

原料金属と熔製法が Ni-Cr 系合金におよぼす影響*

岡本正三**・依田連平**

EFFECT OF RAW METALS AND MELTING
METHOD ON Ni-Cr ALLOYS*Masazō Okamoto, Dr. Eng. and Renpei Yoda, Dr. Eng.*

Synopsis:

Ni-Cr alloys and Nimonic 80-alloys were prepared by using raw metals of various purities by melting rapidly or slowly in a Tammann furnace. Some mechanical and metallographical tests were made on the alloys. The results obtained are as follows.

(1) Even in a Tammann furnace, rapid melting enables C-content in Ni-Cr alloys prepared from raw metals of high purity to be lower than that in commercial Nichrome-alloys melted in a high frequency induction furnace. In case of slow melting or high Cr-content, for instance 40% Cr, in alloys, the preparation of alloys in the Tammann furnace is inadequate because of the carburizing action of the atmosphere in the furnace.

(2) The lower the purity of raw metals becomes, the more both the C-content and the amount of inclusions in alloys increase.

(3) It is found in Ni-Cr alloys prepared from low grade chromium that both the hardness and the recrystallization temperature are raised and that precipitation hardening may occur at 500~550°C.

(4) The creep property of Nimonic 80-alloys is superior in the case of the alloy prepared from high purity metals, which is lower in C-content, lower in hardness at solution-treated state, less in amount of inclusions and coarser in grain size than in those of alloys prepared from low grade metals.

I. 緒 言

いわゆるニクロムと呼ばれる合金の組織は鉄を含むものでも均一固溶体に入る筈のものであるが、不純金属を原料として合金をつくる場合や熔解法が適当でない場合は得られる合金は単相組織のものとはならないで、金属的あるいは非金属的異物の混在するものとなり、焼入れ時効硬化性等も現われてくる。著者等はこの 2, 3 年来 Ni 基耐熱合金を研究してきたが、その測定結果が合金中に存在する不純分によつていちじるしく影響されることを認めた。そこで改めて原料金属と熔解法の両面から、得られた合金の性質がどのように変化するかを検討することの必要にせまられた。

金属 Ni にしてもあるいは金属 Cr にしても、市販されるものには種々純度の異なるものがある。殊に国産の金属 Cr の純度は現状ではなおかなり低いとみななければならない。もつとも国産の Cr でも最近では電解法による高純度のものが製造されるようになったが、まだ一般にたやすく入手出来る段階にきていない。したがつて、これらの金属からつくつた合金はたとえ耐火物を吟味した高周波電気炉による急速熔解でも、よい合金となると

は限らない。市販のニクロム合金をみても不純分としての C% は相当に高く、組織中には多くの異物がみられるのである。

この報告は種々の原料金属を組合せてタンマン炉で合金を熔製する場合の得られた合金の組織、性質を主として混入する C% の多少からしらべたもので、原料金属の純度如何が合金の性質に決定的な影響をもつことを述べたものである。

II. 試料と実験の方法

Table 1 はこの研究に使用した原料金属とその値である。この表から知られるように、わが国の A 社の Ni は英国の B 社のものより純度が高い。また、国産の Cr として従来使用されていた D 社のものは英国の C 社のものに比べて純度が劣る。しかし、最近ではわが国でも E 社の Cr のように高純度のものが出来るようになった。F 社の Cr は粗悪品の代表的なものとして試験に供したものである。この試験におけるこれらの原料金属の

* 昭和 32 年 4 月本会講演大会にて発表

** 東京工業大学金属工学教室、工博

Table 1. Metallic nickel and metallic chromium.

Metal	Maker	Method of manufacture	Chemical analysis (%)
Nickel	A-Co. (Japan)	Electrolytic process	Ni 99.87, S 0.002, C 0.039
	B-Co. (England)	Mond process	Ni 99.85, S 0.006, C 0.044
Chromium	C-Co. (England)	Thermit process	Cr 99.4, Si 0.06, C 0.087, Al 0.09
	D-Co. (Japan)	Thermit process	Cr 97.6, Si 0.6, C 0.155, Al 0.11
	E-Co. (Japan)	Electrolytic process	Cr 99.2, Si 0.02, C 0.025, Al 0.003
	F-Co. (Japan)	Thermit process	Cr 93.0, Si 1.4, C 0.853, Al 1.1

Table 2. Combination of raw metals.

