

## 論 文

UDC 669.14.018.29 : 621.039.534.25 : 669.15'24'26'282'27-194.  
3.539.55 : 621.7.011 : 621.791.011 : 539.512

## 原子力製鉄用 Ni-Cr-Mo-W 系耐熱合金の諸特性\*

行俊 照夫\*\*・榎木 義淳\*\*\*・吉川 州彦\*\*\*

## On the Various Properties of Ni-Cr-Mo-W Heat Resistant Alloys for Nuclear Steel-making System

Teruo YUKITOSHI, Yoshiatsu SAWARAGI, and Kunihiro YOSHIKAWA

## Synopsis:

Ni-Cr-Mo-W system alloys were investigated in order to develop a heat resistant alloy which may satisfy various properties required for heat exchanger tube materials of nuclear steel-making system.

In the first step, we investigated the effect of alloy elements on formability, high temperature strength, aging characteristics and weldability. And we selected some candidate alloy compositions in terms of creep rupture strength at 1000°C. Out of these alloys, Ni-0.07C-25Cr-5Mo-5W alloy turned out to be superior to other alloys when taking various properties.

In the second step, the effects of C and Cr contents on creep rupture strength at 1000°C were examined on this alloy. The creep rupture strength was found to increase when C content was reduced from 0.07% to 0.03% and Cr content was raised from 25% to 27.5% and solution treatment temperature was raised. In terms of various properties, Ni-0.03C-27.5Cr-5Mo-5W system alloy was chosen, which also proved resistant to helium environment.

In conclusion, we developed a candidate alloy with compositions of Ni-0.03C-27.5Cr-5Mo-5W which seemed to have high possibility of satisfying the creep rupture strength target, that is more than 1kg/mm<sup>2</sup> at 1000°C and 5×10<sup>4</sup> hours in helium.

## 1. 緒 言

エネルギー資源の多様化、有効利用は各国において重要課題として取り上げられており、特にエネルギー消費量の多い産業界においては、この解決が急務とされている。我国においては、これらの対策の一環として、原子力の核熱エネルギーを最も高い温度で利用できる高温ガス炉 (VHTR) を開発し、製鉄プロセスに利用する、いわゆる原子力製鉄が国家的プロジェクトとして取り上げられ研究開発が進められている。この原子力製鉄においては、炉出口のヘリウムガス温度として、少なくとも 1000°C が必要とされているため、熱交換器用耐熱合金の開発が重要な課題の一つとされている。本耐熱合金の大型プロジェクトにおける開発目標は、1000°C のヘリウム中におけるクリープ破断強度が、10 万 h (中間目標: 5 万 h) で 1 kg/mm<sup>2</sup> 以上であり、外径 25 mm, 肉厚 5 mm, 長さ 7 m 以上のチューブに加工可能であり、さらに溶接性や、耐疲労強度等が良好であることとされ

ている。

1000°C ですぐれた高温強度を得るには、Ni 基、Co 基あるいは、Cr, Nb, Mo 基等の耐火金属が有効であるが、耐火金属には加工性等の問題点があり、また Co 基合金は誘導放射能の点から原子力用材料としては好ましくなく、Ni 基合金が最も有望と考えられる。

Ni 基合金の強化方法としては、①母体金属に比較して原子半径が大きく、しかも融点の高い、Mo, W, Cr を含有させることにより、オーステナイト地質を強化させる固溶強化と、②炭化物析出による弱析出強化、および、③高温まで安定で粗大化しにくい微細析出物を均一分散させることを目的として、Ti, Al などを含む γ' 相の整合析出を利用した強析出強化が考えられる。しかし、Ti, Al を含有する合金は、ヘリウム中で内部酸化をおこしやすいという問題があり好ましくない<sup>1)2)</sup>。そこで本研究では、固溶強化と弱析出強化を考慮した Ni-Cr-Mo-W 系合金について、大気中での高温強度、靱性、加工性および溶接性におよぼす各成分の影響を検討し、

\* 昭和 52 年 4 月本会講演大会にて発表 昭和 53 年 10 月 23 日受付 (Received Oct. 23, 1978)

\*\* 住友金属工業(株)中央技術研究所 工博 (Central Research Laboratories, Sumitomo Metal Industries, Ltd., 1-3 Nishinagasu-hondori Amagasaki 660)

\*\*\* 住友金属工業(株)中央技術研究所 (Central Research Laboratories, Sumitomo Metal Industries, Ltd.)

Table 1. Chemical composition of Ni-Cr-Mo-W system alloys tested (aim value)

C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	W	B	Zr	Ni
0.07	LAP*	0.50	LAP*	LAP*	10~25	0~35	0~35	0.004	0.03	Bal.
5wt.% interval										

\* : Low as Possible

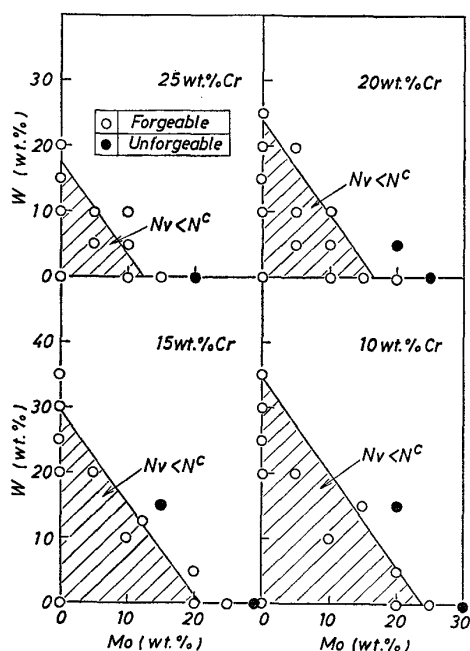


Fig. 1. Range of Cr, Mo, and W contents in Ni base alloys tested.

