

# 50%Cr-Ni 鋳物の延性におよぼすマイクロ組織 および熱処理の影響\*

磯部 晋\*\*・宗 光彦\*\*\*・福井 彰一\*\*\*\*

## The Effect of the Microstructure and Heat Treatments on the Ductility of 50%Cr-Ni Castings

Susumu ISOBE, Teruhiko SOH, and Shoichi FUKUI

### Synopsis:

A 50%Cr-Ni cast alloy has excellent corrosion resistance at high temperatures, but thicker castings show poorer ductility at room temperature. To find out the cause of this degradation the complex microstructure in castings with various thickness were analyzed qualitatively and quantitatively. And solution treatments to improve the ductility of castings and preconditionings to prevent them from being brittle in service conditions were respectively tried. Results are as follows:

(1) The solidification of this alloy begins at lower temperatures than the eutectic line for Cr-Ni binary system and ends around 1295°C. The mean cooling rates,  $v$ , depend upon the casting thickness,  $d$ :  $v \propto d^{-1.79}$ .

(2) The eutectic reaction in this alloy is retarded extremely by "halo effect." Dominant phases in cast structures are primary  $\alpha_1$  (Cr-rich solid solution), which contains Widmanstätten-type  $\gamma_2$  (Ni-rich solid solution), and  $\gamma_1$ , in which grain boundary reaction (GBR) advances during cooling down. In thicker castings with lower cooling rates, larger portion of  $\gamma_1$  is occupied by the colony of cellular GBR precipitates,  $\alpha+\gamma$ .

(3) The GBR colony acts as the site of initiation and propagation of cracks, so thicker castings with more colonies are less ductile.

(4) Solution treatments at higher temperatures make  $\alpha$  in GBR ( $\alpha+\gamma$ ) discontinuous and/or dispersed and improve the ductility of castings. But the application of this method to big ones is impractical.

(5) The GBR progresses in service at high temperatures and impairs severely the ductility of castings. Preconditionings of the microstructure to leave discontinuous and separate  $\alpha$  are effective to suppress fresh GBR and then to keep castings ductile.

### 1. 結 言

50% Cr-Ni 鋳造合金は、重油の燃焼灰およびその他の腐食灰が共存するきびしい高温腐食環境に耐え得る耐熱材料として、50Cr-50Ni または 725 などの名称<sup>1)</sup>で広く用いられている。この合金は、耐熱鋳鋼が完全に焼失してしまうような 12000h の重油燃焼ガスばく露試験でも、数%の重量減しか示さない<sup>2)</sup>。また、バナジウム・アタック試験(学振法)における腐食減量は極めて少なく、HH, HI および HK などの耐熱鋳鋼の 1/8 以

下である。

しかし、このように高温耐食性のすぐれた本合金も、鋳造肉厚が大きくなると室温延性が低下し、室温引張破断伸びの規格値 5% 以上 ( $GL=4D$ )<sup>3)</sup> を満足できないことがある。したがって、耐熱衝撃性が要求される大型部材に本合金を適用するには、鋳物の製造方案または合金そのものの再設計を行つて、延性低下の問題を解決しておく必要がある。そのための基礎データを得る目的で、本研究では先ず 50%Cr-Ni 鋳物の複雑なマイクロ組織を分析し、組織と室温延性との関係を明確にした。ま

\* 昭和 53 年 10 月 31 日受付 (Received Oct. 31, 1978)

\*\* 大同特殊鋼(株)中央研究所 (Central Research Laboratory, Daido Steel Co., Ltd., 2-30 Daido-cho Minami-ku Nagoya 457)

\*\*\* 大同特殊鋼(株)築地工場 (Tsukiji Works., Daido Steel Co., Ltd.)

\*\*\*\* 大同特殊鋼(株)中央研究所 工博 (Central Research Laboratory, Daido Steel Co., Ltd.)

Table 1. Chemical compositions of 50%Cr-Ni cast alloy, wt%.

	C	Si	Mn	P	S	Cu	Ni	Cr	Fe	Ti	Al	N
ASTM A560 Castings	≤0.10 0.068	≤1.00 0.37	≤0.30 0.12	≤0.02 0.005	≤0.02 0.007	— <0.02	Bal. Bal.	48.0 50.67	≤1.00 0.59	≤0.50 0.12	≤0.25 0.025	≤0.30 0.025

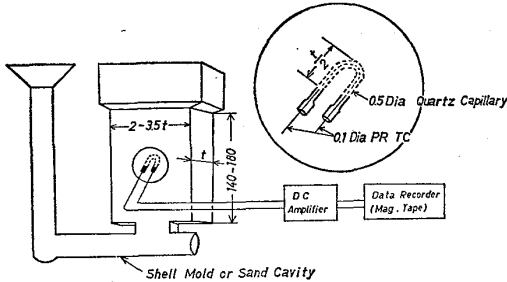


Fig. 1. The schema of molds and the setup to measure cooling curves of castings (Unit: mm).

Table 2. Details of prepared molds.

Mold	Backup	Thickness, mm				
		5	10	20	40	80
Shell	Silica	○	○	○	○	●
	Steel Balls	○	△	△	▲	△
Sand	—	—	—	—	△	—

Notes

Mark	Exceptional Experiment	Sampling Location
△▲	Cooling Curve	Center
●	Solution Treatment	
▲	Preconditioning	Surface

た、鋳物に熱処理を施して組織を調整し、これによつて室温延性の改善をはかる実験も行ったので、ここに合せて報告する。

2. 供試材の溶解および鑄造

Table 1 に供試材の化学組成を規格値とともに示す。この中の Ti および Al は、合金元素として添加されている。

溶解には 200 kg 高周波誘導大気溶解炉を使用した。

Fig. 1 に鑄型の概略図を示す、これらの鑄型に Table 1 の溶湯を分注し、押上げで幅/鑄造肉厚の比が 2~3.5 となるブロック形状に鑄込み、収縮孔は押湯部におさめ

た。引張試験片は図に示したブロックの上下方向に採取し、その標点間がブロック高さの中間に来るようにした。組織観察用試片の採取位置もこれに準ずる。

また、Table 2 に準備した 11 種類の鑄型の明細を示す。ここでシェルモールドのバックアップ材にけい砂を用いたのは、実験的に徐冷条件を得ようとしたため、通常は冷却能が大きい鋼球が使われている。

3. 実験方法

3.1 冷却曲線の測定とその解析

先の Fig. 1 に、ブロック中央における冷却曲線の測定方法を示した。測定した鑄型は、Table 2 に示した 5 種類である。使用した熱電対は直径 0.1 mm の PR 線で、これを外径 0.5 mm の透明石英製 U 字管に通して、測定部がブロックの中心になるようセットした。その熱起電力をプリアンプで増幅後、データレコーダの磁気テープに記録した。再生時には補償回路によつて起電力の変化を拡大し、これをミリボルト計に入れて冷却曲線を描かせた。なお、石英管の強度不足から、測温範囲は 1400~1000°C に限られた。