Maker and metal	A-Co. (Japan), Nickel	B-Co. (England), Nickel
C-Co. (England), Chromium	No. 1	No. 2
D-Co. (Japan), Chromium	No. 3	No. 4
E-Co. (Japan), Chromium	No. 5	No. 6
F-Co. (Japan), Chromium	No. 7	—

組合せを Table 2 に示す。各組合せの合金を熔製するにはいずれも原料金属の純度を考慮して Cr% が目的の濃度になるように配合した。一定の Cr% の合金についてその C% を Table 1 の分析値から計算してみると No. 5 の組合せが最も少く、No. 6, No. 1, No. 2, No. 3, No. 4, No. 7 の組合せの順に多くなる。

上記の原料金属を使用して Cr 20~70% の Ni-Cr 合金 30g をタンマン炉でアルミナ坩堝中で4分間および15分間で熔解し、0.1% Mn で脱酸して 10mm 角の金型に鑄込み、これを検鏡と C 分析用の試料とした。熔解時間を変えたのは大気中の熔解であるための酸化作用と炉の雰囲気由来する滲炭作用とを考慮したからである。別に、再結晶軟化温度と原料金属の純度との関係を知るための試料として Cr 6~18% の Ni-Cr 合金 60g を熔解時間6分で作った。また、Nimonic 80 合金 150g を熔解時間 10 分で作ったが、その配合組成は 20.0% Cr, 1.0% Al, 2.5% Ti, Rem. Ni を狙い、これに使用した Ti と Al はいずれも国産の高純度のものである。

Ni-Cr 合金の組織は、金型鑄造試料を 1100°C で加工度 20% の鍛造をして後、1150°C で 15 時間加熱後油冷、あるいは 600°C まで3時間で炉冷後空冷、したものゝ 10% 蔭酸の水溶液中で電解腐蝕してしらべた。軟化温度の測定には、前記の Ni-Cr 合金を 1250°C で 1 時間均一化処理をして、同温度で加工度 35% の鍛造を行つた後、1000°C で 15 分間加熱後水冷したものをさらに常温で加工度 28% の鍛造をして、加工面を約 0.5mm 削りこの面でロックウェル B 硬度を測定し、以後 500°C より 800°C まで各温度で 30 分間繰返し加熱

して各段階での硬度変化を求めた。また、Nimonic 80 合金は断面減少率 50% の冷間圧延をしたが、この冷圧を容易ならしめるために 1000°C で 1 時間加熱後水冷の処理を度々中間に挟んだ。このものを 1150°C で 15 時間加熱後水冷し、電解腐蝕して検鏡した。また、この試料から 3×5×100mm の試片を切り出し、クリープ試験を行なつて原料金属の種類がクリープ性質におよぼす影響を明らかにした。この場合の試験は 700°C で 30 分間保持した試片の支点間距離 70mm の中央部に初荷重 1 kg をかけて 15 分間保持し、次に総荷重を 16 kg とし、700°C で 20 時間保持する間の焼みを求めたものである。

III. 結果とその考察

1. Ni-Cr 合金の顕微鏡組織

合金中の C は性質を劣化するとしてその含有量が制限されるものである。今、No. 1 の組合せの種々の Cr% のものをタンマン炉中4分間で熔製して、得られた合金中の C% を、配合 Cr% に対してとると Fig. 1 のようになる。すなわち、原料金属の分析値から計算した C% よりも実際の合金中の C% は高くなる。合金中の Cr

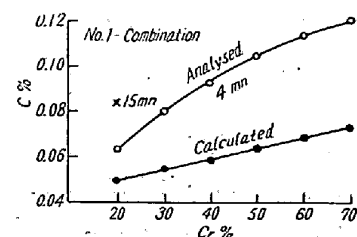


Fig. 1. C content in Ni-Cr alloys melted in a Tammann furnace.

Table 3. C content in 20% Cr-Ni alloys and Nichrome-wires.

Combination	No. 1	No. 2	No. 3	No. 4	No. 5	No. 6	No. 7	Nichrome No. 1	Nichrome No. 2
C %	0.063	0.082	0.090	0.108	0.045	0.053	0.235	0.142	0.185

