研究論文

クロム系ステンレス鋼の窒素添加に関する研究

三浦　一真*　　岡田　英樹**

Study on Nitrogen Addition of Chrome-based Stainless Steel .

MIURA Kazuma* and OKADA Hideki**

抄　　録

特殊な添加元素を含まないクロム系ステンレス鋼のひとつである Fe-16mass%Cr（以後，Fe-16Cr）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 800℃で処理したところ，窒素含有率は 0.1wt%前後となり，素材への窒素添加はわずかであった。なお，金属組織はフェライト相単相であり，窒素熱処理による相変態は認められない。また，金属組織中に窒化物の形成は観察されなかったことから，熱処理により，添加された窒素は母材中に固溶されているものと考える。この窒素添加ステンレス鋼の耐食性は未処理材に比べ，改善されているものの，目標の耐食性レベルには到達していない。耐食性向上のためには，窒素の添加量を上げる必要があり，そのためには，前処理により，窒素添加を阻害する不動態皮膜を極力薄くする必要がある。

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，厨房器具，台所用品・ガス・石油器具などに代表される家庭用，ビルの内外装パネル・サッシ類や大規模展示場・空港の屋根などの建材，一般機械、産業機械，化学・食品プラント，車両・自動車の排気系・エンジン部品などの輸送機器，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Crの含有量を高めたり，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採掘年数の短いものが多く，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，我々は資源的制約がなく安定供給可能な元素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た。高 Cr のフェライト系ステンレス鋼に窒素添加することにより，オーステナイト化し，耐食性をはじめとする優れた特性が得られることから，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)]。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-16Cr 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 [4),5)]。

我々は，Fe-16Cr 中心のフェライト系ステン

*　中越技術支援センター
**　下越技術支援センター

レス鋼について，結晶粒粗大化など金属組織の劣化の起きない温度領域，すなわち，相変態の起こらない温度域で処理することでフェライト組織で窒素添加が可能なプロセス開発のための研究を行っている。本報告では現在までに得られている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汎用鋼種で SUS430（Fe-18Cr）に相当する Fe-16Cr 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希少金属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，厚さ 0.8mm の板材である。処理手順は，有機溶剤で脱脂後，リン酸系の洗浄剤で洗浄した板材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。所定の加熱温度である 800℃に到達した後，1h 保持した。加熱終了後は窒素ガスで冷却した。

処理終了後は，金属顕微鏡（オリンパス光学工業(株)製，BX-60M-53MB）や走査型電子顕微鏡（日本電子(株）製，JSM-6060A）による断面組織観察や 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。また，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，検量線法により，素材に含まれる窒素の定量分析を行った。

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

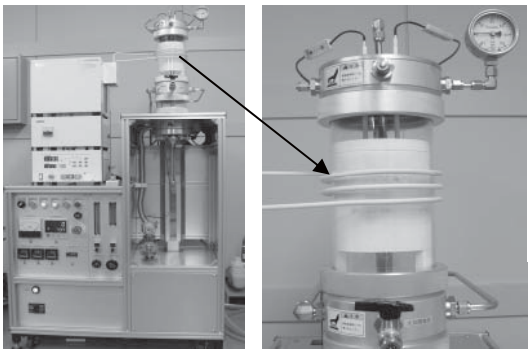

図 1　真空ガス置換機構付加熱装置

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

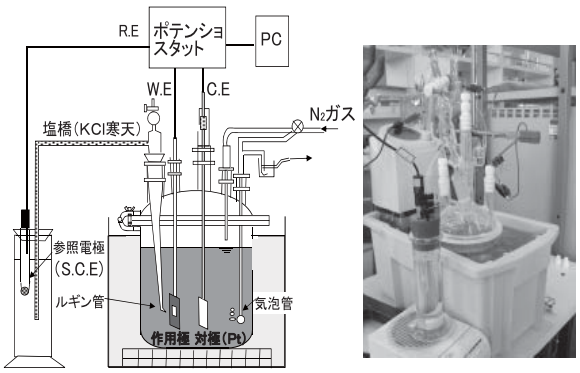

図 2　試験装置概略と装置外観

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，さらに電位をあ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について，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。

