

非磁性オーステナイト系ステンレス鋼 RIVER LITE 305S の開発*

川崎製鉄技報
21 (1989) 1, 39-44

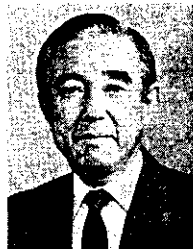
Development of Nonmagnetic Austenitic Stainless Steel “RIVER LITE 305S”



清水 寛
Hiroshi Shimizu
鉄鋼研究所 薄板研究
部ステンレス鋼研究室



成谷 哲
Tetsu Narutani
ハイテック研究所 新素
材研究センター磁性材
料グループ 主任研究
員(課長)



鈴木 重治
Shigeharu Suzuki
川鉄金属工業(株) 研
究開発室 室長(部長)



松崎 実
Minoru Matsuzaki
千葉製鉄所 管理部ス
テンレス管理室 主査
(掛長)



東 毅
Tsuyoshi Azuma
鉄鋼技術本部 ステン
レス技術部 主査(掛
長)



小野 寛
Yutaka Ono
東洋金属(株) 技術本
部 取締役

1 はじめに

SUS 304 や SUS 316 等のオーステナイト系ステンレス鋼は、完全焼鈍状態では非磁性であるため、磁気的雑音を嫌う電子・磁気分野で多く使用されている。ビデオデッキおよびビデオカセットのガイドポストは、直接磁気テープに接触する部品であり非磁性でかつ耐摩耗性を必要とするため、SUS 316 に冷間加工を施して使用されている。しかし、上記部品としては、オーステナイト安定性が不十分のため冷間加工率が上げられず、必要な耐摩耗性が得られない。また、溶接時に δ フェライトが生成する、Mo を含有するため高価であるなどの理由から、これに代わる新しい材料が強く要求されていた。

著者らは、加工誘起マルテンサイト生成、TIG 溶接部における δ フェライト生成および溶接欠陥(アンダーカット、黒点等)生成に

要旨

非磁性オーステナイト系ステンレス鋼の開発を目的とし、オーステナイト相の加工安定性、溶接部の δ フェライト生成および溶接欠陥に及ぼす成分元素の影響について検討した。その結果、非磁性鋼として最適な組成は 19Cr-13Ni-1Mn であるとの結論を得た。本鋼は 60% の強加工を施しても十分な非磁性特性を保つことができる。また、溶接部に δ フェライトの生成は認められず、溶接のままでその透磁率は母材部と同等である。さらに、溶接部にアンダーカットなどの欠陥が発生しにくいという特徴をも併せて有している。本鋼は、電気・電子部品あるいは磁気記録装置等の構成部材、とくに、溶接が必要であり、かつ耐摩耗性を必要とする非磁性パイプやベルトの用途に適したステンレス鋼である。

Synopsis:

To develop a nonmagnetic austenitic stainless steel, influences of alloying elements on the following phenomena were investigated: the austenite stability against phase transformation into deformation-induced martensite, formation of delta ferrite at welds and weld defects. The result obtained indicated that as a nonmagnetic material 19Cr-13Ni-1Mn steel was the most suitable. The austenitic phase of the new steel is so stable that it can still maintain good nonmagnetizability after up to 60% deformation. Delta ferrite phase is not observed at welds of the new steel, and the permeability of the welds is almost the same as the base metal. The new steel also has significant resistivity against development of weld defects such as undercuts.

The developed steel is suitable for use in various parts of electrical, electronic and magnetic-memory equipments, especially for use in nonmagnetic sleeve tubes and nonmagnetic belts which require welding and wear resistance.

及ぼす成分元素の影響について調査した。その結果、非磁性を保ったまま耐摩耗性を向上させることができ、かつ溶接部の δ フェライト生成がほとんどない非磁性オーステナイト系ステンレス鋼 RIVER LITE 305S (R 305S) を開発した。

本報は、オーステナイト系ステンレス鋼の加工および溶接での非磁性安定性に及ぼす成分元素の効果と R 305S の諸特性について紹介する。

* 昭和63年10月31日原稿受付

Table 1 Chemical composition ranges of experimental heats and chemical compositions of SUS 316 stainless steels (wt. %)

