

論説

Paper

低炭素高窒素マルテンサイト系ステンレス鋼の特性

濱野修次*, 清水哲也*, 野田俊治*

Properties of Low Carbon High Nitrogen Martensitic Stainless Steels

Shuji Hamano, Tetsuya Shimizu, and Toshiharu Noda

Synopsis

Nitrogen is one of the most effective elements for improving not only the strength but also the corrosion resistance of stainless steels. In this study, three low carbon and high nitrogen martensitic stainless steels, which contain less than 0.1 mass% C and more than 0.45 mass% N, have been produced through the pressurized induction melting process, in which nitrogen is introduced from the pressurized N_2 atmosphere. The hardness and corrosion resistance of these steels were mainly investigated in various heat treatment conditions.

The hardness of these steels after spheroidal annealing treatment was about 95 HRB and the cold workability was superior to that of AISI440C, which was a high carbon martensitic stainless steel. The hardness of these steels after hardening and sub-zero treatment was about 53 to 56 HRC, which was lower than that of high carbon martensitic stainless steel. In tempering process, however, high nitrogen steels showed the secondary hardening by about 4 point in HRC compared with the quenched hardness after sub-zero treatment and had the maximum tempered hardness of 56 to 60 HRC at around 723 K. The corrosion resistance of hardened and tempered materials under 723 K exhibited better than that of AISI304 evaluated by pitting potential in 3.5 % NaCl aqueous solution. Both remained Cr_2N in hardening and precipitated Cr_2N in tempering were found to degrade the corrosion resistance of high nitrogen martensitic stainless steels. The best balanced developed steel had the hardness of 60 HRC and better corrosion resistance than AISI304 at the same time under the optimized heat treatment condition.

1. 緒 言

窒素は、固溶強化によってステンレス鋼の強度を向上させるばかりでなく、ステンレス鋼の耐食性を改善する元素として古くから知られており^{1)~3)}、また、強力なオーステナイト生成元素であるため、高価なニッケルの代替元素として、オーステナイト系ステンレス鋼を主体に利用されてきた。近年では、窒素の有効性をさらに追求すべく、より多くの窒素量添加を可能とした加圧溶解法やメカニカルミリング法、固相吸収法などにより製造された高窒素ステンレス鋼に関する研究報告も注目されている^{4)~9)}。

一方、ステンレス鋼の中でもマルテンサイト系ステンレス鋼は、フェライト系やオーステナイト系、あるいは二相系ステンレス鋼に対し、高い硬さを有することが最大の特

徴であり、特に硬さを高めることに主目的を置いた高炭素マルテンサイト系ステンレス鋼は、刃物、ゲージ、軸受、金型など、硬さや耐摩耗性が優先される用途に利用されている。しかしながら、ステンレス鋼といえどもその耐食性は他のステンレス鋼に比べ著しく劣っているのが一般的で、マルテンサイト系ステンレス鋼を使用する場合には、腐食環境に十分な注意を払う必要があり、表面処理などの防錆処置が採られている場合も少なくない。

マルテンサイト系ステンレス鋼に窒素を利用する場合には、マルテンサイト組織を維持するためにCrをはじめとする合金添加量が制限されるため、通常の大気圧溶解における窒素含有量は0.15 mass%程度が最大であり¹⁰⁾、耐食性の向上効果も多くは望めない。マルテンサイト組織を維持しつつ、これ以上の窒素を鋼中に添加する場合には、

2006年5月8日受付

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

先ほど述べた加圧溶解などの特殊な製造プロセスが必要となってくる。加圧 ESR を使った例では、15Cr 鋼に 0.33 mass% もの窒素を含有させることにより、硬さ 660 HV (58 HRC 相当) 程度を維持した状態で顕著に耐食性が向上することが報告されている^{11), 12)}。また、加圧誘導炉で製造した 0.5 mass% もの窒素を含有する 18Cr 鋼では、硬さは若干低い 56 HRC であるものの、SUS316 以上の耐食性を有することが報告されており¹³⁾、硬さと耐食性に対する窒素のポテンシャルは未だ検討の余地が残されていると考えられる。

そこで、本研究では、2.0 MPa まで加圧可能な高周波誘導炉を用いて、炭素の代わりに窒素を積極的に活用することにより耐食性の向上を狙った高窒素マルテンサイト系ステンレス鋼を試作し、主に硬さと耐食性に及ぼす焼入条件、焼戻条件の影響を調査することにより、硬さと耐食性に対する最適熱処理条件における窒素のポテンシャルについて検討した。

2. 供試材および実験方法

2. 1 供試材

マルテンサイト系ステンレス鋼に窒素を積極的に添加させることにより耐食性の向上を図る場合には、まず、健全な鋼塊を得るために、凝固時の窒素ブローの抑制を図る必要がある。さらに、硬さの高いマルテンサイト相を生成させるために、Ms 点や Mf 点の変態点を上げて、残留オーステナイト（以下残留 γ と略す）相の量を制御する必要がある。Ms 点については多くの文献で合金元素の関数として掲載されており¹⁴⁾、窒素を含むほとんど全ての合金元素は Ms 点を低下させるため、必要最低限の合金成分に調整しなければならない。また窒素の他、Cr や Mo など耐食性向上元素の調整添加、耐食性劣化元素の抑制も考慮する必要がある。

溶湯中の窒素溶解度は、合金成分、圧力、温度に依存することが知られており¹⁵⁾、本研究では圧力は 2.0 MPa 以下で設計を行っている。窒素ブロー抑制のため、溶湯中の窒素溶解度を確保した上で、凝固過程で窒素固溶度の大きなオーステナイト相を適量生成させるように合金成分を調

整しつつ、変態点、耐食性を考慮した結果、最終的に、0.1 mass% 以下の炭素、16 ~ 18 mass% の Cr、1 ~ 1.9 mass% の Mo、および 0.45 ~ 0.61 mass% の窒素を含有する 3 種の低炭素高窒素マルテンサイト系ステンレス鋼を設計した。

