

技術資料

Technical Data

耐酸性に優れた高硬度マルテンサイト系ステンレス鋼
の開発清 尚暉^{*1}, 古庄千紘^{*1}, 小柳禎彦^{*2}Development of Martensitic Stainless Steel with High Hardness and
High Acid Corrosion Resistance

Naoki SEI, Chihiro FURUSHO and Yoshihiko KOYANAGI

Synopsis

Though SUS630 (17-4PH), precipitation hardening stainless steel, is used for components requiring high strength and acid corrosion resistance, it has inferior strength and abrasion resistance compared to high carbon martensitic stainless steel, resulting in short service life of a component. Therefore, a high hardness (500 HV class) martensitic stainless steel with acid corrosion resistance comparable with SUS630 has been developed by optimizing alloying elements. In this study, various properties of the developed steel were evaluated in laboratory-scale tests, and it was confirmed that the developed steel has acid corrosion resistance equivalent to SUS630, and high strength close to SUS420J2. The developed steel has a good balance of strength and acid corrosion resistance, so that it is expected to be an effective material for components requiring both acid corrosion resistance and strength for a long service life.

1. 緒言

マルテンサイト系ステンレス鋼は強度と耐食性を併せ持つことから、刃物や耐食軸受、構造用材料、ボルトなどに使用されている¹⁾。しかし、マルテンサイト系ステンレス鋼はフェライト系ステンレス鋼やオーステナイト系ステンレス鋼、析出硬化系ステンレス鋼に比べて耐食性に劣る傾向があるため、酸環境などの厳しい腐食環境下ではほとんど使用されていない。高強度かつ耐酸性が必要となる部材においては析出硬化系ステンレス鋼の SUS630 が使用されることがあるが、マルテンサイト系ステンレス鋼の SUS420J2 や SUS440C と比べて強度、耐摩耗性に劣るため、軸受けなどの部材では低寿命であ

ることが課題である。

ステンレス鋼は大気中で表面にクロムと酸素、水酸基が結合した非常に緻密な不動態皮膜を形成する。不動態皮膜は、破壊されても大気中や硝酸などの酸化性溶液中において、すぐに再生される性質を持っており、不動態皮膜が安定に存在する限り良好な耐食性を示す。一方、塩酸などの非酸化性の酸溶液中では一度破壊された不動態皮膜は再生されず、水素発生とともに全面的な腐食が進行する。

一般的にステンレス鋼の耐酸性は Cu, Ni, Cr, Mo および W などの添加元素の種類と添加量に大きく依存することが知られている。これらの元素の添加により不動態皮膜の安定化、腐食電位の変化、腐食生成物による

2022年10月12日 受付

* 1 大同特殊鋼(株)技術開発研究所 (Corporate Research & Development Center, Daido Steel Co., Ltd.)

* 2 大同特殊鋼(株)技術開発研究所, 工博 (Dr. Eng., Corporate Research & Development Center, Daido Steel Co., Ltd.)

表面の保護などの効果が得られる。腐食減量と鋼材組成の関係についてはFe-Cr-Ni-Mo-Cu オーステナイト系ステンレス鋼の耐酸性について、各種濃度の硫酸溶液における耐食性がCu, Ni, Cr および Mo の一次式で整理可能であることが、松橋らにより報告されている²⁾。

マルテンサイト系ステンレス鋼においても上記の元素を添加することで耐酸性を向上させることが可能であるが、オーステナイト系ステンレス鋼とマルテンサイト系ステンレス鋼の成分系は大きく異なっている。また、マルテンサイト組織中には高密度の格子欠陥が存在すること、焼戻しの際に炭化物や窒化物が生成することなど、マルテンサイト系ステンレス鋼とオーステナイト系ステンレス鋼では異なる組織を有しており、それに起因して耐酸性への各元素の影響も異なると考えられる。したがって、マルテンサイト系ステンレス鋼に対してオーステナイト系ステンレス鋼で得られた耐食性指数をそのまま適用することについては、慎重な議論が必要であると予想される。

また、耐酸性向上のためにCu, Ni, Cr および Mo を多く添加してしまうとMs点が低下し、焼入れ後にサブゼロ処理を用いてもマルテンサイト変態を起こさないオーステナイト相(残留オーステナイト)が残存する。残留オーステナイトの割合が増加するほど強度が低下してしまうため、耐酸性と強度はトレード・オフの関係にある。

以上の技術課題を解決し、強度を大きく低下させることなく耐酸性を向上させたマルテンサイト系ステンレス鋼を開発したので、その特性を報告する。

2. 合金設計思想

Table 1 に開発鋼と比較鋼(SUS420J2, SUS630)の化学成分を示す。開発鋼は2. 1～2. 3節に述べる思想に基づいて設計した。

Table 1. Chemical composition of experimental steels (mass%).

