研究論文

フェライト系ステンレス鋼の窒素熱処理に関する研究

三浦　一真*　　岡田　英樹**

Study on Nitrogen Heat Treatment of Ferritec Stainless Steel

MIURA Kazuma* and OKADA Hideki**

抄　　録

フェライト系ステンレス鋼の代表的な鋼種である Fe-16~18Cr（SUS430 以後，Fe-18Cr）の耐食性向上を目的に窒素熱処理に関する研究を行った。素材を窒素雰囲気で処理したところ，窒素含有率は処理温度とともに高くなり，1100℃で最大 0.6 mass%もの窒素が添加された。1100℃で処理した場合は処理前に比べ硬くなり，処理後の組織はオーステナイトとマルテンサイトの 2 相からなることが明らかとなった。耐食性はオーステナイト系ステンレス鋼の代表鋼種である Fe-18Cr-8Ni と同等程度の耐食性レベルを確保した。

1. 緒　　言

ステンレス鋼は耐食性を向上させる目的でクロム（Cr）が約11mass%（以後mass%を省略）以上添加した鋼をいい，家庭用，建材，一般機械，産業機械，化学・食品プラント，車両・自動車などの輸送機器，電気機器など多方面の分野で用いられ，先端分野，腐食環境製品を中心に要求される特性が厳しくなっている[1)]。

ステンレス鋼は従来からオーステナイト系を中心に希少金属であるニッケル（Ni），モリブデン（Mo）を含んだ鋼種が多く存在する。さらに，最近では耐食性，加工性，溶接性の改善を目的にニオブ（Nb），チタン（Ti）をはじめとする希少金属を微量添加した鋼種が数多く開発されている。ところが，これらの希少金属は有限で，産出地域が偏在しており，価格も変動しやすい。

ステンレス鋼は2006～2007年にかけて，Niの高騰によるオーステナイト系の価格上昇と鋼材不足を招き，代替鋼種として，18Cr以上のフェライト系ステンレス鋼が数種開発された[2)]。

このような状況のもと，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，資源的制約がなく安定供給可能でステンレス鋼の局部腐食である孔食を防止する元素の一つである窒素に着目し，誘導加熱と真空ガス置換による窒素熱処理技術を開発した[3)~5)]。この技術を用いて，Fe-22Cr の高 Cr 系フェライト系ステンレス鋼の窒素添加に関する研究を行い，約1%の添加で金属組織がフェライトからオーステナイトに変態し，耐食性をはじめとする優れた特性を見出すとともにいくつかの知見を得ている。

これに加え，さらに流通量が多く，価格も安定な Fe-13Cr 中心のマルテンサイト系ステンレス鋼や Fe-16～18Cr 中心のフェライト系ステンレス鋼の付加価値を高めることを目的にこれら Cr 系ステンレス鋼の窒素添加に関する研究を行っている[6)~8)]。

我々は，ステンレス鋼のなかで最も使用されているオーステナイト系の代表鋼種である Fe-18Cr-8Ni の代替を目的に Fe-16～18Cr のフェライト系ステンレス鋼の窒素添加の研究に着

*　中越技術支援センター
**　下越技術支援センター

手し，金属組織に影響のない焼き鈍し温度域での処理について研究を行った。その結果，金属組織や硬さに変化はないものの，窒素の添加量はわずかであり，耐食性の改善はわずかであった [8]。そこで，Fe-18Cr-N 系について窒素の含有率と温度を変えたときの金属組織の変化を計算状態図で予測するとともに，熱処理温度を高温域を中心に広範囲に拡大した。本報告では窒素熱処理温度と窒素含有率との関係および耐食性との関連について研究を行い，得られた研究結果と実用化へ向けての課題について述べる。

2. 実験方法

2.1 窒素熱処理

窒素熱処理に用いた素材はフェライト系ステンレスの代表鋼種で SUS430 に相当する Fe-18Cr であり，化学組成を表 1 に示す。この素材は特性改善を目的としたレアメタルなどの微量添加元素を含んでいない。

