

## 論 文

UDC 669.15'26-194.57 : 669.14.018.8

高クロムフェライト系ステンレス鋼の諸性質に及ぼす  
溶製法の影響\*

音谷登平\*\*・谷内和人\*\*\*・形浦安治\*\*\*\*・福田 正\*\*\*\*\*

Effect of Melting Condition on the Properties of High Chromium  
Ferritic Steels

Tohei OTOTANI, Kazuto YACHI, Yasuji KATAURA, and Tadashi FUKUDA

## Synopsis:

The influence of melting atmosphere and impurity elements on the hot-workability of Fe-30%Cr alloys has been studied as well as the effect of vacuum-calcium refining on the mechanical properties. The results obtained are as follows.

The deformation resistance of zone refined specimens with the lowest impurity content is from 23 to 13 Kg/mm<sup>2</sup> in the temperature range of 850° to 1300°C. Increasing the interstitial elements such as carbon and nitrogen in the vacuum melted specimen raises the deformation resistance in any hot-working temperature. However, the content of oxygen (up to 0.2%), sulfur (up to 0.1%), manganese (up to 2%), silicon, and aluminium (up to 0.5%) have not any significant effect on the deformation resistance. The specimens of more than 0.017% carbon reveal intercrystalline fracture from above 1200°C. The crack initiations due to the cluster of alumina or chromium oxide inclusion are also observed. It is ascertained that the globular type inclusions found in the vacuum-calcium refined heats consist mainly of calcium aluminate, and their tensile strengths of approximately 45-65 Kg/mm<sup>2</sup> with elongations of 28-35% are obtained at room temperature, -72°, and -120°C, and the ductile fracture with a fine dimple pattern is observed.

(Received Oct. 18, 1973)

## 1. 緒 言

ステンレス鋼は耐食性や耐酸化性が優れているために広い分野にわたって利用されているが、一般にマルテンサイト型、オーステナイト型、フェライト型およびフェライトオーステナイト型の4種に大別できる。多くの用途で現用されているオーステナイトステンレス鋼は低温で優れた靱性を有しているが、応力腐食割れや耐孔食性には十分でなく<sup>1)</sup>、さらには圧延過程で加工硬化を起しやすいために中間焼鈍を必要とする難点がある。

これに対してフェライトステンレス鋼は、Cr含有量が15%以上になると475°C脆性やシグマ脆性などがあらわれやすく<sup>2)</sup>。また室温以下において切欠感受性が大きくなるため靱性が急激に減少するということが知られている<sup>3)4)</sup>、とくにCrを20%以上含むフェライトステンレス鋼は、より高価なNiを含んでいるオーステナイトステンレス鋼に優るとも劣らぬ耐食性を示すにも

かかわらず、この脆性感受性と粒間腐食に対して敏感であるためにその適用性はきびしく制限されている。一般に粒間腐食は合金のCおよびN含有量を減少させること、TiまたはNbのような炭窒化物を生成しやすいう素を用いることによつて組織を安定化させること、あるいは熱処理によつて最小にすることが可能である。一方靱性を劣化する主な原因としては、BINDERらが20~40%のCrを含むフェライト鋼における靱性とCおよびNの総量との間に臨界的な関係が存在することを見出して以来、C、NおよびOなどの不純物元素が考えられてきた<sup>5)~10)</sup>。またCr含有量の増加にともない大気溶解が困難になるため、高クロムステンレス鋼の製造に際し、これま

\* 昭和48年4月本会講演大会にて発表

昭和48年10月18日受付

\*\* 東北大学金属材料研究所 工博

\*\*\* 東洋工業(株)

\*\*\*\* 東北大学金属材料研究所 工博

\*\*\*\*\* 東北大学金属材料研究所

で種々制約を受けてきたのであるが、今日では精錬過程で不純物元素をできるだけ低減せしめ高純度の品質をめざした真空溶解法、真空脱ガス法あるいはエレクトロンビーム溶解法などの製鋼法が発達しつつあり、とくに真空溶解とエレクトロンビーム溶解法で作成した 26Cr-1Mo 鋼<sup>1)</sup>はすぐれた耐食性合金鋼として注目されている。もし室温以下で満足すべき靱性を示す高クロムフェライト鋼が容易に作成されるようになれば、優れた耐食性とともな耐酸化性も改善できるものとして期待されるし、その有用性はより高められることになろう。著者らは先に Ca 複合脱酸剤処理により延性に富む Ferro-Cr を溶製できたことが端緒となり<sup>2)</sup>、高クロムフェライト系ステンレス鋼に関する研究に着手したが、本報告はその一環として Fe-30%Cr 合金の溶解方法を検討した上、真空溶解と Ca 添加の併用プロセスで溶製した試料などの熱間加工性ならびに機械的性質に及ぼす不純物元素の影響を研究したものである。

## 2. 実験試料ならびに方法

電解鉄と電解クロムを原料としてあらかじめ真空溶解で作成した各 1 kg の Fe-30%Cr を母合金とし、さらに高周波真空誘導炉によりマグネシヤまたはアルミナるつぼ中で下記のごとき溶解条件下で 180 g の母合金の再溶解を行ない、金型に鑄造して得られた 10 mm  $\phi$   $\times$  230 mm<sup>l</sup> のインゴットから熱間加工用の試験片を採取した。まず熱間加工性に及ぼす溶解方法の影響を調べる目的で大気溶解試料、真空溶解試料 (到達真空度  $6 \times 10^{-4}$  mm Hg) および真空溶解後水素気流中で帯溶融精製した試料 (精製速度 3 mm/min で 5 回パス) を作成したが、それら供試材の化学組成を Table 1 に示す。

つぎに Cr, C, N, O および S 含有量の異なる試料を作成するため、いずれも真空溶解後次の条件で各元素の単独添加を行なった。Cr は Fe-30%Cr 母合金に電解鉄あるいは電解クロムを加えることにより、また C は分光分析用黒鉛粉末の所定量を Ar 雰囲気下で表面添加することにより調整した。N は Ar で窒素分圧ならびに流入時間を変化することにより、また O は酸化第二鉄 (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)、S は FeS を用いて各々の所定量を Ar 雰囲気下で添加した。その他脱酸元素である Mn, Si または

Al 含有量を変化した真空溶解試料も作成した。さらに機械的性質を調査する目的で溶解雰囲気や脱酸剤の異なる Fe-30%Cr 系 5 種 (アルミナるつぼ溶解) と Fe-(27~30)% Cr-1%Mo 系 2 種 (マグネシヤるつぼ溶解) の 2 kg インゴット (30 mm 角  $\times$  200 mm 長さ) をそれぞれ溶製した。

Table 2 は、鑄造状態における各試料の化学分析値を示したものである。なお大気溶解試料 No 1 は電解鉄と電解クロムを原料として水銀式高周波誘導炉により、真空溶解試料 No 2~No 7 は電解鉄、金属クロムと Mo プリケットを原料として 3Kc の真空誘導溶解炉によりそれぞれ溶製された。大気溶解試料 No 1 については Table 1 に示した 180 g の大気溶解試料 A と同様に C, N および O は高いレベルにあり、また真空溶解のみによっても O は低減しにくいことがわかる。また真空溶解後 0.05% C で脱酸を行なった試料 No 3 においては、O が 46 ppm に減少はするものの C が残留するようになる。真空溶解後 Ar 雰囲気 (75 mmHg) で粒状金属 Ca または Ca 合金粒を 1% 添加し、再び真空処理 ( $3 \times 10^{-4}$  mm Hg で約 3 min) して作成した試料 No 4 および No 5 については O をはじめ、C, N, および S などの低減が認められる。このような不純物元素の著しい低減は、真空溶解効果のほか不活性ガス雰囲気中で金属 Ca または Ca 合金が溶湯の攪拌下で内部に導入され、効果的に作用した結果と考えられる。また金属 Ca を添加した試料には Al が検出されたが、この現象はるつぼが活性な Ca の作用で溶食したことが原因と考えられる。Fe-(27~30)%Cr-1%Mo 系の試料 No 6 および No 7 はマグネシヤるつぼを用いて金属 Ca を真空中で添加したものであり、Ar 雰囲気下で添加した場合より C ならびに O は比較的高い値を示した。

熱間加工の試験方法は高温ねじり試験法をはじめとして種々試みられているが<sup>3)</sup>、本研究では単に鍛造や分塊圧延の場合に参考となる変形能や割れを冶金学的に検討すべく、落錘式熱間衝撃圧縮試験機を用い、8 kg の錘を一定高さから自然落下させ、金敷上にセットした試験片を急速圧縮変形して平均変形抵抗を求めた。試験片は 10 mm  $\phi$  金型鑄造試料群から切削した 8 mm  $\phi$   $\times$  10  $\pm$  0.02 mm<sup>l</sup> の円柱状のもので、シリコニット加熱炉により

Table 1. Chemical composition of Fe-30% Cr alloys (wt %).

