

SUS630の諸特性に及ぼす Mo添加の影響

池田 裕樹*・磯本 辰郎*・阿部 源隆*

Effect of Mo Addition on Properties of SUS630

Hiroki Ikeda, Tatsuro Isomoto, Genryu Abe

Synopsis : The effect of Mo addition to SUS630 on its properties was investigated to improve the corrosion resistance of SUS630. The increase of Mo content aggravated the hot workability due to the proliferation of δ -ferrite resulting from a reduction in Ni-balance index although it contributed to the enhancement of corrosion resistance as expected. The hot workability was, however, improved by the soaking treatment which reduced the δ -ferrite content even when the Ni-balance index was more than -3. Approximately 2 mass% addition of Mo reduced aging hardness owing to the less amount of martensite phase after solution treatment.

It was found that SUS630 with 1 mass% Mo and an appropriate Ni-balance index adjusted by C and Ni possessed strength exceeding that of SUS630 and corrosion resistance comparable to that of SUS304.

Key words : stainless steel; SUS630; corrosion resistance; extremely low carbon; molybdenum addition; nickel balance index; hot workability; precipitation hardening; mechanical properties; toughness.

1. 緒言

マルテンサイト型析出硬化ステンレス鋼SUS630 (0.05 C-4Ni-17Cr-3Cu-0.3Nb) は、高強度で、かつマルテンサイト系ステンレス鋼よりも優れた耐食性を有するため、耐海水用シャフト、バルブ及びプラスチック金型等の高強度と耐食性の両方の特性を要求される部材に多用されている。

SUS630は、固溶化熱処理（以下STと称す）状態において低Cマルテンサイト地中に過飽和のCuを固溶し、時効によりCuリッチ相を微細析出させることにより強度を上昇させる鋼種¹⁾であり、ほぼ同様の強度を持つマルテンサイト系ステンレス鋼 (SUS403, SUS420J2, SUS431等) と比べて、その耐食性は非常に優れている。しかし、耐食用途に汎用されているオーステナイト系ステンレス鋼の代表鋼種であるSUS304と比べると、強度は優れているものの耐食性は劣っている。

近年、材料の使用される環境や条件が過酷化する傾向の中で、メンテナンスフリー化への要求が強く、高耐食・高強度を合わせ持つ材料の開発が求められてきており、SUS630に対しても一層の耐食性向上が望まれている。さらに、SUS630はST状態においてマルテンサイト組織であるため、硬さが32~33HRCと高く、機械加工性や冷間加工性が劣るため、ST硬さ低減による加工性の改善も要求されている。

SUS630のCを極低 (0.01mass%以下) とし、Nb/Cが20以上になるようにNbを添加することにより、析出硬化後の機械的特性をSUS630と同等に維持しながら、ST状態での硬さをHRCで5ポイント以上低減し、冷間加工性やドリル穿孔性等が向上する²⁾ことが明らかになっている。さらに、極低C化により耐食性の向上も認められたが、SUS304との比較ではまだ劣る結果となっている。

そこで本研究では極低C化したSUS630に、耐食性を向上させると共に靱性向上にも効果が期待できるMoを添加し、諸特性に及ぼす影響を調査した結果について報告する。

2. 実験方法

2・1 供試材化学成分

本研究で使用した供試材化学成分範囲をTable 1に示す。各成分は、SUS630をベース鋼とし、下記理由によって極低CとするとともにNi、MoそしてCrの添加量を調整した。極低C化により耐食性が向上する原因は析出硬化処理時の炭化物析出が抑制されるためである。Moは、不動態保持電流を下げ不動態化膜を安定にするとともに、Niとの相乗効果で耐孔食性を改善させる働きがあり、かつP等の粒界偏析を抑えて材料の焼戻し時の靱性を向上させる作用³⁾もあるといわれている。すなわち、耐食性と靱性の両特性に対し改善効果があると考えられる。またCrは、不動態膜を形成するのに必要な元素であり、耐食性向上に寄与する元素である。

* 研究開発本部技術研究所研究第三室

2・2 実験方法

200kgVIM炉にてTable 1に示す化学成分範囲の鋼塊を溶製した。鋼塊状態および1423Kの均質化熱処理状態でのミクロ組織を観察すると共に、AMS2315Aに準拠した点算法により δ フェライト量を測定した。また、上記状態におけるグリーブル試験によって熱間加工性を評価した。