総合的にすぐれた Ni-0.03C-27.5Cr-5Mo-5W-B-Zr (SZ 合金) を開発した。さらにヘリウム雰囲気での脱浸炭、脱 Cr による高温性質の劣化を考慮して、Ni-Cr-Mo-W 系合金のヘリウム中腐食挙動について検討し、開発合金のヘリウム中耐食性が良好であることを確認した。

## 2. 供試材および試験方法

### 2.1 供試材

第一次検討では Table 1 のように Ni-Cr-Mo-W を基本成分として、Cr を 10~25%、Mo、W を 0~35% まで、各々 5% ずつ変化させて供試材とした。Cr、Mo、W 添加量の範囲については、あらかじめ PHACOMP 法を用いて平均電子空隙数 ( $N_V$ )<sup>3)</sup> および BARROWS の方法<sup>4)</sup> による 1000°C での限界電子空隙数 ( $N_C$ ) を求め、 $\sigma$  相等の金属間化合物析出範囲を考慮して Fig. 1 のように決定した。ただし、 $N_V$ 、 $N_C$  の算出に当つては炭化物生成によるオーステナイト地質の組成変化を考慮していないこともあり、 $N_V > N_C$  領域の合金についても検討した。固溶強化および析出強化元素として有効な C

量については、C の固溶限および一般的な既存合金の含有量を参考にして 0.07% とした。また高温での粒界酸化元素として、B、Zr が有効<sup>5)~10)</sup> と考えられたので、先に比較的高強度材として得られていた Ni-0.07C-20Cr-5Mo-5W-5Fe 合金についてクリープ破断強度におよぼす成分の影響を検討し、最適条件として 0.004% B、0.03% Zr の複合添加を選択した。Si は高温ガス炉近似ヘリウム中で粒界酸化の要因となると考えられたので、できるだけ低く抑えた。しかし、Mn は Cr とスピネルを形成し、ヘリウム中耐食性を改善すると考えられた<sup>1)2)</sup> ので 0.5% 添加した。

第二次検討では、第一次検討で選定された成分系について、クリープ破断強度におよぼす C、Cr 量および溶体化温度の影響を検討し、さらに溶接性や加工性も加味して開発合金の最終成分を選定した。

### 2.2 試験方法

合金の溶製は 17kg 真空高周波炉で行ない、105 mm $\phi$  × 95 mm $\phi$  × 200 mm の丸型インゴットを 1180°C で 2 h 均熱後、丸型幅拘束による鍛造を行ない、その割れの可否で変形能を評価した。15 mm $\phi$  棒に鍛造できたものについては 12 mm $\phi$  × 18 mm の試験片を切り出し実際の製管時を考慮して、落下ハンマー式圧縮試験機により、1150°C で対数歪が 0.3 の場合の変形抵抗値を求めた。1250°C × 1h W. Q. の溶体化材については、短時間引張、クリープ破断および He 中腐食試験を行なつた。また溶体化材および溶体化後、900、1000°C で各々 500 h 加熱した試験材について合金の組織安定性を見るため、衝撃性質、組織変化および析出物の検討を実施した。短時間引張およびクリープ破断試験には平行部径 6 mm、標点間距離 30 mm の丸棒、He 中腐食試験には 3 mm × 5 mm × 30 mm の板状、および衝撃試験には、5 mm × 55 mm × 2 mm V ノッチの試験片を使用した。組織観察はバフ研磨仕上後、王水 (硝酸 : 塩酸 = 1 : 3) をベースとして、Mo、W 量に応じて両者の比率を変化させた腐食液でエッチングを行ない光学顕微鏡にて行なつた。さらに一部の材料については抽出レプリカによる電子顕微鏡組織観察 および 7% ブロムアルコールによる抽出残渣

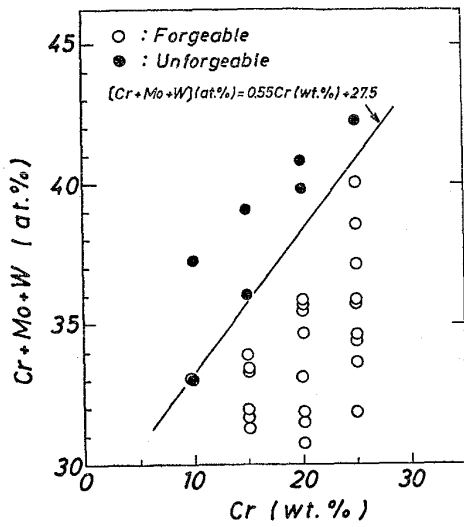


Fig. 2. Effect of Mo, W, and Cr contents on hot workability of ingots.

のX線解析を行ない析出物を同定し、併せて抽出残渣の定量分析も行った。

### 3. 試験結果

#### 3.1 Ni-Cr-Mo-W 系合金の検討

##### 3.1.1 加工性

Fig. 1 は丸型幅拘束鍛造による割れ発生の可否を示したものである。Cr, Mo, W 量の増加に伴い鍛造割れが生じやすくなり、特に Cr, Mo 量の増加の影響が顕著である。これは Ni-Cr-Mo 3 元系状態図<sup>11)12)</sup>から推測すると、加熱中に硬くて脆い金属間化合物( $\sigma, \rho, \mu$ 相など)が析出するためと考えられる。またW単独添加合金はいずれも鍛造可能であったが、これは Ni-Cr-W 系合金では菊池ら<sup>13)</sup>が示しているように、 $\sigma$ 相の析出するWの領域が今回の検討範囲よりかなり高濃度側にあるためと考えられる。今回の鍛造条件で得られた結果は Fig. 2 に示すように Cr 量(wt%)と Cr+Mo+W 量(at%)で比較的良く整理できほぼ次式で鍛造可能領域を推測することが可能である。

$$[Cr+Mo+W](at\%) \leq 0.55Cr(wt\%) + 27.5$$

一方、Fig. 3 は 1150°C で 0.3 の対数歪加工度を与えた場合の変形抵抗値 ( $K_f$ ) を次式で算出し、合金元素量を at% で整理したものである。

$$K_f = \frac{W \cdot H}{V \cdot \epsilon}$$

W: ハンマー重量(kg) H: ハンマー高さ(mm)

V: 試験片体積 (mm<sup>3</sup>)  $\epsilon$ : 対数歪(=ln  $h_0/h_1$ )

この変形抵抗は Cr 量にはほとんど影響されず、Mo, W 量の増加に伴い上昇し、その度合はWの方がMoより大

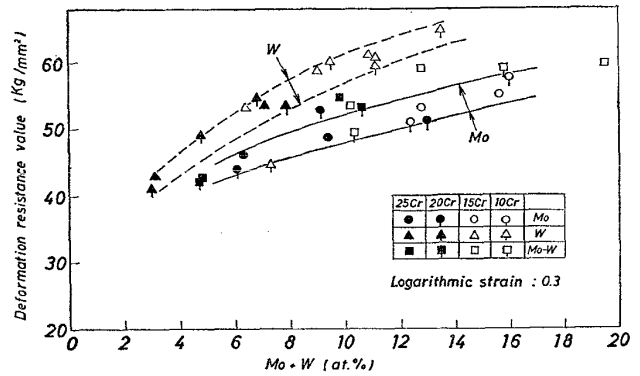


Fig. 3. Effect of alloy elements on deformation resistance at 1150°C for Ni-Cr-Mo-W system alloys.

