

# 窒素添加鋼の利用の現状と今後の展開

Present Situations and Future Perspectives of the Applications of Nitrogen Bearing Steels

清水哲也

Tetsuya Shimizu

大同特殊鋼(株) 研究開発本部  
特殊鋼研究所 所長

## 1 はじめに

鉄鋼材料には、より良い特性を確保するために多くの添加元素が用いられている。その中で、窒素(N)は強度、耐食性、耐熱性を同時に高めるのに有効で、かつ、実質的に無尽蔵な資源であり、安定にかつ安価に利用できる元素であることから、従来よりステンレス鋼をはじめ、窒素を利用した鉄鋼材料が多く開発されてきた。一方で、窒素はガス成分であることから、窒素の添加量は、鋼が有する窒素溶解度や固溶度によって上限が決まる。これに対し、より多くの窒素を添加する目的で、溶解、 casting を加圧環境下で行う、いわゆる加圧溶解法の研究開発が行われ、欧州を中心に実用化が進んできている。

ここでは、まず、窒素利用鋼の研究開発の歴史を振り返った後に、加圧溶解法を用いて製造される鋼種—加圧溶解材を中心に、窒素添加鋼の利用の現状を概説すると共に、今後の展開について触れる。

## 2 窒素利用鋼の開発の歴史

鉄鋼材料に対する窒素活用の研究がはじまったのは1910年代からで、当初は強度の向上が主な目的であった。1930年代から1940年代にかけては、第二次世界大戦の影響からニッケル(Ni)の代替元素、すなわちオーステナイト安定化元素としての研究が多く行われた。その軸となったのは窒素の溶解度を高めるマンガン(Mn)やクロム(Cr)を多く含んだMn-Cr系の鋼種であり、それらの鋼種は1950年代に米国でAISI201やAISI202などとして規格化され、SUS301、SUS302の代用鋼として使用された。その後も窒素添加レベルは増加し、一般的な鉄鋼の製造プロセスである大気圧下での溶解にて製造されている窒素レベルは、Mn-Cr系オーステナイト鋼で0.9mass%程度まで上がってきている<sup>1)</sup>。ま

た、Ni-Cr系ステンレス鋼でも0.4mass%までの範囲で窒素を含有したNitoronic系の鋼種が1960年代に開発され<sup>2-4)</sup>、その後、化学プラント用の高耐食材として用いられているAvesta654SMO<sup>5)</sup>、自動車の排気ガスケットに実用化されているDSN9<sup>6)</sup>など0.5mass%程度のNを含有する鋼種もでてきている。一方で、マルテンサイトを主相とするCr系の鋼種では、本質的に窒素溶解度の高い成分系は得られないものの、成分の調整などにより0.15mass%程度までの窒素含有鋼が実用化されている。

また、より多くの窒素添加を目的とした高圧下での溶解 casting に関する研究も古くから行われてきた。1950年代後半から1960年代にかけ、岡本、田中らは、真空高周波誘導炉を改良して10atmまでの加圧溶解実験を行い、SUS316L系やMn-Cr系の鋼種などに最大で0.7mass%程度まで窒素を添加して、常温および高温の機械的性質などに及ぼす影響を明らかにした<sup>7-9)</sup>。同時期、米国のZackayらは、遠心 casting 法などによりMn-Cr系で0.8mass%程度の窒素を含有する鋼種を溶製し、高温強度や耐酸化性などの調査を行った<sup>10,11)</sup>。欧州でも、1970年代にエレクトロスラグ再溶解炉(ESR)を加圧できるように改造し、より多くの窒素を添加した鋼種の研究が行われ、1980年代には商用規模の加圧型ESRがドイツで開発された<sup>12)</sup>。東欧でも1980年前後に差圧式の量産加圧炉が開発され<sup>13)</sup>、これらの加圧炉を用い、特にMn-Cr系オーステナイト鋼、Cr系マルテンサイト鋼で新しい鋼種が実用化され、用途展開が図られてきている。以下では、加圧溶解材を中心に窒素利用鋼の代表的な鋼種、用途について述べる。

