

## 耐熱鋼の高温特性におよぼす溶解法の影響\*

川 畑 正 夫\*\*

## The Influence of Different Melting Methods on High-Temperature Properties of Heat-Resisting steels.

Masao KAWAHATA

## Synopsis:

As a result of the rapid development of vacuum melting process, many super-alloys have been developed. It is evident that the high temperature properties of these super-alloys depend on various melting processes. It is the purpose of this study to point out the high-temperature properties of A-286 and Incoloy T containing some scavenging elements such as Ti and Al. Therefore, in order to obtain a good comparison between an air-melting and various vacuum-melting techniques, it was first necessary to obtain heats of similar chemical compositions. 10kg electrolytic materials were melted in an alumina or magnesia crucible with a laboratory-scale vacuum-induction equipment which had 25kW capacity and about 60kC frequency.

Degassing process during vacuum induction melting was done by two methods of carbon and hydrogen refining.

Attainable oxygen and nitrogen levels in these specimens refined by carbon are lower than those of these specimens refined by hydrogen. 18mm $\phi$  forged bars made from both air-and vacuum-melted ingots were used for age hardening, short-time tensile test, rotating-bending fatigue test, high-temperature creep-rupture test, electron-microscopy and X-ray examinations.

In terms of the relationship between rupture time and gas content of each specimen, high-temperature rupture properties of Incoloy T were improved by reducing the gas content. On the other hand, the same result was not obtained in the case of A-286. Those were much the same in age-hardened characteristics, short-time tensile strength and rotating-bending fatigue strength by both melting methods but the ductility after tensile test for the vacuum-melted specimens of A-286 were superior to those for the air-melted. According to the results of long-time creep-rupture tests at 650 and 815°C, the rupture strength in the vacuum-melted Incoloy T specimens was especially superior to those of the air-melted.

The instability break points which were found on stress-rupture design curves at each test temperature depended on the transition from a transcrystalline to an intercrystalline type fracture, and the break points of vacuum-melted Incoloy T appeared after a longer time than the air-melted alloys.

It was believed that the strengthening characteristics of vacuum-melted Incoloy T were caused by precipitations in grain boundaries and matrices.

## I. 結 言

Ti, Al などの活性な硬化元素を含む Fe 基オーステナイト超合金として, Incoloy T, A-286 の二鋼種を選び, とくに硬化元素の含有量を変更することなく誘導式真空溶解法を応用した場合に得られる効果, 主としてガス組成の変化がこれら合金の高温強度特性にどのような変化をもたらすかを確かめる目的で実験を行なった。

## II. 供試材の溶製

誘導式真空溶解法による脱酸の手段としては, 炭素または水素が脱酸剤として利用される。著者らの実験によ

れば, 鉄基合金の場合にはニッケル基合金の場合よりも脱酸が困難であり, かつクロム含有量の増加とともに脱酸効率が低下する。炭素による脱酸効果は水素による場合よりもいちじるしく, 水素のみではこの種合金の十分な脱酸は期待できない。窒素に関して大気溶解材との相異は明瞭であるが, 上記の脱酸手段の相異による脱窒効果に大きな差異は現われない。供試材料は真空溶解, 大気溶解ともいづれも電解ニッケル, フェロクロム, スポンジチタン, フェロシリコン, 電解マンガン, 金属モリ

\* 昭和34年11月本会講演大会にて発表

\*\* 日本冶金工業株式会社川崎製造所研究部

ブデン、フェロバナジウムなどの同一原料を配合し、25 kW 約 60 kC の真空管式高周波誘導炉および内熱式真空誘導炉を用い、いずれも 10 kg 鋼塊を作成した。溶解方法は、1) 炭素脱酸と 2) 水素脱酸の二方法を行なつて試料を溶製した。Table 1, 2 に使用ルツボの化学組成、Table 3, 4 に各鋼種の分析組成と脱酸方式、使用ルツボを示す。なお一部の試料にはとくにシリコン、マ

ンガンなど金属脱酸元素を添加しないものを加えた。いずれの鋼種ともに炭素で脱酸したものは酸素 20ppm 程度まで確実に低下しているが、水素処理のものでは 40 ppm 程度で前者に比し高い値が得られている。窒素についても炭素処理の場合の方がやや低い値が得られている。

### III. 実験結果

Table 1. Typical composition of the crucibles used.

	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	Alkalies	Maker
Alumina crucible	98.19	0.12	1.23	0.16	0.05	0.18	Nishimura Kogyo Co.
Magnesia crucible	0.31	97.03	1.76	0.15	0.81	0.01	

Table 2. Typical composition of the raw material used for the MgO crucible.

SiO <sub>2</sub>	CaO	Na <sub>2</sub> O	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO
1.90	0.80	0.005	0.09	0.35	0.01	Nil	Nil	96.845

Table 3. Chemical composition of Incoloy T.

