

マルテンサイト系ステンレス鋼の 耐食性に及ぼす熱処理の影響

谷内大世* 鷹合滋樹* 安井治之* 舟木克之*

強度と耐食性が必要な製品や部品にはマルテンサイト系ステンレス鋼が使用されているが、熱処理の条件によって耐食性が劣化する。本研究は、腐食特性に及ぼす熱処理条件の影響について検討し、焼戻温度が450～500℃の範囲で最も耐食性が低下することを明らかにした。さらに、強度を維持したまま耐食性を向上させる窒素吸収熱処理法に着目し、この手法の課題となる高温・長時間処理による結晶粒の粗大化について、高圧下で短時間処理することにより、結晶粒の粗大化抑制を試みた。しかし、加圧環境で行った窒素吸収熱処理では、加熱後の冷却速度が遅いためクロム窒化物が形成され、耐食性を向上させるに至らなかった。

キーワード: マルテンサイト系ステンレス鋼, 熱処理, 耐食性, 窒素吸収熱処理, 熱間等方加圧炉

Effect of Heat Treatment on Corrosion Resistance in Martensitic Stainless Steels

Taisei YACHI, Shigeki TAKAGO, Haruyuki YASUI and Katsuyuki FUNAKI

Martensitic stainless steel is used for products and parts that require strength and corrosion resistance. However, corrosion resistance is weakened by heat treatment conditions. In this study, we examined the effect of heat treatment conditions on corrosion characteristics. The tempering temperature, which is between 450°C to 500°C, was found to decrease corrosion resistance the most. There is a nitrogen heat treatment technique for improving the corrosion resistance while maintaining strength. However, this method is problematic, because the high temperature causes the grains to coarsen, and the heat treatment takes a long time. Therefore, the nitrogen method was carried out under high pressure and the treatment time was kept short. We tried to prevent grain coarsening and improve corrosion resistance. The result was formation of chromic nitride on the surface, and the corrosion resistance could not be improved.

Keywords : martensitic stainless steels, heat treatment, corrosion resistance, solution nitrogen, hot isostatic pressing

1. 緒 言

環境関連機器をはじめ食品関連機器や医療関連機器の部品には、耐食性が求められ、オーステナイト系、フェライト系およびマルテンサイト系といったステンレス鋼が使用されている。その中で、廃棄物焼却施設など腐食環境下で使用される搬送機用チェーンには、強度と耐食性が必要であることからマルテンサイト系ステンレス鋼が使われている。チェーンの製造工程においては、所定の強度を付与させるために焼入・焼戻の熱処理が施されるが、この条件によってはステンレス鋼の耐食性能が低下することがあり、問題となっている。

一方、ステンレス鋼の耐食性を向上させる熱処理技

術として、材料に窒素を固溶させる窒素吸収熱処理法が研究されている¹⁾が、高温の長時間処理により結晶粒が粗大化するという課題がある。そこで本研究では、マルテンサイト系ステンレス鋼製品の耐食性能向上を目的に、腐食特性に及ぼす熱処理条件の影響を調査した。さらに、窒素吸収熱処理法の改良処理として、高圧下での窒素吸収処理を試み、結晶粒粗大化の抑制および耐食性の向上に対する効果について検討を行った。

2. 熱処理条件と耐食性

2. 1 実験方法

試験片は、直径30×厚さ6mmに加工したSUS420J2、SUS403と長さ30×幅25×厚さ5mmのSUS410の3種類を用いた。熱処理条件は、1000、1025℃から油冷して焼入し、焼戻は250～600℃の範囲を50℃刻みで変化させ

*機械金属部

て行った。

腐食試験には塩水噴霧試験機(スガ試験機(株)・CYP-90)を用い、JIS Z 2371に準じて室内温度35℃で5%塩化ナトリウム水溶液を24h噴霧し、開始から2, 6, 24h経過後の試験片の状態を観察した。耐食性は、JIS G 0595ステンレス鋼のレイティングナンバ(以下RN：さび発生面積率が異なる10種類の標準写真との比較)により評価した。

硬さは、試験片側面をロックウェルCスケール((株)アカシ・ATK-F1000)で測定した。金属組織は、試験片の断面を鏡面研磨し、ピクリン酸塩酸エタノール溶液でエッチングを施して走査電子顕微鏡(日本電子(株)・JXA-8100)を用いて観察した。

