

JAERI-M
92-137

高温ガス炉高温部構造用Ni-Cr-W系
超耐熱合金の開発

(第2報：微量添加元素の効果の把握と
最適化学組成の提案)

1992年9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, 1992

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
(第2報：微量添加元素の効果の把握と最適化学組成の提案)

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

(1992年8月18日受理)

原子炉出口冷却材温度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、溶接性などの高温部構造用材料に要求される全ての面でよく均衡のとれた新しい合金を開発することを目的としている。

昭和61年度までに当部会が実施した第1次から第3次までの合金試作とその特性評価試験の結果は、既に中間報告書としてまとめられている。本報告書は、それに続く第2報として、昭和62年度から平成2年度までに当部会が実施した第4次から第6次までの合金試作とその特性評価試験の結果をまとめたものである。

得られた知見を総合的に判断して、Ni - 18~19mass% Cr - 20~22mass% Wを基本組成とし、これに微量の他の元素を添加したNi - 18~19mass% Cr - 20~22mass% W - 0.03mass% C - 0.08mass% Ti - 0.02~0.05mass% Zr - 0.002~0.007mass% Y - 0.0035~0.006mass% Bが最適化学組成であるとの結論を得た。

Development of Ni-Cr-W Superalloys for High Temperature
Components in High Temperature Gas-cooled Reactors
(Second Report : Examination of Effects of Minor Alloying
Elements and Proposal of Optimum
Chemical Composition)

Subcommittee on Advanced Superalloys
Technical Expert Committee on HTGR
Japan Atomic Energy Research Institute

(Received August 18, 1992)

Research and development have been carried out on the new superalloys as a component material for process heating high temperature gas-cooled reactors with coolant outlet temperatures of around 1000°C. The program aims at developing new superalloys which are well balanced in high temperature strength, corrosion resistance, producibility, weldability, etc.

This report, the second series of development of Ni-Cr-W superalloys, is describing the results of the qualification tests performed by the Subcommittee on Advanced Superalloys from FY 1987 to FY 1990 for the evaluation of the fourth, the fifth and the sixth experimental alloys after the interim report, i.e., the first series.

Based on the obtained results, it has been concluded that Ni - 18 to 19 mass % Cr - 20 to 22 mass % W - 0.03 mass % C - 0.08 mass % Ti - 0.02 to 0.05 mass % Zr - 0.002 to 0.007 mass % Y - 0.0035 to 0.006 mass % B is the optimum chemical composition.

Keywords : Superalloy, Ni-Cr-W alloy, α_2 -W Phase, Mechanical Property, Creep, Tensile Property, Hot-workability, Corrosion, Thermal Aging, HTGR, Helium Coolant, Alloy Development.

目 次

1. まえがき	1
2. 中間報告書（第1報）の概要	3
2.1 Ni - Cr - W 組成比	3
2.2 第4元素の添加効果	4
2.2.1 第2次試作合金	4
2.2.2 第3次試作合金	5
2.3 まとめ	5
3. 第4元素の複合添加効果を明らかにするための第4次試作合金の評価	6
3.1 目 的	6
3.2 合金の試作	6
3.3 熱間加工性	7
3.3.1 試験方法	7
3.3.2 試験結果	7
3.4 引張特性	8
3.4.1 試験方法	8
3.4.2 試験結果	8
3.5 時効特性	8
3.5.1 試験方法	8
3.5.2 試験結果	9
3.6 大気中クリープ破断特性	9
3.6.1 試験方法	9
3.6.2 試験結果	9
3.7 HTGRヘリウムガス中腐食特性	10
3.7.1 試験方法	10
3.7.2 試験結果	10
3.8 総合評価	11
4. 第4元素の複合添加効果を明らかにするための第5次試作合金の評価	11
4.1 目 的	11
4.2 合金の試作	12
4.3 熱間加工性	12
4.3.1 試験方法	12
4.3.2 試験結果	12
4.4 引張特性	13
4.4.1 試験方法	13

4.4.2	試験結果	13
4.5	時効特性	13
4.5.1	試験方法	13
4.5.2	試験結果	14
4.6	大気中クリープ破断特性	14
4.6.1	試験方法	14
4.6.2	試験結果	14
4.7	HTGRヘリウムガス中腐食特性	15
4.7.1	試験方法	15
4.7.2	試験結果	15
4.8	総合評価	16
5.	最適化学組成を決定するための第6次試作合金の評価	16
5.1	目的	16
5.2	合金の試作	17
5.3	熱間加工性	17
5.3.1	試験方法	17
5.3.2	試験結果	17
5.4	引張特性	18
5.4.1	試験方法	18
5.4.2	試験結果	18
5.5	時効特性	19
5.5.1	試験方法	19
5.5.2	試験結果	19
5.6	大気中クリープ破断特性	20
5.6.1	試験方法	20
5.6.2	試験結果	20
5.7	HTGRヘリウムガス中腐食特性	20
5.7.1	試験方法	20
5.7.2	試験結果	21
5.8	総合評価	21
6.	総括及び今後の展望	22
6.1	総括	22
6.2	今後の展望	24
	参考文献	25

Contents

1. Introduction	1
2. Outline of the Previous Report	3
2.1 Mass Ratio of Nickel, Chromium and Tungsten	3
2.2 Effects of Addition of the Fourth Alloying Elements	4
2.2.1 The Second Experimental Alloys	4
2.2.2 The Third Experimental Alloys	5
2.3 Summary	5
3. Evaluation of the Fourth Experimental Alloys for Examination of Effects of Addition of the Fourth Alloying Elements in Simultaneous Form	6
3.1 Objective	6
3.2 Production of Experimental Alloys	6
3.3 Hot-workability	7
3.3.1 Experimental Method	7
3.3.2 Results	7
3.4 Tensile Properties	8
3.4.1 Experimental Method	8
3.4.2 Results	8
3.5 Tensile Properties after Aging	8
3.5.1 Experimental Method	8
3.5.2 Results	9
3.6 Creep Rupture Properties in Air	9
3.6.1 Experimental Method	9
3.6.2 Results	9
3.7 Corrosion Properties in Simulated HTGR Helium	10
3.7.1 Experimental Method	10
3.7.2 Results	10
3.8 Comprehensive Evaluation	11
4. Evaluation of the Fifth Experimental Alloys for Examination of Effects of Addition of the Fourth Alloying Elements in simultaneous Form	11
4.1 Objective	11
4.2 Production of Experimental Alloys	12
4.3 Hot-workability	12
4.3.1 Experimental Method	12

4.3.2	Results	12
4.4	Tensile Properties	13
4.4.1	Experimental Method	13
4.4.2	Results	13
4.5	Tensile Properties after Aging	13
4.5.1	Experimental Method	13
4.5.2	Results	14
4.6	Creep Rupture Properties in Air	14
4.6.1	Experimental Method	14
4.6.2	Results	14
4.7	Corrosion Properties in Simulated HTGR Helium	15
4.7.1	Experimental Method	15
4.7.2	Results	15
4.8	Comprehensive Evaluation	16
5.	Evaluation of the Sixth Experimental Alloys for Determination of Optimum Chemical Composition	16
5.1	Objective	16
5.2	Production of Experimental Alloys	17
5.3	Hot-workability	17
5.3.1	Experimental Method	17
5.3.2	Results	17
5.4	Tensile Properties	18
5.4.1	Experimental Method	18
5.4.2	Results	18
5.5	Tensile Properties after Aging	19
5.5.1	Experimental Method	19
5.5.2	Results	19
5.6	Creep Rupture Properties in Air	20
5.6.1	Experimental Method	20
5.6.2	Results	20
5.7	Corrosion Properties in Simulated HTGR Helium	20
5.7.1	Experimental Method	20
5.7.2	Results	21
5.8	Comprehensive Evaluation	21
6.	Summary and Future Outlook	22
6.1	Summary	22
6.2	Future Outlook	24
	References	25

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
同上	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
同上	岡田 雅年	科学技術庁 金属材料技術研究所 筑波支所長
同上	菊池 實	東京工業大学 工学部 教授
同上	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
同上	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
同上	竹入 俊樹	三菱金属(株) 桶川第1製作所 耐熱材料技術室長
同上	田村 学	日本鋼管(株) 技術開発本部 鉄鋼研究所 第2材料研究部 環境材料研究室長
同上	細井 祐三	名古屋大学 工学部 教授
同上	本間 禎一	東京大学 生産技術研究所 教授
同上	渡辺 力蔵	日立金属(株) 安来工場 冶金研究所 主管研究員
同上	近藤 達男	原研 東海研究所 燃料工学部 部長
同上	中島 甫	原研 東海研究所 燃料工学部 材料工学研究室長
同上	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
同上	*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
同上	*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
同上	*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

*幹事

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
同上	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
同上	菊池 實	東京工業大学 工学部 教授
同上	榊原 瑞夫	新日本製鉄(株) 光技術研究部 主任研究員
同上	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
同上	白石 春樹	科学技術庁 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
同上	竹入 俊樹	三菱金属(株) 桶川第1製作所 耐熱材料技術室長
同上	田村 学	日本鋼管(株) 技術開発本部 鉄鋼研究所 第2材料研究部 極限材料研究室長
同上	細井 祐三	名古屋大学 工学部 教授
同上	本間 禎一	東京大学 生産技術研究所 教授
同上	渡辺 力蔵	日立金属(株) 安来工場 冶金研究所 研究部長
同上	近藤 達男	原研 東海研究所 燃料・材料工学部長
同上	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
同上	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
同上	*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
同上	*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

*幹事

平成元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
同上	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
同上	菊池 實	東京工業大学 工学部 教授
同上	榊原 瑞夫	新日本製鉄(株) 光技術研究部 主任研究員
同上	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
同上	白石 春樹	科学技術庁 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
同上	竹入 俊樹	三菱金属(株) 桶川第1製作所 耐熱材料技術室長
同上	田村 学	日本鋼管(株) 技術開発本部 鉄鋼研究所 第2材料研究部 極限材料研究室長
同上	細井 祐三	名古屋大学 工学部 教授
同上	本間 禎一	東京大学 生産技術研究所 教授
同上	渡辺 力蔵	日立金属(株) 安来工場 冶金研究所 研究部長
同上	近藤 達男	原研 東海研究所 燃料・材料工学部長
同上	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
同上	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
同上	*馬場 治	原研 大洗研究所 高温工学試験研究炉開発部 原子炉建設室長代理
同上	新藤 雅美	原研 大洗研究所 高温工学試験研究炉開発部 安全評価グループリーダー
同上	*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 副主任研究員

*幹事

平成2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 特殊鋼研究所長
同上	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
同上	菊池 實	東京工業大学 工学部 教授
同上	榑原 瑞夫	新日本製鉄(株) 光技術研究部 主任研究員
同上	榎木 義淳	住友金属工業(株) 鉄鋼技術研究所 鋼管材料研究室 主任研究員
同上	白石 春樹	科学技術庁 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
同上	竹入 俊樹	三菱金属(株) 桶川第1製作所 耐熱材料技術室長
同上	田村 学	日本鋼管(株) 技術開発本部 鉄鋼研究所 第2材料研究部 極限材料研究室長
同上	細井 祐三	名古屋大学 工学部 教授
同上	本間 禎一	東京大学 生産技術研究所 教授
同上	渡辺 力蔵	日立金属(株) 素材研究所 副所長
同上	近藤 達男	原研 東海研究所 燃料・材料工学部長
同上	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
同上	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
同上	*馬場 治	原研 大洗研究所 高温工学試験研究炉開発部 原子炉建設室長代理
同上	新藤 雅美	原研 大洗研究所 高温工学試験研究炉開発部 安全評価グループリーダー
同上	*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 副主任研究員

*幹事

平成3年度超耐熱合金専門部会名簿

部会長	田中 良平	(株)超高温材料研究センター 技術顧問
専門委員	磯部 晋	大同特殊鋼(株) 研究開発本部 特殊鋼研究所長
同上	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
同上	菊池 實	東京工業大学 工学部 教授
同上	榊原 瑞夫	新日本製鉄(株) 光技術研究部 主任研究員
同上	榎木 義淳	住友金属工業(株) 鉄鋼技術研究所 材料研究室 主任研究員
同上	白石 春樹	科学技術庁 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
同上	竹入 俊樹	三菱マテリアル(株) 桶川第1製作所 耐熱材料技術室長
同上	田村 学	日本鋼管(株) 技術開発本部 鉄鋼研究所 第2材料研究部 極限材料研究室長
同上	細井 祐三	名古屋大学 工学部 教授
同上	本間 禎一	東京大学 生産技術研究所 教授
同上	渡辺 力蔵	日立金属(株) 素材研究所 副所長
同上	近藤 達男	原研 東海研究所 燃料・材料工学部長
同上	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
同上	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
同上	*馬場 治	原研 大洗研究所 高温工学試験研究炉開発部 HTTRプラント開発室長
同上	新藤 雅美	原研 東海研究所 燃料・材料工学部 界面工学研究室長
同上	*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 副主任研究員

*幹事

平成4年度超耐熱合金専門部会名簿

部会長	田中 良平	(株) 超高温材料研究センター 技術顧問
専門委員	磯部 晋	大同特殊鋼(株) 研究開発本部 特殊鋼研究所長
同上	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
同上	菊池 實	東京工業大学 工学部 教授
同上	榊原 瑞夫	新日本製鉄(株) 光技術研究部 主幹研究員
同上	榎木 義淳	住友金属工業(株) 鉄鋼技術研究所 材料研究室 主任研究員
同上	白石 春樹	科学技術庁 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
同上	竹入 俊樹	三菱マテリアル(株) 桶川第1製作所 第1工場長
同上	田村 学	日本鋼管(株) 技術開発本部 鉄鋼研究所 第2材料研究部長
同上	細井 祐三	大同特殊鋼(株) 研究開発本部 技術顧問
同上	本間 禎一	東京大学 生産技術研究所 教授
同上	渡辺 力蔵	日立金属(株) 素材研究所 副所長
同上	近藤 達男	原研 東海研究所 燃料・材料工学部長
同上	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
同上	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
同上	*馬場 治	原研 大洗研究所 高温工学試験研究炉開発部 HTTRプラント開発室長
同上	新藤 雅美	原研 東海研究所 燃料・材料工学部 界面工学研究室長
同上	*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 副主任研究員

*幹事

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、中間熱交換器の伝熱管に代表されるような高温機器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。従って、高温ガス炉を1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1つと考えられる。

そこで、日本原子力研究所(原研)では、昭和57年度に高温ガス炉の核熱をより高温で利用するため、高温強度特性、耐食性、製造性等の諸特性に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(昭和62年度より高温ガス炉研究委員会・超耐熱合金専門部会に名称変更)を発足させた。なお原研では、昭和62年に改訂された「原子力開発利用長期計画」を反映させて、超耐熱合金を将来の原子炉技術基盤として定着させる意義を認め、長期的な研究開発対象とし、その開発を高温工学に関する先端的基礎研究の1つに位置付けた。

当部会では、まず合金開発の進め方の検討を行い、通商産業省工業技術院の大型プロジェクト「高温還元ガス利用による直接製鉄技術の研究開発計画」(工技院大プロ計画)⁽¹⁾で得られた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、製造性等を可能な範囲で改良するための合金開発を進めることを決定した。すなわち、超耐熱合金の開発において策定した基本計画は、我が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したものである。

