

フェライト系ステンレス鋼の冷鍛性および耐食性に与える合金元素の影響

飯屋 哲朗*1・辻井 信博*2

Effect of Alloy Element addition on Cold Workability and Corrosion Resistance of Ferritic Stainless Steels
Tetsuro Kariya and Nobuhiro Tsujii

Synopsis: 17% Cr ferritic stainless steels are widely used because of their good corrosion resistance and oxidation resistance. Recently more excellent cold workability is required in those steels as the minimization and complexitization of components and the near net shaping proceed. Therefore, low C and low N (C+N=0.03mass%) ferritic stainless steels are sometimes used in order to reduce deformation resistance. However grain size of these steels tends to be large after hot rolling even under the low temperature. Consequently, adequate cold workability is difficult to be obtained in those steels. In addition, corrosion resistance of low C and low N ferritic stainless steels are especially deteriorated by sensitization after high temperature heating such as welding.

In this paper, effects of niobium, vanadium and titanium additions on grain size of low C and low N (C+N=0.03mass%) ferritic stainless steels were investigated. Furthermore, the ductile brittle transition temperatures(DBTT) were investigated. Niobium and titanium additions are very effective to refine grain size, but vanadium addition is ineffective for the refining. Titanium addition raises DBTT and degrades toughness of steels due to the formation of TiN. Consequently, niobium addition is the most suitable for low C and low N ferritic stainless steel bars and wirerods for cold working. Corrosion resistance of the steels containing niobium is also very excellent after heating above 1273K.

Key words: ferritic stainless steel; cold working; grain size; transition temperature; corrosion resistance; niobium; vanadium; titanium

1. 緒言

各種産業機械，自動車，OA機器，家庭用電化製品等の構成部品材料として，優れた耐食性，耐酸化性を有する16～18mass% (mass%：以下%で表示) Cr含有のSUS430系のフェライト系ステンレス鋼の棒鋼および線材が使用されている。

上記部品の製造においては，従来の切削加工や熱間鍛造から，生産性向上およびコスト低減に有利な冷間鍛造を適用する場合が増えてきている。さらに近年，部品の小型化，精密化に伴う加工形状の複雑化，ニアネットシェイプ化，冷間鍛造途中の歪取り焼鈍の省略化等が進み，加工条件はさらに厳しくなる傾向にある。

そのため，冷間鍛造時の素材の変形抵抗の低下等を目的として，C+Nが0.08%程度の汎用のSUS430に比べて，C+Nを0.03%程度に低減した鋼種がある。しかし，汎用

のSUS430は熱間圧延の温度域でオーステナイトとフェライトの二相形成による組織の微細化が可能なのに対し，低C低N材の場合，熱間圧延の温度域でフェライト単相に近い組織となるため，圧延の終止温度を低めに制御した場合でも結晶粒が大きくなりやすい。そのため，棒鋼および線材等を用いた厳しい条件下での冷間鍛造において割れが発生するなど，十分な冷鍛性が得られにくいという問題がある。

また，冷間鍛造品を他部品と接合する際に，溶接等の高温加熱処理を適用する場合，結晶粒界近傍の鋭敏化によって熱影響部の耐食性が劣化するという問題がある。この高温加熱後の耐食性劣化については，C+Nが0.08%程度の汎用のSUS430の場合，高温からの冷却でオーステナイト相からの変態によって形成されるマルテンサイト相にCが吸収されて，Cr炭化物の形成を抑制するため耐食性の劣化が起こりにくく，むしろ冷鍛性を重視した低C低Nのフェ

*1 技術研究所 高合金鋼グループ

*2 技術研究所 高合金鋼グループ長，工博

ライト単相材の場合に特に問題となる¹⁾。さらに、高温で二相組織となる汎用のSUS430に比べて、フェライト単相の低C低N材は、高温加熱時に結晶粒が粗大化しやすいため熱影響部の靱性劣化も問題となる。

以上より、本報では、C+Nが0.03%程度の低C低Nのフェライト系ステンレス鋼の結晶粒微細化による冷鍛性向上を目的とし、結晶粒度に与える炭化物生成元素Nb, V, Tiの影響について検討を行った。また、シャルピー遷移温度に与える影響についても調査を行った。さらに、冷間鍛造品の高温加熱後の耐食性、高温加熱時の結晶粒粗大化抑制、耐酸化性等に与えるNbの影響についても検討を行った。

