

制御圧延・加速冷却によるオーステナイト系 ステンレス鋼の材質と炭化物の析出形態

松本和明*・津山青史*²・小林泰男*・本田正春*

Properties and Carbide Morphology of Austenitic Stainless Steel Processed by Controlled Rolling and Accelerated Cooling

Kazuaki MATSUMOTO, Seishi TSUYAMA, Yasuo KOBAYASHI and Masaharu HONDA

Synopsis :

This paper surveys the application of controlled rolling and accelerated cooling process-(thermomechanical control process=TMCP)-to austenitic stainless steels (AISI304, 304L, 316, 316L). The TMCP makes it possible to produce high-strength stainless steels while retarding carbide precipitation at grain-boundaries. The high strength is achieved by refining microstructures, and the ausforming effect which increases dislocation density. The 10% oxalic acid test reveals that a sensitized TMCP type 304L does not easily form a ditch structure. The ferric sulfate-sulfuric acid test shows that the corrosion rate relating to chromium depleted zones of the TMCP type 304L is equal to that of the solutionized one. In a sensitized TMCP type 304L, sheet-like $M_{23}C_6$ carbide precipitates dispersively at grain-boundaries and subgrain-boundaries of the un-recrystallized grain. This is very different from the continuous precipitation at grain-boundaries in solutionized stainless steel. It is presumed that the dispersed precipitation leads to a discontinuous chromium-depleted zone and as a result, the sensitized TMCP type 304L does not form a ditch structure.

Key words : stainless steel ; grain boundary ; metallography ; precipitation ; recrystallization ; corrosion resistance ; strength.

1. 緒 言

オーステナイト (γ) 系ステンレス鋼板は固溶化熱処理 (Solution Heat Treatment 以下図表中では ST と略す) することが、現状では各種の規格に定められており、たとえば JIS では熱間圧延後に 1 010~1 180°C に加熱後急冷することが規定されている。この固溶化熱処理の目的は、組織の均一化と炭化物を固溶させ耐食性を向上させることにある。しかしながら、このような固溶化熱処理による通常の SUS304, 316 材は、耐力が約 20 kgf/mm² と軟鋼なみの強度しかなく、材料の高強度化による構造物の軽量化といった最近の趨勢を考えた場合、不利な面もあった。

ところで、近年の厚鋼板製造技術の進歩は著しく、特に、制御圧延や加速冷却といった技術は、Thermo-mechanical Control Process (TMCP)¹⁾ として普及しつ

つあり、厚鋼板の高品質化に寄与している。TMCP は、普通鋼においては、微量の析出強化型元素や加工・冷却による変態挙動の変化を利用して鋼の組織を制御し、高強度・高靱性を得ようとするものである。これに対し、 γ 系ステンレス鋼では、変態が起らないこと、また、粒界への炭化物の析出が耐食性に大きな影響をおよぼすことから、TMCP の適用は、細粒化やサブストラクチャーによる高強度化への期待のみならず、熱間圧延後の加速冷却による炭化物の析出抑制の観点からも、極めて興味深い。従来、 γ 系ステンレス鋼の高強度化については窒素量を増加させるなど成分面での対応²⁾が主であり、炭化物の析出挙動についても、ほとんどが固溶化熱処理材を対象とした検討に限られていた。

本報告では、 γ 系ステンレス鋼への TMCP の適用を目的とし、熱間加工シミュレーターにより、 γ 系ステンレス鋼の材質・組織・炭化物の析出におよぼす熱間圧延・

昭和 63 年 3 月 31 日受付 (Received Mar. 31, 1988)

* NKK 鉄鋼研究所 (Steel Research Center, NKK Corporation, 1-1 Minamiatarida-cho Kawasaki-ku Kawasaki 210)

*² NKK 中央研究所 (Advanced Technology Research Center, NKK Corporation)

冷却条件の影響を調査し、さらに、その結果をもとに、制御圧延・加速冷却を適用した圧延材の強度・耐食性について調査した。さらに、TMCPによる未再結晶組織を有する低炭素の SUS304L 鋼における、鋭敏化処理後の炭化物析出形態についても、固溶化熱処理材と比較、検討した。

2. 実験方法

今回用いた供試鋼は、C量が約 0.06% の γ 系ステンレス SUS304 (鋼 1), 316 (鋼 3) と C量が約 0.01% の SUS304L (鋼 2, 5), 316L (鋼 4) の 4 種類, 5 鋼種であり、Table 1 に示すとおり JIS 規格に合致する化学成分を有する、いずれも電気炉出鋼材である。最初に、組織と硬度および粒界への炭化物の析出状況におよぼす C量・圧延・冷却条件の影響を調査するため、鋼 1~4 の熱間圧延材より板厚方向に 8 mm ϕ × 12 mmL の試験片を切り出し、熱間加工シミュレーターを用い、圧延条件と冷却条件を Fig. 1 a) に示すように変化させ、試験を実施した。この熱間加工シミュレーターは、加熱方式は高周波誘導加熱、負荷は油圧サーボ方式によるも