超耐熱合金を開発するに当たって、主要な目標性能を下記のとおりを設定した。

- (1) 1000℃で 1×10^5 時間のクリープ破断強さが7.8MPa以上であること。(工技院大プロ計画開発目標相当⁽¹⁾)*。
- (2) 高温ガス炉1次冷却材を近似した組成を有する標準ヘリウムガス(H T G Rヘリウムガス)中において、1000℃で 10^5 時間の加熱後も粒界侵食や内部酸化傾向が少ないこと(ハステロイXR^(2,3)相当以上)。
- (3) 原子炉の熱交換器用伝熱管(外径32mm, 厚さ4~5mm程度で長さが7m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。

超耐熱合金は、これらの各目標性能を均衡よ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合金開発を進めた。

- (1) 第1ステップ……………Ni-Cr-W系合金の基本となる組成であるCrとWの含有量を最適化する。
- (2) 第2ステップ……………最適なNi-Cr-W組成比を有する合金系に対して、その他の数種の元素についてそれら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、最適化学組成を提案するとともに、この合金が目標性能を達成できるか否かの可能性を検討する。

既に、昭和61年度までに当部会が実施した第1次から第3次までの3回に及ぶ合金試作と特性評価試験の結果を中間報告書(第1報)⁽⁴⁾としてまとめた。なお、その報告書で述べた第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。

本報告書(第2報)は、昭和62年度から平成2年度までに当部会が実施した第4次から第6次までの合金試作とその特性評価試験の結果をまとめたものである。第4次では、Mn及びSiの複合添加並びにTi添加の影響を検討するとともにB及びYの添加効果に関する再確認を行い、第5次では、Mn及びSiの複合添加並びにTi添加の影響を再確認した。

* 工技院大プロ計画においては、第1期の目標として、1000℃で 5×10^4 時間のクリープ破断強さが9.8MPa以上、それに続く第2期以降の目標として、1000℃で 1×10^5 時間のクリープ破断強さが9.8MPa以上と定められたが、第2期以降の研究開発計画は中断された。当部会での超耐熱合金の開発に当たって設定した、1000℃で 1×10^5 時間のクリープ破断強さが7.8MPa以上という目標は、工技院大プロ計画第1期のそれに相当する。

さらに、第6次ではTiの微量添加の効果を検討した上で最適化学組成を決定した。従って、合金開発における第3ステップの半ば以上を終了したといえる。今後は、さしあたり、この最適化学組成を有する合金が目標性能を達成できるか否かの可能性を検討することとなる。

2. 中間報告書(第1報)⁽⁴⁾の概要

中間報告書(第1報)⁽⁴⁾は、昭和58年度から昭和61年度までに当部会が実施した第1次から第3次までの合金試作とその特性評価試験の結果をまとめたものである。その第1次では、基本となるNi-Cr-W組成比の最適値がNi-18~19mass%Cr-20~22mass%Wであることを見出した。それに続く第2次及び第3次では、Ni-18~19mass%Cr-20~22mass%W合金におけるC, Nb, Fe, Mn, Si, B, Y及びTiの微量添加元素の効果に関する試験を実施した。

2.1 Ni-Cr-W組成比

工技院大プロ計画⁽¹⁾で開発された超耐熱合金と同等以上の高温強度を有し、かつ高温ガス炉1次冷却材を近似した組成を有する高温の標準ヘリウムガス中において優れた耐食性を持つ合金を開発することを目的に、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 -W相がほぼ一定となるように α_2 -W相の析出境界線に沿ってCr/Wmass%比を変えた5種類(Cr/Wmass%比: 28/15.5, 24/18.5, 20/21.5, 16/24.5及び12/27.5)の合金組成を選択した。また、その他の元素については、耐食性改善のために1mass%Mn及び0.3mass%Si, クリープ強度改善のために0.2mass%Ti, クリープ強度及び延性改善のために0.04mass%Zrを添加し、さらにC含有量に関しては、脱炭した場合に対する配慮から、炭化物による強化作用を期待しない0.03mass%を標準とした。また、 α_2 -W相の析出効果を確認するため、熱処理条件としては、固溶化熱処理及び固溶化熱処理後 α_2 -W相粒界析出処理を施したものの2種類を検討した。

これらの材料について、熱間加工性、引張特性、大気中クリープ破断特性、HTGRヘリウムガス中疲労特性及びHTGRヘリウムガス中耐食性の検討を行い、主として製

さらに、第6次ではTiの微量添加の効果を検討した上で最適化学組成を決定した。従って、合金開発における第3ステップの半ば以上を終了したといえる。今後は、さしあたり、この最適化学組成を有する合金が目標性能を達成できるか否かの可能性を検討することとなる。

2. 中間報告書(第1報)⁽⁴⁾の概要

中間報告書(第1報)⁽⁴⁾は、昭和58年度から昭和61年度までに当部会が実施した第1次から第3次までの合金試作とその特性評価試験の結果をまとめたものである。その第1次では、基本となるNi-Cr-W組成比の最適値がNi-18~19mass%Cr-20~22mass%Wであることを見出した。それに続く第2次及び第3次では、Ni-18~19mass%Cr-20~22mass%W合金におけるC, Nb, Fe, Mn, Si, B, Y及びTiの微量添加元素の効果に関する試験を実施した。

2.1 Ni-Cr-W組成比

工技院大プロ計画⁽¹⁾で開発された超耐熱合金と同等以上の高温強度を有し、かつ高温ガス炉1次冷却材を近似した組成を有する高温の標準ヘリウムガス中において優れた耐食性を持つ合金を開発することを目的に、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 -W相がほぼ一定となるように α_2 -W相の析出境界線に沿ってCr/Wmass%比を変えた5種類(Cr/Wmass%比: 28/15.5, 24/18.5, 20/21.5, 16/24.5及び12/27.5)の合金組成を選択した。また、その他の元素については、耐食性改善のために1mass%Mn及び0.3mass%Si, クリープ強度改善のために0.2mass%Ti, クリープ強度及び延性改善のために0.04mass%Zrを添加し、さらにC含有量に関しては、脱炭した場合に対する配慮から、炭化物による強化作用を期待しない0.03mass%を標準とした。また、 α_2 -W相の析出効果を確認するため、熱処理条件としては、固溶化熱処理及び固溶化熱処理後 α_2 -W相粒界析出処理を施したものの2種類を検討した。

これらの材料について、熱間加工性、引張特性、大気中クリープ破断特性、HTGRヘリウムガス中疲労特性及びHTGRヘリウムガス中耐食性の検討を行い、主として製

造性，大気中クリープ破断特性及びHTGRヘリウムガス中耐食性の点から，溶製した5合金の中では，Ni-20.0mass%Cr-21.5mass%W組成の合金が最適との結論を得た。但し，この合金では耐食性改善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熱処理時にWが固溶化しにくいことが分かり， α_2 -W相析出範囲でCr及びWの総量を若干減じることが必要であると判断した。そこで，主としてHTGRヘリウムガス中耐食性の点からWよりCrの方を減じることが得策と考えられたので，Crを1～2mass%減じたNi-18～19mass%Cr-21～22mass%WがNi-Cr-W組成比として最適であると結論した。また，熱処理に関しては，固溶化熱処理後 α_2 -W相粒界析出処理を施したものに明確な利点が見出されなかったことから，当面固溶化熱処理のみを標準熱処理として以降の検討を進めることとした。

2.2 第4元素の添加効果

2.2.1 第2次試作合金

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 -W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，大気中クリープ破断特性及びHTGRヘリウムガス中耐食性といった諸特性が均衡良く優れている化学組成領域として，Ni-18～19mass%Cr-21～22mass%Wを選択した。このNi-Cr-W組成比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，B及びYの添加効果を明らかにすることを目的に第2次試作合金を溶製し，熱間加工性，引張特性，大気中クリープ破断特性及びHTGRヘリウムガス中耐食性の検討を行い，以下の結論を得た。

Fe及びNbの添加並びにCの0.03mass%以上の添加には利点が無かった。Mn及びSiに関しては，それらの添加はHTGRヘリウムガス中腐食に対して酸化膜の耐剝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。またそれら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になった。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HTGRヘリウムガス中耐食性の点から合金の性能を向上させる可能性のあることが分かった。また，Ni-18～19mass%Cr-21～22mass%W合金に，ここで検討を行った第4元素のいくつかを同時に添加

する場合には、固溶化熱処理時に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る必要があり、Ni-Cr-W組成比をNi-18~19mass%Cr-20~22mass%Wとするのが妥当と判断した。

2.2.2 第3次試作合金

第2次試作合金の評価試験の結果から、Mn及びSiを無添加とすることによるクリープ破断特性改良の可能性、さらにはB及びY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。そこで、これらの点を明らかにすることを目的とした第3次の合金試作を行った。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元素であるTiを添加しない合金も試作した。すなわち、Ni-18~19mass%Cr-20~22mass%Wの基本組成を有する合金に対して、Mn、Si、B、Y及びTiの添加の影響を熱間加工性、引張特性、大気中クリープ破断特性及びHTGRヘリウムガス中耐食性といった諸特性についてさらに詳細に検討し、以下の結論を得た。

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HTGRヘリウムガス中耐食性改善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、HTGRヘリウムガス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、HTGRヘリウムガス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-18~19mass%Cr-20~22mass%Wを基本組成として、B及びY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結論した。

2.3 まとめ

工技院大プロ計画⁽¹⁾で開発された超耐熱合金と同等以上の高温強度を有し、かつ高温ガス炉1次冷却材を近似した組成を有する高温のヘリウムガス中において優れた耐食性を持つ合金を開発することを目的としてNi-Cr-W系合金の再検討を行った。

まず、一定量の α_2 -W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、クリープ強度改善のためにTi、クリープ強度及び延性改善のためにZr

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、HTGRヘリウムガス中疲労特性及びHTGRヘリウムガス中耐食性の検討を行った結果、基本となるNi-Cr-W組成比の最適値がNi-18~19mass%Cr-21~22mass%Wであると結論した。次に、この最適なNi-Cr-W組成比を有する合金系にC, Nb, Fe, Mn, Si, B, Y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、Cr及びWの総量を若干減じてNi-18~19mass%Cr-20~22mass%Wを基本組成とし、B及びY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0.03mass%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の結論を得た。

3. 第4元素の複合添加効果を明らかにするための第4次試作合金の評価

3.1 目的

第1次から第3次までの合金試作とその特性評価試験の結果をまとめた中間報告書(第1報)⁽⁴⁾において、Ni-18~19mass%Cr-20~22mass%Wを基本組成とし、B及びYを複合添加した合金が適当であり、また、Mn, Si及びTiの添加については、さらに検討を進めるべきであるとの指摘がなされた。そこで、Ni-18~19mass%Cr-20~22mass%Wを基本組成とし、B及びYを複合添加した合金を標準として、Mn及びSiの複合添加並びにTi添加の影響を検討することを目的とした第4次の合金を試作した。特性評価項目としては、第3次までの熱間加工性、引張特性、大気中クリープ破断特性及びHTGRヘリウムガス中耐食性のほかに、時効特性も追加した。

3.2 合金の試作

Table 3.1に示すような化学組成を有する3種類の合金について、真空誘導炉により質量100kg(但し、合金Zは質量50kg)の1次溶解を実施し、旋削手入れ後、消耗電極式真空アーク再溶解を行った。熱間鍛造で直径30mmの棒とした後、熱間圧延により直径15mmの

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、HTGRヘリウムガス中疲労特性及びHTGRヘリウムガス中耐食性の検討を行った結果、基本となるNi-Cr-W組成比の最適値がNi-18~19mass%Cr-21~22mass%Wであると結論した。次に、この最適なNi-Cr-W組成比を有する合金系にC, Nb, Fe, Mn, Si, B, Y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、Cr及びWの総量を若干減じてNi-18~19mass%Cr-20~22mass%Wを基本組成とし、B及びY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0.03mass%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の結論を得た。

3. 第4元素の複合添加効果を明らかにするための第4次試作合金の評価

3.1 目的

第1次から第3次までの合金試作とその特性評価試験の結果をまとめた中間報告書(第1報)⁽⁴⁾において、Ni-18~19mass%Cr-20~22mass%Wを基本組成とし、B及びYを複合添加した合金が適当であり、また、Mn, Si及びTiの添加については、さらに検討を進めるべきであるとの指摘がなされた。そこで、Ni-18~19mass%Cr-20~22mass%Wを基本組成とし、B及びYを複合添加した合金を標準として、Mn及びSiの複合添加並びにTi添加の影響を検討することを目的とした第4次の合金を試作した。特性評価項目としては、第3次までの熱間加工性、引張特性、大気中クリープ破断特性及びHTGRヘリウムガス中耐食性のほかに、時効特性も追加した。

3.2 合金の試作

Table 3.1に示すような化学組成を有する3種類の合金について、真空誘導炉により質量100kg(但し、合金Zは質量50kg)の1次溶解を実施し、旋削手入れ後、消耗電極式真空アーク再溶解を行った。熱間鍛造で直径30mmの棒とした後、熱間圧延により直径15mmの

棒材とし、Table 3.2に示すような最終熱処理を施した。

Table 3.1から分かるように、Yの歩留りが予想より悪く、0.008mass%の添加目標に対して、合金X及び合金Yにおける分析値はいずれも0.002mass%未満、合金Zにおける分析値は0.003mass%であった。また、合金ZではB量も目標値を大きく下回っていた。このように第4次試作合金では、Y及びBの添加量が目標値と異なっているが、Mn及びSiの複合添加並びにTi添加の影響を検討する上で、大きな支障とはならない。

Fig. 3.1に、試作合金の組織写真を示す。合金X及び合金Yの結晶粒度は、ほぼ目標どおりのASTM No. 2付近に調整されているが、合金Zは、それよりもやや粗粒となっている。但し、目標のASTM No. 2から大きくははずれていない。いずれの合金においても、結晶粒内に未固溶の残留相が観察され、その量は合金Xで最も多い。

Table 3.3に、試作合金のビッカース硬さを示す。合金Xと合金Yの硬さはほぼ同じで、合金Zはそれらに比べてやや軟らかいことが分かる。

なお、合金X (Mn, Si, Ti添加)は、熱間鍛造時に割れが発生し、製造性が劣っていたといえる。

3.3 熱間加工性⁽⁵⁾

3.3.1 試験方法

ここで行った試験は、高温の試験片を高速で引張るいわゆるグリーブル (Gleeble) 試験という方法である。用いた試験片は、平行部直径5mm、平行部長さ20mmの平滑丸棒型であり、直径15mmの熱間鍛造後熱間圧延仕上げ丸棒から採取した。用いた試験装置は、荷重容量80kNの熱間加工性評価試験装置(直接通電加熱方式の高速高温引張試験装置)である。

試験温度は、700, 800, 900, 1000, 1050, 1100, 1150, 1200, 1250及び1300℃で、試験前の試験片加熱は、熱間鍛造時の加熱を模擬して、Fig. 3.2に示すような方法を行った。試験は、クロスヘッドの移動速度を50.8mm/sの一定(254%/sのひずみ速度に相当する。)として行い、引張強さと破断絞りを求めた。

3.3.2 試験結果

Fig. 3.3~Fig. 3.5に、グリーブル試験結果を示す。過去の経験から50%以上の破断絞りを

の得られることが、熱間加工が可能と判断する目安である。そこで、この目安を念頭に置き、破断絞りにのみ注目して、以下の議論を進めることとする。

合金X(Mn, Si添加)と合金Y(Mn, Si無添加でその他の化学組成は合金Xとほぼ同一)を比較すると、Mn及びSiの添加は熱間加工性にとって有害であるということが分かる。これは、既に中間報告書(第1報)⁽⁴⁾においても指摘されていたことであり、第4次試作合金でも同様の傾向が再確認された。また、合金Z(Mn, Si, Ti無添加, Y添加)の結果から分かるように、中間報告書(第1報)⁽⁴⁾において熱間加工性の向上に有益な元素であると指摘されたTiを無添加としているにもかかわらず、Mn, Siを無添加とし、Yを添加することによって比較的良好な熱間加工性が得られている。