凝固開始および終止温度は、上の冷却曲線の変曲点から求め、両者間の時間を用いて平均冷却速度を計算した。上でのべたように 1000°C 以下では測温できなかったため、この値を固相における冷却速度としても使った。また、鑄造肉厚の 1/2 を凝固所要時間で割った値を、平均凝固速度としてデータの解析に用いた。

3.2 組織観察

光学顕微鏡およびレプリカによる電子顕微鏡観察は、すべて 10% シュウ酸水溶液の電解腐食面で行った。

また、各相の面積率は定量型 TV 顕微鏡で測定した。これに使用した光学顕微鏡写真は、鑄造肉厚が 5 および 10 mm では 500 倍、その他の肉厚では 100 倍で、各試料について 20 視野を無作意に撮影したものである。これらの写真上で、該当する組織の領域を黒く塗りつぶし、各写真についてその面積率を測定した後、20 枚の平均値を出した。

3.3 X線回折

供試材はすべて粗粒であり、そのままでは回折環が不連続となるため、油目ヤスリで 325 メッシュの粒径以下

の微粉末におろした。X線には回転陰極から発生した $\text{CoK}_\alpha$ 線をグラファイト結晶によつて単色化したものを用いた。格子定数決定のための測定面はBCC相で(211), FCC相で(311)の各1面とし、回折線のプロファイルを0.1deg, 10secのステップ走査でデジタル・レコーダに記録した。これを重心法で解析し、高精度に求めた回折角から各相の格子定数を計算した。

### 3.4 引張試験

試験片は平行部の直径5mm, 長さ25mm, 肩部の半径15mm, 標点距離20mmで, 試験温度は室温のみとした。

## 4. 実験結果と考察

### 4.1 鑄物の凝固条件と室温延性

#### 4.1.1 鑄造肉厚と凝固条件との関係

Fig. 2は各種鑄造肉厚のブロックにおける凝固温度を示したものである。これによれば, 凝固開始温度は鑄造肉厚が小さくなるほど低下し, 過冷が起こっていることを示している。これに対して凝固終止温度は鑄造肉厚に

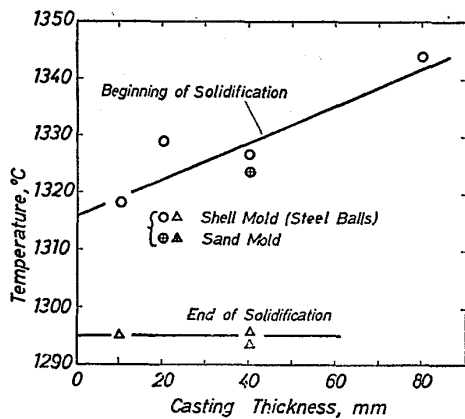


Fig. 2. The effect of casting thickness on solidifying temperatures.

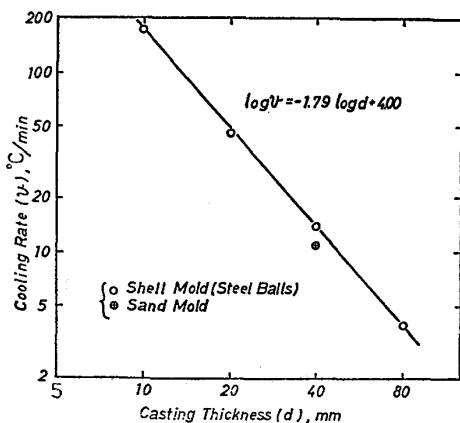


Fig. 3. The effect of casting thickness on cooling rates.

関係なく, 約1295°Cの一定値となつている。

また, Fig. 3に鑄造肉厚( $d$ )と平均冷却速度( $v$ )との関係を示す。両者の間には,  $v \propto d^{-1.79}$ なる関係式が成立しており, 分注における鑄込温度の変動や, 鑄型セット条件の差異などがあつても, 冷却速度は鑄造肉厚のみによつて決定されていることがわかる。なお, 砂型の冷却速度は同じ鑄造肉厚の鋼球バック・シェルモールドよりもわずかに小さくなつている。

#### 4.1.2 鑄造肉厚と室温延性との関係

Fig. 4は鑄放しブロックの肉厚中心部における室温引張破断伸びである。両軸は対数目盛であるから, この図は鑄造肉厚が大きくなるにしたがつて, 鑄物の延性が急激に減少することを示している。また, これによれば鑄放し材で肉厚中心部における破断伸びが5%以上となるのは, 鑄物の厚さが通常の鋼球バック・シェルモードでは60mm未滿, 砂型では40mm未滿, 実験的なけい砂バックのシェルモールドでは35mm未滿の場合である。

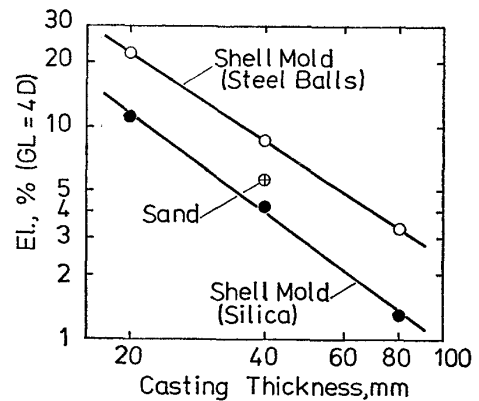


Fig. 4. The effect of casting thickness on the ductility at R. T.

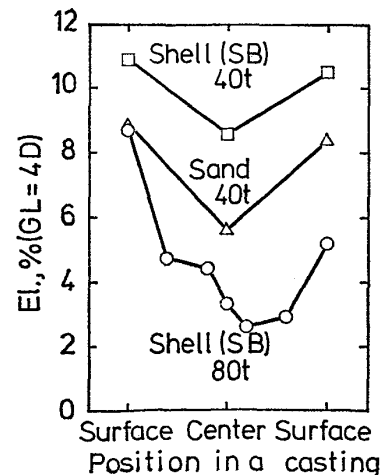


Fig. 5. The distribution of the ductility through the middle section.

また, Fig. 5 に 鑄 放 し 状 態 の ブ ロ ッ ク 内 部 に お け る 伸 び の 分 布 を 示 し た. こ の よ う に, 鑄 物 の 中 心 ほど 延 性 が 低 く, 肉 厚 の も の で は 表 層 と 中 心 と の 差 が 大 き く な っ て い る. な お, 表 層 の 延 性 も 鑄 造 肉 厚 が 大 き く な る と 減 少 す る.

