

熱間等方加圧による超耐性材料の開発と適用

Development of Superior Resistant Materials by HIP Process and Their Application

綾 垣 昌 俊⁽¹⁾
Masatoshi
AYAGAKI

泉 真 吾⁽²⁾
Singo IZUMI

大 石 忠 美⁽²⁾
Tadami
OHISHI

田 中 拓⁽²⁾
Taku TANAKA

抄 録

技術革新には多くの場合材料技術の進歩がその基盤になっており各産業分野においてより高性能な材料が求められている。製鉄分野においても、コスト・品質競争力をより強化するために、製鉄設備部材の材質改善が重要なポイントとなっている。これに対し新日本製鐵 機械プラント事業部では、従来の溶解鑄造法にはない特性を付与できるHIP技術に着目し、特に、耐熱・耐食・耐摩耗性材料としてCr基、Ni基、Co基、ハイス、サーメット等の材料開発を進めてきた。それら超耐性材料の開発状況及び各種製鉄設備部材への適用状況について紹介した。

Abstract

Technical innovation is based on the advance in material technology in many cases, and therefore materials having a higher quality have been sought for in each industrial field. It is the important point even in the iron and steel industry to improve the quality of materials to be applied to the members for steelmaking equipments in order to contribute toward competitive strength for cost and quality. Machinery and Plant Dept. of Nippon Steel paid its attention to HIP process which gives specific properties that would not be obtainable with using the normal melting and casting methods, and has pushed forward the development of Cr-based, Ni-based and Co-based materials, high-speed steel, cermet and so on, as materials for heat resistance, corrosion resistance and wear-and-abrasion resistance. In this paper, the development of these superior resistant materials and their application to the members for steelmaking equipments are introduced.

1. 緒 言

熱間等方加圧: Hot Isostatic Press (以下、HIPと記す)とは、高温状態で粉体や成形体に高い等方圧を加え、拡散接合を起こさせる材料処理技術である。このHIPプロセスは、1955年米国のパツェル研究所のSallerらにより発明され、最初クラッドタイプの原子力燃料棒の拡散接合に使われた¹⁾。粉末の固形化は、1964年にBe金属に初めて適用されて以来、欧米を中心にハイス、超合金やTi合金粉末などに適用され、さらに各種サーメットやセラミックスにまで応用範囲を広めてきた。日本では、新素材ブームの1980年代にセラミックスを始めとした各種新材料の研究用を中心として、装置の設置数が急速に伸びた。新日本製鐵 機械・プラント事業部では1987年に超高温高圧大型HIP装置を設置し、主として製鉄設備部材を対象に各種超耐熱・耐食・耐摩耗材料とそれらを利用した商品の開発を行い実機での成果を納めてきた。本報では、HIPの機能と特徴、製鉄設備部材を対象としたHIP製超耐性材料の開発と適用について以下に紹介する。

2. HIPの機能と特徴

2.1 HIP処理の機能

HIP処理の機能は、図1に示すように、(1)粉末材料の加圧焼結(2)焼結体・鑄造品の内部欠陥除去(3)拡散接合による複合構造体製造(4)疲労クリープ損傷部品の再生が挙げられ、金属材料やセラミックスの品質並びに信頼性、耐久性の向上のための重要プロセスとして定着するに至っている。

処理は、図2に示すように、被処理物が95%以上の密度を有する鑄造品や焼結体の場合は、炉内で直接処理されるが、粉末のように密度の低いものは、カプセルを介してHIP処理される。HIPの温度、圧力、時間等の設定や、変形予測は、Ashbyの理論をベースにした予測技術が開発されており²⁾、材質や形状、寸法などを考慮した最適処理条件が選定できるようになっている。

