

Cu含有フェライト系ステンレス鋼における 表面赤熱脆性抑制機構

秦野 正治*・国重 和俊*²

Mechanism for Suppression of Surface Hot-shortness in Cu Containing Ferritic Stainless Steel

Masaharu HATANO and Kazutoshi KUNISHIGE

Synopsis : This paper investigates why Cu containing ferritic stainless steel does not exhibit surface hot-shortness even when it contains much more than enough Cu to show the hot-shortness in mild steel. A 2.4% Cu containing 16% Cr stainless steel and a 0.3% Cu containing mild steel were employed and they were heated up to 1250°C in atmospheres of 20% H_2O -1% O_2 -bal. N_2 and 10% H_2O -1% O_2 -bal. N_2 for the stainless and the mild steels, respectively, in order to produce the same amount of scale. Their surface hot-shortness was assessed by measuring the number of cracks occurring in hot-deformed specimens and the microstructure around the scale/steel interface was closely observed by optical microscopy and SEM.

No cracks were observed in the 2.4%Cu-16%Cr stainless steel while severe cracks were found in the 0.3% Cu mild steel although the amount of scale for the former was nearly the same or a little larger than that for the latter. For the 2.4%Cu-16%Cr stainless steel, Cu enriched liquid alloys were observed in the inner scale zone and no concentration of Cu was found at the scale/steel interface. In addition, a complicated structural zone called metal/oxide mixed zone covered the steel surface. The suppression of surface hot-shortness in Cu containing ferritic stainless steel was explained in terms of the structural characteristics of the scale/steel interface and the different diffusion rate of Cu atoms between α -phase matrix and γ -phase matrix at 1250°C.

Key words : surface hot-shortness; Cu containing ferritic stainless steel; Cu enriched liquid alloy; tramp elements; iron scrap; recycling.

1. 緒言

近年、省資源、地球温暖化や廃棄物問題などの観点から、鉄スクラップのリサイクルが望まれている。これまで、著者らは、普通炭素鋼のリサイクルで問題となるCu (Sn)の液体脆化により生じる熱間加工割れ（以下、表面赤熱脆性と称する）¹⁻⁴⁾に関して検討した。具体的には、現場熱間圧延プロセスを想定した熱履歴や加熱雰囲気の水蒸気濃度、SiやNiの微量元素が熱間加工割れにいかに関与するかを明らかにした⁵⁻⁷⁾。

ステンレス鋼は、普通炭素鋼と比較して、国内外からの購入スクラップを主原料とした電気炉溶製を主体に製造されてきた歴史的な違いがある。さらに、ステンレス鋼は、各種元素を添加した合金であることから、不純物の許容範囲も概して広い⁸⁾。普通炭素鋼で問題となるCuは、多量のNiを含有するオーステナイト系ステンレス鋼のみならず、Niを添加しないフェライト系ステンレス鋼においても耐食性、成形性や耐ローピング性の向上のために1%未満の範囲で添加される場合がある⁹⁻¹¹⁾。

近年、病原性大腸菌O-157による食中毒騒動が大きな社会問題となり、食品業界や医療分野を中心に殺菌・抗菌に

対する要望が強まった。ステンレス分野においても、塗装などによらず無垢のまま抗菌性を発現することが望まれた。そこで、Cuを含有するフェライト系抗菌ステンレス鋼が開発され、その金属組織と抗菌性や機械的性質について報告されている¹²⁻¹⁴⁾。これら抗菌ステンレス鋼には、フェライト系ステンレス鋼において1%を越える多量のCuが添加される。

大谷らの熱力学的解析¹⁵⁾から、固体FeへのCuの溶解度は、Cr量の増加により減少し、Cr量が15%以上の場合には半減することを示している。従って、フェライト系ステンレス鋼のCuの溶解度は普通炭素鋼より十分小さい。つまり、Cuの溶解度を比較すると、フェライト系ステンレス鋼は普通炭素鋼より表面赤熱脆性が生じやすいと言える。しかし、フェライト系、オーステナイト系を問わずステンレス鋼においては経験的にCuの表面赤熱脆性は生じ難い。また、ステンレス鋼のCuの表面赤熱脆性に関する報告も研究論文も見当たらない。

本研究では、これまで著者らが検討した熱間加工割れ再現実験の方法⁵⁻⁷⁾を用いて、Cu含有フェライト系ステンレス鋼の表面赤熱脆性について調べた。すなわち、フェライト系ステンレス鋼が普通炭素鋼と比較してCuによる液体

平成15年9月10日受付 平成15年12月8日受理 (Received on Sep. 10, 2003; Accepted on Dec. 8, 2003)

* 住友金属工業(株)総合技術研究所(現:新日鐵住金ステンレス(株)研究センター)(Corporate R&D Laboratories, Sumitomo Metal Industries, Ltd., now Research & Development Center, Nippon Steel & Sumikin Stainless Steel Corp., 3434 Oaza-Shimata Hikari 743-8510)

*² 香川大学工学部 (Faculty of Engineering, Kagawa University)

脆化が生じ難い原因が何によるものかを追求した。

なお、オーステナイト系ステンレス鋼に関しては、通常Niが約8%も添加されているので、Cuによる表面赤熱脆性は生じない⁴⁾。

2. 実験方法

供試鋼の化学組成をTable 1に示す。フェライト系ステンレスSUS430鋼に2.4%のCuを添加した鋼材を溶製して試験に供した。これを16%Cr-2.4%Cu鋼と称する。比較には、これまで著者らが検討した軟鋼に0.3%のCuを添加した鋼材を用いた。これを0.3% Cu鋼と称する。

