

## 論 文

UDC 621.039.53 : 669.245'26'27 : 669.245'26'27'28 : 539.434

## Ni-Cr-W 系および Ni-Cr-W-Mo 系合金の組織と高温強度\*

太田 定雄\*\*・青田 健一\*\*・元田 高司\*\*

## Microstructure and Creep Rupture Strength of Ni-Cr-W and Ni-Cr-W-Mo Alloys

Sadao OHTA, Kenichi AOTA, and Takashi MOTODA

## Synopsis:

To obtain the basic knowledge needed for the development of alloys used for heat exchanger which is operated at near 1000°C in the nuclear steel making process, microstructure and creep rupture strength of Ni-Cr-W and Ni-Cr-W-Mo alloys which contain 12~20%Cr, 0~35%W and 0~25%Mo at 1000°C, have been investigated.

The results are summarized as follows:

(1) Solubility limit of Cr and W in Ni-Cr-W system is shown as  $Cr+W=39$ (wt%). Above this limit of content of chromium plus tungsten,  $\alpha$ -W is observed as second phase.

When Mo is added to Ni-Cr-W alloy, W in the second phase,  $\alpha$ -W, is gradually substituted by Ni, Mo and finally the second phase changes to  $\mu$ -phase.

(2) Creep strength of Ni-Cr-W solid solution alloy increases with increasing W content. The high creep strength is presumably attributed to decrease of diffusion rate with increasing W content. The substitution of W by Mo decreases the creep strength.

(3) Metallic phase  $\alpha$ -W increases the creep and creep rupture strength. Intermetallic compound  $\mu$ , however, increases creep strength, but does not increase creep rupture strength. This is caused by the preferential nucleation of cracks on the interface between matrix and  $\mu$ -phase.

## 1. 緒 言

多目的高温ガス炉の開発に関連して、1000°Cにおいて優れた長時間クリーブ特性を有するとともに、伝熱管として製造でき、溶接性・二次加工性を兼ね備えた耐熱合金が要求されている。優れた高温強度を有する耐熱合金としては、従来より、ジェットエンジン用材料としてAl, Tiを大量に含んだNi基合金が開発されてきたが、これらのうち強度が特に優れているものの多くは、鑄造合金で製管性に難点があり、また、大量のAl, TiはHe中での耐食性に悪影響を及ぼす<sup>1)</sup>ので、多目的高温ガス炉用としては主として、固溶強化を目的としてCr, W, Moを多量に含むNi基合金が検討されている。

渡辺ら<sup>2)3)4)</sup>はBARROWSの方法でそれらの系のオーステナイト単相領域を求めた後、その領域内の組成の強度を検討し、合金開発を行なっている。また大村ら<sup>5)</sup>、行俊ら<sup>6)</sup>は、それらの系の加工性との関連において決定された成分範囲で、強度の検討を行なっている。

しかし、Ni-Cr-W系およびNi-Cr-W-Mo系合金に

ついて、Cr, W, Moの含有量を系統的に変え、組織と強度の関係を詳しく調べた研究は見あたらない。

またNi-Cr-W系の状態図については、KORNILOVら<sup>7)</sup>、Ni-Cr-Mo系状態図についてはBLOOMら<sup>8)</sup>、RIDEOUTら<sup>9)</sup>の研究があるが、Ni-Cr-W-Mo系に関する研究は見あたらず、Ni-Cr-W系についても高温ガス炉用熱交換器伝熱管材料で問題となるCr:10~20%、W:0~35%の範囲で1000°C近辺における相関係について、さらに詳細に検討する必要がある。

そこで本研究では、固溶限付近の組成をもつNi-Cr-W-Mo系合金の組織と高温強度を検討することを目的として、まず実用的に重要と思われるCr:12~20%、W:0~35%の範囲で、Ni-Cr-W三元系の固溶限を求め、またW量を固溶限内から固溶限を越える範囲まで系統的に変化させて、クリーブ破断強度を調べた。ついて、Cr量を一定にし、WをMoに置換した場合について、その固溶限および第二相の変化を求め、さらに固溶限内およびそれを越えた場合についてW/(W+Mo)の比を変化させてクリーブ破断強度を調べて、組織と強

\* 昭和53年11月24日受付 (Received Nov. 24, 1978)

\*\* (株)神戸製鋼所中央研究所 (Central Research Laboratory, Kobe Steel, Ltd., 1-3-18 Wakihamacho Fukiai-ku Kobe 651)

度の関連および、それらに及ぼす  $Mo/(W+Mo)$  の比の影響について検討した。

## 2. 実験方法

### 2.1 供試材

Ni-Cr-W 系の固溶限の検討に用いた供試材の化学成分は、C量を 0.01~0.05% とし Cr 量は 12~20%、W量は、17~35% の範囲で、各々 3% 間隔に変化させた。Cr, W の組合せは、Fig. 1 の実験点として示した。

Table 1 は Ni-Cr-W 系合金のクリープ破断強度の検討に用いた供試材の化学成分である。Cr 量は、15% とし、W量は、求めた固溶限を 5% 程度越える範囲までとした。

Table 2 に、Ni-Cr-W-Mo 系合金の固溶限の検討に用いた供試材の化学成分を示す。Cr 量は 15% とし、Mo 量は 0~25% の範囲で 5% 間隔に変化させ、また W量は、0~26% の範囲で間隔は 3% おきにとつた。

Table 3 は、Ni-Cr-W-Mo 系合金のクリープ破断強度の検討に用いた供試材の化学成分である。W(%) + Mo(%) が 18~20 のものは固溶限内のもの、21~25 のものは固溶限を越えたもので、ともに Cr 量は 15% と

し、W と Mo の組合せを変化させた。

固溶限の検討には、アルゴン雰囲気中のアーク溶解で 100 g 铸塊 (40φ × 10t, mm) を溶製し、厚さ 5 mm に鍛伸したものをを用いた。

クリープ破断強度の検討には、真空高周波溶解した 10 kg インゴットを押出、鍛造した 20 mm 棒を試験材とした。

### 2.2 固溶限の検討

固溶限を検討するには、平衡状態の組織を得る必要があるため、試料は 1280~1300°C × 1 h 水冷の溶体化処理の後、30% の冷間加工を加えてから、1000°C で 200~300 h の加熱を行なつた。30% の冷間加工したものは、1000°C の加熱で再結晶が起きるが、それに伴つて析出、相変態が促進されるので加熱後の組織は平衡状態に近いものと考えられる。加熱後、試料の組織観察から第二相の有無を調べて、固溶限を求めた。

第二相は、電解抽出した残渣の X線回折、および X線マイクロアナライザの分析の結果から同定した。また、基地中および第二相中の元素濃度を X線マイクロアナライザを用いて求め、固溶限、第二相の形態との関連を検討した。

マイクロ組織の観察は、0.5% 塩酸アルコールを用いて

Table 1. Chemical compositions of Ni-Cr-W alloys for creep rupture tests (wt%).

