

## 技術資料



## Technical Paper

# 加圧溶解高窒素オーステナイト鋼の特性

成田修二\*, 濱野修次\*, 清水哲也\*

## Properties of a High Nitrogen Austenitic Stainless Steel Produced by a Pressurized Melting Method

Shuji Narita, Shuji Hamano, and Tetsuya Shimizu

### Synopsis

Nitrogen is one of the most effective elements to enhance strength, corrosion resistance and austenite stability of stainless steels. Recently many studies have been conducted about high nitrogen stainless steels produced by pressurized melting process such as pressurized electro-slag-remelting, pressurized induction melting and so on.

In this report, mechanical properties and corrosion resistance of an experimental high nitrogen austenitic stainless steel Fe-8Mn-21Cr-4Mo-1.2N ; mass%, produced by a pressurized induction melting method were investigated and the following results were obtained.

The tensile strength of the solution treated steel at room temperature is higher than that of SUS304 and the ductility is close to that of SUS304.

The 70 % cold worked steel has extremely high tensile strength over 2500 MPa maintaining non-magnetic property. The pitting resistance and crevice corrosion resistance are superior to those of duplex stainless steel SUS329J3L and close to an austenitic super stainless steel SUS836L.

## 1. 緒 言

窒素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などの効果があることから重要な添加元素の一つとして古くから利用されており<sup>1),2)</sup>, これまでも窒素を添加したさまざまな鋼種が開発され実用化に至っている<sup>3)</sup>. また, 近年欧州ではニッケルに起因する金属アレルギーの発症報告が増加していることから, Ni フリー高窒素ステンレス鋼への関心も高まっている<sup>4),5)</sup>.

しかしながら, 通常の大気圧溶解プロセスでは, 添加可能な窒素量は窒素溶解度を高める Cr や Mn などの合金元素の添加量で限定される上に, 窒素の過剰添加は溶解・ casting 時にブローホール欠陥を招くといった問題点がある. 一方, オーステナイト系では Cr や Mn などの合金添加量に比較的自由度があるが, マルテンサイト系では変態点 (Ms 点, Mf 点) を十分高くする必要があるために合金添加量

が限定される. そのため, 大気圧溶解で製造され実用化されている鋼種の窒素含有量は, オーステナイト系では 0.2 ~ 0.7 mass% であり, また, マルテンサイト系では 0.15 mass% 程度である.

そこで, 大気圧における溶解度以上の窒素を鋼材に添加する方法として加圧誘導溶解法, 加圧 ESR (Electro slag Remelting) 法などの加圧雰囲気下での溶解・ casting プロセスが開発されている. このプロセスが開発されてからは, 大気圧では得られなかった多量の窒素添加が可能となり, オーステナイト系ステンレス鋼では 1 mass% 以上<sup>6)</sup>, マルテンサイト系ステンレス鋼では 0.3 mass% 以上<sup>7)</sup> の窒素を含有した超高窒素鋼の研究開発が行われ, 特に欧州では加圧 ESR 設備を用いて製造された鋼種が実用化に至っている. そして, 近年は国内でも, 加圧溶解法を用いて製造した超高窒素鋼の研究が報告されるようになった<sup>8)</sup>.

2006 年 4 月 24 日受付

\* 大同特殊鋼(株)技術開発研究所 (Research & Development Lab., Daido Steel Co., Ltd.)

本報では、加圧溶解法の一つである加圧誘導溶解法を用いて1.2 mass%の窒素を含有する超高窒素オーステナイト系ステンレス鋼を溶製し、その諸特性について調査を行ったのでその結果について報告する。

## 2. 供試材および試験方法

### 2. 1 供試材

#### 2. 1. 1 合金設計の考え方

高窒素オーステナイト鋼の合金設計にあたり主に以下の点について考慮した。

- (1) 溶鋼中の窒素溶解度の確保および凝固時の窒素ブローの抑制
- (2) 強度の確保
- (3) 耐食性の確保
- (4) 相安定性の確保

(1) 鋼中の窒素溶解度の確保および凝固時の窒素ブローの抑制

溶鋼中の窒素溶解度の温度および化学組成依存性は、窒素分圧が0.1 MPaにおいては、以下に示す日本学術振興会の推奨値<sup>9)</sup>を用いた式(1)により求められ、窒素溶解度の雰囲気窒素分圧依存性はSievertsの法則から式(2)により求められる。

$$\log[\%N]_{eq} = -518/T - 1.063 - \sum_M (e_N^M [\%M] + r_N^M [\%M]^2) \cdots (1)$$

$$[\%N]_P = [\%N]_{eq} (P^{1/2}) / (0.1^{1/2}) \cdots (2)$$

$[\%N]_{eq}$ ：雰囲気窒素分圧 0.1(MPa) での平衡窒素濃度 (mass%)

