ノート

窒素含有マルテンサイト系ステンレス鋼の耐食性評価

三浦　一真*　中津山　國雄**

Evaluation of Corrosion Resistance on Nitrogen Content Martensite Stainless Steel

MIURA Kazuma* and NAKATSUYAMA Kunio **

1. 緒　　言

クロム（Cr）の含有率が 11～18mass%（以後，%）で炭素（C）を多く含み，熱処理（焼入れ）でマルテンサイト組織になることで硬くなるマルテンサイト系ステンレス鋼は，サブゼロ処理や焼戻しによって，高い強度と耐摩耗性が付与され，一定の耐食性を有することから，刃物・工具をはじめ，タービンブレード，軸受，ブレーキディスク，フランジ，バルブなど機械・輸送機械分野等，幅広い分野に用いられているが，塩分を含む湿潤等腐食環境で使用した場合は，孔食等の局部腐食の発生が懸念されることから，市場からは耐食性改善に対する要求が出ている。

我々は以前からステンレス鋼の特性を改善するための添加元素として，炭素，ニッケル（Ni），マンガン（Mn）と同じ強力なオーステナイト安定化元素である窒素（N）に注目し，クロムが 20%以上の高 Cr 系ステンレス鋼を中心に各種ステンレス鋼を窒素ガス雰囲気で熱処理してステンレス鋼中に窒素を固溶させるプロセス（固相窒素吸収処理，以後，窒素吸収処理と表記）の研究を行っている[1)]。

ステンレス鋼の添加元素に広く用いられる希少金属と異なり，気体である窒素は資源的制約がなく安定供給可能である。

また，ステンレス鋼の局部腐食である孔食を防止する元素のひとつであり，孔食指数における係数は耐孔食性に効果がある希少金属のモリブデン（Mo）の 3 倍以上であり，窒素が添加されたステンレス鋼は耐食性に優れた性質を有することが報告されている[2)]。さらに，炭素と同じ侵入型固溶元素であり，固溶強化による硬さの向上も期待される。

そこで，今回はマルテンサイト系ステンレス鋼のうち，市場に最も広く用いられている代表鋼種である 13Cr 系ステンレス鋼と呼ばれる SUS420J2 を対象に熱処理（焼入れ）に窒素吸収処理を適用して窒素添加を行った。本報では耐食性評価結果について報告する。

2.　実験方法

2.1　窒素吸収処理

用いた素材はマルテンサイト系ステンレス鋼の代表鋼種である SUS420J2 である。この素材の化学成分を表 1 に示す。サンプルは板厚 0.8mm の板材で寸法は 30×50mm である。

窒素吸収処理は（株）中津山熱処理の真空熱処理炉を用いて行った。脱脂・真空洗浄したサンプルを脱ガス処理を施した炉内に設置し，窒素大気圧雰囲気にて処理を行った。窒素吸収処理温度は SUS420J2 の標準の焼入れ温度と同じ 1050℃（一部 1070℃）とした。

保持時間は 4h を中心に 1～8h とし，所定の保持時間に到達して窒素吸収処理の終了と同時に窒素ガスを炉内に導入，270kPa の窒素加圧雰囲気でサンプルを冷却し，室温まで低下させた後にサンプルを取り出した。

窒素吸収処理後はサブゼロ処理を経て，145℃で 2h の焼戻しを行った。

なお，比較のために窒素を添加しない条件と

*　素材応用技術支援センター
**　（株）中津山熱処理

表 1　SUS420J2 の化学成分

化学組成（mass%）						
C	Si	Mn	P	S	Cr	Fe
0.30	0.46	0.60	0.024	0.006	12.36	Bal.

して，アルゴン（Ar）雰囲気で処理を行った。

処理後のステンレス鋼板材の窒素分析は蛍光 X 線分析装置（S8 TIGER 4kW，ブルカー･エイエックスエス（株）製）を用いた検量線法によって行った。

また，板材をサンプリングして，樹脂包埋後，鏡面研磨を行い，研磨面をカリング I 液（蒸留水，エチルアルコール，塩酸各 33ml，塩化銅（Ⅱ）1.5 g）を用いてエッチングを行い，エッチング面を金属顕微鏡（BX53 MRF-S(D)．オリンパス（株）製）を用いて観察するとともに，ビッカース硬さを測定（装置：MVK-G2，（株）ミツトヨ製）した。

2.2　耐食性評価

一連の熱処理プロセスを行ったサンプル（板材）の耐食性は， JIS G 0577:2014『ステンレス鋼の孔食電位測定方法』に準拠した孔食電位測定試験と JIS Z 2371 に準拠した塩水噴霧試験とによって評価した。

孔食電位測定は試験溶液を 5.5%（質量分率）塩化ナトリウム溶液とした JIS G 0577-A 法とし，電気化学測定システム（HZ-5000（北斗電工（株）製）を用いて測定した。溶液温度は 30℃とした。孔食電位測定試験に使用した装置を図 1 に示す。

