

JAERI - M

88-270

高温ガス炉高温部構造用 Ni - Cr - W 系
超耐熱合金の開発

(中間報告)

1989年1月

高温ガス炉研究委員会超耐熱合金専門部会

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。

入手の間合わせは、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、お申しこしてください。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, 1989

編集兼発行 日本原子力研究所
印刷 日立高速印刷株式会社

高温ガス炉高温部構造用 Ni-Cr-W系超耐熱合金の開発
(中間報告)

日本原子力研究所
高温ガス炉研究委員会超耐熱合金専門部会

(1988年12月23日受理)

冷却材出口温度 1000℃級の高温ガス炉高温部構造用超耐熱合金の開発が進められている。この計画は、高温強度、耐食性、製造性、溶接性などの合金に要求される全ての面で良く均衡の取れた新しい合金を開発することを目的としている。

本中間報告書は、昭和61年度までに本部会が実施した第3次までの試作合金の特性評価試験の結果をまとめたものである。

得られた結果は、

- (1) Ni-18~19% Cr-20~22% Wを骨格組成とした、
- (2) 10~70ppm Y及び35~55ppm Bの複合添加が有効である、
- (3) Fe及びNb並びに0.03%以上のCを添加する利点は無い、
及び
- (4) Mn, Si及びTiの添加効果については、更に検討が必要である。

Development of Ni-Cr-W Superalloys for High Temperature
Components in High Temperature Gas-Cooled Reactors
(Interim Report)

Ad Hoc Committee on Advanced Superalloys
Technical Expert Committee on HTGR
Japan Atomic Energy Research Institute
Uchisaiwai-cho, Minato-ku, Tokyo

(Received December 23, 1988)

The development of new superalloys for applications to the high temperature components in high temperature gas-cooled reactors with coolant outlet temperature of around 1000°C is in progress.

The program aims to develop new superalloys which are well balanced in high temperature strength, corrosion resistance, fabricability, weldability, etc..

This interim report is to summarize the results of the qualification tests performed by the Ad Hoc Committee on Advanced Superalloys until FY 1986 for the evaluation of the 1st, 2nd and 3rd experimental alloys.

The main results obtained are as follows;

- (1) Ni-18~19% Cr-20~22% W was settled as the basal chemical specification,
 - (2) the addition of 10~70 ppm Y in combination with 35~55 ppm B had an advantage,
 - (3) the additions of Fe and Nb, and the increasing of C content more than 0.03% had no advantage
- and
- (4) on the effects of the additions of Mn, Si and Ti, the further examinations are required.

Keywords: Superalloy, Ni-Cr-W Alloy, α_2 Phase, HTGR, Mechanical Property, Creep Rupture, Tensile Test, Hot Workability, Fatigue, Corrosion

目 次

1. まえがき	1
2. 超耐熱合金開発の進め方	2
2.1 進め方に関する基本的考え方	2
2.2 目標性能と開発手順	2
3. 骨格組成決定のための第1次試作合金の評価	3
3.1 目 的	3
3.2 合金の試作と金属組織	4
3.3 熱間加工性試験（グリーンブル試験）	4
3.4 引張試験	4
3.5 大気中クリープ破断試験	5
3.6 ヘリウム中疲労試験	5
3.7 ヘリウム中腐食試験	6
3.8 総合評価	6
4. 第4元素の添加効果を明らかにするための第2次試作合金の評価	7
4.1 目 的	7
4.2 合金の試作と金属組織	7
4.3 熱間加工性試験（グリーンブル試験）	8
4.4 引張試験	8
4.5 大気中クリープ破断試験	9
4.6 ヘリウム中腐食試験	9
4.7 総合評価	10
5. 第4元素の添加効果を明らかにするための第3次試作合金の評価	10
5.1 目 的	10
5.2 合金の試作	11
5.3 熱間加工性試験（グリーンブル試験）	11
5.4 引張試験	11
5.5 大気中クリープ破断試験	11
5.6 ヘリウム中腐食試験	12
5.7 総合評価	12
6. 総括及び今後の展望	13
6.1 総 括	13
6.2 今後の展望	13
参考文献	14
付 録	62

Contents

1. Introduction	1
2. Strategy for Development of Superalloys	2
2.1 Basal ideas on strategy	2
2.2 Target performance and development procedure	2
3. Evaluation of 1st Experimental Alloys for Determination of Basal Specification	3
3.1 Objective	3
3.2 Experimental production and microstructures	4
3.3 Hot workability test (Gleeble test)	4
3.4 Tensile test	4
3.5 Creep rupture test in air	5
3.6 Fatigue test in helium	5
3.7 Corrosion test in helium	6
3.8 Comprehensive evaluation	6
4. Evaluation of 2nd Experimental Alloys for Confirmation of Additional Effects of 4th Alloying Elements	7
4.1 Objective	7
4.2 Experimental production and microstructures	7
4.3 Hot workability test (Gleeble test)	8
4.4 Tensile test	8
4.5 Creep rupture test in air	9
4.6 Corrosion test in helium	9
4.7 Comprehensive evaluation	10
5. Evaluation of 3rd Experimental Alloys for Confirmation of Additional Effects of 4th Alloying Elements	10
5.1 Objective	10
5.2 Experimental production	11
5.3 Hot workability test (Gleeble test)	11
5.4 Tensile test	11
5.5 Creep rupture test in air	11
5.6 Corrosion test in helium	12
5.7 Comprehensive evaluation	12
6. Summary and Future Outlook	13
6.1 Summary	13

6.2 Future outlook 13
References 14
Appendix 62

昭和 57 年度超耐熱合金特別専門部会名簿

部会長	田中 良平	東京工業大学 工学部 教授
専門委員	行俊 照夫	住友金属工業(株) 中央技術研究所 所次長
”	(故) 内山 郁	金属材料技術研究所 筑波支所 原子炉材料研究部 部長
”	太田 定雄	(株) 神戸製鋼所 開発企画部 企画担当部長
”	加藤 哲男	大同特殊鋼(株) 研究開発本部 中央研究所 副所長
”	榊原 瑞夫	新日本製鉄(株) 基礎研究所 第3基礎研究室 課長研究員
”	竹入 俊樹	三菱金属(株) 桶川製作所 技術管理部 技術課長
”	田村 学	日本鋼管(株) 技術開発本部技術研究所 第3研究部鋼材第3研究室 課長
”	細井 祐三	名古屋大学 工学部 教授
”	渡辺 力蔵	日立金属(株) 安来工場 冶金研究所 主任研究員
”	近藤 達男	原研 東海研究所 燃料工学部 次長
”	中島 甫	原研 東海研究所 燃料工学部 材料工学研究室 副主任研究員
”	新藤 雅美	原研 東海研究所 燃料工学部 材料工学研究室 研究員
”	辻 宏和	原研 東海研究所 燃料工学部 材料工学研究室 研究員

昭和 58 年度超耐熱合金特別専門部会名簿

部会長	田中 良平	東京工業大学 工学部 教授
専門委員	行俊 照夫	住友金属工業(株) 中央技術研究所 所次長
”	太田 定雄	(株)神戸製鋼所 開発企画部 企画担当部長
”	岡田 雅年	金属材料技術研究所 筑波支所 原子炉材料研究部 部長
”	加藤 哲男	大同特殊鋼(株) 研究開発本部 中央研究所 副所長
”	菊地 實	東京工業大学 工学部 教授
”	榊原 瑞夫	新日本製鉄(株) 第2技術研究所 ステンレス鋼研究センター 主任研究員
”	竹入 俊樹	三菱金属(株) 桶川製作所 技術管理部 技術課長
”	田村 学	日本鋼管(株) 技術開発本部 中央研究所 第2材料研究部 環境材料研究室 課長
”	細井 祐三	名古屋大学 工学部 教授
”	渡辺 力蔵	日立金属(株) 安来工場 冶金研究所 主任研究員
”	近藤 達男	原研 東海研究所 燃料工学部 次長
”	中島 甫	原研 東海研究所 燃料工学部 材料工学研究室 副主任研究員
”	小川 豊	原研 東海研究所 燃料工学部 材料工学研究室 研究員

昭和 59 年度超耐熱合金特別専門部会名簿

部会長	田中 良平	東京工業大学 工学部 教授
専門委員	磯部 晋	大同特殊鋼（株） 研究開発本部 中央研究所 研究第 1 部 第 2 研究室長
”	太田 定雄	（株）神戸製鋼所 中央研究所 主席研究員
”	岡田 雅年	金属材料技術研究所 筑波支所 原子炉材料研究部 部長
”	菊地 實	東京工業大学 工学部 教授
”	榊原 瑞夫	新日本製鉄（株） 第 2 技術研究所 ステンレス鋼研究センター 主任研究員
”	榎木 義淳	住友金属工業（株） 中央技術研究所 鋼材研究室 副主任研究員
”	竹入 俊樹	三菱金属（株） 桶川第 1 製作所 技術管理部 技術課長
”	田村 学	日本鋼管（株） 技術開発本部 中央研究所 第 2 材料研究部 環境材料研究室 課長
”	細井 祐三	名古屋大学 工学部 教授
”	渡辺 力蔵	日立金属（株） 安来工場 冶金研究所 主任研究員
”	近藤 達男	原研 東海研究所 燃料工学部 次長
”	中島 甫	原研 東海研究所 燃料工学部 材料工学研究室 副主任研究員
”	小川 豊	原研 東海研究所 燃料工学部 材料工学研究室 研究員

昭和60年度超耐熱合金特別専門部会名簿

部会長	田中 良平	東京工業大学 大学院総合理工学研究科 教授
専門委員	磯部 晋	大同特殊鋼(株) 研究開発本部 中央研究所 研究第1部 第2研究室長
〃	太田 定雄	(株)神戸製鋼所 中央研究所 主席研究員
〃	岡田 雅年	金属材料技術研究所 筑波支所 原子炉材料研究部 部長
〃	菊地 實	東京工業大学 工学部 教授
〃	榊原 瑞夫	新日本製鉄(株) 第2技術研究所 ステンレス鋼研究センター 主任研究員
〃	榎木 義淳	住友金属工業(株) 中央技術研究所 鋼材研究室 副主任研究員
〃	竹入 俊樹	三菱金属(株) 桶川第1製作所 技術管理部 技術課長
〃	田村 学	日本鋼管(株) 技術開発本部 中央研究所 第2材料研究部 環境材料研究室 課長
〃	細井 祐三	名古屋大学 工学部 教授
〃	渡辺 力蔵	日立金属(株) 安来工場 冶金研究所 主任研究員
〃	近藤 達男	原研 東海研究所 燃料工学部 次長
〃	中島 甫	原研 東海研究所 燃料工学部 材料工学研究室長
〃	新藤 雅美	原研 東海研究所 燃料工学部 材料工学研究室 副主任研究員
〃	小川 豊	原研 東海研究所 燃料工学部 材料工学研究室 研究員

昭和61年度超耐熱合金特別専門部会名簿

部会長	田中 良平	横浜国立大学 工学部 教授
専門委員	磯部 晋	大同特殊鋼(株) 研究開発本部 中央研究所 研究第1部 第2研究室長
〃	太田 定雄	(株)神戸製鋼所 技術開発本部 材料研究所 鉄鋼技術センター長
〃	岡田 雅年	金属材料技術研究所 筑波支所 原子炉材料研究部 部長
〃	菊地 實	東京工業大学 工学部 教授
〃	榊原 瑞夫	新日本製鉄(株) 第2技術研究所 ステンレス鋼研究センター 主任研究員
〃	榎木 義淳	住友金属工業(株) 総合技術研究所 鋼管研究部 特殊管研究室 主任研究員
〃	竹入 俊樹	三菱金属(株) 桶川第1製作所 耐熱材料技術室長
〃	田村 学	日本鋼管(株) 技術開発本部 中央研究所 第2材料研究部 環境材料研究室長
〃	細井 祐三	名古屋大学 工学部 教授
〃	渡辺 力蔵	日立金属(株) 安来工場 冶金研究所 主管研究員
〃	近藤 達男	原研 東海研究所 燃料工学部 部長
〃	中島 甫	原研 東海研究所 燃料工学部 材料工学研究室長
〃	新藤 雅美	原研 東海研究所 燃料工学部 材料工学研究室 副主任研究員
〃	小川 豊	原研 東海研究所 燃料工学部 材料工学研究室 研究員
〃	辻 宏和	原研 東海研究所 燃料工学部 材料工学研究室 研究員

昭和 62 年度超耐熱合金専門部会名簿

部会長	田中 良平	横浜国立大学 工学部 教授
専門委員	磯部 晋	大同特殊鋼(株) 研究開発本部 中央研究所 研究第1部 第2研究室長
”	太田 定雄	(株)神戸製鋼所 技術開発本部 材料研究所 鉄鋼技術センター長
”	岡田 雅年	金属材料技術研究所 筑波支所長
”	菊地 實	東京工業大学 工学部 教授
”	榊原 瑞夫	新日本製鉄(株) 第2技術研究所 ステンレス鋼研究センター 主任研究員
”	榎木 義淳	住友金属工業(株) 総合技術研究所 鋼管研究部 特殊管研究室 主任研究員
”	竹入 俊樹	三菱金属(株) 桶川第1製作所 耐熱材料技術室長
”	田村 学	日本鋼管(株) 技術開発本部 中央研究所 第2材料研究部 極限材料研究室長
”	細井 祐三	名古屋大学 工学部 教授
”	本間 禎一	東京大学 生産技術研究所 教授
”	渡辺 力蔵	日立金属(株) 安来工場 冶金研究所 主管研究員
”	近藤 達男	原研 東海研究所 燃料工学部 部長
”	中島 甫	原研 東海研究所 燃料工学部 材料工学研究室長
”	武藤 康	原研 東海研究所 高温工学部 高温構造工学研究室長
”	小川 豊	原研 東海研究所 燃料工学部 材料工学研究室 研究員
”	辻 宏和	原研 東海研究所 燃料工学部 材料工学研究室 研究員
”	羽田 一彦	原研 東海研究所 動力炉開発・安全性研究管理部 高温工学試験研究炉設計室 研究員

昭和63年度超耐熱合金専門部会名簿

部会長	田中 良平	横浜国立大学 工学部 教授
専門委員	磯部 晋	大同特殊鋼(株) 研究開発本部 開発部次長
"	太田 定雄	(株)神戸製鋼所 技術開発本部 材料研究所 鉄鋼技術センター長
"	菊地 實	東京工業大学 工学部 教授
"	榊原 瑞夫	新日本製鉄(株) 光技術研究部 主任研究員
"	榎木 義淳	住友金属工業(株) 研究開発本部 鉄鋼技術研究所 鋼管研究部 鋼管材料研究室 主任研究員
"	白石 春樹	金属材料技術研究所 筑波支所 第2研究グループ 総合研究官
"	竹入 俊樹	三菱金属(株) 桶川第1製作所 耐熱材料技術室長
"	田村 学	日本鋼管(株) 技術開発本部 中央研究所 第2材料研究部 極限材料研究室長
"	細井 祐三	名古屋大学 工学部 教授
"	本間 禎一	東京大学 生産技術研究所 教授
"	渡辺 力蔵	日立金属(株) 安来工場 冶金研究所 研究部長
"	近藤 達男	原研 東海研究所 燃料・材料工学部 部長
"	中島 甫	原研 東海研究所 燃料・材料工学部 材料応用工学研究室長
"	武藤 康	原研 東海研究所 高温工学部 高温構造工学研究室長
"	辻 宏和	原研 東海研究所 燃料・材料工学部 材料応用工学研究室 研究員
"	羽田 一彦	原研 大洗研究所 高温工学試験研究炉設計室 研究員

1. ま え が き

高温ガス炉核熱エネルギーの有効かつ安全な利用には、達成された技術水準からみて、高温部の主要構成材料としては鍛造可能な耐熱合金が最も適当と考えられてきた。耐熱合金の発達は近年著しく、構造体の構成材料として800～1000℃の領域でも用いられている。しかし、原子炉のような高度技術への応用の経験はない。したがって、高温ガス炉を一つの技術的標的として超高温の金属材料技術を育成していくことは、高温原子炉技術のみならず工業技術基盤の強化にとって確実かつ有効な手段のひとつと考えられる。

昭和40年代中期に着手された我国の高温ガス炉開発は、当初から核熱利用を目指したものであった。はじめ同計画は比較的短期の建設目標を設定していたために、現実的な既存材の改良による対応を先行させ、ハステロイXR(1)が生み出された。一方、本格的な高温化を目指した我国独自の新しい超耐熱材料技術の確立は、昭和48年工業技術院の大型プロジェクト「高温還元ガス利用直接製鉄技術の研究開発」として開始された。その結果、昭和55年の終了までに同プロジェクトでは、温度1000℃、付加応力9.8MPaの条件下で、 5×10^4 h以上のクリープ破断寿命を有する2種類のNi-Cr-W系合金(SSS113MA*(以下113MA)及びKSN*)が選定された(2)。原研ではこうした流れに対応するものとして、昭和53年頃からNi-Cr-W系合金の耐食性改良の可能性を探る基礎的な研究を進めていた。

これらの背景をもとに、原研では高温構造材料の開発を、将来の原子炉技術基盤として定着させる意義を認め、かつ長期的な開発対象と考えるようになった。そして昭和57年に高温ガス炉の核熱をより高温で利用するため製造性、高温強度特性及び耐食性の優れた超耐熱合金の開発を目的として、産学官を含めた所内外の専門家で構成する多目的高温ガス炉研究委員会超耐熱合金特別専門部会(現高温ガス炉研究委員会超耐熱合金専門部会)が発足した。

同部会ではまず合金開発の進め方を検討した後、昭和58年度からNi-Cr-W系合金の最適骨格組成を決定するための合金の試作と特性評価試験を実施し、Ni-18～19%Cr-21～22%Wを最適組成として選定した。さらに、昭和60年度以降はC、Nb、Fe、Mn、Si、Y、B及びTiの微量添加元素の効果に関する研究に着手し、毎年次合金の試作と評価試験を繰り返し、微量元素の調整を含めた最適化学組成を決定するための活動を現在も継続している。

本報告書は、昭和61年度までに本部会が実施した3回に及ぶ合金試作と特性評価試験の結果をまとめたものである。

* 付録参照

2. 超耐熱合金開発の進め方

2.1 進め方に関する基本的考え方

現在市販されている鍛造可能な耐熱合金は、① Fe 基合金系、② Ni 基合金系、③ Co 基合金系及び④高融点合金系の4つの基本合金系に分類される。この中から、高温ガス炉の高温部構造用耐熱材料に要求される性能、例えば①高温強度特性、②製造性、③使用実績、④原子炉用という特殊性、⑤溶接性、等を考えあわせると、昭和50年代後半においても開発開始当初同様に依然この中でNi基合金系を選択することが最も妥当と判断された。

また、Ni基合金の中では、工業技術院大型プロジェクトの還元ガス利用による直接製鉄技術開発計画によって開発されたNi-Cr-W系鍛造合金の範ちゅうのものが、その優れた高温強度特性ならびにWのヘリウムとの両立に対する潜在的な適合可能性などの観点から最適と考えられた。この合金は、CrとWによりNi基地を固溶強化すると同時に、 α_2 -W相（以後、 α_2 相と称す）や $M_{23}C_6$ 炭化物による析出強化機構を重畳させることによって、高温強度特性を高めることができるものである。しかしながら、開発されたNi-Cr-W系合金は、高温ガス炉一次冷却材を近似した組成を有する標準ヘリウム中で、長期の使用によって粒界侵食や内部酸化を生じる等の問題点も伴っている。一方、ハステロイXRの改良の原理のひとつとなったMn、Si等の調整によるヘリウム中の耐食性の改良効果やBの添加による耐クリープ性強化効果が原研での基礎的研究(3)(4)によってNi-Cr-W系合金にもある程度適用可能なものと期待されていた。

以上の背景をもとに、本計画では優れた高温強度を有するNi-Cr-W系合金の長所をさらに伸ばしつつ、耐食性を可能な範囲で補うための合金開発を進めることとした。すなわち、超耐熱合金の開発に当って策定した基本計画は、我国で培われてきた構造用耐熱合金に関する知見と技術をもとに約10年余の高温ガス炉関連技術開発の成果を総括して製造性に優れ、かつ高温の耐久性関連諸特性の均衡のとれた合金を開発することを目指すものである。

2.2 目標性能と開発手順

超耐熱合金を開発するに当って、主要な目標性能を下記の通りに設定した。

- ① 1000℃で 10^5 hのクリープ破断強さが7.8 MPa以上であること。（工技院大プロ計画開発合金相当以上）。
- ② 標準組成のヘリウム中において、1000℃で 10^5 hの加熱後も粒界侵食や内部酸化傾向が少くないこと（ハステロイXR相当以上）。
- ③ 原子炉の熱交換器用伝熱管（ $31.8\text{ mm}\phi \times 4\text{ mmt} \times 7\text{ ml}$ 以上）の加工が可能であること。
- ④ 熱交換器の製作に必要な二次加工及び溶接施工が可能であること。

超耐熱材料は、これらの各目標性能を均衡良く具備していることが基本的に要求されるもの

である。このため、下記のような開発手順で材料開発を進めることとした。

- ① 第1ステップ…………… Ni-Cr-W系合金の骨格となる組成であるCrとWの含有量を最適化する。
- ② 第2ステップ…………… 最適骨格組成をもった合金系に対して、その他の数種の元素についてその添加効果を明らかにする。
- ③ 第3ステップ…………… 第1ステップ及び第2ステップの結果から得られた知見をもとに、候補材料の最適組成を提案すると同時に、この材料が目標性能を達成出来るか否かの可能性を検討する。

なお、本報告書で述べる第3次までの合金試作とその評価試験は、合金開発における第2ステップの中間段階までに相当するものである。

3. 骨格組成決定のための第1次試作合金の評価

3.1 目 的

前述のように、工業技術院大型プロジェクトにおける研究成果として、温度1000℃、付加応力9.8MPaの条件下で 5×10^4 h以上のクリープ破断寿命を有する2種類のNi-Cr-W系合金(113 MA及びKSN)が開発された。これらの開発合金は高温ガス炉一次冷材を近似したヘリウム中では、若干の粒界侵食感受性を示すことから、非常に長期にわたる使用に当っては構造健全性保証の面で、ヘリウムとの両立性を改良することの必要性が示唆された。

原研で行われた上記と同系のNi-Cr-W系材料に関するヘリウムとの両立性の研究においては、ハステロイXRで応用した、Mnの最適添加によるMn-Crスピネル酸化膜形成やSiの最適添加による酸化膜の密着性の向上といった耐食性改善手法が少なくとも腐食試験のみの範囲では有効と認められた(5)。さらに、純Ni-Cr 2元系合金と数種の合金材料についての高温ガス炉近似ヘリウム中で行った腐食試験の結果から、高温ガス炉近似ヘリウム中ではCrの増量が大気中のように耐酸化性を単純に改良することではなく、むしろ酸化速度の増加と防護膜の保護性低下を招くことが明らかになった(6)。

このような知見をもとに、図3.1.1に示すNi-Cr-W系3元状態図(7)において、材料強化の主要な機構と考えられる高温で析出する α_2 相がほぼ一定となるように、 α_2 相の析出境界線に沿ってCr/W比を変えた5種類の合金組成を選択することとした。また、その他の元素については、耐食性改良のために1%Mn及び0.3%Si(3)(5)、クリープ強度改善のために0.2%Ti(8)並びにクリープ強度及び延性改善のために0.04%Zr(9)(10)、を添加し、さらに、C含有量に関しては、脱炭した場合を配慮し、炭化物による強化作用を期待しない0.03%(11)を標準とした。

また、 α_2 相の析出効果を確認するため、熱処理条件としては固溶化処理及び固溶化処理後 α_2 相粒界析出処理を施したものの2種類を採用することとした。試作合金のスクリーニング試験計画を表3.1.1に示す。

である。このため、下記のような開発手順で材料開発を進めることとした。

- ① 第1ステップ…………… Ni-Cr-W系合金の骨格となる組成であるCrとWの含有量を最適化する。
- ② 第2ステップ…………… 最適骨格組成をもった合金系に対して、その他の数種の元素についてその添加効果を明らかにする。
- ③ 第3ステップ…………… 第1ステップ及び第2ステップの結果から得られた知見をもとに、候補材料の最適組成を提案すると同時に、この材料が目標性能を達成出来るか否かの可能性を検討する。

なお、本報告書で述べる第3次までの合金試作とその評価試験は、合金開発における第2ステップの中間段階までに相当するものである。

3. 骨格組成決定のための第1次試作合金の評価

3.1 目 的

前述のように、工業技術院大型プロジェクトにおける研究成果として、温度1000℃、付加応力9.8MPaの条件下で 5×10^4 h以上のクリープ破断寿命を有する2種類のNi-Cr-W系合金(113 MA及びKSN)が開発された。これらの開発合金は高温ガス炉一次冷材を近似したヘリウム中では、若干の粒界侵食感受性を示すことから、非常に長期にわたる使用に当っては構造健全性保証の面で、ヘリウムとの両立性を改良することの必要性が示唆された。

原研で行われた上記と同系のNi-Cr-W系材料に関するヘリウムとの両立性の研究においては、ハステロイXRで応用した、Mnの最適添加によるMn-Crスピネル酸化膜形成やSiの最適添加による酸化膜の密着性の向上といった耐食性改善手法が少なくとも腐食試験のみの範囲では有効と認められた(5)。さらに、純Ni-Cr 2元系合金と数種の合金材料についての高温ガス炉近似ヘリウム中で行った腐食試験の結果から、高温ガス炉近似ヘリウム中ではCrの増量が大気中のように耐酸化性を単純に改良することではなく、むしろ酸化速度の増加と防護膜の保護性低下を招くことが明らかになった(6)。

このような知見をもとに、図3.1.1に示すNi-Cr-W系3元状態図(7)において、材料強化の主要な機構と考えられる高温で析出する α_2 相がほぼ一定となるように、 α_2 相の析出境界線に沿ってCr/W比を変えた5種類の合金組成を選択することとした。また、その他の元素については、耐食性改良のために1% Mn及び0.3% Si(3)(5)、クリープ強度改善のために0.2% Ti(8)並びにクリープ強度及び延性改善のために0.04% Zr(9)(10)、を添加し、さらに、C含有量に関しては、脱炭した場合を配慮し、炭化物による強化作用を期待しない0.03%(11)を標準とした。

また、 α_2 相の析出効果を確認するため、熱処理条件としては固溶化処理及び固溶化処理後 α_2 相粒界析出処理を施したものの2種類を採用することとした。試作合金のスクリーニング試験計画を表3.1.1に示す。

3.2 合金の試作と金属組織

a. 合金の試作

表 3.2.1 に示すような化学組成を有する 5 種類の合金を真空誘導炉により容量 150 kg の溶解を行い、1120℃で 100 mm 角ビレットに分塊鍛造後、1120℃での仕上鍛造により ϕ 25mm あるいは ϕ 15mm の棒材とし、同表に示す最終熱処理を施した。

5 合金とも Cr, W 等の主要成分は目標通りであった。しかしながら、Cr/W 比の低い合金 No. 4 及び No. 5 は鍛造時に割れが発生し、歩留まりが低かった。さらに、これらの 2 合金については、上述の鍛造性の問題のほかに α_2 相の固溶化温度が高く完全固溶化するのが難しいことが明らかとなったので、 α_2 相粒界析出処理は行わなかった。

b. 金属組織

試作合金の顕微鏡組織を図 3.2.1 ~ 図 3.2.5 に示す。

これらから、 α_2 相の粒界析出処理が適切に実施されたのは合金 No. 2 のみであり、合金 No. 1 及び No. 3 では α_2 相粒界析出処理は不十分であるといえる。

試作合金の硬さ（荷重 98 N によるピッカース硬さ）を表 3.2.2 に示す。これより Cr/W 比が低くなるほど硬くなることがわかる。

3.3 熱間加工性試験（グリーブル試験）

a. 試験方法

1120℃で仕上鍛造を実施した ϕ 16mm の棒から ϕ 5 mm, GL 20mm の試験片を採取し、直接通電加熱方式による高速高温引張試験装置を用いて、図 3.3.1 に示す温度でクロスヘッド速度 50.8 mm/s の熱間加工性試験を実施した。

b. 試験結果

試験結果を図 3.3.2 に示す。過去の経験から熱間加工可能の判断基準は、破断紋りで 50% 以上が一応の目安と考えられている。このような目安によればこれらの試作合金は、最適熱間加工温度範囲は狭いが、温度管理を十分に行えば各合金とも熱間加工は可能と思われる。また、熱間加工性の難易は、Cr/W の比にはあまり依存しないと考えられる。

