論 文

UDC 669.14.018.8 : 669.15'26'296-194.57 : 621.98.011 : 621.791.011

含 Zr フェライトステンレス鋼の成形性および溶接性*

富士川尚男**・須藤 忠三**・牧浦 宏文**

高木美智雄**・秋山俊一郎***

Formability and Weldability of Zirconium Bearing Ferritic Stainless Steels

Hisao FUJIKAWA, Chuzo SUDO, Hirofumi MAKIURA,
Michio TAKAGI, and Shunichiro AKIYAMA

Synopsis:

The effect of zirconium alloying on the formability and the weldability of 17% chromium steels has been investigated by means of various tests.

Alloying of zirconium whose content exceeds the value equivalent to the total amount of carbon and nitrogen ($Zr \approx 7.4 \times (C+N)$) is found effective to improve the characteristics of the formability and the weldability of the steels. However, in the case of so much carbon and nitrogen contents, both the formability and the weldability of the steels containing zirconium are not improved, because of the precipitation of a large amount of zirconium carbides, zirconium nitrides or chromium carbides.

When the $Zr/(C+N)$ ratio in the steels is too large, both the formability and the weldability are not excellent, because of the precipitation of a large amount of metallic compounds consisting of mainly iron and zirconium. The formability of the steels containing less than 0.01% (C+N) is not improved by alloying of zirconium, except of the bore expanding property.

The range of optimum zirconium ($Zr \approx 10 \times (C+N)$), carbon and nitrogen contents in the 17% chromium steels is found.

1. 緒 言

最近、製造技術の進歩および安価であることなどによりフェライトステンレス鋼が見直されてきている。著者らはすでにフェライトステンレス鋼に Zr を少量含有することによつて耐酸化性が著しく向上すること、また成形性、溶接性などの諸性質にも Zr の添加効果があり、これらの効果は鋼中の C および N 量と密接な関係があることを報告した^{1)~4)}。Zr の耐酸化性への効果は同種の元素と考えられる Ti あるいは Nb の添加の場合とその挙動を異にすることもすでに報告している⁵⁾⁶⁾。

フェライトステンレス鋼の成形性および溶接性⁷⁾⁸⁾におよぼす Zr の影響についての報文はほとんどないが、Ti および Nb の効果は最近よく研究され、これら元素の添加の場合、C および N は低減させる必要があるといわれている⁹⁾。

耐熱鋼として使用する場合、要求される成形性および溶接性は用途で異なるが、本報では薄板用途に対応していくために、17%Cr 鋼を基本成分として Zr 添加の成形性および溶接性に与える影響を詳細に検討し、かつ Zr 量と C および N 量との関係からその最適成分範囲の決定を試みた。

2. 供試材および実験方法

2.1 供試材

16~18% Cr 鋼を基本成分として C および Zr 量を系統的に変化させた鋼を実験室的に 49 鋼種溶製した。それら鋼の化学成分を Table 1 に示す。C 量が 0.01% 以下の No. 1~10 あるいは No. 27, 31, 32 および 36 鋼は真空溶解したが、他は大気溶解である。これらの鋼は鍛伸および熱延により 3.2 mm 厚の板とし、熱処理、酸洗後、冷延により 1.2 mm 厚の板(冷間圧延率 63%)と

* 昭和 53 年 4 月本会講演大会にて発表 昭和 53 年 11 月 2 日受付 (Received Nov. 2, 1978)

** 住友金属工業(株)中央技術研究所 (Central Research Laboratories, Sumitomo Metal Industries, Ltd., 1-3 Nishinagasu-hondori Amagasaki 660)

*** 日本ステンレス(株)直江津研究所 (Naetsu Laboratories, Nippon Stainless Steel Co., Ltd.)

Table 1. Chemical composition of alloys used for experiments (%).

