

## SUS304の被削性および耐食性に及ぼす酸化物の影響

柿本 和美\*<sup>1</sup>・貴傳名 一成\*<sup>2</sup>・中間 一夫\*<sup>3</sup>

Effect of oxides on machinability and corrosion resistance of SUS304

Kazumi Kakimoto, Kazushige Kidena and Kazuo Nakama

Synopsis: Austenitic stainless steels such as SUS304 are widely used because of their good corrosion resistance, ductility and weldability. Their high work-hardening rate and poor thermal conductivity, however, degrade machinability in comparison to carbon steels and alloy steels. For machining application, free-machining grades such as SUS303 which are resulfurized to generate manganese sulfides are popular in use. Although manganese sulfides improve machinability, they deteriorate corrosion resistance of steels because they easily dissolve in water to be corrosion sites.

On the other hand, it is well known that calcium deoxidized steels have good machinability. Improvement of machinability of these steels is due to its protective "belag" on cutting tool, which consists of low melting point calcium bearing oxides. Calcium addition can be one of the remedies for machinability improvement without deterioration of corrosion resistance.

In this paper calcium and aluminum additions were conducted to investigate the effects of oxides on machinability, corrosion resistance and other properties of SUS304. Calcium bearing steel, especially the steel which includes low melting point oxides, CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, exerted superior machinability to the conventional deoxidized steel. Excess amount of aluminum or insufficient amount of calcium resulted in production of alumina-rich oxides, and was less beneficial to machinability. Calcium addition to the steels doesn't deteriorate corrosion resistance and have no effect on mechanical properties and hot-workability.

Key words: machinability; free-machining; stainless steel; calcium; aluminum; oxide; corrosion resistance.

## 1. 緒言

一般に、SUS304等のオーステナイト系ステンレス鋼は、耐食性、靱性、溶接性等に優れていることから、幅広い分野で使用されている。しかしその反面、加工硬化しやすいこと、熱伝導率が低いこと等から、切削加工時の工具摩耗が大きく被削性については炭素鋼や低合金鋼に比べて劣っている。このため快削性が求められる場合には、快削元素であるSを添加して被削性を向上させたSUS303等の快削鋼が多用されている。これらの快削鋼では、硫化物が切削時に応力集中源として働き、切削抵抗を低下させ、切屑処理性を改善する効果を利用している。ところがこれらの快削鋼では、硫化物が発錆や孔食の起点となるため、耐食性が劣化するという問題が生じる。

被削性（工具寿命）を改善させる手段として、Caを含む脱酸剤を用いて脱酸することにより生じる酸化物系介在物を利用する方法が知られている。炭素鋼や合金鋼に関して

はすでに多くの報告例<sup>1)~3),6)~9)</sup>があり、Ca快削鋼の工具寿命の改善の機構は、鋼中に存在する酸化物系介在物（CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系）が、高速切削時に軟化・溶融して工具表面に付着し、工具と切屑の直接の摩擦を防ぐために摩擦が抑制されるものと考えられている。さらに、耐食性や機械的性質等の他の特性に及ぼす影響が小さいため、優れた耐食性を特徴とするステンレス鋼の被削性を改善するには有効な方法の一つである。近年ヨーロッパの鉄鋼メーカーをはじめとして、オーステナイト系ステンレス鋼にCa快削鋼化を適用したもの<sup>4),5)</sup>があるが、鋼中に生成した酸化物の組成は広範囲に及んでおり、最適値はまだ確立されていない。また、これまで高Cr合金であるオーステナイト系ステンレス鋼におけるAl、Ca等の脱酸元素量と生成酸化物組成、およびその被削性に関する報告はほとんどなかった<sup>7)</sup>。

そこで本報では、AlとCaを種々変化させたSUS304の被削性や耐食性、その他諸特性に及ぼす生成酸化物の影響に

\*1 元技術研究所 高合金鋼グループ

\*2 技術研究所 高合金鋼グループ（現、糸鋼製造部）

\*3 技術研究所 高合金鋼グループ

Table1. Chemical compositions of materials.

