_{\gamma H}$, および焼入れ後にサブゼロ処理を施した状態での残留オーステナイトの体積分率; $X_{\gamma SZ}$ より, 焼入れままの全体の硬さ; H_H および, サブゼロ処理後の全体の硬さ; H_{SZ} は,

$$H_H = H_M \cdot (1 - X_{\gamma H}) + H_{\gamma} \cdot X_{\gamma H} \quad \cdots (1)$$

$$H_{SZ} = H_M \cdot (1 - X_{\gamma SZ}) + H_{\gamma} \cdot X_{\gamma SZ} \quad \cdots (2)$$

と表される.

最大硬さを得る焼入条件ではいずれの鋼種においても未固溶析出物が存在するが, 未固溶析出物の硬さへの寄与は顕著ではないと考えられることから無視して検討した.

最大硬さを得る焼入条件で焼入れた材料およびサブゼロ処理を施した材料の硬さ, 残留オーステナイト量を Fig.7 に示す. Fig.7 の値および式 (1), 式 (2) を用いてマルテンサイトの硬さを見積った. 最大硬さが得られる焼入条件でのマルテンサイトの硬さに及ぼす N, C 添加量の影響を Fig.8 に示す. マルテンサイトの硬さは添加 N 量の増加すなわち C 添加量の低下に伴い低下しており, マルテンサイトの硬さの上昇に及ぼす影響は N よりも C の方が大きいと考えられる.

以上の結果より, 全体の硬さに及ぼす N, C 添加量の影響は残留オーステナイト量の差異だけでなくマルテンサイトの硬さの差異にも起因している. ここで, マルテンサイトの硬さは侵入型元素の固溶量, すなわち格子定数および結晶構造変化 (bcc 構造から bct 構造への変化; 軸比 c/a の変化) に依存すると考えられる. Fig.9 に最大硬さを得る条件で焼入・サブゼロ処理を施した材料のマルテンサイトの格子定数を示す. また, 同図には残留オーステナイトの回折ピークより測定したオーステナイトの

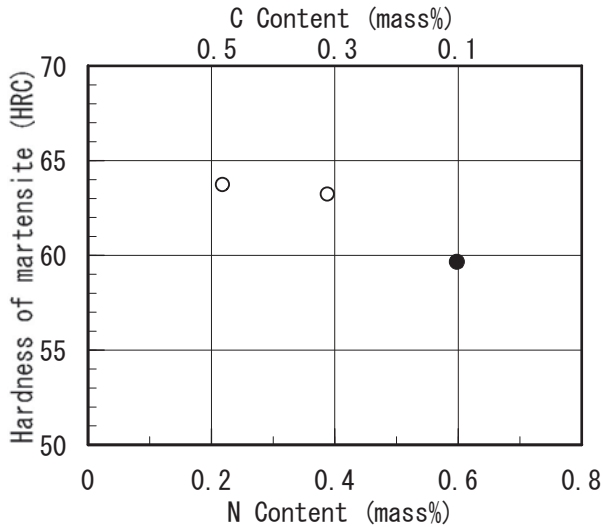


Fig.8. Influence of N and C contents on calculated martensite hardness of STEEL-A, B, C after hardening with sub-zero treatment.

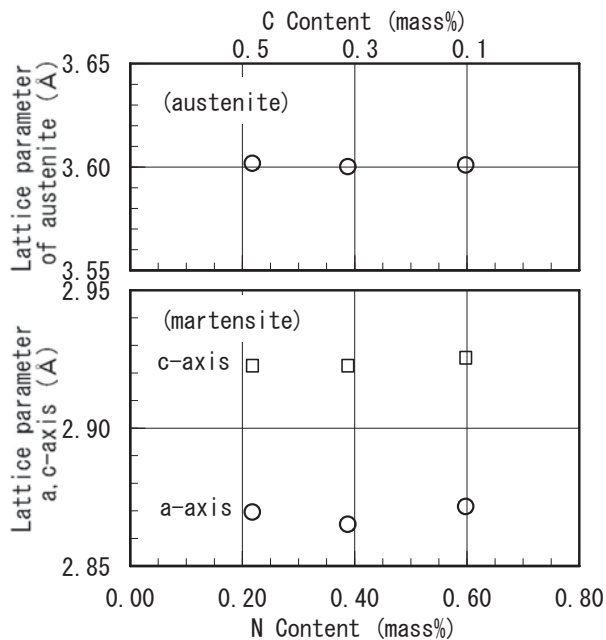


Fig.9. Influence of N and C contents on lattice parameter of martensite (a-axis and c-axis) and austenite of STEEL-A, B, C after hardening with sub-zero treatment.