Charge No.	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Ti	Al	N <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	Crucible	Deoxidant
R-1	0.075	0.81	1.29	0.024	0.014	32.45	21.02	0.99	0.11	0.011	0.0075	—	(Air-melt)
R-2	0.077	0.83	1.48	0.004	0.021	31.96	21.60	1.06	0.05	0.0203	0.0024	—	
KV-311	0.085	0.83	0.74	0.008	0.019	33.30	21.20	1.13	0.14	0.0070	0.0008	Alumina	C powder, metallic Si, Mn
KV-312	0.058	0.84	0.60	0.006	0.016	34.10	21.15	0.95	0.17	0.0040	0.0013		
KV-313	0.073	0.58	1.10	0.006	0.017	31.96	20.05	1.08	0.04	0.0044	0.0013		
KV-314	0.104	0.21	tr	0.009	0.020	30.10	20.79	1.05	0.13	0.0060	0.0019	Alumina	C powder
KV-315	0.114	0.19	tr	0.006	0.015	32.60	19.75	1.03	0.10	0.0070	0.0025		
KV-316	0.106	0.32	0.05	0.004	0.014	32.08	20.45	1.15	0.04	0.0055	0.0021		
KV-317	0.083	0.24	tr	0.004	0.013	31.80	19.81	1.13	0.04	0.0037	0.0016		
KV-318	0.084	0.77	0.30	0.005	0.015	32.40	19.87	0.95	0.13	0.0050	0.0040	Alumina " Magnesia "	H <sub>2</sub> gas
KV-319	0.073	0.80	0.34	0.003	0.023	32.50	20.37	0.95	0.09	0.0070	0.0037		
KV-320	0.023	0.59	1.07	0.004	0.010	32.52	20.05	1.05	0.02	0.0088	0.0046		
KV-321	0.089	0.89	1.24	0.005	0.014	32.30	20.18	1.04	0.02	0.0068	0.0040		

Table 4. Chemical composition (%) of A-286.

Charge No.	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	V	Ti	Al	N <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	Crucible	Deoxidant
R-11	0.087	0.37	1.33	0.010	0.013	26.45	15.47	1.28	0.31	1.93	0.07	0.0223	0.0024	—	(Air-melt) (" " " ")
R-21	0.068	0.38	1.42	0.009	0.011	26.48	15.38	1.22	0.30	2.08	0.07	0.0125	0.0016		
KV-358	0.069	0.48	1.36	0.013	0.016	27.30	15.66	1.22	0.29	1.75	0.07	0.0030	0.0008	Alumina Magnesia Alumina Magnesia Alumina	C powder, metallic Si, Mn " " " "
KV-359	0.041	0.37	1.54	0.014	0.005	27.32	15.31	1.10	0.35	1.95	0.06	0.0033	0.0014		
KV-360	0.072	0.52	1.39	0.008	0.011	27.28	15.25	1.33	0.34	1.95	0.43	0.0050	0.0027		
KV-361	0.092	0.37	1.54	0.004	0.007	26.85	16.00	1.10	0.30	1.88	0.06	0.0033	0.0024		
KV-362	0.064	0.53	1.48	0.007	0.011	26.90	16.00	1.26	0.34	1.83	0.07	0.0050	0.0023		
KV-363	0.088	0.49	0.65	0.001	0.009	27.65	15.96	1.20	0.30	2.00	0.07	0.0058	0.0040	Magnesia Alumina	H <sub>2</sub> gas " " (High N <sub>2</sub> )
KV-364	0.086	0.46	1.35	0.002	0.017	27.35	15.47	1.69	0.28	1.76	0.07	0.0155	0.0087		

