

における冷却作用に関して、鉍物油は脂肪酸エステルと同じような役割を果たすといえる。

(2) 鉍物油と脂肪酸エステルとの混合油における焼入効果の大小と混合組成との関係は、油脂と脂肪酸エステルとの混合油の場合とほぼ一致する。この場合の混合油の冷却作用について、鉍物油は油脂と同じような役割をもなすといえる。

(3) 鉍物油と等容混合油との混合油は、後者の含有量が 20% 以上の場合、焼入効果が後者と同じ程度であ

る。これらの混合油においては焼入の際の冷却が、主として等容混合油によつて行われるといえる。

#### 文 献

- 1) 藤村, 佐藤: 鉄と鋼, 49 (1963) 12, p. 1810~1817
- 2) 藤村, 佐藤: 鉄と鋼, 49 (1963) 8, p. 1102~1109
- 3) 藤村, 佐藤: 鉄と鋼, 49 (1963) 7, p. 1008~1015
- 4) 佐藤, 藤村: 鉄と鋼, 49 (1963) 6, p. 900~907

## 低ニッケル-18クロム・ステンレス鋼の材質におよぼす 窒素吸収処理の影響\*

岡本正三\*\*・宮川大海\*\*\*・内藤武志\*\*\*\*・辻野俊明\*\*\*\*\*

### On the Effect of Nitrogen-Absorption Treatment on Properties of Low Ni-18Cr Stainless Steels.

† Masazo OKAMOTO, Omi MIYAKAWA,  
Takeshi NAITO and Toshiaki TSUJINO

#### Synopsis:

Studies have been made on the mode of the formation of a nitrogen-bearing austenite in 18%Cr-Ni-Fe alloys containing Ni up to 6% and Mo up to 3% by the authors' nitrogen-absorption method and on the stability of the formed austenite at the plastic working. Mechanical properties and corrosive resistivities of those alloys have also been investigated, the results obtained being as follows.

(1) Austenite containing about 0.5%N is formed to a considerable depth in the surface zone of 18%Cr-Ni-Fe alloys by nitrogen-absorption at 1250°C for 32 hours. The depth of the nitrogen-bearing austenite zone from the surface increases with an increase in the Ni content of the alloys and with a longer time of nitrogen-absorption. By nitrogen-absorption treatment at 1250°C for 32 hours, the specimens having 4.0mm thickness and containing 2% or more of Ni without Mo have been found to turn completely austenitic to the core of the plate.

(2) When the Ni content of the alloys is 2% or less, the nitrogen-bearing austenite decomposes into martensite on cooling to room temperature, while one bearing 3% or more of Ni is retained as austenite without being decomposed by water quenching from high temperatures. However, some part of the austenite of the alloy containing 4% Ni and free from Mo decomposes into martensite on subzero-cooling in the liquid-nitrogen bath. Nitrogen-bearing austenite containing 1% Mo and 4% Ni or more of 5% Ni is not decomposed into martensite even by the cooling to the temperature of liquid-nitrogen.

(3) When the alloys containing 4% or more of Ni are rolled at room temperature, the nitrogen-bearing austenite is considerably hardened due to the martensitic transformation of a part of the austenite, while in the alloys containing 5 to 6% Ni and 1 to 3%Mo, the

\* 昭和38年10月本会講演大会にて発表

\*\* (故)東京工業大学, 工博

\*\*\*\* 東京工業大学(現在小松製作所栗津工場)

昭和38年11月13日受付

\*\*\* 東京都立大学, 工博

\*\*\*\*\* 東京都立大学(現在日新製鋼株式会社)

nitrogen-bearing austenite is not decomposed into martensite even by the 30% rolling at room temperature.

(4) Tensile properties of the nitrogen-absorbed alloys containing 4% or more of Ni and up to 3% Mo are  $\sigma_B$  95~84kg/mm<sup>2</sup>,  $\sigma_S$  68~61kg/mm<sup>2</sup>,  $\delta$  45~68%. To make the alloys stronger, it is adequate to cold roll the nitrogen-absorbed alloys by 30% at room temperature, the final tensile-properties of them being  $\sigma_B$  115~135kg/mm<sup>2</sup>,  $\sigma_S$  113~128kg/mm<sup>2</sup> and  $\delta$  21~40%.

(5) Corrosive resistivities of the alloys to the aqueous boiling solution of 5% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> or 1% HCl are improved markedly by the nitrogen-absorption treatment; especially those alloys are characterized by the strong resistivity against HCl solution. The corrosive resistivity to boiling HCl solution of the nitrogen-absorbed alloys containing 1% Mo and 5% Ni is conspicuously superior to that of SUS 27 stainless steel water-quenched from 1050°C after held at this temperature for 30 minutes. (Received 13 Nov. 1963)

## I. 緒 言

一般に、フェライト組織の高Crステンレス鋼は安価であるが塑性加工性や耐食性などの点でNiを含むオーステナイト型のものにくらべてかなり劣る。しかしながら、この高Cr鋼もN<sub>2</sub>ガス中で高温度に加熱すれば鋼表面よりNを吸収して $\gamma$ 組織のものとなり<sup>1)2)</sup>、それによつて上記諸性質が改善される。ただ無Niの18Crステンレス鋼にNを吸収せしめるときは生成する $\gamma$ は不安定で室温までにマルテン化する<sup>3)</sup>。

従来、Cr-Ni $\gamma$ 型ステンレス鋼へのN添加はいろいろの立場から研究されNの有用性が認められている<sup>4)5)</sup>が、ここではNの合金化に際して従来のように溶解によつてNを添加したり、またはNH<sub>3</sub>ガスによつて長時間窒化を行ないその後高温度で拡散焼鈍などの処理を行なう方法によるのではなく、先に報告した方法<sup>1)</sup>により、直接1250°Cで分子状の純粋な窒素を鋼に接触させることによつて高濃度の含Nオーステナイト型ステンレス鋼を作るときのこの処理とNi, Moの添加による組織変化、機械的性質、耐食性などの関係を実験的に検討した。