格子定数も併せて示している。最大硬さが得られる焼入・サブゼロ処理状態においては、マルテンサイト、オーステナイトいずれの格子定数も顕著な差異は認められない。

Berns ら¹³⁾ は N が C よりも焼入硬さ向上に寄与しない理由として① N が C よりもわずかに原子半径が小さい、②同一 mass% において N は C と比べ at.% 換算量が少ない、③焼入中に Fe_4N を生成する、④ N 添加鋼は auto-tempering が顕著である、といった理由を挙げている。

高野ら²⁰⁾ は、⑤ C は変態時に導入される変態双晶の生成を促進し硬化に寄与する、⑥ C はマルテンサイトプロッ

ク幅を狭くすることで硬化に寄与する、と報告している。

本実験の結果では、①②の理由は最大硬さを得る条件において得られたマルテンサイトは格子定数がほぼ同程度であったことから無視できると考えられる。その他の理由に関しては今回の結果だけでは議論できないが、今後 N 添加マルテンサイト鋼の焼入れ時の析出あるいは自己焼戻し挙動や下部組織などの確認を行い検討する必要がある。

3. 2 焼戻し硬さに及ぼす熱処理条件と N, C 添加量の影響

Fig.10 に焼入れ後にサブゼロ処理を施した STEEL-A, B, C の焼戻し硬さ曲線を SUS440C とあわせて示す。なお、焼入れは各鋼種について最大硬さが得られる温度で行っている。すなわち STEEL-A, B は 1323 K, STEEL-C は 1373 K である。

STEEL-A はサブゼロ処理ままの状態では STEEL-B および C よりも硬さは高く、423 K 近辺でやや上昇した後、573 K で硬さは低下するが、773 K 近辺で二次硬化を示す。一方、STEEL-C はサブゼロ処理ままの状態では STEEL-A, B, C の中で最も低い硬さを示すが、焼戻し温度の上昇に伴い著しい二次硬化を示し、焼戻し温度 723 ~ 773 K での硬さは STEEL-A, B, C の中で最も高く、60 HRC を超えるピーク硬さを示す。これは SUS440C が焼戻し温度の上昇に伴い硬さが低下する挙動と対照的である。STEEL-B は STEEL-A と C の中間の挙動を示し、423 K および 723 K 近辺で約 60 HRC のピーク硬さを示す。

Fig.11 に 423 K および 723 K で焼戻した材料の硬さを N および C 添加量に対しプロットした結果を示す。423 K の硬さは N 添加量の減少すなわち C 添加量の増加に伴い

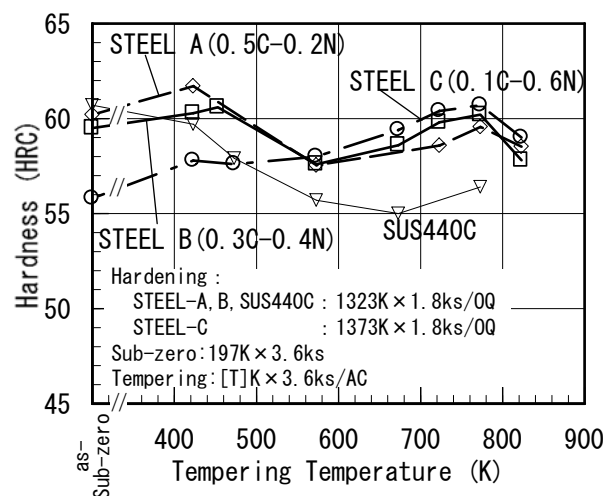


Fig.10. Influence of tempering temperature on hardness of STEEL-A, B, C and SUS440C after hardening with sub-zero treatment.