	C	Si	Mn	S	Cr	Ni	Cu	Mo	N
Experimental heats	0.030~0.120	0.30~1.20	0.80~5.00	0.001~0.020	17.0~21.0	10.0~14.0	0~1.5	0~2.2	0.01~0.15
SUS 316 (11% Ni)	0.060	0.54	1.40	0.002	17.0	11.1	0.31	2.08	0.026
SUS 316 (12% Ni)	0.076	0.53	0.90	0.003	17.1	12.3	0.30	2.08	0.030

2 実験方法

2.1 成分設計

成分設計は、Angel の Md_{30} 推定式¹⁾ および Delong の δ フェライト量 ($\delta\%$) 推定式²⁾ を用いて行った。

$$Md_{30}(^{\circ}C) = 413 - 462([C\%] + [N\%]) - 9.2[Si\%] - 8.1[Mn\%] - 9.5[Ni\%] - 13.7[Cr\%] - 18.5[Mo\%] \dots \dots (1)$$

$$\delta(\%) = 3([Cr\%] + [Mo\%] + 1.5[Si\%]) - 2([Ni\%] + 30([C\%] + [N\%]) + 0.3[Cu\%] + 0.5[Mn\%]) - 29 \dots \dots (2)$$

実験材の組成は、 Md_{30} を $-30^{\circ}C$ 以下、 δ を $0 \pm 5\%$ となるように、C, Si, Mn, Cr, Ni, Cu, Mo, N を変化させて決定した。また、溶接欠陥に及ぼす S の影響を調査するために S 量も変化させた。

2.2 供試材

実験に用いた鋼の化学組成範囲および比較材である SUS 316 の化学組成を Table 1 に示す。非磁性鋼として使用される SUS 316 はオーステナイト安定性を高めるために Ni 量を高くしている。Table 1 に示した SUS 316 (12%Ni) は、主にオーステナイトの加工安定性を比較するために用いた。高周波誘導炉により真空溶製した 30 kg 鋼塊を、 $1250^{\circ}C$ 、1 時間加熱後熱間圧延、中間焼鈍、冷間圧延、仕上げ焼鈍の工程を経て 0.7 mm 厚の冷延焼鈍板とし、試験に供した。中間焼鈍および仕上げ焼鈍温度はともに $1100^{\circ}C$ とした。

2.3 磁気測定

オーステナイト系ステンレス鋼を冷間加工すると強磁性体であるマルテンサイト相 (α' 相) が生成し透磁率が上昇する。冷間加工に対するオーステナイト安定性を評価するために、室温において 60% までの圧延率で冷間圧延を施した試験片の透磁率を測定した。透磁率は、500 Oe 磁化時の初透磁率とし、振動試料型磁束計 (Vibrating Sample Magnetometer) により測定した。透磁率測定用試験片は、マイクロカッターにより切出した後、圧延面を保護してから端面を酸溶解することにより切断面の歪み取り処理を施したものを用いた。透磁率の測定方向は供試材の圧延方向とした。また、溶接部の透磁率も同様に歪み取り処理を施した試片を用いて行った。なお、本文中の透磁率はすべて CGS 単位で示した。

2.4 溶 接

電子機器に多く使用されている非磁性パイプは主として TIG 溶接による造管が行われている。そこで、TIG なめづけ溶接を行った鋼板の溶接ビートを比較し、溶接欠陥であるアンダーカットおよび黒点の程度から溶接性を評価した。とくに、アンダーカットは溶接線 C 断面の光学顕微鏡観察により深さで評価した。Photo 1 に、アンダーカットの例およびアンダーカット深さの定義を示した。TIG

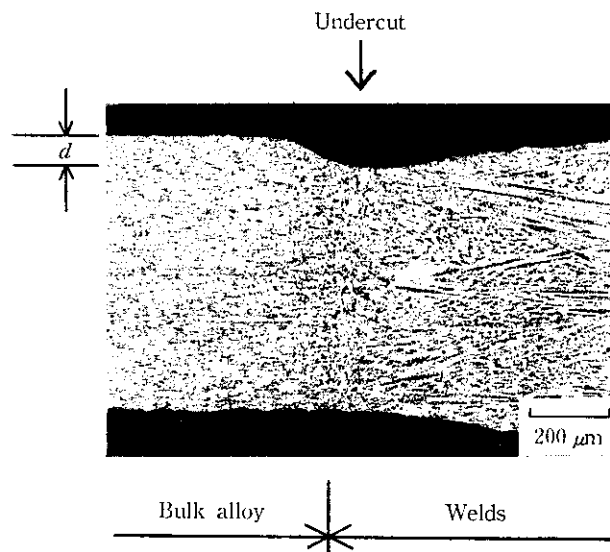
Photo 1 Welding structure and shape of undercut (d : depth of undercut measured in photomicrographs)

