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

三浦　一真*　丸山　英樹*　天城　裕子*　田村　信**

A Study on Inprovement of Workability and Productive Application of
Nickel-free Stainless Steel with High Nitrogen-bearing.

MIURA Kazuma*, MARUYAMA Hideki*, AMAKI Yuuko* and TAMURA Makoto**

妙　録

（独）物質・材料研究機構が研究している高窒素 Ni フリーステンレス鋼（Fe-24%Cr-2%Mo-1%N）は強度や耐食性に優れている反面、加工が難しく、現状材では製品化が困難である。そこで本研究では、窒素を含有する前（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ことで組織をオーステナイト化し加工性の向上を図った。厚さ 1mm の薄板について加工性評価（コニカルカップ試験）を行ったところ、D 値は SUS430 と同等の絞り加工性を確認した。また、圧延を繰り返すことで 1mm 厚の板材から微細な組織を持つ約 0.2mm 厚の薄板の試作に成功した。

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。機械的強度のひとつ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、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)]。

高窒素 Ni フリーステンレス鋼は、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）法により製造されるが[5)]、高コストであり、固溶したN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、この製造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させることで組織をオーステナイト化した薄板を試作し、絞り加工性を評価した。また、この板の金属組織を SUS304、SUS430 など、汎用ステンレス鋼と比較することでこの材料の製品適用性について検討した。

＊ 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

2.　実験方法

供試品は高 Cr フェライト系である Fe-24 mass%Cr-2 mass%Mo（以後 mass%省略）と製造コストの低減を目的にこの材料と組成が類似している既存の SUS445J2（Cr21～23、Mo1.75～2.50、Nb～0.8）をそれぞれ所定の厚さ（約 0.2～1mm）に圧延後、窒素吸収処理（1200℃、12～24hr）した Fe-24Cr-2Mo-1N（以後、「Ni フリーステンレス

鋼」と呼ぶ）と SUS445J2 相当ステンレス鋼（以後「445J2 鋼」と呼ぶ）である。組織観察は試料表面を 3μm のダイヤモンドペーストまで研磨、10%シュウ酸溶液で電解エッチング（5V、30 秒）した後、金属顕微鏡を用いて観察した。絞り性評価（コニカルカップ試験、JISZ2249）は図 1 に示すようなダイスに試験片（φ50mm、厚さ 1mm）をセットし所定のポンチで底部が破断するまでカップ状に成形し、そのときの上縁部の外径（D 値）を求めた。なお、比較材として SUS304 と SUS430 についても同様の試験を行った。成形品表面と亀裂部分の破面はデジタルマイクロスコープおよび走査型電子顕微鏡を用いて観察した。

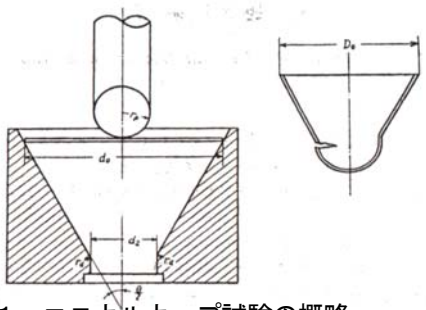

図 1　コニカルカップ試験の概略

3.　実験結果と考察

厚さ 1mm 板材のコニカルカップ試験結果一覧を表 1 に、試験後のサンプル外観、および亀裂部分の破面写真を図 2 にまとめて示す。Ni フリーステンレス鋼の D 値は平均 43.4mm で SUS304 よりは劣るが SUS430 とほぼ等々の値である。それに対して 445J2 鋼はほとんど絞ることができず、試験中に二つに破断するものもあった。

表 1　コニカルカップ試験結果

	D1	D2	平均値
SUS304	40.0	39.9	40.0
SUS430	43.0	43.3	43.2
Nフリーステンレス鋼	43.3	43.5	43.4
445J2鋼	—	—	—

