

## 論 文

UDC 669.15'26'71-194.57 : 621.431.73.06 : 620.193.53 : 621.791.011 :  
621.983.3.011 : 539.52  
669.14.018.44自動車排気ガス浄化装置用 Cr-Al 鋼の耐異常酸化性, 加工性  
および溶接性におよぼす Cr, Al および Ti 量の影響\*門 智\*\*・山崎 桓友\*\*\*・山中 幹雄\*\*\*  
吉田耕太郎\*\*\*\*・矢部 克彦\*\*\*\*・坂本 徹\*\*\*\*  
中川 恭弘\*\*\*\*・中村 治方\*\*\*・小川 忠雄\*\*\*\*Effects of Cr, Al and Ti Contents on Resistance to Abnormal Oxidation  
Formability and Weldability of Cr-Al Steels for Automobile Emission,  
Control Devices*Satoshi KADO, Taketomo YAMAZAKI, Mikio YAMANAKA,  
Kotaro YOSHIDA, Katsuhiko YABE, Tetsu SAKAMOTO,  
Yasuhiro NAKAGAWA, Harumasa NAKAMURA, and Tadao OGAWA*

## Synopsis:

The development of Cr-Al steels for automobile emission control devices has been really desired from both the standpoint of low cost and economy of nickel resource. Cr-Al steels, however, are poor in formability and weldability, and moreover they sometimes suffer from such abnormal oxidation that oxidation proceeds locally in oxidizing atmospheres. Especially, the abnormal oxidation proceeds in a more accelerated from in exhaust gas than in air.

In this study, the effects of alloying elements, Cr, Al and Ti, on the resistance to abnormal oxidation, formability and also weldability of Cr-Al steels were investigated.

Consequently the addition of 0.3% titanium to Fe-22%Cr-2.4%Al-base alloy containing low C and low N was found to improve the resistance to abnormal oxidation in exhaust gas, formability and weldability.

## 1. 緒 言

自動車排気ガス浄化装置用材料として現在候補にあげられている鋼種は主としてオーステナイト系耐熱鋼または超合金である<sup>1)</sup>。しかしながら、近年国際的に高まりつつある環境保全、省エネルギー、あるいは省資源などの国家的要請に積極的にこたえるためには、新たな技術および装置の開発が必要である。そして、これらの装置の多くのものにステンレス鋼が使われることを想定すると、Ni 資源および製造エネルギーの節約ならびにコストの低減などの見地からフェライト系材料の開発が望ましい。また、その積極的利用が要請にこたえるゆえんと考えられる。

本研究は以上の見地から排気ガス浄化装置とりわけサ

ーマルリアクター (thermal reactor) などの高温部材に使用できるフェライト系材料の開発を目的として行なったものである。

## 2. 供 試 材

Cr-Al 系耐熱鋼は耐熱材料のうちもつとも耐酸化性にすぐれており、高温酸化についてはもちろん、熱間加工性、機械的性質、ならびに冷間加工性に関する研究報告は数多く見られる<sup>2)</sup>。

本研究において志向する材料特性は、JIS-SUS 430の冷延鋼板と同等の加工性 (深絞り性) および溶接性を有し、しかも腐食性物質を多く含む自動車排気ガス<sup>3)</sup> 中において 1200°C のような高温で繰り返し断続加熱をしてもすぐれた耐酸化性 (主として異常酸化に耐えること)

\* 昭和 48 年 10 月本会講演大会にて発表 昭和 51 年 9 月 7 日受付 (Received Sep. 7, 1976)

\*\* 新日本製鉄(株)製品技術研究所 理博 (Products R & D Laboratories, Nippon Steel Corp.)

\*\*\* 新日本製鉄(株)製品技術研究所 工博 (Products R & D Laboratories, Nippon Steel Corp.)

\*\*\*\* 新日本製鉄(株)製品技術研究所 (Products R & D Laboratories, Nippon Steel Corp., 5-10-1 Fuchinobe Sagamihara 229)

Table 1. Chemical composition ranges of specimens, series A. (%)

C	0.002~0.071
Si	0.03 ~0.87
Mn	0.001~0.86
P	0.001~0.019
S	0.003~0.017
Cr	13.3 ~22.9
Al	0.23 ~5.17
Ti	0 ~0.61
N	0.0083~0.0780

を有するものである。しかしながら、既存鋼種には該当するものが見あらず、特に排気ガス中においてすぐれた耐酸化性を示す成分およびその成分を有する材料の特性についてはいまだ知られていない。

そこで、排気ガス中において前記の耐酸化性を満足し、しかも加工性、溶接性にすぐれた成分を見出すため Cr 15~25%, Al 1~5% ならびに Ti 0~0.5% を有する供試材を溶製し、(1)耐酸化性、(2)機械的性質、加工性および、(3)溶接性におよぼす各合金元素の影響を明らかにし、適性成分を決定することにした。

Table 1 に供試材の化学組成範囲を示した\*。試料は大気溶解 (10 kg 高周波溶解炉) および真空溶解 (10 および 50 kg 高周波溶解炉) によつて溶製し、熱間鍛造により 20×150×400 mm または 15×150×400 mm の鋼片を作製した。鋼片は表面傷を除去するため研削し、熱間圧延 (1100°C) で 3.2 mm の熱延板にしたのち、冷間圧延を行ない、1.0 mm の冷延板に仕上げた。冷延、焼鈍条件はそのつど表示した。

なお、試験装置や試験方法については後の各章で、その都度記述する。

### 3. 排気ガス中の耐異常酸化性

Cr-Al 系耐熱鋼は高温にさらされると、Cr および Al の含有量によつて酸化皮膜の組織構造が異なる<sup>4)</sup>。α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> からなる酸化皮膜が生成される成分の合金がもつとも耐酸化性にすぐれており、α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 皮膜が生じない成分においては、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> または (Fe, Cr)<sub>2</sub>O<sub>3</sub> が生成され、成分によつてはそれぞれが共存する。α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> と (Fe, Cr)<sub>2</sub>O<sub>3</sub> が共存する場合には、(Fe, Cr)<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の部分のみ酸化が進行し、いわゆる異常酸化が発生する<sup>5)</sup>。異常酸化は排気ガス中においては、よりいつそう促進<sup>6)</sup> され、大気中では異常酸化が発生しない成分でも排気ガス中では発生することがある。

この異常酸化は排気ガス中においては極めて短時間で

Table 2. Exhaust gas analyses before and after burning.

