

SUH 409 L 鋼の加工性と耐食性に及ぼす S 添加の影響

Effects of S Addition on the Formability and Corrosion Resistance of SUH409L Stainless Steel

柘植信二/Shinji Tsuge・総合技術研究所 ステンレス・チタン研究部 主任研究員

藤村浩志/Hiroshi Fujimura・総合技術研究所 ステンレス・チタン研究部

山岸昭仁/Akihito Yamagishi・鹿島製鉄所 ステンレス生産技術部 ステンレス鋼板管理室

要 約

SUH 409 L 鋼に 0.01 %までの S を添加して冷延、熱延鋼板の加工性と耐食性を調査した。S 添加により鋼板の深絞り性、伸び、耐リジング性が向上した。また Ti/(C+N) が 10~12 の重量比率では溶接部の耐粒界腐食性が改善し、S 添加鋼での必要 Ti/(C+N) 比は 10 以上となった。

S 添加鋼では Ti 炭硫化物 ($Ti_4C_2S_2$) が生成して固溶 C が低下することが介在物分析により確認された。固溶 C の低下により鋼の再結晶が促進され、かつ Cr 炭化物の析出が抑制され、加工性と耐食性が改善されたものと考察された。

Synopsis

The formability and corrosion resistance of SUH 409 L stainless steels bearing S up to 0.01 mass% have been investigated. The deep drawability, elongations and ridging problems were improved by S addition. Grain boundary corrosion of weldments were also improved by S addition in the case that Ti/(C+N) are between 10 and 12, then the critical Ti/(C+N) decreased down to 10.

It has been confirmed that $Ti_4C_2S_2$ precipitates in S bearing steels and solute C contents are reduced. The improvement of formability and corrosion resistance was considered to be the consequence both of enhancement of recrystallization and suppression of Cr-carbides by lowering solute C contents.

1. 緒 言

SUH 409 L 鋼は Ti により安定化された高純度低 Cr フェライトステンレス鋼であり、比較的穏やかな環境における耐食性、800°C 付近までの耐熱性と、フェライトステンレス鋼のなかでは最も優れた加工性とを有している。この鋼は冷延鋼板あるいは電気抵抗溶接鋼管等の形態にて、自動車の排気系材料として多用されており、マフラー凝縮水に対する耐食性、エキゾーストマニホールドのような複雑な形状への加工性が要求される。

フェライトステンレス鋼の材料特性の改善に対して不純物元素の除去は非常に有効な手法であり、C, N 含有量の低下は加工性、韌性^{1), 2)}および耐食性³⁾を高め、S 含有量の低下は孔食の発生起点となる MnS を減少させ、発錆を抑制する^{4), 5)}。このような研究の成果にもとづき、409 L 鋼の精錬にも多大な努力が払われ、 $C + N \leq 150 \text{ ppm}$, $S \leq 10 \text{ ppm}$ の鋼が量産されるようになってきた。このような高純度鋼においても溶接部の Cr 炭化物析出を抑制するには多量の Ti が必要であり、炭素の固溶限の小さなフェライトステンレス鋼では数十 ppm の炭素の耐食性への影響は大きい。

高純度化にともなって懸念されるのは耐リジング性である。フェライトステンレス鋼板では深絞り性に加えてリジングと称する圧延方向に平行に発生する歓状のしわの出にくさが成形加工性の重要な指標となる。この耐リジング性の改善のためには熱間圧延および焼鈍工程での再結晶の促進が必要であり、なかでも熱間圧延による組織の微細化は非常に重要である⁶⁾⁻⁸⁾。

本研究では固溶 C の低減と高温の組織制御の観点より微量の S 添加の影響に着目した。耐孔食性を劣化させると信じられている S は極低炭素 IF 鋼で $Ti_4C_2S_2$ という炭硫化物を形成し炭素を固定することが知られている。そこで 409 L 鋼の加工性と耐食性に対する Ti, C, S 含有量の影響について検討した。その結果、高純度化した 409 L 鋼へ微量の S を添加することで深絞り性 (r 値), 伸び、耐リジング性更には耐粒界腐食性の良好な鋼板を製造できることを見出した。またその機構の解明のため Ti 系炭硫化物の生成挙動および熱間加工時の再結晶挙動を定量化することを試みた。

第1表 SUH409L鋼の供試材の化学組成(mass %)
Table 1 Chemical composition range of SUH409L specimens(mass%)

	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ti	N	Ti/(C+N)
Steel A	0.0032	0.74	0.15	0.010	0.0075	11.5	0.10	0.0032	15.6
Steel B	0.0033	0.72	0.14	0.009	0.0009	11.2	0.10	0.0039	13.9
Steel C	0.0086	0.42	0.14	0.029	0.0009	11.4	0.20	0.0063	13.4
Steel D	0.0057	0.42	0.23	0.022	0.0082	11.67	0.19	0.0068	14.8
Composition range	0.0032 0.0156	0.06 0.87	0.14 0.61	0.004 0.031	0.0005 0.0091	10.83 11.56	0.03 0.30	0.0028 0.011	2 24

