



大型プロジェクト〈原子力製鉄〉における中間熱交換器 伝熱管用超耐熱合金の開発

田 中 良 平*・松 尾 孝*

Development of Superalloys for Intermediate Heat Exchanger Tubes in National Research and Development Program of Nuclear Steelmaking

Ryohei TANAKA and Takashi MATSUO

1. はじめに

通商産業省工業技術院の大型工業技術研究開発制度に基づく「高温還元ガス利用による直接製鉄技術」¹⁾、いわゆる原子力製鉄 (Nuclear Steelmaking)^{1)~6)} に関する第 1 期の研究開発は、昭和 48 年度から 55 年度までの 8 年間[†]、137 億円の国費が投入され、原子力製鉄技術研究組合、およびこの組合に参加した各企業並びに日本鉄鋼協会、金属材料技術研究所 (以下金材研という)、それに大学関係者の協力のもとに推進され、所期の成果を収めて終了した。この第 1 期計画では日本原子力研究所が計画している熱出力 50 MW の多目的高温ガス実験炉に接続する直接製鉄パイロットプラントの実現に必要な基礎技術の確立を目標として、(1) 高温熱交換器、(2) 超耐熱合金、(3) 高温断熱材料、(4) 還元ガス製造装置、および (5) 還元鉄製造装置の各要素技術、ならびに (6) トータルシステムの計 6 つのサブテーマが設定された。

本稿では、この中の超耐熱合金に関する研究開発の経緯と成果について、上記大型プロジェクトの総合報告書⁷⁾ および超耐熱合金の研究開発に関する最終成果報告書⁸⁾ ならびに開発合金に係わる多くの論文などを参考としてとりまとめ、紹介することとした。

2. 超耐熱合金の開発目標と確性試験

高温ガス炉の冷却材である 1 次ヘリウム炉出口の条件は、温度：1000°C、圧力：40 kgf/cm² (ゲージ圧) という高温高圧の条件が設定されていたが、安全性を考慮して、原子炉と利用系との間に中間熱交換器を設置する、いわゆる間接熱交換方式が採用され、この中間熱交換器の出口における 2 次ヘリウムは、温度：925°C、圧力：45 kgf/cm² (ゲージ圧) という、これまたかなりの

高温高圧の条件が設定された。

そこで、安全性に直結する構造用金属材料の問題が重要となつたわけであるが、中でも中間熱交換器の伝熱管は、管の外側が 1000°C-40 kgf/cm² の 1 次ヘリウム、また内側は 925°C-45 kgf/cm² の 2 次ヘリウムにさらされ、管内外の圧力に起因する一次応力に加えて温度差による二次応力も作用することが想定され、伝熱管用の超耐熱合金の研究開発目標は

(1) 1000°C のヘリウム雰囲気中 5×10⁴ h のクリープ破断強さが 1 kgf/mm² 以上の合金を開発する (最終目標は 10⁵ h クリープ破断強さ 1 kgf/mm² 以上)、

(2) この合金は、外径 25 mm、肉厚 5 mm で長さ 7 m 以上の管に加工でき、また、熱交換器の製作に必要な二次加工および溶接が可能であること、

(3) この合金は、そのまま、あるいは適当な表面処理を施すことによつて、実際の使用条件下でのクリープ破断強さとして上記の性能をもつこと

とされ、この超耐熱合金の開発に成功するかどうか、システム全体の成否を決定する重要な鍵であるとさえいわれた。

ところで、クリープ破断強さとして 1 kgf/mm² が要求された根拠は、中間熱交換器において、管内外面に流れるヘリウムの圧力をそれぞれ 45 および 40 kgf/cm² とし、緊急時のもつとも過酷な条件、すなわち外側が常圧になる場合を想定して平均径の式によりフープ応力を計算した結果から得られたものである。しかしその後の綿密な検討から、通常の昇温時において、内外の圧力によつて管壁に生ずる一次応力は圧縮となるが、熱応力は引張りで 1 kgf/mm² を超え、この応力は使用中にじだいに緩和してゆくとしても安全性を考慮すれば 1 kgf/mm² というクリープ破断強さは妥当であることが確認された。

† 6年間の予定で開始されたが、2年間延長された。

昭和 56 年 9 月 28 日 受付 (Received Sept. 28, 1981) (依頼解説)

* 東京工業大学工学部 工博 (Faculty of Engineering, Tokyo Institute of Technology, 2-12-1 Ookayama Meguro-ku 152)

さて、今日、1000°C 付近で使用可能な強力合金としては、ジェットエンジンやガスタービン用の Ni 基、Co 基および Fe 基耐熱合金が多数開発されており、また石油化学工業では HK 40(0.4 C-25 Cr-20 Ni 鋼) を初めとする遠心铸造による耐熱鋳鋼管が広く利用されている。中でもジェットエンジンの動翼に用いられる Ni 基の鋳造合金では、本プロジェクトが開始された昭和 48 年当時でも、図 1⁹⁾ にみられるように、B1900 や IN100 など大気中で 1000°C、10⁵ h クリープ破断強さの外挿値が 1 kgf/mm² を十分に上回ると推定される合金がいくつも開発されていた。しかし熱間押し出しで製管が可能と思われる合金としては、最も強いと目された Inconel 617 でも 1000°C-10⁵ h クリープ破断強さの外挿値は 0.6 kgf/mm² にすぎず、Hastelloy X のそれはさらに低いと推定された¹⁰⁾。

そこで、本プロジェクトの開始に先立つて、昭和 47 年度に通産省重工業局に設置された「製鉄クローズドシステム化調査委員会」において原子力製鉄システムの開発計画が検討された中で、所要の性能をもつ新しい超耐熱合金を開発するための基本方針も立案された。その結果、(a)高融点合金系、(b)Fe 基鍛造合金系、および

(c)Ni 基鍛造合金系の 3 つがまず選択され、さらに討議の末、(b)と(c)、すなわち Fe 基と Ni 基の鍛造合金について開発を進めることが決定された。また超耐熱合金の目標性能としては、前述の 1000°C-10⁵ h クリープ破断強さ 1 kgf/mm² 以上という値が設定されたほか、さらに合金の確性および開発に必要な研究項目としては、①クリープ破断特性(大気中、ヘリウム中および還元ガス中)、②高温腐食(ヘリウム中、還元ガス中および水蒸気中)、③水素透過性、④溶接性、⑤金属組織変化、⑥高温短時間引張り、⑦高温疲れとクリープの重畳効果、⑧加工性(冷間での直角曲げ、ヘリカル曲げに見合う冷間加工性とその加工を施された合金のクリープ破断特性)、⑨熱伝導率・熱膨張率、⑩サーマルラッチェット特性、⑪高温衝撃特性(高温長時間時効材)の 11 項目が決定された。また研究開発が始められてから、⑩のサーマルラッチェット特性試験に代えて温度・応力変動下のクリープ破断試験が行われることになった。

3. 研究開発の概要

昭和 48 年の本プロジェクト開始に先立つて、原子力製鉄に関心を持つ各企業によつてすでに合金開発は始められていた。すなわち、いくつかの企業は比較的短い期間ながら、それぞれ独立に前記の目標を達成する可能性のある合金組成を設計し、それらの合金が工業技術院の募集に応じて提案された。昭和 48 年度と 50 年度の 2 回にわたつて提案・採択された合金は表 1 に示す計 11 種類である。これらの合金について提案企業による合金の溶解、製管などの製造試験が行われ、さらに前記の各種確性試験が金材研とそれぞれの提案企業において分担実施された。また一部の合金については表面処理技術の開発も行われた。