Table 2 Conditions of TIG welding

Current	120 A
Voltage	10 V
Traveling speed	1.6 m/min
Arc length	1.0 mm
Electrode	Th-W, 2.4 ϕ
Shield gas	Ar, 15 l/min
Welding	Beed on plate

溶接は、鋼種間の差を明確とするため、Table 2 に示すように、溶接速度を速く、入熱を大きくすることによりアンダーカットの発生しやすい条件で行った。

3 実験結果と考察

3.1 オーステナイトの加工安定性

Fig. 1 に、実験に用いた鋼の冷間圧延率と透磁率の関係を示す曲線をまとめて範囲で示した。Fig. 1 には、SUS 316 (11%Ni)、SUS 316 (12%Ni) および実験材中の 2 例を示した。高圧延率側での実験材の透磁率は SUS 316 (11%Ni) に比較して低い。とくに Sample 2 は圧延率 60% でも透磁率 1.01 未満と極めて低い。

Sample 1 および Sample 2 の比較より、圧延率による透磁率の変化は増加の開始する圧延率とその後の増加率により特徴づけられることがわかる。しかし、透磁率増加が開始する圧延率を冷間圧延率—透磁率曲線より求めるのは難しいため、Fig. 2 に示すように焼鈍

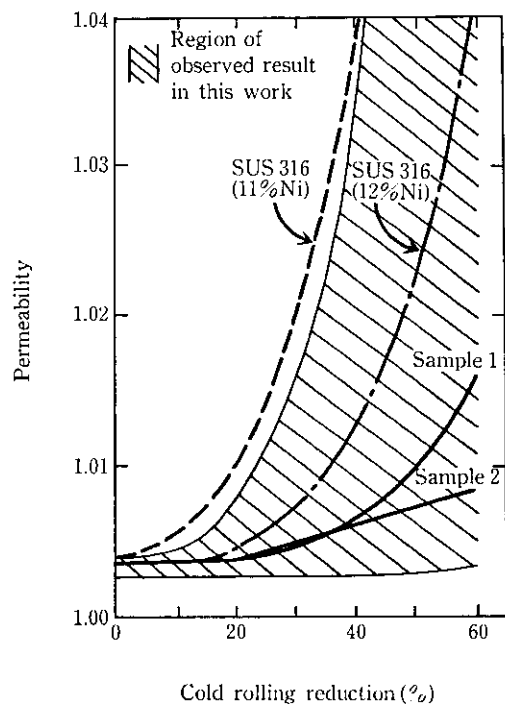


Fig. 1 Changes in permeability of experimental heats and commercial SUS 316 with reduction of cold rolling

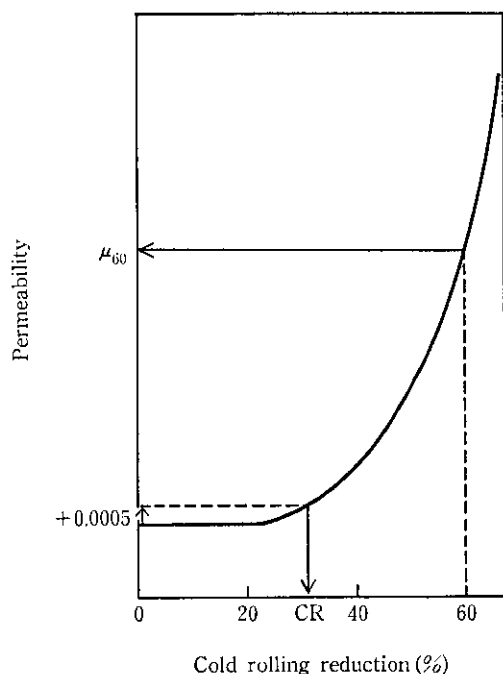


Fig. 2 Relation between reduction of cold rolling and permeability (CR, critical reduction; μ_{60} , permeability after cold rolling by 60% reduction)