Alloy Name	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	W	Zr
KSNE1	0.023	0.04	<0.002	0.011	0.004	Bal	15.20	14.71	0.002
KSNE2	0.027	0.03	<0.002	0.011	0.004	Bal	15.11	20.30	0.003
KSNE3	0.030	0.03	<0.002	0.010	0.003	Bal	15.31	25.10	0.003
KSNE4	0.021	0.08	<0.002	0.010	0.004	Bal	15.03	30.15	0.002

Table 2. Chemical compositions of Ni-15Cr-W-Mo alloys for microstructural examination (wt%).

	C (%)	Cr (%)	W (%)	Mo (%)	Ni (%)		C (%)	Cr (%)	W (%)	Mo (%)	Ni (%)
1	0.03	15.02	20.3	—	bal	13	0.04	15.41	16.90	10.17	bal
2	0.02	15.04	22.91	—	∕	14	0.03	15.32	9.21	11.80	∕
3	0.03	15.10	25.80	—	∕	15	0.05	15.62	11.80	11.53	∕
4	0.02	15.42	12.33	5.15	∕	16	0.02	15.73	8.01	13.20	∕
5	0.03	16.10	15.21	4.93	∕	17	0.03	15.28	11.23	13.78	∕
6	0.02	15.13	18.01	5.02	∕	18	0.03	15.20	—	15.80	∕
7	0.03	15.17	20.70	5.10	∕	19	0.04	15.50	2.89	15.08	∕
8	0.02	15.57	24.31	5.03	∕	20	0.02	15.71	6.01	15.10	∕
9	0.03	15.65	5.34	10.51	∕	21	0.04	15.18	9.30	14.97	∕
10	0.04	15.40	8.10	10.13	∕	22	0.04	15.76	—	17.70	∕
11	0.03	15.70	11.34	9.97	∕	23	0.03	15.90	—	20.30	∕
12	0.02	15.41	14.21	10.05	∕	24	0.05	15.73	—	25.14	∕

Table 3. Chemical compositions of Ni-15Cr-W-Mo alloys for creep test (wt%).

	C	Cr	W	Mo	Nb	Zr	Ni
18Mo	.059	15.37	—	17.20	.36	.05	bal
21Mo	.052	14.99	—	21.1	.39	.039	∕
5W-16Mo	.059	15.50	5.29	15.8	.28	.053	∕
11W-8Mo	.060	15.46	11.32	7.8	.36	.062	∕
11W-11Mo	.047	15.13	11.50	10.4	.36	.047	∕
15W-3Mo	.055	15.28	16.10	2.3	.42	.058	∕
20W-3Mo	.055	14.89	20.10	3.38	.45	.048	∕
20W	.038	14.83	20.18	—	.40	.041	∕
25W	.044	14.46	24.78	—	.32	.041	∕

電解エッチした試料について行ない、電解抽出残渣の採取は 40% リン酸水溶液を用いて、20 mA/cm<sup>2</sup> の電流密度で行なった。

### 2.3 クリープ破断強度の検討

クリープ破断試験の前に、供試材の溶体化処理条件を予備試験を行なって検討した。Ni-Cr-W 系では、W 量が 25% 以下の試料は 1300°C×1h 水冷の熱処理を施し、結晶粒度が JIS No. 0~2 のものを用い、W 量が 30% の試料は溶融温度の 1350°C 付近まで溶体化温度を上昇させても溶け残りの α-W が存在したため、1330°C×1h 水冷の熱処理を施し、結晶粒度は JIS No. 6 程度のものを用いた。また、Ni-Cr-W-Mo 系では、Mo 量が 15% 以上の試料は 1280°C×1h 水冷で、Mo 量が 15% 以下の試料は、1300°C×1h 水冷で熱処理し、結晶粒度はともに JIS No. 1~2 の溶体化組織に調整した。

クリープ破断試験は、平行部径 6mm、標点間距離 30mm の試験片を用い、1000°C 大気中で実施した。試験機はシングルレバー式高温クリープ破断試験機を用い、一部の試験では、クリープ曲線を求めた。試験後のクリープ破断試験片の組織観察も実施した。

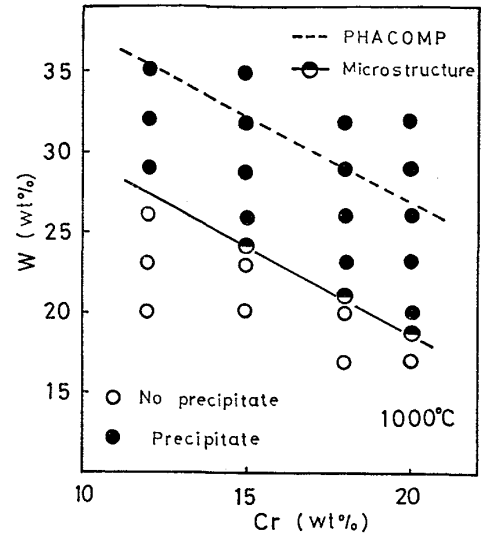


Fig. 1. Solubility limit of Ni-Cr-W alloy at 1000°C.

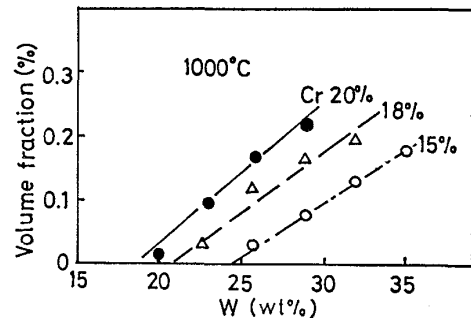


Fig. 2. Effect of W content on volume fraction of second phase in Ni-Cr-W alloys.