表 1 の 11 種類のうち、昭和 48 年度に提案されたのは SA から R4286 までの 5 合金である。当時、開発合金は中間熱交換器に使用されるため、Co を含むことに特別な問題はないと思われていたが、やがて高温ガス炉ヘリウムに含まれる不純物の作用によつて表面酸化とともに粒界酸化を生ずる場合があること、それに起因して不純ヘリウム中では酸化しないはずの Co が熱サイクル等で剝離する酸化スケール中にとり込まれる²⁶⁾可能性が

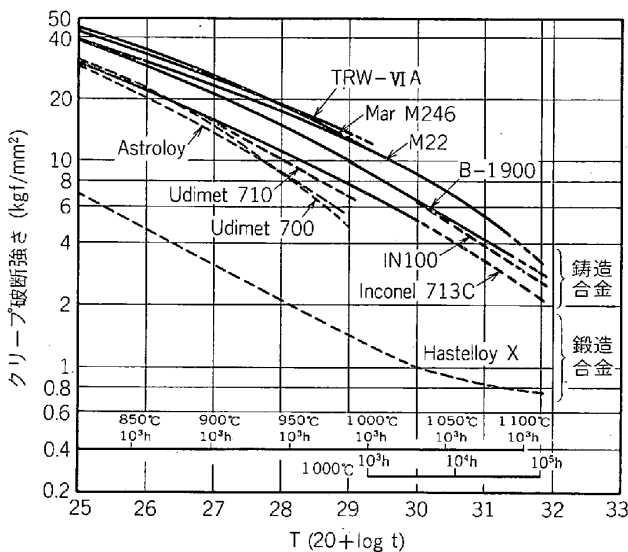


図 1 現用ニッケル基耐熱合金のクリープ破断強さの Larson-Miller 法による外挿⁹⁾

図 1 中の各合金の公称化学成分 (A B C 順)

	C	Cr	Ni	Co	Mo	W	Nb	Ti	Al	B	Zr	その他
Astroloy	0.06	15.0	残	15	5.25	—	—	3.5	4.4	0.03	—	—
B-1900	0.1	8.0	残	10	6.0	≤0.1	≤0.1	1.0	6.0	0.015	0.08	Ta 4.3
Hastelloy X	≤0.1	21.8	残	1.5	9.0	0.6	—	—	—	—	—	Fe 18.5
IN 100	0.18	10.0	残	15.0	3.0	—	—	4.7	5.5	0.014	0.06	V 1.0
Inconel 713C	0.05	12.0	残	—	4.5	—	2.0	0.6	5.9	0.01	0.1	—
M22	0.13	5.7	残	—	2.0	11.0	—	—	6.3	—	0.60	Ta 3.0
MarM246	0.15	9.0	残	10	2.5	10.0	—	1.5	5.5	0.015	0.05	Ta 1.5
TRW-VIA	0.13	6	残	7.5	2.0	5.8	0.5	1.0	5.4	0.02	0.13	{Ta 9.0 Re 0.5 Hf 0.43}
Udimet 700	0.07	15	残	18.5	5.0	—	—	3.5	4.4	0.025	—	—
Udimet 710	0.07	18	残	15	3.0	1.5	—	5.0	2.5	0.02	—	—

表 1 提案合金の化学組成

提案年度	合金名	種類	化 学 成 分 (wt%)											文 献
			C	Ni	Cr	Mo	W	Co	Fe	Al	Ti	Nb	そ の 他	
昭和48年度	SA	鉄 基	0.25	25.0	25.0	—	—	—	残	0.30	0.35	—	B	7)8)
	SB		0.25	31.0	25.0	—	1.7	—	残	0.10	0.10	—	—	7)8)
	CNF		0.38	35.0	26.0	—	7.0	14.5	15.0	—	—	—	—	7)8)
	SSS 410	ニッケル基	0.05	残	16.0	—	20.0	30.0	—	—	0.50	—	—	11)
	R 4286		0.05	残	18.0	4.0	6.0	10.0	—	2.00	2.50	—	—	12)
昭和50年度	RS 513	鉄 基	0.20	30.0	20.0	3.0	1.0	—	残	—	—	1.0	—	7)8)
	NSC-1		0.06	残	18.0	0.5	15.0	—	—	—	0.2	—	Y 0.02, Zr 0.02	13)14)
	SZ		0.03	残	27.5	5.5	5.5	—	—	—	—	—	B 0.004, Zr 0.03	15)16)
	KSN	ニッケル基	0.02	残	16.0	—	26.0	—	—	—	—	0.4	Zr 0.05	17)
	SSS 113MA		0.03	残	23.0	—	18.0	—	—	—	0.48	—	Zr 0.035	18)~22)
	MA-X7		0.08	残	20.0	—	20.0	—	—	0.1	—	—	Zr 0.01	23)~25)

表 2 提案合金の溶解, 熱間加工および熱処理⁷⁾⁸⁾

合金名	溶 解*	管 の 製 造	熱 処 理
SA	VIM+VAR	鍛造+熱間押し出し	1250~1300°C WQ
SB	VIM+VAR	鍛造+熱間押し出し	1250~1300°C WQ
CNF	AIM+ESR	熱間押し出し+熱間シース押し出し	1295°C 1h-(30min)→1100°C WQ
SSS 410	VIM+VAR	鍛造+熱間シース押し出し	1250°C 1h WQ
R 4286	VIM+ESR	鍛造+熱間シース押し出し	1200°C 2h AC, 1050°C 4h AC
RS 513	PIM+VAR	鍛造+熱間押し出し	1300°C 1h AC+1315°C 1/2h AC+1340°C 1h WQ
NSC-1	VIM+VAR	鍛造+熱間押し出し	1250°C 1h WQ+1150°C 1h WQ
SZ	VIM	鍛造+熱間押し出し	1300°C WQ
KSN	VIM+VAR	熱間シース押し出し	1295°C 1h-(20min)→1230°C WQ
SSS 113MA	VIM+VAR	鍛造+熱間シース押し出し	1300°C 1h WQ
MA-X7	VIM+ESR	鍛造+熱間押し出し	1325°C 1h WQ+1200°C 1h WQ

* AIM: 大気中誘導炉溶解, VIM: 真空中誘導炉溶解, VAR: 真空中アーク再溶解, ESR: エレクトロスラッグ再溶解, PIM: プラズマ誘導炉溶解

あること, そのような場合には剥離スケールが高速のヘリウムガスとともに高温ガス炉に運ばれて放射化され, 半減期の長い ^{60}Co を生じて再び熱交換器に戻つて来るおそれもあり, 安全上大きな問題となることなどが指摘されるようになってきた. そこで 48 年度提案の 5 合金について昭和 50 年 3 月に, 主として金材研の大気中クリープ破断試験の結果に基づいて第 1 次評価が行われた際, クリープ破断強さが目標性能に達する可能性が少ないという理由で 3 合金が開発対象から外されたほか, 多量の Co を含む SSS410 も除かれ, R4286 の 1 合金のみ以後の研究開発が継続されることになり, 同年, 提案合金の再募集が行われた. この再募集によつてさらに 6 合金が新たに採択され, 前記の R4286 を含め 7 合金について確性試験等が行われた. 次いで昭和 53 年 3 月と 55 年 3 月にそれぞれ第 2 次および第 3 次の評価が行われ, 最終的に十分目標性能を満足する可能性のある合金として SSS113 MA と KSN の 2 種類が選定された. 次節では, 各提案合金の合金設計のあらましと組織についてまとめてみよう.

