研究論文

窒素吸収処理ステンレス鋼の開発

三浦　一真*　小林　泰則*　内藤　隆之**

Development of Nitrogen Absorption Processing Stainless Steel

MIURA Kazuma*, KOBAYASHI Yasunori*and NAITO Takayuki**

抄　録

SUS445J2 相当の Fe-22mass%Cr-1mass%Mo を用い，窒素吸収処理プロセスを開発した。素材を窒素雰囲気・高温で処理すると，表面部から窒素が固溶してオーステナイト相を形成することがわかった。短時間処理では中心部にフェライト相が残るが，処理時間を長くするとフェライト相は薄くなり，4h の処理でオーステナイト単相となった。窒素吸収処理材について耐孔食性を評価する孔食電位の測定や塩化第二鉄腐食試験を行ったところ，既存のステンレス鋼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）ーニッケル（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（以後 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，以後，Fe を省略）の素材に窒素を 1%強添加させることで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) 3)]。

本研究では，市場に流通している素材を用いた処理技術の開発を目的に 24Cr-2Mo 類似組成である SUS445J2 相当鋼を選定して窒素吸収処理を行い，金属組織解析や各種の分析を行って，オーステナイト相への変態挙動について調査した。さらに処理材の耐食性試験を行い，得られた結果について既存のステンレス鋼と比較した。

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 22Cr-1Mo で厚さ 0.8mm の板材である。この素材には耐食性を改善するためにチタン（Ti）やニオブ（Nb）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 1200℃とし，大気圧窒素雰囲気にて行った。保持時間は 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

*　研究開発センター
**　下越技術支援センター

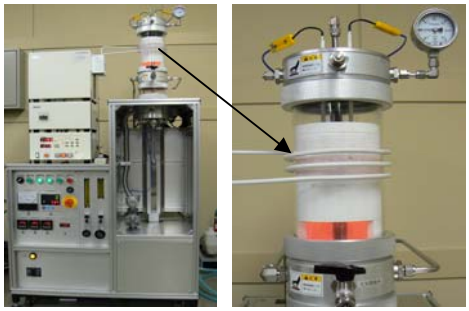


図 1　真空加熱装置外観

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 と略）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。

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，それ以外を特殊材にてコートし，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 4%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。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，厚さ 0.8～1.0mm 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。試験片は 樹脂被覆ワイヤーに通してつり下げるため，φ2mm の穴を開けている。なお，窒素吸収処理材については前記の要領にて試験片を加工したものを所望の条件で処理したものを用いた。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℃とした。試験片は図 2(b)に示すように樹脂性の被覆ワイヤーにつり下げた状態でサンプル全体をビーカー内に浸漬し保持した。

(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

3. 結果と考察

3.1 窒素吸収処理

図 3 は 22Cr-1Mo 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 1h 処理，図 3(b)は 2h 処理，図 3(c)は 4h 処理を行った場合の組織を示す。組織は白色の組織（以後，白色相と呼ぶ）とエッチングにより黒色を呈している組織（以後，黒色相という）からなっている。白色相は(a)の場合は表面から約 50～100μm 付近にのみ分布しているが，時間とともに内部に広がっていき，2h では表面から約 200μm まで，4h 処理の(c)では白色相のみが観察された。一方，黒色相は 1h では表層を除いた部分で見られるが，処理時間が長くなると小さくなり，4h 処理では見られなかった。フェライト量は(a)は約 25%，(b)は 15%で，(c)では 0%であった。ONH 測定装置より測定した窒素濃度は(a)は 0.35%，(b)は 0.80%，(c)では 1.1%であった。ビッカース硬度は黒色相は 180～220HV で既存のステンレス鋼板材の硬度に近かった。一方，白色相は 300～320HV であり黒色相に比べ硬くなっている。

図 4 は図 3(b)と同じ 2h 処理した板材の電子顕微鏡写真と窒素の EPMA 線分析結果を示す。線分析より窒素のピーク強度は両側の白色相で高く，中心付近の黒色相では弱くなっている。したがって，白色相で窒素濃度が高く，黒色相は窒素濃度が低いといえる。

図 5 は窒素吸収処理材の X 線回折結果であり，処理時間が 1h，2h，4h の結果を示した。処理時間が短いとオーステナイトの他にフェライトや窒化物のピークが散見される。処理時間が長くなるとオーステナイト以外のピークは弱くなり，4h 処理になると，オーステナイトピークのみとなった。

