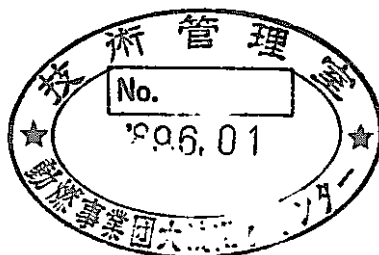


# 新しい合金理論に基づく高速炉用

## Fe-Ni基合金の設計

(動力炉・核燃料開発事業団 委託研究成果報告書)



1989年2月

技術資料コード	
開示区分	レポートNo.
T	J9623 89-001
この資料は 図書室保存資料です 閲覧には技術資料閲覧票が必要です	
動力炉・核燃料開発事業団大洗工学センター技術管理室	

豊橋技術科学大学

複製又はこの資料の入手については、下記にお問い合わせ下さい。

〒311-13 茨城県東茨城郡大洗町成田町4002

動力炉・核燃料開発事業団 大洗工学センター

システム開発推進部 技術管理室

Inquiries about copyright and reproduction should be addressed to:  
Technology Management Section, O-arai Engineering Center, Power Reactor  
and Nuclear Fuel Development Corporation 4002, Narita O-arai-machi Higashi-  
Ibaraki-gun, Ibaraki, 311-14, Japan

動力炉・核燃料開発事業団 (Power Reactor and Nuclear Fuel Development  
Corporation)

## 新しい合金理論に基づく高速炉用 Fe-Ni 基合金の設計

湯川夏夫\*

## 要旨

高性能 FBR 燃料被覆管材料を開発する目的で、Fe-Ni 基 Fe-Ni-Cr-Mo-W-N 系 オーステナイト型合金について新合金理論に基づく合金設計を行った。この理論は”d 電子合金理論”と呼んでおり遷移金属基合金について分子軌道計算を適用して開発したものである。合金設計においては、主として Md および Bo の 2 つのパラメータを用いる。前者は合金遷移金属元素の d 電子エネルギーレベルで、後者は原子間共有結合強さを表す。合金の組織や物性に及ぼす合金効果は、これらのパラメータによりよく理解できる。例えば、合金の相安定性は  $\overline{Bo}$  と  $\overline{Md}$  を両軸にとった、“相安定性指標図”で表すことができる。ここで、 $\overline{Bo}$  と  $\overline{Md}$  はそれぞれの合金における組成平均を示す。

Cr, Mo, W, N を含む、各種 Fe-Ni 基 オーステナイト合金の相安定性と、時効硬化挙動を実験的に調べた。それらの実験結果と、従来報告された各種の照射実験によるスエリングデータを、相安定性指標図によって解析した。時効試料について  $\gamma / \gamma + \mu$  相境界を本図上に示すことができた。ここで、 $\gamma$  は fcc 基質相、 $\mu$  は  $(Ni, Fe)_7(Mo, W)_6$  型のいわゆる TCP 相で、機械的性質に悪影響を及ぼす。その他、Mo/(Mo+W) および Fe/Ni の最適組成比については、時効硬化実験から決定した。

FBR の炉心条件下において合金が安定であることを考慮した、合金の計算機援用設計を行い、FBR 燃料被覆管用の候補合金数種を選定した。

本報告書は、豊橋技術科学大学が動力炉・核燃料開発事業団の委託により実施した研究の成果である。

契約番号：630D00097

事業団担当部課室及び担当：燃料材料開発部燃料材料技術開発室（榎戸裕二）

\*：豊橋技術科学大学 生産システム工学系

Design of Fe-Ni Base Alloys for FBR Fuel  
Claddings by a New Alloy theory

Natuo Yukawa\*

Abstract

In order to develop high performance FBR fuel cladding materials, austenitic Fe-Ni base alloys of Fe-Ni-Cr-Mo-W-N were designed using a new alloy theory. The theory called "the d-electrons concept" was devised on the basis of the molecular orbital calculation of transition metal base alloys. In this design, two calculated parameters are mainly utilized. The one is the d-orbital energy level ( $\bar{M}_d$ ) of alloying transition elements, and the another is the bond order (Bo) that is measure of the covalent bond strength between atoms. Alloying effects on the microstructures and physical properties of alloys are well understood these parameters. For example, the phase stability of alloys can be expressed by  $\bar{B}_0$  vs  $\bar{M}_d$  diagram or "phase stability index diagram".

The phase stability and age-hardening behavior of various Fe-Ni base austenitic alloys containing Cr, Mo, W and N were examined experimentally. the result together with the swelling data by various irradiation experiments so far reported were interpreted using the phase stability index diagram. In the diagram, the  $\gamma / \gamma + \mu$  phase boundary is defined for aged alloys. Here,  $\gamma$  is fcc matrix phase and  $\mu$  is  $(\text{Ni,Fe})_7(\text{Mo,W})_6$  type phase, which is a topologically close packed (TCP) phase and deteriorates mechanical properties of alloys. Furthermore, optimum compositional ratio of Mo/Mo+W and Fe/Ni were determined from the result of age-hardening experiment.

Computer-aided design was performed so the alloys could be stable at the FBR core condition, and several alloys were selected as candidate materials for FBR fuel claddings.

---

Work performed by Toyohashi University of Technology under contact with Power Reactor and Nuclear Fuel Development Corporation.

PNC Liaison \* ADS, Fuels and Materials Division, Yuji Enokido

\* : Development of Production Systems Engineering, Toyohashi University of Technology

## 目 次

I 研究目的	1
II d電子合金理論とFe基オーステナイト合金の相安定性評価法	1
III 従来照射試験結果の解析	2
IV 本年度の研究方針	4
V 試料および実験方法	4
VI 検討項目	8
VII 結果および考察	8
VIII 時効硬化とMo, W, Ni量およびMo/(Mo+W)比の関係	12
IX 異常硬化の原因について	13
X 相安定性試験	13
XI 従来照射試験結果の検討	15
XII 今後の高速炉炉心合金の設計指針について	16
XIII 候補合金選定の手法について	17
XIV 結 論	19
XV 参 考 文 献	20

## 図，表 目 次

表 1	Fe-Ni基およびNi基固溶強化型（弱析出強化型）耐熱合金の組成	25
表 2	実験合金 ( $\overline{Md} = 0.893$ ) の組成, d電子パラメータ	30
表 3	実験合金の組成, d電子パラメータ	31, 32
表 4	比較合金の組成, d電子パラメータ	33
表 5	105 (45%Ni, 12.99%Mo) 合金の時効後試料のX線回析結果	52
表 6	228 (40%Ni, 5.13%Mo, 9.83%W) 合金の時効後のX線回析結果	53
表 7	208 (30%Ni, 2%Mo, 2%W) 合金の時効後試料のX線回析結果	56
表 8	214 (30%Ni, 4%Mo, 4%W) 合金の時効後試料のX線回析結果	57
表 9	202 (30%Ni, 5%Mo, 5%W) 合金の時効後試料のX線回析結果	58
図 1	シェフラー組織図	22
図 2	オーステナイト合金の相安定性指標図	23
図 3	本研究で取り上げたFe-Cr-Ni-Mo(-W)-N系合金の問題点	24
図 4	Ni-M 2元合金の固溶限および化合物生成傾向	26
図 5	Ni-X (X=Mo, W) 2元系状態図 (a), (b)	27
図 6	Fe-X (X=Mo, W) 2元系状態図 (a), (b)	28
図 7	ベース合金に他合金元素を添加した場合の移動方向	29
図 8	実験合金 (M系列) の相安定性指標図上における位置	34
図 9	実験合金 (MWおよびMWW系列) の相安定性指標図上における位置	35
図 10	$\overline{Md} = 0.893$ の実験合金の溶体化硬度および20%冷間圧延後硬度	36
図 11	M系列合金の溶体化硬度, 20%冷間圧延後硬度とNi及びMo量の関係	37
図 12	MW系列合金の溶体化硬度, 20%冷間圧延後硬度とNi及びMo+W量の関係	38
図 13	比較合金の時効曲線	39
図 14	実験合金時効曲線の主なタイプ別分類	40
図 15	Iタイプの実験合金の時効曲線	41
図 16	IIタイプの実験合金の時効曲線	42
図 17	IIIタイプの実験合金の時効曲線	43
図 18	IVタイプの実験合金の時効曲線	44
図 19	M系列合金の20%冷間圧延後硬度, 時効硬度とNiおよびMo量の関係	45
図 20	MW系列合金の20%冷間圧延後硬度, 時効硬度とNiおよびMo+W量の関係	46
図 21	時効後硬さにおよぼすNi量およびMo/(Mo+W)比の影響	47
図 22	相安定性指標図におけるM系列合金の650°C×1000h時効後硬度の等高線	48
図 23	相安定性指標図におけるMW系列合金の650°C×1000h時効後硬度の等高線	49

図24	10%塩酸メタノール溶液による表面抽出後の試料表面SEM像	50
図25	時効後試料のX線回析結果	51
図26	Mo+W添加量と時効後の組織	54
図27	Mo+W添加量の異なる合金の時効後試料のX線回析結果	55
図28	$\gamma/\gamma+\sigma$ 相境界の等 $\overline{Md}$ 線による評価と相境界を表す $\overline{Md}$ の温度依存性	59
図29	Fe-Ni-(Mo+W)擬3元系状態図における $\gamma/\gamma+\mu$ 相境界	60
図30	$\gamma/\gamma+\mu$ 相境界の $\overline{Md}$ による評価	61
図31	$\gamma/\gamma+\mu$ 相境界と $\gamma/\gamma+\sigma$ 相境界の比較	62
図32	相安定性指標図における $\gamma/\gamma+\mu$ 相境界	63
図33	$\mu$ 相境界の温度依存性	64
図34	スエリング量とCrおよびNi量との関係	65
図35	インバー組成範囲合金の組成挙動プロセスの模式図	66
図36	Fe-Cr-Niベース合金を構成する2元系合金の状態図	67
図37	Fe-15%Cr-X%Ni合金の自由エネルギー曲線(模式図)	68
図38	Rivlinらの状態図上における等スエリング線	69
図39	Fe-Cr-Ni系合金でFe/Ni=1におけるCr添加量とスエリングの関係	70
図40	RivlinらによるFe-Cr-Ni系状態図とFe/Ni比=1の組成	71
図41	Fe-Ni-(Mo+W)擬3元系状態図におけるTCP相生成限界とFe/Ni=1の交点より求めた限界組成	72
図42	高速炉用合金設計の目標域(模式図)	73
図43	コンピュータ援用による合金設計プロセスの一例	74
図44	相安定性指標図における設計目標領域と領域内における代表的組成例	75

## I. 研究目的

高速炉用燃料被覆管材料の開発には、これまで数十種類に及ぶ合金の試作及び評価を繰り返すことによって、最適成分の選定を行う方法がとられてきた。しかしこのような手法では、多大な費用、労力及び時間を費やす試行錯誤的な実験が必要である。

本研究は、最近豊橋技術科学大学の研究グループが開発した“d電子合金理論”と呼ぶ新しい合金設計手法を応用して、合理的にFBR用燃料被覆管材料の設計を行い、高強度耐照射合金を開発することを目的とする。

## II. d電子合金理論とFe基オーステナイト合金の相安定性評価法

これまでステンレス鋼、耐熱鋼、非磁性鋼などのFe基オーステナイト合金の組織状態は、シェフラー図(図1)によって予測されてきた。しかし、この図は溶接など高温より急冷した組織について経験的に表したもので、相安定性の正しい予測は不可能であり、最近でも例えば、核融合炉用低放射化鋼の開発に関連して、オークリッジやバシフィックノースウェスト研究所でシェフラー図の改訂について検討を行っている。

d電子合金理論では合金クラスターについて分子軌道計算(DV-X $\alpha$ クラスター法)を適用して求めた、合金元素Mのd軌道レベル(Md)及び結合次数(Bo)を用いて合金の相安定性を表すことが可能で、これを相安定性指標図(Phase Stability Index Diagram; PSIDまたは $\overline{Bo-Md}$ 図)注)と呼んでいる。

これまでにチタンやジルコニウム合金などについて、7成分までの実用多元合金の組織の分類、 $\beta$ および $\alpha$ トランザス温度や $M_s$ 温度などの予測ができることが示され、これらデータの高次解析によって高強度チタン合金などの開発が行われている。Fe基オーステナイト合金についても同様な適用ができることが明らかとなっている。

図2はFe-Cr-Mn-Ni-C-N系の溶体化処理状態の試料について、実験的に作成した相安定性指標図を示す。

$\gamma/\gamma+\alpha$ マルテンサイトおよび $\gamma/\gamma+\alpha(\delta)$ フェライト相境界の他に、従来の

---

注) 湯川夏夫、森永正彦; 特許出願 昭60-190220 (他に米、加、EPC、出願中)



シェフラー図と異なり、多くの状態図の解析結果をもとに $\gamma/\gamma+\sigma$ 相境界も表すことができる。

この方法によると挿入図に示すように、多元系合金の組織状態は、“合金ベクトル”の新概念で示すことができる。すなわち、Fe-18%Cr-10%Ni合金にNi, CrおよびMnを1at%あるいはFeを10at%添加したときの相安定性位置は、各矢印のように動くことが予測される。Niはオーステナイト生成元素、Crはフェライト生成元素であることはよく知られているがMnも弱いフェライト生成元素で、Feは $\alpha$ マルテンサイト生成元素であることがわかる。図中太矢印で示すのは、低放射化鋼（低Ni高Mn）について合金元素の効果を示したものである。このようにPSIDは従来のシェフラー図と比べて各相生成範囲を正しく表し、多元系合金の相安定性について定量的予測ができ、合金のコンピュータ設計が可能となる。数種の低放射化鋼の他に、某大手鉄鋼メーカーが8年間もかけて開発したといわれる非磁性鋼などの組成がコンピュータ設計で得られている。

図2ではSUS304および316の組成位置を示してあるが、汎用ステンレス鋼は、ほぼ $\bar{M}_d=0.90$ 付近にありSUS304は $\bar{B}_0$ 及び $\bar{M}_d$ について限界的な組成位置にある。

その他、オーステナイト合金の積層欠陥エネルギー(SFE)は $\bar{M}_d$ によって評価できる。Node法及びWeak beam法によるデータの解析結果では、SFEは、ほぼ $\bar{M}_d=0.90$ まで $\bar{M}_d$ とともに低下し、それ以上は飽和して一定となる。SFEは合金のクリープ速度、加工誘起変態とそれに基づく加工硬化挙動に相関をもつ。また、これまでポイドスエリングをSFEで評価することも行われており、本図はそれらを総合的に表すことができる。

### III. 従来の照射試験結果の解析

高速増殖炉（以下高速炉と略称）は軽水炉に比べ、使用温度及び燃焼度が高く、材料に対する要求も厳しい<sup>(1)</sup>。特に、炉心部分に位置する燃料被覆管では、核分裂生成ガスによる内圧に耐え、さらに高温、高速中性子照射下で使用されるため、優れたクリープ強度と耐スエリング性に加え、ナトリウムに対する耐食性も要求される<sup>(2)-(4)</sup>。

高速炉用合金開発では、従来Nimonic PE-16 (Fe-16Cr-42Ni-3.6Mo-1.3Ti-1Al) やInconel 706 (Fe-16Cr-41Ni-3Nb-1.7Ti-0.2Al)といった $\gamma'$  ( $\text{Ni}_3(\text{Al}, \text{Ti})$ ) 相析

出による析出強化型合金あるいは316系のステンレス鋼を改良したオーステナイト鋼について多くの照射試験が行われている<sup>(5)-(11)</sup>。

しかし、これらの合金は長時間の高速中性子照射により、スエリング抵抗性が劣る場合があることや、動燃AESによる諸外国の文献サーベイ(85AES68)によると、AlやTiを含む析出強化型高Ni合金(25%~60%Ni, 14%~20%Cr程度)では $\gamma$ (Ni<sub>3</sub>Ti)相や $\gamma'$ (Ni<sub>3</sub>Al)相の粒界異常析出に伴う、延性、靱性の低下、即ち照射脆化が大きいことも判明している<sup>(12)(13)</sup>。

以上のことからAlおよびTiを含む析出強化型合金は、照射誘起粒界析出などのため高速炉被覆管材として不相当と考えられる。またこれまでのFe-Cr-Ni系合金の照射試験結果ではボイドスエリングに対してNiの組成依存性が認められ、例えば、15%Cr合金では、45%Ni付近でスエリング量が最低となることなどが報告されている<sup>(14)-(16)</sup>。

Inconel 718 (Fe-19Cr-52Ni-3Mo-5Nb-1Ti-0.5Al)に関する研究で耐スエリング性について良好な結果が認められた報告もあるが、上述のごとく $\gamma'$ 相やNi<sub>3</sub>Nb相などの粒界異常析出が起り、延性低下を起こすことが懸念される。従って、合金開発の方向としては固溶強化型(弱析出強化型とも言う)合金を対象とすべきである。また高Ni鋼では類似したNi組成を持つものでも、耐スエリング性に差が見られ、金属組織学的に不明な点が数多く残されており、高速炉炉心材としての適用に賛否両論がある。何れにせよ、これらの特性は合金の相安定性と密接な関係があると考えられる<sup>(8)(17)(18)</sup>。

実用高速炉では経済性の観点から核燃料の燃焼率を上げることが求められるので、高温強度、耐ナトリウム腐食、加工性(製管性)、溶接性などの基本性能に加え、さらにクリープ強度、耐スエリング性に優れた材料が要求されるが<sup>(3)</sup>、これまでの試行錯誤によるアプローチではもはや限界に達していると考えられている。一方耐熱鋼として実績のある固溶強化型のFe-Ni基合金の適用についての検討も現在までに行われた例がない。

しかし、これらの固溶強化型Fe-Ni基合金は今日においても、相安定性をはじめ数多くの不明点が残されており、この合金の設計に有効な統一的指標はほとんど得られていない。

#### IV. 本年度の研究方針

高速炉炉心材料が高温で長時間にわたって保持されるときに起こる相変化あるいは相安定性の問題は、時効後の脆化、クリープ挙動および原子炉内の中性子照射下での問題、とくにボイドスエリング挙動などと密接な関係があるので重要である。

このうち、時効脆化については、とくにFe-Ni基オーステナイト系耐熱合金で873~1173K(600~900°C)の温度域において、炭化物や $\sigma$ 、 $\chi$ および $\mu$ 相のようなTCP相の析出があるが、これらは高速炉炉心最高使用温度とほぼ一致し、中間温度脆性として種々の機械的特性に影響するため、この種合金の設計で十分考慮しなければならない<sup>(19)</sup>。

そこで本研究では、高速炉用合金設計の基礎資料を得るため、母相の $\gamma$ 相に比較的多く固溶し、TCP相の生成、成長を遅延させ、この原因によるスエリング発生のincubation timeを延ばすと考えられるMoおよびWを添加したFe-Cr-Ni-Mo-W-Nの5~6元系固溶強化型オーステナイト合金について相安定性および長時間時効特性を検討した。図3は本研究でとり上げた多元系合金の相安定性位置の範囲と検討点を示す。各種実験結果についてd電子合金理論によるパラメータで整理し、今後の高速炉用Fe-Ni基合金設計のための統一的な指標を確立した。

#### V. 試料および実験方法

##### 1. 設計方針および試料の選定

高速炉炉心オーステナイト合金の設計方針は、以下に示すように決定した。

- a.  $\gamma$ 相および $\gamma$ +析出相が安定。
- b. 高温での機械的性質に優れる。
- c. 耐スエリング性が大である。
- d. 照射後、延性が保たれること。
- e. 加工性、溶接性がよいこと。
- f. 核分裂生成物(FP)およびNaに対する耐食性がよいこと。
- g. その他、低密度など。

合金元素の選定は以下のように行った。まず、Al, Tiを含む析出強化型合金は前述のように照射誘起粒界析出を起こすため、本合金においてもこれら元素は除外

した。

表1は各種耐熱合金中でAl, Tiを含まず、残留放射能として問題となるCoをわずかしき含まず、Niと容易に置換しうる合金を抽出したものである。この種合金では固溶強化元素としてMo, WおよびNbが経験的に使用されているが、これらの元素の選択は合金の相安定性や炭化物形成等の点からも極めて重要となってくる。本研究ではこれら在来の耐熱合金を参考にして、設計のための予備的知見を得るためFe-Ni基オーステナイト合金の相安定性に及ぼす、特にMoおよびWの影響について調査した。

図4はNi-M2元系合金について $\gamma$ 相への固溶限濃度(at%)と各種化合物の生成傾向を示したものであるが<sup>(20)</sup>、この図に示すようにNi-MoあるいはNi-WではNi-TaやNi-Nbと異なり $\mu$  ( $A_7B_6$  type)のようなサイズ化合物的な相の生成がみられない。また、図5に示す最近のMassalskiの状態図集<sup>(21)</sup>においてもNi-MoやNi-W2元系では $\mu$ 相領域がみられない。一方、図6に示すFe-MoおよびFe-W2元系合金ではこの相が存在し、しかも中、低温域へと広がっている。したがって、これらの元素を固溶強化型のFe-Ni基合金に添加し、高速炉炉心での使用を考える場合、 $\sigma$ 相の析出に加え $\mu$ 相のようなTCP相の生成限界についても考慮することが、合金設計の観点から重要であると考えられる。

また、将来候補合金の結晶粒微細化あるいは微細分散析出強化により機械的特性を改善すると考えられる、Nについては予め添加することとし、その添加量はこれまで原子炉用に開発された改良ステンレス鋼で0.1%としているので、本研究においてもそれとの比較のため添加した。耐食性維持のためのCrについても同様の理由により15%一定とした。

以上のようにして、本研究ではFe-Cr-Ni-Mo(-W)-Nの5~6元系合金を固溶強化型合金の基本系とした。ここで、選択した各元素の基本的な効果を以下に示す。

Fe: ベース金属	}	base合金
Cr: 表面安定性(耐食性)		
Ni: $\gamma$ 相の安定化、スエリング抑制		
Mo: $\gamma$ 相の固溶強化、安定析出相		
W: 同上		
N: $\gamma$ 相安定化、結晶粒微細化、窒化物の微細分散析出		

ベース合金および合金元素添加量の決定には、図7を参考とした。この図はFe-15Cr-30Ni合金に5あるいは1at%Mを添加した場合の移動方向を示している。図中、Swelling 5%の線はJohnstonら<sup>(22)</sup>が各種合金について、650°Cで140dpaのNiイオン照射を行い、スエリング量をStep height法で調べた結果により推定した。すなわち、合金の $\gamma$ マトリクス組成は少なくともこの線以下の $\overline{Bo}$ ,  $\overline{Md}$ 値をもつことが必要であると考えられる。そこで、Fe-15Cr-XNi合金にMoおよびWを添加するにはNiを30%以上とし、ベース合金の相安定性を高める必要がある。したがって $\overline{Bo}$ - $\overline{Md}$ 図上で限界組成を推定しながら合金組成の選定を行い、Fe-15Cr-(25~50)Ni-0.1N合金にMoおよびWを添加したものについて検討した。

比較合金としてはM16-25-6(Timken 16-25-6の規定N量の0.15%を0.1%としたものでMはModifiedの略)、SUS316FおよびJPCA-2を用いた。

本研究では、時効硬化特性におよぼすNi, Mo, W量およびMo/Mo+W比の影響についての調査を $\overline{Md}=0.893$ で設計した合金で行った。これはM16-25-6のMd値と等しい。さらに $\sigma$ および $\mu$ 相などのTCP相生成限界の調査は、Ni, W, Mo量を系統的に変化させた合金で行った。

実験合金は、MoおよびWの添加量から以下に示す3つに分類した。

Mo単独添加	(Mo/Mo+W(at%/at%)=1)	...	M系列
Mo+W複合添加	(Mo/Mo+W(at%/at%)=0.66)	...	MW系列
同上	(Mo/Mo+W(at%/at%)=0.5)	...	MWW系列

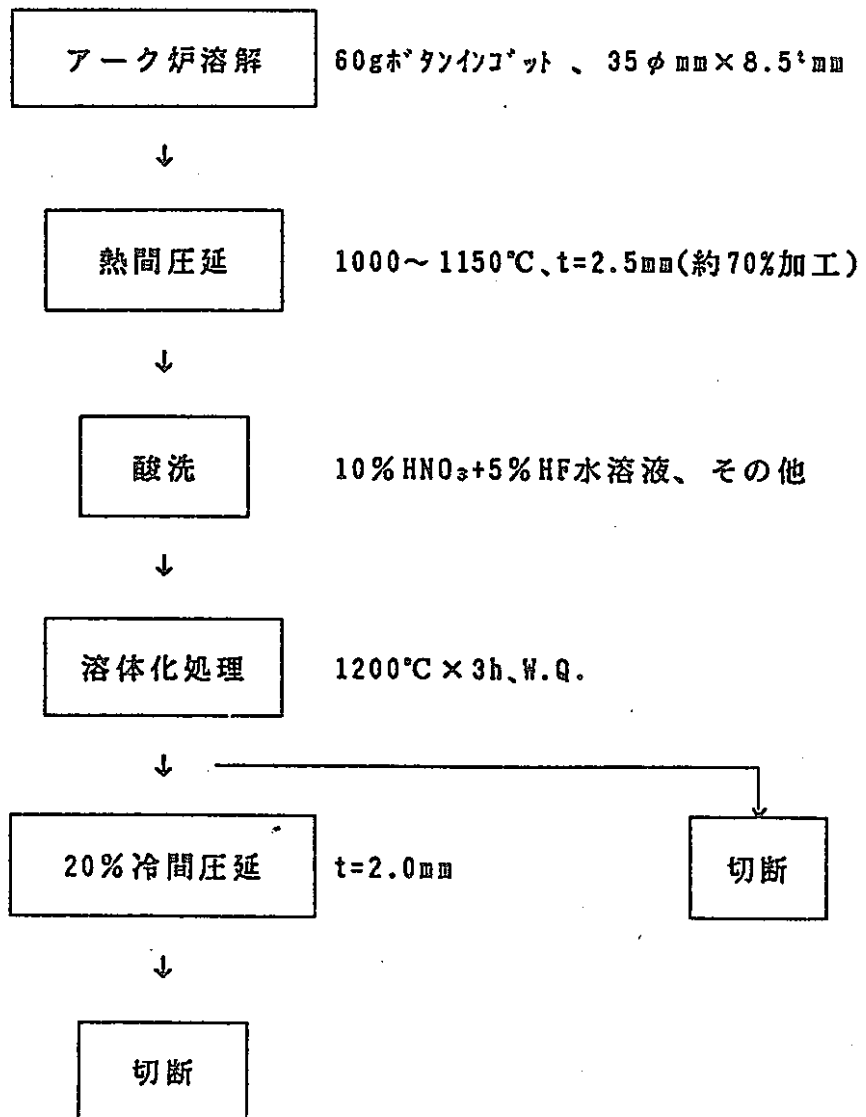
実験合金の組成は表2および3、比較合金の組成は表4にそれぞれ示す。また、実験合金および比較合金の相安定性指標図上の位置は図8および図9に示した。

比較合金M16-25-6、SUS316FおよびJPCA-2は、以後簡略化のため16-25-6、316、PCAとそれぞれ呼ぶこととする。

## 2. 実験方法

### 1) 試片の作製

試片の作製は以下の手順で行った。



2) 時効熱処理

切断試片につき、以下の時効熱処理を行った。

温度 (°C)	時間 (h)
650	10, 20, 50, 100, 200, 500, 1000, 1500, 1500以上
850	500, 1000, 1000以上

### 3) 実験項目

#### 1) ビッカース硬度測定

- ・ 溶体化処理後 ( $H_{sT}$ )
- ・ 20%冷間圧延後 ( $H_{cW}$ )
- ・ 時効処理後 ( $H_A$ )

#### 2) 光学顕微鏡観察、SEM観察

#### 3) X線回折

- ・ 電解分離残渣につき、析出相の同定を行った。

## VI. 検討項目

1. 溶体化および650°C時効材の硬度による、加工性および強度の推定。
2. 850°C時効によるTCP相、 $\alpha$ -Mo(W)相など脆化相析出状況の確認。
3. 微細析出状況の確認。
4. 従来の照射試験データの合金パラメータによる評価
5. 照射下での析出、相変態に関する考察。

## VII. 結果および考察

### 1. 硬度特性

#### a. 溶体化処理後の硬度 ( $H_{sT}$ と略称)

図10に $\bar{M}_d=0.893$ として組成を選んだ合金でMo単独添加(M系列)、MoおよびWの複合添加(MWおよびMWW系列)合金の溶体化後硬度を示す。 $H_{sT}$ はいずれの系列の合金においても $H_v=132\sim 185$ でNi、MoおよびW量の増加に伴い上昇した。また、合金系列間の差、すなわちMo/(Mo+W)比による差は見られない。これは、Ni量の増加とともに $\gamma$ 相安定化傾向が向上し、Mo、Wが $\gamma$ 相中に多量に固溶し、 $\gamma$ 相が強化されるためであると考えられる。

図11はM系列合金についてMo量を4, 8, 12wt%とした合金のNi量と $H_{sT}$ の関係を示す。 $H_{sT}$ はどのMo量においてもNi量に依存せず $H_v=120\sim 150$ 程度の範囲でMo量によって著しく異なっている。4~12wt%Moの範囲では1%Moの添加により硬度は平均3.5上昇した。この種Fe-Ni基合金の溶体化硬度とNi量の関係は武田ら<sup>(23)(24)</sup>の報告があり、16-25-6合金に及ぼすNi量の影響について明らかにしているが、これによれば

溶体化硬度は $\gamma$ 単相状態ではNi量により大差はないとしている。これは本研究の結果とよく一致している。

図12にMW系列の合金について、Mo+W量を4, 8, 12, 16wt%とした合金のNi量と $H_{sT}$ の関係を示す。

これらの合金の傾向はM系列合金とほぼ同じであったが、相対的な硬度はM系列のものより低かった。これは、例えば固溶強化に及ぼすMoとWの効果が等しいと考えた場合にMW系列の合金のMo+W量を原子量で比較すると、添加量はM系列のものより低くなるためであると考えられる。また、固溶強化に効果的なMo+W量は45~50wt%Niを添加した場合でも12wt%程度までで、それ以上の添加は図12に示すようにほとんど効果がないと考えられる。