3.4 引張特性

3.4.1 試験方法

直径15mmの固溶化熱処理材から、平行部直径6mm、平行部長さ30mmの平滑丸棒型試験片を採取し、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(合金Xについては、1100℃を加えた9温度水準)での引張試験を実施した。

3.4.2 試験結果

Fig. 3.6(0.2%耐力及び引張強さ)、Fig. 3.7(破断伸び)及びFig. 3.8(破断絞り)に、引張試験結果を示す。引張強度及び延性のいずれに関してもMn及びSiの複合添加並びにTi添加の影響は明確ではないが、いずれの合金も、高温部構造用材料として、引張強度及び延性の面で、工学上不都合な点は見出されない。

3.5 時効特性

3.5.1 試験方法

直径15mmの固溶化熱処理材に800℃で1000時間の時効を施した素材から、平行部直径

6mm, 平行部長さ30mm^{*}の平滑丸棒型試験片を採取し, JIS G 0567の規定を参考にして, 室温, 400, 600及び800℃で引張試験を行い, 時効特性を評価した。

3.5.2 試験結果

Fig. 3.9~Fig. 3.11に, 時効材の組織写真を示す。いずれの合金においても, 結晶粒界及び粒内の両方に析出物が観察される。合金Yでは, 結晶粒界に沿ってラメラ状の析出物が観察される。析出物の量は, 合金Xと合金Yがほぼ同程度で, 合金Zが最も少ない。

時効材の引張試験結果を固溶化熱処理材の結果と併せて, 試験温度別にFig. 3.12~Fig. 3.15に示す。いずれの合金も時効材ではわずかに強度が向上している。また, いずれの合金も600℃以下の温度領域で時効による延性低下が生じているものの, その程度は, 他の多くの耐熱合金よりも軽微であるといえる。3合金間では, 合金Z(Mn, Si, Ti無添加, Y添加)の時効による延性低下が最も軽微であり, 時効後も十分な室温延性を有している。但し, この合金は, 800℃における延性がやや小さい。

3.6 大気中クリープ破断特性

3.6.1 試験方法

直径15mmの固溶化熱処理材から, 平行部直径6mm, 平行部長さ30mmの平滑丸棒型試験片を採取し, 大気中におけるクリープ破断試験を実施した。試験温度は900, 1000及び1050℃の3水準とした。応力は, 各試験温度で最長試験時間が3000時間程度となるように配慮して, 3~4水準とした。

3.6.2 試験結果

Fig. 3.16に, 大気中クリープ破断試験結果を示す。Fig. 3.16に示したデータをLarson-Millerパラメータを用いて表示した図をFig. 3.17に, また, その最適直線を合金別に求めた結果をFig. 3.18に示す。

* 合金Yの時効材に限り, 平行部直径6mm, 平行部長さ24mmの平滑丸棒型試験片を用いた。標点間距離の短い試験片は, 一般に, 大きな破断伸びを示す傾向となる。

いずれの温度においても、合金X(Mn, Si, B, Ti添加, 100kg溶解)のクリープ破断強度が最も高く、合金Z(Mn, Si, B, Ti無添加, 50kg溶解)のそれが最も低い。Fig. 3.18から分かるように、合金Xと合金Y(Mn, Si無添加でその他の化学組成及び溶解規模は合金Xとほぼ同一)の強度差は、長時間側では縮まる傾向にある。

また、化学組成的にはほぼ同一で、溶解規模の異なる2つの合金、すなわち100kg溶解の合金Xと50kg溶解の第3次試作合金U⁽⁴⁾を比較すると、合金Xのクリープ破断強度が著しく高い。これは、適切な規模の溶解炉を用いて溶解規模を大きくすれば、クリープ破断強度が著しく向上する可能性のあることを示唆している。

3.7 HTGRヘリウムガス中腐食特性⁽⁶⁾

3.7.1 試験方法

用いた試験片は、10mm×5mm×2mmの平板であり、最終1200番の湿式エメリー紙による研磨で表面を仕上げた。試験雰囲気は、原研B型ヘリウムガス(Table 3.4)中であり、ガス供給流量は試験片表面1cm²当たり約160ml/minとした。試験圧力はほぼ大気圧である。試験温度は1000℃で、実機における起動・停止の熱サイクルを加速的に模擬するために、加熱時間100時間ごとに試験温度と室温の間の熱サイクルを与えて、累積加熱時間を1000時間とした。

3.7.2 試験結果

Fig. 3.19に、第4次試作合金及び比較のために供した Hastelloy XR の質量変化を示す。Fig. 3.20に、同じ試験で得られた炭素分析結果を示す。また、質量変化と炭素分析結果から、酸化のみによる質量変化(酸化増量)を求めた結果をFig. 3.21に示す。

第4次試作の3合金はいずれも Hastelloy XR よりも酸化増量は少なく、全面腐食に対しては優れた防護性を有している。合金X(Mn, Si添加)と合金Y(Mn, Si無添加でその他の化学組成は合金Xとほぼ同一)の酸化増量には差が無いことから、Mn, Si添加による耐食性改良の機構^(2, 7)はあまり有効には作用していないといえる。また、合金Z(Mn, Si, Ti無添加, Y添加)の酸化増量が少ないことから、Mn, Siを無添加としてもYを添加し、Tiを無添加とすることで十分な耐食性が得られることが分かる。

なお、第4次試作の3合金はいずれもわずかな脱炭傾向を示しているが、ここで開発

中のNi-Cr-W系の合金においては、Cr及びWの固溶と α_2 -W相の析出が高温での主要な強化機構であることから、炭化物の析出による強化を期待していない。従って、この脱炭傾向は工学的に判断して、不都合なものではない。

3.8 総合評価

Ni-18~19mass%Cr-20~22mass%Wを基本組成とした合金系に対する、Mn及びSiの複合添加並びにTi添加の影響を検討することを目的とした3種類の合金を試作し、その特性評価を行った。

Mn及びSiの複合添加は熱間加工性は低下させるが、クリープ破断強度をわずかに向上させる。Tiの添加はHTGRヘリウムガス中耐食性を低下させ、さらに時効脆化感受性を高める可能性がある。このように、Mn、Si及びTiの添加の影響は、ほぼ明らかになったが、より一層の性能向上に資するため、B及びYを目標どおり複合添加した合金について、Mn及びSiの複合添加並びにTi添加の影響を再検討するのが妥当と判断した。

また、適切な規模の溶解炉を用いて溶解規模を大きくすれば、クリープ特性の向上が期待できると判断した。

4. 第4元素の複合添加効果を明らかにするための第5次試作合金の評価

4.1 目的

第1次から第4次までの合金試作とその特性評価試験の結果から、Ni-18~19mass%Cr-20~22mass%Wを基本組成とし、B及びYを複合添加した合金が適当であり、また、Mn、Si及びTiの添加については、さらに検討を進めるべきであるとの結論を得た。そこで、Ni-18~19mass%Cr-20~22mass%Wを基本組成とし、B及びYを複合添加した合金を標準として、Mn及びSiの複合添加並びにTi添加の影響を検討することを目的とした第5次の合金を試作した。特性評価項目は、熱間加工性、引張特性、時効特性、大気中クリープ破断特性及びHTGRヘリウムガス中耐食性である。

中のNi-Cr-W系の合金においては、Cr及びWの固溶と α_2 -W相の析出が高温での主要な強化機構であることから、炭化物の析出による強化を期待していない。従って、この脱炭傾向は工学的に判断して、不都合なものではない。

3.8 総合評価

Ni-18~19mass%Cr-20~22mass%Wを基本組成とした合金系に対する、Mn及びSiの複合添加並びにTi添加の影響を検討することを目的とした3種類の合金を試作し、その特性評価を行った。

Mn及びSiの複合添加は熱間加工性は低下させるが、クリープ破断強度をわずかに向上させる。Tiの添加はHTGRヘリウムガス中耐食性を低下させ、さらに時効脆化感受性を高める可能性がある。このように、Mn、Si及びTiの添加の影響は、ほぼ明らかになったが、より一層の性能向上に資するため、B及びYを目標どおり複合添加した合金について、Mn及びSiの複合添加並びにTi添加の影響を再検討するのが妥当と判断した。

また、適切な規模の溶解炉を用いて溶解規模を大きくすれば、クリープ特性の向上が期待できると判断した。

4. 第4元素の複合添加効果を明らかにするための第5次試作合金の評価

4.1 目的

第1次から第4次までの合金試作とその特性評価試験の結果から、Ni-18~19mass%Cr-20~22mass%Wを基本組成とし、B及びYを複合添加した合金が適当であり、また、Mn、Si及びTiの添加については、さらに検討を進めるべきであるとの結論を得た。そこで、Ni-18~19mass%Cr-20~22mass%Wを基本組成とし、B及びYを複合添加した合金を標準として、Mn及びSiの複合添加並びにTi添加の影響を検討することを目的とした第5次の合金を試作した。特性評価項目は、熱間加工性、引張特性、時効特性、大気中クリープ破断特性及びHTGRヘリウムガス中耐食性である。

4.2 合金の試作

Table 4.1に示すような化学組成を有する3種類の合金について、真空誘導炉により質量50kgの溶解を行った。熱間鍛造で直径30mmの棒とした後、熱間圧延により直径15mmの棒材とし、Table 4.2に示すような最終熱処理を施した。

Fig. 4.1に、試作合金の組織写真を示す。合金X-IIの結晶粒度は、ほぼ目標どおりのASTM No. 2付近に調整されているが、局所的にはそれよりもやや細粒の部分もある。合金Y-IIの結晶粒度も、ほぼ目標どおりのASTM No. 2付近に調整されているが、合金Z-IIは、それよりもやや粗粒となっている。但し、目標のASTM No. 2から大きくははずれていない。いずれの合金においても、結晶粒内に未固溶の残留相はほとんど観察されず、固溶化熱処理は十分になされている。

Table 4.3に、試作合金のピッカース硬さを示す。3合金の硬さはほぼ同じで、Table 3.3に示した第4次試作の合金Zとほぼ同等であり、合金X及び合金Yに比べてやや軟らかいことが分かる。

なお、合金X-II (Mn, Si, Ti添加)は、鍛造時に割れが発生し、製造性が劣っていたといえる。

4.3 熱間加工性⁽⁵⁾

4.3.1 試験方法

3.3.1節で述べたのと同じの試験装置及び同一形状の試験片を用いてグリーンブル試験を行った。試験片は、直径15mmの熱間鍛造後熱間圧延仕上げ丸棒から採取した。

試験温度は、700, 800, 900, 1000, 1050, 1100, 1150, 1200, 1250及び1300℃で、試験前の試験片加熱は、熱間鍛造時の加熱を模擬して、Fig. 3.2に示すような方法を使った。試験は、クロスヘッドの移動速度を50.8mm/sの一定(254%/sのひずみ速度に相当する。)として行い、引張強さと破断絞りを求めた。

4.3.2 試験結果

Fig. 4.2~Fig. 4.4に、グリーンブル試験結果を示す。3.3.2節に述べたような理由から、破断絞りにのみ注目して、以下の議論を進めることとする。

合金X-II (Mn, Si添加)と合金Y-II (Mn, Si無添加でその他の化学組成は合金X-IIとほぼ同一)を比較すると, Mn及びSiの添加は熱間加工性にとって有害であるということが分かる。これは, 既に中間報告書(第1報)⁽⁴⁾においても, また, 第4次試作合金においても指摘されていたことであり, 第5次試作合金でも同様の傾向が再確認された。また, 合金Z-II (Mn, Si, Ti無添加, Y添加)の結果から分かるように, 中間報告書(第1報)⁽⁴⁾において熱間加工性の向上に有益な元素であると指摘されたTiを無添加としているにもかかわらず, Mn, Siを無添加とし, Yを添加することによって比較的良好な熱間加工性が得られており, 第4次試作合金Z (Mn, Si, Ti無添加, Y添加)において観察されたのと同様の傾向が再確認された。

4.4 引張特性

4.4.1 試験方法

直径15mmの固溶化熱処理材から, 平行部直径6mm, 平行部長さ30mmの平滑丸棒型試験片を採取し, JIS G 0567の規定を参考にして室温から1050℃までの11温度水準での引張試験を実施した。

4.4.2 試験結果

Fig. 4.5(0.2%耐力及び引張強さ), Fig. 4.6(破断伸び)及びFig. 4.7(破断絞り)に, 引張試験結果を示す。合金X-II (Mn, Si, Ti添加)の400~800℃域での0.2%耐力が非常に高いことや合金Z-II (Mn, Si, Ti無添加)の850℃での延性が小さいことが指摘できるが, 引張強度及び延性のいずれに関してもMn及びSiの複合添加並びにTi添加の影響は必ずしも明確ではない。但し, いずれの合金も, 高温部構造用材料として, 引張強度及び延性の面で, 工学上不都合な点は見出されない。

4.5 時効特性

4.5.1 試験方法

直径15mmの固溶化熱処理材に800℃で1000時間の時効を施した素材及び900℃で1000時間の時効を施した素材から, 平行部直径6mm, 平行部長さ30mmの平滑丸棒型試験片を採

取し、JIS G 0567の規定を参考にして、室温、400、600及び800℃で引張試験を行い、時効特性を評価した。

4.5.2 試験結果

Fig.4.8～Fig.4.10に、時効材の組織写真を示す。いずれの合金においても、結晶粒界及び粒内の両方に析出物が観察される。800℃で1000時間の時効を施した材料よりも、900℃で1000時間の時効を施した材料における方が、析出物は粗大化しており、また、析出物の量も多い。800℃での時効材における析出物の量は、合金X-II (Mn, Si, Ti添加)と合金Y-II (Ti添加, Mn, Si無添加)がほぼ同程度で、合金Z-II (Mn, Si, Ti無添加)が最も少ない。900℃での時効材における析出物の量は、3合金間に大きな差は無い。

時効材の引張試験結果を固溶化熱処理材の結果と併せて、試験温度別にFig.4.11～Fig.4.14に示す。いずれの合金も時効材ではわずかに強度が向上している。また、いずれの合金も600℃以下の温度領域で時効による延性低下が生じており、800℃での時効を施した材料よりも900℃での時効を施した材料の方がその低下の程度は大きい。3合金間では、合金X-II (Mn, Si, Ti添加)の時効による延性低下が最も軽微であり、時効後も十分な室温延性を有している。いずれの合金も、時効による延性低下は他の多くの耐熱合金よりも軽微であるといえる。

4.6 大気中クリープ破断特性

4.6.1 試験方法

直径15mmの固溶化熱処理材から、平行部直径6mm、平行部長さ30mmの平滑丸棒型試験片を採取し、大気中におけるクリープ破断試験を実施した。試験温度は900、1000及び1050℃の3水準とした。応力は、各試験温度で最長試験時間が3000時間程度となるように配慮して、3水準とした。

4.6.2 試験結果

Fig.4.15に、大気中クリープ破断試験結果を示す。900℃、1000℃及び1050℃のいずれの温度域でも高応力側で合金Y-II (Ti添加, Mn, Si無添加)が最も高いクリープ破断強度を示す。但し、この合金は高温低応力側でのクリープ破断強度は必ずしも高くない。

1050℃の低応力側では、合金Z-II (Mn, Si, Ti無添加)が最も高いクリープ破断強度を示しているが、この合金は1000℃におけるクリープ破断強度が他の2合金よりもわずかに劣っていた。