3.4 引張試験

a. 試験方法

固溶化処理材及び α_2 相粒界析出処理材から ϕ 6 mm, GL 30mm の試験片を採取し、JIS G 0567 の規定を参考にして室温から 1050℃までの 8 温度水準での引張試験を大気中で実施した。

b. 試験結果

各温度における試験結果を図 3.4.1 ~ 3.4.8 に示す。合金 No. 1 ~ No. 5 の材料に共通な一般的挙動は下記のとおりである。

- ① 固溶化処理材及び α_2 相粒界析出処理材ともほぼ同様な挙動を示す。
- ② 強度特性についてみると700～850℃までは試験温度が上昇するにつれて、緩やかな低下を示し、850℃以上では急激な低下を示している。
- ③ 延性についてみると、700～800℃で延性は極小となるが、工学上問題になるほど低い値ではないと考えられる。

一方、材料間の比較からは、室温から800℃の間はW量が多い（Cr量が少ない）ほど強度は高く、延性は低くなることがわかった。

以上の結果から、引張特性に関しては、第1次試作合金間で優劣はつけがたく、基本特性として十分な性能を有しているといえる。また、 α_2 相粒界析出処理を積極的に採用する必要性は認められない。

3.5 大気中クリープ破断試験

a. 試験方法

固溶化処理材及び α_2 相粒界析出処理材から ϕ 6 mm, GL 30mmの試験片を採取し、900℃, 1000℃及び1050℃の3温度水準において目標破断時間300h, 1000h及び3000hのクリープ破断試験を大気中で実施した。

b. 試験結果

各合金のクリープ破断試験結果を表3.5.1～表3.5.3に示す。また、これらの結果をLarson-Millerパラメーターを用いて、整理した結果を図3.5.1及び図3.5.2に示す。これらの結果から求めた固溶化処理材の1000℃, 29.4 MPaでのクリープ破断寿命及び参考データをまとめて図3.5.3に示す。

クリープ破断強度、破断延性等の結果を総合的にみると、合金No.3（Ni-20.0 Cr-21.5 W）のクリープ特性が最良と考えられ小規模溶製材ながら先の大型プロジェクト選定最強合金とほぼ同等の強度水準にあるといえる。また、引張特性と同様 α_2 相粒界析出処理を積極的に採用する必要性は認められない。

3.6 ヘリウム中疲労試験(12)

a. 試験方法

第1次試作合金のうち、合金No.2（Ni-23.91 Cr-18.22 W）の棒材から ϕ 10mm, GL 15mmの試験片を採取し、900℃で $\dot{\epsilon} = 0.1\%/s$ の軸歪制御疲労試験を原研B型ヘリウム中（組成を表3.6.1に示す）で実施した。

b. 試験結果

全歪範囲（ $\Delta\epsilon_t$ ）及び塑性歪範囲（ $\Delta\epsilon_p$ ）と破損繰返し数（Nf）の関係を図3.6.1に示す。回帰曲線上では α_2 相粒界析出処理材の疲労寿命は、固溶化処理材の1.2倍程度になっているが、113 MA合金で認められたような顕著な疲労寿命改善効果（約2倍）はみられなかった。巨視的及び微視的な試験片破面の観察結果を図3.6.2及び図3.6.3に示す。いずれ

も粒内及び粒界破面が混在しているが、粒界破面の方が支配的である。

図 3.6.4 は各種の耐熱合金の高温低サイクル疲労データに、本試験で得られたデータを併記したものである。合金間の比較としては

$KSN^* < 113 MA^* \leq No. 2 A, No. 2 B < 113 MD^* < \text{ハステロイ X}^*, XR^*$
と判断できる。

3.7 ヘリウム中腐食試験(13)

a. 試験方法

5 mm × 10 mm × 2 mm の板状試験片を用いて、ヘリウム中腐食試験を行った。試験片表面の最終仕上げは、1200 番の湿式エメリー紙による研磨仕上げとした。試験用ヘリウムは原研 B 型ヘリウム（表 3.6.1）であり、その供給量は試験片 1 cm² 当り約 160 ml/min とした。試験温度は 900 °C、950 °C 及び 1000 °C の 3 条件とした。加熱時間は 1000 h とし、100 h ごとに試験温度と室温間で急激な熱サイクルを加えた（図 3.7.1）。

b. 試験結果

加熱前後の試験片質量増加量から浸炭量を差し引いた酸化による質量増加量を合金中の Cr 含有量に対して整理したものが図 3.7.2 である。これより、各温度でほぼ Cr 含有量が多くなると酸化増量が大きくなる傾向にある。但しいずれの温度においても合金 No. 3（Ni-20.0 Cr-21.5 W）合金に谷が認められる。

試験片単位表面積当りの浸炭量を、合金中の Cr 含有量に対して整理したものが図 3.7.3 である。900 °C 及び 950 °C では合金 No. 5 以外では Cr 含有量が増加すると浸炭量は減少する。また、固溶化処理材と α_2 相粒界析出処理材の間には浸炭量の差は無いといえる。高 Cr 低 W 合金（合金 No. 1 及び合金 No. 2）では、1000 °C で脱炭することが注目される。

以上より高温ガス炉一次冷却材を近似した標準ヘリウムガス中の腐食試験を実施した結果、約 20% 前後の Cr を添加した合金の耐食性が良好であることがわかった。

3.8 総合評価

高温ガス炉一次冷却材を近似した組成を有する高温のヘリウム中において優れた耐食性を持ち、かつ工業技術院大型プロジェクトで開発された超耐熱合金と同等以上の高温強度を有する合金を開発することとした。この目的のために、ほぼ一定量の α_2 相が析出する合金組成を基本に Cr/W 比を変え、耐食性改良のため Mn 及び Si を添加した 5 種類の合金を溶製し、これらの合金について、熱処理、熱間加工性、引張特性、大気中クリープ破断特性、ヘリウム中疲労特性及びヘリウム中耐食性の検討を行った。

主として、製造性、大気中クリープ破断特性、ヘリウム中耐食性の点から溶製した 5 合金の中では合金 No. 3（Ni-20.0% Cr-21.5% W）を最適と判断した。但し、この合金では耐食

* 付録参照

性改良のために添加した微量の Mn 及び Si の相平衡に及ぼす影響で固溶化処理時に W が固溶化しにくいことがわかった。そこで、 α_2 相析出範囲で Cr 及び W の総量を若干減じることが必要と考えた。ただし、ヘリウム中耐食性の点から W より Cr の方を減じることが得策と言えるので、Ni-18~19% Cr-21~22% W が骨格組成として最適であると結論した。また、熱処理は固溶化処理を採用することとした。

4. 第 4 元素の添加効果を明らかにするための第 2 次試作合金の評価

4.1 目 的

前章で述べたように第 1 次の合金試作では、Ni-Cr-W の 3 元系状態図の上で、 α_2 相析出域の中で Cr/W 比を変えた 5 種類の合金を溶製し、熱間加工性、引張特性、クリープ特性及び耐食性の良くなる化学組成領域として、Ni-18~19% Cr-21~22% W を選択した。これらの骨格組成を有する合金に対して、これまでの豊富な知見の蓄積状況と現在の合金製造技術水準からみて、第 4 元素として添加することにより何らかの利点が得られると期待される C, Nb, Fe, Mn, Si, Y 及び B の第 4 元素の添加効果を明らかにすることを第 2 次合金試作の目的とした。上記第 4 元素に期待される効果を以下に示す。

- ① C を 0.5% と高めると $M_{23}C_6$ の析出によりクリープ強度が向上する (14)。
- ② Nb を 1% 程度添加すると固溶強化と β 相析出によりクリープ強度が向上する (15)。
- ③ Fe を 5% 程度添加すると延性が改善される (16)。
- ④ Mn 及び Si を無添加にすると強度が改善される (17)。
- ⑤ Y を 50ppm 程度添加すると耐食性が改善される (18)。
- ⑥ B を 50ppm 程度添加するとクリープ強度が改善される (4) (19)。

4.2 合金の試作と金属組織

a. 合金の試作

表 4.2.1 に示すような化学組成を有する 7 種類の合金を真空誘導炉により容量 150 kg の 1 次溶解を実施し、施削手入後消耗電極式真空溶解炉を用いた 2 次溶解により ϕ 150 mm のインゴットとした後、1150~1200℃で仕上げ鍛造を行い ϕ 15mm 及び ϕ 22mm の棒材とし、表 4.2.2 に示す最終熱処理を施した。第 1 次の合金試作の経験から、鍛造時の割れを防ぐため、真空二重溶解を採用したが、前回と同様鍛造時に割れが発生した。このため合金 H 及び合金 J については追加溶解を実施した。また Y の歩留りが予想より悪く、50ppm の添加目標に対して、分析値は 10ppm となった。

鍛造割れが生じたのは、必ずしも合金そのものの鍛造性だけに原因があるのではなく、消耗電極式真空溶解炉のサイズ (容量 1 t) に比べて、インゴットサイズが小さすぎたため、内質性状の良好なインゴットができなかったことにもよると考えられる。

性改良のために添加した微量の Mn 及び Si の相平衡に及ぼす影響で固溶化処理時に W が固溶化しにくいことがわかった。そこで、 α_2 相析出範囲で Cr 及び W の総量を若干減じることが必要と考えた。ただし、ヘリウム中耐食性の点から W より Cr の方を減じることが得策と言えるので、Ni-18~19% Cr-21~22% W が骨格組成として最適であると結論した。また、熱処理は固溶化処理を採用することとした。

4. 第 4 元素の添加効果を明らかにするための第 2 次試作合金の評価

4.1 目 的

前章で述べたように第 1 次の合金試作では、Ni-Cr-W の 3 元系状態図の上で、 α_2 相析出域の中で Cr/W 比を変えた 5 種類の合金を溶製し、熱間加工性、引張特性、クリープ特性及び耐食性の良くなる化学組成領域として、Ni-18~19% Cr-21~22% W を選択した。これらの骨格組成を有する合金に対して、これまでの豊富な知見の蓄積状況と現在の合金製造技術水準からみて、第 4 元素として添加することにより何らかの利点が得られると期待される C, Nb, Fe, Mn, Si, Y 及び B の第 4 元素の添加効果を明らかにすることを第 2 次合金試作の目的とした。上記第 4 元素に期待される効果を以下に示す。

- ① C を 0.5% と高めにするると $M_{23}C_6$ の析出によりクリープ強度が向上する (14)。
- ② Nb を 1% 程度添加すると固溶強化と β 相析出によりクリープ強度が向上する (15)。
- ③ Fe を 5% 程度添加すると延性が改善される (16)。
- ④ Mn 及び Si を無添加にすると強度が改善される (17)。
- ⑤ Y を 50ppm 程度添加すると耐食性が改善される (18)。
- ⑥ B を 50ppm 程度添加するとクリープ強度が改善される (4) (19)。

4.2 合金の試作と金属組織

a. 合金の試作

表 4.2.1 に示すような化学組成を有する 7 種類の合金を真空誘導炉により容量 150 kg の 1 次溶解を実施し、施削手入後消耗電極式真空溶解炉を用いた 2 次溶解により ϕ 150 mm のインゴットとした後、1150~1200℃で仕上げ鍛造を行い ϕ 15mm 及び ϕ 22mm の棒材とし、表 4.2.2 に示す最終熱処理を施した。第 1 次の合金試作の経験から、鍛造時の割れを防ぐため、真空二重溶解を採用したが、前回と同様鍛造時に割れが発生した。このため合金 H 及び合金 J については追加溶解を実施した。また Y の歩留りが予想より悪く、50ppm の添加目標に対して、分析値は 10ppm となった。

鍛造割れが生じたのは、必ずしも合金そのものの鍛造性だけに原因があるのではなく、消耗電極式真空溶解炉のサイズ (容量 1 t) に比べて、インゴットサイズが小さすぎたため、内質性状の良好なインゴットができなかったことにもよると考えられる。

b. 金属組織と硬さ

試作合金の光顕組織を図 4.2.1～図 4.2.7 に示す。これらより、合金 G、合金 H、及び合金 I は特に固溶化が不十分であることがわかる。一方、合金 J 及び合金 K は固溶化が比較的進んでいることから、Si 及び Mn を除外すると固溶化温度が低下するものと考えられる。

試作合金の硬さ（荷重 98 N でのビッカース硬さ）を表 4.2.3 に示す。これより、Nb、Fe 及び B を添加した合金 H、合金 I 及び合金 R が他と比較してやや硬いといえる。

4.3 熱間加工性試験（グリーブル試験）

a. 試験方法

1200℃で仕上鍛造を実施したφ15mmの棒からφ5mm、GL20mmの試験片を採取し、直接通電加熱方式による高速高温引張試験装置を用いて図 3.3.1 に示す温度でクロスヘッド速度 50.8 mm/s のグリーブル試験を実施した。

b. 試験結果

試験結果を図 4.3.1～図 4.3.3 に示す。過去の経験では、破断紋り 50% が熱間加工の可能性を判断するひとつの目安とされている。このような目安によれば、各合金とも熱間加工性はあまり良いとはいえないが、熱間加工が可能な温度は 1200℃付近にある。また、B、Y 及び Fe の添加は若干ではあるが熱間加工性を改善することが期待出来るほか、低 Si 及び低 Mn 化も熱間加工性の改善に有効であるといえる。

4.4 引張試験

a. 試験方法

試作合金からφ6mm、GL30mmの試験片を採取し、JIS G 0567 の規定を参考にして室温から 1050℃までの 8 温度水準で引張試験を大気中で実施した。

b. 試験結果

各温度における試験結果を図 4.4.1～図 4.4.8 に示す。各材料に共通な一般的挙動として次のことがわかる。

- ① 強度に関しては、試験温度の上昇とともに低下する。
- ② 延性に関しては、800～850℃で極小となる。

一方、材料間の比較からは、

- ① 強度に関しては、Fe を添加した合金 I が他の材料と比較してやや低い。
- ② 延性に関しては、C を高めた合金 G が 850℃以上で低い値となり、特に、850℃では破断伸びが 10% 以下となった。また、Mn 及び Si を添加しなかった合金 J も 1000℃以上で延性が低下する。
- ③ 試験温度全般を通じて、B を添加した合金 R が比較的安定した引張特性を示している。

以上の結果から、第 2 次試作合金の引張特性に関しては、基本的には不都合な点は見られず、基本特性としては合格と考えられる。

4.5 大気中クリープ破断試験

a. 試験方法

φ 6 mm, GL 30 mmの試験片を用いて, 900 °C, 1000 °C及び1050 °Cの3温度水準において目標破断時間 300 h 及び 1000 h のクリープ破断試験を大気中で実施した。

b. 試験結果

各試験温度における大気中クリープ破断試験の結果を Larson - Miller パラメーターを用いて整理したものを図 4.5.1 及び図 4.5.2 に示す。

これらから, Fe の添加及び C の増量はクリープ強度特性に有害である一方, Mn 及び Si を添加しないことによりクリープ強度特性を改良できる可能性のあることが明らかである。また, Y 及び B については複合添加効果を含めて, さらに詳細に検討する必要があるものと考えられる。

4.6 ヘリウム中腐食試験 (20)

a. 試験方法

5 mm × 15 mm × 2 mm の板状試験片を用いて, ヘリウム中腐食試験を行った。試験片表面の最終仕上げは, 1200 番の湿式エメリー紙による研磨仕上げとした。試験用ヘリウムは原研 B 型ヘリウム (表 3.6.1) である。試験温度は 900 °C, 950 °C 及び 1000 °C の 3 条件とした。加熱時間は 1000 h とし, 100 h ごとに試験温度と室温間で急激な熱サイクルを加えた (図 3.7.1)。なお, 比較のため 113 MD 合金も試験に供した。

b. 試験結果

加熱前後の試験片質量増加量から浸炭量を差し引いた酸化による質量増加量を各合金について比較した結果を図 4.6.1 に示す。酸化増量は標準材 (合金 F) が最も少なく, 113 MD 合金が最も多かった。C を添加した合金 G 及び B を添加した合金 R は標準材とほぼ同じである。一方, Fe を添加した合金 I 及び Nb を添加した合金 H は標準材と比較して酸化量がやや多かった。また, 合金 J 及び合金 K の比較から酸化増量には Y の添加効果は認められない。

試験片単位表面積当りの脱浸炭量を各合金について比較した結果を図 4.6.2 に示す。これより, C を増量した合金 G 及び B を添加した合金 R の浸炭量が他に比べて大きい。一方, Mn 及び Si を含まない合金 J 及び合金 K の浸炭量は小さいことがわかる。

900 °C での腐食試験後の表面近傍の断面光顕写真を図 4.6.3 に示す。XMA により皮膜構成元素を分析すると Mn 及び Si を含む合金 F, 合金 G, 合金 H, 合金 I 及び合金 R は Cr 及び Mn を含む表層 ($MnCr_2O_4$) と Cr を主成分とする内層 (Cr_2O_3) から成ることがわかった。また, Si 及び Mn を添加しない合金 J 及び合金 R では皮膜は Cr 酸化物 (Cr_2O_3) である。比較のために同時に試験した 113 MD 合金は第 2 次試作合金と比較して粒界部で皮膜厚さの不均一や粒界侵食が観察された。

以上の結果から, ヘリウム中の腐食特性に及ぼす第 4 元素の添加効果として下記のことが明らかとなった。

- ① Mn 及び Si の添加は耐はく離性を向上する効果があり、その程度は 950℃ で大きい。しかし、酸化増量を低減する効果は認められない。
- ② C の増量及び B の添加は、耐酸化性には影響を与えないが、浸炭量を大きくする。
- ③ Nb 及び Fe の添加は、耐酸化性をやや劣化させるが、浸炭挙動には影響を与えない。
- ④ Y の添加は 950℃ において耐はく離性を向上する効果がある。しかし、1000℃ では上記の効果は認められない。

4.7 総合評価

Ni-18~19%Cr-21~22%W を骨格組成とした合金における C, Nb, Fe, Mn, Si, Y 及び B の各種特性に与える効果を検討した。

Fe 及び Nb の添加並びに C の 0.03% 以上の添加には利点が無かった。Mn 及び Si の添加は、ヘリウム中腐食に対して酸化膜の耐はく離性向上には効果があるものの酸化増量低減の効果は十分ではなかった。Y 及び B の添加は、熱間加工性、引張特性、大気中クリープ破断特性及びヘリウム中耐食性の点から合金の性能を向上させる可能性があることから、さらに詳細に検討する必要があると判断した。また、Mn, Si 及び B を同時に添加する場合には、固溶化処理時に W が固溶化しにくいことから Cr 及び W の総量をさらに若干減じ、Ni-18~19%Cr-20~21%W とするのが妥当と判断した。

5. 第 4 元素の添加効果を明らかとするための第 3 次試作合金の評価

5.1 目 的

Ni-Cr-W 系超耐熱合金を対象として、骨格合金組成である Cr と W の最適化を目的とした第 1 次合金試作とそのスクリーニング試験の結果、Ni-18~19%Cr-21~22%W 合金を最適組成と判断した。さらにこの結果をもとに、Ni-18~19%Cr-21~22%W を標準材とし、これに C, Nb, Fe, Mn, Si, Y 及び B の 4 元素を添加した第 2 次合金試作とそのスクリーニング試験の結果、熱間加工性、引張特性、ヘリウム中腐食及び大気中クリープ特性に及ぼす各元素の添加効果が明らかとなった。

これらの知見をまとめた結果、Mn 及び Si 無添加材によるクリープ破断特性改良の可能性、さらには Y 及び B の複合添加効果を含めた知見を蓄積することの必要性が指摘された。したがって、これらの項目を明らかにすることを目的とした第 3 次の合金試作を行うこととした。また、Mn 及び Si の添加が酸化増量低減にあまり効果が無かったことから、耐食性を低下させる Ti (21) を添加しない合金も試作した。

- ① Mn 及び Si の添加は耐はく離性を向上する効果があり、その程度は 950℃ で大きい。しかし、酸化増量を低減する効果は認められない。
- ② C の増量及び B の添加は、耐酸化性には影響を与えないが、浸炭量を大きくする。
- ③ Nb 及び Fe の添加は、耐酸化性をやや劣化させるが、浸炭挙動には影響を与えない。
- ④ Y の添加は 950℃ において耐はく離性を向上する効果がある。しかし、1000℃ では上記の効果は認められない。

4.7 総合評価

Ni-18~19%Cr-21~22%W を骨格組成とした合金における C, Nb, Fe, Mn, Si, Y 及び B の各種特性に与える効果を検討した。

Fe 及び Nb の添加並びに C の 0.03% 以上の添加には利点が無かった。Mn 及び Si の添加は、ヘリウム中腐食に対して酸化膜の耐はく離性向上には効果があるものの酸化増量低減の効果は十分ではなかった。Y 及び B の添加は、熱間加工性、引張特性、大気中クリープ破断特性及びヘリウム中耐食性の点から合金の性能を向上させる可能性があることから、さらに詳細に検討する必要があると判断した。また、Mn, Si 及び B を同時に添加する場合には、固溶化処理時に W が固溶化しにくいことから Cr 及び W の総量をさらに若干減じ、Ni-18~19%Cr-20~21%W とするのが妥当と判断した。

5. 第 4 元素の添加効果を明らかにするための第 3 次試作合金の評価

5.1 目的

Ni-Cr-W 系超耐熱合金を対象として、骨格合金組成である Cr と W の最適化を目的とした第 1 次合金試作とそのスクリーニング試験の結果、Ni-18~19%Cr-21~22%W 合金を最適組成と判断した。さらにこの結果をもとに、Ni-18~19%Cr-21~22%W を標準材とし、これに C, Nb, Fe, Mn, Si, Y 及び B の 4 元素を添加した第 2 次合金試作とそのスクリーニング試験の結果、熱間加工性、引張特性、ヘリウム中腐食及び大気中クリープ特性に及ぼす各元素の添加効果が明らかとなった。

これらの知見をまとめた結果、Mn 及び Si 無添加材によるクリープ破断特性改良の可能性、さらには Y 及び B の複合添加効果を含めた知見を蓄積することの必要性が指摘された。したがって、これらの項目を明らかにすることを目的とした第 3 次の合金試作を行うこととした。また、Mn 及び Si の添加が酸化増量低減にあまり効果が無かったことから、耐食性を低下させる Ti (21) を添加しない合金も試作した。

5.2 合金の試作

合金は真空誘導炉により、50kgの溶解を行い（化学組成を表5.2.1に示す）、1180℃で16hの均熱処理後鍛造及び熱間圧延によりφ15mmの棒とし、表5.2.2に示す最終熱処理を施した。合金S及び合金TのY添加量は目標0.005%に対して各々0.007%及び0.002%となった以外はほぼ目標通りの化学組成となっている。

5.3 熱間加工性試験（グリーブル試験）

a. 試験方法

φ15mmの熱間圧延丸棒からφ5mm、GL20mmの試験片を採取し、直接通電加熱方式による高速高温引張試験装置を用いて、1200℃で60sの予熱を実施した後800～1300℃の温度範囲で50℃ごとにクロスヘッド速度50.8mm/sの熱間加工性試験を実施した。

b. 試験結果

試験結果を図5.3.1に示す。これよりY含有量の多い合金Sの加工性の良好なことが注目される。一方、Ti、Y及びBを添加しなかった合金Wの加工性は良くないといえる。

5.4 引張試験

a. 試験方法

φ15mmの固溶化処理材からφ6mm、GL30mmの試験片を採取し、JISG 0567の規定を参考にして室温から1050℃までの8温度水準での引張試験を実施した。

b. 試験結果

各合金の強度性能及び破断伸びと試験温度の関係を各々図5.4.1及び図5.4.2に示す。

強度特性についてみると、850℃までは試験温度の上昇とともに緩やかな低下を示し、850℃以上では急激な低下を示している。破断伸びに関しては800～850℃で極小となる。また、Mn及びSiを添加しないでYを添加した合金S並びにBとYの複合添加材である合金Tの延性が他の合金より優れている。

以上の結果から、引張特性に関しては合金選択上の制限になるような知見は見当らず、各合金とも基本特性としては十分な性能を有しているといえる。

5.5 大気中クリープ破断試験

a. 試験方法

固溶化熱処理を施したφ15mmの棒からφ6mm、GL30mmの試験片を採取し、900℃、1000℃及び1050℃の3温度水準において目標破断時間300h、1000h及び3000hのクリープ破断試験を大気中で実施した。

b. 試験結果

各合金のクリープ破断試験結果をまとめて図 5.5.1 に示す。これより、900℃及び1000℃ではBとYを複合添加した合金Tが、1000℃及び1050℃の温度範囲ではTiを添加しなかった合金Wがクリープ破断寿命が長いといえる。さらに、900℃、1000℃及び1050℃のすべての試験温度において、Yを添加すると同時にMn及びSiを添加しなかった合金Sが平均して優れたクリープ破断特性を有しているといえる。

5.6 ヘリウム中腐食試験(20)

a. 試験方法

5 mm × 10 mm × 2 mm の板状試験片を用いて、ヘリウム中腐食試験を行った。試験片表面は1200番の湿式エメリー紙による仕上げとした。試験用ヘリウムは原研B型ヘリウム(表 3.6.1)であり、その供給量は試験片表面積1 cm²あたり約160 ml/minとした。試験温度は950℃及び1000℃とした。加熱時間は1000 hとし、100 hごとに試験温度と室温間で急激な熱サイクルを加えた(図 3.7.1)。

b. 試験結果

950℃、1000 h及び1000℃、1000 h加熱後の酸化増量及び浸炭量を合金ごとにまとめた結果を図 5.6.1 及び図 5.6.2 に示す。

耐酸化性に関しては950℃においてはY及びBの添加、あるいはTiを添加しないことにより材料の耐酸化性が向上する。一方、1000℃ではTiを添加しないことによる材料の耐酸化性向上が著しかった。

脱浸炭挙動についてみると、950℃では全ての合金が浸炭傾向を示すが、合金間に有意差は無いものと考えられる。一方、1000℃では、Yを添加してかつSiとMnを添加しなかった合金Sのみが浸炭傾向を示し、その他の合金は脱炭傾向を示した。しかしながらいずれにしてもそれらの脱浸炭量はわずかである。

以上をまとめると、Tiを添加しなかった合金Wの耐酸化性が良好であり、その他の合金の耐酸化性に有意差はなかった。また、脱浸炭挙動については、合金間で大きな差は認められなかった。

5.7 総合評価

Ni-18~19%Cr-20~22%Wを骨格組成としてMn、Si、B、Y及びTiの各種特性に与える効果をさらに詳細に検討した。

B及びYの添加は、熱間加工性、引張特性、大気中クリープ破断特性及びヘリウム中耐食性の点から有効であると判断した。Mn及びSiの添加は、熱間加工性に悪影響を与えるものの、ヘリウム中耐食性の向上に寄与する可能性を残している。Tiの添加は、ヘリウム中耐食性に悪影響を与えるものの、熱間加工性の向上に寄与する。また、Mn、Si及びTiの添加が大気中クリープ破断特性に対して与える影響については明確な結論を得るに至らなかった。

以上の結果から、Ni-18~19%Cr-20~22%Wを骨格組成としてY及びBを複合添加した合

金が適当であり、Mn、Si及びTiについては、さらに詳細な検討を進めるべきであると判断した。

6. 総括及び今後の展望

6.1 総括

高温ガス炉一次冷却材を近似した組成を有する高温のヘリウム中において優れた耐食性を持ち、かつ工業技術院大型プロジェクトで開発された超耐熱合金と同等以上の高温強度を有する合金を開発することを目的としてNi-Cr-W合金の再検討を行った。

まず、一定量の α_2 相が析出する合金組成を基本にCr/W比を変え、また耐食性改良のためMn及びSiを添加した5種類の合金を溶製した。これらの合金について、熱間加工性、引張特性、大気中クリープ破断特性、ヘリウム中疲労特性及びヘリウム中耐食性の検討を行った結果、Ni-18~19%Cr-21~22%Wが骨格組成として最適であると判断した。次に、この最適骨格組成の合金系にC、Nb、Fe、Mn、Si、Y、B及びTiを単独あるいは複合添加し、種々の特性に及ぼす効果を検討した。その結果、Ni-18~19%Cr-20~22%Wを骨格組成としてY及びBを複合添加した合金が適当であり、Fe及びNbの添加並びにCの0.03%以上の添加は利点無く、また、Mn、Si及びTiについては、さらに検討を進めるべきであると判断した。

6.2 今後の展望

今後、Ni-18~19%Cr-20~22%Wを骨格組成としてY及びBを複合添加した合金の特性を再確認すると共に、Mn、Si及びTiの効果についてさらに詳細な検討を行うことが必要である。

また、この合金を実用合金とするためには、大規模溶解による溶解法の確立（VIM-ESR、VIM-VAR等）、製管技術、溶接材料、溶接技術の確立及び各種特性（母材及び溶接部）の長時間試験による確認が必要である。

このため、下記の手順で材料開発を継続する予定である。

- ① 第4元素を含めた最適化学組成の提案（候補材料の決定）。
- ② 大規模溶解（2トン程度）により製造した候補材料の確性試験。

金が適当であり、Mn、Si及びTiについては、さらに詳細な検討を進めるべきであると判断した。

6. 総括及び今後の展望

6.1 総括

高温ガス炉一次冷却材を近似した組成を有する高温のヘリウム中において優れた耐食性を持ち、かつ工業技術院大型プロジェクトで開発された超耐熱合金と同等以上の高温強度を有する合金を開発することを目的としてNi-Cr-W合金の再検討を行った。

まず、一定量の α_2 相が析出する合金組成を基本にCr/W比を変え、また耐食性改良のためMn及びSiを添加した5種類の合金を溶製した。これらの合金について、熱間加工性、引張特性、大気中クリーブ破断特性、ヘリウム中疲労特性及びヘリウム中耐食性の検討を行った結果、Ni-18~19%Cr-21~22%Wが骨格組成として最適であると判断した。次に、この最適骨格組成の合金系にC、Nb、Fe、Mn、Si、Y、B及びTiを単独あるいは複合添加し、種々の特性に及ぼす効果を検討した。その結果、Ni-18~19%Cr-20~22%Wを骨格組成としてY及びBを複合添加した合金が適当であり、Fe及びNbの添加並びにCの0.03%以上の添加は利点無く、また、Mn、Si及びTiについては、さらに検討を進めるべきであると判断した。

6.2 今後の展望

今後、Ni-18~19%Cr-20~22%Wを骨格組成としてY及びBを複合添加した合金の特性を再確認すると共に、Mn、Si及びTiの効果についてさらに詳細な検討を行うことが必要である。

また、この合金を実用合金とするためには、大規模溶解による溶解法の確立（VIM-ESR、VIM-VAR等）、製管技術、溶接材料、溶接技術の確立及び各種特性（母材及び溶接部）の長時間試験による確認が必要である。

このため、下記の手順で材料開発を継続する予定である。

- ① 第4元素を含めた最適化学組成の提案（候補材料の決定）。
- ② 大規模溶解（2トン程度）により製造した候補材料の確性試験。

参 考 文 献

- (1) M. Shindo and T. Kondo : Proc. Conf. on Gas-Cooled Reactors Today, Bristol/UK, 1982 (BNES) Vol. 2, p. 179
- (2) 通商産業省工業技術院, 科学技術庁金属材料技術研究所: 高温還元ガス利用による直接製鉄技術の研究開発「超耐熱合金の開発」-最終成果報告書-(昭和56年3月)
- (3) 新藤, 近藤: 鉄と鋼, 68(1982) 1628
- (4) Y. Kurata, K. Sato, T. Nakanishi, K. Sahira and T. Kondo: Proc. Conf. on Creep, Tokyo/Japan, 1986 (JSME, IMechE, ASME, ASTM) p. 79
- (5) 新藤, 近藤: JAERI-M 83-118 (1983)
- (6) 磯部, 近藤: 学振123委員会研究報告書, 20(1979) 93
- (7) R. Tanaka and T. Kondo: Nuclear Technology, 66(1984) 75
- (8) 榎木, 吉川, 行俊: 学振123委員会研究報告書, 23(1982) 11
- (9) 吉川, 榎木, 行俊: 学振123委員会研究報告書, 20(1980) 159
- (10) 渡辺, 千葉, 九重: 学振123委員会研究報告書, 15(1974) 285
- (11) R. Yoda, R. Watanabe, H. Yoshida, T. Watanabe, T. Tanabe, M. Okada and T. Arai : Proc. Conf. on Gas-Cooled Reactors Today, Bristol/UK, 1982 (BNES) Vol. 2, p. 197
- (12) 辻, 中島: JAERI-M (投稿中)
- (13) 塚田, 新藤, 鈴木, 中島: JAERI-M 88-264 (1989)
- (14) 渡辺, 千葉: 学振123委員会研究報告書, 20(1979) 9
- (15) 稲積, 松尾, 田中, 植木: 学振123委員会研究報告書, 22(1981) 317
- (16) 行俊, 吉川, 榎木: 鉄と鋼, 64(1978) S946
- (17) 細井, 榊原, 篠田, 土田, 関野, 青木, 増井: 鉄と鋼, 65(1979) 1004
- (18) 例えば
根本: 日本金属学会報, 18(1979) 192
- (19) 大村, 竹山, 松尾, 田中: 鉄と鋼, 68(1982) S 1352
- (20) 塚田, 鈴木, 中島: JAERI-M (投稿中)
- (21) T. Kondo, T. Kikuyama, M. Shindo: Proc. Symposium on Corrosion in Energy Conversion and Generation, Electrochemical Soc. N. Y. Oct (1974) p. 163

Table 3.1.1 Test program for the evaluation of experimental alloys.

