

高温原子炉用 Ni-Cr-W 系超合金のヘリウム雰囲気におけるクリープ及び疲労挙動の研究

1987年11月

岡田 雅年*・田辺 龍彦*・阿部富士雄*・坂井 義和*
近藤 達男・中島 甫・小川 豊・辻 宏和
倉田 有司

JAERI-M レポートは、日本原子力研究所が不定期に公刊している研究報告書です。
入手の問合わせは、日本原子力研究所技術情報部情報資料課（〒319-11茨城県那珂郡東海村）あて、お申しこしください。なお、このほかに財団法人原子力弘済会資料センター（〒319-11 茨城県那珂郡東海村日本原子力研究所内）で複写による実費頒布をおこなっております。

JAERI-M reports are issued irregularly.

Inquiries about availability of the reports should be addressed to Information Division
Department of Technical Information, Japan Atomic Energy Research Institute, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken 319-11, Japan.

©Japan Atomic Energy Research Institute, 1987

編集兼発行 日本原子力研究所
印刷 燃高野高速印刷

高温原子炉用 Ni-Cr-W系超合金のヘリウム
雰囲気におけるクリープ及び疲労挙動の研究

日本原子力研究所東海研究所燃料工学部

岡田 雅年*・田辺 龍彦*・阿部富士雄*

坂井 義和*・近藤 達男・中島 甫

小川 豊・辻 宏和・倉田 有司

(1987年10月26日受理)

工技院の大プロ計画において、高温ガス炉の中間熱交換器用材料として2種類の Ni-Cr-W 系超合金 (113MA, KSN) が開発された。この大プロ合金を更に発展させるべく、金材技研と原研で共同研究を実施し、高温強度におよぼす、Cr/Wバランス、Zr, B, Y 等微量元素の添加、 α -Wの連続粒界析出処理等の影響を検討している。また耐食性におよぼす Mn, Si の影響も調べている。本報告では、これまでに得られた結果と今後の課題について述べる。実験条件としては、クリープが1000℃で、3~4 応力レベル、最長試験時間が2500 hまで、低サイクル疲労は900℃で、ひずみ速度が0.1%/s の完全両振りの軸ひずみ制御で実施した。試験雰囲気は高温ガス炉の近似ヘリウムとした。得られた主な結果は以下の通りである。① B と Zr の複合添加は、低いクリープ歪の範囲における定常クリープ領域を拡大するため破断寿命を長くする。これは安定化した微細析出物が転位の移動を妨げるためであると結論された。② Zr の添加は、サブグレインを形成してクラックの発生を妨げるので延性を増大し、疲労寿命を長くする。③ 2 段熱処理によって粒界に連続析出した α -W は、粒界を強化して疲労寿命を増加する。④ B 添加は浸炭をやや促進する傾向を有する。

Creep and Fatigue Behaviors of some Ni-Cr-W superalloys for High
Temperature Gas-Cooled Reactor in Simulated Helium Environments

Masatoshi OKADA^{*}, Tatsuhiko TANABE^{*}, Fujio ABE^{*}
Yoshikazu SAKAI^{*}, Tatsuo KONDO, Hajime NAKAJIMA
Yutaka OGAWA, Hirokazu TSUJI and Yuji KURATA

Department of Fuels and Materials Research
Tokai Research Establishment
Japan Atomic Energy Research Institute
Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken

(Received October 26, 1987)

Two kinds of Ni-Cr-W superalloys; 113MA(23Cr-18W) and KSN(16Cr-26W) were selected in ERANS(Engineering Research Association of Nuclear Steelmaking) project as the second-generation superalloys for the intermediate heat exchanger of HTGR. Following the ERANS program, for developing of Ni-Cr-W superalloys originated from the ERANS alloys, NRIM(National Research Institute for Metals) and JAERI(Japan Atomic Energy Research Institute) have carried out more detailed study of the effects of major elements (Cr-W balance), minor elements(B,Zr,Y) and heat treatment on creep and fatigue behaviors and effects of Mn, Si on corrosion resistance.

The present status of the activities and the subjects which require further experimental works are reported in this paper. The scope of the experiments is creep test at 1000°C up to 2500 hours in maximum duration under stress of 3 to 4 levels and low cycle fatigue test at 900°C at a strain rate of 0.1 %/s. The results obtained are as follows; (1) Addition of both B and Zr extends steady-state range in low creep strain and consequently lengthens rupture life. It is revealed that the fine precipitates stabilized by B are effective to disturb the motion of dislocations. (2) Sub-grain formation attributed to Zr addition increases ductility and extends fatigue life, since it may prevent the crack nucleation at the grain boundaries. (3) Fatigue life is also lengthened by heat treatment to make α -W precipitate at the grain boundaries. (4) Addition of B tends to

* National Research Institute for Metals

increase carburization.

The above mentioned beneficial influence of both B and Zr should be confirmed through long-term tests.

Keywords: ERANS Alloys (113MA,KSN), Ni-Cr-W Superalloys, Cr-W Balance, B and Zr Addition, Creep Curve, Creep Rate, Creep Rupture Strength, 1000°C, Low Cycle Fatigue Test, 900°C, α -W grain boundary precipitation Treatment, Metallurgical Observation, Carbide, Sub-grain, Crack Mode

目 次

1. はじめに	1
2. 素材および実験方法	2
2.1 供試材	2
2.2 ヘリウム雰囲気	3
2.3 クリープ試験	3
2.4 低サイクル疲労試験	3
2.5 金属組織観察	4
3. 実験結果および考察	7
3.1 Ni-Cr-W系合金のヘリウム中クリープ	7
3.1.1 金材技研ヘリウム (He-2') 中のクリープ特性	7
3.1.2 原研ヘリウム (B型) 中のクリープ特性	8
3.2 Ni-Cr-W系合金のヘリウム中疲労	9
3.2.1 金材技研ヘリウム (He-2') 中の疲労特性	9
3.2.2 原研ヘリウム (B型) 中の疲労特性	10
4. まとめと今後の課題	38
参考文献	39
付 録	40

Contents

1. Introduction	1
2. Materials and experimental procedure	2
2.1 Materials	2
2.2 Helium environments	3
2.3 Creep test	3
2.4 Low-cycle fatigue test	4
2.5 Metallurgical observation	4
3. Experimental results and discussion	7
3.1 Creep of Ni-Cr-W superalloys in helium	7
3.1.1 Creep properties in NRIM Type He-2' helium	7
3.1.2 Creep properties in JAERI Type B helium	8
3.2 Fatigue of Ni-Cr-W superalloys in helium	9
3.2.1 Fatigue properties in NRIM Type He-2' helium	9
3.2.2 Fatigue properties in JAERI Type B helium	10
4. Summary and Future Problems	38
References	39
Appendix	40

1. は じ め に

高温ガス炉の高温部構造用の金属材料には耐熱合金が使用されることになっている。しかし耐熱合金は800～1000℃の高温領域で大型の構造物として使用された実績は少なく、特に原子炉のように高度の安全性を要求されるものに使用された経験はない。高温ガス炉の構造用耐熱合金に要求される性能は、一般の高温熱化学工業と共通する項目の他に、原子炉特有の項目、すなわち炉心近傍における中性子照射脆化あるいは冷却材のヘリウム雰囲気における材料劣化、等がある。さらに放射能閉じ込めの観点から高度の品質保証が必要とされる。

高温ガス炉用耐熱合金の開発は、主に中間熱交換器を対象として、2つの方式に沿って遂行されてきたといえる。その第1は短期実用化目標材料の開発で、原子炉の設計や建設のタイムスケジュールを考慮に入れると新規材料の開発は非現実的となるので、既存のはん用材料から原子炉に適合性の高いものを選定してその改良を進める方式である。この方式で市販の Hastelloy X の耐食性を改良した Hastelloy XR、更にそのクリープ強度を改善した Hastelloy XR-II が生み出された。一方第2の方針は長期実用化目標材料として、新しい高温原子炉用耐熱合金を開発することである。これは工業技術院の大型プロジェクト計画（高温還元ガス利用による直接製鉄技術の研究開発）の一環として遂行され、1000℃において、1 kgf/mm² (9.8 MPa) の応力下で、破断寿命が 5×10^4 h を越える2種類の Ni-Cr-W 系合金 (113MA, KSN) が選定された。⁽¹⁾

同計画は昭和55年に終了したが、その研究を引継ぐ形で金材技研と原研において、113MAとKSNを基本合金としてその改良研究が進められてきた。その方向としては、①クリープ強度におよぼす Cr, W バランスの再検討、② Zr, B, Y 等の微量添加元素がクリープ強度と疲労特性におよぼす効果、③ Mn, Si 量の調整によるヘリウム中耐食性の向上、④ α -W の粒界析出処理による疲労特性の改良、等である。これらの改良研究は、合金の組成や最適の熱処理条件を決定した後、工業規模で溶製し伝熱管の製造と評価が終了した時点がゴールといえるが、現在はまだその途中である。

これらの研究は、金材技研と原研で別々に行ってきたが、研究の効率化と発展を図るべく、58年度から共同研究として実施されるに至った。

共同研究の内容は大略以下の通りである。対象材料は大プロ合金の113MAとKSNの他に両者から提供する Ni-Cr-W 系の試作合金、試験はクリープと低サイクル疲労、試験条件は、クリープが1000℃で応力は3～4レベルとし最長の破断寿命は約2500h、疲労が900℃、三角波で歪速度が0.1%/sとし全歪範囲の最高は1.2%とした。試験後の解析は、金属組織観察、炭素分析、破面のフラクトグラフィー、表面変質層の観察と分析、等によって行った。

本報告の目的は、大プロ合金に端を発した Ni-Cr-W 系合金の研究が到達した現状と問題点を再確認し、今後の研究の方向づけをすることである。本報告では共同研究の結果を主体に述べるが、それ以前の研究成果も若干含めることにする。

2. 素材および実験方法

2.1 供試材

Table 1に6種類の供試材の化学組成を示す。113MAとKSNは工技院の大プロ計画において中間熱交換器の伝熱管用に開発されたもので、Ni-Cr-W系合金の基本となるものである。113MAは真空誘導炉溶解、消耗電極による真空再溶解の後、鍛造、圧延仕上げで $\phi 15\text{mm}$ と $\phi 22\text{mm}$ の丸棒とした。最終熱処理は、 1300°C で1hの固溶化処理の後、 1250°C で1hの α -W粒界析出処理の2段熱処理とした。(脚注参照)

KSNは113MAと同様に2重溶解の後、インゴット押出、鍛造の工程を経て、 $\phi 15\text{mm}$ と $\phi 22\text{mm}$ の丸棒に仕上げた。最終熱処理は、 1295°C で1h加熱した後、 1230°C まで20minかけて徐冷した後、水冷とした。

1401~6362は、この大プロ合金をベースとしてその改良を試みたもので、第1段階でCr, Wバランス、第2段階でB, Y等の微量元素の添加効果を検討してきた。

1401, 1402, 1404はNi-26Cr-17Wを基本組成とし、1401ではZr, 1402ではZrとB, 1404ではBが夫々微量添加されている。この3合金は金材技研の真空高周波炉で溶解され、溶解量は17kgであった。この角型テーパ付インゴットを縦方向に半分に切断した45mm板厚の素材を熱間圧延して22mm板厚の疲労試験用素材を切り出した。残りを10mmまで熱間圧延しクリープ試験用の素材とした。この素材の最終熱処理は 1275°C で1hの溶体化処理である。この金材技研合金の開発経過に関する詳細は付録にまとめている。

6362は原研が推進している超耐熱合金専門部会(国内の大学とメーカーの専門家より形成されている)の討議の下に開発されている合金で、Cr, Wの骨格組成を決定したが、微量添加元素に関しては未検討のものである。素材の製造工程は、真空誘導溶解(150kg)、分塊鍛造、仕上鍛造で、 $\phi 15\text{mm}$ と $\phi 22\text{mm}$ の丸棒にした。最終熱処理は、 $1325^\circ\text{C} \times 1\text{h}$, $1225^\circ\text{C} \times 1\text{h}$ の2段熱処理を施したものである。金属組織を検討した結果、第1段の熱処理による固溶化、第2段の熱処理による α -Wの粒界析出ともにやや不十分であると結論された。これはMnとSiの添加量が比較的高いことに対する配慮が足りなかったためであろう。

金材技研合金の中では組成の点から1402が本命といえるが、溶解量がまだ実験室規模であり今後は少くとも溶解規模をこれより1桁は上げる必要がある。原研合金については、熱処理に再検討の余地が残されており、微量元素の検討も必要である。従って両合金ともまだ未完成のものといえる。

脚注：このような2段熱処理材を113MDと称して、溶体化処理材と区別することがある。しかし113MAの方が一般的に使用された名称なので、熱処理を問題とする時の他には、113MAの方を用いることにする。

2.2 ヘリウム雰囲気

Table 2 に金材技研 および原研で使用したヘリウム雰囲気の不純物組成を示す。両者間で微量不純物の含有量が若干異なる。金材技研の He-2' は工業技術院の大型プロジェクト計画で用いられた He-2 をベースにし、さらに CH_4 量を増加させたものである。原研 B 型 He, 金材技研 He-2' は、ともに高温ガス炉の定常運転時の 1 次冷却系の組成を模擬した高温ガス炉近似ヘリウムである。

高温ガス炉近似ヘリウム中での腐食挙動を調べるためには、ヘリウム中不純物ガス成分の酸素分圧と炭素活量を用いて解析するのが便利である。⁽²⁾ 流動ヘリウムガス中では不純物ガス間の反応は遅く、熱平衡には達していないと考えられるので、ここでは各不純物ガスの分圧より酸素分圧と炭素活量を計算し、その値をそのヘリウム雰囲気の特徴を示す値とした。⁽³⁾ 合金表面では Cr の酸化膜が形成するため、 CH_4 の分解反応は除いて計算を行った。このようにして計算した 950°C での各ヘリウム雰囲気の酸素分圧と炭素活量を Fig. 1 に示す。この図には、ハステロイ XR で用いた Cr の活量、 $a_{\text{Cr}} = 0.8$ の場合の Cr の安定状態があわせて示してある。合金中の Cr 活量が小さい場合、あるいは温度が高くなった場合には、Cr と Cr_nC_m , Cr_2O_3 の共存する三重点が高炭素活量、高酸素分圧側へ移動していくが、この実験で用いた Ni-Cr-W 合金の 1000°C の場合にも、He-2' と原研 B 型 He はともに Cr が酸化し浸炭が起る領域にあると考えられる。

2.3 クリープ試験

金材技研における供試材は 113MA, KSN, 1402, 6362 であった。試験片は、平行部が $\phi 6\text{ mm}$, G. L. 30 mm のものを使用した。試験温度は 1000°C , 応力は $2.5 \sim 5.0\text{ kgf/mm}^2$ ($24.5 \sim 49.0\text{ MPa}$) の範囲で 3~4 レベルとした。

原研で使用した素材は 113MA, 6362, 1402 であった。試験片は、113MA と 6362 の場合、平行部が $\phi 6\text{ mm}$, G. L. 30 mm, 1402 では平行部が $\phi 4\text{ mm}$, G. L. 30 mm とした。 $\phi 4\text{ mm}$ にした理由は、ヘリウム雰囲気との比接触面積（平行部で体積に対する表面積の比率、相対的な接触面積）を多くして環境効果を検討しようとするためである。これは環境効果に対する加速試験といえる。応力は $3.5 \sim 5.5\text{ kgf/mm}^2$ ($34.3 \sim 53.9\text{ MPa}$) の範囲で 5 レベルとした。

2.4 低サイクル疲労試験

供試材料は、1401, 1402, 1404, 113MA, 及び KSN の 5 合金である。このうち、113MA については、2.1 で述べたように、 $\alpha\text{-W}$ を粒界に優先析出させるための 2 段熱処理を施した材料（113MD もしくは D 材と呼んで従来の単純溶体化処理を施した 113MA と区別する。）を用いた。このような 2 段熱処理により、 800°C , 大気中での疲労特性が著しく向上することが報告されており、この効果が、さらに高温の炉内環境近似ヘリウム中でも認められるか否かを調べてみた。他の 4 合金はいずれも溶体化処理材であり、これらの 5 合金間の高温低サイクル疲労特性を比較した。

各供試材料に対する試験片、試験雰囲気、試験実施機関をまとめると以下のようなになる。

1401, 1402, 1404

試験片 : $\phi 8$ mm, G. L 10 mmの平滑丸棒型

雰囲気 : He - 2'

実施機関: 金属材料技術研究所

113MD

試験片 : $\phi 6$ mm, G. L 10 mmの平滑丸棒型 (金材技研) 及び $\phi 10$ mm, G. L 15 mm
の平滑丸棒型 (原研)

雰囲気 : He - 2' (金材技研) 及び原研B型ヘリウム (原研)

実施機関: 金属材料技術研究所及び日本原子力研究所

KSN

試験片 : $\phi 6$ mm, G. L 10 mmの平滑丸棒型

雰囲気 : He - 2'

実施機関: 金属材料技術研究所

用いた試験装置は、高周波誘導加熱装置及びヘリウムガスループ直結の雰囲気槽を有する容量50 kNの電気油圧サーボ型疲労試験機である。

試験温度はいずれも900℃一定とした。試験はいずれも完全両振りの軸ひずみ制御で行い、ひずみ速度は0.1%/sとした。

2.5 金属組織観察

クリープ、疲労試験を行った試料について、光学顕微鏡および電子顕微鏡を使用して、結晶粒の変形、破断モード、クラックの形態、析出物、転位と析出物の相互作用等を検討した。またSEMによる破面のフラクトグラフィー、EPMAを用いた表面近傍変質層の組成分析、電解抽出残渣のX線分析、脱浸炭を調べる炭素分析、等を実施した。

Table 1 Chemical composition of Ni-Cr-W superalloys (wt%)

	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	W	Ti	Zr	Fe	Al	Nb	Ta	Co	B
113MA	0.062	0.01	0.01	0.002	0.002	bal	23.6	18.4	0.54	0.03	0.09	0.009	<0.01	<0.01	0.04	—
KSN	0.03	0.042	0.009	0.003	0.0029	"	15.26	25.26	0.26	0.029	0.72	0.11	0.33	<0.001	<0.005	—
1401	0.05	—	—	—	—	"	26.9	16.6	0.5	0.03	—	—	—	—	—	—
1402	0.05	—	—	—	—	"	26.2	16.8	0.5	0.04	—	—	—	—	—	0.005
1404	0.05	—	—	—	—	"	26.1	16.6	0.5	—	—	—	—	—	—	0.004
6362	0.018	0.30	0.98	0.002	0.002	"	20.1	21.16	0.23	0.04	0.14	0.003	<0.01	0.001	0.01	0.0007

Table 2 Impurity levels in NRIM and JAERI helium (VPM)

	H ₂ O	H ₂	CH ₄	CO	CO ₂
NRIM: He-2'	3	300	15	100	1
JAERI; Type B	1	200	5	100	2

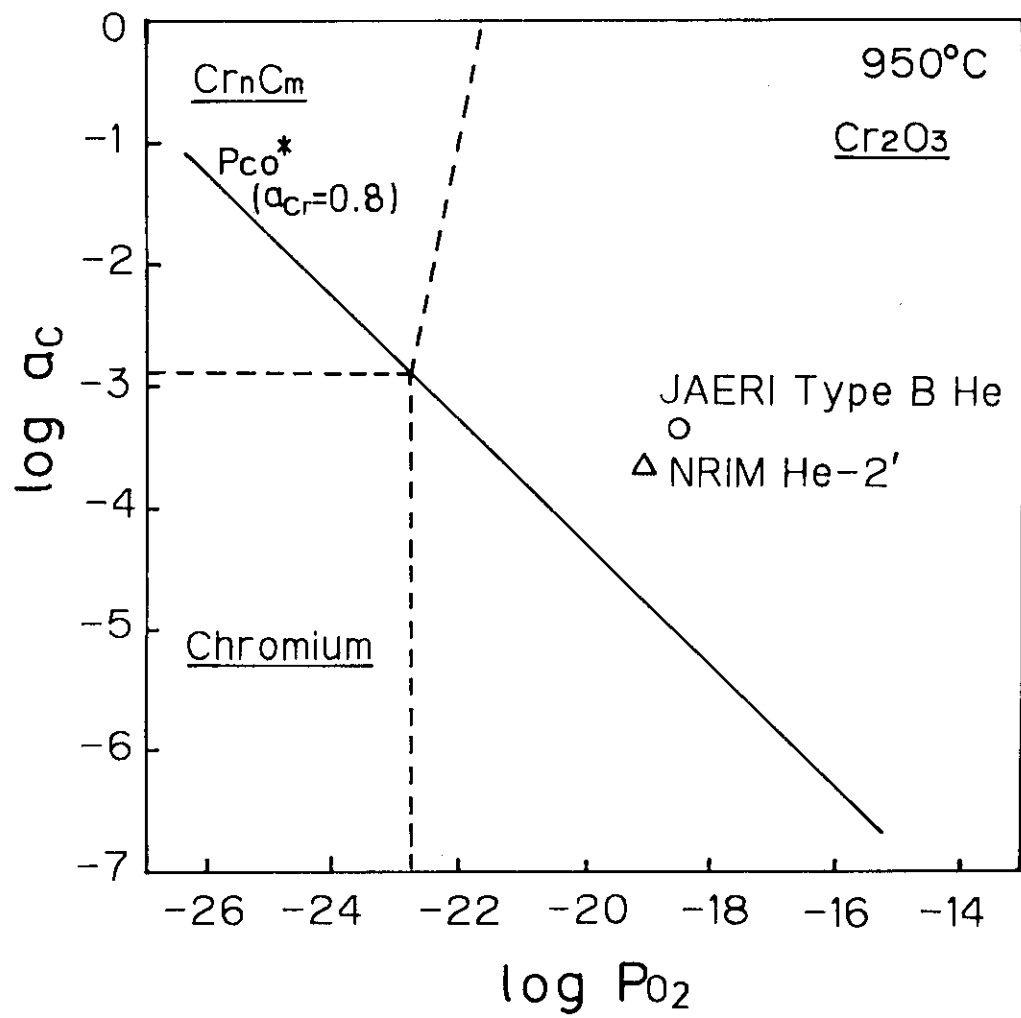


Fig. 1 Carbon activity and oxygen partial pressure of JAERI Type B He and NRIM He-2' in stability diagram for chromium ($a_{Cr}=0.8$) at 950°C

