

フェライト系快削ステンレス鋼の諸特性に及ぼす Mn/S比の影響

中間 一夫^{*1}・春名 靖志^{*1}・磯本 辰郎^{*2}

Effect of Mn/S ratio on Properties of Free Machining Ferritic Stainless Steels
Kazuo Nakama, Yasushi Haruna and Tatsuro Isomoto

Synopsis: The effect of Mn/S ratio on corrosion resistance and machinability of Fe-19mass%Cr-0.32mass%S free machining stainless steel was investigated, in which Mn was changed from 0.09 mass% to 2.04 mass% and S was kept constant 0.32 mass%. The effect on corrosion resistance was studied by means of anodic polarization behavior, accelerated atmospheric corrosion test and H₂S outgassing measurement. Drillability test was conducted for the evaluation of machinability. It resulted that an increase of Cr in sulfide with a decrease of Mn/S ratio enhanced corrosion resistance, suppressed the emission of H₂S gas and degraded machinability. It was found that an addition of Pb improved the machinability while the other properties were well maintained.

Key words: corrosion resistance; machinability; stainless steel; MnS; CrS; Mn/S; anodic polarization; H₂S; drillability; hardness of sulfide

1. 緒言

OA, 電子機器等の構成部品には、優れた耐錆性を有するステンレス鋼が多用されている。近年、これらの機器の小型化、高性能化に伴い、耐錆性ととも、高い被削性を備えた材料が要求されるようになり、種々の快削元素を含有した快削ステンレス鋼が多種製品化されている。一般に、SUS430F等で代表される快削ステンレス鋼に快削元素として添加されているSは、硫化物として鋼中に分散することにより、切削抵抗の低下、工具摩耗の減少、切屑処理性の向上等の効果を発揮する一方、腐食の起点となりやすく耐食性を劣化させる。硫化物の組成は鋼に含まれる合金成分量によって変化し、その性質も大きく変わることが知られている^{1~4)}。

精密な回路を組み込んだ電子機器部品に使用される材料は、製品の性能に影響を及ぼしかねないため、耐食性が重視される。例えば、上記部品に用いられた快削ステンレス鋼は、通常環境の使用においても、回路の破壊や発錆を引き起こす恐れのある腐食性の硫化水素ガスを発生することがあるといわれている。そこで、このような部品に使用される材料には、耐錆性のみならず、高温多湿下でも硫化水素ガスを発生しにくい特性（アウトガス特性）にも優れたものが求められている。

本報告では、19Cr-S系快削ステンレス鋼をベースとして、Mn量を変化させたときに、生成する硫化物の組成変化と、耐錆性およびアウトガス特性等の諸特性に及ぼす影響について報告する。

2. 実験方法

Fig. 1に本実験のフローチャートを示す。Table 1に示す化学成分の鋼塊を100kg真空溶解炉にて溶製し、直径20mmの棒鋼に鍛伸後1073K-2h保持後空冷の焼なまし処理を行い、各種試験に供した。

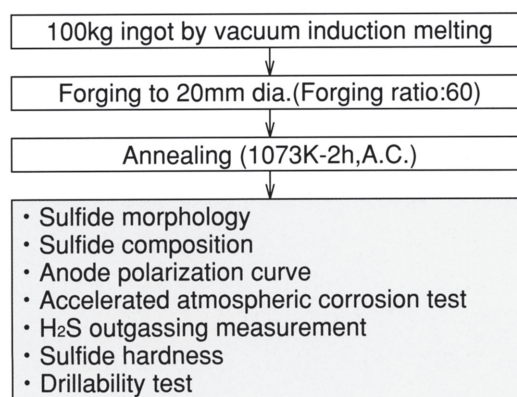


Fig. 1. Experimental procedure.

*1 技術研究所高合金鋼研究グループ

*2 技術研究所高合金鋼研究グループ, 工博

Table 1. Chemical compositions.

steel	(mass%)						
	C	Si	Mn	S	Cr	Pb	Mn/S
A	0.047	0.33	0.09	0.318	19.39	tr	0.28
B	0.046	0.33	0.34	0.317	19.57	tr	1.07
C	0.048	0.32	0.68	0.321	19.45	tr	2.12
D	0.048	0.33	2.04	0.322	19.55	tr	6.34
E	0.054	0.28	0.36	0.315	18.76	0.09	1.14

2・1 硫化物形態

直径20mmの棒鋼の鍛伸方向に平行な断面を光学顕微鏡を用いて観察し、硫化物形態を評価した。また熱間鍛伸による硫化物形態変化を調べるため、画像解析装置を用いて硫化物のアスペクト比（鍛伸方向長さ/幅）の測定を行った。

