研究論文

ニッケルフリーステンレス鋼の実用化研究

三浦　一真*　岡田　英樹**　田辺　寛***
渡辺　光雄****　安藤　俊幸****　大澤　康暁****

A Study on Productive Application of Nickel-free Stainless Steel

MIURA Kazuma*，OKADA Hideki**，TANABE Hiroshi ***，
WATANABE Mitsuo****，ANDO Toshiyuki**** and OSAWA Yasuaki****

妙　　録

フェライト組織の状態で薄板状に成形し，その後，窒素吸収熱処理させる手法で 1～0.2mm 厚さの Ni フリーステンレス鋼（Fe-24%Cr-2%Mo-1%N）薄板を試作し，種々の特性評価を行った。引張強伸度について，伸びは SUS316 をわずかに下回ったものの強度は大きく上回った。それに対して，絞り加工性は既存のステンレス鋼に比べ，劣る結果となった。耐食性については 30℃，1kmol / m^3 NaCl 溶液における孔食電位で評価した。その結果，既存のステンレス鋼と異なり，明確な孔食電位は認められなかったことから腐食環境での製品適用が期待できる材料であることがわかった。

1．緒　　言

（独）物質・材料研究機構が開発した新しいオーステナイト系ステンレス鋼は，Ni を含まないフェライト系ステンレス鋼に高濃度の窒素を吸収させたもので高窒素 Ni フリーステンレス鋼と呼ばれている。特性については，例えば機械的特性である引張強伸度を SUS316 と比較した場合，強度は 1.4 倍で伸びは 2 倍以上と強く[1), 2)]，耐食性についても，海水中でのすきま腐食や孔食に非常に強く，非磁性で生体適合性にも優れていることから，特に海洋構造部材や医療分野において SUS316 が使われている部分の代替として期待されている[3), 4)]。

Ni フリーステンレス鋼は，主に窒素ガスを充填した加圧容器内で溶解母材を消耗電極として再溶解する ESR（Electro Slag Remelting）法や加圧誘導溶解炉により製造されるが[5)]，製造コストが高く，金属中に固溶した窒素は加工硬化により硬度を増すため，高濃度の窒素を添加したインゴットからの加工は非常に難しく，この量産化技術は未だ確立していない。

この問題を解決する方法として成形加工と窒素吸収処理を組み合わせた製造技術がある[6)]。我々は以前より窒素を含有する前のフェライト組織の状態で薄板成形し，その後窒素吸収処理する研究を行っている。今回は量産ラインで薄板成形後，窒素処理することで組織をオーステナイト化した薄板を試作し，特性を評価するとともに，SUS304 など既存のステンレス鋼と比較することでこの板材の製品適用性について検討した。

2．実験方法

供試品は高 Cr 組成フェライト系である Fe-24 wt%Cr-2wt%Mo（以後，wt を省略）をそれぞれ所定の厚さ（約 0.2～1mm）に圧延後，窒素吸

*　　研究開発センター
**　　県央技術支援センター
***　県央技術支援センター加茂センター
****　明道メタル株式会社

収処理した板材である。処理時間は数時間であり，処理中は炉内に窒素を流入させながら温度を 1150～1200℃に保持した。以後，窒素吸収処理した板材のことを Ni フリーステンレス鋼と呼ぶ。

Ni フリーステンレス鋼の特性評価は，厚さ 0.5mm の板材を用い，引張強伸度の測定，絞り性，耐食性について行い，オーステナイト系である SUS304 をはじめとする既存のステンレス鋼と比較した。絞り性についてはコニカルカップ試験（JIS Z 2249）により評価した。

耐食性については孔食電位を測定することで評価した。試験方法は JIS G 0577『ステンレス鋼の孔食電位測定方法』に準拠した。試験溶液は 1 kmol / m^3NaCl 溶液で脱気は高純度窒素ガスで行った。液温は 30℃とした。また，電位掃引速度は 20mV/min に設定している。実験装置の外観写真を図 1 に示す。

3. 実験結果と考察

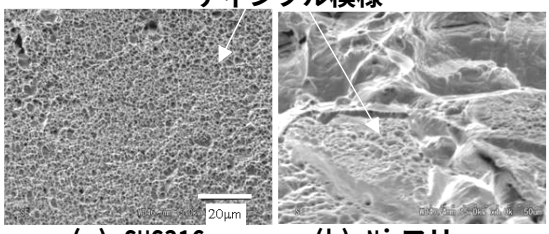
3.1 引張強伸度の測定結果

試験はオーステナイト系の SUS316 と試作した Ni フリーステンレス鋼について行った。試験に先立ち，試作した Ni フリーステンレス鋼に含まれる窒素を ONH 分析装置（EMGA-1300,（株）堀場製作所製）を用いて分析した。その結果，含有率は 1.00～1.18%であった。なお，フェライトスコープでフェライト量を測定したが，フェライトは未検出であった。したがって，Ni フリーステンレス鋼は窒素吸収によりオーステナイト相に変態したものと思われる。