窒素熱処理は誘導加熱方式の真空ガス置換機構付加熱装置（SK メディカル電子(株)製，MU-1700D）で行った。装置外観を図 1 に示す。処理可能なサンプルの大きさは 50×50mm までである。本研究では厚さ 0.8mm の板材を用いた。処理手順は，前処理として，有機系溶液による脱脂洗浄後，リン酸系溶液による酸洗と無機系溶液による処理を行った後，サンプルを炉内に設置し，真空排気によるガス置換を行い，窒素ガス充填後，大気圧窒素雰囲気にて加熱を開始した。所定の処理温度に到達した後，最長で 1h 保持した。加熱終了後は窒素ガスで冷却した。処理温度は 600～1150℃とした。

処理後の板材について，波長分散型蛍光X線分析装置（S8 TIGER 4kW，（ブルカー・エイエックスエス(株)製）を用いて検量線法による窒素の定量分析を行った。また，金属組織は，表面に近い部分について鏡面まで研磨を行い，金属顕微鏡（オリンパス光学工業(株)製，BX-60M-53MB），走査型電子顕微鏡（日本電子(株）製，JSM-6060A）による組織観察や X 線回折装置（(株)リガク製，RINT-UltimaIII）における相同定を行うとともに，マイクロビッカース硬度計（(株）明石製作所製，MVK-G2500）による硬さ測定を行った。

表 1　処理に用いた素材の化学組成（wt.%）

鋼 種	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo
Fe-16Cr	0.05	0.27	0.14	0.023	0.003	16.14	0.03

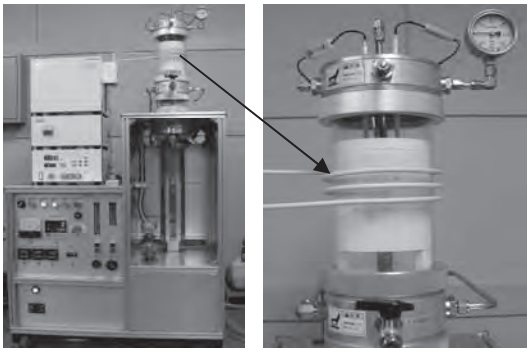

図 1　真空ガス置換機構付加熱装置

2.2 耐食性評価方法

耐食性の評価は孔食電位を測定する試験（JIS G 0577『ステンレス鋼の孔食電位測定方法』に準拠）を行った。図 2 に試験装置の概略図と実験装置の外観を示す。

試験用サンプルは試験前に耐水研磨紙#600 で研磨を行った後，アセトンで洗浄し，硝酸による不動態化処理を行った。試験前に 1cm^2 の

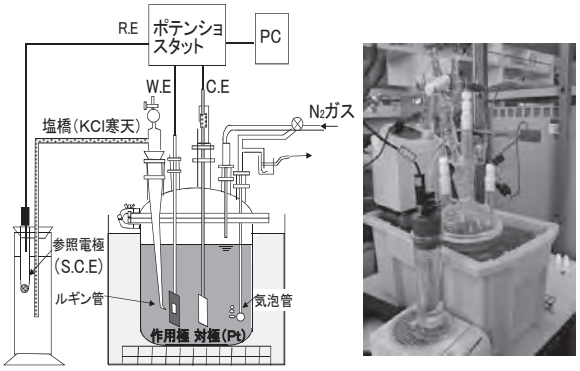

図 2　試験装置概略と装置外観

電極面を確保し，それ以外をエポキシ樹脂にてコートし乾燥後，試験面を再度#600 の耐水研磨紙で研磨し，サンプルを電解槽内にセットした。試験溶液は 5.5%NaCl 水溶液を使用し，脱気は高純度窒素ガスを用いて行った。設定液温は 30℃である。また，電位掃引速度は 20mV/min に設定した。

