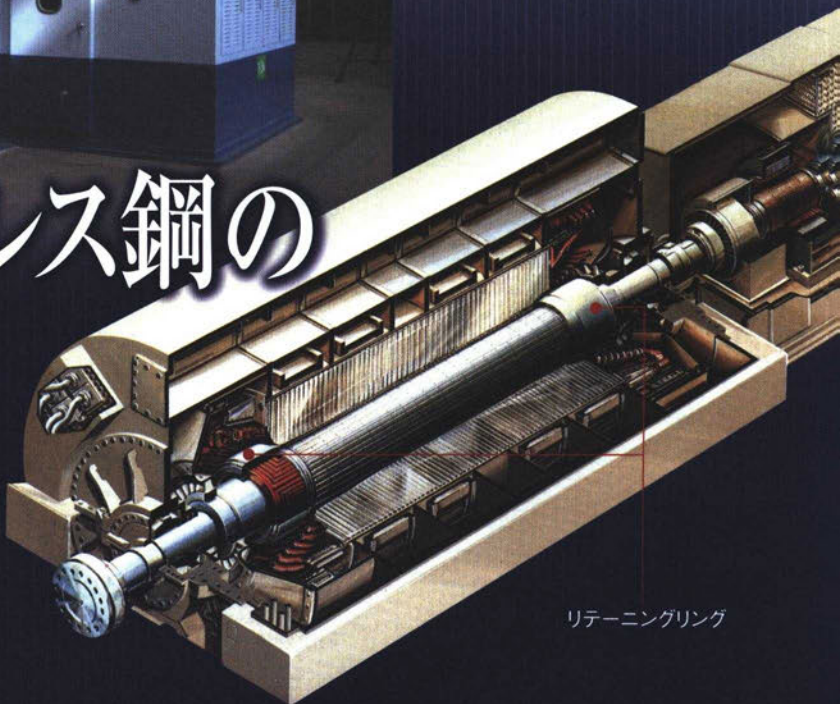


高窒素ステンレス鋼(マンガン-クロム系)が使用される火力発電所発電機用リテーニングリング。タービンロータ軸部両端に焼きばめなどで固定される大型リングで、高降伏強度、耐応力腐食割れ性、非磁性などが求められる。(写真提供:東京電力(株)、三菱電機(株))

高窒素ステンレス鋼の新展開

窒素は、他の添加元素にないユニークな特性を鉄鋼材料に付与することができる。とくにステンレス鋼では、強度や耐食性などを高めることができ、注目される研究テーマの1つともなっている。さらに、希少金属の節約や、生体・医療用材料への適用など、窒素利用によりステンレス鋼の可能性はさらに一步広がることが期待されている。



リテーニングリング

鉄鋼材料に窒素を添加するメリット

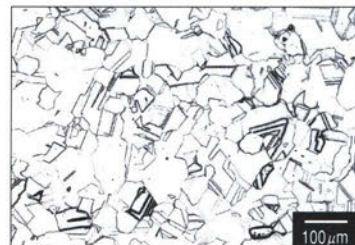
地球上の大気の約8割を占める元素、それが窒素である。ごくありふれた元素である窒素は、鉄鋼材料の添加元素の一つとして注目を集めている。

以前、窒素は鉄鋼材料に添加すると脆性を示すなどの理由から、除去すべき元素とされていた。しかし、1910~30年代ごろ、鉄鋼材料に窒素を添加して強度を高める研究が行われるようになった。その後、靱性、疲労強度、耐食性などの特性向上が図れることが、徐々に明らかになった。そして窒素の添加量が多いほどこれらの特性が向上するため、添加量を増やすための研究が進められた。

窒素が注目された理由の1つに、ニッケルの代替元素としての利用が挙げられる。1930~40年代、戦時物資であるニッケル資源を節約するため、ニッケルに替わるオーステナイト相の生成元素として、窒素が注目されるようになったのである。

しかし現在まで、窒素を鋼中に添加したとき、どのように固溶し、特性が向上するのか、そのメカニズムなどまだ明らかになっていないことも多く、これについては今後の研究が待たれる。言い換

高窒素オーステナイト鋼中では窒素は原子の形で固溶し、オーステナイト単相となっている(写真は23%Cr-1%Mo-1%N鋼の鍛造材)



