

けるUの利用としては(1) UのOに対する親和力が非常に大きいこと, (2) 脱酸生成物の比重が溶鋼の比重よりも大きいこと, などを考慮して造塊方式を一部改良すれば, 特殊脱酸剤あるいは清浄剤としての開発には大きな期待がもてると考えられる。

文 献

- 1) WILLIAM A. MORGAN, REGER D. MCDONALD, GUSTAD P. CONTRACTOR: Canada Patent, No. 609013, Nov. 22 (1960).
- 2) S. L. GERTSMAN: Iron Age, Apr. 6 (1961),

p. 110~111

- 3) R. K. KNIGHT, D. K. FAURSCHOU: "The Influence of Uranium Additions to Ferrous Alloys" The Physical Metallurgy Division in Collaboration with the Mineral Science Division, the Extraction Metallurgy Division, Eldorado Mining and Refining Limited and the Canadian Uranium Research Foundation (1962)
- 4) 成田貴一那須進: 鋼中のウランの定量法, 日本金属学会春期(第50回)講演会発表(1962年4月)

18-7 ステンレス鋼の諸性質におよぼす窒素の影響について*

岡本正三**・田中良平**・藤本六郎***

Influence of Nitrogen on Properties of 18-7 Stainless Steels.

Masazō OKAMOTO, Ryōhei TANAKA and Rokurō FUJIMOTO

Synopsis:

An experimental study was made on the influence of nitrogen content up to about 0.7% on the properties of 18%Cr-7%Ni stainless steels prepared by the high-pressure melting process in nitrogen atmosphere. Main results obtained were as follows.

1. It was necessary to heat for 1/2 h at 1200°C for the solution-treatment of the steels with high nitrogen concentration. Stability of austenite to martensite transformation was markedly increased with an increasing nitrogen concentration in the steels; both Ms and Md were lowered considerably with an increasing nitrogen content. The Ms of the lowest nitrogen steel 1Mn-0.04N was found to exist at about 60°C, and the steel solution-quenched was found to contain a considerable amount of isothermal component of austenite-martensite transformation at room temperature.

2. During ageing at temperatures between 700°C and 900°C, peculiar lamellar precipitates consisting of chromium nitride and austenite depleted in both chromium and nitrogen appeared around the austenite grain boundaries due to the so-called grain boundary reaction.

It was often found that the depleted austenite, formed by the reaction described above, transforms into martensite during cooling from the ageing temperatures.

3. The strength increased markedly with an increasing nitrogen concentration, but in the steel with low nitrogen content higher strength was often obtained than in the steels of medium nitrogen content due to the martensitization of unstable austenite in the former steels either by subzero-treatment, by cold-rolling or even by plastic deformation during tensile tests. A good combination of tensile strength and elongation or reduction of area, however, was found to be obtained especially in the steels with high nitrogen concentration.

4. It was found from the high-temperature tensile creep-rupture test at 700°C that the highest value is obtained at the nitrogen concentration around 0.32%, while the creep-resistance is deteriorated by the higher nitrogen concentration in the steels.

(Received 16 Mar. 1963)

* 昭和37年4月本会講演大会にて発表 昭和38年3月16日受付

** 東京工業大学, 工博 *** 八幡溶接棒株式会社

I. 緒 言

オーステナイト系ステンレス鋼および耐熱鋼中の Ni の代替元素として、あるいはそれらの鋼の諸性質を改善する合金元素としての窒素の作用について著者らはすでに種々の知見を明らかにしてきた¹⁾。その中で 18-8 ステンレス鋼に関しては、添加された約 0.2% までの N が常温および高温での機械的性質をかなり向上させるとともに、耐食性を害さず粒間腐食に対しても C ほどの悪影響がないことを報告した²⁾。合金元素としての窒素のこのような特色を十分に活用する目的で、さらに進んで高圧窒素中溶解法による高濃度の窒素を含む鋼の溶製法について基礎的研究³⁾を行なった。この溶解法によれば 0.6~0.7% もの窒素を含む健全鋼塊を確実に溶製することができ、しかもこのような高濃度の窒素の合金化によってオーステナイトステンレス鋼中の Ni の一部を N で置き換えて Ni の節約をはかるとともに、耐食性を落さずすぐれた機械的性質を有する新しいステンレス鋼を開発し得るものと期待される。そこでまずオーステナイトステンレス鋼のうちで最も代表的かつ最も基本的な鋼である 18%Cr-8%Ni 鋼の Ni を 1% 減じた 18%Cr-7%Ni を基本組成として選び、高圧溶解法を用いて約 0.7% までの N を含む数種の鋼塊を溶製してその組織および機械的性質におよぼす N 含有量の影響をしらべた。なお耐食性については別途に報告する。

