

①

焼結クロムの塑性加工性に
関する基礎的研究

Fundamental Study on
Plastic Workability of
Sintered Chromium

1990年

原田泰典

目 次

| | |
|------------------------------|----|
| 第1章 緒論 | 1 |
| 1.1 はじめに | 1 |
| 1.2 本研究の目的と意義 | 1 |
| 1.3 本研究の内容 | 2 |
| 1.4 純クロムおよびクロム基合金に関する従来の研究 | 3 |
| 1.4.1 クロムの工業的利用の歴史 | 3 |
| 1.4.2 外国における従来の研究 | 4 |
| 1.4.3 わが国における従来の研究 | 9 |
| 第2章 焼結クロムの引張り変形挙動（基本的な力学的性質） | 11 |
| 2.1 はじめに | 11 |
| 2.2 実験方法 | 11 |
| 2.2.1 試料 | 11 |
| 2.2.2 引張り試験 | 13 |
| 2.3 実験結果 | 13 |
| 2.3.1 応力-ひずみ曲線 | 13 |
| 2.3.2 延性-ぜい性遷移挙動 | 14 |
| 2.3.3 降伏応力と引張り強さ | 20 |
| 2.4 考察 | 22 |
| 2.5 小括 | 23 |
| 第3章 焼結クロムの再結晶挙動 | 25 |
| 3.1 はじめに | 25 |
| 3.2 実験方法 | 25 |
| 3.2.1 試料 | 25 |
| 3.2.2 圧延試験 | 25 |
| 3.2.3 硬さ試験 | 25 |
| 3.3 実験結果と考察 | 26 |
| 3.3.1 再結晶温度の加工度依存性 | 26 |
| 3.3.2 加工硬化の圧延温度依存性 | 27 |
| 3.4 小括 | 29 |

| | | |
|-------|-----------------------------------|----|
| 第4章 | 動ひずみ時効 | 30 |
| 4.1 | はじめに | 30 |
| 4.2 | 実験方法 | 30 |
| 4.2.1 | 試料 | 30 |
| 4.2.2 | 引張り試験 | 32 |
| 4.3 | 実験結果 | 32 |
| 4.3.1 | 応力-ひずみ曲線 | 32 |
| 4.3.2 | 引張り強さと破断伸びの温度による変化 | 32 |
| 4.3.3 | 動ひずみ時効挙動におよぼすひずみ速度の影響 | 35 |
| 4.4 | 考察 | 35 |
| 4.5 | 小括 | 38 |
| 第5章 | 焼結クロムのすえ込み加工性 | 40 |
| 5.1 | はじめに | 40 |
| 5.2 | 実験方法 | 40 |
| 5.3 | 実験結果と考察 | 40 |
| 5.4 | 小括 | 44 |
| 第6章 | 焼結クロムの圧延加工性 | 45 |
| 6.1 | はじめに | 45 |
| 6.2 | 実験方法 | 45 |
| 6.3 | 実験結果 | 46 |
| 6.3.1 | 圧延加工性におよぼす温度の影響 | 46 |
| 6.3.2 | 圧延加工性におよぼす中間焼鈍の影響 | 50 |
| 6.3.3 | 恒温すえ込み加工性との比較 | 50 |
| 6.4 | 考察 | 50 |
| 6.4.1 | 1173 K以上の温度における圧延加工性劣化の原因 | 50 |
| 6.4.2 | 高温側での圧延加工性劣化に対する解釈の 妥当性を裏付ける傍証 | 54 |
| 6.5 | 小括 | 57 |
| 第7章 | 焼結クロムのサンドイッチ圧延 | 59 |
| 7.1 | はじめに | 59 |
| 7.2 | 実験方法 | 59 |
| 7.2.1 | 試料 | 59 |

| | | |
|-------------|-------------------|-----|
| 7.2.2 | サンドイッチ圧延 | 61 |
| 7.2.3 | 圧延材の引張り試験 | 61 |
| 7.3 | 実験結果と考察 | 62 |
| 7.3.1 | サンドイッチ圧延による加工限界 | 62 |
| 7.3.2 | 圧延による材質変化 | 65 |
| 7.4 | 小括 | 69 |
| | | |
| 第8章 | 溶製クロムの変形挙動と塑性加工特性 | 70 |
| 8.1 | はじめに | 70 |
| 8.2 | 実験方法 | 70 |
| 8.2.1 | 試料 | 70 |
| 8.2.2 | 引張り試験 | 71 |
| 8.2.3 | すえ込み試験 | 72 |
| 8.2.4 | 圧延試験 | 73 |
| 8.3 | 実験結果と考察 | 74 |
| 8.3.1 | 溶製クロムの引張り性質 | 74 |
| 8.3.2 | 溶製クロムの破面観察 | 76 |
| 8.3.3 | すえ込み試験 | 78 |
| 8.3.4 | 圧延試験 | 80 |
| 8.3.5 | 圧延加工材の引張り変形挙動 | 84 |
| 8.4 | 小括 | 87 |
| | | |
| 第9章 | 総括 | 89 |
| | | |
| 引用文献 | | 95 |
| | | |
| 本論文に関する公表論文 | | 101 |
| | | |
| 謝辞 | | 102 |

第 1 章 緒論

1. 1 はじめに

クロムはすぐれた耐食性と耐熱性をもつ金属であることがよく知られているが、高純度クロムの安定的な製造が不可能であったために、長い間それを単体で工業的に利用することができなかった。ところが、最近の粉末製造技術の進歩と粉末冶金技術の発展とが相まって、現在ではわが国ですぐれた高純度焼結クロムが作られるようになった。その結果、いまではクロムは電子関連工業におけるターゲット材、電極、各種燃焼炉中の温度計（熱電対）保護管など（機能材料）としての工業的用途が開かれるようになってきている。クロムの特性をさらに広く活用するためには、機能材料にとどまらず、構造用材料として単体またはクラッド材などの複合材などの形態での工業的利用をも視野に入れておくことが不可欠である。しかしながら、周知のように、クロムは室温で非常にもろく塑性加工が困難であるという理由によって構造用材料としての利用にはきびしい制約が課せられているのが現状である。したがって、室温韌性を高めることと塑性加工性の付与が実現しなければ構造用材料としての利用は依然として閉ざされたままにならざるをえない。逆に言えば、クロムの高韌性化と加工性の向上が可能になれば工業的意義はきわめて大きいといえる。また、少なくとも塑性加工性の改善ができれば、今日用途が広がり始めた機能材料として供給される板材、棒材および管材などの製品加工において材料歩留まりを飛躍的に高めることが期待できる。

1. 2 本研究の目的と意義

上述したように、最近、わが国の高度技術により、過去には得られなかった高純度の焼結クロムインゴットが数百 kg 単位で製造可能となった。ただし、焼結クロ

ムインゴットから各種形状のクロム製品を作るには、クロムの塑性加工性が悪いためにきわめて材料歩留まりの悪い機械加工に頼らざるを得ないのが現状である。そのため焼結クロムの塑性加工性に関する系統的な研究がこれまでにまったく行なわれていないことに着目して、本研究では焼結クロムの基本的な力学的性質といくつかの塑性加工における加工特性を明らかにするとともに加工性改善の方策を探求することを主目的としている。このことは、従来の研究において未解決のまま残されているクロムの室温靱性化と良好な熱間加工性の付与という困難な課題の解決に焼結クロムを用いて挑戦するということでもある。

本研究は、貴重な金属資源であるクロムの有効利用という点で工業的に大きく貢献するとともに、学問的には、従来断片的にしか知られていなかったクロムの力学的性質をより包括的に明らかにし、力学的性質と塑性加工性との内的関連をも明らかにするという意義をもっている。さらに、クロムの加工特性に関する知見が拡大すれば、クロムと同じBCC結晶構造をもち、延性—ぜい性遷移挙動を示す鉄、タングステンおよびモリブデンなどの金属の加工にも少なからぬ示唆を与えるであろう。

1.3 本研究の内容

本論文は緒論、総括を含め9章から成っている。以下に各章の内容を簡単に述べておく。

第1章は緒論であり、本研究の目的と意義ならびに、従来行われてきた研究の概要が述べてある。

第2章では焼結クロムの塑性加工性を調査検討する上で基本となる力学的性質性を把握するため、おもに延性—ぜい性遷移挙動におよぼす変形速度、焼鈍および予ひずみ付与などの影響を引張り試験で調べた結果について述べてある。

第3章では焼結クロムの塑性加工を行う際、必要となる焼鈍処理条件を設定するために再結晶挙動を調査した結果について述べてある。

第4章では従来の研究者間で一致した結論が得られていない問題の一つである動ひずみ時効現象を詳細に調査した結果について述べてある。

第5章では焼結クロムのすえ込み加工における加工性と加工温度の関係を恒温すえ込み試験で調査した結果について述べてある。

第6章では焼結クロムの圧延加工性と加工温度の関係を調査し、加工性の異常な温度依存性とその原因について述べてある。

第7章では、第6章で得られた結果にもとずき圧延加工性の向上を目的として行ったサンドイッチ圧延による加工性と加工温度の関係を述べてあるほか、圧延後の材質変化を引張り試験によって調査した結果について述べてある。

第8章では、チタンおよびその合金の溶解法の一つであるインダクションスラグ法（一種の一方向凝固法）で作製された溶製クロムの塑性加工性を調査して、焼結材の加工性と比較検討した結果が述べてある。

第9章は総括であり、本研究で得られた結果を要約してある。

1.4 純クロムおよびクロム基合金に関する従来の研究

1.4.1 クロムの工業的利用の歴史

1700年代後半にクロム含有の鉍石が発見されて以来、精錬技術の発達に伴い、1800年代後半にようやくまとまった量の金属クロムが得られるようになった。これにより、1900年代に入り、クロムに関する研究が始まり、1913年頃から鋼の合金元素として、また1920年代後半にはクロムメッキとして注目が集まり、工業的利用の重要性が高まった。本格的にクロム単体あるいはクロム基合金の研究が行われたのは第二次世界大戦以降であり、それらの研究は大きく分けて、ア

アメリカ、オーストラリアおよびイギリスを中心とした国々で展開された。アメリカとオーストラリアでの研究は主に溶解して作製したクロム塊の熱間加工材を試料に用いて行われたが、ヨーロッパでの研究では溶解して作製したクロムとともに高純度化のために焼結法によって作製したクロムも試料として用いられた。

この時期におけるクロム基合金に関する研究は高温強度の優れた合金の開発にまず注目が集まって盛んに行われ、ついにその当時でも高温材料として優れていたニッケル基合金やコバルト基合金を上回る性質をもつ合金がアメリカで開発された。しかし、残念なことに、この合金は室温のみならず高温においても非常にもろいという性質を合わせもつために、その後のクロム基合金に関する研究は室温あるいは高温における難加工性を改善する目的で、高温強度を多少低下させても靱性を高めることに目標が移っていった。一方、純クロムに関する研究はクロム基合金のぜい性の主原因がクロム自体にあることが明らかにされていたために、クロムの熱間加工特性や室温ぜい性の改善およびぜい性破壊機構の解明などを目的として、クロム基合金の研究と並行して1960年代後半まで盛んに行われた。しかし、1970年代の前半以後はクロム基合金ならびに純クロムに関する研究はいずれも現在に至るまでほとんど行われていない。

1.4.2 外国における従来の研究

クロムの力学的性質、物理的性質および化学的性質に関する研究は、1950～1970年の約20年間にかかなり多く発表され、一部ではBCC金属のぜい性破壊研究のモデル材料として取り上げられた^(1-1～1-4)が、なかでも室温でのぜい性改善、すなわち延性-ぜい性遷移温度を室温付近あるいはそれ以下に低下させるための研究が中心的な位置を占めた。塑性加工性についての目的意識的な研究はほとんど行われておらず、試料準備の段階で行われた鍛造、押出しおよび圧延における経験的知見がいくらか報告されているにすぎない。そこで、延性-ぜい性遷移挙動に

影響をおよぼす因子を調査した従来の研究を以下に概観する。

(1) 遷移挙動におよぼす不純物の影響

クロムのぜい性はそれに含まれる不純物元素によるものではないかという観点から不純物元素のうちとくに炭素、酸素、窒素およびイオウなどの侵入型元素やその化合物などが遷移挙動にどのような影響をおよぼすのかについて多くの研究が行われた。その結果、窒素ならびにその化合物の含有がクロムの延性に対して最も悪い影響をおよぼすことが共通した知見となった。

Cairns と Grant⁽¹⁻⁵⁾ は炭素、窒素、酸素およびイオウの含有量がそれぞれ異なる試料を準備し、延性におよぼすそれらの不純物の影響を調査した。その結果、窒素が延性にもっとも有害であることを報告している。

Solie と Carlson⁽¹⁻⁶⁾ はヨウ素法によって作製したクロムを窒素雰囲気中にさらすことにより、窒素の含有量が異なるいくつかの試料を準備し、その延性におよぼす窒素の影響を曲げ試験により調査した。その際、彼らは後述するように粒径の大きさが遷移温度に影響するため、多結晶試料と単結晶試料を準備した。その結果、遷移温度は窒素含有量の高い試料ほど上昇することと、結晶粒径によってかなり変わることを確認している。

Gilbert と Klein⁽¹⁻⁷⁾ は、高温から焼き入れることにより、室温において窒素を完全に固溶させたクロム試料を作製し、延性におよぼす固溶窒素の影響を曲げ試験で調査した。その結果、完全に固溶している窒素は化合物として存在している窒素よりもクロムの延性におよぼす影響が少ないことを報告している。

Allen, Maykuth および Jaffee^(1-8, 1-9) は、延性におよぼす非金属不純物の影響を引張り試験で調査し、炭素と窒素は加工材および再結晶材の両試料の遷移温度を上昇させるが、イオウと酸素の影響はほとんどないことを報告している。また、彼らは粒界不純物の量がクロムの延性に悪い影響をおよぼすことも報告している。

その他の研究者^(1-10~1-14)もクロムの延性におよぼす不純物の影響を調査しており、炭素と窒素は含有量が増加することによってかなりの影響をおよぼすが、酸素はほとんど影響しないこと、窒素や炭素などからなる析出物の量が減少することによって延性—ぜい性遷移温度が低下することなどを明らかにしている。

(2) 遷移挙動におよぼす予ひずみの影響

クロムに温間で数%のひずみ(引張り、ねじり、圧延などにより付与)を与えると遷移温度がかなり低下し、場合によっては室温においても大きい塑性変形を示すことが見いだされたため、遷移温度におよぼす予ひずみの効果に関して多くの研究が行われた。その結果、あるひずみ量を付与することによって材料中に新しく生じた自由転位がクラックの発生を防いで、遷移温度を低下させるという説明が与えられた。

Cairns と Grant⁽¹⁻⁵⁾は、焼き入れ時の冷却速度を変化させた高純度クロム試料を準備し、3, 10 および 20% のひずみを異なる速度で冷却した試料にそれぞれ与えてから引張り試験を行った結果、冷却速度の速い試料においても予ひずみを与えることにより遷移温度の低下があることを見出している。

Spachner と Rostokey⁽¹⁻¹⁵⁾は、アーク溶解後鍛造した中実丸棒のクロム試料に250, 400 および 550℃ の3温度でそれぞれねじりによる予ひずみを与えてから引続き破断までねじったところ、いずれの温度で予ひずみを与えた試料も遷移温度が室温以下にまで低下したことを報告している。

Wain, Johnstone および Henderson^(1-16~1-19)は、高純度の電解クロムに延性を示す温度域で数%のひずみを与えると、室温での延性が増加することを報告しており、他の研究者^(1-20, 1-21)によっても類似した結果が報告されている。

(3) 遷移挙動におよぼすひずみ速度の影響

Johansen と Asai⁽¹⁻²²⁾は溶製クロムにスエージング、圧延、線引きおよび押し

出しなどの熱間加工をほどこし、それら各種加工材から試料を切り出して引張り、曲げ、衝撃およびクリープ試験を行った。例えば、曲げ試験で見いだされた遷移温度は試験速度が60 inch/min のとき0～-10℃であったが、それよりも試験速度のかなり低い0.079 inch/min のときは-66℃まで低下したことを報告している。

Wain, Johnstone および Henderson⁽¹⁻¹⁹⁾ は電解クロムを鍛造してのち圧延した試料の曲げ試験を行った。その結果、曲げ速度が 2×10^{-3} , 2×10^{-2} , 2×10^{-1} および2 inch/min の試験条件下で遷移温度はそれぞれ-40, -5, 13 および40℃となり、ひずみ速度の上昇に伴い遷移温度が上昇することを報告している。

以上にみたように、クロムの引張り試験と曲げ試験のいずれにおいても、変形速度が変化するとクロムの遷移温度も変化すること、すなわち変形速度が大きくなると遷移温度が上昇することが明らかにされた。しかし、例外的な報告として、Spachner と Rostokey⁽¹⁻¹⁵⁾ が行ったねじり試験においては遷移温度があるひずみ速度範囲内では変化しないという報告もある。

(4) 遷移挙動におよぼす液圧処理の影響

上の(2)で述べた予ひずみ付与効果と同様に、クロムに液圧処理(高静水圧下に曝す処理)をほどこすことにより、遷移温度が室温以下に低下することがわかった。

Bullen, Henderson および Wain⁽¹⁻²³⁾ は鍛造した電解クロムを用いて、10000 atm (980 MPa) の静水圧力下で液圧処理をほどこした試料および液圧処理後に予ひずみを与えた試料の遷移温度を引張り試験で調査した。その結果、液圧処理前は室温において完全なぜい性破壊を示したクロムが液圧処理後は約60%もの破断伸びを示した。ただし、破壊した試料の破面はぜい性破面を呈していたこ

と、そして液圧処理後に予ひずみを与えた試料は時効処理をほどこしてもあるいは高ひずみ速度で変形させてもかなりの延性を示すことを報告している。さらに、彼らは液圧処理した試料の組織観察を行い、液圧処理によって試料内部に自由転位が発生していることを確認し、そのことが遷移温度低下の原因であろうと論じている(1-24)。

Mellor と Wronski⁽¹⁻²⁵⁾ は鍛造した電解クロム試料に 30000 atm (2940 MPa) までの種々の静水圧力の下で液圧処理をほどこし、遷移温度におよぼす液圧処理圧力の影響を引張り試験で調査した。その結果、クロムの遷移温度は 5000 atm (490 MPa) までの液圧処理ではほとんど変化がみられないこと、5000 atm (490 MPa) 以上の処理では圧力が増すにつれて遷移温度が急激な低下を示して 1200 atm (1176 MPa) で室温付近まで低下したこと、および 1200 atm (1176 MPa) 以上の液圧処理をほどこしても遷移温度は室温のまま変化しなかったことを報告している。

以上の液圧処理による効果は、クロム内の弾性不連続場所である介在物マトリックス界面近傍に微小な塑性変形領域(自由転位の発生を伴う)を生じる効果であると理解されているので、さきに(2)で述べた予ひずみ効果と本質的には同じ内容であると考えられる。

(5) 遷移挙動におよぼす結晶粒径の影響

Hook と Adair⁽¹⁻²⁶⁾ は鍛造したクロムを焼鈍温度を変えて結晶粒径の異なるいくつかの試料を作製し、遷移挙動におよぼす結晶粒径の影響を引張り試験で調査した。その結果、試験片の断面を横切る結晶粒の数が小さくなるにつれて、すなわち結晶粒径が大きくなるにつれて遷移温度はかなり低下し、結晶粒径の大きな試料では室温においても延性を示したことを報告している。

Gilbert, Reid および Hahn⁽¹⁻²⁷⁾ もまた、押し出し加工したクロムを焼鈍処理

により粒径の異なるいくつかの多結晶試料および単結晶試料をそれぞれ準備して引張り試験を行った。その結果、クロムの遷移温度は微細組織材、粗大組織材および単結晶材でそれぞれ90℃、30℃および-78~-196℃であることを見出している。

鉄などのBCC金属は一般に結晶粒径が微細になるにつれて遷移温度が低下することがよく知られているが、上の2例の紹介にみられるように、クロムの場合は、鋼の場合とは逆に結晶粒径が大きくなるにつれて遷移温度が低下するという報告が多い。ただし、その逆の実験結果も報告されており⁽¹⁻⁵⁾、現在においてもなお、クロムの延性-ぜい性遷移温度におよぼす結晶粒径の影響についての明確な結論は得られていない。

1.4.3 わが国における従来の研究

わが国においても、外国で開発された高温で優れた力学的ならびに化学的特性をもつクロム基合金の研究発表の影響を大きく受けて、1950年代に入つてまず、クロム基合金についての研究が始められた。1950年代前半にまず末永・岡本^(1-28,1-29)が着手し、1960年代に入り三橋・依田・薬師寺ら^(1-30,1-31)、続いて湯川・武田ら^(1-32~1-34)や依田・吉田ら^(1-35~1-37)により、いずれも60%Cr-25%Fe-15%Mo系3元合金の系統的な研究が行われている。このクロム基合金は前述したように、1940年代初期にアメリカにおいて開発され、高温で非常に優れた性質をもっていたため注目を集めた合金である⁽¹⁻³⁸⁾。

末永・岡本ら^(1-28,1-29)は純度のあまりよくないクロムを用いて、大気中での合金溶製が材質にどのような影響をおよぼすのかを、高温硬度測定、クリープ試験および熱膨張試験により調べ、さらに合金の組成の割合を変化させたときの材質変化も調べた。三橋・依田・薬師寺ら^(1-30,1-31)は3元合金中のFeの一部をCo、TiおよびAlなどで置換した合金を準備し、時効硬化現象、耐酸化性試験、鍛造

試験および曲げクリープ試験などの高温特性について調べた。同様に、湯川・武田ら^(1-32~1-34)もこの合金のより詳細な3元系状態図の作成を行い、時効硬化現象を明らかにし、さらに、この3元合金にCo, CrおよびBを別々に添加した4元合金、ならびにこの3元合金中のFeをNiで置換したCr-Mo-Ni系合金をそれぞれ準備して、高温曲げクリープ特性について調べた。依田・吉田ら^(1-35~1-37)はこの3元合金を減圧溶製により準備し、熱間加工性などの特性を調べた。

一方、わが国において純クロムの力学的性質などの系統的な研究が行われた時期はクロム基合金の研究の時期より遅い1950年代の後半になってからであり、大庭・吉田ら^(1-39~1-43)によって行われた研究があるのみである。彼らは1960年代前半までの約10年間にわたって、溶製クロムの作製から始め、衝撃圧縮試験による高温加工性、予ひずみ付与温度と予ひずみ量の室温ぜい性におよぼす影響、予ひずみ付与によって延性化させた試料の破面観察、ならびに再結晶挙動などの研究を展開した。

以上述べたように、わが国においても若干の研究者により純クロムならびにクロム基合金に関する研究が精力的に行われたが、クロムについては基本的性質が論じられただけで塑性加工(性)研究にまでおよばず、また、クロム基合金の実用化への確固とした展開は見い出せないままであった。そのようなことから、諸外国におけると同じように、わが国においても1960年代前半から現在に至るまで霜鳥の高クロム-ニッケル合金に関する研究⁽¹⁻⁴⁴⁾を除いて皆無であるといってもよい^(1-45, 1-46)。

第 2 章 焼結クロムの延性—ぜい性 遷移挙動

2.1 はじめに

最近、冷間静水圧加圧（CIP）と熱間静水圧加圧（HIP）により純度が高く寸法の大きい焼結クロム塊（インゴットと呼ぶ）の製造が可能になり、エレクトロニクス関連の機能材料としての用途がひらけてきたほか、電極、腐食性雰囲気中の燃焼炉の熱電対保護管などにも使われようとしている。焼結インゴットから所定の形状寸法の材料を準備するためには、その塑性加工が困難であるため、歩留まりの悪い切削加工などに頼らなければならない現状にある。そこで、焼結クロムの加工性改善ならびに一連の塑性加工に関する研究に着手したわけであるが、塑性加工性を調査する上でこの焼結クロムの基本的な性質を把握しておく必要がある。このため、本章では、塑性加工を行うにあたってまず第一に留意しなければならない延性—ぜい性遷移挙動に注目して引張り変形特性を調査した。

2.2 実験方法

2.2.1 試料

電解クロムを粉末とし、それを CIP 成形（室温、490MPa）後、HIP 処理（1473K、196MPa）して焼結インゴットを作製した。インゴットの大きさは約 150 mm 角で長さが 700 mm である。インゴットは全く同じ等級の粉末を用いて 2 通りのチャージ（Aチャージ、Bチャージ）で作製した。A インゴットのすべておよび B インゴットの一部はそれぞれ水素中 1823K で焼鈍し、B インゴットの残りは HIP 処理のままとした。これらのインゴットから小さい角柱を切り出し、それを平行部の直径と長さがそれぞれ 5 および 20mm、肩の丸み半径 2.5mm で、両端 12mm のネジ付き

引張り試験片に旋削した。Aインゴットから採取した試験片をA試験片、水素中で焼鈍したBインゴットからの試験片をB1試験片、HIPのままのBインゴットからの試験片をB2試験片と名づける。いずれのインゴットからの試験片も純度は約99.9%であり、密度はほとんど理論密度である。A、B両インゴットの不純物の化学成分をTable 2-1に示す。また、Fig.2-1にB1およびB2試験片の光学顕微鏡組織を示しておく。

Table 2-1 Chemical analysis of specimen (mass %)

| Ingot | Fe | C | N | H | O | Cr |
|-------|-------|-------|-------|--------|-------|------|
| A | 0.028 | 0.004 | 0.005 | 0.0005 | 0.038 | Bal. |
| B | 0.034 | 0.007 | 0.002 | 0.0005 | 0.039 | Bal. |

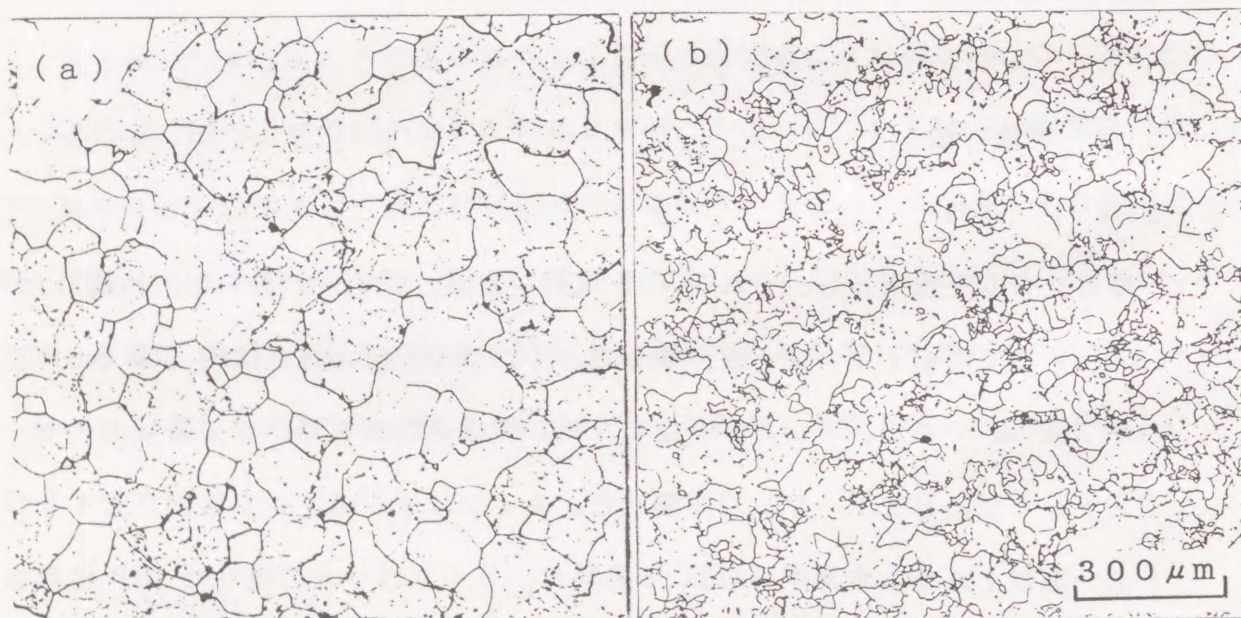


Fig.2-1 Microstructures of as-sintered specimens.
(a) B 1, (b) B 2

2.2.2 引張り試験

引張り試験は、ニクロム線管状加熱炉を内臓している真空容器中に試験片を装填し、49kN (5t) 容量のインストロン型引張り試験機⁽²⁻¹⁾を用いて行った。真空度は $1.33 \times 10^{-2} \text{Pa}$ (10^{-4}Torr)、引張り試験速度は 0.2, 2, 20 および $200 \text{mm} \cdot \text{min}^{-1}$ (3.3, 33, 333 および $3333 \mu\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$) の4段階とした。これらの速度を初期ひずみ速度で表すと、 1.7×10^{-4} , 1.7×10^{-3} , 1.7×10^{-2} および $1.7 \times 10^{-1} \text{s}^{-1}$ となる。破断試験片の一部は走査型電子顕微鏡 (SEM) で破面観察を行った。

2.3 実験結果

2.3.1 応力-ひずみ曲線

Fig.2-2 にAインゴットからの試験片 (A試験片) を0.2 および $20 \text{mm} \cdot \text{min}^{-1}$ の速度でそれぞれ引張り試験して得た公称応力-公称ひずみ曲線を示す。これによれば、延性-ぜい性遷移はきわめて狭い温度範囲で起こり、遷移温度は変形速度が増すと高温側へ移行することがわかる。遷移温度以下ではきわめてもろく

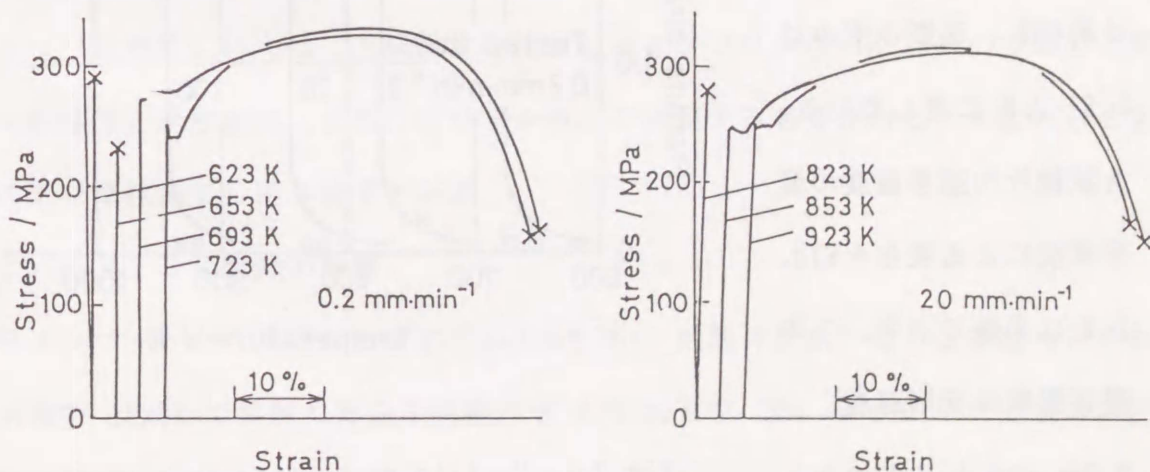


Fig.2-2 Tensile nominal stress-strain curves of specimen A.

