研究論文

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

三浦　一真*　　林　成実**

Study on Nitrogen-absorption Process of General Chrome-based Stainless Steel

MIURA Kazuma* and HAYASHI Narumi**

抄　　録

特殊な添加元素を含まない汎用ステンレス鋼のひとつである Fe-16～18mass%Cr（以後、Fe-16Cr）の窒素吸収処理に関する研究を行った。素材を窒素雰囲気・高温で処理することで，窒素(N)を添加する。Fe-16mass%Cr に N を添加すると表面部から窒素が吸収されて相変態し，硬い窒素吸収層（改質層）を形成する。この層の厚さは処理温度･時間と相関がある。この層を X 線回折により解析したところ，オーステナイト相とマルテンサイト相の 2 相から成り，窒素含有率は 0.6wt%前後であった。塩化第二鉄腐食試験を実施したところ，耐食性はオーステナイト系ステンレス鋼である Fe-18Cr-8Ni に匹敵することを確認した。

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)又はCrとニッケル(Ni)を合金させた合金鋼で，一般にはCr含有量が約11mass%（以後mass%を省略）以上の鋼をいい，主としてその組織によって，マルテンサイト系，フェライト系，オーステナイト系，オーステナイト・フェライト系（二相ステンレス）および析出硬化系の五つに分類される。

鉄(Fe) 以外はCr が必須合金元素でJIS において100種類程度のステンレス鋼種が規定されている。ステンレス鋼は厨房器具・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・空港の屋根等の建材，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，溶接性などの改善を目的に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耐用年数の短いものが多く，産出地域が偏在化しており，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以上の高Cr系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，我々は高 Cr のフェライト系ステンレス鋼に窒素吸収することにより，オーステナイト化することで耐食性をはじめとする優れた特性が得られることに着目し，当初 Fe-24Cr-2Mo（研究開発材）の素材に窒素を 1%強吸収させてオーステナイト相へ変態させ，既存のオーステナイト系ステンレス鋼と同等以上の特性を有する Ni を含まない Ni フリーステンレス鋼の研究開発を行ってきた[3)、4)]。

*　中越技術支援センター

**　研究開発センター

さらに，誘導加熱と真空ガス置換による窒素吸収処理技術を開発し，Fe-24Cr-2Mo の類似組成で市場に流通している素材である SUS445J1 相当鋼種の窒素吸収処理ステンレス鋼の開発に成功し，数例の製品試作を行うとともに，事業展開を図っているところである[5)]。

本研究では，流通量が多く，価格も安定な汎用ステンレス鋼の付加価値を高めることを目的に汎用鋼種への窒素吸収処理を試み，その適用可能性について，昨年度より基礎研究を開始し，マルテンサイト系ステンレス鋼である Fe-13Cr-0.3C については実用化の目途をつけた[6)]。フェライト系ステンレス鋼 Fe-16Cr については継続研究中である。目標は窒素吸収処理による完全オーステナイト化であるが、現状では完全オーステナイト化を得ることは難しく，短時間処理により表面に薄い窒素処理層を施す研究を併用して行っている。

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 窒素吸収処理

窒素吸収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 に相当する Fe-16Cr であり、化学組成を表 1 に示す。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。

窒素吸収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，MD-1700D）で行った。装置外観を図 1 に示す。なお、一部加圧処理は企業所有の真空熱処理設備にて行った。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，脱脂・洗浄した板材サンプルを炉内に設置後，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。所定の加熱温度に到達後，一定時間保持し，加熱終了後は窒素ガスで冷却した。

処理条件は 850℃，30min で焼鈍を行った後，1150℃まで昇温し，一定時間保持後，直ちに急冷した。

処理終了後は，金属顕微鏡やＸ線マイクロアナライザー(EPMA)による断面組織観察やマイクロビッカース硬度測定を行った。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，素材に含まれる窒素の定量分析を行った。さらに，グロー放電発光分析装置（以下，GD-OES，（株）堀場製作所製）を用いて，処理材の表面近傍の元素分析を試みた。

2.2 耐食性評価方法

耐食性の評価は昨年は一定の速度で電位をあげ，食孔が発生した時の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。この試験は試験時に補湯面を研磨するため、表層のみ処理する今回の試験には不向きであり、今回は浸漬試験の塩化第二鉄腐食試験により評価した。

塩化第二鉄腐食試験は素材を幅 20mm，長さ 30mm の板状試験片に加工し，JIS G 0578 に準拠した方法により行った。試験は，表面積・質量とも測定した試験片を塩化第二鉄水溶液に 24h 浸漬し，試験前後の質量変化を測定する方