2. 実験方法

2.1 冷鍛性に与えるNb, V, Tiの影響

2.1.1 供試材

Table1に供試材の化学成分を示す。C+Nが0.03%程度の低C低NのSUS430系のBase材 (Base), 0.1%, 0.2%のNb添加材 (0.1Nb, 0.2Nb), 0.1%のV添加材 (0.1V), 0.1%のTi添加材 (0.1Ti) の各100kg鋼塊を真空誘導溶解炉により溶製し、凝固組織、熱間加工材の結晶粒度、およびシャルピー遷移温度について調査を行った。

2.1.2 凝固組織

高さ380mmの各100kg鋼塊の底面より高さ240mmの位置の切断面を用いて塩酸法によるマクロ組織試験を行い、凝固組織の調査を行った。

2.1.3 熱間加工材の結晶粒度

各100kg鋼塊を加熱温度1373Kにて25mm角まで鍛伸し、次いで加熱温度1173Kにて直径20mmの丸棒に鍛伸した。その後1073Kで焼鈍し王水系腐食液にてミクロ組織の観察を行い結晶粒度の調査を行った。

2.1.4 シャルピー遷移温度

直径20mmの丸棒鍛伸材を1073Kで焼鈍し、10mm角で長さ55mmの2mm-Uノッチ試験片を作製し、シャルピー遷移温度の調査を行った。

2.2 高温加熱後の耐食性に与えるNbの影響

Fig.1に実験手順の概略を示す。Base材, 0.2%Nb材に相当の各圧延焼鈍材を用いて、直径14mm、高さ28mmの

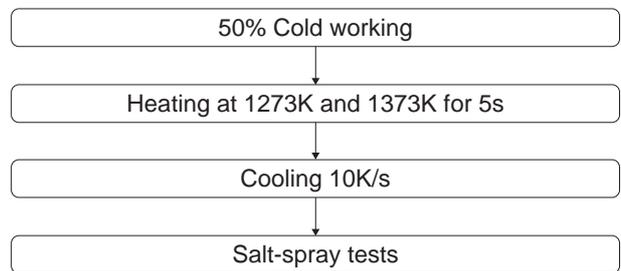


Fig.1. The experimental procedure of corrosion tests of Base and 0.2Nb heated at 1273K and 1373K after cold working.

円柱形の試験片を作製し、高さ14mmまで加工率50%の冷間圧縮を行い、冷間鍛造を想定した歪を蓄積させた。その後、圧縮加工品の中心部より直径8mm、高さ12mmの円柱形の試験片を作製し、加工フォーマスターを用いて、30sで1273K, 1373Kまで昇温し、各温度で5s保持した後10K/sで常温まで冷却した。冷却された試験片の表面を仕上げ研磨し、5%NaCl, 308Kの塩水噴霧試験を16h行った。また比較として、各圧延焼鈍まま材の塩水噴霧試験も行った。

2.3 高温加熱時の結晶粒粗大化抑制に与えるNbの影響

上記の50%冷間圧縮 - (1273K, 1373K) - 5s加熱材のミクロ組織を王水系腐食液を用いて観察した。

2.4 耐酸化性に与えるNbの影響

Base材, 0.2%Nb材に相当の各圧延焼鈍材より板状試験片を作製し、1123K, 1173K, 1223K, 1273Kの各大気中で連続100hの酸化試験を行った。

3. 実験結果および考察

3.1 冷鍛性に与えるNb, V, Tiの影響

3.1.1 凝固組織

Fig.2に各100kg実験鋼塊のマクロ組織を示す。0.1%Ti添加材の等軸晶率は約70%であり、Base材の40%程度に比べて等軸晶化の効果が顕著に認められる。これは、伊藤²⁾らによって報告されている通り、TiNの形成がδフェライト相晶出の核生成に寄与しているためと考えられる。一方0.1%Nb材, 0.2%Nb材, 0.1%V材の等軸晶率は、いずれも約50%程度であり、等軸晶化に対す

Table1. Chemical compositions (mass%)

Grade	C	Si	Mn	Cr	Nb	V	Ti	N
Base	0.010	0.23	0.24	16.27	-	-	-	0.018
0.1Nb	0.011	0.23	0.24	16.27	0.10	-	-	0.019
0.2Nb	0.012	0.23	0.25	16.24	0.20	-	-	0.020
0.1V	0.012	0.24	0.29	16.26	-	0.10	-	0.015
0.1Ti	0.017	0.21	0.24	16.32	-	-	0.10	0.020