以上の実験で得られた48ヶの $H_{sT}$ のデータにつき、さらに詳しい解析を行うため重回帰分析を行った。その結果

$$H_{sT} = 4.087 \times \%Mo + 2.384 \times \%W + 106.692 \dots (1)$$

の式が得られた。この場合、%Ni, %Fe, Mo/Mo+W比, Fe/Ni比の依存性も調べたが、相関はみられなかった。

このことより上述のとおり、 $H_{sT}$ は%Moおよび%Wに依存し、その係数はほぼ原子量比に相当することが分かった。

#### b. 20%冷間圧延後の硬度 ( $H_{cW}$ と略称)

図10に $\bar{M}d=0.893$ の合金の20%冷間圧延後の硬度を示す。20%冷間加工による加工硬化量は $\Delta Hv=96\sim 134$ であり、合金系列間ではほとんど差が見られない。また、20%冷間加工後の平均加工硬化量、すなわち $\Delta H=H_{cW}-H_{sT}$ を各合金系列間で比較すると以下ようになった。

$$\begin{array}{ccccccc} \Delta Hv_{MW} & > & \Delta Hv_{MWW} & > & \Delta Hv_M & & \\ (0.66) & & (0.5) & & (1) & & ( ) \text{は Mo}/(\text{Mo+W}) \text{比} \end{array}$$

この結果より、加工硬化量はMoとW量だけでなく量比にも影響されることが明らかになった。

さらに、加工硬化の組成依存性についてみると、図11に示すMo単独添加あるいは図12に示すMo+W複合添加のいずれの場合でも、等Ni量で比較するとMoあるいはMo+Wの増加に伴い、加工硬化量が増加している。すなわち、高 $\bar{M}d$ ほど加工硬化量



が大きい傾向がある。また、高MoあるいはMo+W合金ではNi量の増加に伴い、加工硬化量が増加した。そしてその傾向はMoあるいはMo+W量の多い合金ほど顕著である。

一方、低Moあるいは低Mo+W合金ではこれまでの報告<sup>(25)</sup>と同様に、35wt%NiまではNi量の増加に伴い加工硬化量は減少し、35wt%Niで最も硬化量は少なくなった。また、35wt%Ni以上では高Moあるいは高Mo+W合金と同様にNi量とともに増加する傾向がある。

本実験合金の組成でNiおよびFeの量は相反する関係があり、Ni量の増加はFe量の減少となる。したがって、Fe-rich合金からNi-rich合金へと移行する遷移組成が存在し、それはちょうど35~40wt%Niの位置となっている。図11,12の高Mo, M+W合金ではこの意味においてすべてNi-rich合金である。このことから、8wt%以上のMo, Mo+W合金においても低Ni側では4wt%MoあるいはMo+W合金と同様の傾向が現れることも考えられる。

次に、20%冷間加工後の硬度 $H_{CW}$ を用いて $H_{ST}$ の場合と同様な重回帰分析を行った結果、次式が得られた。

$$H_{CW} = -4.538 \times \%Fe + 63.212 \times Fe/Ni (\text{原子比}) + 351.039 \dots (2)$$

この場合、%Mo, %W, Mo/Mo+W比についてはほとんど依存しない。

### c. 923K (650℃)における時効硬化挙動 ( $H_A$ と略称)

#### (1)比較合金の時効硬化

図13に比較合金の時効硬化曲線を示す。 $H_{ST}$ は $H_V=127\sim 171$ 程度で、PCA>16-25-6>316の順になっている。PCAが最も大きいのは本合金がTiを含み、未固溶のTi (C,N)が分散して残存するためと考えられる。次に $H_{CW}$ は $H_V=244\sim 268$ でMoを6wt%含む16-25-6合金の硬化が著しい。

923K(650℃)で時効すると316は時効直後より軟化し、約500h以後緩かに硬化しはじめののに対し、16-25-6は時効とともに僅かに硬化したあと50hくらいより軟化が見られる。そして約500h以後、緩かに硬化する。一方、PCAは200hくらいまで $H_{ST}$ を維持するが、200h以後徐々に軟化する。

16-25-6合金の高い軟化抵抗の傾向は、武田ら<sup>(26)</sup>による結果とよく一致している。すなわち、約50hまでの僅かな硬化は加工によって生じた転位組織への炭化物

( $Cr_{23}C_6$ )や窒化物( $Cr_2N$ )の析出によるもので、200h以後の緩かな硬化は $\sigma$ 相の析出が始まるためと考えられる。

## (2)実験合金の時効硬化

$Md=0.893$ の合金の時効挙動は図14に示すように、4つの型に分類できる。IおよびIVは $650^{\circ}C \times 100 \sim 200h$ で硬化し始め、比較合金より異常に硬化する型である。また、IIおよびIIIの時効挙動は比較合金とよく似ており時効軟化後、緩かに硬化し、安定している。このうちIIは16-25-6に近く、IIIは316に近い型である。

$Md=0.893$ の設計合金の中で、Iの型の合金としては、図15に示すようにMo単独添加合金である。これらの合金で1500h時効後、35wt%Ni、9.81wt%Mo合金のみが16-25-6より低いが他の合金は比較合金より異常に硬化した。

IIの型としては、図16に示すように、Mo+W複合添加合金で $Mo/(Mo+W)=0.66$ の合金があり、これらは高Ni、高(Mo+W)添加にもかかわらず比較合金と同様の時効挙動を示し、長時間時効後も異常硬化せず安定していた。

IIIの型の合金としては図17に示すように、Mo+W複合添加合金で $Mo/(Mo+W)=0.5$ の合金のうち、長時間時効後においても硬化が緩かで軟化挙動も316と類似したものである。

IVの型の合金としては図18に示すように、III型の合金(図17)と同じ $Mo/(Mo+W)$ 比をもつ合金で、特に高い(Mo+W)添加合金であり比較合金よりも異常に硬化した合金である。

これらの4つの型の合金のうち、高速炉では高い抗クリープ性ととともに時効脆化を起さない合金が要求されるため、ベース合金としてIIの型の合金が最も適当であると考えられる。

次に図19にMo単独添加、また図20にMo+W複合添加合金における時効挙動に及ぼすNi,Moあるいは(Mo+W)量の影響を示す。ここで、 $H_n$ については時効時間が10hおよび1500h後の硬さである。これら合金の長時間後の軟化挙動は $H_{cw}$ の組成依存性を反映し、10h時効後で既に1500hの約1/2軟化することが判明した。これを20%冷間圧延によって変形された組織が $650^{\circ}C$ の時効で回復すると考え、その時の軟化量を $\Delta H$ ( $\Delta H=H_{cw}-H_n$ )とすれば、1500h時効後では高Ni合金の方が $\Delta H$ が大きく、軟化抵抗が小さくなる。また、その傾向は高Moあるいは高(Mo+W)合金ほど顕著であった。

武田ら<sup>(23)</sup>は16-25-6合金の高い抗クリープ性には、析出相による時効硬化がある程度関係していることは確かであるが、これはむしろ熱間加工硬化及び再結晶軟化抵抗の大きいことが高い抗クリープ性の主因であるとしている。したがって実験合金のように高いNi量を含む合金で、16-25-6合金と同程度の高い抗クリープ性を得るには、TCP相のような脆化相を析出しないオーステナイト相の相安定性を保ち、かつ回復軟化( $\Delta H$ )の小さい、高MoあるいはMo+W合金でなければならないと考えられる。さらに、前述のごとく、Mo単独添加合金よりもMo+W複合添加合金にして適度のWを添加することで加工硬化量は大きくなるので、これらの合金間で時効による回復軟化量がほぼ等しいと考えれば、Wの添加が高温強度を保ち、さらに高い抗クリープ性を得るために有効であると考えられる。

#### VIII. 時効硬化とMo,W,Ni量およびMo/(Mo+W),Fe/Ni比の関係

前述のごとく、Fe-Ni基合金に固溶強化元素のMo,Wを添加し、高温で長時間時効すると一部合金において異常な硬化がみられた。これは $\gamma$ 相中におけるMo,Wの固溶度に関係し、第2相の析出に起因するものである。そこで時効硬化とMo,W,Ni量およびMo/(Mo+W),Fe/Ni比の関係について検討した。

図21は $Md=0.893$ の合金について、 $650^{\circ}\text{C}\times 1500\text{h}$ 時効後の硬度に及ぼすNi,Mo,W量及びMo/(Mo+W)比の影響について比較するために、at%で整理したものである。ここでMo/(Mo+W)=1の合金ではすべて大きな硬化がみられた。また、Mo/(Mo+W)=0.5の合金では高Ni高Mo+Wほど大きく硬化した。一方、Mo/(Mo+W)=0.66の合金ではすべて顕著な時効硬化はみられず、回復軟化挙動を示した。

硬化の原因は前述のごとく第2相の析出によるものと考えられるが、X線回折を行った結果、いずれの合金系列においても $\sigma$ および $\mu$ 相の析出が確認された。さらに太田ら<sup>(27)</sup>はNi-20Cr系合金へMoおよびWを組合せ添加した場合、Mo/(Mo+W)比が低く、高Mo+Wで $\alpha$ -W相が析出することを報告している。これらのことにより、高Mo合金の異常硬化は $\sigma$ および $\mu$ 相の析出によるもので、Mo単独添加よりもWを複合添加することにより長時間時効後の析出相の凝集粗大化による脆化を抑制するが、(Mo+W)複合添加の高Ni合金で特にWの過剰添加は、 $\alpha$ -W相が析出し脆化すると考えられる。また時効硬化量とNi量との関係では全てのMo/(Mo+W)比で、30~35 wt%Niで最も低くなった。表2に示す本実験合金のFe/Ni(at%/at%)比は、いずれの

系列も35wt%Ni付近でほぼ1となっている。

次に図22,23はそれぞれMo単独添加およびMo+W複合添加合金の650°C×1000h時効後、硬度の等高線を相安定性指標図上に示し、さらに次章で述べる $\mu$ および $\alpha$ -W相境界を示した。M系列、MW系列合金のいずれの場合でも、相安定性指標図上に時効硬度の分布を等高線として表すことができる。また図中にFe/Ni=1の線を示したが各等高線は弓状に右に張出しているため、等Mo,Mo+Wの合金で比較した場合、等高線はFe/Ni=1の付近で最も高Mo側側に位置している。すなわちFe/Ni=1付近で硬度値を一定とした場合に最も多くMoやWを固溶し得ること、換言すればオーステナイト合金相が安定といえる。

以上のことより、マトリックス中のFe/Ni比が1であり、Mo/(Mo+W)比が0.66とした場合で $\mu$ 相や $\alpha$ -Wの析出による硬化が抑制されると考えられる。

## IX. 異常硬化の原因について

時効後に硬化した合金について組織観察およびX線回折により、析出相の析出形態、析出量の調査および相の同定を行った。図24は試料表面の $\gamma$ 相を抽出したMおよびMWW系列(低Ni,低Mo+W)の代表的な試料のSEM観察結果を示す。図24(a)に示す合金では、結晶粒界や双晶境界の層状析出物に加え、粒内に塊状析出物がみられた。また、(b)では板状析出物が多く見られた。

これら試料のX線回折の結果を図25および表5,6に示す。相対的なBragg peakは(a)と(b)で異なっているが、M系列およびMWW系列合金のいずれにおいても、析出相は $\sigma$ および $\mu$ 相であることを同定した。時効による異常硬化の原因は主にこれらTCP相の析出によるものである。

16-25-6合金では従来、 $\text{Cr}_2\text{N}$ ,  $\text{M}_{23}\text{C}_6$ ,  $\sigma$ 相の析出が報告されているが<sup>(25)</sup>、本実験合金系では前節のMo/(Mo+W)比が小で高Ni、高(Mo+W)で析出する $\alpha$ -W相に加え、 $\mu$ 相析出が時効硬化特性に大きな影響を与える結果となった。

## X. 相安定性試験

### a. $\sigma$ および $\mu$ 相の析出挙動

Fe-15Cr-30Ni-0.1Ni(wt%)とMo+Wを基に、Mo+Wを4,8,10%添加(但しMo/(Mo+W)=0.66)した合金の時効後(850°C×1000h)光顕組織を図26に示す。これより、4%

(Mo+W)では粒界に僅かな析出相が見られるが、8%(Mo+W)では粒界に加え、粒内にも析出相がみられる。さらに10%(Mo+W)では粒内にも析出相が多量にみられ塊状析出物もある。これら析出相の同定を電解抽出残渣のX線回折によって行った。その結果を図27および表7~9に示す。それらの結果を要約すると以下のようになる。

Mo+W量	4%	8%	10%
析出相	$M_{23}C_6 + (Cr, Mo)_2(C, N)$	$M_6C + \mu$	$M_6C + \mu + \sigma$

これら析出相のうち、炭化物は原料中に混入する不純物Cの影響によるものである。

前述のベース合金へのMo, Wの添加とともに $\overline{Md}$ 値は上昇する傾向にあるが、この結果から従来本研究室で予測した $\sigma$ 相境界よりも低い $\overline{Md}$ 値に $\mu$ 相境界が存在することが明らかになった。

#### b. d電子パラメータによる相境界の表示

d電子合金理論ではこれまでにFe-Cr-Ni系をはじめ各種オーステナイト合金の $\gamma/\gamma+TCP$ あるいは $\gamma/\gamma+GCP$ 相境界が等 $\overline{Md}$ 線で表示可能なことを示しているが、図28はその一例として、 $\gamma/\gamma+\sigma$ 相境界を等 $\overline{Md}$ 線で評価したものである。本研究では同様の手法により特に $\mu$ 相境界について検討した。

図29はMW系列の実験合金について、Fe-Cr-Ni-(Mo+W)-Nの擬5元系をCr=15%、N=0.1%一定で切断した正三角形面上に850°C×1000h時効後の析出相を記入し、擬3元系状態図として示したものである。この図の $\gamma/\gamma+\mu$ 相境界を等 $\overline{Md}$ 線で表すとほぼ $\overline{Md}=0.87$ で近似できる。また、この結果と従来、本研究室で評価した<sup>(28)</sup>1150~1400°Cの状態図の $\gamma/\gamma+\mu$ 相境界の結果をまとめると図30のようになる。

本研究によって低温側の $\gamma/\gamma+\mu$ 相境界が得られ、その相境界を表す $\overline{Md}$ の温度依存性は以下のように近似することが可能になった。

$$\overline{Md} = 6.25 \times 10^{-5}T + 0.809 \quad \dots (3)$$

ここで、Tは絶対温度(K)である。

これを前述の $\gamma/\gamma+\sigma$ 相境界と比較すれば、図31のようになる。この図に示すように $\gamma/\gamma+\mu$ 相境界を表す $\overline{Md}$ の温度依存性の式における温度係数は、 $\gamma/\gamma+\sigma$ 相境界のものと等しく、totalの $\overline{Md}$ 値は約0.025eV低く、 $\gamma$ 相に対する $\mu$ 相の溶解

度は $\sigma$ 相のそれより小さいことがわかる。

一方、相安定性指標図上にこれらの結果及びM系列の結果もあわせて表すと図32のようになる。図中650°Cの相境界は予想される境界付近の実験結果からほぼ正しいことを確認しているが、詳細については今後さらに検討する予定である。ここで、 $\gamma/\gamma+\mu$ 相境界は $\overline{Md}$ のみならず、 $\overline{Bo}$ に依存した関数で次式によって示される。

$$\overline{Bo} = 5.286\overline{Md} - 3.752 \quad (\text{at } 650^\circ\text{C}) \cdots (4)$$

図33は相安定性指標図における $\mu$ 相境界の詳細について示したものであるが、(a)に示すように $\mu$ 相境界を示す $\overline{Md}$ の温度依存性についてみると、850°Cではa-b、650°Cではc-dのエラーバーの範囲で示される。この相境界を相安定性指標図で示すと(b)のようになる。ここでa-bおよびc-dは図中(4)式に示す傾きをもって示されるが、これは本相境界のaあるいはcがFe-rich領域である一方、bあるいはdがNi-richであり、図29に示す擬3元系状態図のNi-rich領域で $\gamma$ 安定域が高Mo,W側まで拡張していることによるものである。即ち、Fe-rich側では本相境界は高 $\overline{Md}$ 値で示されるからである。

#### X I. 従来の照射試験結果の検討

Johnstonら<sup>(11)</sup>は、図34に示すようにFe-Cr-Ni、3元系合金について675°Cで140 dpaまで5MeVのNiイオン照射を行い、スエリング量と組成との関係を明かにした。この図に示されるように、スエリングは低Cr、中Ni量で最も低く、高Cr、低Ni量で最も高くなっている。また、Bragerら<sup>(29)</sup>は7.5%Cr, 35%Ni, bal. Feでスエリングが最も低くなり、これは中性子照射によってインバー組成付近の合金では、低中温域に存在するとされるFeNiあるいはFe<sub>3</sub>Niへのorderingに伴うスピノーダル分解の影響が考えられるとした。図35はこの様子を模式的に表したものである。Fe+CrおよびNi量で表すと、上述の組成は図中+印に位置するが、照射後スピノーダル likeの微少な組成変動が起こり(Fe, Cr)<sub>3</sub>Ni $\approx$ Fe<sub>3</sub>Niおよび(Fe, Cr)Ni $\approx$ FeNiの規則相が生成し、スエリングが抑制されることを示唆した。この現象は状態図からもある程度推測できる。

図36は本合金系を構成する2元系合金の最近の状態図であるが、(a)のFe-Ni系合金でみれば確かにFe<sub>3</sub>NiあるいはFeNiの規則相が示されている。高温より焼入れた $\gamma$ 相中のFe<sub>3</sub>NiやFeNi規則相の生成はこれまで知られていないが、上記実験結果か

らもその存在は妥当と考えられる。今回の実験合金ではCr量がこの場合と異なっているが図34から推測して15%Crでも同様のことが適用できると考え、Fe-Cr-Ni系で自由エネルギー曲線（概念図）でこの様子を模式的に示した（図37）。ここで、準安定状態すなわち非平衡での見かけの自由エネルギー曲線は図中破線のように示されるが、低温側の時効により実線で示すごとく3-1, 1-1および1-3の3規則相の平衡が起こると考えられる。前述のBragerら<sup>(29)</sup>の実験の37.5%Ni合金では20%および50%Niの最も安定な両相へとスピノーダル分解すると考えられる。これらの安定相が前述のFe<sub>3</sub>NiおよびFeNiの規則相である。Bragerらの報告による中性子照射下での組成変動がこの法則に従っていることから、規則格子相の生成が耐スエリングに効果があることが考えられる。また、前章で述べたように、20%冷間加工後硬度は重回帰分析結果からFe/Ni（原子比）に大きく依存し、20%冷間加工による加工硬化量は35%Niで最も低いという結果になった。これはFe/Ni比がほぼ1の付近である。図35においてFe/Ni=1で自由エネルギーが最も低くなると考えられることから、上記のことはFe/Ni=1でγ相が最も安定であるためと説明することができる。そこで低Bo, Md側の1-1や1-3規則相の生成を予め考慮し、Fe/Ni（原子比）=1あるいは1/3とした合金が高速炉炉心合金として有望視される。

そこで本研究では高速炉炉心合金設計指針として、まずFe/Ni=1とした場合について考察する。図38はJohnstonら<sup>(11)</sup>の結果を利用して、Rivlinら<sup>(30)</sup>のFe-Cr-Ni3元系状態図上に等スエリングのContour lineおよびFe/Ni=1の線を示した。この図において、等スエリング線の傾向はγ/γ+X相（ここではσ, μ, α' (α-Cr)などの第2相）境界の傾向とほぼ一致している。すなわち、相境界の予測がスエリング傾向を推測するのに有効であると考えられる。図39は図38に示す結果で、Fe/Ni=1の等量比線上でCr量とスエリングとの関係を示したものである。この図に示すようにFe-Cr-Niの3元系では約15%Crまではスエリングは1%以下と極めて少ない。しかし、それ以上のCr添加は著しくスエリングを増加させている。このように、Fe/Ni=1の合金ではCr量の増加に伴いスエリングが急激に増加する可能性があるので注意しなければならない。

## X II. 今後の高速炉炉心合金の設計指針について

ここでは、前述の考察と長時間時効後においても脆化相析出による顕著な硬度

の上昇がみられなかった、Fe/Ni(at%/at%)=1の条件を設計の一指針として適用する場合の有効性について検討した。

前掲の図38におけるFe/Ni=1の線は興味深いことにRivlinら<sup>(30)</sup>の推定した状態図中の $\alpha'(\alpha\text{-Cr})+\sigma+\gamma$ の3相領域付近を通り、30~50%Niの範囲では最も $\gamma$ 相が高Cr側にまで拡張した領域を通る(図40)。即ち、ほぼこの線を境としてFe-Cr側で $\sigma$ 相が、Ni-Cr側では $\alpha'$ 相が生成する。次に、これを15%Cr,0.1%Nで切断したFe-Ni-(Mo+W)の擬3元系状態図上でd電子合金理論で評価したTCP相境界上に表すとすれば、図41のように示される。本図に示すように、1123K(850°C)時効後の $\gamma/\gamma+\mu$ 相境界を等Md線で評価した結果から、高速炉炉心最高温度の923K(650°C)の $\gamma/\gamma+\mu$ 相境界を推定することで、 $\mu$ 相析出による脆化の限界を予測し、相境界とFe/Ni=1との交点から限界的に安定な組成が決定できる。ただしこの場合 $\sigma$ 相析出について無視したが、これは前述のように $\gamma/\gamma+\sigma$ 相境界が $\gamma/\gamma+\mu$ 相境界よりも高Md側に位置するからである。

以上をまとめ、今後の高速炉用合金設計の方針として模式的に図42に示した。この図は前述のごとく設計の一指針としてFe/Ni=1とした場合の合金元素の効果と今後の設計目標域を示している。まず、相安定性に及ぼす合金元素の影響については、Fe-Ni2元合金にCr,Mo,Wを過剰に添加すれば、 $\gamma$ 相が不安定となり $\sigma$ や $\mu$ などのTCP相が析出し脆化する。また、これまでに $\sigma$ 相析出によりスエリングが増大することが報告されており、相安定性はこのようにスエリングに影響を及ぼすとともに機械的特性に大きく影響する。スエリングについては図38で示したように $\gamma$ 単相であってもCrの添加により急激に増大することは明らかで、また長時間の高速中性子照射では、図中矢印で示すように移動することも考えられる。このようなことから、高速炉用の候補合金を選定する場合、相安定性の点からは $\mu$ 相のような脆化相の析出を抑えた固溶強化型のFe-Ni基合金でしかも次の高速炉燃料交換までスエリングが十分小さく、目標スエリング限界以内の合金、すなわち、図中破線で示す目標領域内について合金組成の最適化を行うことが重要である。

### X III. 候補合金選定の手法について

本研究では前述のごとく固溶強化型Fe-Ni基合金を高速炉炉心へ適用することを目的に、種々の脆化相の析出挙動、合金元素の影響、TCP相生成限界など、設計の



指針となる点について検討してきた。得られた結果をまとめると以下のようになる。

(1)脆化相の凝集粗大化抑制および安定オーステナイト相の生成

$$\text{Mo}/(\text{Mo}+\text{W})(\text{at\%/at\%})=0.66$$

$$\text{Fe}/\text{Ni}(\text{at\%/at\%})=1$$

(2)相安定性指標図における $\gamma/\gamma+\sigma$ 、 $\gamma/\gamma+\mu$ 相境界の表示

(3) $\alpha$ -W相の析出予測

$\text{Mo}/(\text{Mo}+\text{W})(\text{at\%/at\%})=0.5$ では40%Ni以上で $\text{Mo}+\text{W}\geq 6.6\text{at\%}$ で析出の可能性がある。

これらの条件を基にして、コンピュータ援用による合金元素の最適化手法について検討した。但し、本法は今年度の結果から得られた条件を基としているので、候補合金選定の1st stepとして確立したものである。図43はその一例を示したものである。ここでは、例えばCrを14~16%、Niを25~50%、MoおよびWをそれぞれ1~9%と変化させNは0.1%と固定した。

これら合金は図に示すごとく5202種にも及ぶ合金数となるが、前述のような抽出条件により30種の合金に絞られる。(但し、この場合目標領域をある程度広範とする意味で条件の弾力化を計っているが、これを例えば $\text{Fe}/\text{Ni}=1$ と制限すればわずか12種に限定される)さらに、このうち今年度の設計方針の15%Cr合金について抽出すると、図44のように10種の合金が選定できる。このうち、最もMoおよびW添加量が多く、しかも $\mu$ 相を異常析出させない $\mu$ 相境界付近の合金としてNo.7の15%Cr, 40%Ni, 2.5%Mo, 2.5%W, 0.1%N, 39.9%Feがあげられる。以上のように、相安定性指標図を基にコンピュータ援用設計により、候補合金の選定が極めて容易に行うことができる。

したがって、今後の高速炉用合金設計指針としては、本年度得られた基礎資料を基に、相安定性の点から脆化 $\mu$ 相の析出を抑えるための生成限界を制限条件とし、 $\text{Mo}/(\text{Mo}+\text{W})=0.66$ のMo+Wを複合添加し、また $\text{Fe}/\text{Ni}=1$ に近い組成の図44の破線で囲まれた範囲を設計領域とする。さらに、その際、強度の増加を図るために0.2~0.3%Nb、0.1~0.2%Nを添加し、高速炉用Fe-Ni基合金の候補合金組成を決定することとする。

## XIV. 結論

高速炉炉心オーステナイト合金設計の基礎資料を得るため、固溶強化型Fe-Cr-Ni-Mo(-W)-Nの5～6元系合金について硬度測定、組織観察、X線回折等を行い高温長時間時効後の硬度および相安定性について検討した。これらの結果をまとめると次のようになる。

- (1) 実験合金の溶体化処理後の硬さはHv=132～185で高Ni及び高Mo+W合金ほど大であった。一方、比較合金はHv=127～171程度で実験合金とほとんど変わらないが、PCA<16-25-6<316の順となった。
- (2) 実験合金の20%冷間圧延による加工硬化量はHv=96～134であったが、いずれの合金においても35wt%Niまでは合金のM<sub>d</sub>に依存し、M<sub>d</sub>の高い合金は硬化量の高い傾向がある。また、Mo単独添加によりMo+Wの複合添加の方が硬化量が大きくMo/(Mo+W)(at%比)=0.66で最も硬化した。
- (3) M<sub>d</sub>=0.893の合金の時効挙動は概ね4つの型に分けられる。Mo/(Mo+W)(at%比)=0.66を境に、Mo単独添加合金ではμおよびσ相の析出により異常硬化し、Mo+W複合添加でMo/(Mo+W)=0.5の合金で高Ni、高Mo+Wではα-Wなどにより硬化するが、この比で低Ni、低Mo+Wの合金及びMo/(Mo+W)(at%比)=0.66の合金ではいずれも時効軟化後僅かに硬化し安定であった。また650℃×1500hでは30～35wt%Niで最も硬化量が低かった。
- (4) 相安定性指標図上に650℃×1000h時効後、硬度の分布を等高線として表すことができた。また、Fe/Ni=1の付近で最もオーステナイト合金相が安定であった。
- (5) 相安定性指標図上で、850℃におけるγ/γ+μ相境界を規定した。さらに、650℃におけるTCP相生成限界はM<sub>d</sub>の温度依存性から予測可能である。
- (6) 本年度の結果を基にして、コンピュータ援用により相安定性指標図上で設計目標領域を規定し、今後の高速炉炉心合金設計に有効な指標を得た。
- (7) コンピュータ利用による高速炉炉心用候補合金選定のための設計支援システムを確立した。

X V. 参考文献

- (1) 甲野啓二, 榎戸裕二: 原子力工業, 32(1986)10.
- (2) 加納茂樹, 二瓶勲, 山本正男: 原子力工業, 34(1988)10, 19.
- (3) 太田定雄, 藤原優行, 内田博幸: 学振123委研究報告, 21(1980)2, 127.
- (4) 太田定雄, 藤原優行, 内田博幸: 学振123委研究報告, 17(1976)1, 15.
- (5) R.Bajaj, S.Diamond, R.W.Chickering and M.L.Bleiberg: in Effects of Radiation on Materials, 10th Conference, ASTM STP725, Eds. D.Kramer, H.S.Brager and J.S.Perrin, ASTM, (1981), 541.
- (6) J.F.Bates and R.W.Powell: Journal of Materials, 102(1981), 200.
- (7) D.J.Mazey, T.M.Williams and D.E.J.Bolster: Journal of Materials, 154(1988), 186.
- (8) D.R.Harris: Proceedings of the Physics of Irradiation Produced Voids, Consultant Symposium, (1974), 287.
- (9) W.G.Johnston, J.H.Rosolowski, A.M.Turkalo and T.Lauritzen: Journal of Nuclear Materials, 54(1974), 24.
- (10) W.G.Johnston, J.H.Rosolowski, A.M.Turkalo and T.Lauritzen: Journal of Nuclear Materials, 46(1973), 273.
- (11) W.G.Johnston, T.Lauritzen, J.H.Rosolowski and A.M.Turkalo: in Radiation Damage in Metals, Eds. N.L.Peterson and S.D.Harkness, ASM, Cleveland, Oh., (1976), 227.
- (12) W.J.S.Yang: Journal of Nuclear Materials, 108&109(1982), 339.
- (13) W.J.S.Yang, D.S.Gelles, J.L.Straalsund and R.Bajaj: Journal of Nuclear Materials, 132(1985), 249.
- (14) F.A.Garner, H.R.Brager, R.A.Dodd and T.Lauritzen: Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, B16(1986), 244.
- (15) F.A.Garner and H.R.Brager: in Effects of Radiation on Materials, Twelfth International Symposium, ASTM STP870, Eds. F.A.Garner and J.S.Perrin, ASTM, Philadelphia, (1985), 187.

