

酸化物分散型SUS304真密度粉末合金の高温機械的性質

磯本 辰郎 *1・木田 忠伯 *2

High Temperature Mechanical Properties of Fully Dense Powder Metallurgy
Oxide Dispersion Strengthened SUS304
Tatsuro Isomoto and Tadanori Kida

Synopsis: PM (Powder Metallurgy) SUS304 stainless steels with an addition of yttrium consolidated by hot extrusion process were investigated in terms of tensile properties and creep rupture properties at elevated temperatures. Yttria particles formed on and in powders were dispersed with size of 0.05 to 1 μm in the extruded materials when yttrium was contained in the melt before atomizing. This material showed superior tensile strength and ductility to PM and IM (Ingot Metallurgy) counterparts without yttrium addition even above 800°C. The creep rupture lives were significantly prolonged by the dispersion of yttria through suppression of dislocation movement while PM SUS304 without yttrium addition indicated inferior rupture lives to IM SUS304. It was found that the rupture lives of PM with yttrium addition were comparable to cast and wrought Alloy X by an expression with plotting to a Larson-Miller parameter. It is concluded that SUS304 with yttrium addition is a kind of ODS alloy produced by atomizing without mechanical alloying.

Key words: powder metallurgy; stainless steel; hot extrusion; high temperature strength; creep rupture strength; oxide dispersion.

1. 緒言

高温用途に用いられる耐熱合金は、耐酸化性や高温強度を確保するためFe-NiやNiをベースとしてCrをはじめ高融点金属であるMo, W等の種々の合金元素が多量に添加されている。ところが、更なる性能向上を目的としてこれらの合金元素の添加量を増大させると、重度の偏析により熱間加工性が劣化し、製造歩留が低下するという問題が生ずる。そこで、ガスアトマイズ法により製造された粉末を使用し、HIPや熱間押出などの方法で真密度に固化成形する方法^{1,2)}が開発された。これらの粉末冶金法では、使用される粉末がアトマイズ時の急凝固によって偏析が大幅に軽減され、均一かつ微細な組織を有しているため、同様な成分を有する溶製材と比較して、常温付近では優れた機械的性質を有している。しかしながら、一般に、高温度域においては、クリープ強度が劣るとされており、実際に870°Cを超えるような高温度域の用途には、使用されていない²⁾のが現状である。

これに対して、Benjaminらによってイットリア等の酸化物を用いたメカニカルアロイング法による種々の酸化物分

散強化合金 (Oxide Dispersion Strengthened Alloy : 以下ODS合金と称す) が開発³⁾され、1000°Cを越えるような用途にも使用可能な粉末冶金材料が既に実用化されている⁴⁾。ところが、これらのODS合金は、比較的複雑な製造プロセスを経て製造されるためコスト的に不利な面があるとされ、広く一般に使用されていないのが現状である。そのためメカニカルアロイング法を用いずに粉末合金の高温強度を溶製材レベル以上に改善することが望まれている⁵⁾。

著者らは、今までに粉末合金の高温強度の改善を目的として、SUS304のアトマイズ粉末を用いて熱間押出により固化成形した材料を作成し、粉末合金に含まれる酸化物に着目し、高温における種々の機械的性質を調査し、クリープ破断寿命は、含有される酸素量すなわち酸化物量が増加するにしたがい劣化することを示した⁶⁾。また、粉末合金の主たる酸化物は、粉末表面の酸化層を起源として生成される酸化物であり、これらの酸化物は、マトリックスの成分に大きく依存し、酸化物生成傾向の強い元素であるAl, Mn, CrやSiなどのいずれの酸化物もクリープ破断寿命に悪影響があることも示した⁷⁾。

そこで、本研究では、同様にSUS304粉末合金において、

*1 技術研究所 高合金鋼グループ, 工博

*2 CS技術部 CS技術グループ

ODS合金に使用されるイットリアに着目して、アトマイズ法を用いてイットリアを粉末表面の内外に生成させることを試み、熱間押出により得られた粉末合金の高温でのクリープ破断寿命に及ぼすイットリアの影響について検討を行った。