Steel	C	Si	Mn	Cu	Ni	Cr	Mo	Nb	N
Developed steel	0.20	0.2	0.4	1.5	3.0	16.0	1.2	0.2	0.05
SUS420J2	0.32	0.2	0.3	0.1	0.2	12.6	0.2	-	0.02
SUS630	0.04	0.3	0.9	3.4	4.3	15.7	0.2	0.3	0.03

2. 1 500 HV級の硬さ

マルテンサイト系ステンレス鋼は炭素、窒素の添加量で硬さを整理することが可能である。開発鋼は硬さ

500 HV を目標としており、そのためには炭素、窒素合わせて0.2～0.3 mass% 程度の添加が必要である。開発鋼では炭素添加量を0.20 mass%, 窒素濃度を0.05 mass% にすることで、炭化物の固溶温度から決定される焼入れ温度が高温化しない設計にしておき、力学特性の低下をもたらす焼入れ時の結晶粒粗大化を抑制している。

また、炭素、窒素量だけでなく焼入れ後の残留オーステナイト量も硬さに大きな影響を与える。残留オーステナイト量はオーステナイト安定度の指標である Ni_{eq} や Md_{30} を用いることで整理可能である。 Ni_{eq} や Md_{30} を式(1), (2)に示す^{3), 4)}。開発鋼は Ni_{eq} や Md_{30} を参考に焼入れ、サブゼロ処理後の残留オーステナイト量が20%以下になるように成分を調整している。

$$Ni_{eq} = 15.9 \times (\%C) + 0.32 \times (\%Si) + 0.66 \times (\%Mn) + (\%Cu) + (\%Ni) + 0.47 \times (\%Cr) + 0.64 \times (\%Mo) + 15.9 \times (\%N) \quad (1)$$

$$Md_{30} = 551 - 462 \times (\%C + \%N) - 9.2 \times (\%Si) - 8.1 \times (\%Mn) - 13.7 \times (\%Cr) - 29 \times (\%Ni + \%Cu) - 18.5 \times (\%Mo) - 68 \times (\%Nb) - 1.42 \times (v - 8.0) \quad (2)$$

(v: ASTM規格の結晶粒度番号)

2. 2 δフェライトの低減

凝固時に生成するδフェライトが焼入れ後も残存することによって、靱性や疲労特性を低下させることは一般的によく知られている⁵⁾。強度部材への適用も考慮すると、δフェライトは低減することが望ましい。δフェライト量についてはシェフラー組織図を用いることで予測可能である。Fig. 1 に開発鋼とSUS630のシェフラー組織図上の位置付けを示す。開発鋼はCr当量とNi当量のバランスを調整することにより、SUS630対比でδフェライトの低減を図っている。

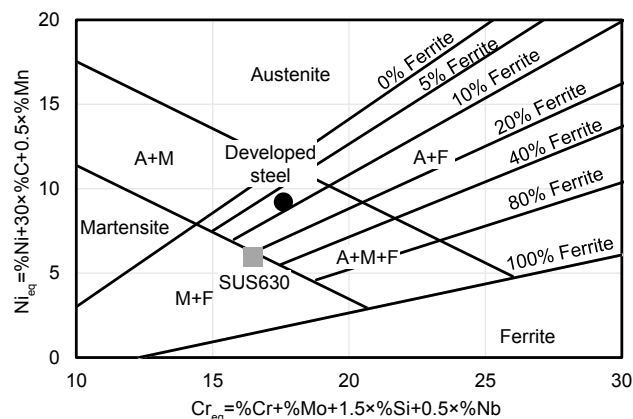


Fig. 1. Position of the developed steel and SUS630 in a Schaeffler diagram.