4. 提案合金の合金設計と組織

従来, Fe 基および Ni 基の超耐熱合金の強化機構としては, 酸化物分散強化型合金を除けば, 固溶強化と析出強化の 2 種類に絞られるといえよう. 主にこの観点から提案合金の合金設計と組織について簡単に展望してみたい.

まず, 昭和 48 年度提案合金のうち SA と SB は, いずれも Fe 基合金であり, 改良したものである. すなわち高濃度の Cr と Ni による安定な γ 相を素地とし, M_{23}C_6 型炭化物による析出強化と, SB では少量の W による固溶強化とを利用している. これら 2 種類の合金は高温強度もさることながら, 現状の加工設備により容易に製管できるという加工性を重視したものと考えられる.

CNF は遠心铸造による耐熱合金管として石油化学工業に用いられる Supertherm (0.5C-25Cr-35Ni-15Co-5W-15Fe) の改良合金とみることが出来る. 太田らは以前に耐熱鋼管 HK 40 に相当する化学組成の鋼管を熱間押し出しで作成し, これに連続粒界析出処理を施して γ 粒界に M_{23}C_6 型炭化物の連続析出を生じさせ, HK 40 と同等の高温強度を確保するという手法を開発した²⁷⁾ が, この手法を Supertherm 類似の合金に適用したのが CNF であり, γ 相を多量の Co および W で固溶強化するとともに, 固溶化熱処理温度の 1295°C から 1000°C まで 30 min かけて冷却する連続粒界析出処理によつて, 粒界に M_{23}C_6 型炭化物を連続した網目状に析出させ, さらに高温での使用中に γ 粒内へも微細な M_{23}C_6 を析出させて強度を高めている.

一方, SSS410 と R4286 はともに渡辺らが開発した合金設計法¹¹⁾¹²⁾に基づいて提案されたもので, 前者は 30% の Co と 20% の W による固溶強化の極限をねらつたもの, また後者は 10% の Co, 数% の Mo と W による固溶強化に加えて, Al と Ti を合計 4.5% 添加し

て γ' 相 $Ni_3(Al, Ti)$ の析出強化を利用したものといえよう。

これら5合金について49年度末までに得られた大気中クリープ破断試験の結果から、外挿によつて $1000^{\circ}C$, $5 \times 10^4 h$ クリープ破断強さ (kgf/mm^2) はそれぞれ SA:0.38, SB:0.44, CNF:0.56, SSS410:1.30, R4286:1.50 と推定された。ヘリウム中では大気中と比べて強度が低下することはあつても増加する可能性は少ないため、SA, SB, および CNF の3合金はヘリウム中、 $1000^{\circ}C-5 \times 10^4 h$ のクリープ破断強さが $1 kgf/mm^2$ 以上という中間目標を達成する見込みが少ないとして開発は中止された。また R4286 と SSS410 の2合金はともに十分大きな強度特性を示したが、前述の Co 問題を考慮してこのうち1合金だけを残すことになり、同一企業の50年度提案合金が固溶強化型(SSS113MA)であることから、それと異なる析出強化型の R4286 だけ研究を続行することに決定された。

このような経緯から、50年度の再募集に応じて新たに提案された合金はすべて Co を全く添加していない。また、RS-513 は鉄基合金であるが、その他はすべて Ni 基合金で、PHACOMP による平均電子空隙数 $\bar{N}_v^{28)}$ や BARROWS ら²⁹⁾による限界電子空隙数 N^c を求める方法などによつて、 σ 相などの金属間化合物相を生じない範囲で限界量まで Cr, W および Mo を添加し、高温強度と製管性の極限に挑戦するともいえる合金設計が行われている。

すなわち、まず RS-513 は50年度提案合金の中では唯一の Fe 基合金であり、主としてクリープ破断特性の検討から表1に示した $0.2C-30Ni-20Cr-3Mo-1W-1Nb$ -残り Fe の組成が選ばれた。この合金の固溶化熱処理は $1300^{\circ}C$ 1h 空冷後、 $1315^{\circ}C$ 30min 空冷、そしてさらに $1340^{\circ}C$ 1h 水冷という独得の方法が採用されている。この熱処理状態で結晶粒度番号 No.1 程度の粗粒単相 γ の粒界にある幅をもつた層状炭化物が、また粒内には球状炭化物が存在し、それらの主体は NbC で、 $M_{23}C_6$ も少量認められている。 $700 \sim 1000^{\circ}C$ で $1 \times 10^4 h$ までの時効を施すと粒界炭化物は球状化が進行するが、観察される組織変化は若干の炭化物反応だけで、強度に有害な σ 相、Laves 相などの TCP 相析出は認められていない。

次に、NSC-1 合金は Ni を主成分とし、クリープ破断特性の検討から $18\%Cr$ に加えて 15% の W と 0.5% の Mo を添加した固溶強化型の合金を選び、適量の C, Ti, Zr, B, Y を添加している¹⁴⁾。C は固溶強化と炭化物生成による強化、Ti は高温ヘリウム中の耐酸化性向上、また B は粒界強化の役割が期待されている。さらに Zr と Y は図2にみられるように合金中の不純物である S と O を Zr および Y の硫化物、酸化物として除去するに必要にして十分な量で添加するとクリープ破断特性

がもつとも改善される。その理由として Zr と Y は粒界における S と O の偏析を抑制し、粒界を清浄化して粒界の強度低下を防ぐことが挙げられ、また耐溶接割れ性を向上するのにも効果があるとされている¹⁴⁾。またクリープ破断特性の点から Mn と Si を LAP, すなわち low as possible としている¹⁴⁾。熱処理は $1250^{\circ}C$ 1h 水冷と $1150^{\circ}C$ 1h 水冷の二段に行われ、その状態では Cr を主体とし W と Mo を含む $M_{23}C_6$ 型炭化物が γ 相の粒界粒内に析出する。そして $700 \sim 1000^{\circ}C$ で $2 \times 10^4 h$ までの時効を施しても、組織の変化はこの $M_{23}C_6$ の析出、凝集、再固溶だけが起り、 σ 相などの有害相は現

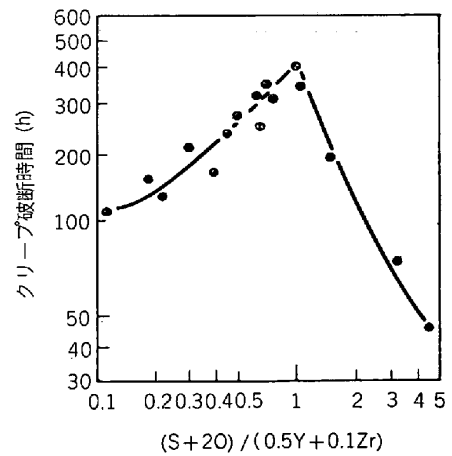


図2 Ni-0.07C-18Cr-15W-0.5Mo 合金の $1000^{\circ}C-4 kgf/mm^2$ の引張応力によるクリープ破断時間に及ぼす Y, Zr, S および O の影響¹⁴⁾

