

## 技術解説

加工用高クロム鉄合金の作製法と  
その耐食性Fabrication Method and Corrosion Resistance of High  
Chromium Iron Alloy for Forming Application九州工業大学大学院工学研究院  
物質工学研究系  
教授工学博士 恵良 秀則  
Hidenori Era

## 1. はじめに

鉄の耐食性や高温における耐酸化性は、Cr の添加によって向上することはよく知られている。例えば、9～12%のCrを添加した鋼は火力発電プラントの高温耐熱部材として使われている。しかしながら、Fe-Cr合金においてCr量を増加させると基本的には靱性や加工性を損ない機械的性質の劣化を招く<sup>(1)</sup>。この現象は、合金中におけるスピノーダル分解による組織変化あるいは $\sigma$ 相の形成による脆化現象と関係していると言われている<sup>(2)</sup>。一方、高純度金属を使用すれば、延性と靱性が損なわれることなく、加工性を付与することができる<sup>(3)-(6)</sup>。しかしながら、その製造においては、不純物の混入を極力防ぐ手段が必要となる。例えば、合金を浮遊させて坩堝との接触を抑え、溶解・凝固させることができるコールドクルーシブ炉の利用など特殊な方法が必要である。本稿では、比較的簡単な方法により溶解・凝固させた高クロム鉄合金の加工性と耐食性について検討を行ったのでその結果を紹介させて頂く。

## 2. 高クロム鉄合金の作製方法

溶解するための原料として、高純度クロムと高純度鉄の粉末を用意した。いずれの粉末もサイズが $100\mu\text{m}$ 以下、不純物濃度は数10ppmあるいはそれ以下であるが、粉末のサイズが小さいため表面積が相対的に大きく酸素濃度が高くなっていた (Cr粉末: 96ppmO、Fe粉末: 483ppmO)。これら粉末をアトライターを用いて重量比が1:1になるように混合した (Fe-50mass%Cr)。不活性ガス雰囲気中で混合したが、混合粉末の酸素濃度が