## II. 試料と実験方法

溶解原料としては電解鉄、電解クロム、電解ニッケルを主とし、Moの添加には屑を使用した。溶解は小型タンマン炉にて急速に行ない、11×11×100mmのシエル型に鑄造した。試料の配合組成はTable 1に示すごとくであり、タンマン炉にて溶製したものであるため鑄塊の化学組成は従来の経験からCは0.03%程度に止まりCrは酸化損失のため17.5%程度となり、また、Ni, Si, Mn, Moなどの各元素はほとんど配合量に近似しているときとみなしてよい。

試料はTableに示す13種類のものとしNiをほとんど含まぬSUS 24鋼(C 0.06, Si 0.39, Mn 0.56, P 0.016, S 0.003, Cr 16.32, Ni 0.27, Mo 0.03,

Table 1. Charge composition% of specimens used.

| Mark | Si  | Mn  | Cr   | Ni  | Mo  | Fe   |
|------|-----|-----|------|-----|-----|------|
| 130  | 0.3 | 3.0 | 18.0 | 1.0 | 0.0 | Bal. |
| 220  | 0.3 | 2.0 | 18.0 | 2.0 | 0.0 | //   |
| 221  | 0.3 | 2.0 | 18.0 | 2.0 | 1.0 | //   |
| 320  | 0.3 | 2.0 | 18.0 | 3.0 | 0.0 | //   |
| 321  | 0.3 | 2.0 | 18.0 | 3.0 | 1.0 | //   |
| 420  | 0.3 | 2.0 | 18.0 | 4.0 | 0.0 | //   |
| 421  | 0.3 | 2.0 | 13.0 | 4.0 | 1.0 | //   |
| 520  | 0.3 | 2.0 | 18.0 | 5.0 | 0.0 | //   |
| 521  | 0.3 | 2.0 | 18.0 | 5.0 | 1.0 | //   |
| 620  | 0.3 | 2.0 | 18.0 | 6.0 | 0.0 | //   |
| 621  | 0.3 | 2.0 | 18.0 | 6.0 | 1.0 | //   |
| 622  | 0.3 | 2.0 | 18.0 | 6.0 | 2.0 | //   |
| 623  | 0.3 | 2.0 | 18.0 | 6.0 | 3.0 | //   |

Estimated carbon content was order of about 0.03% in every charges.

Fe Bal.)を用いた。合金記号は例えば130では最初の1はNi%, 次の3はMn%, 最後の0はMo%を示したもので他の試料の記号もすべてこれに準じている。

まず鑄塊を1000°Cで60%圧延して厚さ4mmの板にし、先の処理と同様に1250°CでN<sub>2</sub>ガスの流速を30cc/minとし一定時間Nを吸収せしめ、その後はN<sub>2</sub>ガスを通しながら加熱炉心管の冷却部に試料を引出して冷却した。この状態の諸合金について組織、磁気などをしらべ、さらに冷間圧延後の機械的性質や各種酸に対する耐食性を明らかにした。

## III. 結果とその考察

(1) N吸収による顕微鏡組織および硬度の変化。

N吸収処理による組織変化をみるために4×15mm<sup>2</sup>の断面をもつ試料を一定時間純粋窒素中で加熱してNを吸収させた後そのままN<sub>2</sub>中で急冷した組織とこのN吸収処理を施していないいろいろの試料を1250°C・10min真空中加熱急冷した状態の組織とを比較した。Photo. 1は単に1000°C・20min真空中加熱水冷したものの組織

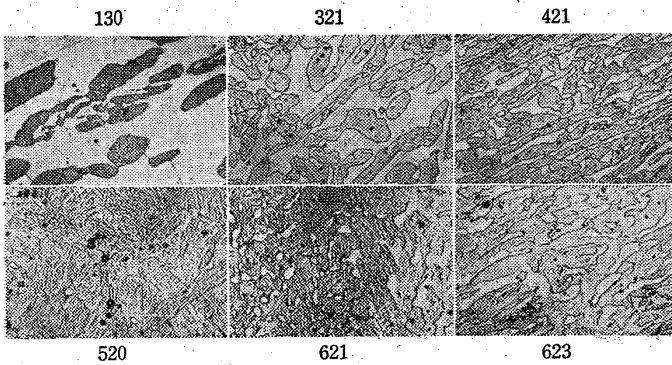


Photo. 1. Microstructures of the alloys hot rolled by 60% and then water-quenched from 1000°C·20min in vacuum, etched electrolytically with 10% oxalic acid, ×400(1/2)

を例示したもので、いずれの試料も  $\alpha + \gamma$  の二相共存であり、Ni の増加とともに  $\gamma$  量を増し  $\alpha$  量を減少する。Ni% 一定で Mo 添加による組織変化をみるにいずれも Mo を添加した方が Mo を添加してないものよりも  $\gamma$  量を減少し  $\alpha$  量を増加する。またそれらの  $\gamma$  は 1000°C からの水焼入れですべてマルテンサイトに分解するが、Ni% および Mo% を増すと焼入温度で存在していた  $\gamma$  のマルテン化する量は減少し残留  $\gamma$  が増加する。試料 130 は  $\delta$  が多いが Ni% が増すと  $\gamma$  を増し 520 では焼入の温度でほとんど  $\gamma$  単相となる。しかし 623 のごとく Mo% が増すと Ni% が大でも  $\delta$  が多くなる。なお、これらの試料を 1250°C·10min 水冷した組織は 1000°C·20min 水冷したものと大差ないが、1250°C·20min 水冷したものが 1000°C·20min 水冷したものよりも結晶粒が粗大化する。Photo. 2 および Photo. 3 は N 吸収処理した試料の組織で表面から内部に至る変化を示したものである。N 吸収処理前はいずれも  $\alpha$  と  $\gamma$  (M) の二相共存であるが、1250°C·32 hr N 吸収せしめると中心部まで  $\gamma$  となり、この処理後その温度から急冷すると Ni% の少ない試料 SUS24, 130 および 220 における  $\gamma$  は室温までにマルテンサイトに分解する。しかし試料 321 以下に示すように Ni 含量 3% 以上のものでは  $\gamma$  のマルテン化は認められない。Photo. 4 は試料 221 について N 吸収処理時間の相違による表面から内部への組織変化をみたもので、処理時間が短いときは表面から生成する  $\gamma$  層は残いが処理時間が長くなるとかなり深くなる。32 hr の処理でもなおわずかであるが中心部に  $\alpha$  を残存する。Fig. 1, Fig. 2 は試料 130, 220, 221 について吸収処理時間と試料の重量増加、その時間と表面から生成された処理温度での  $\gamma$  単相の深さとの関係を示したものである。処理の時間の増すにつれて重量は増加するが、この重量増加は試料が全く酸化を受けないところ

