

論 文

UDC 669.14.018.41 : 669.15'24'28-192 : 56.096

Fe-13%Ni-Mo 合金の強度と低温靱性*

石川 圭介**・丸山 典夫***・津谷 和男**

Strength and Low Temperature Toughness of Fe-13%Ni-Mo Alloys

Keisuke ISHIKAWA, Norio MARUYAMA, and Kazuo TSUYA

Synopsis:

Mechanical tests were made on newly developed Fe-13%Ni-Mo alloys for cryogenic service. The effects of the additional elements were investigated from the viewpoint of the strength and the low temperature toughness. The alloys added by Al, Ti or V have the better balance of these properties. They did not show low temperature brittleness induced by cleavage fracture in Charpy impact test at 77 K. The microfractography showed the utterly dimple rupture patterns on the broken surface of all specimens. It would be supposed that the cleavage fracture stress is considerably higher than the flow stress. These alloys are superior to some commercial structural materials for low temperature use in the balance between the strength at 300 K and the toughness at 77 K. Additionally, it is noted that these experimental alloys have a good advantage in getting high strength and high toughness by the rather simple heat treatment.

1. 序 論

エネルギー問題から発した先端的技術として超電導技術の応用¹⁾、核融合炉の開発²⁾、クリーン・エネルギー源としての水素の利用など³⁾の問題が大きくとりあげられるようになってきた。これらの技術は極低温(0 K~20 K)における新しい技術分野であり材料開発の観点からも未開拓の世界であるといえる。ところがこれらの極低温領域においては既存の材料の中から選択されたものが現在使われている。したがって特に極低温における使用を目的として材料開発が行なわれたことはほとんどない。極低温用構造材料としては超電導発電機のトルクチューブ、超電導送電ケーブル用のクライオスタット、磁気浮上列車のクライオスタット、核融合炉のマグネットの支持材、ヘリウムおよび水素の液体貯蔵容器などの大型機器材があげられる。

一方、低温用構造材料としては9%Ni鋼が良く知られている⁵⁾。9%Ni鋼は室温におけるすぐれた強度と経済性のため数多くの改良と実際的規模の実験が行なわれ-162°C(111 K)においてLNG貯蔵容器、LNGタンカーなどに使われるようになった。しかし9%Ni鋼は結晶粒の微細化、オーステナイト相の安定化による高い

低温靱性を有しながらも強度は炭素によつて、まかなわれているため、-196°C(77 K)以下の温度においては複雑な熱処理を利用しない限りは、へき開破壊にいたる遷移温度に遭遇する⁶⁾。それゆえ-196°C(77 K)以下における極低温用構造材料としては、オーステナイト・ステンレス鋼、アルミニウム合金などの面心立方晶の金属材料が推薦されている⁷⁾。面心立方晶合金はすぐれた低温靱性を有するが、室温強度が低い。そこで、室温における強度(設計応力として採用)がすぐれている体心立方系鉄合金の低温靱性を改善することによつて高強度極低温用構造材料の開発をこころみた。

2. 合金設計の基本的な考え方

ZACKAY ら⁸⁾は、Fe-12%Ni-0.25%Ti(または0.5%Ti)において6 Kにおいてすらへき開破壊をせず著しく高い衝撃値を有する体心立方系鉄合金を開発した。さらにNiの低減を意図した実験においては、結晶粒の著しい微細化および残留オーステナイト相の析出を行なわないうかぎり遷移温度はさげることはできなかった⁹⁾。また9%Ni鋼より低Ni鋼は、その遷移温度により使用温度の下限が定められている。すなわち体心立方系鉄合金においては延性-脆性遷移温度の限界はNiの添加量で決

* 昭和50年10月、51年4月本会講演大会にて発表 昭和52年11月8日受付 (Received Nov. 8, 1977)

