

耐熱亀裂性に優れた連铸ロール肉盛用Ni基超合金の開発

Development of Ni-Based Heat-Crack Resistant Superalloy for Overlaid Rolls of Continuous Caster

澤田俊之*¹ 柳本 勝*² 丸山貴三*³ 川添勝利*⁴

Toshiyuki Sawada, Katsu Yanagimoto, Takamitsu Maruyama and Katsutoshi Kawazoe

Synopsis: Ni-based heat-crack resistant superalloy (11Mo-10Co alloy) with high tensile strength, high ductility and low coefficient of thermal expansion at high temperature has been developed as overlay welding material for the roll used in continuous casting equipment. The composition of 11Mo-10Co alloy is designed with appropriate Cr content for high temperature oxidation resistance, maximum Mo content without forming detrimental intermetallic compounds and Al and Ti contents to optimize amount of γ' without σ phase.

Deposited metal of 11Mo-10Co alloy showed higher tensile strength, higher ductility and lower coefficient of thermal expansion at high temperature than those of the alloy with the composition of Ni-19%Cr-12%Co-6%Mo-1%W-2%Al-3%Ti-0.05%C-0.005%B (denoted hereafter as UD-520). Furthermore, the roll overlay-welded with 11Mo-10Co alloy powder had more excellent heat-crack resistance than that with the alloy powder equivalent to UD-520. In addition, 11Mo-10Co alloy had excellent high-temperature oxidation resistance, high-temperature wear resistance and corrosion resistance against 5 mass% HF aqueous solution.

Key words: welding material, continuous casting roll, overlay-welded roll, superalloy, nickel-based alloy, nickel-chromium-molybdenum alloy, heat-crack resistance, tensile strength, ductility, coefficient of thermal expansion, high-temperature oxidation resistance, corrosion resistance, high-temperature wear resistance

1. 緒言

製鉄、製鋼設備には多くのロールが使用されており、これらは赤熱した鋼と接する厳しい高温環境で用いられている。連続铸造機(以下、連铸と略す)におけるフトロールやサポートロール等は、溶鋼を鋳込んだ直後の鋳片と接触するため、特に高温に晒されるロールである。また、これらロールは、一方で高温の鋳片との接触により急加熱され、他方で冷却水により急冷される過酷な繰返し熱負荷サイクル条件下で使用される。そのため、熱応力によりロール表面から熱亀裂を発生し、補修や取替えの頻度が高い。したがって、その寿命が生産性および保全費用に大きく影響する¹⁾。

通常、このような高温環境で使用されるロールには、低合金鋼の母材の上に、耐熱性の高い材料を肉盛溶接した肉盛ロールが適用される。一般的な肉盛材料は、13Crマルテンサイト系ステンレス鋼、オーステナイト系ステンレス鋼、Fe基耐熱鋼であるが、従来から用いられてきたこれらのFe基肉盛材料では、必ずしも十分な特性が得られている訳ではない。近年では特に厳しい使用環境下において、Fe基合金ではなく、Co基超合金(ステライト相当合金)やNi基超合金が一部で採用されている。

熱亀裂を抑制するために必要とされる材料特性は、高温下での強度、延性に加え、低熱膨張特性である^{2,3)}。フトロールやサポートロールの使用温度域は、铸造条件にもよるが一般に約973Kにも達するとされており⁴⁾、773K付近から急激に強度が低下するFe基のステンレス鋼や耐熱鋼で耐用できる温度よりも高い。ここでNi基超合金の強化機構は、 γ' 相と呼ばれる Ni_3Al を基本型とした L1_2 型fcc規則構造の金属間化合物であり、この γ' 相は973K付近まで温度の上昇とともに強度が増加する特異な性質を有していることから、Ni基超合金の強度が耐用できる温度は、Fe基合金よりも高い。したがって、Ni基超合金を肉盛材料として適用することにより、従来のFe基材料を肉盛したロールより耐熱亀裂性に優れた連铸用肉盛ロールが実現できると期待される。