ので最大負荷応力が 10 t である。試験片を 1250°C に 5 min 加熱後、各温度 (50°C ピッチ) まで 0.8°C/s にて冷却し、各パス 2 mm ずつの計 3 パスの圧下を加え、直ちに 1°C/s から 60°C/s の範囲の冷却速度にて室温まで冷却した。圧下に際しての歪み速度は 10/s であり、全圧下率は 50% である。冷却後の試験片を縦方向に切断し、中心部の硬度を測定するとともに、粒界への炭化物の析出の有無を、JISG0571 に定められた 10% しゅう酸エッチ試験により判定した。熱間加工シミュレーターによる試験結果をもとに、Table 1 中の鋼 5 を用いて実験室にて、Fig. 1 b) に示すように制御圧延・加速冷却の試験を実施した。加熱温度 1250°C、圧延仕上温度 850°C にて圧延を実施し、その後、直ちに加速冷却設備により 12°C/s の冷却速度にて 300°C まで加速冷却し、空冷した。仕上げ板厚は 20 mm であり、鋼板から試験片を切り出し機械的性質および耐食性、炭化物の析出状況を調査した。炭化物の調査には、走査電子顕微鏡を用いたほか、抽出レプリカ試料および薄膜試料を作製し、透過電子顕微鏡による観察を実施した。また、比較のため、Fig. 1 c) に示すように、鋼 5 を用いて通常圧延後に空冷し、1050°C にて 30 min 加熱した後に水冷した固溶化熱処理材についても調査した。また、低 C の 304L 材については、650°C にて最長 100 h までの鋭敏化処理を実施し、耐食性、炭化物の変化を調べた。

3. 実験結果と考察

3.1 熱間加工シミュレーターによる実験結果

3.1.1 組織と硬度

SUS304, 316, 304L, 316L についての、最終パス温度と圧下後の冷却速度の変化に伴う、組織・硬度および粒界への炭化物の析出状況の変化を Fig. 2, 3 に示す。組織面では、圧下後の冷却速度が 3°C/s 以上において、最終圧下温度が、SUS304, 304L では 950°C 以上、SUS316, 316L では 1000°C 以上では等軸の再結晶粒となるのに対し、最終圧下温度がそれらより低くなると、図中に棒印にて示すように、未再結晶組織が残存する。また、未再結晶組織が残存し始める最終パス温度においても、冷却速度が空冷に相当する 1°C/s と小さい場合には再結晶組織となる。しかし、最終圧下温度が 850°C

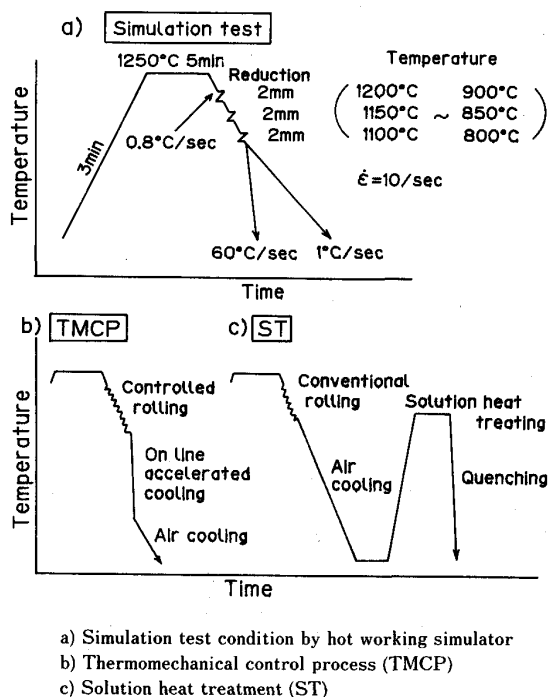


Fig. 1. Schematic figures of test condition.

Table 1. Chemical composition of steels used (wt%).

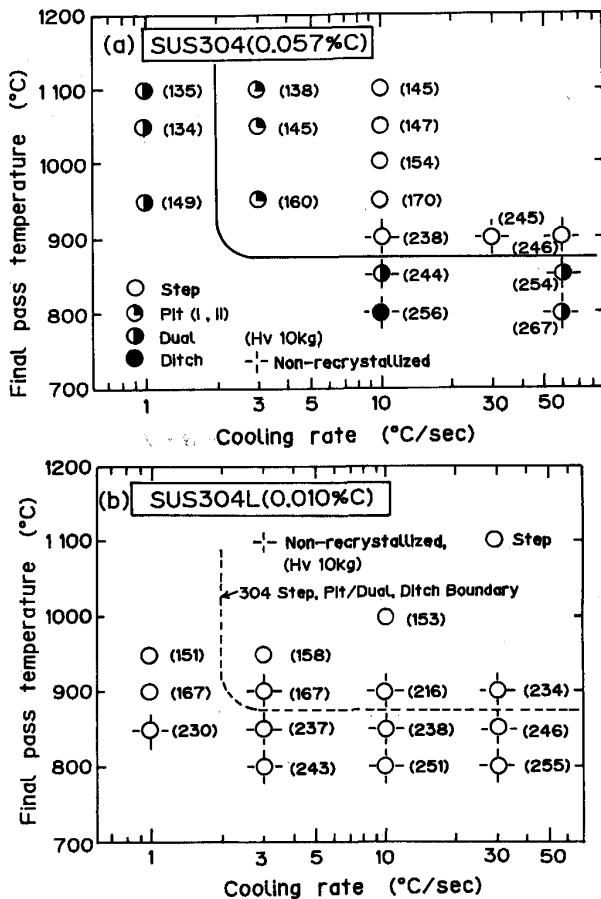
Steel	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	Sol. Al	Total N
1 (304)	0.057	0.62	1.62	0.029	0.004	9.12	18.53	0.29	0.009	0.0309
2 (304L)	0.010	0.66	1.01	0.026	0.004	10.39	18.51	0.17	0.002	0.0516
3 (316)	0.064	0.58	1.69	0.022	0.001	13.32	16.37	2.06	0.004	0.0265
4 (316L)	0.008	0.60	0.99	0.021	0.007	13.25	16.49	2.23	0.002	0.0519
5 (304L)	0.012	0.63	1.11	0.026	0.005	10.83	18.71	0.15	0.004	0.0616

