60 Cr-25 Fe-15 Mo 系合金の高温特性におよぼす 熔製雰囲気の影響について*

依田 連平** 吉田平太郎** 向谷 清**

Renpei Yoda, Heitaro Yoshida and Kiyoshi Mukaidani: Effect of Melting Atmosphere on High Temperature Properties of 60 Cr-25 Fe-15 Mo Type Alloys. (Studies of Cr-Base Heat-Resisting Alloys, 3rd Report). 60% Cr-25% Fe-15% Mo alloy, as base composition was added 2% of Ti, a part of Fe in it was replaced with 10% Co, or subjected to Fe replacement with 10% Co addition of 2% of Ti. The specimens were prepared by air melting in a Tammann furnace, and by air melting or by low pressure melting in a high frequency induction furnace. The effect of the melting atmosphere and the alloys' composition on the as-cast hardness, the aging hardness, the creep strength, and the microstructures etc, were investigated. In low pressure-melted alloys, the hardness was found to be lower, the deformation ability to be more excellent, and the increase of creep strength by Ti addition to be more remarkable, than in those of air-melted alloys. Then, the hot working was impossible in air-melted alloy of base composition, but was possible in low pressure-melted alloy of base composition. Hot worked alloy was found to be more excellent in creep strength than cast alloys.

(Received September 9, 1960)

I. 緒 言

60 Cr-25 Fe-15 Mo 合金中の Fe の一部を Co で置換え

** 金属材料技術研究所

*** 東京ダイヤモンド工具株式会社

* Cr 基耐熱合金に関する研究 (第 3 報)

たものは Cr 基鋳造合金として適当であることを前報で述べた⁽¹⁾⁽²⁾。そこで本報では Cr 基鍛造合金を得る基礎的研究としてこの種合金の高温特性におよぼす熔製雰囲気

(1) 三橋, 依田, 薬師寺: 本誌, 24(1960), 36.

(2) 三橋, 依田, 薬師寺: 本誌, 24(1960), 615.

影響を検討した。その結果、大気中で熔製した 60 Cr-25 Fe-15 Mo 系合金は熱間圧延が不能であるが同組成の減圧溶製したものは可能であり、しかも鍛造材に比べすぐれた高温特性をもつことを見出した。

II. 試料および実験方法

試料の配合組成は 60 Cr-25 Fe-15 Mo を基準にし、これに 2% Ti 添加のもの、および基準合金の 25% Fe の内 10% を Co で置換えたもの、これに 2% Ti 添加のものの 4 種とし、これらを大気中タンマン熔解、大気中高周波熔解、および減圧溶製し、いずれもシェル型に鍛込んだ。減圧溶製は試料装入後真空度が 10^{-2} mmHg に達したならば加熱を開始し、鍛込前 10^{-1} mmHg において Ar を 500 mmHg 導入して行った。試料の化学組成は Table 1 のごとくで、

Table 1 Charged composition, analysed composition of alloys.

Melting method	Alloy	Cr (%)	Mo (%)		Fe (%)		Co (%)		Ti (%)		C (%)	N (%)		
			Charged composition	Analysed composition	Charged composition	Analysed composition	Charged composition	Analysed composition	Charged composition	Analysed composition		Sol. N	Insol. N	Total N
Melted in Tammann furnace (in air)	No. 1	bal.	15	13.50	25	29.35	—	—	—	—	0.108	—	—	0.140
	No. 12	〃	15	—	23	—	—	—	2	—	—	—	—	—
	No. 3	〃	15	13.10	15	18.28	10	10.16	—	—	0.033	—	—	0.188
	No. 23	〃	15	—	13	—	10	—	2	0.82	—	—	—	—
Melted in high frequency induction furnace (in air)	No. 1H	〃	15	15.38	25	25.07	—	—	—	—	0.05	0.4275	0.0013	0.4288
	No. 12H	〃	15	15.02	23	23.57	—	—	2	—	0.04	0.1777	0.0015	0.1792
	No. 3H	〃	15	14.39	15	15.73	10	9.85	—	—	0.03	0.2076	0.0005	0.2081
	No. 23H	〃	15	13.81	13	13.39	10	9.60	2	0.78	0.07	0.1307	0.0032	0.1339
Melted in high frequency induction furnace (in low pressure)	No. 1V	〃	15	13.49	25	28.24	—	—	—	—	0.06	0.0168	0.0001	0.0169
	No. 12V	〃	15	16.33	23	23.42	—	—	2	0.89	0.03	0.0000	0.0151	0.0151
	No. 3V	〃	15	14.17	15	16.50	10	9.88	—	—	0.04	0.0158	0.0005	0.0163
	No. 23V	〃	15	14.85	13	16.23	10	12.78	2	0.98	0.05	0.0102	0.0060	0.0162

