研究論文

窒素含有汎用クロム系ステンレス鋼の実用化研究

三浦　一真*　　林　成実*

Study of Nitrogen Content General Chrome-based Stainless Steel for Practical Use

MIURA Kazuma* and HAYASHI Narumi*

抄　　録

Fe-13～18mass%Cr のうち特殊な添加元素を含まない汎用ステンレス鋼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。このうち，マルテンサイト系ステンレス鋼である Fe-13mass%Cr は N 添加により通常の熱処理の場合に比べ，素材の硬さが約 10～15%ほど高くなる。耐食性は同等以上であった。フェライト系ステンレス鋼である 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，やや硬い窒素吸収層を形成する。この層の厚さは処理温度，時間と相関がある。なお，耐食性については今後，詳細に検討する予定であるが，JIS 準拠の孔食電位は 0.3V を示しており，オーステナイト系ステンレス鋼である Fe--Cr-Ni に匹敵する値を示した。

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）及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・石油器具等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・エンジン部品等の輸送機器，電気機器等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)]。

* 研究開発センター

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，溶接性等の改善を目的に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)]。

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 SUS445J2 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)、6)]。

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，基礎研究を開始した。本報告では，マルテンサイト系ステンレス鋼の Fe-13Cr-0.3C（以後，文章中では Fe-13Cr）とフェライト系ステンレス鋼，Fe-16Cr について現在までに得られている研究結果と実用化へ向けての方向性と技術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マルテンサイト系ステンレス鋼であり，SUS420J2 に相当する Fe-13Cr と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 である。両鋼種の化学組成を表 1 に示す。いずれも特性改善を目的としたレアメタル等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。処理可能なサンプルの大きさは 50×50mm 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。

窒素吸収処理は焼入れにより硬くすることが目的の Fe-13Cr 系は前述の寸法で厚さ 2mm の板材を用い，1050℃で 30min の条件で行った。比較のために前述の温度と時間で汎用の電気炉を用いた処理も行っている。一方，硬さよりも耐食性等の特性改善が目的の Fe-16Cr 系では厚さ 0.8mm の板材を用い，900℃，30min で焼鈍を行った後，1150℃まで昇温し，10min 保持後，直ちに急冷した。

処理終了後は，金属顕微鏡や走査型電子顕微鏡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，ONH 分析装置（(株)堀場製作所製，EMGA-1300）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 Fe-13Cr 系については JIS 準拠の塩水噴霧試験を 8h 行い，試験前後の外観を観察するとともに，孔食性の評価手法のひとつである外部から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で行った。

孔食電位の測定は JIS G 0577『ステンレス鋼の孔食電位測定方法』に準拠した。試験装置の概略と装置の外観を図 2 に示す。

試験用サンプルは試験前に耐水研磨紙#600 で

表 1 処理に用いた素材の化学組成（wt.%）

鋼 種	C	Si	Mn	P	S	Cr
Fe-13Cr	0.3	0.46	0.6	0.024	0.006	12.36
Fe-16Cr	0.05	0.27	0.14	0.023	0.003	16.14

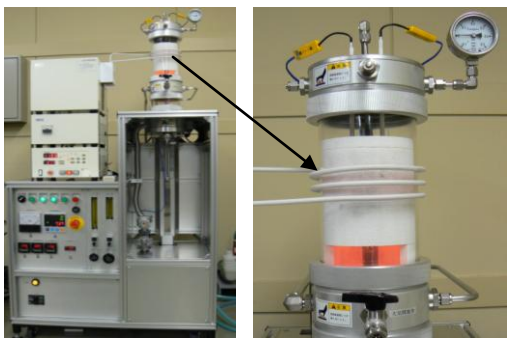


図 1 真空ガス置換機構付加熱装置

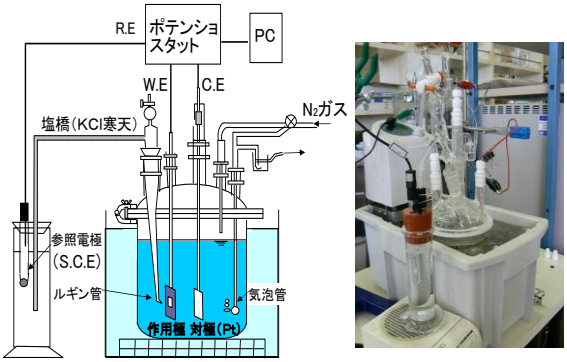


図 2　試験装置概略と外観

研磨を行った後，アセトンで洗浄後，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 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働態域に入り，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。一部の供試材については試験後の表面をデジタルマイクロスコープを用いて観察した。