$[\%N]_P$ ：雰囲気窒素分圧 P(MPa) での平衡窒素濃度 (mass%)

T：絶対温度 (K)

$e_N^M$ ：溶鋼中の窒素に及ぼす成分 M の 1 次の相互作用助係数

$r_N^M$ ：溶鋼中の窒素に及ぼす成分 M の 2 次の相互作用助係数

$[\%M]$ ：溶鋼中の成分 M の濃度 (mass%)

P：雰囲気の窒素分圧 (MPa)

式(1)および溶鋼中の相互作用助係数<sup>9)</sup>を用いて計算すると1 mass%あたりの窒素溶解度の増大効果はCrが最も大きく、次いでMn, Moの順であることから、溶鋼中の窒素溶解度はCr, MnおよびMoの積極添加と加圧窒素雰囲気下での溶解により確保した。

凝固時の窒素ブローの抑制に関しては、雰囲気圧力に加え、凝固過程が影響すると考えられる。すなわち、固相における窒素固溶度はフェライト相よりもオーステナイト相の方が大きく、凝固時のオーステナイト相比の増大がブロー抑制に有効である<sup>10)</sup>。そこで、熱力学計算ソフトウェアThermo-Calcを用いて計算した平衡状態図を参考にオーステナイト相を主体とする凝固過程を経るよう成分設計を行い、また、小川ら<sup>11)</sup>の凝固モード図との対応についても検討を行った。

(2) 強度の確保

固溶化処理状態での強度に対しては、窒素は実用的な固溶強化元素の中で最も強化能が大きい<sup>2)</sup>。さらに、窒素は加工硬化能を増大させるため、冷間加工を施すことによりさらなる強度上昇が見込まれる。従って、強度は1 mass%以上の窒素添加により確保した。

(3) 耐食性の確保

オーステナイト系ステンレス鋼の耐食性(特に耐局部腐食性)の指標としては以下の孔食指数：PRE (Pitting Resistance Equivalent)：式(3)が広く用いられるが、PREから予測されるように特に窒素は耐食性改善効果が著しい。耐海水用途などで使用されるいわゆるスーパーステンレス鋼はこのPREが40以上であり、本鋼種においては窒素の係数： $n=16$ でのPREが50以上となるよう設計し、耐食性を確保した。

$$PRE = [\%Cr] + 3.3[\%Mo] + n[\%N] \quad (n=10 \sim 30 \quad n=16 \text{ が一般的}) \cdots (3)$$

また、Mnについては、固溶窒素量確保に対しては有効であるが、耐食性に対して劣化元素であるとの報告があることから<sup>12)</sup>、固溶窒素量の確保に必要最低限の添加とした。

(4) 相安定性の確保

相安定性に関しては、計算状態図を参考に、熱間加工性や靱性を害するTCP相( $\sigma$ ,  $\chi$ , Laves相など)の生成温度について考慮し、また、固溶化熱処理時にオーステナイト相が確保可能な成分設計を行った。冷間加工後の加工誘起マルテンサイトの生成についてはMd点を考慮する必要があるが、窒素はMd点を下げるのに極めて有効な元素である<sup>13)~15)</sup>。本鋼種はMd<sub>30</sub>も考慮し、オーステナイト相の安定性を十分確保した成分設計を行った。

#### 2. 1. 2 実験鋼

Table 1 に今回評価に用いた実験鋼の化学成分を示す。

Table 1. Chemical composition of the experimental steel (mass%).

Mn	Ni	Cr	Mo	N	Fe
8.0	0.2	21.0	4.0	1.2	Bal.

実験鋼は Cr, Mo および Mn の積極添加および加圧溶解により 1.2 mass% という多量の窒素添加を可能としており, Ni は無添加でありながらも N と Mn のみでオーステナイト相を確保している。

主な比較材には SUS304(18Cr-8Ni; mass%), 耐海水用スーパーステンレス鋼の SUS836L(20Cr-6Mo-25Ni-0.15N; mass%) および大気圧下で溶解可能なオーステナイト系高窒素ステンレス鋼である DSN9(6Mn-23Cr-2Mo-10Ni-0.5N; mass%)<sup>16)</sup>を用いた。

Fig.1 に熱力学計算ソフトウェア Thermo-Calc の Fe データベース (ver.3) を用いて計算した実験鋼の平衡状態図を示す。計算状態図上では約 1350 ~ 1550 K の温度範囲でオーステナイト単相であり, 1350 K 以下では Cr<sub>2</sub>N,  $\chi$  相, M<sub>23</sub>C<sub>6</sub> が平衡相として存在する。

しかしながら, 計算に用いたデータベースの N の適用範囲は 1 mass% までであり, N を 1.2 mass% まで含有する本鋼種については, その組織予測の有効性を実際の組織と照合して確認する必要がある。