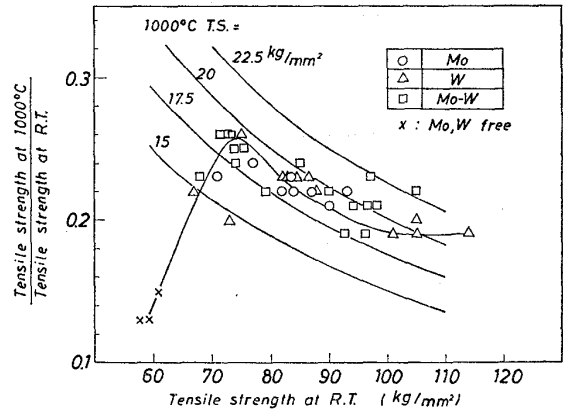


Fig. 4. Relation between tensile strength at room temperature and at 1000°C.

きい。従来の SUS304 およびインコイ 800 の 1150°C での変形抵抗値は、各々 18kg/mm<sup>2</sup> および 25kg/mm<sup>2</sup> 程度であり、本合金系はそれらに比較しかなり高く製管性は低下する。田村ら<sup>14)</sup>はオーステナイト系ステンレス鋼および Ni 基合金の熱間変形抵抗におよぼす合金元素の強化係数を重回帰分析により求めており、変形抵抗は Ni 基 2 元合金の溶質原子の拡散係数と格子定数変化とよい相関があることを示している。Cr の影響がほとんどないのは、格子定数および拡散係数の変化率が小さいためと考えられる。またWはMoに比較して拡散係数が小さく、平均的な拡散速度が小さくなるために変形抵抗の増加率が大きくなるものと推測される。

##### 3.1.2 短時間引張強度特性

溶体化材の常温および 800~1000°C 強度は Cr 量にはほとんど依存せず、Mo, W 量の増加に伴い上昇する結果が得られた。Fig. 4 は常温引張強さと 1000°C 引張強さとの関係を示したものであるが、Wを多く含有する合金では、1000°C 強度も高いが常温強度も著しく大きい。これに対して極大値付近に分布する合金では、70~

80kg/mm<sup>2</sup> 程度の常温強度でも 17.5~20kg/mm<sup>2</sup> 程度の 1000°C 強度が得られている。鋼管の実用化にあつては、常温曲げ加工性および製管性から常温強度が低く、変形抵抗が小さいほど好ましい。したがつて 3.1.1 項で述べた変形抵抗試験結果も考慮すると、W を多く含有する合金は加工性の面からは不利である。しかし、加工方法や加工温度等の製造条件の検討により加工性を改善することは可能である。

3.1.3 クリープ破断特性

溶体化材について 1000°C でのクリープ破断試験を行ない、直線内外挿法により 10<sup>3</sup>h および 5×10<sup>4</sup>h 破断強度を求めた。低 Cr (10%, 15%) 合金では今回の Mo, W 量の範囲ではいずれも原子力製鉄の中間目標 (1000°C, 5×10<sup>4</sup>h 破断強度が 1kg/mm<sup>2</sup> 以上) を満足しない。一方、Cr 量の増加はクリープ破断強度の改善に有効であり、Fig. 5 に示すように、20% および 25% Cr 合金では中間目標を満足する可能性のある数種の高強度合金の得られることがわかる。特に 25%Cr 合金では Mo+W 量が 5at% 付近の 15W (5.0 at%), 10 Mo (6.3at%) および 5 Mo-5W (4.8at%) 合金で 5×10<sup>4</sup>h 破断強度の極大値が得られ、それ以上になると強度低下の傾向を示している。

3.1.4 時効による性質の変化

(1) 硬さ、衝撃値特性

常温における溶体化材の硬さ、衝撃試験結果を Fig. 6 に、時効材の衝撃試験結果を Fig. 7 に示す。溶体化材

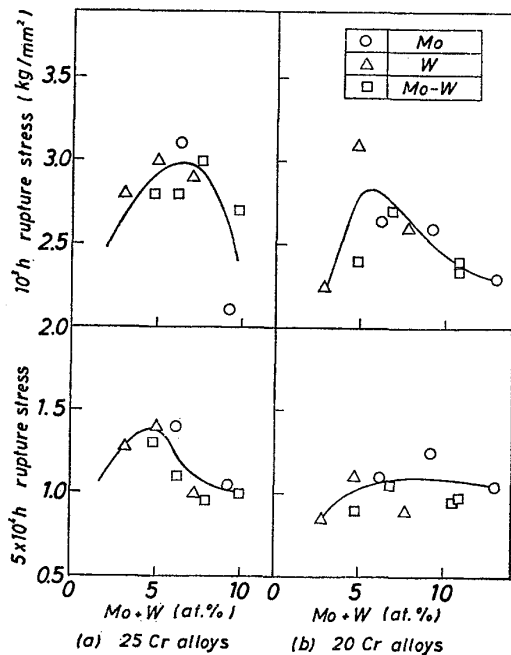


Fig. 5. 10<sup>3</sup>h and 5×10<sup>4</sup>h rupture stress at 1000°C (Interpolated and extrapolated values).

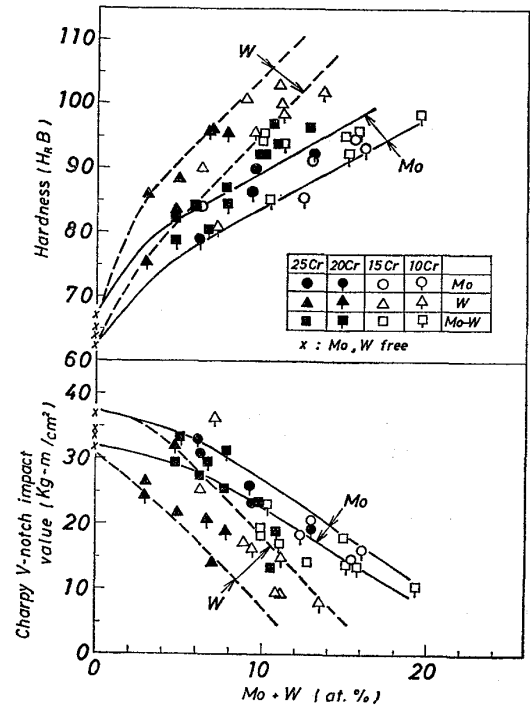


Fig. 6. Effect of alloy elements on mechanical properties at room temperature (Solution treated materials).

