

加工熱処理したクロム基焼結材の塑性加工性

豊橋技術科学大学 生産システム工学系

助手 原田 泰典

(平成8年度奨励研究助成 AF-96037)

1. 緒言

クロム基合金はかつて耐熱耐食材料として非常にすぐれた合金として期待されていた。たとえば、クロム-ニッケル溶製合金の力学的性質についての研究は1970年代始めまで精力的に行われてきた[1]。しかしながら、高クロム-ニッケル合金を溶製することは、高融点のために、坩堝からの不純物混入と純度の低下などが問題となつて困難であつた[2]。さらに、高クロム-ニッケル合金は加工性が悪いため、力学的性質の系統的な研究は制約されていた。ところが、近年の溶解技術の進歩や熱間等方加圧技術(HIP)などの周辺技術の開発がみられ、高クロム-ニッケル合金の溶製品や真密度に近いクロム粉-ニッケル粉焼結材の作製が可能になつた。

そこで、本研究では50mass%と80mass%のクロムを含むクロム粉-ニッケル粉焼結材を作り、それに圧延と焼鈍を繰返し施す一種の加工熱処理によってクロムとニッケルの相互拡散による合金化を試みた。焼結材の圧延加工性を調べたのち、加工熱処理条件が焼結材の合金化と塑性加工性の改善にどのように影響するかを詳細に調査した。

2. 実験方法

純度99.9 mass%以上のクロム粉末とニッケル粉末を用いて、50Cr-50Niおよび80Cr-20Ni(以後、50Cr50Ni, 80Cr20Niと記す)の成分比率をもつ焼結インゴットをCIP処理(5000気圧)とHIP処理(2000気圧, 1200°C, 1.8ks)によ

り作製した。作製した2種類の焼結インゴットから幅20mm×長さ50mm×厚さ15mmの圧延素材をそれぞれ切り出し、板厚2mm(圧下率87%)まで圧延と焼鈍の操作を繰返した。圧延はワーク・ロール直径90mmの4段圧延機を用いて大気中で行い、1パス当たりの圧下率は15~20%とした。割れ発生がなく良好な圧延が可能である最適圧延温度を調べた結果、その圧延温度は50Cr50Ni焼結材で873K, 80Cr20Ni焼結材で1073Kであつた。

繰返し圧延・焼鈍のスケジュールをTable 1に示す。Aのスケジュールは2回圧延ごとに1173K, 3.6ksの中間焼鈍を施したものの、Bのスケジュールは2回圧延ごとに1573K, 18ksの中間焼鈍を施したものの、Cのスケジュールは1回圧延するごとに1573K, 18ksの中間焼鈍を施したものである。中間焼鈍はすべて真空中で行つた。AとBのスケジュールでは50Cr50Niと80Cr20Niの両試料を繰返し圧延・焼鈍したが、Cのスケジュールでは80Cr20Ni試料のみを繰返し圧延・焼鈍した。いずれのスケジュールの場合も11~12回の圧延で厚さ15mmの圧延素板を2mm厚さの板にした。この繰返し圧延・焼鈍した2mm厚さの板から幅3mm, 平行部長さ14mmの板状引張り試験片を放電加工によって作製した。同じ形状の試験片を焼結したままの材料(以後、焼結材とよぶ)からも採取した。繰返し圧延・焼鈍した板からの試験片はTable 1に示す種々の条件で最終焼鈍してから引張り試験に供した。引張り試験は試料の酸化を防ぐためにすべて真空中で引張り速度5mm/minで行つた。

Table 1 Condition of repeated rollings and annealings

Schedule	Specimen	Repeated rollings and annealings	Final annealing
A	50Cr-50Ni	R → R → A 1 → R → R → A 1 → ...	1173, 1273 and
	80Cr-20Ni → R → R → A 1 → R → R	1373K for 3.6ks
B	50Cr-50Ni	R → R → A 2 → R → R → A 2 → ...	1173, 1273, 1373
	80Cr-20Ni → R → R → A 2 → R → R	1473 and 1573K for 3.6ks
C	80Cr-20Ni	R → A 2 → R → A 2 → R → A 2 → ...	1173, 1273 and
	 → R → A 2 → R → A 2 → R	1373K for 3.6ks