2.2 HIP処理設備の特徴

新日本製鐵に自製設置した大型HIP装置を図3に示す。装置は、圧力容器、高圧ガス発生装置、ヒーター等の炉構造物、加熱電

⁽¹⁾ 機械・プラント事業部 機械製造・素形材部 部長代理

⁽²⁾ 機械・プラント事業部 機械製造・素形材部 掛長

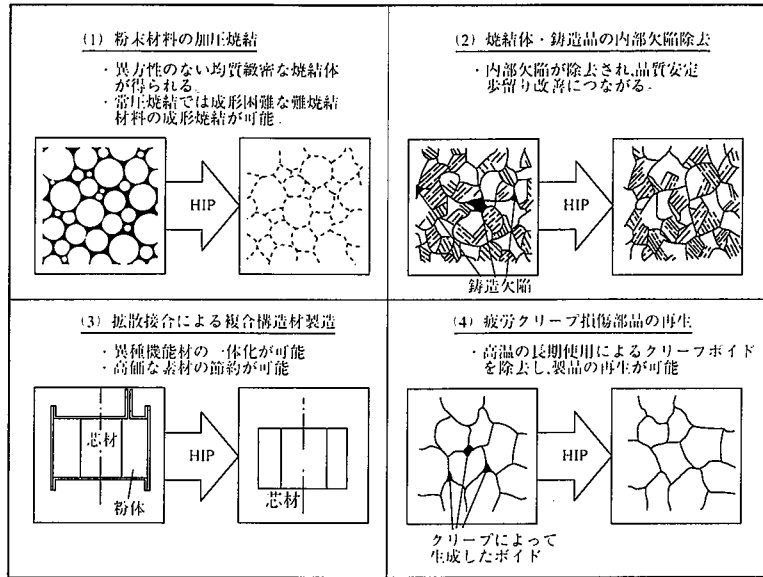


図 1 HIP 処理の機能

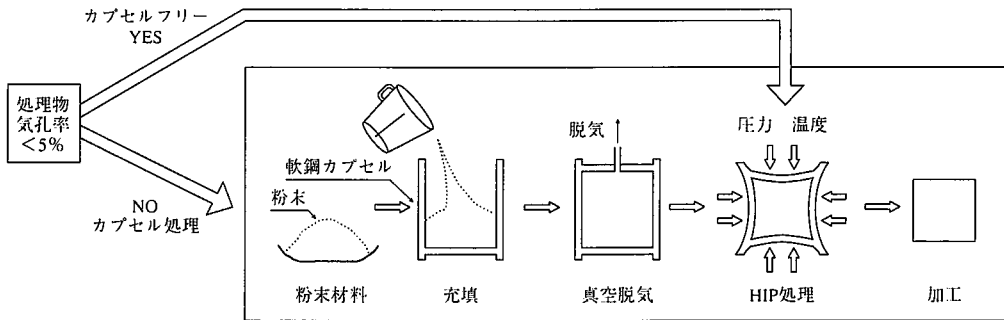


図 2 HIP 処理プロセス

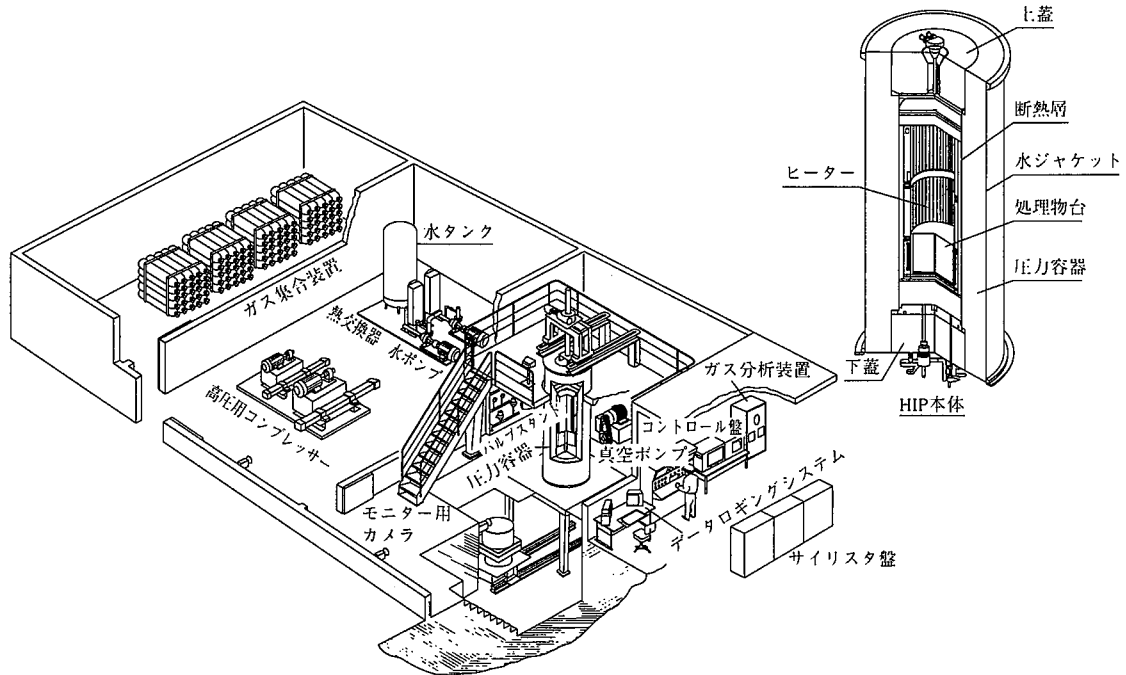


図 3 HIP 処理装置

源及び制御装置、冷却装置、安全装置等から構成され、本体圧力容器部分は、高圧ガスを封じ込める容器と内部に電気炉を有する。処理室最大寸法は、480mmφ×1500mmL、処理条件は、最高2000℃×200MPaで、超高温高圧装置としては、国内最大級のHIP装置である。本装置を活用し、以下に述べる超耐性材料及び利用商品の開発のほか、社外よりセラミックスを中心としたHIP処理受託を行っている。

3. 超耐性材料の開発と適用

HIP法が従来の溶解鑄造法にない超耐性材料を創製できるのは、主として粉末を利用することによるもので、その理由は、

- (1) 溶解鑄造法では製造不可能な、高融点材料の製造が可能である。
- (2) 溶解鑄造法では偏析や組織粗大化のために性能が十分に出不ない高合金材料の均質微細化による高性能化が可能である。
- (3) セラミックス粒子の分散など材料組織複合化による多様な高機能化が可能である。

等によるものである。

機械・プラント事業部では、上記の基本原理を活用して、耐熱・耐食・耐摩耗性材料を開発し、更に各種製鉄設備部材への適用により、その有効性を実証してきた。以下に、その代表的な例について紹介する。

3.1 耐熱材料の開発と適用

耐熱材料は、(1)高温クリープ性、(2)耐酸化性、(3)熱的安定性等が要求されるが、従来の溶解鑄造法では、合金設計と製造プロセスにおいて固溶・析出制御、結晶制御を行うことにより材料特性の調整を行っている。しかし、高融点材料は溶解が困難であり、また高温での組織変化による熱的不安定性等、従来の鑄造材には耐熱材料として限界があった。これに対して、所要特性を大幅に改善したCr基の耐熱材料の開発を行った。