2000ppmを越える濃度まで著しく増加した。

溶解には高出力のレーザーを用いた。レーザー溶解の模式図をFig. 1に示す。

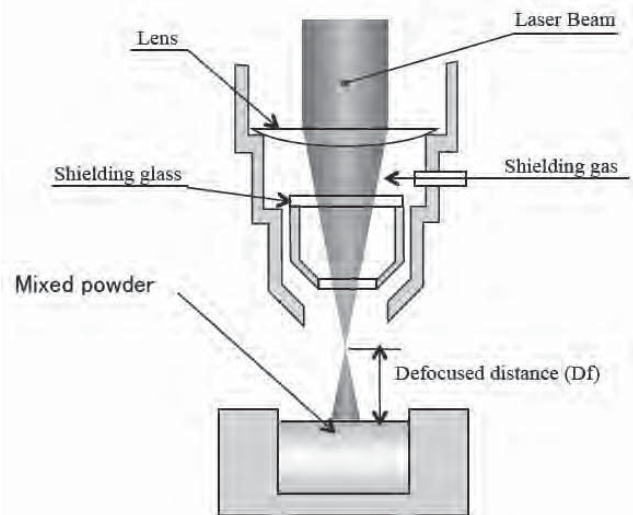


Fig.1 Schematic illustration of laser melting

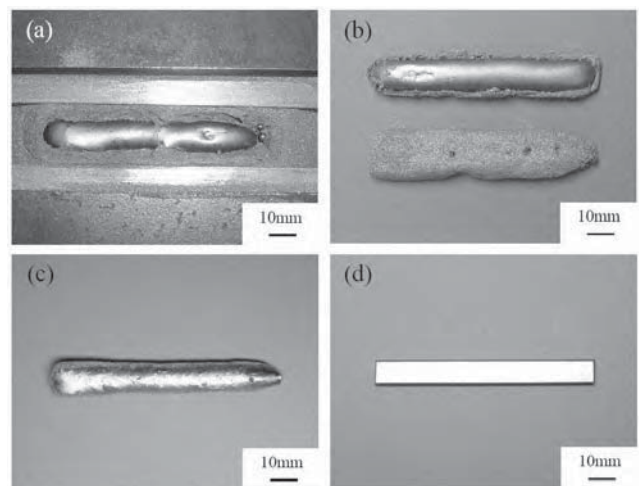


Fig.2 Photos showing process through (a) to (d) to obtain alloy plate

ステンレス鋼製の容器にアルゴン導入口を設け、アルゴンフロー中で溶解を行った。溶解はレーザーを一方方向に走査させ、急速加熱、急速冷却を行い棒状の合金を得た。Fig. 2 にレーザー溶解後の写真を示す。溶解凝固した合金はその原料である粉末で囲まれており、不純物の混入は避けられていると考えられる (Fig. 2(a))。これを取り出したときの外観が Fig. 2(b)である。上の写真は表側、下の写真は裏側の外観である。溶解凝固した合金に未溶融または半溶融の粉末が付着している。これらの粉末を取り去った後の外観が Fig. 2 (c)である。そして、フライス加工により板状の合金を得ることができる (Fig. 2 (d))。この合金板の組成を EPMA により調べた。その結果を Fig. 3 に示す。反射電子像 (Fig. 3(a))でコントラストの若干異なる領域が観察されるが、これらはそれぞれ結晶粒である。その境界が結晶粒界であり、結晶粒 A と結晶粒 B の EPMA 分析結果 (Fig.3 の右下) から当初目的の組成 (Fe-50mass%Cr) を合金としてほぼ保っていることがわかる。また、Fig. 3(b)と(c)の Fe と Cr の特性 X 線像からわかるように、Fe と Cr は均一に混ざっていることが示された。このように適当なサイズの粉末を使用し、急速加熱と急速冷却を行うことによって、合金化が可能であることがわかる。しかし、後に述べるように酸素が多量に混入しており、この酸素が諸特性に大きな影響を及ぼすかを検討しなければならない。

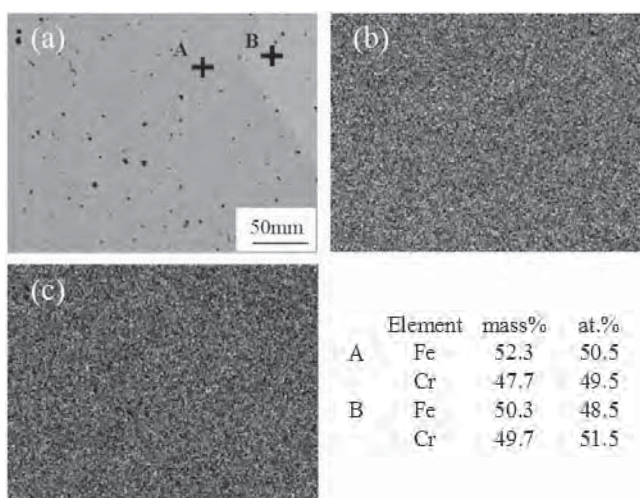


Fig. 3 EPMA showing (a) BSE image, (b) Fe-K $\alpha$  x-ray image, (c) Cr-K $\alpha$  x-ray image, and result of chemical analysis (right bottom)

### 3. 高クロム鉄合金の強度と延性

まず、高クロム鉄合金の機械的性質を調べるため、圧縮試験を行った。試験片サイズは  $\phi 3 \times 5$  の円柱状試料とした。また、この合金を予め熱処理を行った試料についても圧縮試験を行った。Fig. 4 に圧縮試験の結果を真応力～真ひずみ曲線として表している。