応力-ひずみ曲線には塑性変形の徴候がみられず、破面はリバー・パターンを伴う典型的なぜい性破面を呈する。遷移温度以上の延性域では、応力-ひずみ曲線に体心立方金属特有のリューダス伸びを伴う鋭い降伏点が現れ、このときの破壊はすべてくびれてから起り、破面はディンプル・パターンであった。

2.3.2 延性-ぜい性遷移挙動

(1) 変形速度の影響

A 試験片の破断伸びと

破断ひずみ（破断部対数

ひずみ）の温度変化を変

形速度をパラメータにし

て表したものが Fig.2-3

である。いずれの変形

速度のときも、延性-ぜ

い性遷移は前述のように

きわめて鋭く起り、延性

温度域における破断伸び

は約45%、破断ひずみは

1.8~2.2 に達している。

A 試験片の遷移温度の変

形速度による変化をFig.

2-4 に実線で示す。この

遷移温度は変形速度

$0.2\text{mm}\cdot\text{min}^{-1}$ における

675K から $200\text{mm}\cdot\text{min}^{-1}$

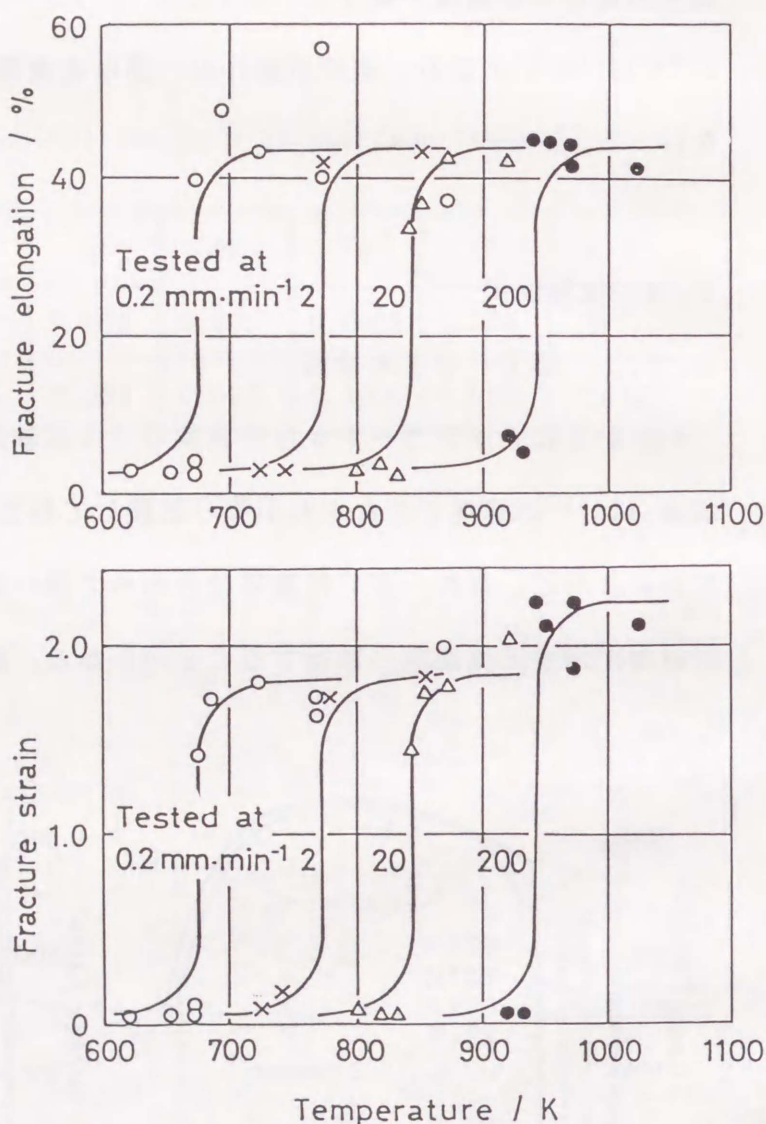


Fig.2-3 Ductile-to-brittle transition curves of specimen A tested in tension at various speeds.

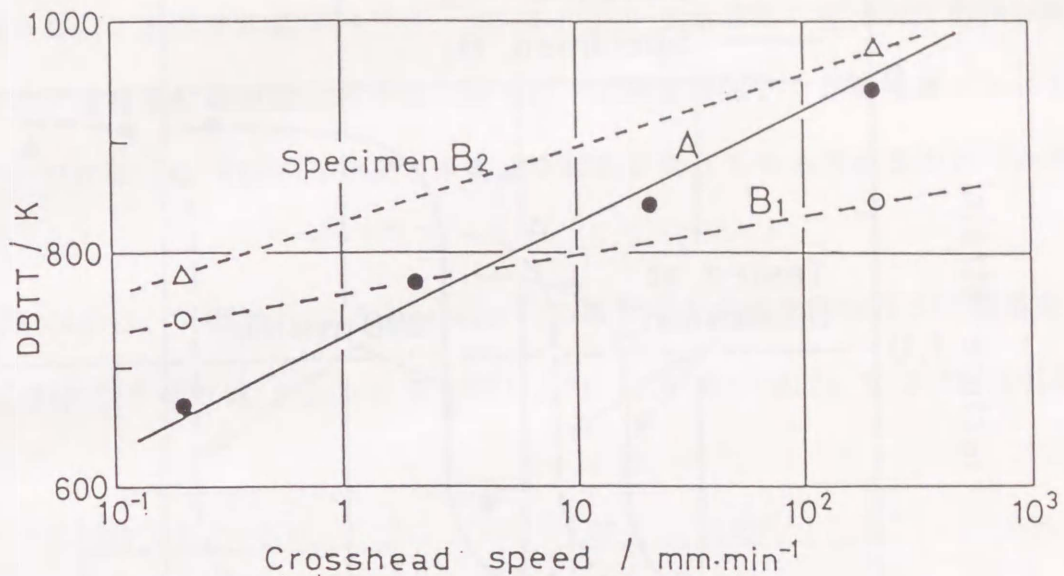


Fig.2-4 Variation of ductile-to-brittle transition temperature, DBTT, with crosshead speed.

における 940K まで直線的に上昇している。従来の研究^(2-2~2-4)では溶製クロムの遷移温度もひずみ速度の上昇によって高温側へ移行する場合がほとんどであるが、例外的にねじり試験による遷移温度が相当塑性ひずみ速度範囲 $5.8 \times 10^{-3} \sim 5.8 \times 10^{-1} \text{ min}^{-1}$ ($9.6 \times 10^{-5} \sim 9.6 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$) で変わらないという報告⁽²⁻⁵⁾もある。原理的にいえば、A試験片を採取したインゴットはFig.2-4の実線の上側にある温度と変形速度(正確にはひずみ速度で表現する必要がある)の組み合わせ条件の下で塑性加工し得るはずである。

(2) 1823K焼鈍の影響

Bインゴットから採取したまま(1473KでHIP処理のまま)のB2試験片とそれを水素中1823Kで焼鈍したB1試験片の0.2および200 mm·min⁻¹の速度における延性-ぜい性遷移曲線をFig.2-5に示す。また、この図から知られるB1、B2両試験片の遷移温度をFig.2-4に併記した。B1試験片の遷移温度はB2試

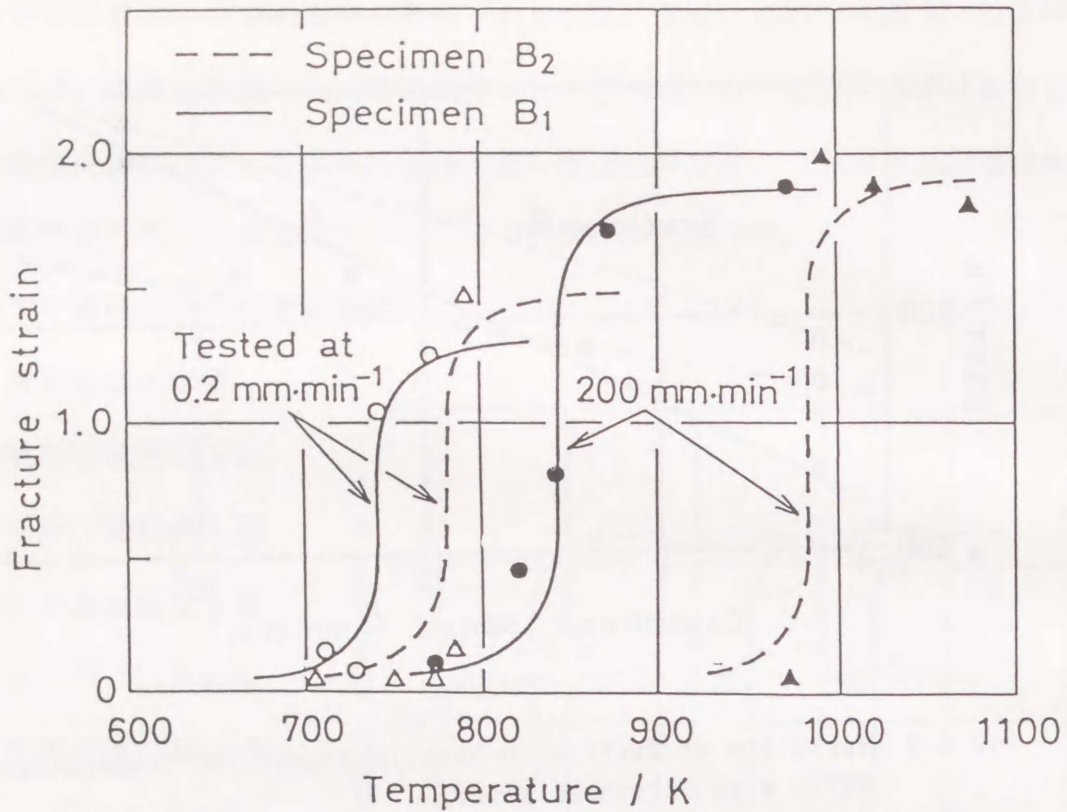


Fig.2-5 Ductile-to-brittle transition curves for specimens B₁ and B₂.

験片のそれに比べて、変形速度 $0.2\text{mm}\cdot\text{min}^{-1}$ の引張りでは約40K、 $200\text{mm}\cdot\text{min}^{-1}$ の引張りでは約 140K 低く、本焼結クロムに対して、1823K 水素焼鈍が遷移温度低下に有効であることを示している。ただし、焼鈍によって結晶粒径が若干増加した (Fig.2-1 参照) にもかかわらずこのような遷移温度低下がみられた正確な理由はいまのところ不明である。焼鈍中の粗粒化 (粒界移動を伴う) の過程でより完全な焼結状態、すなわちより完全な粒子間結合状態が得られたと考えれば、少なくともそのことも遷移温度低下の一つの理由となろう。なお、A 試験片と B 1 試験片は同じ等級の粉末を用い、かつ同じプロセスと熱処理を経て準備されたものであるにもかかわらず両者の遷移温度に差がみられる (Fig.2-4 参照) のは、インゴットのチャージが異なることによるものと思われる。

(3) 予ひずみの影響

溶製クロムに温間で圧延^(2-3, 2-6)、引張り⁽²⁻⁷⁾またはねじり⁽²⁻⁵⁾の予ひずみを与えると遷移温度はかなり低下し、室温以下にさえなることが報告されている。そこで、このような予ひずみ効果が本焼結クロムに対してもみられるかどうかを調べた。

Fig.2-6(a)は、A試験片に $0.2\text{mm}\cdot\text{min}^{-1}$ の速度でその速度における遷移温度 673K (Fig.2-3 または Fig.2-4 を参照) より 130K 高い 803K で 6.3% の引張り

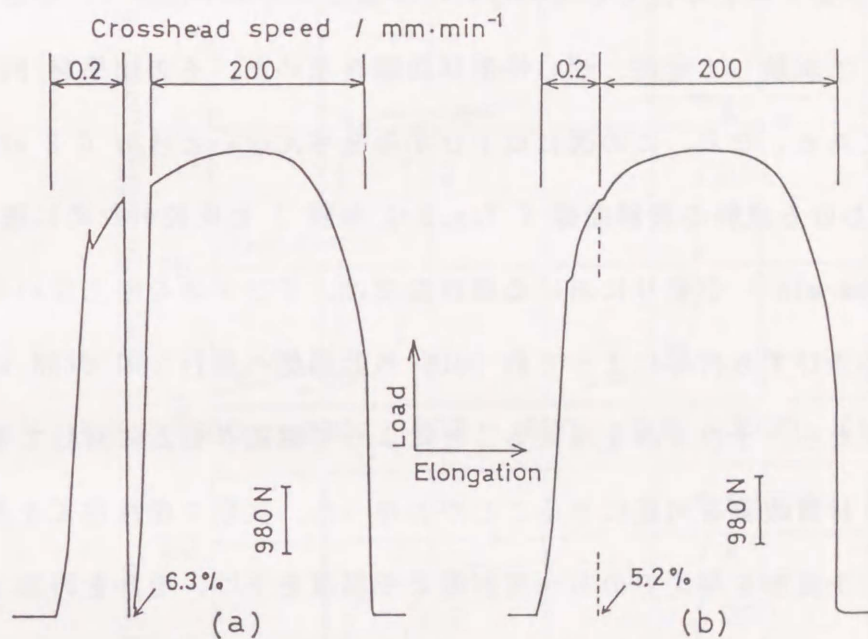


Fig.2-6 Load-elongation curves of specimen A tested at 803K (a) and 793K (b). In (a), the specimen unloaded for 600s after prestrained at $0.2\text{mm}\cdot\text{min}^{-1}$ was subsequently strained at $200\text{mm}\cdot\text{min}^{-1}$, and in (b), the speed was rapidly changed to $200\text{mm}\cdot\text{min}^{-1}$ at the strain of 5.2% .

予ひずみを与えてのち、温度を 803K に保ったまま10分間除荷し、その後ひきつづき 803K , $200\text{mm}\cdot\text{min}^{-1}$ で引張りを行なって得た荷重-伸び曲線である。Fig.2-6(b)は 793K に加熱したA試験片に $0.2\text{mm}\cdot\text{min}^{-1}$ の速さで 5.2% 変形させてから引張り速度を $200\text{mm}\cdot\text{min}^{-1}$ に急変させたときの荷重-伸び曲線を表す。A試験片の遷

移温度は、はじめから $200\text{mm}\cdot\text{min}^{-1}$ で引張ると 945K (Fig.2-3 または Fig.2-4 を参照) であるが、低速であらかじめ数%のひずみを与えることによって 945K よりかなり低い 803K や 793K でも十分大きい変形能が現れるようになることを Fig.2-6 は示している。すなわち、あらかじめ数%の予ひずみを与えることにより $200\text{mm}\cdot\text{min}^{-1}$ における遷移温度は 150K 以上も低下する。

Fig.2-6 からでは予ひずみ付与によって $200\text{mm}\cdot\text{min}^{-1}$ 引張りにおける遷移温度がどこまで低下するか明らかでない。そのため、A試験片に 923K , $0.2\text{mm}\cdot\text{min}^{-1}$ で6%の引張り予ひずみを与えてからいろいろな温度まで炉中冷却し、ひきつづき $200\text{mm}\cdot\text{min}^{-1}$ で試験して延性—ぜい性遷移曲線を求めた。その結果を Fig.2-7 の実線で示してある。なお、この図には予ひずみを与えないときの 0.2 および $200\text{mm}\cdot\text{min}^{-1}$ における試料の遷移曲線 (Fig.2-3 参照) も比較のために破線で示してある。 $200\text{mm}\cdot\text{min}^{-1}$ 引張りにおける遷移温度は、予ひずみを与えないときの 945K から上記の予ひずみ付与によって約 330K も低温側へ移行して 613K になった。

以上の結果から、予ひずみを与えることによって焼結クロムに対しても遷移温度の低下という材質改善を可能にすることがわかった。実際の塑性加工を想定すると、クロム素材に予変形を与えてのち一度室温まで温度を下げ、それを再加工時に昇温しても遷移温度に対する上述の予ひずみ効果が存在し続けることが望ましい。そこで、予ひずみを与えてから一度室温まで冷却してのち再加熱した場合にも遷移温度低下が相変わらずみられるかどうかをB1とB2の試験片を用いて調べた。これら両試験片を 843K , $0.2\text{mm}\cdot\text{min}^{-1}$ で6%引張り変形させてから室温まで炉中冷却し、それから昇温して遷移温度を求めたところ Fig.2-8 に示す結果が得られた。図中の破線は予ひずみを与えない試験片の遷移温度の変形速度による変化であり、実線は予ひずみ材の遷移温度の変化である。なお、○印と×印は予ひずみ材がそれぞれ延性破壊したとぜい性破壊したことを示す記号である。Fig.2-8 によれば、予

ひずみ付与による遷移温度の低下は、いずれの変形速度においても 100~150K で、予ひずみ付与後室温まで冷却しても予ひずみが遷移温度を低下させる効果は保持されている。ただし、ここでみた遷移温度の低下 (100~150K) はさきに A 試験片でみられた低下の約 300K (Fig.2-7 参照) に比べてずっと少ない。このような遷移温度の低下量の違いは予ひずみを与えた温度、インゴット・チャージおよび予ひずみ付与後の温度履歴などの違いに起因するものと思われるが、そのうちのどれが主要な理由であるかは現在明らかでない。

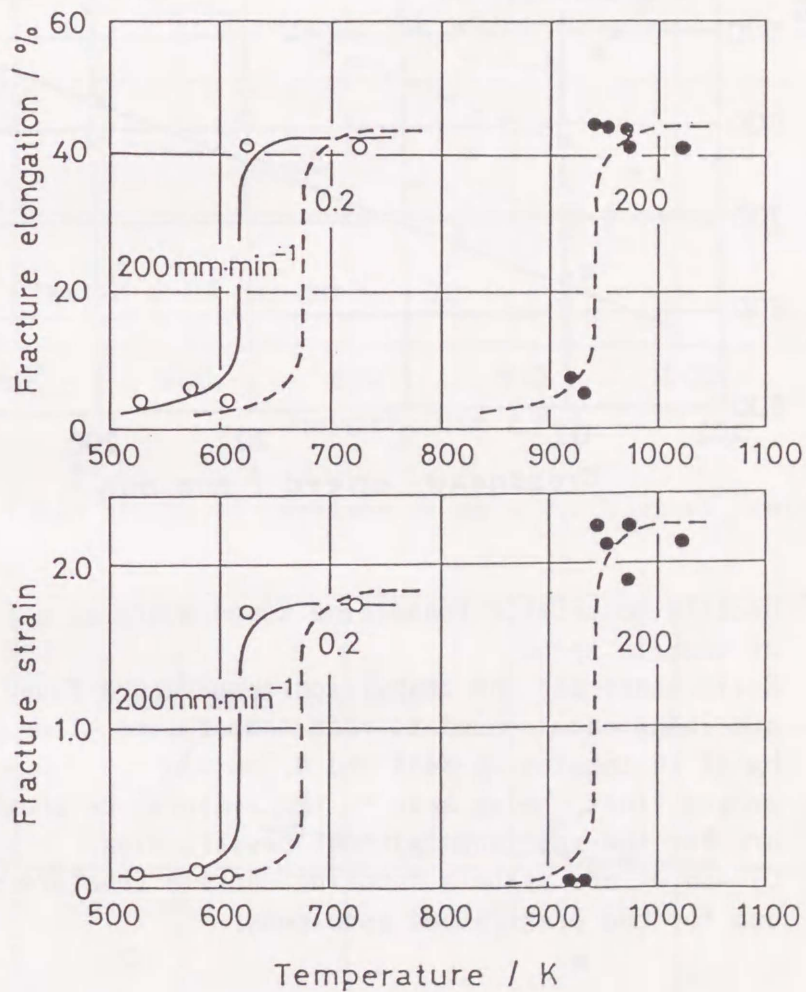


Fig.2-7 Ductile-to-brittle transition curves of specimen A tested at two speeds of 0.2 and 200mm·min⁻¹. Solid line curves were found in the specimen cooled to various testing temperatures from 923K at which the tensile prestrain of 6% was given at 0.2mm·min⁻¹. Broken lines are the same as the curves shown in Fig.2-3, namely the curves of specimen without prestraining.

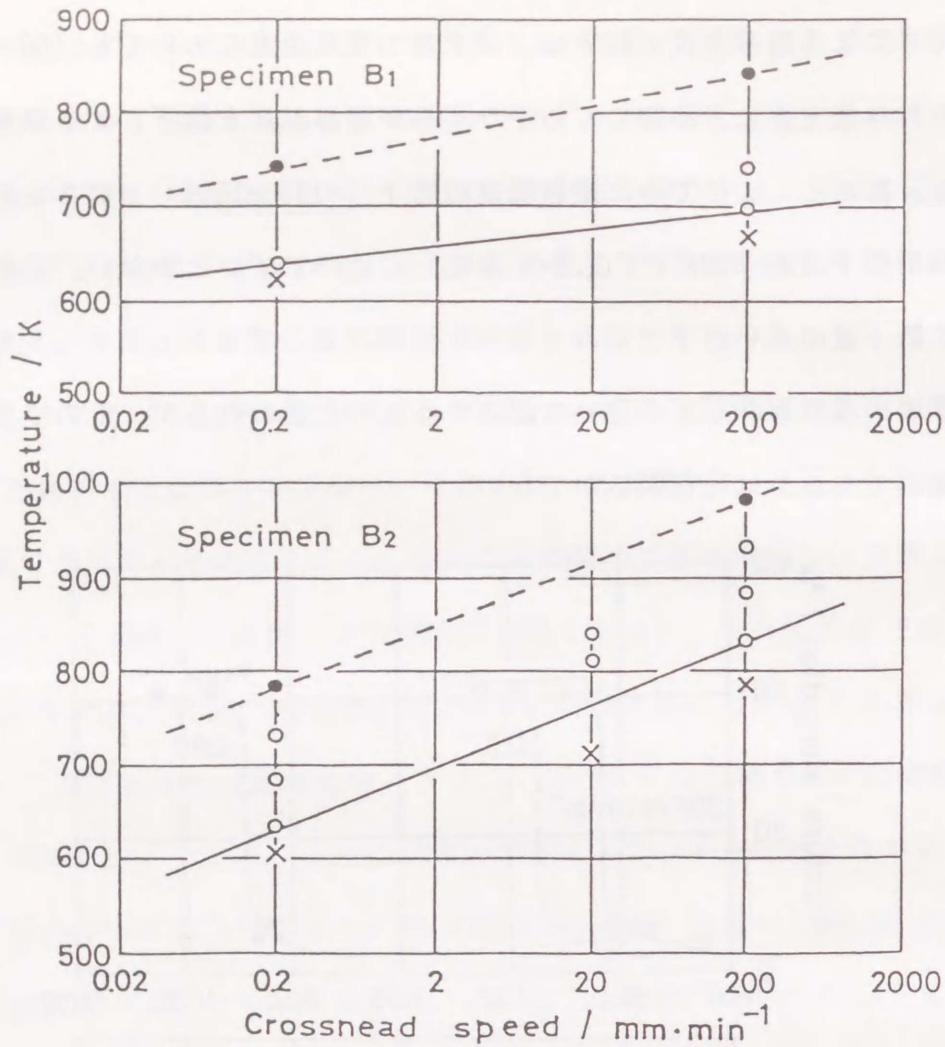


Fig.2-8 Ductile-to-brittle transition temperature as a function of tensile speed. Solid lines are the transition temperature found in the specimens once cooled to room temperature after prestrained by 6% in tension at 843K and 0.2mm·min⁻¹. Broken lines, being same to the temperature shown in Fig.2-4, are for the specimens without prestraining. ○ and × are symbols denoting ductile fracture and brittle one for the prestrained specimens.

2.3.3 降伏応力と引張り強さ

延性—ぜい性遷移温度以上で十分大きい塑性変形を示すときの降伏応力と引張り強さにおよぼす温度と変形速度の影響をA試験片で調べた結果についてそれぞれ

Fig.2-9 と Fig.2-10 に示す。Fig.2-9 にみるように、降伏応力はばらつきが大きいがほとんど変形速度依存性を示さないとみてもよいであろう。したがって、 $0.2 \sim 200 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$ の速度域（ひずみ速度の範囲にして $1.7 \times 10^{-4} \sim 1.7 \times 10^{-1} \text{ s}^{-1}$ ）のいずれの速度においても降伏応力の温度変化は Fig.2-9 の破線で示す帯状領域で表せる。Fig.2-10 によれば、引張り強さもまた変形速度によってほとんど影響

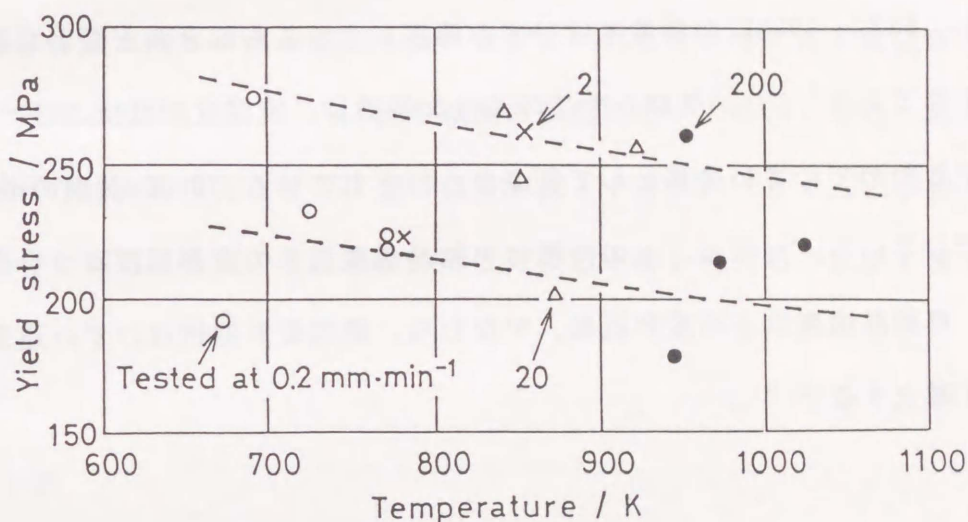


Fig.2-9 Yield stress of specimen A as a function of temperature.

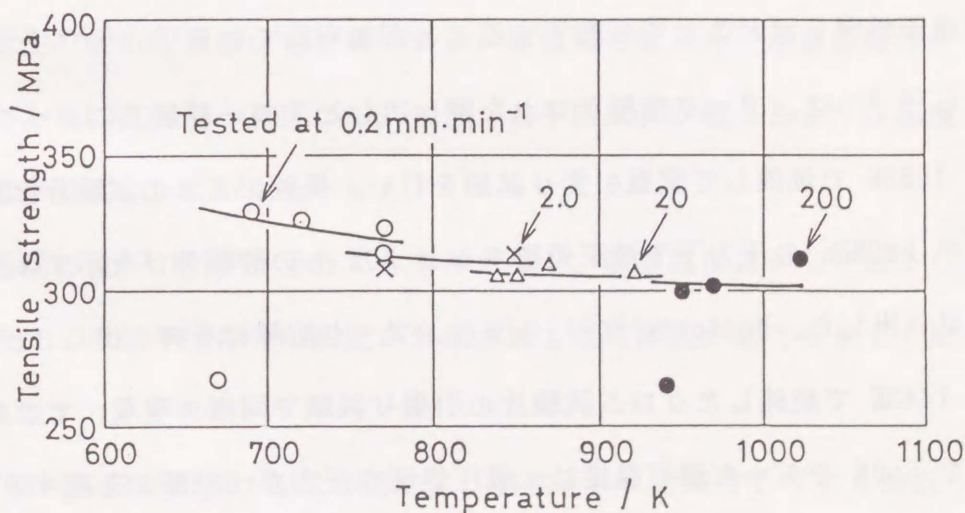


Fig.2-10 Tensile strength of specimen A as a function of temperature.