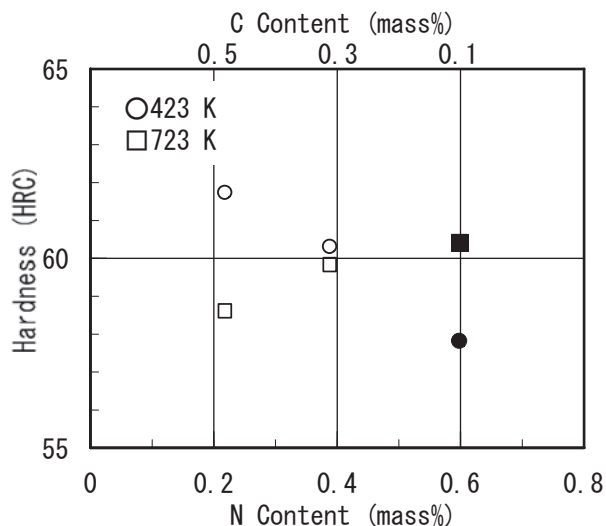


Fig.11. Influence of N and C contents on hardness of STEEL-A, B, C after hardening with sub-zero treatment followed by tempering at 423 K, 723 K.

増大し、723 K での硬さは N 添加量の増加すなわち C 添加量の減少に伴い増大する。低い焼戻し温度である 423 K での焼戻し硬さはサブゼロ処理ままの硬さの差異を反映した結果と考えられる。723 K の二次硬化は他の報告でも確認されている N 添加マルテンサイト鋼特有の現象であり、N が寄与した組織変化によるものと考えられる。

723 K 近辺での二次硬化について、この現象を理解する上で、マルテンサイトの硬さの変化と、硬さの変化に寄与すると考えられるマトリックス中の N 固溶量の関係を明らかにする必要があると考え、以下のように考察した。

いずれの鋼種も 10 vol.% 以上の残留オーステナイトを含む組織であり、サブゼロ状態でのマルテンサイトの硬さも異なることから、焼戻し硬化量を考察する上で、残留オーステナイト量およびサブゼロ状態でのマルテンサイトの硬さの影響を分離する必要がある。

そこで、以下のように 723 K 焼戻し材のマルテンサイトの硬さを見積った。

焼戻し硬さ H_T についても次式の線形型混合則が成り立つと仮定する。

$$H_T = H_{MT} \cdot (1 - X_{YT}) + H_{YT} \cdot X_{YT} \quad \cdots \cdots (3)$$

残留オーステナイトの硬さ； H_{YT} はサブゼロ処理状態から変化しないと仮定し、 $H_{YT} = H_Y$ とする。残留オーステナイトの体積分率については、高炭素系マルテンサイト系ステンレス鋼は 723 K 近辺の焼戻しで残留オーステナイトの分解が起こり¹⁷⁾二次硬化に寄与するが、STEEL-A, B, C においては、723 K での焼戻し後においてもサブゼロ処理状態から顕著な変化がないことを確認しており、 $X_{YT} = X_{YSZ}$ とする。また、オーステナイト変

態点 (A_{C1} 点) も 800 °C 以上であり、焼戻し過程におけるオーステナイト逆変態も起こらないことを確認している。

一方、焼戻し硬化に寄与すると考えられる焼入状態でのマトリックス中の N 固溶量は溶解・抽出後の残渣中の N 量を全 N 添加量より差し引くことで求めた。式 (3) より求めた焼戻し後のマルテンサイト硬さからサブゼロ処理状態でのマルテンサイト硬さを差し引いたマルテンサイトの硬化量とマトリックス中の N 固溶量の関係を Fig.12 に示す。STEEL-A の硬化量はマイナスになっているが、これは焼戻しに伴うマルテンサイトの軟化量を、焼戻し硬化量で相殺できなかったためと考えられる。サブゼロ処理後の状態からの硬化量はマトリックス中の N 固溶量に対し、直線的に増加しており 723 K 近辺での硬化に対する N の寄与が確認できる。本鋼種系における 723 K でのマルテンサイトの焼戻し硬化量； ΔH_{723K} は以下のように見積られた。

