

機関番号：82108

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2008～2010

課題番号：20613014

研究課題名(和文) ニッケル省資源型高窒素ステンレス鋼の組織制御に関する研究

研究課題名(英文) A study on the structure control of Ni-saving high nitrogen stainless steel

研究代表者

片田 康行 (KATADA YASUYUKI)

独立行政法人物質・材料研究機構・燃料電池材料センター・NIMS 特別研究員

研究者番号：30127211

研究成果の概要(和文)：当機構で開発された高窒素ステンレス鋼(HNS)は、高強度、高耐食、非磁性の特長を有する優れた耐食材料であるが、課題は加工性の確保である。本研究では、微細窒化物分散のための最適な材料設計を行うとともに、再結晶法による結晶粒微細化手法を用いた組織制御により加工性向上を検討した。その結果、HNSバルク材で、結晶粒径が $5\mu\text{m}$ まで微細化し、38%以上の伸びの確保に成功した。さらに0.1mm板厚のHNS鋼板の試作にも成功した。

研究成果の概要(英文)：Although high nitrogen stainless steel newly developed by NIMS is a promising material with high strength, highly corrosion resistance and non-magnetic properties, a weak-point of HNS is the lack of formability. In this study most suitable material design followed by structure control by grain size refinement method were carried out in order to improve the formability of HNS. As a result, grain size refinement of HNS was successfully conducted down to 5 micron meter in diameter, and more than 38% in total elongation was achieved. In addition HNS thin plate less than 0.1 mm in thickness was also successfully formed.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	1,500,000	450,000	1,950,000
2009年度	1,300,000	390,000	1,690,000
2010年度	700,000	210,000	910,000
年度			
年度			
総計	3,500,000	1,050,000	4,550,000

研究分野：耐食材料、ステンレス鋼、材料設計、組織制御

科研費の分科・細目：元素戦略

キーワード：高窒素ステンレス鋼、ニッケルフリー、組織制御、結晶粒微細化

## 1. 研究開始当初の背景

窒素(N)を鋼中に原子の形で固溶させることにより耐食性や強度を向上させる研究が国内外で活発に行われている<sup>1)</sup>。この研究の特長のひとつに、Nによるニッケル(Ni)元素の省資源化がある。図1は、23Cr-2Mo系鋼におけるNiとNの関係を示した状態図

である。図より、NiとNの組み合わせによりオーステナイト( $\gamma$ )単相になる領域が認められるが、その領域内でNの含有量を増加させていくと、例えばNを1質量%含有するとNiは4質量%程度でも $\gamma$ 単相となり、さらにNをさらに増加させていくと、Niをまったく含有しなくても $\gamma$ 単相となる成分系

表 1 供試材の化学成分 (質量%)

Alloy	C	Cr	Mo	Ni	N	Si	Mn	P	S
Ni-フリー HNS	0.027	22.80	1.08	0.004	1.00	0.12	0.08	<0.003	0.0003
低 NiHNS	0.020	23.01	1.10	4.05	0.88	0.11	0.06	0.004	0.0003

が存在する。これがニッケルフリー高窒素オーステナイト系ステンレス鋼である。これらの素材は、高強度・高耐食性で非磁性であるため、例えば、燃料電池用セパレータの候補材として、あるいはニッケルフリーHNSは抗ニッケルアレルギー対策材として生体医学分野等への適用が期待されている。

### 2. 研究の目的

NIMSで開発されたHNS<sup>2-3)</sup>は、高強度、高耐食性、非磁性の特長を有する耐食材料であるが、実用に当たっては解決すべき課題もある。HNSは、窒素(N)元素をFe-Cr系鋼中に固溶させることにより得られるが、固溶強化や、顕著な加工硬化のため、通常のオーステナイト系ステンレス鋼と比べて加工性に課題がある。本研究では、HNSの実用化展開に不可欠な加工性の向上を図るため、組織制御技術を援用した加工熱処理条件の最適化を目指すものである。

### 3. 研究の方法

鉄鋼材料の加工性を向上させる組織制御技術としては、結晶粒微細化手法が最も有効である。図2に、結晶粒微細化による組織制御の概念図を示す。図より、結晶粒微細化により、引張強度が上昇するため、一見、加工性向上を阻害するよう見えるが、全体としてみると、素材の一樣伸びが大きく増加し、素材の靱性は飛躍的に改良されることになる。その結果、引抜加工や薄板加工、プレス