を受けない。引張り強さの現れるひずみがいずれの速度においてもほぼ一定であることが確かめられているので、変形抵抗の速度依存性もほとんどないといえる。このことは、さきに Fig.2-6 に示した A 試験片の引張り荷重—伸び曲線で、温度約 800K、ひずみ 5~6% における荷重が変形速度を $0.2\text{mm}\cdot\text{min}^{-1}$ から $200\text{mm}\cdot\text{min}^{-1}$ に急変させても変わらなかったこととも符合している。 $9.6 \times 10^{-5} \sim 9.6 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ の相当塑性ひずみ速度の範囲でねじり試験された溶製クロムの変形抵抗も、523 ~1023K の温度ではひずみ速度によってもほとんど変わらないことが報告されており⁽²⁻⁵⁾、クロムのこのような特徴は、室温変形抵抗のひずみ速度依存性がきわめて小さい金属として従来から知られている 70-30 黄銅の挙動⁽²⁻⁸⁾ に酷似している。ただし、上の特徴は再結晶温度以下の変形抵抗についていえるもので、再結晶温度以上の変形抵抗、すなわち、熱間変形抵抗はひずみ速度が増すとかなり増大する⁽²⁻⁵⁾。

2.4 考察

溶製クロムの延性—ぜい性遷移温度は、温間で予ひずみを加えると低下するほか、室温で液圧処理をほどこしても低下することが知られている^(2-4, 2-9, 2-10)。Bullenら⁽²⁻⁴⁾ は、アーク溶解クロムを押し出しとスエージ加工によって作った試験片を 1523K で焼鈍して室温引張り試験を行い、焼鈍のままの試験片はぜい性破壊するが 980MPa の圧力下で液圧処理すると 60% もの破断伸びを示すようになることを見出した。Mellorら⁽²⁻⁹⁾ もまた、アーク溶解材を押し出しと圧延を行い、それを 1443K で焼鈍したクロム試験片の引張り試験で同様の現象、すなわち、焼鈍状態で 550K であった遷移温度は、液圧処理の圧力が 588MPa を越すと低下しはじめ、980, 1176 および 3038MPa の液圧処理でそれぞれ 308, 291 および 273K に低下するという現象を報告している。ただし、本実験で用いた焼結クロムを 980

MPa で液圧処理しても、Bullenら や Mellorら の場合と異なり、遷移温度は室温まで低下しなかった。上述の液圧処理効果はクロム中の弾性不連続場所で自由転位の生成を伴う局所的な塑性変形が起こって降伏応力を低めるために現れると解釈されている^(2-4, 2-10)。この状況は焼鈍状態の鉄や軟鋼が液圧処理によってリュース伸びを失って降伏応力を低める現象^(2-11, 2-12) と本質的に同じであるといえる。鉄や軟鋼の場合にはまた、1% 程度の圧下を与える調質圧延によっても降伏挙動が液圧処理によると同じような変化を受けるが、これも圧延中に自由転位が形成されるためと解釈されている⁽²⁻¹³⁾。鉄や軟鋼の挙動とのアナロジーから、温間でわずかな塑性予ひずみを与えたときに遷移温度が低下するというクロムの挙動も、液圧処理の場合と同じように、自由転位の形成によるものと考えられるであろう。

2.5 小括

純度がほぼ 99.9 mass% である焼結クロムの引張り性質をおもに延性—ぜい性遷移挙動に注目して調べ、以下に示す結果を得た。

(1) 延性—ぜい性遷移はきわめてせまい温度域で起こり、遷移温度はひずみ速度の上昇とともに高温側へ移行した。また、若干粒成長が起こるような温度域で焼鈍すると遷移温度はいくらか低下した。

(2) 温間で数%の引張り予ひずみを与えると、遷移温度はかなり低下した。この現象は予ひずみ付与中に自由転位が形成されて塑性降伏が起こりやすくなるためと考えられた。

(3) 700~1023K における変形抵抗は、温度上昇によってわずかしか低下せず、また、ひずみ速度を $1.7 \times 10^{-4} \text{s}^{-1}$ から $1.7 \times 10^{-1} \text{s}^{-1}$ まで高めてもほとんど変化しなかった。

(4) 上に述べた諸結果を総合すると、延性—ぜい性遷移温度より高い温度であれば焼結クロムも各種の塑性加工に十分耐えられるものと考えられた。

第 3 章 焼結クロムの再結晶挙動

3.1 はじめに

これまでに純クロムの再結晶挙動に関する研究はいくつか報告されているが、それらの研究に用いられた試料のほとんどは溶製材であった^(3-1~3-6)。本章では、焼結クロムの再結晶挙動を明らかにし、後述する温間および熱間における加工や温間加工後の焼鈍処理を行う上で必要となる基礎的な知識を蓄積しておくことを主な目的とした。

3.2 実験方法

3.2.1 試料

実験に用いた試料は電解により得られた粉末クロムを CIP (490MPa, 300K) 処理後、HIP (196MPa, 1473K) 処理によって焼結した 99.9mass% 純度のクロムで、これは第 2 章の引張り試験で用いた B 2 材と同じものである。

3.2.2 圧延試験

使用した圧延機はワークロール直径 90mm の 4 段式圧延機で、圧延速度は $5.4 \text{ m}\cdot\text{min}^{-1}$ ($9\times 10^4 \text{ }\mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$) と一定にした。圧延は試料を温度 773K および 973K の 2 温度でそれぞれ 30min (1.8ks) 加熱して後ただちに行った。パス間における焼鈍は全く行わず、50% および 80% までの圧下率になるまで上述の操作をくり返した。なお、いずれの圧下も 1 パスあたり対数ひずみにして 0.3 とした。また、この圧延は潤滑剤を用いず大気中で行ったもので、ロール温度は室温である。圧延素材は約 150mm 角の棒状焼結インゴットから切り出した厚さ 10mm、幅 20mm、長さ 40mm の板状のもので、ロールかみ込み側にテーパをつけてある。

3.2.3 硬さ試験

硬さを調べるための試料は 773K および 973K の温度で 50% と 80% 圧延した 4 種類の板材から切り出した、約 20mm 角の大きさをもつものである。両温度で圧延した試料を 1273K までの種々の温度でいずれも 1h (3.6ks) 焼鈍してのちマイクロビッカース硬さ試験機で硬さを調べ、硬さ-焼鈍温度曲線を求めた。なお、硬さ測定に先立ち、試料はバフ仕上げにより鏡面化を行った。

3.3 実験結果と考察

3.3.1 再結晶温度の加工度依存性

パス間焼鈍なしに 773K および 973K で圧延した試料の硬さと焼鈍温度の関係を調べて Fig.3-1 の結果を得た。図中の記号○と●は 50% 圧延試料の、また、△と▲は 80% 圧延試料の軟化曲線で、各記号の白マークと黒マークはそれぞれ圧延温度が 773K と 973K であることを示す。この図から圧延温度に関係なく、50% 圧延

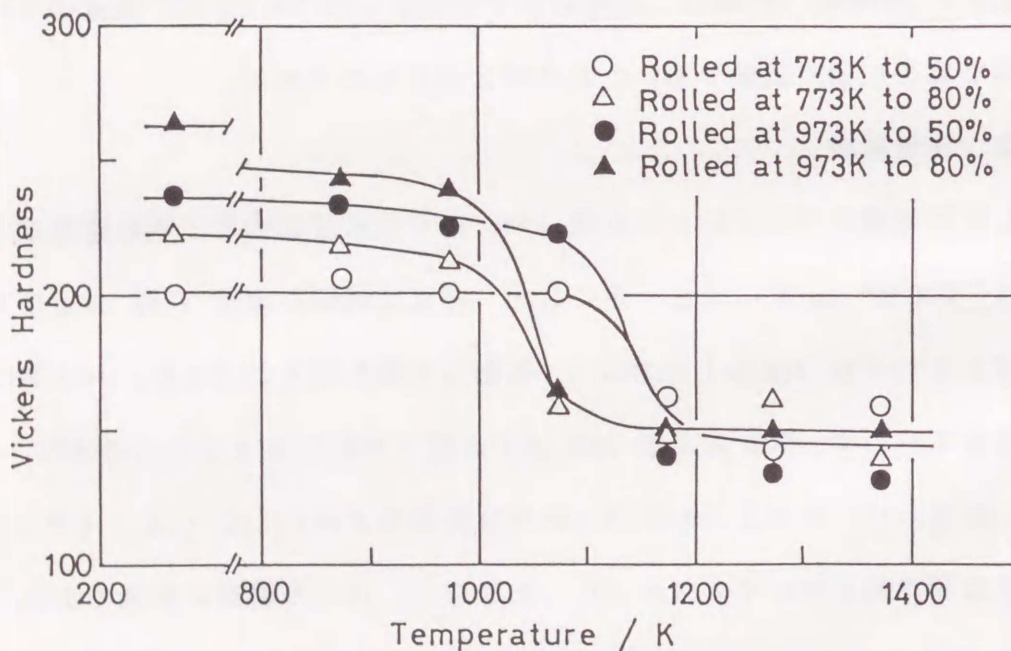


Fig.3-1 Variation of hardness in rolled specimen with heating temperature. The specimen is B2 used in chapter 2.

試料は 1173K で、また、80% 圧延試料はそれよりも 100K 低い 1073K で軟化が完了し再結晶が終了していることがわかる。Fig.3-2 に 973K で 80% 圧延した試料 (Fig.3-1 の記号▲のデータを求めた試料) の 873K~1373K の各温度で 1h (3.6ks) 焼鈍をほどこしたのちの組織を示す。この組織観察からも、973K で 80% 圧延した試料の再結晶は軟化が完了した 1073K で終了しているのがわかる。他の条件で圧延した試料についても同様であった。このことから、本実験における焼結クロムの再結晶温度は高純度の溶製クロムのそれとほぼ同じ加工度依存性を示すといえる。すなわち、溶製クロムの再結晶終了温度⁽³⁻⁴⁾ は 773K で強加工したもので 1098K、873~1173K である程度加工したもので 1148K である。

3.3.2 加工硬化の圧延温度依存性

Fig.3-1 の軟化曲線では上述の再結晶温度の加工度依存性がみられるほか、再結晶温度以下における硬さに圧延温度依存性のあることが認められる。すなわち、50% 圧延材と 80% 圧延材のいずれも再結晶が起こる前の硬さは 973K で圧延したほうが大きい。この結果は高純度の溶製クロムを用いた研究でもみられ⁽³⁻²⁾、それによると、再結晶が生じる前の 80% 圧延材の硬さは 873K で圧延した試料より 100K 高い 973K で圧延した試料のほうが高い。ただし、この研究ではその理由についての言及はなされていない。この加工硬化の圧延温度依存性は以下に述べるように動ひずみ時効によるものと考えられる。高純度焼結クロムの引張り変形抵抗は、温度の上昇とともに約 800K までは単調に減少するが、それ以後は逆温度依存性を示して 1000K 付近で極大となりそののちふたたび減少する (第 4 章参照)。変形抵抗—温度曲線に現われるこの極大は動ひずみ時効 (転位の窒素による固着) によるものと解釈されている⁽³⁻⁷⁾。したがって、973K では転位が固着されていて動きにくいために圧延時に転位がより多く増殖されて転位密度が高くなる。それに対して、773K で圧延する時には動ひずみ時効が起らないかあるいはわずかにしか起ら

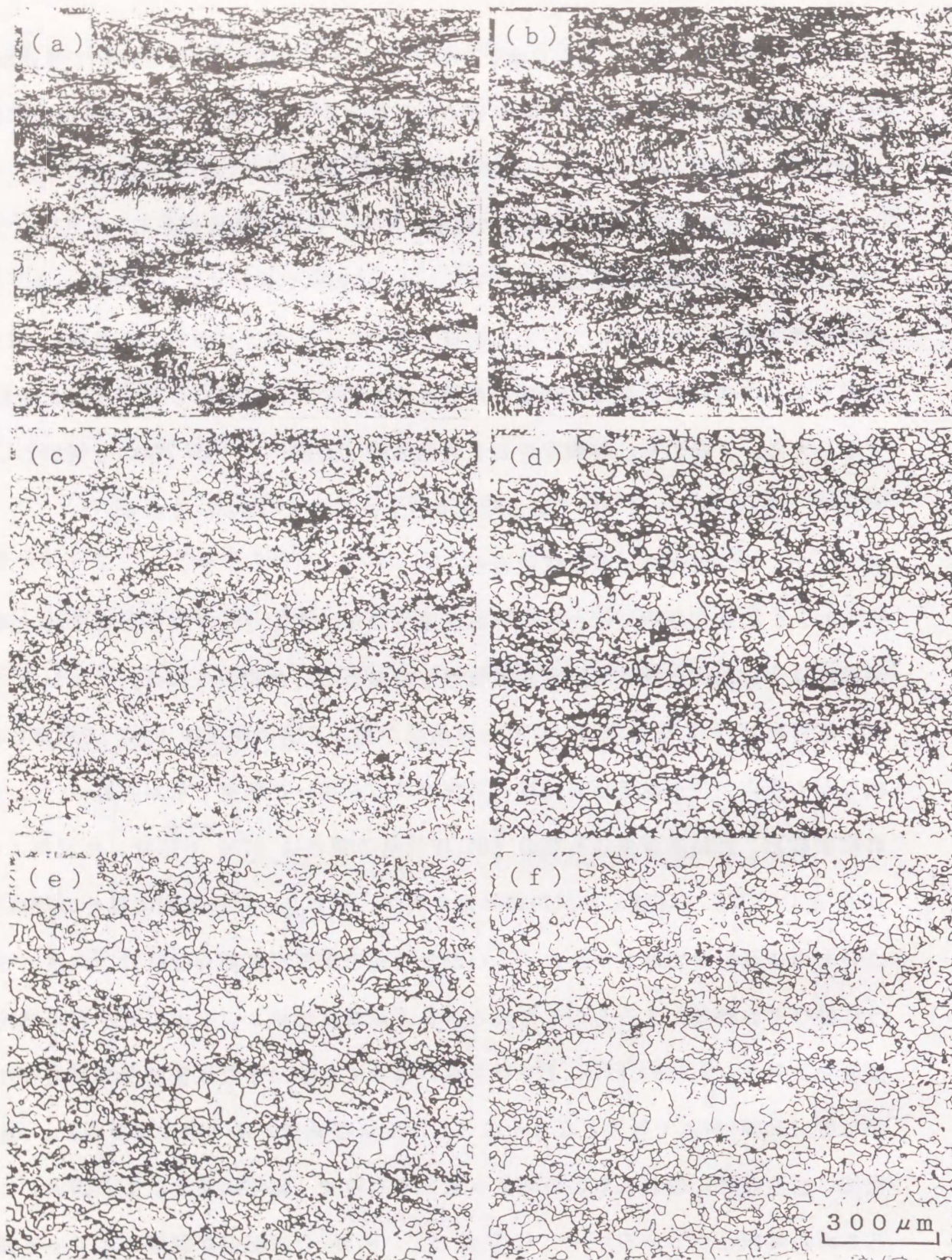


Fig.3-2 Microstructures of specimen annealed for 1hr after rolled at 973K to 80%. Annealed at 873K(a), 973K(b), 1073K(c), 1173K(d), 1273K(e) and 1373K(f).

ないために転位密度は低い。この転位密度の違いが 773K 圧延材と 973K 圧延材の硬さの違いをもたらすものと考えられる。同様の機構による硬さまたは変形抵抗の増大は鋼を動ひずみ時効生起温度範囲で加工する場合にも現われることが知られている^(3-8~3-10)。動ひずみ時効特性については次章で詳述する。

3.4 小括

99.9% 純度の焼結クロムを用いて、圧延加工材の再結晶挙動を硬さ試験と組織観察により調べ、以下に示す結果を得た。

(1) 焼結クロムの再結晶挙動は従来調べられている溶製クロムのそれとほぼ同じであり、50% 圧延材および 80% 圧延材の再結晶開始温度はそれぞれ約 1100K および約 1000K であり、再結晶終了温度はそれぞれ約 1200K および約 1100K であった。

(2) ある与えられた圧下率だけ 773K と 973K でそれぞれ圧延した試料の硬さを比べると、973K で圧延した試料の硬さの方が大きかった。この加工硬化の圧延温度依存性は 973K における圧延時に動ひずみ時効が起って転位密度が増大するためと解釈された。

第4章 焼結クロムの動ひずみ時効

4.1 はじめに

前章では、クロムの加工硬化に加工温度依存性があること、すなわち圧延試料の硬さは773K 圧延材より973K 圧延材の方が大きいことを明らかにし、その加工温度依存性を動ひずみ時効に関係あるものと解釈した。クロムは、体心立方構造をもつ他の金属と同じように、ある温度域で変形させると変形抵抗が極大になることで特徴づけられる動ひずみ時効現象を示すことが知られている^(4-1~4-6)。しかしながら、従来の報告では、動ひずみ時効発生温度に大きなちがいがあって研究者間で一致した結論が得られていないのみならず、変形能や応力-ひずみ曲線上でのセレーション発生の有無についての言及がなされていないなど、クロムの動ひずみ時効現象の全容はいまだ明らかにされていない。そこで、本章では高純度の焼結クロムを用いて動ひずみ時効発生挙動を詳細に調べ、従来不明確であった点を明らかにして知見を体系化することを主な目的とした。

4.2 実験方法

4.2.1 試料

本研究に用いた試料は CIP (室温、490MPa) 処理後、HIP (1473K、196MPa) 処理によって作製した高純度焼結クロム (約 99.99% 純度) である。試料の化学組成を Table 4-1 に、また焼結のままの試料の組織を Fig.4-1 に示す。インゴットから Fig.4-2 のような引張り試験片を放電加工(ワイヤ・カット)で切りだした。引張り試験は、焼結のままの状態の試料とそれを 1473K で 12h 真空焼鈍した試料について行った。

Table 4-1 Chemical analysis of specimen (mass ppm).

| N | C | O | H | S | Si | Fe | Cr |
|----|----|-----|---|---|-----|----|------|
| 18 | 70 | 260 | 2 | 1 | 100 | 50 | Bal. |

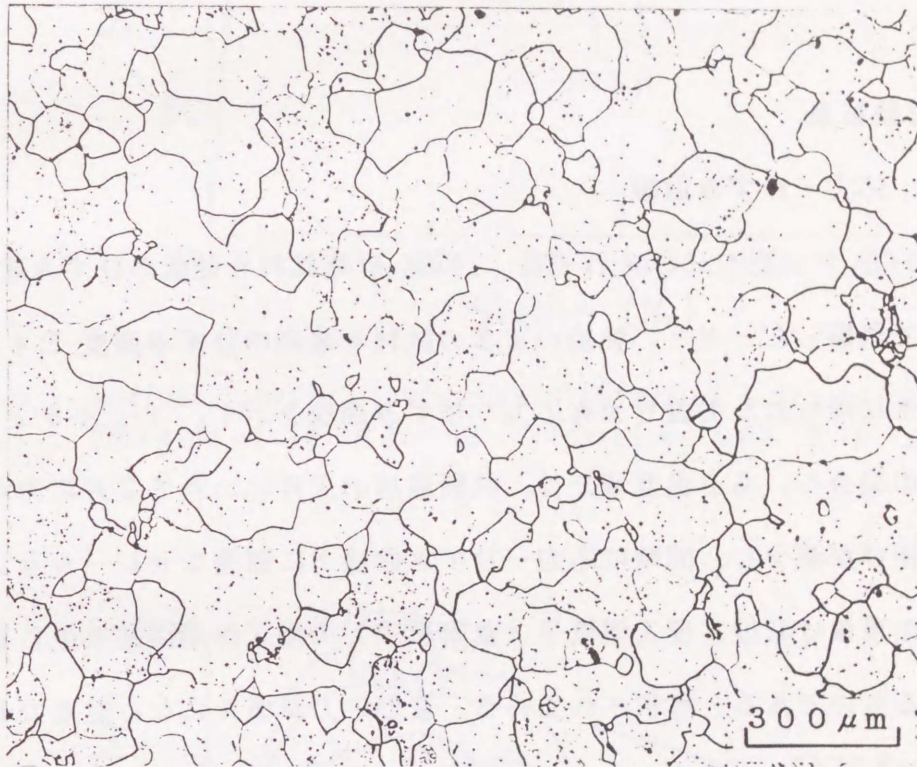


Fig.4-1 Microstructures of as sintered specimen.

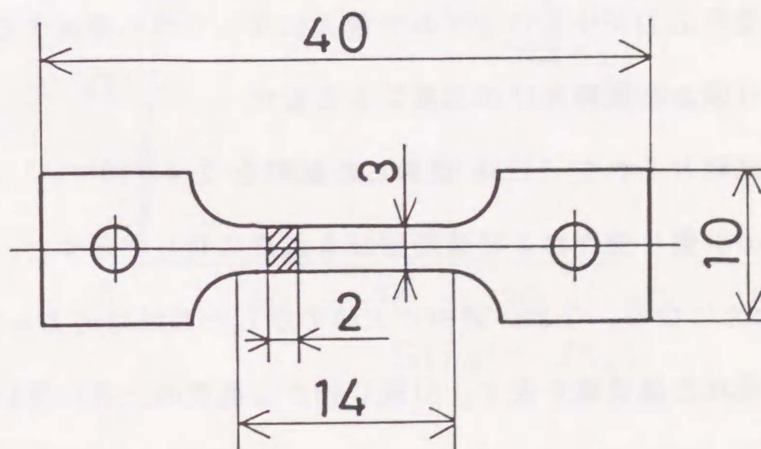


Fig.4-2 Tensile specimen(dimension : mm).

4.2.2 引張り試験

引張り試験は加熱炉を内蔵する真空高温引張り装置⁽⁴⁻⁷⁾を容量 49kN (5t) のインストロン型引張り試験機または容量 19.6kN (2t) の中速負荷万能試験機⁽⁴⁻⁸⁾に取り付けて行った。引張り速度は 20, 200 および 2000mm·min⁻¹ の3種類で、ひずみ速度にすると 2.4×10^{-2} , 2.4×10^{-1} および 2.4 s^{-1} となる。

4.3 実験結果

4.3.1 応力-ひずみ曲線

Fig.4-3 と Fig.4-4 に、それぞれ、1473K 焼鈍試料を最低のひずみ速度 $2.4 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ で試験したときと、焼結のままの試料を最高のひずみ速度 2.4 s^{-1} で試験したときに得られた引張り公称応力-ひずみ曲線を示す。Fig.4-3 と Fig.4-4 のいずれの場合も、ある温度域では、試験温度の上昇につれて変形応力が増すとともに破断伸びが減少し、同時に応力-ひずみ曲線上に顕著なセレーションが現れている。この現象は転位と侵入型原子（窒素原子）の相互作用の結果生じる動ひずみ時効によるものであると解釈されている。変形応力が極大になる温度でセレーションは最も著しく、この温度をわずかにすぎると急にセレーションが消滅して破断伸びが増大するが、このときの応力-ひずみ曲線は動的再結晶が生じたことを示す特徴、すなわち、変形応力が小さいひずみで最大になってのち漸減する形状を呈する。

4.3.2 引張り強さと破断伸びの温度による変化

焼結のままの試料とそれを 1473K 焼鈍した試料を $2.4 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ のひずみ速度で試験したときの引張り強さおよび破断伸びを温度に対して示すと、Fig.4-5 および Fig.4-6 のようになる。なお、図中に矢印で示した領域は応力-ひずみ曲線にセレーションが現れた温度域を表す。引張り強さは温度の上昇に伴い初めは降下して約773K で極小となり、ついで逆温度依存性を示し 900~1000K で極大となり、

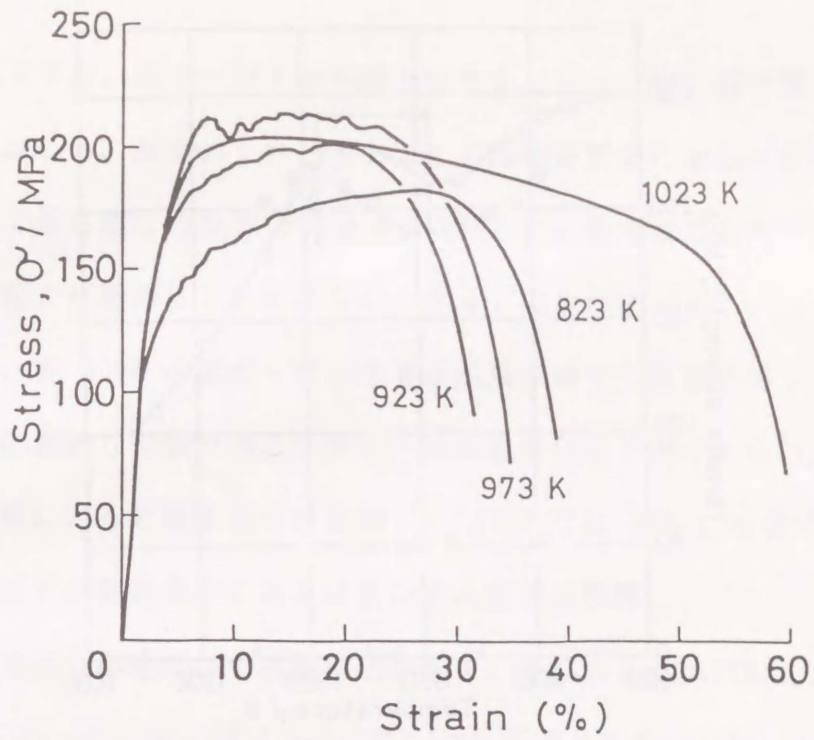


Fig.4-3 Nominal tensile stress-strain curves of sintered chromium annealed at 1473K for 12hr. Tested at $2.4 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$.

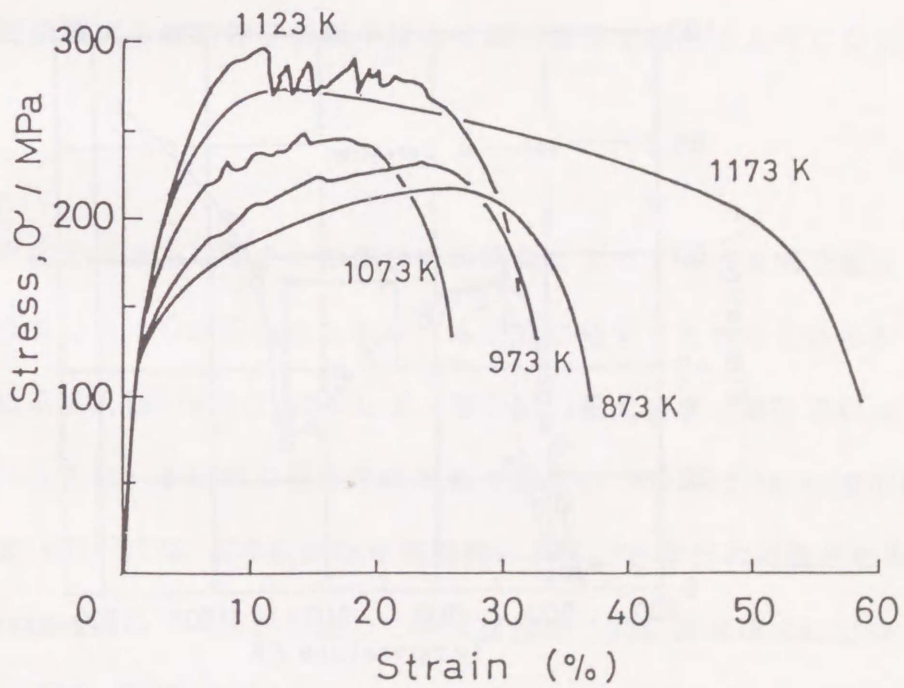


Fig.4-4 Nominal tensile stress-strain curves of as-sintered chromium. Tested at 2.4 s^{-1} .

