耐熱合金で鋳ぐるみ加工被覆した Mo の クリープ・ラプチャー強さにおよぼす加工度の影響*

依 田 連 平** 新 井 隆**

Renpei Yoda and Takashi Arai: Effect of the Degree of Working on the Creep-rupture Strength of Molybdenum Composite-cast with Heat-resistant Alloys.

Investigation was made on the effect of the working degree on the creep-rupture strength of molybdenum coated with Nickel-base heat-resistant alloy of Nimonic 90 and cobalt-base heat-resistant alloy of S-816 subjected to casting and 25% to 80% hot-working at 1000°C and 1150°C. The creep-rupture strength was improved as the working degree was increased, but it was deteriorated adversely by heavy working such as 80% reduction, due to the lowering of the recrystallization temperature of molybdenum, and this tendency became marked with lowering working temperature. When the working degree is small, the high stress and short-time strength is low but the deterioration of the low stress and long-time strength is small. Molybdenum coated with S-816 alloy has usually a superior short-time strength, but an inferior long-time strength compared with molybdenum coated with Nimonic 90 alloy under the same reduction by working. Molybdenum shows ductile fracture under the high stress and short-time test, but shows brittle fracture through the grain boundary of molybdenum under the low stress and long-time test because of the recrystallization of molybdenum.

The recrystallization temperature of molybdenum worked at 1000°C is around 1100°C at 80% working and around 1150°C at 65% working, and the strain of molybdenum worked heavily is recovered easily by heating until 1150°C and molybdenum is softened, but the worked properly can be sustained up to a considerably high temperature. Accordingly, for improving the long-time creep-rupture strength of the composite materials, hot workings of 30% to 40% at 1000°C and 40% to 60% at 1150°C are optimal.

(Received January 10, 1969)

I. 緒 言

Mo を各種の耐熱合金で鋳ぐるんでこれを鍛圧加工する場合、加工温度としては 1150°C 付近が最もよい。これは加工温度が低すぎると高い硬度を持つ脆弱な拡散層 (Mo と耐熱合金との融着部) に、また加工温度が高すぎると被覆耐熱合金層にいずれも割れが発生しやすくなるからであることをこれまでに述べた⁽¹⁾⁽²⁾。そこでこの報告では加工温度を 1150°C と加工可能の下限温度である 1000°C の 2 通りとした場合、その加工度が鋳ぐるみ加工被覆した Mo のクリープ・ラプチャー強さに与える影響について検討した。また 1000°C で加工した Nimonic 90 被覆 Mo 試料の再結晶挙動についても観察した。

II. 試 料 お よ び 実 験 方 法

1. 試 料

被覆耐熱合金としてはこれまでに好結果が得られた Ni 基の Nimonic 90 合金⁽¹⁾と Co 基の S-816 合金⁽²⁾ (今回使用したのは Mo との融着を良好にするため組成中より C を除いたものである) を選び、これまでと同様の方法で溶製し

直径 5 mm の市販純 Mo 丸棒を心材とし鋳込温度 1500°C で鋳ぐるんだ。

2. 実 験 方 法

(1) クリープ・ラプチャー試験

Nimonic 90 合金および S-816 合金で鋳ぐるんだ試料を大気中 1150°C でスエーピングにより 36, 48, 65 および 80% の加工度を与えた。1 回の落し率は加工が進むにしたがって 13% から 20% と大きくし、各パスごとに 20 分間から 10 分間の中間焼鈍を行なった。そして 36~65% 加工度の試料は平行部の径 6 mm, 80% 加工度の試料は平行部の径 5 mm のクリープ・ラプチャー試験片とし大気中 1000°C、応力 2~10 kg/mm² で試験した後断面の検鏡および硬度の測定を行ない試験前と比較した。つぎに Nimonic 90 合金で鋳ぐるんだ試料に大気中 1000°C で 25, 48 および 65% の加工度を与え、同じく 1000°C でクリープ・ラプチャー試験し、試験前後の組織観察および硬度の測定を行なった。ここで Nimonic 90 合金で鋳ぐるみ加工被覆した Mo のクリープ・ラプチャー強さは試料断面中の心部 Mo とその周囲に形成される拡散層とを加えた部分の強さに依存し最外層である Nimonic 90 合金の部分の強さ自体は被覆層があまり厚くなければ無視される⁽¹⁾。また加工度を順次増加していった試料を同一平行部径のクリープ・ラプチャー試験片とした場合試験片断面中の心部と被覆層との割合が異なってくるので加工度の違いによる影響を知ることが出来ない。そこですべてのクリープ・ラプチャー試験片の (Mo+