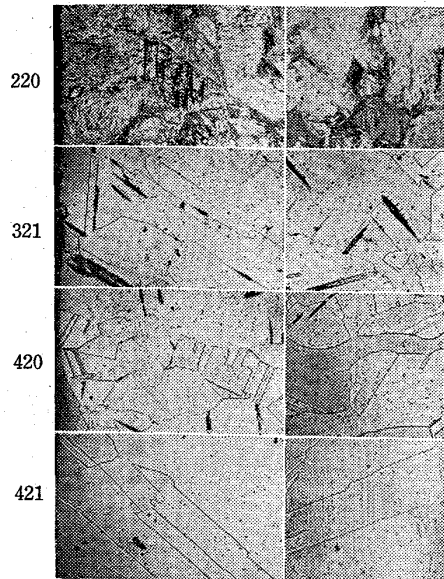


Photo. 2. Microstructures of the quenched alloys after the N-absorption treatment at 1250°C·23hr. Each left photo shows the structure about 0.7mm, below the surface each right one at the position 2mm from the surface, etched electrolytically with 10% oxalic acid, ×60 (1/2).

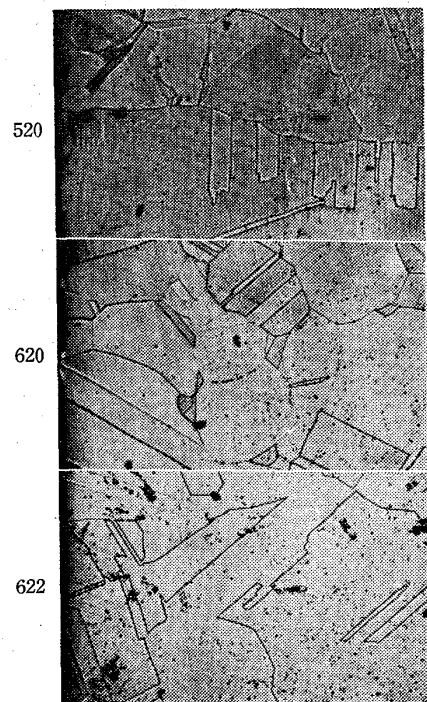


Photo. 3. Microstructures of the quenched alloys after the N-absorption treatment at 1250°C·32hr. The left end of each photo shows the surface of a part having 0.7 mm depth from the surface. Electrolytically etched with 10% oxalic acid ×60(4/5)

から N の吸収量とみてよい。1250°C に 32 hr 保持すると N 吸収はほとんど飽和値に達する。4×15mm<sup>2</sup> の断

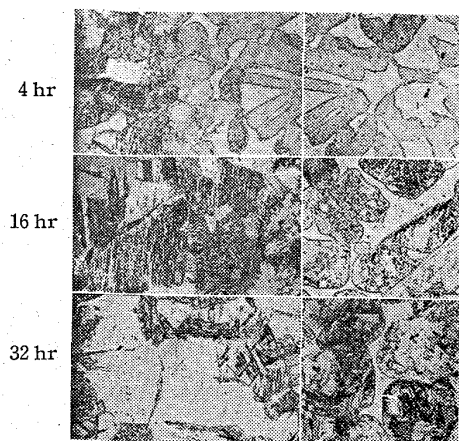


Photo. 4. Microstructures of the specimen 221 rapidly cooled in nitrogen after the N-absorption treatment for various hours. Each left photo shows a part having 0.7mm depth from the surface, and the centre of each right photo is the position 2mm distant from the surface, etched with 15% HCl alcoholic solution,  $\times 60$  (1/2)

面をもつ 3% Ni の試料を 32hr 処理するときには内部まで  $\gamma$  単相であつてマルテン化も起らない。また、1250°C の N 吸収処理時間による鋼の断面硬度を表面から内部へ 0.1mm 間隔でみると Fig. 3 に示すごとくなる。試料 130 を 4hr 処理するときには表面から約 0.7mm の深さにわたつて硬度が著しく高くなり、0.7mm の点を頂点としてそれよりも内部に入ると硬度は低下する。その理由は、1250°C 4hr の N 吸収処理で生じた  $\gamma$  単相の深さは表面より 0.7mm であるが、その  $\gamma$  のマルテン化の度合いは表面におけるよりも少しく内部に入った 0.7mm の位置において大となるためである。また、さらに内部に入つて硬度が低下する理由は  $\alpha$  とマルテンサイトの二相共存組織となるためである。中心部は N 吸収量が少なく、したがつて  $\alpha$  を残すため硬度は低い。次に、N 吸収処理時間が 8hr, 16hr と増すにつれて  $\gamma$  の深さも増し中心部の  $\alpha$  は少なくなるが、中心部のマルテンサイト量を増すためにこの部分の硬度が高くなる。処理時間をさらに 24 hr 32 hr と延長すると表面硬度が著しく高くなるがこれは  $\gamma$  のマルテン化に

よるものではなく安定な  $\gamma$  中の N の固溶体硬化によるものである。この場合、 $\gamma$  中に窒化物の存在は認められない。32 hr の処理では中心部まで  $\gamma$  単相になるが、 $\gamma$  中の N の濃度は内外必ずしも均一ではなく、N 濃度の低い中心部では  $\gamma$  のマルテン化の程度も大きく、したがつて硬度もきわめて高くなる。また、試料 221 においては先の

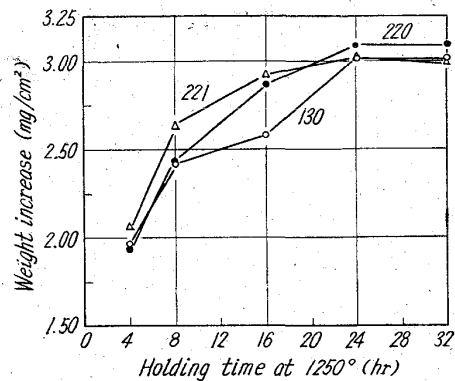


Fig. 1. Weight increase due to the N-absorption time at 1250°C of various alloys having 5mm thickness.