** 金属材料技術研究所工博 (National Research Institute for Metals, 2-3-12 Nakameguro Meguro-ku Tokyo 153)

*** 金属材料技術研究所 (National Research Institute for Metals)

つているといえる¹⁰⁾。さらに二次因子として結晶粒径があることはよく知られている¹¹⁾。体心立方系鉄合金が極低温 (0 K 近傍) においてもへき開破壊による脆性を示さないためにはおよそ 13% の Ni 量が必要となる¹²⁾。この Ni 量は体心立方格子がへき開破壊を起こさない条件から導かれる値と一致する¹³⁾。すでにのべたように遷移温度は Ni 量によつて決まるが、さらに結晶粒 (前オーステナイト粒径) の微細化はより安全側への移行になるため、その微細化を促進させる元素として Al, Cr, Nb, Ti および V を添加した。これらの元素は酸素、炭素、窒素等と結合し分散粒子となり結晶粒の成長を抑制し、さらに遷移温度の上昇、粒界破壊を誘発する上記の非金属元素の Scavenger としての働きも無視することはできない。低炭素 Fe-Ni 合金では室温において十分な強度がえられない¹⁴⁾ ので Fe-13%Ni の強化が必要である。もつともすぐれた強化法は析出強化であるが、通常の場合、強度の上昇に伴い著しい靱性の低下をきたす¹⁵⁾。また少ない析出物の利用は不均質な析出になり安定した組織を得ることは難しい。そこで強化に対しても靱性の低下に対しても穏かな固溶体強化を利用して Fe-13%Ni の強靱化をこころみた。鉄合金で固溶体強化に有力な元素は炭素であるが、炭素は後述するが固溶状態において鉄のへき開破壊応力を低下させ遷移温度を上昇させ、さらに粒界などに析出するので避けなければならない。したがってほとんど析出せず靱性の著しい低下をひき起こさない元素として Mo が考えられる。さらに加えて Mo は焼もどし脆性の防止¹⁶⁾ にも有効な元素である。Mo の添加量も析出しない固溶最大限が望ましい。また、Cr, Nb, V は Scavenger 以外に固溶体強化も示すので 1% 程度添加した。しかし Al, Ti の過剰添加には熱間加工性においても利点が考えられないので 0.5% 以上の添加をこころみなかつた。

3. 実験方法

3.1 試料

電解鉄および電解ニッケルを用いて高周波真空炉で、17 kg 溶解し、真空中で金型に鑄造した。Al, Ti は純金属で Cr は電解クロム、Nb および V は鉄母合金で、Mo はブリケットで添加した。脱酸は Al ですべて第 3, 第 4 元素の添加前に行なつた。実験に使用した合金の化学組成の分析値を、Table 1 示す。鑄造後 1200°C で 2h 均質化後 60□ に鍛造し空冷後、ふたたび 1200°C にて 13□ に棒圧延した。熱処理は各試料とも 900°C, 2 h のオーステナイト化後水冷 (以後、A.Q. と称す) した後各温度において再加熱処理を 2 h 施した後、水冷した。

Table 1. Chemical composition (wt%) of the experimental alloys used.

Specimen number	Ni	Mo	Ti	Al	C	X	Fe
1	13.22	2.92	0.087	0.024	0.003	—	Bal.
2	13.22	2.89	0.24	0.027	0.008	—	Bal.
3	13.19	3.08	0.47	0.063	0.004	—	Bal.
4	13.26	5.00	0.44	0.039	0.004	—	Bal.
5	13.26	2.87	—	0.29	0.005	—	Bal.
6	13.21	3.20	—	0.11	0.007	V = 0.90	Bal.
7	13.12	3.08	—	0.18	0.003	Nb = 1.86	Bal.
8	13.32	2.99	—	0.069	0.005	Cr = 1.11	Bal.

Table 2. Transformation temperatures (°C) of the tested various Fe-13%Ni-Mo alloys. Both rate of heating and cooling was 1 000°C/12 min.

