

Ti 添加高機能フェライト系ステンレス鋼 「R430XT, RSX-1」の開発*

川崎製鉄技報
30 (1998) 2, 93-98

Development of Ti-bearing High Performance Ferritic Stainless Steels “R430XT, RSX-1”



矢沢 好弘

Yoshihiro Yazawa

技術研究所 ステンレス鋼研究部門 主任研究員(掛長)



加藤 康

Yasushi Kato

技術研究所 ステンレス鋼研究部門 主任研究員(課長補)



小林 真

Makoto Kobayashi

千葉製鉄所 管理部ステンレス管理室長

要旨

従来の高純度フェライト系ステンレス鋼を上回る機能と汎用性を持った鋼種の開発を目的として、フェライト系ステンレス鋼の特性に及ぼす C, N, Ti, Nb, Mo など成分元素の影響を調査した。その結果、Ti 添加鋼として C を極力低減し N を適量残留させることにより r 値とリジング特性を両立させ得ること、大気環境などの繰り返し腐食環境における耐食性向上には Mo が特に有効であることを明らかにした。さらに、製造プロセスを最適化することにより、汎用性に優れた高機能フェライト系ステンレス鋼 River Lite 430XT (極低 C, 低 N-16%Cr-Ti), River Lite SX-1 (極低 C, 低 N-18%Cr-1.5%Mo-Ti) を開発した。

Synopsis:

In order to develop high performance ferritic stainless steels which would exceed conventional high purity ones, the effects of alloying elements and production processes on the properties of the steels were investigated. The investigation results revealed that reduction of carbon to the utmost level and the adjustment of nitrogen content to remain at a proper level provided the steels with both high r-value and a good ridging property when Ti was added as a stabilizer. Further, the addition of Mo was especially effective in improving corrosion resistance of the steels under cyclic corrosive conditions such as an exposure in the field. Based on the above results and by extensively optimizing the production processes, Ti-bearing high performance ferritic stainless steels, “River Lite 430XT (ultra low C, low N-16%Cr-Ti) and River Lite SX-1 (ultra low C, low N-18%Cr-1.5%Mo-Ti)”, have been developed.

1 緒 言

ステンレス鋼は通常の生活環境において錆びることがなく美しい表面光沢を有することから、厨房器具、電気機器、各種意匠部材、産業機器、自動車用部品および建築用部材として広く使用されている。ステンレス鋼の中ではオーステナイト系の SUS304 (18Cr-8Ni 鋼) は加工性、耐食性、溶接性といった各種特性が優れており、用途・使用量とも最も多い。一方、SUS430 (17Cr 鋼) はフェライト系ステンレス鋼の代表鋼種であるが、加工性、リジング特性(加工時に発生する表面の凹凸に起因する筋模様)、耐食性、溶接性が SUS304 に比べて劣るため、安価であるにも拘わらず用途は限られている。

このような SUS430 の欠点を改善する試みは従来から行われており、耐食性については SUS447J1 (30Cr-2Mo 鋼) や SUS444 (18Cr-2Mo 鋼) などが、加工性については SUS430LX (16Cr-Ti-Nb 鋼) などが開発され実用化されている。しかし、これらの鋼種は一部の

優れた特性をより向上、または一部の欠点を改善したものであり、汎用性では不十分な面が残されていた。特に加工性、耐食性を向上させる手法として一般的に行われる C, N の低減や Nb, Ti による安定化などの高純度化は铸片凝固組織の粗大化、熱延時の γ 相の減少によるバンド状組織の発達をもたらすため、リジングの発生をかねて顕著にするという側面がある¹⁾。そのため r 値や伸びを向上させ、かつリジングを改善する技術の開発が望まれていた。