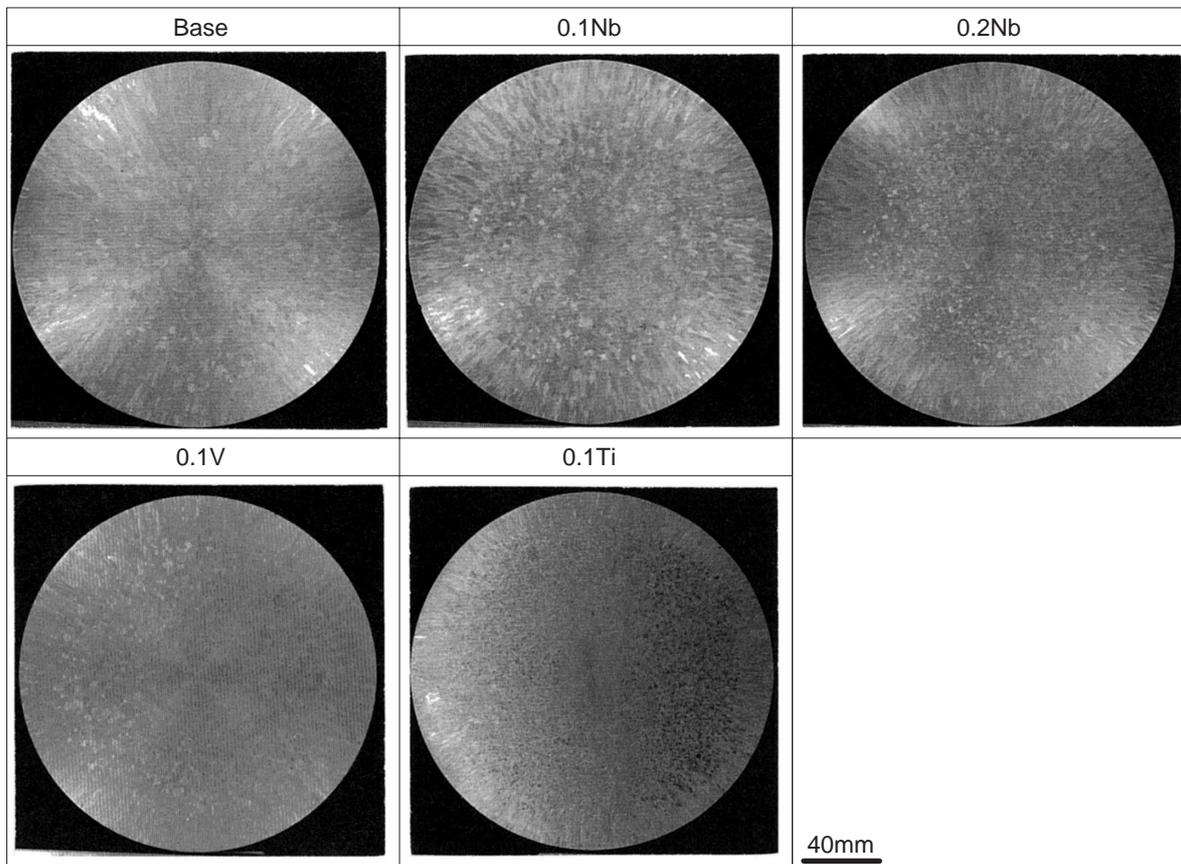


Fig.2. Macrostructures of ingots.

る顕著な効果は認められない。鉄中の炭窒化物の溶解度積に関しては、成田³⁾⁴⁾によって詳細に報告されており、例えば1573K等の高温域でのTiNの溶解度積は、NbNに比べて3桁、TiC、NbC、VNに比べて4桁、VCに比べて6桁以上も小さい。上記溶解度積のデータは高温でオーステナイト相となる鉄中の炭窒化物に関するものだが、傾向的にはフェライト鋼においても同様であると考えられる。よって、凝固初期においてTiNが最も形成されやすく等軸晶化に寄与し、他のTiC、NbC、NbN、VN、VC等は、あまり形成されないため寄与しないと考えられる。

また、等軸晶の微細化に関しては、Ti添加とNb添加の効果が顕著である。これは、TiC、TiN、NbC、NbN、等の形成による影響と考えられる。一方、V添加による微細化の効果は認められない。これは、先に示したように溶解度積が大きいVCは、凝固完了時点まで形成されにくいと考えられる。