Table 1 に試作鋼である HNS-A ~ C、および今回比較に用いた代表的な中高炭素マルテンサイト系ステンレス鋼である SUS420J2、および SUS440C の化学組成を示す。HNS-A は 0.9 MPa の圧力下で窒素添加を行った極低 C 材で、SUS316 以上の優れた耐食性と 56 HRC の硬さを有している¹³⁾。HNS-B は、HNS-A の硬さをさらに高めるため、残留オーステナイト量を低減するように設計した合金である。一方 HNS-C は、圧力を 1.6 MPa に高め、多量の窒素添加によって、硬さの上昇を狙った合金である。いずれも、HNS-A と同様の優れた耐食性を得るために、耐食性の指標となる孔食指数 PRE(Cr+3.3Mo+16N) が約 29 となるように設計している。

Fig.1 に Thermo Calc による横軸を炭素とした SUS440C の計算状態図を、Fig.2 に横軸を窒素とした HNS-C の圧力

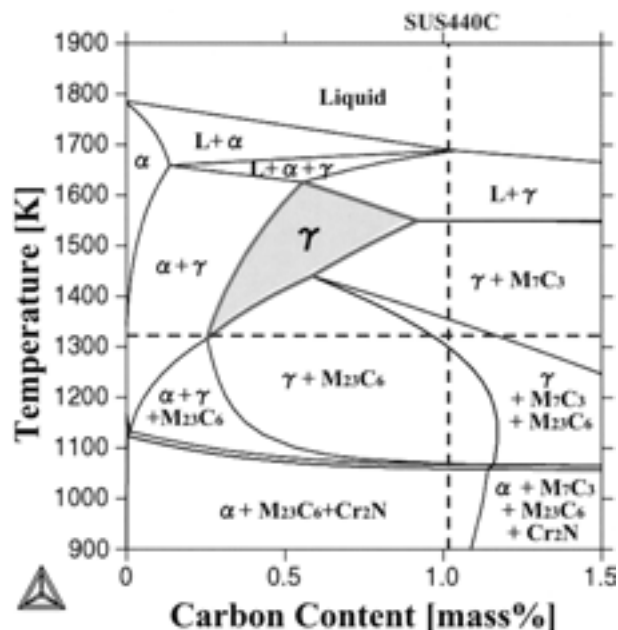


Fig.1. Calculated phase diagram of SUS440C with Thermo Calc.

Table 1. Chemical compositions of experimental steels.

Steel	[mass%]								
	C	Mn	Cu	Ni	Cr	Mo	N	Fe	Others
HNS-A	0.01	0.5	0.5	0.5	18.1	1.0	0.49	Bal.	add
HNS-B	0.10	0.2	0.2	0.2	16.0	1.9	0.45	Bal.	add
HNS-C	0.10	0.2	0.1	0.2	16.1	1.1	0.61	Bal.	add
SUS420J2	0.37	0.5	0.1	0.2	12.2	0.1	0.02	Bal.	-
SUS440C	1.02	0.3	-	0.2	16.3	0.4	0.02	Bal.	-

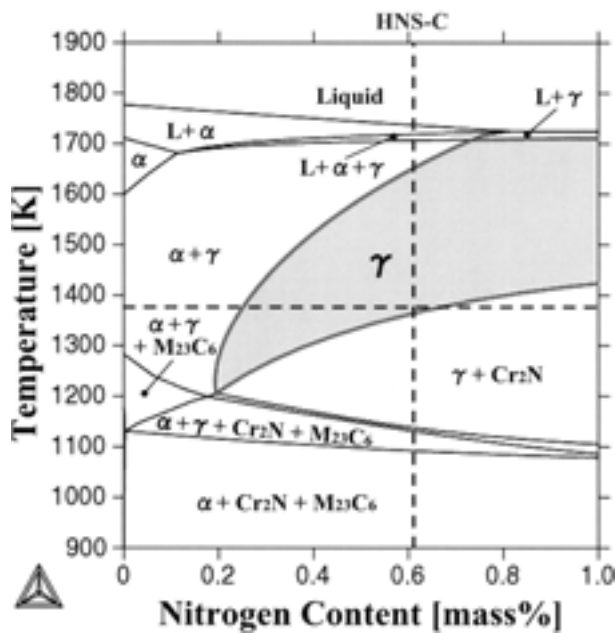


Fig.2. Calculated phase diagram of HNS-C with Thermo Calc.

1.6 MPa での計算状態図をそれぞれ示す。SUS440C では通常の焼入れ温度である 1323 K ではオーステナイト相 (γ 相) の他に炭化物が安定相として計算されており、硬さの確保のためにマルテンサイト組織の他に炭化物を利用している。この炭化物は硬さの確保には有効に働くが、耐食性に有効に働く Cr が消費されるため、耐食性には有害と考えられている。また、凝固過程で炭化物が晶出する成分系となっていること、炭素を低減しない限りオーステナイト単相には成り得ない成分であることも特徴である。

一方、HNS-C では強力なオーステナイト生成元素である窒素が有効に働き、広い範囲でオーステナイト単相が確保可能と計算されていることが最大の特徴である。本計算結果によれば、0.61 mass% 窒素の HNS-C では、SUS440C よりも 50 K 高い 1373 K の焼入温度で、耐食性に有害とされる Cr_2N 相¹⁶⁾ が完全固溶し、オーステナイト単相が確保可能である。また、平衡状態から推定すれば、凝固過程においても炭化物や窒化物は晶出しない成分であることも特徴である。

2. 2 溶解鑄造、および熱処理

本研究では、上記の HNS-A ～ C の健全な鋼塊を得る手段として、HNS-A,B については、0.9 MPa まで加圧可能な高周波誘導溶解 - 鑄造炉を用いて 0.9 MPa にて溶解、鑄造を行い、50 kg の鋼塊を作製した。また、HNS-C については 2.0 MPa まで加圧可能な高周波誘導溶解 - 鑄造炉を用いて 1.6 MPa にて溶解、鑄造を行い、500 kg の鋼塊を作製した。これらの鋼塊を、熱間鍛造により棒状に成形し、1473 K