著者らはフェライト系ステンレス鋼における C と N の影響を分離した研究^{2,3)}や Ti と Nb の効果を比較した研究^{4,5)}を行い、高純度フェライト系ステンレス鋼の上記問題点を解決する方法を見出した。また、それを工業生産において実現する設備として、C, N 量をコントロールした高純度ステンレス鋼を量産できる新製鋼工場⁶⁾と制御圧延により特性の著しい向上を可能とした新熱延工場⁷⁾を当社は有している。

広範囲な用途を対象としたフェライト系ステンレス鋼では、耐食性が SUS430 のレベルでは不十分となる場合がある。したがって開発鋼はステンレス鋼の主たる使用環境である大気中での耐食性の向上とさらに溶接部の耐食性の改善を目標として、最適な合金成分の検討を行った^{8,9)}。

*平成10年6月18日原稿受付

Table 1 Chemical compositions of steels investigated

(mass%)								
C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo, Cu, Ni	N	Ti, Nb/(C + N)
0.0005~0.030	0.1	0.2	0.03	0.005	16~22	0~1.5	0.004~0.015	0~15

以上のような研究結果と新設備の能力をもとに、汎用性の高い高機能フェライト系ステンレス鋼 R430XT および RSX-1 を開発した。本報ではその開発内容と製品特性について報告する。

2 実験方法

2.1 供試材

検討した合金成分の範囲を Table 1 に示す。主たる検討成分は C, N, Cr, Ti, Nb, Mo, Cu, Ni である。供試材は、高周波真空溶解炉で溶製した 50 kg 小型鋼塊を実験室的に熱間圧延、熱延板焼鈍、冷間圧延、冷延板焼鈍を行い、最終的に 0.7~1.0 mm 厚の冷延焼鈍板として実験に供した。また、調査目的に応じて製造条件は鋼種ごとに変化させて製造した^{2, 10)}。

2.2 加工性試験

供試材の引張試験は、JIS13 号 B 試験片を用い、引張速度 10 mm/min の条件で行った。r 値は伸び 15% で測定した。平均 r 値は $r = (r_{0^\circ} + 2 \times r_{45^\circ} + r_{90^\circ})/4$ として算出した (角度は圧延方向からの試験片採取方向を意味する)。リジング特性の評価は、圧延方向に平行に採取した JIS5 号引張試験片の表面を #600 研磨仕上げし、25% 引張変形させた時のリジング発生程度を標準サンプルと目視により比較して評価した。評価付けは 1 から 3 の間で行い、評価 1 は全くリジングが認められないことを示し、値が大きくなるほどリジングの程度が著しいことを意味する。

2.3 耐食性試験

汎用性の高いステンレス鋼の開発を目的とする場合、中性塩化物環境における耐食性がもっとも重要となる。そのため、JIS G 0577 に準拠して湿式 #600 研磨仕上げた供試材の 3.5% NaCl 水溶液中での孔食電位を測定した。また、大気環境のような繰り返し変化する腐食条件下での耐食性を調査するため、同一サンプルで繰り返し孔食電位を測定し、その時の孔食電位の変化を調査した⁹⁾。

2.4 溶接部の耐食性試験

開発鋼は溶接用途も対象としている。溶接部の腐食は薄い酸化皮膜が生成した部分で生じることが多いため、この溶接スケールに相当する薄酸化皮膜が耐食性に及ぼす影響を調査した。溶接シールドガス下での短時間酸化をシミュレートした方法として、99%Ar + 1%Air 雰囲気下で 400~1150°C × 4 s 保持することにより薄酸化皮膜を生成させた。耐食性は 3.5% NaCl 水溶液中での孔食電位を測定することにより評価した⁹⁾。

3 実験結果

3.1 加工性

一般にフェライト系ステンレス鋼の加工性は侵入型元素である C, N を低減することにより向上するが、リジング特性は劣化する。そこで、その両立を計るため C と N の影響を分離調査する実験を