100μm

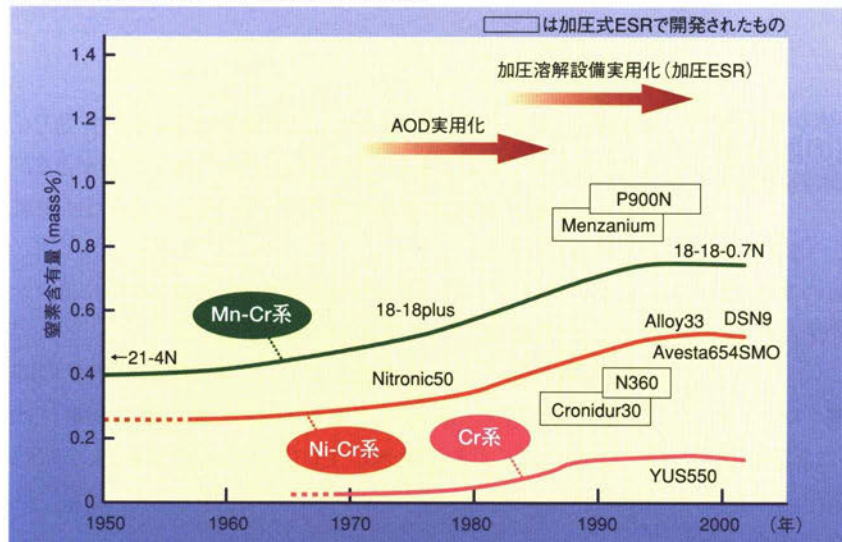
えれば、鉄鋼材料にとって窒素は、いまだに未知の可能性を秘めた元素のひとつなのである。

窒素利用に関する研究は国際的にも盛んであり、1988年の第1回高窒素鋼国際会議(HNS'88)以後現在まで、国際会議が定期的に開催されている。日本鉄鋼協会では、材料の組織と特性部会「鋼の諸特性に対する窒素の有効性」研究会で組織的な研究を行ってきた。

なお窒素を添加できる量は、鉄鋼材料の組織や成分によって違いがある。大まかな分類としては、窒素量が1%以上で「超高窒素鋼」、0.3~0.5%で「高窒素鋼」、それ以下なら「窒素添加鋼」というように、添加量に応じて考えられている。

今回は、窒素添加の研究の中心的な鋼種であるオーステナイト系ステンレス鋼に的を絞り、最近の材料や製造技術などの開発事例について紹介する。

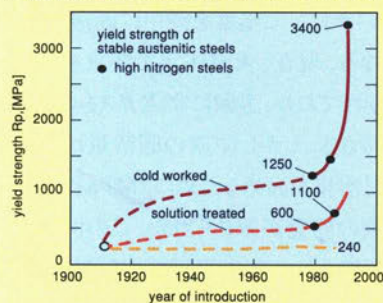
■窒素添加鋼の窒素レベルの推移と代表鋼種



(「窒素鋼の利用の現状と今後の展開」野田,第190回西山記念技術講座資料より)

●高窒素オーステナイト鋼の高強度化

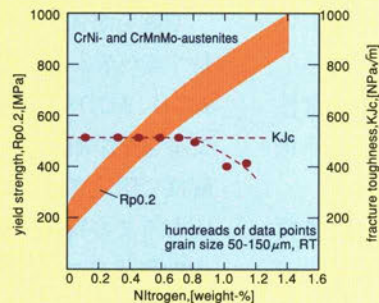
約20年間に発表されたデータであるが、オーステナイト鋼の強度は、窒素添加により飛躍的に高まり、冷間加工により3.4GPa程度まで向上するとされている。



(M.O. Speidel:Stainless Steels '91, (1991), p25,ISIJ 国際会議プロシーディング)

●常温における強度と靱性に及ぼす窒素量の影響

オーステナイト鋼に窒素を添加して強度を向上させても、靱性の低下がきわめて少ない。



鉄鋼材料への窒素の利用 表面窒化処理

鉄鋼材料への窒素の利用として、表面窒化処理が広く知られている。歯車やシャフトなど、機械には摩擦を受ける部品が多いが、耐摩耗性を高めるために焼入れをすると、部品全体が脆くなる場合がある。そこで窒素を利用して、表面層のみを硬い組織にする窒化処理が用いられる。

