

論 文

UDC 669.018.44 : 669.245'26'28'27 : 539.434 : 539.512 : 669.794 : 669.296

18Cr-15W-Ni 基耐熱合金のクリープ破断特性と溶接性*

細井祐三**・榊原瑞夫***・篠田 暲****

土田 豊*****・関野昌蔵***・青木司郎*****

増井 昇*****

Creep Rupture Properties and Weldability of 18Cr-15W-Ni
Base SuperalloyYuzo HOSOI, Mizuo SAKAKIBARA, Noboru SHINODA,
Yutaka TSUCHIDA, Shozo SEKINO, Shiro AOKI, and
Noboru MASUI

Synopsis :

A study has been made of the effect of tungsten, chromium and molybdenum as solution strengthening elements for austenite matrix and yttrium and zirconium as grain-boundary affecting elements on creep rupture properties and weldability of Ni-base alloy which can be used for heat exchanger tube of high temperature gas cooled reactor. The optimum creep rupture strength at 1000°C was obtained in the composition of 18%Cr-15%W-0.5%Mo-Ni. Yttrium and zirconium were found to be beneficial elements to improve the creep rupture strength. The maximum creep rupture strength and good weldability of the alloy were obtained when the amounts of yttrium and zirconium were balanced to the amounts of sulfur and oxygen in the alloy. It suggests that these elements were considered to prevent the segregation of sulfur and oxygen at grain-boundaries.

1. 緒 言

核熱をプロセスヒートとして有効に利用しようとする試みが日本、米国、欧州などで活発に行なわれている。我が国においては、とくに還元鉄製造のための核熱利用、すなわち原子力製鉄の技術開発が国家プロジェクトの一つとして現在精力的に進められている¹⁾。

本プロジェクトは高温ガス炉より 1000°C の熱を取り出し、He-He の熱交換器を経て、還元鉄製造のための還元ガスを加熱する方式をとっており、開発のキーポイントとして、He-He 熱交換器用耐熱合金の開発があげられる。この耐熱合金は 1000°C の He 中で 10⁵ 時間のクリープ破断強度 1 kg/mm² が要求され、しかも細管に製造でき、優れた溶接性をもつものでなければなら

ない。市販合金としては、このような特性をもつ合金はなく、現在鉄鋼各社はその合金の開発に努力し、数種の耐熱合金が提案されている^{2)~6)}。

本研究はこれらの提案合金の一つとして検討を行ったものである。強度の点のみから言えば、分散強化合金、γ'析出強化合金が有望であるが、製造性、溶接性などを加味した総合的な観点から、Ni 基の固溶体強化合金を選択し、上記目的に沿う合金開発を行ったものである。

2. 実 験 方 法

2.1 検討成分の選択

Ni 基固溶強化合金として従来、Incoloy 800, 807, Inconel 600, 617 や Hastelloy X 等が一般的である。

* 昭和 51 年 10 月本会講演大会にて発表 昭和 53 年 11 月 6 日受付 (Received Nov. 6, 1978)

** 新日本製鉄(株)基礎研究所 工博 (Fundamental Research Laboratories, Nippon Steel Corp.)

*** 新日本製鉄(株)基礎研究所 (Fundamental Research Laboratories, Nippon Steel Corp., 1618 Ida Nakahara-ku Kawasaki 211)

**** 新日本製鉄(株)基礎研究所 (現:技術開発部) (Fundamental Research Laboratories, Nippon Steel Corp., Now Technical Development Department)

***** 新日本製鉄(株)基礎研究所 (現:製品技術研究所) (Fundamental Research Laboratories, Nippon Steel Corp., Now Products R & D Laboratories)

***** 新日本製鉄(株)製品技術研究所 (Products R & D Laboratories, Nippon Steel Corp.)

日本学術振興会第 122-123 合同委員会の検討によると⁷⁾ Inconel 617 を除く上記合金は 1000°C, 1 kg/mm² でクリープ破断時間は 5000 h に満たない。また固溶強化型既存合金中で最強と考えられる Inconel 617 で約 40000 h であり⁸⁾, 目標の 1000°C 1 kg/mm² クリープ破断時間 10⁵ h には達しない。Ni 合金の強靱化を目的として Co の利用がなされているが, 核熱利用の目的から放射能半減期の長い Co の利用は好ましくなく, Co free の Ni 基固溶強化型合金の開発が必要である。

面心立方型耐熱合金のクリープ速度は, BARRETT, SHERBY らによると経験的に $\dot{\epsilon} = A \cdot \gamma^m \cdot (\sigma/E)^n \cdot D$ で与えられる⁹⁾。積層欠陥エネルギー (γ) および拡散速度 (D) が低く, かつヤング率 (E) が大きいほどクリープ速度は低い。Ni 基に固溶して γ および D を減少し E を大きくする元素として Cr, Mo, W 等が知られている。またクリープ中には組織変化が生じるが, $\dot{\epsilon}$ は組織の安定性によっても影響されることがわかっており, その目安として電子空隙数 N_V がある¹⁰⁾。

本実験では γ および D を低減し, かつ E を大きくする固溶強化元素として Cr, Mo および W を利用した。また WOODYATT ら¹⁰⁾ によると N_V 値が 2.52 以下では組織は安定であるが, 本実験範囲の高 W 系ではその効果が確認されていないこと, および溶接などの凝固時にできるマイクロ偏析¹¹⁾等を考えた場合, N_V 値を低めに抑えておくことが異相析出に対し安全であるという見地から, 本実験では N_V 値を 2.2 以下と低めに抑えた。

高温でのクリープ破断は粒界破断型であり, 強度は粒界の強さに影響されやすい。粒界の強さは粒界に偏析する不純物元素や粒界析出物の物性に影響され, 低融点の化合物, 元素が粒界に存在すると弱い。特に酸素や硫黄などは有害元素として知られている¹²⁾。本実験ではこれら S や O を Y および Zr で固定することにより粒界を清浄化し粒界強度を上げることを試みた。また粒界を清浄化することにより粒界の延性を向上させ溶接割れ性の低減も意図した。