2. 実験方法

Fig.1に試験片の作成の手順を示す。Y添加および無添加のSUS304を100kg真空溶解炉により溶製し、さらに鋼塊の一部を真空再溶解し、高圧の窒素ガスを用いてアトマイズ法により粉末化し、篩いによって500 μ m以下の粉末を得た。この粉末を軟鋼製のカプセルに充填し、真空脱気し、溶接によりシールして直径150mm、長さ400mmの丸ビレットを作成した。このビレットを1210 $^{\circ}$ Cに加熱し、2h保持後、熱間押出により直径50mmの棒材を作成した。押出材の表面の軟鋼を切削により除去し、さらに熱間鍛造により直径15mmとし、1100 $^{\circ}$ Cで10分間加熱保持後水冷し、固溶化処理を施し各試験に供した。また、鋼塊の残部を熱間鍛造により直径15mmとし、粉末材と同様の条件で熱処理し、粉末材の比較材として溶製材も実験に供した。高温引張試験については、ゲージ部直径6mmのつばつき試験片を用い、

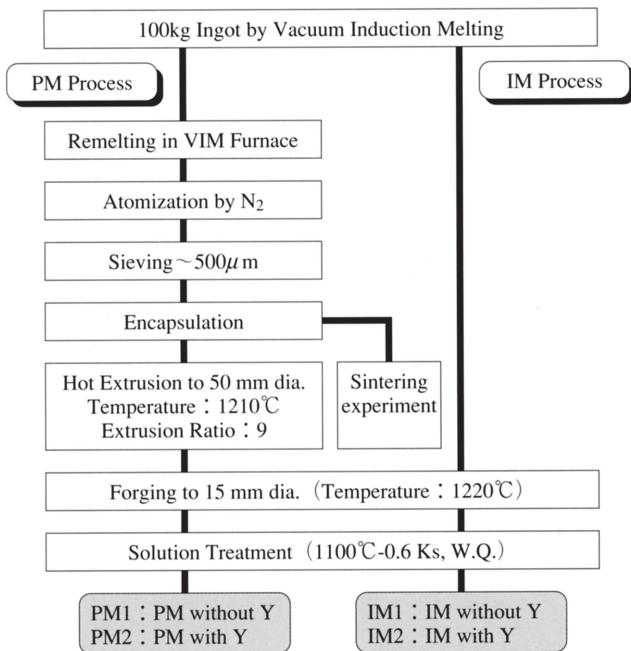


Fig.1. Specimen preparation.

常温から950 $^{\circ}$ Cの温度域で耐力までを5 $\times 10^{-5}$ /s、それ以降を1.25 $\times 10^{-3}$ /sの歪速度で行った。

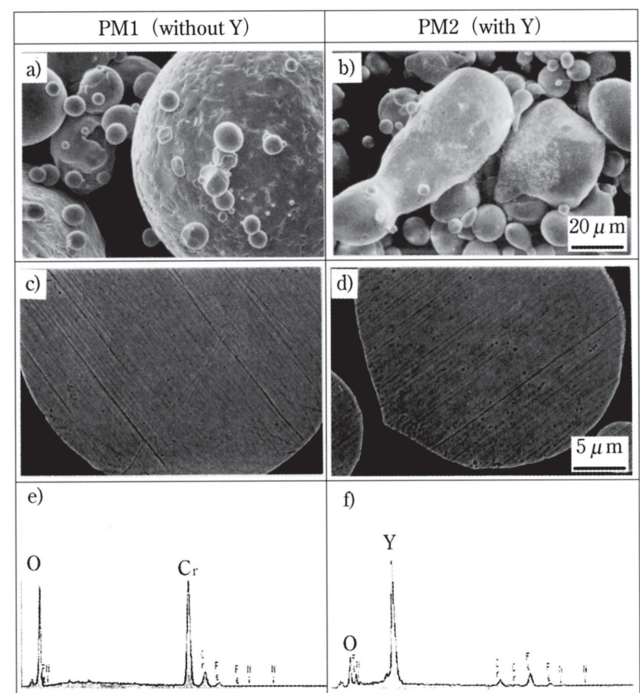
Table 1に実験に使用した固化成形後の粉末材と溶製材の化学成分を示す。PM1は、粉末材に含まれる酸化物をCrの酸化物とするためにSi、Mnの濃度を極低とした粉末材である。PM2は、PM1の成分と比較してさらにYを含有させた粉末材である。IM1およびIM2は、それぞれPM1およびPM2に対応する溶製材である。