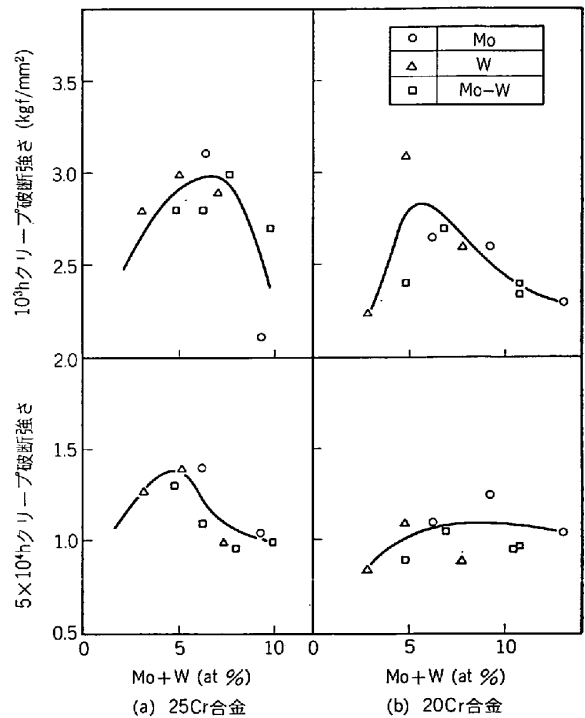


図3 Ni-25Cr および Ni-20Cr 合金の $10^3 h$ と $5 \times 10^4 h$ クリープ破断強さ(外挿値)に及ぼす Mo と W の影響¹⁶⁾

れない。

SZ 合金では、図3に示すクリーブ破断強さの結果から 25Cr 合金では (Mo+W) 量が 5 at% 付近に強度の極大値があることを見出し、それとヘリウム中の耐食性、加工性、溶接性その他の点から Ni-0.03C-27.5Cr-5Mo-5W の主成分が選ばれ、また粒界強化元素として 0.004%B と 0.03%Zr が添加され、さらにヘリウム中での耐食性の点から Si は LAP, Mn は 0.5% が添加された¹⁶⁾。その組織は 1300°C 水冷の固溶化処理状態では γ 単相であり、高温時効により粒界粒内に $M_{23}C_6$ だけが析出する。

KSN 合金は、図4のように固溶限を超えても W の多い方がクリーブ破断強さは大きくなることから W を 26% にまで増し、0.4% の Nb, 0.05% の Zr を添加している。熱処理は 1295°C 1h 加熱し γ 単相としたのち、20 min で 1230°C まで冷却して γ 粒界に MC 炭化物を析出させ水冷する。1000°C で 2×10^4 h までの時効を施すと MC の他に M_6C と α_2 -W 相³⁰⁾が析出し、 σ 相などの有害相は析出しない。またこの α_2 -W の存在によつてクリーブ破断強さは上昇する。

SSS 113MA の合金設計²⁰⁾では、まず Ni-Cr-W 系合金のうち、Cr と W による固溶強化を最大限に利用できる理論有効組成領域を図5のように求めている。これは、金属間化合物が析出せずしかも最大限に固溶強化された合金は、図中の $N_V = N_C$ を示す境界線の左下方でかつ γ の格子定数が 3.580 Å 以上の領域に存在すると推測したものである。この2つの線にはさまれた組成範囲の数種類の合金について実験的にクリーブ破断強さを求め Ni-23Cr-18W (SSS 113MA) を最良のものとして選択したのち、これについてさらに C 量の影響をしらべ、炭化物の析出がクリーブ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¹²⁾、さらに 0.48%Ti, 0.035%Zr を添加している。1300°C 水冷の固溶化熱処理により γ 単相となり、 2×10^4 h までの高温時効により $M_{23}C_6$ と α_2 -W が析出する。

最後に MA-X7 合金では主として熱間加工性、高温強度およびヘリウム中耐食性の点から Ni-0.08C-20Cr-20W の組成が選定されている²⁴⁾。1250°C-1h 加熱水冷の固溶化熱処理では γ 相のほか M_6C 型炭化物も存在するが、この炭化物は 900°C 以下では不安定であり、800°C と 900°C で 1×10^4 h 加熱材では析出する α_2 -W の方が相対的に多くなる。700~900°C では $M_{23}C_6$ も析出するが 900°C 以上では不安定で、1000°C ではその析出がほとんど認められなくなる。なお、800°C と 900°C では格子定数の異なる2種類の $M_{23}C_6$ 型炭化物が長時間安定相として認められたと報告されている²⁵⁾。

以上のように、50年度提案合金のうち Fe 基の RS 513 合金を除けば、いずれも Ni-Cr-W または Ni-Cr-W-

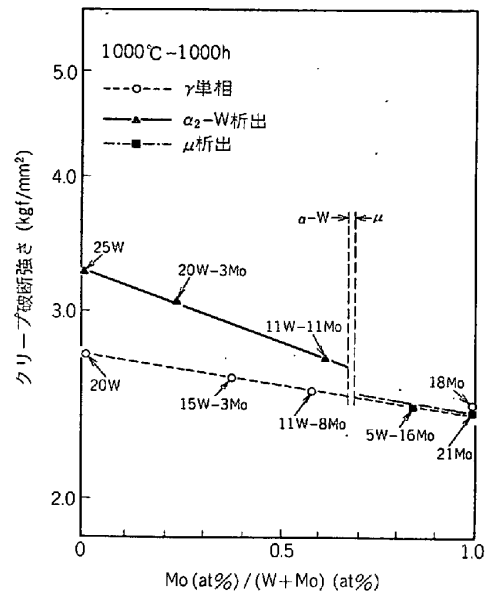


図4 Ni-15Cr-W-Mo 合金の 1000°C におけるクリーブ破断強さに及ぼす W と Mo の影響¹⁷⁾

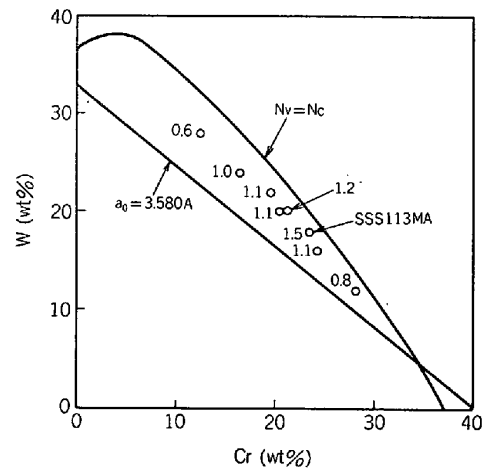


図5 Ni-Cr-W 系で理論的に求められた高強度範囲と 1000°C 10⁵h クリーブ破断強さの外挿値²⁰⁾

Mo 系をベースとしており、最終合金組成に到達するまでのアプローチの方法にそれぞれ少し異なる点があるため、合金ごとに最適組成として選定されたものもおのずから異なつてはいるが、いずれも Cr とともに W または W と Mo を γ 相の固溶限いっぱいまで添加して固溶強化を最大限に利用しようと試みており、KSN では固溶限以上の W を添加して α_2 -W 相による析出強化をも積極的に意図している。また、いずれの合金も炭化物を析出するが、合金によつて $M_{23}C_6$ 1種類もしくは $M_{23}C_6$ と M_6C の2種類の炭化物が現れている。

図6は Ni-Cr-W-C 四元系の 1000°C における $M_{23}C_6$, M_6C および α_2 相の出現領域を示したものである。この図で太い実線と破線は 1000°C, $a_c=0.05$ における等炭素活量断面の $\gamma/(\gamma+M_{23}C_6)$, $\gamma/(\gamma+M_6C)$ および $(\gamma+M_{23}C_6+M_6C)$ の相境界線とみることで