試験は電流値の変化を見るものである。典型的な変化は，電位を上げると途中で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り，さらに電位を上げたときにある電位で急激に電流値が高くなる。この電流値が立ち上がる際の電位が孔食電位であり，このとき素材が激しく溶け出して食孔が形成される。この電極に発生した食孔をデジタルマイクロスコープ（(株)キーエンス製，VHX2000/1100）を用いて観察した。さらに，耐食性メカニズムの解明には，ステンレス鋼の耐食性に関係する不動態皮膜（酸化皮膜）に着目し，この皮膜を含む表面について，グロー放電発光分光装置（GD-OES：(株)堀場製作所製，GD-Profiler2）と X 線光電子分光分析装置（XPS，サーモフィッシャーサイエンティフィック(株)製，K-Alpha で分析を行った。

3.　結果と考察

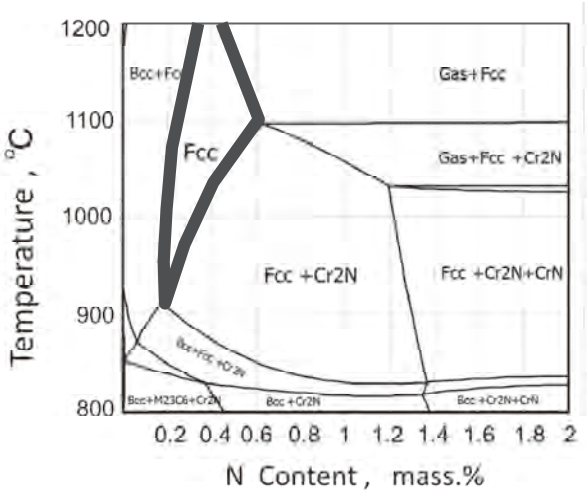

図 3　Fe-18Cr-N の垂直断面平衡状態図

3.1　窒素熱処理プロセス

窒素熱処理プロセスの研究に先立ち，Fe-18Cr に窒素の添加量を変化させたときの温度による金属組織の予測を目的にする熱力学計算により状態図を作成した。

図 3 は状態図計算ソフト「Pandat」と熱力学データを用いて，Fe-18Cr に窒素を添加した時の横軸に窒素濃度，縦軸に温度をとり，1 気圧のガス（N_2） 相を考慮した垂直断面平衡状態図である。この状態図によると，焼き鈍し温度の上限値である 850℃以下では基材は bcc（フェライト）であり，窒素は窒化物（Cr_2N）として存在することが予想される。900℃を超えてくると，窒素が 0.2%あたりから fcc（オーステナイト）相が現れる。図中太字で囲んだ部分が fcc 単相領域となる。1000℃に温度を上げた場合，窒素が 0.2～0.4%で fcc 相となり，1100℃まで温度を上げた場合では fcc 領域で最大 0.6%の窒素添加が予測される。図 3 の状態図で示された温度と窒素含有率変化に伴う相変化を参考に量産設備の常用上限温度を考慮し，検討範囲を 600～1150℃として窒素熱処理を行い，処理温度と窒素含有率との関係を調査した。その結果を図 4 に示す。温度が高くなるにつれて，窒素含有率は高くなる。800℃で窒素含有率は約 0.1%，1000℃で約 0.4%，1100℃では