また、熱間押出のための加熱中に粉末表面の酸化物の挙動について調査するために直径30mm、長さ100mmのカプセルを用いて粉末を真空封入して熱間押出の加熱時と同様の加熱条件にて焼結実験を行った。

3. 実験結果および考察

3.1 粉末、粉末材及び溶製材の組織

PM1とPM2を作製するために用いた粉末の走査電子顕微鏡 (SEM) による外観観察結果と断面組織およびEDSによる



a), b) Surface appearance
c), d) Back scattered image
e), f) EDS analysis

Fig.2. SEM observation for surface appearance and back scattered electron images for a cross section view of SUS304 powders used for PM1 and PM2.

Table 1. Chemical compositions of PM and IM SUS304 stainless steels.

(mass%, O, N:ppm)

	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Al	N	O	Y
PM1	0.04	0.01	0.01	0.024	0.001	9.91	18.08	tr.	640	183	-
PM2	0.05	tr.	0.01	0.029	0.001	9.94	18.04	0.005	637	155	0.41
IM1	0.042	tr.	tr.	0.025	0.001	9.93	18.04	tr.	166	179	-
IM2	0.042	tr.	0.01	0.030	0.001	9.98	18.36	0.002	43	43	0.60

る分析結果をFig.2に示す。PM1の粉末は、球形に近く、細かいセル状の表面状態を呈するのに対し、PM2の粉末では、不規則な形態で比較的平滑な表面性状である。この粉末形態の差異は、Y添加によって溶解時に酸化物が生成され、LaやCe等の希土類元素が溶湯に添加された場合と同様に溶湯の表面張力が低下したため⁹⁾ であると考えられる。また、ここには示していないが、粉末表面のEPMAによる定性分析では塊状の酸化物は検出されなかったため、アトマイズ時の酸化によっては粉末表面に数 μm 以上の大きさの酸化物は生成されないものと思われる。SEMによる粉末断面組織観察では、PM2の粉末の内部に直径 $1\mu\text{m}$ 以下の多量のイットリアが観察され、PM1ではCrの酸化物が散見された。この $1\mu\text{m}$ 以下のイットリアは、溶解時の酸素とYの反応生成物であり、その反応により溶湯中の酸素濃度は著しく低下している⁹⁾ ため、アトマイズ時の凝固過程に析出したものでないと考えられる。そして、これらの酸化物は、ある程度分散しており、高温強度の上昇に寄与する可能性がある⁹⁾ と期待される。

固化成形された粉末材PM1, PM2および溶製材IM1, IM2の固溶化処理後の組織をFig.3に示す。各材料の結晶粒径は、それぞれおよそ40, 20, 80, 25 μm であり、Yが添加されたPM2, IM2は結晶粒径が小さい。PM2およびIM2の細粒は酸化物の分散による結晶粒界のピン止め効果によるものと考えられる。また、PM2とIM2においては、それぞれ、連なった細かい酸化物と比較的大きな粒状の酸化物が観察される。これらの酸化物は、後述するように、どちらの場合も、

イットリアである。PM2の酸化物は、Fig.2に示した粉末自体に存在する酸化物と明らかに同じものであり、さらにPM1の点状の酸化物も、粉末の場合と同様にクロム酸化物である。

3・2 粉末材の酸化物

粉末材の酸化物の成分、分布および形態をさらに調査するため、定電位電解法による抽出レプリカについてEDSを

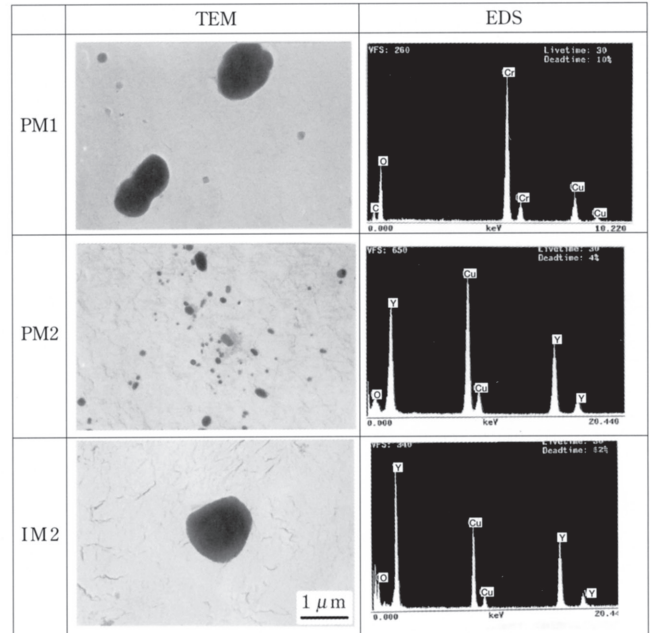


Fig.4. TEM photographs showing oxides and EDS analytical results on SUS304 PM and IM materials.