Fig. 4.15に示したデータをLarson-Millerパラメータを用いて表示した図をFig. 4.16に示す。また、その最適直線を合金別に求めた結果をFig. 4.17に示す。これらの図から3合金間のクリープ破断強度の差は極めてわずかなものであるといえる。

4.7 HTGRヘリウムガス中腐食特性⁽⁶⁾

4.7.1 試験方法

用いた試験片は、10mm×5mm×2mmの平板であり、最終1200番の湿式エメリー紙による研磨で表面を仕上げた。試験雰囲気は、原研B型ヘリウムガス(Table 3.4)中であり、ガス供給流量は試験片表面1cm²当たり約160ml/minとした。試験圧力はほぼ大気圧である。試験温度は950及び1000℃で、実機における起動・停止の熱サイクルを加速的に模擬するために、加熱時間100時間ごとに試験温度と室温の間の熱サイクルを与えて、累積加熱時間を1000時間とした。

4.7.2 試験結果

Fig. 4.18に、第5次試作合金及び比較のために供したハステロイXRの質量変化を示す。Fig. 4.19に、同じ試験で得られた炭素分析結果を示す。また、質量変化と炭素分析結果から、酸化のみによる質量変化(酸化増量)を求めた結果をFig. 4.20に示す。

第5次試作の3合金はいずれもハステロイXRよりも酸化増量は少なく、全面腐食に対しては優れた防護性を有している。合金X-II (Mn, Si添加)は合金Y-II (Mn, Si無添加)でその他の化学組成は合金X-IIとほぼ同一)よりも酸化増量が多いことから、Mn, Si添加による耐食性改良の機構^(2,7)はあまり有効には作用していないといえる。また、第4次試作の合金Z (Mn, Si, Ti無添加, Y添加)と同様に、合金Z-II (Mn, Si, Ti無添加, Y添加)の酸化増量が少ないことから、Mn, Siを無添加としてもYを添加し、Tiを無添加とすることで十分な耐食性が得られることが再確認された。

なお、第5次試作の3合金はいずれも1000℃では脱炭傾向を示しているが、3.7.2節で述べたような理由から、この脱炭傾向は工学的に判断して、不都合なものではない。

4.8 総合評価

Ni-18~19mass%Cr-20~22mass%Wを基本組成とした合金系に対する、Mn及びSiの複合添加並びにTi添加の影響を検討することを目的とした3種類の合金を試作し、その特性評価を行った。

Mn及びSiの複合添加は熱間加工性を低下させ、クリープ破断強度及びHTGRヘリウムガス中耐食性に対する改善効果は必ずしも大きくない。Tiの添加はHTGRヘリウム中耐食性を低下させるものの、熱間加工性及びクリープ破断強度を向上させる可能性がある。

従って、Mn及びSiについては、有益な側面よりも有害な側面の方が大きいと判断した。Ti添加の是非については、明確な結論を得るに至らなかったが、その添加量をこれまでの試作合金の0.2mass%よりも減じるという方向が妥当であると判断した。

5. 最適化学組成を決定するための 第6次試作合金の評価

5.1 目的

第1次から第5次までの合金試作とその特性評価試験の結果から、Ni-18~19mass%Cr-20~22mass%Wを基本組成とし、B及びYを複合添加した合金が適当であり、また、Tiの添加については、その添加量を減じるという方向でさらに検討を進めるべきであるとの結論を得た。そこで、Ni-18~19mass%Cr-20~22mass%Wの基本組成に対して、B及びYを複合添加した合金における、Tiの微量添加の影響を検討することを目的とした第6次の合金を試作し、その特性評価試験を実施した。なお、熱処理法の最適化を図るための基礎的知見を得る目的で、固溶化熱処理のほかに、結晶粒界に α_2 -W相を優先的に析出させる熱処理法についての検討も行った。特性評価項目は、熱間加工性、引張特性、時効特性、大気中クリープ破断特性及びHTGRヘリウムガス中耐食性である。

4.8 総合評価

Ni-18~19mass%Cr-20~22mass%Wを基本組成とした合金系に対する、Mn及びSiの複合添加並びにTi添加の影響を検討することを目的とした3種類の合金を試作し、その特性評価を行った。

Mn及びSiの複合添加は熱間加工性を低下させ、クリープ破断強度及びHTGRヘリウムガス中耐食性に対する改善効果は必ずしも大きくない。Tiの添加はHTGRヘリウム中耐食性を低下させるものの、熱間加工性及びクリープ破断強度を向上させる可能性がある。

従って、Mn及びSiについては、有益な側面よりも有害な側面の方が大きいと判断した。Ti添加の是非については、明確な結論を得るに至らなかったが、その添加量をこれまでの試作合金の0.2mass%よりも減じるという方向が妥当であると判断した。

5. 最適化学組成を決定するための 第6次試作合金の評価

5.1 目的

第1次から第5次までの合金試作とその特性評価試験の結果から、Ni-18~19mass%Cr-20~22mass%Wを基本組成とし、B及びYを複合添加した合金が適当であり、また、Tiの添加については、その添加量を減じるという方向でさらに検討を進めるべきであるとの結論を得た。そこで、Ni-18~19mass%Cr-20~22mass%Wの基本組成に対して、B及びYを複合添加した合金における、Tiの微量添加の影響を検討することを目的とした第6次の合金を試作し、その特性評価試験を実施した。なお、熱処理法の最適化を図るための基礎的知見を得る目的で、固溶化熱処理のほかに、結晶粒界に α_2 -W相を優先的に析出させる熱処理法についての検討も行った。特性評価項目は、熱間加工性、引張特性、時効特性、大気中クリープ破断特性及びHTGRヘリウムガス中耐食性である。

5.2 合金の試作

Table 5.1に示すような化学組成を有する2種類の合金について、真空誘導炉により質量120kgの1次溶解を実施し、旋削手入れ後消耗電極式真空アーク再溶解を行った。熱間鍛造で直径70mmの棒とした後、熱間圧延により直径15mmの棒材とし、Table 5.2に示すような最終熱処理を施した。

Fig. 5.1及びFig. 5.2に、試作合金の組織写真を示す。合金YZ (Ti添加)の結晶粒度は、ほぼ目標どおりのASTM No. 2付近に調整されているが、合金Z-III (Ti無添加)は、それよりもやや細粒となっている。いずれの合金においても、固溶化熱処理状態で結晶粒内に未固溶の残留相が観察される。また、結晶粒界に α_2 -W相を優先的に析出させる熱処理を施した材料(粒界析出処理材)では、結晶粒界付近だけでなく、結晶粒内における析出物の量も増えている。

Table 5.3に、試作合金のビッカース硬さを示す。固溶化熱処理材では、2合金の硬さは同じで、Table 3.3に示した第4次試作の3合金及びTable 4.3に示した第5次試作の3合金よりもやや硬いということが分かる。粒界析出処理材では、合金YZの場合には、固溶化熱処理材よりもわずかに軟らかいのに対して、合金Z-IIIの場合には、逆に固溶化熱処理材よりもやや硬い。

5.3 熱間加工性⁽⁵⁾

5.3.1 試験方法

3.3.1節で述べたのと同じの試験装置及び同一形状の試験片を用いてグリーンブル試験を行った。試験片は、直径15mmの熱間鍛造後熱間圧延仕上げ丸棒から採取した。

試験温度は、700, 800, 900, 1000, 1050, 1100, 1150, 1200, 1250及び1300℃で、試験前の試験片加熱は、熱間鍛造時の加熱を模擬して、Fig. 3.2に示すような方法を行った。試験は、クロスヘッドの移動速度を50.8mm/sの一定(254%/sのひずみ速度に相当する。)として行い、引張強さと破断絞りを求めた。

5.3.2 試験結果

Fig. 5.3及びFig. 5.4に、グリーンブル試験結果を示す。合金YZ (Ti添加)及び合金Z-III

(Ti無添加)のいずれも幅広い温度域にわたって十分な延性を有しており、熱間加工性は良好であるといえる。また、合金YZ及び合金Z-Ⅲのいずれも、鍛造時の割れの発生は抑制されていた。Mn及びSiを無添加としたことがこのような好結果をもたらした原因と考えられる。

過去の経験から、50%以上の破断絞りの得られることが、熱間加工が可能と判断する目安であり、この両合金は、50%以上の破断絞りの得られる温度範囲が広いこと及び鍛造時の割れの発生も生じないことから工業規模での製造も可能であるといえる。

5.4 引張特性

5.4.1 試験方法

直径15mmの固溶化熱処理材及び粒界析出処理材から、平行部直径6mm、平行部長さ30mmの平滑丸棒型試験片を採取し、JIS G 0567の規定を参考にして室温から1050℃までの11温度水準での引張試験を実施した。

5.4.2 試験結果

Fig. 5.5(0.2%耐力及び引張強さ)、Fig. 5.6(破断伸び)及びFig. 5.7(破断絞り)に、引張試験結果を示す。合金Z-Ⅲ(Ti無添加)の方が合金YZ(Ti添加)よりも、全温度域で引張強度(0.2%耐力及び引張強さ)がわずかに高いといえる。熱処理条件による引張強度の差は認められない。いずれの合金も十分な延性を有している。中低温度域では、合金YZ(Ti添加)の方が合金Z-Ⅲ(Ti無添加)よりも延性が大きく、固溶化熱処理材の方が粒界析出処理材よりも延性が大きい。800℃以上の温度域では、破断絞りに関しては、合金間の差も熱処理条件による差も認められないものの、破断伸びに関しては、合金YZ(Ti添加)の方が合金Z-Ⅲ(Ti無添加)よりも著しく大きい。なお、いずれの合金も、高温部構造用材料として、引張強度及び延性の面で、工学上不都合な点は見出されない。

第6次試作の2合金を、第4次試作の3合金及び第5次試作の3合金と比較すると、合金YZ(Ti添加)、合金Z-Ⅲ(Ti無添加)共に、全温度域で引張強度(0.2%耐力及び引張強さ)がわずかに高くなっている。また、延性に関しては、600℃以下で合金Z-Ⅲ(Ti無添加)の粒界析出処理材のみが、第4次試作及び第5次試作の6合金よりもわずかに劣るが、総じて第4次試作及び第5次試作の6合金を上回っている。とりわけ、800℃以上の

温度域では、第6次試作の2合金の延性が極めて高い。

5.5 時効特性

5.5.1 試験方法

直径15mmの固溶化熱処理材及び粒界析出処理材に800℃で1000時間の時効を施した素材及び900℃で1000時間の時効を施した素材から、平行部直径6mm、平行部長さ30mmの平滑丸棒型試験片を採取し、JIS G 0567の規定を参考にして、室温、400、600及び800℃で引張試験を行い、時効特性を評価した。

5.5.2 試験結果

Fig. 5.8～Fig. 5.11に、時効材の組織写真を示す。いずれの合金においても、結晶粒界及び粒内の両方に析出物が観察される。800℃で1000時間の時効を施した材料よりも、900℃で1000時間の時効を施した材料における方が、析出物は粗大化しており、また、結晶粒内の析出物の量も多い。800℃で1000時間の時効を施した材料では、結晶粒界に沿ってラメラ状の析出物が多く観察されるのに対して、900℃で1000時間の時効を施した材料では、そのような析出物はほとんど観察されない。同一時効条件で比較すると、析出物の量及び形態は、4材料(合金YZ及び合金Z-Ⅲの固溶化熱処理材及び粒界析出処理材)の間に大きな差は無い。

時効材の引張試験結果を固溶化熱処理材の結果と併せて、試験温度別にFig. 5.12～Fig. 5.15に示す。いずれの材料(合金YZ及び合金Z-Ⅲの固溶化熱処理材及び粒界析出処理材)も時効材ではわずかに引張強度が向上しているものの、第4次試作及び第5次試作の6合金で観察されたほど明瞭な向上ではない。また、いずれの材料も600℃以下の試験温度域で時効による軽微な延性低下が生じており、900℃での時効を施した材料よりも800℃での時効を施した材料の方がその低下の程度は大きい。これは、第5次試作の3合金で観察された結果とは逆の結果であるが、900℃での時効を施した材料と800℃での時効を施した材料の間の延性の差はわずかなものである。なお、時効による延性低下は極めて軽微であり、第4次試作及び第5次試作の6合金と同じように、時効後も十分な室温延性を示すという優れた特性を有していることが再確認された。

5.6 大気中クリープ破断特性

5.6.1 試験方法

直径15mmの固溶化熱処理材及び粒界析出処理材から、平行部直径6mm、平行部長さ30mmの平滑丸棒型試験片を採取し、大気中におけるクリープ破断試験を実施した。試験温度は900、1000及び1050℃の3水準とした。応力は、各試験温度で最長試験時間が8000時間程度となるように配慮して、3～4水準とした。

5.6.2 試験結果

Fig.5.16に、大気中クリープ破断試験結果を示す。900℃の高応力側では、合金Z-Ⅲ(Ti無添加)が合金YZ(Ti添加)よりもわずかに高いクリープ破断強度を示している。900℃の低応力側及び1000℃の高応力側では、合金YZ(Ti添加)と合金Z-Ⅲ(Ti無添加)の間にクリープ破断強度の差は認められない。1000℃の低応力側及び1050℃では、900℃における高応力側の場合とは逆に、合金YZ(Ti添加)の方が合金Z-Ⅲ(Ti無添加)よりも高いクリープ破断強度を示している。熱処理条件によるクリープ破断強度の差は、必ずしも明瞭ではないが、1000及び1050℃の低応力側の合金Z-Ⅲ(Ti無添加)における場合を除くと、概して固溶化熱処理材の方が粒界析出処理材よりも高いクリープ破断強度を示している。合金YZ(Ti添加)の固溶化熱処理材が1050℃において、他の材料よりも明瞭に高いクリープ破断強度を示しているということも指摘できる。

Fig.5.16に示したデータをLarson-Millerパラメータを用いて表示した図をFig.5.17に示す。また、その最適直線を材料別に求めた結果をFig.5.18に示す。これらの図から、低応力側でTi添加の合金YZの方がTi無添加の合金Z-Ⅲよりもクリープ破断強度が高いことが分かる。

5.7 HTGRヘリウムガス中腐食特性⁽⁶⁾

5.7.1 試験方法

用いた試験片は、固溶化熱処理材から採取した10mm×5mm×2mmの平板であり、最終1200番の湿式エメリー紙による研磨で表面を仕上げた。試験雰囲気は、原研B型ヘリウムガス(Table 3.4)中であり、ガス供給流量は試験片表面1cm²当たり約160ml/minとした。

試験圧力はほぼ大気圧である。試験温度は950及び1000℃で、実機における起動・停止の熱サイクルを加速的に模擬するために、加熱時間100時間ごとに試験温度と室温の間の熱サイクルを与えて、累積加熱時間を1000時間とした。

5.7.2 試験結果

Fig. 5.19に、第6次試作合金及び比較のために供したハステロイXRの質量変化を示す。Fig. 5.20に、同じ試験で得られた炭素分析結果を示す。また、質量変化と炭素分析結果から、酸化のみによる質量変化(酸化増量)を求めた結果をFig. 5.21に示す。

合金YZ(Ti添加)及び合金Z-Ⅲ(Ti無添加)はいずれもハステロイXRよりも酸化増量は少なく、全面腐食に対しては優れた防護性を有している。950℃では、合金YZ(Ti添加)の方が合金Z-Ⅲ(Ti無添加)よりも酸化増量がわずかに少ないが、1000℃では逆に、合金Z-Ⅲ(Ti無添加)の方が合金YZ(Ti添加)よりも酸化増量が少ない。これまでに試作した合金では、0.2mass%程度のTiを添加した場合には、HTGRヘリウムガス中の耐食性にやや有害な効果が認められていた^(4,6,8)が、合金YZにおけるように0.08mass%程度のTi添加はHTGRヘリウムガス中の耐食性を害するものではないといえる。