Specimen number	M_f	M_s	A_s	A_f
1	270	330	645	670
2	270	330	650	670
3	275	335	660	690
4	280	355	675	715
5	285	355	665	715
6	305	360	670	695
7	280	345	680	730
8	295	355	670	720

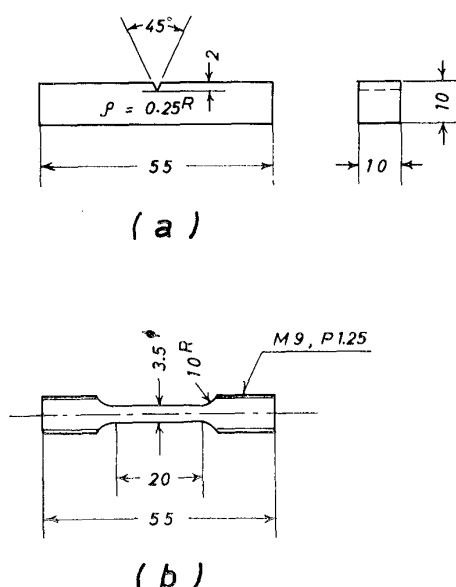


Fig. 1. Dimension of the used specimens, (a) the standard Charpy impact specimen and (b) the round tensile one.

各試料の変態点をそれぞれ Table 2 に示す。

3.2 材料試験

各試験片の寸法を Fig. 1 に示す。(a) は標準のシャルピー試験片で、77 K において衝撃試験を行いその衝撃値を靱性の尺度とした。(b) は丸棒引張試験片で、試験温度は 300 K, 77 K および一部 4 K で、引張速度は

初期ひずみ速度で $1.67 \times 10^{-3} \text{ sec}^{-1}$ であった。強度としては 0.2% 永久ひずみの応力（耐力）および引張強度を測定した。

3.3 破面観察

破面観察は、シャルピー破断面の中央部を走査電子顕微鏡観察を行った。加速電圧は 25 kV で二次電子像を写真撮影した。

4. 実験結果

4.1 結晶粒径の変化

Table 1 に示される各試料の焼入れ (A. Q.) および再加熱処理後、2%硝酸ナイタールによつて出現させた前オーステナイト粒径（以後、結晶粒径とよぶ）の変化は Fig. 2 (a), (b) に示される。各試料とも焼入れ状態においても比較的結晶粒径は小さい。再加熱によつて

も低温の場合には、ほとんど変化していないといえる。また添加元素としては、Ti, Mo, Al, Nb, Cr とすべて結晶粒を細かくする効果があった。なかでも Al の効果が顕著である。

4.2 耐力におよぼす再加熱温度の影響

ここでは、おもに室温 (300K) における耐力について言及する。Fig. 3 は No. 1 および No. 3 の試料についての耐力および引張応力の再加熱温度による変化である。Ti 量の少ない No. 1 は再加熱温度に対して大きな変化はないものとみなせる。しかし No. 3 のようにおよそ 0.5% の Ti を添加すると時効硬化現象が 600°C で認められた。さらに Fig. 3 に示した試料または No. 1, 3 以外の試料の耐力の変化はに示されるほとんどの添加元素において固溶硬化および時効硬化が認められた。時効硬化においては Nb, Cr, Ti の効果が顕著であつた。

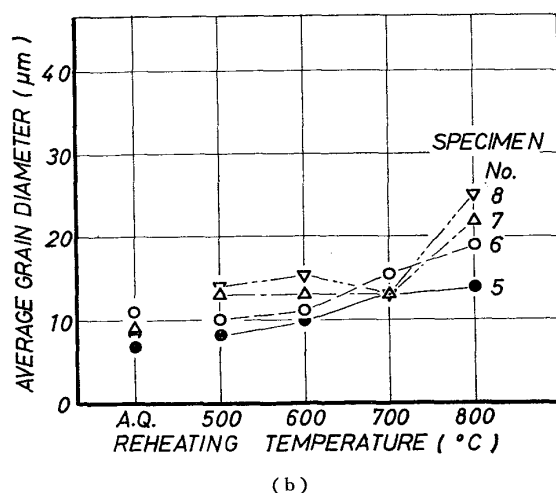
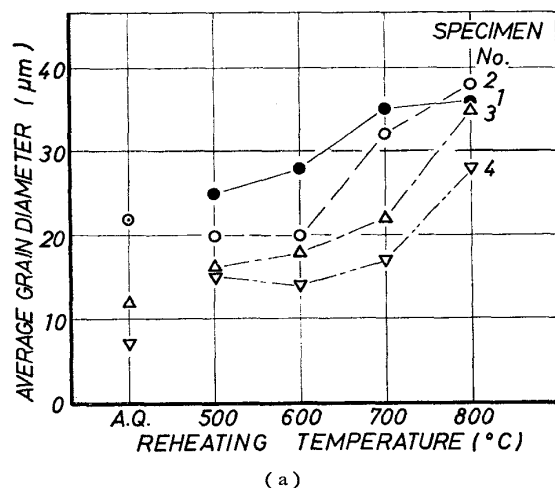


Fig. 2. (a), (b) Changes of the average grain diameter of the used materials given by reheating treatment at respective temperatures. A. Q. stands for the as quenched state.