4.2 鑄造組織と室温延性

4.2.1 組織の分析

Fig. 6 に 代 表 的 な Cr-Ni 2 元 系 の 平 衡 状 態 図<sup>4)</sup> を 示 す. こ の 図 は 単 純 共 晶 型 で あ る が, Cr 側 の 初 晶 お よ び 共 晶 以 降 の 反 応 に よ っ て 生 ず る 相 に は 種 々 の 結 晶 形 が 存 在 す る と し て, こ れ ま で 数 種 の 状 態 図 が 提 唱 さ れ て き た<sup>5~9)</sup>.

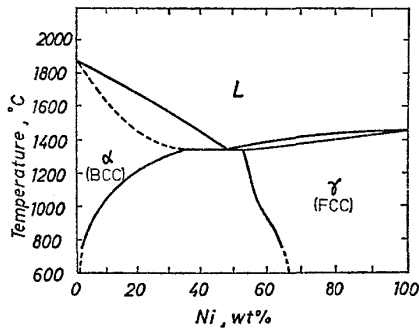


Fig. 6. A typical phase diagram for Cr-Ni binary system [HANSEN<sup>4)</sup>]

今 回 の 供 試 材 で 確 認 さ れ た 室 温 に お け る 構 成 相 は, Cr-rich の  $\alpha$  (BCC) 相 お よ び Ni-rich の  $\gamma$  (FCC) 相 の 2 種 類 の み で あ り, こ れ ら 以 外 に  $\sigma$  な ど の 高 温 相 が 存 在 し て い た 形 跡 は な い. し た が つ て, 本 合 金 に お け る 凝 固 お よ び 析 出 反 応 は 単 純 共 晶 型 で あ る と し て ミ ク ロ 組 織 の 分 析 を 行 っ た が, 供 試 材 中 の 2 相 の 分 布 は, 以 下 に の べ る よ う に 極 め て 複 雑 で あ る.

Fig. 7 は 組 織 観 察 の 結 果 に も と づ い て, 本 合 金 の 凝 固 お よ び 析 出 反 応 を 説 明 し た も の で あ る. 構 成 相 の 命 名 は Kossowsky<sup>10)</sup> に し た が つ た.

こ れ に よ れ ば, 凝 固 反 応 は 次 の よ う に な る. 共 晶 温 度 以 下 に 過 冷 し た 融 体 か ら は, 先 ず Cr-rich の 固 溶 体  $\alpha_1$  (Fig. 6 で は  $\alpha$ ) が 初 晶 と し て 晶 出 し 始 め る. そ の 後, 融 体 は Ni を 富 化 し な が ら 温 度 を 下 げ, つ い に は Ni-

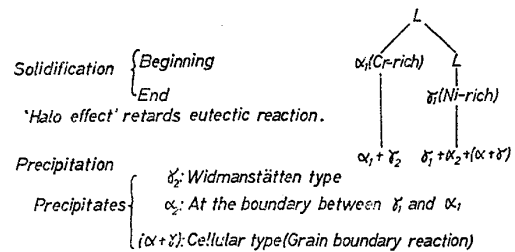
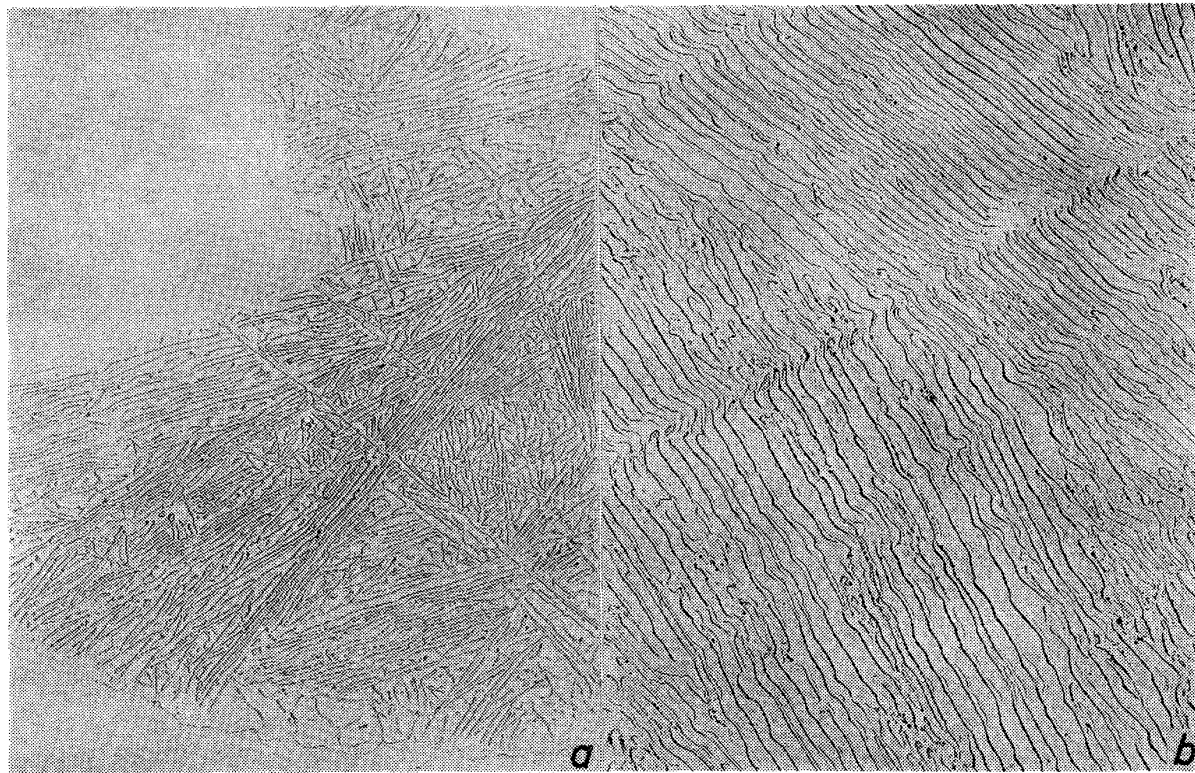


Fig. 7. Solidification and precipitation reactions in 50%Cr-Ni castings [after Kossowsky<sup>10)</sup>]



a) Widmanstätten-type  $\gamma_2$  in  $\alpha_1$ , b) GBR lamellar ( $\alpha + \gamma$ ) in  $\gamma_1$

Photo. 1. Precipitates in castings.

rich の固溶体  $\gamma_1$  (Fig. 6 では  $\gamma$ ) の固溶度曲線に達し、 $\gamma_1$  となつて凝固を終了する。このように、共晶が晶出すべき化学組成の合金でも、組成過冷によつて共晶反応が著しく阻止される現象は、Ag-Cu 系などでも認められており、“halo effect” とよばれている<sup>11)12)</sup>。