## 3 窒素を利用した Mn-Cr系オーステナイト鋼

窒素を含有するMn-Cr鋼は、Ni-Cr鋼に比べ、窒素の添加量が多く確保でき常温および高温で高強度が得られやすいこ

と、窒素を有効に活用することでNi量を削減し、Ni添加無しのオーステナイト鋼が得られること、また透磁率が低いことなどの特徴を生かした鋼種開発ならびに用途展開が図られてきた。代表的な用途として、ここではリテーニングリングと生体／医療部材について概説する。

リテーニングリングとは、図1に示すような発電機のタービンロータ軸部の胴肩部に主に焼ばめにより固定される円筒状のリングで、ロータ回転子巻線の端部が、回転による遠心力で変形するのを防止する役割を持ち、タービン発電機の中では最も高い応力が負荷される部品である。リテーニングリング用素材には、遠心力に耐えうるだけの高い降伏強度や、低サイクル疲労特性、腐食や応力腐食割れ (SCC) などが生じないための適切な耐環境性の他、強磁性材料を用いると、渦電流が発生し、発熱して出力損失の原因となることから非磁性であることが求められる。特に最近では発電機容量を増やすため、発電機自体を大型化する傾向にあり、それに伴ってリテーニングリングの使用応力も高くなることから、素材にもより高い強度が求められるようになってきている。これらの要求を満たす鋼種として、冷間加工を施し強度を高めたオーステナイト鋼が用いられている。材質的には、1950年代頃から、それまでのNi-Cr鋼の代わりに18Mn-5Cr鋼が主流として使用されだした。現在でも世界中でこの鋼種は使用されているものの、1970年代に水溶液環境や、湿分を含む雰囲気中で使用された場合、SCCが生じる事例が散見されるようになった<sup>14)</sup>。これは、0.55mass%Cという高い炭素 (C) 量を含むため、固溶化熱処理しても若干の炭化物が残存していることが主因と考えられたことから、SCC対策のため、Cを下げ、Nを0.5～0.6mass%程度含有する18Cr-18Mn鋼が開発された。本鋼種は、図2に示すように18Mn-5Crに比べ耐SCC性が大幅に向上したほか<sup>15)</sup>、冷間加工後に高い強度が得られることから、1980年代以降リテーニングリングの主流として用いられている。

一方、1990年代半ばに欧州で使用されていた18Mn-18Cr鋼製リテーニングリングの内径面に問題が生じたことから<sup>16)</sup>、より一層の特性向上が求められるようになった。1996年に、このニーズに応える形で、新しい鋼種P2000 (16Cr-13Mn-

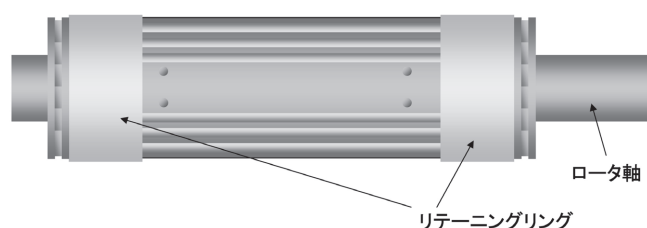


図1 発電機用リテーニングリング

3Mo-1Si-0.08C-0.90N : mass%) が開発された<sup>16)</sup>。この鋼種の最大の特長は、加圧型ESRを用い、窒素添加量を0.9mass%という高いレベルまで上げたことである。これにより、オーステナイト相の安定化、耐孔食性の向上を達成した。また、従来の18Cr-18Mn鋼よりモリブデン (Mo) を増量することにより、冷間加工時の強度、耐食性、高温での安定性、保持力の向上を図っている。18Mn-18Cr鋼が100℃以下で使用されるのに対し、P2000は130℃までの使用環境に耐えるといわれている<sup>16)</sup>。リテーニングリングは、現在、欧州の加圧溶解材の使用量としては最も多い用途の一つとなっている。

