

論 文

高 Ni-Cr 鋼および Ni 基合金の熱間変形能に およぼす硫化物生成元素の影響

間 瀬 俊 朗*

Effect of Sulfide Former Elements on the Hot Ductility of High Ni-Cr Steels and Ni-base Alloys

Toshiro MASE

Synopsis :

A study was made to search the beneficial elements and the quantity to be added, in order to improve the hot ductility of high Ni-Cr steels and Ni-base alloys by addition of sulfide former elements. It was found that good ductility was obtained by addition of elements having much larger atomic radius than Ni, and their amounts were required to be sufficient for sulfide formation but not to be excess. Namely, it was necessary to fix sulfur in the alloys as ZrS, MgS etc. and not to form metallic compounds having low melting point

1. 緒 言

高 Ni-Cr 鋼あるいは Ni 基合金は熱間加工時に割れが発生しやすく難加工材といわれている。それは凝固時を含めてオーステナイト相のこれら合金では S のオーステナイトへの固溶度が小さいため硫化物が粒界へ析出しやすく粒界脆化が助長されることと変形抵抗が高いことが主な原因と考えられる¹⁾。高合金の S 脆化対策としては精錬過程で脱硫処理を行い合金中の S の絶対量を減少させることが望ましいが限度があるので、その場合には硫化物生成元素を添加して対処する方法が経験的にとられ多くの報告がなされている。例えば GUEUSSIER ら²⁾は 18Cr-8Ni 鋼に Ti を添加すると熱間変形能が改善されるとしている。DECKER ら³⁾は Ni 合金の場合 Mg, Ca, Zr, Hf などは粒界に偏析して熱間変形能改善に寄与し、Ti はあまり影響がないとしている。山口ら⁴⁾は 75Ni-15Cr 合金の熱間変形能が Ca, Mg, Y 添加により改善され Zr, Hf 添加では改善効果が認められなかつたとしている。また山口ら⁵⁾は Ni 基合金の熱間変形能と S および硫化物生成元素量との関係を硫化物とならない残留 S 量によつて定量化することを試み、一歩進んだ研究を行っている。以上のように高 Ni-Cr 鋼あるいは Ni 基合金に硫化物生成元素を添加して熱間変形能を改善することは常識化しているにもかかわらず (1) 硫化物生成元素ならいずれの元素でも改善効果があるのか (2) 適正添加量はどうかという点については必ずしも明らかになつていないので実験を行つた。そして実

験結果と過去における文献に示されている現象とから硫化物生成元素を添加して熱間変形能が改善される機構を推論することを試みた。

2. 実 験 方 法

Ni を含有するオーステナイト合金は Ni 含有量の少ない 18Cr-8Ni 鋼から Ni を 75% 含有する 75Ni-15Cr 合金まで多くの合金が開発され実用に供されている。硫化物生成元素としては周期律表の IIa 族に族する Mg, Ca, IIIb 族の Y, La, IVb 族の Ti, Zr, Hf などが S 脆化対策に経験的に用いられているが、これらの使い分け方は明確でない。ただし、Mg や Ca は Ni 含有量の少ない合金には溶解しにくく添加歩留りが極めて低いので通常用いられていない。本実験では Ni 含有量の少ない 16Cr-12Ni-2Mo 鋼に Ti あるいは Zr を添加した場合、25Cr-20Ni 鋼、21Cr-32Ni 合金および 75Ni-15Cr 合金に Mg, 21Cr-32Ni 合金に Ca を添加した場合の熱間変形能改善効果すなわち S 脆化防止効果を実験により確かめ、いかなる硫化物生成元素をどのくらい添加すれば S 脆化防止効果が得られるかを考察した。また S を低めた合金では、あえて Mg などを添加しなくてもよいのかどうか併せて検討した。更に熱間変形能への影響因子は S の挙動のみではないと考えられるので顕微鏡組織、との関連も一部実験した。

2.1 高 Ni-Cr 鋼および Ni 基合金の熱間変形能におよぼす Ti, Zr, Mg および Ca の影響

16Cr-12Ni-2Mo 鋼の熱間変形能におよぼす Ti およ

昭和 57 年 12 月 23 日受付 (Received Dec. 23, 1982)

* 住友金属工業(株)中央技術研究所 (Central Research Laboratory, Sumitomo Metal Industries Ltd., 1-3 Nishinagahondori Amagasaki 660)

Table 1. Chemical composition of materials used to investigate the effect of Ti and Zr content on the hot ductility of 16Cr-12Ni-Mo steel. (%)

	Ti	Zr	S	O	N	Effective Ti, Zr	
Ti added series	—	—	0.012	0.0152	0.0200	-0.10	
	<0.01	—	0.013	0.0155	〃	-0.10	
	0.01	—	0.014	0.0114	〃	-0.09	
	0.17	—	0.011	0.0111	〃	0.06	
	0.37	—	0.015	0.0075	〃	0.26	
	0.66	—	0.012	0.0076	〃	0.56	
	1.15	—	0.013	0.0066	〃	1.05	
	1.56	—	0.014	0.0050	〃	1.46	
	Zr added series	—	—	0.012	0.0165	0.0203	-0.24
		—	0.01	0.014	0.0110	0.0213	-0.20
—		0.05	0.015	0.0106	0.0215	-0.16	
—		0.21	0.013	0.0120	0.0215	0	
—		0.22	0.013	0.0110	0.0197	0.02	
—		0.23	0.014	0.0090	0.0228	0.01	
—		0.27	0.014	0.0090	0.0218	0.06	
—		0.27	0.013	0.0120	0.0153	0.09	
—		0.33	0.013	0.0105	0.0137	0.17	
—		0.50	0.008	0.0140	0.0227	0.28	
—		0.56	0.011	0.0081	0.0113	0.43	
—		0.65	0.013	0.0020	0.0107	0.53	
—		0.90	0.015	0.0067	0.0093	0.77	
—		1.22	0.013	0.0100	0.0175	1.03	

