

技術資料

Technical Data

低残留オーステナイト系析出硬化型ステンレス鋼の開発

古庄千紘*, 高林宏之*, 植田茂紀*

Development of Precipitation Hardening Stainless Steel Including Low Retained Austenite

Chihiro Furusho, Hiroyuki Takabayashi, and Shigeki Ueta

Synopsis

Precipitation hardening stainless steel SUS630 is typical high strength and high corrosion resistance stainless steel and is typified by adjustability of its strength-toughness balance with heat treatment. For these features, SUS630 has been used as a material of a flexure elements in load sensors (e.g. weighing scale, load cell) or pressure sensors (e.g. water or gas manometer) in recent years. The dimension stability of the flexure elements influences the measurement accuracy of these sensors. The influential factors of the dimension stability are the hysteresis loss of the stress-strain and the temporal change of its dimension. Therefore, it is expected that the soft phases such as delta ferrite phase and austenite phase and the stability of austenite phase are important factors for measurement accuracy of the sensors. The delta ferrite phase can be reduced by homogenizing heat treatment, but the retained austenite phase can not be avoidable after solution treatment and aging treatment.

Therefore, a new alloy was developed based on SUS630, which includes low retained austenite. The developed steel is reduced Si, Mn to raise Ms point for reducing austenite phase which retained in solution treatment. In addition, Mn, Ni and Cu, which stabilize austenite phase, are reduced to raise austenite transformation temperature (As point) for reduction of reverse-transformed austenite phase which is produced under aging treatment. Mechanical properties of the developed steel are equivalent to those of SUS630. The austenite phase of the developed steel can not be observed after solution treatment and aging treatment (H900).

1. 緒言

析出硬化型ステンレス鋼である SUS630 は、代表的な高強度・高耐食性ステンレス鋼であり、固溶化熱処理 (ST: Solution Treatment 以下 ST という) 後の時効処理 (AG: Aging treatment 以下 AG という) 条件によって、所望する強度-靱性バランスに調整できるという特徴がある^{1)~4)}。このような特徴から、近年、秤やロードセルといった荷重センサー、ガス圧や水压を測定する圧力センサーの起歪体用材料に利用される事例が増えている。

荷重センサーや圧力センサーは、測定する荷重、圧力

によって起歪体に発生する弾性ひずみをひずみゲージによって測定し、得られた弾性ひずみ量から荷重や圧力を導出している。したがって、起歪体自体の寸法安定性、すなわち弾性変形領域での応力-ひずみのヒステリシス損失や寸法の経時変化はセンサーの測定精度を維持する上で重要な材料特性と考えられる。このため、これらの特性に影響する組織因子として軟質相の存在とオーステナイトの相安定性を考慮する必要がある。

SUS630 の AG 後の主な組織はマルテンサイト相、オーステナイト相および δ フェライト相で構成される。このうちオーステナイト相および δ フェライト相は軟質

2015年5月28日受付

* 大同特殊鋼(株)研究開発本部 (Daido Corporate Research & Development Center, Daido Steel Co., Ltd.)

相であり、弾性変形領域での微小降伏による応力-歪みのヒステリシス損失への影響が予想される^{5)~7)}。またオーステナイト相は経年変化や応力誘起マルテンサイト変態による寸法の経時変化が予想される。このうちδフェライト相については、製造時に適切な均質化処理を施すことで軽減されるものの、オーステナイト相については、ST時の残留オーステナイトや時効処理中に生成する逆変態オーステナイトが組織中に不可避免的に存在する。したがって、起歪体の品質向上のためにはSUS630の残留オーステナイト相と逆変態オーステナイト相の生成を抑制することが重要と考えられる。

そこでSUS630同等の製造性を維持しつつ残留オーステナイトと逆変態オーステナイトを抑制することで、荷重・圧力センサーの起歪体に適した析出硬化型ステンレス鋼を開発したのでその特性を紹介する。

2. 合金設計思想

開発鋼とSUS630の化学組成をTable 1に示す。開発鋼はSUS630をベースに以下の設計思想(1)、(2)のもと、成分と組織の最適化を図った。

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

Alloy	C	Si	Mn	Cu	Ni	Cr	Mo	Nb	N	Fe
Developed steel	0.05	0.2	0.3	3.0	3.0	15.0	0.1	0.3	0.04	Bal.
SUS630	0.05	0.3	0.9	3.3	4.0	16.0	0.2	0.3	0.04	Bal.