これ以降の固相反応は次のようになる。先ず初晶  $\alpha_1$  中には、Ni-rich の  $\gamma_2$  相が析出する。Photo. 1(a) にこの  $\gamma_2$  相の析出形態を示す。写真のように Widmanstätten 型の析出物は密に分布しており、これを含んだ  $\alpha_1$  相は  $H_V$  438 まで硬化している<sup>13)14)</sup>。一方、 $\gamma_1$  相からは冷却速度が十分に小さければ Cr-rich の  $\alpha_2$  相が初晶  $\alpha_1$  相との境界に析出するが、温度降下にもなつて過飽和となつた Cr は、主として粒界反応 (以後 GBR と略す) 型析出物 ( $\alpha + \gamma$ ) の  $\alpha$  となつて析出する。Photo. 1(b) に GBR による層状析出物を示す。

写真に示した層状組織が、共晶反応ではなく、固相反応である GBR によつて生じたと結論づけた根拠は、次のようなものである。Table 3 に電子顕微鏡写真上で求めた層間隔を示す。これに対して Fig. 8 は、一方向凝固材における共晶の層間隔である<sup>15)</sup>。この図に、供試材を鑄込んだシェルモールド中の平均凝固速度を入れて、共晶が生じた場合の層間隔を読んでみると、20~80 mm

Table 3. Interlamellar spacings ( $S$ ) in lamellar colonies.

Mold	Backup	Thick, mm	$S$ , $10^{-4}$ mm	$1/S$ , $10^3$ mm $^{-1}$
Shell	Silica	20	2.27	4.40
		40	2.25	4.44
		80	2.04	4.90
	Steel Balls	40	1.60	6.25
80		1.64	6.07	
Sand	—	40	1.64	6.07

の肉厚では  $10^{-3}$  mm のオーダーとなるはずであるが、Table 3 の数値はこれよりも1桁小さい。次に Fig. 9 に GBR 析出物の層間隔<sup>10)</sup>を示す。これは時効温度によつて変化するが、Table 3 の数値と同じく  $10^{-4}$  mm のオーダーである。このように、供試材にみられる層状組織の層間隔は、固相反応である GBR によるものであるこ

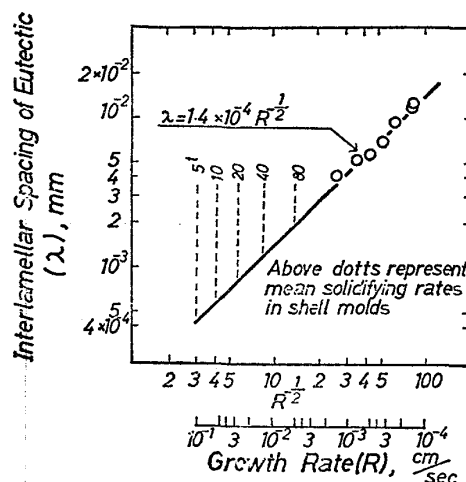


Fig. 8. Interlamellar spacings of eutectics in a Cr-Ni eutectic alloy [after HOPKINS and KOSSOWSKY<sup>15)</sup>]

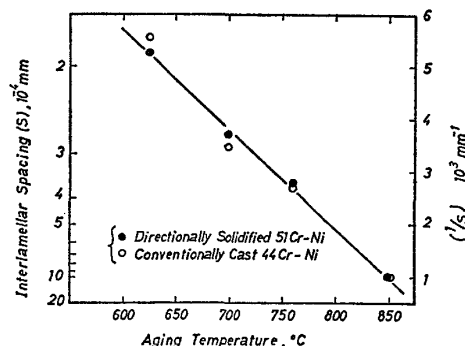
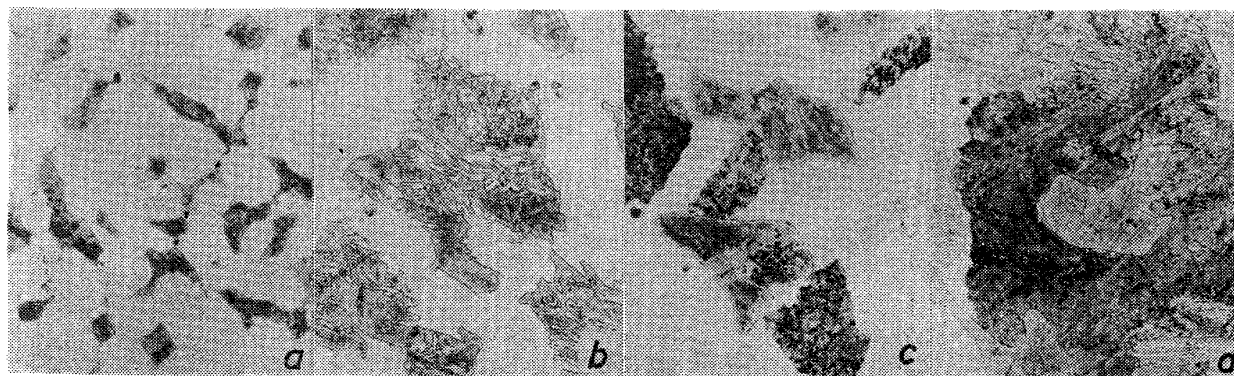


Fig. 9. Interlamellar spacings of GBR in Cr-Ni alloys. [KOSSOWSKY<sup>10)</sup>]



Casting thickness : a) 10 mm, b) 20 mm, c) 40 mm, d) 80 mm  
Mold : Shell (Steel balls)

Photo. 2. The microstructure at the center of castings.

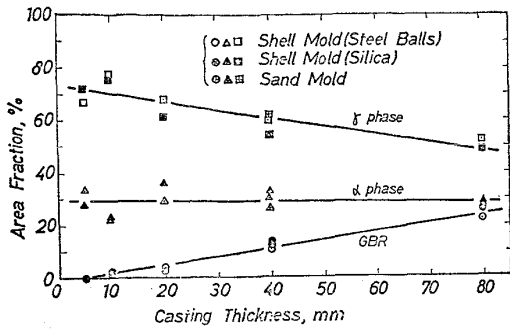


Fig. 10. The effect of casting thickness on area fractions of various phases at the center of castings.

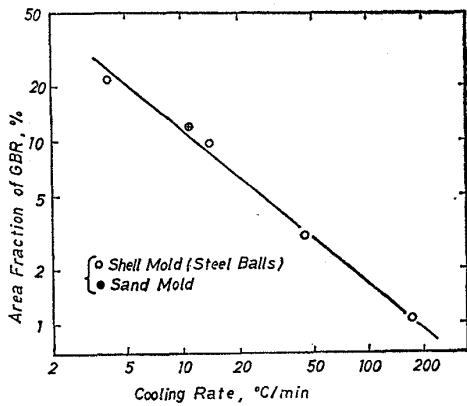


Fig. 11. The effect of cooling rates on the area fraction of GBR.