（窒素吸収条件：1200℃、24hr）　　（単位：mm）

亀裂部の破面を観察すると SUS304 についてはディンプル模様を呈しており、延性的な破壊と推察されるのに対して、Ni フリーステンレス鋼と 445J2 鋼は脆性的な破面を示している。図 3 はコニカルカップ試験品の底部表面についてデジタルマイクロスコープを用いて観察した結果である。SUS304 がもっとも平滑であり、SUS430 は SUS304 よりやや粗くなっている。Ni フリーステンレス鋼はさらに粗く、拡大して観察したところ、ところどころに亀裂が生じており、既存のステンレス鋼に比べ、加工により表面が荒れることがわかった。

図 4 はコニカルカップ試験に用いた厚さ 1mm の薄板の金属組織観察結果である。これより、Ni フリーステンレス鋼は既存の SUS304、SUS430 に比べると組織が粗くなっていることが判る。また、445J2 鋼の組織は Ni フリーステンレス鋼より結晶粒は小さくなっているものの、全域にわたり微細な析出物が認められる。なお、各板材の硬度をマイクロビッカース硬度計で測定したところ、SUS304 で 230Hmv、SUS430 が 255Hmv であったのに対して、Ni フリーステンレス鋼では 350Hmv、445J2 鋼では 330Hmv であり、汎用ステンレス鋼に比べ、硬度が高くなっていた。