(1) ST時の残留オーステナイト量を抑制するため、マルテンサイト変態開始温度(Ms点)を上昇させる。開発鋼とSUS630のシェフラー組織図上の位置付けをFig. 1に示す。マルテンサイトの安定化すなわちMs点の上昇には、合金元素の低減が有効であることが示唆される。

そこでGrangeとStewartらのMs点回帰式⁸⁾を参考にSi, Mn, Cu, Ni, Cr, Moを低減した。

$$Ms点[°C] = 550 - 361 \times \%C - 28 \times \%Si - 39 \times \%Mn - 10 \times \%Cu - 17 \times \%Ni - 20 \times \%Cr - 5 \times \%Mo$$

なお、C, Nの低減はMs点の上昇に大きく寄与するが、

同時に結晶粒の粗大化を引き起こし機械的特性の劣化が懸念されるため⁹⁾、現行SUS630同等の添加量とした。

(2) 時効処理時にマルテンサイト素地から逆変態するオーステナイト量の抑制のため、オーステナイト変態開始温度(As点)を上昇させる。As点の上昇にはMn, Cu, Niなどのオーステナイト安定化元素の低減が有効であるが、特にMnとNiは熱間加工性への影響が大きいので、製造性を損なわないレベルでの添加量の低減を図った。

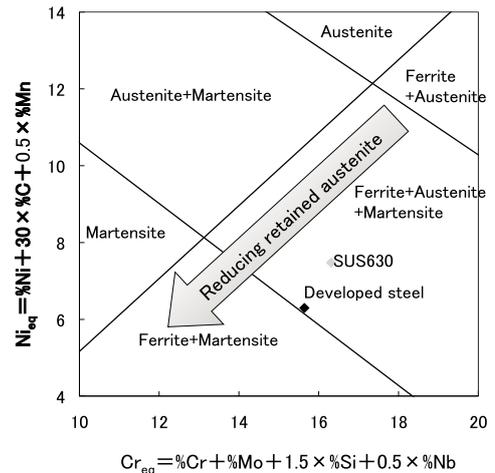


Fig. 1. Position of developed steel and SUS630 in Schaeffler diagram.

Fig. 2に開発鋼とSUS630のThermo-Calc (ver.S, database: ThermoTech Fe database ver.6)による計算状態図を示す。SUS630は一般的に470~650℃で時効処理されるが、Fig. 2(b)に示すように同温度範囲においてオーステナイト相が安定に存在しうるためオーステナイトの逆変態が予想される。一方で開発鋼は、Fig. 2(a)に示すようにAs点が600℃を超えていることから、SUS630に比べ逆変態オーステナイト量の抑制が期待される。

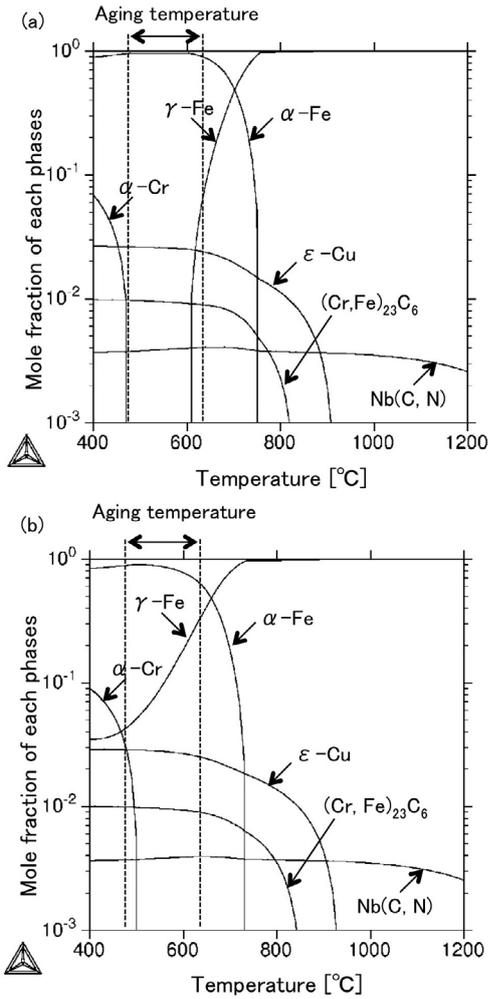


Fig. 2. Phase diagram of developed steel (a), SUS630 (b) calculated by Thermo-Calc.