- (16) F.A.Garner and A.S.Kumar: in Radiation-Induced Changes in Microstructure, 13th International Symposium (Part I), ASTM STP955, Eds. F.A.Garner, N.H.Packan and A.S.Kumar, ASTM, Philadelphia, (1987), 289.
- (17) J.S.Watkin: in Irradiation Effects on the Microstructure and Properties of Metals, ASTM STP611, ASTM, (1976), 270.
- (18) J.S.Watkin, J.H.Gittus and J.Standring: in Radiation Effects in Breeder Reactor Structural Materials, AIME, (1977), 467.
- (19) 渡辺勝利, 菊地正彦, 近藤達男: 学振123委研究報告, 23(1982)3, 275.
- (20) N.Yukawa and M.Morinaga: New Approach to the Design of Superalloys, Superalloy (1985), Proceedings of the 2nd Japan-U.S. Seminar on Superalloy, held Dec. 7-11, 1984, Susono-shi, Shizuoka-Pref., Japan Institute of Metals, 37.
- (21) T.B.Massalski: Binary Alloy Phase Diagrams, ASM, (1988)
- (22) W.G.Johnston, T.Lauritzen, J.H.Rosolowski and A.M.Tirkalo: in Properties of Reactor Structural Alloys, ASTM STP 570, 1975, 525.
- (23) 武田修三, 永井直記, 花井優: 学振123委研究報告, 4(1963)1, 96.
- (24) 武田修三, 花井優, 坂本二郎: 学振123委研究報告, 4(1963)1, 116.
- (25) 長谷川正義監修: ステンレス鋼便覧, 日刊工業新聞, (1985).
- (26) 武田修三, 花井優, 長谷部茂雄, 松原基夫: 学振123委研究報告, 7(1966)1, 111.
- (27) 太田定雄, 青田健一, 元田高司: 鉄と鋼, 65(1979), 1031.
- (28) M.Morinaga, N.Yukawa, H.Adachi and H.Ezaki: Philosophical Magazine A, 51(1985).
- (29) H.R.Brager and F.A.Garner: Optimizing Materials for Nuclear Applications, The Metallurgical Society of AIME, Warrendale, Pa., (1985), 141.
- (30) V.G.Rivlin and G.V.Raynor: International Metals Reviews, (1980)1, 21.

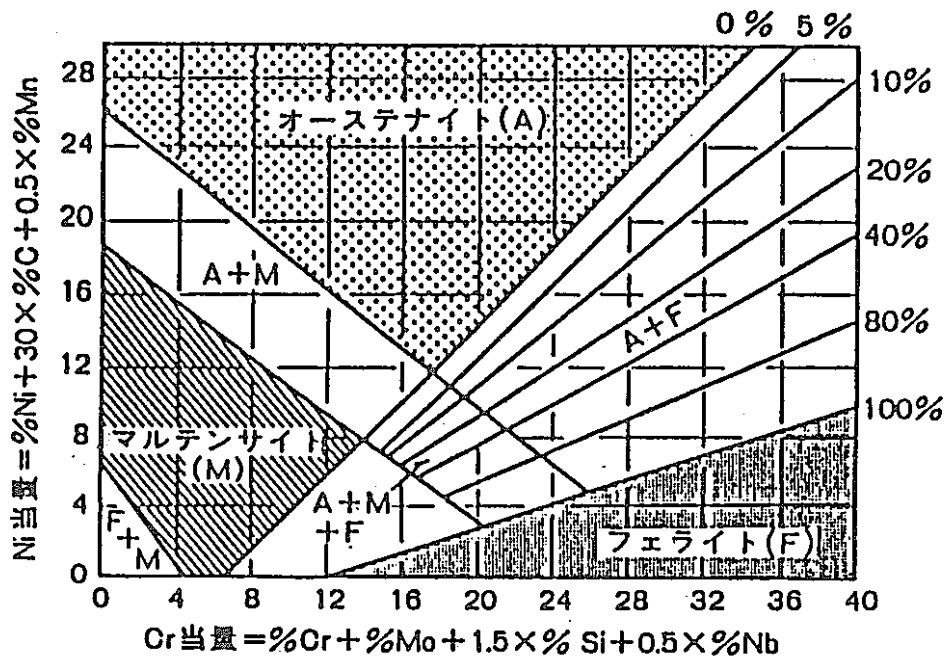


図1 シェフラーの組織図

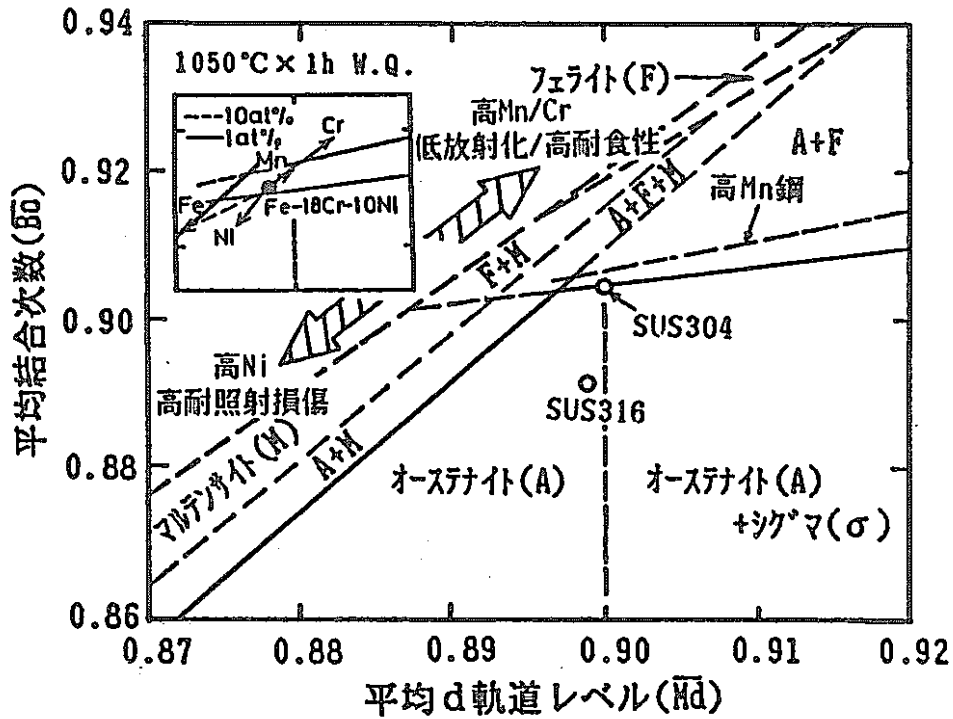


図2 オーステナイト合金の相安定性指標図

- オーステナイト (A) : 面心立方結晶、靱くて強い。非磁性。
- フェライト (F) : 体心立方結晶、硬い。磁性あり。
- マルテンサイト (M) : 体心立方結晶、硬くて脆い。磁性あり。加工によって現れる。
- シグマ ( $\sigma$ ) : 複雑な構造の結晶、著しく硬くて脆い。長時間加熱すると現れる。

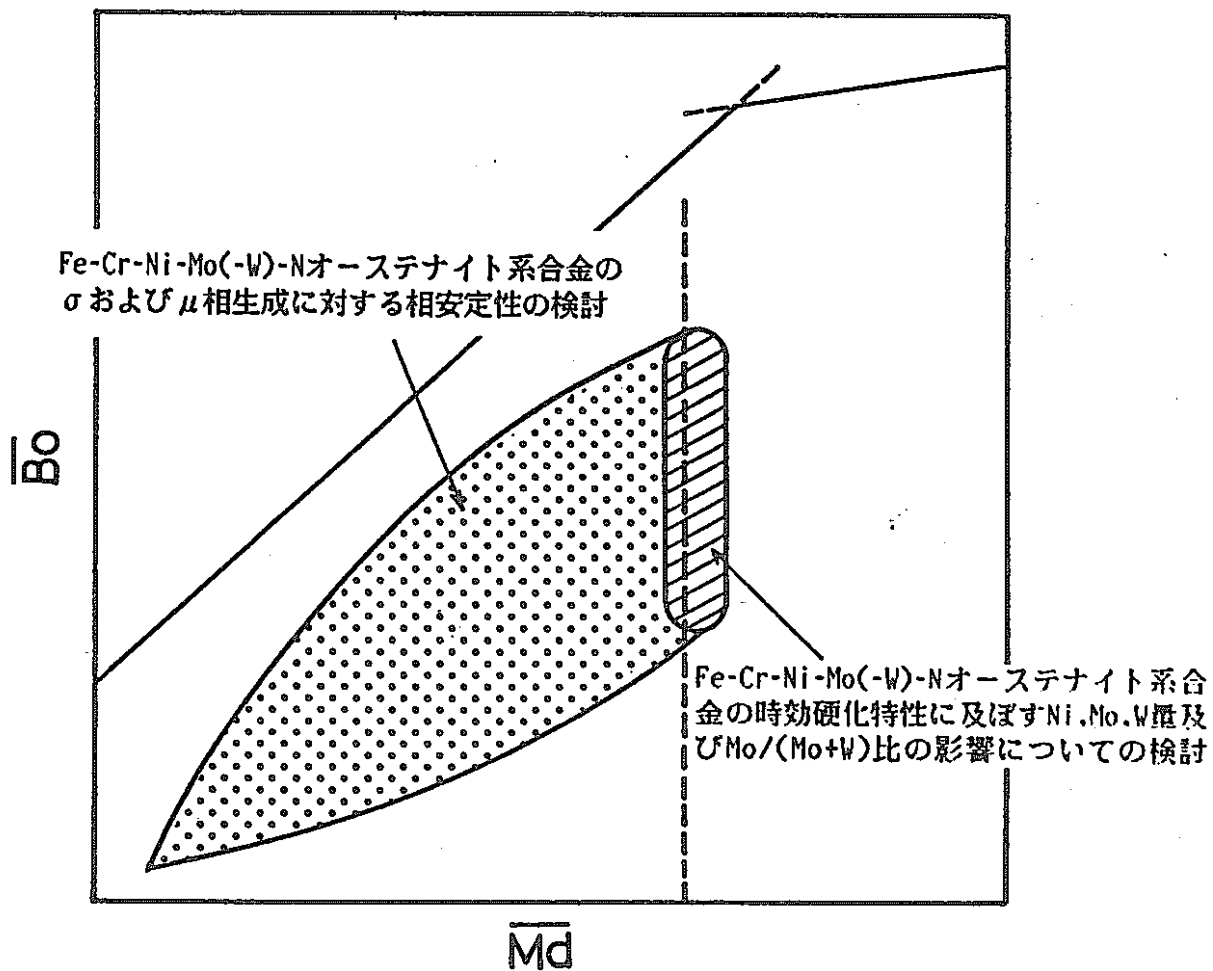


図3 本研究で取り上げたFe-Cr-Ni-Mo(-W)-N系合金の問題点

表1 Fe-Ni基およびNi基固溶強化型（弱析出強化型）耐熱合金の組成

Alloy	合金元素, wt %										備考
	C	Mn	Si	Cr	Ni	Mo	W	Nb	Fe	other	
EME	0.1	1.0	0.6	19	12	-	3.3	1.3	62	0.15N	
S-495	0.2	-	-	14	20	4.0	4.0	4.0	54		
HR Crown Max	0.2	0.4	1.6	23	12	-	3.0	-	59		
D2T	0.1	-	1.0	16.5	15	2.0	-	10 C	64		
16-25-6	0.06	1.35	0.7	16	25	6.0	-	-	50.7	0.15N	ガスタービン部品
Carpenter 20Cb-3	0.07	-	-	20	34	2.5	-	1.0	42.4	3.5Cu	
RA-330	0.05	1.5	1.25	19	35	-	-	-	43		熱交換器、ラジアンチューブ
Hastelloy B-2	0.02	1.0	0.1	1.0	67	28.0	-	-	2.0	1.0Co	耐塩酸液/ガス
Hastelloy C-276	0.02	1.0	0.08	15.5	55	16.0	4.0	-	5.0	2.5Co, 0.35V	耐食合金
Hastelloy G	0.05	1.5	1.0	22	44	6.5	1.0	2.0	19.5	2.5Co, 2.0Cu, Ta	耐食合金
Hastelloy G-3	0.015	0.8	0.4	22	42	7.0	1.5	0.3	19.5	5.0Co, 1.9Cu, Ta	耐食合金
Hastelloy W	0.12	1.0	1.0	5.0	60	24.0	-	-	6.0	2.5Co, 0.6V	溶接ワイヤ
Hastelloy X	0.10	1.0	1.0	22	46	9.0	0.6	-	18.5	1.5Co	ジェットエンジン部品
Illum G	0.20	-	-	22	39	6.0	-	-	5.0	6.0Cu	耐食合金
Illum 98	0.05	-	-	28	41	8.0	-	-	-	5.0Cu	高温耐食合金
Illum W	0.08	-	-	16	57	17.0	4.0	-	6.0		高温耐食合金
RA-333	0.05	-	-	25	45	3.0	3.0	-	18.0	3.0Co	



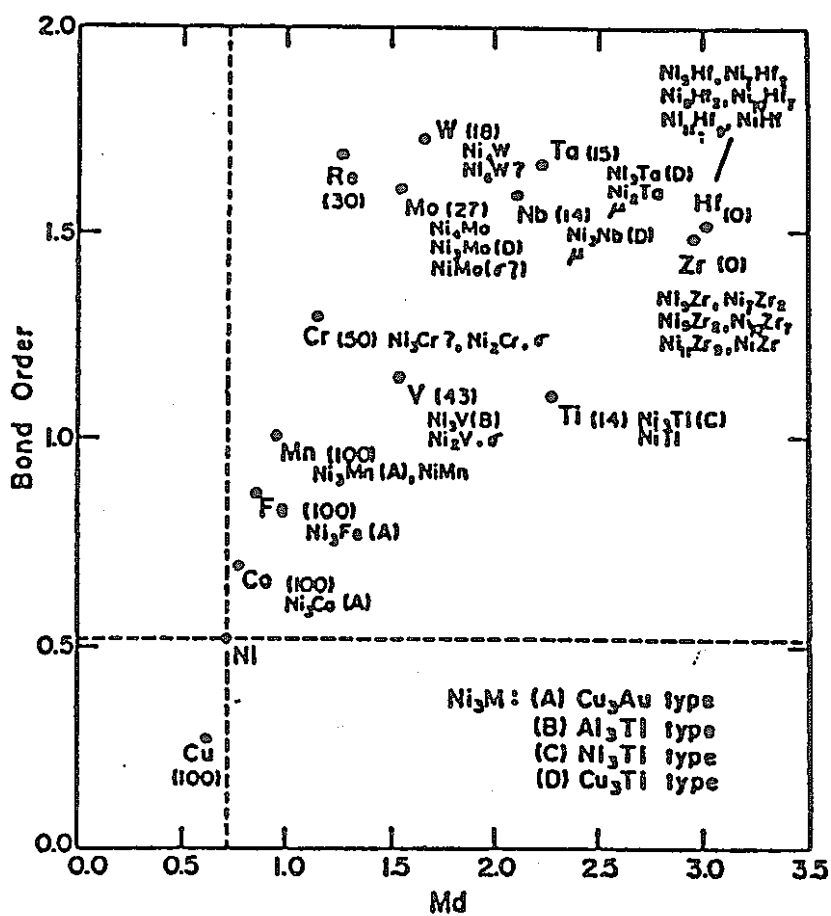


図4 Ni-M 2元合金の固溶限および化合物生成傾向

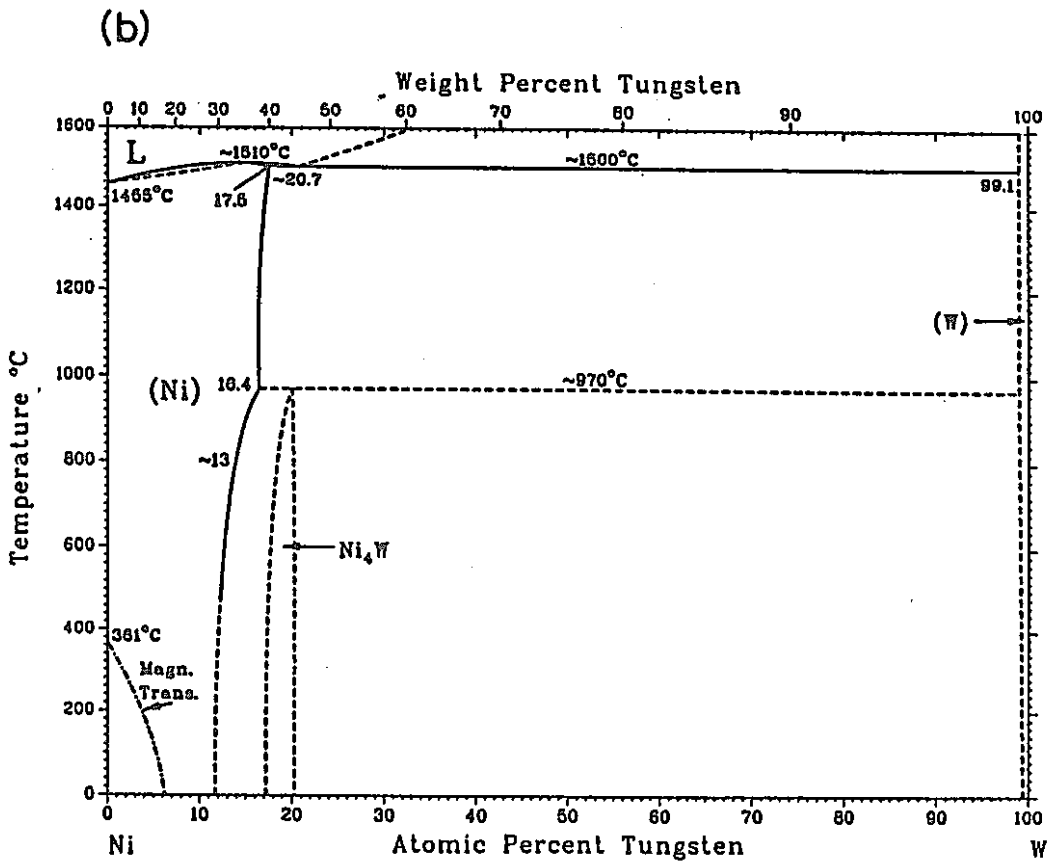
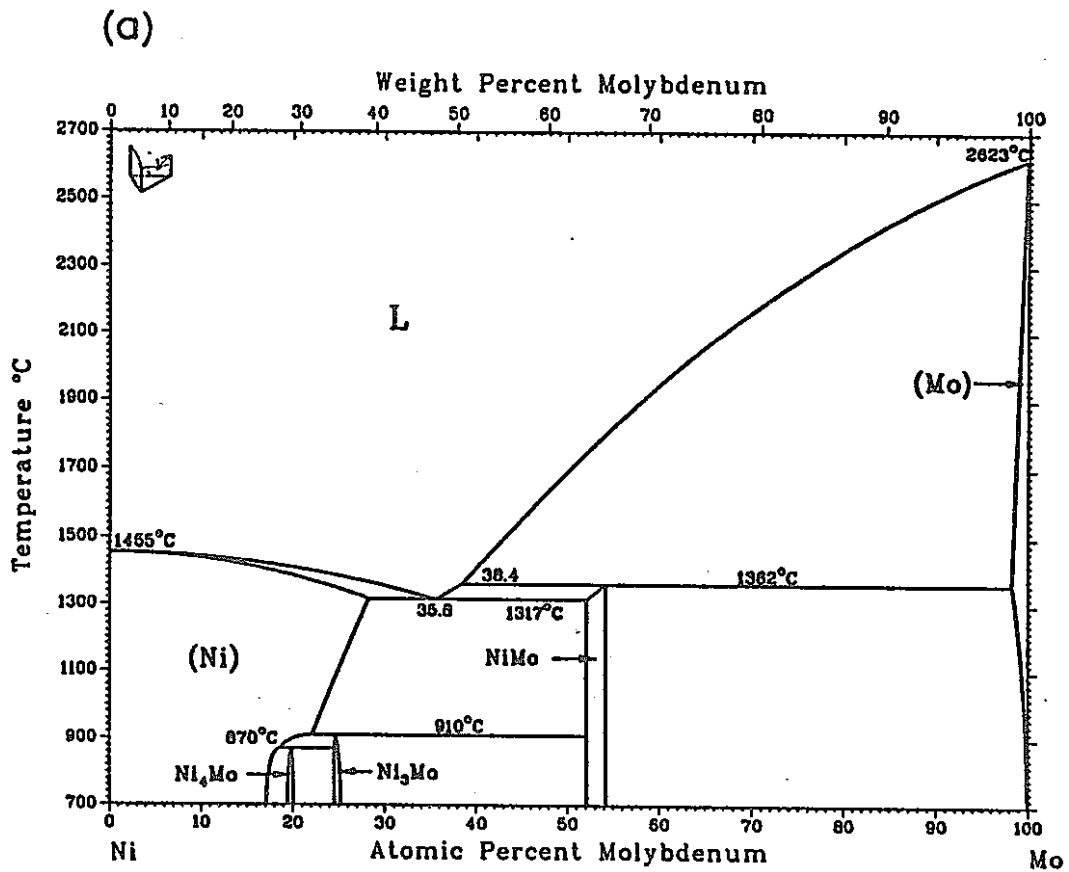


図5 Ni-X(X=Mo,W)2元系状態図(Massalski<sup>(21)</sup>)の状態図より引用  
 (a)Ni-Mo. (b)Ni-W

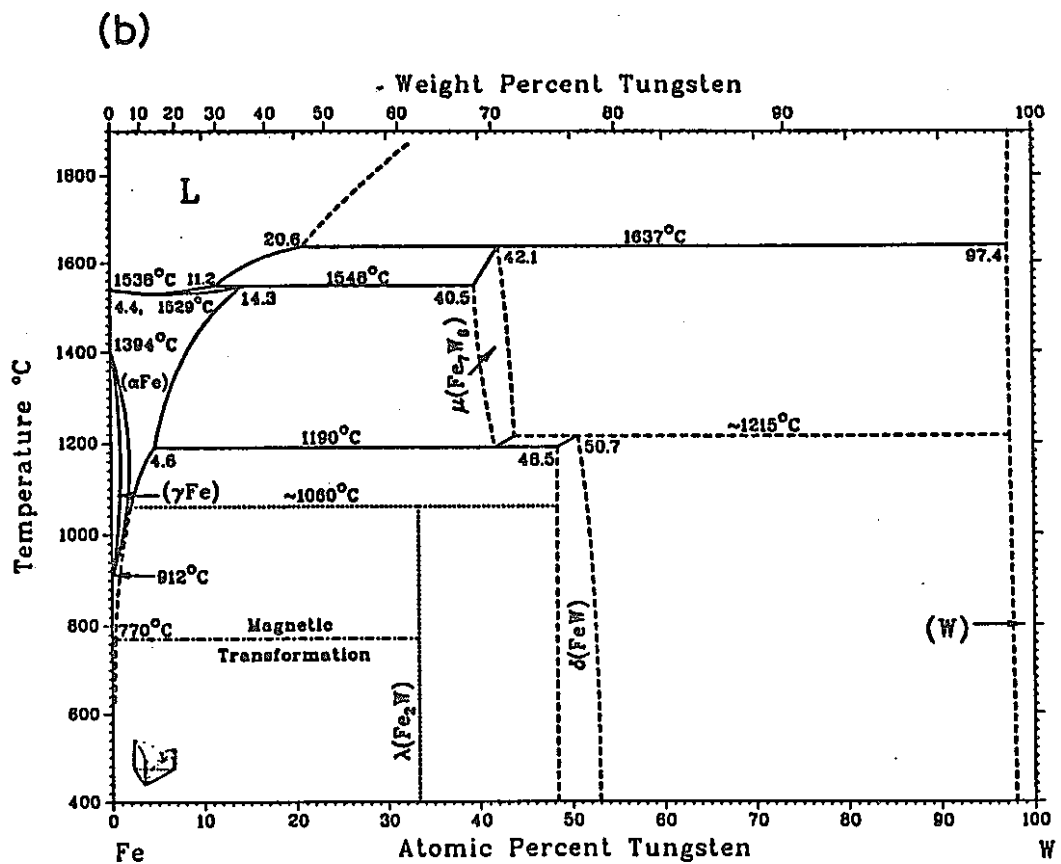
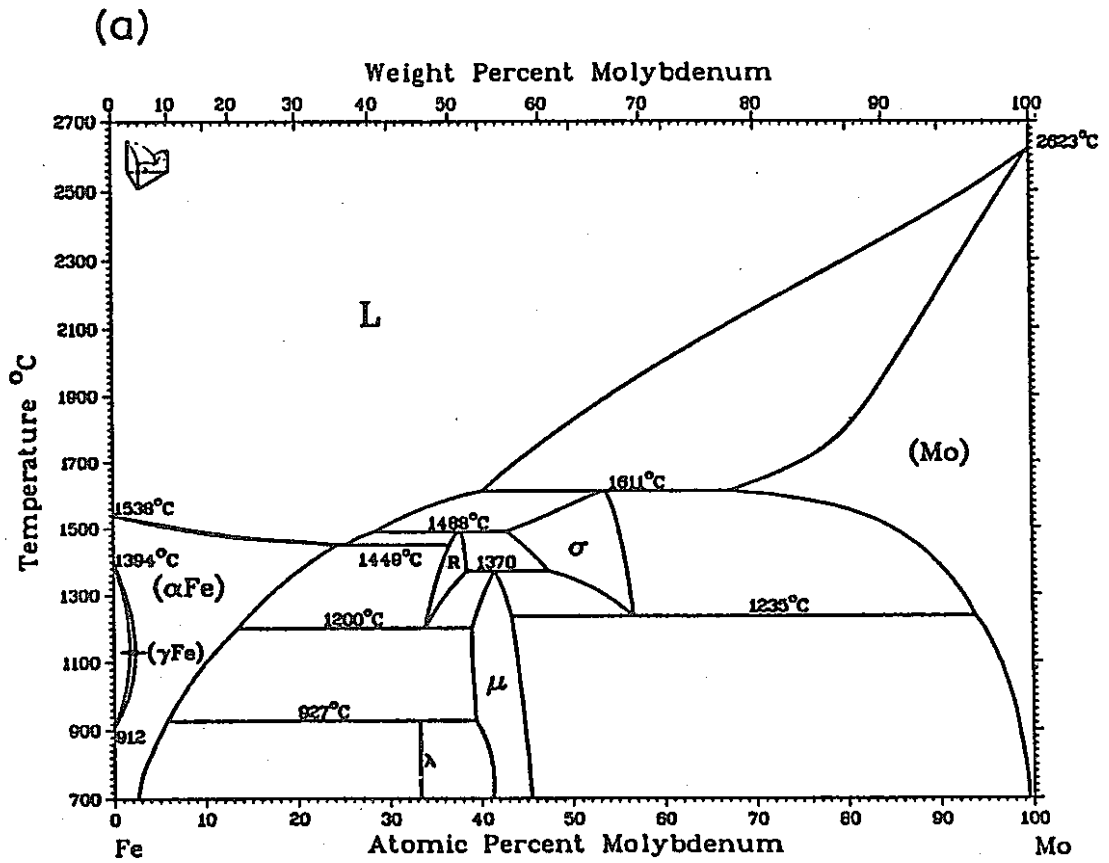


図6 Fe-X(X=Mo,W)2元系状態図(Massalski<sup>(21)</sup>)の状態図より引用  
 (a)Fe-Mo, (b)Fe-W

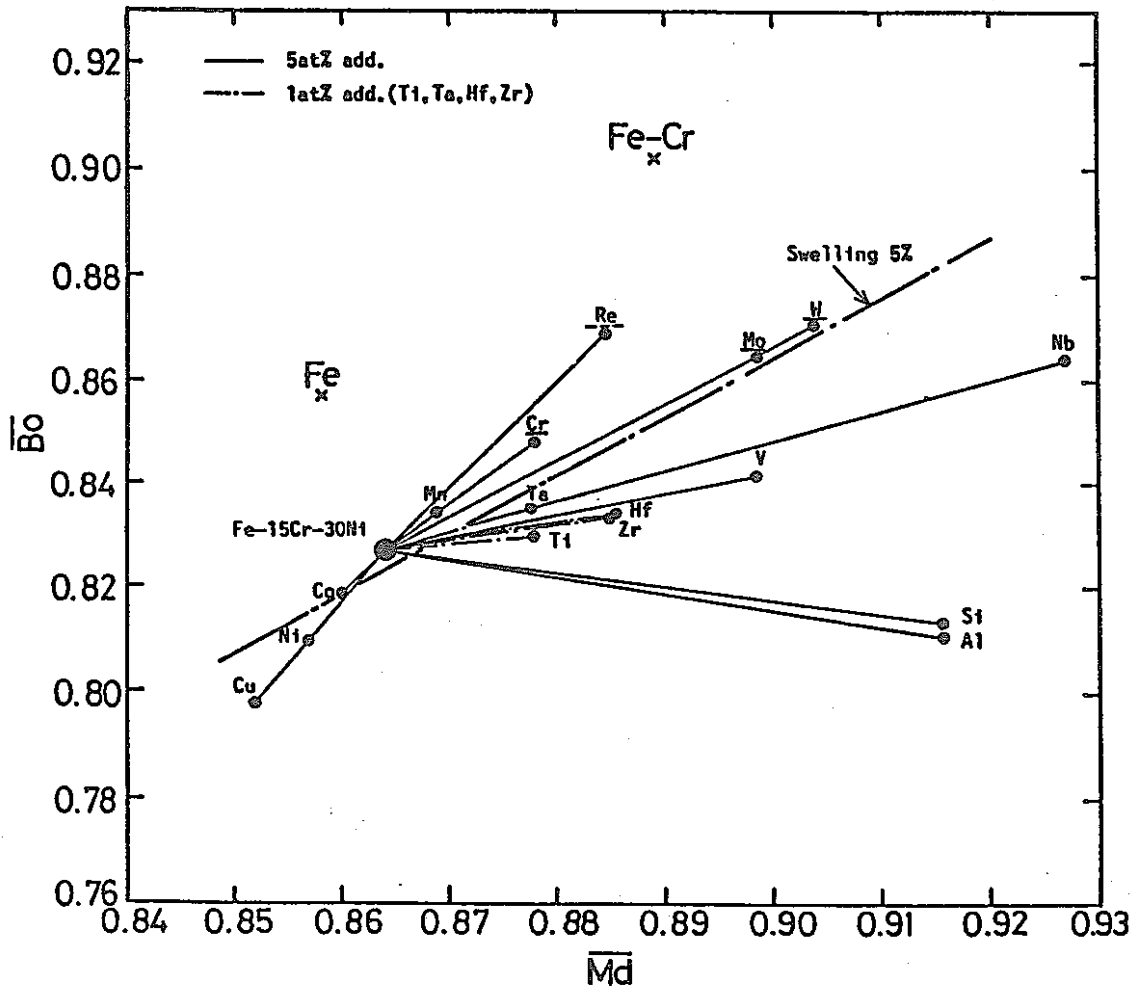


図7 ベース合金(Fe-15Cr-30Ni)に他合金元素を添加した場合の移動方向

表2 実験合金( $\overline{Md}=0.893$ )の組成、d電子パラメータ

	Chemical composition (wt%/at%)						$\overline{Md}$	$\overline{Bo}$	Mo/(Mo+W) (at%/at%)	Fe/Ni (at%/at%)
	Cr	Ni	Mo	W	N	Fe				
101	15.00	25.00	6.65	-	0.10	53.25	0.893	0.863	1.000	2.24
	16.54	24.41	3.97	-	0.41	54.67				
102	15.00	30.00	8.23	-	0.10	46.67	0.893	0.853	1.000	1.64
	16.69	29.57	4.96	-	0.41	48.36				
103	15.00	35.00	9.81	-	0.10	40.09	0.893	0.844	1.000	1.20
	16.85	34.82	5.97	-	0.42	41.93				
104	15.00	40.00	11.40	-	0.10	33.50	0.893	0.834	1.000	0.88
	17.01	40.18	7.01	-	0.42	35.38				
105	15.00	45.00	12.99	-	0.10	26.91	0.893	0.824	1.000	0.63
	17.18	45.64	8.06	-	0.43	28.69				
106	15.00	50.00	14.58	-	0.10	20.32	0.893	0.814	1.000	0.43
	17.35	51.21	9.14	-	0.43	21.88				
201	15.00	25.00	4.00	4.00	0.10	51.90	0.893	0.862	0.657	2.18
	16.83	24.84	2.43	1.27	0.42	54.21				
202	15.00	30.00	5.00	5.00	0.10	44.90	0.893	0.852	0.658	1.57
	17.07	30.24	3.08	1.61	0.42	47.58				
203	15.00	35.00	6.00	6.00	0.10	37.90	0.893	0.842	0.657	1.14
	17.32	35.79	3.76	1.96	0.43	40.75				
204	15.00	40.00	7.00	7.00	0.10	30.90	0.893	0.832	0.657	0.81
	17.58	41.51	4.45	2.32	0.44	33.71				
205	15.00	45.00	7.90	7.90	0.10	24.10	0.893	0.821	0.658	0.56
	17.82	47.34	5.09	2.65	0.44	26.66				
206	15.00	50.00	8.90	8.90	0.10	17.10	0.893	0.811	0.657	0.36
	18.09	53.41	5.82	3.04	0.45	19.20				
225	15.00	25.00	2.98	5.72	0.10	51.20	0.893	0.862	0.500	2.15
	16.97	25.04	1.83	1.83	0.42	53.92				
226	15.00	30.00	3.70	7.09	0.10	44.11	0.893	0.852	0.500	1.55
	17.24	30.53	2.30	2.30	0.43	47.19				
227	15.00	35.00	4.41	8.45	0.10	37.04	0.893	0.842	0.500	1.11
	17.52	36.20	2.79	2.79	0.43	40.27				
228	15.00	40.00	5.13	9.83	0.10	29.94	0.893	0.831	0.500	0.79
	17.81	42.06	3.30	3.30	0.44	33.09				
229	15.00	45.00	5.84	11.19	0.10	22.87	0.893	0.820	0.500	0.53
	18.11	48.10	3.82	3.82	0.45	25.70				
230	15.00	50.00	6.55	12.56	0.10	15.79	0.893	0.809	0.500	0.33
	18.41	54.36	4.36	4.36	0.46	18.05				