2. 実験方法

実験室溶製によって得られた鋼を供試した。代表的な供試鋼の化学組成を第1表に示す。B鋼は高純度の0.1% Tiを含有する基本鋼で、A鋼はこれにSを75 ppm添加し、すべてのSが $Ti_4C_2S_2$ として析出すれば固溶Cがほぼ0となるように設計した鋼である。C鋼はB鋼の2倍のC, N, Tiを含有する通常純度の鋼である。A, B鋼では強度および耐熱性の調整の目的でSi量を0.7%に高めており、冷延鋼板の降伏強度を230 MPa程度に調整している。その他0.1% TiでC+N量を164 ppmまで変化させた鋼を用意した。D鋼は2 mm厚の冷延鋼板を介在物分析用に用いた。

熱間鍛造と表面切削により40 mm厚の熱延素材としたのち、1100°Cに1 h加熱後4.5 mm厚まで7パスにて熱間圧延を行った。800°C前後の熱延仕上がり後、引き続き700または550°Cの巻き取り相当処理を加え、熱延コイルの組織を模擬した。更に1.2 mm厚までの冷間圧延、880°C × 2 min空冷の焼鈍を実施し、JIS 13号B試験片による引張試験と耐リシング性評価を実施した。耐リシング性はJIS 5号試験片の平行部を鏡面研磨し、20%伸び変形後平行部表面に発生した凹凸を基準試験片と照らし合わせて相対評価した。

熱間再結晶挙動の評価には富士電波工機株製サーメックマスターZ試験機による圧縮試験を行った。試験片は1100°C × 1 h熱処理した12 mm厚の熱延鋼板より8 mm径 × 12 mm高さの寸法に採取した。ミクロ組織観察による平均粒界切片長はA, B, C鋼でそれぞれ0.43, 0.60, 0.34 mmであり、A鋼は硫化物のピン止めによりB鋼よりも細粒化している。この試験片を1100°Cに3分再加熱し、試験温度まで-100°C/minの速度で冷却し、1/sの歪速度で12 → 9 → 6 mmの等温2段圧縮を実施し、変形抵抗を測定した。この時パス間時間を1~300 sに変化させた。次いで試験片をHeガスにて急冷し(冷却速度約50°C/s)、試験片断面中央のミクロ組織から点算法にて再結晶率を求めた。

腐食試験については上の1.2 mm厚の冷延鋼板に、下記の2種の処理を施したものとし、#600湿式研磨して供試した。

(1)銳敏化熱処理(1000~1200°C × 100秒空冷)

(2)MAGなめつけ溶接(ワイヤ: 2 mm径Y309, 入熱量130~145 kJ/m)

耐粒界腐食性は409L鋼の銳敏化が適切に判定できるようJIS G 0575のストラウス試験の温度を60°Cに低下して評価した(改良ストラウス試験)。孔食電位測定はJIS G 0577に準拠し、60°C-0.01 M NaCl水溶液中で実施した。

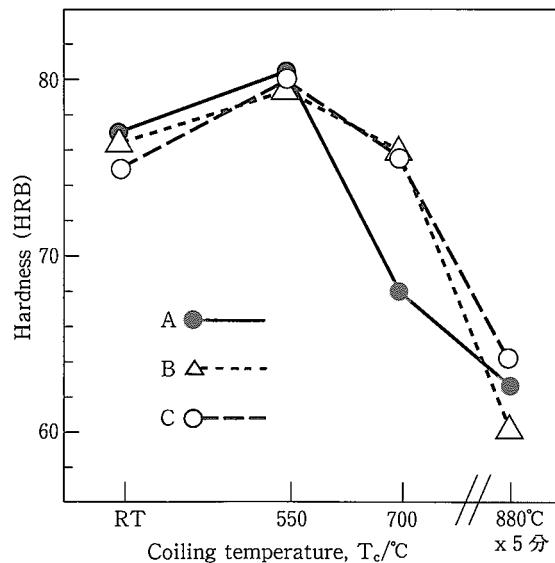
介在物の定量分析は、10%アセチルアセトン-1%塩化テトラメチルアンモニウムメタノール系(10%AA系)抽出液による定電流電解抽出後、硫酸酸分解-高周波誘導プラズマ発光分析法(ICP法)にて行った。抽出残さの視斜角入射X線回折、TEM-EDX観察による析出物の同定を実施した。

3. 実験結果

3-1 鋼板の加工性

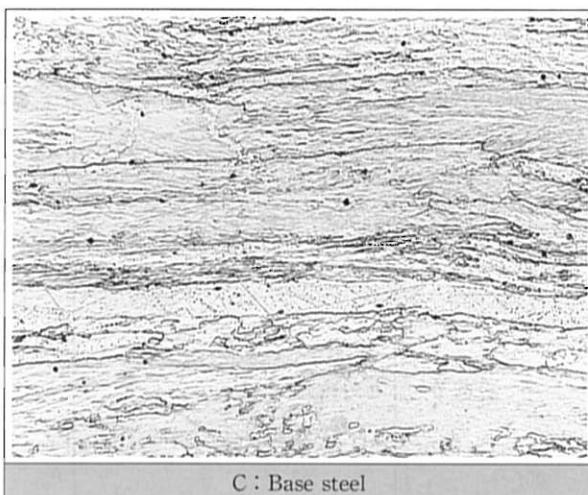
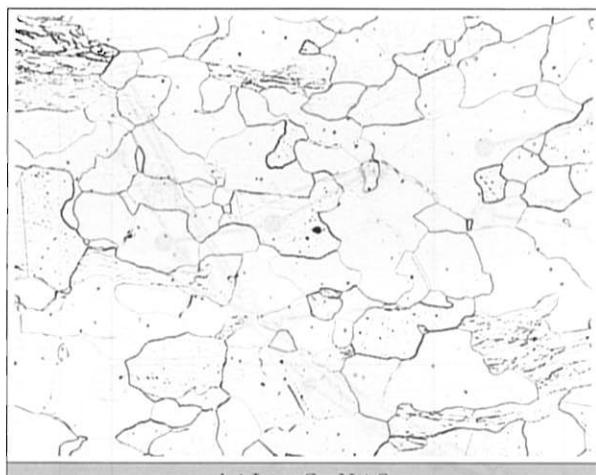
3-1-1 热延鋼板の加工性