3. 実験方法

Table 1 に記載の合金成分を真空溶解炉にて、50 kg のインゴットを溶製した。1200 °C で 4 h 保持の均質化熱処理を施した後、熱間鍛造によってφ 22 mm の鍛伸材を作製し、各種熱処理を施した。熱処理は 1040 °C で 0.5 h 保持、油冷の固溶化熱処理を行った後、H900 時効処理 (475 °C で 4 h 保持、空冷)、H1025 時効処理 (550 °C で 4 h 保持、空冷) および H1150 時効処理 (625 °C で 4 h 保持、空冷) の 3 水準の時効処理を実施し、X 線回折 (XRD) によるオーステナイト体積率測定、フォーマスター試験による Ms 点測定、マイクロ組織観察、引張試験、シャルピー衝撃試験、寸法安定性評価、耐食性の調査を行った。

XRD によるオーステナイト体積率はフェライト (200), (211) 面、オーステナイト (200), (220), (311) 面の 5 面 6 組の平均値から求めた。フォーマスター試験は、固溶化熱処理まま材から試料を作製し、真空中で 1040 °C で

0.5 h 加熱保持後にヘリウムガスによる室温までの急冷処理を行い、試料寸法変化量から Ms 点を測定した。マイクロ組織観察は、丸棒の 1/2 半径にあたる箇所の縦断面について、ピレラ液 (10 % 塩酸 + 1 % ピクリン酸 + メタノール希釈) でエッチング後に光学顕微鏡にて観察した。引張試験は JIS Z 2241 に準拠し、室温での試験を行った。寸法安定性評価は平行部直径 8 mm、平行部長さ 110 mm の疲労試験片を作製し、室温で 500 MPa、応力比 0.1、周波数 5 Hz で 10 万サイクルの引張 - 引張疲労試験を実施し、試験前後の寸法変化から見かけの公称ひずみを算出した。シャルピー衝撃試験は幅 10 mm、高さ 10 mm、長さ 55 mm、切欠き部が 2 mmV ノッチの試験片を用い、JIS Z 2242 に準拠し室温で評価した。耐食性の評価はφ 10 mm、長さ 50 mm の試験片を作製し、49 °C、100 % 飽和水蒸気、96 h の湿潤試験後の外観撮影、ならびに JIS Z 2371 に準拠した試験方法にて、35 °C、5 % NaCl、96 h の塩水噴霧試験後の外観撮影を行った。また JIS G 0577 に準拠し電流密度 100 μA/cm² における孔食電位 V_{c100} の測定を行った。

4. 開発鋼の諸特性

4. 1 オーステナイト体積率と Ms 点計測結果

開発鋼と SUS630 の ST 後、および ST-AG 後の XRD によるオーステナイト体積率測定結果およびフォーマスター試験による Ms 点計測結果を Table 2 に示す。開発鋼は、ST 後、および ST-AG (H900) 後でオーステナイト体積率 0 vol% を達成しており、ST-AG (H1150) 後においても SUS630 対比でオーステナイト体積率の減少が認められる。一方で SUS630 は ST 後、ST-AG 後ともにオーステナイト相を含んでおり、時効温度が高いほど逆変態オーステナイト量が増加する傾向が認められる。また開発鋼の Ms 点は、SUS630 対比で 100 °C ほど上昇しており固溶化熱処理時の残留オーステナイト量の低減に寄与していると考えられる。

Table 2. Volume fraction of austenite measured by XRD and Ms point measured by Formaster test.