	Before burning without air	After burning with air
NO <sub>x</sub> (ppm)	49	34
HC (ppm)	7 139	0
CO (%)	10.0	0
CO <sub>2</sub> (%)	7.4	12.5
O <sub>2</sub> (%)	0.37	3.21
H <sub>2</sub> O (%)	18.8	13.7
N <sub>2</sub> & others (%)	62.8	70.6

発生し、いつたん発生すると進行速度は早く、たちまち板厚を貫通するにいたる。

それゆえ、Cr-Al 系耐熱鋼の耐酸化性を向上させるには、この異常酸化の発生を防止する必要がある、異常酸化の発生しない材料の酸化損失は非常に小さい。

#### 3.1 試験装置および試験方法

1973 年型ニッサン 4 気筒 (1400cc, 85HP), 単一ディストリビューター, 単一キャブレターのエンジンを用い、空燃比を 9 にして、水動力計で外部負荷を加えながら、1500回転 (rpm), 7.5HP で運転した。この状態でエンジンから排出する排気ガスの一部を加熱炉に導きそれに空気を加えて (排気ガス/空気=2.0), 反応管 (内径 60φ mm×長さ 600 mm) 内で再燃焼させ、この中に試料を挿入して耐酸化性試験を行なつた。排気ガス量、空気量はそれぞれ 0.30 l/s, 0.15 l/s である。排気ガスおよび再燃焼雰囲気 (反応管内の雰囲気) のガス組成は Table 2 に示すとおりである。

耐酸化性試験の加熱、冷却条件は 1200°C×30 min-室温×30 min を 1 サイクルとし、50 サイクルまで行ない、その間の試料表面の酸化状態および異常酸化発生の有無を観察し、それと同時に酸化による重量変化を測定して耐酸化性を評価した。

#### 3.2 試験結果

Cr-Al 系耐熱鋼の排気ガス中における異常酸化発生におよぼす成分元素 (Cr, Al, Ti) の影響に関して得られた結果は次のとおりである。

(1) 異常酸化発生におよぼす Cr および Al の影響  
 自動車排気ガス中における本合金系の異常酸化発生と Cr および Al 含有量の相関をもとめると Fig. 1 のようである。横軸は Cr 量、縦軸は Al 量である。黒丸印の成分は異常酸化を発生したことを表わし、白丸印は異常酸化はおこらず、耐酸化性にすぐれていることを表わしている。すなわち、Cr-Al 系耐熱鋼は 1200°C の排気ガス再燃焼雰囲気中において異常酸化の発生しない領域を図示すると曲線 A B C より上の成分であることがわかる。

\* 試料数が極めて多いので、化学組成の記述を必要とするもの (例えば Table. 3) 以外は簡略で示した。

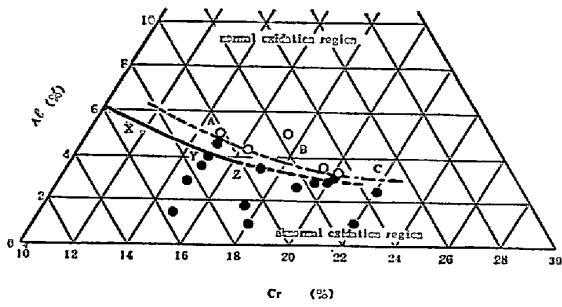


Fig. 1. The occurrence region of abnormal oxidation in Cr-Al steels heated in exhaust gas at 1200°C.

SCHULZ, et al.<sup>4)</sup>は大気中連続加熱で異常酸化の発生領域をもとめているが、その結果ならびに排気ガス中でおこなった著者らの結果を図に示して比較すると、それぞ

れ曲線 XYZ, ABC のようになる。曲線の実線部が SCHULZ, et al. の結果で、一点鎖線が著者らの結果である。

Cr-Al 系耐熱鋼の異常酸化は Cr, Al の含有量に依存し、Cr 量が少ないときには Al 量を多く必要とするが、Cr 量の多いときは Al 量は少なくてよい。しかし、Cr 量が 21% をこえると、それ以上 Cr 量を添加しても Al 量を減らすことはできず、排気ガス中の異常酸化を阻止するために必要な Al 量は最低 3.3% であることが知られる。大気中の連続加熱では 2.8% である。

(2) Cr-Al 系耐熱鋼の異常酸化発生におよぼす Ti 添加の影響

本合金系の耐酸化性におよぼす第三元素の影響に関しては、H. A. SALLER, et al.<sup>7)</sup>の研究があるが、15%Cr-

	heating cycle (1200 °C × 30 min - r.t. × 30 min in exhaust gas)	
	15 ~	50 ~
0Ti		
0.1Ti		
0.3Ti		
0.5Ti		

← 20 mm →

Photo. 1. Outward appearance of abnormal oxide scale occurred on 20%Cr-3% Al base alloys of different composition of titanium.

3.5%Al および 20%Cr-3%Al 鋼に各種合金元素 (Si, Ti, Zr-Ⅳ属, V, Nb-Ⅴ属, Mo, W-Ⅵ属, Mn-Ⅶ属, Co, Ni-Ⅷ属) を添加し, 排気ガス中で異常酸化発生におよぼす影響を検討した結果<sup>8)</sup>, 第Ⅳ属とりわけ Ti の添加がもつとも効果のあることが知られた. Ti は Cr-Al 系耐熱鋼の表面に  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 皮膜が形成されるとき, 皮膜中に介在し皮膜の密着性すなわち酸化に対する保護性を著しく向上させる. 20%Cr-3%Al 耐熱鋼では 15 サイクル (排気ガス中 1 200°C × 30 min-室温 × 30 min, 断続加熱) で異常酸化の核が発生し, 50 サイクルではそれが成長して試料端部が欠損するまでになるが, Ti を 0.1% 添加したものは Photo. 1 に示すように, 50 サイクルでも異常酸化はほとんど発生せず, 0.3%Ti では全く発生しないことがわかった.

周知のように, Ti は鋼中で C, N と結合し炭化物, 窒化物を生成する. それゆえ, 異常酸化抑制に有効な Ti 量を考える場合は, C, N に拘束されない遊離 Ti ([Ti] と表示) をもとめて, [Ti] 量で整理できる. Ti と C および N との化合物をそれぞれ TiC, TiN とすれば, [Ti] は Ti 含有量から C, N と結合した Ti 量をひいた残りの量であるから, それは次式で表わされる.

$$[Ti] = Ti - (4C + 24/7 \cdot N) \dots\dots\dots (1)$$

いま 20Cr-3Al 耐熱鋼についてみると, 排気ガス中 1 200°C で 50 サイクルまでに異常酸化が発生していなければ, この材料は排気ガス中の耐酸化性にすぐれていると考えられるので, 前述の結果から異常酸化を抑制するのに必要な Ti 量は 0.1% である. それゆえ, (1) 式から 20Cr-3Al-0.1Ti 耐熱鋼 (C: 0.018%, N: 0.0086%, Ti: 0.10%, Cr: 20.0%, Al: 3.02%) の [Ti] をもとめると, -0.001% となる. すなわち, 20%Cr のベースでは, Al が 3% ならば, [Ti] は -0.001% であつても異常酸化は発生しないことが知られる. そこで, 同じ 20%Cr ベースの材料で, 異常酸化の発生を抑制できる Al 量を Ti の添加によつてどの程度まで低減できるかを知るために, Al-[Ti] 量の相関をもとめた. この結果を Fig. 2 に示した. 図の横軸は [Ti] 量, 縦軸は Al 量を表わす. (-) 側は C, N に対して Ti 量が少なく, 添加した Ti がすべて TiC, TiN となり, なお C, N が余剰にあることを意味している. このような場合には, 異常酸化を抑制するのに多くの Al 量を必要とする. これに対し, (+) 側は [Ti] が余剰にあることを意味し, [Ti] 量が増えるにつれて Al 量は少なくてよいことを表わしている. しかし, [Ti] 量は 0.2% を越えて増やしても Al 量は 2.4% 以下に低めることができず, この値で飽和する傾向になつている. すなわち

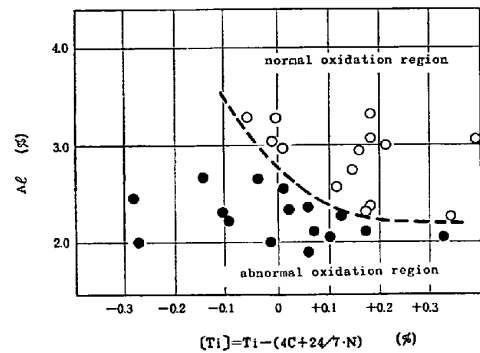


Fig. 2. Effect of [Ti] contents on the critical aluminum contents to suppress abnormal oxidation occurrence for Fe-20%Cr<sub>2</sub> base alloys.

