

# 高炭素ステンレス鋼SUS440Aの 材質特性に及ぼすN含有量の影響

島田 鉄也\*・山本 章夫\*<sup>2</sup>・阿部征三郎\*<sup>3</sup>

The Effect of Nitrogen Content on Material Properties of  
High Carbon Stainless Steel SUS440A

Tetsuya SHIMADA, Akio YAMAMOTO and Seizaburo ABE

**Synopsis :** As the hardness of high carbon martensitic stainless steels is very high, they are used for cutlery and bearings, etc. However, as huge Cr carbides larger than 20  $\mu\text{m}$  in diameter are formed in these steels, knife edges are easily chipped and fatigue cracks during rolling are initiated from these huge Cr carbides.

In this paper, the effect of nitrogen addition to obtain fine Cr carbides in SUS440A (Fe-16.5%Cr-0.65%C) has been studied, and the effect of nitrogen content on both mechanical properties and the corrosion resistance has been investigated. The main results are summarized as follows: The addition of nitrogen more than 0.25% suppresses the crystallization of eutectic Cr carbides during casting, and fine Cr carbides can precipitate after hardening heat treatment. As a result, the impact toughness of hardened and tempered sheets is improved, the maximum hardness shows more than HRC60, and the cold workability, the resistance to temper softening and the corrosion resistance are comparable to conventional low nitrogen steels.

**Key words :** High carbon martensitic stainless steel ; high nitrogen stainless steel ; Eutectic Cr carbides ; Cr nitride ; pitting corrosion ; spheroidizing heat treatment.

## 1. 緒言

SUS440(Fe-17%Cr-0.6/1.2%C)に代表される高炭素マルテンサイト系ステンレス鋼は、高い焼入れ硬さと優れた耐食性を有することから、板材では各種の刃物類、線材ではベアリングなどとして使用されている<sup>1)</sup>。Cr量およびC量の増加にともなう、硬さや耐食性は向上するものの、高Cr高Cステンレス鋼は凝固過程で初晶 $\gamma$ 粒界に共晶Cr炭化物が晶出する。熱間圧延および球状化熱処理後、最大径が20  $\mu\text{m}$ を越えるCr炭化物が観察される。最終の焼入れ熱処理後も残留する巨大なCr炭化物は機械的性質を阻害する。例えば、これらの粗大なCr炭化物を起点として、刃物の刃先は容易に欠け、ベアリングでは転がり疲労クラックが容易に発生する。高炭素マルテンサイト系ステンレス鋼における共晶Cr炭化物の晶出形態を制御し、微細なCr炭化物組織を得るためのいくつかの研究が報告されている<sup>2,3)</sup>ものの、未だ有効な方法が見出されていない。

本報では、SUS440Aの共晶Cr炭化物の生成挙動のみならず機械的性質や耐食性に及ぼすN含有量の影響について検討し、高炭素マルテンサイト系ステンレス鋼で微細なCr炭化

物組織を得る方法を開発したので報告する。

## 2. 実験方法

### 2.1 供試鋼

Table 1 に示すように、Fe-16.5%Cr-0.65%Cを基本組成とし、N含有量を0.015%~0.45%まで変化させたSUS440Aを供試鋼とした。0.105%N以下の鋼は10kg真空誘導溶解炉(VIMと略す)で溶製し、それ以上のNを有する鋼は同様のVIMを用いて加圧したN<sub>2</sub>雰囲気中で溶製した。Fe-16.5%Cr-0.65%CでN含有量を変化させるため、VIM炉中の窒素ガス圧力を式(1)、Table 2 に示す相互作用係数によって制御した。

$$[N] = \frac{\exp\{2.303 \cdot (-518/T - 1.063)\}}{\exp\{2.303 \sum e_N [I\%]\}} P_{N_2} \dots \dots \dots (1)$$

ここで、[I%]は元素濃度、Tは温度、P<sub>N<sub>2</sub></sub>は窒素分圧

溶製された10kgインゴット(90mm厚×90mm幅×150mm長)は、1200°Cで30min加熱し板厚3.0mmまで熱間圧延した後、大気中に放冷した。熱延板は、酸洗した後、真空焼鈍

平成7年9月6日受付 平成8年1月18日受理 (Received on Sep. 6, 1995; Accepted on Jan. 18, 1996)

\* 新日本製鐵(株)八幡技術研究部(現:八幡製鐵所)(Yawata R & D Lab., now Yawata Works, Nippon Steel Corp., 1-1 Tobihata-cho Tobata-ku Kitakyushu 804)

\* 2 新日本製鐵(株)鉄鋼研究所 (Steel Research Laboratories, Nippon Steel Corp.)