A, B, C鋼についての巻き取り処理および焼鈍後の熱延鋼板の断面硬度を第1図、700°C巻き取り材の圧延直角方



第1図 热延板および焼鈍板の断面硬度

Fig.1 Hardness of hot rolled and annealed sheets of steel A, B and C



100 μm

写真1 熱延板のミクロ組織($T_f=800^\circ\text{C}$, $T_c=700^\circ\text{C}$) A鋼はほとんど再結晶している

Photo 1 Microstructure of hot rolled sheets($T_f=800^\circ\text{C}$, $T_c=700^\circ\text{C}$). Steel A has almost recrystallized.

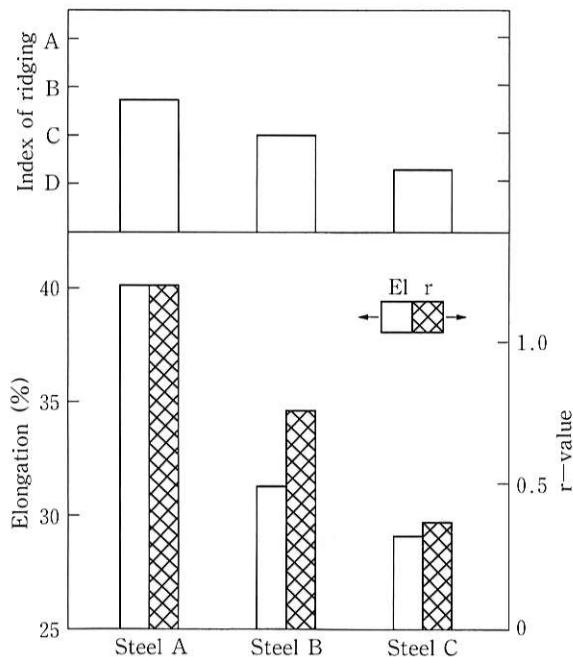
向(T方向)断面ミクロ組織を写真1に示す。巻き取り温度の上昇により熱延鋼板の硬度は低下し、S添加したA鋼は700°C巻き取りで大幅に軟化している。この条件では再結晶率が80%程度となっており、巻き取り処理中に再結晶が進行したものと考えられる。

熱延焼鈍鋼板の加工性を第2図に示す。T方向の伸び、 r 値とともに高純度化、S添加により向上し、A鋼は良好な特性を示す。耐リジング特性についてもA鋼が最も良好である。

3-1-2 冷延鋼板の加工性

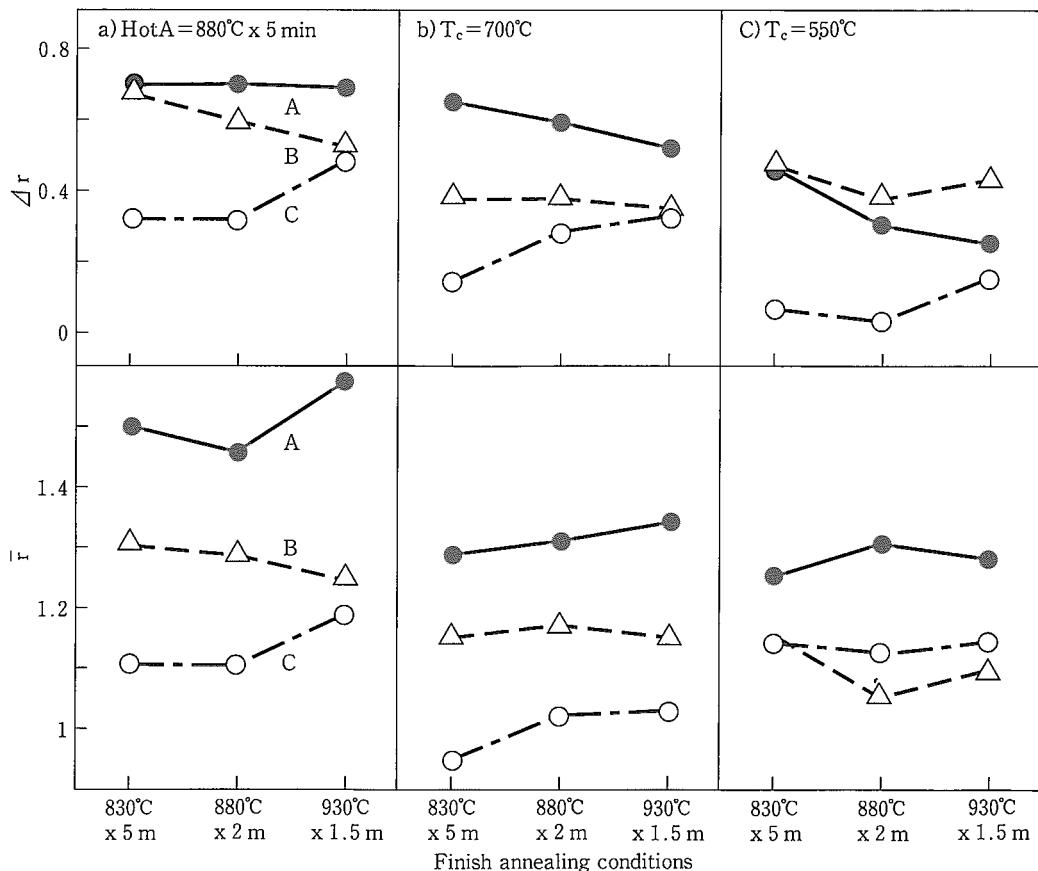
巻き取り・焼鈍条件と冷延焼鈍板の r 値、 Δr 値($= (r_0 + r_{90})/2 - r_{45}$)の関係を第3図に示す。いずれの鋼種も巻き取り温度が高く、熱延板焼鈍を実施するほど高い r 値が得られる。なかでもA鋼は伸び、 r 値ともに大きな値を示し、加工性が良好である。