窒化処理では、鉄鋼材料を加熱しアンモニアガスを接触させると、表面に窒素原子が侵入拡散する。鉄鋼材料中にアルミニウム、クロム、モリブデンなどの元素が含まれていると、これらが侵入する窒素と結びついて窒化物を生成する。通常は表面から深さ0.3～0.7mm程度の窒化層ができ、これにより高い硬度(HV1000程度)が得られる。最近では、ガスによる窒化だけでなく、イオン窒化などの技術も普及しており、自動車や機械の部品、工具、金型などの表面硬化に利用されている。

実用化されている窒素添加ステンレス鋼

実用化されている窒素鋼としては1970年代に開発されたAOD*(Argon Oxygen Decarburization)法で製造された0.2～0.5%程度の窒素添加鋼が大半を占めるが、1980年代に開発された加圧ESR(エレクトロスラグ再溶解)装置で製造された1% N鋼も、ヨーロッパでは少量ながら実用化されている。

窒素添加を利用するステンレス鋼の研究対象としては、窒素の溶解度が高いオーステナイト鋼が中心である。成分では、マンガン-クロム系、ニッケル-クロム系などの開発が主に行われている。

マンガン-クロム系ステンレス鋼は、戦時中ニッケル節約のためマンガンへの置換を目的として開発が進められたが、1980年代になると、オーステナイト系ステンレス鋼の窒素の溶解度を高めるため、マンガンの添加が行われるようになった。

代表的な実用化例として、火力発電所発電機のリテーニングリング(保持環)が挙げられる。発電機の回転による遠心力に耐えられる高い降伏強度、耐応力腐食割れ性、電流の出力損失を抑えるため非磁性であることなどが求められ、例えば高マンガン高

クロム(18Mn-18Cr系など)で窒素0.45～0.90%を含むオーステナイト鋼が使用されている。

ニッケル-クロム系ステンレス鋼でも、強度や耐食性を向上させるため、窒素添加が積極的に進められてきた。ニッケル-クロム系ステンレスには耐食性向上のためクロムやモリブデンが含まれているが、クロムは窒素の溶解度を高め、モリブデンは窒素による耐食性向上効果をいっそう高めるといった効果を持っている。しかしニッケルは窒素溶解度を下げる働きを持つため、マンガン-クロム系に比べて窒素の固溶量は少なく、多いもので0.5%程度である。高窒素ニッケル-クロム系ステンレス鋼の主な用途例としては、高耐食性が求められる海洋構造物や化学プラント、ケミカルタンカーなどの部材や自動車排気ガasketなどが挙げられる。

このほか、オーステナイト系ステンレス鋼に比べ窒素の固溶量は少ないものの、マルテンサイト系のクロム系ステンレス鋼や、2相ステンレス鋼(フェライトオーステナイト系)などでも窒素添加を利用したステンレス鋼の開発が行われている。

*AOD(Argon Oxygen Decarburization):溶鋼中に酸素ガスと不活性ガス(アルゴンまたは窒素)を吹き込み、発生COガスの分圧を低下させることによりクロムなど必要成分の酸化を抑制しながら、脱炭を効率的に行なう製鋼方法。

窒素を添加した耐海水性ステンレス鋼の開発

オーステナイト系ステンレス鋼は耐食性に優れていることが大きな特徴であるが、海水中ではステンレス鋼表面の不動態皮膜のpHが酸性になって壊れ、局部腐食(すき間腐食など)が発生することがある。

(独)物質・材料研究機構では1997年から超鉄鋼プロジェクト研究を行ってきたが、その一環として、窒素添加による耐海水性ステンレス鋼の開発を進めてきた。

このプロジェクトでは、耐すき間腐食性などの耐食性の向上に有効である窒素を利用した。窒素は、またオーステナイト化の安定化元素である。さらに省資源化についても考慮し、次のような開発指針を立てた。

- ①容易に入手可能で、かつ耐すき間腐食性の改善に著しい効果のある窒素をできるだけ多量に添加する。
- ②合金元素を多量に添加することなく不動態皮膜の安定性を高める手段として、不純物元素を極力少なくし、高純化を図る。

ステンレス鋼の耐すき間腐食性を改善するためには、通常クロムやモリブデンを添加する。しかしこれらの元素は希少元素であるため、このプロジェクトではできるかぎり省資源を図るべく、添加量を一般的なステンレス鋼のレベルに抑えることを目標とした。またニッケルは、耐食性向上に効果があり、オーステナイト相の生成元素であるが、これもクロムやモリブデンと同様に希少元素であるため、できるだけ使用量を少なくすることを目指した。