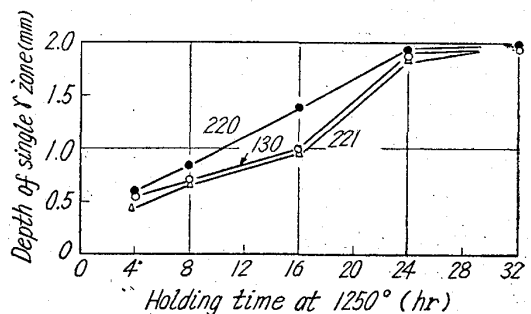


Fig. 2. Depth of  $\gamma$ -phase from the surface due to the N-absorption time at 1250°C of various alloys having 4mm thickness.

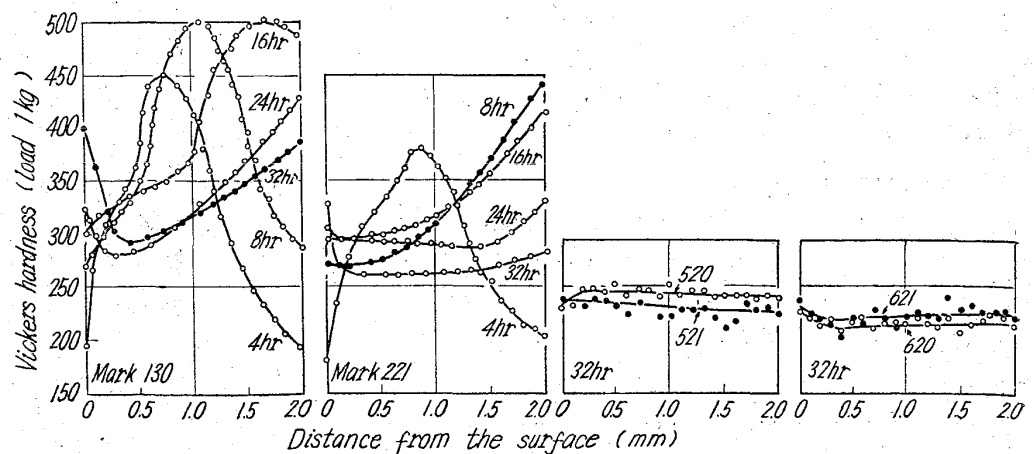


Fig. 3. Hardness distribution at the section of the alloys having 4mm thickness in the state of N-absorption treatment at 1250°C for various hours and subsequent rapid cooling.

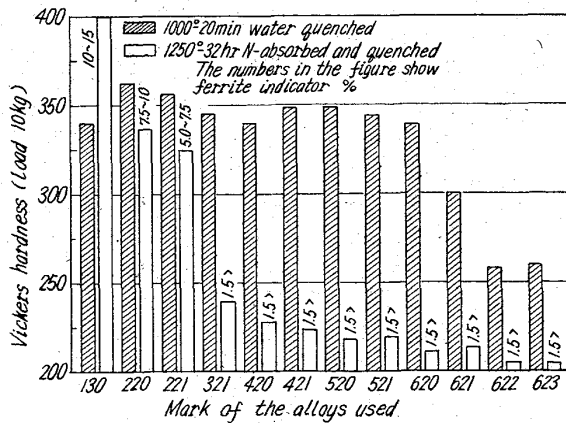


Fig. 4. Surface hardness and ferrite indicator % of alloys which were hot-rolled and then water-quenched at 1000°C or hot-rolled and then N-absorbed at 1250°C 32 hr.

試料 130 よりも Ni% が高いために同一のN吸収処理時間で表面から内部に至る  $\gamma$  単相の深さは 221 の方が深くなる。一方、520, 521, 620, 621 の各試料は N 吸収処理前はかなり多くの  $\gamma$  を含んでおり、この  $\gamma$  は 1000°C からの水冷でマルテンサイトになるために V.H.N. 300 ~ 340 と硬度が高い。このような組織のものを 1250°C 32 hr N 吸収処理すると N の吸収はほとんど飽和に達し表面から内部に至る N 濃度の勾配もほとんどなくなり、硬度は表面と中心部でほぼ同じになる。Fig. 4 は 1250°C 32 hr N 吸収処理したものとこの処理を行なわないで単に 1000°C 20min 加熱水冷した試料との表面硬度を示したものである。図中フェライトインデケータの数值を N 吸収処理前後のものについて示したが、これら試料の N 吸収処理前の数值は何れも 15% 以上であった。試料 130 において N 吸収処理したものはこれを行なわずに 1000°C 20min 水冷したものに比べてはるかに高い硬度を示す。この理由は N 吸収しないものはマルテンサイト約 20% と残部  $\alpha$  よりなるのに対し N 吸収処理

を行なったものはこの処理の温度で  $\alpha$  を含まぬ均一な  $\gamma$  よりなるが、その  $\gamma$  の大部分は室温までにマルテンサイトに分解するためである。2% 以上の Ni を含みかつ少量の Mo を含む試料で N 吸収処理を施したものの硬度はこの処理を行なわないもののそれと比較していずれもかなり低くなる。これは N の吸収により主にマルテンサイト量が少なくなるからである。なお、3% Ni 以上のもの、N を吸収した試料は 1250°C から急冷するといずれも非磁性となる。

(2) N 吸収処理した鋼の N 濃度について

1250°C 32hr N 吸収処理を施した鋼の C, Cr および N 濃度を知るために、厚さ 4mm の 3 種の N 吸収せしめた試料について、その表面から深さ 0.7mm まで削りつめたもの、さらに残りの部分から 0.7mm まで削りつめたもの、および最後に残った断面の中心部 1.2mm の部分、の以上 3 つの位置の化学分析を行なった。この結果を Table 2 に示す。これより N 吸収処理を行なったものの表面は約 0.5% N であり、中心部の N% は表面よりも若干少ないことを知った。なお酸に不溶の N が表面から中心部に向つて次第に高い値を示した。また表面から中心部までの間で Cr% および微量 C% の変動は認められなかつた。N 吸収処理前後の試料の Cr および C 濃度にほとんど変化がないとみてよい。