700°C熱延巻き取り条件での0.1%Ti冷延鋼板の伸びと r 値に及ぼすC+N、S量の影響を第4図に示す。Sを75~91ppm含有する鋼では r 値が0.1~0.15高く、 r 値をC+N軸に関して平行移動してみると80ppmのS添加が



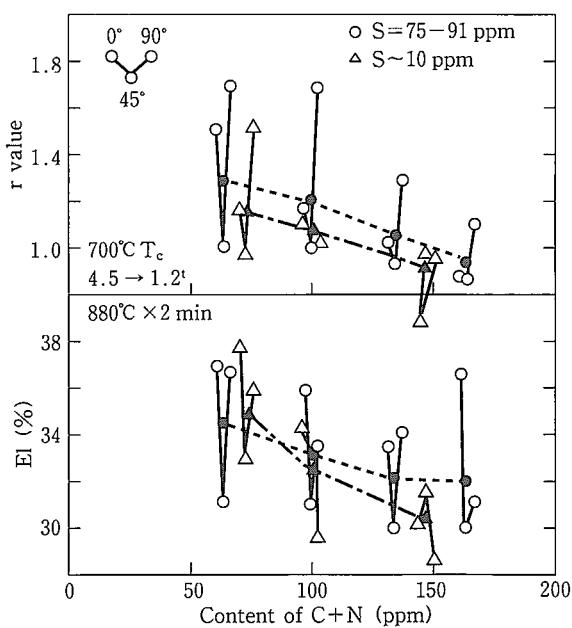
第2図 热延焼鈍板の引張り特性(880°Cx5分空冷, T方向)

Fig.2 Tensile properties of hot rolled and annealed sheets (880°Cx5min AC, transverse direction)



第3図 冷延鋼板のr値に及ぼす巻き取り、焼純条件の影響

Fig.3 Effect of coiling and annealing conditions on the Lankford value of cold rolled sheets of steel A, B and C



第4図 冷延鋼板の加工性に及ぼすC+N量とS添加の影響

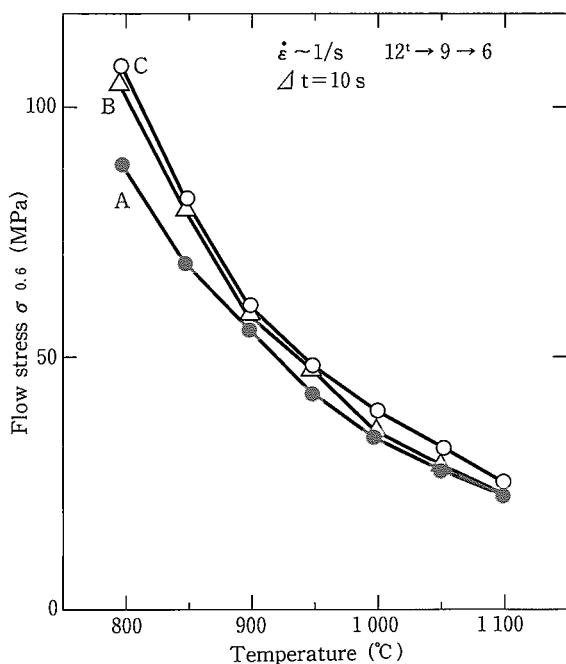
Fig.4 Effects of both C+N contents and S addition on formability of cold rolled sheets

35 ppm の C+N 量の低減に相当していると言える。伸びについては C+N が 100 ppm 以上では S 添加鋼が良好であり、100 ppm 以下では S の影響は少ない。