Fig. 1に熱間加工割れ再現実験の方法を示す。水蒸気を含む雰囲気中 ($x\%H_2O-1\%O_2-bal.N_2$; $x=10, 20$) で、実スラブの昇温速度を模擬するために複数の25 mm角の酸化試験片と平行部直径8 mm、長さ20 mmの丸棒引張試験片を1050°Cから2時間かけて1250°Cに徐加熱して30分間保持し、いったん室温まで空冷した。その後、大気中で1200~1000°C間の種々の温度で、5分間の等温保持を行ってから室温まで空冷した。この加熱雰囲気と熱履歴は、実機を想定した前報での実験結果⁵⁻⁷⁾を考慮して選択した。酸化試験片の熱処理はここで終了した。さらに、丸棒引張試験片はAr雰囲気中で1100°Cに加熱し、ひずみ速度 $0.01 s^{-1}$ 、ひずみ量約40%の引張変形を加えた。これら丸棒引張試験片の平行部の表面割れ発生状態を観察し、目視で認められる割れ発生点数を数えた。また、最大割れ深さをレーザー顕微鏡(レーザーテック顕微鏡IYM82)により測定した。本実験の熱履歴で生じた酸化増量は、酸化試験片を用いて、(酸化による質量増加量)/(酸化前の表面積)の比から求めた。スケールとスケール/地鉄界面の組織を調べるために、スケール断面を光学顕微鏡により観察した。鋼材のマイクロ組織はエッチングを施して観察した。割れの原因となるCuの濃化挙動を調べるために、スケール/地鉄界面の

Table 1. Chemical composition of steels (mass%).

Steel	C	Si	Mn	Cu	Cr	Ni	Al	N
16%Cr-2.4%Cu	0.072	0.30	0.71	2.44	16.2	0.20	0.001	0.0290
0.3%Cu	0.046	<0.01	0.30	0.30	0.01	0.01	0.041	0.0062

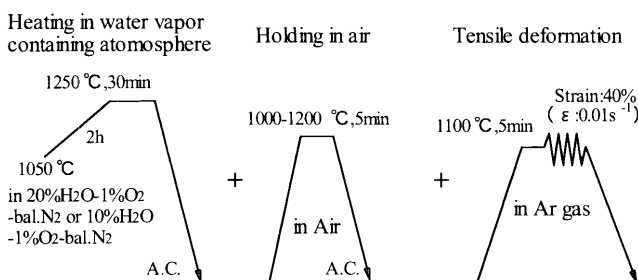


Fig. 1. Experimental conditions for investigating hot workability.

組織をSEM(走査型電子顕微鏡JEM6400)により詳細に観察し、EDX(エネルギー分散型X線分光法)により組成分析を行った。

3. 実験結果

3.1 1250°C加熱後の熱間加工割れ

1250°C加熱時の水蒸気濃度は、ステンレス鋼と普通炭素鋼の酸化増量を極力同じに調整するために、16%Cr-2.4%Cu鋼では20%, 0.3% Cu鋼では10%とした。

熱間加工割れ再現実験により得られた代表的な丸棒引張試験片の外観をFig. 2に示す。試験片は、水蒸気を含む雰囲気中で1250°Cに加熱後、大気中1100, 1150, 1200°Cでそれぞれ5分間等温保持したものである。16%Cr-2.4%Cu鋼には表面割れが全く見られなかった。他方、0.3%Cu鋼で

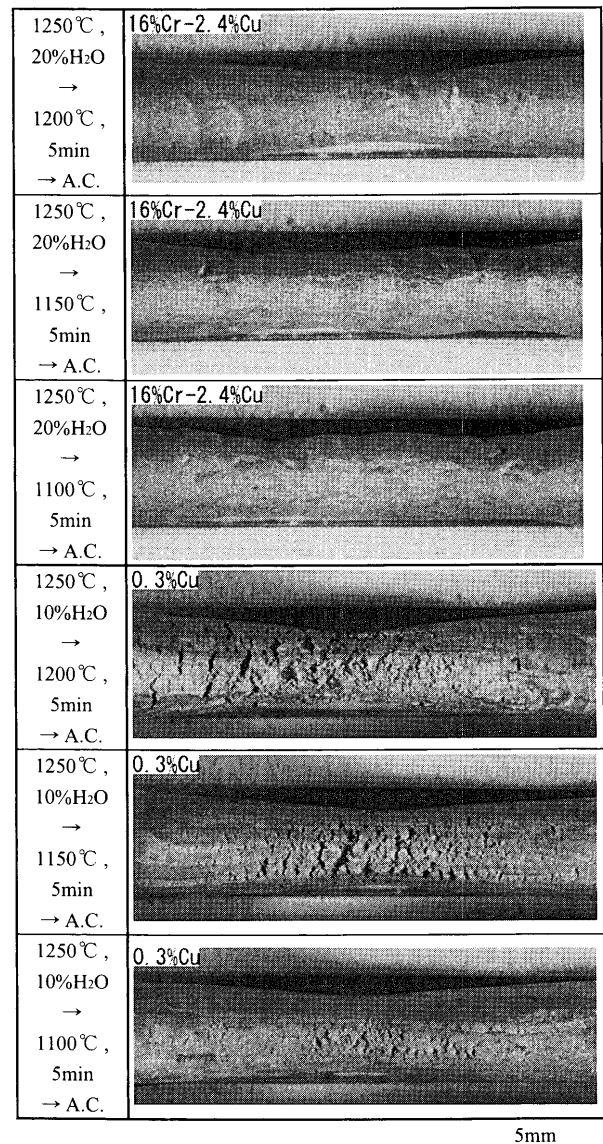


Fig. 2. Appearances of surface cracking of 16%Cr-2.4%Cu and 0.3% Cu steels under different heating conditions, which are deformed to a strain of about 40%.