## 3. 実験結果

### 3.1 Ni-Cr-W 系

#### 3.1.1 固溶限および第二相

Photo. 1 は Cr: 12% の試料の加熱後の組織を示す。29% 以上の W を含むもので、基地に第二相が認められ、第二相の量は、W 量の増加に伴い増加した。Fig. 1 は、各試料の組織観察から第二相の有無を判定した結果である。Cr: 15% で 26% 以上の W、また Cr: 20%

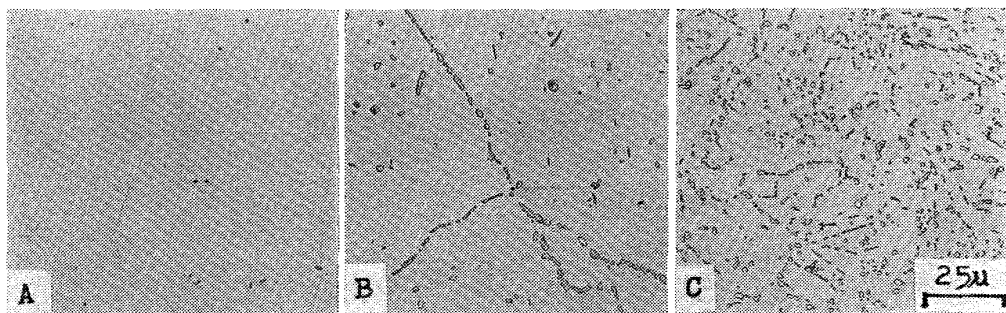


Photo. 1. Microstructure of Ni-12Cr-W alloys aged at 1000°C for 200h.  
(A) 26%W, (B) 29%W, (C) 32%W

の試料では 20% 以上Wを含む試料について第二相が認められた. Fig. 2 に, 第二相の認められた各試料について, 第二相の体積率とW量との関係を示した. この関係を析出量 0 まで, 外挿し, その時のW量を固溶限としてプロットすると, Fig. 1 の●のようになり, これらを通る固溶度曲線は近似的に Fig. 1 に示す直線のように示され, 1000°C においては,  $Cr(\%) + W(\%) \approx 39$

Table 4. X ray diffraction of both bulk specimen and electrolytically extracted residue of Ni-12Cr-32W alloy aged at 1000°C for 200h.

Bulk			Extracted residues		
d (Å)	I/I <sub>0</sub>	hkl	d (Å)	I/I <sub>0</sub>	hkl
			2.463	5	Unknown
			2.342	2	Unknown
2.229	15	W(α) [110]	2.229	100	W(α) [110]
			2.182	1	Unknown
			2.143	3	Unknown
2.066	100	r [111]			
			1.819	1	Unknown
1.789	5	r [200]			
1.552	50	W(α) [200]	1.566	50	W(α) [200]
			1.421	2	Unknown
1.279	5	W(α) [211]	1.286	70	W(α) [211]
1.265	30	r [220]			

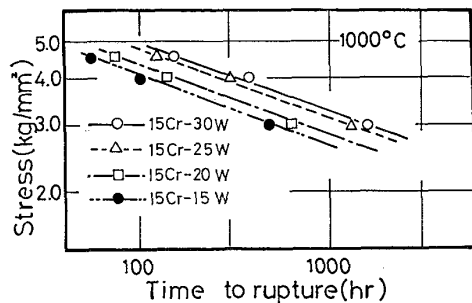


Fig. 3. Effect of W content on creep rupture strength of Ni-15Cr-W alloys.

の関係が得られた.

第二相のある試料のバルクのままおよび電解抽出した残渣のX線回折の結果からは, Table 4 に 12%Cr-32%W の場合を示すように, b. c. c の α-W が検出された.

またX線マイクロアナライザによる測定の結果では, 第二相中ではWのピークのみが上昇し他の Ni, Cr, C のピークは低下した. これらの結果, Ni-Cr-W 系において, 本実験の Cr 量, W 量の範囲では, 固溶限を越えて存在するのは, α-W の金属相であると考えられる.

### 3.1.2 クリープ破断強度

クリープ破断試験の結果を Fig. 3 に示す. またこの結果から求めた W 量とクリープ破断強度の関係を Fig. 4 に示す. クリープ破断強度はW量の多いものほど高く, その傾向はW量が 25, 30% の固溶限を越えたものでも変わらない.

すなわち, Ni-15Cr-W 合金のクリープ破断強度は α

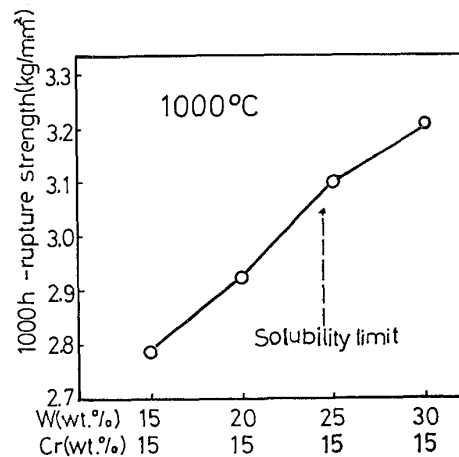


Fig. 4. Effect of W content on 1000h-creep rupture strength of Ni-15Cr-W alloys at 1000°C.

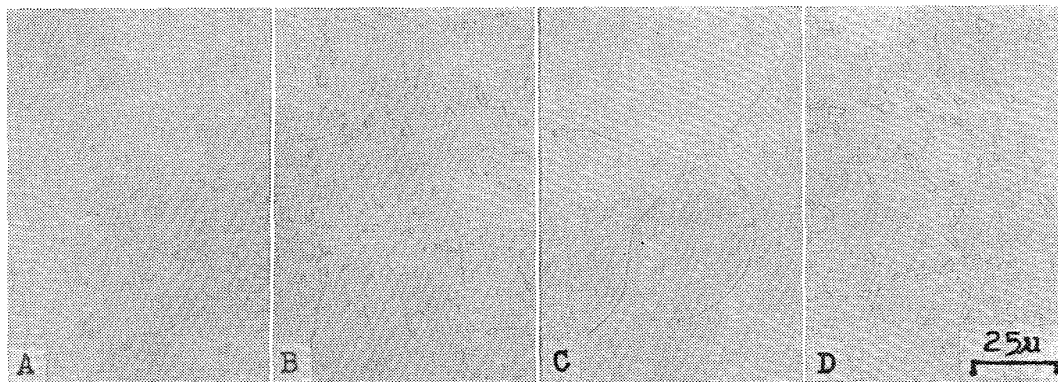


Photo. 2. Microstructure of Ni-15Cr-W-Mo alloys aged at 1000°C for 300h.