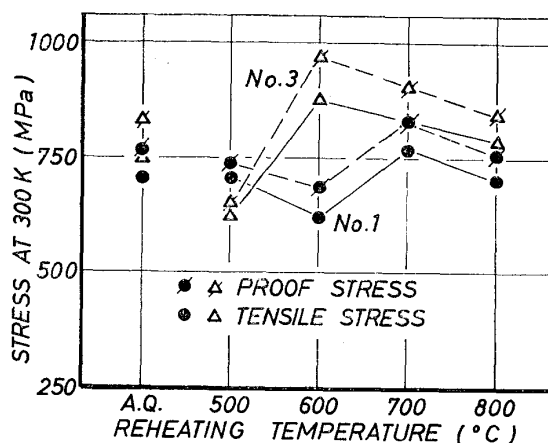


Fig. 3. Changes in the proof stress and the tensile stress of No. 1 and No. 3 specimens at the respective reheating temperatures.

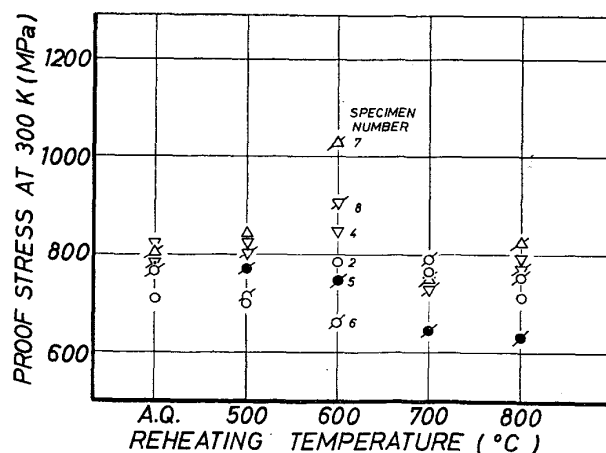
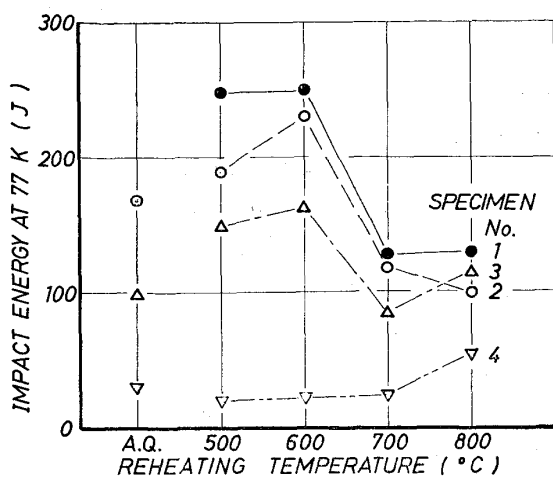
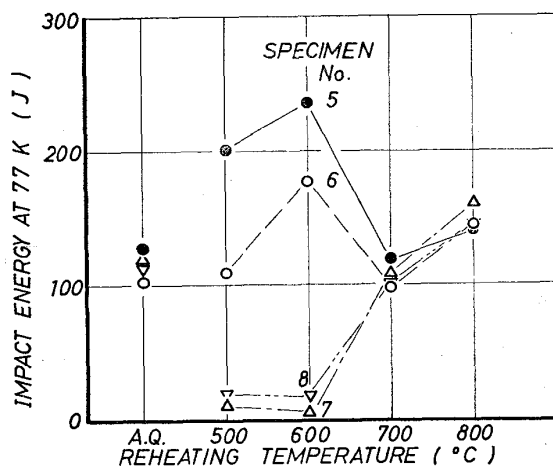


Fig. 4. Changes of the proof stress of other specimens than those in Fig. 3 at the same reheating temperatures.