3. 結果と考察

3.1 窒素熱処理後の金属組織観察

図 3 は Fe-16Cr フェライト系ステンレス鋼を 800℃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断面金属組織を示す。X 線回折結果および組織写真より，窒素熱処理後も組織はフェライト相であり，相変態は観察されなかった。断面組織の表面付近と基材内部について硬さを測定したところ（試験荷重は 0.1kg），表面側が 150HV，基材内部が 145HV であった。これはステンレス鋼板材の平均的硬

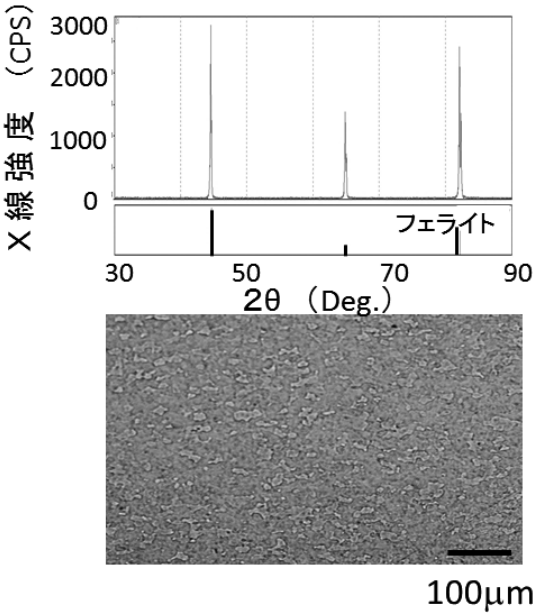

図 3　窒素熱処理後の組織の X 線回折パターン（上図）および断面金属組織（下図）

表 2　　窒素熱処理後の窒素分析結果

回数	1	2	3	4	5	Ave.
N濃度(%)	0.14	0.09	0.07	0.12	0.10	0.10

さと同等レベルで表面と内部での差もわずかであることから，窒素熱処理による素材の硬化はないものと考える。

この金属組織に含まれる窒素の含有率の測定結果を表 2 に示す。5 回の測定を行った平均値は 0.10%であり，わずかではあるが，窒素は添加されていることがわかった。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，鏡面研磨したままの断面の SEM 観察を行った。結果を図 4 に示す。図中にわずかな粒子が存在しているが，これらは Fe-16Cr の粒子であり，組織中に窒化物などの形成は認められなかった。したがって，窒素熱処理したステンレス板材中に含まれる窒素のほとんどはステンレス鋼中に固溶しているものと考える。