試験項目	試験条件			
	温度	組成	熱処理	その他
金属組織	室温	5	2	
硬さ	室温	5	2	
引張試験	8条件	5	2	・ 室温, 700℃, 800℃, 850℃, 900℃, 950℃, 1000℃, 1050℃の8条件
グリーンブル試験	9条件	5		・ 800℃, 900℃, 1000℃, 1050℃, 1100℃, 1150℃, 1200℃, 1250℃, 1300℃の9条件
He 中腐食試験	900℃ 950℃ 1000℃	5	2	・ 1000h (100h x 10サイクル) ・ 質量変化, Cr 及び Mn の欠乏層, 試験片全体の炭素分析
大気中クリープ 破断試験	900℃ 1000℃ 1050℃	5	2	各々破断寿命の目標 300h, 1000h, 3000h の3応力水準
He 中疲労試験	900℃	1	2	・ 歪速度は 0.1%/s ・ 歪振幅は ±0.15%~±0.60%の4水準

Table 3.2.1 Chemical composition (wt%) and heat treatments of 1st experimental alloys.

Alloy No.	Charge No.	Composition	C	Si	Mn	Ni	Cr	W	Ti	Zr	P	S	Fe	Al	Nb	Ta	Co	B	Heat Treatment*
1	Y6360	Nominal	0.03	0.3	1.0	Bal.	28.0	15.5	0.2	0.04	-	-	-	-	-	-	-	-	A: 1275°Cx1hWQ, B: 1275°Cx1hWQ+1125°Cx1hWQ
		Analysis	0.018	0.30	1.00	55.00	28.03	15.01	0.24	0.03	0.003	0.003	0.13	0.004	<0.01	0.001	0.01	0.0008	C: 1200°Cx1hAC
2	Y6361	Nominal	0.03	0.3	1.0	Bal.	24.0	18.5	0.2	0.04	-	-	-	-	-	-	-	-	A: 1300°Cx1hWQ, B: 1300°Cx1hWQ+1200°Cx1hWQ
		Analysis	0.018	0.26	0.96	56.06	23.91	18.22	0.23	0.02	0.002	0.003	0.14	0.002	<0.01	0.001	0.01	0.0008	C: 1200°Cx1hAC
3	Y6362	Nominal	0.03	0.3	1.0	Bal.	20.0	21.5	0.2	0.04	-	-	-	-	-	-	-	-	A: 1325°Cx1hWQ, B: 1325°Cx1hWQ+1225°Cx1hWQ
		Analysis	0.018	0.30	0.98	56.80	20.10	21.16	0.23	0.03	0.002	0.002	0.14	0.003	<0.01	0.001	0.01	0.0007	C: 1200°Cx1hAC
4	Y6363	Nominal	0.03	0.3	1.0	Bal.	16.0	24.5	0.2	0.04	-	-	-	-	-	-	-	-	A: 1325°Cx1hWQ
		Analysis	0.024	0.33	1.16	57.95	16.42	23.72	0.18	0.02	0.001	0.003	0.11	0.003	<0.01	0.001	0.01	0.0002	C: 1200°Cx1hAC
5	Y6364	Nominal	0.03	0.3	1.0	Bal.	12.0	27.5	0.2	0.04	-	-	-	-	-	-	-	-	A: 1325°Cx1hWQ
		Analysis	0.022	0.32	1.18	59.00	11.99	27.44	0.22	0.03	0.002	0.002	0.17	0.004	<0.01	0.001	0.01	0.0001	C: 1200°Cx1hAC

* A : solution treatment

B : grain-boundary precipitation treatment

C : treatment for Gleeble testing

- not determined

Table 3.2.2 Hardness of 1st experimental alloys (HV 98N).

Alloy No.	Charge No.	Diameter mm ϕ	Heat Treatment*		
			A	B	C
1	Y6360	25	164	175	-
		15	157	171	193
2	Y6361	25	168	181	-
		15	168	180	215
3	Y6362	25	187	206	-
		15	188	206	223
4	Y6363	25	212	-	-
		15	213	-	233
5	Y6364	25	215	-	-
		15	216	-	243

* A : solution treatment

B : grain-boundary precipitation treatment

C : treatment for Gleeble testing

Table 3.5.1 Results of creep test for 1st experimental alloys tested at 900°C.

Stress: 63.7 MPa

Alloy No.	Heat Treatment	Rupture Time (h)	Elongation (%)	Reduction of Area (%)
1 (28Cr-15.5W)	A	189.1	58.0	49.0
	B	157.1	74.6	56.0
2 (24Cr-18.5W)	A	242.1	35.2	36.4
	B	246.8	50.7	47.1
3 (20Cr-21.5W)	A	268.8	52.0	55.3
		324.1	53.2	66.2
	B	231.3	56.9	52.1
		269.1	56.1	50.2
4 (16Cr-24.5W)	A	424.5	50.1	53.4
5 (12Cr-27.5W)	A	309.1	31.0	35.6

Stress: 53.9 MPa

Alloy No.	Heat Treatment	Rupture Time (h)	Elongation (%)	Reduction of Area (%)
1 (28Cr-15.5W)	A	617.8	34.8	35.5
	B	514.3	69.6	56.8
2 (24Cr-18.5W)	A	807.6	44.8	41.2
	B	481.3	40.6	32.6
3 (20Cr-21.5W)	A	805.4	48.1	43.1
		1005.2	41.2	42.4
	B	520.2	56.9	75.5
		614.7	57.1	61.8
4 (16Cr-24.5W)	A	499.3	30.7	42.7
5 (12Cr-27.5W)	A	479.4	12.6	11.9

Stress: 44.1 MPa

Alloy No.	Heat Treatment	Rupture Time (h)	Elongation (%)	Reduction of Area (%)
3 (20Cr-21.5W)	A	2280.9	17.1	20.2
	B	2439.4	49.7	55.5

Table 3.5.2 Results of creep test for 1st experimental alloys tested at 1000°C.

Stress: 34.3 MPa

Alloy No.	Heat Treatment	Rupture Time (h)	Elongation (%)	Reduction of Area (%)
1 (28Cr-15.5W)	A	268.8	47.5	27.7
	B	267.8	48.7	36.0
2 (24Cr-18.5W)	A	343.7	30.8	27.5
	B	329.2	54.5	46.0
3 (20Cr-21.5W)	A	632.0	40.2	29.6
	B	376.0	61.7	52.8
4 (16Cr-24.5W)	A	582.4	46.6	31.0
		168.2	41.7	51.5
5 (12Cr-27.5W)	A	222.7	27.7	24.8
		147.2	31.3	31.9

Stress: 29.4 MPa

Alloy No.	Heat Treatment	Rupture Time (h)	Elongation (%)	Reduction of Area (%)
1 (28Cr-15.5W)	A	354.0	24.1	21.0
	B	594.4	38.1	25.6
2 (24Cr-18.5W)	A	410.7	16.9	19.1
		707.6	35.2	21.5
	B	325.9	18.8	18.5
3 (20Cr-21.5W)		632.0	50.3	30.9
	A	1790.5	31.6	25.9
4 (16Cr-24.5W)	B	1105.8	45.9	27.8
	A	301.3	38.5	47.5
5 (12Cr-27.5W)	A	407.2	16.7	17.7

Stress: 24.5 MPa

Alloy No.	Heat Treatment	Rupture Time (h)	Elongation (%)	Reduction of Area (%)
3 (20Cr-21.5W)	A	2451.1	29.7	24.9
	B	2342.8	51.3	30.5

Table 3.5.3 Results of creep test for 1st experimental alloys tested at 1050°C.

Stress: 24.5 MPa

Alloy No.	Heat Treatment	Rupture Time (h)	Elongation (%)	Reduction of Area (%)
1 (28Cr-15.5W)	A	164.9	27.5	16.3
	B	90.4	23.2	34.1
2 (24Cr-18.5W)	A	292.0	26.8	19.6
	B	219.9	22.4	19.3
3 (20Cr-21.5W)	A	237.8	18.8	26.2
	B	371.5	29.6	46.7
4 (16Cr-24.5W)	A	242.1	34.2	52.0
5 (12Cr-27.5W)	A	160.3	9.4	16.0

Stress: 19.6 MPa

Alloy No.	Heat Treatment	Rupture Time (h)	Elongation (%)	Reduction of Area (%)
1 (28Cr-15.5W)	A	394.7	19.5	16.1
	B	412.5	14.6	9.5
2 (24Cr-18.5W)	A	614.5	25.7	25.7
	B	555.4	18.8	15.0
3 (20Cr-21.5W)	A	836.4	12.4	17.0
	B	829.9	36.2	36.0
4 (16Cr-24.5W)	A	381.3	46.8	49.4
5 (12Cr-27.5W)	A	241.2	11.0	24.7

Stress: 14.7 MPa

Alloy No.	Heat Treatment	Rupture Time (h)	Elongation (%)	Reduction Of Area (%)
3 (20Cr-21.5W)	A	5374	18	21
	B	3662.4	25	31

Table 3.6.1 Levels of impurities in JAERI type B helium (Pa).

H ₂	H ₂ O	CO	CO ₂	CH ₄
20 - 21	0.08 - 0.12	10 - 11	0.2 - 0.3	0.5 - 0.6

Table 4.2.1 Chemical composition of 2nd experimental alloys (wt%).

Alloy	Charge No.	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	W	Co	Al	Ti	Nb	Ta	Zr	Fe	B	Y	N	
F (Standard)	Y6727A1	0.025	0.27	0.94	0.002	0.002	Bal.	18.14	21.62	0.01	0.009	0.25	0.01	0.01	0.05	0.16	0.0002	0.001	0.0024	
	Y6680A1	0.059	0.25	0.95	0.002	0.002	Bal.	18.61	21.39	0.01	0.007	0.25	0.01	0.01	0.02	0.17	0.0002	0.001	0.0035	
H (Nb addition)	Y6679A1	0.026	0.22	0.95	0.003	0.002	Bal.	18.45	22.88	0.01	0.016	0.33	1.00	0.01	0.02	0.62	0.0002	0.001	0.0032	
	Y6754A1	0.020	0.29	1.01	0.002	0.002	Bal.	18.52	21.61	0.01	0.009	0.22	0.96	0.01	0.04	0.19	0.0002	0.001	0.0030	
I (Fe addition)	Y6681A1	0.021	0.29	0.95	0.002	0.002	Bal.	18.58	21.46	0.01	0.006	0.25	0.01	0.01	0.02	5.10	0.0003	0.001	0.0035	
	Y6817A1	0.016	0.01	0.01	0.001	0.001	Bal.	18.35	21.62	0.02	0.004	0.24	0.01	0.01	0.05	0.09	0.0001	0.001	0.0021	
J (Mn, Si free)	Y6728A1	0.025	0.04	0.01	0.002	0.002	Bal.	18.64	21.59	0.01	0.008	0.23	0.01	0.01	0.03	0.24	0.0001	0.001	0.0018	
	Y6729A1	0.014	0.02	0.01	0.001	0.001	Bal.	18.47	21.63	0.01	0.007	0.24	0.01	0.01	0.05	0.07	0.0002	0.001	0.0029	
K (J+Y addition)																				
R (B addition)	Y6678A1	0.019	0.26	0.95	0.001	0.002	Bal.	18.46	21.44	0.01	0.010	0.25	0.01	0.01	0.02	0.17	0.0035	0.001	0.0035	

Table 4.2.2 Heat treatments of 2nd experimental alloys.

Alloy	Heat Treatment *
F	A : 1300°C x 1h WQ
	C : 1200°C x 1h AC
G	A : 1310°C x 1h WQ
	C : 1200°C x 1h AC
H	A : 1320°C x 1h WQ (φ22)
	C : 1200°C x 1h WQ (φ15)
I	A : 1330°C x 1h WQ
	C : 1200°C x 1h AC
J	A : 1280°C x 1h WQ
	C : 1200°C x 1h AC
K	A : 1280°C x 1h WQ
	C : 1200°C x 1h AC
R	A : 1300°C x 1h WQ
	C : 1200°C x 1h AC

* A : solution treatment
C : treatment for Gleeble testing

Table 4.2.3 Hardness of 2nd experimental alloys (HV98N).

Alloy	Charge No.	Diameter (mm ^φ)	Heat Treatment*		
			A	C	F
F	Y6727A1	22	183		
		15	177	218	251
G	Y6680A1	22	190		
		15	197	228	284
H	Y6679A1	22	221		
		15	206	230	280
I	Y6681A1	22	219		
		15	218	236	285
J	Y6817A1	22	186		
		15	181		
K	Y6729A1	22	192		
		15	183	209	247
R	Y6678A1	22	214		
		15	204	247	339

* A : solution treatment
C : treatment for Gleeble testing
F : as forged

Table 5.2.1 Chemical composition of 3rd experimental alloys (wt%).

Alloy	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	W	Ti	Zr	Y	B	Co	Al	Nb	Ta	Fe	O	N
S (Mn, Si free Y addition)	0.040	<0.02	<0.01	<0.002	0.001	Bal.	18.62	21.38	0.24	0.04	0.0070	<0.0005	0.0074	0.023	0.02	0.0017	0.05	0.0012	0.0015
T (B, Y addition)	0.028	0.28	0.76	<0.002	0.001	Bal.	18.62	20.71	0.19	0.03	0.0020	0.0045	0.0083	0.011	0.02	<0.0002	0.05	0.0014	0.0016
U (B addition)	0.028	0.29	0.77	<0.002	0.001	Bal.	18.61	20.94	0.20	0.03	<0.002	0.0055	0.0095	0.014	0.02	<0.0002	0.05	0.0014	0.0017
V (Standard)	0.032	0.30	0.80	<0.002	0.001	Bal.	18.63	21.75	0.20	0.03	<0.002	<0.0005	0.0066	0.013	0.02	<0.0002	0.06	0.0010	0.0013
W (Ti free)	0.033	0.28	0.78	<0.002	0.001	Bal.	18.62	21.51	0.014	0.03	<0.002	<0.0005	0.0075	0.011	0.02	<0.0002	0.07	0.0020	0.0016

Table 5.2.2 Heat treatments of 3rd experimental alloys.

Alloy	Heat Treatment*
S	A : 1265°C x 0.5h WQ C : 1200°C x 1h AC
T	A : 1240°C x 0.5h WQ C : 1200°C x 1h AC
U	A : 1230°C x 0.5h WQ C : 1200°C x 1h AC
V	A : 1280°C x 0.5h WQ C : 1200°C x 1h AC
W	A : 1280°C x 0.5h WQ C : 1200°C x 1h AC

* A : solution treatment
C : treatment for Gleeble testing

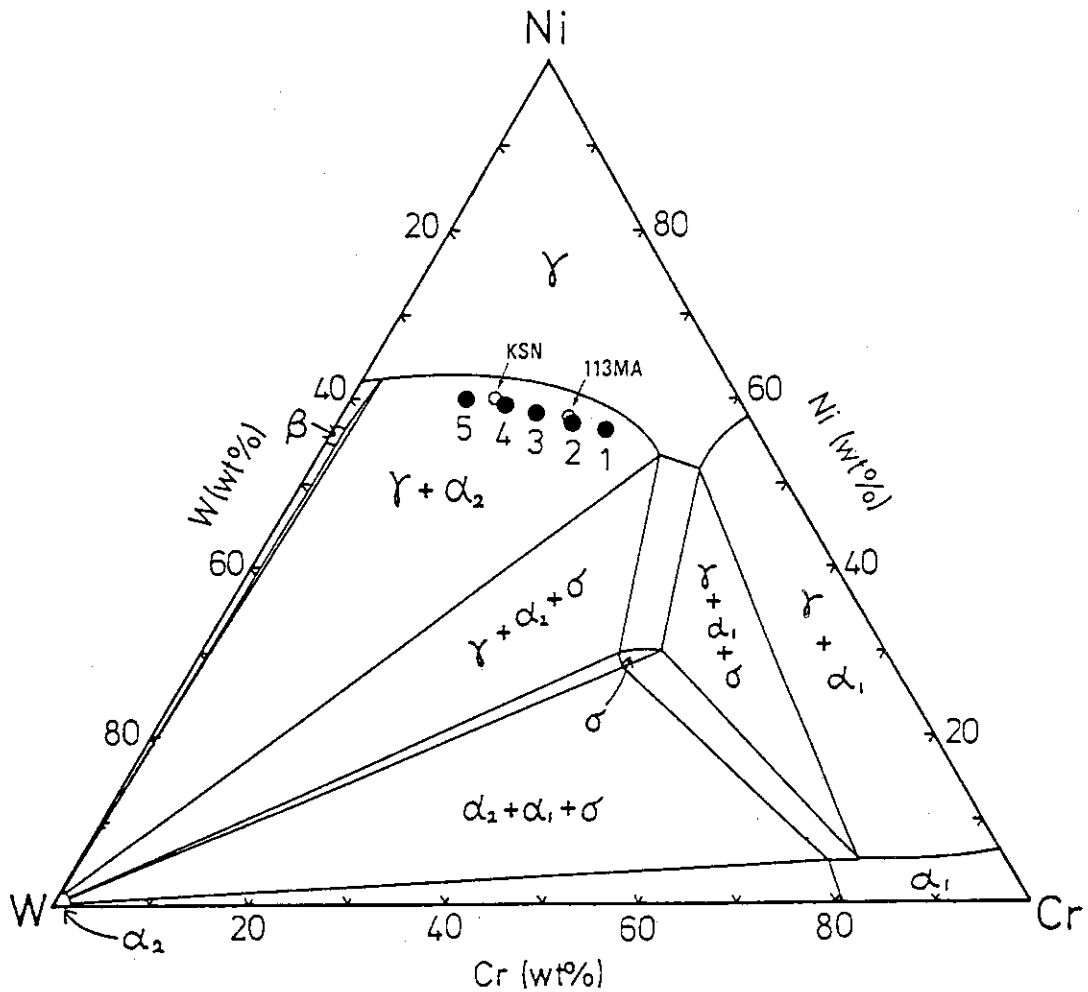


Fig. 3.1.1 Constitution of five experimental alloys in phase diagram of Ni-Cr-W ternary system at 1000°C.

No.	Symbol of H.T.	Magnification	
		x 100	x 400
25	A		
	B		
15	A		
	B		
15	C		

Fig. 3. 2. 1 Microstructures of Alloy No. 1.

mm ^φ	Symbol of H.T.	Magnification	
		× 100	× 400
25	A		
	B		
15	A		
	B		
15	C		

Fig. 3. 2. 2 Microstructures of Alloy No. 2.

mm ϕ	Symbol of H.T.	Magnification	
		x 100	x 400
25	A		
	B		
15	A		
	B		
15	C		

Fig. 3. 2. 3 Microstructures of Alloy No. 3.

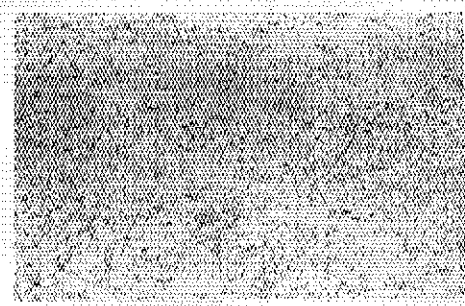
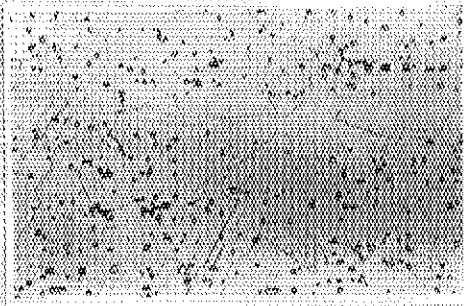
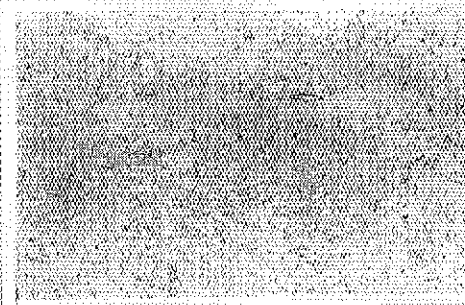
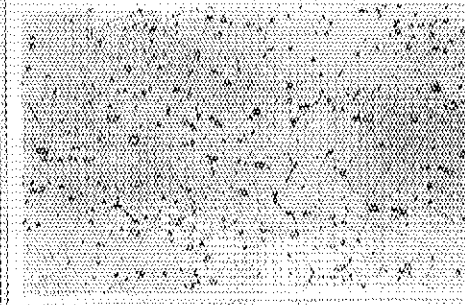
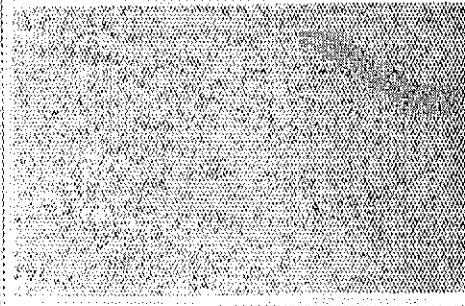
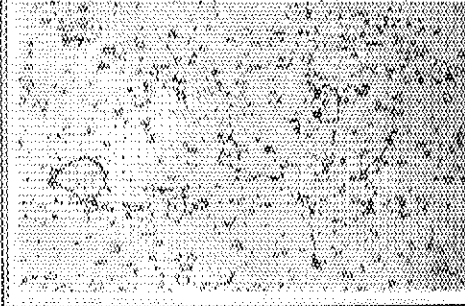
run #	Symbol of H.T.	Magnification	
		x 100	x 400
25	A		
15	A		
15	C		

Fig. 3. 2. 4 Microstructures of Alloy No. 4.

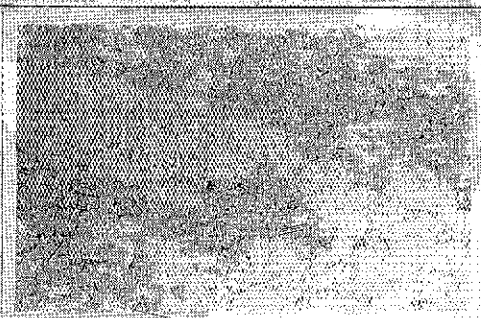
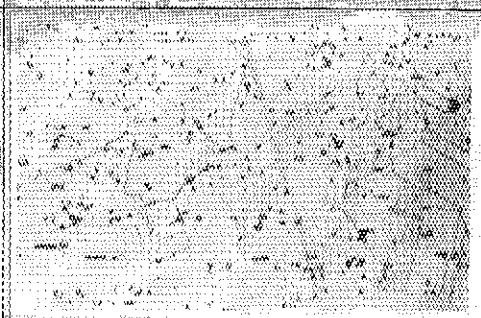
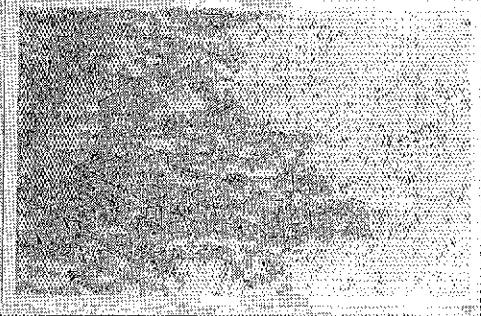
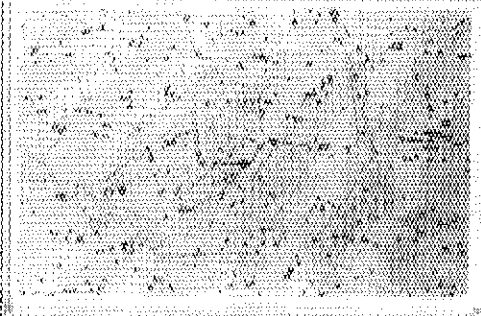


mm	Symbol of H.T.	Magnification	
		x 100	x 400
25	A		
15	A		
15	C		

Fig. 3. 2. 5 Microstructures of Alloy Na 5.

