

UDC 669.245'26'27 : 669.018.44 : 621.039.53 : 669.26 : 669-27 :
620.172.251.2 : 620.18

論 文

Ni-Cr-W 系合金の組織とクリープ破断強度におよぼす
Cr-W バランスと C 量の影響*

渡 辺 力 蔵**・千 葉 芳 孝***

Effects of Cr-W Balance and C Content on Structure and Creep
Rupture Strength in Ni-Cr-W Alloy System

Rikizo WATANABE and Yoshitaka CHIBA

Synopsis:

In order to determine the practically optimum composition in an Ni-Cr-W austenitic alloy system for an intermediate heat exchanger of a high temperature gas cooled reactor, the effects of Cr-W balance and carbon content on the structure and creep rupture strength in the alloy system have been investigated.

Austenite single phase region determined by experiment is much smaller than that calculated by Barrows method in Ni-Cr-W system at 1000°C. Outside the austenite single phase region α -W and at least one of M_6C and $M_{23}C_6$ carbides precipitate depending on the Cr-W balance. The precipitation of α -W and $M_{23}C_6$ carbide improves creep rupture strength, but that of M_6C carbide rather degrades it, although solid solution strengthening is maximized at a Cr-W balance in the M_6C predominant region. Among the alloys investigated in this study the 0.05% C-23% Cr-18% W-Ni alloy which is strengthened through the precipitation of $M_{23}C_6$ carbide and about 3% of α -W is the best from the point of view of creep rupture strength. For the carbon content of the above mentioned alloy the range from 0.040% to 0.065% is practically optimum, because excessive carbon causes M_6C carbide precipitation and degrades creep rupture strength.

1. 緒 言

筆者らは Co を含まない原子力製鉄用中間熱交換器材料を開発する目的で Ni-Cr-W 系合金につき合金設計を行ない、0.03% C-23% Cr-18% W-Ni 合金を開発した¹⁾。その際使用した合金設計の手順としては、まず Ni-Cr-W 系の BARROWS の方法から求めたオーステナイト相領域内において Cr-W バランスとクリープ破断強度の関係を検討し、23% Cr-18% W を最良のものとして選択したのち、これについて C 量とクリープ破断強度の関係を検討し、炭化物の析出はクリープ破断強度に有利な寄与はしないと判断して 0.03% 程度の低 C を採用した。しかしその後この合金では α -W という第二相が析出すること²⁾、また過度に低 C にするとクリープ破断強度が低下することなど、合金設計の思想とは矛盾する事実が判明したので、あらためて Ni-Cr-W 系合金の組織とクリープ破断強度におよぼす Cr-W バランスと C 量の影響を

検討した。

2. 試料および実験方法

Cr-W バランスの影響については低 C (0.02%) と中 C (0.05%) の 2 水準の C 量に対して Cr-W バランスを種々変化させた試料を、C 量の影響については 23Cr-18W-Ni 合金で C を 0.02~0.09% の範囲で変化させた試料を真空誘導溶解によつて溶製し、10 kg インゴットに铸造した。いずれの試料にも 0.48% の Ti と 0.035% の Zr を添加した。また脱酸剤として Mg を使用した。試料の不純物は Si 0.07% 以下、Mn 0.07% 以下、P 0.001~0.004%, S 0.002~0.005%, Fe 0.5% 以下、Mg 37 ppm 以下であつた。インゴットはいずれも 30 mm 角に鍛伸したのち、実用上使用できる最高温度と考えられる 1300°C で 1 h 保持後水冷する固溶体化処理を施して試験に供した。なお一部の試料については固溶体化処理時間を長めたものも試験した。

* 昭和 53 年 10 月本会講演大会にて発表 昭和 53 年 10 月 9 日受付 (Received Oct. 9, 1978)

** 日立金属(株)安来工場 工博 (Yasugi Works, Hitachi Metals Ltd., Yasugi-cho Yasugi 692)

*** 日立金属(株)安来工場 (Yasugi Works, Hitachi Metals Ltd.)

組織については各試料とも 1000°C×100 h の時効処理後の電解分離残渣につき X 線回折を行なつて析出物を同定した。一部の試料については固溶体化処理状態でも試験した。電解分離は 0.5 規定の塩酸と 10% クエン酸ナトリウム水溶液中でポテンショスタットにより電圧 1.0 V として行なつた。電解分離残渣の重量を試験片の減量で除した抽出率をもつて析出物量とした。X 線回折は Co ターゲットを用い、電圧 40 kV、電流 150mA、感度 1000~20 000 CPS の条件で行なつた。X 線回折では α -W (ASTM card No. 4-806), M_6C (同 No. 3-980) および $M_{23}C_6$ (同 No. 11-545) の三相が同定されたが、それぞれの相対回折強度 100 に対応する回折線 (α -W : 110 面, M_6C & $M_{23}C_6$: 333, 511 面) の波高の比を三析出物の総和が 100% になるように表示して、これを析出物の概略の相対量とした。さらに必要に応じて、析出物量と各析出物の相対量を乗じて各析出物の試料に対する概略の重量百分率を求めた。

クリープ破断試験は固溶体化処理状態の試料につき、平行部 6 mm ϕ ×30 mm の試験片を用い、大気中 1000°C で行なつた。Cr-W バランスの影響については応力 4 kg/mm² の 1 条件で試験し、また C 量の影響について

は 5, 4 および 3 kg/mm² の三応力で試験を行ない、クリープ破断時間-応力線図より内外挿によつて 1000°C-1000 h クリープ破断強度を求めた。またプルロッドの変位量をダイヤルゲージで定期的に測定してクリープ曲線を求めた。

3. 実験結果および検討

3.1 Cr-W バランスの影響

Table 1 に試料の化学組成と 1000°C×100 h 時効状態における析出物を示す。析出物としては前述したように α -W, M_6C および $M_{23}C_6$ の三相が同定され、かなりの量の Ti を含むにもかかわらず、MC 型炭化物は認められなかつた。

Fig. 1 には Cr-W バランスと 1000°C×100 h 時効状態における析出物の関係を示す。図中の各試料に対応する数字は 1000°C×100 h 時効状態の α -W 量の試料に対する重量百分率を示すが、各試料を 1000°C×100 h 時効状態の α -W 量のレベルで分類すると図中に点線で示したように概略 0%, 3% および 7% の 3 レベルと残りの 12% 以上の 4 種に分類できるので、以下ではこの分類によつて議論を進めることにする。

Table 1. Relationship between Cr-W balance and the amount of precipitates after aged at 1000°C for 100 hours.