2. 3 SUS630に匹敵する耐酸性

マルテンサイト系ステンレス鋼における非酸化性酸に対する耐酸性への影響をCu, Ni, CrおよびMoについて調査したところ, Crが最も耐酸性向上に有効であることを確認した。ただし, Cr添加量を増加させると, 2. 1節にて述べた焼入れ温度の高温化, 残留オーステナイト量の増加, ならびに2. 2節で述べたδフェライト量の増加といった問題を引き起こしてしまうため, 16 mass%とした。そのほかCu, NiおよびMoについても耐酸性向上効果が認められるため, 1 mass%以上添加している。ただしこれらの元素についても, 残留オーステナイト量とδフェライト量を増加させないように添加量を調整している。

統合型熱力学計算ソフト Thermo-Calc ver.2019 (Database : TCFE9) による開発鋼の相分率計算結果を Fig. 2 に示す。良好な耐酸性を得るためにはマルテンサイト組織中に固溶しているCu, Ni, CrおよびMo量を低下させることが重要であり, Crが含まれているM₂₃C₆が固溶する温度以上からの焼入れが必要である。Fig. 2 からM₂₃C₆は1330 Kで固溶することが分かるため, 焼入れ温度は1373 Kに決定した。

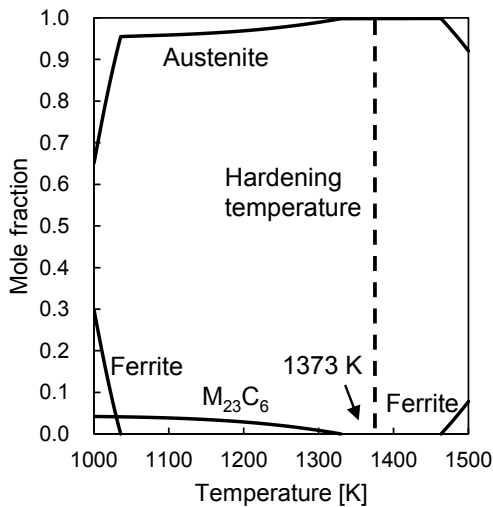


Fig. 2. Calculated mol fraction of the developed steel by Thermo-Calc software.

3. 実験方法

3. 1 供試材

開発鋼は真空誘導炉で溶解し, 直径130 mmの50 kg鋼塊を作製した。作製した鋼塊は均質化処理を施した後, 熱間鍛造にて直径20 mmの棒状に加工し, 焼なま

し処理を行った。機械的特性および耐食性評価のために実施した熱処理条件を Fig. 3 に示す。1373 Kで1.8 ks保持後油冷を行う焼入れ処理を実施し, 193 Kで3.6 ksのサブゼロ処理を行い, 453 ~ 773 Kで3.6 ksの焼戻し処理を実施した。各条件での焼戻し処理後に硬さ試験, 引張試験, シャルピー衝撃試験, および種々の酸浸漬試験を行った。いずれの熱処理条件においても, 組織観察によりδフェライト相が存在しないことを確認している。一例として, 453 Kでの焼戻し後にピレラ液(10% HCl+1% ピクリン酸+メタノール希釈)にてエッチングしたマイクロ組織を Fig. 4 に示すが, 全面マルテンサイト組織を呈しており, δフェライト相は認められない。ただし, 組織写真から判別しにくいものの残留オーステナイトは存在し, X線回折(XRD)により測定した残留オーステナイト量は14 vol%であった。

SUS420J2 およびSUS630は市販材を用いた。SUS420J2は1323 Kで1.8 ks保持後に油冷を行う焼入れ処理の後, 473 Kで3.6 ksの焼戻し処理を実施した。SUS630はH900処理, すなわち1313 Kで1.8 ks保持後に油冷を行う固溶化熱処理の後, 748 Kで14.4 ksの時効処理を実施した。

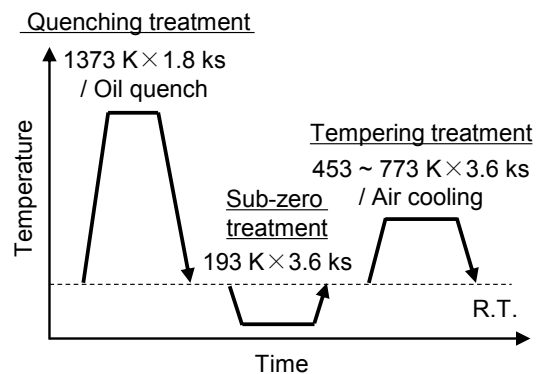


Fig. 3. Schematic diagram of heat treatment condition.