2. 2 実験結果

表1に塩水噴霧を行ったSUS420J2について、時間経過毎の表面状態を示す。噴霧2hでは、腐食の面積に差があるものの、全ての試験片で腐食を発生した。特に焼戻温度450および500℃の試験片では、他の焼戻温度に比べて腐食が著しく全面腐食した。6h経過後にはさらに腐食が進み、焼戻温度300～400℃および550℃、600℃の試験片では、腐食範囲も広がっている。噴霧24hでは、焼戻温度250および600℃の試験片で腐食し

表1 塩水噴霧後のSUS420J2の表面

噴霧時間 焼戻温度	2h	6h	24h
250℃			
300℃			
350℃			
400℃			
450℃			
500℃			
550℃			
600℃			

ていない部分がわずかに存在するものの、これ以外の試験片では全面腐食して差異は認められなくなった。

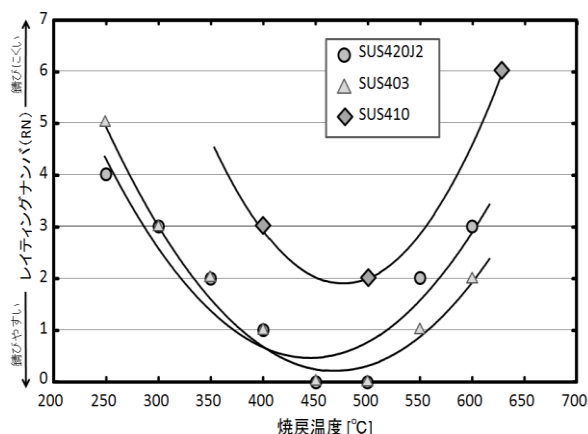


図1 焼戻温度と耐食性の関係

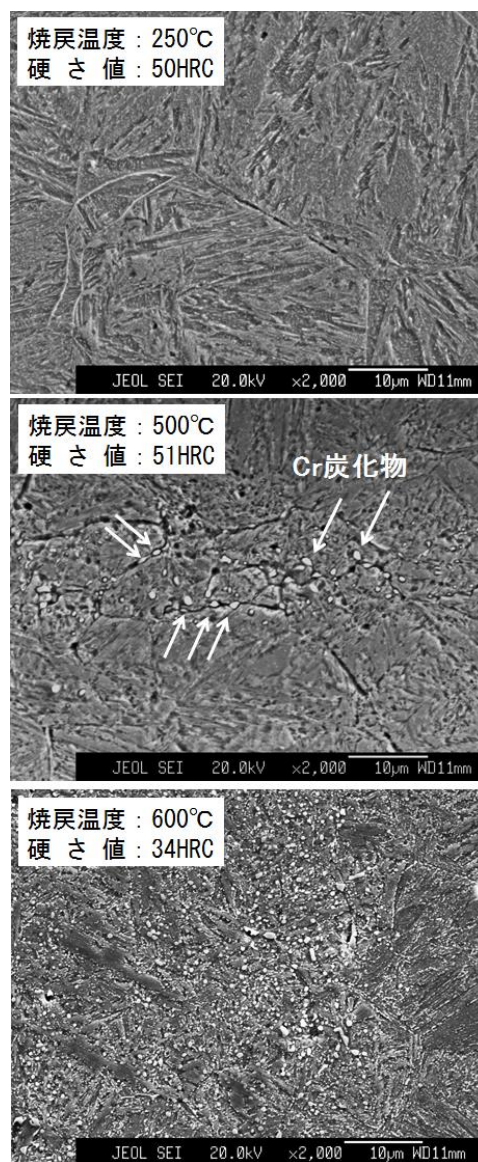


図2 SUS420J2の硬さ値と金属組織写真

次に噴霧時間2hについて、各焼戻温度の腐食度合RNを用いて数値化し、耐食性を定量化した。その結果を図1に示す。SUS420J2およびSUS403では焼戻温度450～500℃、SUS410では500℃付近で最も耐食性が低下していることがわかる。

図2は焼戻温度が異なるSUS420J2の硬さ値および金属組織写真である。耐食性が高い焼戻温度250℃では、硬さ値は50HRCで笹の葉状の焼戻マルテンサイト組織を呈している。一方、耐食性が低下した焼戻温度500℃では、硬さ値は変わらないものの素地組織がトルースタイトであり、結晶粒界にクロム炭化物の析出が見られた。このことから、焼戻温度500℃付近で耐食性が低下する原因は、クロム炭化物の生成により素地中のクロム濃度が低下するためではないかと推察される。一方、焼戻温度600℃では耐食性は焼戻温度500℃よりも高かったものの、金属組織ではクロム炭化物の析出量が増大している。しかし、硬さ値は34HRCに低下し、素地組織がソルバイトに変化している。鋼の焼入組織のうちトルースタイトが最も錆びやすいことから、耐食性は炭化物と素地組織の状態によって大きく変化すると考えられる。