II. 試 料

溶解原料として電解 Fe、電解 Cr、電解 Ni、電解 Mn および単体 Si を使用し、1 チャージ 5 kg ずつ溶製した。配合組成は Cr 18.5%、Ni 7%、Mn 1%、Si 0.5% に一定し、0.8~10 atm の N₂ 雰囲気中で溶解鑄造を行ない、全 N% として 0.041~0.659% の範囲にわたる 5 種類の健全鋼塊を得た。また、このほかに、Mn を 3% に増加したもの、および Mn 3%+Al 0.2% を加

えたものも各 1 チャージずつ 10 atm の N₂ ガス中で溶製し、それぞれ 0.576%N および 0.674%N を含む健全鋼塊を得た。Table 1 にこれらの試料の溶製条件と化学組成とを示す。各鋼塊は約 60mm 角より 15mm 角にまで鍛伸し（鍛錬比約 16）、さらに 7mm 厚まで熱間圧延して以下の実験に供したが、これらの熱間加工および焼入後の冷間圧延にはとくに困難は認められなかった。

III. 実験結果とその考察

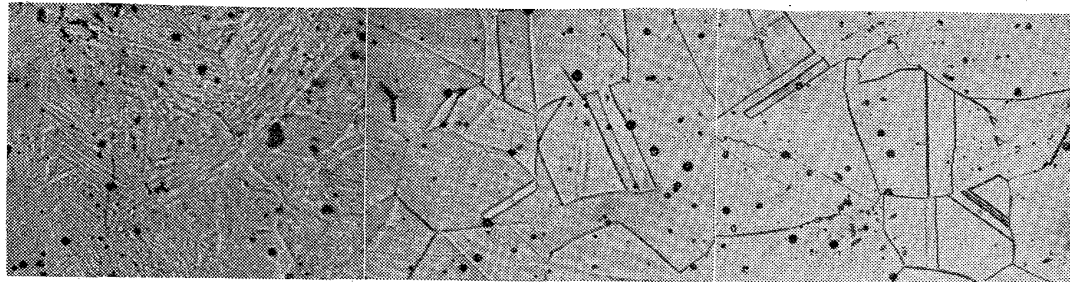
1. 溶体化組織, Ms 点および Md 点

まず鍛延後の各鋼を 1000~1200°C の種々の温度にそれぞれ 30mn 加熱水冷の溶体化処理を行なったところ、0.5% 以上の N を含む鋼は 1150°C でも窒化物が残存し、1200°C にいたつてようやくオーステナイト一相となることを知った。そこで以下の実験の溶体化処理はすべて 1200°C 30mn 加熱水冷に一定した。Photo. 1 は主な試料の溶体化組織を示す。1Mn-0.04N 鋼は Photo. 1(a) にみるように溶体化焼入ですでにかなりマルテンサイト化しているが、0.17% 以上の N を含むものは常にオーステナイト単相の組織を呈し、N% が多くなるにつれて結晶粒が若干微細となる。しかし Mn 量の多い 3Mn-0.58N 鋼は同じ溶体化処理でも少しく結晶粒が粗大となり、また 0.2% Al を添加せる 3Mn-0.2Al-0.67N 鋼の結晶粒は 1Mn-0.66N 鋼にくらべて粒度番号で 1 程度細かくなっていた。

1Mn-0.04N 鋼は前述のように溶体化焼入でマルテンサイト組織を呈する。この鋼の Ms 点を求めるために、5mm φ × 70mm の試片を溶体化温度から 200°C に加熱してある塩浴中に焼入れし、同温度にあらかじめ保持してある示差熱膨脹計にこれを手早く取りつけたのち、平均 10°C/mn の速度で冷却しながら示差熱膨脹曲線を測定した。その結果 Fig. 1 にみるように Ms 点は約 60°C にあらわれた。またこの 1Mn-0.04N 鋼は溶体化焼入

Table 1. Chemical composition of steels used.

