研究論文

窒素含有ニッケルフリーステンレス鋼の実用化研究

三浦　一真*

Study of Nitrogen Content Ni-free Stainless Steel for Practical Use

MIURA Kazuma*

抄　　録

SUS445J2，444 相当の Fe-22mass%Cr-1mass%Mo，Fe-21mass%Cr を用い，窒素吸収処理プロセス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，表面部から窒素が固溶してオーステナイト相に変態する。形成するオーステナイト相の厚さは処理温度，時間に依存し，フェライトスコープによるフェライト量からその厚さを推定することが可能である。80℃までの高温雰囲気で耐孔食性を評価する孔食電位や塩化第二鉄腐食試験を行い，低温域の結果と比較したところ，既存のステンレス鋼の耐食性が大きく落ちたのに対し，窒素吸収ステンレス鋼は腐食性の落ち込みはわずかで，既存材を大きく上回る耐食性を示した。

1.　緒　　言

SUS304に代表されるオーステナイト系ステンレス鋼（クロム（Cr）－ニッケル（Ni）系）は延性，強度，耐食性，耐熱性，低温靭性，などに優れ，溶接性も良好であることから家庭用品，建材，一般機械，産業機械，電気機器，医療用途，などに幅広く使用されている[1)]。

Ni を含まないフェライト系ステンレス鋼の中で 18mass%Cr（以下 mass%を省略）以上の高 Cr 系と呼ばれる鋼種については，SUS304 や 316 などの代替材料になり得る素材と考えられている[1)]。しかし，塩水噴霧試験で評価した耐食性については SUS304 や 316 と同等レベルにあるといわれるものの，強度などの機械的特性はやや劣り，磁性を有するため，同じ特性を有する材料とは言い難い。

このような状況のもと，我々は Fe-24Cr-2Mo（研究開発材，以下 Fe）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[2)]。

前年度では，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，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た[3)]。

本研究では，窒素吸収処理技術を用い，この市場流通鋼種を中心に，オーステナイト相の厚さと窒素吸収処理プロセス条件との関係を実験的に求めるとともに，腐食環境で使用することを念頭に室温よりも試験温度を上げて耐食性試験を行い，既存のステンレス鋼と比較した。さらに窒素吸収処理ステンレス鋼の機械的特性や加工性に関する試験を行い，実用化に向けた課題を抽出する。

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 SUS445J2 相当の 22Cr-1Mo と SUS444 相当の 21Cr でいずれも板材を用いた。板厚は 0.8mm である。耐食性

* 研究開発センター

を改善するために 22Cr-1Mo 材にはチタン（Ti），ニオブ（Nb），アルミニウム（Al）が，21Cr 材には Ti と銅（Cu）が微量添加されている。

窒素吸収処理は誘導加熱方式の真空加熱装置（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，加熱を開始した。加熱温度は最高 1200℃とし，大気圧窒素雰囲気にて行った。加熱は 4h までとし，加熱終了後は窒素ガスで冷却した。処理したサンプルは簡易的に磁性を評価するため，フェライトスコープ（(株)フィッシャー・インストルメンツ製，MP30）を用いてフェライト量を測定するとともに金属組織観察やビッカース硬度測定を行った。また，X 線マイクロアナライザー（日本電子(株)製 JXA-8100，以下 EPMA）や 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性・定量分析を行った。さらに，X 線回折装置（(株)リガク製，RINT-UltimaIII）を用いて物質の同定を試みた。これらの測定・分析結果から，オーステナイト相への変態の有無を判断した。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。

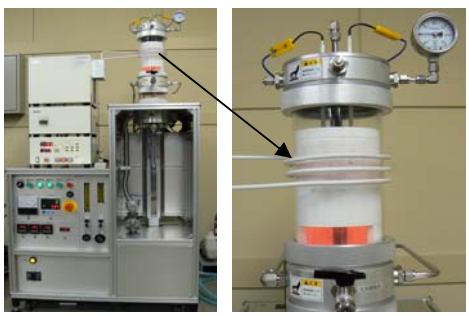


図 1　真空加熱装置外観

2.2　耐食性評価方法

ステンレス鋼で発生する局部腐食は応力腐食割れ，孔食，粒界腐食割れ，すき間腐食などがある [4]。本研究では耐食性に優れているといわれているオーステナイト系においても問題となる腐食形態で応力腐食割れと並んで発生頻度の高い孔食に着目し，耐孔食性について評価した。