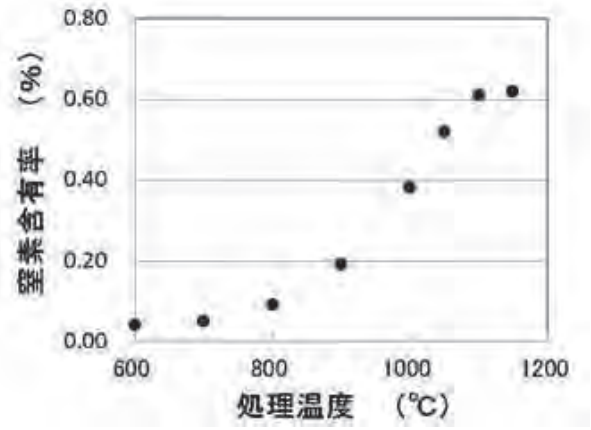

図 4　窒素熱処理における温度と窒素含有率との関係（処理時間：1h）

0.6%となった。900～1100℃にかけての急激な窒素の増加は bcc 相から fcc 相への金属組織変化が影響していると考える。窒素熱処理後の金属組織を解析したところ，処理温度が 800℃までは金属組織はフェライトであり，硬さも 150～175$HV_{0.1}$ の範囲で板材の規格値である 200HV 以下となった。これより処理温度を高くすると，窒素含有率，硬さとも高くなっていく。900℃の場合は，フェライトに加え一部オーステナイトやマルテンサイトが晶出し，硬さも 400$HV_{0.1}$ を大きく超える。図 5 は Fe-18Cr フェライト系ステンレス鋼を 1100℃で 1h 窒素熱処理を行った後の組織の X 線回折パターンおよび金属組織を示す。窒素含有率が 0.6%の 1100℃で処理した場合の X 線回折結果では、fcc と準安定相のα'（マルテンサイト）が固定され，マルテンサイト変態が起こってα'相が一部発生したため，520$HV_{0.1}$ と非常に硬くなった。

窒素熱処理後の金属組織における窒素の挙動を調べるために，鏡面研磨面について高倍で SEM 観察を行った。結果を図 6 に示す。800℃で処理した図 6(a)をよく見ると，以前の研究では確認できなかった微細な点が散在している [8]。代表的な点 A 部分を EDS 分析したところ，窒素が 4.6%，Cr が 62.1%，Fe が 28.6%であった。分析値そのものは半定量で軽元素である窒素の分析感度も低くなっているため，実際には窒素の含有率は分析値よりも高いと考える。分析結果より，微細な化合物は Cr 窒化物と思われる。それに対して，1100℃処理した図 6(b)では，(a)で観察された微細な化合物は観察されなかった。したがって，添加された窒素は固溶していると考える。

本研究では窒素熱処理前に処理前の脱脂・洗浄・酸洗を行った。この一連の前処理により，最表面の汚染層は除去され，さらに，不動態皮膜も一定厚さ除去されている可能性がある。本研究で用いた熱処理設備は真空排気～窒素ガス導入を 2 回行うことで酸素をはじめとする不純物ガス濃度を低く抑えていることから，サンプルからのアウトガスの影響は少ないと考える。

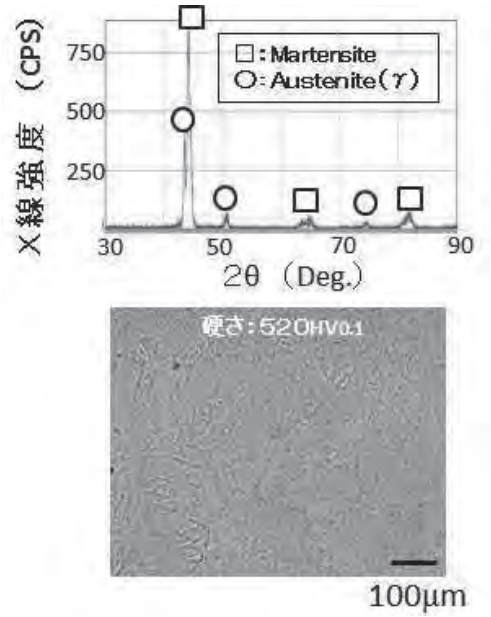

図 5　窒素熱処理後の組織の X 線回折パターンおよび金属組織

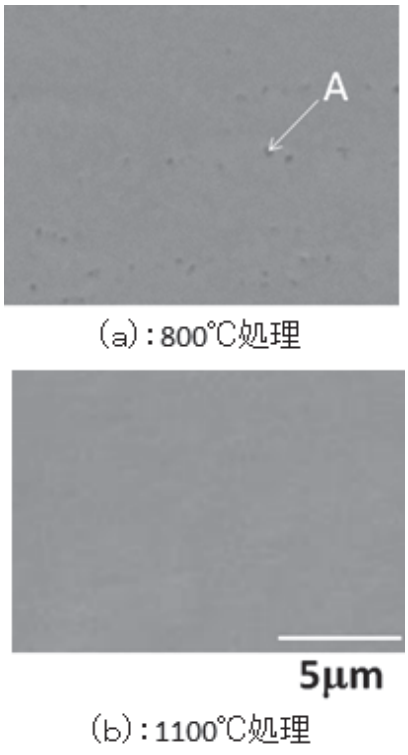

図 6　電子顕微鏡による窒素熱処理後の金属組織観察結果

したがって，800℃で 0.1%弱の窒素が添加されているのは前処理の効果によるものと考えられる。その一方で平衡状態図と熱力学計算からフェライト相における窒素の固溶限は含有率の1%にも満たないほど低い。したがって，添加された窒素のほとんどは窒化物として存在していると考える。