Fe の分析組成は 配合組成より常に大きく、Ti の収率は略々 40~50% で、N は減圧溶製すると大気溶製の場合よりも略々 1/10~1/20 に減る。時効硬化性は鍛造試料について 1000° で 200 hr まで調べた。また鍛造性試験機による変形抵抗、曲げクリープ試験、顕微鏡組織等の検討は先に報告した方法で行った。熱間圧延試験は 10×10×70 mm に機械仕上げした配合組成 60Cr-25 Fe-15 Mo の大気中高周波溶製試料および減圧溶製試料を、断面減少率 50% を目標として大気中で 1 回 0.2 mm の圧延を加熱を挟んで繰返して行った。なお減圧溶製した基準合金の熱間圧延試料は 1300° で 2 hr 加熱水冷の溶体化処理を行って、その高温特性を同組成の鍛造試料と比較した。

III. 実験結果および考察

1. 鍛造試料の硬度

Table 2 にこれら鍛造試料の硬度を示す。すなわち、同一組成では大気中タンマン熔製、大気中高周波溶製、減圧溶製試料の順に硬度が低く、減圧溶製したものは大気中溶製に比べ著しく低いが、これは C, N が少ないためと思われる。また、組成の相違と硬度との関係をみると溶製法が同じであれば 60 Cr-25 Fe-15 Mo の基準組成、2% Ti 添

加、10% Co 置換、10% Co 置換+2% Ti 添加の順に硬度が高くなる。これは Ti 添加による素地硬度の上昇、Co 置

Table 2 Vickers hardness (20kg) of as cast 60 Cr-25 Fe-15 Mo type alloys.

Melting method	Melted in Tammann furnace (in air)	Melted in high frequency induction furnace (in air)	Melted in high frequency induction furnace (in low pressure)
Charged composition			
60 Cr-25 Fe-15 Mo	485	453	409
60 Cr-23 Fe-15 Mo-2 Ti	530	500	427
60 Cr-15 Fe-10 Co-15 Mo	550	542	453
60 Cr-13 Fe-10 Co-15 Mo-2 Ti	643	544	491

換による σ の析出が原因と考えられる。

2. 時効硬度

Fig.1 Hardness change of as cast alloys and hot worked alloy.

基準組成と 10% Co 置換のもの、基準組成に 2% Ti を添加したものと、10% Co 置換したものへ 2% Ti を添加したものを各々比較すると Fig.1, 2 に示す如く Ti 含有の有無に拘らず Co で置換したものはい

ずれも略々 10 hr 以内に最高硬度に達し、以後 200 hr まで殆ど硬度の変化が見られないが、Co を含まぬものは溶製法の

如何に拘らずいずれも約 100 hr まで次第に硬度を増し以後余り変化しない。これは前報にも述べたように 10% Co

Fig. 2 Hardness change of as cast alloys.

置換試料はσが非常に析出し易いためである。次に基準組成のものについて熔製条件の相違と時効硬度の関係をみると、減圧熔製試料は大気中熔製試料に比べて時効初期の硬度上昇が低くその後高くな

るが、これはσの析出速度の違いによるものであろう。

3. 鍛造性試験

(1) 高温における変形抵抗

鍛造性試験機により 1150°, 1200°, 1250° の変形抵抗を求めた結果を Table 3 に示す。表中 × 印はクラック発生の

Table 3 Effect of melting atmosphere on the deformation resistance (kg/mm²) of alloys.

Melting method Testing temperature Charged composition	Melted in Tammann furnace (in air)	Melted in high frequency induction furnace (in air)	Melted in high frequency induction furnace (in low pressure)
60Cr-25Fe-15Mo	1150° 66 1200° 61 1250° 51○	64 57○ 47	67 56 48
60Cr-23Fe-15Mo-2Ti	1150° 108○ 1200° 88○ 1250° ×	79 59○ 44○	73 67 64
60Cr-15Fe-10Co-15Mo	1150° × 1200° 67 1250° 54○	84 67 46○	82 63 49
60Cr-13Fe-10Co-15Mo-2Ti	1150° 143○ 1200° 108○ 1250° ×	112○ 84○ 55○	88○ 78 46

× : crack ○ : fine crack

ため測定不能。○印は微細クラックの発生を示す。この表から減圧熔製、大気中高周波熔製、大気中タンマン熔製の順に次第に割れの発生が多くなるが、減圧熔製試料では割れがみられたのは 12 試料中わずかに 1 試料のみで、減圧熔製によって如何に高温の変形能がすぐれた試料が得られるかがわかる。また組成が同じならば、大気中タンマン熔製、大気中高周波熔製、減圧熔製の順に変形抵抗が低く、また熔製法が同じなら基準合金、2% Ti 添加、10% Co