とさらに低温になると、空冷材においても未再結晶組織が残存する。

つぎに、組織の微細化に着目すると、Photo. 1 に示すように、SUS304 にて最終圧下温度が 950°C と再結

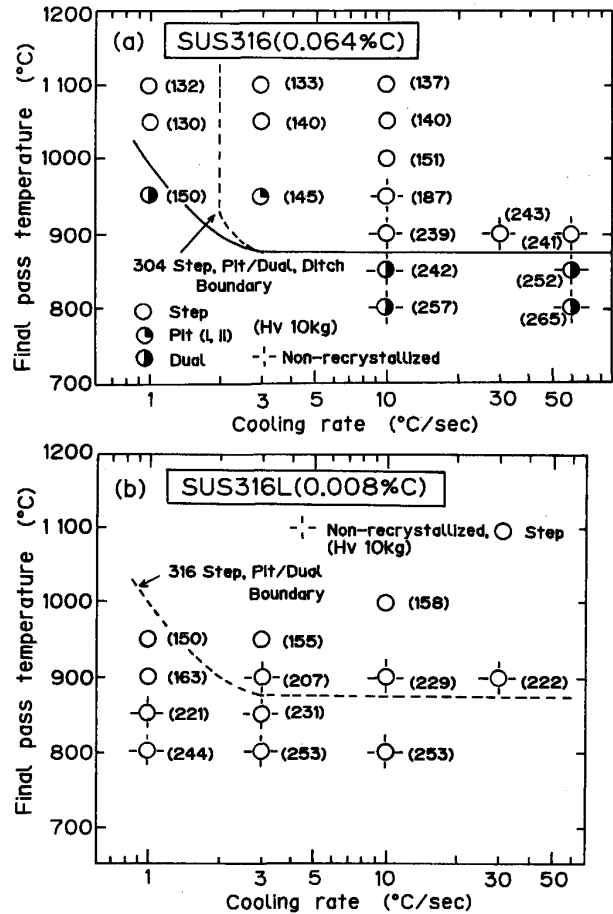
晶組織となる領域においても、圧下後の冷却速度が増大するにつれ粒成長が抑制されるため組織は細粒となる。

また、Photo. 2 に示すように、10°C/s の加速冷却材において最終圧下温度が低下すると、組織は細粒化する。



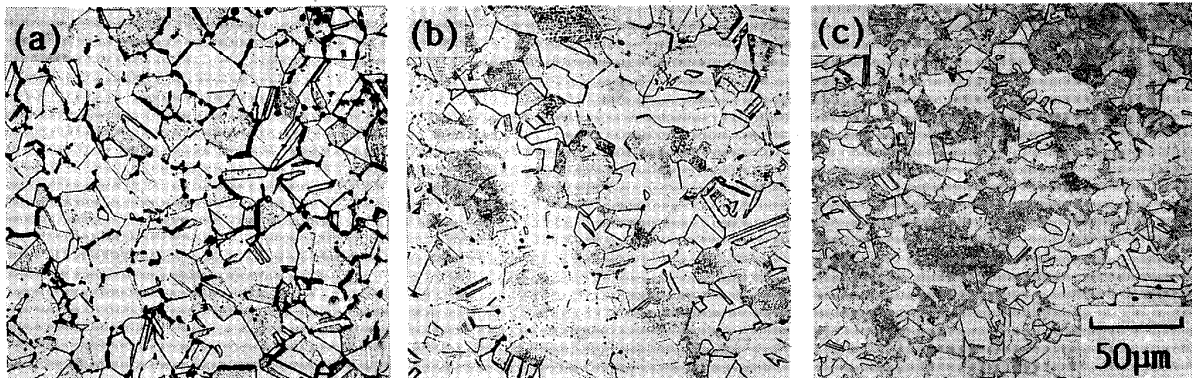
(a) Steel 1 (SUS304) (b) Steel 2 (SUS304 L)

Fig. 2. Effect of cooling rate and final pass temperature on microstructure, hardness, and carbide precipitation in simulation test.