なお、合金YZ及び合金Z-Ⅲのいずれも1000℃では脱炭傾向を示しているが、3.7.2節で述べたような理由から、この脱炭傾向は工学的に判断して、不都合なものではない。

以上のように、HTGRヘリウムガス中耐食性の面で、0.08mass%のTiを添加した合金YZとTi無添加の合金Z-Ⅲの間に顕著な差は認められなかった。

5.8 総合評価

Ni-18~19mass%Cr-20~22mass%Wを基本組成とした合金系に対する、Tiの微量添加の影響を検討するとともに熱処理法の最適化を図るための基礎的知見を得ることを目的として、0.08mass%のTiを添加した合金YZとTi無添加の合金Z-Ⅲを試作し、その各々に対して2種類の熱処理を施した合計4種類の材料の特性評価試験を実施した。

熱間加工性を含めた製造性、引張特性、時効特性、大気中クリープ破断特性及びHTGRヘリウムガス中耐食性を総合的に検討した結果、0.08mass%程度のTiの添加は有益な側面の方が多いといえる。なお、熱処理法の差については、必ずしも明瞭な結論を得る

には至らなかった。

6. 総括及び今後の展望

6.1 総括

通商産業省工業技術院の大型プロジェクト「高温還元ガス利用による直接製鉄技術の研究開発計画」(工技院大プロ計画)⁽¹⁾で開発された超耐熱合金と同等以上の高温強度を有し、かつ高温ガス炉1次冷却材を近似した組成を有する高温のヘリウムガス中において優れた耐食性を持つ合金を開発することを目的として、Ni-Cr-W系合金の再検討を行い、化学組成の最適化を進めた。

昭和61年度までに当部会が実施した第1次から第3次までの3回に及ぶ合金試作と特性評価試験の結果は、既に中間報告書(第1報)⁽⁴⁾としてまとめられているが、本報告書はその第2報として、昭和62年度から平成2年度までに当部会が実施した第4次から第6次までの合金試作と特性評価試験の結果をまとめたものである。

すなわち、第4次ではMn及びSiの複合添加並びにTi添加の影響を検討するとともに、B及びYの添加効果に関する再確認を行った。第5次では、Mn及びSiの複合添加並びにTi添加の影響を再確認した。さらに第6次では、Tiの微量添加の効果を検討した上で最適化学組成を決定した。それらの結果は以下のように要約される。

(1) 第3次試作合金までの研究結果から、Ni-18~19mass%Cr-20~22mass%Wを基本組成とし、これにB及びYを複合添加した合金を基準として、Mn及びSiの複合添加並びにTi添加の影響を検討する目的で3種類の第4次合金を試作し、各種の特性を評価した。Mn及びSiの複合添加は熱間加工性を低下させるが、クリープ破断強度をわずかに向上させる。Tiの添加はHTGRヘリウムガス中耐食性を低下させ、さらに時効脆化感受性を高める可能性がある。しかしこの実験では、Y及びBの添加量がそれぞれの目標値である0.008mass%及び0.005mass%より低かったため、それらを目標値どおりに添加した合金についてMn及びSiの複合添加の影響並びにTi添加の影響を再検討することが必要と判断された。

また、溶解量を適当な規模に増加させればクリープ強度が向上するものと判断され

た。

- (2) 前項の結果を基にして、Y及びBを目標値どおりに添加した合金につきSiの複合添加の影響並びにTi添加の影響を再検討するため、3種類の第5次合金を試作し、各種の特性を評価した。

Mn及びSiの複合添加は、第4次試作合金の場合と同様に熱間加工性を低下させ、クリープ破断強度とHTGRヘリウムガス中耐食性に対する改善効果は必ずしも大きくない。Tiの添加は、HTGRヘリウムガス中耐食性を低下させるものの、熱間加工性及びクリープ破断強度を向上させる可能性がみられた。

これらの結果から、Mn及びSiについては有益な効果よりも好ましくない効果の方が大きいと判断された。Ti添加の効果については明確な結論を得るには至らなかったが、その添加量はこれまでの試作合金の0.2mass%よりも減じるという方向が妥当であると判断された。

- (3) 前項までの結果から、Y及びBを複合添加すること、Tiの添加量は0.2mass%よりも少なくすることが必要であると結論されたので、第6次の試作合金では、Y及びBを複合添加した合金に対して、Ti添加量を0.08mass%の微量とした場合の影響を調査した。

熱間加工性を含めた製造性、引張特性、時効特性、大気中クリープ破断特性及びHTGRヘリウムガス中耐食性を総合的に評価した結果、微量のTiの添加はおおむね有益であると結論された。また、固溶化熱処理のほかに粒界析出処理の効果も調べたが、これについては明確な結論を得るには至らなかった。

- (4) 以上の研究結果から、高温ガス炉中間熱交換器用のNi-Cr-W系超耐熱合金として、Table 6.1に示す化学組成が最適であると結論される*。

- (5) 合金の溶製方法としては、真空誘導炉及び真空アーク炉を用いる二重溶解法を採用したが、溶解規模はあまり小さくせず、適当な大きさであることが望ましいと判断さ

*Table 6.1に示す化学組成の範囲は、当部会で試作した第1次～第6次までの合金の諸特性に有効な効果が認められた成分元素の含有範囲を示したものであり、この範囲からわずかでもはずれた合金の特性が必ず劣るということの意味するものではない。Ni-18～19mass%Cr-20～22mass%Wを基本組成とする合金における、化学組成とHTGRヘリウムガス中耐食性や熱間加工性との間の重回帰分析結果によると、例えば、Yの含有量についてはTable 6.1に示す上限の0.007mass%よりも増量する方が良好な特性が得られると予測される^(5,6)。しかしながら、当部会で試作した第1次～第6次までの合金の中で最もY含有量の多いものは、合金Z-Ⅲの0.007mass%であることから、Table 6.1のような表現としてある。

れた。

6.2 今後の展望

今後、Ni-18~19mass%Cr-20~22mass%Wを基本組成とし、これにB、Y、Tiなどを複合添加した超耐熱合金の実用化に向けて、次のような研究を引き続き精力的に行うことが必要である。

- (1) 大規模溶解材による特性の確認
- (2) 製管技術の確立
- (3) 溶加材の開発を含めた溶接技術の確立
- (4) 母材及び溶接部の長時間試験による各種特性の評価

また、これらの研究が単なる開発だけにとどまらず、その成果が実際に十分活用されることが強く希望される。そのため、上記の研究と並行して高温工学試験研究炉の熱利用系への採用が真剣に検討されるべきであろうことを提唱して結論としたい。

参考文献

- (1) 通商産業省・工業技術院、原子力製鉄技術研究組合：高温還元ガス利用による直接製鉄技術の研究開発－総合報告書－(1981)
- (2) M. Shindo and T. Kondo : in Proc. Conf. on Gas-cooled Reactors Today, Bristol/UK, 1982 (British Nuclear Energy Society) Vol.2, p.179
- (3) 塚田 隆, 新藤雅美, 鈴木富男, 近藤達男 : 学振第123委員会研究報告 Vol.26 (1985)p.79
- (4) 高温ガス炉研究委員会超耐熱合金専門部会 : 日本原子力研究所レポート JAERI-M 88-270(January 1989)
- (5) 辻 宏和, 清水哲也, 磯部 晋, 中島 甫 : 日本原子力研究所レポート JAERI-M 91-116(August 1991)
- (6) 辻 宏和, 鈴木富男, 塚田 隆, 中島 甫 : 日本原子力研究所レポート JAERI-M 91-136(September 1991)
- (7) 新藤雅美, 近藤達男 : 鉄と鋼 68(1982)p.1628
- (8) 塚田 隆, 新藤雅美, 鈴木富男, 中島 甫 : 日本原子力研究所レポート JAERI-M 88-264(January 1989)

Table 3.1 Chemical compositions of the fourth experimental alloys (mass%).

	C	Si	Mn	P	S	Cu	Cr	W	Ti	Zr	Y	B	Co	Al	N	O	Fe	Ni
Alloy X	0.03	0.31	0.69	0.002	<0.001	-----	18.46	20.99	0.16	0.02	<0.002	0.0042	0.03	0.026	0.0030	0.0007	0.03	Bal.
Alloy Y	0.03	0.07	0.06	0.002	<0.001	-----	18.52	21.11	0.18	0.03	<0.002	0.0056	0.03	0.012	0.0009	0.0012	0.04	Bal.
Alloy Z	0.03	<0.01	<0.01	<0.002	<0.001	<0.01	18.24	21.60	<0.01	0.03	0.003	<0.002	<0.01	0.008	0.0014	0.0011	0.03	Bal.

----- not analyzed

Table 3.3 Vickers hardness of the fourth experimental alloys.

Alloy	Vickers hardness (Load : 9.8 N)
X	194
Y	196
Z	183

Table 3.2 Heat treatment conditions of the fourth experimental alloys.

Alloy X	at 1265°C for 1h WQ
Alloy Y	at 1265°C for 1h WQ
Alloy Z	at 1240°C for 1h WQ

Table 3.4 Impurity levels in JAERI-type B helium gas (Pa).

Impurity	H ₂	H ₂ O	CO	CO ₂	CH ₄
Nominal value	20	0.1	10	0.2	0.5
Analyzed value	19 to 21	0.08 to 0.12	9 to 11	0.15 to 0.25	0.4 to 0.6

Table 4.1 Chemical compositions of the fifth experimental alloys (mass%).

	C	Si	Mn	P	S	Cu	Cr	W	Ti	Zr	Y	B	N	O	Ni
Alloy X-II	0.02	0.28	0.75	0.014	0.001	<0.01	18.29	20.39	0.15	0.03	0.003	0.0047	0.002	0.0013	Bal.
Alloy Y-II	0.03	<0.01	0.01	0.017	<0.001	<0.01	18.44	21.08	0.21	0.03	0.005	0.0047	0.002	0.0013	Bal.
Alloy Z-II	0.03	<0.01	0.01	0.018	<0.001	<0.01	18.29	21.48	0.008	0.04	0.003	0.0051	0.010	0.0028	Bal.

Table 4.2 Heat treatment conditions of the fifth experimental alloys.

Alloy X-II	at 1245°C for 1h WQ
Alloy Y-II	at 1260°C for 1h WQ
Alloy Z-II	at 1260°C for 1h WQ

Table 4.3 Vickers hardness of the fifth experimental alloys.

Alloy	Vickers hardness (Load : 9.8N)
X - II	188
Y - II	180
Z - II	184

Table 5.1 Chemical compositions of the sixth experimental alloys (mass%).

	C	Si	Mn	P	S	Cr	W	Ti	Zr	Y	B	N	O	Co	Al	Fe	Nb	Ni
Alloy YZ	0.03	<0.01	0.01	0.003	<0.001	18.4	21.3	0.08	0.02	0.004	0.006	<0.001	<0.001	0.03	0.02	0.01	<0.01	Bal.
Alloy Z-III	0.05	<0.01	0.01	0.003	0.002	18.2	21.2	<0.01	0.02	0.007	0.004	<0.001	<0.001	0.02	0.02	0.01	<0.01	Bal.

Table 5.2 Heat treatment conditions of the sixth experimental alloys.

A		B	
Alloy YZ	at 1225°C for 2h WQ	at 1225°C for 2h WQ +	at 1200°C for 2h AC
Alloy Z-III	at 1265°C for 2h WQ	at 1265°C for 2h WQ +	at 1240°C for 2h AC

Table 5.3 Vickers hardness of the sixth experimental alloys.

Alloy	Heat treatment	Vickers hardness (Load : 9.8N)
Y Z	A	211
	B	201
Z - III	A	211
	B	225

Table 6.1 Proposed chemical composition as the optimum Ni-Cr-W superalloy (mass%).

C	Si	Mn	P	S	Cr	W	Ti	Zr	Y	B	Ni
0.03	LAP	LAP	LAP	LAP	18 to 19	20 to 22	0.08	0.02 to 0.05	0.002 to 0.007	0.0035 to 0.006	Bal.

LAP : Low As Possible

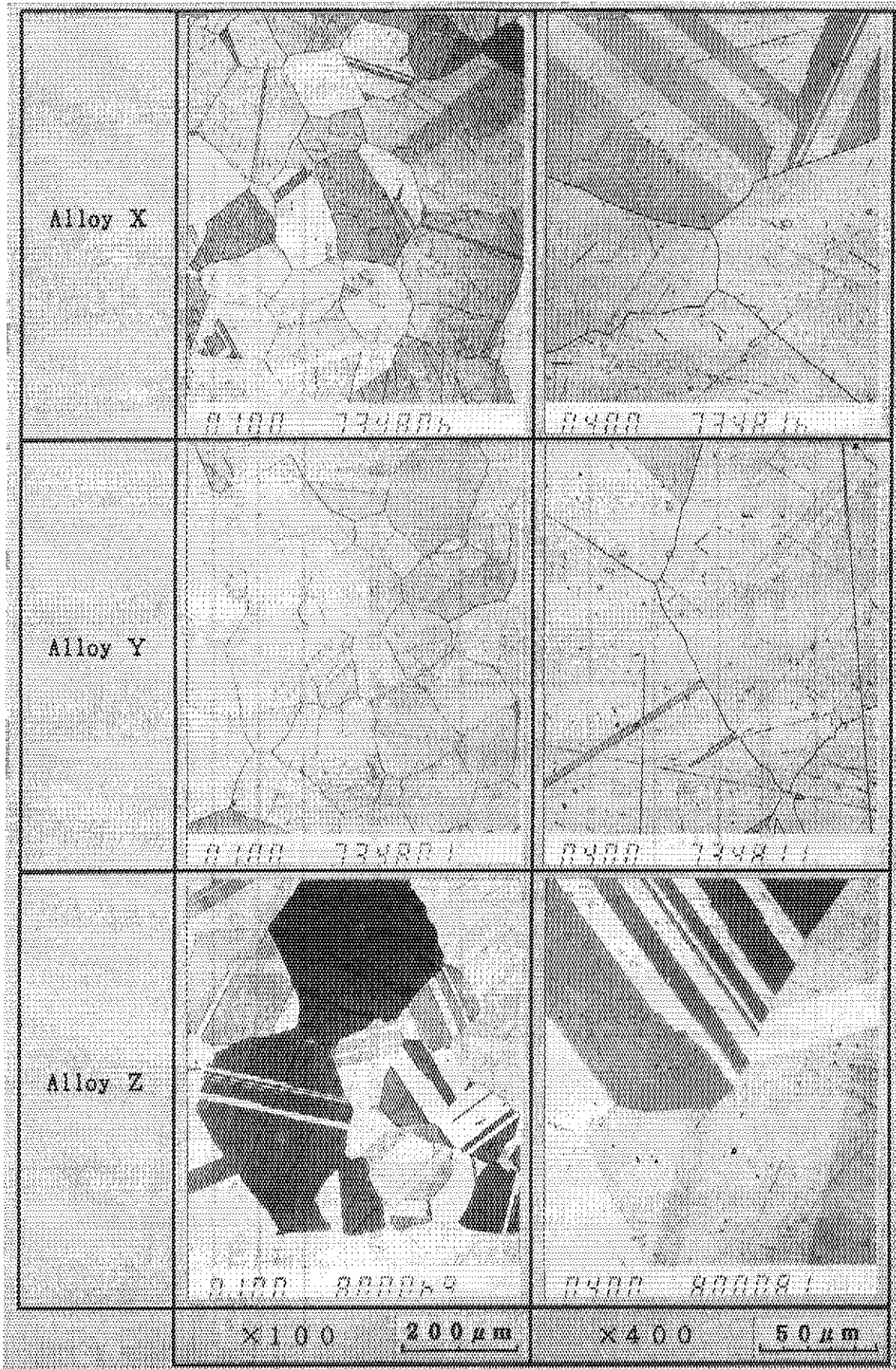


Fig. 3.1 Microstructures of the fourth experimental alloys.