\* 3 (株)日鉄テクノリサーチ (Nippon Steel Techno Research Corp.)

炉で750°C×10時間の球状化焼鈍が施され、1.5mm厚に冷間圧延された。これらの冷延板は、900°C~1200°Cの温度範囲で10分間保定し空冷の焼入れ熱処理を施した後、50°C~700°Cの温度範囲で60分間の焼戻し熱処理を行った。

2・2 析出物の同定とその他の試験

Cr炭化物の析出形態に及ぼすN含有量の影響を明確にするため、10kgインゴットのC断面および1000°Cあるいは1050°Cで焼入れ熱処理した板のL断面マイクロ組織を光学顕微鏡で観察した。インゴットおよび焼入れ熱処理板の析出物は、非水溶媒中でマトリックスのみが溶解する条件で定電位電解を行うSPEED法<sup>9)</sup>によって抽出した後、X線回折法および電子線回折法によって同定した。

SUS440Aの機械的性質に及ぼすN含有量の影響を明らかにするため、JIS13B号試験片を用いて球状化焼鈍板の引張り試験を行うとともに、焼入れ熱処理板、焼戻し熱処理板のロックウェル硬さを測定した。

SUS440Aの電気化学特性に及ぼすN含有量の影響を明らかにするため、5.0% $H_2SO_4$ 水溶液中および3.5% $NaCl$ 水溶

液中でアノード分極曲線を測定した。

3. 実験結果および考察

3・1 析出形態に及ぼすN含有量の影響

3.1.1 インゴット

N含有量の異なるSUS440Aのインゴット中央部におけるC断面マイクロ組織をFig. 1に示す。0.10%N以下の鋼では初晶オーステナイト粒界に共晶Cr炭化物が晶出していることが観察される。これらの共晶Cr炭化物の体積率は、N含有量の増加にともない減少する傾向が認められる。一方、0.25%N以上の鋼では初晶 $\gamma$ 粒の周囲にラメラ状の析出物が形成され、初晶 $\gamma$ 粒界の共晶Cr炭化物が消失していることが観察される。これらのラメラ状析出物の体積率は、N含有量の増加にともない増えることが観察される。異なるN含有量の鋳片から抽出した残渣(析出物)をX線回折法により解析した結果をFig. 2に示す。0.25%以上の鋼に認められたラメラ状の析出物は、 $M_{23}C_6$ および $M_2N$ (M:Cr,Fe)であると

Table 1. Chemical composition of specimen. (mass%).

	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	T.N	T.O
0.02%N	0.667	0.532	0.471	0.003	0.006	16.37	0.244	0.0152	0.0123
0.06%N	0.643	0.484	0.606	0.003	0.006	16.24	0.255	0.0653	0.0154
0.10%N	0.619	0.526	0.530	0.003	0.005	16.40	0.255	0.1052	0.0047
0.25%N	0.634	0.542	0.512	0.003	0.006	16.45	0.248	0.2680	0.0090
0.35%N	0.686	0.568	0.532	0.003	0.005	15.86	0.258	0.3420	0.0081
0.45%N	0.669	0.543	0.494	0.003	0.009	16.34	0.248	0.4320	0.0085

Table 2. Reciprocal coefficient,  $e_N$ .