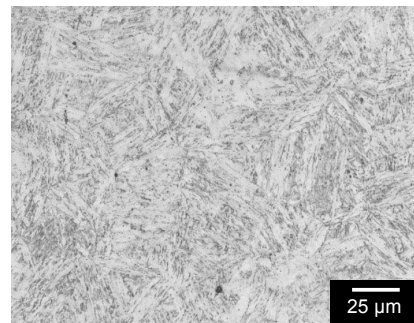


Fig. 4. Microstructure of the developed steel after tempering treatment at 453 K.

3. 2 試験方法

ビッカース硬さ試験は JIS Z 2244 に準拠して実施し、圧痕の荷重は 500 g とした。引張試験は JIS Z 2241 に準拠して実施し、試験部直径を 6 mm、標点間距離 30 mm の試験片を用い、室温にて評価した。シャルピー衝撃試験は JIS Z 2242 に準拠し、切り欠き部が 2 mm U ノッチの標準試験片を用いて室温にて評価した。

酸浸漬試験において試験用液は 1% HCl 溶液および 5% H₂SO₄ の溶液 400 mL を用意し、試験片は直径 10 mm、高さ 20 mm で全面 #400 乾式研磨した円柱状試験片を用いた。試験用液を入れたビーカーを 303 K に保持した恒温槽内に保定し、試験片を 3.6 ks 間浸漬した後に表面の腐食生成物を除去しながら水洗し、乾燥、秤量後、腐食速度を算出した。

4. 開発鋼の諸特性

4. 1 機械的特性

Fig. 5 に開発鋼の硬さの焼戻し温度依存性を示す。開発鋼は 573 K までは焼戻し温度の上昇に伴い硬さが低下していたが、573 K から 773 K までは二次硬化を生じて硬さが増加した。これは焼戻しによる炭化物・窒化物析出影響と考えられ、特に窒素添加されたマルテンサイト系ステンレス鋼に認められる特徴である⁶⁾。453 K 焼戻し後の開発鋼は SUS420J2 と比べて 60 HV 程度低いものの、SUS630 と比べて 80 HV 程度硬さが高かった。

Fig. 6 に開発鋼の引張試験結果を示す。573 K までは焼戻し温度の上昇に伴い 0.2% 耐力および、引張強さは減少したが、絞りには増加した。一方、573 K から 773 K までは 0.2% 耐力および、引張強さは増加し、絞りが増加した。伸びは焼戻し温度の上昇に伴い、緩やかであるものの低下した。

Fig. 7 に開発鋼のシャルピー衝撃試験結果を示す。硬さが最も低下する 573 K 焼戻しで衝撃値が最も高くなり、それ以降は焼戻し温度が高くなるほど衝撃値が低下した。

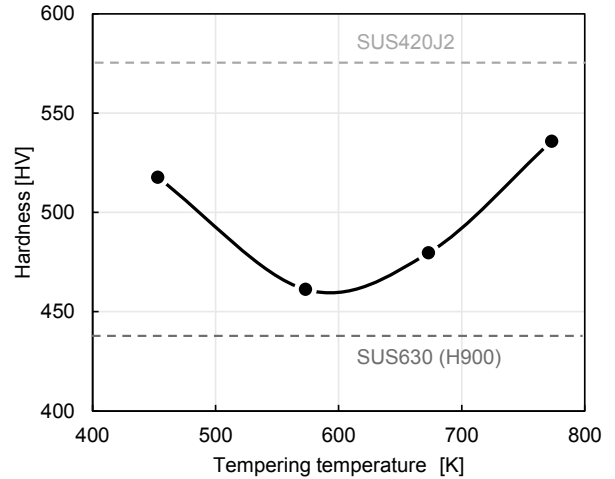


Fig. 5. Influence of tempering temperature on Vickers hardness of the developed steel.