表3 実験合金の組成、d電子パラメータ

	Chemical composition (wt%/at%)						$\bar{M}_d$	$\bar{B}_o$	Mo/(Mo+W) (at%/at%)	Fe/Ni (at%/at%)
	Cr	Ni	Mo	W	N	Fe				
107	15.00 16.35	25.00 24.14	4.00 2.36	-	0.10 0.40	55.90 56.74	0.882	0.851	1.000	2.35
108	15.00 16.39	30.00 29.04	4.00 2.37	-	0.10 0.41	50.90 51.79	0.875	0.835	1.000	1.78
109	15.00 16.43	35.00 33.96	4.00 2.38	-	0.10 0.41	45.90 46.82	0.869	0.819	1.000	1.38
110	15.00 16.48	40.00 38.91	4.00 2.38	-	0.10 0.41	40.90 41.83	0.862	0.802	1.000	1.08
111	15.00 16.52	45.00 43.88	4.00 2.39	-	0.10 0.41	35.90 36.80	0.855	0.786	1.000	0.84
112	15.00 16.56	50.00 48.88	4.00 2.39	-	0.10 0.41	30.90 31.76	0.849	0.769	1.000	0.65
113	15.00 16.72	35.00 34.55	8.00 4.83	-	0.10 0.41	41.90 43.48	0.885	0.836	1.000	1.26
114	15.00 16.76	40.00 39.59	8.00 4.85	-	0.10 0.41	36.90 38.39	0.879	0.819	1.000	0.97
115	15.00 16.80	45.00 44.65	8.00 4.86	-	0.10 0.42	31.90 33.27	0.872	0.802	1.000	0.75
116	15.00 16.85	50.00 49.74	8.00 4.87	-	0.10 0.42	26.90 28.13	0.865	0.786	1.000	0.57
117	15.00 17.10	45.00 45.44	12.00 7.42	-	0.10 0.42	27.90 29.62	0.889	0.820	1.000	0.65
118	15.00 17.15	50.00 50.62	12.00 7.43	-	0.10 0.42	22.90 24.37	0.882	0.803	1.000	0.48
207	15.00 16.45	25.00 24.28	2.00 1.19	2.00 0.62	0.10 0.41	55.90 57.06	0.879	0.848	0.657	2.35
208	15.00 16.49	30.00 29.20	2.00 1.19	2.00 0.62	0.10 0.41	50.90 52.09	0.872	0.831	0.657	1.78
209	15.00 16.53	35.00 34.16	2.00 1.19	2.00 0.62	0.10 0.41	45.90 47.09	0.866	0.815	0.657	1.38

表3 つづき

	Chemical composition (wt%/at%)						$\bar{M}_d$	$\bar{B}_0$	Mo/(Mo+W) (at%/at%)	Fe/Ni (at%/at%)
	Cr	Ni	Mo	W	N	Fe				
210	15.00 16.57	40.00 39.13	2.00 1.20	2.00 0.62	0.10 0.41	40.90 42.06	0.859	0.798	0.659	1.07
211	15.00 16.61	45.00 44.14	2.00 1.20	2.00 0.63	0.10 0.41	35.90 37.02	0.852	0.782	0.656	0.84
212	15.00 16.65	50.00 49.16	2.00 1.20	2.00 0.63	0.10 0.41	30.90 31.94	0.845	0.765	0.656	0.65
213	15.00 16.83	25.00 24.84	4.00 2.43	4.00 1.27	0.10 0.42	51.90 54.21	0.893	0.862	0.657	2.18
214	15.00 16.87	30.00 29.88	4.00 2.44	4.00 1.27	0.10 0.42	46.90 49.12	0.886	0.845	0.658	1.64
215	15.00 16.92	35.00 34.95	4.00 2.44	4.00 1.28	0.10 0.42	41.90 43.99	0.879	0.828	0.656	1.26
216	15.00 16.96	40.00 40.05	4.00 2.45	4.00 1.28	0.10 0.42	36.90 38.84	0.872	0.812	0.657	0.97
217	15.00 17.00	45.00 45.17	4.00 2.46	4.00 1.28	0.10 0.42	31.90 33.66	0.865	0.795	0.658	0.75
218	15.00 17.05	50.00 50.32	4.00 2.46	4.00 1.29	0.10 0.42	26.90 28.46	0.858	0.778	0.656	0.57
219	15.00 17.32	35.00 35.79	6.00 3.75	6.00 1.96	0.10 0.43	37.90 40.74	0.893	0.842	0.657	1.14
220	15.00 17.37	40.00 41.01	6.00 3.76	6.00 1.96	0.10 0.43	32.90 35.46	0.886	0.825	0.657	0.86
221	15.00 17.41	45.00 46.26	6.00 3.77	6.00 1.97	0.10 0.43	27.90 30.15	0.879	0.808	0.657	0.65
222	15.00 17.46	50.00 51.54	6.00 3.78	6.00 1.97	0.10 0.43	22.90 24.81	0.872	0.791	0.657	0.48
223	15.00 17.84	45.00 47.40	8.00 5.16	8.00 2.69	0.10 0.44	23.90 26.47	0.894	0.822	0.657	0.56
224	15.00 17.89	50.00 52.81	8.00 5.17	8.00 2.70	0.10 0.44	18.90 20.99	0.886	0.804	0.657	0.40

表4 比較合金の組成、d電子パラメータ、密度

Alloy	組成, 上wt% 下at%												d電子パラメータ		密度 (g/cm <sup>3</sup> )
	Ti	Cr	Mn	Co	Ni	Mo	C	N	B	P	S	Fe	$\bar{M}_d$	$\bar{B}_o$	
M16-25-6	-	16.00	-	-	25.00	6.00	-	0.10	-	-	-	52.90	0.893	0.864	8.05
		17.58			24.33	3.57		0.41				54.11			
JPCA-2	0.24	15.27	1.88	0.048	15.80	2.66	0.055	-	0.0032	0.024	0.009	64.01	0.897	0.884	7.99
	0.28	16.47	1.92	0.05	15.10	1.56	0.26		0.02	0.04	0.02	64.30			
SUS316-F	-	16.77	0.23	-	13.95	2.31	0.04	0.01	-	-	0.04	66.65	0.897	0.893	7.93
		18.05	0.23		13.30	1.35	0.18	0.04			0.07	66.78			



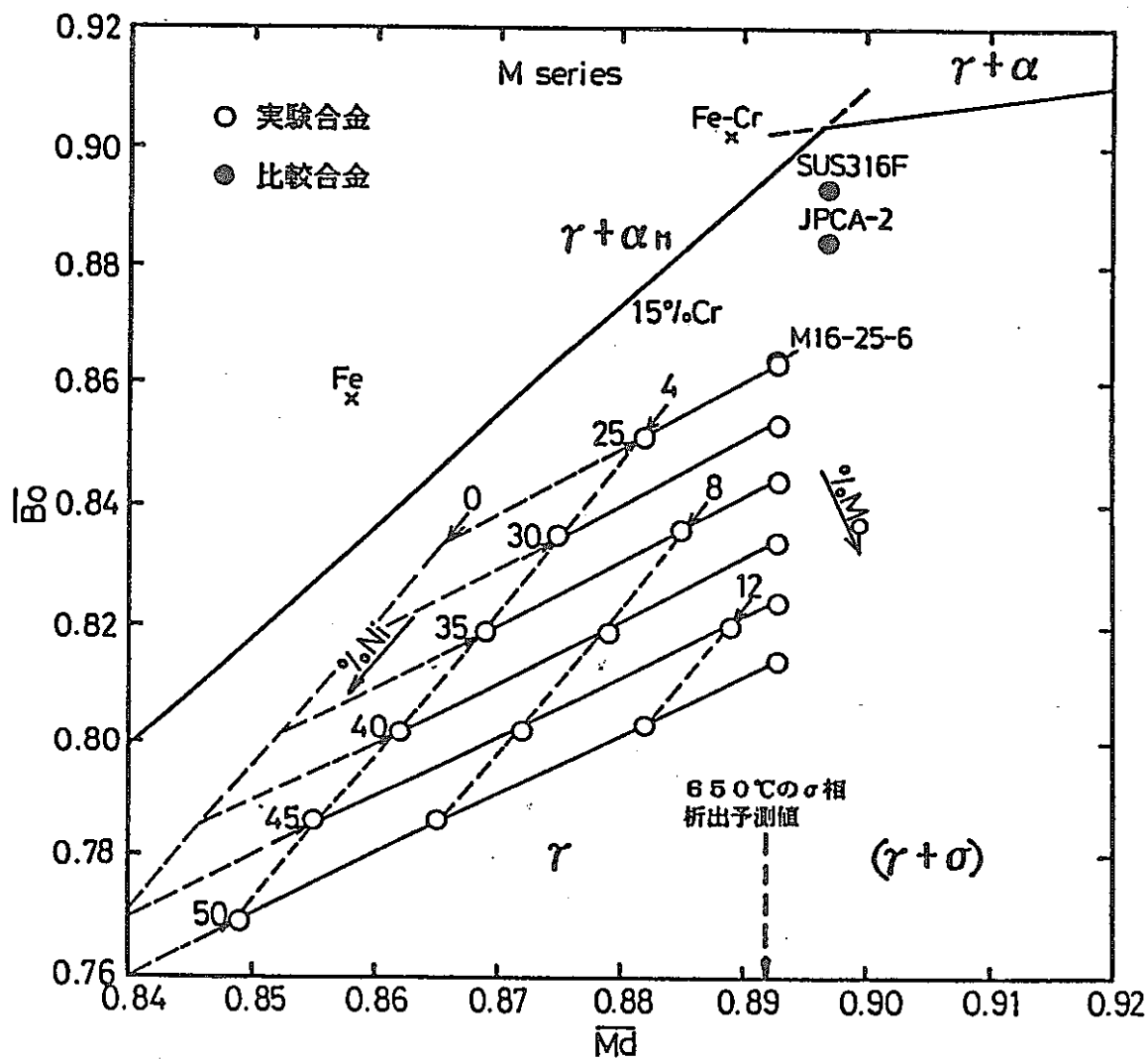


図8 実験合金(N系列)の相安定性指標図上における位置

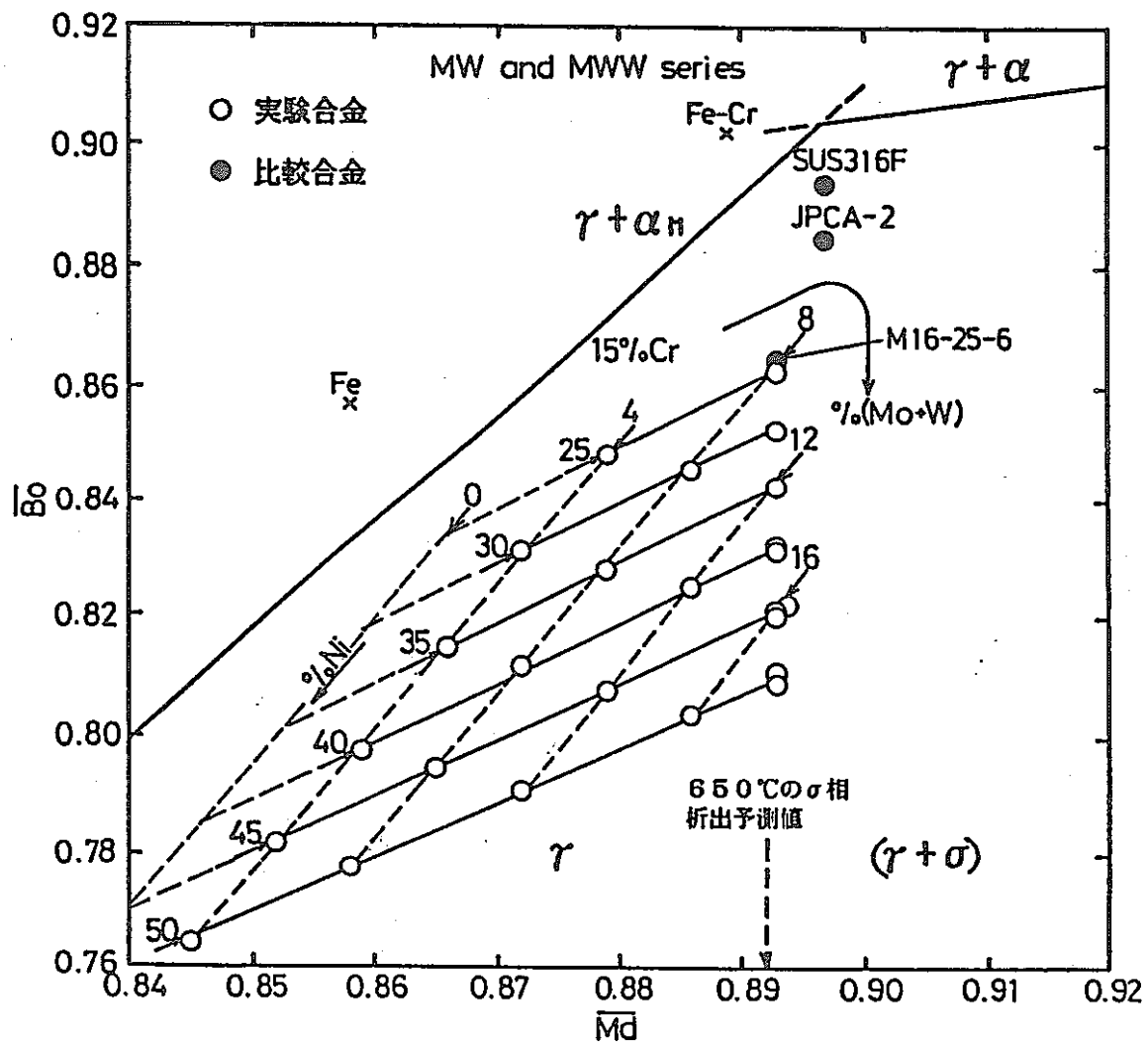


図9 実験合金(MWおよびMWW系列)の相安定性指標図上における位置

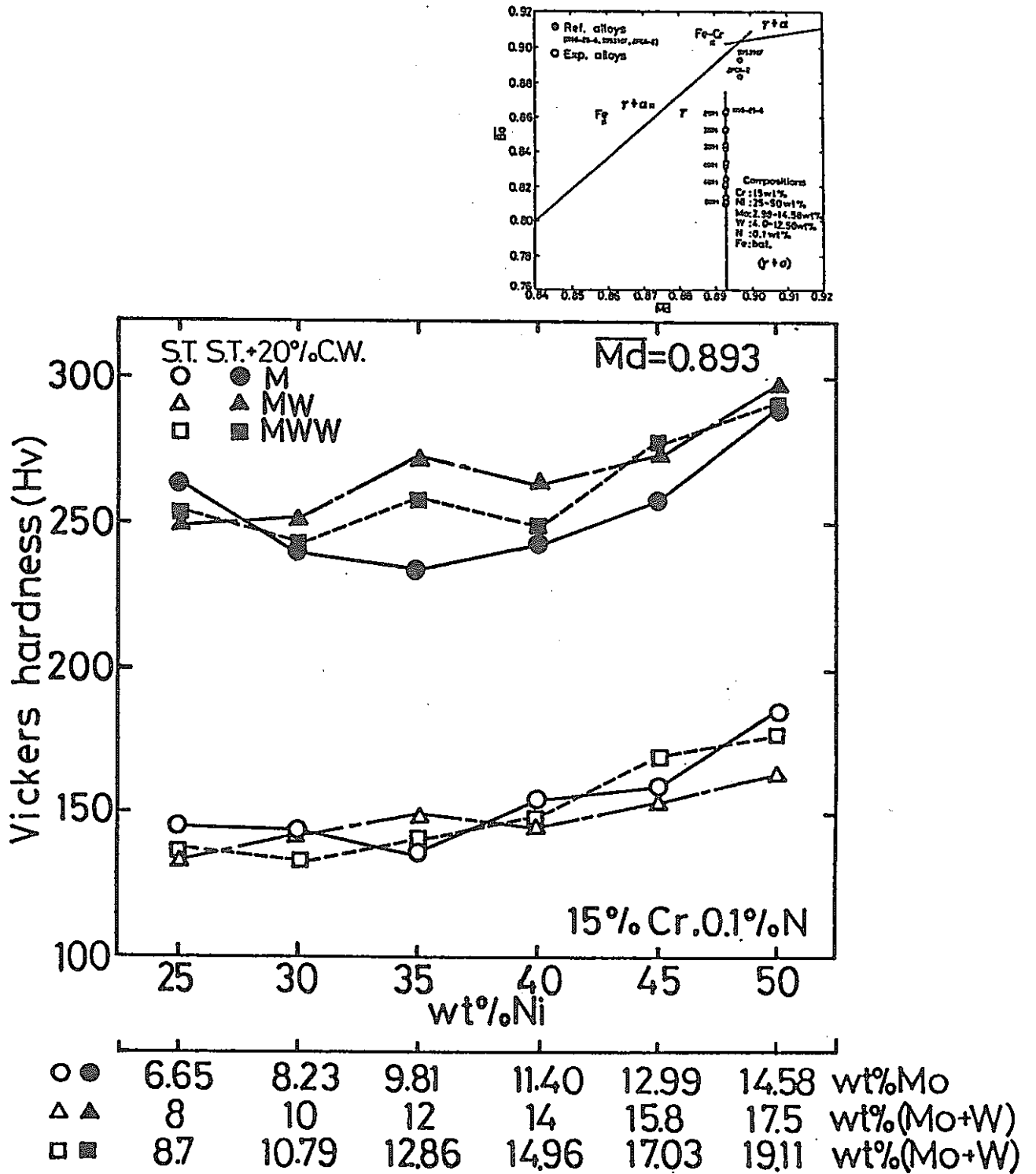


図10  $\bar{M}_d=0.893$ の実験合金の溶体化硬度( $H_{sT}$ )および20%冷間圧延後硬度( $H_{cW}$ )

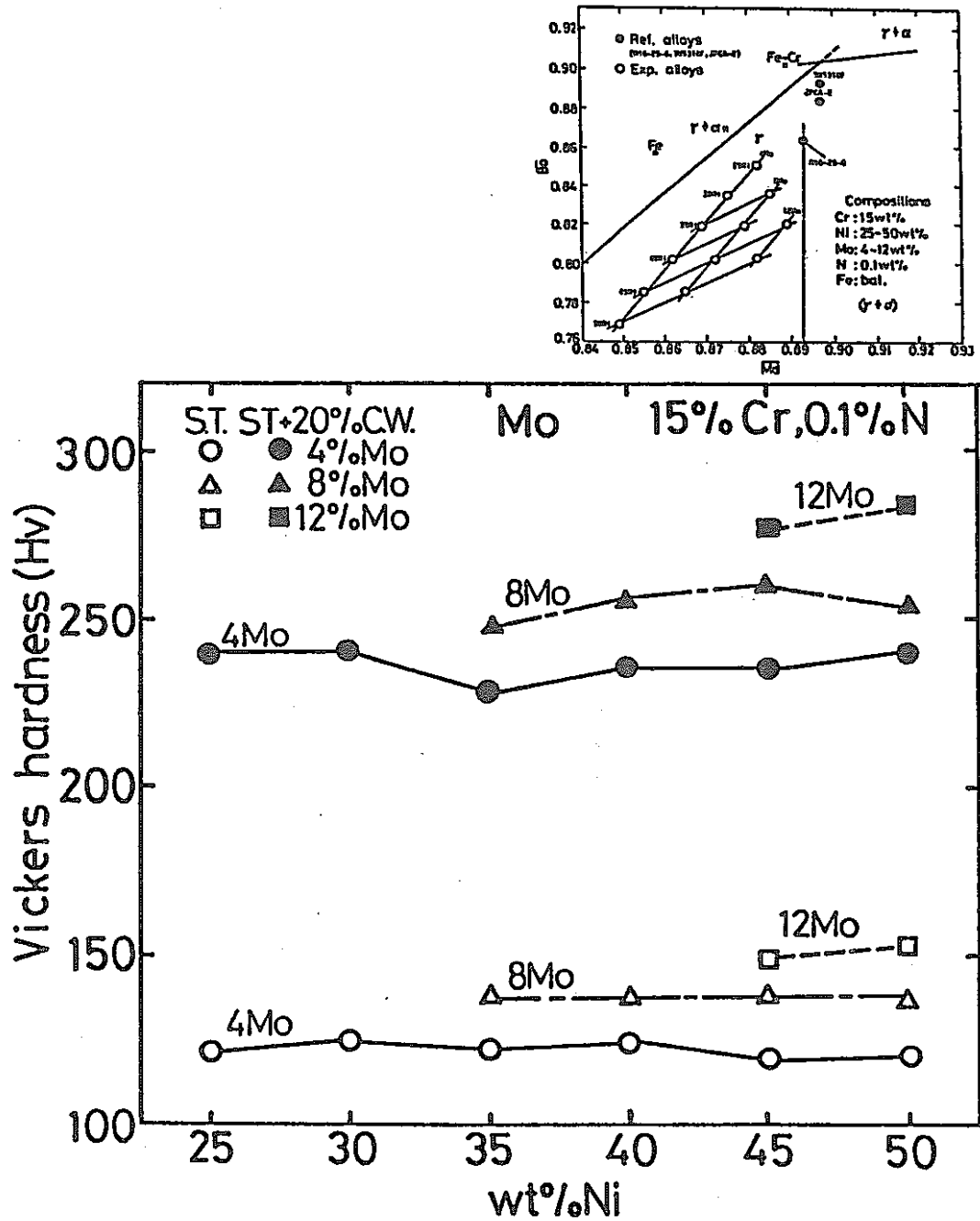


図11 M系列合金の溶体化硬度( $H_{ST}$ )、20%冷間圧延後硬度( $H_{CW}$ )とNi及びMo量の関係

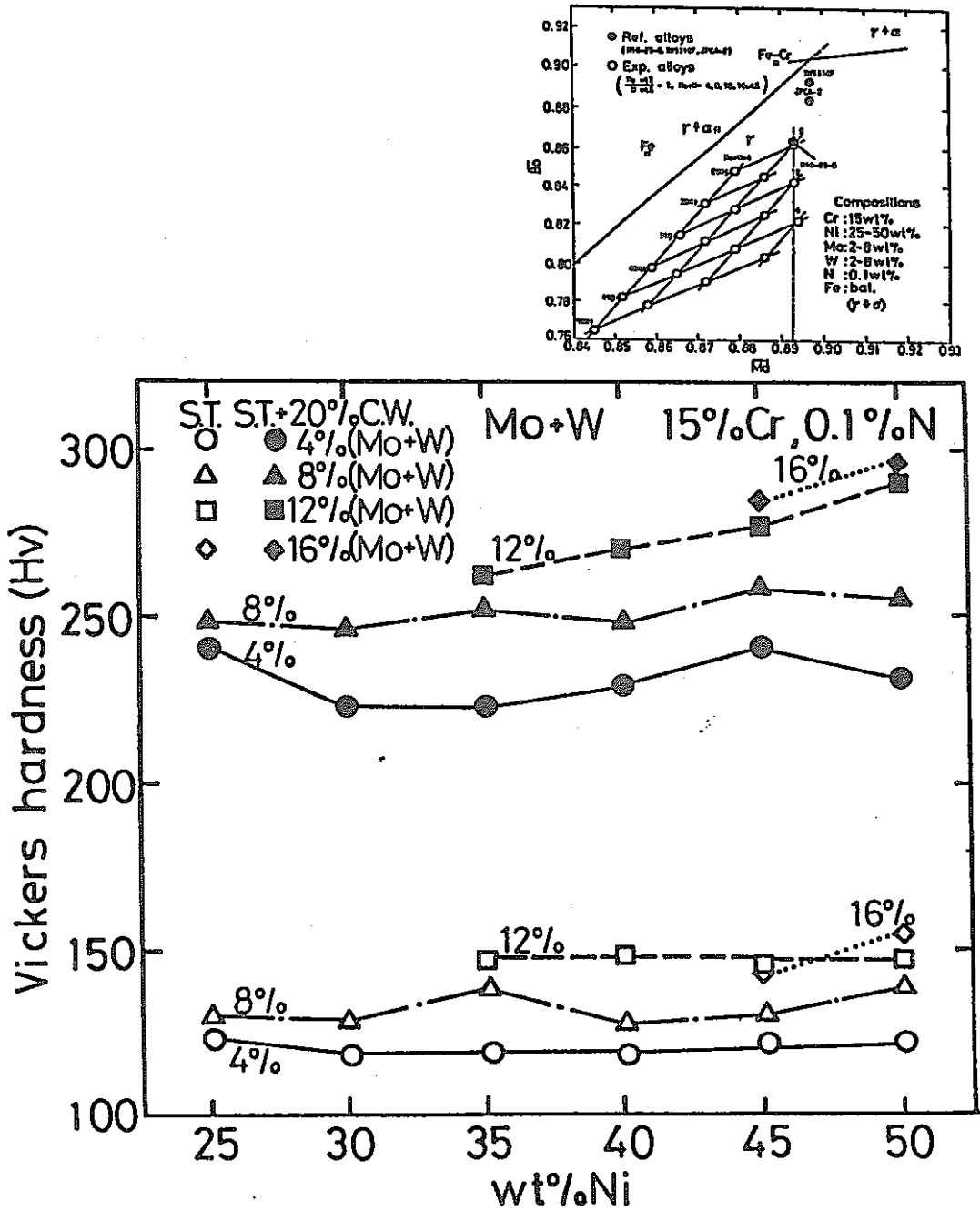


図12 MW系列合金の溶体化硬度(H<sub>ST</sub>)、20%冷間圧延後硬度(H<sub>CW</sub>)とNi及びMo+W量の関係

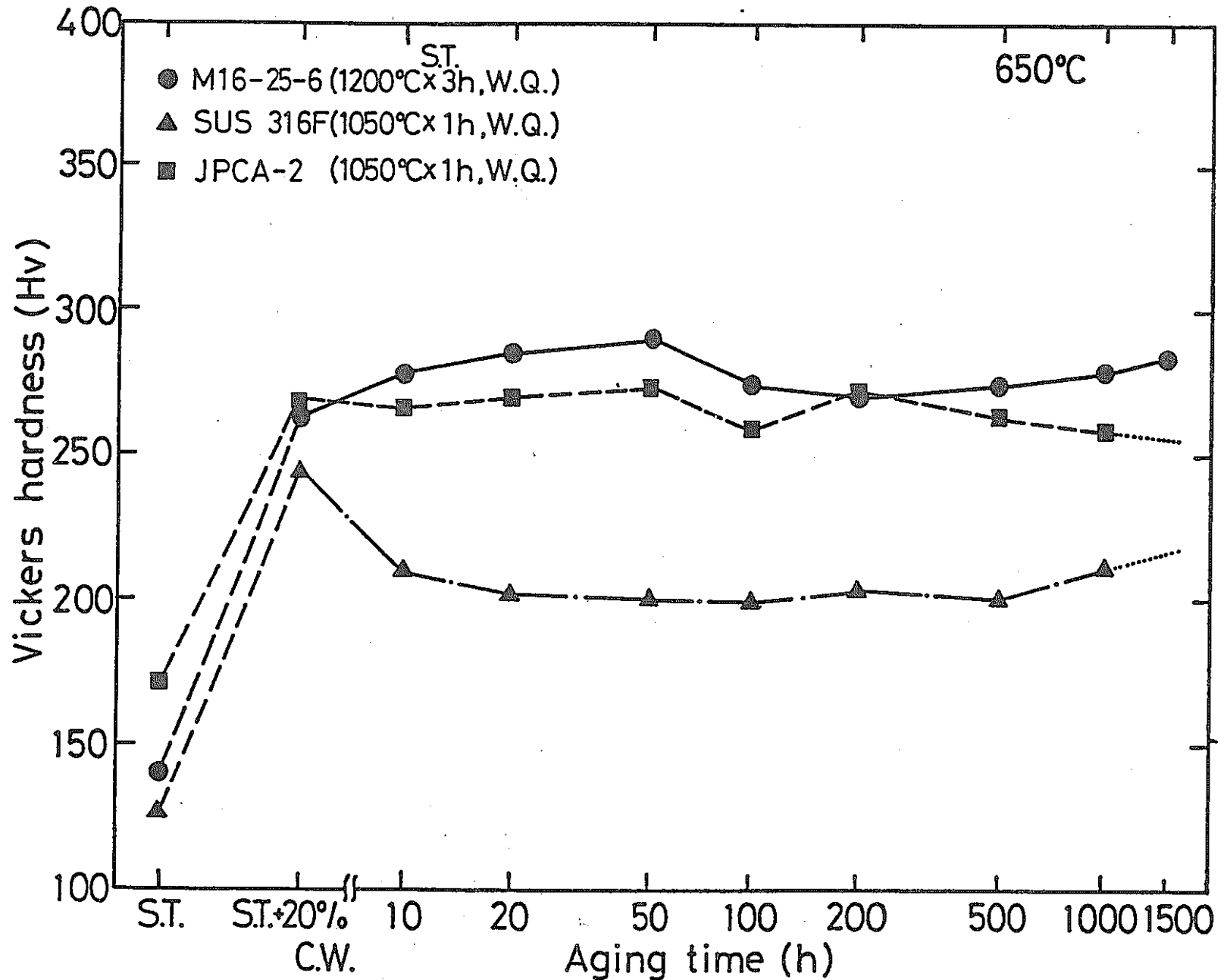


図13 比較合金の時効曲線 (時効温度 923K(650°C))