Specimen	Cr	C	N	O	S	P	Mn	Si	Al	Remarks
A	28.5	0.017	0.068	0.21	0.011	0.002	0.001	0.005	0.002	Air-induction melted
V	30.3	0.005	0.005	0.044	0.011	0.002	0.001	0.008	0.001	Vacuum-induction melted
Z	30.6	0.002	0.002	0.0006	0.006	0.002	0.001	0.001	0.002	Zone refined

Table 2. Chemical composition of specimens (wt %).

Specimen No	Cr	C	N	O	S	Mn	Si	Al	Ca	Mo	Remarks
No 1	31.2	0.033	0.075	0.11	0.011	0.001	0.005	0.002	—	—	Air melted
No 2	31.2	0.005	0.010	0.030	0.010	0.020	0.010	0.005	—	—	Vacuum melted
No 3	31.2	0.021	0.007	0.0046	0.011	0.010	0.010	0.021	—	—	Vacuum melted and deoxidized with 0.05% C
No 4	31.0	0.002	0.006	0.0024	0.007	0.010	0.010	0.18	0.005	—	Vacuum melted and deoxidized with 1% metallic Ca in Ar. atmosphere
No 5	30.6	0.003	0.007	0.0038	0.009	0.073	0.24	0.22	0.005	—	Vacuum melted and deoxidized with 1% Ca alloy* in Ar. atmosphere
No 6	31.2	0.010	0.007	0.015	0.010	0.010	0.010	0.004	0.003	1.0	Vacuum melted and deoxidized with 1% metallic Ca in vacuum
No 7	27.4	0.010	0.007	0.017	0.010	0.010	0.010	0.002	0.004	1.0	

Ca alloy\*: 19.9% Ca-22.8% Si-16.5% Mn-20.4% Al-Fe

850°, 1000°, 1100°, 1200° および 1300°C にそれぞれ 10 min 加熱後直ちに圧縮変形した。この場合、鋼種ごとの熱間の変形抵抗と歪速度の関係は池島<sup>14)</sup>によって詳しく述べられているが、本実験の加工条件における歪速度は 80~160 sec<sup>-1</sup> であつた。熱間加工性の評価は次式で示す圧縮変形抵抗 K 値および割れ指数により行なつた。

$$K = \frac{E}{V \cdot \ln(h_0/h)} \quad \dots\dots\dots (1)$$

ここで、

$E$  : 吸収された衝撃圧縮エネルギー (本実験では 8 kg · m)

$V$  : 試験片の体積

$h_0$  : 圧縮前の試験片の高さ

$h$  : 圧縮後の試験片の高さである。

割れ発生を評価するには、割れの発生数および大きさから判定しなければならないが、本実験では試験

片側面に発生した割れの状況を外観上から Fig. 1 に示すごとく 1~5 段階に分類し割れ指数とした。指数 1 は割れがまったく観察されず、番号が増加するにつれて割れが多いことを示す。

つぎに引張試験片の作成に際しては、30 mm 角鋼塊を加熱温度 1000°C で 10 mm 角に熱間鍛造し、950°C で 4 mm 厚まで熱間圧延をほどこした。さらに表面を疵取りシェーパー仕上げ後、2 mm 厚から 0.5 mm 厚 × 12 mm 幅に冷間圧延 (75%) を行なつた。これより Fig. 2 に示すような引張試験片を圧延方向から切り出し、950°C で 1 hr 加熱後氷水中に焼入れ処理をほどこしてから試験に供した。引張試験にはインストロン型の試験機を用いて歪速度を  $5.6 \times 10^{-4}$  sec<sup>-1</sup>、試験温度を 20°, -72° -120° および -196°C に変化し、破断後は走査型電子顕微鏡により破面観察を行なつた。

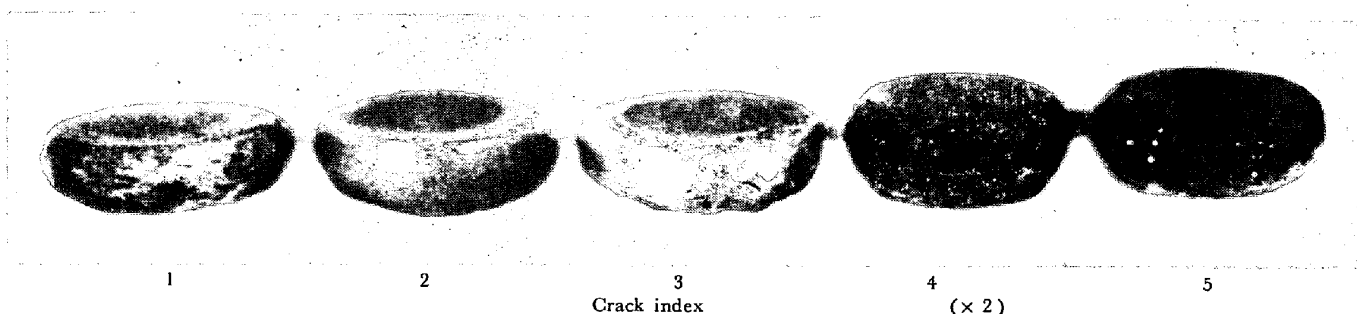


Fig. 1. Crack index by the impact compression test.

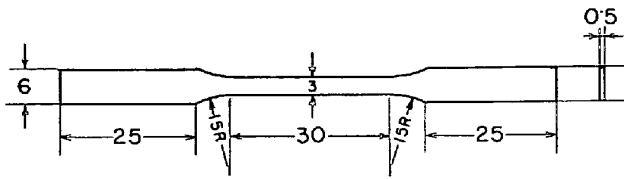


Fig. 2. Dimension (mm) of tensile test specimens.

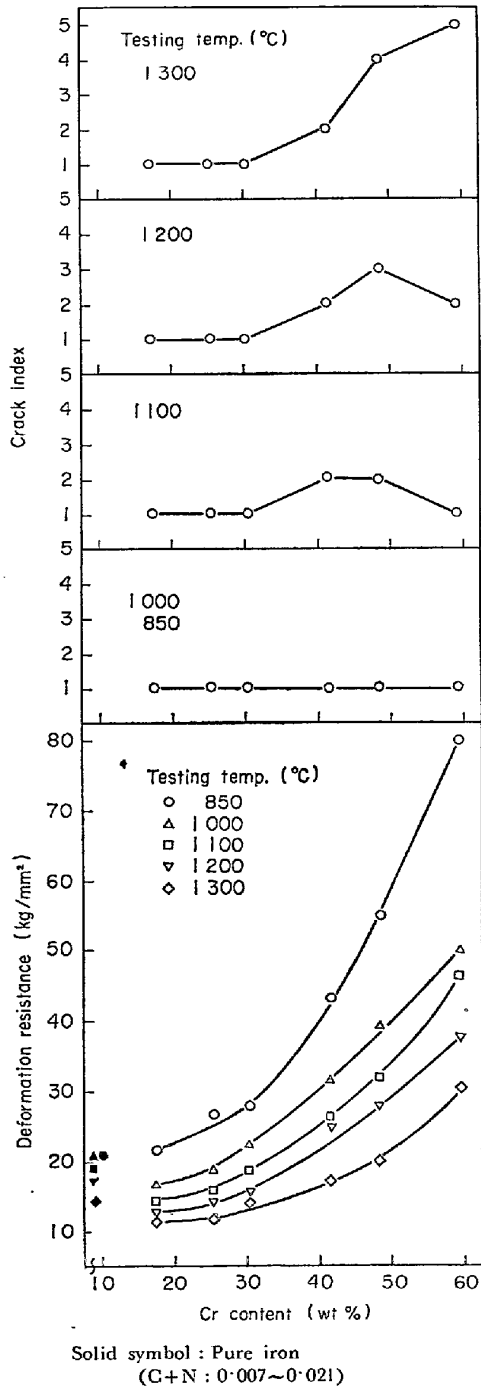


Fig. 3. Effect of chromium content on deformation resistance and crack index for vacuum-induction melted specimens.