処理温度が 1000～1100℃の高温域では表面状態の影響は受けにくいと考える。800～1100℃で 0.4～0.6%の窒素含有でオーステナイト単相領域に入る。窒素熱処理後窒化物は形成されないが，オーステナイト単相ではなく，一部マルテンサイトが認められ，硬度も 500$HV_{0.1}$を超えた。

3.2　孔食電位および表面分析結果

JIS 準拠の孔食電位測定結果であるアノード分極曲線を図 7 に示す。1100℃で窒素熱処理した Fe-18Cr（図 7(D)）と比較のための未処理材（図 7(A)）、およびオーステナイト系ステンレス鋼である Fe-18Cr-8Ni（図 7(B)，SUS304 に相当）と Fe-18Cr-12Ni（図 7(C)，SUS316 に相当）の結果を示す。

アノード分極曲線において，電流値が立ち上がる際の電位が孔食電位であり，このとき素材が激しく溶け出し図 7 の写真に示す食孔が形成される。窒素熱処理後の窒素含有率が約 0.6%である 1100℃処理材(D)の孔食電位の値は 0.23V であり，未処理材(A)(0.1V)を大きく上回り，Fe-18Cr-12Ni（図 7(C)，0.32V）には及ばないものの，Fe-18Cr-8Ni(C)と同等(0.21V)であった。

図 8 は孔食電位と窒素熱処理温度との関係をを示す。それぞれの温度で 3 回の測定を行った。処理温度が 1100℃の場合は，孔食電位は 0.20～0.25V であるのに対し，処理温度が低くなると電位は低くなり，900℃，1000℃ではばらつきが見られた。処理温度が 800℃の場合は未処理の場合よりは高いものの，その差は小さくなっている。

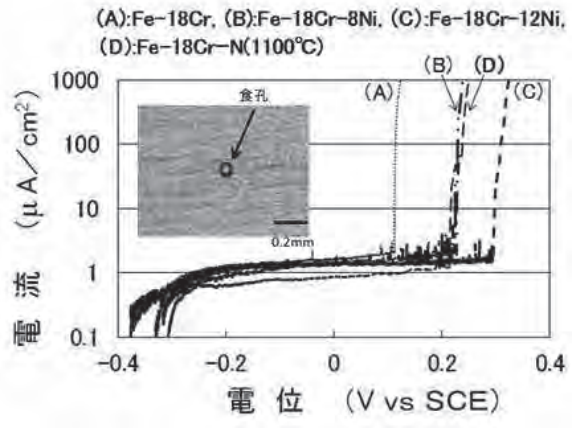

図 7　孔食電位測定結果と食孔観察の一例

窒素含有による孔食電位の増加，すなわち耐食性の向上は窒素が寄与すると考えられるが，その原因を解明するため，ステンレス鋼の耐食性に関係する不動態皮膜（酸化皮膜）に着目し，この皮膜を含む表面について，GD-OES と XPS で分析を行った。

図 9 は GD-OES による Fe-18Cr 材（未処理材，窒素熱処理材）の分析結果で表面からの深さプロファイルを示す。図 9 の上段は Fe，Cr，O，C の深さプロファイルで未処理材の例である。なお，窒素熱処理したものについても同様のプロファイルを示すことから，今回は未処理の例を示した。表面の C の立ち上がりは汚染膜に由来するものと考える。O と Cr，Fe のプロファイルより不動態皮膜は 5nm 弱形成されている。下段は窒素の深さプロファイルを示し，未処理，800℃，および 1100℃処理の結果を示す。