2・2 硫化物組成

硫化物組成に及ぼす合金成分の影響を調べるため、エネルギー分散型X線分析装置（EDX）を用いて各供試材につき5個ずつ硫化物の定量分析を行い平均値を求めた。

2・3 アノード分極曲線

直径20mmの棒鋼の鍛伸方向に平行な断面を切り出し、常温で40%硝酸、3%重クロム酸ナトリウム水溶液中に1時間浸漬する不動態化処理後、試験直前に縦20mm、横10mmの被検面をバフ研磨し試験に供した。脱気した303K、0.1%NaCl溶液中に試験片を浸漬して10分間放置した後、飽和甘こう電極を照合電極として、電位掃引速度20mV/minで自然電位から分極したときに被検面を流れる電流値を測定した。

2・4 耐錆性

直径20mmの棒鋼から、直径12mm、高さ21mmの試験片を作製し、表面を#320の研磨紙で研磨後、湿潤試験と塩水噴霧試験を行った。試験片表面の発錆の有無を観察して耐錆性を評価した。

2・5 アウトガ斯特性

直径12mm、高さ21mmの棒鋼の表面を#320の研磨紙で研磨後、650cm³の乾燥空気、0.19cm³の純水とともに試験片を純水と触れないように密封容器に封入し、353Kで保持した。20時間経過後、容器内のガスを吸引濃縮してガスクロマトグラフにてガス中の硫化水素量を測定した。

2・6 硫化物硬さ

直径20mmの棒鋼を鍛伸方向に平行な断面から切り出して研磨し、硫化物を各供試材につき5個ずつ選び、超微小硬度計（荷重5g）を用いて硬さを測定し平均値を求めた。

2・7 被削性

直径20mmの棒鋼の中周部について、鍛伸方向にFig. 9に示す条件でドリルによる穿孔を行い、深さ10mm穿孔するときに要する時間で被削性の評価を行った。

3. 実験結果及び考察

3・1 硫化物形態

Fig. 2は、Mn/S比を変えた各供試材の直径20mm棒鋼の鍛伸方向に平行な断面にみられる硫化物の光学顕微鏡写真である。いずれの供試材中の硫化物も鍛伸方向に塑性変形している。硫化物の熱間変形能に及ぼすMn/S比の影響を調べるため、画像解析装置を用いて硫化物のアスペクト比（長径/短径）を測定したが、ばらつきが大きくMn/S比の影響は明確には認められなかった。

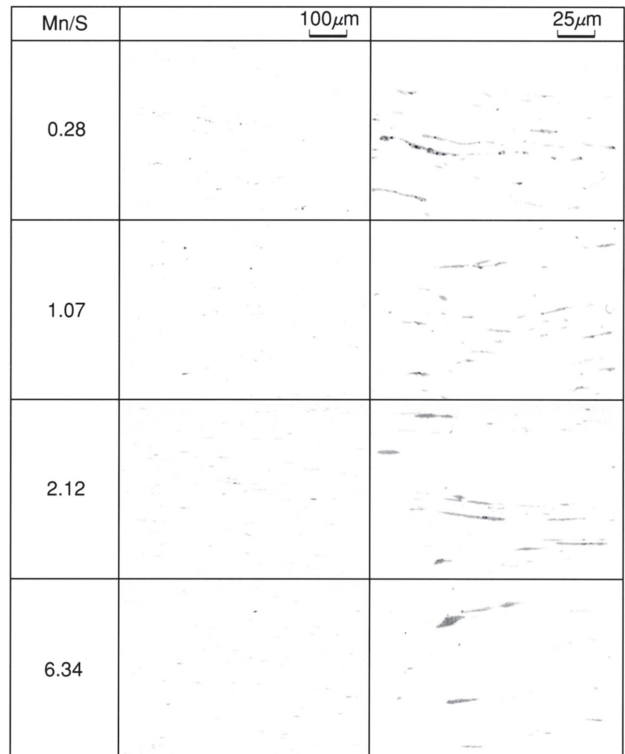


Fig. 2. Typical microstructures of sulfides.