Mark	Melting condition		Chemical composition, %								
	N ₂ Pressure atm	Holding time mn	C	Si	Mn	Cr	Ni	Al	Sol. N	Insol. N	Total N
1Mn-0.04N	0.8	2	0.002	0.37	0.94	17.77	7.05	—	0.039	0.002	0.041
1Mn-0.17N	3	10	0.006	0.32	0.89	18.40	6.92	—	0.166	0.005	0.171
1Mn-0.32N	6	10	0.005	0.30	0.93	18.35	6.90	—	0.305	0.018	0.323
1Mn-0.51N	10	10	0.005	0.32	0.95	17.91	6.93	—	0.505	tr.	0.505
1Mn-0.66N	10	30	0.003	0.31	0.97	18.45	6.97	—	0.655	0.004	0.659
3Mn-0.58N	10	30	0.008	0.75	2.84	18.11	6.87	—	0.574	0.002	0.576
3Mn-0.2Al-0.67N	10	30	0.005	0.41	2.93	18.13	6.94	0.15	0.632	0.042	0.674



1Mn-0.04N 1Mn-0.32N 1Mn-0.66N

Photo. 1. Microstructures of 18-7 stainless steels after solution-quenched at 1200°C after held for 1/2 h. Etched electrolytically with 10% oxalic acid. ×400 (3/5)

磁性を示さず、オーステナイト組織のままである。これより Ms 点は存在するとしても -196°C 以下にあると考えられ、Nの合金化によりオーステナイトの安定度がいちじるしく高まることは明らかである。

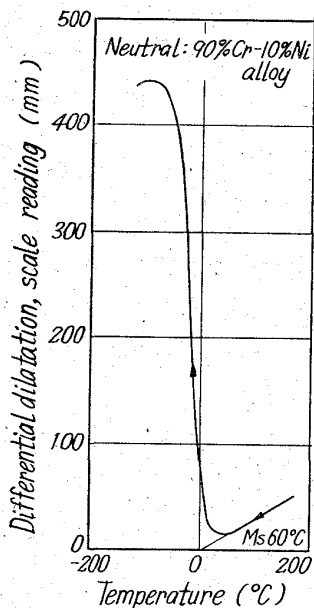


Fig. 1. Differential dilatation curve of the steel 1Mn-0.04N during cooling by 10°C/mn after quenching from 1200°C into salt-bath held at 200°C.

後、室温 (約20~30°C) に保持する間にも Fig. 2 にみるように長さや硬さにかんがりの変化が認められ、等温的マルテン化現象のいちじるしく起こることがわかる。X線解析によつて求めたこの鋼のオーステナイトの格子常数 $a_r=3.596 \text{ \AA}$ 、およびマルテンサイトの格子常数 $a_M=2.877 \text{ \AA}$ 、 $c_M=2.886 \text{ \AA}$ から概算すると、Fig. 2 における等温膨張量 $\Delta l/l=4.4 \times 10^{-3}$ は約 46% のオーステナイトがマルテン化することに相当する。

一方 0.17% 以上の N を含むその他の鋼は、溶

体化焼入後直ちに -196°C の液体窒素中に浸漬しても

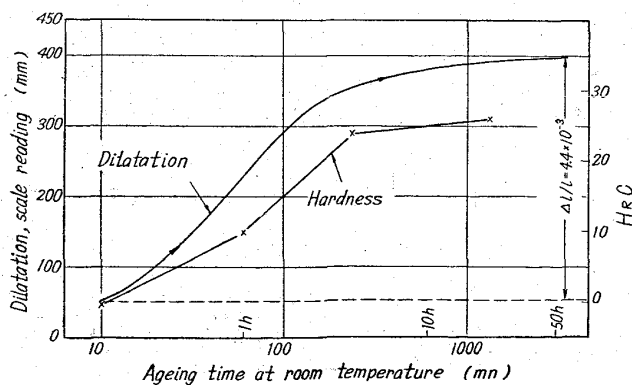


Fig. 2. Change of length and hardness of the steel 1Mn-0.04N during holding at room temperature after solution-quenching.