Heat	Composition (%)						Cr Cr+W	Total amount of precipitates (%)	Relative amount of precipitates (%)		
	C	Cr	W	Ti	Zr	Ni			α -W	M_6C	$M_{23}C_6$
1 088	0.025	26.76	13.12	0.52	0.038	Bal.	0.67	0.32	7.6	1.7	90.7
1 083	0.020	22.84	15.72	0.50	0.042	Bal.	0.60	0.14	11.0	1.8	87.2
1 009	0.020	20.32	18.38	0.44	0.042	Bal.	0.53	0.23	6.1	66.5	27.4
1 080	0.021	16.90	20.71	0.51	0.047	Bal.	0.45	1.44	10.1	88.5	1.1
1 087	0.022	14.40	22.65	0.51	0.037	Bal.	0.39	1.09	2.9	97.1	—
1 090	0.024	10.92	25.60	0.51	0.040	Bal.	0.30	1.09	0.5	98.4	0.9
1 089	0.027	25.70	16.00	0.52	0.032	Bal.	0.62	3.26	98.2	—	1.8
1 084	0.024	22.26	18.26	0.54	0.044	Bal.	0.55	3.06	97.1	0.2	2.7
1 054	0.018	19.81	20.28	0.47	0.041	Bal.	0.49	2.84	81.2	17.7	1.1
1 052	0.023	16.61	22.85	0.47	0.034	Bal.	0.42	3.05	82.3	17.7	—
1 050	0.022	13.53	25.58	0.47	0.066	Bal.	0.35	3.36	90.6	9.3	0.1
1 091	0.022	10.05	28.40	0.51	0.042	Bal.	0.26	1.62	66.0	33.3	0.7
1 085	0.017	21.40	21.82	0.52	0.045	Bal.	0.50	6.94	99.8	—	0.2
1 081	0.025	15.88	26.11	0.53	0.047	Bal.	0.38	7.95	88.9	11.1	—
1 086	0.026	19.51	31.20	0.52	0.037	Bal.	0.38	16.32	99.8	—	0.2
1 082	0.024	14.65	33.11	0.51	0.032	Bal.	0.31	14.45	89.4	10.5	0.1
08	0.049	24.26	15.32	0.46	0.044	Bal.	0.61	0.76	3.2	—	96.8
299	0.047	21.31	17.05	0.48	0.033	Bal.	0.56	0.61	6.3	8.6	85.1
12	0.049	17.19	20.60	0.47	0.023	Bal.	0.45	2.81	—	100	—
05	0.043	25.81	16.11	0.46	0.020	Bal.	0.62	3.31	97.2	—	2.8
231	0.048	23.33	18.28	0.47	0.022	Bal.	0.56	2.92	95.7	0.3	4.0
09	0.045	20.77	19.77	0.45	0.020	Bal.	0.51	3.42	75.7	22.9	1.4
10	0.048	17.02	23.06	0.44	0.020	Bal.	0.42	4.23	75.1	22.8	2.1
13	0.048	13.91	25.02	0.43	0.018	Bal.	0.36	3.99	73.5	26.0	0.5
300	0.049	24.88	19.89	0.48	0.031	Bal.	0.56	8.60	98.8	0.1	1.1
07	0.048	22.53	21.78	0.44	0.021	Bal.	0.51	8.34	98.6	—	1.4
11	0.051	16.61	25.94	0.43	0.019	Bal.	0.39	8.74	85.2	14.8	—

Fig. 1 で α -W0% の点線上の各点のほとんどについて微量の α -W の析出が認められたが、いずれも 0.1% 以下であるので、この点線が Ni-Cr-W-0.48%Ti-0.035%Zr 系の 1000°C におけるオーステナイト相領域の事実上の境界を示すと考えてよい。Fig. 1 にはこれと同じ系について BARROWS の方法³⁾ で計算した 1000°C におけるオーステナイト相領域の境界も示したが、実際の境界はこれよりかなり低 Cr-低 W 側に存在している。BARROWS の方法で計算したオーステナイト相領域が実際よりもかなり広くなることは太田ら⁴⁾ や田中ら⁵⁾ も指摘しており、BARROWS の方法はそのままでは Ni-Cr-W 系に適用するのは無理なようである。なお本研究で求めたオーステナイト相領域は太田らの求めた Ni-Cr-W 系のそれよりやや狭く、田中らの求めた純 Ni-Cr-W 系のそれに近い。

Fig. 1 で α -W が 0% および 3% レベルの合金では 1300°C 固溶体化処理状態で α -W はほぼ完全に固溶しているが、 α -W7% レベルの合金では 1300°C 固溶体化処理状態で未固溶の α -W が多量に存在し、さらに α -

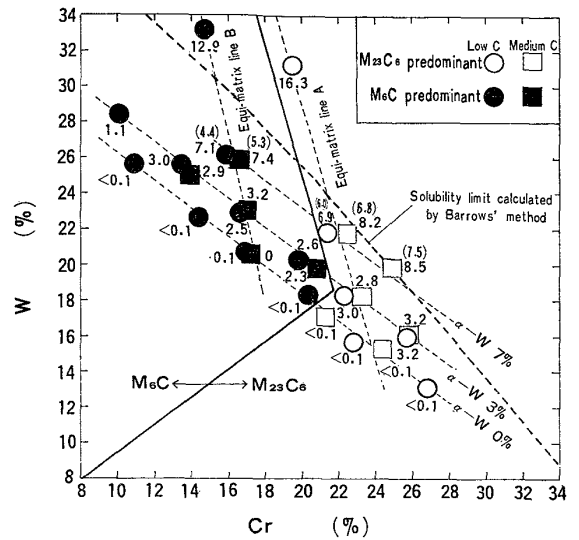


Fig. 1. Relationship between the Cr-W balance and the precipitates of the Ni-Cr-W alloy system solution treated at 1300°C for 1 hour and aged at 1000°C for 100 hours. The figures with and without parentheses show the amount of α -W(%) as solution treated and after aged, respectively.

