

## 論 文

UDC 669.14.018.85 : 669.15'24'26'27-196 : 539.434 : 620.186 : 539.434.016.3

## Ni-Cr-W 系合金の高温強さについて\*

大村 泰三\*\*・佐平 健彰\*\*

迫ノ岡 晃彦\*\*・米沢 登\*\*

## On the High Temperature Strength of Ni-Cr-W Alloys

Taizo OHMURA, Kensyo SAHIRA,  
Akihiko SAKONOOKA, and Noboru YONEZAWA

## Synopsis:

Alloys of Ni-Cr-W-C system were investigated to find a new forgeable alloy which may satisfy the properties required for tube materials of an intermediate heat exchanger for atomic energy steelmaking.

In case of a constant carbon content of around 0.08 weight %, the highest creep rupture strength in air at 1 000°C and 1 100°C was observed around Ni-20Cr-20W in the Ni-Cr-W system investigated.

Creep rupture strengths at 1 000°C and 1 100°C of the Ni-20Cr-20W alloy increased with increases of the carbon content and solution heat treating temperature and time.

Details of these phenomena were discussed through the observation of the structures and the analyses of precipitated carbides of materials subjected to the solution heat treatment and the creep rupture test at 1 000°C.

The potential of the Ni-20Cr-20W-xC alloys for the required material seem to be very high.

## 1. 緒 言

「原子力製鉄」の実用化のひとつの鍵を握つていられる高温ガス炉熱交換器用超耐熱合金の開発が近年積極的に行なわれるようになってきた<sup>1)~3)</sup>。

この超耐熱合金に要求される特性は高温強さ、組織の安定性、加工性、He 中での耐高温腐食性、および溶接など多岐にわたるが、従来の超耐熱合金と比較して最も困難視されているのは鍛造材でクリープ破断強さが 1 000 °C、10 万 hr で 1 kg/mm<sup>2</sup> 以上という要求特性の達成である。鑄造材では 1 000 °C、10 万 hr のクリープ破断強さが 1 kg/mm<sup>2</sup> 以上と推定される合金はいくつか報告されているが<sup>3)</sup>、塑性加工材では限られている。さらに Co を含む酸化スケールの発生は <sup>60</sup>Co の放射線汚染をもたらす可能性が考えられるので超耐熱合金としては、Co を含まないことが好ましいが、Co を含まずに高温強さを得ることはさらに困難である。

著者らは既存の Ni 基超耐熱合金のデータを収集して主軸法による多変量解析を行なつた結果<sup>4)</sup>、900 °C 以上の高温になるほど、炭化物、ほう化物、および  $\gamma'$  等の析

出物の析出した残渣オーステナイト地の組成がクリープ破断強さを支配するようになることを確認した。オーステナイト地中の合金成分のうち Mo+W 量が最も強く高温強さを支配することに注目し、Ni-Cr-W 系合金の中心組成を決め、その中心組成およびその周辺の組成をもつた合金の高温クリープ強さなどを調べることによつて前記目標・特性をもつた超耐熱合金の開発の可能性を検討した。またこれら超耐熱合金では炭化物の挙動がクリープ破断特性などに影響を与えるといわれているので<sup>3)</sup>、炭素含有量が合金特性に与える影響について金属組織観察を含めやや詳しく検討した。

## 2. 実験方法

## 2.1 基本組成の選定

Ni 基超耐熱合金の強化機構は高温になるほど  $\gamma'$  による析出強化だけでなくオーステナイト地の固溶強化に依存し、その固溶強化に Mo+W が大きく寄与している。そこで高温強度の高い固溶強化合金の開発の指針を得るため、既存の Ni 基超耐熱合金の上記オーステナイト地の Mo+W 量およびその他の組成に注目した。

\* 昭和50年10月31日受付 (Received Oct. 31, 1975)

\*\* (株)三菱金属中央研究所 (Mitsubishi Metal Research Institute, 1-297 Kitabukuro-machi Ōmiya 330)

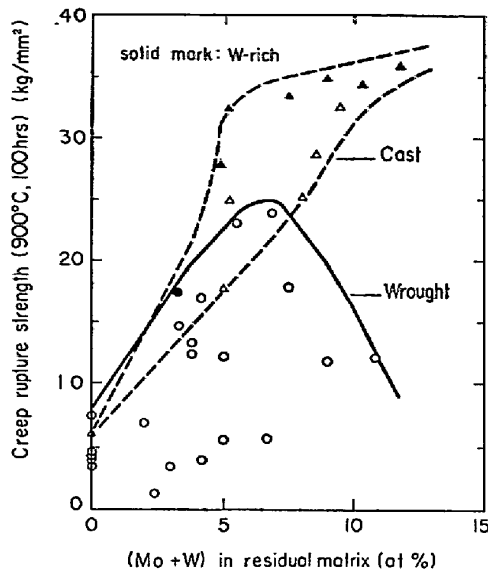


Fig. 1. Dependence of the creep rupture strength of various Ni-base super alloys on (Mo+W) in residual matrix after precipitations of  $\gamma'$ , carbide and boride.

WOODYATT<sup>5)</sup>が  $N_V$  値を求めた計算方法により上記オーステナイト地の組成を計算しこの組成とクリープ破断強さの関係を調べた。計算の対象とした Ni 基合金の合金組成およびクリープ破断強さは文献値<sup>6)</sup>を用いた。

Fig. 1 に 900°C, 100hr クリープ破断強さに与えるオーステナイト地中の Mo+W 量の影響を示した。Mo+W の量が増加するにつれて約 7% 原子比まで鍛造材および鑄造材でも最高のクリープ破断強さが増加し、約 7% 原子比以上では前者はそれ以上強い合金は存在せず後者にあつては最高強さは微増するにとどまる。

図中 W-rich で Mo より W の重量比の大きい合金を示したが、同一 Mo+W なら W-rich の方がよりクリープ破断強さの高い合金になつている。したがつて、実験合金としては W を主とし、Mo は従とすることとした。

固溶強化と耐酸化性を向上する元素として Cr がある

が前記オーステナイト地中の Cr 原子濃度とクリープ破断強さとの関係ははつきりつかめなかつたので、1000°C 以上でも使われている Hastelloy-X など一般の超耐熱合金に含まれる Cr 量を参考に 20 wt%Cr を中心とした。Ni-20Cr 合金における 7 at%W は 19.5 wt%W に相当するので、実験合金の中心組成として Ni-20Cr-20W を選んだ。