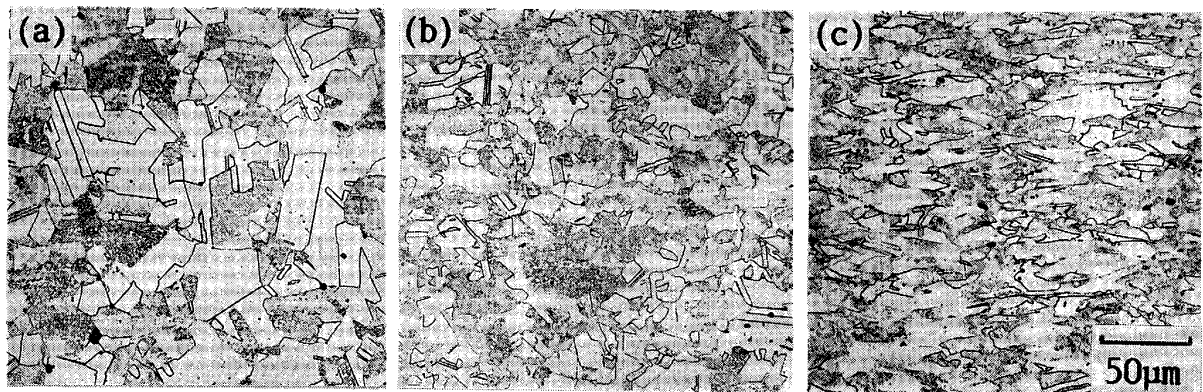
(a) Steel 3 (SUS316) (b) Steel 4 (SUS316 L)

Fig. 3. Effect of cooling rate and final pass temperature on microstructure, hardness, and carbide precipitation in simulation test.



Steel 1, Pass schedule : 1 050°C 2 mm-1 000°C 2 mm-950°C 2 mm
(a) Cooling rate : 1°C/s (b) Cooling rate : 3°C/s (c) Cooling rate : 10°C/s

Photo. 1. Microstructural change with increase of cooling rate in simulation test.



Steel 1, Cooling rate : 10°C/s

(a) Final pass temp. : 1050°C (b) Final pass temp. : 950°C (c) Final pass temp. : 900°C

Photo. 2. Microstructural change with lowering of final pass temperature in simulation test.

すなわち、最終圧下温度が低くなればなるほど、また、冷却速度が速いものほど、再結晶組織は微細になり、さらに、未再結晶温度以下での圧下により、伸長した未再結晶組織が残存するようになり、より細粒化することがわかる。

γ 系のステンレス再結晶開始温度については、山本らが、SUS304では975°C、SUS316では1050°Cと報告している³⁾。これらのデータに比べ、今回の結果は、SUS304、316共に絶対値では約100°C前後低い値である。この差の原因は、山本らのデータが、一パス当たりの圧下率が約15%、圧下間時間が約10sの条件での熱間圧延法により求められたのに対し、今回の試験では、熱間圧延法に比べれば17~25%と大圧下であることと、圧下間時間が約63sと長いことの二点で再結晶が進行しやすい条件だったためと考えられる。

硬度については、図中に10kgピッカース値で示したように、いずれの鋼種においても、最終圧下温度が低くなるほど、また冷却速度が速いほど、高硬度になる傾向にあり、組織の細粒化や未再結晶組織の残存に対応した結果が得られている。特に、未再結晶組織が残存しはじめると大幅な硬度上昇が認められ、再結晶材のHV130~170程度の値からHV240~250にも達するようになる。

これらの結果から、制御圧延、加速冷却の適用により、圧延後の冷却中に変態することのない γ 系ステンレス鋼では、細粒化とオースフォーム効果（高転位密度）を通じて、普通鋼に比べ、よりいつそうの高強度化が可能ながわかる。

3.1.2 粒界への炭化物の析出

粒界への炭化物の析出については、SUS304では、冷

却速度が1°C/s（空冷相当）および3°C/sでは、最終パス温度が1100°Cと高温の場合においても、炭化物の析出が認められる。一方、SUS316では、1~3°C/sの冷却速度では、最終パス温度が950°Cの低温になつてはじめて炭化物が析出し始める。しかし、冷却速度が10°C/s以上の加速冷却材では、両鋼種とも900°Cの低温までは析出は認められず、最終パス温度による差は認められなくなる。この結果は、炭化物の析出抑制に対する加速冷却の効果は、SUS316よりはSUS304において、より明瞭に現れることを示している。

なお、Fig. 2 a), 3 a)にて、最終パス温度が低温のものほど、炭化物が析出しやすい傾向が認められる。しかし、今回の実験では、最終パスにいたるまではすべて空冷相当の冷却速度で冷却しており、特に最終パスが800°Cの場合には、炭化物の析出が、歪みの導入により促進されたものか、あるいはパス間の冷却速度が空冷であるためのものかは、ここでは分離されていない。

しゅう酸エッチで観察した結果、C量がいずれも0.01%程度のSUS304L、316Lでは、再結晶組織材はもとより、最終パスが800°Cと低温になり未再結晶組織が残存しても、空冷相当の冷却速度においても炭化物の析出は全く認められない。

以上の検討により、SUS304、316に制御圧延・加速冷却を適用することにより、低炭素材はもとより、通常炭素材についても、高強度でかつ粒界への炭化物の析出の認められない優れた材質のステンレス鋼が得られる可能性が明らかとなった。