3・2 硫化物組成

Fig. 3に、硫化物中に含まれるMn量とCr量に及ぼすMn/S比の影響を調べるため、EDXにより硫化物組成を分析した結果を示す。硫化物組成は、Mn/S比の変化に伴い大きく変化する。Mn/S比が6.34のときは硫化物はほぼMnとSからなるMnSである。Mn/S比の低下に伴って硫化物中のMn量

は減少し、かわりにCr量が増大する。Mn/S比が小さくなるほど組成変化は激しくなり、特にMn/S比が1から2の間で硫化物中のMn量とCr量が逆転し、Mn/S比が0.28まで低下するとほぼCrとSのみからなる硫化物になる。

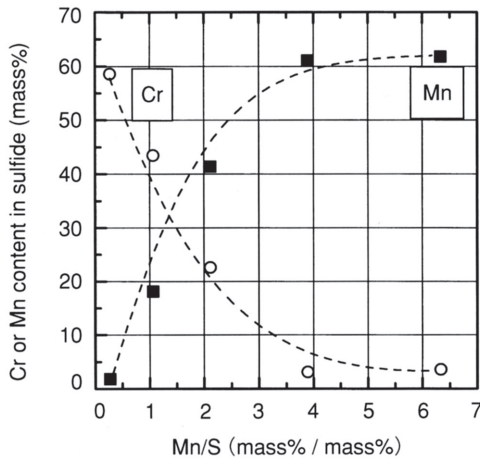


Fig. 3. Effect of Mn/S ratio on sulfide composition in 19%Cr-0.32%S steels.

3・3 アノード分極曲線

耐食性に及ぼす硫化物組成の変化の影響を調べるため、アノード分極特性を調査した。被検面の凹凸による影響を取り除くため、被検面をバフ研磨により鏡面仕上げとした。アノード分極曲線をFig. 4に示す。全ての供試材について自然電位に有意差はみられない。印加電位を上昇させていくと、ある電位から急激に電流量が増加し、試験片の孔食が始まることを示すが、この電位はMn/S比によって大きく変化している。Mn/S比の低下すなわち硫化物中のCr量の増加に伴って電流値が立ち上がる電位は上昇している。Mn/S比が6.34の場合、-200mV (vs SCE, 以下省略) 付近からすでに電流値が増加しはじめるが、0mV近辺で電流の増加は停止し逆に低下する傾向もみられる。Mn/S比が2.12のときは電流値の増加は-100mV付近からであり、200mVまで緩やかに増大する。Mn/S比が1.07および0.28のように低い場合、それぞれ約200mVおよび400mVで急激に電流値が増加する。

Fig. 5に自然電位からの電位掃引中に0mVで試験を中断したときと試験が終了した後（被検面を流れる電流値が約1mAに達したとき）の被検面の光学顕微鏡写真を示す。0mVで試験中断したとき、Mn/S比が6.34の場合はずでに硫化物がほとんど溶解して消滅している。Mn/S比が2.12では硫化物は若干変色して溶解が始まっている。Mn/S比が1.07と0.28の試験片表面はほとんど変化がなく硫化物の溶解はみられない。硫化物の孔食電位については、CrSの方がMnSより高いとされており⁵⁾、同電位における硫化物がMn/S比が低いほど溶解せずに残っているのは、Mn/S比の低下に伴って硫化物中のCr量が増したためであると考えられる。

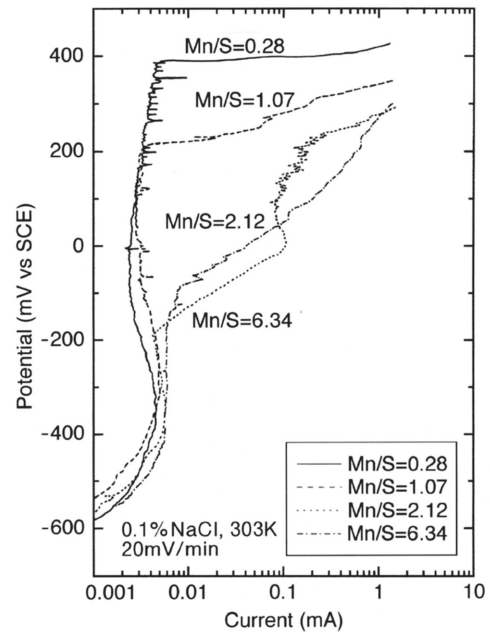


Fig. 4. Anodic polarization curves in 0.1% NaCl at 303K.

Mn/S	Interrupted at 0mV vs SCE	After potentiostatic polarization test
0.28		
1.07		
2.12		
6.34		

Fig. 5. Microstructures of corrosion pits at 0mV vs SCE and after potentiostatic polarization test in 0.1% NaCl at 303K.