3-1-3 熱間再結晶挙動

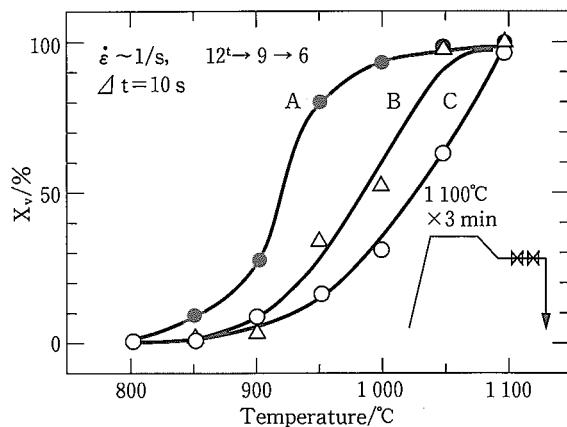
1100°Cに再加熱することにより固溶 C が生成し、熱間再結晶挙動に影響を及ぼす。1段目の圧縮後の回復再結晶、炭化物析出・成長により、2段目の変形抵抗が低下する現象が見られた。そこで、熱間圧延のパス間時間に相当する $\Delta t = 10$ 秒での2段目の圧縮変形抵抗 $\sigma_{0.6}$ (真歪み 0.6 での応力) を第5図に示した。高温の変形抵抗は C > B > A 鋼の順に減少する。B 鋼の変形抵抗は 1000°C 以上は A 鋼と 900°C 以下では C 鋼と同程度である。

再結晶率も同様に $\Delta t = 10$ 秒のデータについて第6図に示した。変形抵抗の小さい A 鋼は最も早くかつ低い温度で再結晶が進行し、50 %再結晶温度は A, B, C 鋼でそれぞれ 920, 990, 1030°C となった。



第5図 A, B, C鋼の $\varepsilon=0.6$ における熱間圧縮変形抵抗
(バス間時間10秒の2段圧縮試験)

Fig.5 Hot deformation stress at $\varepsilon=0.6$ of steel A, B and C on the double compression tests with 10 s interval time



第6図 A, B, C鋼のバス間時間10秒の2段圧縮試験における再結晶率Xv

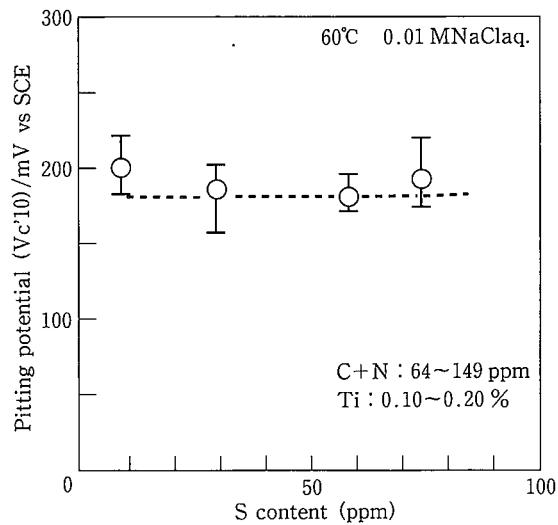
Fig.6 Fraction of recrystallization; Xv for steel A, B and C after double compression tests with 10 s interval time

3-2 耐食性

3-2-1 耐孔食性

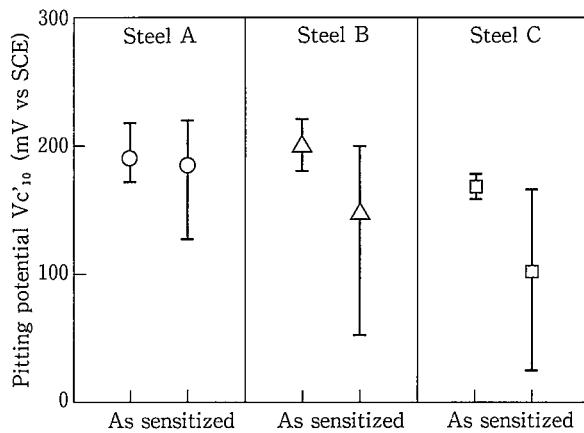
S含有量と母材の孔食電位($V_{c'10}$)の関係を第7図に示す。75 ppmまでのS含有による孔食電位の低下は認められない。

溶接部の耐食性を模擬するために銛敏化熱処理材の孔食電位を測定した結果を第8図に示す。C, B鋼では孔食電位の低下が見られたが、A鋼ではその傾向が小さい。



第7図 母材の孔食電位に及ぼすS含有量の影響

Fig.7 Effect of S content on the pitting potential of mother alloy



第8図 銛敏化処理(1200°Cより空冷)による孔食電位の低下
A鋼は孔食電位低下が小さい

Fig.8 The decrease of pitting potential by sensitization (air cooled from 1200°C) for steel A, B and C

3-2-2 耐粒界腐食性

銛敏化熱処理材の改良ストラウス試験結果を第9図に示す。粒界腐食指数(Index of IGC)は1t曲げの後、破断を4, 板厚の1/3程度の割れを2, 割れ無しを0とした相対評価値である。A鋼は1200°Cまでの銛敏化熱処理に対して粒界腐食を示さず、最も耐粒界腐食性に優れている。このことは銛敏化熱処理材の孔食電位の結果(第8図)と整合する。

MAG溶接材の粒界腐食指数とS量の関係を第10図に示す。Ti/(C+N)が10~12の重量比率ではS量とともに粒界腐食が軽減し、微量S含有鋼での必要Ti/(C+N)値は10以上となる。