Other elements(%): C 0.06/0.11, Si 0.45/0.73, Mn 1.30/1.75
Ni 11.36/12.93, Cr 15.50/17.28, Mo 1.98/2.27

び Zr 添加の影響を調べるためには大気溶解した 25 kg 鋼塊 (断面形状 100 mm × 100 mm) を 25 mm φ に鍛造したものを熱間ねじり試験に供した。供試材の化学成分を Table 1 に示した。Ti 添加の影響を調べた材料は比較鋼を含めて 8 チャージ (Ti: 0~1.56%), Zr 添加の影響を調べた材料は比較鋼を含めて 14 チャージ (Zr: 0~1.22%) である。Table 1 に示した有効 Ti, 有効 Zr 量は Ti あるいは Zr 分析値より硫化物 (TiS 又は ZrS), 酸化物 (TiO₂ または ZrO₂), 窒化物 (TiN または ZrN) として化学量論的に結びつきうる Ti あるいは Zr の値を引いたものとして定義しこれにより S 脆化防止効果を整理することを試みた。

25Cr-20Ni 鋼, 21Cr-32Ni 合金および 75Ni-15Cr 合金の熱間変形能におよぼす Mg 添加そして 21Cr-32Ni 合金の熱間変形能におよぼす Ca 添加の影響を調べるためには真空溶解した 17 kg 鋼塊 (断面形状 100 mm × 100 mm) の表面部より鋼塊軸に平行に試験片を採取し熱間ねじり試験に供した。これら合金で鋼塊の熱間変形能を調べたのは分塊圧延あるいは連続鍛造材の熱間変形能が特に問題であること, 真空溶解したのは工場での大型実用鋼塊と清浄度が同程度のものを作るには大気溶解では困難なためである。供試材の化学成分を Table 2 ~ Table 4 に示した。25Cr-20Ni 鋼では比較鋼を含めて 7 チャージ (Mg: 0~600 ppm), 21Cr-32Ni 合金では比較合金を含めて 10 チャージ (Mg: 0~300 ppm, Ca: 40~320 ppm) そして 75Ni-15Cr 合金では比較合金を含めて 12 チャージ (Mg: 0~1800 ppm) を実験に供した。ここで有効 Mg 量は Mg 分析値から硫化物

Table 2. Chemical composition of materials used to investigate the effect of Mg content on the ductility 25Cr-20Ni steel. (ppm)

Mg	S	O	Effective Mg
—	140	270	-510
50	〃	170	-130
130	〃	50	-50
210	〃	30	60
260	〃	10	140
280	〃	50	100
600	〃	20	465

Other elements(%): C 0.06/0.10, Si 0.45/0.52, Mn 1.48/1.62
Ni 19.85/23.23, Cr 24.02/25.38

Table 3. Chemical composition of materials used to investigate the effect of Mg and Ca content on the hot ductility of 21Cr-32Ni alloy. (%)

Mg	Ca	S	O	Effective Mg, Ca
—	—	140	100	-255
50	—	〃	30	-100
90	—	〃	30	-60
170	—	〃	20	35
200	—	〃	10	80
300	—	〃	20	165
—	40	〃	20	-185
—	70	70	20	-67
—	160	70	40	-27
—	320	60	10	220

Other elements(%): C 0.07/0.08, Si 0.65/0.81, Mn 1.22/1.39
Ni: 32.16/32.76, Cr 20.72/21.34

Table 4. Chemical composition of materials used to investigate the effect of Mg content on the hot ductility of 75Ni-15Cr alloy. (ppm)

Mg	S	O	Effective Mg
—	60	20	-75
20	60	20	-55
40	60	20	-35
80	60	20	5
90	60	20	15
110	60	20	35
120	60	20	45
400	60	20	325
600	50	20	532
900	50	20	832
1400	50	20	1332
1800	50	20	1732

Other elements(%): C 0.016/0.029, Si 0.18/0.31, Mn 0.18/0.26
Ni Bal, Cr 15.03/15.90

(MgS), 酸化物 (MgO) として化学量論的に結びつきうる Mg の値を引いたものとして定義した。有効 Ca 量についても同様である。

熱間変形能の評価は分塊圧延時の熱間加工性を評価しうることを確認してある熱間ねじり試験の破断ねじり数によつた⁶⁾。試験片は平行部直径が 8 mm, 長さが 30 mm のもので, これは鉄鋼協会圧延理論部会で標準試験片として決められたものである。試験条件は次のとおり

Table 5. Chemical composition of materials used to investigate the effect of Mg addition on the hot ductility of low S 75Ni-15Cr alloy. (ppm)

Mg	S	O	Effective Mg
—	40	20	-60
—	20	20	-45
93	40	20	33
86	20	20	41

Other elements(%): C 0.015/0.023, Si 0.23/0.47, Mn 0.30/0.58
Ni Bal, Cr 15.88/16.10