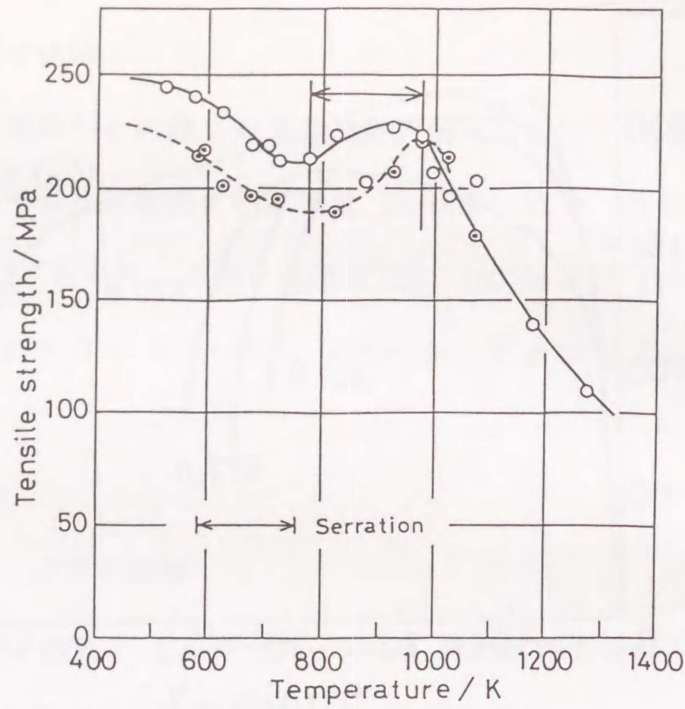


Fig.4-5 Variation of tensile strength with temperature.
 Tested at $2.4 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$.
 ○ : as-sintered chromium
 ● : sintered chromium annealed at 1473K for 12hr

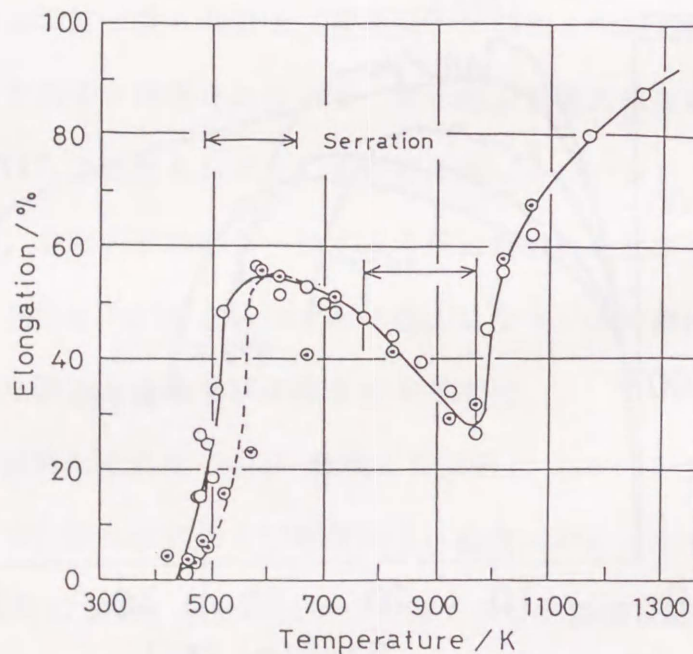


Fig.4-6 Variation of fracture elongation with temperature.
 Tested at $2.4 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$.
 ○ : as-sintered chromium
 ● : sintered chromium annealed at 1473K for 12hr

その後再び低下する。応力-ひずみ曲線上のセレーシオンは引張り強さが極小になる温度で現れはじめ、温度の上昇とともにその振幅を次第に増して引張り強さが極大を示す温度で最も激しくなる（ Fig.4-3 参照 ）。極大温度をわずかにすぎると動的再結晶が起こり始めるとともにセレーシオンは急に消失する。

破断伸びは、約 500K の延性-ぜい性遷移温度を越すと急激に増すがその後温度の上昇とともに漸減し引張り強さが極大となる温度付近で極小となる。動的再結晶が起こる温度域に入ると破断伸びは急増し、1273K では 90% にも達する。

4.3.3 動ひずみ時効挙動におよぼすひずみ速度の影響

動ひずみ時効発生挙動のひずみ速度依存性を、焼結のままの試料を用いて 2.2×10^{-2} 、 2.2×10^{-1} および 2.2 s^{-1} の3種のひずみ速度で試験して調べた。Fig.4-7 は引張り強さ-温度曲線が、また、Fig.4-8 は破断伸び-温度曲線が、ひずみ速度によって変わる様子を示したものである。両図から明らかなように、ひずみ速度の上昇によって、動ひずみ時効の出現温度域は高温側に移行し、その結果として引張り強さの極大と破断伸びの極小はより高い温度で現れるようになる。

4.4 考察

クロムの変形応力（または硬さ）が動ひずみ時効によってある温度で極大を示すという報告は今までいくらか行われており、本研究の結果とともにそれらを一括して Table 4-2 に示す。Table 4-2 によれば、変形応力極大温度が研究者によって大幅に異なっていること、本研究で見出された極大温度の 900~1150K は他の研究者による極大温度 593~773K よりもかなり高温側にあることなどの特徴がわかる。とくに、Marcinkowskiら⁽⁴⁻⁶⁾が見出した極大温度の 593K は本研究における極大温度に比べると 307~557K も低い。

前節で述べたクロムの動ひずみ時効挙動は鋼でみられる動ひずみ時効の出現形態

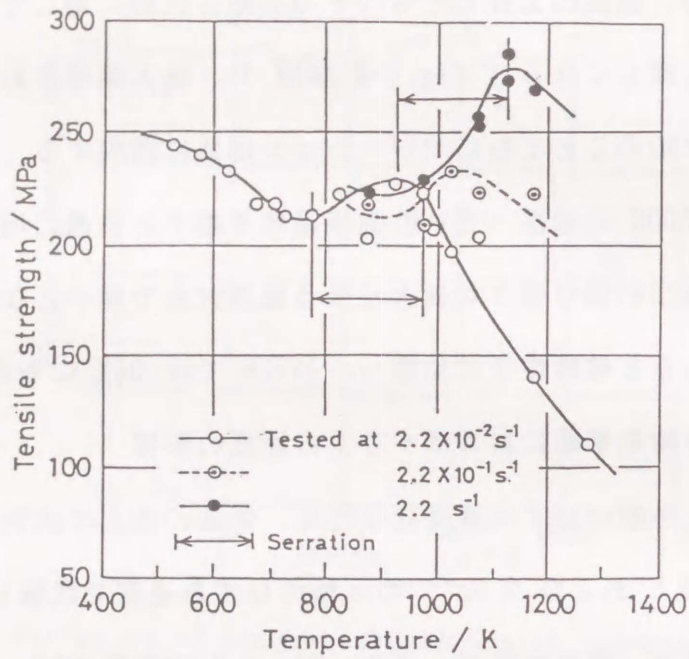


Fig.4-7 Tensile strength of as sintered chromium tested at different strain rates.

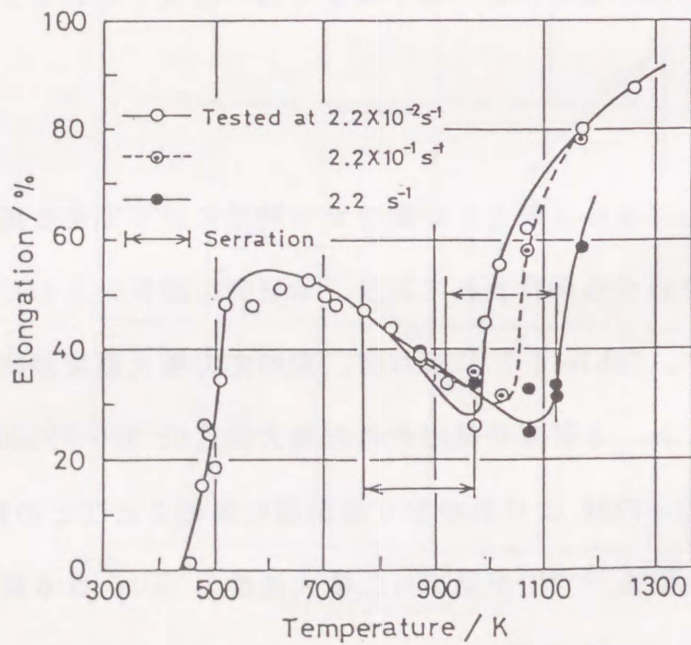


Fig.4-8 Fracture elongation of as sintered chromium tested at different strain rates.

Table 4-2 Critical temperature at which the peak of yield stress, tensile strength or hardness appears.

| Researcher | Type of test | Strain rate 10^{-4}s^{-1} | Yield stress | Tensile strength | Hardness |
|--------------------------|--------------|--|--------------|------------------|----------|
| Pugh (4-2) | Tension | 3.3 | 698 K | 698 K | — |
| Spachner et al (4-3) | Tension | — | — | 773 K | — |
| Weaver (4-4) | Tension | 1.4 | 673 K | 673 K | — |
| Savitsky (4-5) | Hardness | — | — | — | 773 K |
| Marcinkowski et al (4-6) | Compression | 0.83 | 593 | — | — |
| Present work | Tension | 240 | — | 900 K | — |
| | | 2400 | — | 1090 K | — |
| | | 24000 | — | 1150 K | — |

(4-9) と非常に類似している。いずれの場合も溶質原子の拡散が関与する現象であるので動ひずみ時効出現温度域はひずみ速度の上昇とともに高温側へ移行し、変形応力が極大となる絶対温度 T とひずみ速度 $\dot{\epsilon}$ の間に Arrhenius の式

$$\dot{\epsilon} = \dot{\epsilon}_0 \exp(-Q/RT) \quad (4-1)$$

が成り立つと考えられる。ここで、 $\dot{\epsilon}_0$ は定数で頻度係数、 R は気体定数、 Q は動ひずみ時効の活性化エネルギーである。Table 4-2 中でひずみ速度がわかっているデータを使って $\dot{\epsilon}$ の対数と $1/T$ の関係を描くと、Fig.4-9 に示すように、一本の直線で表せて式 (4-1) が成り立つことがわかる。この図から活性化エネルギー Q を求めると 101.3kJ/mol (24200cal/mol) が得られ、この値は内部摩擦実験で測定されているクロム中での窒素の拡散の活性化エネルギー 101.7kJ/mol

(24300cal/mol)⁽⁴⁻¹⁰⁾ や 115.1kJ/mol (27500cal/mol)⁽⁴⁻¹¹⁾ とほぼ同じである。このことは、クロムの動ひずみ時効が窒素と転位の相互作用によって起こ

るという考え方を支持する。

動ひずみ時効が最も顕著に現れる温度、すなわち変形応力が極大になる温度が研究者によって大幅に違っていることを Table 4-2 でみたが、以上のことから、その理由は、それぞれの研究者によって見いだされた変形応力極大の出現機構に違いがあるわけではなく採用された実験条件のう

ちのひずみ速度に違いがあったためであるということが出来る。

4.5 小括

焼結クロムの引張り性質を 1273K までの温度域で調べ、動ひずみ時効の発生挙動を明らかにした。本章で得られた結果を要約すると以下のようなになる。

(1) 引張り強さは、温度上昇とともにはじめは低下するが、ある温度で極小となり、以後逆温度依存性を示してのち極大を示した。その極大温度をわずかに越すと動的再結晶が起こり、引張り強さは温度とともに漸減した。延性（破断伸びで評価）は引張り強さが極大となる温度近傍で極小を示し、延性—温度曲線に深い谷が現れ

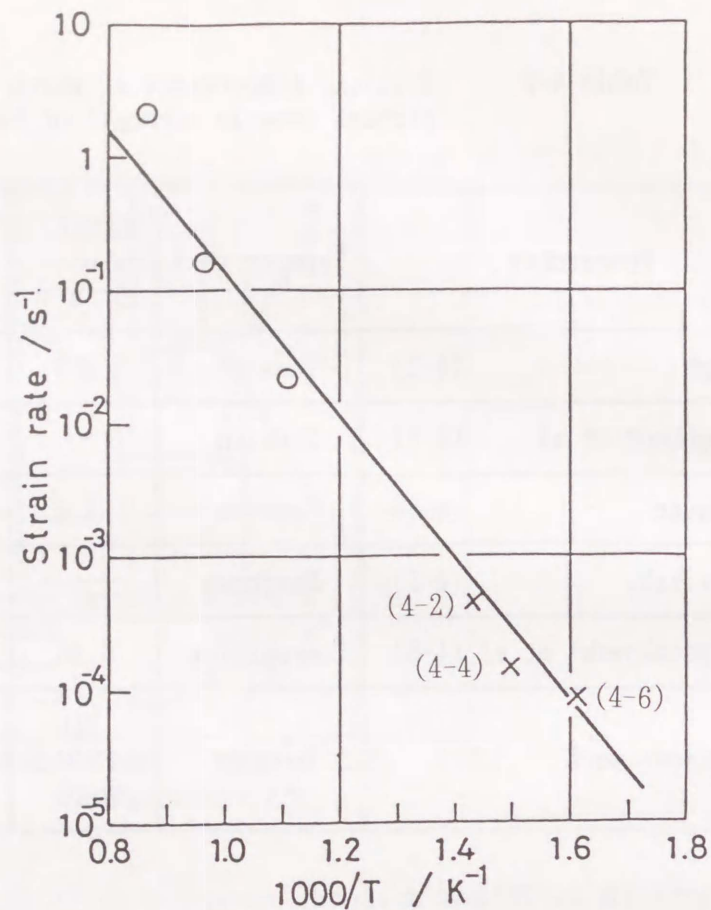


Fig.4-9 Arrhenius plot between strain rate and temperature at which the peak of tensile strength appears.

た。以上の引張り性質の特異な温度変化は動ひずみ時効によるものである。

(2) 動ひずみ時効発生温度域で変形させたときの応力-ひずみ曲線上に顕著なセレーションが現れた。セレーションは、引張り強さが極小となる温度で発生しはじめて温度の上昇とともに著しくなり、引張り強さ極大温度で最も激しくなった。その極大温度をわずかに越すとセレーションは消失した。

(3) 動ひずみ時効発生温度はひずみ速度の上昇につれて高温側へ移行し、変形応力が極大になる温度とひずみ速度の間には Arrhenius の関係がよく成立した。動ひずみ時効の活性化エネルギーを求めると 101.3kJ/mol (24200cal/mol) となり、この値はクロム中での窒素の拡散の活性化エネルギーと同じであった。いくつかの研究で従来報告されてきた動ひずみ時効発生温度には大幅な違いがみられたが、その違いはそれぞれの研究で採用されたひずみ速度に差があったためである。

(4) 総じて言えば、クロムの動ひずみ時効挙動は鋼の動ひずみ時効(青熱ぜい性)挙動ときわめて類似している。ただし、鋼の動ひずみ時効は再結晶温度よりかなり低い温度で生じるのに対して、クロムのそれは再結晶が起こりはじめる温度直下で生じる。

第5章 焼結クロムのすえ込み加工性

5.1 はじめに

焼結クロムの延性—ぜい性遷移挙動を引張り試験で調査した第2章で述べたように、延性—ぜい性遷移温度以上では十分大きい塑性変形能が現われるので、各種の塑性加工が可能であると考えられた。そこで、本章では恒温すえ込み加工試験を行い、そのときの加工性および延性—ぜい性遷移挙動について調査した結果を述べる。

5.2 実験方法

試料は第2章の引張り試験で用いたB2材（純度 99.9 mass%）とまったく同じものである。この焼結インゴットから、直径 10mm、高さ 12mm の寸法をもつ円柱を切り出してすえ込み用試験片とした。すえ込みは工具と試料を同一温度にした恒温すえ込みであり、その実験のために試作した装置を Fig.5-1 に示す。上下加圧アンビルには超硬合金を用いてある。加圧には 980kN（100 t）容量の油圧万能試験機を用いた。すえ込みは 373K から 1273K の間の種々の温度で 30min（1.8ks）加熱後、約 $3\sim 5\text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$ （初期ひずみ速度にして $4.2\times 10^{-3}\sim 6.9\times 10^{-3}\text{ s}^{-1}$ ）の速度で、すべて大気中、無潤滑で行った。

5.3 実験結果と考察

Fig.5-2 に恒温すえ込み加工性におよぼす温度の影響を調べた結果を加工限界—温度曲線として示す。また、Fig.5-3 にすえ込んだ後の試料の外観を示す。ここで、加工限界は円柱状試料側壁にクラックが現れはじめるときの圧縮率と定義してある。この図から、加工限界は低温では低い、673Kをすぎると非常に大きくなり、その状態は実験した 1273K まで維持されている。その一例として、1273K で 80% すえ

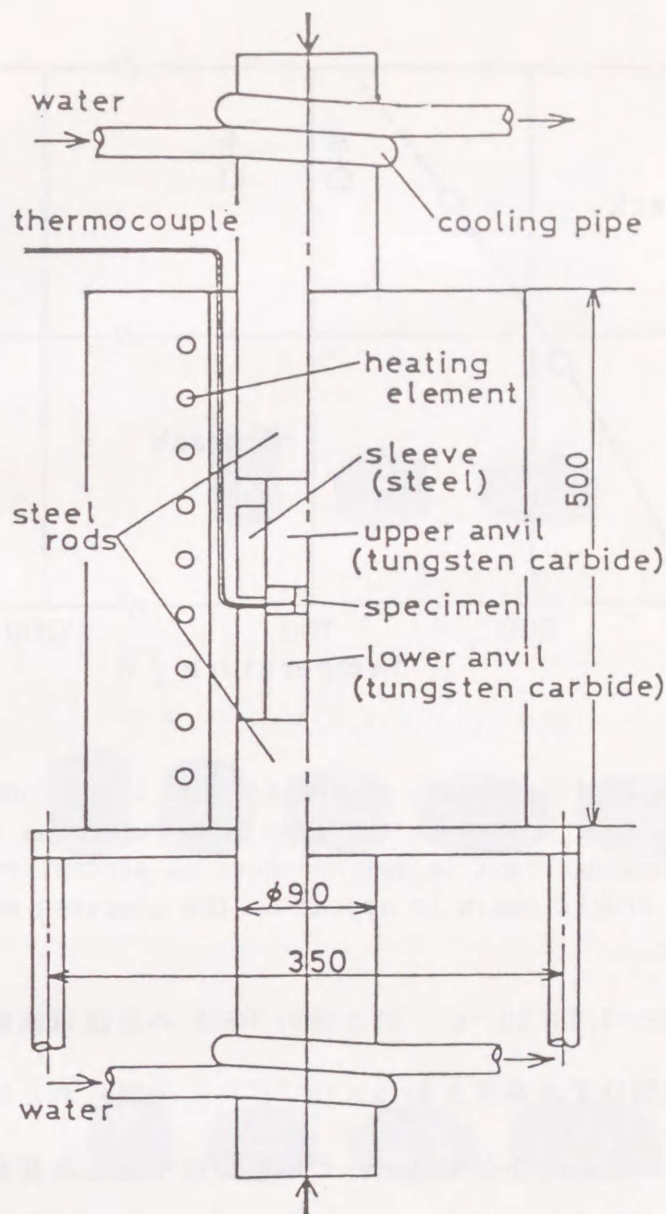


Fig.5-1 Equipment of upsetting (dimensions : mm).

込んでもなお側壁に割れを生じていない試料を加工前の試料と比較して Fig.5-4 に示してある。延性-ぜい性遷移温度 (DBTT) に注目すると、Fig.5-3 にみるように、330K から 600K の広い温度範囲にわたってぜい性から延性へ移行しており、この挙動は引張り試験でみられた延性-ぜい性遷移が狭い温度範囲で起こるのと異なっている。さらに、引張り試験で得られたDBTTは、ひずみ速度が $1.7 \times 10^{-4} \text{s}^{-1}$

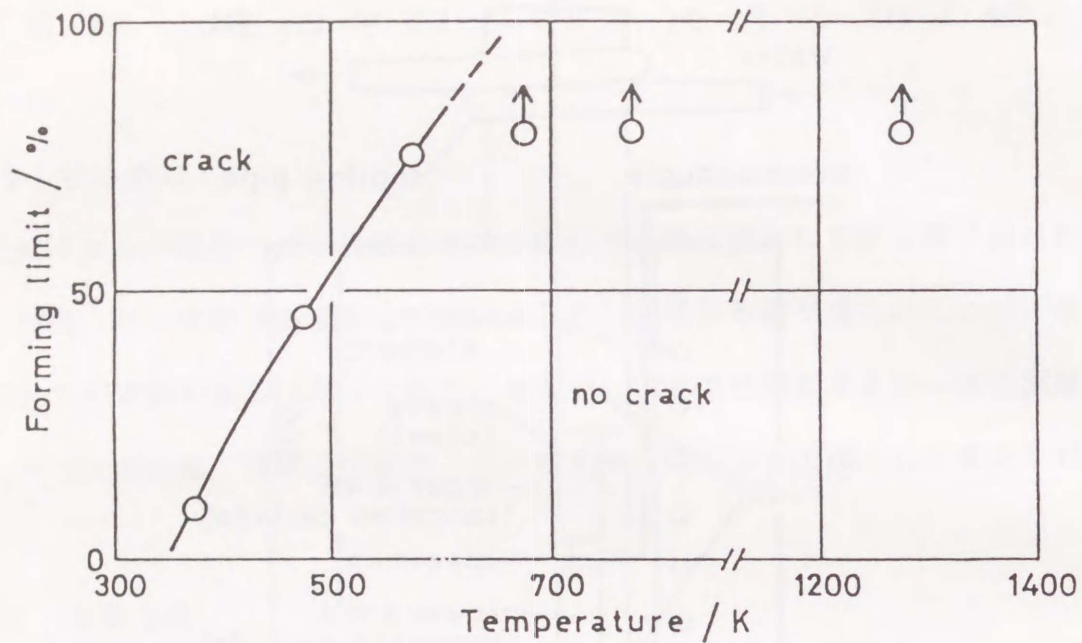


Fig.5-2 Effect of temperature on the forming limit found in upsetting with a tool heated to the same temperature as specimen. The forming limit is defined here as percent reduction at which cracks begin to appear on the specimen wall.

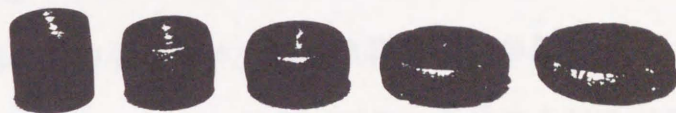
のときの 780K から $1.7 \times 10^{-1} \text{s}^{-1}$ のときの 980K へとほぼ直線的に変化したが、すえ込み試験（初期ひずみ速度大よ $5 \times 10^{-3} \text{s}^{-1}$ ）で得られた DBTT は引張り試験で求められた DBTT に比べてかなり低い。その理由はすえ込み変形中に試料に加わる静水圧応力成分が代数的に小さいことによるためと考えられる。実際、焼結クロムの丸棒試験片に軸方向の圧縮応力を加えた状態でねじり変形を与えることより DBTT におよぼす静水圧応力成分の影響を調査した研究⁽⁵⁻¹⁾によれば、圧縮応力の大きさが増すにつれて延性-ぜい性遷移曲線が低温側へ移行することが明らかにされている。

第 2 章で得られた結果から考えられると同じように、本章で得られた結果からも、焼結クロムは遷移温度以上の温度であれば各種塑性加工が可能であるように考えられる。

(a)



(b)



(c)



(d)



Fig.5-3 Appearance of specimens upset at 373K(a), 473K(b), 573K(c) and 673K(d), respectively.

(a)



(b)

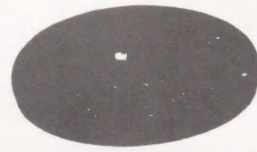


Fig.5-4 Specimens prior to upsetting(a) and upset at 1273K(b).

5.4 小括

第2章の引張り試験に用いたと同じ試料について恒温すえ込み試験を行い、加工性および延性—ぜい性遷移挙動を調査した。本章で得られた結果を以下に示す。

(1) すえ込みにおける変形能と温度の関係は引張り変形能と温度の関係と類似して、延性—ぜい性遷移温度以上では試料は十分大きい変形能を示した。ただし、すえ込みにおける遷移温度域は引張り変形時におけるそれより広がった。

(2) すえ込み試験と引張り試験で得られたDBTTを比べるとすえ込み試験でのDBTTの方がかなり低く、引張り変形時に完全にぜい性破壊した室温においてもすえ込みではある程度の変形能を示した。これから、試料に加わる静水圧応力成分が代数的に小さくなると遷移温度が低下するものと考えられた。

(3) 上にみたすえ込み加工限の温度依存性から、第2章の引張り変形能—温度関係から推論されたと同じように、DBTT以上の温度であれば焼結クロムの各種塑性加工が可能であると考えられた。

第6章 焼結クロムの圧延加工性

6.1 はじめに

第2章では、焼結クロムの引張り試験による延性—ぜい性遷移挙動におよぼす引張り予ひずみ付与、ひずみ速度および若干の粒成長を伴う高温焼鈍の影響などを調べた結果を述べた。この結果から、延性—ぜい性遷移温度以上の温度域では、十分大きい引張り変形能が現れるので、各種の塑性加工が可能であろうと考えられた。また、第5章で述べた恒温すえ込み試験の結果からも同様の推論ができた。そこで、本章ではひきつづき焼結クロムの実際的な利用に際して工業上重要な加工である圧延を行うにあたって留意すべきことがらを明らかにする目的で、遷移温度以上の温度における圧延加工性を調査した。その結果、引張り試験や恒温すえ込み試験からは予期されなかった特徴的な現象、すなわち、圧延可能な温度に上限が存在することが明らかになったのでその原因について考察を行い、加工性改善策を示唆した。

6.2 実験方法

実験に用いた試料は第2章の引張り試験で用いたB2材（純度99.9 mass%）とまったく同じ焼結クロムである。使用した圧延機はワークロール直径90mmの4段式圧延機で、圧延速度は $5.4 \text{ m}\cdot\text{min}^{-1}$ （ $9\times 10^4 \text{ }\mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ ）と一定にした。圧延は試料を温度473Kから1373Kまでの10温度でそれぞれ30min（1.8ks）加熱してのちただちに行った。圧延割れが生じないときは上述の操作をくり返し、いずれの圧下も1パスあたり対数ひずみにして0.3とした。また、この圧延は潤滑剤を用いず大気中で行ったもので、ロール温度は室温である。圧延素材は約150mm角の棒状焼結インゴットから切り出した厚さ10mm、幅20mm、長さ40mmの板状のもので、ロールかみ込み側にテーパをつけてある。試料の組織観察はバフ研磨および

電解研磨した後腐食して光学顕微鏡で行った。電解腐食液には 10% シュウ酸溶液を用いた。

6.3 実験結果

6.3.1 圧延加工性におよぼす温度の影響

Fig.6-1 は 473~1373K の間の 10 温度でそれぞれ 1 パス当り対数ひずみにして 0.3 ずつ圧延したときの圧下率（元の板厚に対する）と試験温度の関係を示したも

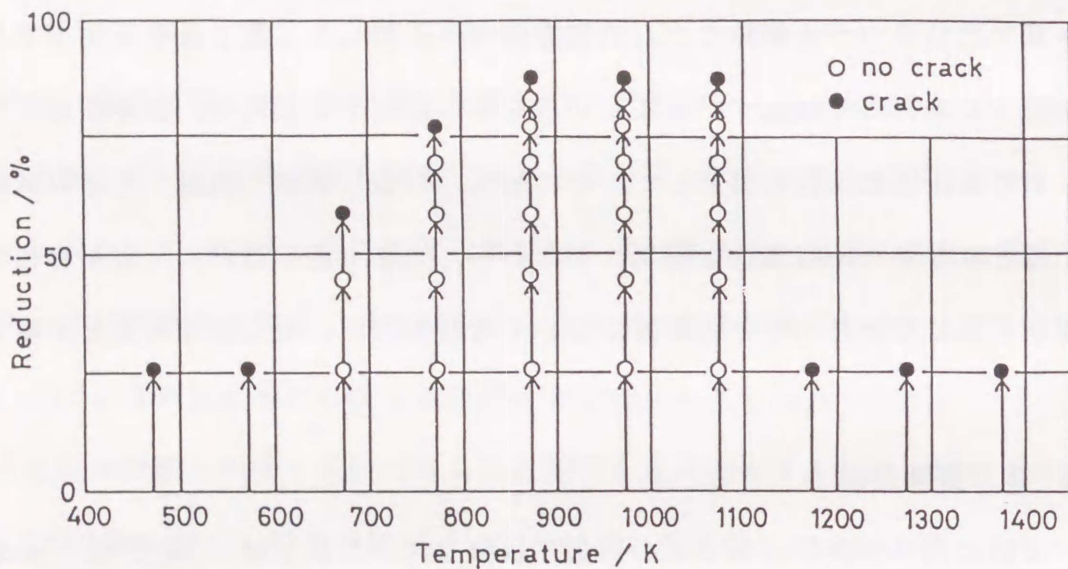


Fig.6-1 Variation of rolling workability with temperature.