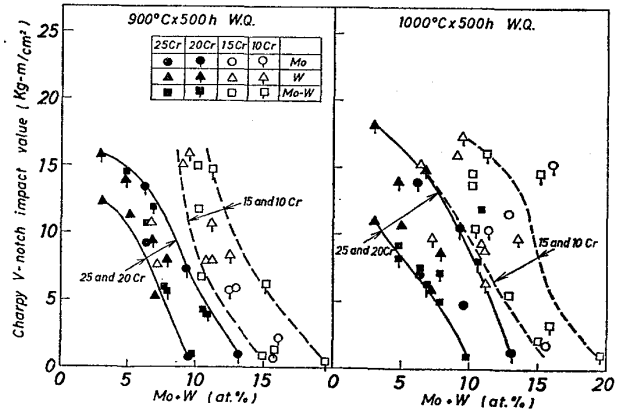
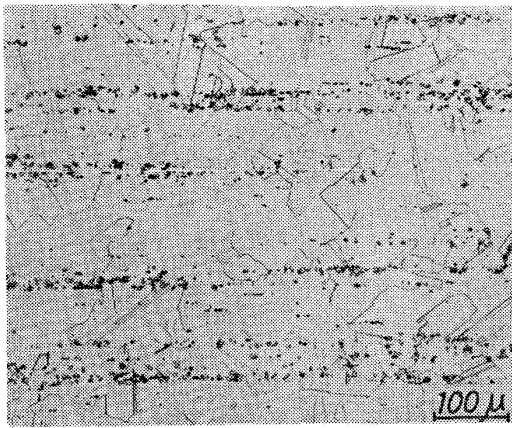
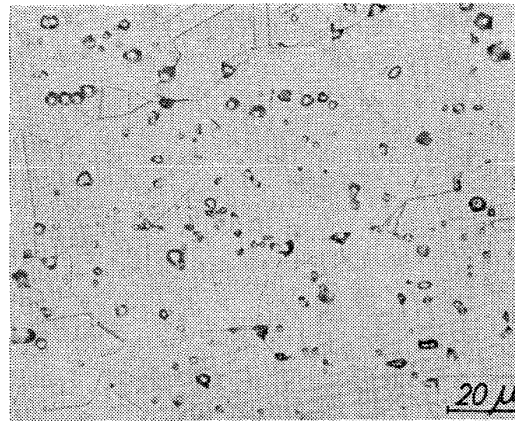


Fig. 7. Effect of alloy elements on impact value at room temperature for aged materials.

では Mo, W 量の増加に伴い硬さが上昇して靱性が低下し、その度合は W 含有合金で特に著しいが、Cr 量の影響は見られない。一方、時効材では Cr, Mo, W 量の増加に伴い靱性が低下し、特に Mo を多く含有する 25Cr-10 Mo-10W (Mo+W=9.8at%), 20Cr-20Mo (13.1at%), 15Cr-25Mo (15.6at%), 15Cr-20Mo-5W (15.0at%) および 10Cr-15Mo-15W (15.8at%) 合金では 900, 1000°C 時効材とも著しい靱性低下を示している。しかし溶体化状態で低靱性を示す W を多く含有する合金では時効による靱性低下は少なく、5kg-m/cm<sup>2</sup> 以上の衝撃値を有している。



15Cr-20Mo alloy



20Cr-25W alloy

Photo. 1. Typical microstructures of solution treated materials (1250°C×1h W. Q.).

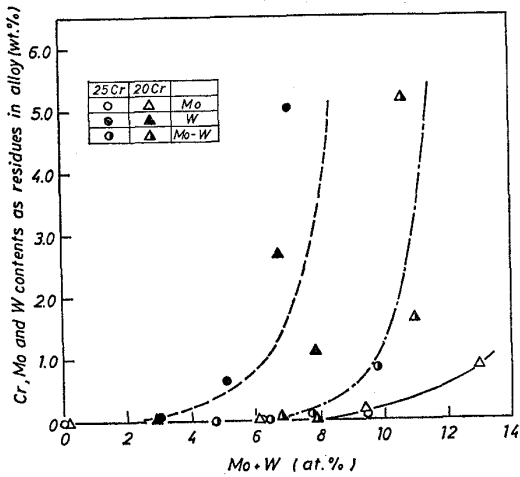


Fig. 8. Relationship between alloy elements and Cr, Mo, and W contents as residues in alloy. (1250°C solution treated materials)

(2) 金属組織

1250°C×1h W. Q.の溶体化処理後の固溶状態は光学顕微鏡組織および高Cr(20%, 25%)合金について実施した Fig. 8の抽出残渣の測定結果から判断すると, Mo単独添加合金ではCr量にほとんど依存せず, 約9at%(15wt%)でほぼ完全に固溶している。一方, W単独添加合金では高Cr(25%, 20%)合金の場合, W量が約5at%(15wt%)で未固溶析出物がわずかに認められ, 7at%(20wt%)程度になると残渣量が急激に増加し残渣中のW量が多くなる。ただし, Cr量の低下に伴い固溶量が増加し, 10%Cr合金では7at%程度までほぼ完全固溶している。Photo. 1は代表的な未固溶析出物の分布状況を示したものであるが, Mo添加材では圧延方向に層状に分布しているのに対し, W添加材では粒界, 粒内にほぼ均一に分布しているという特徴がある。これらは主に $M_6C$ と $\alpha$ -Wである。特に後者では $\alpha$ -Wのピン止め効果により結晶粒の成長が抑制され, 完全固溶している合

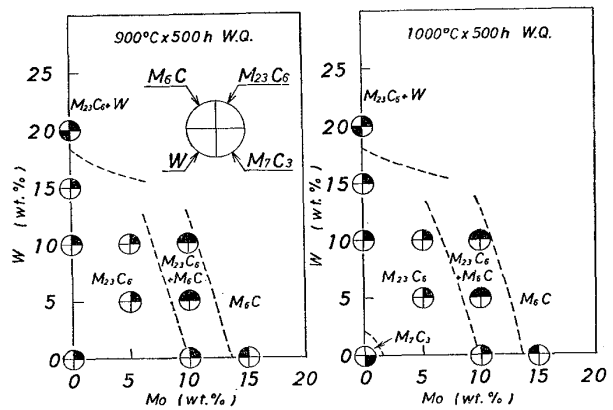


Fig. 9. Effect of alloy elements on kinds of precipitates (25Cr alloys).