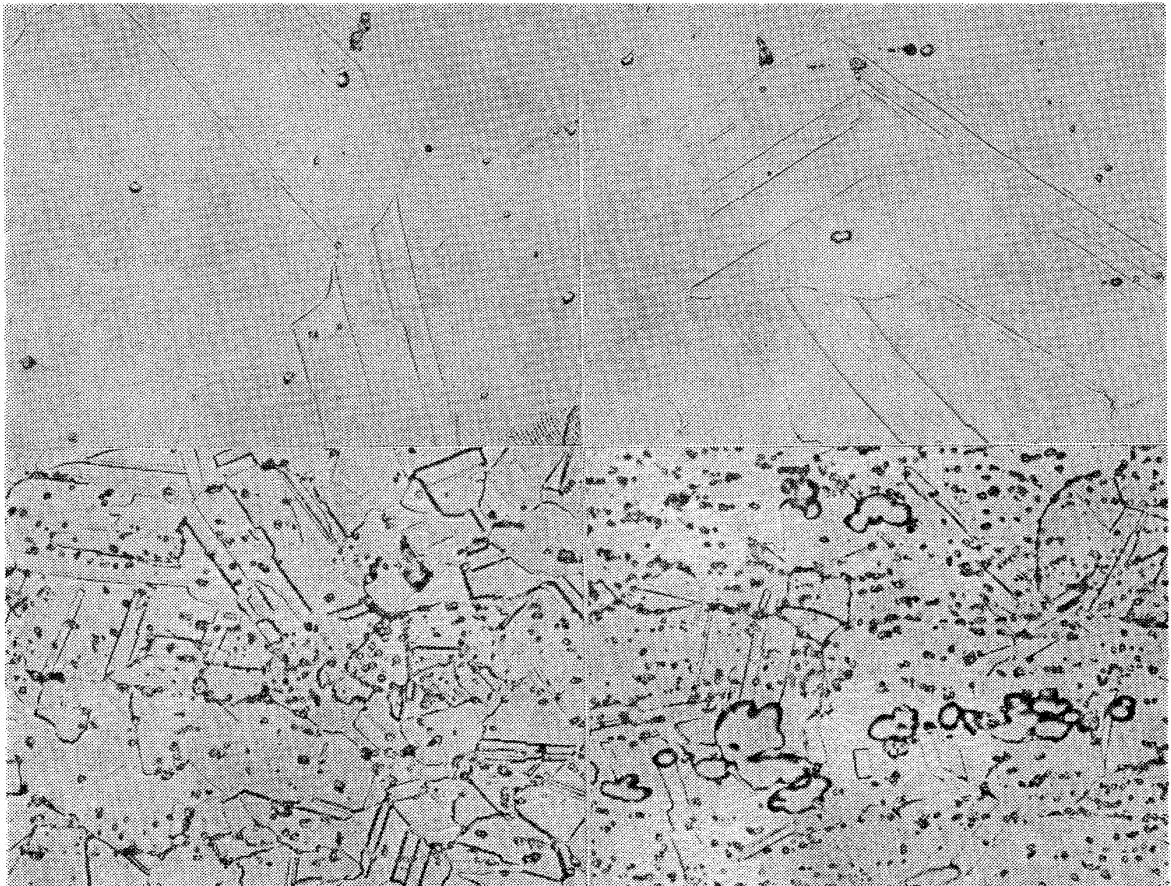


Photo. 1. Change of the as solution treated microstructure of the low carbon alloy series along the equi-matrix line A in Fig. 1. The amount of α -W after aging is less than 0.1% (upside left), 3.0% (upside right), 6.9% (downside left) and 16.3% (downside right), respectively (400 times).

Table 2. Precipitates of the alloy series of 7% level of α -W as solution treated at 1300°C for 1 hour.

Heat	Total amount of precipitates (%)	Relative amount of precipitates (%)		
		α -W	M_6C	$M_{23}C_6$
1 085	0.89	99.95	0.05	—
1 081	2.65	99.96	0.04	—
300	1.06	99.19	0.81	—
07	1.45	99.02	0.98	—
11	2.80	75.13	24.87	—

Wが12%以上になると著しく粗大な α -Wが認められるようになり、凝固時に α -Wが晶出しているものと考えられる。 α -Wは純粋なWに近い組成なので⁵⁾、Ni-Cr-W 3元系状態図においてオーステナイト相領域の境界の各点とWの頂点を結んだ直線はほぼオーステナイトと α -Wの共役線となり、この線上ではオーステナイトの組成はほぼ一定と考えてよい。このような考え方でFig. 1に二本の等マトリックス線を示したが、これらのうち等マトリックス線Aにそつた α -Wの増加ともなう1300°C×1h固溶体化処理状態のマイクロ組織の変化をPhoto. 1に示した。 α -W 7%レベル以上では1300°C×1h固溶体化処理状態で未固溶 α -Wが残存するため結晶粒が著しく微細であることも注意する必要がある。

Table 2には α -W 7%レベルの合金の固溶体化処理状態における析出物を示す。またFig. 1の括弧内にTable 1と2から計算した時効状態と固溶体化処理状態の α -W量の差を示す。後者はほぼ α -Wの1300°Cと1000°Cの固溶度差を示すと考えてよいが、これは高Cr-低W側ほど大きくなる傾向があり、 $M_{23}C_6$ 優勢側では6%以上ある。

炭化物としては前述したように M_6C と $M_{23}C_6$ が析出するが、実験した範囲内ではC量レベルにかかわらず、Fig. 1に示したように低Cr-高W側では M_6C が、高Cr-低W側では $M_{23}C_6$ が優勢となつている。しかしFig. 1の等マトリックス線Aにそつた点ではかなり低Cr-高W側でも $M_{23}C_6$ が優勢となつているように、炭化物の種類はおもにマトリックスとの平衡関係によつて決定され、 α -Wがかなり析出するような組成では α -Wとオーステナイトマトリックスの共役線が $M_{23}C_6$ 優勢側と M_6C 優勢側の境界線になる。なおこの境界線の近傍では M_6C と $M_{23}C_6$ の共存域が存在すると考えられるが、Table 1でたとえば極端に低Cr-高Wのヒート1091に若干量の $M_{23}C_6$ が認められたり、あるいは逆に