本研究では、高温強度、高温硬さ、高温耐酸化性に優れた肉盛材料として、製鉄、製鋼設備にも適用されているNi-19%Cr-12%Co-6%Mo-1%W-2%Al-3%Ti-0.05%C-0.005%B合金(以下、UD-520合金と記す)をベースとし、耐熱亀裂性に優れた肉盛用Ni基超合金を開発することを目的とした。Ni基超合金の合金設計に関して過去に提案されている手法を用い、肉盛された溶着合金として、耐熱亀裂性を含む耐熱ロールとしての必要特性に優れ

*1 粉末事業部 粉末技術部 開発グループ

*2 研究・開発センター 機能材料グループ長、博士(工学)

*3 日鉄ハード株式会社 技術開発部

*4 元 日鉄ハード株式会社 技術開発部長

る合金を設計し、その諸特性を評価した結果を報告する。

2. 合金設計

Ni基超合金はNiにAlを添加し γ' 相を生成するとともに、素地であるNi基 γ 相と、生成する γ' 相のそれぞれに強化元素を固溶させることにより、高温強度を向上させた合金であり、高効率ガスタービン部材を主な用途として開発されてきた材料である。近年では、Re、Ru、Irなどの希少元素の添加により組織安定性を改善し、1273K以上の耐用温度も達成されているが⁵⁾、本研究で対象としている連鋳ロールは973K程度の使用環境が見込まれ、更にコスト高となることから、これら希少元素の添加は避けることとした。

Ni基超合金はもともと鍛造合金や普通鋳造合金として開発されたが、その後、一方向凝固合金、さらには単結晶合金と、合金組成と並行して製造方法も改良されてきた材料である⁵⁾。更に、通常は約1373Kの溶体化処理により凝固偏析を解消した後、約1073Kの時効処理により γ' 相を分散析出する工程を経て使用される。しかしながら肉盛合金として用いる場合、意図的に結晶方位を一方向に配向させた合金や単結晶合金を製造することは困難であり、また、母材強度の低下等の懸念があるため、高温での溶体化処理の実施も困難である。このように、肉盛合金としてNi基超合金を使用する場合、通常とは異なった製造、熱処理工程となることを考慮して合金設計することが重要であると考えられる。

連鋳ロール用肉盛材料に要求される特性は、耐熱亀裂性、高温耐酸化性、耐フッ素腐食性および高温耐摩耗性である。耐熱亀裂性に及ぼす材料因子について過去の知見を検討すると、概ね高温での強度、伸び、低熱膨張特性が有効であることがわかる^{2,3)}。高温耐摩耗性は高温強度の影響を受けると考えられる。また、耐フッ素腐食性は、モールドパウダー中のフッ素による腐食の影響を想定したものである。これらの要求特性に優れた合金を次項以下の指針に基づき設計した。

2.1 Cr、Mo添加量

Ni合金へのMo添加は γ 相の固溶強化作用と耐フッ素腐食性改善効果があるとともに、熱膨張係数を低下させる効果があるとされている⁶⁾。したがって、可能な限り添加量を多く設定したいが、一方でNi-Cr-Mo系3元状態図⁷⁾から、CrとMoを多量に添加すると様々な金属間化合物が生成することが知られている。これらの金属間化合物は一般に脆性であり、Ni基超合金の延性を劣化させる。そこで、Crを必要最低限の添加量に抑えることで、Moを可能な限り多く添加するよう合金設計することとした。

Ni合金へのCr添加は耐高温酸化性改善の効果があるが、

連鋳ロール使用環境において最低限必要と考えられる添加量に設定した。更にMo添加量は、後述する鋳造材を用いた予備検討の結果を踏まえ、必要最低限のCr添加量において、金属間化合物を生成しない上限の添加量に設定することとした。

2.2 Co添加量

Co添加はNi基超合金において、高温で γ' 相を γ 相に固溶させる効果があるとされ、延性改善の効果が期待されるが、過添加すると脆性な金属間化合物を生成することも懸念される。そこで、Mo添加量と同様に後述する鋳造材を用いた予備検討の結果を踏まえ、Co添加量を設定することとした。