** 金属材料技術研究所 (National Research Institute for Metals, Tokyo)

* 1964 年 10 月 本会富山大会に発表; 耐火金属に関する研究 (第 3 報)

(1) 依田, 新井: 本誌, 31 (1967), 90.

(2) 依田, 新井: 本誌, 32 (1968), 836.

拡散層)部の径を測定し、試験片平行部に与えた引張応力をこの部分に対する応力に換算して検討した。これを式により示せばつぎのようになる。

$$\sigma_c = \bar{\sigma}_f \cdot V_f \quad (1)$$

ここで σ_c は試料に与えた引張応力、 $\bar{\sigma}_f$ は試料中の (Mo+拡散層)部に作用する平均引張応力、そして V_f は試料断面中で (Mo+拡散層)部の占める面積率である。

(2) 鋳ぐるみ試料の再結晶挙動

鋳ぐるみ加工被覆した Mo の再結晶温度を知るため、脆弱な拡散層に割れが発生せずに加工可能な下限の温度である 1000°C で 36, 65 および 80% のスエーシング加工を与え、1050°, 1100° および 1150°C の各温度で 30 分間焼鈍した。ここで加工を与える前の鋳ぐるみ材はあらかじめ 1150°C で 30% スエーシング加工した後 1250°C で 2 時間完全焼鈍して再結晶させ、市販純 Mo 棒に残っている製造時の加工歪を除去したものを使用した。そして組織および硬度の変化から再結晶温度を決定した。

III. 実験結果

1. クリープ・ラプチャー強さ

Nimonic 90 合金で被覆した Mo の結果を Fig.1 および Fig.2 に示す。試験片の平行部に対しては加工度が増加するほどクリープ破断強さは低下している。しかし (1) 式にもとづいた場合には加工度の増加とともに破断強さは向上するが、80% の強加工になると逆に低下を示している。また各加工度の試料が示す線の傾斜をみると加工度の高いものはほど大きくなる傾向がみられる。

つぎに Nimonic 90 で被覆した試料について加工温度の

違いを比較すると、中程度の加工度である 65% 加工では、1150°C でも 1000°C でもほとんど同等の強さであるが、短時間側では 1000°C 加工の方が強く長時間側では 1150°C 加工が強い。1000°C で 48% 加工した試料は 1150°C で 36% 加工したものよりも短時間側では強いが長時間側ではほとんど同程度の強さとなる。また 1150°C で 80% 加工した試料は 1000°C で 25% 加工したものより短時間強度はかなり大きい長時間側ではほとんど変わらない。

Nimonic 90 と S-816 とで被覆した試料について 1150°C 加工の場合を比較すると、加工度 36% と 65% では 100 hr 破断強さはほぼ同程度でそれより短時間側で S-816 被覆が強く、長時間側では逆になる。また 80% 加工でも短時間強度は S-816 被覆の方がかなり強い。

2. 顕微鏡組織の変化

Nimonic 90 で鋳ぐるみだ試料を 1150°C と 1000°C で加工した結果、Mo 部は加工温度の低いほど、また加工の進むほどいわゆる加工組織を示すようになる。被覆合金層は軽度の加工によつてもその鋳造組織を消失し以後加工の進行によつてはほとんど変化しない。拡散層の樹枝状鋳造組織は 1150°C 加工では軽度の加工によつても完全に消失し素地中に細粒化された金属間化合物と考えられる相が分布するものとなるが、1000°C 加工では加工温度が低いため中間焼鈍をとまなう加工処理がかなり進行したものでないとそのまま残る。加工試料を大気中 1000°C でクリープ破断させた場合、Mo 部の組織は試験中にさらに引張応力による加工と高温保持による焼鈍を受けて変化するが、加工温度の低い 1000°C 加工の試料では数百時間保持されるとほとんど再結晶完了し加工組織は認められなくなる。また拡散

