

# 討22

## オーステナイトステンレス鋼における窒素の役割 — その組織学的側面 —

東京工大・工 菊池 実 田中良平

### 1. 緒言

窒素は大気中に多量に存在しているので、これを鋼の合金元素として利用しようという試みが古くから行われており、その成果に基づいた合金開発も種々なされてきた。一方、最近におけるステンレス鋼精錬技術の発達、特にAOD法の導入によって、鋼に容易かつ多量に窒素を添加することが可能となった。さらに、原料事情の関係から、省資源策としても窒素の有効利用は重要であり、このようなことから、将来は窒素添加オーステナイトステンレス鋼が広範囲に用いられるものと期待される。

オーステナイト鋼に0.1%の窒素を添加する目的は次のように大別できる。(A)オーステナイトの安定化(Niの代替) (B)オーステナイトの強化(固溶および析出強化) (C)耐食性の改善。また、合金組成の点からは窒素添加オーステナイト鋼は (I)Cr-Ni-N鋼, (II)Cr-Mn-N鋼の2種類に大別できる。(I)の窒素は(B)と主目的として、(II)は(A)と主目的として添加されている。

本講では、主にCr-Niオーステナイト鋼の組織に窒素添加が及ぼす影響について、現在までに得られている知見と筆者らの研究成果と含めて概説する。

### 2. 窒素の固溶度

2.1 窒素ガスの固溶度 高温で鋼に窒素を添加するには、窒素ガスを用いて浸漬する方法が最も簡便である。窒素分圧  $p_{N_2}$  と高めれば、溶解量は増加する。すなわち、 $p_{N_2}$  と制御することによって鋼中の窒素含有量と制御できる。窒素が0.1%程度までの含有量であれば、鋼中の平衡窒素濃度はSievertsの法則に従い  $p_{N_2}^{1/2}$  に比例する。比例定数は温度、鋼の状態(融液,  $\alpha$ ,  $\gamma$ )および化学組成に依存する。この値に関して、純鉄のみならず鉄合金についてもかなり多くの研究が行われている<sup>(1-7)</sup>。これらの研究を基に、 $p_{N_2} = 1 \text{ atm}$  と平衡する窒素溶解度の温度および組成依存性を Fig. 1 に示した。

高Cr鋼では融液においても $\gamma$ においても温度が低下するほど溶解度が増大する。このような鋼で融液から $\gamma$ が直接晶出する場合は、凝固過程でも窒素の溶解度は減少せず、窒素と高濃度を含んでいてもブローホールのない鋼塊が得られる<sup>(8,9)</sup>。また、高Cr-Ni鋼の融液に1atmで吸収された窒素は、大気中であれば $\gamma$ 状態で脱窒することはない。すなわち、熱間加工などのために加熱する場合でも大気中であれば脱窒は起こらない。しかし、電子ビーム溶接やTIG溶接のように、 $p_{N_2}$  の低い状態で温度を上げると高窒素オーステナイトステンレス鋼は局部的に必ず脱窒を起す<sup>(10-12)</sup>。これを防止するために雰囲気と一定の  $p_{N_2}$  とする方法も考えられる。なお、Cr-Niオーステナイト鋼に対して大気は酸性且つ雰囲気であるので、フロム酸化物層が形成され、割れなどによって部分的に鋼表面の  $p_{O_2}$  が著しく低下する特殊な条件<sup>(13,14)</sup> を除けば、通常は大気中からの窒素の吸収は起こらない。