ステンレス鋼の表面構造は図 5 の断面模式図に示すように最表面に有機化合物メインの汚染層があり、その下に厚さ数 nm オーダーの酸化

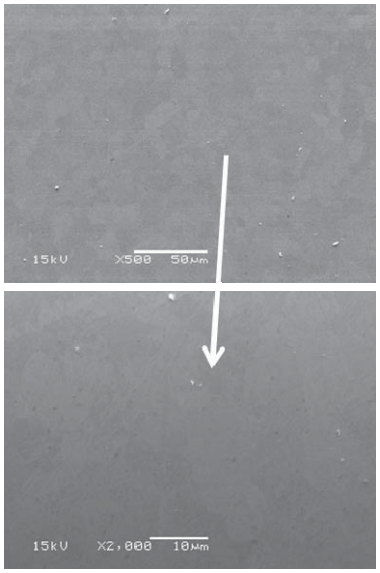

図 4　処理材鏡面研磨面の SEM 観察結果

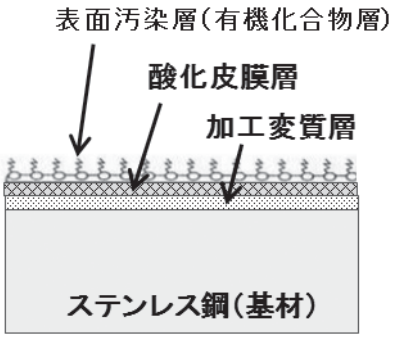

図 5　ステンレス鋼の表面構造を示す断面模式図

皮膜が存在する [6]。さらに加工由来の加工変質層を含むステンレス鋼基材になる。汚染膜と酸化皮膜層は窒素添加を阻害する要因である。今回は板材の加工性を維持する目的で Fe-16Cr 系フェライト系ステンレス鋼の熱処理温度の上限である 800℃で処理を行った。処理前の脱脂・洗浄で最表面の汚染層は除去されているものと思われる。なお，今回用いた洗浄剤は，皮膜除去の効果はあるものの，大気中にさらした場合は瞬時に酸化皮膜が再生され，場合によっては，洗浄前よりも強固な酸化皮膜が生成する可能性がある。したがって，ステンレス鋼の耐食性に寄与している酸化皮膜についてはそのほとんどが残っている可能性が高く，これがステンレス鋼への窒素を侵入を妨げている可能性がある。もともと，フェライト相は窒素の固溶限が低く，これと相まって結果的に 0.1%という低い含有率になったものと考える。

処理温度が 1000℃以上になると，酸化皮膜を介して 0.5～0.7%の窒素が固溶侵入し，耐食性も改善することを以前の研究で明らかにしたが，この温度域では一部マルテンサイト変態を起こして，硬度が 500HV を越えるため，加工が困難となり，用途が限定される [5]。

800℃で窒素侵入させるためには，酸化皮膜を除去、もしくは極力薄くし，大気中で成長しないような表面処理プロセスを構築する必要がある。現在，簡便な処理プロセスの研究を継続して行っている。今後，XPS などの表面分析を行い，表面酸化皮膜層の厚さや組成と窒素含

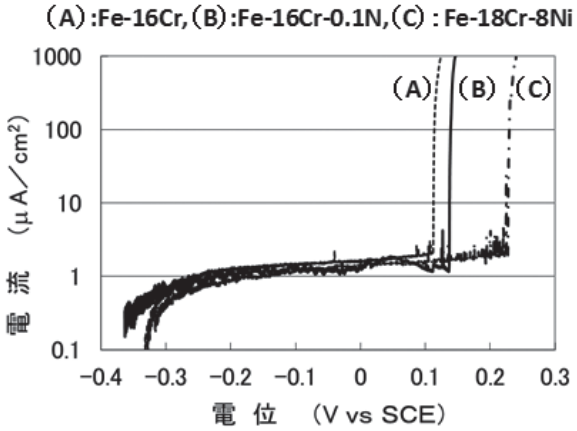

図 6 各種ステンレス鋼の孔食電位測定結果

有率との関係について研究を行う。フェライト相は窒素の固溶限が低いため，添加量が増えると窒化物の形成が懸念されることから，金属組織の観点からも研究を行う。

3.2　孔食電位測定結果

800℃で窒素熱処理した Fe-16Cr フェライト系ステンレス鋼の JIS 準拠の孔食電位測定結果を図 6 に示す。測定は各条件 3 回行った結果のうち平均値にもっとも近い分極曲線を示している。なお，比較のために未処理の Fe-16Cr フェライト系ステンレス鋼と耐食性の目標である Fe-18Cr-8Ni オーステナイト系ステンレス鋼（SUS304 に相当）についても同じ条件で測定を行った。図中 Fe-16Cr-0.1N と表記した(B)が窒素熱処理したものであり，電流密度が急激に立ち上がった孔食電位の値は 0.14V となった。未処理材(A)は 0.11V であった。一方，(C)の Fe-18Cr-8Ni の孔食電位は 0.23V である。この結果より，窒素熱処理を行うことで処理前より耐食性は若干改善されるものの，目標とする SUS304 相当の Fe-18Cr-8Ni の水準に達していないことがわかる。試験終了後のサンプル表面の一例（Fe-16Cr-0.1N）を図 7 に示す。測定後の表面には矢印で示す食孔が観察された。