Alloy	C	Si	Mn	Cr	Zr	N	Zr/(C+N)
1	0.004	0.56	0.53	18.88	—	0.003	0
2	0.004	0.59	0.53	18.72	0.14	0.008	9.33
3	0.002	0.56	0.53	18.71	0.13	0.003	26.00
4	0.005	0.55	0.53	18.89	0.32	0.003	40.00
5	0.005	0.54	0.51	18.51	0.91	0.003	113.75
6	0.010	0.56	0.54	18.61	—	0.005	0
7	0.009	0.61	0.54	18.64	0.13	0.004	10.00
8	0.011	0.56	0.54	18.82	0.29	0.004	19.33
9	0.006	0.55	0.53	18.62	0.49	0.003	54.44
10	0.011	0.57	0.53	18.75	0.90	0.004	60.00
11	0.011	0.46	0.49	16.71	—	0.014	0
12	0.012	0.47	0.49	17.43	—	0.019	0
13	0.014	0.47	0.49	17.06	0.10	0.089	0.97
14	0.007	0.50	0.49	17.41	0.12	0.069	1.58
15	0.016	0.49	0.51	17.39	0.08	0.020	2.22
16	0.016	0.49	0.46	17.01	0.10	0.018	2.94
17	0.013	0.48	0.48	16.58	0.33	0.045	5.69
18	0.013	0.47	0.45	16.81	0.21	0.016	7.24
19	0.011	0.49	0.46	17.07	0.32	0.011	14.55
20	0.010	0.48	0.45	16.38	0.54	0.012	24.55
21	0.029	0.56	0.52	16.00	—	0.028	0
22	0.025	0.47	0.48	16.80	—	0.106	0
23	0.028	0.53	0.49	17.52	0.14	0.041	2.03
24	0.038	0.46	0.47	17.22	0.17	0.023	2.79
25	0.022	0.52	0.47	16.74	0.18	0.038	3.00
26	0.033	0.51	0.47	16.17	0.24	0.027	4.00
27	0.035	0.68	0.50	17.50	0.18	0.007	4.29
28	0.027	0.51	0.49	17.49	0.21	0.018	4.67
29	0.032	0.49	0.50	16.23	0.28	0.020	5.38
30	0.031	0.54	0.51	16.40	0.39	0.017	8.13
31	0.033	0.69	0.52	18.00	0.37	0.008	9.02
32	0.037	0.67	0.49	17.48	0.58	0.008	12.89
33	0.031	0.54	0.50	16.96	0.57	0.013	12.95
34	0.030	0.54	0.52	16.28	0.62	0.016	13.48
35	0.031	0.60	0.57	17.99	0.59	0.007	15.53
36	0.029	0.98	0.55	18.17	0.67	0.006	19.14
37	0.033	0.47	0.48	16.15	0.96	0.008	23.41
38	0.047	0.48	0.48	16.97	—	0.068	0
39	0.052	0.48	0.44	16.85	—	0.106	0
40	0.043	0.50	0.48	17.49	0.08	0.076	0.67
41	0.053	0.45	0.42	16.99	0.07	0.046	0.71
42	0.046	0.51	0.50	17.13	0.31	0.015	5.08
43	0.051	0.47	0.47	16.89	0.33	0.012	5.24
44	0.049	0.55	0.50	17.05	0.36	0.012	5.90
45	0.056	0.48	0.45	16.63	0.53	0.010	8.03
46	0.047	0.53	0.51	16.77	0.50	0.011	8.62
47	0.050	0.51	0.47	16.76	0.62	0.008	10.63
48	0.043	0.51	0.47	16.61	0.73	0.014	12.81
49	0.07	1.01	0.51	17.50	0.46	0.017	5.29
SUS 430	0.06	0.47	0.57	16.16	—	0.021	0

した。その後 830°C×15 min A.C. の仕上焼鈍を行ない、スケール除去のための酸洗をした薄板を各種試験に供した。

溶接性については Table 2 に化学成分を示す現場溶製材も加えて試験した。この場合 3.2 ないし 4.5 mm

Table 2. Chemical composition of weld tubes tested (%).

Alloy	C	Si	Mn	Cr	Zr	N	Zr/(C+N)
51	0.020	0.56	0.50	16.64	0.11	0.030	2.20
52	0.028	0.59	0.51	17.02	0.14	0.025	2.64
53	0.013	0.17	0.54	17.02	0.18	0.014	6.67
54	0.016	0.82	0.63	17.99	0.30	0.018	8.82
55	0.020	0.50	0.50	16.44	0.28	0.011	9.03
56	0.017	0.53	0.49	16.65	0.23	0.008	9.20
57	0.015	0.46	0.48	16.23	0.56	0.008	9.48
58	0.017	0.48	0.51	16.29	0.31	0.008	12.40
59	0.023	0.56	0.64	16.98	0.47	0.012	13.43
60	0.014	0.87	0.65	18.30	0.39	0.015	13.45
61	0.018	0.41	0.51	16.58	0.38	0.010	13.57
62	0.022	0.43	0.31	16.71	0.48	0.010	15.09
63	0.031	0.60	0.57	17.99	0.59	0.008	15.13
64	0.023	0.48	0.51	16.66	0.47	0.009	15.16
65	0.027	0.39	0.49	16.33	0.55	0.009	15.28
66	0.032	0.41	0.44	16.21	0.60	0.007	15.38
67	0.018	0.50	0.50	16.75	0.43	0.010	16.79
68	0.015	0.50	0.48	16.44	0.43	0.010	17.20
69	0.016	0.47	0.50	16.48	0.45	0.010	17.31
70	0.005	0.53	0.50	16.85	0.21	0.005	21.00
71	0.005	0.52	0.50	16.95	0.22	0.005	22.00
72	0.018	0.54	0.50	16.78	0.49	0.004	22.27
73	0.017	0.49	0.49	16.57	0.72	0.010	26.67
74	0.017	0.50	0.49	16.49	0.70	0.009	26.92

Table 3. Formability test.