3. 実験結果および考察

3.1 Ni-Cr-W系合金のヘリウム中クリープ

3.1.1 金材技研ヘリウム (He-2') 中のクリープ特性

Fig. 2に4合金の1000℃における応力-破断時間曲線を示す。低応力側で比較すると、破断寿命は1402, 113MA, 6362, KSNの順に短くなっているが、6362とKSNはほとんど変わらない。また高応力側では1402と113MAはほぼ同等の寿命を有している。このデータの直線外挿が成り立つと仮定して、1402および6362の100000hでのクリープ破断強度を推定すると、それぞれ、2.3 kgf/mm², 1.5 kgf/mm²となり、両合金とも工技院大型プロジェクトの開発目標を上回る結果が得られる。

Fig. 3は各合金の破断寿命と破断伸びの関係を示すものである。全体的にみて α -W析出処理材である113MAの延性が高い。他の合金では1000h前後までは破断伸びに大きな差はない。6362およびKSNは長時間になると破断伸びの低下が著しいが、1402では破断寿命が2500h程度でも20%以上の延性を保っている。113MAは長時間側では α -W析出処理の効果がなくなり、溶体化処理したクリープ破断材の組織と変わりなくなるといわれていることから、更に長時間(>900h)側では延性は低下していくものと思われる。

Fig. 4に1000℃, 4 kgf/mm²の負荷応力下で得られたクリープ曲線を示す。ここで特徴的なことは、1402でいわゆる定常クリープと考えられる領域が非常に長いことである。一方他の3合金ではこの領域が短い。4合金とも2段の硬化⁽⁵⁾を示しているが113MAでは2段目の硬化状態が高歪側まで続いているとも考えられる。

Fig. 5はFig. 4に示した方法で定常クリープ速度を求め、これを負荷応力に対してプロットしたものである。この図から1402のクリープ速度が他の3合金よりも低いことがわかる。KSNと6362はほぼ同じ定常クリープ速度を示している。113MA(MD)に関するクリープ速度の応力依存性は他の3合金とは異なるが、これは α -Wの粒界析出処理のためかもしれない。

炭素量の分析よりクリープ破断試験前後の炭素量変化を算出して、破断寿命との関係を示したのがFig. 6である。KSNの110h破断材を除いて、他の全ての試料で浸炭が認められる。概して1402の浸炭量が多いが、長時間側(2500h)ではその量が減少している。113MAとKSNでは浸炭量が破断時間に対して比較的単調に増加している。一方、6362では長時間側で急に浸炭量が増加する傾向にある。これらの傾向が更に長時間側でも変わらないのかどうかを確認することが今後の課題である。

Photo. 1はクリープ破断後の金属組織の典型的な例を示す。いずれも上段の写真は表面クラックの近傍、下段は試料中心部における縦断面組織である。6362, 1402, 113MAにおいては表面近傍に粗大な析出物が認められるが、KSNでは析出物がはっきりしていない。試料の中心部では、粒界に粗大な析出物、粒内に細かい析出物が存在しているが、113MAでは粒界析出物の凝集粗大化が他の合金よりも著しく、その分だけ粒内の微細析出物の数が少ないようである。6362では粒界析出物が細かく、粒界を識別するのが困難であった。

Photo. 2は最長時間で破断した各合金のTEM観察結果である。いずれの合金においても棒状の析出物および（あるいは）塊状の析出物が認められる（写真上段）。また1402ではこの他に点状の細かい析出物がかなり均一に析出している。これはBの添加により析出物が安定化したためと考えられる。写真の下段は析出物と転位の相互作用を示すが、1402では多数の細かい析出物が転位の運動を阻止している様子が見られる。

Fig. 7はクリープ破断材の試料内部の電解抽出残渣（10% HCl - CH₃OH 溶液を使用）のX線回折結果を示している。各合金ともに α -Wが析出しており、さらに113MA, 6362, 1402ではM₂₃C₆が、またKSNではM₆Cが析出している。（M₂₃C₆およびM₆Cについては主ピークにのみ記号を入れてある。 α -W以外のピークはそれぞれのサブピークに対応する。）

Photo. 3と4はクリープ破断材の試料表面および中央部のEPMA面分析結果を示すものである。Photo. 3で試料表面の酸化膜は6362では表層部にCr, Mnの酸化物、その下にCr, Tiの酸化物から構成されている。一方1402と113MAの表面酸化膜はCr, Tiの酸化物であり、KSNではCrの酸化物である。

試料内部の粒界および粒内における析出物については、Photo. 4から以下のことが明らかである。6362では、粒界に白色の析出物および灰色の析出物が認められる。X線回折の結果から白色のものは α -W、灰色のものはM₂₃C₆であることがわかる。また粒内では α -Wが主体でこれに加えて若干のM₂₃C₆が存在している。1402でも同じ傾向がみられるが粒界のM₂₃C₆は粗大化している。これはクリープ破断時間が長い（2500h）ことに起因すると思われる。113MAについても同様の傾向が認められる。KSNでは、X線回折の結果と合せて考えると、粒界には α -WとM₆C'が析出しており、粒界には主に微細な α -Wが存在している。粒内における α -Wの析出の密度は、KSN, 6362, 1402, 113MAの順に低くなっていく傾向にある。

3.1.2 原研ヘリウム（B型）中のクリープ特性

1402, 113MA, 6362を供試材とした。

Table 3は1402のクリープデータをまとめたものである。

Fig. 8に負荷応力と破断時間の関係を示す。破断寿命は6362, 113MA, 1402の順に長くなっている。このような差異が生じるのは、CrとWのバランスよりも微量元素に起因するものと推定される。6362ではヘリウム中の耐食性を向上させるために0.3% Si, 0.98% Mnが添加されているが、これがクリープ強度低下の主な原因と考えられる。BとYの添加でクリープ強度をどこまで改善できるかが、6362の今後の課題である。1402の優れたクリープ強度はBとZrの複合添加によるものと考えられる。またこの試料は ϕ 4mmの細径であるにもかかわらず強度が高く、約20%の延性を有している（Table 3参照）ことから、1402はヘリウムガスとの両立性の点で大きな問題はないと思われる。

Fig. 9に負荷応力と最小クリープ速度の関係を示す。クリープ速度が $10^{-3} \sim 10^{-1}$ %/hの範囲では、1402と113MAの間に明らかな相異は認められない。ノルトンの式が成立するとして、1402の応力指数を求めると、 $n = 8.15$ と高い値が得られる。しかしこの試験片は細径（平行部 ϕ 4mm, G.L 30mm）の特殊試験片であり、標準の試験片を用いた他の合金と厳密な比較はできない。

Photo. 5に1402のクリープ破断後の光学顕微鏡組織を示す。粒内の微細析出物、粒界におけ

る粗大化した析出物，粒界近傍の析出物欠乏領域がみられる。

Fig. 10に1402と113MAのクリープ曲線を示す。試験片の形状と寸法は両者で異なり（平行部が1402では $\phi 4$ mm, G. L 30 mm, 113MAでは $\phi 6$ mm, G. L 30 mm）また同じ応力での試験データが少ないので両者の厳密な比較は無理であるが，1402の破断寿命が長いことは明らかである。

金材技研で得られた応力破断時間曲線（Fig. 2）を原研のもの（Fig. 8）と比較してみる。1402については両図の間に差異は認められず，小規模の溶解であるのにデータのばらつきの少ない点が注目される。一方113MAの破断寿命はFig. 8（原研データ）の方がやや長く，逆に6362の寿命はFig. 2（金材技研データ）の方が長いようにみうけられる。これはヘリウム雰囲気の違いに起因するのかもしれないが，破断データはばらつきを伴うもの⁽⁶⁾であるから，1合金につき3点程度の実測値で有意差の有無を論じるのは無理であろう。

次にFig. 4とFig. 10のクリープ曲線を考察してみる。大プロ合金の113MAでは低いクリープひずみ領域における定常クリープ時間の破断時間に対する割合が非常に小さい。つまりクリープ曲線の中で，定常クリープの領域がせまく加速クリープの範囲が大部分を占めている。

これは，試験温度の高温化にともなう一般的な傾向といえるが，実際に材料を高温で使用することを考えると，これは大きな問題である。材料をクリープ領域の高温で構造物に用いる場合には，応力制限に加えてひずみ制限が必要とされる⁽⁷⁾。その許容ひずみは1%程度である（高温構造設計基準であるASMEのCode Case N-47における累積非弾性ひずみの制限では，板厚平均ひずみ1%，等価線型ひずみ2%，局部ひずみ5%）。大プロ合金の113MAは破断強度の点からは，1000℃，1 kgf/mm²の応力下で50000 h以上の耐久性を有するものと評価されている。しかしもし1%クリープひずみの制限という観点からこの合金を評価すれば，1000℃，1 kgf/mm²の応力下で使用可能な時間は50000 hをはるかに下回るものになってしまうであろう。

1402はこのような113MAの弱点を克服する方向を示したものだといえる。Bの添加により炭化物（M₂₃C₆）の粗大化が抑制され，この微細析出が転位の移動を妨げていることはPhoto. 2で明らかにされた通りである。低ひずみの範囲において，定常クリープ領域を拡大するという課題は，クリープ変形中に析出物の粗大化をどこまで抑制できるかに帰着するといえる。

3.2 Ni-Cr-W系合金のヘリウム中疲労

疲労試験結果をTable 4にまとめて示す。破損繰返し数 N_f としては，引張側最大応力が定常値から25%減少時を採用した⁽⁸⁾。

3.2.1 金材技研ヘリウム（He-2'）中の疲労特性

Fig. 11に，He-2'中で得られた全ひずみ範囲 $\Delta \epsilon_f$ と破損繰返し数 N_f の関係を示す。疲労寿命の序列は，長い方から順に，1401 > 1402 = 113MD > 1404 > KSNとなっている。1401，1402，及び1404の3合金間で検討すると，Zrを単独に添加した1401の疲労特性が最も優れ，ZrとBを複合添加した1402がこれに次ぎ，Bを単独に添加した1404が最も劣っている。

Photo. 6に，疲労試験後の試験片に観察されたき裂の様子を示す。1401，1402，及び113MDではき裂は粒内及び粒界の両方を通して進展しているのに対し，1404及びKSNでは

主として粒界を通して進展していることがわかる。このことから、比較的疲労特性の優れていた合金（1401, 1402, 113MD）は粒界における破壊抵抗が大きかったということが指摘できる。

Photo. 7に、1401, 1402, 及び1404の疲労試験後のTEM観察結果を示す。比較的疲労特性の良好であった1401, 1402ではサブグレイン化が生じているが、1404ではそのような傾向は認められない。

ところで、既に2.1で述べたように、1401, 1402, 及び1404の各合金については、インゴットを約50%熱間圧延した素材から試験片を採取せざるを得なかったため、これらの材料は十分に鍛錬された状態ではなかったと考えられる。従って、溶解規模を大きくして十分に鍛錬された材料では、ここで得られた疲労寿命よりも長寿命を示すことも期待できる。

3.2.2 原研ヘリウム（B型）中の疲労特性

Fig. 12に、原研B型ヘリウム中で得られた全ひずみ範囲 $\Delta \epsilon_t$ 及び塑性ひずみ範囲 $\Delta \epsilon_p$ と破損繰返し数 N_f の関係を示す。なお、塑性ひずみ範囲としては $\frac{1}{2} N_f$ 時のものを採用した。2.4で述べたように、ここでは2段熱処理の効果を調べることを目的としているので、同図には、既に報告済の⁽⁹⁾⁽¹⁰⁾113MA（溶体化処理材）のデータも比較のために併記してある。

Fig. 13に、A材とD材の疲労寿命の比を示す。但し、大気中の疲労寿命の比は、渡辺が行った実験の生データの比で示しているが、原研B型ヘリウム中の疲労寿命の比は、回帰曲線上の比で示している。これによると、大気中では、D材の疲労寿命はA材の2～5倍に改善されており、また低ひずみ範囲条件下の場合ほど大きな改善効果がみられている。原研B型ヘリウム中の場合には、ひずみ範囲条件による差はほとんどなく、いずれのひずみ範囲条件の場合にも、D材の疲労寿命はA材の2倍程度に改善されている。

Photo. 8に、疲労試験後の破断部の断面写真をA材で得られた代表的なものと併せて示す。A材では粒界フェセットに対応する凹凸が観察されるが、D材ではそういう様子は示さず、比較的平坦な破断面となっている。

Photo. 9に、疲労試験後の破面のSEM写真を示す。概して粒界破壊の方が支配的であるが、粒内割れも混在している。A材では、100%粒界破壊であった⁽⁹⁾⁽¹⁰⁾（Photo. 10）ということと比較してみると、D材においてはA材よりも粒界における破壊抵抗が大きかったということが指摘できる。

Fig. 14に、疲労試験後の試験片の炭素分析結果を示す。図中、●印は破面を含む破面直下のバルクの炭素量、○印は破面から4～7mm離れた部分のバルクの炭素量を示している。いずれも、含有炭素量はわずかに増加しており、若干の浸炭を生じたことを示している。A材とD材で、耐浸炭特性には差が認められない。

以上に述べたように、 α -Wを粒界に優先析出させるための2段熱処理を施した113MDでは、単純溶体化処理材113MAと比較して、粒界における破壊抵抗が大きく、原研B型ヘリウム中での疲労寿命は2倍程度となっていることがわかった。ところで、113MDの原研B型ヘリウム中で得られたデータをHe-2'中で得られたデータと比較してみると、Fig. 15に見られるように、原研B型ヘリウム中における方が長寿命を示しており、3.1で述べたクリープにおける傾向と合致している。但し、この差を有意なものと断定するためには、データの蓄積が必要と思われる。

次に微量元素の添加効果と2段熱処理について考察を加えてみる。

Zrの添加は、サブグレインの形成を促進し、粒界における応力の集中とクラックの発生を抑制す

ると考えられる。Ni-Cr-W系超合金のクリープに対するZrの添加効果を検討した例としては、次のものがある。⁽¹¹⁾大田らはNi-15Cr-25W合金において、Zrの添加により粒内の組成に変化は認められないが、粒界では局所的な粒界移動や再結晶がおり、粒界3重点におけるクラックの発生が抑制される、と結論している。⁽¹²⁾竹山らはNi-20Cr-20W系超合金に関して、Zrの添加はクリープ変形に対する抵抗にはならないが、破断延性と破断寿命の増加に寄与する、と報告している。Zrの清浄化効果により、サブグレインの形成が容易となり、粒界の易動度も高まる結果、粒界（特に3重点）における変形の蓄積エネルギーは局所的な粒界移動等で解放される。このため延性が増大し、軸ひずみ制御の疲労寿命は長くなる、と考えられる。

B添加の場合には、Bは単独で粒界に偏析し、または $M_{23}(CB)_6$ ⁽¹³⁾を形成し、粒界の易動度を減少させる。このためZr添加の場合のように、サブグレインの形成や局所的な粒界移動による変形の蓄積エネルギーの解放は生じ難い。したがって延性増加による疲労寿命の増加は期待薄である。しかし粒界のBは空洞の形成を抑制し、 $M_{23}(CB)_6$ はマトリックスとの整合性がよいので、クリープ寿命は増大する、と思われる。

113MAの2段熱処理材である113MDの疲労寿命が増加するのは、 α_2 -Wの粒界析出によると考えられている。 α_2 -Wの粒界における連続析出は、粒界の強度を高める一方マトリックスとの整合性がよいのでクラックの発生に至らないのであろう。

Table 3 Creep properties of a nickel-based 26Cr-17W alloy(1402)
at 1000°C in JAERI Type B helium

Stress		Time to rupture	Rupture elongation	Reduction of area	Min.creep rate
kgf/mm ²	MPa	h	%	%	%/h
5.5	53.9	74.6	24.7	33	5.3×10^{-2}
5.0	49.0	157.0	20.6	35	3.4×10^{-2}
5.0	49.0	141.8	20.3	34	1.3×10^{-2}
4.5	44.1	454.3	21.3	31	5.7×10^{-3}
4.0	39.2	1021.6	17.0	31	4.0×10^{-3}
3.5	34.3	2569.5	21.0	38	1.3×10^{-3}

Table 4 Results of low-cycle fatigue tests

Material	Environment	Total strain range $\Delta \epsilon_t, \%$	Number of cycles to failure, N_f , cycle
1401	He-2'	1.2	512
		0.8	781
		0.4	6955
1402	He-2'	1.2	420
		0.8	695
		0.4	2331
1404	He-2'	1.2	350
		0.8	445
		0.4	1208
	He-2'	1.2	333
		0.8	547
		0.4	3147
113MD	JAERI-type B	1.2	498
		0.8	814
		0.4	3200
		0.28	25667
K S N	He-2'	1.2	215
		0.8	330
		0.4	648

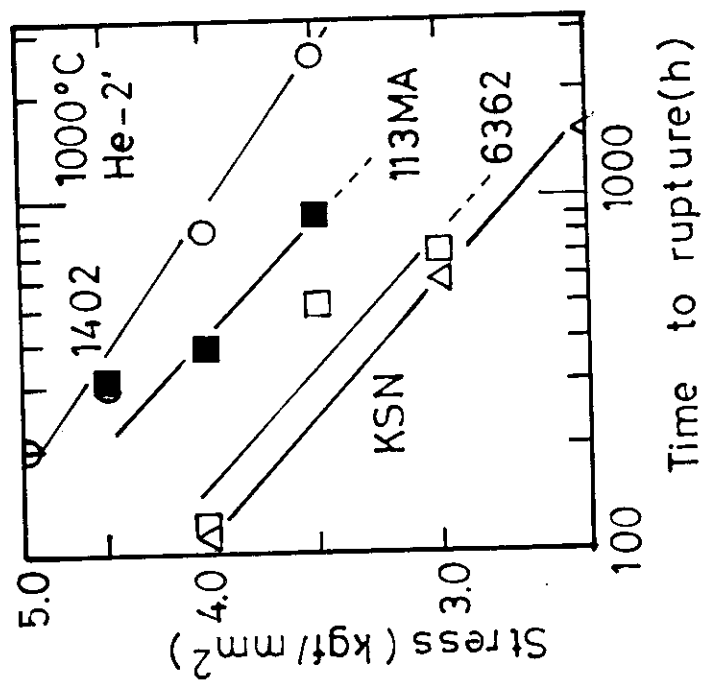


Fig. 2 Stress versus time to rupture for the alloys at 1000°C in He-2'

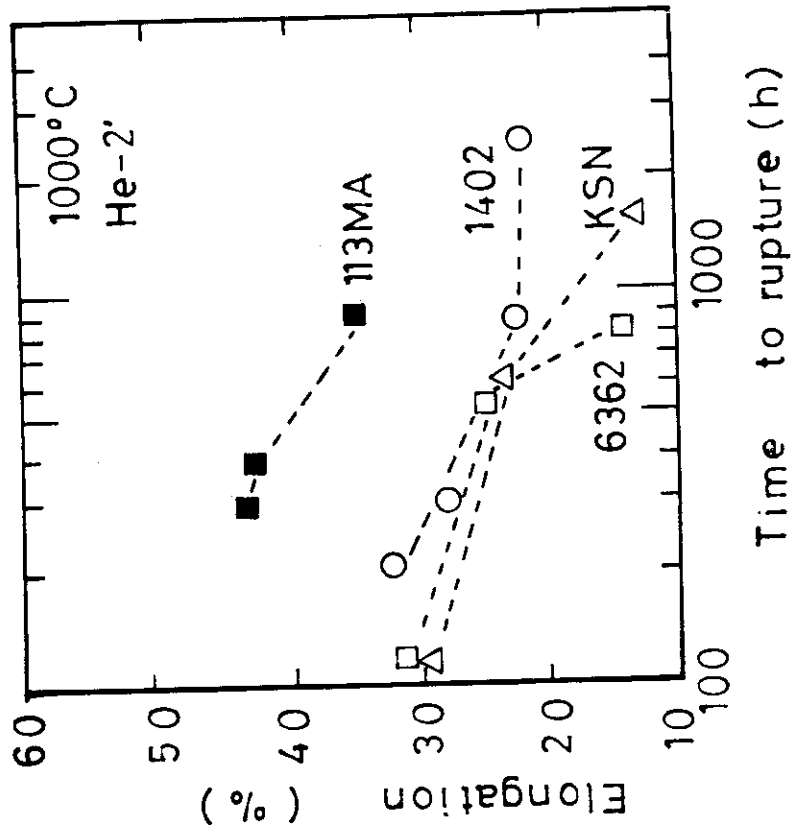


Fig. 3 Relationship between rupture elongation and time to rupture of the alloys at 1000°C in He-2'

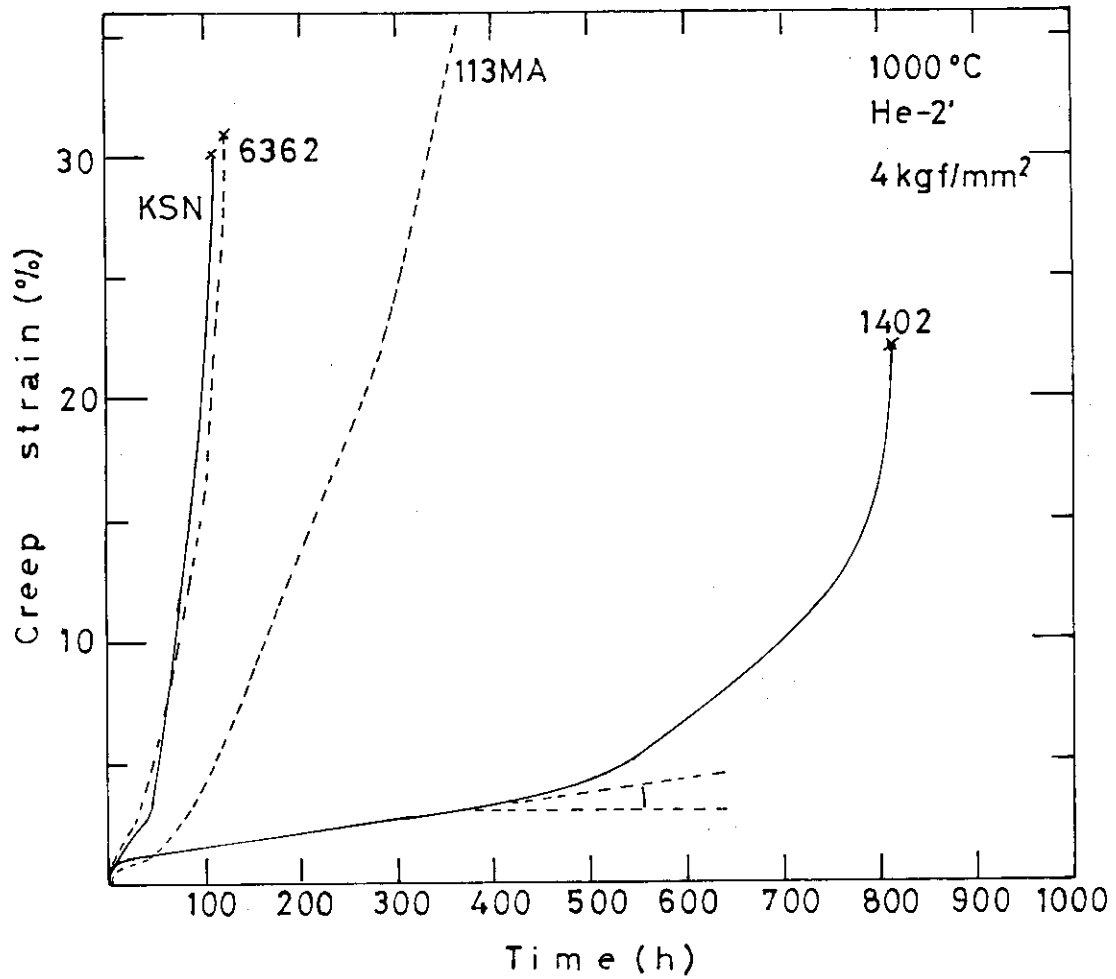


Fig. 4 Creep curves for Ni-Cr-W superalloys at 1000°C under a stress of 4 kgf/mm² in He-2' environment