$$\Delta H_{723K} = 24.7 \cdot [\text{mass\%N(in matrix)}] - 7.2 [\text{HRC}] \quad \cdots \cdots (4)$$

mass%N(in matrix)；焼入・サブゼロ処理状態でのマトリックス中の N 固溶量

高 N マルテンサイト系ステンレス鋼の 723 K 近辺での焼戻し硬化については、他の研究でも報告されている現象であり^{12), 13), 15) ~ 17), 21), 22)}、N 添加鋼に特有の現象と考えられるが、硬さの低下が起こる 823 K 以上で焼戻した材料の TEM (透過型電子顕微鏡) 観察で hexagonal の Cr_2N 析出物を検出した例はあるものの^{15), 17)}、焼戻し硬化現象の解明に至る明瞭な結果は得られていなかった。しかしながら、最近この焼戻し硬化挙動について小角散乱法を用いたアプローチが行われており、次のような結果が得られている。小島らは Fe-0.1C-16Cr-1Mo-0.6N；

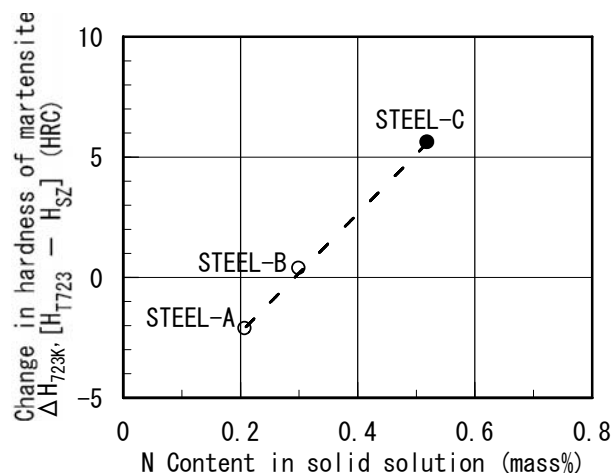


Fig.12. Influence of N content in solid solution on change in calculated martensite hardness of STEEL-A, B and C after tempering at 723 K.

mass%(STEEL-C) について焼入れ後サブゼロ処理を施した材料、および二次硬化の認められる 723, 773, 823 K にて焼戻した材料の中性子および X 線小角散乱プロファイルを測定し、上記温度範囲でナノオーダーの構造変化領域の生成を確認している^{23), 24)}。また、さらに Ojima らは Fe-0.1C-16Cr-1Mo-0.6N; mass%(STEEL-C) について、中性子および X 線小角散乱で得られた結果より構造変化領域（以下 N-enriched region と呼ぶ）のサイズ・形状・数密度・体積分率を定量的に解析しており、723 K 近辺での焼戻し硬化と N-enriched region の変化との対応を明確にしている。すなわち硬さのピークを示す 723 K および 773 K にて焼戻した材料において非常に高い相対数密度を有する微細な N-enriched region の生成を確認しており、硬さの低下が起こる 823 K にて焼戻した材料については 2 桁近い相対数密度の低下を確認している²⁵⁾。

本研究の結果においても固溶 N 量の増加に伴う硬化量の増大は上記 N-enriched region の変化が関係していると考えられるが、今後より定量的な調査が必要である。

3. 3 焼戻し材の耐食性におよぼす熱処理条件と N, C 添加量の影響

Fig.13 に最大硬さが得られる焼入温度で焼入れ後にサブゼロ処理を施した後、焼戻しを行った材料の孔食電位に及ぼす焼戻し温度の影響を示す。図中には SUS440C の焼戻し材、およびオーステナイト系ステンレス鋼である SUS304, SUS316 の固溶化熱処理材の結果も併せて示している。いずれの鋼種も焼戻し温度上昇に伴う孔食電位の変化は 723 K まで緩やかであるが、773 K 以上の焼戻し温度では孔食電位の低下量が大きくなり、STEEL-C の

