

高窒素粉末ステンレス鋼の機械的性質と耐食性

仮屋 哲朗*1・池田 裕樹*1・磯本 辰郎*2

Mechanical Properties and Corrosion Resistance of PM High Nitrogen Stainless Steel
Tetsuro Kariya, Hiroki Ikeda and Tatsuro Isomoto

Synopsis: High nitrogen stainless steels (HNSS) were produced through powder metallurgy (PM) route by hot extrusion, using nitrided stainless steel powders which had the original chemical compositions corresponding to TP410 and TP316L. Low pressure nitriding was given to powders put in a can, which was followed by encapsulation. The capsules were successfully hot extruded to straight bars by the Ugine-Sejourne method. An alternative experiment was conducted to study the characteristics of low pressure nitriding along with the production of HNSS. Consequently, it was found that nitrogen contents of martensitic and austenitic stainless steels could be controlled by the Sieverts' law up to the nitrogen contents for precipitation of Cr nitrides. The consolidated TP410 with nitrogen content of 0.34% showed better mechanical properties and corrosion resistance than conventionally produced TP410, while austenitic TP316L with nitrogen content of 0.56% including Cr nitrides exhibited poor pitting corrosion resistance. It was, however, demonstrated that excellent corrosion resistance could be achieved by employing solution temperatures higher than the conventional ones.

Key words: high nitrogen stainless steel; stainless steel; nitriding; nitrogen; powder metallurgy; hot extrusion.

1. 緒言

鉄鋼材料への窒素の添加は、一般に常温から高温における強度および耐局部腐食性を向上させるとされ、高窒素鋼の開発に関する研究はますます盛んになってきている^{1,2)}。ステンレス鋼の高窒素化においては、通常の大気溶解材では、Cr系で1500ppm程度、Cr-Ni系で2500ppm程度が限界である。そのため、さらなる特性の向上を狙って、さらに多くの窒素を添加する手法として、粉末冶金法を用いた開発が近年注目されている。

Bernsらは^{3,4)}、粉末冶金法によるマルテンサイト系高窒素鋼の製造について報告し、これらの材料が優れた耐食性と耐摩耗性を有することを示している。また、粉末冶金法による高窒素鋼の製造方法として、窒化処理と固化成形法の様々な組合せによる製造法が提案されてきており、窒化法としては、窒素とアンモニアを使用するガス窒化法、固化成形法としては、HIP、熱間プレス、および熱間押出などが一般に挙げられる。こうした製造方法の中で、低圧窒化処理と熱間押出を組合わせた製造方法は、窒化処理時間が短く、また押出時の大きなせん断ひずみによって均一で微細な結晶粒が得られるという利点から、工業的な製造プ

ロセスとして優れていると考えられる。

そこで、本研究では、低圧窒化処理したステンレス鋼粉末を用いて、熱間押出による高窒素ステンレス鋼の製造を試み、機械的性質および耐食性について調査し、さらに高窒素ステンレス鋼の工業的な製造方法としての適用性についても評価した。また、高窒素ステンレス鋼の製造にともない、基礎実験により、低圧窒化特性についても調査した。

2. 実験方法

2・1 供試材

TP410およびTP316L鋼塊を真空誘導炉中でそれぞれ溶解し、高圧の窒素ガスを用いてアトマイズ法により粉末化し、さらに粒径500 μ m以下に分級したものを供試材とした。Table 1に、上記粉末、およびそれらを窒化し実際に熱間押出により固化成形したPM410N、PM316LNの化学成分、またそれらの比較材として用いたTP410、TP316LおよびX65Cr13溶製材の化学成分を示す。

2・2 低圧窒化特性

固化成形用粉末の窒化に先立ち、ステンレス鋼粉末の低圧窒化特性を調べるために、基礎実験を行った。Table 1に示したTP410およびTP316L粉末を、圧力 6.7×10^{-6} MPaの真

*1 技術研究所 高合金鋼研究グループ

*2 技術研究所 高合金鋼研究グループ, 工博

Table 1. Chemical compositions of atomized powders, consolidated and conventional materials. (mass%, N: ppm)