### 3. 実験結果ならびに考察

#### 3.1 熱間加工性について

##### 3.1.1 Fe-Cr 合金における Cr 含有量ならびに溶製法の影響

真空溶解した Fe-Cr 合金の Cr 含有量により 850°~1300°C における変形抵抗値および割れ指数の変化を示したのが Fig. 3 である。変形抵抗は各試験温度に対して Cr 量とともに増大する傾向を示したが、温度が低くなると変形しにくくなるため 850°C の場合にはもつとも高い上昇率を示している。一方割れ指数については、Cr 量が約 35% 以上になると加熱温度 1100°C 以上から高い値を示し、とくに 1300°C では高 Cr ほど割れの顕著なことが認められ、いずれも粒界割れであることが組織観察の上から明らかとなった。これは Cr 量の増加とともに C や N などの不純物も増す傾向が認められたこと (25%Cr : C+N=0.007%, 30%Cr : C+N=0.010%, 42%Cr : C+N=0.010%, 48%Cr : C+N=0.016%, 60%Cr : C+N=0.021%) から割れ発生に対して C や N などの効果が敏感にあらわれたためであろう。

このように真空溶解した金型鑄造試料において、Cr 量が約 30% 以下では高温における変形抵抗値は 10~28 kg/mm<sup>2</sup> であり、割れはまったく発生しないことが判明したので、さらに Fe-30%Cr 合金を大気溶解、真空溶解または真空溶解後帯精製した場合の溶製法による影響を検討した。

Table 1 に挙げた溶製法の異なる 3 種試料につき、加熱温度変化による変形抵抗値と割れ指数との関係を示したのが Fig. 4 である。変形抵抗値については大気溶解試料 A が試験温度により 37~16 kg/mm<sup>2</sup> の最も高いレベルを示し、ついで真空溶解試料 V は 28~14 kg/mm<sup>2</sup>、帯精製試料 Z は 23~13 kg/mm<sup>2</sup> の最も低いレベルを示した。また割れは加熱温度 1000°C 以上で大気溶解試料 A にのみ観察された。溶製法の異なるこれら 3 種試料の化学組成 (Table 1) を比較した場合、明らかに C, N, O, S および Si などの不純物元素量に著しい差異が認められ、不純物の最も少ない試料 Z の変形抵抗が最低値を示したことなどから変形抵抗や割れの発生にはこれらの不純物元素が大きな影響を与えるものと推察された。

##### 3.1.2 Fe-30%Cr 合金における C, N, O および S 含有量の影響

不純物元素として C, N, O および S に着目し、それぞれ単独に添加した真空溶解試料の熱間加工性と割れ発生について調べた。Fig. 5 は各試験温度に対し C 量による変形抵抗値ならびに割れ指数の変化を示したものであ

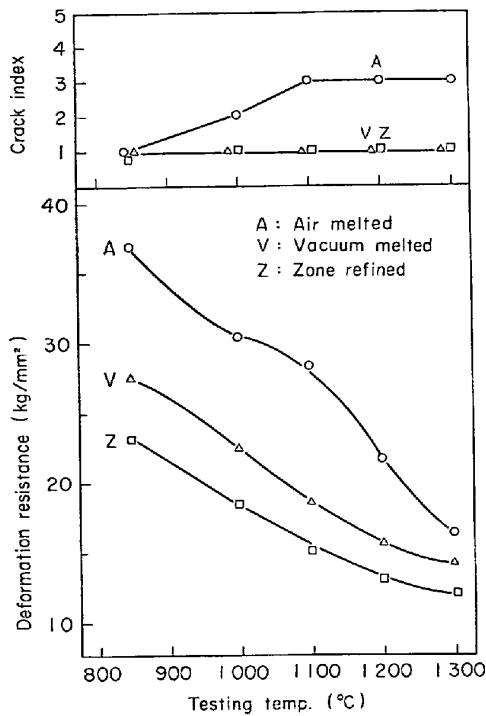
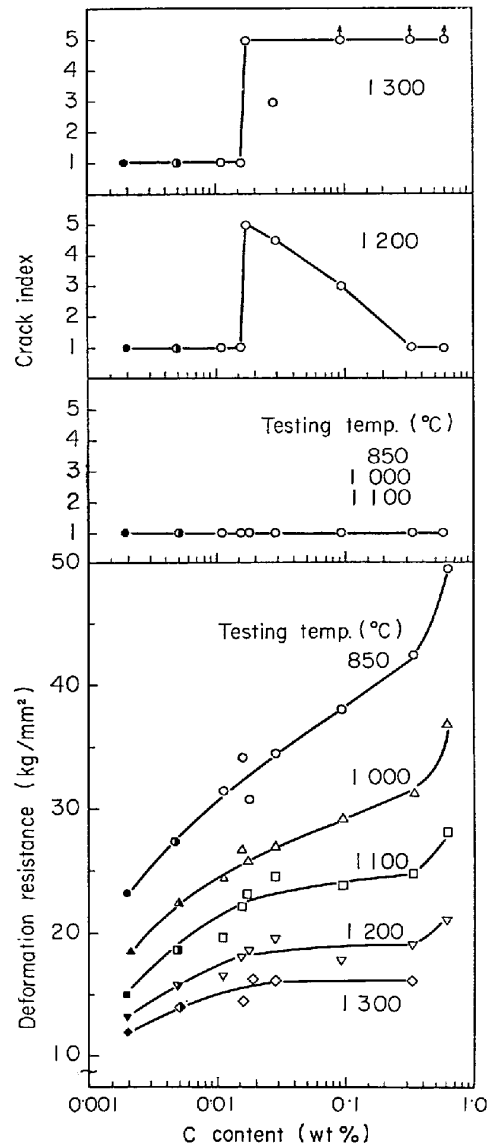


Fig. 4. Effect of melting condition on deformation resistance and crack index.

る。変形抵抗はいずれの試験温度においてもC量の増加とともに増大し、その上昇率は1000°および850°Cの低温ほど著しく、1200°および1300°Cの高温では小さい。しかし割れは1200°および1300°CでCが0.017%以上の場合に発生するようになり、主として粒界割れが観察された。もともと金型鑄造試料の組織については、C量の増加とともに粒界には $(Cr \cdot Fe)_{23}C_6$ と見なされる炭化物の析出が認められるようになり、かつ結晶粒も細くなる傾向がみられたので、割れ発生との関連性を検討するため衝撃圧縮後の組織を調べた。

これらの代表的な顕微鏡写真をPhoto. 1に示す。Photo. 1 a, b はいずれも鑄造状態の組織である。1200°および1300°Cの試験温度では結晶粒が粗大となり、衝撃圧縮後においてはPhoto. 1 c, dのごとく粒界に析出している炭化物に沿って割れが見られたが、またPhoto. 1 eのごとく粒内の炭化物から発生し伝播したと推定される粒内割れも観察された。

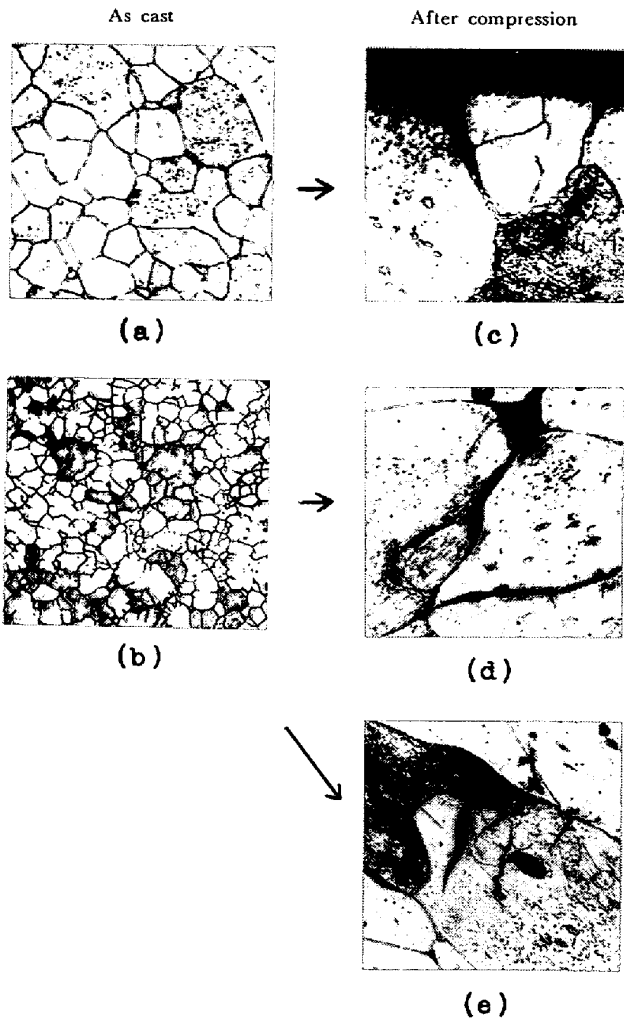
またFig. 5の割れ指数に注目した場合、試験温度1300°CにおいてはCが0.017%以上の試料では割れ指数はいずれも5の高い値を示したが、1200°Cにおいては0.017% Cのところでは割れ指数がピークとなり、高C側ではむしろ低下する傾向を示した。この現象につき若干の考察を加えてみるため、1000°, 1200°および1300°Cで熱間加工試験片を10 min加熱後、氷水中



Solid symbol : Zone refined  
Semi-solid symbol : Vacuum melted  
(N : 0.002~0.008%, O : 0.0006~0.0055%, S : 0.006~0.014%)

Fig. 5. Effect of carbon content on deformation resistance and crack index.