その他微量元素として種々考えられるが、本研究ではできるだけ系を単純なものとするため、C : 0.05~0.2%, Al : 0.1, Zr : 0~0.05 を添加したにとどめた。

## 2.2 試料の作成

Table 1 に示す化学組成をもつた Ni-20Cr-20W を中心とする Cr, W 変量試験用合金および Table 2 に示す化学組成をもつた Ni-20Cr-20W 系の C および Zr を変量した合金の 10 kg インゴットを、真空誘導溶解およびエレクトロスラグ溶解により溶製し、1250°C, 24 hr 均質化処理を行なつた後、熱間鍛造および熱間圧延により約 9 mm 厚さの板を得た。ただし H3 インゴットは鍛造時割れを生じ、その後の試験はできなかつた。

Table 1 の合金については、結晶粒度が合金の高温特性に与える影響をできるだけ減ずるために、あらかじめ行なつた熱処理試験結果より、結晶粒度が各合金とも ASTM No. 3 になるような溶体化処理温度を選定した。選定された溶体化処理条件と実際に得られた合金の結晶粒度を Table 1 に示した。Table 2 に示した合金の溶体化処理は 1200°C から 1325°C の各種条件で行なつた。

クリープ破断試験片は上記熱処理を施した板より切出した。1000°C におけるクリープ破断試験は平行部直径 5 mm, 標点間距離 20 mm で、1100°C のそれは平行部直径 5 mm, 標点間距離 25 mm である。

組織を調べた溶体化処理試験片は 9 mm 厚さの圧延材より約 10 mm×10 mm×7 mm に切出し、石英アンブルに Ar ガス封じし熱処理を行ない、水焼入れ後中央部を

Table 1. Chemical compositions, heat treating condition and grain size of Ni-Cr-W alloys.

Heat No.	Chemical composition					Solution Heat Treatment	Grain size (ASTM No.)
	Cr	W	C	Al	Ni		
H 3	19.14	24.47	0.09	0.14	bal.		
H10	24.97	19.65	0.07	0.09	〃	1325°C×1 hr→WQ	4.4
H16	19.57	19.38	0.06	0.09	〃	1325°C×1 hr→WQ	4.3
H21	10.09	18.37	0.055	0.05	〃	1200°C×1 hr→WQ	2.0
H22	19.64	10.02	0.03	0.05	〃	1200°C×1 hr→WQ	3.7
H23	19.87	14.90	0.04	0.09	〃	1250°C×1 hr→WQ	2.1
H25	24.61	18.92	0.05	0.07	〃	1300°C×1 hr→WQ	4.2
H63	14.85	18.78	0.09	0.11	〃	1275°C×1 hr→WQ	2.5

Table 2. Chemical composition of Ni-20Cr-20W-xC alloys.

Heat No.	C	Cr	W	Al	Ni	Zr
H 16	0.06	20.10	19.73	0.09	bal.	—
H 4	0.11	21.31	18.98	0.10	〃	—
H 5	0.13	21.67	19.62	0.04	〃	—
H 2	0.18	21.24	19.38	0.11	〃	—
H 7	0.205	21.34	19.66	0.09	〃	—
H 12	0.165	21.31	18.43	0.13	〃	0.01

切断研磨した。

### 2.3 クリープ破断試験

クリープ破断試験は 1000°C, 1100°C とともに大気中で行なつたが、前者はレバー式、後者は直荷重式試験機を用いた。

直荷重式試験機はシリコニット炉で加熱、重錘を試験片の直下に吊す方式である。試験温度に到達後 1000°C 試験では 24hr 保持し、1100°C 試験では保持時間なしに荷重を加えた。

試験後クリープ破断伸びを測定した。

### 2.4 金属組織

金属組織は光学顕微鏡および電子顕微鏡(レプリカ法)で観察し、特に溶体化処理材の析出物については、カンチメット(Quantimet)によりその分布を、さらに以下に述べる抽出残渣法により析出物の化学組成を同定し

た。光学顕微鏡用試料は研磨後、5%クロム酸水溶液中で電解エッチング後、飽和シュウ酸水溶液でエッチングした。

透過電顕用薄膜は 0.1 mm 厚さまでエメリー紙で研磨し 20% 過塩素酸エタノール電解液、40V, 7A/cm<sup>2</sup> の条件でジェット研磨法<sup>7)</sup>により得た。

電解抽出用試料は溶体化処理材より 7~9 mm 角で長さ 15 mm に切出した。切口のマイクロ組織を観察し脱炭層のないことを確認し、脱炭層のあつたものはこれを研削除去した。10% HCl メタノール溶液 100cc に 1 g の割合で酒石酸を加えた電解液を用い、電流密度 20mA/cm<sup>2</sup> から 110mA/cm<sup>2</sup> の範囲で行なつた予備電解抽出試験より得た最適電流密度 60mA/cm<sup>2</sup> で、すべての試料の電解抽出を行なつた。

抽出液を 0.2 μ メッシュのフィルターを用いる過後乾燥し、フィルターごと秤量して抽出残渣量を算出した。

抽出残渣の定量分析はイオン交換分離法<sup>8)</sup>で行なつた。それぞれのイオン交換分離液の定量分析は、Ni および Cr について原子吸光分析、W についてはチオシアンカリウム吸光光度法を用いた。

## 3. 実験結果

### 3.1 Ni-Cr-W 系合金のクリープ破断強さ

Ni-20Cr-20W を中心組成とする Ni-Cr-W 系合金の 1000°C, 3.5 kg/mm<sup>2</sup> および 1100°C, 2 kg/mm<sup>2</sup> におけるクリープ破断寿命を Fig. 2(a) および (b) にそれぞれ示した。

図中 ( ) 内には破断伸びを示し、太線で 30, 50, 70 および 100hr 等破断寿命線を内外挿法で求めて示した。なお、Ni-20Cr-25W の点は鑄造時にインゴットが割れてそれ以後の試験ができなかつたのでクリープ破断試験結果が得られなかつたことを示した。

1000°C においては Cr と W の増加とともにクリープ破断寿命の増加は少なくなる。1100°C の破断寿命は Ni-20Cr-20W の近傍に頂点をもつていて 20% 以上の Cr の増加はクリープ破断寿命の低下をもたらす。