試験終了時には、Mn/S比が6.34の場合硫化物は全て溶解しており、硫化物溶出後に現れた面から細かい孔食が発生している。一方、Mn/S比が1.07および0.28と低い場合は逆に孔食は大部分硫化物とマトリクスの界面から生じており、しかも硫化物はほとんど変化せずにマトリクスがアノードとして働き優先的に溶解していることが分かる。

以上の結果から、Mn/S比が高い場合に比較的低電位から電流値の増加がみられるのは、硫化物の溶出のためであると考えられる⁶⁾。Mn/S比が6.34のときに-200mVから0mVの範囲で電流値が上昇した後、0mV以上の電位で一旦電流値が低下しているのは、硫化物がほとんど溶解した後に出したマトリクス面が再不動態化したためであると推定される²⁾。Mn/S比が2.12の場合-100mVから電流値が緩やかに増加しているのは、初めに生じる硫化物の一部の溶解がかなり高電位側まで続き、表出したマトリクス面も再不動態化することなく孔食が進行するためであると考えられる。このように、硫化物が溶解する電位域はMn/S比すなわち硫化物組成に大きく影響されており、硫化物中のCr量の増加に伴ってこの電位域は高電位側に移動する。

3・4 耐錆性

Fig. 6に耐錆性に及ぼすMn/S比の影響を示す。湿潤試験および塩水噴霧試験の両者において、Mn/S比の低下に伴い発錆量は減少する。マトリクスのCr量によって耐錆性が決定されることの多い塩水噴霧試験よりも、介在物の影響が現れやすい湿潤試験において、Mn/S比の影響は顕著である。特にMn/S比が2.12と1.07の間で大きく変化し、Mn/S比が1.07まで低下すると発錆がほとんどみられなくなっており、硫化物中のCr量がMn量を逆転して上回る範囲と対応する。

Mn/S	Humid atmosphere test [(293K-1.5h)⇄(323K-4.5h)] ×20 cycles, 90%RH	Salt spray test 5%NaCl, 308K-16h
0.28		
1.07		
2.12		
6.34		

Fig. 6. Appearance of specimens after accelerated atmospheric corrosion tests.

3・5 アウトガス特性

Fig. 7に硫化水素アウトガス特性に及ぼすMn/S比の影響を示す。353Kの飽和水蒸気中に20時間保持した場合供試材から硫化水素が発生することが確認された。硫化水素発生量はMn/S比の低下に伴って減少し、Mn/S比が0.28のときは検出限界以下であった。このように硫化水素アウトガスについてもアノード分極特性と同様、Mn/S比の低下に伴う硫化物組成の変化が影響している。水溶液中のMnSの分解は、 $MnS + 2H_2O \rightleftharpoons Mn(OH)_2 + H_2S$ の反応で進んで硫化

水素を生じるとされており⁷⁾、MnSとCrSの化学的安定性を比較すると、CrSは種々の溶液、温度、pH条件下でMnSより安定とされているが¹⁾、湿潤環境下においても同様に硫化物中のCr量の増加に伴ってアウトガス特性が向上する傾向があるものと思われる。

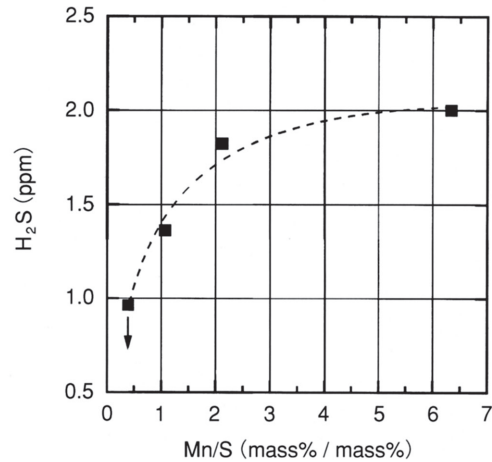


Fig. 7. Effect of Mn/S ratio on the amount of H₂S gas after outgassing test.

3・6 硫化物硬さ

Fig. 8に硫化物硬さに及ぼすMn/S比の影響を示す。MnSの硬さに及ぼすCr固溶量の影響に関する文献⁸⁾によると、Cr量の増加に伴って硬さは上昇するとされており、本供試材についても同一鋼種間のばらつきは大きいものの、平均して硫化物硬さはMn/S比の低下による硫化物中のCr量の増加に伴って高くなる。

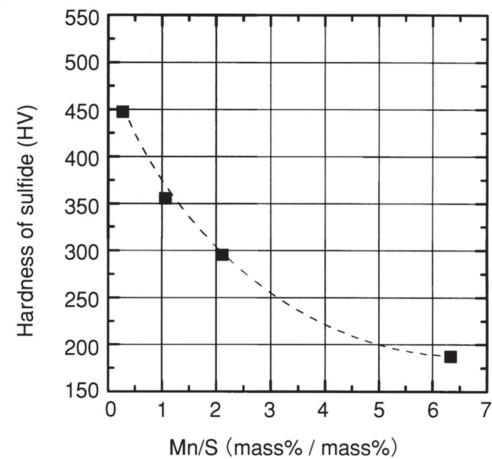


Fig. 8. Effect of sulfide compositions on hardness.