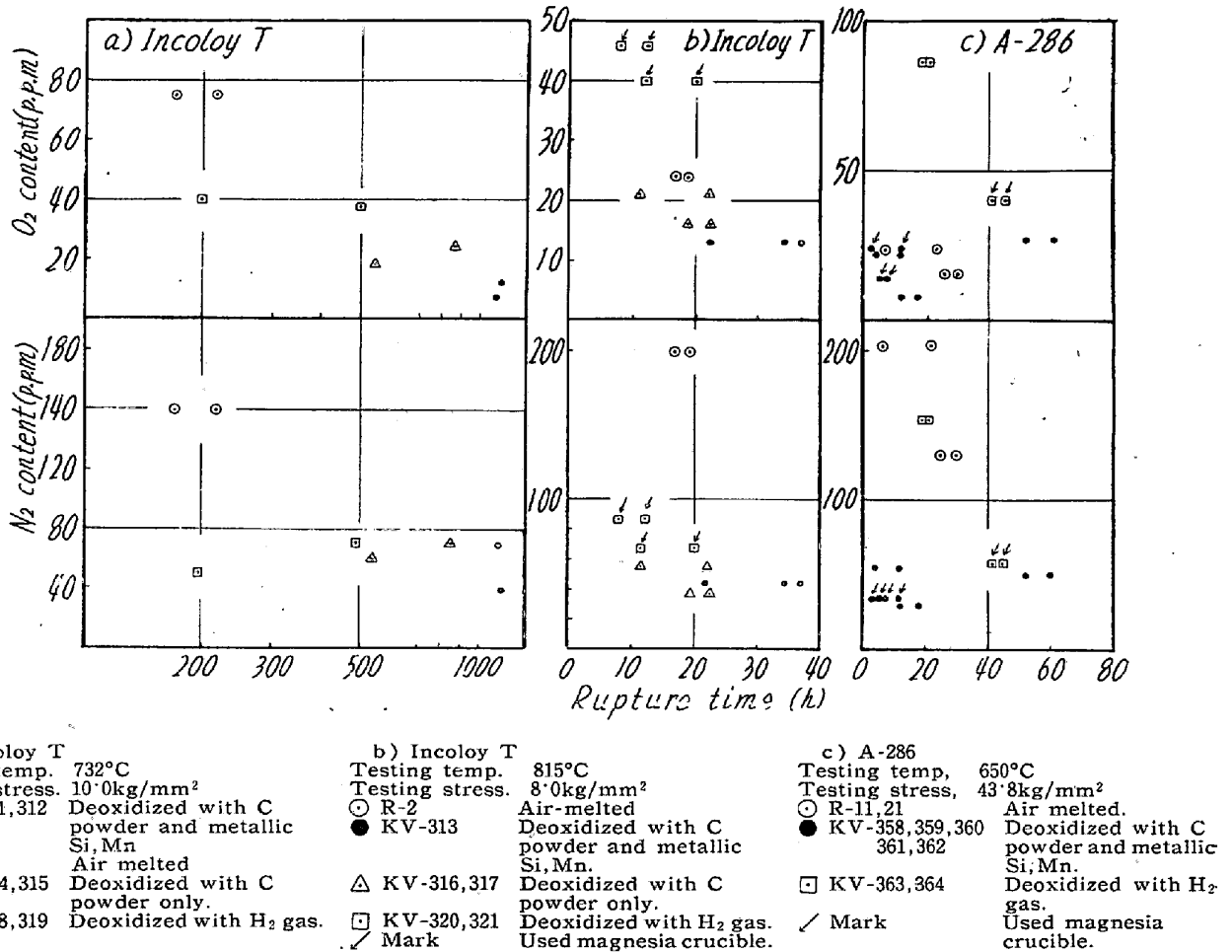


Fig. 1. Relation between rupture time and gas contents of Incoloy T and A-286.

関係を求めるために、Incoloy T については 732°C, 10.0 kg/mm<sup>2</sup>, および 815°C, 8.0 kg/mm<sup>2</sup>, また A-286については 650°C, 43.8 kg/mm<sup>2</sup> のラプチャー試験を行なった。

Fig. 1, a) は Incoloy T, 732°C, 10.0 kg/mm<sup>2</sup>, また Fig. 1, b) は 815°C, 8.0 kg/mm<sup>2</sup> のラプチャー試験における酸素および窒素含有量と破断時間の関係をプロットしたものである。酸素および窒素含有量の低下とともに破断時間は長くなる相関性を示す。A-286に関しては、Fig. 1, c) に示すごとく、650°C, 43.8 kg/mm<sup>2</sup> の一条件のみでラプチャー試験を行なったが、前者のごとくガス含有量の低下とともにラプチャー強度が向上するような単純な関係は得られなかつた。Fig. 2 に Ti 含有量と破断間時の関係を示すが、大気溶解材と真空溶解材との間にいちじるしい差異は認められぬ。つぎにルツボ材の影響および脱酸処理に金属脱酸剤 Si+Mn を併用した場合と、炭粉単独脱酸の場合の影響に関して Fig. 1 と Fig. 2 に種別けてプロットしたが両鋼種ともいづれもいちじるしい差異は認められない。

b) ガス含有量と靱性および破断形態について

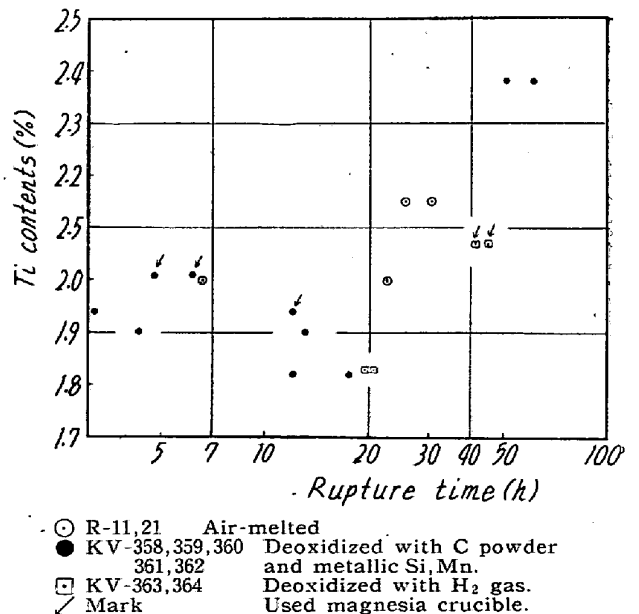


Fig. 2. Relation between rupture time and titanium contents of A-286.

ラプチャー試験後の伸びおよび絞りについては Fig. 3 a), b) に示すごとく、いずれもガス含有量の少ない真空溶解材の方が良好な値が得られている。また真空溶解

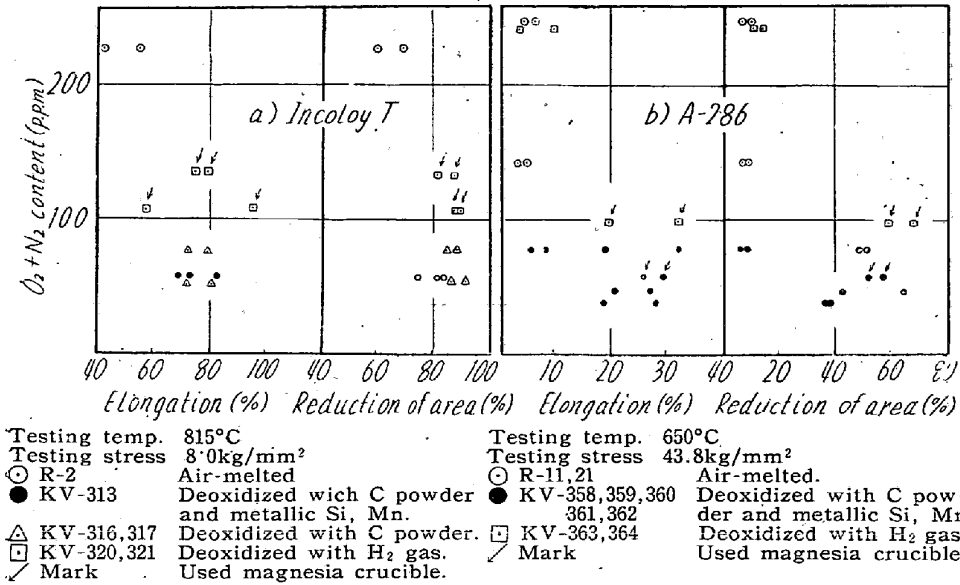


Fig. 3. Relation between ductility and gas contents of Incoloy T and A-286.