である。

試験温度 1000~1300°C
加熱時間 20 min (試験温度における保持時間)
加熱雰囲気 大気中
ねじり速度 300 rpm (最大歪み速度 4.2 s^{-1})
軸方向拘束 固定

2.2 S を低めた 75Ni-15Cr 合金の熱間変形能

熱間変形能を寄す主因は硫化物であるが合金中の S を溶解段階で極力下げた 75Ni-15Cr 合金の熱間変形能を調べ、その場合にも Mg 添加が必要か否かを実験した。供試材の化学成分を Table 5 に示した。溶製方法、熱間変形能評価方法は 2.1 項と同じである。

2.3 顕微鏡組織観察

熱間ねじり試験片と同一熱履歴の 16Cr-12Ni-2Mo 鋼に Ti あるいは Zr を添加した一部の材料について 1000~1300°C から水冷した材料の顕微鏡組織を観察し結晶粒度、析出物の状態などと熱間変形能との関係を考察した。また 75Ni-15Cr 合金に Mg を過剰に添加した場合に熱間変形能が著しく低下する原因を Ni-Mg 金属間化合物の生成との関連で考察した。

3. 実験結果

3.1 高 Ni-Cr 鋼および Ni 基合金の熱間変形能におよぼす Ti, Zr, Mg および Cr の影響

16Cr-12Ni-2Mo 鋼の熱間変形能におよぼす Ti の影響についての実験結果を Fig. 1 に示した。Ti 添加量が 0.17% 以下の場合、温度のいかんにかかわらず熱間変形能の改善効果は少ない。一方、Ti 添加量が 0.37% および 0.66% の場合、比較的低温域 (1000~1100°C) での熱間変形能は改善されるが、逆に高温域 (1250~1300°C) では低下する傾向が認められる。Ti 添加量が 1.15% および 1.56% の場合は 1100°C 以上の温度で熱間変形能が著しく低下する。このように Ti 添加による 16Cr-12Ni-2Mo 鋼の熱間変形能の飛躍的改善は期待しにくいことがわかる。Ti 添加量が 0.37% および 0.66% の材料の 1000~1100°C で熱間変形能が

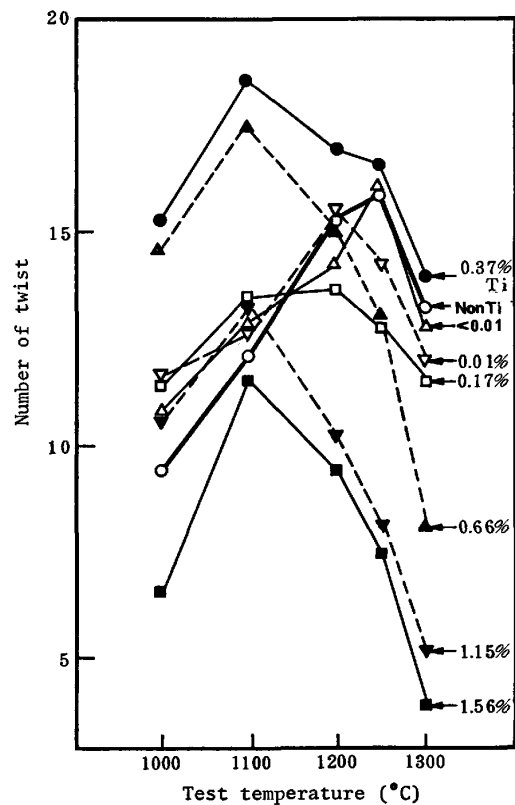


Fig. 1. Effect of Ti content on the hot ductility of 16Cr-12Ni-Mo steel.

改善された理由としては脱酸が強化され酸化物系介在物が減少し、かつ酸化物、窒化物として消費される以上の Ti が添加されたため硫化物の形態あるいは組成変化により多少は効果があつたためと推定される。また、1250~1300°C でこれら材料の熱間変形能が比較材なみ、あるいはそれ以下に低下したのは Ti は炭化物生成元素であり、かつフェライト生成元素でもあるためフェライトが析出しやすくなつたためと考えられる。また TiNi₃-Ni 共晶温度は 1287°C、TiNi-TiNi₃ 共晶温度は約 1100°C なのでこれら Ti-Ni 金属間化合物の形成も熱間変形能の低下に関与しているものと考えられる。Ti 添加量が 1.15 および 1.56% の材料の熱間変形能が高温側で特に悪いのも低融点の共晶析出物の存在によるものと思われる。

16Cr-12Ni-2Mo 鋼の熱間変形能におよぼす Zr の影響についての実験結果を Fig. 2 に示した。Zr 添加量が 0.23~0.56% の場合に熱間変形能の改善効果が認められるが、この場合の有効 Zr 量は 0.01 から 0.43 の範囲にある。一方、Zr が 0.65% 以上ではフェライトの生成のため熱間変形能は著しく悪くなつている。Zr の金属間化合物である ZrNi₄、ZrNi₃、ZrNi は低融点相を生成しないので低融点相による劣化は考えにくい。熱間変形能の改善が認められた Zr 添加鋼の場合、より