行った結果を Fig. 1, 2 に示す。C, N の低減により r 値は向上するが、その程度は C の方が大きく、N の低減に対しては比較的鈍感である。一方リジング特性に対しては C, N ともに同程度の影響があり、含有量の低減と共に劣化する。したがって Ti 添加フェライト系ステンレス鋼の場合、r 値とリジング特性を両立させるためには、C を極力低減し、N は適量残留させることが重要である。

次に、C, N の安定化元素として Ti と Nb を比較する実験を行った結果を Fig. 3 に示す。Ti 添加鋼では Ti/(C + N) の増加によりリジング特性が改善されるのに対して、Nb 添加鋼では Nb/(C + N) の増加と共に劣化する。このように Ti 添加の方がリジング特性に

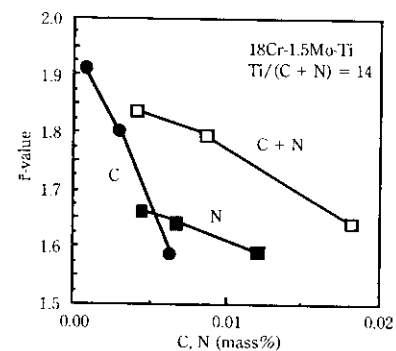


Fig. 1 Effects of C and N contents on the r-value of 18%Cr-1.5%Mo-Ti ferritic stainless steels

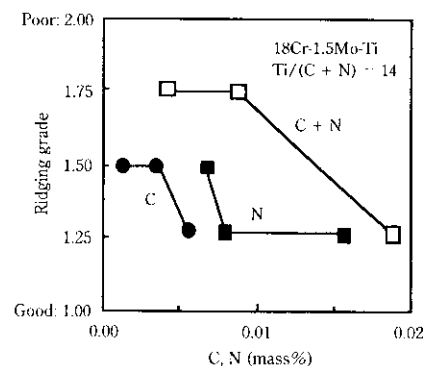


Fig. 2 Effects of C and N contents on the ridging grade of 18%Cr-1.5%Mo-Ti ferritic stainless steels

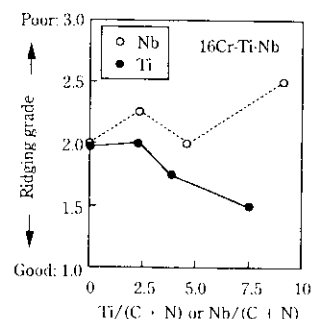


Fig. 3 Effects of Ti/(C + N) or Nb/(C + N) value on the ridging grade of 16%Cr-Ti-Nb ferritic stainless steels

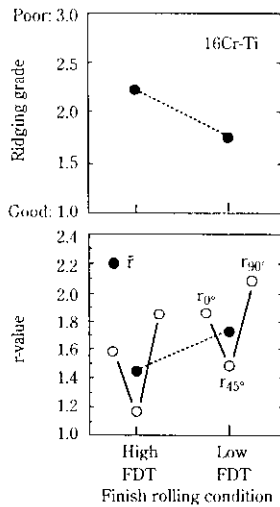


Fig. 4 Effect of hot rolling condition on the r-value and ridging grade of 16%Cr-Ti ferritic stainless steel

関して有利である理由は、N を安定化させる化学親和力が Nb より Ti の方が強いいため連铸段階から TiN が少量析出して鑄造組織を細かくすること、および析出する TiN が比較的粗大であるため熱間圧延中の再結晶が容易に生じるためと考えられる¹⁰⁾。

Ti 添加フェライト系ステンレス鋼の加工性を向上させるためには成分元素の調整のみでは不十分であり、製造条件も最適にする必要がある。著者らは製造プロセスを詳細に検討し、製造条件においても r 値とリジング特性を両立させる条件を見出した^{2,3)}。その技術の基礎となった重要な点は熱間圧延中再結晶挙動の解明である。フェライト系ステンレス鋼は適切な圧延条件において容易に熱間圧延中再結晶を生じ、リジングの主因と考えられている鑄造組織に起因した同一結晶方位の集合体が分断破壊されることがわかった。Fig. 4 に r 値とリジング特性に及ぼす熱間圧延条件の影響の一例を示すが、適切な粗圧延と低温仕上圧延を行うことがリジング特性および r 値の改善には有効である。また、熱間圧延板焼鈍においても十分な再結晶をさせることがリジング特性改善に有効であるが、過剰な焼鈍は冷間圧延板においても結晶粒の粗大化を招き加工後の肌荒れとなるため、適切な条件とすることが重要である。