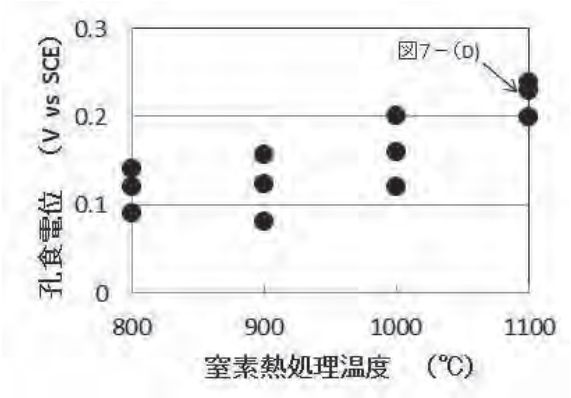

図 8　窒素熱処理温度と孔食電位との関係

これより，処理により不動態皮膜中に窒素が含有している。1100℃処理ではバルクと同じ約0.6%窒素濃度を示すが，800℃処理の濃度は低く，未処理よりわずかに高いレベルとなっている。

不動態皮膜の化学結合に関する情報を得るために極表面近傍の不動態皮膜部分についてXPSによる分析を行った。図10にFe-18Crの未処理材に関して最表面から1.5nm（酸化タンタル換算）のFe (Fe2P) , O (O1s)，およびCr (Cr2p)の分析結果を示す。これより，ステンレス鋼の不動態皮膜を主に構成しているCr酸化物，Cr水酸化物の他にFeの水酸化物，酸化物が同定され，不動態皮膜にはFe系の酸化物・水酸化物が含まれることがわかった。

図11は800℃処理(a)と1100℃処理(b)の表面から同じ1.5nm深さの窒素の表面分析結果を示す。(a)，(b)ともに窒化物を示すピークはなく(a)，(b)ともに397eV付近に窒素のピークを示している。800℃処理ではそのピークはノイズレベルであり，不動態皮膜中に窒素が存在しているとは断定できないのに対して，1100℃処理では窒素のピークが明瞭であることから，不動態皮膜中に窒素は固溶していると考える。

オーステナイト温度域である1100℃の窒素熱処理で約0.6%の窒素が添加された。この値はFe-18Cr-Nの垂直断面平衡状態図における上限値と一致している。ステンレス鋼の耐食性は最表面から数nmに存在する不動態皮膜による