C	Si	Mn	P	S	Al	Cr	Ni
0.1426	0.057	-0.0211	0.0475	0.0074	0.01056	-0.0497	0.01056

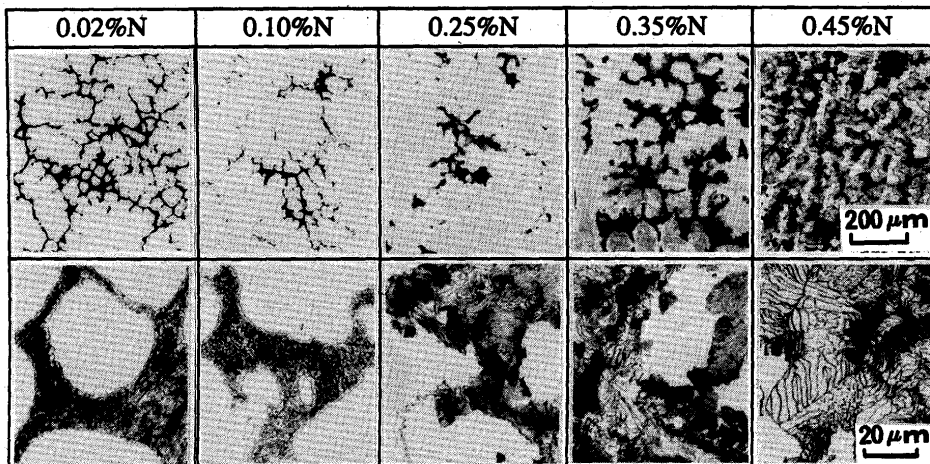


Fig. 1. Changes in as cast structure of SUS440A with N content.

定され、N含有量の増加にともない $M_2N$ の体積率が増すことがわかる。

上述した結果から、Nの添加は共晶Cr炭化物の初晶 $\gamma$ 粒界への晶出を抑制し、0.25%以上添加することによりほぼ完全に消失することがわかる。Fe-17%Cr-0.65%C鋼の実験

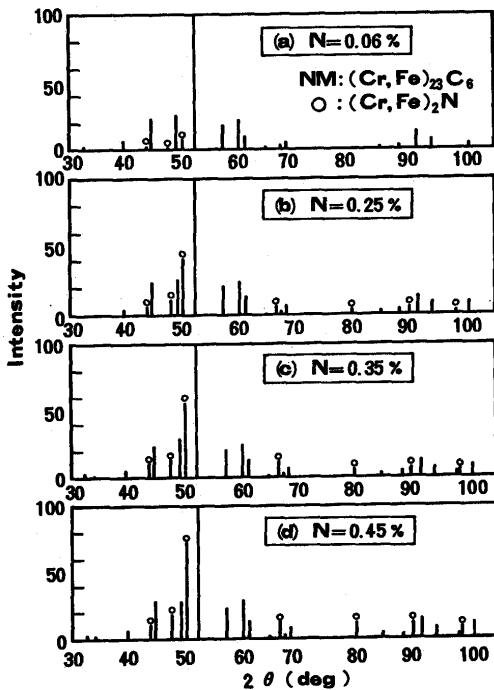


Fig. 2. X-ray spectrum of precipitations extracted from casting ingots.

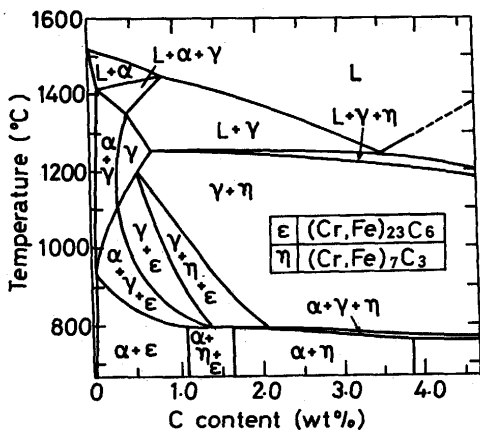


Fig. 3. Phase diagram of Fe-17%Cr-C steel.

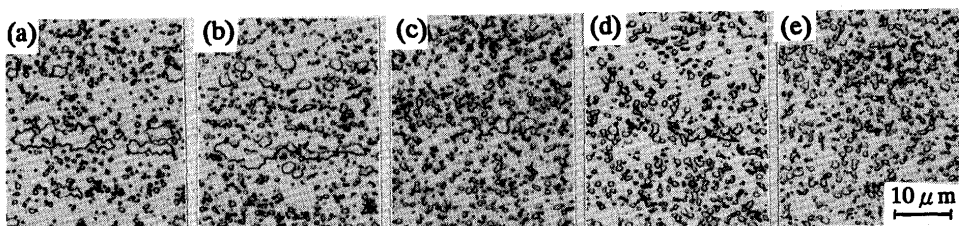


Fig. 4 Changes of hardened structure of SUS440A with N content.  
(a) 0.02%N and (b) 0.10%N steels heat treated at 1050°C.  
(c) 0.25%N, (d) 0.35%N and (e) 0.45%N steels heat treated at 1000°C.