Test	Index	Condition
Tensile test	Elongation r -value	To rolling direction
Erichsen test	Forming height	
Conical cup test	Conical cup value (CCV)	Blank dia. 76 mm ϕ
Bore expanding test.	Expanding limit (λ %)	Punch dia. 40 mm ϕ Bore dia. 10mm ϕ (Punched bore)

厚の板も用いた。

2.2 成形性試験

成形性の検討を行なった試験法を Table 3 に示す。

このうち深絞り性の検討にコニカルカップ試験を用いたが、これは厳密には絞り一張出し複合成形で純粋な深絞り成形とはいえずデータ解析のさいにこのことを十分考慮した。なおこの試験でボンチ頭部の張出し変形による材料の肌荒れ状況も同時に観察し、その程度をA～Eの5段階に分けて判定した。すなわちAが最良でEが最悪であるが、著者らは一般的基準としてAおよびBを合格とし、DおよびEを不合格とした。

張出し性はエリクセン試験によつたが、若干フランジの絞り込みがあるので、深絞り性の影響度をみるためビード付エリクセン試験も行ない両者を比較した。しかし材料の優劣は同様の傾向を示したので前者で代表させ

た。

その他成形性と介在物の関係あるいは r 値と再結晶集合組織の関係も検討を行なった。

2.3 溶接性試験

薄板の溶接性としては溶接後熱処理の必要性の有無が問題で、その判定のため溶接後の曲げ延性を調べた。また薄板を用いて溶接管とした場合に溶接部の偏平が可能かどうか重要な問題となるので調べた。まず溶接後の曲げ延性試験は、TIG 溶接により溶加棒を用いず突合せ溶接し、溶接まで曲げ半径 2 t, 180° 曲げで表曲げおよび裏曲げを行った。

溶接管は Table 2 の現場溶製材を用いて外径 33.8 ~ 48.6 mm の TIG 溶接管を作製し、カラーチェックおよび偏平（密着）試験により溶接部の割れを判定した。

その他溶接部近傍のミクロ組織、EPMA による成分変化、さらに X線回折により母材部および溶接部の介在物の同定も一部の鋼について行なった。介在物の同定は、母材部または溶接部のみを切り取り、塩化第 2 鉄溶液で溶解し、残渣を遠心分離したのち、十分アルコール洗滌して X線回折により行なった。

3. 実験結果

Cr 鋼への Zr 添加による成形性および溶接性の改良効果は、基本的には Zr による鋼中の C および N の固定に起因することが大きいと考えられる^{(10)~(14)}。この意味で Zr と (C+N) のバランスという観点から結果を整理した。なお (C+N) という指標は Zr に対して C および N が類似の挙動を示し、かつ両者の原子量の差も少ないことから採用した。

Fig. 1. Relation between the elongation and the chemical composition of steels.

3.1 成形性の検討

3.1.1 引張特性

Table 4 に引張特性の測定例の一部を示す。そのうち成形性と関係の強い伸びと r 値について以下に検討する。

(1) 伸び

Zr 量および (C+N) 量と伸びの関係を図 1 に示す。伸びは Zr 量および (C+N) 量とよい相関のあることが認められる。すなわち、ある (C+N) 量に対して適当な Zr 量の範囲に伸びの極大となる領域が存在する。Zr 量が少な過ぎても多過ぎても伸びは低下の傾向にあり、Zr/(C+N) 比の 10 前後のところが最適といえる。この値は Zr と (C+N) の化学量論的値 $Zr \approx 7.4 \times (C+N)$ を若干超えた程度である。すなわち Zr と (C+N) が十分結合した状態で伸びがもつとも向上することを示す。また Zr/(C+N) 比が適当な範囲にあつても (C+N) 量が低過ぎたり高過ぎたりすると伸びは低下する。(C+N) 量が高い場合は析出物の総量が増加することから理解できる。しかし (C+N) 量が低い ((C+N) <

Table 4. Typical results of the tensile tests in the rolling direction.