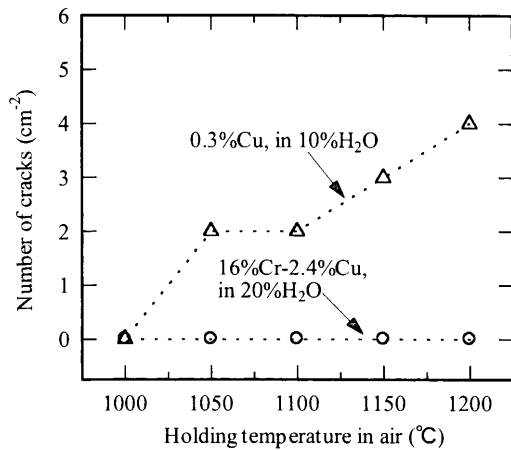


Fig. 3. Number of cracks for 16%Cr-2.4%Cu and 0.3% Cu steels heated at 1250°C for 30 min in atmospheres of 20% H_2O -1% O_2 -bal. N_2 and 10% H_2O -1% O_2 -bal. N_2 , respectively, which were subsequently held at various temperatures between 1000 and 1200°C for 5 min in air.

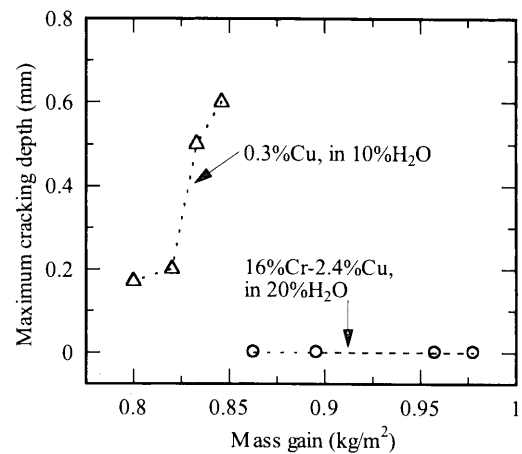


Fig. 4. Change in surface cracking depth of the steels shown in Fig. 3 with mass gain, where the mass gain was varied by changing the holding temperature between 1050 and 1200°C.

は明確に表面割れが観察された。観察した割れは、引張方向に対して垂直であった。

1250°Cに加熱後の表面割れ発生点数に及ぼす等温保持温度の影響をFig. 3に示す。0.3% Cu鋼の割れ点数は、大気中1050~1200°Cでの保持温度の上昇により増加した。他方、16%Cr-2.4%Cu鋼では保持温度によらず割れが全く発生しなかった。

表面最大割れ深さを酸化増量により整理した結果をFig. 4に示す。酸化増量は、水蒸気を含む雰囲気中で1250°Cに加熱後、大気中1050~1200°Cでの保持温度の上昇により増加した。0.3% Cu鋼では割れ点数の増加とともに最大割れ深さも大きくなった。すなわち、割れが発生した0.3% Cu鋼は、0.8~0.85 kg/m²へと酸化増量が増加するにつれて割れ深さが0.2~0.6 mmに増大した。他方、16%Cr-2.4%Cu鋼は、0.85~0.98 kg/m²へと酸化増量が増加しても割れが全く発生しなかった。

Fig. 2からFig. 4において注目すべき点は、16%Cr-2.4%Cu鋼は0.3% Cu鋼に比べてCu含有量が高く、多い酸化増量にも関わらず、割れが全く発生しなかった点である。

3.2 スケールと地鉄表層の形態と組織観察

代表的なスケールの光学顕微鏡組織をFig. 5に示す。観察には、水蒸気を含む雰囲気中で1250°Cに加熱後、大気中1150°Cで5分間等温保持した試験片を用いた。16%Cr-2.4%Cu鋼のスケールは、Feの外層酸化皮膜とCrを含む多孔質の内層酸化物からなる¹⁶⁾。スケールが浮かび上がって剥離する起点は、Feの外層酸化皮膜中および外層酸化皮膜と内層酸化物との界面に確認された。地鉄界面は複雑に入り組んだ形態であり、スケールと地鉄界面の密着性は高い。他方、0.3% Cu鋼のスケールはFeの外層酸化皮膜からなる¹⁶⁾。Feの外層酸化皮膜は地鉄界面で剥離しており、ス