上記に示した、Ti添加による等軸晶化および組織微細化、またNb添加による組織微細化は、粒界面積を広くするため、次工程の圧延および熱処理等において、再結晶の核生成が促進され、結晶粒の微細化に寄与すると考えられる。

3・1・2 熱間加工材の結晶粒度

Fig.3に鍛伸材の1073K焼鈍後のミクロ組織を示す。Base材が粒度No.3程度であるのに比べて、0.1%Nb材は

No.5程度、0.2%Nb材はNo.6程度であり結晶粒微細化の効果が顕著に認められる。これは、Fig.4に示すような0.03~0.1 μm程度の微細なNbCによる結晶粒界のピン止め効果の影響と考えられる。また、0.1%Ti材も粒度No.5程度であり、Nbと同様に結晶粒微細化の効果が顕著に認められる。一方、0.1%V材はBase材と同じ粒度No.3程度であり微細化の効果は認められない。これは、熱間加工および熱処理の温度域に対応する1073K~1173K程度の温度域において、VCの溶解度積は、TiCに比べて3桁、NbCに比べて2桁大きく³⁾⁴⁾、析出しにくいと考えられる。実際に、0.1%V材においては、Fig.5に示すような長さ0.5~1 μm程度の大き目のVを含む炭窒化物(Cr, Fe, V)₂(C, N)が多く認められるが、微細なVCは認められない。他にはFig.6に示す粒径0.5 μm程度のFe, Cr系炭化物(Fe, Cr)₂C₆等が認められるが、いずれも粒子間距離が大きいため、粒界のピン止め効果が小さいと考えられる。

3・1・3 シャルピー遷移温度

Fig.7に各鍛伸材の1073K焼鈍材のシャルピー遷移を示す。0.1%Nb材、0.2%Nb材は、Base材に比べて同レベル以下の低い遷移温度を示す。また0.1%V材は、Base材と同レベルの低い遷移温度を示す。一方、0.1%Ti材の遷移温度は、Base材に比べて70 程度上昇し靱性の劣化を生じる。これは、0.1%Ti材には、Fig.8に示すような長さ

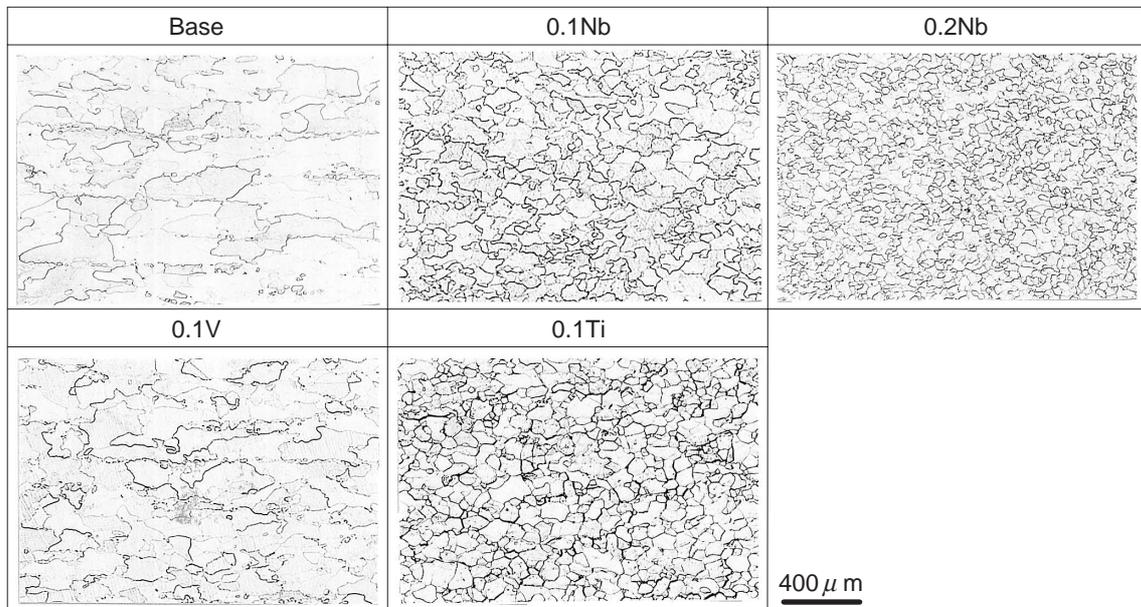


Fig.3. Microstructures of materials annealed at 1073K after forging.