なお、Niバランス式として、下に示す本蔵が提唱する式⁴⁾を用いた。

$$\text{Ni-balance} = \text{Ni} + 27\text{C} + 23\text{N} + 0.1\text{Mn} + 0.3\text{Cu} - 1.2(\text{Cr} + \text{Mo}) - 0.5\text{Si} + 10 \quad \dots(1)$$

さらに、今回の成分範囲の中で、Table 2に示す5成分の材料を選定して ϕ 20mmに鍛伸し、1313KのST処理を施した後、753Kから893Kの範囲で析出硬化処理を行い、下記試験に供した。

- ① 常温機械的特性
- ② 残留オーステナイト量 … X線回折法
- ③ 常温シャルピー衝撃試験 … JIS 3号Uノッチ試験片
- ④ 耐食性 … 5% HCl, 6% FeCl₃の293K×24hでの浸漬試験、及びJIS G0577の孔食電位測定試験

Table 1 Chemical composition range of materials used for this experiment. (mass%)

C	Ni	Cr	Mo	Cu	N
0.005	4.6	15.3	tr	3.3	0.002
0.050	6.5	17.6	2.0		0.021

Table 2 Chemical compositions of materials used for this experiment. (mass%)

		C	Si	Mn	Ni	Cr	Mo	Cu	Nb	N	Ni-Bal
A	Base	0.050	0.19	0.86	4.68	15.68	0.10	3.30	0.30	0.0186	-1.39
B	LC	0.005	0.20	0.86	4.68	15.60	0.10	3.30	0.29	0.0188	-2.59
C	LC-5.6Ni-1Mo	0.005	0.19	0.85	5.57	15.32	0.99	3.28	0.30	0.0166	-2.54
D	LC-6.5Ni-2Mo	0.005	0.19	0.86	6.48	15.41	1.99	3.29	0.30	0.0198	-2.83
E	LC-17.6Cr-5Ni-2Mo	0.005	0.21	0.86	5.02	17.56	2.02	3.33	0.30	0.0171	-6.99

3. 実験結果および考察

3・1 熱間加工性

SUS630は、通常 δ フェライトを若干含む組織であり、耐食性の向上を目的として、フェライト生成元素であるMoを添加すると、前出の式(1)よりNiバランス値が低下し、 δ フェライト量が増加する。 δ フェライト量とNiバランス値の関係をFig. 1に示す。鋼塊状態での δ フェライト量はNiバランス値の低下に伴い増加している。これに1423Kの均質化熱処理を施した場合の δ フェライト量は、Niバランス値が-4以上において大幅に減少する。さらに、Niバランス値が-3以下では δ フェライト量は2%程度以下の少量となる。しかし、-4以下の場合には δ フェライト量はほとんど変化せず、鋼中に多く残ることが明らかになった。Moを添加した代表的成分での δ フェライトの形態をFig. 2に示す。鋼塊状態における δ フェライトは方向性を持って存在している。これに均質化熱処理を施すことによって、 δ フェライトは、Niバラ

ンス値が高い場合は量が減少し、かつ球状化しているのに対し、Niバランス値が低い場合は、量の減少はあまり認められず球状化傾向も認められない。よって、 δ フェライトの挙動は、Mo添加に関係なく、Niバランス値により制御できることが明らかになった。

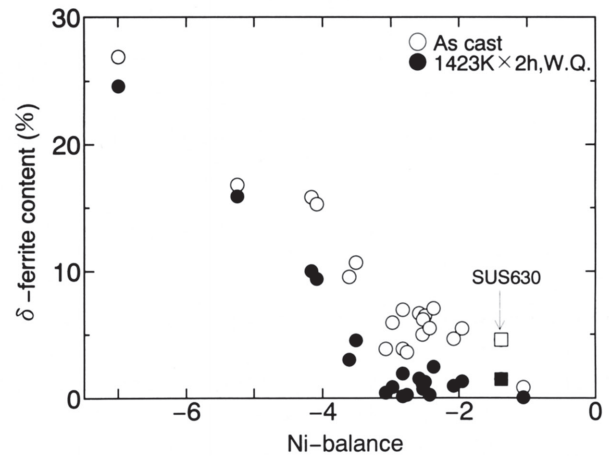


Fig.1 Relationship between Ni-balance and δ -ferrite content.