にて均熱処理を行った後、以下の熱処理を行い、各種評価に供した。

・焼なまし処理：1123 K にて 14.4 ks 保持後、923 K まで徐冷した後空冷

・焼入処理：1223 ～ 1423 K の温度範囲にて 1.8 ks 保持後、油冷

・サブゼロ処理：77 K、または 197 K にて 3.6 ks 保持

・焼戻処理：473 ～ 823 K の温度範囲にて 3.6 ks 保持後、空冷
なお、鋼塊状態で、 γ 線検査を行い、鋼塊内部に窒素ブローなどの欠陥が無いことを確認している。

2. 3 特性評価

焼なまし材については、硬さ、および冷間加工性を、焼入材については、硬さ、および残留 γ 量を、焼戻材については、硬さ、耐食性をそれぞれ調査した。

適宜行ったマイクロ組織観察は、丸棒の縦断面を鏡面研磨し、ピレラ腐食した後、1/2 半径部を、光学顕微鏡、および一部については走査型電子顕微鏡 (SEM: Scanning Electron Microscope) を用いて観察した。

硬さは、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、その平均値を算出した。

冷間加工性については、端面拘束圧縮試験を行い、応力 - 歪み曲線を採用した。なお、端面拘束圧縮試験の歪み速度は約 1 ～ 4/s である。

残留 γ 量については、丸棒の縦断面より試験片を採取し、X 線回折により、 α 相の 2 面からのピークと、 γ 相の 3 面からのピークの合計 6 組の積分強度比の平均値を算出した。

耐食性については、孔食電位測定、塩水噴霧試験、および塩化第二鉄腐食試験を行った。孔食電位測定については、丸棒の縦断面から試験片を採取し、JIS Z0577 に準拠して、303 K、3.5 % 塩化ナトリウム溶液中で孔食電位の測定を行った。塩水噴霧試験については、丸棒から $\phi 14 \times 25\text{L}$ の試験片を採取し、JIS Z2371 に準拠して、5 % 塩化ナトリウム水溶液を 308 K にて 345.6 ks 噴霧させた後の外観を観察した。塩化第二鉄腐食試験については、JIS G0578 に準拠して、308 K の 6 % 塩化第二鉄溶液中に 86.4 ks 浸漬後の腐食減量を測定した。

3. 結果および考察

3. 1 冷間加工性におよぼす焼なましの影響

良く知られるように、通常の高炭素マルテンサイト系ステンレス鋼では、所望の部品形状への冷間加工や切削加工を可能とするため、フェライト母相中に炭化物を析出させる焼なまし処理により硬さを低減させ、加工性を向上させ

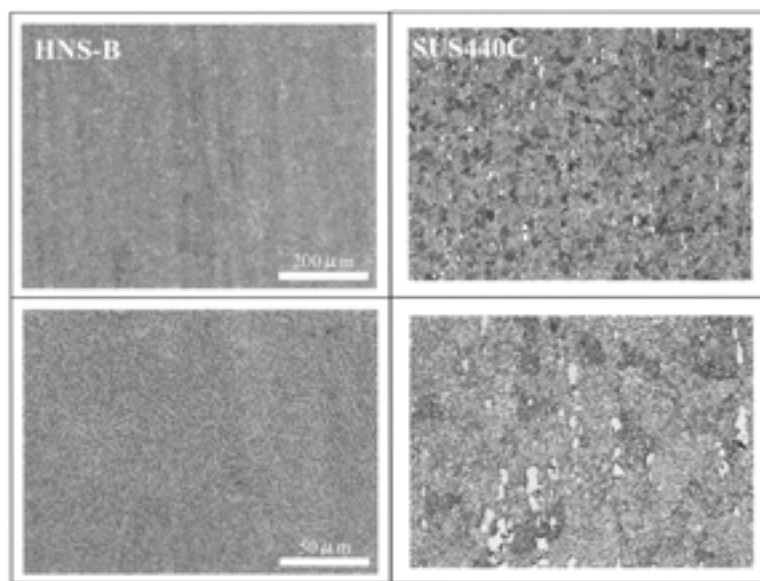


Fig.3. Microstructure of spheroidized HNS-B and SUS440C.

ることが可能である。炭素をほとんど含有しない代わりに多量の窒素を含有する HNS-A,B,C についても、同様な熱処理を施すことで、フェライト母相中に炭化物の代わりに窒化物を生成することにより加工性を確保可能と推定される。

Fig.3 に、低炭素高窒素マルテンサイト系ステンレス鋼である HNS-B の焼なまし材のミクロ組織を、高炭素マルテンサイト系ステンレス鋼の代表である SUS440C と共に示す。SUS440C では粗大な一次炭化物が認められるのに対し、HNS-B は粗大な一次炭窒化物は一切認められず、窒化物、あるいは炭窒化物と推定される析出物が比較的均一に分散した組織を呈していることがわかる。すなわち、焼なまし材の組織として、SUS440C よりも理想的な組織が、高窒素マルテンサイト系ステンレス鋼でも得られることがわかる。

Fig.4 に HNS-A,B,C の焼なまし材の硬さ、および端面拘束圧縮試験における応力-歪み曲線を SUS440C と併せて示す。いずれの鋼種も、硬さは SUS440C よりも HRB で 5 ポイント程度低い 95 HRB 程度まで軟化させることが可能で、HNS-A,B,C に大きな差違は認められない。一方、圧縮変形抵抗についても SUS440C よりも 100 MPa 以上低く、圧縮変形能も公称歪みで 2 倍程度の向上が認められる。これは凝固時に晶出した粗大な一次炭化物の有無の差と考えられる。