(3) N 吸収材の冷間圧延によるオーステナイトの安定性について

3% 以上の Ni を含む試料に 1250°C 32hr N 吸収処理を行なつて室温に急冷したときの  $\gamma$  は前述のごとくマルテンサイトに分解しないが、サブゼロ温度に対するその安定度いかに知る目的でここでは Ni が 4%, 5% あるいは 6% でこれに Mo を含む場合と含まぬ場合の試料につき、N 吸収処理を行ないこれを室温に急冷した後続いて液体窒素に 30min 浸漬し、これを室温に戻して磁気の強さと硬度とを測定した。その結果、試料 420 のみ

Table 2. Chemical composition % of the furnace cooled alloys having 4mm thickness after the N-absorption treatment at 1250°C 32hr.

| Mark | Position of samples taken | C     | Cr    | Sol. N | Ins. N | T. N  |
|------|---------------------------|-------|-------|--------|--------|-------|
| 130  | Near the surface          | 0.033 | 17.79 | 0.505  | 0.011  | 0.516 |
|      | Inner part                | 0.039 | 17.79 | 0.440  | 0.014  | 0.454 |
|      | At the centre             | 0.024 | 17.69 | 0.440  | 0.021  | 0.461 |
| 220  | Near the surface          | 0.033 | 17.61 | 0.464  | 0.007  | 0.471 |
|      | Inner part                | 0.032 | 17.63 | 0.418  | 0.018  | 0.436 |
|      | At the centre             | 0.044 | 17.68 | 0.426  | 0.025  | 0.451 |
| 221  | Near the surface          | 0.039 | 17.44 | 0.488  | 0.018  | 0.506 |
|      | Inner part                | 0.028 | 17.26 | 0.422  | 0.014  | 0.436 |
|      | At the centre             | 0.035 | 17.47 | 0.401  | 0.025  | 0.426 |

はこの浸漬によつて $\gamma$ のわずかなマルテン化が起り、フェライトインデケータ値は1.5~2.5%を示したが硬度は液体窒素浸漬前のものと比較して大差は認められなかつた。また、この試料の液体窒素浸漬中におけるマルテン化の時間依存性を調べるために-196°Cの温度に最高6hr保持してその間の硬度とフェライトインデケータ値を室温で求めたが、 $\gamma$ のマルテン化に対する恒温的成分の存在は認められなかつた。これより5%Niあるいは6%Niの試料では-196°Cの浸漬をするも組織的变化はないといつてよい。

次にこの種 $\gamma$ の冷圧に対する安定度をみるために、N吸収処理を行なつた試料を室温で30%まで圧延し、そのときの圧延率と硬度およびフェライトインデケータによる値を求めた。その結果をFig.5に示した。これによれば、いずれの試料も圧延率が大きくなるにつれて硬化するが10%圧延ではいずれの試料も實際上マルテン化しないからなお磁気を認めない。しかし20%圧延を行なうとフェライトインデケータにより試料420は2.5~5.0%、421は1.5%~2.5%、520は1.5~2.5%を示す。しかし620は1.5%以下の値にとどまる。さらに30%圧延を行なうとMoを含まぬ試料ではいずれもマルテン化する。その程度は試料420で7.5~10.0%、620で2.5~5.0%を示すが、Moを含む試料の521、621、622および623は何れも30%の圧延でマルテン化を認めない。以上のようにM<sub>d</sub>点は鋼の化学組成のみでなく塑性加工度の関数とみられるが、これらの点をさらに明らかにするために、次にはN吸収処理した4%Ni以上のものについて150°Cで30%の圧延を行ない硬度と磁気の強さを測定したが、この圧延度までではマルテン化を認めなかつた。これよりこれらの試料のM<sub>d</sub>点は150°C以下にあるようである。さらにサブゼロ圧延によつてN吸収処理したこれらの試料がいかなる挙動を示すかを知るために液体窒素中に30min浸漬しこの温度で圧延するに、Ni%の少ないものはもとよりNi%の多い試料623においても30%の圧延までに著しく硬化するとともに何れも圧延に際して亀裂を発生することを見出した。これよりこの種の材料にこのような低温度のサブゼロ加工を施すことはあまり意味がなからうとみられ

る。

(4) N吸収処理による機械的性質の改善について

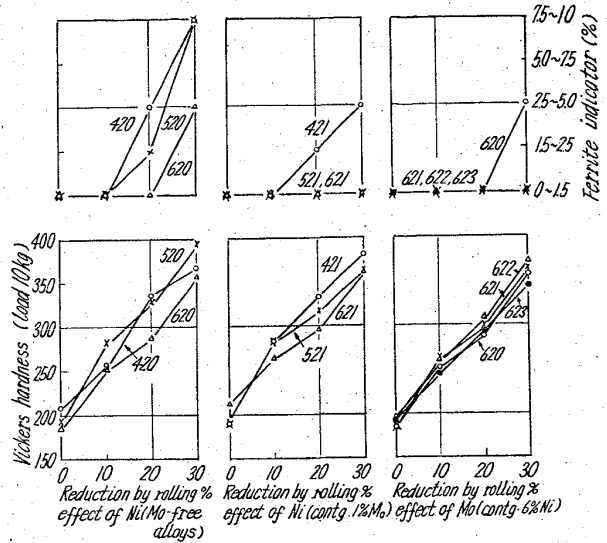
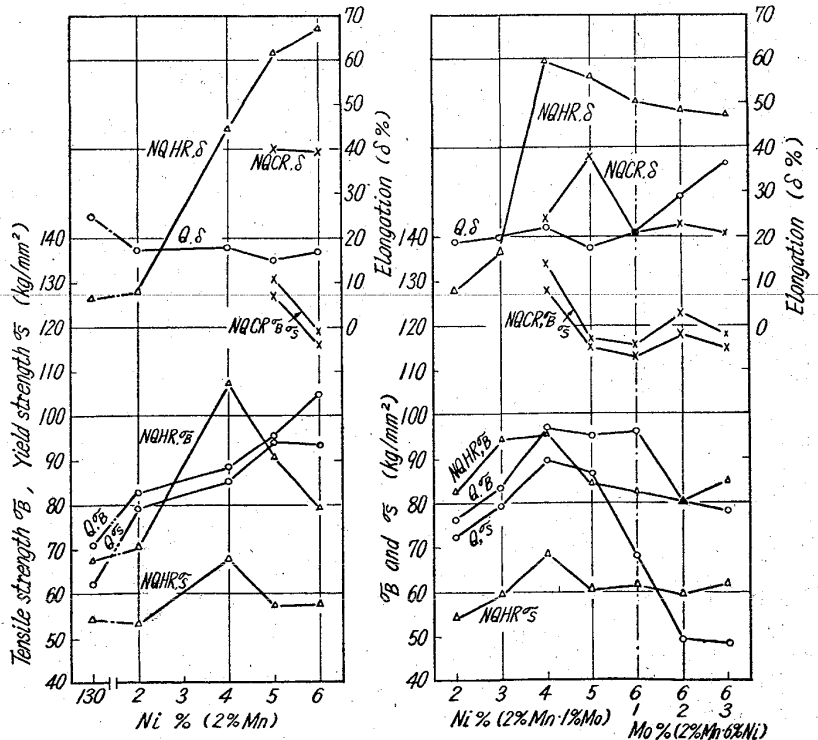