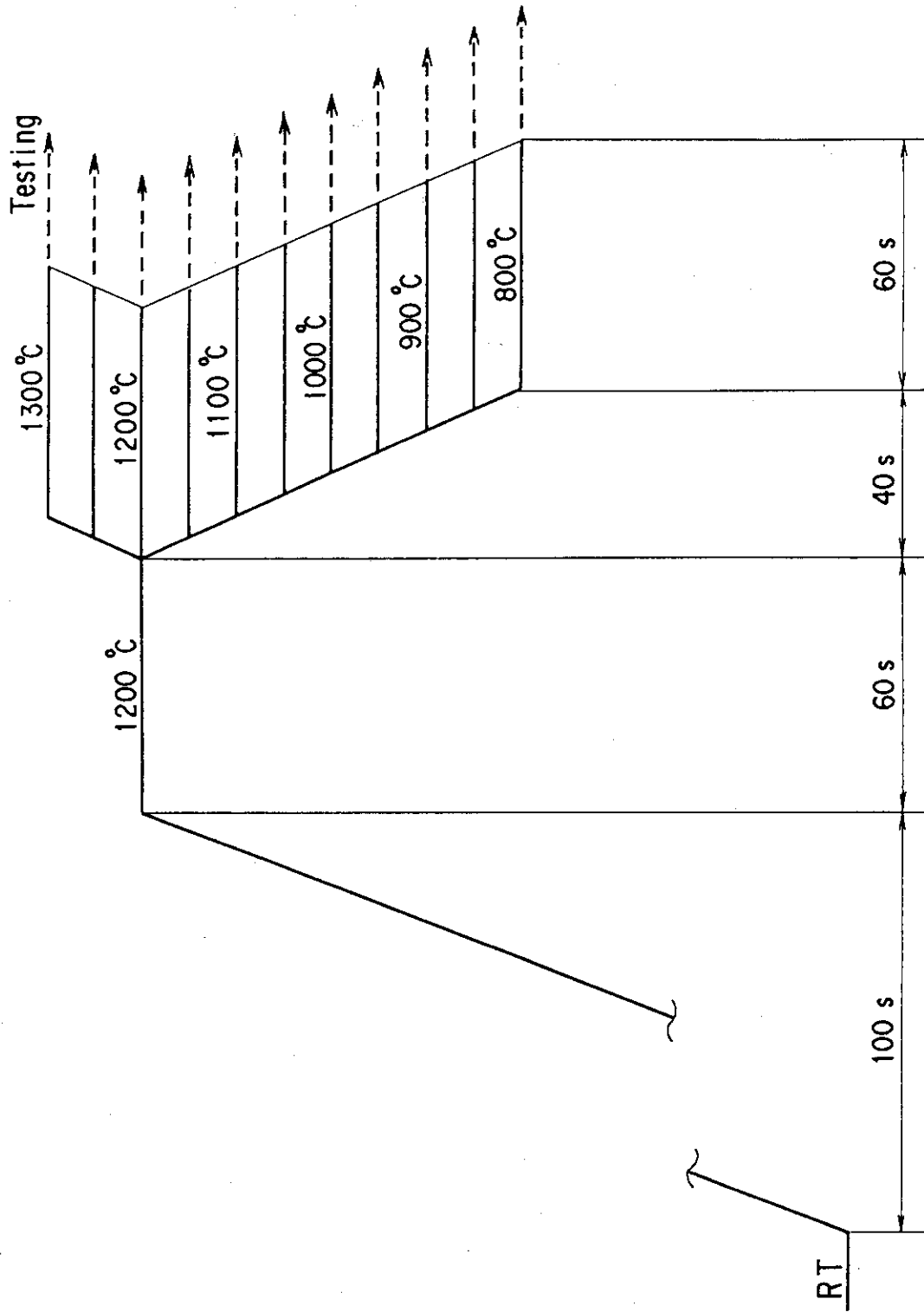


Fig. 3.2 Heating process for Gleeble tests.

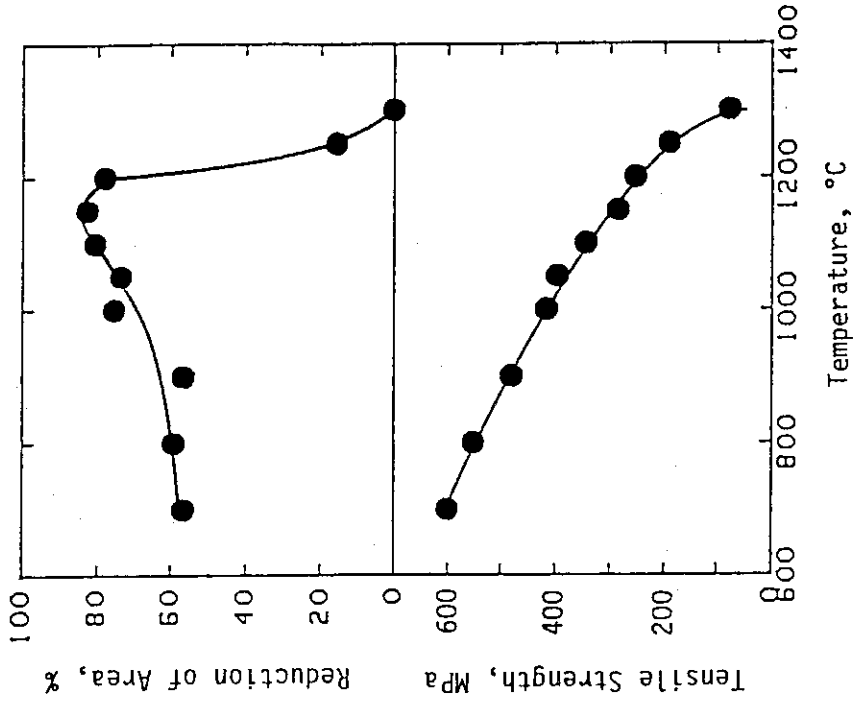


Fig. 3.4 Results of Gleeble tests for alloy Y.

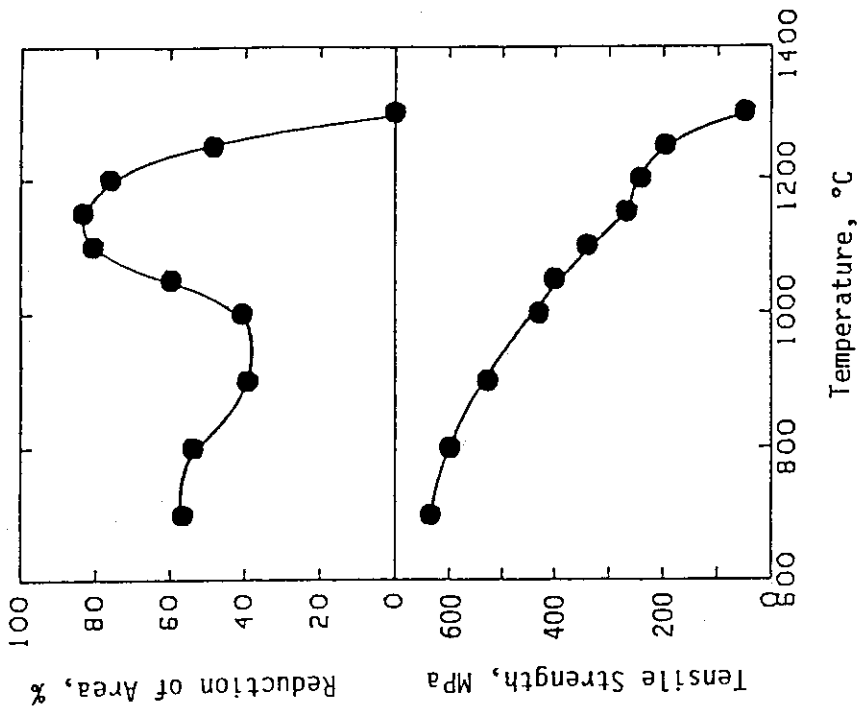


Fig. 3.3 Results of Gleeble tests for alloy X.

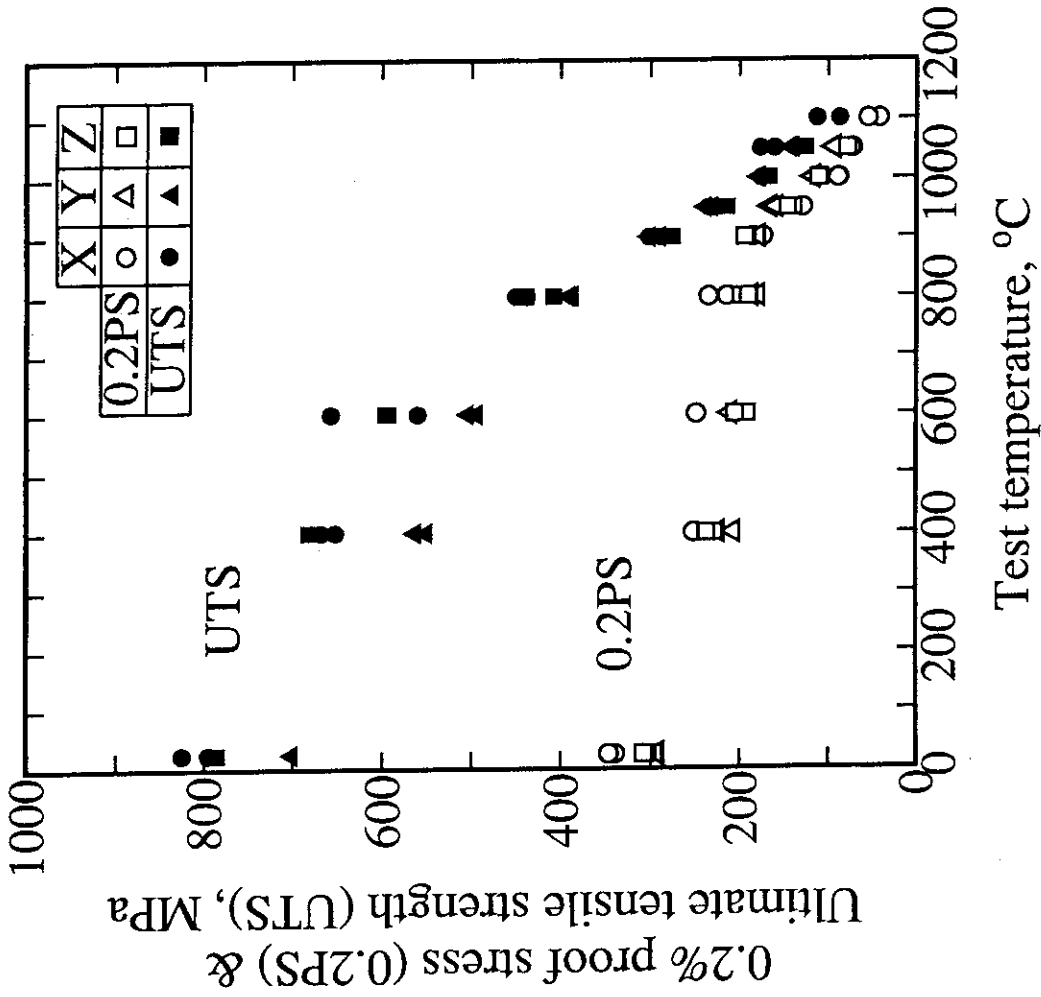


Fig. 3.6 0.2% proof stress and ultimate tensile strength as a function of test temperature for the fourth experimental alloys.

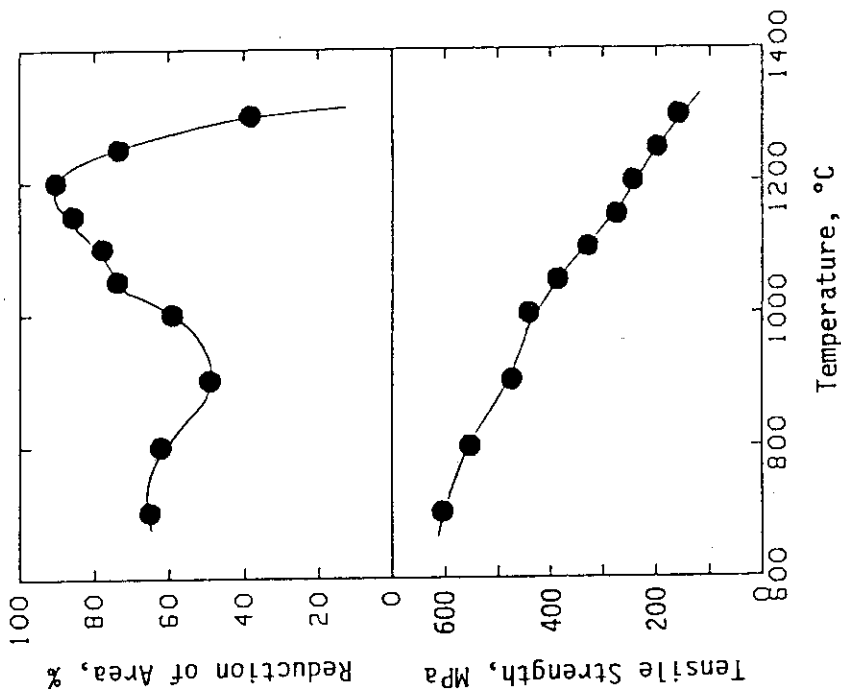


Fig. 3.5 Results of Gleeble tests for alloy Z.