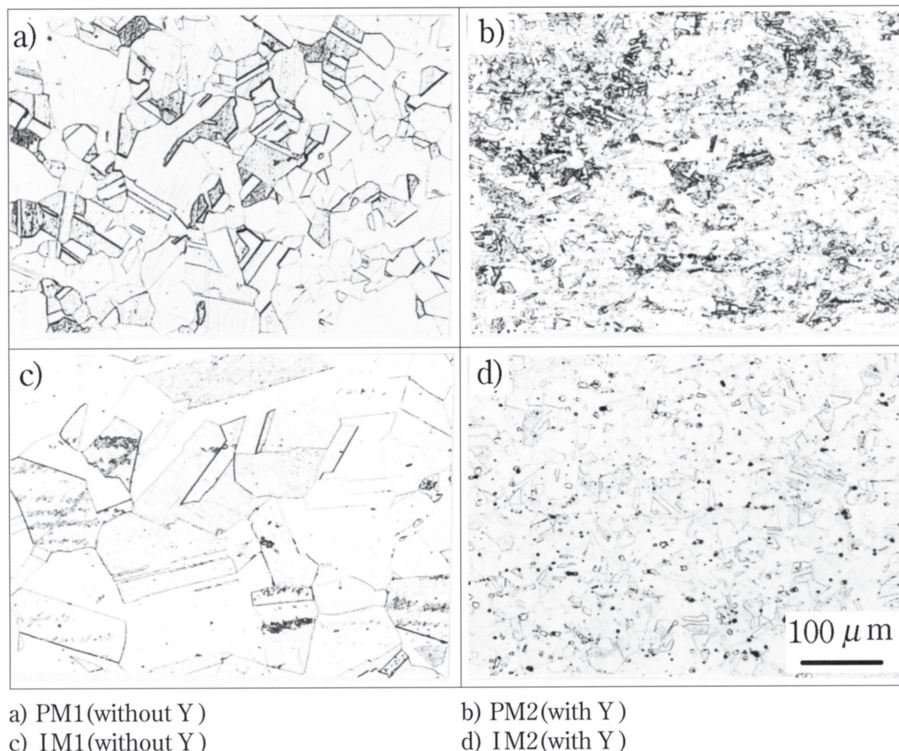


Fig.3. Microstructures of SUS304 PM and IM materials after solution treatment.

装備した電子顕微鏡によって観察を行った。その結果をFig.4に示す。PM1とPM2の酸化物は、それぞれ純粋のCr, Yの酸化物であり、どちらも球状であることがわかる。PM2の微細な酸化物は、最小0.05 μm 程度の大きさであり、比較的均一に分散している。それに対して、PM1の酸化物は、小さくても0.1 μm 迄の大きさであり、その数も少なく、散見される程度である。PM2における酸化物の面積率を画像解析によって求めると、約2%である。しかしながら、市販されている典型的なNi基のODS合金における酸化物の面積率は、0.015~0.03 μm の酸化物だけで1~3%である¹⁰⁾とされており、本実験の値は、それと比べるとかなり小さい。また、図中におけるCuのピークは、Cuメッシュからのものである。