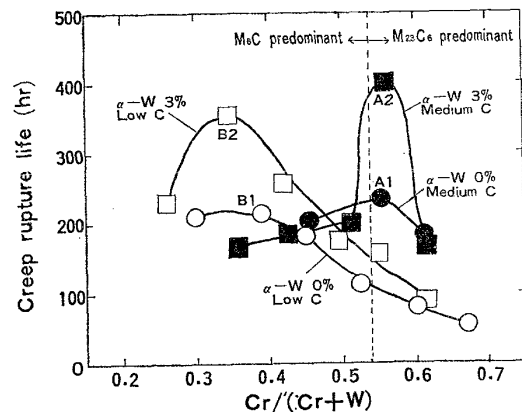


Fig. 2. Relationship between the Cr-W balance and the creep rupture life of the alloy series of 0% and 3% level of α -W. The creep rupture tests were conducted at 1000°C and 4 kg/mm².

極端に高Cr-低Wのヒート1088に若干量の M_6C が認められたりするのは、1000°C×100hの時効が平衡状態に達するのに十分でないためと考えられ、十分長時間時効すればこれらの炭化物はそれぞれ M_6C のみおよび $M_{23}C_6$ のみとなるものと思われる。

Fig. 2には横軸を $Cr/(Cr+W)$ として、 α -Wが0および3%レベルにおけるCr-Wバランスと1000°C 4kg/mm²クリーブ破断寿命の関係を示す。ほぼ純粋に固溶強化のみが作用していると考えられる α -W 0%-低C系列と、固溶強化と α -Wの析出による効果が重畳して作用していると考えられる α -W 3%-低C系列では $Cr/(Cr+W)$ 比が低下するにつれてクリーブ破断強度が向上し、 $Cr/(Cr+W)$ 比約0.35程度でピークに達しているが、全般に後者の方が前者に比べクリーブ破断強度が高い。このことから固溶強化は前報¹⁾で考えていたよりもかなり低Cr-高W側で最大となること、 α -Wの析出はクリーブ破断強度を向上する効果があることがわかる。後者のことは太田らのNi-Cr-W系に関する結果とも一致している¹⁾⁶⁾。一方低C系列に対しさらに炭化物の析出による効果が重畳していると考えられる中C系列で、 α -W 0%および3%レベルのいずれの場合も、 $M_{23}C_6$ が優勢となる $Cr/(Cr+W)$ 比0.54以上では低C系列の場合と同様この比が低下するにつれてクリーブ破断強度が向上するが、 M_6C が優勢となる $Cr/(Cr+W)$ 比0.54以下では逆にこの比の低下にともないクリーブ破断強度が低下する傾向を示し、結局 $M_{23}C_6$ が優勢な範囲でもつとも低Cr-高W側の $Cr/(Cr+W)$ 比0.56程度でクリーブ破断強度が最大となる。また $M_{23}C_6$ 優勢側では低C系列に比べてクリーブ破断強度がかなり向上しているのに対し、 M_6C 優勢側では低C系列に比べて同

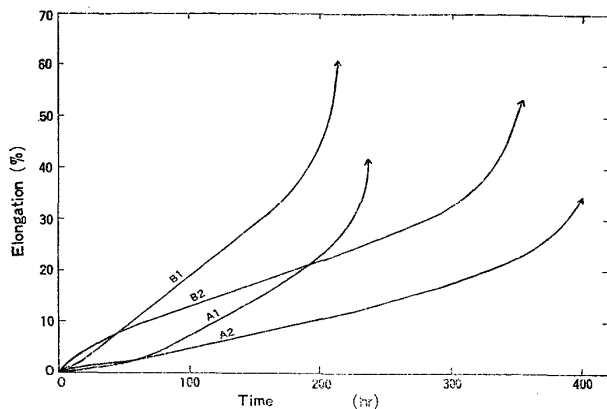


Fig. 3. Comparison of the creep curves of A1, A2, B1 and B2 in Fig. 2.

等ないしはむしろ低下している。これらのことから炭化物のうち $M_{23}C_6$ はクリープ破断強度の向上にきわめて有効であるが、 M_6C は効果がなくむしろ有害であるといえる。

以上の結果から α -W量が 3% レベル以下では固溶強化を最大とし、さらに α -W の析出による強化を重畳させた 0.02%C-14%Cr-26%W-Ni 合金(B 2) か、または $M_{23}C_6$ の析出強化作用が十分存在する範囲内で固溶強化を最大とし、さらに α -W の析出による強化も重畳させた 0.05%C-23%Cr-18%W-Ni 合金(A 2) がクリープ破断強度の点では最適ということになる。この二合金のうちどちらがよりすぐれているかは、Fig. 2 に示したただ一条件のクリープ破断寿命の比較からは簡単には判断できない。Fig. 3 には Fig. 2 の A1, A2 および B1, B2 の各点に相当するクリープ曲線を示す。 $M_{23}C_6$ の析出強化が作用していると考えられる A1 および A2 は定常クリープ段階が 2 段に折れ曲がり、第 1 段の定常クリープ速度が非常に小さいために炭化物の析出強化がほとんど作用していないと考えられる B1 および B2 に比べて低クリープ歪側のクリープ強度が高いという特徴がある。ASME Code Case 1592 では 1% クリープ強度を設計の限界値の一つに採用しているように、低クリープ歪側のクリープ強度はクリープ破断強度とならんで設計上重要な因子であるが、この点では $M_{23}C_6$ の析出強化が作用している 0.05%C-23%Cr-18%W-Ni 合金(A 2) の方が炭化物の析出強化作用のない 0.02%C-14%Cr-26%W-Ni 合金(B 2) よりあきらかにすぐれているといえる。

Fig. 4 には α -W7% レベルにおける Cr-W バランスと 1000°C -4kg/mm² クリープ破断寿命の関係を示す。 $1300^\circ\text{C}\times 1\text{h}$ の固溶体化処理条件では C 量に関係なく、みかけ上 Cr/(Cr+W) 比が高くなるほどクリープ破断

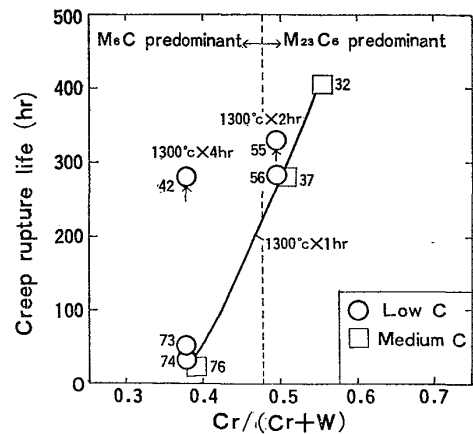


Fig. 4. Relationship between the Cr-W balance and the creep rupture life of the alloy series of 7% level of α -W.