3.1.1 Cr基耐熱材料

(1) 材料開発

Crは耐熱材料として期待されているが1800℃以上の高融点のため溶解鑄造法での製造性は悪く、また常温脆性が低いことから機械構造材としては、ほとんど適用されていない⁴⁾。機械・プラント事

業部では高純度Cr粉末及びHIP焼結技術を用いることによりCr基の素材製造技術を開発し、その適用を可能とした。Cr基焼結素材の特徴は、(1)高融点金属であるとともに耐酸化性等の基本的な耐熱特性を有すCrを基本原料とし、(2)図4に示すように再結晶組織制御により300μm以上の結晶粒を確保するとともに微細酸化物を粒内に分散させることにより優れた耐クリープ特性、機械的特性を有していることである。本開発材料(PR)は1300℃において耐熱Co基合金鑄造材に比べ、表1に示すように3倍以上の圧縮クリープ抵抗性と2倍以上の耐酸化性を有している。

表1 開発材物性

評価項目			耐クリープ性 1300℃ 0.5kg/mm ²	耐酸化性 1300℃ ×100h	融点
材料	製法	基本成分	%/h	g/m ² h	℃
開発PR	HIP	Cr-微量元素	0.37	0.15	>1700
Co系	鑄造	40Co-Cr-Ni-Fe	1.11	0.33	1380

(2) 適用事例

(i) 熱延用加熱炉スキッドライダ

Cr基耐熱材料(PR)を適用した結果、写真1に示すように、従来のCo系鑄造材に比べ、耐へたりに性が約3倍改善された。従来のライダではへたり損耗が早いスキッドマークが出やすい等の問題点があったが、これらの改善のためHIP製Cr基耐熱材料の適用が進んでいる。

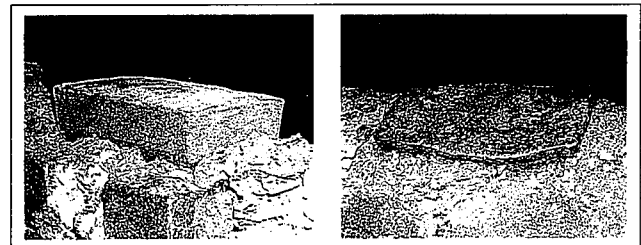


写真1 Hot加熱炉スキッドライダ外観(6か月使用後)

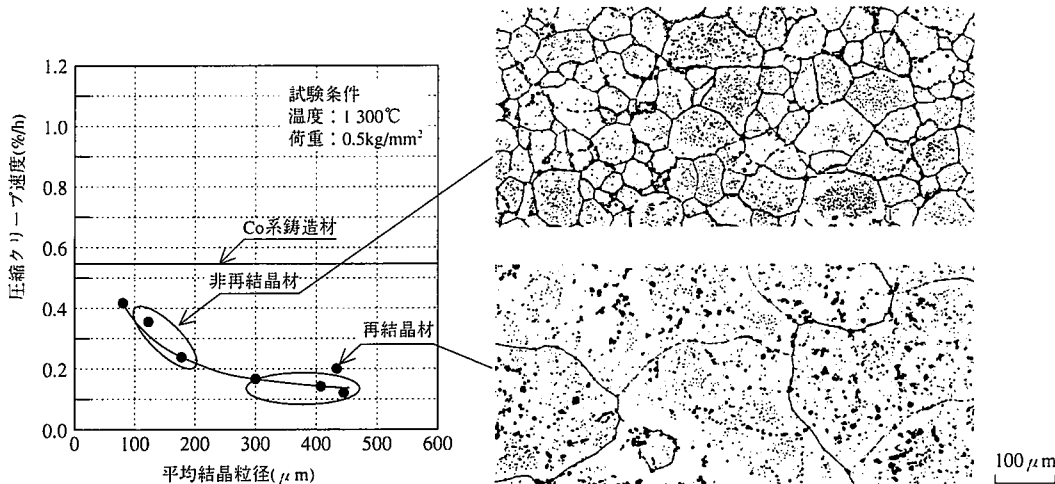


図4 Cr系材料の結晶粒度と圧縮クリープの関係

3.2 耐食材料の開発と適用

耐食材料は各種の使用環境に対して溶解鑄造法をもとにNi基を中心とした多くの超合金材料が開発されており、使用条件によってはCo基合金も一部開発されている。製鉄設備用部材では電気メッキ用コンダクターロールのように耐食性のみならず耐摩耗性も同時に要求されるものが多いが、これらNi基鑄造合金では十分な耐食機能と耐摩耗機能を両立させることは困難な状況であった。これに対し粉末HIP法により耐食機能と耐摩耗機能を大幅に改善したNi基合金やセラミックス分散Co基合金を開発した。

3.2.1 Ni基耐食材料

(1) 材料開発

(i) 非析出型Ni基耐食耐摩耗材料

耐食性Ni基合金の大部分は、図5のNi-Cr-Mo三元状態図⁹⁾に示すオーステナイト単相(Face Centered Cubic, β)となるよう成分設計されているが、鑄造法では硬度Hv200以下と低いため耐摩耗性は良くない。これに対し、急冷凝固されたアトマイズ粉末を用い、写真2のような微細結晶粒組織とすることにより、従来の鑄造材に対し大幅に耐摩耗性と耐食性を改善した非析出型Ni基耐食耐摩耗材料(PN-625)を開発した。