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

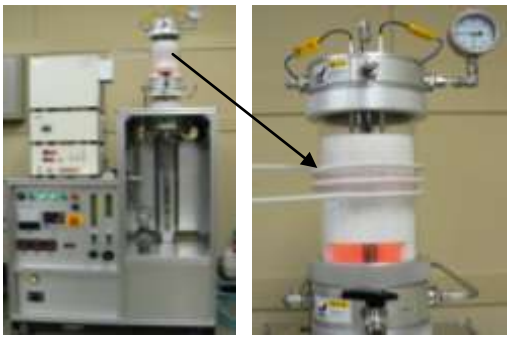


図１　真空ガス置換機構付加熱装置

図 2　塩化第二鉄腐食試験の様子

法で行った。塩化第二鉄腐食試験水溶液は，0.05 mol/l の HCl 水溶液に $FeCl_3$・$6H_2O$ を溶解することにより調製した 6%$FeCl_3$・HCl 水溶液を用い，試験温度は 50℃で行い，試験片は図 2 に示すように樹脂性の 3 点ホルダーの上に乗せ，サンプル全体をビーカー内に浸漬し保持した。

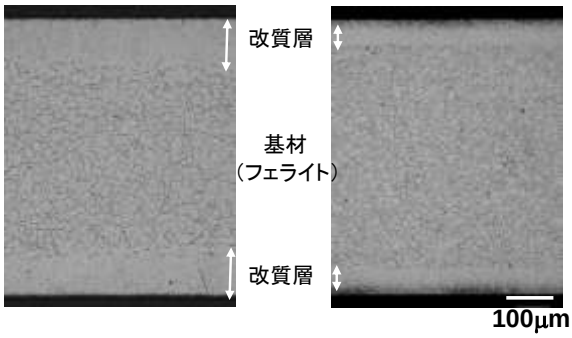
3.　結果と考察

3.1　窒素吸収処理後の金属組織観察

図 3 は Fe-16Fr フェライト系ステンレス鋼に 1150℃で窒素吸収処理後の断面金属組織を示す。(A)は処理時間が 10min、右側は処置時間が 1min と短時間で処理した結果を示す。組織写真には表面付近に改質層が観察され、それ以外はエッチングにより結晶粒界が観察された。

粒界が見られる部分はもともとのフェライト組織でありこの部分の硬さを測定したところ 250HV であった。一方，表面付近の改質層の硬さは 550～600HV と基材に比べると非常に硬い。図 3（A）サンプルの改質層の窒素濃度を表面から蛍光 X 線分析装置で測定したところ，窒素が 0.65wt%検出された。改質層の表面から深さ方向の元素を分析する目的でグロー放電発光分光分析を行った。図 4 は図 3（B）のサンプルについて最表面から 0.1μm までの GD-OES 深さ方向の各元素のプロファイルを示す。各元素とも最表面近傍で高い濃度を示している。これは表面汚染層、酸化皮膜に由来するものと考えられ，酸素濃度プロファイルより数 nm の酸化皮膜が形成されている。なお，0.01μm を境に O, C は急激に濃度は下がっている。Cr はもともとの素材の組成である 16％前後を示す。窒素は 0.6～0.8％であり，これは先の蛍光 X 線定量分析で得られた値に匹敵する。したがって，表面に形成された改質層は窒素を 0.6wt%含んだ層であると考えられる。

この窒素を含んだ改質層の厚さは窒素吸収温度･処理時間と相関があり，データベース化することができる。図 3 で示すように処理時間が 10min の場合，その厚さは 100μm（120μm），1min では 50μm 強（60μm）の改質層が形成される。図 5 は処理時間と形成される窒素を含む