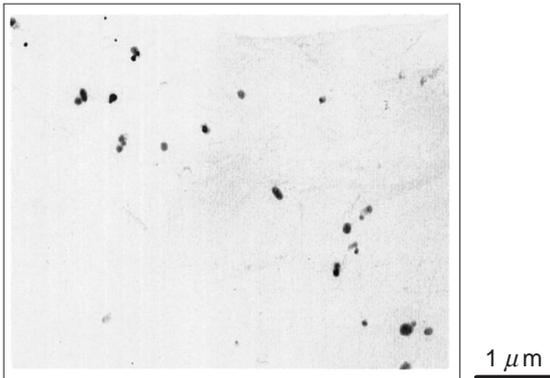


Fig.4. TEM bright-field image of NbC observed in 0.1Nb.



Fig.6. TEM bright-field image of (Fe, Cr)₂₃C₆ observed in 0.1V.

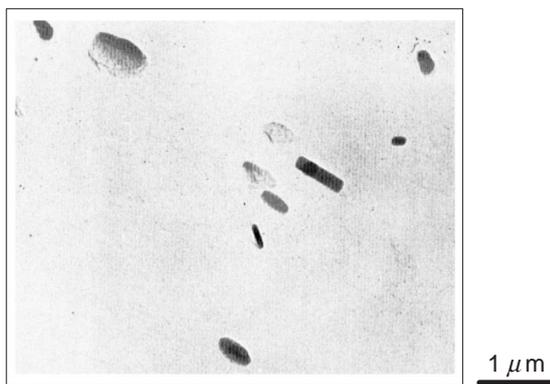


Fig.5. TEM bright-field image of (Cr, Fe, V)₂(C, N) observed in 0.1V.

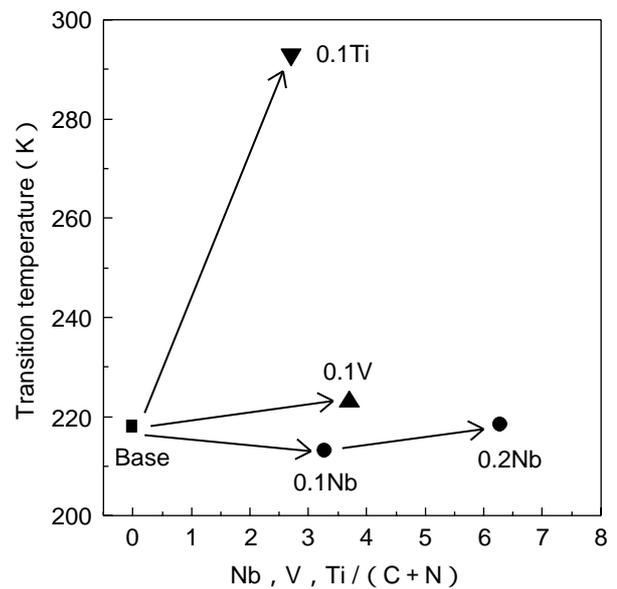


Fig.7. The effects of niobium, vanadium and titanium on DBTT of steels.

5 μm程度の角形状の大きなTiNが多数認められ、これらが割れ発生の起点になりやすいためと考えられる。中里⁵⁾らは、C+N=0.006%、14.0%Crのフェライト単相鋼に0.06%Tiを添加した場合、シャルピー遷移温度が60程度上昇することを示し、その原因が5 μm程度のTiNであるとしている。また、山本ら⁶⁾、C+N=0.016%、18%Cr、2%Moのフェライト単相鋼に0.1%~0.2%程度のTiを添加した場合に、シャルピー遷移温度が20~60程度上昇することを示している。これらシャルピー遷移温度の上昇は、特に棒鋼・線材の冷間鍛造において、常温靱性の劣化による割れ発生の原因となる場合があるため、Ti添加は好ましくないと考えられる。

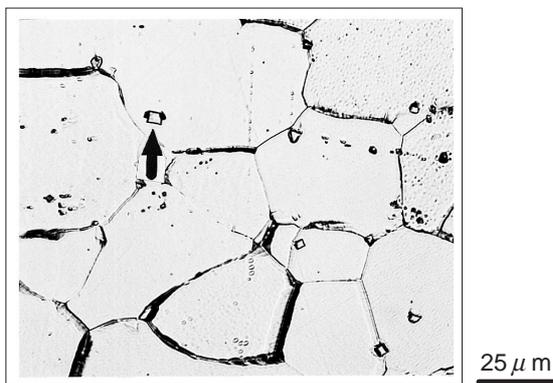


Fig.8. TiN observed in 0.1V.