(A) 15%W-5%Mo, (B) 18%W-5%Mo  
(C) 3%W-15%Mo, (D) 6%W-15%Mo

-W が析出する場合でも、W量とともに上昇することがわかる。

### 3.2 Ni-Cr-W-Mo 系

#### 3.2.1 固溶限および第二相

Photo. 2 に Mo : 5% および 15% の試料の加熱後の組織を示す。それぞれ W : 18% 以上、6% 以上の試料で、第二相が認められる。

第二相は、電解抽出した残渣の X 線回折の結果、W の多い試料では  $\alpha$ -W と同定されたが、Mo の多い試料では、Fig. 5 に示した試料 21 (9W-15Mo) のように  $\mu$  相と同定された。 $\mu$  相はハステロイ C 合金 (Ni-15Cr-4W-16Mo) などで認められている  $Ni_7Mo_6$  タイプの金

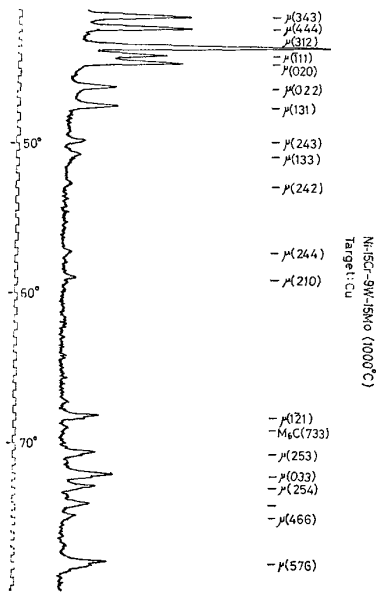


Fig. 5. X ray diffraction of electrolytically extracted residue of Ni-15Cr-9W-15Mo alloys aged at 1000°C for 300h.

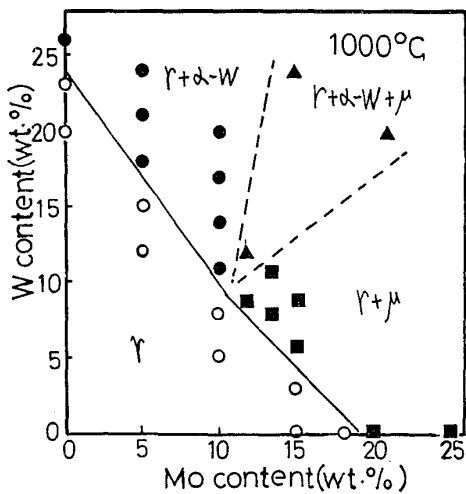


Fig. 6. Solubility limit and second phase of Ni-15Cr-W-Mo alloy at 1000°C.

属間化合物である<sup>10)11)</sup>. Fig. 6 に各試料について、組織観察から求めた第二相の有無および電解抽出残渣を同定して求めた第二相の種類を示す。W 量が 10%, Mo 量が 10% の付近で第二相が  $\alpha$ -W から  $\mu$  相に移行している。試料 15 (15Cr-12W-12Mo) では、 $\alpha$ -W と  $\mu$  相が混在しているのが認められた。

Fig. 7, Fig. 8 に、X線マイクロアナライザで求めた第二相および基地を構成する元素濃度の変化を示す。横軸には、W を同じ原子数の Mo と置換した効果を見るために、試料組成の  $Mo(at\%)/(W+Mo) (at\%)$  (以

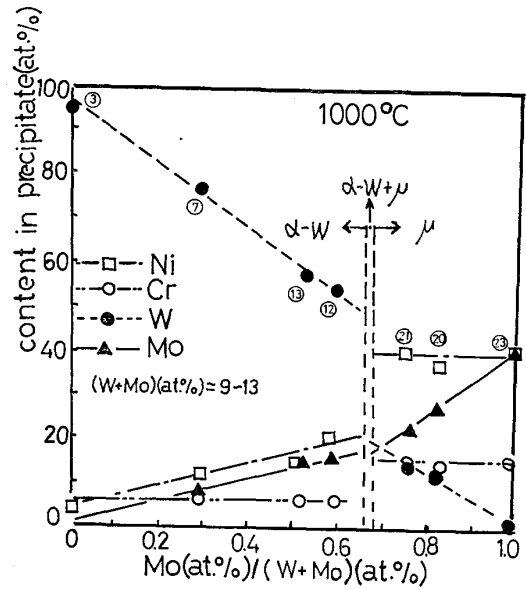


Fig. 7. Effect of Mo/(W+Mo) on concentration of Ni, Cr, Mo, W in second phase of Ni-15Cr-W-Mo alloys.

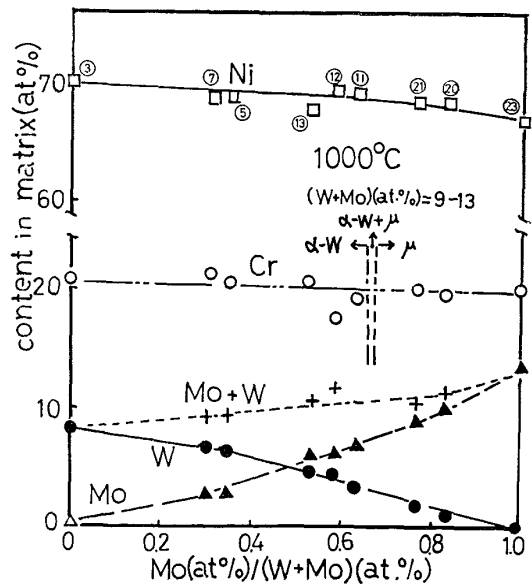


Fig. 8. Effect of Mo/(W+Mo) on concentration of Ni, Cr, Mo, W in matrix of Ni-15Cr-W-Mo alloys.

下  $Mo/(W+Mo)$  と記す.) をとつた. 各図中の数字は Table 2 中の測定に用いた試料の番号である. Fig. 7 に示したように,  $Mo/(W+Mo)$  が上昇すると,  $\alpha$ -W 中の Mo 濃度もそれに比例して増加し, 同時に Ni 濃度も増加する. 一方  $\alpha$ -W 中の W 濃度は,  $Mo/(W+Mo)$  の増加に伴い, 直線的に低下する. また Cr の濃度はほとんど変化しない.  $\mu$  相中では,  $Mo/(W+Mo)$  の増加に伴い W 濃度が直線的に減少し, 逆に Mo 濃度が増加する. また Ni, Cr の濃度は大きな変化を示さない.

Fig. 8 は, 全体の W を Mo に置換していくと基地中の W 濃度は減少し, Mo 濃度は増加するが,  $(W+Mo)$  (at%) は  $Mo/(W+Mo)$  の増加と共に大きくなることを示している. 一方 Cr の濃度はほとんど変わらない.