R : Rolling, A 1 : Annealing at 1173 K for 3.6 ks, A 2 : Annealing at 1573 K for 18.0 ks
Number of rolling passes is eleven or twelve in all schedules

3. 実験結果

3.1 焼結のままの試料

(1) 組織観察

Fig. 1 に80Cr20Ni焼結材の光学顕微鏡写真を示す。これはクロム相とニッケル相からなる2相組織で、島状の白い部分がクロム相であり、母地がニッケル相である。クロム相の大きさは平均で約0.1mmである。エネルギー分散型EDXの

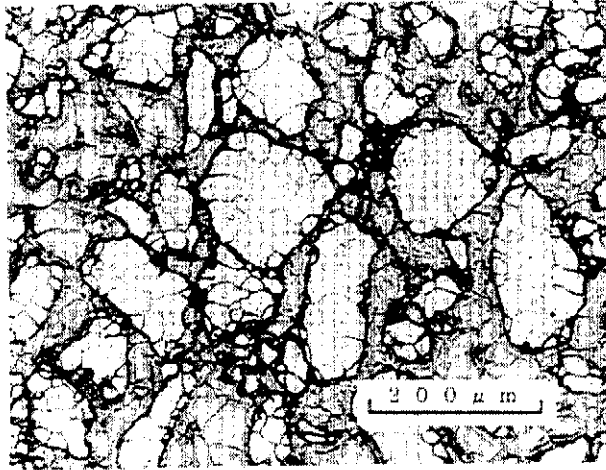


Fig. 1 Microstructure of as-sintered specimen (80%Cr-20%Ni).

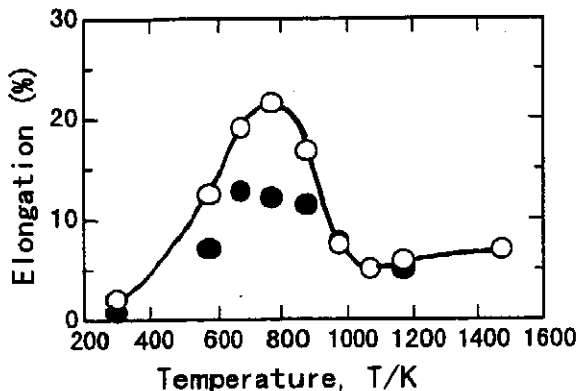
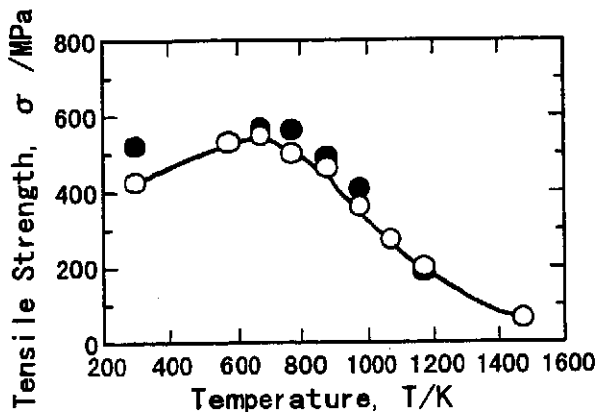


Fig. 2 Tensile properties of as-sintered specimens. Marks ○ and ● show the results of 50%Cr-50%Ni and 80%Cr-20%Ni, respectively.

