

論 文

UDC 621.039.53 : 669.24'25'26'27 : 669.018.44

Ni 基固溶強化型超耐熱合金の合金設計*

渡辺 力蔵**・千葉 芳孝**・九重 常男**

Alloy Design of Solid Solution Strengthened Nickel-Base Superalloy

Rikizo WATANABE, Yoshitaka CHIBA, and Tsuneo KUNO

Synopsis:

Alloy design is performed developing an intermediate heat exchanger alloy for atomic energy steel-making, having good workability so as to be formed to tube and higher stress rupture strength than 1 kg/mm² at 1000°C-10⁵ hours.

171 compositions are extracted theoretically from about 17000 compositions in Ni-Co-Cr-Mo-W austenitic system and seven of them are examined experimentally. As a result, 16Cr-20W-30Co-Bal. Ni is established as one of the best austenitic compositions. Examining the effect of the addition of B, Zr, Y, and Al on the properties of 16Cr-20W-30Co-Bal. Ni and 20Cr-16W-30Co-Bal. Ni, Zr is proved to improve stress rupture strength and Al to promote internal oxidation in He.

The finally developed alloy composed of (0.05C)-16Cr-20W-30Co-(0.5Ti)-0.05Zr-Bal. Ni seems to meet the target.

1. 緒 言

原子力製鉄は未来の製鉄法としてきわめて有力視されており、国家の大型プロジェクトの1つとしてとりあげられている。原子力製鉄では高温ガス炉から発生する熱は冷却剤の He から He-He の中間熱交換器をへて還元ガスに伝達されるが、中間熱交換器の材料には He 中での 1000°C-10万時間強度が 1 kg/mm² 以上であり、チューブに成型可能であることが必須の条件とされている。既存の材料ではこの要求を満足するものがないため新材料の開発を行なう必要がある。

熱交換器材料の候補には Fe 基および Ni 基超耐熱合金、Mo 基合金、分散強化型合金などがあげられているが、Fe 基合金は高温強度の要求を満たすことが不可能と考えられ、Mo 基合金および分散強化型合金はチューブ成型技術を確立するのに多大な困難が存在するものと思われる。高温強度およびパイプ成型性の2つの要求を同時に満足する合金としては Ni 基合金、とくに固溶強化型合金がもつとも可能性が高いと考えられるので、本研究では熱交換器材料を対象とし Ni 基固溶強化型合金の合金設計を行なった。

2. 合 金 設 計 法

合金設計法は以前筆者らが開発した方法¹⁾を応用した。Fig. 1に合金設計法の概要を示す。まず開発する合金の実用目標性能は設定された使用条件下における原子力製鉄用の熱交換器材料として 10 万時間の使用に耐えられることである。この実用目標性能に作用する主要な性質要因としては (1) He 中における 1000°C-10 万時間強度が 1 kg/mm² 以上であること、(2) 熱交換器用のチューブに成型が可能であることの2つがあげられている。また副次的な要因としては (a) 高温腐食性、(b) 水素透過性、(c) 溶接性、(d) 曲げ加工性、(e) 耐浸炭性、(f) 熱伝導性、(g) サーマルラッチェット性、(h) 高温疲労とクリープ破断の重畳に対する抵抗性、(i) 耐高温衝撃性などがあげられているが、本研究では主要な性質要因のみを理論的分析の対象としてとりあげ、開発された合金の中から副次的な性質要因を考慮して最終的に有用な合金を選定する。

理論的分析ではまず与えられた性質要因をもつとも有利に満たす可能性のある合金型を選定する。つぎに性質要因に作用する組織要因を選定した合金型の範囲内で分

* 昭和 49 年 11 月本会講演大会にて発表 昭和 49 年 11 月 11 日受付 (Received Nov. 11, 1974)

** 日立金属(株)安来工場冶金研究所 (Metallurgical Laboratory, Yasugi Works, Hitachi Metals, Ltd., Yasugi-cho Yasugi 692)

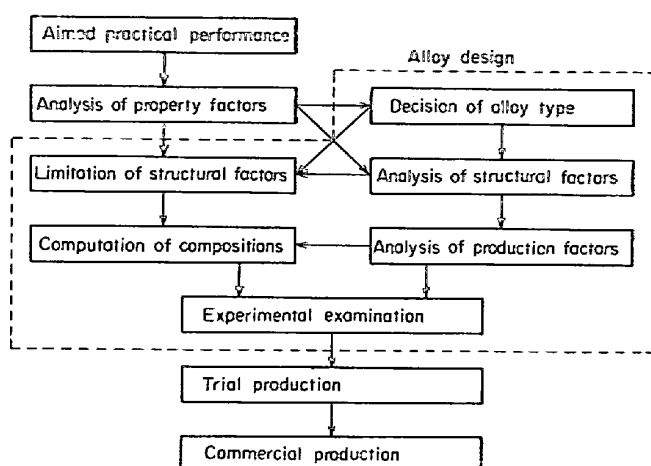


Fig. 1. Flow chart of developing alloy by alloy design.

析し、組織要因に適切なパラメーターを設定する。さらに組織要因に作用する製造要因を分析し、組織要因のパラメーターと製造要因のうちの化学組成の間に定量的な関数関係を設定する。一方合金型からの制約により組織要因のパラメーターに上限が設定される。また性質要因と組織要因の間の定性的な関係から組織要因を評価し、組織要因のパラメーターに下限を設定する。以上により組織要因の範囲が限定される。最後に組織要因が限定された範囲内にあるような化学組成をコンピューターによって計算し、有効な合金組成を抽出すれば理論的分析の段階は完了する。

理論的分析によって抽出された組成について実験を行ない、抽出組成の中から最適組成をみだし、さらに熱処理条件など化学組成以外の製造要因についても最終的な条件を決定するのが実験的検討の段階である。

3. 理論的分析

3.1 合金型の決定

緒言で述べた理由により本研究の開発対象は Ni 基固溶強化型合金とする。

3.2 性質要因に作用する組織要因の分析

性質要因として本研究では当初クリープ破断強度とチューブ成型性の2つを考えたが、合金型を Ni 基固溶強化型合金と決定したのでチューブ成型性については理論的分析の段階ではこれ以上考えないことにする。Ni 基固溶強化型合金はチューブ成型がそれほど困難ではないからである。

Ni および Ni-Co 系固溶強化型合金の転位の運動によるクリープの定常クリープ速度はほぼ次式で表わされる^{2)~5)}。

$$\dot{\epsilon}_s = A\gamma^m (\sigma/E)^n D \dots \dots \dots (1)$$

ここに $\dot{\epsilon}_s$ は定常クリープ速度、 γ は合金の積層欠陥エネルギー、 σ は負荷応力、 E は弾性係数、 D は合金の平均拡散係数、 A 、 m および n は定数である。クリープ破断強度は定常クリープ速度を小さくすれば高くなるから (1) 式よりクリープ破断強度を高めるためには γ 、 D を小さくし、 E を大きくすればよい。

一般に高温低応力においては転位の運動に関係ない拡散クリープが支配的となるが⁶⁾、いま問題にしているクリープ条件 1000°C - 1 kg/mm^2 は Ni の融点 T_m に対し $0.74 T_m$ に相当するかなり高温と Ni 基合金に対してはかなりの低応力があるので、このような条件下では拡散クリープも生ずることが十分考えられる。拡散クリープには原子が粒内を拡散することによって生ずる Nabarro-Herring の機構と原子が粒界を拡散することによって生ずる Cobble の機構の2つがあり、それぞれのクリープ速度は次式で表わされる⁷⁾。

$$\dot{\epsilon} = (K_1 m \sigma / kT) \cdot (D/d^2) \text{ (Nabarro-Herring)}$$

$$\dots \dots \dots (2)$$

$$\dot{\epsilon} = (K_2 \Omega \sigma \delta / kT) \cdot (D_b/d^3) \text{ (Cobble)} \dots \dots \dots (3)$$

ここに $\dot{\epsilon}$ はクリープ速度、 D および D_b はそれぞれ粒内および粒界の拡散係数、 d は結晶粒径、 Ω は空孔の体積、 k はボルツマン定数、 T は絶対温度、 σ は負荷応力、 δ は粒界の厚さ、 K_1 および K_2 は定数である。Ni 基固溶強化型合金の 1000°C におけるクリープで上記2機構のうちどちらかが支配的であるかは不明であるが、 D および D_b が小さく d が大きければ拡散クリープ強度は大きくなるとみなしてよい。

γ 、 E および D はオーステナイト組成によって決定され、 D_b は粒界組成によって決定される量であるとみなされるので、クリープ破断強度に作用する組織要因としてはオーステナイト組成、粒界組成および結晶粒度の3つをあげることができる。