3.2.2 クリープ破断強度

Fig. 9 に W, Mo 量が, 固溶限内の試料のクリープ

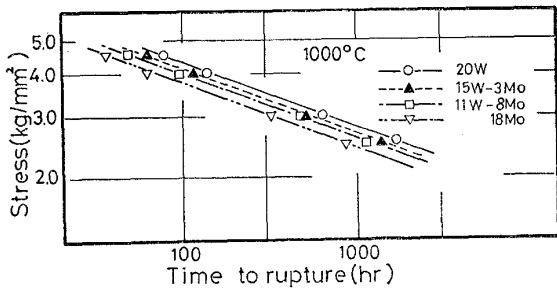


Fig. 9. Creep rupture strength of Ni-15Cr-W-Mo alloys at 1000°C (solid solution alloys).

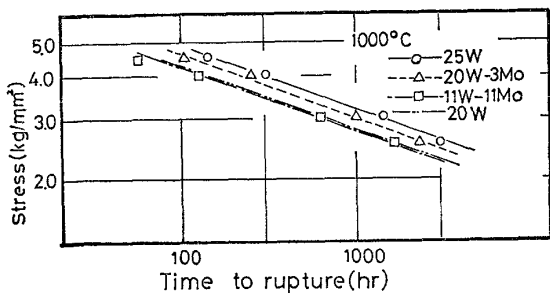


Fig. 10. Creep rupture strength of Ni-15Cr-W-Mo alloys at 1000°C (second phase:  $\alpha$ -W).

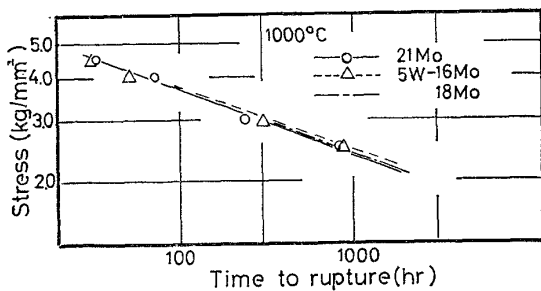


Fig. 11. Creep rupture strength of Ni-15Cr-W-Mo alloys at 1000°C (second phase:  $\mu$  compound).

破断試験結果を示す. W量の多いもの程, 強度が高く, Wが Mo に置換するに従い強度が低下した.

Fig. 10 に  $\alpha$ -W を第二相にもつ試料のクリープ破断試験の結果を示す. W量の高いもの程強度が高く, この場合も W を Mo に置換すると強度が低下した. しかし, Ni-15Cr-11W-11Mo 合金でも  $\alpha$ -W を有しない 20%W のものよりも強度は高い.

Fig. 11 には,  $\mu$  相を第二相にもつ試料のクリープ破断試験の結果を示す. W量の多いもの程強度がやや高いが, 3種の合金でほとんど差異はなく,  $\mu$  相を有しない 18%Mo のものの強度とはほぼ等しい. Fig. 12 は Fig. 9, 10, 11 の結果をもとに固溶限内の場合, および第二相を有する場合について, 1000°C-1000h クリープ破断強度を求め, これを試料組成の  $Mo/(W+Mo)$  を横軸として示したものである. Fig. 13 は, 1000°C, 3.0

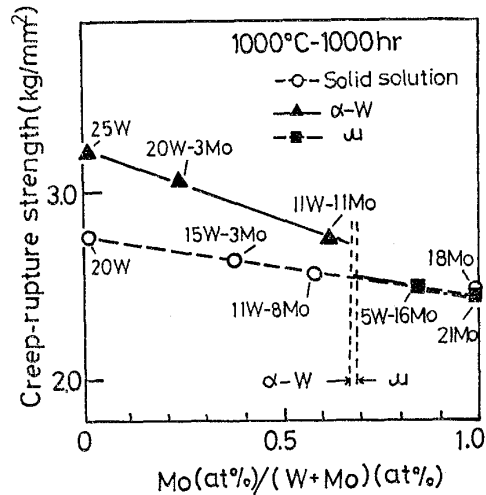


Fig. 12. Effect of  $Mo/(W+Mo)$  on creep rupture strength of Ni-15Cr-W-Mo alloys at 1000°C.

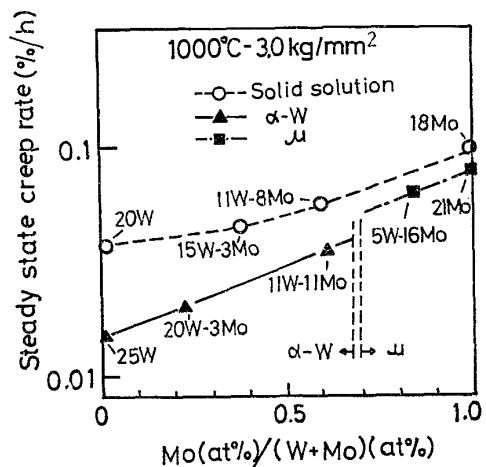


Fig. 13. Effect of  $Mo/(W+Mo)$  on creep rate of Ni-15Cr-W-Mo alloys at 1000°C.

kg/mm<sup>2</sup> でのクリープ試験より求めた定常クリープ速度と Mo/(W+Mo) との関係を示したものである。

固溶限以下の試料では、クリープ破断強度は Mo/(W+Mo) の増加とともに、ほぼ直線的に低下し、クリープ速度は上昇している。固溶限を越える試料では、クリープ破断強度は Mo/(W+Mo) の増加とともに低下するほか、 $\alpha$ -W を有する領域から  $\mu$  相を有する領域に移る位置で不連続的に変化するように認められる。一方クリープ速度も Mo/(W+Mo) の増加とともに上昇するほか、 $\alpha$ -W を有する範囲から  $\mu$  相を有する範囲に移る位置で不連続的に上昇するように認められた。

また、固溶限を越えるものと固溶限内のものと比べた場合、 $\alpha$ -W を有する範囲ではクリープ速度は小さくクリープ破断強度は高いが、一方  $\mu$  相を有する範囲ではクリープ速度は小さいにもかかわらず、クリープ破断強度はほぼ同じであった。

#### 4. 考 察

##### 4.1 固溶体合金のクリープ破断強度

Ni-15Cr-W-Mo 系固溶体合金は、Fig. 12, Fig. 13 に示すように、W を Mo に置換すると、クリープ速度が上昇し、クリープ破断強度は低下した。

いわゆる Sherby-Barrett<sup>12)</sup> の式は、高温での固溶体のクリープ速度  $\dot{\epsilon}$  を

$$\dot{\epsilon} \propto \left(\frac{r}{G b}\right)^m \left(\frac{\sigma}{G}\right) D \quad \dots\dots\dots (4.1)$$