The creep rupture test conditions are the same as in Fig. 2. The figures show creep rupture elongations.

強度が向上しているが、 α -W7% レベルでは前述したように固溶体化処理状態において未固溶 α -W が多量に存在しているため結晶粒が微細であり、結晶粒度の影響が大きいのでクリープ破断強度の変化を単純な Cr-W バランスの組成的な影響として解釈することはできない。事実 Fig. 4 中に示したように Cr/(Cr+W) 比 0.38 と 0.50 の低 C 材では固溶体化処理時間を長くして結晶粒を粗大にするとクリープ破断強度が向上する。とくに M_6C 優勢側では結晶粒度の影響が大きいようで、 $1300^\circ\text{C}\times 1\text{h}$ の固溶体化処理材は C 量によらず、いずれも結晶粒が小さく、著しくクリープ破断寿命が短い。この場合クリープ破断伸びは極端に大きく、超塑性的なクリープ挙動を示しているようである。一方 $M_{23}C_6$ 優勢側では結晶粒が微細化してもクリープ破断強度は M_6C 優勢側ほどは低下しないが、Cr/(Cr+W) 比が 0.51 の中 C 材が同比が 0.56 の中 C 材よりクリープ破断強度が低いのは、前者の方が結晶粒度が小さいことにおもな原因があると考えられる。

上述したように固溶体化処理状態で未固溶 α -W が存在する α -W7% レベルの合金ではいずれも結晶粒が微細なため本来のクリープ破断強度を示さないので、 $1300^\circ\text{C}\times 1\text{h}$ の固溶体化処理条件を前提とするかぎり α -W は 7% レベルよりも低い方が好ましい。 $M_{23}C_6$ 優勢側では前述したように 1300°C と 1000°C の α -W の固溶度差は 6% 以上あるので、実用上 $1000^\circ\text{C}\times 100\text{h}$ 時効状態の α -W 量が 5% レベルの合金は $1300^\circ\text{C}\times 1\text{h}$ の固溶体化処理で α -W がほぼ完全に固溶し、結晶粒も十分粗大になると考えられる。 $M_{23}C_6$ の析出強化と α -

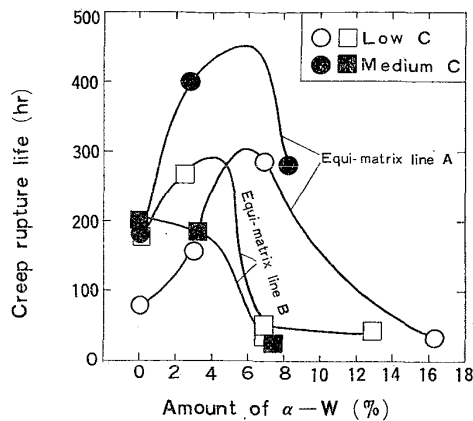


Fig. 5. Relationship between the amount of α -W and the creep rupture life of the alloy series along the equi-matrix line A and B in Fig. 1.

The creep rupture test conditions are the same as in Fig. 2.

Wの析出による強化が独立に働くとすれば、 α -W5%レベルの合金は3%レベルの合金より α -Wの析出量が多い分だけクリープ破断強度が高くなる可能性があるので、今後検討してみたい。

Fig. 5にはFig. 1の等マトリックス線AおよびBに沿った α -W量と1000°C-4kg/mm²クリープ破断寿命の関係を示す。液体状態から α -Wが直接晶出すると考えられる α -W量12%以上の合金のクリープ破断強度は前述した α -W7%レベルの合金のクリープ破断強度と同等ないしはそれ以下で、いずれも非常に低い。Fig 5における各曲線は、 M_6C の析出量が多い等マトリックス線Bの中C系列を除き、 α -W量の増加にともないクリープ破断強度は向上するが、固溶体化処理状態で未固溶 α -Wが残存するようになると結晶粒が微細化するため、クリープ破断強度は逆に α -W量の増加にともない低下するというこれまでに得られた知見にもとづいて描い

た。等マトリックス線Aでは中C系列の方が低C系列よりクリープ破断強度が高く、等マトリックス線Bでは逆に低C系列の方が中C系列よりむしろクリープ破断強度が高いのは、前述したように $M_{23}C_6$ の析出強化の有効性と M_6C の析出の有害性を示している。

以上広範囲にわたってCr-Wバランスの組織とクリープ破断強度におよぼす影響を検討した結果、 $M_{23}C_6$ の析出強化作用が十分存在する範囲内で固溶強化を最大にし、さらに3%レベルの α -Wの析出による強化を重畳させた0.05%C-23%Cr-18%W-Ni合金が実験した範囲でもつともよいことが確認され、さらに $M_{23}C_6$ 優勢側では α -W5%レベルの合金は α -W3%レベルの合金よりクリープ破断強度が高くなる可能性があることがわかった。

3.2 C量の影響

Table 3にC量の影響を検討した試料の化学組成と1000°C×100h時効状態における析出物を示す。析出物としては α -W、 M_6C および $M_{23}C_6$ の三相が同定された。

Fig. 6には23Cr-18W-Ni合金におけるC量と1000°C-1000hクリープ破断強度および1000°C-100h時効状態の $M_{23}C_6$ および M_6C の析出量の関係を示す。1000°C-1000hクリープ破断強度はC量の増加にともないはじめゆるやかに向上して0.065%程度でピークに達し、その後はやや急激に低下する。 $M_{23}C_6$ の析出量はC量の増加にともない漸増し、C量が0.060%程度でピークに達したのちは一度減少するが、さらにC量が増すと再び増加する傾向を示す。 M_6C の析出量はC量が0.053%程度まではほとんど0であるが、それよりC量が増すとかなり急激に増加する。以上の結果からするとC量によるクリープ破断強度の変化は析出炭化物の変化とほぼ対応している。すなわちC量が増加するとクリー

Table 3. Relationship between the carbon content and the amount of precipitates in 23%Cr-18%W-Ni alloy aged at 1000°C for 100 hours.