¹²⁾ その後の研究²¹⁾ではCの最適量を 0.040~0.065%と報告している。

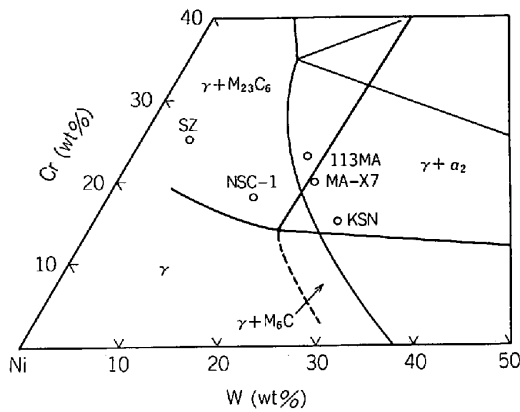


図6 Cを0.05%程度含有するNi-Cr-W-C合金の1000°Cにおける微量組織成分としてのM₂₃C₆、M₆Cおよびα₂相の出現領域³¹⁾。○印は提案合金の基本組成を示す。

き、また細い実線は1000°C、 $a_c=0$ すなわちNi-Cr-W三元系における $\gamma/(\gamma+\alpha_2)$ および $(\gamma+\alpha_2+\sigma)$ の相境界線を示している。この図からNSC-1とSZ合金がM₂₃C₆、113MAがM₂₃C₆+α₂、MA-X7とKSN合金はM₂₃C₆+M₆C+α₂がそれぞれ第2相以下として出現することになるが、この結論は上述の各合金の観察結果とよく一致している。

5. R4286 および 50 年度提案合金のクリープ破断特性

クリープ破断試験は900°C、1000°C および 1050°Cの3温度で実施された。

48年度提案合金の大気中1000°C、5×10⁴hクリープ破断強さの外挿値についてはすでに前節中に記したが、本節ではR4286 および 50年度提案の6種類を合わせ計7合金のクリープ破断特性について述べる。なお試験雰囲気としては、大気中のほか、高温ガス炉近似のヘリウム（後述するヘリウムループによる第2ヘリウム：H₂300、H₂O3、CO100、CO₂1、CH₄4、N₂<5、単位

vpm、流量300ml/min）中でも行われ、後には西ドイツでヘリウム雰囲気中の各種試験に用いられているプロセス加熱用ヘリウムに近似させたいわゆるPNP(Prototypanlage Nukleare Prozeßwärme)用ヘリウム(H₂500、H₂O<2、CO20、CO₂1、CH₄20、N₂5~7、単位vpm)および還元ガス(H₂80%、CO15%、CO₂5%、900°Cのみ)中でも行われた。これらの試験はすべて金材研で長期にわたり連続して実施されたが、それらのほかに冷間加工材と溶接継手材の大気中クリープ破断試験が提案各企業でそれぞれ実施された。

Fe基合金RS513の大気中1000°Cクリープ破断強さは、短時間側ではかなりすぐれているが、試験時間1000h以上で劣化の傾向が認められ、1000°C5×10⁴hのクリープ破断強さは0.56kgf/mm²と推定された。またニッケル基合金のMA-X7の大気中クリープ破断寿命は、低応力ではいわゆる異常クリープ³²⁾のため見掛上は長時間となるが、そのようなデータを除外すると大気中5×10⁴hのクリープ破断強さは0.58kgf/mm²と推定され、ヘリウム中のクリープ破断試験データをも加味して評価された上で、目標性能に達する見込みが小さいと判断された。それらの結果からRS513とMA-X7³³⁾は52年度末で試験が中止され、NSC-1、SZ、KSN、SSS113MおよびR4286の5合金について以後の諸試験が続行された。

53年度以降も試験が継続された5合金と、比較材としてのInconel 617(大気中と還元ガス中)およびHastelloy XR³³⁾(PNPヘリウム中)のクリープ破断試験の結果から各合金のクリープ破断強さを内挿または外挿によつて求め、表3に比較した。

推定方法によつて値は若干異なるが、大気中ではKSN、113MA、R4286の3合金がいずれも1000°C、5×10⁴hクリープ破断強さは1kgf/mm²を超え、もちろんInconel 617より強い。中でもR4286がもつともすぐれ、次いで113MA、KSNの順であり、NSC-1とSZは目標値1kgf/mm²に対し大気中でも不十分である。

表3 クリープ破断強さの推定値(kgf/mm²)⁷⁾⁸⁾

	NSC-1	SZ	KSN	SSS 113MA	R4286	Hastelloy XR	Inconel 617
900°C, 10 ³ h, 大気中	5.8	4.8	6.1	6.0	10.6	—	5.2
1000°C, 10 ³ h, 大気中	2.6	2.5	3.2	3.4	3.8	—	2.4
1000°C, 10 ⁴ h, 大気中	1.40	1.20	1.80	1.90	2.15	—	1.40
1000°C, 5×10 ⁴ h, 大気中	{0.96}	{0.54}	{1.15}	{1.05}	{—}	—	{0.94}
	{—}	{0.66}	{1.32}	{1.30}	{1.45}	—	{1.02}
1000°C, 10 ⁵ h, 大気中	{0.70}	{0.54}	{0.90}	{1.02}	{1.06}	—	{0.70}
	{0.78}	{0.35}	{0.94}	{0.81}	{—}	—	{0.76}
	{—}	{0.46}	{1.08}	{1.05}	{1.22}	—	{0.81}
1050°C, 10 ⁴ h, 大気中	1.04	0.66	1.13	1.22	0.90	—	0.94
1000°C, 10 ⁴ h, ループヘリウム中	0.6	1.4	1.7	1.9	1.7	—	—
1000°C, 10 ³ h, PNPヘリウム中	1.7	2.2	2.7	3.0	2.8	1.3	—
900°C, 10 ³ h, 還元ガス中	6.0	4.5	5.7	6.2	11.3	—	5.2
5%冷間加工材1000°C, 10 ³ h, 大気中	2.3	2.9	3.3	4.0	4.2	—	—
溶接継手1000°C, 10 ³ h, 大気中	2.4	1.7	3.3	3.3	3.4	—	—

{ }内の数字はLarson-Miller法による外挿値で、上段は定数C=15、下段はC=20の場合である。

一方、ヘリウム雰囲気中では、113MA は比較的安定で大気中とほとんど変わらない強さを示し、ヘリウム中で 1000°C , $5 \times 10^4 \text{ h}$ クリーブ破断強さ 1 kgf/mm^2 以上という目標値を十分達成する可能性があると思われる。KSN はヘリウム雰囲気中での強度低下はみられるが、大気中での強さがかなり大きいので、ヘリウム中で $5 \times 10^4 \text{ h}$ 1 kgf/mm^2 の値は得られそうである。R4286 はヘリウム中での強度低下が少し大きいので、 $5 \times 10^4 \text{ h}$, 1 kgf/mm^2 を達成するかどうか危ぶまれる。また R4286 は 1000°C を超えると γ' 相の固溶によつて強化作用が減少するためか、強度低下がやや大きい。SZ は大気中強度はもつとも低いヘリウム中での安定度はもつとも大きいようである。

6. 高温腐食特性

6.1 ヘリウムによる腐食

ヘリウムガスは代表的な不活性ガスの1つであるが、高温ガス炉の1次ヘリウムガスには、巨大な炉心黒鉛を源泉とする CO , CO_2 , H_2 , H_2O , CH_4 などの不純物が微量含有され、それらの分圧比の関係で一次ヘリウムガスの酸化ポテンシャルは $10^{-15} \sim 10^{-25} \text{ Torr O}_2$ 程度と推定されている³⁴⁾³⁵⁾。そのため耐熱合金中の Cr, Mn, Al, Ti, Si などの活性元素は選択的に酸化されるが、Fe, Ni, Co, Mo, W などの元素は酸化されず、耐熱性のよりどころである酸化膜の防護性は大気中酸化に比べてかなり弱い。また、このような選択酸化とともにスケール直下での Cr 欠乏層の生成、Al, Ti, Si の内部酸化、脱炭または浸炭などがクリーブ強さや疲れ強さの低下につながる^{36)~38)}。とくに 1000°C 級の高温では、溶

表 4 試験用ヘリウム中の不純物組成 (vpm*)⁷⁾⁸⁾.

