

# 高窒素オーステナイトステンレス鋼の組織と機械的性質に及ぼす時効の影響

中澤 崇徳\*・星野 智史\*<sup>2</sup>・山口 啓\*<sup>3</sup>・片田 康行\*<sup>4</sup>

Effect of Aging on Microstructures and Mechanical Properties of High Nitrogen Austenitic Stainless Steel

Takanori NAKAZAWA, Satoshi HOSHINO, Kei YAMAGUCHI and Yasuyuki KATADA

**Synopsis :** The effect of aging on microstructures and mechanical properties of 1%N-23%Cr-4%Ni-2%Mo austenitic stainless steel aged at 600~800°C for up to 1000 h were investigated with electron microscope, analysis of extracted residues, ferrite scope, and mechanical tests such as hardness, tensile, and Charpy impact. Chromium nitrides precipitated on grain boundary at the aging temperature below 650°C, while lamellar precipitates, which were composed of plate like Cr<sub>2</sub>N and martensite, were formed above 700°C.  $\sigma$  phase precipitated at 700°C for 1000 h and above 750°C for longer than 100 h. Martensite was also observed around  $\sigma$  phase, and the total amount of martensite was 40~50% after aging at 700~800°C for 1000 h. Age hardening was observed above 700°C and hardness, which increased with aging time and temperature, reached about Hv 500 after aging at 800°C for 1000 h. Increase in tensile strength by aging was higher than that in proof strength, because of pronounced increase in work hardening rate by aging. Strengthening by aging depended mainly on the amount of lamellar precipitates and additionally on  $\sigma$  phase and its surrounding martensite at higher temperature. Tensile ductility and impact toughness were decreased by aging due to lamellar precipitates and  $\sigma$  phase.

**Key words :** high nitrogen stainless steel; aging; precipitation; phase transformation; mechanical property.

## 1. 緒言

CrとNiを基本元素とするオーステナイト系ステンレス鋼は耐食性や靱性等の機械的性質にすぐれるため広く使用されているが、Ni資源やNiアレルギー等の問題が生じている。このため、低Ni化あるいはNiフリー化が求められ、MnやN添加が検討されている。とくに、Nはオーステナイト形成作用が大きく、さらに強度や耐孔食性の向上にも有効な元素であるため、注目されている<sup>1,2)</sup>。Nの含有量を高める技術として、加圧溶解法や固相吸収法などが改良・実用化され、前者に属する加圧ESR (Electro Slug Remelting) 法によりバルク材でN量1%を実現する材料が開発されている<sup>3)</sup>。この鋼は耐食性とくに耐孔食性にすぐれ、かつ高強度オーステナイト鋼として各種用途への適用が期待されている。一方、この高N鋼は過飽和にNを固溶しているため、高温加熱により窒素化合物が析出する可能性がある。このため、溶接時の析出挙動について調査され、レーザー溶接のような冷却速度の速い溶接法を用いることで窒素化合物の析出を抑制できることが確認されている<sup>4,5)</sup>。

これまで、高窒素オーステナイト系ステンレス鋼の析出に関しては、高温時効による析出と機械的性質の関係<sup>6,7)</sup>、

および溶接熱影響部に関する<sup>4,5,8)</sup>報告等がある。しかし、時効時間は24hまでと短く<sup>9)</sup>、長時間側の挙動は明らかにされてない。なお、時効時間が63hまでの析出についての詳細な研究があるが、供試材のNi量は25~28%と極めて高い<sup>9)</sup>。また、時効材に関する研究<sup>6,7,9)</sup>の供試材のN量は最高値0.69%であることに加え、Mn<sup>6,7)</sup>やNi<sup>9)</sup>の添加量が多い。したがって、N量が1%と高く、Mnを含まない低Ni系である本鋼種の高温時効中の析出挙動は従来の高窒素オーステナイト鋼と異なることが予想される。本鋼種を各種用途に適用するためには、高温時効による析出挙動ならびに機械的性質の変化を明らかにしておく必要がある。本報告は、時効温度および時間を变化させた試料について析出を始めとする組織および機械的性質を調査し、両者の関係について検討したものである。

## 2. 供試材および実験方法

供試材は、窒素ガス加圧式ESR装置により溶解後、熱間溝ロール圧延により断面15×15mmの棒鋼としたもので、その化学成分をTable 1に示す。1240°C-30min水冷の溶体化処理後、600~800°Cの温度範囲で最長1000hの時効

平成18年8月31日受付 平成18年10月18日受理 (Received on Aug. 31, 2006; Accepted on Oct. 18, 2006)

\* 群馬大学工学部機械システム工学科 (Department of Mechanical System Engineering, Faculty of Engineering, Gunma University, Tenjin-cho 1-5-1 Kiryu 376-8515)

\* 2 群馬大学大学院工学研究科 (現: 東芝機器) (Graduate School of Engineering, Gunma University, now Toshiba Electric Appliances)

\* 3 群馬大学工学部機械システム工学科 (現: アタゴ製作所) (Department of Mechanical System Engineering, Faculty of Engineering, Gunma University, now Atago Manufacturing)

\* 4 物質・材料研究機構 (National Institute for Materials Science)

Table 1. Chemical compositions of high nitrogen steel (mass%).