オーステナイト組成を表わすパラメーターとして γ 、 E および D を採用するのが好ましいが、これらは製造要因としての化学組成との間に定量的な関係を設定することがむずかしいので、より便利なパラメーターをとる必要がある。 γ はオーステナイトの平均電子空孔数 N_V と逆相関の関係にあり^{8)~11)}、 N_V は合金の組成から計算できるので⁹⁾¹²⁾¹³⁾、 γ は N_V によって代表させることができる。 E は1次近似としてはオーステナイトを構成する各金属の弾性係数の1次結合式で表わされるが¹⁴⁾、Ni、Co、Cr、Mo および W の5元素の間では Fig. 2¹⁵⁾¹⁶⁾ に示すように弾性係数と原子半径の間にほぼ直線的な関係があるので E はオーステナイトの格子定数 a によつて

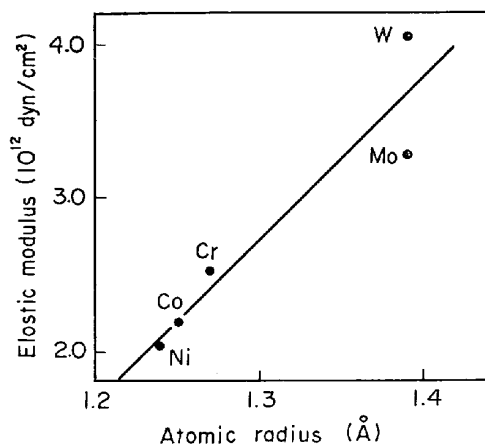


Fig. 2. Relation between atomic radii and elastic modulus of Ni, Co, Cr, Mo and W.

代表させることができる。\$D\$ についても Ni-Cr¹⁷⁾ あるいは Ni-W¹⁸⁾²⁾ 2 元素において Cr あるいは W の増加にともない定常クリープの活性化エネルギーが低下し、かつその度合は Ni-W 系の方が大きい⁴⁾¹⁹⁾ことを考えれば定性的には \$D\$ を \$a\$ で代表させることができる。\$a\$ は合金の組成から計算できる量である。このようにしてオーステナイト組成はクリープ破断強度に対する作用の点からは \$N_V\$ と \$a\$ の 2 つのパラメーターによつて代表させることができ、\$N_V\$ および \$a\$ が大きいほどクリープ破断強度は高くなるとみなせる。

3.3 組織要因に作用する製造要因の分析

固溶強化元素としては一定量あたり固溶させたときの \$a\$ および \$N_V\$ の増加率が大きく、かつ Ni に対する固溶度の大きい元素が有利であるので Co, Cr, Mo および W の 4 元素が重要であり、本研究ではオーステナイトを構成する基本成分として Ni-Co-Cr-Mo-W の 5 元素を考えることにする。

\$a\$ および \$N_V\$ はオーステナイト 1 相合金では合金元素 X の原子濃度を \$C_X\$ とすればそれぞれ次式で与えられる¹⁾。

$$a = 3.524 + 0.130C_{Cr} + 0.024C_{Co} + 0.421(C_{Mo} + C_W) \quad (\text{\AA}) \quad \dots\dots\dots (4)$$

$$N_V = 0.66C_{Ni} + 1.71C_{Co} + 4.66(C_{Cr} + C_{Mo} + C_W) \quad \dots\dots\dots (5)$$

粒界は原子配列が乱れていて空隙が多いため一般に \$D_b\$ は \$D\$ より大きい。粒界に偏析して粒界の空隙を埋めるような作用をする元素が存在すると \$D_b\$ は減少すると考えられる。このような元素はオーステナイトマトリックスを構成する元素と原子半径が異なるものでなければならないが、一方 Hume-Rothery の法則によれば合金の固溶度は原子半径がほぼ同じ元素間で大きく、原子

半径が異なると固溶度は小さくなる。したがって逆に Ni に対する固溶度が非常に小さい元素を微量添加すると \$D_b\$ を小さくする可能性がある。しかし Ni に対する固溶度が完全にゼロの元素はこのような作用がないであろうし、また Ni と非常に低融点の金属間化合物を作る元素は粒界が低温で溶融しやすくなるのであまり好ましくない。このような観点から \$D_b\$ を減少させる効果のありそうな微量添加元素としては Mg, B, Zr, Y および Hf などがあげられる²⁰⁾²¹⁾。このうち B, Zr および Hf の微量添加によつて Ni 基合金のクリープ破断強度が向上することは多くの実験^{22)~26)}によつて認められている。

\$d\$ は合金の化学組成にも関係するが、化学組成が一定なら主として熱間加工条件や熱処理条件によつて決定される。一般に熱間加工温度および熱処理温度が高いほど \$d\$ は大きくなるが、実用的には熱処理温度によつてコントロールすることができる。

3.4 組織要因の範囲限定

本研究における合金設計は固溶強化型合金を対象としているので、(4)および(5)式における \$C_X\$ はオーステナイト 1 相領域内でしか変えられない。オーステナイト領域の境界は BARROWS の方法²⁷⁾によつて求められる。BARROWS の方法は与えられた任意の合金組成がオーステナイト 1 相領域にあるか否かを判定するもので以下にその概要を述べる。

まず合金を構成する元素をつぎの 2 グループに分類する。

A グループ: (Mn), Cr, V, Mo, W

B グループ: Ni, Co, Fe, Mn

つぎに合金組成の中から B グループの元素だけをとりだし、B グループの元素の平均電子空孔数 \$N_B\$ を次式により求める。

$$N_B = \sum_i f_i N(i) \quad \dots\dots\dots (6)$$

ここに \$\sum_i\$ は B グループの元素全体の和をとり、\$f_i\$ は B グループにおける \$i\$ 元素の原子比であり、\$N(i)\$ は \$i\$ 元素の電子空孔数である。(6)式によつて計算された \$N_B\$ を用いて A グループの各元素の単独の限界電子空孔数 \$N^C(i)\$ を次式によつて計算する。

$$N^C(\text{Cr}) = 0.23N_B + 0.000256T + 1.84 \quad \dots\dots (7)$$

$$N^C(\text{Mo}) = 0.60N_B + 0.000283T + 0.62 \quad \dots\dots (8)$$

$$N^C(\text{W}) = 0.66N_B + 0.000034T + 0.81 \quad \dots\dots (9)$$

$$N^C(\text{V}) = 0.55N_B + 0.000042T + 0.57 \quad \dots\dots (10)$$

ここに \$T\$ は絶対温度である。これらの式から最終的に A 元素全体についての限界電子空孔数 \$N^C\$ を次式により計算する。

$$N^C = \sum_i f_i N^C(i) \dots\dots\dots (11)$$

ここに $\sum_i$ は A 元素全体についての和をとり, f_i は A グループにおける i 元素の原子比を示す. 合金全体の平均電子空孔数 N_V は (5) 式と同様につぎの式で計算する.

$$N_V = \sum_i f_i N(i) \dots\dots\dots (12)$$

ここに $\sum_i$ は合金中の全元素についての和をとり, f_i は合金全体における i 元素の原子比である. ただし (6) 式と (12) 式における $N(i)$ はつぎの値を使う.

Ni	Co	Fe	Mn	Cr	Mo	W	V
0.66	1.71	2.66	3.66	4.66	4.66	4.66	5.66

このようにして求めた N_V と N^C を比較し与えられた合金組成は $N^C - N_V > 0$ のときオーステナイト 1 相領域にあり, $N^C - N_V < 0$ のときはオーステナイト 1 相領域にないと判定するのである.

BARROWS の方法における N^C によつてオーステナイト組成のパラメーター N_V に上限が設定される. なお本研究では N^C を計算する際の温度は安全をみこんで $T = 1123^\circ\text{K}$ (850°C) とした. (4) および (5) 式からわかるように Co, Cr, Mo, W のいずれについても合金元素を増加すれば a および N_V の両方が増加するから, N_V に対する上限はそのまま a に対する上限となるので a に対し別に上限を設定する必要はない.

つぎに a および N_V に下限を設定するわけであるが, 前述した理由からどちらか一方に下限を設定すればよいのでここでは a について下限を設定することにする. パラメーターの下限は後述する組成演算によつて抽出される組成があまり多くなく, かつ要求される性質要因を満たす可能性のある組成は落とさない程度に多くなるように決める必要がある. このようなことを考慮してここでは a の下限を $3.580\text{\AA}$ とした.

3.5 組成演算

これまでの理論的分析から Ni-Co-Cr-Mo-W の 5 元素につきコンピューターによつてつぎの演算を行ない有効組成を抽出した.