3・3 焼結実験による酸化物の形態変化

前述したように、PM1とPM2における酸化物の形態は、異なっている。これは、熱間押出前のピレット加熱時に粉末表面における酸化物の形態が変化したためと考えられる。この酸化物の形態の変化を再現するために小さなカプセルを用いて、ピレット加熱時と同様のパターンで加熱し、焼結材を作成した。そして、その断面組織をTEMにより観察し、酸化物をEDS分析した。その結果をFig.5に示す。この加熱により元の粉末同士の界面に沿って、PM1では、1.3 μm 程度のクロム酸化物が、また、PM2では、0.05から0.3 μm のイットリウムが生成していることが分かる。このように、PM1では、粉末の表面に生成されたフィルム状のクロム酸化物が加熱中に凝集・成長し、球状化するのに対し、PM2では、イットリウムは、球状化するものの成長の度合いが比較的小さく、個々の酸化物同士の間隔は小さいことが分かった。また、PM2の粒内には、イットリウムが散見される。よって、実際に熱間押出される場合は、ピレット加熱中にこのような焼結組織となり、押出時のせん断変形により元の粉末境界および粒内の酸化物がかなり分散し、最終的にFig.4に示した組織となるものと考えられる。

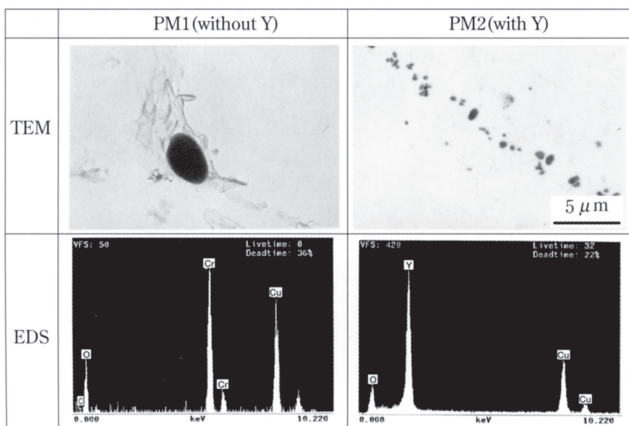


Fig.5. TEM photographs showing oxides formed at powder interfaces and EDS analytical results on PM SUS304 sintered specimens.

3・4 高温引張特性

Fig.6に各材料の常温から950 $^{\circ}\text{C}$ までの高温引張試験結果を示す。粉末材同士を比較すると、PM2は、PM1と比べて高い0.2%耐力 (YS) と引張強さ (TS) を有しており、その差は、温度の上昇にしたがい小さくなるが、PM2は、950 $^{\circ}\text{C}$ においても明らかに高い強度を示している。この差は、強度に及ぼす結晶粒径と酸化物分散の影響の合算結果に起因するものと考えられる。すなわち、本実験の歪み速度領域では、常温付近では、結晶粒が細かいほど強度の上昇に寄与するが、高温では、逆にマイナス効果となり、酸化物分散強化は、トリア分散型のTD Niに見られるように高温領域での効果が顕著となる¹¹⁾からである。また、伸びと絞り値においては、PM2は、特に高温領域である800 $^{\circ}\text{C}$ 以上でPM1と比べて良好な値を有しており、高温靱性が向上していることがわかる。粉末材と溶製材の比較では、粉末材は、常温から500 $^{\circ}\text{C}$ 付近までは、高いYSやTSを有しているが、温度が上昇するにしたがいその差は小さくなり、800 $^{\circ}\text{C}$ 以上では、PM2は若干高い値を示すが、PM1は溶製材と同等の強度となる。ところが、PM1の伸びおよび絞り値は、650 $^{\circ}\text{C}$ を超える温度域でIM1と比べて著しく劣っている。

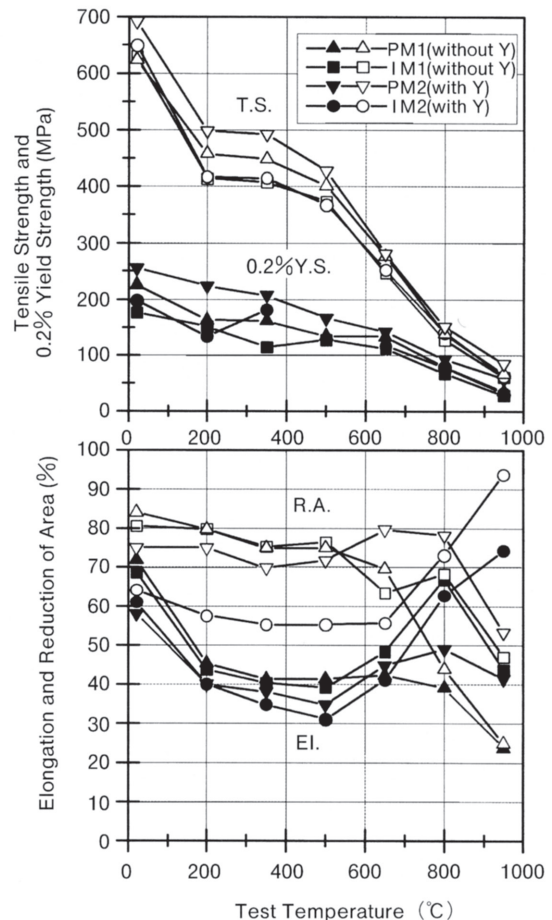


Fig.6. Results of high temperature tensile tests of SUS304 PM and IM materials.