耐孔食性の評価には外部から電位をかけたときに食孔発生時の孔食電位を求める方法と塩化第二鉄腐食試験の 2 通りの試験を行った。

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。耐食性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，アセトン洗浄，硝酸による不働態化処理を行った。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 50，80℃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。試験後の表面についてはデジタルマイクロスコープを用いて観察した。図 2(a)に測定装置の外観を示す。

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 35℃に加え，50℃で行い，

(a)孔食電位測定　　(b)塩化第二鉄腐食試験

図 2　腐食測定装置外観

試験片は図 2(b)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。

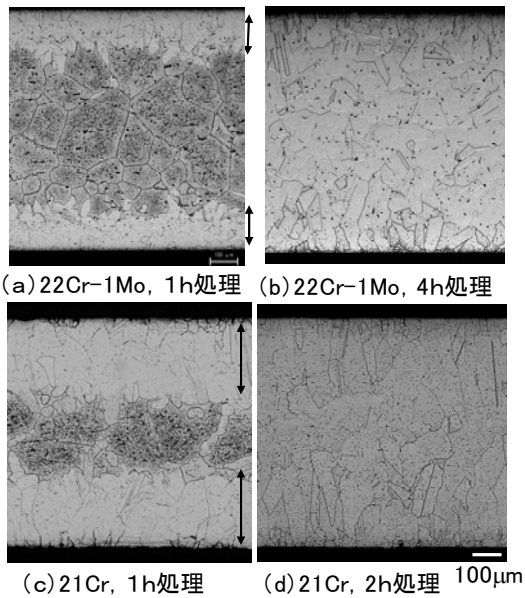
2.3　機械的特性および成形性評価

機械的特性は引張試験により評価した。13B 試験片を作製し JIS に準拠して行った。また，成形性については JIS に準拠したエリクセン試験により評価した。窒素吸収材の他，既存ステンレス鋼についても測定し，窒素吸収材と比較した。

3.　結果と考察

3.1　窒素吸収処理プロセス

図 3 は 22Cr-1Mo と 21Cr 板材を 1200℃で窒素処理したサンプルの板厚方向断面の金属組織写真を示す。図 3(a)は 22Cr-1Mo 材の 1h 処理，図 3(b)は 4h 処理，図 3(c)は 21Cr 材の 1h 処理，図 3(d)は 2h 処理を行った場合の組織を示す。写真を見ると，組織は大きく分けて,白色の組織（以下白色相）とエッチングにより黒色を呈している組織（以下黒色相）からなっている。白色相は(a)1h の場合は表面から約 50～100μm（平均で 75μm）付近にのみ分布しており，(b)4h 処理で白色相のみが観察された。21Cr の組織を見ると，(c)1h の処理で白色層は界面からおおよそ 200μm の内部まで形成される。(d)2h の処理ではほぼ白色層のみとなる。したがって，22Cr-1Mo 材に比べ白色層の形成は速いことがわかる。



(a)22Cr-1Mo，1h処理　(b)22Cr-1Mo，4h処理
(c)21Cr，1h処理　(d)21Cr，2h処理

図 3　窒素吸収後の金属組織

図 4 は 22Cr-1Mo の白色層と黒色層の X 線回折回折結果である。白色層はオーステナイトのみのピークが検出されている。また，黒色層はフェライトの回折パターンのみが検出されていることから，白色層はオーステナイト相，黒色層はフェライト相であることを確認した。なお，ONH 分析装置により，図 3(b)，(d)，すなわち完全にオーステナイト化したと考えられる窒素吸収材を定量分析したところ，(b)は 1.1%，(d)では 1.0%の窒素を検出した。窒素が 1%固溶するとオーステナイトに変態することは他の研究でも報告されており [4]，窒素吸収処理により表面から窒素が吸収・拡散し，1%まで固溶されるとオーステナイトに変態しながら白色相を形成