3.2 耐食性

大気環境では一般に腐食条件が繰り返し変化し、発生した孔食はいったん再不動態化し、その後再び活性化するなどの挙動をとる。しかし、このように腐食環境が変化する条件における合金元素の影響はまだ十分に調べられていない。Fig. 5 に 18%Cr 鋼とそれに Cu, Ni, Mo を添加した鋼種について繰り返し測定した孔食電位の変化を示す。いずれの鋼種も繰り返し回数と共に孔食電位は上昇する傾向を示すが、18%Cr 鋼と比較して 0.5%Cu を添加した場合は上昇の程度が小さく、0.5%Ni 添加ではほとんど差がない。しかし、Mo を 0.5% 添加した場合は上昇の程度が大きくなっており、繰り返し腐食環境下での耐食性向上に対しては Mo が特に有効であることがわかる。

開発鋼の耐食性をどのレベルに設定するかは、用途によって決めるべきであるが、汎用の SUS304 と同等以上とする場合に必要となる Mo 量は Fig. 6 からわかるように約 1.5% である。18%Cr-1.5%Mo 鋼と SUS304 の繰り返し測定した孔食電位を Fig. 7 に示す。SUS304 は繰り返しによる孔食電位の上昇が小さく、そのつど新たな孔食が発生するのに対して、18%Cr-1.5%Mo 鋼では繰り返しに

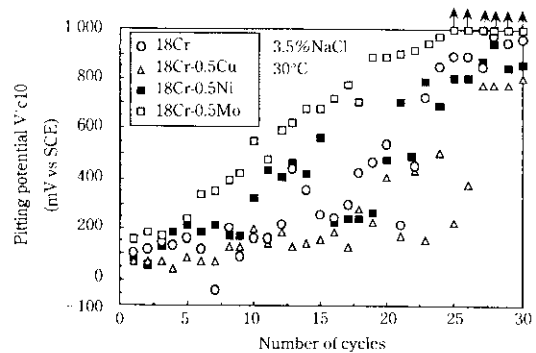


Fig. 5 Change in the pitting potential of ferritic stainless steels with the number of cyclic measurement

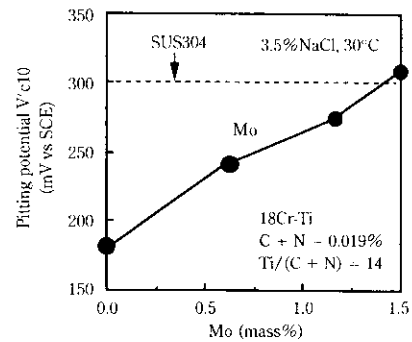


Fig. 6 Effect of Mo content on the pitting potential of 18%Cr-Ti ferritic stainless steels

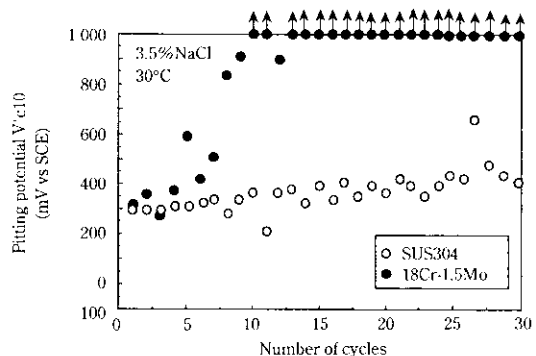


Fig. 7 Change in the pitting potential of SUS304 and 18%Cr-1.5%Mo ferritic stainless steel with the number of cyclic measurement