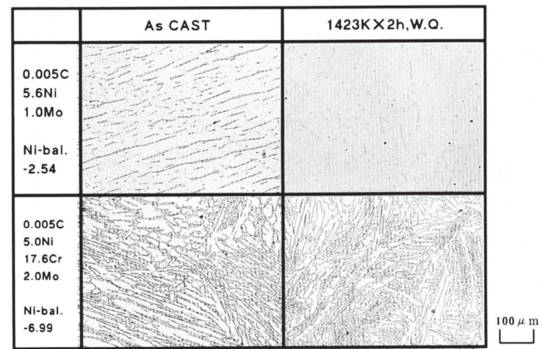


Fig.2 Change in morphologies of δ -ferrite by heat treatment.

δ フェライトは、方向性を持つことおよびマトリックスと組成が異なるため、塑性変形能に差が生じ、熱間加工時にその界面が割れの起点となり、材料の熱間加工性を劣化させる⁵⁾。 δ フェライトの熱間加工性に及ぼす影響を検討するために、グリーブル試験によって材料の熱間加工性を評価した。その結果をFig. 3に示す。鋼塊状態では、均質化熱処理を施した状態と比較して明らかに絞り値が低く熱間加工性が劣っている。均質化熱処理を施した状態では、 δ フェライト量が十分に減少したNiバランス値が-3以上の材料において絞り値が向上し、熱間加工性の改善が見られる。なお、これらの絞り値は圧延可能な指標とされている60%の値⁶⁾を超えており、実際の圧延が可能であると考えられる。しかし、 δ フェライト量が減少せず、球状化も不十分なNiバランス値が-4以下の成分では、このような熱間加工性の改善は認められなかった。さらにNiバランス値が-3~-4の場合は δ フェライト量の減少が認められるが、均質化熱処理後の δ フェライト量が依然として5%以上あるため、熱間加工性の改善は不十分である。

以上より、Moを添加した場合はNiバランス値の低下に伴い、 δ フェライト量が増加し熱間加工性を劣化させることがわかった。しかし、Ni等を添加してNiバランス値が-3以上になるように調整すれば、均質化熱処理を行うことにより、 δ フェライトの量が十分に減少かつ球状化するために、熱間加工性を大幅に改善できることが明らかになった。

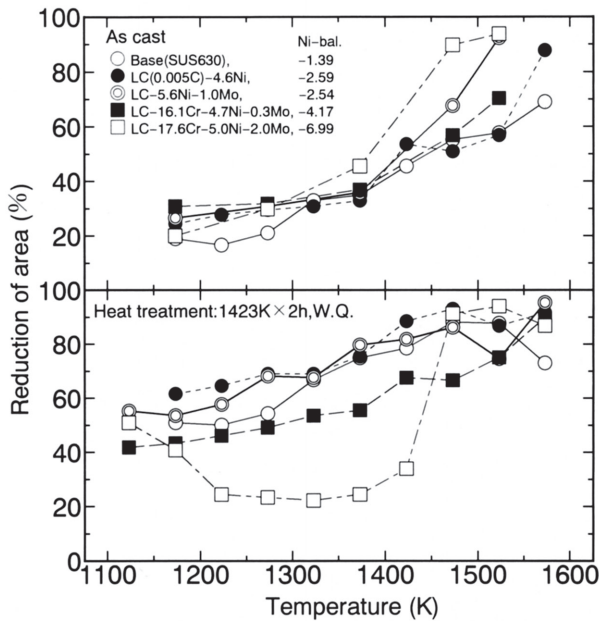


Fig.3 Effects of Mo, Ni and Cr additions on hot workability.

