

平成18～20年度 公募型新事業創出プロジェクト研究事業研究成果報告書
(電源立地特別交付金補助事業)

研究テーマ：窒素固溶によるステンレス鋼の高機能化に関する研究開発

福島県ハイテクプラザ研究報告書

Technical Reports of Fukushima Technology Centre

研究テーマ：窒素固溶によるステンレス鋼の高機能化に関する研究開発

平成21年3月

福島県
ノイテクプラザ
FUKUSHIMA TECHNOLOGY CENTRE

はじめに

最近の日本経済は、資源価格の高騰や米国発の世界的金融危機の影響により、消費の低迷や雇用情勢の悪化など、極めて厳しい状況にあります。

本県におきましては、産学官の連携を強化し、新技術や新製品の開発を通じて、新たな雇用の受け皿となる新事業の創出を促進するため、平成18年度より平成20年度までの3年間にわたり、公募型新事業創出プロジェクト研究「窒素固溶によるステンレス鋼の高機能化に関する研究開発」を県内企業3社及び高専と共同で取り組んでまいりました。

本研究はニッケルの価格高騰やニッケルアレルギーなどの問題に対応するため、ニッケルの代わりに窒素を添加した高窒素ステンレス鋼の研究開発を行い、歯列矯正器具や腕時計部品などへの試作・開発を行ったものです。

この間産学官の有識者による推進会議の開催や専門家による研究指導事業により、研究の内容や方向性について貴重なご助言・ご指導をいただきながら研究を実施してまいりました。

3年間の研究開発終了に当たり、各研究機関において得られた有意義で興味ある知見を研究報告書としてまとめましたのでご報告いたします。

終わりに、本事業の推進に当たり、大学・関係機関並びに参画企業の皆様方から温かいご協力並びに貴重なご意見をいただきましたことに対し、心から厚く御礼申し上げます。

平成21年3月

福島県ハイテクプラザ
所長 宮野 壯太郎

研究テーマ：窒素固溶によるステンレス鋼の高機能化に関する研究開発

目 次

1. 研究概要	・・・ 1
2. 加圧窒素焼結による高窒素ステンレス焼結材の製造	・・・ 5
3. 窒素固溶によるステンレス鋼の組織変化	・・・11
4. ニッケルフリーステンレス鋼の歯列矯正器具への適用	・・・17
5. Niフリー高耐食性ステンレス鋼の腕時計側への適用に関する研究	・・・23
6. 高窒素ステンレス焼結材の強度及び耐食性	・・・29
7. Fe-Cr合金の加圧窒素雰囲気における窒素吸収処理	・・・35

研 究 概 要

研究概要

1. 緒言

ステンレス鋼の中でもニッケルを含むオーステナイト系ステンレス鋼は一般に延性及び韌性に富み、深絞りや曲げなどの冷間加工性が良好で溶接性も優れている。また耐食性も良好で、家庭用品、自動車部品、化学工業、食品工業など広く用いられている。しかしながら最近のニッケル高騰により、オーステナイト系ステンレス鋼の価格上昇が問題となっている。一方、金属イオンが人体に及ぼす影響が問題となっており、水銀、ニッケル、コバルトなどは金属アレルギーを引き起こし、特に欧州ではニッケルアレルギーが問題となっている。オーステナイト系ステンレス鋼はニッケルを含む材料であることからニッケルアレルギーの恐れがあり、生体材料分野においてはニッケルを含まない高耐食ステンレス鋼の開発が望まれている。

近年、省資源化や環境問題などに対応する材料開発が進められており、合金元素として窒素を積極的に活用する研究が活発に行われてきている。これまでの研究では鋼中の窒素濃度としてはせいぜい0.2%~0.3%程度であったが、最近1%を超える高窒素ステンレス鋼が開発され、優れた特性が明らかになってきた。さらに高窒素鋼はニッケルの代替元素として窒素を利用することによりニッケルフリー材としても材料開発が可能のため、抗アレルギー材として特に生体医療分野において期待されている。しかしながら、製造プロセスを含め加工性や機械的特性、耐食性、溶接性などについては問題点も多く残されている。

本研究では、ニッケルを含まないフェライト系ステンレス鋼に対し、真空熱処理炉を使用した加圧窒素吸収処理法により、高窒素ステンレス鋼の製造技術、利用技術及び製品開発を行った。

2. 高窒素ステンレス鋼の製造方法

高窒素ステンレス鋼の製造方法としては加圧式エレクトロスラグ再溶解（加圧式ESR）法や窒素吸収処理法などがある。加圧式ESR法はドイツで完成した技術であり、溶解時に窒素源として窒化物を添加するが、加圧条件下のフラックス中で溶解され、最終的にインゴットを製造する方法である。この方法は特殊な製造装置が必要であり、窒素を添加したインゴットはビッカース硬さ300HV以上の硬さとなり、製品化する場合に加工が難しいという問題がある。

一方、窒素吸収処理法は高温の窒素ガス雰囲気中で熱処理を行うことにより、表面から窒素原子を拡散させ、材料の表面または全体を高窒素化する比較的簡便な方法である。変態点以下の温度で処理を行う窒化処理とは異なり、窒素は材料中で窒化物を形成せず固溶状態となっている。しかしながらこの方法は窒素の拡散を利用することから全体を高窒素化するのに長時間を必要とすることや、高温長時間の処理で結晶粒が粗大化し、機械的強度が低下する恐れがある。図1に窒素拡散の模式図を図2に窒素吸収処理法における結晶構造の変化を示すが、今回用いた材料はニッケルを含まないフェライト系ステンレス鋼である。フェライト系ステンレス鋼は安価であるが強度は低く、耐食性も低い。組織はフェライト組織で、窒素吸収処理により表面から窒素を固溶、拡散させることにより、組織をフェライト組織からオーステナイト組織へと変化させ、強度及び耐食性を向上させる。

図3に1473KにおけるFe-Cr-N系計算状態図を示す。縦軸は窒素含有量を横軸はクロム含有量を示している。フェライト系ステンレス鋼はクロムを11%以上含む材料であり、1473Kに加熱しただけではフェライト組織のままである。窒素を添加するにしたがい、組

織はフェライト→フェライト+オーステナイト→オーステナイトへと変化する。例えばクロムを約 16%含む SUS430 鋼ではオーステナイト単相組織を得るための窒素添加量は約 0.4%以上であるが、窒素含有量が低いと冷却中に一部マルテンサイトに変態してしまうため、オーステナイト単相組織を得るためには約 0.76%以上の窒素量が必要である。図 3 からわかるようにオーステナイト領域はクロム量の増加に伴い高窒素側にシフトし、最適な窒素含有量も変化する。

窒素吸収処理による窒素含有量は材質（合金元素）や熱処理温度や窒素ガス圧力によって変化するので、各鋼種によって最適な熱処理条件を選択する必要がある。我々の研究では窒素ガス圧力を変化（加圧）させることが特徴であり、図 4 に示す真空熱処理炉を利用し、1 気圧～7 気圧までの加圧窒素雰囲気中で熱処理を行う加圧窒素吸収処理による研究を行った。この真空熱処理炉は通常真空中で金型の焼入れなどを行う炉であるが、昇温時に窒素ガスを導入し、加圧雰囲気中で熱処理を行うことを可能とした。窒素ガス圧力を高くすることより、窒素添加量を増加させることができることから、各鋼種において最適な窒素含有量を容易に確保できる。

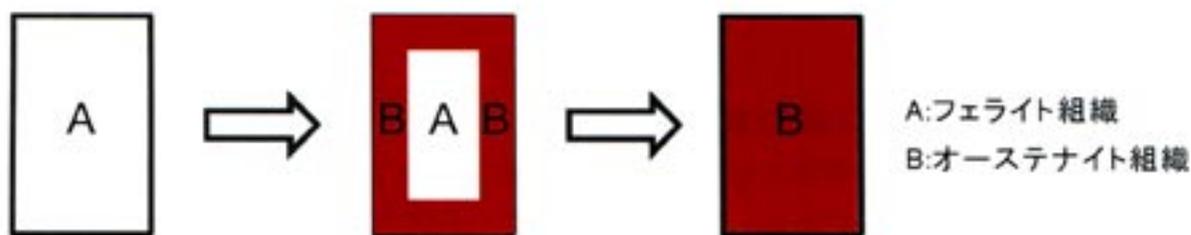


図 1 試料断面窒素拡散の模式図

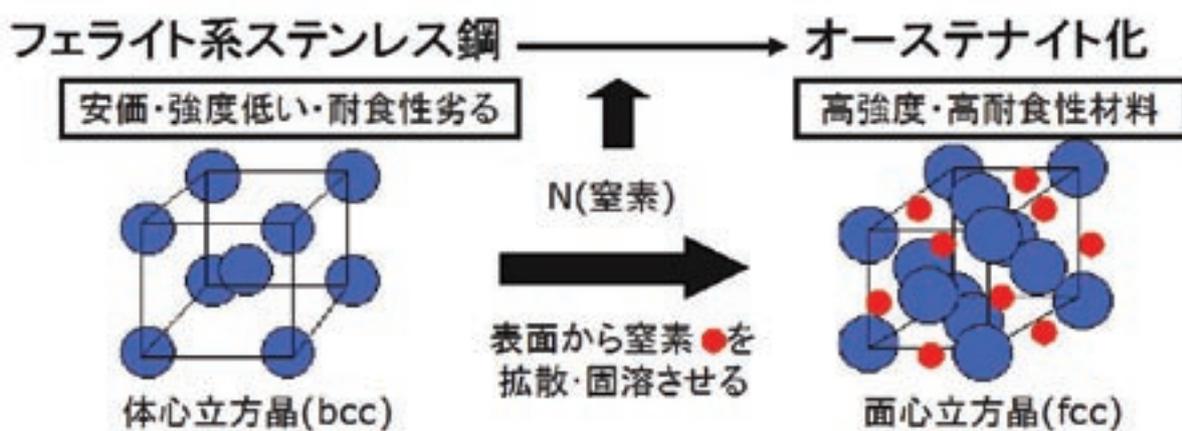


図 2 窒素吸収処理法における結晶構造の変化

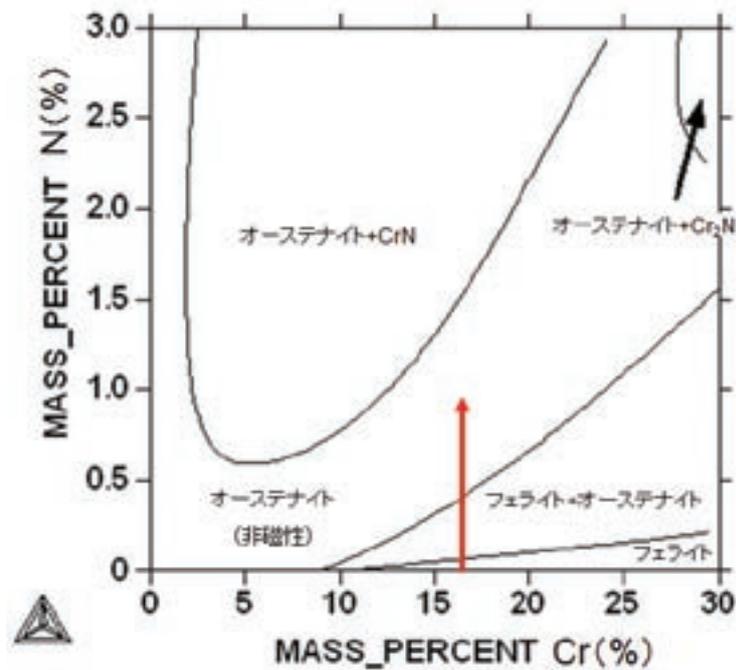


図3 1473KにおけるFe-Cr-N系計算状態図



図4 実験で用いた真空熱処理炉

3. 研究体制

図5に産学官共同研究の研究体制を示す。ハイテックプラザと宮城工業高等専門学校と県内企業3社が高窒素ステンレス鋼製造に関する研究開発に取り組んだ。県内企業においては宮城工業高等専門学校の技術支援をいただきながら試作品の開発、実用化を目指した。

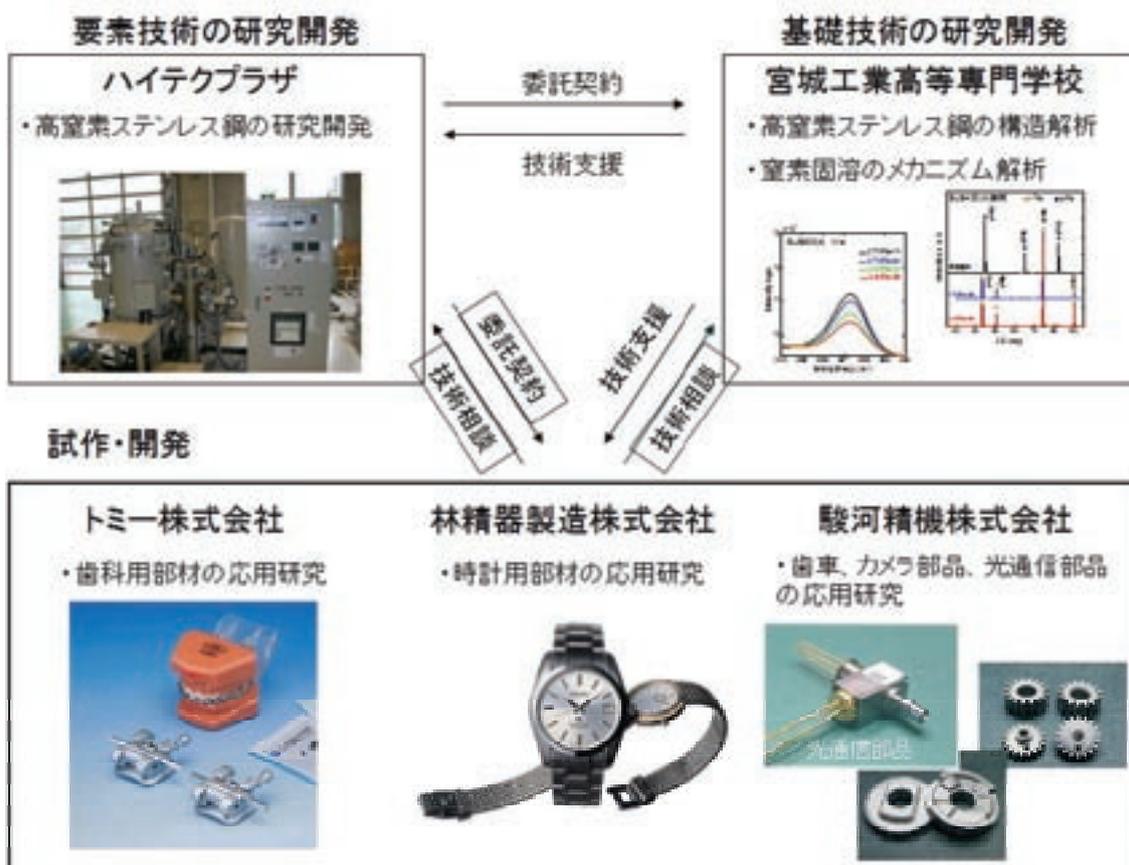


図5 産学官共同研究の研究体制

4. 研究内容

- 4-1 加圧窒素焼結による高窒素ステンレス焼結材の製造(福島県ハイテクプラザ)
 ニッケルを含まない SUS430L 系ステンレス焼結材において、焼結と同時に窒素吸収を行う加圧窒素焼結処理に関する研究を行った。
- 4-2 窒素固溶によるステンレス鋼の組織変化(宮城工業高等専門学校)
 市販の SUS430 鋼及び SUS444 鋼について、窒素吸収処理後の組織変化を透過型電子顕微鏡 (TEM) 及び X 線回折装置などによって解析を行った。
- 4-3 ニッケルフリーステンレス鋼の歯列矯正器具への適用(トミー株式会社)
 金属射出成形品 (MIM) に窒素を固溶させることにより、ニッケルフリーで高強度高耐食性を有する歯列矯正器具の開発を行った。
- 4-4 Niフリー高耐食性ステンレス鋼の腕時計側への適用に関する研究(林精器製造株式会社)
 市販のフェライト系ステンレス鋼を用いて、加圧窒素吸収処理によるニッケルフリー高耐食ステンレス鋼製腕時計ケース、バンドの開発を行った。
- 4-5 高窒素ステンレス焼結材の強度及び耐食性(駿河精機株式会社)
 焼結後のフェライト系ステンレス鋼焼結材について加圧窒素吸収処理を行い、強度及び耐食性について研究を行った。
- 4-6 Fe-Cr合金の加圧窒素雰囲気における窒素吸収処理(福島県ハイテクプラザ)
 加圧窒素雰囲気下において窒素吸収処理を行い、Fe-Cr 合金の組織変化及び窒素ガス圧力と窒素固溶量の関係について研究を行った。

加圧窒素焼結による高窒素ステンレス 焼結材の製造

福島県ハイテクプラザ

窒素固溶によるステンレス鋼の高機能化に関する研究開発

— 加圧窒素焼結による高窒素ステンレス焼結材の製造 —

Research for High-performance Stainless Steel by Nitrogen Solid Solution

- Product of High Nitrogen Stainless Steel by Sintering under Pressurized Nitrogen Gas -

福島県ハイテクプラザ 光井 啓 栗花信介

宮城工業高等専門学校 吉田光彦

駿河精機株式会社 桑岡正雄

トミー株式会社 西喜久雄

林精器製造株式会社 深山 茂

ニッケルを含まないSUS430L系フェライト系ステンレス焼結材において、圧粉・成形し脱脂した試験片に対し真空熱処理炉を利用した加圧窒素焼結を行うことで、焼結を行うと同時に表面から窒素を固溶・拡散させ、組織をフェライト組織から耐食性の良いオーステナイト組織に変化させた。この方法により、高窒素ステンレス焼結材の製造工程の減少と製造時間の短縮を図ることができた。また、加圧雰囲気で行うことで高密度の焼結体を得ることができた。

Key words: 高窒素ニッケルフリーステンレス鋼、加圧窒素焼結、真空熱処理炉

1. 緒言

近年、ニッケルの価格の高騰により、ステンレス鋼の価格が上昇している。例えば、ニッケルを約8%含むオーステナイト系ステンレス鋼SUS304の価格は、ニッケルを含まないフェライト系ステンレス鋼SUS430の2~3倍の高価格となっている。また、ニッケルの溶出によるニッケルアレルギー問題などから、ニッケルを使用しないニッケルフリー高耐食ステンレス鋼の開発が求められている。

最近、窒素を積極的に有効利用する研究が行われており、ステンレス鋼においてもニッケルの代わりに窒素を固溶させることにより、従来のオーステナイト系ステンレス鋼に比べて高強度・高耐食性を有することが明らかになってきた¹⁾。窒素を固溶させる方法としては窒素ガス加圧式エレクトロスラグ再溶解(ESR)法²⁾や窒素吸収処理³⁾などがある。窒素吸

収処理はフェライト系ステンレス鋼に熱処理で窒素を固溶させる比較的簡便な方法で、熱処理前のフェライト組織から耐食性の良いオーステナイト組織に変化させることができる。

本研究グループは、粉末冶金プロセスで作製したSUS430Lステンレス焼結材に対して真空熱処理炉を利用した加圧窒素吸収処理を行うことで、SUS430窒素吸収圧延材に匹敵する引張強度と延性を付与できることを明らかにした⁴⁾。

粉末冶金プロセスは金属粉末とバインダーの混合物を原料として圧粉・成形・焼結により精密金属部品を製造する方法で、複雑形状が容易にできることや量産性に優れていることなどの特徴を持っている。図1に本研究で行った高窒素ステンレス焼結材の製造方法を示す。焼結体の製造において、脱脂後の成形体は非常にもろいため、焼結時の昇温および冷却は比較的緩やかに行わなければならない。焼結には約1日間かかる。その後、さらに高濃度に窒素を固溶させるための(加圧)窒素吸収処理を行うので生産性は良いとは言えない。そこで本研究では、脱脂後の成形体を窒素雰囲気で行う熱処理することにより、焼結すると同時に材料中に窒素を吸収させ、工程数の減少および製造時間の短縮について検討を行った。さらに加圧窒素雰囲気による焼結体の高密度化を図った。

2. 実験方法

2. 1. 脱脂成形体の製造

実験に用いる脱脂成形体の製造は共同研究企業である駿河精機(株)に委託した。粉末はSUS430L系(Fe-16%Cr)の2種類の粒径のものを用いた。通常、粉末冶金で使用される100メッシュ粉末(以降、通常

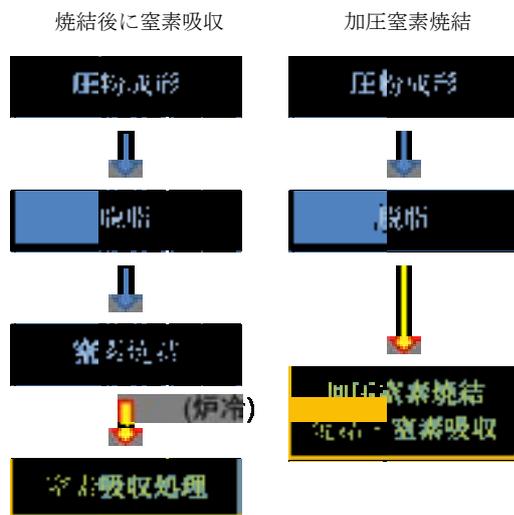


図1 高窒素ステンレス焼結材の製造方法

粉、平均粒径：約100 μ m)と微粉末(平均粒径：約10 μ m)である。微粉末は粉末の流動性を改善するために、粉末同士を粘着材で接着し、約100 μ mの球状にしている。これらの粉末を金型からの抜き出しを容易にするための潤滑剤と混合し、引張試験片形状(平行部寸法：厚さ 約2.6mm×幅 約5.7mm×長さ 約23mm)に600MPaで成形した。その後、N₂+H₂中で873Kで脱脂したサンプルを実験試料とした。

2. 2. 加圧窒素焼結

脱脂成形体を真空熱処理炉に設置し、真空排気しながら10K/minで1473Kまで昇温し、0.1、0.4および0.7MPaの窒素ガスを導入する。所定の時間(40分、4時間および8時間)の熱処理(加圧窒素焼結)を行った後、0.7MPaの加圧ガス中で急冷した。40分の熱処理は標準的な焼結プロセスにおける高温保持時間を模擬したものである。また、比較のために真空排気(約50Pa)しながら40分および8時間熱処理を行ったもの(窒素吸収なし)を作製した。表1に本研究で作製した焼結体と製造プロセスの対応表を示す。以降、各条件について対応表に示した記号で表記する。

得られたサンプルを用いて、金属顕微鏡による組織観察、窒素吸収量測定、引張試験、耐食性試験等の各種評価を行った。

3. 結果と考察

3. 1 加圧窒素焼結法により製造した焼結体の断面組織

3. 1. 1. 焼結後に窒素吸収処理した微粉末焼結体における気孔の分布形態との比較

粉末の焼結において、圧粉した状態では粉末粒子間に必ず気孔が形成される。焼結の進行とともに粉末同士の接点間での結合が拡大し、気孔は相互に連結しながら小さくなっていくが、最終的に結晶粒界や粒内に分散し残存してしまう。この気孔の形態が焼結材の機械的性質や耐食性に影響を及ぼす。図2に焼結体の気孔の分布形態を示す。黒く見えるところが気孔であり、窒素焼結後に窒素吸収処理を行った試料と比較して加圧窒素焼結法の方が気孔は小さく、また数も少ないことから高密度化することがわかった。

3. 1. 2. 微粉末焼結体における窒素圧力・熱処理時間の影響

図3に加圧窒素焼結法により製造した微粉末焼結体の断面組織の経時変化を示す。熱処理条件において1473Kで導入する雰囲気ガス圧力と熱処理時間を変化させている。これまでの研究により、SUS430板材に窒素吸収処理を行うと、固溶窒素濃度が高くなるにつれて、フェライト(α)→マルテンサイト(M)→オーステナイト(γ)と組織変化することが明らかとなっている⁵⁾。焼結体においてもその傾向は同様

であり、また表面からの窒素の吸収・拡散によるため短時間では低窒素濃度で観察される α あるいはM相が内部に残存している。厚さ約2.6mm×幅約

表 1 加圧窒素焼結の実験条件

窒素圧力	微粉末(熱処理時間)			
	40M	4H	8H	
真空	FP01	—	FP03	
0.1MPa	FP11	FP12	FP13	
0.4MPa	FP41	FP42	FP43	
0.7MPa	FP71	FP72	FP73	
混合粉(通常粉+X%微粉末, 熱処理: 8H)				
窒素圧力	0%	5%	10%	20%
0.1MPa	NP13	NP5FP1	NP10FP1	NP20FP1
0.4MPa	NP43	NP5FP4	NP10FP4	NP20FP4
0.7MPa	NP73	NP5FP7	NP10FP7	NP20FP7

表 2 加圧窒素焼結法により製造した微粉末焼結体の窒素吸収量

窒素圧力	微粉末			板材
	熱処理時間			
	40M	4H	8H	8H
0.1MPa	0.14	0.29	0.37	0.43
0.4MPa	0.25	0.52	0.65	0.73
0.7MPa	0.32	0.65	0.80	0.86

(単位: mass%)