置換、10% Co 置換+2% Ti 添加の順に変形抵抗が高い。いずれの試料も温度が高くなる程変形抵抗は減じる。

(2) 熱間圧延試験

大気中高周波熔製試料は最初のパスでクラックが入り、略々 9×9 mm で割れたのに対し、減圧熔製試料は表面に微細なクラックが入ったが断面減少率約 50% まで熱間圧延することが出来た。この両者の試料を Photo. 1 に示す。

Photo. 1 Hot working possible and impossible alloy containing 60% Cr, 25% Fe and 15% Mo.

Fe-Cr-Mo系合金の熱間加工性については Fig. 5 のような加工可能組成が示されている

(3). この図中△印は市販の電解 Cr を用い減圧熔製した本研究の加工可能試料の組成を示すが、Cr を 60% 近く含みしかも従来圧延可

能と報告されているいずれの試料よりも Mo を多量に含んでいることがわかる。純 Cr の靱性に対しては O よりも N が有害とされ⁽⁴⁾⁽⁵⁾、また 2 元 Cr 合金の靱性には純度が少し落ちてでもそれ程の影響がないとの説がある⁽⁶⁾、また Fig. 3 の Fe-Cr-Mo 3 元系合金においても高純度 Cr を用い

Fig. 3 Hot-workability of high purity Fe-Cr-Mo alloys. (D.J. Maykuth et al*; R.M. Park, F.P. Benst)

- Alloy rolled to good-quality sheet
- Alloy rolled to poor-quality sheet
- × Alloy could not be rolled to sheet
- Vacuum-melted alloy hot worked by swaging†
- △ Melted in low pressure alloy hot rolled in this experiment

たからといってそれ程熱間加工性がすぐれていると思えない。市販電解 Cr を用いて大気中高周波熔製したものは N が多いので加工出来ないが、減圧熔製試料は N が極めて少いので熱間圧延が可能になるものとも思われる。

- (3) R. W. Fountain and M. Korchynsky: *High Temp. Mat.*, (1959), 207.
- (4) W. H. Smith and A. U. Seybolt: *J. Electrochem. Soc.*, **103** (1956), 347.
- (5) H. L. Wain, F. Henderson and S. T. M. Johnstone: *J. Inst. Metals*, **83** (1954-55), 133.
- (6) R. W. Fountain and J. L. Lamont: *Ductile Chromium*, A.S.M. (1957), 255.

4. 高温曲げクリープ試験

Fig.4に示す如く 60Cr-25Fe-15Mo の組成のものは

Fig.4 Effect of melting atmosphere, composition, and working on the bending creep property of alloys.

熔製法の如何に拘らず差が殆ど見られないが、基準合金に 2% Ti を添加した試料、10% Co 置換 + 2% Ti 添加試料では減圧熔製試料は他の熔製試料に比べて著しくすぐれたクリープ特性を有し、ことに Ti 添加によりクリープ強度増加は減圧熔製試料で最も効果がある。けだし減圧熔製試料は N 含量が極めて少いこと、Ti を添加したものは溶解 N が減り不溶解 N が増していること、Ti の収率が減圧熔製では他のものに比べて少しく高いことなどの理由によるものであろう。なお 10% Co 置換試料は大気中高周波熔製の方が減圧熔製よりも高いクリープ強度を示す。この付近の組織は組成の僅かの相違で σ の量、大きさ、分布状態が変り易くこれがクリープ強度に大きく影響するからである。

5. 鑄造試料と加工試料の高温特性の比較

Fig.4 の○印 A の点線は加工試料を、○印 A の実線は同組成の鑄造試料を示す。これから加工試料は鑄造試料より耐クリープ性が高いことが知られる。Havekotte らの Cr 基合金の常温の曲げクリープ強度は結晶粒が細かい程高く、Ti 添加による強度増加は結晶粒の微細化によるものであろうと述べている。従って加工試料のクリープ強度が鑄造試料のそれより高いのは、Photo.2 (b) (c) に示すように結晶粒が細かいことが一因であろう。Fig.1 の○印点線は加工試料、その近くの○印実線は同組成の鑄造試料である。加工試料は鑄造試料に