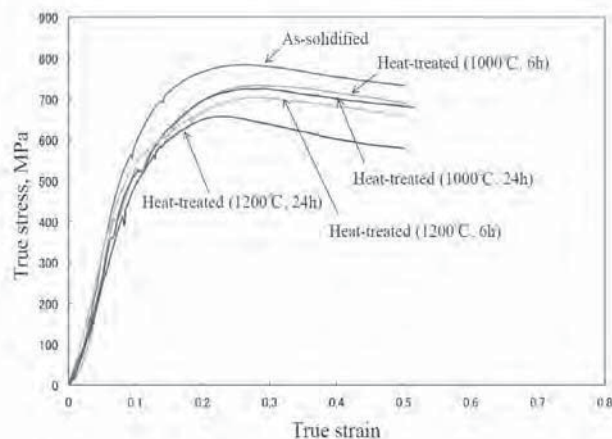


Fig. 4 True stress – true strain curves obtained by compression test

圧縮強度は 600～800MPa まで変化しているが、溶解まま材でもっとも高い強度を示した。ここで注目されることは、いずれの試験片においてもかなりのひずみ範囲まで圧縮変形が可能であり、クロム量が 50mass%と高くても破壊することなく変形できることである。

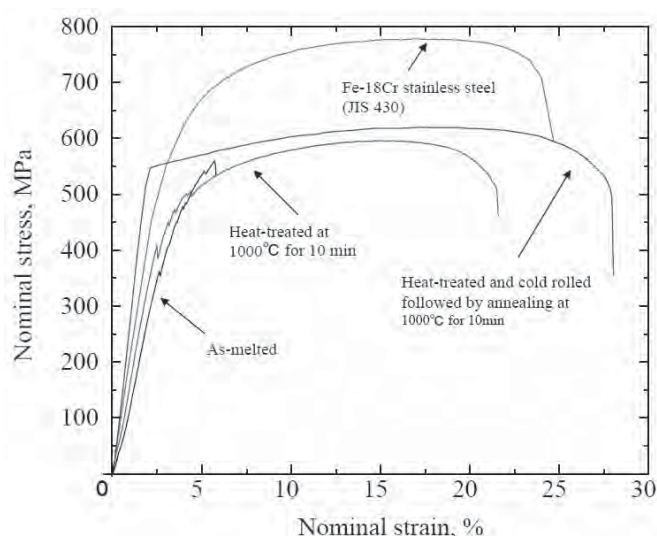


Fig. 5 Stress-strain curves obtained by tensile test

Fig. 5 は引張試験の結果である。比較のため、汎用的なフェライト系ステンレス鋼 (JIS: SUS430) の結果も示している。高クロム鉄合金には、溶解まま材のほか、熱処理を行ったもの、さらに冷間圧延した後に熱処理を行ったものの3種類を引張試験に供した。なお、試験片サイズについては平行部長さを 10mm とし、クロスヘッド速度を 10mm/min として引張試験を行った。溶解まま材は、応力~ひずみ曲線にセレーションが現れ早期に破断している。溶解凝固の後、一旦、短時間の熱処理 (1000°C x10min) を施すと、変形初期にセレーションが現れるが、変形後期には滑らかな曲線となり通常の変形過程を辿っているものと思われる。短時間の熱処理後、冷間圧延 (圧下率: 60%) を行い、さらに焼鈍 (1000°Cx10min) を行った試料では、セレーションは消失し、強度と伸びが向上する。ここで注目されることは、SUS430 ステンレス鋼より弾性率 (ヤング率) が高く、剛性が大きくなっていることである。

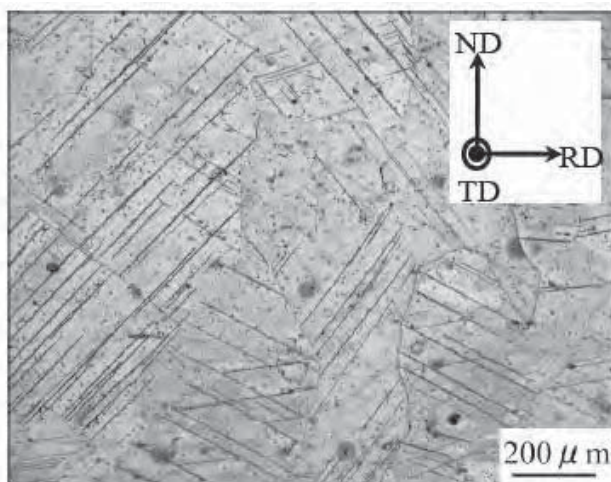


Fig. 6 Cross-sectional microstructure of alloy sheet cold rolled by 5%

セレーション出現のメカニズムを調べるため、組織観察を行った。Fig. 6 は、溶解まま材を短時間熱処理して、冷間圧延 (圧下率: 5%) を行ったときの光学顕微鏡組織である。何本もの直線的な黒い線が観察されるが、これらの線の多くは圧下方向に対して 45° 前後の傾きであり、せん断応力最大の方方向と一致している。Fig. 7 は、線状組織に着目して撮った透過電顕像である。明視野像 (Fig. 7(a)) に