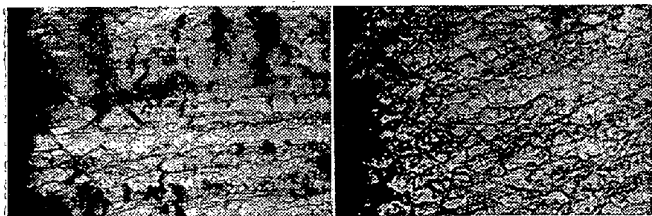


Photo. 1. Microstructure after rupture tests of Incoloy T.  
 (a) R-1 ×100(1/2) Condition: 732°C, 10.0kg/mm<sup>2</sup>, Rupture time; 172'45' Intergranular fracture  
 (b) KV-313 ×100(1/2) Condition: 732°C, 10.0kg/mm<sup>2</sup>, Rupture time; 1109'10' Transgranular fracture

材の中では、水素脱酸により脱酸効率が悪くガス含有量の多いものは、炭素脱酸のものより靱性はやや劣る。また金属脱酸剤を併用し Si+Mn を含む試料と、炭粉単独脱酸試料とを比較すると、ほとんど大差ないが、Incoloy T の靱りはやや後者が良好な値を示している。ルツボ材の影響に関しては、ほとんど差異は認められぬ。真空溶解材の靱性の良好な原因を追究するために、732°C, 10.0kg/mm<sup>2</sup> でラプチャー試験を行なった各種ガス含有量の試片を用いて破断形態を顕微鏡により観察した。酸素および窒素含有量の多い

大気溶解材は粒界に多くの micro crack が発生しており、粒界破断を示すのに反し (Photo. 1,a)), 炭素脱酸によりガス含有量の少ない試料は、粒界の micro crack が少なく、粒内破断に近い傾向を示す (Photo. 1,b))。これらの粒界強度の差異がラプチャー試験時の靱性に関係するものと考えられる。

B. 各鋼種の大気溶解材と真空溶解材の高温強度特性の比較

i) 時効硬化特性

一般に真空溶解材と大気溶解材の高温特性の相異が、

主として双方の析出硬化性または組織の安定性の相異に起因するという考え方が従来行なわれているので、各鋼種の時効特性を追究した。Fig. 4 に Incoloy T の時効試験結果を示すが、650, 732, 815°C の温度で約 1000時間までの時効処理を行なった。

4 試料ともほとんど各温度で時効硬度は大差なく、650°C では徐々に硬度増加を示し、1000 時間後も 250Hv を維持し軟化を示さない。732 および 815°C では軟化現象を伴うためかいちじるしい硬度増加は認められない。

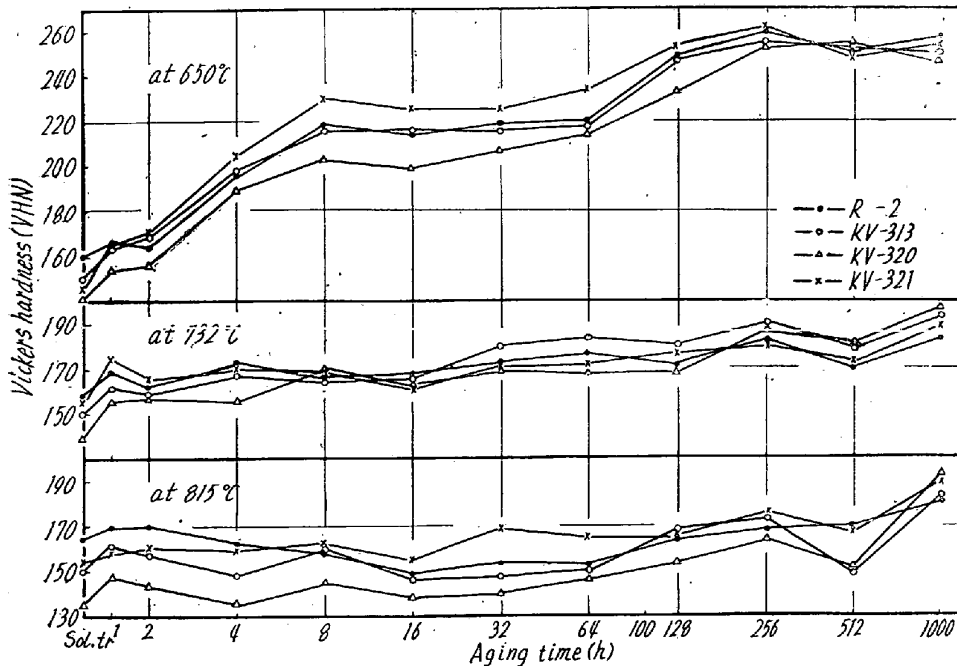


Fig. 4. Aging characteristics of Incoloy T.