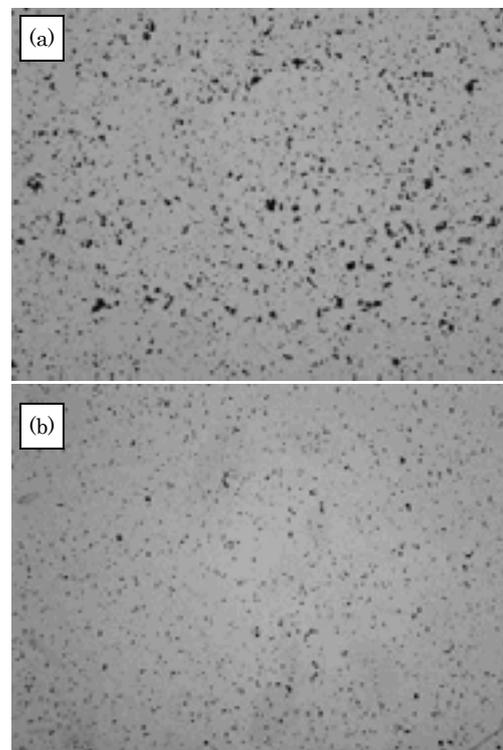


図 2 焼結体の気孔の分布形態(熱処理: 0.7MPa, 1473K×8H)、(a) 窒素焼結後に窒素吸収処理、(b) 加圧窒素焼結法(FP73)

5.7mmの断面形状をもつ焼結体に対しては0.4MPa以上の雰囲気圧力で8時間以上の加圧窒素焼結を行うことにより γ 単相組織を得ることができる。

表2に加圧窒素焼結法により製造した微粉末焼結体の窒素吸収量を示す。比較として示したSUS430

板材は厚さ1mmで十分平衡に達した試料の窒素吸収量(平衡窒素濃度)である。微粉末焼結体の組織は8時間の熱処理で単相組織となるが、平衡窒素濃度には達しておらず、後述するように、機械的特性に影響を及ぼす。

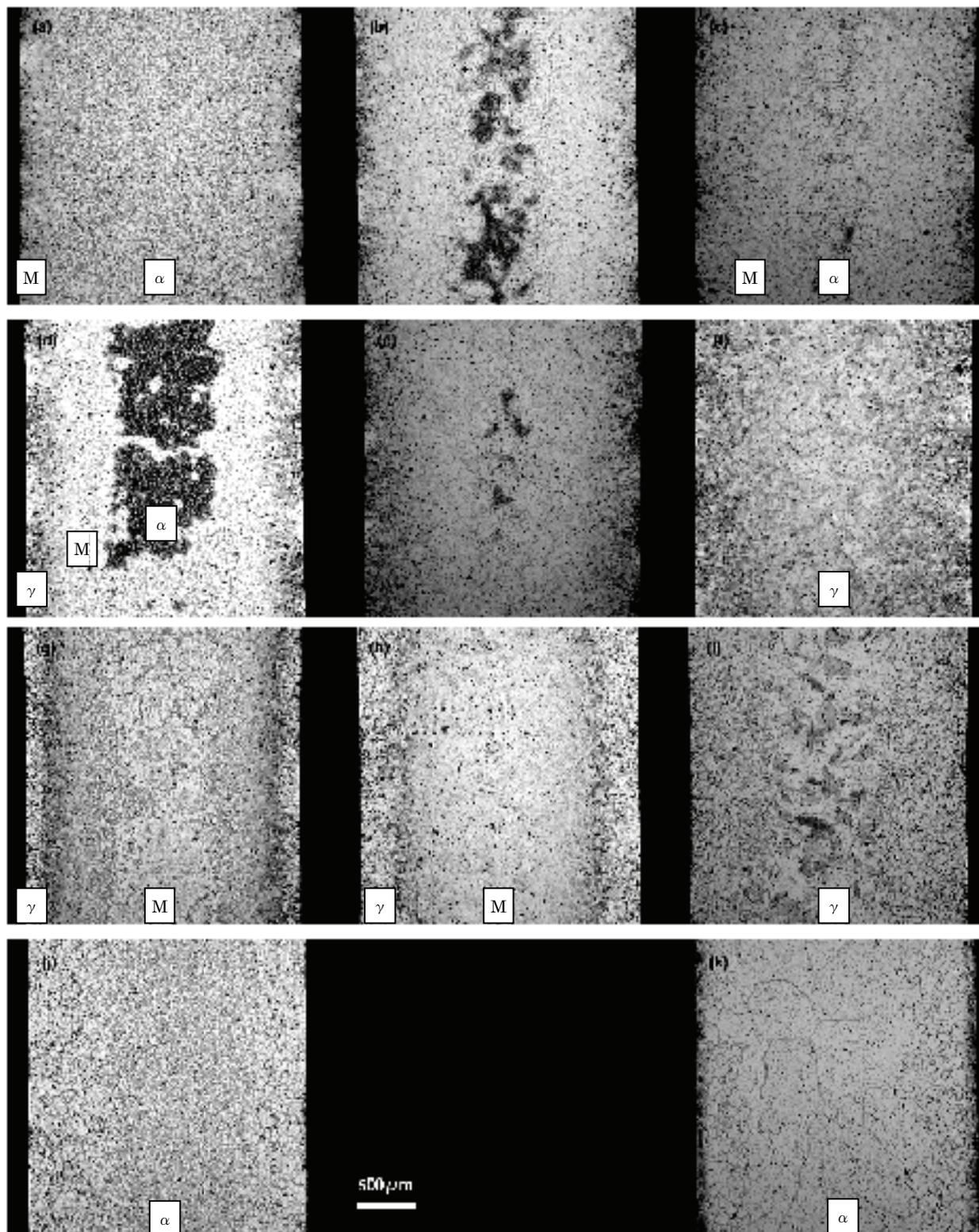


図3 加圧窒素焼結法により製造した微粉末焼結体の断面組織の経時変化 : 0.1MPa; (a) FP11、(b) FP12、(c) FP13、0.4MPa; (d) FP41、(e) FP42、(f) FP43、0.7MPa; (g) FP71、(h) FP72、(i) FP 73、真空(50Pa); (j) FP01、(k) FP03。(10%シュウ酸水溶液、電解エッチング)

3. 1. 3. 通常粉と微粉末の混合比の影響

一般に圧粉体の焼結密度は成形条件が等しければ粉末サイズに依存する。すなわち、サイズの大きい粉末を使用すると粒子間の空隙(気孔)も大きくなるため焼結密度は低くなる。一方、粒子サイズが小さくなればなるほど凝集力が大きくなり流動性が悪くなるため、成形性が著しく劣化し圧粉体内部に密度の低い領域が発生する恐れがある。本研究においても、流動性を改善するために造粒を行っている。より高密度な焼結体を得るため大サイズ粒子に微小粒子を少量混合し大粒子間の空隙を埋めるという手法がとられることがある。本研究においても、通常粉と微粉末の混合比を変化させ、焼結密度および組織変化に及ぼす影響を調査した。

図4に加圧窒素焼結法により製造した混合粉末焼結体の断面中心部の組織を示す。熱処理時間は

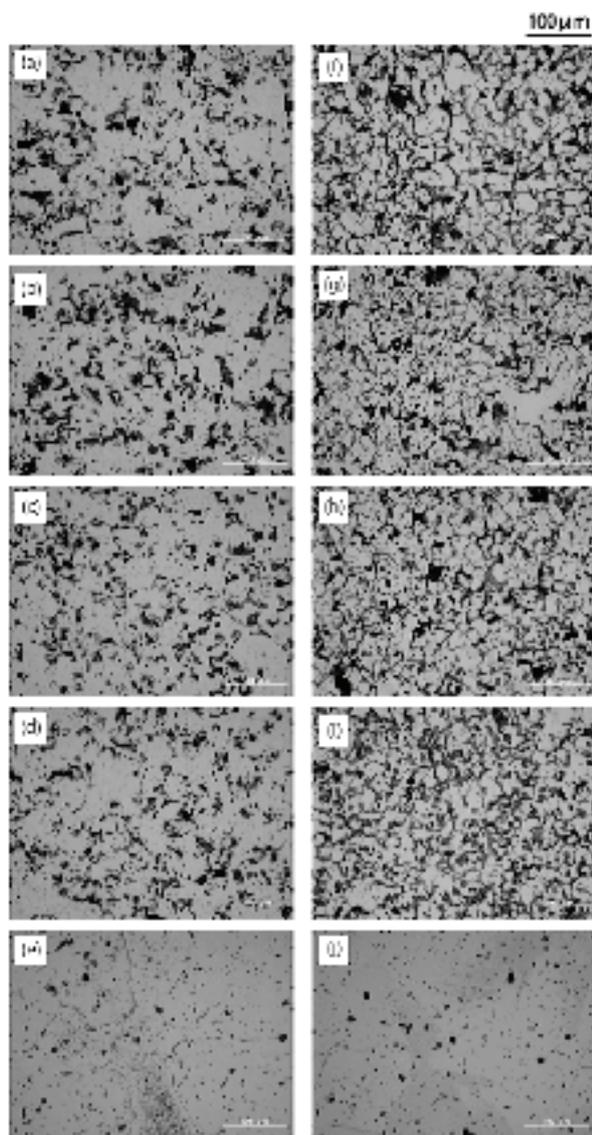


図4 加圧窒素焼結法(熱処理:8H)により製造した混合粉末焼結体の断面組織。
0.1MPa; (a) NP13、(b) NP5FP1、(c) NP10FP1、(d) NP20FP1、(e) FP13、0.7MPa; (f) NP73、(g) NP5FP7、(h) NP10FP7、(i) NP20FP7、(j) FP73。

1473K×8Hとし、熱処理条件において1473Kで導入する雰囲気ガス圧力を変化させている。組織中に点在する黒い領域が気孔である。気孔の量は微粉末の混合比が大きくなるほど少なくなる。また、組織(結晶粒径)も混合比が大きくなるほど小さくなるが、微粉末のみで成形した場合、図3(k)にも示すように組織は粗大化してしまう。これは気孔が結晶粒の粗大化抑制因子としてはたらいっているためで、気孔の少ない微粉末焼結体では逆に組織が粗大化してしまったと考えられる。

本研究では、微粉末と通常粉を混合することで高密度化を図ったが、気孔率は下がるものの大きな効果は得られなかった。高密度化するには圧粉・成形条件の適正化も図る必要があると考えられる。

3. 2. 加圧窒素焼結法により製造した焼結体の特性評価

3. 2. 1. 引張強度

図5に引張試験結果の例として、加圧窒素焼結法により製造した微粉末焼結体における引張試験の結果を示す。窒素雰囲気焼結を行わないSUS430Lはフェライト組織を有しているため延性は高いものの引張強度は400MPa程度と低い。一方、窒素を吸収させオーステナイト組織とすることで延性は1/2程度に減少するものの引張強度は2倍以上に上昇する。微粉末焼結体では0.7MPaにおいて最も強度・延性バランスが良いと言える。

表3に引張試験結果より求めた引張強度および破断伸びを示す。破断伸びは、試験後に破断した試験片を突き合わせて標点間距離を計測した。雰囲気圧力を0.1MPaとしたとき、焼結体はマルテンサイト組織を有するため、非常に固くて脆くなる。通常粉および混合粉では図4(a)-(d)に示すように気孔が大きく多数分散している。また、図3(c)に示すように内部にα相が残存しているため、材料全体としての強度が低下し、弾性変形途中で破断が起き引張強度は低く計測されたと考えられる。NP20FP1はチャッ

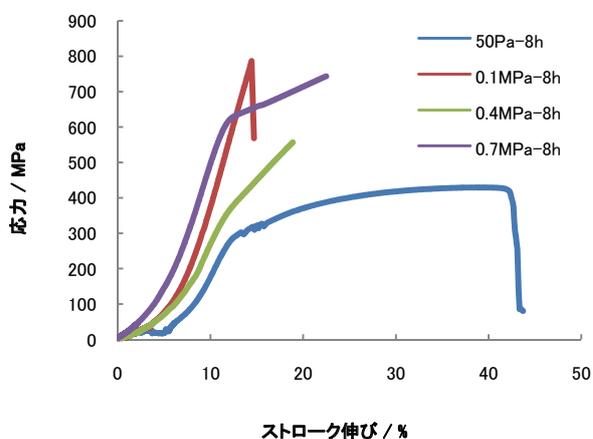


図5 加圧窒素焼結法により製造した微粉末焼結体における引張試験の結果

ク部で破断が起きたため正確なデータを得ることはできなかった。微粉末焼結体(FP13)は図4(e)に示すように気孔が小さいため、塑性変形領域に移行したところで破断したと考えられる。雰囲気圧力を0.4MPaおよび0.7MPaで加圧窒素焼結すると焼結体はオーステナイト組織となるので延性がやや改善されるが、気孔の存在により高延性材料を得ることはできなかった。最も良い特性を示したのは0.7MPaで加圧窒素焼結した微粉末焼結体(FP73)であった。

表 3 加圧窒素焼結法により製造した焼結体の引張強度および破断伸び

		引張強度 (MPa)	破断伸び (%)
真空	FP03	430.0	28.4
	NP13	429.6	1.4
0.1MPa	NP5FP1	240.2	1.5
	NP10FP1	342.8	1.1
	NP20FP1	NA	NA
	FP13	782.0	2.2
0.4MPa	NP43	415.9	2.6
	NP5FP4	363.7	2.6
	NP10FP4	383.5	3.1
	NP20FP4	449.2	5.8
0.7MPa	FP43	548.0	3.4
	NP73	476.4	1.6
	NP5FP7	375.2	4.2
	NP10FP7	451.5	2.7
	NP20FP7	516.7	5.3
	FP73	747.0	7.8

3. 2. 2. 耐食性試験(アノード分極曲線)

耐食性はアノード分極曲線により評価を行った。1M(1kmol/m³)の NaCl 水溶液(40℃)を窒素ガスで30分間脱気した後、耐水研磨紙#1200で研磨したサンプルを浸漬し-700mV vs SSE(銀/塩化銀参照電極)で10分間カソード処理後10分間静置してから-700mV vs SSEからサンプルに流れる電流密度が1000μA/cm²に達するまで掃引速度+20mV/minで測定を行った。

図6-8にそれぞれ雰囲気圧力0.1~0.7MPaで加圧窒素焼結法により製造した焼結体のアノード分極曲線の測定結果を示す。電流密度が0となる電位を自然電位(V_{corr})と呼ぶ。V_{corr}は溶液中に静置した時の電位である。サンプル表面の電位をV_{corr}から強制的に貴(+)な方向にシフトさせると指数関数的に電流密度が増加し、金属元素の溶出(腐食)が進行する。ステンレス材料においては、薄く緻密な酸化皮膜(不動態皮膜)の存在により、図6に示すFP13のように

電流密度が数μA/cm²と低い状態で保たれ、腐食の進行が抑えられる(不動態化)。しかし、不動態皮膜もある電位をもって失効し、それより貴な領域では

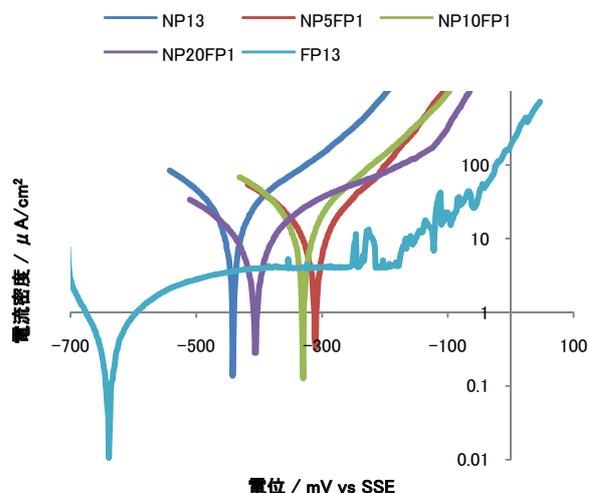


図 6 加圧窒素焼結法により製造した焼結体におけるアノード分極曲線(0.1MPa、1473K×8H)

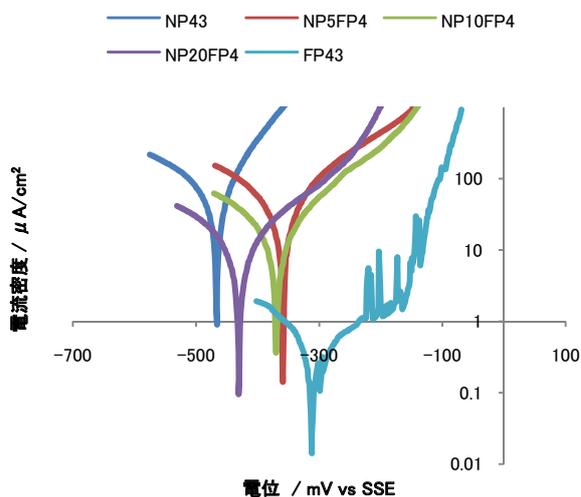


図 7 加圧窒素焼結法により製造した焼結体におけるアノード分極曲線(0.4MPa、1473K×8H)

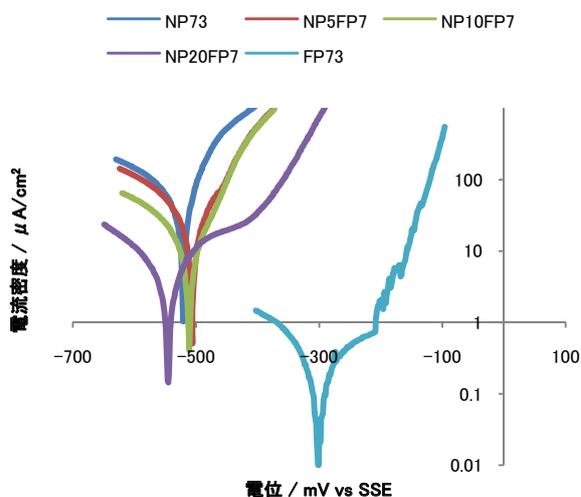


図 8 加圧窒素焼結法により製造した焼結体におけるアノード分極曲線(0.7MPa、1473K×8H)

腐食(NaCl水溶液中)でステンレス材に発生する腐食は孔食腐食が急激に進行するようになる。電流密度が $100 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ となる電位を便宜的に腐食が進行し始めた電位(孔食電位)を V_{100} と定義すると、 $V_{\text{corr}} \sim V_{100}$ が不動態域、すなわち耐食性発現領域となる。板材では明確な不動態域および孔食電位を示すが、焼結体では気孔が存在するため、図 6-8 に示すように明確な孔食電位を示さない場合が多い。

電位を V_{corr} から貴な方向にシフトさせるほど厳しい使用環境を模擬したものとなるので、 V_{corr} および V_{100} が貴なほど耐食性は良いと言え、 V_{corr} と V_{100} の差が大きいほど環境適応性が高いと言える。表 4 に種々の圧力で加圧窒素焼結した SUS430L および比較材として SUS304L および SUS316L の焼結体の不動態域(V_{corr} 、 V_{100} および $V_{100}-V_{\text{corr}}$)を示す。通常粉、微粉末および混合粉焼結体のうち最も耐食性が優れるのは微粉末焼結体であった。気孔の分布形態は耐食性に大きく影響することから、図 4 に示すように、微粉末焼結体が最も気孔が小さく少量しか存在しないためであると考えられる。また、一般に、固溶窒素濃度が高くなるほど耐食性は向上すると言われているが、本研究では、図 6-8 に示すように固溶窒素濃度の最も低い 0.1MPa で最も耐食性が良いという結果が得られた。本研究で用いた真空熱処理炉の冷却速度は約 $100\text{K}/\text{s}$ ⁵⁾ で、一般的な水冷 ($1000\text{K}/\text{s}$) に対し比較的遅いため冷却中に微量の Cr

窒化物が形成されたことにより、気孔の存在と相まって固溶窒素濃度が高くなるほど電池作用により耐食性が劣化したと考えられる。Cr 窒化物の存在しない板材では孔食腐食が始まると一気に $100 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 以上に電流密度が上昇するのに対し、図 6 に見られるように -200mV vs SSE 付近からやや緩やかに電流密度が増加しているのはそのためであると推察される。

0.1MPa で窒素焼結した微粉末焼結体は SUS316L とほぼ同等の耐食性を示した。

4. 結言

ニッケルを含まないフェライト系ステンレス焼結材(SUS430L)において、圧粉・成形し脱脂した試験片に対し真空熱処理炉を利用した加圧窒素焼結を行った。その結果、以下の知見を得た。

- (1) 脱脂まで行ったフェライト系 Fe-Cr 合金粉末成形体を加圧窒素雰囲気中で長時間熱処理することで、高密度焼結体とするとともに試料内部まで窒素吸収させオーステナイト組織とすることができた。また、焼結と窒素吸収処理を同時に行うことで製造工程・時間の短縮を図ることができると考えられる。
- (2) 通常粉と微粉を数種の割合で混合し、高密度・高強度・高耐食性化を図ったが、本研究では良好な結果を得ることはできなかった。微粉末焼結体が最も高密度で強度・耐食性に優れていた。
- (3) 加圧窒素焼結により最大 800MPa まで引張強度が上昇した。しかし、気孔が多数存在するため伸びは 10% 弱と延性はさほど得られなかった。
- (4) 固溶窒素により微粉末焼結体の耐孔食性は向上し、SUS316L と同等の耐食性を有する条件を見出した。

参考文献

- 1) 黒田大介：熱処理、48(1)、pp.18-25、2008
- 2) 片田康行：ふえらむ、pp.12-13、2002
- 3) 黒田大介ほか：まてりあ、pp.139-141、2004
- 4) 栗花信介ほか：福島県ハイテクプラザ平成18年度試験研究報告、pp.7-10、2007
- 5) H. Mitsui and S.Kurihana: ISIJ International、pp.479-485、2007

表 4 加圧窒素焼結法により製造した焼結体のアノード分極曲線の測定結果

		V_{corr}	V_{100}	$V_{100}-V_{\text{corr}}$
真空	FP03	-427	-188	239
	NP13	-442	-325	117
	NP5FP1	-312	-199	113
0.1MPa	NP10FP1	-330	-221	109
	NP20FP1	-408	-175	233
	FP13	-639	-23	616
0.4MPa	NP43	-466	-438	28
	NP5FP4	-359	-302	57
	NP10FP4	-370	-268	102
	NP20FP4	-431	-289	142
0.7MPa	FP43	-312	-103	209
	NP73	-521	-497	24
	NP5FP7	-506	-451	55
	NP10FP7	-512	-449	63
SUS304L(微粉末)	NP20FP7	-546	-359	187
	FP73	-301	-120	181
SUS304L(微粉末)		-280	-37	243
SUS316L(微粉末)		-344	39	383

(単位：mV vs SSE)

窒素固溶によるステンレス鋼の組織変化

宮城工業高等専門学校

窒素固溶によるステンレス鋼の高機能に関する研究開発

—窒素固溶によるステンレス鋼の組織変化—

Research for High-Performance Stainless Steel by Nitrogen Solid Solution

-Microstructure of Stainless Steel by Nitrogen Solid Solution Treatment-

宮城工業高等専門学校 吉田光彦 浅田 格 今野一弥 松浦 真

福島県ハイテクプラザ 栗花信介 光井 啓

市販の異なる SUS430 鋼材 (A 材、B 材) の未処理材の微細組織および圧力 0.4MPa~0.7MPa の窒素雰囲気中、1473K の温度で窒素固溶した試料の微細組織、構造変化を透過電顕 (TEM) および X 線回折 (XRD) にて観察した。供給元の異なる SUS430 鋼材の未処理材では Al を含む A 材では球形の化合物状の Fe_7Cr_3 粒子および多角形の AlN 粒子が多数分散していた。V を含む B 材では Fe_7Cr_3 粒子は A 材と同様に分散していたが AlN 粒子はわずかであった。窒素固溶材では A 材、B 材のいずれでも Fe_7Cr_3 粒子は消失していたが、A 材には多角形の AlN 粒子が分散していた。また、両材料とも窒素固溶によりフェライトからオーステナイトに変化するが、同一窒素固溶条件でも B 材ではフェライト相が多く残存していた。以上の結果から、窒素固溶処理された板材組織は鋼材メーカーによって異なることが判明した。一方、SUS444 フェライト系ステンレス鋼では、窒素固溶処理に伴い SUS430 と同様フェライト構造からオーステナイト構造へと相変態するが、窒素圧 0.4MPa、0.7MPa で処理された試料には Cr 窒化物が観察され、窒素圧の上昇に伴い Nb 窒化物から Cr 窒化物へと変化した。この結果は、計算状態図の結果とよく一致した。以上より、Nb 元素は SUS444 では窒化物形成元素であることが判明した。また、SUS444 のスニッパツタリングに伴う合金元素の深さ方向への濃度分布を調べた結果、表面近傍では Cr 元素が濃縮し、Fe 元素の枯渇が観察された。

Key words: SUS430、SUS444、高圧窒素固溶、XRD、Cr 窒化物、TEM-EDX、マルテンサイト、積層欠陥

1. 緒言

近年、金属アレルギーの問題に端を発し医療分野では、ニッケルアレルギーの問題からニッケルを窒素で完全に置き換えたニッケルフリーオーステナイト系ステンレス鋼の研究開発が注目されている。特に将来の構造材料として期待され、(社)日本鉄鋼協会から「鋼の諸特性に対する窒素の有効性」¹⁾、「欧州における高窒素鋼 (HNS) の開発研究に関する調査報告書」²⁾等がまとめられている。

一方、最近のニッケル価格の高騰によりニッケルフリーステンレス鋼の要求も高まっている。また、ニッケルの代わりに窒素を 1%以上固溶させた高窒素ステンレス鋼(High Nitrogen Stainless Steel HNSS)は従来のオーステナイト系ステンレス鋼に比べ高強度、高耐食性を示すことも明らかになっている^{3,4)}。