のである。図中、白丸は割れを生じることなく圧延できたことを、また黒丸は割れが発生したことを示す。なお、この圧延ではパス間で 1273K, 30min (1.8ks) の中間焼鈍を行った。この焼鈍温度は、第 3 章の再結晶挙動の研究で得られた結果および溶製クロムの再結晶終了温度の報告^(6-1, 6-2)を参考にして決めたものである。

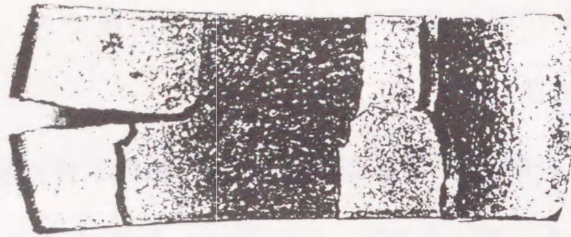
Fig.6-1 から、つぎの三つの特徴、すなわち、

(a) 573K 以下では事実上圧延できない、
(b) 673~1073K の温度範囲ではかなりよく圧延でき、とくに873~1073K での圧下率は約 85% まで達している、
(c) 1173K 以上の温度になるとふたたび圧延加工性が極度に劣化する、

ということがわかる。Fig.6-2に、573K から 1373K までの種々の温度でそれぞれ 1 パスだけ圧延したのちの試料の外観状態を示す。低温側 (573K) で割れた試料と高温側 (1373K) で割れた試料を比べると、発生した割れの形態に差がみられる。すなわち、低温側で見られる割れは大きく数が少ないのに対して、高温側での割れは圧延面上で幅方向にひび割れ状に数多く発生するが表面から浅いところにとどまっている。低温側での割れ発生は試料自体が延性一ゼい性温度以下にあって本質的にもろいためであり、673 ~1073K の中間温度域で良好な圧延加工性がみられるのは試料が遷移温度以上にあつて十分大きい変形能をもつようになったためと考えれば容易に理解できる。しかし、1173K 以上の温度での割れ発生は試料自体の変形能が低下したためとは考えられない。なぜならば、たとえば第5章のすえ込み加工限界一温度曲線 (Fig.5-2 および Fig.5-3) にみたように、遷移温度以上であれば圧延加工性が劣化する 1173K より高い温度においても試料自体は大きい塑性変形能を発現する からである。また、1173K 以上における圧延時の試料表面も、673 ~1073K における圧延時の試料表面温度が遷移温度以上にあるので、当然遷移温度より高い温度になっているはずである。

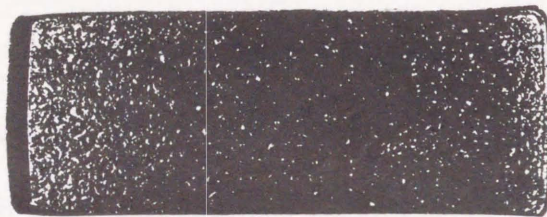
今回の圧延での遷移温度は 573K と 673K の間にある (Fig.6-1 参照) が、本圧延の平均ひずみ速度は約 2 s^{-1} であるので、第2章において述べた遷移温度のひずみ速度依存性から類推すると、圧延での遷移温度は非常に高いものとならなければならない。しかし、これはすでに前章で述べたように、圧延での試料も近似的に平面ひずみ圧縮の応力状態、すなわち、静水圧応力成分が代数的に小さい応力状

(a)



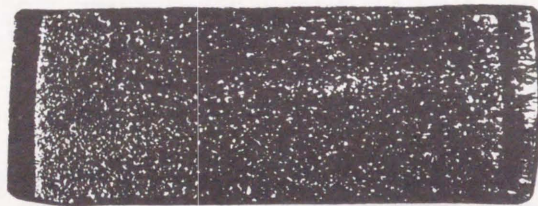
5 7 3 K

(b)



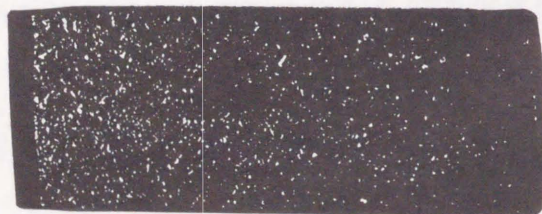
6 7 3 K

(c)



7 7 3 K

(d)



8 7 3 K

Fig.6-2 Appearance of specimens rolled by one-pass reduction (0.3 in logarithmic strain) at various temperatures from 573K to 1373K.
Initial thickness of the specimens : 10mm.

(e)



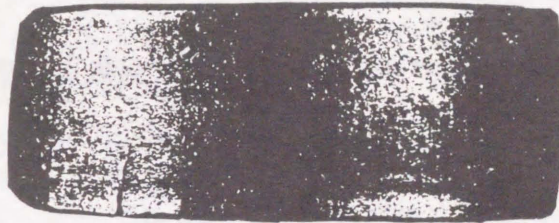
973 K

(f)



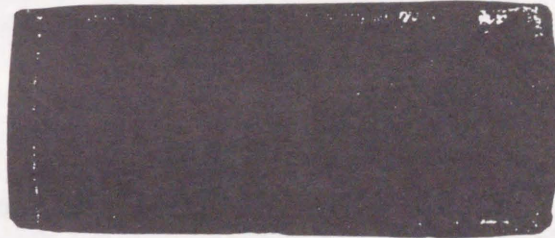
1073 K

(g)



1173 K

(h)



1273 K

(i)



1373 K

Fig.6-2 Continued.

態で変形を受けているために、遷移温度は引張り試験のときより低くなって圧延での約 2 s^{-1} のひずみ速度でも 573~673K の間にあるものと考えられる。

6.3.2 圧延加工性におよぼす中間焼鈍の影響

上述の圧延では各パス間ごとに 1273K, 30min (1.8ks) の焼鈍を行ったが、その焼鈍処理を全く省いたときの圧延加工性も調べた。その結果、さきに Fig.6-1 に見られた関係とほぼ同じ結果が得られ、焼結クロムの圧延加工性にとって中間焼鈍の有無はほとんど関係ないことが明らかになった。Fig.6-3 は圧延温度 973K でパス間焼鈍処理をほどこさずに 0~80% まで圧下した試料の加工組織である。

6.3.3 恒温すえ込み加工性との比較

前章において恒温すえ込み加工性におよぼす温度の影響を述べたが、その際、加工限界は低温では低いが、673K をすぎると非常に大きくなり、その状態は圧延加工性が劣化する 1173K 以上の温度でも維持されていた。ここから得られた知見は、1173K 以上の温度でも試料は十分大きい変形能を示すことであった。試料がすえ込み時に受けるときと圧延時に受けるときの応力状態にも差があるが、両加工間における大きな違いは、試料がすえ込み時には工具（アンビル）によって冷却されないのに対して圧延時には工具（ロール）によって冷却される点である。したがって、1173K 以上の温度で圧延加工性が劣化する（ Fig.6-1 参照 ）理由として熱的問題の関与があるらしいことをすえ込み試験の結果は強く示唆している。同様の示唆は、市販クロム（純度 99.79%）の圧延加工性が室温ロールを用いるときに比べて 773K に加熱したロールを用いるときの方が若干すぐれているという報告⁽⁶⁻³⁾からも得られる。

6.4 考察

6.4.1 1173K 以上の温度における圧延加工性劣化の原因

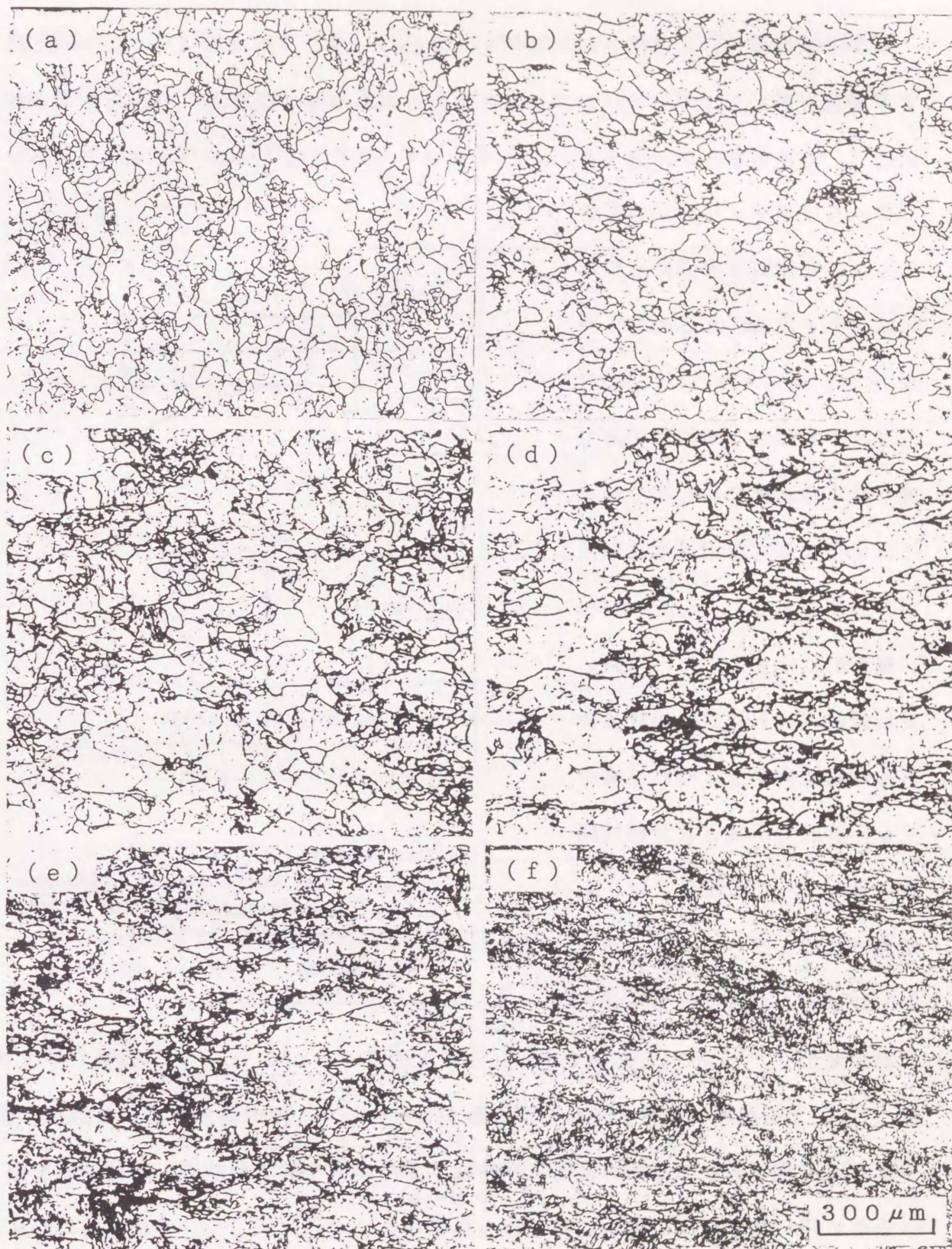
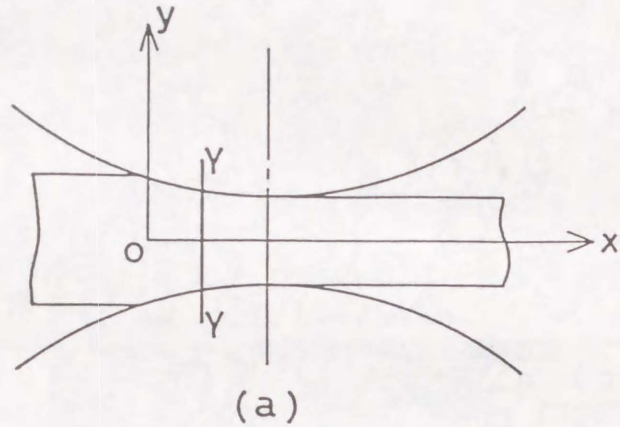


Fig.6-3 Microstructures of specimen rolled to various reductions up to 80% without intermediate annealing. (a)0%, (b)26%, (c)45%, (d)60%, (e)70%, (f)80% Rolling direction is horizontal.

いま圧延温度 T_0 に加熱された試料を室温のロールで Fig.6-4(a) のように圧延する場合を考える。ロールにかみ込まれる前の試料内部の温度はいずれの場所でもほぼ T_0 であるが、かみ込まれてロール・ギャップ間にもちきたらされた試料は表面からロールによって冷却されるので、同図の (b) に示すように、試料温度 (T) はロール接触表面で最も低く中心部で最も高くなる。



このような厚さ方向温度分布が生じる結果として、Fig.6-4(c) に概念的に示すように、試料の変形抵抗 (σ) は表面で最も大きく中心に向かうにつれて減少する。前節で示唆された熱的問題によって生じる現象とは、上に述べたことがらである。Fig.6-5 は焼結クロムの引張り強さ

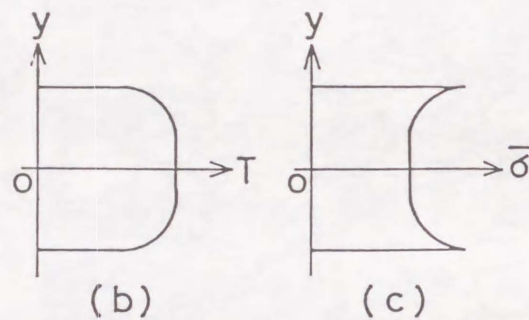


Fig.6-4 Schematic illustrations of rolling operation(a), changes of temperature T (b) and flow stress $\bar{\sigma}$ (c) on a cross-section Y-Y in the specimen between rolls.

の温度変化⁽⁶⁻⁴⁾を示したものである (ひずみ速度 $2.4 \times 10^{-2} \text{s}^{-1}$)。引張り強さは約 1100K まで温度が上昇してもあまり低くならないが、その温度を越すと急激に低下する。引張り強さの同様の温度依存性は、すでに第4章で動ひずみ時効挙動を調べるのに用いたクロムの場合にも認められている (Fig.4-5)。変形抵抗の温度変化も引張り強さの温度変化と類似の特徴をもつと考えても差し支えないであろう。室温のロールによって試料表面が 600K または 700K に冷却されると仮定し、それ

らの温度における引張り強さ $(\sigma_B)_{600}$ または $(\sigma_B)_{700}$ に対する設定圧延温度における引張り強さ σ_B の比、 $\sigma_B / (\sigma_B)_{600}$ と $\sigma_B / (\sigma_B)_{700}$ の温度依存性を Fig.6-5 から求めると Fig.6-6 のようになる。ここで、 $(\sigma_B)_{600}$ または

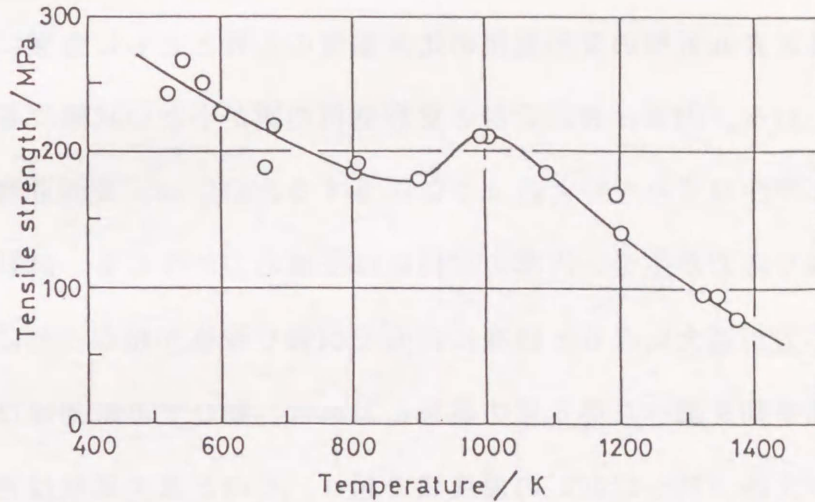


Fig.6-5 Variation of tensile strength with temperature⁽⁶⁻⁴⁾.
Tested at $3333 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ (strain rate : $2.4 \times 10^{-2} \text{s}^{-1}$).

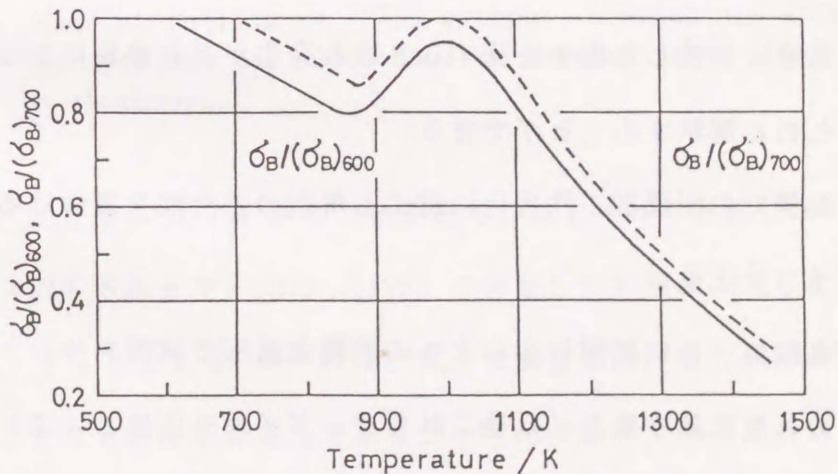


Fig.6-6 Ratios of tensile strength σ_B to the strength $(\sigma_B)_{600}$ at 600K and the strength $(\sigma_B)_{700}$ at 700K as a function of temperature⁽⁶⁻⁴⁾.

(σ_B)₇₀₀ は試料表面の材料の引張り強さ、 σ_B は試料表面から離れた内部の材料の引張り強さである。Fig.6-6 によれば、 $\sigma_B / (\sigma_B)_{600}$ と $\sigma_B / (\sigma_B)_{700}$ のいずれの比も 1100K 以下では 0.8 より大きい、その温度をすぎると急激に減少する。このことは、1100K 以上の温度ではロール・ギャップ間にある試料の内部における変形抵抗と表面近傍の変形抵抗の比が温度の上昇とともに急激に低下することを意味している。内部と表面近傍の変形抵抗の比が小さい状態にある試料に板厚方向に均一な塑性ひずみを与えるように圧下するためには、表面近傍の材料には圧延方向に引張り応力が生じ、内部の材料には圧縮応力が生じる。試料表面に生じるこの引張り応力が過大になると最後に表面で引張り破壊が起ることになる。

動ひずみ時効挙動を調べた第4章の結果によれば、動ひずみ時効はひずみ速度によって異なるが、約 770~1100K の温度域で起り、そのときの延性はきわめて小さくなる。ただし、1173K 以上の温度では十分大きい延性がある。1173K 以上の温度に加熱された圧延板の表面が動ひずみ時効が起る温度までロールで冷却されると、圧延板表面はきわめて延性の低い状態になる。このように動ひずみ時効により低延性状態となった板表面に上に述べたような引張り応力が作用することになるために 1173K 以上の温度に加熱した板を圧延すると割れ発生がより容易になって圧延加工性が劣化するものと解釈することができる。

6.4.2 高温側での圧延加工性劣化に対する解釈の妥当性を裏付ける傍証

(1) サンドイッチ圧延

試料表面が直接ロールに接触しないように異種金属板で試料をサンドイッチしたまま加熱してそれを圧延すると（以後これをサンドイッチ圧延とよぶ）、サンドイッチした金属板による保温効果⁽⁶⁻⁵⁾ のために試料の厚さ方向の変形抵抗の勾配を減少させることができるので、1173K 以上の温度においても割れ発生なしに圧延できる可能性がある。そこで、厚さ 1.9mm の軟鋼板でサンドイッチした試料を

1273K および 1373K でそれぞれ圧延した（パス間焼鈍なし）ところ約 80% 圧下後も全く割れは生じなかった。Fig.6-7に厚さ 1.9mm の軟鋼板でサンドイッチ圧延して 1273K で 80% 圧下した試料の組織を示す。中間焼鈍なしに 80% 圧下したにもかかわらず結晶粒が伸長していないのは、圧延温度が再結晶温度以上にあるからで



Fig.6-7 Microstructure of specimen deformed to 80% by sandwich-rolling at 1273K without intermediate annealing. The specimen was sandwiched in between steel sheets of 1.9mm in thickness.

ある。また、より薄い 0.7mm 厚さの軟鋼板でサンドイッチ圧延したときにも 2 パスまで（約 45%圧下率まで）1273~1473K で圧延しても割れは生じなかった。この実験結果は、Fig.6-1 に示した 1173K 以上の温度における圧延加工性劣化に対して、6.4.1 で与えた解釈が妥当であることを示す証拠であるとともに、変形抵抗が小さくなる高温で能率的な高圧下圧延を行うときにサンドイッチ圧延が有望なプロセスになり得ることを示している。

(2) 圧延加工中に生じる再結晶挙動

第3章で再結晶挙動を調べた際、圧延加工した焼結クロムの再結晶完了温度は低加工材（50% 圧延材）と高加工材（80% 圧延材）でそれぞれ 1073K と 1173K であることを明らかにした。したがって、再結晶温度近傍およびそれ以上の温度で低圧下圧延をほどこすと加工中ならびに加工後の試料が高温に保持されている期間中に再結晶によって軟化が起こると期待される。そこで、圧延素板を通常圧延とサンドイッチ圧延（1.0mm 厚さの軟鋼板でサンドイッチ）を行い、1073, 1173 および 1373K の3温度でいずれも対数ひずみにして 0.3（圧下率 26%）の圧下を1パスで与えてのちの板の表面と中心部における室温硬さを測定した。なお、1173K と 1373K で通常圧延すると板表面に割れが生じるが、硬さは割れのない部分で測定している。実験結果を Table 6-1 に示す。

Table 6-1 Vickers hardness measured at room temperature in the specimen rolled by 26% at various temperatures higher than recrystallization temperature.

| Type of rolling | Location | Rolling temperature (K) | | |
|----------------------|----------|---------------------------|------|------|
| | | 1073 | 1173 | 1373 |
| Conventional rolling | Surface | 203 | 216 | 208 |
| | Center | 205 | 194 | 161 |
| Sandwich rolling | Surface | ———— | 178 | 158 |
| | Center | ———— | 178 | 154 |

これから、

(a) 1073K 圧延中では再結晶による軟化は生ぜず、1173K 以上で圧延した試料の硬さは圧延温度が高くなるほど小さくなる、

(b) 1173K 以上で圧延した試料の硬さは、サンドイッチ圧延材では板の表面と中心で変わらないが通常圧延材では表面の方が大きい。また、同一温度で圧延したと

きの硬さはサンドイッチ圧延材より通常圧延材におけるほうが大きい、ということがわかる。(a)はすでに得られている焼結クロム圧延材の軟化曲線(第3章 Fig.3-1 参照)から類推できることであり、(b)の特徴は以下のことがらを意味している。通常圧延材の硬さが中心部に比べて表面で大きいのは、圧延素板の表面がロールによって冷却されるので冷間加工状態、すなわち再結晶温度以下で加工を受けた状態(またはそれに近い状態)にあるのに対して、中心部は冷却がおくれてある程度再結晶が進んで軟化するためである。一方、サンドイッチ圧延ではロールによる圧延素板の冷却がサンドイッチした軟鋼板によっていちじるしく妨げられていることを(2)の特徴は示している。なお、圧延加工中の再結晶には圧延されつつあるときに生じる動的再結晶と加工後進行する静的再結晶の両者が含まれているが、ここでいう再結晶とはその両者を含んだものである。以上の結果から、上述の(b)の特徴は1173K以上の通常圧延において試料の板厚方向に変形抵抗の差が生じるという解釈の妥当性を裏付ける傍証であるといえる。

6.5 小括

CIP および HIP 処理によって作製した高純度焼結クロム(純度99.9 mass%)の圧延加工性を、インゴットから切りだした厚さ10mm、幅20mm、長さ40mmの板を圧延することによって調べた。本研究で得られた結果をまとめると以下のようになる。

(1) 良好な圧延加工性を示す温度範囲には下限(673K)と上限(1073K)が存在した。すなわち、その温度範囲以外ではわずかの圧下で試料に割れが生じた。

(2) 低温側での圧延加工性の劣化は試料が延性一ゼい性遷移温度以下にあることによる。一方、上限温度以上で圧延加工性が劣化するのは熱的問題が関与するためである。すなわち、試料がロールにより冷却されて厚さ方向に温度分布をもち試

料の表面近傍と内部における変形抵抗の差が大きくなる結果、変形抵抗の高い表面近傍に圧延方向の引張り応力が生じ、同時に、板表面は動ひずみ時効発生温度域までロールにより冷却されて低延性状態になる。このことが、試料表面で割れを生じさせる原因であると考えられる。

(3) 1173K 以上での圧延加工性劣化を防ぐために、試料の厚さ方向の温度勾配を緩和するように軟鋼板で試料をサンドイッチして圧延を行ったところ、通常圧延で割れが生じる温度以上（1173K 以上）でも割れ発生なしに十分大きい圧下を与えることができた。

(4) 再結晶温度以上の温度における圧延加工中でみられる再結晶挙動は通常圧延とサンドイッチ圧延では異なる。すなわち、再結晶はサンドイッチ圧延では圧延板の内部で一様に生じたが、通常圧延の場合にはロールによって直接冷却される板表面ではほとんど起こらず、内部でのみ若干起こった。

第7章 焼結クロムのサンドイッチ圧延

7.1 はじめに

高純度焼結クロムが通常圧延で良好な加工性を示す温度には上限（1073K）が存在することを前章で見い出した。その上限温度以上で圧延加工性が劣化する理由は、試料がロールにより冷却されて厚さ方向に温度勾配をもち試料の表面近傍と内部における変形抵抗の差が大きくなる結果、変形抵抗の高い表面近傍に生じる圧延方向の引張り応力が試料表面で割れを生じさせるものと考えられた。その考えにもとづき、上限温度以上における割れ発生の防止策として、試料の厚さ方向温度勾配を緩和するために軟鋼板で試料をサンドイッチして予備的に実験したところ、この方法が上限温度以上での圧延加工性改善に非常に効果的であることがわかった。そこで、本章ではこのサンドイッチ圧延の加工性向上効果をよりくわしく検討するために、この圧延法を上述の圧延可能な上限温度以上の温度域のみならずサンドイッチなしでもかなりの圧下を与えることができた圧延可能な温度範囲（673～1073K）にまで適用して、焼結クロムにどこまでの加工を与え得るかを調べた。そのほか、焼結クロムの圧延後の材質変化を引張り試験で調査した結果についても併せて報告する。

7.2 実験方法

7.2.1 試料

サンドイッチ圧延によってどこまで圧下できるかを調べるために用いた試料は第2章で用いたB2と同じものである（このクロムを本章では以後Cr1と呼ぶ）。また、圧延による材質変化を調査するためにはより純度の高い（99.99 mass% 純度に近い）焼結クロム（以後Cr2と呼ぶ）を用いた。それらの組成を Table 7-1

に示す。いずれの試料も CIP (室温, 500 MPa) 処理後 HIP (1473K, 200 MPa) 処理によって焼結したもので、それらの焼結状態の光学顕微鏡組織を Fig.7-1 に示しておく。

Table 7-1 Chemical analysis of specimen (mass ppm).

| Element Specimen | C | N | H | O | S | P | Fe | Cr |
|------------------|----|----|---|-----|----|---|-----|------|
| Cr 1 | 70 | 20 | 5 | 390 | 10 | 3 | 340 | Bal. |
| Cr 2 | 60 | 20 | 3 | 150 | 10 | 1 | 80 | Bal. |

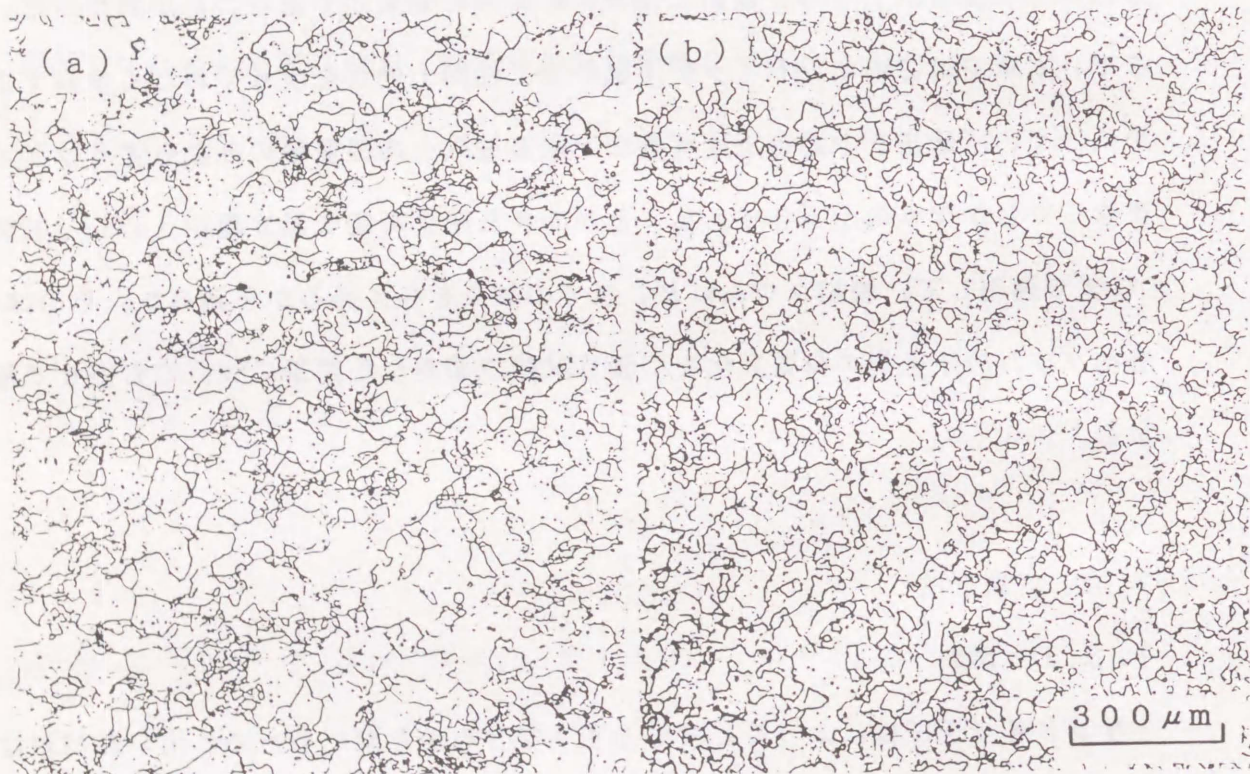


Fig.7-1 Microstructures of as-sintered specimens.
 (a) Cr 1 (99.9% purity), (b) Cr 2 (99.99% purity)

7.2.2 サンドイッチ圧延

Cr1 を用いて行ったサンドイッチ圧延は、Fig.7-2 に示すように、試料の両圧延面が直接ロールに接触しないように軟鋼板ではさみ、その状態で所定の圧延温度

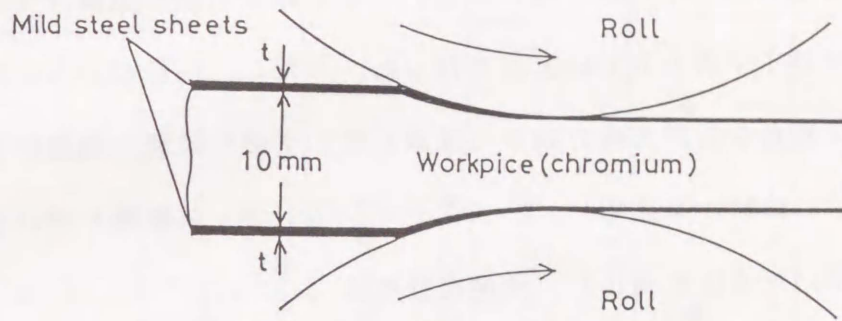


Fig.7-2 Schematical illustration of sandwich rolling, i.e., rolling of chromium sandwiched in between two mild steel sheets with thickness t .