2.2 クリープ破断強度の推定

クリープ破断試験に際し 1000°C, 10⁵ h のクリープ破断応力を推定するために, Inconel 617 のカタログデータ⁸⁾ を利用し Fig. 1 を作図した。Inconel 617 の $\log \sigma - \log t$ 関係線に平行に 1000°C, 10⁵ h, 1 kg/mm² を通る線 (A) を作図した。粒界清浄化強化の検討に当たり, 1000°C, 4 kg/mm² でのクリープ破断試験を実施したが, 1000°C, 10⁵ h クリープ破断応力が 1 kg/mm² 以上であるためには A 線から少なくとも 150 h 以上のクリープ破断時間が必要であると考えられ, 200 h を合金

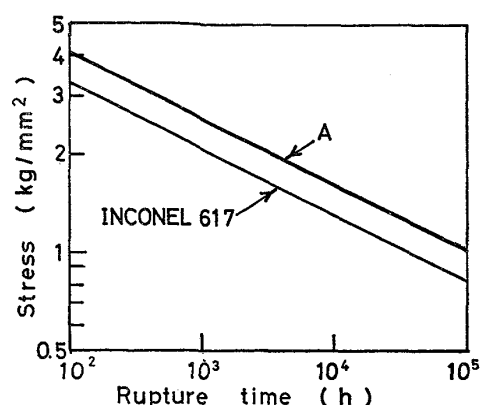


Fig. 1. Creep rupture strength at 1000°C of Inconel 617 estimated from reference 8 and A line is drawn in parallel with Inconel 617 line through 1.0 kg/mm² and 10⁵ h.

Table 1. Chemical compositions (wt%) and calculated N_V value of tested alloys.

No.	C	Si	Mn	Cr	Mo	W	N_V
1	0.07	trace	trace	18.0	0.5	7.8	1.59
2	0.07	〃	〃	18.0	0.5	12.0	1.69
3	0.06	〃	〃	18.0	0.5	15.0	1.74
4	0.06	〃	〃	18.0	3.5	5.4	1.66
5	0.07	〃	〃	18.2	3.6	7.9	1.71
6	0.08	〃	〃	18.2	6.0	6.0	1.74
7	0.06	〃	〃	18.4	6.8	9.0	1.78
8	0.07	〃	〃	18.5	9.0	6.0	1.81
9	0.07	〃	〃	22.1	0.6	7.9	1.78
10	0.07	〃	〃	21.9	0.6	11.3	1.87
11	0.08	〃	〃	22.1	0.6	13.6	1.92
12	0.07	〃	〃	22.0	3.5	7.7	1.87
13	0.07	〃	〃	22.3	3.5	12.0	1.94
14	0.07	〃	〃	22.3	3.5	14.1	1.98
15	0.08	〃	〃	22.2	10.5	2.7	1.95
16	0.07	〃	〃	22.0	10.0	5.2	2.00
17	0.07	〃	〃	21.9	10.4	8.0	2.05
18	0.08	〃	〃	21.6	13.2	2.7	2.02
19	0.07	〃	〃	22.3	12.6	6.1	2.08
20	0.07	〃	〃	22.3	16.3	2.7	2.12
21	0.07	〃	〃	22.0	15.0	6.0	2.16
22	0.07	〃	〃	20.5	0.5	14.8	1.83
23	0.07	〃	〃	23.3	0.5	15.0	1.95
24	0.07	〃	〃	18.0	0.5	16.5	1.77
25	0.03	〃	〃	18.0	0.5	14.0	1.72
26	0.02	〃	〃	18.0	0.5	14.7	1.73
27	0.07	0.54	0.41	18.0	0.5	14.5	1.73
28	0.05	trace	trace	18.2	0.5	13.7	1.72

開発の目安とした。またその他の材料のクリープ破断試験は 900°C, 1000°C および 1050°C にて種々の応力下で行った。

2.3 供試材の作製および各種試験

3段階に分けて実験した。第1段階ではベースの成分系を決めるため, 500 g Ar 雰囲気炉および 10 kg 真空誘導炉にて Cr 18.0%~23.3%, W 2.7%~16.5%, Mo 0.5%~16.3% の範囲の合金 28 チャージを溶解した。供試材の化学成分と N_V 値を Table 1 に示す。 N_V

Table 2. Chemical compositions of tested alloys and calculated S_Y and Y_E .

No.	C	P	S	Cr	Mo	W	Zr	Y	O	S_Y^*	Y_E^{**}
29	0.08	0.001	0.003	17.9	0.5	15.2	0.150	0.037	0.0006	0.13	0.059
30	0.05	0.001	0.004	18.2	0.5	13.7	—	0.064	0.0010	0.19	0.052
31	0.05	0.001	0.003	18.2	0.5	14.6	0.076	0.028	0.0009	0.23	0.033
32	0.07	0.001	0.003	17.6	0.5	15.0	0.070	0.021	0.0009	0.27	0.025
33	0.05	0.001	0.004	18.3	0.5	13.7	0.072	0.008	0.0006	0.46	0.011
34	0.07	0.001	0.004	17.8	0.5	14.3	0.020	0.031	0.0020	0.46	0.019
35	0.06	0.001	0.005	18.0	0.5	14.0	0.052	0.022	0.0020	0.56	0.014
36	0.05	0.002	0.002	17.8	0.5	14.6	—	0.016	0.0017	0.67	0.005
37	0.07	0.002	0.005	18.2	0.5	14.5	—	0.020	0.0009	0.68	0.006
38	0.07	0.001	0.003	17.9	0.5	14.5	0.020	0.016	0.0025	0.80	0.004
39	0.06	0.001	0.004	18.0	0.5	12.1	—	0.011	0.0005	0.91	0.001
40	0.08	0.001	0.005	18.4	0.5	14.3	0.065	0.005	0.0019	0.98	0.004
41	0.05	0.002	0.006	18.1	0.5	14.2	0.087	—	0.0015	1.03	-0.001
42	0.07	0.001	0.005	18.0	0.5	14.8	0.068	0.005	0.0025	1.28	-0.001
43	0.05	0.003	0.003	18.1	0.5	14.8	—	0.007	0.0010	1.43	-0.003
44	0.08	0.003	0.008	18.0	0.5	13.6	—	0.006	0.0015	3.67	-0.016
45	0.05	0.003	0.005	17.8	0.5	14.2	—	0.007	0.0064	5.09	-0.028
46	0.07	0.003	0.008	18.1	0.5	14.5	—	0.004	0.0060	9.99	-0.036