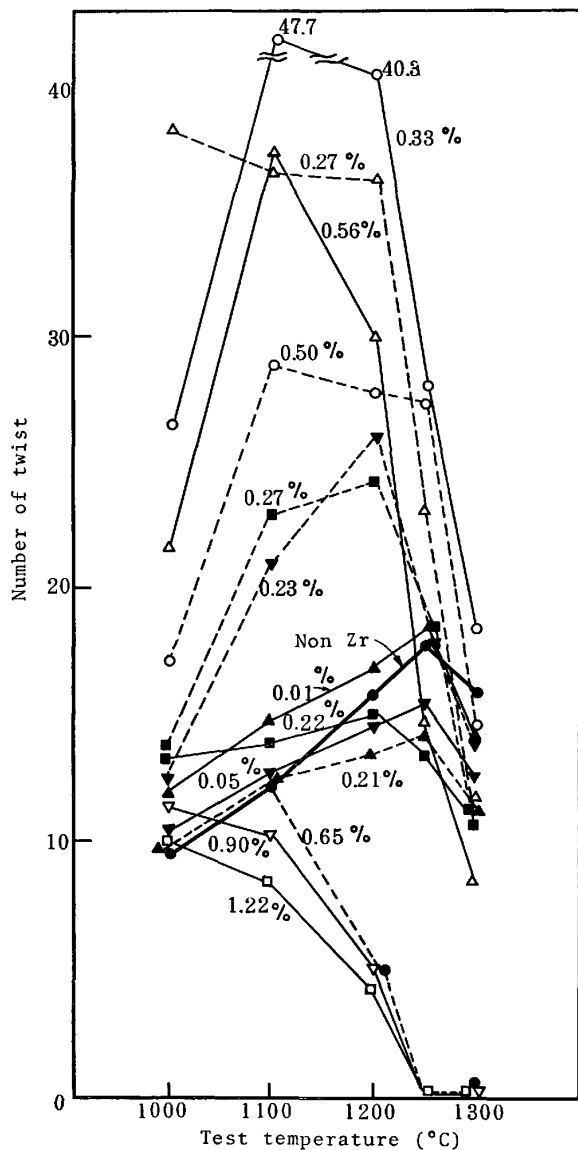


Fig. 2. Effect of Zr Content on the hot ductility of 16Cr-12Ni-Mo steel.

高温になるに従って熱間変形能は低下傾向を示し 1300 °C では比較材と同程度になってしまう点は Ti 添加鋼の場合と同様であるが、Ti 添加鋼の場合と大きく異なる点は Zr が 0.3% 程度添加された材料の 1000~1100°C における熱間変形能改善効果が極めて大きいことである。

25Cr-20Ni 鋼の熱間変形能におよぼす Mg の影響についての実験結果を Fig. 3 に示した。Mg が 210~280 ppm 添加 (有効 Mg : 60~100 ppm) されると熱間変形能が著しく改善される。しかし、600 ppm と多量に添加されると逆に低下する。これは後に述べる低融点 Ni-Mg 金属間化合物の生成のためである。

21Cr-32Ni 合金の熱間変形能におよぼす Mg の影響についての実験結果を Fig. 4 に示した。Mg が 170

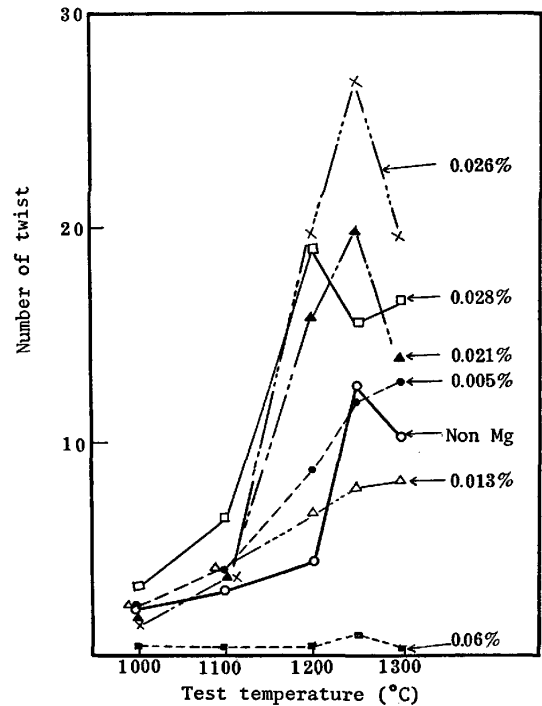


Fig. 3. Effect of Mg content on the hot ductility of 25Cr-20Ni steel.

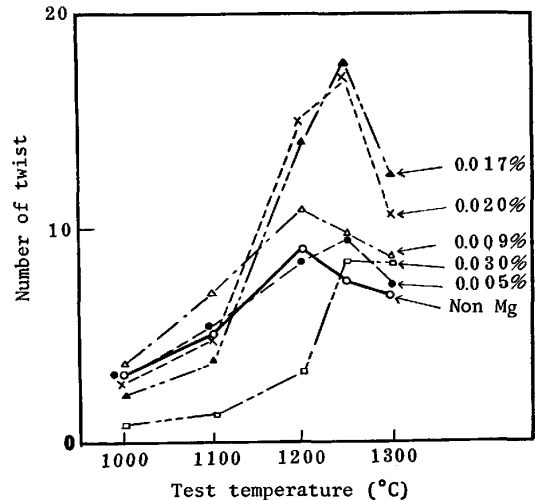


Fig. 4. Effect of Mg content on the hot ductility of 21Cr-32Ni alloy.