とを示している。また、後にのべるように熱処理によつてその形態が大きく変化することも、これが固相反応で生じたものであることを裏付けている。

次に Photo. 2 に各種肉厚のブロック中心部におけるマイクロ組織を示す。これによれば、供試材の相組成は鑄造肉厚によつて大きく変化する。そこで、各相の面積率の定量を行つた。

Fig. 10 は上の光学顕微鏡組織を定量型TV顕微鏡で

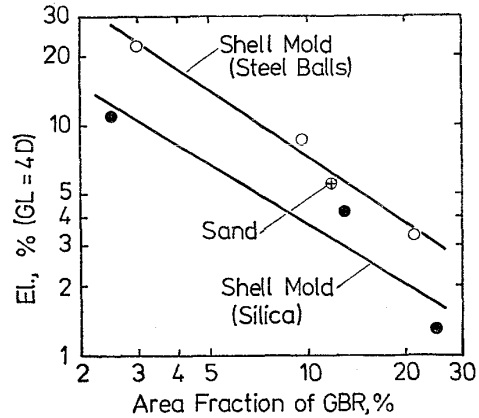


Fig. 12. The effect of area fractions of GBR on the ductility at R. T.

解析した結果である。先にのべたように、本合金では共晶反応が著しく阻止されているために明確な共晶組織領域が認められず、また凝固後の冷却中に析出する  $\alpha_2$  相の量も極めて少ないので、ここではこれらを見逃している。図で  $\alpha$  相としたものは、Widmanstätten 型の  $\gamma_2$  相を内部に含む初晶の  $\alpha_1$  相を、また  $\gamma$  相は GBR 反応を起こしていない  $\gamma_1$  相の面積率を表わしている。これによれば初晶の面積率はほぼ一定で、鑄造肉厚による凝固開始温度の変化 (Fig. 2) にともなつた数値の変動は認められない。これに対して GBR の面積率は鑄造肉厚によつて大幅に変化する。すなわち、鑄造肉厚 5mm では認められなかつた GBR が、肉厚の増加とともにその面積をひろげ、80mm 厚ブロックの中心部では凝固終了時の  $\gamma_1$  相の約 33% が GBR で占められるに至つている。

また、Fig. 11 は上で求めた GBR 面積率と冷却速度 (Fig. 3) との関係を示したものである。これによれば、徐冷されたものほど GBR の進行が著しくなつていくことがわかる。

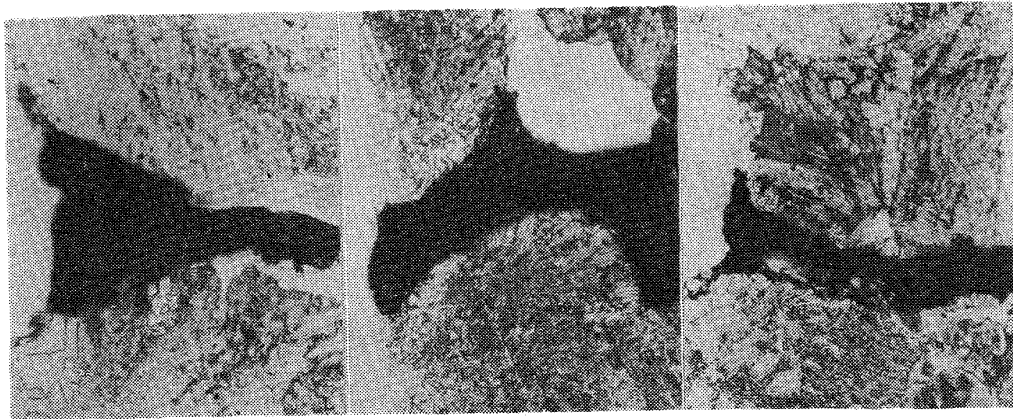
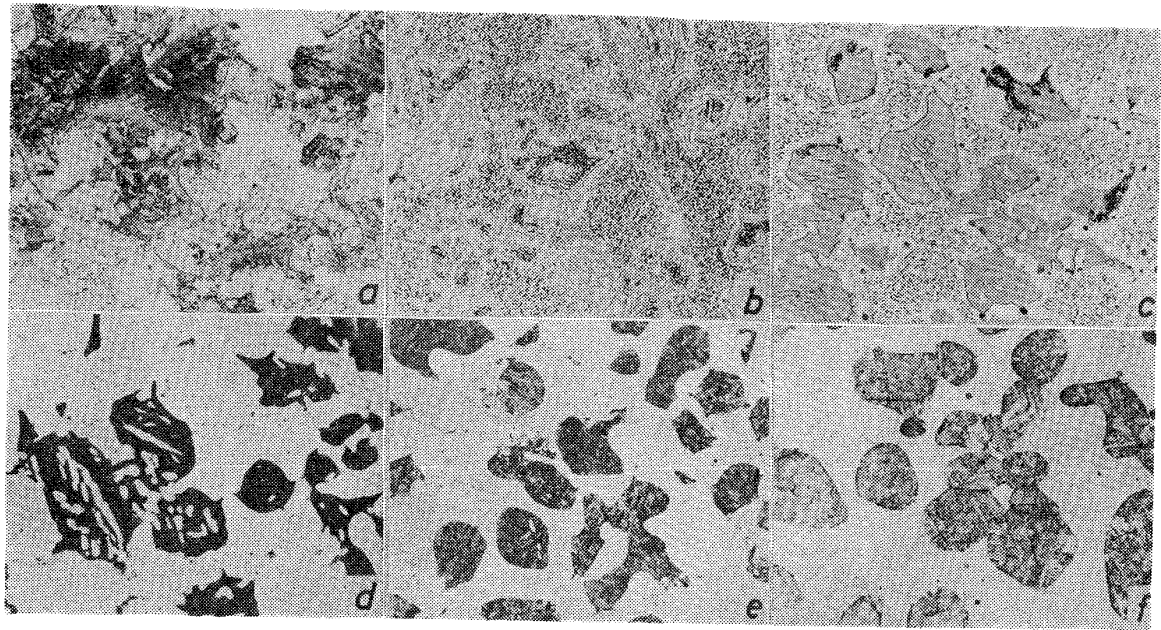


Photo. 3. The microstructure adjacent to cracks in tensile test specimens



a) As cast,                      b) 1100°C×8h OQ,                      c) 1150°C×4h OQ  
 d) 1200°C×2h OQ,                      e) 1250°C×1h OQ,                      f) 1300°C×1/2h OQ