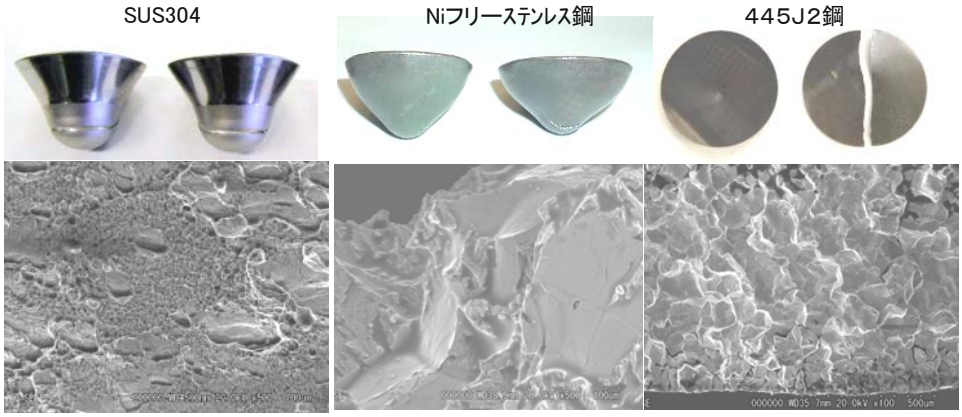

図 2　試験後のサンプル外観、および亀裂部分の破面写真

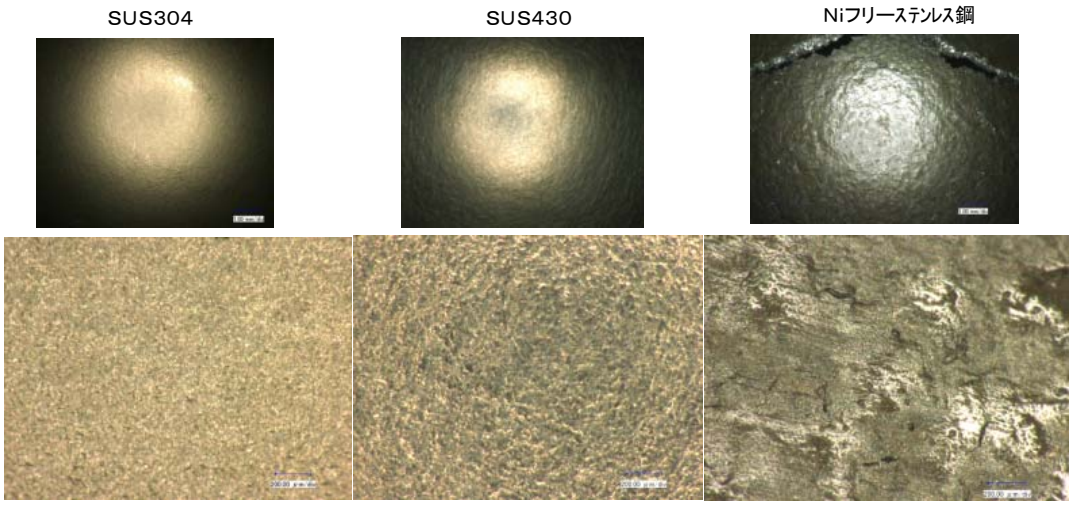

図３　コニカルカップ試験品の底部表面観察結果

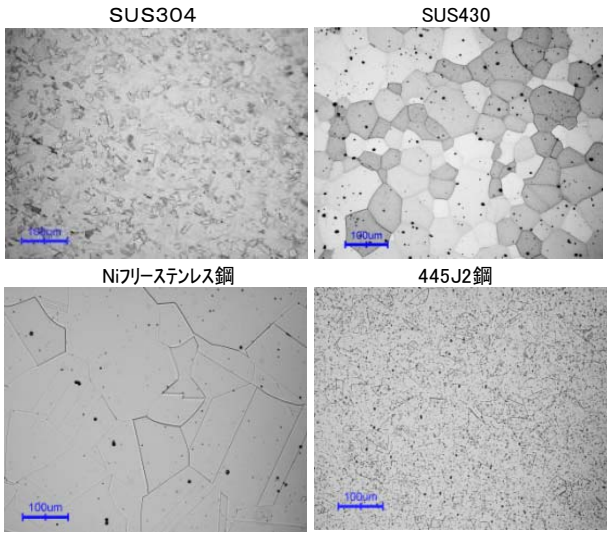

図４　コニカルカップ試験に用いた厚さ 1㎜ 薄板の金属組織観察結果

コニカルカップ試験の結果、Ni フリーステンレス鋼の絞り性（D 値）はフェライト系ステンレス鋼である SUS430 とほぼ同等であるが SUS304 に比べると劣っており、脆性的な割れを示している。結晶粒は SUS304, 430 といった既存のステンレス鋼に比べ大きくなっている。加工性を上げるためには現状より結晶粒を微細化する必要がある。また、窒素吸収処理が 1200℃もの高温で行うため、処理時間を長くすると当然結晶粒が粗大化する懸念がある。したがって、結晶粒を微細化し、かつ粗大化を防ぐためには、例えば板であれば窒素吸収前のフェライトの状態でさらに圧延を行い、板厚を薄くすることが有効であると推察された。

窒素吸収処理時間は板が薄いほど短時間の処理で済むので、薄くすることで結晶粒の粗大化も防ぐことができると考えたのである。

そこで、結晶粒の微細化を目的に Fe-24Cr-2Mo と SUS445J2 の 1mm 厚さの薄板（ともにフェライト組織）をさらに圧延後、1200℃で約 12hr 窒素吸収処理を行った。図 5 に板厚が 0.19 および 0.37mm である Ni フリーステンレス鋼の金属組織、図 6 に厚さが 0.17 及び 0.52mm の 445J2 鋼の組織を示す。

Ni フリーステンレス鋼の場合、圧延を行い、板をさらに薄くすることでコニカルカップ試験に使用した 1mm 厚さの場合に比べ、結晶組織を微細にすることができた。Ni フリーステンレス鋼と 445J2 鋼の金属組織を比べると 445J2 鋼のほうが組織はより細かくなっており、Ni フリーステンレス鋼を上回る絞り成形性を期待したが、ほとんど絞ることができず、予想とは異なる結果となった。現在、原因について解析中であるが、金属組織で Cr-N 化合物と推察される微細な析出物が全域にわたって確認されているところから、窒素は金属中に固溶されず、化合物として存在しこのことが絞り性に影響しているのではないかと推察される。また、Nb など 445J2 鋼に添加されている元素が絞り性に何らかの影響を与えている可能性もある。さらに、X 線回折ではオーステナイト相の一部が