演算: Co 0~100 wt% (10 wt% 宛変化), Cr 0~48 wt% (4 wt% 宛変化), Mo 0~25 wt% (2.5 wt% 宛変化), W 0~40 wt% (4 wt% 宛変化), Ni Bal の全組合せにつき $N^C - N_V \geq 0$ でかつ $a \geq 3.580(\text{\AA})$ の条件を満足する組成を SSS1, SSS2, ……のような記号をつけ, $N^C - N_V$, N_V および a の各値とともに打ちだすこと (注: SSS の記号は Solid-Solution-Strengthened の略).

この演算により計算の対象とした約 17 000 個の組成の中から 674 個が抽出された. この中からさらにつぎの

方法によつて第 2 次抽出を行なつた. まず各組成において単一元素を変動させた場合の $N^C - N_V$ の最大変動量を求めるとつぎのとおりであつた.

	Co	Cr	Mo	W
変動量	± 5	± 2	± 1.5	± 2
$N^C - N_V$	± 0.03	± 0.06	± 0.072	± 0.06

いま一定組成における各元素の許容変動量を上のようにとつたとし, 実際の溶製にあつて各元素は $\pm 3\sigma$ が上記許容変動量に相当する標準偏差 σ の正規分布をなすとし, 各元素の分布は独立であるとすれば合金の $N^C - N_V$ の標準偏差は約 0.04 と計算される. ある目標組成で溶製した場合の合金の $N^C - N_V$ が少なくとも標準偏差以内であるとき $N^C - N_V \geq 0$ なる条件が成り立つことが好ましいので $N^C - N_V$ の範囲を標準偏差分だけずらして $N^C - N_V \geq 0.04$ と設定し, この値が 0.00~0.03 の組成は除外した. さらに残りの組成の中にはただ 1 種類の合金元素含有量のみが異なり, 他の合金元素含有量がまったく同じものが存在するが, このような場合合金元素含有量の多い方の組成が必ず N_V および a が大きいので合金元素含有量の少ない方の組成は除去した. このような第 2 次抽出により有効組成は計算の対象とした組成数のちょうど 1/100 にあたる 171 個に縮小された.

Fig. 3 に最終的に抽出された 171 個の有効組成の a と N_V に関する分布を示すが, 一方が増加すれば他方が減少する方向に帯状に分布していることがわかる. Fig. 3 で紙面に直角の方向にクリープ破断強度の座標軸をとり

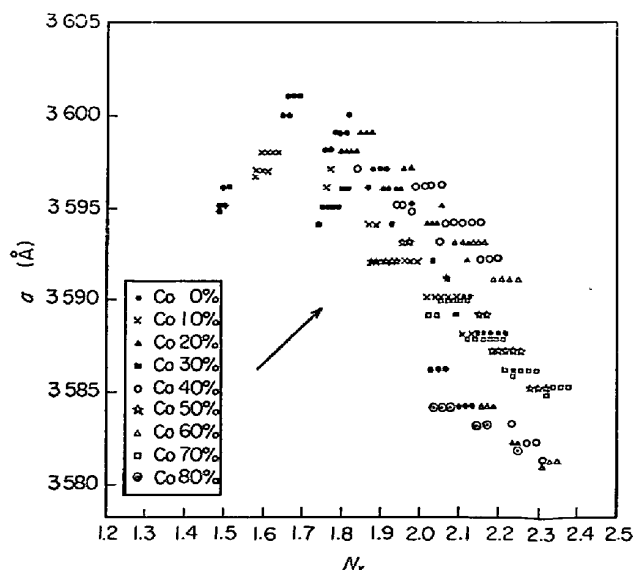


Fig. 3. Distribution of theoretically extracted compositions in relation to N_V and a . The arrow shows moving direction with increase of only one element of Co, Cr, Mo and W.

クリープ破断強度を表わす曲面を想定すれば、有効組成を表わす点によつて構成される帯状の部分がこの曲面の尾根に相当し、尾根のどこかに山頂があるわけである。従来の試行錯誤的な合金開発法では他の元素含有量を固定し、1元素を変化させてその影響を調べるという操作を繰り返すわけであるが、Co, Cr, Mo および W のうちのいずれを変化させても $a-N_V$ 面上を矢印の方向にしか移動しないので、この方法では尾根のどこかにいきつく可能性はあつても山頂にたどりつく可能性は偶然によるといつても過言ではなく、多くの無駄な組成を実験していることになる。これに対し本研究における合金設計法では尾根を構成する組成は理論的に求め、実験は尾根づたいに組成を変えて山頂を求めるわけで、無駄がなく容易に山頂にたどりつけるわけである。

4. 実験的検討

4.1 実験方法

実験は3段階にわけて行なつた。第1段階では理論的分析によつて抽出された有効合金組成の中から Mo と W Cr と W および Co と W の比較ができるように Table 1 に示す7種類の合金を選んでオーステナイトの基本組成について検討した。この場合オーステナイト結晶粒度は原則として ASTM No.3 になるように固溶化処理条件を選んだ。第2段階では第1段階の実験よりオーステナイト基本組成として2種類の合金をとりあげ、これらの合金における粒界組成の影響をみるために B, Zr および Y の微量添加を検討した。この場合鍛造性および耐酸化性を向上する目的ですべての試料に Al を 0.5% 程度添加し、またクリープ破断強度をさらに向上する目的で原則として結晶粒度が ASTM No.2 程度になるように固溶化処理条件を選んだ。第3段階の実験では Al 添加の効果の確認と結晶粒度の影響を検討した。

試料はいずれも真空誘導溶解—真空鋳造により 20 kg のインゴットを溶製し、1100°C の鍛造温度で 30 mm 角に鍛造した。いずれの試料についても極低炭素にする

と鍛造性が劣化する可能性があるため C は 0.05% 程度添加し、C 添加による固溶強化型元素の炭化物生成を抑制するために Ti を 0.5% 程度添加した。また鍛造性を向上させる目的で 100ppm 程度の Mg を添加したがインゴット中にはごくわずかししか入らなかった。

各試料についてあらかじめ固溶化処理条件と結晶粒度の関係を調べ、これを参考にして各試料の固溶化処理条件を決定した。

クリープ破断試験は平行部 6 mm ϕ 、標点間距離 24 mm、ネジ部 12M の試験片を用い、シングル型で式クリープ破断試験機によつて 1000°C の試験を行なつた。

引張試験は平行部 6.4 mm ϕ 、標点間距離 25.4 mm の試験片を用い、定歪速度型引張試験機により室温と 1000°C の試験を行なつた。

第2および第3段階の実験では微量添加元素によつて鍛造性や溶接性が影響を受ける可能性があるため、これを評価するために通電加熱法による高温引張試験を行なつた。試験片は平行部 4 mm ϕ $\times$ 80 mm で標点間距離は 1 in. と 2 in. の両方とした。測温は試験片の平行部の中央に白金—白金ロジウム熱電対を点溶接して行なつた。引張試験機は定歪速度型試験機を用い、歪速度 500 mm/min で試験した。

耐酸化試験は大気中 1000°C -100hr と He 中 1000°C -20hr の試験を行なつた。いずれの場合も試験片は 5 mm ϕ $\times$ 10 mm の試験片を用いた。大気中の試験はルツボ中に試験片を入れて環状電気炉中で所定時間加熱後ルツボをとりだし加熱前後の重量変化から酸化増量を計算した。He 中の試験は環状炉中に内径 50 mm ϕ のステンレスパイプを通し、パイプ中に試験片を挿入後高純度 He (99.995% He, O₂ 5ppm, N₂ 20ppm, CO 1ppm, CO₂ 5ppm, その他) を 1.4 l/min の割合で流しながら加熱し、所定温度に達してから時間を測定し、所定時間経過後は電気炉のスイッチを切り、炉温が十分低下するまで He を流しつづけた。加熱前後の試験片の重量変化から酸化増量を計算し、また試験片の横断面を光学顕微鏡にて観察し、内部酸化層の厚さを測定した。

Table 1. Basic compositions(%), N_C-N_V , N_V , and a of experimental alloys.

Alloy	Co	Cr	Mo	W	Ni	N_C-N_V	N_V	a
SSS 427	30	20	10	0	40	0.08	2.15	3.588
SSS 424	30	20	5	8	37	0.06	2.18	3.588
SSS 421	30	20	0	16	34	0.04	2.22	3.588
SSS 410	30	16	0	20	34	0.07	2.13	3.590
SSS 394	30	12	0	24	34	0.09	2.03	3.592
SSS 206	10	16	0	24	50	0.07	1.99	3.592
SSS 564	50	16	0	16	18	0.06	2.26	3.587

Table 2. Compositions of samples (%).