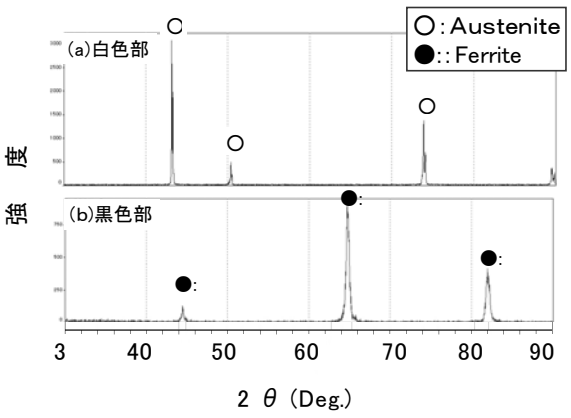


図 4　断面組織 X 線回折結果

していくものと考える。なお，この層の硬度は300～350HV で平均で 320HV であり，黒色層であるフェライト層の硬度約 200HV に比べ硬くなっている。

22Cr-1Mo と 21Cr 材の白色相，すなわち，オーステナイト相の形成速度の違いは窒素吸収前の表面状態の違いによるものと推察される。この違いを調査するため，窒素吸収前の素材について GD-OES による表面から深さ方向の元素分析を行った。その結果を図 5 に示す。(a)は 22Cr-1Mo 材の濃度プロファイル，(b)は 21Cr 材の濃度プロファイルを示す。両者を比較すると，21Cr 材に比べ，表面近傍における酸素濃度が高くなっている。したがって，21Cr に比べ 22Cr-1Mo 材の方が表面酸化皮膜が強固であるため，21Cr 材に比べ窒素吸収によるオーステナイト層の生成速度が遅いものと考える。

高 Cr 系ステンレス鋼は窒素吸収によりオーステナイト相が形成されるが，その厚さについてはフェライトスコープを用いて測定されるフェライト量からある程度の推測が可能である。例えば，図 3(a)では表面からのオーステナイト相厚さは約 100μm でこのときのフェライト量は 30%弱である。また，22Cr-1Mo 材の 2h 処理と 21Cr の 1h 処理の場合，オーステナイト相は 200μm 弱生成されており，この場合のフェライト量は約 12%である。22Cr-1Mo 材の 4h，または 21Cr 板材の 2h 処理ではフェライト量は 0 になる。このようにフェライト量とオーステナイト層厚さの関係等のデータベースがあれば品質管理の手段として有効であると考える。

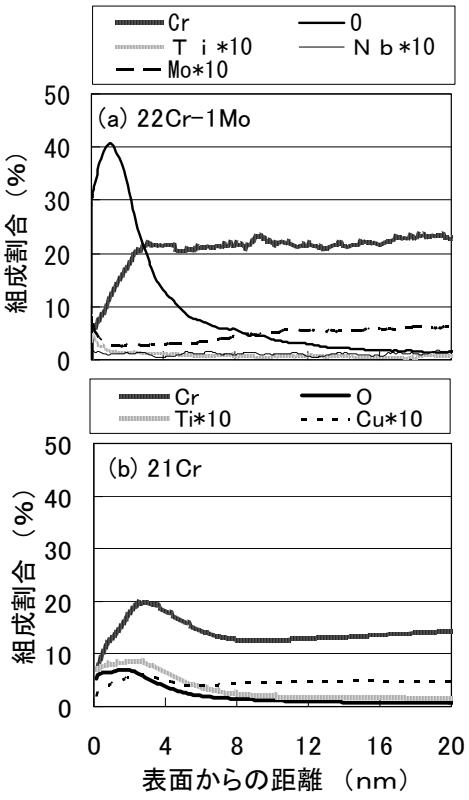


図 5　素材表面の GD-OES 分析結果

3.2　耐食性評価

溶液温度を 50℃，80℃に上げた状態孔食電位測定を行った。既存ステンレス鋼の代表値（平均値）と比較しながら窒素吸収処理材の耐食性試験結果について説明していく。

図 6 は溶液温度が 50℃のときの孔食電位測定結果を示す。試験に用いた窒素吸収処理材は 22Cr-1Mo と 21Cr で 4h 窒素吸収処理したものを用いた。また，比較のために既存ステンレス鋼の測定結果を合わせて示す。なお，孔食電位はアノード分極曲線の電流密度 100μA･cm^{-2} に対応する電位で，孔食の有無はその電位における電流値変化（曲線の立ち上がり度合い）で判定した。