2.2  $Cr_2N$  の固溶度 前項 Fig. 1 に示れば、高Cr-Niオーステナイト鋼は温度と下げると1%以上の窒素を固溶す

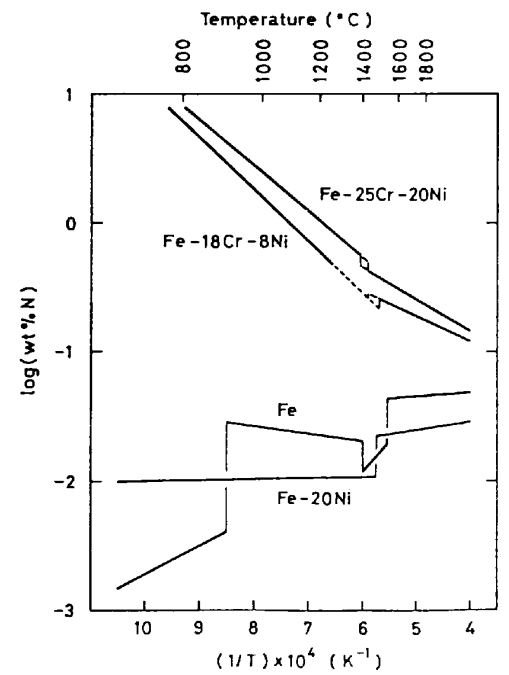


Fig. 1 Nitrogen solubility in iron and steels at  $p_{N_2} = 1 \text{ atm}$ .

ることにはなるが、温度が低下して窒化物が形成するようになる、窒化物を含めた鋼の窒素ガスに対する平衡濃度はFig. 1に示す固溶量とよばれる。このような温度域における $\delta$ 中の窒素固溶量は窒化物の固溶度によって決まる。窒素と安定度の高い窒化物と形成するTi, Nbなどの合金元素と含まないCr-Niオーステナイト鋼では固溶度と決めている窒化物は $Cr_2N$ であると考えられている。(高Cr-高Niオーステナイト鋼の固溶度と決めているのは $\beta$ -Mn型窒化物の $\pi$ 相である<sup>15-20</sup>)

数種類のCr-Ni組成について、 $Cr_2N$ の固溶度と実験的に決定する試みが行われている<sup>17-25</sup>。この固溶度は温度が上がると増大する。組成に対しては、Ni濃度が増加すると減少するが、Cr濃度が18%以上であれば、Cr濃度が増加すると固溶度も増大する。

$Cr_2N$ の固溶度は、合金中のCrと窒素とから $Cr_2N$ が生成する



[1]式の反応平衡を表わす[2]式と計算すれば得られる。

$$\Delta G_{Cr_2N}^{\circ} = RT \ln a_{Cr}^2 \cdot a_N \quad [2]$$

ここで、左辺は $Cr_2N$ の標準生成自由エネルギー、右辺の $a_{Cr}$ および $a_N$ はそれぞれCrおよび窒素の活量である。両者の濃度が稀薄であれば、活量係数は濃度に依存せず、[2]式はいわゆる濃度の積が一定という溶解度積の関係と与え、Grütznér<sup>26</sup>が算出したようにCr濃度が増加するほど $Cr_2N$ の固溶度は減少する。しかし、実際にはCrと窒素との相互作用が大きいので、ある程度窒素が固溶すれば、Cr濃度が増加するほど $a_N$ が減少し、 $Cr_2N$ の固溶度が増加する。このため $Cr_2N$ の固溶度は単純な溶解度積から予想されるものとは異なる。このような条件を考慮した計算の試みとFig. 2に示す<sup>27,28</sup>。Fig. 2はCr濃度が増加すると $Cr_2N$ の固溶度も増加するという観察結果を含めた実験結果とかなり良く再現している。

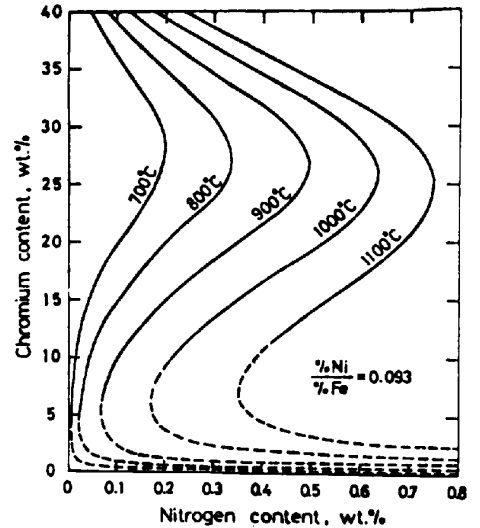


Fig. 2 Solid solubility of  $Cr_2N$  in Cr-Ni austenitic steel with  $(\%Ni)/(\%Fe) = 0.093$  (18Cr-7Ni).