Alloy	C	Ni	Cr	Mo	W	Co	Ti
SSS 427	0.030	Bal.	18.92	9.84	—	29.50	0.30
SSS 424	0.040	〃	19.89	5.23	7.55	29.60	0.24
SSS 421	0.030	〃	20.07	—	15.60	29.10	0.15
SSS 410	0.050	〃	15.88	—	19.84	29.40	0.33
SSS 394	0.050	〃	12.04	—	23.89	29.00	0.37
SSS 564	0.040	〃	14.96	—	16.42	47.70	0.34

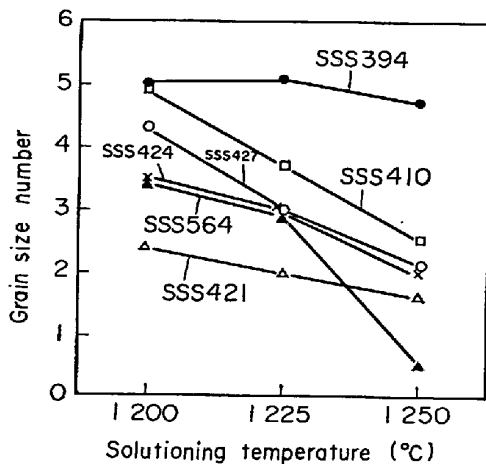


Fig. 4. Relation between solutioning temperature and grain size number.

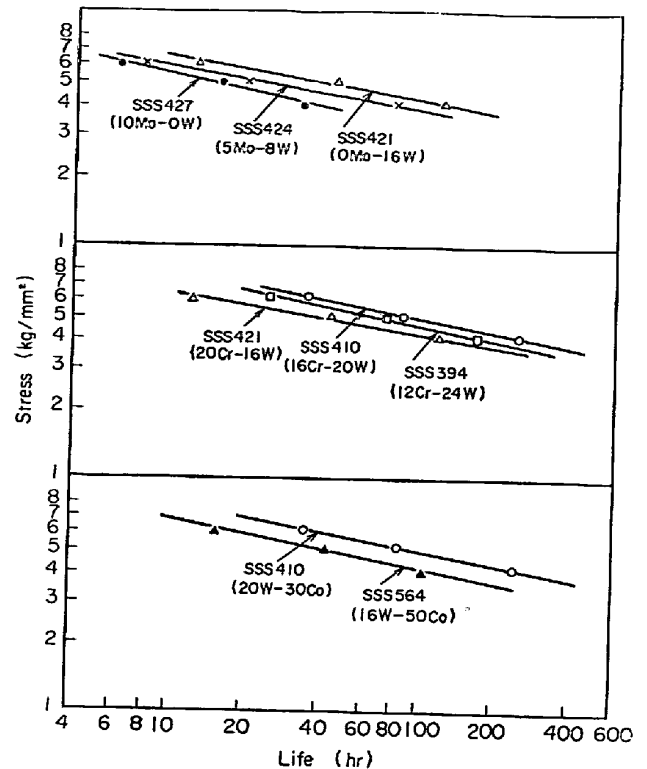


Fig. 5. Relation between austenitic composition and stress rupture strength at 1000°C, showing the effects of combinations between Mo and W, between Cr and W and between W and Co on stress rupture strength.

また EPMA によつて酸化層の組成を検討した。

4.2 オーステナイト組成の検討

4.2.1 試料の化学組成と結晶粒度

Table 2 に実験に用いた試料の化学組成を示す、SSS 206 は鍛造性が悪く、満足な試料ができなかつたので実験を断念した。また SSS 394 も比較的鍛造性が悪く、割れる危険があつたので 50 mm 角の段階で鍛造を中止した。W が 24% 以上になると鍛造性が劣化する傾向がある。

Fig. 4 に各合金の固溶化処理温度と結晶粒度の関係を示す。W の高い SSS 394 は固溶化処理温度をかなり高くしても結晶粒度が粗大化しにくい。Fig. 4 から固溶化処理条件は SSS 394 のみ 1250°C×2hr 油冷とし、その他の合金は 1225°C×2hr 油冷とした。

4.2.2 クリープ破断強度

Fig. 5 にオーステナイト組成とクリープ破断強度の関係を示す。まず SSS 427, 424 および 421 の 3 者の比較から Mo よりも W の方がクリープ破断強度に対し有利であることがわかる。Mo と W では α および N_V に対する効果は同一であるが、実際には W の方が Mo より弾性係数が高く¹⁶⁾、拡散係数が低い¹⁸⁾ので、オーステナイトの弾性係数および拡散係数に対する効果も大きいものと思われる。つぎに SSS 421, 410 および 394 の 3 者

を比較すると Cr と W のバランスについては Cr 16%, W 20% の SSS 410 がもつともよく、それより Cr を増して W を減じてもあるいは W を増して Cr を減じてクリープ破断強度は低下することがわかる。また SSS 410 と 564 を比較すると 410 の W を減じて Co を増してもクリープ破断強度は低下することがわかる。これらの関係を N_V - α のバランスとの関係にしてプロットしたのが Fig. 6 である。理論的分析によつて抽出された合金組成は N_V と α に関し一方が増加すると他方が減少する方向に分布していたが、Fig. 6 から N_V と α がある一定のバランスのところでクリープ破断強度はもつとも高くなり、それより N_V を増すと α が減少するために、逆に α を増すと N_V が減少するためにいずれの場合もクリープ破断強度が低下することがわかる。

4.2.3 引張性質

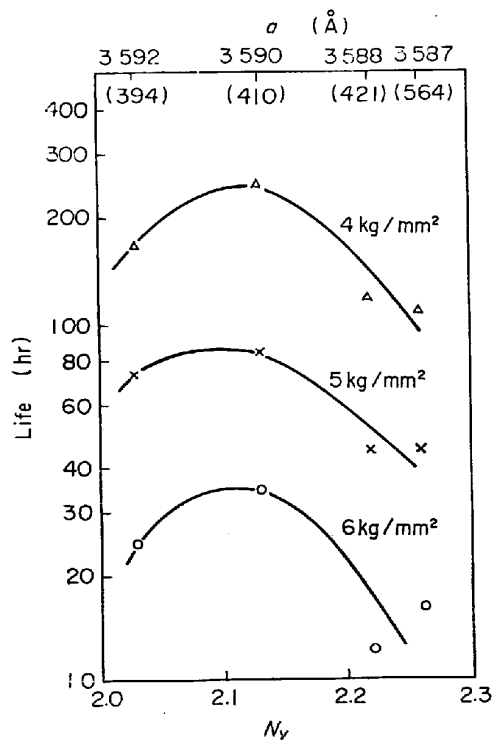
Table 3 に室温および 1000°C における引張試験結果を示す。SSS 427, 424 および 421 の 3 者を比較すると引張性質に対する Mo と W の差はあまり明瞭でない。SSS 421, 410 および 394 の 3 者を比較すると Cr を減少して W を増加すると耐力および引張強さが増加する傾

Table 3. Result of tensile test, showing increase of tensile strength with increase of W and decrease of Cr.

Alloy	R T				1 000°C			
	Yield strength (0.2%) (kg/mm ²)	Ultimate tensile strength (kg/mm ²)	Elongation (%)	Reduction of area (%)	Yield strength (0.2%) (kg/mm ²)	Ultimate tensile strength (kg/mm ²)	Elongation (%)	Reduction of area (%)
SSS 427	35.1	83.1	65.4	71.3	12.8	14.9	32.3	27.0
SSS 424	36.2	82.8	57.8	47.5	13.2	17.0	39.4	34.2
SSS 421	34.6	82.1	66.7	73.0	12.8	18.3	46.1	34.0
SSS 410	39.7	87.7	63.8	66.0	12.9	19.0	37.8	28.5
SSS 394	42.0	96.3	55.5	62.3	16.1	20.6	33.1	27.0
SSS 564	38.4	90.8	66.9	78.8	14.2	17.7	29.1	22.0

Table 4. Compositions of samples.