塊では、偏析によりFig. 3<sup>5)</sup>に示す平衡状態図の共晶線左端のC濃度よりもさらに濃化した溶鋼が凝固することによって、 $L \rightarrow L + \alpha \rightarrow L + \alpha + \gamma \rightarrow L + \gamma \rightarrow \gamma + \eta$ 反応を起こし、共晶Cr炭化物( $\eta: M_7C_3$ )が初晶 $\gamma$ 粒界に晶出すると考えられる。しかしながら、Nを添加することによって、共晶線の左端のC濃度が、凝固過程で初晶粒界に存在する濃化溶鋼のC濃度よりも高濃度側へシフトするため、共晶反応が抑制され、Nを0.25%以上添加した鋼では $\eta$ 相を晶出することなく凝固が完了する。その後の冷却過程で過飽和のC、Nがラメラ状の $M_{23}C_6$ および $M_2N$ 析出物として初晶 $\gamma$ 粒界の周囲に析出するものと考えられる。

### 3.1.2 焼入れ熱処理板

最高硬さが得られる1000°Cおよび1050°Cの温度で熱処理したN含有量の異なるSUS440A板の金属組織をFig. 4に示す。粗大なCr炭化物が0.10%N以下の焼入れ板の中に観察される。一方、0.25%N以上の板には微細な析出物しか認められない。Fig. 5から明らかなように、これらの微細な析出物は、球状のものが $M_{23}C_6$ 、棒状のものが $M_2N$ であることが同定された。

以上の結果から、鑄片の初晶 $\gamma$ 粒界に形成される共晶Cr炭化物 $M_7C_3$ が粗大なCr炭化物 $M_{23}C_6$ の生成に関与していると考えられる。0.10%N以下の鑄片に晶出する共晶Cr炭化物は、熱間圧延や球状化焼鈍によって凝集し粗大な $M_{23}C_6$ になると考えられる。このため、凝固過程で共晶Cr炭化物を晶出しない0.25%N以上の鋼は、熱間圧延-球状化焼鈍後に粗大なCr炭化物を生成しないと考えられる。0.25%N以上の鋼の初晶 $\gamma$ 粒の周囲にラメラ状に析出した $M_{23}C_6$ および $M_2$

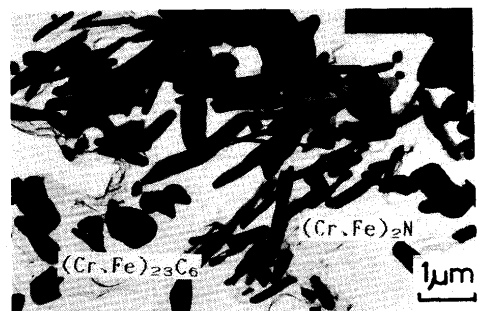


Fig. 5. Transmission electron micrograph of precipitations extracted from annealed plate of SUS440A added 0.25%N.

Nは、熱間圧延によって微細に分断され、その後の球状化焼鈍によって微細な球状 $M_{23}C_6$ が $M_2N$ と異なるサイトに新たに析出するため、Cr炭化物は凝集粗大化することなく微細な球状Cr炭化物組織が得られることが推測され、今後、詳細に検証する必要がある。

3・2 機械的性質

球状化焼鈍したSUS440Aは、多量のCr炭化物を析出することから、冷間加工性、特に冷間圧延性および冷間引抜き性が非常に悪い。N添加量の増加にともない、Cr炭化物の析出量が増し、冷間加工性がさらに劣下することが予想される。球状化焼鈍板の引張り特性に及ぼすN添加量の影響を測定した結果をFig. 6に示す。N含有量の増加にともない0.35%N以下の鋼の引張り強さおよび0.2%耐力が増大するものの、伸びおよび絞り値は、N含有量にかかわらずほぼ同じである。実際に球状化焼鈍板を冷間圧延した結果、N含有量にかかわらずほぼ同じ冷延性が確かめられた。