3.2 制御圧延・加速冷却による実験結果

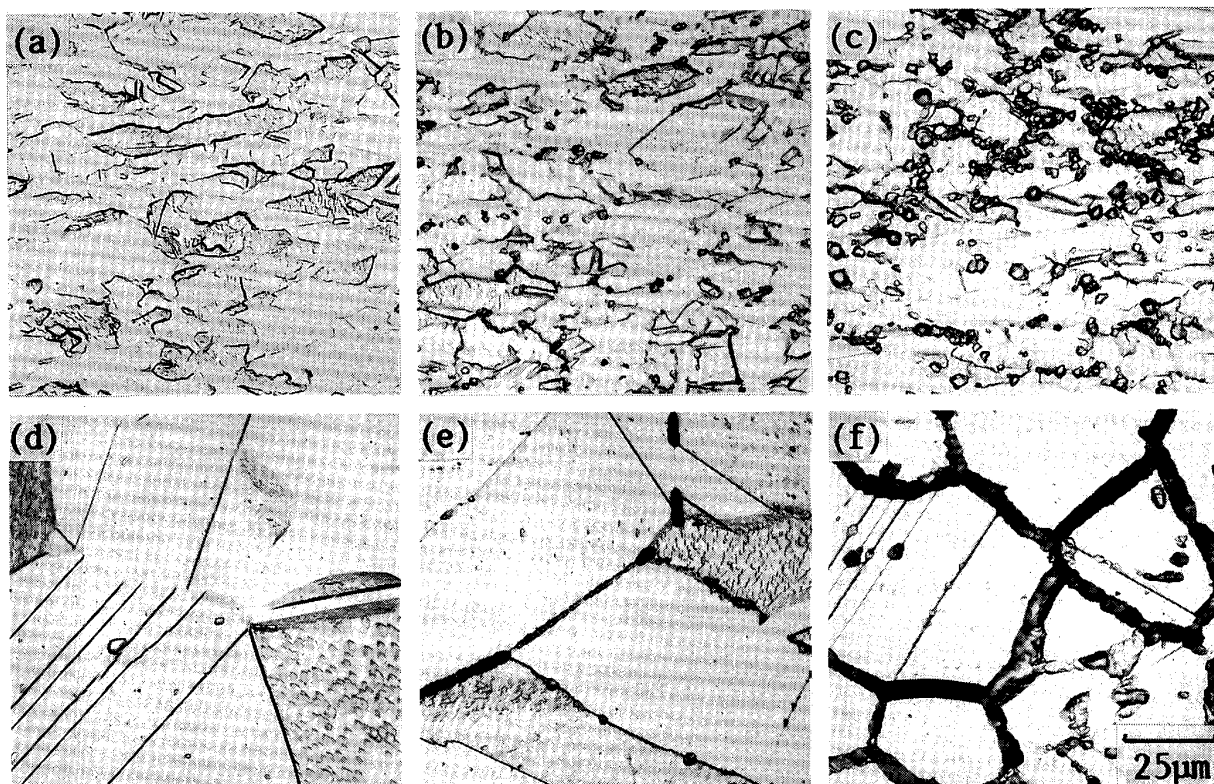
3.2.1 強度と耐食性

前節での検討により、高強度と粒界への炭化物の析出

Table 2. Mechanical properties of TMCP type and ST type stainless steels, and hardness changes with aging.

TMCP/ST	Direction	0.2% Proof strength (kgf/mm ²)	Tensile strength (kgf/mm ²)	HV 10 kg asTMCP/ST	HV after aging 10 kg		
					650°C 10 h	650°C 30 h	650°C 100 h
TMCP	L	43.1	70.8	208	211	208	208
	T	44.3	70.5				
ST	L	25.0	55.7	140	133	139	132
	T	25.7	55.9				

L : Longitudinal T : Transverse



(a) As TMCP (b) TMCP-650°C×30 h aged (c) TMCP-650°C×100 h aged (d) As ST
(e) ST-650°C×30 h aged (f) ST-650°C×100 h aged

Photo. 3. Microstructures of TMCP type and ST type steels before and after aging.

抑制の観点からは、低C鋼-制御圧延-加速冷却の組合せが最も良好であることが示された。そこで本節では、低Cの SUS304L を用いた制御圧延・加速冷却材（以後は TMCP 材と記す）について強度と耐食性を調査し、固溶化熱処理材と比較した。今回の供試鋼（Table 1 中の鋼 5）の強度は、Table 2 に示すように、TMCP 材は 0.2% 耐力が L, T いずれの方向も 43 kgf/mm²、TS 値がいずれの方向も 70 kgf/mm² と固溶化熱処理材の強度や JIS 規格値に比べ 20 kgf/mm² 以上高く、異方性も小さい。組織的には、Photo. 3 (a), (d) に示すように、TMCP 材は 20 µm 程度の粒が伸長した未再結晶組織であり、固溶化熱処理材は 100 µm 程度の粗大な再結晶組織である。

