UDC 669.245'26:669.265'24:621.77-977

50Cr-Ni 合金の熱間加工性について*

石川英次郎**, 水野 博司***, 山崎 光雄***, 猪狩 卓***

On the Hot Workability of 50Cr-Ni Alloys

Eijiro Ishikawa, Hiroshi Mizuno, Mitsuo Yamazaki
and Takashi Ikari

Synopsis

Relation between hot workability and alloying element in 50Cr-Ni alloys was studied.

Hot workability was estimated by the hot torsion and hot upsetting tests. The results obtained from the study were as follows:

- 1) Hot workability has been considerably improved by addition of Ti or Zr and more addition of Zr content reduces hot workability.
- 2) Hot workability has been improved by vacuum induction melted.
- 3) In a several hot corrosion tests, 50Cr-Ni alloy containing Ti, Zr or Nb showed behavior similar to that of 50Cr-50Ni alloy.

1. ま え が き

ボイラ過熱管のスペーサー支持具などのように重油その他の燃焼灰によって生ずる厳しい高温腐食環境に対しては 50Cr-Ni 合金が優れた耐食性を示すことがよく知られており^{1), 2)}, 一般に鑄造合金として用いられている。しかし、熱間加工が極めて困難なので使用範囲に限界があり、加工改善によるパイプ、ボルト、線などの実用化が望まれている。したがってその加工性向上を目的に Ti, Nb, Zr, RE などの影響、均熱処理、鑄造組織および真空溶解などについて定性的に実験調査を行ったので、その結果について報告する。

2. 供試材および実験方法

50Cr-50Ni合金を基本型とし、これに Ti, Nb, Zr および RE を添加したものについて、高周波誘導炉により 7 kg 鋼塊を溶製した。一部真空溶解により 5 kg 鋼塊と一方向凝固により 2 kg 鋼塊を溶製し供試材とした。熱間加工性の評価は垂錘落下試験とねじり試験により行った。

Table 1 は、大気溶解した 7 kg 鋼塊の化学成分を示す。試料 No.1 は、50Cr-50Ni 標準材であり、No. 2 ~ 7 は Ti, No.8~13 は Nb, No.14~19 は Zr を単独添加したものである。No. 20~28 はこれら元素を複合添加したものであり、それぞれについて RE を添加したものと無添加のものにわけ、その影響をみた。

Fig. 1 は試験片の採取状態を示したものである。まず押湯部分を除去し、80~85mm をねじり試片に、下部を落重試片採取にあてた。横断面図に示すごとく鋼塊を 8 分割し、それぞれ中心から柱状晶に垂直にねじり試片を落重試片は水平に採取した。試験片はねじ

昭和51年10月11日 受付

*昭和50年4月鉄鋼協会春期講演大会にて発表

**大同特殊鋼株式会社

***大同特殊鋼研究開発本部中央研究所川崎研究室

Table 1. Chemical compositions of specimens.