3.　結果と考察

3.1　Fe-13Cr ステンレス鋼の窒素吸収処理

図 3 は断面の金属組織写真を示す。図 3(A)は大気中での通常の焼入れ，(B)は窒素吸収処理，すなわち，窒素雰囲気で焼入れを行った場合の組織を示す。写真を窒素吸収処理したものでそれぞれ，上の写真はエッチングにより得られた金属顕微鏡像，下は二次電子像（未処理）を示す。金属顕微鏡写真を見ると，マルテンサイト組織に変態していることがわかる。写真を比較すると，窒素吸収処理がよりはっきりした針状の組織を呈している。５点平均のマイクロビッカース硬さは(A)が 580HV0.3，(B)が 685HV0.3 である。ロックウエル硬さのおおよその換算値は(A)が約 52～53HRC，(B)は 59～60HRC である。(B)で得られた数値は Fe-16Cr-0.6～1.2C 系（SUS440C 相当鋼種）の焼入れ硬さに匹敵する高い値が得られた。

図 4 は熱処理を行った試験片について 8h の塩水噴霧試験を行った後の外観観察結果を示す。(A)は通常の処理，(B)は窒素吸収処理を施した試験片である。通常の焼入れの(A)では周辺部にさびが発生している。それに対して，窒素吸収処理(B)ではさびは観察されなかった。

耐食性については孔食電位でも比較した。その結果を図 5 に示す。ここでは Fe-13Cr-0.3C に加え，C の高い Fe-13Cr-0.6C の測定を行った。なお，図 4 に掲載した分極曲線は平均値に近い代表的なものである。(A)の C 含有が高い場合，孔食電位は 0V に至らず，非常に低い値となる。Fe-13Cr-0.3C の通常焼入れ(B)では，孔食電位は 0Ｖ前後となる。窒素吸収処理を施した(C)では孔食電位は平均で 0.1Ｖで，通常の焼入れに比べ，0.1Ｖ高い値を示した。図 6 は電位測定後の電極表面であり，いずれも測定終了時に形成された食孔が観察されている。

