

# Fe-10Cr-AlおよびFe-10Cr-Si合金の再結晶とアノード分極特性

樋尾 勝也\*, 柴田 周治\*, 土田 豊\*\*

## Rolling and Recrystallization of Fe-10Cr-Al and Fe-10Cr-Si Alloys

by Katsuya HIO, Shuji SHIBATA and Yutaka TSUCHIDA

When Al and/or Si are added to Fe-10Cr alloy which reduced Cr in stainless steel, the corrosion resistance is improved. However, the crystal grain coarsens. Then, recrystallization and mechanical properties of the rolled Fe-10Cr-Al and Fe-10Cr-Si alloys were investigated by annealing. The hardness of hot-rolled Fe-10Cr-Al and Fe-10Cr-Si alloys rose with increasing Al or Si content. The lowering of the hardness by adding Al and Si to Fe-10Cr alloy shifted to the high temperature side. Annealing over 1073 K caused recrystallization and the equiaxed grain. The activation energy for the recrystallization of cold-rolled Fe-10Cr-3Al-3Si alloy was  $220 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ . The tensile strength and elongation were  $736 \text{ N} \cdot \text{mm}^{-2}$  and 17.7%, respectively. The current density increased when crystal grain was refined. The pitting potential decreased for the grain-refined Fe-10Cr alloys with Al.

**Key words:** iron-chromium alloy, rolling, recrystallization, annealing, corrosion

### 1. はじめに

ステンレス鋼中の主要な元素であるCrを低減したFe-10Cr合金に3mass% (以下, %で表す) 程度のAlあるいはSiを添加すると, 13Crステンレス鋼と同等以上の耐食性を示すことがこれまでの研究で明らかになっている<sup>1)</sup>. また, Fe-10Cr-3AlおよびFe-10Cr-3Si合金にMoを添加すると耐食性を著しく向上させることも明らかになっている<sup>2)</sup>. しかし, 3%以上のAl, SiおよびMoを鋼に添加すると結晶粒を粗大化させ, 機械的性質, 特に伸びの低下を招くことが予想される. したがって, Fe-10Cr-AlおよびFe-10Cr-Si合金の結晶粒を微細化させることを検討する必要がある. 結晶粒を微細化するための手段として, 鋼を冷間加工した後, 熱処理し再結晶させる方法がある. これまでに3%以上のAlおよびSiを含有した鋼における圧延・

再結晶の研究はほとんど見あたらない. そこで, Fe-10Cr-AlおよびFe-10Cr-Si合金に熱間圧延を施し, 各種温度における焼なましによる再結晶について検討した. また, 一部の合金については, 冷間圧延も行い, 再結晶挙動を詳細に調査し引張試験を行った. さらに, 結晶粒を微細化した場合の耐食性を従来の結果<sup>1, 2)</sup>と比較し, アノード分極特性に及ぼす結晶粒サイズの影響について検討を加えた.

### 2. 実験方法

電解鉄, フェロクロム, 純アルミニウム, 金属シリコンおよび金属モリブデンを適宜配合し, 各試料を約5kg真空溶解した. 溶製した合金の化学組成を表1に示す. 熱間圧延は, まず粗圧延として1373K, 7.2ks加熱保持後, 65mmの厚さから5mmずつ繰返し20mmの厚さまで行った. 圧延終了時, 材料の温度は約1123Kであった. 次に, 仕上圧延として1223K, 1.8ks加熱保持後, 20mm