ともなって急速に孔食電位が上昇する。その結果、約 10 回以降では孔食は発生しなくなる。このように 18%Cr-1.5%Mo 鋼では腐食環境の繰り返しにともなって耐孔食性が著しく向上するため SUS304 と比べて孔食発生数が少なくなり、外観上優れた耐食性を示すことになる。

3.3 溶接部耐食性

フェライト系ステンレス鋼は応力腐食割れを生じないという優れた特性を有している。このような特性が要求される用途としては温水用機器が挙げられるが、それらの製造工程においては多くの場合溶接が用いられている。フェライト系ステンレス鋼の溶接にはシールドガスは不可欠であるが、それでも溶接部には薄い酸化皮膜が生成する。溶接スケール部の耐食性劣化の機構は加熱される温度によって異なり、1000°C 以上の高温加熱部の耐食性はその温度で生成

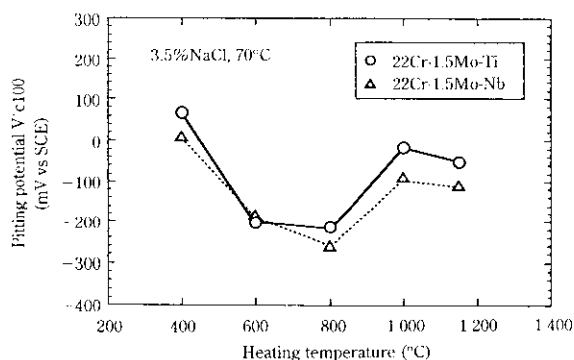


Fig. 8 Effect of heating temperature on the pitting potential of Ti and Nb stabilized 22%Cr-1.5%Mo ferritic stainless steels

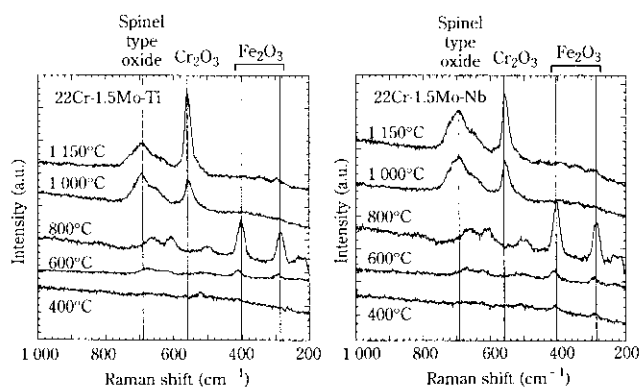


Fig. 9 Raman spectroscopic analysis of oxide films of Ti and Nb stabilized 22%Cr-1.5%Mo ferritic stainless steels

する酸化皮膜の Cl^- アタックに対する保護性や酸化に関する合金元素の影響を受けることが明らかにされている⁹⁾。安定化元素として Ti または Nb を用いた場合の溶接スケール部の耐食性を調査した結果を Fig. 8 に示す。溶接シールドガス下での短時間酸化をシミュレートした試験において、800°C までは Ti 添加鋼と Nb 添加鋼の耐食性に大きな差はないが、1000°C 以上の高温では Ti 添加鋼の方が優れた値を示している。Fig. 9 に酸化皮膜の構造を示すが、1000°C 以上で生成する酸化皮膜は Cr_2O_3 とスピネル型酸化物によりできており、Nb 添加鋼に比べて Ti 添加鋼の方が皮膜中のスピネル型酸化物が少なく Cr_2O_3 が多くなっている。このことが Ti 添加鋼の溶接スケール部が Cl^- アタックに対する抵抗が強い理由と考えられる。したがって溶接部の耐食性が要求される用途への適用も考えると安定化元素としては Ti を採用することが適切である。