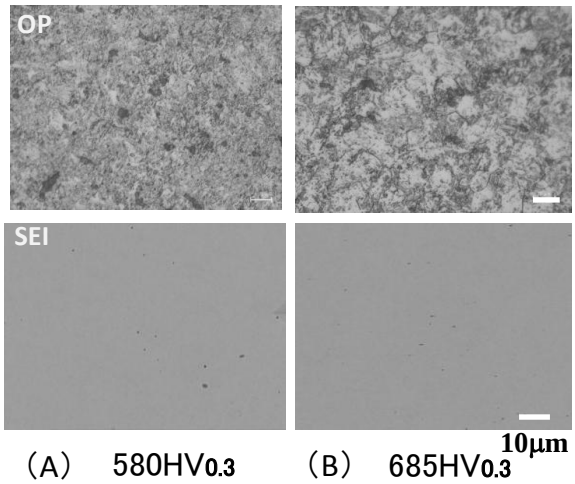


図 3　断面の金属組織写真

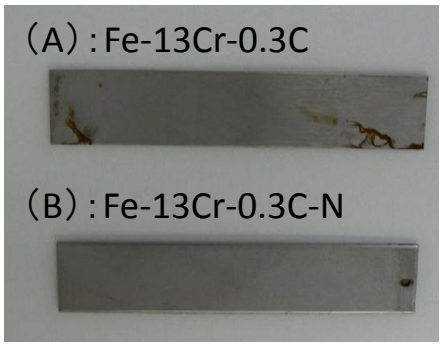


図 4　塩水噴霧試験後の試験片外観

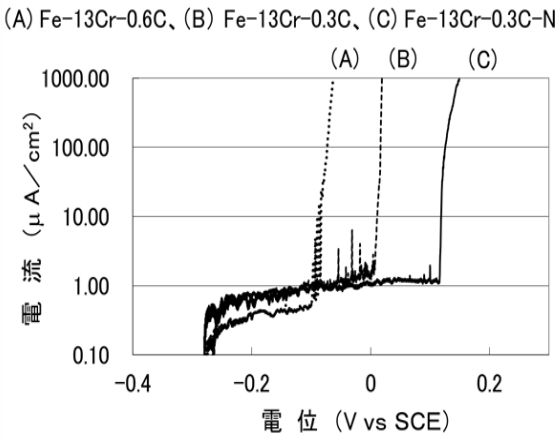
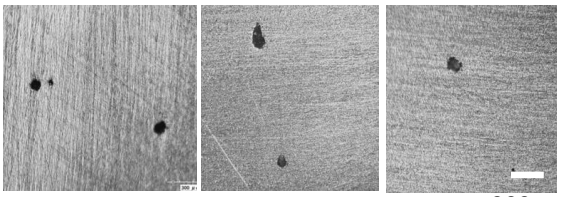


図 5　孔食電位測定結果



(A):Fe-13Cr-0.6C, (B) : Fe-13Cr-0.3C, (C):Fe-13Cr-0.3C-N

図 6　孔食電位測定後の電極表面

3.2　Fe-16Cr ステンレス鋼の窒素吸収処理

本研究ではフェライト系ステンレスのうち Cr 含有量が 20%未満，特に 16～18%Cr で添加元素のない最も汎用な Fe-16Cr ステンレス鋼の窒素吸収処理プロセスの研究を開始した。図 7 に処理結果の一例を示す。いずれも 900℃，30min で焼鈍後，1150℃まで昇温して一定時間保持後急冷して得た組織であり，(A)は昇温後 10min 保持して得られた組織，(B)は保持時間が 2h の場合である。

1150℃で窒素吸収処理を行うと，表面からフェライトとは異なる層（便宜上，窒素吸収層と呼ぶ）が形成される。この組織は Fe-22Cr-1Mo や Fe-24Cr-2Mo といった 20%を超える高 Cr 系のフェライト系ステンレス鋼を窒素吸収処理して得られるオーステナイト組織とは異なり，マルテンサイトにやや似た組織に見える。この層のマイクロビッカース硬さは 480～530$HV_{0.3}$ であり，先の Fe-13Cr 系の場合よりは低いが，窒素吸収処理で得られるオーステナイト組織よりはるかに硬い。

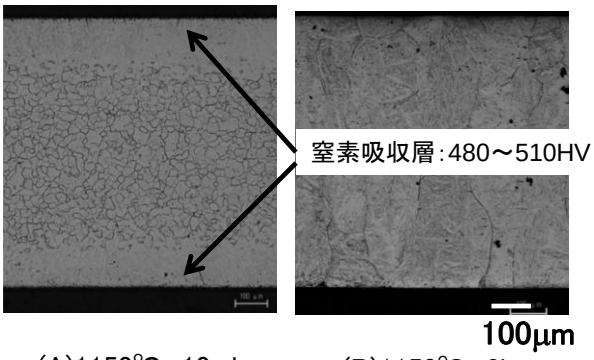
この層は処理時間とともに成長する。処理時間が 10min で約 100μm の厚さとなり，2h の処理ですべてがこの層に変態する。窒素吸収層からなる Fe-16Cr-N について JIS 準拠の孔食電位測定試験を行い，既存のステンレス鋼と比較した。その結果を図 8 に示す。測定は各条件 3 回行った結果のうち平均値にもっとも近い分極曲線を示している。1150℃で 2h 窒素吸収処理を行い，窒素吸収層を形成させたものが(D)である。比較に用いたステンレス鋼のうち，(A)は処理前の Fe-16Cr，（B）と（C）は Ni を含むオーステナイト系ステンレス鋼であり，（B）は SUS304，（C）は SUS316 に相当する鋼種の結果を示す。