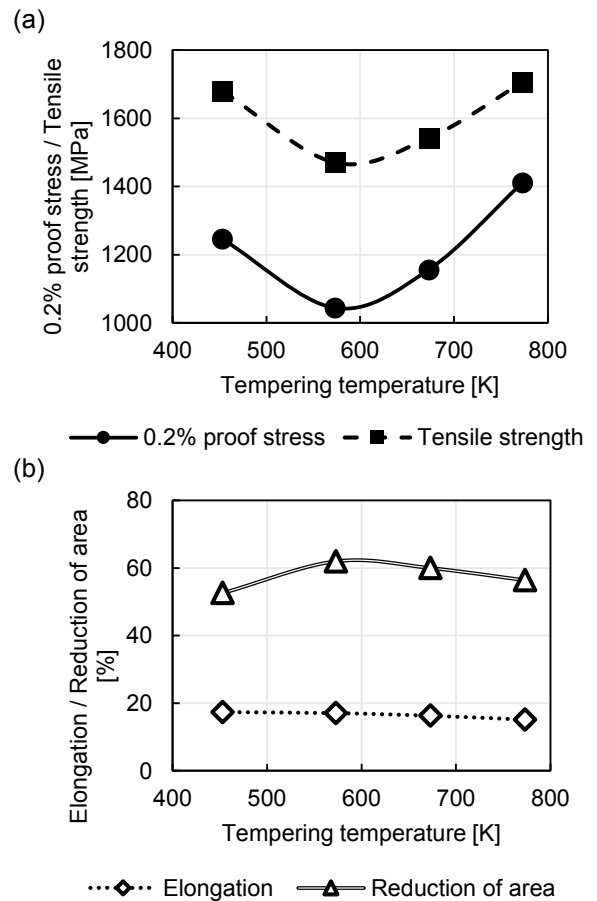


Fig. 6. Influence of tempering temperature on results of tensile test of the developed steel. (a) 0.2% proof stress and tensile strength. (b) Elongation and reduction of area.

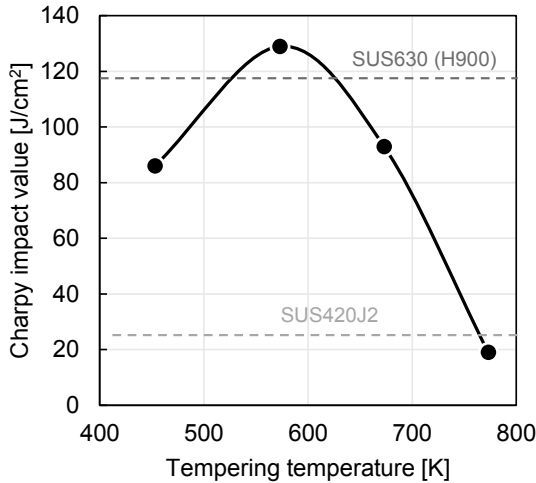


Fig. 7. Influence of tempering temperature on results of Charpy impact value (2 mm U notch) of the developed steel.

4. 2 耐腐食特性

Fig. 8 および Fig. 9 にそれぞれ 1% HCl 溶液および 5% H₂SO₄ 溶液による酸浸漬試験の結果を示す。1% HCl 溶液、5% H₂SO₄ 溶液に対して開発鋼はほとんど腐食されず、その腐食度は SUS630 と同程度であった。SUS420J2 と比較すると開発鋼の腐食度は 1/50 以下であり、一般的なマルテンサイト系ステンレス鋼と比較して開発鋼は耐酸性に優れているといえる。マルテンサイト系ステンレス鋼は焼戻し温度の上昇に伴い、Cr の炭化物・窒化物析出量が増加し、固溶 Cr 量が減少することで耐食性が低下する。開発鋼においても焼戻し温度の上昇に伴い、1% HCl 溶液に対してわずかに耐食性が低下していることが確認できるものの、その影響は小さく、いずれの焼戻し温度においても良好な耐酸性を有していた。

453 K 焼戻しした開発鋼、SUS420J2、SUS630 の 1% HCl 溶液および 5% H₂SO₄ 溶液による酸浸漬試験の結果を Table 2 にまとめた。Table 2 は腐食度のオーダーに対して A ~ D のランク付けを行っており、この表からも開発鋼の耐酸性が SUS630 と同程度であり、非常に優れていることが分かる。