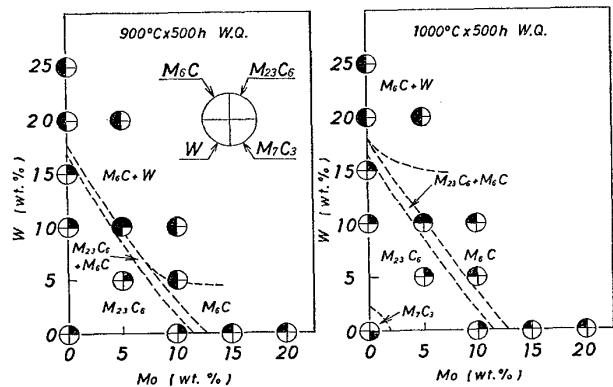


Fig. 10. Effect of alloy elements on kinds of precipitates (20Cr alloys).

金に比較して結晶粒が極めて小さくなっている。

ほぼ完全固溶している Mo, W量の少ない合金では時効により, 粒界および粒内に比較的微細な炭化物が析出し, 1000°C時効で粒界炭化物が若干粗大化する傾向を示す。特に Moを多く含有する合金でその傾向が強く, 多量添加すると粒界に塊状, 粒内に板状析出物が認められる。Fig. 9および Fig. 10は25%および20%Cr

合金の時効材について実施した抽出残渣のX線解析による同定結果を示したものである。500 h 時効後の主な析出物としては、 $M_{23}C_6$  (格子定数  $a=10.67\sim 10.76\text{\AA}$ )、 $M_6C$  ( $a=11.03\sim 11.12\text{\AA}$ ) および  $\alpha\text{-W}$  ( $a=3.13\sim 3.16\text{\AA}$ ) が認められる。また時効温度による析出物の種類はほぼ同じであるが、20%Cr 合金での  $\alpha\text{-W}$  の検出される Mo, W 量の領域が 900°C 時効材で広がっている。Mo 単独添加合金では、20%, 25%Cr 合金とも Mo 量が 10% までは  $M_{23}C_6$  が析出し、15% 以上になると  $M_6C$  が析出する。これに対し、W 単独添加合金では W 量が 15% までは  $M_{23}C_6$  であるが、それ以上になると 25% Cr 合金では  $M_{23}C_6$  と  $\alpha\text{-W}$  が、20%Cr 合金では  $M_6C$  と  $\alpha\text{-W}$  が検出された。一方複合添加の場合には 25% Cr 合金では Mo/W 比  $\geq 1$ 、 $Mo+W \geq 15\%$  で  $M_{23}C_6 + M_6C$  あるいは  $M_6C$  のみが析出し、Mo/W 比  $< 1$  では  $Mo+W=15\%$  でも  $M_{23}C_6$  だけである。20%Cr 合金では  $Mo+W \geq 15\%$  の範囲で Mo/W 比によらず  $M_6C$  と  $\alpha\text{-W}$  あるいは  $M_6C$  が析出する。

Fig. 1 に示す  $N_V > N_C$  の成分領域でも Mo/W  $< 1$  の合金では  $\sigma$  相等の金属間化合物は確認されなかつたが、20Cr-20Mo, 25Cr-10Mo-10W 合金の 900, 1000°C 時効材および 20Cr-10Mo-10W 合金の 900°C 時効材では、ミクロ組織観察あるいはX線解析で上記炭化物以外に  $\mu$  相 ( $Ni_7Mo_6$ ) が認められた。 $\mu$  相は Photo. 2 に示すように、いずれも粒界に塊状、粒内に板状に析出している。

### 3.1.5 考察

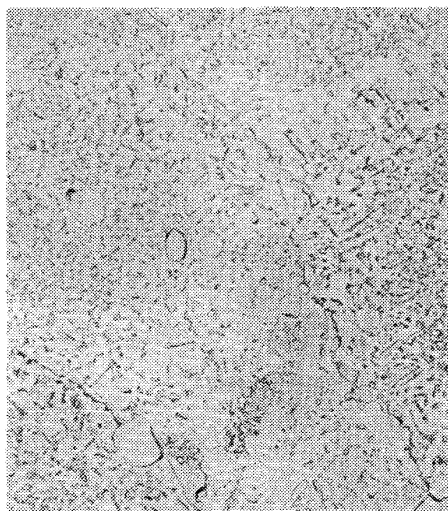
#### (1) $\alpha\text{-W}$ の固溶限について

Ni-Cr-W 3 元系合金での  $\alpha\text{-W}$  の固溶限については最近いくつかの報告があり<sup>13)15)16)</sup>、Cr 量の増加に伴い  $\alpha\text{-W}$

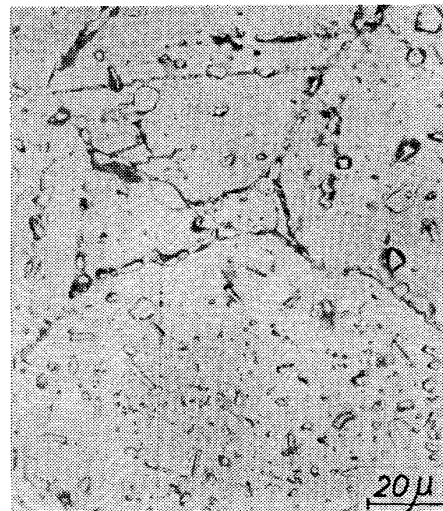
W の固溶限が減少するとしている。今回行なつた 25% および 20%Cr 合金のX線解析結果では、いずれも W 量が 15% までは  $\alpha\text{-W}$  が検出されず、20% で始めて検出されており、Cr 量による固溶限の変化が認められなかつた。菊池ら<sup>13)</sup>の求めた 1000°C での  $\alpha\text{-W}$  の固溶限ラインを見ると、Cr 量の増加に伴い  $\alpha\text{-W}$  の固溶限の変化率が小さく、Cr 量を 20% から 25% に上げてても固溶量の変化は 3% 程度であり、したがつて W 量を 5% ずつ変えた本合金系ではその影響が見られなかつたものと考えられる。また今回の結果では 25Cr-15W 合金で  $\alpha\text{-W}$  が検出されておらず菊池らの結果と一致していないが、これは両者の時効時間および C 量の差によるものであろう。 $\alpha\text{-W}$  の固溶限におよぼす Mo の影響についての検討はほとんどされていないが、Fig. 10 の 20%Cr 合金の 900°C 時効材のX線解析結果から、Mo 量の増加に伴い  $\alpha\text{-W}$  の固溶限が減少する傾向が見られる。これは Mo 添加により格子歪が大きくなることが考えられるが、もう一つの原因として炭化物中の W が Mo と置換されて W 濃度が減少し、その分だけオーステナイト地質の W が濃化することにより  $\alpha\text{-W}$  が析出しやすくなることが考えられる。

#### (2) 硬さ、衝撃値特性と組織との関連

溶体化状態で Mo, W 量の増加に伴い靱性が低下し、特に W を多く含有する合金で顕著であるが、これは固溶強化によるオーステナイト地質の硬化と粒界における未固溶析出物量の増加によるものである。Cr 量による未固溶析出物量の変化は Mo や W に比較して少なく、したがつて硬化度も少なく、靱性の劣化も顕著に見られなかつたものと思われる。一方、時効材では Cr 量の増加に伴う靱性低下の傾向が明らかであるが、これは 500 h 加



900°C×500h W.Q.