Fig. 5. Relations among surface hardness, ferrite indicator % and rolling % at room temperature of various steels which were N-absorption treated at 1250°C·32hr and subsequently rapidly cooled in nitrogen gas.



Q: Quenched in water from 1000°C·20min without N-absorption treatment.  
 NQHR: N-absorption treated at 1250°C·32hr rolled at 1000°C by 30% and then water-quenched at 1000°C·20min.  
 NQCR: N-absorption treated at 1250°C·32hr followed by rapid cooling, and rolled 30% at room temperature.

Fig. 6. Tensile properties of steels which were N-absorption treated and then rolled.

N吸収処理前後の試料のいろいろの状態のものについて断面 3×5mm, 標点距離 20mm の板状試片を用いて引張性質を比較すると Fig. 6 に示すごとくなる. この図で左は Ni% の影響, 中は 1% Mo で Ni% を変化した場合, また右は 6% Ni で Mo% の変化による影響を示したものである. N吸収処理を行なわないで単に 1000°C で焼入れした Q なる記号の試料の抗張力および降伏点は Ni% とともに増大し伸びは僅かに減少する. これは 4% 以上 Ni が増すと残留オーステナイトが増加しマルテンサイトの量が減少するためとみられる. 一方, Mo を含む試料の 421, 521, 621, 622, 623 で単に焼入れた Q なる記号のものは Mo% の増加とともに著しく  $\sigma_B$  および  $\sigma_s$  を減少するが  $\delta$  は大となる. それは Ni% 一定で Mo を添加すれば, 先の Photo. 1 に示したごとく, 次第に  $\alpha$  量が多くなりその  $\alpha$  と共存する  $\gamma$  は Mo 無添加の場合の  $\gamma$  よりも Ni% が高いためにマルテン化量が少なく, このことが引張性質の上で  $\sigma_B$  および  $\sigma_s$  を低くし  $\delta$  を大きくするのである. Fig. 6 で 1250°C・32 hr の N吸収処理は N の記号で示してある. 記号 N の状態ではかなり  $\gamma$  の結晶粒が大きいがこの試料を 1000°C に再加熱し 30% 圧延を施し空冷後 1000°C・20min 水冷を行なうことによりその結晶粒をある程度まで微細化できる. この処理を NQHR の記号で示した. かかる NQHR で示したものの引張性質はいずれの試料でも N吸収処理を行なわないものにくらべて  $\sigma_s$  がかなり低くなり, 一方  $\delta$  は Ni% の増加とともに著しく大きくなる. 試料 620 につき NQHR と N を吸収せしめてない Q とを伸びの値で比較すると前者が後者の約 3.5 倍に相当し,  $\delta$  は約 70% にもなる. ところで市販の SUS 27 (C 0.06, Si 0.53, Mn 1.03, P 0.037, S 0.005, Ni 8.91, Cr 18.63, Mo 0.16, N 0.022) を 1050°C・30min 水冷した状態では  $\sigma_B$  72 kg/mm<sup>2</sup>,  $\sigma_s$  36 kg/mm<sup>2</sup>,  $\delta$  67% を示すが, この数値を試料 520 の NQHR のものと比較すると, 後者は  $\sigma_B$  90.5 kg/mm<sup>2</sup>,  $\sigma_s$  58 kg/mm<sup>2</sup>,  $\delta$  62% を示し, 低 Ni であつてしかも SUS 27 の強度をしのぐよい引張性質をもつものが得られる. 次にこの N吸収処理材の強度靱性をさらに改善する目的で, 試料を 421, 520, 521, 620, 621, 622 および 623 を N吸収処理を行ない室温で 30% 圧延を施してその性質を調べた. 先の Fig. 6 の NQ CR の記号のものがそれで, これらの試料のうち 420, 421, 520, 620 は 30% 室温圧延によつて少量のマルテンサイトと多量の  $\gamma$  とよりなる組織となり, その他の試料はこの圧延を施してもマルテンサイトを含まぬ  $\gamma$  一相で非磁性のままである. 図に示すごとく, マルテンサ

イトを含むものはこれを含まぬものよりも  $\sigma_B$ ,  $\sigma_s$  が若干高く,  $\delta$  においてはマルテンサイトの存否にかかわらず大きな差はなく, いずれも  $\sigma_B$  115~135 kg/mm<sup>2</sup>,  $\sigma_s$  112~128 kg/mm<sup>2</sup>,  $\delta$  21~40% 程度になる. なお, SUS 27 を 1050°C・30min 加熱水冷し室温で 30% 圧延したものは  $\sigma_B$  113 kg/mm<sup>2</sup>,  $\sigma_s$  112 kg/mm<sup>2</sup>,  $\delta$  28% を示すからここに使用した Ni 5% 以上の試料の N吸収処理後の冷間圧延材は引張性質において SUS 27 に十分匹敵するといふことができる.