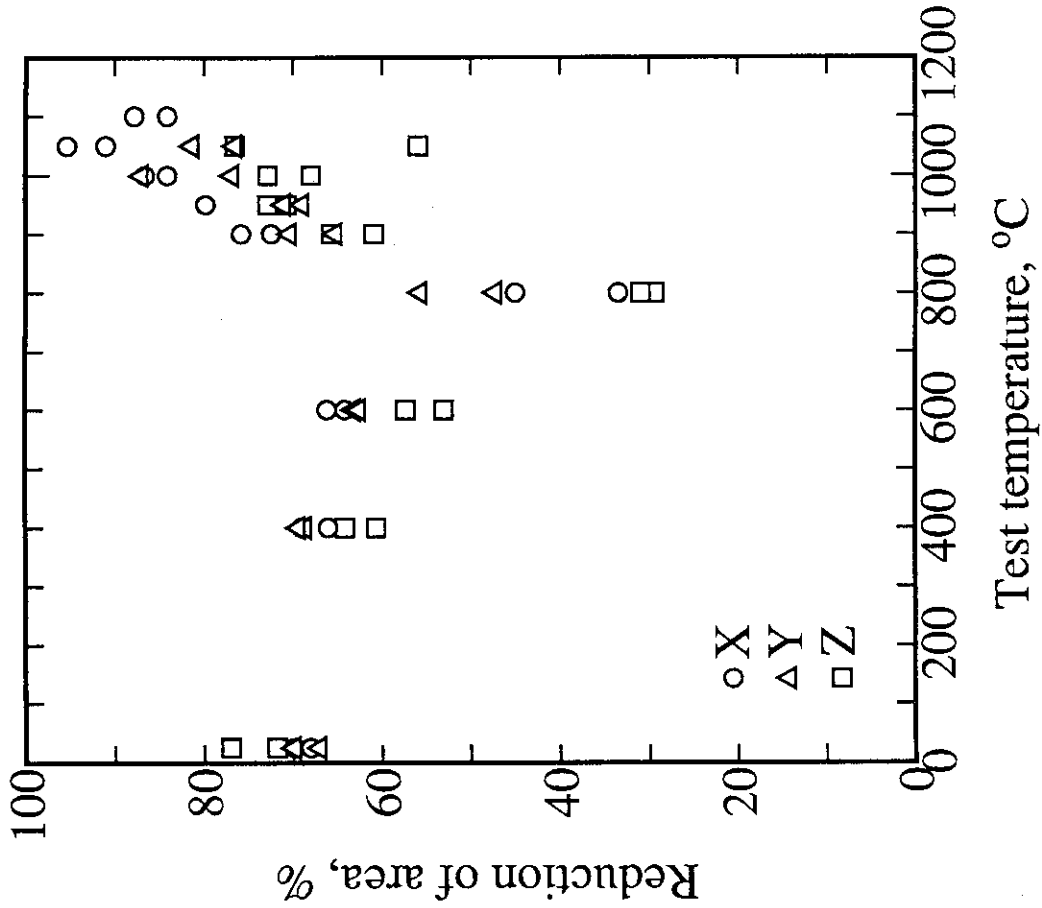


Fig. 3.8 Reduction of area as a function of test temperature for the fourth experimental alloys.

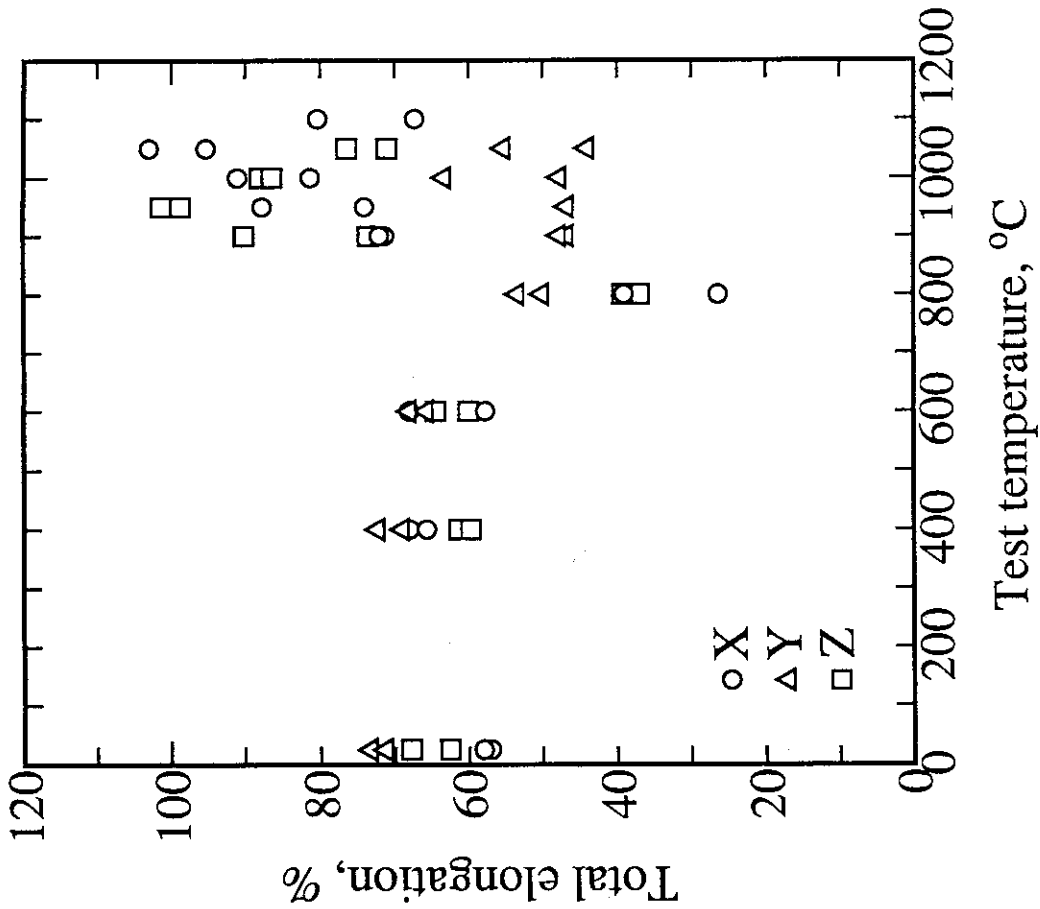


Fig. 3.7 Total elongation as a function of test temperature for the fourth experimental alloys.

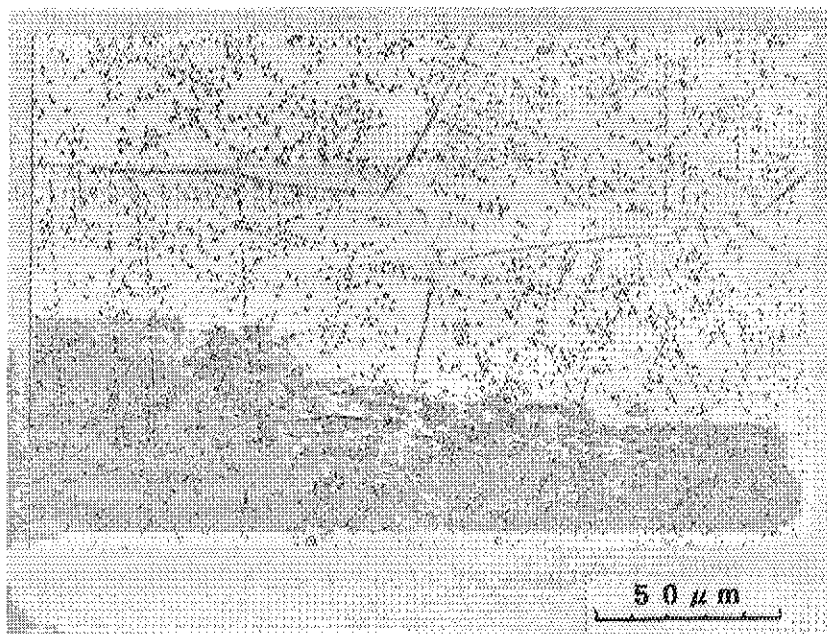
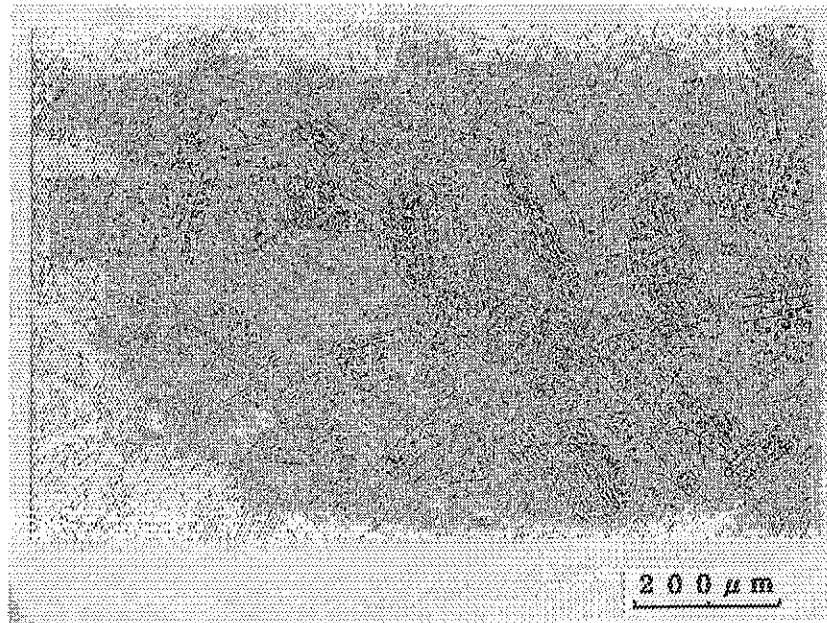


Fig. 3.9 Microstructures of alloy X aged at 800°C for 1000 h.

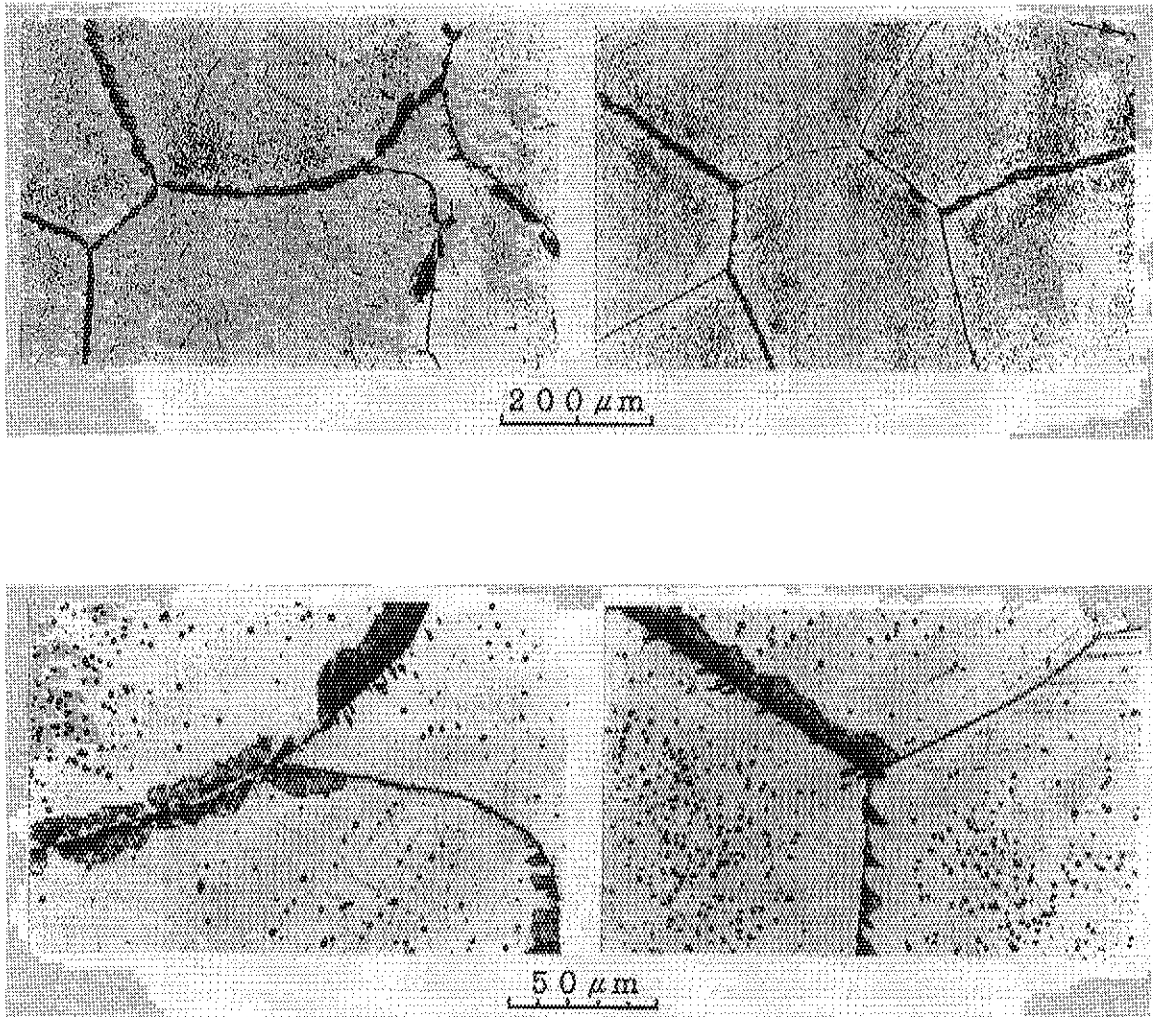


Fig. 3.10 Microstructures of alloy Y aged at 800°C for 1000 h.

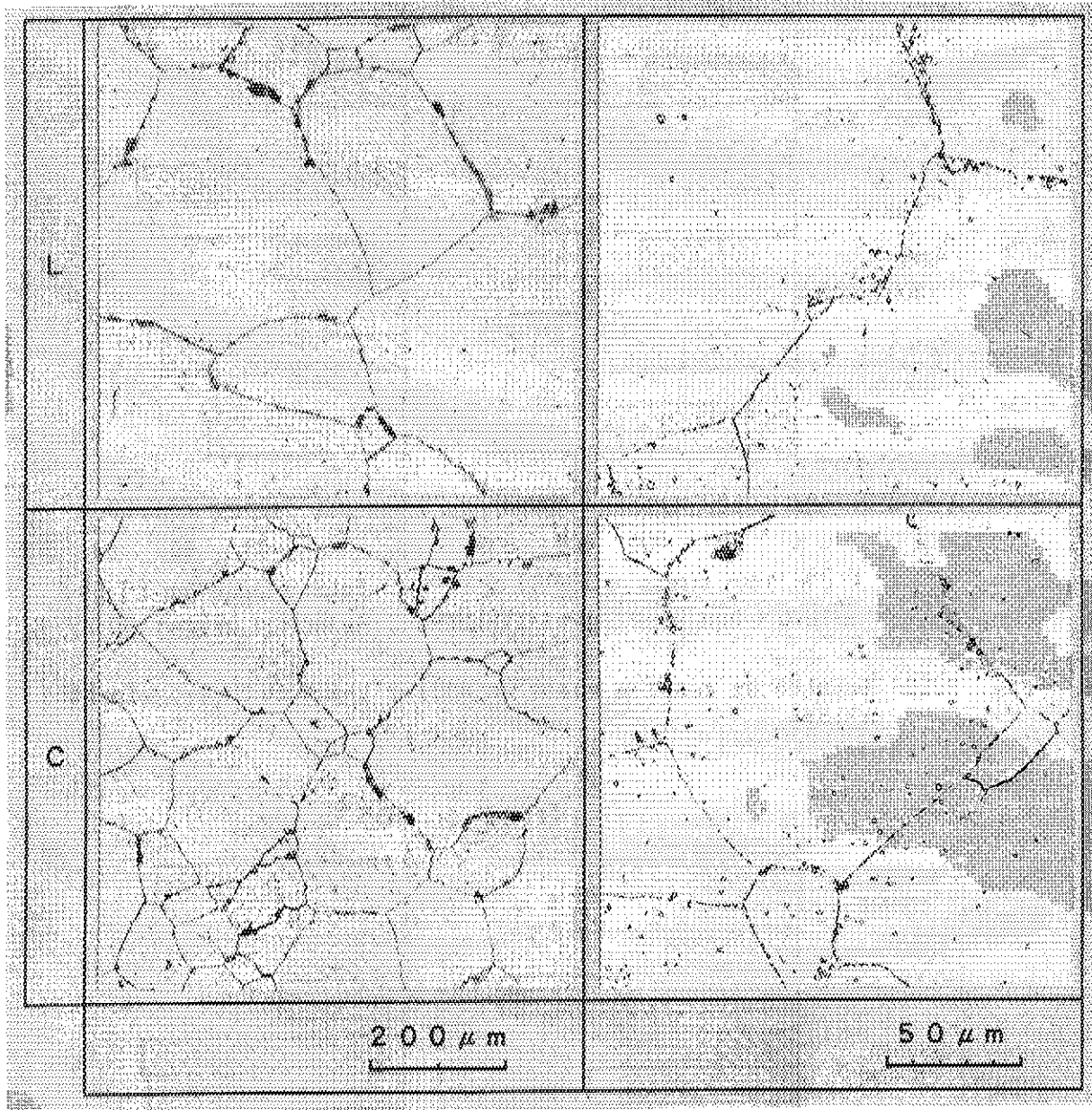


Fig. 3.11 Microstructures of alloy Z aged at 800°C for 1000 h.