状態の透磁率に対して +0.0005 (CGS 単位) の増加を示す冷間圧延率を CR と定義した。また、透磁率が増加後鋼種間の差が顕著となる 60% 圧延時の透磁率を μ_{60} と定義した。これら CR と μ_{60} をオーステナイト安定性に対する評価の指標とした。

すべての実験材の冷間圧延率-透磁率曲線を求め、CR と μ_{60} を成分元素に対して重回帰分析した。Table 3 に、添加元素量を加味して補正を行った重回帰係数を示す。CR に対しては Mn, Cr, Ni に有意な結果が得られ、正の係数を持つことからオーステナイトを

Table 3 The multiple regression coefficients of elements for CR and μ_{60}

Element and additional order	CR (%)		μ_{60}	
	Coefficient	Significance*1	Coefficient	Significance*1
0.01% C	1.38	×	-1.64	○
0.1% Si	0.27	×	-0.31	×
1% Mn	6.18	○	-1.69	○
0.001% S	0.14	×	0.10	×
1% Cr	5.16	○	-0.62	×
1% Ni	11.8	○	-3.37	○
0.1% Cu	0.05	×	-0.18	×
0.1% Mo	0.09	×	-0.57	×
0.01% N	0.34	×	-0.07	×

*1 Significant (○), not significant (×) in 95% confidence

安定化させることを意味している。また、CR を増加させる効果は Ni が Mn および Cr の約 2 倍である。

μ_{60} に対する効果を比較すると、C, Mn, Ni に有意な結果が得られ、負の係数を持つことから冷間加工による透磁率増加を抑えることがわかる。 μ_{60} に対しても Ni の効果が大きい。Mo については、CR および μ_{60} のどちらに対しても有意な結果が得られておらず、本実験の範囲内ではオーステナイト安定性に及ぼす影響は小さいものと考えられる。

以上の結果に基づいて、有意であった 3 元素に成分を限定して再度重回帰分析を行った結果、次の式を得た。

$$CR = -222 + 6.08[Mn\%] + 11.5[Ni\%] + 5.53[Cr\%] \quad \dots (3)$$

$$\mu_{60} = 1.48 - 1.76[C\%] - 0.0147[Mn\%] - 0.027[Ni\%] \quad \dots (4)$$

Fig. 3 に、CR の実測値と (3) 式による計算値の相関を示す。実測値に対し圧延率にして $\pm 6\%$ の値を破線で示した。計算値は実測値に対し $\pm 6\%$ 以内にはば納まり、その相関係数 r も 0.87 と大きい。 μ_{60} についても $r=0.72$ と高い値が得られている。

従来のオーステナイト安定性の指標である Angel の Md_{30} と実測の CR あるいは μ_{60} との相関係数 r を求めたところ、それぞれ 0.57 および 0.41 と低かった。すなわち、 Md_{30} は数% から数十% の多量の加工誘起マルテンサイトの生成を対象として求められているた

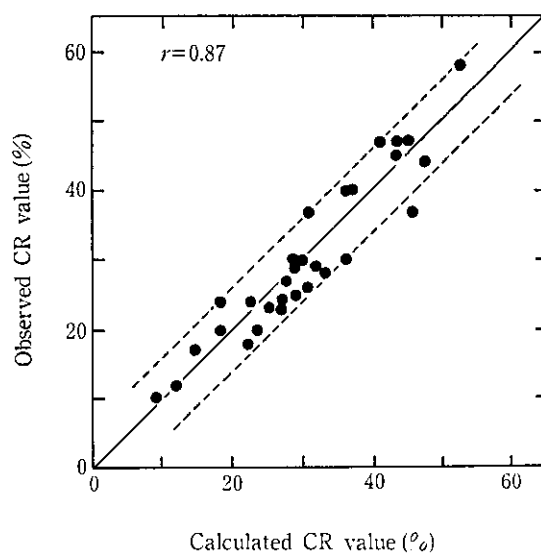


Fig. 3 Comparison of measured value with calculate value in critical reduction (CR)

め、ごく少量のマartenサイト生成を問題とする本実験のような非磁性鋼に対する場合には、適応に問題がある。

3.2 溶接部の透磁率

非磁性鋼としては、溶接のままで低透磁率であることが望ましい。溶接部の透磁率増加は δ フェライトによるもので^{2,3)}、その生成量が非磁性鋼開発のポイントとなる。