計算状態図の予測では実験鋼は窒素固溶度の大きいオーステナイト相が主体の凝固過程を経るため, ブロー欠陥の無い健全な鋼塊を得ることが可能と考えられる。

一方, Fig.2 に小川ら<sup>11)</sup>が高窒素鋼の溶接金属の研究を基に Cr 当量と Ni 当量で整理した凝固モード線図上に, 実験鋼の位置付けをプロットしたものを示すが, この図からも実験鋼はオーステナイト相が主体の凝固過程を経ることが予測される。

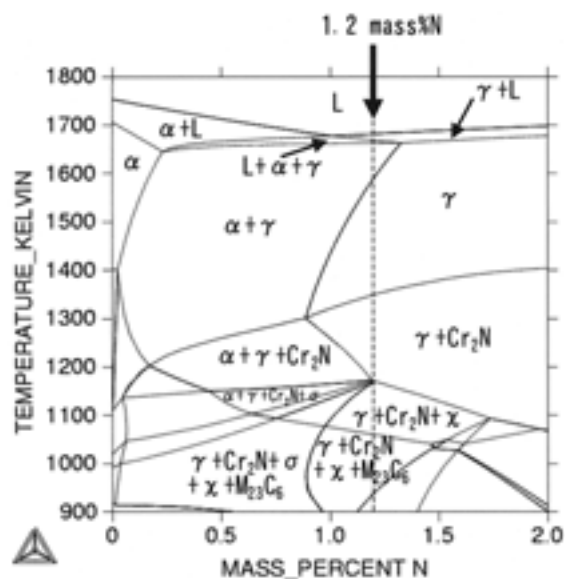


Fig.1. Calculated phase diagram of the experimental steel.

## 2.2 試験方法

Fig.3 に実験鋼の溶解に用いた加圧誘導溶解装置の概略図を示す。常用 1.6 MPa までの加圧雰囲気下での溶解および casting が可能であり, サンプリング, 测温, 合金の追装などを行う装置も設置されている。

実験鋼は Fig.3 の加圧誘導溶解炉を用いて窒素ガス雰囲気中で窒素を添加し 500 kg 鋼塊に溶製し, 熱間鍛造により直径 25 mm の棒材を作製した後, 1273 ~ 1523 K, 3.6 ks 保持後水冷を行う固溶化熱処理を行い, 組織観察および硬さ測定を実施した。973 K ~ 1173 K での組織確認のため,

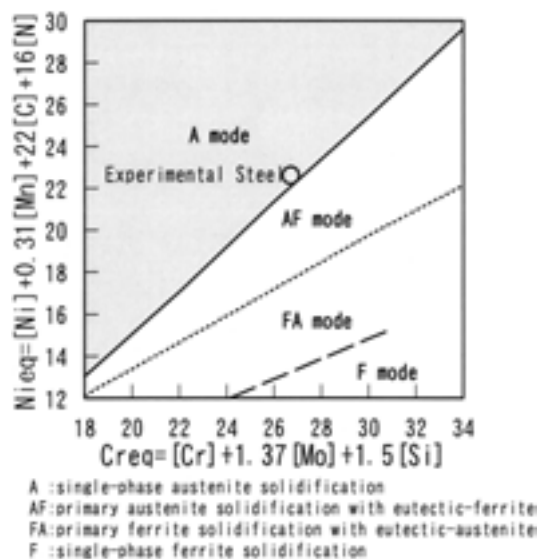


Fig.2. Solidification mode of the experimental steel predicted according to Ogawa et al.<sup>11)</sup>

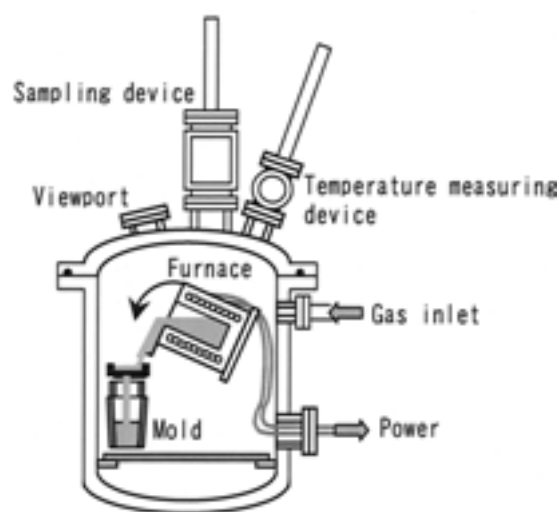


Fig.3. Schematic view of pressurized induction furnace.