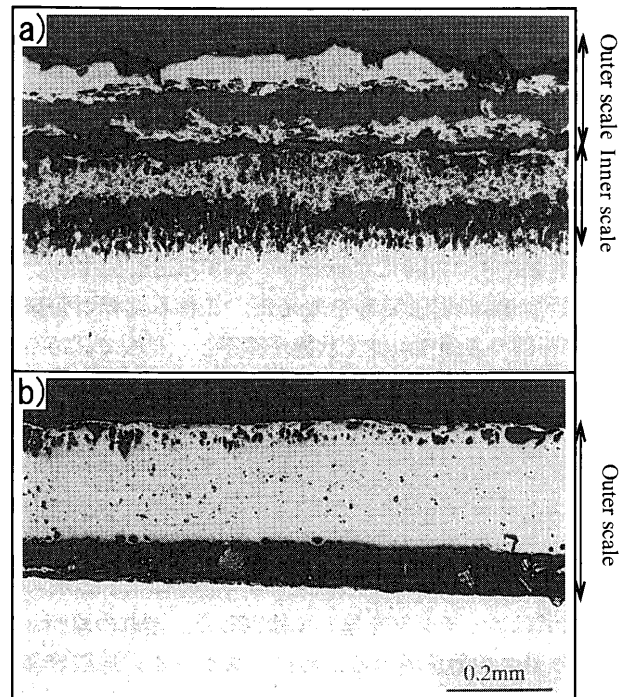


Fig. 5. Optical micrographs of scales of 16%Cr-2.4%Cu and 0.3% Cu steels heated at 1250°C for 30 min in atmospheres of 20% H_2O -1% O_2 -bal. N_2 and 10% H_2O -1% O_2 -bal. N_2 , respectively, which were subsequently held at 1150°C for 5 min in air. (a) 16%Cr-2.4%Cu and (b) 0.3% Cu.

ケールと地鉄界面の密着性は低いことが分かる。以下、外層酸化物皮膜のことを外層スケール、また内層酸化物のことを内層スケールと称する。

16%Cr-2.4%Cu鋼と0.3% Cu鋼のスケール/地鉄界面の光学顕微鏡組織をFig. 6に示す。観察には、Fig. 5と同じ試験片を用いた。16%Cr-2.4%Cu鋼は、小さな気孔が高密度で生成した内層スケールを有し、地鉄界面が激しく凹凸化した。他方、0.3% Cu鋼のスケールは気孔が少なく、地鉄界面は平坦であった。

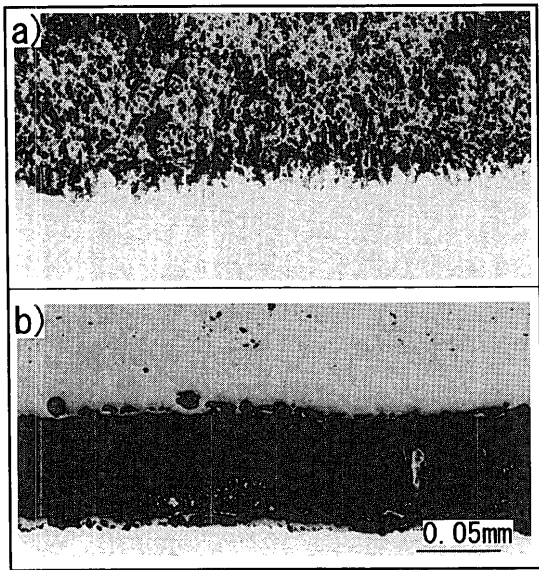


Fig. 6. Optical micrographs of the detailed scale/steel interface structure of the 16%Cr-2.4%Cu and 0.3% Cu steels which were shown in Fig. 5. (a) 16%Cr-2.4%Cu and (b) 0.3%Cu.

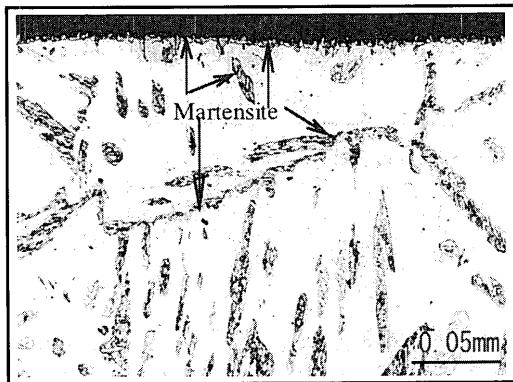


Fig. 7. Optical microstructure of 16%Cr-2.4%Cu steel heated at 1250°C for 30 min in 20% H_2O -1% O_2 -bal. N_2 atmosphere followed by being cooled in air to room temperature.

Fig. 7に1250°C加熱後室温まで空冷したままの16%Cr-2.4%Cu鋼の表層部のマイクロ組織を示す。地鉄は、フェライトに針状のマルテンサイトが混在した組織¹⁷⁾を示した。また、地鉄界面はマルテンサイト組織に覆われ、かつ凹凸状の腐食を示す特徴のある形態であった。

3.3 スケールと地鉄表層のCu, Cr濃化挙動

スケールと地鉄表層のCuやCrの濃化挙動を、反射電子像およびEDX組成分析により調べた。

16%Cr-2.4%Cu鋼の内層スケールと地鉄表層の反射電子像をFig. 8に示す。内層スケールには、気孔に加え、白いコントラストの部分が数多く観察されており、Cu濃化合金が内層スケール中に数多く分散していることが分かる。Cu濃化合金の組成は、EDX組成分析からCr濃度が低い20%Cu-10%Ni-2%Cr-Feであった。内層スケールの内側はくし状に発達したスケールと斑点状の酸化物を有する地鉄

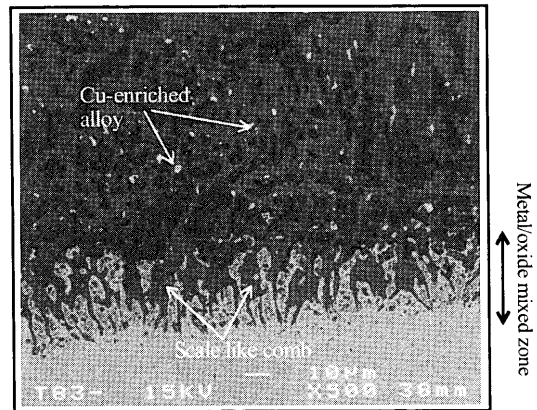


Fig. 8. Back scattered electron image of the detailed inner scale structure of the 16%Cr-2.4%Cu steel which was shown in Fig. 6(a).