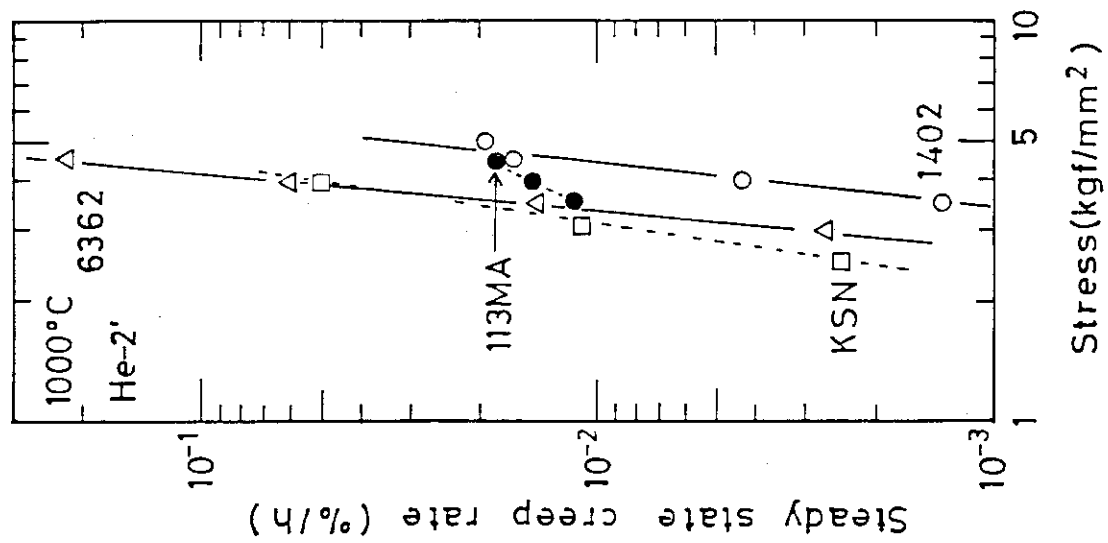


Fig. 5 Relationship between steady state creep rate and stress of alloys at 1000°C in He-2'

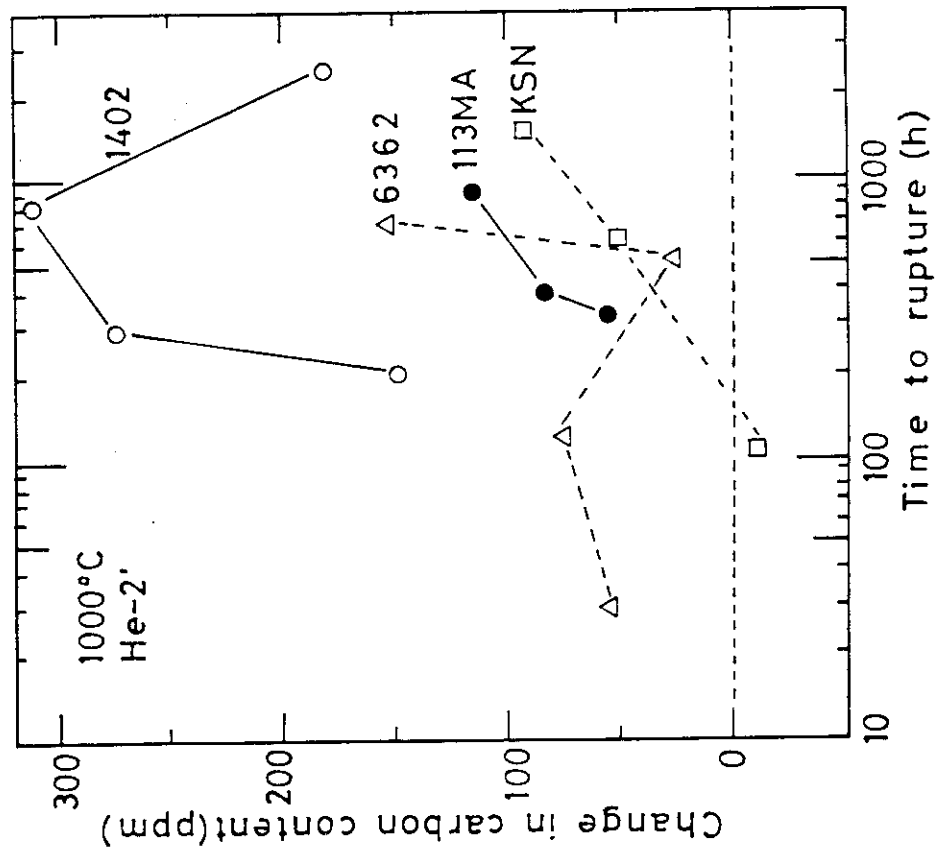


Fig. 6 Relationship between change in carbon content and time to rupture of the alloys at 1000°C in He-2'

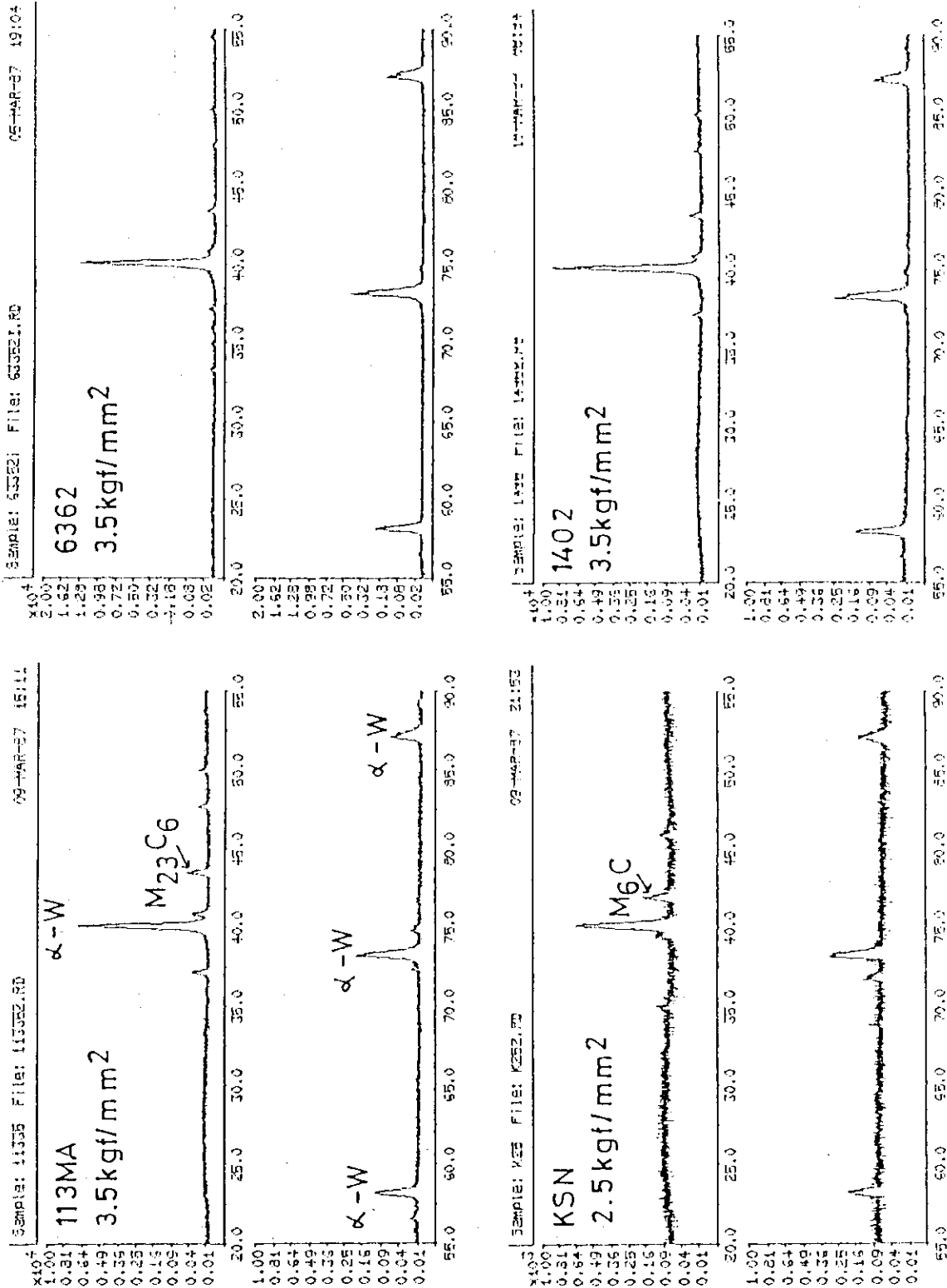


Fig. 7 Typical diffractometer trace of precipitates in the alloys ruptured at 1000°C in He-2' (Cu K α radiation)

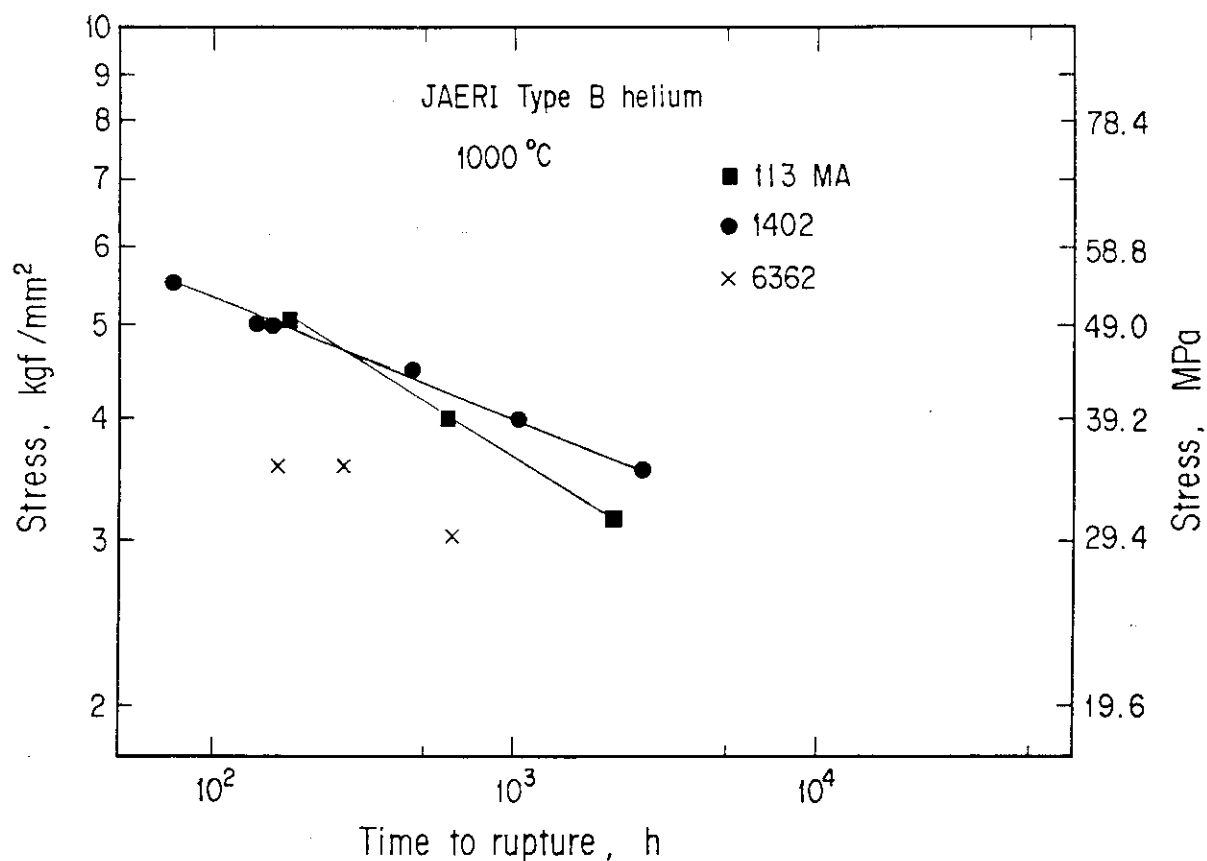


Fig. 8 Stress versus time to rupture for 113MA, 1402 and 6362

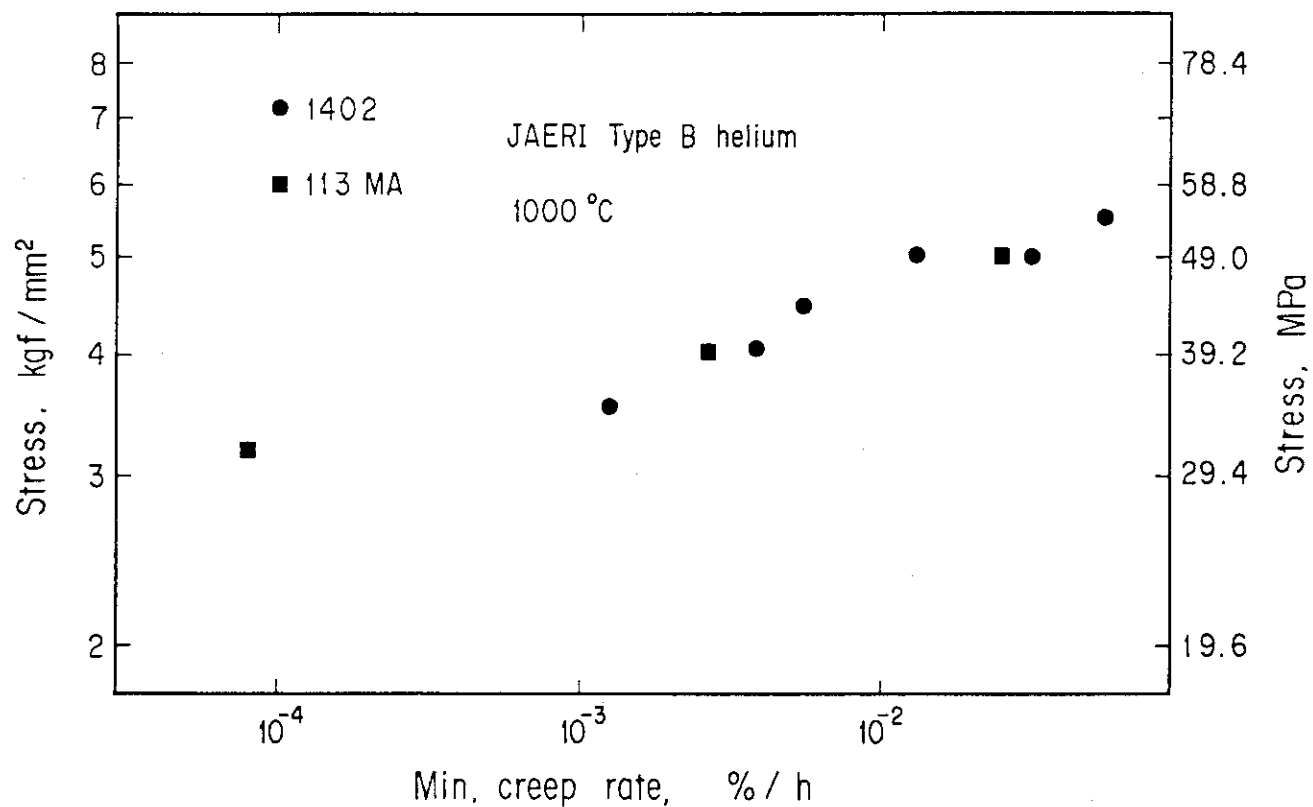


Fig. 9 Relationship between stress and minimum creep rate for 113MA and 1402 Specimen dia. 6mm; 113MA, 4mm:1402

