

高強度・高耐食性ステンレス鋼および析出硬化型 Ni 基合金

成田 修二*

1. はじめに

各種産業分野において、材料の高強度化による軽量化や、耐熱性、耐食性の向上による熱効率改善、長寿命化、耐久性向上のニーズが高まっている。使用環境の過酷化や多様化に伴い、従来の JIS や ASTM などの規格鋼の使用では特性が不足するケースが顕在化しており、適材適所な新材料開発が求められることも少なくない。本稿では過酷環境下でも性能を発揮する金属材料として、まずステンレス鋼の高強度化・高耐食化の例として、窒素添加を利用したオーステナイト系およびマルテンサイト系ステンレス鋼を説明し、次に最近の開発材として高強度、高耐食性を有する析出硬化型 Ni-Cr-Al 合金の特性と用途例について紹介する。

2. ステンレス鋼における窒素の有効性

窒素(N)は鉄鋼材料の強度、耐食性、耐熱性を同時に高めるのに有効な合金元素であることが知られており、これまでも N を添加した様々な鋼種が開発され実用化に至っている⁽¹⁾。

図 1 にオーステナイト系ステンレス鋼に及ぼす合金元素の固溶強化効果を示す⁽²⁾。侵入型固溶元素である N, C は 1 at%あたりの固溶強化量が他の置換型固溶元素よりも大きいことがわかる。また、N 添加により加工硬化も増大することが報告されている⁽³⁾。

図 2 に各種オーステナイト系ステンレス鋼の固溶化熱処理材および 70%冷間加工材の 0.2%耐力と N 濃度の関係を示す。SUS836L: 20Cr-25Ni-6Mo-0.15N と DSN9: 6Mn-23Cr-10Ni-2Mo-0.5N は通常の大気圧下の溶解で製造された N 添加オーステナイト系ステンレス鋼である。溶鋼中の N 溶解度を高め、多量の N を添加する技術として、加圧窒素雰囲気下で溶解・鋳造を行う加圧溶解法がある⁽⁴⁾⁽⁵⁾。10Mn-21Cr-2Mo-0.8~1N 鋼は加圧溶解法で製造された鋼種であ

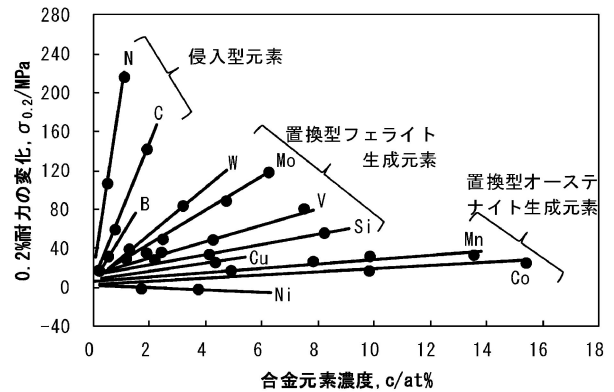


図 1 Cr-Ni オーステナイト系ステンレス鋼の 0.2% 耐力に及ぼす固溶元素の影響⁽²⁾。

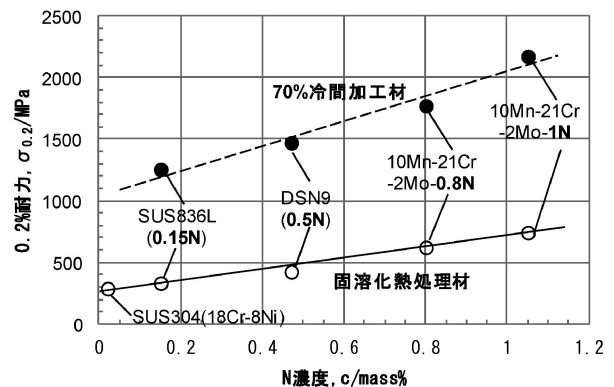


図 2 オーステナイト系ステンレス鋼の固溶化熱処理材、および 70%冷間加工材の 0.2% 耐力に及ぼす N 濃度の影響。

り、0.8~1 mass% の N が添加されている。N 濃度の増加に伴い、固溶化熱処理材の 0.2% 耐力は増大する傾向を示す。70%冷間加工材については、N 濃度増加に伴う強度上昇量が固溶化熱処理材よりも大きくなっており、N の固溶強化に加え、加工硬化を複合的に利用することが有効であること