Fig.7に950°Cにおける高温引張試験後の破断面近傍のミクロ組織を示す。粉末材は両者とも試験前の粒径と比べて変化していないが、溶製材では、粒界移動や再結晶が生じていることがわかる。粉末材におけるこの現象は、酸化物の分散による粒界移動の抑制効果であることを示唆している。一般に、本実験の歪み速度レベルでは、結晶粒径が小さいほど、変形を受け入れることが容易であり、伸びや絞り値は上昇するとされている¹²⁾。ところが、PM1は、IM1と比べて細粒組織を有しているのに拘わらず、それらの延性を示す値は低い。この傾向は、粉末表面の酸化層を起源として生成されたCr-MnやSiの酸化物を含む粉末材にも同様に見られる。よって、高温では、粉末材の粒界の延性は、溶製材と比べて劣るものと考えられる。しかしながら、PM2は、高強度にも拘わらず比較的良好な絞り値を有しており、イットリアが粒界の延性を大きく低下させることはないと考えられる。

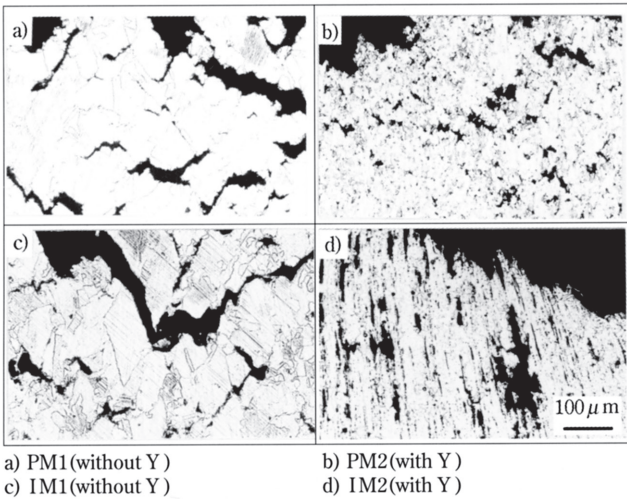


Fig.7. Microstructures of fractured portions of SUS304 PM and IM materials after high temperature tensile tests at 950°C.

3・5 クリープ破断特性

950°Cにおける種々の応力に対するクリープ破断試験結果をFig.8に示す。PM2は、他の材料と比べて著しく良好な破断寿命 (Time to Rupture: t_r) を示すことがわかる。また、このPM2の結果は、Fig.3に示したような微細な結晶粒を有する粉末材によって得られていることに留意する必要がある。Fig.8の結果をLarson-Miller parameterにてプロットすると、Fig.9に示すように、PM2は、耐熱材料として使用されるNi基合金のAlloy X¹³⁾ に匹敵する破断寿命レベルであることがわかる。IM2をIM1と比較すると、IM2の方が長寿命を示すが、この程度の寿命差では、PM2の良好な寿命結果を単なるYの添加による固溶強化や耐酸化性の向上の効果によるものとして説明できない。よって、粉末材におけるYの添加による寿命の向上は、生成されるイットリアの微細分散によるものと考えられる。一般に、いずれの酸化物も、それらが粒内に存在し、微細かつ安定ならば、転位の運動

を抑制し、クリープ強度を増大させる。しかしながら、PM1のCrの酸化物は、比較的粗大で散見される程度で、し

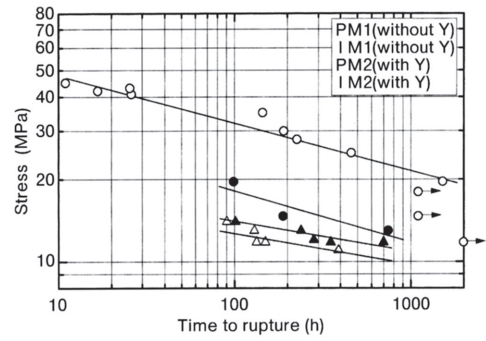


Fig.8. Results of creep rupture tests of SUS304 PM and IM materials at 950°C.