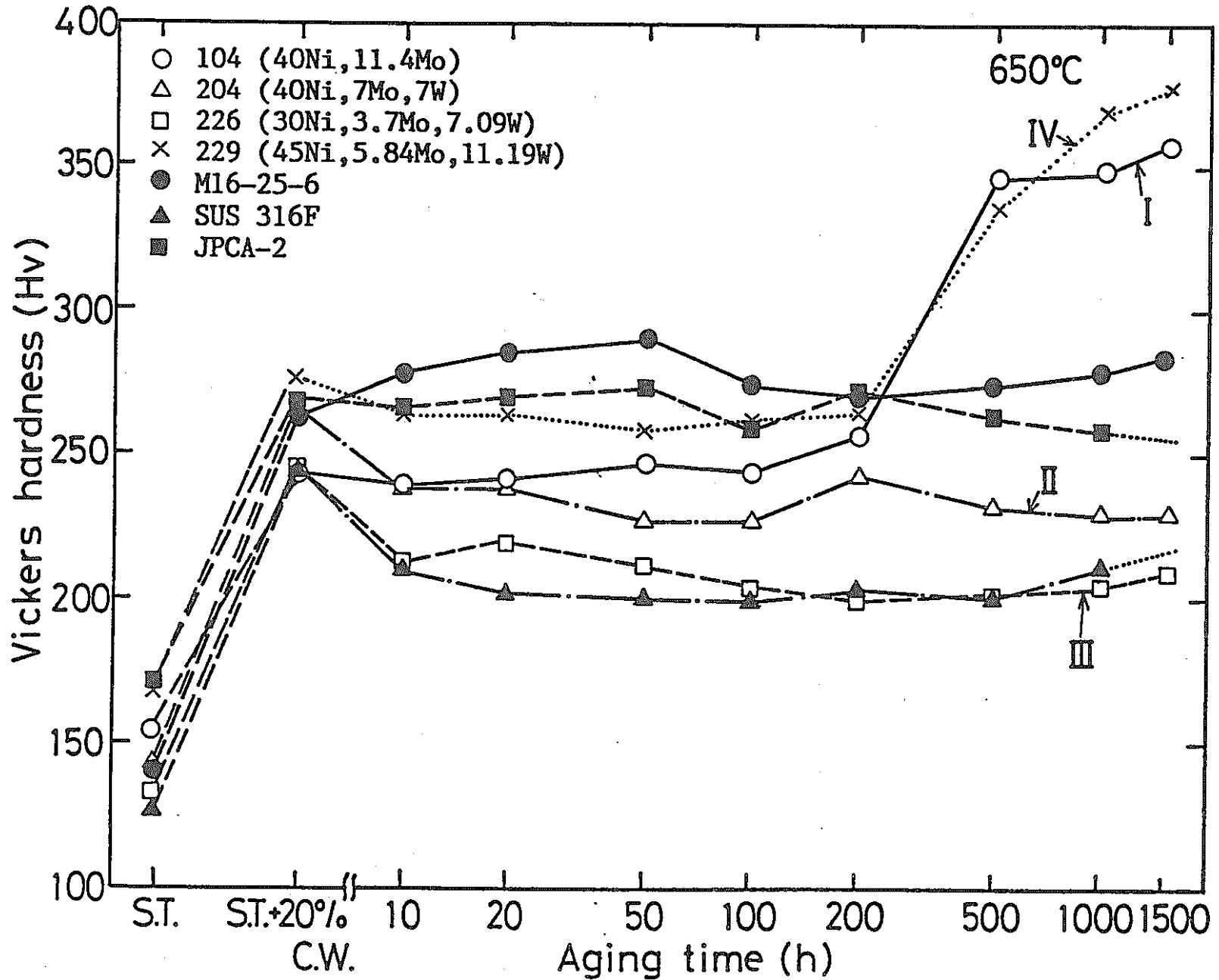


図14 実験合金時効曲線の主なタイプ別分類

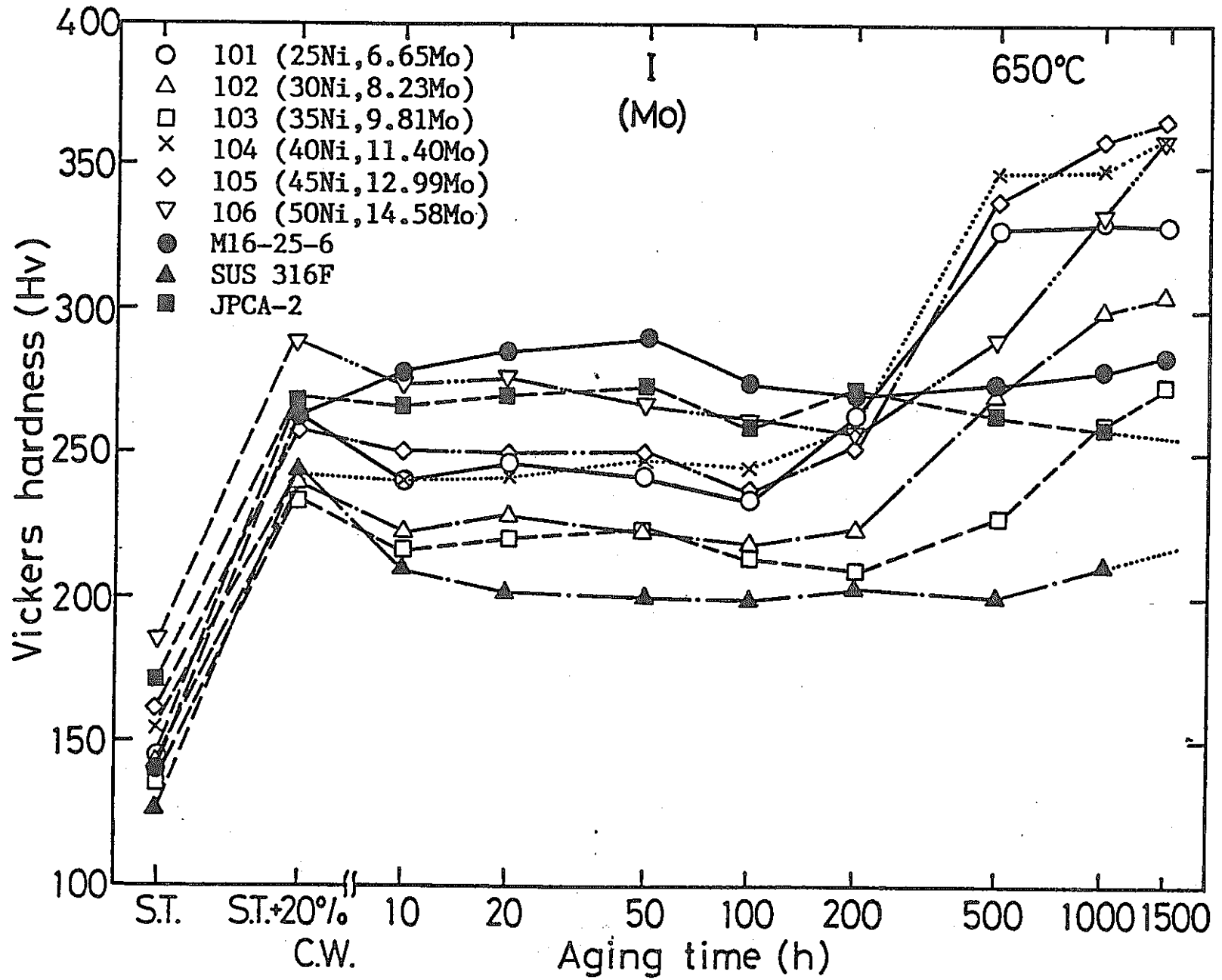


図15 Iタイプの実験合金の時効曲線



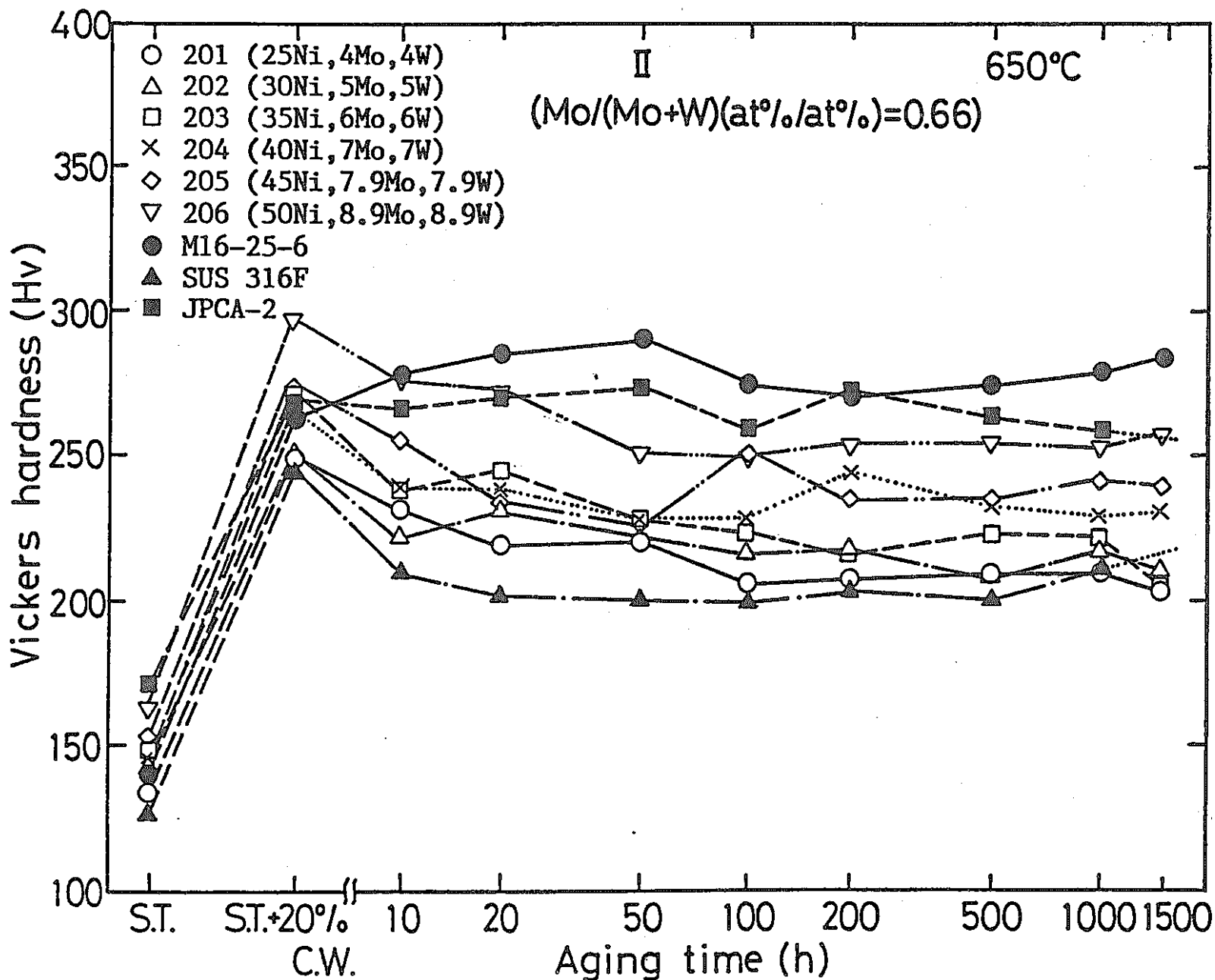


図16 IIタイプの実験合金の時効曲線

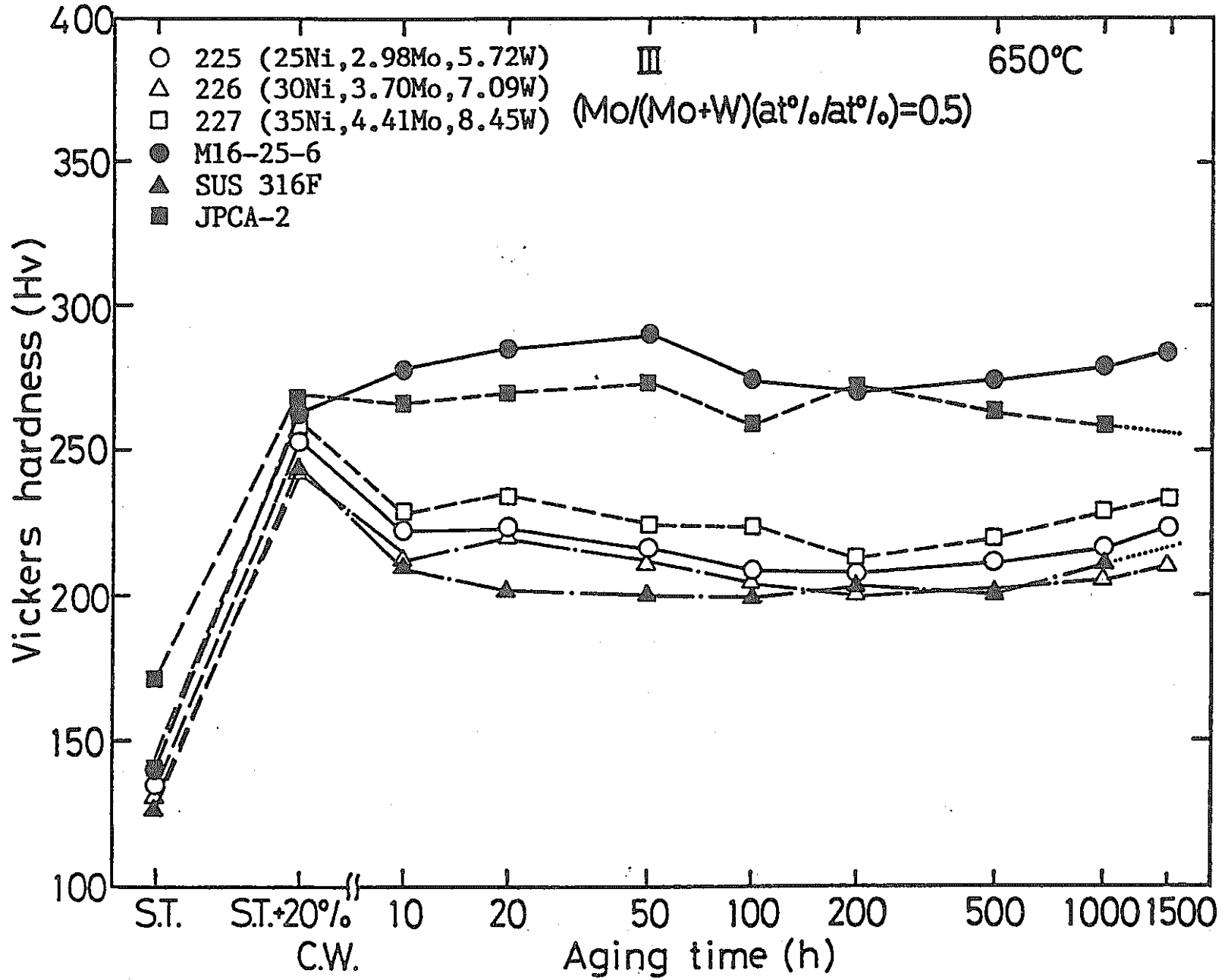


図17 IIIタイプの実験合金の時効曲線

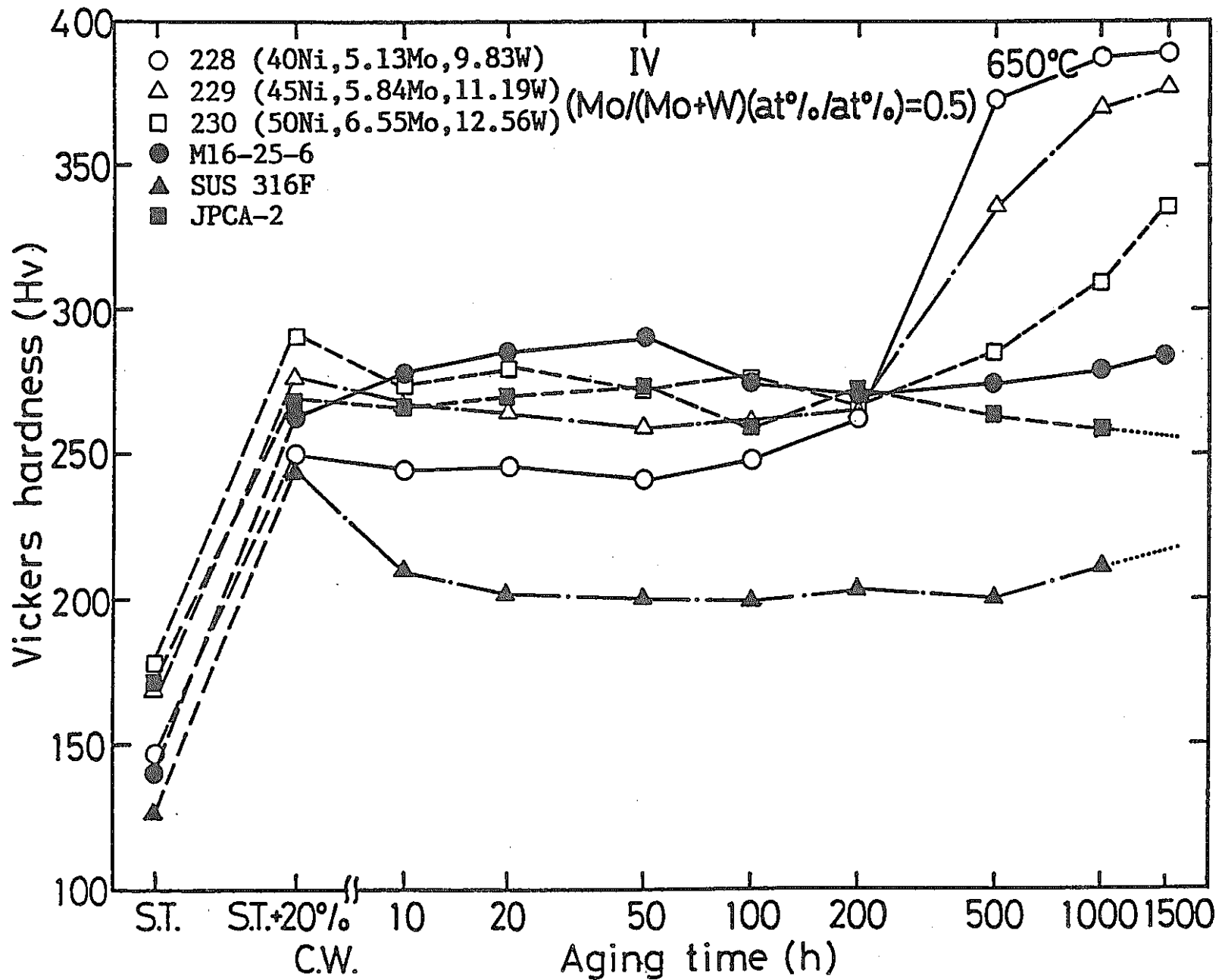


図18 IVタイプの実験合金の時効曲線

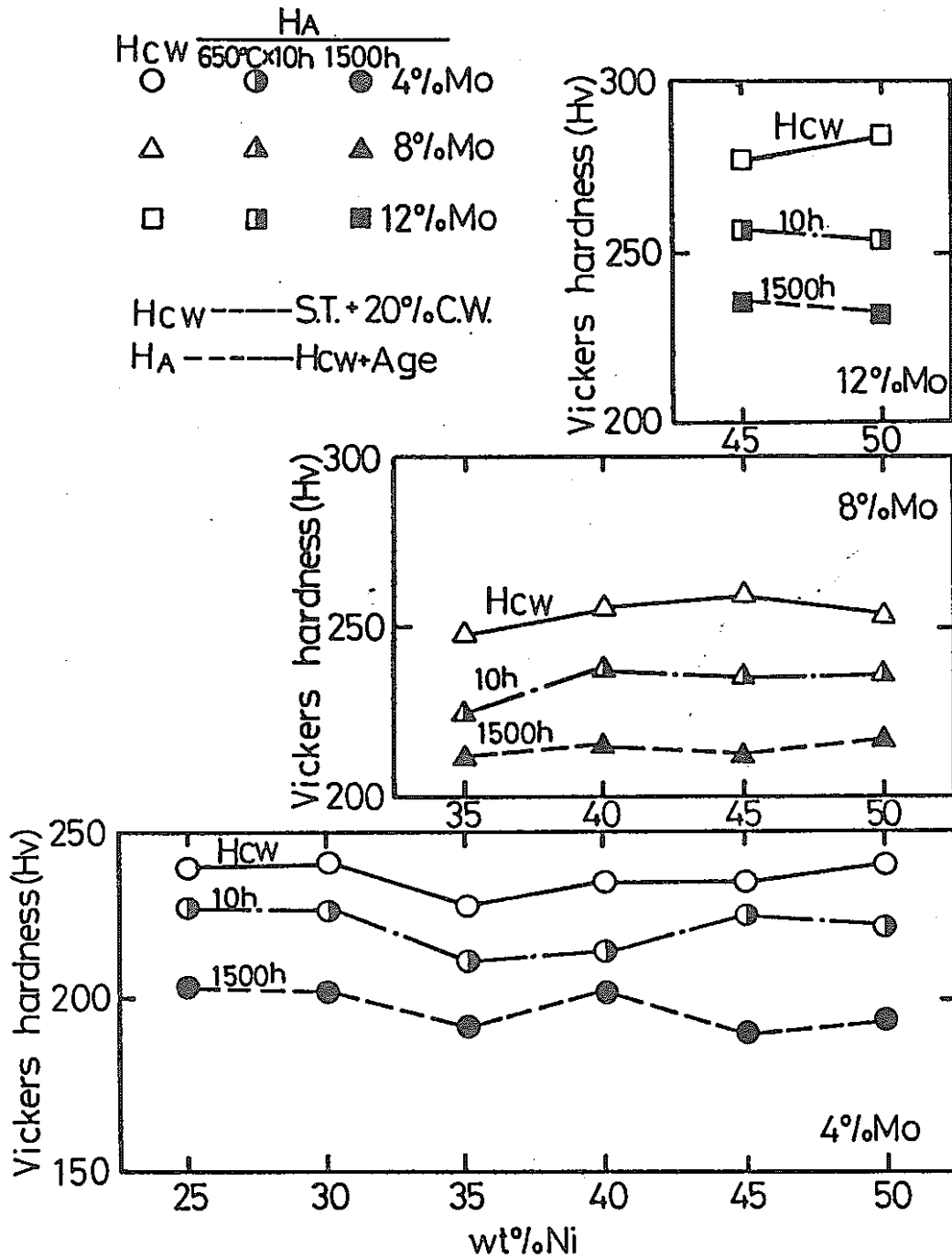


図19 M系列合金の20%冷間圧延後硬度(HcW)、時効硬度(HA)とNiおよびMo量の関係

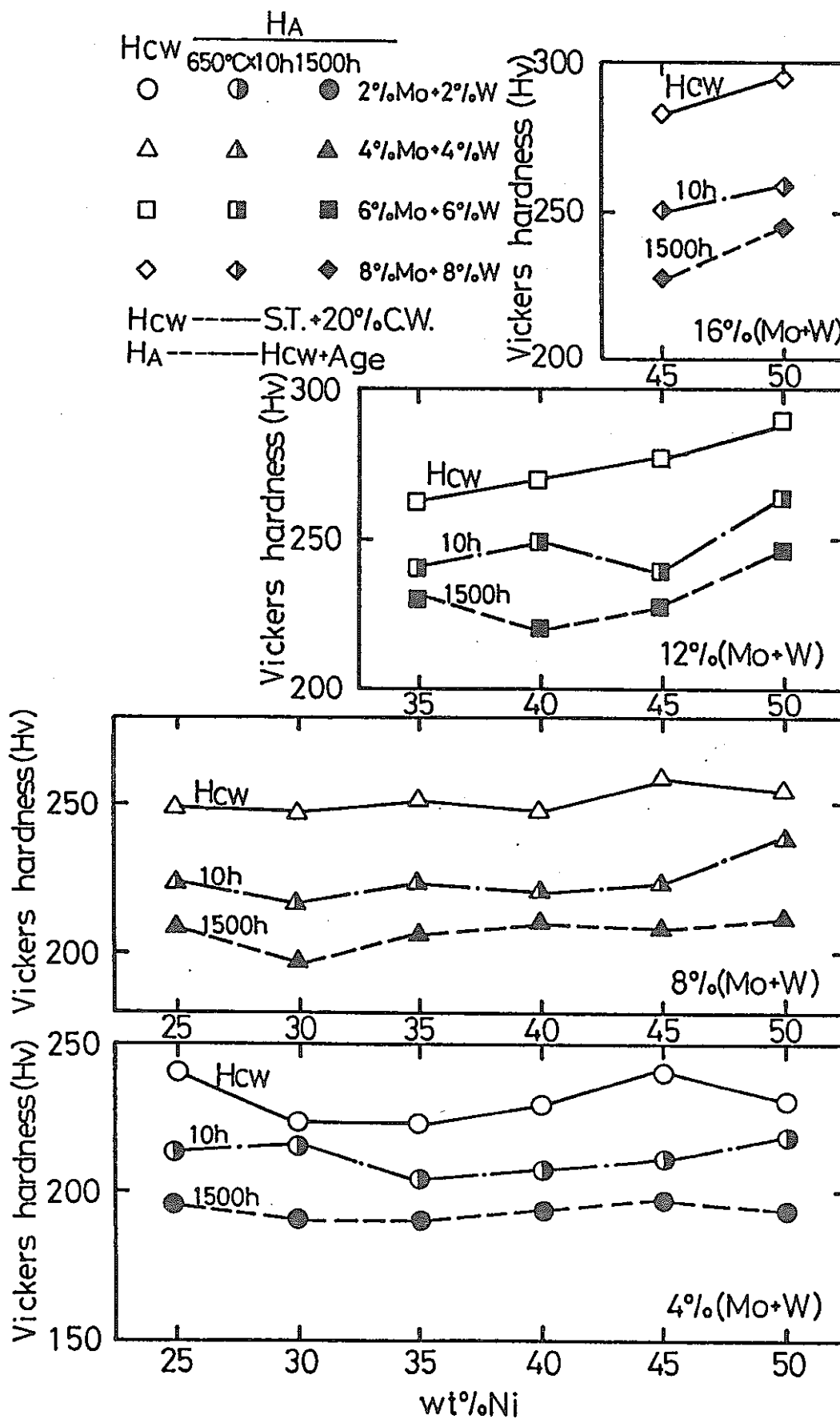


図20 MW系列合金の20%冷間圧延後硬度(Hc<sub>w</sub>)、時効硬度(H<sub>a</sub>)とNiおよびMo+W量の関係

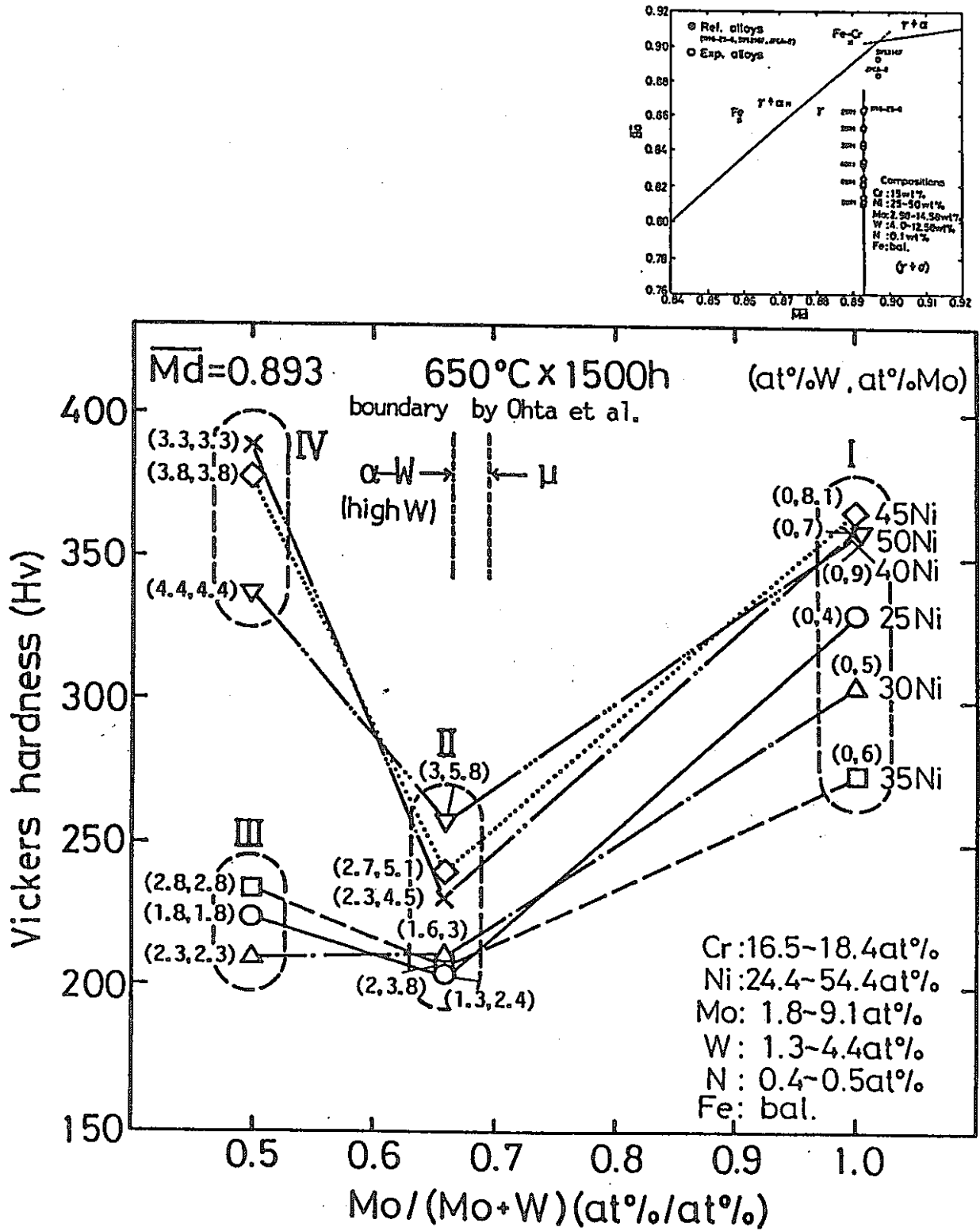


図21 時効後硬さにおよぼすNi量およびMo/(Mo+W)比の影響

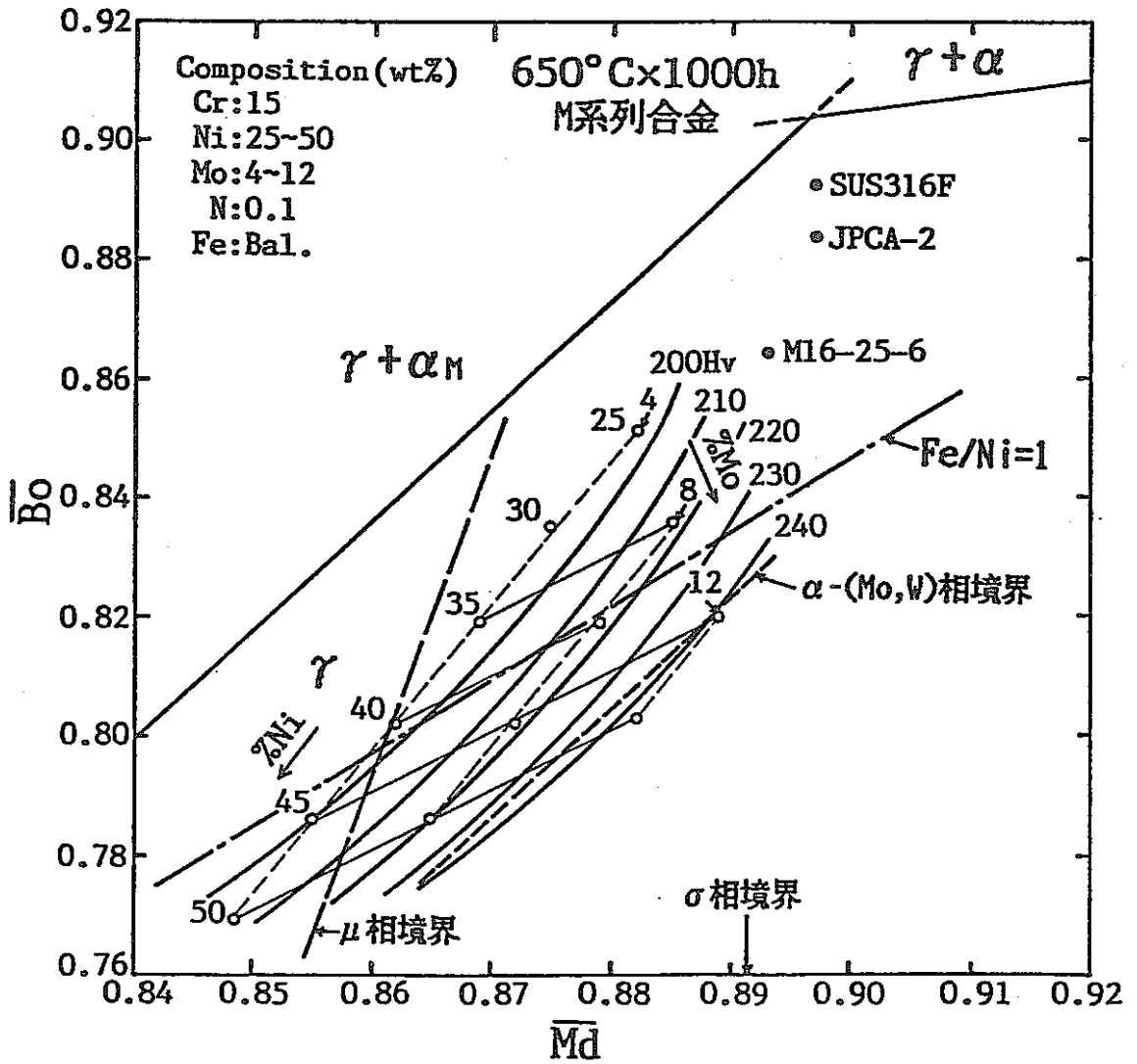


図22 相安定性指標図におけるM系列合金の650°C x 1000h時効後硬度の等高線

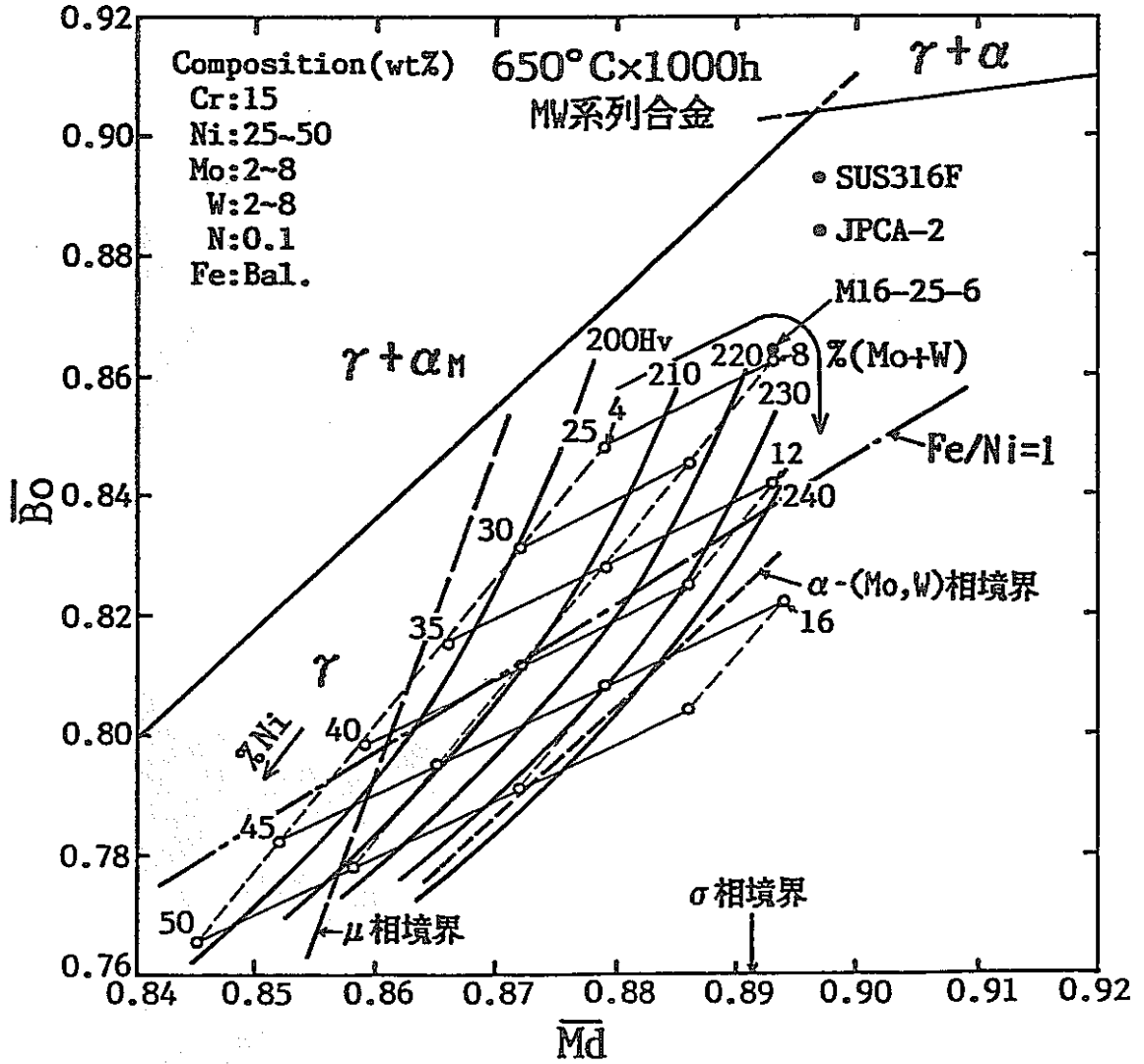


図23 相安定性指標図におけるMW系列合金の650°C x 1000h時効後硬度の等高線



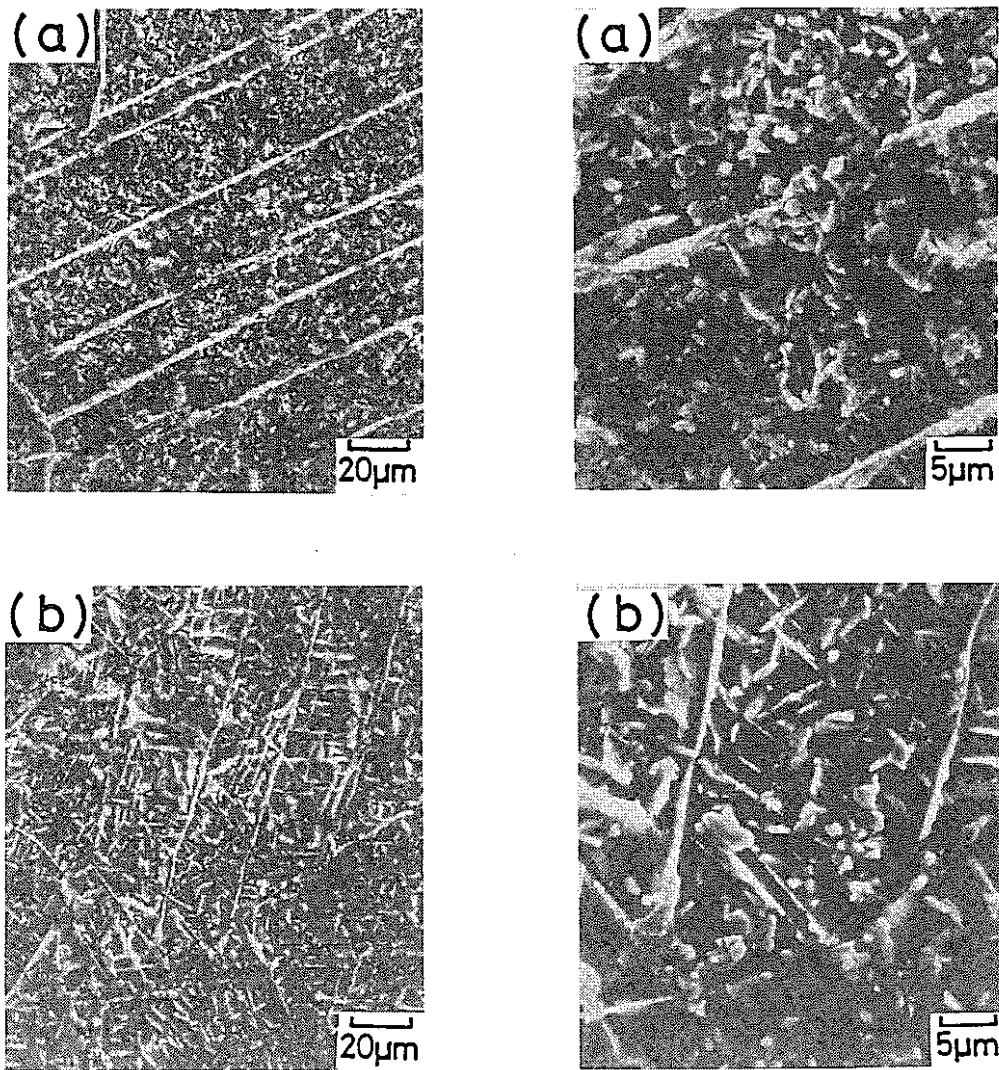


図24 10%塩酸メタノール溶液による表面抽出後の試料表面SEM像（但し、時効条件は1123K(850°C)×1.8Ms(500h)）

(a) 105 (45%Ni, 12.99%Mo),

(b) 228 (40%Ni, 5.13%Mo, 9.83%W)

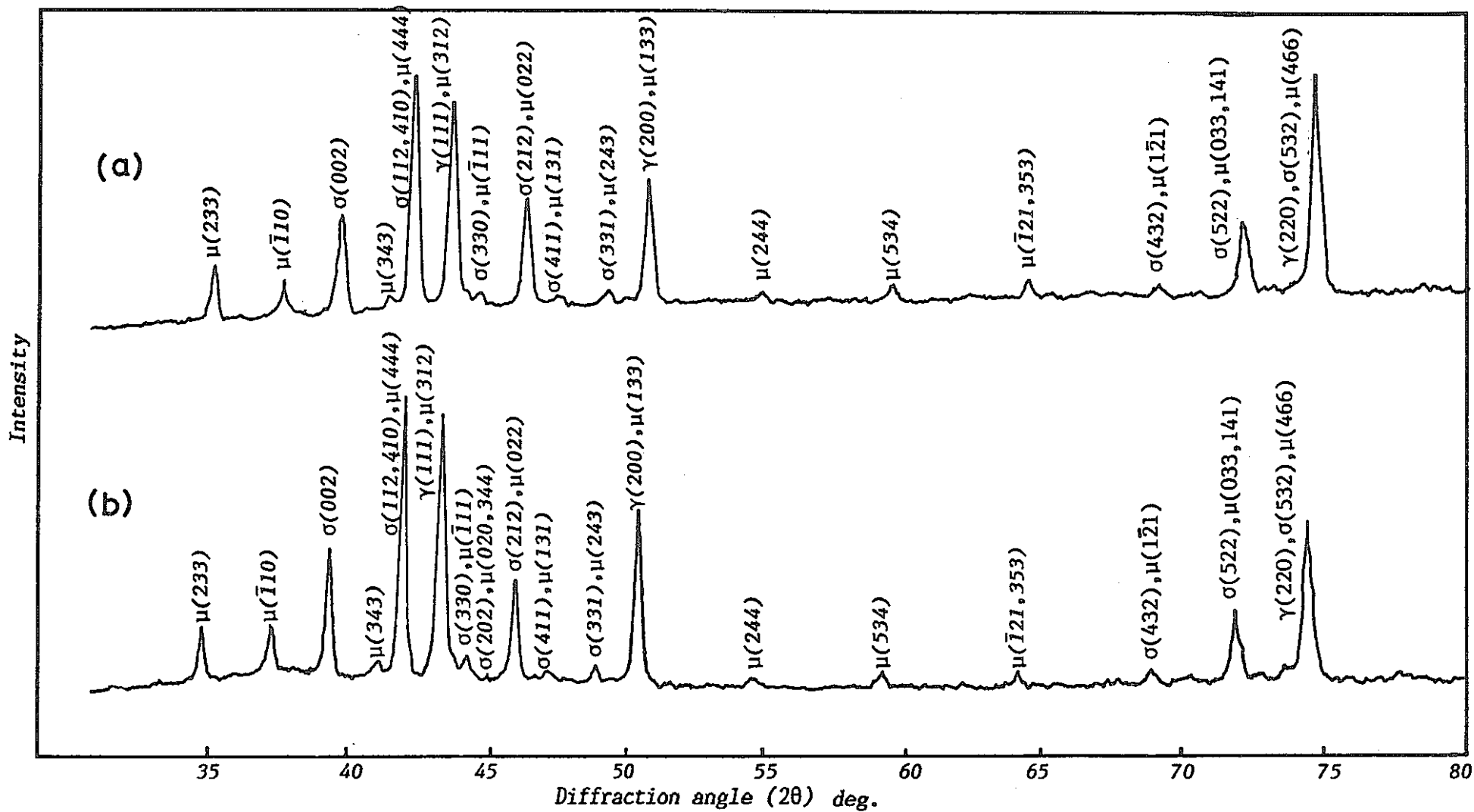


図25 時効(1123K(850°C)×1.8Ms(500h))後試料のX線回折結果

(a) 105 (45%Ni, 12.99%Mo),

(b) 228 (40%Ni, 5.13%Mo, 9.83%W)

表5 105(45%Ni, 12.99%Mo)合金の時効(1123K(850°C)×1.8Ms(500h))  
後試料のX線回折結果

d <sub>obs.</sub>	I <sub>obs.</sub>	γ相			σ相			μ相		
		hkl	d <sub>calc.</sub>	I <sub>calc.</sub>	hkl	d <sub>calc.</sub>	I <sub>calc.</sub>	hkl	d <sub>calc.</sub>	I <sub>calc.</sub>
2.557	22							233	2.54	40
2.392	16							110	2.38	100
2.276	43				002	2.26	60			
2.186	6							343	2.18	80
2.146	100				112	2.16	80	444	2.14	40
					410					
2.080	88	111	2.08	100	330	2.06	70	312	2.08	80
2.040	6							111	2.05	60
1.969	46				212	1.96	100	022	1.96	40
1.926	4				411	1.92	80	131	1.91	40
1.855	5				331	1.87	60	243	1.83	40
1.801	52	200	1.80	80				243	1.79	20
1.558	6							121	1.54	20
								353		
1.359	9				432	1.35	70	121	1.37	60
1.312	30				522	1.31	50	033	1.31	60
								141		
1.272	93	220	1.27	50	532	1.26	100	466	1.27	20

表6 228(40%Ni, 5.13%Mo, 9.83%W)合金の時効(1123K(850°C)×1.8Ms  
(500h))後試料の X線回折結果

d <sub>obs.</sub>	I <sub>obs.</sub>	γ相			σ相			μ相		
		hkl	d <sub>calc.</sub>	I <sub>calc.</sub>	hkl	d <sub>calc.</sub>	I <sub>calc.</sub>	hkl	d <sub>calc.</sub>	I <sub>calc.</sub>
2.550	17							233	2.54	40
2.386	35							110	2.38	100
2.270	23				002	2.26	60			
2.191	17							343	2.19	80
2.137	50				112	2.16	80	444	2.14	40
					410					
2.080	95	111	2.08	100	330	2.06	70	312	2.08	80
1.965	31				212	1.96	100	022	1.96	40
1.922	9				411	1.92	80	131	1.91	40
1.855	4				331	1.87	60	243	1.83	40
1.797	56	200	1.80	80				133	1.79	20
1.556	6							121	1.54	20
								353		
1.379	6							121	1.37	60
1.356	4				432	1.35	70	253	1.33	80
1.336	5							033	1.31	60
1.308	19				522	1.31	50			
1.271	100	220	1.27	50	532	1.26	100	466	1.27	40

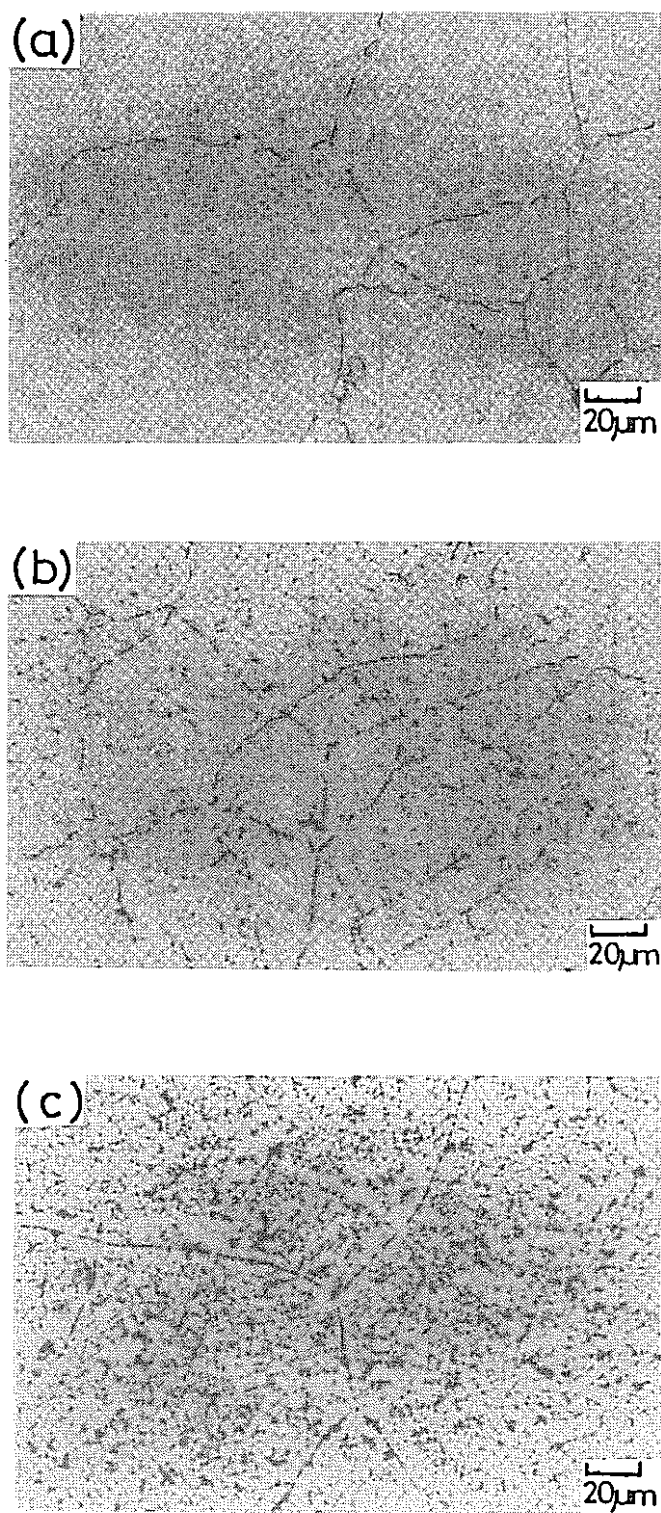


図26 Mo+W添加量と時効後の組織(10%NaOH, 常温電解腐食)  
(a) 208 (30%Ni, 2%Mo, 2%W),  
(b) 214 (30%Ni, 4%Mo, 4%W),  
(c) 202 (30%Ni, 5%Mo, 5%W)



