論 説

含窒素オーステナイト系ステンレス鋼の 冷間加工材における時効挙動

磯部 晋*, 岡部道生**

Aging Behavior of Cold Worked Austenitic Stainless Steels with Nitrogen

Susumu Isobe, Michio Okabe

Synopsis

Non-magnetic austenitic stainless steels with N were strengthened by micro addition of Nb and V, cold working and precipitation hardening hereafter. The strength of steels as solution treated are enhanced through solid solution strengthening by N and also through grain refining by Nb and V nitrides. During aging after cold working, the carbo-nitride, $M_{23}(C, N)_6$, precipitates intragranularly and increases strength, especially 0.2% proof stress. An alloy with 0.1C, 18Cr, 12Ni, 0.1V, 0.25N shows the tensile strength of 200kgf/mm² up and the permeability under 1.01 after 80% cold working and aging for 1h at 500°C.

1. 結 言

近年、各種の含窒素(N)オーステナイト系ステンレス鋼が、高強度・高耐食材料として実用化されている。これらの鋼種では、Nによる固溶強化とNb等の添加による結晶粒微細化により強度を得ており、その強化機構については従来から広く研究されている^{1)~4)}。しかし、これに冷間加工を施しても、17-7PH等のセミオーステナイト系析出硬化型ステンレス鋼や高Cの構造用鋼の強度には達せず、より強度の高い含Nステンレス鋼が要求されている。

含Nステンレス鋼を更に強化する方法として時効処理が考えられる。Nを添加していない通常のステンレス鋼の時効処理については、鋭敏化処理に関連した数多くの研究がある^{5)~8)}。木内らによれば⁹⁾、冷間加工を施したステンレス鋼を低温で時効すると、固溶化処理材では粒界に析出する $M_{23}C_6$ が粒内に微細析出し、粒界腐食感受性が低下する。この析出形態の変化は、冷間加工によってもたらされたものである。低温の時効処理は、比較的C量の多いバネ用ステンレス鋼においては強化に積極的に利用され、ブルーイング処理としてバネ限界値の上昇に役立っている^{10),11)}。含Nステンレス鋼では、固溶化処理材の鋭敏化の研究はあるものの、冷間加工材の時効処理に関する研究はほとんどない。析出挙動については、クリープ変形により導入された転位上への $M_{23}(C, N)_6$

昭和60年3月18日 受付

*大同特殊鋼㈱中央研究所

**大同特殊鋼㈱中央研究所, 工博

やNbCrNの優先析出が観察されているだけである。そこで本研究では、含Nオーステナイトステンレス鋼において、冷間加工材の時効硬化挙動を調査し、炭窒化物の粒内微細析出による強度上昇を検討することにした。

一方、オーステナイト系ステンレス鋼は、非磁性鋼としても多く用いられる。しかし、強度を上昇させるために冷間加工を施すと、加工誘起マルテンサイトが生成し、透磁率が上昇する。NはC同様加工誘起マルテンサイトを抑制する作用が強い^{(13),(14)}。従って含Nステンレス鋼は、冷間加工による透磁率の上昇が少ない、高強度の非磁性鋼に適している。そこで本研究では、高強度化の検討に加え、冷間加工材の透磁率に及ぼすNの影響を調査することにした。更に、これらの知見に基づき非磁性高強度ステンレス鋼を試作し、特性を調査した。

2. 供試材及び実験方法

2.1 供 試 材

Table 1 に供試材の化学組成を示す。供試材は、代表的なステンレス鋼である18Cr-10Ni鋼(A

鋼)を基本組成にして、N, Nb, Vを変化させた。B鋼は、N添加の影響を調べるためのN単独添加鋼である。

供試材は、真空誘導炉を用い50kg鋼塊に溶製した後、直径10mmの棒状に鍛造・圧延した。これに、1050℃WCの固溶化処理を施し、線引により最大80%の減面率の冷間加工を加えた後、300~700℃、1hの時効を行ない、試験に供した。