150×(3/5)

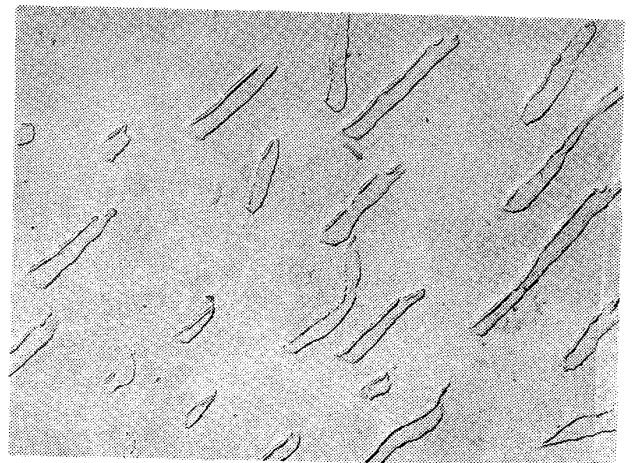
Photo. 4. The effect of solution treatments on the microstructure.

#### 4.2.2 組織と室温延性との関係

前項でのべたように、鋳造肉厚によつてその量が大きく変化する相は、 $(\alpha+\gamma)$  の GBR 析出物であるから、ここでは GBR と室温延性との関係を検討した。

Fig. 12 は鋳放し材の GBR 面積率と室温引張破断伸びとの関係を示したものである。図の両軸は対数目盛であるから、GBR 面積率が増すと延性が急激に低下することを示している。先の冷却速度と GBR 面積率との関係(Fig. 11) からすれば、徐冷される肉厚ものほど延性が低く(Fig. 4)、その中心部の延性が表層に比較して小さくなる(Fig. 5)のは、この GBR 面積率が大きくなっているためであると推定される。なお、同じ GBR 面積率でありながら、けい砂バックのシェルモード材の延性が他の 2 種の鋳型材に比較して低くなっているのは、凝固時の冷却能が小さい鋳型なので、鋳造組織全体が粗になつているためと考えられる。

次にこれを実際の破断面観察により確認した。Photo. 3 は引張試験片破断面部のマイクロ組織である。これによれば、クラックの発生、伝播は GBR コロニー内またはコロニー間か、コロニーと  $\alpha_1$  相との境界で起こっており、GBR 面積率が本合金の室温延性を支配する主要因であることを示している。このように、GBR の面積率が大きくなると材料の延性が低下する現象は、他の合金系でも認められている<sup>16)</sup>が、これは地の固溶体に比較して GBR 領域の変形能が小さいためである<sup>17)</sup>。



10 000×(3/7)  
 Solution treatment : 1100°C×8h OQ

Photo. 5. The dissolution of  $\alpha$  in GBR colonies.

#### 4.3 熱処理の効果

##### 4.3.1 溶体化処理による延性改善

前節で、本合金の室温延性低下の原因となつているのは、固相反応である GBR によつて生じた  $(\alpha+\gamma)$  のコロニーであることが判明したので、ここでは溶体化処理によつてその形態を変化させ、延性を改善することができかどうか検討した。これに用いた材料は、GBR 面積率が最大・室温延性が最小のけい砂バック、80mm 厚シェルモード鋳造材の中心部から切出したものである。これに含まれる GBR の  $\alpha$  を再固溶させる目的で、各種の溶体化条件を検討した。加熱温度は 1100°C から 1345°C までとし、塩浴炉中に 30 min から 8h 保持し

た後、油冷した。なお、1300°Cに加熱した素材の黒皮面には、酸化物との反応による局部的溶融がみられ、1345°Cでは試片全体の溶融にともなう変形が始つた。

#### (1) 溶体化処理による組織変化

Photo. 4は各種溶体化処理後のマイクロ組織である。まず延性低下の原因となつている( $\alpha + \gamma$ )GBRコロニーの組織変化をみてみると、 $\alpha$ の層状分布は高温に加熱されるほど粗となり、1200°C以上では $\alpha$ が消失する。Photo. 5には、再固溶がすすんで層間隔がひろがり、寸断されて短くなつた $\alpha$ の形状を示す。

一方、初晶 $\alpha_1$ 相内に微細析出していたWidmanstätten型の $\gamma_2$ も、1150°Cで $\alpha_1$ 中に再固溶し、凝集した大型の $\gamma_2$ のみが残留する。この $\gamma_2$ もさらに高温では消滅するが、高温域におけるNiの固溶度変化が大きいため、冷却時に再析出する。また、1200°C以上の加熱では初晶 $\alpha_1$ 相全体の形状が丸くなつている。

なお、铸造状態で初晶 $\alpha_1$ の周囲に析出していた微量の $\alpha_2$ 相も、GBRの $\alpha$ 相と同じ熱処理条件で $\gamma_1$ 中に再固溶する。

次に各種構成相をCr-richのBCCおよびNi-richのFCCの2相に大別して、これらが溶体化処理によつてどう変化するかをX線回折によつて解析した結果をのべる。

Fig. 13は各種熱処理後のBCCおよびFCC両相の格子定数である。これによれば、FCC相の格子定数は溶体化処理によつて増加するが、1150°C以上の処理ではほぼ一定値を示す。これに対して、BCC相は1150°Cに極小値を示している。

ここで、本合金に含まれる微量不純物または添加元素が、両相の格子定数変化におよぼす影響は無視できると仮定すれば、Cr-Ni 2元系固溶体の化学組成と格子定数との関係<sup>18)</sup>を用いて、熱処理後の両相における固溶元素量を評価することができる。Fig. 14左は、このようにして求めたBCCおよびFCC両相の固溶元素量を示したものである。これによれば、FCC相は高温になるほどCrの固溶量を増しており、その曲線の位置はこれまでに提唱されている各種状態図の固溶度曲線に極めて近い。

一方、BCC相のNi固溶量は1150°Cで極大を示しており、その曲線形状は、かつて湯川らが提唱していた $\delta$ および $\sigma$ の両高温相が関与する状態図<sup>19)</sup>の固溶曲線と類似している。しかし、その後同じ湯川らは $\delta$ 相の存在を否定し、高温相として $\sigma$ 相のみを与えた新しい状態図を提唱している<sup>9)</sup>。この状態図の固相領域におけるBCC相固溶度曲線には極大が表われず、Fig. 14左の曲線形状とは異なつたものになつている。

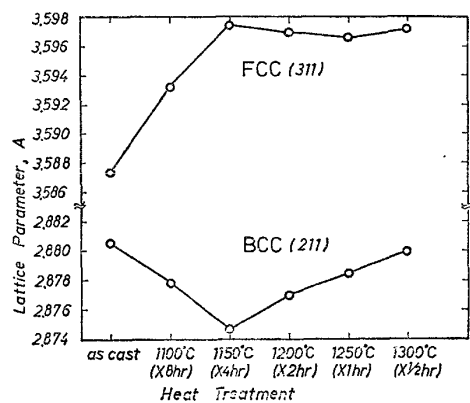


Fig. 13. Lattice parameters of two phases in castings after solution treatments.