2.3 γ' 相形成元素(Al、Ti)添加量

γ' 相の生成量はNi基超合金の強度に最も影響する因子であると考えられる。また、Fig.1⁸⁾に示す通りNi基超合金の強度と延性は概ね相反する関係にあり、そのバランスには γ' 相生成量が大きく影響すると考えられる。そこで、 γ' 相形成元素であるAlとTiの添加量は、 γ' 相の生成量がUD-520合金相当となるように設定した。UD-520合金は、製鉄、製鋼設備などの耐熱肉盛合金としても用いられる合金であり、高温での強度と延性のバランスや、Al、Ti添加量により大きく影響を受ける溶接性⁹⁾にも優れている。

次に、Al添加量とTi添加量の比を検討した。TiはAlと置換し γ' 相を固溶強化するが、過添加すると脆性相を生成する。そこで、 γ' 相形成元素による脆性相生成を推測する指針となる、平均電子空孔数(NV')により、Al添加量とTi添加量の比を設定することとした。 NV' は2.26以下であれば σ 相(脆性相)を生成せず、2.41を超えると常に σ 相が生成し、その中間では場合により σ 相が生成するとされ、一般的なNi基超合金においては2.31~2.41に設定されていることが多い。本研究で対象とする肉盛溶着合金は、高温での溶体化処理を行わず、凝固偏析が残存した条件で

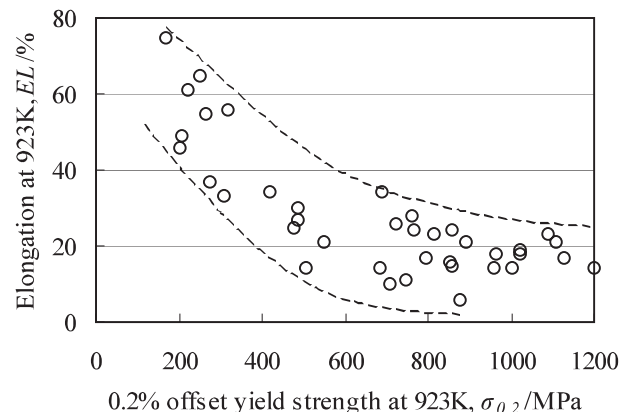


Fig. 1 Relationship between elongation and 0.2% offset yield strength of Ni-based superalloy at 923K⁸⁾.

使用される。したがって、一般的なNi基超合金の製造工程よりも脆性相を生成しやすい条件であると考えられる。そこで Nv' を上述した範囲より更に脆性相が生成しにくい、2.30以下となるようAl添加量とTi添加量の比を設定した。

なお、 γ' 相生成量および Nv' は、添加元素の γ および γ' 相への分配率と実験から、両相の組成および γ' 相生成量を予測する手法を提案した過去の文献¹⁰⁾に従い算出した。

γ' 相を固溶強化する添加元素にNbがあるが、肉盛合金として使用する場合は、NbCおよびNbを含むLaves相が、 γ 相と低融点の共晶を生成することにより肉盛時に凝固割れを起こす懸念¹¹⁾があるため添加を避けた。

2.4 鑄造材を用いた予備検討

2.4.1 金属間化合物生成に及ぼすMo、W添加量の影響

前項の合金設計指針に従い設定したCr、Al、Ti添加量において、Mo添加量を11～13%に変化させた鑄造材を作製し、熱処理を施した材料を供試材とした。なお、Co添加量は次項の予備検討により設定するためここでは無添加とし、C添加量はUD-520合金相当に設定した。

W添加は γ 相の固溶強化、熱膨張係数の低下⁹⁾などMo添加と類似の効果が期待される。また、Ni-W系2元状態図から、Wの少量添加は液相線を上昇させるため、液相線を下げるMoとは逆偏析することが予測される。したがって、結果的にWの少量添加はMo凝固偏析により生じる局所的

な物性の変化を緩和すると考えられる。そこでWを少量添加することとし、その添加量はUD-520合金を参考にMo添加量の1/6に設定した。

11～13%Mo添加鑄造材のCompo像をFig.2に示す。Mo添加量が11%の鑄造材には金属間化合物の生成がほぼ見られず、12%添加材には少量生成した。13%添加材には多量の金属間化合物が生成した。EDX分析の結果、この金属間化合物は40原子%以上の高いMo濃度を示した。したがってMo添加量は、金属間化合物を生成しない上限である11%に設定した。