C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	Ca	N	O
0.019	0.14	0.08	0.006	0.0003	4.16	23.09	2.03	0.0017	1.0	0.0026

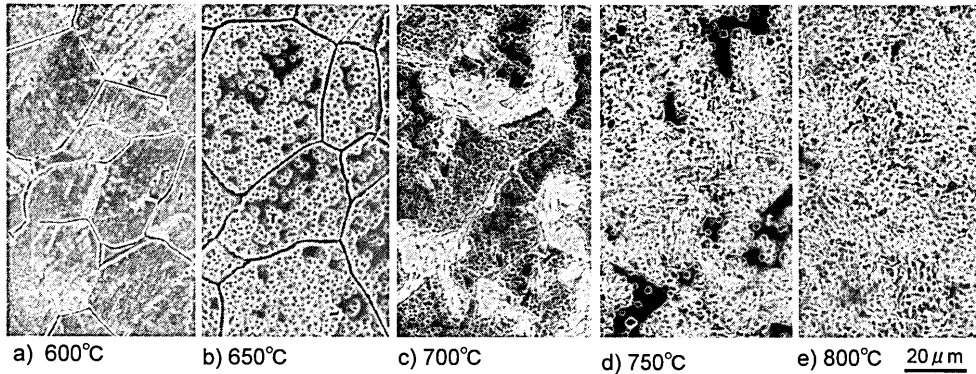


Fig. 1. SEM images of etched surface of specimens after aging at 600–800°C for 100 h.

処理を行った。なお、冷却中の析出を抑制するため、時効処理後の冷却は水冷とした。

金属組織を、腐食面の走査型電子顕微鏡(SEM)観察、薄膜および抽出レプリカ試料の透過型電子顕微鏡(TEM)観察、フェライトスコープ測定、および電解抽出残渣の元素分析およびX線回折により調査した。なお、組織観察や抽出レプリカ試料の腐食および電解抽出は、10%アセチルアセトン・1%テトラメチルアンモニウムクロリド・メタノール溶液を用い電位100mVの条件で行った。機械的性質については、マイクロビッカース硬度測定、平行部直径4mmの試験片による室温引張試験、およびJIS4号試験片によるシャルピー衝撃試験を行った。また、引張およびシャルピー衝撃試験後の破面をSEMにより観察した。

### 3. 実験結果および考察

#### 3.1 金属組織

100h時効処理材の走査電子顕微鏡組織をFig. 1に示す。600°Cおよび650°C時効材では結晶粒界が溝状に腐食され、粒内には腐食ピットが観察される。なお、いずれの時効温度においても、この粒界腐食の幅はここに示した100h時効材よりも10h時効材の方が大きかった。700°C時効材では粒界腐食の程度は小さくなるが、新たに粒界から粒内に発達したと考えられる析出領域が観察される。この析出領域は750°Cではさらに拡大し、800°Cではほぼ全面に認められる。この700°C以上で観察される析出領域の微細構造についての観察結果をFig. 2に示す。いずれの時効温度においてもラメラ状の析出物が観察され、ラメラ間隔は温度の上昇とともに増加する。750°C以上ではさらに塊状析出物が観察され、温度の上昇にともない析出量が増加するとともに粗大化する。なお、1000h時効材においてはラ

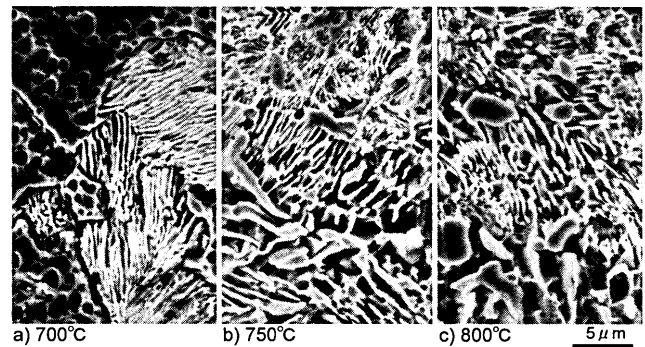


Fig. 2. SEM images of etched surface of specimens after aging at 700–800°C for 100 h.