3・2 熱処理材の硬さ

3・2・1 ST処理材での硬さ

析出硬化熱処理を含む熱処理硬化特性をFig. 4に示す。ST状態の硬さは、C量を下げることにより低下していることが分かる。これは、低C化によりマルテンサイトに固溶するC量が低下したためである。また、ST硬さは極低C材の内でもMo添加により若干上昇する傾向を示した。 δ .5Ni-2Mo材、5Ni-17.6Cr-2Mo材のST硬さはさらに低い値を示している。これは合金元素の多量添加による残留オーステナイトの増加によるものと考えられる。

3・2・2 析出硬化処理材での硬さ

極低C材、及び低C材に1mass%Moを添加し、熱間加工性改善のためにNi量を増加しNiバランス値を調整した5.6Ni-1Mo材の析出硬化後の硬さは、SUS630と同等以上の値を示す結果となった。特に5.6Ni-1Mo材の硬さが若干高い値を示しているのは、Ni₃Mo、Mo₂C等の析出物の影響によるものと推定される。

6.5Ni-2Mo材、5Ni-17.6Cr-2Mo材の析出硬化処理後の硬さは上記3鋼種に比べて非常に低くなっている。これらの鋼種のST状態での硬さ低下と析出硬化処理時の硬さ低下の原因を検討するため、ST後の残留オーステナイト量を測定した。その結果をFig.5に示す。2mass%Mo添加材の2鋼種は残留オーステナイト量が大幅に増加している。よって、ST状態及び析出硬化状態での硬さが低下した原因は、析出硬化時にCuリッチ相の析出サイトとなるマルテンサイト量が減少したためと考えられる。

ST状態での残留オーステナイトが増加したのは、合金元素の添加によりMs点が低下したためと考えられる。Ms点に及ぼす合金元素の影響としては、下記の式(2)で示した経験式⁷⁾がよく用いられる。

$$Ms (^{\circ}F) = 75 (14.6 - Cr) + 110 (8.9 - Ni) + 60 (1.33 - Mn) + 50 (0.47 - Si) + 3000 \{0.068 - (C + N)\} \quad \dots(2)$$

しかし、この式にはMoの項がなく、その影響が考慮されていない。そこで、今回の成分範囲の数鋼種において、上記の経験式で計算したMs点と実際に測定したMs点との相関関係をJUSE-QUCASにより多重回帰分析し、Ms点低下に及ぼすMo添加の影響を検討した。結果をFig. 6に示す。

その結果、両者には1次の強い相関関係があり、今回の成分範囲では上記の経験式に及ぼすMoの影響はほとんどないという結論が得られた。よって、Ms点の低下は、Niバランス値調整のために添加した他の合金元素の影響によるもので、Moの影響ではないと考えられる。

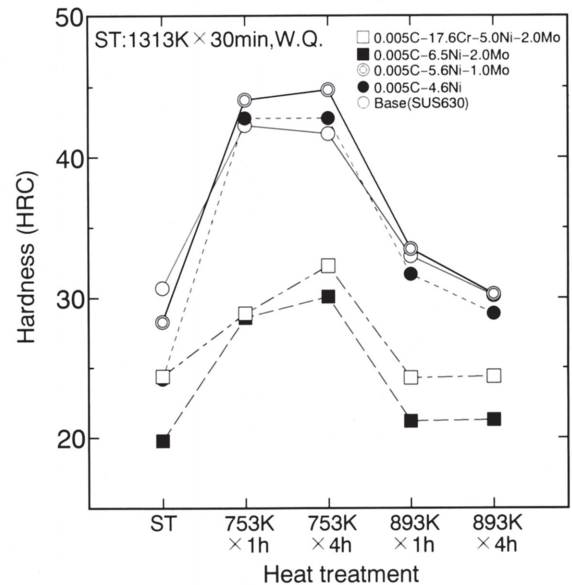


Fig.4 Effects of Mo, Ni and Cr additions on hardness after solution treatment and precipitation hardening treatment.

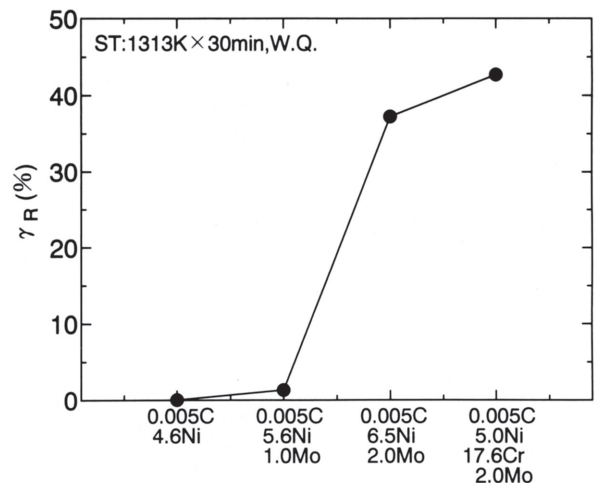


Fig.5 Results of γ_R measurement after solution treatment.