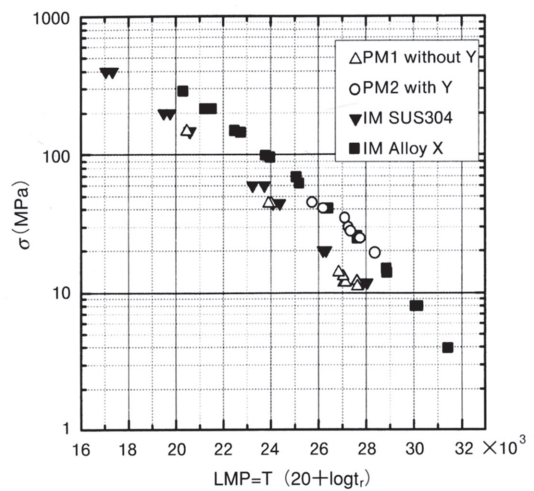


Fig.9. Larson-Miller plots showing a comparison of PM and IM SUS304 with IM Alloy X.
 t_r : time to rupture

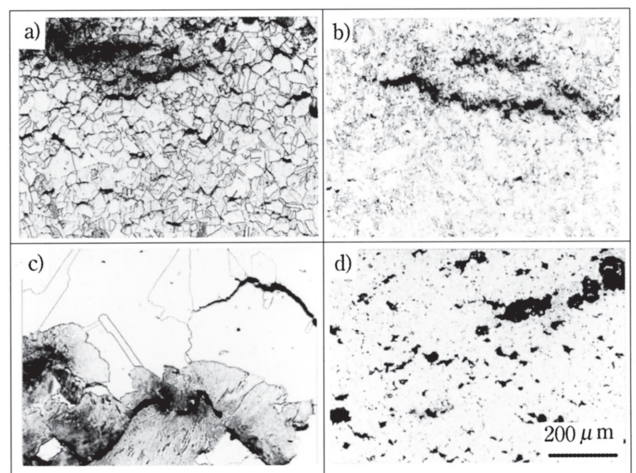


Fig.10. Microstructures of the fractured portions of SUS304 PM and IM specimens after creep rupture tests at 950°C.
a) PM1 (without Y) $\sigma=12$ MPa, $t_r=149$ h
b) PM2 (with Y) $\sigma=30$ MPa, $t_r=190$ h
c) IM1 (without Y) $\sigma=13$ MPa, $t_r=239$ h
d) IM2 (with Y) $\sigma=15$ MPa, $t_r=189$ h

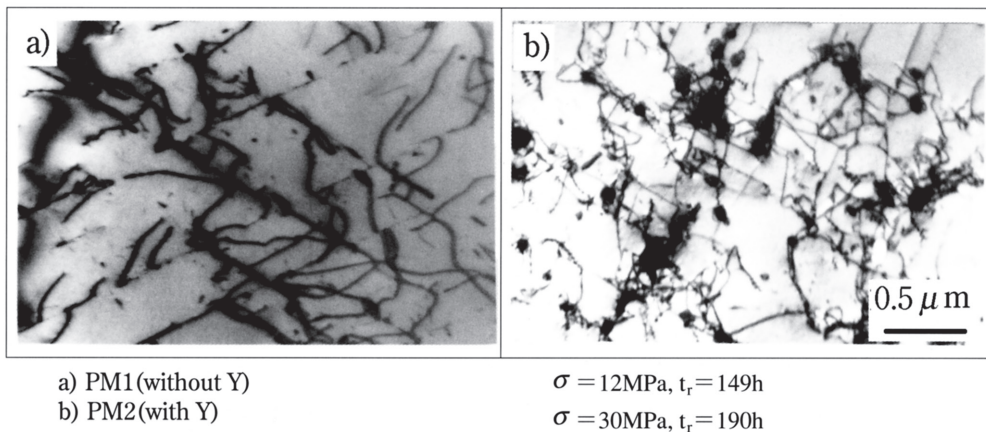


Fig.11. TEM photographs showing dislocation substructures of SUS304 PM specimens crept at 950°C.

