ばね用耐孔食ステンレス鋼線について (第 2 報)*

Stainless Steel Spring Wire with Pitting Corrosion Resistance (2nd Reports)

荒川 次郎**・西田 彰***・笹部 博史***

Jiro ARAKAWA・Akira NISHIDA・Hiroshi SASABE

山本 進**・佐藤 和良**

Susumu YAMAMOTO・Kazuyoshi SATO

1. 緒 言

第一報¹⁾に於いて SUS 304 ステンレス鋼へモリブデンを 0.25~1.5% 添加した効果が検討され、耐孔食性及びばねのヘタリ特性が向上する事が報告されている。本報告は前報より一層優れた耐食性、機械的特性を得るためになされたものである。

図 1 Mo 添加の耐食性に及ぼす効果

モリブデンの耐食性に及ぼす効果の概略は図 1 に示す如くで、2%未満の添加では効果が顕著であるが、それ以上では効果が弱まる。従って今回は 18Cr-8Ni-1.5Mo 鋼をベースに窒素を 0.2%, 珪素を 1.1% 程度添加し、2 図に示す様に 316 鋼相当の耐食性と 304 鋼相当の機械的性能、及び 304 鋼と 316 鋼の中間の経済性を目指した。添加元素としての窒素は耐食性の向上及び非磁性化を目的とし、珪素は耐食性及び耐熱性の向上を目的とした。又両元素共、機械的性能の面では引張強度の向上を期待したが、絞り等の低下を考え添加量の上限について考慮を払った。又非磁性の目的としては、電機通信機器

図 2 304, 316 と開発材の値段, 機械的性能, 耐食性の比較

表 1 各供試材と化学成分, Ni 当量, 清浄度及び Ni 当量算出式

供試材	C	Si	Mn	P	S	Cu	Ni	Cr	Mo	N	Ni 当量	清浄度%
304	0.070	0.70	1.50	0.023	0.009	0.04	8.24	18.84	—	0.043	24.71	0.033
N	0.066	0.65	1.23	0.022	0.009	0.04	8.56	19.17	—	0.11	25.74	0.021
MS	0.066	1.19	1.32	0.020	0.010	0.05	8.24	18.68	1.55	0.036	24.99	0.021
MN	0.067	0.70	1.39	0.023	0.011	0.05	8.35	18.54	1.52	0.20	26.96	0.017
MSN	0.064	1.11	1.23	0.020	0.012	0.04	8.29	18.25	1.50	0.20	26.63	0.013
316	0.064	0.57	1.26	0.025	0.013	0.05	11.86	17.09	2.08	0.040	27.86	0.021

$$\text{Ni 当量} = (\% \text{Ni}) + 12.6(\% \text{C} + \% \text{N}) + 0.35(\% \text{Si}) + 1.05(\% \text{Mn}) + 0.65(\% \text{Cr}) + 0.98(\% \text{Mo})$$

* 1974 年 11 月 ばね技術研究会秋季講演会にて発表

** 住友電気工業株式会社研究開発本部

*** 住友電気工業株式会社特殊線事業部

図3 供試材の製作工程

の様に非磁性そのものの性質が要求される場合の他に、鉄粉（酸化鉄）の付着減少のため、異種金属（鉄粉）との間に起る接触腐食や、形状的な隙間腐食による発錆が抑制されるという効果も考慮した。

2. 供試材

2.1 供試材の化学成分

供試材はステンレス 304 鋼にモリブデン、窒素、珪素を添加したもので、比較としては通常の 304 鋼及び 316 鋼を用いた。表 1 に各試料名と成分元素分析、Ni 当量^{2),3)}及び清浄度を示す。なお Ni 当量算出にあたっては表 1 に示す式に従った。

2.2 供試材の製作工程

供試材の製作工程は図 3 に示す如くで、最終 2.0 mmφ に伸線して供試した。

3. 試験方法・結果及び考察

3.1 加工誘起マルテンサイト量

1,100°C で溶体化処理された 4.2 mmφ の線を 2.0 mmφ まで単頭引き伸線を行い、X 線回折法で加工誘起マルテンサイト量を測定した。伸線加工度とマルテンサイト量の関係を図 4 に示す。窒素はオーステナイトの安定化に Ni の 12.6 倍^{2),3)}の効果があるので、窒素添加の鋼種はマルテンサイト量が少なくなっている。77% の伸線加工を施すと、窒素を添加しない場合（大気溶解の場合 0.04% 程度の窒素を含有する）、マルテンサイト量は約 50% だが、わずか 0.07% の添加で約 25% に急激に減少し、0.16% の添加で 316 鋼と同等になる。なお

図4 伸線加工度とマルテンサイト量

MSN については加工度 77% でマルテンサイトの明確なピークは観測されないが、その根拠は存在する。珪素がフェライト安定化元素なので、窒素の効果のある程度押えている様である。