さらにステンレス鋼表面の不動態皮膜を安定させるためには、

不純物元素をできるだけ低減し、高純化することが有効となる。窒素を多く添加するための方法としてマンガン添加があるが、マンガンは耐すき間腐食性を劣化させるため、できるだけ使用量を少なく抑えた。

こうして、モリブデン、ニッケルの量を低く抑え、同時に低マンガンの高窒素ステンレス鋼が開発された。

開発鋼の海水中の耐食性について、すき間腐食電位の変化を調べたところ、窒素固溶量が増えるとすき間腐食電位は急激に上昇し、すき間腐食が生じにくくなっていることが確認できた。

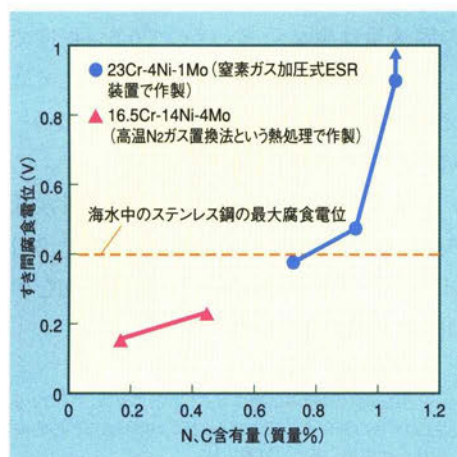
より高い窒素含有量を可能とする特殊溶解技術

窒素を添加する場合、いかにして窒素を鋼中に固溶させ、保持するかが大きな課題となる。現在、大気圧下で窒素を添加するには、AODが広く活用されており、溶鋼に窒素ガスを吹き込んで窒素を添加することができる。しかし窒素の固溶量は窒素溶解度で限定されるため、固溶量を高めるために2MPa程度の高圧力下での特殊溶解技術の開発が求められた。この例として、1980年代にヨーロッパで開発された量産規模の加圧型ESR(エレクトロスラグ再溶解)装置がある。これは、一次電極の溶解時に窒素源としての窒化物(窒化シリコンなど)を添加し加圧条件下のフラックス内で溶解されるものであった。

前述の耐海水性高窒素ステンレス鋼の製造にあたっては、窒素ガス加圧式ESR装置が開発された。これは窒素添加と素材高純化を同時に実現できる、国内で初めての装置である。この装置は、鋼塊重量20kg(Fe換算)、最大交流電流3,000A、窒素ガ

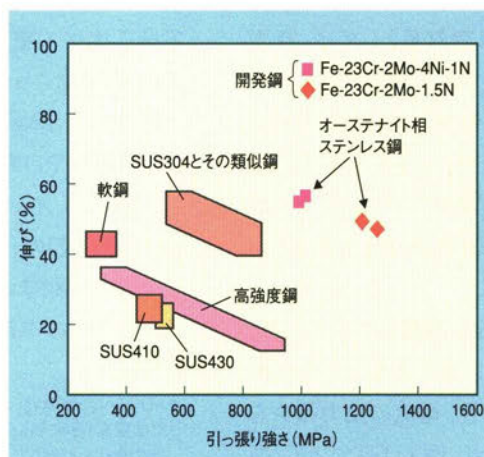
■耐海水性ステンレス鋼のすき間腐食特性

窒素量の増加に伴い、すき間腐食電位は飛躍的に上昇する。



■耐海水性ステンレス鋼の強度-延性バランスと他鋼種との比較

機械的強度では、きわめて高い引張強さと、SUS304に匹敵する延性を発揮するため、構造材料への適用の可能性も十分にあると考えられている。



耐海水性ステンレス鋼の加工例

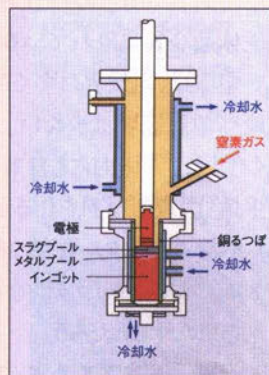
ス最大圧力5MPaで溶解を行うことが可能である。電極用母材には、耐海水性ステンレス鋼のモデルである23Cr-4Ni-2Mo合金系で、不純物元素を低減し真空溶解したものを使用した。フラックスを介して電極に通電すると、ジュール熱によりフラックスが高温溶融状態となり、その熱により電極が溶融、滴下して鋼塊が形成される。このときスラグによる精錬効果により清浄化が可能となる。この窒素ガス加圧式ESR装置によって溶解された開発鋼では、均一な窒素濃度の分布が見られ、窒素ガス圧力1MPaで窒素含有量0.7%、3MPaで窒素含有量1.0%が可能であるという見通しが得られた。