* 大同特殊鋼株式会社 特殊鋼研究部 耐食・耐熱材料研究室；主任研究員(〒457-8545 名古屋市南区大同町 2-30) Stainless Steels and Precipitation Hardening Ni-based Alloy with High Strength and High Corrosion Resistance; Shuji Narita (Corrosion/Heat-resistant Alloys Research sect. Special Steel Research lab., Corporate Research & Development Center, Daido Steel Co., Ltd., Nagoya)

Keywords: high nitrogen stainless steel, austenitic stainless steel, martensitic stainless steel, precipitation hardening nickel-based alloy, corrosion resistance, high strength

2016年5月27日受理[doi:10.2320/materia.55.464]

がわかる。

また、Nは耐食性、特に耐孔食性や耐すきま腐食性などの塩化物環境における耐局部腐食性への寄与が知られている。耐局部腐食性を簡便にランク付けするための指標として耐孔食性指数 (PRE: Pitting Resistance Equivalent) : $PRE = \%Cr + 3.3(\%Mo) + 16(\%N)$ が古くから用いられている⁽⁶⁾。PRE が大きいほど、耐孔食性に優れることを示しており、NはPREに対する係数が最大の固溶元素である。Nの効果機構については、未だ確固たる結論は得られていないが、Nがピットあるいはすきま内でアンモニウムイオンを生成しpHの低下を防止することで再不働態化を容易にするなど、様々な仮説がある⁽⁷⁾。

3. 高窒素オーステナイト系ステンレス鋼

Nの固溶強化および加工硬化を利用した高窒素オーステナイト系ステンレス鋼の用途例として石油掘削用非磁性ドリルカラーと自動車用エンジンの排気ガスケットを紹介する。

(1) 非磁性ドリルカラー用ステンレス鋼

1960年代以降、石油掘削の手法は、それまでの垂直方向の掘削から、陸上と沖合油田をつなぐ傾斜掘削が採用されるようになった。ドリルカラーとは、掘削用のドリル刃の直上に設置される外径100~300 mm程度、長さ9~10 mのパイプ形状部品であり、ドリル刃の正確な位置を地球の磁場を測定することにより特定するための精密機器が内蔵されている。そのため、精密機器に影響を与えないよう非磁性が求められる。また、薄肉化のため高い強度が必要であり、硫化水素が活性な掘削環境下で用いられることもあることから、高い耐食性も求められる。これらの要求に対応するため、DNM110 : 15Mn-3Ni-18Cr-0.8Mo-0.4N, DNM140 : 16Mn-3Ni-19Cr-0.8Mo-0.5Nを開発した⁽⁸⁾⁻⁽¹¹⁾。DNM110, DNM140は溶鋼中のN溶解度を高めるCr, Mnを利用し、0.4~0.5 mass%のNを含有している。また、製品鍛造時の変形抵抗の抑制と歪付与による加工硬化を両立するため、適正な温度で温間加工を行っている⁽¹⁰⁾⁽¹¹⁾。表1に製品の代表的な機械的性質を示す。DNM110, DNM140はN添加による固溶強化と温間加工による加工硬化を複合的に利用することで、それぞれ、758 MPa(110ksi), 965 MPa(140ksi)以上の0.2%耐力を確保している。また、加工率80%の冷間加工後においても透磁率は1.005より小さく、オーステナイト相が安定である。

表1 非磁性ドリルカラーの機械的性質。

鋼種	0.2%耐力 $\sigma_{0.2}/\text{MPa}$	引張強さ σ_{TS}/MPa	伸び El (%)	絞り Ra (%)	硬さ HBW	2 mm Vノッチ吸収 エネルギーQ/J
DNM110	862	986	36	75	302	273
DNM140	979	1089	30	66	331	183

(2) 自動車エンジン排気ガスケット用ステンレス鋼

自動車エンジンの排気ガスケットは、エンジンのエキゾーストマニフォールドからマフラーまでの締結部に使用されるシール部品で、高温でのばね特性の他、冷間加工性や、耐食性などが求められる。近年、自動車エンジンは、触媒早期活性化による排気浄化性能の向上と燃焼効率改善によるCO₂排出量低減の両立のため、排気系部品の温度が上昇している。