定量分析によると、クロム相はほぼ100mass%Crであり、ニッケル相は20mass%Cr-80mass%Ni合金である。このようにクロム相とニッケル相の混在組織に近い状態にある焼結材の機械的性質は、クロムとニッケルのそれぞれの固有の性質に影響されると予想される。

(2) 引張り性質

Fig. 2 に50Cr50Ni (図中記号○) と80Cr20Ni (●) の焼結材の引張り強さおよび破断伸びを温度に対して示す。いずれの焼結材の場合も、引張り強さは温度の上昇につれ、ある温度で極大となりその後減少する変化を示している。また、破断伸びは、室温ではほとんどないが、約500Kをすぎると温度の上昇とともに急激に増す。引張り強さが極大となる温度とほぼ同じ温度で極大を示してのち減少している。引張り強さと破断伸びが極大を示した温度はいずれの焼結材の場合も750K付近である。しかしながら、50Cr50Ni焼結材と比べて80Cr20Ni焼結材の方が引張り強さはわずかに高く、破断伸びは逆に低い。とくに750Kにおいて、80Cr20Ni焼結材の破断伸びは50Cr50Ni焼結材の約半分である。

Fig. 2 の結果から、どちらの焼結材試料とも573K以下の低温側と973K以上の高温側で延性が低いことである。その理由は以下のように説明できる。まず、低温側においては、クロム相の延性一ゼい性遷移温度が室温よりかなり高いためにクロム相粒子自体がもろいからである。焼結材の室温における破断面ではクロム相粒子のへき開破面が観察されている。つぎに、高温側における低延性はクロム相とニッケル相の線膨張係数に大きな差があるからである。室温線膨張係数は、ほぼ純クロムであるクロム相で $6.2 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [3]であるのに対して20mass%Cr-80mass%Ni合金になっているニッケル相では $17.6 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [4]であり、両相で大きく違っている。高温においても両相の線膨張係数には大きい差がある。したがって、焼結材を加熱すると、外力が作用しないときでもクロム相とニッケル相の境界をはく離させるような引張り応力が生じる。このような状態の焼結材試料に外部から引張り応力を加えると、相境界には線膨張係数の差に由来して生じている引張り応力に外力による引張り応力が重畳されるので両相に十分な塑性変形を起させるにいたらない小さい外応力の下で相境界はく離の応力条件が満足され、その結果破断伸びが小さくなるのであろう。

また、膨張した試料の断面を観察するとクロム相とニッケル相の界面はく離が多数の個所で認められた。Fig. 3 に1473Kで加熱したのちの室

温でみられた界面はく離の例を示す。

3. 2 繰返し圧延・焼鈍した試料

Table 1 に示した 3 種のスケジュールで繰返し圧延・焼鈍した試料の変形特性を以下に述べる。なお、スケジュール A, B および C で繰返し圧延・焼鈍した板をそれぞれ圧延材 A, 圧延材 B および圧延材 C とよぶ。

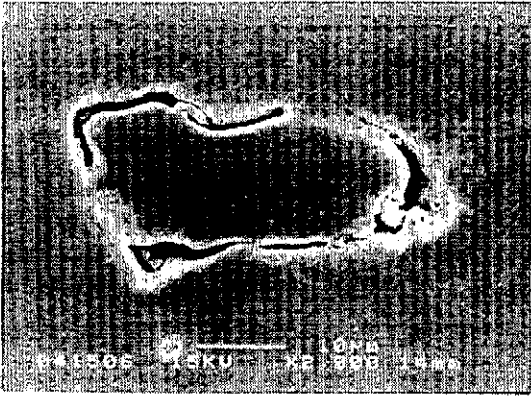


Fig. 3 Separation of interface of chromium and nickel particles in as sintered 50Cr-50Ni after heated at 1473K.