つぎに塑性加工によつてオーステナイトがマルテンサイトに変態する上限の温度 Md 点が窒素含有量によつて如何に影響されるかを検討するために、300°C、30°C、-78°C (ドライアイスとメチルアルコールの混合液) および -196°C (液体窒素) の各温度でそれぞれ 30% の圧延加工をほどこし、その場合の各試料の磁化の強さを測定した。それらの結果を Fig. 3 に示す。この図より明らかなように、0.17% N 鋼の Md 点はなお常温よりかなり高いところにあるが、0.32% N 鋼では常温付近あるいはそれ以下の温度となり、N% の増加とともに Md 点はいちじるしく低下し、オーステナイトの安定度が高まることは明らかである。

2. 高温時効による組織と硬さの変化

各鋼の溶体化試料を 700~900°C で時効せしめて組織と硬さの変化をみた。Photo. 2 は 800°C 8 h 時効の場

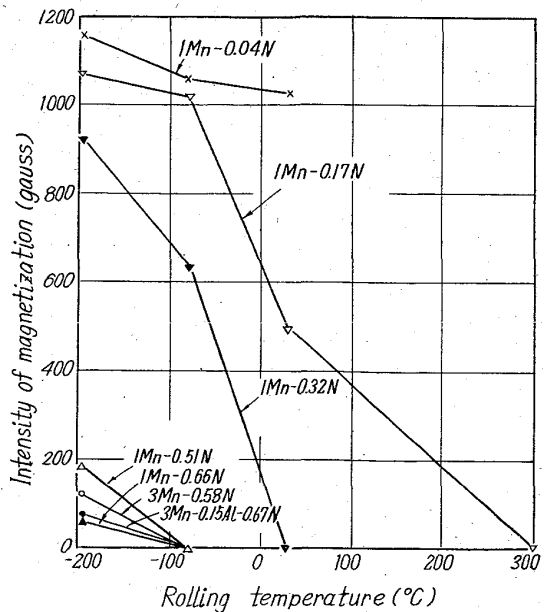
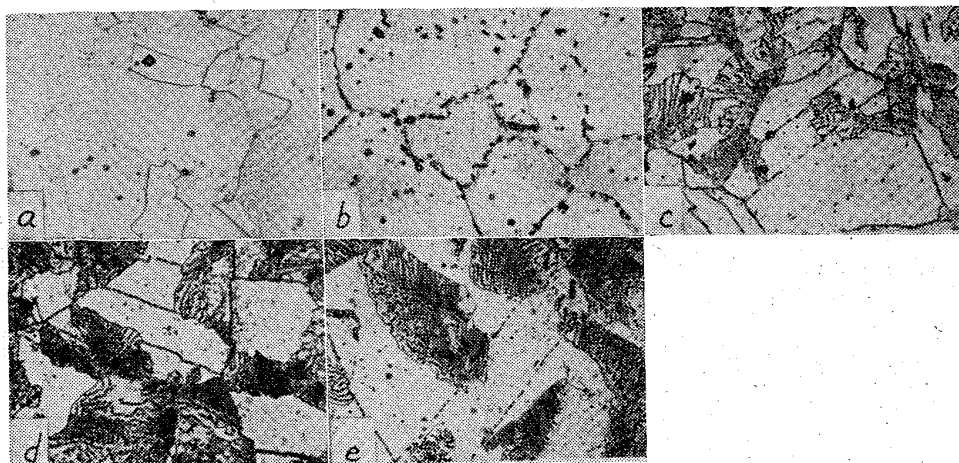


Fig. 3. Influence of rolling temperatures on the intensity of magnetization of 18-7 stainless steels.



(a) 1Mn-0.17N, (b) 1Mn-0.32N, (c) 1Mn-0.51N, (d) 1Mn-0.66N, (e) 3Mn-0.58N
 Photo. 2. Microstructures of 18-7 stainless steels at 800°C for 8 h after solution-quenched at 1200°C after held for 1/2 h. Etched electrolytically with 10% oxalic acid. $\times 400$ (3/5)