2.4.2 金属間化合物生成に及ぼすCo添加量の影響

次にMo添加量を固定し、Co添加量を0～10%に変化させた鑄造材を作製し、金属間化合物の生成に及ぼすCo添加量の影響を予備検討した。なお、Moの過添加による金属間化合物の生成を、Co添加が抑制する可能性もあるため、Mo添加量は前項の実験で少量の金属間化合物を生成した12%に固定した。Mo、Co以外の添加元素量および熱処理条件は前項と同様である。この鑄造材のCompo像をFig.3に示す。いずれのCo添加量においても少量の金属間化合物が確認され、Co添加量による金属間化合物生成への影響は顕著でないことがわかった。この結果からCo添加量は10%に設定した。

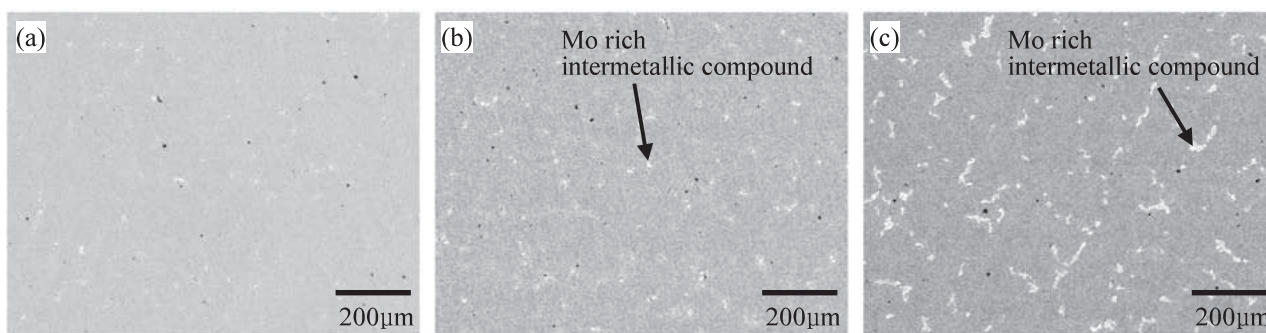


Fig. 2 Cross-sectional backscattered electron images of Ni-xMo-Cr-W-Al-Ti-C cast alloys. Mo contents are (a) 11%, (b) 12% and (c) 13%.

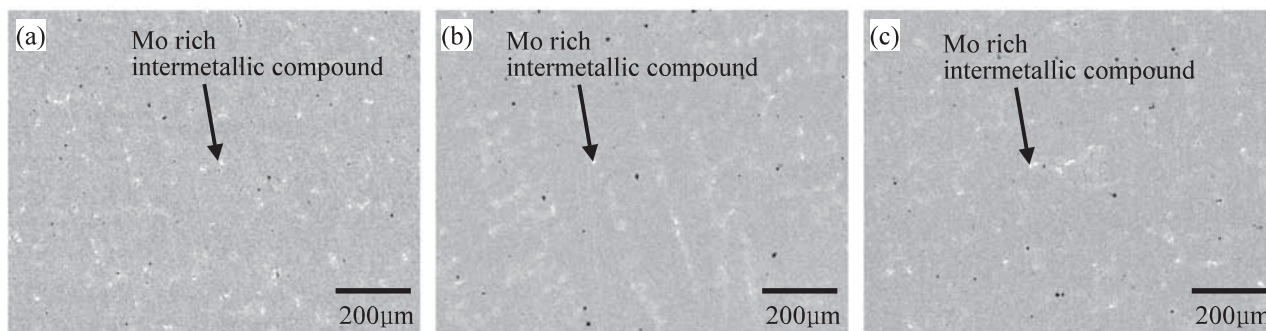


Fig. 3 Cross-sectional backscattered electron images of Ni-12%Mo-yCo-Cr-W-Al-Ti-C cast alloys. Co contents are (a) 0%, (b) 5% and (c) 10%.