以上の結果より、1000°C 以上の高温でのクリープ破断強さの高い合金の得られる基本組成として Ni-20Cr-20W が求められた。

### 3.2 Ni-20Cr-20W-xC 系合金のクリープ破断試験

Ni-20Cr-20W 系合金の C 量の変化と 1000°C, 3.5 kg/mm<sup>2</sup> および 1100°C, 2.0 kg/mm<sup>2</sup> におけるクリープ破断寿命との関係を Fig. 3 に示した。いずれの合金についても同一条件で溶体化処理を行なつたため結晶粒度は図中に示すように合金によつて異なつてい

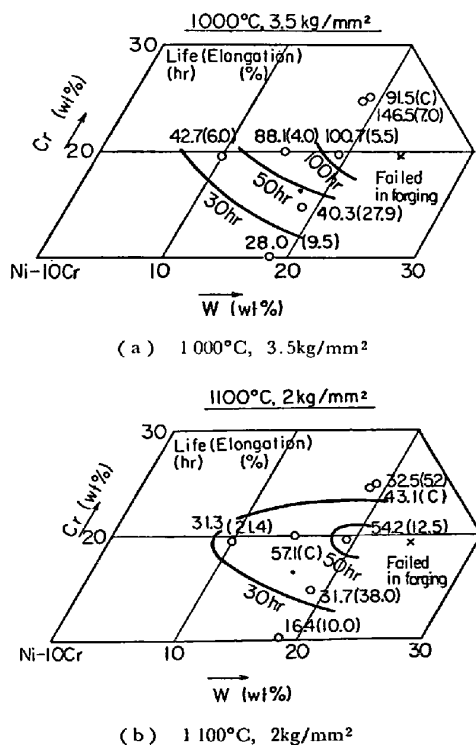


Fig. 2. Creep rupture strength of Ni-Cr-W alloys. C in brackets shows that the test specimen fractured at "C" point.

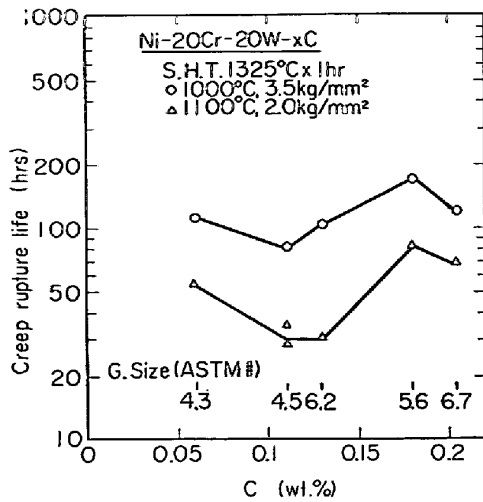


Fig. 3. Dependence of the creep rupture lives of Ni-20Cr-20W alloys on the carbon content.

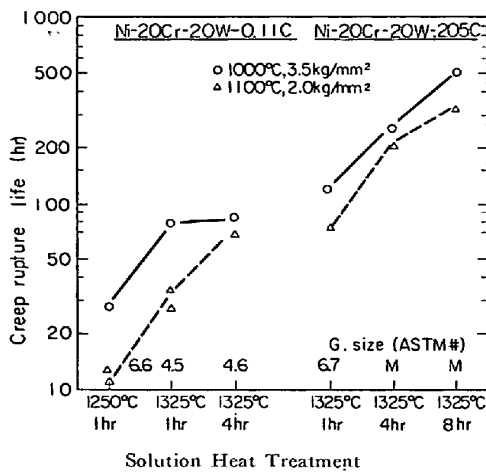


Fig. 4. Effect of solution heat treatment on the creep rupture lives of Ni-20Cr-20W-xC alloys.

クリープ破断寿命は 1000°C および 1100°C で同一傾向の挙動を示し、C 量の増加とともに寿命は低下し、0.1%を越えると増加するようになり、0.2% 以上で再び低下の傾向にある。

溶体化処理条件がクリープ破断寿命に与える影響について Fig. 4 に示した。1000°C および 1100°C いずれの試験においても、高温長時間溶体化処理するほど破断寿命は長くなる。また高温長時間溶体化処理によつて結晶粒は大きくなった。

1325°C, 4 hr の処理で 0.11% C 合金では混粒を生じなかつたが 0.205% C 合金では混粒を生じた。0.11% C 合金に比べて 0.205% C は一般に長破断寿命を示している。他の C 量の合金について溶体化処理条件を変えて試験した結果を Fig. 5 に示したが同一結晶粒度で比較

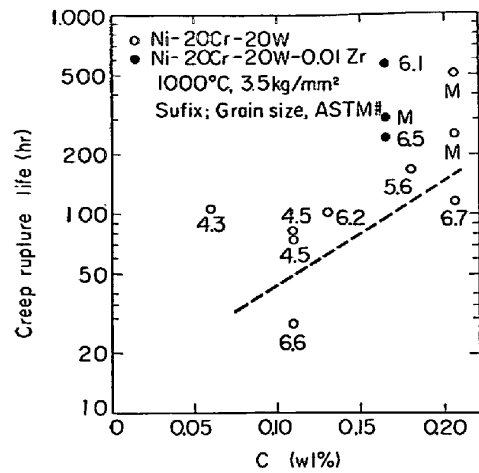


Fig. 5. Dependence of creep rupture lives of Ni-20Cr-20W(-0.01Zr) alloys on the carbon content and the grain size.

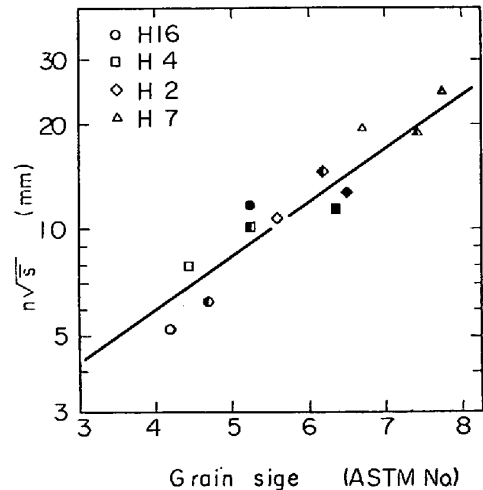


Fig. 6. Dependence of grain size on the carbide distribution  $n\sqrt{s}$ .