図１　腐食実験装置外観

表１　試験結果一覧

サンプル	耐力 (MPa)	引張強度（MPa）	伸び (%)	硬度 (HV)
316①	321	636	46	152
316②	324	639	46	150
Ni ﾌﾘｰ①	774	1041	37	306
Ni ﾌﾘｰ②	813	1033	36	302



(a) SUS316　　(b) Ni フリー

図２　引張試験後の破面

板材から JIS で規定されている 14 号試験片を作製し，5mm/min の速度で試験を行った結果を表 1 に示す。なお，試験はそれぞれ 2 回ずつ行った。ビッカース硬度測定結果をあわせて示す。破断はいずれも試験片の中央部分で起こっている。得られた Ni フリーステンレス鋼の引張強伸度は，平均で耐力 793MPa，引張強度 1037MPa，伸び 37%であり SUS316 に比べ，耐力で 2 倍以上，引張強度で約 1.5 倍の強い値が得られた。伸びは SUS316 より若干劣るものの，SUS430 の一般的な伸びの値は 20～30%であり，これに比べると大きい値を示しているといえる。Ni フリーステンレス鋼の硬度は SUS316 の約 2 倍の 300HV を越えており，非常に硬い。

なお，試験後の破断形態は図 2 に示すように図 2 (a)に示す SUS316 では延性破壊を示すディンプル模様が全面に形成された。一方，(b)に示す Ni フリーステンレス鋼では破面のおよそ半分程度はディンプル模様を呈したが，残りはややロック状の形態を示した。

3.2 絞り性評価

板厚 0.5mm の SUS304，SUS316，フェライト系の SUS430，Ni フリーステンレス鋼の各板材

表 2　コニカルカップ試験結果（D 値）一覧

サンプル	1 回目 (mm)	2 回目 (mm)	3 回目 (mm)	平均値 (mm)
Ni フリー	30.5	30.8	30.7	30.7
SUS304	26.3	26.8	26.3	26.5
SUS316	27.1	27.0	26.9	27.0
SUS430	27.9	27.6	27.9	27.8

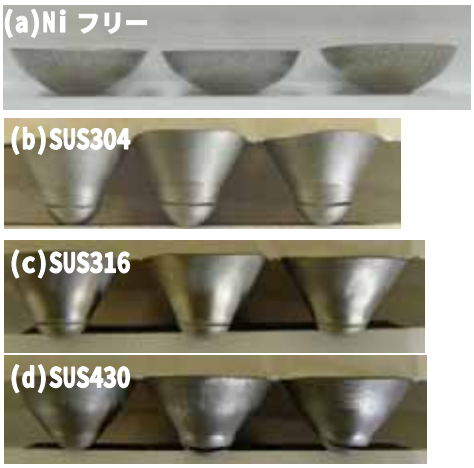
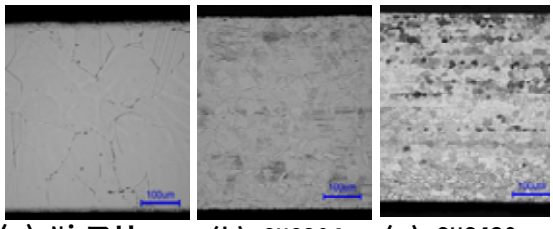


図 3　コニカルカップ試験後の外観



(a) Ni フリー　(b) SUS304　(c) SUS430

図 4　板材（板厚 0.5㎜）の金属組織

について，JIS Z 2249 に準拠したコニカルカップ試験（13 型）を行った。得られた D 値の一覧を表 2 に，試験後のサンプル外観を図 3 に示す。Ni フリーステンレス鋼(d)は既存のステンレス鋼(a)～(c)に比べると D 値は大きく，絞り成形性に劣っていることがわかった。図 4 は板厚が 0.5mm である Ni フリーステンレス鋼 (a), SUS304 (b)，SUS430 (c)各板材の金属組織を示す。結晶粒の大きさを比較すると，SUS304(b), 430(c)に比べて，Ni フリーステンレス鋼(a)の結晶粒がかなり大きいことがわかる。