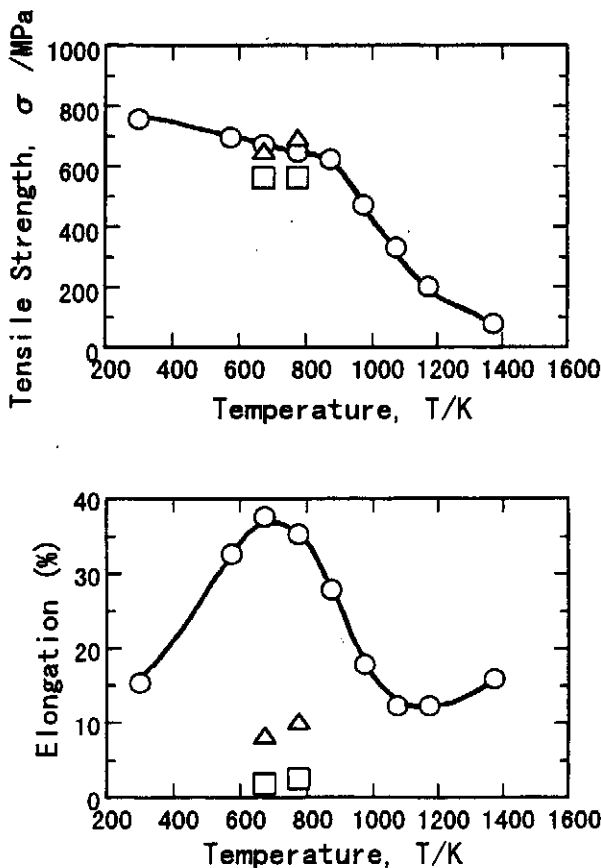


Fig. 4 Tensile properties of 50Cr-50Ni rolled with schedule A listed in Table 1. Marks ○, △ and □ show the final annealing operations at 1173, 1273 and 1373K, respectively.

(1) 圧延材 A

圧延材 A は 50Cr50Ni と 80Cr20Ni を 2 パスごとに 1173K で 3.6ks の中間焼鈍しながら圧延したものである。この圧延材から採取した引張り試験片は 1173, 1273 および 1373K でいずれも 3.6ks の最終焼鈍処理を行って実験に供した。

50Cr50Ni 圧延材 A の引張り強さと破断伸びを温度の関数として Fig. 4 に示す。1173K で最終焼鈍した試料の場合 (○印), 引張り強さと破断伸びのいずれも焼結のままの試料 (Fig. 2) よりかなり大きく、スケジュール A によっても引張り性質が改善されることを示している。ただし、破断伸びの温度による変化の特徴は焼結のままの試料でみられた特徴と同じである。一方、1273 および 1373K で最終焼鈍した試料の破断伸びは著しく劣化しているが、これは焼鈍中にニッケル相とクロム相の線膨脹係数の違いによって両相の界面ではく離が起ったためである。

つぎに、1173K, 1273K および 1373K でそれぞれ最終焼鈍した 80Cr20Ni 圧延材 A の引張り強さと破断伸びの温度による変化を調べたところ、80Cr20Ni 圧延材 A の引張り性質は 50Cr50Ni 圧延材 A のそれとほぼ同じであった。

Fig. 5 に 1173K で最終焼鈍を施した 80Cr20Ni 圧延材 A の光学顕微鏡写真を示す。クロム相 (島状にみえる部分) は圧延方向に長く伸ばされており、繰返し圧延・焼鈍前の焼結材の組織 (Fig. 1) と比べると、クロム相内の結晶粒は微細化している。この圧延材について、エネルギー分散型 EDX による各相の組成の定量分析を行ったところ、クロム相はほぼ 100mass%Cr であり、ニッケル相は 25mass%Cr-75mass%Ni であった。これは焼結材の組成に近いものである。以上の分析結果は、スケジュール A によっては両相間の拡散による合金化があまり進まないことを示している。