2.5 連铸肉盛ロール用Ni基超合金の設計

γ' 相生成量、Nv'および铸造材のミクロ組織を検討した結果を踏まえ、肉盛合金として高温での強度と延性のバランスに優れ、耐熱亀裂性、高温耐酸化性、耐フッ素腐食性および高温耐摩耗性に優れた合金を狙い、開発合金を成分設計した。Crを最低限の高温耐酸化性を確保できる添加量に留め、そのCr添加量において金属間化合物の生成が顕著でない11%Mo、10%Coを添加した。AlおよびTi添加量は γ' 相生成量とNv'を考慮してそれぞれ設定した。以上の知見より、開発合金組成をNi-11%Mo-10%Co-Cr-W-Al-Ti-Cに設定した(以下、この組成を11Mo-10Coと記す)。

3. 実験方法

ガスアトマイズ法により11Mo-10Co合金粉末を作製し、板状の軟鋼に肉盛溶接した。溶接は多層盛とし、引張試験片、熱膨張係数測定試験片、高温酸化試験片、腐食試験片、高温摩耗試験片を溶着金属部から採取し、熱処理したものを供試材とした。

耐熱亀裂性に影響する特性評価として、高温引張特性および熱膨張特性の評価を行なった。高温引張試験は773~973Kで実施し、強度と伸びを評価した。また、常温での引張試験も併せて実施した。熱膨張特性は、773~973Kにおける熱膨張係数を評価した。

耐熱亀裂性評価の模式図をFig.4に示す。 $\phi 120 \times 1322$ mmのロールに試験粉末を肉盛溶接し試験ロールとした。試験温度はガスバーナー加熱部を673K、水冷部を473Kに設定した。ロール回転数は1.44rpmとし、5000回転した後の外観亀裂の観察および断面観察による深さ0.5~5mmおよび5mm以上の熱亀裂の本数により評価した。

高温耐酸化性は $30 \times 20 \times 4$ mm程度の試験片を用い、

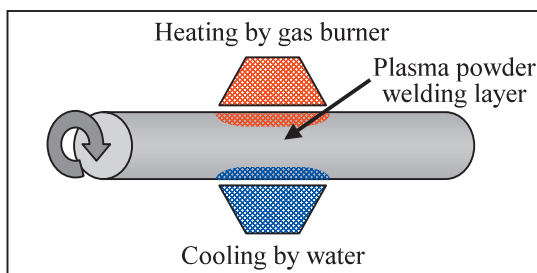


Fig. 4 Schematic diagram of heat-crack test. Temperature of heated surface is 673 K, and that of cooled one is 473 K. Rotational frequency of test roll is 1.44 rpm.

大気雰囲気において973Kで96h保持し、試験前後の重量変化により評価した。耐フッ素腐食性は $30 \times 20 \times 4$ mm程度の試験片を用い、5mass%フッ化水素酸水溶液中に常温で100h浸漬し、試験前後の重量変化により評価した。高

温耐摩耗性は $15 \times 50 \times 10$ mm程度の試験片を、 $\phi 30 \times 40$ mmのSKD11製ロールに接触させてロールを回転させ、試験面の摩耗痕深さにより評価した。なお、試験片はロールと荷重13kgで接触させ、接触面の裏面をガスバーナーにより973Kに加熱した。ロールの回転数は500rpm、スリップ率は100%、試験時間は10minとした。

比較材として、UD-520合金相当の粉末を肉盛溶接したものを用いた。

4. 実験結果

4.1 11Mo-10Co肉盛合金の高温引張および熱膨張特性

4.1.1 高温引張特性

Fig.5に引張強度を示す。773~973Kの200Kの試験温度上昇にともなう引張強度の低下は、両合金ともに約100MPa程度と小さい。13Cr-1Ni系ステンレス肉盛合金は同条件で350MPa低下することから、高温強度に優れたNi基超合金の特徴であると考えられる。また、11Mo-10Co合金は773~973Kの温度範囲において、UD-520合金と比較し約100MPa高い引張強度を示した。Fig.6に伸びの結果を示す。常温から873Kの温度範囲において、