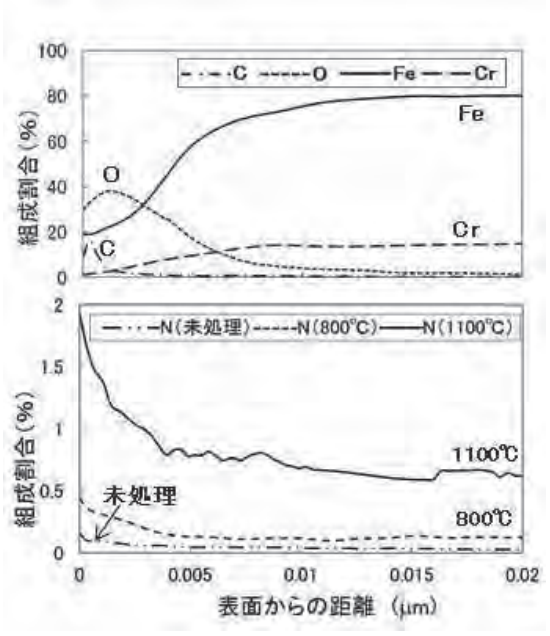

図9　Fe-18Cr材のGD-OES深さプロファイル（上段：C、O、Fe、Cr（未処理）下段～N：未処理材と窒素熱処理材）

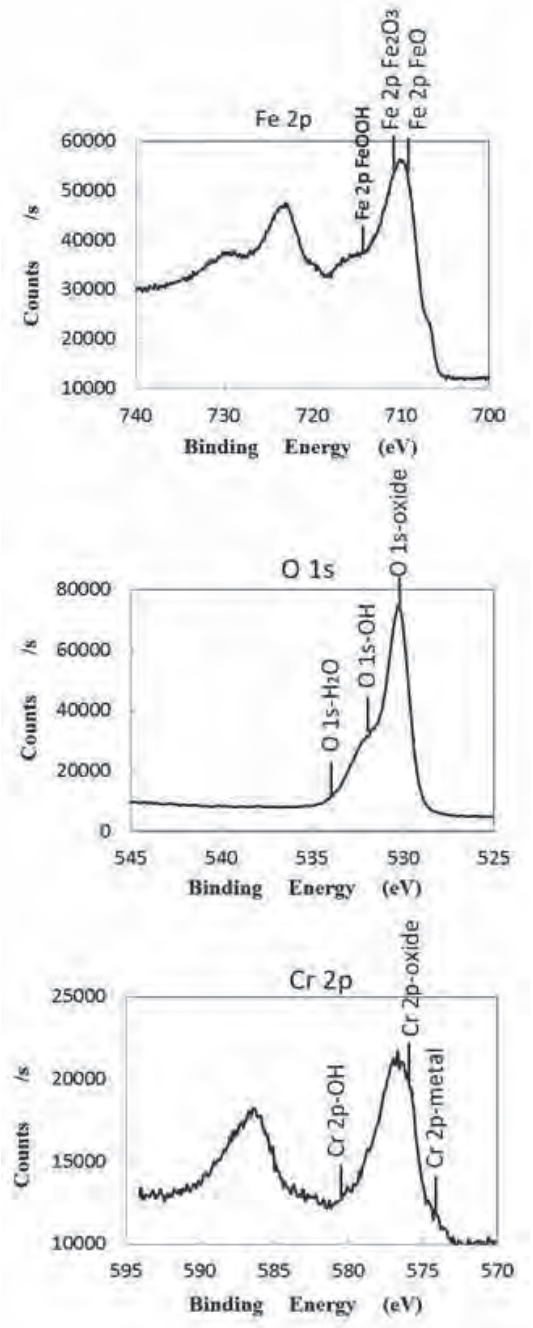

図10　XPSによる未処理材表面分析結果

もので主に Cr 酸化物や Cr 水和物から構成されるが，Fe 系の酸化物や水酸化物も認められる。ステンレス鋼の耐食性は素材に含まれる Cr，Mo，窒素の含有率に密接に関係し，%Cr＋3.3×%Mo＋ｎ×%N（N：窒素，ｎ：8～30：多くは n=16）で求められる孔食指数(PRE)が高いほど高くなるが，これは不動態皮膜に起因するものと考える [9),10)]。孔食指数の Mo や窒素は固溶しているものが対象でこれらの元素の固溶により，破壊された皮膜の修復機能や皮膜自体が耐久性が増すものと考える。化合物（例えば窒化物）は耐食性向上に寄与せず，腐食環境が厳しくなると，局部腐食の起点になる懸念がある。処理温度を下げると窒素含有率が低くなり，皮膜中に固溶される窒素が減少するとともに一部窒化物になるため，耐食性改善の効果は薄れる。

窒素の含有率の増加はオーステナイト相の現出によるが，一部マルテンサイト相が現れるため硬くなる。一般にステンレス鋼の Cr 組成が低くなるとマルテンサイト変態を起こす傾向にある。

