

## 論 文

UDC 669.15'24'26'28-194 : 669.14.018.44 : 669.27 : 620.172.251.2 : 539.414

## Ni-Cr-Mo 系固溶強化型超耐熱合金の合金設計\*

渡 辺 力 蔵\*\*

## Alloy Design of Ni-Cr-Mo Solid Solution Strengthened Superalloy

Rikizo WATANABE

## Synopsis

In order to examine the possibility of developing an intermediate heat-exchanger material for the nuclear steel making which is cheaper than 23%Cr-18%W-Ni alloy developed in the previous study, an alloy design has been conducted with respect to austenitic Ni-Cr-Mo three component system.

Theoretically promising composition range is determined by the following conditions; (1) average electron vacancy number  $N_V$  is smaller than Barrows' critical electron vacancy number, (2) lattice parameter is greater than 3.580 Å, (3)  $N_V$  is greater than 1.90.

As a result of experimental examination, it has been shown that 26%Cr-9.5%Mo is the best in the theoretically promising composition range from 1 000°C creep rupture strength point of view, and that an addition of about 0.07% carbon increases creep rupture strength at 1 000°C. The target creep rupture strength, that is, higher than 1 kg/mm<sup>2</sup> at 1 000°C-10<sup>5</sup> hours, however, is not satisfied.

26% Cr-9.5% Mo-Ti-Zr-C-Bal. Ni alloy which has been developed in the present study has almost the same creep rupture strength at 1 000°C as that of Inconel 617, and seems to be applicable to various high temperature parts in nuclear power plants, because it contains no cobalt.

## 1. 緒 言

筆者らは原子力製鉄用熱交換器材料を開発する目的で Ni-Co-Cr-Mo-W 5 元系固溶強化型合金につき合金設計を行ない、1 000°C-10<sup>5</sup> hr クリープ破断強度が 1 kg/mm<sup>2</sup> 以上でチューブに加工可能という目標を満足する可能性の高い 30Co-16Cr-20W-Bal. Ni を基本組成とする合金 SSS410 を開発した<sup>1)</sup>。しかし原子炉に直結する 1 次系の熱交換器の場合、Co を含有する合金は誘導放射能を生ずる危険性があるので、さらに Co を除いた Ni-Cr-W 3 元系固溶強化型合金につき合金設計を行ない、目標を満足する可能性の高い 23Cr-18W-Bal. Ni を基本組成とする合金 SSS113M を開発した<sup>2)</sup>。この SSS113M はさきが開発した SSS410 に比べ W が 2%、Co が 30% 低いために合金の原料費はかなり安価になっているが、まだ 18% の W を含むためにかなり高価な合金である。そこでさらに安価で、かつ目標強度を満足する合金の開発の可能性を検討する目的で、W のかわりに Mo を使った Ni-Cr-Mo 3 元系固溶強化型合金につき合金設計を行なった。

## 2. 理論的分析

すでに既報で分析したように、Ni 基固溶強化型合金

ではクリープ破断強度に作用するオーステナイト組成の要因として拡散係数、弾性係数および積層欠陥エネルギーがあるが、前二者はパラメーターとしてのオーステナイトの格子定数  $a$  によつて、また後者はパラメーターとしてのオーステナイトの平均電子空孔数  $N_V$  によつて代表させることができ、結局クリープ破断強度はオーステナイトの格子定数  $a$  と平均電子空孔数  $N_V$  が大きいほど高くなる<sup>1)2)</sup>。一方合金の組成がオーステナイト 1 相領域にあるためには合金の平均電子空孔数  $N_V$  が BARROWS の限界電子空孔数  $N^C$  より小さいことが必要である<sup>1)~4)</sup>。前報の Ni-Cr-W 3 元系においては、 $a$  と  $N_V$  の両パラメーターの上下限として、 $N_V$  に対し  $N^C$  なる上限を、また  $a$  に対し 3.580 Å なる下限を設定し、この範囲の組成領域を理論有効組成領域として、Ni-Cr-W 3 元系切断状態図中に図示した<sup>2)</sup>。これと同じことを Ni-Cr-Mo 3 元系について行なうと、Fig. 1 の  $N_V = N^C$  の 2 次曲線と  $a = 3.580 \text{ \AA}$  の直線に囲まれた領域が得られる。この領域は、理論有効組成領域とするにはまだかなり広すぎるので、さらに範囲をせばめる必要があるが、これは  $N_V$  に対し下限を設定することによつて行なうのが適当と思われる。これまでの理論的分析では、W と Mo は  $a$  および  $N_V$  におよぼす効果を全く同一に扱っている<sup>1)</sup>、Ni-Cr-Mo 系に対する  $N_V$  の下限設定に