* $S_Y = (S+2O)/(0.5Y+0.1Zr)$ ** $Y_E = Y+0.2Zr-2S-4O$

値は WOODYATT ら¹⁰⁾の方法により計算した。

本実験では前述したように N_V 値を 2.2 以下にコントロールした合金組成にて検討した。これらの材料を板厚 6 mm に圧延後 1200°C にて 60 min 溶体化処理後、1000°C、3.5 kg/mm² および 4.0 kg/mm² にてクリープ破断試験を行つた。

第 2 段階は粒界の清浄化、強化を目的としたもので、0.07% C-18% Cr-15% W-0.5% Mo を基本成分系として、10 kg 真空誘導炉にて Y : 0~0.064%, Zr : 0~0.15% の範囲の合金 18 チャージを溶解した。清浄化効果を示すものとして S_Y および Y_E を導入した。すなわち Ni 合金中で Y は S および O と結合し、 Y_2S_3 および Y_2O_3 を形成すると仮定した。この場合 S および O を固定するに見合う Y 量は S および O 重量% のそれぞれ約 2 倍および 4 倍の量が必要である。従つて合金中に添加された Y 量と S および O と結合するに見合う Y 量の比 (S_Y) および差 (Y_E) はそれぞれ $S_Y = (2S+4O)/Y (= (S+2O)/0.5Y)$, $Y_E = Y - 2S - 4O$ と表わすことができる。Zr は S および O と結合して ZrS および ZrO₂ を形成するが、炭化物や窒化物も形成するため、S および O に対する定量的効果は明らかでないが、本実験の合金組成においては、Y の約 1/5 の効果を持つと仮定した場合が実験データを最も良く整理できた。従つて本実験においては清浄化効果を表わすものとして $S_Y = (S+2O)/(0.5Y+0.1Zr)$ および $Y_E = Y+0.2Zr-2S-4O$ を用い実験データを整理した。供試材の化学成分、 S_Y および Y_E を Table 2 に示す。これらの材料を板厚 3 mm および 12 mm に圧延した。3 mm に圧延した材料は 2 mm に研削後 TIGAMAJIG¹³⁾ による溶接割れ試験に供した。溶接割れ試験は

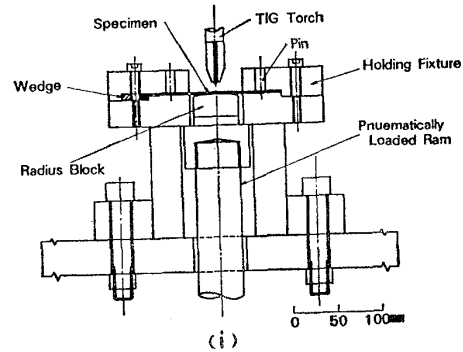


Fig. 2. Apparatus of TIGAMAJIG testing machine.

Fig. 2 に示す装置を用いて行つた。45A、6 mm アーク長にて 5 sec 間のスポット溶接後、試料面に 1% の歪みがかかるように下から曲率を持ったダイブロックで変形を与えた。その後試料表面での割れの有無を顕微鏡にて観察し、割れ長さの総長を測定した。この割れ長さの総計を溶融池面積で除した値を用い溶接割れ感受性を評価した。

板厚 12 mm に圧延した材料は 1250°C に 60 min 溶体化処理した後、1000°C、4 kg/mm² のクリープ破断試験に供した。

第 3 段階の検討は Al, Ti, Y および Zr の溶接性におよぼす効果とクリープ破断特性におよぼす効果を確認するために行つたものである。10 kg 真空誘導炉にて 11 チャージを溶解した。供試材の化学成分を Table 3 に示す。これらの材料を板厚 3 mm および 12 mm に圧延した。3 mm 材は前述の方法で TIGAMAJIG 溶接割れ試験に供した。12 mm 圧延材は 1200°C および 1250°C に 60 min 溶体化処理後 900°C、1000°C、1050°C の

Table 3. Chemical compositions of tested alloys and calculated S_Y and Y_E .

No.	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	W	Ti	Al	Zr	Y	O	S_Y^*	Y_E^{**}
47	0.05	0.05	trace	0.003	0.004	18.2	0.51	13.7	trace	trace	trace	0.060	0.0010	0.20	0.048
48	0.08	trace	//	0.001	0.005	18.4	0.54	14.3	//	1.03	0.065	0.005	0.0019	1.60	-0.008
49	0.08	//	//	0.001	0.003	18.1	0.34	13.2	0.19	0.19	trace	0.044	0.0007	0.21	0.035
50	0.08	//	//	0.001	0.003	18.2	0.54	16.5	0.21	0.20	0.050	0.042	0.0005	0.13	0.044
51	0.07	//	//	0.002	0.005	17.7	0.52	14.5	0.22	0.31	0.037	trace	0.0006	1.90	-0.007
52	0.06	0.03	//	0.002	0.012	18.0	0.52	14.9	0.20	0.50	trace	0.002	0.0007	5.20	-0.021
53	0.07	0.04	//	0.003	0.003	18.0	0.50	14.8	0.23	1.10	0.035	0.005	0.0025	1.20	-0.002
54	0.07	trace	//	0.001	0.003	17.9	0.50	14.5	0.35	0.03	0.020	0.016	0.0025	0.80	0.004
55	0.05	//	//	0.003	0.006	18.0	0.53	14.9	0.39	0.98	trace	0.022	0.0006	0.64	0.008
56	0.07	0.03	//	0.005	0.003	18.0	0.51	14.8	0.46	1.06	0.068	0.007	0.0010	0.50	0.011
57	0.06	0.05	//	0.004	0.005	18.0	0.49	14.0	0.49	0.56	0.050	0.022	0.0020	0.56	0.014