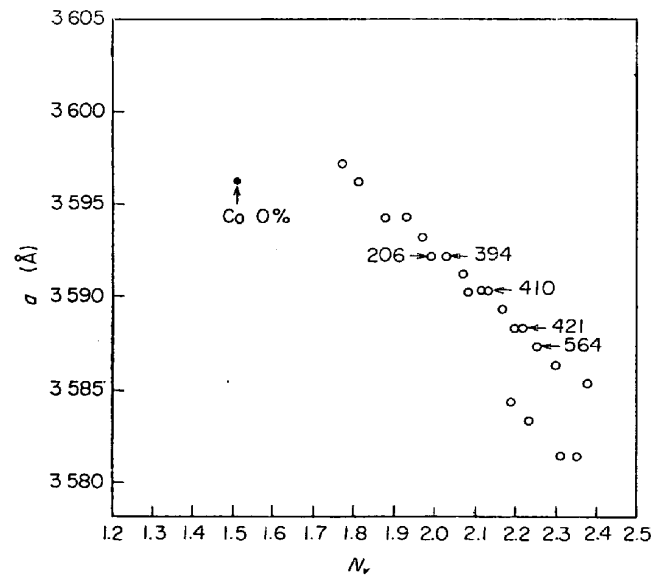
Alloy	C	Ni	Cr	W	Co	Ti	Al	B	Zr	Y
SSS 410	0.050	Bal.	15.80	19.21	30.10	0.36	0.45	0.0005	Nil	—
SSS 410 B	0.042	〃	15.92	19.59	30.20	0.49	0.49	0.015	Nil	—
SSS 410Zr	0.041	〃	16.00	18.45	30.10	0.49	0.41	0.0025	0.047	—
SSS 410Y	0.062	〃	15.57	19.82	28.80	0.38	0.45	0.0002	Nil	0.05
SSS 421	0.031	〃	19.40	15.88	30.20	0.42	0.27	0.0010	Nil	—
SSS 421 B	0.060	〃	20.28	13.92	30.30	0.48	0.52	0.016	Nil	—
SSS 421Zr	0.033	〃	20.02	15.40	30.30	0.49	0.47	0.0022	0.040	—
SSS 421Y	0.041	〃	19.90	16.26	29.80	0.28	0.31	0.0002	Nil	0.08

Fig. 6. Relation between stress rupture life and combination of N_V and a .

向があることがわかる。SSS 410 と 564 を比較すると Co と W の差はあまり明瞭でない。

4.2.4 オーステナイト組成の選定

クリープ破断試験の結果から Mo よりも W の方が有利

Fig. 7. Distribution of theoretically extracted compositions containing no Mo in relation to N_V and a .

であることが判明したので Fig. 3 から Mo を含まない合金を抽出すると Fig. 7 のようになり合計 22 種類しかない。このうち番号で示す 5 合金について実験したわけであるが SSS 410 がもつともよく、その両側の合金はこれよりクリープ破断強度が劣る。このようなことから固溶強化型合金の中では SSS 410 の付近の組成が 1 000°C のクリープ破断強度に対してもつともよく、こ

れ以上の強度をもつ合金をみだしうる可能性は非常に少ないと考えてよからう。とくに Co が 0% の合金は図中に1つしかなく、Co を含まずに要求強度を満足する合金を開発するにはかなりの困難が予想される。

SSS 410 は最適組成として選定するとして、特性を確認した合金の中からほかに1合金を選定するとすれば、SSS 394は鍛造性に難点があるので SSS 421 が適当である。

4.3 粒界組成の検討

4.3.1 試料の化学組成と結晶粒度

Table 4 に実験に用いた試料の化学組成を示す。いずれの合金も鍛造性は良好であり、30 mm 角まで問題なく鍛造できた。

Fig. 8 に各合金の固溶化処理温度と結晶粒度の関係を示す。B を添加した SSS 410B と SSS 421 B は高温側で結晶粒度が急激に粗大化する傾向がある。Fig. 8 から固溶化処理条件は Y 入の SSS 410Y と SSS 421 Y は

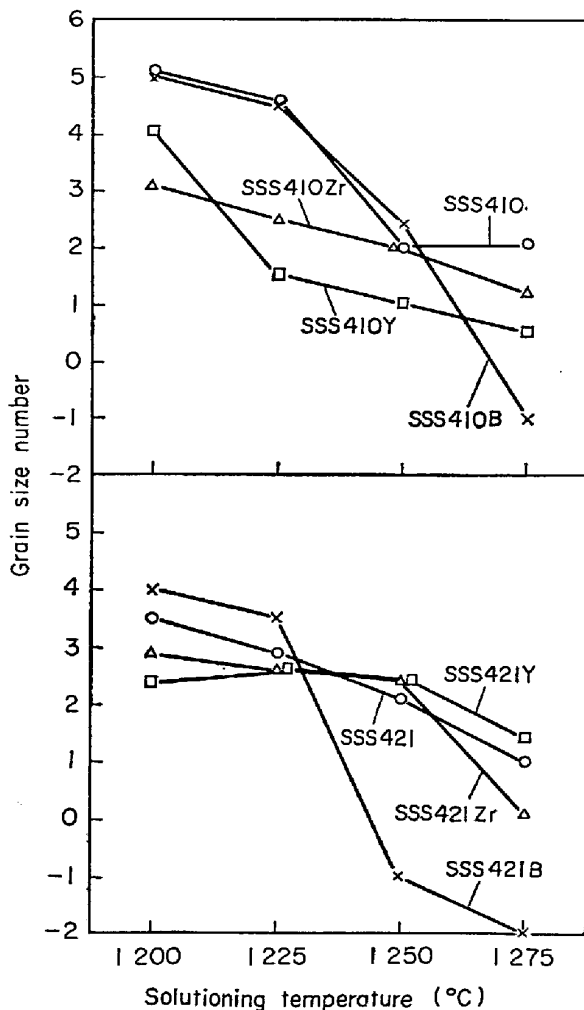


Fig. 8. Relation between solutioning temperature and grain size number.

1 225°C × 2hr 油冷とし、その他の合金は 1 250°C × 2 hr 油冷とした。

4.3.2 クリープ破断性質

Fig. 9 に粒界組成とクリープ破断強度の関係を示す。B は両合金に対し短時間側の強度を高めるが、直線の勾配が急なため長時間側ではむしろ強度を低下させる可能性もある。Zr は全般にクリープ破断強度を高め、とく

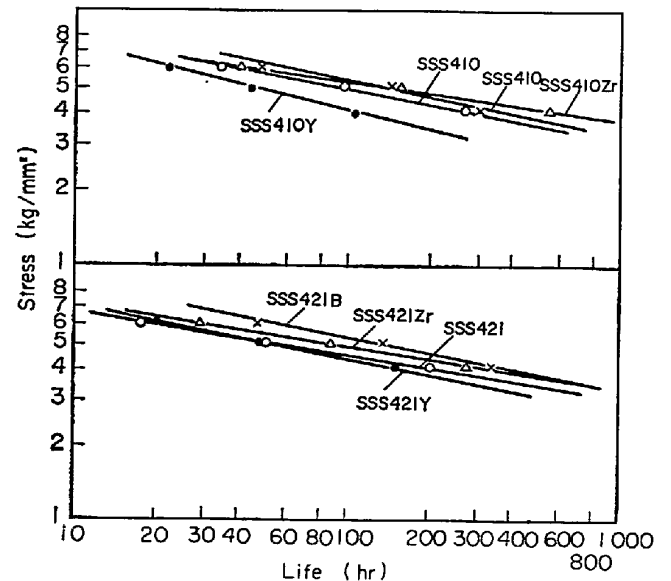


Fig. 9. Relation between grain boundary composition and stress rupture strength at 1000°C, showing the effect of addition of B, Zr or Y on the stress rupture strength of SSS 410 and SSS 421.

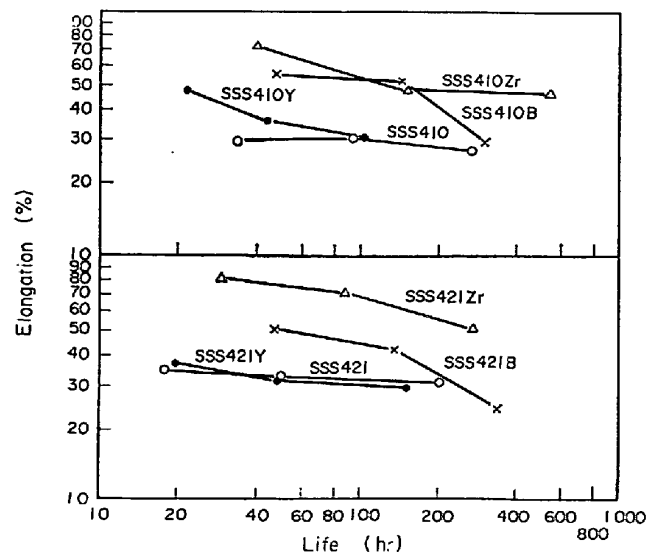


Fig. 10. Relation between stress rupture life and elongation, showing the effect of grain boundary composition on the stress rupture elongation of SSS 410 and SSS 421.