Alloy	Volume fraction of austenite [vol%]				Ms point [°C]
	ST	ST-AG H900	ST-AG H1025	ST-AG H1150	
Developed steel	0	0	1.1	3.1	197
SUS630	8.2	6.4	11.8	20.3	98

4. 2 ミクロ組織観察結果

開発鋼と SUS630 の ST 後、および ST-AG 後の光学顕微鏡ミクロ組織を Fig. 3 に示す。両鋼種ともに δ フェライト相は確認されず、ST 後、ST-AG 後はマルテンサイト組織を呈しており、鋼種間でのミクロ組織の差異は認められない。

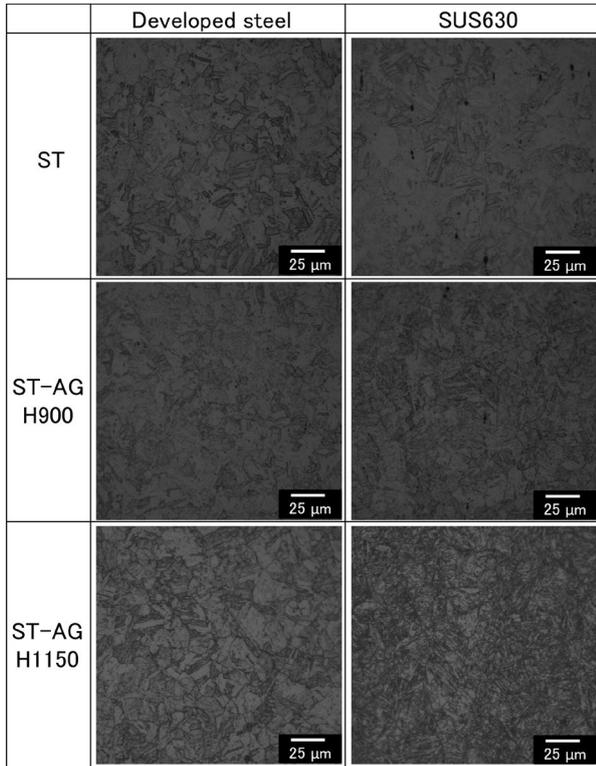


Fig. 3. Microstructure of developed steel and SUS630 after ST(1040 °C, 0.5 h) and AG (H900, H1150) treatment.

4. 3 引張特性

開発鋼と SUS630 の ST-AG 後の 0.02% 耐力、0.2% 耐力、引張強さ、破断伸びの測定結果を Fig. 4 に示す。両鋼種ともに時効温度が高温になるにつれて強度の低下と延性の向上が認められる。またピーク時効条件である H900 時効処理においては、開発鋼と SUS630 の 0.02% 耐力、0.2% 耐力は同等であるが、過時効である H1025 時効処理、H1150 時効処理では、開発鋼の耐力値が SUS630 を上回る結果が得られた。これは、開発鋼の過時効処理で生成する逆変態オーステナイト量に起因すると推定される。すなわち逆変態オーステナイトは素地のマルテンサイト相に比べ容易に降伏するため、逆変態オーステナイト量の少ない開発鋼は SUS630 対比で耐力が上昇したと考えられる。