以上より、結晶粒微細化およびシャルピー遷移温度の低下を必要とする棒鋼、線材のC+N=0.03%程度の低C低N冷鍛用フェライト系ステンレス鋼には、Nbの添加が最も有効であると考えられる。

また、シャルピー遷移温度の低下による靱性向上については、C+Nを0.02%以下、さらには0.01%以下のレベルまで低減した場合に極めて有効であるとの報告⁷⁾⁸⁾があるが、実用性を考えた場合には、製鋼コストの上昇、生産性低下等の作業上の大きな問題があると考えられる。

以下、Nb添加材に関する高温加熱後の耐食性、結晶粒粗大化抑制、耐酸化性等について示す。

3・2 高温加熱後の耐食性に与えるNbの影響

冷間加工および高温加熱を行っていない1073K焼鈍材の塩水噴霧試験結果をFig.9に示す。Nb添加材とBase材は、ともに発錆が認められず良好な耐食性を示す。

加工率50%の冷間加工歪を加え、その後、1273Kまたは1373Kで5s加熱し、10K/sで常温まで冷却した試験片の塩水噴霧試験結果をFig.10に示す。Nb添加材は、Base材に比べて発錆が少なく非常に優れた耐食性を示す。Base材の場合、高温加熱後の冷却中にFig.11に見られるようなCr炭化物の粒界析出が生じ、粒界近傍にCr欠乏層を

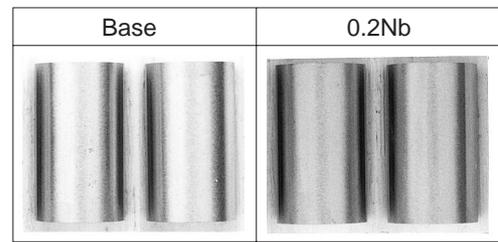


Fig.9. The results of salt-spray tests of Base and 0.2Nb.

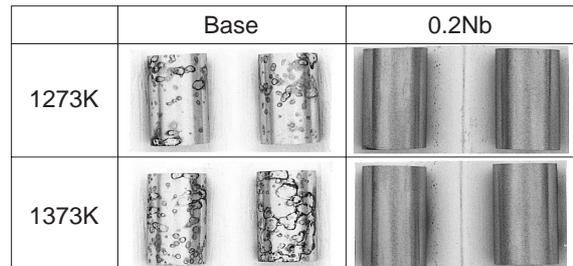


Fig.10. The results of salt-spray tests of Base and 0.2Nb heated at 1273K and 1373K after cold working.

形成するため耐食性が劣化する。さらに、冷間加工による歪エネルギーが蓄積されているため、Cr炭化物の析出がより促進されやすいと考えられる。これに対し、Nb添加材の場合、NbによるCの固定によって、Fig.11に示すような高温加熱後の冷却中のCr炭化物の析出を抑制するため、耐食性の劣化が少ないと考えられる。

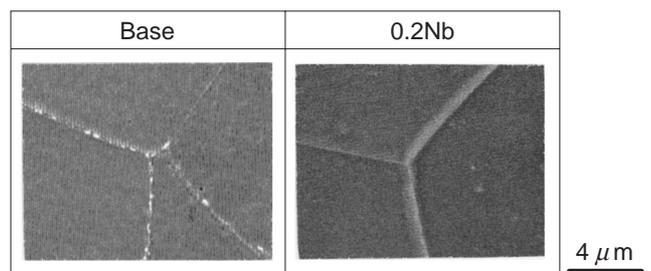


Fig.11. SEM of Base and 0.2Nb heated at 1273K for 5s and cooled to room temperature after cold working.