1423 K, 3.6 ks で固溶化処理後, 973 K ~ 1173 K で 346 ks 時効処理を行い時効後の組織観察を行った. 固溶化熱処理材の特性評価は 1423 K, 3.6 ks で固溶化熱処理を施した素材を, また, 冷間加工材の特性評価は固溶化熱処理に続きスエーピングにより最大 70 % までの冷間加工を行った素材を試験に供した.

なお, 500 kg 鋼塊の状態での  $\gamma$  線検出法による調査では, ブロー欠陥は認められなかった.

実験鋼について行った組織観察および特性評価の実施条件は以下のとおりである.

(1) 組織観察: 固溶化熱処理材および固溶化熱処理 - 時効処理材について, 走査型電子顕微鏡, および 10 % シュウ酸水溶液を用いて電解エッチングした後, 光学顕微鏡で組織を観察した.

(2) 硬さ測定: ロックウェル硬さ試験機を用いて横断面の 1/2 半径部を C スケールで測定した.

(3) 引張試験: 固溶化熱処理材については平行部が直径 8 mm の JIS4 号縮小試験片を作製し, また, 冷間加工材については固溶化熱処理後スエーピングにより冷間加工を施した素材より平行部の直径が 5 mm, 長さが 30 mm の試験片を作製し, JIS Z2241 に準拠して常温での引張試験を実施した.

(4) 透磁率: 直径 5 mm, 長さ 5 mm の試料を用いて VSM (Vibrating Sample Magnetometer) により外部磁界 16 kA/m で測定した.

(5) 耐孔食性: 耐孔食性は JIS G0577 に準拠した方法で測定した孔食電位と, JIS G0578 に準拠した塩化第二鉄溶液中の臨界孔食発生温度(CPT)の2つの方法により評価した.

(6) 耐隙間腐食性: 耐隙間腐食性の評価として臨界 pH を測定した. 臨界 pH は, 不動態皮膜が腐食に対して抵抗性を失った時の pH であり, ある一定の時間経過した時の自然電位の値が, 不動態を示す値から活性域を示す値に急激に変化する溶液の pH の値を採る方法である<sup>17)</sup>. 今回は Ar により脱気した 303 K, 4.9 % 塩化ナトリウム水溶液中で測定した. pH の調整は塩酸で行い, 自然電位は 24 h 経過後の値を採った.

### 3. 実験結果

#### 3. 1 固溶化熱処理後の硬さおよび組織

Fig.4 に硬さに及ぼす固溶化熱処理の影響を, Fig.5 に固溶化熱処理後のミクロ組織の一例を示す. 硬さは温度の上昇に伴い低下するが, 1273 ~ 1323 K では層状の Cr 窒化物の析出によりその変化は緩やかである. そして, 1373 ~ 1423 K では窒化物の固溶に伴い硬さは急激に下がり,

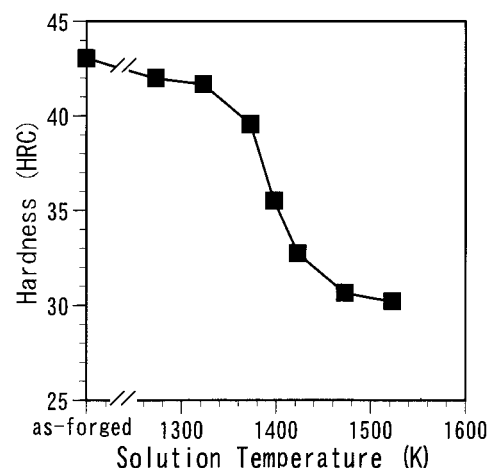


Fig.4. Influence of solution treatment temperature on hardness of the experimental steel.

オーステナイト単相組織となる 1423 K 以上の温度では結晶粒の粗大化に伴い硬さは 30 HRC 程度まで低下する.

#### 3. 2 時効組織

Fig.6 に 1423 K, 3.6 ks で固溶化熱処理後, 973 ~ 1173 K, 346 ks 時効した材料のミクロ組織と反射電子像を示す. 光学顕微鏡組織において 973 K では粒界に, 1073, 1173 K では粒内全面に析出物が認められる. この析出物は Fig.1 の計算状態図より  $\text{Cr}_2\text{N}$  または  $\chi$  相と推察される. 反射電子像において析出物は層状および塊状の黒く見える析出物と白く見える塊状の析出物の 2 種類であり, X 線回折の結果, 黒く見える析出物は  $\text{Cr}_2\text{N}$ , 白く見える析出物は Fe-Cr-Mo からなる  $\chi$  相と同定された.

Fig.7 に固溶化熱処理後および時効処理後の組織と Thermo-Calc による計算状態図との関係を示す. 計算状態図は各温度での組織を正確には予測できていないものの, 1373 K 以下では  $\text{Cr}_2\text{N}$ , 1273 K 以下では  $\chi$  相が生成するという点で傾向的には一致しており, 平衡組織のおおよその予測に有効と考えられる.