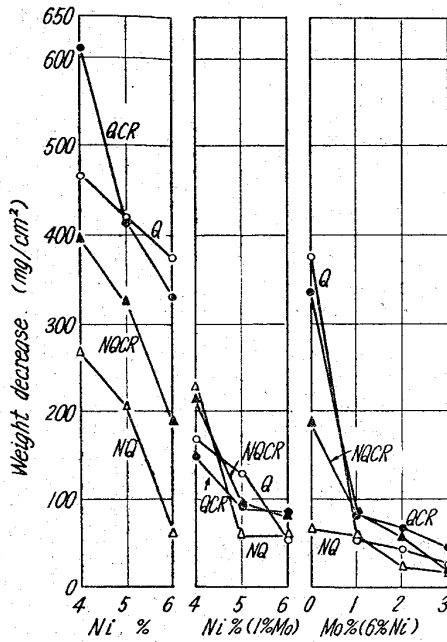
#### (5) N吸収処理による耐食性の改善について

従来 N を含む Cr-Ni ステンレス鋼の耐酸性に関する研究は普通の溶製方法によつた鋼を対象としていて鋼中の N 濃度は比較的低い場合に限られている. ここでは上記の方法で多量に N を吸収させた Ni 4% あるいはそれ以上の Ni を含む試料について硝酸, 硫酸および塩酸に対する耐酸性を N 吸収処理を行なわない試料および SUS 27 鋼と比較した. 試料の寸法は 3×4×20mm で, エメリー紙で O3 まで研磨した後エーテルで洗条し, 開放型逆流コンデンサーをつけたフラスコ中に試料を同時に吊して試験した. 腐食液はすべて市販の一级品を用い比液量は 30cc/cm<sup>2</sup>\* とし所定の時間後に取出して秤量した. 空気に触れしめるときは特に非酸化性腐食液の場合には試料が不動態化するおそれがあるので試験は実験の途中で試料を空気に触れさせぬようすべて連続法とした.

#### (a) 耐硫酸性

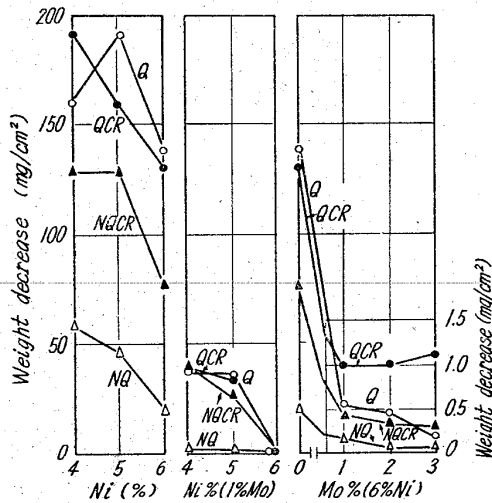
まず耐硫酸性に対する N 吸収の効果を見るに, 5% 沸騰硫酸による 1 hr の腐食試験の結果は Fig. 7 に示すごとくで, Ni% の低い試料で N 吸収処理を施さない場合は試料 420 の Q にみるごとく, 耐硫酸性はあまり良好でない. これは耐硫酸性の改善に不可欠な Ni 含量が低く, 5% 硫酸中で不動態化が得られず, またこのような  $\alpha$  と  $\gamma$  の二相共存組織あるいはマルテンサイト単相よりなる場合は耐酸性に対して好ましくないためとみられる. Ni% が増し, さらにそれに Mo が添加されているときは単に焼入れた Q の状態で SUS 27 の 5mg/cm<sup>2</sup> の耐酸性には劣るが, 耐硫酸性は顕著に改善せられる. これらの試料に対し N 吸収処理を行なつた NQ では Mo を含まぬ試料において特に N 吸収の耐酸性におよぼす効果が大きい. また Mo を添加した鋼を N 吸収処理したものはさらに良好な耐硫酸性を示すようになる. Mo を含まぬもので N 吸収処理しないもの Q と N 吸収処理したも

\* JIS G 4301 (1955) には比液量は 20cc/cm<sup>2</sup> 以上と規定されている.



Q: Water-quenched from 1000°C·20min.  
 QCR: "Q" was rolled 30% at room temperature.  
 NQ: Rapidly cooled after the N-absorption treatment at 1250°C·32hr in pure nitrogen.  
 NQCR: "NQ" was rolled 30% at room temperature.

Fig. 7. Weight decrease due to the corrosion in 5% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> boiling solution for 1hr.



Q: Water-quenched from 1000°C·20min.  
 QCR: "Q" was rolled 30% at room temperature.  
 NQ: rapidly cooled after the N-absorption treatment at 1250°C·32hr in pure nitrogen.  
 NQCR: "NQ" was rolled 30% at room temperature.

Fig. 8. Weight decrease due to the corrosion in 1% HCl boiling solution for 3hr.

の NQ とを比較するに、Qの腐食減量は NQ の2倍以上となる。また冷間圧延を行なった QCR, NQCR は何れも冷間圧延を行なわぬものよりも耐食性の劣化をみるが、N吸収処理して冷圧した NQCR 材の耐食性はこの処理を行なわないで単に焼入したQ材よりもなおよい耐食性を示している。

(b) 耐塩酸性

1%沸騰塩酸による連続 3 hr の腐食試験の結果を Fig. 8 に示す。このような非酸化性の腐食環境の下では Cr ステンレス鋼えの Ni の添加はきわめて有効であるが、N吸収による高濃度のNの合金効果は先の5%沸騰硫酸の場合と同様に顕著である。すなわち、Nを吸収せしめた NQ 材はN吸収処理を行なわないQ材に比較して腐食減量が約 1/6~1/4 となり、きわめて良好な耐塩酸性を示す。また、Mo を添加したN吸収処理試料NQは、N吸収させてないものQに比べて腐食減量が著しく少なくなる。単に 1050°C·30min 水冷した SUS 27 は 1% HCl 沸騰液で 3 hr 後 13mg/cm<sup>2</sup> の腐食減量を示すが、これに対して試料 521 はその約 1/100 の腐食量を示し、耐塩酸性がこの処理で著しく改善される点は注目すべきことと考える。