表7 208(30%Ni, 2%Mo, 2%W)合金の時効(1123K(850°C)×3.6Ms(1000h))  
後試料のX線回折結果

d <sub>obs.</sub>	I <sub>obs.</sub>	M <sub>23</sub> C <sub>6</sub>			(Cr,Mo) <sub>2</sub> (C,N)		
		hkl	d <sub>calc.</sub>	I <sub>calc.</sub>	hkl	d <sub>calc.</sub>	I <sub>calc.</sub>
2.675	9	400	2.670	20			
2.488	11				100	2.510	40
2.398	41	420	2.380	50			
2.186	44	422	2.177	60	101	2.194	100
2.062	100	333	2.053	100			
		511					
1.895	22	440	1.881	70			
1.811	16	531	1.799	70			
1.787	6	442	1.775	50			
		600					
1.692	6	620	1.686	20			
1.678	6				102	1.684	40
1.616	10	622	1.605	40			
1.337	5	800	1.330	35			
1.298	16	644	1.290	30	103	1.297	45
		820					
1.261	13	660	1.254	80			
		822					
1.236	6	555	1.230	75	112	1.220	45
		751					
1.175	5	840	1.190	40			
1.092	8				202	1.095	10
1.088	5	844	1.087	75			
1.075	3	755	1.069	50			
		771					

表8 214(30%Ni,4%Mo,4%W)合金の時効(1123K(850°C)×3.6Ms(1000h))  
後試料の X 線回折結果

d <sub>obs.</sub>	I <sub>obs.</sub>	M <sub>6</sub> C			μ相		
		hkl	d <sub>calc.</sub>	I <sub>calc.</sub>	hkl	d <sub>calc.</sub>	I <sub>calc.</sub>
2.780	17	400	2.75	80			
2.557	26	331	2.53	80	233	2.54	40
2.392	12				110	2.38	100
2.281	53	422	2.25	80			
2.206	6				343	2.18	80
2.141	100	333	2.12	100	444	2.14	40
		511					
1.969	25	440	1.95	80	022	1.96	40
1.675	4	622	1.66	40			
1.556	8	551	1.54	60			
		711					
1.447	9	553	1.43	60			
		731					
1.358	6	733	1.35	80	121	1.37	60
1.308	19	600	1.30	100	033	1.31	60
		644			141		
		822					
1.284	6	555	1.27	60	254	1.29	40
		751					
1.118	9	755	1.11	80	220	1.19	80
		771					
		933					



表9 202(30%Ni,5%Mo,5%W)合金の時効(1123K(850°C)×3.6Ms(1000h))  
後試料のX線回折結果

d <sub>obs.</sub>	I <sub>obs.</sub>	M <sub>6</sub> C			σ相			μ相		
		hkl	d <sub>calc.</sub>	I <sub>calc.</sub>	hkl	d <sub>calc.</sub>	I <sub>calc.</sub>	hkl	d <sub>calc.</sub>	I <sub>calc.</sub>
2.763	15	400	2.75	80						
2.536	24	331	2.53	80		2.53	20	233	2.53	40
2.374	91							110	2.37	100
2.259	44	422	2.25	80						
2.196	25							343	2.19	80
2.181	26					2.16	60	444	2.15	60
2.127	100	333	2.12	100		2.10	60			
		511								
2.076	76							312	2.08	80
2.049	25					2.06	70	111	2.05	60
2.032	25					2.01	80	344	2.04	80
1.957	38	440	1.95	80		1.96	100	022	1.96	60
1.910	6					1.92	80	131	1.92	60
1.828	6	442	1.84	20		1.79	60	243	1.83	40
1.672	9	622	1.66	40						
1.551	9	551	1.54	60				210	1.55	40
								353		
1.443	12	553	1.43	60		1.42	60	666	1.43	40
		731						142		
1.375	9	800	1.38	20				464	1.37	60
								121		
1.356	9	733	1.35	80		1.35	70	030	1.35	20
								122		
1.332	15							253	1.33	80
1.307	50	644	1.30	100		1.31	50			
		660								
		822								
1.281	9	555	1.27	60		1.28	80			
		751								
1.225	9	753	1.21	40		1.26	100			
		911								
1.189	24	664	1.18	40						
1.115	18	755	1.11	80						
		933								
1.087	12	862	1.08	80						
		1020								
1.065	10	773	1.07	80						
		951								
1.057	12	666	1.06	20						
		1022								

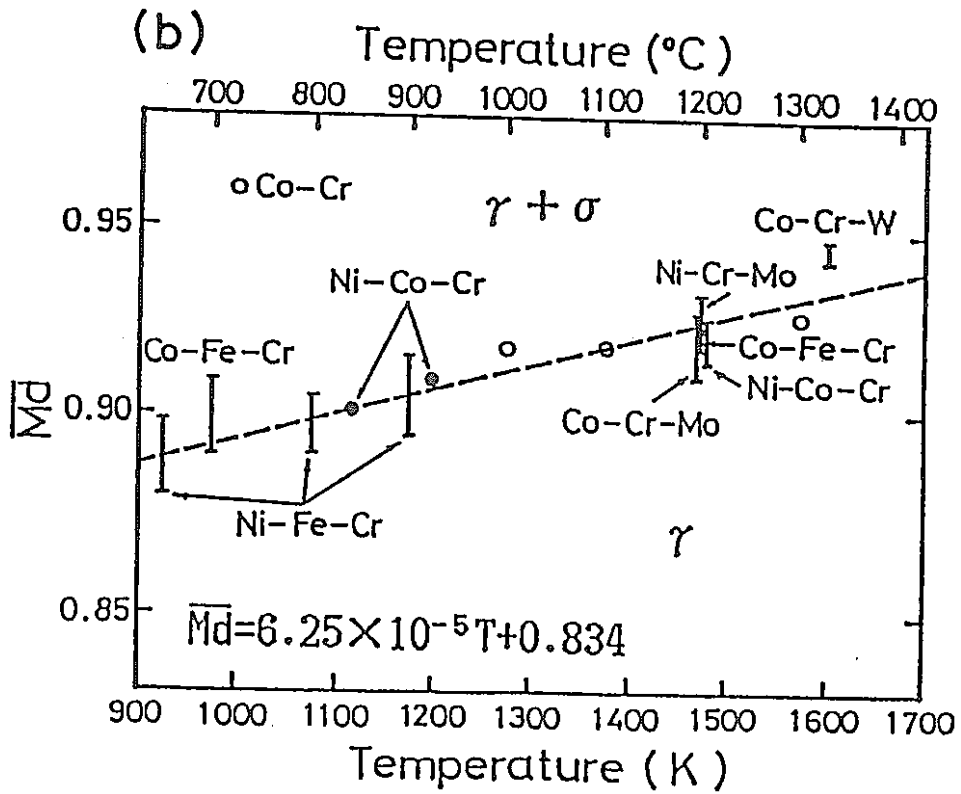
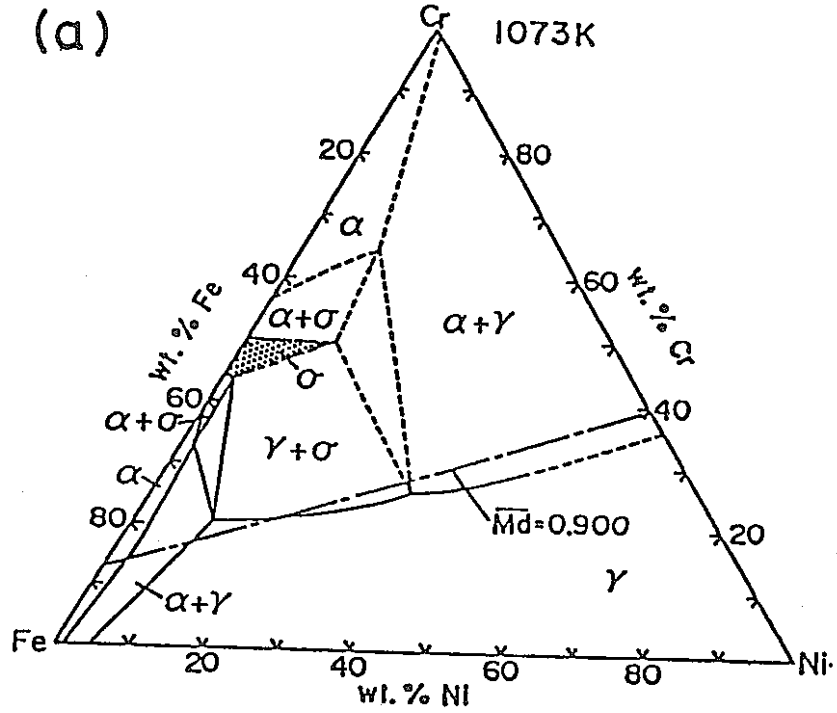