$n$  : number of particles in unit area  
 $\bar{s}$  : mean particle cross-section area  
 (SHT conditions; solid mark: 1250°C × 1hr semi solid mark: 1300°C × 1hr, open mark: 1325°C × 1hr)

すると 1000°C および (図示しなかつたが) 1100°C いずれにおいても C 量が多いほど破断寿命が長くなること が示された。また Zr の微量添加によつて同一 C 量の合金でもクリープ破断寿命が大幅に延長されることが示された。

### 3.3 溶体化処理材の金属組織

溶体化処理材のマイクロ組織を観察すると Photo. 1 のように未固溶炭化物がほぼ一様に分布し、結晶境界が炭化物にピン止めされている部分が観察される。

炭化物の分布状態を組織観察面上での単位断面 (mm<sup>2</sup>) あたりの炭化物の数  $n$  と未固溶炭化物の平均断

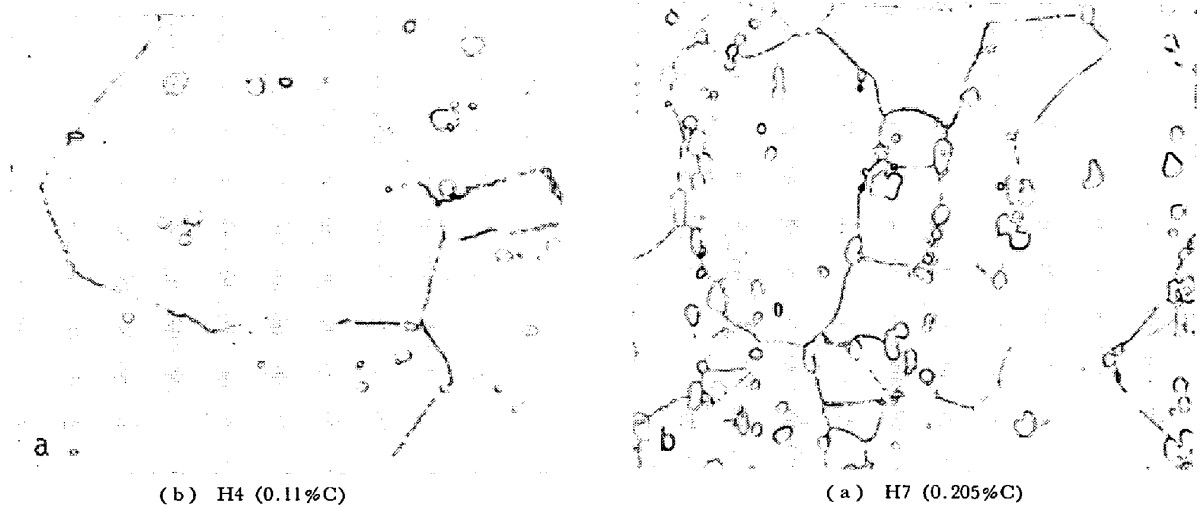


Photo. 1. Photo-micrographs of Ni-20Cr-20W-xC alloys solution heat treated at 1325°C 1hr. ×500 (9/10)

面積  $\bar{s}$  (mm<sup>2</sup>) で表わすとき,  $n\sqrt{\bar{s}}$  と結晶粒度とは Fig. 6 に示す一定の関係になった。

図中直線は球形空孔または析出物によつて結晶粒成長が阻止されるとき平衡結晶粒径 ( $D_{crit.}$ ) を求めた ZENER の式<sup>9)</sup>から  $n\sqrt{\bar{s}}$  と結晶粒度 (ASTM No.) との関係を次の方法で導いて示したものである。

$$D_{crit.} = (4/3)r/f \dots \dots \dots (3.1)$$

ただし  $r$  および  $f$  は析出物の半径および体積率をそれぞれ表わす.  $r, f$  は  $n, \bar{s}$  と次の関係があり

$$\bar{s} = (2/3)\pi r^2 \dots \dots \dots (3.2)$$

$$f = n\bar{s} \dots \dots \dots (3.3)$$

$D_{crit.}$  は ASTM 結晶粒度  $N$  により

$$D_{crit.} = 0.256 \cdot \alpha \cdot 2^{(1-N)/2} \dots \dots \dots (3.4)$$

ただし  $\alpha$  は結晶粒の平均断面積:  $\bar{A}$  を  $D_{crit.}$  の関係に結ぶ定数で粒が球形の場合は (3.2) 式と同様に求められ  $\alpha = \sqrt{6/\pi} (=1.38)$  である。

以上の関係をまとめて,

$$0.256 \alpha 2^{(1-N)/2} = \frac{4}{3} \sqrt{\frac{3}{2\pi}} \cdot \frac{1}{n\sqrt{\bar{s}}}$$

$$\therefore \log n\sqrt{\bar{s}} = 0.151N + (0.405 = \log \alpha) \dots (3.5)$$

Fig. 7 での直線を (3.5) 式の係数 0.151 の勾配でレベルを実測値に合わせて求めた結果  $\alpha = 1.7$  を得た. これは  $\alpha = 1.38$  に近い値である。

以上の結果から結晶粒径は炭化物の分布状態に支配されていて, 1250°C ~ 1325°C の 1hr 溶体化処理では炭化物のピン止め効果からはずれた二次再結晶は起こっていないことが示された。

したがつて炭化物の分布が広い温度領域であまり変わらない高C合金では結晶粒度の自由な制御が困難になり

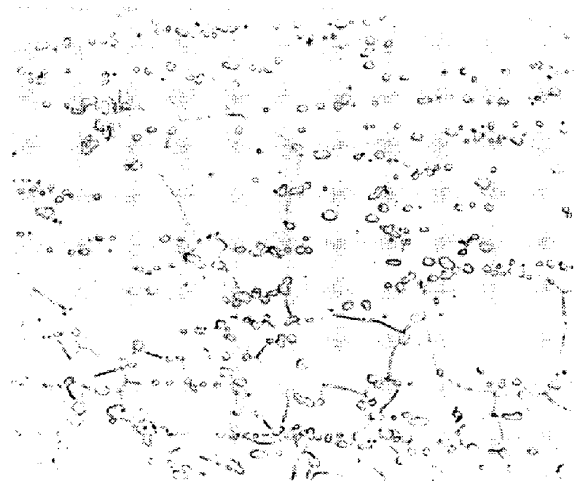


Photo. 2. Photo-micrograph of Ni-20Cr-20W-0.25C alloy solution heat treated at 1325°C, 8hr indicating grain coarsening by smaller grains coalescence to larger ones. ×500 (9/10)

前述した高クリープ破断強さをもつた高C粗粒材を短時間熱処理で得るのはかなり困難である。

高C材の粗粒材を得るため 1325°C で 4hr, 8hr の溶体化処理を行なつた結果, Photo. 2 に示すように二次再結晶が部分的に起こつて混粒組織となつた。