SUS 316 (11%Ni) の TIG 溶接部組織写真と EPMA による線分析結果を Fig. 4 に示す。組織写真よりデンドライト間には δ フェライトが存在していることがわかる。また、線分析結果より δ フェライトが出たデンドライト間には Mo の偏析が著しい。オーステナイト系ステンレス鋼中の Mo は凝固偏析を起こしやすいことおよび (2) 式の係数比較から Mo は δ フェライト生成効果が大きいことから、 δ フェライトは Mo の偏析により助長されたものと考えられる。

Fig. 5 に、実験材の (2) 式による $\delta\%$ 計算値と溶接部の透磁率の実測値との相関を示す。溶接部の透磁率は Ni 量により大きく左右されることがわかる。Fig. 5 より、溶接部の透磁率を母材部と同程度まで低くするためには、11% 以上の Ni 添加が必要である。

3.3 溶接欠陥

TIG 溶接において問題となる欠陥は、アンダーカット、黒点などである。アンダーカットは溶接ビードと母材部との境界に発生する溝状の欠陥であり、黒点は溶接ビード上に黒色の化合物粒（酸化

物、窒化物など）が発生する欠陥である。ガイドポスト等の非磁性パイプ用の材料としては、これらは共に引抜き加工後も欠陥として残留するので皆無である必要がある。

アンダーカット深さに対する成分元素の影響を調査した結果、とくに Si および Mn の影響が大きいことがわかった。Fig. 6 に、Si 量および Mn 量とアンダーカット深さとの相関を示した。アンダーカットは Si 量および Mn 量の増加に伴い深くなる。したがって、オーステナイトの安定化を目的とした Mn 添加はアンダーカットを助長するため、非磁性パイプ用材料としてはこの点を十分に考慮する必要がある。

アンダーカットに関しては数多くの研究がなされており⁴⁻⁸⁾、溶接条件としては溶接速度が速く溶接電流が大きいほど発生しやすいと言われている。発生機構としては、熔融金属の表面張力によるとする説⁹⁾をはじめとしていくつかの説があるが定説はない。

黒点についても研究がなされており、斉藤ら¹⁰⁾は、TiN や MnSiO₃ などの高融点化合物が浮上凝集したものであると報告している。

本実験においては黒点の発生は認められなかった。

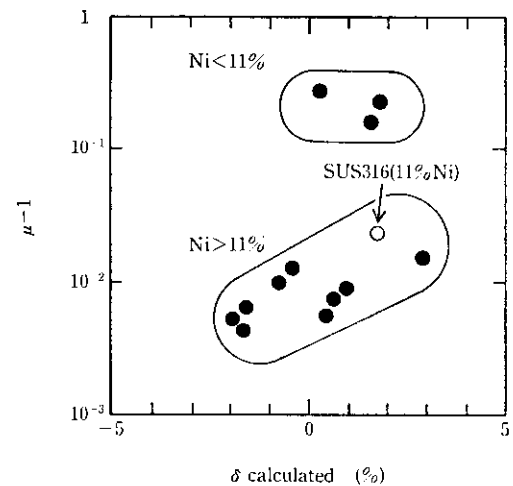


Fig. 5 Relation between δ calculated by Delong's equation and measured permeability at welds of experimental heats and SUS 316 (11% Ni)

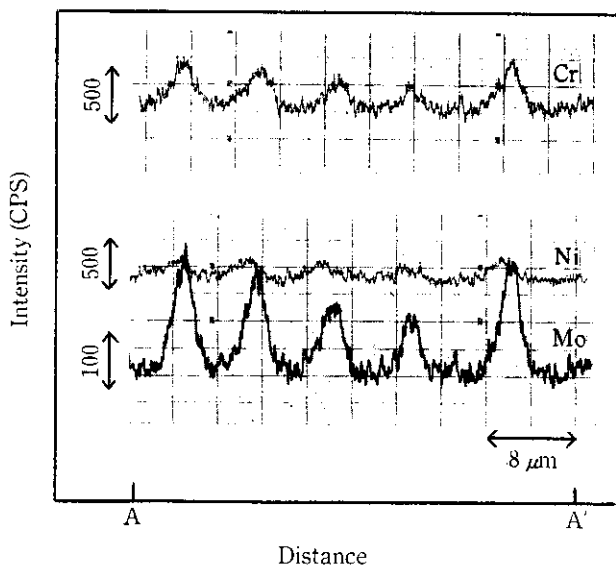


Fig. 4 Segregation of elements at solidifide cell boundaries of TIG welds in SUS 316 (11% Ni)