以上の解析結果より，表層より形成されている白色相は窒素が吸収されているところでオーステナイト相である。内部に認められる黒色相はフェライト相であると判断できる。

短時間の窒素吸収処理ではフェライト相とオーステナイト相の 2 相に分かれることがわかった。一般の 2 相ステンレス鋼はフェライト相とオーステナイト相が無秩序に存在しているのに対し，本研究の窒素吸収処理プロセスでは完全に分離はしていないものの，表層側のオーステナイト相と内側のフェライト相とに分かれていることが特徴である。非磁性が要求される場合は，4h まで処理を行う必要があるが，表層の耐食性の確保のみでよければ，意図的に表層のみオーステナイト化することもできる。耐食試験結果については次節以降で述べる。

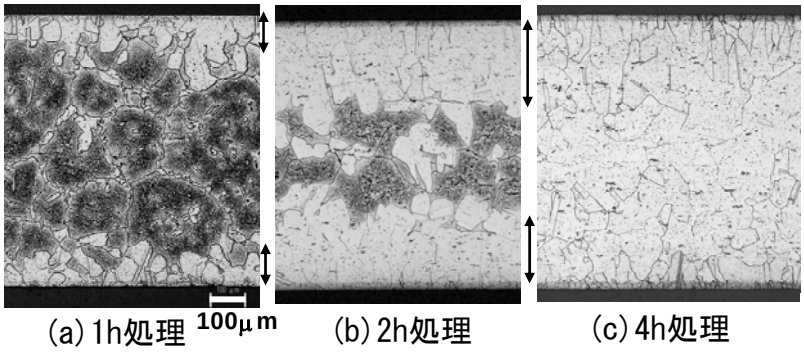


図 3　窒素吸収後の金属組織

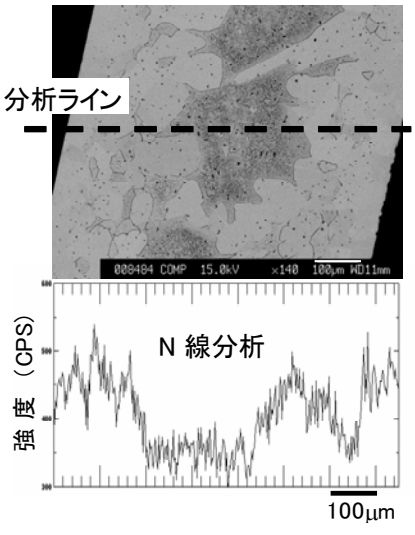


図 4　窒素吸収材（2h 処理）の電子顕微鏡像と EPMA 線分析結果

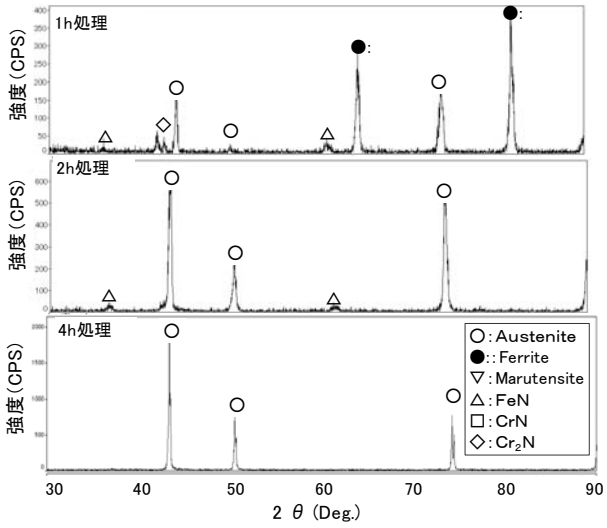


図 5　窒素吸収処理材の X 線回折結果

窒素吸収処理を行った際に表面極近傍で起こる現象の把握を目的に窒素吸収済み板材の表面分析を行った。図 6 は高周波グロー放電発光表面分析装置（(株)堀場製作所製，GD-Profiler2，以下 GD-OES と略）による 22Cr-1Mo 窒素吸収材（2h 処理）の極表面の深さ方向分析結果を表す。なお，横軸はスパッタリングの深さ方向を示す。縦軸は組成割合（%）であり，図 6(A)，(B)，(E)については得られた分析値を Cr(図 6(C))については実際組成の 1/2 の値，N(図 6(D))については実際組成の 1/5 の値で表示した。

表面付近には O，22Cr-1Mo 材の添加元素である Nb や Ti のピークが確認された。特に添加元素の Nb，Ti は表面から 0.1μm 以内で高い濃度を示し，両者の深さ方向のプロファイルは似ている。表面近傍で N のピークは O の外側に存在し，その組成は約 40%と高く表面から 0.1μm においても 10%弱の組成であり，広範囲に分布していることから，窒素吸収時において，表面では酸化物がその内側には窒素が固溶し，さらにその一部は Ti や Nb と反応して窒化物を形成している可能性があると考える。