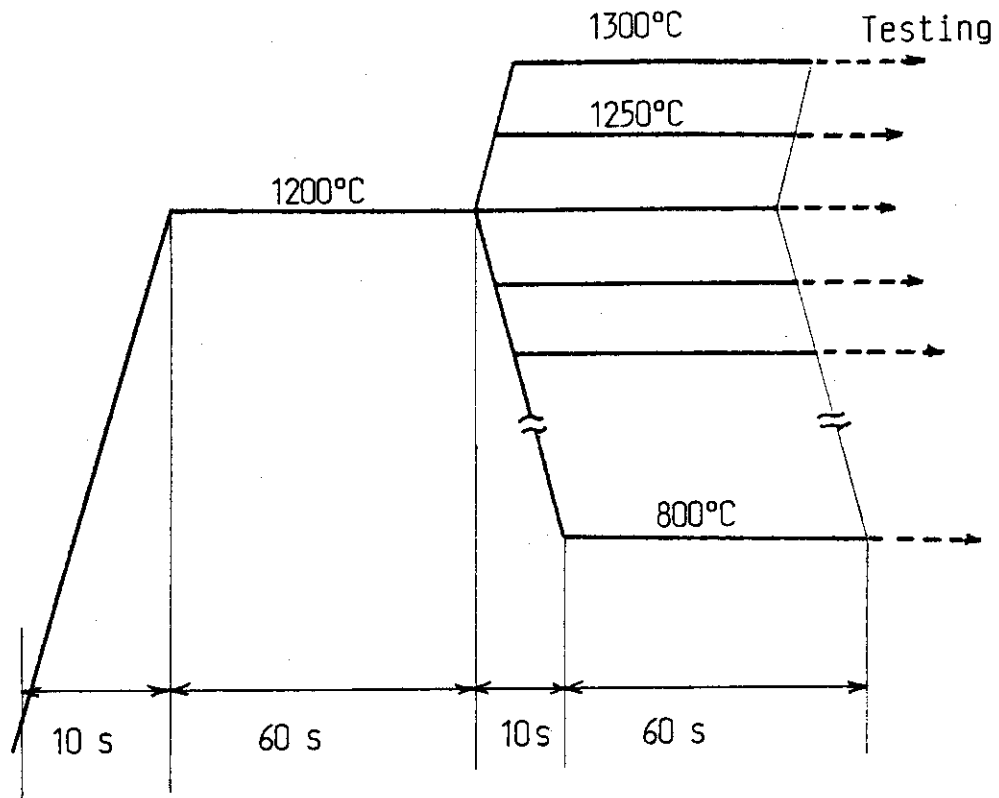


Fig. 3. 3. 1 Heating process for Gleeble test of 1st experimental alloys.

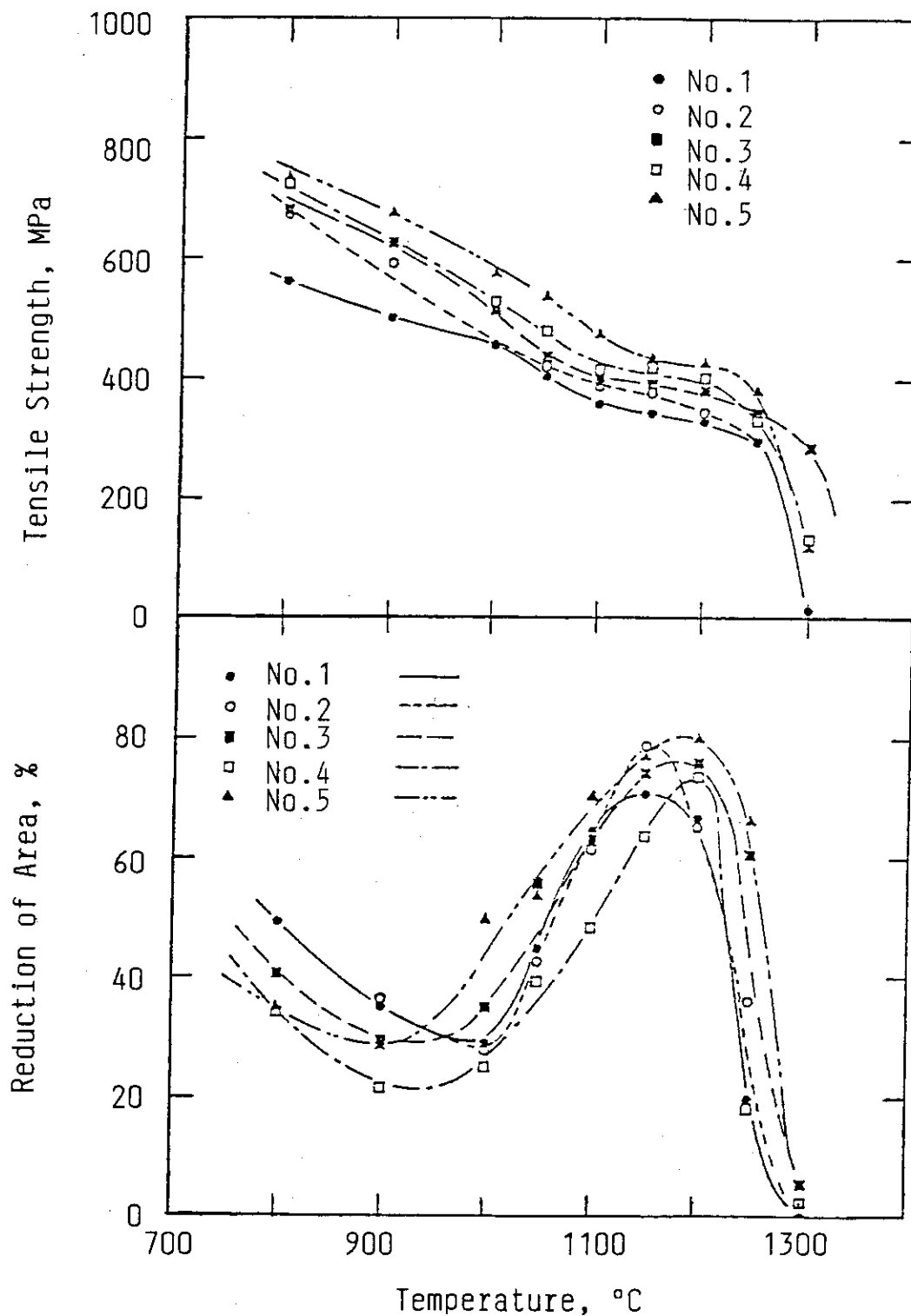


Fig. 3.3.2 Results of Gleeble tests for 1st experimental alloys.

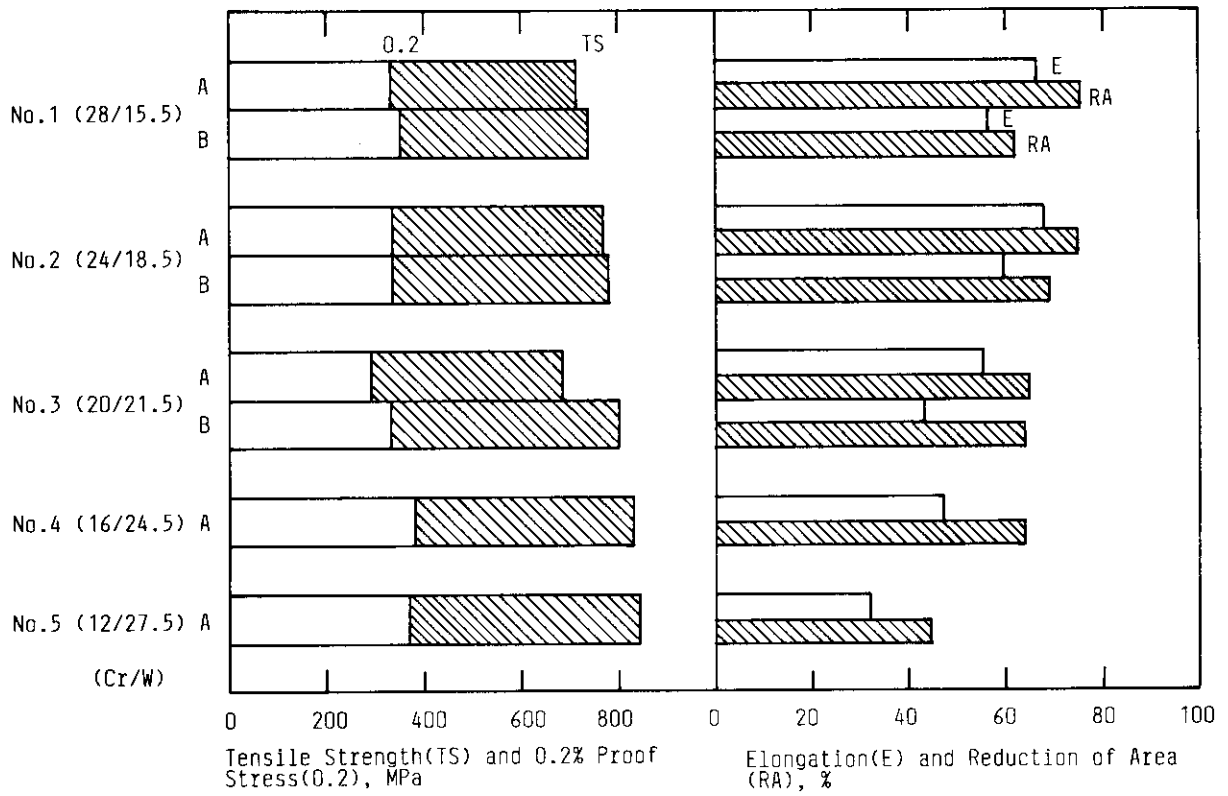


Fig. 3.4.1 Tensile properties of 1st experimental alloys tested at R.T..

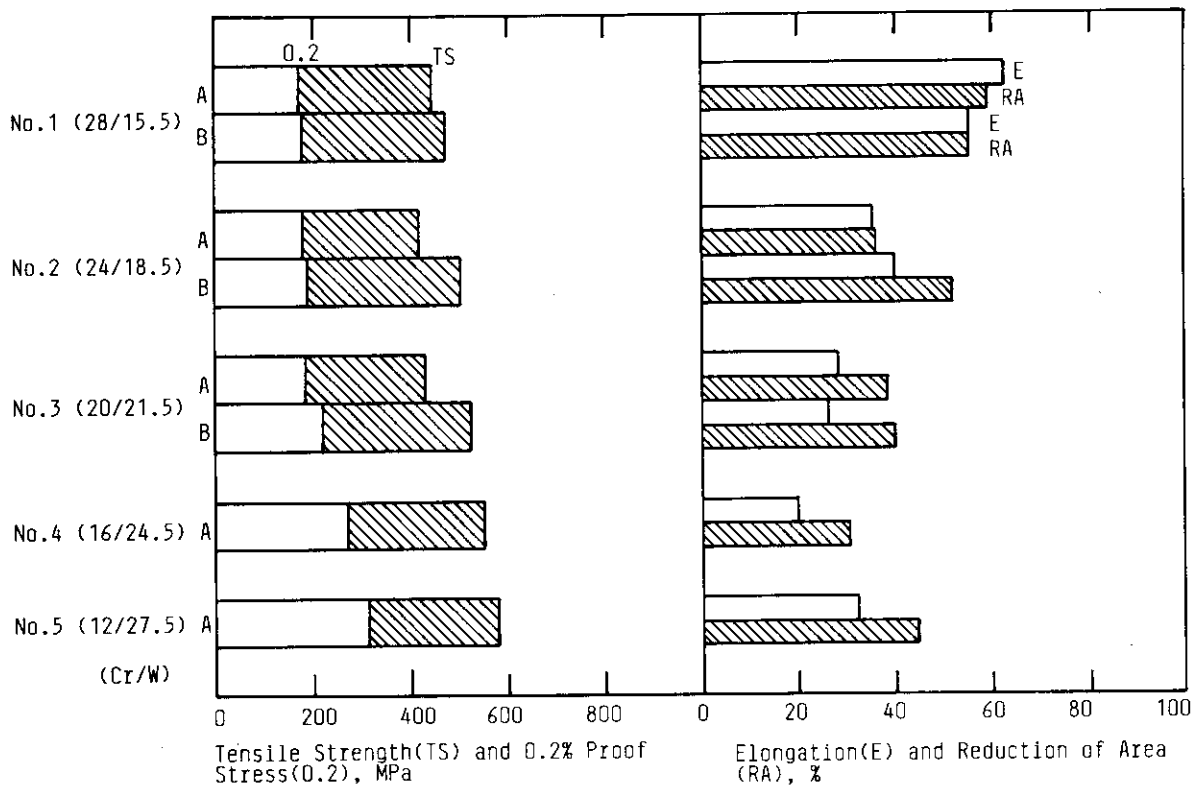


Fig. 3.4.2 Tensile properties of 1st experimental alloys tested at 700°C.

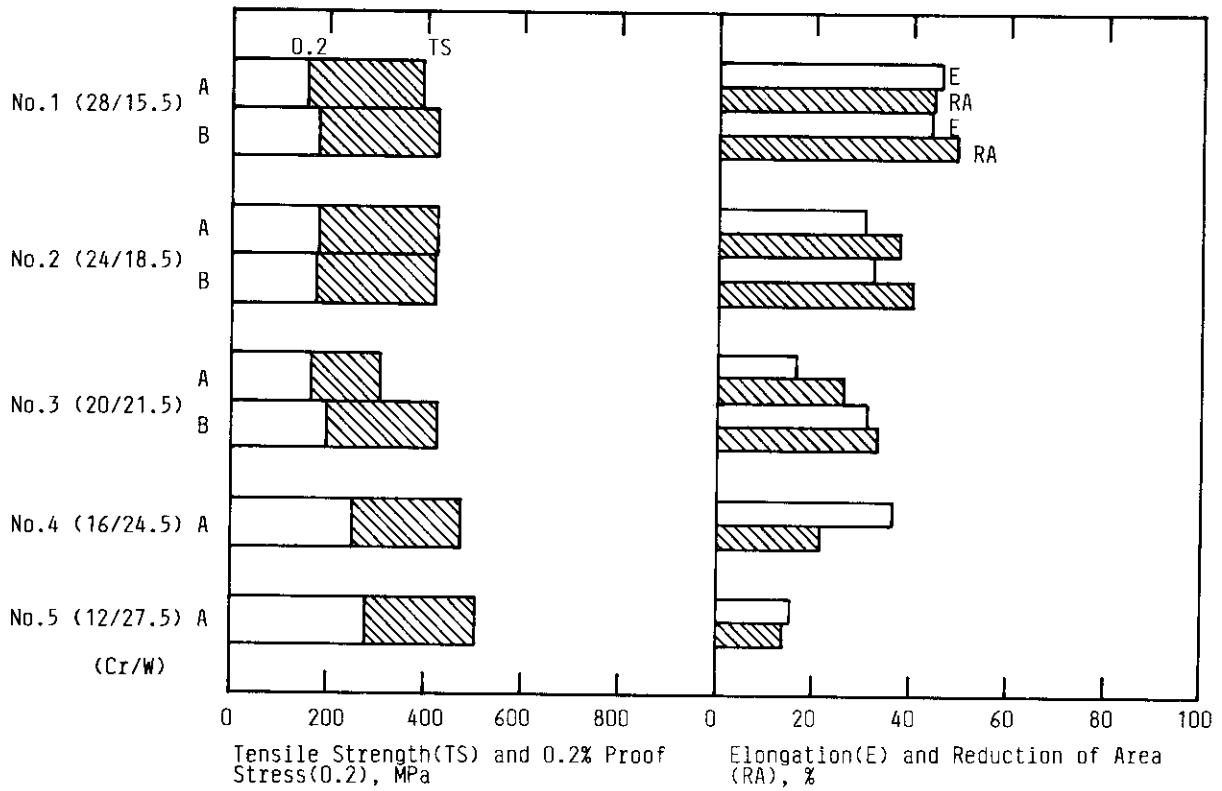


Fig. 3. 4. 3 Tensile properties of 1st experimental alloys tested at 800°C.

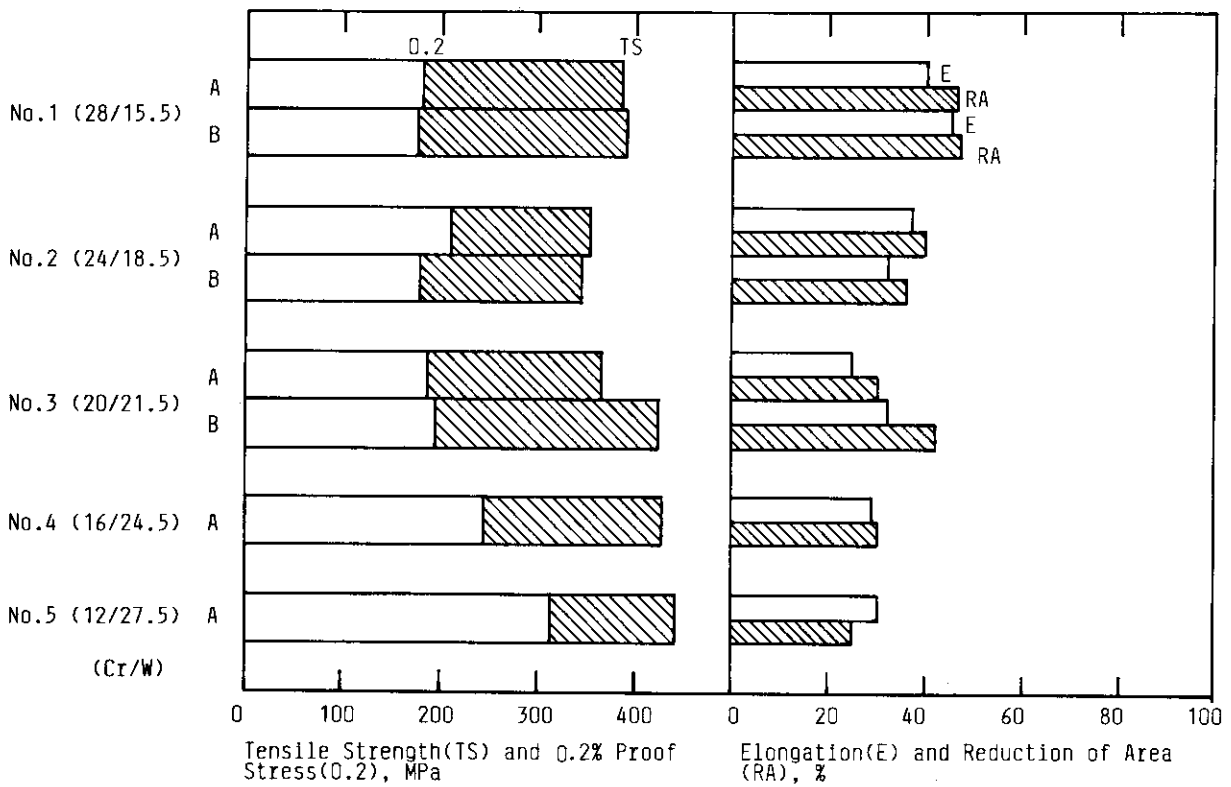


Fig. 3. 4. 4 Tensile properties of 1st experimental alloys tested at 850°C.

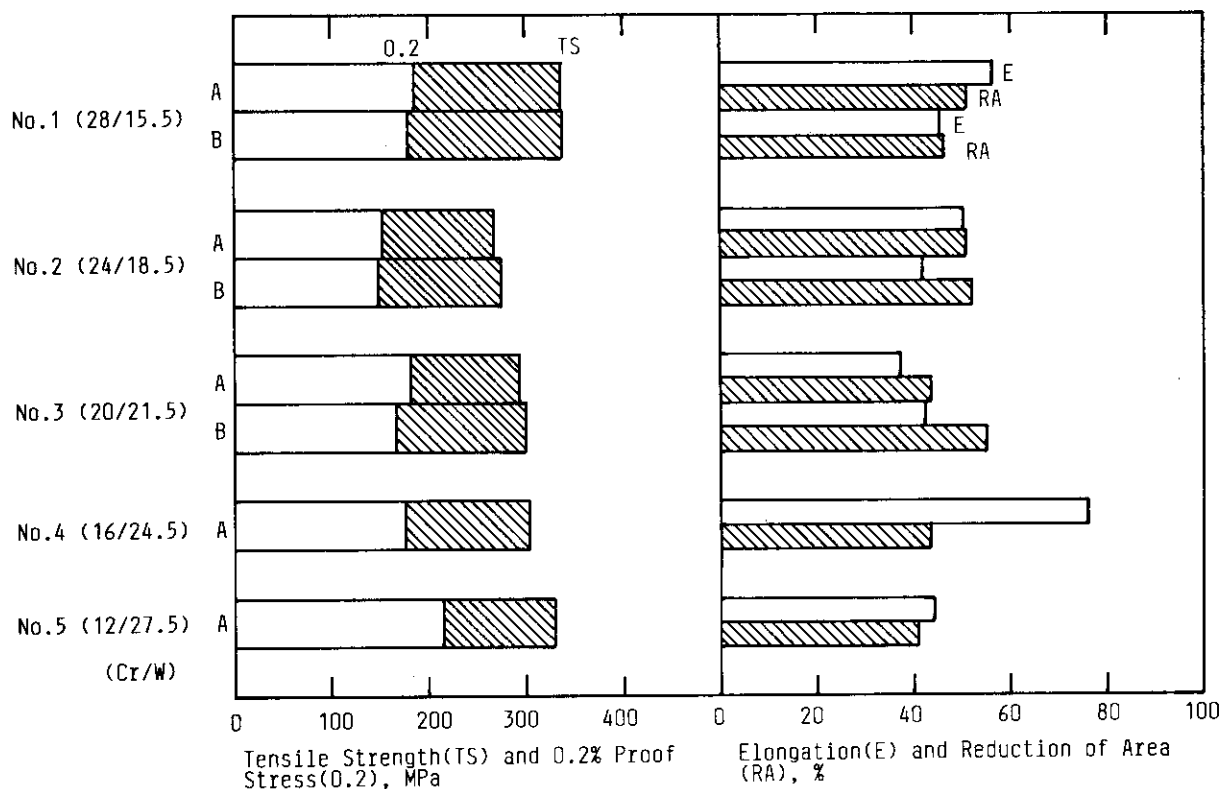


Fig. 3. 4. 5 Tensile properties of 1st experimental alloys tested at 900°C.

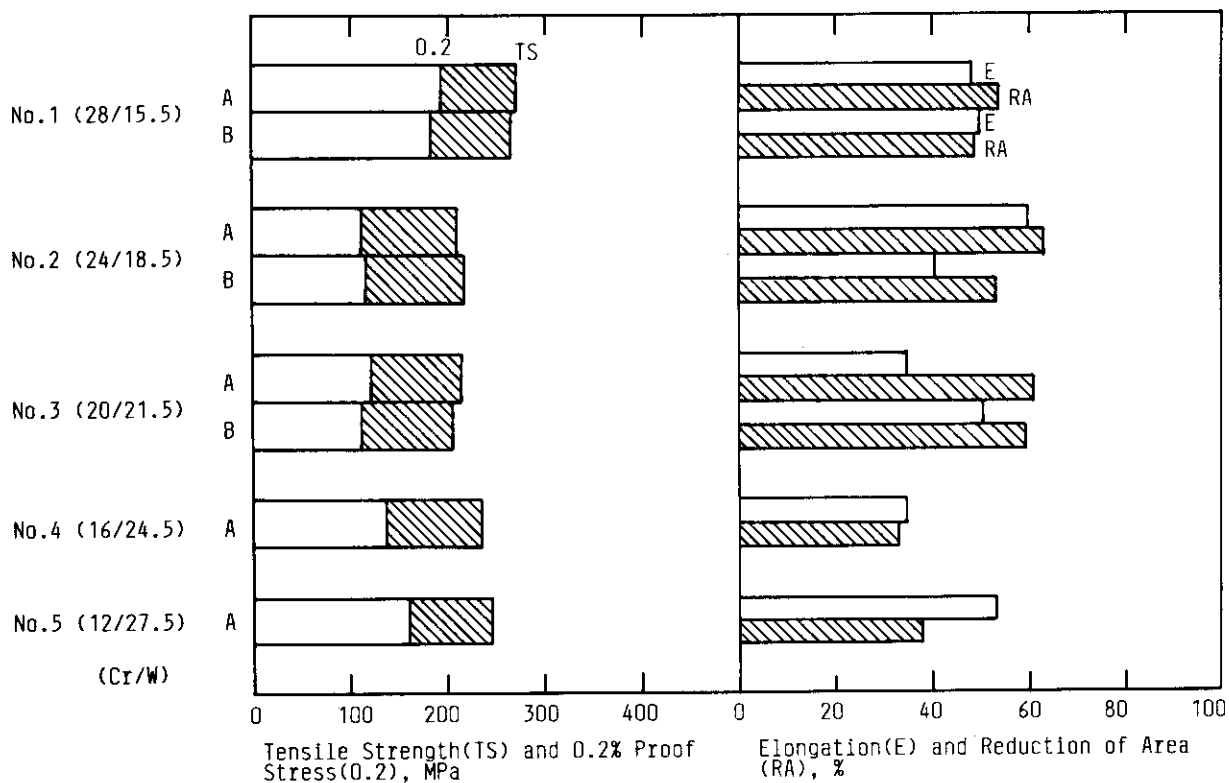


Fig. 3. 4. 6 Tensile properties of 1st experimental alloys tested at 950°C.

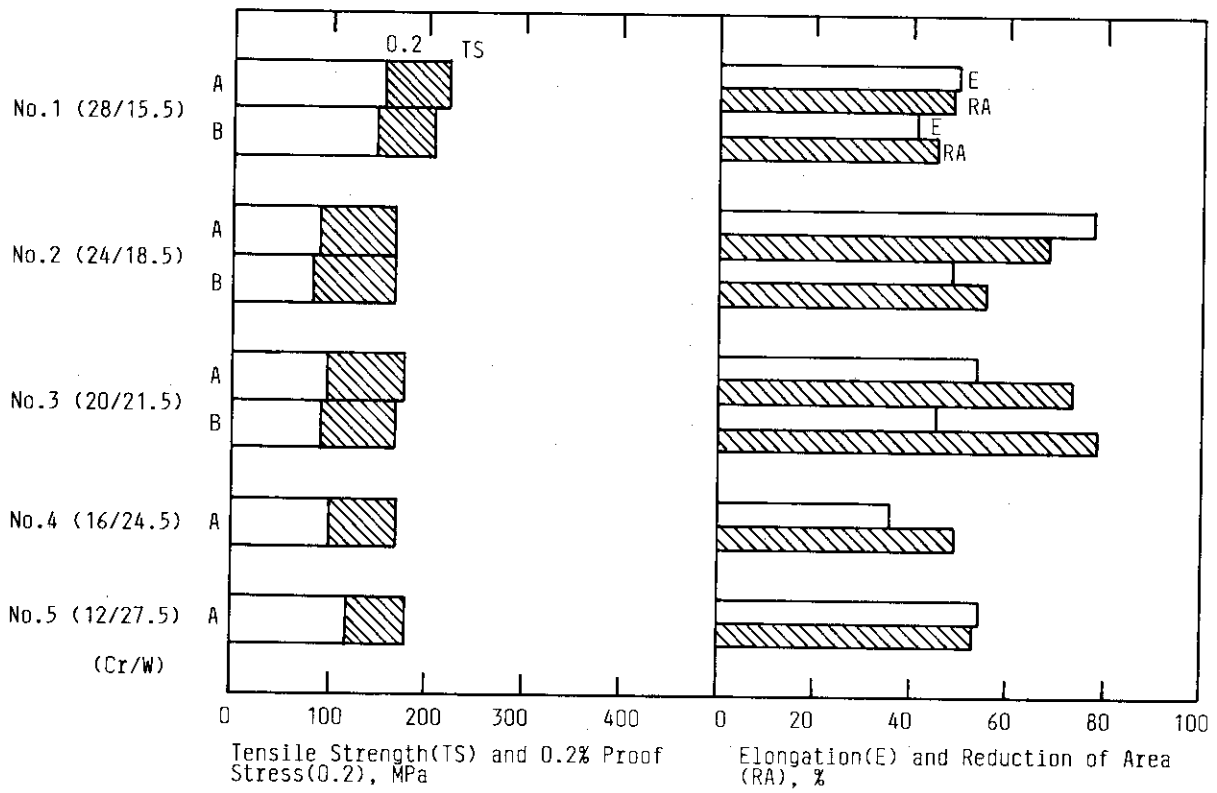


Fig. 3. 4. 7 Tensile properties of 1st experimental alloys tested at 1000 °C.