(A):1150℃、10min　　(B):1150℃、1min

図 3　窒素処理後の金属組織

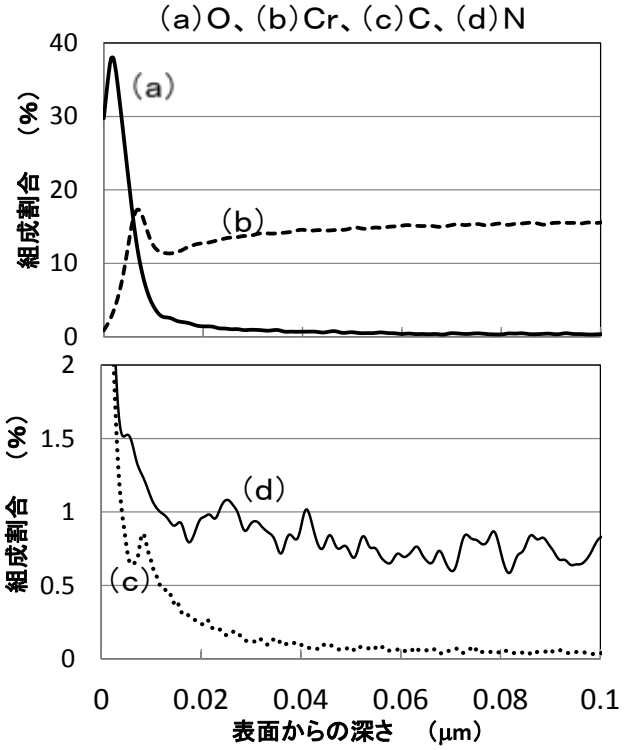


図 4　1150℃、1min 処理後の最表面から深さ方向の GD-OES 分析結果

改質層厚さとの関係を示す。処理時間が120min(2h)で改質層厚さは 400μm となる。これは 0.8mm の板厚の 1/2 にあたり、2h の処理でほぼすべてが改質層になったことを示す。

3.2　塩化第二鉄腐食試験結果

図 6 に試験温度 50℃で 24h 行った塩化第二鉄腐食試験結果および試験終了後のサンプル（20×30mm、板厚 0.8mm）外観を示す。横軸は鋼種である。図の縦軸は単位面積･時間あたりの腐食減量に示す。横軸は各種ステンレス鋼種であり，430N は窒素吸収処理を行ったサンプルであり，処理条件は 1150℃，1min である。処理前の Fe-16Cr（SUS430）の腐食減量の値は大きい。それに対して，短時間ではあるものの，窒素吸収処理を行ったサンプルの腐食量は未処理に比べて大幅に低くなり，オーステナイト系ステンレス鋼である SUS304 と SUS316 との中間の耐食性を示した。

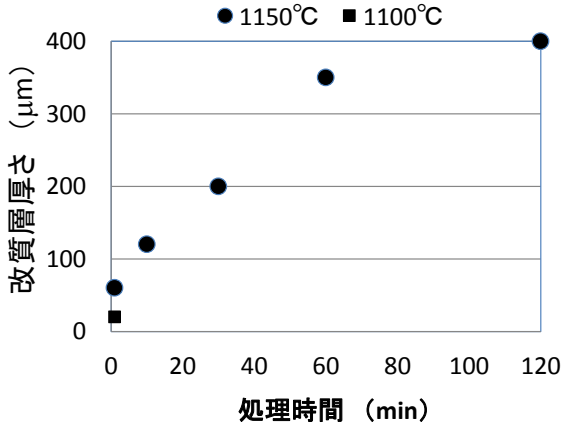


図 5　処理時間と改質層厚さとの関係

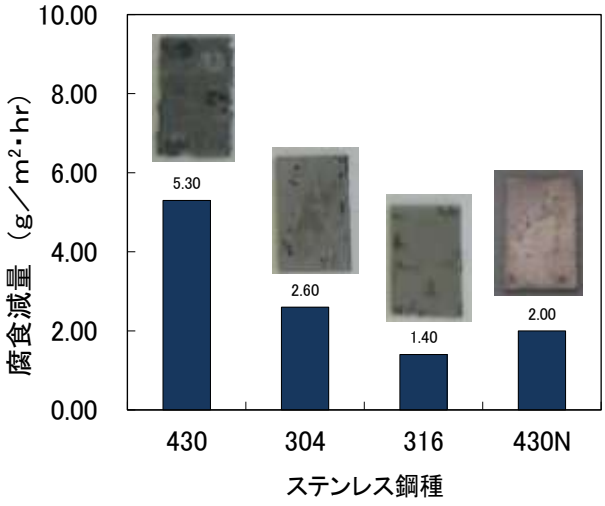


図 6　塩化第二鉄腐食試験結果と
試験後のサンプル外観

3.3　引張強さ測定結果

図 7 に(a)未処理材と(b)1150℃で 1min 処理後の引張試験後の破断面写真と引張強さを示す。(a)は引張強さが 400MPa でディンプル状の延性破面を示すのに対して，短時間処理の(b)は引張強さは 750MPa と未処理の 1.8 倍の高い値を示したが，脆性破面を呈し，伸びも未処理が 20%を超えたのに対して，窒素処理材は 5%以内で破断した。