3-3 析出物

D鋼のAr中1000~1250°C × 30~3分均熱・水冷材の表裏面を0.25 mmずつ研削して変質層を除去した後に析出

技術報文

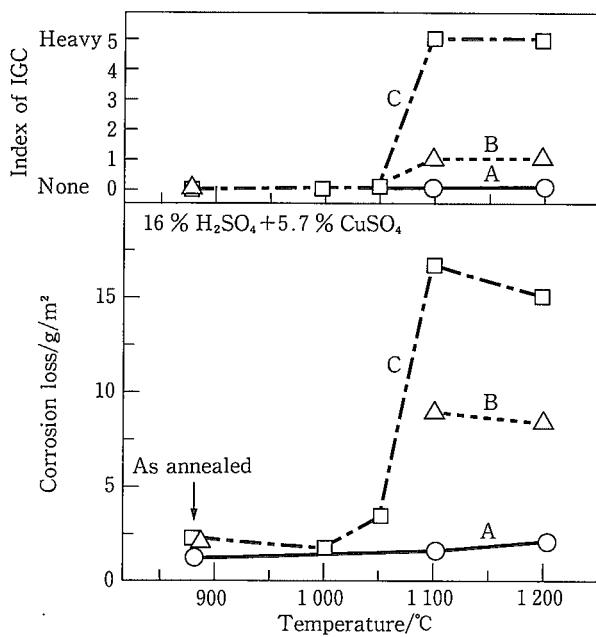
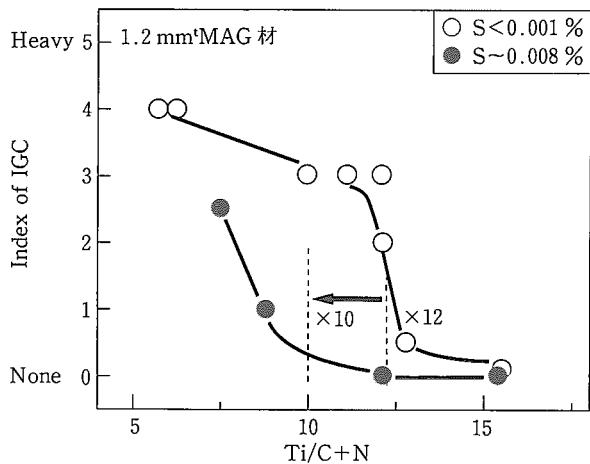
第9図 高温より空冷した1.2mm厚鋼板の粒界腐食感受性
改良ストラウス試験(60°Cx 16 h)により評価

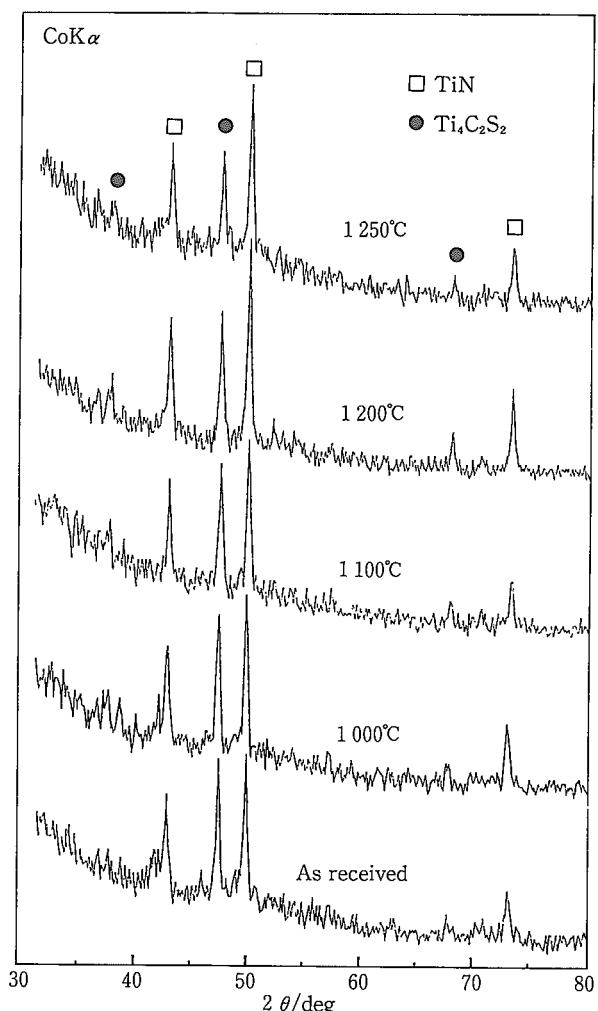
Fig.9 Intergranular corrosion sensitivity of 1.2mm thick sheets air-cooled from high temperatures, evaluated by a modified Strauss tests(60°Cx16h)



第10図 MAG溶接材の粒界腐食感受性

S含有鋼は良好な耐粒界腐食性を示す

Fig.10 Intergranular corrosion sensitivity of MAG welded specimens. S bearing steels show good IGC resistance.



第11図 □鋼より抽出した析出物のX線回折結果

析出物はTiNとTi₄C₂S₂であると同定Fig.11 X-ray analysis of extracted precipitates from steel D. Precipitates are TiN and Ti₄C₂S₂.