\* 金属センター研究グループ

\*\* 大同工業大学工学部

表1 溶製材の化学組成

| 試料                  | (mass%) |        |        |       |        |       |       |        |
|---------------------|---------|--------|--------|-------|--------|-------|-------|--------|
|                     | C       | Si     | Mn     | P     | S      | Cr    | Mo    | Al     |
| Fe-10Cr             | 0.004   | <0.001 | <0.001 | 0.003 | 0.0005 | 10.07 | 0.001 | <0.001 |
| Fe-10Cr-3Al         | 0.003   | <0.001 | <0.001 | 0.003 | 0.0008 | 9.96  | 0.001 | 3.06   |
| Fe-10Cr-3Si         | 0.007   | 2.84   | 0.003  | 0.003 | 0.0006 | 9.87  | 0.001 | <0.001 |
| Fe-10Cr-3Al-3Si     | 0.005   | 2.92   | <0.001 | 0.003 | 0.0003 | 9.86  | 0.001 | 2.98   |
| Fe-10Cr-3Al-3Si-1Mo | 0.006   | 2.93   | <0.001 | 0.003 | 0.0003 | 9.90  | 1.02  | 3.04   |
| Fe-10Cr-3Si-2Mo     | 0.006   | 2.99   | 0.001  | 0.003 | 0.0004 | 9.72  | 2.01  | 0.003  |
| Fe-10Cr-5Al         | 0.003   | <0.001 | <0.001 | 0.002 | 0.0009 | 9.97  | 0.001 | 4.97   |
| Fe-10Cr-5Si         | 0.007   | 5.02   | <0.001 | 0.002 | 0.0003 | 9.89  | 0.001 | <0.001 |

の厚さから数パス繰り返し5mmまで行った。焼なましは、873Kから1173Kまで100K間隔で3.6ks加熱保持後、空冷した。空冷後の試料は、ビッカース硬さ試験および組織観察により再結晶を調べた。また、Fe-10Cr-3Al-3Si合金については、熱間圧延後、数パス繰り返し圧下率約50%まで冷間圧延を施した。種々の焼なまし温度で、焼なまし時間を0.3、0.9および3.6ksと変化させて、硬さと組織から再結晶終了温度を決定した。引張試験はFe-10Cr-3Al-3Si合金の熱延材と冷延材について、JIS 14B号引張試験片に機械加工して行い、破断後の破面をSEMにより観察した。

アノード分極曲線の測定は、N<sub>2</sub>脱気した303K、0.5 kmol・m<sup>-3</sup>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>および3.5% NaCl水溶液中で自然電位から動電位法により測定した。

### 3. 実験結果および考察

#### 3.1 熱間圧延

Fe-10Cr合金の熱間圧延後の硬さを添加合金お

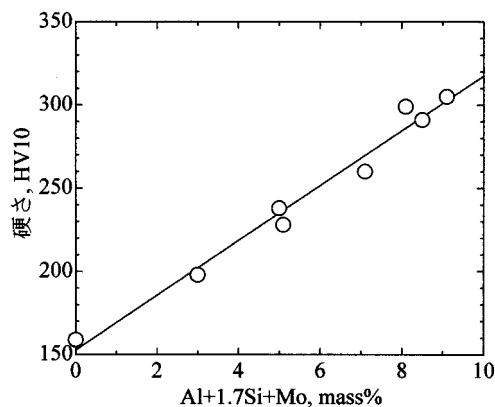


図1 Fe-10Cr合金におけるAl, SiおよびMo添加量と硬さの関係

よび添加量により整理すると、図1の関係が得られた。すなわち、熱間圧延されたFe-10Cr合金におけるAl, SiおよびMo添加量と硬さの関係は(1)式で表される。

$$HV=16.5(Al+1.7Si+Mo)+153 \quad (1)$$

Fe-10Crをベースとした場合、Siの固溶硬化の効果がAlやMoよりも大きく、AlとMoがほぼ同等である。

図2にFe-10Cr-3AlおよびFe-10Cr-3Si合金の硬さに及ぼす焼なまし温度の影響について示す。Fe-10Crでは、973Kで軟化しているが、AlやSiを添加すると1073Kあるいは1173Kまで軟化する温度が高温側に移行した。加工によって蓄えられたひずみエネルギーの放出が、AlおよびSi元素によって妨げられたことによるものと考えられる。Fe-10Crの1173Kにおける硬さの上昇はγループ内のオーステナイト域に達したことにより、一部