Photo. 2 に 732°C, 1260 h, 時

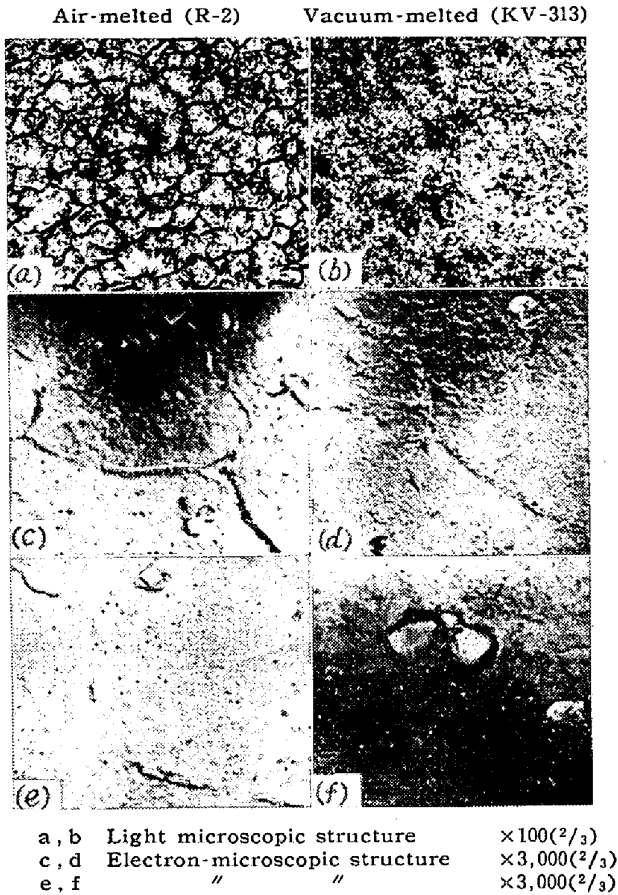


Photo. 2. Microstructure after 1260h aging tests at 732°C.

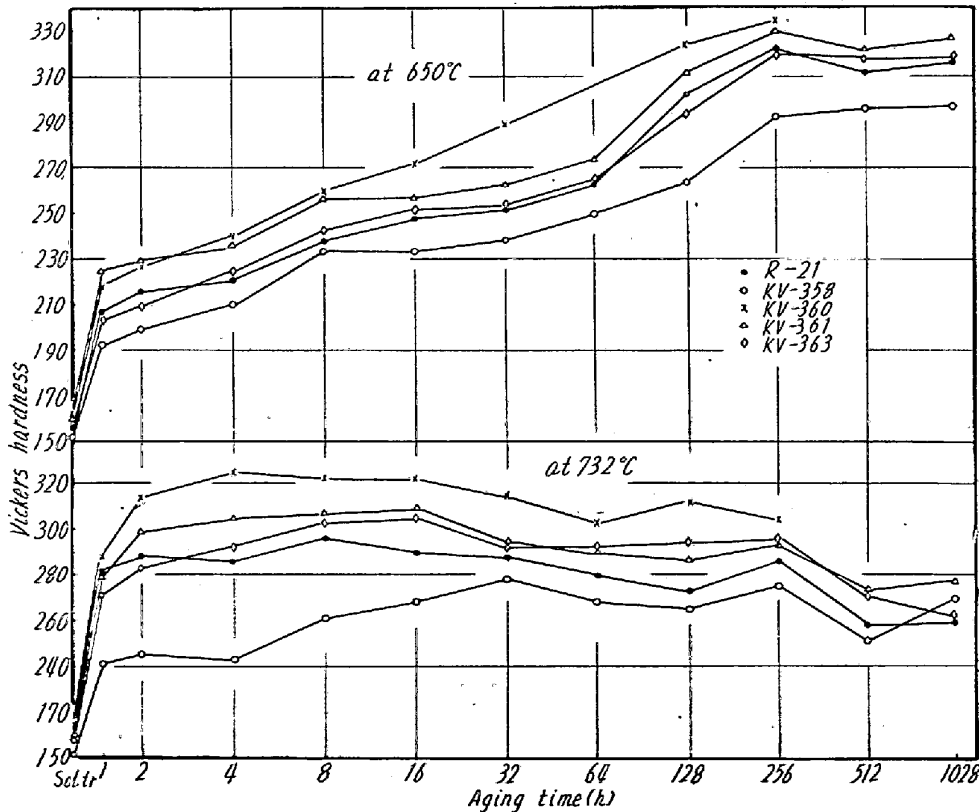


Fig. 5. Aging characteristics of A-286.

効処理後の顕微鏡組織を示すが、ガス含有量の多い大気溶解材の方が粒界析出物は太く粒内析出物も凝集する傾向を示す。これら析出状態の差異が後述する長時間クリープ・ラプチャー試験時の破断形態および破断後の伸びおよび絞りなどに影響をおよぼすのではないかと考えられる。Fig. 5は A-286 の時効試験結果を示す。大気溶解材と真空溶解材ともに時効硬度は大差ない。650°Cでは時間とともに硬度増加を示し、約 250 h 程度から最高値 280~320Hv に達し、1000 h 後も軟化の傾向を示さない。732°Cにおいては各試料とも、10h 前後で硬度の最高値に達し、その後徐々に軟化の傾向を示す、また Ti 含有量の少ない KV-358 のみが多少軟化の傾向が遅れている。5 試料を通じて Al 含有量の高いものが硬度高く、Ti 含有量の低いものが時効硬度は低い傾向を示す。

#### ii) 短時間高温抗張試験

高温抗張試験片は  $6.0\text{mm}\phi$ 、標点距離  $4\sqrt{a}$ 、引張速度  $1\text{mm/mm}$  で行なった結果である。Fig. 6, a) に Incoloy T の結果を示すが、抗張力、降伏点ともに真空溶解材がやや優る。伸びおよび絞りに関しては両試料ともいちじるしい脆化現象は認められないが、732°Cで大気溶解材の方が伸び、絞りともに低下している、とくに絞りに関してはこの温度で低下がいちじるしい。815°Cでは逆に大気溶解材の方が伸びは良好で絞りが低下して

いる。Fig. 6, b) には A-286 の試験結果を示すが、Incoloy T と同様、抗張力、降伏点は両者間に大差は認められない。伸びおよび絞りに関しては大気溶解材は 732°C に最低値を示し、比較的大きな韌性の低下が認められるのに反し、真空溶解材は常温から 650°C までほとんど低下せず、732, 815°C と試験温度の上にしたがって伸びおよび絞りともに増加していることは非常に対照的である。