Material			Tensile Test (JIS No. 5 Spec.)						Formability Test		
	C+N	Zr/C+N	Y. P. kg/mm ²	T. S. kg/mm ²	EI %	R. W. %	r Value	n Value	B. E. L. %	CCV mm	Er mm
A	0.025	—	30.9	42.1	37.0	25.0	1.20	0.228	62.5	46.6	10.7
B	0.034	2.94	27.0	40.2	38.5	27.2	1.34	0.235	68.4	46.1	11.0
C	0.029	8.24	24.1	39.8	40.0	29.8	1.48	0.250	79.1	45.8	11.3
D	0.024	12.55	25.1	42.8	38.0	28.4	1.45	0.246	74.5	45.8	11.0
E	0.025	24.55	26.6	44.3	34.5	25.2	1.46	0.226	45.8	46.6	10.4
F	0.015	—	25.8	37.9	33.0	18.4	0.76	0.218	54.7	47.8	10.3
G	0.013	10.00	28.7	42.7	38.5	29.4	1.47	0.233	85.3	45.7	10.8
H	0.015	19.33	30.4	47.7	36.0	26.0	1.38	0.226	75.0	46.6	10.5
I	0.011	54.44	29.9	47.6	33.0	22.5	1.36	0.217	60.1	47.1	10.0
J	0.074	—	28.6	46.1	34.5	24.8	1.28	0.208	60.2	46.7	10.7
K	0.063	5.24	23.3	42.0	37.5	25.5	1.26	0.233	58.5	46.5	11.4
L	0.057	9.30	23.8	42.4	38.0	27.6	1.48	0.240	61.8	46.1	11.2
M	0.057	15.81	24.6	42.9	37.0	26.8	1.58	0.229	36.2	47.1	10.2

R. W. : Reduction of Width

B. E. L. : Bore Expanding Limit

Photo. 1. Microstructures of 17%Cr steels containing Zr.

0.01%) 領域での伸びの低下の理由は明確でない。ただこの領域は後述のように r 値が低いので、それが原因となっている可能性も考えられる。

Photo. 1 に (C+N) 量が約 0.02% で Zr 量の異なる鋼のミクロ組織の代表例を示す。析出物については後述するが、Zr を含有しない鋼は粒界および粒内に $M_{23}C_6$ が析出しているが、Zr を適当に含有した鋼は $Zr(C, N)$ (ZrC, ZrN を総称して示す) が均一に分散した組織を示す。Zr を過剰含有した鋼は結晶粒の微細化と $Zr(C, N)$ 以外に Fe_3Zr ないし Fe_2Zr を主体とする金属間化合物

Fig. 2. Relation between the r -value and the chemical composition of steels.

Fig. 3. $\{200\}$ pole figures of the steels containing Zr.

Fig. 4. Relation between the conical cup value (CCV) and the chemical composition of steels.

Fig. 5. Relation between the Erichse value and the chemical composition of steels.

Fig. 6. Relation between the surface coarsening due to forming and the chemical composition of steels.

の析出が認められ、延性と析出物とが関係あることを示している。

(2) r 値と集合組織

Fig. 2 に r 値について Zr 量と (C+N) 量との関係を示す。 r 値の場合、Zr 添加の効果は認められるが、Zr/(C+N) 比が約 5 以上の範囲で r 値がほぼ一定となる。すなわち実験範囲内では過剰 Zr の悪影響は少ない。(C+N) 量についても同様で (C+N) 量が多くても r 値への悪影響は少なく、逆に極低 (C+N) (C+N) < 0.01 %) 域ではかなり低い r 値を示す。この結果は、微細な

Fig. 7. Relation between the bore expanding limit (λ) and the chemical composition of steels.

Zr(C, N) が再結晶の核となつて集合組織を改善することが考えられるので、Fig. 3 に代表的な Zr 含有鋼の再結晶集合組織を求めた。Zr 量の増加とともに、{111}<11 $\bar{2}$ >あるいはそれと近似の {332}<11 $\bar{3}$ >方位への集積が強まり、{110}<001>方位の集積が弱くなる傾向が認められる。このことは Zr 量が過剰となつても r 値が低下しない事実と対応している。

3-1-2 各種成形性の検討

(1) 深絞り性 (コニカルカップ試験)

深絞り性はコニカルカップ試験によつて評価した。この結果を Zr 量と (C+N) 量の関係で Fig. 4 に示す。コニカルカップ試験では張出し成分も含むので、 r 値以外に伸びも影響する。このことは Fig. 4 で伸びと r 値の両者の良好な領域でコニカルカップ値 (CCV) が良好となつていことから確認される。したがつて深絞り性も Zr/(C+N) 比と (C+N) 量で整理されることが明らかである。

(2) 張出し性 (エリクセン試験)

エリクセン試験により張出し性を調べた結果を Fig. 5 に示す。上記と同様に Zr 量と (C+N) 量の関係で整理したが、伸びの良好な領域と張出し性の良好な領域とがほぼ一致している。なお (C+N) 量が 0.05% 近傍で Zr 量の比較的低い場合に張出し性の劣る領域が認められる。コニカルカップ試験でのポンチ頭部における表面肌の状況を Fig. 6 に示すが、上記張出し性の劣る領域と肌荒れを起こしやすい領域とが一致している。とくに著しい肌荒れは割れの起点となりやすいとされている。一般に肌荒れは結晶粒が大きいと起こりやすく、本実験でもこの傾向が確認された。しかし著しい肌荒れは粗大な 1 次結晶粒界に炭窒化物からなる析出物が残存した鋼に認められた。この場合の肌荒れはいずれもオレンジピール状のものでロービング状のものではなかった。

(3) 伸びフランジ性

伸びフランジ性についても Zr 量と (C+N) 量との関

Fig. 8. The range of Zr, C and N contents optimum for the bendability of 17%Cr thin sheets welded by TIG method.