1000°C×500h W.Q.

Photo. 2. Microstructure of 20Cr-20Mo alloy.

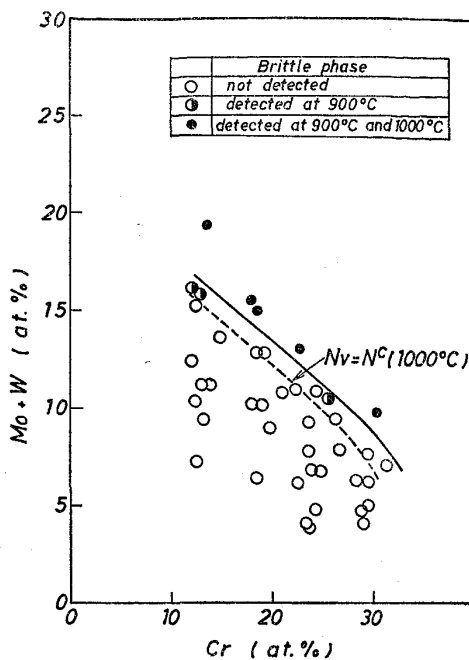


Fig. 11. Relationship between brittle phase forming tendency estimated by PHACOMP method and experimental results.

熱時の炭化物析出量が多くなるのが原因の一つと考えられる。Mo 量の増加に伴う靱性低下は粗大化した $M_6C$ 型炭化物の析出によるものであるが、塊状あるいは板状析出物の認められる合金ではいずれも  $2\text{kg}\cdot\text{m}/\text{cm}^2$  以下のきわめて低い衝撃値を示しており、 $\mu$  相 ( $\text{Ni}_7\text{Mo}_6$ ) 析出により脆化したものである。Fig. 11 は光学顕微鏡組織から判定した塊状、板状の脆化相生成領域を求めたものであるが、Cr, Mo, W 量を at% で整理すると良い相関関係の見られることがわかる。そこで PHACOMP 法による金属間化合物の析出判定と今回の実験結果とを対応させて考えるために Fig. 11 に  $1000^\circ\text{C}$  における  $N_V = N_C$  の線を示した。  $N_V > N_C$  領域でも金属間化合物の認められない合金があり、必ずしも PHACOMP 法による判定結果と一致していない。これは炭化物生成や未固溶の  $\alpha\text{-W}$  あるいは時効中に析出する  $\alpha\text{-W}$  によるオーステナイト地質の組成変化が生じたためであり、これらを考慮すると両者はほぼ一致すると考えられる。

(3) クリープ破断特性と組織との関連

クリープ破断強度を高めるためには、次式で示される定常クリープ速度 ( $\dot{\epsilon}$ ) を小さくすることが有効と考えられる。

$$\dot{\epsilon} = A \gamma^m \left( \frac{\sigma}{E} \right)^n D$$

$\gamma$ : 合金の積層欠陥エネルギー  $\sigma$ : 負荷応力  
 $E$ : 弾性係数  $D$ : 合金の平均拡散係数  $A, m, n$ : 定数  
 渡辺らは、 $\gamma$  が  $N_V$  と逆相関の関係にあること、およ

び  $E, D$  は格子定数  $a$  で代表できることに着目し、 $N_V$  および  $a$  を大きくすることがクリープ破断強度改善に有効であることを指摘している<sup>17)</sup>。今回検討したすべての合金について、次式により求めた  $N_V, a$  の値を比較する

$$N_V = 0.66C_{\text{Ni}} + 4.66(C_{\text{Cr}} + C_{\text{Mo}} + C_{\text{W}})$$

$$a = 3.52 + 0.130C_{\text{Cr}} + 0.421(C_{\text{Mo}} + C_{\text{W}})$$

$C_i$ :  $i$  元素の原子濃度

とクリープ破断強度の低い低 Cr (10%, 15%) 合金では、いずれも  $N_V$  値が 2.0 以下の小さい値を示している。渡辺らは  $N_V$  および  $a$  の下限値を設定し、 $N_V > 1.90, a > 3.58\text{\AA}$  を満足すると高強度の合金が得られるとしている<sup>18)</sup>。Fig. 12 からもわかるように、低 Cr 合金 (10, 15%) 合金では  $N_V < N_C$  および  $N_V > 1.90, a < 3.58\text{\AA}$  を満足する合金組成範囲がほとんど得られないことがわかる。もちろん今回検討した合金系では C を 0.07% 添加しており、炭化物が析出し、さらに  $\alpha\text{-W}$  の析出も生ずるため、Fig. 12 に示した  $N_V = N_C$  の線は Mo, W 量の高濃度側に移行することは考えられるが、いずれにしてもごく狭い合金組成に限られるであろう。

一方、Cr 量の増加は  $N_V$  の値を大きくし、しかも上記の限定条件をいずれも満足する合金組成範囲が低 Cr 合金に比較して広がるので、今回の結果でも高強度合金が得られたものと考えられる。25%Cr 合金では Mo+W 量が 5at% 付近に極大値が得られ、それ以上になると強度低下の傾向を示している。これは組織観察の項でも

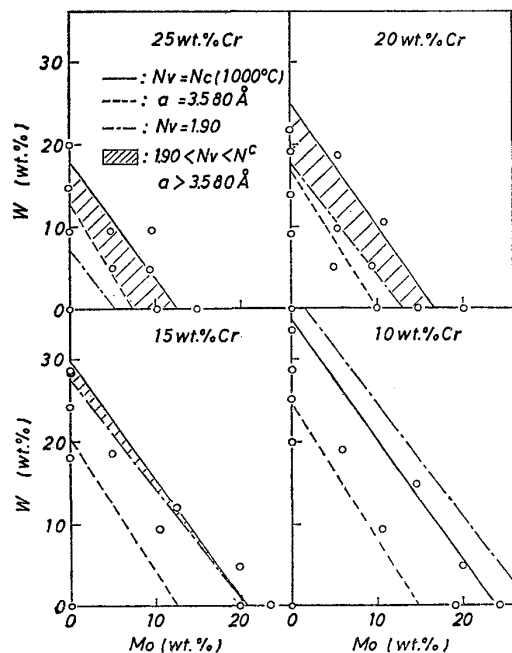


Fig. 12. Relation between chemical compositions of alloys investigated and various restriction factor.