図28  $\gamma/\gamma+\sigma$ 相境界の等Md線による評価と相境界を表すMdの温度依存性  
 (a) Fe-Cr-Ni系状態図の $\gamma/\gamma+\sigma$ 相境界  
 (b)  $\gamma/\gamma+\sigma$ 相境界を示すMdの温度依存性

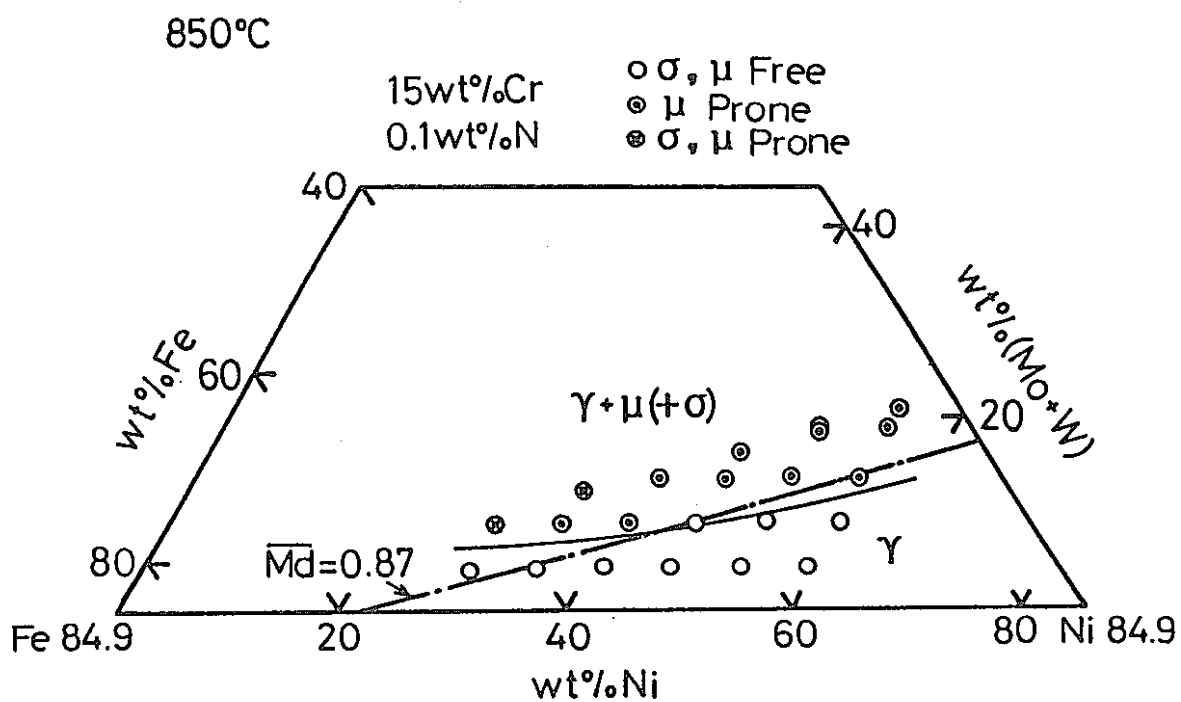


図29 Fe-Ni-(Mo+W)擬3元系状態図における $\gamma/\gamma+\mu$ 相境界

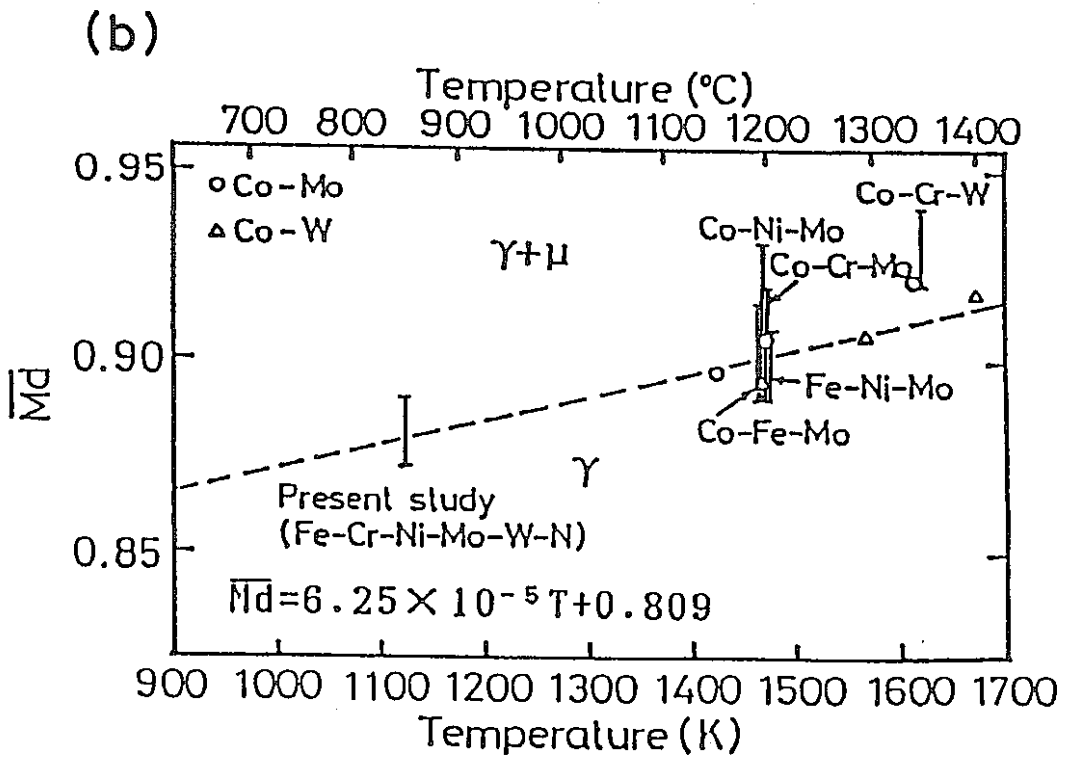
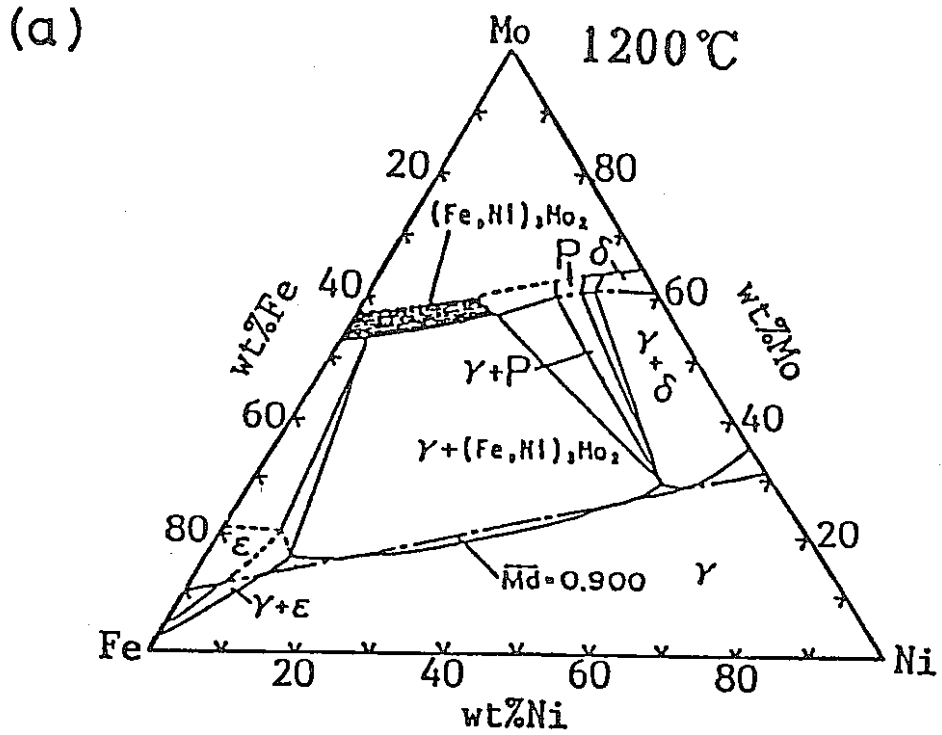


図30  $\gamma/\gamma+\mu$ 相境界のMdによる評価

(a) Fe-Ni-Mo系状態図の $\gamma/\gamma+\mu$ 相境界

(b)  $\gamma/\gamma+\mu$ 相境界を示すMdの温度依存性

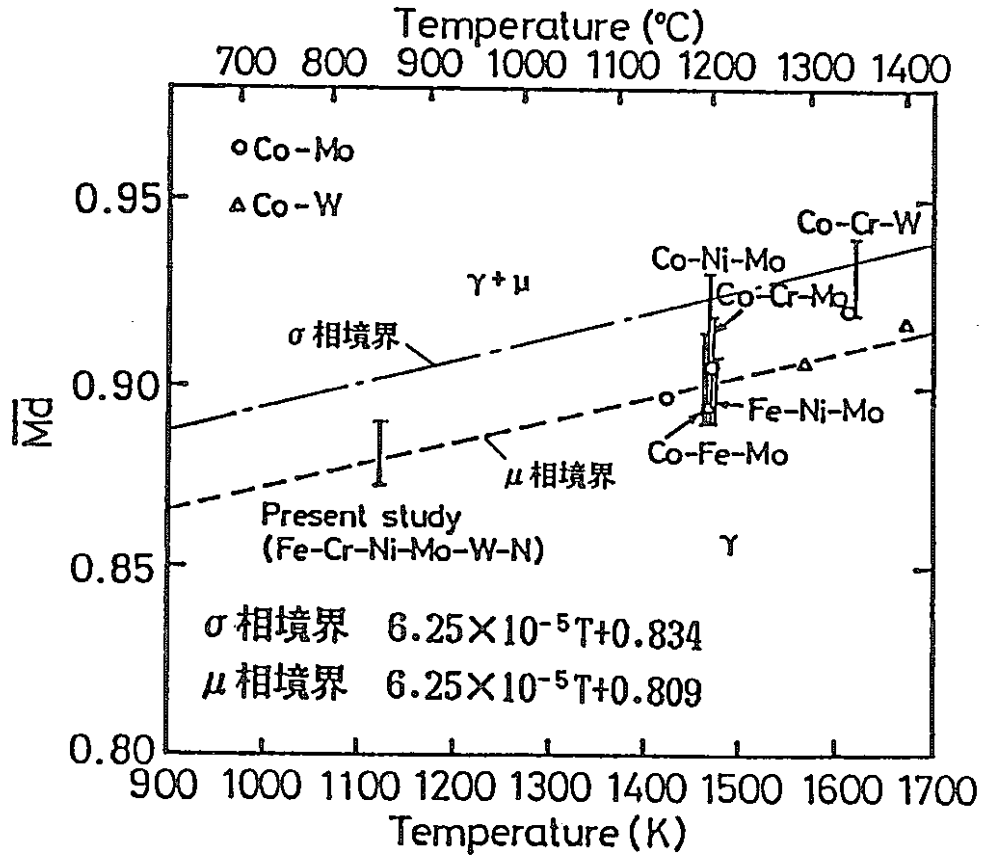


図31  $\gamma/\gamma+\mu$ 相境界と  $\gamma/\gamma+\sigma$ 相境界の比較

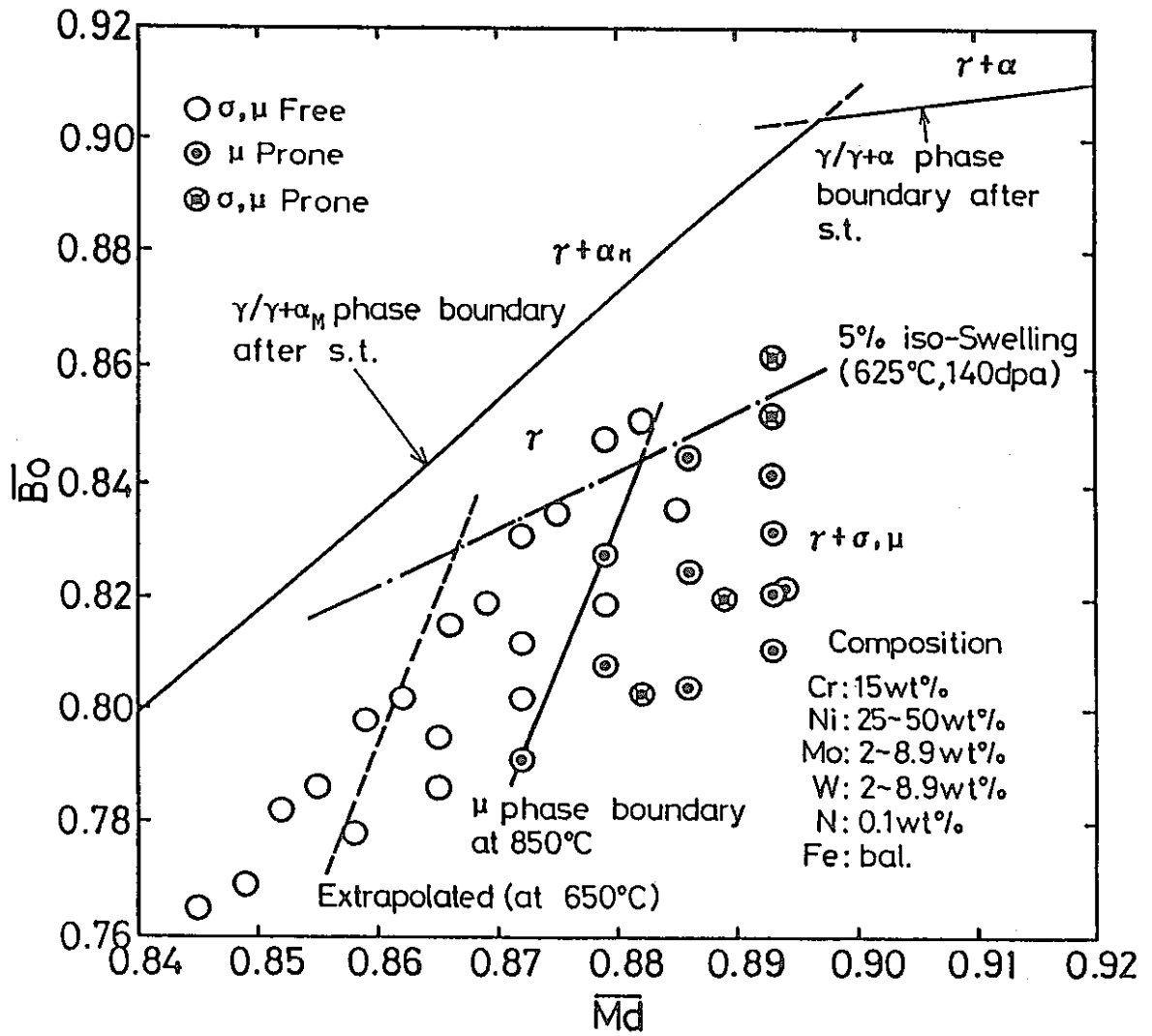


図32 相安定性指標図における  $\gamma/\gamma+\mu$  相境界

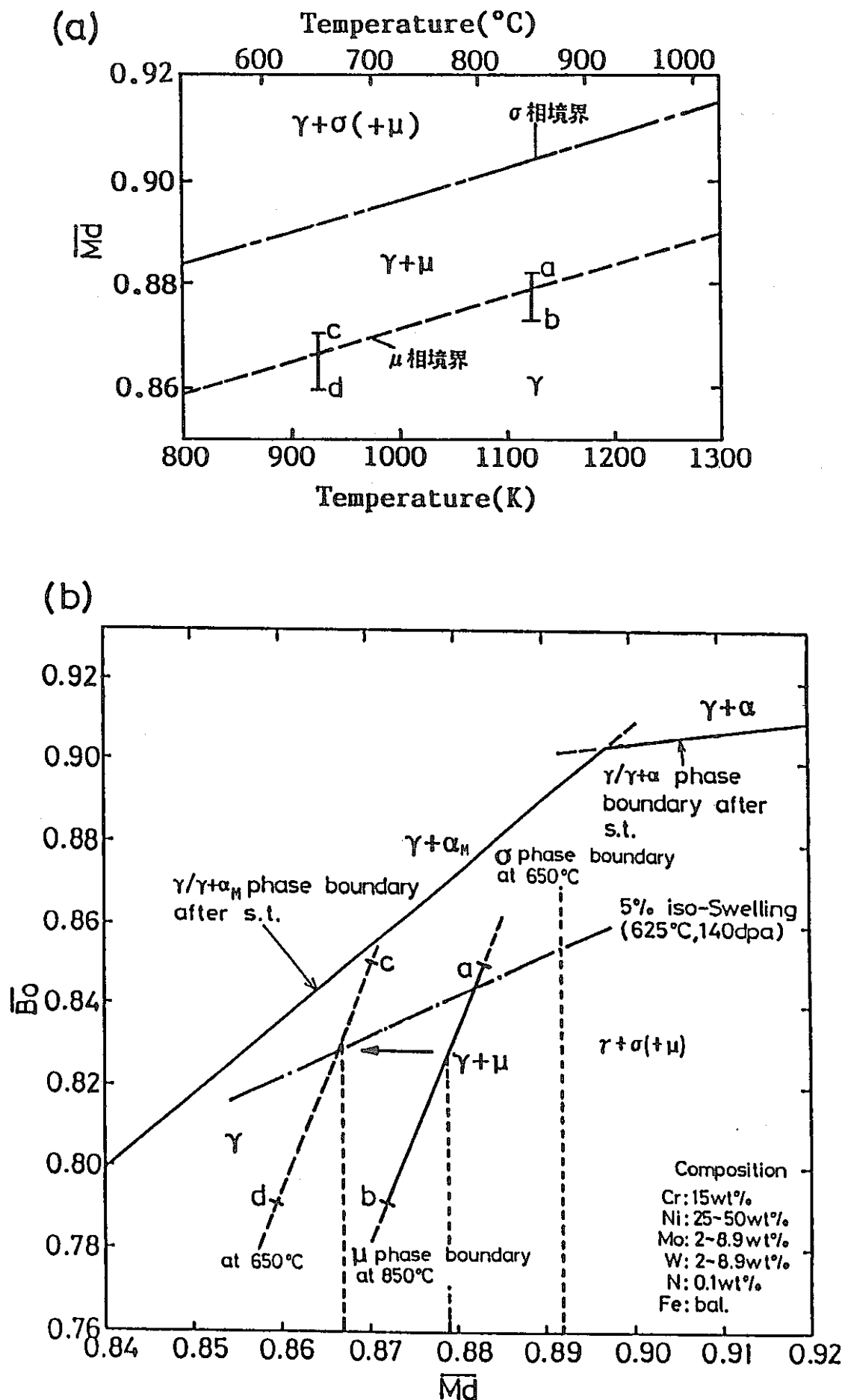


図33  $\mu$ 相境界の温度依存性

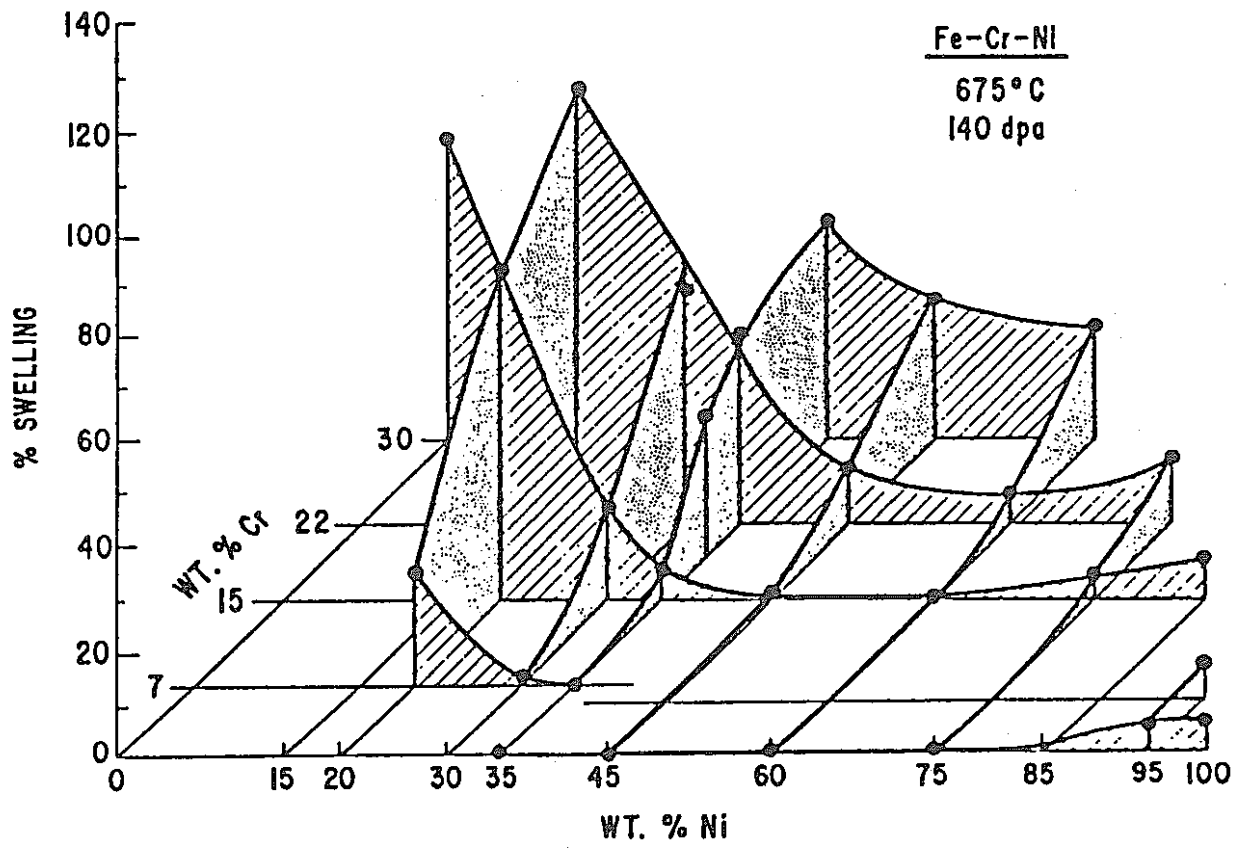


図34 スエリング量とCrおよびNi量との関係<sup>(11)</sup>



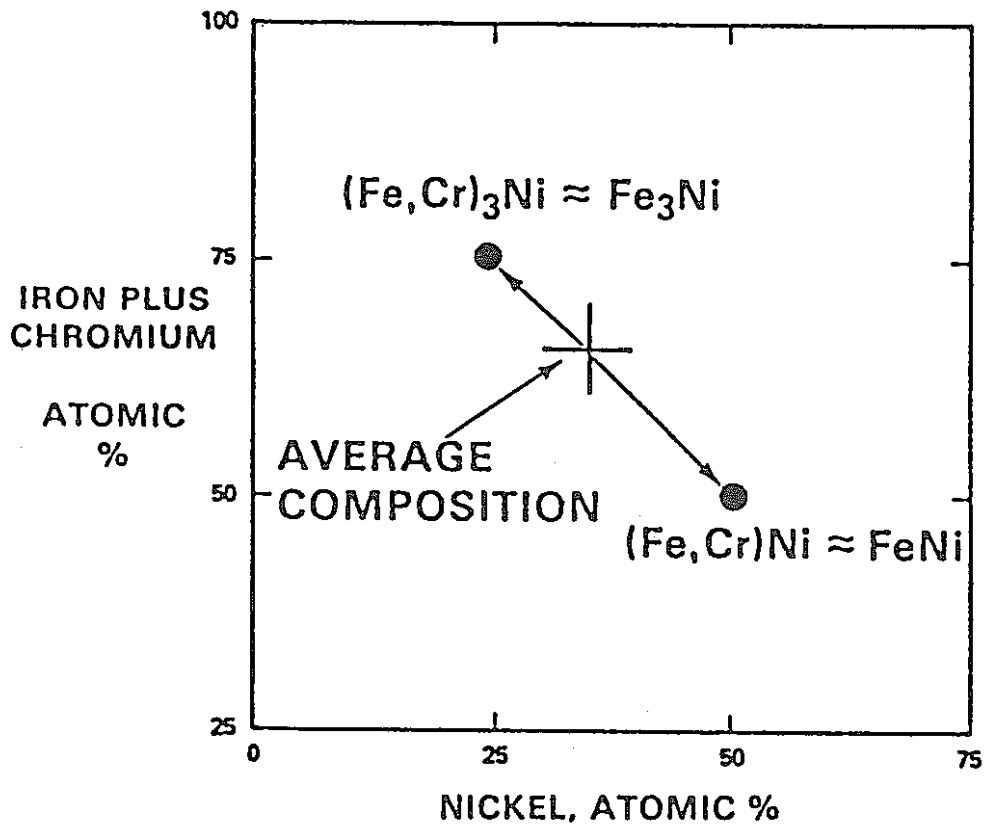
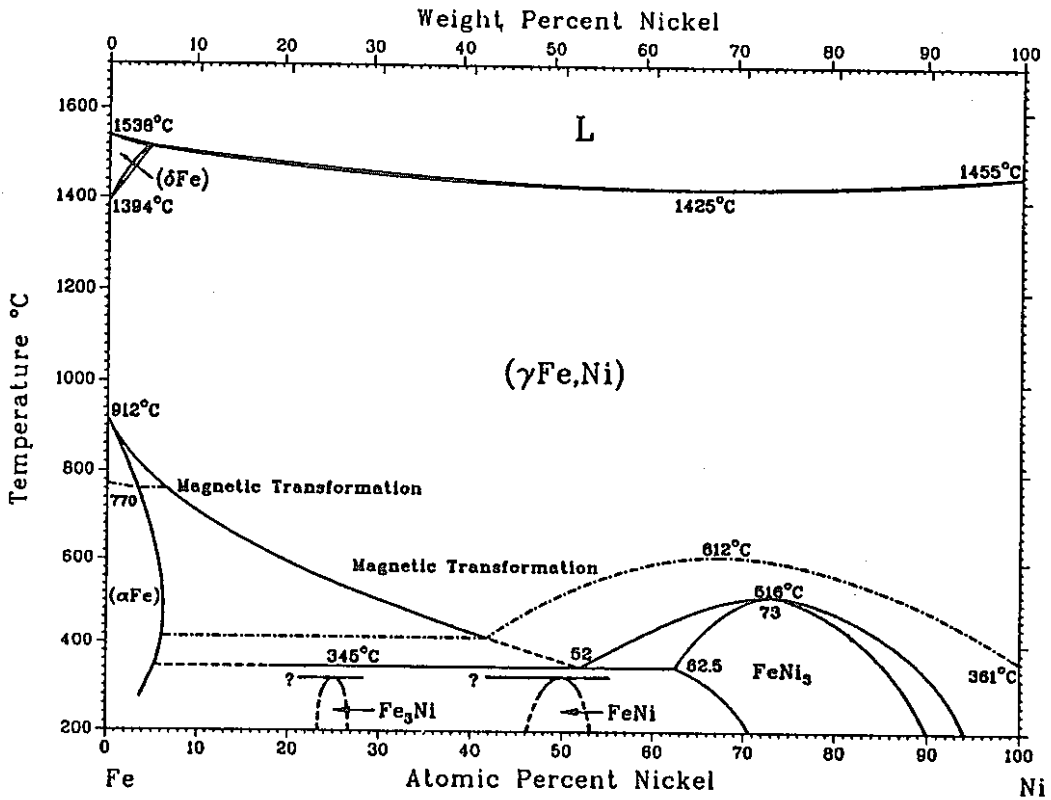


図35 インバー組成範囲合金の組成挙動プロセスの模式図

(a)



(b)