Fe-Cr-Ni-N系 $\delta$ 相<sup>4,29</sup>および $Cr_2N$ <sup>30-33</sup>については熱力学的データがある程度存在するが、この系に実際に生成する窒化物 $(Cr, Fe)_2N$ についてはデータがほとんど存在せず<sup>34</sup>、このためこの系の計算固溶度の値そのものについてはなお不十分な点が多い。

### 3. 固溶窒素による影響

3.1 オーステナイト形成能 合金元素Mの $\delta$ 形成能とは、鉄合金にMを添加したとき、その鉄合金の $\delta$ が $\alpha$ に対してどの程度安定になるかを表わす量であり、経験的にはSchaefflerの組織図<sup>35</sup>に代表されるようにNi当量として与えられている。しかし、上述の定義からも知られるように、 $\delta$ 形成能は熱力学的量であり、純鉄に対しては $\Delta G_{M}^{Fe, \alpha \rightarrow \delta}$ と表わされる。この値は無限希釈固溶状態にある1モルのMと $\alpha$ から $\delta$ に移したときの自由エネルギー差であり、 $\alpha$ と $\delta$ とが平衡する温度 $T_0$ のM添加量依存性 $dT_0/dX_M$ は $\Delta G_{M}^{Fe, \alpha \rightarrow \delta}$ に比例し、この値が負でその絶対値が大きいほど $T_0$ の低下率が大きく、 $\delta$ と安定にする程度が大きい<sup>36</sup>。以下では、この値とMのオーステナイト安定化係数と呼ぶ。

純鉄に対する窒素および炭素の $\delta$ 安定化係数はそれぞれHillertとJarl<sup>37</sup>およびHarrig<sup>38</sup>によって次のように与えられている<sup>39</sup>。

$$\Delta G_{N}^{Fe, \alpha \rightarrow \delta} = -58,680 + 49.032T - 2.162T \ln T \quad (\text{J/mol}) \quad [3]$$

$$\Delta G_{C}^{Fe, \alpha \rightarrow \delta} = -62,184 + 29.559T \quad (\text{J/mol}) \quad [4]$$

ここで、Tは絶対温度である。これらの値はNi添加によってほとんど影響を受けまいか<sup>5,40</sup>、Crを添加すると、次式に示すように窒素<sup>39</sup>および炭素<sup>40</sup>による $\delta$ 安定度は増加する。

$$\Delta G_{N}^{Fe-Cr,\alpha\beta} = \Delta G_{N}^{Fe,\alpha\beta} + (-11,941 + 39.30T - 10.83T \ln T) Y_{Cr} \quad (\text{J/mol}) \quad [5]$$

$$\Delta G_{C}^{Fe-Cr,\alpha\beta} = \Delta G_{C}^{Fe,\alpha\beta} + (-199,946 + 105.05T) Y_{Cr} \quad (\text{J/mol}) \quad [6]$$

ここで、 $Y_{Cr}$  は金属原子中に占めるCr原子の割合を示す。

純鉄の  $A_3$  点における、これらの安定化係数とNiに対する値<sup>40)</sup> とともに下表に示す。

	Fe/N	(Fe-0.2Cr)/N	Fe/C	(Fe-0.2Cr)/C	Fe/Ni
$\Delta G_{I}^{Fe-M,\alpha\beta}$ (J/mol)	-18,730	-29,960	-27,170	-42,270	-4,090
$\Delta G_{I}^{Fe-M,\alpha\beta} / \Delta G_{Ni}^{Fe,\alpha\beta}$	4.58	7.32	6.64	10.34	1
$(\Delta G_{I}^{Fe-M,\alpha\beta} / \Delta G_{Ni}^{Fe,\alpha\beta})(A_{Ni}/A_I)$	19.2	30.7	32.5	50.5	1

純鉄に対する窒素および炭素の安定化能はNiのそれぞれ4.6および6.6倍であり、Ni当量はそれぞれ19および33である。窒素は炭素より安定化能が幾分小さい。Schaeffler<sup>35)</sup>, DeLongら<sup>41,42)</sup> および Hull<sup>43)</sup> は窒素および炭素のNi当量を30C<sup>35)</sup>; 30N, 30C<sup>41,42)</sup>; 18.4N, 24.5C<sup>43)</sup> としているが、これらの値は安定化係数から計算した上の表の値とおおよそ等しい。