に焼入れた試料の硬度測定結果をFig. 6に、また代表組織をPhoto. 2に示した。これによると1000°Cから焼入れた試料の硬度レベルはHv : 220~230で鑄造状態のHv : 210~220に比較して若干高いが、C量による変化はそれほど顕著でない。しかし1200°または1300°Cから焼入れた試料についてはCが0.02%程度でHvは260または280に増加し、ともに固溶C量の増加によると思われる粒内硬度の急激な上昇がみられ、それ以上のCでは変化は認められない。一方1200°または1300°Cから焼入れた0.095% C試料の組織(Photo. 2 aとb)を比較すると、粒界炭化物の量と析出状態に差が認められる。すなわち1200°Cから焼入れた0.095



Etchant : Vilella's reagent ×160 (3/4)

Photo. 1. Microstructures of as cast specimens for Fe-30%Cr alloys containing 0.095% C (a) and 0.33% C (b), and impact compressed specimens at 1200°C (C), and at 1300°C (d) and (e).

%C以上の試料は Photo. 2 a のごとく粒界炭化物は球状化傾向を示して不連続に析出していたが、1300°Cから焼入れたものでは Photo. 2 b のごとく粒界炭化物はフィルム状に析出し、結晶粒も粗大化していることが確認された。鉄鋼の粒界においてフィルム状に析出している硫化物を熱処理で球状化すれば高温脆性が減少するという報告があるが<sup>16)17)</sup>、本実験の場合も比較的高C域で1200°Cにおける割れ指数の低下を示した現象は、基地硬度や結晶粒度との関連において、粒界炭化物の析出状態、とくに炭化物が球状化し不連続に析出していたことが原因のように推察された。

さてC以外の不純物濃度に着目してみた場合、Nは0.002~0.008%、Sは0.006~0.014%の範囲であつたのに対し、Oは0.0006~0.055%の濃度域に広がっていた。

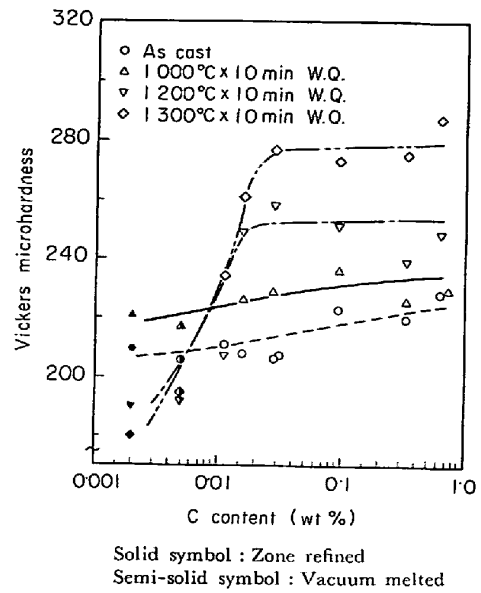
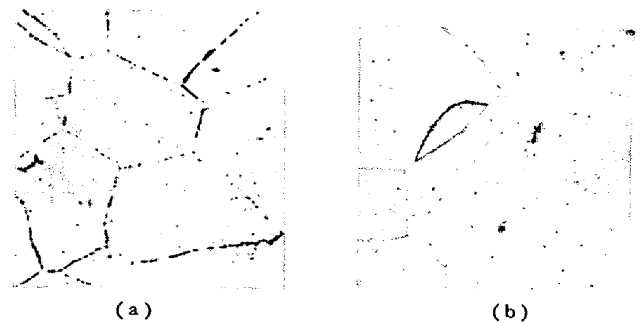


Fig. 6. Effect of carbon content on Vickers microhardness for as cast and heat treated specimens.

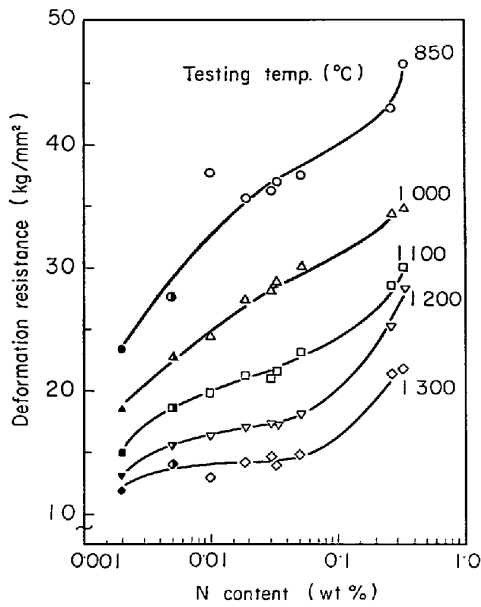


Etchant : Improved Murakami's reagent ×160 (3/4)  
(a) Water quenched at 1200°C  
(b) Water quenched at 1300°C

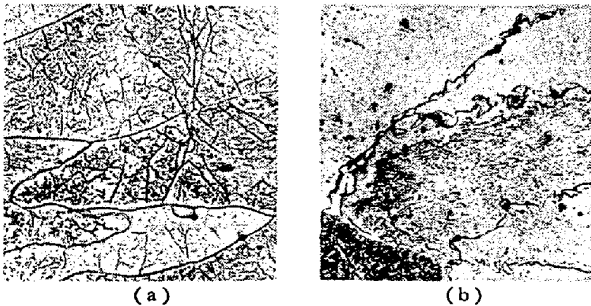
Photo. 2. Microstructures of Fe-30%Cr alloy containing 0.095% C.

しかしながら変形抵抗や割れ指数に影響をもたらしたC量の高い試料ではOは比較的低いレベルにあつたこと、また後述するOの影響をみれば明らかなごとく、上記程度のO量の変動範囲では変形抵抗にほとんど影響を及ぼさないものと考えて差支えなからう。

つぎに Fig. 7 はN量による変形抵抗値の変化を示したものである。Cの場合と同様、N量による変形抵抗値の上昇率は温度が低温側ほど著しいが、1200°C または 1300°C の高温側においてもNが0.26% または 0.32% と高い試料群では変形抵抗値の上昇が認められる。割れについては0.32% N 試料のうち1300°Cで衝撃圧縮したものにのみ発生したにすぎず、割れの発生率についてはCの場合と異なりNの影響は少ないことが判明した。1200°C または 1300°C で 10 min 加熱後氷水中に焼入れた試料の組織観察結果の代表例を Photo. 3 a, b



Solid symbol : Zone refined  
Semi-solid symbol : Vacuum melted  
(C : 0.002~0.015%, O : 0.0006~0.10%, S : 0.006~0.014%)  
Fig. 7. Effect of nitrogen content on deformation resistance.



Etchant : Vilella's reagent  $\times 160$  (3/4)  
(a) Water quenched at 1200°C  
(b) Water quenched at 1300°C  
Photo. 3. Microstructures of Fe-30%Cr alloy containing 0.26%N (a) and 0.32%N (b), respectively.

に示した。

Photo. 3 a のように N の高い試料では結晶粒内において針状の窒化物や Veining<sup>18)</sup> 状の析出が観察され、固溶 N 以外にこのような Cr<sub>2</sub>N と見なされる<sup>19)</sup> 窒化物の微細析出のために変形抵抗は増加するものの割れは発生しにくく、Photo. 3 b のごとく粒界に粗大窒化物が現われるようになると割れが発生するようになるものと考えられた。

Fig. 8 は O 量による変形抵抗値の変化を示したものである。前述のごとく熱間での変形抵抗は、C および N 含有量により著しく左右されることが確認できたので、図中に (C+N) 量の範囲をも明記した。Fe-30%Cr 合金の固体における O の溶解度は鉄の場合と同様に小さいことが予測され<sup>20)21)</sup>、また Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の融点は 2330°<sup>22)</sup> ~ 2424°C<sup>23)</sup> であることなどから、熱間加工温度範囲では合金試料中における O はわずかに固溶する以外はほとん