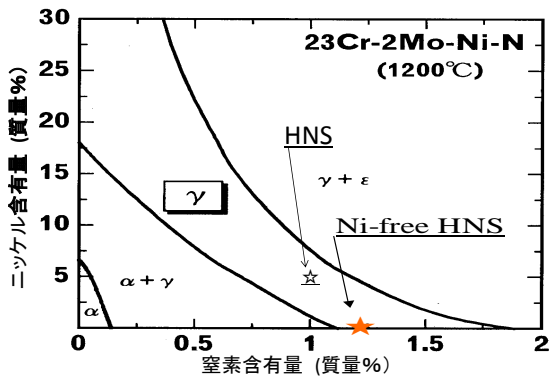


図 1 HNS の状態図

加工等の高ひずみ加工が可能となる。結晶粒微細化技術としては、「相変態法」

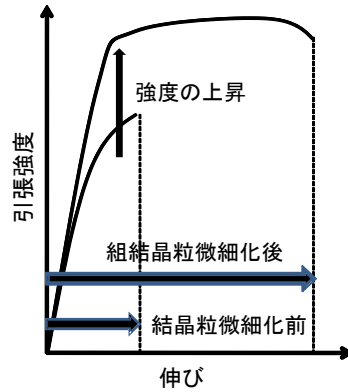


図 2 結晶粒微細化による組織制御の概念図

や「再結晶法」などいくつか提案されている<sup>4)</sup>。HNSの場合、最終的に1200°C付近で溶体化処理を行うため、折角微細化した結晶粒が粒成長を起こし、若干、粗大化することになる。本研究では、両方の手法をそれぞれ検討したが、結果的には、再結晶法の方が、相変態法に比べてより微細粒化が可能ことから、主に冷間加工、時効熱処理を組み合わせた動的再結晶法により結晶粒微細化を行った。

供試材の化学成分を表1に示した。また加工・熱処理の加工条件最適化のための実験条件として、冷間圧延(0/20/50/80%)→熱処理900°C/5分と溶体化熱処理1150~1200°C/5分とした。

### 4. 研究成果

実験結果を図3に示す。上段がSEM像、下段がEBSD像である。加工条件として、左が、冷間圧延なし→900°C熱時効処理→溶体化処理、中央が、冷間圧延20%→溶体化処理、右側が、冷間圧延50%→900°C熱時効処理→溶体化処理である。これらの結果より、冷間圧延の程度に関わらず、熱処理を2工程(900°Cと1150°C)施したものが結晶粒径10μm程度まで微細になっている様子が確認された。また冷間圧延80%を施すと、900°C時効未実施でも再溶体化すると、最小で5μm程度の微細粒化が可能となった。

	冷間圧延0%+900°C 5分間+1200°C5分間	冷間圧延20% 1150°C5分間	冷間圧延50%+900°C 5分間+1150°C5分間
SEM像			
EBSID像			

図3 HNSの冷間加工と中間熱処理および溶体化後のSEM・ENSD観察例

表1は、各加工条件下で測定されたオーステナイト( $\gamma$ )相の体積率、結晶粒径の測定結果をまとめたものである。加工前の受け入れ材の結晶粒径は、 $50\mu\text{m}$ 程度であるが、加工熱処理後は、 $\gamma$ 相の体積率がほぼ99%以上の金属組織で、通常、 $10\mu\text{m}$ 程度の微細化となっていることがわかる。

これらの素材に対して引張試験を行った結果、引張強度1200MPa以上、0.2%耐力：800MPa以上、伸び： $<38\%$ 、絞り： $<45\%$ のように、かなり良好な機械的性質を有していることがわかった。

図4は、得られた加工・熱処理結果について、引張強さ-伸びの関係をプロットしたものである。図より、引張強さと伸びが高いほど図中右上にシフトしながらプロットされることから、SUS316Lよりも高窒素鋼の方が