3. 高圧下での窒素吸収熱処理法

ステンレス鋼の製造時に窒素を固溶させると耐食性が向上する。そのため、高温の窒素雰囲気中で保持して素地へ固溶させる窒素吸収熱処理法が提案されている^{2)・6)}。この手法は、高耐食性ニッケルフリーステンレス鋼の開発^{2)・3)}やマルテンサイト系ステンレス鋼の高耐食化^{4)・6)}に適用されているが、高温での長時間保持中に結晶粒が粗大化することが課題とされている。

そこで、窒素の加圧環境下で熱処理すれば窒素吸収が促進され、短時間での窒素吸収を実現できるのではないかと考えた。ここでは、熱間等方加圧炉(HIP)を用いてマルテンサイト系ステンレス鋼の窒素吸収熱処理を試み、結晶粒粗大化の抑制効果について検討した。

3. 1 実験方法

試験片は、長さ10×幅10×厚み3mmのSUS420J2を用い、エメリー紙#1500で湿式研磨後、アセトンによる超音波洗浄を行って実験に供した。

処理実験は、試験片を入れたアルミナルツボを熱間等方加圧炉((株)神戸製鋼所・O₂- Dr. HIP)内に設置し、真空引き後に窒素置換を行った。加熱前に真空引きと

窒素置換を5回繰り返し、炉内における酸素濃度を極力低下させた。その後、炉内温度を5℃/minで昇温し、1200℃、30MPaで2h保持した後に炉冷した。

熱処理後の試験片表面の観察および窒素吸収の有無の分析は、電子線マイクロアナライザ(日本電子(株)・JXA-8100)を用いて行った。吸収窒素の窒化物生成の評価は、X線回折(ブルカー・エイエクセス(株)・D2 PHASER)を用いた。

3. 2 実験結果

図3に窒素吸収の有無の分析結果を示す。試験片表面で窒素ピークが確認されることから、マルテンサイト系ステンレス鋼への窒素吸収が確認できる。ただし、酸素ピークも確認され、表面酸化も同時に生じている。

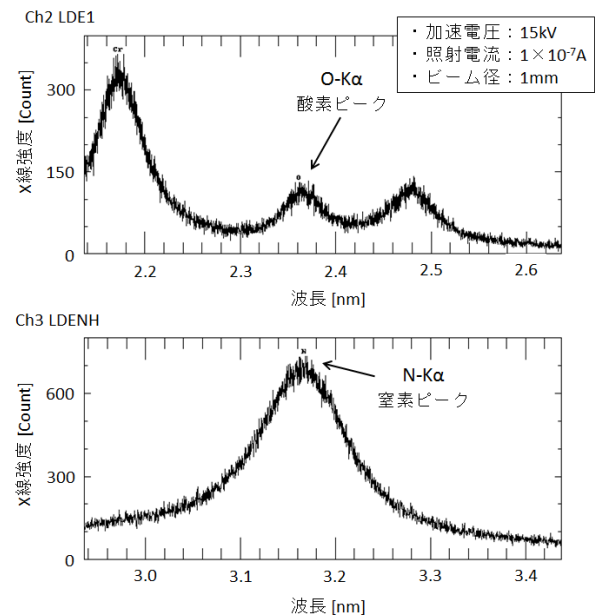


図3 窒素吸収熱処理後表面の分析結果

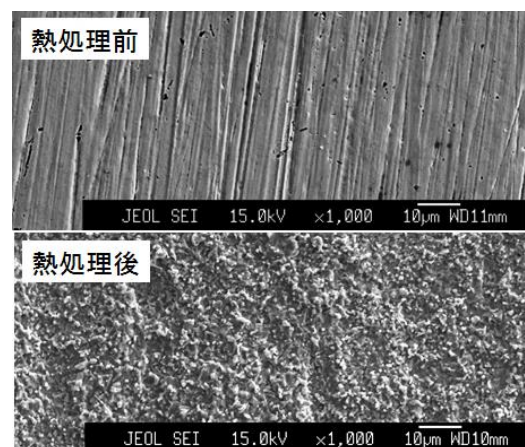


図4 窒素吸収熱処理前後の試験片表面二次電子像

図4に試験片表面の二次電子像を示す。熱処理後の表面は、熱処理前の状態と比べて酸化により荒れていることがわかる。

ステンレス鋼の耐食性向上は、固溶元素によりもたらされる現象であり、前項で述べたように、素地中でクロム炭化物のような第二相を生成すると耐食性は逆に低下する。そこで、素地中へ吸収された窒素が固溶状態であるか否かを調べるため、X線回折により第二相生成の有無を確認した。その結果、図5に示すようにクロム窒化物 Cr_2N が認められた。また、加圧条件を60MPaまで高めた実験を行ったが同様の結果となった。