2.2 主な実験方法

- ・機械的性質：常温引張試験及びビッカース硬さ測定(荷重1kgf)を実施した。
- ・ミクロ組織観察：10%シュウ酸により電解腐食した試料を観察し、結晶粒度を測定した。さらに、抽出レプリカ法による透過電子顕微鏡観察を行い炭窒化物を調査した。
- ・析出物の同定：10%塩酸-メタノールにより析出物を電解抽出し、X線回折により同定した。電解抽出は、電流密度20mA/cm²で行い、溶液を遠心分離後、0.1μmのメッシュのフィルターにより吸引ろ過して残渣を回収した。X線回折は、Co K_α線を用いて出力70kV×40mAで測定した。

Table 1 Chemical composition of steels. (wt%)

Steel	C	Si	Mn	Ni	Cr	Nb	V	N
A	0.05	0.51	2.06	9.89	18.22	—	—	—
B	0.05	0.50	2.06	10.23	18.23	0.02	—	0.17
C	0.05	0.52	2.09	9.92	18.48	0.05	—	0.11
D	0.05	0.47	2.20	9.97	18.70	0.05	—	0.19
E	0.05	0.53	2.12	9.98	18.54	0.10	—	0.12
F	0.05	0.61	2.08	9.96	18.46	0.10	—	0.20
G	0.05	0.40	2.15	9.98	18.49	0.26	—	0.09
H	0.05	0.62	2.14	10.00	18.50	0.28	—	0.21
I	0.05	0.58	2.14	10.05	18.85	0.04	—	0.29
J	0.05	0.56	2.06	9.97	18.51	—	0.10	0.19
K	0.05	0.58	2.09	10.02	18.59	—	0.19	0.20
L	0.05	0.55	2.05	10.03	18.59	—	0.28	0.20
M	0.05	0.51	2.06	9.95	18.48	0.10	0.02	0.09
N	0.05	0.51	2.08	10.01	18.51	0.10	0.04	0.09
O	0.06	0.50	2.07	9.95	18.44	0.10	0.10	0.08

・透磁率：直径5 mm,長さ5 mmの試料を用いて振動試料型磁力計法により,外部磁界100 Oeで測定した。

3. 実験結果及び考察

3.1 結晶粒径に及ぼす固溶化处理温度の影響

オーステナイト系ステンレス鋼の強度は,結晶粒径に大きく依存するため,結晶粒径に及ぼす固溶化处理温度の影響を調査した。Fig. 1にV添加鋼を1000~1200℃,1hの固溶化处理をした時の結晶粒径の変化を示す。またFig. 2は,固溶化处理状態で残存している未固溶炭窒化物の面積率を測定した例である。ただし,面積率は抽出レプリカ観察により求めたため,過大に評価した値となっている。結晶粒は,固溶化处理温度の上昇に伴い急激に粗大化し,逆に面積率は大きく減少する。すなわち,未固溶炭窒化物が粒界移動の障害となつて粒成長を抑制していることがわかる。この結果より,結晶粒が粗大化せず,炭窒化物が比較的固溶する1050℃,1hを固溶化处理条件として選定した。

Fig. 3に,1050℃,1hの固溶化处理を施した時の結晶粒径とNb, Vの添加量との関係を示す。NbとVとを比べると,結晶粒成長抑制効果はNbの方が若干大きいことがわかる。第2相がある時の結晶粒成長に関する古典的な扱いによれ

ば¹⁵⁾,結晶粒径(D)は,第2相の粒径(d)に比例し,体積率(f)に反比例する。すなわち $D \propto d/f$ である。いま, f が添加量(at%)に比例す

Fig. 2. Areal fraction of retained precipitates after solution treatment.

Fig. 1. Effect of solution treated temperature on recrystallized grain diameter of V containing steels.

Fig. 3. Effect of Nb and V contents on grain diameter.