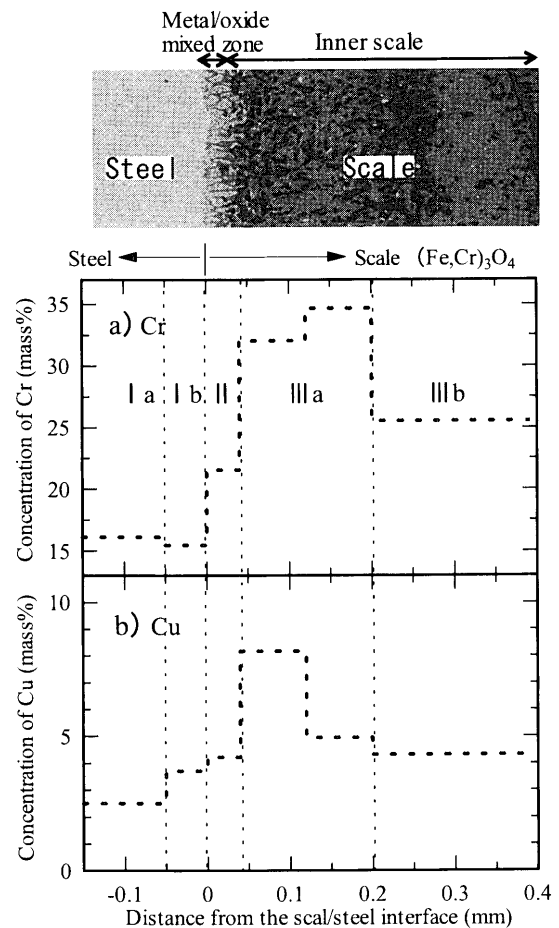


Fig. 9. Variation in concentrations of Cu and Cr from the scale/steel interface to scale for the 16%Cr-2.4%Cu steel which was shown Fig. 6(a). (Ia) steel, (Ib) Cr depletion zone in steel, (II) metal/oxide mixed zone, (IIIa) inner scale of the scale/steel interface to 0.2 mm and (IIIb) inner scale of 0.2 to 0.4 mm.

からなる複雑な形態を示す層が存在していた。以下、この層を金属/酸化物混合層と称する。

16%Cr-2.4%Cu鋼において、地鉄表層から内層スケール中のCrとCuの平均濃度についてEDX組成分析した結果を

Fig. 9に示す。分析した領域を、CrとCuの濃度変化から5つの領域に分けた。すなわち、Iaは地鉄、Ibは地鉄のCr欠乏層、IIは金属/酸化物混合層、IIIaは地鉄界面から0.2mmまでの内層スケール、IIIbは0.2~0.4mmまでの内層スケールである。Crの濃度変化に関して説明すると、領域IbのCr欠乏層は、地鉄と比べてCr濃度が約1%低い。領域IIの金属/酸化物混合層は、Cr濃度が20%を越えており、Crが酸化したことが分かる。領域IIIの内層スケールのCr濃度については、母材に近い領域IIIaの方が領域IIIbより高く30%を越える値となっていた。Cuの濃度変化は、領域IbからIIでは母材より高い3.5~4%の範囲であり、領域IIIaは、Cu濃化合金が多数分散している領域で、Cu濃度は8%を越えて非常に高くなっていった。

割れが全く発生しなかった16%Cr-2.4%Cu鋼の特徴は、①地鉄表層が金属/酸化物混合層からなる複雑な形態を示すこと、②Cu濃化合金が内層スケール中に多数分散すること、更に③内層スケール中のCu濃度が高く、地鉄表層のCu濃度が低いことである。

4. 考察

従来からの経験と同じく、本実験においても16%Cr-2.4%Cu鋼では全く割れが発生しなかった。普通炭素鋼のスケール構造や地鉄表層の形態と比較しながら、なぜCu含有16%Cr鋼では液体脆化が生じ難いかについて考察する。

4.1 普通炭素鋼と比較した16%Cr鋼のスケール構造の特徴

Fig.10に本実験の1250°C加熱により生成したスケールの模式図を示す。普通炭素鋼のスケールは、FeO/Fe₃O₄/Fe₂O₃の3層構造をとる^{6,16)}。FeOの比率は、前報⁶⁾において水蒸気を含む雰囲気中で加熱すると大気中での加熱と比較して大きくなることを示した。スケールを構成する酸化物の構造や厚さは、鋼へのCr量の増加により変化する¹⁷⁾。