物を抽出し、X線回折により同定した結果を第11図に示す。いずれの温度でも TiS, TiC の明瞭なピークは認められず、TiN と Ti₄C₂S₂により構成されている。この試料についての成分分析値および残さ中の Ti, Fe, Cr 分析値を第2表に示す。Mnの残さ率はいずれも 0.001 %未満である。TiN と Ti₄C₂S₂の化学量論組成を仮定し、溶解度積 $K_1 = [\% \text{Ti}] ([\% \text{C}] [\% \text{S}])^{1/2}$ を求めた結果、log K₁ の値が 1000~1250°C でおよそ -3.7~-3.3 と求められた。

第2表 Ti₄C₂S₂の溶解度積: K の解析。供試材の全分析値: % X, 残さ分析値: (% X), 固溶元素量計算値: [% X]を記載。
 $K = [\% \text{C}]^{0.5} [\% \text{S}]^{0.5} [\% \text{Ti}]$ Table 2 Analysis of solubility products of Ti₄C₂S₂. $K = [\% \text{C}]^{0.5} [\% \text{S}]^{0.5} [\% \text{Ti}]$ Insol. Ti=0.003%

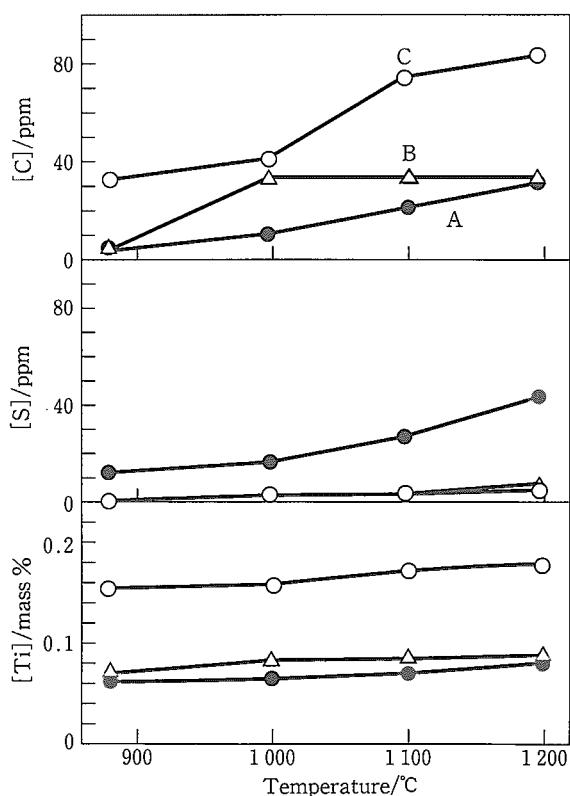
Heat treatment	% C	% S	% Ti	% N	(% Fe)	(% Cr)	(% Ti)	[% C]	% S	% Ti	log K
1 250°C x 180 s	0.0055	0.0084	0.187	0.0068	0.003	0.001	0.041	0.0036	0.0034	0.146	-3.29
1 200°C x 180 s	0.0057	0.0085	0.187	0.0070	0.003	0.001	0.045	0.0034	0.0024	0.142	-3.40
1 100°C x 600 s	0.0053	0.0084	0.186	0.0068	0.002	0.001	0.046	0.0028	0.0017	0.140	-3.52
1 000°C x 1.8 ks	0.0055	0.0084	0.187	0.0068	0.003	0.002	0.049	0.0026	0.0007	0.138	-3.73
As received	0.0057	0.0082	0.186	0.0068	0.003	0.002	0.051	0.0025	—	0.135	—

4. 考 察

4-1 固溶 C 量と耐粒界腐食性

409 L 鋼の溶接部の銳敏化挙動は Ti 炭化物の溶解による固溶 C の発生量と冷却過程での Cr 炭化物の生成挙動に支配され、これらの炭化物の溶解度を定量的に把握しておくことが重要である。そこで A-C 鋼の 880~1200°C × 100 s 加熱水冷材の残さ中の S, Ti 分析を 10 % AA 系電解抽出-蛍光 X 線分析法⁹⁾により実施し、固溶 Ti, C, S 量を算出した結果を第 12 図に示す。A 鋼では 1100°C 以下で固溶 C 量が最も少ない。これは第 9 図の銳敏化熱処理材の耐粒界腐食性とほぼ対応し、固溶 C 発生量の多い C, B 鋼で銳敏化が強く発生していることがわかる。ただし 1200°C 以上に加熱されると A, B 鋼の固溶 C 量は等しくなる。

409 L 鋼の溶接部の Cr 炭化物の析出温度域は 900°C 以下であり¹³⁾、多量に存在する Cr と微量だが親和力の強い Ti の炭化物の競合析出により銳敏化が支配されると言える。実際に 1200°C 銳敏化熱処理材で C 鋼では粒界に Cr と Ti の複合炭化物がフィルム状に析出し、A 鋼では析出していないことが抽出レプリカ観察で確認された。したがって A 鋼が優れた耐粒界腐食性を示す原因是、溶接部の冷却過程での 1100~1000°C にかけての Ti 炭硫化物の析出により、



第 12 図 抽出残さ分析値より計算した A, B, C 鋼の固溶 Ti, S, C 量

Fig.12 Calculated soluble contents of Ti, S and C for steel A, B and C from the analysis of extracted precipitates

Cr 炭化物の析出が抑制されることによると考えられる。

4-2 硫化物の安定度と耐孔食性

極低炭素 IF 鋼におけるオーステナイト域の Ti 硫化物の溶解度積が吉永ら¹⁰⁾によって下記のように求められている。

$$\log [\% \text{ Ti}] [\% \text{ C}]^{1/2} [\% \text{ S}]^{1/2} = -5208/T - 0.78 \quad (1)$$

$$\log [\% \text{ Ti}] [\% \text{ S}] = -3252/T - 2.01 \quad (2)$$

1100°C における(1)式の値は -4.57 であり、本鋼では Cr による C と S の活量の低下の影響により、得られた値はこれより約 1 大きい(第 2 表)。