(a)



(b)

Fig. 5. Effects of the reheating temperature on the impact energy of the same materials tested at 77K.

4.3 77 K におけるシャルピー衝撃値

各試料の 77 K における衝撃値におよぼす熱処理の影響は Fig. 5 (a), (b) に示される。再加熱温度の 77 K における衝撃値におよぼす効果は結晶粒径、耐力とくらべ大きな変化を示した。しかしここで注目されることは 5%Mo 添加合金をのぞいて、焼入れ状態においても、相当高い衝撃値を与えていることである。また再加熱状態においても 5%Mo 添加合金は衝撃値が改善されなかった。Mo の多量添加は必ずしも Fig. 4 において強度にきくような析出相の出現は顕著にうかがえないにもかかわらず衝撃値は低い水準に停滞している。したがって Fig. 5 (a) から Fe-13%Ni における Mo の添加限界が予測される。500°C および 600°C における衝撃値の改善は、現在のところ明解な説明はできないが、残留オーステナイトの存在¹⁷⁾、微細な析出相の出現、マルテ

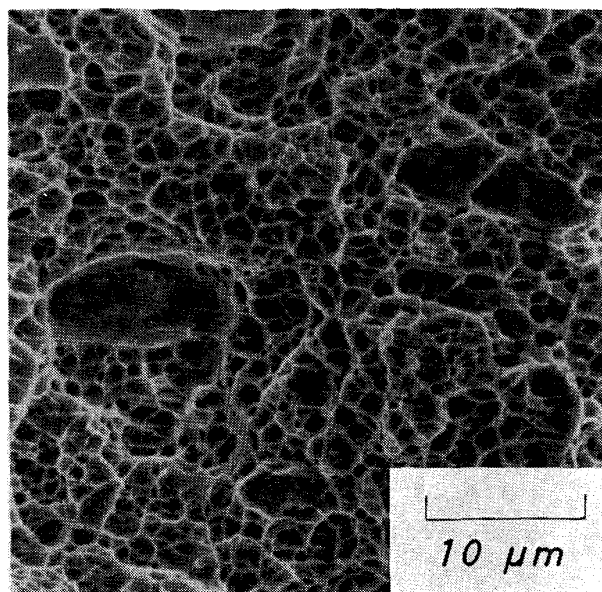


Photo. 1. Electron microfractograph taken from the fracture surface of the Charpy impact specimen of No. 3 tested at 77K. Picture shows the "dimple" characteristic of ductile fracture.

ンサイト内部組織の変化、結晶粒径の形態の変化などが考えられよう。Ti 添加合金においては、高温加熱により結晶粒の粗大化に起因すると思われる衝撃値の低下はあるが、全体としては、高い水準に保たれているといえる。また Al または V の添加は衝撃値を広い再加熱温度域で高い値に保っている。しかし Nb または Cr の添加はすでにのべたように時効硬化が低温域で著しく、それに対応して衝撃値も低下しているものといえる。

4.4 シャルピーの破面観察

シャルピー試験片の破面は巨視的には非常に大きな隆起が生じていた¹²⁾。さらに破面中央部の走査電顕観察を行った結果の写真の一例を Photo. 1 に示す。典型的な延性破壊でデンプル状の破面である。デンプルの大きさ深さなどには多少の差異は認められたが、本実験においてはすべての試料で破面全域にわたってデンプル状破面であつた。すなわち 77 K における衝撃破面においてへき開破面は認められなかった。

5. 考 察

5.1 結晶粒径の強度におよぼす影響

靱性をそこなうことなく強度を上昇させる冶金的手法として結晶粒の微細化がある。鉄合金において低温脆性を支配している遷移温度およびへき開応力への結晶粒径の影響も周知の事実である。遷移温度を低下させる Ni 添加の効果も結晶粒径とは独立な現象ではない¹⁸⁾。すな