* $S_Y = (S+20)/(0.5Y+0.1Zr)$ ** $Y_E = Y+0.2Zr-2S-40$

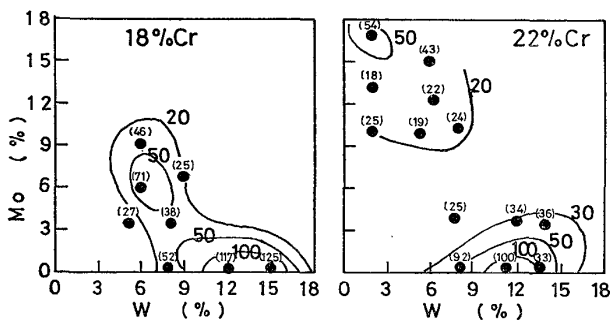


Fig. 3. Effect of Mo and W on creep rupture time at 1000°C under the stress of 3.5 kg/mm² in 18%Cr-Ni and 22%Cr-Ni alloys. Parenthesis numbers show creep rupture time.

クリープ破断試験に供した。また He ガス雰囲気効果を確認するために一部の材料を用い 8 ppm H₂O, 4ppm CO₂, 80ppm CO, 80ppm H₂, 8ppm CH₄ を含む不純 He ガス雰囲気にて 1000°C のクリープ破断試験を行った。He ガス中のクリープ破断試験に際しては He ガスが試験片単位表面積当り 20 ml/min/cm² 流れるようにして行った。He ガス雰囲気クリープ試験機については著者らの一人がすでに報告した論文¹⁴⁾を参照されたい。

3. 実験結果

3.1 マトリックス成分系の検討

Table 1 の供試材を用い 18%Cr-Ni 系および 22%Cr-Ni 系合金の 1000°C, 3.5 kg/mm² でのクリープ破断時間におよぼす W および Mo の影響を検討した。Fig. 3 にその結果を示す。18%Cr-Ni 系では 0.5%Mo-15%W 添加が、また 22%Cr-Ni 系では 0.5%Mo-12%W 添加が最もクリープ破断時間が長かった。全体を通じて 18%Cr-0.5%Mo-15%W-Ni 系が最もクリープ破断時間は長かった。

Fig. 4 に 0.5%Mo-15%W-Ni 系で Cr 含有量と 1000°C, 4.0 kg/mm² のクリープ破断時間の関係を示す。

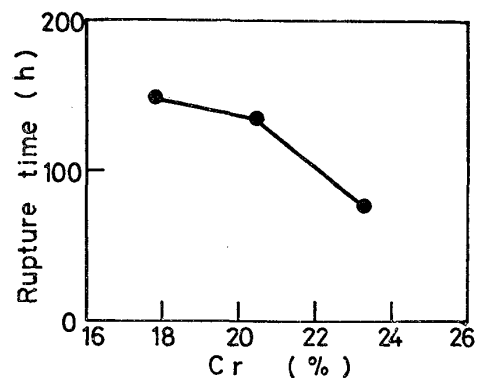


Fig. 4. Effect of Cr content on creep rupture time of 0.07%C-15%W-0.5%Mo-Ni alloy at 1000°C under the stress of 4 kg/mm².

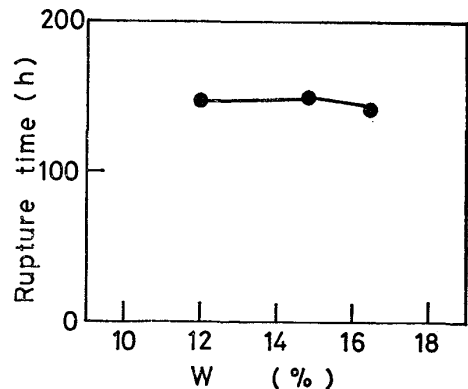


Fig. 5. Effect of W content on creep rupture time of 0.07%C-18%Cr-0.5%Mo-Ni alloy at 1000°C under the stress of 4 kg/mm².

す。クリープ破断時間は Cr 含有量が 18% で最大となり、Cr 量が増加するに従い短くなっている。

Fig. 5 に 0.5%Mo-18%Cr-Ni 系で W 含有量が変わった場合の 1000°C, 4.0 kg/mm² でのクリープ破断時間を示す。W が 15% 付近が最も良いようであるが 12.0%~16.5% の範囲ではあまり差がない。

Fig. 6 に 18%Cr-15%W-0.5%Mo-Ni 系合金で Si および Mn 含有量が変わった場合の 1000°C での負荷応

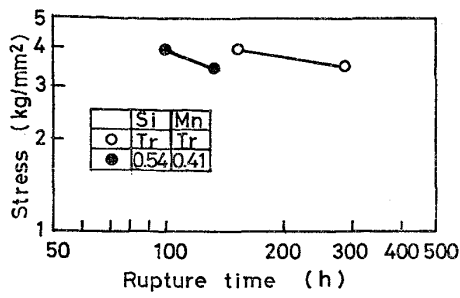


Fig. 6. Effect of Si and Mn contents on creep rupture strength of 0.07% C-18% Cr-15% W-Ni alloy at 1000°C.