メラ間隔がさらに拡大し、塊状析出物は750°Cおよび800°Cでは粗大化すると同時に増加し、700°Cにおいても観察された。

750°C 100h時効材の薄膜試料によるTEM観察および電子回折による解析結果をFig. 3に示す。Fig. 3(a)に示すように $\gamma$ 相の周囲に板状の析出物を含む転位密度の高い組織が分布し、両者の境界に塊状の $\sigma$ 相が観察される。SEMにより観察されたラメラ状組織(Fig. 2)は板状の析出物と転位密度の高い組織領域より構成され、Fig. 3(b)に示すように電子回折によりそれぞれ $\text{Cr}_2\text{N}$ と体心構造のFeと同定された。この体心構造のFeがフェライト(bcc)かマルテンサイト(bct)であるかを電子回折で区別することは困難であるが、転位密度が高いことからマルテンサイトと推定される。なお、マルテンサイトは $\text{Cr}_2\text{N}$ とのラメラ組織として多量に観察されるが、Fig. 3(c)に示すように $\sigma$ 相近傍には $\text{Cr}_2\text{N}$ を含まないマルテンサイトが認められる。なお、 $\gamma$ 相中にも少量ながら $\text{Cr}_2\text{N}$ が認められた。これらの析出物について抽出レプリカ試料によるTEM観察結果をFig. 4に示す。電子回折およびEDS分析により、ラメラ状析

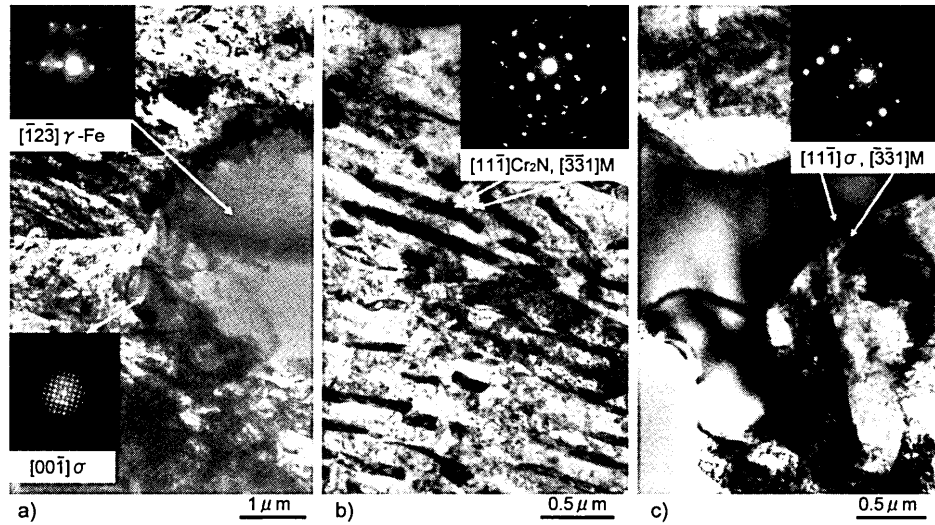


Fig. 3. TEM structures of thin foil specimens after aging at 750°C for 100 h.

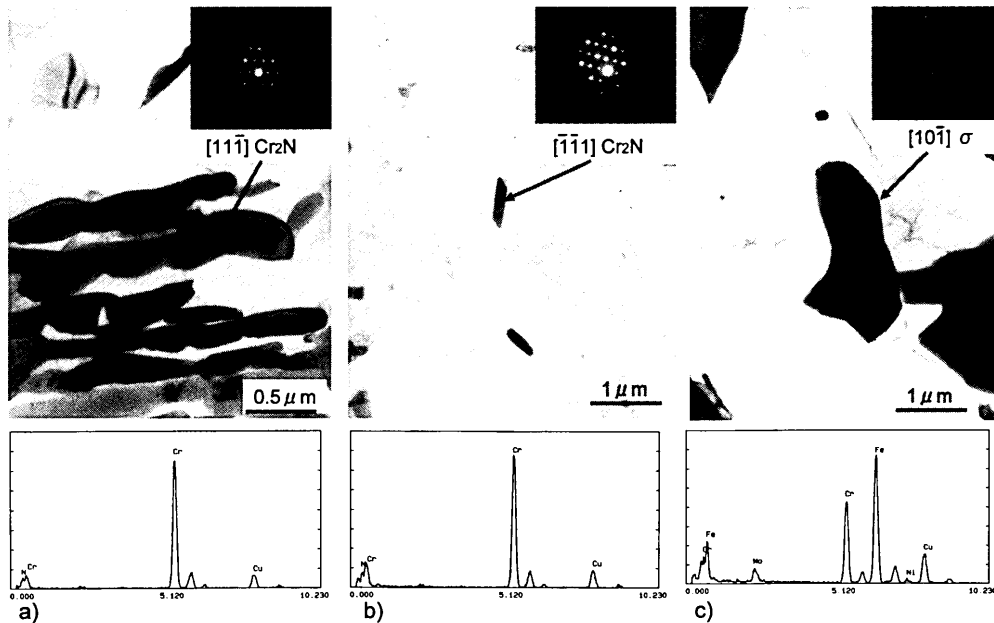


Fig. 4. TEM structures of extraction replica specimens after aging at 750°C for 100 h.