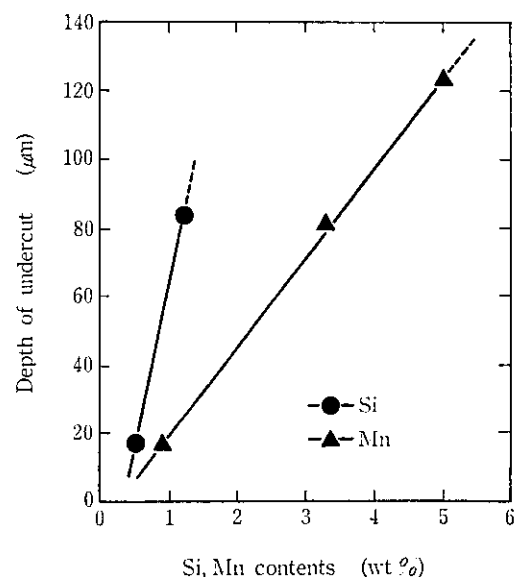


Fig. 6 Influence of silicon and manganese contents on depth of undercut

3.4 適正組成の決定

以上の結果より、加工誘起マルテンサイト生成に対するオーステナイトの安定化を図るためには、C, Mn, Cr, Ni の添加量を増加させることが有効であり、とくに Ni にその効果が大きいことがわかった。しかし、非磁性鋼の組成を決定するには、このほかに、Ni 量 11% 以下では溶接部の透磁率が高くなること、C が耐食性を劣化させること、Mn が溶接時のアンダーカット形成を助長すること、あるいは Ni が高価なことなどを考慮する必要がある。

そこで、溶接性を考慮して Mn 量を 1% に抑え、また、C 量を通常レベルの 0.07% として、CR, μ_{80} の回帰式を用い以下のように成分検討した。冷間圧延率 60% まで十分に非磁性を保てるように目標を $\mu_{80}=1.0070$, CR=40% と定めると、(4) 式より Ni は 13% と求まる。また、(3) 式から Cr は 19% と求まる。よって、Table 4 に示すように適正組成を決定した。

Table 4 The most appropriate chemical composition determined after consideration of experimental results and its characteristics

Chemical composition (wt. %)				μ_{80}	CR (%)
C	Mn	Cr	Ni		
0.07	1.0	19	13	1.0070	40

4 RIVER LITE 305S の諸特性

以上の結果に基づいて商用工程による製造を開始した。製造工程は一般のオーステナイト系ステンレス鋼と同じ¹⁰⁾である。R 305S の代表組成を Table 5 に示す。

Fig. 7 に、R 305S, SUS 316 (11%Ni) および SUS 316 (12%Ni) の冷間圧延による透磁率および板面ビッカース硬度の変化を示した。R 305S の CR, μ_{80} はそれぞれ 38%, 1.0078 であり、ほぼ目標どおりの値が得られている。また、SUS 316 と比較するとオーステナイト安定性は高く、強加工を施しても非磁性を保てるため、板面硬度をより高くすることができ十分な耐摩耗性を確保することができる。

Table 6 に、R 305S と SUS 316 (11%Ni) の TIG 溶接部の透磁率を示した。SUS 316 (11%Ni) の透磁率は非常に高いのに対し、R 305S では母材部の透磁率とほぼ同じであり極めて低い。

Fig. 8 に、R 305S の TIG 溶接部組織写真と EPMA による線分

Table 5 Representative chemical composition of R 305S (wt. %)

C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Cu	Mo	N
0.07	0.05	0.90	0.025	0.002	19.5	12.5	0.50	<0.05	0.05

Table 6 Permeabilities at welds and bulk alloys of R 305S and SUS 316 (11% Ni)

Steel	Permeability	
	Welds	Bulk
R 305S	1.0040	1.0033
SUS 316 (11% Ni)	1.0230	1.0034