おいて、結晶 A と結晶 B が観察されるが、その境界は直線状である。結晶 A と結晶 B の制限視野回折像 (SAD) を Fig. 7(b)と(c)に示す。これらはともに{1 1 3}面からの図形であるが面内回転を伴っている。これらの結晶の共通軸は [1 1 1] であり、そしてこれらの結晶は{1 1 2}面で接している (Fig. 7(d))。以上の解析結果から、Fig. 6 の黒い線状組織は変形双晶であり、変形初期に現れるセレーションは双晶変形、すなわち不均一変形に基づく結論される。しかしながら、圧延焼鈍を行うとセレーションは消失し (Fig. 5)、通常の転位の発生と増殖による変形のみとなる。Fig. 8 に圧延焼鈍を行った高クロム鉄合金の組織を示す。結晶粒は等軸粒でそのサイズは 50 μm 前後である。ここで注目されるのは、黒い点状のコントラストである。本合金は酸素濃度が高いことから、ブローホールまたは酸化物と思われるが、少なくとも延性を損なうことはない。

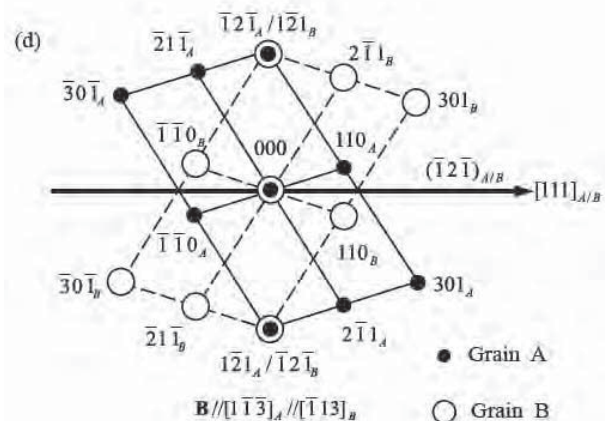
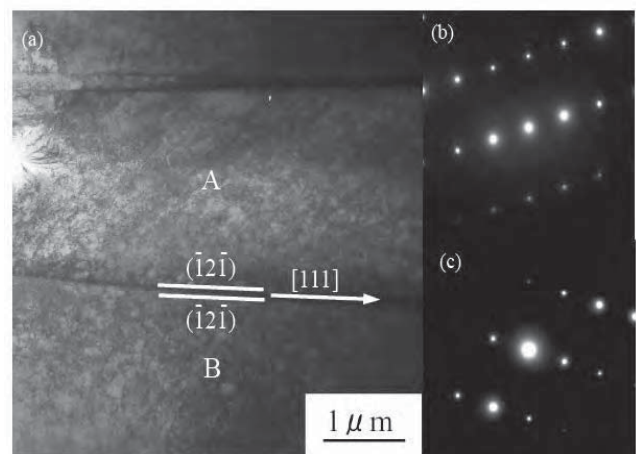


Fig. 7 (a) Bright field image, (b) SAD from grain A, (c) SAD from grain B, and (d) indexed results of alloy cold rolled by 5%