#### 3. 3 室温引張特性

Table 2 に固溶化熱処理材の引張試験結果を, Fig.8 に応力 - ひずみ曲線を示す. 実験鋼の引張強さは約 1150 MPa で SUS304 や SUS836L より高く, それでも破断伸びはほぼ同等を維持している.

#### 3. 4 冷間加工後の加工硬化挙動

Fig.9 に室温引張強度に及ぼす冷間加工率の影響を示す. 実験鋼は固溶化熱処理材と同様に冷間加工後も SUS304 や SUS836L よりも高い強度が得られ, 70 % の冷間加工で引張強さは 2500 MPa 以上に達する. そして,

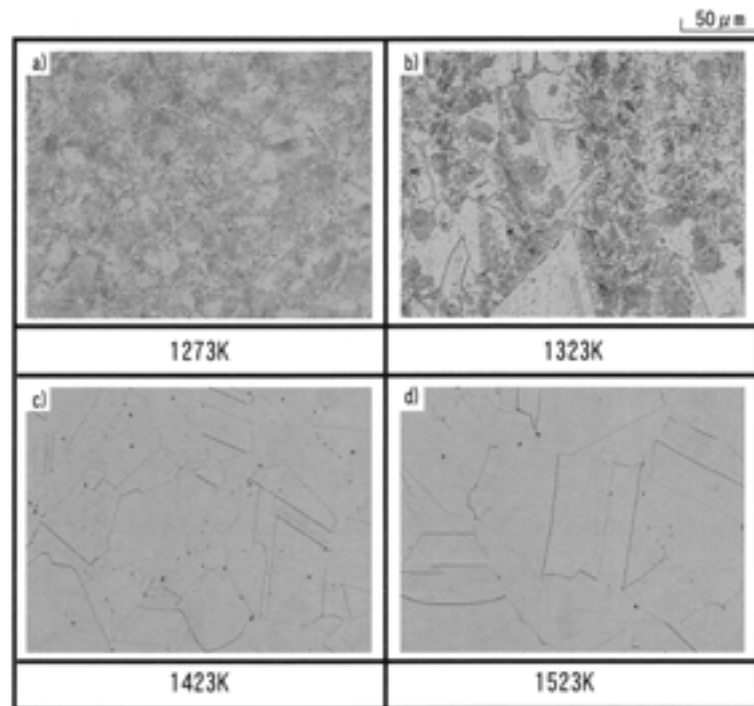


Fig.5. Microstructure of the experimental steel after solution treatment for 3.6 ks at (a)1273 K, (b)1323 K, (c)1423 K, (d)1523 K.

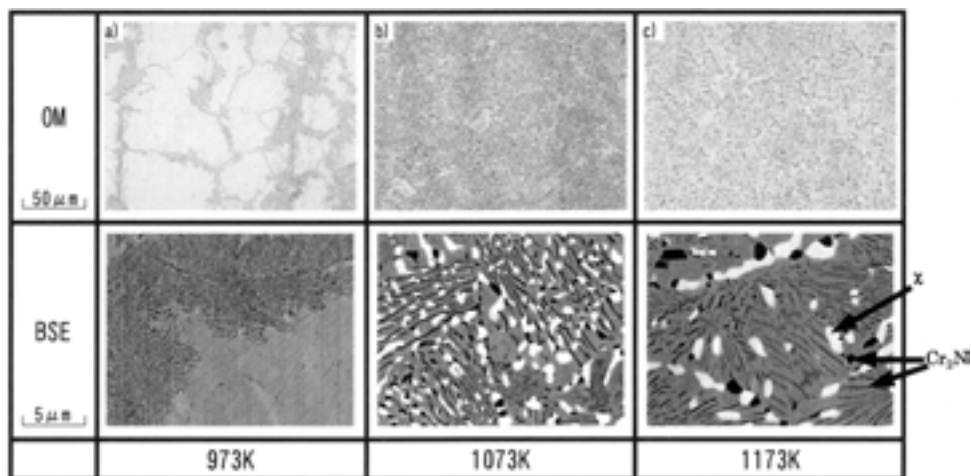


Fig.6. Optical microscope(OM) and backscattered electron(BSE) images of the experimental steel aged at (a)973 K, (b)1073 K and (c)1173 K.

Table 2. Tensile properties at room temperature.