これらのステンレス鋼について、650°C にて時効を実施し、硬度および耐食性の変化を調べた。JIS 規格の耐食性試験でも、低炭素鋼種には溶接等の熱履歴により耐食性の劣化が生じにくいことが要求され、供試材には 650°C で 2 h 加熱後に空冷する鋭敏化処理を施すことが定められている。今回は、鋭敏化挙動の差を明瞭にする目的で、規格より厳しい 650°C 100 h までの長時間の時効を実施した。

時効による硬度変化については、Table 2 に示すように、TMCP・固溶化熱処理材いずれにおいても変化は全く認められず、TMCP 材では長時間の時効後も高硬度が得られる。TMCP によるγ系ステンレス鋼では、熱間圧延のパス間あるいは圧延後に、回復がすでに進行し

ているため、時効による軟化が全く起こらないものと考えられる。

しゅう酸エッチ試験により、304Lのクロム炭化物の析出状況について調査した結果をそれぞれ Fig. 4, Photo. 3 に示す。TMCP材では、650°Cにて30h保持したものでピット組織が出現し始めるものの、100h保持後にもピット組織のままである。この結果は、幸ら

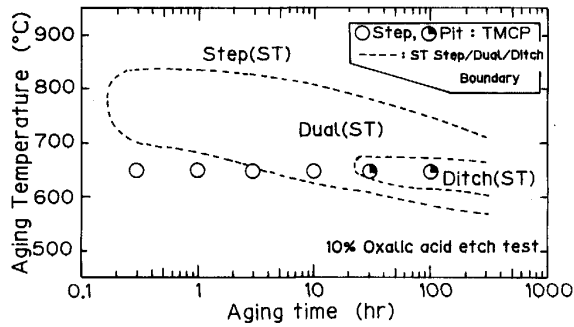
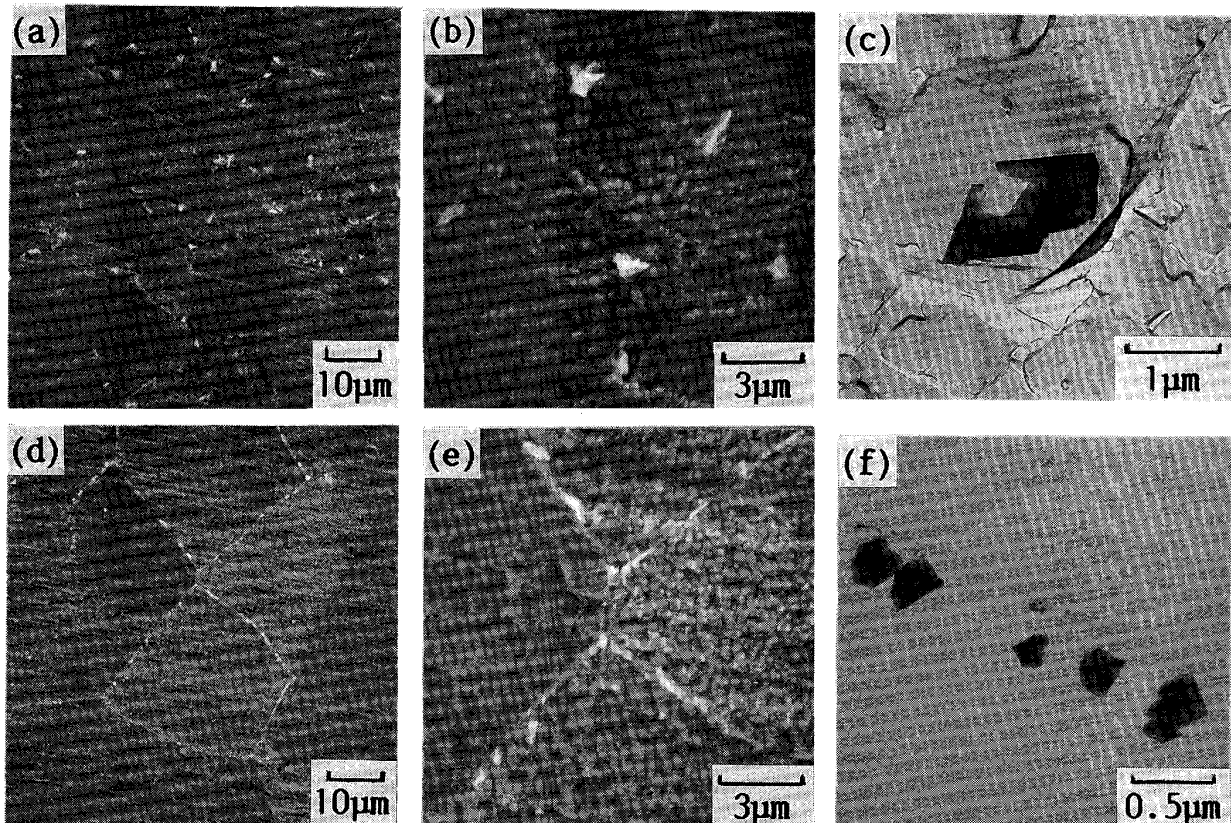


Fig. 4. 10% oxalic acid etch test results of TMCP type and ST type stainless steels.