1325°C で 1hr 溶体化処理した材料の塩酸-酒石酸-メタノール溶液での電解抽出残渣の化学分析結果から合金重量に対するC炭化物中に含まれる W, Cr, Ni の重量比とC量の関係はほぼ直線性を示し原子比で W : Cr : Ni = 5 : 2 : 5 が得られる。

別途行なつた抽出物のディフラクトメーターを用いた粉末法によるX線回折解析結果から炭化物は  $M_6C$  型のみ検出されたので未固溶炭化物は  $W_{2.5}Cr_{1.0}Ni_{2.5}C$  型の

炭化物と同定された。

なお  $M_6C$  型炭化物の格子定数は  $11.06 \sim 11.09 \text{ \AA}$  であった。この炭化物は  $A_4B_2C/A_3B_3C$  型  $\gamma_1$  炭化物<sup>10)</sup> (ただし, A: 周期律表の第1長周期元素 Ni, Co, Fe, Mn, Cr さらに V, Ti; C: 第2, 3長周期元素 Mo, W, Nb, Zr さらに Ta, Hf など) に相当する。

#### 4. 考 察

##### 4.1 基本組成とクリープ破断強さ

Ni-Cr-W 系合金の  $1000^\circ\text{C}$  および  $1100^\circ\text{C}$  でのクリープ破断強さのピークが Ni-20Cr-20W 近傍にあることが Fig. 2 から見出される。Ni-Cr-W 系の平均電子空孔数  $N_V$  および BARROW ら<sup>11)12)</sup>の求めた方法により  $800^\circ\text{C}$  における限界電子空孔数  $N_V^c$  を求め Fig. 7 に示した。さらに Ni-20Cr-20W に C を添加した場合, 溶体化処理材は未固溶  $M_6C$  型炭化物を含み, M は  $W_{2.5}Cr_1Ni_{2.5}$  型であることからオーステナイト地は結合 C 量の増加とともに図中矢印の方向に変化する。

また格子定数  $a$  を次式<sup>1)</sup>で求めて図に示した。

$$a = 3.524 + 0.130C_{Cr} + 0.421C_W$$

ここで  $C_{Cr}$  および  $C_W$  はそれぞれ Cr および W の原子濃度である。

Fig. 7 と Fig. 2 を比較すると,  $1000^\circ\text{C}$ , および  $1100^\circ\text{C}$  のクリープ破断強さは,  $N_V$  値の増加および格子定数  $a$  の増加と対応している。

JOHNSON<sup>13)</sup>らによると定常クリープ速度  $\dot{\epsilon}$  は

$$\dot{\epsilon} \propto D \cdot \gamma^m (\sigma/E)^n \dots \dots \dots (4.1)$$

で示される。ここで  $D$  は合金の平均拡散係数  $\gamma$  は合金の積層欠陥エネルギー,  $\sigma$  は負荷応力,  $E$  は断性係数,  $m$

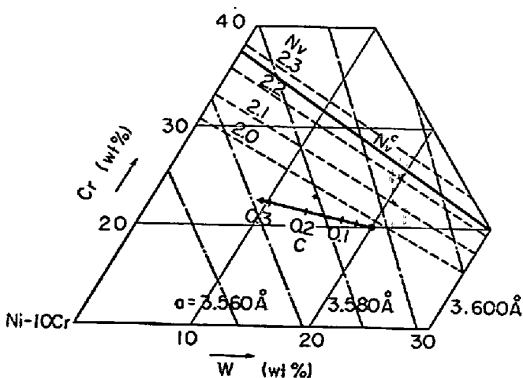


Fig. 7. Calculated  $N_V$ ,  $N_V^c$  and lattice parameter in Ni-Cr-W system. "C" indicates the change of chemical composition of  $\gamma$  matrix from Ni-20Cr-20W with precipitation of  $M_6C$  carbide equivalent to carbon plotted on the figure.

および  $n$  は定数である。

定数,  $m$  については Ni-Cr<sup>14)</sup>, および Ni-Cu 合金<sup>15)</sup> で 3.5, また Ni-W 合金で 3.5<sup>14)</sup> または 4.2<sup>13)</sup> が報告されており,  $n$  については Ni-W 合金で 4<sup>16)</sup>, 4.2<sup>17)</sup>, 3.9~7.2<sup>18)19)</sup>, Ni-Cr 合金で 5<sup>20)</sup>, その他の合金系で 3~5<sup>21)-23)</sup> が報告されている。

一方, 積層欠陥エネルギー  $\gamma$  と平均電子空孔数  $N_V$  とは一定の関係があり<sup>24)25)</sup>, 平均的に直線に示すと

$$\gamma \propto (2.6\bar{N}_V)G \cdot b \dots \dots \dots (4.2)$$

になり, また  $E$  は格子定数  $a$  のほぼ一次式で示される<sup>1)</sup>

$$E \propto (a - 2.05)$$

$G \propto E$ ,  $b \sim a$  とし, さらに  $m$  として 3.5,  $n$  として 5.0 を選ぶと

$$\dot{\epsilon} \propto D \cdot (2.6 - N_V)^{3.5} \frac{a^{3.5}}{(a - 2.05)^{1.5}} \sigma^5$$

$$\sim D \cdot (2.6 - \bar{N}_V)^{3.5} \cdot a^2 \sigma^5 \dots \dots \dots (4.3)$$

