ノート

ステンレス鋼の新規窒素吸収処理技術の研究

三浦　一真*　中津山　國雄**

Study on New Nitrogen Absorption Treatment Technology of Stainless Steels

MIURA Kazuma* and NAKATSUYAMA Kunio **

1. 緒　　言

我々はステンレス鋼の特性を改善するための添加元素として，カーボン(C)，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，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),2)]。

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(N)は資源的制約がなく安定供給可能である。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[3),4)]。ところが，窒素吸収処理は1000～1200℃の高温域で行われ[5)]，窒素吸収に長時間を有するため，量産性が低く，設備部材の寿命が短く，設備のメンテナンスに多額のコストを要している。

本研究は窒素吸収処理時間の短縮による生産性向上と設備メンテナンス間隔を伸ばす効果による処理コストの低減や金属組織の安定化を目的に，真空・窒素ガス置換及び炉内圧力ー温度制御並びに急冷技術を有する真空熱処理技術に新たに，窒素ガス加圧加熱による窒素吸収技術の研究を行った。

2. 実験方法

2.1 新規窒素吸収処理

窒素吸収処理に用いた素材は高 Cr フェライト系の Fe-22Cr-1Mo（SUS445J1 相当）で，大きさが 30mm×30mm，厚さ 1.5mm の板材である。

表１　窒素吸収処理に用いた素材の化学成分

鋼　種	化学組成（mass%）						
	C	Ni	Cr	Mo	Ti	Nb	Al
SUS445J1	0.01	0.12	22.2	1.04	0.18	0.19	0.11

素材の化学組成を表 1 に示す。

窒素吸収処理は（株）中津山熱処理所有の真空熱処理炉で行った。この炉は窒素吸収処理に関する研究開発専用炉であり，炉本体を改良して 0.2MPa（2 気圧）までのガス加圧を可能とした。

処理は，脱脂・洗浄したサンプルを炉内に設置し，真空排気後，加熱を開始，処理温度到達後，窒素ガスを導入し，0.2MPa の加圧窒素雰囲気で所定時間の処理を行った後，窒素ガスでサンプルを急冷し，室温でサンプルを取り出す要領で行った。窒素吸収処理温度はオーステナイト安定化領域内の 1200℃とし，処理時間は 0.17h から最長 8h まで行っている。

2.2 窒素吸収処理材の解析

処理サンプルの金属組織断面観察を行い，オーステナイトに変態した相の厚さを測定し，処理時間との関係を求めた。一部のサンプルについて，マイクロビッカース硬さ測定，蛍光 X 線（検量線法）による窒素の組成分析，走査型電子顕微鏡による組織観察を行った。

耐食性の評価は 4h 処理したサンプルについて，ステンレス鋼の耐孔食性評価試験である JIS G0577 に準拠した孔食電位測定試験， JIS G0578 準拠の塩化第二鉄腐食試験（試験温度 50℃）を実施した。また，全面腐食を評価す