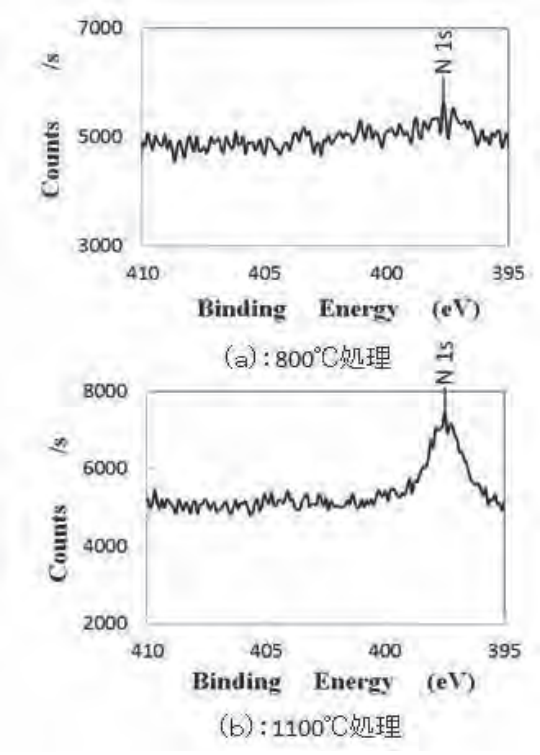

図 11　XPS による窒素の表面分析結果

Fe-18Cr ステンレス鋼の窒素熱処理に関する研究例は少ない。加圧雰囲気での窒素熱処理でオーステナイト化による耐食性改善の例があるが，その場合も素材の硬さは高くなっている [11),12)]。不動態皮膜のみに窒素を固溶させる処理ができれば硬さや組織を処理前と同等で耐食性をあげることが可能となる。今後更なるプロセス開発が必要と考える。

4. 結　　言

（1）Fe-18Cr 系ステンレス鋼を窒素熱処理を行ったところ，処理温度とともに窒素含有率は上がり，1100℃の処理で最大 0.6%の窒素が添加される。焼き鈍し温度域の 800℃では 0.1%以下となった。

（2）1100℃の処理材の金属組織はオーステナイトとマルテンサイトの 2 相からなり 500HV を超える硬さとなる。

（3）窒素熱処理材の耐食性は窒素含有率と相関がある。窒素含有率が 0.6%を示した 1100℃処理材の孔食電位は処理前を大きく上回り，Fe-18Cr-8Ni オーステナイト系ステンレス鋼と同等であった。

（4）窒素処理材の表面分析を行ったところ，窒素はバルク中の含有率とほぼ同じ割合で不動態皮膜中にも固溶して存在しており，これが耐食性向上の要因と推察される。

なお，本研究の一部は（国研）科学技術振興機構からの委託研究「研究成果展開事業 研究成果最適展開支援プログラム(A-STEP)，平成 27 年度 FS ステージ探索タイプのテーマ「窒素添加によるクロム系ステンレス鋼の耐食性向上に関する研究」中で行った。ここに記して謝意を表す。

参考文献

1）根本力夫，“ステンレス鋼の選び方・使い方とトラブル対策”，（株）情報技術セン

ター主催講演資料，2007，pp.8-21.
2）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.
3) 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”， 新潟県工業技術総合研究所研究報告書，No.39，2010，pp.33-40.
4) 黒田大介，岡村一伯，中村晃規，大澤康暁，三浦一真，白木原香織，“冷間圧延したFe-24Cr-2Mo-1.2N の機械的性質”，Journal of JACT，Vol.14，No.3，2009，pp.29-34.
5) 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.
6) 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”，新潟県工業技術総合研究所研究報告書，No.41，2012，pp.14-21.
7) 三浦一真，林成実，“汎用クロム系ステンレス鋼の窒素吸収処理に関する研究”，新潟県工業技術総合研究所研究報告書，No.42 2013，pp.19-25.
8) 三浦一真，林成実，“クロム系ステンレス鋼の窒素添加に関する研究”， 新潟県工業技術総合研究所研究報告書，No.44，2015，pp.11-15.
9) 松橋透，高橋明彦，梶村治彦，“Mo フリーフェライト系ステンレス鋼 NSSC180 の特性と適用”，新日鉄技法，No.389，2009，pp.20-25.
10）根本力男，“ステンレス鋼の基礎と上手な使い方”，日本工業出版（株），2009，pp.14-15.
11) Hajime MITSUI and Shinsuke KURIHANA, “Solution Nitriding Treatment of Fe-Cr-Alloys under Pressurized Nitrogen Gas ”， ISIJ In-ter-national，Vol.47，2007，pp.479-485.
12) 福島県ハイテクプラザ：“窒素固溶によるステンレス鋼の高機能化に関する研究開発”，平成 20 年度福島県ハイテクプラザ研究報告書（公募型新事業ﾌﾟﾛｼﾞｪｸﾄ），2009，pp.1-35.