度に 30min 加熱してから圧延を行なう方式の圧延である。ただし、軟鋼板は1パスごとに取り換えた。圧延加工性におよぼす軟鋼板の板厚の影響を調べるために、0.65 および 1.0mm の2種類の板厚の軟鋼板を用いた。サンドイッチ圧延に用いた圧延素板は、厚さ 10mm、幅 20mm、長さ 40mm の板で、ワークロール直径 90mm の4段圧延機を用い圧延速度 $5.4 \text{ m}\cdot\text{min}^{-1}$ ($9 \times 10^4 \text{ }\mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$) で大気中、無潤滑で圧延した。圧延温度は 673~1373K の温度範囲である。

7.2.3 圧延材の引張り試験

Cr2 の焼結インゴットから厚さ 20mm、幅 45mm、長さ 80mm の素板を切り出し、それを 973K、30min 加熱後ただちに圧延した。この圧延は、サンドイッチ圧延でなく通常の圧延で、ワークロール直径 288mm の2段圧延機により、 $27 \text{ m}\cdot\text{min}^{-1}$ ($4.5 \times 10^5 \text{ }\mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$) の圧延速度で行ったものである。1パスあたり対数ひずみにして 0.1~0.2 の圧下をくり返して圧下率 50% および 85% の2種類の板を作成した。その際、各パス間ごとに圧延温度 973K に 30min 保持した。また、再結晶

温度以上でのパス間焼鈍（1273 K、30min）は50%の圧下までは行なわず、50～85%間の圧延でのみ行った。

上述のように準備した2種類の圧延材と圧延していないHIP状態のままのインゴットから第4章で用いたと同じ形状、寸法の板状引張り試験片（Fig.4-2）を放電加工（ワイヤカット）によって作った。ただし、圧延材からの試験片は圧延方向とそれに直角な方向の両方向から採取した。引張り試験は加熱炉を内蔵している真空容器中に試験片を装填し、インストロン型引張り試験機を用いて行なった（前章までに用いた方法と同じ）。到達真空度は 1.33×10^{-2} Pa（ 10^{-4} Torr）であり、引張り試験速度は $20 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$ （ $333 \mu\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ ，ひずみ速度： $2.4 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ ）と一定とした。

7.3 実験結果と考察

7.3.1 サンドイッチ圧延による加工限界

Fig.7-3は473～1373Kの間の10温度でそれぞれ圧延したときの加工度と圧延試験温度の関係を示したもので、加工度は対数ひずみと圧下率の両尺度で示してある。記号○と●で表わした結果は圧延素板を軟鋼板でサンドイッチせずに通常圧延したときのもので、白マークと黒マークはそれぞれ板が割れずに圧延できたことと割れが発生したことを示す。通常圧延で加工できたのは673～1073Kの温度範囲においてだけで、573K以下および1173K以上の温度では圧延が不可能であった。このような圧延加工特性の温度依存性については前章で考察してある。厚さ1.0mmおよび0.65mmの軟鋼板を用いて試料をサンドイッチ圧延した結果をFig.7-3中にそれぞれ記号△および□と■で示す。白マークと黒マークは上に述べたと同じ意味である。

(1) 1173K以上における圧延加工限界

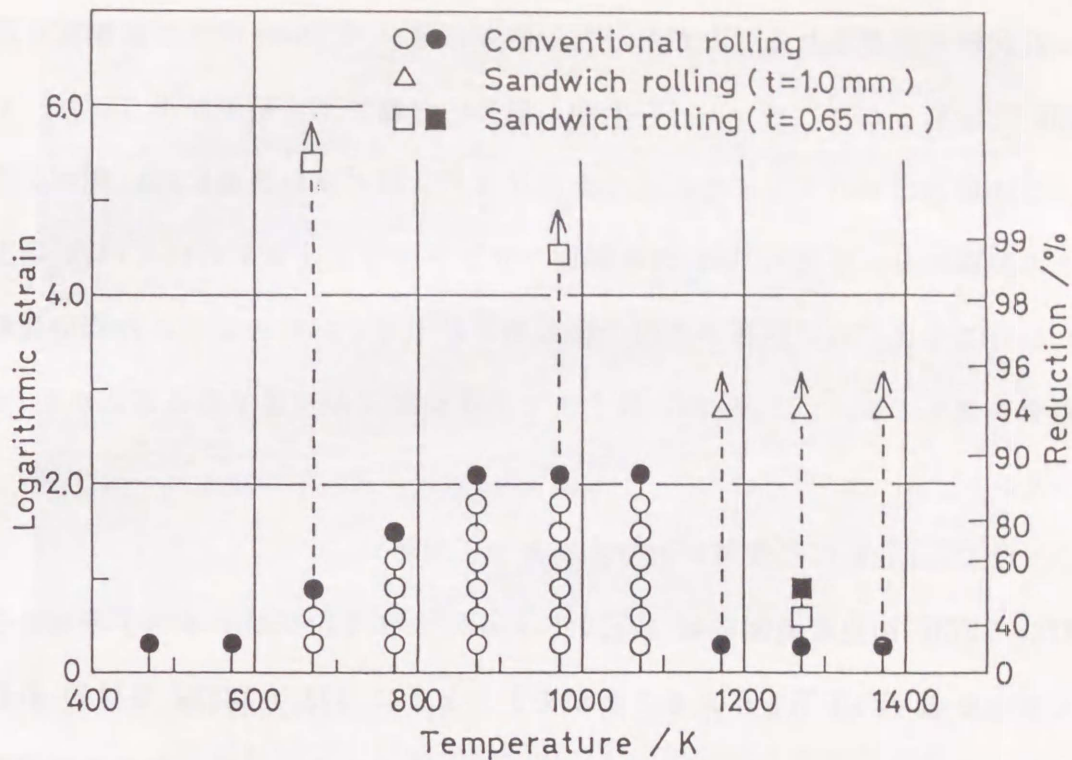


Fig.7-3 Variation of rolling workability of specimen Cr 1 with temperature. Open symbols : success (without cracks), closed symbols : failure.

1173K 以上の温度範囲では軟鋼板でサンドイッチしないと、試料の厚さ方向の温度勾配の出現に起因する変形抵抗の勾配が生じるために1パス（圧下率約 26%）で板の表面に割れが生じた。試料板表面のロールによる冷却を緩和するために厚さ 1.9mm の軟鋼板を用いてサンドイッチ圧延したところ、約 80% まで圧下しても割れ発生なしに圧延できることを前章で報告したが、本章ではそれよりも薄い 1.0mm と 0.65mm 厚さの軟鋼板を用いて、サンドイッチ圧延時の加工性におよぼす板厚の影響を調べた。厚さ 1.0mm の軟鋼板を用いたサンドイッチ圧延は 1173~1373K の間の3温度で行なった。その結果を Fig.7-3 中に記号△で示してあるが、いずれの温度においても 94% 以上の圧下を与えることができた。圧延素板の初期厚さが 10mm であるので、上述の結果は試料を 0.6mm 以下の厚さにまで圧延加工し得ることを意味している。1173K 以上で 94% 以上圧下するとサンドイッチした軟鋼板が

クロム試料と圧着されることがあった。さらに薄い 0.65mm 厚さの軟鋼板を用いて 1273K で圧延したところ、Fig.7-3 中、記号□と■で示す結果が得られた。すなわち、この場合は 2 パス目まで圧延できたが 3 パス目で試料表面に浅い割れが生じた。以上の実験から、厚さ 1.0mm の軟鋼板でサンドイッチ圧延すれば 1173K 以上の温度においてもクロム試料板の表面の保温効果が十分で、板の表面と内部の変形抵抗の差を小さくでき、圧下率 94% 以上までの圧延加工が可能であることが明らかになった。

(2) 673~1073K の温度域における圧延加工限界

673~1073K の温度範囲では Fig.7-3 に示したようにサンドイッチ圧延法を用いなくてもかなりの圧下を与えることができ、とくに 873 ~1073K では約 80% まで圧延が可能であった。しかし、それ以上の圧下を与えると試料が割れて圧延できなかった。その理由は、試料の板厚が薄くなるにつれてロール（室温）による冷却の影響が大きくなるためロールにかみ込まれた試料部分が表面のみならず板厚中心まで遷移温度以下になり、その結果ぜい性破壊が生じるものと考えられた（第 6 章参照）。そこで、サンドイッチ圧延法をこの温度範囲の加工に適用し、通常圧延では加工できない 80% 以上の高圧下を試料に与え得るかどうかを調べた。圧延温度は、通常圧延で良好な加工性を発現する 973K と加工可能な最低温度の 673K の 2 温度を選んだ。軟鋼板の厚さを 1.0mm と 0.65mm の 2 種類準備してサンドイッチ圧延を行なったが、いずれの板厚の軟鋼板でサンドイッチ圧延しても非常に大きい圧下を与えることができ、軟鋼板の厚さの加工性におよぼす影響に差は認められなかった。そこで、0.65mm 厚さの軟鋼板でサンドイッチ圧延したときの結果を Fig.7-3 中に□の記号で示してある。673K および 973K の両温度における圧延で、いずれも対数ひずみにして約 4.3 以上（673Kでは圧下率 99.5%、最終試料板厚 0.05mm を得る）に達しているのがわかる。Fig.7-4 に厚さ 0.65mm の軟鋼板を用い

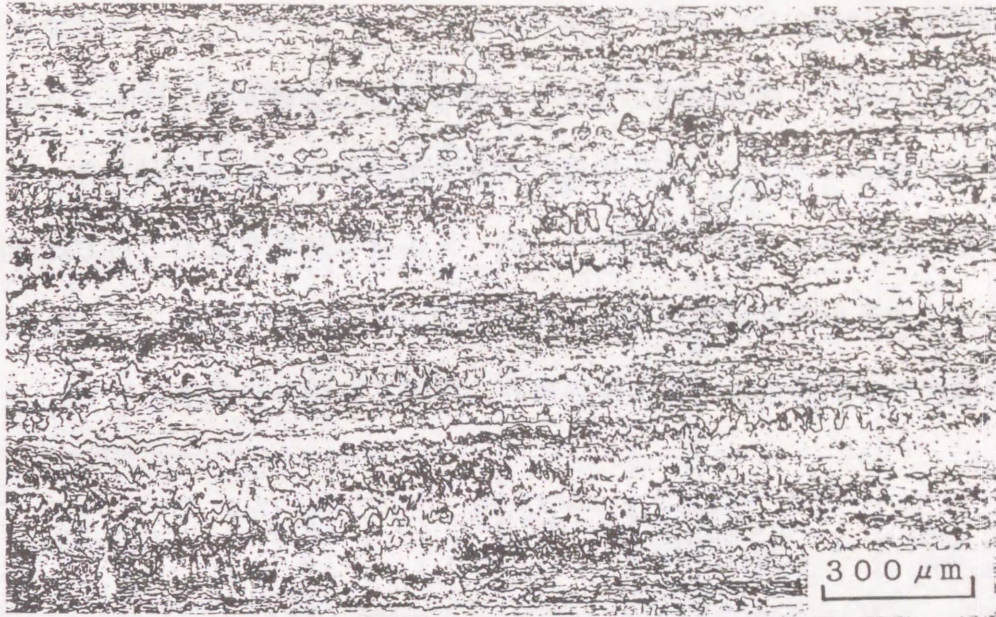


Fig.7-4 Microstructure of Cr1 rolled at 673K to 98.7% by sandwich-rolling without intermediate annealing.

98.7%まで673Kでサンドイッチ圧延した試料の組織を示すが、この写真は試料中に割れはまったく生じずに健全な圧延が行なわれたことを示している。また、この強加工された圧延薄板の室温曲げを試みたところ、90°以上の正負の繰り返し曲げが平均して15回以上可能であった。なお、この673~1073Kの温度域での圧延ではサンドイッチした軟鋼板と試料の圧着はほとんど生じなかった。

7.3.2 圧延による材質変化

HIP処理したままのCr2試料（純度99.99 mass%）に973Kで1パス当たり約0.1~0.2の対数ひずみに相当する圧下を与えて50%の加工度になるまで中間焼鈍を行わず、50~85%間の圧延でのみ中間焼鈍（1273K、30 min）を行なって通常圧延をほどこした。出発試料はFig.7-2(b)に示すような等軸晶の組織をもっているが圧延すると結晶粒が圧延方向に伸びた組織となるので、力学的性質の変化におよぼす圧延加工の影響だけを分離して調査するためにはHIP処理したままの試料および2種類の圧延試料の組織を同一に調整しておいた上で機械的試験を行な

わなければならない。実際、溶製クロム⁽⁷⁻¹⁾においても、また焼結クロム（第2章参照）においても結晶粒の大きさが遷移温度に影響をおよぼすことが知られているからである。そこで、HIP 処理したままの試料と 50 および 85% 圧延した板から採取した試料に 1473K、10h（36ks）の真空焼鈍をほどこしてほぼ同じ組織にそろえてから引張り試験を行なった。Fig.7-5 に HIP 処理したままの試料と 85% 圧延板からの試料の両者を上述の条件で焼鈍したのちの組織を示す。

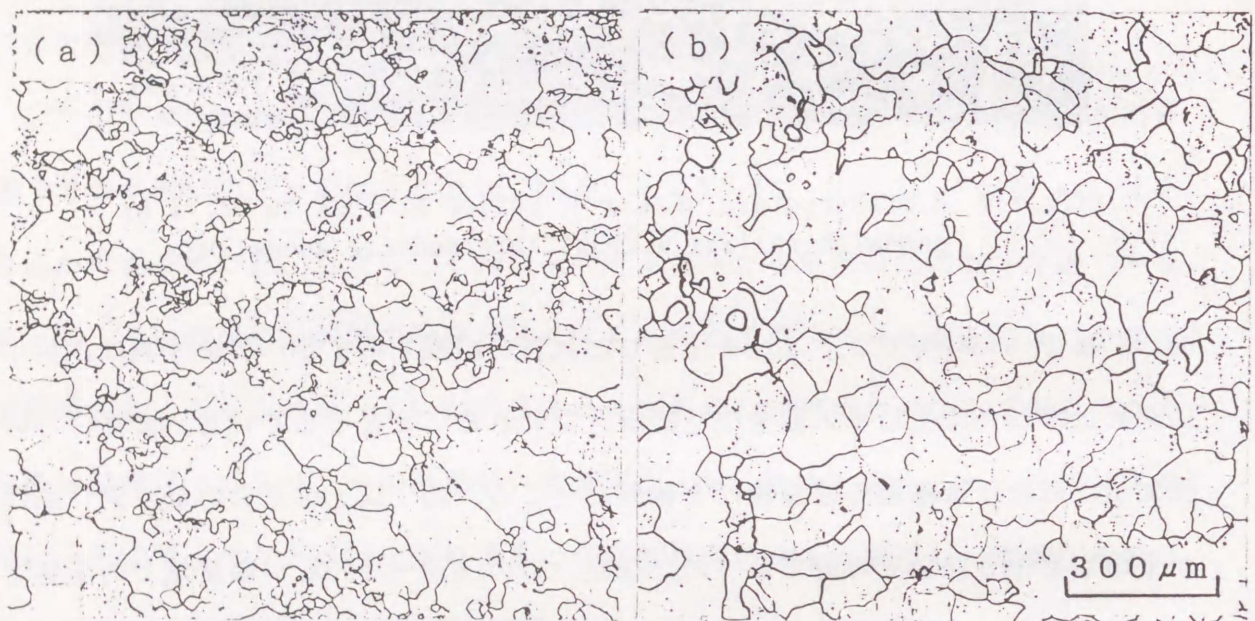


Fig.7-5 Microstructures of specimen Cr 2 annealed at 1473K for 10hr.
 (a) specimen as hot isostatically pressed (HIP)
 (b) specimen rolled at 973K to 85% reduction

(1) 延性—ぜい性遷移挙動におよぼす圧延加工の影響

Fig.7-6 は HIP 処理したままの試料（以後、出発材試料とよぶ）とその 1473K、10h 焼鈍試料および出発材試料を 50 および 85% 圧延してから 1473 K、10h の焼鈍をほどこした試料（以後、加工材試料とよぶ）を $20\text{mm}\cdot\text{min}^{-1}$ の速度で引張り試験したときの破断伸びと温度の関係を示したものである。図中、出発材試料とそれを焼鈍した試料の結果は破線で、また、加工材試料の結果は実線で示してある。

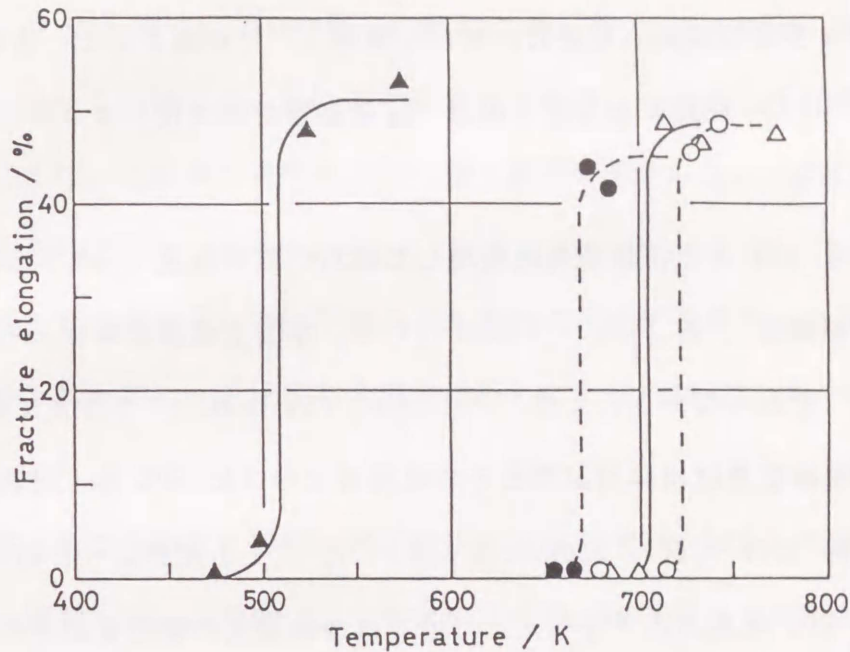


Fig.7-6 Ductile-to-brittle transition curves of specimen Cr 2 (99.99% purity).

- ○ --- : specimen as hot isostatically pressed (HIP specimen)
- ● --- : HIP specimen annealed at 1473K for 10hr
- △ — : HIP specimen annealed at 1473K for 10hr after rolled to 50%
- ▲ — : HIP specimen annealed at 1473K for 10hr after rolled to 80%

なお、Fig.7-6 中の加工材試料の結果は引張り軸が圧延方向になるように採取した試験片で得られたものである。出発材と加工材のいずれの試料も、鋭い延性—ぜい性遷移挙動を示し、延性温度域における破断伸びは 45~50% に達している。出発材試料を 1473K で焼鈍すると、HIP 処理したままのときに比べて遷移温度が若干低下（約 50K）しており、この焼鈍処理が遷移温度の低下に有効であることを示している。1473K、10h 焼鈍によって明確に変化したことは、Fig.7-1 (b) と

Fig.7-5(a) の比較からわかるように、結晶粒径が粗大化したことである。そのほかに考えられる変化としては焼鈍によってより完全な焼結状態になったのかも知れ

ない。しかしながら、溶製クロムの引張り試験で測定された延性一ゼい性遷移温度は細粒試料よりも粗粒試料の方が低いという報告⁽⁷⁻²⁾があるので、本出発材試料の遷移温度の 1473K 焼鈍による若干の低下は結晶粒の粗大化によるものと考える方が妥当であろう。

出発材試料を 50% まで圧延後焼鈍処理した試料の遷移温度（約 705K）は、出発材試料の遷移温度（約 720K）とほぼ同じで、事実上遷移曲線は 50% 圧延をほどこしても全く変わらないといえる。ところが、85% の高圧下を与えてのち焼鈍処理した試料の遷移温度は出発材試料とその焼鈍材ならびに 50% 加工材試料の遷移温度に比べて約 200K も低い 510K になっている。以上の結果より、HIP 処理したままの試料は 50% 程度の圧下を与えただけでは遷移温度の変化をほとんど受けないが、85% のような高圧下を与えると大幅な遷移温度の低下をともなう材質変化をうけることがわかった。このような遷移温度の低下の正確な理由はいまのところ不明であるが、高圧下とそれにつづく 1473K の焼鈍によってクロム粒子間の結合状態が改善されたためと解釈している。その考えの正否を著者は焼結条件（HIP の温度と圧力）を変えて現在検討中である⁽⁷⁻³⁾。

（2）加工材試料の遷移温度におよぼす試料採取方向の影響

Fig.7-6 に示されている加工材試料の延性一ゼい性遷移曲線は、さきに述べたように、引張り軸が圧延方向に一致するように採取した試料で得られた結果である。引張り軸を圧延方向と直角な方向にとった試料についても実験したが、50% および 85% 加工材試料のいずれの場合も、Fig.7-6 とほとんど同じ結果が得られ、加工材試料の延性一ゼい性遷移挙動は圧延板からの試料採取方向に全くよらなかった。ただし、試料数が少なかったために引張り軸が圧延方向に対して 45° 方向になる加工材試料については調査していない。

7.4 小括

CIP および HIP 処理により作製した焼結クロムを 0.65~1.0mm 厚さの軟鋼板でサンドイッチして圧延することにより圧延加工性の向上がどの程度期待し得るかを調査した。また、圧延後の材質変化を引張り試験で調査した。本章で得られた結果をまとめると以下のようなになる。

(1) 通常圧延ではわずかの圧下を与えただけで割れが生じてしまう 1173K 以上の温度でも、サンドイッチ圧延を適用することにより 94% 以上まで圧延することができた。

(2) 通常圧延でもかなり良好な加工性がみられた 673~1073K においてサンドイッチ圧延を適用すると、99% 以上のきわめて大きい圧下量まで加工が可能であった。

(3) HIP 処理したままの試料を 50% 程度圧延して焼鈍しても延性一ゼい性遷移温度が低下する徴候は認められなかった。しかし、85% の高圧下を与えてのち焼鈍した試料では、焼結のままの試料の遷移温度の約 720K より約 200K も低い 510K まで大幅に遷移温度が低下した。ただし、その理由は現在のところ不明である。また、圧延材からの試料採取方向が異なっても延性一ゼい性遷移挙動にはほとんど差がなかった。

第 8 章 溶製クロムの変形挙動と 塑性加工特性

8.1 はじめに

近年、粉末焼結技術の進歩により高純度の焼結クロムが得られるようになったが、かなりの大きさをもつそのような焼結インゴットを CIP と HIP により得るには大がかりな製造装置を必要とするために製作コストが高くなるという難点がある。そこで、一方向凝固法的一种であるインダクションスラグ溶解法 (Induction - Slag Melting Process) によってかなり高純度の溶製クロムインゴットを作製したところ健全なものが得られた。この溶解法は CIP と HIP による焼結インゴット製造法に比べて装置が比較的簡単であり、しかも短時間に高純度の大きい溶製インゴットをより安価に得ることができるという特徴をもっている。したがって、もしこの溶製インゴットが要求される加工に十分耐え得るならば、焼結インゴットの代わりに溶製インゴットを用いて必要な加工製品を得る方が工業的にみるとはるかに得策である。以上の観点から、本章では上述の新しい溶解法によって作製された溶製クロムを用いて、引張り試験による基本的性質および恒温すえ込みと圧延による塑性加工特性を調べ、焼結クロムで得られた前章までの結果と比較検討した。

8.2 実験方法

8.2.1 試料

実験に用いた試料は高純度電解クロム小片を一方向熱流下で制御して凝固させるインダクションスラグ溶解法によって作製した 99.99 mass% に近い純度をもつ高純度の丸棒状インゴットで、そのインゴットの寸法は直径 100mm、長さ 800mm の大きさをもつものである。この溶解装置は、Fig.8-1 に模式的に示したように、

分割銅パイプ（循環水によって内部から冷却）によって構成された筒状容器（ルツボに相当）に上からホッパーによりクロム小片を補給しながらその筒状容器が高周波コイル中をゆっくり下降する構造をもっている。クロム小片はインゴットの上端（この部分に高周波コイルが位置する）で溶解され、筒状容器が下降するにつれて溶けたクロムが順次凝固するようになっている一種の一方方向凝固装置が今回の溶解装置である。炉内はアルゴンガス雰囲気、スラグ形成材料には CaO と CaF を用いた。凝固速度は $3.8 \text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$ ($63 \text{ }\mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$) である。本溶製インゴットの組織は、インゴット横断面（凝固方向に対して垂直な面）で調べると平均結晶粒径約 1 mm の等軸晶状であるが、縦断面（凝固方向に対して平行な面）では約 10mm ないしそれ以上に長く成長している。Fig. 8-2 にインゴットの縦断面および横断面の組織を、Table 8-1 にその化学組成をそれぞれ示す。

Table 8-1 Chemical analysis of specimen (mass ppm).

| C | N | O | H | S | Al | Si | Fe | Cr |
|----|----|----|---|---|----|----|----|------|
| 80 | 10 | 90 | 2 | 4 | 30 | 40 | 30 | Bal. |

8.2.2 引張り試験

引張り性質は溶製状態のままの試料のほか、一部圧延加工材についても調べた。引張り試験片は厚さ 2mm、幅 3mm、平行部長さ 14mm の板状（第4章の Fig. 4-2 に示す寸法形状）のもので、放電加工（ワイヤカット）によって作製した。ただし、溶製状態のままの試料については、一方方向凝固材に特有な組織の異方性があるため、すなわち結晶粒が凝固方向に長く伸びているために、溶製インゴットから凝固方向およびそれに対して直角な方向の2方向から試験片を採取した。引張り試験は真空

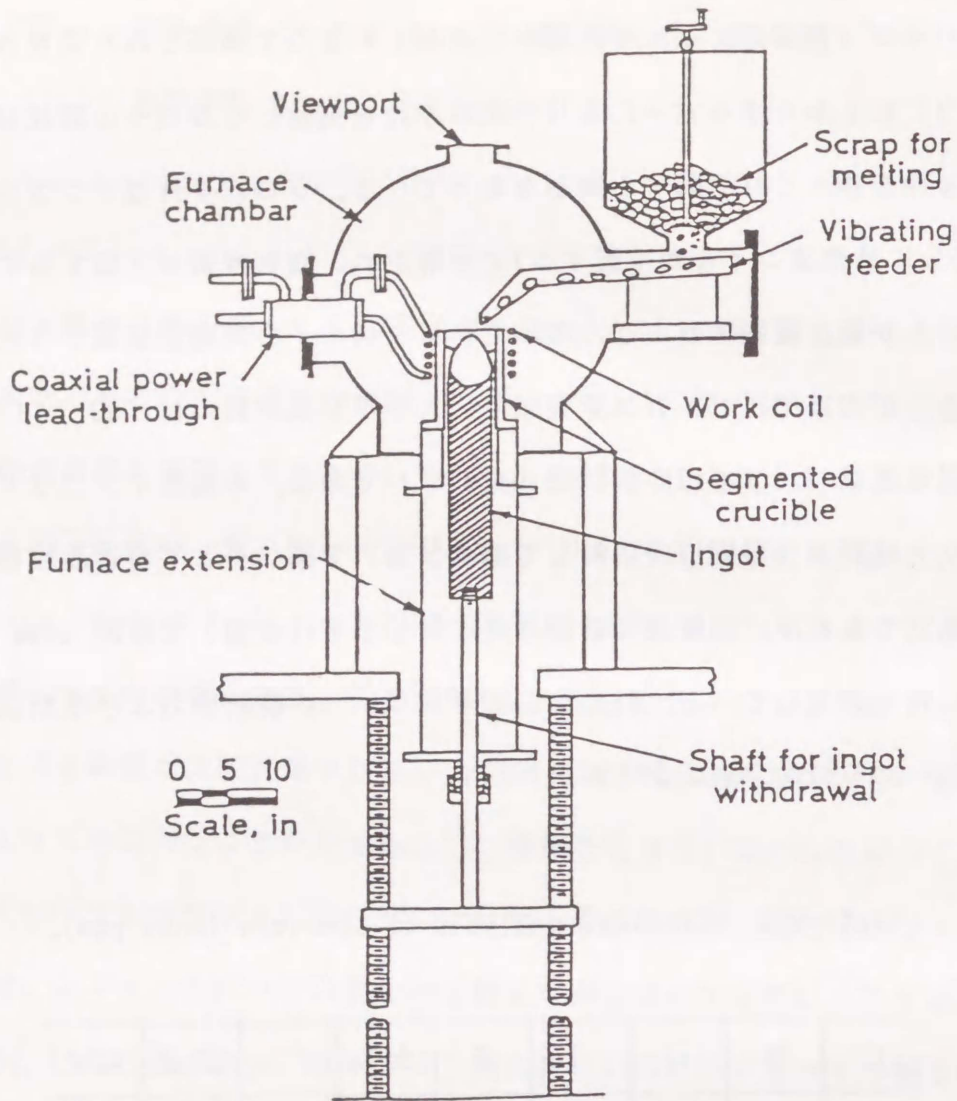


Fig.8-1 Equipment of Induction-Slag Melting.