Heat	Composition (%)						Total amount of precipitates (%)	Relative amount of precipitates (%)		
	C	Cr	W	Ti	Zr	Ni		α -W	M_6C	$M_{23}C_6$
1 084	0.024	22.26	18.26	0.54	0.044	Bal.	3.06	98.5	0.1	1.4
1 271	0.029	22.78	18.29	0.47	0.026	Bal.	3.88	98.9	—	1.1
240	0.036	23.14	18.19	0.47	0.025	Bal.	2.80	98.0	—	2.0
1 272	0.043	23.16	18.32	0.47	0.024	Bal.				
231	0.048	23.33	18.28	0.47	0.022	Bal.	2.92	95.7	0.3	4.0
301	0.053	23.09	18.08	0.46	0.031	Bal.	2.74	94.0	0.4	5.6
239	0.060	23.42	17.99	0.48	0.023	Bal.	3.33	89.0	3.2	7.8
1 273	0.065	23.28	18.19	0.48	0.024	Bal.	2.79	88.7	5.7	5.6
58	0.072	23.45	17.95	0.49	0.025	Bal.	3.06	85.8	8.1	6.1
14	0.081	23.18	18.35	0.47	0.020	Bal.	4.29	72.3	22.1	5.6

破断強度の向上に有効な $M_{23}C_6$ の析出量が増すためクリーブ破断強度は向上するが、C量が過度に多くなると有害な M_6C が増加するためクリーブ破断強度は再び

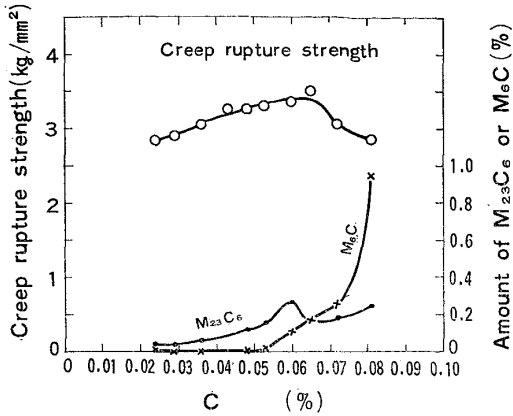


Fig. 6. Relationship between the carbon content and the 1000°C - 1000 h^* creep rupture strength or the amount of $M_{23}C_6$ or M_6C carbide after aged at 1000°C for 100 h in $23\%\text{Cr}$ - $18\%\text{W}$ -Ni alloy.

低下するものと解釈される。

Photo. 2にはとくに析出炭化物中の M_6C が増加する範囲でのC量と $1000^{\circ}\text{C}\times 100\text{ h}$ 時効状態のマイクロ組織の関係を示す。C量 0.065% 以下では粒内に $\alpha\text{-W}$ の均一析出が認められるのに対し、C量がこれより高くなると粒内の $\alpha\text{-W}$ の均一析出は認められなくなる。上述のクリーブ破断強度の変化はこのようなマイクロ組織の変化とも関係があると考えられる。

Fig. 7には $23\%\text{Cr}$ - $18\%\text{W}$ -Ni 合金におけるC量と 1000°C - $3\text{kg}/\text{mm}^2$ のクリーブ曲線の関係を示す。 $M_{23}C_6$ の析出強化が有効に作用していると考えられるC量 0.043% と 0.060% の合金では定常クリーブ段階が二段に折れ曲がり、第一段のクリーブ速度が非常に小さいために低クリーブ歪側のクリーブ強度が高いという特長がある。これに対して $M_{23}C_6$ の析出が十分でないC量 0.024% の合金や、 M_6C の有害作用が顕著なC量 0.081% の合金では低クリーブ歪側のクリーブ強度も低くなっている。