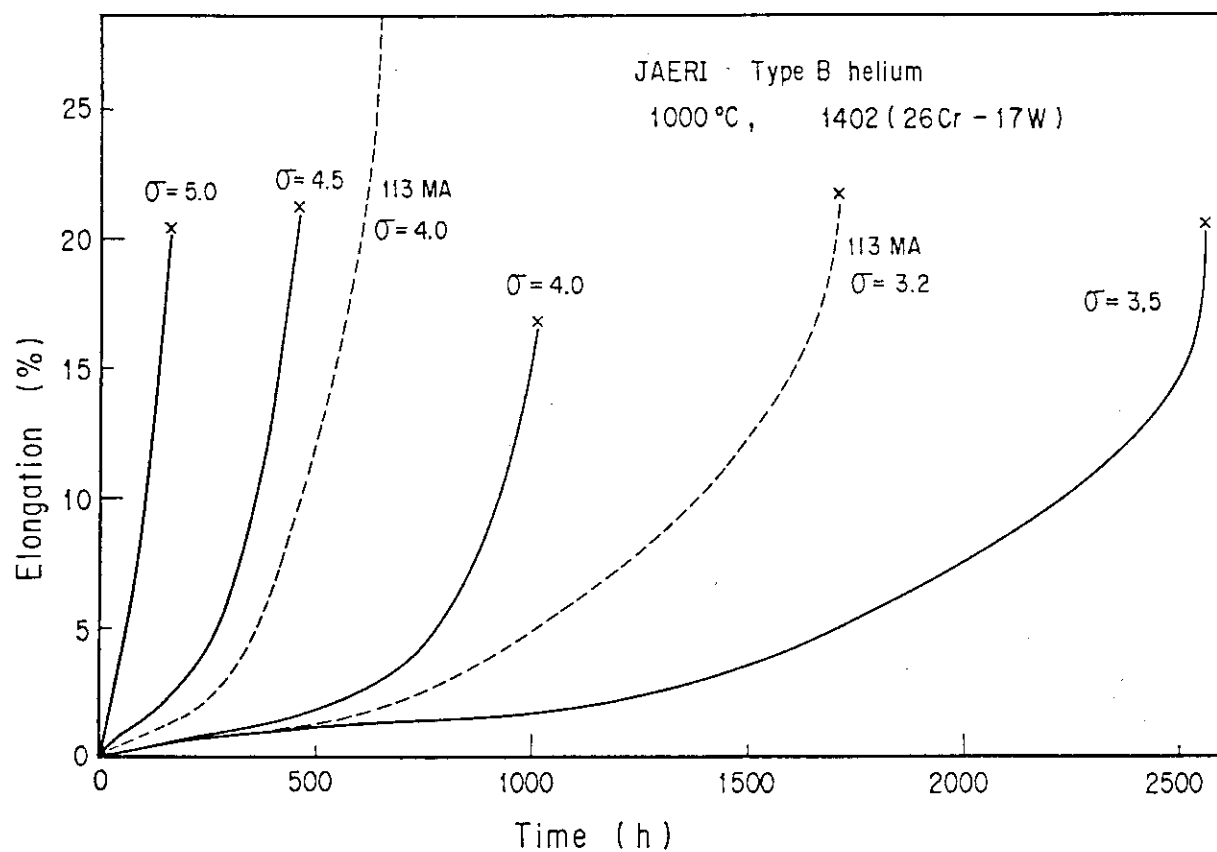


Fig. 10 Creep curves for 113MA and 1402 Specimen dia. 6mm; 113MA, 4mm; 1402

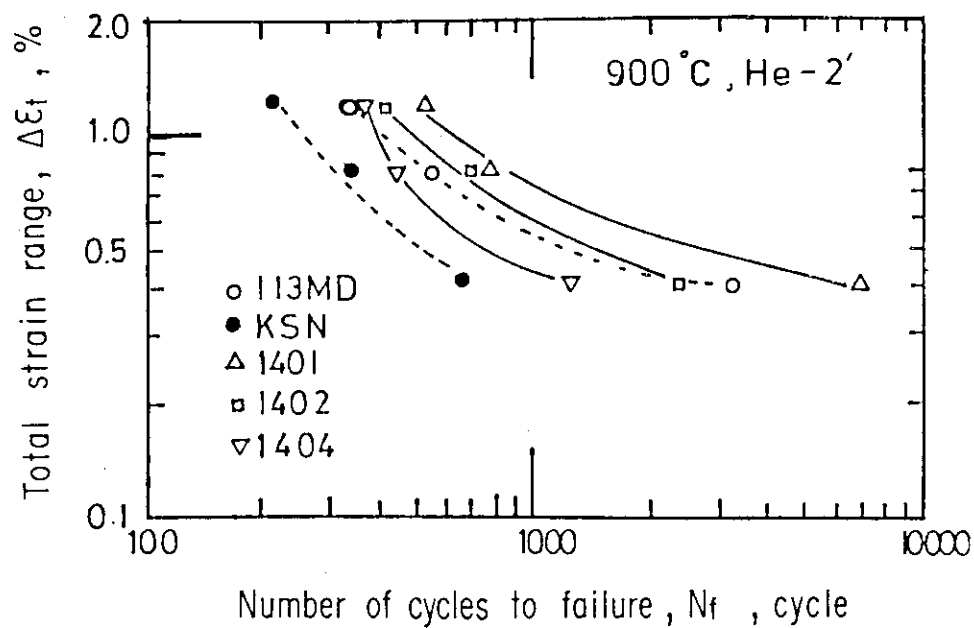


Fig. 11 Summarized results of low-cycle fatigue tests in NRIM-type He-2' helium

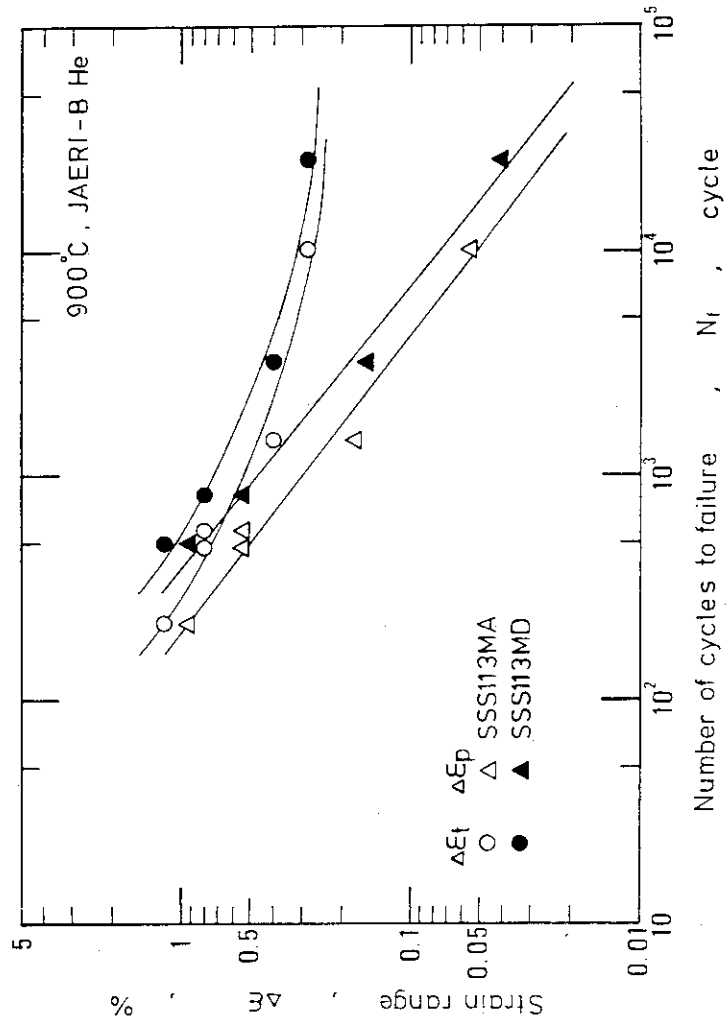
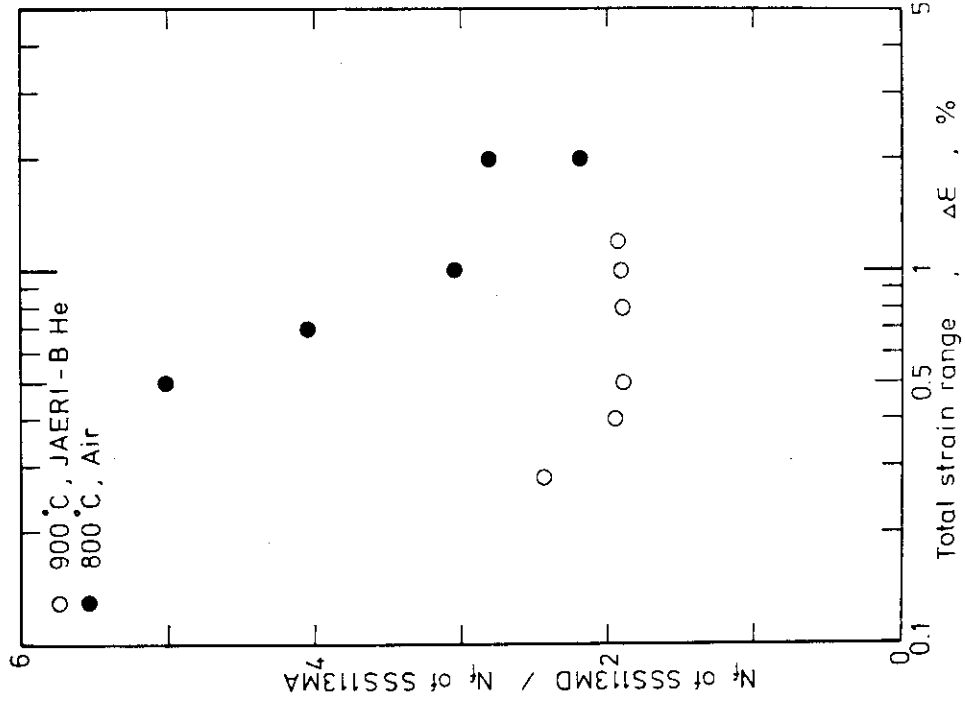


Fig. 12 Summarized results of low-cycle fatigue tests in JAERI-type B helium

Fig. 13 The ratio of the fatigue lives of the grain boundary precipitated materials (SSS113MD) to those of the solid solution treated ones (SSS113MA)

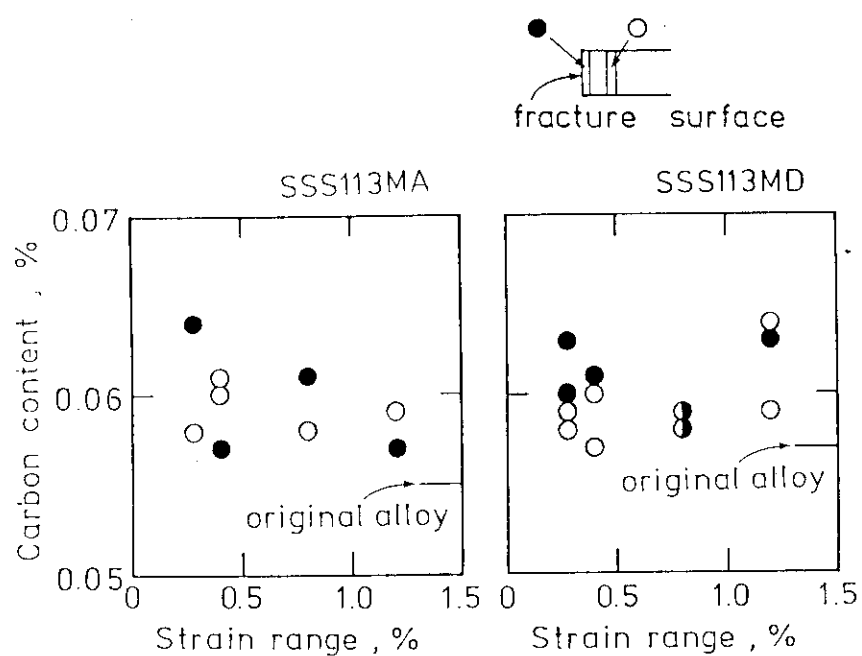


Fig. 14 Changes in bulk carbon content of the fatigued specimens in JAERI-type B helium

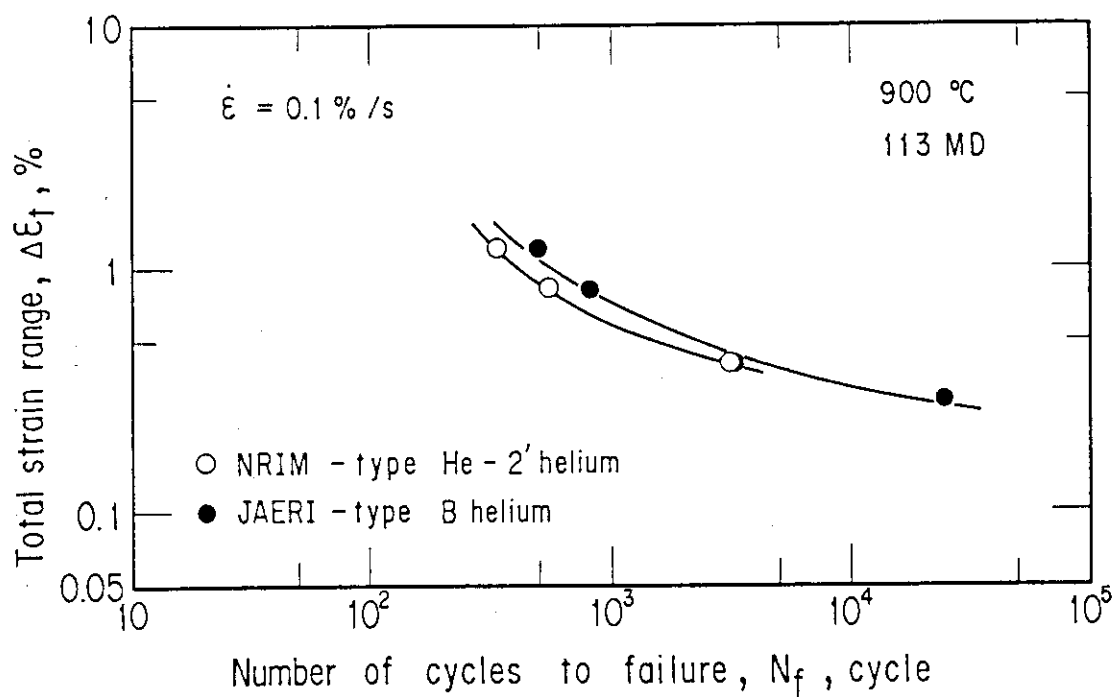


Fig. 15 Comparison of fatigue data on 113MD obtained in different helium environments

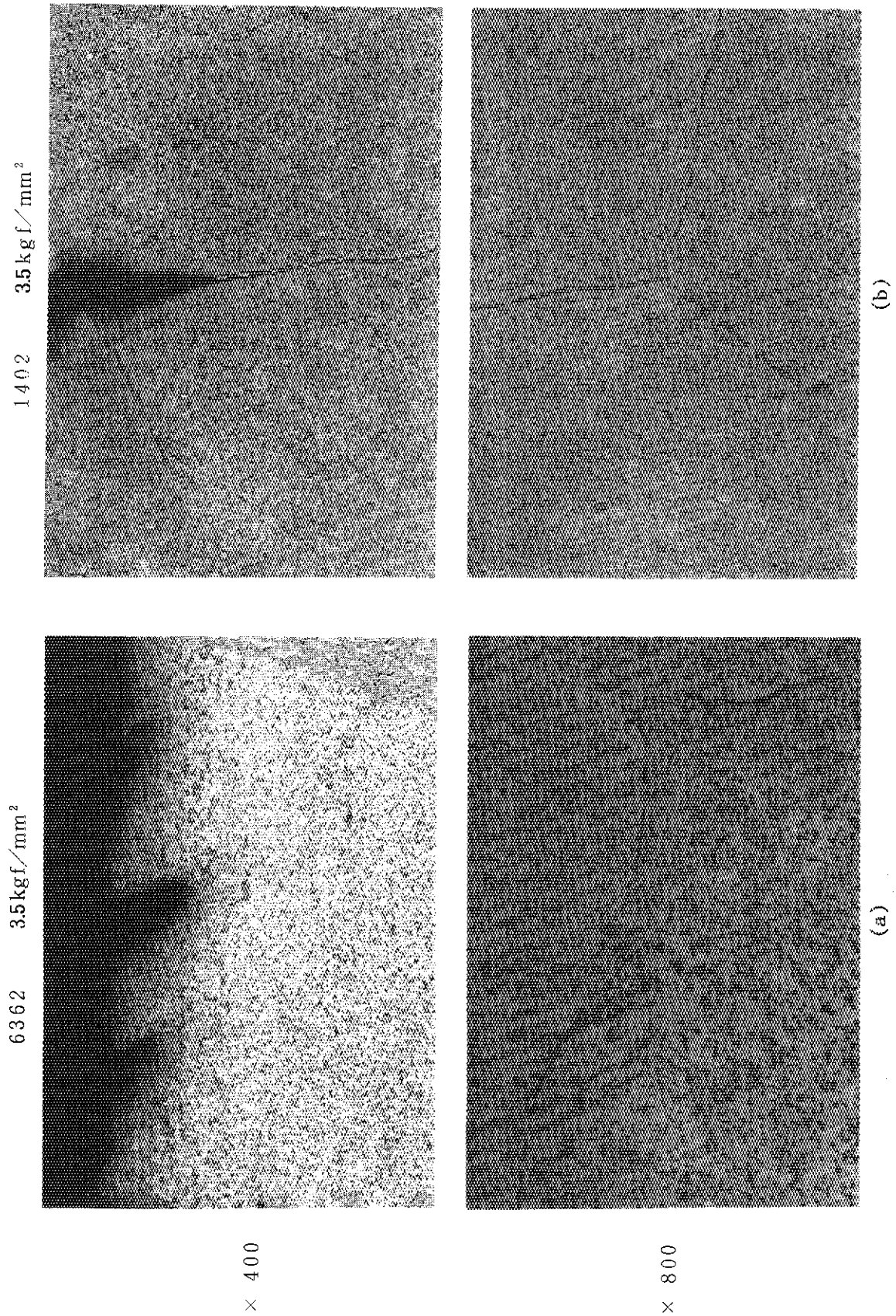
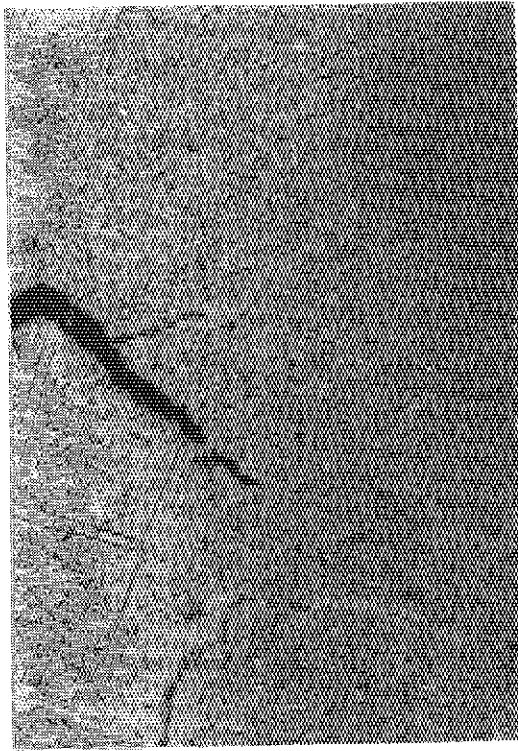
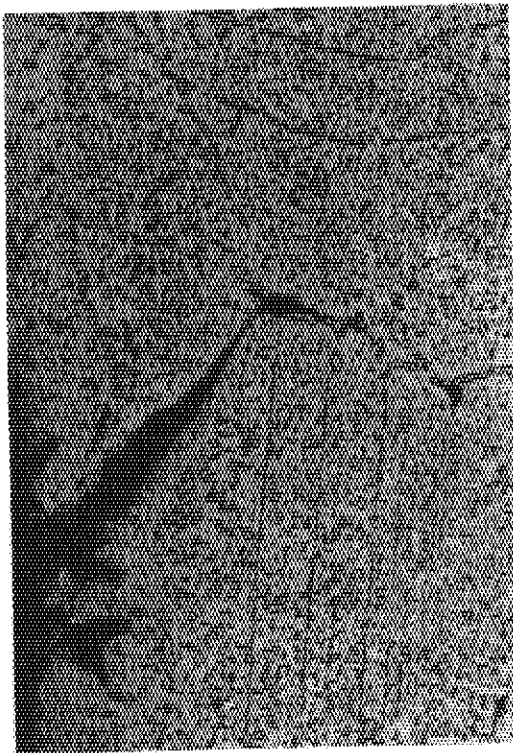


Photo.1(1) Optical micrographs of Ni-Cr-W superalloys ruptured at 1000°C in He-2' upper side; surface, lower side; central region

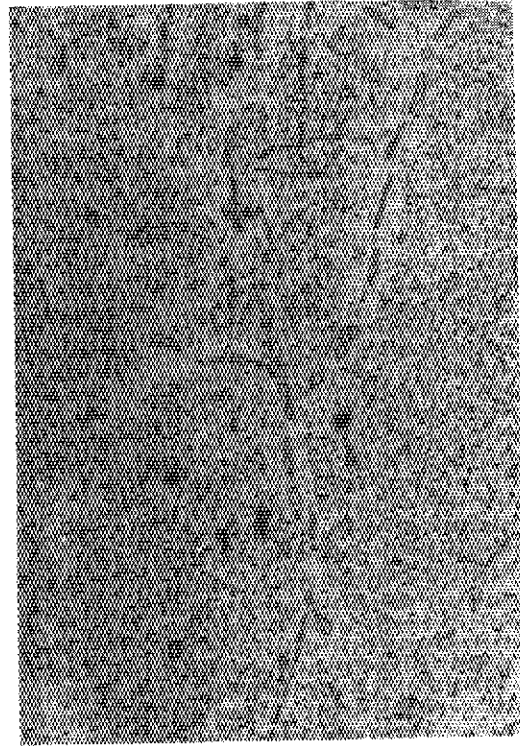
KSN 2.5 kgf/mm²



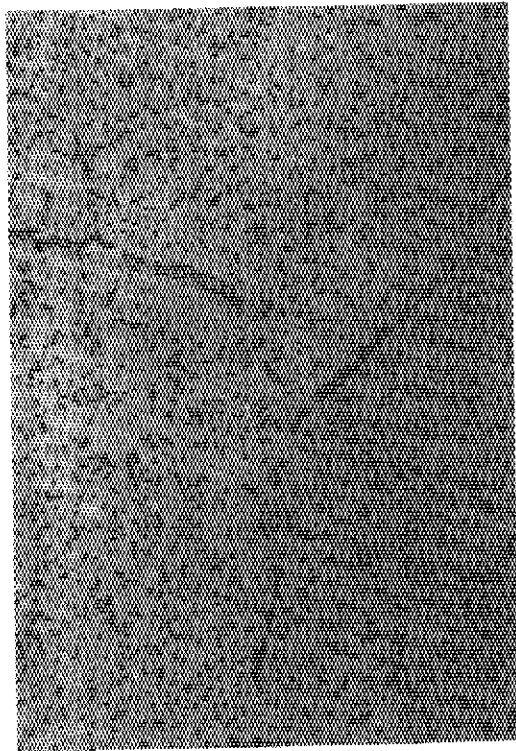
113MA 3.5 kgf/mm²



× 400



(d)



(c)

× 800

Photo.1(2) Optical micrographs of Ni-Cr-W superalloys ruptured at 1000°C in He-2' upper side; surface, lower side; central region

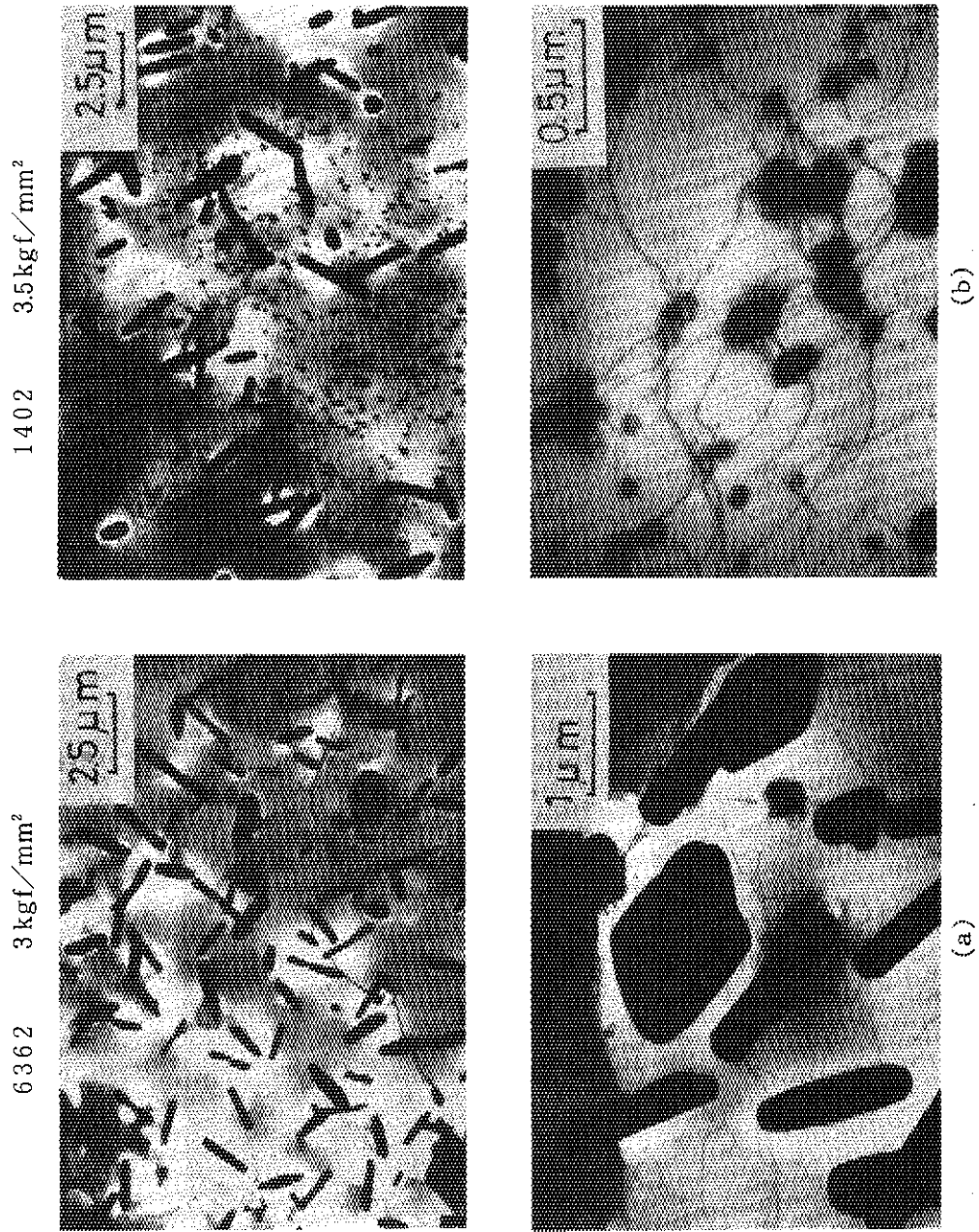


Photo.2(1) TEM micrographs of Ni-Cr-W superalloys creep-tested at 1000°C in He-2'