孔食電位は 823 K では 0 mV vs.SCE 以下まで低下する。

清水ら¹⁵⁾は Fe-18Cr-1Mo-0.5N; mass% の 823 K 焼戻し材において粒界への Cr₂N 析出に起因する孔食電位の低下を確認している。Ojima ら²⁵⁾は Fe-0.1C-16Cr-1Mo-0.6N; mass%(STEEL-C) について小角散乱法を用いて 723 ~ 823 K 焼戻し材で生成している N-enriched region のサイズおよび形状の変化を解析した結果、723 K での N-enriched region は窒化物の前駆体の段階であり、773 K 以上では CrN あるいは Cr₂N の窒化物の生成に相当する変化が起きているという解釈を示している。

つまり焼戻し温度の上昇に伴う耐孔食性の低下は、微細組織の構造変化、すなわち窒化物の前駆段階と考えられる Cr の消費を伴わない”N 濃化領域の生成”から”窒化物の生成”、さらには”窒化物の粗大化”への遷移に起因すると考えられる。

N, C 添加量の影響については、いずれの焼戻し温度範囲においても孔食電位は N 添加量の増加に伴い上昇している。STEEL-B, C の孔食電位は焼戻し温度が 723 K 以下ではオーステナイト系ステンレス鋼 SUS304 同等以上の孔食電位を示している。STEEL-A の孔食電位は SUS304 よりも若干低いが、SUS440C よりも高いレベルである。

N は耐孔食性の向上に有効であることから N 添加量の増加に伴うマトリックスの N 固溶量の増大が耐孔食性向上に寄与すると考えられる。加えて、Fig.4 の未固溶の窒化物および炭化物の同定結果および、Fig.5 の抽出率の結果より、STEEL-A は未固溶の析出物量が多く、なおかつ未固溶の析出物は Cr 固溶量が M₂N よりも高いと考えられる M₂₃C₆ が主体である。つまり未固溶析出物の量および組成の違いがマトリックスの Cr 固溶量の低下を招くために、耐孔食性は STEEL-C, B, A の順に低くなると考えられる。

4. 結 論

N+C 量を 0.7 mass% に固定し N および C 添加量を変動させた高 N マルテンサイト系ステンレス鋼を加圧可能な高周波誘導炉を用いて製造し、熱処理後の硬さ、耐食性に及ぼす熱処理温度および N, C 添加量の影響を調査した結果、以下の結論を得た。

(1) 焼入・サブゼロ処理により得られる最大硬さは N 添加量の増加すなわち C 添加量の減少に伴い低下する。これは最大硬さが得られる焼入条件では、N 添加量の増加に伴いマトリックス中への合金元素固溶量が增大するために残留オーステナイト量が増加することに加え、N 添

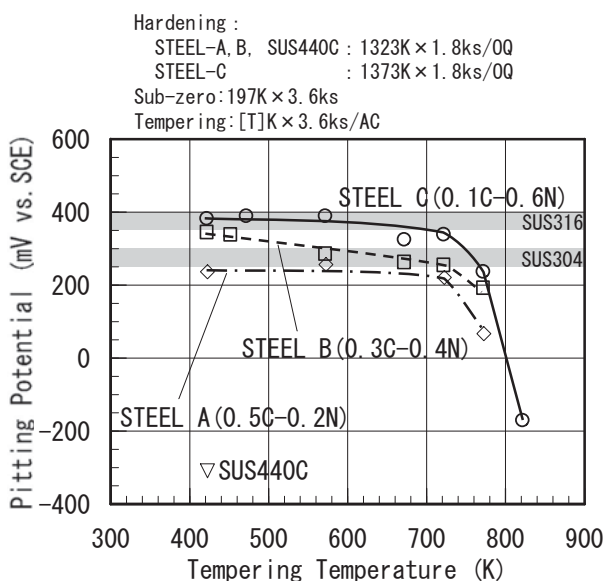


Fig.13. Influence of tempering temperature on pitting potentials of HNS-A, B, C after hardening with sub-zero treatment.