以上のことから、高窒素マルテンサイト系ステンレス試作鋼の焼なまし材の特性については、炭化物析出と同様、フェライト母相中への窒化物の析出によっても加工性を

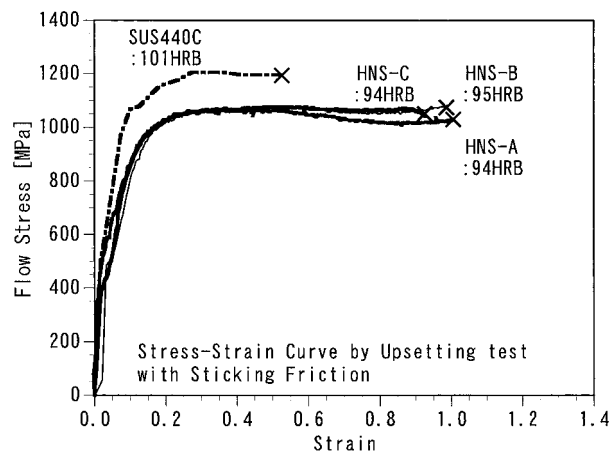


Fig.4. Hardness and stress-strain curve of HNS-A,B,C and SUS440C by upsetting test with sticking friction.

向上させることが可能であり、凝固過程において、炭窒化物の晶出を抑制する合金設計が有効であることがわかる。

3. 2 硬さに及ぼす熱処理条件の影響

3. 2. 1 焼入温度とサブゼロの影響

Fig.5 に HNS-C の焼入硬さと残留 γ 量に及ぼす焼入温度の影響を示す。図中には焼入ままの状態と、焼入後にサブゼロ処理を追加した状態も同時にプロットしている。

焼入ままの状態では、焼入温度の上昇により、硬さはいったん上昇した後に低下しており、その硬さの低下に伴い、残留 γ 量が増加している。これは高炭素マルテンサイト系ステンレス鋼と同様な現象と考えられる。すなわち、焼入温度の上昇に伴い炭素または窒素化合物の固溶が進むことによりオーステナイト相中の固溶炭素または固

溶窒素量が増加した結果、硬さが上昇したと考えられる。さらに焼入温度が上昇すると、炭素または窒素化合物の固溶が一段と進み、オーステナイト中の固溶炭素または固溶窒素量が過度に増加することにより Ms 点が低下し、残留 γ 量が増大した結果、硬さが低下したと考えられる。

一方、サブゼロ処理を追加すると、高温焼入側の残留 γ 量が減少し、硬さもその分高い状態を保つことが可能となっており、高窒素マルテンサイト組織においても残留 γ 量の低減には、サブゼロ処理が有効に働いていることが分かる。HNS-C では、焼入温度に対する硬さのピークは、1373 K で焼入処理を行った後にサブゼロ処理を追加する場合に得られ、硬さは 56 HRC に達しており、その時の残留 γ 量は約 17 % 程度である。また、Thermo Calc の状態図計算では 1373 K でオーステナイト単相と計算され

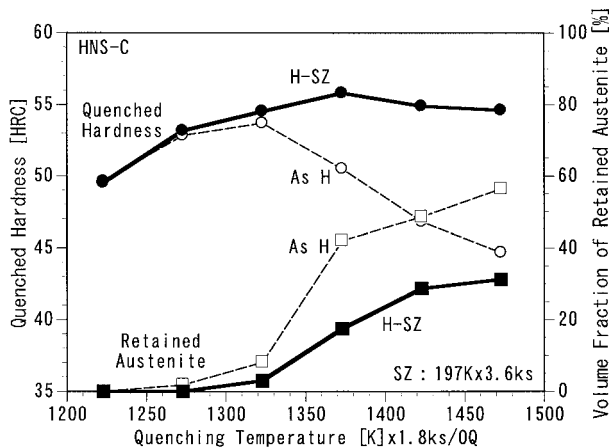


Fig.5. Effect of quenching temperature on quenched hardness and volume fraction of retained austenite of HNS-C.

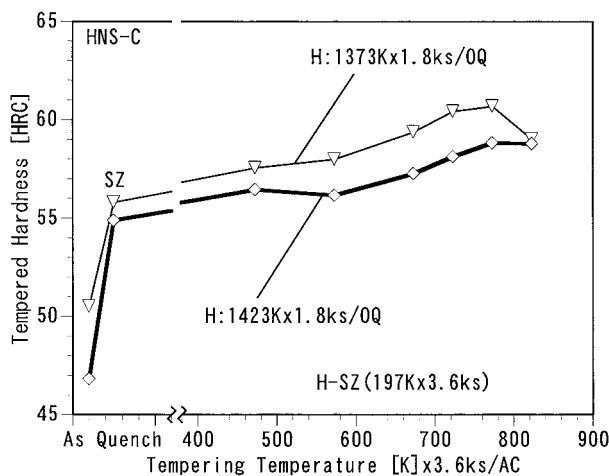


Fig.6. Effect of tempering temperature on tempered hardness of HNS-C after hardening at 1373 K and 1423 K followed by sub-zero treatment.

ていたが、1373 K 以上の焼入処理により残留 γ 量がさらに増大していることから、窒化物の固溶がさらに進んでいると推測され、1373 K ではまだ窒化物が残存している可能性が示唆される。

通常は焼入処理の後に焼戻処理を行うことにより、硬さと靱性のバランスを図った上で部品として供されることが多いことから、焼戻硬さに及ぼす焼入温度の影響についての情報は実用上重要である。Fig.6 に 1373 K、および 1423 K にて焼入後サブゼロ処理を行った HNS-C の焼戻硬さに及ぼす焼戻温度の影響を示す。

焼戻硬さに及ぼす焼戻温度の影響については次項で詳述するが、1423 K の焼入処理材の焼戻硬さは、ほぼ焼戻温度全域に渡って 1373 K の焼入処理材に比べ HRC で 2 ポイント程度低くなっている。すなわち、焼入温度の上昇により焼入れ-サブゼロ時の残留 γ 量が増大したことが、そのまま焼戻硬さにも影響を及ぼしていることがわかる。このことから、焼戻硬さを最大限に高めたい場合には、焼入れ-サブゼロ時にピーク硬さを得る焼入温度を選定すべきである。