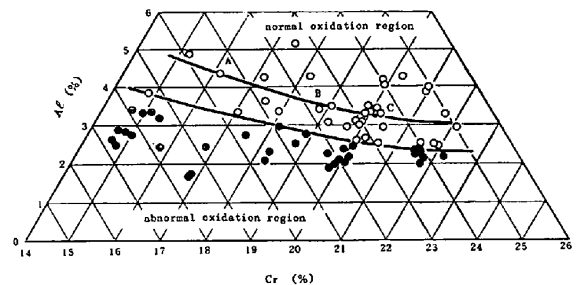


Fig. 3. Effect of Ti addition on the occurrence region of abnormal oxidation in Cr-Al steels heated in exhaust gas at 1 200°C.

20%Cr ベースにおいては Ti を添加しても Al 量は最低 2.4% を必要とし, この場合の Ti 添加量は [Ti] で 0.2% であることがわかる. 15% Cr ベースについてもほぼ同様の結果が得られた. すなわち最低 Al 量は 4.0% で [Ti] 量は 0.2% であつた.

以上のことから, Ti を [Ti] 量で 0.2% となるように添加すれば, 15~20% の Cr ベースにおいて各 Cr 量対応した Al 量が異常酸化を抑制する上に必要であることが推測される. これを確認するため, 14~23%Cr の範囲にわたつてと同じ実験を行ない異常酸化を抑制する上に必要な Al 量をもとめた. その結果は Fig. 3 に示すとおりである. 図に Ti を添加しない Cr-Al 系耐熱鋼の結果を Fig. 1 より転記 (図中曲線 ABC) したが, Ti 添加により Al 量は約 0.75% 低減することができ, その場合の Ti 量は [Ti] で 0.2% であることが明らかとなつた.

#### 4. 機械的性質および加工性

##### 4.1 加工性支配因子

フェライト系材料は, 一般にオーステナイト系材料に比して伸びが小さいので, プレス成形性を向上させるためには, 特にランクフォード値 (r 値) を大にすることが

必要であり、この点に留意して試作材の加工性支配因子に対する元素の影響を調べた。

#### 4-1-1 供試材および試験条件

供試材としては Cr 14.7~21.6%, Al 1.7~4.3%, Si 0.37~2.43%, Ti 0~0.49% の間の成分を有する46鋼種の材料を用いた。供試材のその他の元素の成分範囲は Table 1 に示すものに等しい。

以上の成分を有する 5.5 kg のインゴットを大気溶解により溶製し、鍛造により、10 mm 厚にし、熱延により板厚 4 mm にした。熱延前の加熱温度は 1100°C である。冷延により 62.5% の圧下を加え、板厚 1.5 mm の冷延板を得た。焼鈍は 2 種類の条件で行ない、条件 A は 750°C × 1 h, 条件 B は 850°C × 1 h の保持時間とした。昇温は 750°C まで 10 min, 850°C まで 12 min をかけ焼鈍後の冷却はいずれの場合も 500°C まで炉冷した後室温まで空冷で行なった。

試験は JIS 13-B 号類似小型試験片による圧延方向の引張試験と、短冊形試験片による  $\bar{r}$  値 (12% 伸び) の測定を行なった。また加工硬化係数 ( $n$  値) も、6% と 12% との伸びについて荷重を測定してもとめた。

#### 4-1-2 強度延性バランスについて

Fig. 4 に全鋼種についての引張強さと全伸びの関係を示した。引張強さは 52~74 kg/mm<sup>2</sup>, 全伸びは 19~31% にわたって分布し、ほぼ直線的な関係が見られる。これは高強度薄鋼板に見られる関係と同様であつて (高強度薄鋼板の例を図に × 印で示した), 伸びを大きくしようとするれば、引張強さを小さくしなければならない。フェライト系の材料では添加元素の種類に関係せず、ほぼ同じ線上に乗ると考えられる。また焼鈍温度による差が認められ、850°C 焼鈍のほうが同強度では延性が優れて

いる。

#### 4-1-3 Cr, Al, Si 含有量の影響

他の成分がほぼ等しい場合、Cr 量の増加により引張強さは増加し、伸びは減少するが、引張強さの増加の程度は Cr 1% の増量について 0.8~2 kg/mm<sup>2</sup> 程度である。

Al 増量も引張強さを増加し、その程度は Cr よりも大きい。Al 1% の増量について 4~5 kg/mm<sup>2</sup> 程度である。

Si はさらに引張強さの増加に効果的で、1% の増加でおよそ 10 kg/mm<sup>2</sup> の引張強さの増加をまねくが、それだけ伸びの低下も著しく、Cr では 1% の増量に対して伸びの減少量が約 0.6%, Al の場合 1.0% であるのに比べて、Si では 4~5% もの減少を示す。したがって、この 3 種類の元素は延性の立場からみれば少ないほど有利であるといえる。

なお、上記の三元素は  $\bar{r}$  値に対しては大きな影響は及ぼしていない。

#### 4-1-4 Ti 含有量の影響

Ti は添加量が 0.4% 程度であれば引張強さ、伸びにはほとんど影響を及ぼさない。

Ti 添加は  $\bar{r}$  値の向上に有効である。Ti 量と  $\bar{r}$  値との関係を、焼鈍条件 B の全試料について図示したものが Fig. 5 である。図から明らかなように Ti 量が 0.2% をこえると  $\bar{r}$  値は増加する傾向にあるが試料間のバラツキが大きい。

Ti は耐酸化性の章においても述べたように、C および N と結合して TiC および TiN となるので、Ti と C, N との関係によって、 $\bar{r}$  値も影響を受けるであろうと考

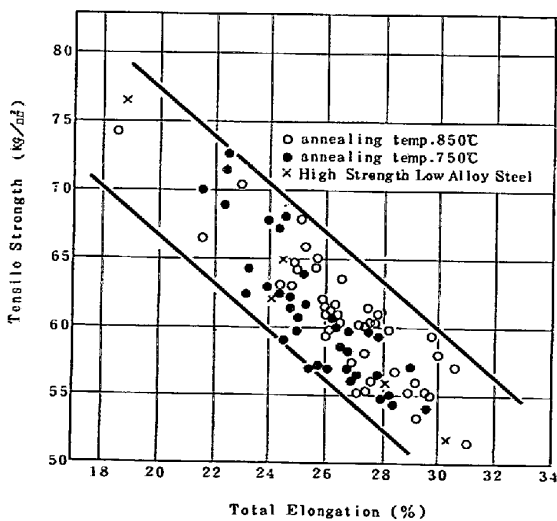


Fig. 4. Strength-elongation relation.