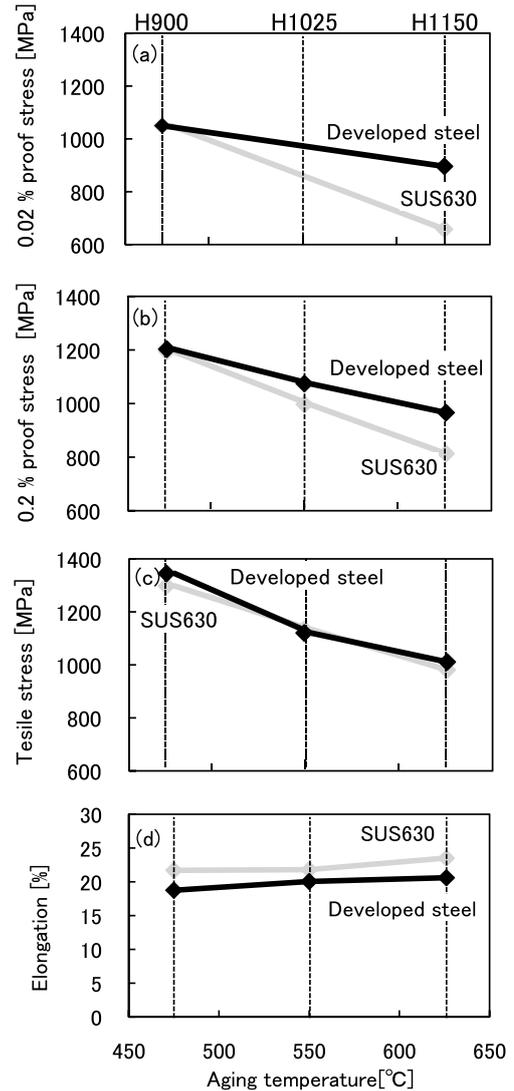


Fig. 4. Tensile properties of developed steel and SUS630 after ST (1040 °C, 0.5 h) and AG (H900, H1025 and H1150) treatment.

4. 4 寸法安定性評価

弾性ひずみ領域における繰返しの荷重負荷に対する寸法安定性を定量的に測定するために、0.02% 耐力以下の応力での疲労試験を行い、試験前後の試験片の寸法変化から見かけの公称歪みを算出した。その結果を Fig. 5 に示す。オーステナイト体積率と疲労試験後の見かけの公称ひずみには相関が認められ、オーステナイト体積率が大きいほど寸法安定性は低位である。また開発鋼は残留オーステナイトと逆変態オーステナイトを抑制しているため、オーステナイトの経時変化も抑制されており寸法安定性に優れた鋼種と言える。したがって、本開発鋼を荷重・圧力センサーの起歪体用材料に用いることで、センサーの測定精度の向上に貢献すると考えられる。

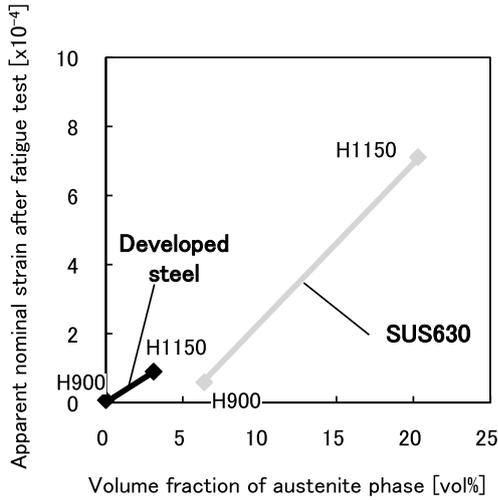


Fig. 5. Result of Charpy impact test of developed steel and SUS630 after ST(1040 °C, 0.5 h) and AG(H900, H1150) treatment.

4. 5 シャルピー衝撃特性

SUS630 と開発鋼の ST-AG 後の衝撃値を Fig. 6 に示す。両鋼種ともに過時効になるにつれて衝撃値の向上が認められるが、同一時効条件下で比較した場合、開発鋼の衝撃特性は SUS630 対比でやや劣る結果が得られた。

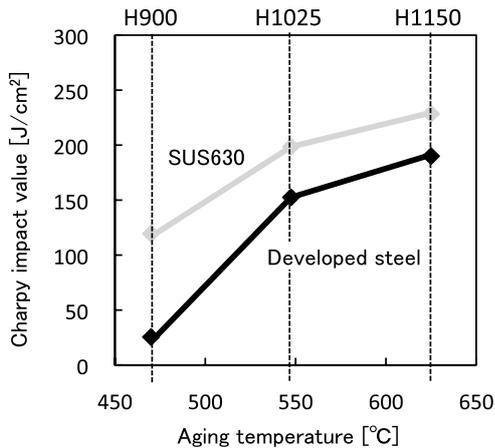


Fig. 6. Relation of apparent nominal strain after fatigue test and volume fraction of austenite phase in developed steel and SUS630.