次に、生体／医療部材用途について述べる。近年、Niによりアレルギー反応を示す、いわゆるNiアレルギーが、欧州を中心に問題視されるようになり、一説には約10%の人がNiめっき品、Niを含む合金製の硬貨や装飾品でNiアレルギー症状が出るといわれている<sup>17)</sup>。Ni以外でも同様のアレルギー反応を起こす金属はあるものの、NiはHgに次いで金属アレルギーを起こしやすいとされ、またNiアレルギーでは接触した部分だけでなく、血行で運ばれることにより肘の内側や首筋などの汗の多く出る部分を中心に、全身に湿疹が生じてくる場合もあるという特徴を有する<sup>18)</sup>。デンマークでは1989年から、ドイツでは1992年から、イヤリング、ネックレス、ブレスレットなど直接皮膚と接触する品物を中心に、Niを含有していることを明示する規制が始まった<sup>19)</sup>。また、欧州では使用される合金自体のNi量を規制すべきとの意見もでており、例えば医療部材に使用される合金は0.2mass%以下のNi含有量にすべきとか、ピアスには0.05mass%以下のNi含有量に制限する欧州指令をだすべきとの動きがある<sup>20)</sup>。

このようなNiアレルギーに対し、窒素を有効に活用しNiフリーとした非磁性鋼が、生体にやさしい材料として適用さ

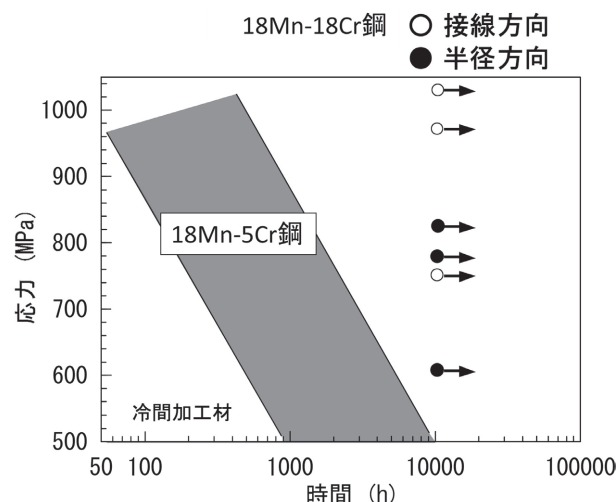


図2 リテーニングリング用鋼のSCC特性<sup>15)</sup>

れている。代表的な鋼種を表1に示す。Mnは一般的には耐食性を劣化させる元素として知られている。窒素を利用することでオーステナイト単相が得られるものの、通常の大気圧下での溶解では、窒素溶解度を確保し、かつオーステナイト相を安定化するため、Mnを多量に添加する必要がある。このため、大気圧溶解材では得られる耐食性に限界があり、生体材料として広く用いられているSUS316レベルの耐食性を確保することは難しい。このため加圧溶解法を用い、窒素溶解度を確保することで、Mn量を相対的に少なくし、かつMoなど耐食性に有効な元素を添加して、十分な耐食性を確保したDIN 1.4452などの加圧溶解材が開発されてきた。これらの鋼種は、人工股関節などの生体埋込み部品や装飾品などに用いられている。

## 4 窒素を利用したCr系マルテンサイト鋼

マルテンサイト相を主相とする鋼種では、マルテンサイト変態量を確保するため、Cr、Mnなどの窒素固溶度の増加に有効な元素を含め、使用できる合金元素量が限定されることから、利用できる窒素量も少ない。そのような制約の中でも窒素添加による耐食性の向上効果を活かした特徴ある製品が実用化されている。ここではその代表例として、軸受類や工具・刃物について述べる。

一般に、耐食性が求められる軸受には焼入焼戻し処理により60HRCの硬さが確保できるSUS440C (Fe-16Cr-1C; mass%) が用いられている。SUS440Cは比較的腐食環境が厳しくない湿潤雰囲気中などでは良好な耐食性を示すものの、塩素イオンが存在する環境下では耐食性が十分ではない。このSUS440Cの耐食性を向上させた鋼種として13mass%Cr-0.45mass%Cをベースとした窒素含有鋼が実用化されている<sup>21)</sup>。この鋼種はSUS440CベースにC、Cr量を低減し、Nを0.14mass%程度添加することで、SUS440Cと同等の硬さ、SUS440C軸受の5倍以上の長寿命、ならびにSUS440C対比優れた耐食性を確保している。また、C量とN量のバランスをとることで、SUS440Cのような高炭素鋼で存在する巨大な共晶炭化物の生成が抑制されることから、軸受として使用す