Table 2. Characteristics of candidate alloys.

	Constitution of alloys	$5 \times 10^4$ h creep-rupture stress* at $1000^\circ\text{C}$ ( $\text{kg}/\text{mm}^2$ )	Total crack length in Trans-Varestraint test** (mm)	Deformation resistance value at $1150^\circ\text{C}$ ( $\text{kg}/\text{mm}^2$ )
A	25Cr-5Mo-5W	1.30	7	42
B	25Cr-15W	1.40	14	49
C	25Cr-10Mo	1.45	9	44

\* Extrapolated value \*\* Augumented strain : 2%

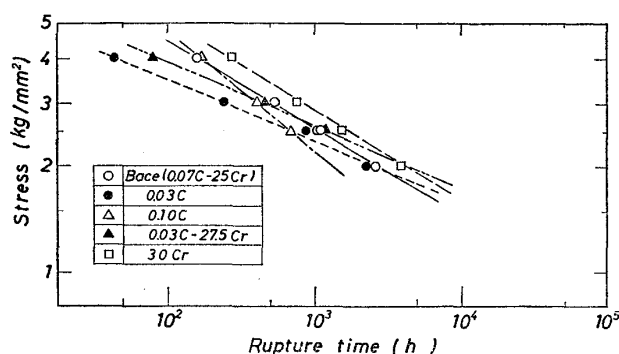


Fig. 13. Effect of C and Cr content on rupture properties for Ni-0.07C-25Cr-5Mo-5W system alloys at  $1000^\circ\text{C}$ .

述べたように、Wを多く含有する合金では未固溶の  $\alpha$ -Wが存在するために結晶粒の成長が抑制され、5at%以下の合金に比較して著しく細粒化しており、さらに未固溶の  $\alpha$ -Wによるオーステナイト地質中のW量の低下が原因の一つである。このような未固溶の  $\alpha$ -Wは大きく塊状に析出しているためクリープ破断強度の改善には寄与しないが、溶体化温度を上げて一旦固溶させれば結晶粒の成長が見られ、さらに時効中に微細な  $\alpha$ -Wを析出するので破断強度が改善されることは十分考えられる。また Mo+W量が 5at%程度までは比較的微細な  $\text{M}_{23}\text{C}_6$ 型炭化物が析出し強度改善に寄与しているに対し、特にMoを多く含む合金では粗大化した  $\text{M}_6\text{C}$ 型炭化物の析出あるいは塊状、板状の脆い金属間化合物 ( $\mu$ 相)の析出が強度低下の原因になっている。

### 3.2 開発合金の諸性質

#### 3.2.1 開発合金の成分選定

以上の検討結果から、中間目標を満足する可能性を有する高強度合金として Table 2 に示す3合金を選択し、これら合金の諸特性を比較した。比較に際しては溶接性も考慮する必要があるため、Trans-Varestraint 試験<sup>19)20)</sup>により、2%歪を与えた時の溶着金属部の総割れ長さから溶接時の高温割れ感受性を評価した。3合金のうち合金Bは溶接時の高温割れ感受性が既存のインコネル600並の他の2合金に比較して大きく、また変形抵抗

値も3合金中で最も高く、加工性の面からも不利であると判断した。また合金Cは合金Aとほぼ同等の性質を示すが長時間時効後に組織が不安定なることを考慮して、高温強度は低目であるが総合的にすぐれている合金Aを選択した。

次に合金Aについてクリープ破断強度におよぼすCおよびCr量の影響についてさらに検討した。Fig. 13において、C量を0.07%から0.10%に増加させると勾配が急になり長時間側での破断強度が劣化する。一方、C量を0.03%に低下させると炭化物の析出量が少なくなり短時間側でのクリープ破断強度は低下する。長時間側では固溶強化に寄与しているCr, Mo, W量が炭化物生成により少なくなるが、その度合は0.07% C材の方が大きいため、むしろ0.03% C材の破断寿命が長くなると推定される。またCr量を25%から30%に増加させるとクリープ破断強度の改善されることが判明したが、延性劣化の傾向が見られ、また  $N_V < N_C$  領域の合金組成になるため金属間化合物の脆化相析出の可能性がある。そこで脆化相の出ない安定領域で、しかも高温強度が高い成分系として0.03 C-27.5Cr合金を選択した。また本合金についてクリープ破断強度におよぼす要因の一つである溶体化温度の影響を検討した結果、 $1300^\circ\text{C}$ での高温溶体化処理を施すことにより長時間側での破断強度がさらに改善されることがわかった。Table 3に最終選定した開発合金の諸特性をまとめて示した。

#### 3.2.2 開発合金のヘリウム中腐食挙動

本開発合金を含むNi-Cr-Mo-W系の第一次検討材 (Fig. 1) および30%Cr合金の $1250^\circ\text{C}$ 溶体化材についてTable 4に示すヘリウム雰囲気下で $1000^\circ\text{C} \times 1000$ hの腐食試験を行なった。なお表中の $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}/\text{CO}_2$ の値は酸化ポテンシャルを示す。試験はガス循環部、精製部および不純物ガス混合部を経て試験装置にガスが供給されるヘリウムループ装置を用いて行なった。ヘリウムガス流量は $25\text{cc}/\text{min} \cdot \text{cm}^2$ とし、試験時のヘリウム中不純物はガスクロマトグラフと露点計により分析し



Table 3. Characteristics of Ni-0.03C-27.5Cr-5Mo-5W alloy.

5×10 <sup>4</sup> h creep rupture stress at 1000°C (kg/mm <sup>2</sup> )	Tensile strength (kg/mm <sup>2</sup> )		Charpy impact value (kg-m/cm <sup>2</sup> )			Total crack length in Trans-Varestraint test (mm)***
	R.T.	1000°C	As solution treated	900°C × 500h W.Q.	1000°C × 100h W.Q.	
1.45* 1.25**	68.9	15.6	34.8	16.4	18.7	7

\* Extrapolated value from rupture stress-time curve  
 \*\* Extrapolated value from Larson-Miller curve (C=20)  
 \*\*\* Augmented strain : 2%

Table 4. Impurity levels of helium environment.