\* 昭和 51 年 4 月本会講演大会にて発表 昭和 50 年 10 月 27 日受付 (Received Oct. 27, 1975)

\*\* 日立金属(株)冶金研究所 (Metallurgical Laboratory, Hitachi Metals, Ltd., Yasugi-machi Yasugi 692)

Table 1. Theoretically selected compositions and their structural parameters.

Alloy	Cr (%)	Mo (%)	Ni (%)	$N^c - N_V$	$N_V$	$a$ (Å)
SSSM18	18	16.5	65.5	0.04	1.93	3.596
SSSM20	20	15	65	0.04	1.98	3.595
SSSM22	22	13	65	0.05	2.00	3.591
SSSM24	24	11	65	0.06	2.03	3.588
SSSM26	26	9.5	64.5	0.05	2.07	3.587
SSSM28	28	8	64	0.04	2.11	3.585
SSSM30	30	6	64	0.05	2.14	3.583

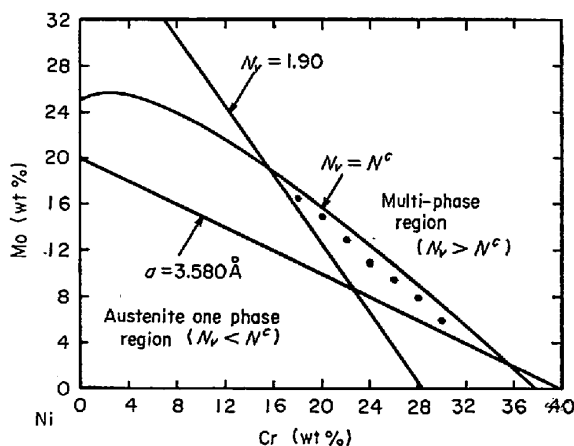


Fig. 1. Theoretically promising composition range and selected compositions for experimental examination in Ni-Cr-Mo three component phase diagram at 606°C.

あたつて、Ni-Cr-W系の結果を参考にすることができ  
るが、前報のNi-Cr-W系についての最適組成の $N_V$ は  
2.06であるので、安全を見込んで1.90を $N_V$ の下限と  
した。これによりNi-Cr-Mo系の理論有効組成領域は  
Fig. 1における3本の曲線および直線、すなわち $N_V =$   
 $N^c$ の上限曲線と、 $a = 3.580 \text{ \AA}$ および $N_V = 1.90$ の2本  
の下限直線に囲まれた領域にまで縮小された。したがつ  
て実験的検討はこのごくせまい理論有効組成領域内で行  
なえばよいが、本研究ではFig. 1に黒丸で示した7個  
の組成を選択して実験した。Table 1に選択した組成の  
組織要因パラメーターを示す。

### 3. 実験的検討

#### 3.1 実験方法

まず理論有効組成領域内におけるCrとMoの最適  
バランスを求めるためにTable 1に示した7個のオース  
テナイト組成につき実験した。ついでCrとMoの最  
適バランスの組成につきC量のクリープ破断強度におよ  
ぼす影響を調べた。

試料は真空誘導溶解によつて溶製した10 kgインゴッ  
トを30 mm角に鍛造したものをを用いた。試料の熱処理  
は予備的に固溶化処理条件とマイクロ組織の関係を調べた  
上で、炭化物の固溶化が十分でかつ結晶粒度がほぼ一定  
になるように条件を選択して行なつた。