比べて初期の硬度が低い、100 hr 以降では逆転する。これは前者が後者に比べクリープ強度がすぐれている現象を考察する上に注目すべき点である。

6. 顕微鏡組織

Photo.2 (a), (b) はいずれも配合組成が 60Cr-25Fe-15Mo で (a) は大気中高周波熔製は、(b) 減圧熔製試料の鑄造組織である。(a) 中には針状の窒化物がみられるが (b) は減圧熔製のためない (Table 1 参照)。また円形状あるいは点状に黒く存在するのが Cr の酸化物であり、(a) では粗大化しているが数が少く、(b) では細かく均一に分布しており、酸化物の大きさ、分布状態が大気熔製と減圧熔製試料で違うことが知られる。Photo.2 (c) は Photo.2 (b) を熱間圧延し 1300° で 2 hr 加熱水冷の溶体化処理をしたものの組織で、熱間圧延により結晶粒が細かくなっている。Photo.2 (d), (e), (f) はいずれも減圧熔製試料の鑄造組織であるが、(d) は (a) に 2% Ti 添加、(e) は (a) の 25% Fe の内 10% を Co で置換したもの、(f) は (e) にさらに 2% Ti を添加したもので (b) と (d) と (e), (f) の比較から知られるように、Ti を添加したものはいずれも結晶粒が細かく、

また Cr の酸化物が減少し、Ti が熔製合金を清浄化することがわかる。電解 Cr に Ti を添加すると酸化物の少い Cr が得られることは Abrahamson らによつても認められている⁽⁸⁾。Co を含む (e), (f) 中には結晶粒界付近に羽毛状の組織が見られるがこれは σ 相である。1000°, 100 hr 時効後の組織は Photo.3 (a), (b) に示す如くで、(a) は基準合金

(7) W. L. Havekotte, C. T. Greenidge and H. C. Cross. Proc. ASTM, 50 (1950), 1101.

(8) E. P. Abrahamson and N. J. Grant: High Temp. Mat., (1959), 229.

に 2% Ti 添加したもの, (b) は 10% Co 置換したものである。(a) では Cr の酸化物の外に主として粒界に炭化物, 窒

(a) Added 2% Ti (b) Added 10% Co
Photo.3 Microstructures by 1000°-100hrs aging of alloys melted in low pressure. (×200)

化物が, また粒界, 粒内に σ 相の析出物が見られるが, (b) は Co を含むためこれに多量の σ 相が全面に細かく析出分布している。

IV. 総 括

60 Cr-25 Fe-15 Mo を基準とし, これに 2% Ti を添加したもの, Fe の 10% を Co で置換したもの, これに 2% Ti 添加の 4 組成を大気中タンマン, 同高周波, 減圧溶解してその高温特性におよぼす溶製雰囲気の影響を検討して次の結果を得た。

(1) 鑄造のままの硬度は組成が同じなら大気中タンマン, 同高周波, 減圧溶解試料の順に低くなり, とくに減圧溶製試料は著しく低い。溶製法が同じなら基準合金, 2% Ti 添加, 10% Co 置換, 10% Co 置換 + 2% Ti 添加の順に硬度が大となる。

(2) 基準合金の 1000° 時効をみると減圧溶製試料は大気溶製に比べて初期の硬度上昇が低い, その後は却って高くなる傾向が見られる。また, 溶製法の如何に拘らず基準合金および 2% Ti 添加のものは 100 hr まで硬度が上昇してゆくのに対し, 10% Co 置換, 10% Co 置換 + 2% Ti 添加試料は略々 10 hr で最高硬度に達し以後 200 hr まで時効しても硬度は殆んど変らない。時効硬度変化のこの相違は主に σ 相の析出に帰因するものである。

(3) 鍛造性試験機を用いて求めた 1200° の変形抵抗は溶製法が同じならば 10% Co 置換 + 2% Ti 添加, 10% Co 置換, 2% Ti 添加, 基準合金の順に, また組成が同じならば大気中タンマン溶製, 大気中高周波溶製, 減圧溶製の順に低くなり, ことに減圧溶製したものは高温の変形能がすぐれていることがわかつた。

(4) 一般に減圧溶製したものは大気中溶製よりもクリープ強度が高い。とくに減圧溶製試料に対し Ti 添加はクリープ強度を高める上に極めて有効である。

(5) 減圧溶製した基準合金は熱間圧延が可能で, このように加工した試料は結晶粒が細かく鑄造のままの試料に比べクリープ強度が著しく大である。またその時効硬度を比較すると加工試料は時効の初期には鑄造試料に比べて低いが 100 hr 以降 200 hr の時効で却って高くなることがわかつた。この現象は加工試料の結晶粒が鑄造試料に比べて細かいことと考え併せて注目すべき事柄である。

(6) 減圧溶製試料は大気中溶製に比べて遙かに N 含量が低く, その組織中にも窒化物がみられない。また Cr の酸化物の存在状態も大気中溶製のものとは異なっている。