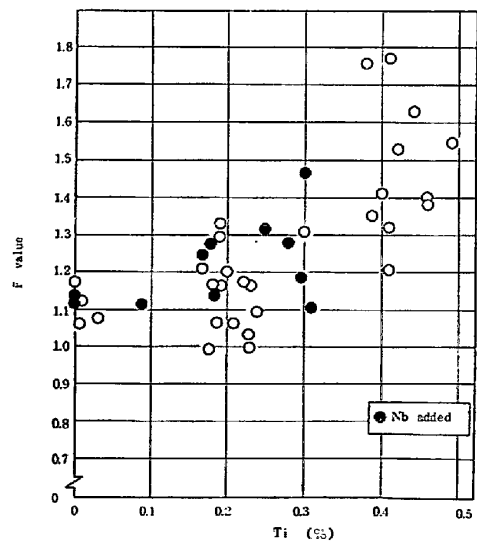


Fig. 5. Relation between  $\bar{r}$  values and Ti contents.

Table 3. Chemical composition and mechanical properties of specimens, series B.  
 (50 kg vacuum melted)

No.	Cr (%)	Al (%)	Ti (%)	C (%)	N (%)	[Ti] (%)	Zr (%)	L.Y.P. (kg/mm <sup>2</sup> )	T.S. (kg/mm <sup>2</sup> )	U-El (%)	T-El (%)	$\bar{r}$	$\bar{n}$
1	21.7	2.40	0.23	0.0073	0.0063	+0.18	—	37.7	50.8	17.3	32.1	1.40	0.179
2	21.9	2.43	0.22	0.0232	0.0460	-0.03	—	39.4	53.4	16.6	26.6	0.87	0.192
3	22.0	2.39	0.26	0.0437	0.0062	+0.06	—	38.9	53.0	16.6	30.0	1.00	0.193
4	22.1	2.58	0.25	0.0417	0.0214	+0.01	—	39.9	53.9	16.5	28.3	1.03	0.194
5	24.4	2.68	0.19	0.0450	0.0464	-0.15	—	41.6	55.6	15.8	27.6	0.99	0.185
6	22.5	2.24	—	0.0471	0.0252	-0.27	—	51.5	65.4	12.8	21.7	0.78	0.154
7	22.0	2.14	0.30	0.0172	0.0204	+0.16	—	41.0	55.3	15.7	26.6	0.96	0.192
8	21.7	2.15	—	0.0417	0.0208	-0.31	0.33	37.6	53.2	16.8	28.8	1.04	0.184
9	21.3	2.13	0.29	0.0400	0.0206	+0.06	0.34	39.3	54.1	16.3	28.8	1.11	0.194
10	22.3	2.60	0.31	0.0157	0.0415	+0.06	—	38.0	52.0	17.7	31.1	1.01	0.199
11	22.5	2.18	0.28	0.0163	0.0370	+0.01	0.31	39.6	53.0	17.7	31.7	1.21	0.190
12	22.2	2.18	0.19	0.0212	0.0435	-0.04	—	44.1	57.7	16.0	27.2	1.13	0.188
13	20.4	2.96	0.50	0.0182	0.0232	+0.35	—	42.6	55.9	15.9	30.1	1.67	0.174

Si.....0.06~0.20% Mn.....0.10~0.20%

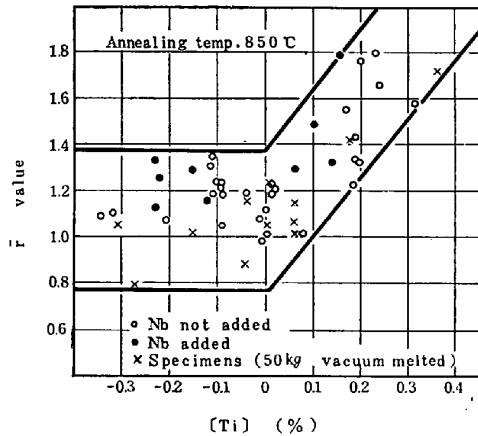


Fig. 6. Relation between  $\bar{r}$  values and [Ti] contents.

え、総 Ti 量から C, N と結合する当量 Ti を引いた値すなわち(1)式の [Ti] で整理し、Ti を含む試料の  $\bar{r}$  値と [Ti] の関係を Fig. 6 に示した。図から明らかなように、 $\bar{r}$  値は [Ti] が (+) であると [Ti] 量とともに増加し、(-) であるとあまり変化しない。なお Nb を複合添加した材料のデータを図中に黒丸で記してあるが、Nb 添加の影響はあまり見られない。

#### 4.1.5 Ti 添加と集合組織

上述のように Ti 量と C, N 量との関係によつて  $\bar{r}$  値が大きく変化することが明らかになった。そこで、耐酸化性および後述する溶接性の見地から、Cr, Al を最適な成分である Cr~22%, Al~2.5% に固定し、C, N および Ti 量を変化させた 13 鋼種の試作材 (50 kg インゴット) をあらためて真空溶解により作り、機械的性質のほか、X線による主要方位の極密度、集合組織なども測定した。新試作材の化学成分と [Ti] の値ならびに機械的性質を Table 3 に示した。試作材は実際の製

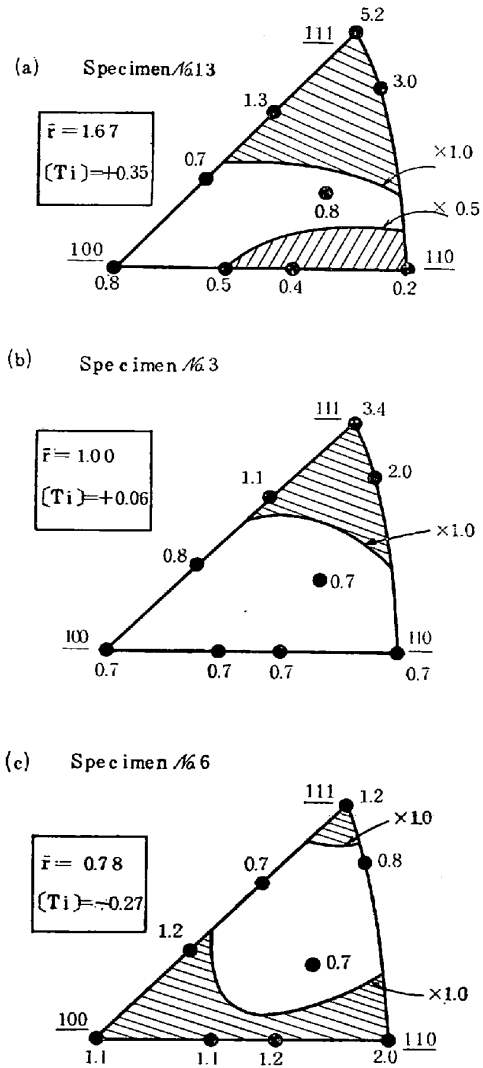


Fig. 7. ND inverse pole figures.