3.2 機械的性質

各供試材の伸線のまま及び 300~500°C で 30 分焼鈍後の抗張力、絞り、降伏強度、弾性限を 10 t リーレ引張試験機で測定した。弾性限応力、降伏応力を図 5 に、抗張力、絞りを図 6 に示す。強度は MSN が際立って高く、珪素、窒素の添加効果の著しい事が認められる。珪素は固溶体硬化により、又窒素はコッレル雰囲気を作り転位の動きに対して抵抗となる効果（歪時効）により強度が増大したのである。この様に従来の 304 鋼がばね用としてピアノ線より劣っていた点がある程度改善できた。しかし絞りについては 304 鋼が最も優れており MSN は若干劣る。

次に横弾性係数 G をねじり振子法で測定した結果を表 2 に示す。試料はすべてオーステナイト系ステンレス鋼

表 2 各供試材の横弾性係数

供試材	304	N	MS	MN	MSN	316
G(kg/mm ²)	7,280	7,280	7,070	7,290	7,190	7,310

図5 低温焼鈍温度と弾性限応力、降伏応力

図 6 低温焼鈍温度と抗張力、伸び

図 7 各供試材の腐食減量

表 3 浸漬試験条件

電 解 液	温 度	時 間
5% H ₂ SO ₄	沸 点	3 hr
1% HCl	沸 点	3 hr
5% FeCl ₃ +0.2% HCl	50°C	9 hr

図 8 各供試材の分極曲線

であるので大差はなかった。

3.3 耐食性能

3.3.1 浸漬試験

表 3 に示す試験条件で浸漬試験を行い腐食減量を測定した結果を図 7 に示す。塩酸と硫酸は耐酸性の代表として、又塩化第二鉄溶液は耐孔食性のテストとして実施した。304 と N は同程度で耐食性は劣っているが、MS, MN, MSN は 316 と同等あるいはそれ以上に優れると言える。モリブデン、ニッケルの不足分を安価な珪素、窒素で代替して補っている効果が見られる。

3.3.2 分極測定⁴⁾

ポテンシオスタットを用い動電位法で電位送り速度 2 V/hr で測定した。試料表面は #800 エメリー研磨で仕上げ、試験表面積が 1 cm² になる様に樹脂でコーティングした。又電解液は 3% NaCl+5% H₂SO₄ を用い試験温度は 25°C で行った。測定結果を図 8 に示すが、その傾向は 3.3.1 と同様である。つまり各試料に、ある電位を与えた時アノード電流値の大な 304 や N は腐食速度が大である。又 MSN はすべての電位域に於て最小電流であるので、耐食性は最も優れていると言える。図 8 で電流が急に立ち上がる電位（一般には孔食電位と称し、この電位で不動態皮膜が破れ孔食が生じ始める）を表 4 に示す。この傾向についても前述と同様な事が言える。

3.3.3 発露型ガス腐食試験⁵⁾

山崎式発露型ガス腐食試験装置を用い、表 5 に示す条

表 4 各供試材の立上り電位 (孔食電位)

304	-0.14 V
N	-0.12
MS	0.46
MSN	0.51
MN	0.44
316	0.44

表 5 発露型亜硫酸ガス腐食試験条件

腐食ガス SO ₂	40 ppm
水シャワー	1 hr/24 hr
0.5% NaCl エアゾル	1 hr/ 6 hr
紫外線灯	10 W

表 6 発露型ガス腐食試験結果

試料名	低温焼鈍	10 日 後	30 日 後	60 日 後	90 日 後
304	無	○	○△ 小 pit (1, 4)	× pit 成長 (1, 3)	× pit 成長 (1, 3, 4)
	有	○△ 部分的赤錆発生	△ pit (1, 2)	△× pit (1, 2, 3)	△× pit (1, 2, 3)
N	無	○	○△ 赤錆発生	× pit 成長 (1, 3, 4)	×× pit 成長 (1, 3, 4)
	有	○	△ pit (1, 2)	△× pit (1, 2)	△× pit (1, 2)
MS	無	○	○	○	○
	有	○	○	○△ 赤錆発生	○△ 赤錆
MN	無	○	○	○	○
	有	○	○	○△ 赤錆発生	○△ 赤錆
MSN	無	○	○	○	○
	有	○	○	○	○△ 赤錆発生
316	無	○	○	○	○
	有	○	○	○△ 赤錆発生	○△ 赤錆

(a) 試験 30 日
N: 低温焼鈍有

(b) 試験 30 日
N: 低温焼鈍無

(c) 試験 90 日
N: 低温焼鈍無

(d) 試験 90 日
MSN: 低温焼鈍有

(e) 試験 90 日
MSN: 低温焼鈍無

写真 1 発露型ガス腐食試験後の外観

⑤ 高温締付による耐ヘタリ特性にはモリブデン，珪素の効果が著しい。

参考文献

1) 日本ばね技術研究会編「ばね論文集」20 (1975) 6

2) 平山，小切間：日本金属学会誌 34 (1970) 507

3) 平山，小切間：日本金属学会誌 34 (1970) 511

4) 杉本等：日本金属学会報 7 (1968) 731

5) 山崎：防食技術 20 (1971) 1

6) 上田，朝倉，白井：材料試験 6 (1958) 172

7) 日本ばね技術研究会編「ばね論文集」14 (1969)