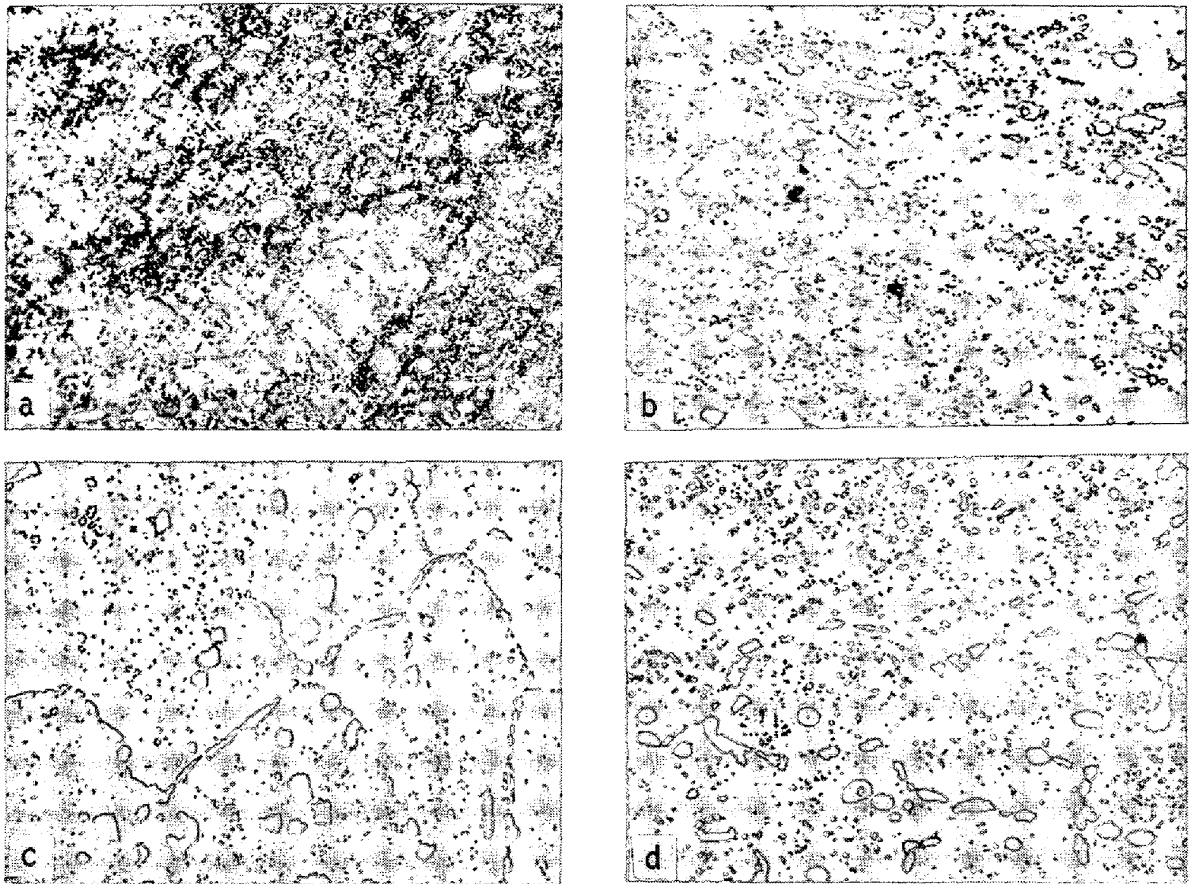
となる。Fig. 7 で  $a$  の変化は 3 桁目の変化であるから (4.3) 式第 3 項の変化は Ni-Cr-W 系の本研究範囲では  $N_V$  値の変化に比して非常に小さいうえに,  $D$  および  $N_V$  を一定とすると  $\dot{\epsilon}$  は  $a$  とともに増加の傾向があることになる。

したがって  $a$  の変化だけでは Fig. 2 のクリープ破断強さの等強度線が必ずしも等  $N_V$  値線と平行にならず  $N_V$  を一定としたとき,  $a$  の増加とともに逆にやや増加する結果を説明することはできない。

(4.3) 式の第 1 項  $D$  は合金元素それぞれの自己拡散係数の一次結合で示され<sup>26)</sup>, Ni に Cr または W を固溶させたときの Ni, Cr および W の自己拡散係数の変化は Ni-Cr 系で 0 から 30 at% まで増加するとともに単調に減少し Ni のその 1/2 となり<sup>19)</sup>, Ni-W 系では W が 0 から 5~7 at% まで単調に減少し約 1/8 となるがその後一定となるか<sup>13)27)</sup> またはやや増加する<sup>19)</sup> こと, および 20 重量%までの Cr, W の単独添加では, 単位重量当たり W の方がより自己拡散係数を低下させることから,  $W < 20$  重量%以下では  $N_V$  値が一定のときより W の増加の方がよりクリープ強さを増し, W が 20 重量%近くではほぼ飽和値に達することが説明される。

##### 4.2 C および Zr 量とクリープ破断強さ

C 量の増加および Zr の微量添加によつて  $1000^\circ\text{C}$  および  $1100^\circ\text{C}$  での 100 hr 級のクリープ破断強さが増加する結果が得られたが, C の効果については, 炭化物の析出そのものと, 析出による地組成の変化および結晶粒度の変化という間接的な影響が考えられる。結晶粒度の影響については後述することとし, ここでは前二者の影響について検討する。



(a) H7, 6kg/mm<sup>2</sup>, 39.5hr, (b) H7, 4.5kg/mm<sup>2</sup>, 200.6hr  
 (c) H7, 2.8kg/mm<sup>2</sup>, 1475.3hr, (d) H12, 2.8kg/mm<sup>2</sup>, 1474.2hr

Photo. 3. Photo-micrographs of Ni-20Cr-20W-xC alloys after creep rupture test at 1000°C. ×500 (9/10)

析出強化の様子を検討するため、さらに長時間破断試験を高C材 (Zr 添加および無添加材) について行なった結果 Fig. 8 のようになった。1000°C および 1100°C のいずれの試験でも Zr 無添加材は数百時間で破断直線の折曲がり認められた。クリープ破断時間の増加とともに微細組織の変化する様子を光学顕微鏡および透過電顕によつて観察しその結果の数例を Photo. 3 および Photo. 4 に示した。

高応力 (短時間寿命) 試験片には析出物間の平均距離が 0.1~1μm 程度の微細な析出物が認められるが、低応力 (長時間寿命) 試験になるほど微細析出物は凝集粗大化し、平均間隔は 1μm 以上になる。

ANSELL ら<sup>21)</sup>は析出物を転位が上昇するのにパイルアップ (pile-up) を必要とする高応力側とパイルアップを必要としないでバイパス (by-pass) できる低応力側との限界応力  $\sigma_c$  として  $\sigma_c \approx Gb/L$  を示唆しており、これより高応力では

$$\dot{\epsilon} = \frac{\pi \sigma^4 L^2 D}{\tau_0 G^3 k T} \dots \dots \dots (4.4)$$