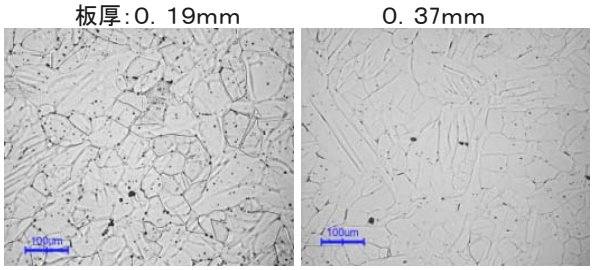

図５　Ni フリーステンレス鋼の金属組織

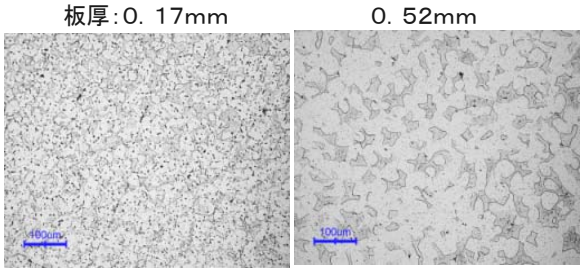

図６　４４５Ｊ２鋼の金属組織

マルテンサイト相になっている模様で、異なる組織が混在することで板の脆化を引き起こしている可能性がある。

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、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。現在、窒素吸収処理は減圧化で行っているが、大気圧、あるいはそれ以上の圧力で行うことができれば、結晶粒微細化との相乗効果により N の拡散が促進され、処理時間を大幅に短縮することが期待できる。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は、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。

市場については非磁性で強度に優れていることから現在、医療分野、特に SUS316 の代替で考えられているが、耐食性にもすぐれており、金属アレルギーが懸念される Ni を含まないことから将来的には非医療分野にも適用されていくのではないかと考えている。図 7 は Ni フリーステンレスを用いて試作したトレーを示す。Ni フリーステンレス鋼はバルクからの加工は非常に難しいが薄板からはこのような加工が可能である。

今後、県央地区で素材・一次加工品の製造技術を確立させ、Ni フリーステンレス鋼の製造拠点を築くことができれば、県内の医療器具関連企業のみならず、県外企業らの受注も期待でき、県内産業の活性化につながるものと考える。

図７　Ni フリーステンレス鋼で
試作したトレー

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および 445J2 鋼の絞り性評価（コニカルカップ試験）を行い、以下の結論を得た。

（1）　Ni フリーステンレス鋼の絞り性は SUS304 よりは劣るが SUS430 とほぼ同等であった。それに対して 445J2 鋼はほとんど絞れなかった。

（2）　試験品の亀裂部の破面写真を観察したところ、Ni フリーステンレス鋼と破断した 445J2 鋼については脆性的な破面を示している。

（3）　試験品の底部表面を観察したところ、Ni フリーステンレス鋼の表面は荒れており、ところどころに亀裂が生じている。

（4）　厚さ 1mm の板の場合、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。445J2 鋼の組織は Ni フリーステンレス鋼より結晶粒は小さくなっているものの、全域にわたり微細な析出物が認められる。

（5）　圧延を追加し、板厚を 1mm より薄くすることで Ni フリーステンレス鋼の結晶粒は微細になった。

5. 今後の課題

実用化のためには窒素吸収処理時間の短縮、更なる結晶粒の微細化を図ると共に、圧延と窒素吸収処理を連続で行うプロセスの構築が課題である。また、試作品の強度、および腐食評価、など実用化試験を行う必要がある。

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, p.1577-1582.

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, p.86-91.

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, p.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, p.12-13.

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, p.414-420.