%の高いものほど熔解中に加炭される度合が大になるのが注目される。このように Cr% の高い合金をタンマン炉で熔製するときには炉の雰囲気から合金中に C が入り易い。Table 3 に市販されるニクロム第 1 種が 0.142% C をもつことを例示したが、Fig. 1 の No. 1 の組合せによる 20% Cr のものはタンマン炉熔解であるにもかかわらず僅かに 0.063% C を含むにすぎない。しかし、同じく No. 1 の配合でも 20% Cr のもので 15 分間を要して熔製したものでは Fig. 1 中に記入してあるように 0.083% C まで加炭される。熔解に時間を要することが好ましくないことは明らかである。同じく 20% Cr の配合で原料金属を種々に変えた組合せで 4 分間で熔解を終った Ni-Cr 合金の C% は Table 3 に示すごとくで、原料金属の純度の高いものの組合せで C% が低い。これに対して市販のニクロム第 1 種や第 2 種の C% はかなり高い。ニクロムの調製の際タンマン炉による場合であつても原料金属を吟味して急速に熔解すれば、市販の高周波炉によるニクロムよりも遙かに C% の低いものが得られるのである。ただ滲炭を避けるには加炭せぬ雰囲気中で熔製するにこしたことはない。C% の相違に対応して合金の組織はかなり異なってくる。C% の低い No. 5, No. 6, No. 1 等の合金は油冷、炉冷の何れでも、組織上の変化はほとんどなくて、Photo. 1 a に示すごとく γ 相中に含まれる異物も僅かである。C% がやや高い No. 2, No. 3, No. 4 の合金では油冷状態でも異物が多少存在しているが、炉冷すると Photo. 1 b に示すように結晶の粒内や粒界に異物が析出してくる。C% がさらに高い No. 7 の合金になると油冷組織中にも Photo. 1 c に示すごとく異物が多くみられ、炉冷すると Photo. 1 d のように多量の析出物が現われてくる。と

ところで市販のニクロム第 1 種および第 2 種の炉冷組織をみると Photo. 1 e, f に示すごとくで、炭化物その他の異物が結晶の粒界や粒内に数多く存在しており、高周波炉で熔解したとはいえ原料金属や耐火物の吟味が十分でないことを知る。精錬の伴わない高合金材の熔解には、原料金属の厳選が必要なが今さらのように痛感されるのである。

2. Ni-Cr 合金の焼入硬度と再結晶軟化温度

次に原料金属によつて焼入硬度や再結晶軟化温度がかなり相違することを No. 1 の組合せと No. 4 の組合せの 6~18% Cr 合金によつて示そう。Fig. 2 は 1000°C から水焼入した試料とこれに一定の常温加工を施した試料との Cr% による硬度変化を示したもので、いずれも Cr 含量が増すほど硬度は高まるが、焼入状態では純度の低い原料の組合せである No. 4 は No. 1 よりも硬度が高く、両者の硬度差は Cr% が多くなるほどいぢるしい。加工したものでは硬度差は極く僅かになる。加工試料を加熱していくと Fig. 3 に示すような硬度変化がみられる。ここでは Cr% の低いものと高いものを例

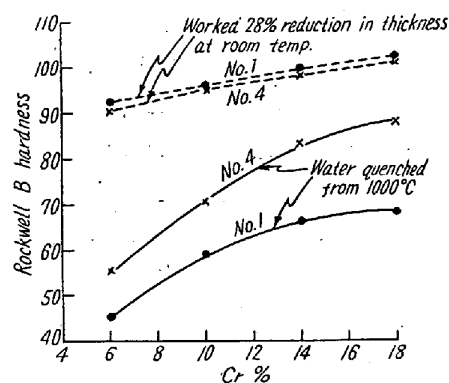
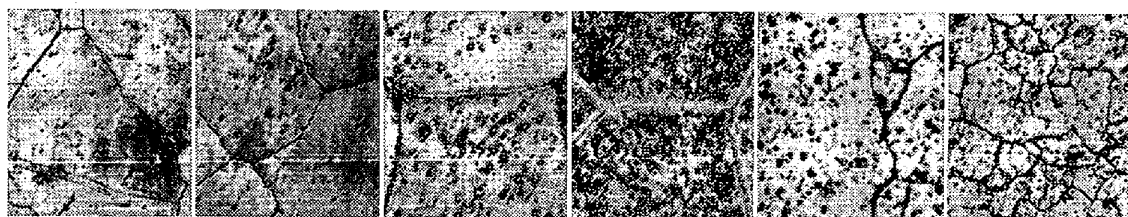


Fig. 2. Hardness of Ni-Cr alloys melted in a Tammann furnace.



a $\times 100(2/3)$ b $\times 100(2/3)$ c $\times 100(2/3)$ d $\times 100(2/3)$ e $\times 400(2/3)$ f $\times 400(2/3)$
 a. No. 1—combination, furnace cooled. d. No. 7—combination, furnace cooled.
 b. No. 4—combination, furnace cooled. e. Nichrome No. 1, furnace cooled.
 c. No. 7—combination, oil quenched. f. Nichrome No. 2, furnace cooled.