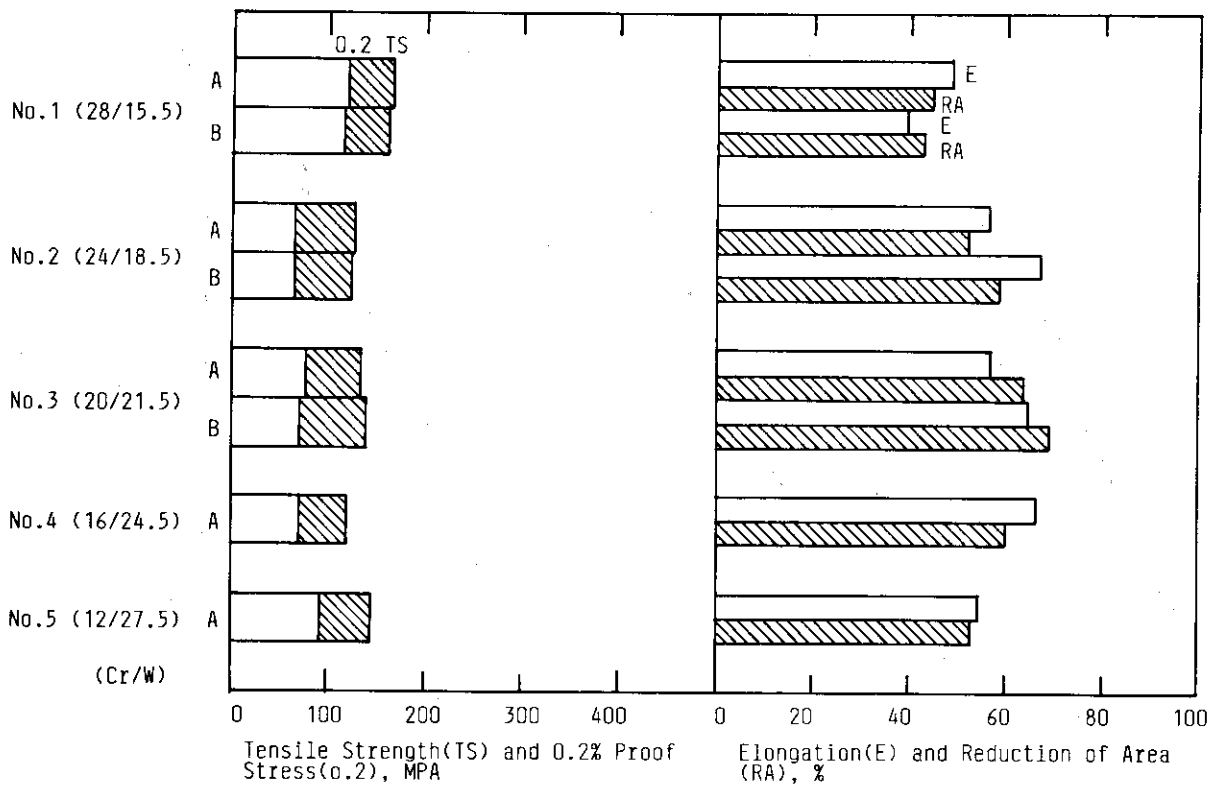


Fig. 3. 4. 8 Tensile properties of 1st experimental alloys tested at 1050 °C.

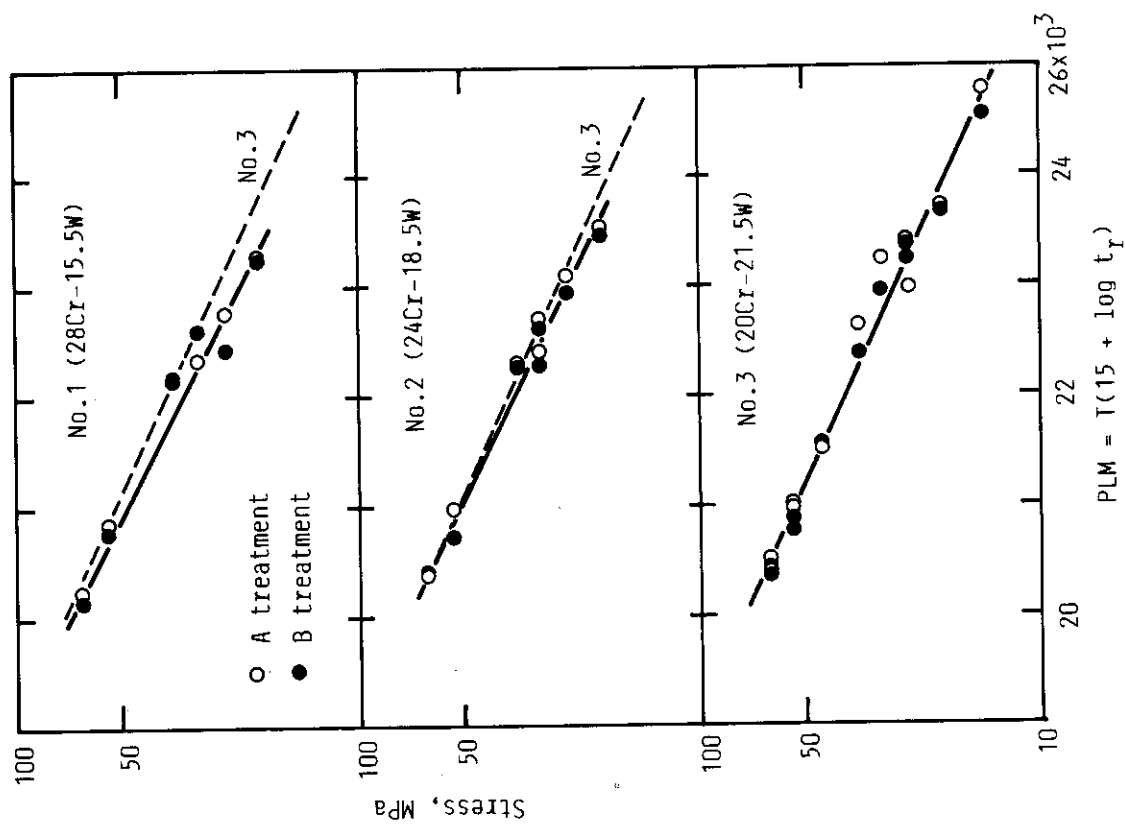


Fig. 3.5.1 Rupture strength data based on the L.M. parameter for alloys No.1, No.2 and No.3 compared with alloy No.3.

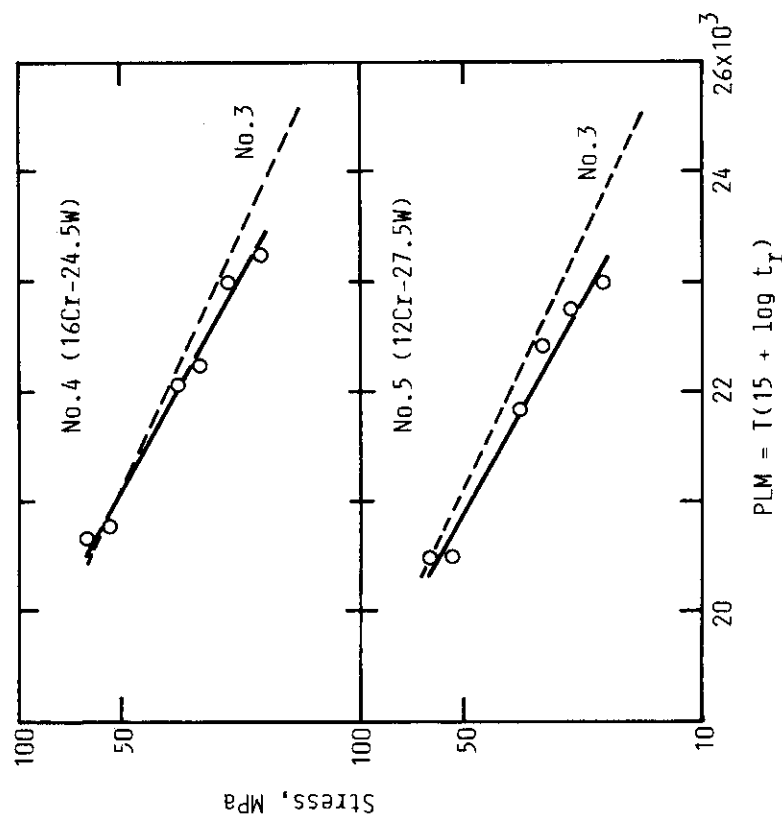


Fig. 3.5.2 Rupture strength data based on the L.M. parameter for alloys No.4 and No.5 compared with alloy No.3.

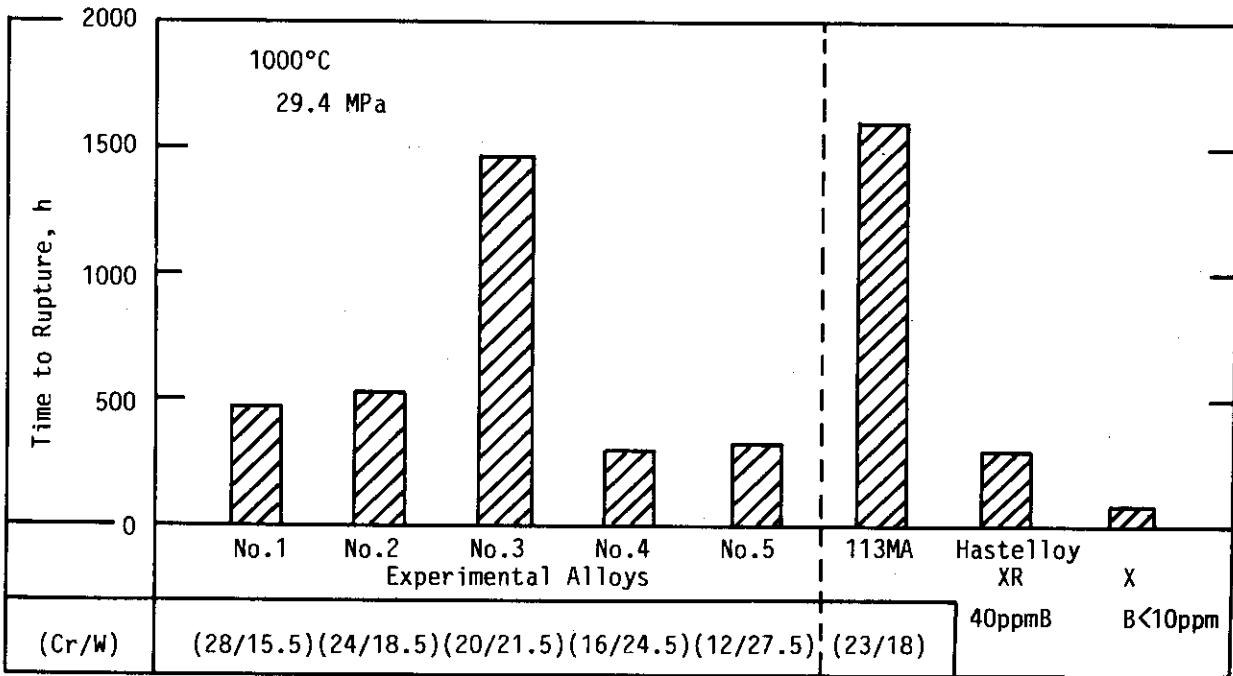


Fig. 3. 5. 3 Time to rupture of 1st experimental alloys together with comparative data for alloy 113MA and Hastelloy X alloys.

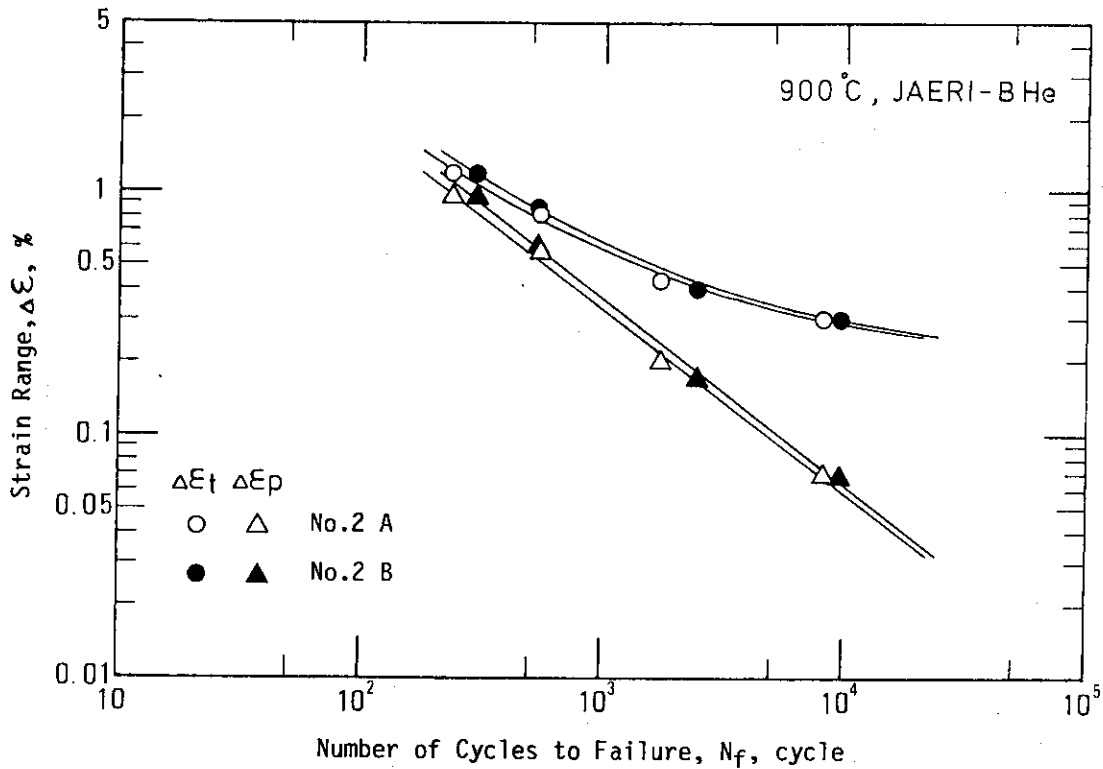
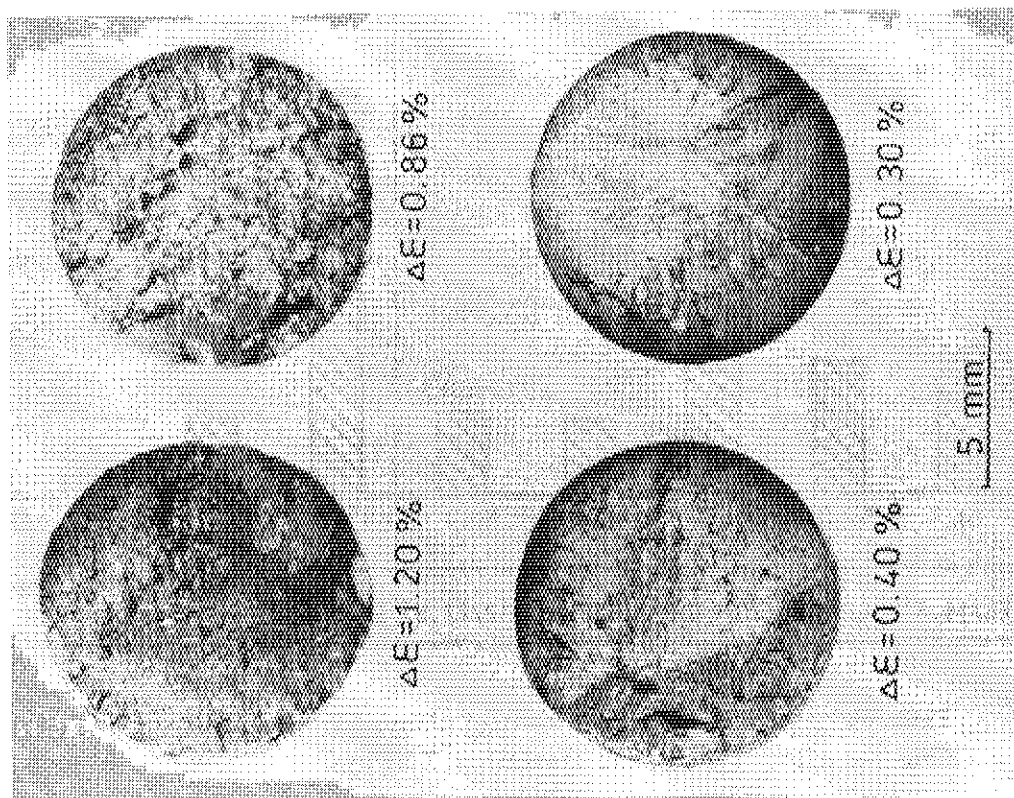
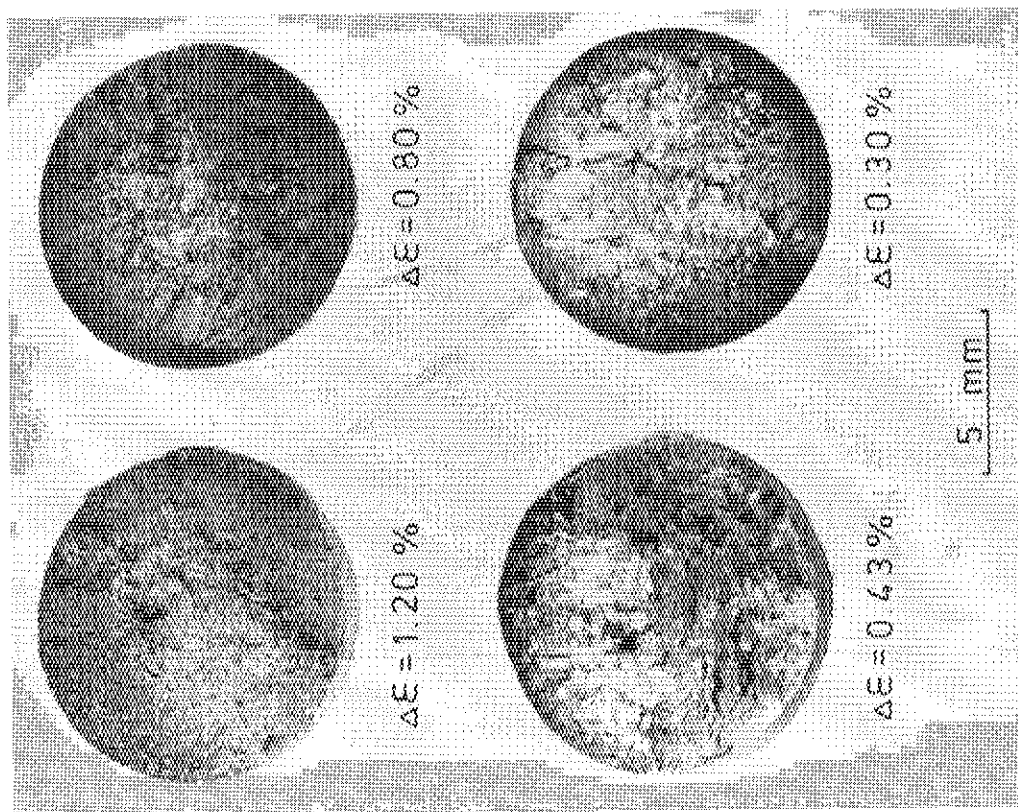


Fig. 3. 6. 1 Relationship between strain range and the number of cycles to failure for Alloys No. 2 A and No. 2 B.

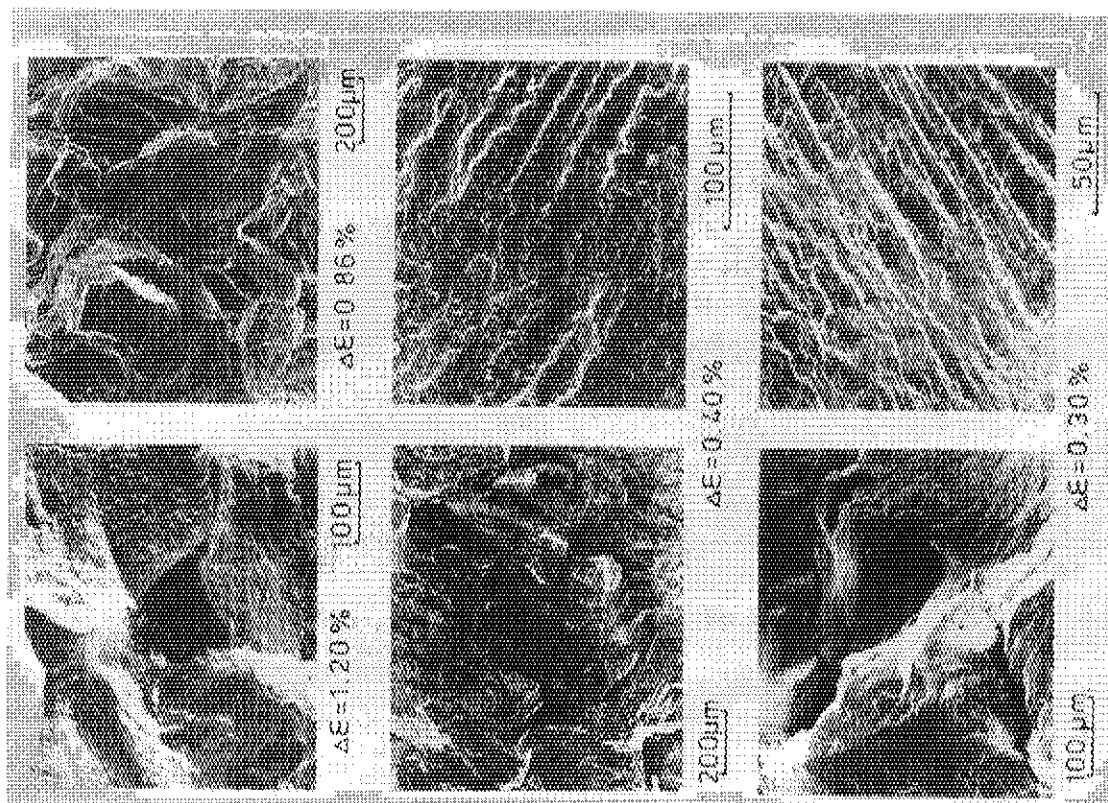


No. 2 B

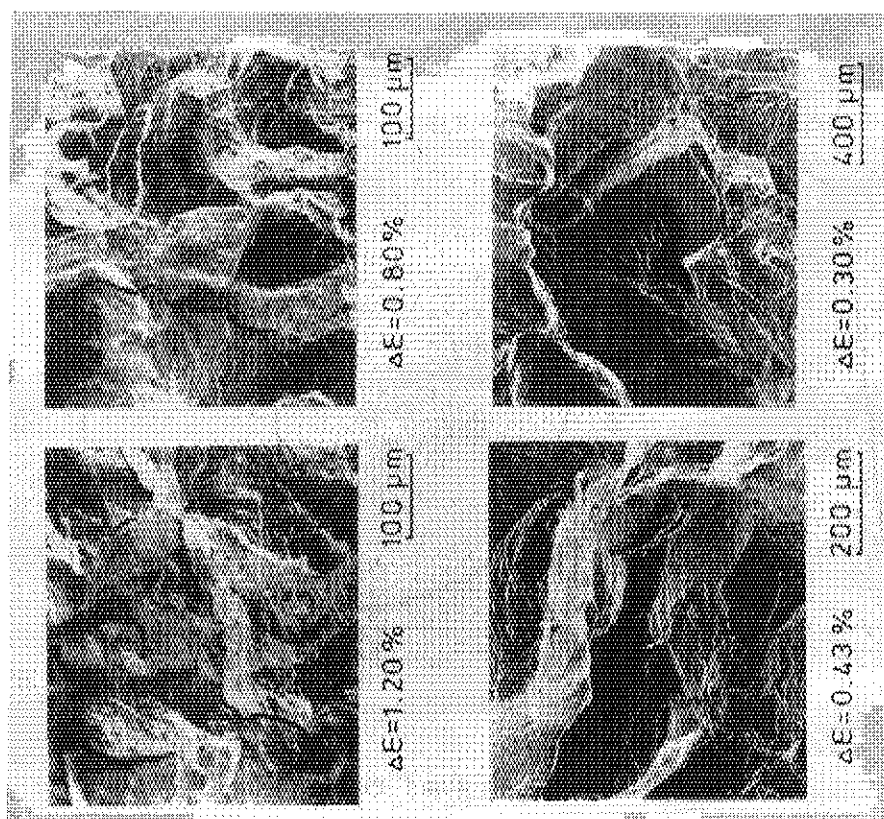


No. 2 A

Fig. 3. 6. 2 Macrostructures of fracture surfaces for alloys No.2 after fatigue tests.



No. 2 B



No. 2 A

Fig. 3. 6. 3 Microstructures of fracture surfaces for alloys No.2 after fatigue tests.

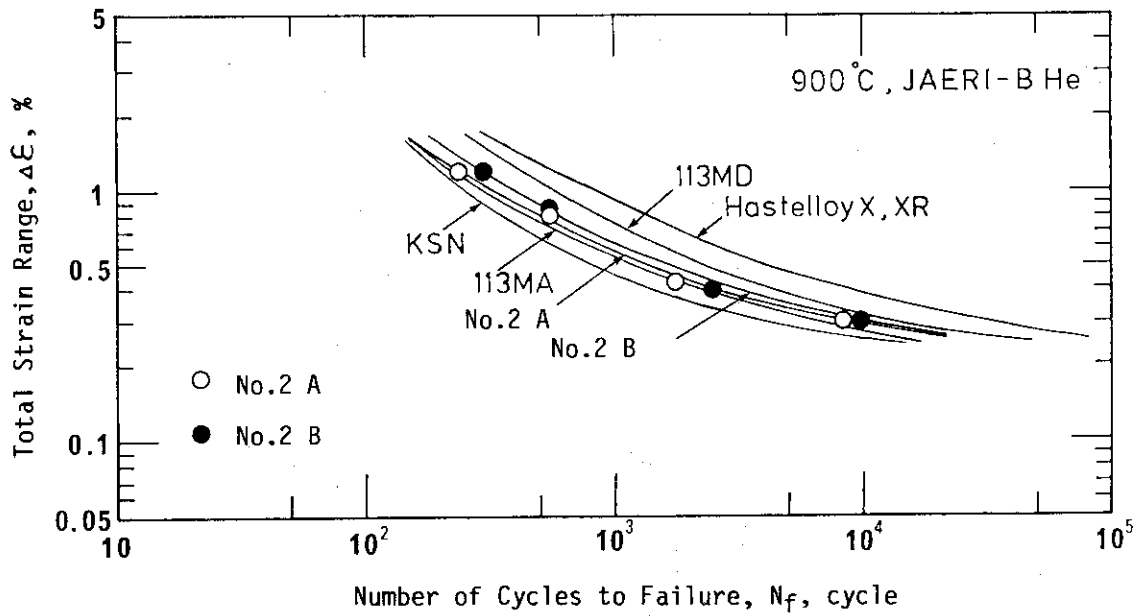


Fig. 3. 6. 4 Low-cycle fatigue data for alloys No.2 together with comparative data for alloys 113MA, 113MD, Hastelloy X and Hastelloy XR.

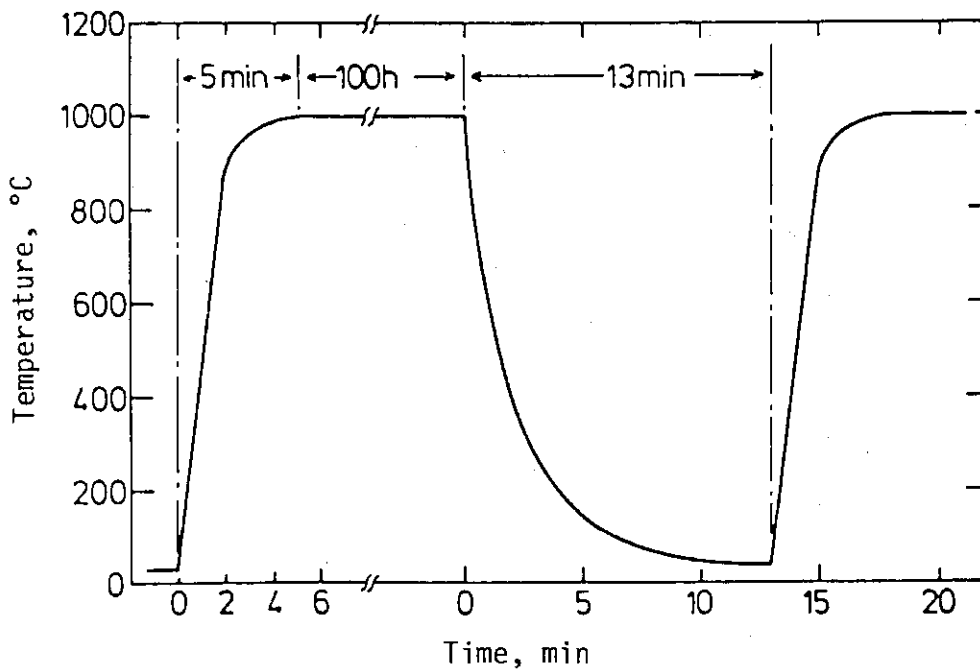


Fig. 3. 7. 1 Temperature profile of heating and cooling rates at each cycle.