ると考えると、NbとVの効果の差は、 d の相違すなわち分散状態の違いによるものと推察される。

3.2 固溶化処理材の室温引張特性

Fig. 4に固溶化処理材の室温引張特性を示す。0.2%耐力、引張強さ共にほぼ直線的に上昇し、Nによる固溶強化が大きいことを示している。基本鋼(●印)及びN単独添加鋼(○印)は直線より低い。これは、前述のNb、Vによる結晶粒微細化が生じていないためである。このNによる固溶強化と細粒強化の2因子を回帰分析により分離した。0.2%耐力(PS)と引張強さ(TS)にHall-Petch型の式を仮定すると次式となる。

$$0.2\%PS(\text{kgf/mm}^2) = 10.4 + 75.3N + 2.33D^{-\frac{1}{2}} \quad \dots\dots(1)$$

$$TS(\text{kgf/mm}^2) = 46.9 + 63.5N + 2.46D^{-\frac{1}{2}} \quad \dots\dots(2)$$

ここで、NはN含有量(wt%)、Dは結晶粒径(mm)である。本研究で得られたNの固溶強化の係数は、Pickering等の50.3(PS)、86.4(TS)という値¹⁶⁾とほぼ一致している。

3.3 冷間加工材の時効硬化挙動

(1) 時効硬化挙動

0.2N-0.19V鋼に減面率40%の冷間加工を施し、1h時効した時の硬化曲線をFig. 5と6に示

Fig. 4. Effect of nitrogen content on tensile properties.

す。500～600℃に硬化のピークが認められる。硬さと引張強さの上昇が比較的少ないのに対し、0.2%耐力の上昇は著しい。また時効による絞りの変化は少なく、延性は劣化しない。Fig. 7は、基本鋼、N単独添加鋼及びNb添加鋼の時効硬化曲線である。含N鋼は、Nb添加の有無によらずFig. 6のV添加鋼と同様の顕著な強度上昇を示すが、N無添加の基本鋼は、強度上昇が少ない。すなわち、時効硬化は、Nb、Vによらず主にN添加により生ずる。

Photo 1は、V添加鋼の時効によるミクロ組織の変化を示している。600℃までは線引ままの組織

Fig. 5. Age hardening curve of 0.19V-0.2N steel. Specimens were cold drawn 40% and aged for 1hr.

Fig. 6. Effect of aging temperature on tensile properties of 0.19V-0.2N steel. Specimens were cold drawn 40%.

Fig. 7. Comparison of age hardening curves. Steel A: base, B: 0.17N, F: 0.1Nb-0.2N

と差がないが、700°Cにおいては、すべり線及び粒界が強く腐食され、炭窒化物の析出がかなり生じている。硬度が大きく低下する800°Cになると、粒内で再結晶が起こり始めていることがわかる。以下では、粒界析出が起らず最高強度が得られる500°C、1hを時効条件に選び実験を行なった。

(2) 冷間加工の影響

Fig. 8は、時効硬化に及ぼす冷間加工の影響を表わす一例である。時効硬化は冷間加工を加えて初めて生じることがわかる。引張強さの上昇量は、減面率の増大に伴い単調に増加する。0.2%耐力の上昇量は、減面率が低い場合には、減面率と共に増加する。しかし、減面率が高くなり、線引状態の耐力が急に上昇すると時効による増加量は飽和するようになる。これは、強加工により生成した

N: 0.20, V: 0.28

Photo. 1. Microstructure of aged specimen of 0.19V-0.2N steel.

Fig. 8. Effect of cold reduction on age hardening.

Fig. 10. Effect of nitrogen content on tensile strength of aged specimens.

Fig. 9. Effect of nitrogen content on 0.2% proof stress of aged specimens.

加工誘起マルテンサイトの影響と考えられる。

(3) N 含有量の影響

Fig. 9 及び 10 に時効材の0.2%耐力と引張強さに及ぼす N 含有量の影響を示す。Fig. 11 には、時効による強度の上昇分をプロットした。強度上昇は N 含有量と共に増加し、0.2wt% 以上で飽和する傾向を示す。耐力は著しく上昇し、引張強さの上昇分の2倍以上である。

含 N ステンレス鋼の時効硬化挙動の特徴は列挙すると、①冷間加工が加わって初めて生ずるこ

Fig. 11. Increases in 0.2% proof stress and tensile strength due to age treatment.