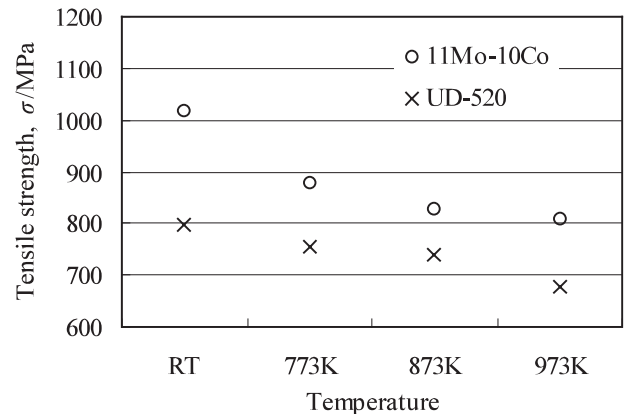


Fig. 5 Tensile strength of deposited metals at various temperatures.

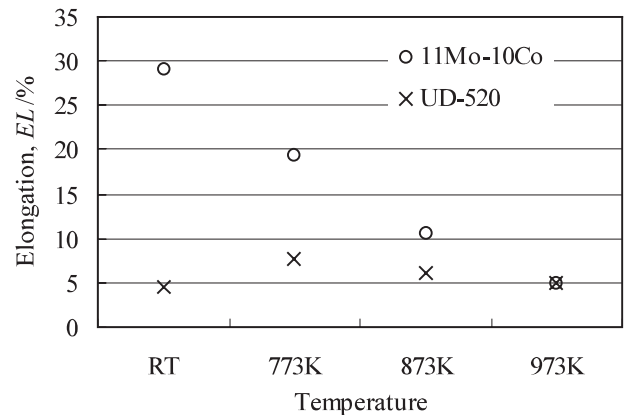


Fig. 6 Elongation of deposited metals at various temperatures.

11Mo-10Co合金はUD-520合金と比較し大きな伸びを示した。

4.1.2 熱膨張特性

Fig.7に熱膨張係数を示す。11Mo-10Co合金は773~973Kの温度範囲において、UD-520合金より約 1×10^{-6} 低い熱膨張係数を示した。

このように、11Mo-10Co合金はUD-520合金と比較し、高温で優れた強度、延性を有し、かつ低い熱膨張係数を有する。したがって、耐熱亀裂性に影響する基礎特性に優れていることがわかった。

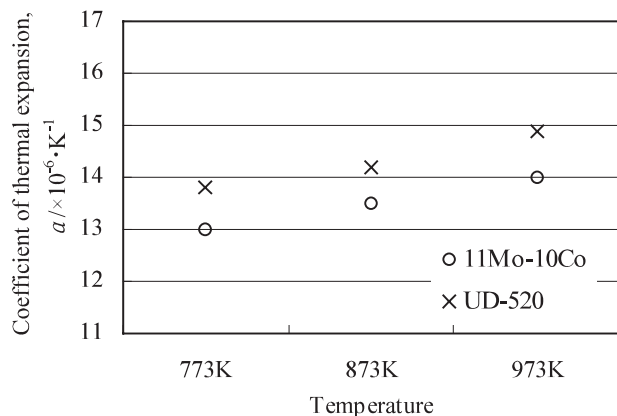


Fig. 7 Coefficient of thermal expansion of deposited metals at high temperature.

4.2 11Mo-10Co肉盛合金の耐熱亀裂性

熱亀裂性試験後にカラーチェックしたロール表面の外観をFig.8に示す。UD-520合金の肉盛ロールは、試験部全面で肉盛ビードと平行方向に連なった大きな亀裂が確認され、ロールの軸方向にも細かな亀裂が多数確認された。これに対し11Mo-10Co合金の肉盛ロールには、細かな亀裂がわずかに見られるのみであり、UD-520合金のような連なった亀裂は見られなかった。