これより低応力では次式であることを示した。

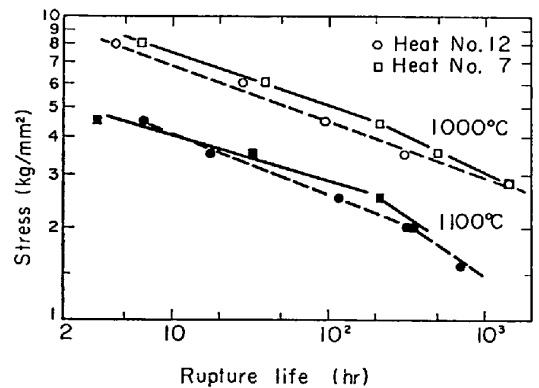
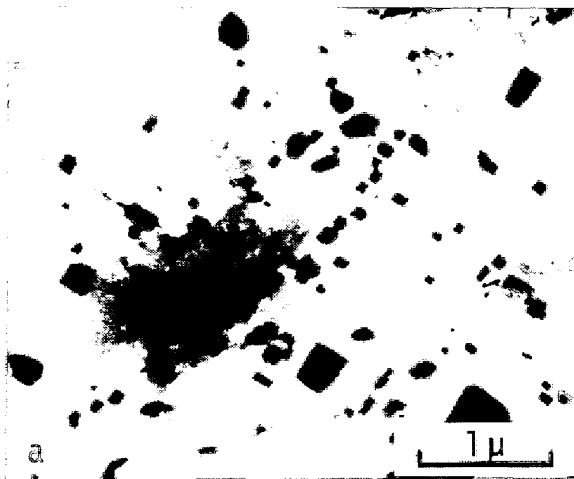


Fig. 8. Creep rupture properties of Ni-20Cr-20W-xC (-0.01Zr) alloys. (Heat No. 12 : 0.165 C, 0.01Zr; Heat No. 7 : 0.205C; SHT 1325°C×8hr)

$$\dot{\epsilon} = \frac{\pi \sigma b^3 D}{8 \tau_0^2 k T} \dots \dots \dots (4.5)$$

$\sigma_c = 5 \text{ kg/mm}^2$  とすると  $G$  は Ni-20W の  $G = 0.87 \times 10^4 \text{ kg/mm}^2$ <sup>28)</sup>,  $b = 3.58 \text{ \AA}$  として  $L (\approx Gb/\sigma_c) = 0.62 \mu\text{m}$  を得る。すなわち  $L$  が  $0.6 \mu\text{m}$  程度以下では転位のパイルアップをもたらす効果があり、これ以上ではこれ



(a) H7, 1000°C, 6kg/mm<sup>2</sup>, 39.5hr  
 (b) H7, 1000°C, 2.8kg/mm<sup>2</sup>, 1475.3hr  
 (c) H12, 1000°C, 2.8kg/mm<sup>2</sup>, 1474.2hr

Photo. 4. Electron micrographs of creep ruptured specimen of Ni-20Cr-20W-xC (-0.01 Zr) alloys.

がなくなることを示している。これは本合金のクリープ破断試験の初期に析出する微細な析出物(抽出残渣のX線回折および電子線回折パターンより  $M_{23}C_6$  と同定さ

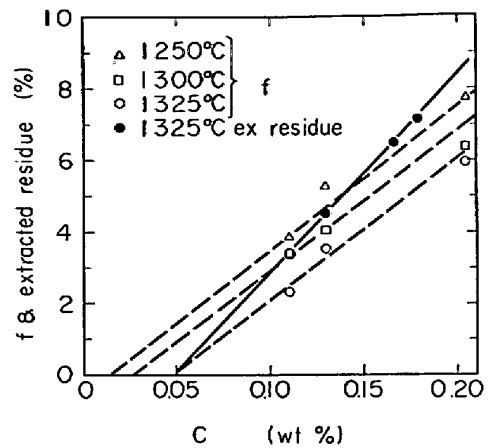


Fig. 9. Dependence of the volume fraction of carbide ( $f$ ), and extracted residue on the carbon content of Ni-20Cr-20W alloys.

れている)は転位のピルアップをもたらすに十分小さな粒間隔をもっていること、さらに長時間になると析出物は粗大化してクリープ変形機構が異なつたものに変化する可能性のあることを示している。

C量が少ないときはこの微細析出量が少なく、クリープ破断寿命が短くなるものと考えられる。

Zrを添加した合金は Fig. 8 に示すように長時間側で破断直線の折曲がりがないが、Photo. 3の(d)およびPhoto. 4の(c)のように Zr 添加によつて若干炭化物の安定化がもたらされるものと思われる。

$M_6C$  型炭化物が析出した地組成は前述のごとく Fig. 7の矢印の方向に変化する。C量と  $M_6C$  析出量の関係を3.3項で述べた方法で調べると Fig. 9 に示すようにC量と抽出残渣量は直線関係がある。 $W_{2.5}Cr_1Ni_{2.5}$  C炭化物が析出するとして求められるC量と析出物重量との関係を示す勾配を用いて測定点に合うレベルで直線を引いた結果が Fig. 9 に示してある。これより 1325°CにおけるC固溶量は 0.05 重量%程度であることが推定される。

したがつて 0.2 重量%程度のC含有合金は固溶化処理を 1325°Cで行なつたとき 0.15 重量%相当の  $M_6C$  を析出することを示しており Fig. 7の Ni-20Cr-20Wの点より矢印の方向に 0.15 移つた点の地組成になつてゐることを示している。

Fig. 2 と Fig. 7 を比較して、C量の増加による地の組成変化の方向は、実験事実とは逆にクリープ破断強さを低下させる方向にある。

したがつて、C含有量の増加は固溶強化機構による強化以上に析出強化機構の強化と対応していると考えられる。破断寿命はクリープ速度に逆比例するという仮定に



において Fig. 8 の H7 の 1000°C での試験結果の直線の勾配から求められる応力指数  $n$  が高応力側で 5.5, 低応力側で 3.3 であるが試験中に析出物の生成成長が起こることを考えると, (4.4) や (4.5) 式のような一つの理論でこれを説明することは困難であろう。

#### 4.3 溶体化処理条件とクリーブ破断強さ

溶体化熱処理によるクリーブ破断強さの改善は, 結晶粒度<sup>29)</sup>および炭化物の固溶, 二次析出の変化を通じて行なわれるものと考えられる。結晶粒度は 3.3 で示したように未固溶炭化物の分布状態に支配される場合と, このピン止め効果からはずれる場合があつて, 後者は高C含有合金の長時間溶体化処理によつて得られる。

ピン止め効果からはずれると二次再結晶を起こす現象は長時間溶体化処理によつて炭化物の分布状態はあまり変化しないことが認められたこと, Photo. 2 に示すように粒界の消滅がみられること, および高C材についてみられることから次のように考えられる。溶体化処理時間が長くなると結晶粒が双晶粒界の Sweeping (掃討) によつて回転して隣接する粒と結晶方位が一致し粒界が消滅する<sup>30)</sup>。したがつて, この結晶粒の回転は小さな結晶粒ほど起こしやすいことから, 高C材でもともと結晶粒の小さなものほど混粒を経て急速に二次再結晶が進展するものと考えられる。