前報 [3] では溶液温度が 30℃の結果を報告した。試験温度を 50℃に上げた結果，既存のステ

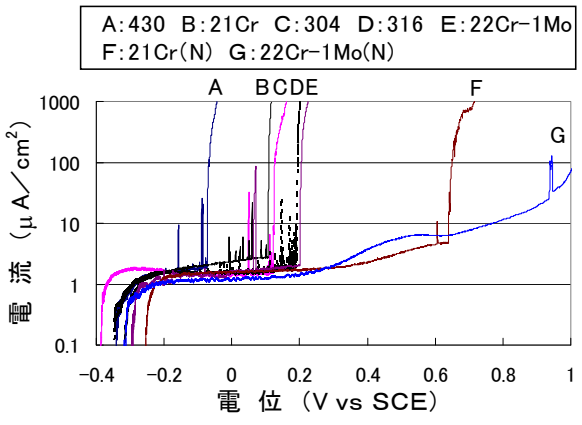


図 6　溶液温度 50℃時の孔食電位測定結果

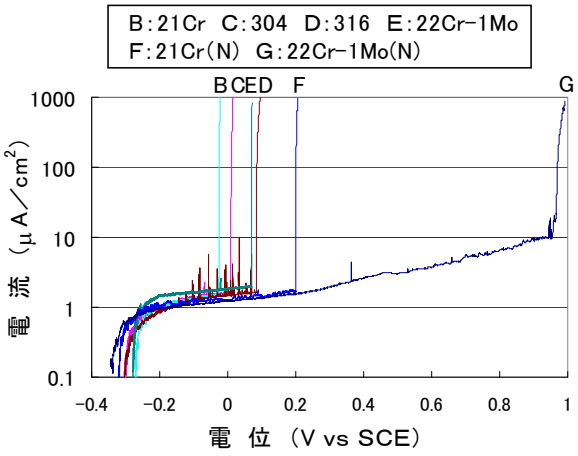
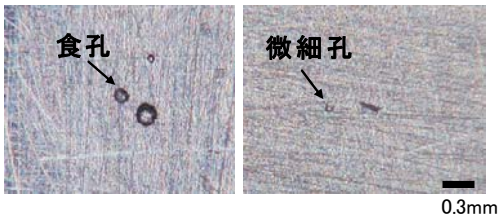


図 7　溶液温度 80℃時の孔食電位測定結果



(a)SUS316　　(b)22Cr-1Mo−N

図 8　試験後のサンプル表面写真

ンレス鋼では孔食電位は大幅に低下，すなわち，卑な方向に移動した。例えば SUS304 では 30℃時の孔食電位が平均で 0.22V であったのに対し，50℃では 0.1V に低下している。SUS316 は 30℃の 0.3V から 50℃では 0.2V でその他の既存ステンレス鋼についてもそれぞれ 0.1～0.2V 程度孔食電位は低下している。

22Cr-1Mo の窒素吸収処理材は 30℃での試験と同様に印加電位 1V までの範囲では急激な電流値の立ち上がりは見られなかった。それに対して 21Cr 窒素吸収材は 30℃では孔食電位は見られなかったが，50℃では 0.6V の孔食電位が認められた。

図 7 は溶液温度が 80℃のときの孔食電位測定結果を示す。溶液温度が 30℃上がると既存のステンレス鋼の孔食電位はさらに下がり，SUS316 は 0.1V まで低下している。窒素吸収ステンレス鋼では 21Cr 材が 50℃のときの孔食電位が 0.6V であるのに対して 80℃では 0.2V に大きく低下しているが，22Cr-1Mo 材では 0.9～1V にかけて電流の立ち上がりが見られるものの孔食電位の低下はわずかであり，他のステンレス鋼に比べ，温度の影響は少ない。

図 8 に溶液温度 80℃で試験後のサンプル外観を示す。22Cr-1Mo 以外のすべての鋼種において孔食による大きな食孔の形成が認められた。(a)に SUS316 の例を示す。22Cr-1Mo 窒素吸収材においても小さな食孔が観察された。したがって，80℃においては 0.9～1V で孔食が発生したものと推察される。