と、② Nb, V によらず N の添加により顕著になること、③引張強さに比べ0.2%耐力の上昇が大きいことにある。これらの結果は、含 N ステンレス鋼の時効硬化が主に冷間加工によって多量に導入された転位上への炭窒化物の微細析出により生ずるものであることを示唆している。そこで X 線回折及び抽出レプリカ観察による析出物の同定を試みた。

(4) 析出物の同定

Table 2 に固溶化処理材及び500℃時効材より電解抽出した残渣の X 線回折結果を示す。固溶化処理状態においては、Nb 添加鋼で Nb Cr N 相が同定された。この Nb Cr N は、Jack らが Z 相と名付けた相で¹⁷⁾、他の Nb 添加含 N ステンレス鋼

においても認められている¹²⁾。V 添加鋼の固溶化処理状態の残渣より得られた回折パターンは、予想した VN, V₂N, VC などのパターンとは異なるもので、Cr₂VC₂に類似していた。しかし一致しない回折線もあり、断定できない。時効処理状態においては、固溶化処理材の析出物に加えて、回折強度は小さいが M₂₃C₆型の析出物が認められた。この析出物は時効中に析出し、M₂₃(C, N)₆の形になっているものと思われる。

Photo. 2 に600℃時効材の抽出レプリカの透過電顕写真を示す。500℃時効材も観察したが試料の作製が困難であったので、若干過時効で析出物が大きい600℃時効材を観察した。すべり面に沿って析出したものと思われる微細な析出物が列状に分

Table 2 X-ray diffraction data for extracted residues. Interplanar spacing d(A), relative intensity I/I₁.

	0.10Nb—0.20N		0.19V—0.20N		NbCrN Tetrag.	Nb(C, N) Cubic	Cr ₂ VC ₂ Orth.	Cr ₂₃ C ₆ Cubic
	ST	ST-WD-AG	ST	ST-WD-AG				
1	2.831 28	2.821 27			2.80 8			
2			2.767 32	2.765 32				
3		2.648 5		2.676 11				2.66 30
4	2.550 9	2.544 12	2.562 100	2.560 100		2.58 100	2.554 80	
5	2.470 53	2.462 97		2.485 5	2.461 25			
6	2.358 100	2.349 100		2.352 5	2.344 55		2.326 60	2.37 50
7			2.240 20	2.241 8		2.23 80	2.208 20	
8		2.195 50	2.194 23	2.193 6				2.17 50
9	2.158 59	2.152 50		2.162 5	2.144 40		2.159 80	
10			2.118 27	2.123 26			2.106 50	
11			2.085 50	2.085 11			2.081 100	
12				2.060 5			2.020 80	2.05 100
13	1.917 15	1.912 15			1.913 18			
14		1.890 4						1.88 50
15	1.848 10	1.843 18			1.847 15			
16		1.797 3	1.804 4	1.827 4				1.80 50
17			1.792 2	1.787 2				1.78 40
18	1.620 15	1.618 15	1.633 23	1.629 19		1.618 40	1.580 50	1.61 30
19	1.521 10	1.519 7			1.518 35			
20	1.474 6	1.472 8	1.496 23	1.496 26	1.478 18			1.49 5

Photo. 2. Transmission electron micrographs of extracted replicas of the specimens aged for 1h at 600°C.

Fig. 12. Electron diffraction pattern of the precipitates observed in extracted replica of 0.1Nb-0.2N steel.

布している。Nb添加鋼のこのような析出物より採取した電子線回折リングをFig. 12に示す。図中に示したように回折リングより求まる面間隔は $M_{23}C_6$ と一致していた。

以上の結果は、Nb, Vの炭窒化物が固溶化処理時に結晶粒成長を抑制し、 $M_{23}(C, N)_6$ 型の炭窒化物が時効により粒内微細析出して強度を上昇させることを裏付けるものと考ええる。

3.4 透磁率に及ぼすNの影響と非磁性鋼の合金設計

オーステナイト系ステンレス鋼は、冷間加工により加工誘起マルテンサイトが生成し、透磁率が上昇する。この透磁率の上昇を抑え、非磁性を確保するためにはMd点を低くし、加工誘起マルテ