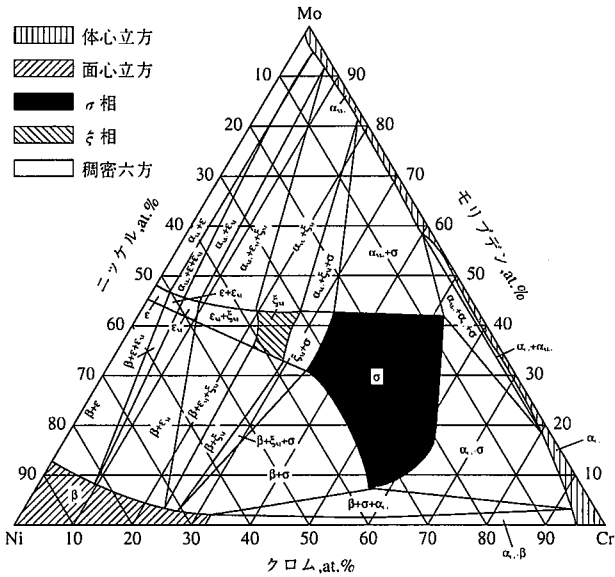


図5 Ni - Cr - Mo状態図(600°C)

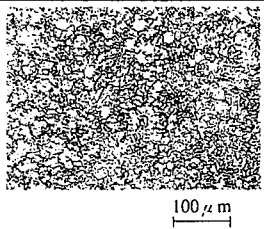
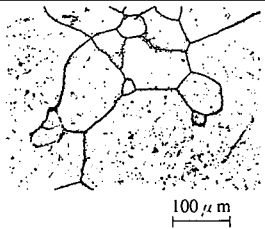
材料	開発材	鑄造材
硬さ Hv	240	174
耐食性 (相対比)	2.0	1
耐摩耗性 (相対比)	2.4	1
組織		

写真2 非析出型Ni基合金の組織

(ii) 析出型Ni基耐食耐摩耗材料

本材料(PN-52X)は、図5の状態図の中で金属間化合物を析出させる成分組成($\beta + \epsilon_{Ni}$)とし、非析出型より一層の硬度向上を図った材料である。本材料も急冷凝固アトマイズ粉末をHIP焼結することにより、写真3に示すように微細金属間化合物を多数析出させたもので、鑄造材に比べ大幅な高硬度化を達成した。腐食及び摩耗により損耗する部材に対し、その損耗形態が摩耗支配の部材には析出型Ni基合金を適用し、腐食支配の部材には非析出型Ni基合金を適用することにより効果を上げている。

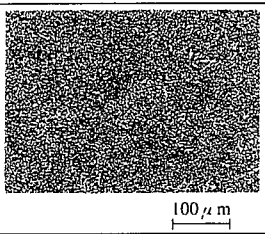
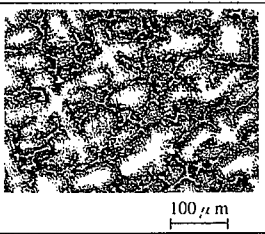
材料	開発材	鑄造材
硬さ Hv	498	378
組織		

写真3 析出型Ni基合金の組織

(2) 適用事例

(i) 連続電気メッキライン用コンダクターロール

耐食性が最重視されるメッキラインのコンダクターロールに、非析出型Ni基耐食耐摩耗材料(PN-625)を適用した結果、写真4に示すようにロール表面の電気腐食、摩耗による肌荒れが鑄造材に比べ大幅に改善され生産性向上等に効果を発揮しつつある。

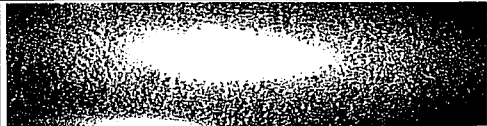
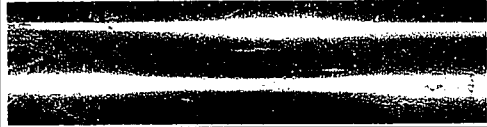
	使用後表面	損耗量
従来材		200 μ m
開発材		80 μ m

写真4 コンダクターロール使用後表面損耗状況

3.2.2 セラミックス分散Co基耐食耐摩耗材料

(1) 材料開発

析出型合金よりも更に耐摩耗性に優れた材料として耐熱・耐食・耐摩耗性に優れたCo-Cr-W合金母材に Cr_3C_2 を分散させたセラミックス分散複合材料(PC-Xc)を開発した。本材料は写真5に示すように粉体溶接肉盛(PTA)材と比較すると、硬質炭化物が微細に分散することにより非常に高い硬度を有している。これはHIP法が固相焼結であるのに対しPTA法は素材を溶融しているためと推定される。図6は Cr_3C_2 添加量と硬さ、強度の関係を示すが、 Cr_3C_2 の増加につれて硬度は著しく向上する。図7に本開発材料の高温硬度を示すが、高温での耐摩耗性に優れた材料であることがわかる。