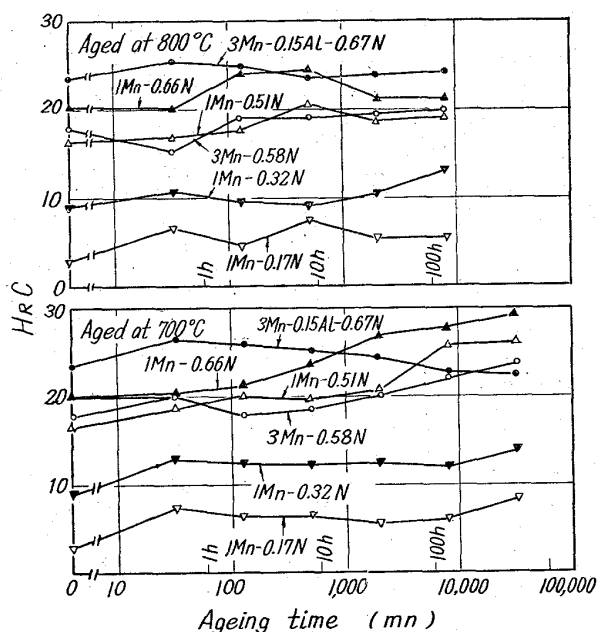


Fig. 4. Hardness change due to ageing at 700°C and 800°C of 18-7 stainless steels solution-quenched at 1200°C after held for 1/2h.

合の組織で、0.17%N鋼では窒化物の析出は全く認められない。また 1Mn-0.32N 鋼でも結晶粒界にわずかな窒化物の析出をみるのみであるが、0.51%以上のNを含む鋼はいずれもいわゆる粒界反応による特徴的な窒化物の層状析出が急速に進行し、この組織が数時間で試料の50~60% (面積比) を占めるにいたるが、その後時効時間を延長してもこれ以上には層状組織は増加しない。700°Cあるいは900°Cでの時効による組織変化もほぼ同様であるが、時効温度の高い場合には層状組織の析出がいちじるしく速やかであり、かつその層間隔はかなり

粗大となる。Fig. 4は700°Cおよび800°C時効による硬さ変化を示したもので、この図より明らかなように1Mn-0.51N, 1Mn-0.66Nおよび3Mn-0.58Nなどのように前述の粒界反応的析出を示すものは高温時効によつて硬さが若干増加する。これは窒化物による析出硬化というよりはむしろ窒化物の層状析出によつてCrとNとがともに貧化したオーステナイト(これを γ' と呼ぶ)のMs点が室温以上に上昇するため、時効温

度からの冷却の途中でこの γ' がマルテンサイトに変態するためと考えられる。しかし700°C時効による硬化が800°C時効の場合よりもやや顕著であるのは γ' 中のCrおよびN含有量が時効温度の低いほど減少してMs点が高くなり、常温までの冷却中に生成されるマルテンサイト量が多くなるためとみられる。3Mn-0.58Nおよび3Mn-0.2Al-0.67N鋼も800°Cでの時効によつて同様に層状析出を生ずるが、これを常温に冷却しても、あるいはさらに液体窒素中に浸漬してもマルテンサイトの生成は認められなかった。これはMn含有量が多く γ' のMs点がおおかなり低いためと考えられる。なおこのような窒化物の粒界反応的析出現象の詳細については別途に報告する予定である。

3. 常温の機械的性質

上述の溶体化試料について-196°C, -78°C, 常温および300°Cの各温度で0, 10, 20および30%の圧延加工をほどこして硬さ変化を測定し、鋼のN含有量との関係をしらべた。その結果をFig. 5に示した。溶体化硬さは同図(c)の最下部の曲線にみるように鋼の固溶窒素量の増加とともにいちじるしく高くなるが、1Mn-0.04N鋼と1Mn-0.17N鋼との硬度差が少ないのは前者が多量のマルテンサイトを含むためと考えられる。これらの溶体化試料を300°Cに単に15mn加熱したのみでは同図(d)の最下部の曲線にみるように溶体化状態とほとんど同様の硬さを示し、また、-78°Cおよび-196°Cに各15mnずつサブゼロ処理したときの硬さも、前述のようにオーステナイトの安定な0.17%以上のNを含む鋼では何れも溶体化硬さとほとんど変わらず、1Mn-0.04N鋼のみマルテンサイトの増加によつていちじるしい硬化を示した。一方、圧延加工による硬さ変化をみ