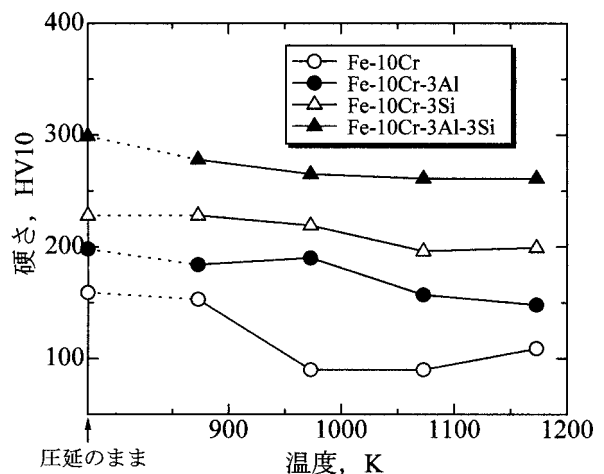


図2 熱延したFe-10Cr合金の硬さに及ぼす焼なまし温度の影響

マルテンサイト変態したことによるものと思われる。

図3に一例としてFe-10Cr-3Al-3Si-1Mo合金の光学顕微鏡組織を示す。熱間圧延のままでは、結晶が圧延方向に長く伸びた組織を示した。1173Kで焼なましを行うと、新たな結晶粒が生成し等軸晶の組織となり、すべての合金において若干結晶粒が細粒化した。