他の鋼種については以下のとおりである。Fig.7 に HNS-A, B, C の焼入後にサブゼロ処理を追加した状態の硬さと残留 γ 量に及ぼす焼入温度の影響を示す。

HNS-A は、先程の HNS-C に比べ全体的に硬さが低く、ピーク硬さ 53 HRC が得られる 1323 K で、残留 γ 量が 15 % 程度と HNS-C とほぼ同等となっている。HNS-A は窒素量が 0.49 mass% で、HNS-C の 0.61 mass% よりも低いにも関わらず残留 γ 量が同程度測定されることから、固溶窒素の増加による残留 γ 量の増加と考えるよりは、むしろ HNS-C よりも高い Mn, Cu, Ni, Cr を含有することが Ms 点

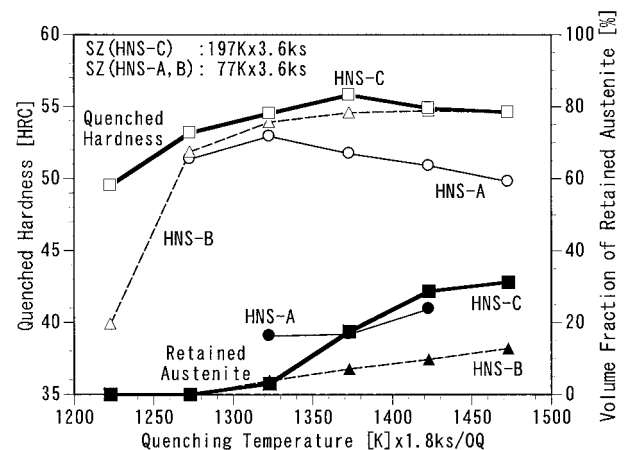


Fig.7. Effect of quenching temperature on quenched hardness and volume fraction of retained austenite of HNS-A, B, C after sub-zero treatment.

を低下させている原因と推定される¹⁴⁾。

一方、HNS-Bは1373 Kではほぼピーク硬さ55 HRCが得られ、残留 γ 量は約7%程度と他の鋼種と比べ低位に抑えられている。HNS-Bは窒素量を0.45 mass%と低目に抑えているため残留 γ 量を低くでき、硬さの低下も少ないはずであるが、一方で固溶窒素の絶対量も低いため固溶強化量も低くなってしまった結果、HNS-Cほどの硬さができていないと考えられる。

3. 2. 2 焼戻温度の影響

Fig.8に1373 Kにて焼入後サブゼロ処理を行ったHNS-A, B, Cの焼戻硬さに及ぼす焼戻温度の影響を、SUS440C、およびSUS420J2と共に示す。

焼入ままの状態では高炭素マルテンサイト系ステンレス鋼であるSUS440C、およびSUS420J2の方が硬さは高く、焼戻温度の上昇に伴い硬さは緩やかに低下し、773 K近辺で炭化物の析出に起因する二次硬化による硬さの上昇が認められる。

一方、高窒素マルテンサイト系ステンレス鋼であるHNS-A, B, Cは、明らかに高炭素マルテンサイト系ステンレス鋼とは異なった焼戻硬さ挙動を示し、焼入硬さはSUS420J2対比低いが、いずれも焼戻温度の上昇に伴い硬さが徐々に上昇し、HNS-Aでは673 K近辺で、HNS-B, Cでは723 K近辺でピークを迎え、その後硬さの低下が認められる。サブゼロ処理後からの硬さの上昇量はHNS-A, B, Cではほとんど変わらず、およそHRCで4ポイント程度で、ピーク焼戻硬さはそれぞれ、56 HRC, 59 HRC, 60 HRCまで硬化している。高窒素マルテンサイト系ステンレス鋼の焼戻しに伴う硬さの上昇については、0.3 mass%程度の炭素を含むH. Bernsらの研究結果でも報告されており^{11), 12)},

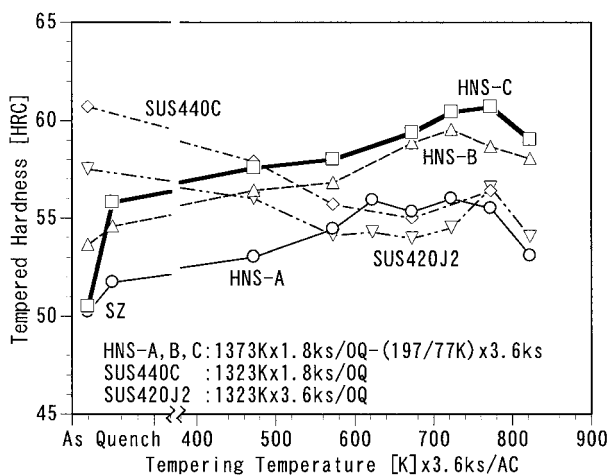


Fig.8. Effect of tempering temperature on tempered hardness of HNS-A, B, C after hardening at 1373 K followed by sub-zero treatment.

炭素の含有量に関らず、高窒素特有の現象と考えられる。著者らは、既に硬さの低下が始まる高温焼戻状態でTEM(透過型電子顕微鏡)を用いて微細な β -Cr₂N析出物を検出しているが¹³⁾、ピーク硬さの得られる焼戻温度以下では、明瞭な原因追求には至っていない。 β -Cr₂Nの前駆体として窒素元素の関与するクラスタリングやGPゾーンなどの形成により硬さが上昇したと考えられるが、今後詳細な検討が必要である。

3. 3 耐食性に及ぼす熱処理条件の影響

3. 3. 1 焼入温度の影響

通常、焼入処理の後に焼戻処理を行うことが多いことから、ここでは、焼戻材の耐食性に及ぼす焼入温度の影響について調査した結果を示す。

Fig.9に1373 K、および1423 Kにて焼入後サブゼロ処理を行ったHNS-Cの孔食電位に及ぼす焼戻温度の影響を示す。また、Fig.10に1373 K、および1423 Kにて焼入後