Fig. 9. The range of Zr, C and N contents optimum for the flattening property of 17%Cr tubes welded by TIG method.

係で整理し Fig. 7 に示す。伸びフランジ性は Zr 量および (C+N) 量と密接な関係が認められ、 $Zr/(C+N)$ 比が 10 前後でもつとも良い。また (C+N) 量が低いほど伸びフランジ性が良くなるのが他の特性と異なる特徴となっている。Zr 量に関しては、とくに過剰の場合に伸びフランジ性の劣化する傾向が認められる。

3.2 溶接性の検討

3.2.1 溶接後曲げ延性

薄板を突合せにより TIG 溶接した試験片について、まずカラーチェックし高温割れの有無を調べた。しかし

いずれの鋼もその発生は認められなかった。つぎに溶接のままで表曲げおよび裏曲げ試験を行なった結果を Zr 量と (C+N) 量との関係で整理して Fig. 8 に示す。大略 $Zr/(C+N)$ 比=10 を境としてある幅に曲げ延性の良好な領域が存在する。すなわち表曲げおよび裏曲げともに合格する領域は (C+N) 量が約 0.04% までの領域で、表曲げのみ合格する領域は約 0.065% までである。ミクロ組織は省略するが、Zr 量が (C+N) 量に比して少ない場合は十分に C および N を固定できず、溶接部あるいは熱影響部にマルテンサイトが析出し¹⁵⁾、また C および N 量も少ない場合には結晶粒が粗大化するため^{16) 17)}、いずれも割れを起こした。また (C+N) の絶対量が多過ぎた場合にはそれに必要な Zr 量を含含有しても溶接性は良好とならないことがわかる。さらに (C+N) 量に比して Zr 量が多過ぎると金属間化合物が多量に析出し、曲げ延性を阻害することも明らかとなった。

Photo. 2. Microstructure of the welded joint of 17%Cr steel containing optimum Zr, C and N contents.

Table 5. Precipitates identified by the X-ray diffraction method for the base metals and the weld metals of 17%Cr steels containing.

	C	N	Zr	Zr(C+N)	ZrC	ZrN	Fe ₃ Zr	Fe ₂ Zr	M ₂₃ C ₆	M ₂ C
Base metal	0.060	0.021	-	0					SS	S
	0.050	0.008	0.62	10.63	S	ww	S		SS	
	0.018	0.010	0.38	13.57	mw	m	S			
	0.022	0.010	0.48	15.09	S	mw	SS			
	0.033	0.027	0.24	4.00		mS				
Weld metal	0.032	0.020	0.28	5.38		S				
	0.056	0.010	0.53	8.03	S	w				
	0.031	0.017	0.39	8.13	m	w				
	0.030	0.016	0.62	13.48	w	S				
	0.018	0.010	0.38	13.57	S	w	mw	w		
	0.011	0.011	0.32	14.55	S	m				
	0.033	0.008	0.96	23.41	w	m	m	m		
	0.010	0.012	0.54	24.55		S	mw	mw		
	0.006	0.003	0.49	54.44	w	mw	w	m		
	0.011	0.004	0.90	60.00		w		m		
	0.005	0.003	0.91	113.75		ww		S		

3.2.2 TIG 溶接管の偏平性能

Table 2 の現場溶製材を用い、肉厚 3.2~4.5 mm、外径 33.8~48.6 mm と変化した管を対象として溶接性を調べた。まず TIG 溶接管を作製後、カラーチェックにより溶接部の高温割れの有無を調べたが、Zr が過大に含まれている 4 鋼種に割れの発生が認められた。その後溶接のままの状態で密着までの偏平試験を行なった。割れ感受性について、カラーチェックの結果も含め、Zr 量と (C+N) 量との関係を Fig. 9 に示す。供試材の (C+N) 量が 0.02~0.05% の範囲に限られているため、(C+N) 量の低い部分の結果がないが、図のような境界線が描ける。Zr 量が (C+N) 量に比して多過ぎると偏平試験で割れを起こす。場合によっては高温割れの危険性も生ずる。一方 (C+N) 量に比して Zr 量が少な過ぎても同様に割れを起こす。この原因は曲げ延性の場合と同様に組織および析出物との関係が強いことを示す。合格する領域の溶接部から母材にかけてマイクロ組織の 1 例を Photo. 2 に示す。HAZ 部の結晶粒が大きくなる傾向が認められるが、いずれの部分もフェライト単相からなる正常な組織を示す。