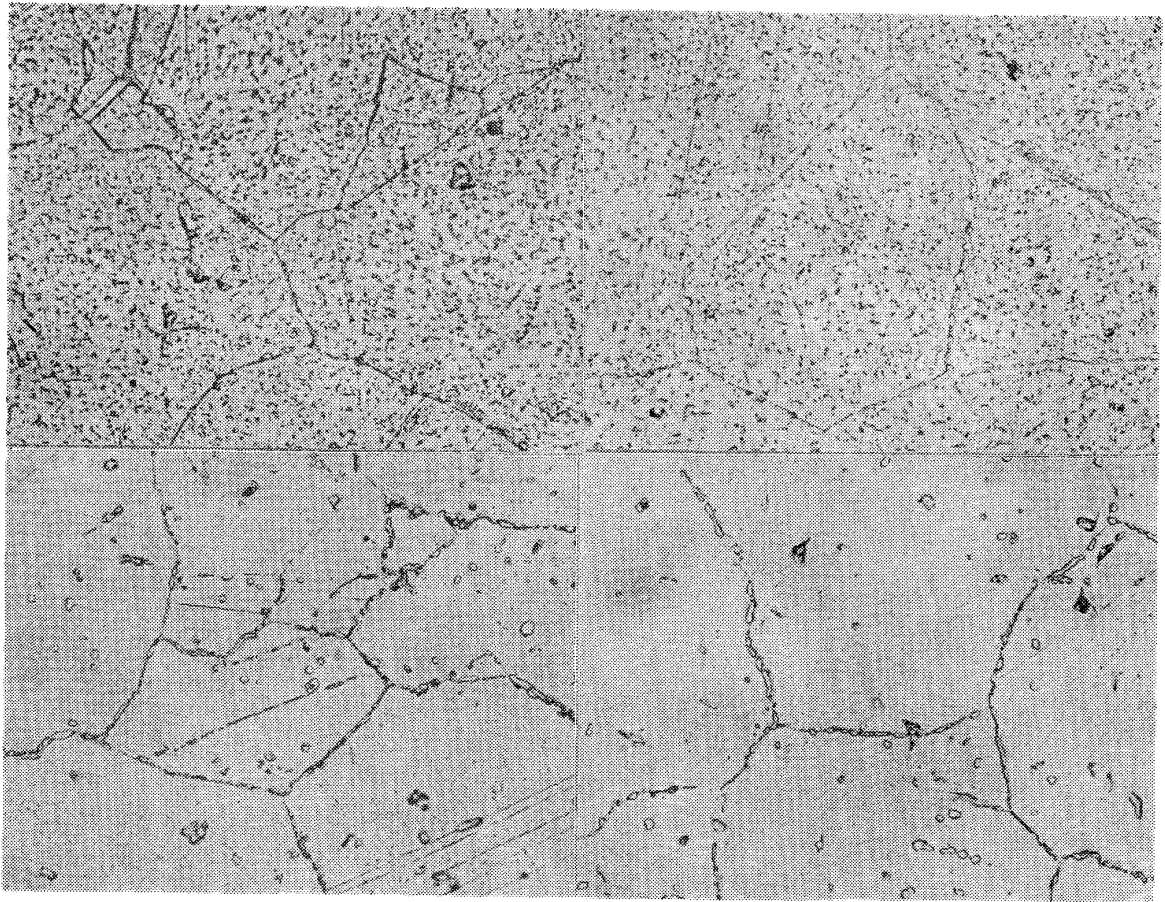


Photo. 2. Relationship between the carbon content and the aged microstructure of $23\%\text{Cr}$ - $18\%\text{W}$ -Ni alloy. The carbon content is 0.060% (upside left), 0.065% (upside right), 0.072% (downside left) and 0.081% (downside right), respectively ($400\times$).

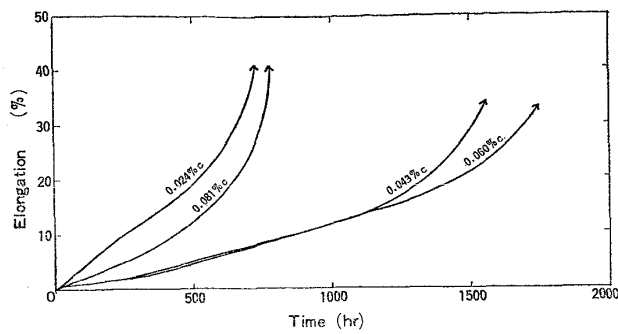


Fig. 7. Change of the creep curves of 23%Cr-18%W-Ni alloy by carbon content.

以上 0.024~0.081% の範囲にわたり C 量の組織とクリープ破断強度におよぼす影響を詳細に検討した結果、C 量は 0.040~0.065% が最適であると考えられる。前報⁷⁾では C 量が 0.03, 0.09, 0.013 および 0.14% の合金を調べ、C は 0.03% 程度の低目が好ましいという結論を得たが、本研究で明らかにしたように最適の C 量は前報で調べた 0.03% と 0.09% の間に存在したわけで、前報での検討がやや綿密さに欠けていたことは否定できない。また C 量が増加するにつれて炭化物が $M_{23}C_6$ + M_6C に変化し、さらに M_6C の比率がしだいに高まっていくことも本研究においてはじめてわかったことであるが、Cr-W バランスと炭化物の種類の間 Fig. 1 に示した関係があることを考慮すれば、これは当然のことである。すなわち、C 量が増加して $M_{23}C_6$ の析出量が増すと、マトリックス中の Cr 濃度が低下するので、マトリックス組成は Fig. 1 で左側に移動してゆき、 M_6C の析出が増加するのである。

3.3 析出物とクリープ破断強度の関係

本研究における Ni-Cr-W 系合金では析出物として α -W, M_6C および $M_{23}C_6$ の三種が現れるが、これらの析出物のクリープ破断強度におよぼす影響について以下に考察する。

$M_{23}C_6$ はクリープ破断強度を向上するのに顕著な効果があるが、とくに定常クリープ段階を二段に折り曲げる特異な作用を示す。 $M_{23}C_6$ は立方晶構造をもち⁷⁾、その格子定数はオーステナイトの約 3 倍であるので、オーステナイトの単位胞 3 に対し $M_{23}C_6$ の単位胞 1 の割合でオーステナイト格子と整合性をもち、オーステナイトからの $M_{23}C_6$ の析出は少なくともその初期の段階では整合析出となる⁸⁾⁹⁾¹⁰⁾。 $M_{23}C_6$ の析出が生じる場合の一段目の定常クリープはクリープ歪が非常に小さい段階で生じ、クリープ歪が約 2% 程度で終了する特徴があるが、これは $M_{23}C_6$ の整合析出段階に対応するものと考えられ、 $M_{23}C_6$ の析出が整合性を失うと一段目の定常クリー

プ段階が終るものと考えられる。二段目のクリープは本来固溶強化をベースにして考えるのが自然であるが、たとえば Fig. 3 で固溶強化度の小さい A1 あるいは A2 の二段目の定常クリープ速度がこれらよりそれぞれ固溶強化度の大きい B1 あるいは B2 の定常クリープ速度より小さいことを考慮すれば、析出した $M_{23}C_6$ は整合性を失つても、粒内に均一に分散した状態でクリープ強度を高める作用をしていると考えられる。