No.	(wt %)										
	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Ti	Nb	Zr	RE
1	0.070	0.33	0.58	0.004	0.002	Bal	48.93				
2	0.125	0.37	0.58	0.006	0.006	"	50.81	0.47			
3	0.123	0.38	0.57	0.004	0.004	"	49.97	1.06			
4	0.128	0.37	0.57	0.004	0.006	"	50.91	2.55			
5	0.122	0.41	0.57	0.005	0.005	"	50.09	0.15			0.07
6	0.089	0.38	0.58	0.004	0.004	"	51.65	1.12			0.10
7	0.114	0.36	0.57	0.004	0.004	"	51.35	2.48			0.06
8	0.111	0.35	0.59	0.005	0.005	"	50.37		0.49		
9	0.109	0.35	0.56	0.006	0.006	"	50.58		1.42		
10	0.097	0.33	0.58	0.009	0.006	"	51.29		2.86		
11	0.098	0.33	0.57	0.005	0.005	"	50.00		0.74		0.07
12	0.104	0.34	0.53	0.007	0.007	"	50.59		1.45		tr
13	0.098	0.36	0.59	0.009	0.005	"	50.06		2.88		0.14
14	0.108	0.35	0.58	0.004	0.008	"	50.03			0.16	
15	0.101	0.34	0.59	0.007	0.004	"	50.10			0.92	
16	0.113	0.37	0.66	0.009	0.006	"	49.70			1.96	
17	0.121	0.33	0.57	0.005	0.004	"	49.75			0.41	0.17
18	0.115	0.37	0.59	0.007	0.004	"	50.10			0.93	0.05
19	0.108	0.36	0.58	0.008	0.006	"	50.17			2.32	0.12
20	0.169	0.34	0.58	0.007	0.007	"	50.95	0.04	1.54	0.15	
21	0.116	0.37	0.58	0.010	0.006	"	50.05	0.45	1.56	0.90	
22	0.087	0.36	0.61	0.010	0.005	"	49.50	0.33	1.44	1.84	
23	0.096	0.40	0.57	0.007	0.004	"	50.92	0.31	1.52	0.16	0.13
24	0.090	0.35	0.58	0.010	0.002	"	49.81	0.43	1.56	1.02	0.26
25	0.084	0.35	0.58	0.012	0.007	"	49.38	0.39	1.59	1.50	tr
26	0.090	0.36	0.59	0.005	0.005	"	50.40	0.42	0.75		0.13
27	0.102	0.34	0.58	0.009	0.004	"	51.05	0.41	1.46		0.14
28	0.103	0.35	0.57	0.007	0.004	"	50.79	0.13	2.99		0.13

りが平行部径 8 mmφ, 長さ 30 mm, 落重試片は 10 mmφ × 12 mm とした。鋼塊の横断面マクロ組織の一例を同時に示した。

3. 実験結果

3.1 予備実験結果

3.1.1 RE 添加および均熱処理の影響

50Cr-Ni 合金は熱間加工の困難な材料であるが、一

般的に加工性改善に RE が効果があるとされているので、予備実験として RE 添加の影響を調べた。Fig. 2 は 30 kg の重錘を 1 m の高さからフリー落下した場合の結果で、非常に定性的な結果であるが、RE 添加により加工温度範囲を拡大する結果が得られた。つぎに均熱処理も加工性改善に有効な方法であるので、Ti, Nb および 0.3% RE を添加した材料について均熱処理温度の影響を調べた。Fig. 3 に示すごとく Ti+Nb 量

Torsion test piece : Dia. 8mm
: Gauge length 30mm

Upsetting test piece : Dia. 10×12mm

Fig. 1. Sampling position of specimen

Specimen	(wt%)						
	C	Si	Mn	Ni	Cr	Ti	RE
A	0.11	1.13	0.41	Bal	48.40	0.28	—
B	0.16	0.72	0.32	Bal	46.25	0.04	0.2
C	0.13	0.96	0.39	Bal	49.05	0.08	0.4

Fig. 2. Effect of RE addition on the hot workability of 50Cr-Ni alloy.

が1%程度の場合は鍛造のままでも割れの発生はないが、1.6%以上では割れが発生する。加熱保持時間は5hrであるが1100℃までの均熱温度では効果が少なく1200℃でかなりの効果が認められた。

3.1.2 凝固組織の影響

Fig. 4 は凝固組織と加工性との関連をみるべく、一方向凝固にて溶製した鋼塊による落重試験結果であ

Fig. 3. Effect of Ti+Nb and soaking temperature on the hot-ductility (Testing temp.: 1050℃).

Fig. 4. Effect of solidification structure on the hot workability.