結晶粒は試験片サイズに比して相対的に大きくなり過ぎるとかえつてクリーブ破断寿命の低下をもたらすが<sup>1)</sup> <sup>29)</sup><sup>31)</sup>ある程度大きくなるまでクリーブ破断寿命を改善する。

析出炭化物が格子定数 11.07 Å の立方体中に 16 個の C 原子を含む  $W_{2.5}Cr_1Ni_{2.5}C$  であることから密度 13.13 g/cm<sup>3</sup> が求められる。この結果より Fig. 9 の合金の C 量と  $f$  の関係の直線の勾配が求められ, この勾配を用いて, 1250°C, 1300°C および 1325°C で 1 hr 処理したときの固溶量を求めるとそれぞれ約 0.01, 0.03 および 0.05% であつた。

したがつて溶体化温度が高温になるほど固溶C量が多くなり, それだけクリーブ破断試験中に微細に析出する  $M_{23}C_6$  炭化物が多くなり, それだけクリーブ破断寿命を長くする効果をもたらす。

以上まとめると, 溶体化処理温度が高温になるほど炭化物の固溶化が進み, 炭化物の分布状態が変つて結晶粒の粗大化をもたらすことおよびクリーブ破断試験中に二次析出炭化物を増加することよりいずれもクリーブ破断強度の増加をもたらす。

溶体化処理時間を長くすると, 高温では炭化物の未固溶量は変化しないが, 結晶粒の回転による結晶粒の粗大

化によりクリーブ破断強度の改善に寄与する。

## 5. 結 言

1000°C~1100°C の高温におけるクリーブ破断強さの高い合金を開発する目的で Ni-Cr-W-C 系合金を溶製加工して各種特性を調べた。C含有量を一定にした Ni-Cr-W-C 系合金の基本組成とともに C含有量の影響についてやや詳細に検討した結果次の結論を得た。

- (1) Ni-Cr-W-0.08C 系合金でクリーブ破断強さのピークは Ni-20Cr-20W 近傍にある。
- (2) クリーブ破断強さの合金組成への依存性は平均電子空孔数  $N_V$  および平均拡散係数  $D$  の組成による変化によつてほぼ説明される。
- (3) Ni-20Cr-20W-xC 系の含有量の多い合金には 1200°C~1350°C の溶体化処理状態で未固溶の  $W_{2.5}Cr_1Ni_{2.5}C$  で示される  $\eta_1$  型炭化物がありこの分布が結晶粒度を制御しクリーブ破断強さに影響を与える。
- (4) C含有量は試験時に微細炭化物  $M_{23}C_6$  を析出することにより特に数百時間の短時間クリーブ破断強さに影響を与える。

おわりに本研究を進めるにあつて, 炭化物の分析方法について御指導いただいた三菱金属(株)中央研究所, 野村研究員, および電子顕微鏡観察について御協力いただいた同, 田部井研究員に感謝の意を表します。

## 文 献

- 1) 渡辺, 千葉, 九重: 鉄と鋼, 61 (1975), p. 2405
- 2) 渡辺, 千葉: 学振 123 委研究報告, 16 (1975), p. 167
- 3) 学振第122~第123委員会合同: 高温ガス炉耐熱材料研究会調査報告書(第2集), (1974)
- 4) 大村: 学振 123 委研究報告, 14 (1973), p. 165
- 5) L. WOODYATTE: Trans. Met. Soc. AIME, 236 (1966), p. 519
- 6) Preliminary data, High Temperature High Strength Nickel Base Alloys, (1968) [INCO]
- 7) P. B. HIRSCH, A. HOWIE, R. B. NICHOLSON, D. W. PASHLEY, and M. J. WHELAN: Electron Microscopy of Thin Crystals, (1965), p. 37 [Butterworths]
- 8) E. J. DIXON and J. B. HEADRIDGE: Analyst, 89 (1964), p. 185
- 9) M. F. ASHBY, J. HARPER, and J. LEWIS: Trans. Met. Soc. AIME, 245 (1959), p. 413
- 10) H. T. GOLDSCHMIDT: Interstitial Alloys (1967), p. 107 [Butterworths]
- 11) R. G. BARROWS and J. B. NEWKIRK: Met. Trans., 3 (1972), p. 2889
- 12) C. S. BARRETT: J. Inst. Metals, 100 (1972), p. 65

- 13) *W. R. JOHNSON, C. R. BARRETT, and W. D. Nix*: *Met. Trans.*, **3** (1972), p. 963
- 14) 須藤, 山田: *日本金属学会誌*, **35** (1971), p. 232
- 15) 須藤: *日本金属学会誌*, **34** (1970), p. 177
- 16) *H. OIKAWA, T. KATO, and S. KARASHIMA*: *Trans. JIM*, **14** (1973), p. 389
- 17) *D. K. MATLOCK and W. D. Nix*: *Met. Trans.*, **5** (1974), p. 1401
- 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) 門間, 須藤, 及川: *日本金属学会誌*, **28** (1964), p. 253
- 21) *G. S. ANSELL and J. WEERTMAN*: *Trans. Met. Soc. AIME*, **215** (1959), p. 838
- 22) *B. A. WILLCOX and A. H. CLAUSER*: *Oxide Dispersion Strengthening*, (1968), p. 323  
[Gordon and Breach]
- 23) *M. F. ASHBY*: *Proc. Second. Int. Conf. Strength of Met. Alloys*, **3** (1970), p. 838
- 24) 山田, 須藤: *学振 123 委研究報告*, **13** (1972), p. 251
- 25) *B. BEESTON and L. FRANCE*: *J. Inst. Metals*, **96** (1968), p. 105
- 26) *L. S. DARKEN*: *Trans. AIME*, **175** (1948), p. 184
- 27) 門間, 須藤, 及川: *日本金属学会誌*, **28** (1964), p. 197
- 28) *W. C. MARRIGAN and W. D. Nix*: *Trans. Met. Soc. AIME*, **242** (1968), p. 2491
- 29) *F. GAROFALO, W. DOMIC, and F. GEMMINGEN*: *Trans. AIME*, **230** (1964), p. 1460
- 30) *J. P. NIELSEN*: *Recrystallization, Grain Growth and Textures*, ed. by AMS (1966), p. 141
- 31) *E. G. RICHARDS*: *J. Inst. Metals*, **96** (1968), p. 365