（A）に示す Fe-16Cr の孔食電位は約 0.1V である。(A)に 1150℃で 2h 窒素吸収処理を行い，窒素吸収層を形成させた(D)は孔食電位が大幅に貴な方向に移動し，オーステナイト系ステンレス鋼である(B)を上回り SUS316 である(C)に匹敵する高い孔食電位を得た。

以上の結果，Fe-16Cr に 1150℃で窒素吸収処理して得られた層は高い耐食性を示すことがわかった。耐食性については処理温度との相関，更なる耐食性向上のためのプロセス改良，等引き続き研究を継続する。

3.3　窒素吸収処理材の特性向上機構

窒素吸収プロセス後のサンプル中に含まれる窒素含有量の分析等を行い，状態図から窒素吸



(A)1150℃、10min　　(B)1150℃、2h

図 7　窒素吸収処理後の断面組織

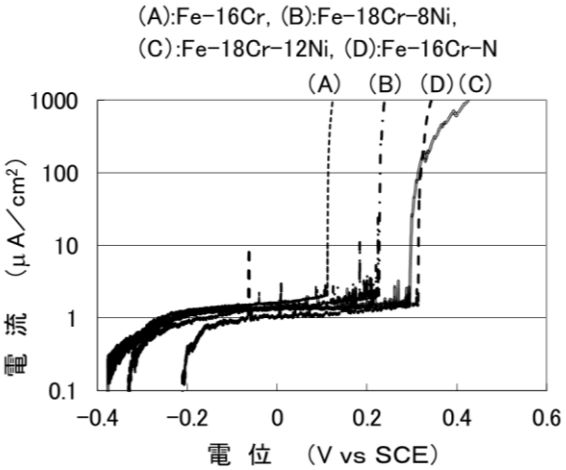


図 8　孔食電位測定結果

収処理による特性向上機構について考察した。

図 9 は Fe-13Cr の窒素吸収後の表面からの Cr, C, N の GD-OES 分析結果を，図 10 は同じ組成の垂直断面状態図を示す[7]。表面から 1～1.5μm までの Cr と C の分析結果は，素材の化学成分とほぼ同じである。窒素吸収後，このサンプルに含まれる窒素含有量はおよそ 0.2%である。Fe-13Cr 窒素吸収サンプルを ONH 分析装置で定量分析を行ったところ，平均値は約 0.2%であるが，測定値自体は 0.05~0.5%で大きくばらついた。GD-OES 分析の深さプロファイルから得られる値は ONH 定量分析の平均値を示している。図 10 の垂直断面状態図によると，窒素吸収温度 1050℃では窒素が 0.1%前後からオーステナイト（γ）領域に入ってくる。

したがって，含まれる窒素の量がある程度ばらついても 1050℃での加熱保持中ではγである

と思われる。この状態から急冷すると，γからマルテンサイトに変態する。C や N は侵入型固溶元素であるが，C が多い場合は急冷により固溶 C が歪むとともに一部固溶しきれない C が Fe や Cr と炭化物を形成して析出することで硬くなるものと思われる。例えば C が 1%含む場合は 700HV，ロックウエル換算で約 60HRC の硬度を得る。今回のように C が 0.3%と低い場合は，固溶限まで到達せずに炭化物は形成されないため，ビッカース硬さで 600HV 弱（52~53HRC 相当）であり，それほど硬くならない。図 11 に窒素吸収処理による Fe-13Cr の結晶構造の変化の模式図を示す。窒素吸収した場合，1050℃での加熱保持中はγ相になる。この間，吸収された N は C と同様に固溶する。γを急冷すると，マルテンサイトに変態するが，N は窒化物を形成せずに C とともに歪んだ状態で固溶するため硬くなるものと考えられる。したがって，窒化物や炭化物を形成せずに 680HV（59HRC 相当）の高い硬度値が得られるものと考えられる。