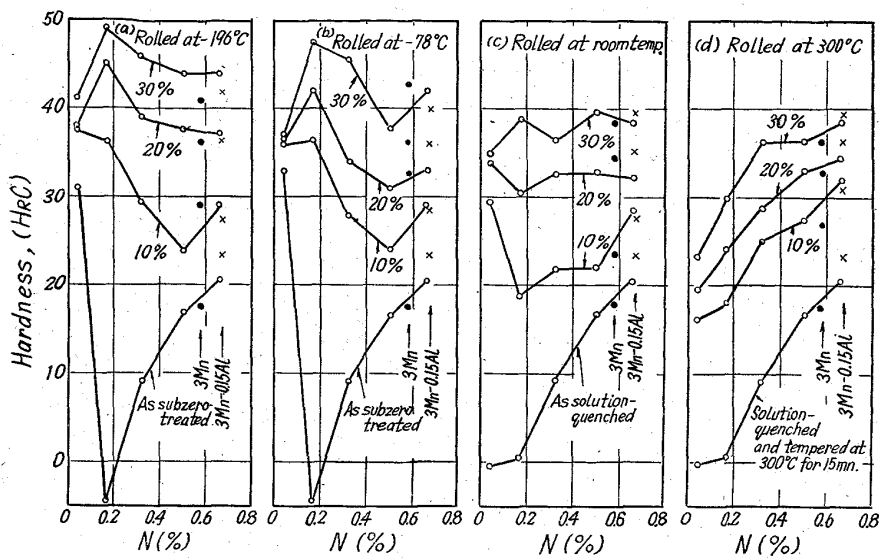


Fig. 5. Influence of nitrogen content on the hardness of 18-7 stainless steels rolled at such temperatures as shown in the figure.

るに、300°C の場合は 1Mn-0.04N 鋼以外は 30% まで圧延してもマルテンサイトを生じないため、硬さは溶体化状態と同様常に N% の多いものほど高い値を示し、かつ圧延率の増加とともに各試料とも一様に硬化している。これに対して、常温圧延ではオーステナイトの不安定な低N鋼はマルテンサイトを生ずるから N% による硬度差は少なくなり、30% 圧延では N% にかかわらず HrC 35~40 となる。さらに -78°C, -196°C のサブ

ゼロ圧延を行なうと、低N鋼は多量のマルテンサイトを生じてはなはだしく硬化し、1Mn-0.17N 鋼では HrC 50 近くにも達する。なお、これら種々の圧延状態における 3Mn-0.58N 鋼および 3Mn-0.2Al-0.67N 鋼の硬さは図にみるように同程度の N% を含む鋼の硬さにくらべて大きな差はなく、Mn および Al の添加による影響はあまり顕著ではない。

鋼のN含有量および圧延率による引張り性質の変化をしらべるため、各鋼の溶体化試料と 20% および 40% の常温圧延試料についてのみ引張り試験を行なった。その結果を Fig. 6 に示す。すなわち、溶体化試料の耐力 (0.2% 永久歪) は N% にほぼ

比例して増加するが、引張り強さは 1Mn-0.32N 鋼で最小となり、それよりも N が多くてもまた少なくても引張り強さは増している。低N濃度の試料で引張り強さを増すのは、引張り試験中にオーステナイトの一部がマルテン化することによつて強化されるためである。また 0.3% 以上の N を含む鋼では引張り試験中のマルテン化は起こらないが、オーステナイト中に溶け込んでいる N の固溶体強化によつて N% の増加とともに高い強度を示すのである³⁾。しかし伸びは 1Mn-0.04N 鋼のみ 20% 程度のかかなり低い値を示し、N 0.17% 以上の鋼はいずれも 50~60% の大きな伸びを示している。絞りは N% の如何にかかわらず 60~70% の範囲にあるが、Al を含む鋼は伸び絞りともにやや低い。以上のように引張り試験中にマルテン化しないような安定なオーステナイト組織を生ずる N% の範囲では、N 含有量の増加するほど引張り強さ、耐力ともにいちじるしく増すにもかかわらず、伸び、絞りはほとんど劣化しないことは 316L 型鋼の場合³⁾と同様で、注目すべき事実と考えられる。

常温圧延を行なえばいずれの鋼もいちじるしく強化され、とくに 20% 圧延では 1Mn-0.04N 鋼の耐力の大きな増加が認められる。これは圧延の際のマルテン化によつて強化されるためであろう。40% 圧延では各鋼とも耐力、引張り強さの増加がとくに大きく、かつこの両者とも N% の多くなるにつれてほぼ直線的に増加している。

Fig. 6 に示した数値から各鋼について、溶体化状態および 20% および 40% 圧延状態の引張り強さと、伸びおよび絞りとの関係を求めたのが Fig. 7 である、この図から明らかなように、引張り強さを一定として比較す