Grade	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	N* ¹	N* ²	Process
PM410N	0.130	0.33	0.47	0.032	0.012	0.30	11.70	0.11	3400	434	PM
TP410	0.128	0.33	0.56	0.031	0.011	0.28	11.56	0.10	332	—	Conventional
X65Cr13	0.695	0.30	0.65	0.030	0.010	0.11	13.24	0.10	219	—	Conventional
PM316LN	0.019	0.84	1.29	0.016	0.016	12.55	17.45	2.10	5600	467	PM
TP316L	0.019	0.28	1.27	0.038	0.013	12.06	16.20	2.01	322	—	Conventional

*1) Consolidated powder material

*2) Nitrogen content of powder before nitriding

空中において1050℃に加熱し粉末表面を活性化した後、分圧 $8\sim 88\times 10^{-3}$ MPaの窒素ガスを1~120min導入し窒化処理を行った。得られた窒化粉末の窒素含有量を不活性ガス搬送融解熱伝導度法により測定し、窒素含有量に与える窒素分圧と処理時間の影響について調査した。上記の試験に加えて、押出材内の粉末の窒素含有量分布の均一性を調べるため、片側を閉じた直径30mm、長さ300mmの管にTP410、TP316L粉末をそれぞれ充填し、工業用窒化炉を用いて、温度1050℃、 N_2 分圧 86×10^{-3} MPaの条件において窒化処理を行った。

2・3 熱間押出による製造

片側を溶接によって閉じた直径150mm、長さ400mmの軟鋼性のカプセルにTP410、TP316Lの粉末をそれぞれ充填し、0.4~0.6%の窒素量を狙って、1050℃における低圧窒化処理を工業用窒化炉において行った。その後、真空脱気し、溶接によってシールし押出用の丸ビレットを作製した。作製したビレットを、1150℃-2h加熱し、水平式2000t押出プレスを用いて、直径50mmの丸棒に押し出し、表面に残存する軟鋼を機械加工によって除去した。こうして得られた高窒素のPM410NおよびPM316LNに、適切な条件の熱処理を行い、機械的特性試験および耐食性試験を行った。

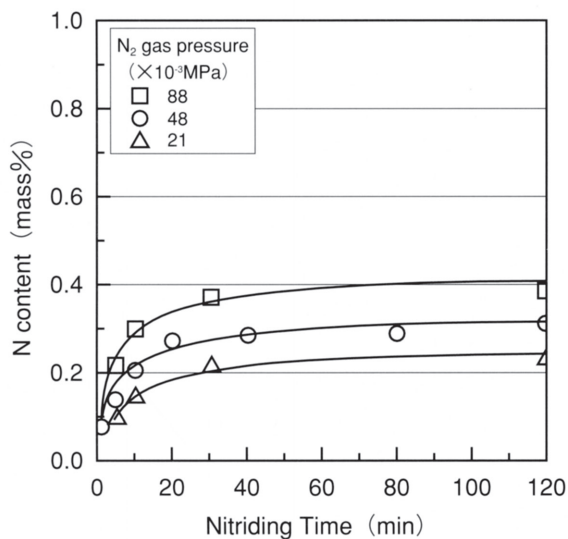


Fig. 1. Effect of nitriding time and pressure at 1050°C on N content of TP410 powder.

2・4 機械的特性試験および耐食性試験

機械的特性の評価を、ゲージ部直径5mmの試験片を用いた引張試験、5R-Cノッチ試験片を用いたシャルピー衝撃試験、および硬さ測定により行った。耐食性の評価には、PM410Nに対しては25℃の6%NaCl+0.5% H_2O_2 溶液中における孔食試験、PM316LNに対しては、25℃および35℃の $FeCl_3$ 溶液中⁵⁾における孔食試験を行った。

3. 実験結果および考察

3・1 低圧窒化特性

合金中に吸収される窒素量は、合金組成、窒化温度・時間・圧力に依存すること⁶⁾はよく知られている。Fig.1に、TP410に関する吸収窒素量と、窒素分圧および窒化時間との関係についての試験結果を示す。鋼中の窒素量は、窒素分圧(P_{N_2})が高くなるにつれて増大し、窒化時間に対して、初期では窒素量の増加が見られるが、時間の経過とともに窒素量は一定値に近づき、マトリックス中の窒素量と P_{N_2} が平衡に達すると考えられる。