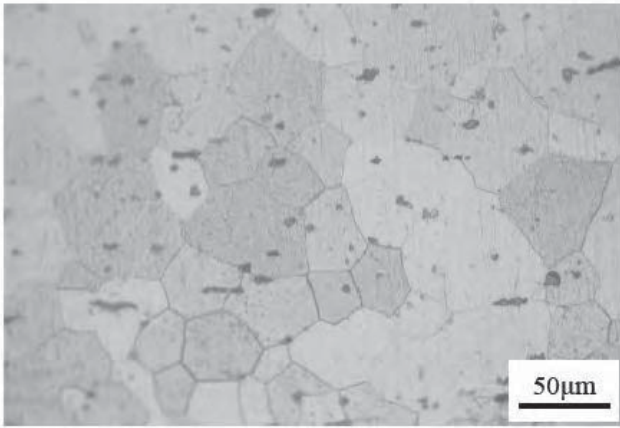


Fig. 8 Microstructure of alloy sheet cold rolled and annealed

#### 4. 高クロム鉄合金の耐食性

耐食性評価のために冷間圧延を行って板状試料とした。Fig. 9 は短冊状の試料を圧下率 60%で冷間圧延を施した試料の外観写真である。このように、本合金は冷間圧延可能であり、90%以上の圧延も可能である。耐食性評価の試料として、冷間圧延ままとこれを焼鈍（1000℃×10min）した2種類の試料を準備した。

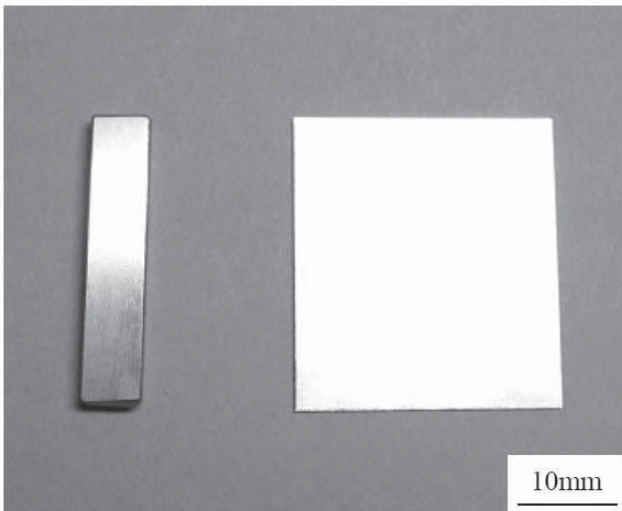


Fig. 9 Photograph of specimen before (left) and after (right) cold rolling

Fig. 10 は硫酸水溶液中における陽極分極曲線である。圧延まま（左図）と焼鈍した試料（右図）では、ほとんど同じ挙動を示している。不動態化電位（ $E_p$ ）は、SUS304、SUS430、Fe-Cr 合金の順に低くなっており、また、不動態維持電流密度（ $i_p$ ）

は SUS430、SUS304、Fe-Cr 合金の順に低くなっている。すなわち、従来のステンレス鋼（SUS304、SUS430）に比べて、耐食性が優れていることが示唆される。

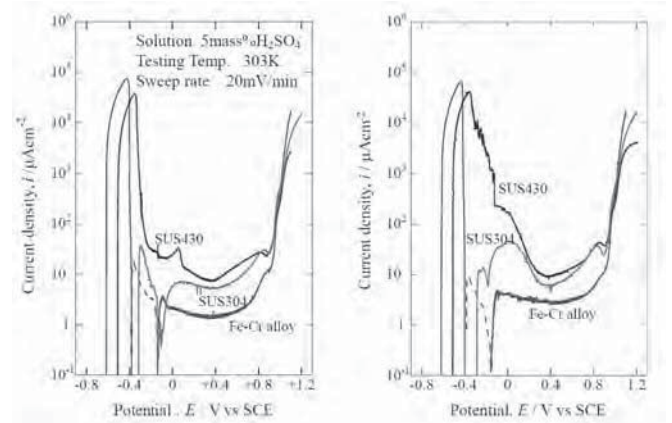


Fig. 10 Polarization curves of as-cold rolled (left) and subsequently annealed (right) alloys