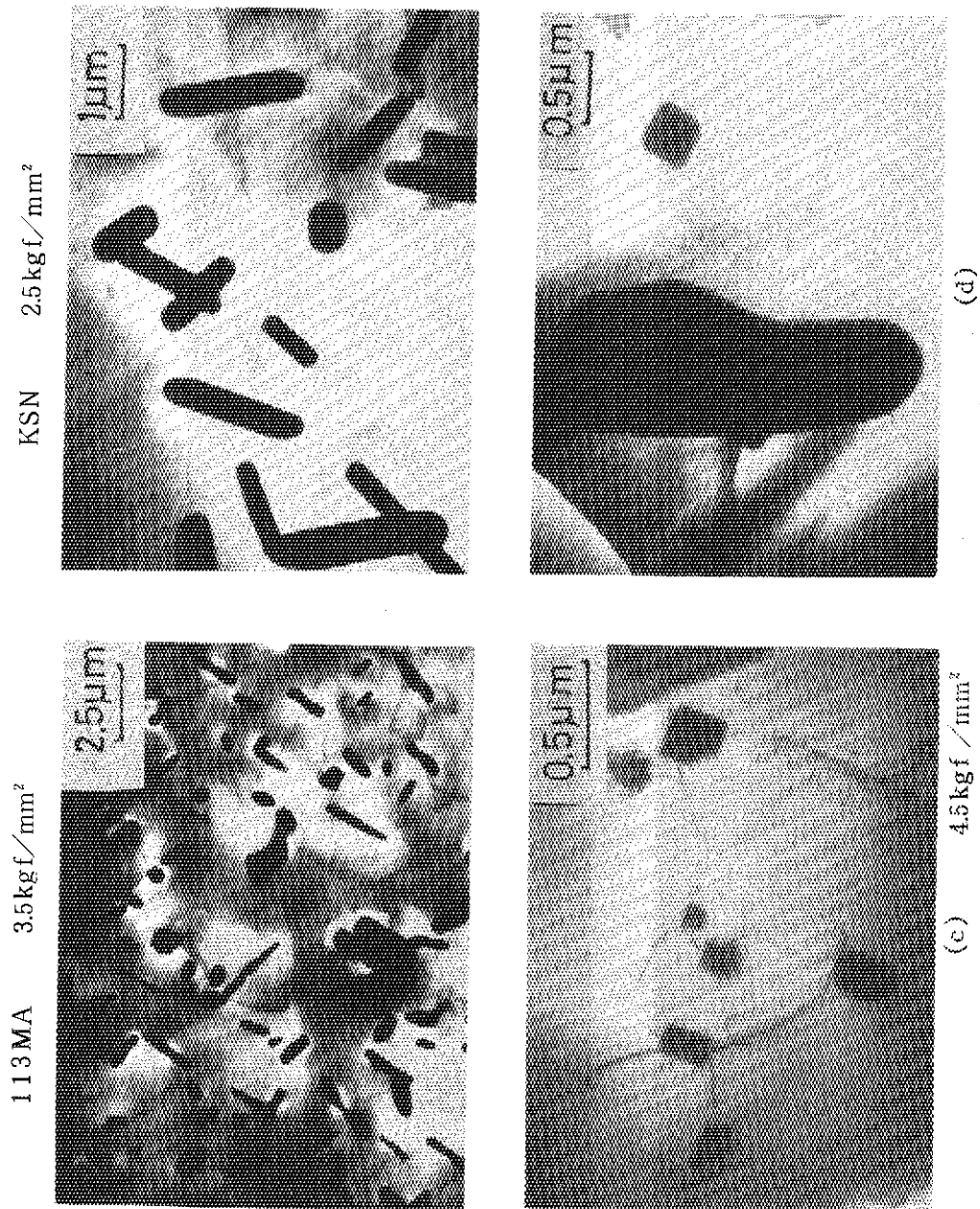


Photo.2(2) TEM micrographs of Ni-Cr-W superalloys creep-tested at 1000°C in He-2'

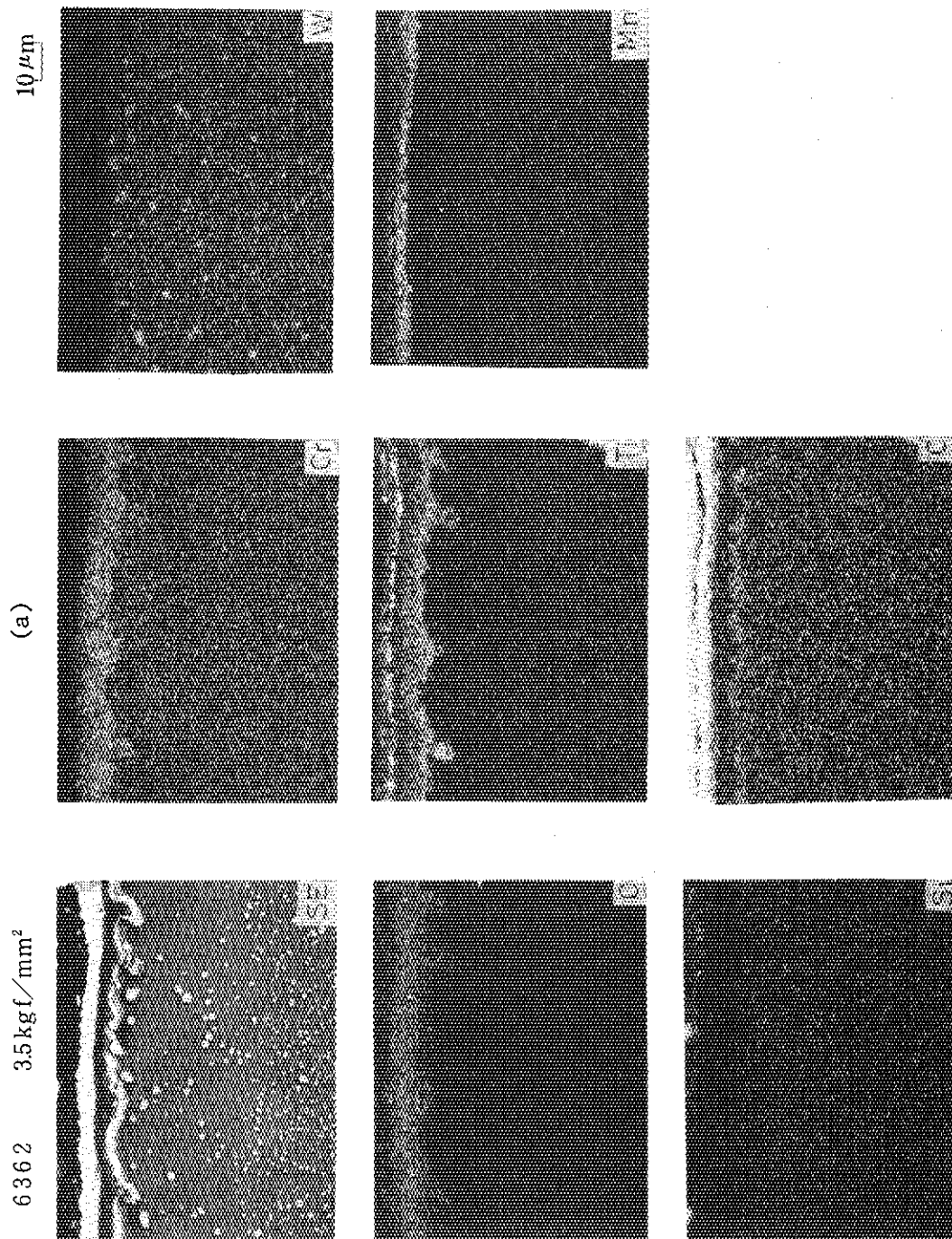


Photo.3 Characteristic X-ray images of the alloys ruptured at 1000°C in He-2' (near surface region), (a) 6362 ruptured after 507 h

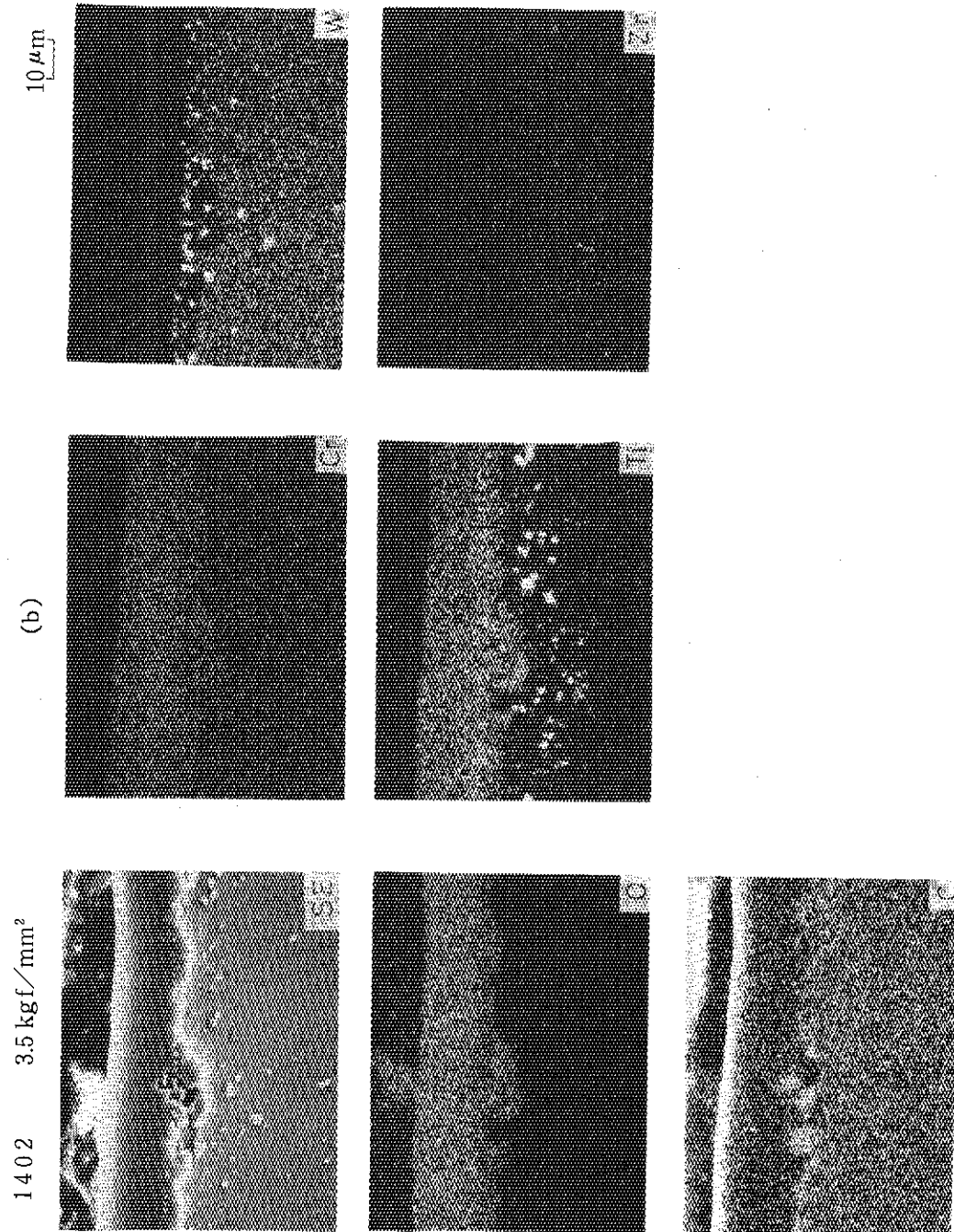


Photo.3 Characteristic X-ray images of the alloys ruptured at 1000°C in He-2' (near surface region), (b) 1402 ruptured after 2575 h

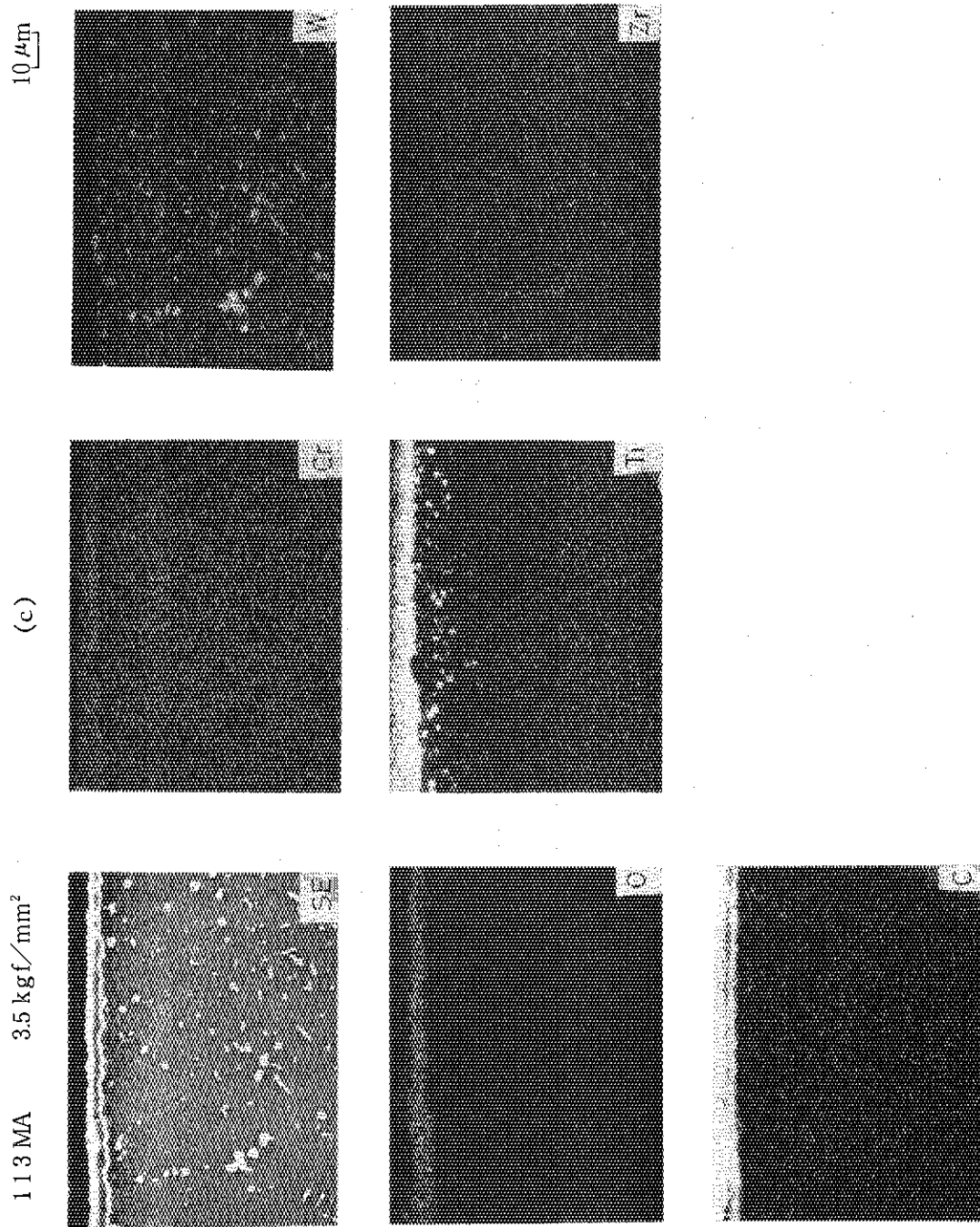


Photo.3 Characteristic X-ray images of the alloys ruptured at 1000°C in He-2,
(near surface region), (c) 113MA ruptured after 912 h

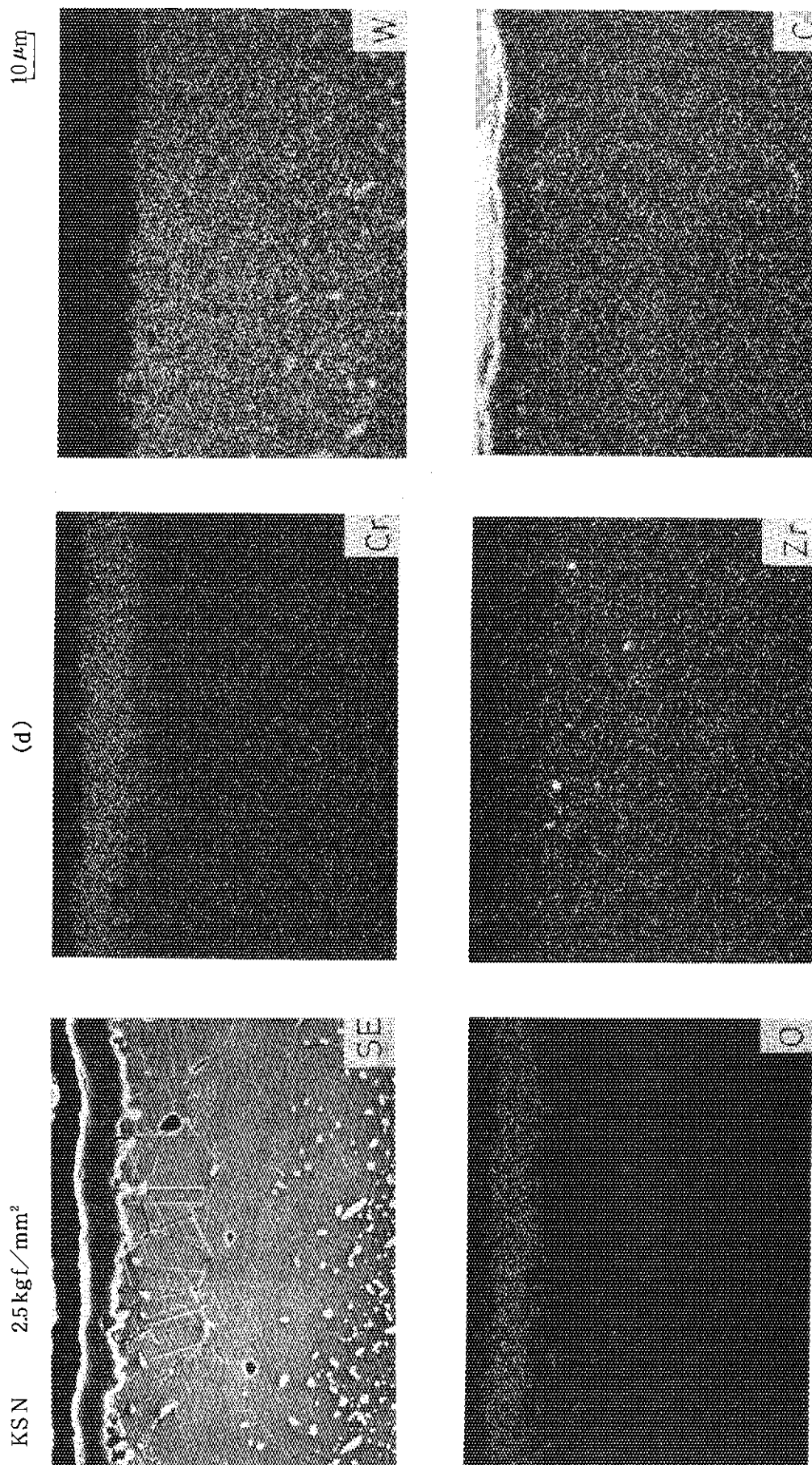


Photo.3 Characteristic X-ray images of the alloys ruptured at 1000°C in He-21 (near surface region), (d) KSN ruptured after 1493 h

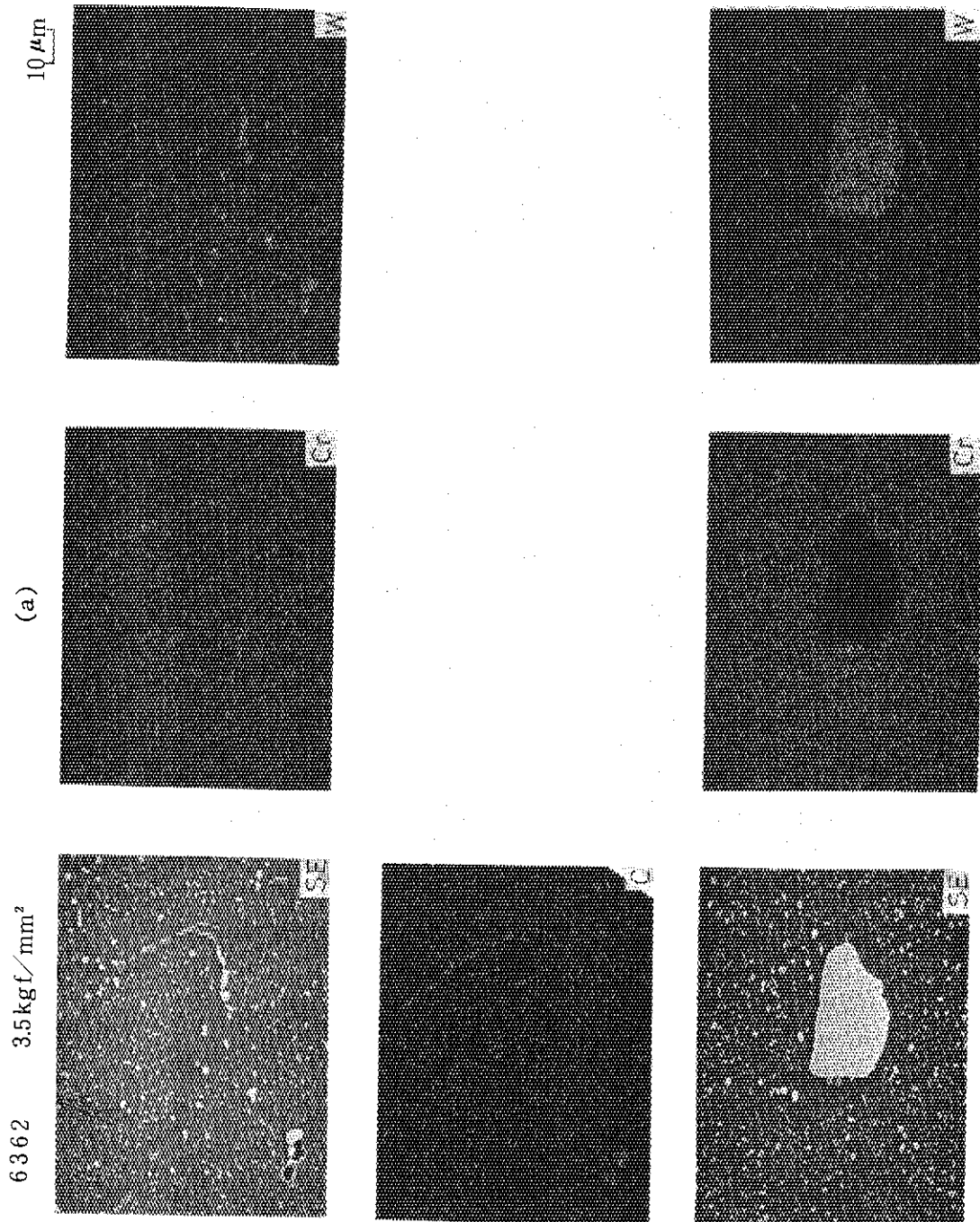


Photo.4 Characteristic X-ray images of the alloys ruptured at 1000°C in He-2' (central region), (a) 6362 ruptured after 507 h