16%Cr鋼のスケールは、元の合金界面を境にして、Feの外方拡散により形成した外層スケール、酸素の内方拡散により成長した内層スケールからなると言われている¹⁶⁾。内層スケールは、Crの内部酸化により(Fe,Cr)₃O₄ (Crを含むスピネル酸化物)になる^{16,17)}。つまり、普通炭素鋼との違いは、FeO層が減少して、地鉄とFeO層との間にCrを含むスピネル酸化物が生成することにある。内層のスピネル酸化物はFeの外方拡散の障壁になるため¹⁶⁾、16%Cr鋼の酸化は普通炭素鋼と比べて遅い。本論文の実験方法にて説明したように、16%Cr鋼と普通炭素鋼の酸化条件として1250°C加熱時の水蒸気濃度をそれぞれ20%と10%とした理由は、16%Cr鋼の酸化を促進する酸化条件を選択して、酸化増量を極力同じに調整して、表面赤熱脆性を評価するためである。

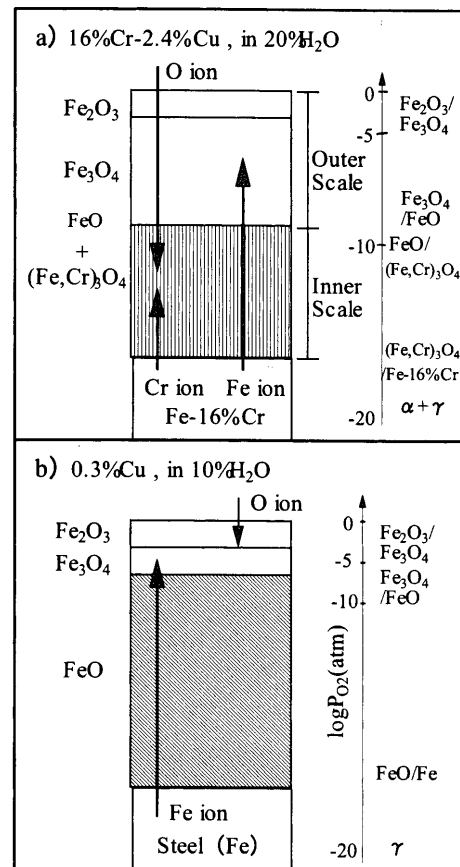


Fig. 10. Schematic illustrations of the structure of scales of 16%Cr-2.4%Cu and 0.3% Cu steels which were heated at 1250°C for 30 min in atmospheres of 10% H_2O -1% O_2 -bal. N_2 and 20% H_2O -1% O_2 -bal. N_2 , respectively.

内層のスピネル酸化物は、金属イオン不足型のP型半導体であるため、金属イオンの拡散が優勢となり、酸素イオンの拡散は非常に遅い¹⁶⁾。従って、内層スケールの成長には、外層スケールを通しての酸素の格子拡散によらない皮膜剥離機構¹⁸⁾や解離機構¹⁹⁾などの諸説が提案されている。

内層スケールの成長に係わる諸説と本実験において観察された16%Cr鋼のスケール形態との関係について述べる。

1250°C加熱冷却後に観察した16%Cr鋼の外層スケール内には、割れが多く発生した形態であった(Fig. 5)。スケールの成長応力は、酸化物と金属との容積差で表されるPilling-Bedworth-ratio (PBR)に関係している²⁰⁾。Fe₃O₄はFeOと比較してPBRが大きいため圧縮状態にあり、成長応力による剥離を生じやすい²⁰⁾。つまり、16%Cr鋼の外層スケール(Fe₃O₄)は、普通炭素鋼の外層スケール(FeO)と比べて割れを生じやすい。そのため、内層スケールは、1250°C加熱時に外層スケール内の割れを介して、水蒸気や酸素が内方に浸入して成長した可能性があると推察する。

内層スケールは、小さな気孔(ポイド)が高密度で生成した形態となった(Fig. 6)。ポイドは、Feの外方拡散による外層スケールの成長により元の合金界面に導入され

る¹⁶⁾。解離機構は、ボイドの上面で酸化物が解離し、放出された酸素が下面の合金を酸化するというものである。すなわち、ボイド内を酸素が気相で運ばれることにより、ボイドの部分でも酸化が進行すると考えられている。このようにして生じた酸化物は、最初の合金界面より下に位置する多孔質の内層スケールになる^{16,20)}。本実験で観察された小さなボイドが高密度で生成した内層スケールは、解離機構による作用が関与しているものと思われる。

4.2 16% Cr鋼における金属/酸化物混合層の生成

16% Cr鋼におけるもう一つの注目すべき点は、地鉄表層が金属/酸化物混合層からなる複雑な形態(Fig. 8)を示した点である。草開らは、Fe-Ni合金において金属/酸化物混合層が生成することを報告している²¹⁾。しかし、Fe-Ni合金と本論文の16% Cr鋼において金属/酸化物混合層の生成機構は異なると考える。前者はFeの選択酸化と酸化され難いNiの濃化による不均一酸化²²⁾が原因であるのに対して、後者はCrの選択酸化とオーステナイト変態が関与していると推察する。

鋼中のCrは、Feよりもはるかに酸化されやすいため、酸素ポテンシャルの低い酸化環境において選択的に酸化する¹⁶⁾。16% Cr鋼の内層スケールは、EDX元素分析からCr濃度が高い(Fig. 9)。つまり、内層スケールはCrの選択酸化により成長した。Crは鋼中を拡散する速度が遅いため、スケール直下にはCr欠乏が生じやすい¹⁶⁾。本実験の1250°C加熱においても、地鉄界面から表皮下0.05 mmにかけてCr欠乏を示した(Fig. 9)。他方、16% Cr鋼は1250°Cにおいて α/γ 二相領域にある¹⁷⁾。地鉄表層は、Cr欠乏により γ ループ内となり、オーステナイト相を部分的に生じたと推察する。オーステナイト相は室温に冷却後、マルテンサイト組織になる。つまり、地鉄表層は、Crの選択酸化が原因で生じた内層スケール直下のCr欠乏により針状のマルテンサイト組織に覆われたと考える。