Fig.1 Relation between stress and 1000°C creep-rupture life of molybdenum specimens composite-cast with Nimonic 90 alloy and worked at 1150°C

Fig.2 Relation between stress and 1000°C creep-rupture life of molybdenum specimens composite-cast with Nimonic 90 alloy and worked at 1000°C

層中の化合物相は 1150°C 加工の試料では長時間保持されるにしたがつて樹枝状組織を完全に消失し粒状粗大化が起る。Photo.1 (a),(b) および Photo. 2 (a)~(c) に 1150°C 加工状態およびクリープ破断後の組織をそれぞれ示す。

S-816 合金で鋳ぐるみだ試料を 1150°C で加工すると、拡散層の鋳造組織は軽度の加工処理によつても完全に消失し金属間化合物相の凝集粒状化が起こ

Photo.1 Microstructures of transverse sections of molybdenum composite-cast with Nimonic 90 alloy worked at 1150°C:

(a) as worked 36%, (b) as worked 80% ($\times 400 \times \frac{4}{5}$)

(a) Worked 36%—As ruptured after creep for 662 hr under 5 kg/mm²

(b) Worked 65%—As ruptured after creep for 2363 hr under 4 kg/mm²

(c) Worked 80%—As ruptured after creep for 215 hr under 4 kg/mm²

Photo.2 Microstructures of longitudinal sections of 1150°C worked molybdenum composite-cast with Nimonic 90 alloy ruptured after creep for long periods under the small stresses ($\times 400 \times \frac{4}{5}$)

り、破断後にはとくに顕著になる。Photo.3(a), (b)に铸造状態と1150°Cで80%加工した試料の横断面の組織を、Photo.4(a), (b)にクリープ破断後の縦断面の組織をそれぞれ示す。Mo部の組織はNimonic 90による試料とほとんど

変化ない。高応力下でごく短時間に破断させるとMo粒は応力方向に引伸ばされ破断部付近はしぼられているが(Photo.5(a))、低応力下で長時間保持されるとMo粒は再結晶し粒界割れを起こす(Photo.5(b))。

3. 試料横断面の硬度変化

Nimonic 90で铸ぐるんだMoを1150°Cで加工し、横断面のMo部の中心から外周への硬度分布を測定した結果、硬度のピークはMo部から拡散層に移った段階でみられ、加工度とともにこの値は増加する。またMo部の硬度も加工によって少し高まり、Nimonic 90被覆層は36%加工すると増加するがその後の加工の進行によつてはほとんど変化を示さない。このように铸ぐるみ試料の断面の硬度は中心部のMo、その周囲の拡散層および最外層である被覆合金部の三つの領域に分けられ、铸ぐるみ状態の試料を熱間加工し、さらに1000°Cでクリープ破断させた場合の硬度変化をこれら三つの領域について示すとFig.3が得られる。これはNimonic 90被覆の試料を1150°Cで加工した場合である。加工によりMo部と被覆層の硬度は増加するが、クリープ破断後には加工前の値あるいはそれ以下の硬度まで低下するケースが多い。しかし拡散層の硬度ピークは、加工による硬化

の大きい1000°C加工の試料では破断後低下するが、1150°Cで36%加工した場合には被覆合金の如何を問わず破断後は逆に増加している。

Photo.3 Microstructures of transverse sections of molybdenum composite-cast with S-816 alloy in the as cast condition and worked at 1150°C : (a) as cast; (b) as worked 80% ($\times 400 \times \frac{1}{4}$)

(a) As ruptured after creep for 2.5 hr under the stress of 10 kg/mm²
(b) As ruptured after creep for 4450 hr under the stress of 3 kg/mm²
Photo.4 Microstructures of longitudinal sections of 36% worked molybdenum composite-cast with S-816 alloy ruptured after creep under the various stresses at 1000°C ($\times 400 \times \frac{1}{4}$)