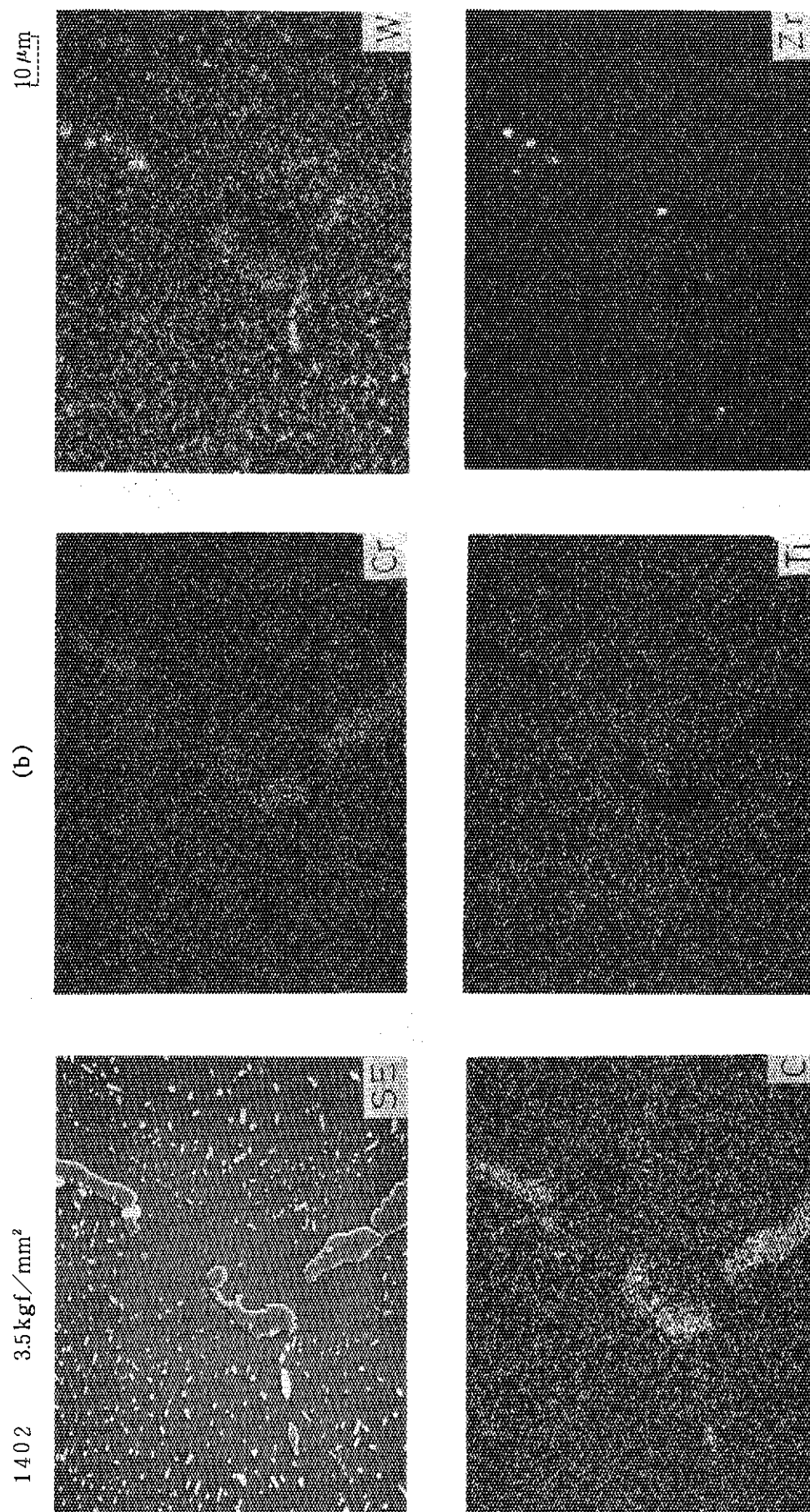


Photo.4 Characteristic X-ray images of the alloys ruptured at 1000°C in He-2 (central region), (b) 1402 ruptured after 2575 hr

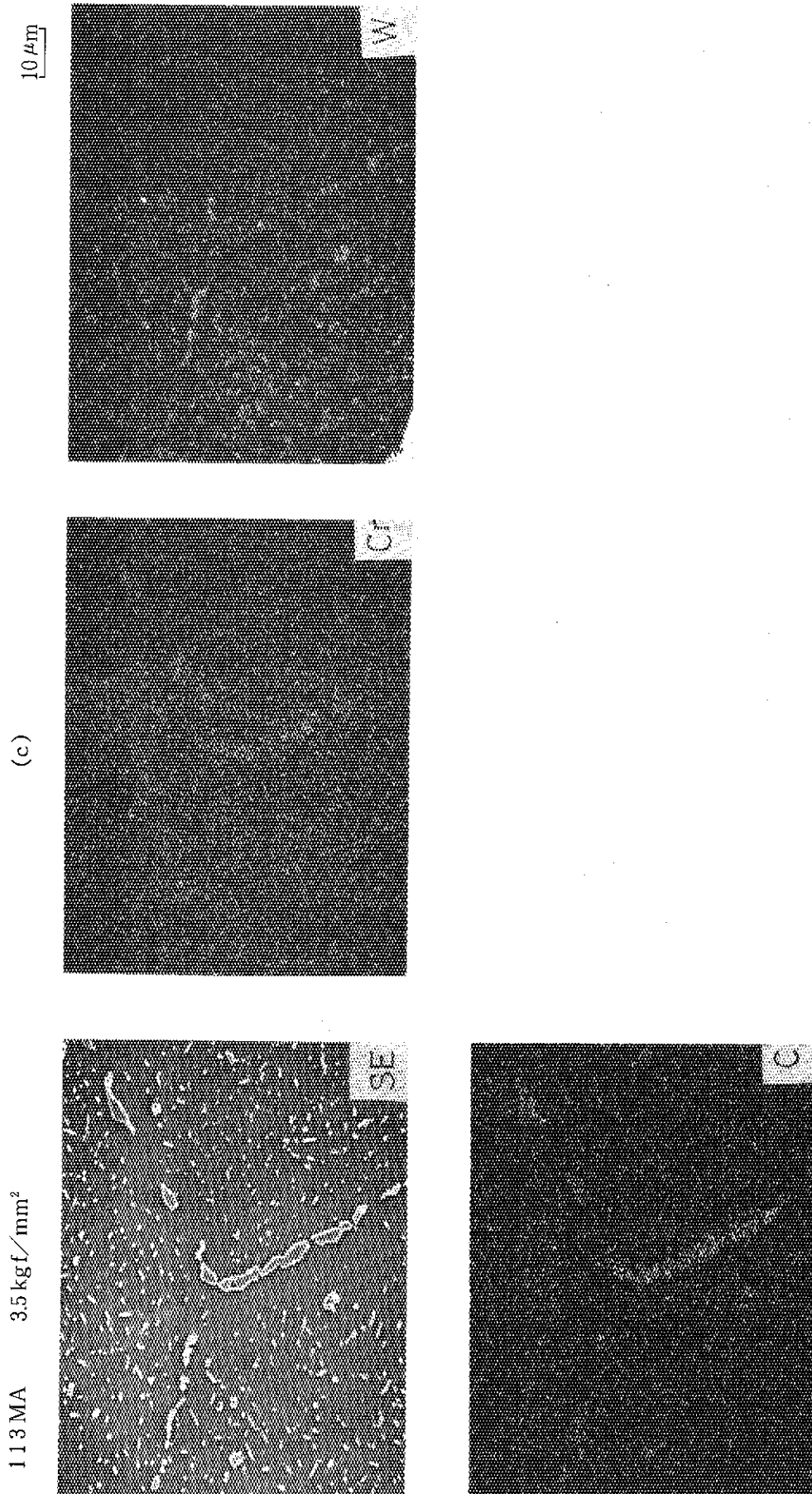


Photo.4 Characteristic X-ray images of the alloys ruptured at 1000°C in He-2' (central region), (c) 113MA ruptured after 912 h

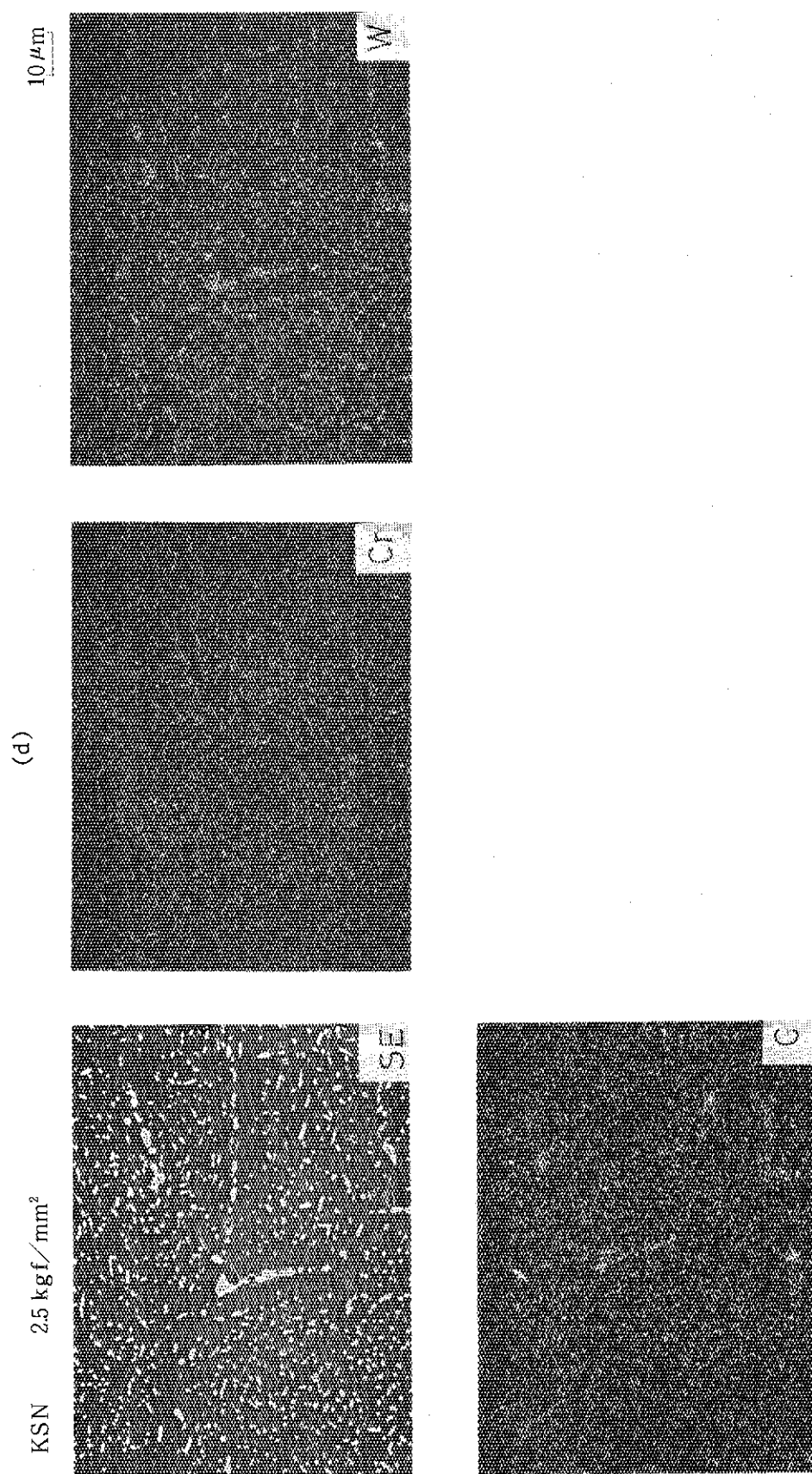


Photo.4 Characteristic X-ray images of the alloys ruptured at 1000°C in He-2' (central region), (d) KSN ruptured after 1493 h

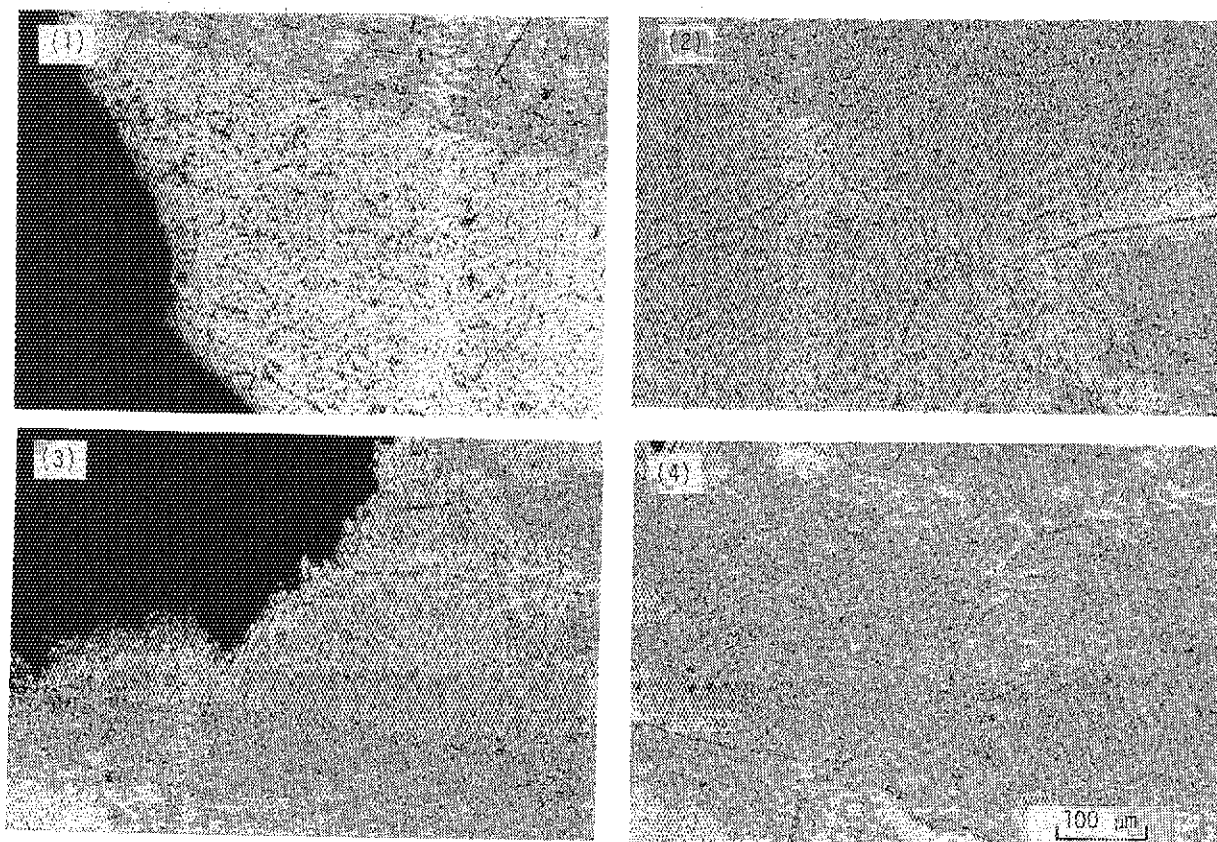
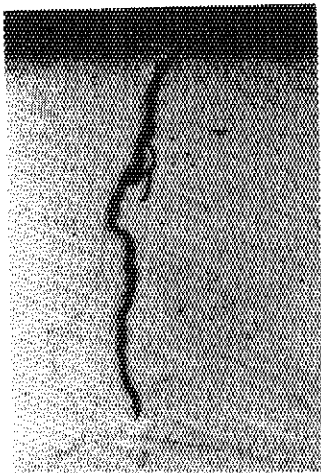


Photo.5 Microstructure of a nickel-based 26Cr-17W alloy (1402) at 1000°C in JAERI Type B helium

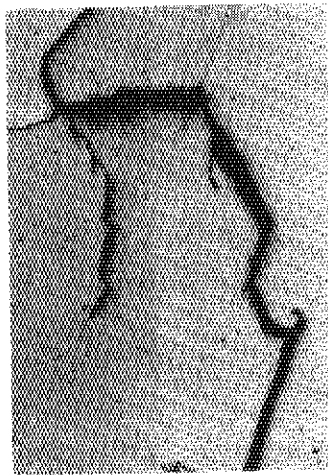
- (1),(2); Stress; 5.5 kgf/mm², (53.9MPa), Time to rupture; 74.6 h ,
Rupture elongation; 24.7%
- (3),(4); Stress; 4.0 kgf/mm², (39.2MPa), Time to rupture; 1021.6 h ,
Rupture elongation; 17.0%

1401 $\Delta \varepsilon_t = 1.2 \%$



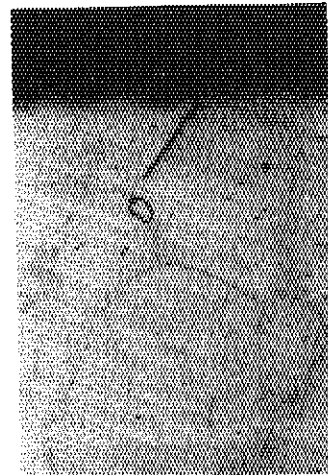
(a)

1402 $\Delta \varepsilon_t = 1.2 \%$



(b)

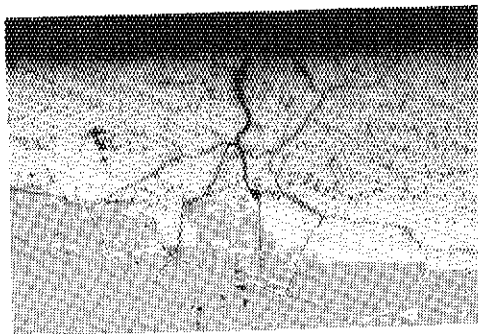
1404 $\Delta \varepsilon_t = 1.2 \%$



(c)

113 MD

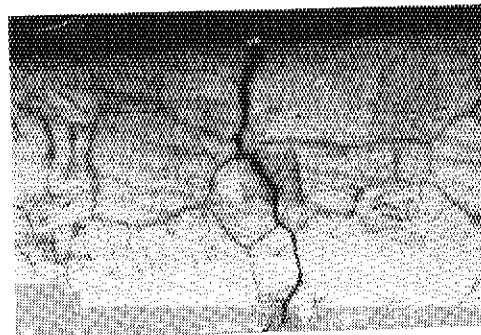
$\Delta \varepsilon_t = 1.2 \%$



(d)

KSN

$\Delta \varepsilon_t = 1.2 \%$



(e)

100 μm

Photo.6 Observed cracks in the fatigued specimens

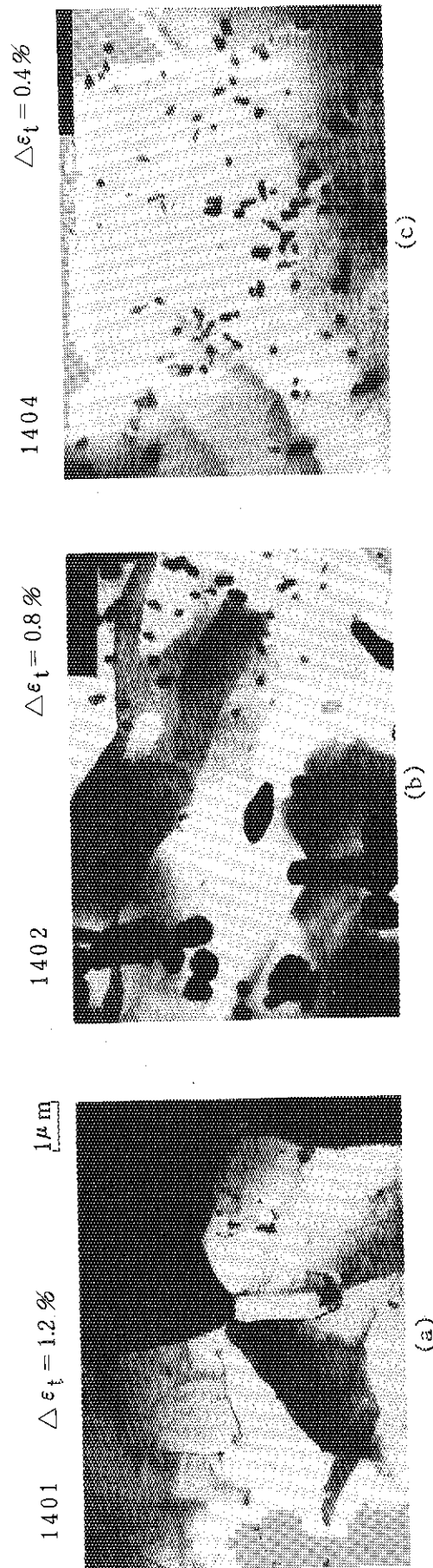


Photo.7 TEM observations after fatigue tests

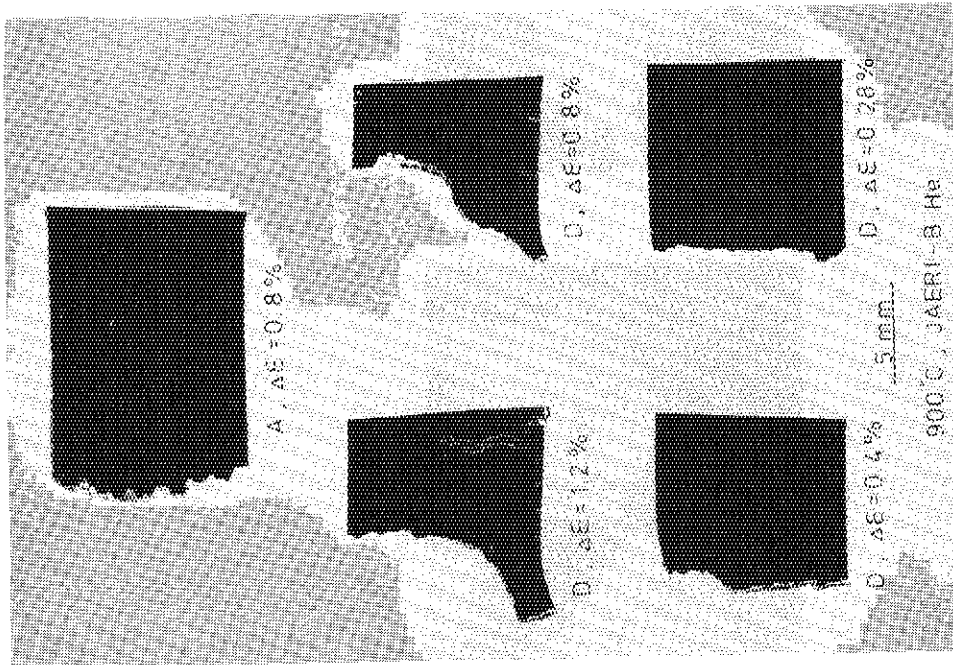


Photo.8 Cross-sectional views of the near fracture regions after low-cycle fatigue tests in JAERI-type B helium