3.4　実用化のための技術課題

図 8 は Fe-16Cr-0.1C-N で Cr と C の組成を固定し，縦軸に温度，横軸に窒素組成割合をとった垂直断面状態図であり，温度と N 組成でいろいろな相に変化する。塗りつぶし部分はγ相（オーステナイト相）が単独であり，この温度範囲と N 組成範囲で囲まれる部分はオーステナイト相が安定に存在する。Fe-16Cr-C は窒素成分にもよるが，900℃から 1400℃で幅広くオ

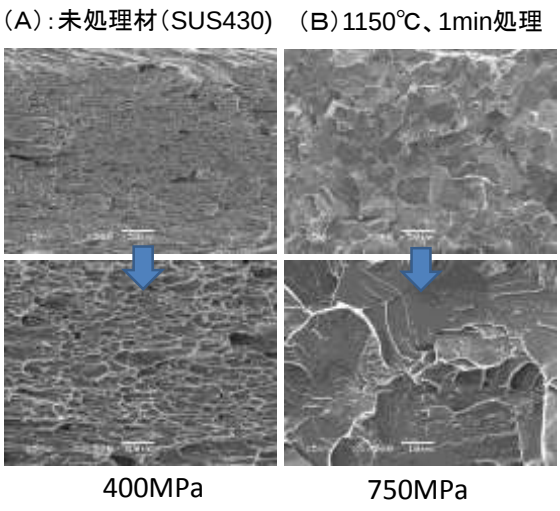


図 7　引張試験後のサンプル破断 SEM 写真

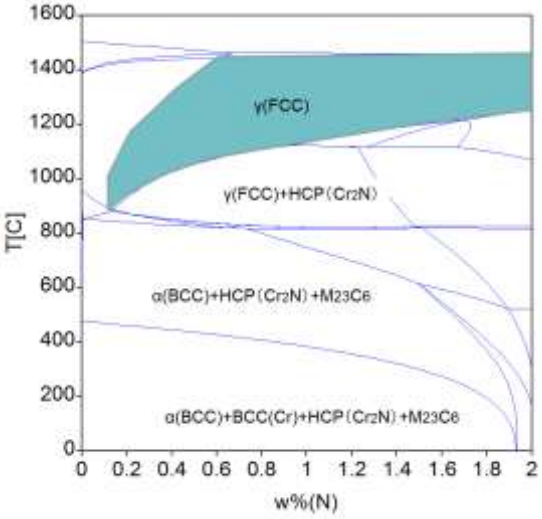


図 8 Fe-16Cr-0.1C-N の
垂直断面計算状態図

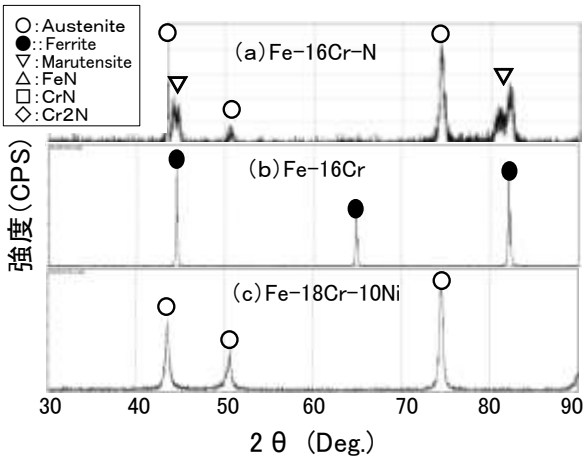


図 9　窒素吸収処理材および各種ステンレス鋼の X 線回折パターン

ーステナイト相が安定である。窒素が吸収される改質層の N 含有率は 0.6〜0.7%であったことから処理温度 1150℃の時はオーステナイト相であると考える。室温まで徐冷するとフェライト＋窒化物＋炭化物の金属相となる。室温まで急冷すればオーステナイト相を維持する可能性がある。そこで，X 線回折により窒素吸収処理後に形成された改質層に形成される金属相を調査し，既存のステンレス鋼と比較検討した結果を図 9 に示す。(a)は Fe-16Cr に 1150℃で 10min の窒素吸収処理を施したサンプルの回折パターンを示す。この処理では改質層厚さが 100μm を超えているため，改質層のみの回折パターンと考える。(b)は比較のために示す処理前の Fe-16Cr のパターンでありこれはフェライト相の回折パターンと完全に一致する。(c)はオーステナイト系ステンレス鋼である Fe-18Cr-12Ni（SUS316）材の X 線回折パターンで，これについてはオーステナイト相の回折パターンと完全に一致する。