わち鉄合金において低温脆性を回避した強靱化には、適量の Ni 添加と、結晶粒の微細化によらなければならない。遷移温度の実質的な低下とへき開破壊応力の上昇が必要、十分条件となる。Ni 量についてはおよそ 13% の添加が必要なことはすでに述べた。ここでは結晶粒径とへき開応力の関係を調べてみる。Fig. 6 は No. 3 試料に対してくり返し熱処理を施し結晶粒を細かくした後、すべて同一の 600°C, 2 h の再加熱を加え、結晶粒径のみが異なる試料を作り、300K, 77K および 4 K において、引張試験を行なった結果の耐力の結晶粒依存性を、Hall-Petch の関係にしたがって描いたものである。結晶粒依存性を表すパラメーター k_y を純鉄, Fe-Ni 合金の結果と比較したのが Table 3 である¹⁰⁾¹⁹⁾。炭素の

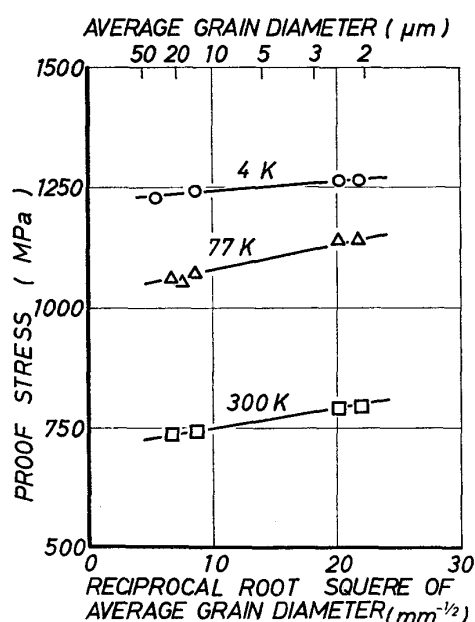


Fig. 6. Relationship between the proof stress and the reciprocal root square of average grain diameter at various temperatures.

Table 3. Effects of alloying elements on the grain size dependence, k_y in the proof stress of iron alloys at lower temperatures.

	Carbon (ppm)	k_y (MPa $\sqrt{m}$)		
		Temperature (K)		
		300	77	4
Pure Fe	C=0. X C=35	0.2 ₉ 0.6 ₇		0.7 ₁ 1.1 ₅
Fe-3.5% Ni	C=20 C=200	0.5 ₀ 2.9 ₄		
No. 3	C=40	0.4 ₁	0.4 ₈	0.07

増加は k_y を増し, Ni の添加は減少させるといえる。 k_y とへき開応力の関係は COTTRELL²⁰⁾ によつて次式のように与えられている。

$$\sigma_F = 2\gamma\mu/k_y \cdot d^{-1/2} \dots\dots\dots (1)$$

この関係はある結晶粒内に発生した迂りが結晶粒界で阻止され、その結果発生した集中応力が隣接結晶粒にへき開亀裂を誘発すると仮定して求めたものである。ここで γ はへき開面の表面エネルギー、 μ は剛性率、 d は平均結晶粒径である。何らかの原因で材料中の応力が局所的に高まっても σ_F に達しない限りへき開破壊は発生しないと考えられる。よつて σ_F を大きくすることが低温脆性の阻止において、重要なことといわなければならない。

(1) 式によれば σ_F の上昇は γ , μ の増加, k_y , d の減少によつて行なわれる。 μ は合金化によつても基金属のそれらを大幅に変化させることは難かしい。また d も特殊な処理によらない限り大幅な減少は見込めないため通常の場合は一定とみなしてもよい。したがつて σ_F を増加させている因子として k_y が最も大きいといえよう。すなわち本合金が 77K において全くへき開破壊を示さなかつた原因は、結晶粒径が小さかつたことに加え k_y の小さかつたことがあげられる。ここで (1) 式の数値の粗い検討を試みる。 μ は純鉄と大差ないと考えられるので 70 GPa, k_y は実験値 0.4 MPa $\sqrt{m}$, 平均結晶粒径として 20 μm とする。問題となるのはへき開面のエネルギー γ である。Fe-13%Ni-3%Mo 合金の実測値はないし純鉄においても信頼できる値は見当らない。そこで単純な計算から求められた α -鉄の値²¹⁾と、極低温における Fe-Ni 合金の破壊靱性値²²⁾からの推定として $2\gamma \approx 50 \text{ J/m}^2$ として σ_F を求めるとおよそ 2.2 GPa となり、本合金の最大引張応力に比べはるかに高く 77K においてへき開破壊による低温脆性は現れそうもない。