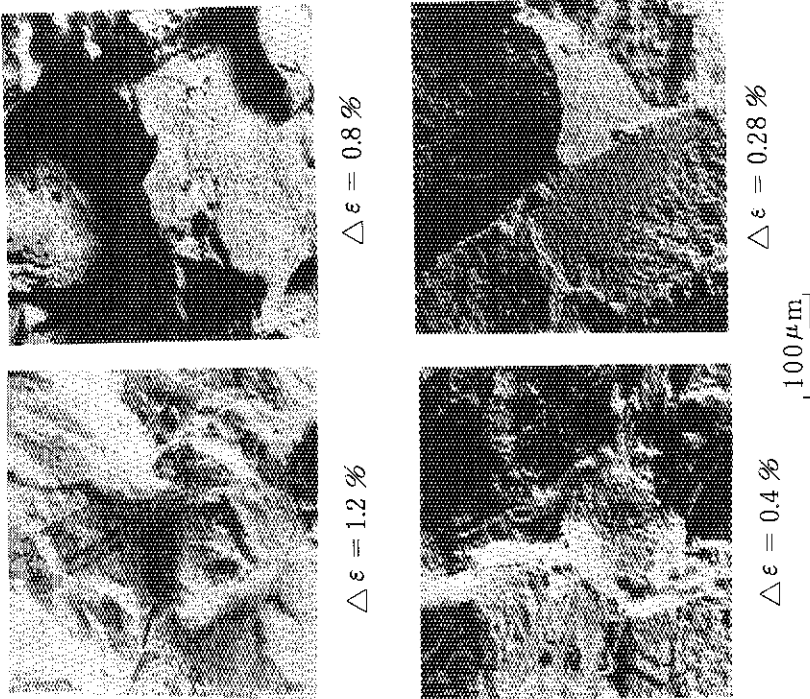


Photo.9 Scanning electron micrographs of typical fracture surfaces (SSS113MD)

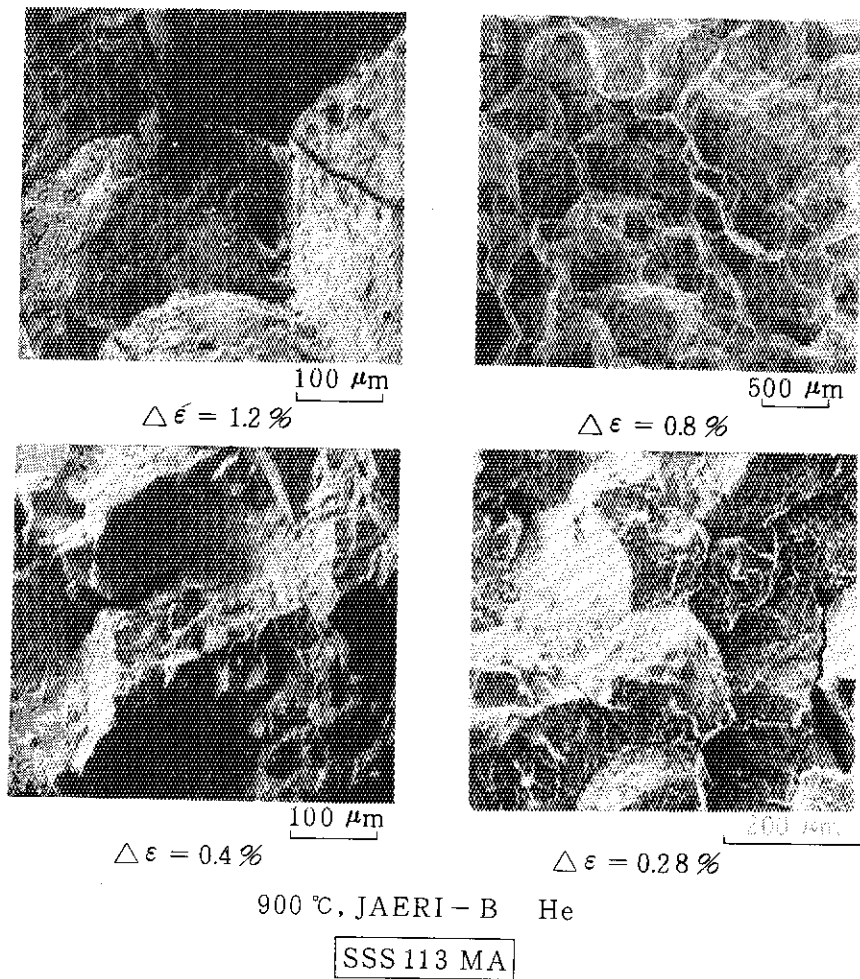


Photo.10 Scanning electron micrographs of typical fracture surfaces (SSS113MA)

4. まとめと今後の課題

大プロ合金 (113MA, KSN) およびその改良を意図した Ni-Cr-W 系の試作合金について、ヘリウム雰囲気中のクリープと疲労挙動におよぼす合金元素と熱処理の影響を検討した。得られた結果と今後に残された問題点について述べる。

(1) B と Zr の複合添加

B は主にクリープ特性を、Zr は主に疲労特性を改良する効果のあることが判明した。前者に関しては、B により安定化した微細炭化物が転位の移動を妨げ、この結果、低いクリープ歪での定常クリープ領域を拡大して破断寿命の増加をもたらす、と結論された。後者については、サブグレインの形成が観察され、粒界の移動も容易となり、粒界クラックの発生を抑制し、疲労寿命を増大する、と結論された。今後の課題としては、長期間の試験においてもこのような効果が期待できるかを確認することである。析出物の成長を長時間にわたって抑制するには、今後一層の研究が必要である。

(2) α -W 粒界析出処理

113MA では粒界に析出した α -W が、クラックの伝播を妨げ疲労寿命を増加することが分った。今後は、長時間試験における α -W の安定性とそれにおよぼす B 等の微量添加元素の影響について検討すべきである。

(3) 金材技研合金の 1402 に残された課題は、溶解のスケールアップを図った材料で検討することである。また素材は熱間圧延のままであったが、一般的な鍛造、冷間加工の工程を経た場合についても検討の余地があると思われる。

(4) 原研合金の 6362 については、今後 B と Y の添加効果が検討される予定である。また Mn, Si 添加の有無が高温強度にどれだけの影響をもたらすのか調べる必要がある。

(5) B の添加は浸炭傾向を増加する。本実験の範囲では浸炭による材料特性の劣化現象が認められるには至っていないが、今後は長時間の試験で検討すべき点である。

参 考 文 献

- (1) 田中, 松尾: 鉄と鋼, vol 68, No.2, 226 (1982)
- (2) W. J. Quadakkers and H. Schuster: Nucl. Technol. vol 66, No.2, 383 (1984)
- (3) 倉田, 小川, 中島: 鉄と鋼, 投稿中
- (4) R. Watanabe: Nucl. Technol. vol 66, No.1, 69 (1984)
- (5) 渡辺, 千葉: 鉄と鋼, vol 65, No.7, 1013 (1979)
- (6) 横井, 門馬: 材料科学, vol 17, No.1, 3 (1980)
- (7) 例えば, 北川: 材料, vol 36, No.407, 903 (1987)
安藤, 岡林: 原子力プラントの構造設計(原子力工学シリーズ3) (1977), 東大出版会
- (8) 日本材料学会高温強度部門委員会, 熱疲労共通試験結果報告: 材料, vol 24, No.258, 254 (1975)
- (9) H. Tsuji and T. Kondo: Nucl. Technol. vol 66, No.2, 347 (1984)
- (10) 辻, 近藤: JAERI-M 84-166 (1984)
- (11) 大田, 青田, 元田: 学振123委研究報告, vol 20, No.3, 253 (1979)
- (12) 竹山, 三浦, 松尾, 菊地, 田中: 学振123委研究報告, vol 26, No.2, 181 (1985)
- (13) 例えば, T. M. Williams, D. R. Harries and J. Furnival: J. Iron and Steel Inst. May, 351 (1972), B. J. Thomas and G. Henry: Proceed. of the International Symposium on Boron in Steels held Milwaukee, Sept (1979). p. 80, Metallurg. Soc. AIME

付 録 供試材料の開発経過

A.1 金材技研試作合金について

1.1 Ni-Cr-W系合金のクリープ破断特性に及ぼす Cr, W 骨格組成の影響

1.1.1 供試材及び試験方法

Table A.1 に Cr, W 骨格組成のクリープ破断特性に及ぼす効果を調べるのに用いた試料の化学組成を示す。合金組成の選択に際しては, Cr, W 組成が異なっても, 1000℃における炭化物と α -W の析出量が同一になるようにした。即ち, 炭素濃度は各合金共, 約 0.05 wt% とした。一方, α -W の析出量を合金間で同一にするために, Fig. A.1 の状態図上で合金組成が $r/(r+\alpha-W)$ 相境界線から等距離になるように Cr, W 濃度を選んだ。Table A.1 の右端のパラメータ, $Cr/(Cr+W)$ は, 各合金の Cr と W 濃度のバランスを表わす。

合金 No. 13 ~ 16 は真空高周波溶解した 10 kg インゴットを熱間鍛造した後 1300 ~ 1350℃ で溶体化処理をし, 平均結晶粒径を $\sim 400 \mu\text{m}$ に調整した。

クリープ破断試験片は平行部直径 6 mm, 平行部長さ 30 mm の丸棒試験片を用いて行った。(クリープ破断試験片は特にことわらないかぎり, 本報告では同一形状のものを使用した。) クリープ破断試験は 1000℃ .NRIM-He-2' 中で行った。

1.1.2 試験結果

Fig. A.2 に, 負荷応力と破断時間の関係を示す。図には比較のために在来の鍛造合金の中で高温クリープ破断強度が最も高いインコネル 617 の結果も示した。Ni-Cr-W 系合金はいずれもインコネル 617 よりクリープ破断強度が高い。これは Ni-Cr-W 系合金では炭化物に加えて α -W の析出強化が有効に作用しているためである。

Fig. A.3 に, Fig. A.2 の結果から求めたクリープ破断強度の組成依存性を示す。破断強度は $Cr/(Cr+W) = 0.5$ で極小となる。これより高 Cr 低 W 組成になると $Cr/(Cr+W) = 0.56$ で極大を示した後, 破断強度は再び低下していく。Fig. A.4 に負荷応力 3.0 kgf/mm² におけるクリープ曲線及び歪速度曲線を示す。高 Cr 低 W 組成になるにつれ, 定常クリープ速度が低下するが, 破断伸びも低下する。最も高 Cr 低 W 組成の No. 13 では破断伸びが 10% に満たない。

各合金のクリープ破断材の金属と組織を観察したところクラックは引張応力方向と垂直に近い結晶粒界に沿って発生していた。破断伸びが小さかった合金 No. 13 では特に多数のクラックが発生しており, クラックの発生数は低 Cr 高 W 組成になるにつれ少なくなり, 合金 No. 16 ではクラックの発生はほとんど認められない。

各合金共析出物は炭化物と α -W であった。結晶粒界の析出物は $Cr/(Cr+W) \geq 0.56$ の 113 MA, No. 14, No. 13 では炭化物 ($M_{23}C_6$) が主体で, 一方 $Cr/(Cr+W) \leq 0.5$ では α -W が主体で炭化物 (M_6C が主体) は粒内に分布していた。前述した結果と考え合わせると, クラックは結晶粒界に析出した $M_{23}C_6$ と母相との界面で発生し易いことがわかる。

クリープ破断試験中に脱浸炭及び酸化が起こった。特に脱浸炭は耐熱合金の He 中高温腐食に伴う

材料劣化を検討する上で重要なパラメータの一つである。Fig. A. 5に示すように、高Cr低W組成になるにつれ、浸炭し易くなる。これは高Cr化に伴い合金の炭素活量が低下していくことによる。

浸炭と酸化の両者が起きる場合を、合金No. 14を例にとり、模式的にFig. A. 6に示す。酸化は合金表面付近で、浸炭による炭化物生成は表面クラックの先端付近で顕著に起こっている。浸炭生成物は $(Cr, W)_3C_6$ が主体で、酸化物は Cr_2O_3 が主体で、Tiの内部酸化物も生じている。

以上より、Fig. A. 3に示した破断強度の合金組成依存性は次のように説明できる。高Cr低Wになると定常クリープ速度は低下していくが、 $Cr/(Cr+W) > 0.56$ ではクラックが発生し易く、又、三次クリープ開始後の余寿命も低下するため、破断強度が低下するものと考えられる。浸炭は表面クラック先端付近で顕著に起こるので、表面クラックの伝播を助長している可能性もある。一方低Cr高Wになると定常クリープ速度は増大するが、粒界に $\alpha-W$ が析出しクラックの発生及び伝播が抑制されるため、 $Cr/(Cr+W) < 0.5$ で再び破断強度が増すものと考えられる。尚、 $Cr/(Cr+W) < 0.5$ では脱炭し易くなるので耐食性の改善が必要になると考えられる。

さて以上の結果から大プロ合金113MAとはほぼ同等のクリープ破断特性を有する合金の骨格組成としてNi-26Cr-16W (No. 14) 及びNi-15Cr-25W (No. 16) が挙げられるが従来の結果から浸炭によるよりも脱炭による破断寿命の低下が大きいので骨格組成として高Cr低W側を選んだ。高Cr低W合金の一つであるNi-26Cr-16W合金は定常クリープ速度は低いが破断延性が少ないので破断延性の向上を図れば強力な合金となる可能性がある。

1.2 Ni-Cr-W系合金のクリープ破断特性に及ぼす微量元素の添加効果

1.2.1 供試材及び試験方法

前節で選定したNi-26Cr-16W合金を基本として、更に強化を目的としてWを増加させたNi-26Cr-17Wについて従来から超耐熱合金の強度、延性の向上に効果があるとされているB, Zr, Hfを単独又は複合で微量添加した合金を真空高周波炉で17kg溶製した。試料の化学組成をTable A. 2に示す。合金1401はZr単独添加材、1402はB+Zr複合添加材、1404はB+Hf複合添加材である。1404ではHfが目標組成0.05wt.%を大中に下まわったのでここではB単独添加材とみなしておく。

これらインゴットを1000℃で熱間圧延して10mm板厚にした後1275℃で1hの溶体化処理を施した。その結果平均結晶粒径はほぼ450 μ mとなった。この厚板から圧延方向に平行に前述のクリープ破断試片を採取し、1000℃の大気中でクリープ破断試験を行った。

1.2.2 試験結果

Fig. A. 7, A. 8, A. 9に大気中1000℃でのクリープ破断試験結果を示す。同じ骨格組成でも微量元素の存在によってクリープ破断特性が大きく変化することがわかる。Fig. A. 7で113MAのデータは大プロで得られた結果を引用した。クリープ破断寿命はいずれの合金も113MAと同等かそれより優れている。特にB+Zrの複合添加材は113MAよりはるかに優れ、113MAが1000℃50000hのクリープ破断強度として約1kgf/mm²を有しているのに対し、100000hで

約 2 kgf/mm^2 の強度を有していると推定される。破断延性は Zr を含む合金が B 単独添加材及び 113MA よりも優れている (Fig. A. 8)。Fig. A. 8 及び Fig. A. 9 の定常クリープ速度の応力依存性から B は定常クリープ速度の低下に役立ち、Zr は延性の向上に役立ち、B + Zr の複合添加材が結局破断延性、破断寿命とも優れた合金になったと思われる。

Photo. A. 1 は 1401, 1402, 1404 の 1000°C において約 1000 h で破断した試料の電顕写真である。この写真から B 添加材では棒状の $\alpha\text{-W}$ の他に微細な M_{23}C_6 がほぼ均一に析出していることがわかる。定常クリープ速度の低下はこの微細な M_{23}C_6 による分散強化によるものと考えられる。

Photo. A. 2 に Zr 単独添加材にみられた動的回復の例である。このような動的回復が顕著に起こるのが Zr 添加材の特徴でこのため Zr 添加材 (1401, 1402) は破断延性が向上したものと思われる。

以上の結果から選定合金として Ni-26Cr-17W-B-Zr (1402) を取り上げ、大プロ合金 (113MA, KSN) 及び原研開発合金 (6362) について NRIM-He-2' 及び JAERI-B-He 中で高温強度の試験をすることにした。

Table A.1 Chemical compositions of the alloys (wt%)

	C	Ni	Cr	W	Ti	Zr	Cr/(Cr+W)
No. 13	0.045	52.58	32.50	14.19	0.50	0.02	0.70
No. 14	0.044	56.29	26.60	16.43	0.53	0.02	0.62
No. 15	0.044	58.87	20.25	20.19	0.52	0.04	0.50
No. 16	0.040	59.26	14.77	25.30	0.50	0.04	0.37
113MA	0.050	57.23	23.60	18.40	0.54	0.03	0.56

Table A.2 Chemical compositions of the alloys (wt%)

Alloy	C	Cr	W	Ti	Zr	Hf	B	O	N	Ni
1401	0.05	25.94	16.62	0.52	0.03	---	0.001	0.003	0.0016	Bal
1402	0.05	26.16	16.84	0.52	0.04	---	0.005	0.0039	0.0016	Bal
1404	0.05	26.08	16.62	0.52	0.002	0.01	0.004	0.0053	0.0019	Bal

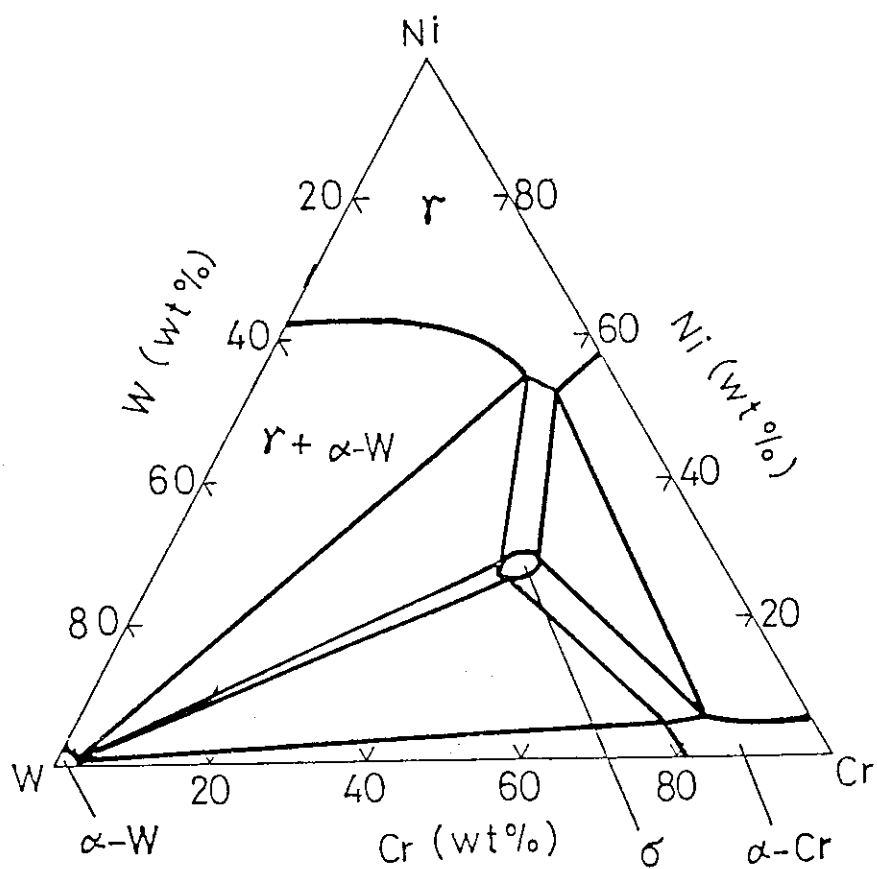


Fig. A.1 Ternary phase diagram of Ni-Cr-W at 1000°C

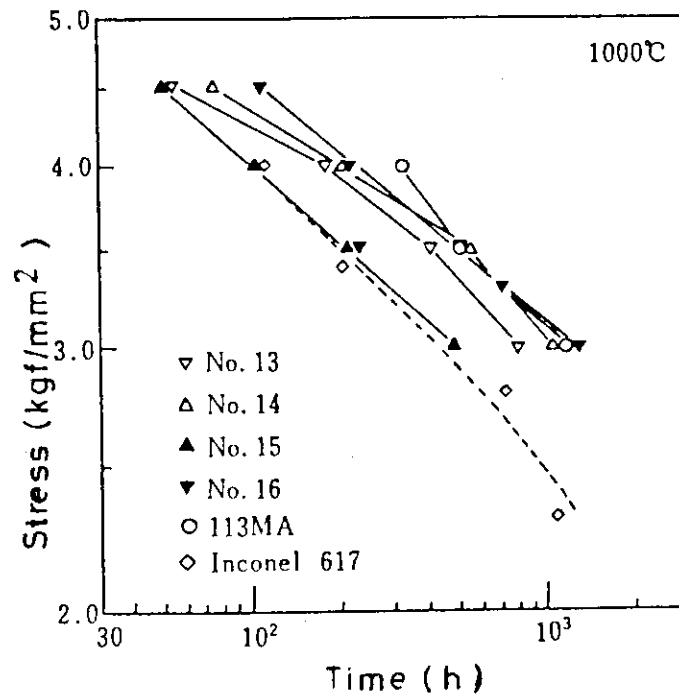


Fig. A.2 Stress versus time to rupture for Ni-Cr-W alloys and Inconel 617 at 1000°C in He-2'