造工程を考慮して、熱延で板厚 4 mm にしたのち、4 mm→3 mm, 3 mm→1.5 mm への 2 回冷延を行なつ

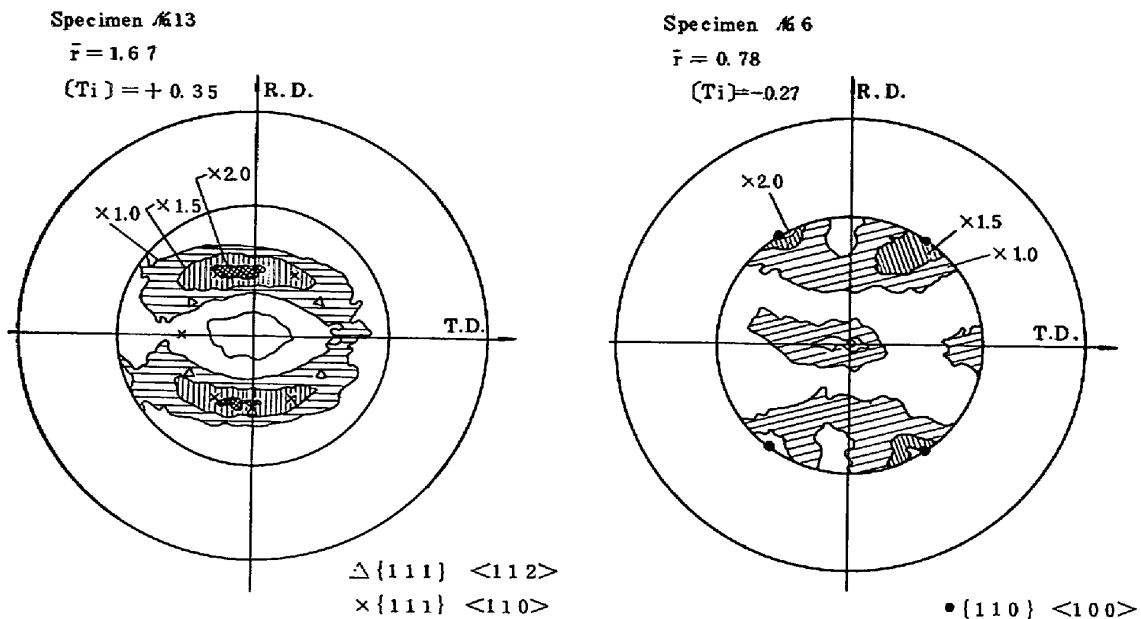


Fig. 8.  $\{110\}$  pole figures of specimen No. 13 and No. 6.

た。中間焼鈍は  $850^{\circ}\text{C}$  で 20 min, 最終焼鈍は同温度で 10 min である。Table 3 から明らかなように、この場合も  $[\text{Ti}]$  量と  $\bar{r}$  値とはよい相関を示すが、他の値、たとえば全伸び、 $n$  値などとの相関は見られない。

これら 13 鋼種の試作材すべてについて、板面方位の X 線極密度を測定したが、その中から典型的なものについて、逆極点図をプロットしたものが Fig. 7 である。

Fig. 7-(a) は  $[\text{Ti}]$  量が多く、 $\bar{r}$  値が大きい例として、試料 No. 13 の逆極点図を示した。(111) 極密度が大きく、それに対して (110) が小さい。これが  $\bar{r}$  値を大きくさせる原因であろうと考えられる。

Fig. 7-(b) は  $\bar{r}$  値がほぼ 1 に近い例として、試料 No. 3 の逆極点図を示した。No. 3 は No. 13 に比して、(111) 近傍の極密度がやや減少し、逆に (110) 近傍の極密度がやや増加した形で表われている。

Fig. 7-(c) には  $\bar{r}$  値の小さい試料 No. 6 の例を示した。Ti を全然含まず C, N 量の多い試料 No. 6 では (110) が主方位になつており、No. 13, No. 3 とは全く異なつた集合組織をもつてることがわかる。

そこで、 $\bar{r}$  値が最大を示す試料 No. 13 と最小を示す試料 No. 6 との  $\{110\}$  極点図をもとめて、その結果を Fig. 8 に示した。No. 13 は  $\{111\} \langle 112 \rangle$  近傍に主方位をもち、深絞り性のよい鋼板として知られる Ti 添加鋼板の集合組織に非常によく似ている。多分同じメカニズムで集合組織形成が起こつているのであろうと考えられる。これに比較して No. 6 は主方位が  $\{110\} \langle 100 \rangle$ 、いわゆる Goss 方位であり、深絞り性が非常に劣ることがわかる。

このように、Cr および Al 量を一定にした場合でも、C, N, Ti 量の相対的關係により、集合組織、 $\bar{r}$  値がかなり変化することがわかつた。それゆえ、加工性のよい材料を作るためには、Fig. 6 に示すように  $[\text{Ti}]$  量が 0.2 % 以上になるように Ti を添加すべきである。

#### 4.2 靱性

フェライト系耐熱鋼の欠点として常温における靱性が低く、遷移温度が高いことがあげられる。したがつて、スラブや熱延板の常温での取扱いや、成品にしても低温での衝撃などに特に注意する必要がある。常温における衝撃値の劣化には、侵入型固溶元素である C, N が大きく関係していることは、BIDER と SPENDELOW<sup>9)</sup>、HOCHMANN<sup>10)</sup> などによつていわれており、SEMCHYSHEN<sup>11)</sup> らは、14~28%Cr を含むフェライト系ステンレス鋼について脆性遷移温度に与える成分元素の影響を研究し、ほぼ同様な結論を得ている。前節において Ti の添加が C, N と結合する当量以上になれば、 $\bar{r}$  値が向上し深絞り性がよくなることを見出したが、Ti の添加により固溶 C, N 量がほとんどなくなるため、これが遷移温度の低下にも有効に作用するのではないかと考え、前節に述べた 50 kg 真空溶解材について熱延板のシャルピー衝撃試験を行ない、遷移温度を求めた。試験値は表面を研削した 3 mm 厚の熱延板について、サブサイズの V ノッチ・シャルピー試験片に加工したもので測定した。

Fig. 9 に各試料の遷移温度と  $[\text{Ti}]$  量との関係を示した。図から明らかなように試験した範囲内の  $[\text{Ti}]$  量では、 $[\text{Ti}]$  量の増加によりほぼ直線的に遷移温度が低くなつており、Ti の添加は本合金系の靱性向上にかなり

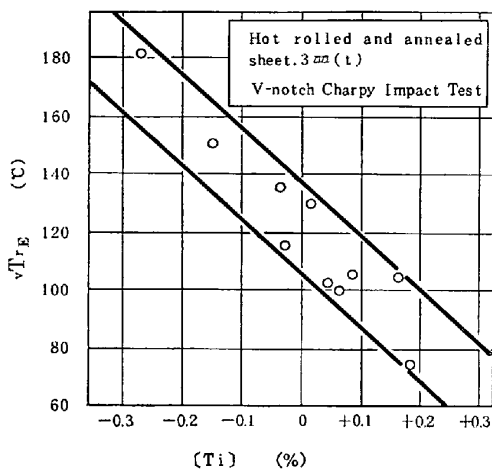


Fig. 9. Relation between [Ti] contents and transition temperatures.