出物を構成する板状  $\text{Cr}_2\text{N}$  (Fig. 4(a)) や  $\gamma$  相中に析出する微細  $\text{Cr}_2\text{N}$  (Fig. 4(b)), および塊状に析出した  $\sigma$  相 (Fig. 4(c)) をそれぞれ同定した。なお、 $\text{Cr}_2\text{N}$  には約 2% の Fe と 1% 強の Mo が固溶し、 $\sigma$  相には約 7% の Mo が固溶する。

時効処理による析出挙動について電解抽出残渣分析により調査した結果を Fig. 5 に示す。なお、600°C から 700°C の 10 h 時効材と 600°C と 650°C の 100 h 時効材においては粒界腐食により脱落した結晶粒が残渣中に混入したため、次のような補正を行った。これらの時効条件では  $\sigma$  相は析出せず、また  $\text{Cr}_2\text{N}$  への Fe の固溶量はわずかであることから残渣中の Fe はすべて脱落した結晶粒からと仮定し、素材の合金濃度に相当する Cr 量と Mo 量を残渣分析値から削除した。Cr の析出が最も著しく、750°C–10 h で約 5% の析出量を示し、800°C–1000 h 時効材では約 8% となる。なお、

600°C および 650°C 10 h 時効では 0.05% 程度とわずかではあるが析出する。Cr の析出量は温度あるいは時間とともに増加するが、高温側あるいは高温・長時間側で飽和傾向を示す。次に析出量の多い元素は Fe であり、温度や時間とともに析出量は増加し 800°C 1000 h 時効で約 3% の析出量となる。しかし、750°C–10 h での Fe の析出量は約 0.1% であり、Cr に比べ初期の析出は少なく、Cr の場合のような温度あるいは時間に対する飽和傾向は認められない。Mo は最も析出量の少ない元素であるが、温度や時間とともに析出量は増加し 800°C–1000 h 時効で約 0.6% の析出量となる。Mo 析出の温度あるいは時間依存性は Cr と Fe の中間の傾向である。なお、700°C, 750°C, 800°C–1000 h 時効材から抽出した残渣の X 線回折により、いずれの時効条件においても  $\text{Cr}_2\text{N}$  と  $\sigma$  相を検出した。

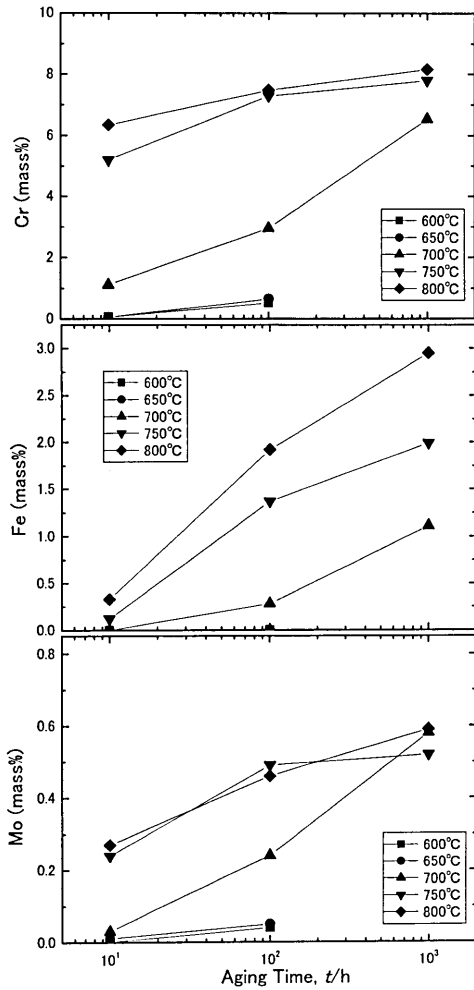


Fig. 5. Effect of aging on the amount of precipitated elements.