Steel	( mass% , O , N , solCa , totalCa : ppm )												
	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	O	N	solAl	totalAl	solCa	totalCa
Ca-1	0.066	0.32	1.22	0.032	0.021	8.29	18.21	42	449	0.019	0.022	36	37
Ca-2	0.060	0.32	1.21	0.032	0.026	8.32	18.30	100	361	0.006	0.007	42	43
Ca-3	0.058	0.34	1.20	0.031	0.024	8.32	18.34	66	358	0.007	0.011	16	19
SUS304	0.067	0.29	1.18	0.036	0.024	8.17	18.07	52	492	0.002	0.003	tr	tr
SUS303	0.070	0.25	1.90	0.038	0.328	9.01	18.41	105	538	tr	-	-	-

100kg実験鋼塊を直径15mm, 20mm, 60mmの棒鋼に1493Kにて鍛伸後, 固溶化熱処理 (1373K-1.2ks保持後水冷) を行って各調査に供した。

ついて検討した。

## 2. 供試材および実験方法

### 2・1 供試材

Table1に本実験に用いた供試材の化学成分値を示す。CaとAlを添加したCa-1～Ca-3鋼とベース鋼であるSUS304, そして比較鋼SUS303を100kg真空誘導炉にて溶製し, 実験に供した。Ca-1～Ca-3鋼のCa, Al添加は, SUS304の成分に調整後, 鑄造直前に金属CaSi, Alを溶湯直上から自由落下させることにより行った。また, 各成分は, Ca-1鋼が高Al-高Ca, Ca-2鋼が低Al-高Ca, Ca-3鋼が低Al-低Caとなるように, それぞれCa, Alを変化させて設定した。

### 2・2 酸化物形態と組成

酸化物形態は, 鑄造材と直径60mm鍛伸材の鍛伸方向に平行な断面について光学顕微鏡を用いて観察した。更に, エネルギー分散型X線分析装置 (EDX) を用いて, 酸化物組成の定量分析を行った。

### 2・3 被削性

被削性は, 直径60mm鍛伸材を超硬工具P20を用いて, 10分間切削した時の工具摩耗量で評価した。Table2にその切削条件を示す。また, 一般にCa快削鋼では, 工具摩耗部

Table2. Cutting conditions.

Tool	P20 (0.4R)
Feed	0.2mm / min
Cutting depth	1.0mm
Cutting speed	200m / min
Cutting fluid	None

Table3. Conditions and evaluations of corrosion tests.

Test	Condition	Evaluation
General Corrosion	1%HCl 60 - 1440min	Corrosion Loss
Pitting Corrosion	6%FeCl <sub>3</sub> 35 - 1440min	Corrosion Loss
Humid Atmosphere Corrosion	[(20 - 90min) (70 - 270min)] 20cycles, 90%RH	Appearance

(クレーター摩耗部)にCaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系の低融点酸化物が付着し保護するために摩耗が抑制されると考えられている<sup>9)</sup>。本実験の供試材についても酸化物の付着状況を把握することが必要と考え, 10min切削後の超硬工具のクレーター摩耗部を, 電子線マイクロアナライザー (EPMA) によりマッピング分析を行った。

### 2・4 耐食性

耐食性は, 直径20mm鍛伸材から直径12mm, 高さ21mmの試験片を作製し, 全面腐食試験, 孔食試験およびサイクル湿潤試験を行って評価した。試験条件および評価方法はTable3に示す。

### 2・5 その他諸特性

機械的性質は, 直径20mm鍛伸材から試験片を作製して常温引張試験を行い評価した。また, 熱間加工性は, 直径15mmの鍛伸材に1473K-10.8ksの均質化処理を施した後試験片に加工し, グリーブル試験を行い評価した。

## 3. 実験結果および考察

### 3・1 酸化物形態と組成

鑄造状態の酸化物組成およびその代表的な酸化物形態を, それぞれFig.1とFig.2に示す。高Al-高CaとしたCa-1鋼に生成した酸化物の組成範囲は, (4～12)%CaO-(0～2)%SiO<sub>2</sub>-(88～99)%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>であり, わずかにCaOを含むがAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が大部分の組成であった。低Al-低CaとしたCa-3鋼の酸化物の場合は, (2～36)%CaO-(0～12)%SiO<sub>2</sub>-(52～97)%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>であり, Ca-1鋼と同様にAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が大部分の酸化物に加え, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>含有率の高いCaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系の酸化物が一部に生成していた。これらに対し, 低Al-高CaとしたCa-2鋼では, ほぼすべての酸化物がCaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系