一方、TP316Lにおいては、Fig.2に示すように、 P_{N_2} が $8\sim 35\times 10^{-3}$ MPaの場合、TP410と同様に時間の経過とともに

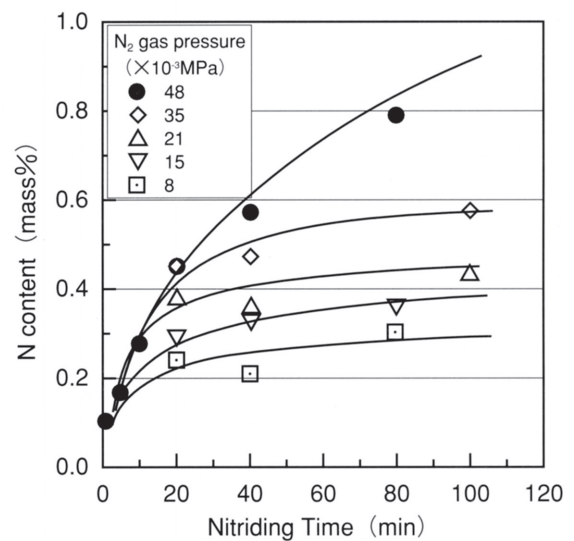


Fig. 2. Effect of nitriding time and pressure at 1050°C on N content of TP316L powder.

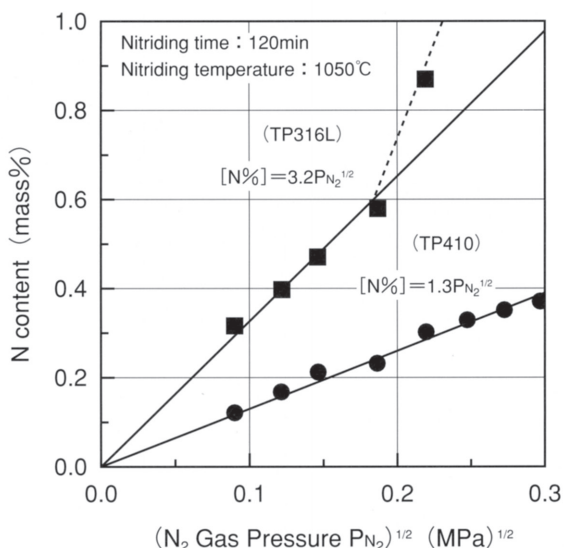


Fig. 3. Relationship between N content of TP410 and TP316L and N_2 pressure of nitriding.

ない、鋼中の窒素量は一定値に近づくが、 P_{N_2} が 48×10^{-3} MPaの場合、窒化時間の経過にともない、窒素含有量は増え続ける。

Fig.3に窒化温度1050°C、窒化時間120minにおけるTP410およびTP316Lの窒素含有量と P_{N_2} との関係を示す。TP410の窒素含有量は P_{N_2} と比例関係にある。よって、 P_{N_2} が1気圧 ($P_{N_2}^{1/2}=0.32$) 未満の低圧の場合、TP410中の窒素は、オーステナイト相中に固溶した状態で存在し、Sievertsの法則に従って、 $[N\%]=1.3(P_{N_2}^{1/2})$ という関係に基づき、窒素ガスと平衡状態にあると考えられる。

一方、TP316Lについては、 P_{N_2} が 40×10^{-3} MPa ($P_{N_2}^{1/2}=0.20$) 以下では、窒素含有量は、TP410の場合と同様にSievertsの法則に従い、 $[N\%]=3.2(P_{N_2}^{1/2})$ という関係に