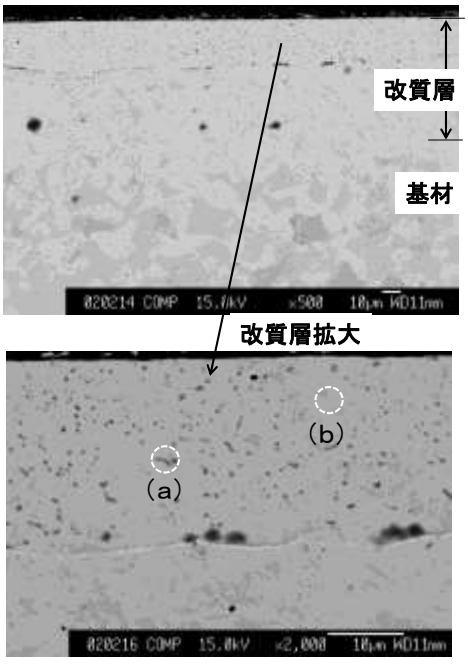
改質層(a)ではオーステナイト相の回折パターンは比較的強く出ているが，一方でフェライトの回折角に近い部分の回折角が 45° と 85° 付近のところで強いピークがややブロード状に出ており，これは 2 つのパターンが存在することを示している。この 2 カ所の回折角部分にはマルテンサイトの標準回折ピークが二つずつ存在する部分であり，このことからマルテンサイト相の回折パターンである。したがって，改質層はオーステナイト相とマルテンサイト相の 2 相からなっているものと考える。改質層には硬いマルテンサイト相を含むためにビッカース硬さが高くなっているものと推察される。改質層について断面サンプルをより詳しく調査した結果を図 10 に示す。これは断面サンプルを Ar スパッタして観察面をエッチング後，EPMA で観察･分析を行った結果を示す。これより，改質層は 2 相に分かれ，表面側には介在物と思われる微細組織が全域に分散している。なお，この介在物を含む(a)を分析したところ，窒素が 3%弱検出された。したがって，この介在物は窒化物を含んでいると考える。マトリクスである（b）は窒素が検出されていないが 1%以下の濃度である可能性はある。したがって，引張試験で低い伸びで脆性破断したのは最表面の窒素濃化部分が基点になっている可能性がある。

20Cr を超える高 Cr 系にステンレス鋼は窒素吸収処理により Cr-Ni 系ステンレス鋼と同じオーステナイト組織に相変態することが知られている。Fe-16Cr についてもオーステナイト組織

への変化を期待したが，一部マルテンサイト変態を起こしていることがわかった。室温より高い温度で Ms 点（マルテンサイト変態開始温度）が存在するものと考える。一般に Cr や Mo は C や N 同様，Ms 点を下げる金属であり，Cr 濃度が低い場合や Mo が添加されていない汎用鋼種では Ms 点は結果的に上がったと考える。窒素吸収処理に関する研究は Fe-13Cr のマルテンサイト系ステンレス鋼は一部行われているが，多くは 20%以上である高 Cr 系であり，窒素吸収後の金属組織は耐食性等の特性に優れているオーステナイト組織である[7)~10)]。

一方，Cr か 20%以下の窒素吸収に関する研究報告例は少ない。Fe-16Cr 系（SUS5430）では，加圧雰囲気で窒素吸収を行った研究報告例がある[10)−12)]。この場合，オーステナイト単相組織を得るための窒素添加量 は約 0.4%以上であるが，窒素含有量が低いと冷却中に一部マルテンサイトに変態する。 オーステナイト単相組織を得るためには約 0.7%以上の窒素量が必要との報告例がある[12)]。本研究の窒素を含む改質層における N 量は 0.6～0.7%であることから，本研究の場合では窒素添加量を上げるか MS 点を下げる元素である C を添加するなどプロセスの改良が必要となる。完全オーステナイト化については今後研究を継続する予定である。図 11 に窒素雰囲気を 2 気圧に加圧して 1150℃，4h 窒素吸収処理したサンプルの金属組織と X 線回折パターンを示す。組織を見ると一部オーステナイトに類似した組織が確認された。X 線回折ではよりオーステナイトのパターンが強く出ている。ただし，加圧処理は量産性が低く，炉の維持管理が難しいため，今後は大気圧でのプロセス開発を研究する。