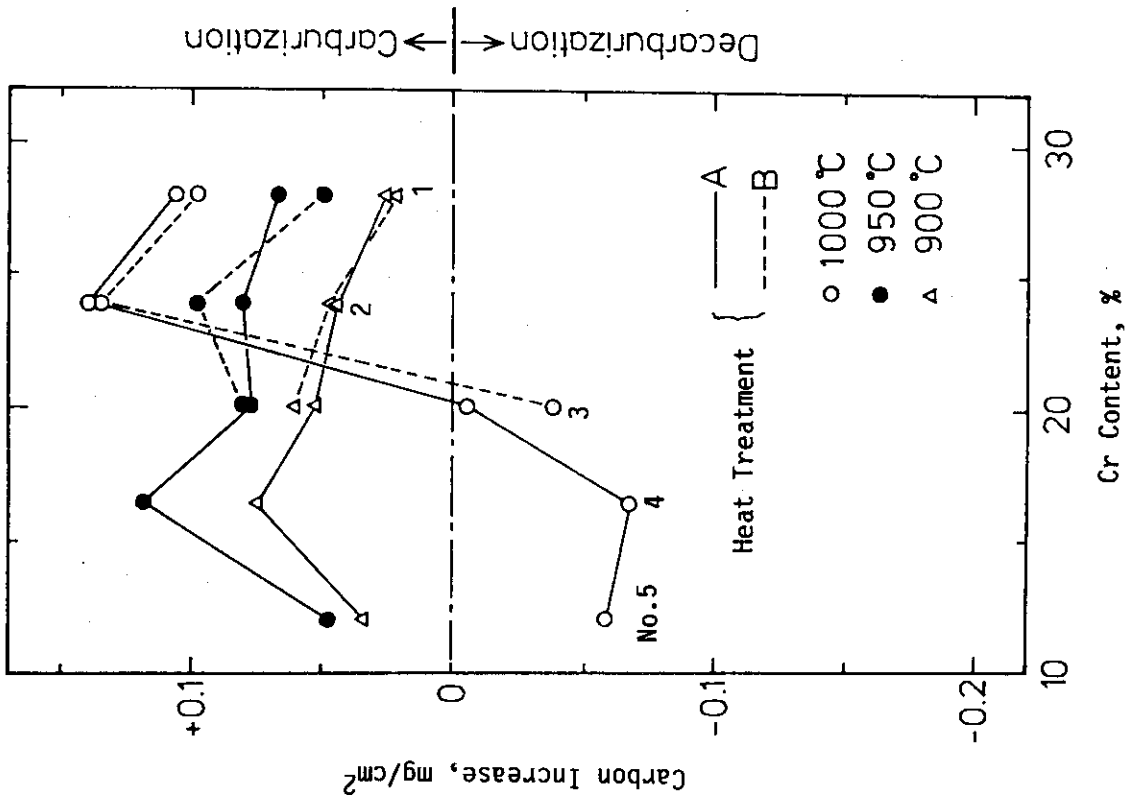


Fig. 3.7.3 Carbon increase of 1st experimental alloys as a function of Cr content exposed in JAERI type B helium for 1000 hours.

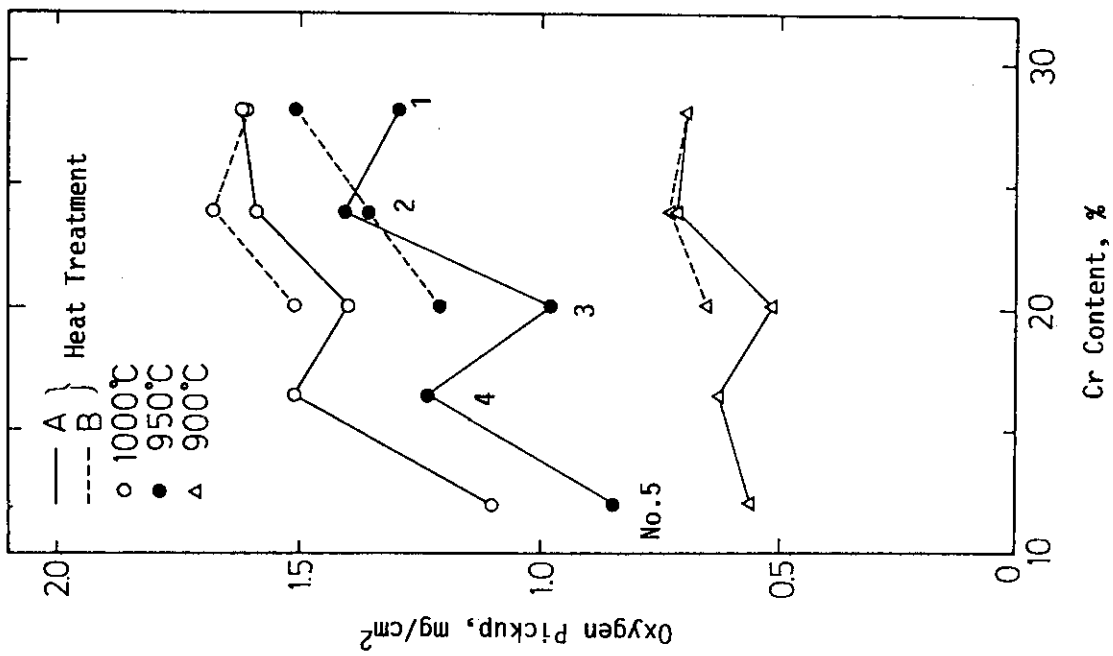
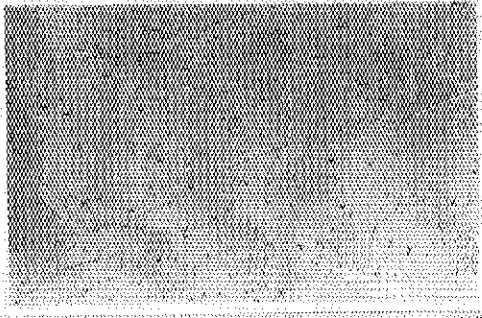
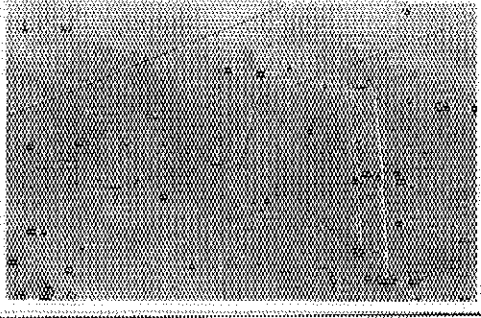
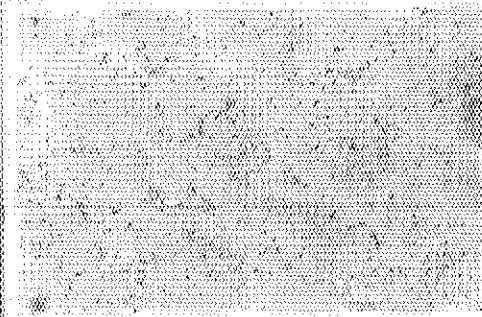


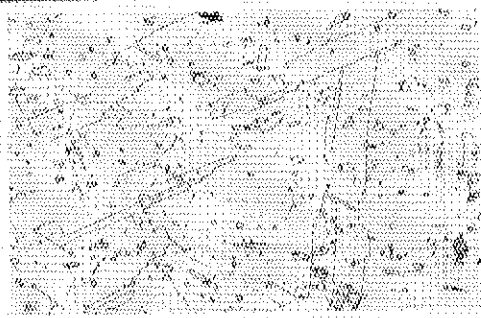

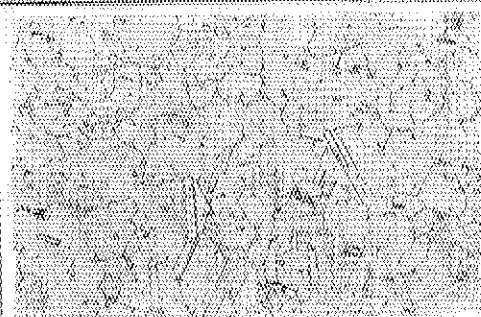


Fig. 3.7.2 Oxygen pickup of 1st experimental alloys as a function of Cr content exposed in JAERI type B helium for 1000 hours.

mm ϕ	Symbol of H.T.	Magnification	
		x 100	x 400
22	A		
	A		
15	C		
	F [*]		

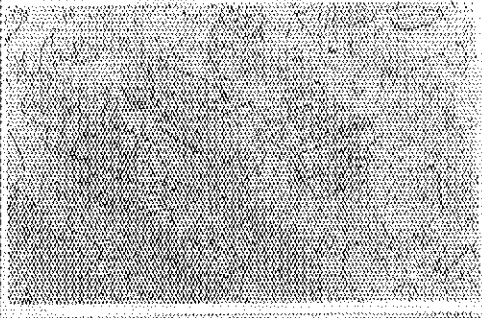
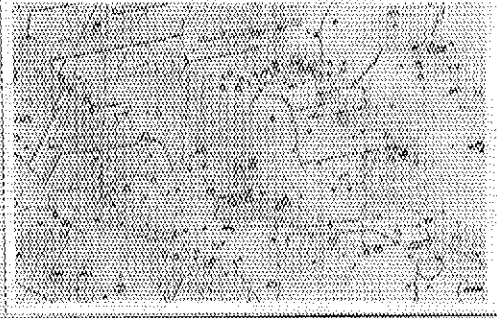
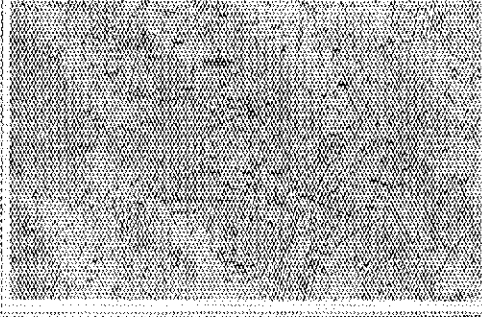
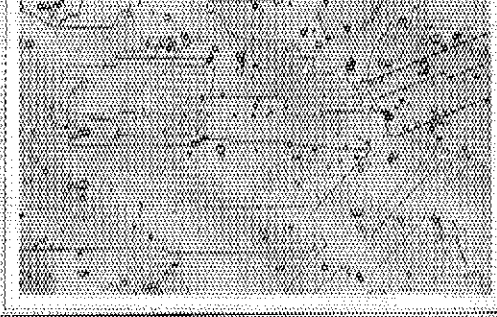
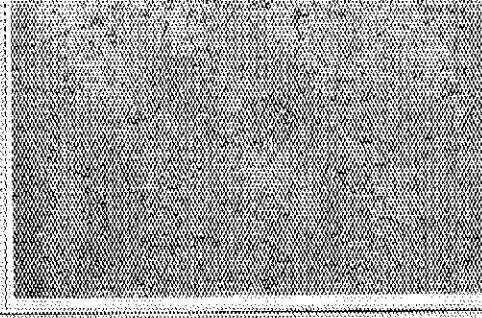
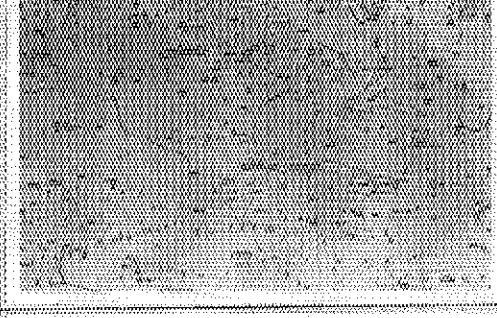
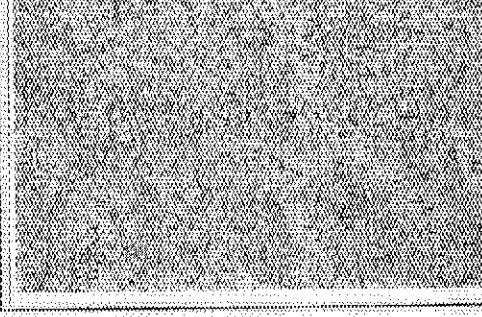
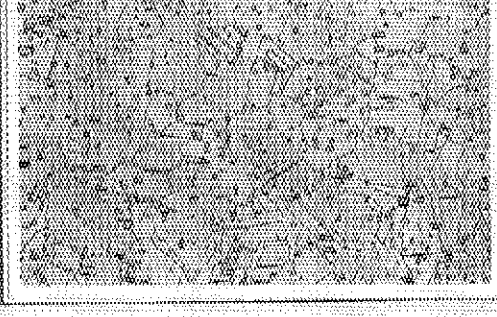
F^{*}: as forged

Fig. 4. 2. 1 Microstructures of alloy F.

mm ^φ	Symbol of H.T.	Magnification	
		x 100	x 400
22	A		
	A		
15	C		
	F*		

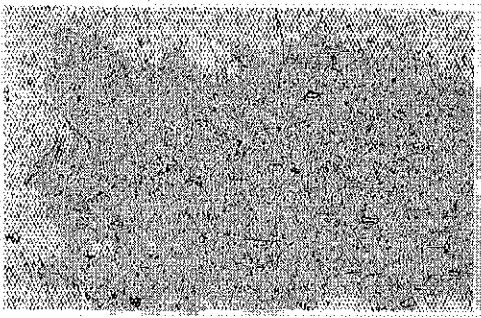
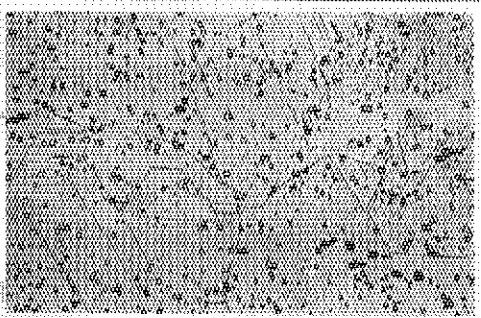
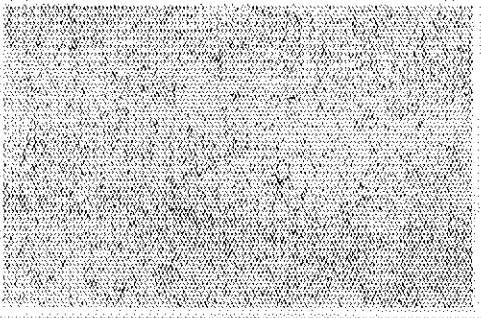
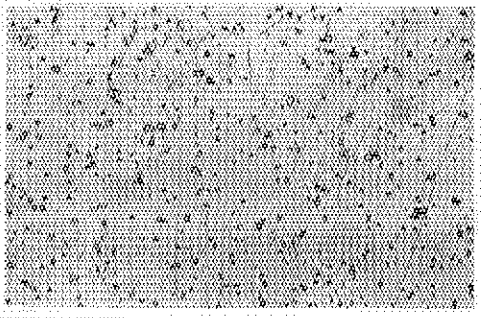

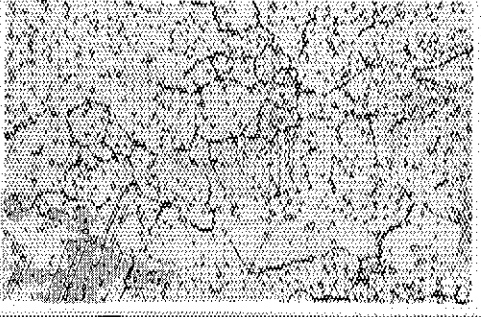

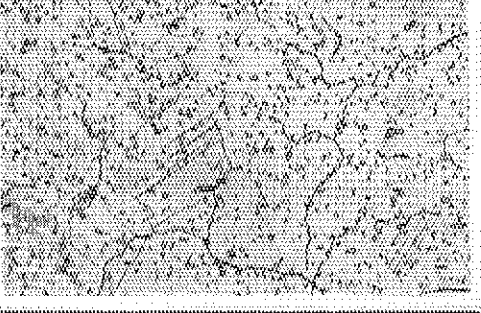
F*: as forged

Fig. 4. 2. 2 Microstructures of alloy G.

mm ϕ	Symbol of H.T.	Magnification	
		x 100	x 400
22	A (Y6679A1)		
	A		
15	C (Y6754A1)		
	F*		

F*: as forged

Fig. 4. 2. 3 Microstructures of alloy H.

mm ϕ	Symbol of H.T.	Magnification	
		x 100	x 400
22	A		
	A		
15	C		
	F*		

(*) : as forged

Fig. 4. 2. 4 Microstructures of alloy I.

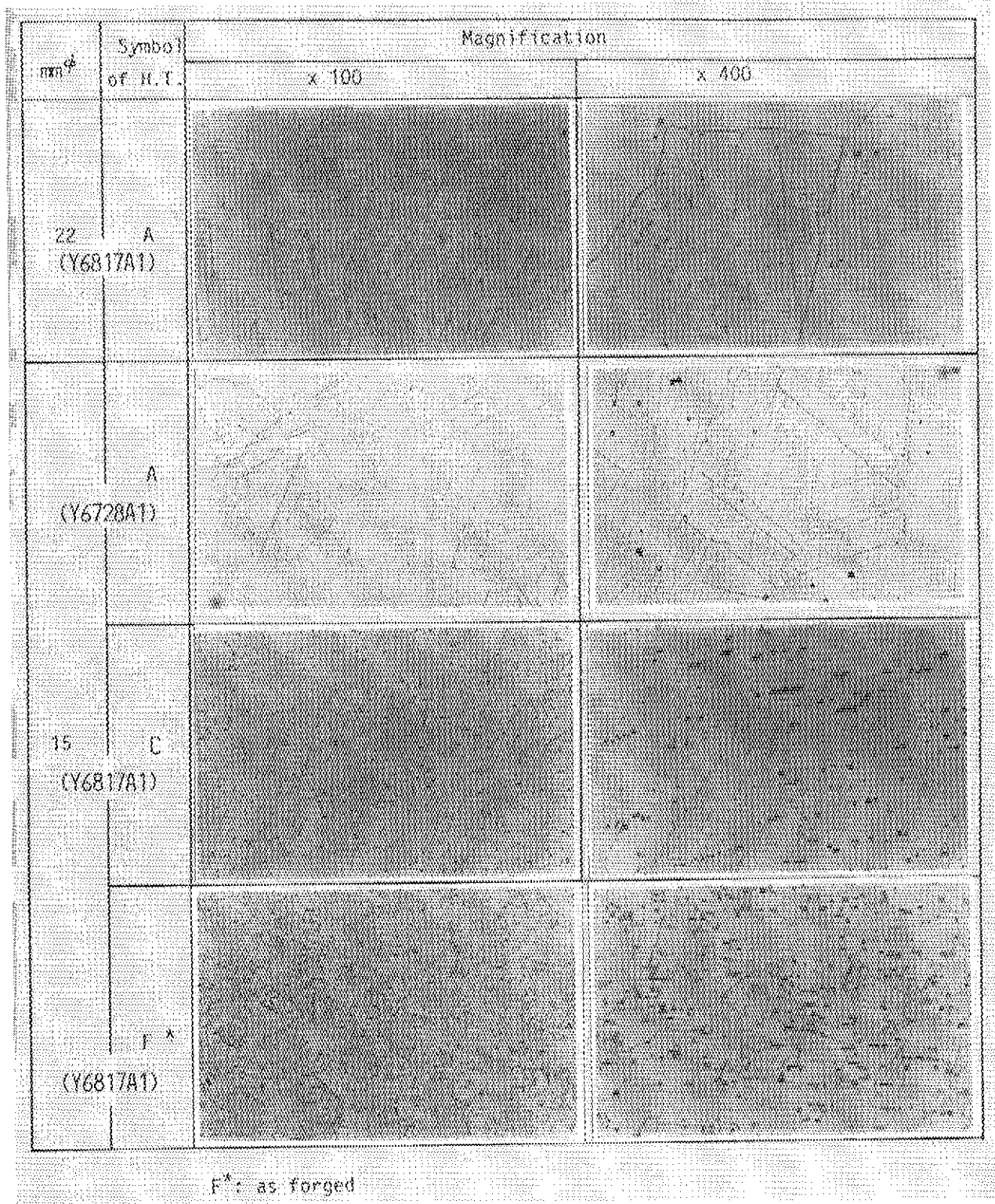
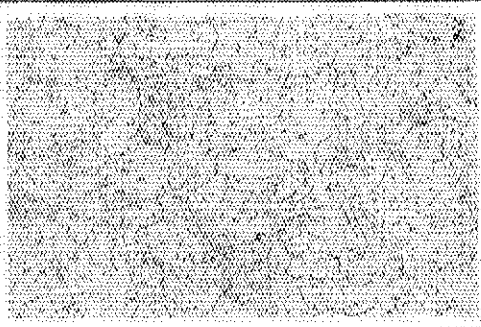
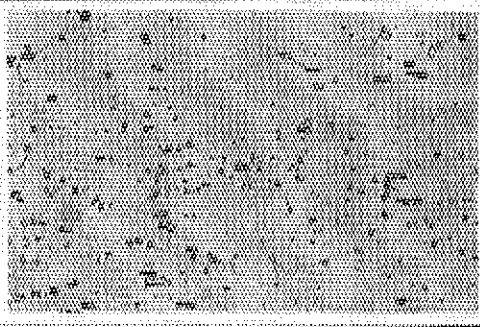
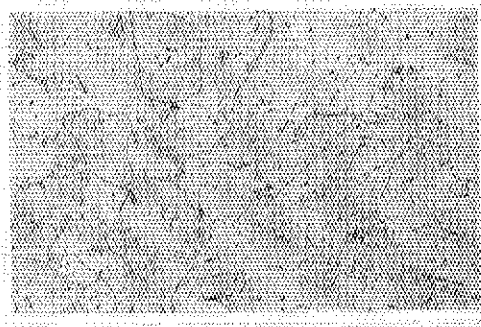
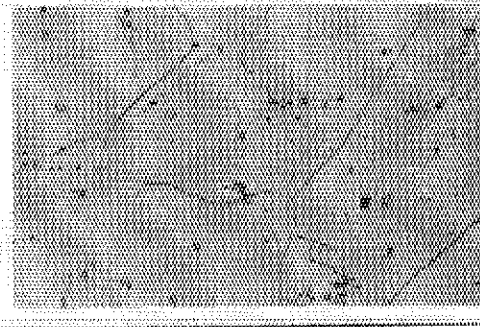
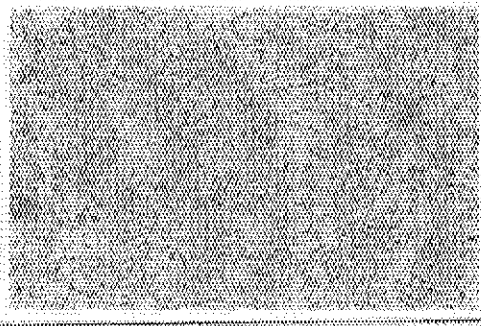
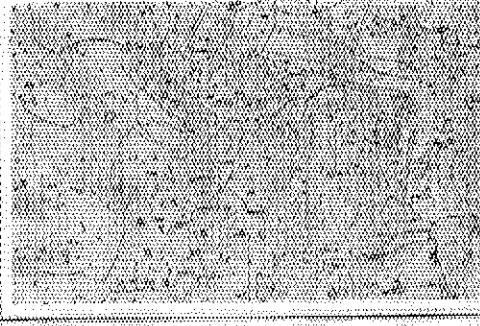
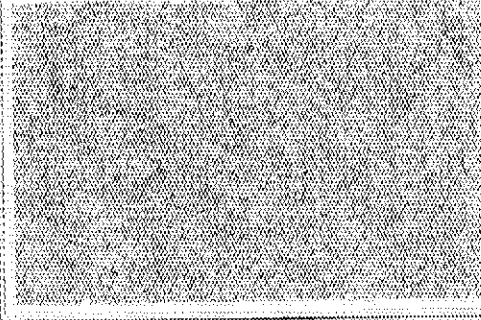
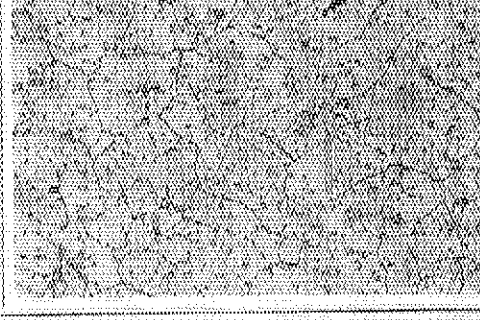


Fig. 4. 2. 5 Microstructures of alloy J.

mm ²	Symbol of H.T.	Magnification	
		x 100	x 400
22	A		
15	C		
	F [*]		

F^{*}: as forged

Fig. 4. 2. 6 Microstructures of alloy K.

HTR ^φ	Symbol of H.T.	Magnification	
		x 100	x 400
22	A		
	A		
15	C		
	F*		

F*: as forged

Fig. 4.2.7 Microstructures of alloy R.

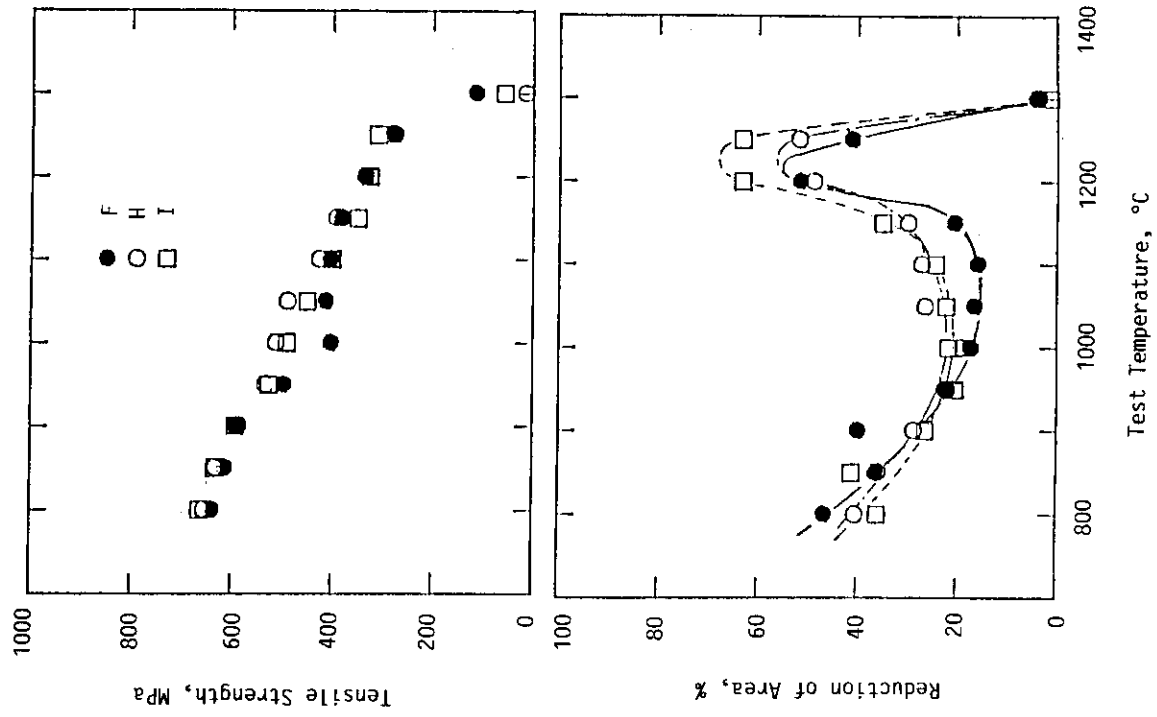


Fig. 4.3.2 Results of Gleeble tests for alloys H and I compared with alloy F.

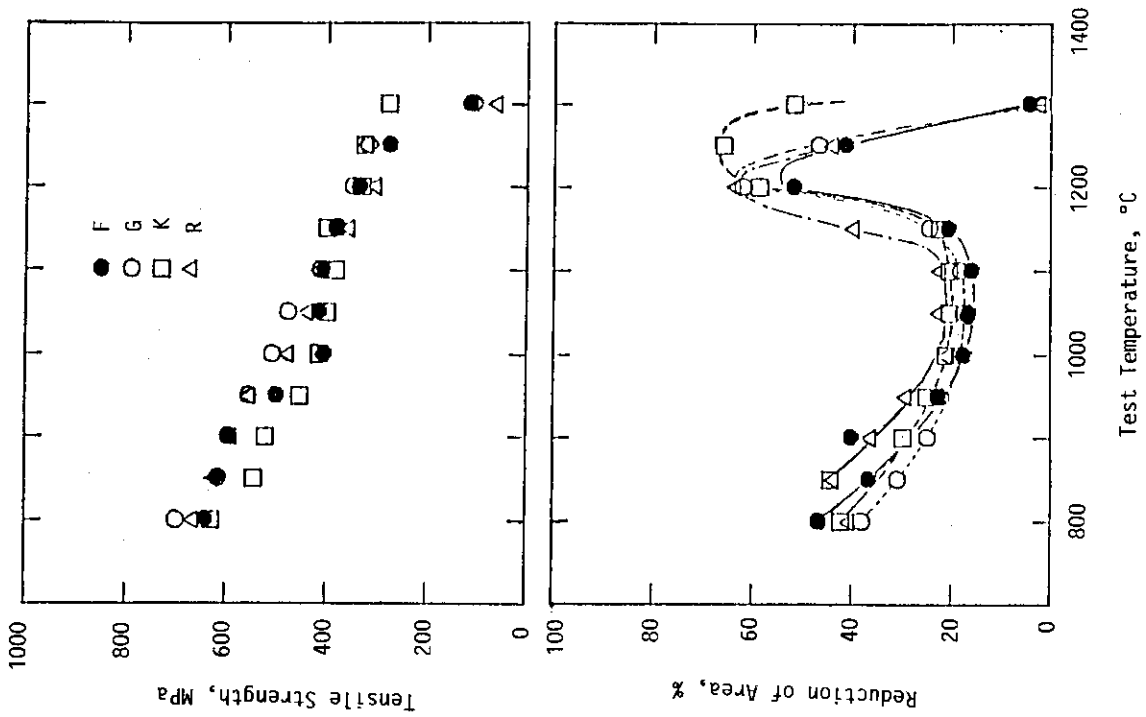


Fig. 4.3.1 Results of Gleeble tests for alloys F, G, K and R.