(2) 適用事例

高温で使用されるすべり軸受等で大幅な寿命延長を達成した。

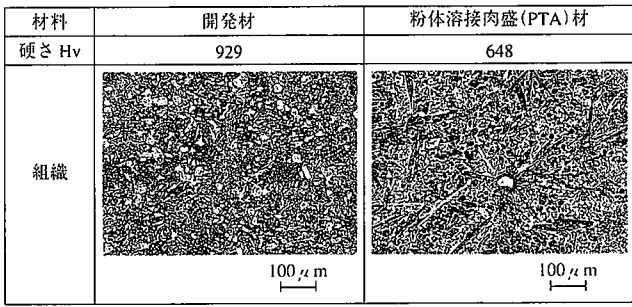


写真 5 セラミックス分散Co合金の組織

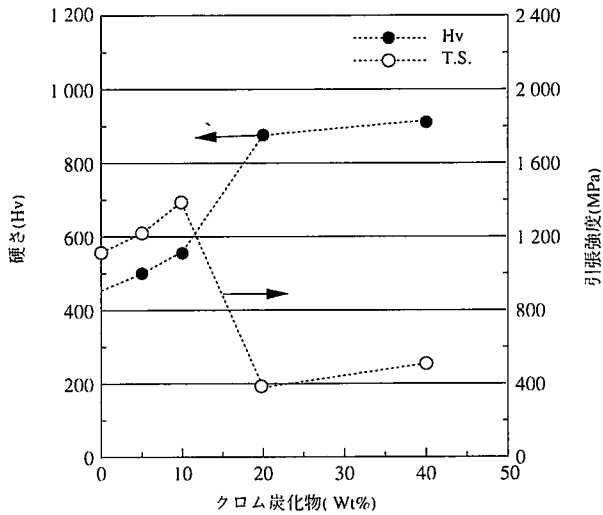


図 6 クロム炭化物添加量と硬さ、強度の関係

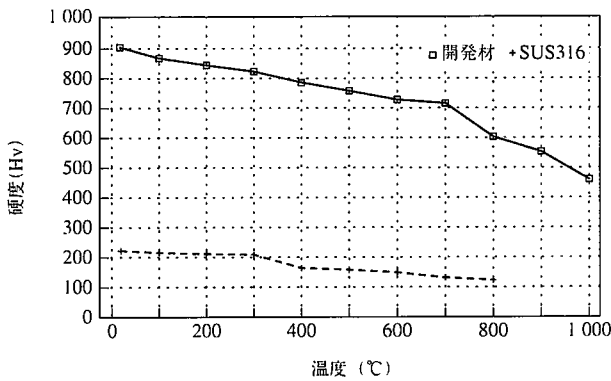


図 7 開発材の高温硬度

3.3 耐摩耗材料の開発と適用

耐摩耗部材は、(1)耐摩耗性、(2)強度信頼性が要求され、この両者は相反する特性でありながら、同時に満足することが要求される。この特性を満足するために、(1)高合金化・急冷凝固化による硬質炭化物とマトリックスの質、量、微細化を中心とした組織制御、(2)複合鋳造法や肉盛り溶接等による高強度材料との複合構造化が行われているが、溶解鋳造法では偏析などの材料欠陥発生のため、高合金化や組織の微細化に限界があり、耐摩耗部材の抜本的な改善を遅らせていた。

これに対し、高合金でも偏析のない微細組織が得られ、セラミックスとの複合化等、材質制御自由度の広い、粉末HIP法を用い、

Co基とハイス系の耐摩耗性材料を開発した。

Co基とハイス系の材料特性は、ハイスはマルテンサイト組織のため、約600°Cで急激に硬さが低下するのに対しCo基は硬さの低下が少なく、高温での耐摩耗材料として適用が可能である。以下に両材料の開発と適用について紹介する。

3.3.1 Co基耐摩耗材料

(1) 材料開発

CoをベースとしたオーステナイトマトリックスにCr、W系炭化物を分散させることにより、耐摩耗性を付与した材料を開発した。Co基耐摩耗材料としてステライト肉盛りがあるが、写真6に示すように、同一成分でも粉末HIP材は高硬度微細組織が得られ、肉盛りよりも、より高合金化と厚肉化が可能である。耐摩耗性と耐熱衝撃性を考慮し、表2に示すように炭化物の分散量を変えた3種類の材料(PC-A, T, F)を開発した。これらの高温硬さは、図8に示すように高温まで比較的硬さを保持しており、熱的条件によ

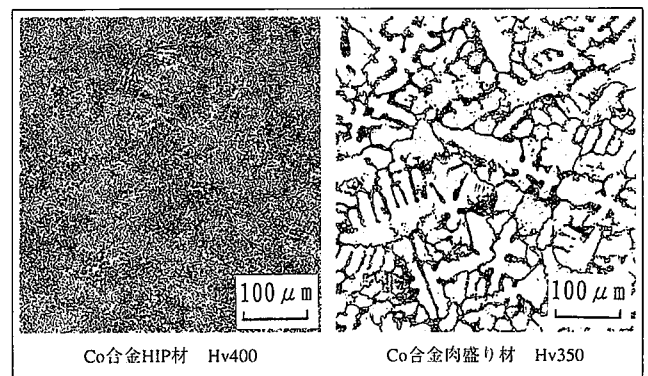


写真 6 Co合金の顕微鏡組織

表 2 開発Co合金系耐摩耗材料

開発材名称	主成分	硬さ
PC-A	Low-C, Cr, W, Co	Hs 60
PC-T	Mid-C, Cr, W, Co	Hs 70
PC-F	High-C, Cr, W, Co	Hs 80

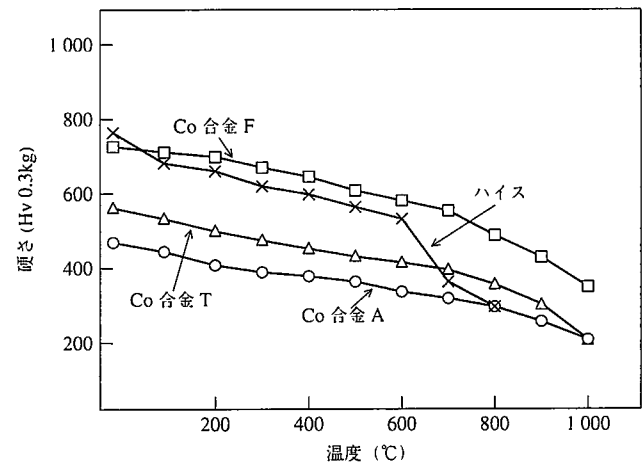


図 8 各種耐摩耗材料の高温硬度

て適当な材料を選定する。また、オーステナイト系材料である本開発Co基合金は図9に示すように、耐粉体摩耗特性に優れ、特にPC-Fはセラミックスにほぼ匹敵する耐摩耗性を有しており、強度的にセラミックスでは問題となる耐摩耗部材には好適の材料である。