3.2.3 析出物の同定

Zr を含有した鋼の析出物について X 線回折により同定した結果の一部を Table 5 に示す。母材の例が溶接部に比較して少ないが、Zr を含有しない SUS 430 鋼では $M_{23}C_6$ および M_2C も顕著に認められる。Zr を化学量論当量以上含有すると ZrC、ZrN 以外に Fe_3Zr 型金属間化合物が顕著に認められる。これら析出物は母材では粒内、粒界に関係なく分散して認められる。一方溶接部の場合には (C+N) あるいは C および N の個々の量にもよるので必ずしも Zr/(C+N) 比だけで析出の量を

(a)

Fig. 10. EPMA analysis of welded joints of 17%Cr steels containing Zr.

比較することはできないが、総体に、 $Zr/(C+N)=10$ を超える位まで ZrC および ZrN のみで金属間化合物は X 線回折で検出される量となっていない。しかしそれ以上 $Zr/(C+N)$ 比が大きくなると Fe_3Zr 型および Fe_2Zr 型の金属間化合物が認められる。とくに $Zr/(C+N)$ 比が大きくなるにつれて Fe_2Zr 型金属間化合物が多く認められる。これら金属間化合物は溶接部ではとくに粒界に多く析出しているのが認められる。ZrN は溶融温度 (約 1700°C) でも十分安定に存在するため、 $Zr/(C+N)$ 比が低くても Zr 量および N 量に見合つて生成され、したがって ZrC より ZrN の方が $Zr/(C+N)$ 比の低い場合に顕著に認められる。したがって $Zr/(C+N)$ 比の低い場合には C を固定するのに必要な Zr 量が不足するため X 線回折で検出されていない。

つぎに Fe-Zr の金属間化合物の構成元素と HAZ から溶接部への組成変化を EPMA により調べた。その代表例を Fig. 10 に示す。比較的 Zr 含有量の高い鋼の溶接部のみを示したが、HAZ 部および溶接部ともにほぼ同種の析出物が認められている。溶接部の場合粒界に多く認められ、Fe、Cr、および Zr 以外に Si の濃化も認められる。したがって Fe_3Zr ないしは Fe_2Zr 型金属間化合物は Fe、Zr 以外に Cr、Si などを含むことが明らかとなった。

4. 考 察

Zr 含有した 17%Cr 鋼の成形性、溶接性および介在

Fig. 11. Range of Zr and (C+N) contents optimum for the good formability of the steel.

Table 6. Typical characteristics of ferritic stainless steels containing and not containing Zr (Thickness 1.2 mm).

Formability index	Steel containing optimum Zr	Steel not containing Zr
Elongation (in R.D.) (%)	Min. 38	about 34-35
r-value (in R.D.)	Min. 1.3	about 1.1-1.3
CCV	Max. 46.5	about 47-48
Erichsen value	Min. 10.5	about 9.5-10
Bore expanding limit (%)	Min. 60	about 40-50

物について上記のような結果を得たが、まず成形性および溶接性に関する適正成分ならびに介在物の影響について考察する。

4.1 成形性向上に適切な Zr および (C+N) の含有量

成形性について対象とすべき特性としては、引張試験の伸びおよび r 値、伸びフランジ性および肌荒れ性の4特性を考えればほぼ十分である。張出し性および深絞り性は伸びあるいは r 値と相関があることが本実験でも、また一般的にもいえるので除外して問題はない。

要求される成形性は用途によつて当然異なるが、材料面からはできるだけ幅広い用途に対応でき、特別な弱点のないことが望ましい。すなわち各種の特性が適度に均衡を保ち、総合的にすぐれていることが必要である。したがって材料製造面の安定性を考慮して目標を次のように設立し、検討した。

- i) 伸び: 38% 以上 (L方向)
- ii) r 値: 1.3 以上 (L方向)
- iii) 伸びフランジ性: 穴拡げ率 60% 以上
- iv) 著しい肌荒れのないこと

上記の条件ですでに示した結果を重ね合わせたものが Fig. 11 である。斜線を施した帯状の領域が条件を満足

Fig. 12. The range of Zr, C, and N contents optimum for the weldability.