SUS440に多量のNを添加するとオーステナイト相が安定し $M_s$ 点が低下することが報告されており<sup>8)</sup>、焼入れ後に多量の残留オーステナイト相を形成し焼入れ硬度が低下することが予想される。

そこで、焼入れ硬化挙動に及ぼすN含有量の影響を調査した。その結果をFig. 7に示す。N含有量にかかわらず、最高硬さはいずれも $H_R C_{59}$ を越え、極めて優れた焼入れ硬さを示すことがわかる。また、いずれの鋼もオーステナイト化温度の上昇にともない焼入れ硬さが増大するものの、ある温度以上に加熱するとオーステナイト相が安定化し残留オーステナイト相が増加するため急激に硬度が低下する挙動が認められる。0.02%N鋼では最高硬さが得られるオーステナイト化温度が $1100^{\circ}C$ であるのに対して、N含有量の増加に

ともないその温度が低下することがわかる。 $M_2N$ は、 $M_{23}C_6$ より低い温度でオーステナイト相中に固溶することが報告されている<sup>7)</sup>。したがって、最高硬さを示すマルテンサイト相中に固溶しているC+N量が等しいと考えると、N含有量の増加にともないオーステナイト相中に固溶するN量の増加によって、最高硬さが得られるオーステナイト化温度が低下すると考えられる。N含有量が0.25%以上になると、 $1000^{\circ}C$ 以下のオーステナイト相中に固溶し得るNが飽和するため、最高硬さが得られるオーステナイト化温度がこれ以上低下しないと考えられる。

最高硬さが得られる温度で焼入れ熱処理した鋼の焼戻し軟化抵抗性に及ぼすN含有量の影響をFig. 8に示す。低N材(0.02%N, 0.06%N)に比べて、高N材(0.25~0.45%N)の方が $100\sim 200^{\circ}C$ 付近の軟化が小さく、優れた焼戻し軟化抵抗性を有することがわかる。 $600^{\circ}C$ 以上の温度で焼戻すと、N含有量にかかわらず硬さが急激に低下する。これは、マルテンサイト相がフェライト相に変態することによるものと考えられる。

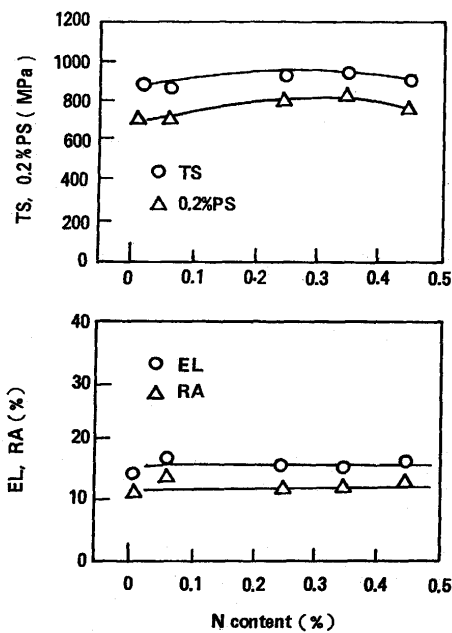


Fig. 6. Effect of N content on tensile properties after spheroidizing at  $750^{\circ}C$  for 36ks.

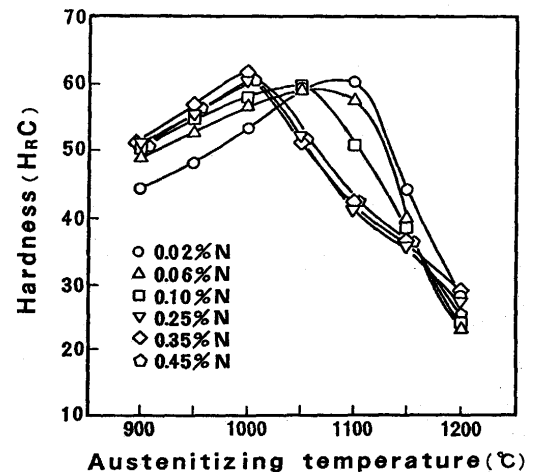


Fig. 7. Changes in hardening behavior of SUS440A with N content.