の熱延材における結果⁴⁾と傾向では一致している。一方、固溶化熱処理材では650°C 3hの保持においてピット組織が出現し、30hの保持後ではみぞ状組織となる。これらの結果からは、固溶化熱処理材に比べ、TMCP材における炭化物の析出は少ないように思える。また、析出の形態では、Photo. 3にみられるように、TMCP材では細粒でかつ圧延による変形を受けた γ 粒の粒界およびサブグレインバウンダリー上を中心にピットが生成していることが大きな特徴といえ、固溶化熱処理材のみぞ状組織と大きく異なるところである。これらの結果は、固溶化熱処理材に比べ、TMCP材では、析出物の量が少なくなっているかあるいは析出の状況が異なっている可能性があることを示唆する。

そこで次に、硫酸・硫酸第二鉄試験 (JISG 0572) を実施し、炭化物の析出に伴うCrの欠乏部に対応する耐食性の変化を調べた。その結果、Fig. 5に示すように、しゅう酸エッチ試験ほどは顕著な差は認められず、固溶化熱処理材とTMCP材の差は小さいものであつた。



(a), (b) Scanning electron micrograph of carbide in TMCP type steel
 (c) Carbide in TMCP steel (Extraction replica.)
 (d), (e) Scanning electron micrograph of carbide in ST type steel
 (f) Carbide in ST steel (Extraction replica.)

Photo. 4. Scanning electron micrographs and transmission electron micrographs of TMCP type and ST type steels after 650°C×100 h aging.

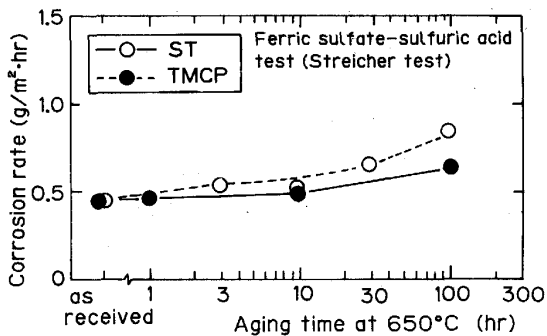


Fig. 5. Ferric sulfate-sulfuric acid test (Streicher test) results of TMCP type and ST type stainless steels.

以上の結果は、固溶化熱処理材に比べ、TMCPによる低Cの SUS304L においては、炭化物の析出量が抑制されているというよりはむしろ、析出形態が大きく異なっている可能性を示唆する。

3.2.2 炭化物の析出形態

前節において、TMCPによる、低Cの SUS304L では、炭化物の析出形態が、固溶化熱処理材と異なっている可能性が示唆された。そこで、電子顕微鏡を用いて炭化物の析出形態の観点から、考察を加えた。

Photo. 4 には、TMCP 材および固溶化熱処理材について、鋭敏化処理した材料を定電位電解エッチした面の走査電子顕微鏡による観察像、および透過電子顕微鏡による析出物の抽出レプリカ像を示す。Photo. 4 (a), (b), (c) に示す TMCP 材では、粒界あるいはサブバウンダリー上に、薄い板状の炭化物が組み合わさったような形態をした、またその分だけやや大きめの全体で $1\mu\text{m}$ 程度の炭化物が列状ではなく点状に分散して析出していることがわかった。Photo. 5 に示す薄膜による透過電子顕微鏡観察によれば、これらの炭化物は、高転位密度の Subgrain の粒界に析出したものであり、電子線回折により、固溶化熱処理材における炭化物と同様の $M_{23}C_6$ であることを確認している。固溶化熱処理材では Photo. 4 (d), (e), (f) に示すように、従来からの報告と同様に、粒界に薄い板状をした $0.2\sim 0.5\mu\text{m}$ 程度の大きさの炭化物が列状に析出している様子が明らかである。

粒界上の炭化物の析出状態については、STICKLER ら⁵⁾によれば、温度の依存性があり、 500°C から 700°C の範囲では、板状の炭化物が優勢であり、 800°C 近辺ではデンドライト状のものが多く析出するといわれている。今回の TMCP 材中の炭化物も、板状という点では、従来の報告の温度範囲に一致する。また、分布については、

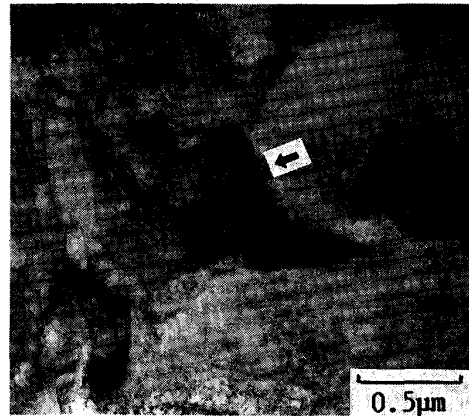


Photo. 5. Transmission electron micrograph of carbide in TMCP type steel after $650^\circ\text{C} \times 100\text{ h}$ aging.