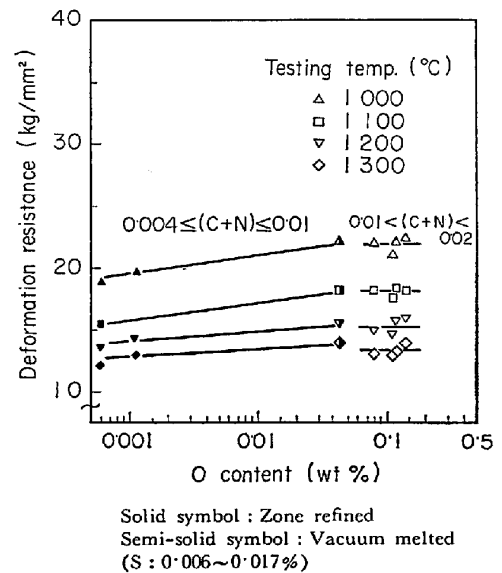
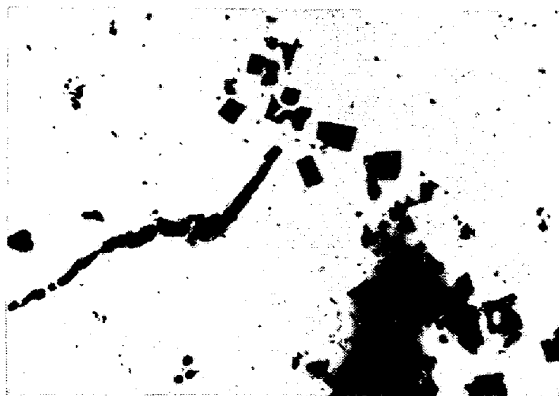


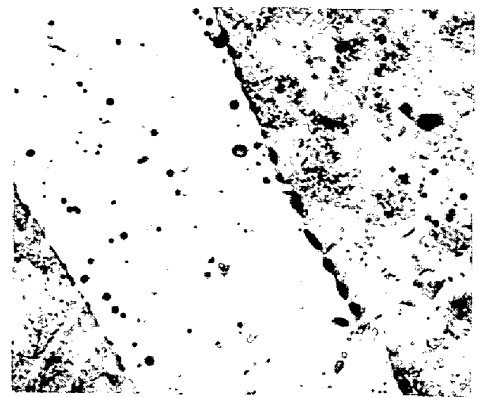
Fig. 8. Effect of oxygen content on deformation resistance.



(a) Compressed at 1200°C  
(b) Compressed at 1000°C ( $\times 160$ )  
Photo. 4. Crack initiation due to the cluster of chromium oxide (a) or aluminates (b).

どクロム酸化物として存在しているものと考えられる。図から明らかなように各試験温度で変形抵抗値はO量によつてすなわちクロム酸化物の量が増加してもほとんど影響しないことが明らかである。割れの発生については酸化物の量、大きさ、形状、種類および分布状態によつて異なると思われるが、Oを0.1%以上含有する大気溶解試料において粒界割れが認められ、同時にPhoto. 4 aに示したように群落状に存在するクロム酸化物から割れの発生する場合も観察された。

つぎに変形抵抗値および割れ指数に及ぼすSの影響を調べたのが Fig. 9 である。試験温度が850°Cから1300°Cに高くなると変形抵抗値は32 kg/mm<sup>2</sup>から13 kg/mm<sup>2</sup>のレベルに低下を示したが、S量により変形抵抗値はほとんど変化が認められなかつた。また(C+N)量は0.006~0.011%の範囲内にあり、この程度では侵入型不純物元素の熱間の変形抵抗に及ぼす影響は小さいものと考えられる。割れ指数については、1200°Cまでは割れは全く観測されなかつたために値は1であるが、1300°CにおいてSが0.04%以上の試料から急激な増加が認められた。なおPhoto. 5はFe-30%Cr-0.22% S試料を1300°Cから水冷した場合の組織であるが、



Etchant : Vilella's reagent (×400)

Photo. 5. Microstructure of Fe-30%Cr alloy containing 0.22% S. Water quenched at 1300°C.

粒界には硫化物が不連続に析出していることがわかる。金子らの研究<sup>24)</sup>から Fe-Cr-S系に存在する硫化物はFeS-CrS固溶体であり、0.1% S以下のFe-30%Cr合金では主としてCrSが生成されるとみなされる。CrSはFeSと異なり鑄造状態において結晶粒界に粒状に析出しやすく、しかも融解温度がFeS-Fe系共晶温度よりは高温と推定されるから通常の鍛造温度では熱間加工性を阻害しないと考えられている。本実験のごとく1300°Cの加熱において、0.04% S以上の試料では粒界に存在するCrS系硫化物も融解するようになり著しい粒界割れを生じたものと推察される。

3.1.3 Fe-30%Cr合金におけるMn, SiおよびAl含有量の影響

Fig. 10, 11 および 12 は変形抵抗に及ぼす Mn, Si

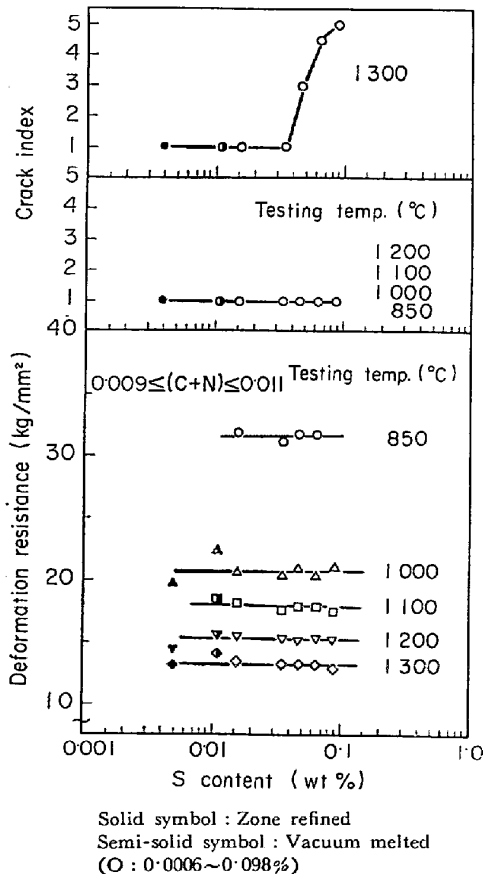


Fig. 9. Effect of sulphur content on deformation resistance and crack index.

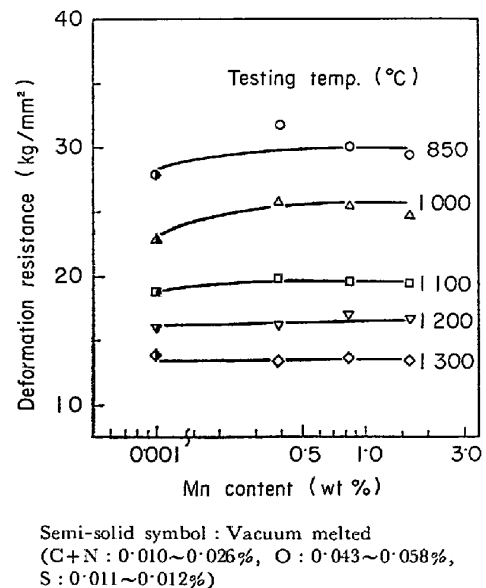
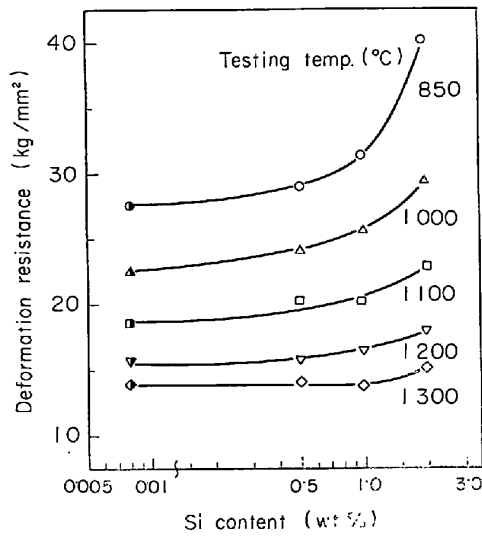


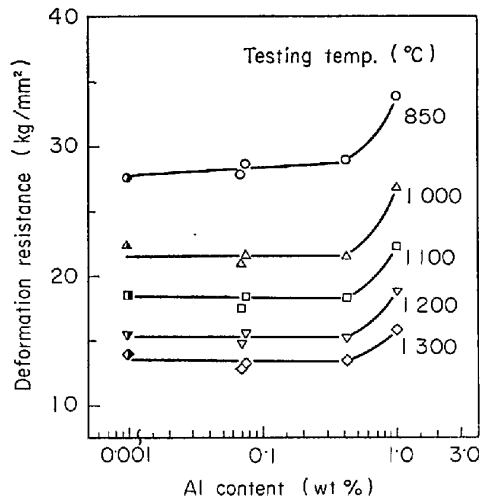
Fig. 10. Effect of manganese content on deformation resistance.





Semi-solid symbol: Vacuum melted  
 (C+N: 0.010~0.034%, O: 0.021~0.044%,  
 S: 0.009~0.011%)

Fig. 11. Effect of silicon content on deformation resistance.