4. 6 耐食性評価

開発鋼と SUS630 の湿潤試験後の外観写真を Fig. 7 に示す。開発鋼と SUS630 は全く発錆が認められず、開発鋼は湿潤環境において SUS630 と同程度の耐食性である。

塩水噴霧試験後の外観写真を Fig. 8 に示す。開発鋼はわずかに発錆が認められるが、SUS630 は発錆が認められない。これは開発鋼はオーステナイト抑制のため合金成分 (Cr, Mo) を低減しているため、塩水噴霧のような過酷な条件下では SUS630 対比でわずかに耐食性が劣ると考えられる。

電流密度 100 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ における孔食電位 V'_{c100} の測定結果を Table 3 に示す。開発鋼の耐孔食性は各種時効条件下で SUS630 対比で同等以上の結果が得られた。

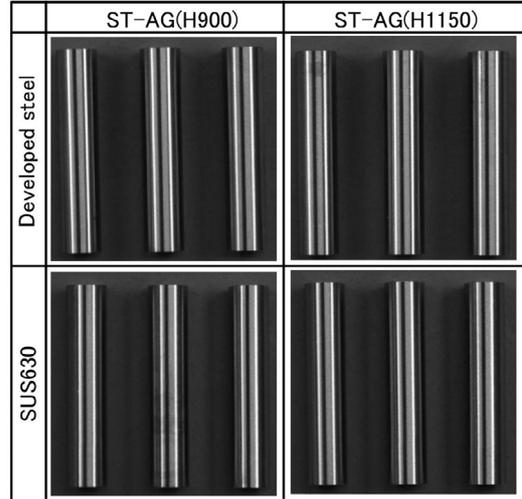


Fig. 7. Appearance photographs after humidity cabinet test (49 °C, 100 % RH, 96 h).

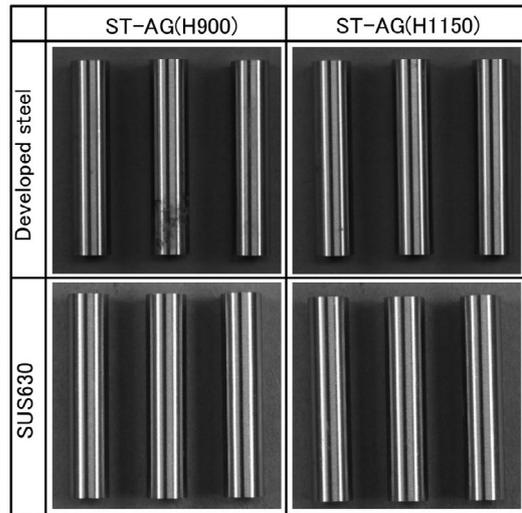


Fig. 8. Appearance photographs after salt spray test (35 °C, 5 % NaCl, 96 h).

Table 3. Pitting potential (V'_{c100}) at current density 100 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$.

Alloy	Pitting potential(V'_{c100}) [mV]		
	ST-AG H900)	ST-AG H1025	ST-AG H1150
Developed steel	167	149	158
SUS630	130	135	133

5. 結 言

SUS630の固溶化熱処理時の残留オーステナイトおよび時効処理時の逆変態オーステナイトを抑制するため、Ms点の上昇およびAs変態点の上昇を図った鋼種を開発した。本開発鋼のST-AG後のオーステナイト体積率はSUS630対比で下がっており、特にH900時効条件下ではオーステナイト体積率ゼロを達成した。また、開発鋼はSUS630対比で同等の強度特性を有しつつ、繰返し荷重負荷に対する寸法安定性に優れているため、荷重・圧力センサーの起歪体用材料のみならず、寸法安定性が要求される構造物材料や金型用材料への展開が期待される。

(文 献)

- 1) ステンレス鋼便覧, (1976), 487[日刊工業新聞社].
- 2) 笹倉利彦, 九重常男, 新持喜一郎: 鉄と鋼, 55 (1969), 831.
- 3) 磯部晋, 岡部道生: 電気製鋼, 54(1983), 253
- 4) K. C. Antony: J. Metals, 15(1963), 922.
- 5) 藤井秀幸, 松永久生, 村上敬宜: J. Soc. Mat. Sci., Japan, 51(2012), 215.
- 6) 横井大円, 辻井信博, 横山嘉彦, 深浦健三: 鉄と鋼, 89(2003), 718.
- 7) 今井勇之進, 熊谷真一郎: J. Soc. Mat. Sci., Japan, 20(2012), 1292.
- 8) R. A. Grange and H. M. Stewart: Trans AIME, 167 (1946), 467.
- 9) 清水哲也, 豎山智直, 岡部道生: 電気製鋼, 67 (1996), 87.