に長時間側でその効果が大きい。Yは全般にクリープ破断強度を低めるがとくに長時間側でその傾向が大きい。

Fig. 10 に粒界組成とクリープ破断伸びの関係を示す。Bは両合金について短時間側でクリープ破断伸びを増大させるが、長時間側ではこの効果はなくなりむしろ破断伸びを減少させる傾向すらある。Zr は両合金についてクリープ破断伸びをいちじるしく増大し、長時間側までこの傾向は変らない。Y は SSS 410 の短時間側では伸びを若干増大させるが、全般的には伸びに対しほとんど影響しないようである。

B, Zr およびYは拡散クリープに対する抵抗を高める目的で実験したのであるが、拡散クリープは低応力側でその比重が増すはずであるので、これら微量元素が拡散クリープを抑制する効果があるとすれば長時間側でその効果がより大きくなるはずである。この観点からすれば拡散クリープに対し有効な作用をしている可能性のある元素は Zr だけである。しかし Zr はクリープ破断伸びも増大することから考えて、クリープ速度を低めるだけでなく、粒界を強化して粒界におけるクラックの生成あるいは伝播を抑制することによるクリープ破断強度向上の作用もあると考えられる。Bは添加量が多すぎた関係もあるが、SSS 421 B のクリープ破断試験片では粒界に boride の共晶がみられ、また SSS 410 B でも粒界に boride と思われる析出物が認められたことからこれらの粒界 boride がクリープ破断性質に影響しているものと考えられる。Yのクリープ破断性質におよぼす影響の機構は不明であるが、Yはこの系統の合金のクリープ破断性質に有利な作用をすることはないと考えてもよからう。

クリープ破断強度のもつとも高い SSS 410 Zr と SSS 421 Zr の 1000°C -10 万時間強度を比較的短時間側の破断時間-応力線図から単純に直線外挿によつて求める

とそれぞれ約 1.7 kg/mm^2 および約 1.4 kg/mm^2 となり、すくなくとも前者は 1000°C - 10^5 時間強度 1 kg/mm^2 以上を満足する可能性は十分あると思われる。

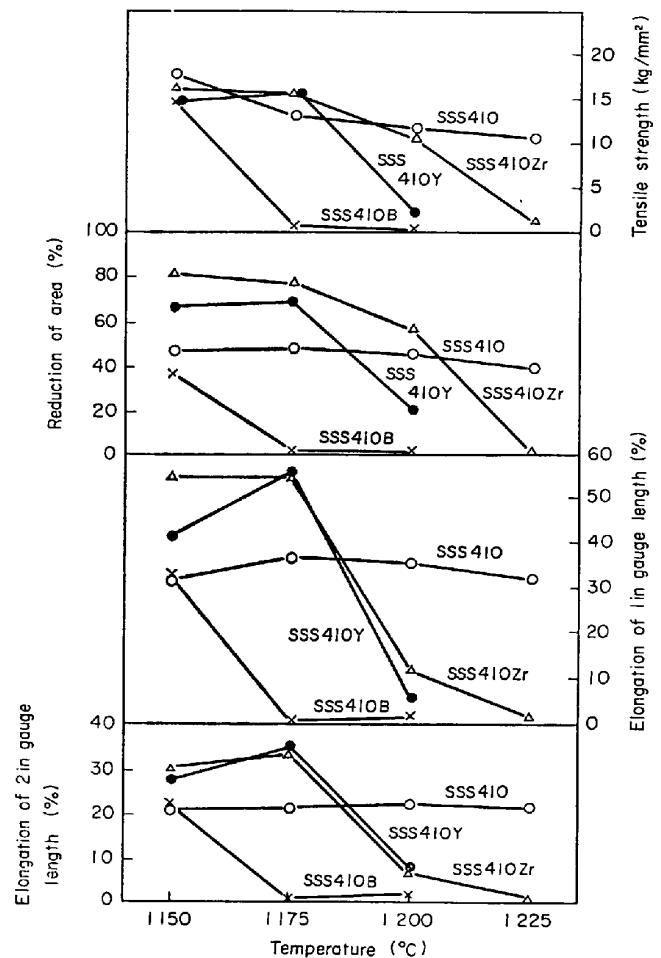


Fig. 11. Result of high temperature tensile test, showing the effect of addition of B, Zr or Y on the high temperature ductility of SSS 410.

Table 5. Result of tensile test, showing increase of elongation at 1000°C by addition of B, Zr and Y besides SSS 410B.

Alloy	R T				1 000°C			
	Yield strength (0.2%) (kg/mm ²)	Ultimate tensile strength (kg/mm ²)	Elongation (%)	Reduction of area (%)	Yield strength (0.2%) (kg/mm ²)	Ultimate tensile strength (kg/mm ²)	Elongation (%)	Reduction of area (%)
SSS 410	37.4	86.5	65.2	71.3	13.8	19.2	32.3	26.0
SSS 410 B	39.8	79.1	39.4	30.3	17.7	23.3	21.3	26.0
SSS 410Zr	37.6	85.7	65.7	71.3	13.9	20.0	81.5	66.5
SSS 410Y	41.4	94.8	55.1	68.7	14.0	20.2	71.7	71.8
SSS 421	35.2	83.2	64.8	73.0	12.4	18.5	37.8	28.8
SSS 421 B	35.7	80.7	65.0	66.0	14.0	21.0	62.6	54.9
SSS 421Zr	37.1	84.5	62.4	70.5	12.3	18.0	83.7	85.9
SSS 421 Y	36.2	82.1	61.8	71.3	12.8	19.4	76.6	73.4

4.3.3 引張性質

Table 5 に室温および 1000°C における引張試験結果を示す。SSS 410 において B が室温および 1000°C の引張伸びを減少させるほかは B, Zr および Y 添加により 1000°C における伸びは増大し、とくに Zr 添加の効果がもつとも大きいことがわかる。

4.3.4 通電加熱による高温引張試験結果

Fig. 11 に SSS 410 系列の通電加熱による高温引張試験結果を示す。SSS 410 は 1250°C まで伸び、絞りが低下しないが、SSS 410B は 1175°C で、SSS 410Zr は 1225°C で、SSS 410Y は 1200°C で伸び、絞りがほとんどなくなる。SSS 410Zr と SSS 410Y の 1175°C 以下での伸びおよび絞りは SSS 410 より大きく、この傾向は前項の 1000°C における引張試験結果と一致している。B, Zr および Y の中では鍛造性や溶接性の目安となる高温延性の点でも Zr がもつとも有利である。

4.3.5 粒界組成の選定

B, Zr および Y の 3 種類の元素の中ではクリープ破断強度、クリープ破断伸び、高温引張伸び、高温延性などのいずれの点においても Zr がもつとも有利であるので粒界組成に作用する微量元素としては Zr を選択することにする。

4.4 Al 添加および結晶粒度の検討

4.4.1 試料の化学組成と結晶粒度

Table 6 に実験に用いた試料の化学組成を示す。この実験では SSS 410 と SSS 421 の基本組成材および Y 添加材について Al 添加の影響を調べた。Y 添加材をとくに加えたのは Y は金属 Y よりも Al-Y 合金の形で入手した方が安価であるので、Al と Y の共同添加については十分詳細に検討する必要があつたからである。鍛造性はいずれの試料も良好で 30 mm 角まで問題なく鍛造できた。

Fig. 12 に各合金の固溶化処理温度と結晶粒度の関係を示す。SSS 410 YAl は 1275°C でまた SSS 421 Y

Al は 1250°C 以上で粒界溶融が認められたので、Al 添加の影響を調べる実験では固溶化処理を Y 入のものは 1225°C × 2hr 油冷とし、それ以外のものは 1250°C × 2hr 油冷とした。また結晶粒度の影響を調べる実験は SSS 410 と SSS 421 を用い、固溶化処理条件を 1225°C × 2hr 油冷と 1250°C × 2hr 油冷の 2 通りとした。

4.4.2 クリープ破断強度

Fig. 13 にクリープ破断強度におよぼす Al の影響を示す。SSS 410 と SSS 410Al あるいは SSS 421 と SSS 421Al の間ではクリープ破断強度の差は小さく 0.5 % 以下の Al は単独ではクリープ破断強度にあまり影響

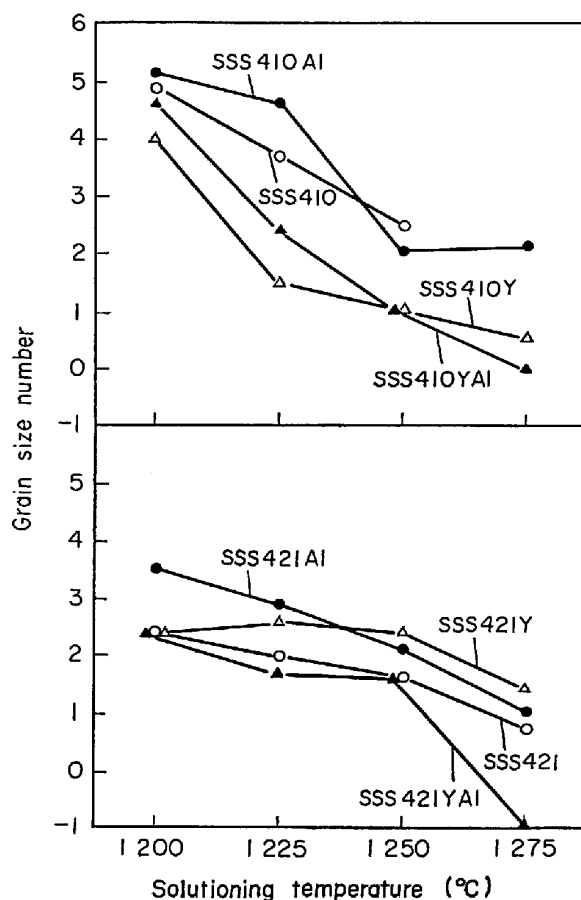


Fig. 12. Relation between solutioning temperature and grain size number.