ラメラ状析出物が板状のCr<sub>2</sub>Nとマルテンサイトとの層状組織であり、またσ相近傍にもマルテンサイトが観察されることから、フェライトスコープによりマルテンサイト量を測定した。Fig. 6に示すようにマルテンサイトは700°C以上の時効で検出され、温度や時間とともに増加する。700°Cにおいては10h時効でのマルテンサイト量はわずかであるが、時間とともに増加し1000hで40%以上となる。温度の上昇にともなうマルテンサイト量の増加は著しく、750°Cおよび800°Cでは10h時効で30%程度生成する。750°Cよりも800°Cの方が時効初期にはマルテンサイト量が多いが、長時間側では750°Cの方が多くなる。このようなマルテンサイト量の時効温度や時間依存性は、ラメラ状析出物の挙動やFig. 5(a)に示したCrの析出挙動と対応している。

以上の調査結果から、本鋼の時効による組織変化は次のように考えることができる。低温側で観察された粒界腐食の原因は、残渣分析において少量ながらCrが検出されたことや、抽出レプリカ試料の電子顕微鏡観察において粒界にフィルム状の析出物が観察されたことから、Cr系の析出物によるCr欠乏層と考えられる。この析出物は本鋼のC

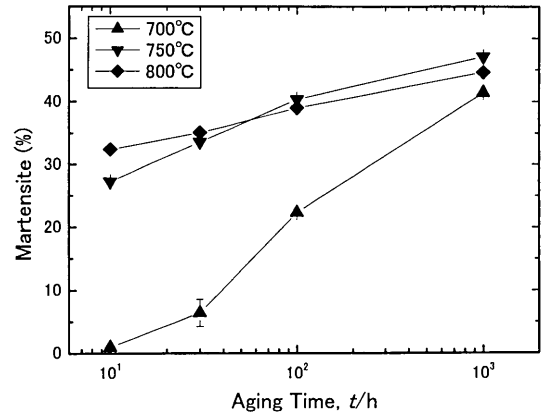


Fig. 6. Effect of aging on the amount of martensite.

およびN量を考慮するとCr窒化物と推定される。

ラメラ状析出物については、Cr<sub>2</sub>Nとオーステナイトとの層状組織とする報告があるが<sup>7,8,10,11</sup>、本研究の供試材はこれら文献の試料に比べNiやMn量が低いことに加え、N量が高い。このため本鋼ではCr<sub>2</sub>Nの析出量が多く、またσ相も析出するため、室温以下であったMs点がNやCrの固溶量減少により室温以上に上昇し、時効後の冷却中にマルテンサイト変態したと考えられる。一方、本研究の時効温度は小川等によるThermo-calc計算状態<sup>5</sup>)においてはCr<sub>2</sub>Nとオーステナイトとフェライトの共存領域にあるが、このフェライトに相当する部分が時効温度では準安定オーステナイトとして存在し、冷却中にマルテンサイト変態したと考えられる。マルテンサイト量はFig. 6に示したように時効温度や時間とともに増加するが、100h以上では800°Cよりも750°Cの方が多くなる。これは高温側ではσ相の析出が増加し、Cr<sub>2</sub>Nの析出量が減少するためと考えられる。すなわち、Cr<sub>2</sub>Nの析出の方がσ相よりもMs点の上昇作用が大きいため、σ相の析出が顕著になる800°Cの長時間側ではMs点が低くなる。なお、Ms点と合金成分との関係式としてマルテンサイト系ステンレス鋼<sup>12</sup>)および18Cr-8Ni系ステンレス鋼<sup>13</sup>)を対象とするものが提案されている。参考までに750°C 100h時効材の電解抽出残渣分析結果から求めた固溶元素量を基に算出したMs点は前者では-90°Cそして後者では-170°Cとなり、合金系により大きく異なる。いずれの計算結果も本鋼のマルテンサイトの生成を裏付けるものではないが、合金系の影響が大きいため高窒素系についてのMs点の計算式が必要と考えられる。

Cr<sub>2</sub>Nとσ相の析出挙動については、Cr<sub>2</sub>N中のFe量がわずかであること、およびCrとFeの析出量の時効条件依存性の相違から、σ相はCr<sub>2</sub>Nよりも高温・長時間側で析出が顕著になり、一方、Cr<sub>2</sub>Nは高温・長時間側では減少すると考えられる。電子顕微鏡観察および電解抽出残渣分析結果を基に作成した各析出物の時間・温度線(TTP)図をFig. 7に示す。Cr窒化物の粒界析出が最も速く、次いで

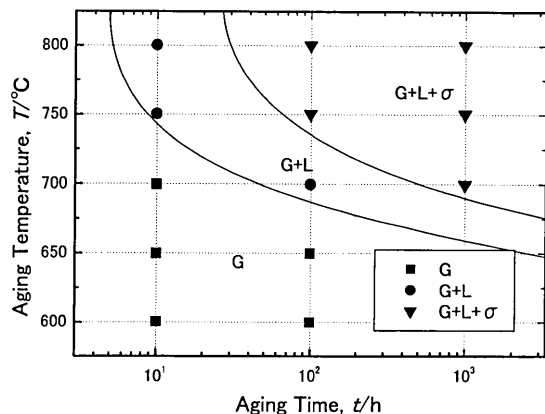


Fig. 7. Effect of aging time and temperature on precipitation behavior (G: grain boundary precipitates, L: lamellar precipitates).