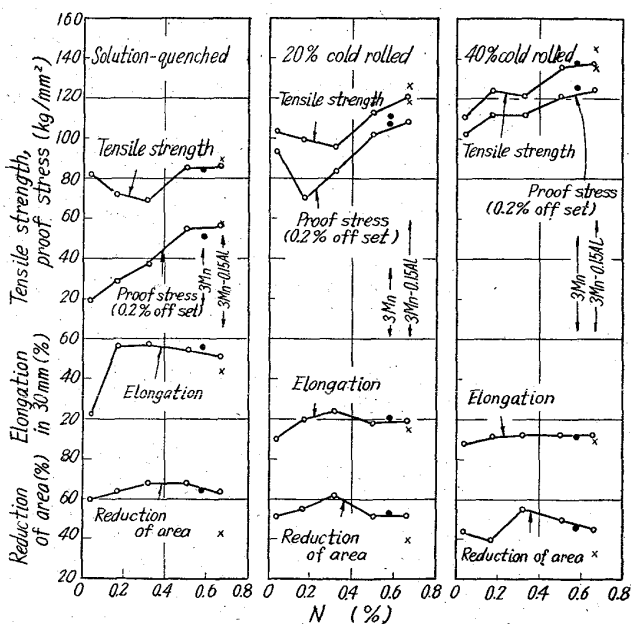


Fig. 6. Effect of nitrogen content on the room-temperature tensile properties of 18-7 stainless steels as solution-quenched, as 20% cold rolled, or as 40% cold rolled.

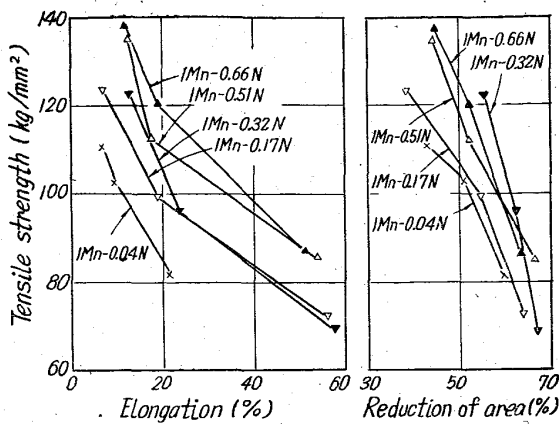


Fig. 7. Tensile strength vs. elongation or tensile strength vs. reduction of area of 18-7 stainless steels as solution-quenched, as 20% cold rolled, or as 40% cold rolled.

ればN含有量の増加するほど概して伸び、絞りは大となり、また逆に伸び、絞りを一定とすれば引張り強さはN%の多くなるにつれて高い値を得ることになり、Nの合金化によつて機械的性質をかなり改善し得ることがわかる。すなわち、冷間加工によつて強度の高いステンレス鋼を得ようとする場合、N含有量の少ない不安定なオーステナイトを冷間加工によりマルテン化させて必要な強度に上げるよりも、N含有量を高めてその固溶体強化と冷間加工による加工硬化とを組み合わせた方が強くかつ靱い材料を得易いことがわかる。

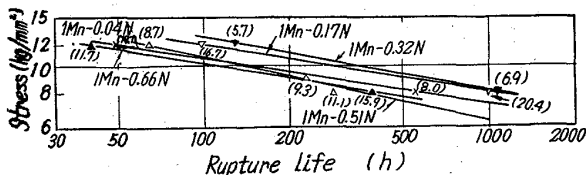


Fig. 8. Stress vs. rupture-life curves at 700°C of 18-7 stainless steels solution-quenched from 1200°C.

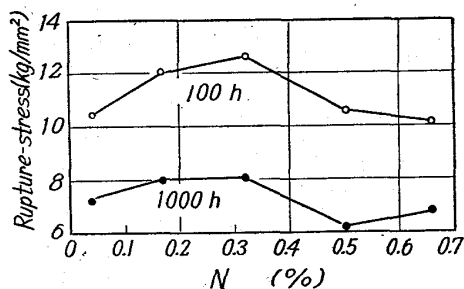


Fig. 9. Effect of nitrogen content on 100 h and 1000 h rupture-strength at 700°C of 18-7 stainless steels solution-quenched from 1200°C.