Table 6. Compositions of samples.

Alloy	C	Ni	Cr	W	Co	Ti	Al	Y
SSS 410	0.050	Bal.	15.88	19.84	29.40	0.33	0.025	—
SSS 410Al	0.050	〃	15.80	19.21	30.10	0.36	0.45	—
SSS 410Y	0.062	〃	15.57	19.82	28.80	0.38	0.45	0.05
SSS 410YAl	0.050	〃	16.00	19.55	30.20	0.44	0.96	0.09
SSS 421	0.030	〃	20.07	15.60	29.10	0.15	0.009	—
SSS 421Al	0.031	〃	19.40	15.88	30.20	0.42	0.27	—
SSS 421Y	0.041	〃	19.90	16.26	29.80	0.28	0.31	0.08
SSS 421YAl	0.035	〃	19.99	15.71	30.20	0.39	0.92	0.09

Table 7. Result of tensile test, showing the probability of interaction effect between Al and Y on room temperature tensile properties.

Alloy	Solutioning temperature	R T				1 000°C			
		Yield strength (0.2%) (kg/mm ²)	Ultimate tensile strength (kg/mm ²)	Elongation (%)	Reduction of rea (%)	Yield strength (0.2%) (kg/mm ²)	Ultimate tensile strength (kg/mm ²)	Elongation (%)	Reduction of area (%)
SSS 410	1 225°C	39.7	87.7	63.8	66.0	12.9	19.0	37.8	28.5
	1 250°C	36.5	85.6	60.6	60.3	13.7	19.0	38.6	26.0
SSS 410Al	1 250°C	37.4	86.5	65.2	71.3	13.8	19.2	32.3	26.0
SSS 410Y	1 225°C	41.4	94.8	55.1	68.7	14.0	20.2	71.7	71.8
SSS 410XAl	1 225°C	39.6	74.8	18.1	20.8	12.8	18.0	(24.8)	39.0
SSS 421	1 225°C	34.6	82.1	66.7	73.0	12.8	18.3	46.1	34.0
	1 250°C	33.2	80.0	70.3	73.8	13.1	18.5	37.0	32.2
SSS 421Al	1 250°C	35.2	83.4	64.8	73.0	12.4	18.5	37.8	28.8
SSS 421Y	1 225°C	36.2	82.1	61.8	71.3	12.9	19.4	75.6	73.4
SSS 421YAl	1 225°C	37.3	64.3	19.1	22.5	12.0	18.1	72.0	84.6

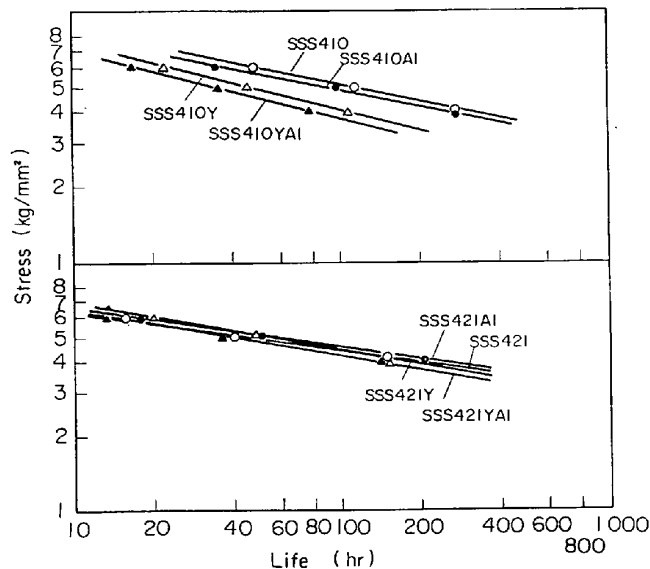


Fig. 13. Effect of Al on stress rupture strength at 1000°C, showing detrimental effect of Al combined with Y.

をおよぼさないとみなしてよい。しかしYが添加されている場合は Al が増加するとクリープ破断強度が低下する傾向があり、Yと Al は相乗効果を生じている可能性がある。

Fig. 14 にはクリープ破断強度におよぼす結晶粒度の影響を示す。SSS 410 および SSS 421 の両方とも結晶粒度が大きくなるとクリープ破断強度はやや向上する傾向があるが、それほど敏感には変化しない。

4.4.3 引張性質

Table 7 に室温および 1000°C における引張試験結果を示す。SSS 410 と SSS 410Al あるいは SSS 421 と SSS 421Al の間では引張性質に大差はなく、Alは単独で

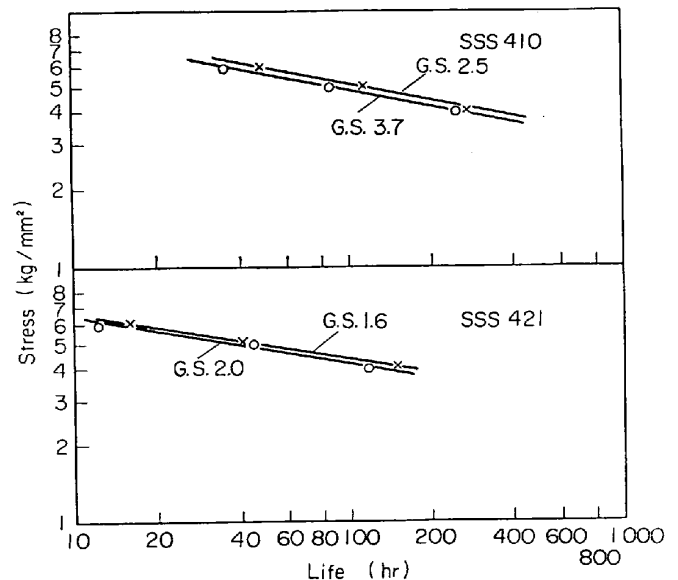


Fig. 14. Effect of grain size on the stress rupture strength of SSS 410 and SSS 421 at 1000°C.

は引張性質にほとんど影響しないとみなせるが、Y入の場合は SSS 410 および SSS 421 のいずれにおいても Al が増加すると室温における引張強さと伸びがいちじるしく低下し、引張性質に対してもYと Al が相乗効果をおよぼしている可能性がある。また引張性質におよぼす結晶粒度の影響はそれほど敏感でない。

4.4.4 通電加熱による高温引張試験結果

Fig. 15 に SSS 410 系列の通電加熱による高温引張試験結果を示す。SSS 410 と SSS 410 Al では伸びおよび絞りほとんど差はなく、Al はそれ自体では溶接性や鍛造性にほとんど影響しないとみなせる。一方 SSS

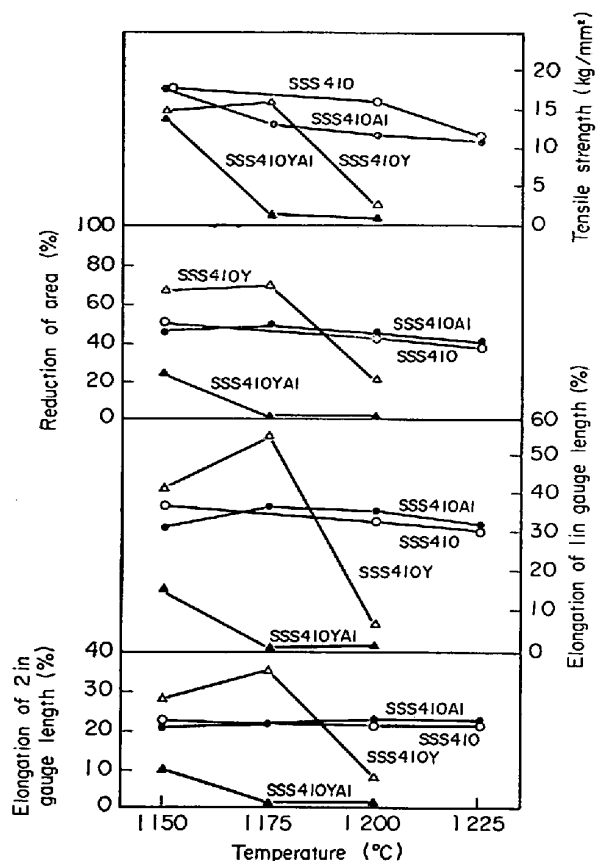


Fig. 15. Result of high temperature tensile test, showing the effect of Al on the high temperature ductility of SSS410 with and without Y.