5.2 室温強度と低温靱性の相互評価

高強度低温用構造材料の相互評価として設計応力として採用する室温 (300 K) 強度と使用環境温度 (ここでは 77K) における靱性とを比較しなければならない。

Fig. 7 は低温用構造材料として現在使用されている各種材料²³⁾と、本合金のすべての結果を、比較したものである。本合金は強度において面心立方晶のオースナイト・ステンレス鋼, アルミニウム合金に比べてすぐれているうえに靱性においても十分匹敵しているものといえる。しかし類似材としての 9%Ni 鋼に対しては、強度の利得は若干望めうるうえに靱性においては合金組成の選択によつては改善が可能である。ここで注目されることは靱性値のバラツキは熱処理によるものよりはむしろ合金

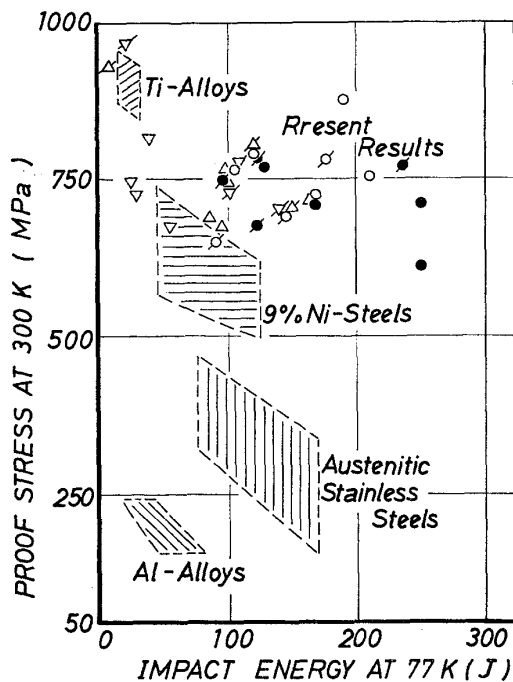


Fig. 7. Comparison in the balance between the proof stress at 300K and the impact energy at 77K of the experimental materials and of the several commercial structural materials for cryogenic service.

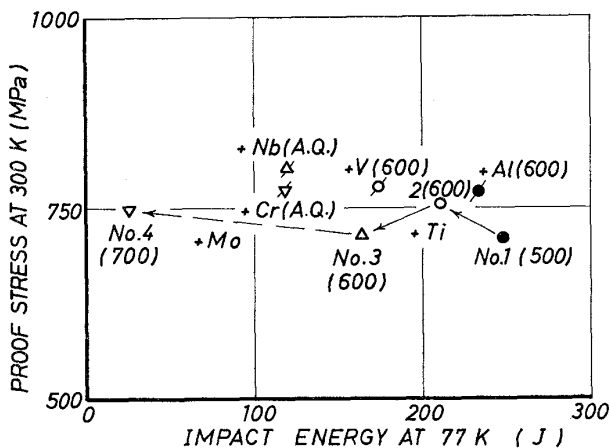


Fig. 8. Effects of the alloying elements on the strength and the toughness for each material given by the optimum reheating treatment. The reheating temperature ($^{\circ}\text{C}$) is in the parenthesis.

組成による方が大きいことである。すなわち合金組成によつてはあまり熱処理に依存することなく安定した強度と靱性の間に、バランスを得ることは難しくない。

5.3 添加元素の効果について

類似の Fe-12%Ni 合金について添加元素の効果について広範に調べられている²⁴⁾²⁵⁾。それらの中で Al, Ti, Nb が望ましいこと結論されている。これらの添加元素