Photo. 1 a~f. Microstructures of Ni-20% Cr alloys melted in a Tammann furnace and of commercial Nichrome-wires.

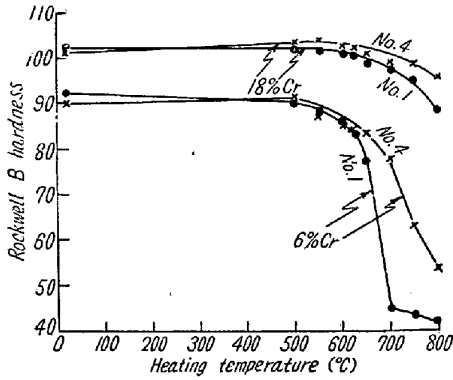


Fig. 3. Influence of heating temperature on softening of cold-worked Ni-Cr alloys.

示したが、その中間の Cr% の合金の硬度曲線は何れも Fig. 3 中の2つの曲線の間にくる。Cr% が増すほど軟化温度が上昇するが、同じ Cr% で比較すると No. 4は No. 1 よりも常に軟化温度が高い。また、No. 4 は 500 ~ 550°C の低温加熱によつてやや硬化し、この度合は Cr% の多いものほど大きい。No. 1 ではこのような析出硬化現象はみられない。原料金属の純度が低いと熔製合金の組織中に異物が多い。No. 4 は No. 1 に比べて異物が多く焼入状態では異物の一部が素地に固溶しており、これを加熱すると異物が析出するので合金の硬化が見られる。このような現象が No. 4 の組合せの Cr% の高い合金ほど顕著なことは原料金属として低純度 Cr の使用の多いほど熔製合金が汚くなるからである。

3. Nimonic 80 合金の曲げクリープ性

原料金属を変えて Nimonic 80 合金を熔製して、さきの実験方法のところで述べたような状態の試料を調製し、700°C で 16 kg 荷重下の撓みの進行を求めてみると Fig. 4 のようになる。これで明らかなように D 社の国産 Cr は C 社の英国製 Cr に比して合金のクリープ性

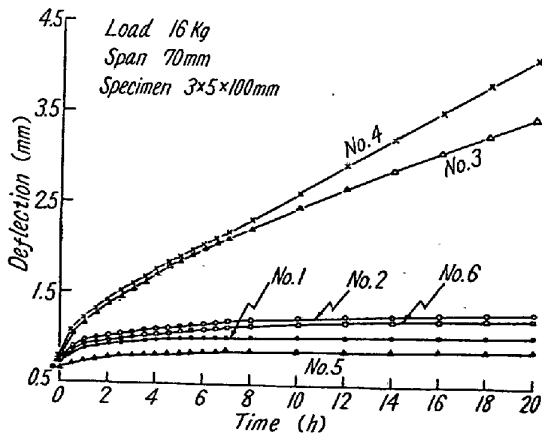


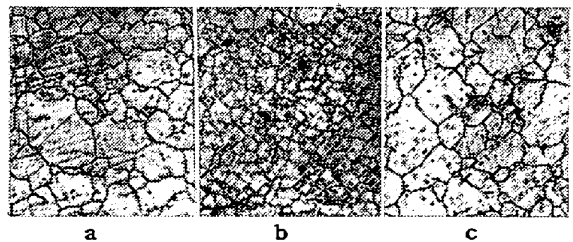
Fig. 4. Creep curves of Nimonic 80-alloys at 700°C. Number in the figure shows combinations of raw metals.

質を低下させるが、国産でも電解法による E 社の Cr は英国製の Cr よりも優れた結果を与える。また、B 社の英国製 Ni を原料とするものが A 社の国産 Ni による場合よりもクリープに対して弱い。しかしながら、クリープ強度に対しては原料金属のうちで Ni よりも Cr の純度の相違の方が遙かに影響が大きい。1150°C で 15 時間保持後水冷した試料の硬度、結晶粒度および C% を Table 4 に、その組織を Photo. 2 a~c に示した。不純金属 Cr を原料とした Nimonic 80 合金は硬度が高い割合にクリープ強度に弱い。その原因の一つは Photo 2b に示すように結晶粒がいちじるしく細かいことにある。また、組織中にも異物の存在が多い。このような合金は C% が高いが、Si% の影響もあろうと考えられる。

耐熱鋳物には一般に鍛延合金よりも多くの C を含ませており、その C 含量の高いことによつて鋳造合金のクリープやラプチュアの性質を、相当する Cr および Ni の含量をもつ鍛延合金よりも大ならしめていることが多いが、一般に使用される鋳造合金としての Hastelloy C にしてもその C は 0.1% 程度であり、鍛延合金としての Hastelloy X でも 0.15% C ぐらい、また鍛延合金としての Nimonic 系のもも最大 0.15% C ぐらいにとどめる必要がある。Table 4 から知られるようにタンマン炉を使用しても原料金属を吟味して急速熔解を

Table 4. Nimonic 80-alloys in the solution-treated condition.