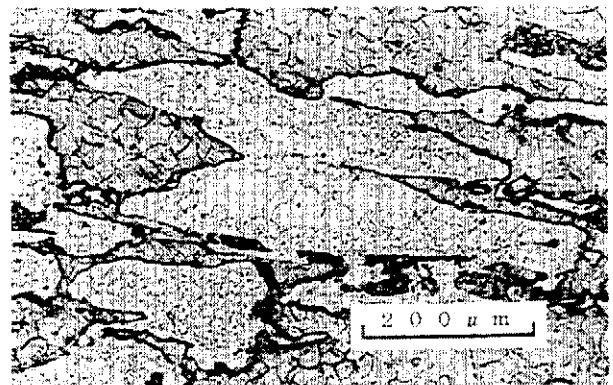


Fig. 5 Microstructure of 80Cr-20Ni rolled with schedule A. Viewed on rolled surface. Rolled direction : horizontal.

Fig. 4に示した圧延材Aの引張り強さと破断伸びの温度変化の特徴がFig. 2に示した焼結材の場合の特徴と同じであったが、その理由は上に述べたように圧延材Aのクロム相とニッケル相の各組成が焼結材の両相の各組成とほとんど変わらないといえる。ただし、圧延材Aの引張り性質が全試験温度域にわたって焼結材の引張り性質より幾分か大きい。その理由は、焼結材に比べて、圧延材Aのクロム相が細粒化しているとともに圧延方向に長く伸ばされている (Fig. 5) ためと考えられる。

(2) 圧延材B

50Cr50Niと80Cr20Niを2パスごとに1573Kで18ksの中間焼鈍を施した板材が圧延材Bである。なお、50Cr50Ni圧延材Bから採取した試料には1173, 1273, 1373, 1473および1573Kの5温度で、また、80Cr20Ni圧延材Bからの試料には1173, 1273および1373Kの3温度でいずれも3.6ksの最終焼鈍処理を行った。

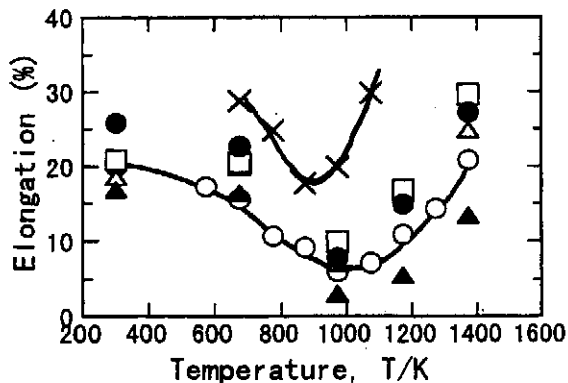
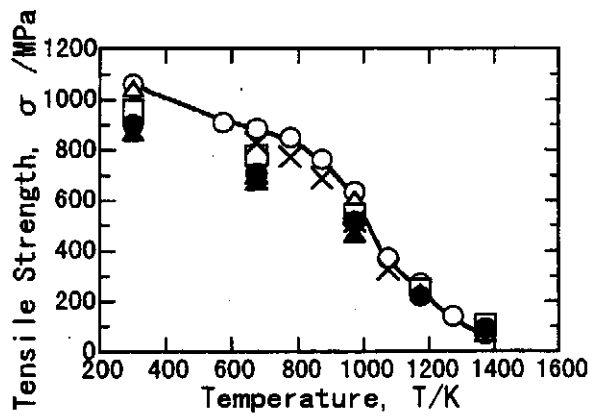


Fig. 6 Tensile properties of 50%Cr-50%Ni rolled with schedule B. Marks \circ , \triangle and \square are same to those in the caption of Fig. 4. Marks \bullet and \blacktriangle show the final annealing operations at 1473 and 1573K, respectively. Marks \times show the as-cast 50%Cr-50%Ni containing 1.5mass%Nb.

