

討18 高純高クロム鋼の材質におよぼす微量元素の影響とその溶製法

新日本製鐵(株) 生産技術研究所 小川洋之, 片山裕之
 八幡製鐵所 中沢崇徳
 基礎研究所 理博 中村 泰

1. 緒 言

ステンレス鋼の溶製技術は、近年においていちじるしい進歩を示し、その結果、高純フェライト系ステンレス鋼の開発が国内外の各社で進められている。

フェライト系ステンレス鋼の主要合金成分はCrとMoであるが、特に、耐食性に対しては、Cr含有量の影響が大きい。材質におよぼす不純物の影響の大きさは、Cr含有量の増加とともに増大するので、Cr含有量が増加するほど不純物の低減が必要である。一方、Cr含有量の増加とともに鋼の高純化はより困難になる。

本報では、高クロムモリブデンフェライト系ステンレス鋼の材質におよぼす合金元素、不純物元素の影響と高純鋼の溶製法についてのべる。

2. 耐食性および靱性におよぼす主要合金元素の影響

高純フェライト系ステンレス鋼の耐孔食性は、図1に示すように、Cr, Mo含有量によって規定される。また、環境温度の上昇とともに耐孔食性を保つため、Cr, Mo含有量の増加が必要になる。

本報では、Cr: 25%, Mo: 3~4%を含有する鋼を中心に、材質と微量元素の関係を調べた。

次に、C, Nの含有量に応じて安定化元素の添加が必要になる。図2は安定化元素として添加するNb量とC含有量の関係を示している。C ≤ 0.006%であれば、焼鈍状態では安定化元素の添加は必要でない。

一方、25Cr-3Mo鋼はNb含有量が大きい場合、衝撃靱性が低く、改善のためにNiの添加が必要である。

Ni量とNb量の関係を図3に示したが、Nb量が大きいほど、Ni添加量も大にする必要がある。

Nb添加量は、先に図2に示したようにC含有量に依存する。従って、C含有量によって次の基本合金成分が考えられる。

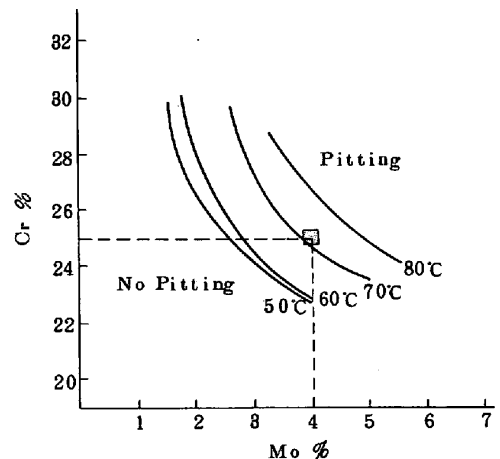


図1. フェライト系ステンレス鋼の耐孔食性におよぼすCr, Moの影響(試験条件; (50gFeCl₃+1.83gHCl)/ℓ, 50°C, 48hr浸漬)

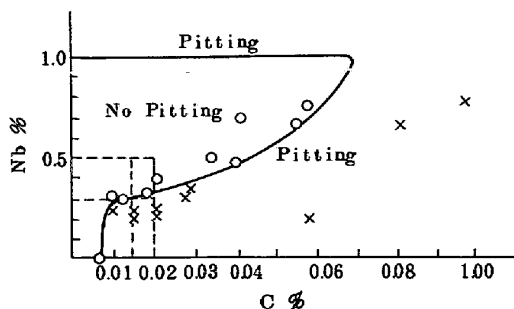


図2. 25Cr-3Mo鋼の耐孔食性におよぼすNb, Cの影響(試験条件; (50gFeCl₃+1.83gHCl)/ℓ, 50°C, 48hr浸漬)