Ni フリーステンレス鋼の絞り性が他の板材に比べ，劣っているのは表 1 の結果からもわかるように硬度が高いこと，結晶粒が SUS304 をはじめとする既存のステンレス鋼に比べて大きいことも影響していると考える。結晶粒が大きいのは，高温で長時間の窒素吸収処理を行うためで処理時間を長くすると当然結晶粒が粗大化する。したがって，結晶粒を微細化し，かつ粗大化を防ぐ必要がある。窒素吸収を促進させる方法として，炉内の圧力を高くして窒素処理を行っている例が報告されている [8]。圧力を高くすることで処理時間の短縮化と結晶粒粗大化の防止が期待できる。この方法をいかにして量産技術へ適用するかが大きな課題と考える。

Ni フリーステンレス鋼の実用化には，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り，実用化するためには，更なる窒素吸収処理時間の短縮，結晶粒の微細化が求められる。将来的に圧延と窒素吸収処理を連続で行うプロセスを構築することができれば，量産性が大幅に向上し，既存のステンレス鋼の製造コストに近づくものと考える。

3.3　耐食性評価

ステンレス鋼で発生する腐食形態は全面腐食と局部腐食の両方であり，局部腐食はさらに応力腐食割れ，孔食，粒界腐食割れ，すき間腐食などがある。本研究ではこれらの腐食のうち，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。

孔食はステンレス鋼のような不働態化性の金属に起こる腐食で，不働態皮膜の欠陥部分がハロゲンイオン（Cl^-，Br^-，I^-）の存在する環境中で破壊され，その部分のみが深く浸食されることが原因で起こる腐食である。本試験では，

SUS304，SUS430，YUS180（フェライト系高Cr組成，19%Cr），Niフリーステンレス鋼を選定し，それぞれの孔食電位を測定し，鋼種間で比較した。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の上昇度合い（曲線の立ち上がり度合い）で判定した。

表3に得られた孔食電位の一覧，図5に得られたアノード分極曲線を示す。分極曲線においてある電位で急激に電流値が立ち上がっているが，このときの電位を孔食電位という。これは材料表面の不働態皮膜が孔食電位において破壊された結果生じた孔へ電流が集中し，腐食が進行したことを意味している。

アノード分極曲線を見ると，SUS304（図5(a)），SUS430（図5(b)），YUS180（図5(c)）については，明確な孔食を示しており（図5の点線楕円部分に相当），それらの孔食電位は，SUS430<SUS304<YUS180の順で高くなった。試験終了後のサンプル表面写真を図6に示す。図6(a)であるSUS304には食孔が観察されている（図中の矢印部分）。一方，Niフリーステンレス鋼は，電流値は電位上昇に合わせて緩やかな上昇を示した。これは緩慢な全面腐食である

表3　孔食電位測定結果

鋼　種	SUS304	SUS430	YUS180	Niﾌﾘｰ
孔食電位(V)	0.15	0.06	0.17	-

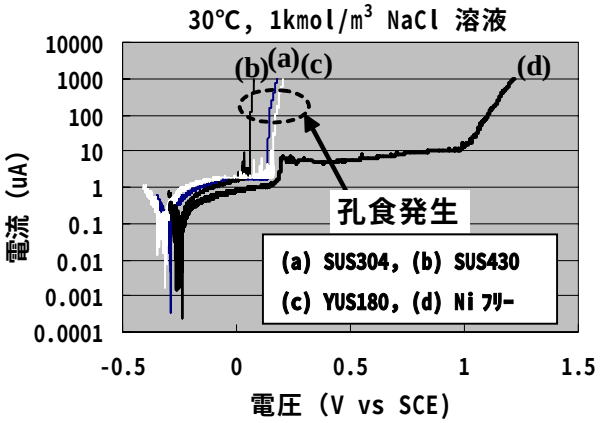


図5　アノード分極曲線

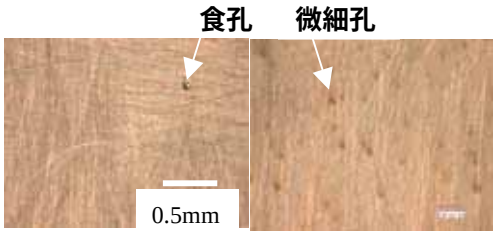


図6　電位測定後のサンプル表面

と考えられる。試験後の表面は図6(b)に示すように多数の微細孔（変色部に相当）が観察されている。Niフリーステンレス鋼のアノード分極曲線である図5(d)を見るとYUS180の孔食電位よりわずかに貴な電位で，少しであるが電流値の立ち上がりが見られる。これは局所的に不働態皮膜の破壊が生じたものと考えられる。また，電圧1Vを越えたあたりで電流値が上昇に転じている。最終的には電流値が100μAを越えたため，定義上ではこの電位が孔食電位といえるが，他のステンレス鋼の場合と比べると，電流値の立ち上がりが小さく，孔食の特徴とは異なっている。微細孔は食孔に成長せず，測定終了まで緩慢な全面腐食と考えられる挙動を示したので孔食とは判断しなかった。これはSUS304，SUS430，YUS180の挙動とは明らかに異なり，局所的に集中する腐食電流を分散させる効果を示したものと考えられる。つまり，孔食による貫通孔の生成を防止することが期待できる。