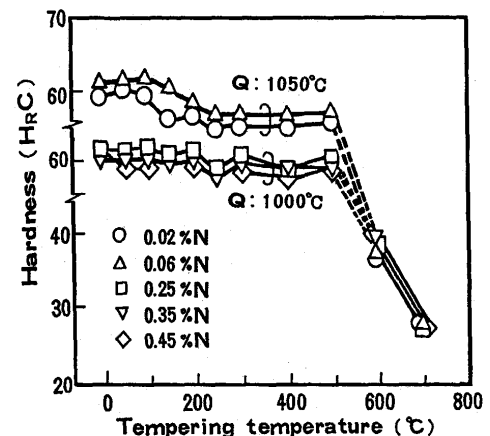


Fig. 8. Changes in temper softening behavior SUS440A with N content.

Fig. 9は、最高硬さが得られる温度で焼入れ処理した鋼およびさらに200°Cで焼戻した鋼の衝撃靱性に及ぼすN含有量の影響を示している。鋼中に粗大なCr炭化物が存在する0.06%N鋼に比べて、微細な炭化物組織を有する0.25%N鋼の方が優れた靱性を有することがわかる。しかしながら、それ以上にNを添加すると徐々に靱性が低下する傾向が認められる。これは棒状M<sub>2</sub>Nの析出量が増加するために引き起こされると考えられる。

### 3・3 耐食性に及ぼすN含有量の影響

球状化熱処理板および焼入れ後に200°Cで焼戻し熱処理した板のアノード分極特性に及ぼすN含有量の影響をFig.10に示す。0.25%N以上の鋼の活性溶解極大電流密度は、0.06%N鋼に比べて低く、この傾向は焼入れ焼戻し材でより顕著であるが、この原因は不明である。また、球状化熱処理材の不動態保持電流密度は、N含有量の増加にともない上昇するものの、焼入れ焼戻し材では、N添加量によらずほぼ一定であることがわかる。

3.5%NaCl水溶液中における分極特性に及ぼすN含有量の

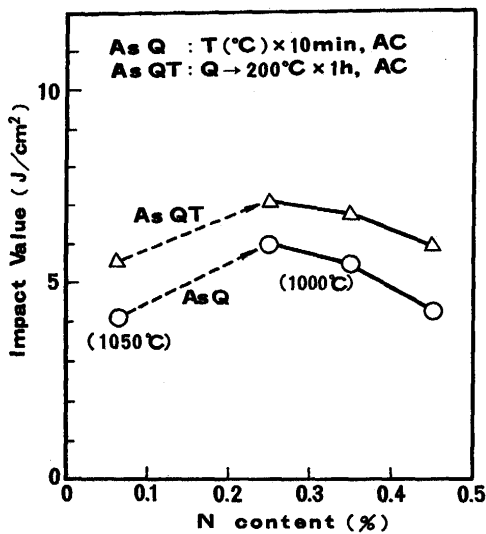


Fig. 9. Effect of N content on impact value of quench tempered SUS440A.

影響をFig.11に示す。球状化熱処理板は、N含有量の増加にともない孔食発生電位が低下する傾向が認められる。これは、N含有量の増加にともないCr窒化物の析出量が増大し、マトリックス中の固溶Cr量が低下するためと考えられる。一方、焼入れ焼戻し材では0.06%N鋼に比べて0.25%N以上の鋼の腐食速度は同等あるいはそれ以下であることがわかる。

以上の結果から、球状化熱処理材の場合、N含有量の増加にともない耐食性が劣化するものの、焼入れ焼戻し材の場合、Nを0.25%含有する鋼の耐食性は低N鋼と同等あるいは、それ以上であると判断される。