また、1273K加熱材に比べて1373K加熱材の方が発錆が多く認められる。これは、1373K加熱材の方が、1273K加熱材に比べて結晶粒径が大きく粒界面積が少ないため、Cr炭化物の粒界析出が1つの粒界に集中し、Cr欠乏層を形成しやすくなるためと考えられる。さらに、1373K加熱の場合、1273K加熱に比べて多くのCがマトリックス中に、いったん固溶するため、冷却時にCr炭化物として粒界析出しやすくなると考えられる。

3・3 高温加熱時の結晶粒粗大化抑制に与えるNbの影響

Fig.12に、Fig.10に示した50%冷間加工後、1273K、1373Kで5s加熱した試験片のミクロ組織を示す。Nb添加材は、Base材に比べて結晶粒粗大化の抑制効果が顕著に認められる。これはNbCによる結晶粒界のピン止め効果のためであり、冷間加工品に溶接等の高温加熱を行う場合の熱影響部の靱性劣化抑制に優れると考えられる。

また、Base材を1273K、1373K等の高温に加熱した場合、若干のオーステナイト相を形成するため、冷却時にFig.12に見られるような局所的なマルテンサイト変態を生じる。従って、溶接等を適用した場合、局所的に不均一な硬さ分布となり、熱影響部の靱性劣化や後熱処理の必要性といった問題が生じる⁹⁾¹⁰⁾。一方、Nb添加材は、オーステナイト安定化元素であるCを固定し、マトリックス中の固溶C量を低減するため、1273K、1373K等の高温加熱時もフェライト単相でありマルテンサイト変態を生じない。よって上記のような不均一な硬さ分布がなく、溶接時の熱影響部の靱性劣化を抑制できると考えられる。

3・4 耐酸化性に与えるNbの影響

Fig.13に1073K焼鈍材の耐酸化性試験結果を示す。Nb添加材はBase材に比べて酸化減量が少ない傾向にあり良好な耐酸化性を示す。これは、Nb添加による結晶粒微細化によって粒界面積が増大し、耐酸化性の向上に有効なCrの粒界拡散が促進されるためと考えられる。

4. 結言

C+N=0.03%程度の低C、低Nのフェライト系ステンレス鋼の結晶粒微細化による冷鍛性向上を目的とし、結晶

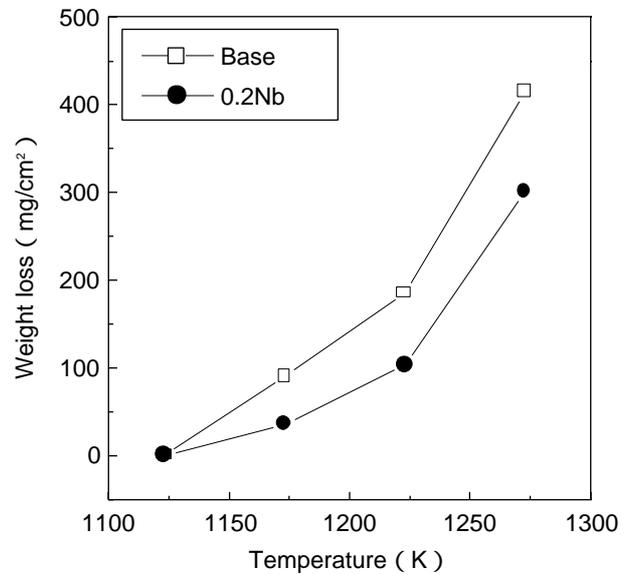


Fig.13. The results of oxidation tests of Base and 0.2Nb.

粒度に与えるNb、V、Tiの影響を明らかにした。さらにシャルピー遷移温度への影響、また、歪を蓄積した冷鍛材の高温加熱後の耐食性、高温加熱時の結晶粒粗大化抑制、さらに耐酸化性に与えるNbの影響について示した。

- 1) 凝固組織の等軸晶化および等軸晶の微細化には、Ti添加が特に有効である。Nb添加は等軸晶を微細化させるが、等軸晶化に対しては効果が認められない。V添加は等軸晶化、等軸晶の微細化に対し、ともに寄与しない。
- 2) 熱間加工材の結晶粒微細化には、Nb添加、Ti添加が特に有効であり、V添加の効果は認められない。但