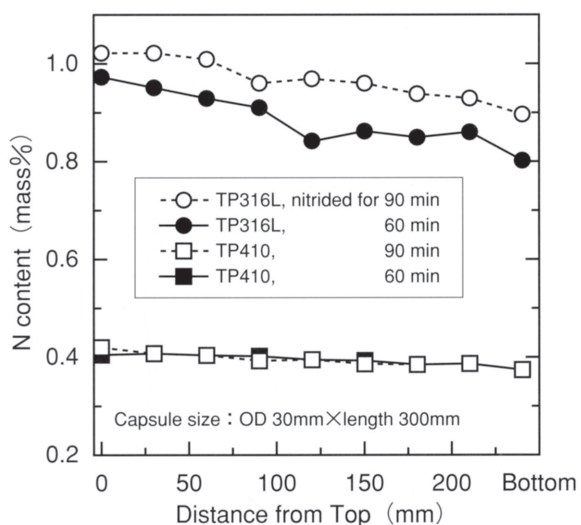


Fig. 4. Distribution of N content of TP410 and TP316L powder nitrided in capsules.

あるが、上記 P_{N_2} 以上の場合、窒素含有量は P_{N_2} に比例せず、さらに増加するというTP410とは異なる窒化特性を示す。この窒化特性の違いは、Cr量やNi量によって影響されるCr窒化物の析出傾向によるものと推測される^{7,8,9)}。

片側を溶接により閉じたカプセル内にTP410およびTP316L粉末をそれぞれ充填し、工業用窒化炉を用いて窒化処理を行い、カプセルの底から最上部にいたる窒素含有量分布について調査した結果をFig.4に示す。TP410の場合、最上部から底部にかけて、窒素含有量の減少がわずかにあるが、各分析位置において大きな違いはみられない。また、窒化時間の違いによる影響もほとんどなく、60min、90minにおいてともに約4000ppm程度である。

これに対し、TP316Lの場合、窒素含有量の分布はTP410よりも高いレベルであるが、カプセルの底部に近づくにつれて10%程度の減少が認められる。また窒化時間が90minの場合、60minの場合に比べて、窒素含有量は増加しており、TP410の場合とは異なる。これらの結果は、Fig.1、Fig.2、Fig.3に示した試験結果と一致する。

3・2 窒化粉末および固化成形材のミクロ組織

Fig.5にTP410およびTP316L粉末の1050°Cにおける低圧窒化後のミクロ組織を示す。TP316L窒化粉末には、結晶粒界および粒内にCr窒化物の析出がみられるが、TP410窒化粉末には析出物は観察されない。また、TP316Lの数百 μ m程度の大きめの窒化粉末では、粉末の表面近傍にのみ窒化物がみられる。そして、これらの窒化粉末を用いて、特に疵の発生等もなく熱間押出による高窒素鋼の製造に成功し、工業的な製造プロセスとしての適用性を確認できた。またTable 1に示したように、窒素含有量は、PM410Nで0.34%、PM316LNで0.56%である。

Fig.6に980°C焼入れ、150°C焼戻し後のPM410Nのミクロ組織を、X65Cr13の溶製材と比較して示す。PM410Nには、X65Cr13溶製材に見られるような縞状模様はなく、均一なミクロ組織を示す。この違いは、粉末を使用する場合、アトマイズによる急冷凝固のため、成分偏析を最小限に抑えることができるという粉末冶金法の利点によるものである。

Fig.7にPM316LNの1100°Cおよび1250°Cでの固溶化熱処理後のSEM写真を示す。粉末の状態では、表面近傍に形成

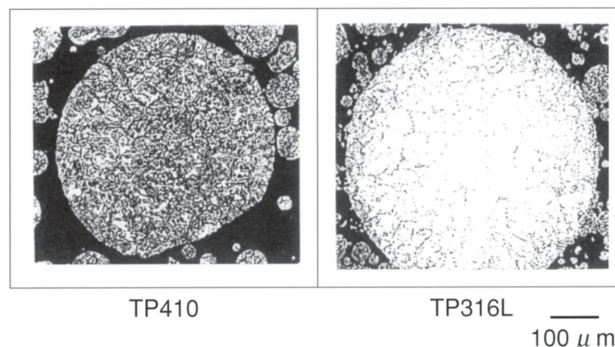


Fig. 5. Microstructures of TP410 and TP316L large powder nitrided at 86×10^{-3} MPa and 1050°C for 90 min.