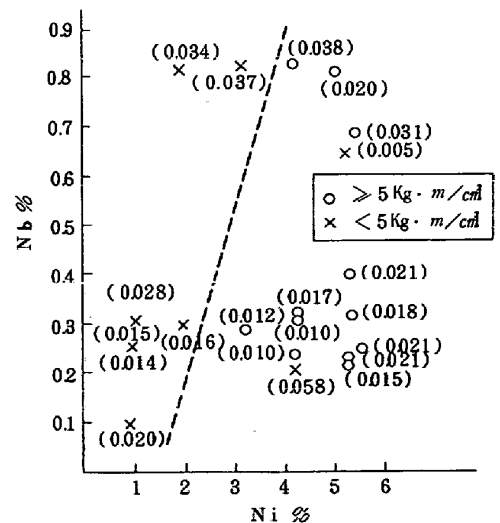


図3. 25Cr-3Mo鋼の衝撃靱性におよぼすNi, Nbの影響(数字はC含有量)

- A 25Cr-3~4Mo-Nb-4~5Ni
- B 25Cr-3~4Mo

以下では、B typeの鋼について、材質におよぼす微量含有元素の影響についてのべる。

3. 25Cr-3Mo鋼におよぼす微量元素の影響

3.1 C, N含有量の影響

25Cr-3Moの耐孔食性、衝撃靱性はC, N含有量に依存するが、その影響はNよりCのほうが大である。図4に、25Cr-3Mo-0.8Niの耐孔食性におよぼすC, N含有量の影響を示している。鋭敏化状態(1300℃×10minWQ)では差がないが、焼鈍状態(1000℃×30minWQ)ではCの影響が大である。衝撃靱性に対しても同様で、図5は、25Cr-3Mo-0.8Niのシャルピー衝撃試験におけるエネルギー遷移曲線であるが、遷移温度はC含有量に依存し、N含有量にはわずかに依存するのみである。しかし、時効処理を行なうと両者の影響はほぼ同程度になる。図6は時効後の衝撃試験の結果であるが、孔食試験の場合も同様のC曲線が得られる。以上にのべたC, Nの挙動の差異は炭化物にくらべて窒化物の析出速度がおそいことによると考えられる。

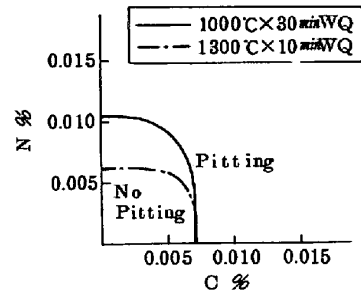


図4. 25Cr-3Mo-0.8Ni鋼の耐孔食性におよぼすC, Nの影響

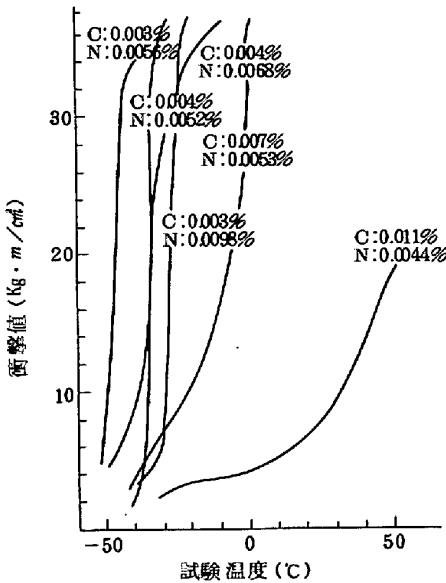


図5. 25Cr-3Mo鋼のシャルピー衝撃試験結果(1000℃×1hrWQ, JIS4号試験片)