クリープ破断試験は荷重容量1 tのシングル型でこ式  
クリープ破断試験機を用い、試験片の平行部径6 mmφ、  
標点間距離30 mmとして、大気中1000°Cで行なつた。

#### 3.2 CrとMoのバランスのクリープ破断強度におよ ぼす影響

##### 3.2.1 試料

Table 2に試料の化学組成を示す。各試料における微  
量添加元素は前2報の結果にもとづき<sup>1)2)</sup>、C 0.03%、  
Ti 0.3%、Zr 0.05%および脱酸剤としてのMgを50  
ppm添加とした。熱処理はSSSM18は1200°C×1 hr  
空冷とし、そのほかの試料は1225°C×1 hr空冷とし  
た。その場合の結晶粒度はいずれもASTM No. 1~2で  
あつた。

##### 3.2.2 クリープ破断試験結果

Fig. 2に各合金の1000°Cにおけるクリープ破断時間-  
応力線図を示す。7合金のうちM26がもつともクリー

Table 2. Chemical compositions of samples (%).

Alloy	C	Si	Mn	Ni	Cr	Mo	Ti	Zr	Mg (ppm)	O (ppm)
SSSM18	0.041	0.02	0.01	Bal.	17.87	16.33	0.24	0.047	33	73
SSSM20	0.040	0.03	0.01	Bal.	19.69	15.25	0.26	0.052	37	96
SSSM22	0.046	0.03	0.01	Bal.	21.20	13.38	0.30	0.062	71	79
SSSM24	0.044	0.02	0.01	Bal.	23.26	11.43	0.30	0.059	54	85
SSSM26	0.047	0.01	0.01	Bal.	25.79	10.00	0.30	0.057	62	83
SSSM28	0.022	0.05	0.01	Bal.	28.25	8.45	0.24	0.031	35	110
SSSM30	0.022	0.01	0.01	Bal.	29.90	6.55	0.29	0.046	35	96

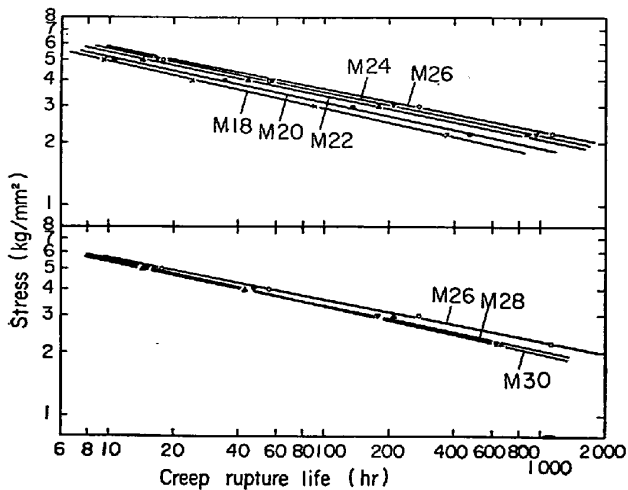
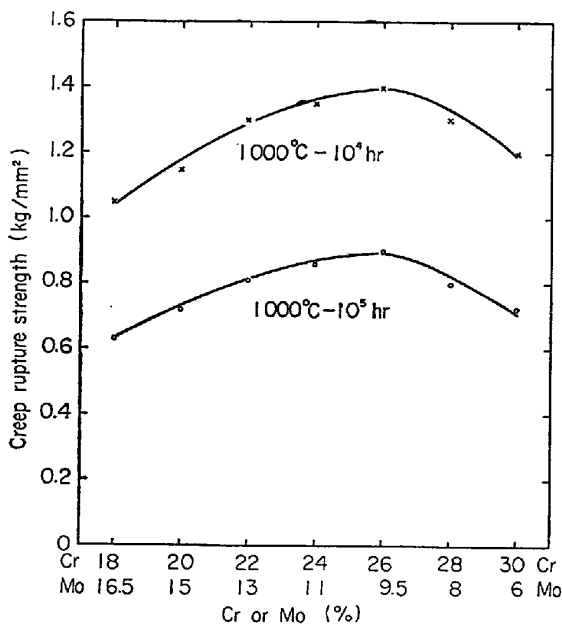


Fig. 2. Stress rupture life of each alloy at 1000°C.