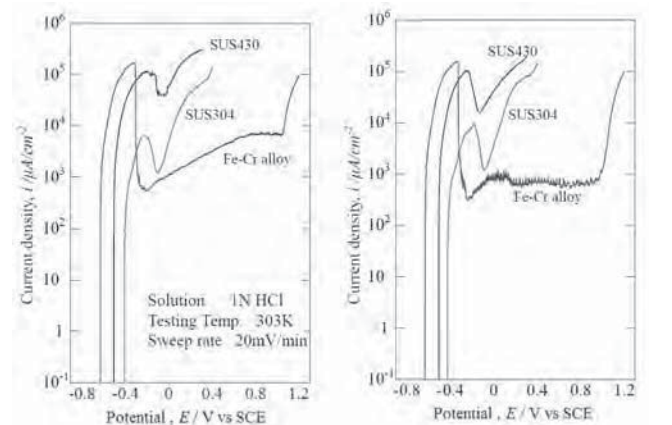


Fig. 11 Polarization curves of as-cold rolled (left) and subsequently annealed (right) alloys.

Fig. 11 は塩酸水溶液中における陽極分極測定の結果である。この場合も、硫酸水溶液と同様、圧延まま（左図）と焼鈍したもの（右図）で、ほとんど同じ挙動を示している。また、不動態化電位（ $E_p$ ）も Fe-Cr 合金がもっとも低く、不動態維持電流密度（ $i_p$ ）も Fe-Cr 合金がもっとも低い。ここで注目されることは、従来のステンレス鋼に比べて、Fe-Cr 合金は過不動態へ遷移するまでのポテンシャルが大きく、不動態皮膜が広いポテンシャル範囲で安定であることを示している。

以上のように、陽極分極測定から Fe-Cr 合金の耐食性は非常に優れていることが示唆された。これを

確認するため、塩水噴霧試験 (JIS Z 2137) を行った。塩水は 5%NaCl 水溶液を使用した。Fig. 12 に試験開始から 1000 時間後の合金の外観を示す。長時間のテストにも拘わらず腐食生成物は全く認められず、試験前とほとんど同じ光沢を示した。このように本合金の耐食性は従来のステンレス鋼と比べて非常に優れていることがわかる。



Fig. 12 Appearance of Fe-Cr alloy sheet after salt spray test for 1000 hrs

## 5. おわりに

冒頭に述べたように、Cr 濃度の高い Fe-Cr 合金は脆いという欠点があったが、合金中の不純物を極力抑えることによって、加工可能な合金となることが知られていた。筆者は、長年、耐食性溶射皮膜の研究に携わってきて、その途中で溶射皮膜とバルク材の耐食性を比較するためにレーザー溶解凝固を行って板材を作製したものである。その結果、酸素という不純物の濃度が高くても冷間圧延のような加工ができることを見出した。本合金は、酸素の影響をほとんど受けないことから、大気中での熱間圧延や熱間鍛造をも可能であろう。また、引張や圧縮変形、冷間圧延など室温での塑性変形も行えることから、信頼性の高い高耐食性の部品を塑性加工で量産できる可能性をもっていると考えている。

本研究に共同で携わって頂いた学生諸氏、研究者、会社の方々に厚くお礼を申し上げます。また、本合金を紹介する機会を与えて頂いた(株)フジコーの方々に感謝の意を表したい。

## 参考文献

- 1) D.J. Maykuth, R.J. Jaffee: Ductile Chromium and Its Alloys, (ASM, Materials Park, Ohio, 1955) p. 229
- 2) W.C. Leslie: The Physical Metallurgy of Steels, (McGraw-Hill, New York, 1981) pp. 337-340.
- 3) K. Abiko: Ultra High Purity Base Metals, Proceedings of the First International Conference on Ultra-High Purity Base Metals (UHPM-1994), ed. by K. Abiko, K. Hirokawa, S. Takaki, (The Japan Institute of Metals, Sendai, 1995) pp. 522-523.
- 4) Y.Kato, T. Ujio, S. Satoh, K. Yamato, K. Abiko: J. Physique IV 5 (1995), C7-403-407.
- (5) H. Takaku, S. Kato, J. Tani, K. Abiko: J. Physique IV 5 (1995), C7-397-402.
- (6) T. Yokota, S. Satoh, Y. Kato, K. Abiko: Phys. Stat. Sol. (a) 167 (1998), 495-502.