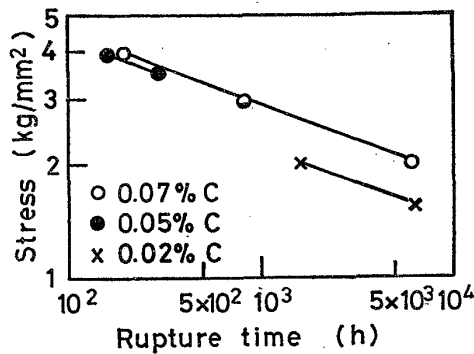


Fig. 7. Effect of C content on creep rupture strength of 18% Cr-15% W-0.5% Mo-Ni alloy at 1000°C.

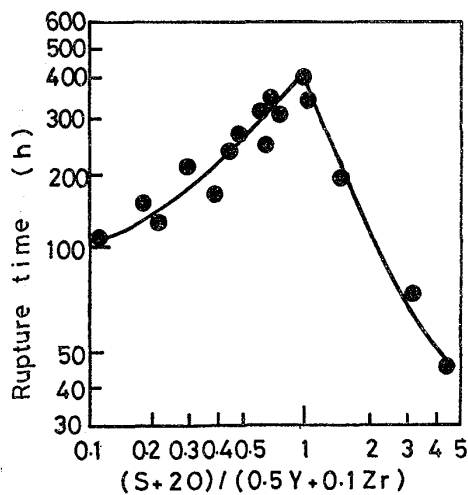


Fig. 8. Effect of Y, Zr, S and O on creep rupture time of 0.07% C-18% Cr-15% W-0.5% Mo-Ni alloy at 1000°C under the stress of 4 kg/mm².

力と破断時間の関係を示す。Si および Mn が添加されるとクリープ破断強さは低下することがわかる。

Fig. 7 に 18% Cr-15% W-0.5% Mo-Ni 系合金で C 含有量が変わった場合の 1000°C での負荷応力と破断時間の関係を示す。C 含有量が 0.02% から 0.07% まで増加するに従いクリープ破断強さは増加している。

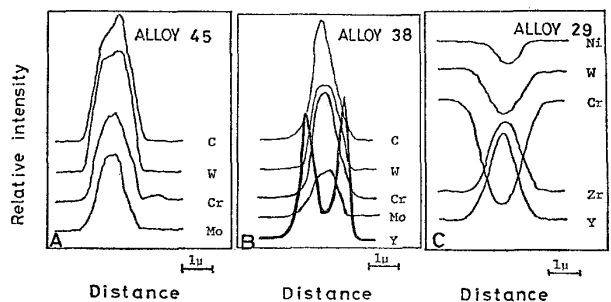
3-2 粒界清浄化効果の検討

マトリックス成分系として 0.07% C-18% Cr-15% W-0.5% Mo を含む Ni 合金が実験した範囲内では最適成分であることを見出したので、本成分系について粒界清浄化による強化を更に検討した。

クリープ破断強度は合金中に含まれる不純物元素に影響される。特に 1000°C という高温でのクリープ破断は粒界破壊型であり、粒界に偏析しやすい S や O に影響されやすい。Y および Zr は S や O との親和力が強く、硫化物と酸化物が形成される。著者等はすでに Hastelloy X 型合金について Y によるクリープ破断強度の改善効果を見出だしてあり¹⁵⁾、本合金についてもその効果を期待したものである。Table 2 に示した合金の Y, Zr, S および O と 1000°C, 4 kg/mm² でのクリープ破断時間の関係を Fig. 8 に示す。S+2O と 0.5Y+0.1Zr の比が 1 付近でクリープ破断時間は最も長いことがわかる。この最大の値は約 400 h であり、目標値である 200 h を大幅に超えている。

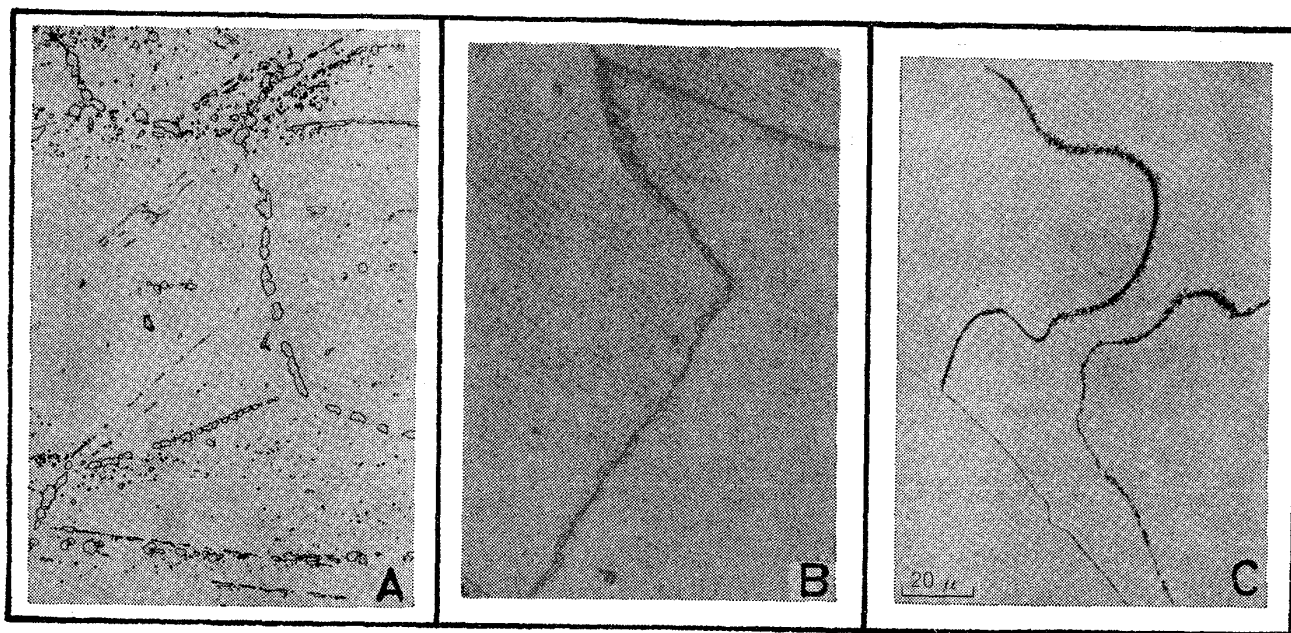
Fig. 9 に S+2O と 0.5Y+0.1Zr の比が 0.13, 0.80 および 5.09 の合金の粒界析出物の EPMA 分析結果を示す。この比が 0.13 (合金 No 29) の場合、Y および Zr の金属間化合物が粒界に析出している。比が 0.80 (合金 No 38) の場合、Y および Zr は炭化物の周囲に偏析している。比が 5.09 (合金 No 45) の場合、Y および Zr は粒界および析出物の周囲に全く認められない。