#### 3.2 冷間圧延

熱間圧延では、結晶粒の微細化が十分達成できなかった。そこで、代表鋼種のFe-10Cr-3Al-3Si合金を用いて、冷間圧延後の再結晶挙動について検

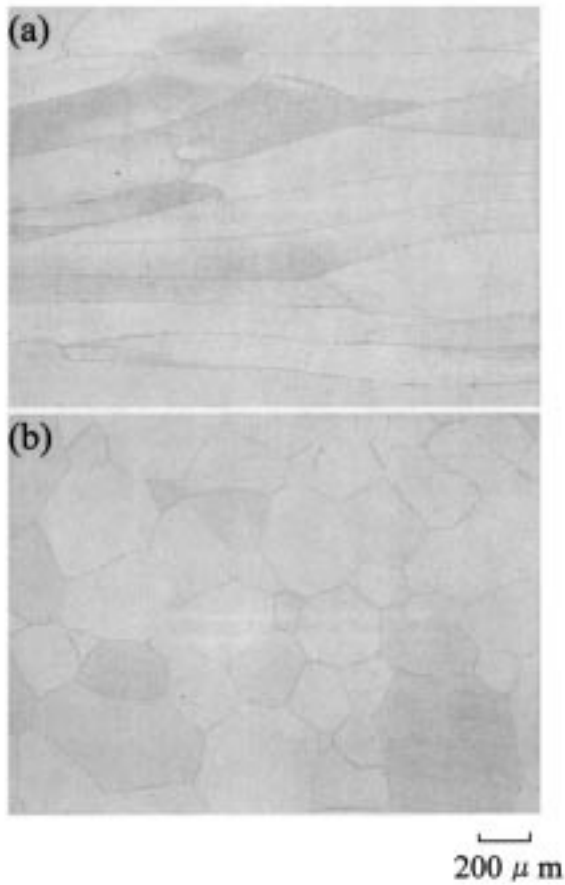


図3 熱延したFe-10Cr-3Al-3Asi-1Mo合金の光学顕微鏡組織 (a) 圧延のまま (b) 1173K, 3.6ks焼なまし

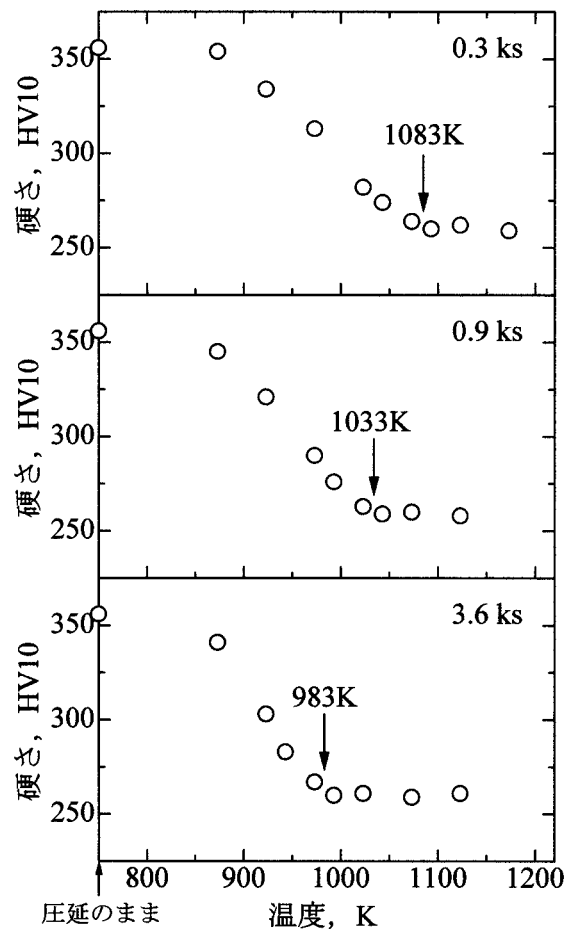


図4 熱延したFe-10Cr-3Al-3Asi合金の硬さに及ぼす焼なまし温度と時間の影響

討した。図4に冷間圧延後の硬さに及ぼす焼なまし温度と時間の影響について示す。焼なまし温度が増加すると硬さは軟化し、また、焼なまし時間が長くなると焼なまし温度が低温側に移行した。

図5に943~1023K, 3.6ks焼なました場合の顕微鏡組織を示す。943Kでは、まだ再結晶が開始されておらず、973Kで微細な再結晶粒が生成し始めた。993K以降、再結晶は終了し結晶粒の成長が観察される。これらの組織と図4より、再結晶終了温度を求めると、0.3ksの場合1083K, 0.9ksの場合1033K, 3.6ksの場合983Kとなった。横軸に焼なまし温度の逆数、縦軸に焼きなまし温度の逆数を取ると図6のように示される。これらの関係は、直線関係となり、この傾きから再結晶に要する活性化エネルギーを求めると、 $220\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ が得られた。

冷間変形したステンレス鋼の静的再結晶は、オーステナイト系の316型では $547\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , 304

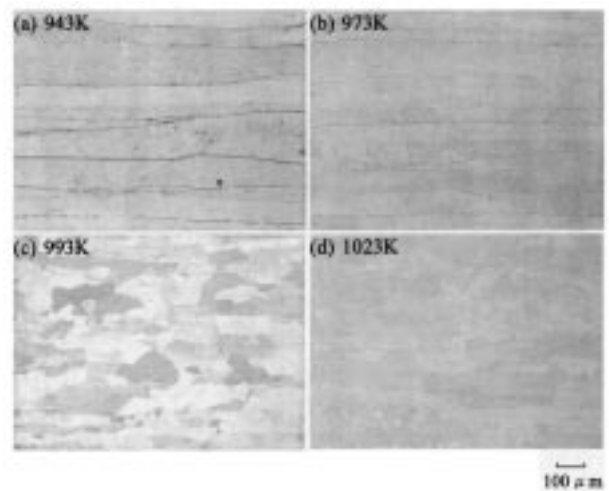


図5 冷延後3.6ks焼なましたFe-10Cr-3Al-3Asi合金の光学顕微鏡組織

型では $355\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ であり、フェライト系の430型では $120\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ と求められている<sup>3)</sup>。316型が304型より高いのは、316型はMoを約2%含有さ