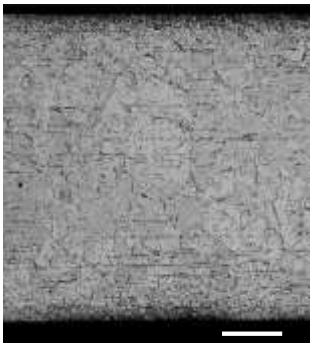
なお，耐食性は高 Cr ステンレス鋼を窒素吸収して得られるオーステナイト組織よりは劣るもの窒素吸収処理前からは大幅に改善されることが明らかになった。本研究で得た改質層は，最終形状に加工後，窒素吸収するのが有効であるが，コストの上昇を抑えるためには量産技術



分析箇所／元素	Cr	N	Fe
(a)	19.26	2.97	74.28
(b)	16.12	−	82.69

(wt. %)

図 10　1150℃，1min 処理サンプルの
改質層の組成像並びに EPMA 分析結果



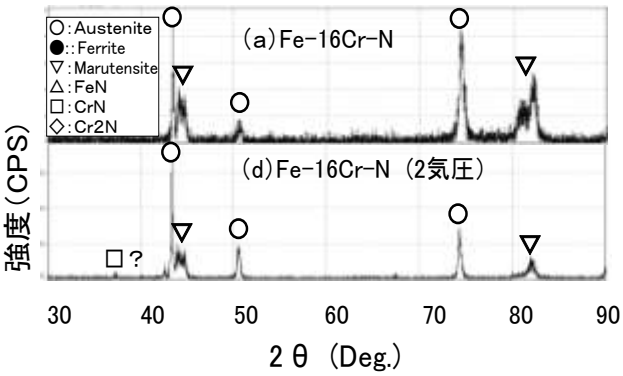


図 11　窒素雰囲気 2 気圧で処理後の
断面金属組織及び x 線回折パターン

の確立が必要で，そのためには板材などの一次加工品に窒素吸収処理を施してから成形加工するのがより効果的である。今後は Fe-16Cr について，加工が可能な窒素吸収板材の開発研究を行い，SUS304 代替材としての実用化を目指す。

4. 結　　言

（1）Fe-16Cr に窒素吸収処理を行うと，表面から素材組織と異なる改質層が形成される。この層に 0.6～0.7wt.%の窒素が吸収される。硬度は約 500-550HV で，素材の硬度 200HV に比べると硬い。塩化第二鉄腐食試験を行ったところ，Cr-Ni 系のオーステナイト系ステンレス鋼に匹敵する耐食性が得られ，処理前に比べ，耐食性は大幅に向上することがわかった。

（2）Fe-16Cr で得られた改質層は 20Cr を超える高 Cr 系の処理で得られるオーステナイト単相とは異なり，マルテンサイト相を含む 2 相からなる。したがって，冷却過程で一部マルテンサイト変態が起こるものと考える。

（3）窒素は C，Mo，CrFe-16C とともに Ms 点を下げる。Fe-16Cr の場合は Cr が低く，Mo を含まないため，Ms 点が下がらず一部マルテンサイト変態が起こったものと考えられる。今後も窒素吸収処理プロセスの研究を継続し，SUS304 の代替材の開発を目指す。

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）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，p.29-34.

4) 三浦一真，小林泰則，内藤隆之，“窒素吸収素ステンレス鋼の開発”，新潟県工業技術総合研究所研究報告書，No.38，2009，p.39-44.

5) 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.

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，p.14-21.

7）遅沢浩一郎，小林裕，“窒素鋼の耐食特性－特にステンレス鋼に関してー”，窒素が拓く鋼の新しい展開とその利用（190 回西山記念講座），2006，p.73-91.

8）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，p.570-577.

9) 八代仁，“窒素鋼の耐食性に関する課題と今後の指針”，CAMP-ISIJ，Vol.22，2009，p.1130-1133.

10)Hajime, M. and Shinsuke, K . ,“Solution Nitriding Treatment of Fe-Cr-Alloys under Pressurized Nitrogen Gas ”， *ISIJ International*, vol.47, No.3 (2007)，pp.479-485.

11)栗花信介，光井啓，“ニッケルフリー高耐食ステンレス材の開発”，平成 17 年度福島県ハイテクプラザ試験研究報告，2006，p.48-50.

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（公募型新事業プロジェクト），2009，p.1-35.