ステンレス鋼の耐孔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～

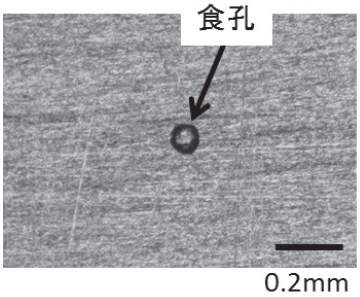

図 7 孔食電位測定後のサンプル表面
(Fe-16Cr-0.1N)

30：多くは n=16）で求められる孔食指数（PRE）が高いほど耐孔食性が高くなる[1),6),7)]. 前述の式では，Mo と窒素については含有率に係数がかけられており，特に窒素の係数 n が 8～30 と高いため，少量の添加で孔食指数は大幅に高くなる。

例えば n=16 とした場合，Fe-16Cr に窒素が 0.1%添加された場合の PRE は 17.6 となり，Fe-18Cr-8Ni の PRE が 18 であるので，このステンレス鋼に近い水準を期待したが，実際には孔食電位に差があることが判明した。Mo を含まず，Cr の含有率が高くないにも関わらず，SUS304 相当のオーステナイト系ステンレス鋼が高い耐食性を示すのは Ni の効果によるものと考える。

窒素含有率と耐食性との相関や加熱温度の影響など，窒素添加によるステンレス鋼の耐食性に関するメカニズムや前処理による表面状態の改質による窒素固溶の促進効果など Fe-16Cr 系ステンレス鋼の窒素添加による耐食性の向上についての研究を次年度も継続して行う。

4. 結　　言

（1） Fe-16Cr フェライト系ステンレス鋼を 800℃で 1h 窒素熱処理を行ったところ，窒素含有率は 0.1%であった。金属組織には窒化物の形成が観察されなかったことから窒素は組織内に固溶して存在していると考えられる。

（2）窒素熱処理材の耐食性を孔食電位で評価したところ，その値は未処理材を上回ったものの，Fe-18Cr-8Ni オーステナイト系ステンレス鋼の水準には達しなかった。耐食性を向上させるには窒素含有率を高める必要があり，前処理を含めたプロセス開発を行う必要がある。

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 26 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，p.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，p.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，p.33-40.

4）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，p.14-21.

5）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，p.19-25.

6）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，p.14-15.

7）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，p.20-25.