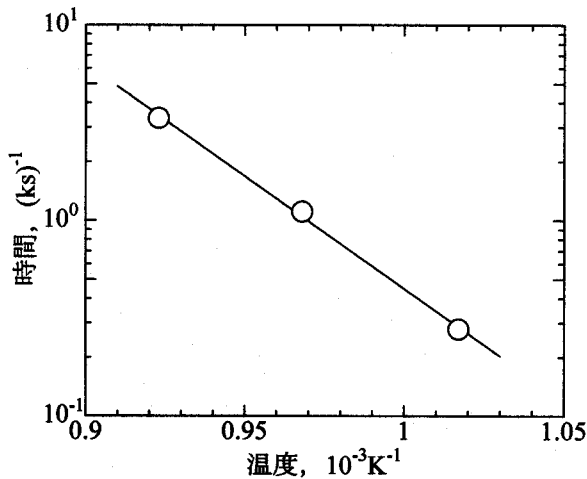


図6 Fe-10Cr-3Al-3Si合金の再結晶終了温度と時間との関係

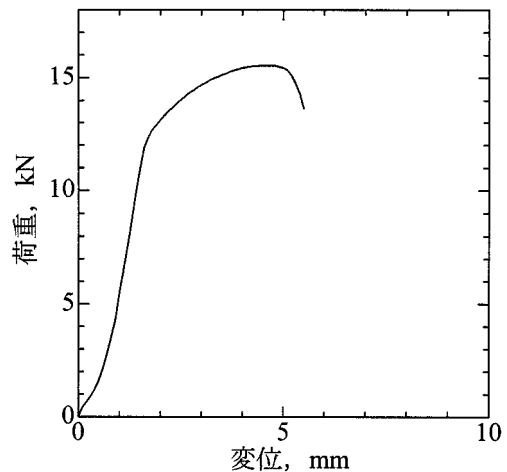


図7 冷延後983K, 3.6ksで焼なましたFe-10Cr-3Al-3Si合金の荷重-変位曲線

れており、そのため再結晶速度が遅く活性化エネルギーが増加したとしている。また、熱間圧延後の304型の静的再結晶における活性化エネルギーは $400\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ というデータもある<sup>4)</sup>。他にも既存のステンレス鋼の再結晶に要する活性化エネルギーを求めた研究例はあるが、その多くはオーステナイト系の方がフェライト系よりも高い値を示している<sup>5-7)</sup>。今回 $220\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ と求められたが、フェライト系430型の $120\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ よりも高い値を示した。これはAlおよびSiがそれぞれ3%含有していることに起因すると考えられる。また、高温におけるFe中のAl, SiおよびCrの拡散の活性化エネルギーは、それぞれ246, 220および $239\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ である<sup>8)</sup>。Fe-10Cr-3Al-3Si合金の再結晶の活性化エネルギーとこれらの値はほぼ等しい値を示している。

### 3. 3 機械的性質

表2に熱延したFe-10Cr-3Al-3Si合金の引張試験の結果を示す。圧延方向と同一方向に引張試験を行ったL方向よりも、それに垂直方向のC方向の方が引張強さは上昇したが、伸びはほとんど変化

表2 Fe-10Cr-3Al-3Si合金の機械的性質

| 焼なまし温度 | L方向                  |     | C方向                  |     |
|--------|----------------------|-----|----------------------|-----|
|        | (N/mm <sup>2</sup> ) | (%) | (N/mm <sup>2</sup> ) | (%) |
| 圧延のまま  | 729                  | 3.2 | 784                  | 3.2 |
| 973K   | 720                  | 8.8 | 759                  | 6.1 |
| 1173K  | 676                  | 4.4 | 685                  | 4.5 |