る際の静粛性の向上効果も得られる。

また、この鋼種より更に高い耐食性、耐熱性を有する軸受用鋼として加圧溶解法による製造を前提としたX30CrMoN 15 1ないしは、Cronidur30やSV30<sup>22)</sup> という名称で呼ばれているFe-15.5%Cr-1%Mo-0.3%C (mass%) をベースに0.35mass%のNを添加した鋼種がある。本鋼種は、1990年頃、独Ruhr-UniversityのBernsによって、その原形が開発され<sup>23)</sup>、加圧溶解炉を保有していたVSG社や軸受メーカーであるFAG社が軸受用途への展開を積極的に推進した。

本鋼種は、0.6~0.8mass%のC+N量を添加し、60HRC程度の硬さを確保すると共に、15.5mass%Cr、1mass%Moに加え、0.35mass%のNを含有することで、図3に示すようにSUJ2やM50対比で優れた軸受寿命を有する<sup>24)</sup> と共に、非常に優れた耐食性<sup>25)</sup> も兼備する。これ以外にも巨大な共晶炭化物の生成が抑制され、軸受として使用する際の静粛性が向上すること、そしてSUS440Cと比べ良好な靱性を有することが特長として挙げられる<sup>26)</sup>。

X30CrMoN 15 1製の軸受で最初に実用化が検討されたのは、航空機のタービンに使われるローラーベアリングで、1990年代には、ボーイング社の航空機B777のタービンベアリングやフラップ部分にあるギアシャフト用ボールスクリュウに採用された。また、高い靱性や巨大な炭化物が無い

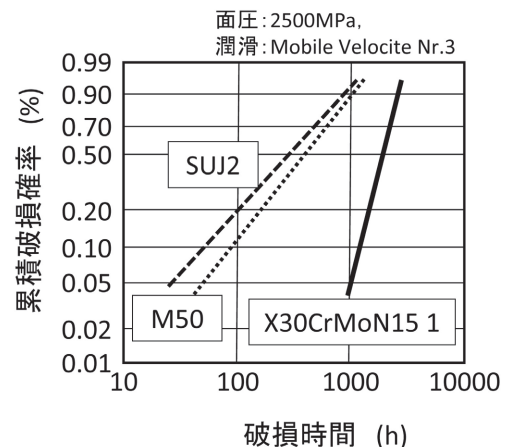


図3 X30CrMoN15 1の回転疲労特性<sup>24)</sup>

表1 代表的な生体用Niフリーステンレス鋼の化学成分(mass%)

| 溶解方法 | 鋼種         | C     | Mn   | Cr   | N    | Mo  | その他   |
|------|------------|-------|------|------|------|-----|-------|
| 大気圧  | UNS S29108 | <0.08 | 23   | 21   | 0.9  | 0.7 |       |
| 加圧   | DIN 1.4452 | <0.15 | 14   | 18   | 0.9  | 3   |       |
|      | P2000      | 0.08  | 13.0 | 16.0 | 0.90 | 3.0 | 1.0Si |

こと、耐孔食性に優れることから、潤滑が十分ではない、金属同士が接触するような環境下において優れた性能を示し、この特性を利用してスペースシャトルの燃料ポンプの軸受としても採用された<sup>27)</sup>。また、最近では水冷型ターボドリルのラムや化学、自動車、建設工業で使われるねじや締結部材などに利用されている<sup>28)</sup>。

工具・刃物についても高窒素鋼の適用が検討されてきた。1980年代にブルガリアのRashevのグループは、独自の差圧型加圧炉を用い、窒素を含有する高速度鋼を開発した<sup>29)</sup>。化学成分を表2に示すが、窒素溶解度の向上に有効なCrやMn量が比較的少ない状態で、0.2mass%程度の高い窒素を添加している。この鋼種は、HRCスケールで5ポイントまでの二次硬化挙動を示し、窒素が添加されていない鋼種に比べ耐熱温度が5～10℃高く、耐摩耗性も30～50%改善することから、ナイフ、ドリル、歯切り盤、粉碎機、ブローチ刃などへ適用が進められた。