ゴフィンキンルアンらが“Thermo - Calc”を用いて作図した窒素を加えたSUS420J2の計算状態図⁹⁾によれば、窒素を0.25mass%加えても1000℃以上の温度域では第二相を含まないオーステナイトであるが、それ以下の温度域ではクロム窒化物や炭化物を生成する。このことから、本熱処理手法では窒素固溶後の冷却速度が遅く、化合物を生成したのではないかと考えられる。

今回行った熱間等方加圧炉を用いた処理法では、窒素吸収後の冷却速度が遅いために窒化物が形成され、耐食性を向上させるまでには至らなかった。窒素吸収を達成するには、加圧加熱後に炉内の温度を迅速に下げられる真空熱処理炉が必要である。

4. 結 言

マルテンサイト系ステンレス鋼製品の耐食性能向上を目的に、腐食特性に及ぼす熱処理条件の影響を調査した。さらに、窒素吸収熱処理法の改良処理として高圧下での窒素吸収処理を試み、結晶粒粗大化の抑制および耐食性の向上に対する効果について検討を行った。

- (1) SUS420J2およびSUS403では450～500℃、SUS410では約500℃で焼戻した時に最も耐食性が低下した。
- (2) 耐食性が低くなった焼戻温度500℃では、250℃の金属組織と比べ、結晶粒界にクロム炭化物が析出した。そのため、素地中のクロム濃度が下がって耐食性が低下したと考えられる。
- (3) 焼戻温度600℃では、焼戻温度が500℃と比べてクロム炭化物の析出が多くなったが、素地組織がトルースタイトからソルバイトに変化したため、腐食しにくくなったと考えられる。
- (4) 熱間等方加圧炉を用いた高圧下での窒素吸収処理では、1200℃、2時間の処理でも表面に窒素吸収

されたが、窒化物の形成を阻止するのに十分な冷却速度が得られず、耐食性を向上させるまでには至らなかった。

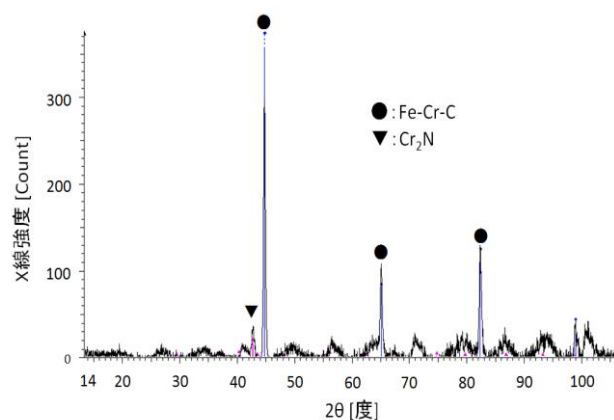


図5 X線回折結果

謝 辞

本研究を遂行するにあたり、試料を提供していただいた(株)徳野製作所に感謝します。

参考文献

- 1) 片田康行. 高窒素ステンレス鋼. 2006年度物質材料研究アウトルック. p.342-345.
- 2) 三浦一真, 小林泰則, 内藤隆之. 窒素吸収処理ステンレス鋼の開発. 新潟県工業技術総合研究所 工業技術研究報告. 2009, no. 38, p.39-44.
- 3) 山崎崇広. 固相窒素吸収法を用いた高窒素ステンレス鋼の試作およびトライボロジー特性評価. IIC REVIEW. 2010, no.44, p.34-37.
- 4) 土山聡宏, 高木節雄. “固相窒素吸収法の特徴と得られる高窒素ステンレス鋼の特性”. 電気製鋼. 2006, vol.72, no.2, p.163-169.
- 5) 小野本達郎, 土山聡宏, 高木節雄, 阿部幸佑, 山口淳二, 荒木信仁. Fe-25%Cr合金線材の窒素吸収に伴う組織の変化. 福岡県工業技術センター 研究報告. 2009, no.19, p.133-134.
- 6) ゴフィンキンルアン, 中島孝一, 土山聡宏, 高木節雄. “12%Crマルテンサイト系ステンレス鋼の組織と硬さに及ぼす固相窒素吸収処理の影響”. 鉄と鋼. 2012, no.1, p.25-31.