市場に流通するフェライト系ステンレス鋼を用いた場合，素材や溶接部耐食性改善のために添加される微量元素の種類と添加量が窒素吸収に影響することを示した。これらの元素は表面に濃化している場合もあり，窒素吸収の表面反応メカニズムについては窒素拡散挙動と合わせ，今後，実験・分析で解明する必要がある。

3.2　孔食電位測定

窒素吸収処理材について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 7 は孔食電位測定結果（アノード分極曲線）で 22Cr-1Mo 窒素吸収材（図 7(E)：1h 処理，図 7(F)：4h 処理）と SUS430（図 7(A)），SUS304（図 7(B)），SUS316(図 7(C))，および 22Cr-1Mo(図 7(D))のプロファイルを示す。

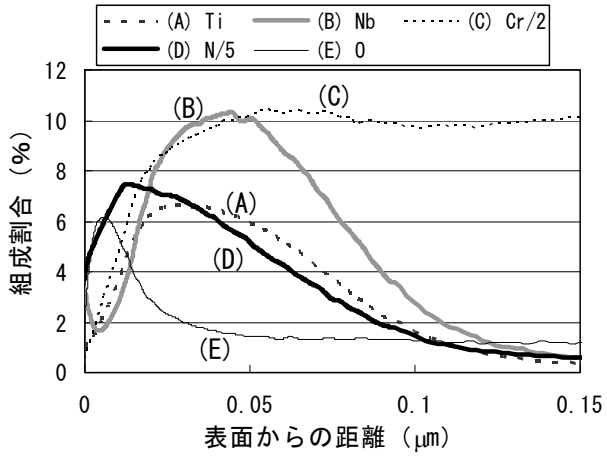


図 6　GD-OES による窒素吸収処理材の表面からの深さ方向分析結果

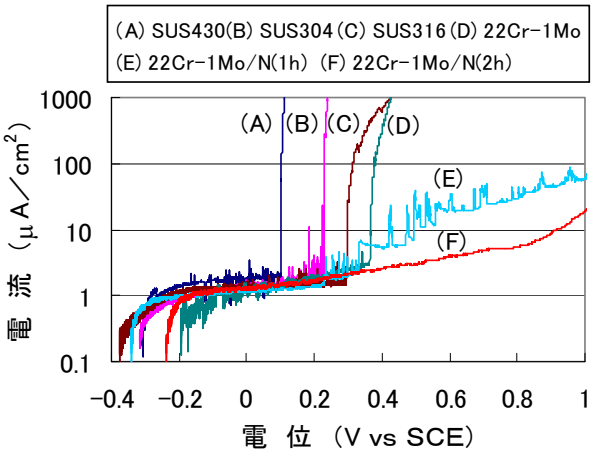


図 7　各種ステンレス鋼の孔食電位測定結果（アノード分極曲線）

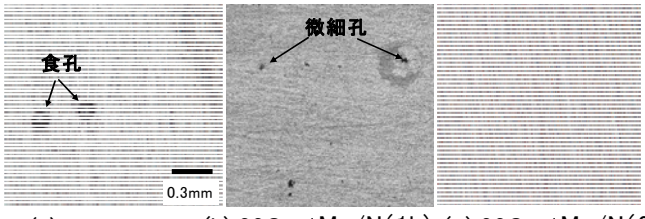
なお，孔食電位はアノード分極曲線の電流密度 100μA･cm^{-2} に対応する電位で，孔食の有無はその電位における電流値変化（曲線の立ち上がり度合い）で判定した。

分極曲線を見ると，既存のステンレス鋼はすべて，ある電位にて急激な電流の立ち上がりが見られ，明確な孔食を示した。それらの孔食電位は SUS430＜SUS304＜SUS316＜22Cr-1Mo の順で高くなった。

それに対して，窒素吸収処理材は電位とともに電流値は若干高くなる傾向にはあるものの印加電位 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。

窒素吸収処理材の電流値変化を比較すると，未処理の 22Cr-1Mo の孔食電位である 0.4V 付近までは電流値の変化は小さくほぼ同じプロファイルを呈したが，これより電位が高くなると，1h では電流値は増加に転じ，数カ所で小規模な電流値の立ち上がりが観察された。

一方，2h で処理した曲線は 1h の場合に比べ，電流値の上昇度合いは低く，1h 処理で見られた小規模な電流値の立ち上がりも認められず，安定したプロファイルが得られた。試験終了後のサンプル表面写真を図 8 に示す。図 8(a)の SUS316 では明瞭な食孔が観察されている（図中の矢印）。一方，22Cr-1Mo で 2h で処理した図 8(c)では食孔は認められなかった。図 8(b)は，食孔は観察されなかったが微細孔が認められた。この微細孔は分極曲線において見られた小規模な電流値の立ち上がり時に形成されたと思われるが，即座に不働態皮膜が形成されて修復され，食孔形成には至らなかったものと考えられる。電流値が図 8(E)に比べて高いのは，微細孔形成と皮膜修復が繰り返されたためと考えている。これは表層のオーステナイト相が薄いことが影響していると思われる。