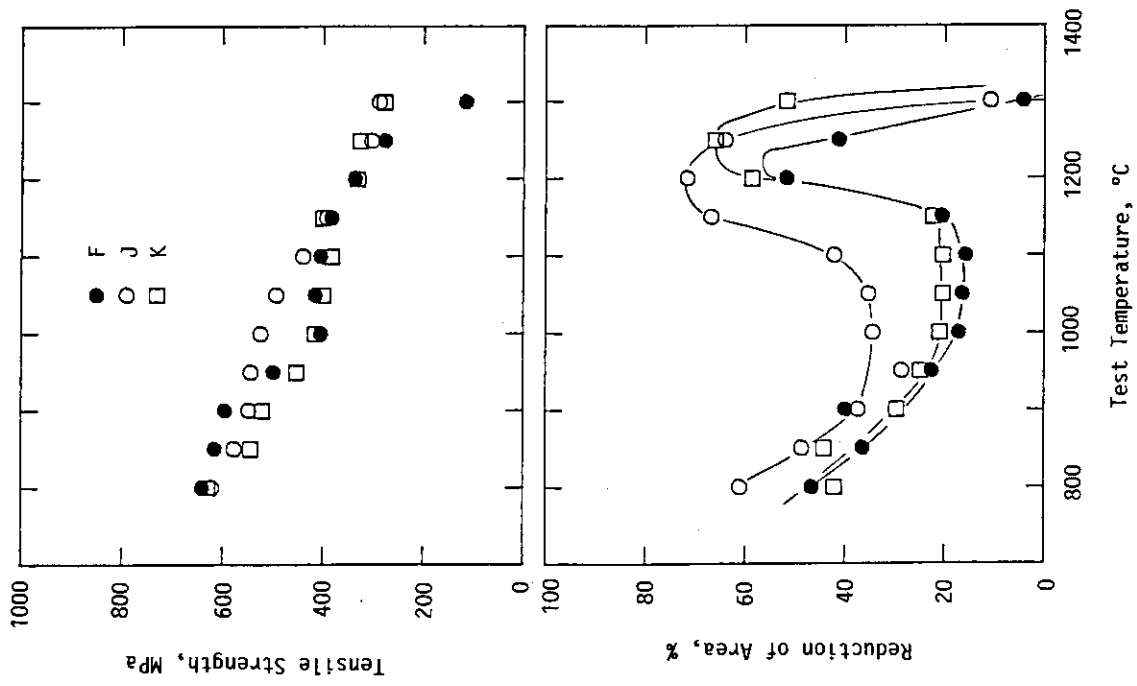


Fig. 4. 3. 3 Results of Gleeble tests for alloys J and K compared with alloy F.

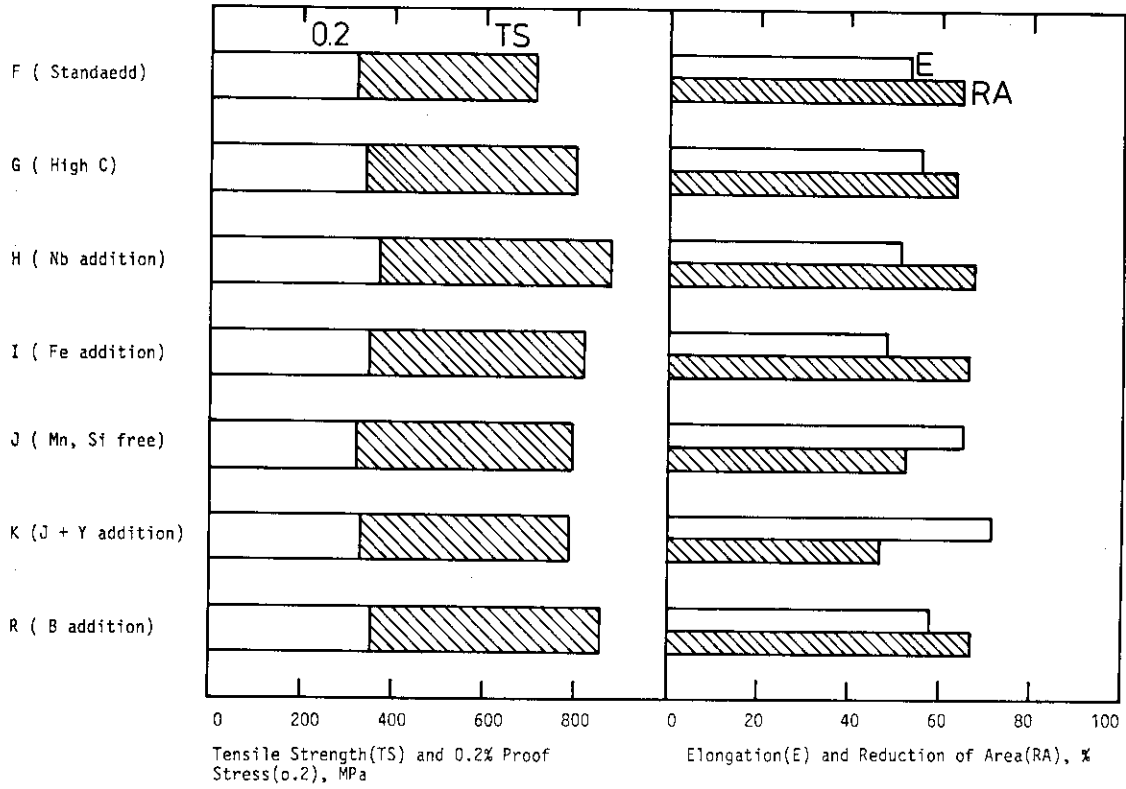


Fig. 4.4.1 Tensile properties of 2nd experimental alloys tested at R.T..

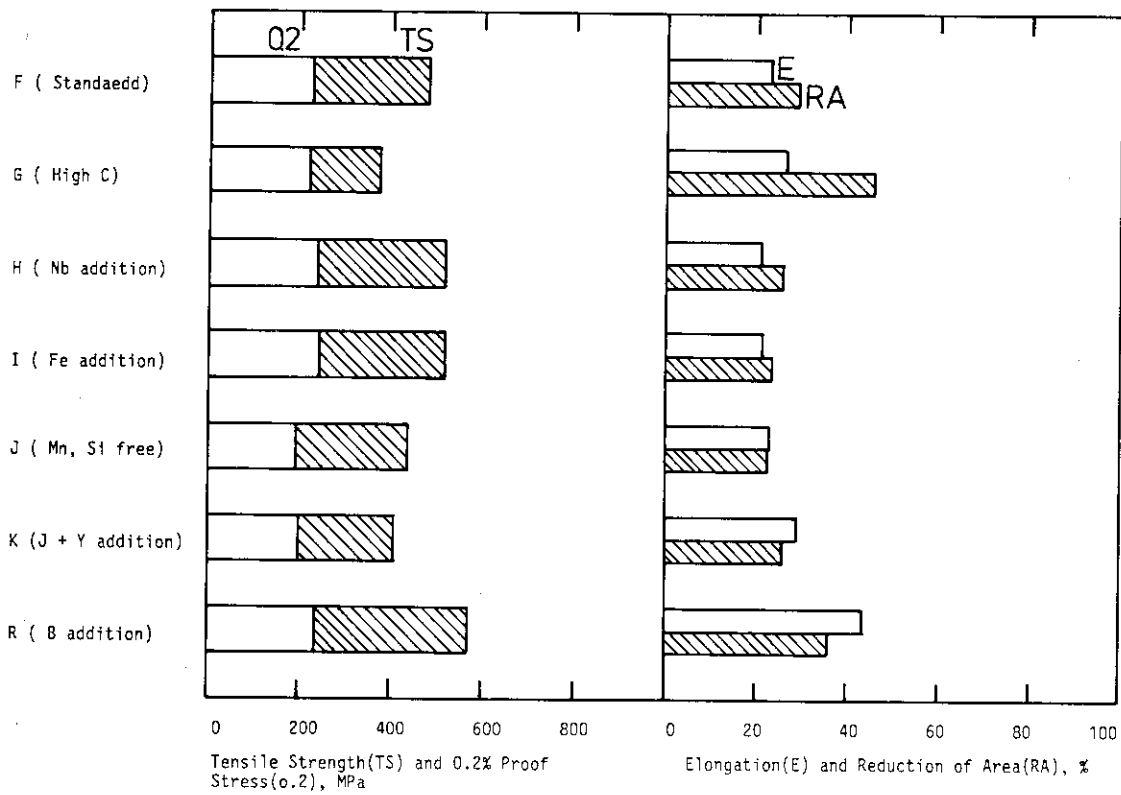


Fig. 4.4.2 Tensile properties of 2nd experimental alloys tested at 700°C.

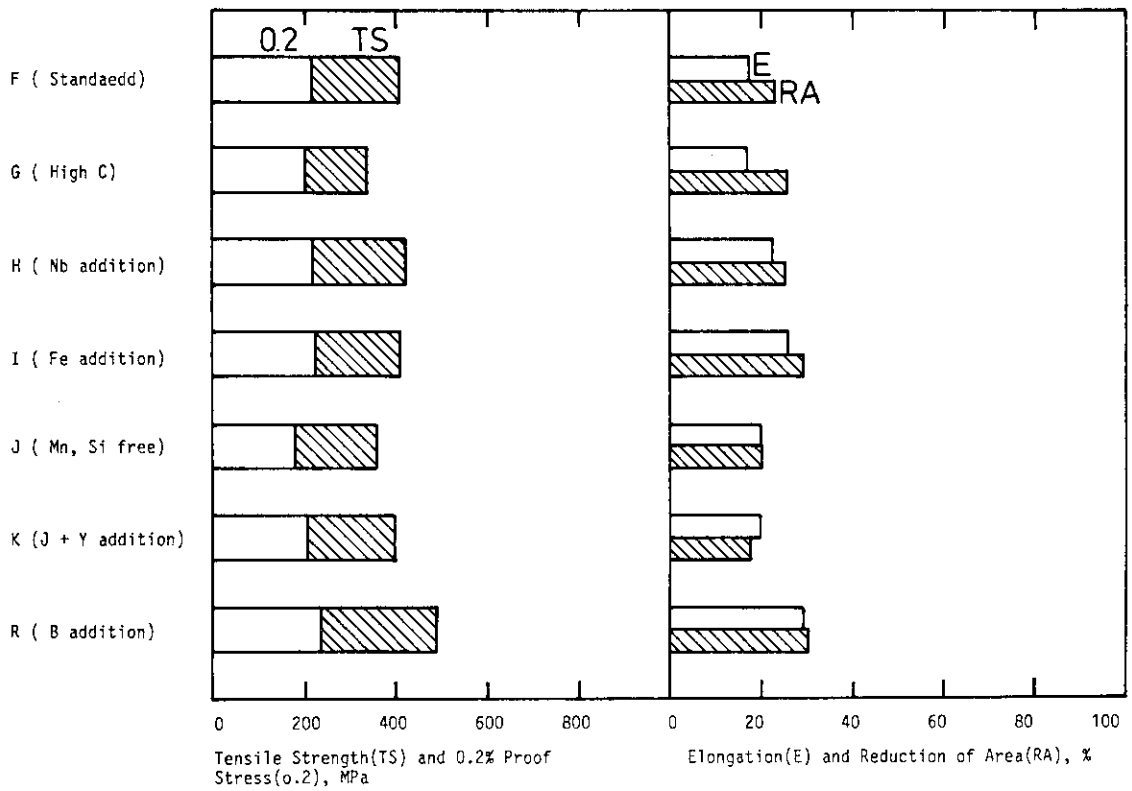


Fig. 4. 4. 3 Tensile properties of 2nd experimental alloys tested at 800°C.

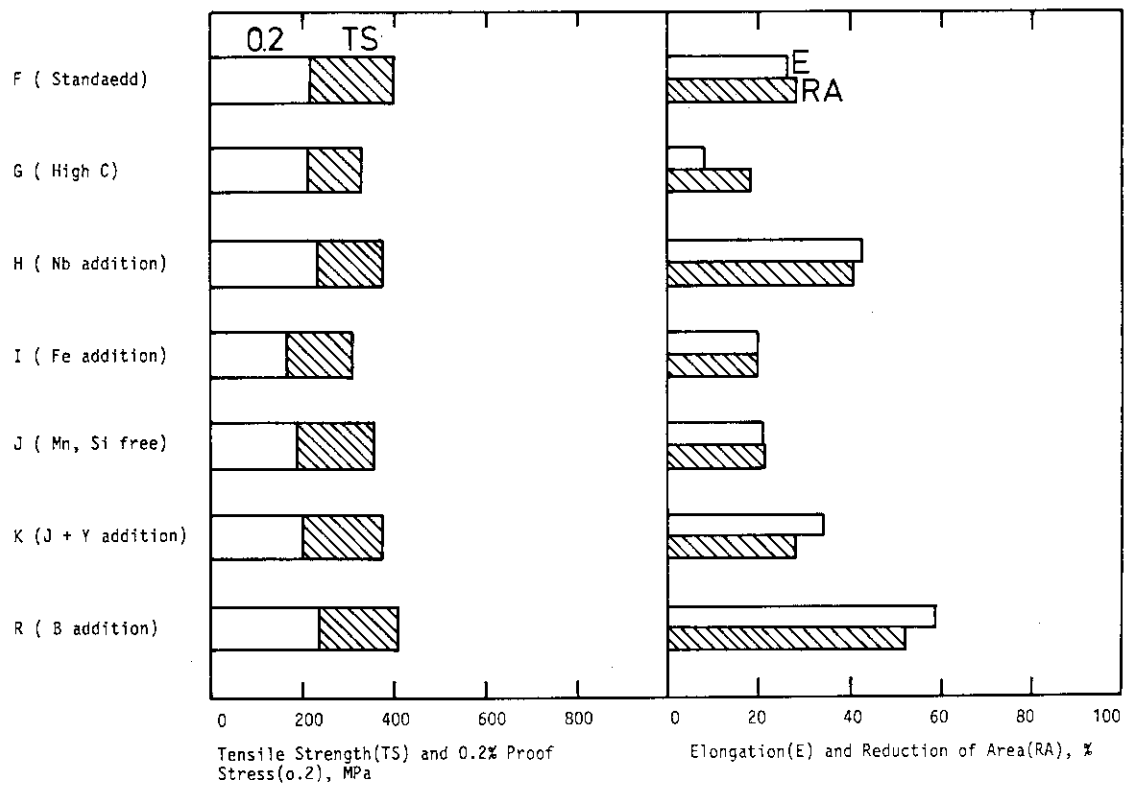


Fig. 4. 4. 4 Tensile properties of 2nd experimental alloys tested at 850°C.

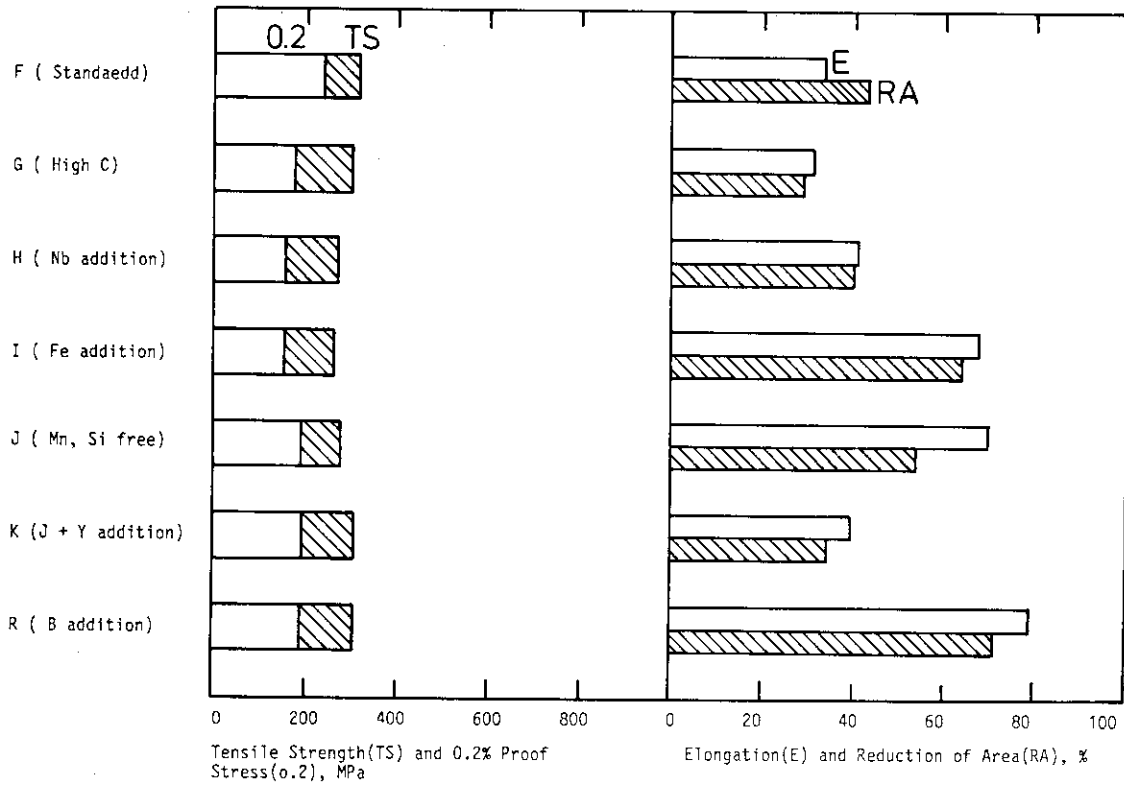


Fig. 4. 4. 5 Tensile properties of 2nd experimental alloys tested at 900°C.

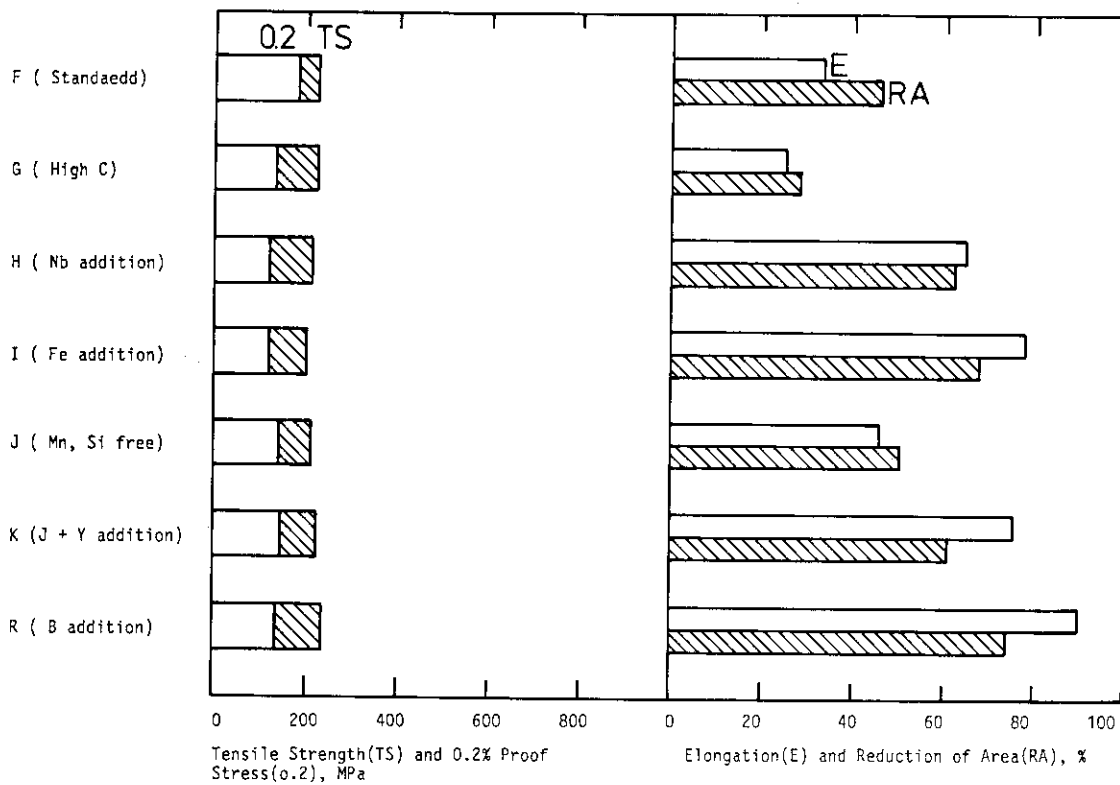


Fig. 4. 4. 6 Tensile properties of 2nd experimental alloys tested at 950°C.

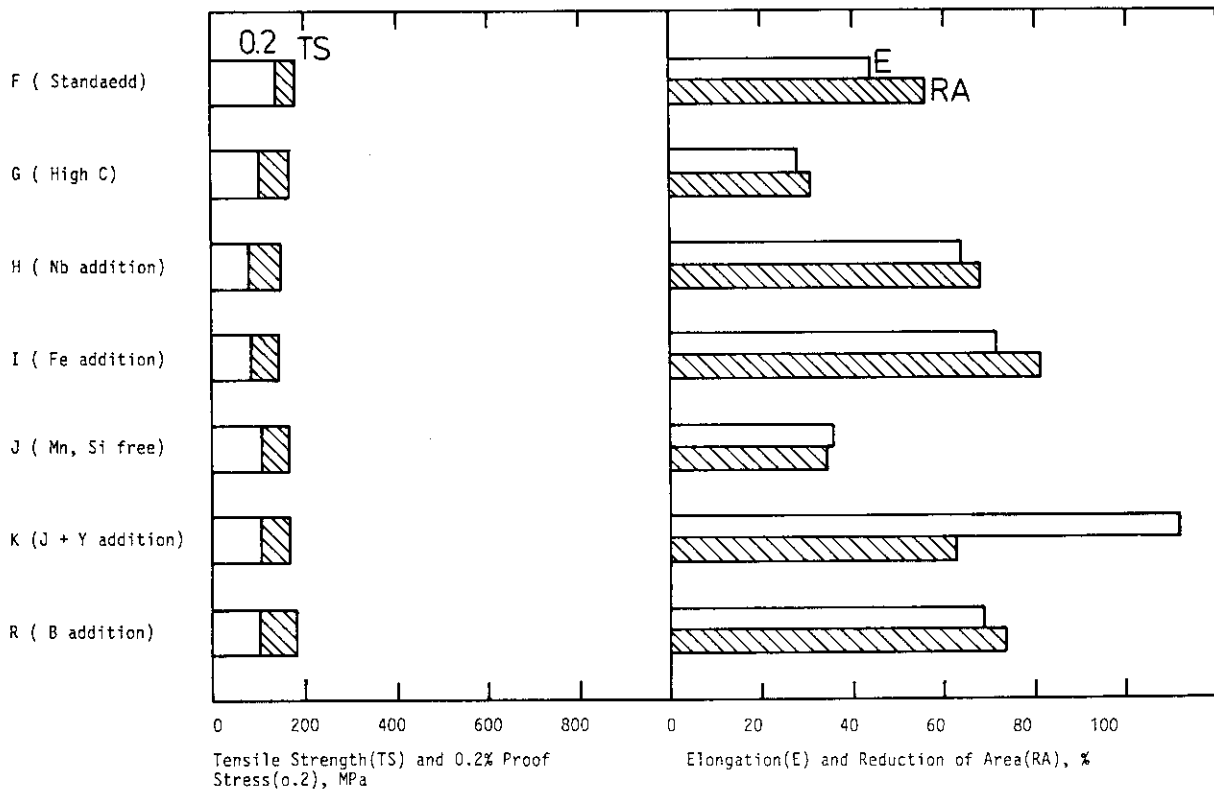


Fig. 4. 4. 7 Tensile properties of 2nd experimental alloys tested at 1000°C.

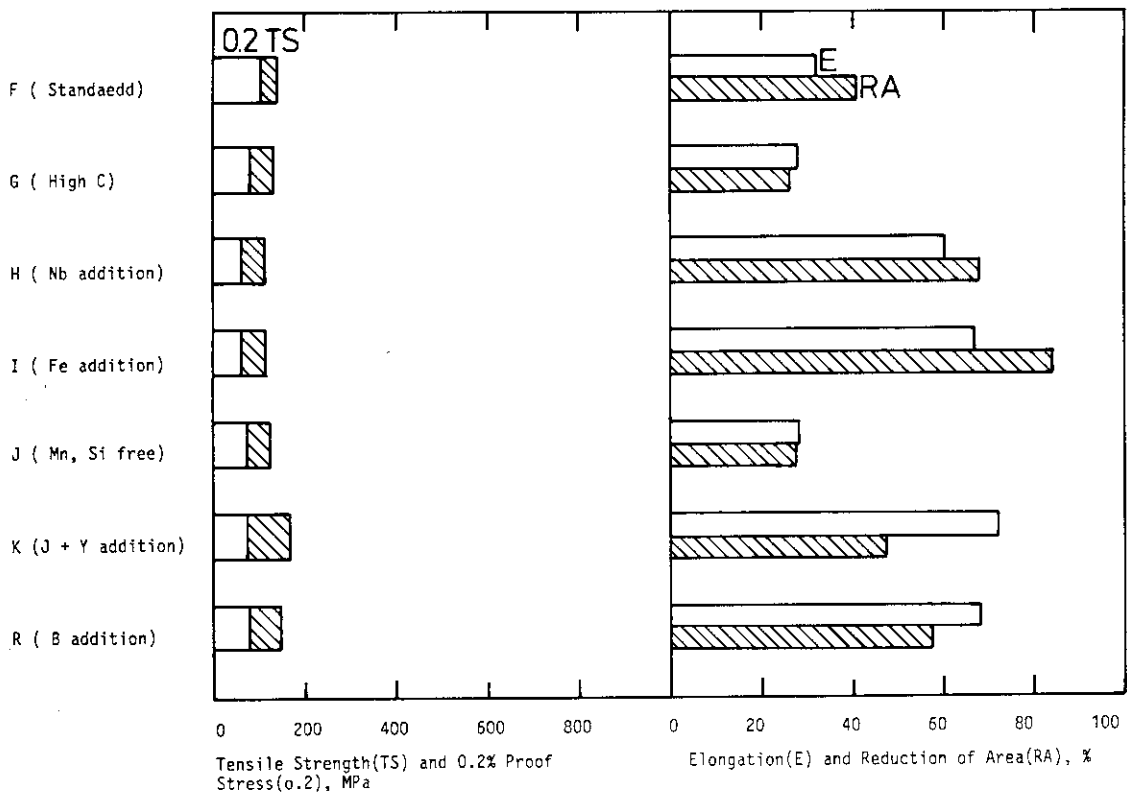


Fig. 4. 4. 8 Tensile properties of 2nd experimental alloys tested at 1050°C.

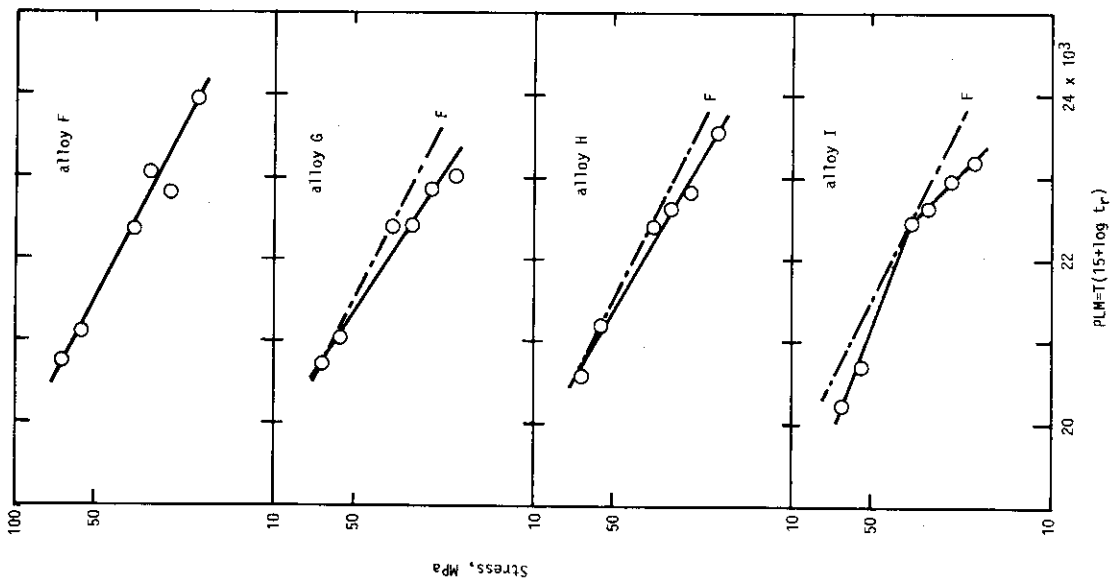


Fig. 4.5.1 Rupture strength data based on the L. M. parameter for alloys F, G, H and I compared with alloy F.