図 9 に塩化第二鉄腐食試験結果の一覧および試験後のマクロ写真を示す。縦軸は単位面積・時間あたりの腐食減量で測定を 3 回行い，平均をとった値である。横軸に試験に用いたステンレス鋼の鋼種を示し，それぞれの鋼種について左側が 35℃，右側に 50℃の試験データを示した。2 種の窒素吸収処理材については孔食電位測定と同様に完全オーステナイト化のサンプルを使用した。

既存ステンレス鋼の結果を見ると，溶液温度 35℃の場合，SUS304 の腐食減量値は 430 の約半分であり，SUS316，22Cr-1Mo（未処理）の腐食減量は 304 の 6 割である。窒素吸収処理材の腐食減量は SUS316，22Cr-1Mo に比べて少なく，22Cr-1Mo 材はほとんど腐食は見られない。溶液温度を 50℃にあげると SUS430 を筆頭に既存ステンレス鋼と 21Cr 窒素吸収材の腐食減量は増大する。それに対して 22Cr-1Mo 材は溶液温度 50℃においても腐食減量はゼロに近くほとんど腐食していないことがわかる。

腐食試験後のサンプルマクロ写真を見ると SUS304，316 では大きな食孔が観察されている。21Cr 窒素吸収材では細かな食孔が観察されている。22Cr-1Mo 窒素吸収材では食孔は観察されなかった。

2 つの溶液温度を上げての耐孔食試験結果より，22Cr-1Mo 材に窒素吸収処理を施したステンレス鋼は既存のステンレス鋼に比べ，高い耐食性を示すことが確認できた。

図 10 にステンレス鋼の孔食発生メカニズムの概略を示す。孔食は水溶液中の塩素イオンが，

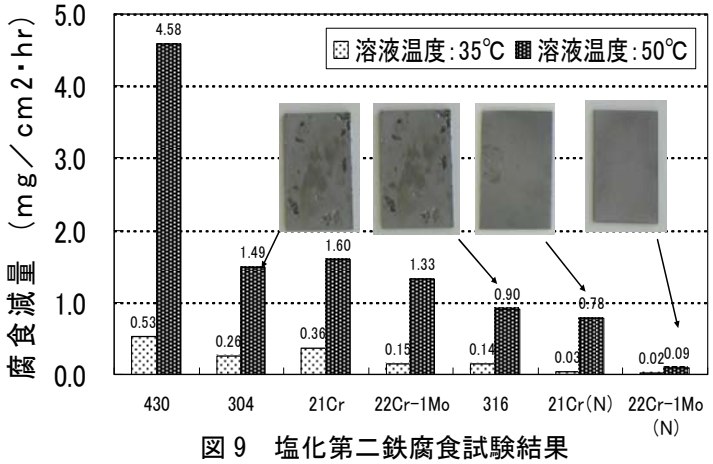
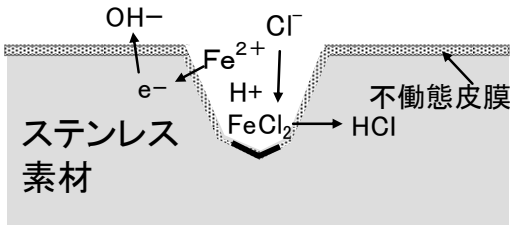


図 9　塩化第二鉄腐食試験結果



$Fe^{2+}+2H_2O \rightarrow Fe(OH)_2+2H^+$

$N+4H^+ +3e^- \rightarrow NH_4^+$

塩酸の生成（pH低下）阻止

図 10　孔食発生メカニズム

不働態皮膜の不安定な部分に酸素，水酸基塩に置き換わり金属塩化物の錯塩を形成し，加水分解を経て最終的に生成した塩酸が局部的に皮膜を溶解し，その部分を起点に発生する[5]。

ステンレス鋼への窒素吸収により耐食性が向上するメカニズムについては，例えば，アンモニアや硝酸塩生成によるインヒビター効果，不働態皮膜と金属との界面付近への窒素富化による不働態皮膜強固機構説がある[6]。インヒビター効果は，図 10 中の反応式に示すような孔食の初期段階で加水分解により生成した水素イオンと皮膜中の窒素とが反応してアンモニウム塩が形成され，孔食を抑制するというメカニズムや窒素の働きで液中に硝酸塩が形成されて孔食発生を抑えるというメカニズムで説明されている[6) 7)]。