本実験の16% Cr鋼において、内層スケール直下の金属/酸化物混合層は、くし状に発達したスケールと斑点状の酸化物を有する地鉄からなる複雑な形態である。このくし状スケールは、上述したようにCr量の低いオーステナイト相の粒界酸化で生じたものと判断する。斑点状の酸化物は、酸素ポテンシャルが低い環境でCrの選択酸化により生じた内部酸化物である。

4.3 Cu含有16% Cr鋼の脆化抑制機構

16%Cr-2.4%Cu鋼では、前述したように0.3% Cu含有の普通炭素鋼で観察される熱間加工割れが全く認められなかった。割れが発生した普通炭素鋼は、スケール/地鉄界面が平坦であり、地鉄界面や表層の結晶粒界にはCu濃化合金が確認されている⁵⁻⁷⁾。

本実験の16%Cr-2.4%Cu鋼は、地鉄表層が金属/酸化物混合層の複雑な形態となり、Cu濃化合金が金属/酸化物混合層の外側の内層スケール中に多数散在し、かつCu濃

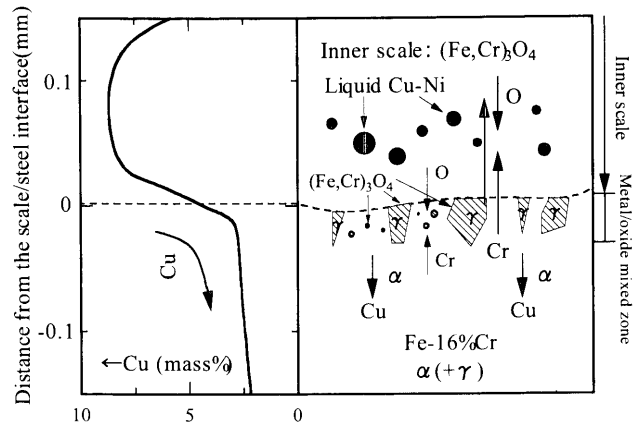


Fig. 11. Schematic illustration of the Cu concentration around the scale/steel interface of 16%Cr-2.4%Cu steel which was heated at 1250°C for 30 min in 20% H_2O -1% O_2 -bal. N_2 atmosphere.

度が地鉄表層より内層スケール中の方が高い興味ある結果(Fig. 9)が得られている。今井・国重は、普通炭素鋼において1200°C以上の大気加熱で地鉄界面が凹凸化し、Cu濃化合金がスケール中へ排斥されて脆化が抑制されることを知見している^{23,24)}。更に、著者らは、普通炭素鋼で水蒸気を含む雰囲気中の加熱においてもSiやNiの添加により同様の機構で脆化抑制効果が得られることを示した⁷⁾。しかし、16%Cr-2.4%Cu鋼の脆化抑制は、これまで著者らが普通炭素鋼で知見してきたCu濃化合金のスケール中への排斥とは異なる機構に基づくと推察した。

4.1節および4.2節に述べた考察をまとめて、16%Cr-2.4%Cu鋼の脆化抑制機構を推察した模式図をFig.11に示す。内層スケールはCrの選択酸化(内部酸化)により成長する。そのため、Crよりも酸化物を形成する傾向が小さいCu, Ni, Feは内層スケール中に取り残される。更に、CuはNiやFeと安定な合金相を形成する^{23,24)}。その結果、Cu濃化合金は、酸化の進行によりくし状スケールが発達して生じる内層スケールの成長とともにスケール中に留まることになる。つまり、Cu濃化合金が内層スケール中に留まる原因は、スケールの内方成長に基づくと考えられる。なお、内層スケール中のCu濃化合金は、その組成から1100°Cにおいて液体であると予測される⁴⁾。

更に、地鉄表層は、Crの選択酸化とオーステナイト変態が相まって、金属/酸化物混合層からなる複雑な形態となる。普通炭素鋼と比較して、16%Cr-2.4%Cu鋼の地鉄界面の形態がCu濃化合金にとって溜まりづらいことも脆化抑制の原因であると考えられる。また、地鉄の大部分は1250°C加熱後においてフェライト組織を有している(Fig. 7)。鋼中のCuの拡散係数は、1250°Cにおいて γ Fe中と比較して α Fe中の方が2桁大きい²⁵⁾。そのため、16%Cr-2.4%Cu鋼ではCuの地鉄への拡散による希釈作用が大きい。このことも、地鉄表層へのCu濃化を抑制して脆化を防止した原因ではないかと考える。

本実験から、Cu含有16%Cr鋼の脆化抑制は、①スケールの内方への成長による内層スケール中へのCu濃化合金の残留、②地鉄表層が金属/酸化物混合構造からなる複雑な形態のためCu濃化合金が残留し難いこと、③母材の大部分がフェライト相のためにCuの地鉄への拡散・希釈作用が大きいこと、これら3者の作用で、地鉄界面に表面赤熱脆性の原因となるCu濃化合金が生成しないためであると判断した。