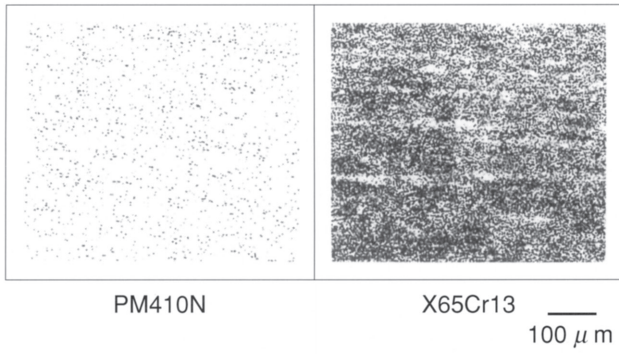


Fig. 6. Microstructures of PM410N and conventionally produced X65Cr13 oil quenched at 980°C and tempered at 150°C.

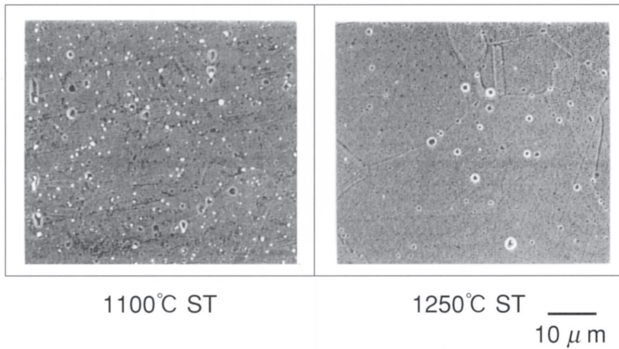


Fig. 7. SEM photographs showing microstructures of consolidated PM316LN solution treated (ST) at 1100 and 1250°C.

しやすいCr窒化物は、固化成形後の1100°C固溶化熱処理材においては、均一に分散しており、さらに高い温度で固溶化熱処理を行った場合、これらの窒化物はマトリックス中に溶け込んでほとんどみられなくなる。固溶化温度による影響をさらに調査した結果、Cr窒化物の完全に溶け込む温

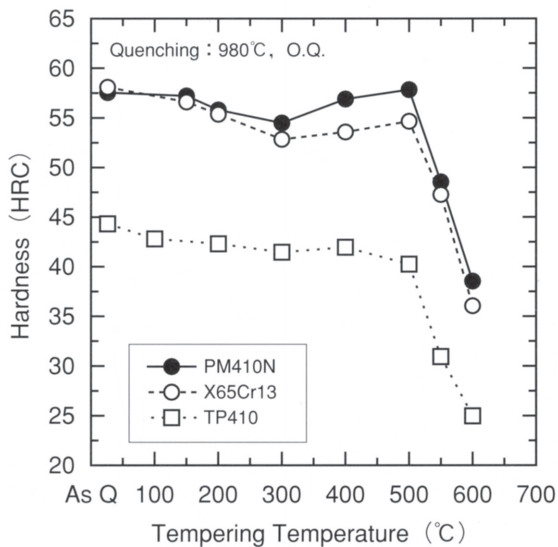


Fig. 8. Effect of tempering temperature on hardness of PM410N, conventionally produced TP410 and X65Cr13 stainless steels. Tempering: Tempering temperature (°C)-1h, A.C.

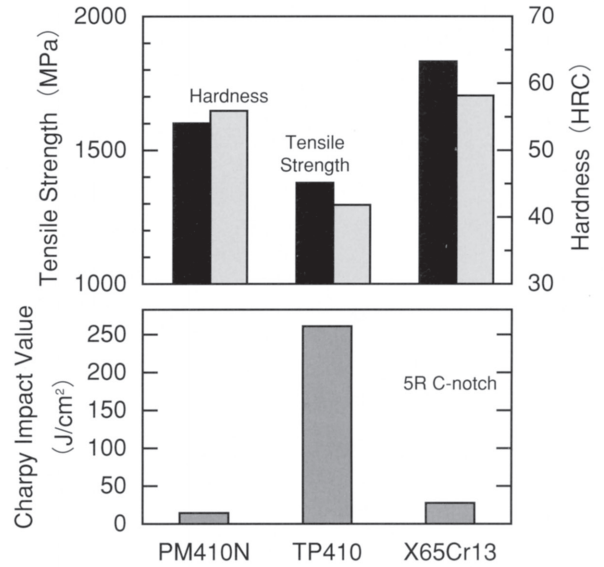


Fig. 9. Tensile Strength, hardness and Charpy impact values of PM410N and conventionally produced TP410 and X65Cr13.