*　素材応用技術支援センター
** 株式会社中津山熱処理

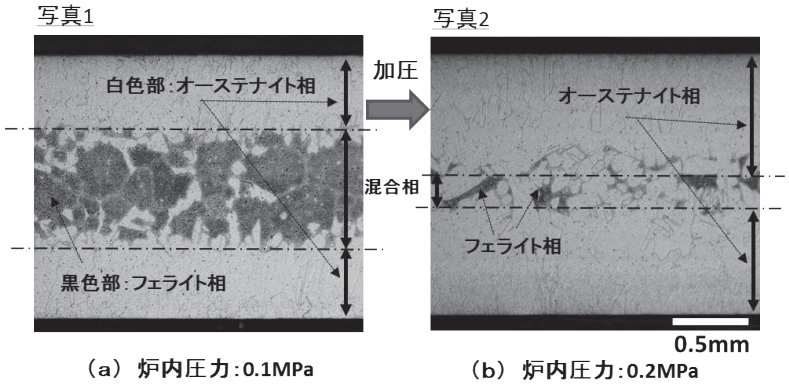

図 1　窒素吸収処理後の金属組織断面観察結果
（処理温度 1200℃，時間 4h）

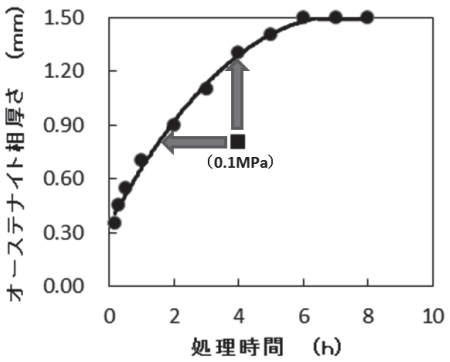

図 2 処理時間とオーステナイト相厚さとの関係（炉内圧力 0.2MPa）

る 5% H_2SO_4 溶液の JIS G0579 準拠のアノード分極特性試験を行った。

3. 結果と考察

図 1 に窒素吸収処理後の金属組織断面観察結果を示す。処理条件はいずれも 1200℃，4h で，(a)は炉内窒素ガス圧力を大気圧の 0.1MPa，(b)は 0.2MPa に加圧して処理を行った結果を示す。

1200℃で窒素吸収処理を行うと，表面から窒素が吸収され，金属組織はフェライト相からオーステナイト相に相変態していく。写真の白色部が相変態したオーステナイト相であり，黒色部が未変態のフェライト相である。ガス圧力が 0.1MPa の場合は表面から 0.4mm ずつ，合計で 0.8mm がオーステナイト相に変態している。一方，中心付近の 0.7mm の領域はフェライト相が多く残り，オーステナイト相が散見される混合相となっている。炉内圧力を 0.2MPa に加圧して処理を行った場合，フェライト相は著しく減少した。オーステナイト相が厚くなり，フェライト相は中央付近の 0.2mm にわずかに残っているだけとなり，窒素ガス加圧によってオーステナイト化が促進されることが明らかになった。硬さと窒素含有率は 0.1MPa 処理で 325HV・1.02%，0.2MPa 処理では 320HV・1.13%であり，従来の結果を踏襲している [1]。

窒素吸収処理時間とオーステナイト相厚さとの関係を表すグラフを図 2 に示す。なお，この場合のオーステナイト相はフェライト相を含まない完全オーステナイト相をいう。また，図 2 は炉内圧力 0.2MPa の結果であるが，比較のために一部 0.1MPa のデータを含む。図 1 の(b)の炉内圧力 0.2MPa で 4h 処理を行った場合では，混合相はオーステナイトが主体となっているが，フェライト相を少しでも含む場合はオーステナイト相から除外している。グラフから処理時間 4h の場合，炉内窒素ガス圧力を 0.1MPa（図中の■）から 0.2MPa に加圧することで，上矢印に示すようにオーステナイト相が厚くなり，オーステナイト化が促進される。また，左矢印に示すように，0.2MPa の 2h 弱の処理が 0.1MPa の 4h 処理に相当する。したがって，0.1MPa と同じ金属組織であれば，処理時間が 50%以上短縮できることから，生産性の向上により処理コストが低減できる。なお，時間短縮よりも炉の耐久性を優先する場合はオーステナイト安定領域内の範囲で 1200℃より温度を下げての処理は可能と考える。

ガス圧力を 0.2MPa に上げて処理した場合の耐食性を確認する目的で，1200℃・4h で窒素吸収処理したサンプル（板材）について，耐局部腐食を評価する孔食電位の測定（A 法:1mol/L 塩化ナトリウム溶液）と塩化第二鉄腐食試験，耐全面腐食性を評価する強酸性雰囲気のアノード分極試験を実施した。試験結果の一例として，図 3 に孔食電位試験結果を示す。比較のために，同一条件にて行った SUS316L 材の結果を合わせて示した。図の縦軸に腐食の指標である電流密度を，横軸に電位を示す。SUS316L では，電位 0.3V 付近で孔食を示す電流値の急激な立ち上がりが見られたが，0.2MPa 窒素処理材（図中点線）では電流値の急激な立ち上がりは見られ