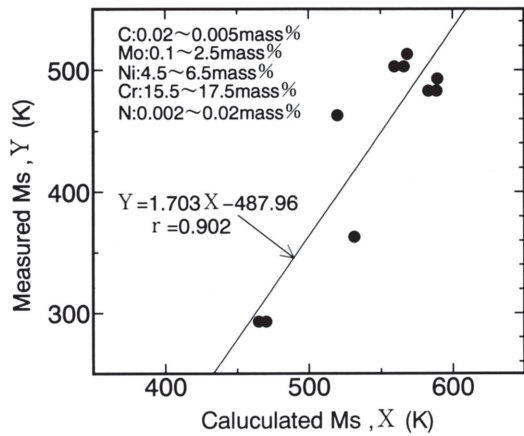


Fig.6 Relationship between calculated and measured Ms.

3・3 析出硬化状態での靱性

753K及び893Kでの析出硬化状態の室温でのシャルピー衝撃試験結果をFig.7に示す。

753K析出硬化処理状態において、SUS630, 0.005C材及び5.6Ni-1Mo材の3成分は、硬さがほぼ同等の値を示すのに対して、シャルピー衝撃値はSUS630との比較では、0.005C材が極端に低く、5.6Ni-1Mo材は同じ極低C材であるにも関わらず靱性が改善されている。これはMo添加の効果と考えられるが、SUS630の値よりは劣っており、完全には改善されてない。他の6.5Ni-2Mo、5Ni-17.6Cr-2Mo材は、残留オーステナイトやフェライト相の存在により析出硬化状態での硬さが低いために、シャルピー衝撃値が相対的に高くなったものと考えられる。

逆に、893Kの析出硬化処理状態での全ての材料の硬さは、SUS630とほぼ同等であるが、753Kの析出硬化処理状態において靱性低下が見られた0.005C及び5.6Ni-1Mo材の靱性は向上する結果となっている。

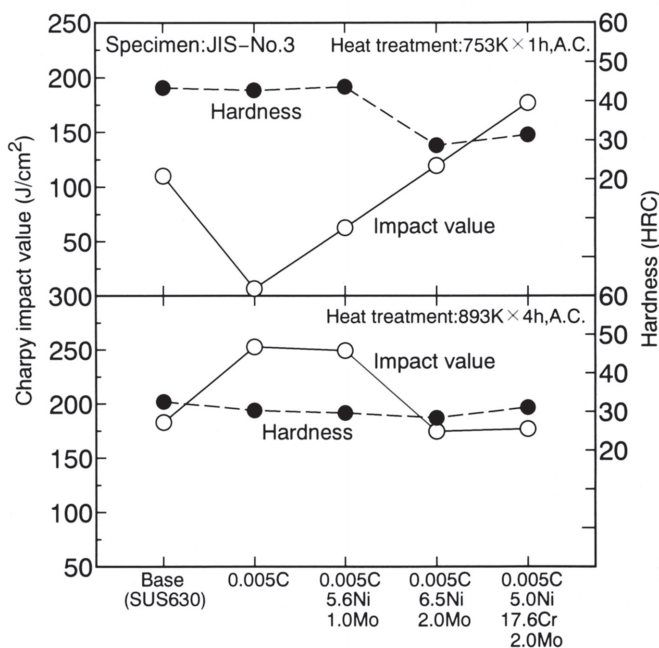


Fig.7 Effects of Mo, Ni and Cr additions on Charpy impact value after precipitation hardening treatment at 753K and 893K.