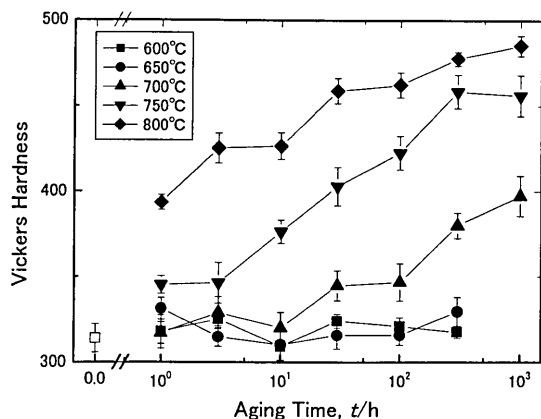


Fig. 8. Effect of aging on hardness.

Cr<sub>2</sub>Nとマルテンサイトから構成されるラメラ状析出物が析出し、σ相の析出が最も遅い。

### 3.2 機械的性質

硬度に及ぼす時効条件の影響を Fig. 8 に示す。時効温度 600°C および 650°C での硬度変化は小さく、700°C 以上で硬化が認められる。700°C では 30h より硬化が認められ、時間とともに硬度は上昇し 1000h で Hv400 となる。750°C では 1h で硬化が観察され、時間とともに硬度は増加するが、300h で飽和する傾向を示す。800°C では硬化はさらに速くなり、1h で Hv400 と著しい硬化を示し、時間とともに硬度は上昇するが、750°C の場合と異なり 1000h まで飽和傾向を示すことなく Hv500 近い値に到達する。

室温での引張試験における応力-ひずみ挙動に及ぼす時効の影響を Fig. 9 に示す。この図には微小ひずみ領域の応力-ひずみ挙動も併記した。溶体化処理材は既存のオーステナイト系ステンレス鋼の 2 倍以上の高い 0.2% 耐力を有するにもかかわらず、大きな一様伸びを示し SUS304 鋼等の既存鋼並の 60% 以上の高い破断伸びを示す。時効により強度は上昇し、延性は低下する。時効温度の上昇とともに 0.2% 耐力および引張強さは増加し、800°C では 0.2% 耐力 740 MPa、引張強さ 1564 MPa となる。破断伸びは時効温

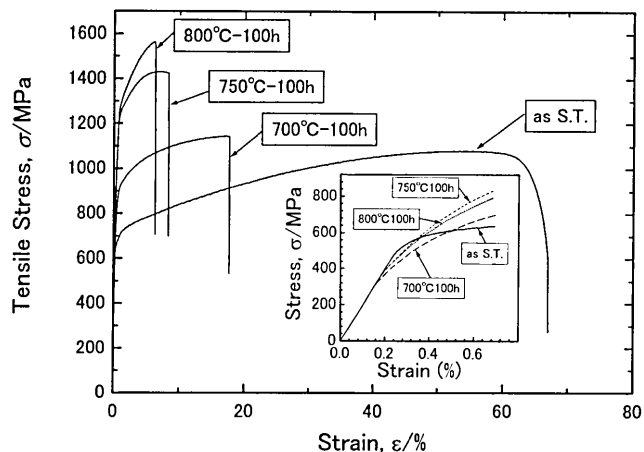


Fig. 9. Effect of aging on stress-strain behavior during tensile tests.

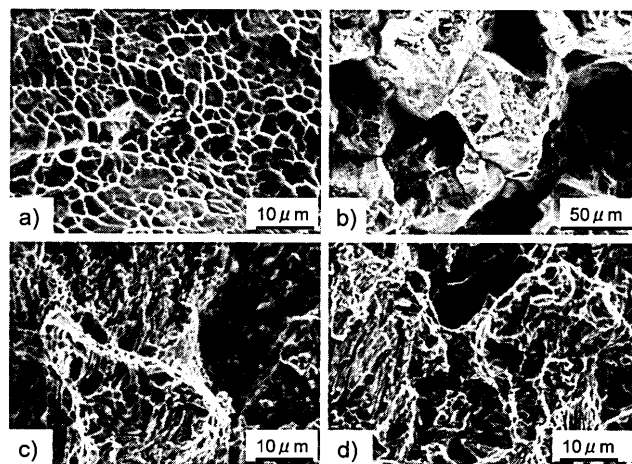


Fig. 10. SEM images of fractured surface of tensile specimens. (a) Solution treated, (b) aged at 700°C for 100h, (c) aged at 750°C for 100h, (d) aged at 800°C for 100h.