従来の排気ガスケット材であるSUS301 : 17Cr-7Niの冷間圧延材では673 Kを超えると回復により急激に軟化し、シール性を保てなくなる。図3に高窒素オーステナイト系ステンレス鋼DSN9 : 6Mn-23Cr-10Ni-2Mo-0.5Nの723~823 K, 3.6 ks時効後の硬さに及ぼす冷間加工率の影響を示す。40%以上の冷間加工で時効硬化が認められ、加工率60%以上で時効硬化量は増加する。このことは、冷間加工により製造された製品が723~823 Kの環境で軟化せず、むしろ時効硬化することで硬さが維持されることを示している。組織解析の結果から、冷間加工後の時効硬化機構として、ひずみ時効が考えられている⁽¹²⁾。本材を用いたガスケットは873 Kまでのシール性が維持されることが確認され⁽¹³⁾、量産エンジンで実用化されている。

4. 高窒素マルテンサイト系ステンレス鋼

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点を高くする必要があるため、N固溶度の増加には有効だがマルテンサイト変態点を下げるCr, Mnなどの合金元素量が限定される。従って添加可能なN量も制限され、通常の大気圧下の溶解で添加可能なN量は高く0.15 mass%前後である。マルテンサイト系ステンレス鋼においてもNは耐食性向上に有効であり、また、Cの代わりにNを添加することで粗大な共晶炭化物の生成が抑制されるため、大気圧溶解でNを添加した鋼種が実用化されている⁽¹⁴⁾⁽¹⁵⁾。

DSR40N : 0.4C-15.5Cr-1.8Mo-0.17Nは適切な量のC, Cr, Moを添加することで、大気圧溶解での溶鋼中のN溶解

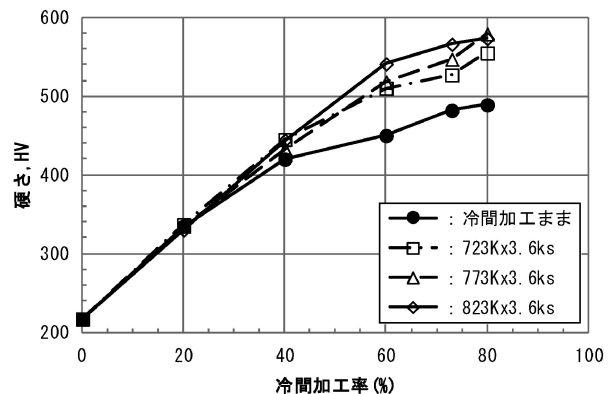


図3 DSN9の時効硬さに及ぼす冷間加工率の影響。

度を確保し、SUS440C : 1C-16Cr に近い硬さと SUS440C より高い耐食性が得られるよう設計された鋼である⁽¹⁶⁾。DSR-PN : 0.3C-16Cr-1Mo-0.4N-0.2V は先述の加圧溶解法を用い N を 0.4 mass% まで添加することで、高硬度かつ大気圧溶解材よりも高い耐食性を有している⁽¹⁷⁾。

図 4 に DSR40N と DSR-PN の焼戻硬さを SUS440C とあわせて示す。DSR40N、DSR-PN は焼入れ-サブゼロ-焼戻し処理によって、SUS440C 同等の 58HRC 以上の硬さが得られる。また、図 5 に DSR40N と DSR-PN の塩水噴霧試験

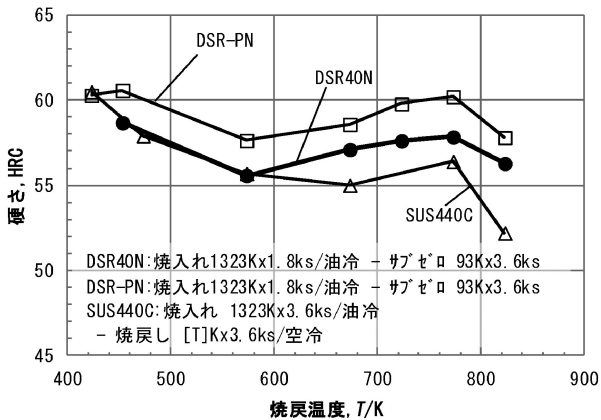
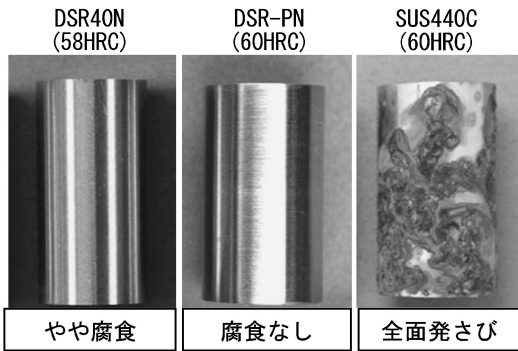