る。凝固条件は注入温度1530℃、鑄型温度1000℃、過熱度 $\Delta T=200^\circ\text{C}$ で、マクロ組織から柱状晶+等軸晶である。落重試験の評価はきず総長で示したが、標準材である50Cr-50Ni合金およびRE添加材は冷却端よりの距離80mm以上、すなわち等軸晶領域で急激に割れ発生傾向が大となっている。Zr-RE添加材も類似の傾向を示すが、若干良好な結果を示した。

つぎに、おのおの一定の条件で柱状晶および等軸晶の鋼塊を溶製した。柱状晶溶製条件は鑄込温度1530℃、鑄型温度1200℃、過熱度 $\Delta T=200^\circ\text{C}$ である。結果はFig. 5に示すごとくであり、柱状晶の場合標準材であっても割れの発生は皆無であった。鑄込温度1370℃、鑄型温度1000℃、過熱度 $\Delta T=40^\circ\text{C}$ での等軸晶の場合はきず発生傾向はかなり大きい。0.3%RE添加、

Fig. 5. Effect of solidification structure on the hot workability.

Table 2. results of torsion test. (1100°C Test)

No.	Type	Structure	As cast	
			Torque (kg·m)	Torsion number
1	50Cr-Ni	A	200	1.2
		B	155	0.2
2	0.3-RE	A	209	1.2
		B	164	1.3
3	1.0Zr-RE	A	180	3.0
		B	193	1.0
4	1Zr-1Nb-RE	A	202	1.7
		B	185	0.7

A Columnar crystal : Pouring temp. 1530°C, Mould temp. 1200°C

B Equiaxial crystal : Pouring temp. 1370°C, Mould temp. 1000°C

さらにはZr-RE添加でその改善効果は顕著となる。

Fig. 5は強度改善に有効なNbをZr-REと複合添加した場合の結果である。この場合でも柱状晶では

かなり良好な結果を示すが、等軸晶はきずの発生が多い。1200°C×5hrの均熱処理を行うことによりかなりの加工性改善がなされたが、いずれも冷却速度が遅い場合はまだ不十分である。Table 2に示すねじり試験結果でもほぼ同様の結果が得られたが、等軸晶に比較し柱状晶の方が良好な熱間加工性を示すことが明らかとなった。

Fig. 6. Relation between torsion number, torque and testing temperature.

3. 2 添加元素の影響

3. 2. 1 熱間ねじり試験

一般に鍛造加工性の評価には、ねじり試験は適当で

Fig. 7. Relation between hot-ductility and alloying elements.

ないといわれているが、落重試験は定性的であるので、変形能の定量的評価の一環としてねじり試験を行った。Fig. 6 は 50Cr-50Ni 標準材に対して改善効果のあった Ti, Zr の結果を示したものである。点線で示したものが標準材の結果であるが、試験温度の上昇とともにねじり回数も増加し、1200°C で最高 1.5 回を示した。これに対し Ti 添加材では 1% Ti-RE 以上で、標準材を凌駕しているが、2.5% Ti-RE と多くなると 1% Ti の場合より低下する。Zr の場合は 0.4, 0.9% と添加量とともに向上するが、2.3% Zr では急激に劣化する。とくに 0.9% 以上のものは高温側での低下が著しい。

Fig. 7 は Fig. 6 で示したとき試験結果から各合金元素量と変形能、すなわち最高ねじり回数との関係を示したものである。○印は、標準材の結果であり黒丸(●)は RE 無添加、白丸(○)はそれぞれ 0.3%

RE を添加したものの結果である。図から明らかなごとく Ti, Zr の効果が明らかである。

3.2.2 落重試験

試験温度 900~1200°C で加工率を変えた場合の割れの有無によって加工性を評価した。結果を Fig. 8 に示す。●印は発生しなごの総長さが 5 mm 以下の場合を表わす。Ti, Zr は RE 添加の影響を、Ti-Nb-Zr-RE 複合添加の場合は Zr 量の影響を示したものである。Ti は RE 添加により顕著な改善効果があり、Zr の場合は影響が少ない。複合添加材では Zr が多くなるとかえって加工性が著しく劣化する。Fig. 9 は割れの発生しない限界加工率を標準材と比較したものである。太線で示したのが 50Cr-50Ni 標準材の値で、Ti, Zr および Ti-Nb 複合添加材が RE との関連において標準材より良好な結果を示した。

Fig. 8. Effect of alloying elements on the hot upsetting tests.