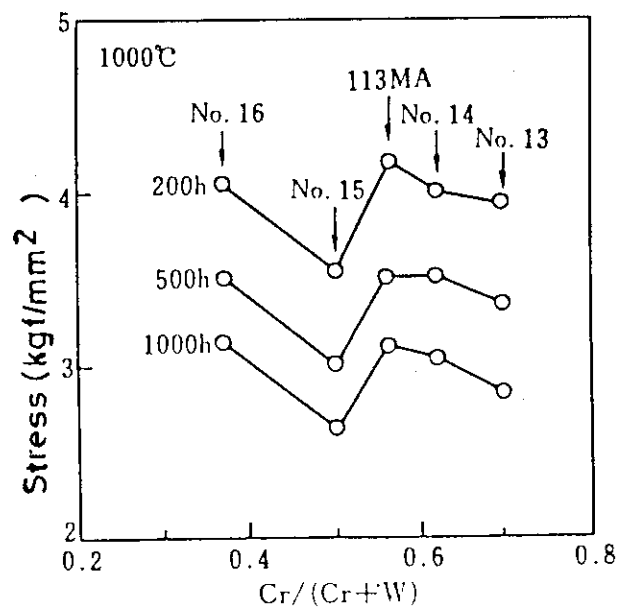
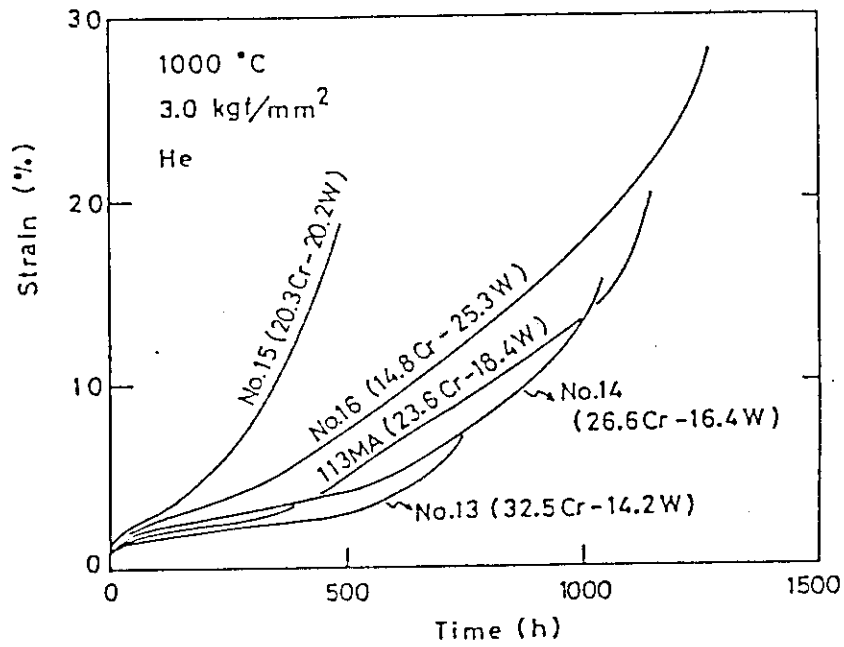
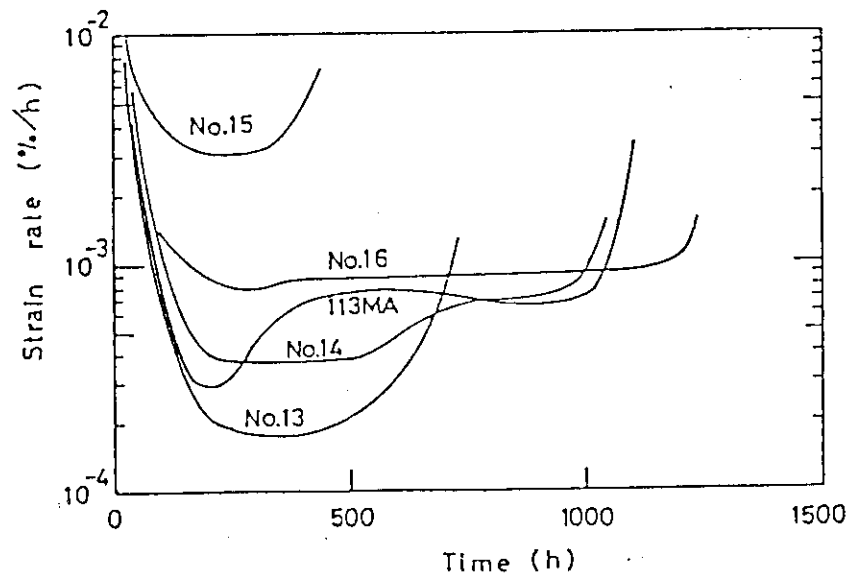


Fig. A.3 Relationship between creep rupture strength and Cr/Cr+W ratio at 1000°C in He-2'



(a) creep curves



(b) creep rate

Fig. A.4 Creep curves and creep rate of the alloys under initial stress of 3 kgf/mm² at 1000°C in He-2'

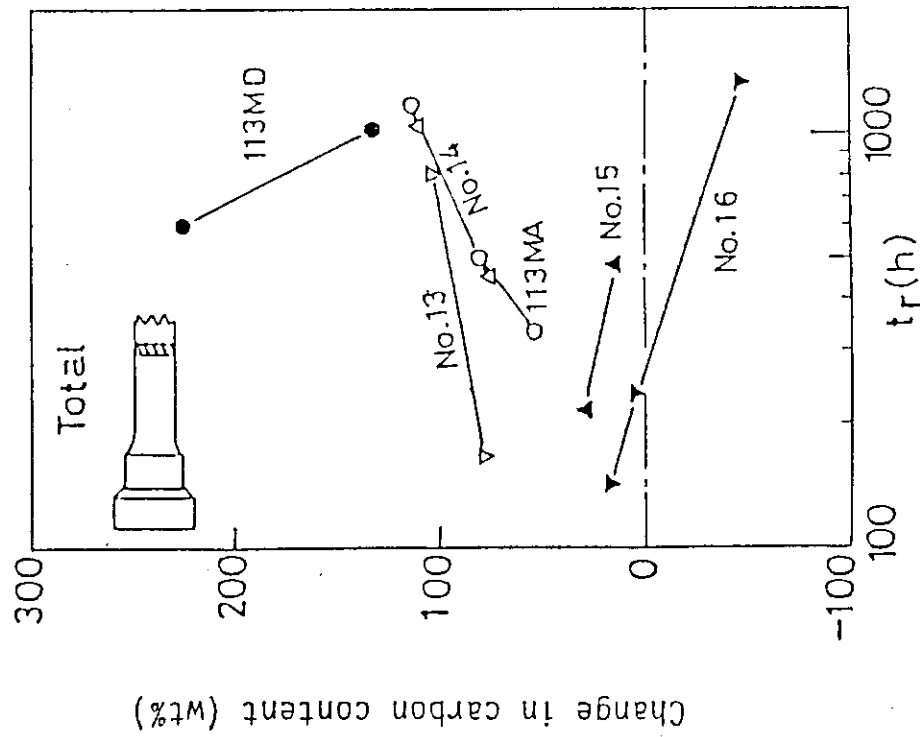


Fig. A.5 Relationship between change in carbon content and rupture time of the alloys at 1000°C in He-2'

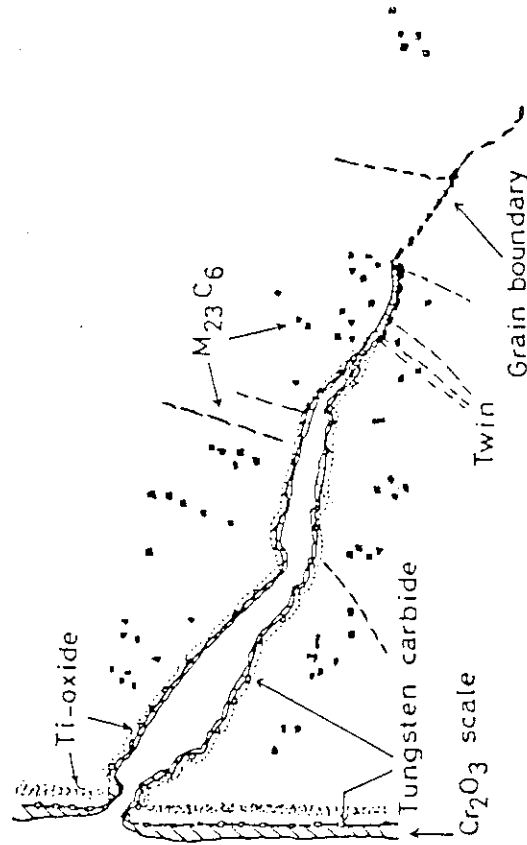


Fig. A.6 Schematic representation of surface crack region

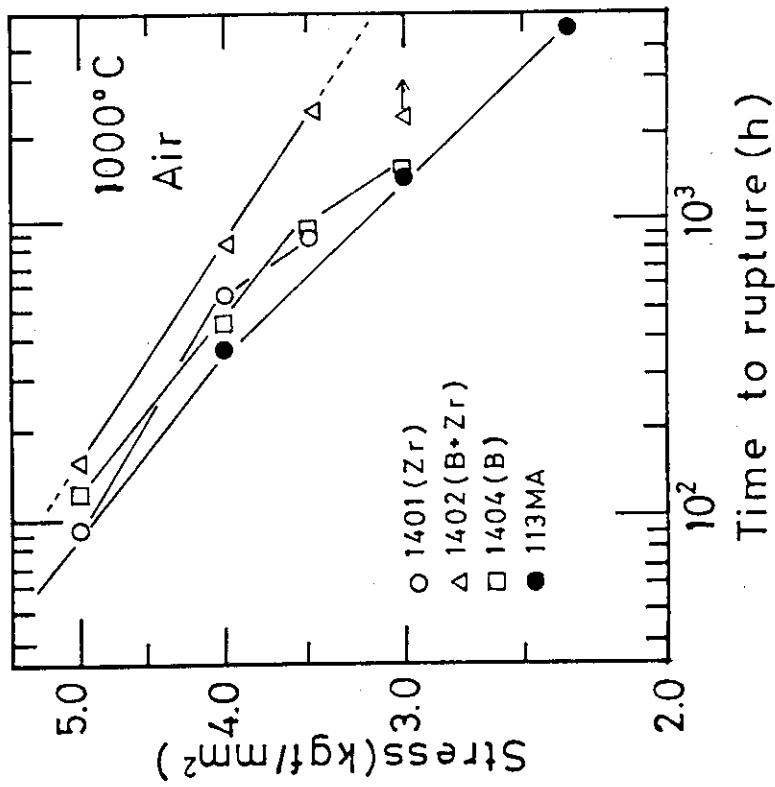
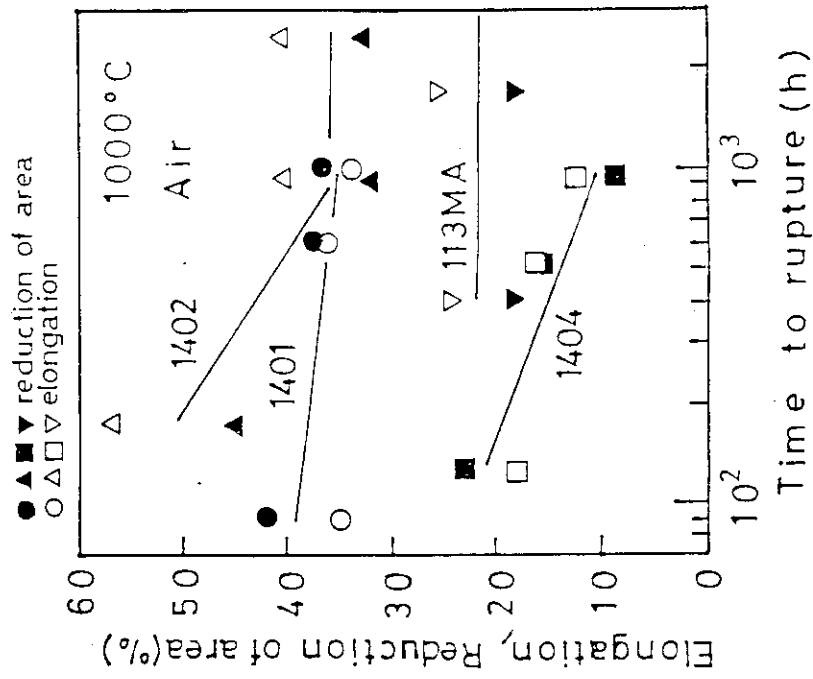


Fig. A.7 Stress versus time to rupture for Ni-Cr-W alloys at 1000°C in air

Fig. A.8 Relationship between rupture ductilities and time to rupture for Ni-Cr-W alloys at 1000°C in air

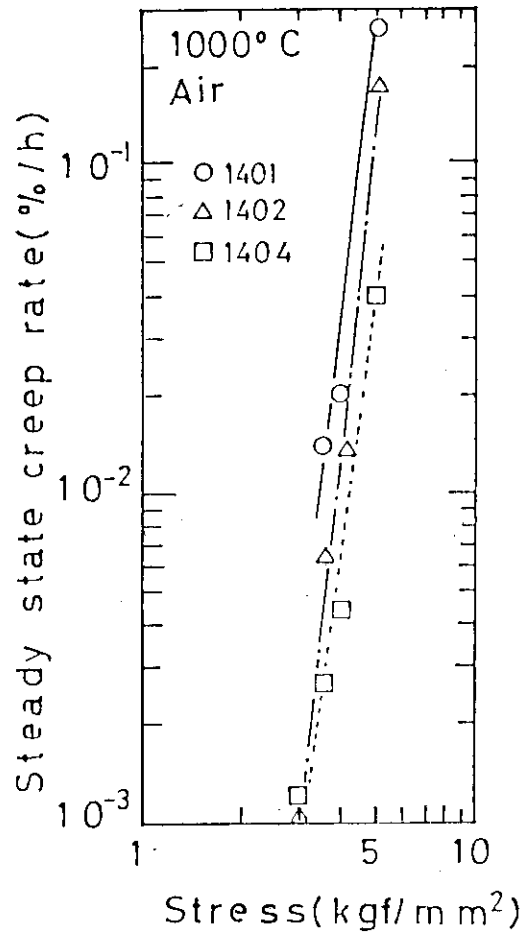


Fig. A.9 Relationship between stress and steady state creep rate of the alloys at 1000°C in air

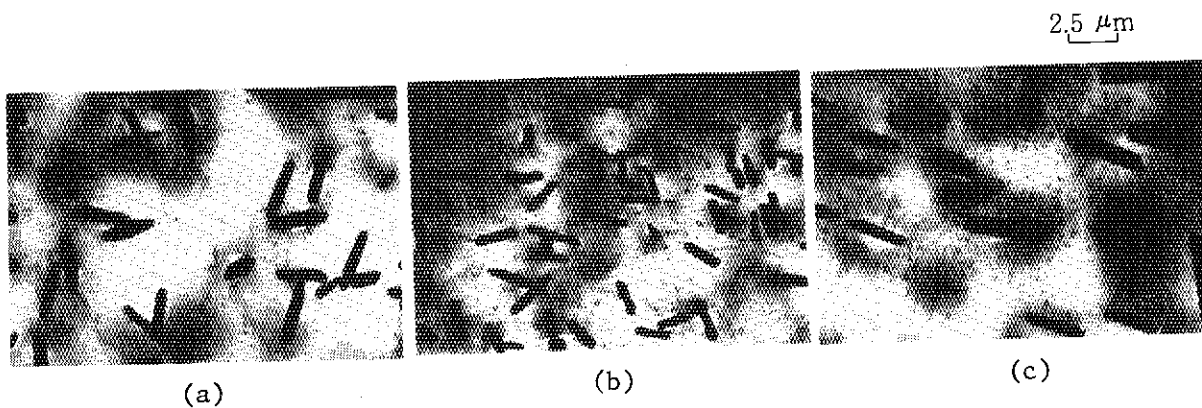


Photo. A.1 TEM micrographs of Ni-Cr-W alloys at 1000°C in air
 (a) 1401 ruptured after 998 h (b) 1402 ruptured after 929 h
 (c) 1404 ruptured after 936 h

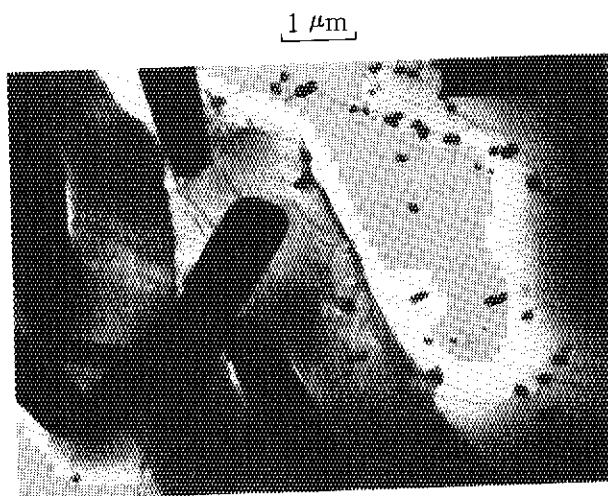


Photo. A.2 TEM micrograph showing the occurrence
 of dynamic recovery in 1401 ruptured
 at 1000°C in air

A.2 原研試作合金 (6362) について

6362は、大プロ開発合金の113MA, KSNをベースにして、CrとWの含有量を変えて検討した結果、最適の骨格組成合金として選定されたものである。すなわち、28Cr-15W, 24Cr-18W, 20Cr-21W, 16Cr-24Wおよび12Cr-27Wの5合金について、高温引張、熱間加工性、クリープ破断特性およびヘリウム中腐食試験を行い、6362合金に決定した。Fig.A.10, A.11に900, 1000℃における各合金のクリープ破断寿命を示す。20Cr-21.5W合金が最強である。この合金の $Cr/(Cr+W)$ は約0.5となる。一方金材技研において合金No.13~16を開発する過程では、 $Cr/(Cr+W)=0.5$ のクリープ強度が最小であった (Fig.A.3参照)。このような相異が生じた理由は、本合金のMn, Siの含有量が多いので α -Wや炭化物等の析出状態が異なるためであろう。6362合金の溶解量は150kgで、一次溶解は誘導加熱炉、二次溶解は消耗電極炉を使用して行った。熱処理条件としては、1325℃×1h, W, Qの溶体処理と1225℃×1h, W, Qの時効処理を組み合わせたものである。結晶粒度はASTMの粒度番号で1~2である。なおこの合金に関しては、現在、B, Yの添加によるクリープ強度を検討中である。この合金開発の詳細は、超耐熱合金専門部会から報告されることになっているので、ここではこれ以上は述べない。

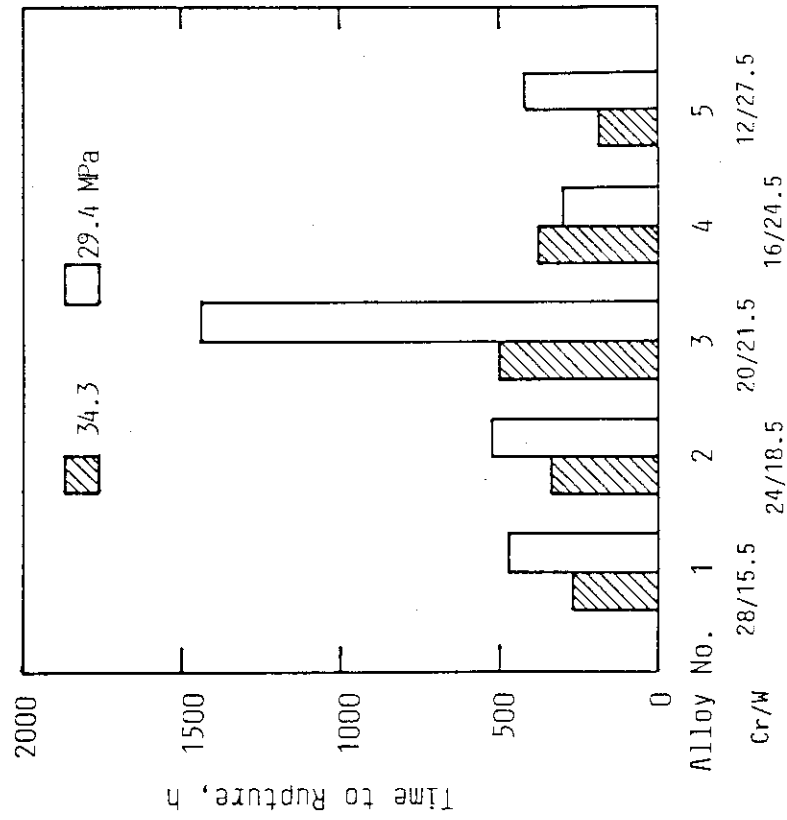


Fig. A.11 Creep rupture time of Ni-Cr-W alloys as a function of Cr/W ratio at 1000°C in air

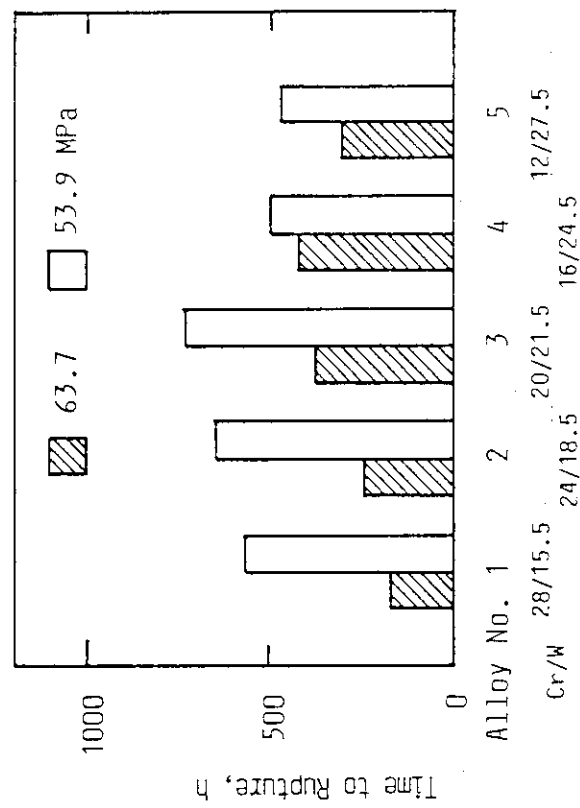


Fig. A.10 Creep rupture time of Ni-Cr-W alloys as a function of Cr/W ratio at 900°C in air