

今、なぜ高窒素鋼？

Current Topics of High Nitrogen Steels

友田 陽
Yo Tomota

茨城大学 工学部 教授

1 はじめに

高窒素鋼への期待は従来からずっと続いている。国内においては今井により1994年にそれまでの研究がまとめられた¹⁾。関連する特集号^{2,3)}もISIJ Int. 誌より出されている。国外では欧州を中心とした1999年までの研究成果がGavriljuk-Bernsによりまとめられている⁴⁾。また、高窒素鋼 (High Nitrogen Steels) 国際会議が、1988年 (Lilly) 以降、世界各地を回って開かれ年々関心が高まっているようである。

1998年に筆者は「今、なぜ高窒素ステンレス鋼か」という題の講演を行った⁵⁾。そのときは、京都における第4回高窒素鋼国際会議において欧州におけるNiアレルギー問題が大きな話題になったので生体安全性の観点からNiフリー高窒素オーステナイト鋼に関心が寄せられた。再び、「今、なぜ？」と問われると、年々向上する強度特性や耐食性、製造・加工法の進歩もさることながら、「環境調和性」が重要視されてきたためと思う。新しい鋼種、製造プロセス、加工や窒化法等の開発において環境問題が強く意識されるようになった。物質・材料研究機構の超鉄鋼プロジェクトにおいても高窒素オーステナイト鋼は主要テーマのひとつである。そして、最近では高窒素鋼の使用にあたっての阻害要因を克服する研究が活発に進められている。

2 豊富な資源・安全性・リサイクル性

資源の有効利用、リサイクルの促進、マテリアルフローにおける低環境負荷など、環境問題への取り組みがあらゆる分野で緊急課題となっている。窒素は大気中に豊富に存在し、スクラップ再溶解時の障害も少ない。オーステナイト鋼においてはNiを窒素添加により節約できる等の利点がある。炭素、酸素と並んで、鋼の合金元素として再度見直すべき元素であろう。現在のところ地球規模の金属資源枯渇問題は深刻

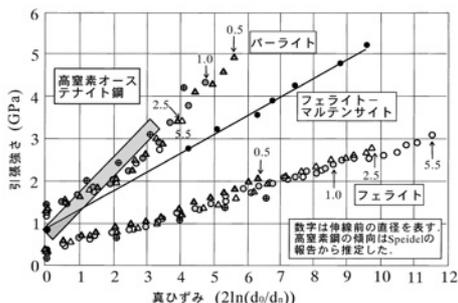


図1 強塑性加工(伸線)を利用する高強度化

な形では現れていないが、過去には限られた地域で対応策が講じられたことがあった。すなわち、第二次大戦中のドイツと日本においてNi代替鋼が研究され、18Mn-8Cr-N鋼等が開発された。

欧州においては金属元素が人体へ及ぼす影響 (Niアレルギー) からNiフリー化の動きが続いており、オーステナイト生成元素である窒素の利用が注目されている⁶⁾。国内では目立った動きはないようであるが、世界的に臨床例が増えていると言われている。

材料全体を高機能化しなくても表層部のみを改質することで有効な場合が多く、窒化法が従来から利用されている。最近では、ガス窒化よりも環境問題に優れたイオン窒化の普及がめざましく、さらにラジカル窒化など新しいプロセス開発も進んでいる。

3 鋼の合金元素としての窒素の魅力

3.1 強度の著しい向上と延性・靱性の維持

現在の最高強度は過共析鋼を伸線加工して製造される鋼線で5GPaを越える強さを発揮しタイヤコードとして使われている。図1に4種類の鋼の加工度(真ひずみ)と強度の関係をまとめた。極低碳素鋼(0.06C)は熟練者によれば真ひずみ11を越える伸線加工が可能であり強度は3GPaに達する⁷⁾。初期組織をフェライト-マルテンサイト層状組織に調整して伸線すると加工硬化が大きくなり真ひずみ9を超えると5GPa以上の強度を発現する(1.5Mn-0.8Si-0.15% C)⁸⁾。パーライト組織では、さらに加工硬化が大きくなり真ひずみ5で5GPaに達する(0.8% C)⁷⁾。フェライト系鋼に比べて高窒素オーステナイト鋼の加工硬化は一段と大きく⁶⁾、真歪み3

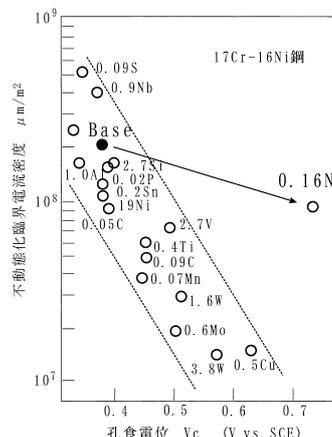


図2 窒素添加鋼の耐孔食性: 17Cr-16Niをベースに各種合金元素を添加した鋼(数字は質量%)の0.1N NaCl+0.25N Na₂SO₄, 40℃中における孔食電位と1N H₂SO₄+0.05N NaCl, 40℃中の不導電化臨界電流密度の関係¹⁰⁾

程度で3.4 GPaに達するようである (Cr-Mn-Mo-N)⁹⁾。高窒素オーステナイト鋼は溶体化処理状態の強度が窒素添加量にともない増大し、しかも韌性がほとんど低下しないという特長を示し、鉄鋼の高強度化をめざす対象として魅力的である。