4. 心部 Mo の再結晶挙動

Photo.6(a)に Nimonic 90 で铸ぐるんだ Mo の铸造状態の組織を、Photo.6(b)にこの試料を前述の加工焼鈍処理して再結晶させた組織を示す。この組織を加工度零として 1000°C で 36% から 80% 加工したものが Photo.6(c)~(e)であり、加工の進行状態が一目で知られる。これらの加工試料を 1050°, 1100°, 1150°C で各 30 分間ずつ焼鈍して行くと加工の増加および焼鈍温度の上昇にともない再結晶が進行する。Photo.6(f)~(h)は 1150°C で焼鈍した試料の組織を示す。そして Photo.6(h)に示すごとく加工度と焼鈍温度がいずれも最大の試料では 100% 再結晶して、その結

晶粒はかなり成長している。

Fig.4(a),(b)に加工状態および焼鈍状態の Mo 部の硬度をそれぞれ示すが、図中には参考として被覆層と拡散層の硬度も含めた。加工度の増加とともにいずれの組織領域の硬度も上昇し、また焼鈍温度の上昇により低下するがその低下の度合は加工度の高い試料ほど大きい。そして Mo 部の硬度は 100% 再結晶したものは加工前の硬度まで低下している。

IV. 結果の考察

铸ぐるみ加工被覆した Mo 試料のクリープ破断強さは試験片断面中の (Mo+拡散層) 部に依

存するので⁽¹⁾、加工度を変えた場合にはその強度が Mo の再結晶挙動に大きく影響されることが考えられる。純 Mo の再結晶温度は Mo の純度、与えられた加工温度と加工度、再結晶処理などにより大幅に変るもので、たとえば 1200°C で加工した場合の 1 時間再結晶温度は加工度の増加につれて 1590°C から 1180°C に、1650°C 加工では加工度 35%

- (3) M. Semchyshen, R. Q. Barr and G. D. Mcardle : *Effect of Thermal-Mechanical Variables on the Properties of Molybdenum Alloys*, Climax Molybdenum Co. of Mich., WADD TR 60-451, AF 33 (61)-5447, Dec. 31, 1958-June 30, 1960 (Nov. 1960).
- (4) G. D. Semchyshen and R. Q. Barr : Climax Molybdenum Company, Summary Report to ONR (1955).

で1430°Cまで低下し、それより加工度が増加しても減少しても1700°Cまで上昇することが知られている⁽³⁾。一般に純 Mo の再結晶温度は2150°F(1177°C)といわれており⁽⁴⁾、この温度からすると本研究で用いた加工温度はいわゆる熱冷加工処理であり、歪強化作用を考えなければならない。

Fig.1 および Fig.2 に代表的に示されたように被覆層を含めた平行部断面に対するクリープ破断強さが加工度の増

加とともに低下するのは平行部を6 mm 径と一定にしているので(80% 加工の試料では5 mm 径にした)、高加工度の

Photo.5 Microstructures of longitudinal sections of molybdenum composite-cast with S-816 alloy ruptured after creep at 1000°C: (a) as ruptured after creep for 2.5 hr under the stress of 10 kg/mm²; (b) as ruptured after creep for 5640 hr under the stress of 2 kg/mm² ($\times 60 \times 4\frac{1}{2}$)

Fig.3 Hardness of molybdenum specimens composite-cast with Nimonic 90 alloy in the as cast, as worked at 1150°C and as creep-ruptured conditions

Photo.6 Microstructures of molybdenum composite-cast with Nimonic 90 alloy in the as cast, as worked at 1000°C and as annealed conditions ($\times 400$)

ものほど Mo 部の領域が減ずるため当然の結果である。しかしながら強度を支配する (Mo+拡散層) の領域で破断強度を比較するといずれも加工度が 65% まで増加すると強度は向上し、さらに加工度が 80% まで増加すると逆に低下する結果となる。しかも加工度の小さいものは短時間強度は低い長時間になつてもその性能劣化が少ない傾向を示している。ここで 1150°C で加工した試料の Mo 部の硬度は加工度の増加とともに上昇しており、その加工硬化はさらに拡散層部にも大きくおよんでいる (Fig. 3)。また 1000°C 加工では Mo 部の硬度の上昇はさらに著しく (Fig. 4)、80% 加工試料では Mo 部に再結晶したとみられる細粒が存在している (Photo. 6 (e))。