~200 ppm 添加 (有効 Mg : 35~80 ppm) されると熱間変形能が改善される。一方、300 ppm と多量に添加されると熱間変形能は低下する。

21Cr-32Ni 合金の熱間変形能におよぼす Ca の影響についての実験結果を Fig. 5 に示した。Ca が 70~160 ppm 添加されると熱間変形能が著しく改善される。この場合の有効 Ca 量は負であるが脱硫により合金中の S が低下しているのが特長である。一方、320 ppm と多量に添加されると熱間変形能は著しく悪くなる。これは低融点の Ni-Ca の生成によるものと考えられる。

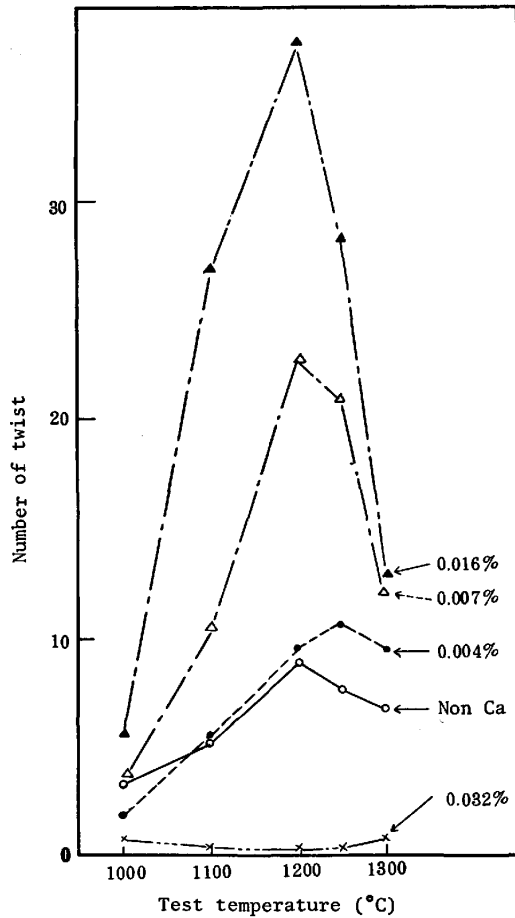


Fig. 5. Effect of Ca content on the hot ductility of 21Cr-32Ni alloy.

75Ni-15Cr 合金の熱間変形能におよぼす Mg の影響についての実験結果を Fig. 6 および Fig. 7 に示した。Fig. 7 は Mg 添加量が 120 ppm 以下の範囲についての詳細図である。Fig. 6 より Mg 添加量が 100 ppm 前後で熱間変形能は最良になることがわかる。また 400 ppm 以上では熱間変形能の改善効果は少なく、特に 1800 ppm 添加では後に述べる低融点 Ni-Mg 金属間化合物のため完全に脆化してしまう。一方、Fig. 7 より熱間変形能改善に必要な Mg 量の下限は 80 ppm で、その有効 Mg 量は 5 ppm に相当することがわかる。

3.2 S を低めた 75 Ni-15 Cr 合金の熱間変形能

3.1 項の実験に供した 75Ni-15Cr 合金の S 量は 50 ppm 前後であるが、この S 量を 20 ppm に下げた場合、熱間変形能はどの程度向上し、その場合には Mg 添加が必要か否かを検討した。Mg 無添加の場合 40 ppm S 材の熱間変形能が悪く S を 20 ppm に下げると 1250°C における熱間変形能は向上するが、40 ppm S 材に Mg を 93 ppm 添加した材料の熱間変形能にはは

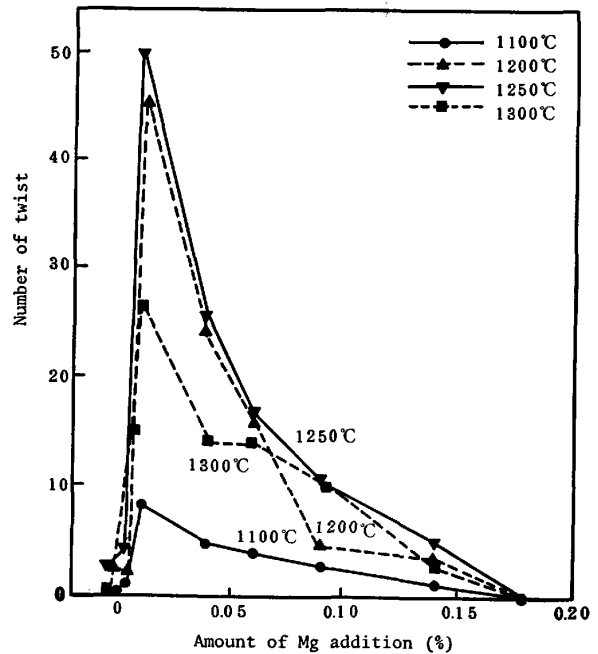


Fig. 6. Effect of Mg content on the hot ductility of 75Ni-15Cr alloy.