中で、49kN (5 t) 容量のインストロン型引張り試験機を用いて行った。到達真空度は $1.33 \times 10^{-2} \text{ Pa}$ (10^{-4} Torr) であり、引張り試験速度は $20 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$ ($333 \mu\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$, ひずみ速度 $2.4 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$) とした。

8.2.3 すえ込み試験

直径 10mm、高さ 12mm の円柱状試験片を、引張り試験片と同様に、円柱軸がイ

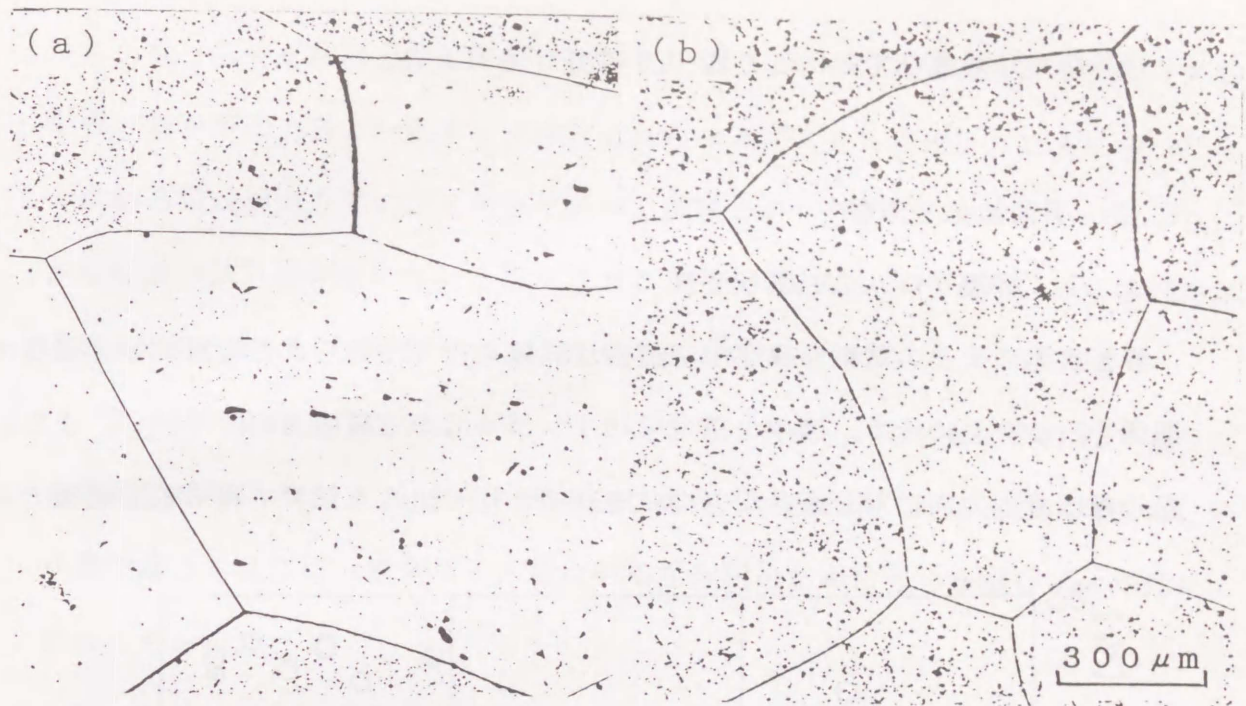


Fig.8-2 Microstructures of cast specimen.
 (a) parallel to solidification
 (b) transverse to solidification

インゴットの凝固方向とそれに直角な方向となるように2方向から放電加工（ワイヤカット）によって切り出して作製した。すえ込み試験は大気中で工具と試料を同一温度にした恒温状態で行い、加圧には 980kN（100 t）容量の油圧万能試験機を用い、加圧工具には超硬合金を用いた（第5章 Fig.5-1）。すえ込み実験は室温～1173K 間の種々の温度に 20min（1.2ks）加熱保持後、約 $6\sim 18 \text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$ （ $100\sim 300 \text{ }\mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ ）の速度で、無潤滑で行った。

8.2.4 圧延試験

溶製インゴットから厚さ 10mm、幅 20mm および長さ 40mm の大きさをもつ板状試料を、その長手方向がインゴットの凝固方向とそれに直角な方向に一致するように2方向から切り出してそれぞれ圧延した。圧延は試料を 573～1273K の各温度で 30min（1.8ks）加熱保持後ただちに行った。使用した圧延機はワークロール直径 90mm の4段式のものであり、圧延速度は $5.4 \text{ m}\cdot\text{min}^{-1}$ （ $9\times 10^4 \text{ }\mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ ）である。

1パスあたり対数ひずみにして約 0.3 の圧下を与えた。

8.3 実験結果と考察

8.3.1 溶製クロムの引張り性質

溶製状態のままの試料を真空中で引張り試験を行って得られた破断伸びと温度の関係をFig.8-3に示す。図中の記号○はインゴットから凝固方向と平行に、また、記号●は凝固方向に対し直角な方向にそれぞれ切り出した試料で得られた結果であ

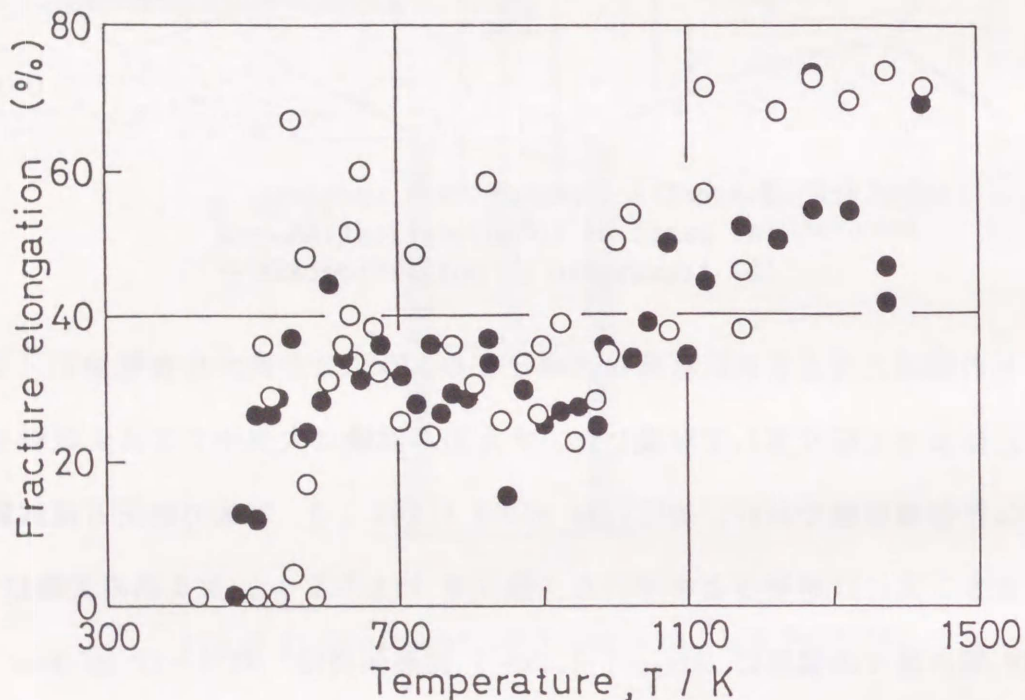


Fig.8-3 Variation of fracture elongation with temperature. Marks ○ and ● show the results for L- and T-specimens. The tensile axis is parallel and transverse to solidification direction, respectively.

る。温度低下に伴う延性—ぜい性遷移はすでに第2章で報告した焼結材で得られた結果と同様に鋭く狭い温度域で起こっているのがわかる。延性—ぜい性遷移温度は凝固方向およびそれに直角な方向に採取したいずれの試料でもほぼ 500K で、試料の採取方向による違いはほとんど見られない。全体的にばらつきが多く、それはと

くに引張り方向が凝固方向に平行な試料（○印で示されている結果）で顕著である。引張り軸が凝固方向と一致する試験片ではらつきが大きい理由は、さきに述べたように結晶粒が凝固方向に長く伸びており、試験片の平行部が単結晶あるいはそれにかなり近い試料が存在しているためであると考えられる。すなわち、単結晶試料は多結晶試料に比べて変形能が大きいためである^(6-1, 6-2)。

773 ~ 1023K の温度範囲でセレーションを伴う荷重-伸び曲線が得られており、その温度域内にある 973K 付近で破断伸びの極小が現われている。この現象は、第4章で論じたように、窒素原子と転位の相互作用のために生じる動ひずみ時効によるものである。

Fig.8-4 に引張り強さの温度による変化を示す。引張り強さは、最初に温度の上

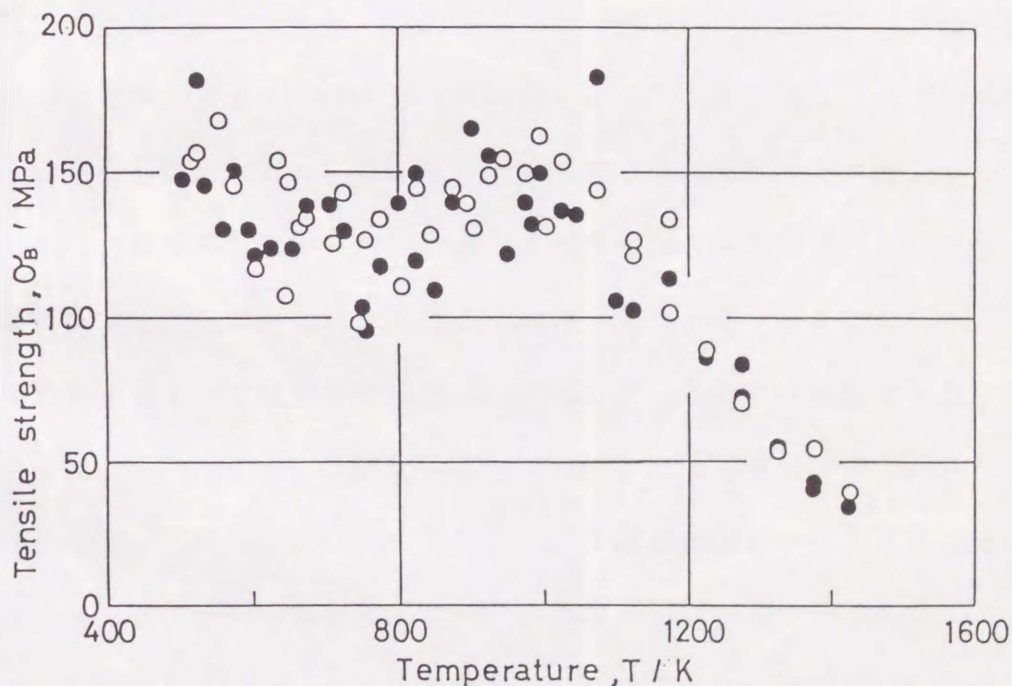


Fig.8-4 Plots of tensile strength as a function of testing temperature. Marks ○ and ● have the same meaning given in the caption of Fig.8-3.

昇とともに動ひずみ時効が起こり始める（荷重—伸び曲線にセレーションが現れ始める）773Kまで低下しつづけるが、その温度を越すと破断伸びが極小となる温度（約973K）で現れる極大応力まで逆温度依存性を示して増大する。引張り強さの大きさは焼結試料のそれ（第4章で用いた焼結クロム）の約65%であり、その理由は本溶製クロムの結晶粒組織が粗大なためである。事実、本溶製クロムを圧延と焼鈍によって細粒化した試料のある温度における引張り強さは、同一試験温度で得られた焼結クロムのそれとほぼ同じになった。

8.3.2 溶製クロムの破面観察

引張り軸が凝固方向と平行になるように採取した試験片の引張り破断後の破面をFig.8-5に示す。（a）は延性—ぜい性遷移温度の直上（513K）で、（b）は遷移温度より約130K高い温度の633Kで、（c）は動ひずみ時効によって延性が極小になる温度（973K）で、また、（d）は再結晶温度より高い温度の1273Kで、それぞれ破断した試料の破面である。遷移温度以下ではほとんど伸びずに破断し、破面は全面にわたって典型的なへき開破面であった。（a）は遷移温度直上で36%もの大きい伸びをした試料の破面であるにもかかわらず、延性破壊を示すディンプル・パターンがまったくみられず、破壊がその源から放射状に伝播する形状のぜい性破面で全面が覆われている。すなわち、大きい塑性変形を示すが破壊はぜい性的である。同様の観察は液圧処理（処理圧力980MPa）により室温で60%の破断伸びを示した溶製試料でも観察されている⁽⁶⁻³⁾。（b）は633Kで52%の破断伸びを示した試料の破面であるが、この場合も完全に延性破面（ディンプル・パターン）にならず、ぜい性破面が共存している。破断伸びが極小となる温度の973Kで破断した試料の破面（c）にはぜい性破壊の痕跡はみられず全面がディンプル・パターンで覆われており、このことは973Kにおける延性低下にぜい性破壊が関与していないことを示すものである。再結晶温度以上で認められる破面形態の例として示し

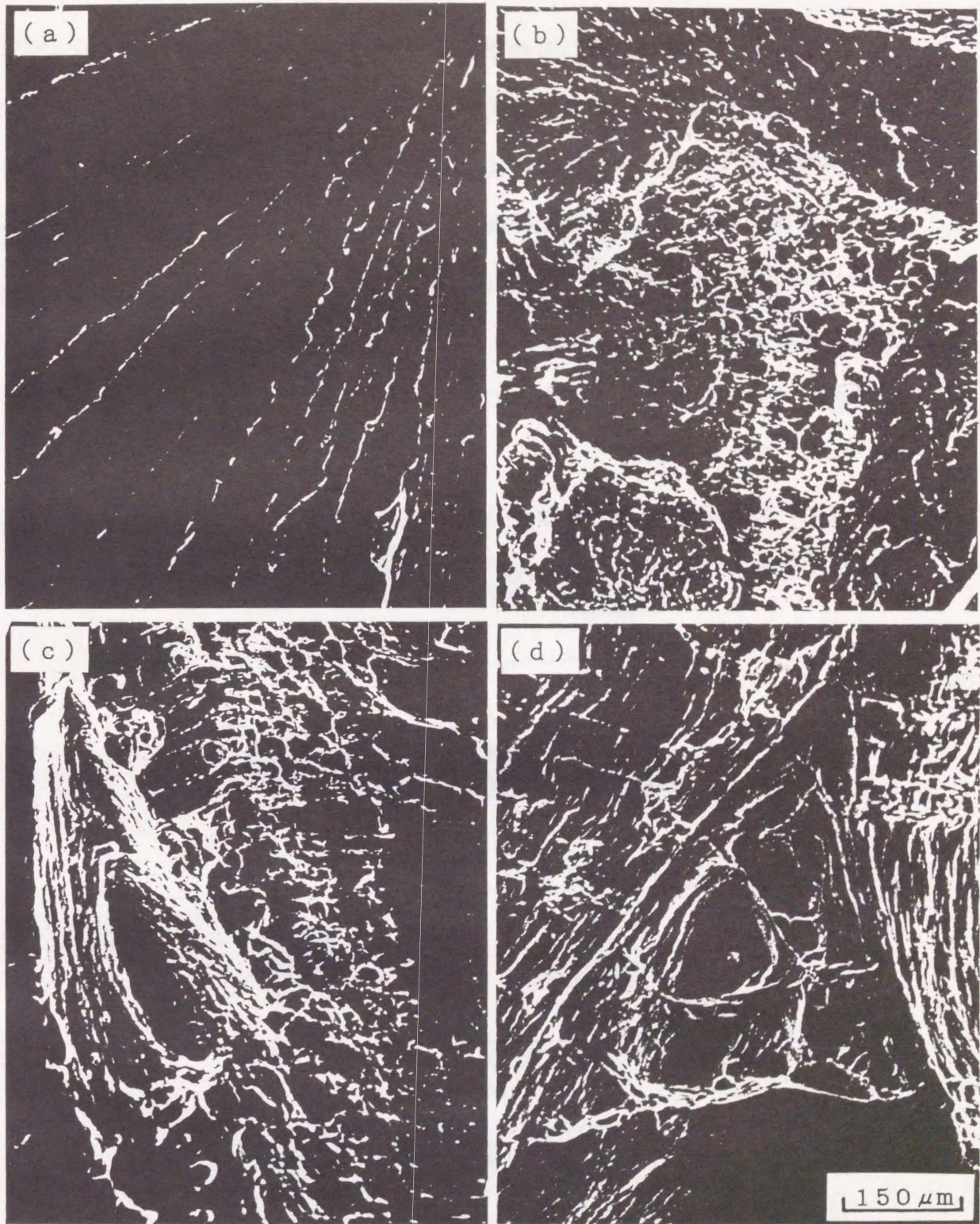


Fig.8-5 SEM photographs of fracture surface observed on as-cast specimen (L-specimen) tested at 513K(a), 633K(b), 973K(c) and 1273K(d), respectively.

た (d) は、破面面積が著しく小さく、試料が極めて延性に富むようになることを示している。なお、この破面には大きく成長したボイドがあり、そのうちのいくつかには破壊発生の源とみられる球状の介在物が存在している。

以上の破面観察から、破面は引張り試験の破断伸びによって決めた遷移温度 (約 500K) の直上ではぜい性破面を呈し、遷移温度から 640K 付近までの温度範囲では、大きい破断伸びが生じてもぜい性破面と延性破面の混在となり、それ以上の温度域では完全に延性破面になることがわかった。

8.3.3 すえ込み試験

Fig.8-6 に室温から 1173K までの種々の温度で恒温すえ込み試験を行って得られた加工限界と温度の関係を示す。ただし、この加工限界は円柱状の試料側壁にク

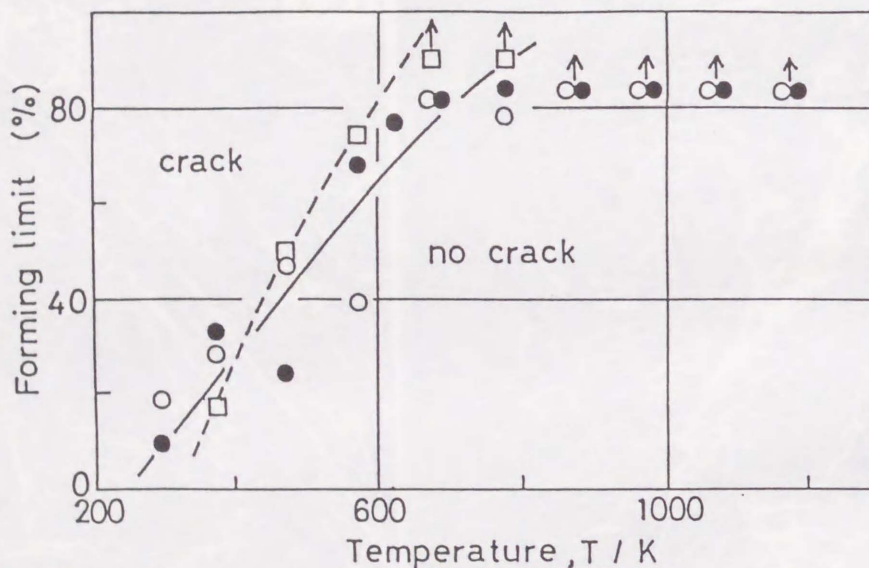


Fig.8-6 Forming limit in upsetting versus testing temperature. Marks ○ and ● have the same meaning given in Fig.8-3. Broken line with □ shows the results of sintered chromium (99.9 mass% purity).

ラックが現れ始めるときの圧縮率と定義してある。図中の記号○は凝固方向に平行にすえ込んだ試料の、また、記号●は凝固方向に対して直角な方向にすえ込んだ試

料の結果である。なお、同図には第5章で述べた 99.9mass% 純度の焼結材の結果も比較のために破線と記号□で示してある。Fig.8-7 にすえ込み前後の試料を示す。

すえ込み実験結果からわかることを列挙すると以下のようになる。すなわち、
(a) 凝固方向およびそれに直角方向のいずれの方向にすえ込んでも加工性にほとんど差は認められない。

(b) 低温側で加工限は低いが、引張り試験でほとんど伸びずにぜい性破壊した室温 (293K) から約 500K (引張り試験で求めた延性-ぜい性遷移温度) の温度域

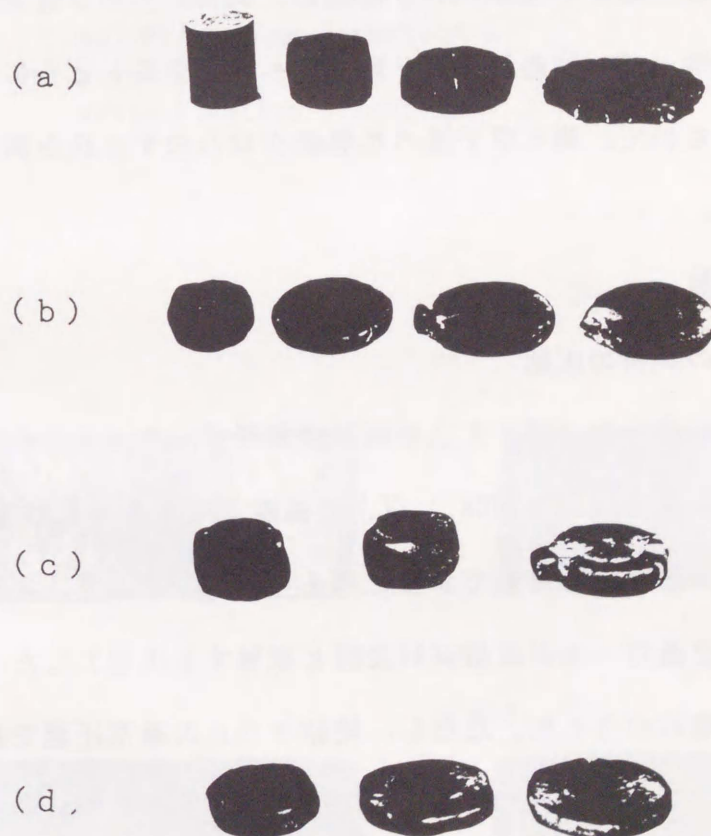


Fig.8-7 Appearances of L-specimen upset at 473K(a), 623K(b), 673K(c) and 773K(d), respectively.

でも少なからず塑性変形してのち試料側壁にクラックが生じる。

(c) 773K では加工限は約 80% となり、873K 以上では全く破壊を生じない。引張り破断延性が極小となる 973K においてもすえ込み加工性が劣化することはない。

(d) 本溶製クロム試料のすえ込み加工性は、773K までは焼結クロムの加工性より若干悪いが、それ以上の温度ではほとんど変わらない。

(e) すえ込み後の試料は結晶粒が大きいため円形を保たず多角形化する

(Fig.8-7) 。

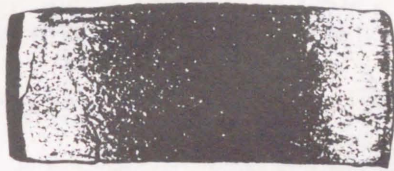
以上のうち (b) に述べた事実、すなわち引張り変形能が全く生じない温度でもすえ込みの場合には変形能が生じるという特徴は、試料に加わる静水圧応力が代数的に小さくなると延性—ぜい性遷移温度が低温側へ移行するとともに変形能が増大するために現われるもので、第5章で述べた焼結クロムのすえ込み加工の場合にもみられた特徴である。

8.3.4 圧延試験

(1) 溶製のままの試料の圧延

溶製クロムは、引張りおよびすえ込み両試験結果が示すように引張り試験で求めた延性—ぜい性遷移温度 (約 500K) 以上の温度では大きな変形能を示すので、その温度範囲では圧延加工も可能であると考えられた。そこで、圧延試料を種々の温度で通常圧延 (室温ロールが直接試料表面と接触する圧延) したところ、いずれの温度の圧延でも割れが生じた。ただし、焼結クロムの通常圧延で良好な加工性がみられた 873~973K (第6章、Fig.6-1) で圧延したときの割れ発生は比較的少なかった。Fig.8-8 に 973K で1パス (約 26% の圧下率) 圧延した後の試料の外観を示す。図の (a) は圧延方向が凝固方向と一致している試料 (以後、L 試料と呼ぶ) の、また (b) は圧延面がインゴット横断面に一致している試料 (以後、T 試料と呼ぶ) の外観である。試料表面にいくつかの微細な割れと 2、3 の比較的大き

(a)



(b)

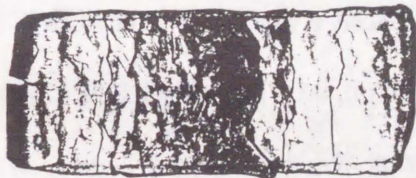


Fig.8-8 Appearances of specimens rolled by one-pass reduction of 26% at 973K(conventional rolling).

(a) L-specimen(rolling direction : parallel to solidification direction)

(b) T-specimen(rolling direction : transverse to solidification direction)

(a)



(b)



(c)



(d)



Fig.8-9 Appearances of T-specimen rolled by one pass reduction of 30% at 573K(a), 673K(b), 773K(c) and 873K(d), respectively(sandwich-rolling).

な割れがみられるが、試料の大部分は健全に圧延されている。なお、比較的大きい割れはロールにはじめにかみ込まれた部分（図の左側）に発生しており、L 試料より T 試料の方が割れ発生は少ないようであった。

つぎに、前章で述べた焼結クロムの圧延加工性を高めるのに有効であったサンドイッチ圧延（1.0mm 厚さの軟鋼板で試料をサンドイッチして圧延）を T 試料について試みた。573~873K で 1 パス（圧下率約 30%）だけサンドイッチ圧延した試料の外観を Fig.8-9 に示す。焼結クロムの場合と違って、サンドイッチ圧延しても 1273K までのすべての温度で割れが生じたが、割れ発生の程度は、通常圧延のとき（Fig.8-8）に比べてかなり少なかった。この結果は、本溶製クロムの圧延加工性の悪さが第 6 章の焼結クロムの圧延加工性劣化の原因であった熱的問題、すなわちロールによって試料が冷却されることによって生じるということ以外にも理由が存在していることを示唆している。

（2）すえ込み試料の圧延加工性

クロムに限らず、一般に鋳造材は圧延加工性が悪いために、圧延に先だちあらかじめ他の加工、例えば鍛造などによって鋳造組織を微細な等軸晶組織に変えることがある。本研究で用いた溶製材は、すでに述べたように、凝固方向に長く伸びた粗大な結晶粒からなっているので圧延加工性が悪かったのではないかと考えられた。そこで、まず、L および T 試料をそれぞれ 973K で 30min（1.8ks）加熱後、圧縮速度 $5\sim 20\text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$ （ $83\sim 333\text{ }\mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ ）で試料の板厚方向に約 50% 恒温すえ込みしてから 1273K で 1h（3.6ks）大気中焼鈍を行った。すえ込み後焼鈍した T 試料の板面内組織を Fig.8-10 に示す。元の粗大結晶の粒界が残っているが、その粗大結晶粒内はすえ込み加工後に焼鈍したことによって再結晶により微細な結晶粒になっている。このように組織を変えた試料を 973K で 30min（1.8ks）加熱後、1 パス当り約 26% の圧下を与える通常圧延を行った。その結果、L および T 試料

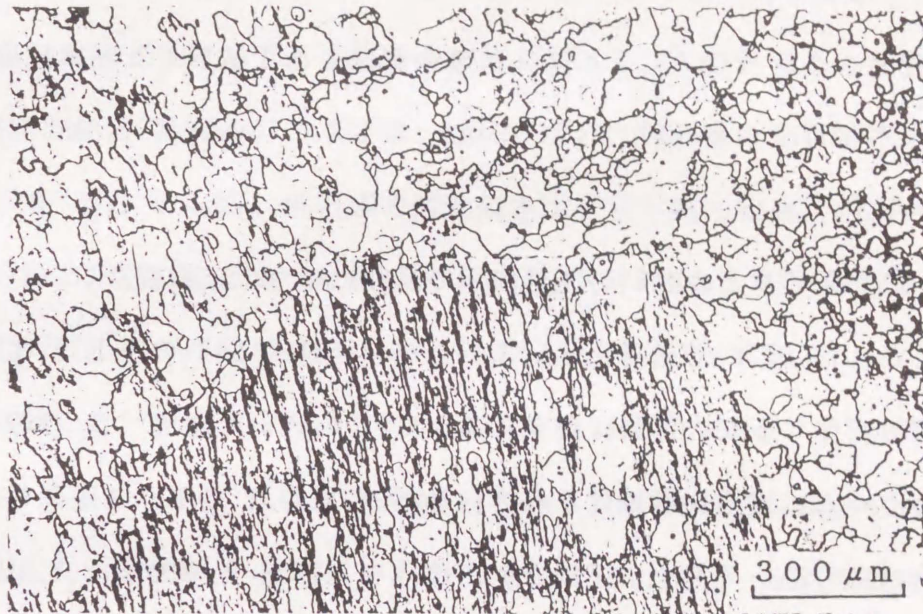


Fig.8-10 Microstructure of T specimen annealed at 1273K after isothermally upset at 973K. Original grain boundaries are also observed.



Fig.8-11 Microstructure of T specimen, which was rolled to 2mm thickness after isothermally upset and followed by annealing at 1273K.