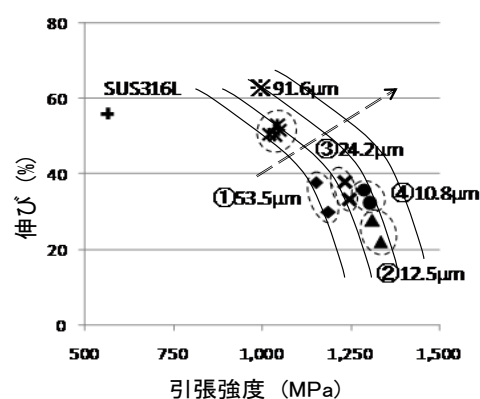


図4 結晶粒微細化後の伸びと引張強度の関係

表1 再結晶法によるHNSの結晶粒微細化結果

溶体化処理			冷間圧延		900°C/ 5分間	1150°C/5分間	
温度	体積率 $\gamma$ (%)	結晶粒径 ( $\mu\text{m}$ )	圧下率 (%)	体積率 $\gamma$ (%)	体積率 $\gamma$ (%)	体積率 $\gamma$ (%)	結晶粒径 ( $\mu\text{m}$ )
1150°C	99.9	①53.5	0	—	—	99.4	66.2
					0.6	98.5	②10.0
			20	96.4	—	98.4	③29.9
					1.6	98.5	10.2
			50	92.3	—	99.2	12.5
					2.3	98.8	④9.7
			80	(41.1)	—	99.1	12.8
					4.7	99.1	11.7

良好な靱性値を有していることが類推される。本結果を参考に、図5のように、HNSの薄板冷間圧延加工の試作を行った結果、0.1mmの板厚を有する薄板材の試作に成功した。

#### 5. まとめ

NIMSで開発された高窒素ステンレス鋼(HNS)は、高強度、高耐食性、非磁性の優れた特徴を有するが、加工性に乏しいという課題がある。これを改善するために、加工・熱処理を用いた組織制御を駆使することにより、結晶粒微細化を図ることによって加工性の向上が可能であることを示した。HNSの実用化に向けては、燃料電池用セパレータのための薄板加工や、冠動脈用ステントのためのシームレス細管への加工などかなり高ひずみ加工を要求される場合も少なくない。今後、温間大ひずみ加工法等によるさらなる結晶粒微細化への挑戦が望まれる。

#### 参考文献

- 1) 第190回西山記念技術講座資料、2006、日本鉄鋼協会。
- 2) 片田康行、加圧式ESR法による高濃度窒素鋼の製造(1)、日本鉄鋼協会会報「ふえらむ」、7、11、2002、pp.12-13。
- 3) 片田康行、高窒素ステンレス鋼の研究開発の現状と展開、日本金属学会誌「まてりあ」、45、6、2006、pp.444-450。
- 4) 鳥塚史郎、フェライト域高Z-大ひずみ加工による超微細結晶粒棒鋼、鋼板作製、日本鉄鋼協会会報「ふえらむ」、10、3、2005、pp.188-195。



図5 板厚：0.1mmのHNS薄板加工試作材（幅：120mm）

#### 6. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計8件)

- ① Y. Miyano, H. Fujii, Yufeng Sun, Y. Katada, S. Kuroda and O. Kamiya, Mechanical properties of friction stir butt welds of high nitrogen-containing austenitic stainless steel, 査読有、Materials Science and Engineering A, 528, 6, 2011, pp.2917-2921.
- ② N. Maruyama, M. Sanbe, Y. Katada, K. Kanazawa, Fatigue Property of Nickel-Free Nitrogen Austenitic Stainless Steels in Simulated Body Fluid, 査読有、Materials Transaction, 50, 11, 2009, pp.2615-2622.
- ③ M. Ojima, Y. Adachi, Y. Tomota, Y. Katada, Y. Kanek, K. Kuroda, H. Saka, Weak beam TEM study on stacking fault energy of high nitrogen steels, 査読有、Steel Research International, 80, 7, 2009, pp. 477-481.
- ④ 小島真由美、足立吉隆、友田陽、池田圭太、片田康行、1mass%窒素添加オーステナイト鋼の低温脆性破面の3次元結晶学的検討、査読有、日本金属学会誌、73, 4, 2009, pp.283-289.
- ⑤ 丸山典夫、三部真智、片田康行、金澤健二、Niフリー高窒素オーステナイトステンレス鋼の擬似体液中疲労特性、査読有、日本金属学会誌、73, 1, 2009, pp.7-14.
- ⑥ M. Kumagai, S-T Myung, S. Kuwata, R. Asaishi, Y. Katada, H. Yashiro, Application of Ni-free high nitrogen stainless steel for bipolar plates of proton exchange membrane fuel cell, 査読有、Electrochimica Acta, 54, 3, 2009, pp.1127-1133.
- ⑦ M. Ojima Y. Adachi, Y. Tomota, K. Ikeda, T. Kamiyama, Y. Katada, Work hardening mechanism in high nitrogen austenitic steel studied by in situ neutron diffraction and in situ electron backscattering diffraction, 査読有、Materials Science and Engineering A, 527, 1-2, 2009, pp.16-24.
- ⑧ M. Kumagai, S-T. Myung, R. Asaishi, Y. Katada, H. Yashiro, High nitrogen stainless steel as bipolar plates for proton exchange membrane fuel cell, 査読有、Journal of Power Sources, 185, 2, 2008, pp.815-821.