度は、1150°C~1200°C程度であった。

3・3 機械的性質および耐食性

3・3・1 PM410N

Fig.8に、PM410Nの焼戻温度と硬さの関係を、TP410およびX65Cr13と比較して示す。PM410Nは、各焼戻し温度においてTP410よりも高い硬さを示す。また、焼戻し温度400~500°C付近におけるPM410Nの硬さの上昇は、X65Cr13に比べて顕著であり、これはCr窒化物の微細析出によるものと考えられる。

Fig.9にPM410Nの150°C焼戻材の引張強度、硬さ、シャルピー衝撃値を、TP410およびX65Cr13と比較して示す。TP410への窒素の添加により、PM410Nは、衝撃特性は劣化するが、引張強度は著しく向上する。Fig.10にPM410N

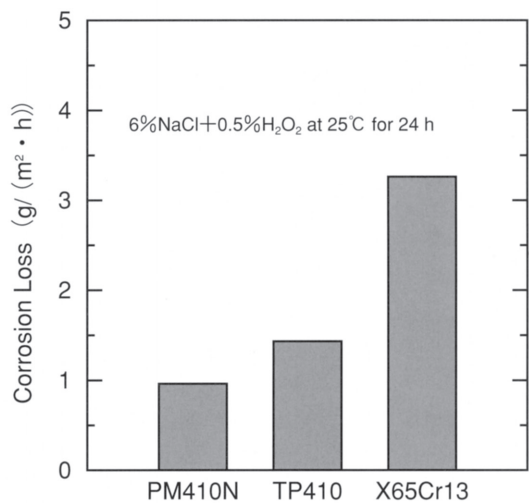


Fig. 10. Pitting corrosion test results of PM410N, conventionally produced TP410 and X65Cr13 stainless steels. (Quenched at 980°C and tempered at 150°C)

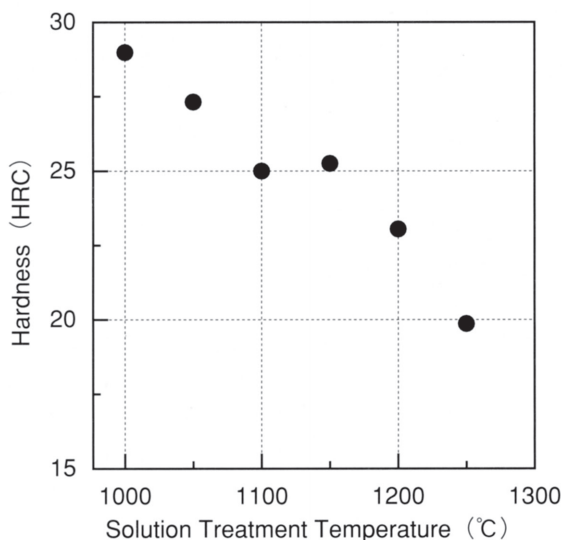


Fig. 11. Effect of solution treatments temperature on hardness of PM316LN.