加量の増加よりもC添加量の増加の方がマルテンサイトの硬さの増大に寄与するためである。

(2) 焼戻し過程において、試作鋼は723 K近辺で二次硬化を示し、723 Kでの焼戻し硬さはN添加量の増加に伴い増大する。これはサブゼロ処理材に対する723 K焼戻し材のマルテンサイト硬化量が焼入時にマトリックスに固溶したN量の増加に伴い増大することに起因する。得られた723 Kでのマルテンサイトの焼戻し硬化量： $\Delta H_{723\text{ K}}$ は以下である。

$$\Delta H_{723\text{ K}} = 24.7 \cdot [\text{mass\%N(in matrix)}] - 7.2 \quad [\text{HRC}]$$

(3) 焼戻し材の孔食電位はN添加量の増加すなわちC添加量の減少に伴い上昇する。これはNの耐孔食性向上効果に加え、N添加量の増加に伴い未固溶の析出物がCr固溶量の多い M_{23}C_6 から M_2N 主体に変化し、マトリックス中のCr量低下が抑制されるためと考えられる。

(文 献)

- 1) K.J.Irvine, D.T.Llewellyn and F.B.Pickering : JISI, 199 (1961), 153.
- 2) K.J.Irvine, T.Gladman and F.B.Pickering : JISI, 207 (1969), 1017.
- 3) 遅沢浩一郎：熱処理, 36 (1997) 4, 206.
- 4) 野田俊治：第190回西山記念技術講座, (2006), 141.
- 5) 古賀猛, 清水哲也, 野田俊治：電気製鋼, 73 (2002), 127.
- 6) 池田保美, 岩田功, 波多野隆司, 石坂淳二：日本製鋼所技報, 46 (1992), 67.
- 7) 田中進, 伊藤裕之, 大堀學：NSK Technical J., 674 (2002), 7.
- 8) 高野光司, 榊原瑞夫, 村田亘, 松井孝至, 吉村公一：新日鉄技報, 361 (1996), 43.
- 9) 杉山岳文, 芝田智樹：電気製鋼, 78 (2007), 21.
- 10) G.Stein, J.Menzel and H.Dorr : High Nitrogen Steels HNS88, (1988), 32.
- 11) G.Stein, I.Hucklenbroich and M.Wagner : Material Science Forum, 318-320 (1999), 167.
- 12) H.Berns, J.Lueg, W.Trojahn and H.W.Zoch : High Nitrogen Steels HNS90, (1990), 425.
- 13) H.Berns : Steel Reserch, 63 (1992), 343.
- 14) G.Stein and V.Diehl : Proc.of Int. Conf.of High Nitrogen Steels 2004, (2004), 421.
- 15) 清水哲也, 古賀猛, 野田俊治：電気製鋼, 73 (2002), 87.
- 16) 濱野修次, 清水哲也, 野田俊治：電気製鋼, 77 (2006), 107.
- 17) V.G.Gavriljuk and H.Berns : Material Science Forum, 318-320 (1999), 71.
- 18) 磯部晋, 岡部道生：電気製鋼, 54 (1983), 253.
- 19) 木村利光, 田中秀明, 中村貞行：電気製鋼, 69 (1998), 7.
- 20) 高野光司, 榊原瑞夫, 松井孝至, 高木節雄：鉄と鋼, 86 (2002), 123.
- 21) F.Bahrami and A.Hendry : Material Science and Technology, 11 (1995), 488.
- 22) F.Vanderschaeve, R.Taillard and J.Foct : Steel Reseach 64 (1993), 221.
- 23) 小島真由美, 友田陽, 大沼正人, 鈴木淳市, 成田修二, 清水哲也：材料とプロセス, 20 (2007), 1170.
- 24) M.Ojima, M.Ohnuma, J.Suzuki, S.Ueta, S.Narita, T.Shimizu and Y.Tomota : 材料とプロセス, 20 (2007), 1153.
- 25) M.Ojima, M.Ohnuma, J.Suzuki, S.Ueta, S.Narita, T.Shimizu and Y.Tomota : Scripta Materialia, 59 (2008), 313.