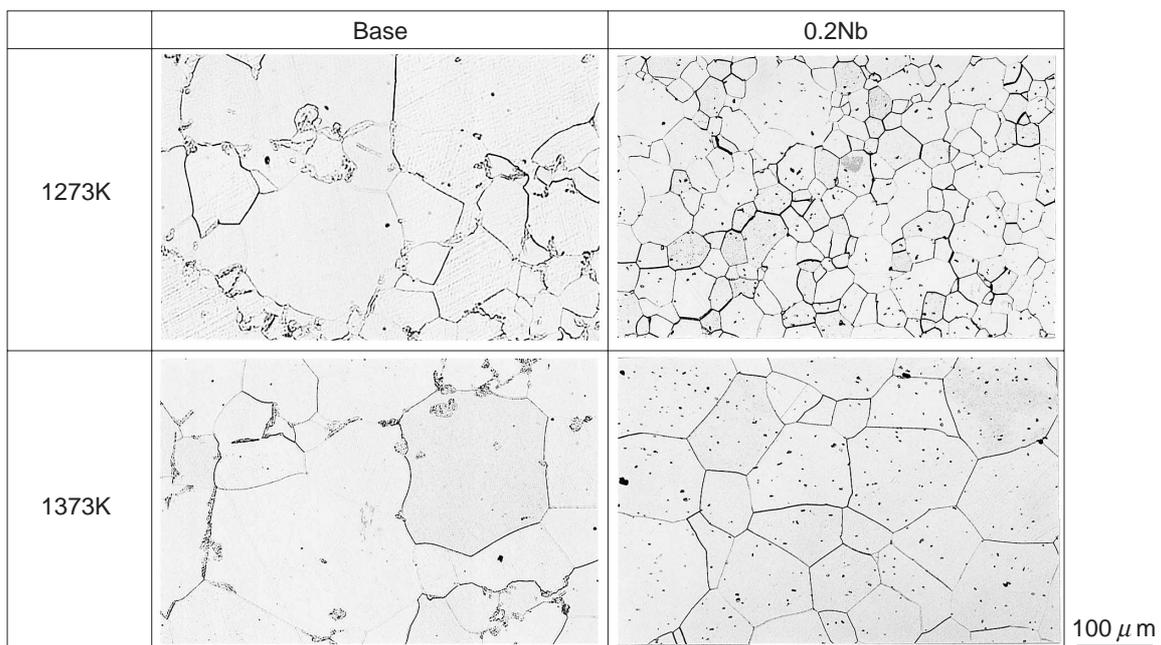


Fig.12. Microstructures of Base and 0.2Nb heated at 1273K and 1373K for 5s after cold working.

し、Ti添加材は、多数存在する5 μ m程度のTiNによってシャルピー遷移温度が大きく上昇し常温靱性を劣化させる。よって、棒鋼・線材の冷鍛性向上にはNb添加が最も好ましいと考えられる。

- 3) Nb添加材は、歪を蓄積した冷間加工材に1273K、1373K等の高温加熱を行った場合でも非常に優れた耐食性を示す。よって、溶接等による熱影響部の耐食性劣化を大きく抑制できると考えられる。
- 4) Nb添加材は、歪を蓄積した冷間加工材に1273K、1373K等の高温加熱を行った場合でも、結晶粒の粗大化抑制の効果が顕著である。よって、溶接等による熱影響部の靱性劣化を抑制できると考えられる。また、Cの固定によって高温でのオーステナイト相を低減するため、高温加熱後の局所的なマルテンサイト変態相の形成による靱性劣化を抑制できると考えられる。
- 5) Nb添加材は結晶粒の微細化によって耐酸化性も向上させる。

文 献

- 1) 岡崎隆, 三好正則, 安保秀雄, 平井卓: 鉄と鋼, 61, (1975), 198.

- 2) 伊藤幸良, 高尾滋良, 岡島忠治, 田代清: 鉄と鋼, 66, (1980), 710.
- 3) 成田貴一: 日本金属学会会報, 7, (1968), 742.
- 4) 成田貴一: 日本金属学会会報, 8, (1969), 49.
- 5) 中里福和, 西村彰二, 福島秀一, 須藤忠三, 岡田康考: 住友金属, 40, (1988), 109.
- 6) 山本定弘, 小林泰男, 片平正宏, 高野俊夫, 武下政治, 長嶺多加志: 日本鋼管技報, 120, (1988), 7.
- 7) H.Abo, T.Nakazawa, S.Takemura, M.Ooyama, H.Ogawa and H.Okada: Stainless Steel, (1977), 35.
- 8) S.Iwaoka, H.Kaito, T.Ohtani, M.Takeda and N.Kinoshita: Stainless Steel, (1977), 139.
- 9) 門智, 山崎桓友, 山内勇, 矢部克彦: 鉄と鋼, 63, (1977), 883.
- 10) 中村治方: 鉄と鋼, 63, (1977), 872.

著 者



飯屋 哲朗



辻井 信博