Steel	0.2 % proof stress(MPa)	Tensile strength(MPa)	Elongation(%)	Reduction of area(%)
Experimental Steel	825	1145	57	73
SUS304	287	632	60	76
SUS836L	330	668	62	83
DSN9	431	836	55	72

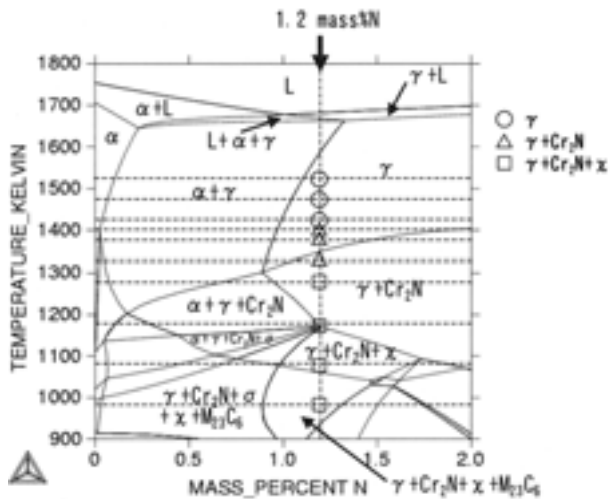


Fig.7. Heat treated microstructure summarized on the calculated phase diagram.

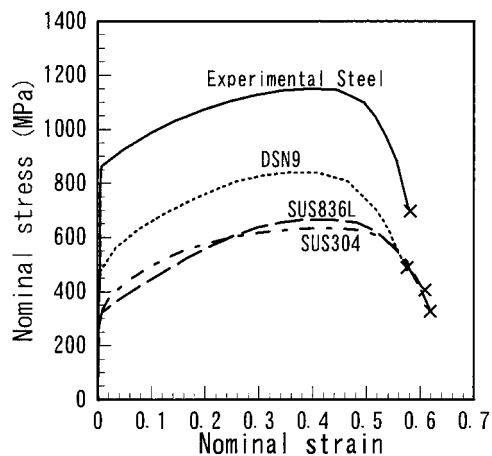


Fig.8. Stress-strain curves in tensile test.

SUS304やSUS836Lとの強度差は固溶化熱処理材よりも増大し70%の冷間加工で1000MPa以上となる。

Fig.10に固溶化熱処理材および70%冷間加工材の引張強さに及ぼす窒素量の影響を示す。引張強さは窒素量増加に伴いほぼ直線的に増加しており、その増加量は固溶化熱処理材で約440MPa/mass%N、70%冷間加工材で約1100MPa/mass%Nである。

### 3.5 冷間加工後の透磁率

Fig.11に透磁率に及ぼす冷間加工率の影響を示す。SUS304では冷間加工率が高くなると加工誘起マルテンサイトの生成によって透磁率が高くなるが、実験鋼は強加工を行ってもオーステナイト相が安定であり、SUS836L以下の透磁率を維持している。

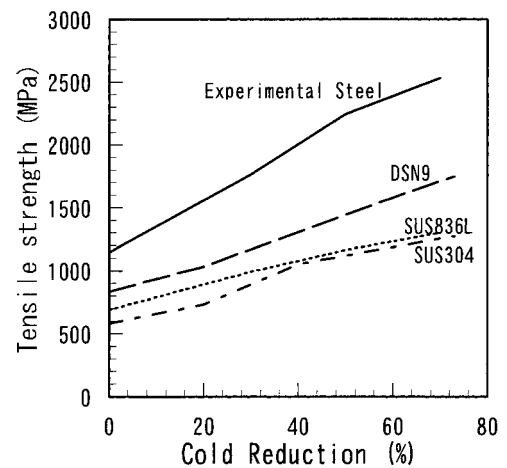


Fig.9. Effect of cold reduction on tensile strength.

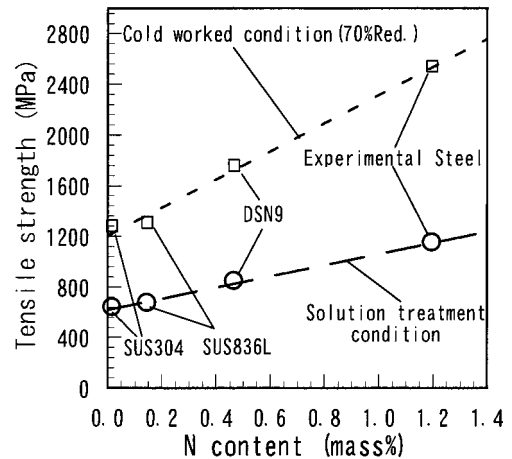


Fig.10. Effect of nitrogen content on tensile strength.