で、その組成範囲は(33~36)%CaO-(28~33)%SiO<sub>2</sub>-(35~37)%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>であり、CaOとSiO<sub>2</sub>とAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の重量比はほぼ1:1:1となっていた。また、Fig.2に示すように、Ca-1鋼とCa-3鋼に比べてCa-2鋼には、やや粗大な酸化物が散見された。

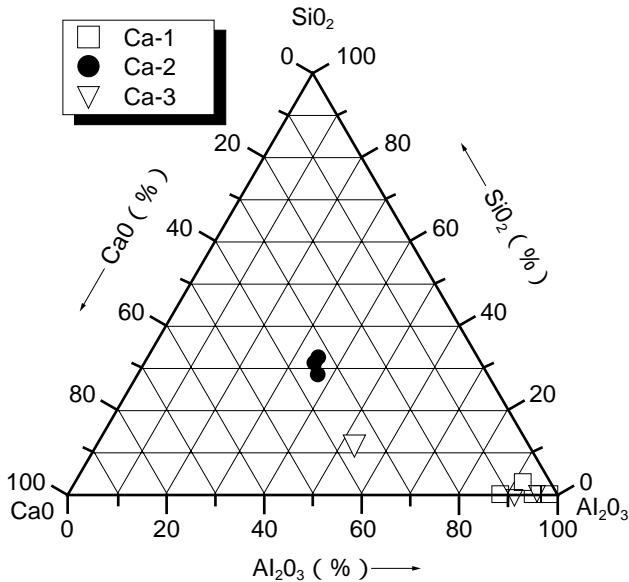


Fig. 1. Compositions of oxide inclusions ( as cast ) .

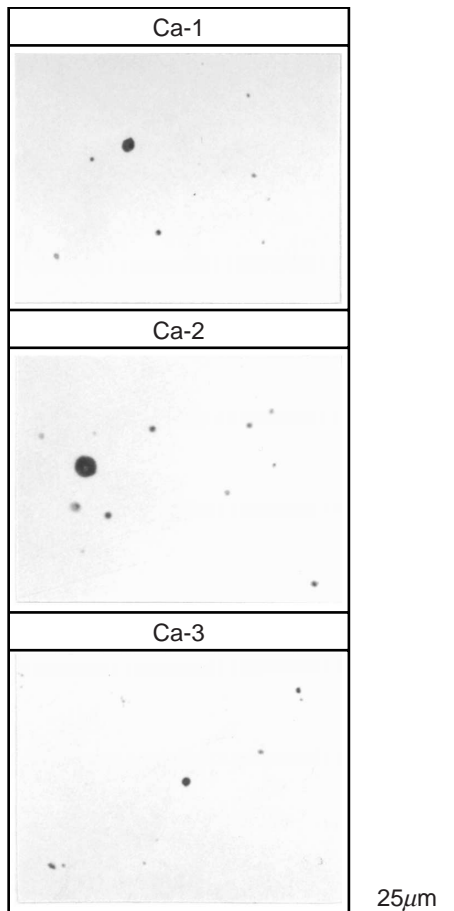


Fig. 2. Appearance of typical oxide inclusions ( as cast ) .

直径60mm鍛伸材の酸化物組成およびその代表的な酸化物形態を、それぞれFig.3とFig.4に示す。鍛伸材の酸化物組成も鑄造状態とほぼ同様の傾向があり、Ca-1鋼およびCa-3鋼の酸化物は、いずれもCaOやSiO<sub>2</sub>をほとんど含まないAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>含有率の高い粒状酸化物であった。それらの酸化物の組成範囲は、重量比で、Ca-1鋼が(2~8)%CaO-(92~98)%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Ca-3鋼が(5~11)%CaO-(0~3)%SiO<sub>2</sub>-(88~95)%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>であった。これに対し、Ca-2鋼の酸化物は、CaO:SiO<sub>2</sub>:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>がほぼ1:1:1となるようなCaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系の延伸性酸化物で、その組成範囲は(24~37)%CaO-(26~35)%SiO<sub>2</sub>-(34~43)%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>であった。Ca快削鋼において、工具摩耗の抑制に有効に作用する酸化物は、切削温度で軟化し摩耗部へ付着するのに適した低融点を有することが必要である。文献<sup>2)</sup>によると、Ca-1鋼やCa-3鋼に生成したAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>含有率の高い酸化物の融点は、