度の上昇とともに著しく低下し、750°C 以上では 10% 未満となる。加工硬化傾向は時効温度の上昇とともに増大し、この傾向は高温ほど顕著になるため、例えば 750°C 時効材は 800°C 時効材よりも 0.2% 耐力および一様伸びが大きいにもかかわらず引張強さは低い。破面の走査電子顕微鏡観察結果を Fig. 10 に示す。溶体化処理材のディンプル破面に対し 700°C 時効材はディンプルと粒界の混合破面であり、750°C ではラメラ状析出物や σ 相との関係をうかがわせる塑性変形の極めて小さな脆性的な破面となる。すなわち、時効による破断伸びの低下は、時効温度が低い場合は粒界析出物、高温時効ではラメラ状析出物や σ 相がそれぞれ原因と考えられる。

0°C におけるシャルピー衝撃試験結果を Table 2 に示す。700~800°C 時効により吸収エネルギーは著しく低下し、破壊様式も溶体化処理材の延性破壊から脆性破壊に変化する。走査型電子顕微鏡による破面観察により、時効によるシャルピー衝撃破面の変化は先に示した引張試験の場合と同じ傾向であることを確認した。

Table 2. Charpy impact properties at 0°C (aging time: 100 h).

Treatment	Solution treated	Aged at 700 °C	Aged at 750 °C	Aged at 800 °C
Absorbed energy	293 J	3 J	3 J	3 J
Shear fracture	100 %	0 %	0 %	0 %

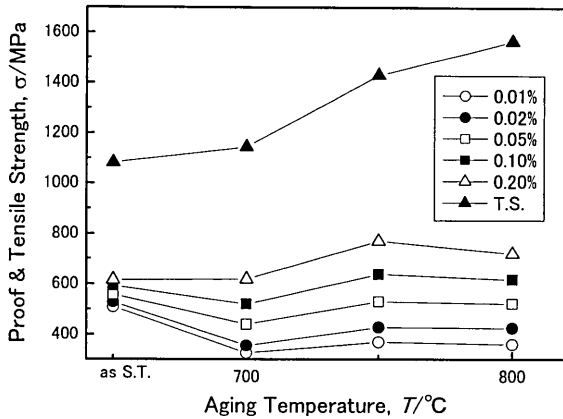


Fig. 11. Effect of aging temperature on proof and tensile strength after aging at 750°C for 100 h.

### 3.3 強度と組織との関係

引張試験により得られた0.01~0.20%耐力および引張強さに及ぼす時効温度の影響をFig.11に示す。最小のひずみ量となる0.01%耐力は時効により顕著に低下し、最も低下の大きい700°C時効では溶体化処理材の2/3程度となる。このような傾向はひずみ量の増加とともに小さくなり、700°C時効では0.2%耐力、750°Cおよび800°Cでは0.1%耐力で溶体化材を上回る。いずれのひずみ量においても耐力は700°C時効が最も低く、750°C時効が最高値を示し、この傾向はひずみ量の増加とともに大きくなる。このような時効による微小ひずみ領域の耐力低下の原因としてはCr<sub>2</sub>Nやσ相の析出により生じたマルテンサイト変態にともなう膨張に起因する内部応力の影響が考えられる<sup>14)</sup>。一方、引張強さは時効温度の上昇とともに増加し800°C時効が最高値となる。これは、Fig. 9に示した応力-ひずみ挙動から明らかなように、時効温度の上昇とともに加工硬化傾向が著しく増大するため、一様伸びは大きく低下するにもかかわらず、引張強さは増加したと考えられる。

このような強度特性の変化は時効によるCr<sub>2</sub>Nやσ相の析出およびマルテンサイトの生成と関係すると考えられる。さらに引張試験においては加工誘起マルテンサイトの影響も考慮する必要がある。引張試験後の試験片平行部のマルテンサイト量は700°C時効材では変化が認められなかったが、750°Cおよび800°Cでは試験前に比べそれぞれ3%と7%増加した。引張試験後のマルテンサイト量と強度との関係をFig.12に示す。強度としては、時効処理により大きく変化する加工硬化領域幅の影響を除くため、最小の破断伸びとなる800°C時効材の最大応力を示す伸び5%に

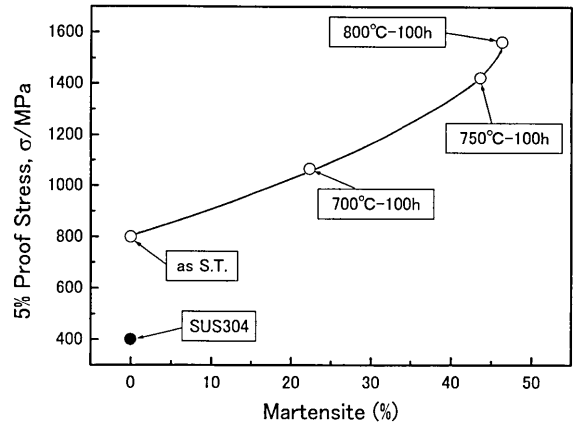


Fig. 12. Relation between 5% proof stress and the amount of martensite.