と表わす。

ここで、 $r$  は合金の積層欠陥エネルギー、 $\sigma$  は負荷応力、 $G$  は剛性率、 $D$  は拡散係数、 $b$  はバーガースベクトルである。GALLAGHER<sup>13)</sup> によると、Ni 中への Mo と W 量の固溶による積層欠陥エネルギーの低下は、同一原子濃度であれば W より Mo の方が大きく積層欠陥エネルギーの寄与から考えれば、むしろ W から Mo への置換はクリープ強度を上昇させることになる。

また FLEISHER<sup>14)</sup> は、耐力から求めた固溶強化率は原子半径差効果と剛性率効果の和で与えられるとしているが、PELLOUX ら<sup>15)</sup> は原子半径差効果が一定になるよう Ni に W, Mo を添加した場合の耐力の増加量は W, Mo の場合で変わらないことを報告している。従って W, Mo の剛性率効果はほぼ等しいことになる。従って W, Mo の置換により、剛性率は大きく変化せず、置換に伴うクリープ強度への寄与は小さいと考えられる。

一方拡散係数については、トレーサー拡散係数が報告されている。即ち 1100°C において Ni-25%W 中では、Ni<sup>63</sup> が  $0.75 \times 10^{-11}$  cm<sup>2</sup>/s、W<sup>185</sup> が  $0.21 \times 10^{-11}$

cm<sup>2</sup>/s<sup>16)</sup>、また、同温度で Ni-18at%Mo (26%Mo) 中で、Ni<sup>63</sup> が  $3.69 \times 10^{-9}$  cm<sup>2</sup>/s<sup>17)</sup>、Ni-8at%Mo 中で、Mo<sup>99</sup> が  $2.63 \times 10^{-9}$  cm<sup>2</sup>/s<sup>18)</sup> と報告されており Ni-Mo 合金中での拡散係数は、Ni-W 合金中よりかなり大きい。Ni-Cr-W-Mo の 4 元系での拡散係数はそのまま考えることはできないが、W を Mo に置換するに従い拡散係数が大きくなるものと推定される。

これらの考察から、Ni-15Cr-W-Mo 系固溶体合金において W を Mo に置換していくに従い、クリープ速度が上昇し、クリープ破断強度が低下するのは置換に伴い拡散係数が増加するためと考えられる。

Ni-15Cr-W 系固溶体合金では、Fig. 4 に示すように、W 量が増す程、クリープ破断強度が上昇している。市原ら<sup>19)</sup> は、この系の合金について、(4.1) 式の各因子を検討し、積層欠陥エネルギー、剛性率、拡散係数の各々が、寄与していることを指摘しているが、前述のように、Ni-Cr-W-Mo 合金では、W の拡散係数を低下させる効果がこのように 1000°C のクリープに大きな影響をもつことを考えると、Ni-Cr-W 合金の場合でも W の効果として指摘されたもののうちでは、拡散係数の効果が重要な役割を果たしている可能性が強いと考えられる。

##### 4.2 第二相のクリープ破断強度に及ぼす影響

本研究の範囲では、Ni-Cr-W 3 元系の 1000°C における固溶限は、W(%) + Cr(%)  $\approx 39$  であつた。この結果は、KORNILOV ら<sup>7)</sup> の求めた 3 元系状態図から読みとられる固溶限とほぼ一致している。最近菊地ら<sup>20)</sup> は、1000°C の Ni-Cr-W 系合金の固溶限を特性 X 線強度を用いることにより、第二相と平衡になつた基地の組成として求めているが、本研究で得られたものより、(W+Cr) 量で約 2% 狭い範囲を報告している。これらの差は、固溶限の決定方法の他、試料中に含まれている C の量や、平衡に達する方法の違いも関係しているものと考えられるが、詳細は、さらに検討する余地がある。しかし、固溶限を越えた場合の第二相はいずれの実験も本研究で対象とした Cr 量の範囲では、 $\alpha$ -W と同定され、本実験の結果と一致している。

Ni-Cr-W 系合金の開発にあつて、渡辺ら<sup>3)</sup> は、第二相として  $\sigma$  相を想定し、これをさけるために PHAC-OMP を用いて、固溶限内の組成を計算し、固溶限内で検討を行なつている。

試みにこの方法を用いて 1000°C の場合を本実験について計算してみると、近似的に Fig. 1 の破線で示した直線になり、本研究で求めた固溶限より (Cr+W) 量で 8% も広い範囲を示し、一致しなかつた。

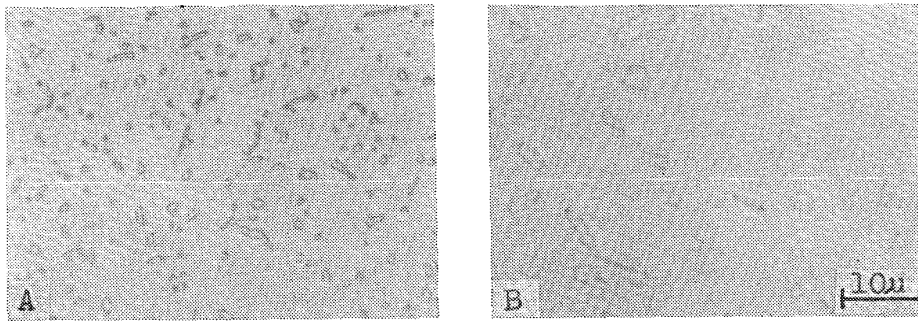


Photo. 3. Microstructure of Ni-15Cr-W-Mo alloy specimens ruptured at 1000°C.  
 A) 25%W : 3.0 kg/mm<sup>2</sup>, 1 432h (second phase : α-W phase)  
 B) 21%Mo : 2.5 kg/mm<sup>2</sup>, 868h (second phase : μ phase)

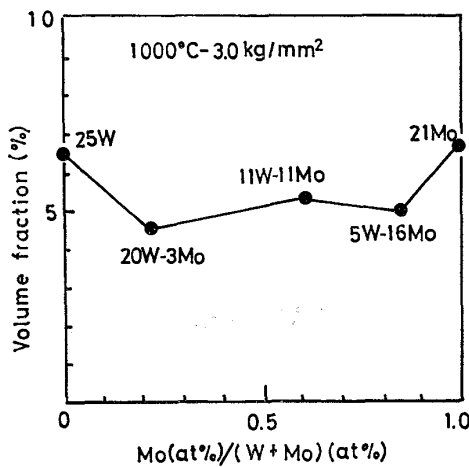


Fig. 14. Volume fraction of second phase in creep rupture specimens of Ni-15Cr-W-Mo alloys.