Combination	Rockwell B hardness	Grain size number	C%
No. 1	81	6.4	0.065
No. 2	83	6.5	0.078
No. 3	89	9.2	0.125
No. 4	91	8.4	0.136
No. 5	77	6.3	0.045
No. 6	78	6.4	0.055



a. No. 1—combination, water quenched from 1150°C.
 b. No. 3—combination, water-quenched from 1150°C.
 c. No. 5—combination, water-quenched from 1150°C.
 Photo. 2 a~c. Microstructures of Nimonic 80-alloys in the solution-treated condition.
 ×100(2/3)

すれば C 0.1% 以下の Nimonic 系合金が得られる。このような合金は清浄であり、硬度が低くかつ結晶粒が大きく、高いクリープ強度をもっているのである。

IV. 総 括

Cr を含む Ni 基の合金では原料 Cr として純度の高いものが得難いために、一定の配合のつもりでも得られた合金の性質は広い範囲に変わる恐れがある。従来よい Cr としては C 社のものを輸入して使っているが、最近国産の電解 Cr として E 社のものが注目される。この研究は原料金属として各社の Ni と Cr を組合せてタンマン炉で合金を熔製し、得られた合金の組織、性質を主として混入する C% の多少からしらべて、クリープ強度の高い Ni 基耐熱合金を得るためには原料金属の厳選が必要であること、急速熔解の必要あること等を述べたものである。結果を要約すると、

(1) ニクロムの調製の際タンマン炉による場合でも原料金属さえ吟味して出来るだけ短時間で熔製すれば、市販の高周波炉によるニクロムよりも遙かに C% の低いものが得られる。しかし、Cr 40% 以上の合金になるとタンマン炉の熔製では炉の雰囲気から合金中に加炭がいちじるしくなる。

(2) 原料金属として純度の低い組合せの合金ほど C% が高く、組織中に異物が多く認められる。合金を徐冷すると異物の析出が増す。国産の F 社製 Cr を原料とした合金では焼入組織中にも多量の異物がみられた。

(3) 不純金属 Cr を原料とした合金の焼入硬度は純度の高い金属 Cr を原料とした合金のそれよりも高く、両者の硬度差は Cr% が多くなるほどいちじるしい。また、不純金属 Cr を原料としたものは再結晶軟化温度が高く、500~550°C の加熱で硬化するが、純度の高い金属 Cr を原料としたものにはこのような析出硬化現象はみられない。

(4) 原料金属を変えて Nimonic 80 合金を熔製してそのクリープ性質を調べたところ、国産の電解 Cr を原料としたものが最も強く、英国製のテルミット Cr がこれに次ぎ、純度の低い国産のテルミット Cr が最も劣る結果を得た。また、国産の電解 Ni を原料とするものが英国製のモンド Ni による場合よりもよい結果を与えた。しかし、原料金属としては Ni よりも Cr の相違の方がクリープ強度に対して遙かに大きな影響がある。一般に、クリープに強いものは C% が低く、合金は清浄で、硬度が低くかつ結晶粒が大きい。

最後に、この研究は耐熱材料に関する文部省試験研究

の分担課題として行なつたもので、当局の御援助に深謝するとともに有益な御助言を頂いた名古屋大学武田修三教授に厚くお礼を申し上げます。(昭和 32 年 5 月寄稿)

一 質 疑 応 答 一

問

1. Table 1 において、A-Co. と B-Co. との化学成分から両者に成分的な差があるとは言えないと思いますが如何でしょうか。

2. 本論文における原料の影響は C の effect のみと考えられ、carbide 等の析出物の多いことが“汚くなる”ことと同義的とは思いませんが如何でしょうか。