の効果があることが明らかになった。

### 5. 溶 接 性

本鋼薄板の溶接には、TIG、MIG、およびスポット各溶接が適用される。このような溶融凝固を伴う溶接を行なった場合、溶融凝固部およびそれに隣接する過熱粗粒化部の延性低下による収縮割れ発生の問題および本鋼の用途から考えられる溶接部の塑性加工性の問題が重要である。

#### 5.1 CおよびN含有量と割れ発生

フェライト系ステンレス鋼溶接部の延性についてはCおよびNを低く抑えることが有効である<sup>11)</sup>。Cr-Al系耐熱鋼についても、CおよびN量が延性に影響し、その結果として溶接時の収縮割れ発生に影響する。

[Ti]量が0.2%以上のTiを添加した14~22Cr-2~4Al系につき、(C+N)量とTIG溶接部の横割れ発生の関係をFig. 10に示した。溶接要領は1.5mm厚の100×300mmの鋼板2枚を突合せて溶接用押え治具に取り付け、100A-14V-30cm/minの溶接条件で、約300mm長さのI開先なめづけ溶接を行なった。これによると、Cr-Al系耐熱鋼薄板溶接部の延性低下による割れ発生を防止するためには、(C+N)量をできるだけ低く抑えることが必要であり、その許容限界量はAl量に影響されることがわかる。

このような傾向はスポット溶接のへき開割れ発生についても認められた。

#### 5.2 Al量と延性の関係

前節に述べたように、本鋼溶接部の延性にはAl含有量の影響が大きい。Tiを0.49~0.57%([Ti]で0.2%以上)添加し、Al含有量を2~4%に変化させた20Cr-Al系試作材薄板8種につき、前節と同様な条件でTIG

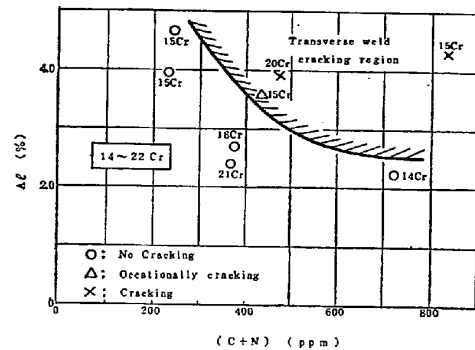


Fig. 10. Crack susceptibilities of TIG melt-run welds for 1.5 mm thick Cr-Al steels.

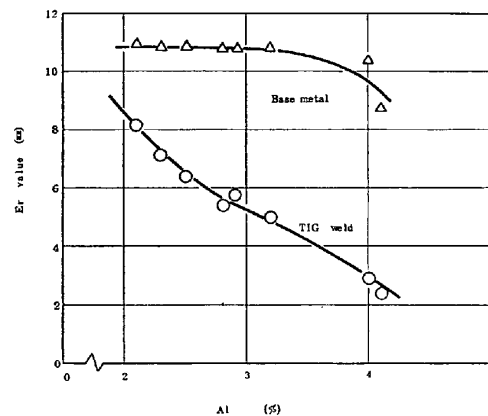


Fig. 11. Effect of Al contents on Er values of TIG welds for 1.5 mm thick 20Cr-3Al steels (welding condition: 100A-14V-30cpm).

なめづけ溶接した溶接部のエリクセン試験を行ない、溶接部の延性を判定した。試験結果をFig. 11に示した。Al量の増加にともない溶接部のエリクセン値(延性)はほぼ直線的に低下し、溶接のまま塑性加工を行なう場合を想定すると、本鋼のAl含有量は少なくとも2.8%以下に保つ必要があり、できれば2.5%以下にすることが好ましい。

Al量による溶接金属凝固組織および過熱粗粒化部の変化はほとんど認められず、上記の溶接条件では溶接ボンド部近傍の柱状晶の平均粒径は、Al量に関係なく約90μであった。したがって、溶接部の延性は鋼地中に固溶したAl量によりきまるといえることができる。

#### 5.3 Ti添加による溶接部の延性向上

溶接部の延性向上のため、(C+N)量を低く抑える必要があることは5.1節で述べた。鋼中に残存するCおよびNを固定して溶接部の延性向上をはかるため、必要にしてかつ十分なTi添加量を求める目的で、20Cr-3Al系でTi添加量を0.33~0.57%の範囲に変化させた試作材を用い、5.1節と同じ要領でTIGなめづけ溶接部の



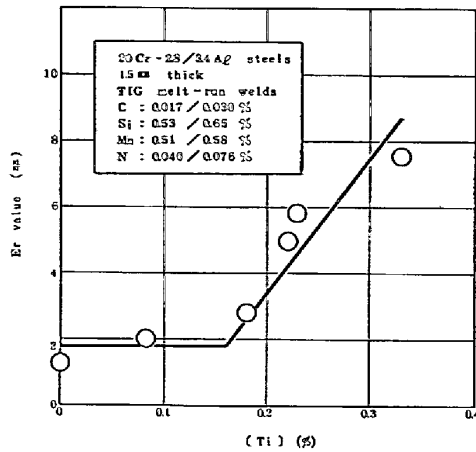


Fig. 12. Effects of [Ti] contents on Er values of TIG welds.

エリクセン試験を行なった。試験結果を [Ti] の値に対して図示すると Fig. 12 のようになる。溶接部のエリクセン値 (延性) は [Ti] の増加とともに向上し、溶接ままの塑性加工性という実用的な見地から判断して、[Ti] が 0.2% 以上になるように Ti 添加量を調整する必要がある。

#### 5.4 その他の合金元素の影響

Cr 量は 15~22% の範囲では溶接部の延性に大きな影響はないが、Cr 量が少ないほうが溶接部のエリクセン値 (延性) は若干向上する。

Nb の添加は Ti 添加のような溶接部の延性向上の効果が認められず、割れ発生を防止することはできなかった。

Ti と Nb, Zr, B などの元素を 1 種または 2 種複合添加した場合の溶接性におよぼす影響を検討したが、供試材の成分範囲内では、いずれも Ti 単独の効果がそのままあらわれるか、もしくは複合添加した他元素の影響により、Ti の効果が減殺されるかのいずれかであった。

Ni および Co の添加は、それぞれ約 2% までの添加では延性向上効果はほとんど認められなかった。それをこえて 4% 程度添加した場合にはかえって延性低下を生じ、溶接時に割れの発生が認められた。

Table 4. Optimum composition of Cr-Al alloy steel and its mechanical properties.

Chemical composition (%)								
C	Si	Mn	P	S	Cr	Al	Ti	N
0.018	0.10	0.15	0.026	0.010	21.8	2.4	0.32	0.0171
Mechanical properties (1.5 mm thick)								
Y.P. (kg/mm <sup>2</sup> )	T.S. (kg/mm <sup>2</sup> )	T.El (%)	$\bar{r}$		Hv			
42.4	55.5	29.4	1.23		171			

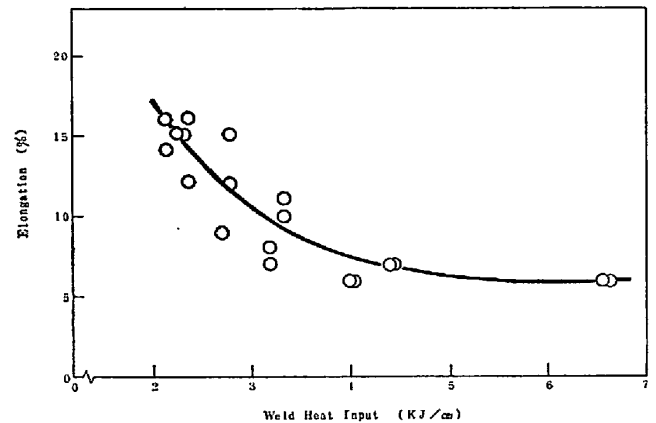


Fig. 13. Relation between weld heat inputs and tensile elongations for TIG melt-run welds of 22Cr-2.4Al-Ti steel. (tensile test specimen: JIS No. 13-B type, 1.5 mm thick, G.L. = 50 mm)

#### 5.5 22Cr-2.4Al-Ti 耐熱鋼薄板の溶接性

Cr-Al 系耐熱鋼の溶接性とくに溶接部の延性に及ぼす Cr, Al および Ti の影響が明らかになったので、代表的な試作材である 22Cr-2.4Al-Ti 耐熱鋼薄板についてこれに適用される TIG, MIG およびスポット溶接を行ない、その適性溶接条件の選定および溶接継手性能と耐酸化性の検討を行なった。試作材の化学組成および機械的性質を Table 4 に示した。

##### 5.5.1 適性溶接条件の選定

本鋼の溶接加工において、溶接部の延性確保が最も重要であり、適性溶接条件の選定にあたってこの点を中

Table 5. Chemical composition of welding wires.