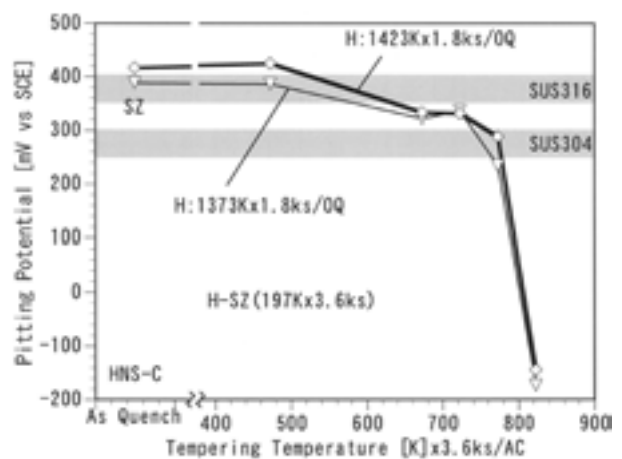


Fig.9. Effect of tempering temperature on pitting potential of HNS-C after hardening at 1373 K and 1423 K followed by sub-zero treatment.

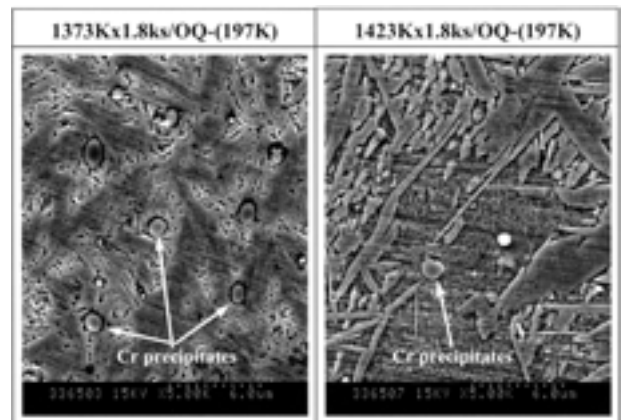


Fig.10. Scanning electron micrograph of HNS-C after hardening at 1373 K and 1423 K followed by sub-zero treatment.

サブゼロ処理を行った HNS-C のマイクロ組織の SEM 像を示す。

焼戻温度の影響については次項で詳述するが、焼戻温度の上昇により、ほぼ焼戻温度全域に渡って孔食電位の上昇が認められる。1373 K 焼入れ材のマイクロ組織では、約 $1\mu\text{m}$ 以下の微細な析出物が比較的多く認められるのに対し、1423 K 焼入れ材のマイクロ組織では、明らかに析出物が減少していることがわかる。この析出物は EDX により、Cr 窒化物であることを確認しており、計算状態図から Cr_2N と推定されることから、 Cr_2N 析出物の減少により孔食電位が上昇したと考えられる。このことは Fig.5 で示した硬さの低下と残留 γ 量の上昇とも対応する結果で、焼戻温度の上昇により Cr_2N 析出物の固溶が促進された結果、孔食電位が上昇したと解釈される。

ただし、高温焼入れにより孔食電位は上昇するものの、Fig.6 で示したとおり、 Cr_2N の固溶が進むことにより残留 γ 量が増大し、焼戻後の硬さも低下するため、硬さを重視する場合には注意が必要である。

3. 3. 2 焼戻温度の影響

Fig.11 に 1373 K にて焼入れ後サブゼロ処理を行った HNS-A,B,C の孔食電位に及ぼす焼戻温度の影響を、SUS440C、および SUS420J2 と共に示す。また、図中にはオーステナイト系ステンレス鋼の代表として固溶化処理後の SUS304、SUS316 の孔食電位も併せて表示している。

高炭素マルテンサイト系ステンレス鋼である SUS440C、および SUS420J2 では、焼戻温度の上昇に伴い孔食電位は緩やかに低下する傾向を示しているが、その絶対値は -200 mVvsSCE 以下で、非常に低い状態である。

一方、高窒素マルテンサイト系ステンレス鋼である HNS-A,B,C は、723 K 以下の焼戻温度であれば、いずれの鋼種も焼戻温度の上昇に伴い孔食電位は緩やかに低下する傾向を示すものの、その絶対値は SUS304 以上の孔食電位を有しており、特に HNS-A,B では SUS316 以上の孔食電位が得られている。なお、焼戻温度が 723 K を超えると孔食電位の低下度合いが急激となり、823 K ではいずれの鋼種も 0 mVvsSCE 以下程度まで低下し、高炭素マルテンサイト系ステンレス鋼とほとんど変わらない孔食電位となっている。この高温焼戻時の孔食電位の低下については、HNS-A において、 $\beta\text{-Cr}_2\text{N}$ の粒界への優先析出に起因することを既に明らかにしており¹³⁾、同系統の HNS-B,C についても同じ現象が起きているものと考えられる。

Fig.12 に 1373 K にて焼入れ後にサブゼロ処理を行い 723 K

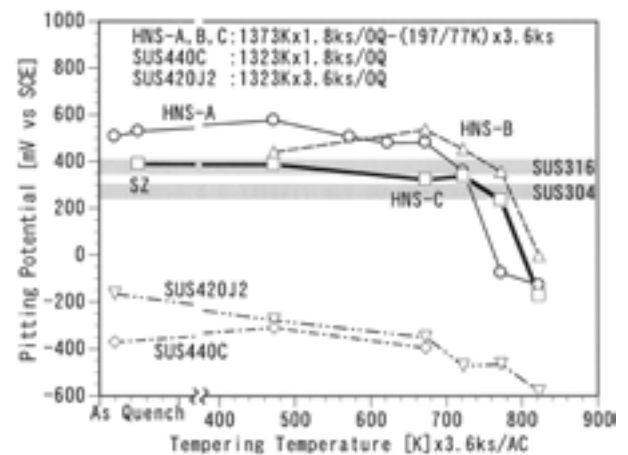


Fig.11. Effect of tempering temperature on pitting potential of HNS-A,B,C after hardening at 1373 K followed by sub-zero treatment.