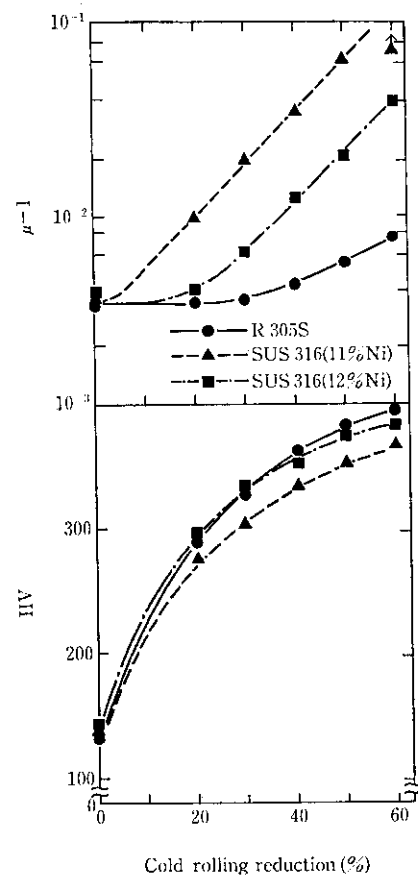


Fig. 7 Changes in permeability and Vickers hardness of R 305S and SUS 316 with reduction of cold rolling

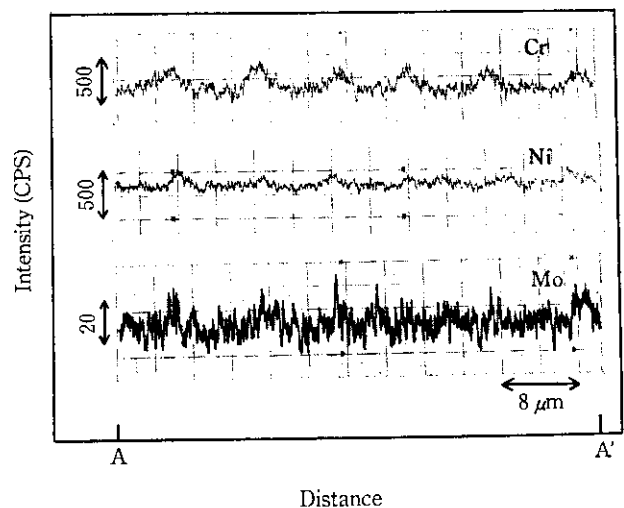
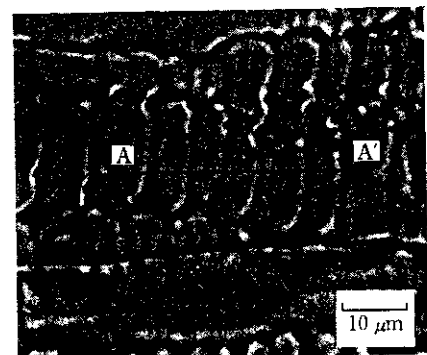
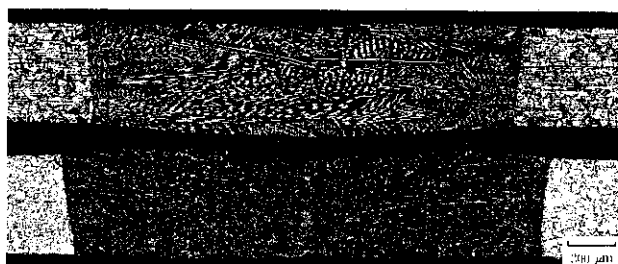


Fig. 8 Segregation of elements at solidified cell boundaries of TIG welds in R 305S

Table 7 Mechanical properties, press formabilities, and pitting resistance of R 305S and conventional steels

Steel	Mechanical properties					Press formabilities				Pitting potential (mV vs. SCE)
	Direction	YS (kgf/mm ²)	TS (kgf/mm ²)	El (%)	<i>n</i> -value* ¹	CCV (mm)	Erichsen (mm)	LDR	<i>r</i> -value* ²	
R 305S	L	29.6	62.4	49.8	0.41	27.00	12.60	2.06	0.93	426
	D	29.4	60.0	53.3	0.42					
	T	29.2	61.3	53.6	0.39					
SUS 304	L	26.9	64.2	52.3	0.47	27.65	12.70	2.06	0.84	219
SUS 316 (11% Ni)	L	25.6	62.9	55.9	0.38	27.10	12.45	2.06	0.49	478

*¹ Measured in the El range of 5-15%*² L-direction

Upper: R 305S

Lower: SUS 316 (11% Ni)