のいずれも割れを生じることなく良好な加工性を示した。すなわち、パス間焼鈍（1273K）と圧延を繰り返すと99%以上圧延しても割れはまったく発生せずに健全な板が得られた。Fig.8-11にすえ込み後焼鈍したT試料を2パス圧延して厚さ約2mm（初期厚さの約80%）にしてから1273Kで30min（1.8ks）焼鈍した後の組織を示す。

（1）の溶製のままの試料の圧延の項で述べたように、溶製クロム試料は適当な温度、たとえば973Kで通常圧延により1パス圧延（26%の圧下）すると試料の一部に割れが生じるが大部分は健全であった（Fig.8-7参照）。この圧延によっても溶製クロムは組織が微細化されているので、973Kで1パス圧延した試料の割れた部分を取り除いて健全に圧延された部分を1273Kで30min（1.8ks）焼鈍してからふたたび973Kで通常圧延を行った。その結果、すえ込み後圧延したときと同じように、健全に圧延された試料部分は、焼鈍と圧延の繰り返しによって大きい圧下率まで健全に圧延できた（2mm厚さまで通常圧延した試料をさらにサンドイッチ圧延すると0.05mm厚さまで割れなしに圧延できた）。

以上のことから、本研究で用いた粗大結晶粒組織をもつ溶製クロムは、そのままの状態では圧延加工が困難であるが、すえ込み加工などにより粗大結晶粒を微細結晶粒にする工程を入れればきわめて良好な圧延加工性を示すようになることが明らかになった。

8.3.5 圧延加工材の引張り変形挙動

前章で、焼結クロム試料（純度99.99 mass%相当）をパス間焼鈍（1273K）をほどこしながら80%圧延して（ただし、50%まではパス間焼鈍はほどこしていない）1473Kで焼鈍すると、延性—ぜい性遷移温度は焼結のままの試料の720Kから約200K低い510Kになったことを報告した。ただし、この遷移温度の低下の理由はまだわかっておらず、50%圧延材を1473K焼鈍しても遷移温度はほとんど低下

しなかった。そこで、本溶製クロムの場合、圧延をほどこすことによって遷移温度がどのように変化するかを調査した。

LおよびT試料を 973K で1パス通常圧延後、割れが発生した部分を除去し、パス間焼鈍 (1273K、1.8ks) を行いながら、さらに3パス圧延して最終板厚を約 2mm (最終圧下率 80%) にした。板表面の酸化膜をエメリー紙で研磨したのち、圧延方向が引張り軸と平行になるように試験片 (平行部長さ 14mm、幅 3mm、厚さ約 2mm: 第4章、Fig.4-2 参照) を切り出し、1273K と1473K で 1h (3.6ks) それぞれ真空焼鈍した。また、一部の試料は1473K で 10h (36ks) 焼鈍した。

$20 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$ ($333 \text{ } \mu\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$, ひずみ速度 2.4×10^{-2}) で引張り試験したときの破断伸びを温度に対して示すと Fig.8-12 のようになる。延性一せい性遷移温度は、

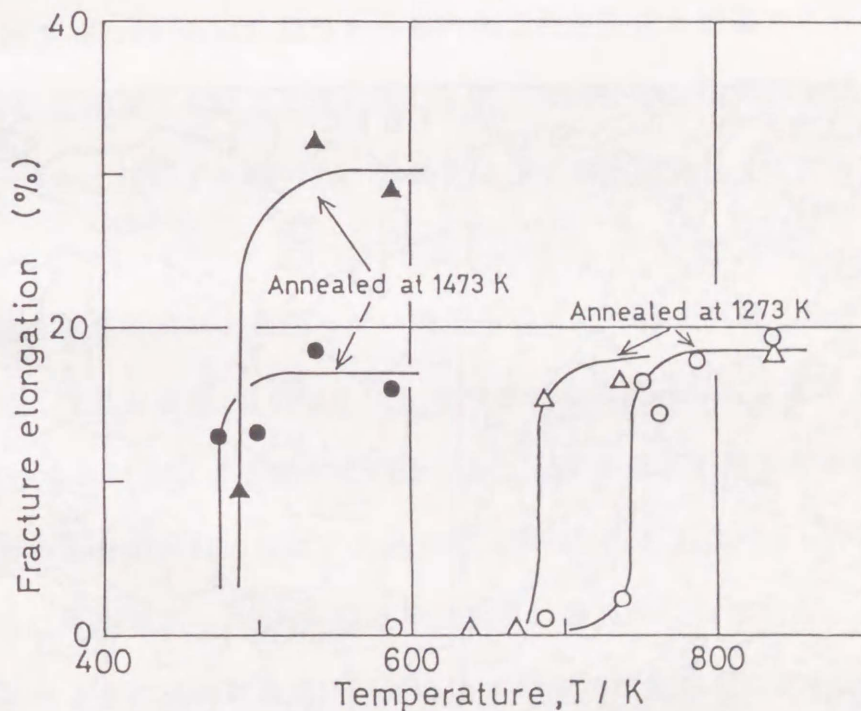


Fig.8-12 Ductile-to-brittle transition curves of specimens rolled and followed by annealing at 1273 and 1473K. The tensile axis is parallel to rolling direction.

○, ● : L-specimen
△, ▲ : T-specimen

圧延材を 1273K で焼鈍すると 680~740K で溶製のままの試料の約 500K (Fig.8-3 参照) よりもかなり高温側にあったが、1473K で焼鈍すると 1273K で焼鈍した試料よりも 200K 以上も低い 480~490K になった。なお、1473K で 10h (36ks) 焼鈍した試料の遷移温度も同温度で 1h (3.6ks) 焼鈍した試料とほぼ同じであった。この遷移温度 480~490K は溶製のままの試料のそれよりわずか (約 20K) 低温側にある。

以上にみたように、本溶製クロムの延性-ぜい性遷移温度におよぼす圧延加工の影響は複雑で、同じ加工履歴と熱履歴 (パス間焼鈍) を経ても最終焼鈍温度が 1273K と 1473K では遷移温度に大幅な違い (約 200K) が生じた。別の表現をみると、遷移温度は、溶製のままのそれと比べ、1473K で焼鈍するとわずかではあるが低下 (約 20K) するのに対して 1273K で焼鈍するとずっと高くなった。1273K



Fig.8-13 Microstructures of specimen rolled at 973K to 80% and annealed at 1273K(a) and 1473K(b).

と 1473K でそれぞれ焼鈍した試料の組織を Fig.8-13 に示すが、いずれも再結晶組織である。両組織の間には 1473K 焼鈍試料の結晶粒の方が若干大きいという違いが認められるだけである。したがって、両試料間の遷移温度の大きな差を結晶粒の違いに求めるには無理がある。1473K 焼鈍試料の遷移温度が非常に大きい結晶粒をもつ溶製のままの試料の遷移温度とわずかしき変わらないので、むしろ遷移温度は結晶粒に依存しないと考える方が妥当であろう。現在のところ、1273K 焼鈍と 1473K 焼鈍による遷移温度の違いについて合理的な説明ができないままであり、この問題は今後引き続き探求すべき課題の一つとして検討中である。

8.4 小括

インダクションースラグ溶解法によって作製した粗大結晶粒をもつ高純度クロム溶製材（純度 99.99 mass% 相当）の塑性加工性を圧延と恒温すえ込みによって調査したほか、圧延加工をほどこすことによって延性—ぜい性遷移挙動がどのように影響を受けるかについても調べた。本研究で得られた結果をまとめると以下のようになる。

(1) 溶製のままの試料の延性—ぜい性遷移温度を引張り試験（変形速度 $333 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ ，ひずみ速度 2.4×10^{-2} ）から求めると約 500K であった。また、約 973K で動ひずみ時効による変形能の極小および変形抵抗の極大が現れた。

(2) 溶製のままの試料の恒温すえ込み加工限は 773K における 80% まで温度の上昇とともに単調増加し、873K 以上では割れは全く生じなかった。

(3) 溶製のままの試料を通常圧延するとすべての圧延温度で試料に割れが生じた。焼結材の場合に割れ防止に有効であったサンドイッチ圧延を行うと割れ発生を少なくすることができたが、完全に割れを防ぐことができなかった。この割れ発生は粗大な結晶粒組織が原因であり、圧延加工前にあらかじめこの粗大結晶粒をすえ込み

などで壊しておけばきわめて良好な圧延加工性が得られた。この結果は、クロム製品を得るに際して、出発材料として CIP と HIP による焼結インゴットより溶製インゴットを用いる方が工業的にはるかに得策であることを意味する。

(4) 延性—ぜい性遷移温度は、溶製のままの試料を 80% 程度圧延したのち 1273K で焼鈍すると溶製のままの試料より約 200K 高くなったが、1473K で焼鈍すると溶製のままの試料と同じかそれよりわずかに低下した。ただし、このような延性—ぜい性遷移温度の違いの原因は現在不明である。

第9章 総括

本論文は焼結クロムの塑性加工性に関する系統的な研究がこれまでにまったく行われていないことに着目し、焼結クロムの基本的な力学的性質といくつかの塑性加工における加工特性を明らかにするとともに加工性改善の方策を探求することを主な目的としている。

本論文は9章から成っており、その内容を各章ごとに要約すると以下のようになる。

第1章では、本論文の主題に関する研究の工業的ならびに学問的背景、本研究の内容、および内外の従来の研究を述べた。

第2章では、焼結クロム（純度 99.9 mass%）の引張り性質をおもに延性一ゼい性遷移挙動に注目して調べた。本章で得られた結果を要約すると以下のようになる。

(1) 延性一ゼい性遷移はきわめてせまい温度域で起こり、遷移温度はひずみ速度の上昇とともに高温側へ移行した。また、若干粒成長が起こるような温度域で焼鈍すると遷移温度はいくらか低下した。

(2) 温間で数%の引張り予ひずみを与えると、遷移温度はかなり低下した。この現象は予ひずみ付与中に自由転位が形成されて塑性降伏が起こりやすくなるためと考えられた。

(3) 700~1023Kにおける変形抵抗は、温度上昇によってわずかしか低下せず、また、ひずみ速度を $1.7 \times 10^{-4} \text{s}^{-1}$ から $1.7 \times 10^{-1} \text{s}^{-1}$ まで高めてもほとんど変化しなかった。

上述の諸結果を総合すると、延性一ゼい性遷移温度より高い温度であれば焼結クロ

ムも各種の塑性加工に十分耐えられるものと考えられた。

第3章では、第2章の引張り試験に用いたと同じ焼結クロムを用いて、圧延加工材の再結晶挙動を硬さ試験と組織観察により調べた。本章で得られた結果を要約すると以下のようなになる。

(1) 焼結クロムの再結晶挙動は従来調べられている溶製クロムのそれとほぼ同じであり、50% 圧延材および 80% 圧延材の再結晶開始温度はそれぞれ約 1100K および約 1000K であり、再結晶終了温度はそれぞれ約 1200K および約 1100K であった。

(2) ある与えられた圧下率だけ 773K と 973K でそれぞれ圧延した試料の硬さを比べると、973K で圧延した試料の硬さの方が大きかった。この加工硬化の圧延温度依存性は 973K における圧延時に動ひずみ時効が起って転位密度が増大するためと解釈された。

第4章では、焼結クロム（純度 99.99 mass% 相当）の引張り性質を 1273K までの温度域で調べ、従来部分的にしか知られていなかった動ひずみ時効の発生挙動を全面的に明らかにした。本章で得られた結果を要約すると以下のようなになる。

(1) 引張り強さは、温度上昇とともにはじめは低下するが、ある温度で極小となり、以後逆温度依存性を示してのち極大を示した。その極大温度をわずかに越すと動的再結晶が起こり、引張り強さは温度とともに漸減した。延性（破断伸びで評価）は引張り強さが極大となる温度近傍で極小を示し、延性-温度曲線に深い谷が現れた。以上の引張り性質の特異な温度変化は動ひずみ時効によるものである。

(2) 動ひずみ時効発生温度域で変形させたときの応力-ひずみ曲線上にセレーションが現れた。このセレーションは、引張り強さが極小となる温度で発生しはじめ

て温度の上昇とともに顕著になり、引張り強さ極大温度で最も激しくなった。その極大温度をわずかに越すとセレーションは消失した。

(3) 動ひずみ時効発生温度はひずみ速度の上昇につれて高温側へ移行し、変形応力が極大になる温度とひずみ速度の間には Arrhenius の関係がよく成立した。動ひずみ時効の活性化エネルギーを求めると 101.3kJ/mol (24200cal/mol) となり、この値はクロム中での窒素の拡散の活性化エネルギーと同じであった。いくつかの研究で従来報告されてきた動ひずみ時効発生温度には大幅な違いがみられたが、その違いはそれぞれの研究で採用されたひずみ速度に差があったためである。

(4) 総じて言えば、クロムの動ひずみ時効挙動は鋼の動ひずみ時効(青熱ぜい性)挙動ときわめて類似している。ただし、鋼の動ひずみ時効は再結晶温度よりかなり低い温度で生じるのに対して、クロムのそれは再結晶が起こりはじめる温度直下で生じる。

第5章では、第2章の引張り試験に用いたと同じ試料について恒温すえ込み試験を行い、加工性および延性-ぜい性遷移挙動について調べた。本章で得られた結果を要約すると以下のようなになる。

(1) すえ込みにおける変形能と温度の関係は引張り変形能と温度の関係と類似して、延性-ぜい性遷移温度以上では試料は十分大きい変形能を示した。ただし、すえ込みにおける遷移温度域は引張り変形時におけるそれより広がった。

(2) すえ込み試験と引張り試験で得られた延性-ぜい性遷移温度を比べるとすえ込み試験における方がかなり低く、引張り変形時に完全にぜい性破壊した室温においてもある程度の変形能を示した。これから、試料に加わる静水圧応力成分が代数的に小さくなると遷移温度が低下するものと考えられた。

第6章では、第2章の引張り試験に用いたと同じ焼結クロムの高温加工性を、焼結インゴットから切りだした厚さ 10mm、幅 20mm、長さ 40mm の板を圧延することによって調べた。本章で得られた結果を要約すると以下のようになる。

(1) 良好な圧延加工性を示す温度範囲には下限 (673K) と上限 (1073K) が存在した。すなわち、その温度範囲以外ではわずかの圧下で試料に割れが生じた。

(2) 圧延加工における低温側での加工性劣化は試料が延性—ぜい性遷移温度以下にあることによる。また、上限温度以上で圧延加工性が劣化するのは、熱的問題が関与するためである。すなわち、試料がロールにより冷却されて厚さ方向に温度分布をもち試料の表面近傍と内部における変形抵抗の差が大きくなる結果、変形抵抗の高い表面近傍に圧延方向の引張り応力が生じ、同時に、板表面は動ひずみ時効発生温度域までロールにより冷却されて低延性状態になる。このことが試料表面で割れを生じさせるものと解釈された。

(3) 1173K 以上での圧延加工性劣化を防ぐために、試料の厚さ方向の温度勾配を緩和するように軟鋼板で試料をサンドイッチして圧延を行ったところ、割れが生じる温度以上で十分大きい圧下を与えても全く割れは生じなかった。この結果は上の(2)で述べた解釈が妥当であることを示している。

(4) 再結晶温度以上の温度における圧延加工中の再結晶挙動は通常圧延とサンドイッチ圧延では異なる。すなわち、再結晶は、サンドイッチ圧延では圧延板の内部で一様に生じたが、通常圧延の場合にはロールによって直接冷却される板表面ではほとんど起こらず、内部でのみ若干起こった。この結果もまた、上の(2)で述べた解釈の正当性を裏付ける。

第7章では、第6章で行った考察にもとずき、第2章の引張り試験に用いた試料と同じ焼結クロムを 0.65 ~1.0mm 厚さの軟鋼板でサンドイッチして圧延すること

により圧延加工性の向上がどの程度期待し得るかを調査した。また、第4章の動ひずみ時効挙動の研究に用いたと同じ焼結クロムの圧延後の材質変化を引張り試験で調査した。本章で得られた結果をまとめると以下ようになる。

(1) 通常圧延ではわずかの圧下を与えただけで割れが生じてしまう 1173K 以上の温度でも、サンドイッチ圧延を適用することにより 94% 以上まで圧延することができた。

(2) 通常圧延でもかなり良好な加工性がみられた 673~1073K においてサンドイッチ圧延を適用すると、99% 以上のきわめて大きい圧下量まで加工が可能であった。

(3) 焼結したままの試料を 50% 程度圧延して焼鈍しても延性一ゼい性遷移温度が低下する徴候は認められなかった。しかし、85% の高圧下を与えてのち焼鈍した試料では、焼結のままの試料の遷移温度の約 720K より約 200K も低い 510K まで大幅に遷移温度が低下した。ただし、その理由は現在のところ不明である。また、圧延材からの試料採取方向が異なっても延性一ゼい性遷移挙動にはほとんど差がなかった。

第8章では、インダクションスラグ溶解法によって作製した粗大結晶粒をもつ溶製クロム（純度 99.99 mass% 相当）の塑性加工性を圧延と恒温すえ込みによって調査して焼結クロムの加工性との比較、検討を行ったほか、圧延加工をほどこすことによって延性一ゼい性遷移挙動がどのように影響砲受けるかについても調べた。本章で得られた結果をまとめると以下ようになる。

(1) 溶製のままの試料の延性一ゼい性遷移温度を引張り試験（変形速度 $333 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ ）から求めると約 500K であった。また、約 973K で動ひずみ時効による変形能の極小および変形抵抗の極大が現れた。

(2) 溶製のままの試料の恒温すえ込み加工限は 773K における 80% まで温度の

上昇とともに単調増加し、873K 以上では割れは全く生じなかった。

(3) 溶製のままの試料を通常圧延するとすべての圧延温度で試料に割れが生じた。焼結材の場合に割れ防止に有効であったサンドイッチ圧延を行うと割れ発生を少なくすることができたが、完全に割れを防ぐことはできなかった。この割れ発生は粗大な結晶粒組織が原因であり、圧延加工前にあらかじめこの粗大結晶粒をすえ込みなどで壊しておけばきわめて良好な圧延加工性が得られた。この結果は、クロム製品を得るに際して、出発材料として CIP と HIP による焼結インゴットより溶製インゴットを用いる方が工業的にはるかに得策であることを示している。

(4) 延性一ゼい性遷移温度は、溶製のままの試料を 80% 程度圧延したのち 1273K で焼鈍すると溶製のままの試料より約 200K 高くなったが、1473K で焼鈍すると溶製のままの試料と同じかそれよりわずかに低下した。ただし、このような延性一ゼい性遷移温度の違いの原因は不明のままである。

第9章では、本研究で得られた結果を各章ごとに総括した。

引用文献

第1章

- (1-1) J. F. McNeil and H. R. Limb : J. Inst. Met., 87(1958-59), 79.
- (1-2) C. W. Weaver and K. A. Gross : J. Appl. Phys., 31(1960), 626.
- (1-3) R. I. Carrod and H. L. Wain : J. Less-Common Met., 9(1965), 81.
- (1-4) A. Ball, F. P. Bullen, F. Henderson and H. L. Wain : Proc. 2nd Intern. Conf. on Fracture, Ed. by P. L. Pratt et., Chapman and Hall, (1960), p327.
- (1-5) R. E. Cairns and N. J. Grant : Trans. Met. Soc. AIME, 230(1964), 1150.
- (1-6) K. E. Solie and O. N. Carlson : Trans. Met. Soc. AIME, 230(1964), 480.
- (1-7) A. Gilbert and M. J. Klein : Acta Met., 14(1966), 541.
- (1-8) B. C. Allen, D. J. Maykuth and R. I. Jaffee : Trans. Met. Soc. AIME, 227(1963), 724.
- (1-9) D. J. Maykuth and R. I. Jaffee : Trans. ASM, 49(1957), 948.
- (1-10) H. L. Wain, F. Henderson, S. T. M. Johnstone and N. Louat : J. Inst. Met., 86(1957), 281.
- (1-11) W. H. Smith and A. V. Seybolt : Ductile Chromium, ASM, (1957), p169.
- (1-12) Abrahamson : Trans ASM, 50(1958), 705.
- (1-13) Weaver : J. Inst. Met., 89(1960-61), 385.
- (1-14) Weaver and Gross : J. Appl. Phys., 31(1960), 626.
- (1-15) S. A. Spachner and W. Rostoker : Trans. ASM, 50(1958), 838.
- (1-16) H. L. Wain, F. Henderson and S. T. M. Johnstone : J. Inst. Met., 83(1954), 133.

- (1-17) H. L. Wain, F. Henderson, S. T. M. Johnstone and N. Louat :
J. Inst. Met., 86(1957-58), 281.
- (1-18) S. T. M. Johnstone, F. Henderson and H. L. Wain : Nature, 180(1957), 806.
- (1-19) H. L. Wain, S. T. M. Johnstone and F. Henderson : J. Inst. Met.,
91(1962), 41.
- (1-20) D. J. Maykuth, W. DKlopp, R. I. Jaffee and H. B. Goodwin : J. Electrochem.
Soc., 102(1955), 316.
- (1-21) C. W. Weaver : Nature, 180(1957), 808.
- (1-22) H. Johansen and G. Asai : J. Electrochem. Soc., 101(1954), 604.
- (1-23) F. P. Bullen, F. Henderson and H. L. Wain : Phil. Mag., 9(1964), 803.
- (1-24) A. Ball and F. P. Bullen and H. L. Wain : Phil. Mag., 21(1970), 701.
- (1-25) H. G. Mellor and A. S. Wronski : Acta Met., 18(1970), 765.
- (1-26) R. E. Hook and A. M. Adair : Trans. Met. Soc. AIME, 227(1963), 151.
- (1-27) A. Gilbert, G. N. Reid and G. T. Hahn : J. Inst. Metals, 92(1963), 351.
- (1-28) 末永勝郎 : 日本金属学会誌, 17(1953), 491.
- (1-29) 末永勝郎 : 日本金属学会誌, 19(1955), 629.
- (1-30) 三橋鉄太郎, 依田連平, 薬師寺正雄 : 日本金属学会誌, 24(1960), 36.
- (1-31) 三橋鉄太郎, 依田連平, 薬師寺正雄 : 日本金属学会誌, 24(1960), 615.
- (1-32) 武田修三, 湯川夏夫 : 日本金属学会誌, 21(1957), 275.
- (1-33) 湯川夏夫, 武田修三 : 日本金属学会誌, 27(1963), 99.
- (1-34) 湯川夏夫, 武田修三 : 日本金属学会誌, 27(1963), 105.
- (1-35) 依田連平, 吉田平太郎, 向谷清 : 日本金属学会誌, 25(1961), 108.
- (1-36) 依田連平, 吉田平太郎 : 日本金属学会誌, 31(1967), 501.
- (1-37) 依田連平, 吉田平太郎 : 日本金属学会誌, 34(1970), 52.

- (1-38) R. M. Parke and F. P. Bens : ASTM, Symposium Mater. Gas Turbines, (1946), 80.
- (1-39) 吉田進, 大庭幸夫 : 日本金属学会誌, 22(1958), 443.
- (1-40) 吉田進, 大庭幸夫, 永田徳雄 : 日本金属学会誌, 24(1960), 16.
- (1-41) 吉田進, 大庭幸夫, 永田徳雄 : 日本金属学会誌, 24(1960), 760.
- (1-42) 吉田進, 大庭幸夫, 永田徳雄 : 日本金属学会誌, 25(1961), 93.
- (1-43) 吉田進, 大庭幸夫, 永田徳雄 : 日本金属学会誌, 26(1962), 590.
- (1-44) 霜鳥一三 : 東京工業大学, 高クロム-ニッケル合金に関する学位論文, (1972).
- (1-45) 吉井勇, 志村宗昭 : 東北大学金属材料研究所技術研究報告, 10(1983), 81.
- (1-46) 西田卓彦 : 日本金属学会会報, 22(1983), 338.

第2章

- (2-1) 大森正信, 榊原安英, 金子講治, 吉永芳豊 : 日本金属学会誌, 40(1976), 802.
- (2-2) (1-22)と同じ
- (2-3) H. L. Wain, S. T. M. Johnstone and F. Henderson: J. Inst. Met., 91(1962-63), 41.
- (2-4) (1-23)と同じ
- (2-5) (1-15)と同じ
- (2-6) (1-42)と同じ
- (2-7) C. W. Weaver: Nature, 180(1957), 806.
- (2-8) H. G. Baron: J. Iron Steel Inst., 182(1956), 354.

- (2-9) (1-25)と同じ
- (2-10) A. Ball and F. P. Bullen: *Philos. Mag.*, 21(1970), 201.
- (2-11) F. P. Bullen, F. Henderson, M. M. Hutchison and H. L. Wain: *Philos. Mag.*, 9(1964), 285.
- (2-12) 大森正信, 吉田総仁, 沢幹夫, 黒木英憲: *塑性と加工*, 26(1958), 752.
- (2-13) 周藤悦郎: *ストレッチャ・ストレイン*, 日本金属学会, (1970), P. 63.

第3章

- (3-1) (1-16)と同じ
- (3-2) (1-20)と同じ
- (3-3) (1-41)と同じ
- (3-4) (1-23)と同じ
- (3-5) A. R. Edwards: *J. Less-Common Metals*, 5(1963), 197.
- (3-6) C. R. Brinkman and C. H. Pitt: *J. Less-Common Metals*, 11(1966), 323.
- (3-7) (1-13)と同じ
- (3-8) A. S. Keh, Y. Nakada and W. C. Leslie:
Dislocation Dynamics, McGraw-Hill, (1967), P. 381.
- (3-9) 五弓勇雄, 木原諄二: *鉄と鋼*, 52 (1966), 13.
- (3-10) 大森正信: *機械の研究*, 38 (1986), 84.

第4章

- (4-1) (2-7)と同じ
- (4-2) J. W. Pugh: *Trans. ASM*, 50(1958), 1072.
- (4-3) (1-15)と同じ

(4-4) (1-13)と同じ

(4-5) E. M. Savitsky: The Influence of Temperature on the Mechanical Properties of Metals and Alloys, Stanford Univ. Press, (1961), P. 92.

(4-6) M. J. Marcinkowski and H. A. Lipsitt: Acta Met., 10(1962), 95.

(4-7) (2-1)と同じ

(4-8) M. Ohmori and Y. Yoshinaga: 9th Japan Congr. Test. Mat., (1966), P. 58.

(4-9) 大森正信, 吉永芳豊, 川畑武: 日本金属学会誌, 33(1969), 730.

(4-10) M. E. deMorton: J. Appl. Phys., 33(1962), 2768.

(4-11) M. J. Klein: J. Appl. Phys., 38(1967), 167.

第5章

(5-1) 大森正信 ほか: 焼結クロムの延性—ぜい性遷移挙動におよぼす静水圧応力成分の影響, 第40回塑性加工連合講演会講演論文集, (1989.10), P. 599.

第6章

(6-1) (1-16)と同じ

(6-2) (1-20)と同じ

(6-3) (1-45)と同じ

(6-4) 大森正信, 原田泰典, 中谷康博: 焼結クロムの延性—ぜい性遷移挙動におよぼす純度の影響, 未発表

(6-5) (1-42)と同じ

第 7 章

(7-1) (1-27)と同じ

(7-2) (1-26)と同じ

(7-3) 原田泰典, 大森正信: 焼結クロムの圧延による材質変化, 未発表

第 8 章

(8-1) (1-26)と同じ

(8-2) (1-6)と同じ

(8-3) (1-23)と同じ

本論文に関する公表論文

1. 大森正信、賀屋章、原田泰典、吉田総仁、伊藤操
「焼結クロムの引張り性質」
日本金属学会誌、52(1988)、223-228.
2. 原田泰典、大森正信、吉田総仁、伊藤操
「焼結クロムの圧延加工」
日本金属学会誌、53(1989)、201-205.
3. 原田泰典、大森正信、吉田総仁、伊藤操
「焼結クロムのサンドイッチ圧延」
日本金属学会誌、53(1989)、921-926.
4. 大森正信、原田泰典、伊藤操、吉田総仁
「クロムの動ひずみ時効」
日本金属学会誌、54(1990)、270-275.
5. 原田泰典、大森正信、大西新一
「溶製クロムの圧延とすえ込み加工」
日本金属学会誌、54(1990)、473-479.
6. Yasunori Harada, Masanobu Ohmori, Fusahito Yoshida, and Misao Itoh
"Rolling of Sintered Powder Chromium"
Advanced Technology of Plasticity 1990, Vol.2(1990),719-722.

謝 辞

本研究を行うにあたって、終始懇切な御指導を頂きました広島大学工学部 大森正信 教授 に厚く御礼申し上げます。また、本論文をまとめるにあたり、御討論、御助言を賜った広島大学工学部 福永春秀 教授、黒木英憲 教授、柳沢平 助教授、吉田総仁 助教授に深く感謝致します。

本研究を遂行するにあたり広島大学工学部第1類機械材料講座の多くの先生方、ならびに卒業生の方々のご協力とご援助を頂きました。とくに、本実験に携わった弾塑性学研究室大学院卒業生 賀屋章 氏（現在：三菱重工(株)）、中谷康博 氏（現在：パブコック日立(株)）、大西新一 氏（現在：神戸製鋼(株)）には実験に際し御協力を得ましたことを御礼申し上げます。さらに、装置の設計試作にあたって多大なご協力を頂きました学校工場係 長嶋光雄 文部技官係長、機械材料講座 廣田秀徳 文部技官主任 に心から感謝致します。

本研究に用いた貴重な試料の提供および圧延機の利用などでご尽力を頂いた 東ソー(株) 川上登 部長はじめ関係各位に御礼申し上げます。