図 11 に 22Cr-1Mo 窒素吸収材（4h 処理）の表面研磨後の GD-OES 表面分析結果を示す。表面酸化皮膜中には数%の N 成分を含んでいることがわかる。また，耐孔食性に有効な Mo 成分も表面近傍に含まれている。本開発の窒素吸収材腐食メカニズムについては，皮膜中に含まれる N 成分が図 10 のアンモニウムイオン生成反応によるインヒビター効果が働き，ピットの成長が抑えられる効果によると推定される。N による不働態皮膜強固説については詳細な皮膜構造解析が必要である。なお，50℃，80℃において耐食性を示さなかった 21Cr 窒素吸収材の表面にも N が含まれていることが GD-OES 分析からわかっている。この腐食の原因については 22Cr-1Mo 窒素吸収材に比べ，窒素によるインヒビター効果がでていないのが原因と思われるが，X 線回折からは窒素吸収によりオーステナイトに変態していることを確認しているが，ミクロ的にマルテンサイトのような別組織が形成されている可能性もあり，その場合は耐食性低下の原因となる[4]。溶液温度が高い場合は耐孔食性に有効な Mo を含んでいない

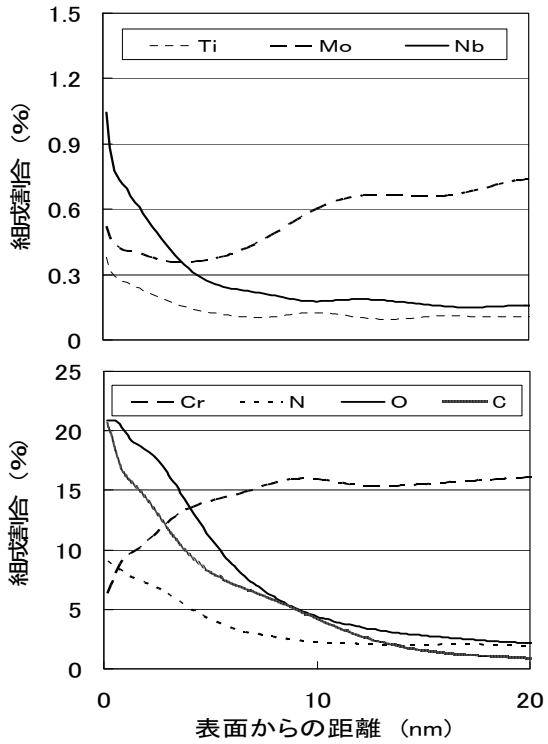


図 11　22Cr-1Mo 窒素吸収材の
表面 GD-OES 分析結果

ことが耐食性に影響を与えたかもしれない。

窒素含有ステンレス鋼は耐食性の要求される分野への適用も試みられており，今後はメカニズムの解明とともにさらなる実用化に即した試験法を追求していく[8]。

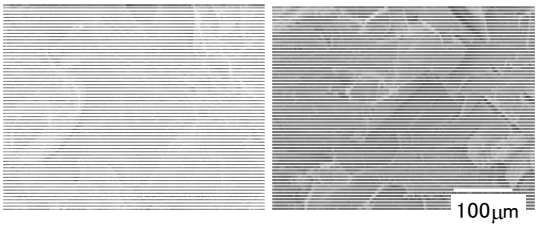
3.3 機械的性質・加工性評価

板厚が 0.8mm の 22Cr-1Mo 材と 21Cr 材の窒素吸収材の引張試験結果とエリクセン試験結果を表 1 にまとめて示す。窒素吸収前の 21Cr, 22Cr-1Mo 材の引張強度と伸びは，おおよそ 500MPa，30～34%である。SUS316 は強度 640MPa で伸びは 46%である。窒素吸収材の引張強度と伸びは 22Cr-1Mo 窒素吸収材の場合，1h 処理で強度は 760MPa，伸びは 20.3%，4h 処理では強度は 900MPa と高くなったが，伸びは 9.2%と低くなった。既存のステンレス鋼に比べると強度は高いが伸びは低い。21Cr 窒素吸収材は 22Cr-1Mo 窒素吸収材に比べると強度，伸びともに低くなっている。