るかにおよばなかつた。一方、20 ppm S 材に Mg を 86 ppm 添加した材料は無添加材より熱間変形能が著しく向上しているため S 含有量を 20 ppm に下げた材料でも Mg を有効 Mg が零に近くなる程度に添加することが望ましいことがわかる。

3.3 顕微鏡組織観察

16Cr-12Ni-2Mo 鋼に Ti あるいは Zr を添加した材料について 1000~1300°C から水冷した試料の組織を観察した。Ti 添加鋼で Ti 添加量が 0.66% までの材料では Ti 添加による組織の差はほとんど認められなかつた。一方、1.15%Ti および 1.56%Ti の材料では 1200°C 以上での結晶粒が細かくなつており、1300°C では変形能を低下させる δ フェライトあるいは金属間化合物と思われる異相が多数認められた。

一方、Zr 添加鋼については Zr 添加量が 0.22% までの材料では Zr 添加による組織の差はほとんど認められなかつた。これは細粒化に寄与するとされる窒化 Zr の生成量が少ないためと考えられる。Zr 添加量 0.33% の材料では焼入温度 1000~1250°C の範囲で細粒化が認められた。更に Zr 添加量が増え 0.56% 以上になると 1250°C 以上でも結晶粒が細かくなつているが、この場には δ フェライトあるいは金属間化合物と思われる異相が認められた。

Zr 添加量が約 0.3% の材料の変形能が 1100~1200°C で最良となるのは Zr 添加により S 脆性が軽減される以外に窒化 Zr による細粒化も寄与しているもの

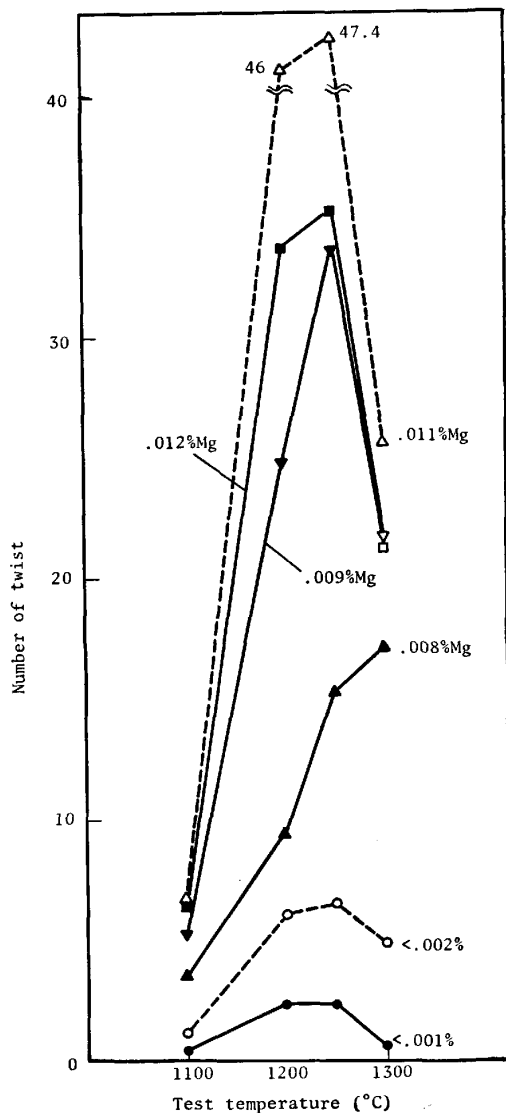


Fig. 7. Effect of Mg content at small amount on the hot ductility of 75Ni-15Cr alloy.

と推察される。次に Mg を過剰に添加した場合に生成する低融点 Ni-Mg 金属間化合物の観察結果について述べる。75Ni-15Cr 合金鑄塊の表面部および中心部に認められ析出物の量をポイント・カウント法(JIS G 0555)により測定した。

Mg が 110 ppm 添加された材料には析出物は認められなかった。Mg が 400 ppm 添加された材料には鑄塊表面部で 0.004% (面積率), 中心部で 0.008%, 以下 Mg 添加量が増すと共に, この析出物量は増し, Mg が 1800 ppm 添加された材料では鑄塊表面部で 0.133%, 中心部で 0.333% となっていた。この析出物を EPMA により分析したところ組成は 81%Ni-11%Mg-4%Fe-3%Cr であつた⁸⁾。一方, Ni-Mg 系平衡状態図をみると Ni が 82.8% で金属間化合物 Ni₂-Mg (融点 1145°C), Ni が 89% で Ni₂Mg-Ni の共晶(融点 1095°C)

を形成することを示している。したがって Mg を添加した 75Ni-15Cr 合金鑄塊に認められた析出物は Ni₂Mg と Ni との共晶物の Ni の一部が Fe, Cr に置換したもので融点は 1100°C 前後と推定される。すなわち Mg 添加量が約 110 ppm 以上で熱間変形能が低下するのは, この低融点共晶物が原因と考えられる。

4. 考 察

前章では 3 項目の実験結果について述べたが, ここで考察に先立つて得られた主な結果についてまとめてみる。

第 1 項の高 Ni-Cr 鋼および Ni 基合金の熱間変形能におよぼす Ti, Zr, Mg, および Ca の影響については 16Cr-12Ni-2Mo 鋼に Ti を添加しても, あまり熱間変形能は改善されないが, Zr を添加すると著しく改善されること, 25Cr-20Ni 鋼, 21Cr-32Ni 合金および 75Ni-15Cr 合金に Mg を添加すると熱間変形能が改善され, 21Cr-32Ni 合金に Ca を添加すると脱硫により合金中の S が減少して熱間変形能が改善されることを述べた。そして Ca 添加の場合を除き, 熱間変形能を改善するに必要な添加量は定義した有効 Mg 量等が正であることが必要で, かつ, いずれの場合とも上限はフェライトあるいは低融点金属間化合物の析出による悪影響が顕化しない範囲に限られることを述べた。

第 2 項では 75Ni-15Cr 合金中の S 量を 40 ppm から 20 ppm に低めた場合には Mg 処理を行わなくても十分熱間変形能が改善されるか否かを実験したが 20 ppm 程度に下げた場合でも Mg を添加した方がよいことを述べた。