試験後のロール断面に観察された、表面から深さ0.5~5mmおよび5mm以上の亀裂の本数をFig.9に示す。UD-520合金は0.5~5mm深さの亀裂が59本観察され、5mm以上の深い亀裂も4本観察された。一方、11Mo-10Co合金に観察された亀裂は、0.5~5mm深さが17本と少なく、5mm以上の深い亀裂は確認されなかった。また、観察された最も深い亀裂は、UD-520合金の6.1mmに対し、11Mo-10Co合金は2.9mmと浅かった。このように、11Mo-10Co合金はUD-520合金と比較し、優れた耐熱亀裂性を有していることがわかった。

4.3 11Mo-10Co肉盛合金の高温耐酸化性、耐フッ素腐食性および高温耐摩耗性

4.3.1 高温耐酸化性および耐フッ素腐食性

高温酸化試験後の酸化増量は、11Mo-10Co合金およびUD-520合金ともに0.001g程度であった。したがって、両合金ともに十分な高温耐酸化性を有していることがわか

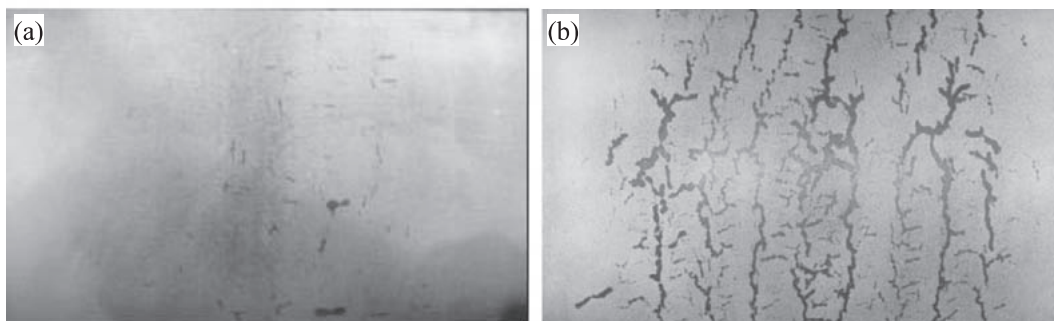


Fig. 8 Appearances of test roll surfaces overlay-welded with (a) 11Mo-10Co and (b) UD-520 alloy powder with penetrant testing after heat-crack test.

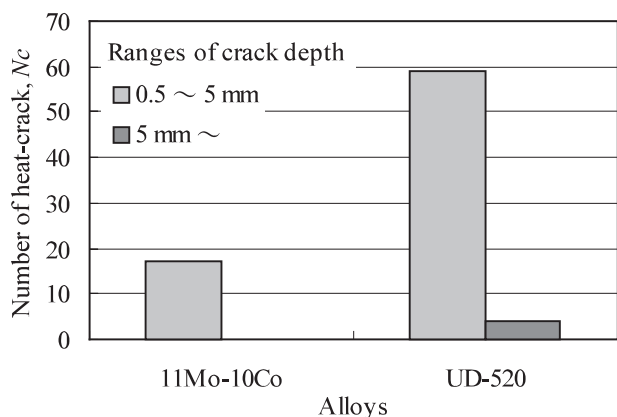


Fig. 9 Number of heat-crack at test roll surface after heat-crack test.

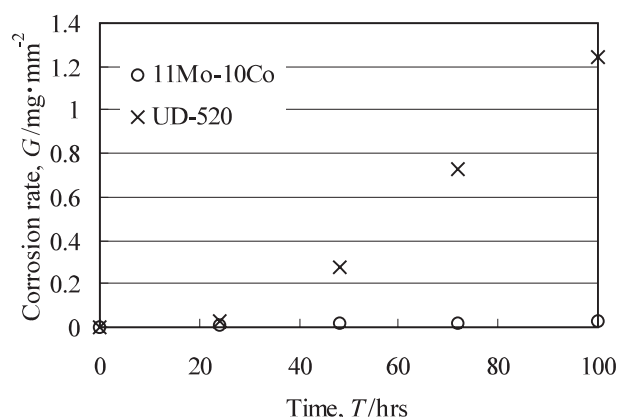


Fig. 10 Result of corrosion test in 5% HF aqueous solution at room temperature.