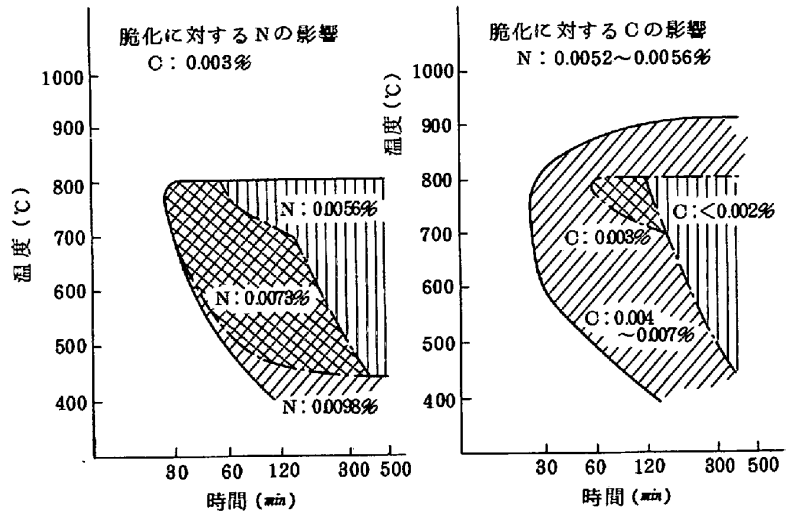


図6. 脆化処理した場合のC, Nの靱性に対する影響(シャルピー試験, JIS4号試験片)

3.2 Nbの影響

C, N含有量が非常に低い場合(C:0.003%, N:0.0056%)でも、先にのべたように、時効処理によって孔食の発生、脆化がおこる。析出物を電解抽出して残渣をX線回折した結果では、 $M_{23}C_6$ が析出していることがわかった。

次に極低C, N 25Cr-3Mo-0.8Niに安定化元素のNbを添加した場合の検討結果を示した。

図7, 図8は、それぞれNbを0.1~0.3%添加した場合の焼鈍材のシャルピー衝撃試験のエネルギー遷移曲線と時効処理材の脆化曲線である。焼鈍状態では、Nbを添加した場合、遷移温度が高温に移行するが、時効処理後は脆化域が小さくなっており、特に、Nb0.1%のものは図8の時効処理条件では脆化域がみられまい。また、孔食試験の場合、Nb添加材は図8の時効処理条件では孔食を発生しなかった。

3.3 Ni, Cuの影響

25Cr-3Moは微量のNi, Cuの添加によって影響を受ける。

図9は沸騰5%硫酸中の25Cr-3Moの腐食におよぼすNi, Cuの効果を示している。同じ試料を塩酸中で腐食試験を行なった結果では, Niは腐食量を増加せしめるが, Cuは減少させる。

図10は25Cr-3Moの引張り性に対するNi添加の影響を示している。Niの添加によって強度は上昇し, 伸びが減少する。このためNiを微量でも含有している場合は, C, Nの影響がほとんどみられなくなる。表1に25Cr-3Mo-0.8Niの引張り性におよぼすC, N含有量の影響を示したが, C, N量の変化に対して伸びにはほとんど変化がみられない。