筆者らは 2 種類の市販のフェライト系ステンレス鋼 SUS430 板材(A、B)を用い、窒素固溶処理前の材料および窒素固溶処理材の結晶構造および微細組織を X 回折装置 (XRD)、透過型電子顕微鏡(TEM)およびエネルギー分散型 X 線分光器(EDX)搭載の電子顕微鏡(TEM-EDX)を用いて調査し、併せてフェライト系ステンレス鋼 SUS444 についても同様に調査したので報告する。

2. 実験方法

フェライト系ステンレス鋼材である SUS430 を窒素吸収処理した試料の処理条件と組成分析表をそれぞれ表 1 および表 2 に示す。供試材は福島県ハイテクプラザから提供されたものである。ここで市販の板材 (A、B) は 2

種類のものを使用した。表 2 で示した A、B 材の主な違いは A 材には Al、B 材には V が相対的に多く含まれていることである。また、SUS444 の組成分析表を表 3 に示す。Cr 濃度は 20.7%、Nb が 0.45%である。

XRD の測定は $Cu K\alpha(CuK\alpha1=0.54056nm, CuK\alpha2=0.54439nm)$ を線源とし、加速電圧 40kV、エミッション電流 40mA として使用した。微細組織観察および微小部分の元素分析には JEM-2000EX および JEM-4000EX を用い、加速電圧はそれぞれ 200kV および 300kV である。電子顕微鏡試料作製に関しては試料厚さ約 0.12mm まで機械的に研磨し、電解研磨装置およびイオンミリング装置を適宜用いて試料を作製した。用いた電解研磨液はメチルアルコール 95%-過塩素酸 5%溶液および酢酸 80%-過塩素酸 20%を適宜使用した。

表 1 SUS430 および SUS444 の窒素固溶処理条件

素材 SUS430	窒素固溶処理条件		
	温度	窒素ガス圧	保持時間
市販板材 (A、B)	1473K	0.1、0.4、 0.7MPa	8h

表 2 市販 SUS430 の組成分析表 (wt%)

素材	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	Al	V
A	0.07	0.30	0.60	0.02	0.0	0.08	16.0	0.0	0.06	0.03
B	0.06	0.25	0.77	0.03	0.0	0.14	16.2	0.01	0.0	0.11

表 3 SUS444 の組成分析表 (wt%)

素材	C	Si	Mn	P	Nb	Ni	Cr	Mo	Al	V
SUS444	0.007	0.12	0.21	0.02	0.45	0.20	20.7	1.96	0.02	0.02

3. 実験結果および考察

3. 1. フェライト系ステンレス鋼 SUS430 (A) の電顕組織観察

図 1 に SUS430(A)の透過電顕で得られた未処理材の明視野像電顕組織を示す。直径 100~200nm の大きさの球状の析出物が多数分布 (図 1 (a)) していることが観察される。図 1 (b)は拡大写真であるが球状と多角状の析出物をそれぞれ矢印で示した。これら形状の異なる析出物の元素濃度を TEM-EDX で調べ、図 1(b)の矢印で示した球状の析出物は Cr と Fe 元素から構成され、得られた原子濃度比から Cr_7Fe_3 のクロム化合物であることが判明した。一方、多角形状の析出物を同様に TEM-EDX で分析した結果、組成がおおよそ 50at%Al-50at%N のアルミ窒化物 AlN であることが判明した。

Cr-Fe 化合物および AlN の分散状態を示した TEM 組織写真を図 2 に示す。析出物の分散状態はほぼ均一に分散しているが Cr-Fe 化合物の方が AlN 物よりも多量に分布している。

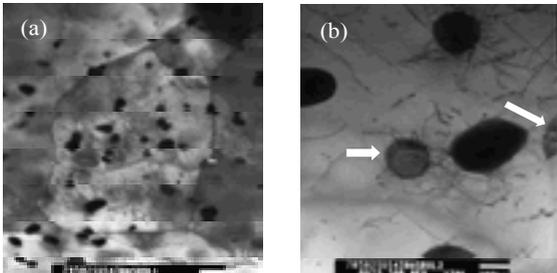


図 1 (a) SUS430 (A) 未処理材の TEM 明視野組織像 (低倍率)、(b) 球状と多角形状の析出物 (高倍率)

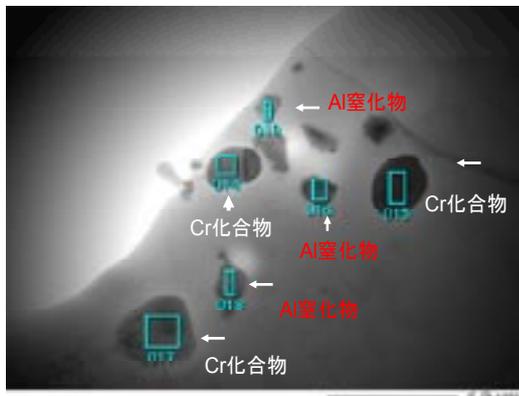


図 2 SUS430 (A) の未処理材中に分散している Al 窒化物および Cr-Fe 化合物の TEM 明視野像

以上の結果から今回使用した市販の材料(A 材)には多くの第 2 相 (析出物) が存在し、Al 濃度が 0.06wt%であっても Al は窒化物を形成して存在していることがわかった。この市販材料(A 材)を温度 1473K、窒素ガス圧 0.7MPa、保持時間 8 時間の条件で窒素固溶処理を施した。得られた SUS430(A)材の TEM 組織写真を図 3 に示す。

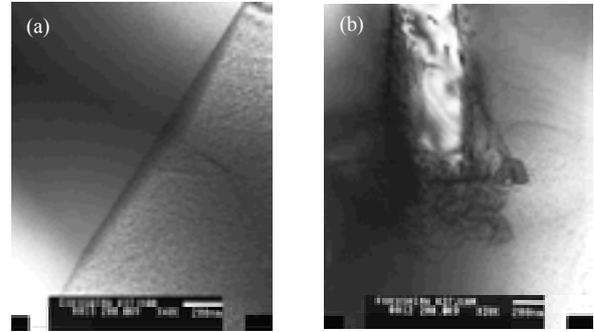


図 3 SUS430 (A) の TEM 明視野像 (窒素固溶処理材)
(a)球状の析出物は消失し結晶粒界にも分布していない
(b)粒内には多角形上の析出物が観察される

図 3(a)に示すとおり未処理材中に観察された球状の Cr-Fe 化合物は観察されない。これは、1473K-8 時間の高温窒素固溶処理のため Cr 化合物は分解再固溶したためと思われる。一方、粒内に図 3(b)に示す様な多角形状の析出物が観察された。この板状析出物を TEM-EDX で分析したところ、析出物の濃度は 44.0at%Al-51.2at%N と測定され、未処理材中に観察された析出物と同様のアルミ窒化物 (AlN)であった。

3. 2. フェライト系ステンレス鋼 SUS430 (B) の電顕組織観察

図 4 に SUS430(B)の透過電顕で得られた未処理材の暗視野像組織を示す。SUS430(A)材と同様に球状の析出物が観察される。EDX の分析結果から、ほとんどの粒子には Cr 元素が濃縮されていることが判明した。SUS430(B)中の析出物および母相中の元素分析を TEM-EDX で行った。

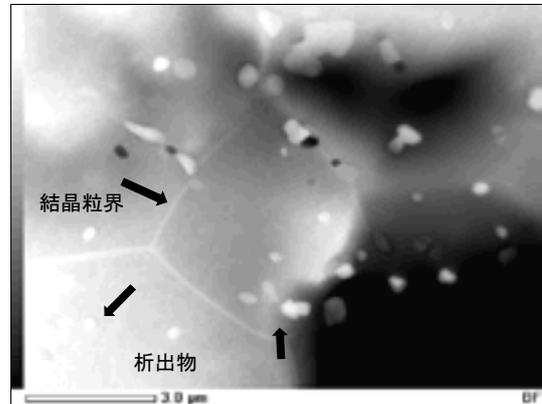


図 4 SUS430 (B) の未処理材の TEM 暗視野像 (微細な球状の析出物が粒内、粒界に分散している)

その結果、母相中の Fe(82.7at%)および Cr(17.3at%)の濃度は表 2 に示した分析値に等しい。また析出物の濃度 (27.6at%Fe-72.3at%Cr)は SUS430(A) 未処理材で得られた濃度にほぼ等しい。従って、A 材、B 材ともに母相中に析出していた粒子は Cr_7Fe_3 の Cr 化合物であることが判明した。

3. 3. フェライト系ステンレス鋼 SUS430 (A) 材の XRD 実験結果および TEM 観察結果

図 5 に SUS430(A)材の試料について未処理材および 1473K の温度、窒素ガス圧 0.4MPa および 0.7MPa、保持時間 8 時間の条件で窒素固溶処理を行った試料の XRD 実験結果を示す。未処理材ではフェライト(α 相)相の bcc 回折線が観察されるが、窒素固溶処理された試料からはフェライトの回折線は消失しオーステナイト(γ 相)の fcc 回折線のみが観察される。この結果よりガス圧 0.4 および 0.7MPa の窒素固溶処理によってフェライト(α 相)からオーステナイト(γ 相)へ相変態したことが認められる。一方、回折線の強度は未処理材では $\alpha 200$ 、 $\alpha 211$ 回折線の強度

が高く、圧延加工に伴う優先方位面が生じていることがわかる。同様に窒素固溶処理材でも $\gamma 220$ 回折線の強度が異常に高く同様なテクスチャーの発達が認められる。

図 6 に 0.4MPa で窒素固溶処理された SUS430(A,B)の XRD 分析結果を示す。A 材ではほとんど γ 相に変態しているが、B 材では α 相のピークと CrN のピークが観察される。この組織の差異は同じ SUS430 でも製造元が違えば (添加元素の違い) 組織も異なることを示唆している。

窒素ガス圧 0.4MPa で窒素固溶処理材(A)の TEM 観察結果を図 7 に示す。多くの積層欠陥が観察される。電子線回折像から観察された組織はオーステナイト(γ 相)であることが判明した。窒素元素は積層欠陥エネルギーを下げる元素といわれている。今回窒素固溶処理材に多くの積層欠陥が観察されたのは窒素元素の固溶効果であると考えられる。

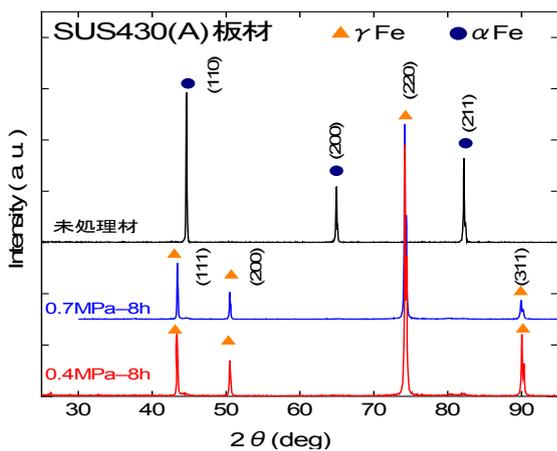


図 5 SUS430 から得られた XRD 結果
(α 相から γ 相への構造変化が観察される)

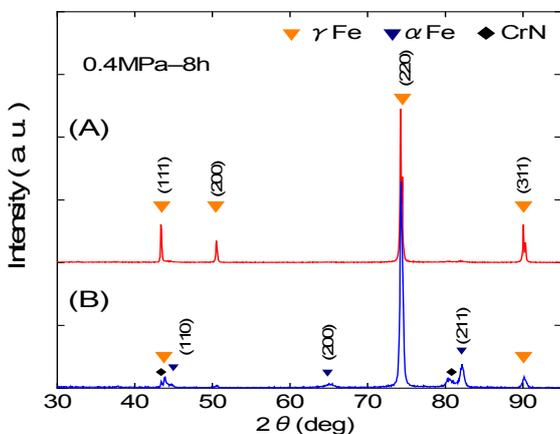


図 6 0.4MPa の処理材から得られた XRD 結果
(B 材には α 相と CrN のピークが観察される)

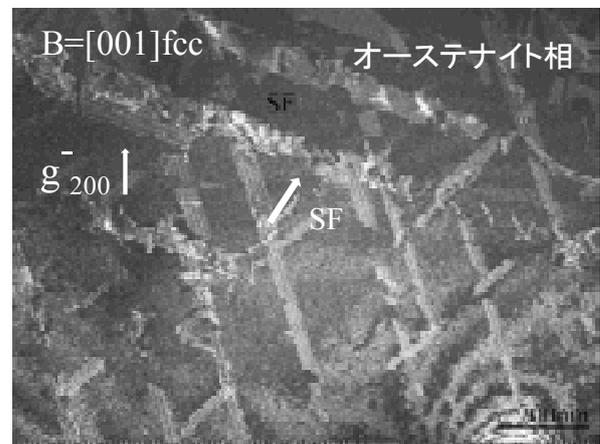


図 7 SUS430 (A) の TEM 観察結果
(窒素固溶処理 (1473K-0.4MPa-8h) 後急冷された組織 (暗視野像)、多くの積層欠陥 (矢印) が観察される)



図 8 SUS430 (A) の TEM 観察結果
(窒素固溶処理 (1473K-0.4MPa-8h) 後急冷された組織 (明視野像)、マルテンサイト組織を示す。電子線の入射方向は $B=[-113]$ である)

一方、同一試料内の他の部分では図8に示すような組織が観察された。電子線回折像から組織は結晶構造が体心立方構造(bcc)のマartenサイト相であることが判明した。このマartenサイト相は微量のためXRD実験(図5)では観察されなかった。同様な結果はSUS430(B)材の試料についても得られた。

3. 4. フェライト系ステンレス鋼 SUS444 の電顕組織観察結果およびXPS (X線分光分析) 分析結果

図9にSUS444の窒素固溶処理および未処理の試料から得られたXRD分析結果を示す。未処理材では α 相の回折線が観察されるが、処理材には α 相の回折線は消失し γ 相のピークが観察される。一方、0.4、0.7MPaで処理された試料からはCr析出物からの回折線が観察された。その結果を図9に示してある。

0.4MPaで窒素固溶処理された試料の光顕観察結果を図10に示す。XRD実験の結果組織はすべてオーステナイト相であった。図10からオーステナイト特有の双晶に加え細かな析出物が観察される。

図11には0.4MPaで窒素固溶処理されたSUS444のTEM-EDX像を示す。TEM-EDX分析より0.4MPaで窒素固溶処理された試料に観察された析出物の化学組成(at%)は $(Cr_{28.6}Nb_{10.0}Fe_{5.2})N_{34.4}$ であった。

一方、母相 γ 相中の組成(at%)は $Fe_{71.3}Cr_{19.7}Mo_{1.5}Nb_{0.1}N_{7.3}$ であった。XRD実験および電子線回折実験の結果、この析出物はfcc構造のCr窒化物であることが判明した。図11で見られる棒状の析出物がCr窒化物である。図中の記号は分析箇所をあらわす。

図12は0.7MPaで窒素固溶処理された組織を示す。0.4MPaと同様の析出物が観察される。

これらの析出物は同様に分析された。その結果、析出物の組成は $(Cr_{41.4}Nb_{4.8}Fe_{2.8})N_{50.0}$ であり、 γ 相母相中のそれは $Fe_{71.3}Cr_{19.7}Mo_{1.5}Nb_{0.1}N_{3.2}$ の値が得られた。

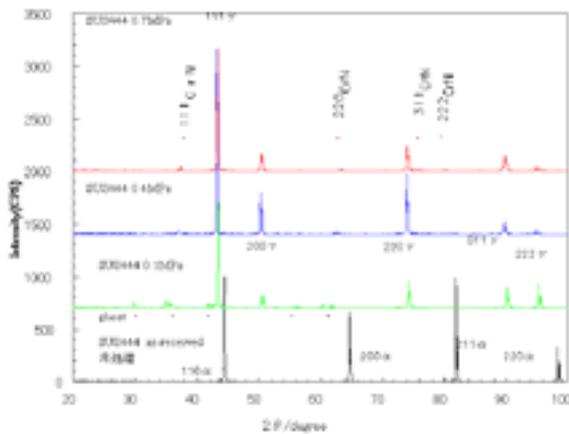


図9 SUS444の固溶処理条件の異なりによる α 相、 γ 相および窒化物の出現状況

(0.7MPaで処理された試料では γ 相と窒化物のピークが観察される)

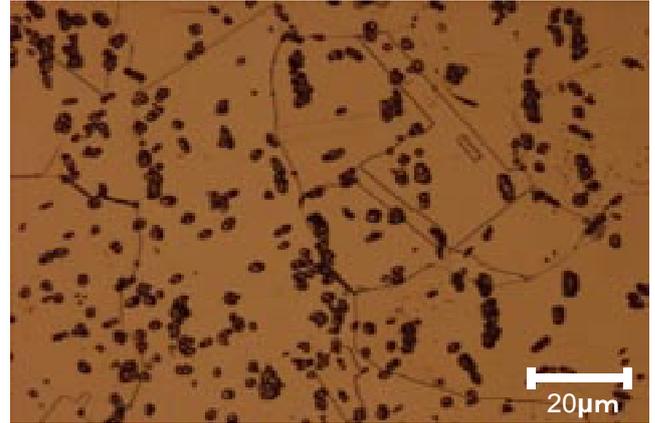


図10 0.4MPaで窒素固溶処理されたSUS444試料の光顕観察結果(オーステナイト特有の双晶に加え細かな析出物が観察される)

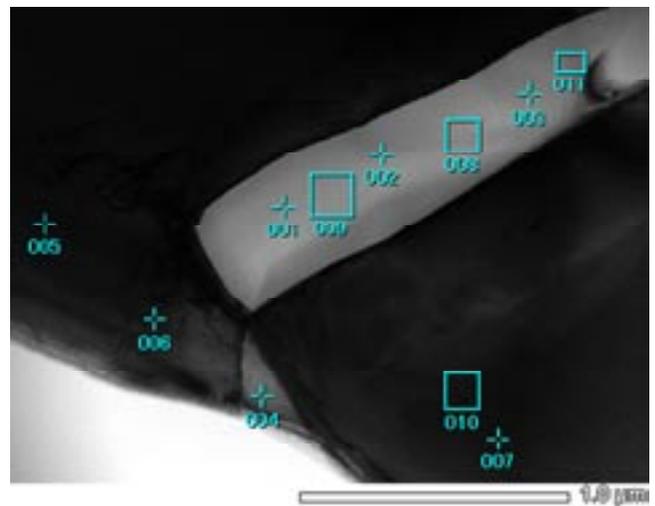


図11 0.4MPaで窒素固溶処理されたSUS444のTEM-EDX像(棒状の析出物が観察される)

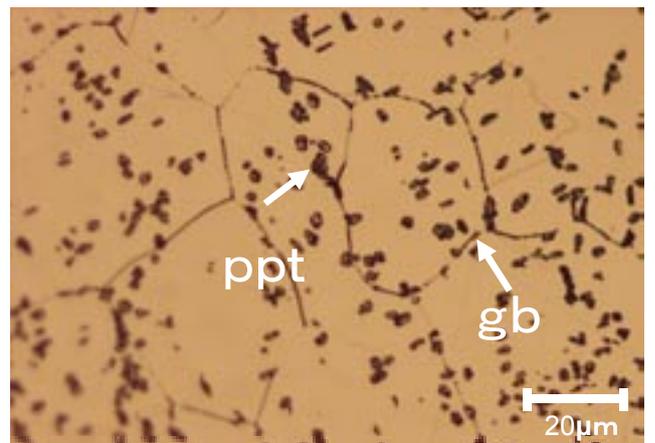


図12 0.7MPaで窒素固溶処理されたSUS444の光学顕微鏡組織像(粒界(gb)、粒内に多くの析出物が観察される)

TEM-EDX より得られた析出物中の主な元素の組成を表 4 に示す。窒素ガス圧が低いと析出物中に Nb が多く含まれ、窒素ガス圧が上昇すると Nb 元素は減少し、Cr 濃度が増加する傾向が見られた。図 13 に Fe-N-Cr-Mo-Nb の計算状態図を示す。これによると 1473K では窒素量の増加に伴い析出物がニオブ窒化物 NbN からクロム窒化物 CrN へ変化することが見て取れる。実験結果は計算状態図で予測される結果と一致した。図 14(a)には 0.7MPa で処理された試料で観察された CrN 析出物の電顕写真を示す。図 14(b)にはこの組織から得られた電子線回折像を示す。青線および赤線で示した回折点はそれぞれ母相および Cr 窒化物からの回折点である。母相の[1-12]方向と Cr 窒化物の[1-12]方向と平行関係にあり整合関係が成り立っている。

表 4 窒素固溶処理された SUS444 材の析出物中の主な元素濃度 (at%)

元素(at%)	Fe	Cr	Nb	N
未処理	59.5	11.5	29.6	-
0.1MPa	5.2	11.7	67.5	12
0.4MPa	5.2	26.6	10.0	54.4
0.7MPa	2.8	41.4	4.8	50.5

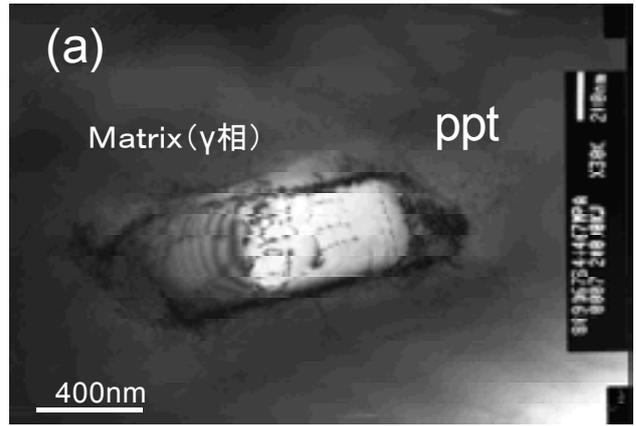


図 14 (a) 0.7MPa で窒素固溶処理された SUS444 中の典型的な CrN 析出物

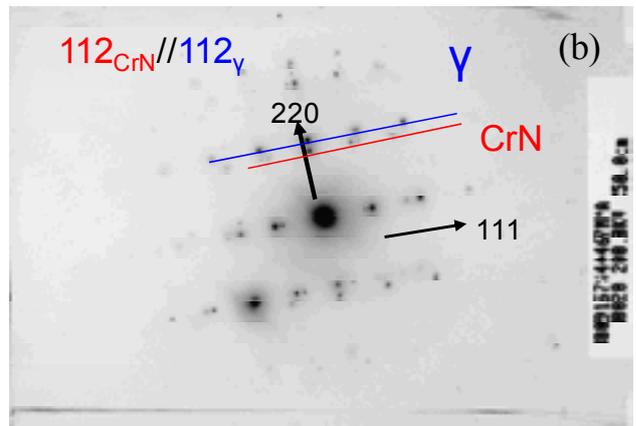


図 14 (b) 0.7MPa で窒素固溶処理された SUS444 中の典型的な CrN 析出物から得られた電子線回折像 (CrN の[1-12]方向と母相 γ 相の[1-12]方向と平行である)

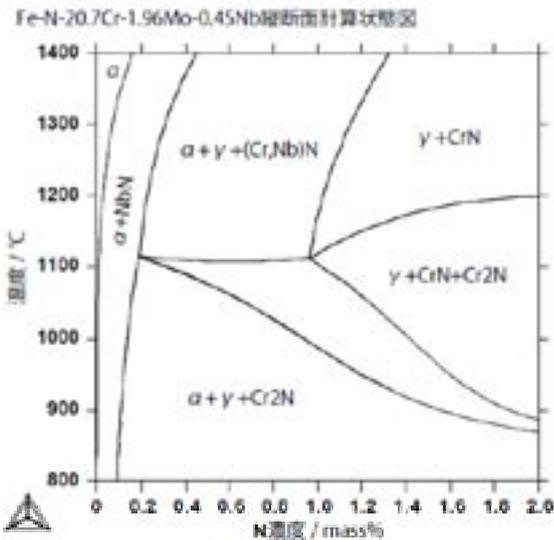


図 13 Fe-N-Cr-Mo-Nb 合金の縦断面計算状態図 (1473K では窒素濃度の上昇に伴い窒化物が NbN から CrN 物へと変化することを示す)

図 15 に XPS で得られた 0.7MPa で窒素固溶処理された材料のスパッタリングに伴う合金元素の深さ方向への濃度分布を示す。表面近傍では Cr 元素が濃縮し、Fe 元素の枯渇が観察された。同様な傾向は 0.4MPa で処理された試料でも観察された。

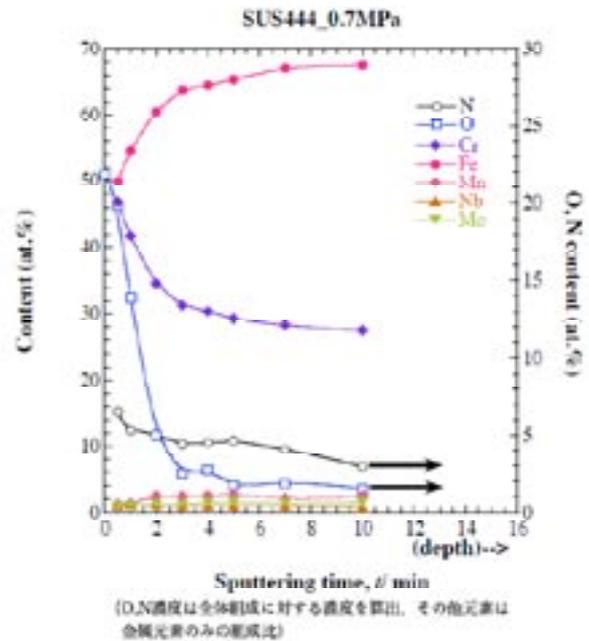


図 15 0.7MPa で窒素固溶処理された SUS444 材のスパッタリングに伴う深さ方向への元素分布状態 (表面近傍に Cr の富化層と Fe 元素の枯渇帯が観察される)