3. Fig. 4 のクリープ試験結果について、

a) 前処理として sol. treatment だけでは不安定な状態にあると考えられ、かゝる条件のもので test される場合としてその時間が短か過ぎるように思います。

b) No. 4, No. 3 の group と No. 1, No. 2, No. 5, No. 6 の group との差は認められますが個々の group において、各曲線の差を断定するのは無理ではないでしょうか。

4. 材料中の不純物が実用上如何なる問題を生ずるものなのでしょうか。

答

1. A 社の Ni と B 社の Ni とではその製法が異り、化学組成にも差がみられます。Table 1 に示した以外の両社の Ni の分析値は次のごとくです。

Maker	Chemical composition (%) of metallic nickel			
	Cu	Fe	Si	Pb
A-Co. (Japan)	0.009	0.004	nil	0.001
B-Co. (England)	0.030	0.050	0.005	—

合金を一定条件下短時間で熔製した場合は、原料金属の性状の僅かな相違が熔製合金の材質におよぼす影響を無視出来ないと思えます。

2. Table 1 の各社の Cr の分析値から知られるように低純度の Cr ほど C 濃度と共に Si や Al の濃度も高くなっています。この報告では特に C に注目しましたが、合金の組織中に存在する異物は carbide 等の析出物だけでなく種々の非金属的介在物も認められ、Si や Al 等の影響もあらうと考えられます。水素雰囲気中での Ni-Cr 合金の熔製に関する C. J. Smithells 氏等の論文以外にも市販のテルミット Cr 中に含まれる不純物

1) C. J. Smithells, S. V. Williams, & E. J. Grimwood, J. Inst. Metals, 46 (1931), 443

Heating time (h)	0	1	2	4	8	16	32	60	120	200	300	520	720	1000
Vickers hardness (30 kg) of Nimonic 80 alloy during heating at 700°C	189	267	284	298	313	319	327	351	348	348	320	310	309	306

の影響を無視出来ないことを認め、テルミット・Crは電解CrよりもSi含量が高く酸化物を多く含むため、これを原料として使用した場合は健全な合金を熔製するのに電解Crの場合に比べて長時間水素雰囲気中に保持する必要があると報告しております。

本来 γ の均一单相であるべき低Cr-Ni合金の組織中にcarbideその他の異物が沢山認められるのは、熔解法に誤りがなければ原料金属中の不純物が熔製合金中に混入するからであつて、すなわち、原料金属中の不純物が熔製合金を汚くするものであると考えるのであります。

3. a) この曲げクリープ試験は試料を700°Cで30分保持し、初荷重1kgをかけてさらに15分保持した後、総荷重を16kgにして20時間測定したもので、溶体化処理の状態から開始してはおりません。上掲のTableはNo.1の組合せで熔製したNimonic 80合金を700°Cに1000時間まで保持したときの硬度変化を示したもので、この種の合金は析出時効によつて急速に硬化し、約60時間で最高硬度に達しますが、その後の軟化はきわめて遅いことが知られます。

一般にNimonic 80合金は溶体化処理後700°Cで16時間加熱²⁾して使用していますが、この加熱時間では

- 2) L. B. Pfeil, N. P. Allen, & C. G. Conway, Symp. of High Temp. Steels & Alloys for Gas Turbines, The Iron & Steel Inst., Spec. Report, No. 43 (1952), 37

析出硬化が約80%完了した状態にあることが上のTableから知られます。Fig. 4に示した曲げクリープ曲線はNo.1を例にとりますと析出硬化が約40%完了した状態から求めたもので、低純度のCrを原料に用いたNo.3, No.4以外はいずれも短時間で定常クリープとなり、100時間まで測定してみましたが著しい変化がみられませんので20時間にとどめました。

3. b) 撓みのScaleを縮小してありますので各曲線の差が僅かのようにみえますが、例えば10時間保持で比較しますと、No.2とNo.6の撓み量の差は0.05mm, No.2とNo.1の差は0.211mmあります。この曲げクリープ試験は±0.01mmの撓み精度をもち再現性が高いですから、No.2とNo.6の曲線の差を断定することはやや困難としても、その他のクリープ曲線の差は原料金属の相違によつて明かに認められます。

4. Nimonic系やInconel系の耐熱合金は減圧下で熔製して含有不純物を低下させると、クリープ強さ、ラプチャー強度、耐蝕性等の高温特性が改善されるのみならず、伸び、絞り、疲労強度等の機械的性質の向上がみられます。この系統の合金では不純物中特に窒化物の存在が問題を起し、この種の異物が多くなりますとそのラプチャー・ライフがいちじるしく短くなることを著者等は認めています。これについては改めて報告する予定であります。