## 3.6 耐食性

### 3.6.1 孔食電位

Fig.12に303K、3.5%NaCl溶液中でのアノード分極曲線を示す。SUS304、SUS316はそれぞれ約250、約350mV vs SCEで孔食発生に伴う急激な電流密度の上昇が認められるのに対し、実験鋼はSUS836Lと同様に、この溶液の酸素還元電位である約900mV vs SCE以下の電位では孔食発生に伴う電流密度の上昇は認められない。

### 3.6.2 臨界孔食発生温度 (CPT)

Fig.13に塩酸性6%塩化第二鉄溶液中での臨界孔食発生温度 (CPT)を示す。実験鋼のCPTはSUS304、SUS316に比べはるかに高く、耐孔食性に優れた二相ステンレスSUS329J3Lよりも高い。さらに大気溶解高窒素鋼DSN9と

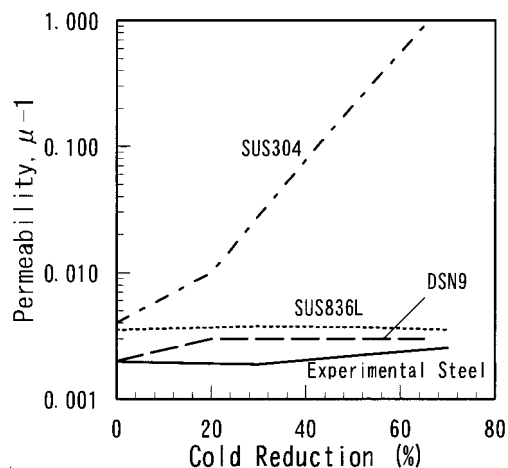


Fig.11. Influence of cold reduction on magnetic permeability.

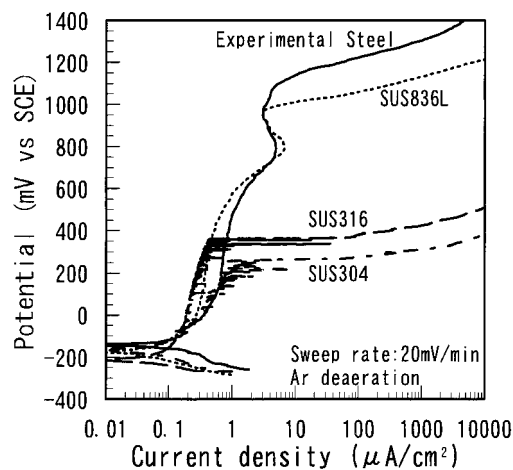


Fig.12. Anodic polarization curves in 3.5 % NaCl aq. at 303 K.

同様に、耐海水用スーパーステンレスである SUS836L 同等の優れた耐孔食性を有している。

### 3. 6. 3 臨界 pH

Fig.14 に実験鋼の種々の pH の溶液中における自然電位を示す。この図で pH が 0.4 ～ 0.5 の間に急激な電位の立ち上がりが見られる。この立ち上がった pH の値を臨界 pH としており、この臨界 pH が低いほど耐隙間腐食性に優れていることになる。Fig.15 に 303 K, 4.9 %NaCl 溶液中における臨界 pH の測定結果を示す。実験鋼の臨界 pH は SUS316, 二相ステンレス SUS329J3L, DSN9 よりも低く、SUS836L に匹敵する優れた耐隙間腐食性を有している。

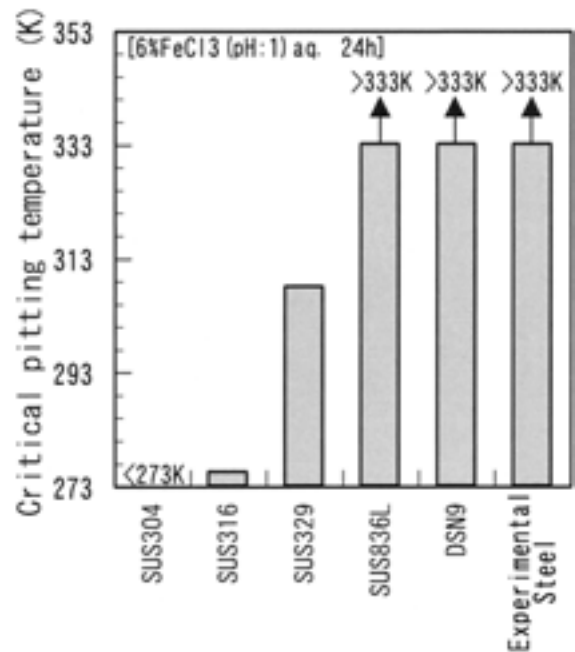
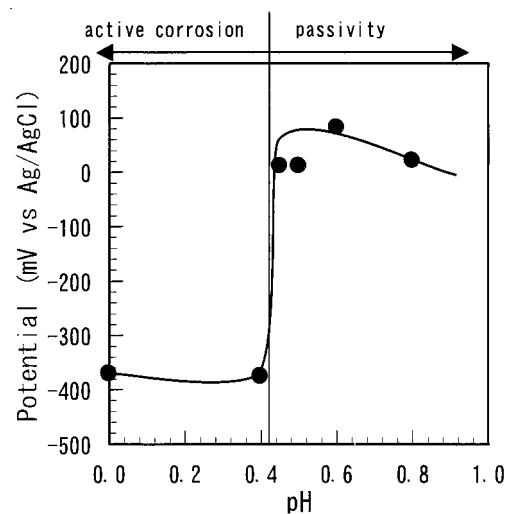
Fig.13. Critical pitting temperatures in 6 %FeCl<sub>3</sub>(pH:1) aq..