なお、SUS444 で多くの Cr 窒化物が現れた原因は、Nb が添加されていない SUS 430 では観察されなかったことから、Nb 元素の存在が重要な役割を果たしているものと思われる。

4. 結言

本研究では2種類の市販のフェライト系ステンレス鋼 SUS430 の板材(A,B)および SUS444 鋼に窒素固溶処理を施し、オーステナイト化された試料の組織観察、構造変化を XRD、TEM、TEM-EDX および XPS で調査した結果、以下のことが判明した。

- (1)窒素固溶処理前のフェライト系ステンレス鋼 SUS430 の板材(A,B)双方には微細な Cr-Fe 化合物が分散していた。一方、Al 添加量が多い A 材には B 材と比べアルミ窒化物(AlN)が数多く観察された。
- (2)窒素固溶処理後の組織を XRD 実験で調査した結果、1473K-(0.4MPa,0.7MPa)-8h の条件で窒素固溶処理された SUS430 (A)材ではフェライト相の大部分はオーステナイト相へと変態していたが、(B)材ではフェライト相が残存していた。
- (3)Nb 元素を含む SUS444 では 0.4、0.7MPa で窒素固溶処理された材料には微細な Cr 窒化物が観察された。Nb を含まない SUS430 には窒化物が観察されないことから、Nb 元素は窒化物形成元素であると思われる。

- (4) XPS による SUS444 のスパッタリングに伴う合金元素の深さ方向への濃度分布を調べた結果、表面近傍では Cr 元素が濃縮し、Fe 元素の枯渇が観察された。

以上より、本材料を医療材料、装饰材料として開発する際は、窒素処理前の素材の吟味および析出物の形成元素等の有無を検討すべきであろう。

5. 謝辞

TEM-EDX 分析電子顕微鏡を用いた元素濃度分析は東北大学ナノテクノ融合技術支援センター西嶋雅彦氏の協力を得たことを記して謝意を表す。

参考文献

- 1) 片田康行：“「鋼の諸特性に対する窒素の有効性」”(社)日本鉄鋼協会、2005
- 2) 坂本政祀：“「欧州における高窒素鋼 (HNS) の開発研究に関する調査報告書」”(社)日本鉄鋼協会、2003
- 3) 坂本政祀他：“ミニ特集・高濃度窒素鋼の有効性とその応用”、ふえらむ、Vol.9、pp.65-92、2004
- 4) 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」”、平成 17 年度福島県ハイテクプラザ試験研究報告、pp.48-50、2006

ニッケルフリーステンレス鋼の歯列矯正器具 への適用

トミー株式会社

窒素固溶によるステンレス鋼の高機能化に関する研究開発

—ニッケルフリーステンレス鋼の歯列矯正器具への適用—

Research for High-performance Stainless Steel by Nitrogen Solid Solution

-Application to a Orthodontics Tool of Nickel-free Stainless Steel-

トミー株式会社 西喜久雄
福島県ハイテクプラザ 栗花信介 光井 啓

金属射出成形品に窒素を固溶させることで、フェライト相からオーステナイト相に変態させる。このことで、従来には得られなかったニッケルフリーによる高強度・高耐食性の歯列矯正器具の研究開発をする。

Key words:窒素、固溶、オーステナイト、ステンレス鋼

1. 緒言

鋼中の固溶窒素の有効性に関する研究は、窒素雰囲気中で表面改質のみならずバルク材としても比較的古くから研究されている¹⁾。特に最近の技術の進歩に伴って、加圧溶解法や固相窒素吸収法等によりかなり高濃度の窒素固溶化が可能となってきた。鋼の高窒素化は、強度、靱性、疲労、クリープ、腐食、応力腐食割れ等の対する特性向上に顕著な効果を示す。また最近の新材料開発には、環境負荷低減化、省資源、リサイクル性の確保などが要求されているが、窒素の利用についてはこの流れに沿ったものであり、窒素を含む鉄鋼材料の普及と展開は将来的にも強く期待されている。

本研究は、NH₃ ガス中で約500℃に加熱して鋼の表面に窒素を浸透させて窒化鉄の硬化層を生成させる事が特徴である窒化とは異なり、窒素を母材（フェライト系ステンレス鋼）に固溶させてオーステナイト系ステンレス鋼に変態させることで、高強度、高耐食性及びニッケルフリーステンレス鋼による歯列矯正器具を開発することを目的としている。

窒素はニッケルと同様にオーステナイト相の形成元素であるため、窒素の高濃度化に伴いニッケルを低減化でき、最終的にはニッケルフリーでもオーステナイト単相を維持することができる。このようなニッケルフリー高窒素鋼は、ニッケルアレルギーの対策材として医療分野への展開が期待されている。

生体や歯科材料は、金属材料、無機材料（セラミック）と有機材料（プラスチック）が使用されている。その金属材料の利点として、強度が高く大きな荷重に耐えること、剛性が高く変形しにくいこと、靱性があり容易に破損しにくいことがあげられる。整形外科インプラントにおいては、ワイヤやプレートの素材として、使用する部位に適した形状に加工する必要がある場合、適度に塑性変形を期待することができる。したがって金属材料はインプラントとして広く用いられ、特に骨接合材料として、金属材料は現在最もよく用いられ、金属に変わることができる代替材料は皆無とい

って過言ではない。しかし、現在の金属材料は、ステンレス鋼やニチノールのニッケルの為害性が懸念される。

本研究では、固相窒素吸収法による高温（1000℃）で雰囲気制御ができ、かつ圧力制御ができる福島県ハイテクプラザ所有の真空熱処理炉（PVSGgr 20/20 図1）を用いてニッケルフリーでオーステナイト単相の歯列矯正器具作製に必要な技術取得を目的としている。



図1 真空熱処理炉（PVSGgr 20/20）カタログより

固相窒素吸収法とは、鋼材を1000℃以上の高温の窒素ガス中に保持することで材料表面から窒素原子を固相内（オーステナイト相）に拡散させ、材料表面近傍、または材料全体の高窒素化を図る一種の化学熱処理法である。この手法は、相変態点以下の温度で材料表面に窒化物を析出させて表面を硬化（析出硬化）する、いわゆる「窒化」とは本質的に異なり、固溶させた窒素原子による固溶強化をねらうのが目的であるため、窒化と区別して「窒素吸収処理」といった表現が用いられている。固相窒素吸収法は、窒素と親和力の高いクロムを多量に含むステンレス鋼に対して、通常の溶製法では添加が困難な高濃度の窒素をガス雰囲気焼鈍のみで容易に添加できる特長を有するため、高窒素鋼の製造プロセスとして実用的にも有効な手段であると言われている。

2. 実験と考察

2. 1. 試作 1

固相窒素吸収法は材料表面から内部への窒素の固相内拡散を利用した処理であるため、材料全体を高窒素化して鋼の特性改善を図るには長時間の高温保持が必要となる。その場合、当然のことながら、材料のサイズが大きくなるほど処理時間は長くなり、数ミリオーダーの厚みの材料に窒素を吸収させるには10時間以上もの長い熱処理が必要となる。そのため連続生産性が乏しいだけでなく、結晶粒が著しく粗大化して材質の劣化が引き起こされる場合もあるといった短所を持ち合わせている。しかしながら、本研究の材料サイズは2~3ミリオーダーであるため、固相窒素吸収法は本研究に最も適した手法であると考えている。

従来の研究では、窒素を固溶する組成は25Cr鋼もしくは24Cr-2Mo鋼が有効であると報告されている²⁾。

一般にフェライト系ステンレス鋼はSUS430(17Cr鋼)が入手しやすいが、歯科・生体への応用を考えると耐食性が良い高クロム材が有効と考えて、市場調査をした結果、24Cr-2Mo鋼と類似の26Cr-2Mo鋼粉末が市販していることがわかった。試作1では、この26Cr-2Mo鋼粉末を用いて試作を行った。図2は、試作したテストピース(引張試験片)である。



図2 MIMによる作製した引張試験片

作製したサンプルを福島県ハイテクプラザ所有の真空熱処理炉(PVSGgr 20/20)で窒素固溶処理をし、処理した試料を硬度試験及び引張試験を行った。

硬度試験の結果、窒素固溶処理なし(処理前)は平均224Hv0.5、処理後は249Hv0.5であった。測定結果を図3、4に示す。

窒素固溶処理の前後において、硬度差が約30Hvと差がなかった。硬度が300Hv~350Hvになると思っていたが、予想より低かった。また、N=5であるが標準偏差約30とバラツキが大きいのも気になる。

引張試験結果、強度は窒素固溶処理なし(処理前)が平均575MPa、処理後は785MPaで、伸びは処理前が約20%、処理後は約8%になった。硬度試験結果と同様に

予想した強度より低いことが気になる。

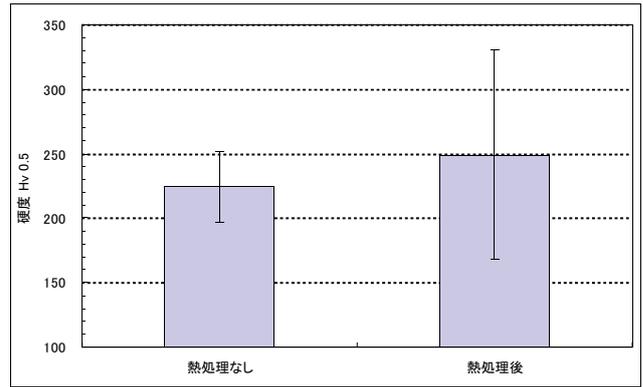


図3 26Cr-2Mo鋼材の窒素固溶処理前後の硬度比較

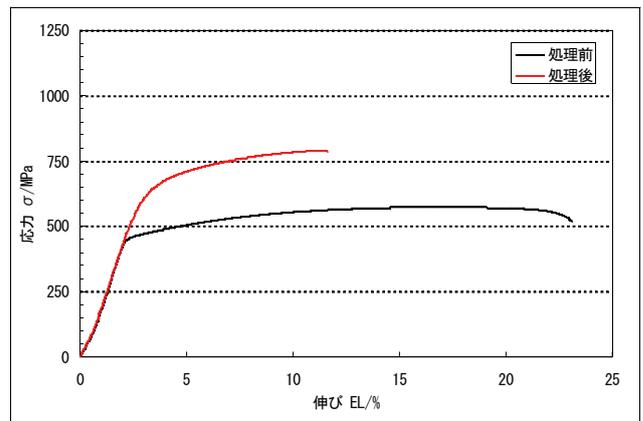


図4 26Cr-2Mo鋼材の窒素固溶処理前後のS S曲線

硬度や強度が予想した数値より低い原因がオーステナイト相に変態していないと推測し、内部の組織観察を行った。組織観察は窒素固溶処理の前後を比較した。

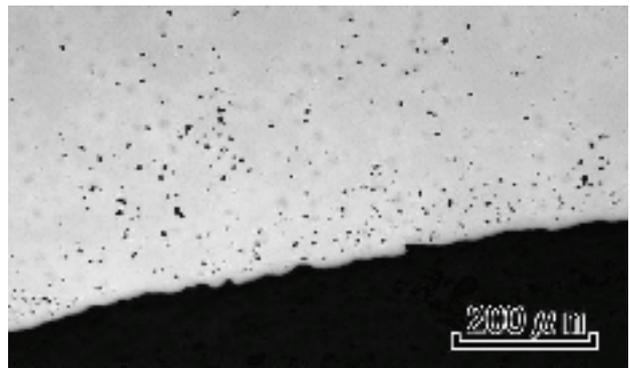


図5 26Cr-2Mo鋼材の窒素固溶処理前

窒素固溶処理前の試料には、図5のように焼結材によく見られるポア(空隙)が見られる。そして、処理後には、図6に示したようにポアの他に窒化物(Cr₂N)が見られる。(矢印が窒化物)これは、固溶した窒素が何らかの原因で窒化物になったと思われる。

引張強度が予想強度より低い要因は、窒素が固溶ではなく窒化をおこし、窒化物が析出してしまったためであると考えられる。

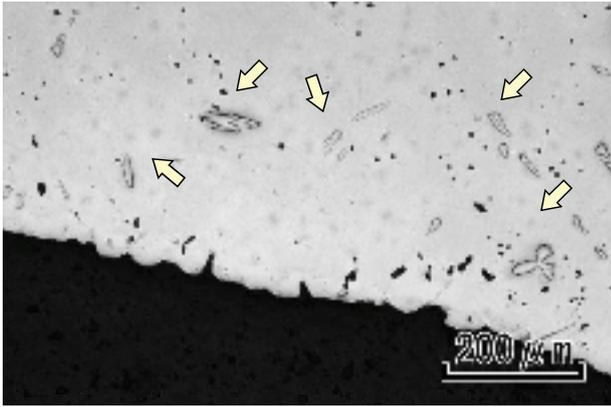


図6 26Cr-2Mo鋼材の窒素固溶処理後

また、窒化物が均一に分散していないため、硬度のバラツキが大きかったと思われる。

今回の窒化物の析出は予想外の結果であった。24Cr-2Mo鋼と今回用いた26Cr-2Mo鋼の違いは2%Crと不純物の量である。それが、オーステナイト相に変態せず窒化物の析出した原因と考えると、不純物を加えない場合と加えた場合の状態図を検討すべきと考え、状態図を作成した。その結果が図7、8である。

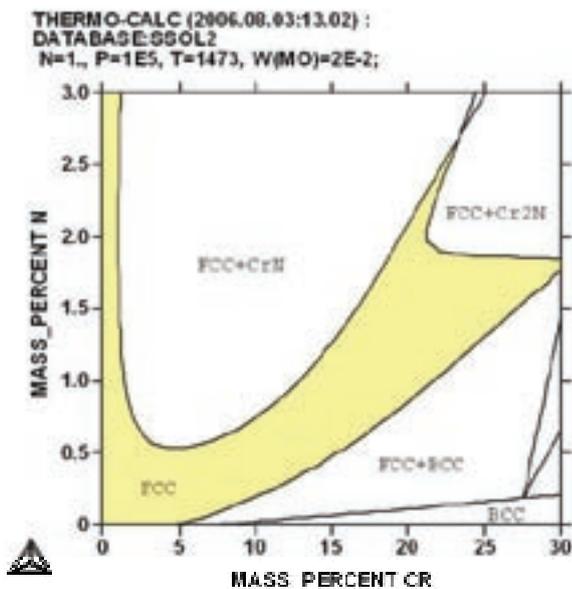


図7 不純物を加えない26Cr-2Mo鋼状態図

不純物を加えない26Cr-2Mo鋼の状態図は図7である。黄色に染めたエリアがオーステナイト相（FCC相）で26Crにおいて窒素が0.3%以上固溶すればオーステナイト相とフェライト相（BCC相）の2相になっており、窒素が1.4%以上固溶すればオーステナイト相単相になることがわかった。窒素固溶は、1%が最大固溶と考えていたので、窒素1.4%の固溶は大変難しい。

不純物を加えた状態図が図8である。図7と同様に黄色に染めたエリアがオーステナイト相（FCC相）で、ピンクに染めたエリアがフェライト相（BCC相）と窒

化物が析出する相である。これは全く組織写真と同じである。今回の試作により不純物が窒素固溶に大きな影響を及ぼすことがわかった。

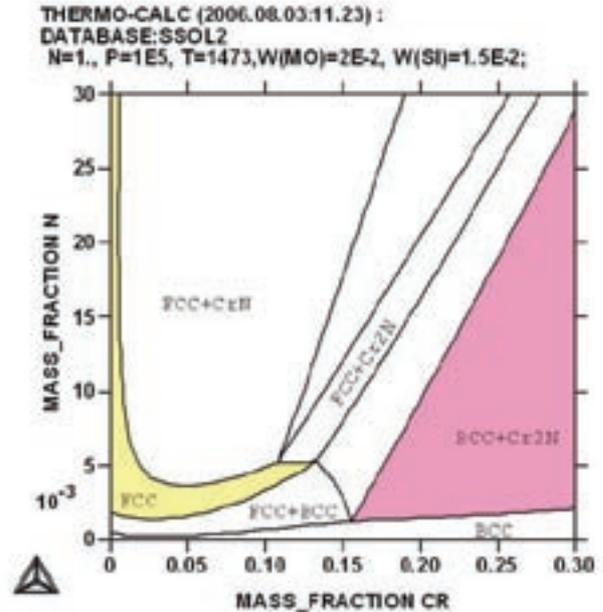


図8 不純物を加えた26Cr-2Mo鋼状態図

2. 2. 試作 2

市場で入手できるフェライト鋼の成分表から状態図を作成し検討を行った。材料の種類は、メーカー3社（M社、K社、U社）、鋼種2種類（SUS430、SUS444）の合計4種類である。

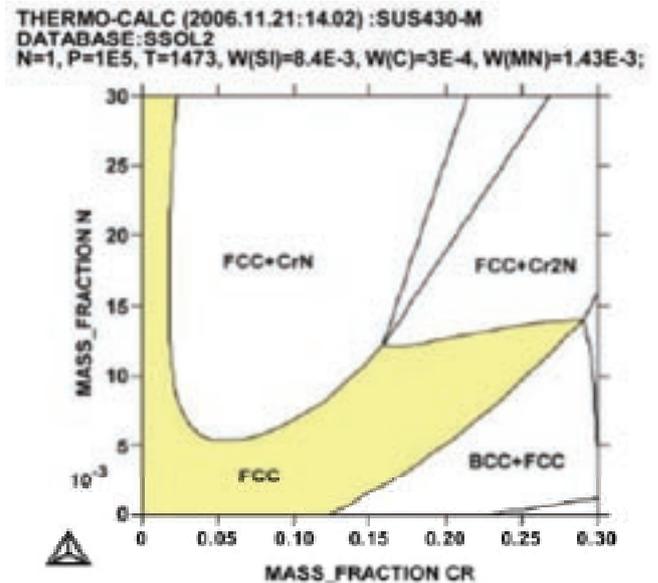


図9 SUS430-M社製

M社（図9）は、他のメーカーに比べて不純物が多く含んでいるために、オーステナイト相の領域が少なく、窒素が0.8%以上固溶するとオーステナイト相に

窒化物が析出する事がわかった。

図10及び図11は、K社とU社のSUS430の状態図である。図9のM社と大きく異なるのは黄色で示しているオーステナイト相領域の大きさである。これは、M社の材料に比べて不純物が少ないためである。

また、K社とU社の不純物は、ほぼ同量であるために同じような状態図を示している。

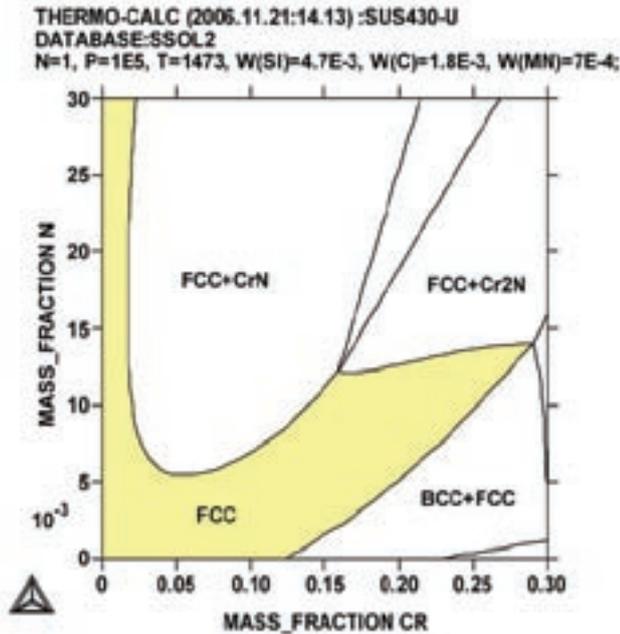


図10 SUS430-K社製

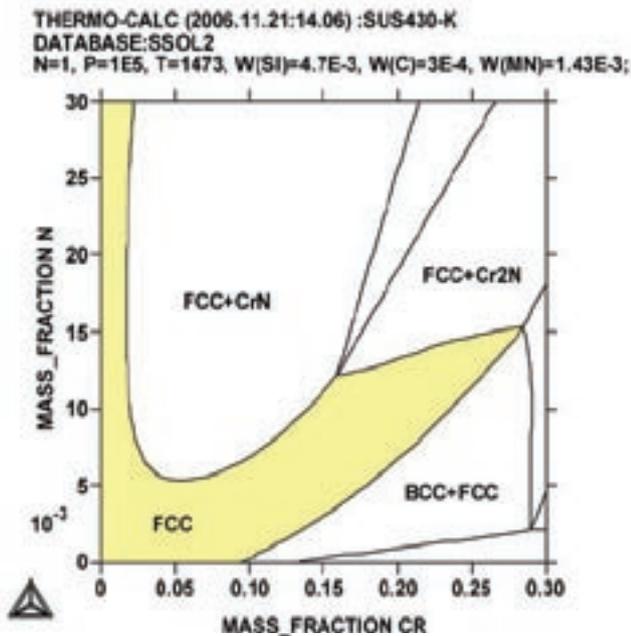


図11 SUS430-U社製

M社製のSUS444もSUS430と同様に、不純物が多いためオーステナイト単相領域が少ない。

M社の場合、SUS430とSUS444の両方において不純物が多いため、窒化物が析出しやすいことがわかった。この窒化物は一般に硬くて脆いと言われているので、析出しない領域を探して窒素固溶処理をしなければならぬと考えている。

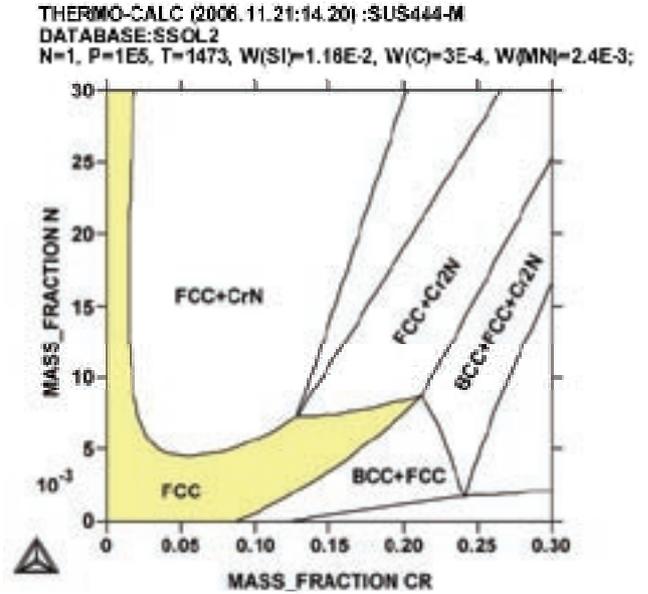


図12 SUS444-M社製

同じ鋼種（SUS430）でもメーカーが異なれば不純物の量が変わり状態図に影響することがわかった。

この4つの鋼種（状態図）から、オーステナイト単相領域が最も大きいU社の粉末鋼を選択した。この材料で試作2を行った。

窒素固溶処理条件を2種類（AとB）で試作を行い硬度試験及び引張試験を行った。硬度試験の結果を図13に示した。

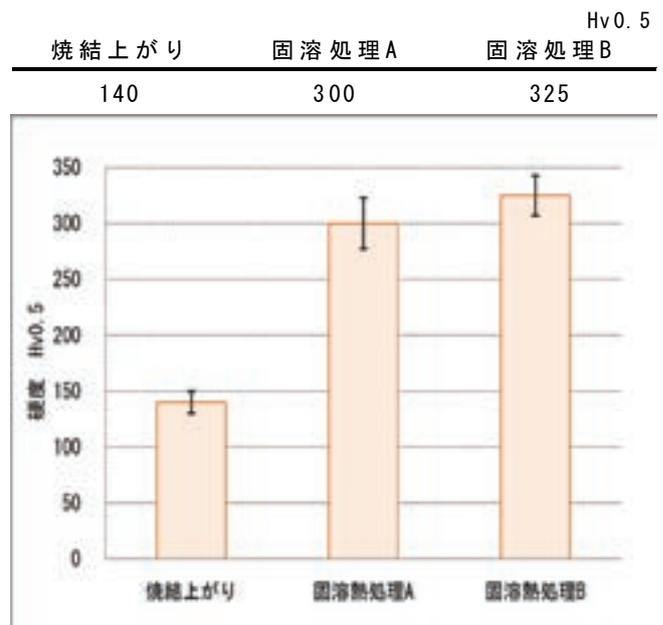


図13 SUS430窒素固溶処理前後の硬度比較

引張試験の結果を図14に示した。

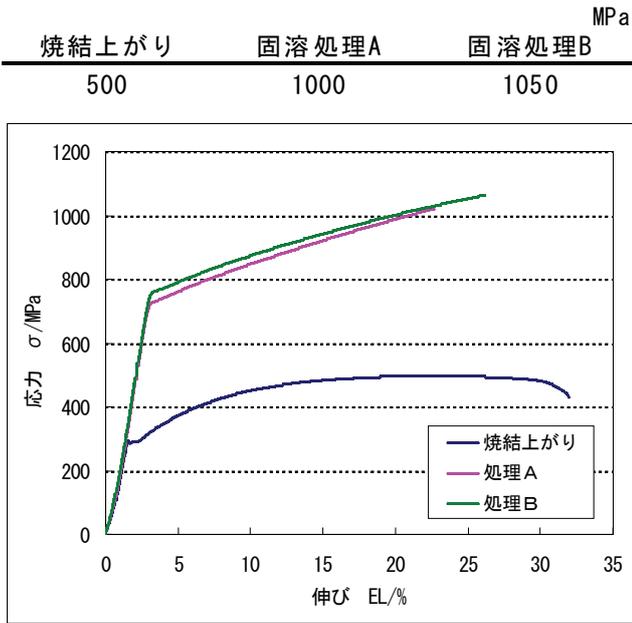


図14 SUS430窒素固溶処理前後のSS曲線

SUS430 のテストピースによる評価は、引張試験及び硬度試験の結果から良好であった。次に、歯列矯正器具を試作した。試作品の折曲げ試験において、細線部が脆性破壊をした。伸びは適度にあるのに何故破断したかを、引張試験のグラフチャートや試験片の断面形状から検討し、絞りすなわち延性がないことがわかった。延性がないこの材料では、製品化が難しいと判断し、他の材料探査をすることになった。