3.2 耐食性の向上

ステンレス鋼では耐食性が最も重要である。オーステナイト系ステンレス鋼は種々な環境で良好な耐食性を示すが、局部腐食 (孔食や隙間腐食) に弱いのが欠点であった。図2をみると、窒素添加鋼の孔食電位は大幅に上昇しており、耐孔食性は他より大きく抜き出ている¹⁰⁾。これが高窒素ステンレス鋼の大きな魅力である。しかも、窒素添加によりNi量を減少させることができる。後出の記事で述べられるようにそのメカニズムもかなり明らかになってきた。すでにJIS規格にも0.3%程度までの各種窒素添加ステンレス鋼の規定があり製造および使用方法も確立してきた。窒素添加量はさらに増加する傾向にあり高窒素化が進んでいる。

4 使用にあたっての阻害要因の克服

4.1 製造方法の開発

通常のプロセス (真空あるいは大気圧雰囲気溶解) では窒素添加量に限度があるが、加圧型窒素雰囲気炉を用いれば超高窒素鋼の溶解製造が可能である。超鉄鋼プロジェクトでは加圧式ESR (electroslag remelting) が導入され良質な鋼が製造されている¹¹⁾。

一方、ユニークな方法としては粉末焼結法が研究されている。フェライト系鋼の粉末を窒化して焼結しオーステナイト鋼製品を作ることも可能であり大変興味深い。この方法の詳細も後で述べられる。いずれにしても超高窒素含有鋼の製造は容易でなく、低コスト・低環境負荷で安全な製造方法の確立が望まれる。

4.2 溶接法の開発

0.5%以上の窒素を含有するオーステナイト鋼として従来から18Mn-18Cr-0.5Nのリテイニング (エンド) リング用鋼や非磁性ボルト、ワイヤ等がある。いずれも溶接を必要としない用途である。最近、後出のようにアーク溶接、プラズマ溶接、レーザー溶接等の適用が検討され、溶接金属部でのブローホール発生や溶接熱影響部の窒化物析出対策、溶接金属の開発等が進んでいる。摩擦溶接や摩擦攪拌接合の適用も面白そうである。前述のように魅力ある特性を発揮するがゆえに、少々面倒な溶接法であっても採用される可能性がある。

4.3 疲労およびクリープ強度の向上

疲労および低温クリープに関しては不明な点が多く、今後の研究が待たれる。低サイクル疲労において高窒素オーステナイト鋼は著しい繰返し軟化を示すことが知られている⁴⁾。高サイクル疲労においても静的強度に対する疲労強度の比が低い。繰返し変形によって障害物が壊され転位運動が容易になることが原因と思われる。疲労強度は一般にショットピーニング処理により改善される。ところが、高窒素鋼の場合にはショットピーニングにより表層部が著しく加工硬化し圧縮

応力が残留するにもかかわらず疲労強度はあまり大きくならない¹²⁾。一方、疲労き裂の進展特性は窒素添加により改善されMo添加によりその効果が著しい。3次元アトムプローブによる実験結果より、その原因はMo-N結合体の生成に起因すると報告されている¹³⁾。

高温クリープ強度は窒素添加により向上する⁴⁾。侵入型固溶原子なので高温変形には影響を及ぼさないのではないかと思われるが、置換型固溶原子との相互作用によりクリープ強度が増加するようである。しかし、低温では変形応力に占める熱的応力成分が大きいことから室温クリープ強度はあまり大きくならない¹²⁾。

5 おわりに

構造用材料として強度、韌性、耐食性のいずれにも優れた高窒素オーステナイト鋼のほか、2相ステンレス鋼やフェライト鋼においても合金元素として窒素の利用が進んでいる。表面改質法としての窒化処理はさらに進展しそうである。大きな磁気モーメントを有すると報告され話題になったFe₁₆N₂等、窒化鉄の機能材料としての可能性もある¹⁴⁾。今井先生方の先駆的なお仕事を引き継ぎ世界をリードする研究を進展させたい。

参考文献

- 1) 今井勇之進：鋼の物性と窒素，アグネ技術センター，東京，(1994)
- 2) Special issue on new aspects of non-magnetic steels, ISIJ Int., 30 (1990) 8.
- 3) Special issue on high nitrogen steels, ISIJ Int., 36 (1996) 7.
- 4) V.G.Gavriljuk and H.Berns : High Nitrogen Steels, Springer, Berlin, (1999)
- 5) 友田 陽，遠藤一彦：第119回腐食防食シンポジウム資料，腐食防食協会 (1998)，1.
- 6) M.O.Speidel and P.J.Uggowitzer : Materials in Medicine, ETH Zurich, (1998)，191.
- 7) 田代 均：学位論文 (東北大学)，(1992)
- 8) 柚鳥登明，勝亦正昭，金築 裕：日本金属学会会報，28 (1989)，313.
- 9) M.O.Speidel : Stainless Steels'91, Chiba, ISIJ, (1991)，25.
- 10) 遅沢浩一郎：熱処理，36 (1996)，206.
- 11) 片田康行，相良雅之，小川 真，馬場晴雄，小玉俊明：第6回超鉄鋼ワークショップ，物質・材料研究機構：(2002)，82.
- 12) 神田光晴，鬼澤敦史，友田 陽：未発表
- 13) M.Murayama, K.Hono, H.Hirukawa, T.Ohmura and S.Matsuoka : Scripta mater., 41 (1999)，467.
- 14) 一ノ瀬 昇，桑原秀行：ナイトライドセラミックス，日刊工業新聞社，(1998)

(2002年8月13日受付)