衝撃靱性も引張り性の変化に対して, Ni, Cuの添加によって遷移温度の上昇が認められる。

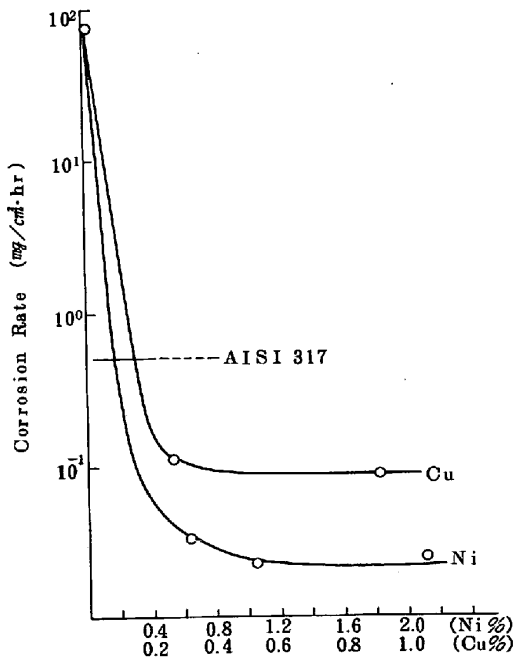


図9. 25Cr-3Moの沸騰5%H₂SO₄溶液の腐食量におよぼすNi, Cuの影響

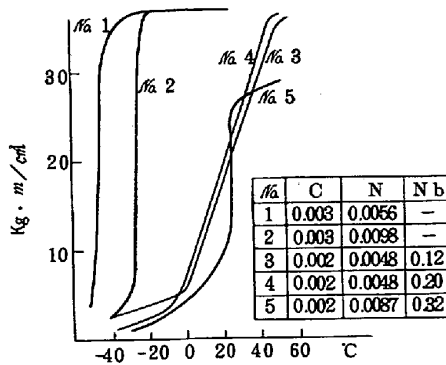


図7. 25Cr-3Mo-0.8Ni鋼の焼鈍状態でのシャルピー衝撃試験遷移曲線

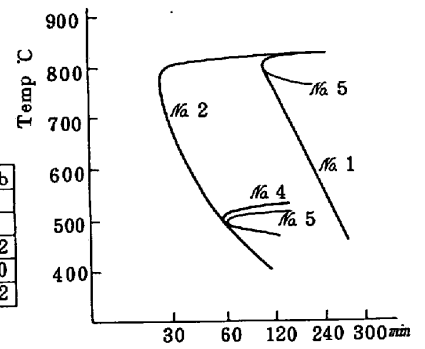


図8. 25Cr-3Mo-0.8Ni鋼の脆化曲線

表1. 25Cr-3Mo-0.8Ni鋼の引張り性に対するC, Nの影響

C%	N%	Y.S. Kg/mm ²	T.S. Kg/mm ²	Elongn%
0.008	0.0130	44.8	55.7	21.4
0.007	0.0054	44.5	54.0	23.9
0.002	0.0052	39.7	50.9	24.0

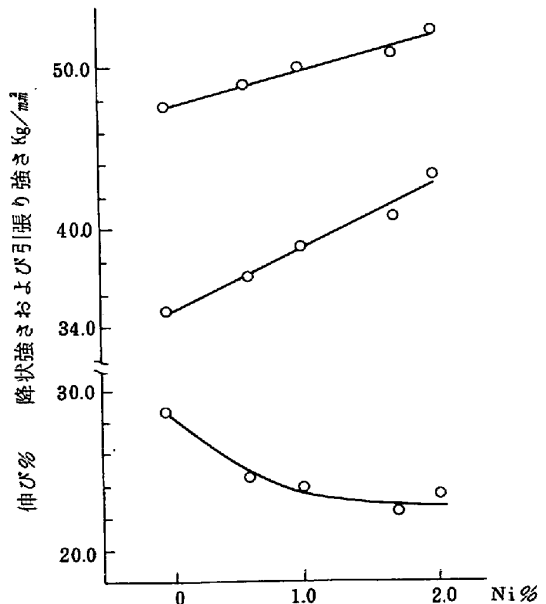


図10. 引張り性に対するNi添加の影響
25Cr-3Mo-0.002~0.003C-0.0049~0.0057N

4. 高純25Cr-3~4Mo鋼の溶製

さきに25Cr-3Moの材質におよぼすC, N含有量の影響を示した。その結果, C, N含有量によって, 5Niを含有する場合と, Niを含まない場合にわけることができる。前者の場合は, VOD法によって溶製することができ, 19Cr-2Mo, 25Cr-4Mo-5Niの商業規模における溶製材の製品分析値の一例を表2に示した。表2の製品は, VOD法で溶製後, 薄板, 中板, 厚板, 熱押管が製造されている。

一方, 後者の場合, 商業規模で, Nを数10ppm程度の含有量で安定して溶製する方法は確立されていない。このような高純度鋼を溶製する方法として, フェロクロムを極低窒素化する方法を開発した。