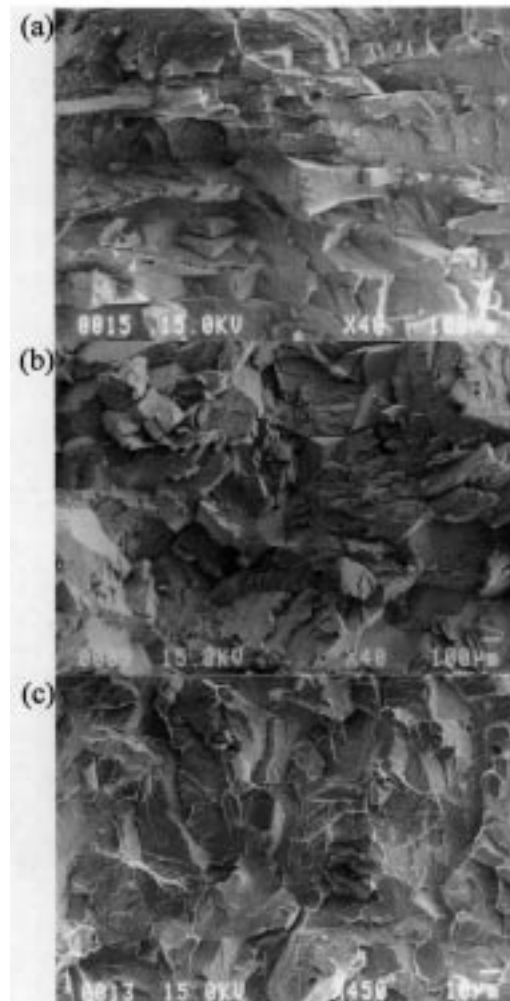


図8 Fe-10Cr-3Al-3Si合金の引張試験破断面のSEM観察

- (a) 熱延後973K, 3.6ks焼なまし (L方向)
- (b) 熱延後1173K, 3.6ks焼なまし (C方向)
- (c) 熱延後983K, 3.6ks焼なまし (C方向)

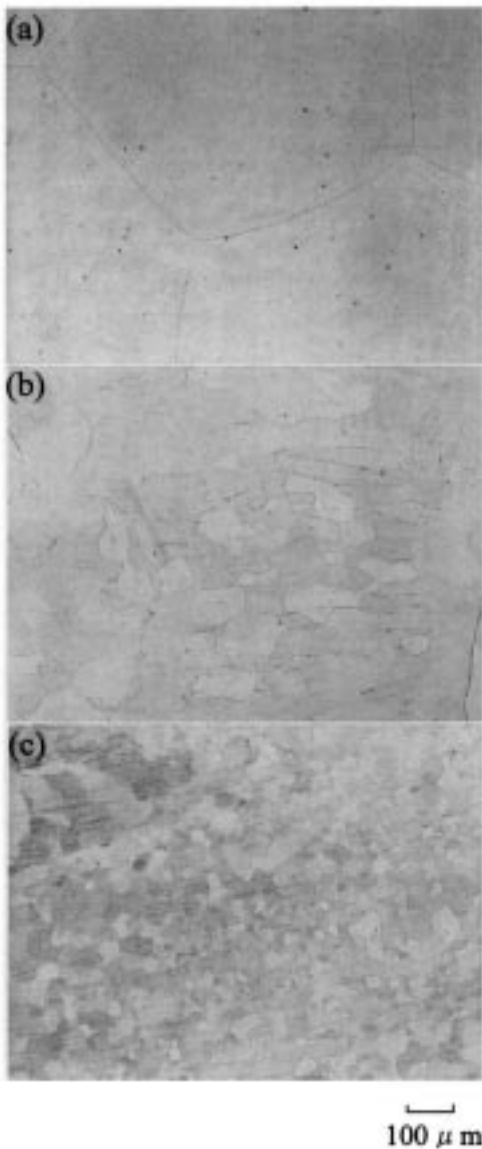


図9 Fe-10Cr-3Al-3Si合金の光学顕微鏡組織

- (a) 1473Kホットプレス後,  
1073K, 1.8ks容体化处理
- (b) 熱延後1073K, 3.6ks焼なまし
- (c) 冷延後983K, 3.6ks焼なまし