第 3 項では Ti, Zr, Mg などを添加した場合に熱間変形能が変化するが, その理由を結晶粒の大きさ, 析出物に注目して調べた。その結果 Zr 添加の場合には ZrN による結晶の細粒化が熱間変形能改善に寄与していること, フェライト, Ni-Ti, Ni-Mg は熱間変形能を害すことを述べた。

本研究の主目的は Ni を比較的多く含む合金の S 脆化対策として硫化物生成元素を添加する場合, “いかなる元素”を“どのくらい”添加したらよいか, また添加効果は“どのような機構”で得られるのかを明らかにすることなので, 主として第 1 項の結果から以下の考察を行った。

まずいかなる元素を添加すべきかについては DECKER⁹⁾が Ni 基合金の熱間変形能改善あるいは粒界強化元素として原子半径と周期律表のどの族に属するかによって効果ありなしを整理する興味ある見解を述べてい

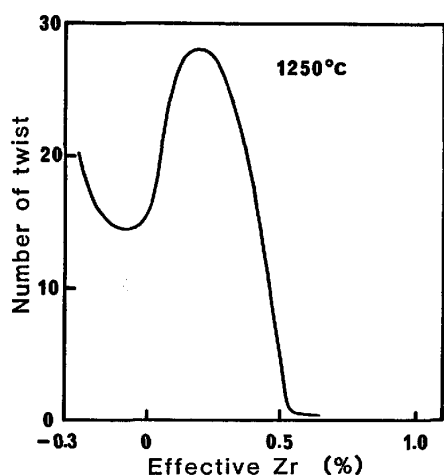


Fig. 8. Relationship between effective Zr and hot ductility of 16Cr-12Ni-Mo steel at 1250°C.

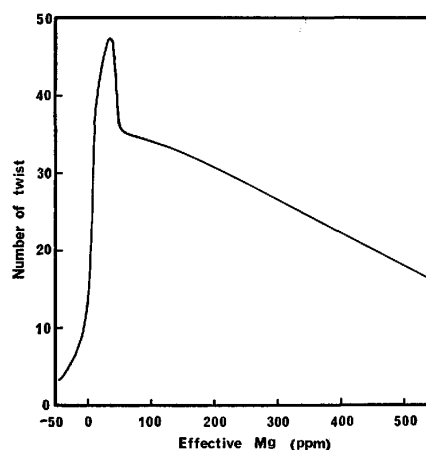


Fig. 10. Relationship between effective Mg and hot ductility of 75Ni-15Cr alloy at 1250°C.

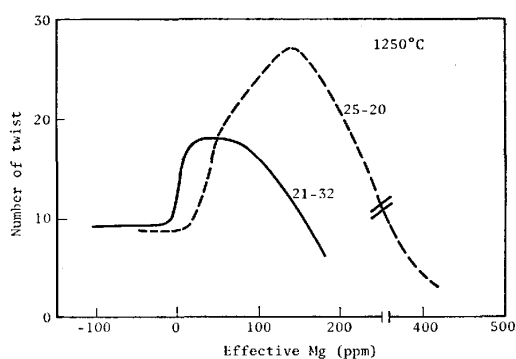


Fig. 9. Relationship between effective Mg and hot ductility of 25Cr-20Ni steel and 21Cr-32Ni alloy at 1250°C.

る。それによると、Ni 基合金の場合地を形成するNi, Cr などと原子半径を大きく異にする元素が有効で、これらは固溶しがたいので粒界に偏析せざるを得ず、理由は述べていないがこれが粒界強化に寄与するのだとしている。また、改善効果のある元素を周期律表で整理した結果としてIIa族のMg, Ca, Sr, Ba, IVb族のZr, Hfに添加効果があるとしている。一方、本実験結果では原子半径がNiより9%しか大きくないTiでは添加効果が小さく、28%大きいZr, 29%大きいMg, 58%大きいCaで添加効率が認められており原子半径の点に関してはDECKERの主張が裏付けられている。

次に適正添加量に関してはDECKERは過剰の添加は熱間変形能を低下させるとしているのみで、それ以上の説明を行っていない。山口ら⁶⁾は硫化物生成元素を添加した場合その硫化物とならない残留S量 $4S$ を $4S = \%S - 0.8 \times \%Ca - 0.3 \times \%Mg - 0.5 \times \%Y - 0.1 \times \%Zr$ (wt%)と定義し、 $4S=0$ のとき熱間変形能が改善されるとしている。すなわち、硫化物生成元素の適正添加量は残留Sを極力減らし、しかも過剰に添加して $4S$ が

負となり低融点金属間化合物を生成させてはならないとしている。

本実験結果の一部を有効Zrあるいは有効Mgと1250°Cにおける熱間変形能との関係に整理しなおしたのがFig. 8~10である。Fig. 8は16Cr-12Ni-Mo鋼にZrを添加した場合、Fig. 9は25Cr-20Ni鋼と21Cr-32Ni合金、Fig. 10は75Ni-15Cr合金にMgを添加した場合の結果である。熱間変形能が改善されるのは、いずれの場合とも有効量(有効Mg, 有効Zr量)が正の場合で、しかも最も改善効果の大きいのは有効量が若干プラスの時であることが示されている。すなわち熱間変形能改善に必要な添加量の下限は有効量が正であること、上限は例えばMg添加の場合、最適添加量以上にMg添加量を増加させると低融点 Ni_2-Mg が生成し熱間変形能が低下しどこまで許しうるかは熱間加工法あるいは熱間延性の絶対値いかんにより確定しがたいが有効Mg量が150~200ppmに上限があると考えられる。また有効Zr量については最適量が0.17%附近であり上限は0.28%と考えられる。