Fig. 6に1173~1573Kでそれぞれ最終焼鈍した50Cr50Ni圧延材Bの引張り強さと破断伸びを温度に対して示す。1173Kで最終焼鈍した試料の引張り強さは室温で最大値を示し温度の上昇とともになだらかに低下していき873Kを越えると急激に低下している。1173Kまでの引張り強さは最終焼鈍温度が高くなるにつれてわずかに小さくなるが、1173K以上の引張り強さは最終焼鈍温度によらない。また、50Cr50Ni圧延材Bの引張り強さは50Cr50Ni圧延材Aのそれより著しく大きくなっている。このことは両圧延材を1173Kで最終焼鈍した試料の引張り強さを比較することによってわかる。一方、破断伸びは、温度の上昇とともに低下して973Kで極小値をとり、その後ふたたび増していく。この破断伸びの温度変化は、50Cr50Ni圧延材Aの破断伸びが約700Kで極大を示すような温度変化ときわめて対照的である。また、破断伸びは、最終焼鈍温度が1173Kから1373Kまで上昇するとしだいに増すが、

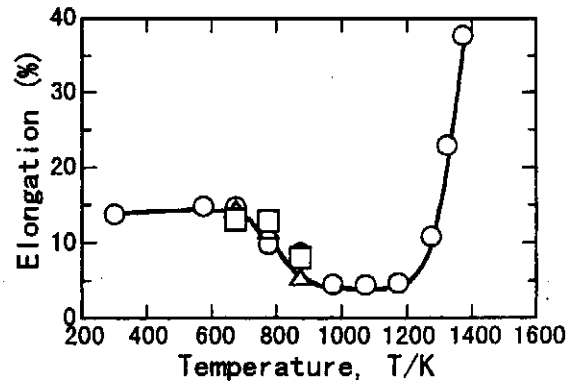
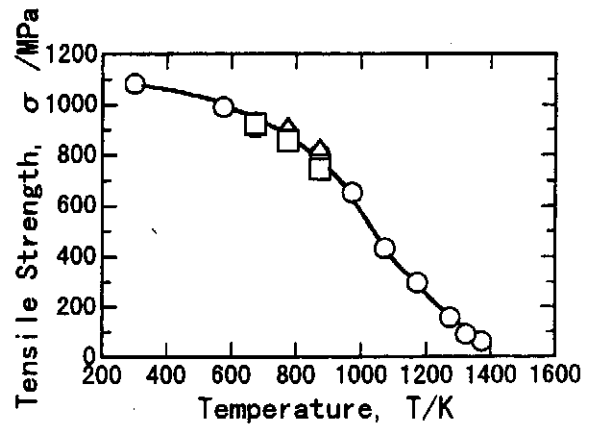


Fig. 7 Tensile properties of 80%Cr-20%Ni rolled with schedule B. Marks \circ , \triangle and \square have the meaning given in the caption of Fig. 6.

それ以上の温度で最終焼鈍すると逆に減少し、とくに1573Kで最終焼鈍したときに最も小さい。

つぎに、1173, 1273および1373Kの各温度でそれぞれ最終焼鈍した80Cr20Ni圧延材Bの引張り強さと破断伸びを調べた結果をFig. 7に示す。この結果から50Cr50Ni圧延材Bで得られた結果とほぼ同じであることがわかる。

以上のことから、焼結材試料および圧延材Aの延性の温度依存性が山型の曲線であるのに対し、圧延材Bの延性の温度依存性は谷型の曲線であり、引張り性質がかなり異なっていることがわかる。

(3) 圧延材C

1パスごとに1573Kで18ksの中間焼鈍を行った圧延材試料が圧延材Cで、80Cr20Ni圧延材Cのみを作り、50Cr50Ni圧延材Cは作製していない。圧延材Cは1173, 1273および1373Kで3.6ksの最終焼鈍処理を行った。1173, 1273および1373Kでそれぞれ最終焼鈍した80Cr20Ni圧延材Cの引張り強さと破断伸びを温度に対して調べた。その結果、1173Kで最終焼鈍した試料の引張り強さと破断伸びの温度による変化は、80Cr20Ni圧延材Bを同じ温度で最終焼鈍した試料と基本的に同じで、破断伸びが973Kを中心とする中間温度域で極小を示すという特徴も全く同じであった。