4 製造性の検討

実験結果よりフェライト系ステンレス鋼を高機能化するためには、Ti 添加とした上で C を極力低減し、N は適量残留させることが重要であることがわかった。しかし、さらに汎用性の高いステンレス鋼とするためには製造性についても検討が必要である。

当社は高効率な製造プロセスとして、タンデム圧延-CAL インライン酸洗システムを既に開発している。開発鋼も汎用性を考えると CAL による製造ができることが重要である。CAL において高速焼鈍するためには材料の再結晶温度を低くすることが必要であるが、比較的再結晶温度が低い Ti 添加鋼においても合金成分によっては再結晶温度が CAL 焼鈍範囲を超えるため、この点を検討した。Fig. 10 に Ti 添加鋼の再結晶温度に及ぼす C, N の影響を示す。C

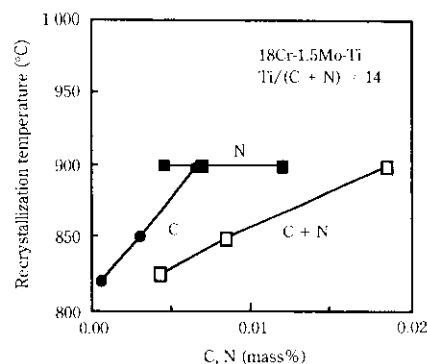


Fig. 10 Effects of C and N contents on the recrystallization temperature of 18%Cr-1.5%Mo-Ti ferritic stainless steels

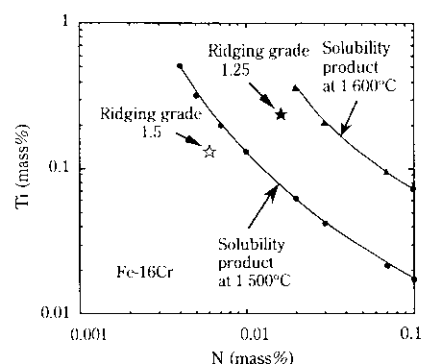


Fig. 11 Ridging property and solubility product of TiN in 16%Cr stainless steel

の増加により再結晶温度は上昇するが、N の増加に対しては鈍感である。CAL による製造性の点からも C は極力低減した方がよい。

開発鋼は Ti 添加を採用しているが、従来の Ti 添加鋼における製造上の問題点は、冷間圧延材の表面欠陥となる TiN ストリンガーと光輝焼鈍時の酸化着色である。リジグ特性改善のために N を適量残留させる成分設計としているが、過剰な N は TiN ストリンガーを発生させる。Fig. 11 に 16%Cr 鋼における TiN 溶解度曲線とリジグ性の評価結果を示す。Ti と N 量の増大によりリジグ特性は改善されるが、連铸凝固時の溶解度積を大きく超えて含有させると TiN クラスターが生成しストリンガーとなるため、開発鋼においては Ti と N 量を最適範囲にコントロールしている。

また、Ti は酸化しやすい元素であるため、通常の光輝焼鈍仕上げでは酸化着色を生じやすい。この問題を解決するため当社の光輝焼鈍ラインは、露点をコントロールする雰囲気ガスのリファイナーと若干の着色は除去し、さらに酸化皮膜を改質して耐食性を向上させる後処理設備を有している。その結果、Ti 添加鋼においても着色のない耐食性に優れた光輝焼鈍仕上げが可能となっている。

5 開発鋼の特性

5.1 化学成分と機械的性質

商用工程で製造した開発鋼の化学成分を Table 2 に示す。耐食性のレベルにより SUS430 相当とした R430XT (極低 C, 低 N-16%Cr-Ti 鋼) と SUS304 と同等以上とした RSX-1 (極低 C, 低 N-18%Cr-1.5%Mo-Ti 鋼) の 2 鋼種である。どちらの鋼種も極低 C, 低 N とすることにより r 値とリジグ特性の両立を計っていること、Ti 適量添加により C, N の安定化を行い加工性、耐食性、溶接性を確保