#### iii) 高温疲労試験

Fig. 7 に Incoloy T, A-286 の常温および 650°C における疲労試験結果を示す。試験方法は小野式繰返し曲げ廻転疲労試験によるもので、回転数 3000 rpm,  $10^7$  回転までの疲労強度を求めた。試片は長さ 92mm,

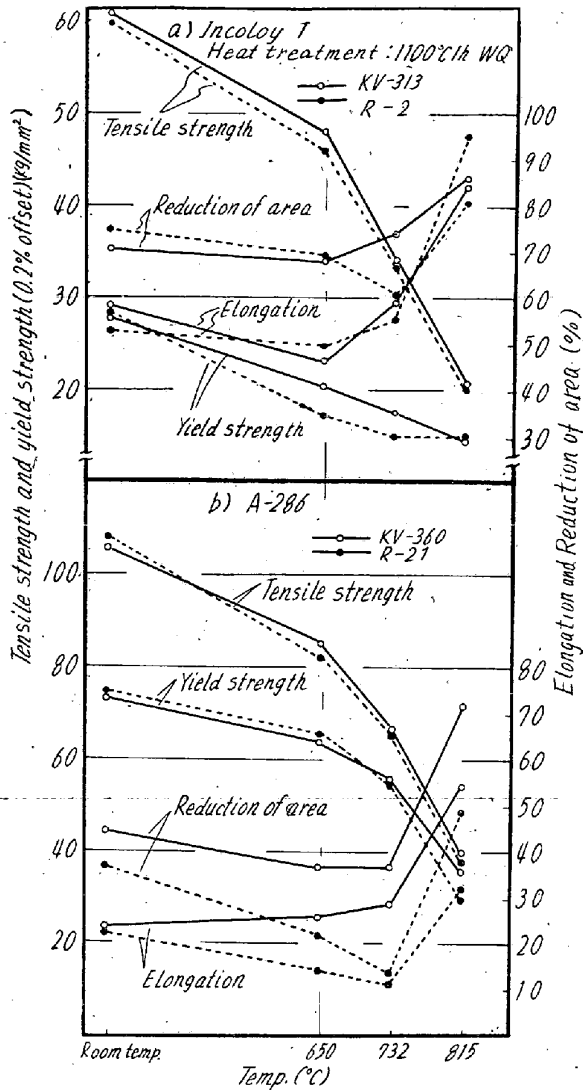


Fig. 6. Short time tensile properties of Incoloy T and A-286.

両端 14mmφ, 平行部 8mmφ の試片を用いている。

Incoloy T に関しては、降伏点と同様常温では真空溶解材の方がやや優る。650°C では真空溶解材の方がやや劣るが、その差はわずかであるのでほとんど同様と考えた方が妥当である。A-286 は常温では両溶解材とも一致した値を示し、650°C でやや真空溶解材が優る結果が得られている。両試験を通じて降伏点 $\sigma_y$ と疲労強度 $f$ との比  $f/\sigma_y$  は、Incoloy T はいずれも 1 より大きな値となり、A-286 は 0.6 程度の値を示す。したがって Incoloy T はオーステナイト・ステンレス鋼の、A-286 は Inconel X などの強析出硬化型の超耐熱合金の疲労強度特性と類似の傾向を示すといえる。

iv) 長時間クリープ・ラプチャー試験

両鋼種とも試験温度 650, 815°C でクリープ・ラプチャー試験を行なった。Fig. 8, 9 にこれらの試験結果を示す。図中デザイン曲線上に記入した数値は破断後の伸

びの値を示す。Incoloy T は 650, 815°C とともに真空溶解材の方がいちじるしい強度増加を示している。A-286 は大気溶解材および真空溶解材との間に強度差は認められない。真空溶解材に関しては破断後の伸び、絞りはいちじるしく良好な結果が得られているが、破断強度は改善されないことは前述の結果とも一致している。Fig. 8 に示した Incoloy T の 650, 815°C における応力-破断時間曲線上に一つの折点が認められる。この折点の発生する時間が、大気溶解材と真空溶解材とでいちじるしく異なる。すなわち真空溶解材のほうが良好な値を示し、650°C では大気溶解材に発生する時間の約 3.5 倍、また 815°C で約 2 倍であり大気溶解材より折点の発生する時間が遅い。Photo. 3 a)~d) に示すごとく、大気溶解材および真空溶解材ともに折点以前の短時間側は粒内破断、折点以後の長時間側は粒界破断を示している。したがって真空溶解材のほうが粒界の強度が強いために、粒内破断から粒界破断に移る点が長時間側にずれる傾向が現われたものと考えられる。

v) 破断形態と時効組織の関連性

Incoloy T は大気溶解、真空溶解などの溶解法の差異によりガス含有量の異なる試料は破断形態を異にすることを確認したので、組織と破断形態との関連性を調べるために、732°C、1260 h 時効試料を用い、電子顕微鏡による析出組織の観察と、X線による析出相の追究を行なった。電子顕微鏡組織は Photo. 2 に示すごとく、大気溶解材と真空溶解材とで析出相の量および形状を異にする。すなわち大気溶解材の方が粒界および粒内ともに析出相は多く、また粒内析出相は凝集する傾向が見受けられる。X線廻折試験の結果によると両溶解材とも Ti(C, N),  $M_{23}C_6$  などの析出物が認められているが、窒素含有量の多い大気溶解材の方が、当然基質中に存在する有効 Ti 含有量が少ないために、真空溶解材と比較すると粒界粒内に析出する  $M_{23}C_6$  が多く、またこれら析出相が凝集しやすいのに反し、有効 Ti 含有量の多い真空溶解材は TiC の析出が多く、これら析出相は  $M_{23}C_6$  に比して凝集しにくいために両溶解材のラプチャー強度にいちじるしい差異が生ずるのではないかと考えられる。