つた。

フッ素腐食試験における単位面積あたりの腐食減量と浸漬時間の関係をFig.10に示す。UD-520合金は48h以上で腐食が顕著となり、100h後には単位面積あたり1.25mg/mm²の腐食減量となった。これに対し、11Mo-10Co合金の100h後の単位面積あたり腐食減量は0.03mg/mm²であり、優れた耐フッ素腐食性を有していることがわかった。

4.3.2 高温耐摩耗性

Fig.11に高温摩耗試験結果を示す。11Mo-10Co合金の摩耗痕深さは197μmであり、UD-520合金の380μmに対し約1/2であった。このように、11Mo-10Co合金は優れた高温耐摩耗性を有していることがわかった。

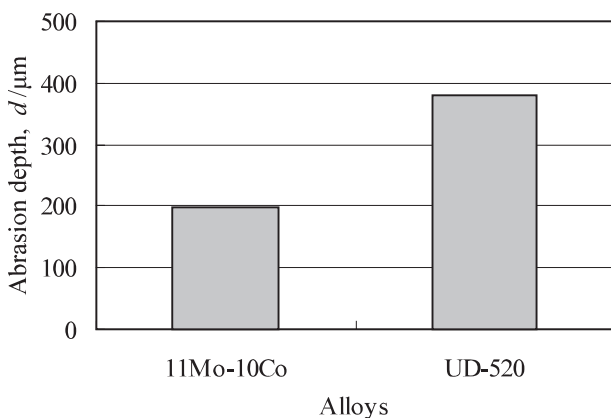


Fig.11 Result of wear test at 973 K.

5. 結言

Ni基超合金の一般的な製造方法および熱処理工程とは異なり、連铸ロール用肉盛合金としての製造工程において優れた特性を発揮するNi基超合金の開発を目的とし、各種合金設計法を用いた組成検討および鑄造材のミクロ組織を予備検討することにより開発した11Mo-10Co組成(Ni-11%Mo-10%Co-Cr-W-Al-Ti-C)の粉体肉盛合金は、以下の優れた特長を有していることがわかった。

- 1) UD-520合金と比較し、773~973Kにおいて高い強度、延性および低い熱膨張係数を有することから、深い熱亀裂の発生が少なく、優れた耐熱亀裂性を有している。
- 2) 973Kにおいて十分な耐酸化性を有し、耐フッ素腐食性はUD-520合金よりも優れている。
- 3) 973KにおいてUD-520合金より優れた耐摩耗性を有している。

これらの結果から、11Mo-10Co合金粉末は肉盛用材料

として連铸ロールを長寿命化し、補修、取替え作業の削減による生産性向上およびトータルコスト低減に貢献できると期待される。

参考文献

- 1) 佐藤裕二, 山村恭, 瀧本高史: 川崎製鉄技報, 33(2001),1, 31-36.
- 2) 村井康生, 夏目松吾, 西山繁樹: 神戸製鋼技報, 40(1990),3, 101-104.
- 3) 香取法章, 岩崎健, 福田輝孝, 秋田憲宏: 日野技報, 54(2002), 69-74.
- 4) 太田定雄, 豊田裕至, 林康代, 仁賀博一: 神戸製鋼技報, 29(1979),3, 42-47.
- 5) 原田広史: ふえらむ, 7(2002),3, 153-159.
- 6) 辻一郎, 岡田郁生: 鉄と鋼, 77(1991),4, 574-581.
- 7) Chester T. Sims, Norman S. Stoloff and William C. Hagel: SUPERALLOYS I, John Wiley & Sons, Inc., (1987), 571.
- 8) Chester T. Sims, Norman S. Stoloff and William C. Hagel: SUPERALLOYS I, John Wiley & Sons, Inc., (1987), 593-595.
- 9) M. Prager: WRC Bulletin, 128(1968), 6.
- 10) 渡辺力蔵, 九重常男: 鉄と鋼, 61(1975),9, 2274-2294.
- 10) 篠崎賢二: 溶接学会誌, 71(2002),6, 455-459.

■ 著者



澤田 俊之



柳本 勝



丸山 貴三



川添 勝利