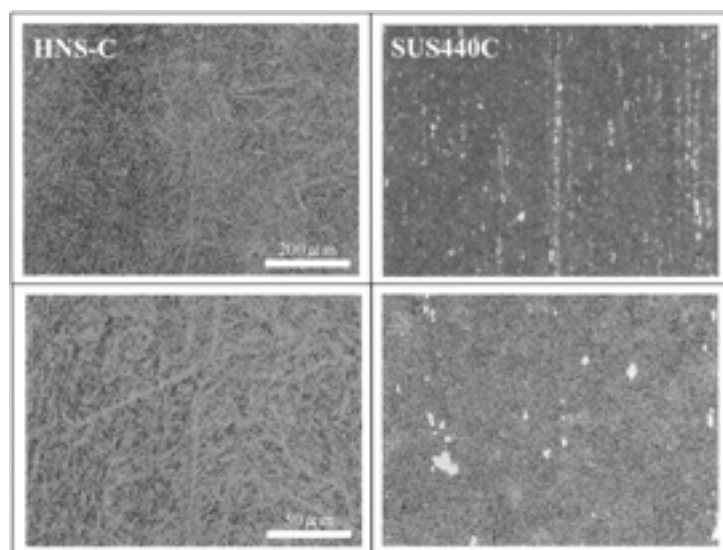


Fig.12. Microstructure of HNS-C and SUS440C after hardening followed by sub-zero treatment and tempering.

にて焼戻処理を行った HNS-C のミクロ組織を SUS440C と共に示す。

高炭素マルテンサイト系ステンレス鋼の SUS440C では、 $20\mu\text{m}$ 以下の粗大な一次炭化物が認められるのに対し、低炭素高窒素マルテンサイト系ステンレス鋼の HNS-C では、粗大な窒化物は一切認められず、光学顕微鏡では、均一な焼戻マルテンサイト組織が観察され、その差異は明らかである。このことから、SUS440C と HNS-C の孔食電位の差違は、固溶窒素量の違いによる寄与の他に、凝固過程において晶出した粗大な一次炭化物の有無にも起因していると考えられる。

3.4 硬さと耐食性に対する最適熱処理条件

以上のことから、低炭素高窒素マルテンサイト系ステンレス鋼の硬さ、耐食性は、焼入時の Cr_2N の固溶状態、焼戻時の Cr_2N の析出状態に依存すると結論付けられる。従って、最適熱処理条件としては、焼入処理により Cr_2N を固溶させる際に、耐食性を劣化させない程度まで Cr_2N を固溶させると共に、Ms 点の過度な低下を抑制しつつ固溶窒素量を確保する条件が最適で、焼戻処理では、硬さのピークが得られ、 Cr_2N の再析出による耐食性の劣化が抑制される 723 K 近辺が最適と考えられる。

Fig.13 に HNS-A,B,C それぞれの最適熱処理条件における硬さと孔食電位の位置付けを示す。今回の試作合金はいずれも SUS304 以上の孔食電位を有しており、高炭素マルテンサイト系ステンレス鋼の孔食電位を大きく向上させることに成功していると共に、少なくとも今回のデータから判断すれば、今までの報告例のなかでも、硬さと耐食性のバランスが最も高い位置付けといえる。もともとこの 3 鋼種は、耐食性がほぼ同等となるように合金設計されてい

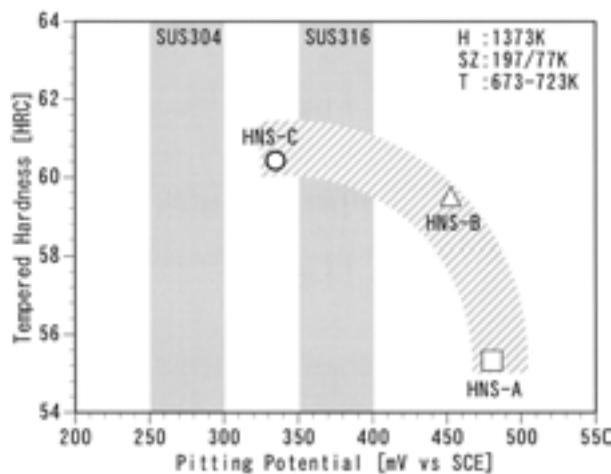


Fig.13. Relationship between pitting potential and tempered hardness of experimental steels after optimized heat treatment.

ることから、耐食性を重視する熱処理条件、すなわち、 Cr_2N の完全固溶状態ならば、3 鋼種とも HNS-A 相当の耐食性が得られたと考えられ、HNS-B,C の耐食性が HNS-A 対比低位となったのは、硬さを確保するために意図的に残留させた Cr_2N に起因するものと解釈される。この理由から、今回の試作材 HNS-A,B,C については、硬さと耐食性はほぼ二律背反の関係になっており、窒素の硬さと耐食性に対するポテンシャルとしては、少なくとも HNS-A,B,C を結ぶ曲線上と想定される。更なる硬さ、耐食性バランスの向上については、今後、添加元素の最適化を含めた詳細な検討により達成できる可能性があると考えられる。

3.5 高窒素マルテンサイト系ステンレス鋼の各種耐食性

これまでの、耐食性の評価として定量評価が可能な孔食電位で議論してきたが、ここではその他の耐食性試験の結果について述べる。

Fig.14 に試作鋼種中で最も孔食電位の低かった HNS-C の塩水噴霧試験 345.6 ks 後の外観を SUS440C と共に示す。硬さ 60 HRC に調整された SUS440C では全面に赤錆が認められるのに対し、同じ硬さ 60 HRC を有する HNS-C では錆の発生は認められず、孔食電位の結果と良く対応するものである。

Fig.15 に 308 K の 6 % 塩化第二鉄溶液中に 86.4 ks 浸漬後の HNS-A,B,C の腐食減量を SUS440C、および SUS316 と共に示す。HNS-A,B,C は共に SUS440C 対比の優位性が確認され、特に HNS-A,C では SUS316 と比較しても遜色無い結果を示しており、孔食電位の結果や塩水噴霧試験結果と良く対応するものである。