IV. 総 括

1) 本実験では誘導式真空溶解において溶解法を変化することによりいろいろのガス含有量の試料を得ることができた。

2) 両鋼種とも真空溶解により高温における靱性をいちじるしく改善することができる。

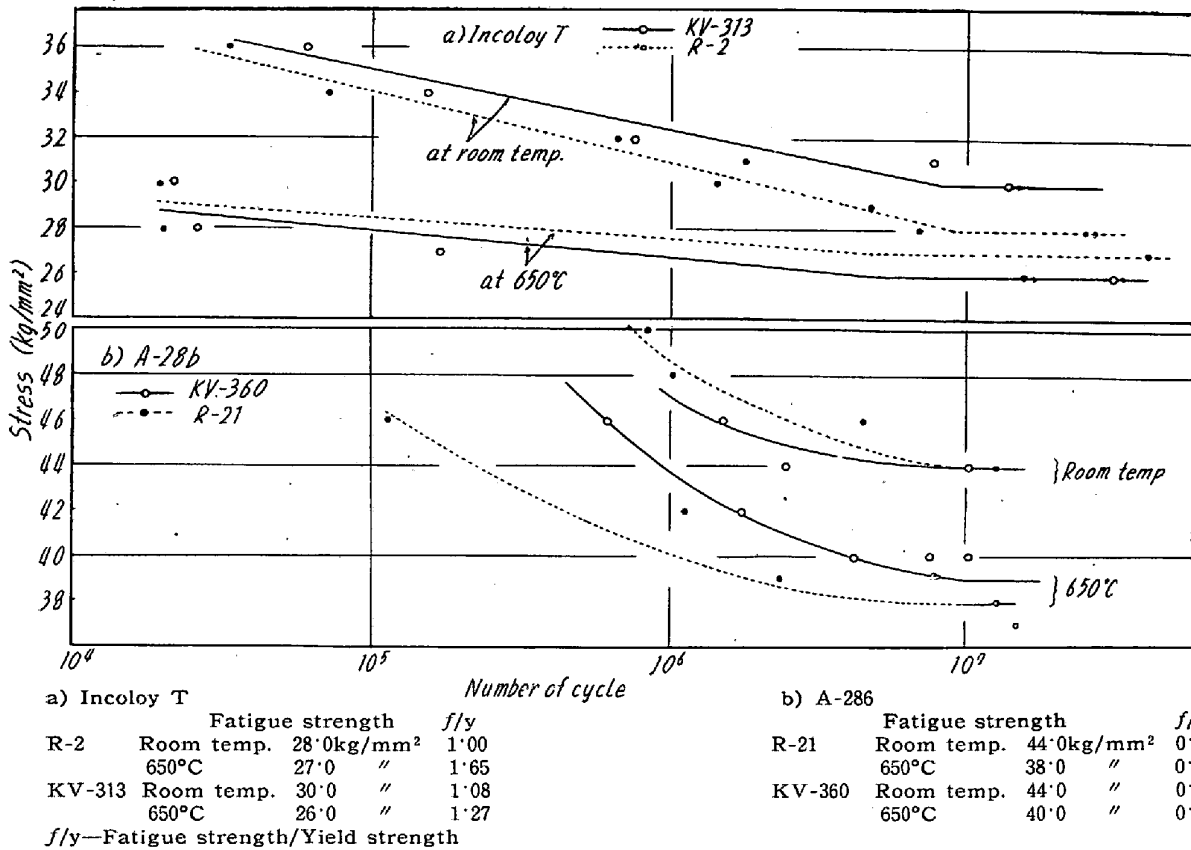


Fig. 7. Fatigue properties of Incoloy T and A-286.

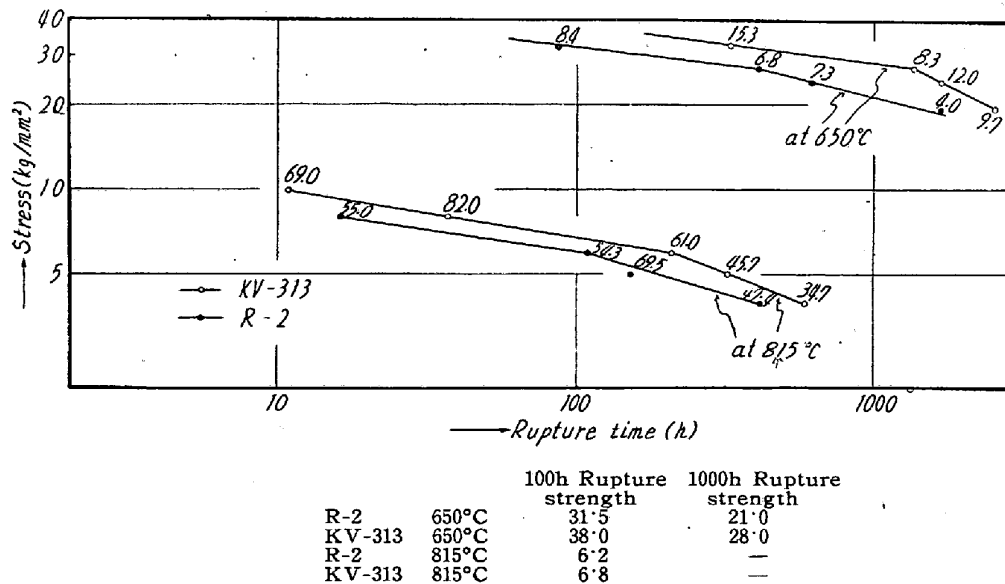
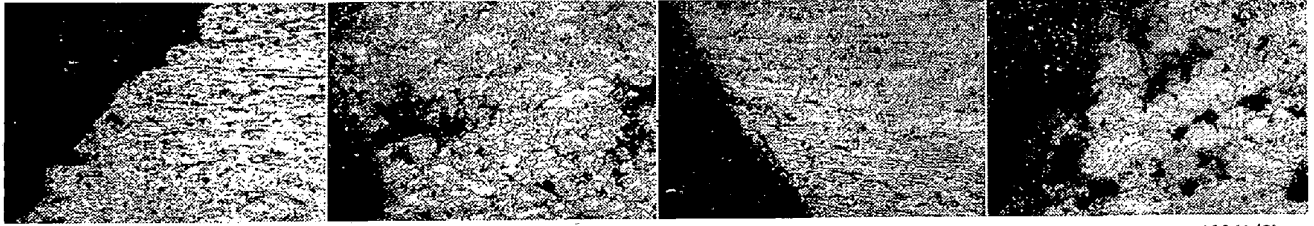