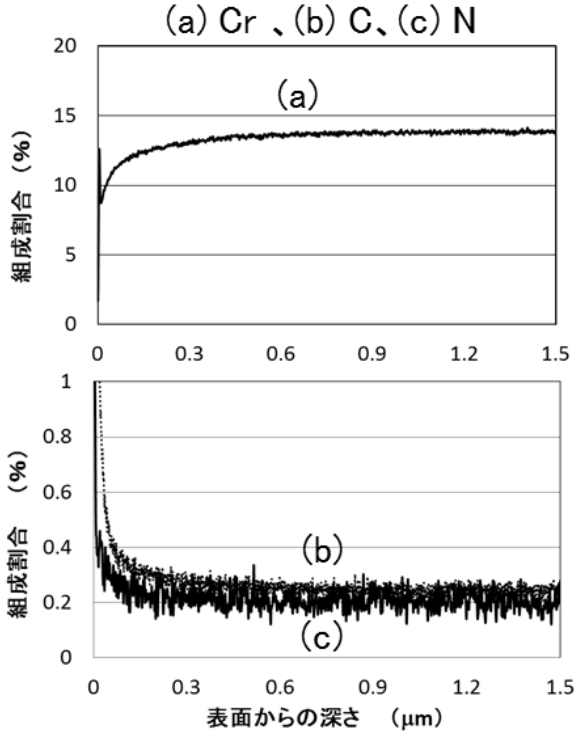


図 9　GD-OES による Fe-13Cr の表面からの深さプロファイル

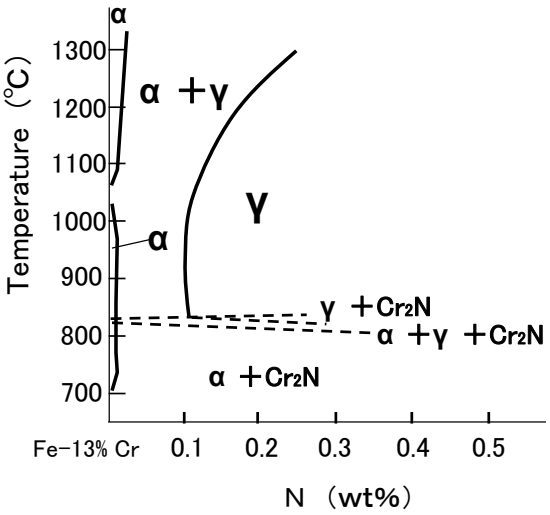


図 10　垂直断面状態図（Fe-13Cr）

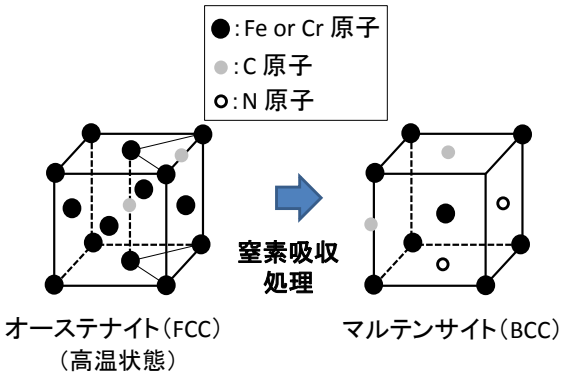


図 11　窒素吸収処理による Fe-13Cr の結晶構造の変化

今回，Fe-13Cr 中の N 量がばらついた。N 量は硬度や耐食性と相関があるものと考えられることから，Fe-13Cr については更なる耐食性の改善に向けて研究開発を継続していく。

図 12 は Fe-16Cr の窒素吸収後の表面からの Cr，C，N の GD-OES 分析結果を，図 13 は Fe-18Cr 組成の垂直断面状態図を示す [7]。GD-OES による深さラインプロファイルより，固溶している N 量は 0.5~0.8%の範囲である。垂直断面図によると，Fe-16Cr 材は窒素吸収処理温度である 1150℃ではオーステナイト（γ）相である。

加熱終了時，急冷したときに生成する金属相（組織）や化合物の同定を目的にX線回折を行った結果を図 14 に示す。なお，比較のために Fe-16Cr の未処理材についても X 線回折を行った。 Fe-16Cr の未処理材(b)は，フェライトの回折パターンに一致している。一方，窒素吸収処理材の回折パターン(a)は未処理のもので得られたフェライトの回折パターンと同じ角度のところにピークが見られるが，未処理材とピーク強度は異なっており，回折角が 40° 付近の第 1 ピ