2. 3. 試作3

文献、学会及び講習会などの資料を調査した結果、ある元素が含まれている鋼種の場合に靱性が悪くなく、市販されている事から実用上問題がない事が推測できる。その元素をここでは仮に X と呼ぶ。この X を含んだフェライト鋼の状態図を作成し検討を行った。

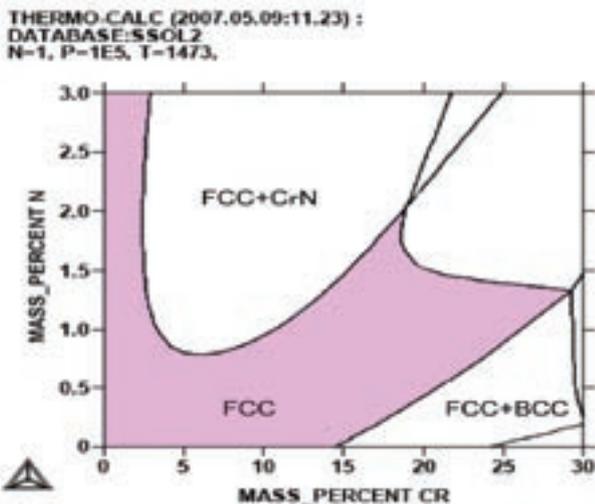


図15 Fe-Cr-X状態図

この状態図は、SUS430 と似ている。しかも、オーステナイト相 (FCC) が SUS430 よりも広く、窒素が固溶しやすい材料と考えられる。この鋼種で試作3を行い、各試験で評価をした。硬度試験と引張試験の結果を図16、17に示す。

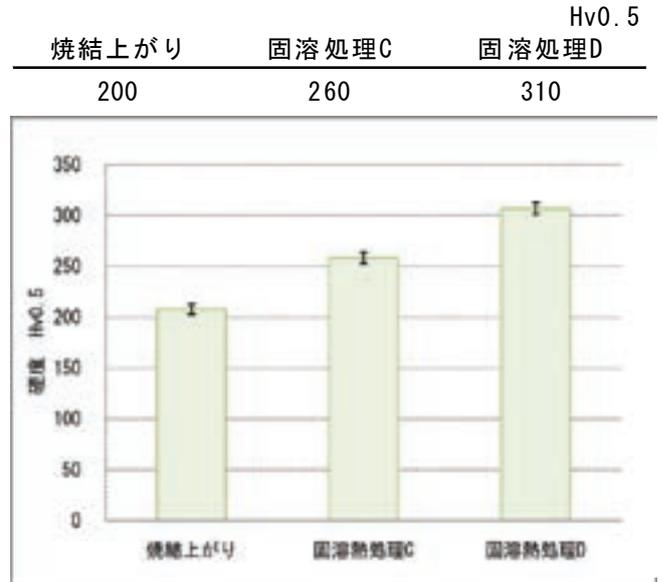


図16 Fe-Cr-X窒素固溶処理前後の硬度比較

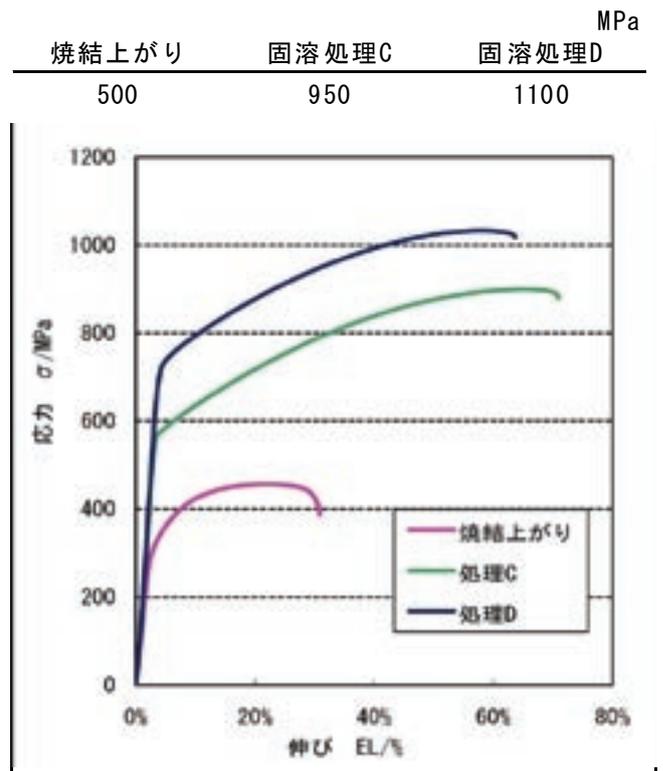


図17 Fe-Cr-X窒素固溶処理前後のSS曲線

Fe-Cr-X のテストピースによる評価は SUS430 と同様に良好である。硬度は、SUS430 に比べて窒素固溶による硬度の上げ幅上昇は低いが、使用に関して問題はない。引張試験においては、引張強度が SUS430 に比べて低いが、伸びが大きくなっている。そして、処

理 C と D の両方に破断直前に絞られていることがグラフから読み取れ、この材料が SUS430 に比べて延性が高いことを示している。

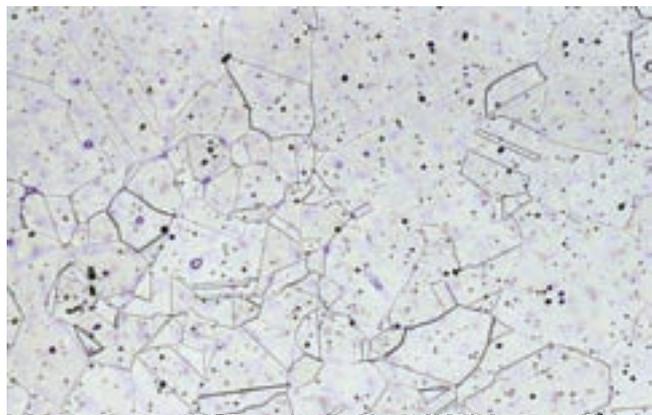


図18 Fe-Cr-X処理C組織



図19 Fe-Cr-X処理D組織

図18、19の組織観察の結果から、処理CとDはオーステナイト相に変態していることが確認できた。

2. 4. 試作4

この材料による製品試作を行った。焼結後に、窒素固溶処理Dを施し完成させた。図20は完成した歯列矯正器具である。形状及び寸法に問題はなく、良好である。

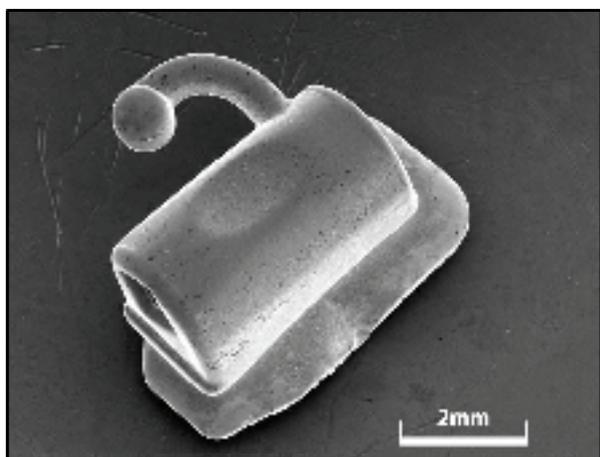


図20 歯列矯正器具

細線部の折り曲げ試験は、図21を見てわかるように破断していないことが確認できる。これは、この材料の延性が優れていることを確認し、引張試験結果から推測したことが正しかったことを表している。



図21 折り曲げ試験前後の試作品

左が試験前で右が試験後の試作品である。細線部を180°曲げてこの材料は破断しなかった。

3. 結言

窒素固溶によって、ニッケルを含まないオーステナイト相による高強度の歯列矯正器具の試作に成功した。

材料の選択に時間を費やしたが、従来材の SUS304 や SUS316L 相当の特性を持つニッケルフリーステンレス鋼を見出すことが出来た。

今後は、機械的特性は良好なことを確認したので、その他の特性についても確認をする。そして、上市に向けて量産試作を行い、品質の安定性を確認する。

参考文献

- 1) 今井：鋼の物性と窒素、アグネ技術センター(2005)、pp.3
- 2) 黒田大介、塙 隆夫、檜原高明、小林正樹、黒田秀治、小林 剛：“窒素吸収処理による Ni フリーステンレス鋼の新製造技術”、J. Japan Ins. Metals, 70 (2006)、pp. 287-294

Niフリー高耐食性ステンレス鋼の腕時計側 への適用に関する研究

林精器製造株式会社

窒素固溶によるステンレス鋼の高機能化に関する研究開発

—Niフリー高耐食性ステンレス鋼の腕時計側への適用に関する研究—

Research for High-performance Stainless Steel by Nitrogen Solid Solution

-A study on an Application to a Watchcase of Nickel-free High Corrosion Resistance Stainless Steel-

林精器製造株式会社 深山 茂
福島県ハイテクプラザ 栗花信介 光井 啓

本研究では入手が容易な市販材フェライト系ステンレス鋼を用いて腕時計用外装部品を作製し、加圧窒素吸収処理によるNiフリー高耐食性ステンレス鋼の腕時計ケース・バンドの開発を試みた。腕時計ケース・バンドに求められる素形加工性、切削加工性、研磨美観性を市販材であるSUS430、SUS444、SUS190L材を用いて製造し、加圧窒素吸収処理を行う手順や処理後の課題について検証し、加工性はオーステナイトステンレス鋼と差が無い事が確認された。加圧窒素吸収処理条件は、温度1473K、処理時間4h窒素ガス圧0.1MPa、0.4MPa、0.7MPaで行った結果、材料強度・耐食性の大幅な向上が確認された。また、鋼種によって0.1%~0.3%収縮し、フェライト系ステンレス鋼種によって表面肌荒れが発生する。この肌荒れは後工程である研磨工数や研磨美観に大きな影響を与えることが判明した。今後、商品化の為に、肌荒れの起こり難い処理条件と研磨方法や研磨材を併せて開発していく必要がある。

Key words: ニッケルフリー、ステンレス鋼、高窒素、窒素吸収処理、腕時計側、

1. 緒言

装飾品による金属アレルギーが東欧、UE諸国などで問題視されている。特にNiがアレルゲンとなり、アレルギーを起こすことが多く、Niを含み肌に直接触れる製品（アクセサリ類、腕時計、メガネ等）をEUにて販売する場合は、所定の品質基準¹⁾を満たした製品のみ販売することが認められている。

日本では業界別に定められ腕時計ケース、バンド製品へも同様な規定²⁾を定めている。

本研究では、これら規定²⁾を満足させると共に、更に高機能化を図るため、Niを含んでいないフェライト系ステンレス鋼を対象に、真空炉を用いた加圧窒素吸収処理法³⁾にて高濃度にフェライト組織中に窒素を固溶させオーステナイト組織に変化させたNiフリー高耐食性ステンレス鋼の腕時計ケース・バンドへの適用を試みた。

2. 試料および実験方法

本研究に用いた供試材は、入手が容易なフェライト系ステンレス鋼のSUS430、SUS444、YUS-190Lを選定した。この供試材の分析成分を表1に示す。

この供試材を腕時計外装素材として求められる鍛造加工性・切削加工性、鏡面加工性を確認し、製品形状に加工した時計ケースへ加圧窒素吸収処理を施

し評価試料とした。この供試材で試作した時計ケースの使用区分を表2に示す。

また、加圧窒素吸収処理は0.7MPaまで加圧可能な真空熱処理炉を用いて行いその方法は真空排気しながら10K/minで1473Kまで昇温し、所定の温度に達した後窒素ガスを導入した。窒素ガス圧は0.1MPa、0.4MPa、0.7MPaの雰囲気中で所定時間保持した。保持時間は研究結果^{4、5)}を基に4hとした。その後、直ちに窒素ガスを導入しガス冷却した。

加圧窒素吸収処理および調査は福島県ハイテクプラザ研究開発部工業材料科にて行った。

表1 化学成分

	C	Si	Mn	P	S	Ni
SUS430	0.036	0.250	0.567	0.0256	0.001	0.10
SUS444	0.004	0.130	0.111	0.0294	0.002	0.10
YUS-190L	0.005	0.08	0.14	0.026	0.006	---
	Cr	Mo	Al	V	Nb	N
SUS430	16.0	0.029	0.003	0.05	0.011	0.049
SUS444	18.6	1.980	0.105	0.08	0.084	0.007
YUS-190L	18.79	0.179	---	0.07	0.015	0.008

表2 試作した時計ケース部品とバンドの使用区分

	試作対象部品
SUS430	胴
SUS444	縁
YUS-190L	胴・蓋

3. 実験結果および考察

3. 1. フェライト系ステンレス鋼の時計ケースへの適用

3. 1. 1. 腕時計ケース材料としての鍛造加工性

板材より内径・外形抜きを行ない所定の形状に加工するため 300ton プレスにて成形加工を行い、オーステナイトステンレス鋼 (SUS316L) と同等の成形性が確認された。

その際の時計ケースの鍛造工程を図 1 に、その鍛造工程サンプル写真を図 2 に示す。また、今回試作した時計ケースの加工概念を図 3 に、その際の鍛造荷重と焼鈍温度を表 3 に示す。

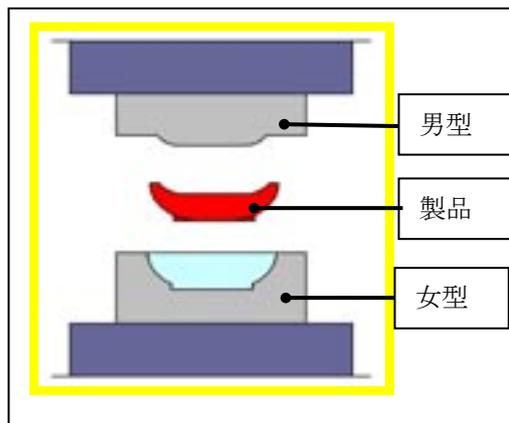


図 3 時計ケースの鍛造概念図

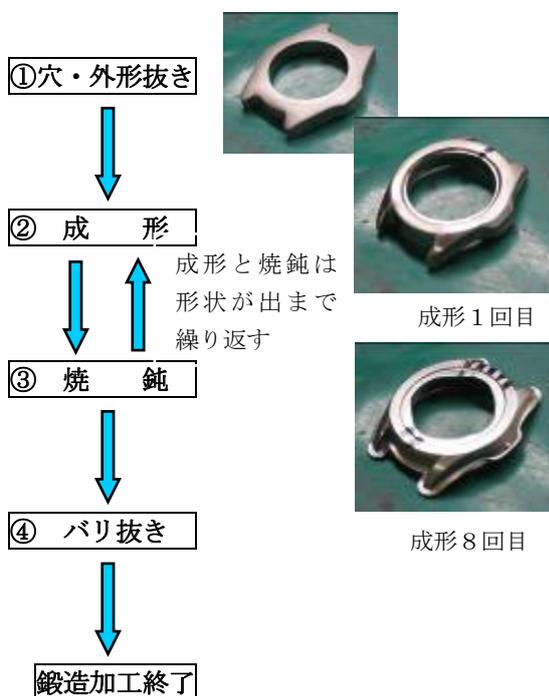


図 1 時計ケースの鍛造工程



図 2 時計ケースの鍛造工程サンプル

表 3 鍛造荷重と焼鈍温度

	鍛造荷重	焼鈍温度
SUS430	120ton~ 150ton	780°C~ 830°C
SUS444	120ton~ 150ton	780°C~ 830°C
YUS-190L	120ton~ 150ton	780°C~ 830°C

3. 1. 2. フェライト系ステンレス鋼切削加工性

鍛造加工後にて腕時計ケースの切削加工性をオーステナイトステンレス鋼 (SUS316L) と比較する方法で加工性を確認した結果、刃具寿命などで差は発生しなかった。

今回試作した時計ケースの加工工程を図 4 に、加工内容の一部を図 5 に示す。

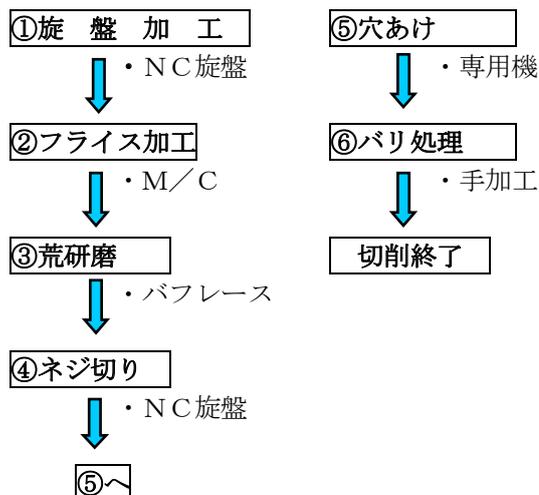


図 4 時計ケースの切削工程

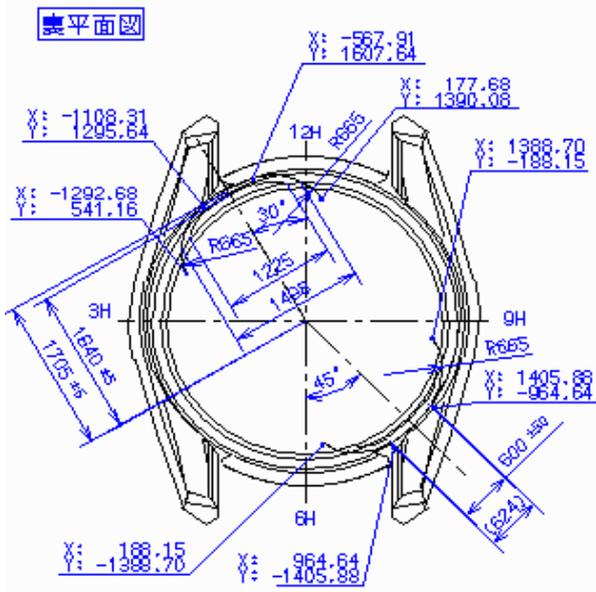


図5 時計ケースの切削加工図

3.1.3. 窒素固溶処理と鏡面研磨加工

鍛造加工、切削加工確認に用いたフェライトステンレス鋼製時計ケース部品の研磨性を確認した後、加圧窒素吸収処理³⁾を施し時計ケース部品に要求される鏡面研磨性の確認を行った。その際の研磨工程と加圧窒素吸収処理の工程順序を図6に示す。

また、加圧窒素吸収処理条件と処理層の厚みと断面観察写真を図7、8に、研磨性確認のために使用した研磨-I工程の外観写真を図9に、研磨-IIの外観写真を図10に示す。

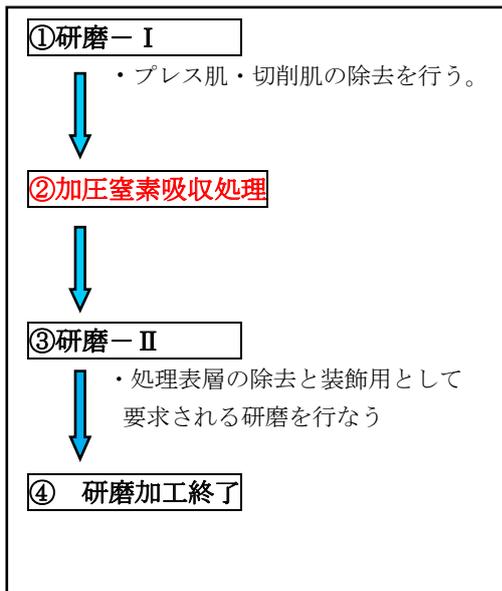
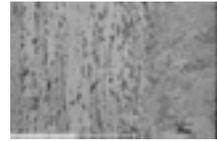
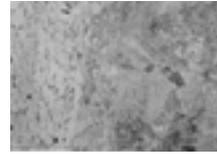


図6 時計ケースの窒素固溶処理工程



・固溶層深さ：1050 μm
 ・窒素ガス圧：0.1MPa
 ・処理時間：4h



・固溶層深さ：1400 μm
 ・窒素ガス圧：0.4MPa
 ・処理時間：4h

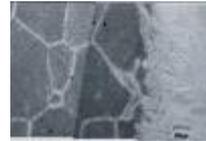


・固溶層深さ：1720 μm
 ・窒素ガス圧：0.7MPa
 ・処理時間：4h

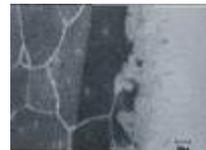
図7 SUS430 材への窒素固溶処理



・固溶層深さ：200 μm
 ・窒素ガス圧：0.1MPa
 ・処理時間：4h



・固溶層深さ：1080 μm
 ・窒素ガス圧：0.4MPa
 ・処理時間：4h



・固溶層深さ：1200 μm
 ・窒素ガス圧：0.7MPa
 ・処理時間：4h

図8 SUS444 材への窒素固溶処理



図9 研磨-Iの外観サンプル写真



図 10 研磨-IIの外観サンプル写真

3.1.4. 窒素固溶処理による寸法変化

加圧窒素吸収処理により 0.1%~0.3%寸法が収縮方向に変化し、収缩量はフェライト系ステンレス鋼種と加圧窒素吸収処理条件により変わる。

この事は、時計ケース部品に要求される品質に影響を与えるため、事前に材質と処理条件での変化量を把握し寸法補正する必要がある。

参考に今回の実験で得られた SUS430 材へ加圧窒素吸収処理した際の寸法変化量を図 1 1 に SUS444 材へ加圧窒素吸収処理した際の寸法変化量を図 1 2 に示す。

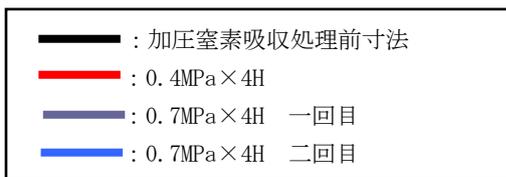
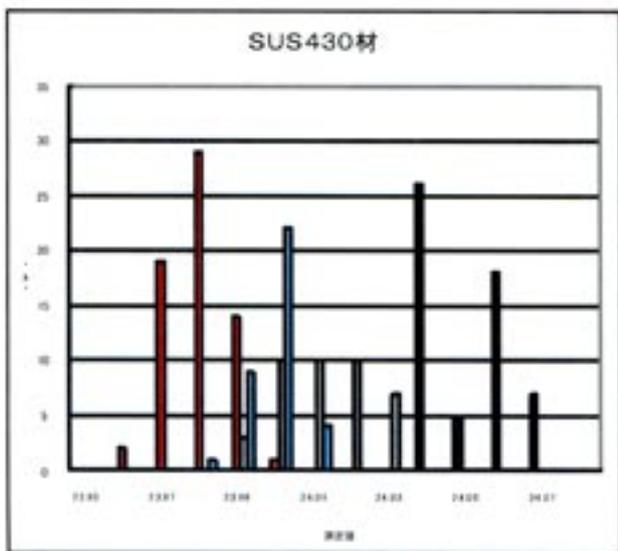


図 1 1 加圧窒素吸収処理後の寸法変化量

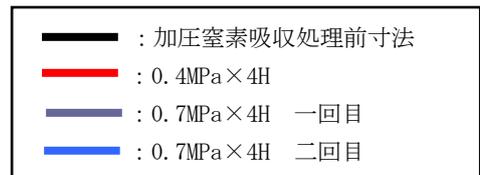
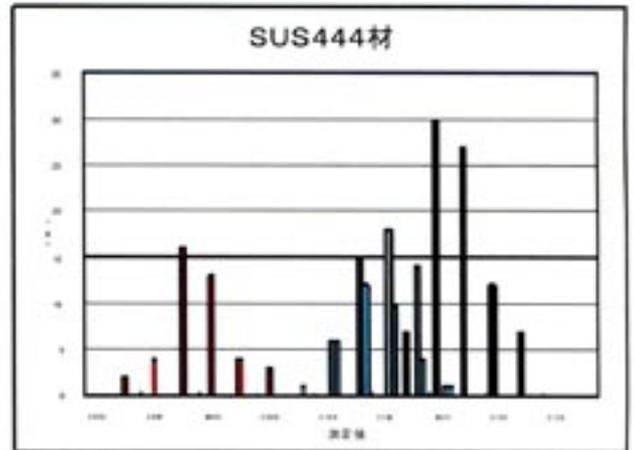