Fig. 8. Creep rupture properties of Incoloy T.

3) 高温におけるラプチャー強度は、Incoloy T はガス含有量の少ないものほど破断強度が上り良好な相関関係が得られたけれども、A-286 はガス含有量の少ないものほど破断強度が向上するような単純な結果が得られなかつた。したがってラプチャー強度に対するガス組成の役割は合金によりそれぞれ異なる作用を与えているように考えられる。

4) 両鋼種ともガス含有量の多い大気溶解材は、真空溶解材に比して粒界破断が優先する傾向を示す。

5) 両鋼種ともルツボ材の影響および脱酸処理に金属脱酸剤を併用したものと、炭素単独脱酸の場合などの影響に関しては破断強度はいずれもいちじるしい差異を示さない。破断後の絞りは Incoloy T の炭素単独脱酸のものが、やや優る程度であり、そのほか伸びに関しては



a) R-2  $\times 100(1/2)$  Condition; 815°C, 8.0 kg/mm<sup>2</sup> Rupture time 16°25' Transgranular fracture  
 b) R-2  $\times 100(1/2)$  Condition; 815°C, 6.0 kg/mm<sup>2</sup> Rupture time; 108°32' Intergranular fracture  
 c) KV-313  $\times 100(1/2)$  Condition; 815°C, 10.0 kg/mm<sup>2</sup> Rupture time; 10°40' Transgranular fracture  
 d) KV-313  $\times 100(1/2)$  Condition; 815°C, 4.0 kg/mm<sup>2</sup> Rupture time; 579°30' Intergranular fracture

Photo. 3. Microstructure after rupture tests of Incoloy T.

大差なく、また靱性におよぼすルツボ材の影響もほとんど差異を示さない。

6) 時効硬化特性は両鋼種とも溶解法の差によつてほとんど大差を示さない。

7) 短時間高温引張試験結果は両鋼種とも抗張力および降伏点ともに大差ない。破断後の伸びおよび絞りは、A-286は真空溶解による靱性の改善がいちじるしい。

8) 高温疲労強度は両鋼種とも大気溶解材、真空溶解材にほとんど差異を示さない。また Incoloy T の疲労強度は降伏点よりやや優り、オーステナイト系ステンレス鋼と同様の傾向を示すのに反し、A-286は降伏点の約6割程度の値を示し、これは Inconel X などの強析出硬化型合金と類似の特性を示す。

9) 長時間クリープ・ラプチャー試験結果によると、Incoloy T は真空溶解材の高温強度がいちじるしく向上する。しかも 650, 815°C 試験における粒内破断から粒界破断に移る時間が、大気溶解材よりも長時間後に発生するが、これは真空溶解材により粒界強度が向上したためと考えられる。このことは前述の時効による粒界析出と関連した問題であるように考えられる。

(昭和 35 年 9 月寄稿)

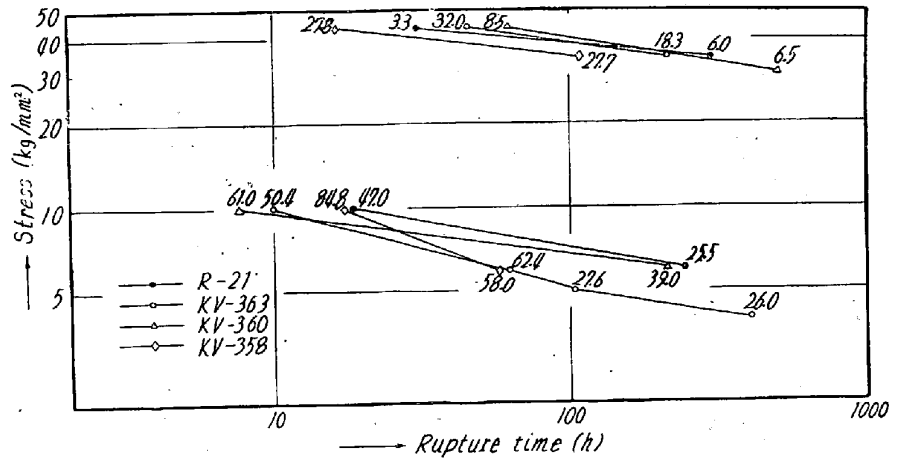


Fig. 9. Creep rupture properties of A-286.

文 献

- 1) Report on the elevated-temperature properties of selected superstrength alloys. ASTM, STP, No. 160
- 2) F. M. RICHMOND: Vacuum-melted high-temperature alloys, (1958)
- 3) R. F. DECKER et al.: Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng., 212, (1958) 10, p. 686~694
- 4) AMS. Specification.