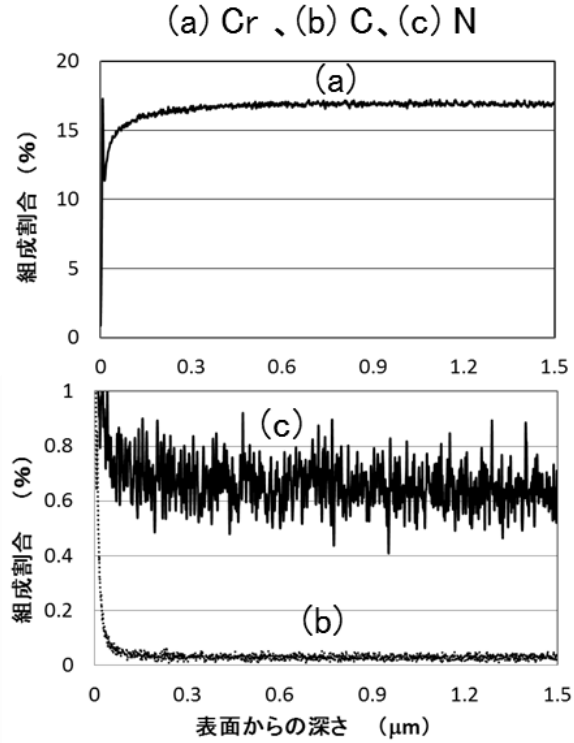


図 12　GD-OES による Fe-13Cr の表面からの深さプロファイル

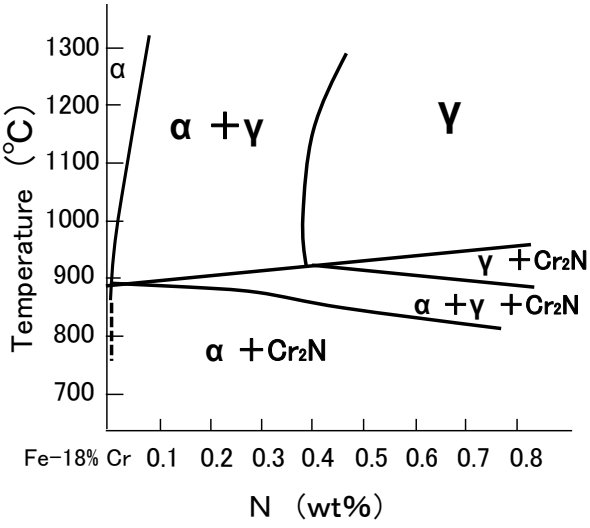


図 13　垂直断面状態図（Fe-18Cr）

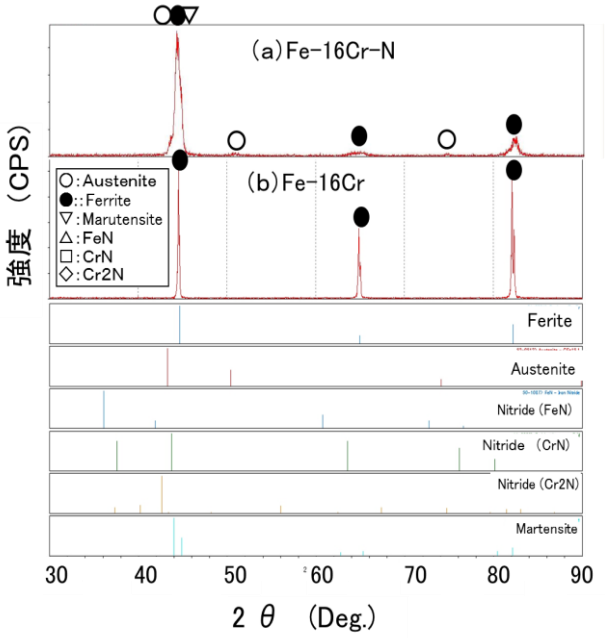


図 14　Fe-16Cr 材の X 線回折結果

ークは非常に強く，65°付近に見られる第 2 ピークと 80°付近に見られる第 3 ピークの強度は弱くなっている。また，各回折ピークとも処理前に比べると若干，検出角度がブロード状に広がっている。この第 2，3 ピークはマルテンサイトの第 2，3 ピークにも近い。また，ピーク強度は低いものの，オーステナイトの第 2，第 3 ピークが認められる。強度の高い第 1 ピークは，オーステナイト，フェライト，マルテンサイトの第 1 ピークが近い回折角で近接して存在している。したがって，このピークはこれらの複数のピークから成るものと考えられる。

窒素吸収層の組織観察ではマルテンサイトに近い形態を示したが，硬度は 500HV でマルテンサイトとしては硬度が低い。したがって，マルテンサイト単相ではなく，オーステナイトやフェライトとの混合組織になっている可能性がある。なお，窒化物が形成される可能性もあるが、金属組織や X 線回折の結果より，その可能性は低いと考える。

加熱終了後の冷却はガスにより行っているが，水冷や放冷，など冷却速度によっても組織は変化するものと思われる。今度，冷却速度による金属組織の違いについて研究していく。

特に 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。

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，オーステナイトとは異なる組織となった。窒素吸収処理に関する研究例の多くは Cr が 20%以上である高 Cr 系の特殊組成であり，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である[8)~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 系では，加圧雰囲気で窒素吸収を行った研究報告例があるが，オーステナイトとは異なった組織を呈している[11)]。

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。しかしながら，窒素吸収層が硬いため，加工は難しい。

したがって，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の確立が必要である。そのためには，板材等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。そこで，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，高耐食な板材としての実用化を目指す。

4. 結　　言

（1）Fe-13Cr に窒素吸収処理，すなわち，窒素雰囲気で焼入れを行った。処理後の硬さは約 685HV（59HRC 相当）である。一方，通常の焼入れでは 580HV（53HRC 相当）であり，窒素吸収で硬度が上昇する。また，塩水噴霧試験や孔食電位の測定試験を行ったところ，通常の焼入れ材を上回る耐食性を示した。