かも主に粒界に存在するため高温における粒内の高温強度の上昇には寄与しないと考えられる。

Fig.10に950°Cでクリープ破断した試験片の破断近傍でのミクロ組織を示す。いずれの材料も粒界キャビテーションや粒界に沿う割れによって粒界破壊にて破断している。粉末材とIM2では、クリープ試験中での粒界移動や粒成長は観察されないのに対し、溶製材のIM1ではそれらが顕著である。これらの結果は、酸化物の分散による粒界移動の抑制効果によるものである。

Fig.11にクリープ破断した粉末材の転位下部組織を示す。PM2では、分散した酸化物によって転位がピン止めされたり、湾曲しているのが観察される。この結果から、分散したイットリアが、いわゆるOrowan機構により結晶粒自身の強度を増大させているものと考えられる。一方、PM1では、そのような転位のピン止めは認められず、また転位密度も低い。よって、PM1において粒界に存在するCrの酸化物は、粒内の強度を上昇させることはなく、粒界キャビティの生成や割れ発生を促進し、クリープ破断寿命を低下させるものと考えられる。

このようにPM2は、メカニカルアロイング法を用いなくて、アトマイズ法によって作成される高いクリープ強度を有する酸化物分散型合金であると結論することができる。

4. 結言

AlおよびSiを低減したSUS304にYを添加した粉末材を熱間押出により作製し、Y無添加材および溶製材と比較検討することにより、Yの高温での機械的性質に及ぼす影響を調査した結果、以下の結果が得られた。

- 1) Yが添加された溶鋼をアトマイズして得られた粉末を用いて固化成形された粉末合金は、0.05~1 μm のイットリアが微細に分散している。一方、Y無添加粉末材では、それらより大きなCr酸化物が散見される程度に分布している。
- 2) 1 μm 以上のCr酸化物は、押出前の加熱の間に粉末表面の酸化物が凝集、成長したものであるが、イットリアは、

そのようなサイズには成長しない。

- 3) Y添加粉末材は、800°C以上の温度においても、Y無添加粉末材や溶製材より高い高温引張強度および延性を示す。
- 4) Y添加粉末材では、イットリアの微細分散により転位の運動が抑制され、クリープ寿命は飛躍的に増大し、SUS304溶製材の寿命を大幅に凌ぎ、溶製材の耐熱合金であるAlloy Xと同等の寿命を示す。
- 5) Y添加粉末材は、メカニカルアロイング法を用いなくて、アトマイズ法によって製造される高いクリープ強度を有する酸化物分散型合金である。

文 献

- 1) G.H.Gessinger: Powder Metallurgy of Superalloys, Butterworth & Co., London, (1984), 9.
- 2) R.W.Fawley: The Superalloys, Edited by C.T.Sims and W.C.Hagel, Wiley-Interscience, New York, (1972), 3.
- 3) J.S.Benjamin: Metall. Trans., 1 (1970), 2953.
- 4) L.R.Curwick: Frontiers of High Temperature Materials, Edited by J.S.Benjamin, INCO, (1981), 3.
- 5) P.Wildgoose, N.G.Turner, H.F.Davis, B.J.Helliwell, R.Ubank and H.Harison: Powder Metallurgy, 248 (1981), 75.
- 6) T.Isomoto and H.Nagai: J. of Japan Soc. Powder and Powder Metall., 42 (1995), 1350.
- 7) T.Isomoto and H.Nagai: J. of Japan Soc. Powder and Powder Metall., 43 (1996), 1147.
- 8) 溶鉄・溶滓の物性値便覧:日本鉄鋼協会, (1972), 124
- 9) 石井不二夫, 蔓谷志郎: 鉄と鋼, 80 (1994), 359.
- 10) G.H.Gessinger: Powder Metallurgy of Superalloys, Butterworth & Co., London, (1984), 214.
- 11) B.A.Wilcox and A.H.Clauer: The Superalloys, Edited by C.T.Sims and W.C.Hagel, Wiley-Interscience, New York, (1972), 197
- 12) 植松美博, 星野和夫: 鉄と鋼, 69 (1983), 686.
- 13) The Superalloys II: Edited by C.T.Sims et al., Wiley-Interscience, New York, (1987), 596.