ヘリウム	H_2	H_2O	CO	CO_2	CH_4	N_2	O_2^{**}
第2	300	3	100	1	4	<5	ND
第3	30	3	100	10	4	<5	ND
第4	300	3	100	1	50	<5	ND
第5	600	3	100	1	4	<5	ND
PNP	500	<2	20	1	20	5~7	ND

* vpm: 容積 ppm
** ND: 検出限界以下

質原子の拡散速度を考慮に入れると $10^4 \sim 10^6 \text{ h}$ の経過で合金界面からの物質輸送が mm の桁に到達するものと推定されている³⁵⁾。

一次ヘリウムの不純物組成は高温ガス炉の運転条件によつて変わるものと考えられるが、本プロジェクトでは $p_{\text{H}_2}/p_{\text{H}_2\text{O}}$ と $p_{\text{CO}}/p_{\text{CO}_2}$ の分圧比をとともに 100 とした第2ヘリウムを標準とし、 $p_{\text{H}_2}/p_{\text{H}_2\text{O}}$ を 10 にして酸化ポテンシャルを高めた第3ヘリウム、 CH_4 を 50 vpm に増して浸炭ポテンシャルを高めた第4ヘリウム、 H_2 を 600 vpm とし酸化ポテンシャルを低くした第5ヘリウムの計4種類を用いて 1000 h までの腐食実験が実施された。これを可変雰囲気試験とよぶ。これとは別に、ヘリウムループを用いて第2ヘリウム相当の一定雰囲気による長時間の腐食試験および浸炭性の大きい西ドイツの PNP 相当のヘリウムガスによる腐食試験も行われた。以上の試験はいずれも常圧に近い雰囲気であるが、20 気圧および 40 気圧の第2ヘリウムによる高圧下の腐食試験で圧力の影響も検討された。表4はこれらの試験に用いられたヘリウム中の不純物の公称組成である。

腐食程度の評価は①重量変化、②内部酸化層深さ、③変質層深さ(表面反応に起因して合金組織の変化している層の深さ)および④Cr欠乏層深さ(XMAにより検出されるCr欠乏層の深さ)によつて行われた。

表5はループヘリウムによる 3000 および 5000 h の試験結果をまとめたものである。重量変化は、剝離スケールも含めて測定しているはずであるのに、113MA と R4286 は 3000 h より 5000 h の方が重量変化が少ないなど不規則な点がみられる。また内部酸化は、Al を多量に含む R4286 (Al 2.0%) と Inconel 617 (Al 1.0%) で著しいが、Ti 0.2% で Al を含まない NSC-1 にも上記2合金に近い内部酸化が認められている。このように、各合金の不純ヘリウムに対する耐食性の優劣は必ずしも明確ではないが、脱浸炭特性を除外して評価すると、NSC-1, SZ, 113MA, および Hastelloy XR は概して良好な耐食性を持つといえるが、このうち、NSC-1 と Hastelloy XR は脱浸炭特性に問題があり、KSN, R, Inconel 617 の耐食性は上記各合金に比べて劣るようである。

表 5 第2ヘリウム (ループヘリウム) による腐食試験結果 (1000°C)⁷⁾

合 金	重量増加 (mg/cm^2)* ¹		内部酸化層深さ (μ)		変質層深さ (μ)		Cr 欠乏層深さ (μ)	
	3000 h	5000 h	3000 h	5000 h	3000 h	5000 h	3000 h	5000 h
RS-513	1.666	—	0	—	0	—	123	—
NSC-1	1.654	2.083	75	110	0	0	100	206
SZ	1.203	1.909	0	0	140	220	126	176
KSN	3.172	4.883	0	0	85	160	125	256
SSS113MA	2.991	0.651	0	0	50	210	140	184
R4286	1.245	0.215	70	130	90	250	96* ²	281* ²
MA-X7	2.548	—	0	—	80	—	159	—
Hastelloy XR	1.655	1.832	0	0	0	0	127	174
Inconel 617	2.229	2.515	75	140	0	0	187	277

*¹ 剝離スケールを含む *² Cr 富化層の深さ

6.2 還元ガスによる腐食

還元ガス加熱器では、伝熱管は2次ヘリウムと還元ガスによつて内外から腐食を受けることになる。そこで還元ガスに近似させた H_2 80%, CO 15% および CO_2 5% から成るガスを用いて $900^\circ C$ で 1500 h までの腐食試験が行われた。このようなガス中でもヘリウムの場合と同様に合金元素の選択酸化と脱浸炭現象を生じるが、種々の試験結果を総合すると、提案合金の中では SZ が $Hastelloy XR$ とともに良好な耐食性を示し、脱浸炭による C 濃度の変化がほとんどみられなかつた。これに次いで $NSC-1$ 、重量増加のやや小さい KSN 、若干の剝離を示す $SSS 113MA$ と $Incone 1617$ の順となり、 $R4286$ がもつとも耐食性が劣ると推定された。

6.3 水蒸気による腐食

蒸気加熱器では、伝熱管が内外から2次ヘリウムと水蒸気による腐食を受けることになり、とくにボイラなどの例によれば、水蒸気による酸化は大気中におけるより著しいといわれている。そこで $800^\circ C-40$ 気圧中で 3000 h までの腐食試験が行われたが、実験の結果を総合すると、 $NSC-1$ と SZ がもつとも耐酸化性にすぐれ、 $113MA$ と KSN はやや劣り、 $R4286$ はもつとも劣ると判断された。

7. 水素透過性

還元ガスの主成分は水素であり、この水素は高温においてはしばしば金属中を容易に透過する。その透過性はもちろん合金の種類や温度によつて変化する。いずれの合金も温度の上昇とともに水素透過性を著しく増すが、ニッケル基合金は鉄基合金に比べてかなり透過性が大きい。

還元ガス加熱器や中間熱交換器の伝熱管がもし水素透過性の大きいものであれば、還元ガス中の水素は2次ヘリウムを経て1次ヘリウムにまで混入し、高温ガス炉の炉心黒鉛と反応して重大な損傷を起こしかねない。もちろん、1次ヘリウム、2次ヘリウムとも、必要な能力を備えた不純物精製装置を使用するわけではあるが、伝熱管用耐熱合金としては水素透過に対する抵抗性は重要な性質の一つである。

そこで、53年以降に研究を継続された $NSC-1$ 以下の5合金と $Hastelloy XR$ について 800, 900 および $1000^\circ C$ の3温度で1気圧の還元ガスを使用して水素透過性の試験が行われた。その結果、用いられたいずれの合金も水素透過性が時間とともに減少することが見出された。このことは水素透過現象が合金表面に形成される酸化物の厚さや性状によつて影響されることを示すものであるが、 $900^\circ C$ における一定時間後の水素透過量は $NSC-1$ がもつとも少なく、 $NSC-1 < 113MA < Hastelloy XR = SZ = KSN < R4286$ の順となつた。

8. 合金開発成果の総括

前章までに紹介したクリープ破断特性、高温腐食および水素透過以外にも多くの項目について開発あるいは確性試験が行われたわけであるが、それらについては総合報告書⁷⁾ および最終成果報告書⁸⁾ を参照願うこととしてここでは省略する。