これは、粒状フェロクロムを $Mg-MgCl_2$ Flux とともに $1000^{\circ}C$ 程度に加熱して、N を Mg_3N_2 として除去する方法であり、図 11 に示すように、

表 2. VOD 溶製材の製品分析値 (%)

成分 鋼種	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	Nb	N	O
19Cr-2Mo	0.005	0.07	0.07	0.025	0.007	-	18.75	1.82	0.14	0.0085	0.005
25Cr-4Mo	0.006	0.30	0.06	0.036	0.008	5.20	25.00	4.20	0.45	0.0099	0.008

脱N率 95%以上 (到達N含有量 0.001%) にできる。このような処理をほどとしたフェロクロムを吸窒をおこさないような条件 (例えば、VIM) 下で溶解することにより、 $N \leq 20$ ppm 以下の高純ステンレス鋼を溶製できる。なお、VIMを用いると、フェロクロムが粒状で比表面積が大きいことを利用して、溶落ちまでの間に効率的に脱炭することができる。以上にのべたように、 $(Mg+MgCl_2)$ 処理 + VIM の工程によって、極低炭素、窒素鋼を溶製することができる。

図 12 には、19Cr、25Cr の場合の $(Mg+MgCl_2)$ 処理 + VIM および VOD による溶製結果を示した。

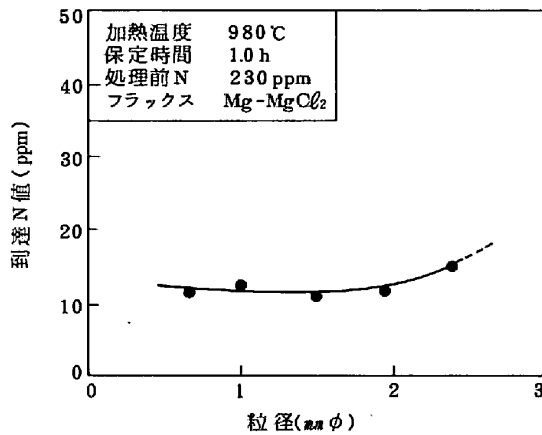


図 11. 到達N値におよぼすフェロクロム粒径の影響

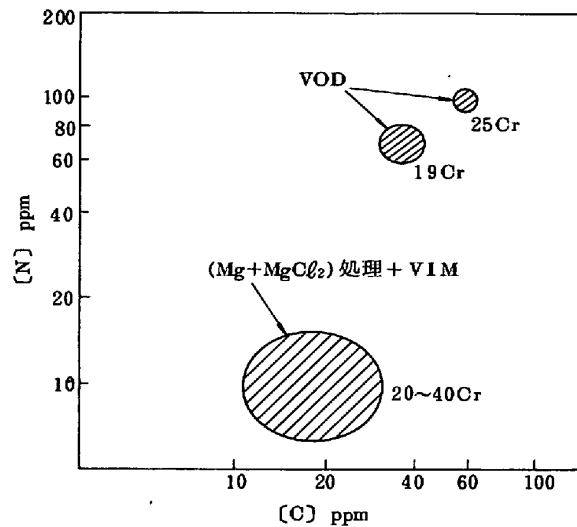


図 12. VOD および $(Mg+MgCl_2)$ 処理 + VIM により溶製した高Cr鋼のC, N含有量 (製品分析値)

5. 結 言

高純フェライト系ステンレス鋼の材質におよぼすC, Nおよび合金元素 (Mo, Nb, Ni, Cu) の影響を示した。

25Cr-3Mo の場合、 $C+N \approx 0.009\%$ 程度でも $M_{23}C_6$ の析出がみられ、Nb (0.1%) の添加が耐食性、靱性を改善することがわかった。

さらに、 $(Mg+MgCl_2)$ 処理 + VIM, または、VOD法を用いて高純鋼の溶製が可能であることを示した。25Cr鋼の場合、前者では、 $C+N \approx 50$ ppm, 後者 (商業規模) では、 $C+N \approx 160$ ppm の製品が製造できる。