Semi-solid symbol: Vacuum melted  
 (C+N: 0.010~0.038%, O: 0.0017~0.044%,  
 S: 0.010~0.013%)

Fig. 12. Effect of aluminium content on deformation resistance.

および Al の影響を示したものである。横軸に示した Mn, Si および Al 量の一部は酸素と結合して酸化物となっているが、大部分は置換型に固溶した状態で存在すると考えられる。

Mn 添加の場合、各試験温度において変形抵抗値は 2 %Mn まではほとんど変化が認められない。Si または Al 添加の場合はそれぞれ 1% 以上から変形抵抗値の増加する傾向が認められた。これらの事実から置換型に固溶する Mn, Si および Al は Mn が約 2% 以下, Si および Al ではそれぞれ約 0.5% 以下なら熱間での衝撃圧

縮による変形抵抗にほとんど影響を及ぼさないことが判明した。Al 添加試料では添加量によりアルミナを主成分とする介在物がクラスター状に分散するような試料も認められ、このような場合熱間加工性に悪影響を及ぼす可能性は十分考えられる。Photo. 4 b にみられるとおり群落状アルミナ介在物から割れが発生した例がある。このようにクロム酸化物またはアルミナが群落状に分布している場合は、割れ発生 の 起 点 にな り や す く、とくに粘性変形しにくい 900°C 以下の温度領域では応力集中の起こりやすいアルミナクラスターなどが問題となる。

3.2 引張性質について

前述のごとく電解鉄と電解クロムを原料とした Fe-30 %Cr 合金を溶製の際、真空溶解で C, N などの不純物元素を低減せしめた試料は、大気溶解試料に比較して熱間加工性の改善が認められた。真空精錬の主目的は第 1 に CO 反応で C と O を低減せしめ、第 2 に H や N を減少して非金属介在物の少ない合金を得ることであるが、Fe-30%Cr 合金の溶製に際し、真空溶解のみでは脱酸は不十分であり O は 0.03~0.05% 以下に減少しがたい。したがって真空溶解と強制脱酸を併用すれば、さらに O を低減でき機械的性質の向上が期待できる。そこで本実

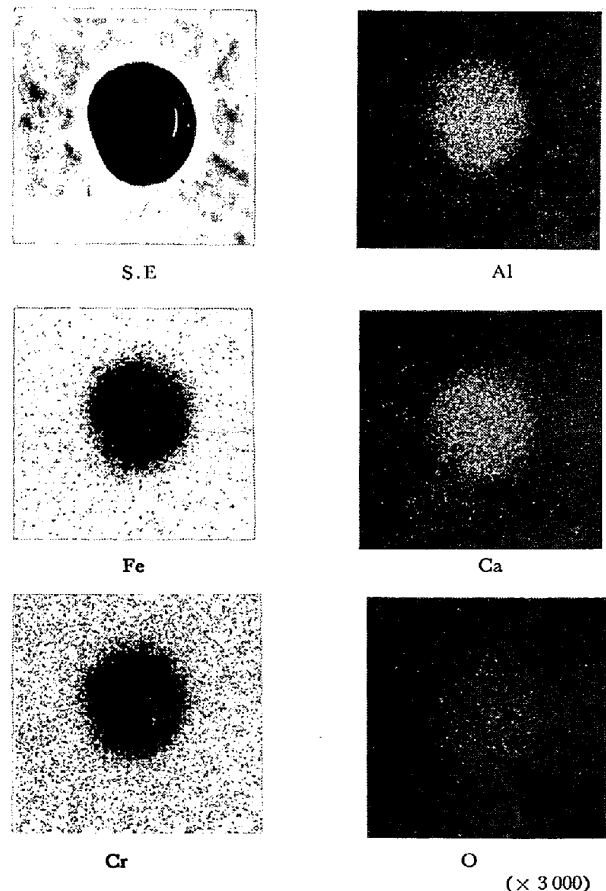


Photo. 6. Electron beam scanning images of oxide inclusion observed in specimen No 5. (x 3000)

験では真空溶解と金属 Ca または Ca 合金などの添加剤を併用するプロセスにより、清浄度の高い Fe-30%Cr 合金ならびに耐食性の期待できる Fe-(27~30)%Cr-1% Mo 合金を溶製した。これら試料の化学組成はすでに Table 2 に示したとおりであるが、金型鑄造状態における熱間加工性と圧延薄板材の引張性質を調査した。

まず金型鑄造インゴット中に存在した非金属介在物を EPMA で同定し、典型的な例を Photo. 6 に示したが、Ca 合金処理試料 No 5 では球状の CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系複合酸化物が検出されたし、また金属 Ca 処理試料 No 4 についても同種の複合酸化物が確認されるにいたつた。金属 Ca 処理試料で複合酸化物中 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の存在が認められたのは、溶解時に使用したアルミナるつぼが金属 Ca によつて溶食されて Al が混入し、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を生成するにいたつた結果と考えられる。一方真空溶解試料 No 2 においては、角状の介在物が多く認められ主として Cr と Al からなる複合酸化物であることが判明した。

つぎに 30 mm 角インゴットの縦軸に対して縦方向と横方向の両方から熱間加工試験片を切り出して熱間衝撃圧縮試験を行なつたが、その採取方向による平均変形抵抗および割れ発生傾向に著しい相違が認められなかつた。Fig. 13 はインゴットの縦軸に対して縦方向から採取した試験片の熱間衝撃圧縮試験の結果である。変形抵抗値は試験温度の上昇とともに低下する傾向がみられるが、大気溶解試料 No 1、真空溶解 C 脱酸試料 No 3、

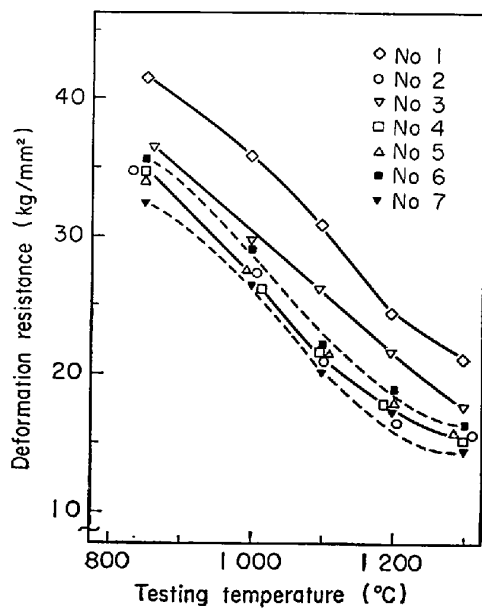


Fig. 13. Relation between deformation resistance and testing temperature for Fe-30%Cr alloys and Fe-(27~30)%Cr alloys containing 1%Mo.

ついて真空溶解試料 No 2 または真空溶解 Ca 処理試料 No 4 と No 5 の順に低い値を示した。この場合試料 No 2 の酸素値は 300ppm であつたのに反し、試料 No 4 および No 5 の酸素値はいずれも 20~30 ppm と一桁低い値であつたにもかかわらず変形抵抗値に差は認められなかつた。この事実はこれらの試料の (C+N) 量は 0.008~0.015% と比較的低位同レベルにあつたためと考えられ、変形抵抗には C と N が大きく影響し、O によつてはほとんど変化しないという 3.1.1 の結果ともよく符合する。また割れ指数については、(C+N) 量の比較的多い試料 No 1 や No 3 は試験温度 1100°C 以上で高めの値 3~4 を示し割れも発生しやすく、これに反し試料 No 2, No 4 および No 5 では割れ指数は 2 程度であり、変形抵抗値の低いことと合わせ考えると熱間加工性は比較的良好といえよう。Mo を 1% 含有した試料 No 6 および No 7 については、Mo の添加で変形抵抗値のレベルは若干高めになるが、割れの発生はほとんど認められなかつた。

Fig. 14 および Fig. 15 は 950°C で 1 hr 加熱後水中に焼入れた Fe-30%Cr 合金薄板試料の 20°, -72°, -120° および -196°C における下部降伏応力、引張強さおよび伸びの変化をそれぞれ示したものである。なお試験に供した試料の結晶粒径は 49~57 μ の範囲に

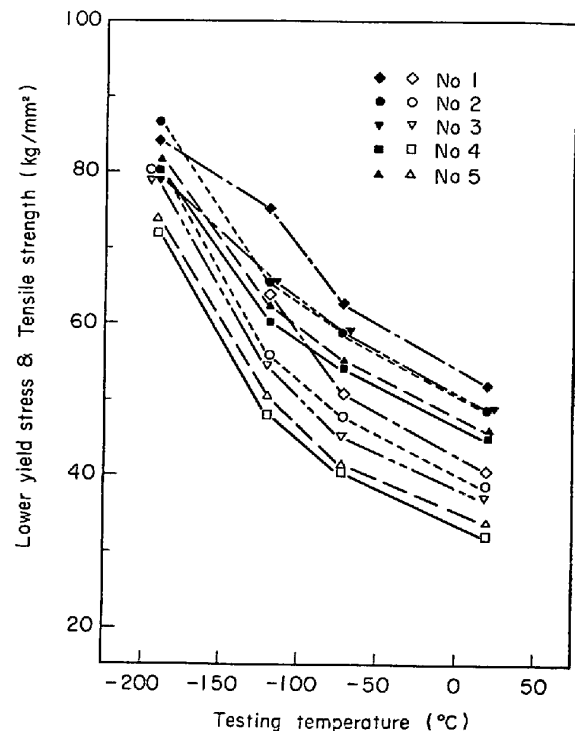


Fig. 14. Tensile strength and lower yield stress vs. testing temperature for Fe-30%Cr alloys.