ンサイトの生成を抑制する必要がある。NはこのMd点を下げるのに極めて有効な元素である。Fig. 13に冷間加工材の透磁率とN含有量との関係を示す。N含有量の増加に伴い透磁率が低下している。0.05C-18Cr-10Ni系でも0.2wt%以上のNを添加すれば、減面率40%の冷間加工を加えても、透磁率を1.01以下に維持できることがわかる。しかし、Nの添加量は製造性等から考えて0.3wt%程度が限界であり、高減面率の加工を加える場合にはN添加のみでは加工誘起マルテンサイトの生成が抑制できない。この場合には成分の調整が必要となる。そこで従来鋼のデータも加えて成分バランスを検討した。

Fig. 14は、オーステナイトの安定性を表わす指

標として野原らの提案している Md_{30} の成分による回帰式¹⁴⁾をパラメータ P として用い、各減面率毎に透磁率をプロットしたものである。透磁率は、

Fig. 13. Effect of nitrogen content on magnetic permeability of cold drawn specimens.

Fig. 14. Magnetic permeability versus parameter P . P indicates Md_{30} temperature calculated from the experimental equation proposed by Nohara et al.¹⁴⁾

パラメータ P により比較的良好に整理でき、 P が低くなるに従い透磁率も低くなることからわかる。これより一定の透磁率を与える減面率と P の値を求め、 $P = A \exp(-B\epsilon)$ の形の式で回帰した。ここで、 ϵ は減面率から求まる塑性歪である。強度等の要請から冷間加工により塑性歪を与える時、必要な透磁率を確保するには、次の不等式を満足するように成分を調整すればよい。

$$\mu \leq 1.01 \text{ の時 } P \leq 227 \exp(-0.565\epsilon) \quad (3)$$

$$\mu \leq 1.10 \text{ の時 } P \leq 254 \exp(-0.239\epsilon) \quad (4)$$

ここで、

$$P = 824 - 462(C+N) - 9.2Si - 8.1Mn - 13.7Cr - 20(Ni+Cu) - 18.5Mo - 68Nb \quad (\text{各元素共 wt \%})$$

$$\epsilon = \ln(A_0/A)$$

A_0 , A はそれぞれ加工前後の断面積

3.5 高強度非磁性ステンレス鋼の開発

これまでの知見に基づき、引張強さが 200kgf/mm²以上、透磁率 1.01 以下の非磁性高強度ステンレス鋼を設計・試作した。このような含 N ステンレス鋼は、非磁性で高強度かつ耐食性が要求される電子機器部品や、マイクロシャフト類、ステンレスバネなどの用途に適用できる。

Table 3 に供試材の化学組成を示す。C, N は固溶強化と時効硬化を考え、Cr は耐食性を、V は結晶粒の微細化を考えて設定した。引張強さを 200 kgf/mm²とするための減面率を 80% と仮定すると、 $\mu \leq 1.01$ を満たすために必要な Ni 量は (3) 式より求め、 $Ni \geq 11 \text{ wt\%}$ となる。従って、試作材の Ni 量は成分の変動等と考え 12wt% とした。

Fig. 15 に試作材の機械的性質と透磁率を示す。80% の減面率まで線引き、500°C, 1h の時効を施した試作材は、200kgf/mm²以上の引張強さを有すると共に透磁率は 1.01 以下を維持している。これは開発目標を満足するものであり、非磁性鋼の合金設計を確認するものである。

Table 3 Chemical composition of non-magnetic high strength stainless steel. (wt %)

C	Si	Mn	Ni	Cr	V	N
0.09	0.29	1.39	12.21	18.15	0.07	0.23

Fig. 15. Tensile properties and magnetic permeability of non-magnetic high strength stainless steel.