する範囲で、もつとも安定して良好な性能を有する成分領域である。この結果から基本的には $Zr/(C+N)$ 比と (C+N) 量の上下限がこの領域を決定しているとみることができる。このことは析出物の形態および量ときわめて密接な関係があることを示す。この点については後述する。

なおこの成分範囲における各特性レベルを Table 6 に示す。Zr を含有しない鋼 (SUS430 鋼の成分範囲でも良好な特性を有する鋼) に比較していずれの性能も著しい向上が認められる。

4.2 溶接性向上に適切な Zr および (C+N) の含有量

成形性と同様に Zr および (C+N) の溶接性への適正成分領域を求めたのが Fig. 12 である。斜線を施した領域は溶接のままで十分な曲げ加工性を有し、また溶接管の密着偏平が可能なもつとも良好な領域である。この領域は Fig. 11 の成形性の良好な領域を大半含んだものである。成形性に比較して (C+N) 量の低い領域も含み、かつ高い領域が削除された領域となつている。このように溶接性についても Zr 量と (C+N) 量とがきわめて相関がある。このことは成形性の場合と同様に析出物の形態および量と密接な関係があり、しかも溶接の場合にはとくに組織とも関係があることを示している。

なお Zr および (C+N) の最適領域の鋼の溶接性は、Zr を含有しない鋼に比較してその性能が著しく向上することが明りょうである。

4.3 組織および析出物

供試材の最終熱処理を 830°C, A.C. で行なっているため、組織はいずれもフェライト単相であるが、これより高温になると Zr 量および (C+N) 量によつては一部

オーステナイトに変態する。このことは状態図から明らかである。したがって溶接部の場合、 $Zr/(C+N)$ 比の低い鋼ではマルテンサイト変態し、溶接ままでは加工性が悪いので後熱処理が必要となる。またマルテンサイトが析出してなくても $Zr/(C+N)$ 比が低く $Zr(C, N)$ の析出量の少ない場合にも結晶粒の粗大化により同様に加工性が劣る。 $Zr/(C+N)$ 比の低いものでは結晶粒が粗大化して成形性が劣化するが、このことは Zr を含有しない一般市販鋼についても同様である。

つぎに析出物についてであるが、板の場合、析出物は粒界粒内に関係なく析出している。 Zr を含有しない鋼あるいは Zr 含有量が $(C+N)$ に比較して著しく少ない鋼の場合は $M_{23}C_6$ および M_2C の炭化物が析出する。 Zr 量が多くなると $Zr(C, N)$ の析出となる。しかし Zr 量が $(C+N)$ の化学量論当量から多くなると Fe_3Zr 型の金属間化合物が析出する。溶接部ではとくに粒界に優先的にこれらの析出が多くなり、とくに Zr が多量含まれると Fe_2Zr 型の金属間化合物も析出する。またこれら金属間化合物には Fe, Cr, Zr, Si などの元素が濃化していることが知られた。上記のように析出物が Zr 量と $(C+N)$ 量とによつて変化し、このことと成形性および溶接性の性能変化とが対応している。したがって $M_{23}C_6$ および M_2C の炭化物はいずれの性質にも悪影響があり、 $Zr(C, N)$ を十分析出させることが好ましいことを示す。しかし $(C+N)$ 量が多過ぎると $Zr(C, N)$ の析出量が極端に多くなり、この場合も両性能に悪影響をおよぼす。また $(C+N)$ 量に比して Zr 量の多過ぎて金属間化合物が析出してくることも好ましくない。したがって $Zr/(C+N)$ 比=10 の前後に両者の性能の良い領域が存在し、このことから C および N を十分固定する程度の Zr 量を添加することが成形性および溶接性に好ましい結果を与えることが明らかとなつた。

5. 結 言

16~18% Cr フェライトステンレス鋼に対する Zr の添加効果について、プレス成形性および溶接性を検討し、次の結論を得た。

プレス成形性について

1) 延性ならびにそれに関連する特性(張出し性、伸びフランジ性など)に対しては $Zr/(C+N)$ 比が強く影響し、その比が 10 前後に適当な領域がある。 Zr 量が過少な場合は残存する $M_{23}C_6$ あるいは M_2C 、そして過多の場合は生成する Fe_3Zr 型の金属間化合物がそれぞれ延性を阻害し、成形性が劣化する。

2) $Zr/(C+N)$ 比が適切であつても、 $(C+N)$ 量が

多いと析出する $Zr(C, N)$ が多くなり成形性が劣化する。また $(C+N)$ 量がとくに低い領域($<0.01\%$)も伸びフランジ性を除いて好ましい性能とならない。

3) r 値も Zr 含有によつて向上するが、 $Zr/(C+N)$ 比が約 5 以上ではほぼ一定である。 $(C+N)$ 量が多くなつてもその影響は小さいが、極低 $(C+N)$ 領域($<0.01\%$)では劣化する。