Photo 2 Comparison of cross-sectional micro-structure of welds between R 305S and SUS 316 (11% Ni)

析の結果を示した。前述の SUS 316 の偏析状態と比較すると、R 305S の溶接部にも Cr, Ni の多少の偏析が認められるが δ フェライトは生成していない。

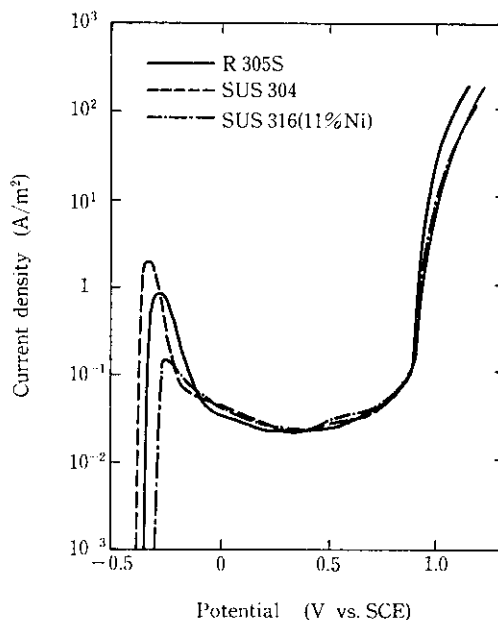
Photo 2 に、R 305S および SUS 316 (11%Ni) の溶接部組織写真を示した。両鋼共、アンダーカットは認められないが、R 305S のビート形状は SUS 316 より良好である。

Table 7 に、R 305S, SUS 304 および SUS 316 (11%Ni) の機械的特性および耐孔食性をまとめて示した。また、Fig. 9 には、5% 硫酸中でのアノード分極曲線を示した。機械的特性は SUS 304 と同等であり耐孔食性は SUS 316 相当、耐酸性は活性域での電流密度の比較から SUS 304 と SUS 316 の中間である。

5 まとめ

非磁性オーステナイト系ステンレス鋼を開発するにあたり、オーステナイトの加工安定性、TIG 溶接部における δ フェライト生成および溶接欠陥に及ぼす成分元素の影響について調査し、以下の結果を得た。

- (1) オーステナイトの加工安定性を評価するための指標として CR および μ_{60} を定義し、それらに対し成分元素の影響を調査した。その結果、C, Mn, Ni, Cr はオーステナイトを安定とし、Ni の効果が最も大きい。
- (2) SUS 316 の TIG 溶接部に生成する δ フェライトは、デンドライト間に偏析した Mo により助長されたものと考えられる。
- (3) TIG 溶接時に発生するアンダーカットは、鋼中の Si および Mn 量の増加に伴い深くなる。

Fig. 9 Anodic polarization curves of R 305S, SUS 304 and SUS 316 (11% Ni) in 5% H₂SO₄

以上の知見を基に、成分バランスを検討した結果、19Cr-13Ni-1.0Mn-0.07C が最適であるとの結論を得た。本鋼は、オーステナイトの加工安定性が極めて優れ、溶接性も良好で、しかも溶接部の透磁率が母材と同等で低く、電気・電子部品や磁気記録装置で用いられる非磁性パイプ用の材料に適したステンレス鋼である。

参考文献

- 1) T. W. Angel: *JISI*, **277** (1954), 195
- 2) W. T. Delong: *Welding J.*, **53** (1974) 7, 273S
- 3) A. L. Schaeffler: *Metal Prog.*, **56** (1919) 11, 680
- 4) V. P. Kujanpää: *Welding J.*, **62** (1983) 2, 45S
- 5) V. P. Kujanpää: *Welding J.*, **63** (1984) 12, 369S
- 6) B. J. Bradstreet: *Welding J.*, **47** (1963) 7, 314S
- 7) W. F. Savage, E. F. Nipple, K. Agusa: *Welding J.*, **58** (1979) 7, 212S
- 8) J. W. Wealleans, B. Adams: *Welding and Metal Fabrication*, **37** (1969) 6, 235
- 9) 齊藤喜一, 高橋市朗, 小林俊三: 溶接学会誌, **39** (1970) 6, 540
- 10) 小野 寛, 垣内博之: 川崎製鉄技報, **17** (1985) 3, 193