Fig.14. Potentials of the experimental steel after 24 h in 4.9 %NaCl aq. at 303 K.

## 4. まとめ

加圧可能な誘導溶解炉を用いて高窒素オーステナイト鋼を作製し、引張強度、透磁率、耐食性について評価を行い、以下の結果を得た。

・Cr, Mn, Mo の積極添加、加圧雰囲気下での溶解および凝固組織の制御により 1.2 mass% までの固溶窒素量を有するブロー欠陥の無い健全な鋼塊が得られる。

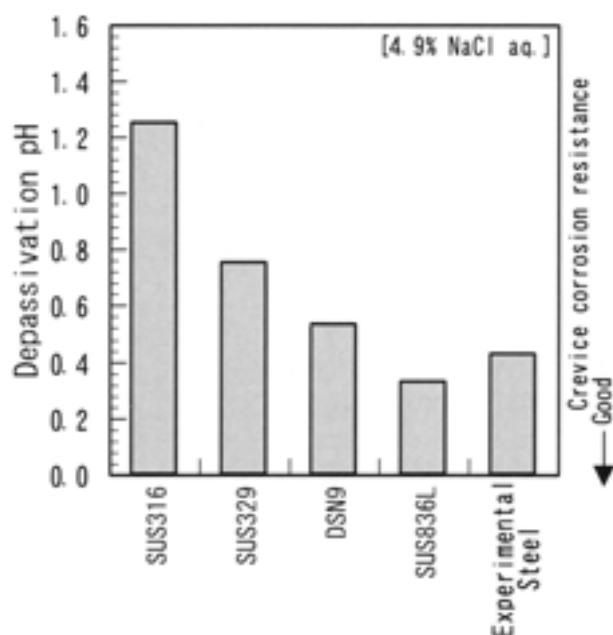


Fig.15. Depassivation pH.

- ・固溶化熱処理状態の引張強さは約 1150 MPa と高強度であり、かつ延性は SUS304 や SUS836L と同等である。
- ・70 % の冷間加工により 2500 MPa 以上の引張強さが得られる上に、その加工率においても非磁性を維持可能である。
- ・本鋼種はスーパーステンレス鋼 SUS836L に匹敵する優れた耐食性を有する。

本研究は、独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開発機構（NEDO 技術開発機構）の基盤技術研究促進事業の研究成果の一部である。

#### （文 献）

- 1) K.J.Irvine, D.T.Llewellyn, F.B.Pickering: JISI, 199(1961), 153.
- 2) K.J.Irvine, T.Gladman, F.B.Pickering: JISI, 207(1969), 1017.
- 3) 濱野修次, 古賀猛, 清水哲也, 桂井隆, 西山忠夫: 電気製鋼, 75(2004), 77.
- 4) J.Menzel, W.Kirschner, G.Stein: ISIJ int., 36(1996), 893.
- 5) 三澤俊平: 材料と環境, 47(1997), 560.
- 6) H.Berns J.Lueg, W. Trojahn, H-W. Zoch: High nitrogen steels HNS90, (1990), 425.
- 7) G.Stein J.Menzel.: High nitrogen steels HNS90, (1990), 451.

- 8) 相良雅之, 片田康行, 小玉俊明, 水流徹: 日本金属学会誌, 67(2003), 67.
- 9) 日本学術振興会製鋼第19委員会編: 製鋼反応の推奨平衡値, (1984).
- 10) 田川直久, 鈴木寿穂, 森広司: 電気製鋼, 70(1999), 187.
- 11) 小川真, 平岡和雄, 片田康行, 相良雅之, 志賀千晃: 溶接学会論文集, 20(2002), 98
- 12) R.F.A.Jargelius-Pettersson: Corrosion, 54(1998), 162.
- 13) T.Angel: JISI, 177(1954), 165.
- 14) 野原清彦, 小野寛, 大橋延夫: 鉄と鋼, 63(1977), 212.
- 15) 磯部晋, 岡部道生: 電気製鋼, 56(1985), 122.
- 16) 古賀猛, 清水哲也, 野田俊治: 電気製鋼, 73(2002), 127.
- 17) H.P.Leckie: Corrosion, 24 (1968), 70.