Fig. 9. Effect of alloying elements on the hot upsetting tests.

つぎに、落重試験における変形量から平均変形抵抗を求め、合金元素との関連において示したのがFig. 10である。熱間加工を行う場合変形能とともに変形抵抗

Fig. 10. Effect of alloying elements on the mean deformation resistance.

も重要な因子として考えなければならない。図から明らかごとく Ti, Nb は添加量に比例し変形抵抗が増大するが、Zr は変化が少なく、標準材と比較しても若干低い。これらの点からも50Cr-Ni合金における熱

間加工性向上に対してZrは有用な元素と考えられる。Fig. 11はそれぞれの試料の α 相と γ 相の硬さをマイクロビーカーにて測定した結果である。変形抵抗の結果に対応し、とくにTiは γ , α 両相の硬さを著しく増加させる傾向にある。

Fig. 11. Effect of alloying elements on the hardness of γ and α phase.

3. 3 溶解方法の影響

大気溶解材にて2~3加工性に及ぼす諸因子について検討したが、さらに真空溶解した場合の影響をみるべく一部の成分について5kg鋼塊を溶解し、実験を行った。化学成分はTable 3に示す。すなわち

Table 3. Chemical composition of materials made by vacuum induction melted.

No.	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Ti	Nb	Zr	RE
1	0.074	0.25	0.34	0.005	0.008	48.53	49.33	—	—	—	—
12	0.110	0.28	0.40	0.007	0.003	46.35	50.11	—	1.45	—	0.3
15	0.071	0.27	0.36	0.008	0.007	47.37	48.97	—	—	1.5	—
24	0.110	0.28	0.33	0.010	0.009	44.91	50.28	0.46	1.49	1.5	0.3

50Cr-50Ni標準材、大気溶解材では加工性の良くなかったNb-RE添加材、加工性改善に有効であるがRE添加の効果の少ないZr材およびTi, Nb, Zr, RE複合添加したものである。

Fig. 12は真空溶解材のねじり試験結果で、先の大気材との比較で示した複合添加材を除きいずれも真空溶解をすることにより向上する。Fig. 13は真空溶解

材の落重試験結果を示したものであるが、ねじり試験結果と類似の傾向を示した。複合添加の場合はTotal約3.5%の第3元素を添加しているので、Total量が多いためか相互作用によるものかは明らかでないが、真空、大気のいずれを問わず非常に加工性が悪い。

Fig. 12. Comparison of torsion number of materials made by VIM (Vacuum melted) and AIM (Air melt).

Fig. 13. Effect of alloying elements in upsetting test (VIM).

3. 4 金属組織の影響

50Cr-Ni合金の熱間加工が困難な原因は α と γ の2相合金であり、塑性変形能の低い α 相(高Cr相)によることが報告されている。2相合金の場合、その境界に応力集中が起るため³⁾、(i) Zr など Ni を共晶(Ni₂Zr)を形成する元素を添加し、金属化合物によ