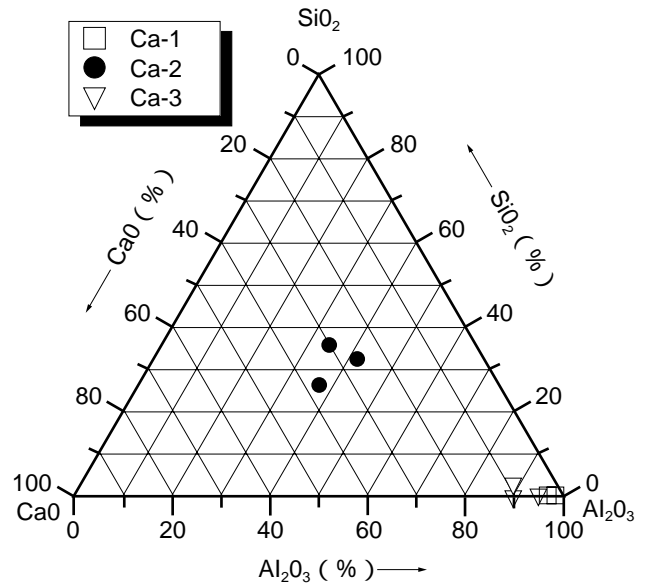


Fig. 3. Compositions of oxide inclusions ( solution treated after forging ) .

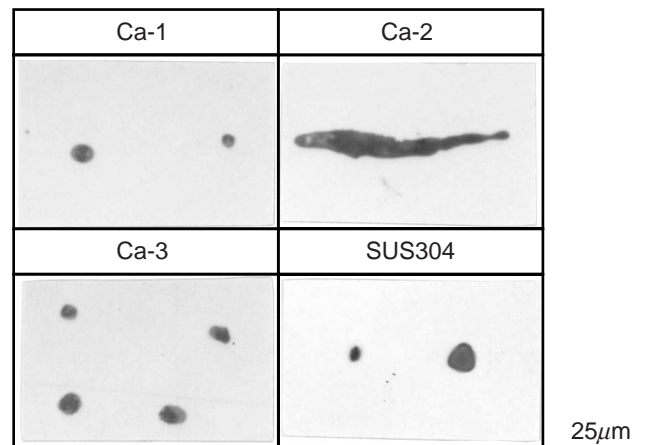


Fig. 4. Appearance of typical oxide inclusions ( Solution treated after forging ) .

2223K~2273K付近、Ca-2鋼に生成したCaO、SiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>がほぼ等比である酸化物の融点は、1673K~1773K付近と推定される。また、鋼の切削速度が200m/minであると、工具の平均切削温度は1073K~1173K、最も高い部分では1473Kに達し、酸化物はその組成によって軟化・溶融するという報告もある<sup>1)</sup>。本実験では、Ca-2鋼に生成した酸化物が、最高切削温度に近い1493Kの鍛伸で延性を帯びている。このことは、Ca-2鋼の酸化物が切削時に軟化しやすく、工具への付着に適した組成であることを示している。

ベース鋼であるSUS304鍛伸材の酸化物は、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系であり、Fig.4に示すようなほぼ球状または角張った多角形状であった。

### 3・2 被削性

Fig.5に超硬工具切削試験における工具摩耗量を示す。フランク摩耗量は、SUS304、Ca-1鋼、Ca-3鋼、Ca-2鋼の順に減少していた。特にCa-2鋼のフランク摩耗量は、SUS304に比べ約70%も低減しており、快削鋼として知られるSUS303と同等以上の良好な被削性を示していた。クレーター摩耗量もフランク摩耗量と同様に、SUS304、Ca-1鋼、Ca-3鋼、Ca-2鋼の順に減少しており、Ca-2鋼のクレーター摩耗量はSUS304に比べ約67%低減していた。この

ように、いずれの摩耗部においても、CaO : SiO<sub>2</sub> : Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 1 : 1 : 1となるCaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系の低融点酸化物を有するCa-2鋼は、最も摩耗が少なく、SUS304の被削性を大きく改善していた。また、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が大部分の組成である酸化物を有するCa-1鋼とCa-3鋼では、CaOの含有率がやや高く若干のSiO<sub>2</sub>を含有するCa-3鋼の方が摩耗は少なくなっているが、Ca-2鋼の低減程度には及んでいない。特に、クレーター摩耗では、Ca-1鋼とCa-3鋼がSUS304に近い摩耗量を示すのに対し、Ca-2鋼はSUS303に近い摩耗量を示しており、その差は顕著であった。