Designation	Dia. (mm)	Chemical composition								Remarks
		C	Si	Mn	P	S	Cr	Al	Ti	
YT-012	1.6	0.02	<0.1	0.11	0.002	0.015	19.7	1.94	0.24	Used for TIG
YT-014	1.6	0.01	0.16	0.51	0.002	0.015	20.0	2.91	0.25	Used for TIG
YM-1584	1.2	0.01	0.78	0.16	0.006	0.010	19.4	1.88	0.28	Used for MIG

Table 6. Typical TIG and MIG welding conditions and joints properties.

Kind of welding	Filler	Welding conditions		Joint tension test (JIS No. 13-B type)		Joint bending test (5R Size 1.5×25×120 mm)						Longitudinal bend test (5R, Size 1.5×25×120 mm)			
		Current (A)	Voltage (V)	Speed (cpm)	T.S. (kg/mm <sup>2</sup> )	El. (G.L.=50) (%)	Fracture	180° Bend	Elong. (G.L.=10) (%)		Squeeze		180° Face bend.	Elong. (G.L.=10) (%)	Squeeze
TIG melt-run	—	80	13	30	57 58	14 16	Weld Weld	OK OK	14 13	13 15	OK OK	OK OK	OK OK	15 15	OK OK
		115	16	40	57 57	15 12	Weld Weld	OK OK	14	15 14	OK OK	OK OK	OK OK	14 16	OK OK
		130	17	40	57 56	10 11	Weld Weld	OK OK	14 14	14 13	OK OK	OK OK	OK NO	14 (12)	OK —
TIG with filler	Y T-012 Y T-014	90	11	30	54 55	14 15	Weld Weld	OK OK	14	16	OK OK	OK OK	OK	16	OK
		90	11	30	55 55	16 15	Weld Weld	OK OK	14	15	OK OK	OK OK	OK	14	OK
MIG	YM-1584	100	18	50	51 51 53	16 17 21	Weld Weld Weld	OK OK OK	11* 11*	10*	—	—	—	—	—

\* G.L.=20mm

心に検討した。

板厚 1.5 mm の本鋼の TIG なめづけ溶接において、溶接入熱値 ( $=60EI/v$  [J/cm],  $E$ : アーク電圧 [V],  $I$ : 溶接電流 [A],  $v$ : 溶接速度 [cm/min]) と溶接継手の引張伸びの関係をもとめると、Fig. 13 に示すようになる。溶接入熱の増加とともに伸びは急激に減少するため、十分な溶け込みをうるに必要にしてかつ十分な最小溶接入熱値を採用することが延性確保の点からのぞまれる。同板厚につき、欠陥のない健全な突合継手を得るための適性溶接条件を選定した結果、TIG 溶接において、溶接電流 70~120A の範囲では、電流値に応じて 20~40 cm/min の溶接速度範囲で溶接可能である。

MIG 溶接については、共金系ワイヤ (Table 5 参照) を用い、ディップ型短絡移行領域で溶接条件を選定した。MIG 溶接時のシールドガス組成は一般に溶接作業性および継手性能に影響する。純 Ar, Ar+CO<sub>2</sub> および Ar+O<sub>2</sub> の各種ガスについて検討した結果、この材料に対しては、Ar+20~25% CO<sub>2</sub> 混合ガスを用い、ワイヤ径 1.2 mm で、溶接電流 80~130A, アーク電圧 18~20V の範囲において、50 cm/min の溶接速度で十分満足できる板厚 1.5 mm の突合継手が得られた。適性溶接条件範囲においては、短絡回数は 50 Hz/s 前後であり、これにより条件の可否が判断できる。

スポット溶接も特別な注意を払うことなく適用可能である。板厚 1.5 mm に対する適性溶接条件は、加圧力 600~800 kg (円錐台形型電極, 角度 30°, 6.5 mm φ), 溶接電流 8.5~9.5kA, 通電時間 10 Hz であった。

#### 5.5.2 溶接継手性能

Table 5 に示した共金系ワイヤを用いて TIG および MIG 溶接を行ない、その溶接継手性能を調べた。溶接継手の引張および曲げ試験結果を Table 6 に示した。TIG なめ付け溶接の場合、溶接電流が極端に大きくなり、溶接入熱が過大になると、継手の延性が低下し、密着曲げまで到らない場