Niフリーステンレス鋼の特徴の一つは耐食性が高いことである[6)~8)]。ステンレス鋼中に含まれる窒素は耐応力腐食割れに悪影響を及ぼす元素と考えられてきたが，その後の研究で，耐孔食性に有効であることが判明し，現在ではCrやMoとともに耐食性向上に必要な重要元素となっている。ステンレス鋼の耐食性は不働態皮膜で保たれている。窒素は不働態皮膜と金属との界面付近に富化することで不働態膜を強固にするとの説がある[7)]。一方，鋼に窒素を添加することにより，皮膜中のCrの含有率を高め，耐食性をあげているとの報告もある[9)]。Niフリ

ーステンレス鋼は耐海水腐食性が高く，特に孔食やすきま腐食に強いことが知られている[3), 4)]。本研究で試作したNiフリー板材は多数の微細孔が生成し均等に腐食したため，食孔ができなかった。これが試作材の特徴と断定するには更なるデータの積み上げが必要になるが，いずれにせよ，既存のステンレス鋼に比べ，耐食性に優れているといえる。

4．結　　言

難加工であるNiフリーステンレス鋼の実用化を目的にフェライト組織の状態で薄板に成形後，窒素吸収処理を施したNiフリーステンレス鋼の特性評価を行い，以下の結論を得た。

(1) Niフリーステンレス鋼の引張強伸度は平均で耐力793MPa，引張強度1037MPa，伸び37%であり，SUS316に比べ，伸びは若干劣るものの，耐力で2倍以上，引張強度で約1.5倍の値が得られた。

(2) コニカルカップ試験の結果，厚さ0.5mmのNiフリーステンレス鋼板材は既存のステンレス鋼に比べ，絞り成形性は劣る。

(3) 金属組織を観察したところ，Niフリーステンレス鋼の結晶粒はSUS304やSUS430に比べ大きくなっている。

(4) 比較的耐食性に優れているオーステナイト系ステンレス鋼において問題となる孔食に着目し，耐孔食性について評価した。その結果，SUS304，SUS430，YUS180は60～170 mVで孔食が発生したのに対して，Niフリーステンレス鋼は1000 mVを越えたところで電流値は上昇したものの，食孔は確認されなかった。このことからNiフリーステンレス鋼は耐食性に優れた材料であることが明らかとなった。

参考文献

1) 黒田大介，“ニッケルフリーステンレス鋼”，まてりあ，Ⅴol.43，No.8，2004，p643-646.

2) Daisuke Kuroda，Takao Hanawa，Takaaki Hibaru，Syuji Kuroda and Masaki Kobayashi，“Mechanical Properties of Thin Wires of Nickel - Free Austenintic Stainless Steel with Nitrogen absorption Treatment”，*Materials Transactions*，Vol.44，No.8，2003, p1577-1582.

3) 相原雅之，宇野秀樹，片田康行，小玉俊明，“海水環境における窒素添加ステンレス鋼の局部腐食特性に及ぼす合金元素の影響とすきま腐食の発生評価”，鉄と鋼，Vol.88，No.10，2002，p86-91.

4) 相原雅之，“高窒素ステンレス鋼の耐食性”，ふぇらむ，Vol.7，No.11，2004，22-23.

5) 片田康行，“加圧式ESR法による高濃度窒素鋼の製造”，ふぇらむ，Vol.7，No.11，p12-13.

6) Daisuke Kuroda，Takao Hanawa，Takaaki Hibaru，Syuji Kuroda，Masaki Kobayashi and Takeshi Kobayashi，“New Manufacturing Process of Nickel-Free Austenic Stainless Steel with Nitrogen Absorption Treatment”，*Materials Transactions*，Vol.44，No.3，2003，p414-420.

7) 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（新潟県工業技術総合研究所），No.35，2005，p63-67.

8) 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”，福島県ハイテクプラザ試験研究報告，2005，p66-68.

9) 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.