なかった。また、焼なまし後再結晶しても良好な引張強さおよび伸びが得られなかった。そこで、冷延後983K, 3.6ksで焼なまして再結晶させたFe-10Cr-3Al-3Si合金の引張試験を行った。図7にその際の荷重-変位曲線を示す。熱延材では最大荷重に到達するまでに破断する脆性破壊を示したが、図7では最大荷重を示した後、荷重の低下が起こり破断に至る延性的な破壊を呈した。

図8に引張試験後の破断面のSEM観察結果を示す。熱延材においては、973Kおよび1173K双方ともに粒界より破壊が進行しており、典型的な劈

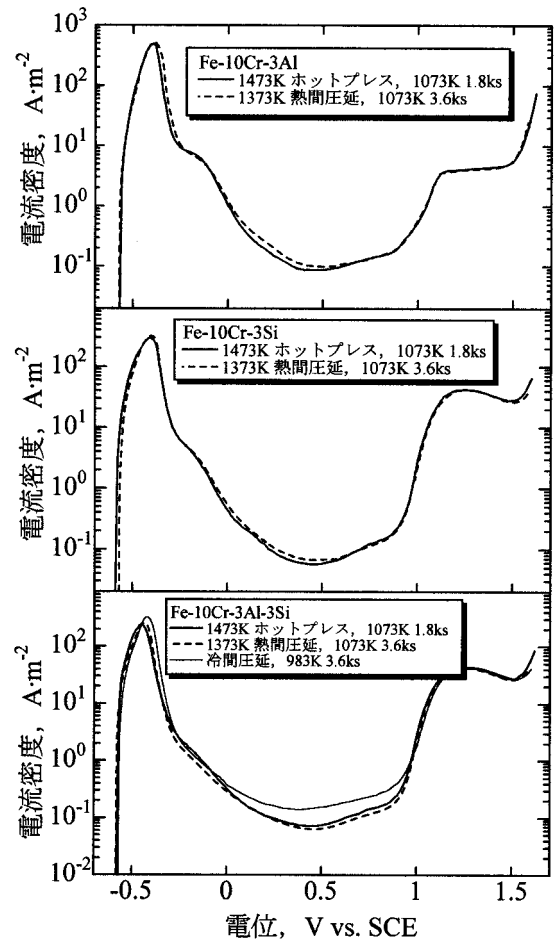


図10 Fe-10Cr合金のアノード分極曲線

開破壊であった。熱間加工により再結晶し等軸晶が得られたが、結晶粒が比較的荒く脆性的であった。一方、冷延材では一部比較的大きな結晶粒の粒界から破壊は起こっており、擬脆性的な破断面を示した。機械的性質は比較的良好な値が得られたが、破断面を観察すると延性破面を呈していなかった。

### 3. 4 アノード分極特性

図9 (a) はボタンアーク溶解後、1473Kでホットプレスし、1073K, 1.8ksで溶体化処理を施した試料<sup>1, 2)</sup>である。結晶粒が粗大化していることが分かる。(b) は熱間圧延後、1073K, 3.6ksで焼なました試料で、若干結晶粒が細粒化している。

(c) は冷間圧延後、983K, 3.6ksで焼なました試料でかなり微細化している。これら結晶粒のサイズとアノード分極特性の関係を調べた。

図10にアノード分極曲線を示す。Fe-10Cr-3Al, Fe-10Cr-3SiおよびFe-10Cr-3Al-3Siのホットプレス材と熱延材のアノード分極特性にはほとんど変

化がなかった。しかし、微細化した冷延材は臨界不働態化電流密度および不働態維持電流密度ともに増加した。結晶が微細化したことで、結晶粒界が増加し粒界からの溶出が増加したために電流密度の増加をもたらしたものと思われる。

図11ではFe-10Cr-3SiとFe-10Cr-3Al-3Siのホットプレス材と熱延材はほとんど変化ないが、Fe-10Cr-3Alの熱延材とFe-10Cr-3Al-3Siの冷延材は孔食電位が卑な方へ移行した。Alの添加は孔食に対する粒界腐食感受性を高める可能性が示唆されるが、このことについてはさらに詳細に検討する必要がある。