すでに述べたように、炭素鋼や合金鋼等のCa快削鋼の工具寿命が長くなるのは、鋼中の低融点酸化物が、切削時の温度や圧力で工具-切屑界面で軟化・溶融し、工具に付着して摩耗を抑制するためと考えられている。本実験でも、最も摩耗量が少なかったCa-2鋼には、融点が比較的低いと推定される酸化物が生じていた。これら酸化物が工具摩耗部に付着し、その保護作用により摩耗が抑制されたものと考え、実験に用いた超硬工具の10min切削後のクレーター摩耗部を電子線マイクロアナライザー（EPMA）で分析した。その結果をFig.6に示す。Ca-2鋼では、摩耗部のほぼ全体にCa、Si、Alの酸化物の付着が確認され、SUS304ではそれら酸化物の付着は全くなかった。また、Ca-1鋼やCa-

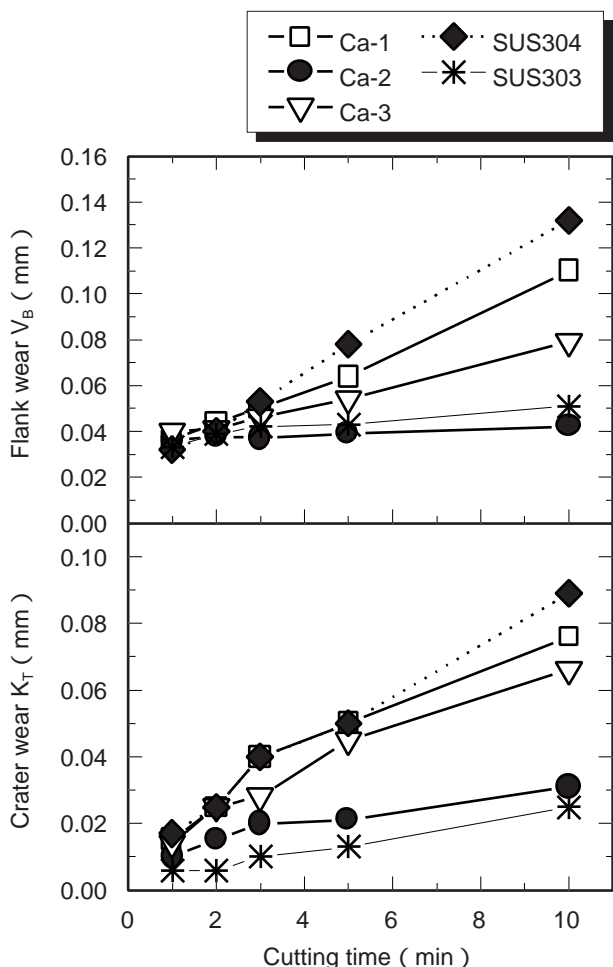


Fig. 5. Tool wear curves.

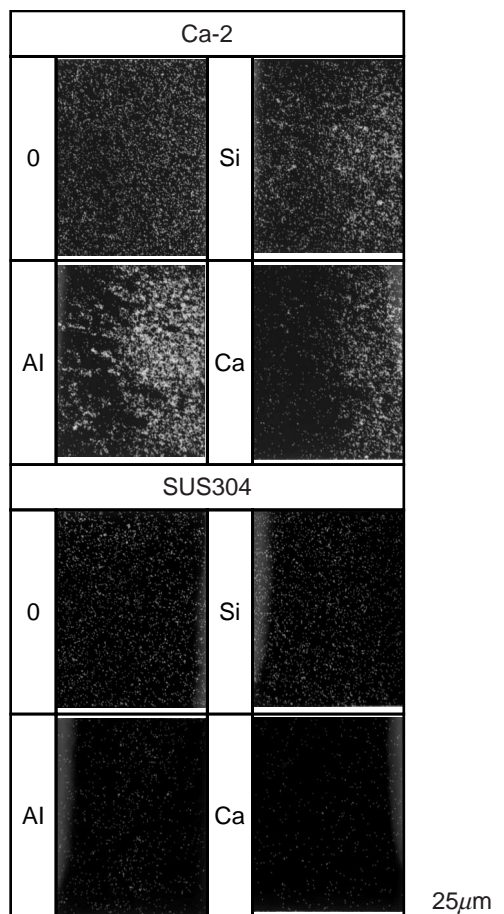


Fig. 6. EPMA mapping of the rake face of the tool after turning for 10min.