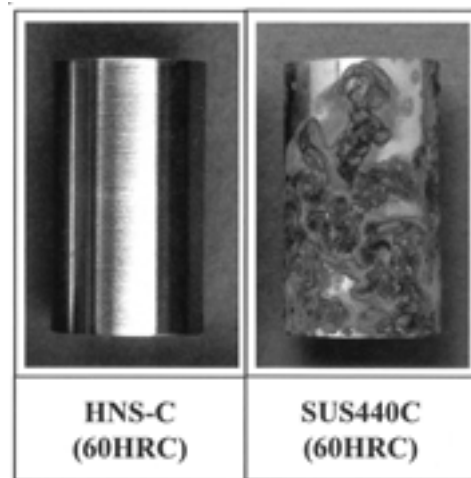


Fig.14. Appearance of specimens of HNS-C and SUS440C after salt spray test for 345.6 ks.

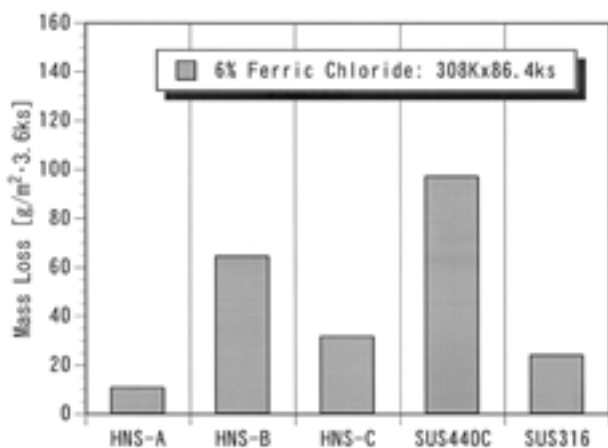


Fig.15. Mass loss of experimental steels after 6 % ferric chloride test.

これらのことから、高窒素マルテンサイト系ステンレス鋼は、少なくとも孔食が発生するような塩化物イオン環境に対しては、SUS440C よりも優れた耐食性を有しており、オーステナイト系ステンレス鋼のSUS316に近い耐食性を有していることがわかる。

4. 結 論

2.0 MPa まで加圧可能な高周波誘導炉を用いて、炭素の代わりに窒素を積極的に活用することにより耐食性の向上を狙った高窒素マルテンサイト系ステンレス鋼を試作し、主に硬さと耐食性に及ぼす焼入条件、焼戻条件の影響を調査することにより、硬さと耐食性に対する最適熱処理条件における窒素のポテンシャルについて検討し、以下の結論を得た。

- (1) 高窒素マルテンサイト系ステンレス試作鋼 HNS-A,B,C は、焼なまし処理により硬さ 95 HRB 程度まで低下させることが可能で、SUS440C 対比優れた冷間加工性を有する。
- (2) 高窒素マルテンサイト系ステンレス試作鋼 HNS-A,B,C は、焼入－サブゼロ焼戻処理により硬さ 56 ～ 60 HRC 程度の硬さを有し、同時にSUS304以上の耐食性を有する。
- (3) 高窒素マルテンサイト系ステンレス鋼の硬さ、耐食性は、焼入時の Cr_2N の固溶状態、焼戻時の Cr_2N の析出状態に依存すると結論付けられ、最適熱処理条件としては、焼入処理により Cr_2N を固溶させる際に、耐食性を劣化させない程度まで Cr_2N を固溶させると共に、 M_s 点の過度な低下を抑制しつつ固溶窒素量を確保する条件が最適で、焼戻処理では、硬さのピークが得られ、 Cr_2N の再析出による耐食性の劣化が抑制される 723 K 近辺が最適と考えられる。
- (4) 高窒素マルテンサイト系ステンレス鋼は、少なくとも

塩化物イオン環境に対しては、SUS440C よりも優れた耐食性を有しており、SUS316 に近い耐食性を有している。

5. 謝 辞

本研究の一部は、独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開発機構（NEDO）の事業の一つである、基盤技術研究促進事業の中で実施したものであり、関係者各位に、深く感謝の意を表します。

（文 献）

- 1) K.J.Irvine et al.:JISI, 199 (1961), 163.
- 2) K.J.Irvine et al.:JISI, 207 (1969), 1017.
- 3) 遅沢浩一郎:熱処理, 36 (1997) 4, 206.
- 4) H.Berns:Proceedings of High Nitrogen Steels 2004, 271.
- 5) G.Saller, J.Bernauer, H.Leitner and H.Clemens:Proceedings of High Nitrogen Steels 2004, 283.
- 6) J.Bernauer, G.Saller and M.O.Speidel:Proceedings of High Nitrogen Steels 2004, 529.
- 7) Y.Katada, N.Washizu and H.Baba:Proceedings of High Nitrogen Steels 2004, 549.
- 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) T.Tsuchiya, M.Imamura and S.Takaki:Proceedings of High Nitrogen Steels 2004, 357.
- 10) 高野光司, 榎原瑞夫, 村田亘, 松井孝至, 吉村公一:新日鉄技報, 361 (1996), 43.
- 11) H.Berns:Steel Research, 63 (1992), 8, 343.
- 12) H.Berns, J.Lueg, W.Trojahn and H.-W.Zoch:Proceedings of High Nitrogen Steels 1990, 425.
- 13) 清水哲也, 古賀猛, 野田俊治:電気製鋼, 73 (2002), 87.
- 14) K.J.Irvine, D.J.Crowe and F.B.Pickering:J.Iron Steel Inst., 195 (1960), 386.
- 15) H.K.Feichtinger and G.Stein:Material Science Forum Vols.318-320 (1999), 261.
- 16) 橋爪修司, 千野淳, 佐藤馨, 酒井潤一, 松島巖:材料と環境, 45 (1996), 90.