3.2  $M_s$  点に及ぼす影響  $\gamma$  の安定性、特に低温における安定性の実用的な尺度は  $M_s$  点である。18Cr-8Niオーステナイト鋼の  $M_s$  点の組成依存性はEichelmanとHull<sup>44)</sup> およびMonkmanら<sup>45)</sup> によつて組成の1次式として、それぞれ次のように表わされている<sup>46)</sup>

$$M_s(K) = 1578 - 41.7Cr - 61.1Ni - 33.3Mn - 27.8Si - 36.1Mo - 1667(C+N) \quad [7]^{44)}$$

$$M_s(K) = 1455 - 36.7Cr - 56.7Ni - 1455(C+N) \quad [8]^{45)}$$

ここで、元素記号はそれぞれの元素のwt%を表わす。ここで窒素は炭素とともに  $M_s$  点を著しく低下させる安定化させる元素であることがわかる。

Fe-NおよびFe-C 2元素の  $M_s$  点は  $T_0$  点から約280°C過冷された点であることが知られている<sup>47)</sup> が、合金元素添加による  $T_0$  点の低下率は前項3.1で述べた安定化係数に比例する。[7]および[8]式によれば、Niと比較すると窒素および炭素は両者とも  $M_s$  点を27および26倍低下させることになっている。この値は前項3.1のNi当量、すなわち安定化係数と対応している。

3.3 積層欠陥エネルギーに及ぼす影響 積層欠陥エネルギー(SFE)はオーステナイト鋼の加工硬化特性、クリープ強度、水素脆化感受性、応力腐食割れ感受性などを決定する重要な定数である。

Cr-Niオーステナイト鋼に炭素と添加するとSFEは増加する<sup>48)</sup>。しかし、窒素を0.1%以上添加すると加工転位組織はtangleからplanarに変化し、これに対応して応力腐食割れ感受性は増大し、またSFEが減少し、このような挙動が観察される<sup>49-51)</sup>。しかし、SFEを測定すると転位組織に対応するようなSFEの減少は認められない。

21Cr-6Ni-9Mn鋼を用いたStoltzとVander Sande<sup>52)</sup> の測定結果とFig.3に示す。窒素濃度0.2%附近でSFEは急激に減少するが、これ以上窒素を増加してもほとんど変化しない。この傾向は水素脆化感受性と良く対応している。このような窒素濃度依存性を示す物理的意味は明らかではないが、この観察結果はSFEを窒素濃度の1次回帰式で整理する方法<sup>53)</sup> には大きな問題のあることを示唆している。

以上常温における結果であるが、窒素を添加したオーステナイト鋼のSFEの温度依存性については報告がない

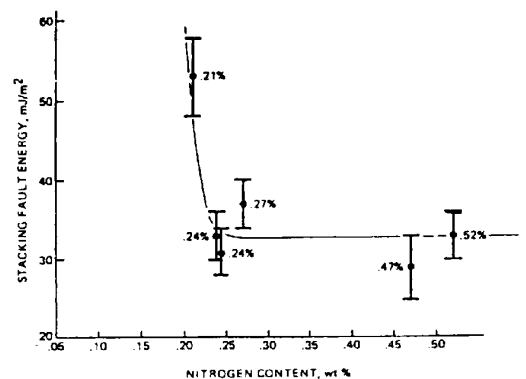


Fig. 3 Effect of nitrogen on stacking fault energy in 21Cr-6Ni-9Mn steel.

い。しかし、750°Cにおける加工転位組織も planar であることが知られており、このことと高温におけるフリープに対する窒素の固溶強じとが対応しているものと考えられている<sup>54)</sup>。

3.4 格子定数に及ぼす影響<sup>55)</sup> 中の固溶窒素は金属原子の形成する fcc 格子の八面体侵入位置に入るものとされており、窒素固溶量の増加に伴い格子定数は直線的に増加する。Cr-Ni オーステナイト鋼の格子定数  $a$  および密度  $\rho$  に及ぼす添加元素の影響については、それぞれ Dyson と Holmes<sup>56)</sup> および Straalsund と Bates<sup>57)</sup> の研究がある。窒素と炭素に関する結果を下表に對比して示す。