この方法以外にも、窒素添加を目的とした加圧誘導溶解鑄造法が開発されている。この方法は、耐圧容器内で加圧された窒素を強制的に溶鋼中に添加するものである。最高圧力2MPa(常用1.6MPa)、溶解量500kgの環境下で添加することにより、溶鋼凝固時の窒素放出も抑える。これにより、マルテンサイト系ステンレス鋼で窒素含有量0.6%を達成し、ステンレス鋼として最高レベルの硬度60HRC、耐海水用鋼のSUS316に近い高い耐食性を実現した。

■窒素ガス加圧式ESR装置



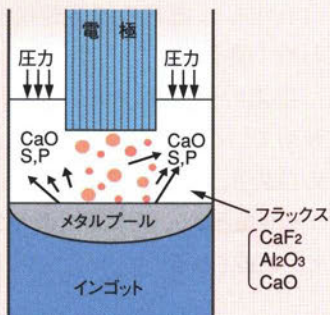
最大電流:3000A
圧力装置:0.1~5MPa N_2 ガス仕様
鋼塊サイズ:直径100mm×長さ320mm以下
(20kg以下)



●窒素ガス加圧式ESR法の原理

Fe-Cr-Ni-Mo系窒素鋼の場合、窒素源としてFeCrN粉末等を用いて、真空溶解により溶解目標成分に近い消耗電極を作製する。フラックスを介して電極に通電すると、ジュール熱によりフラックスが高温溶融状態となり、その熱で電極が溶融・滴下してインゴットとなる。

電極 (合金元素) (窒素源) (脱酸剤)	
$\begin{pmatrix} \text{Cr} \\ \text{Ni} \\ \text{Mo} \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} \text{N} \\ \text{Cr}_2\text{N} \\ \text{FeCrN} \end{pmatrix} + \text{Al, Ca}$	



ニッケルフリー生体・医療材料への期待

高窒素ステンレス鋼の用途として、注目されるのが生体・医療材料への適用である。アクセサリなどに含まれるニッケルによって、皮膚のかぶれやかゆみなどのアレルギー症状が起こる。とくにヨーロッパでは、皮膚に直接接触したり、埋め込まれたりして使用するステンレス鋼系のニッケル含有量の制限は厳しく、1999年のEU指令では、ニッケルの人工汗による溶出試験で、 $0.5\text{gcm}^{-2}\text{week}^{-1}$ 以上のニッケルを溶出する金属材料は、ヨーロッパで販売できないことになった。

そこで(独)物質・材料研究機構では、ニッケルの使用量を減らし、その代わりにオーステナイト相の生成元素である窒素を利用した生体・医療用材料の開発に取り組んだ。

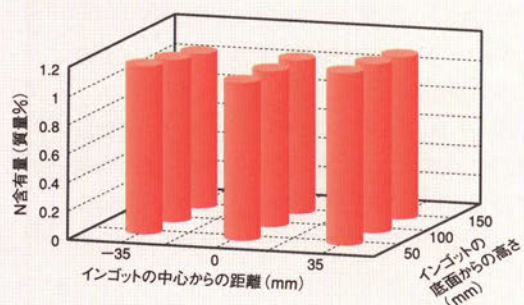
モデル材(Cr-Mo-Ni-N系合金鋼)の状態図を見ると、鋼中に窒素が1%固溶するとニッケルが数%でもオーステナイト相となり、窒素が1.2%を超えるとニッケルをまったく含まなくてもオーステナイト系ステンレス鋼の創製が可能となる。

■加圧誘導溶解炉の外観と概略



(資料提供:大同特殊鋼(株))

●窒素ガス加圧式ESR装置で溶解したインゴット中の窒素分布状態(圧力4MPa)



(資料提供:(独)物質・材料研究機構)