3鋼では、Ca, Alの酸化物の付着が若干認められたが、Ca-2鋼に比べると全体の付着量は非常に少なくなっていた。これは、Ca-1鋼やCa-3鋼の酸化物が、融点を高める $Al_2O_3$ が過剰であり、切削温度で軟化しにくくなったためと考えられる。即ち、適量の $Al_2O_3$ を含有する酸化物は、工具摩耗抑制に効果的に働くが、過剰になるとその効果は減少すると言える。このように、酸化物の付着量が多いほど摩耗量が少なくなる傾向にあることから、これら酸化物が工具の保護作用として働き<sup>6)</sup>、摩耗抑制に大きく寄与していると推察される。また、Ca-2鋼の場合に酸化物の付着量が最も多かったことから、CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系でCaO : SiO<sub>2</sub> : Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 1 : 1 : 1の組成である酸化物が摩耗抑制に適していると考えられる。

Fig.7に10min切削後の切屑形態を示す。Ca添加鋼の中で、工具摩耗量が大きかったCa-1鋼の切屑はSUS304と同様で形が不揃いで大きいのが、工具摩耗量が少なかったCa-2鋼の切屑は、比較的均一で細かく、よりSUS303に近い良好な形状であった。

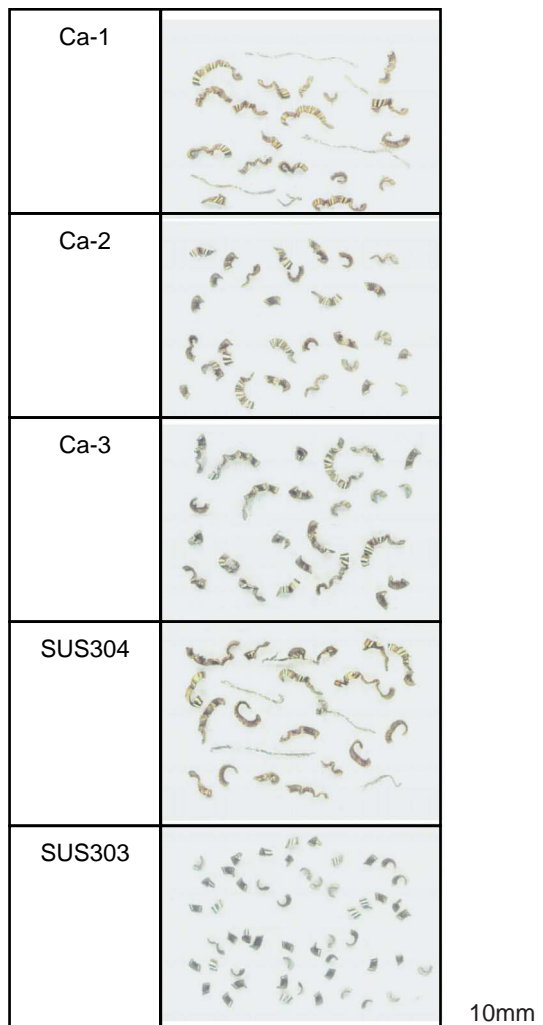


Fig. 7. Photographs of chips in machining specimen.

### 3・3 耐食性

快削鋼として広く知られているSUS303は、快削元素であるSの添加によりMnSを生成させて被削性を改善させているが、その硫化物が発錆の起点となるため、耐食性はSUS304に比べて大きく劣っている。一方、Ca快削鋼は、SUS303のようにS添加をしていないため大きく劣化することはなく、SUS304並みの耐食性であることを特徴としている。Fig.8に全面腐食および孔食試験結果を示す。全面腐食試験では、Ca-1～Ca-3鋼はいずれもSUS303に比べると腐食減量は非常に少なく、SUS304と同等の良好な耐食性を示した。孔食試験でも、いずれの鋼種もSUS303よりも腐食減量は少なく、SUS304に近い耐食性を示していた。Fig.9にはサイクル湿潤試験結果を示す。SUS303は全面に発錆が認められるが、Ca-1～Ca-3鋼はSUS304と同様に全く発錆は認められない。以上のようにCa, Alを添加したCa-1～Ca-3鋼の耐食性は、SUS304とほぼ同等であり、S快削鋼のSUS303に比べると非常に優れていることが確認できた。