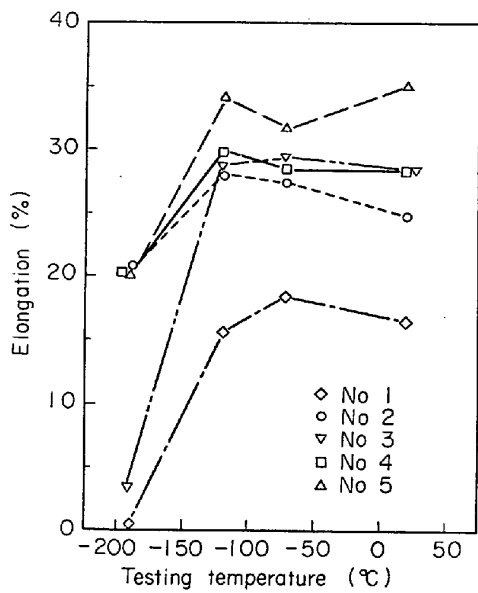
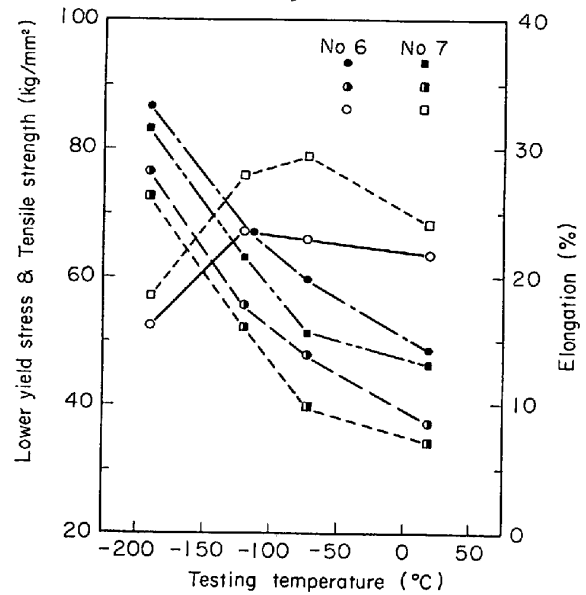


Fig. 15. Elongation vs. testing temperature for Fe-30%Cr alloys.

あり、マイクロビッカース硬度 Hv は 200~228 の値が得られた。本実験に用いた試料の下部降伏応力は 30 から 80 kg/mm<sup>2</sup> に、また引張強さは 45 から 85 kg/mm<sup>2</sup> に試験温度の低下にともない増加する傾向を示し、20°~-120°C の範囲において大気溶解試料 No 1, 真空溶解試料 No 2, 真空溶解 C 脱酸試料 No 3, 真空溶解 Ca 処理試料 No 4 および No 5 の順に強度レベルは低くなっている。他方、伸びは 20°~-120°C の範囲において強度とは逆に試料 No 1, No 2, No 3, No 4 および No 5 の順に延性を増し 16~35% の範囲に存在した。また -196°C においては (C+N) 量の高い No 1 および No 3 試料の伸びは 3% 以下に低下したが、他の 3 種試料はいずれも 20% 前後の値でなお延性を有していた。

Fig. 16 は Mo を 1% 含んだ真空溶解 Ca 処理試料 No 6 と No 7 の場合である。Mo を含まぬ Fe-30%Cr 合金の場合に比較して 20°~-196°C において下部降伏応力ならびに引張強さは多少高めの変化を示し、それだけ伸びの方も 30% 以下に若干の劣化が認められた。しかし -196°C においてはなお 16~18% の伸びを示し、見かけ上は延性を有していた。引張試験による加工硬化曲線より  $\sigma = Ke^n$  で定義される加工硬化係数を求めてみたところ、20°C において試料 No 2 と No 6 は 0.21, 試料 No 1, No 3 および No 7 は 0.23, 試料 No 4 および No 5 は 0.24 の値が得られた。

Photo. 7 は -120°C または -196°C で引張破断した破面の走査電顕写真を示したものである。-120°C における破面を比較すると、大気溶解試料 No 1 は延性と脆性破面の混在した様相を呈し、dimple 内には非金属



Solid symbol : Tensile strength  
Semi-solid symbol : Lower yield stress  
Open symbol : Elongation

Fig. 16. Tensile strength, lower yield stress and elongation vs. testing temperature for Fe-(27~30)%Cr alloys containing 1%Mo.

介在物が多数みられ群落状に存在する箇所も観察された。他の試料はいずれも典型的な dimple pattern で延性破面を呈しており、比較的 O の高い試料 No 2 の場合 dimple 内にクロム酸化物と推定される非金属介在物が存在し、介在物自体は破壊せずに介在物と基地鉄との界面で剝離が起こっている。概して介在物の存在する dimple は介在物の大きさに応じて大きく成長しており数  $\mu$  程度の細かな dimple と混在している。

O の低い C 脱酸試料 No 3 の場合は細かな dimple と炭化物から発生したと思われる比較的大きな dimple とが混在している。これに対して Ca 処理試料 No 4 と No 5 の場合は脱酸が効果的なためと考えられるが、大きい非金属介在物はほとんどみられず dimple pattern も細かく一様である。一方 -196°C における破面は、伸びに関係なくいずれの試料も脆性破面を呈しており、代表例として示した Photo. 7 f のごとく劈開面上に river pattern が観察された。このように -196°C の引張試験の結果はすべて劈開破壊による脆性破面を呈していたにもかかわらず、No 2, No 4, No 5, No 6 および No 7 の試料については 16~20% の伸びが観測されたのであるが、この点を確かめる意味でこれら試料につき歪速度を  $1.1 \times 10^{-3}$  から  $1.1 \times 10^{-2} \text{ sec}^{-1}$  まで変化して再検討してみた。しかしながら歪速度が大きいと概して伸びは減少する傾向にはあるが、いずれの場合も 15% 以上の伸びを示して大きい変化は認められなかつた。したがってこの