（2）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窒素吸収処理層が形

成される。その厚さは 1150℃，10min の処理で約 100μm で 2h の処理で 0.8mm の板材全体が窒素吸収処理層となる。窒素吸収処理層の硬度は約 500HV で，素材の硬度 200HV に比べると硬い。孔食電位を測定したところ，Cr-Ni 系のオーステナイト系ステンレス鋼に匹敵する電位が得られ，処理前に比べ，大幅な耐食性の向上が期待できる。

（3） Fe-13Cr は窒素吸収処理を行うことで，マルテンサイト中に N が固溶することで通常の焼入れに比べ硬くなるものと考える。通常の焼入れ材と同等以上の耐食性を示すのは窒化物等の化合物を形成しないためと考える。なお，耐食性は含まれる N 量と相関があり，更なる耐食性の向上を目指して研究を継続する。

（4）Fe-16Cr で得られた窒素吸収層は 20Cr を超える高 Cr 系ステンレス鋼の窒素吸収処理で得られるオーステナイトとは異なる組織である。今後，Fe-16Cr の窒素吸収処理プロセスの研究を継続し，Fe-16Cr の耐食性改善を目的に板材の開発を行う。

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，岡田英樹，田辺寛，大澤康暁，安藤俊幸，渡辺光雄，“Ni 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.36，2006，p.63-67.

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，p.29-34.

5) 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.

6) 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.

7）Yunoshin IMAI，Tsuyoshi MASUMOTO and Keikichi MAEDA, “Structural Diagrams and Phase Reactions of Fe-Cr-N Ternary System”, Science reports of the Research Institutes, Tohoku University. Ser. A, Physics, chemistry and metallurgy，19，1967，p.35-49.

8）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.

9）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.

10) 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.

11)Hajime MITSUI and Shinsuke KURIHANA, “Solution Nitriding Treatment of Fe-Cr-Alloys under Pressurized Nitrogen Gas ”， ISIJ International，Vol.47，2007，p.479-485.