4. 高温クリープ破断特性

上記各鋼の溶体化試料について平行部が 3×5mm の長方形断面をもつ試片を用い、700°C で 8~12 kg/mm² の応力下でクリープ破断試験を行なった。Fig. 8 はその応力-破断時間曲線である。図中の数字は破断伸びを示す。Fig. 8 から 100 h および 1000 h の破断応力を求め、これを N% に対して図示したのが Fig. 9 である。破断応力は N% とともに最初かなり増加するが、0.32% N で最高となり、それ以上 N% が増すとかえつて破断応力は減少する。このクリープ破断特性の相違はクリープ中の組織変化と密接な関係があり、前述の高温時効組織と同様に、1Mn-0.17N および 1Mn-0.32N ではクリープ中の粒界および粒内の析出は比較的少なく、かつ粒内の析出物は微細な粒状に分布するのに対し、高N鋼では粒内析出は非常に少なく、粒界より特徴的な層状析出がいちじるしく発達してあらわれ、これがクリープ破断強度の低下をもたらすものようである。

IV. 結 言

高圧窒素中溶解法により約 0.67% までの N を含む 18% Cr-7% Ni ステンレス鋼を溶製し、その諸性質におよぼす N 濃度の影響を研究し、また Mn および Al の影響についてもあわせて検討した。その結果を要約すると

(1) 1200°C-30mn のオーステナイト化処理を行なった場合、0.17% 以上の N を含む鋼は -196°C まで冷却してもマルテン化しないが、1Mn-0.04N 鋼では Ms 点が約 60°C にあらわれ、常温放置中にも顕著な等温的マルテンサイト変態が認められた。また Md 点は 0.17% 以下の N を含む鋼では常温よりかなり上、0.32% N 鋼では常温付近、0.51% 以上の N を含む鋼では -78°C あるいはそれ以下の温度と推定され、N がオーステナイトの安定度をいちじるしく高めることを明らかにした。

(2) 700~900°C で時効せしめると、N 濃度の高い鋼では窒化物が粒界付近に層状に析出し、いわゆる grain boundary reaction による特徴ある組織を呈して、硬さは少しく増加する。

(3) 溶体化試料の硬さは N 含有量にほぼ比例してかなり増加するが、サブゼロ処理を施すか、あるいは常温およびサブゼロ温度で加工すると、低N鋼は不安定なオーステナイトがマルテン化して高い硬さを示すようになる。

(4) 溶体化試料の耐力は N% にほぼ比例して増加するが、引張り強さは 1Mn-0.32N 鋼で最小となり、これより N% が多くても少なくとも増している。これは低 N% のものは引張り試験中のマルテン化によつて強

化され、高 N% のものは N の固溶によつて強化されるためである。しかして高濃度に N が固溶されても、伸び、絞りはほとんど劣化しない。40% 程度の冷間圧延を行なえばいずれの鋼もいちじるしく強化され、とくに耐力の増加が大きい。圧延材の引張り強さおよび耐力は N% とともにほぼ直線的に増加しているが、伸び、絞りは溶体化試料と同様 N% によつてほとんど変わらない。これらの結果から鋼の N 濃度を高めることによつて、安定なオーステナイト中における N の固溶体強化作用と、冷間加工による加工硬化とを組み合わせれば強度、靱性ともにすぐれたステンレス鋼を得やすいことがわかる。

(5) 700°C での 100h および 1000h クリープ破断特性は 0.32%N 付近で最良となるが、これ以上に N が増せばクリープ中に窒化物が層状に析出してかえつて高温強度が劣化する。

終わりに臨み、原料 Cr について御援助頂いた株式会社鉄興社、ならびに鋼塊の鍛錬および化学分析について御援助頂いた日本冶金工業株式会社に深甚の謝意を表します。また本研究費の一部は財団法人河上記念財団の研究助成金によつて支弁されたことを記し、関係各位に厚く御礼申し上げます。

文 献

- 1) 岡本, 他: 鉄と鋼, 45 (1959), p. 423, 517, 604, 1351
岡本, 他: 鉄と鋼, 46 (1960), p. 157, 1466, 1599
岡本, 他: 鉄と鋼, 47 (1961), p. 43
- 2) 田中, 藤本: 鉄と鋼, 48 (1962), p. 770, 1056
- 3) 岡本, 田中, 藤本, 内藤: 鉄と鋼, 48 (1962), p. 123
M. OKAMOTO, et alii: Tetsu-to-Hagané, Overseas, 2 (1962), p. 25