(c) 耐硝酸性

N吸収処理後急冷した試料および単に真空中 1000°C·20min 水冷したN吸収処理を行なわないものについて、室温で 30% の圧延を行なったものおよび圧延を行わない状態のものを 65% 沸騰硝酸中で連続 50hr の耐食試験を行なった。その結果、腐食減量はいずれも 20mg/cm<sup>2</sup> 程度であつて、18% Cr にもおよぶ Cr % のステンレス鋼は濃硝酸中で何れも容易に不動態化するためこのように腐食減量は概して僅少である。またいずれの試料もN吸収処理によつてその耐硝酸性は若干改善されることを認めた。

IV. 総 括

低 Ni の 18%Cr ステンレス鋼の組織が 1250°C の純窒素中でN吸収処理せしめることにより含Nオーステナイトに変る状況、得られたオーステナイトの塑性加工に対する安定度、さらにN吸収処理材の塑性加工と熱処理とによる機械的性質の変化ならびに耐食性の変化につき検討して次の結果を得た。

(1) 18% Cr-Ni ステンレス鋼に 1250°C·32hr の N吸収処理を施すときは表面よりかなりの深さにわたつて約 0.5% N のオーステナイト相が生成する。この相の深さは処理時間を一定とするときは鋼中 Ni 含量の多いものほど、また鋼の組成を一定とするときはN吸収処理時間が長いものほど、深くなる。Mo 無添加で2%あるいはそれ以上の Ni を含む厚さ 4mm の板では 32hr の処理で板の中心部までオーステナイト単相の組織となる。

(2) 32 hr の処理によつて生成される含Nオーステナイト相は 2% Ni の鋼では処理温度からの急冷で室温



までにマルテンサイトに分解するが、3%あるいはそれ以上のNiを含む鋼の含Nオーステナイト相は高温からの急冷により室温でそのまま残留する。しかし、液体窒素を用いてサブゼロ冷却するとMoを含めぬ4%Niの鋼では含Nオーステナイトの一部がマルテンサイトに分解する。1%Moを含む4%NiのものおよびNiを5%以上含む鋼のN吸収処理したオーステナイトは液体窒素中に冷却してもマルテンサイトに変態しない。

(3) 32hrのN吸収処理を行なった18%Cr-Ni鋼の表面のN濃度は約0.5%であり、中心部のN濃度は表面の濃度より若干少ない。また、N吸収処理中に表面から中心部までの間でCr原子およびC原子の拡散移動は認められなかつた。

(4) 32hrのN吸収処理した4%あるいはそれ以上のNiを含む鋼を30%まで冷間圧延するときには一部オーステナイトのマルテン化を伴って著しく硬化する。しかし、Ni5~6%でMo1~3%含むものは30%の冷間圧延を行なってもマルテン化しない。

(5) 32hrのN吸収処理後1000°Cで30%の圧延を行なって結晶粒の微細化をはかつたNi5%-Mo1%を含む鋼の引張性質をみるに、単に1000°Cで焼入した鋼が $\sigma_B$  95 kg/mm<sup>2</sup>,  $\sigma_S$  87 kg/mm<sup>2</sup>,  $\delta$  17.5%を示すのに対して $\sigma_B$  84 kg/mm<sup>2</sup>,  $\sigma_S$  61 kg/mm<sup>2</sup>,  $\delta$  56%と強度は低下するが、著しく $\delta$ が大となる。また、SUS 27鋼を1050°C溶体化のままのものとNiを5%含む鋼をN吸収処理後1000°Cで30%の圧延を行なって結晶粒の微細化をはかつた状態とで比較するに、前者は $\sigma_B$  72 kg/mm<sup>2</sup>,  $\sigma_S$  36 kg/mm<sup>2</sup>,  $\delta$  67%であるのに対して後者は $\sigma_B$  90 kg/mm<sup>2</sup>,  $\sigma_S$  58 kg/mm<sup>2</sup>,  $\delta$  62%と引張強さにおいて前者よりかなり大となる。4%あるいはそれ以上のNiを含む鋼をN吸収させたものと1050°Cで溶体化したSUS 27を何れも室温で30

%圧延した状態とでは前者が $\sigma_B$  115~135 kg/mm<sup>2</sup>,  $\sigma_S$  112~128 kg/mm<sup>2</sup>,  $\delta$  21~40%であるのに対して後者は $\sigma_B$  113 kg/mm<sup>2</sup>,  $\sigma_S$  112 kg/mm<sup>2</sup>,  $\delta$  28%となり、両者ほぼ同等の引張性質を示す。なお、N吸収処理を行なった18%Cr-Ni鋼を液体窒素中で圧延を行なうと著しく硬化して亀裂を発生する。

(6) 沸騰5%硫酸中における腐食減量はN吸収処理によりこの処理を行なわぬものの約1/2と著しく耐食性を増す。沸騰1%塩酸中における鋼の腐食減量はN吸収処理せぬものの1/6~1/4となり、塩酸に対しても著しく強い耐食性を示すようになる。また、Mo添加のものNを吸収させるとさらに耐塩酸性が改善される。例えば5%Ni, 1%Moのステンレス鋼をN吸収させるとSUS 27の溶体化のものに比べて塩酸による腐食減量は約1/100となる。沸騰65%硝酸中における腐食減量は試料が濃硝酸中では容易に不動態化するために僅少であつてN吸収処理による耐食性の差は大きくない。また、N吸収処理した鋼のこれらの酸による腐食量は圧延することにより圧延しないものよりもやや大となる。

終りに試料の化学分析についてご便宜を頂いた日本冶金工業研究所の方々に厚くお礼申し上げます。また、昭和38年度文部省科学研究費のご援助を得たことを付記して謝意を表します。

#### 文 献

- 1) 岡本, 宮川: 鉄と鋼, 45 (1959), p. 614
- 2) 岡本, 宮川: 鉄と鋼, 47 (1961), p. 43
- 3) 岡本, 内藤: 鉄と鋼, 49 (1963), p. 1915
- 4) W. TOFAUTE u. H. SCHOTTKY: Stahl u. Eisen, 60 (1940), p. 71
- 5) E. T. TURKDOGAN and S. IGNATOWICZ: J. Iron & Steel Inst. (U.K.), 199 (1961), p. 287
- 6) 例えば竹原, 田之口: 日本鉄鋼協会講演会発表 (1950年9月)