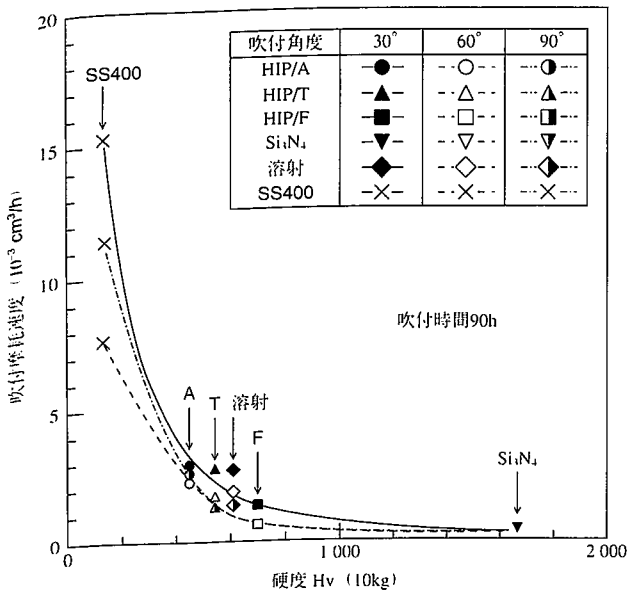


図9 粉体摩耗特性

(2) 適用事例

(i) 粉体輸送複合配管

微粉炭輸送配管として、写真7に示すように、鋼管の内面に、PC-FをHIPによりライニングした複合配管を適用した。HIP法は、肉盛りや溶射では困難な小径配管内面への厚肉盛りが可能である。HIP複合配管の適用によって、(1)操業の安定化と(2)整備費の削減に成果を挙げている。

(ii) 圧延用誘導装置

高温での優れた耐摩耗性を生かし、圧延誘導装置へ、熱負荷条件に依りて、Co-A, T, Fを選定適用し、図10に示すように耐摩耗性の改善により寿命が大幅に向上した。(1)焼き付きの発生もなく、(2)誘導装置のメンテナンスフリー化を実現した。

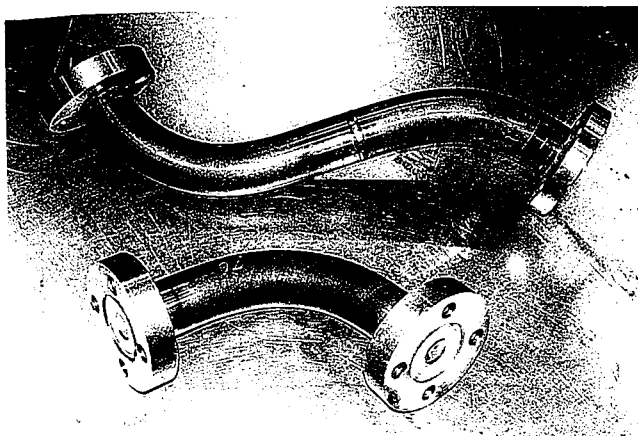


写真7 粉体輸送配管

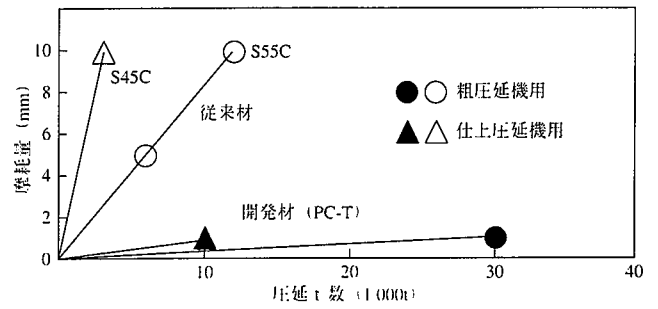


図10 圧延誘導装置摩耗成績

3.3.2 ハイス系耐摩耗材料

(1) 材料開発

ハイスは代表的な耐摩耗材料であるが溶解鋳造法で製造する場合、炭化物が粗大化し、偏析が発生しやすく、摩耗や肌荒れの点で好ましくない。粉末HIP法では、これらの改善のみならず、更に高機能化が可能であり、微細炭化物分散型ハイス(PH-10)とセラミックス添加型ハイス(PH-Xc)の2材質を開発した。

以下にその特性を示す。

(i) 機械的特性

開発したHIPハイスのマイクロ組織を鋳造ハイスと比較して写真8に示すが、HIPハイスは微細な炭化物が均一に分散した組織となっており、このため、機械的強度も、図11に示すように優れた特性を有している。