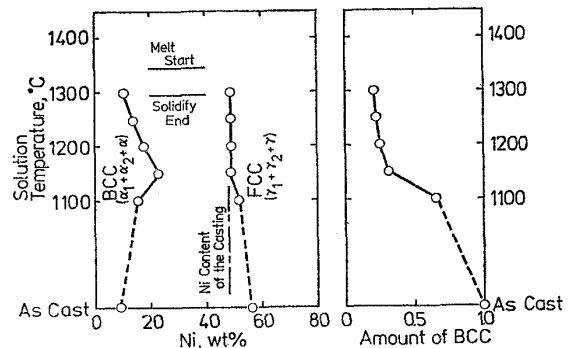


Fig. 14. Ni contents of two phases and the amount of BCC phase in castings after solution treatments.

そこで、本合金のBCC相固溶度曲線が極大値を示すのは、高温まで残留するCr-rich初晶 $\alpha_1$ 相で、次のような反応が起こっているためであると考えた。先ず4.1.1でのべたように、初晶 $\alpha_1$ には組成過冷の融体から晶出したものが含まれるので、平衡凝固の初晶に比較してNi含有量が高い。この $\alpha_1$ 中には、铸物が徐冷される間に極めて微細なWidmanstätten型のNi-rich $\gamma_2$ が析出する。これを1150°Cまで再加熱すると、 $\gamma_2$ の一部が $\alpha_1$ に再固溶し、この状態から急冷すれば、 $\alpha_1$ のNi含有量は铸造ままのときよりも多くなる。再加熱温度をさらに上げれば、Ni拡散の範囲が $\alpha_1$ 相外部にまでひろがり、 $\alpha_1$ は非平衡凝固で過飽和となつていたNiを地の $\gamma_1$ へはき出す。先に示したPhoto. 4で、1200°C以上になると $\alpha_1$ の球状化がすすみ、同時にその内部に含まれる $\gamma_2$ が消失して行くのは、この反応が進行していることを表しているものと考えられる。したがって、1200°C以上に再加熱すると、 $\alpha_1$ 相のNi含有量は減少する。

次にFig. 14左のグラフに合金の平均組成として48%Niの線を引き、2本の曲線との槓杆関係から、BCC相



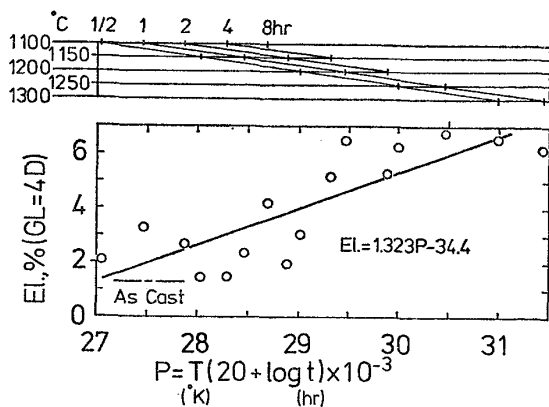


Fig. 15. The effect of solution treatments on the ductility at R. T.

量の変化を推定した結果についてのべる。Fig. 14 右はこのようにして求めた BCC 相量を、鋳造ままの状態を規準にして示したものである。これによれば、溶体化処理を施すことによつて BCC 相の量を減少させることは可能であるが、1200°C 以上の処理ではほぼ一定量に達する。これまでの組織観察の結果と合せ考えれば、1200°C までの処理温度上昇にともなう BCC 相の急激な減少は、固相反応である GBR によつて析出していた  $\alpha$  相の再固溶によるものであり、それ以上の温度域における BCC 相の緩慢な減少は、初晶  $\alpha_1$  相の球状化にともなうものであることがわかる。

#### (2) 溶体化処理による室温延性の改善

以上の観察結果に示すように、溶体化処理によりマイクロ組織を大幅に変化させ得ることが判明したので、ここではそれによる室温延性改善の効果を確認した。供試材の明細は先の Table 2 に示す。

Fig. 15 に溶体化処理材の室温引張破断伸びを示す。横軸は Larson-Miller パラメータである。データのばらつきは大きい、溶体化処理条件が高温・長時間になるほど延性は高くなっている。これは GBR コロニー内の  $\alpha$  の分布が粗になるためであるが、実験に用いた肉厚の鋳物で破断伸び 5% 以上の規格を満足させるには、パラメータが 29.8 以上となる溶体化処理 (2h の保持では 1195°C 以上に加熱) によつて、 $\alpha$  を完全に消去する必要がある。

なお、1200°C 以上の高温溶体化処理では初晶も球状化するので、2相組織を有する本合金の延性はさらに改善される。

ただし、大型鋳物をこのような高温に長時間保持した後、肉厚中心部まで急冷するという操作は現場的に難しいので、溶体化処理による延性改善法の適用には限界がある。

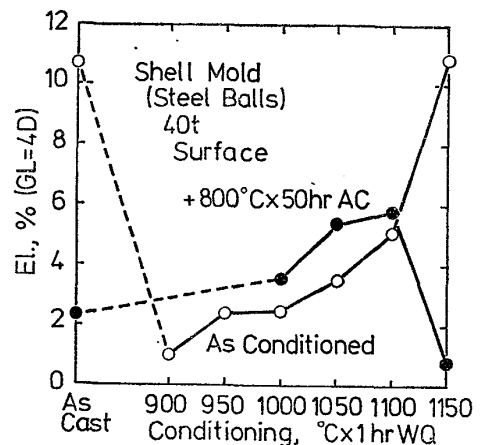


Fig. 16. The effect of preconditionings on the ductility after aging.