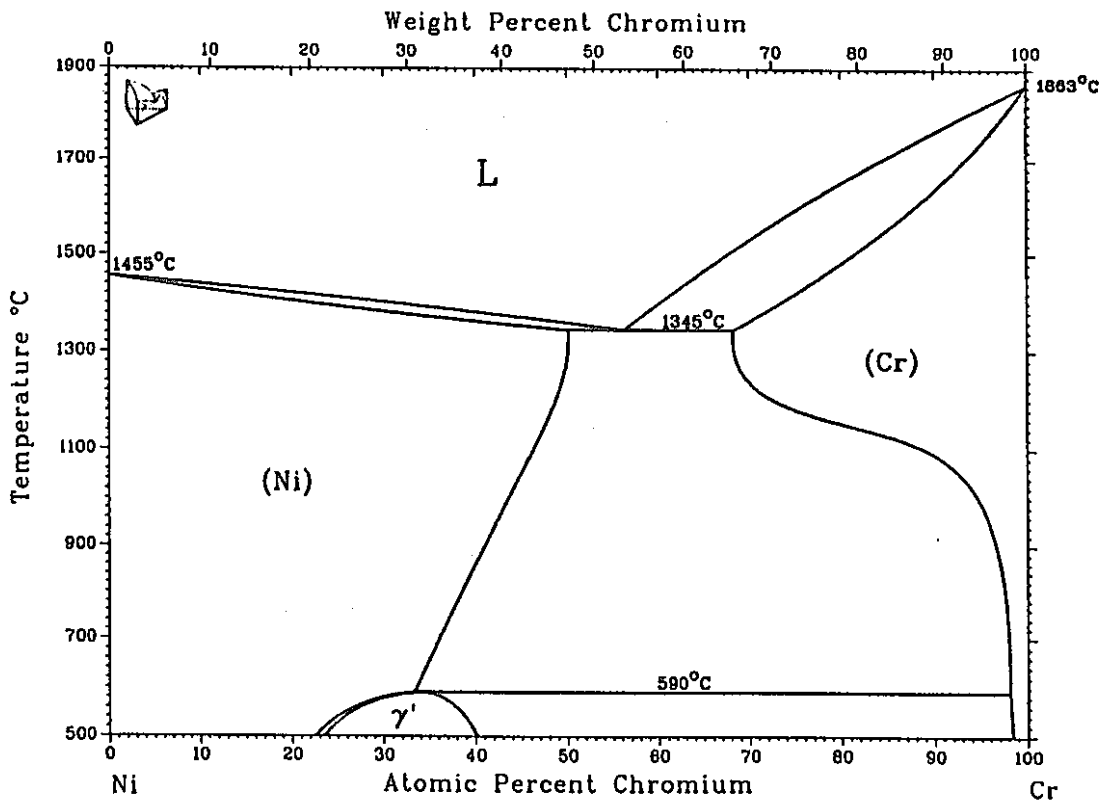


図36 Fe-Cr-Niベース合金を構成する2元系合金の状態図<sup>(21)</sup>  
 (a) Fe-Ni (b) Ni-Cr

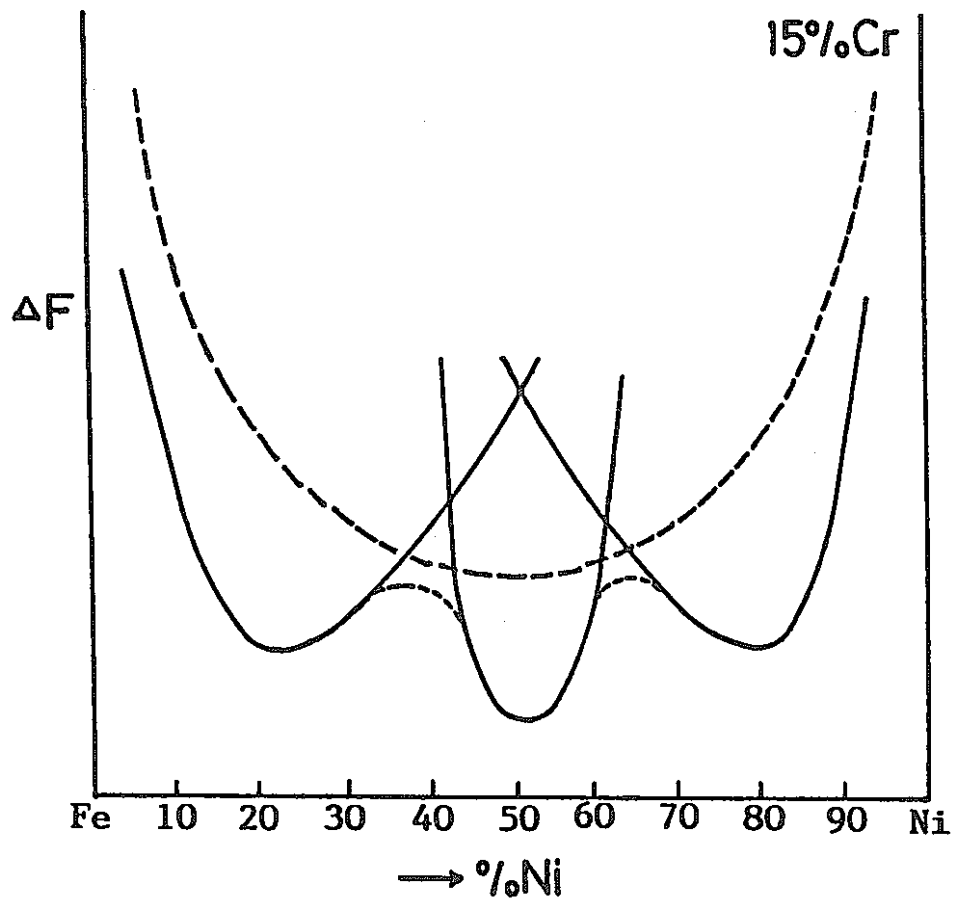


図37 Fe-15%Cr-X%Ni合金の自由エネルギー曲線（模式図）

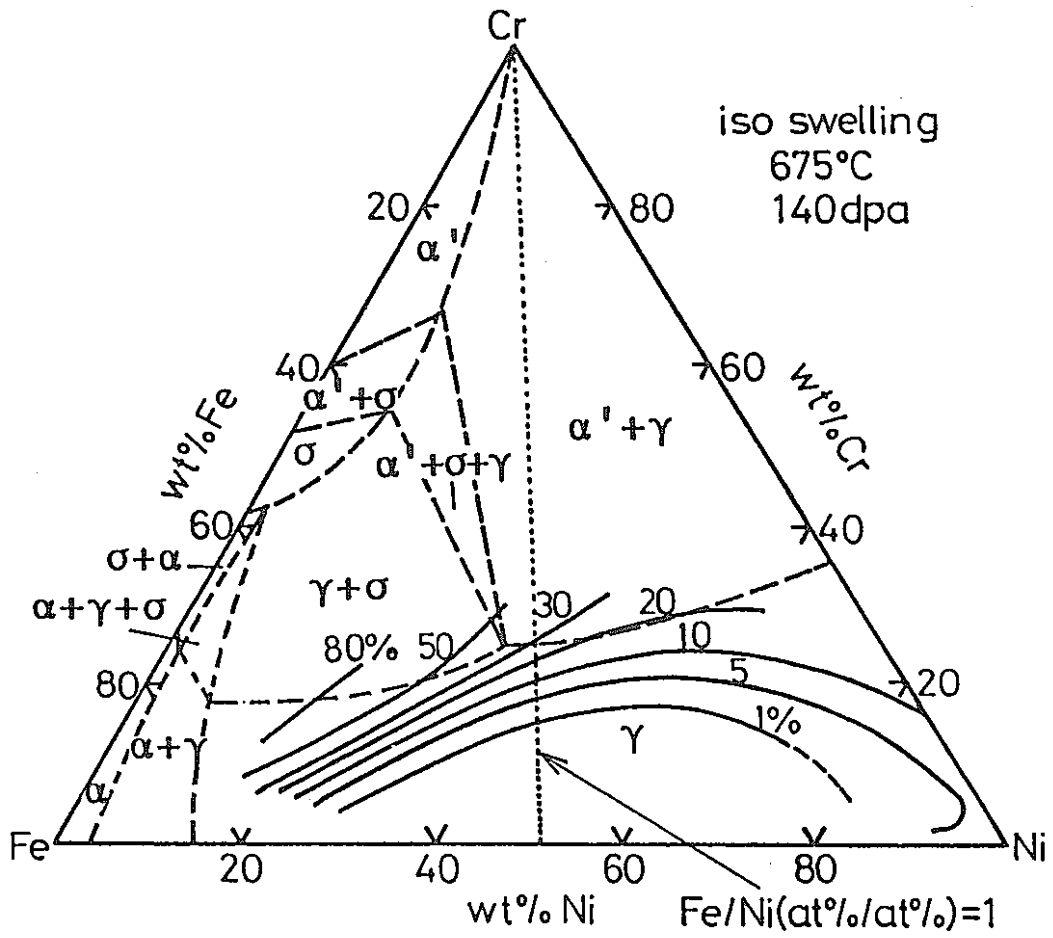


図38 Rivlinら<sup>(30)</sup>の状態図上における等スエリング線  
 (Johnstonら<sup>(11)</sup>のデータを基に再プロット)

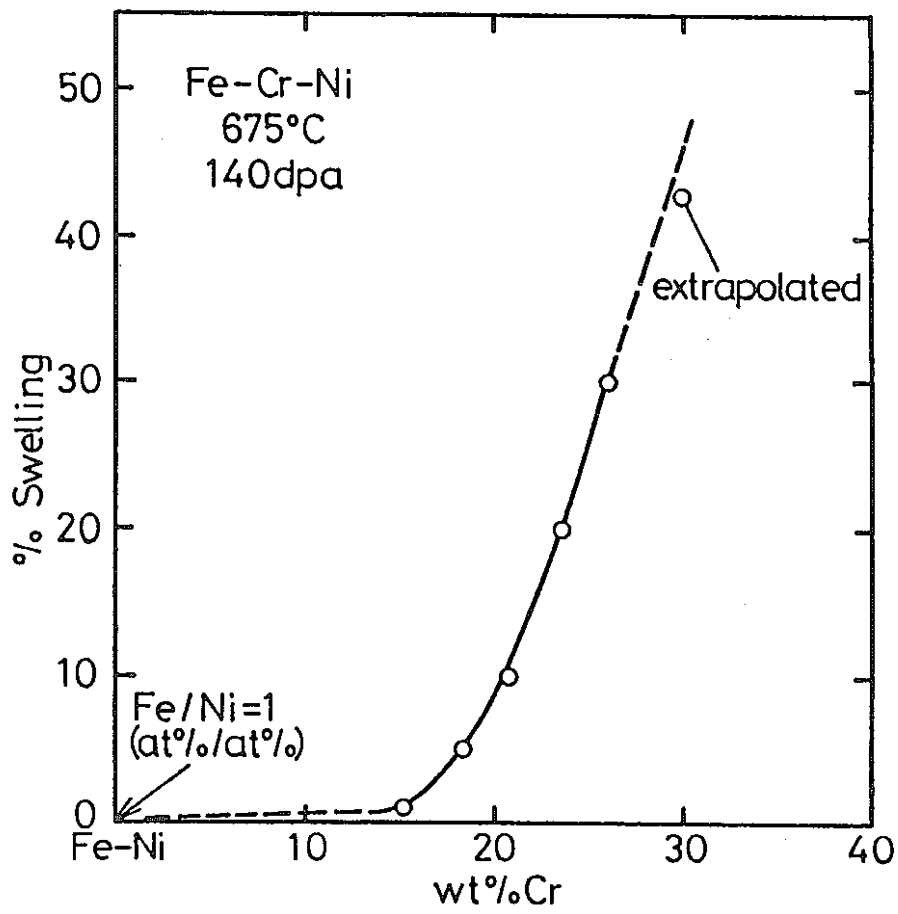


図39 Fe-Cr-Ni系合金でFe/Ni=1におけるCr添加量とスエリングの関係 (Johnston<sup>(11)</sup>のデータを基に再プロット)

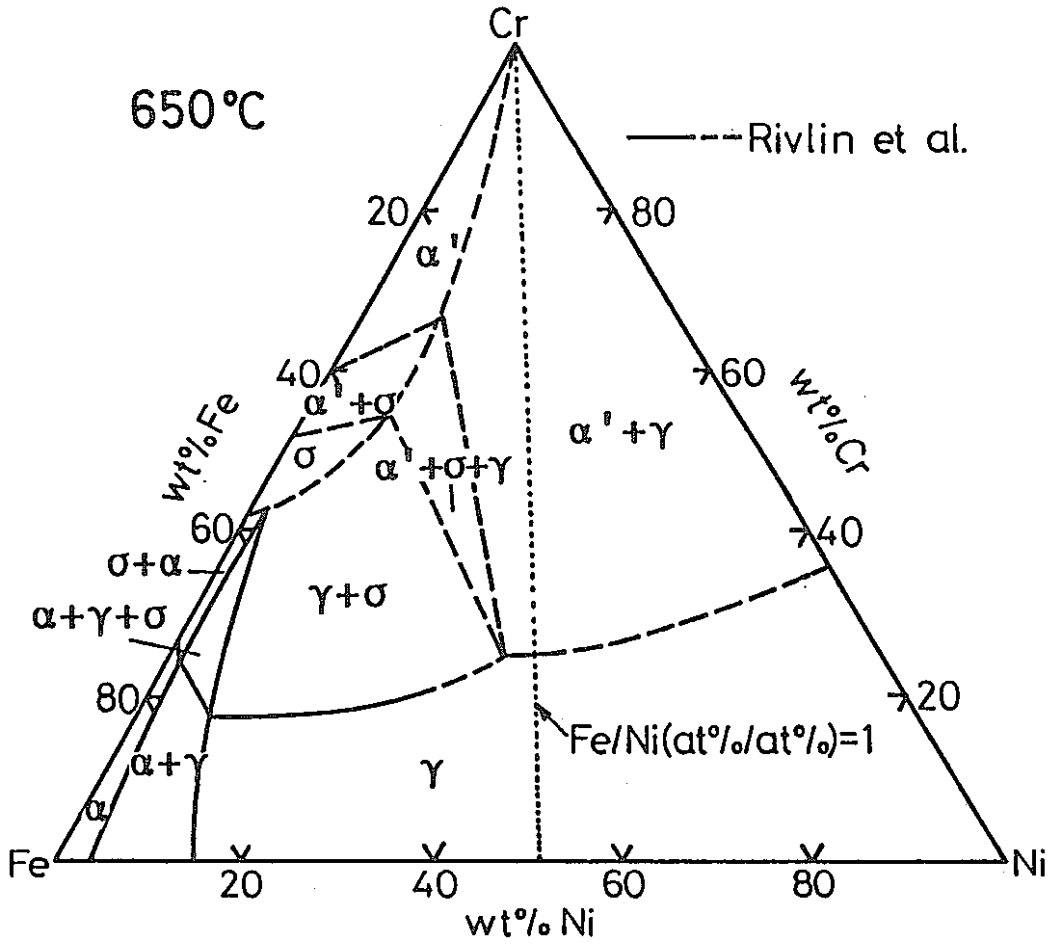


図40 Rivlinら<sup>(30)</sup>によるFe-Cr-Ni系状態図とFe/Ni比=1の組成

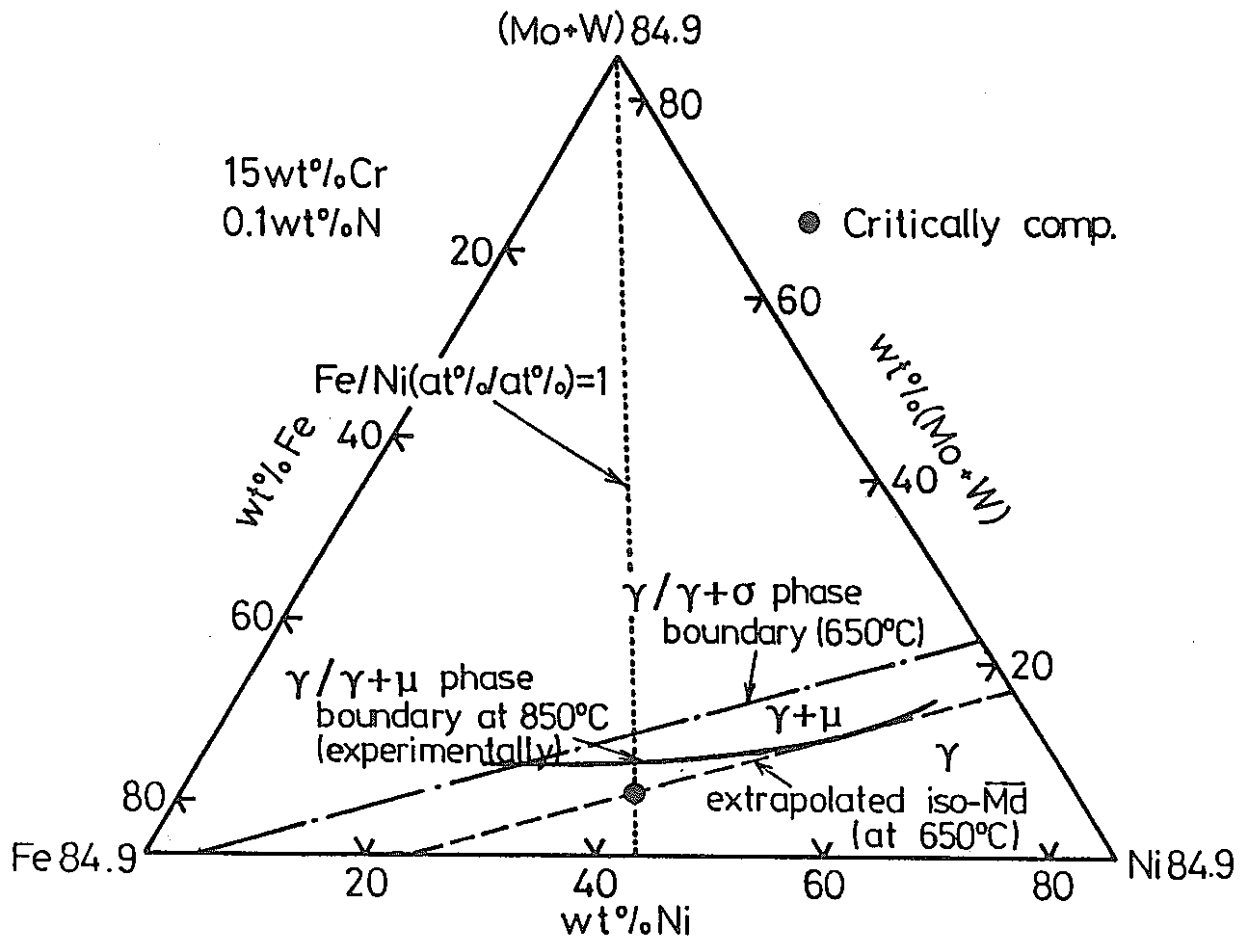


図41 Fe-Ni-(Mo+W)擬3元系状態図におけるTCP相生成限界とFe/Ni=1の交点より求めた限界組成

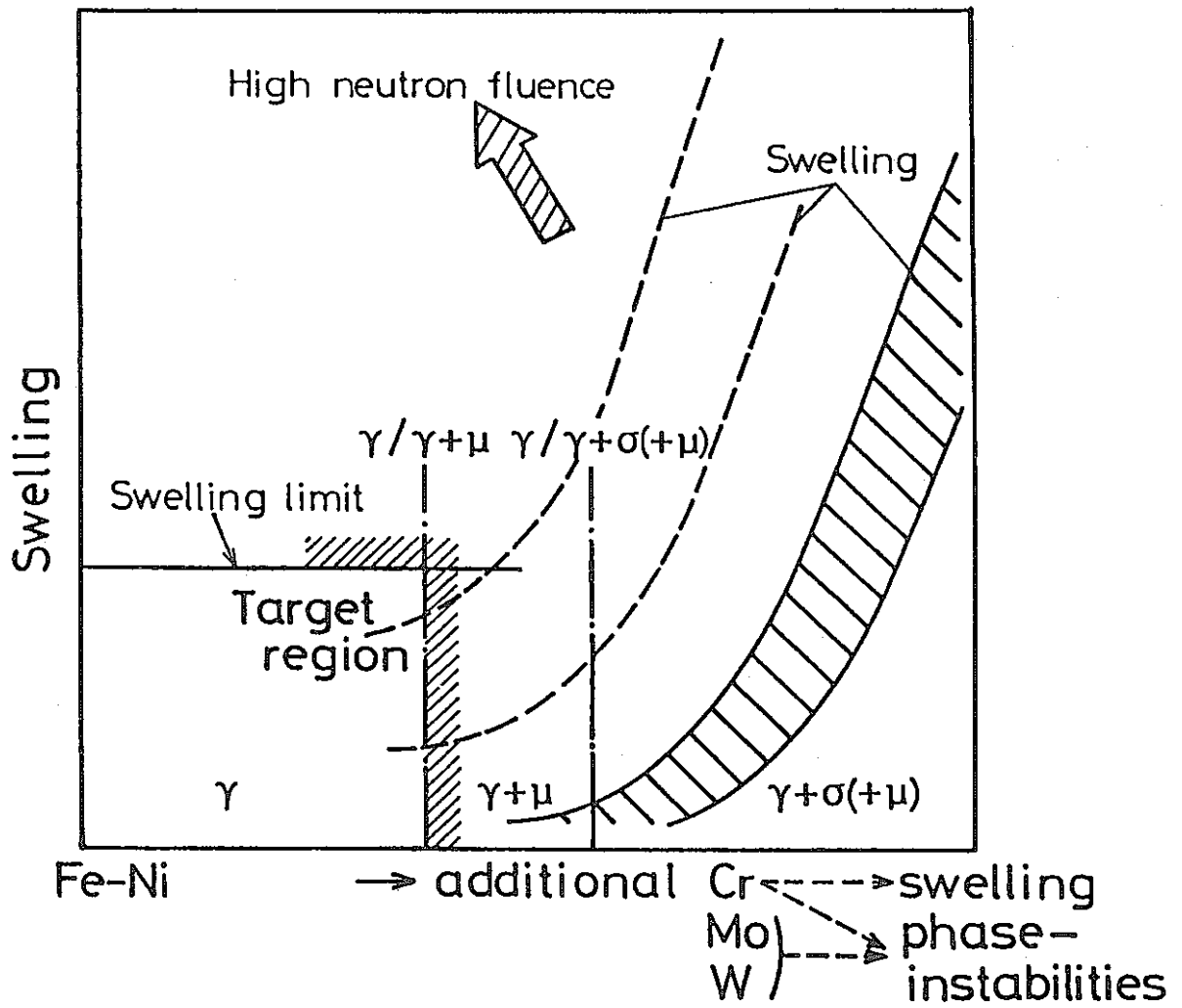


図42 高速炉用合金設計の目標域（模式図）



Composition (wt%)		
range	step	kinds
Cr=14-16	1	3
Ni=25-50	5	6
Mo=1-9	0.5	17
W=1-9	0.5	17
N=0.1	-	1
Fe: bal.		
total		5202



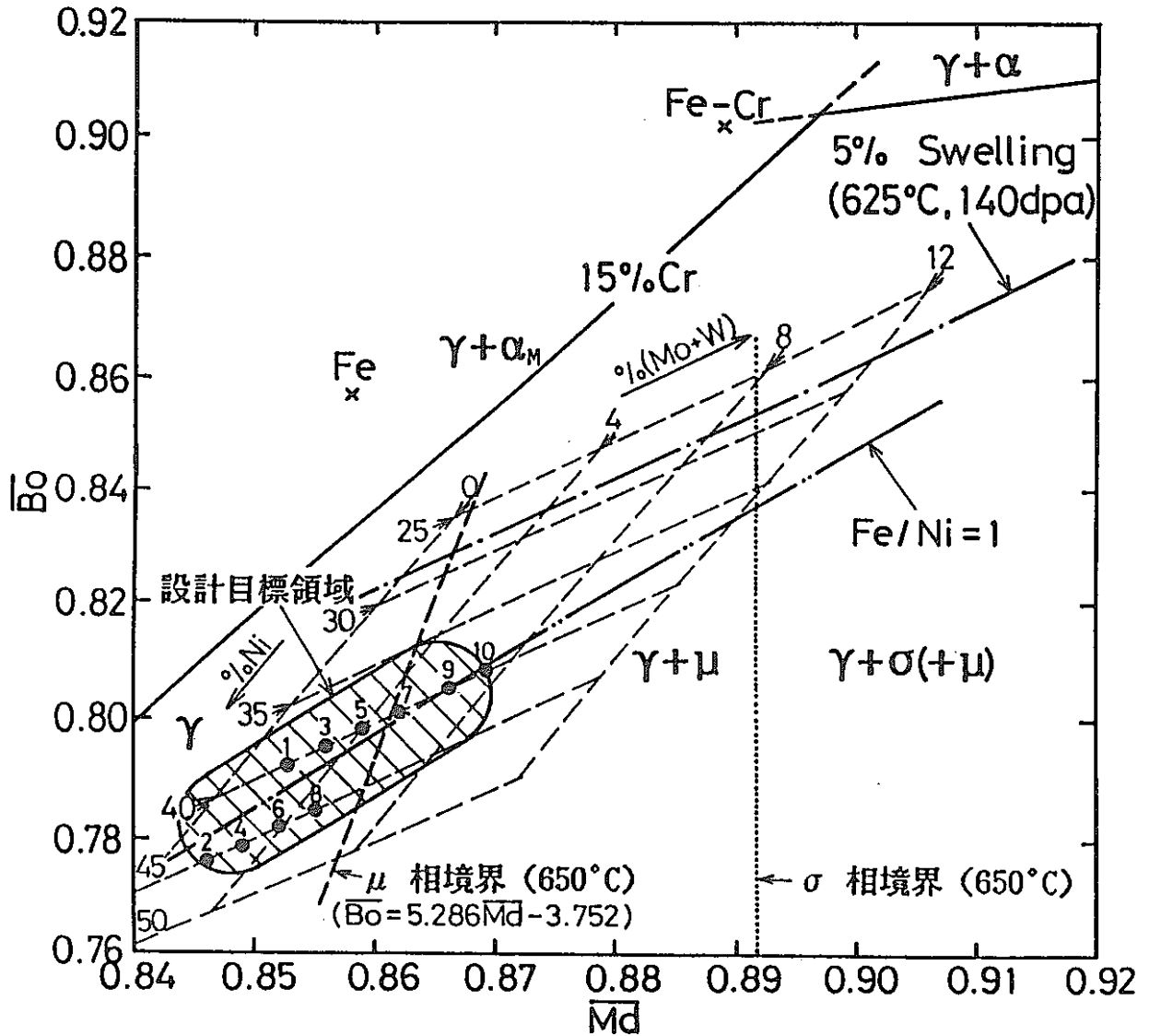
Extract condition
$0.65 < Mo / (Mo + W) \text{ (at\%/at\%)} < 0.67$
$0.8 < Fe / Ni \text{ (at\%/at\%)} < 1.2$
$Md < 0.87$



30kinds!

レコード	CRWT	NIWT	MOWT	WWT	NWT	FEWT	MOAT/(MOAT+WAT)	FEAT/NIAT	MOAT+WAT	MD	BO
10	14.00	40.00	1.00	1.00	0.10	43.90	0.66	1.15	0.90	0.850	0.788
11	15.00	40.00	1.00	1.00	0.10	42.90	0.66	1.13	0.90	0.853	0.792
12	16.00	40.00	1.00	1.00	0.10	41.90	0.66	1.10	0.90	0.856	0.797
13	14.00	45.00	1.00	1.00	0.10	38.90	0.66	0.91	0.90	0.843	0.771
14	15.00	45.00	1.00	1.00	0.10	37.90	0.66	0.89	0.90	0.846	0.776
15	16.00	45.00	1.00	1.00	0.10	36.90	0.66	0.86	0.90	0.849	0.780
334	14.00	40.00	1.50	1.50	0.10	42.90	0.65	1.13	1.36	0.853	0.791
335	15.00	40.00	1.50	1.50	0.10	41.90	0.65	1.10	1.36	0.856	0.795
336	16.00	40.00	1.50	1.50	0.10	40.90	0.65	1.07	1.36	0.859	0.800
337	14.00	45.00	1.50	1.50	0.10	37.90	0.66	0.89	1.37	0.846	0.774
338	16.00	45.00	1.50	1.50	0.10	36.90	0.66	0.86	1.37	0.849	0.779
339	16.00	45.00	1.50	1.50	0.10	35.90	0.65	0.84	1.36	0.852	0.783
658	14.00	40.00	2.00	2.00	0.10	41.90	0.66	1.10	1.82	0.856	0.794
659	15.00	40.00	2.00	2.00	0.10	40.90	0.66	1.07	1.82	0.859	0.798
660	16.00	40.00	2.00	2.00	0.10	39.90	0.66	1.05	1.82	0.862	0.803
661	14.00	45.00	2.00	2.00	0.10	36.90	0.66	0.86	1.83	0.849	0.777
662	15.00	45.00	2.00	2.00	0.10	35.90	0.66	0.84	1.83	0.852	0.782
663	16.00	45.00	2.00	2.00	0.10	34.90	0.66	0.82	1.83	0.855	0.786
982	14.00	40.00	2.50	2.50	0.10	40.90	0.66	1.07	2.30	0.859	0.797
983	15.00	40.00	2.50	2.50	0.10	39.90	0.66	1.05	2.29	0.862	0.802
984	16.00	40.00	2.50	2.50	0.10	38.90	0.66	1.02	2.29	0.865	0.806
985	14.00	45.00	2.50	2.50	0.10	35.90	0.66	0.84	2.30	0.852	0.780
986	15.00	45.00	2.50	2.50	0.10	34.90	0.66	0.82	2.30	0.855	0.785
1306	14.00	40.00	3.00	3.00	0.10	39.90	0.66	1.05	2.77	0.862	0.800
1307	15.00	40.00	3.00	3.00	0.10	38.90	0.66	1.02	2.77	0.866	0.805
1308	16.00	40.00	3.00	3.00	0.10	37.90	0.66	1.00	2.76	0.869	0.810
1309	14.00	45.00	3.00	3.00	0.10	34.90	0.66	0.82	2.77	0.856	0.784
1630	14.00	40.00	3.50	3.50	0.10	38.90	0.66	1.02	3.24	0.866	0.804
1631	15.00	40.00	3.50	3.50	0.10	37.90	0.66	1.00	3.24	0.869	0.808
1954	14.00	40.00	4.00	4.00	0.10	37.90	0.66	1.00	3.73	0.869	0.807

図43 コンピュータ援用による合金設計プロセスの一例



組成例

	Chemical composition (wt%)							$\bar{M}d$	$\bar{B}o$	Mo/(Mo+W)	Fe/Ni
	Cr	Ni	Mo	W	N	C	Fe				
1.	15	40	1	1	0.1	<0.02	42.9	0.853	0.792	0.66	1.13
2.	15	45	1	1	0.1	<0.02	37.9	0.846	0.776	0.66	0.89
3.	15	40	1.5	1.5	0.1	<0.02	41.9	0.856	0.795	0.65	1.10
4.	15	45	1.5	1.5	0.1	<0.02	36.9	0.849	0.779	0.66	0.86
5.	15	40	2	2	0.1	<0.02	40.9	0.859	0.798	0.66	1.07
6.	15	45	2	2	0.1	<0.02	35.9	0.852	0.782	0.66	0.84
7.	15	40	2.5	2.5	0.1	<0.02	39.9	0.862	0.802	0.66	1.05
8.	15	45	2.5	2.5	0.1	<0.02	34.9	0.855	0.785	0.66	0.82
9.	15	40	3	3	0.1	<0.02	38.9	0.866	0.805	0.66	1.02
10.	15	40	3.5	3.5	0.1	<0.02	37.9	0.869	0.808	0.66	1.00

図44 相安定性指標図における設計目標領域と領域内における代表的組成例