図 4 マルテンサイト系ステンレス鋼の硬さに及ぼす焼戻温度の影響。



DSR40N : 焼入れ1323Kx1.8ks/油冷-サブゼロ93Kx3.6ks-焼戻し453Kx3.6ks/空冷
 DSR-PN : 焼入れ1323Kx1.8ks/油冷-サブゼロ93Kx3.6ks-焼戻し453Kx3.6ks/空冷
 SUS440C : 焼入れ1323Kx3.6ks/油冷-焼戻し423Kx3.6ks/空冷

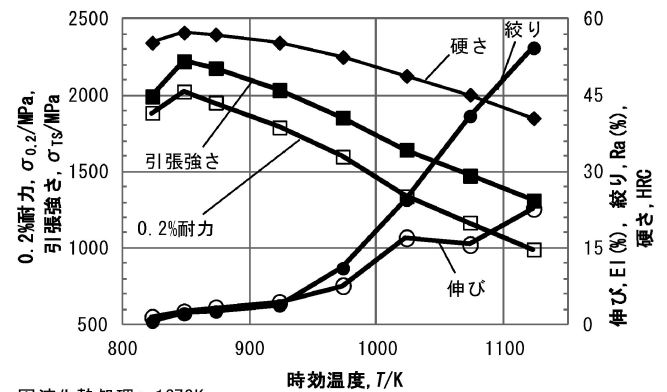
図 5 マルテンサイト系ステンレス鋼の塩水噴霧試験後の外観。(JIS Z2371 5%NaCl, 308 K×346 ks)

試験後の外観写真を示す。DSR40N と DSR-PN は SUS440C より優れた耐食性を有しており、SUS440C では耐食性が問題になるような腐食環境中での軸受として使用されている。

5. 析出硬化型 Ni-Cr-Al 合金

前章で示した通り、50~60HRC レベルの高硬度が得られる耐食材料にはマルテンサイト系ステンレス鋼があげられ、中性塩化物水溶液環境での耐食性向上に対しては、N 添加などが有効である。しかしながら、酸環境や高温環境などの過酷環境ではマルテンサイト系ステンレス鋼の耐食性では不十分であることが多い。そこで、高硬度かつ高耐食の特性をもつ析出硬化型 Ni 基合金 DSA760 : Ni-38Cr-3.8Al を開発した⁽¹⁸⁾。γ相 (Ni₃Al) と αCr 相を複合的に析出させることで高硬度が得られ、良好な高温強度・耐高温腐食性および非磁性の特徴を有する。図 6 に 1373 K で 3.6 ks 固溶化熱処理後に 848 K で 86.4 ks 時効熱処理を行った素材のマイクロ組織を示す。組織はラメラ状の αCr 相と微細 γ 相を含んだ γ 母相から成る。

時効熱処理材の室温での機械的性質を図 7 に示す。848 K 前後で硬さと強度のピークが得られ、最大硬さは約 57HRC、引張強さは約 2200 MPa を示す。ピーク硬さ近傍での伸びと絞りにはほぼゼロであるが、時効温度の上昇に伴い、硬さと強度は低下し伸びと絞りは増大する。