4. 結 言

含N オーステナイト系ステンレス鋼の高強度化を計るために、冷間加工を施した0.05C-18Cr-10Ni系ステンレス鋼において時効硬化挙動に及ぼすN, Nb, Vの影響を調査した。

同時に冷間加工による透磁率の上昇を抑制するため透磁率に及ぼす冷間加工量と合金組成の関係を検討した。その結果、冷間加工後時効することにより引張強さ200kgf/mm²以上、透磁率1.01以下の高強度非磁性ステンレス鋼を開発した。本研究で得られた結果は以下の通りである。

(1) Nb または V を添加すると固溶化処理時に炭窒化物により結晶粒成長が抑制され、細粒となる。この炭窒化物はNb添加鋼ではNb-Cr-N相であり、V添加鋼ではCr₂VC₂相に類似した相であった。

(2) 固溶化処理状態の室温強度は、Nの固溶強化とNb, Vによる細粒化により大きく上昇し、次式で表わされる。

$$0.2\%PS(\text{kgf/mm}^2) = 10.4 + 75.3N + 2.33D^{-\frac{1}{2}}$$

$$TS(\text{kgf/mm}^2) = 46.9 + 63.5N + 2.46D^{-\frac{1}{2}}$$

ここでNはN含有量(wt%), Dは結晶粒径(mm)

である。

(3) 含Nステンレス鋼を冷間加工後時効すると、M₂₃(C, N)₆型の炭窒化物が粒内微細析出して硬化を生ずる。1時間時効では、500~600℃で最高強度に達し、特に0.2%耐力の上昇が著しい。この時効硬化は、主にNによるものでNb, Vは硬化にはほとんど寄与しない。更に硬化は冷間加工歪の導入により初めて生じる。

(4) Nはオーステナイトを安定にし、加工誘起マルテンサイトの生成を抑制して、冷間加工材の透磁率を大きく低下させる。冷間加工材の透磁率は、組成からMd₃₀を求める実験式を指標にすると良く整理でき、次の不等式を満たすように合金組成を設定すればよい。

$$\mu \leq 1.01 \text{ の場合 } P \leq 227 \exp(-0.565\epsilon)$$

$$\mu \leq 1.01 \text{ の場合 } P \leq 245 \exp(-0.239\epsilon)$$

ここで、

$$P = 824 - 462(C+N) - 9.2Si - 8.1Mn - 13.7Cr - 29(Ni+Cu) - 18.5Mo - 68Nb$$

$$\epsilon = \ln(A_0/A)$$

A₀ : 冷間加工前の断面積

A : 冷間加工後の断面積

(5) 上記知見に基づき、0.1C-18Cr-12Ni-0.1V-0.25N鋼を試作した。減面率80%の冷間加工後、500℃, 1h時効することにより、引張強さ200kgf/mm²以上、透磁率1.01以下の非磁性高強度ステンレス鋼が得られた。

(文 献)

- 1) K.J. Irvine, D.T. Llewellyn and F.B. Pickering : J. Iron Steel Inst., **199** (1961), 153
- 2) K.J. Irvine, T. Gladman and F.B. Pickering : J. Iron Steel Inst., **207** (1969), 1017
- 3) B. Holmes and D.J. Dyson : J. Iron Steel Inst., **208** (1970), 469
- 4) J. Nutting : J. Iron Steel Inst., **207** (1969), 872
- 5) H.F. Ebling and M.A. Scheil : ASTM STP No. 369 (1965), 275
- 6) C.S. Tedmon et al. : Corrosion, **27** (1971), 104
- 7) R. Stickler and A. Vinckier : Trans. ASM, **54** (1961), 362
- 8) A. Joshi and D.F. Stein : Corrosion, **28**

- (1972), 321
- 9) 木内清, 近藤達男, 鉄と鋼, **70** (1984), 112
- 10) ステンレス鋼便覧(長谷川正義編): (1973), 479, [日刊工業新聞社]
- 11) 森本一郎, 鈴木敏之, 土方政行: 日本金属学会誌, **30** (1966), 346
- 12) 榎木義淳, 吉川州彦, 寺西洋志: 学振123委研究報告, **24** (1983), 261
- 13) T. Angel: J. Iron Steel Inst., **177** (1954), 165
- 14) 野原清彦, 小野寛, 大橋延夫: 鉄と鋼, **63** (1977), 212
- 15) C. Zener: Private Communication, See C. S. Smith: Trans AIME, **175** (1948), 15
- 16) F.B. Pickering: "Physical Metallurgy and Design of Steels", (1978), 231 [Applied Science Publisher]
- 17) D.H. Jack and K.H. Jack: J. Iron Steel Inst., **210** (1972), 790