Table 2 Chemical compositions of R430XT and RSX-1

Steel	(mass%)									
	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	Ti	N
R430XT	0.005	0.10	0.20	0.031	0.003	16.3	0.10	—	Added	0.010
RSX-1	0.003	0.06	0.15	0.032	0.005	17.8	0.08	1.45	Added	0.007

Table 3 Mechanical properties of R430XT and RSX-1

Steel	0.2% proof strength (N/mm ²)	Tensile strength (N/mm ²)	Elongation (%)	Vickers hardness	$\bar{r}$ -value	n-value	Erichsen value (mm)	Conical cup value (mm)	Ridging grade
R430XT	290	440	34	140	1.70	0.23	10.2	27.2	1.5
RSX-1	328	492	33	160	1.50	0.23	9.5	27.4	1.5
SUS304	265	660	58	160	1.00	0.48	13.0	27.2	1.0
SUS430	310	510	29	160	0.80	0.21	9.1	28.1	2.5

Sheet thickness: 0.7 mm

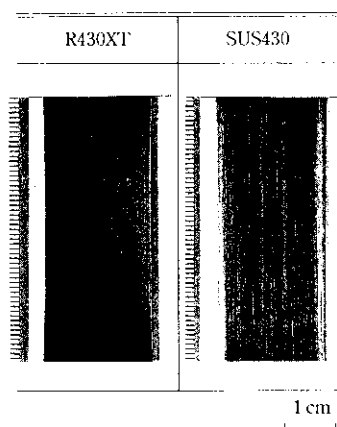


Photo 1 Appearance of 25% tensiled specimens

Table 4 Erichsen value of TIG-weldment of R430XT

Steel	TIG-weldment (mm)	Base metal (mm)
R430XT	10.4	11.2
SUS430	2.2	9.8

Sheet thickness: 1.2 mm

していることが化学成分上の特徴である。また、製造工程においてもすでに述べたように $\bar{r}$ 値とリジング特性をより向上させるために、熱間圧延条件と冷間圧延条件の最適化を行っている。

機械的性質を比較鋼と共に Table 3 に示す。R430XT, RSX-1 は SUS304 に比べて伸びが低いものの、 $\bar{r}$ 値は優れており、その結果コニカルカップ試験ではほぼ同等の加工性を示している。また、Photo 1 に示すように加工時に発生するリジングも SUS430 に比べて格段に改善されている。このように開発鋼は絞り加工主体の製品加工においては SUS304 と同等の成形性を有している。

Table 4 に R430XT と SUS430 (板厚 1.2 mm, 2B 仕上げ) の TIG 溶接部のエリクセン試験結果を示す。R430XT では母材と比較した溶接部の延性劣化は軽微であり、SUS430 に比べて著しく溶接部加工性に優れている。

5.2 耐食性

R430XT と RSX-1 の孔食電位を比較鋼と共に Table 5 に示す。R430XT は SUS430 と同等以上、RSX-1 は SUS304 と同等以上の耐食性を示す。海岸地域において 3 カ月間大気暴露試験を行った結果

Table 5 Pitting potential of R430XT and RSX-1 in 3.5%NaCl solution at 35°C

Steel	Pitting potential; V_{c10} (mV vs SCE)
R430XT	110
RSX-1	320
SUS430	100
SUS304	300

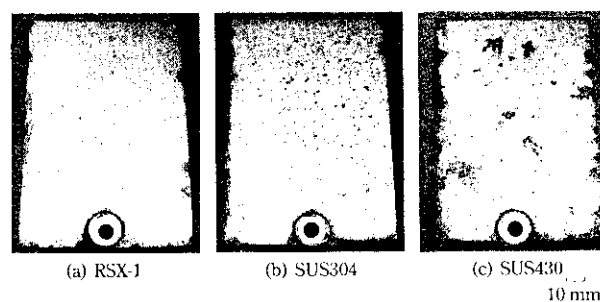


Photo 2 Appearance of the steels after a field exposure test for 3 months in a coastal area