さて、昭和53年の第2次評価以後も開発と試験が継続された $NSC-1$, SZ , KSN , $SSS113MA$ および $R4286$ の5合金について、昭和55年3月の時点における種々の試験結果に基づき中間熱交換器に用いる場合と還元ガス加熱器に用いる場合の2つのケースを想定して詳細な比較検討が行われた。

中間熱交換器に用いることを想定した場合は、各合金の評価結果の差は比較的小さいとはいえ、 $SSS 113MA$ が総合的にもつともすぐれ、 $R4286$ と KSN の2合金がこれに次ぐものと判断された。しかし前述した Co 問題を考慮して安全性を強調するとすれば、10%の Co を含む $R4286$ 合金は問題とならう。

一方、還元ガス加熱器に用いることを想定した場合もやはり $113MA$ が総合的にみてもつともすぐれ、 $R4286$ がこれに次ぐものと判断された。しかし各合金の差は中間熱交換器の場合よりさらに小さい。なお、この場合は、 Co を含む $R4286$ についてもとくに問題はないとされた。

以上の結果から、中間熱交換器用には $SSS113MA$ 、と KSN 、また還元ガス加熱器には $SSS 113MA$ と $R4286$ がもつともすぐれた特性を示すものと結論されたが、この3合金の大気中およびヘリウム雰囲気中での $1000^\circ C$ 5×10^4 h クリープ破断強さの推定値は表3にみられるように、上記3合金のいずれも大気中では $1000^\circ C$ 5×10^4 h クリープ破断強さが 1.0 kgf/mm^2 を超えており、もちろん $Incone 617$ よりはるかに強い。また、 $113MA$ 合金は大気中 $1000^\circ C$ のクリープ破断強さの外挿値は 10^5 h でも 1 kgf/mm^2 を超えており、とくにヘリウムに対する安定性が大きいため、最終目標であるヘリウム中、 10^5 h、 1 kgf/mm^2 にも達する可能性があると思われる。

9. 今後の問題

前節で述べたように、目標値を満足させ得る超耐熱合金の開発はほぼ確実であることから、本プロジェクトは成功であつたといえよう。しかし、次のような問題点が挙げられる。

(1) もつとも強度が高いと判断された $113MA$ のもつとも長いクリープ破断試験時間は大気中でいまだ 3×10^4 h 程度⁹⁾、ヘリウム中では 10^4 h に満たない。

(2) $113MA$ 合金を含めて提案合金の多くは、大気中 $1000^\circ C$ 付近の 2×10^4 h を超えるクリープ曲線に、

いわゆる異常クリープ³²⁾の傾向がみられる³⁾。したがって大気中におけるこのような高温長時間のクリープ破断試験の結果が、ヘリウム中でのクリープ破断特性を考える上でどれほど重要性を持つものか、問題であるといえよう。すなわち、実際の使用環境であるヘリウム中での長時間試験が強く望まれるところである。

(3) これまでの試験は、各合金ともほとんど1チャージの試験材についてのみ行われたものであり、データの再現性、信頼性、あるいは高温構造設計のためにも、せめて数チャージの試験材を用いてデータのばらつき範囲をも明らかにすることが必要である。

(4) 高温構造設計の分野では、近年、疲労とクリープの重量に関するデータが強く求められている。とくに高温ヘリウム中におけるこの種のデータを豊富に提供できることが望ましい。

(5) 試験用ヘリウム雰囲気の不純物の濃度、とくに p_{H_2}/p_{H_2O} 、 p_{CO}/p_{CO_2} および p_{CH_4} の含有量は耐熱合金のクリープ特性にかなり大きな影響を与えることが分かってきた。本プロジェクトでは、標準的試験用ヘリウムとして、いろいろの情報をもとに慎重な検討を行って前記の第2ヘリウム (H_2 300, H_2O 3, CO 100, CO_2 1, CH_4 4, 単位 vpm) を使用した。

一方、西ドイツではすでに10年余にわたる実験炉 AVR の運転実績を持ち、数年前にアメリカと協力していわゆる PNP ヘリウム (表4) を試験用ヘリウムとして定めている。本プロジェクトで採用した第2ヘリウムとは、 CH_4 濃度を初めとして、その組成はかなり異なるが、とくに西ドイツとの耐熱合金専門家会議などにおいて、西ドイツでは合金の浸炭が強調されたのに対し、日本側では逆に主として脱炭の起こることが報告された。

高温ガス炉のヘリウム不純物が炉の構造や運転条件によらず一定であることはあり得ないので、試験用ヘリウムの不純物を国際的に統一する必要は必ずしもない。また、合金のC濃度が一定でも他の組成によつてCポテンシャルは変動するので、かりに同一ヘリウムで試験してもある合金は脱炭、別の合金は浸炭ということも起こつてよいわけではあるが、今後も引き続き西ドイツ等との情報交換を行う必要がある。

また、ヘリウムを用いるクリープや腐食の試験装置および方法、とくに流量、流速、多数の試験片を同一容器内で試験する場合の雰囲気均一性など、西ドイツと我が国で異なる点が多いので、今後の研究開発の効率化のためにも情報交換が必要である。

(6) 耐熱合金における水素透過は測定されたが、トリチウム透過に関しては、重要とはされながら実験技術上の困難さもあつて我が国ではほとんど手がついていないのに対し、西ドイツではすでに大きな設備を使つて測

定が始められている。またトリチウム透過防止用の表面被覆に関する研究計画もあり、学ぶべき点が多い。

(7) 西ドイツの高温ガス炉の目標温度は $950^{\circ}C$ であり、我が国の $1000^{\circ}C$ に対して $50^{\circ}C$ 低い。この $50^{\circ}C$ の差は高温強度の観点からすればかなり重要で、西ドイツでは Hastelloy X より少し強いもの、あるいは Inconel 617 の改良を考えており、また褐炭ガス化のイメージヒータ用にも Incoloy 800 より30%強いものという程度の目標しか持たず、新合金の開発研究は我が国に比べかなり遅れている。この点で $1000^{\circ}C$ で使えるすぐれた合金を開発した我が国にとって、中間熱交換器用合金に関する限り西ドイツに学ぶべき点は少ない。

しかし、温度の低い利用系の機器に用いられる合金については、我が国はややなおざりにした傾向があり、この面では今後の西ドイツ側の開発成果に注目する必要がある。とくにヘリウム中でのクリープ破断試験設備は、1979年10月の時点で我が国の約50本(試験片本数)に対し30倍を超える1796本分を有していた(一部整備中)ことを考えると、ますます西ドイツの動向は重要である。なお、西ドイツの原子力研究所、いわゆるKFAからの要請により、我が国の開発合金を送付して特性試験が実施される運びとなつている。

(8) 本プロジェクトでは、開発合金は還元ガスや水蒸気中でも $1000^{\circ}C$ 、 5×10^5 h、 1 kgf/mm^2 の性能を持つことが要求された。しかし、還元ガス加熱器や水蒸気加熱器(還元ガスと水蒸気の出口温度はいずれも $850^{\circ}C$)などの利用系の合金と、中間熱交換器用合金とでは要求内容が異なり、当然最適組成も異なるはずであり、同一合金を“兼用”させるのではなく、別個の開発を行うべきであろう。

10. む す び

いわゆる原子力製鉄用耐熱合金の開発は、“極限に挑む”と表現しても言い過ぎではないと思われたが、幸いにしてこの目標を達成することは確実とみられるに至つた。しかし、安全性のいつそうの追求と高効率化のためには、これまでの成果の上に立つてさらに高温強度特性のすぐれた超耐熱合金の開発が望まれることとなろう。