Ⅳ　資　　料

「図」および「表」の再掲（抜粋）

I　研究論文

2. クロム系ステンレス鋼の窒素添加に関する研究

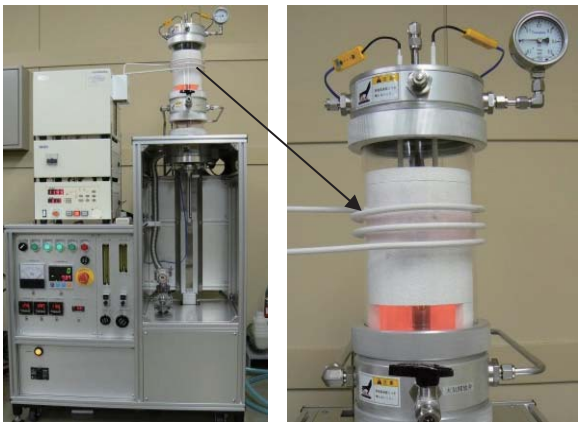

図1　真空ガス置換機構付加熱装置
（12ページ）

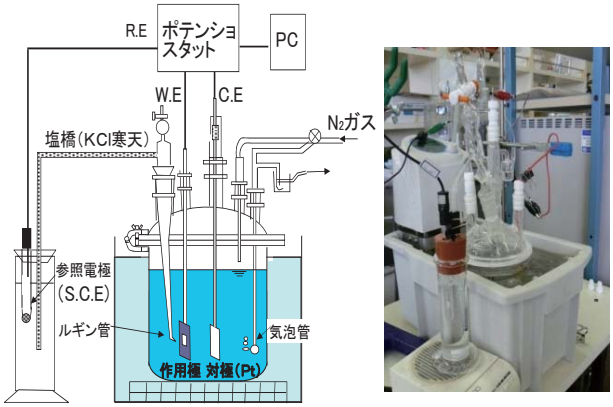

図2　試験装置概略と装置外観
（12ページ）

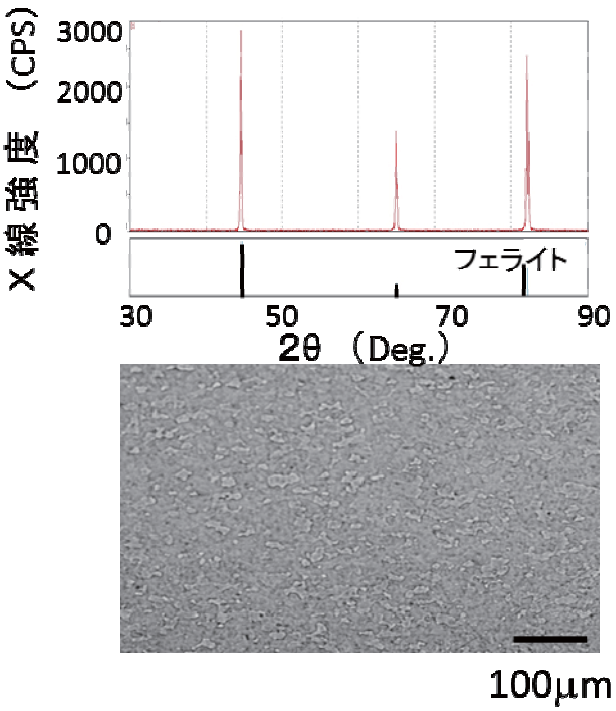

図3　窒素熱処理後の組織のX線回折パターン（上図）および断面金属組織（下図）
（13ページ）

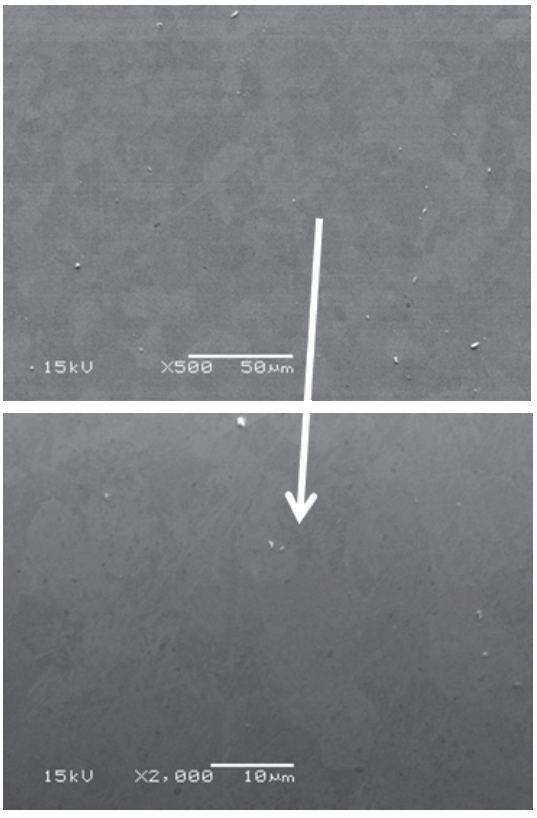

図4　処理材鏡面研磨面のSEM観察結果
（13ページ）