M_6C はクリープ破断強度の向上に効果がなく、むしろ有害である。 M_6C も $M_{23}C_6$ と同様立方晶構造をもち、格子定数が $M_{23}C_6$ に比べて大きいためにオーステナイト格子とはほとんど整合性をもたないようで⁷⁾、整合析出によつて低クリープ歪側のクリープ強度を向上する効果はない。また M_6C は粒界に優先析出しやすく、粒内に析出する場合もオーステナイト格子との整合性がないうために凝集しやすいので、 $M_{23}C_6$ のように分散析出状態で固溶強化作用に重畳してクリープ強度を高める効果もほとんどないようである。逆に粒界に析出した M_6C は、とくに結晶粒が微細な場合、前述したように超塑性的なクリープ挙動をとらせる作用があるところから、たとえば粒界迂りを助長するなど何らかの変形を容易にする役割を演じている可能性もある。また M_6C が析出すると W がこの炭化物にとられるために、マトリックスの固溶強化度が低下したり、 α -W の析出量が減少したりすることによつてクリープ破断強度が低下するという間接的な劣化要因も考えられる。Photo. 2 で高 C 側の合金に粒内の α -W の均一析出が認められないのは M_6C の析出によつて W が消費され、 α -W の析出量が減少したためとも考えられる。本研究における方法で X 線回折から求めた α -W 量は高 C 側で必ずしも減少していないが、この方法では必ずしも正確な値は求められないので、上述のことを否定することはできない。 α -W の析出量が減少していないとすれば、 M_6C の析出によつて α -W の析出形態が変化し、 α -W が均一に析出しなくなると考えなければならぬが、実際このような可能性も否定できない。 M_6C の析出は α -W だけでなく、 $M_{23}C_6$ の析出形態にも影響している可能性があり、Fig. 7 で 0.081% C 材は $M_{23}C_6$ の析出量が多いにもかかわらず低クリープ歪側のクリープ強度が低いが、これは M_6C の析出が $M_{23}C_6$ の整合析出を妨害しているものと考えられる。いずれにしても M_6C の析出がクリープ破断強度にとつて有害であることの原因を明らかにするためにはさらに詳細な研究が必要である。

α -W の析出はクリープ破断強度の向上に有効であるが、Fig. 3 で α -W 0% の B1 と約 3% の B2 を比較す

ればわかるように、 α -W の析出は $M_{23}C_6$ の場合とは異なり、低クリープ歪側では効果がなく、おもに高クリープ歪側の定常クリープ速度を低めることによつてクリープ破断強度を向上する。 α -W の析出が低クリープ側のクリープ強度の向上に効果がないことは α -W とオーステナイトマトリックスが格子整合性をもたないこと、あるいは α -W の析出が $M_{23}C_6$ に比べて遅いこと¹¹⁾ などによると思われるが、 α -W は M_6C と異なり十分長時間時効されると粒内にほぼ均一に分散析出するので、この状態で定常クリープ速度を低下させる効果を発揮するものと思われる。マトリックスと整合性をもたない析出物でも粒内に均一に分散析出すれば定常クリープ速度の低下に有効であることは、上述したように $M_{23}C_6$ が二段目の定常クリープ速度を低める場合にもみられることで、このような効果は分散強化機構によつて説明されるべきものであろう。

4. 結 言

Ni-Cr-W 系合金の 1000°C における組織とクリープ破断強度におよぼす Cr-W バランスと C 量の影響につき検討した結果つぎの結論が得られた。

(1) Ni-Cr-W-0.48%Ti-0.035%Zr 系における実際のオーステナイト相領域は BARROWS の方法によつて計算されるそれよりもかなり狭く、BARROWS の方法をそのまま応用して Ni-Cr-W 系の一相領域の境界を計算するのは精度において無理がある。

(2) 実験した Cr10~27%, W12~34% の範囲内のオーステナイト相領域外では α -W が析出するが、 α -W の 1300°C と 1000°C の固溶度差は高 Cr-低 W 側ほど大きくなる傾向がある。

(3) 炭化物は M_6C と $M_{23}C_6$ が現れ、低 Cr-高 W 側では M_6C が、高 Cr-低 W 側では $M_{23}C_6$ が優勢となるが、炭化物の種類はオーステナイトマトリックスとの平衡関係によつて決まるので α -W がかなり析出する領域ではオーステナイトと α -W の共役線が M_6C 優勢側と $M_{23}C_6$ 優勢側の境界線になる。

(4) 固溶強化はオーステナイトマトリックスの Cr/(Cr+W) 比が 0.35 程度までは低 Cr-高 W 側ほど大きくなる。

(5) α -W の析出はクリープ破断強度の向上に有効

であるが、 α -W が 7% レベル以上の合金では 1300°C の固溶体化処理状態で未固溶の α -W が残存し、結晶粒が十分粗大化しないので好ましくない。

(6) M_6C はクリープ破断強度の向上に効果がなくむしろ有害であるが、 $M_{23}C_6$ は定常クリープを二段に折り曲げ、その両方のクリープ速度を低めるので、クリープ破断強度の向上にきわめて有効である。

(7) 実験した範囲内では、 $M_{23}C_6$ の析出強化が十分存在する範囲内で固溶強化を最大にし、さらに 3% レベルの α -W の析出による強化を重畳させた 0.05% C-23% Cr-18% W-Ni 合金がクリープおよびクリープ破断強度の点でもつとも良いが、 α -W 5% レベルの合金は α -W 3% レベルの合金よりさらにクリープ破断強度が高くなる可能性がある。

(8) 23% Cr-18% W-Ni 合金では C を高めると $M_{23}C_6$ の析出量が増加するためクリープ破断強度が向上するが、C が 0.065% 以上では C 量の増加にともない M_6C の析出量がふえるためクリープ破断強度は急激に低下する。結局 23% Cr-18% W-Ni 合金では C 量は 0.040~0.065% の範囲が最適である。

文 献

- 1) 渡辺力蔵, 千葉芳孝: 鉄と鋼, 63 (1977) 1, p. 118
- 2) 渡辺力蔵, 千葉芳孝: 鉄と鋼, 62 (1976) 14, p. 1879
- 3) R. G. BARROWS and J. B. NEWKIRK: Met. Trans., 3 (1972) 11, p. 2889
- 4) 太田定雄, 青田建一, 元田高司, 本庄武光: 鉄と鋼, 62 (1976) 11, S 802
- 5) 菊地 実, 武田修一, 梶原正憲, 田中良平: 学振耐熱金属材料 123 委員会研究報告, 19 (1978) 2, p. 141
- 6) 太田定雄, 青田建一, 元田高司, 本庄武光: 鉄と鋼, 64 (1978) 4, S 435
- 7) 谷野 満: 日本金属学会報, 11 (1972) 3, p. 203
- 8) 篠田隆之, 田中良平: 材料, 21 (1972) 3, p. 198
- 9) M. H. LEWIS and B. HATTERSLEY: Acta Met., 13 (1965) 11, p. 1159
- 10) F. R. BECKITT and B. R. CLARK: Acta Met., 15 (1967) 1, p. 113
- 11) 大村泰三, 佐平健彰, 迫ノ岡晃彦, 米沢 登: 鉄と鋼, 63 (1977) 14, p. 2381