塩水噴霧試験（装置：CASS-90 型，スガ試験機（株）製）は連続で 24h 行い，噴霧後のサンプルを目視し，さび発生の有無を判定した。

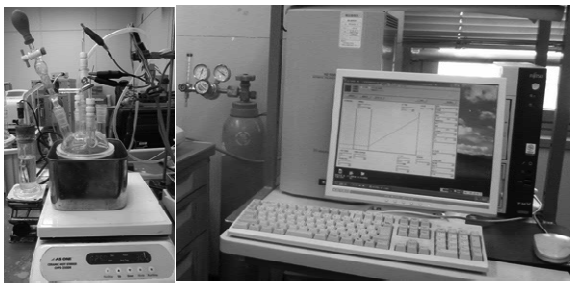

図 1　孔食電位測定装置

3.　結果および考察

図 2 に 1050℃，4h で処理した窒素未添加の Ar 処理(a)および窒素吸収処理(b)したサンプル断面の金属組織写真を示す。Ar 処理(a)，窒素吸収処理(b)ともマルテンサイト組織を示す。両者を比較すると，(b)の組織が(a)に比べ，より針状を呈しているものの，不明な点も多く継続して組織解析を行う予定である。

窒素吸収処理では，0.3%の窒素を含有している（Ar 処理は 0.03%）。マイクロビッカース硬度計にて硬さを測定したところ，Ar 処理は 620HV（ロックウェル硬さ換算で 54HRC）に対し，窒素吸収処理したものは 740HV（ロックウェル硬さ換算で 62HRC）と高くなり，窒素が添加されることで非常に硬い組織になることが明らかとなった。

図 3 に孔食電位測定結果を示す。試験開始時に示される自然浸漬電位（腐食電位）から電位掃引速度 20 mV/min で電位を上げた時のサンプルの電流値を測定して得られるアノード分極曲線を示す。自然浸漬電位から電位を上げると，まもなく電位の変化にかかわらず電流値が一定になる不動態域に入る。さらに電位を上げていくと，ある電位で急激に電流値が高くなる。

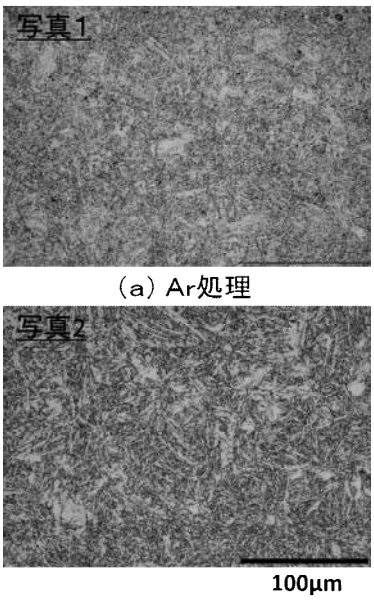

図 2　サンプル断面の金属組織写真

これは電極面（試験面）が局部的に激しく溶け出して食孔が形成されるために起こるものであり，この電流値が立ち上がる際の電位が孔食電位であり，アノード分極曲線において，電流密度 100μA/cm^2 に対応する電位を孔食電位として求めた。窒素未処理のアルゴン雰囲気で処理した(a)は 0V をわずかに超えた 0.02V で孔食が発生した。窒素吸収処理によって素材に窒素が添加されると，図 3 のアノード分極曲線で示される電流値の立ち上がりの電位は貴な方向にシフトして 0.20V となり，局部腐食を示す孔食は発生しにくくなっている。

図 4 に窒素吸収処理時間と得られた孔食電位との関係を示す。●は処理温度が 1070℃，比較のため，窒素未添加の条件である Ar 処理した結果（図中の□）を合わせて示す。