の150℃焼戻材の腐食試験結果を示す。PM410Nは、TP410およびX65Cr13に比べて優れた耐食性を示す。以上より、TP410へのCの添加が、X65Cr13にみられるように、強度は高めるが耐食性を劣化させるのに対し、Nの添加は強度も耐食性も向上させることが分かった。

3・3・2 PM316LN

PM316LNおよびTP316Lの1100℃固溶化熱処理材の引張強度は、ここには示していないがそれぞれ930MPa、550MPaであり、TP316Lへの0.5%のN添加は引張強度を大きく向上させる。

Fig.11にPM316LNの硬さと固溶化熱処理温度の関係について示す。PM316LNの硬さは、固溶化熱処理温度の上昇にともなって直線的に低下するが、TP316Lの硬さが各試験温度付近で、75HRB程度であるのに比べると、PM316LNは20HRC以上と高いレベルにある。

Fig.12に孔食試験結果を示す。PM316LNの耐孔食性は、1100℃の固溶化処理の場合には、TP316Lよりも劣化するが、1250℃の場合には極めて良好となる。これは、Fig.7に示したように、熱処理温度の上昇によって、Cr窒化物が固溶し、マトリックス中の固溶Cr量が増加し、またCr窒化物とマトリックスとの間のガルバニック腐食反応が減少するためと考えられる。以上より、N量に応じた適切な固溶化熱処理温度の適用により、PM316LNの強度および耐食性は、ともにTP316Lに比べて優れたものとなることが明らかとなった。

4. 結言

- 1) 粉末冶金法を用いた低圧窒化処理と熱間押出の組み合わせは、高強度、高耐食性を有する高窒素ステンレス鋼

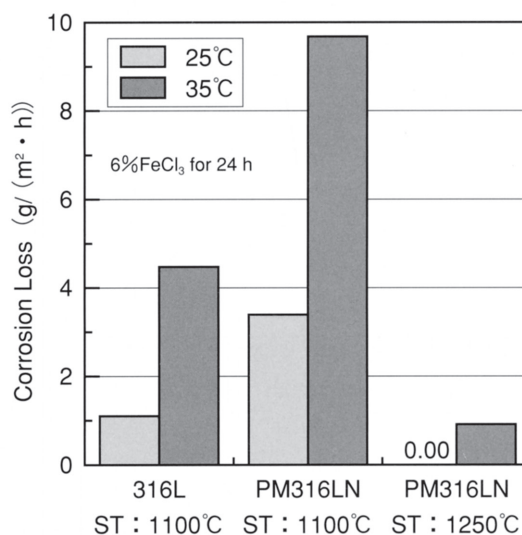


Fig. 12. Pitting corrosion test results of TP316L and PM316LN solution treated (ST) at 1100 and 1250°C.

の工業的な製造方法として適している。

- 2) アトマイズされたステンレス鋼粉末の低圧窒化処理における窒素含有量は、Sievertsの法則に従い、以下に示す関係式によりコントロールできる。

$$TP410 : [N\%] = 1.3(P_{N_2}^{1/2}) (P_{N_2} < 90 \times 10^{-3} \text{MPa})$$

$$TP316L : [N\%] = 3.2(P_{N_2}^{1/2}) (P_{N_2} < 40 \times 10^{-3} \text{MPa})$$

- 3) TP410への窒素の添加は、強度、耐食性をともに向上させ、窒素量0.34%のPM410Nは、X65Cr13に比べて良好な耐食性を示す。
- 4) 窒素量に応じた適切な固溶化熱処理温度の適用により、PM316LNの強度および耐食性はTP316Lに比べて優れたものとなる。

文 献

- 1) Special Issue on High Nitrogen Steel : ISIJ Int., 36 (1996), 7.
- 2) 5th Int.Conf. on High Nitrogen Steels, Abstracts, HNS, Stockholm, (1998)
- 3) H.Berns and W.Trojahn : ASTM STP 1195, (1993), 149.
- 4) H.Berns and G.Wang : Proc.1993 Powder Metallurgy World Congress, Part 1, Kyoto, (1993), 513.
- 5) Japan Industrial Standard G 0578,(1998)
- 6) A.Sieverts : Z.Physik.Chem.,183 (1938), 19.
- 7) 盛 利貞, 新名恭三, 一瀬英爾, 諸岡 明 : 日本金属学会誌, 27 (1963) 2, 49.
- 8) V.Ragharan : Phase Diagrams of Ternary Iron Alloys, Part 1,Indian Inst.of Technol.,New Delhi, (1987)
- 9) K.Frisk and M. Hillert : International Conference of HNS, HNS, (1989),1.