また IF 鋼において高温で TiS の析出が優先するという事実¹¹⁾は上記溶解度積の大小関係より説明されうる。A 鋼でも硫化物が 1100°C では $\text{Ti}_4\text{C}_2\text{S}_2$, 1200°C では TiS と変化しており、フェライトステンレス鋼においても硫化物の相対的安定度は変化していないと推定される。硫化物は酸化物、窒化物よりも低い温度で析出し、それらの表面を覆うような形態もしくは粒内に 1 μm 以下の寸法で析出している状態が多く観察された。耐孔食性を著しく劣化させる MnS は TiS に比べて溶解度積が 1 けたほど大きく、Mn 含有量が Ti 含有量と同程度の本 409 L 鋼で MnS が析出せず、耐孔食性が劣化しない事実と整合する。

4-3 熱間再結晶と耐リジング性に及ぼす成分元素の影響

A, B, C 鋼についての 1000°C 加熱後の固溶 C, Ti, S 量の計算値(第 10 図)および 50 % 再結晶温度 T_R を第 3 表にまとめて示す。A 鋼は固溶 C, Ti 量ともに少なく、熱間加工温度においても IF (Interstitial Free 侵入型固溶元素がない) 鋼と呼べるような状態になっている。IF 化により熱間圧延時に歪み誘起析出が起こらず、再結晶粒界の移動を阻害されないために再結晶速度が著しく高まると考えられる。

耐リジング性は熱延加熱時に形成される組織を再結晶により破壊して微細化することにより改善される。しかし高純度化されたフェライト相の粒成長速度は非常に大きいため、加熱時の粒成長が著しくならないような組織制御も必要である。S 添加された A 鋼は 1000~1200°C 加熱後に粒度番号にて 0.5~1 程度 B 鋼より細粒となる事実が認めら

第 3 表 1000°C における固溶元素量の計算値 [% X] と観察された再結晶温度 T_R

Table 3 Calculated contents of solute elements at 1000 °C and observed recrystallization temperature; T_R by hot compression tests

	[% C]	[% S]	[% Ti]	T_R / °C
Steel A	0.0011	0.0016	0.0654	920
Steel B	0.0033	0.0001	0.0819	990
Steel C	0.0042	0.0002	0.1573	1030

れた。このように S 添加は熱間加工温度域での IF 化による再結晶速度の増加と粒成長を適度に止める両方の効果により耐リジング性を改善していると考えられる。

4-4 S 添加鋼の冷延再結晶と r 値の改善機構

深絞り性の優れた冷延鋼板を製造するためには熱延鋼板の析出物の粗大化と固溶 C の減少が重要な要素である。Ti₄C₂S₂の析出温度域は 1000~1300°C の範囲であり、TiC の析出温度域は 1100°C 以下である。このため Ti₄C₂S₂の平均的寸法は TiC よりも粗大となる。このように S 添加鋼では微細な TiC と固溶 C 量が減少することにより冷延後の焼純において {111} 方位粒の集積が高まり、高い r 値を示したものと考えられる。

5. 結 言

SUH 409 L 鋼の加工性と耐食性を改善するために C, N, Ti の低減と S 添加による成分系の改良をおこなった結果、以下の結論を得た。

- (1) S 添加により鋼板の r 値、伸びと耐リジング特性が向上する。
- (2) C, N 量の低下と S 添加により耐粒界腐食性が向上する。また耐孔食性は劣化しない。
- (3) 本成分系では Ti₄C₂S₂の析出により高温での固溶 C 量が低下し、この結果溶接部での Cr 炭化物の析出抑制と熱間および冷延再結晶の促進がもたらされ、上記改善がなされたものと考えられる。



柘植信二/Shinji Tsuge

総合技術研究所 ステンレス・チタン研究部
主任研究員

(問合せ先 : 06(489)5754)

参考文献

- 1) 吉村亮一, 広瀬洋一: 溶接学会誌, 50(1983), p.257
- 2) 中尾嘉邦: 溶接学会誌, 50(1983), p.261
- 3) 杉本克久, 原信義, 一色実, 江島辰彦, 井垣謙三: 日本金属学会誌, 46(1982), p.703
- 4) 伊藤健次郎, 吉井紹泰: 日新製鋼技報, 56(1987), p.21
- 5) 伊藤健次郎, 吉井紹泰: 日新製鋼技報, 58(1988), p.23
- 6) 吉村博文, 石井満男: 鉄と鋼, 69(1983), p.1440
- 7) 植松美博, 星野和夫, 牧正志, 田村今男: 鉄と鋼, 70(1984), p.2152
- 8) J. Harase, K. Ohta, T. Takeshita, and Y. Yamamoto: Proc. Int. Conf. on Stainless Steel, (1991), p.856
- 9) 遠藤丈, 猪熊康夫, 高山透, 水井直光, 日野谷重晴: 材料とプロセス, 9(1996), p.394
- 10) 吉永直樹, 潮田浩作, 赤松聰, 秋末治: 鉄と鋼, 80(1994), p.54
- 11) 岡本篤樹, 水井直光: 鉄と鋼, 76(1990), p.422