ず孔食は確認されなかった。また，－0.3~1.1Vの電位域でアノード分極試験を行い，窒素処理材とSUS316Lの電流値を測定したところ，窒素処理材の電流値がSUS316L材の電流値を下回ったことを確認している。いずれの場合も大気圧の0.1MPa処理で得られる結果と同等であった[5]。さらに，苛酷な条件である塩化第二鉄腐食試験(50℃)を実施したところ，腐食減量は0.75g／m^2×hとなり，これについても0.1MPaの結果に一致しており，ガス圧力による違いは見られなかった。塩化第二鉄溶液による浸漬試験では，窒素含有ステンレス鋼は腐食される。これは図4の電子顕微鏡による金属組織観察結果に示す様に，窒素吸収処理後にステンレス鋼中に微量に添加されたアルミニウム(Al)やチタン(Ti)が窒素と反応して形成される棒状のAlNや角形状のTiNと思われる数μmの大きさの窒化物が起点になり腐食が進行するためである[6]。

現時点では，加圧による窒化物形成挙動については0.1MPaと変わらないと考えているが，より詳細な調査が必要と考える。合わせて，腐食環境の厳しい塩化第二鉄腐食試験における窒素含有ステンレス鋼の腐食挙動について，今後研究を行う予定である。

4. 結　　言

（1）Fe-22Cr-1Mo（SUS445J1 相当）の窒素吸収処理について，炉内窒素ガス圧力を0.1MPa（1 気圧）から 0.2MPa（2 気圧）にすることで，オーステナイト相への相変態が速くなり，同じオーステナイト厚さを得るのに必要な処理時間が 50%以上短縮された。処理後の硬さ，窒素含有率は0.1MPa処理の場合と同等である。

（2）0.2MPaで窒素吸収処理したステンレス鋼の耐食性は0.1MPaの場合と同等であることを腐食試験で確認した。

本研究は（株）中津山熱処理が実施した平成29年度補正ものづくり補助金事業（事業計画名：「加圧・加熱・冷却機構を具備した真空熱処理炉によるステンレス鋼製品の付加価値創成」）の一環として実施したことを付記する。

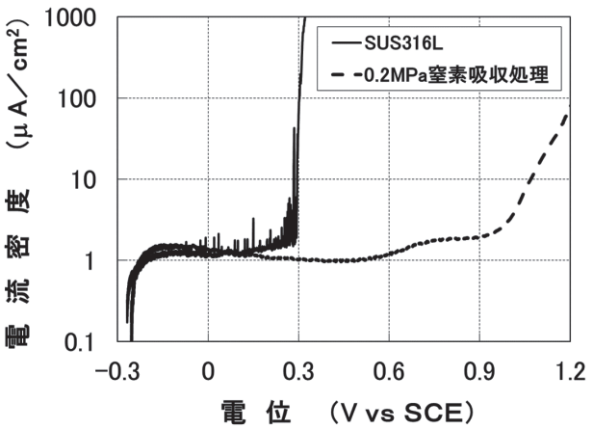

図3　孔食電位試験結果

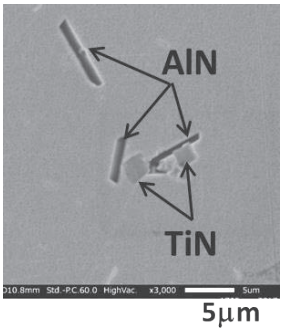

図4　電子顕微鏡による金属組織観察結果

参考文献

1）三浦一真，“窒素含有ニッケルフリーステンレス鋼の実用化研究”，工業技術研究報告書，No.39，2010，pp.33-40.

2）三浦一真，林成実，“窒素含有汎用クロム系ステンレス鋼の実用化研究”，工業技術研究報告書，No.41，2012，pp.14-21.

3）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.

4）三浦一真，“ニッケルフリーステンレス鋼の特性と開発動向”，プレス技術，Vol.45，No.15，2007，pp.37-41.

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

6）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.