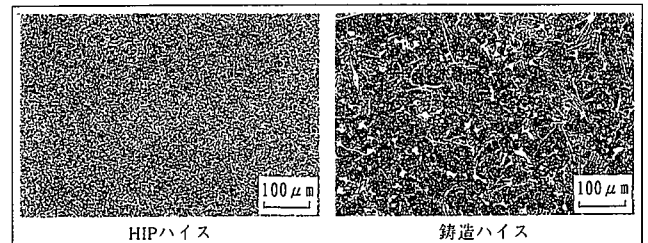


写真8 ハイス材の顕微鏡組織

材 料	引張強度 MPa			シャルピー衝撃値 J/cm ²			
	500	1000	1500	2.5	5.0	7.5	10
Ni-Hard鋳鉄 GH Hs78		392			2.5		
ハイクロム鋳鉄 Hs80		784			2.5		
鋳造ハイス Hs88		930			3.1		
粉末ハイス PH-10 Hs88		1430			8.9		
セラミック添加ハイス PH-Xc Hs92		840			3.9		

図11 圧延ロール用材の機械的特性

(ii) 冷間摩耗特性

HIPの適用による組織の微細化は耐摩耗性に大きな影響を及ぼす。図12は、鋳造ハイス、鍛造SKD11、炭化物サイズを2μm以下に制御した微細炭化物分散型HIPハイス(PH-10)の3材質についての冷間摩耗試験結果を示す。一般に耐摩耗性は硬さに依存するが、硬さ以上に組織の違いが耐摩耗性に大きく影響している。写真9は、摩耗試験片の断面ミクロを示すが、鋳造ハイス、鍛造S

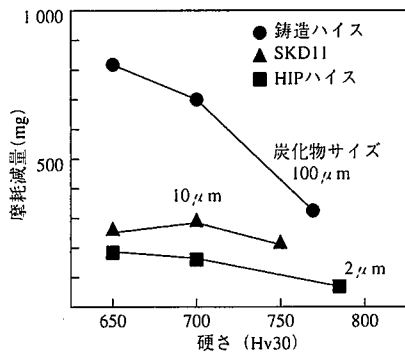


図 12 冷間摩耗試験結果

KD11は、表面が大きく塑性流動し、変形に追従できない粗大な炭化物が微細に破壊されている。これが起点となり、表面から微細き裂と剥離の繰返しによって摩耗は進行するものと考えられる。微細炭化物分散型HIPハイス(PH-10)は、炭化物が微細で球状に制御されていることから塑性変形によく追従し破壊されにくいいため、優れた耐摩耗性を示すものと考えられる。

(iii) 熱間摩耗特性

各種の熱間圧延用ロール材とHIPハイス材の熱間摩耗試験結果を図13に示す。冷間摩耗に比べ熱間では鑄造ハイスと微細炭化物分散型HIPハイス(PH-10)に耐摩耗性の差はない。しかしセラミック添加型HIPハイス(PH-Xc)は耐摩耗性を大幅に改善する。

	摩耗量比率				
	20	40	60	80	100
Ni-Hard鑄鉄 GH Hs78	100				
ハイクロム鑄鉄 Hs80	61				
鑄造ハイス Hs88	20				
HIPハイス PH-10 Hs88	18				
セラミック添加型HIPハイス PH-Xc Hs92	2				

図 13 圧延ロール用材料の熱間摩耗試験結果

(2) 適用事例

(i) 鋼管矯正機用ローラー

冷間で使用される本ローラーに微細炭化物分散型HIPハイス(PH-10)を適用したところ、従来のSKD11の4倍の耐久性を示し、従来のロール交換周期1か月を4か月へと大幅に更新され、鋼管の矯正機能も向上し、作業性改善とコスト切り下げに寄与している。

(ii) 熱間圧延用ロール

棒鋼線材の中間ロールに、微細炭化物分散型HIPハイス(PH-10)を適用し、図14、写真10に示すように、従来鑄造ロールを摩耗肌荒れの点で大幅に改善したが、CPC鑄造ハイスとは耐摩耗性の点で大きな差がなく、熱間特性を改善した材料開発が望まれる。