Photo. 1 に S+2O と 0.5Y+0.1Zr の比が異なる合金の光学顕微鏡組織を示す。粒界炭化物の形状が、この比の違いにより変化していることがわかる。すなわち比が 0.13 の合金では粒界反応型の析出物が、0.80 の合金では連続状の析出物が、また 5.09 の合金では粒界に粗大な析出物が存在していることがわかる。



(A) Very few amounts of Y and Zr ($S_Y=5.09$)
 (B) Optimum amounts of Y and Zr ($S_Y=0.80$)
 (C) Excess amounts of Y and Zr ($S_Y=0.13$)

Fig. 9. Relative intensity of Cr, Mo, W, C, Zr and Y in the precipitates at grain-boundary in 18% Cr-15% W-0.5% Mo-Ni alloy.



(A) Very few amounts of Y and Zr ($S_Y=5.09$)
 (B) Optimum amounts of Y and Zr ($S_Y=0.80$)
 (C) Excess amounts of Y and Zr ($S_Y=0.13$)

Photo. 1. Optical microstructures of 18%Cr-15%W-0.5%Mo-Ni alloy heat treated at 1250°C for 60 min.

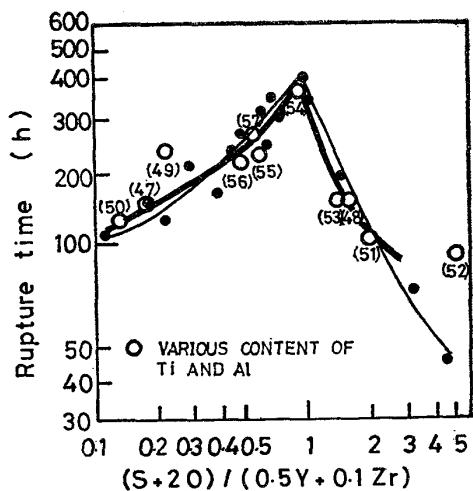


Fig. 10. Effect of Al, Ti, Y, Zr, S and O on creep rupture time of 0.07%C-18%Cr-15%W-0.5%Mo-Ni alloy at 1000°C under the stress of 4 kg/mm².

Fig. 10 に $(S+2O)/(0.5Y+0.1Zr)$ と Ti および Al 含有量が変化した場合の 1000°C, 4 kg/mm² でのクリープ破断時間を示す。クリープ破断時間は比が 1 付近で最も長く, Ti および Al 含有量の多少はあまり影響を与えていない。

3.3 溶接性の検討

Fig. 11 に Table 2 および Table 3 の供試材の TIGAMAJIG による溶接割れ長さ Y_E ($Y+0.2Zr-2S-4O$) の関係を示す。 Y_E が 0 に近い値のときに溶接

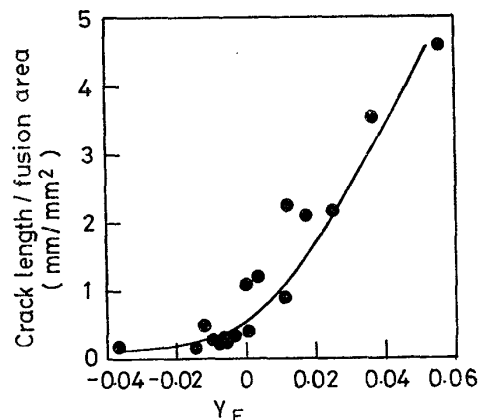


Fig. 11. Effect of Y_E on weldability of 18%Cr-15%W-0.5%Mo-Ni alloy. Weldability was evaluated by (total crack length)/(fusion area) obtained by TIGAMAJIG test.

割れ長さが最も短いことがわかる。また Zr 含有量と溶接割れ長さの関係を Fig. 12 に示す。Zr 含有量が増すに従い溶接割れ長さは増加する。特に 0.076% 以上の Zr 含有量で割れ長さは急増している。Fig. 13 に Ti, Al 含有量および Y_E と溶接割れ性の関係を示す。溶接割れ性に対し本実験の範囲の Ti および Al 含有量の影響は少なく, Y, Zr と S, O との関係の効果が大きいと考えられる。

以上の結果から Table 3 No 54 合金がクリープ破断強度および溶接割れ感受性の面で優れていると考えら

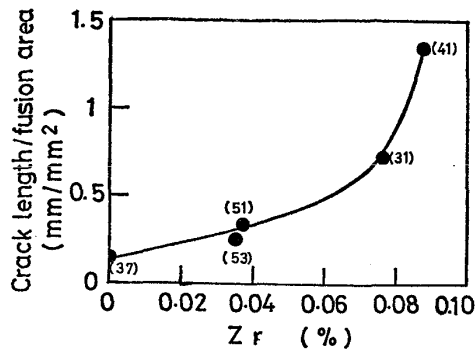


Fig. 12. Effect of Zr contents on weldability of 18%Cr-15%W-0.5%Mo-Ni alloy. Weldability was evaluated by (total crack length)/(fusion area) obtained by TIGAMAJIG test.