8年間の本プロジェクトの間に得られた数々の経験と蓄積に基づけば、この種の合金をさらに発展させる方向として、Fe基合金では全く強度不足であり、Co基合金は誘導放射能の点から不適當、Ni基の析出強化型合金はAl、Tiの添加量を増さなければならないため、製管性や管の冷間加工性、ヘリウム中の耐食性などに多くの問題があり、結局Ni-Cr-W系の固溶強化型合金しか残らない³³⁾と考えられる。ただし、この型の合金でもWの添加は固溶強化のみにとどまらず、適量の α_2 -W相と $M_{23}C_6$ とを析出させるように合金設計することが必要で

³²⁾ $1000^{\circ}C$ 、応力 1 kgf/mm^2 での大気中クリープ破断試験は2、3の合金の1~2本の試験片について継続されている。

ある²¹⁾。 α_2 -W 相を γ 相粒界に粒状に連なるように析出させれば変形および割れの発生を抑制するとともに破断延性の増加と雰囲気依存性を小さくすることにも役立つと思われる⁴⁰⁾。また粒界偏析型の元素 B, Zr, Mg, Y および希土類元素の利用並びに酸化皮膜の保護性を高めるための Mn, Si および Al 量の制御も考えるべきであろう。

このような方向でさらに合金開発の継続を望むものであるが、本プロジェクトは諸般の情勢から残念ながら第 2 期の見通しが立たず、中断のやむなきに至っている。

炭坑はいつたん閉山されると地下水が入り込み、炭層の膨潤、崩落が起こつて、再開は新たな開発以上に困難であるという。石油ショックに伴つて石炭火力が見直されているが、永年それが顧みられなかつたために、これから改めて必要な技術を蓄積するには大変な苦勞が必要となろう。

本プロジェクトについても同様であり、超耐熱合金のみならず、原子力製鉄技術全般の開発成果が十分に温存され、少しずつでも着実に進歩できるよう、心から期待したい。

本稿を終るに当たり、工技院、原鉄組合、金材研、そして合金開発各社の関係者に深い敬意を表します。

文 献

- 1) 下川敬治: 鉄鋼界, 25 (1975) 2, p. 23; 日本機械学会誌, 80, (1977), p. 41
- 2) 田中良平: 日本金属学会会報, 16(1977), p. 801
- 3) 松下幸雄: 日本金属学会会報, 17(1978), p. 229
- 4) 下川敬治: 日本金属学会会報, 17(1978), p. 231
- 5) K. SHIMOKAWA: Trans. ISIJ, 19 (1979), p. 291
- 6) 下川敬治: 鉄と鋼, 67(1981), p. 1589
- 7) 通商産業省工業技術院, 原子力製鉄技術研究組合: 工業技術院大型プロジェクト「高温還元ガス利用による直接製鉄技術の研究開発」〈原子力製鉄〉—総合報告書(昭和 56 年 3 月)
- 8) 通商産業省工業技術院, 科学技術庁金属材料技術研究所: 高温還元ガス利用による直接製鉄技術の研究開発 [超耐熱合金の研究開発]—最終成果報告書一(昭和 56 年 3 月)
- 9) 田中良平: 学振専門学術講演会「原子力製鉄用耐熱合金の問題点」予稿集, (昭50-2), p. 17
- 10) 日本学術振興会: 第 122-123 委合同高温ガス炉耐熱材料研究会調査報告書(第 2 集), (昭和 49 年)
- 11) 渡辺力蔵, 千葉芳孝, 九重常男: 鉄と鋼, 61 (1975), p. 2405
- 12) 渡辺力蔵, 千葉芳孝, 九重常男: 鉄と鋼, 61 (1975), p. 2274
- 13) Y. HOSOI, N. SHINODA, Y. TSUCHIDA, and M. SAKAKIBARA: Superalloys, Metallurgy and Manufacture, ed. by B. H. KEAR, D. R. MUZYKA, and J. K. TIEN, Proc. 3rd Intern. Symposium, (1967), p. 67
- 14) 細井祐三, 榊原瑞夫, 篠田 暉, 土田 豊, 関野 昌蔵, 青木司郎, 増井 昇: 鉄と鋼, 65(1979), p. 1004
- 15) 行俊照夫, 吉川州彦, 榊木義淳: 学振耐熱金属材料委員会研究報告, 18(1977), p. 163
- 16) 行俊照夫, 榊木義淳, 吉川州彦: 鉄と鋼, 65 (1979), p. 994
- 17) 太田定雄, 青田健一, 元田高司: 鉄と鋼, 65 (1979), p. 1031
- 18) 渡辺力蔵, 千葉芳孝: 鉄と鋼, 62(1976), p. 1879
- 19) 田村 学, 亀村佳樹, 市之瀬弘之: 学振耐熱金属材料委員会研究報告, 18(1977), p. 189
- 20) 渡辺力蔵, 千葉芳孝: 鉄と鋼, 63(1977), p. 118
- 21) 渡辺力蔵, 千葉芳孝: 鉄と鋼, 65(1979), p. 1013
- 22) 田村 学, 亀村佳樹, 渡辺力蔵, 千葉芳孝: 鉄と鋼, 65(1979), p. 1022
- 23) 大村泰三, 佐平健彦, 迫ノ岡晃彦, 米沢 登: 学振耐熱金属材料委員会研究報告, 16(1975), p. 351
- 24) 大村泰三, 佐平健彦, 迫ノ岡晃彦, 米沢 登: 鉄と鋼, 62(1976), p. 1363
- 25) 大村泰三, 佐平健彦, 迫ノ岡晃彦, 米沢 登: 鉄と鋼, 63(1977), p. 2381
- 26) T. KONDO, M. SHINDO, and T. SUZUKI: Proc. Japan-US HTGR Safety Tech. Seminar, BNL-NUREG 50689, (1977), p. 255
- 27) 太田定雄, 渡瀬保夫, 吉田 勉: 鉄と鋼, 57 (1971), S216, S217
- 28) L. R. WOODYATT, C. T. SIMS, and H. J. BEATTIE, Jr.: Trans. AIME, 236 (1966), p. 519
- 29) R. G. BARROWS and J. B. NEWKIRK: Met. Trans., 3 (1972), p. 2889
- 30) 菊池 実, 武田修一, 梶原正憲, 田中良平: 鉄と鋼, 64(1978), p. 1622
- 31) 梶原正憲, 角屋好邦, 武田修一, 菊池 実, 田中良平: 学振耐熱金属材料委員会研究報告, 22 (1981), p. 165
- 32) 板垣孟彦, 渡辺 亨, 依田連平: 日本金属学会誌 40(1976), p. 914
- 33) 日本原子力研究所: 多目的高温ガス炉研究開発の現状, (1976)
- 34) 新藤雅美, 鈴木富男, 近藤達男: 学振耐熱金属材料委員会研究報告, 17(1976), p. 383
- 35) 野村末雄: 日本金属学会会報, 17(1978), p. 274
- 36) Y. HOSOI and S. ABE: Met. Trans. A, 6A (1975), p. 1171
- 37) 近藤達男: 学振耐熱金属材料委員会研究報告, 18 (1977), p. 325
- 38) 雑賀喜規, 大友 暁, 美野和明: 学振耐熱金属材料委員会研究報告, 16(1975), p. 311
- 39) 渡辺力蔵: 私信 (1979)
- 40) R. TANAKA, M. KIKUCHI, T. MATSUO, S. TAKEDA, H. NISHIKAWA, T. ICHIHARA, and M. KAJIHARA: Proc. of the 4th Intern. Symposium on Superalloys, (1980), p. 481 [ASM]