靱性低下が見られた753K析出硬化処理時の0.005C及び5.6Ni-1Mo材とベース鋼のSUS630のシャルピー衝撃試験片におけるSEM破面写真をFig.8に示す。SUS630は、ディンプルを伴う延性破面を呈しているのに対し、0.005C材では粒界割れを伴う脆性破面を呈しているのがわかる。Moを添加した5.6Ni-1Mo材は、延性的な破面を呈するが、脆性破面と一部混在しているものが観察された。すなわち、極低C化により靱性が大幅に低下した原因は、何らかの粒界脆化が起こったためと考えられる。

これは、Pの粒界偏析やNb/Cの増加によるフリーNbの偏析⁸⁾、および極低C化に伴うC_μリッチ相の析出挙動の変化等によるものと考えられるが、いずれの原因か、または別の原因によるものか現在のところ不明であり、今後の検討課題である。

Precipitation hardening treatment: 753K X 1h, A.C.

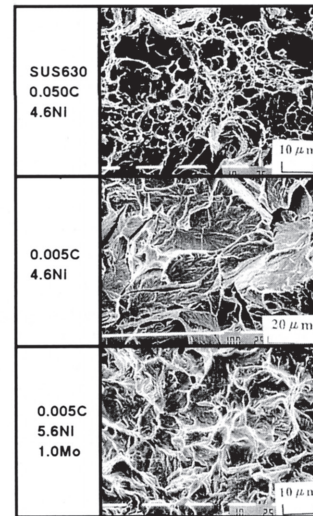


Fig.8 Scanning electron micrographs of fracture surface of Charpy impact test.

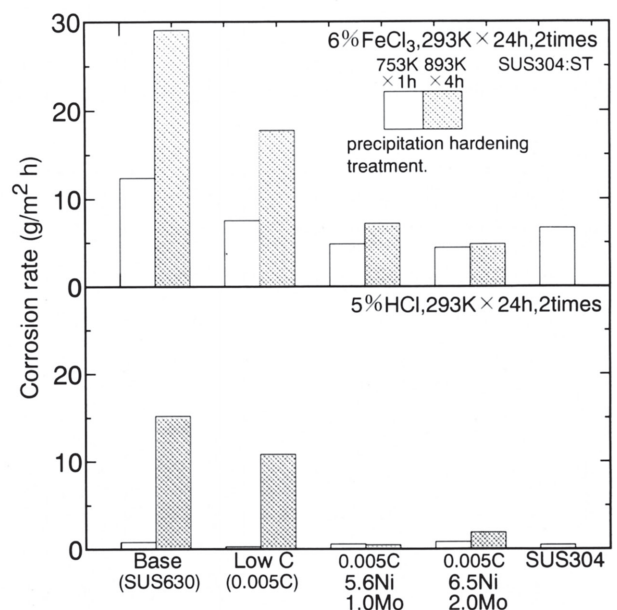


Fig.9 Effects of Mo and Ni additions on corrosion resistance in 6%FeCl₃ and 5%HCl solution after precipitation hardening treatment.

3・4 耐食性

6%塩化第二鉄の耐孔食性試験結果と5%塩酸浸漬試験結果をFig.9に示す。なお、 δ フェライトが多く、 β 相組織となり、析出硬化特性が不十分であった5Ni-17.6Cr-2Mo材は対象外とした。耐孔食性は、炭化物析出を抑える低C化および不動態化膜を強化するMoの添加により改善できる。特に、Moを添加した材料は、SUS304と同等の値を示すことがわかる。耐塩酸性は、同様にMo添加により向上している。なお、耐硫酸性は後述するようにCuを含有することにより、SUS304よりも極めて良好である。

いずれの場合においても、893K析出硬化処理によって耐食性が劣化するの、析出物の増加・凝集によるものと考えられる。

すなわち、極低C化とMo添加は耐食性に非常に有効であり、SUS304とほぼ同等の耐食性が得られることがわかる。また、前述の機械的特性を考慮すると、5.6Ni-1Mo材が耐食性と機械的特性とのバランスがとれている。

この材料の耐硫酸性をFig.10に、3.5%NaCl中における孔食電位の測定結果をFig.11に示す。5%硫酸中における耐食性は非常に良好であり、孔食電位は、Fig.9の孔食試験結果と同様ほぼSUS304と同等であるのがわかる。