4) 上記の諸特性を総合し、 Zr と $(C+N)$ の適正組成領域は $Zr/(C+N)$ 比が 10 前後で $(C+N)$ 量が $0.01 \sim 0.07\%$ の範囲である。この成分系で得られた成形性は Zr を含有しない鋼(たとえば SUS 430 鋼)に比較して全般的に著しく改善された。

溶接性について、

1) 薄板を突合せ TIG 溶接したのち溶接のままで曲げ延性を調べた結果、 $Zr/(C+N)$ 比 10 前後に曲げ延性の良好な領域が存在する。しかし Zr 量の過多あるいは $(C+N)$ 量の過多な領域では性能は良くならない。 $(C+N)$ 量約 0.04% 以下がもつとも好ましい。すなわち析出物の存在と溶接後の曲げ延性とがきわめて関係があることを示す。

2) 溶接管を TIG 溶接により作製し、密着までの扁平試験を行なつた結果、 $(C+N)$ 量あるいは Zr 量が過多となると割れ感受性は改善されず、適当量の Zr と $(C+N)$ 量が存在することが明らかとなつた。

3) Zr を含有しない鋼は $M_{23}C_6$ および M_2C の炭化物が析出する。また溶接部にはマルテンサイト析出と結晶粒の粗大化が起こる。 Zr 含有量が著しく少ない場合も同様である。 Zr を適当量含有した鋼での析出物は ZrC および ZrN が主体であるが、 Zr を過大に含有する鋼では Fe_3Zr 型の金属間化合物が存在し、また溶接部では Fe_2Zr 型の金属間化合物も顕著に認められる。これら金属間化合物は Fe, Zr 以外に Cr, Si なども含有しており、これらが多量に析出すると諸性質を劣化させる。

4) 上記の溶接性を総合し、 Zr 含有鋼における Zr と $(C+N)$ の適正組成領域を求めた結果、成形性に適正な領域とはほぼ重なることがわかつた。溶接性の場合には $(C+N)$ 量の低い領域も良好となるが、高い領域では成形性に良好な成分領域でも不良となる。この相違は母材と溶接部の相違による評価の相違である。

本実験で得られた結果が実際の製品に適用され、成形性および溶接性の良好な耐熱フェライトステンレス鋼が現在得られている。

本研究の遂行にあたりご助力下さいました住友金属工業株式会社中央技術研究所諸石主任研究員、同本社第二

技術開発部小泉主任部員、小西主任部員ならびに日本ステンレス株式会社技術部庄司主任技術員に深湛なる謝意を表します。

文 献

- 1) 諸石大司, 富士川尚男, 牧浦宏文: 鉄と鋼, **63** (1977) 5, p. 674
- 2) 諸石大司, 富士川尚男, 牧浦宏文, 小泉 勇, 庄司雄次: 住友金属誌, **29** (1977) 2, p. 262
- 3) 諸石大司, 富士川尚男, 小泉 勇, 小西良和, 庄司雄次, 秋山俊一郎: 鉄と鋼, **64** (1978) 4, p. S 399
- 4) 須藤忠三, 高木美智雄, 諸石大司, 富士川尚男: 同上, p. S 400
- 5) 牧浦宏文, 富士川尚男, 諸石大司: 鉄と鋼, **63** (1977) p. S 803
- 6) T. MOROISHI, H. FUJIKAWA, and H. MAKIURA: The Electrochem. Soc., Spring Meeting (153rd), Seattle, Washington, May 21~26, (1978), Extended Abstract Vol. 78-1, p. 41
- 7) B. HEMSWORTH, T. BONISZEWOIKI, and N. F. EATON: Metallurgy, (1969), Feb., p. 5
- 8) W. F. SAVAGE and B. M. KRANTZ: Weld. Res., **31** (1966), p. 13
- 9) たとえば, 伊藤譲一: 特殊鋼, **21** (1972) 10, p. 30
- 10) A. M. PORTEVIN and R. CASTRO: JISI, **135** (1937), p. 223
- 11) S. F. URBAN and J. CHIPMAN: Trans. ASM, **23** (1935), p. 93
- 12) C. E. SIMS, H. A. SALLER, and F. W. BOULGER: Trans. Amer. Foundrymens Soc., **57** (1949), p. 233
- 13) 学振 19 委編: 鉄鋼と合金元素(下), p. 883
- 14) E. T. HAYES, A. H. ROBERSON, and W. L. O'BREIN: Trans. ASM, **43** (1951), p. 888
- 15) 三島良績, 三橋鉄太郎: 鉄と鋼, **37** (1951), p. 345
- 16) 長谷川正義: 鉄と鋼, **37** (1951), p. 29
- 17) 吉田平太郎, 小池喜三郎, 依田蓮平: 鉄と鋼, **56** (1970) 2, p. 285