3・7 被削性

Fig. 9にドリル穿孔性試験によって求めた被削性に及ぼすMn/S比の影響を示す。これによるとMn/S比の低下とともにドリル穿孔に要する時間は増加し、被削性が低下していることが分かる。これは硫化物組成の変化に伴う硫化物硬さの上昇が被削性低下に影響を及ぼしているためと考えられる。ただし、Mn/S比が1.14の場合でも、Pbを0.09%添

加することにより被削性はMn/S比が6.34の供試材と同程度にまで改善される。

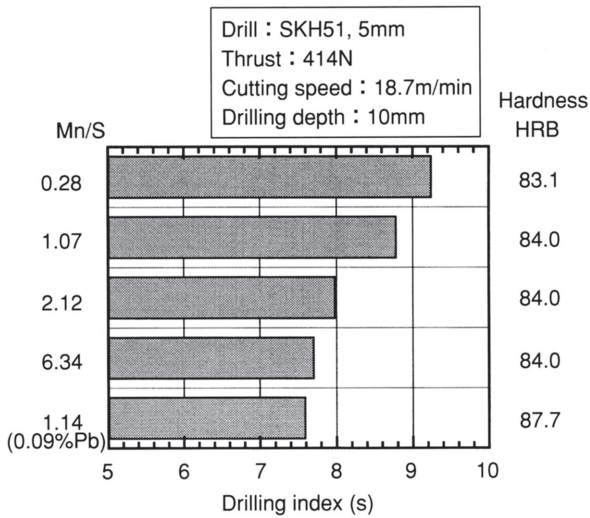


Fig. 9. Effect of Mn/S ratio on drillability.

4. 結言

19Cr-S系快削ステンレス鋼をベースとして鋼中Mn量の変化に伴う硫化物の組成変化、耐錆性およびアウトガス特性等について調査を行い、以下の知見を得た。

- (1) 硫化物の組成はMn/S比の変化に伴い大きく変化する。Mn/S比が6.34の場合にはほぼ全量MnSであるが、Mn/S比の低下に伴って硫化物中のCr量が増加し、この比が1から2の間でCr量がMn量を上回り、0.28になるとほぼCrからなる硫化物になる。
- (2) 303K, 0.1%NaCl中におけるアノード分極特性は硫化

物組成により影響される。硫化物中のMn量が多い場合、比較的低電位において硫化物の溶解が始まりその硫化物が溶出した位置から孔食が始まる。硫化物中のCr量の増加に伴って溶解する電位は高くなり、Mn/S比が1.07以下になると、硫化物とマトリクスの界面からマトリクス側の溶解が始まる。

- (3) Mn/S比は耐錆性にも大きく影響し、Mn/S比の低下に伴う硫化物中のCr濃度の増加に従って向上する。特にMn/S比が2.12から1.07に低下する間で発錆量が激減する。
- (4) 硫化物は353K, 飽和水蒸気中の水分と反応して硫化水素を発生する。硫化水素アウトガス量はMn/S比の低下に伴って減少する。
- (5) Mn/S比の低下に伴って硫化物の硬さは上昇し、被削性も低下する。ただしPbを複合添加すると改善される。

文 献

- 1) 小野清雄, 河野富夫: 電気製鋼, 51 (1980), 122.
- 2) 滝沢貴久男, 志水康彦, 樋口義弘, 田村今男: 鉄と鋼, 70 (1984), 741.
- 3) 中村貞行: 第96, 97回西山記念技術講座, (1984), 202.
- 4) 滝沢貴久男: 材料と環境, 42 (1993), 116.
- 5) R. Kiessling and N. Lange: NON-METALLIC INCLUSIONS IN STEEL, Part V, (1989), 101, The Institute of Metals.
- 6) 伊東健次郎, 吉井紹泰: 日新製鋼技報, 58 (1988), 23
- 7) 小野清雄, 河野富夫: 鉄と鋼, 64 (1978), 1389
- 8) R. Kiessling and N. Lange: NON-METALLIC INCLUSIONS IN STEEL, Part II, (1966), 129, The Iron and Steel Institute.