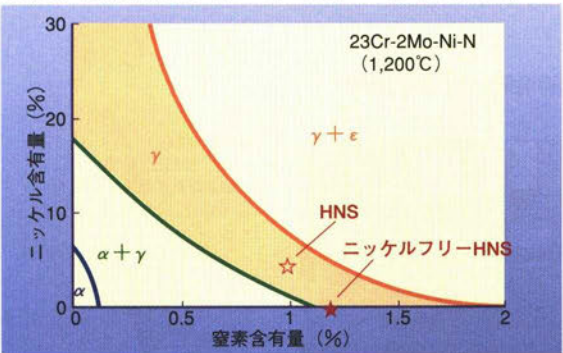
しかし、窒素を添加すると硬くなって材料の加工性（切削性など）が悪くなるため、歯科用材料など細かな加工が必要な製品が作りにくいという問題があった。そこでまず、窒素を含まない軟らかいフェライト型ステンレス鋼で製品形状を作り、その後で窒素を吸収させて（固相窒素吸収法）、オーステナイト化する方法の研究が進められた。この方法で成形品に窒素を1%程度吸収させ、厚さ最大4mmまでの小型の製品で適用できることが確認されている。

ニッケルフリー高窒素ステンレス鋼は、ニッケルアレルギーが起こらないだけでなく、高強度、高耐食性で非磁性であり、このような特徴を生かした生体・医療用材料への適用が今後期待される。

以上のように、高窒素鋼は様々な優れた性能を有することから、種々の分野で極めて期待の大きい次世代鉄鋼材料と言える。しかし、商業的な実用化の観点から見ると、窒素含有量が高く

■高窒素ステンレス鋼の状態図の例

窒素量が1.2%を超えるとニッケルフリーでもオーステナイト相となる。



高窒素ステンレス鋼の製造方法の開発

（独）物質・材料研究機構の生体・医療材料の製造では、固相窒素吸収法が検討されてきた。固相窒素吸収法とは、鋼材を1,200℃以上の高温窒素ガス中に保持し、窒素原子を拡散させた化学熱処理法である。窒化が相変態点以下の温度で表層部に窒化物を析出させて硬化させるのと異なり、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。ただし現状では、窒素吸収に長時間の高温保持が必要であり生産性が低い、結晶粒の粗大化により材質が劣化しやすい、などの課題があり、適用は小型部材などに限られる。

窒素を添加する方法としては、本文で紹介した窒素ガス加圧式ESR法や加圧誘導溶解法、固相窒素吸収法のほか、粉末焼結法（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）などの研究が行なわれており、適用される製品の特徴や形状などに合わせ、最適な方法の検討が進められている。



ニッケルフリー高窒素ステンレス鋼の応用例。人工関節（上）音楽器用マウスピース（右）



なると硬くなり、従来鋼種と同じ加工プロセスでは製造することはできない。例えば、従来鋼種と比べてより高温での熱間加工が必要となる。特に、1%Nのような高窒素含有鋼の場合、現在は本格的な実用化に必要な基礎的なデータを収集しつつある段階と言える。

エコマテリアルとしての可能性

最近、高窒素ステンレス鋼が注目されている理由の1つに、強度や耐食性などの特性を向上する効果に加え、環境調和性や生体適合性に優れていることが挙げられる。

窒素は、自然界に多く存在し、製造時や使用後の処理でも環境への悪影響は少ない。また窒素はアミノ酸などの有機物に多く含まれ、人体内にも普通に存在している。また人体に害のない生体・医療用材料を作るためにも窒素の応用が期待される。

昨今、レアメタル資源の確保が緊急の課題となっているが、ニッケル、クロム、モリブデンなどの資源の節約にも、窒素は大きな役割を果たすことだろう。

今後、高窒素ステンレス鋼の実用化を進めるための課題の1つに、加工性や成形性の確保がある。例えば1%以上の窒素を含有すると、窒素の固溶強化によりビッカース硬さ300以上ときわめて硬くなる。

窒素の添加は、ステンレス鋼の特性をさらに広げる可能性を秘めている。紹介してきたように、これまで難しかった窒素添加の技術も、最近では新しい製造方法の開発が進んでいる。これが引き金となり、窒素添加鋼のさらに新しい活躍の場が広がることが期待される。

●取材協力 片田康行氏（（独）物質・材料研究機構）、友田陽氏（茨城大学大学院）
●文 杉山香里