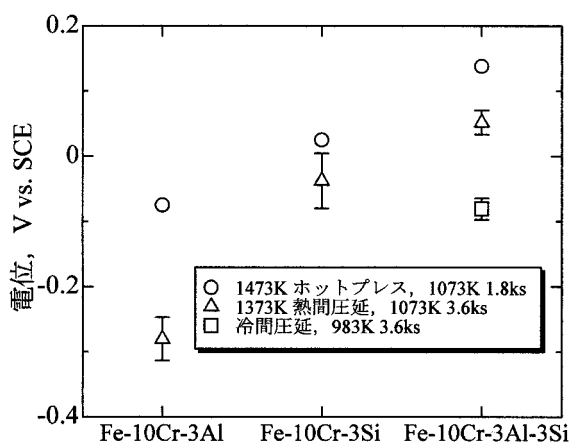


図11 Fe-10Cr合金の孔食電位

#### 4. まとめ

Fe-10Cr-AlおよびFe-10Cr-Si合金の圧延後の焼なましによる再結晶について検討し、再結晶後の機械的性質を調べた。また、結晶粒を細粒化した合金の耐食性をアノード分極特性より調査した。その結果、以下のことが明らかになった。

- (1) Fe-10Crをベースとした場合、熱延材の硬さとAl, SiおよびMoの添加量との関係は、 $HV=16.5(Al+1.7Si+Mo)+153$ で表される。
- (2) Fe-10CrにAl, Siを添加すると、焼なましによる軟化の温度が高温側に移行する。
- (3) Fe-10Cr-3Al-3Si冷延材の再結晶に要する活性化エネルギーは $220\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ である。
- (4) Fe-10Cr-3Al-3Si冷延材の再結晶後の引張強さは

736N $\cdot\text{mm}^{-2}$ 、伸びは17.7%となる。

- (5) Fe-10Cr-3Al-3Si冷延・再結晶以外は細粒化によるアノード分極特性に変化がない。一方、Alを添加したFe-10Cr合金の孔食電位は細粒化すると卑な電位となる。

#### 参考文献

- 1) 樋尾勝也, 細井祐三, 筒井光範, 岡部道生. Fe-10Cr合金のアノード分極特性に及ぼすAl, Siの効果. 日本金属学会誌. 63 (10), 1248-1254 (1999)
- 2) 樋尾勝也, 安達 崇, 山田隆志, 土田 豊, 中島浩衛, 細井祐三. Fe-10Cr合金の不働態化特性に及ぼすAl, SiおよびMoの効果. 日本金属学会誌. 64 (12), 1148-1155 (2000)
- 3) R. Barbosa and D. B. Santos. Static Recrystallization of Cold Deformed Austenitic and Ferritic Stainless Steels. *Precip Phenom Deform Aging*. 19-24 (1988)
- 4) A. A. Vieira, D. B. Santos and R. Barbosa. Static Recrystallization after Hot Rolling of Austenitic Stainless Steels. *Recrystallization*. 351-356 (1990)
- 5) 竹下哲郎, 阿部雅之, C. M. Sellars. フェライト系ステンレス鋼熱延再結晶の研究3 SUS430鋼における高温変形静的再結晶の定式化. 材料とプロセス. 7 (3), 788 (1994)
- 6) L. P. Karjalainen, J. A. Koskineniemi and X. D. Liu. Static Recrystallization in Austenitic and Ferritic Stainless Steels Investigated by the Stress Relaxation Method. *Mech. Work Steel Process*. 33, 861-869 (1995)
- 7) Y. Xu, L. Chen, D. Wang and L. Jin. Flow Behavior and Evolution of Microstructure during Hot Deformation for a High Mo Stainless Steel. *J. Mater. Sci. Technol.* 16 (3), 341-344 (2000)
- 8) 長崎誠三 他 (日本金属学会編). 金属データブック. 東京, 丸善, 1993, 20p.