#### 4.3.2 前処理による使用中の脆化防止

これまでのべてきたように、50%Cr-Ni の鋳放し材における延性低下の原因となつているのは、固相反応である GBR のコロニーであるが、この反応は高温における使用中にも起こると考えられるので、ここではそれによる延性低下およびその防止のための組織調整熱処理条件について検討した。実験には鋳放しままでも延性の大きな鋳造肉厚 40 mm の鋼球バック・シェルモールド材表面から採取した素材を用いた。また、時効温度には GBR の進行がもつとも早いといわれている 800°C<sup>(10)</sup> を採用した。

Fig. 16 左端に、鋳放し材およびこれを時効したもの引張破断伸びを示す。これによれば、鋳放し状態で高延性を有している材料も、高温で使用中に著しく延性低下する。

先に Fig. 9 で示したように、GBR が起こる温度は広範囲にまたがっている、本合金においては高温で使用中にある程度の GBR が進行することは避けられない。しかし、前項でのべたように、GBR が起こつてもそのコロニー内の  $\alpha$  相が不連続で、層間隔が十分に大きければ、これによる延性低下の度合は軽減されるものと考えられる。このような  $\alpha$  の析出形態を得るためには、使用前の組織調整が必要である。

Fig. 16 の白丸は、鋳放し材に各種の前処理を施したものの引張破断伸びである。これによれば、900°C では伸びが 1.0% に低下するが、処理温度を上げて行くと延性は徐々に増加し、1100°C では 5.1% にまで回復する。上の処理温度範囲では、鋳放し状態に加えて新たに GBR が起こっているが、先の Fig. 9 で示したように高温ほど  $\alpha$  の分布が粗であるために、これによる延性低下は少なくなる。処理温度をさらに 1150°C まで上げ

ると、新たな GBR は起こらず、鑄放し状態で存在した GBR の  $\alpha$  の一部も再固溶するために、延性は急激に上昇する。

Fig. 16 の黒丸は、上の前処理を施した後、時効したものの延性である。これによれば、1000~1100°C で前処理したものでは、時効による延性低下が認められないばかりか、時効後の値の方が大きくなっているが、これは時効中に析出する  $\alpha$  が、前処理で残した  $\alpha$  を核にして球状に成長するためである。これに対して、1150°C で処理したものの伸びは1%未満に低下しているが、これは核となる  $\alpha$  が存在しなかつたために、時効中に GBR の層状組織が発達していることを示している。

このことから、不連続で層間隔の大きな  $\alpha$  相を残留させる条件の前処理を施しておけば、高温で使用中の GBR による延性低下を防止できることが判明した。

## 5. 結 言

50%Cr-50Ni 鑄造合金はすぐれた耐高温腐食性を有しているが、厚肉の鑄物では室温延性が低くなる。この延性低下の原因を究明するために、種々の肉厚を有する鑄物について、その複雑なミクロ組織を定性および定量的に分析した。また、鑄物の延性改善のための溶体化処理および使用中の延性低下防止のための前処理についても、それぞれ検討を加えた。その結果は、次のとおりである。

(1) 本合金の凝固開始温度は Cr-Ni 2 元系合金の共晶温度よりも低く、終止温度は約 1295°C である。平均冷却速度 ( $v$ ) は鑄造肉厚 ( $d$ ) に依存し、両者の間には  $v \propto d^{-1.79}$  なる関係式が成立する。

(2) 本合金における共晶反応は、“halo effect”によつて著しく阻止される。鑄造組織の主な構成相は、初晶である Cr-rich 固溶体の  $\alpha_1$  相および Ni-rich 固溶体の  $\gamma_1$  相であるが、凝固後の冷却途中で、前者には Widmanstätten 型の  $\gamma_2$  相の析出、後者には粒界反応 (GBR) が起こる。厚肉で冷却速度の小さな鑄物では、 $\gamma_1$  に占める層状 GBR 析出物  $\alpha+\gamma$  コロニーの面積率が大きくなる。

(3) GBR コロニーはクラックの発生源および伝播経路となるので、コロニー面積率が大きな厚肉鑄物の延性は低くなる。

(4) 高温溶体化処理によつて、GBR ( $\alpha+\gamma$ ) の  $\alpha$  を不連続に分散させるか、または完全に消滅させれば、鑄物の延性は改善される。しかし、この方法を肉厚 60mm 以上の大型鑄物に適用するのは難しい。

(5) 高温で使用中に起こる GBR は、鑄物の延性を

大幅に減少させる。前処理によつて組織を調整し、不連続に分散した  $\alpha$  を残すようにすれば、新たな GBR の進行が抑えられるので、鑄物の延性低下を防止することができる。

本研究を遂行するにあたり、終始御指導、御鞭撻を賜つた大同特殊鋼(株)常務取締役藤原達雄博士および本論文の発表を許可された研究開発本部長澤繁樹博士に深く感謝いたします。また、本研究に御協力いただいた中央研究所水野正志および木曾福島工場村井洵(現築地工場)の両氏を始めとする各位に感謝いたします。

## 文 献

- 1) W.F. SIMMONS and R.B. GUNIA: ASTM DS45A, (1972), p. 23
- 2) INCO: High Cr, high Ni alloys for high temperature corrosion resistance, (1966)
- 3) ASTM Std. A560-66
- 4) M. HANSEN: Constitution of binary alloys, 2nd edit., (1958), p. 542 [McGraw-Hill]
- 5) D. S. BLOOM and N. J. GRANT: Trans. Met. Soc. AIME, 191 (1951), p. 1009
- 6) *do.*: *ibid.*, 200 (1954), p. 266
- 7) K. KIMOTO and I. NISHIDA: J. Phys. Soc. Japan, 22 (1967), p. 744
- 8) 湯川夏夫, 飛田守孝, 井村 徹, 河村雅雄: 学振耐熱金材 123 委研報: 10 (1969), p. 193
- 9) 湯川夏夫, 服部恵一, 岡本信男, 戸野 保: *ibid.*, 15 (1974), p. 309
- 10) R. KOSSOWSKY: Met. Trans., 1 (1970), p. 1623
- 11) P. GORDON: Principles of phase diagrams in materials systems, (1968), p. 158 [McGraw-Hill]
- 12) G. A. CHADWICK: Metallography of phase transformations, (1972), p. 135 [Butterworths]
- 13) R. KOSSOWSKY, W. C. JOHNSTON, and B. J. SHAW: Trans. Met. Soc. AIME, 245 (1969), p. 1219
- 14) M. DONER, J.C. DIPRIMO, and E. I. SALKOVITZ: Met. Trans., 5 (1974), p. 433
- 15) R. H. HOPKINS and R. KOSSOWSKY: Acta Met., 19 (1971), p. 209
- 16) 福井彰一, 磯部 晋, 平山 博: 学振耐熱金材 123 委研報, 11 (1970), p. 263
- 17) 嵯峨卓郎, 宮川大海, 相原民彦, 末吉国夫: 材料, 14 (1965) 142, p. 549; 15 (1966) 148, p. 10
- 18) W. B. PEARSON: Handbook of lattice spacings and structures of metals, Vol. 2 (1967), p. 838; Vol. 4. (1958), p. 552 [Pergamon Press]
- 19) N. YUKAWA, M. HIDA, T. IMURA, M. KAWAMURA, and Y. MIZUNO: Met. Trans., 3 (1972), p. 887