	$\Delta a/\Delta(\text{wt}\%)$ ( $\text{\AA}/\text{wt}\%$ )	$[\Delta\rho/\Delta(\text{wt}\%)]_{\text{obs}}$	$[\Delta\rho/\Delta(\text{wt}\%)]_{\text{cal}}$ ( $\text{g}/\text{cm}^3\cdot\text{wt}\%$ )
N	0.022	-0.0653 <sub>g</sub>	-0.0688
C	0.033	-0.1216	-0.1214

ここで、 $\Delta a/\Delta(\text{wt}\%)$  から計算した  $[\Delta\rho/\Delta(\text{wt}\%)]_{\text{cal}}$  は実測値とほぼ一致している。しかし、窒素に対する値は炭素に対するものより著しく小さい。これらの値は最大 0.2% までの窒素含有量の研究に基づいていることが問題であり、必ずしも高濃度における値とはいえない。

Kikuchi ら<sup>58)</sup> は 25Cr-28Ni および 25Cr-28Ni-2Mo 鋼に窒素を最高 0.6% 固溶した 13 種類の試料を用いて  $\Delta a/\Delta(\text{wt}\% \text{N}) = 0.0287 \pm 0.0015 \text{ \AA}/(\text{wt}\% \text{N})$  という値を得た。注意を払えば、オーステナイト鋼の  $a$  は  $\pm 0.0002 \text{ \AA}$  の精度で測定することは比較的容易であり、このような測定から中の平均窒素固溶濃度と  $\pm 0.005\%$  の精度で測定することができる<sup>18)</sup>。

3.5 拡散係数 オーステナイトステンレス鋼の浸漬、脱窒、内部窒化、窒化物析出などに関して窒素の拡散係数  $D_N$  は基本的な物理値であるが、この点でも窒素に関する研究は炭素に比べて著しく少ない。

純鉄を含めた中の窒素の拡散係数を Fig. 4 に示した<sup>59-64)</sup>。 $D_N$  は Ni 添加により増加するが、Cr 添加により減少する。Cr-Ni 鋼中の値<sup>61-64)</sup> は内部窒化から求めたものが多いが、全て純鉄中の値より小さい。しかし、これらの値は研究者により大幅に異なっている。17Cr-12Ni 鋼中の炭素の拡散係数<sup>65)</sup> は純鉄中の値より 1 桁小さいが、おそらく窒素の場合もほぼ同程度の値と行っているものと考えられる。

4. 時効析出に及ぼす影響

本章は紙面の関係で講義に限るが、4.1 焼入れ時効組織、4.2 生成窒化物の種類と形態、4.3 炭化物、金属間化合物析出に及ぼす影響<sup>66)</sup> について取り扱う。

5. 結言

窒素添加オーステナイト鋼の強度、耐食性などの実用的な材料特性は、ここで取り上げた組織と並びで制御されるものである。しかし、オーステナイトステンレス鋼の組織についても、窒素に関する研究に比べて窒素に関する研究は著しく立ち遅れている。窒素を有効に利用するためにも、窒素添加の影響<sup>67)</sup> について、さらに研究が進められることが望まれる。

なお、本講の参考文献は講演時に配布するが、ご請求にたいは送付可能である。

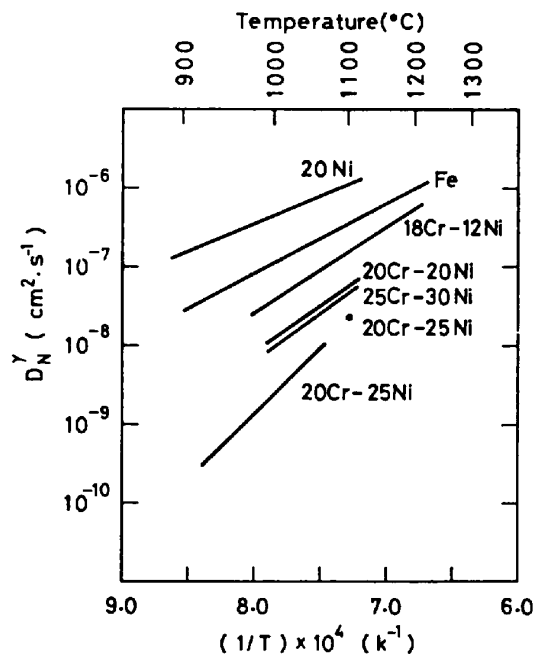


Fig. 4 Diffusion coefficient of nitrogen in austenitic steels.