おける各時効材の応力値(5%耐力)を用いた。また、750°C時効材のマルテンサイト量は加工誘起変量は塑性ひずみ量に比例するとして補正した値を用いた。なお、図中に比較のため溶体化処理したSUS304鋼のデータを併記した。強度はマルテンサイト量の増加とともに上昇するが、高マルテンサイト側での強度上昇率が大きくなる傾向を示す。SUS304鋼と溶体化処理材の強度差が本鋼のNによる固溶強化と考えられる。700°C時効により約22%のマルテンサイトが生成し、Cr<sub>2</sub>Nとともにラメラ状組織を形成する。Cr<sub>2</sub>Nの析出により固溶N量は約1/2に減少するにもかかわらず強度が上昇することから、ラメラ状析出物による強化作用が大きいことがうかがえる。時効温度の上昇とともにマルテンサイトは800°Cまで増加し、強度も上昇する。このような時効温度の上昇にともなう強度の増加は、固溶Nよりも強化作用の強いラメラ状析出物の増加が主因と考えられる。さらに750°C以上では硬質σ相の増加やCr<sub>2</sub>Nの減少にともなう固溶Nの増加によりマルテンサイトの強度が増加するため強度上昇傾向が強くなると考えられる。

### 4. 結言

1%N-23%Cr-4%Ni-2%Mo系オーステナイトステンレス鋼の組織および機械的性質に及ぼす時効の影響を600~800°Cで最長1000hの範囲で調査し、以下の知見を得た。

(1) 時効による組織変化は、低温あるいは短時間時効では粒界析出にとどまるが、高温あるいは長時間時効ではラメラ状の析出物が粒内に生じ、さらに高温長時間側では塊状の析出物が生成する。粒界析出物はCr窒化物、ラメラ状析出物は板状のCr<sub>2</sub>Nとマルテンサイトの積層組織、塊状析出物はσ相である。なお、マルテンサイトはラメラ状析出物の他にσ相の近傍にも生成し、700~800°C-1000h時効で40~50%に達する。

(2) 時効硬化は700°C以上で生じ、温度の上昇とともに

に硬度は増加し、800°C 1000 hでHv500近い値に達する。引張強度特性の時効による増加傾向は耐力よりも引張強さの方が大きい。引張破断延性およびシャルピー衝撃靱性は時効により大きく低下する。

(3) 時効による強度上昇と延性・靱性の低下はラメラ状析出物の量と相関し、また、 $\sigma$ 相およびその近傍に生成するマルテンサイトは機械的性質のこのような変化をさらに拡大する。

#### 文 献

- 1) F.B.Pickering: Proc. Int. Conf on High Nitrogen Steels, Lille, France, (1988), 10.
- 2) H.J.Grabke: *ISIJ Int.*, **36** (1996), 777.
- 3) Y.Katada, S.Sagara, Y.Kobayashi and T.Kodama: *Mater. Manuf. Proc.*, **19** (2004), 19.
- 4) M.Ogawa, K.Hiraoka, Y.Katada, M.Sagara, S.Tsukamoto and C.Shiga: *Q. J. Jpn. Weld. Soc.*, **20** (2002), 106.
- 5) M.Ogawa, K.Hiraoka, Y.Katada, M.Sagara and S.Tsukamoto: *ISIJ Int.*, **42** (2002), 1391.
- 6) H.Chandra, P.J.Uggowitzer and M.O.Speidel: *Scr. Metall.*, **21** (1987), 513.
- 7) J.W.Simmons: *Metall. Mater. Trans. A*, **26A** (1995), 2085.
- 8) I.Woo, T.Horinouchi and Y.Kikuchi: *Tetsu-to-Hagané*, **88** (2002), 29.
- 9) T.Tanaka, M.Kikuchi and R.Tanaka: *J. Jpn. Inst. Met.*, **41** (1977), 1145.
- 10) D.B.Rayaprolu and A.Hendry: *Mater. Sci. Technol.*, **4** (1988), 136.
- 11) M.Kikuchi, M.Kajihara and S.Choi: *Mater. Sci. Eng.*, **A146** (1991), 131.
- 12) F.B.Pickering: *Physical Metallurgy and the Design of Steels*, Appl. Sci. Publ. London, (1978), 231.
- 13) G.H.Eicherman and F.C.Hull: *Trans. Am. Soc. Met.*, **45** (1953), 77.
- 14) F.B.Pickering: *Int. Met. Rev.*, (1976), 1.