山口らの $4S$ と筆者の有効量との違いは前者がいわば実験式として残留Sを定義しているのに対して後者は添加元素と酸素や窒素との結合も考慮に入れた点に違いはあるが、硫化物生成元素添加により粒界Sの悪影響を除去しようとする点の物理的意味は同じである。

次に硫化物生成元素を添加した場合に熱間変形能が改善される機構について本実験で得られた結果を考慮に入れて考察してみる。硫化物の物理的性質が十分明らかになつていないため定性的な推論になるが、改善理由としてまず第1は硫化物の形態変化が考えられる。MnSやNiSなどは塑性変形により延伸し細長くなるのに対して、ZrSやMgSなどは球状を維持しやすいので前者に

対して後者は応力集中の点で有利である。第2は硫化物の組成変化にもとづく高温性質の変化である。硫化物の高温硬さのデータは十分でないが、高温での塑性変形の難易さから判断して MnS, NiS などは ZrS や MgS などより軟らかく粒界脆化を助長しているものと考えられる。第3は硫化物の存在場所の違いである。例えば MgS は溶湯中でも生成するので凝固時には粒内、粒界を問わず存在することになる。一方、MnS は凝固後に主として析出し、その析出場所は粒界である。すなわち、Mg を添加した場合粒界の硫化物が減少し粒界脆化が軽減されることが予想される。Fig. 8~10 の結果によると有効量が若干プラスになると急速に熱間変形能が改善されている。この現象の説明としては2つの考え方があるように思われる。以下 Mg 添加の場合を例にとつて考察すると、第1の考えは $S + Mg \rightarrow MgS$ の反応において合金中の S が一定の場合 ($S = S_0$)、 $Mg/S_0 < 1$ の範囲では S は急速に減少するが熱間変形能はほとんど改善されず、 $Mg/S_0 > 1$ となつてはじめて改善されることを実験結果は示している。このことは $Mg/S_0 = 1$ の Mg が S と反応にあずかつたときの残留 S を限界 S 量 ($= S_c$) とでも称すならば MgS 以外の合金中の S が S_c より小さくならないと熱間変形能は改善されないことを示唆している。すなわち、有効 Mg 量が負の場合熱間変形能が改善されないのは合金中の MgS 以外の S が S_c 以下とならないためである。有効 Mg 量に最適値があるのは有効 Mg 量が正の場合 Mg 増量とともに低融点 Ni_2Mg の生成がもたらされるためである。第2の考えは第1の考えでは $Mg/S_0 < 1$ の範囲で Mg を増量すると S が急速に減少するにもかかわらず熱間変形能が改善されないことを是認してしまつたが、固溶 Mg が何らかの役割を演じ S による粒界脆化を妨げていることも考えられる。

5. 結 論

以上の実験および考察により高 Ni-Cr 鋼および Ni

合金の熱間変形能改善を硫化物生成元素の添加によりはかる場合の考え方を整理すると次のようである。

(1) S による粒界脆化を防ぐことが最大の課題なので粒界に偏析しやすい元素を選ぶことが必要であり、そのためには Ni と原子半径を大きく異にする元素を選ぶことが必要である。Ti の原子半径はあまり大きくなく、Zr, Mg, Ca などが目的にかなつた元素である。

(2) 適正添加量は酸化物、窒化物として消費されるものを除き S をより十分 ZrS, MgS などとして固定するに十分な添加が必要である。例えば有効 Mg 量 = $Mg - Mg(\text{as } MgO) - Mg(\text{as } MgS)$ として定義した有効量が正であることが1つの目安になることを示した。

(3) 有効量が正の場合、添加量が多くなると低融点金属間化合物などの生成により熱間変形能は劣化しはじめるので上限が規制される。

(4) 適切に硫化物生成元素を添加することにより熱間変形能が改善される機構は ZrS, MgS, などとして合金中の S を固定することによる形態、物理的性質、分布状態の変化が熱間割れ感受性を低下させるものと考えられる。

文 献

- 1) 須藤 一：鋼の熱間加工の金属学（高温変形部会編）（1982），p. 249 [日本鉄鋼協会]
- 2) A. GUEUSSIER and R. CASTRO: *Metal Treatment and Drop Forging*, 26 (1959), p. 255
- 3) R. F. DECKER: *Trans. Metall. Soc. AIME*, 221 (1961), p. 629
- 4) 山口重裕, 速水哲博, 石川英毅, 岩松一之, 西田祚章：鉄と鋼, 61 (1975), S 762
- 5) S. YAMAGUCHI, H. KOBAYASHI, T. MATSUMIYA, and S. HAYAMI: *Met. Technol.* (1979), p. 170
- 6) 間瀬俊朗：塑性と加工, 9, (1968), p. 782
- 7) 中川龍一, 乙黒靖男, 阿部義邦：鉄と鋼, 48 (1962), p. 1500
- 8) 小泉 勇：学位論文（大阪大学, 1973）
- 9) R. F. DECKER: *Proceedings of the Steel Strengthening Mechanisms Symposium, Zurich* (1969)