図 1 2 加圧窒素吸収処理後の寸法変化量

3.1.5. 加圧窒素吸収処理後の耐食性

SUS430、SUS444 材の時計ケースへ窒素固溶処理を施し窒素固溶量とフェライト系ステンレス鋼種の違いを SUS304、SUS316L 材と比較し評価した。その評価結果を表 4 に示す。

窒素固溶処理後の耐食性は、クロム量と窒素固溶量が多いほど耐食性は良好であり、本研究結果においても Fe-16%Cr、Fe-18%Cr、Fe-20%Cr の SUS430、SUS444、YUS190L を選定し窒素固溶処理を 0.1MPa、0.4MPa、0.7MPa の圧力で 1 時間、4 時間、7 時間行い時計ケースに望まれる特性を評価した。その結果、耐食性は格段に向上し、その傾向はクロム量が多く窒素固溶量の多いほど顕著であった。また、同材質への処理では、0.7MPa より 0.4MPa、0.1MPa の方が耐食性は良好な結果であったが、これは冷却速度が比較的遅いため冷却過程で窒化物が析出し、その析出量は固溶窒素量の多い 0.7MPa のほうが多いためであると考えられる⁵⁾。これらのアノード分極曲線の一部を図 1 3 に示す。

表 4 加圧窒素吸収処理後の耐食性比較

	評価部品 形状	塩水噴霧試験	
		48h	72h
SUS304	胴 (比較用)	△	×
SUS316	胴 (比較用)	○	○
SUS430	胴 (比較用 未処理材)	×	—
	胴	○	△
SUS444	縁	○	○
YUS-190L	胴	○	○
	蓋	○	○

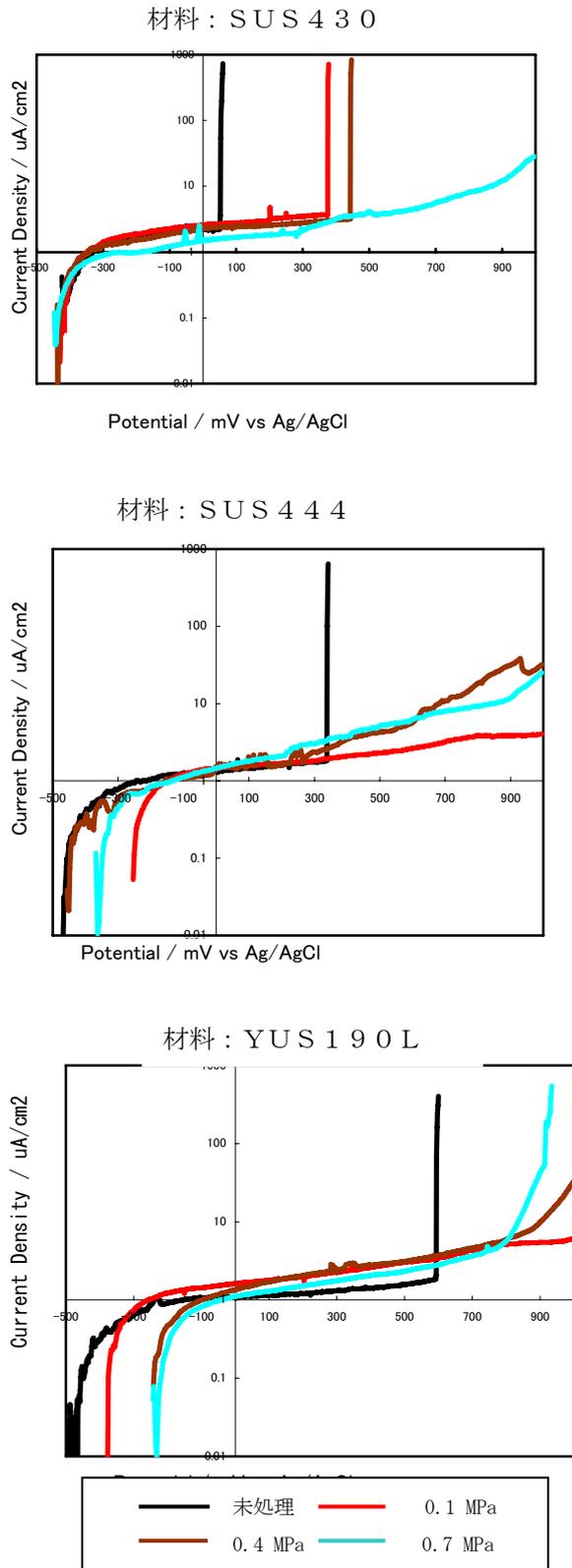


図 1 3 SUS430、SUS444、YUS190L 材の
(0.9%NaCl 水溶液) アノード分極曲線

3. 1. 6. 窒素吸収処理層の表面からの硬度変化

窒素ガス圧力 0.1MPa、0.4MPa、0.7MPa で窒素吸収

処理を施した後の、表面から中心方向への硬度変化を図 1 4 に示す。

窒素固溶層の硬さは、素材硬度 180~200HV に対しいずれも向上している。特に SUS430 材への処理では大幅な硬度向上が見られた。

これら硬度の向上は腕時計側、バンドへの適用を考えた場合、腕時計のような装飾性が要求される製品には、携帯中の傷を防ぎ購入時の美観を保つ効果も期待でき有用である。

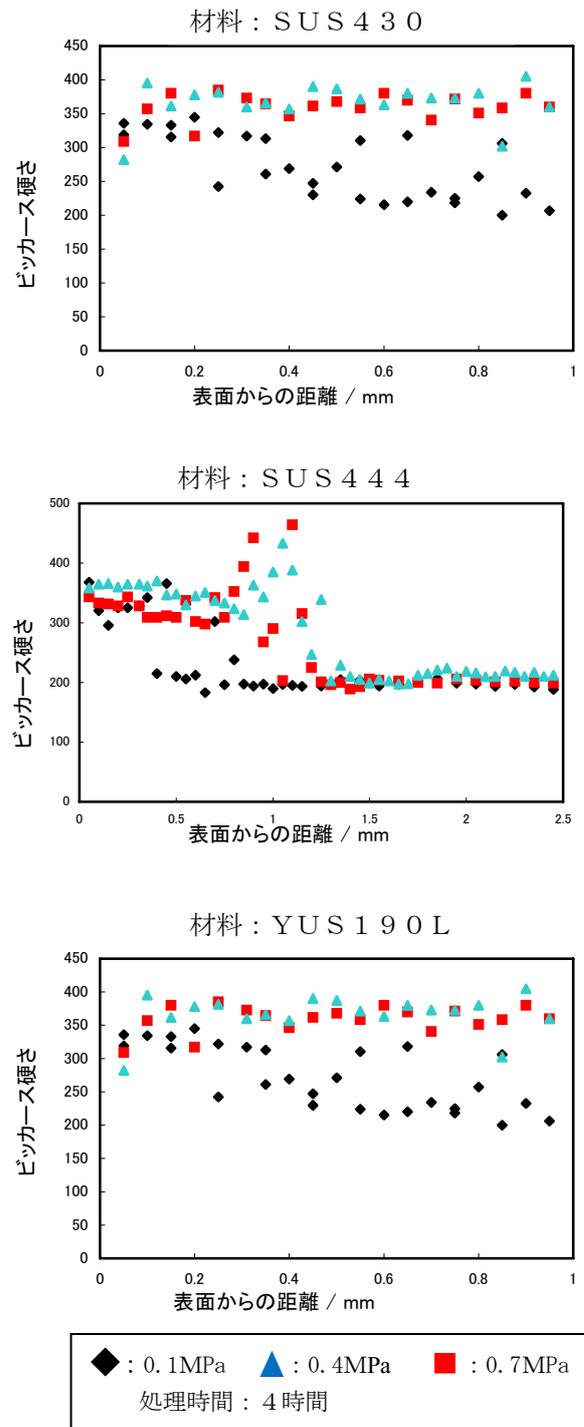


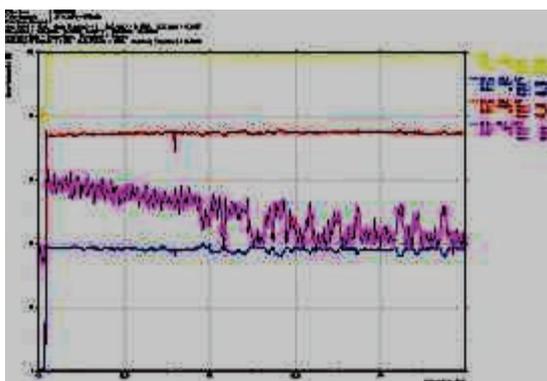
図 1 4 窒素吸収処理層の硬さ

3.1.7. 加圧窒素吸収処理層の元素分析

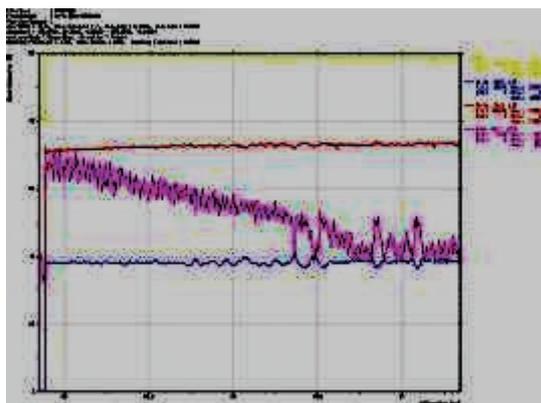
図15に窒素吸収処理を施したステンレス鋼の処理断面をEPMAでライン分析した結果を示す。窒素圧力が高いほど固溶量、固溶深さが増えている。

腕時計側、バンドへの適用する場合は処理後の美観を考慮すると処理後の研磨が必要であり、一定以上の窒素固溶層厚みが必要であり、窒素ガス圧力0.4MPa以上での処理が条件となる。

SUS430 窒素圧力 0.1MPa



SUS430 窒素圧力 0.4MPa



SUS430 窒素圧力 0.7MPa

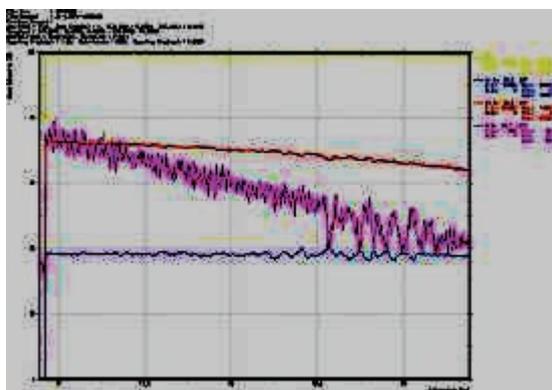


図15 SUS430材への窒素吸収処理層の分析

4. 結言

本研究では、市場より容易に入手可能なフェライト系ステンレス鋼である SUS430、SUS444、SUS190L を選び真空熱処理炉を用いて加圧窒素固溶処理を行い組織観察、処理層硬さ、処理層断面観察、耐食性の評価を行い Ni フリー高耐食性ステンレス鋼の腕時計側への適用を試みた結果、以下の知見を得た。

- (1)フェライト系ステンレス鋼の SUS430 材へ窒素固溶処理することにより現在腕時計側に使用している SUS316L と同等以上の耐食性が得られた。
- (2)高クロムフェライト系ステンレス鋼へ窒素固溶を行えば、Ni フリーで高耐食性ステンレス鋼の腕時計側、バンドへの適用は有望である。
- (3)SUS430、SUS444、SUS190L において窒素固溶処理により硬くする事ができる。SUS430 材への処理では、硬度 (500HV 以上) が素材硬度の数倍に硬さが向上した。この結果は、傷の付き難い装飾品の他、高強度で Ni フリーが求められる医療機器部品や食品機械部品への適用も考えられる。

参考文献

- 1) E U のニッケル溶出試験規格として、EN1810、EN1811、EN12472 がある。
- 2) 社団法人日本時計協会規約「耐金属アレルギー携帯時計一種類及び性能」JCWA-T003
- 3) 栗花信介、光井 啓：鉄鋼協会討論会資料“加圧窒素吸収処理により作成した高窒素 SUS430 鋼の組織及び機械的特性”鉄鋼協会討論会資料 福島県ハイテクプラザ試験研究報告
- 4) 栗花信介、光井 啓：“ニッケルフリー高耐食ステンレス鋼の開発”福島県ハイテクプラザ試験研究報告(2005)、pp.66-68
- 5) 栗花信介、光井 啓：“Ni フリー高耐食ステンレス鋼の開発”福島県ハイテクプラザ試験研究報告 (2006)

高窒素ステンレス焼結材の強度及び耐食性

駿河精機株式会社

窒素固溶によるステンレス鋼の高機能化に関する研究開発

—高窒素ステンレス焼結材の強度及び耐食性—

Research for High-performance Stainless Steel by Nitrogen Solid Solution

—Strength and Corrosion Resistance of High Nitrogen Sintered Stainless Steel—

駿河精機株式会社 桑岡正雄

福島県ハイテックプラザ 栗花信介 光井 啓

ニッケルを含まないフェライト系ステンレス焼結材に対し、真空熱処理炉を利用した加圧窒素吸収処理を行い、表面から窒素を固溶、拡散させ、組織をフェライト組織から耐食性の良いオーステナイト組織に変化させた。17%Cr の SUS430L 焼結材では、粒径の大きい通常粉焼結材でオーステナイト系微粉焼結材と同等の引張強度特性が得られ、粒径の小さい微粉末焼結材では SUS430 の加圧窒素吸収した圧延材と同等の引張強度特性が得られた。また高クロム系焼結材は更に強度、延性および耐食性が優れていることがわかった。

Key words:窒素固溶、ニッケルフリー、焼結、造粒粉、加圧、真空熱処理炉

1. 緒言

粉末冶金では良好な耐食性材としてオーステナイト系ステンレス焼結材の SUS304L や SUS316L を広く用いている。しかしオーステナイト系ステンレスには高価なニッケルが含まれており、例えば 12%のニッケルを含む SUS316L の焼結通常粉末の価格は、ニッケルを含まないフェライト系ステンレス鋼 SUS430L の焼結通常粉末の 2~3 倍の高価格となっている。ニッケルフリーでオーステナイト系ステンレスと同等の性質をもつ材料の開発が望まれている。また人体にとってもニッケルアレルギーの対策材料にもなる。

窒素は鉄鋼材料の機械的性質や耐食性を改善する重要な合金元素であり、大気中から採取され鉄鋼材料に添加されることからリサイクルの容易な合金系であると考えられ、最近研究開発が盛んな分野になってきている。ニッケルレスのステンレス鋼に窒素を固溶させ従来のオーステナイト系ステンレス鋼に比べて高強度、高耐食性を有することが明らかになってきた。窒素吸収処理はニッケルレスのフェライト系ステンレス鋼に後から熱処理で窒素を固溶させる方法で、熱処理前のフェライト組織から耐食性のよい非磁性のオーステナイト組織に変化させる事ができる。

本研究では粉末冶金法で製造したニッケルを含まないフェライト系ステンレス焼結材に対し、真空熱処理炉を利用した加圧窒素吸収処理を行い、表面から窒素を固溶、拡散させ、組織をフェライト組織から耐食性の良いオーステナイト組織に変化させた後の機械的特性について調査を行った。またフェライト系ステンレス鋼の Cr の濃度が窒素固溶に及ぼす影響も調査した。

2. 実験方法

2.1. 試験片の製造方法

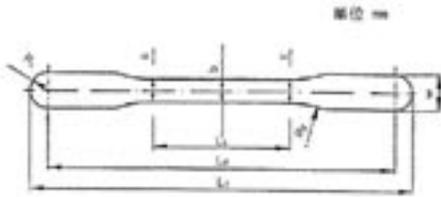
図 1 に試験片の製造プロセスを示す。また使用した原材料は表 1 に示す通りニッケルを含まない 17%Cr のフェライト系ステンレス SUS430L の粉末を中心に、12%Cr のフェライト系ステンレス SUS410L の粉末および 20%Cr の高クロム系材料を用いた。また比較するために SUS304L と SUS316L のオーステナイト系ステンレスの粉末も用いた。高クロム系材料以外の粉末は 2 種類の粒径、通常粉末冶金で使用される -100 メッシュ粉末と微粉末を用いた。-100 メッシュ粉末は平均粒径が約 100 μm で微粉末は平均粒径が約 10 μm である。微粉末は粉末の流動性を改善するために、粉末同士を粘着材で接着し、約 100 μm の球状に造粒している。本報告書では -100 メッシュ粉末を通常粉と呼び、微粉末は微粉と呼ぶことにする。これらの粉末を金型からの抜き出しを容易にするために潤滑剤を混合し、試験片の形状に 600MPa で成形した。引張試験片の形状は JIS Z2550 による。その形状を図 2 に示す。



図 1 試験片の製造プロセス

表1 試験片の原材料

材種	粒度	
SUS430L(17%Crのフェライト系ステンレス)	通常粉	微粉
SUS410L(12%Crのフェライト系ステンレス)	通常粉	微粉
20%Cr-0.2%Moの高クロム系材料	-	微粉
SUS304L(オーステナイト系ステンレス)	通常粉	微粉
SUS316L(オーステナイト系ステンレス)	通常粉	微粉



	b	c	L ₁	L ₂	L ₃	w	R	r ₂	加工面積
1号	5.70 ±0.02	5.94 ±0.02	32	87.80 ±0.20	94.50 ±0.10	8.70 ±0.05	4.35	25	約7cm ²
2号	5.70 ±0.02	5.94.75	32	87.9 ±0.1	89.7 ±0.1	8.7 ±0.2	4.35	25	-

図2 試験片形状

成形した成形体は 873K、水素+窒素雰囲気中で潤滑剤除去を行い、その後 1473K で焼結を行った。焼結雰囲気は純窒素と純アルゴンの2種類である。完成した焼結材に窒素固溶処理を行った。比較のため固溶処理しないものについても調査を行った。

2. 2. 窒素固溶処理

窒素固溶処理は真空熱処理炉（島津メクテム製）を使用し、以下の条件で試験を行った。

- ・昇温速度 10K/min
- ・処理温度 1473K
- ・ガス圧力 0.1~0.7MPa (1~7atm)
- ・処理時間 1h、4h、8h、(10h)
- ・冷却方法 ガス冷却

2. 3. 組織観察

断面組織観察は金属顕微鏡を用いて行った。

2. 4. 気孔率の測定

金属顕微鏡による断面組織から画像処理で算出した。

2. 5. 引張試験

引張試験は、万能材料試験機 (UH-100kNIR) 最大 10t 島津製作所製を用い、試験速度 1mm/min で行った。

2. 6. 硬さ測定

硬さ測定は、ロックウェル硬度計 (ATK-F2000A) アカシ製を用いた。荷重 HRC は 150kg、HRB は 100kg

2. 7. 窒素吸収量の測定

窒素分析装置を用いて行った。

2. 8. 耐食試験

耐食性はアノード分極曲線により評価を行った。

3. 実験結果及び考察

3. 1. オーステナイト系ステンレス焼結材の機械特性

表2にオーステナイト系ステンレス焼結材の機械特性を測定した結果を示す。

表2 オーステナイト系ステンレス焼結材引張強度

	通常粉	微粉
SUS304L	390	540
SUS316L	340	510

3. 2. 17%Cr のフェライト系ステンレス SUS430L

3. 2. 1 焼結材の気孔率

焼結のままの試験片断面を観察し、気孔の形態について調べた結果を図3に示す。

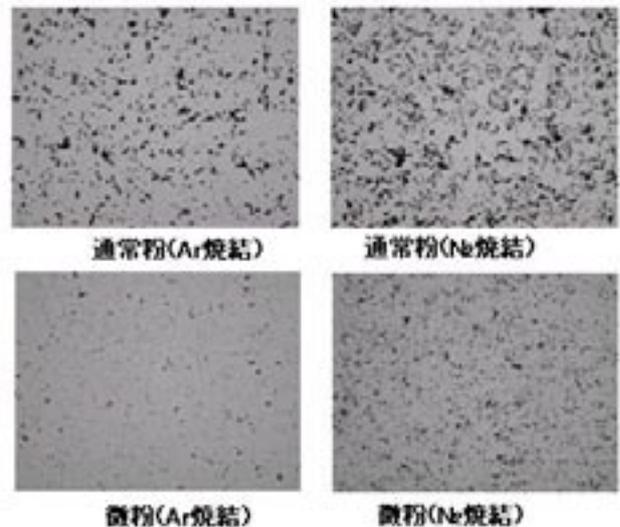


図3 SUS430L 焼結後の試験片断面観察結果
(窒素吸収処理時間が0h)

粉末の焼結では、粉末同士の結合部が焼結拡散の進行とともに増加するが、粒子間のすき間-気孔は収縮し丸みをおびた形となり、最終的に結晶粒界や粒内に気孔が分散し存在する。この気孔の形態が焼結材の機械的特性に影響を及ぼす。

通常焼結材は微粉焼結材に比べて気孔が多く、また N₂ 焼結材は Ar 焼結材に比べて気孔が多い。これは Ar ガス雰囲気では原子の拡散速度が早いフェライト組織で焼結が行われるのに対し、窒素雰囲気中で焼結される N₂ 焼結材は、窒素がある程度焼結中に固溶し、原子の拡散速度が遅いオーステナイト組織で焼結が行われているためと考えられる。

次に断面観察組織結果から画像処理により気孔率を求めた結果を図4に示す。

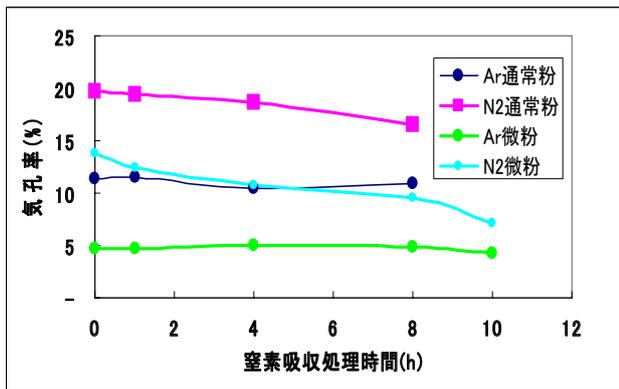


図4 SUS430L 焼結後の窒素吸収に伴う気孔率の変化

焼結のままの気孔率(窒素吸収処理時間が 0h)を見ると、通常粉 N₂ 焼結材では約 20%の気孔率であるのに対し、微粉 Ar 焼結材では約 5%と小さい。原子の拡散速度が遅い N₂ 焼結材では窒素吸収処理中にも焼結が進み、気孔率が小さくなる傾向が見られた。

3.2.2 SUS430L 焼結材の窒素吸収量の測定

窒素吸収処理に伴い、窒素は表面から内部に拡散し、固溶する。窒素吸収量は時間の経過とともに増加し、やがて飽和する。試験片の窒素吸収量を測定した結果を図5に示す。

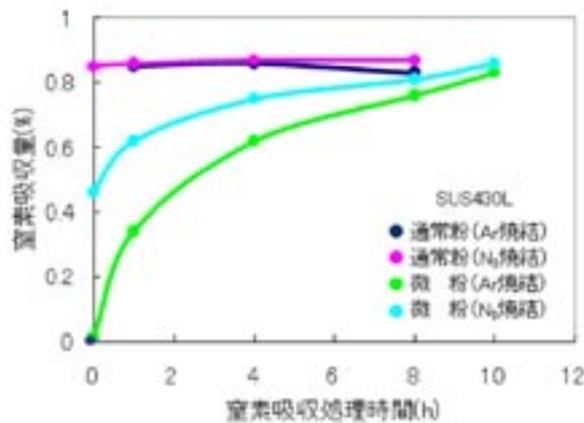


図5 SUS430L 材の窒素吸収に伴う窒素吸収量の変化

まず Ar ガス雰囲気焼結したままの Ar 焼結材の窒素吸収量はほとんど 0%であるが、N₂ ガス雰囲気焼結した N₂ 焼結材ではすでに 0.4%以上の窒素が含まれている。通常粉焼結材では Ar 焼結、N₂ 焼結とも短時間の加圧窒素吸収処理で約 0.8%以上の窒素を含み、窒素吸収量は飽和に達しているが、微粉焼結材では内部までの窒素の拡散に時間がかかる。通常焼結では内部まで連続する開気孔であり、窒素ガスの内部への侵入は容易であると考えられる。一方微粉焼結材では気孔率が小さく、気孔は内部に孤立している気孔であり、窒素

ガスは内部まで容易に侵入することができず、内部への窒素の拡散に時間がかかる。特に微粉 Ar 焼結材では微粉 N₂ 焼結材に比べて窒素の拡散は遅れ、飽和する窒素吸収処理時間は 10h であった。

3.2.3 SUS430L 材の断面の硬さ測定および組織観察

試験片断面の硬さの結果を図6～図9に示す。

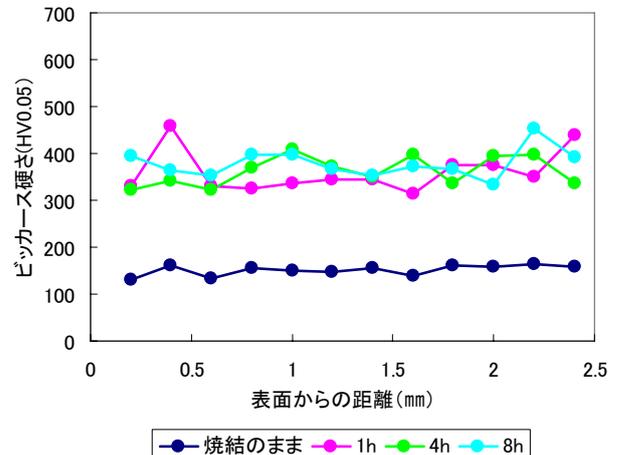


図6 SUS430L 断面の硬さ測定結果(通常粉 Ar 焼結)