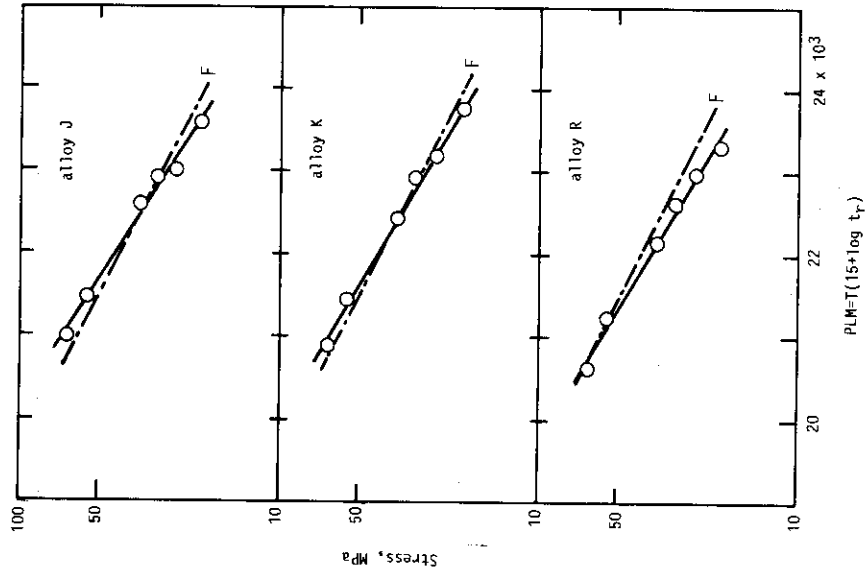


Fig. 4.5.2 Rupture strength data based on the L. M. parameter for alloys J, K and R compared with alloy F.

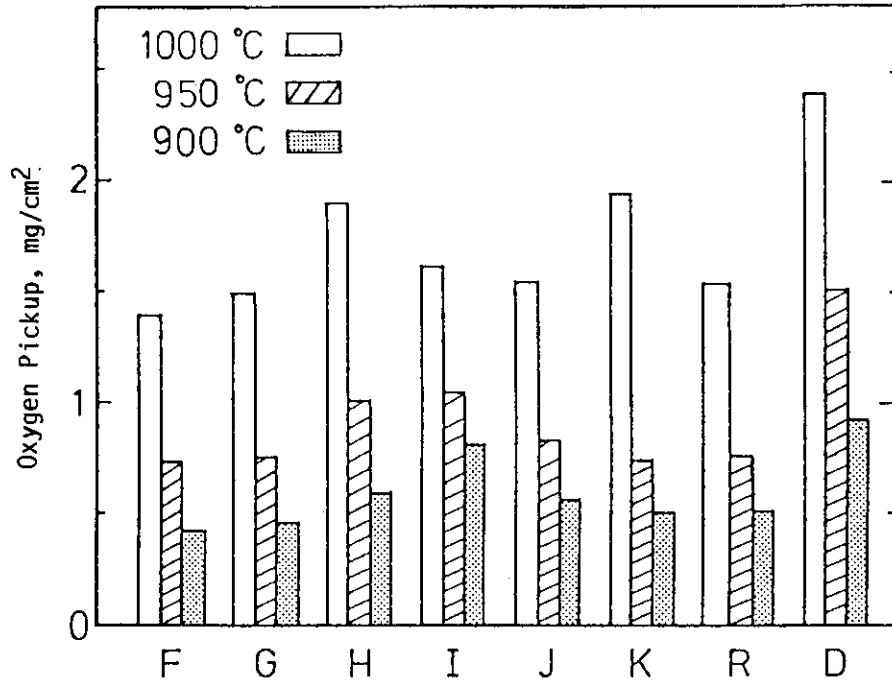


Fig. 4. 6. 1 Oxygen pickup of 2nd experimental alloys exposed in JAERI type B helium for 1000 hours (D=113MD).

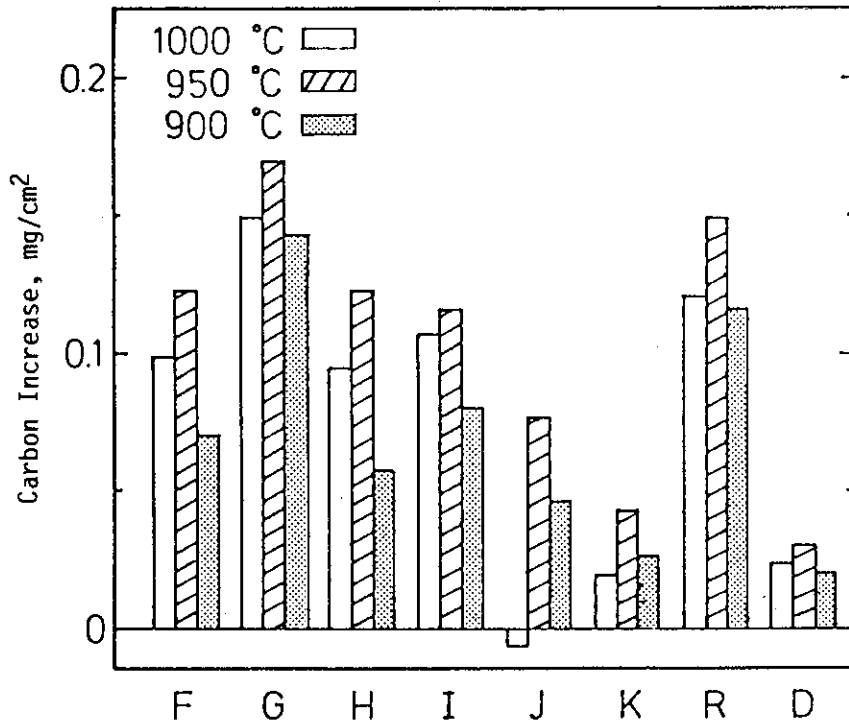


Fig. 4. 6. 2 Carbon increase of 2nd experimental alloys exposed in JAERI type B helium for 1000 hours (D=113MD).

900°C

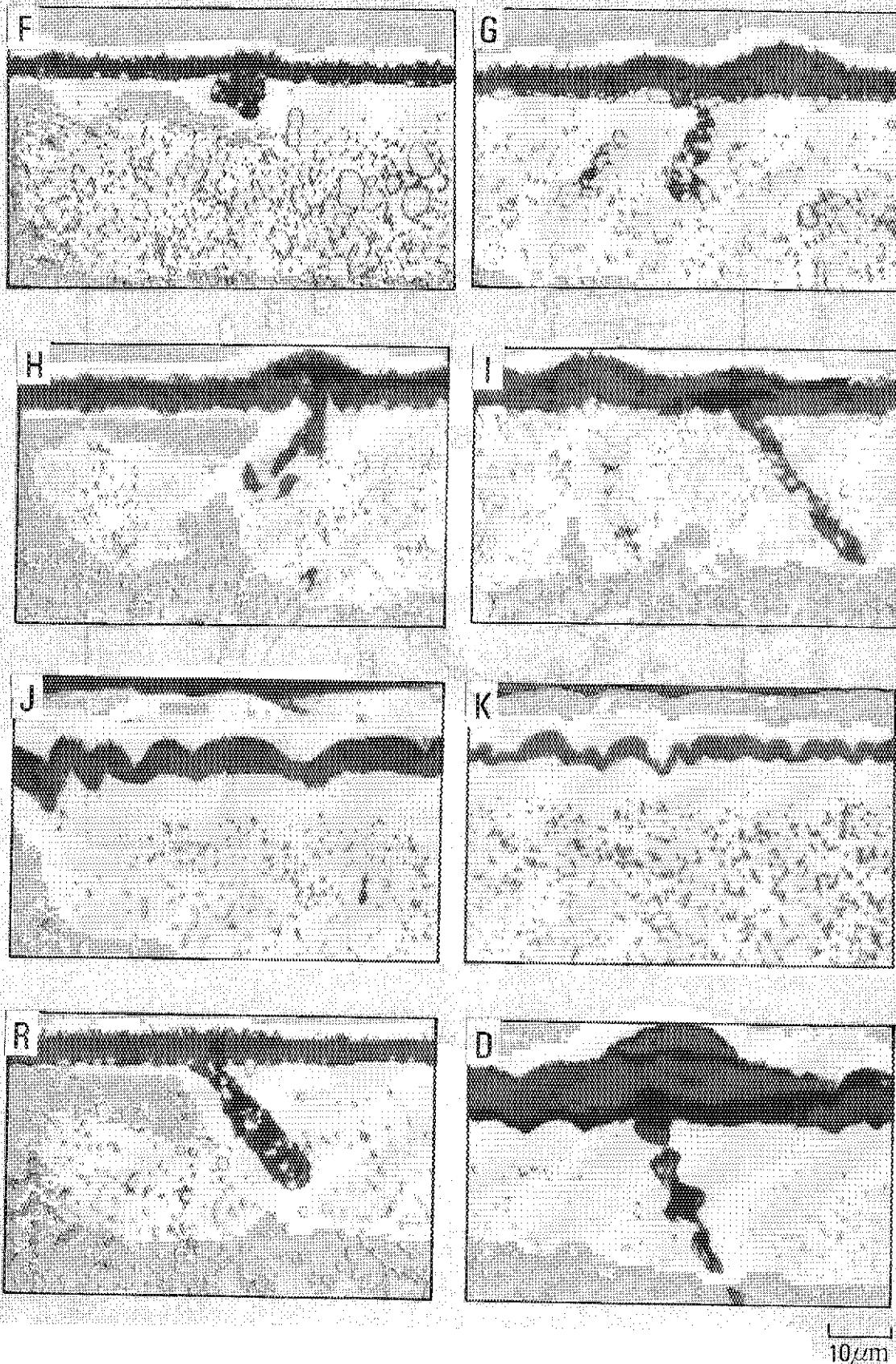


Fig. 4. 6. 3 Cross-sectional views of 2nd experimental alloys matrices underneath oxide film exposed in JAERI type B helium at 900°C for 1000 hours (D = 113MD).

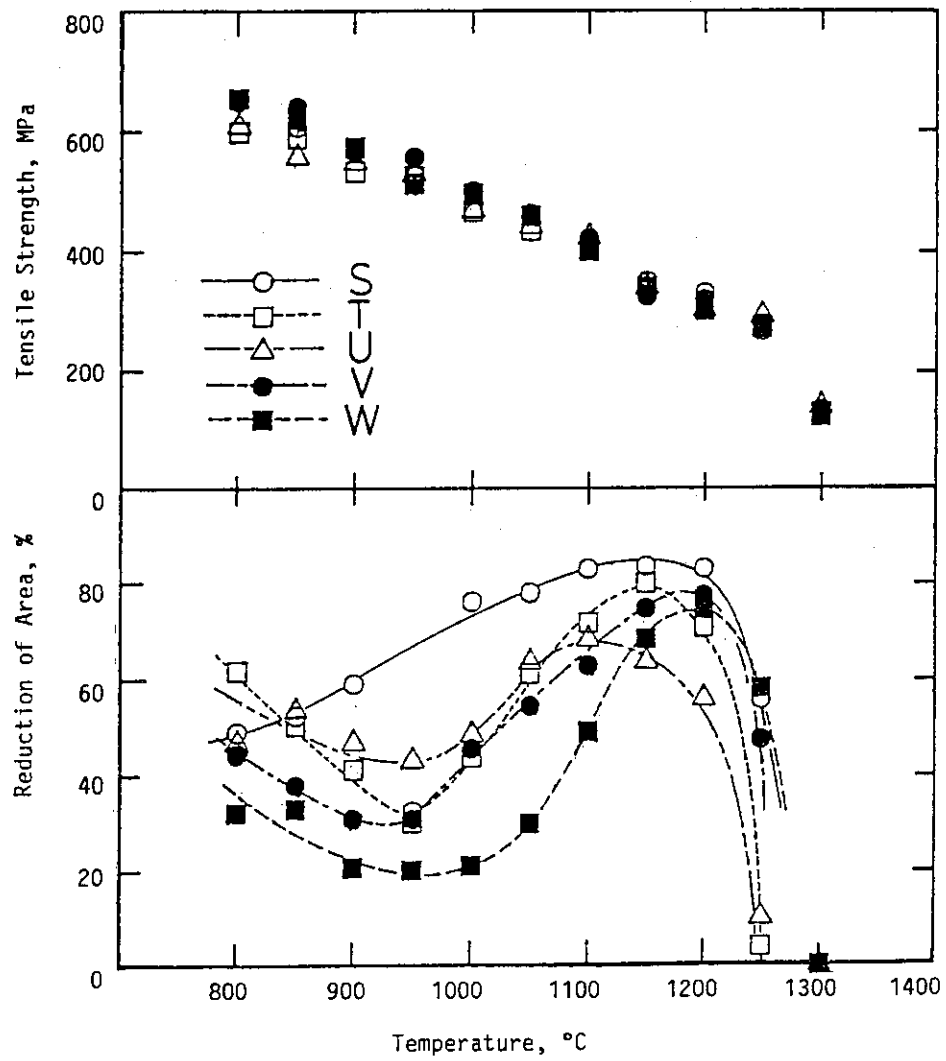


Fig.5.3.1 Results of Gleeble tests for 3rd experimental alloys.

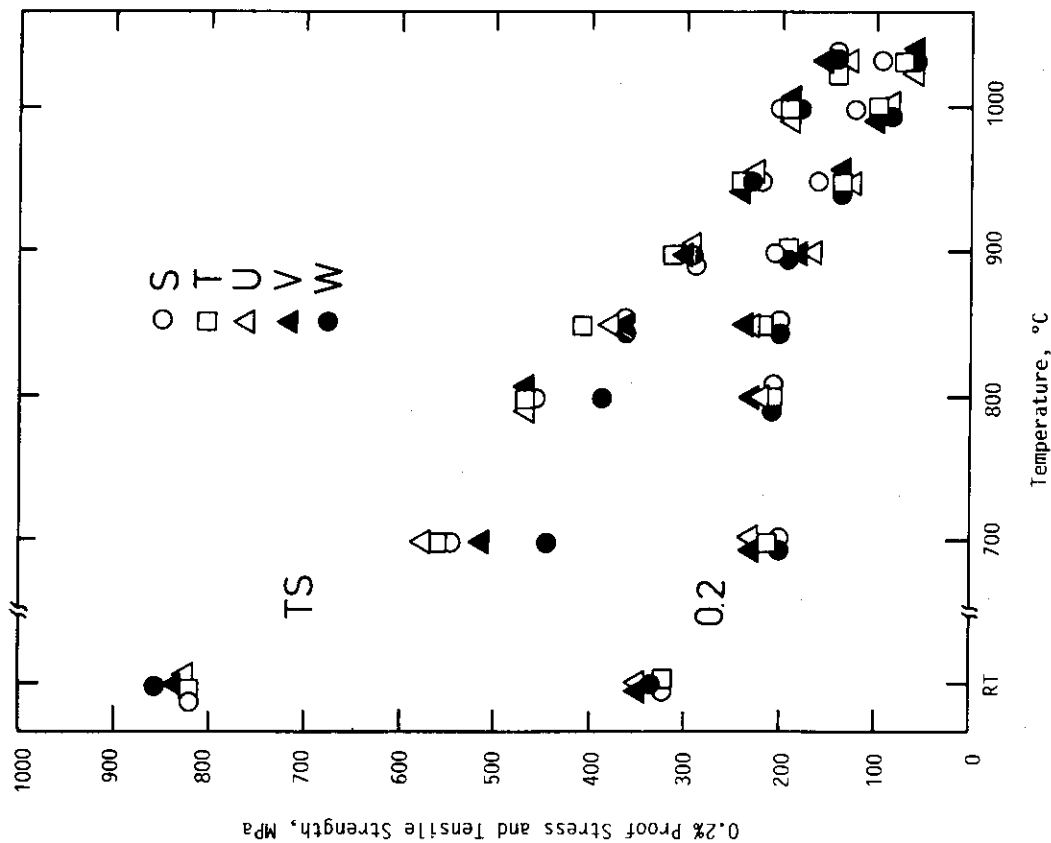


Fig. 5.4.1 Tensile strength and 0.2% proof stress of 3rd experimental alloys as a function of tested temperature.

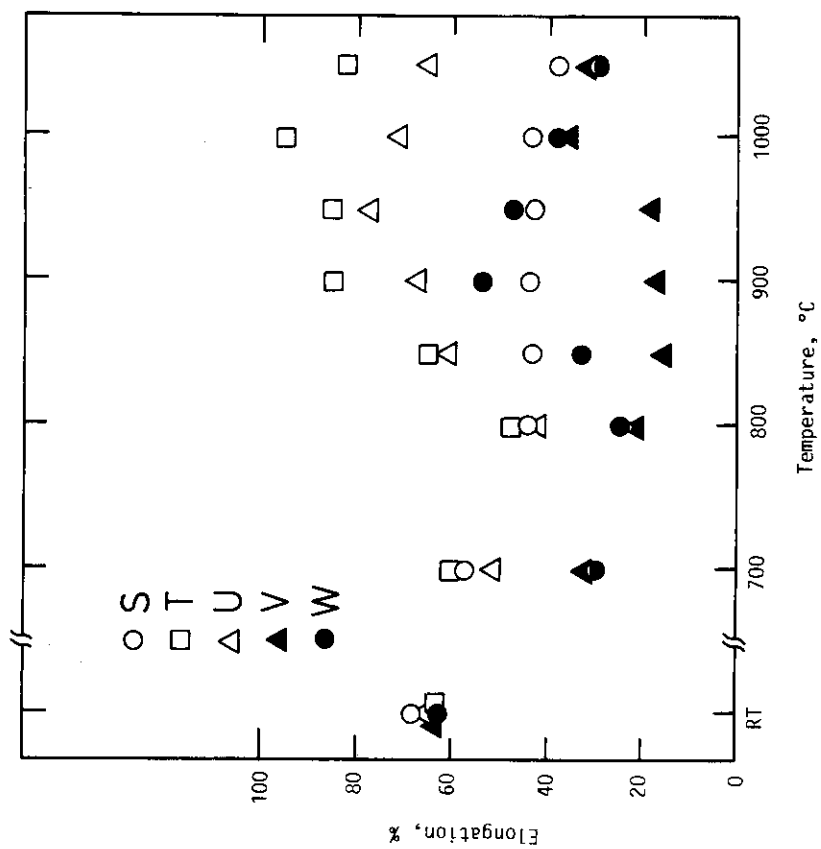


Fig. 5.4.2 Rupture elongation of 3rd experimental alloys as a function of tested temperature.

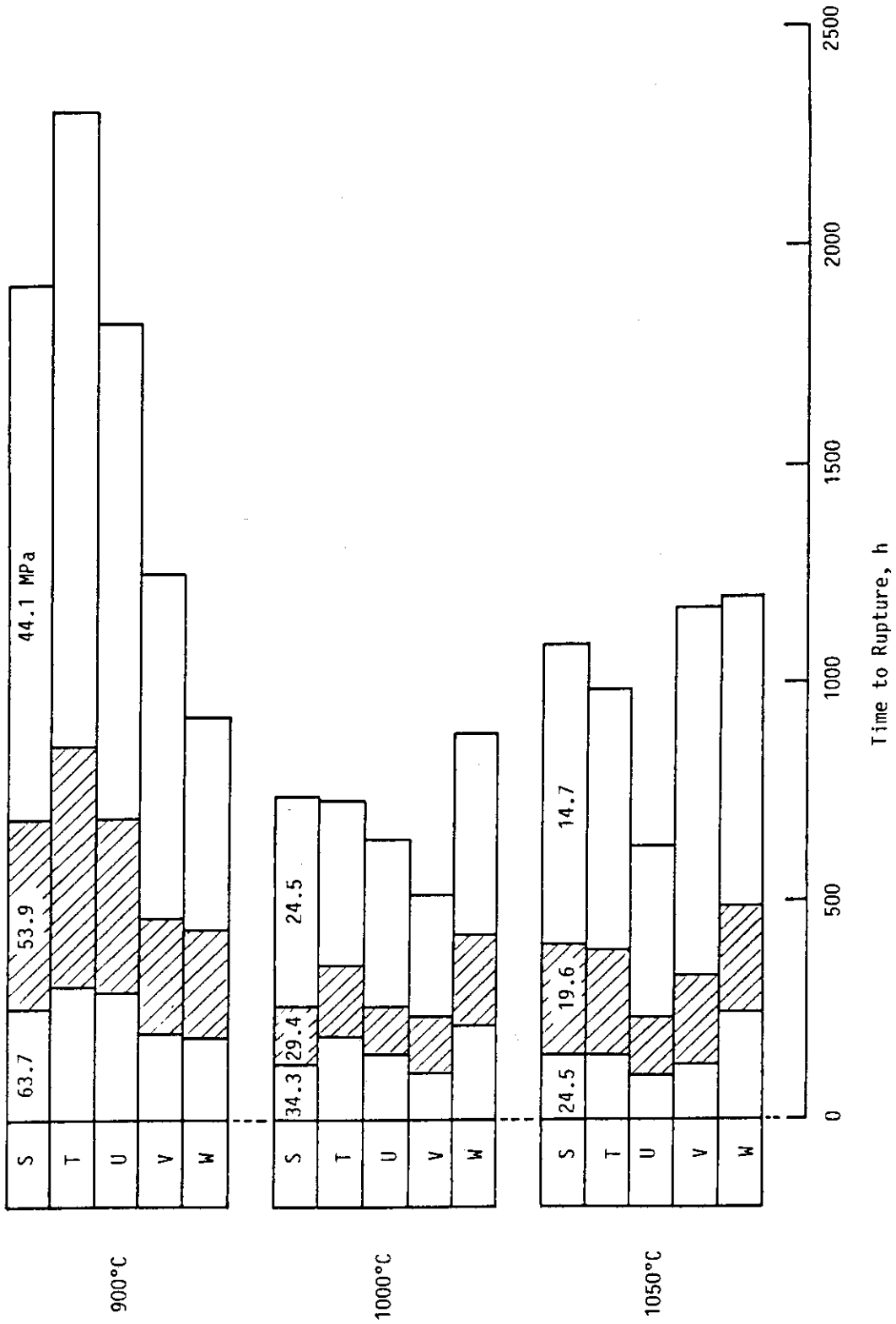


Fig. 5. 5. 1 Time to rupture of 3rd experimental alloys creep tested at 900°C, 1000°C and 1050°C.

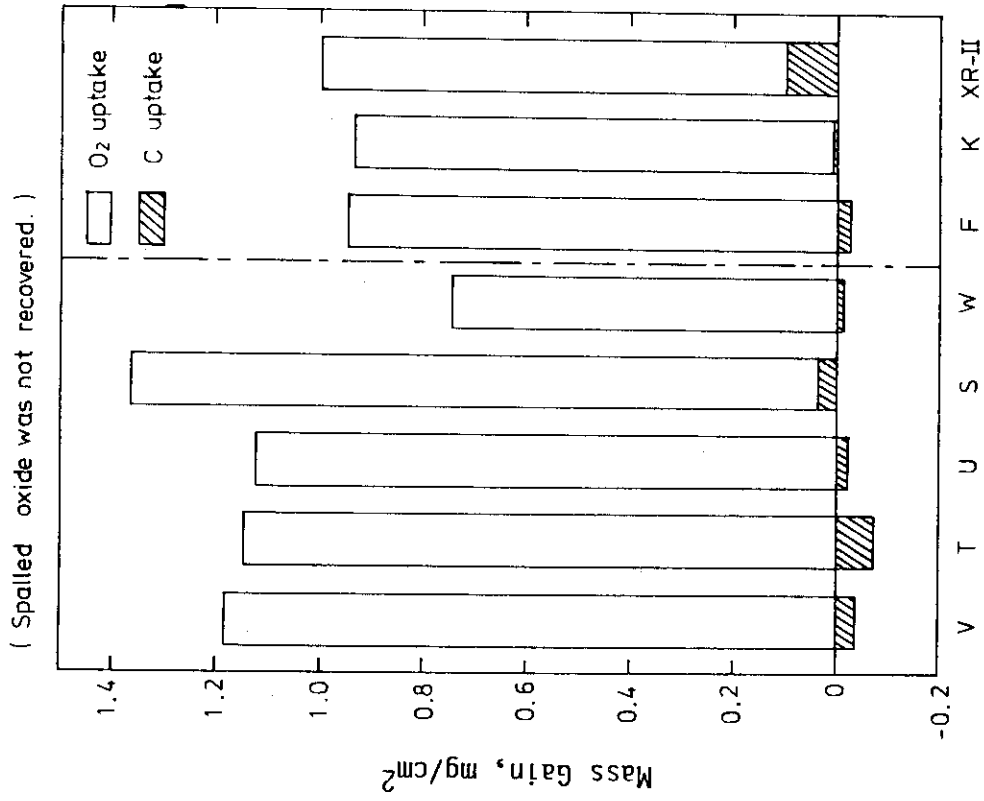


Fig. 5.6.2 Mass gain of 3rd experimental alloys exposed in JAERI type B helium at 1000°C for 10000 hours.

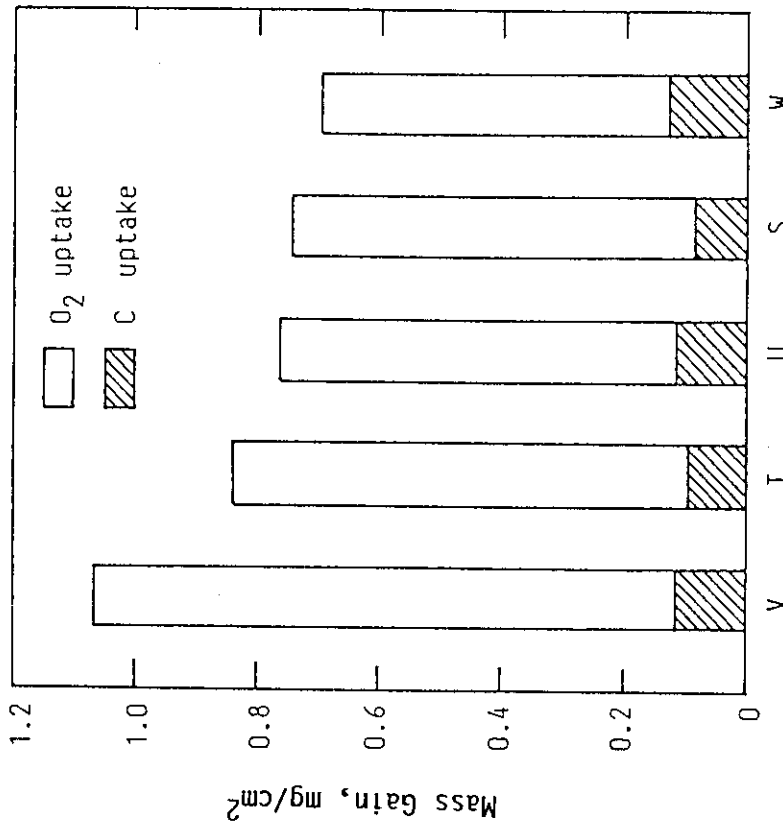


Fig. 5.6.1 Mass gain of 3rd experimental alloys exposed in JAERI type B helium at 950°C for 1000 hours.

付 録

KSN, 113MA, 113MD, ハステロイ X 及び ハステロイ XR の化学組成
並びに 113MA 及び 113MD の熱処理

(a) 化学組成(重量%)

	C	Mn	Si	P	S	Cr	Co	Mo	W	Fe	B	Ni	Al	Ti	Nb	Zr
Hastelloy X	0.07	0.61	0.39	0.012	<0.001	21.26	1.71	8.89	0.57	18.98	0.0008-9	Bal.	0.25	<0.01		
Hastelloy XR	0.07	0.83	0.32	<0.005	0.006	21.84	0.19	9.06	0.53	18.26	0.0001	Bal.	0.02	<0.01		
KSN	0.029	0.008	0.028	0.003	0.002	15.02			25.31			Bal.			0.41	0.053
113MA, 113MD	0.05	0.01	0.05	0.002	0.002	23.60	0.02		18.40	0.09		Bal.	0.003	0.54	Ni1.	0.030

(但し、この表は図3.6.4中に記載の合金の化学組成)

(b) 熱処理

113MA	at 1300 °C for 1h W.Q.
113MD	at 1300 °C for 1h W.Q. + at 1250 °C for 1h W.Q.