5. 結言

本研究では、熱間加工割れ再現実験により、Cu含有フェライト系ステンレス鋼においてなぜCuによる表面赤熱脆性が普通炭素鋼と比較して生じ難いかを追求した。0.3%のCuを含む普通炭素鋼と比較しながら、2.4% Cuを含むフェライト(16% Cr)系ステンレス鋼のスケールや地鉄表層の特徴を詳細に調査し、脆化抑制の原因を考察した。得られた結果を以下に示す。

(1) 0.3% Cu鋼が大きな熱間加工割れを生じる加熱温度・酸化増量の酸化条件でも、Cu含有量が著しく高いにも拘わらず16%Cr-2.4%Cu鋼では全く割れを生じなかった。

(2) 16%Cr-2.4%Cu鋼のスケールは、大きい割れをとまうFeの外層酸化皮膜と小さな気孔が密集するCrを含む内層酸化物から成る構造を有していた。

(3) 16%Cr-2.4%Cu鋼の地鉄表層は、くし状に発達したスケールと斑点状の内部酸化物を有する地鉄からなる複雑な形態を示す層(金属/酸化物混合層)となっていた。

(4) 16%Cr-2.4%Cu鋼は、Cu濃化合金が内層スケール中に多数散在し、Cu濃度は地鉄表層より内層スケール中の方が高かった。

(5) Cu含有16% Cr鋼の脆化抑制は、①スケールの内方への成長による内層スケール中へのCu濃化合金の残留、②地鉄表層が金属/酸化物混合構造からなる複雑な形態のためCu濃化合金が残留し難いこと、③母材の大部分がフェライト相のためにCuの地鉄への拡散・希釈作用が大きいこと、これら3者の作用で、地鉄界面に表面赤熱脆性

の原因となるCu濃化合金が生成しないためであると判断した。

最後に、本論文の作成にあたり、熱心に討議していただいた住友金属工業(株)総合技術研究所 大塚伸夫博士に深謝の意を表します。

文 献

- 1) K.Born: *Stahl Eisen*, **73** (1953), 1268.
- 2) A.Nicholson and J.D.Murray: *J. Iron Steel Inst.*, **203** (1965), 1007.
- 3) I.L.May and L.M.Schetky: *Copper in Iron and Steel*, John Wiley & Sons, Inc., New York, (1982), 45.
- 4) 柴田浩司, トランプエレメントの鉄鋼材料科学, 日本鉄鋼協会, 東京, (1997), 10.
- 5) M.Hatano, K.Kunishige and Y.Komizo: *Tetsu-to-Hagané*, **88** (2002), 142.
- 6) M.Hatano and K.Kunishige: *Tetsu-to-Hagané*, **89** (2003), 659.
- 7) M.Hatano and K.Kunishige: *Tetsu-to-Hagané*, **89** (2003), 1134.
- 8) JISステンレス鋼ハンドブック2000, ステンレス協会, 東京, (2000), 142.
- 9) T.Akiyama, S.Kiya, K.Gosyokubo, K.Yokoyama, K.Hirahara and M.Hoshi: *Nippon Stainless Tech. Rep.*, **21** (1986), 31.
- 10) “加工性と耐錆性にすぐれたフェライト系ステンレス鋼” *Nippon Stainless Tech. Rep.*, **15** (1980), 75.
- 11) T.Shimizu, M.Ogaya and K.Yokoyama: *Nippon Stainless Tech. Rep.*, **12** (1976), 81.
- 12) S.Nakamura, N.Okubo, K.Miyakusu, M.Hasegawa and Y.Munesue: *Nisshin Steel. Tech. Rep.*, **76** (1997), 48.
- 13) S.Nakamura, S.Suzuki, N.Okubo, M.Hasegawa and K.Miyakusu: *CAMP-ISIJ*, **11** (1998), 1147.
- 14) S.Nakamura, S.Suzuki, N.Okubo, M.Hasegawa and K.Miyakusu: *CAMP-ISIJ*, **12** (1999), 517.
- 15) 大谷博司, 石田清仁: トランプエレメントの鉄鋼材料科学, 日本鉄鋼協会, 東京, (1997), 113.
- 16) 新居和嘉: 講座・現代の金属学材料編第9巻金属表面物性工学, 日本金属学会, 仙台, (1990), 110.
- 17) ステンレス鋼便覧第3版, ステンレス協会編, 日刊工業新聞社, 東京, (1995), 362.
- 18) P.Hancock and R.C.Hurst: *Adv. Corros. Sci. Technol.*, **4** (1974), 1.
- 19) C.T.Fujii and R.A.Meussner: *J. Electrochem. Soc.*, **111** (1964), 1251.
- 20) 新居和嘉: 金属の高温酸化と高温腐食, 腐食防食協会編, 丸善, 東京, (1982), 110.
- 21) K.Kusabiraki, H.Toki, T.Ishiguro and T.Ooka: *Tetsu-to-Hagané*, **74** (1988), 871.
- 22) T.Fukagawa, H.Okada, Y.Maehara and H.Fujikawa: *Tetsu-to-Hagané*, **82** (1996), 63.
- 23) N.Imai, N.Komatsubara and K.Kunishige: *ISIJ Int.*, **37** (1997), 217.
- 24) N.Imai, N.Komatsubara and K.Kunishige: *ISIJ Int.*, **37** (1997), 224.
- 25) K.Oikawa: *Tetsu-to-Hagané*, **68** (1982), 1489.