The numbers in parenthesis shows indicate the corresponding alloys in table 2 and 3.

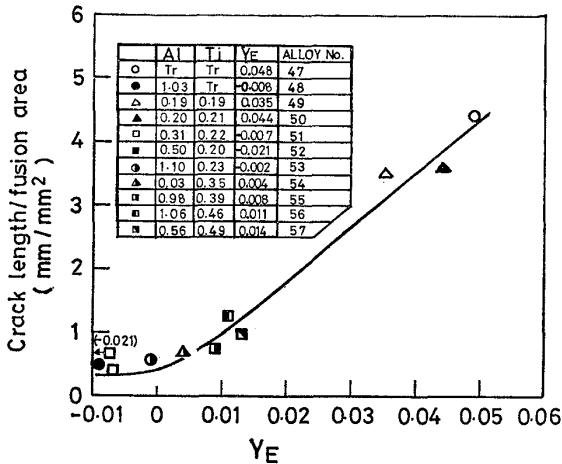


Fig. 13. Effect of Al, Ti and Y_E on weldability of 18%Cr-15%W-0.5%Mo-Ni alloy. Weldability was evaluated by (total crack length)/(fusion area) obtained by TIGAMAJIG test.

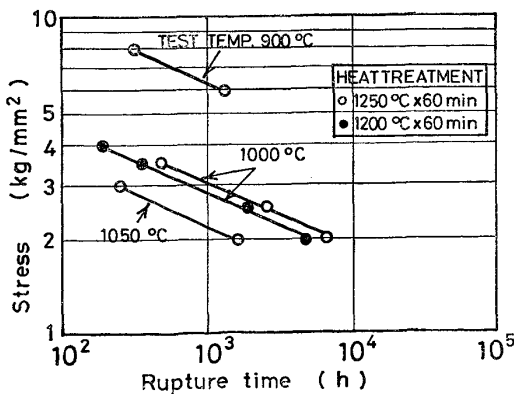


Fig. 14. Relation between applied stress and creep rupture time of alloy No. 54 in table 3 at 900°C and 1050°C.

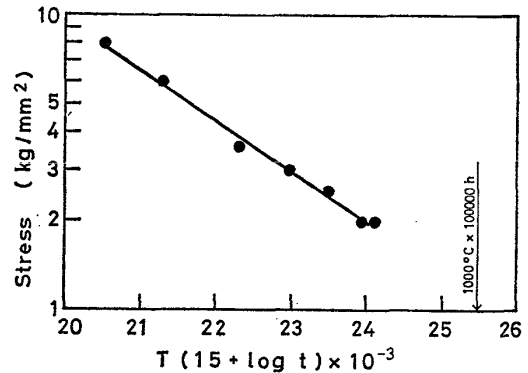


Fig. 15. Relation between Larson-Miller parameter and applied stress.

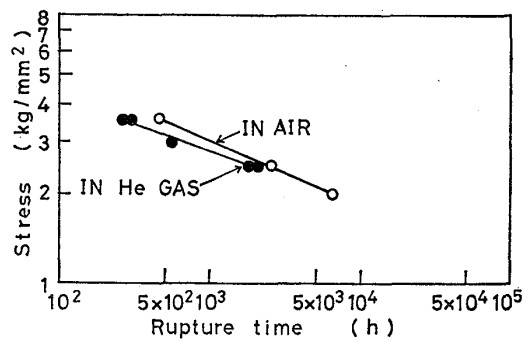


Fig. 16. Relation between applied stress and creep rupture time in air and impure He gas at 1000°C.

れ、900°C、1000°C および 1050°C における長時間クリープ破断試験と He ガス雰囲気中 1000°C でのクリープ破断試験を行った。Fig. 14 に大気中でのクリープ破断試験結果を示す。また Fig. 15 に Larson-Miller パラメータとクリープ破断応力の関係を示す。900°C ~ 1050°C での応力-破断時間の関係は長時間にいたるまで直線関係が保たれており、安定した強度を持っているといえる。また Larson-Miller による 1000°C、10⁵ h のクリープ破断応力を推定すると 1 kg/mm² 以上の強度が得られる可能性があると思えることができる。Fig. 16 に 1000°C 不純 He ガス中でのクリープ破断応力-時間の関係を示す。雰囲気効果を明らかにするためにはもつと長時間データが必要と考えられるが、本実験の範囲では大気中と He ガス中で 3000 h 程度では強度に差がない結果が得られた。

4. 考 察

原子力製鉄を目的とした高温ガス炉の中間熱交換器の熱交用チューブ材として、1000°C、10万 h クリープ破断強度が 1 kg/mm² 以上で、溶接性に優れた Co を含まない Ni 基固溶強化合金の開発を行った。

この合金は粒内を Cr, Mo および W にて固溶強化させると同時に, クリーブ破断強さおよび溶接割れ性を改良するために少量の Y および Zr を添加していることに特徴がある. BARRETT ら⁹⁾によると積層欠陥エネルギーおよび拡散速度を低減することおよびヤング率を増加させることがクリーブ速度低減に効果がある. 本実験ではこれらの効果を利用する目的で Cr, Mo および W を添加した. 一方 WOODYATT ら¹⁰⁾によると組織を安定にし, 異相の析出を抑制するためには電子空隙数 N_V を 2.52 以下に抑える必要がある. しかし高 W 系で N_V 値を適用して検討したデータは少なく, N_V 値の限界値に対する信頼性および溶接時に生じるマイクロ偏析¹¹⁾などの観点から本実験では N_V 値を 2.2 以下に抑えて実験した. 従つて BARRETT ら⁹⁾や WOODYATT ら¹⁰⁾の考え方が正しいとすれば, 本実験範囲内の合金組成においては Cr, Mo および W が増加するに従いクリーブ破断時間は長くなつてよいはずである. しかし Fig. 3~Fig. 5 に示したように N_V 値が 2.2 に満たない合金においても合金元素 (Cr, Mo, W) の増加に従い, クリーブ破断時間が増減しているのは興味深い. これらの理由については本実験結果からは説明できないが, Fig. 7 に見られるように本合金系では C 量が増加するに従いクリーブ破断強度が向上する傾向にある. この傾向は炭化物析出による高温強度の向上によると考えられ¹⁶⁾, Cr, Mo および W 添加量の多少が固溶効果のみならず炭化物析出サイト, 析出量, 成長速度などに影響を与えているためと考えられる.