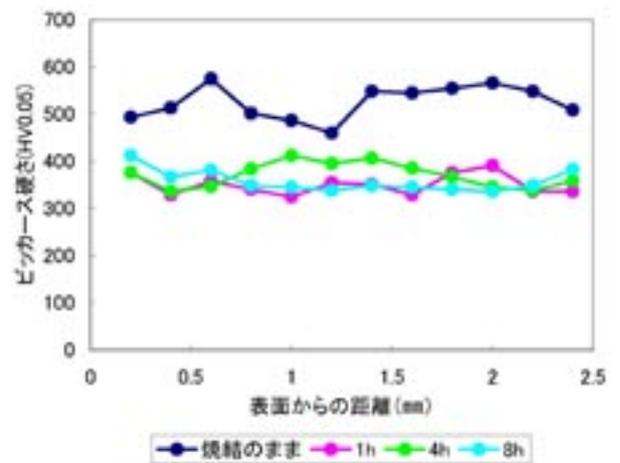


図7 SUS430L 断面の硬さ測定結果(通常粉 N₂ 焼結)

通常粉 Ar 焼結材の焼結のままの硬さは 100～200HV とフェライト組織の硬さとなっている。加圧窒素吸収処理をすると短時間で窒素量が飽和しオーステナイト化が進むため、硬さ 300～400HV とオーステナイト組織の硬さになっている。通常粉 N₂ 焼結材では、焼結のままの状態である程度窒素を吸収しているが、冷却中に一部マルテンサイト変態しており、硬さは 500～600HV と若干高くなっている。加圧窒素吸収処理後の硬さは短時間でオーステナイト化が進むため、300～400HV に低下する。一方、微粉焼結材では窒素の吸収に伴い、フェライト→マルテンサイト→オーステナイト組織に変化するが、窒素の吸収(オーステナイト

化)に時間がかかるため、オーステナイト組織の硬さになるまでにはAr 焼結材で8h、N₂ 焼結材で4hかかる。

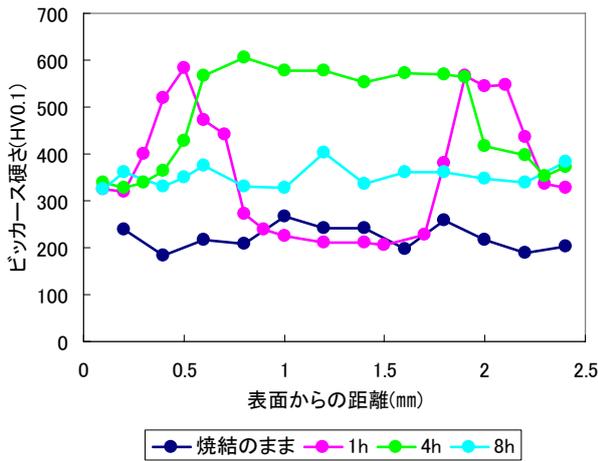


図8 SUS430L 断面の硬さ測定結果(微粉 Ar 焼結)

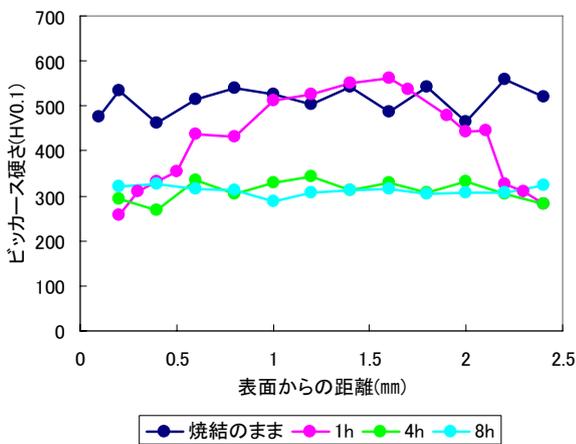


図9 SUS430L 断面の硬さ測定結果(微粉 N₂ 焼結)

図8のAr 焼結材の加圧窒素吸収処理1h品の中央部は窒素が固溶されていないフェライト組織、表面部は窒素が十分固溶しているオーステナイト組織→その中間部は窒素の固溶が十分でないため冷却中にマルテンサイト組織が生成しており、3相を有した複合組織が得られた。

SUS430の微粉焼結材断面の組織観察を行った結果を図10に示す。

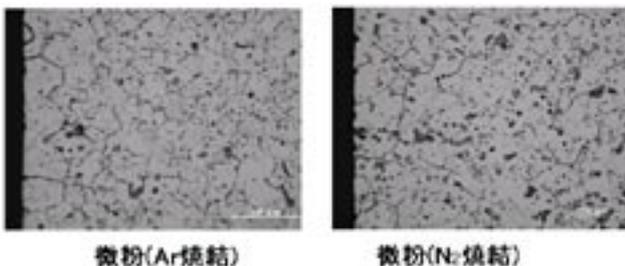


図10 窒素吸収処理後の組織(1473K-0.7MPa-8h)

一般に鋼材を高温長時間加熱する場合は結晶粒の粗大化が起り、圧延材では数百μmに達する場合がある。結晶粒粗大化は機械的特性を著しく低下させる。窒素吸収後の組織を観察すると、本研究で行った焼結材の結晶粒径は約40μmの大きさであり、これはAlを添加し結晶粒粗大化を抑制したSUS430圧延材の結晶粒と同じ大きさである。よってこの材料では熱処理により結晶粒はそれほど粗大化していないと考えられる。

3.2.4 SUS430L 材の引張強度特性

1473K-0.7MPa-8hで窒素吸収処理を行った試験片の引張試験結果を図11に示す。また窒素吸収処理時間を10hまで増やし窒素吸収処理時間と引張強度の関係を調査した結果を図12に示す。

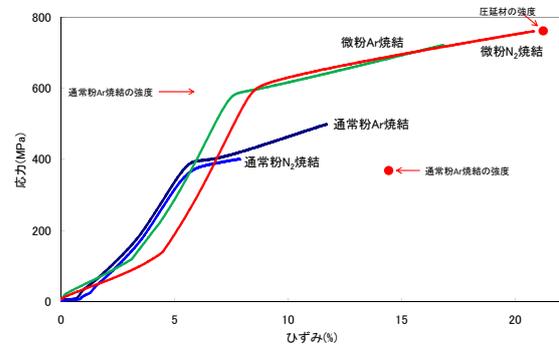


図11 窒素吸収処理8h後の引張強度結果

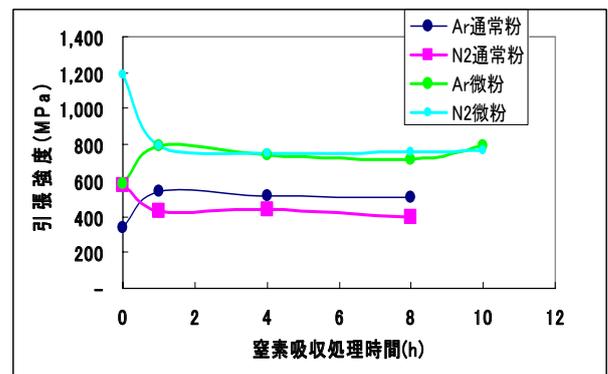


図12 窒素吸収処理時間と引張強度の関係

通常粉焼結材では、窒素を含まないAr 焼結のままの引張強度(約340MPa)に対し、窒素を吸収することにより約500MPaに上昇する。これはオーステナイトステンレス SUS304L, SUS316Lの通常粉末の引張強度(約340MPa)より高く、SUS304L, SUS316Lの微粉焼結材の引張強度と同等レベルの引張強度である。通常粉N₂ 焼結材では気孔率は約16%と大きいので、気孔率の小さい通常粉Ar 焼結材に比べて強度、延性が劣る。一方微

粉焼結材では、窒素を含まない Ar 焼結のままの引張強度(約 600MPa)に対し、窒素吸収処理時間 8h で 700MPa 以上得られ、窒素吸収処理時間 10h では約 800MPa の高強度が得られた。窒素吸収した微粉 N₂ 焼結材の引張強度は 750MPa に達した。Ar および N₂ 微粉焼結材ともに引張強度は窒素吸収した圧延材と同等以上の強度となっている。この引張特性の調査結果からも、微粉 Ar 焼結材の窒素量が飽和する窒素吸収処理時間は 10h であることが分かる。

3. 3. 12%Cr のフェライト系ステンレス SUS410L

Cr 量 12%Cr の SUS410L に関しては、通常粉も微粉もまた Ar 雰囲気焼結および、N₂ 雰囲気焼結でも窒素吸収量は約 0.5%で飽和に達した。

また焼結後の硬さからマルテンサイトの組成であることが分かった。

窒素固溶に伴い、フェライト→マルテンサイト→オーステナイト組織に変化するが、Cr 量 12%Cr の SUS410L 材では、完全にオーステナイトに変態させるために必要な約 0.8%の固溶量まで達せず、オーステナイトに変化させることができない事が明らかになった。

3. 4. 20%Cr の高クロム系焼結材料

20%Cr の高クロム系焼結材料に関しては、窒素吸収処理を 8h に固定して、ガス圧力を 0.1、0.4 および 0.7MPa で処理して調査した。

3. 4. 1 20%Cr の高クロム系焼結材料の気孔率

20%Cr の高クロム系焼結材料の気孔率を図 13 に示す。

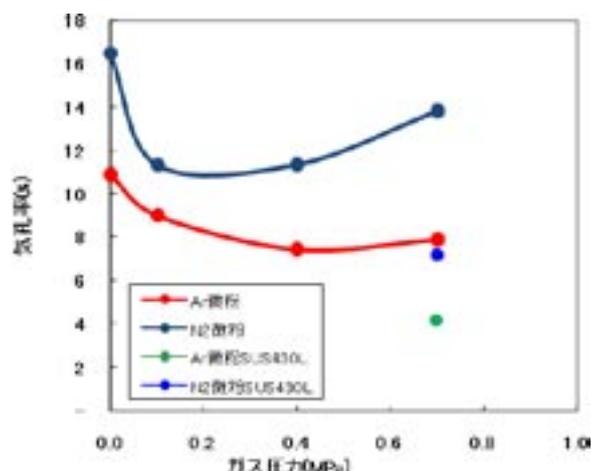


図 13 20%Cr の高クロム系焼結材料の気孔率

図中に比較のため SUS430L 微粉焼結材の気孔率も示す。微粉 Ar 焼結材ではガス圧力 0.4MPa で一番気孔率が低く 7.5%であったが SUS430L 材より気孔率は高

かった。微粉 N₂ 焼結材ではガス圧力 0.1~0.4MPa の時が一番気孔率が低く約 11%であった。こちらも SUS430L 材より気孔率は高かった。

3. 4. 2. 20%Cr の高クロム系焼結材料の引張強度特性

20%Cr の高クロム系焼結材料の引張強度特性を図 14 に示す。図中に比較のため SUS430L 微粉焼結材の引張強度特性も示す。気孔率では SUS430L 材より高いにもかかわらず、微粉 Ar 焼結材ではガス圧力 0.4~0.7MPa で約 850MPa, Ar 焼結材でガス圧力 0.4~0.7MPa で約 1000MPa と高い引張強度特性が得られた。高クロム系焼結材料は窒素が固溶されやすいため低いガス圧力でも十分中心部までオーステナイト化していると思われる。

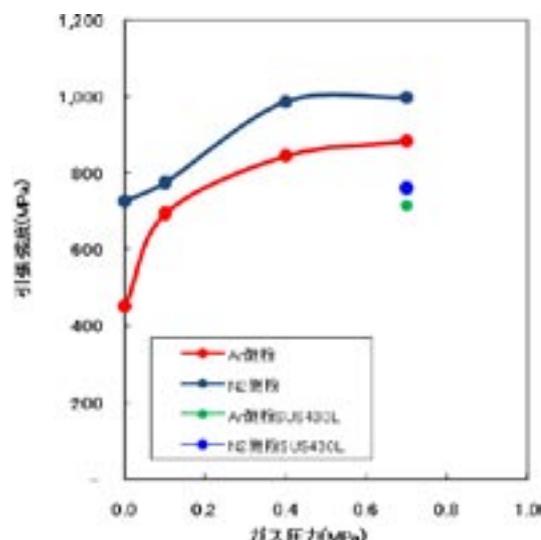


図 14 20%Cr の高クロム系焼結材料の引張強度

3. 5. 耐食試験

耐食性はアノード分極曲線により評価を行った。NaCl 水溶液に浸漬し、-700mV vs SSE(銀/塩化銀電極)からサンプルに流れる電流密度が 1000 μA/cm²に達するまで測定した。図 15 にアノード分極の結果として SUS430L 微粉 Ar 焼結のアノード分極曲線を示す。

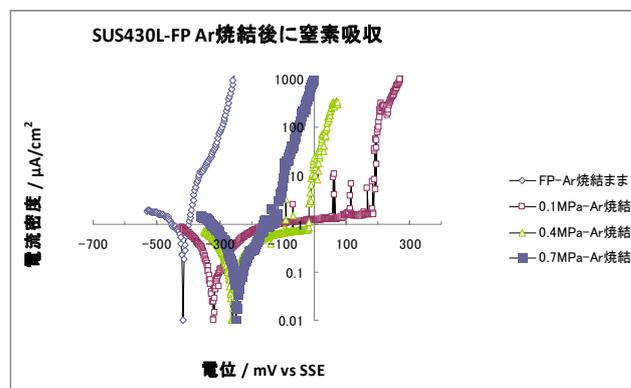


図 15 SUS430L 微粉 Ar 焼結品のアノード分極曲線

電流密度が0となる電位を自然電位(V_{corr})と呼ぶ。サンプル表面の電位を(V_{corr})から強制的に貴な方向にシフトさせると指数関数的に電流密度が増加し、金属元素の溶出(腐食)が進行する。電流密度が $100 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ となる電位を便宜的に腐食が進行し始めた電位 V_{100} と定義し、 $V_{\text{corr}} \sim V_{100}$ を耐食性発現領域として各サンプルを測定した。図 16 に SUS430L 微粉 Ar 焼結のアノード分極曲線を、図 17 に 20%Cr 微粉 Ar 焼結のアノード分極曲線を示す。

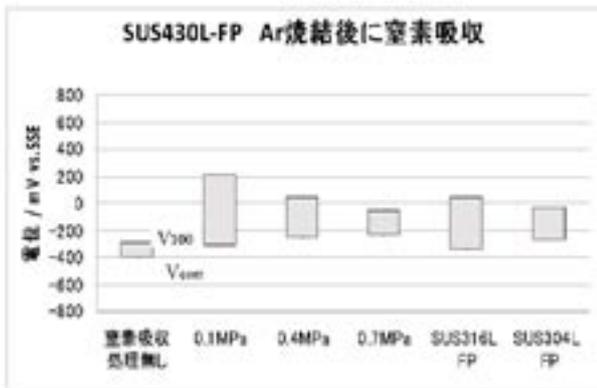


図 16 SUS430L 微粉 Ar 焼結品のアノード分極曲線

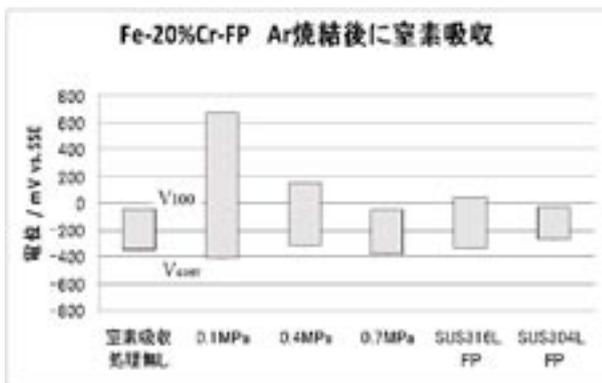


図 17 20%Cr 微粉 Ar 焼結品のアノード分極曲線

0.1MPa で窒素固溶した SUS430L および 0.1、0.4MPa で窒素固溶した Fe-20%Cr は SUS316L および SUS304L と同等かそれ以上の耐食性を示した。また固溶窒素濃度の低い 0.1MPa で最も耐食性が良い結果が得られた。

4. 結言

17%Cr のフェライト系ステンレスの SUS430L の焼結材を中心に、12%Cr のフェライト系ステンレスの SUS410L および 20%Cr の高クロム系材料に対して真空熱処理炉を利用した加圧窒素吸収処理を行い、またオーステナイト系ステンレス材 SUS304L、SUS316L と比較して以下の事がわかった。

- (1) 通常粉焼結材では気孔率が大きく、内部まで窒素ガスが容易に侵入できるため、短時間で窒素吸収量は飽和するが、引張強度特性は微粉の加圧窒素吸収処理品より劣る。
- (2) SUS430L の通常粉焼結材の加圧窒素吸収処理後の引張強度特性は SUS304L、SUS316L のオーステナイト系ステンレスの通常粉焼結材より優れており、SUS304L、SUS316L の微粉焼結材の引張強度特性と同等の 500MPa 以上あった。
- (3) SUS430L の微粉焼結材の加圧窒素吸収処理後の結晶粒は細かく、引張強度特性は優れている。Ar 焼結材は窒素吸収処理 10h で、 N_2 焼結材は窒素吸収処理 8h で、窒素吸収処理した圧延材と同等の強度 800MPa が得られた。
- (4) フェライト系ステンレスの SUS410L 焼結材の Cr 量 12% では、完全にオーステナイトに変態させることはできずほとんどマルテンサイト組織であった。オーステナイト化させるには SUS430L の約 17%Cr 以上の Cr 量が必要である。
- (5) 20%Cr の高クロム系材料は、17%Cr のフェライト系ステンレスの SUS430L の焼結材より、低いガス圧および短時間でオーステナイト化しやすく、SUS430L 焼結材や SUS430L の加圧窒素吸収処理した圧延材よりも高い引張強度特性 1000MPa が得られた。
- (6) 0.1MPa で窒素固溶した SUS430L および 0.1、0.4MPa で窒素固溶した Fe-20%Cr は SUS316L および SUS304L と同等かそれ以上の耐食性を示した。

Fe-Cr合金の加圧窒素雰囲気における 窒素吸収処理

福島県ハイテクプラザ

Fe-Cr 合金の加圧窒素雰囲気における窒素吸収処理

Solution Nitriding Treatment of Fe-Cr Alloys under Pressurized Nitrogen Gas

福島県ハイテクプラザ 光井 啓 栗花信介

加圧窒素雰囲気下において窒素吸収処理を行い、Fe-Cr 合金の組織変化および窒素ガス圧力と窒素固溶量の関係について調査を行った。フェライト系 Fe-Cr 合金の組織は 1473 および 1573K で窒素吸収処理することによりオーステナイト組織となる。しかし、マルテンサイト変態点を室温以下に十分低下させることができない場合、冷却過程でマルテンサイト変態が生じる。また、熱力学的手法を用いて窒素の活量におよぼす相互作用について考察し、窒素固溶量が約 3at.%N 以上になると窒素原子間にはたらく強い相互作用により固溶窒素量の実験値と理論値のずれが大きくなることを確認した。

Key words: Ni フリーオーステナイト系ステンレス鋼、高窒素鋼、加圧窒素吸収処理、相互作用助係数

1. 緒言

外科用・歯科用インプラント材料の分野では、検査方法の一つである磁気共鳴画像(MRI)への磁気的影響を避けるため非磁性であるオーステナイト系ステンレス鋼が用いられる。しかし、SUS304やSUS316に含まれるNiはアレルギーを引き起こす可能性があることから、近年、Niフリーオーステナイト系ステンレス鋼の研究がさかんに行われている¹⁻⁶⁾。

窒素はNi同様オーステナイト安定化元素である。鋼に窒素を添加し特性向上を図る研究は古くから行われてきており、例えばオーステナイト系ステンレス鋼において、延性を著しく損なうことなく強度を上昇させ、また耐食性、特に耐孔食性を改善することができる。しかし、過剰添加による鋭敏化、粒界腐食や応力腐食の悪影響も鑑み、実用上は最大でも0.5%程度にとどまっている。一方、最近ではNiの代わりに窒素を1%以上固溶させることにより従来のオーステナイト系ステンレス鋼に比べて高強度・高耐食性を有することが明らかになりNiフリー高窒素ステンレス鋼の開発が注目されている。窒素を固溶させる方法としては窒素ガス加圧式エレクトロスラグ再溶解(ESR)法^{5,6)}や固相窒素吸収処理²⁻⁴⁾、メカニカルアロイング(MA)法⁷⁾などがある。本研究で行っている固相窒素吸収(SN)処理は鋼の表面あるいは全体に対して窒素雰囲気で行う固溶化熱処理であり、その利点は窒素を含むオーステナイト

相より加工性、成形性の良いフェライト系ステンレス鋼を加工後に行う2次的な方法であるという点である。しかし、フルオーステナイト組織にするため材料内部まで窒素を固溶させるには非常に時間がかかるため、現時点で製造プロセスとして実用化することは難しい。また、SN処理に関する研究は1気圧におけるものに限られており、高圧窒素雰囲気における研究はほとんど無い。

そこで本研究では、SN処理による組織変化と窒素ガス圧力とFe-Cr合金中の窒素固溶量の関係について調査を行った。

2. 実験方法

供試材は、市販のSUS430(Fe-16%Cr、1mm厚)、本研究で溶製したFe-(7, 20, 24)%Cr合金である。Fe-(7, 20, 24)%Cr合金は電解鉄(純度: 99.9%)および金属クロム(純度: 99.3%)を用いてアーク溶解により35gのインゴットを作製した。得られたインゴットは1273Kで3mm厚まで熱間圧延し表面スケールを除去した後、1mm厚まで冷間圧延し試料とした。各試料の化学成分を表1に示す。

加圧SN処理は、0.7MPaまで加圧可能な真空熱処理炉を用い、真空排気しながら10K/minで所定の温度まで昇温する。1473Kまたは1574Kまで10K/minで昇温した後、0.1、0.2、0.4および0.7MPaの加圧窒素雰囲気

表1 化学成分表

	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	Fe
SUS430(Fe-16%Cr)	0.06	0.39	0.77	0.028	0.006	0.14	16.21	0.014	bal.
Fe-7%Cr	<0.01	0.045	<0.01	<0.01	0.001	<0.01	6.50	<0.01	bal.
Fe-20%Cr	<0.01	0.042	<0.01	<0.01	0.002	<0.01	20.20	<0.01	bal.
Fe-24%Cr	<0.01	0.049	<0.01	<0.01	0.001	<0.01	24.05	<0.01	bal.

気で平衡化した。保持時間は事前実験により1473K×8h、1573K×4hとした。ガス冷却速度(0.7MPa)は1473Kから773Kまで約100K/sec、室温まで5分以内である。

鏡面研磨仕上げした試料の切断面をヴィレラ腐食液による化学腐食あるいは10%シュウ酸水溶液による電解腐食し光学顕微鏡観察を行った。

3. 実験結果および考察

3. 1. 加圧SN処理による組織変化

図1に窒素圧力を0.1、0.7MPaとして1473K×8hのSN処理したときのFe-16%CrおよびFe-24%Cr合金の組織写真を示す。各熱処理条件における窒素吸収量はキャプションに示すとおりである。以下、SN処理後の組成を用いて結果を示す。図1(a): Fe-16%Cr-0.43%Nではマルテンサイト(M)組織となった。一方、Thermo-Calcを用いて計算した1473KにおけるFe-Cr-N 3 元系等温断面計算状態図(図2)よりSN処理温度ではオーステナイト(γ)組織であると考えられる。

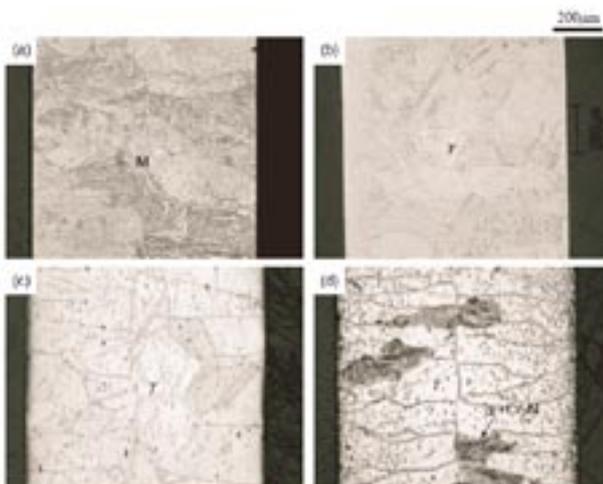


図1 Fe-16%Cr(上段)およびFe-24%Cr(下段)合金のマイクロ組織(1473K×8h, 窒素圧力; 0.1MPa(左), 0.7MPa(右)) (a) Fe-16%Cr-0.43%N, (b) Fe-16%Cr-0.86%N, (c) Fe-24%Cr-1.10%N, (d) Fe-24%Cr-1.82%N (mass%).