4. 考察

スケジュールAで繰返し圧延・焼鈍することによって作製した圧延材Aの引張り性質は、焼結材より幾分改善されているが、温度変化の傾向で見るとほぼ同じであった。このことは、スケジュールAの処理ではクロムとニッケルの間

の相互拡散による合金化がほとんど進行しなかったためであろうと考えられた。それに比べてスケジュールBおよびCで作製した圧延材BおよびCの引張り性質は圧延材Aよりかなり良好になった。また、圧延材BおよびCの破断伸びの温度変化には中間温度域で極小が認められるという特徴がみられた。破断伸びが973K付近で極小となる現象は純ニッケル[5]やニッケル基耐熱合金[6]で中間温度域で極小が認められる現象や純クロム[7]でみられる動ひずみ時効による中間温度域における延性低下現象ときわめて類似している。それゆえ、圧延材BとCの引張り性質が改善されたことならびにそれらの圧延材が中間温度域で延性低下を示すことがクロムとニッケルの相互拡散、すなわち合金化によるものではないかと考えて以下に述べる調査を行った。

圧延材BとCについても、焼結材と圧延材Aについて行ったと同じように、真空中で1573Kまでの種々の温度に真空中で加熱してから室温に冷却後体積膨脹が生じるかどうかを調べた。その結果、体積膨脹は全く認められなかった。したがって、このことは焼結材や圧延材Aに比べてクロムとニッケルの合金化が進んだことを示唆している。圧延材Bと圧延材Cの合金化の程度をEDXによって調べた。Fig. 8は50Cr50Ni圧延材Bと80Cr20Ni圧延材Bの光学顕微鏡組織で、白い部分がクロム相、黒い部分がニッケル相である。それらの相を調べたところ、いずれの圧延材の場合もクロム相の組成はほぼ72mass%Cr-28mass%Ni、ニッケル相の組成はほぼ47mass%Cr-53mass%Niであった。クロム相とニッケル相の組成がそれぞれ約100mass%Crと25mass%Cr-75mass%

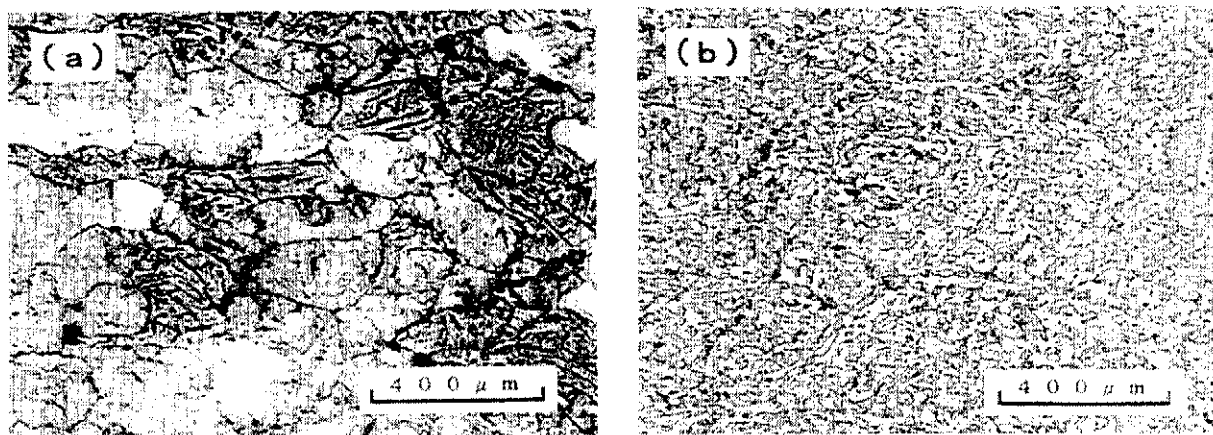


Fig. 8 Microstructures of (a)50Cr-50Ni and (b)80Cr-20Ni rolled with schedule B. Viewed on rolled surface. Rolled direction : horizontal