を Photo 2 に示すが、Mo を添加した RSX-1 は、先に述べたように腐食環境が繰り返し変化する場合には特に優れた耐食性を示すため、SUS304 より耐食性において一段と優れている。

5.3 製品例

R430XT はその優れた加工性、溶接性により厨房機器や全自動洗濯機脱水槽などに採用されている。また、RSX-1 はその優れた耐食性を生かした用途として、従来 SUS304 が用いられていた各種外装部材に使用され、建築外装材はもとより小型コンテナ外装材などにも採用されている。また、RSX-1 は溶接部耐食性にも優れていることから電子ジャーポット内筒 (Photo 3) などにも用いられている。

6 結 言

汎用性の高い高機能フェライト系ステンレス鋼の開発を目的として、成分元素、製造プロセスの検討を行った結果、従来の高純度フェライト系ステンレス鋼の欠点を改善した R430XT (極低 C、低 N-16%Cr-Ti 鋼) と RSX-1 (極低 C、低 N-18%Cr-1.5%Mo-Ti) を開発した。それらの特徴は以下の通りである。

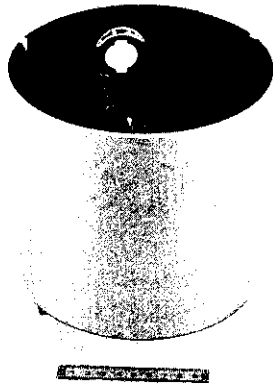


Photo 3 An example of the application of RSX-1 (inner case of an electric pot)

- (1) C を極力低減し、N を適量残留させる成分バランスと、熱間圧延・冷間圧延プロセスの最適化により r 値とリジング特性が両立した、優れた加工性を示す。
- (2) 繰り返し腐食環境においては Mo が特に耐食性向上に有効であり、1.5%Mo を含有する RSX-1 は SUS304 より優れた耐銹性を示す。
- (3) Ti 添加により溶接部の加工性と耐食性に優れている。
- (4) 適切な成分コントロールにより、焼鈍酸洗仕上げ (2B, 2D) のみならず光輝焼鈍仕上げ (BA)、タンデム圧延—CAL 仕上げなど各種の仕上げが可能となっている。

以上のように、R430XT および RSX-1 は従来のフェライト系ステンレス鋼ではリジング特性に問題があった用途や、SUS304 が用いられていた耐食性および絞り成形性が必要な用途など広範囲な分野への適用が期待される。

参 考 文 献

- 1) ステンレス協会編：「ステンレス鋼便覧」、(1995)、536、[日刊工業新聞社]
- 2) 矢沢好弘、宇城 工、佐藤 進、熊沢慎太郎、小林 真、白石昌司：材料とプロセス、**9**(1996)、1329
- 3) 熊沢慎太郎、小林 真、白石昌司、矢沢好弘、宇城 工、佐藤 進：材料とプロセス、**9**(1996)、1330
- 4) 横田 毅、宇城 工、佐藤 進、小原隆史：材料とプロセス、**9**(1996)、1326
- 5) 藤沢光幸、石川 伸、加藤 康、宇城 工、佐藤 進：鉄と鋼、**83**(1997)、66
- 6) 鍋島裕樹、小倉 滋、山田純夫：川崎製鉄技報、**28**(1996)4、206
- 7) 岸本康夫、田岡啓造、竹内秀次：川崎製鉄技報、**28**(1996)4、213
- 8) 今江敏夫、野村信彰、三吉貞行：川崎製鉄技報、**28**(1996)4、219
- 9) 鈴木伸一、臼井幸夫、矢沢好弘、宇城 工、佐藤 進：材料とプロセス、**10**(1997)、463
- 10) 加藤 康、矢沢好弘、宇城 工、佐藤 進、熊沢慎太郎、小林真：材料とプロセス、**10**(1997)、1201