## 4. 結論

SUS440AでCr炭化物の微細化に対するNの添加効果を検

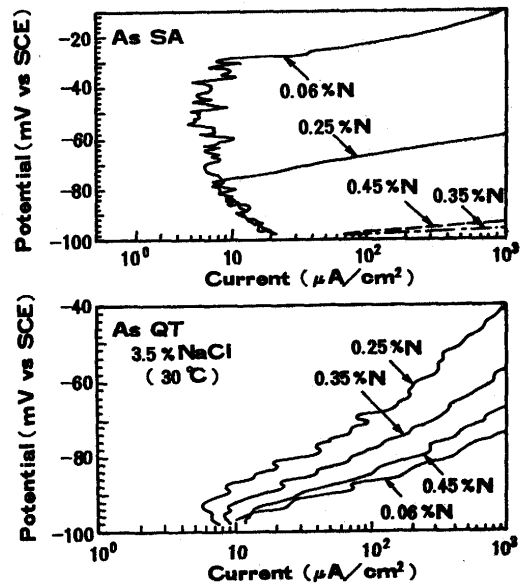


Fig. 11. Effect of N content on pitting corrosion resistance of SUS440A heat treated at 750°C for 36ks (As SA) and heat treated at 200°C for 3.6ks after hardening heat treatment (As QT).

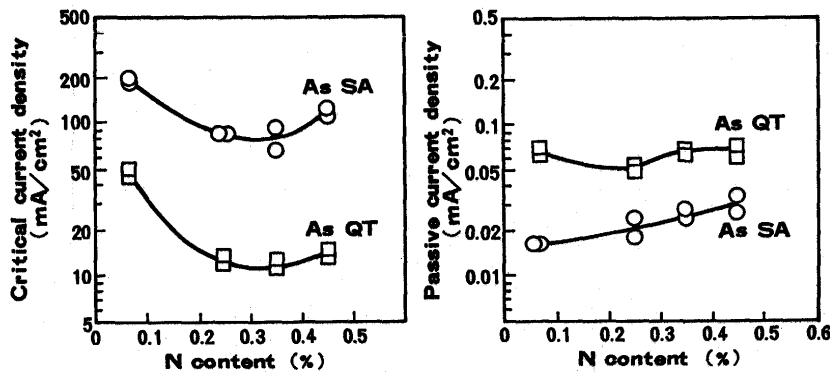


Fig. 10. Effect of N content on anodic polarization properties of SUS440A heat treated at 750°C for 36ks (As SA) and heat treated at 200°C for 3.6ks after hardening heat treatment (As QT).

討するとともに、機械的性質および電気化学特性に及ぼすN含有量の影響を調査した。その結果、以下の知見を得た。

(1) N含有量が0.10%以下の鑄片には、初晶オーステナイト粒界に共晶Cr炭化物を晶出する。一方、0.25%N以上の鑄片には、それらの晶出が認められない。

(2) 0.10%N以下の焼入れ板には、最大径20 $\mu$ mの巨大Cr炭化物が認められる。一方、0.25%N以上の焼入れ板には、巨大Cr炭化物は認められず、微細なCr炭窒化物組織を呈することが明らかになった。

(3) 冷間加工性は、N含有量にかかわらず、ほぼ同等である。

(4) N含有量の増加にともない最高硬さが得られるオーステナイト化温度が低下するものの、最高硬さは、N含有量によらず $H_R C60$ 以上であることが明らかとなった。焼戻し軟化抵抗性もN含有量にかかわらずほぼ同じである。

(5) 焼入れ焼戻し熱処理後の衝撃靱性は、Nを0.25%添加することによって改善されるが、それ以上に添加すると徐々に

に劣化することが明らかとなった。

(6) 耐食性は、球状化熱処理板ではN含有量の増加にともない劣化するものの、Nを0.25%以上含有する鋼の焼入れ焼戻し材は低N鋼と同様あるいはそれ以上であることが明らかとなった。

## 文 献

- 1) 島田鉄也, 山本章夫, 榊原瑞夫, 竹下哲郎, 鈴木 亨, 本田三津夫: 製鉄研究, **333**(1989), 40.
- 2) 電気製鋼, **45**(1970), 272.
- 3) J.M.Oblak and W.H.Rand: Metallurgical Transaction, **7B**(1976), 705.
- 4) 黒澤文夫, 田口 勇, 松本龍太郎: 日本金属学会誌, **43**(1979), 1068.
- 5) K.Bungard and E Kunze: Archiv Eisenhütten., **29**(1958), 192.
- 6) 今井勇之進, 増本 健, 奈賀正明: 日本金属学会誌, **30**(1966), 747.
- 7) 増本 健, 今井勇之進: 日本金属学会誌, **30**(1966), 927.
- 8) T.Shimada and A.Yamamoto: Stainless Steels'91, Chiba, (1991), 573.