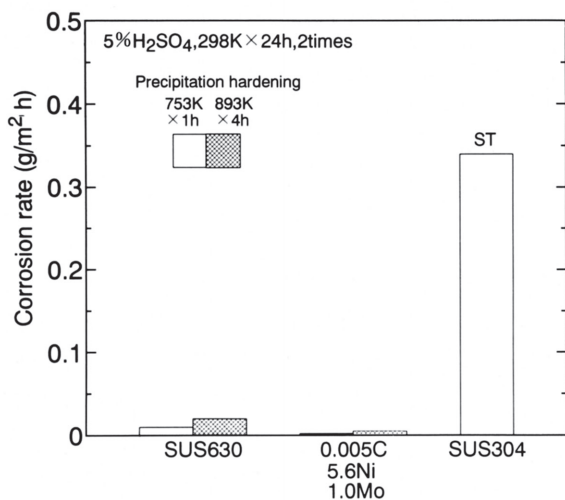


Fig.10 Corrosion resistance in 5% H₂SO₄.

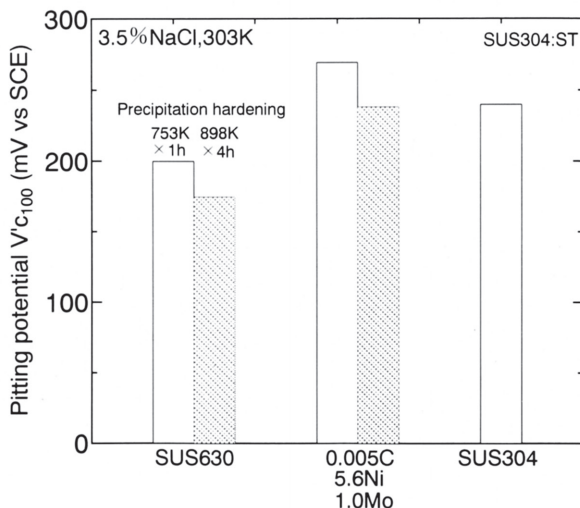


Fig.11 Pitting potential in 3.5% NaCl.

4. まとめ

SUS630の耐食性向上を目的として、SUS630を極低C化してMoを添加した場合の諸特性に及ぼす影響を検討した結果、以下の知見が得られた。

- ①極低C化したSUS630にMoを添加すると、Niバランスが低下し、鋼塊状態での δ フェライト量が増加するため、熱間加工性は劣化するが、均質化熱処理を施すことにより δ フェライト量の減少及び球状化ができるため、熱間加工性を改善できる。しかし、Niバランス値が ~ 3 を越えると均質化熱処理を施しても δ フェライトは十分には減少せず、熱間加工性は改善されない。
- ②極低C化したSUS630に2 mass% Mo添加した場合、熱間加工性の改善のため、Niバランスを調整するとMs点の低下を招き、析出硬化処理後の硬さが低下する。
- ③SUS630を極低C化すると、753Kの析出硬化処理状態において、靱性が大幅に劣化する。逆に893Kの析出硬化処理状態では靱性は向上する。この脆化現象は、Moを添加することにより改善できが原因は現在不明であり、今後の検討課題である。
- ④SUS630にMoを添加することにより耐食性は大幅に向上する。

以上より、極低C化したSUS630に1 mass% Moを添加し、Niを5.6 mass%に増加させ、Niバランスを調整することにより、SUS630と同等の機械的特性及びSUS304とほぼ同等の耐食性を得られることが明らかになった。

文 献

- 1) ステンレス鋼便覧 (長谷川正義 監修、(1973), p.487-490, 「日刊工業新聞社」)
- 2) 神吉保宗、池田裕樹、磯本辰郎、阿部源隆: 材料とプロセス、6 (1993), p.723
- 3) 三村宏: 鉄と鋼、57 (1971), p.2273
- 4) 本蔵義信: 日本金属学会会報、24 (1985), p.512
- 5) 西 義澈、野村 宏、白谷勝典: 日特技報、7 (1971), p.21
- 6) 上田全紀、阿部雅之、槌永雅光、坪井晴巳、竹内英磨、山口重裕: 製鉄研究、333 (1989), p.1-8
- 7) A.L.Schaeffler: Welding Journal, 26 (1946), p.61
- 8) R.D.K.Misra, C.Y.Prasad, T.V.Balasubramanian and P.Rama Rao: Scripta METALLURGICA, 20 (1986), p.713