[学会発表] (計 13 件)

- ① 佐々木誠他、細胞増殖因子とニッケルフリー高窒素ステンレスからなる界面ハイブリッド材料によるダウンレギュレーション制御、第 49 回日本接着学会年次大会、2011/06/17-18、豊田市。
- ② 佐々木誠他、血管内皮細胞増殖因子とニッケルフリー高窒素ステンレスからなる界面ハイブリッド材料、繊維学会年次大会、2011/06/08-10、京都市。
- ③ M. Sasaki et al., Immobilization of biosignal molecules on a novel metal surface, International Conference on Biomaterials Science, 2011/03/15-18, Tsukuba.
- ④ 佐々木誠他、細胞増殖因子とニッケルフリー高窒素ステンレスからなる界面ハイブリッド材料、つくば医工連携フォーラム、2011/01/26、つくば市。
- ⑤ 井上元基他、クエン酸系架橋剤を用いたステンレス-ゼラチンマトリックス間の化学結合形成、つくば医工連携フォーラム、2011/01/26、つくば市。
- ⑥ 佐々木誠他、ニッケルフリー高窒素ステンレス表面への細胞増殖因子の固定化、第 32 回日本バイオマテリアル学会、2010/11/29-30、広島市。
- ⑦ 丸山典夫他、Ni フリー高窒素ステンレス鋼の PBS(-) 中フレットング疲労特性、日本金属学会秋期大会、2010/09/25-27、つくば市。
- ⑧ T. TAGUCHI et al., Unusual HUVEC Adhesion and Anti-thrombogenic Behavior of Citric Acid-crosslinked Alkali-treated Gelatin, 23rd European Conference on Biomaterials ESB2010, 2010/09/11-15, Tampere, Finland.
- ⑨ T. Taguchi, Development of Biodegradable Matrices with Anti-thrombogenic and HUVEC adhesive Properties for Drug-Eluting Stent, 22rd European Conference on Biomaterials ESB2009, 2010/09/7-11, Lausanne, Swiss.
- ⑩ 片田康行他、ニッケル省資源型高窒素ステンレス鋼の開発の現状と将来展望、第 159 回日本鉄鋼協会春季講演大会、2010/03/28-30、つくば市。
- ⑪ 丸山典夫他、Ni フリー高窒素ステンレス鋼の擬似体液中フレットング疲労特性、第 159 回日本鉄鋼協会春季講演大会、2010/03/28-30、つくば市。
- ⑫ M. Ojima, et al., The Study of Deformation Behavior in High Nitrogen Steel Using Hierarchal Analysis, MECA SENS V, Nov. 10-12, 2009, Mito.

- ⑬ M. Ojima et al., Work hardening mechanism in high nitrogen austenitic steel studied by in situ neutron diffraction and in situ electron backscattering diffraction, KIMS-NIMS Internatioal Symposium, 2009/05/21-22, Chongwon, Korea.

[その他]

ホームページ等

<http://www.nims.go.jp>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

片田 康行 (KATADA YASUYUKI)  
独立行政法人物質・材料研究機構・燃料電池材料センター・NIMS 特別研究員  
研究者番号：30127211

### (2) 研究分担者

なし

### (3) 連携研究者

足立 吉隆 (ADACHI YOSHITAKA)  
独立行政法人物質・材料研究機構・材料信頼性萌芽ラボ・主幹研究員  
研究者番号：90370311

田口 哲志 (TAGUCHI TETSUSHI)  
独立行政法人物質・材料研究機構・生体材料センター、主幹研究員  
研究者番号：70354264

井上 元基 (INOUE MOTOKI)  
独立行政法人物質・材料研究機構・生体材料センター・研究業務員

佐々木 誠 (SASAKI MAKOTO)  
独立行政法人物質・材料研究機構・生体材料センター、NIMS ジュニア研究員