また、Steinらは、軸受用途で実績のあるCronidur30についてナイフや包丁への適用を検討し、耐食性が良好であったことはもとより、切れ味評価 (DIN EN ISO 8442-5) でも比較として用いたX46Cr13やX45CrMoV15対比で約30%良好であるという結果を得ている。TCC (Total Cut Card, DIN EN ISO 8442-5) の値でも、Cronidur30は比較鋼を凌駕する結果を示した<sup>30)</sup>。

一方で、多くの部品への実用化が進んだ軸受に比べ、工具・刃物への適用はあまり多くない。その原因となっているのが、特殊なプロセスにより製造されることによる高い材料コスト、汎用性の低さや機械加工性が劣ることに加え、工具鋼として必須である溶接補修が非常に難しいことが挙げられる<sup>31)</sup>。工具などへの展開に際しては、これらの点を克服する必要がある。

その他、マルテンサイト系の高窒素鋼では、航空機用のタービンディスクやブレードについても検討が進められ、Cronidur20 (Fe-15Cr-1.5Mo-0.2C-0.4N-V,Nb ; mass %) という鋼種が米国での部品評価まで進められたという実績もある<sup>27)</sup>。

## 5 窒素添加鋼の今後の展開

現在、世界規模でのCO<sub>2</sub>排出削減をはじめとする環境規制、新興国の経済成長に伴う、Niなどの稀少金属や、石油、ガスといった化石燃料の高騰、安心・安全な社会構築という面からの有害物質の使用規制など、様々な環境の変化に面している。

窒素を利用した鋼種についても、この環境変化に伴う新しいニーズに対応した形で新しい用途展開が進むと考えられる。

Niなどの稀少合金元素の高騰は、省Ni鋼である窒素を含有するMn-Cr鋼の適用拡大の推進力となるはずである。一方でMn量が多い鋼種は、一般的に溶製から製品加工のいずれの段階でもSUS304などの汎用Ni-Cr系ステンレス鋼と比較すると製造性が劣るといわれており、どれだけ汎用Ni-Cr系ステンレス鋼に製造性を近づけることができるかが適用拡大の一つの大きな要素となる。また、SUS304のように一般的に広く認識されている鋼種と異なり、実績が少ないことや、例えば建築構造物のステンレス鋼の規格にはMn-Cr鋼が登録されていないなど、標準化の面からも対応することが望まれる。

生体用途は、窒素の特長を大きく生かすことができる分野である。Niフリーの高窒素鋼は、生体適合性が良好であり、また加工硬化も大きいことから、特に耐摩耗性が求められる部位に最適な素材であり、既存のCo基合金を代替する最も有望な鋼種である<sup>32)</sup>。

窒素は、強度や耐食性などを高め、生体に優しい、無尽蔵な資源量を有する優れた鉄鋼添加元素である。材料コストの低減、接合方法を含む加工技術の確立など、いくつかの克服しなければならない課題はあるものの、窒素の持つ優れた特徴を生かし、今後とも窒素含有鋼の利用範囲は限りなく広がっていくものと確信する。

表2 窒素含有高速度鋼の化学成分 (mass%)

| 鋼種       | C             | Si          | Cr          | Mo          | W           | V           | N             |
|----------|---------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|---------------|
| S6-5-2N2 | 0.82<br>/0.90 | -<br>/0.5   | 3.8<br>/4.5 | 5.0<br>/5.5 | 5.5<br>/6.5 | 1.4<br>/1.7 | 0.16<br>/0.22 |
| S5-5-2N2 | 0.82<br>/0.92 | 0.7<br>/1.0 | 4.5<br>/5.5 | 3.0<br>/4.9 | 4.3<br>/5.3 | 1.3<br>/1.9 | 0.12<br>/0.30 |
| S2-6-2N2 | 0.85<br>/1.00 | -<br>/0.5   | 3.8<br>/4.2 | 6.0<br>/7.0 | 1.5<br>/2.5 | 1.3<br>/1.8 | 0.15<br>/0.30 |