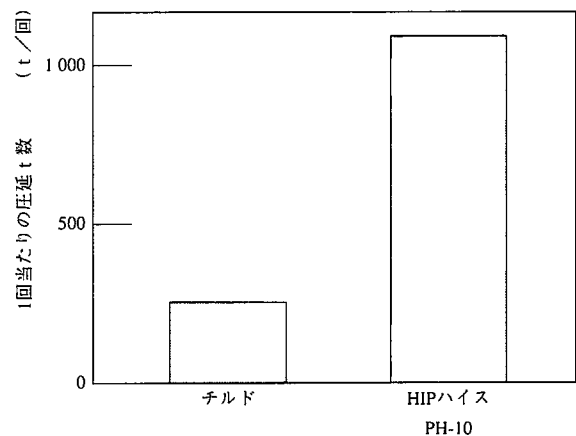


図 14 圧延ロール使用成績

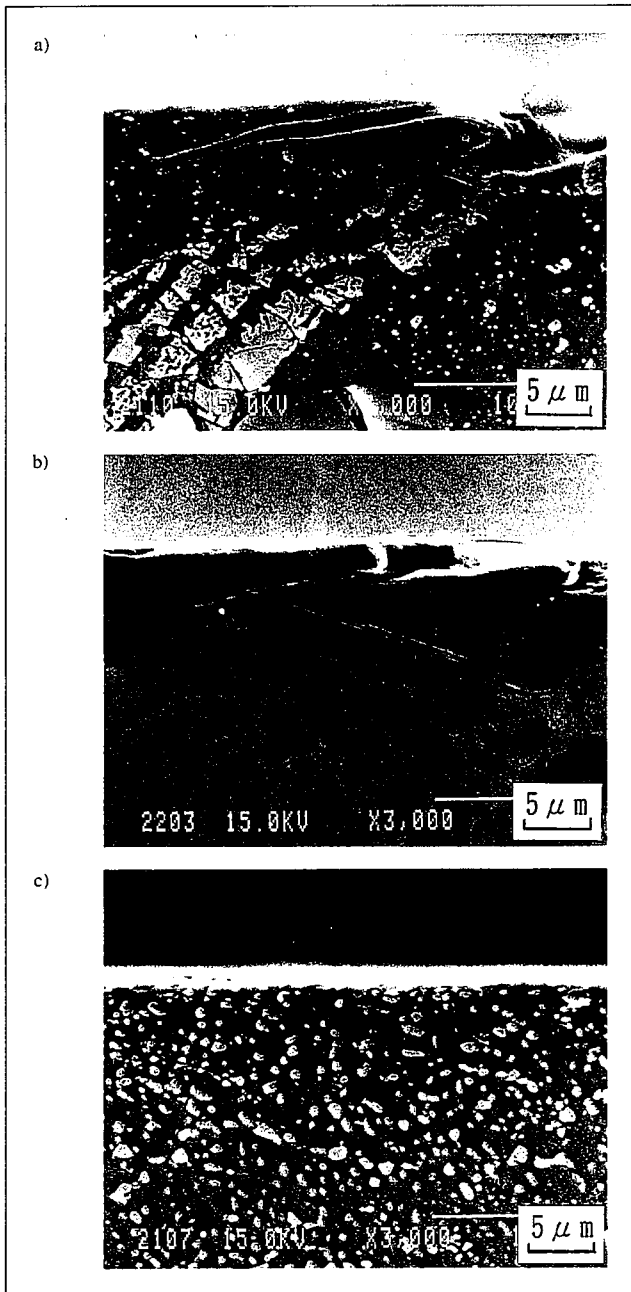


写真 9 冷間摩耗試験片断面組織

a)鑄造ハイス, b)鍛造SKD11, c)HIPハイス(PH-10)

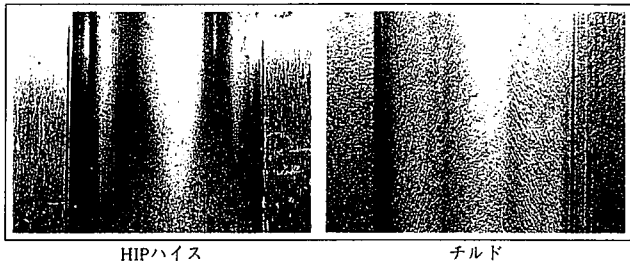


写真 10 ロール圧延肌

(iii) 棒線用ガイドローラー

セラミックス添加型ハイス(PH-Xc)を適用し、図15に示すように、チルドロール比で、4倍の耐摩耗性を有し、また超硬に比べ、耐焼き付き性に優れていることを確認した。

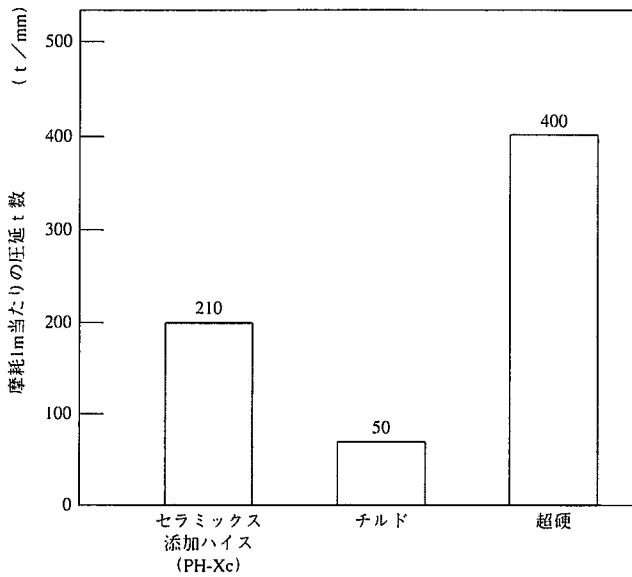


図 15 ガイドローラー使用成績

4. 結 言

HIPを利用した材料には、従来の溶解鑄造法にはない耐熱・耐食・耐摩耗特性が得られ、各種製鉄設備部材で有効に寄与していることを紹介した。新日本製鐵にHIP装置を設置して以来八年間、社内の各製鉄所や研究機関等の協力を得て、材料開発と実用化を推進してきたが、現在、製鉄設備部材として定着しつつある。

一方、HIPを利用した材料創製技術は、未だ歴史が浅く、材質制御の基本原則から考えると結晶制御や成分設計等の点で自由度の大きいHIP法は、材料のより一層の高性能・高機能化を実現できる大きな可能性を秘めたプロセスであり、今後更なる高性能新材料の開発と実用化が進められ、製鉄設備部材はもとより各産業分野へ適用範囲を拡大し貢献していくことが期待される。

参考文献

- 1) Price, E. P. et al. : Metals Handbook. 9th ed. Vol.7. American Society for Metals. 419p
- 2) 泉 真吾 (ほか) : 材料とプロセス. 5(5). 1504(1992)
- 3) 泉 真吾 (ほか) : 溶接学会秋期講演概要集. 41. 106 (1987)
- 4) Tiez, T. E. et al. : Behavior and properties of refractory metal. University of Tokyo Press. 1965. 40p
- 5) Sully, A. H. et al. : CHROMIUM. Second edition. London Butterworths. 347p
- 6) 田中 拓 (ほか) : 鋳物 第125回全国講演大会講演概要集. 89(1994)