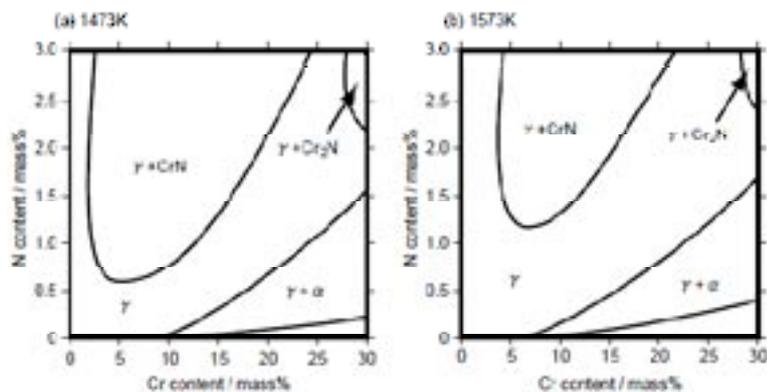


図2 Fe-(0-30)%Cr-(0-3)%N 3 元系等温断面計算状態図 (a) 1473K、(b) 1573K.

Irvineら⁸⁾はFe-12Cr鋼のマルテンサイト変態点(M_s 点)に及ぼす各種元素の影響について調査している。これを基にした M_s 点算出の経験式は次式のようなになる。

$$M_s(K) = 825 - 17 \times [\%Cr] - 17 \times [\%Ni] - 474 \times \{[\%C] + [\%N]\} - 33 \times [\%Mn] - 21 \times [\%Mo] - 11 \times [\%Si] - 11 \times [\%W] \quad \dots(1)$$

ただし、Nは原子半径がほぼ同じであるCと同じ傾向であると仮定して加筆している。上式よりFe-16%Cr-0.43%Nにおける M_s 点は349Kとなることから冷却中にマルテンサイト変態を起こしたと考えられる。一方、図1(b)および図1(c)に示すようにFe-16%Cr-0.86%NおよびFe-24%Cr-1.10%Nは γ 単相組織となった。図1(d)に示すFe-24%Cr-1.82%Nでは母相は γ 組織となったが粒子状や層状窒化物が観察された。これはFe-C系の $\gamma \rightarrow \alpha + Fe_3C$ の共析反応によるパーライト組織によく似ている。図3に示すようにFe-24%Cr-(0-2.5)%Nの縦断面計算状態図はFe-24%Cr-(1.0-2.5)%N合金において γ から α +窒化物への変態の可能性を示唆している。Zener⁹⁾はパーライト反応の進行速度G(これは反応の駆動力と密接な関係がある)は次式のように過飽和度に依存すると説明している。

$$G = 2 \left(\frac{x_0 - x_e}{x_0} \right) \frac{D}{l} \quad \dots(2)$$

ここで、 x_0 および x_e はそれぞれ過飽和固溶体および平衡溶質濃度で、 l は層間隔、 D は格子拡散係数である。また、表2に示すように計算により求めた1000および1100KにおけるFe-24%Cr-1.82%Nの Cr_2N 窒化物のモ

表2 α 相および Cr_2N のモル分率計算結果

Temp.	Fe-24%Cr-1.10%N		Fe-24%Cr-1.82%N	
	α	Cr_2N	α	Cr_2N
1000 K	0.8724	0.1276	0.7944	0.2056
1100 K	0.8723	0.1277	0.7941	0.2059

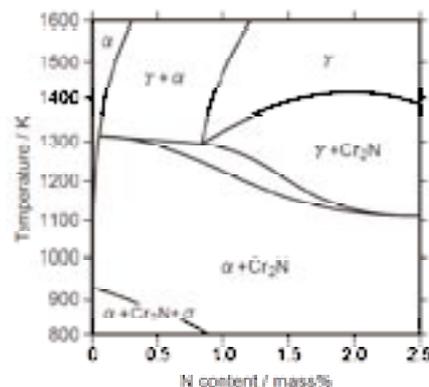


図3 Fe-24%Cr-(0-2.5)%N 3 元系縦断面計算状態図

ル分率のほうがFe-24%Cr-1.10%Nより多いことから共析反応が起こりやすいと考えられる。一般に水冷は約1000K/sec、空冷は約1K/sec程度と言われており、本研究における冷却速度は1473K-773Kの高温域で約100K/secと比較的遅い。したがって、図1(d)に観察される窒化物粒子および層状組織は冷却中に形成したものであると考えられる。

図4に1573Kで窒素圧力を0.1、0.7MPaとしてSN処理したときのFe-16%CrおよびFe-24%Cr合金の組織写真を示す。図4(a): Fe-16%Cr-0.35%Nおよび図4(b):

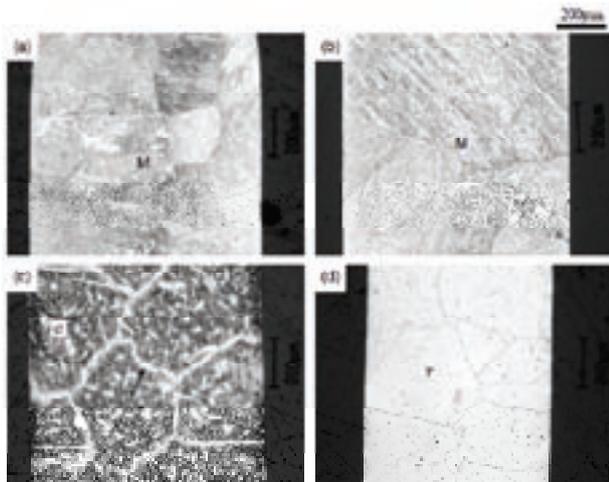


図4 Fe-16%Cr(上段)およびFe-24%Cr(下段)合金のマイクロ組織 (1573K×8h, 窒素圧力; 0.1MPa(左), 0.7MPa(右)) (a) Fe-16%Cr-0.43%N, (b) Fe-16%Cr-0.86%N, (c) Fe-24%Cr-1.10%N, (d) Fe-24%Cr-1.82%N (mass%).

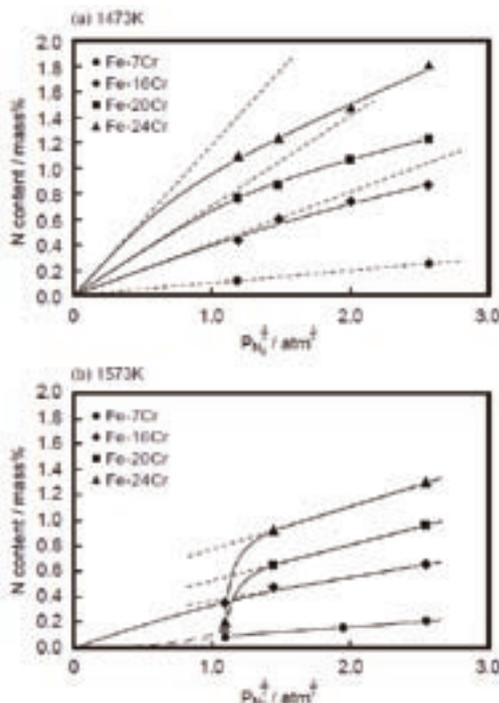


図5 Fe-Cr合金の平衡窒素濃度。(a) 1473K、(b) 1573K

Fe-16%-0.66%Nにおいてマルテンサイト組織となっ

ているが、図1(a)と同様に式(1)によるMs点の推定から考察できる。一方、Fe-24%Cr-0.22%Nは(α+γ)2相組織となっている(図4(c))。これは図2(b)に示す1573KにおけるFe-Cr-N3元系等温断面計算状態図と一致している。図4(d)に示すようにFe-24%Cr-1.31%Nはγ単相組織となった。

表3 Fe-Cr合金の窒素吸収量。

Temp.	Cr / mass%	PN ₂ / MPa	Phases*	N / mass%	
1473K	6.50	0.14	M	0.11	
		0.66	M	0.25	
	16.21	0.14	M	0.43	
		0.22	M	0.59	
		0.40	A	0.73	
		0.66	A	0.86	
	20.20	0.14	A	0.76	
		0.22	A	0.86	
		0.40	A	1.06	
		0.66	A	1.22	
		24.05	0.14	A	1.10
			0.22	A	1.24
0.40	A		1.48		
0.66	A+nitride		1.82		
1573K	6.50	0.12	M	0.089	
		0.38	M	0.16	
		0.66	M	0.21	
	16.21	0.12	M	0.35	
		0.21	M	0.47	
		0.65	M	0.66	
	20.20	0.12	F+A	0.15	
		0.21	A	0.65	
		0.65	A	0.96	
	24.05	0.12	F+A	0.22	
		0.21	A	0.94	
		0.65	A	1.31	

*F: フェライト, : オーステナイト, M: マルテンサイト

表4 γFe中の窒素の相互作用助係数(1473 K).

$\epsilon_{\gamma}^{[N]}$	-9.0×10^{-3}
$\epsilon_{\gamma}^{[Cr]}$	7.6×10^{-4}
$\epsilon_{\gamma}^{[M]}$	-3.4×10^{-3}
$\epsilon_{\gamma}^{[A]}$	2.59×10^{-3}
$W_{\gamma}^{[N]}$	5.0×10^{-4}

3. 2. 窒素圧力と窒素吸収量の関係

Fe-Cr合金における雰囲気N₂ガスと固溶窒素の平衡は、

$$N(\text{in } \gamma\text{-Fe}) = 1/2N_2 : K = a_N / \sqrt{P_{N_2}}, K' = [\%N] / \sqrt{P_{N_2}} \quad \dots(3)$$

となり、窒素固溶量は圧力の平方根に比例する(Sievert's law)。ここで、KおよびK'は平衡定数および測定される見かけの平衡定数である。また、a_NはNの

活量係数で活量係数 f_N および測定されるN固溶量により次式のように表される。

$$a_N = f_N[\%N] \quad \dots(4)$$

$$\log f_N = e_N^{[Cr]}[\%Cr] + r_N^{[Cr]}[\%Cr]^2 + e_N^{[Mn]}[\%Mn] + r_N^{[Mn]}[\%Mn]^2 + w_N^{[Cr,Mn]}[\%Cr][\%Mn] \quad \dots(5)$$

ここで、 $e_N^{[X]}$ 、 $r_N^{[X]}$ および $w_N^{[X,Y]}$ はそれぞれオーステナイト鉄中のNに対するX(およびY)の相互作用助係数である。鋼中への窒素の溶解に対し微量元素の影響はほとんど無い $e_N^{[X]}[\%X] \approx 0$ と考えられるが、Mnについては大きな影響を持つので、本研究ではSUS430における f_N の計算の際に第3項以降を考慮に入れている。

K と K' の関係は次式のように表される。

$$\log K = \log K' + e_N^{[Cr]}[\%Cr] + r_N^{[Cr]}[\%Cr]^2 + e_N^{[Mn]}[\%Mn] + r_N^{[Mn]}[\%Mn]^2 + w_N^{[Cr,Mn]}[\%Cr][\%Mn] \quad \dots(6)$$

$$\log[\%N] = \log \sqrt{P_{N_2}} + \log K - e_N^{[Cr]}[\%Cr] - r_N^{[Cr]}[\%Cr]^2 - e_N^{[Mn]}[\%Mn] - r_N^{[Mn]}[\%Mn]^2 - w_N^{[Cr,Mn]}[\%Cr][\%Mn] \quad \dots(7)$$

図5および表3に1473Kおよび1573Kにおける窒素圧力と平衡窒素固溶量の関係を示す。破線は式(7)より算出したものである。 K' はFe-N 2元系における平衡定数に等しく、盛ら¹⁰⁾が報告した次式を基に算出した。

$$\log K = \frac{652}{T} - 2.093, \quad \begin{matrix} 1473K : -1.650 \\ 1573K : -1.678 \end{matrix} \quad \dots(8)$$

1473Kにおける $e_N^{[Cr]}$ および $r_N^{[Cr]}$ はTsuchiyamaらと同じく表4に示す値を用いた^{11,12)}。図5(a)に示すように1473Kにおける測定値は計算値より低く、増本ら¹³⁾のFe-N系における結果、すなわち高压窒素ガス中で吸収された窒素量はSievert's lawからずれる傾向にあることと一致した。図5(b)に示す1573Kにおける結果も $P_{N_2} \rightarrow 0$ への外挿線が原点を通らないことから同じ傾向にあると考えられる。

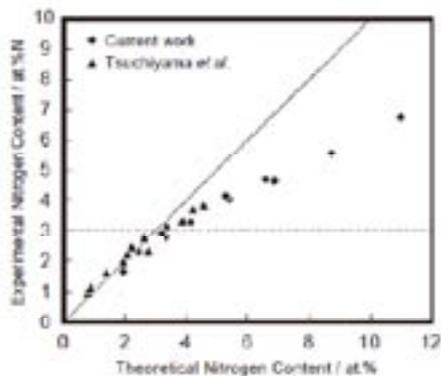


図6 実験結果と式(7)による計算結果の比較(1473K)

3. 3. γ 相中の窒素原子間の相互作用

図6に示すように1473KにおいてFe-Cr合金中に約3at.%N以上含まれている場合、実測値は式(7)による計算結果からのずれが大きくなる。これまでの研究報告で高窒素合金におけるSievert's lawからのずれは溶質窒素原子間の相互作用によるものであると議論されている。増本らは窒素原子がオーステナイト鉄の面心立方格子の八面体侵入位置にのみ入ると仮定した場合、窒素原子同士の反発のために第1近接および第2近接侵入位置の窒素原子を排除する。すなわち第1近接窒素原子は図7(a)に示すように一つおきの単位胞の中心の八面体位置に入るように配置するとしている(全ての黒丸の位置に窒素が入るとすると窒素量は12at.%(約3mass%)となり、Fe-N系オーステナイトの

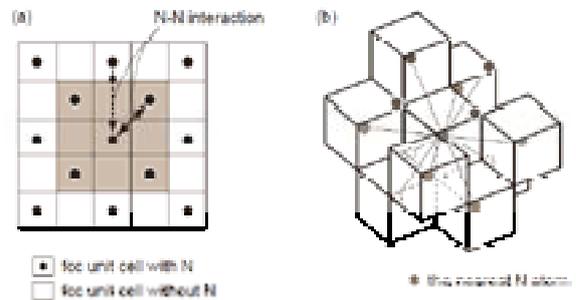


図7 FCC構造におけるN原子の配位(模式図)

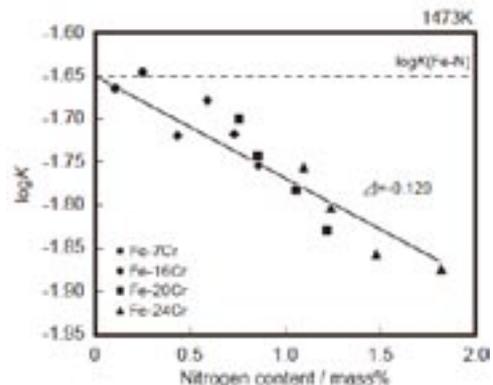


図8 $\log K$ と固溶窒素量の関係(1473K)

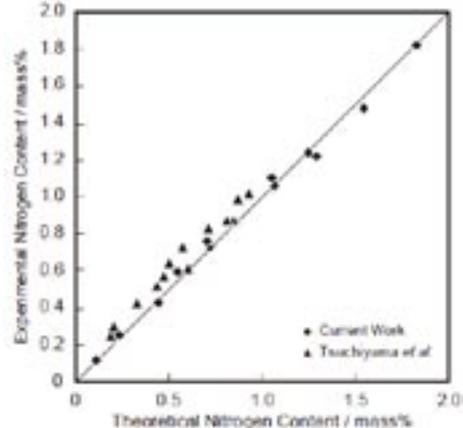


図9 $\log K$ と固溶窒素量の関係(1473K)

最大固溶量とほぼ一致する)。したがって、窒素原子間の相互作用が大きく関わる単位胞群は図7(a)のグレーの領域すなわち図7(b)に示す第1近接窒素原子となり、

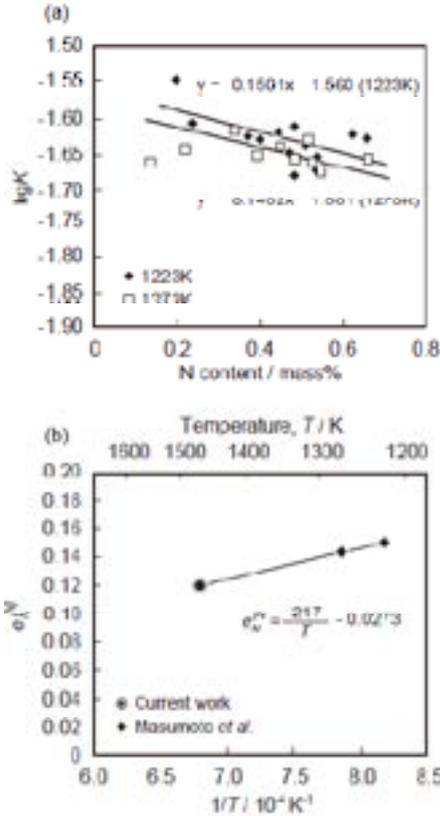


図10 (a) N-N相互作用助係数の1223Kおよび1273Kにおける再計算結果および(b)温度依存性

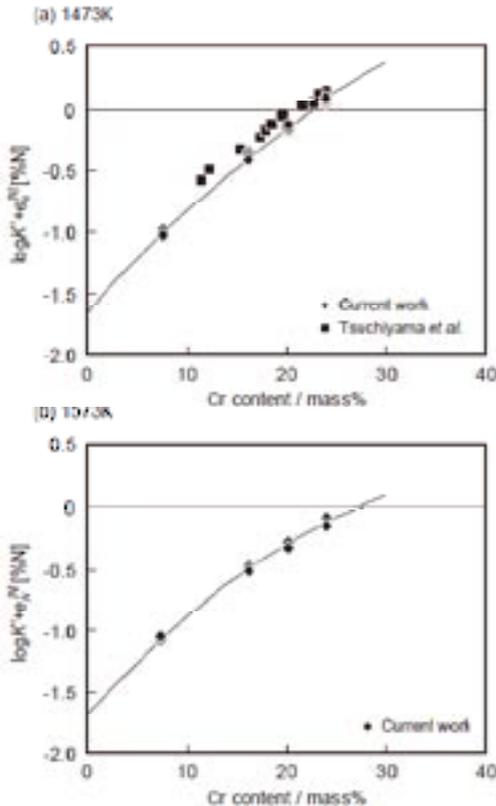


図11 Cr量と $\log K' + e_N^I$ [%N]の関係。(a) 1473K、(b) 1573K。

これは窒素量が $1/(N \times 1 + Fe \times 32) \times 100 = 3at. \%$ (約0.7mass%)以上のときで図6の結果と一致する。溶質窒素原子間の相互作用助係数 $e_N^{[N]}$ を考慮すると、式(5)~(7)は次式のように書き改められる。

$$\log f_N = e_N^{[N]}[\%N] + e_N^{[Cr]}[\%Cr] + r_N^{[Cr]}[\%Cr]^2 + e_N^{[Mn]}[\%Mn] + r_N^{[Mn]}[\%Mn]^2 + w_N^{[Cr,Mn]}[\%Cr][\%Mn] \quad \dots(9)$$

$$\log K = \log K' + e_N^{[N]}[\%N] + e_N^{[Cr]}[\%Cr] + r_N^{[Cr]}[\%Cr]^2 + e_N^{[Mn]}[\%Mn] + r_N^{[Mn]}[\%Mn]^2 + w_N^{[Cr,Mn]}[\%Cr][\%Mn] \quad \dots(10)$$

$$\log[\%N] = \log \sqrt{P_{N_2}} + \log K - e_N^{[N]}[\%N] - e_N^{[Cr]}[\%Cr] - r_N^{[Cr]}[\%Cr]^2 - e_N^{[Mn]}[\%Mn] - r_N^{[Mn]}[\%Mn]^2 - w_N^{[Cr,Mn]}[\%Cr][\%Mn] \quad \dots(11)$$

$[\%N]$ が約0.7mass%を境界としてN-N相互作用の寄与が大きく変化することを考慮すると厳密には2次の項 $r_N^{[N]}[\%N]^2$ を挿入するべきであるが、本研究では簡単のため1次の項のみとする。

図8に式(10)より計算した1473Kにおける $\log K$ と窒素吸収量の関係を示す。切片を式(8)より-1.650とし最小二乗法を用いて近似直線の傾きを求め、1473Kにおける $e_N^{[N]}$ を0.120と導出した。これは γ Fe中のNに対するCの相互作用助係数 $e_N^{[C]} = 0.085$ よりやや大きい値である。図9に示すように、式(11)より算出した窒素量と測定値は非常に良く一致した。

また、図10(a)に増本らが報告した1223Kおよび1273Kにおける純鉄の固溶窒素量と圧力の関係からオーステナイト鉄中の $e_N^{[N]}$ を再検討すると、それぞれ0.150および0.143と導出された。本研究の結果と合わせて $e_N^{[N]}$ の温度依存性を求めると図10(b)に示すようになり、次式により表される。

$$e_N^{[N]} = \frac{217}{T} - 0.0273 \quad \dots(12)$$

3. 4. 1573KにおけるCr-Nの相互作用助係数の導出

$\log K' + e_N^{[N]}[\%N]$ とCr量の間には式(10)の関係すなわち切片を $\log K'$ とするCr量に関する二次関数で表せる。1473Kおよび1573KにおけるCr量と $\log K' + e_N^{[N]}[\%N]$ の関係を図11に示す。1473Kにおける理論カーブ(式(10)の第3項以降の値)は本研究で $e_N^{[N]}$ の導出に用いていないTsuchiyamaらの結果と一致している。1573Kにおける $\log K$ および $e_N^{[N]}$ はそれぞれ式(8)より-1.678および式(10)より0.111である。最小二乗法により求めた近似曲線は図11(b)に示すようになり、1573Kにおける $e_N^{[Cr]}$ および $r_N^{[Cr]}$ はそれぞれ -9.2×10^{-2} および 1.13×10^{-3} と導出できる。ただし、窒素圧力

0.1MPaで熱処理したFe-20%CrおよびFe-24%Cr合金は γ 単相とはならなかったため計算から除外した。

4. 結言

本研究では、加圧窒素雰囲気下においてSN処理を行い、雰囲気ガス圧力とFe-Cr合金中の窒素固溶量の関係について調査を行った。その結果、以下の知見を得た。

- (1) フェライト系Fe-Cr合金を窒素雰囲気下で1473Kおよび1573Kで熱処理することによりオーステナイト組織とすることができた。しかし、窒素吸収量が少なくマルテンサイト変態点を十分低下させることができない場合、冷却過程でマルテンサイト変態が生じることが判った。
- (2) 熱力学的手法を用いて窒素の活量におよぼす相互作用について考察し、窒素固溶量が約3at.%N以上になると窒素原子間にはたらく相互作用が大きくなり理想固溶体からの著しいずれが生じることを確認した。
- (3) γ 鉄中における窒素原子同士の相互作用助係数 $e_N^{[N]}$ は1473Kにおいて0.120と導出した。また、その温度依存性について考察し次式を得た。

$$e_N^{[N]} = \frac{217}{T} - 0.0273$$

本研究は、平成17年度科学研究費補助金(若手研究B) (ID:17760588)の交付を受けて行った研究である¹⁴⁾。

参考文献

- 1) K. Endo, Y. Abiko, M. Suzuki, H. Ohno and T. Kaku: Zairyo-to-Kankyou, 47(1998), 570.
- 2) J. Menzel, W. Kirschner and G. Stein: ISIJ Int., 36(1996), 893.
- 3) G. Balachandran, M. L. Bhatia, N. B. Ballal and P. K. Rao: ISIJ Int., 40(2000), 478.
- 4) D. Kuroda, T. Hanawa, T. Hibar, S. Kuroda and M. Kobayashi: Mater. Trans., 44(2003), 1577.
- 5) T. Tsuchiyama, H. Ito, K. Kataoka and S. Takaki: Metall. Mater. Trans. A, 34A(2003), 2591.
- 6) N. Nakamura and S. Takaki: ISIJ Int., 36(1996), 922.
- 7) T. Tsuchiyama, H. Uchida, K. Kataoka and S. Takaki: ISIJ Int., 42(2002), 1438.
- 8) K. J. Irvine, D. J. Crowe and F. B. Pickering: J. Iron Steel Inst., 195(1960), 386.
- 9) C. Zener: Trans. AIME, 167(1946), 550.
- 10) T. Mori, E. Ichise, Y. Niwa and M. Kuga: J. Jpn. Inst. Met., 31(1967), 887.
- 11) Y. Imai: Nitrogen-Alloyed Steels-Fundamentals and Applications, AGNE, Tokyo, (1994), 31.
- 12) J. Kunze: Nitrogen and Carbon in Iron and

Steel-Thermodynamics, Akademie Verlag, Berlin, (1990), 133.

13) T. Masumoto, M. Naka and Y. Imai: J. Jpn. Inst. Met., 34(1970), 195.

14) H. Mitsui and S. Kurihana: ISIJ International, (2007), 479.

謝 辞

本研究開発事業の推進にあたってご指導いただきました宮城工業高等専門学校名誉教授 坂本政祀氏ならびに岩手大学工学部応用化学学科教授 八代 仁氏に改めて感謝申し上げます。

福島県ハイテクプラザ研究報告書

Technical Reports of Fukushima Technology Centre

公募型新事業創出プロジェクト研究事業

窒素固溶によるステンレス鋼の高機能化に関する研究開発

発 行

福島県ハイテクプラザ

〒 963-0215 福島県郡山市待池台一丁目 1 2 番地 郡山西部第二工業団地内
TEL.024-959-1737 (工業材料科直通)
FAX.024-959-1761

編 集

福島県ハイテクプラザ
研究開発部 工業材料科

※この研究は、電源立地特別交付金によって整備された機器を使用して実施した事業です。