Impurity (ppm)						H <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O	CO/CO <sub>2</sub>
H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	CO	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	N <sub>2</sub>		
300	3	100	1	4	<5	100	100

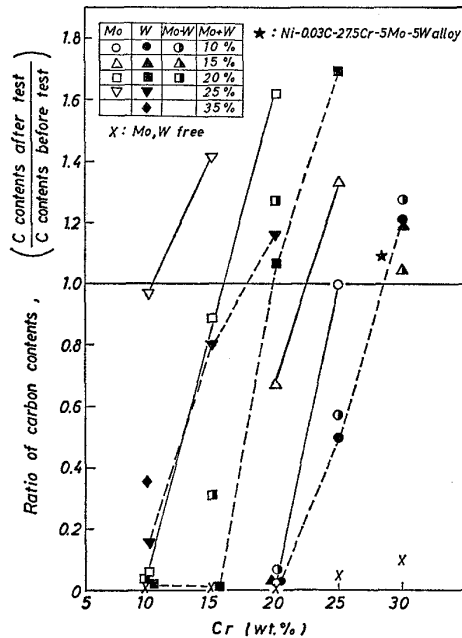


Fig. 14. Effect of alloy elements on ratio of carbon contents before and after test of Ni-Cr-Mo-W system alloys. (1000°C×1000h in helium)

た。試験片表面は機械加工後エメリー紙#800にて仕上げた。これらの試験片を石英管に挿入し、真空引き後ヘリウムガスを導入し、試験前後の重量変化および脱浸炭挙動を検討した。試験後のC分析は試料の片側表面から2mmの厚さ(板厚3mm)までの切粉を採取して行なった平均C量である。Fig. 14は脱浸炭挙動におよぼす合金成分の影響を示したものがあがるが、CrおよびMo, W量の増加に伴い脱炭から浸炭に移行している。これは合金中のC活量が小さくなるためである。Fig. 14には開発合金についての結果もあわせて示しているが、本合金は高Cr化により脱浸炭がほとんど認められない。また

今回の試験では酸化皮膜の剝離現象が見られないので、合金成分の蒸発による重量変化を無視して酸化による重量増加を求めた。その結果Cr量の増加に伴い重量増加が大きくなることがわかった。しかし、このような密着した酸化皮膜はある程度形成した方が合金と雰囲気との反応の障害壁となり、脱浸炭挙動の面からも有効と考えられる。

#### 4. 結 言

原子力製鉄・熱交換器用材料の開発を目的として、Ni-Cr-Mo-W系合金につき、大気中の高温強度、靱性、加工性、溶接性を比較検討し、さらにヘリウム中での耐食性も考慮して、総合的にすぐれた合金を開発することができた。今回得られた結果をまとめると次のようになる。

(1) Cr, Mo, W量の増加に伴い鍛造割れが生じやすくなるが、今回の鍛造条件においては次式を満足する合金成分系の鍛造は可能と考えられる。

$$[Cr+Mo+W] \text{ (at\%)} \leq 0.55Cr \text{ (wt\%)} + 27.5$$

(2) Wを多量添加した合金は常温強度を大きく上昇させるわりには1000°C強度への寄与は小さく、しかも変形抵抗が高いことから、加工性の面からは不利である。

(3) 加熱後の主な析出物は M<sub>23</sub>C<sub>6</sub>, M<sub>6</sub>C および α-W であり、Moを多く含有する合金では、M<sub>6</sub>Cの粗大化および金属間化合物(μ相)の析出による靱性低下が大きい。一方、Wを多く含有する合金では溶体化状態で低靱性を示すが、時効による靱性低下の度合は小さく、N<sub>V</sub>>N<sub>C</sub>領域でも脆化相は析出しない。

(4) 1000°Cクリープ破断強度の改善にはCr量の増加が有効で、25%Cr合金の5×10<sup>4</sup>h外挿破断強度はMo+W量が約5at%付近で極大値が得られ、これらの合金ではM<sub>23</sub>C<sub>6</sub>の微細析出が高温強度に寄与している。

(5) 目標(ヘリウム中、1000°C, 5×10<sup>4</sup>hでのクリープ破断強度が1kg/mm<sup>2</sup>以上)を満足する開発候補合金から、加工性、溶接性を考慮して、1300°Cの溶体

化処理を施した Ni-0.03C-27.5Cr-5Mo-5W-0.004B-0.03Zr 合金を選択した。本合金は実機をシミュレートしたヘリウム中で脱浸炭も認められず、耐食性も良好であることが確認された。

## 文 献

- 1) 新藤雅美, 近藤達男: 鉄と鋼, 62(1976), p.1540
- 2) 大村泰三, 佐平健彰, 迫ノ岡晃彦, 米沢 登: 鉄と鋼, 62(1976), p. 1550
- 3) C. T. SIMS: The Superalloys, ed. by C. T. SIMS and W. C. HAGEL, (1972), p. 272 [WILEY]
- 4) R. G. BARROWS and J. B. NEWKIRK: Met. Trans., 3(1972), p. 2889
- 5) R. F. DECKER and J. W. FREEMAN: Trans. Met. Soc. AIME, 218 (1960), p. 277
- 6) W. F. JANDESKA, JR. and J. E. MORRAL: Met. Trans., 3(1972), p. 2933
- 7) J. D. GARNISH and J. D. H. HUGHES: J. Inst. Metals, 101(1973), p. 108
- 8) J. M. WALSH and B. H. KEAR: Met. Trans., 6A(1975), p. 226
- 9) R. F. DECKER, J. P. ROWE, and J. W. Freeman: Trans. Met. Soc. AIME, 212(1958), p. 686
- 10) 須藤 一: 学振 123 委研究報告, 18(1977), p. 261
- 11) L. KAUFMAN and H. NESOR: Met. Trans., 5 (1974), p. 1617
- 12) Metals Handbook, 8 (1973), p. 426[ASM]
- 13) 菊地 実, 武田修一, 梶原正憲, 田中良平: 学振 123 委研究報告, 19(1978), p. 141
- 14) 田村 学, 亀村佳樹, 市之瀬弘之: 学振 123 委研究報告, 18(1977), p. 189
- 15) 太田定雄, 青田健一, 元田高司: 鉄と鋼, 62 (1976), S802
- 16) 大村泰三, 佐平健彰, 迫ノ岡晃彦: 鉄と鋼, 63 (1977), p. 2381
- 17) 渡辺力蔵, 千葉芳孝, 九重常男: 学振 123 委研究報告, 15(1974), p. 285
- 18) 渡辺力蔵: 鉄と鋼, 62(1976), S203
- 19) W. F. SAVAGA and C. D. LUNDIN: Welding J., 44(1965), 433 S
- 20) G. G. LESSMANN and R. E. GOLD: Welding J., 50(1971), 1 S