(a) SUS316　(b) 22Cr-1Mo/N(1h) (c) 22Cr-1Mo/N(2h)

図 8　試験後のサンプル表面写真

3.3　塩化第二鉄腐食試験

図 9 に塩化第二鉄腐食試験結果一覧を示す。試験に用いた鋼種は孔食電位測定と同じである。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。

なお，窒素吸収処理材については 2h 処理したものを用いた。既存ステンレス鋼の結果を見ると，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。窒素吸収処理を行うことで腐食減量は SUS316，22Cr-1Mo の 1/3 以下にまで減少することがわかった。

塩化第二鉄腐食試験後のサンプル表面写真の例を図 10 に示す。図 10(a)の SUS304 や(b)の SUS316 では食孔が観察され，SUS304 では比較的大きな貫通孔が認めれる。一方，図 8(c)の 22Cr-1Mo/N(2h)ではわずかに微細孔は観察されるものの，食孔は認められなかった。

3.4　腐食メカニズムについて

2 つの耐孔食試験結果より，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。

孔食は水溶液中の塩素イオンが，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，加水分解にを経て

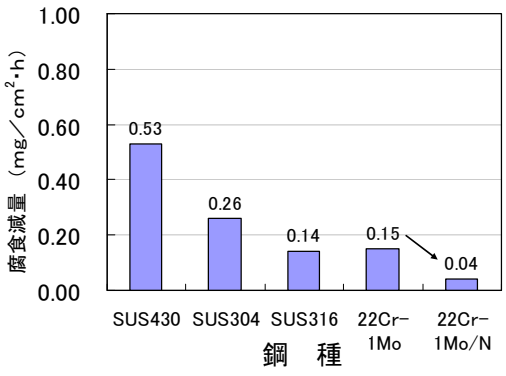


図 9　塩化第二鉄腐食試験結果

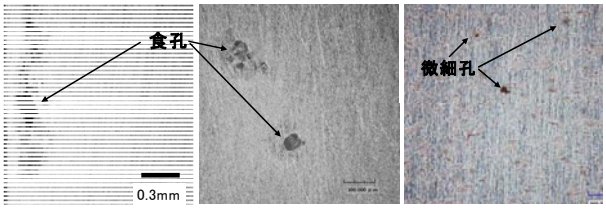


図 10　試験後のサンプル表面写真

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[4]。

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，不動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[5]。インヒビター効果は，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[5]。

窒素吸収は耐すきま腐食性にも有効であり，腐食試験と X 線光電子分光法（XPS）を用い，溶液中に溶け出した硝酸イオン（NO_3^-）が不働態皮膜の表面に吸着して母材溶解を抑制するとのメカニズムが報告されている[6]。

本開発の窒素吸収処理ステンレス鋼の腐食メカニズムについては今後詳細に検討する必要があるが，分極曲線プロファイルと試験後のサンプル表面観察結果から判断すると，1h 処理ではインヒビター効果説，2h 処理は窒素富化による不働態膜強固機構説によるメカニズムが考えられる。また，図 6 の 2h 処理材の GD-OES による表面分析結果では表面に窒素の濃縮が見られたが，これが不働態皮膜を強固にし，耐食性の向上に寄与しているものと推察される。

今後はメカニズムの解明とともに温度や水溶液組成など試験条件を変えたり，実用化に即した試験法を考案し評価を行っていく。

4. 結　　言

(1) 高 Cr 組成の SUS445J2 相当組成材（22Cr-1Mo）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，周辺部からオーステナイト化され，4h で完全オーステナイト化するこに成功した。

(2) 窒素吸収処理ステンレス鋼の表面について GD-OES を用いて深さ分析を行ったところ，表面極近傍の Ti，Nb，窒素濃度はそれぞれのバルクの濃度より高く，表面に薄い窒化物層が形成されている可能性がある。

(3) 孔食電位測定，塩化第二鉄腐食試験の結果，窒素吸収処理ステンレス鋼は既存のステンレス鋼を大きく上回る耐食性を示した。

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，丸山英樹，天城裕子，田村信，“高窒素 Ni フリーステンレス鋼の加工性向上及び製品実用化に関する研究”，工業技術研究報告書，No.34，2005，p63-67.

3) 三浦一真，岡田英樹，田辺寛，大澤康暁，安藤俊幸，渡辺光雄“ニッケル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.36，2007，p18-22.

4) 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.

5) 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－”，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.

6) 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.