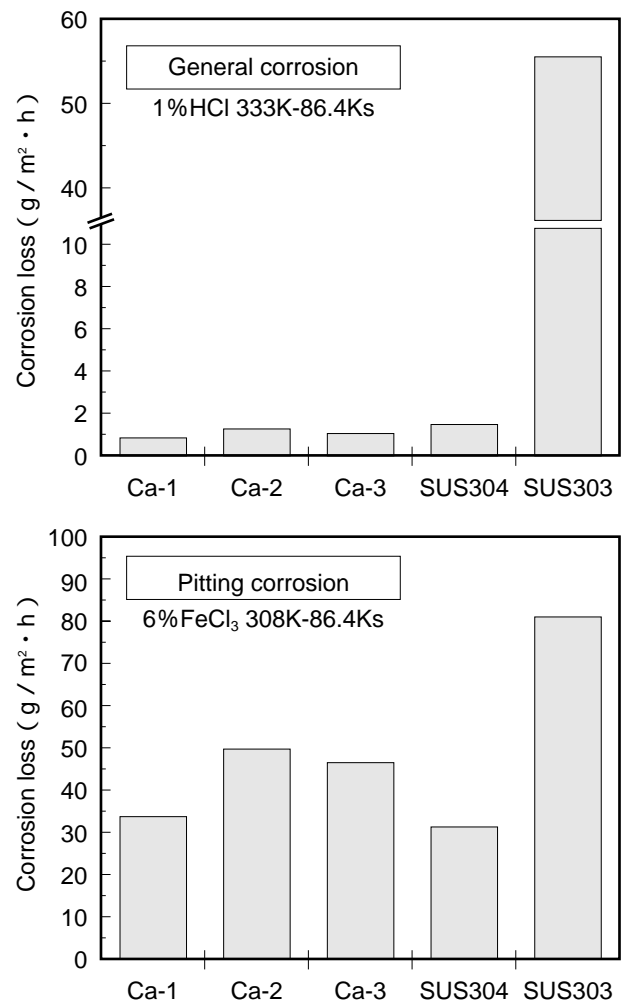


Fig. 8. Results of corrosion tests.

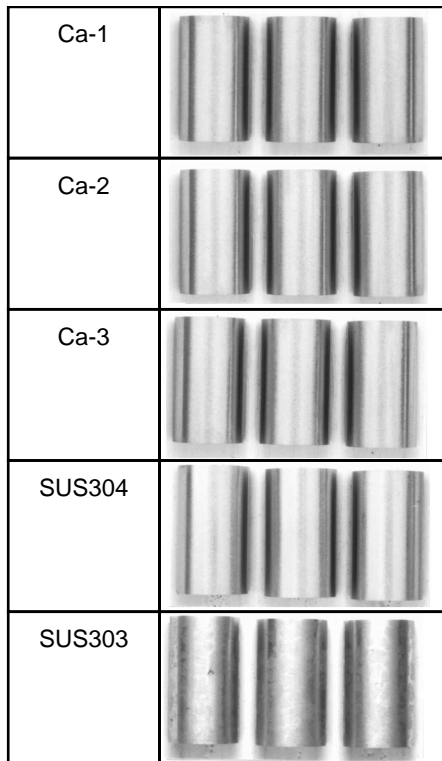


Fig. 9. Appearance of specimens after humid atmosphere corrosion test.

Table4. Mechanical properties

Steel	0.2%YS (MPa)	TS (MPa)	EI (%)	RA (%)
Ca-1	252	651	61.4	74
Ca-2	236	645	64.4	75
Ca-3	244	650	62.2	75
SUS304	232	650	66.2	78