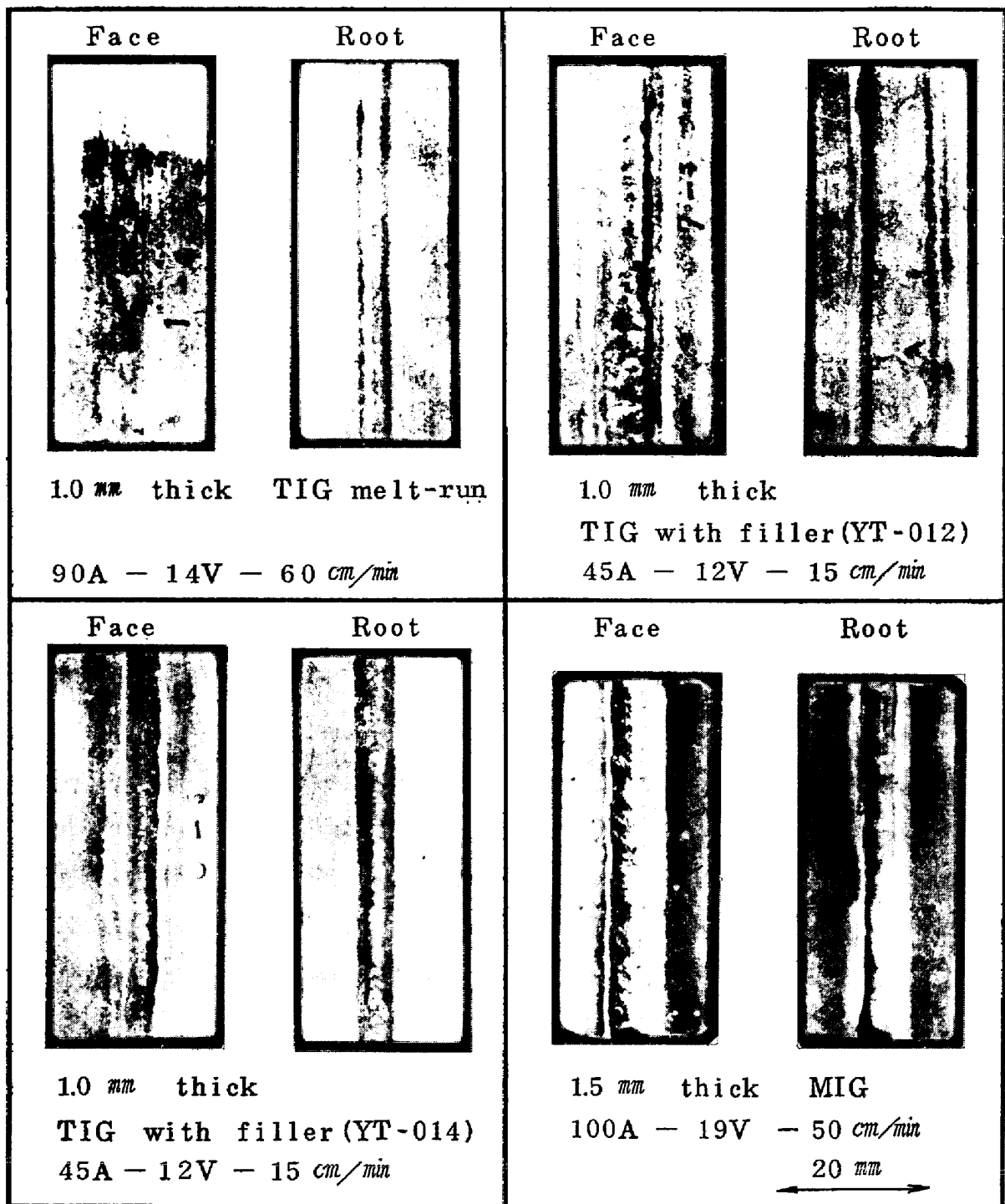


Photo. 2. Outward appearance of TIG and MIG welds oxidized in exhaust gas at 1200°C.

合も生じるが、適性溶接入熱値では母材とほぼ同等の引張強さを示し、溶接線方向（縦ビード曲げ）およびそれと直角方向（継手曲げ）ともに、15%以上の延性を示し、密着曲げが可能であった。溶接ワイヤを使用したTIG溶接では、2種類のワイヤのAl量の相違にかかわらず、ほぼ同じ強度と延性を示している。MIG溶接継手の引張強さは、TIG溶接の場合に比べて若干低い

が余盛がある実際の継手では問題にはならない。これはMIG溶接ではワイヤ中の合金成分の消耗が著しいためと考えられ、延性はそのためか若干向上している。

溶接部の靱性については、溶接ワイヤを使用したTIG溶接部を重ね合わせて作製したサブサイズの2mmVノッチ・シャルピー試験片を用いて調べた結果、溶接金属および溶接ボンド部の $\nabla T_{RB}$ は、それぞれ+19°Cおよび

-15°Cであることがわかった。

スポット溶接継手については、板厚 1.5 mm の場合、1 点あたり 1 200~1 400 kg の剪断引張強さが得られた。

### 5.5.3 溶接部の耐酸化性

TIG および MIG 溶接継手について、排気ガス中 1 200 °C の断続加熱試験を行なった。結果は Photo. 2 に示すように、溶接金属および熱影響部ともなんらの異常酸化現象も認められなかった。Table 5 に示したように、溶接ワイヤは母材に比べ、延性向上の点から若干 Cr および Al 含有量を低減しているが、それでも十分な耐酸化性を示すことがわかる。溶接のままのビード表面には安定な酸化物 ( $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) が存在することが、電子回折によつて確認された。このような酸化物が保護皮膜を形成して、耐酸化性を母材と同等にまで向上させているものと考えられる。

## 6. 結 言

Cr : 15~25%, Al : 1~5% ならびに Ti : 0~0.5% を含有する Cr-Al 系耐熱鋼の耐酸化性、加工性および溶接性を検討した結果、以下のことが明らかになった。

1) Cr-Al 系耐熱鋼の異常酸化は、Cr, Al 含有量に依存し、エンジン排気ガス中で異常酸化を抑制するためには、大気中の場合に比較してより多くの Cr, Al 量を必要とする。

2) C, N 量を低減し、Ti を添加して [Ti] 量を 0.2 % 以上にすると、異常酸化を抑制する上に必要な Al の最少量を Ti を添加しない場合に比較して約 0.75% 低減することができる。

3) Cr-Al 系耐熱鋼の強度延性バランスは高強度薄鋼板と同様に、ほぼ直線的な関係を示し、Cr, Al, Si 量が多いほど、引張強さの増加をまねき、それだけ伸びが低下する。すなわち延性は Cr, Al, Si 量が少ないほど向上する。

4) Ti は引張強さ、伸びにはほとんど影響しないが、 $\bar{r}$  値に有効に作用し、 $\bar{r}$  値は [Ti] 量とともに増加する。これは Ti 添加によつて集合組織が {111}<112> 近傍に主方位をもつためである。

5) Ti の添加は靱性向上に効果があり、[Ti] の増加に伴い、ほぼ直線的に遷移温度が低下する。

6) Cr-Al 系耐熱鋼薄板溶接部の延性低下による溶接時の割れ発生は、C および N を低くするとともに Al をできるだけ低くすれば抑制できることが TIG 溶接および溶接部のエリクセン試験により確かめられた。

7) Ti の添加は溶接部の延性向上に効果があり、[Ti] の増加とともに溶接部のエリクセン値がよくなる。

8) 耐酸化性、加工性および溶接性を総合的に検討して試作した 22Cr-2.4Al-Ti 耐熱鋼について、TIG, MIG およびスポット各溶接を行ない、その適性溶接条件の選定および溶接継手性能と耐異常酸化性の検討を行なった結果、0.3% の Ti 添加鋼が Cr-Al 系耐熱鋼材料として実用上すぐれた特性を有していることが判明した。

本研究の遂行にあたり、熱心に御協力御指導頂いた当研究所の上司および各研究グループ、また現場製造技術の研究に多大の御協力と努力をされた当社光製鉄所、八幡製鉄所および本社関係各部に対し、深謝と敬意を表します。

## 文 献

- 1) A. JAIMEE, et al.: Automotive Eng. Congress, Detroit, Mich., Jan. 11-15 (1971)
- 2) W. CHUBB, et al.: Report No. BMI-1298, Oct. 16 (1958)
- 3) J. C. STREET: SAE Trans., 61(1953), p. 443
- 4) E. SCHULZ, et al.: Arch. Eisenhüttenw., 6 (1932) 4/Oct., S 155
- 5) 門 智, 山崎桓友, 山中幹雄, 吉田耕太郎: 鉄と鋼, 58 (1972) 11, p. 315
- 6) 門 智, 山崎桓友, 山中幹雄, 吉田耕太郎: 鉄と鋼, 60 (1974) 11, p. 253
- 7) H. A. SALLER, et al.: United State Atomic Energy Commission. BMI-922, Battle Memorial Institute, Columbus, Ohio, June, 28 (1954)
- 8) 門 智, 山崎桓友, 山中幹雄, 吉田耕太郎: 6th International Congress on Metallic Corrosion
- 9) W. O. BIDER, et al.: Trans. ASM, (1951), p. 759
- 10) J. HOCHMANN: Rev. Mét., 48(1951) 10, p. 734
- 11) M. SEMCHYSHEN, et al.: International Conference "Toward Improved Ductility and Toughness" Kyoto (1971), p. 239