エリクセン値についても窒素吸収材の値は既存ステンレス鋼に比べて小さい。22Cr-1Mo の 1h 窒素吸収材で 5.3mm を示したのが最高であり，オーステナイト層が厚い 4h 処理ではエリクセン値は 4.2mm に低下した。なお，21Cr 材は 1h 処理ですでに 2.1mm と低く，2h 処理の完全オーステナイト化した場合では，1.6mm と非常に低い値となった。

表 1 引張強度及びエリクセン値一覧

鋼　種	窒素吸収	Fe(%)	引張強度	伸び(%)	エリクセン値
22Cr-1Mo	1200℃, 1h	30.0	760	20.3	5.3
22Cr-1Mo	1200℃, 4h	0.7	910	9.2	4.2
21Cr	1200℃, 1h	16.0	750	5.5	2.1
21Cr	1200℃, 2h	0.0	690	1.7	1.6
SUS316	未処理	—	640	46	13.4
21Cr	未処理	—	530	34	12.8
22Cr-1Mo	未処理	—	500	30.5	10.5
			(MPa)		(mm)



(a)22Cr-1Mo(1h処理)　(b)22Cr-1Mo(4h処理)

図 12　引張試験後の破断面写真

引張試験後の破断形態は図 12 に示すように 20%の伸びを示した 22Cr-1Mo の 1h 窒素吸収材では一部に延性破壊を示すディンプル模様が見られるが，ロック状の脆性破面が支配的である。4h 吸収の場合は全域で脆性破面となっている。

窒素吸収材では既存ステンレス鋼に比べ，引張試験の伸びの値やエリクセン値が既存のステンレス鋼に比べると低いのは，硬度が高いことが影響していると考える。結晶粒は既存ステンレス鋼に比べ多少大きい程度であり，加工性に影響するほど粗大化していないと判断している。今後，金属組織のミクロ観察と分析を行う予定であるが，微細な金属間化合物が形成されているために伸びや張り出し成形性が悪くなっているものと考えている。今後，詳細な分析を行い，原因を究明するとともに加工性改善について研究する予定であるが，既存のステンレス鋼レベルの加工性を得ることが実質的に難しいと考える。

窒素含有 Ni フリーステンレス鋼の実用化には，今のところ，窒素吸収処理前のフェライト組織の状態で加工後，窒素吸収を行うプロセスの方がコスト的に有利である。板材など一次加工品に窒素吸収処理を施してから加工するには薄板化が必要と考える。薄板化すれば窒素吸収時間も短縮化され，加工技術が確立すれば低コスト化に繋がるものと考える。

4. 結　　言

(1) 高 Cr 組成の SUS445J2，444 相当組成材（22Cr-1Mo，21Cr）について， 真空加熱装置を用い，1200℃・大気圧窒素雰囲気で窒素吸収処理を行った結果，最良 4h までで完全オーステナイト化された。また，フェライト量を測定することでオーステナイト層厚さの推定が可能である。

(2) 溶液温度を上げて孔食電位測定，塩化第

二鉄腐食試験を行ったところ，既存ステンレス鋼はすべて溶液温度が上がると耐食性は低下するが，22Cr-1Mo 窒素吸収材は溶液温度の影響を受けず，既存のステンレス鋼を大きく上回る耐食性を示した。

（3）機械的特性・加工性を評価する目的で引っ張り試験とエリクセン試験を行ったところ，既存ステンレス鋼に比べ，引張強度は高いが伸びやエリクセン値は低くこれらの改善が今後の課題として残った。

参考文献

1）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，p37-41.

2）三浦一真ほか，“Ni 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.36，2006，p63-67.

3）三浦一真ほか，“窒吸収素ステンレス鋼の開発”，工業技術研究報告書，No.38，2009，p39-44.

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，p29-34.

5）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，p8-21.

6）遅沢浩一郎，小林裕，“窒素鋼の耐食特性ー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，p73-91.

7）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，p570-577.

8）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.