本研究では、固溶限を越えると α-W が析出するが、Fig. 4 に示すように強度は低下せず、むしろ W 量が多く、第二相が多い程強度が上昇した。

PHACOMP は高温強度に悪影響を及ぼすことが知られている σ 相など金属間化合物の析出を避けるために用いられるものであるが、上述の結果は Ni-Cr-W 系では、PHACOMP で析出が起きることが示される組成でも金属間化合物ではなく、α-W の金属相が析出する場合があります、この場合には強度が低下せず、むしろ上昇することを示している。これから、高温強度の高い材料の開発に PHACOMP を用いる場合は、まず、いかなる相を第二相にもつかを考慮する必要があると考えられる。

また、Ni-15Cr-W-Mo 系においては、Fig. 6 に示したように W の多い領域では第二相は α-W、Mo が多い領域では金属間化合物 μ 相となるが、Fig. 12, 13 に示したようにこの系でも α-W を、有する場合は、有しない固溶限内のものに比べて強度が高い。一方金属間化合物

μ 相を有する場合は、クリーブ速度は減少するが、クリーブ破断強度は上昇しない。また固溶限内のものと比べてのクリーブ速度の減少の度合も α-W の場合と比べると小さい。

Photo. 3 に α-W および μ 相を有する試験材のクリーブ破断後の組織を示す。Fig. 14 は、各試験材のクリーブ破断後の組織から第二相の体積率を求めたものである。第二相の存在量はばらついており強度の変化との対応は認められない。一方、Photo. 3 に示したように、α-W に比べ、μ 相は、粒子間距離も、粒子径も大きく、粗大化している。α-W の存在する場合に比べて μ 相の存在する場合の方がクリーブ速度の減少の度合が小さいのはこのためであると考えられる。

析出物の粗大化速度は、WAGNER<sup>22)</sup>によれば、

$$\Delta(d^3)/\Delta t = \frac{8\gamma CoDV_m^2}{9RT} \dots\dots\dots (4.2)$$

で表わされる。ここで、d は平均粒子径、γ は表面張力、Co は析出物を構成する元素の基地中の濃度、D は析出物を構成する原子の基地中の拡散係数、Vm は粒子の分子体積である。

先に考察したように、μ 相の存在する場合の方が、α-W の存在する場合より平衡する基地の Mo/(W+Mo) が大きくなるので拡散係数が大きくなる。

また、α-W、μ 相の成長を律速する元素が、その構成元素から判断して、双方とも W、Mo であると考えると (4.2) 式における Co は基地中の (W+Mo) 量となり、その値は Fig. 8 に示したように、α-W が存在する場合より μ 相の存在する場合の方が大きい。

また、析出物の表面張力 (γ) は、この場合、基地と析出物の界面エネルギーであるが、μ 相は菱面体構造の金属間化合物、α-W は立方晶構造の金属相であるため立方構造の基地との界面エネルギーは、整合関係の悪い μ 相の方が α-W より大きく、従って γ が大きいと考えられる。この推定は、後述のクラックの発生が μ 相が存



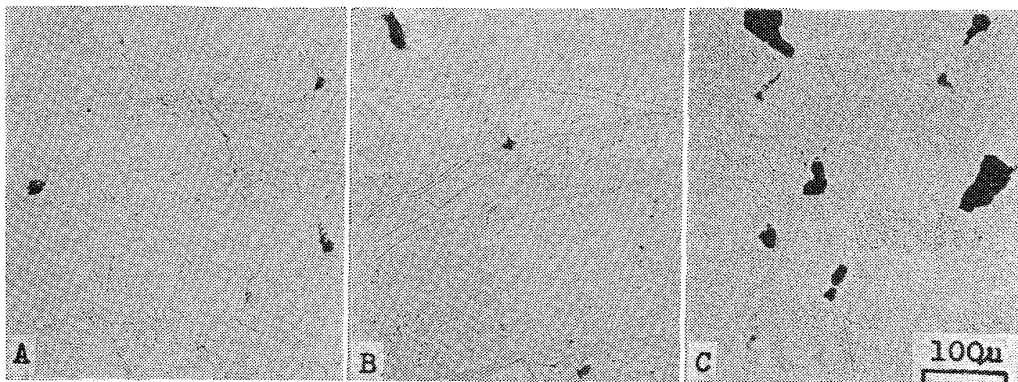


Photo. 4. Microstructure of Ni-15Cr-W-Mo alloy specimens ruptured at 1000°C and 3.0 kg/mm<sup>2</sup>.

A) 20%W : 645h, B) 25%W : 1432h, C) 21%Mo : 354h

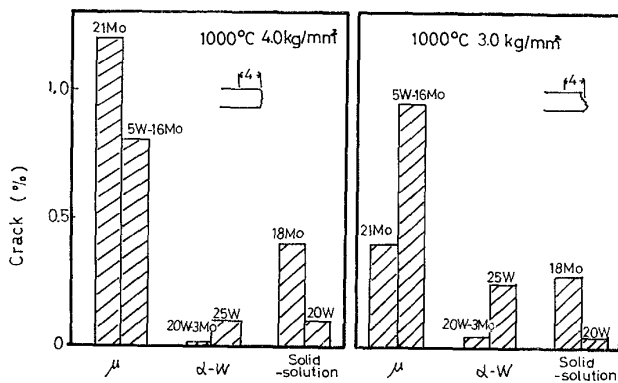


Fig. 15. Volume fraction of cracks in creep-ruptured specimens of Ni-15Cr-W-Mo alloys.

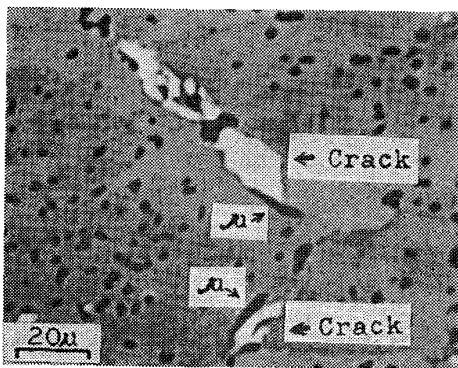


Photo. 5. Microstructure of Ni-15Cr-21Mo alloy specimen ruptured at 1000°C, (3.0 kg/mm<sup>2</sup>, 354h).