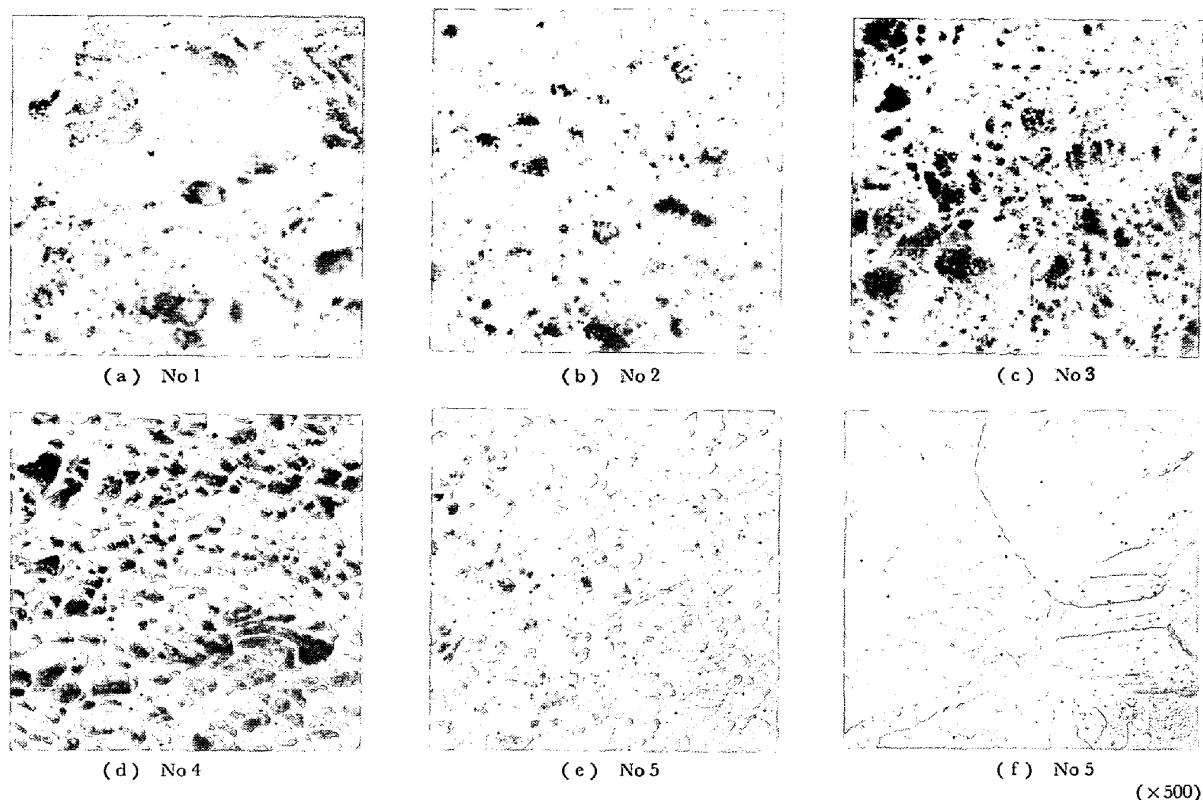


Photo. 7. Scanning electron micrographs in normal rupture region of specimens (a) No 1~(e) No 5 tensile tested at  $-120^{\circ}\text{C}$  and specimen (f) No 5 tensile tested at  $-196^{\circ}\text{C}$ .

ような低温での伸びはおそらく双晶変形によるためではないかと考えられるがさらに詳細な検討が必要である。

つぎに本実験のごとき真空溶解後 Ca を添加する併用プロセスで作成した Fe-30%Cr 合金試料 No 4 および No 5 などは、室温以下の引張試験においてかなり延性のあることが認められた。この原因としてはまず Ca 処理により O が低下したために非金属介在物が低減し、かつ細かな球状であつたこと、走査型電顕による引張破面の観察結果でも明らかのように、細かく一様な dimple pattern を示していたことなどから延性の改善されたことが推察される。真空溶解のみで作成した試料 No 2 では延性領域において dimple pattern を示したにもかかわらず酸化物介在物が比較的多く存在したために dimple の大きさも不均一であり、延性も劣っていた。一般に介在物が存在すると応力集中などにより空隙の発生が容易となり、かつ亀裂の発生を容易にして延性を劣化させることが考えられる。とくに引張応力に対して方向性のある A 系介在物とか密着性の少ない角状の介在物などが存在する場合は、球状で細かく分散している場合に比較して歪集中が大となり、小さい塑性変形で割れを生じ、この割れが起点となつて最終破断の進行を促進し延性の低下をもたらすことにならう<sup>25)</sup>。

さらに金属 Ca 処理した試料 No 4 と Ca 合金処理した試料 No 5 の延性に注目してみた場合、ともに O は 20~30ppm の同一レベルであり、かつ介在物の質、量、形状、分散はほぼ同様であつたにもかかわらず後者の方が延性は高めにあらわれている。また加工硬化係数も 0.24 と等しいことから延性の差は非金属介在物以外に起因していることが考えられる。本実験に使用した Mn, Si, Al を含む Ca 複合金と金属 Ca 単味による脱酸添加剤の相違が界面活性な元素である Ca の作用効果に差をもたらしたためか、あるいはそれに起因する粒界の強度などに差をもたらしたことが原因のように考察される。

#### 4. 結 言

Fe-30%Cr 合金の熱間加工性に及ぼす溶製法の影響、また真空溶解試料において不純物元素としての C, N, O, S 含有量ならびに脱酸元素としての Mn, Si, Al 含有量の影響を調査した。さらに真空溶解と Ca 添加の併用プロセスにより溶製した Fe-30%Cr 合金系の機械的性質を検討した。

(1)  $850^{\circ}\sim 1300^{\circ}\text{C}$  での変形抵抗は概して試験温度の上昇とともに低下する傾向を示したが、大気溶解試

料, 真空溶解試料, 帯精製試料の順にそのレベルは低くなり, 大気溶解試料では1000°C以上で割れの発生がみられ, これらは不純物元素に依存していることが明らかとなった。

(2) 侵入型溶質原子であるCならびにNの増加にともない850°と1000°Cにおける変形抵抗は著しく増加する傾向を示した。1200°C以上の高温では変形抵抗の上昇率は小さいが, Cが0.017%以上になると粒界割れが発生しやすくなる。またNの割れ発生に対する影響は少ない。

(3) O<0.2%, S<0.1%, Mn<2%, SiおよびAl<0.5%では一定の試験温度で変形抵抗値はほとんど変化しないが, 群落状に存在するアルミナやクロム酸化物または粒界に偏析している硫化物に起因する割れ発生が認められた。

(4) 真空溶解後金属CaあるいはCa合金処理したFe-30%Cr合金試料ではOをはじめC, NおよびSなどの不純物元素は減少する傾向を示し, このため850°~1300°Cにおける変形抵抗値は35~15 kg/mm<sup>2</sup>と比較的低い値が得られた。とくにOは20~30ppmに低減し残存する球状の酸化物介在物は主としてCaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系の組成であることが確認された。伸びは室温以下-120°Cの範囲で28~35%の値を示し, 破断面は一様に細かなdimple patternを呈した。またMoを1%添加した試料でも不純物元素の低減を計れば熱間加工性や機械的性質を劣化することはないと考えられる。

終わりに熱間加工試験に際し, 有益な御助言をいただいた東北大学金属材料研究所, 田中英八郎教授に厚く御礼申し上げます。また一部試料の溶製に御協力下さった東北特殊鋼株式会社松本二郎専務をはじめ研究室の各位に深く感謝する。

本研究費の一部は昭和46年度文部省科学研究費補助金の援助によつて行なわれたものであることを附記し, 感謝の意を表する。

#### 文 献

- 1) 下平: 鉄と鋼, 55(1969), p. 604
- 2) M. SZCZEPÄNSKI: The Brittleness of steel, (1963), p. 248 [John Wiley & Sons Inc.]
- 3) V. N. KRIBOK: Trans. ASM, 23(1935), p. 1
- 4) 塚本, 矢ヶ崎: 鉄と鋼, 47(1961), p. 542
- 5) M. J. HOCHMANN: C. R. Acad. Sci., 226 (1948), p. 2150
- 6) W. O. BINDER and H. R. SPENDELOW Jr: Trans. ASM, 43(1951), p. 759
- 7) H. KATO and E. T. HAYES: Ductile chromium, (1957), p. 305 [ASM, Metals Park, Ohio]
- 8) 西原, 中野, 金田, 新野: 鉄と鋼, 48(1962), p. 635
- 9) 鈴木, 金田, 木下, 新野: 鉄と鋼, 50(1964), p. 719
- 10) H. SPITZER: Stahl u. Eisen, 92(1972), p. 994
- 11) T. H. HARRINGTON and R. B. PALMER: Electric Furnace Proceedings, 28(1970), p. 34
- 12) 音谷, 形浦, 森村: 鉄と鋼, 57(1971), p. 74
- 13) H. J. HENNING and F. W. BOULGER: J. of Metals, 15(1963), p. 361
- 14) 池島: 日本金属学会誌, 17(1953), p. A-25
- 15) E. HOUDREMONT: Handbuch der Sonderstahlkunde, (1956), p. 616 [Springer-Verlag]
- 16) A. JOSEFSSON, J. KOENEMAN, and G. LAGERBERG: JISI, 191(1959), p. 240
- 17) S. Y. OGAWA, T. B. KING, and N. J. GRANT: Trans. AIME, 224(1962), p. 12
- 18) 塚本, 鈴木: 日本金属学会誌, 25(1961), p. 811
- 19) 今井, 増本, 前田: 日本金属学会誌, 29(1965), p. 860, 866
- 20) D. J. MAYKUTH, W. D. KLOPP, and H. B. GOODWIN: J. Electrochem. Soc., 102(1955), p. 316
- 21) D. CAPLAN, M. J. FRASER and A. A. BURR: Ductile Chromium, (1957), p. 196 [ASM, Metals Park, Ohio]
- 22) R. P. ELLIOTT: Constitution of binary alloys, First supplement (1965), p. 354 [McGraw-Hill, Inc.]
- 23) F. A. SHUNK: Constitution of binary alloys, second supplement (1969), p. 275 [McGraw-Hill, Inc.]
- 24) 金子, 西沢, 玉置: 日本金属学会誌, 27(1963), p. 305, 312
- 25) 小指, 清水, 久保田: 鉄と鋼, 57(1971), p. 2029