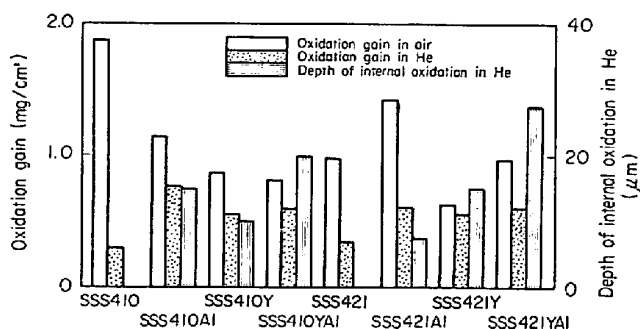


Fig. 16. Oxidation gain and depth of internal oxidation in air (1000°C-100hr) and in He (1000°C-20hr).

410Y と SSS410Y Al ではあきらかに差があり、Y入の場合は Al が高くなると鍛造性や溶接性を低下する可能性がある。

4.4.5 耐酸化試験結果

Fig. 16 に大気中および He 中における耐酸化試験結果を示す。大気中の酸化増量に対する Al の影響は SSS410 系列と SSS421 系列とで異なり明確でない。He 中の酸化増量は Al の増加によって若干増加する傾向があ

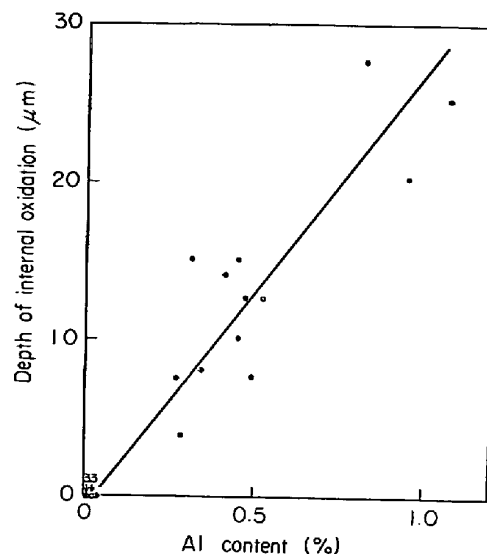


Fig. 17. Relation between Al content and depth of internal oxidation in He (1000°C-20hr).

るが、それよりも内部酸化層の厚さにおよぼす影響の方がいちじるしい。He 中で加熱すると Al を含む合金は内部酸化を生ずることが認められたが、EPMA によってこの酸化物を同定したところ Al_2O_3 と推定された。本研究に用いた他の試料および比較材として用いた Inconel 600, 617, Incoloy 807 などと同じ方法によって試験した結果も総合して Al 量と内部酸化層の厚さの関係を示すと Fig. 17 のようになり、Al 量と内部酸化層の厚さの間には明瞭な相関関係があることがわかる。本実験に用いた He ガスは比較的高純度のものであり、HTR 近似 He のようにより不純物が高くなると Al 以外に Ti などの内部酸化も生ずることが考えられるが²⁹⁾、いずれにしても内部酸化に対しては Al がもつとも有害であると思われる。

4.4.6 Al 添加と結晶粒度の選定

Al は単独ではクリープ破断強度、引張性質および高温延性などにはほとんど影響せず、一方 He 中の内部酸化を促進するので Al は無添加とする。

結晶粒度はいちじるしく粗大化してもクリープ破断強度をそれほど高めるとは思われず、むしろ溶接性を劣化するなどの悪影響が予想されるので No. 2 程度が適当であろう。結晶粒度をこの程度にするためには 1225~1250°C × 1~2hr の固溶処理を行なえばよい。

5. 結 言

原子力製鉄用の中間熱交換器材料としてチューブに成型が可能でかつ 1000°C-10万時間強度が 1 kg/mm² 以上の材料を開発する目的で合金設計を行なった。まず理

論的分析によつて Ni-Co-Cr-Mo-W 5 元系における約 17 000 個のオーステナイト組成の中から 171 個の有効組成を抽出した。この有効組成の中から 7 種類の組成を選んで実験を行ない、オーステナイト組成としては 16Cr-20W-30Co-Bal Ni がもつともすぐれた組成の 1 つであることをみいだした。つぎに B, Zr および Y の微量添加について実験し、Zr 添加によつてクリープ破断強度を向上させることができることをあきらかにした。さらに Al 添加と結晶粒度の影響につき実験し、Al は He 中の内部酸化を促進するので好ましくないこと、結晶粒度は大きいほどクリープ破断強度が向上する傾向があるがそれほど敏感ではないことをみいだした。以上により (0.05C)-16Cr-20W-30Co-(0.5Ti)-0.05Zr-Bal Ni なる組成の合金で 1 225~1 250°C × 1~2hr の固溶化処理を行なえば目標性能がえられる可能性が高いと考えられる。

文 献

- 1) 渡辺, 九重: 鉄と鋼投稿中
- 2) W. R. JOHNSON, C. R. BARETT, and W. D. NIX: Met. Trans., 3(1972), p. 963
- 3) 須藤: 日本金属学会誌, 34(1970), p. 177
- 4) 須藤, 山田: 日本金属学会誌, 35(1971), p. 231
- 5) 山田, 須藤: 学振 123 委研究報告, 12(1971), p. 31
- 6) J. WEERTMAN: Trans. ASM, 61(1968), p. 681
- 7) 及川, 辛島: 日本金属学会報, 11(1972), p. 567
- 8) B. E. P. BEESTON and L. K. FRANCE: J. Inst. Metals, 96(1968), p. 105
- 9) R. F. DECKER: Steel-Strengthening Mechanisms, (1970), p. 147 [Climax Molybdenum Co.]
- 10) R. F. DECKER and C. T. SIMS: The Superalloys, ed. by C. T. SIMS and W. C. HAGEL, (1972), p. 33 [John Wiley and Sons, Inc.]
- 11) 山田, 須藤: 学振 123 委研究報告, 13(1972), p. 251
- 12) W. T. BOESH and J. S. SLANEY: Metal Prog., 86(1964) 1, p. 109
- 13) L. R. WOODYATT, C. T. SIMS, and H. J. BEATTIE: Trans. AIME, 236(1966), p. 519
- 14) W. C. HARRIGAN and W. D. NIX: Trans. AIME, 242(1968), p. 2491
- 15) R. P. ELLIOTT: Constitution of Binary Alloys, (1965), p. 872 [McGraw-Hill Inc.]
- 16) 日本金属学会: 金属データブック, (1974), p. 35 [丸善]
- 17) 門間, 須藤, 及川: 日本金属学会誌, 28(1964), p. 253
- 18) 門間, 須藤, 及川: 日本金属学会誌, 28(1964), p. 304
- 19) 門間, 須藤, 及川: 日本金属学会誌, 28(1964), p. 308
- 20) M. HANSEN: Constitution of Binary Alloys, (1958), p. 909 [McGraw-Hill Book Co.]
- 21) R. P. ELLIOTT: Constitution of Binary Alloys, (1965), p. 127, 516, 677, 679 [McGraw-Hill Inc.]
- 22) W. PETER und H. SPITZER: Arch. Eisenhüttenw., 33(1962), p. 761
- 23) W. J. PENNINGTON: Metal Prog., 73(1958) 3, p. 82
- 24) R. F. DECKER, J. P. ROWE, and J. W. FREEMAN: Trans. AIME, 212(1958), p. 686
- 25) F. N. DARMARA, J. S. HUNTINGTON, and E. S. MACHLIN: JISI, 191(1959), p. 266
- 26) U. S. Patent No 3005705
- 27) C. S. BARRETT: J. Inst. Metals, 100(1972), p. 56
- 28) 日本金属学会: 金属データブック, (1974), p. 24 [丸善]
- 29) 学振高温ガス炉耐熱材料研究会: 高温ガス炉耐熱材料研究会調査報告書(第 2 集), (1974), p. 20