一般に Y は高温での耐酸化性を改良するために添加されるが¹⁷⁾, この研究では高温でのクリーブ破断および溶接割れが粒界破壊型であることに着目し, S および O に対する Y および Zr の強い親和力を利用した. すなわち Y および Zr の添加によつて硫化物および酸化物として S および O を固定し, S および O が粒界に偏析してクリーブ中の粒界強さが減少するのを防止すると同時に, 溶接時の熱間割れを防止したものである. Fig. 8 および Fig. 11 に示すように, この合金においては S および O に対して適量の Y および Zr の添加がクリーブ破断強さおよび溶接割れ性の改善に非常に有効であり, S+2O と 0.5Y+0.1Zr の比が約 1 の場合に最大クリーブ破断強さが得られている. また Y_E が約 0 の場合 (S+2O と 0.5Y+0.1Zr の比が約 1 の場合と同じ) に溶接割れ感受性が低い. この結果は S および O が Y および Zr によつて硫化物および酸化物としてマトリックス中に固定され, S および O の粒界への偏析が防止された場合に最大のクリーブ破断強さと耐溶接割れ性が得られる

ことを示すものである. Y および Zr が過剰に添加された場合には Fig. 9-C に示すように低融点化合物である Ni-Y (Zr) 系の金属間化合物が粒界に形成され, 粒界を弱体化させるためクリーブ破断強さが低下するものと考えられる. Y および Zr を添加することにより粒界炭化物の形状が Photo. 1 に示したように変化している. これも Y および Zr が S および O をマトリックス中に固定するため粒界の性状を変えたものと考えられる. 特に Y および Zr が適量添加された合金では Fig. 9-B に示したように炭化物の周囲に Y および Zr が偏析しており, 長時間クリーブ試験時の炭化物の成長速度を遅らせ, クリーブ破断強さの向上に寄与しているものと考えられる¹⁷⁾. なおマトリックス成分系の検討に当つて 500g 溶解材 (No 1~21) と 10 kg 溶解材 (No 22~28) とで後者がクリーブ破断時間が長い. この差は 10 kg 溶解材で鍛錬効果が大きかつたためと考えられる.

5. 結 論

1000°C, 10万 h クリーブ破断強度 1 kg/mm² 以上の強度を持ち, Co を含有しない固溶体強化型の構造用新 Ni 基超合金を開発した. この合金の標準組成は 18%Cr-0.5%Mo-15%W-0.02%Y-0.02%Zr-0.2%Ti-Ni である.

この合金の特徴は粒界における S および O の偏析の防止に有効な Y および Zr の添加である. 最大のクリーブ破断強さおよび耐溶接割れの優れた合金は S+2O と 0.5Y+0.1Zr の比が約 1 のときに得られる.

高温ガス炉近似の He ガス環境中のクリーブ破断強さは 1000°C, 約 3000 h で大気中とほぼ同等であつた.

文 献

- 1) 下川敬治: 鉄鋼界, 25(1975), No. 2, p. 23
- 2) 細井祐三, 篠田 暉, 土田 豊, 関野昌蔵, 榊原 瑞夫, 本間弘之: 鉄と鋼, 62(1976), S803
- 3) 渡辺力蔵, 千葉芳孝: 鉄と鋼, 63(1977), p. 118
- 4) 太田定雄, 青田健一, 志田高司, 木庄武光: 鉄と鋼, 62(1976), S802
- 5) 行俊照夫, 吉川州彦, 榎木義淳: 学振 123 委研究報告, 18(1977), p. 163
- 6) 大村泰三, 佐平健彰: 鉄と鋼, 61(1975), S328
- 7) 高温ガス炉耐熱材料研究会調査報告書(第2集), 学振 122-123 委合同研究会, 1974. 3
- 8) Inconel alloy 617: Huntington Alloys, The International Nickel Company, Inc. カタログ
- 9) C. R. BARRETT and O. D. SHERBY: Trans. Met. Soc. AIME, 233 (1965), p. 1116
- 10) L. R. WOODYATT, C. T. SIMS and H. J. BEATTIE, Jr., Trans. AIME, 236 (1966), p. 519
- 11) W. F. SARAGE and B. M. KRANTZ: Welding

- J., 51 (1971), p. 292-S
- 12) R. F. DECKER: Strengthening Mechanisms in Nickel-Base Superalloys, Steel Strengthening Mechanisms Symposium, Zurich, Switzerland, May 5 and 6, (1969)
- 13) G. M. GOODWIN: The Effect of Minor Elements on the Hot Cracking Tendencies of Inconel 600, Rensselaer Polytechnic Institute, Troy, New York, June, 1968
- 14) Y. HOSOI and S. ABE: Met. Trans., 6A (1975) p. 1171
- 15) 篠田 暲, 土田 豊, 細井祐三: 学振 123 委研究報告, 17(1976), p. 201
- 16) Superalloys: Metallurgy and Manufacture: Proceedings of Third International Symposium September 12-15 (1976), Seven Springs, Pennsylvania, p. 67
- 17) I. A. Kverness: Oxid. Metals, 6 (1973), p. 45