在する場合の方が多くことから裏付けられる。

(4.2) 式から  $\mu$  相の粗大化はこのような要因のため、 $\alpha$ -W より速いと考えられ、その結果、 $\mu$  相がクリーブ速度を減少させる効果が  $\alpha$ -W の場合より小さくなるものと考えられる。

Photo. 4 に固溶限内 (A),  $\alpha$ -W の存在する場合 (B),  $\mu$  相の存在する場合 (C) の破断後のクリーブ試験片の組織を示す。 $\mu$  相の存在する場合には、他のもの

に比べ、クラックの発生数が多い。Fig. 15 には、それぞれの場合について、クリーブ破断部近傍の組織に認められたクラックの面積率を示した。 $\mu$  相の存在する場合は、固溶限内、および  $\alpha$ -W の存在する場合に比べてクラック面積率が明らかに大きくなっていることがわかる。Photo. 5 に  $\mu$  相の存在するクリーブ破断材の粒界付近の組織を示す。粒界上に塊状の  $\mu$  相が不連続的に並び、その粒界上の  $\mu$  相と基地との界面にクラックが認められる。クラックの発生成長は基地と析出物との整合性が悪く、界面エネルギーが高いと促進される<sup>23)</sup>が、 $\mu$  相はこのような影響を及ぼすものと考えられる。小織ら<sup>24)</sup>は、遠心铸造管で、炭化物に接してクラックが発生する場合は、クリーブ速度が減少してもクリーブ破断強度が上昇しない例を報告しており、本実験の場合も、粒界上に存在する  $\mu$  相に沿ってポイドが発生するため、同様の結果を招くものと考えられる。

さらに、 $\alpha$ -W を有する範囲内、あるいは  $\mu$  相を有する範囲内のもので比較すると、Mo 置換量が増加するに従い、クリーブ速度が低下している。これは Fig. 8 に示したように Mo/(W+Mo) の増加とともに、基地中の W 濃度が減少し Mo 濃度が上昇するため、固溶体合金の場合と同様、基地の拡散定数が上昇するためと考えられる。

## 5. 結 論

Cr : 12~20%, W : 35~0%, Mo : 0~25% に変化させた Ni 基合金のオーステナイト単相領域及び第二相、さらに Cr : 15% において W 及び Mo の量を変え、固溶限付近の組織とクリーブ破断強度を検討した結果、以下の点が明らかになった。

1) Ni-Cr-W 3 元系において、1000°C の固溶限は、 $\text{Cr}(\%) + \text{W}(\%) \approx 39$  で、固溶限を越えた場合の第二相

は、 $\alpha$ -W の金属相である。

2) Ni-15Cr-W-Mo 系の固溶限は、1000°C において、ほぼ 5%Mo では 15%W, 10%Mo では 10%W, Mo のみでは 20%Mo で、固溶限を越えた場合の第二相は、高W側で  $\alpha$ -W, 高 Mo 側で金属間化合物の  $\mu$  相である。

3) Ni-15Cr-W 系において固溶限内のクリープ破断強度はW量の増加とともに上昇する。

4) Ni-15Cr-W 系において、固溶限を越えた場合のクリープ破断強度は固溶限内のものより高く、W量の増加とともに上昇する。

5) Ni-15Cr-W-Mo 系において、固溶限内のクリープ破断強度は、W を Mo に置換するに伴い低下する。

6) Ni-15Cr-W-Mo 系では、固溶限を越えた場合、固溶限内の合金よりクリープ速度は低い。その低下の度合は  $\alpha$ -W の存在する場合の方が  $\mu$  相の存在する場合より大きい。これは  $\alpha$ -W の方が  $\mu$  相よりも粒径が細かく粗大化も遅いためである。

7) Ni-15Cr-W-Mo 系では固溶限を越えた場合、クリープ速度は固溶限内の合金よりも低下し、クリープ破断強度は、 $\alpha$ -W の存在する場合上昇するにもかかわらず  $\mu$  相の存在する場合は上昇しない。これは  $\mu$  相の存在がクラックの発生、成長を促進するためであると考えられる。

#### 文 献

- 1) R. A. U. HUDDLE: Metals and Alloys for High Temperature Reactions, BNES International Conference, Session 7 (1974), p. 401
- 2) 渡辺力蔵, 千葉芳孝, 九重常男: 鉄と鋼, 61 (1975), p. 2405
- 3) 渡辺力蔵, 千葉芳孝: 鉄と鋼, 63(1977), p. 118
- 4) 渡辺力蔵: 鉄と鋼, 63(1977), p. 125
- 5) 大村泰三, 佐平健彰, 迫ノ岡晃彦, 米沢 登: 鉄と鋼, 62(1976), p. 1363
- 6) 行俊照夫, 吉川州彦, 榎木義淳: 学振耐熱金属材料第 123 委員会研究報告, 18(1977), p. 163
- 7) I. I. KORNILOV and P. B. BUDBERG: Z. Neorg. Khim., 2 (1957), p. 860
- 8) D. S. BLOOM and N. J. GRANT: Trans. Met. Soc. AIME, 200 (1954), p. 261
- 9) S. RIDEOUT, W. D. MANLY, E. L. KAMEN, B. S. LEMENT, and P. A. BECK: Trans. Met. Soc. AIME, 191 (1951), p. 872
- 10) R. B. LEONARD: Corrosion, 25 (1969) 5, p. 222
- 11) M. A. STREICHER: Corrosion, 32 (1976) 3, p. 79
- 12) C. R. BARRETT and O. D. SHERBY: Trans. Met. Soc. AIME, 233 (1965), p. 1116
- 13) P. C. J. GALLAGHER: Met. Trans., 1 (1970), p. 2429
- 14) R. L. FLEISCHER: Relation between Structure and Strength in Metals and Alloys, HMSO London, (1963), p. 261
- 15) R. M. L. PELLOUX and N. J. GRANT: Trans. Met. Soc. AIME, 218 (1960), p. 232
- 16) 門間改三, 須藤 一, 及川 洪: 日本金属学会誌, 28 (1964), p. 197
- 17) D. F. KALINOVICH, I. I. KOVENSKI, M. D. SMOLIN, and V. M. STASTENKO: Diffusion data, 7 (1973), p. 35
- 18) D. F. KALINOVICH, I. I. KOVENSKI, and M. D. SMOLIN: Diffusion data, 3 (1969), p. 150
- 19) 市原留吉, 西川 廣, 松尾 孝, 田中良平: 鉄と鋼, 64 (1978), S943
- 20) 菊地 実, 武田修一, 梶原正憲, 田中良平: 鉄と鋼, 64(1978), p. 1622
- 21) R. G. BARROWS and J. B. NEWKIRK: Met. Trans, 3 (1972), p. 2889
- 22) C. WAGNER: Z. Elektrochem 65 (1961), p. 581
- 23) E. SMITH and J. T. BARNDY: Met. Sci. J., 1 (1967), p. 1
- 24) 小織 満, 太田定雄, 鈴木 章: 鉄と鋼, 58 (1972), S199