り境界の延性を向上する。(ii) 高Cr α 相中の窒素の固着による脆化の防止を目的に窒素との親和力の強い元素を添加するなどの改善措置がとられている⁴⁾。

50Cr-50Ni合金の凝固組織は冷却速度に依存するが、本実験鋼塊においては初晶の α_1 と γ_1 ならびに固相変態により析出した粒界反応型の層状 α 相からなっている²⁾、⁵⁾。とくに粒界反応型の α 相が析出すると非常に靱性の低下をきたす。しかし本実験での各種元素を添加することによりいずれも α 相の析出を抑制し、 α_1 も粒状化する。また、ZrおよびZrを含むTi、Nbの複合添加材では α 相と γ 相の境界にNiとの共晶を形成している。EPMA分析の結果では、ZrとともにTi、Nbも含まれており、とくにZr単独添加の場合と比較し、複合添加材の融点は、熱分析結果から非常に低下していることがわかった。さらに複合添加材はその量が多くなると α_1 が極度に粗大化する。Fig. 7~9およびFig. 12で示した複合添加材の著しい加工性の劣化は上記 α_1 相の粗大化、共晶の融点の低下などがその原因の一つとして考えられる。

3. 5 鑄造材と鍛造材の比較

鑄造材についてねじりおよび落重試験を行ったが、TiやZr添加材で加工性改善に効果が認められたしかし、全体にねじり回数が非常に少ない。ステンレス

Fig. 14. Results of torsion test on forging material.

鋼塊においても鍛造材と比較するとかなり少ないねじり回数しか示さないとの報告もある⁶⁾ことから、Fig. 14に示すごとく0.4Nb-0.8Ti添加した鍛造材についてねじり試験を行った。参考のために類似鋼種の鋳造材の結果をも示したが、鋳造材ではねじり回数1~2回のもが鍛造材では3~6回と増加した。平行部40mmのものでは最高8回と非常にねじり回数が向上した。これは鍛造による組織の均質化と塊状の α 相(Cr-rich相)の微細化によるものである。したがって鍛造材を高温で長時間加熱すると α 相がふたたび塊状になり若干加工性の低下をきたす。

3. 6 添加元素と耐食性との関係

以上、熱間加工性に及ぼす添加元素、その他の要因について定性的に実験調査を行ったが、加工性改善のために添加した元素によって基本的な性能の劣化が大きくなっては好ましくない。

そこでFig. 15に示すごとく各種高温腐食試験を行った結果、これら元素の添加がとくに著しく耐食性の劣化をきたすことがないことが判明した。

Fig. 15. Results of hot corrosion tests.

4. 結 言

50Cr-Ni合金の熱間加工性向上を目的として、諸条件の影響について実験調査を行った結果、つぎの点が明らかとなった。

(1) Ti, Zr および Nb を添加するといずれも50Cr-50Ni で析出する脆い粒界反応型の α 相の析出を抑制し、 α_1 を粒状化する。

(2) Ti および Zr の添加により加工性は向上するが、Zr 量が多くなると α_1 相が粗大化し、かえって劣化する。

(3) ZrとともにTi, Nbを複合添加するとNiとの共晶を作り、Zr単独添加材と比較し、その融点を著しく低下させ、さらに α_1 相をより粗大化させるためにかえって劣化させる。したがって全添加量を考慮する必要がある。

(4) 高Cr合金ではとくに窒素が加工性に有害であるが、真空溶解によりその弊害がかなり除去することができ、加工性も改善される。しかし、複合添加材では効果が認められなかった。

(5) 鍛造加工することにより α_1 相が微細・均質化し、加工性は著しく向上する。

したがって、本合金の熱間加工性を向上させるためには、初晶の α_1 相を微細・均一に分散させるための添加元素ならびに溶製方法を検討する必要がある。

(文 献)

- 1) INCO: High Cr High Ni Alloys for High Temperature, Corrosion Resistance, (1966)
- 2) INCO: IN-657 on Improved Alloy to Resist Fuel-ash Corrosion.
- 3) 耳野, 木村, 服部, 松下: 学振123委員会報告, 9(1968)3,
- 4) P.J. parry, et al.: J. of Inst. of Metals, 97 (1969), 373
- 5) 宗, 磯部: 学振123委員会報告, 15 (1974) 3,
- 6) 加藤, 金井, 阿部: 鉄と鋼, 46 (1960) 10, 1268