Mn<0.6, S≤0.03, P≤0.03, Al≤0.02, Ca≤0.05

## 参考文献

- 1) Alloy Digest, (1999) , SS-757.
- 2) R.N.Stauffer : Manuf. Eng., 85 (1980) , 58.
- 3) T.Evans : Chemical Processing, 47 (1984) , 79.
- 4) 非磁性鋼における最近の進歩, 日本鉄鋼協会, (1990) , 22.
- 5) B.Wallen, A.Bergquist and J.Nordstorm : NACE corrosion, 48 (1994) , 410.
- 6) 古賀猛, 清水哲也, 野田俊治 : 電気製鋼, 73 (2002) , 127.
- 7) 岡本正三, 田中良平, 佐藤昭 : 鉄と鋼, 45 (1959) , 1351.
- 8) 岡本正三, 田中良平, 伊藤六郎, 内藤武志 : 鉄と鋼, 47 (1961) , 563.
- 9) 岡本正三, 田中良平, 藤本六郎, 内藤武志 : 鉄と鋼, 48 (1962) , 123.
- 10) V.F.Zackay, E.R.Morgan and J.C.Shyne : J.of Metals, (1956) , 216.
- 11) V.F.Zackay, J.F.Carlson and P.L.Jackson : Trans. of the ASM, 48 (1956) , 509.
- 12) G.Stein, J.Menzel and H.Dorr : Int. Conf. On High Nitrogen Steels, HNS88, (1988) , 32.
- 13) N.Andreev and T.Rashev : Material Science Forum Vols., 318-320 (2003) , 281.
- 14) M.O.Speidel : Corrosion, 32 (1976) , 187.
- 15) 池田保美, 岩田功, 波多野隆司, 石坂淳二 : 日本製鋼所技報, 46 (1992) , 67.
- 16) G.Stein, I.Hucklenbroich and M.Wagner : Material Science Forum Vols., 318-320 (1999) , 167.
- 17) G.Stein and V.Diehl : Steel Grips, 2 (2004) , 421.
- 18) 山縣英朝生, 串田八郎, 池田俊二, 青木昭雄 : 日本時計学会誌, 144 (1993) , 1.
- 19) 小林道雄 : 表面技術, 45 (1994) , 57.
- 20) V.G.Gavriljuk and H.Berns : High Nitrogen Steels, Springer-Verlag, (1999) , 275.
- 21) 田中進, 伊藤裕之, 大堀學 : NSK Technical J., 674 (2002) , 7.
- 22) A.Kopf : Technical Paper. Society of Manufacturing Engineers, (2004) , TP04PUB88.
- 23) H.Berns, J.Lueg and W.Trojahn : H.-W.Zoch High Nitrogen Steels HNS90, (1990) , 425.
- 24) W.Trojahn, E.Streit, H.A.Chin and D.Ehlert : ASTM, Bearing Steels, (1998) , 447.
- 25) I.Hucklenbroich and G.Stein : Proc. of the 5th Int. Charles Parsons Turbine Conf., (2000) , 822.
- 26) W.Trojahn : Papers. American Society of Mechanical Engineers, (1992) , 92-GT-338.
- 27) G.Stein, W.Kirschner and J.Lueg : ASTM Special Technical Publication : Steel Forgings, 2 (1997) , 104.
- 28) G.Stein and I.Hucklenbroich : HNS 2003 High Nitrogen Steels, (2003) , 21.
- 29) T.Rashev, C.Andreev, M.Manchev and L.Nenova : HNS 2003 High Nitrogen Steels, (2003) , 241.
- 30) G.C.Stehr and S.Zind : Z. Werkst. Warmeh. Fertigung, 59 (1994) , 335.
- 31) C.Ernst and K.Rasche : Proc. of the Int. European Conf. on Tooling Materials, (1992) , 481.
- 32) R.Buscher and A.Fischer : Steel Grips, 2 (2004) , 481.

(2010年10月28日受付)