Fig. 4 Hardness of molybdenum specimens composite-cast with Nimonic 90 alloy in the as worked condition at 1000°C and as annealed condition for 30 min at various temperatures

すなわちこの加工処理は Mo に対して明らかに熱冷加工処理である。ところで熱冷加工処理においては、クリープ破断強度に対して最適加工度の範囲が存在し、あまり軽度の加工も強度の加工も好ましくないことが知られている。軽度の加工では歪硬化作用が不十分であり、強度の加工では応力下で長時間保持中に再結晶軟化現象が進行するおそれがあるからである。事実 Photo. 2 (c) に示したように 80% 加工したものの 215hr クリープ後破断した試料の Mo 粒は粗大化している。すなわち 80% のような強加工は Mo の再結晶温度を低下させるので長時間破断強度には好ましくないが、短時間試験ならば一部残された歪硬化作用で強くなる。そして保持時間の増加とともに歪が除去され再結晶が進むので破断後は Fig. 3 中の Mo 部の硬度曲線に示したように加工前の値に戻ってしまう。試料中に残留する歪エネルギーは加工温度の低いものほど大きい。これは 1000°C で加工した Mo の硬度が 1150°C で加工したものより著しく大きいことから知られる。したがって加工度 65% 一定にした場合、1000°C 加工は 1150°C 加工より短時間強度が高く長時間強度は逆に低下する。短時間強度を比較した場合に 1000°C, 48% 加工が 1150°C, 36% 加工より強く、1150°C, 80% 加工が 1000°C, 25% 加工より強いなどの現

象は残留する歪エネルギーの大小によるもので、高温度での高加工度が低温度での低加工度に匹敵することから理解される。しかし長時間強度に対しては 1150°C の高温度加工の方が好ましい傾向を示している。これは破断強度を支配する領域の一つである拡散層の硬度が 1000°C 加工のものは破断後大きく低下するのにに対し、1150°C 加工のものは 80% の強加工のもの以外は逆に上昇していることから理解される。金属間化合物相を多量に含む組織領域では 1150°C での 35~65% のような適度の加工度は歪硬化作用を長時間保持するが、あまり過度の加工は再結晶や化合物相粒子の粗大化を助長するので硬度の低下を示し好ましくないのである。

加工条件を一定で比較した場合、S-816 で鋳ぐるんだ試料が Nimonic 90 のものより常に短時間強度が高く長時間側で逆に低下する現象は前報⁽²⁾で検討されたが、さらに Photo. 2 と Photo. 5 を比較して知られるように拡散層中の Mo 化合物相の凝集粗大化が S-816 合金の方が顕著であることも重要な因子である。なお鋳ぐるみ試料の加工およびクリープ破断後の硬度変化から、加工硬化性は初期硬度の高い S-816 による拡散層の方が低いが、65% 以上加工したものはクリープ破断後の硬度低下が著しく初期硬度よりも低くなっている。しかし 36% 加工では Nimonic 90 被覆の場合と同じく S-816 被覆に対してもクリープ破断後の硬度上昇がみられ、長時間強度を向上させ最適の加工度である

ことを示している。さらに Mo 部のクリープ破断状態も高応力短時間試験と低応力長時間試験では Photo. 5 (a), (b) に示したように全く異なっている。高応力下では Mo 結晶粒は引張軸方向に引伸ばされて延性破断しているが、低応力の試験では長時間 1000°C に保持されるため Mo は完全に再結晶粗大化し、その結晶粒界割れによる脆性破断を示しておりいわゆる再結晶脆性がみられる。