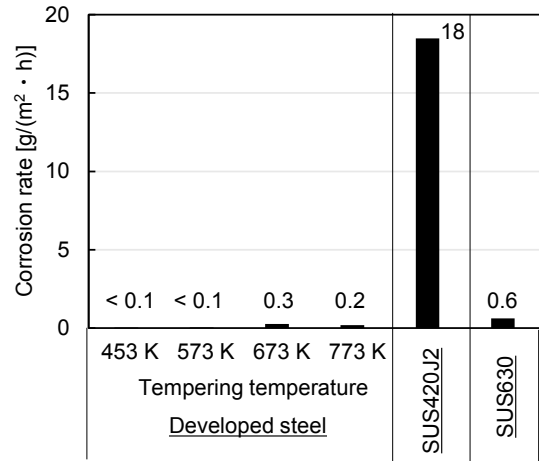


Fig. 8. Corrosion rate of hydrochloric acid immersion test (RT, 1% 3.6 ks) of the developed steel, SUS420J2 and SUS630.

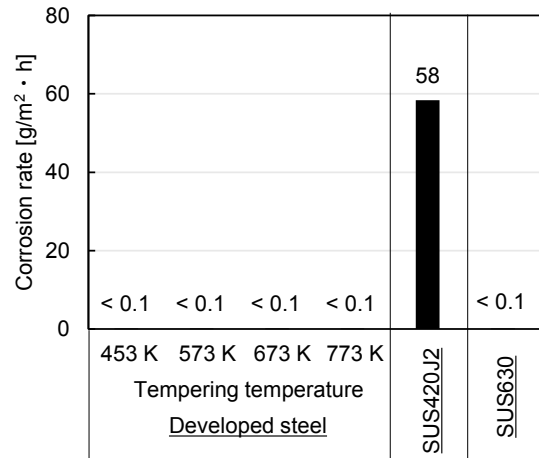


Fig. 9. Corrosion rate of sulfuric acid immersion test (RT, 5% 3.6 ks) of the developed steel, SUS420J2 and SUS630.

Table 2. Comparison of acid corrosion resistance to 1% hydrochloric acid and 5% sulfuric acid between experimental steels.

Corrosive Solution	Steel		
	Developed steel	SUS420J2	SUS630
1% Hydrochloric acid	A	D	B
5% Sulfuric acid	A	D	A

A : <math>< 0.1 \text{ g/m}^2 \cdot \text{h}</math> B : $0.1 \sim 1.0 \text{ g/m}^2 \cdot \text{h}$
 C : $1.0 \sim 10 \text{ g/m}^2 \cdot \text{h}$ D : $> 10 \text{ g/m}^2 \cdot \text{h}$

5. 結 言

開発鋼の硬さと耐酸性の位置づけイメージを Fig. 10 に示す。開発鋼は SUS420J2 といった既存のマルテンサイト系ステンレス鋼に比べて非常に優れた耐酸性を有している。また析出硬化型ステンレス鋼である SUS630 と比べて同等の耐酸性を有しながら、優れた硬度を有している材料である。そのため、これまで強度ないしは耐酸性不足により短寿命であることが課題であった部材に対して、開発鋼は有効な材質として適用されることが期待される。

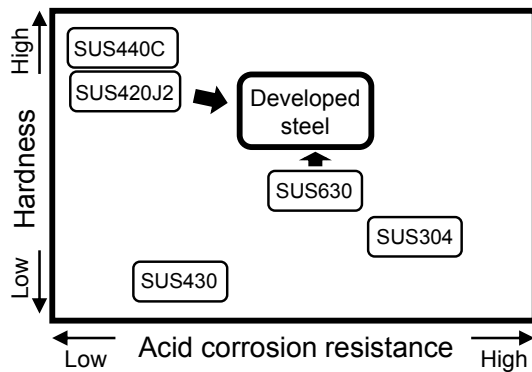


Fig. 10. Relationship between hardness and acid corrosion resistance.

(文 献)

- 1) ステンレス協会 編：ステンレス鋼便覧 第3版，日刊工業新聞社，1995，501.
- 2) 松橋亮，伊藤叡，佐藤栄次：材料と環境，40(1991)，743.
- 3) 大嶋貴之，羽原康裕，黒田光太郎：鉄と鋼，93(2007)，544.
- 4) 野原清彦，小野寛，大橋延夫：鉄と鋼，63(1977)，772.
- 5) 藤井秀幸，松永久生，村上敬宜：材料，51(2002)，215.
- 6) V. G. Gavriljuk and H. Berns：High Nitrogen Steels，Springer, 1999，120.



清 尚暉



古庄千紘



小柳禎彦