固溶化熱処理 : 1373K
 時効処理 : [T]Kx86.4ks

図 7 DSA760 の機械的性質に及ぼす時効温度の影響。

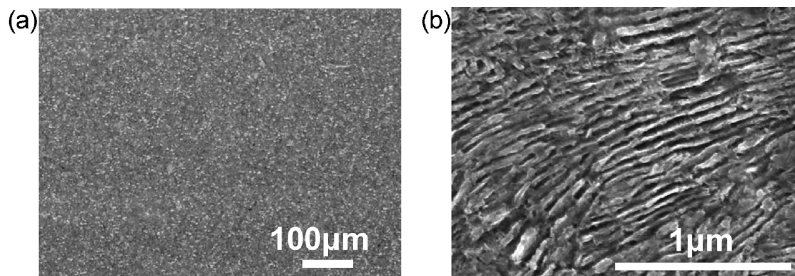


図 6 DSA760 の時効処理後のマイクロ組織。
 (a) 光学顕微鏡写真 (b) SEM 像

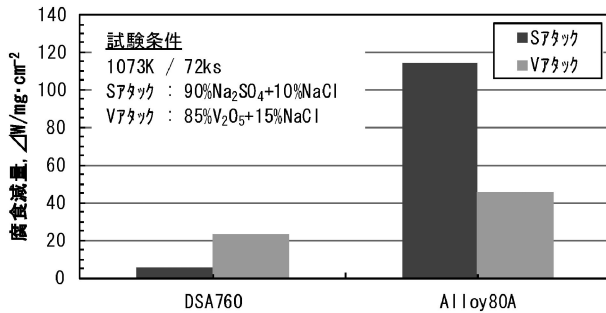


図8 DSA760の高温腐食試験結果.

図8に1073Kで行ったサルファおよびバナジウムアタック試験結果を示す. 船用バルブで多用される Alloy80A: Ni-20Cr-1.5Al-2.5Tiと比較すると, DSA760は腐食減量が少なく, 耐高温腐食性に優れている.

以上の特性より, DSA760はエンジンやプラントなどで耐摩耗性や耐高温腐食性が要求される高温部材としての適用が期待される. 現在, DSA760はディーゼルターボチャージャーで使用される部品に採用されており, また, DSA760を使用し開発された船用エンジン排気弁は従来の Alloy80A排気弁より長寿命であることが確認されている.

6. おわりに

産業の高度化, 技術の多様化に伴い材料への要求はますます高まっていく. 日本国内においてステンレス鋼は量的に成熟期に入っており, 今後は質的な向上がより一層求められる. 耐久性向上, 長寿命化によるメンテナンス費用の低減, トータルのライフサイクルコスト改善のため, まだまだ材料開発のニーズは高まっていくものと思われる.

文 献

- 野田俊治: 日本鉄鋼協会, 第190回西山記念講座, (2006), 141-162.
- K. J. Irvine, D. T. Liewellyn and F. B. Pickering: J. Iron Steel Inst., **199**(1961), 153-175.
- 朴 鍾皓, 神田光晴, 土田紀之, 友田 陽: 日本金属学会誌, **69**(2005), 867-873.
- G. Stein, J. Menzel and H. Dorr: High Nitrogen Steels HNS88, (1989), 32-38.
- 杉山岳文, 芝田智樹: 電気製鋼, **78**(2007), 21-28.
- K. Lorenz and G. Medawar: Thyssen Forschung, **1**(1969), 97-108.
- 遅沢浩一郎, 小林 裕: 日本鉄鋼協会, 第190回西山記念講座, (2006), 71-91.
- 電気製鋼, 製品紹介, **73**(2002), 135-136.
- 電気製鋼, 製品紹介, **79**(2008), 261-262.
- K. Ishikawa and T. Shimizu: 6th European Stainless Conference, (2008), 415-420.
- 石川浩一, 植田茂紀, 清水哲也, 栗原優介, 関口秀明: まてりあ, **48**(2009), 85-87.
- 濱野修次, 古賀 猛, 清水哲也, 桂井 隆, 西山忠夫: 電気製鋼, **75**(2004), 77-84.
- 桂井 隆, 西山忠夫, 濱野修次: Honda R&D Technical Review, **15**, No. 2(2003), 167-174.
- 高野光司, 榊原瑞夫, 村田 亘, 松井孝至, 吉村公一: 新日鐵技報, (1996), 43-51.
- 田中 進, 伊藤裕之, 大堀 學: NSK Technical Journal, **674**(2002), 7-10.
- 電気製鋼, 製品紹介, **86**(2015), 61-62.
- 高橋茉莉: 特殊鋼, **62**(2013), 15-18.
- 植田茂紀: 電気製鋼, **83**(2012), 69-73.



成田修二

★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★
 2003年 北海道大学大学院工学研究科修士課程修了
 同年4月- 現職
 専門分野: 材料工学
 ◎ステンレス鋼, 耐熱鋼, Ni基超合金の合金開発と
 製造技術開発に従事.
 ★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★