の効果については、現象論的段階であるので早まった結論はできない。Fe-13%Ni-Mo 合金についても各組成における強度と低温靱性の間で最適のバランスと考えられる結果について図示したものが Fig. 8 である。最適再加熱温度は各合金で異っているが、Cr, Nb のような析出が予測される場合をのぞけば 600°C 近傍に存在する。Ti の添加には、本実験内では最適量が 0.2% 程度といえる。Ti の少重添加は大半が Scavenger として働き、強化への寄与は少ないが、0.2% 程度の添加は強化への寄与があるうに靱性をあまり劣化させない。さらに増量すると強度の上昇は期待できず靱性のみが低下していく。Al の添加は強度、靱性とも良好な結果が得られる。Mo の増量は強度の上昇に対して著しい靱性の低下をきたし、したがって Mo の増量は利点はない。Cr, V, Nb はその中間にある。今後、これらの元素の組織におよぼす影響、再加熱中に形成される析出物の形態等に関する検討が、これらの挙動を明らかにしていくものといえるが、現段階においては、組成の効果を現象論として記述した。

6. 結 論

本実験において得られた結果を以下に要約する。

- 1) 極低温用構造材料として新しく開発した Fe-13%Ni-Mo合金の室温強度と 77K における衝撃値を第3添加元素の観点から検討した。
- 2) Al, Ti, V の添加により強度（耐力）と靱性（衝撃値）の間によりバランスの合金を得ることができた。
- 3) これらの合金は他の低温用構造材料と比較して強度と靱性においてすぐれている。
- 4) 簡単な熱処理によつて安定した特性が得られるという利点を有している。
- 5) これらの実験合金は、すべて 77K においてへき開破壊による低温脆性を示すことはなかった。

本実験を遂行するに当り、試料の作製、化学分析および破面観察に協力いただいた、当研究所、工業化研究部溶解圧延室、技術課工作室、同低温室、化学分析室および物理分析室の諸氏に謝意を表します。

文 献

- 1) B. W. BIRMINGHAM and C. N. SMITH: Cryogenics, 16 (1976), p. 59
- 2) W. M. STACEY, Jr, et al.: Nuclear Technology, 30 (1976), p. 261
- 3) L. O. WILLIAMS: Cryogenics, 13 (1973), p. 693

- 4) T. F. PEARSON: Cryogenics, 13 (1973), p. 389
- 5) Welding and Metal Fabrication, 41 (1973), p. 37
- 6) D. HARDWICK: Iron and Steel, 34 (1961), p. 414
- 7) 堀内健文: 電気学会雑誌, 94 (1974), p. 375
津谷和男: 低温工学, 11 (1976), p. 149
- 8) S. JIN, et al.: Advan. Cryo. Engineering, 19 (1974), p. 379
- 9) S. JIN, et al.: Met. Trans., 6A (1975), p. 1721
- 10) J. M. HODGEN, et al.: Trans. Met. Soc. AIME, 185 (1939), p. 233
- 11) N. J. PETCH: Phil. Mag., 3 (1958), p. 1089
- 12) K. ISHIKAWA and K. TSUYA: Proc. 19th Japan Cong. Mater. Res., 19 (1976), p. 57
- 13) 石川圭介: 日本金属学会発表, (1976, 10)
- 14) G. R. SPEICH and P. R. SWANN: JISI, 203 (1965), p. 480
- 15) T. GLADMAN, et al.: Effect of Second-Phase Particles on the Mechanical Properties of Steel, ISI, (1971), p. 68
- 16) 長島晋一, 他: 鉄と鋼, 58 (1972), p. 128
- 17) S. K. HWANG, et al.: Met. Trans., 6A (1975), p. 2615
- 18) M. J. YOKOTA, et al.: Meter. Sci. Eng., 19 (1975), p. 129
- 19) R. L. SMITH and J. L. RUTHERFORD: J. Metals, 209 (1957), p. 857
- 20) A. H. COTTRELL: Trans. Met. Soc. AIME, 212 (1958), p. 192
- 21) B. R. LAWN and T. R. WILSHAW: Fracture of Brittle Solids, (1975), p. 77 (Cambridge Univ. Press)
- 22) 石川圭介, 他: 鉄と鋼, 64 (1978), p. 1038
- 23) Handbook on Materials for Superconducting Machinery, (1975) (Metals and Ceramics Information Center, Battelle Columbus Laboratories)
- 24) W. R. WITZKE and J. R. STEPHANS: NASA TECHNICAL NOTE, NASA TN D-8232 (1976)
- 25) J. H. BEVLETIAN, et al.: Welding J., 56 (1977), p. 97-s