Fig. 3. Relation between chromium-molybdenum balance and 1000°C-10<sup>4</sup> and 10<sup>5</sup> hour creep rupture strength.

破断強度が高いが、1000°C-10<sup>5</sup> hr の直線外挿強度は 0.9 kg/mm<sup>2</sup> 程度で、1 kg/mm<sup>2</sup> 以上という目標は達成できない。Fig. 3 には Cr と Mo のバランスと 1000°C-10<sup>4</sup> および 10<sup>5</sup> 時間外挿クリープ破断強度の関係を示す。この図から長時間側のクリープ破断強度は 26% Cr-9.5% Mo の付近でもっとも高くなり、それより低 Cr-高 Mo 側あるいは高 Cr-低 Mo 側では低下することがわかる。

Fig. 4 には各合金のクリープ破断時間と破断伸びの関係を示す。M18 および M20 の Cr が低く、Mo が高い 2 合金は長時間側でむしろ伸びが増加する傾向があるが、それ以外の合金はいずれも長時間側で伸びが低下する傾向を示す。

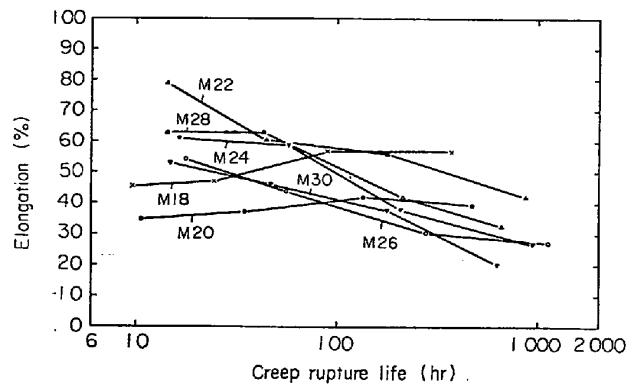


Fig. 4. Relation between creep rupture life and creep rupture elongation of each alloy.

### 3-2-3 検討

Cr と Mo のバランスが 26% Cr-9.5% Mo のところでクリープ破断強度がもっとも高くなり、その両側でクリープ破断強度が低下するのは、Ni-Cr-W 系の場合と同様<sup>2)</sup>、この付近の組成で格子定数  $a$  と平均電子空孔数  $N_V$  のバランス、換言すれば拡散係数および弾性係数と積層欠陥エネルギーのバランスがもっとも有利になるためであると考えられる。クリープ破断強度がもっとも高いオーステナイト組成における  $a$  と  $N_V$  の値は、Ni-Cr-Mo 系の SSSM26 でそれぞれ 3.587 Å および 2.07, Ni-Cr-W 系の SSS113M でそれぞれ 3.588 Å および 2.06<sup>2)</sup> とほとんど一致していることは注目される。これに対し、Co を含まない前記 2 合金よりクリープ破断強度の高い Ni-Co-Cr-W 系の SSS410 では  $a$  および  $N_V$  の値がそれぞれ 3.590 Å および 2.13<sup>1)</sup> とともに Co を含まない前記 2 合金より大きく、Co の固溶強化作用は、パラメーターの上からみると、オーステナイト 1 相領域においてとりうる  $a$  および  $N_V$  の値を増大させることにあるといえよう。

### 3-3 C のクリープ破断強度におよぼす影響

#### 3-3-1 試料

C のクリープ破断強度におよぼす影響を調べるために、1000°C のクリープ破断強度がもっとも高い 26% Cr-9.5% Mo 系につき、C 量を 3 段階に変化させた試料を溶製した。試料の化学組成を Table 3 に示す。試料の熱処理は C1 および C2 は 1225°C × 1 hr 空冷とし、C3 は 1250°C × 1 hr 空冷とした。結晶粒度はいずれの試料も ASTM No. 2~3 であった。

#### 3-3-2 クリープ破断試験結果

Fig. 5 に各試料の 1000°C におけるクリープ破断時間-応力線図を示す。短時間側のクリープ破断強度は 0.03% C 材に対し 0.07% C 材の方が若干高く、さらに C 量の高い 0.14% C 材は 0.03% C 材とほとんど同じであ

Table 3. Chemical compositions of samples (%).