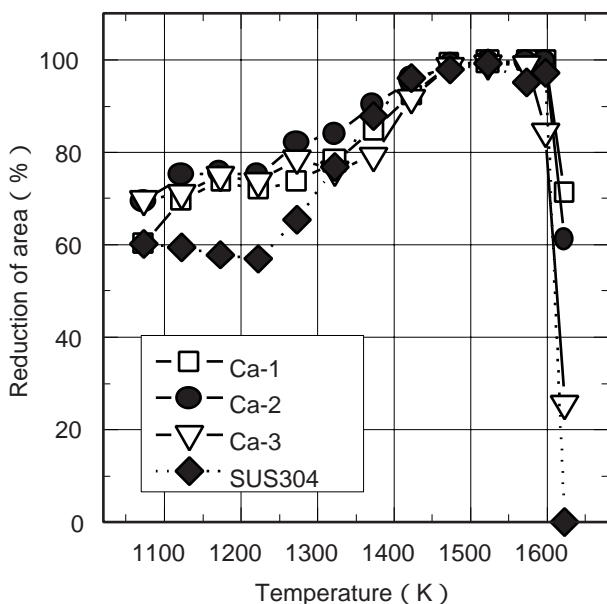


Fig. 10. Hot workability.

### 3・4 その他諸特性

Table.4には、常温引張試験により機械的性質を評価した結果を示す。Ca-1～Ca-3鋼はいずれもSUS304と同等であり、Ca, Al添加の影響はほとんど認められない。

Fig.10には、グリーブル試験により熱間加工性を評価した結果を示す。いずれの鋼種もSUS304と同等で、すべての温度範囲で絞り値60%以上を確保しており、製造上の問題は無い。

機械的性質や熱間加工性に及ぼすCa, Al添加の影響はなく、被削性に有効に作用する酸化物がこれらの特性に及ぼす影響もないといえる。

### 4. 結言

SUS304の被削性および耐食性に及ぼす酸化物の影響について調査を行い、以下の知見を得た。

- 1) 酸化物組成はCa, Alにより変化する。Ca-2鋼のように高Ca-低Alとした成分であれば、重量比で、CaO : SiO<sub>2</sub> : Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 1 : 1 : 1となるCaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系の延伸性酸化物を生成し、Ca-1鋼やCa-3鋼のように高Ca-高Al, 低Ca-低Alの場合にはAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>含有率の高い球状酸化物を生成する。
- 2) 工具摩耗を抑制するためには、酸化物をCaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系でCaO : SiO<sub>2</sub> : Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 1 : 1 : 1の組成に制御することが必要である。この場合、酸化物の融点は1673K～1773Kと推定される。酸化物のAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>含有率が過剰になると、融点が高くなってしまうため、被削性の改善効果は少なくなる。
- 3) 工具摩耗が抑制されるのは、鋼中に生成した酸化物が、切削時に軟化・溶融し摩耗部に付着するためである。クレーター摩耗部にCaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系の酸化物の付着が顕著であったCa-2鋼は、SUS304に比べ、フランク摩耗量を約70%、クレーター摩耗量を約67%も低減している。
- 4) Ca快削鋼の耐食性はSUS303よりも優れ、SUS304とほぼ同等である。被削性に有効な酸化物が耐食性に及ぼす影響はほとんどない。
- 5) 機械的性質、熱間加工性等の諸特性についてもSUS304と同等であり、Al, Ca添加の影響や生成する酸化物の影響はない。

### 文献

- 1) 大野鐵；第96, 97回西山記念技術講座, 日本鉄鋼協会編, (1984), 159.
- 2) T.Araki, S.Hanabata ; Tetsu-to-Hagane , 57 ( 1971 ), 2090 .
- 3) Jean-Cales BRUNET , Michel HUIGO , Paul TORTERAT and Jean BELLOT : International Symposium on influence of Metallurgy on Machinability of Steel,

- Tokyo ,( 1977 ), 151 .
- 4 ) SILLE J C : Stainless Steel Ind. , 18 ( 1990 ), 18-19 , 22 .
- 5 ) Alloy Digest , SS-722 ( 1998 ) .
- 6 ) R.Narutaki , K.Iwata , S.Yamamoto , Y.Yamaguti : Tetsu-to-Hagane , 56 ( 1970 ), 391 .
- 7 ) T.Kato , S.Abeyama , A.Kimura , S.NakamuraYamaguti : Denki-Seiko , 55 ( 1984 ), 162 .
- 8 ) T.Ito , T.Takahasi , A.Kimura , K.Yamano : Denki-Seiko , 44 ( 1973 ), 29 .
- 9 ) H.Yamada , S.Yoshida , A.Kimura , K.Kato , T.Ito : Tetsu-to-Hagane , 57 ( 1971 ), 2111 .