そこで Mo の再結晶挙動をさらに検討してみる。Photo. 6 (b) のように完全に再結晶した加工度零の Mo を 1000°C で 80% まで加工すると Fig. 4 (a) 中の Mo 部が示すように硬度が上昇し、その組織は Photo. 6 (c), (d), (e) のごとく変化するが、80% の強加工では 1000°C での加工中に再結晶したと考えられる細かい結晶粒が存在している。これは加工の中間焼鈍過程で再結晶したものであり、その大部分は仕上加工過程で再び歪を受け、全体としては加工度とともに硬度が高まる。そしてこれら各種加工度のものを焼鈍したときの再結晶の進行は高加工度のものが高温で焼鈍されるほど促進され、Mo 部の硬度は 1100°C 以上で焼鈍すると 1000°C 加工による硬度の順位が逆転するようになる。そして 80% 加工のものは 1150°C × 30 分間の焼鈍で完全に加工度零の状態にまで復帰してしまう。しかもこれに類似

した硬度変化は拡散層にもみられる (Fig. 4). これらの結果は加工度が大きすぎるものは常温の強度あるいは高温でも短時間での強度は大きい, 高温長時間の強度すなわちクリーブ破断強さなどには適当でないことを意味している. すなわち Mo のように強度に対する熱処理効果が期待できない高融点金属材料ではその再結晶温度以下での使用において歪硬化作用が強度向上に重要な因子となるが, それには適度の加工条件があることに注意しなければならない. そして 1000°C 加工の場合では 30~40% 程度の加工度のものは 1150°C で 30 分間加熱処理しても硬度の低下がほとんどみられないところから 1000°C では 30~40% の, 1150°C では 40~60% の加工度が長時間ラプチャー強度の向上に最適であることが知られる. なお 1050~1150°C の温度で 30 分間焼鈍した場合の組織変化から 50% 再結晶進行度をもって再結晶温度とすれば, この温度は 80% 加工では約 1100°C, 65% 加工では約 1150°C となる. そしてこれ以下の加工度ではその再結晶の進行速度はおそいことが知られる.

V. 結 言

Mo を Ni 基耐熱合金 Nimonic 90 と Co 基耐熱合金 S-816 とで铸ぐるみ加工被覆した試料の 1000°C でのクリーブ・ラプチャー強さにおよぼす加工度の影響を, 硬度と顕微鏡組織の変化および再結晶挙動を知ることにより検討してつぎの結論を得た.

(1) クリーブ・ラプチャー強さは加工度の増加とともに歪硬化作用で向上するが, あまり強加工すると再結晶温度が低くなるので逆に低下し, この傾向は加工温度の低いものほど著しい. そして加工度の増加は高応力短時間強度を高めるが低応力長時間強度を低下させる傾向がある.

(2) S-816 合金で被覆した試料は Nimonic 90 合金で被覆したものよりも同じ加工度で比較した場合つねに短時間強度はすぐれているが, 長時間強度が劣る. そしてこれには S-816 合金と Mo の拡散層における組織の粗大化が原因の一つと考えられる.

(3) 高応力短時間試験では Mo 部は延性破断するが, 低応力長時間試験では再結晶のために Mo の結晶粒界に沿った脆性破断を示す.

(4) 1000°C および 1150°C での加工度とともに Mo 部と拡散層の硬度はいずれも増加する. 1000°C でのクリーブ・ラプチャー試験によつて Mo 部と 1000°C で加工した拡散層の硬度は加工度の大小にかかわらずいずれも低下するが, 1150°C 加工の場合には強加工のものは低下するのに対して低加工のものは逆に増加し, 歪強化に対して最適の加工度があることを示す.

(5) 1000°C で種々の加工度を与えた Mo は焼鈍による硬度減少の割合が高加工度のものほど大きく, 1100°C 以上の焼鈍では 1000°C での加工度による硬化の順位が逆転するようになる. そして 80% 加工のものは 1150°C × 30 分間の焼鈍で完全に加工度零の状態にまで復帰してしまう.

(6) Mo を 1000°C 加工した場合の再結晶温度 (30 分間焼鈍して組織的に 50% 再結晶した状態) は 80% 加工で約 1100°C, 65% 加工では約 1150°C となる. そしてこれ以下の加工度では 1150°C でもその再結晶の進行速度はおそいことが知られる.

(7) 以上の各結果から本複合材料の 1000°C の長時間ラプチャー強度の向上に対しては, 加工温度 1000°C では 30~40% の加工度が, 1150°C では 40~60% が最適である.