Symbol	C	Si	Mn	Ni	Cr	Mo	Ti	Zr	Mg (ppm)	O (ppm)
C1	0.03	0.03	Tr.	Bal.	26.42	9.80	0.42	0.043	13	66
C2	0.07	0.01	0.01	Bal.	25.01	9.35	0.47	0.059	12	96
C3	0.14	0.01	0.01	Bal.	24.96	9.50	0.51	0.035	25	77

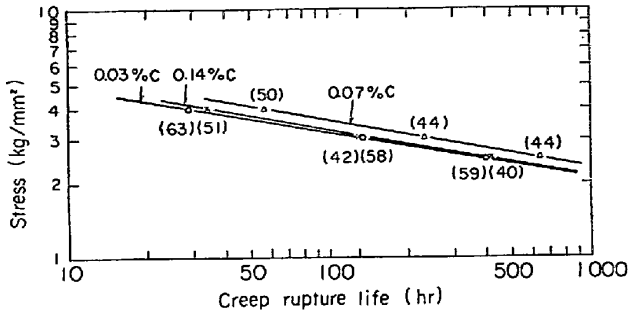


Fig. 5. Effect of carbon content on creep rupture strength of 26Cr-9.5Mo-Ni alloy at 1000°C. Figures in parentheses show creep rupture elongations.

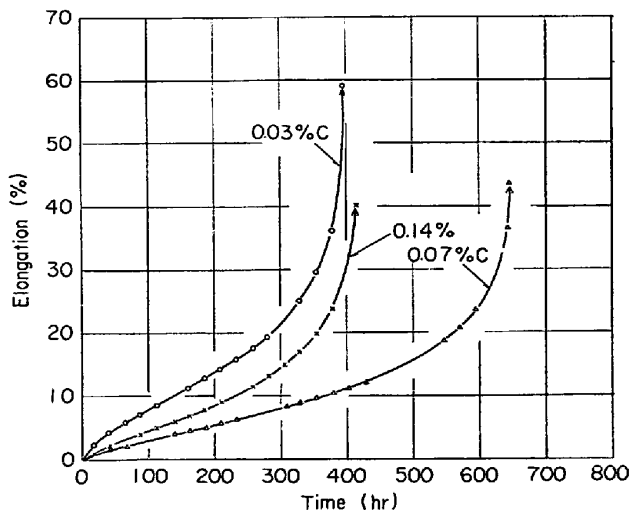


Fig. 6. Creep curves of the samples tested at 1000°C-2.5 kg/mm².

る。1000°C-10<sup>5</sup>時間の直線外挿強度は0.03% C材と0.14% C材が0.9 kg/mm<sup>2</sup>程度、0.07% C材が0.95 kg/mm<sup>2</sup>程度で、0.07% C材は長時間側でも若干クリープ破断強度が高いと考えられるが、なお1000°C-10<sup>5</sup>時間強度1 kg/mm<sup>2</sup>以上という目標には達しない。クリープ破断伸びはC量が増加すると若干低下する傾向があるが、0.14%程度までのC量ではそれほど急激には変化しない。

Fig. 6には1000°C-2.5 kg/mm<sup>2</sup>における各試料のクリープ曲線を示す。C量が増加しても、Ni-Cr-W系でみられたような2次クリープ段階でのクリープ曲線の顕著な折れ曲がり<sup>2)</sup>はみられない。



Photo. 1. Micro structures of creep-ruptured specimens tested at 1000°C-2.5 kg/mm<sup>2</sup> (×400, top C1, middle C2, bottom C3), showing increase of carbide precipitates with the increase of carbon content.