Niであった圧延材Aに比べて圧延材BとCの引張り性質が著しく改善されたのはクロムとニッケルの相互拡散による合金化が進んだためと考えられる。

スケジュールBで繰返し圧延・焼鈍することによって作製した圧延材Bの曲げ加工を行った。曲げ試験片は50Cr50Ni圧延材Bから採取し、曲げ試験は室温で行った。Fig. 9に曲げ試験片の外観を示す。焼結のままの状態では曲げることができなかったが、繰返し圧延・焼鈍することによって90°以上の曲げが可能であった。

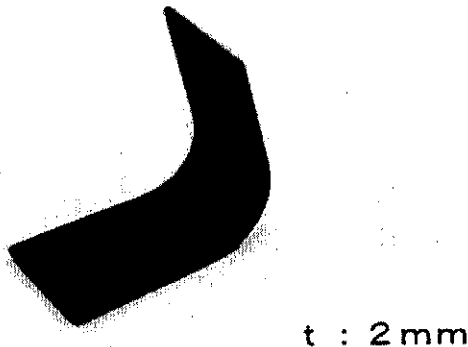


Fig. 9 Appearance of 50Cr-50Ni specimen rolled schedule B.

5. 結論

クロム粉末とニッケル粉末から焼結材を作り、それに繰返し圧延と焼鈍を施すという一種の加工熱処理によりその変形特性がどのように改善されるかを引張り試験によって調査した。本研究で得られた主な結果をまとめると以下のようになる。

(1) 圧延材Aの引張り性質は、焼結のままの試料に比べていくぶん改善されたが、基本的には焼結のままの試料と変わらなかった。すなわち、クロムとニッケルの相互拡散が不十分のため、延性は室温を含む低温側ではもろいクロム相の存在によって低く、600~700Kで極大を示してのち、再び高温側で低延性になった。高温側での低延性はクロム相とニッケル相の線膨脹係数に大きな差があることに起因している。

(2) 圧延材Bおよび圧延材Cの引張り性質は、クロムとニッケルの相互拡散による合金化が進んだために、焼結のままの試料や圧延材Aに比べて強度および延性の両面で著しく改善された。圧延材BとCのクロム相とニッケル相の組成は、それぞれ約72mass%Cr-28mass%Niと47mass%Cr-53mass%Niであった。

(3) 1573Kで中間焼鈍しながら繰返し圧延した試料の延性は、973K付近で極小となる特徴的な温度依存性を示した。この温度依存性は、溶製合金でも同様に見られる事実から、クロム-ニッケル合金に固有のものであると考えられた。

謝 辞

終りに、本研究を行うにあたり、(財)天田金属加工機械技術振興財団より奨励研究助成金を賜りました。ここに厚く御礼申し上げます。また、試料の作製などご尽力を頂いた東ソー(株)関係者各位に対して深く感謝の意を表します。

文 献

- [1] P. J. Ennis and P. J. Bridges: J. INST. Metals, 100(1972), 346.
- [2] M. Isshiki: J. Less-Common Metals, 36(1984), 157.
- [3] 日本金属学会編: 金属データブック, (1984)12.
- [4] S. L. Hoyt: Metals Properties, ASME Handbook, McGraw-Hill Book Company, INC, (1954), 381.
- [5] 大森正信, 伊藤操, 吉田総仁: 日本金属学会誌, 47(1983)775.
- [6] F. N. Rhines and P. J. Wray: Trans. ASM, 54(1961), 117.
- [7] 大森正信, 原田泰典, 伊藤操, 吉田総仁: 日本金属学会誌, 54(1990)270.