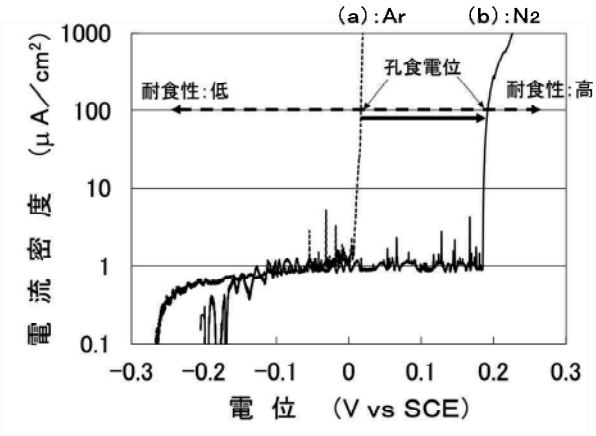

図 3　孔食電位測定結果

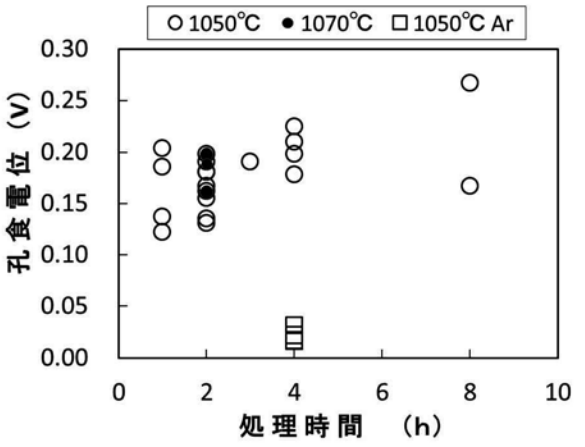

図 4　窒素吸収処理時間と孔食電位との関係

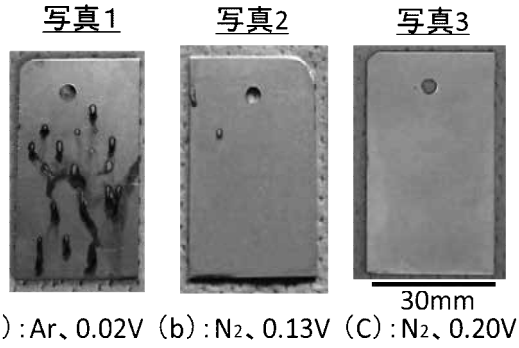

図 5　塩水噴霧試験後のサンプル

1h，2h の窒素吸収処理では孔食電位の値にややばらつきがみられるが，下限値は 1h で 0.12V，2h では 0.13V，平均値はおよそ 0.15V である。4h 以上の処理では全て 0.15V 以上であり，平均では 0.2V に迫る値を示すことから，窒素吸収処理によって，耐食性は大幅に向上した。

図 5 は 24h の塩水噴霧試験後のサンプルを示す。窒素未添加の Ar 処理(a)では全体にさびが発生している。1050℃，2h の窒素吸収処理した中で下限の孔食電位（0.13V）を示したもの(b)は，さびは加工穴や端面周辺にわずかにみられる程度であった。4h 処理した(c)ではさびは観察されなかった。

なお，孔食電位が 0.15V を超えるサンプルについては，塩水噴霧試験によるさびは発生していない。

孔食電位の測定及び塩水噴霧試験の結果から，窒素吸収処理によって，汎用マルテンサイト系ステンレス鋼である SUS420J2 の耐食性は大幅に改善することがわかった。

当センター測定データで，オーステナイト系ステンレス鋼の代表鋼種である SUS304 の孔食電位はおおよそ 0.2V，フェライト系ステンレス鋼の代表鋼種である SUS430 は 0.1V 強であり [3)]，本研究で得られた窒素含有ステンレス鋼の耐食性は，SUS430 と SUS304 の間で窒素吸収処理時間を長くすることで SUS304 に近い耐食性を有することがわかった。

窒素はステンレス鋼の局部腐食の孔食を防止

する元素のひとつであり，前述の孔食指数から，微量の添加で効果があると考えられる。窒素は不動態皮膜中に存在し，皮膜を強固にしているか，不動態皮膜との境界付近に濃化して存在，インヒビターとして，孔食発生を抑える役目があるなどいくつかのメカニズムが提案されている[4)]。今後，不動態皮膜を中心に表面及び深さプロファイルを詳細に分析して，窒素の効果について研究する必要があり，これについては今後の研究課題（テーマ）と考える。

4. 結　　言

(1) 本開発の窒素吸収処理技術によって，素材中に窒素が 0.3%添加される。硬さは 700 HV（60HRC）を超え，窒素未添加のものに比べ，約 20%高い。

(2) 耐食性を評価したところ，孔食電位は通常の焼入れを想定した Ar 処理の 0.02V から 0.20V に上昇した。 Ar 処理では 24h の塩水噴霧試験で噴霧面全域にさびが発生するが，窒素吸収処理でさびは低減し，孔食電位が 0.20V を示したものはさびは観察されなかったことによって，汎用マルテンサイト系ステンレス鋼である SUS420J2 の耐食性は窒素の添加で大幅に大幅に向上することが明らかになった。

参考文献

1) 三浦一真，林成実，中川昌幸，岡田英樹，中津山國雄，“窒素含有ステンレス鋼の耐孔食性に及ぼす微量元素の影響”，日本金属学会誌，Vol.79，No.7，2015，pp.376-383.

2) 三浦一真，“窒素含有ステンレス鋼”，金属，Vol.86，No.9，2016，pp.47-53.

3) 三浦一真，小林泰則，内藤隆之，“窒素吸収処理ステンレス鋼の開発”， 工業技術研究報告書，No.38，2009，pp.39-44.

4) 馬場晴雄，片田康行，木村秀夫，“オーステナイト系ステンレス鋼のすきま腐食と再不動態化に及ぼす窒素の影響”，日本金属学会誌，Vol.71，No.7，2007，pp.570-577.