Photo. 1には1000°C-2.5 kg/mm<sup>2</sup>におけるクリープ破断後の試験片の光学顕微鏡写真を示すが、C量が増

加するにつれて析出炭化物量が増加していることがわかる。

### 3.3.3 検討

Ni-Cr-W 系ではCを高めると2次クリープ段階でクリープ曲線が2段に折れ曲がり、長時間側でクリープ破断強度が低下する傾向が認められたが、これは炭化物が析出すると析出強化が生ずるが、一方固溶強化元素であるCrやWの固溶量が減少するため固溶強化の度合いが低下し、全体的にはクリープ強度が低下するためであると考えられた<sup>2)</sup>。Ni-Cr-Mo 系では2次クリープ段階におけるクリープ曲線の折れ曲がりには顕著にはみられず、むしろ少量のCはクリープ破断強度を高めるのに有効であるが、これはNi-Cr-Mo 系ではNi-Cr-W 系に比べ相対的に固溶強化の度合いが小さいために、適当なC量においては炭化物の析出強化の方が固溶強化の低下に打ち勝ち、全体的には強度を向上する結果となつたものと考えられる。したがってNi-Cr-Mo 系においては0.07%程度のCはクリープ破断強度の向上に有効であるといえよう。

本研究における理論的分析と実験的検討の結果から、Ni-Cr-Mo 3元系固溶強化型オーステナイト合金でSSS M26以上のクリープ破断強度をもつ合金を開発することはきわめて困難と考えられ、この系の合金で目標強度を確実に達成することはほとんど不可能と考えられる。前報<sup>2)</sup>で報告したNi-Cr-W系のSSS113Mと本報告におけるNi-Cr-Mo系のSSSM26の中間的な組成をもつNi-Cr-Mo-W 4元系合金で目標強度の達成をはかることは可能であろうが、その場合は合金の原料費も2合金の中間的なものとなろう。

本研究で開発した合金SSSM26は当初の目標強度は満足しないが、1000°Cにおけるクリープ破断強度は在来のNi基固溶強化型合金の中で最強とされるInconel 617と同程度であり<sup>5)6)</sup>、後者に比べCoを含まないこと、原料費が若干安価であることなどの利点があるの

で原子力用をはじめとする各種高温部品に広く応用できる可能性がある。

## 4. 結 言

Ni-Cr-W 系合金より安価で、1000°C-10<sup>5</sup> hr クリープ破断強度が1 kg/mm<sup>2</sup>以上のCoを含まない原子力製鉄用熱交換器材料の開発の可能性を検討する目的で、Ni-Cr-Mo 3元系固溶強化型オーステナイト合金につき合金設計を行ない、つぎの結果を得た。

(1) Ni-Cr-Mo 系のオーステナイト1相領域内におけるCrとMoのバランスは26%Cr-9.5%Moの付近が1000°Cのクリープ破断強度の点で最良である。

(2) 26%Cr-9.5%Mo-Ni系において0.07%程度のCは1000°Cのクリープ破断強度を向上させる効果がある。

(3) Ni-Cr-Mo 3元系固溶強化型オーステナイト合金では最強の合金でも1000°C-10<sup>5</sup>時間の直線外挿強度が0.9~0.95 kg/mm<sup>2</sup>程度しか得られず、この系の合金で目標強度を確実に満足する合金を開発することはほとんど不可能と思われる。

(4) 26%Cr-9.5%Mo-Ti-Zr-C-Bal. Ni合金は、在来のNi基固溶強化型合金のうちで最強といわれているInconel 617に匹敵する1000°Cのクリープ破断強度をもち、Coを含まない利点があるので、原子力用高温部品などに広く応用できる可能性がある。

## 文 献

- 1) 渡辺, 千葉, 九重: 鉄と鋼, 61(1975), p. 2405
- 2) 渡辺, 千葉: 鉄と鋼, 投稿中
- 3) C. S. BARETT: J. Inst. Metals, 100(1972), p. 56
- 4) R. G. BARROWS and J. B. NEWKIRK: Met. Trans., 3(1972), p. 2889
- 5) 木下, 藤田, 行俊: 高温ガス炉耐熱材料研究会調査報告書(第2集), (1974), p. 38 [学振第122-第123委員会合同高温ガス炉耐熱材料研究会]
- 6) INCONEL alloy 617, (1972), p. 4 [The International Nickel Company, Inc.]