AUST ら⁶⁾⁷⁾は、固溶化熱処理後に 800°C あるいは 900°C にて安定化処理を施すことで、炭化物が不連続となり、孤立化すると述べている。

今回の TMCP 材の鋭敏化処理材にて、未再結晶粒界あるいはサブバウンダリー上に、炭化物が点状に分散して析出していることの原因については次の二因が推察される。第一には、AUST らのモデルから考えて、未再結晶域での圧延中あるいは圧延直後の $800\sim 900^\circ\text{C}$ にて、析出の核が点状に分散して発生し、その後の加速冷却により凍結され、 650°C での鋭敏化処理中に炭化物が成長した。

第二の考えは、再結晶域での圧延による、 γ 粒の細粒化からもたらされる粒界面積の増加、および、未再結晶域の圧延による、界面エネルギーは小さいものの有力な析出サイトであるサブバウンダリーの導入からもたらされる、析出サイトの増加による炭化物の分散、である。

前者については、今回の 304L の C 量が 0.012% であること、および $19\text{Cr}-8\text{Ni}$ ステンレス鋼における C の固溶限は 800°C で 0.013% ⁷⁾であることを考えると、圧延直後の析出の可能性は小さく、後者の析出サイトが増加したと考えるのが妥当であろう。析出サイトを増加させるということでは、粒界腐食を防止するために通常 C 量の γ 系ステンレス鋼に、強度の冷間加工を加える方法が知られている⁹⁾。これは、結晶粒内に多量のすべり面が導入されるために炭化物の核発生が均一に起こるとともに、その成長も促進され、結果的に粒界への炭化物の析出が少なくなる¹⁰⁾ことを利用している。しかしながら、TMCP 材では、熱間加工であるため、回復は十分に進行しており、炭化物の発生は粒界およびサブバウンダリーに限定されている点で冷間加工材とは大きな差が

ある。

いずれにせよ、TMCPによる低Cのステンレス鋼では、鋭敏化処理中に炭化物の析出そのものが抑制されているのではなく、Cr欠乏層も存在するものの、その析出形態が粒界上に、列状ではなく、細かい未再結晶 γ 粒の粒界あるいはサブバウンダリー上に点状に析出し、それに伴うCr欠乏層も不連続となるため、しゅう酸エッチ試験ではみぞ状組織とはならないものと考えられる。TMCPによるステンレス鋼では、制御圧延・加速冷却による炭化物の析出の分散効果（不連続化）が従来の固溶化熱処理材にない大きな特徴である。

4. 結 言

(1) 熱間加工シミュレーターを用いた試験により、オーステナイト(γ)系ステンレス鋼であるSUS304, 316に制御圧延・加速冷却(TMCP)を適用することにより、低C($\leq 0.03\%$)量のL材はもとより、通常C材についても、高強度でかつ粒界への炭化物の析出の認められない優れた材質のステンレス鋼が得られる可能性を明らかにした。TMCPによる高強度は、細粒化とオースフォーム効果(高転位密度)によりもたらされる。

(2) TMCPの適用による、微細な未再結晶組織を有するSUS304Lにおいては、YS 43 kgf/mm²級の高強度が達成された。また、鋭敏化後のしゅう酸エッチ試験によれば、固溶化熱処理材に比べ、みぞ状組織になりにくいという興味ある結果が得られた。しかし、硫酸・硫

酸第二鉄試験では、固溶化熱処理材とTMCP材は、Cr欠乏層に起因する耐食性の低下は、ほぼ同等であつた。

(3) 650°Cにて100hの鋭敏化後においては、TMCPによるSUS304Lでは、未再結晶 γ 粒の粒界およびサブバウンダリー上に、板状の約1 μ m程度のM₂₃C₆が点状に析出している。固溶化熱処理材においては、粒界に板状の0.2~0.5 μ mの炭化物が列状に析出しており、両者の析出形態に差が認められた。しゅう酸エッチ試験においてみぞ状組織になりにくいという結果の原因は、炭化物の析出が抑制されたためではなく、その分布が列状から、点状に分散されたため、それに伴うCr欠乏層が不連続化したためと考えられる。

文 献

- 1) I. KOZASU: Proc. HSLA Steels Technology & Applications, ASM (1984), p. 593
- 2) K. J. IRVINE, T. GLADMAN and F. B. PICKERING: J. Iron Steel Inst., 207 (1969), p. 1017
- 3) S. YAMAMOTO, T. SAKIYAMA and C. OUCHI: Trans. Iron Steel Inst. Jpn., 27 (1987), p. 446
- 4) 幸 英昭, 中村保行, 工藤越夫, 中村 剛, 善永 悠: 圧力技術, 21 (1983), p. 139
- 5) R. STICKLER and A. VINCKIER: Trans. Am. Soc. Met., 54 (1961), p. 362
- 6) K. T. AUST, J. S. ARMIJO and J. H. WESTBROOK: Trans. Am. Soc. Met., 59 (1961), p. 544
- 7) K. T. AUST, J. S. ARMIJO, E. F. KOCH and J. H. WESTBROOK: Trans. Am. Soc. Met., 60 (1967), p. 360
- 8) 新井 宏, 竹田誠一: 鉄と鋼, 72 (1986), p. 831
- 9) 木内 清, 近藤達男: 鉄と鋼, 70 (1984), p. 112
- 10) C. S. TEDMON, Jr., D. A. VERMILYEA and D. E. BROECKER: Corrosion-NACE, 27 (1971), p. 104