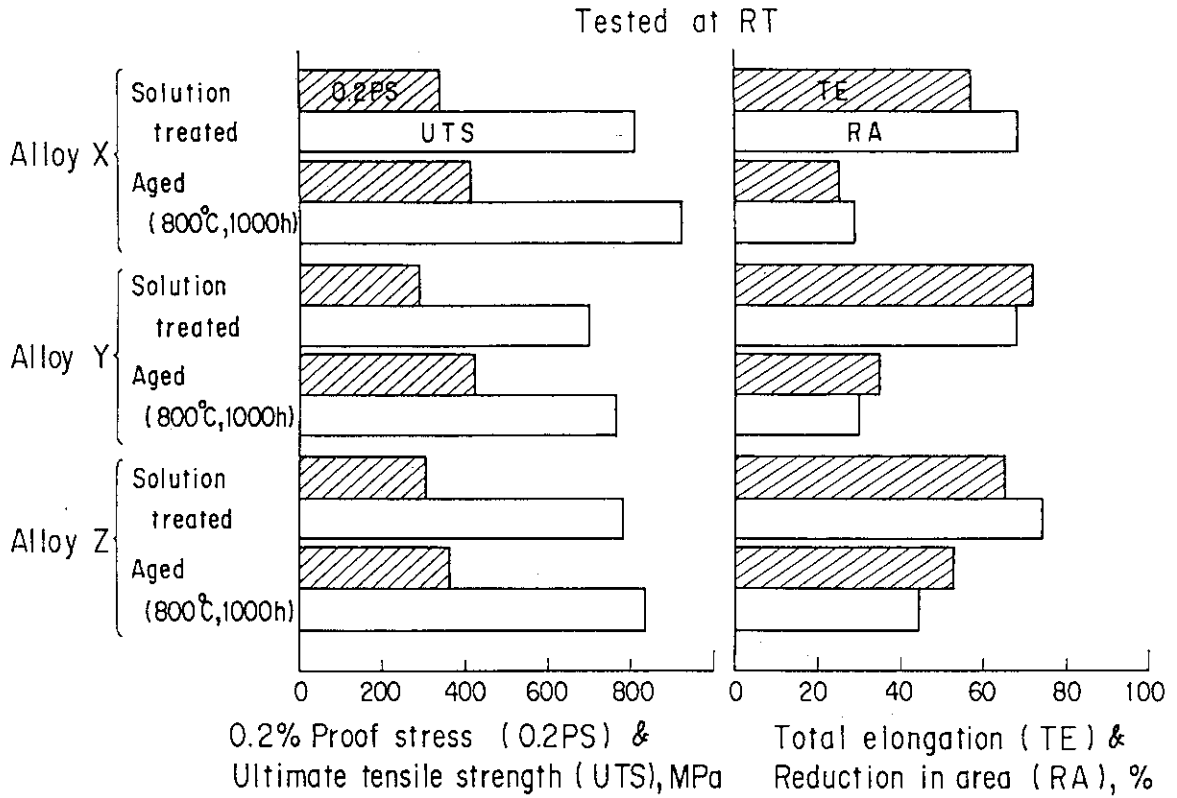


Fig. 3.12 Results of tension tests at RT for the fourth experimental alloys.

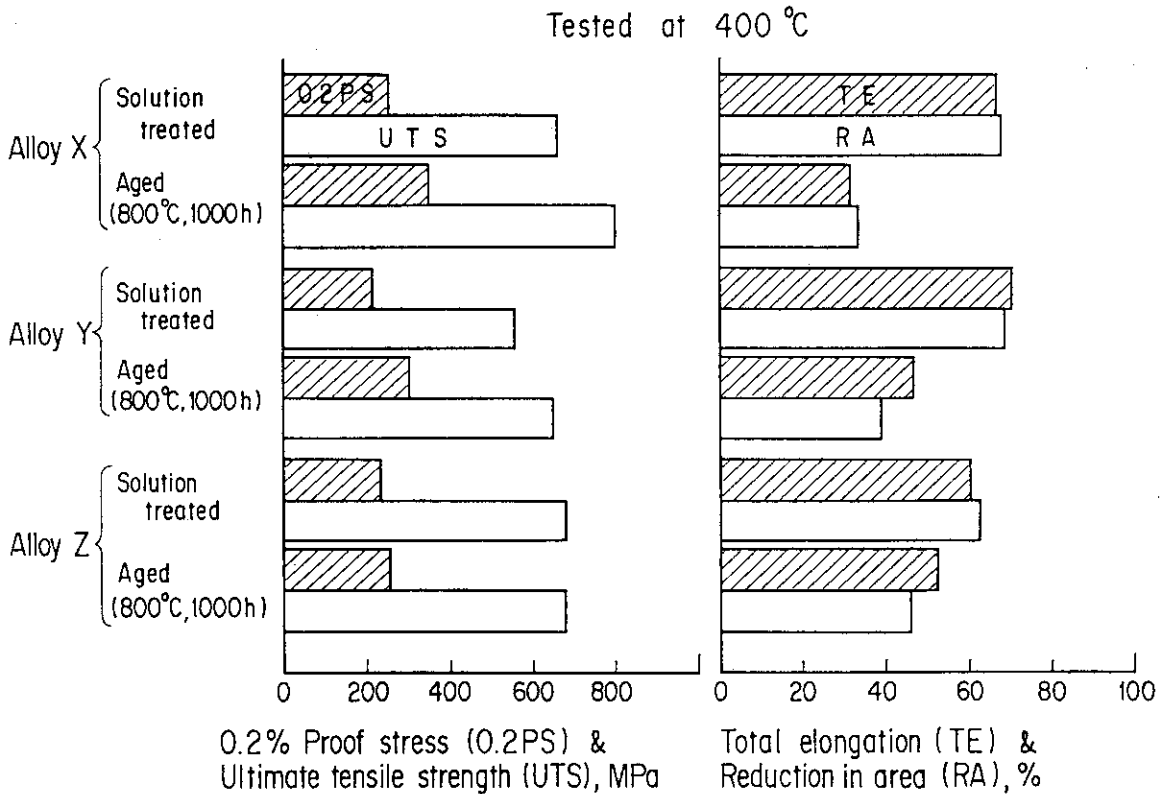


Fig. 3.13 Results of tension tests at 400°C for the fourth experimental alloys.

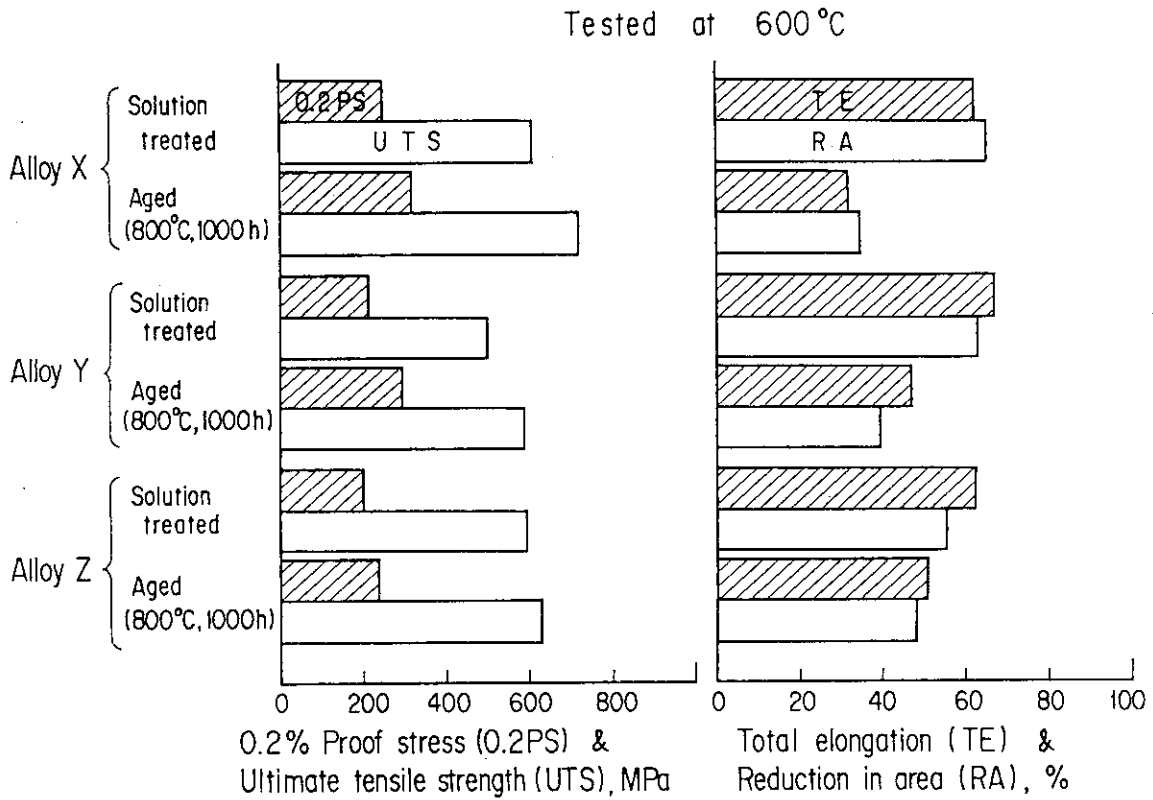


Fig. 3.14 Results of tension tests at 600 °C for the fourth experimental alloys.

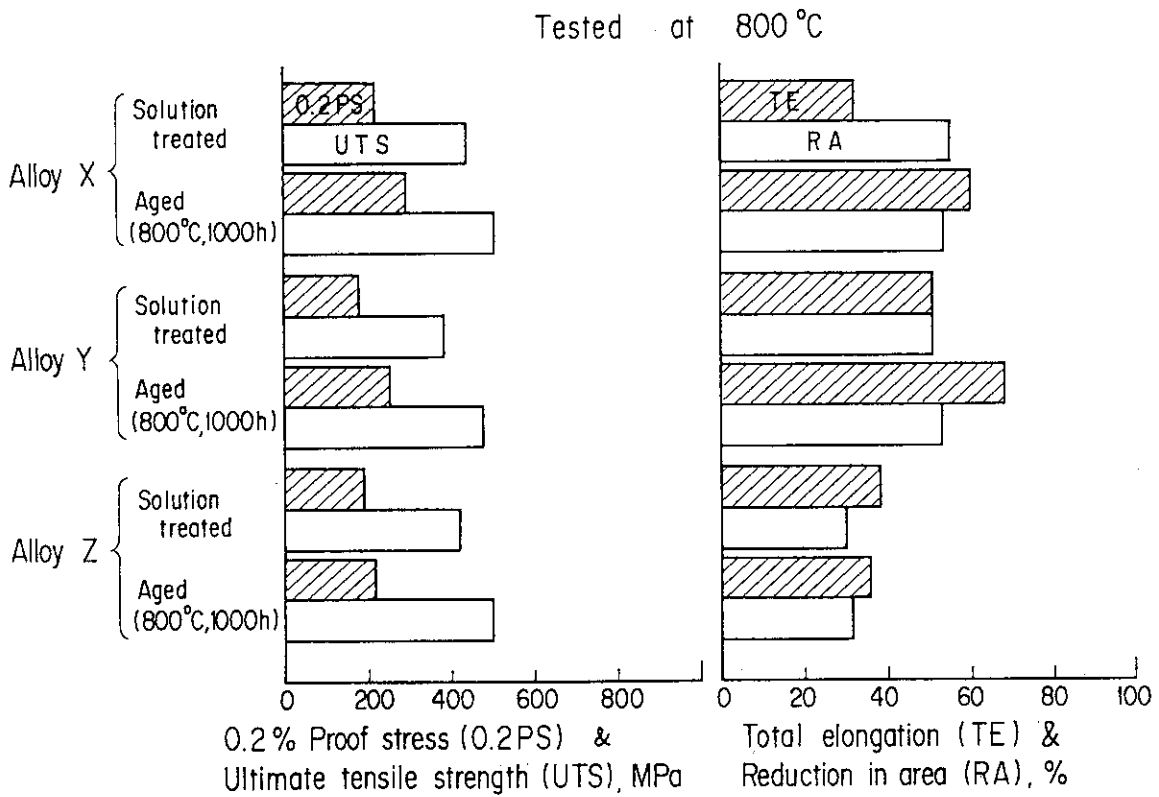


Fig. 3.15 Results of tension tests at 800 °C for the fourth experimental alloys.

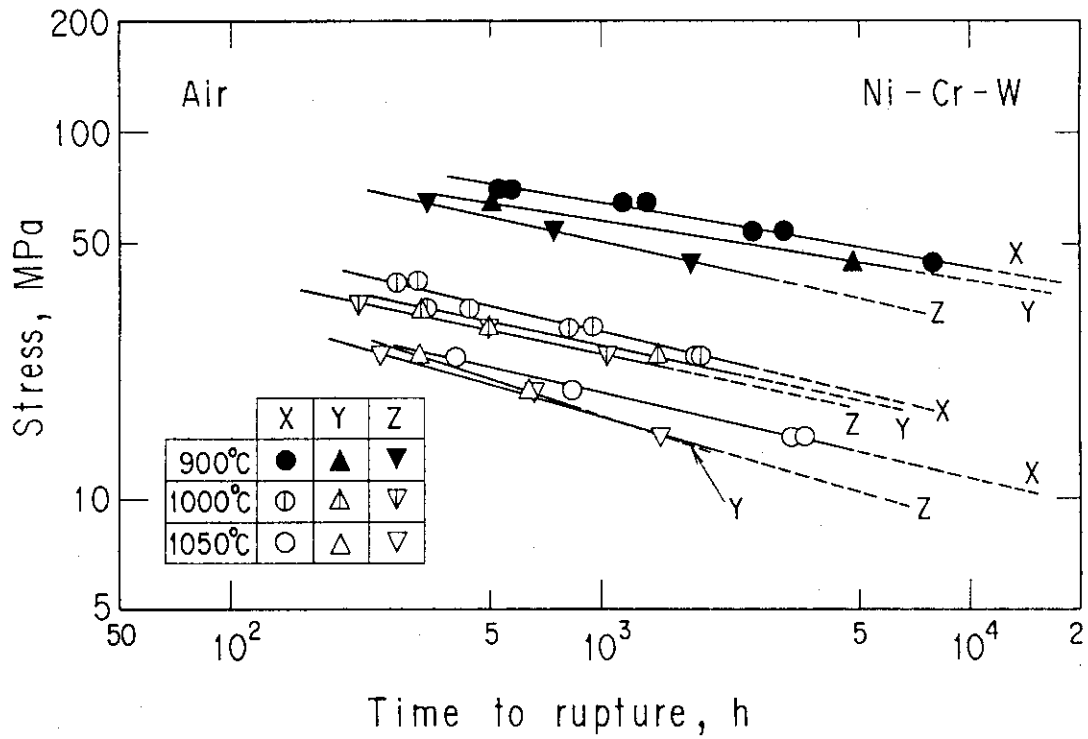


Fig. 3.16 Relation between applied stress and time to rupture for the fourth experimental alloys.

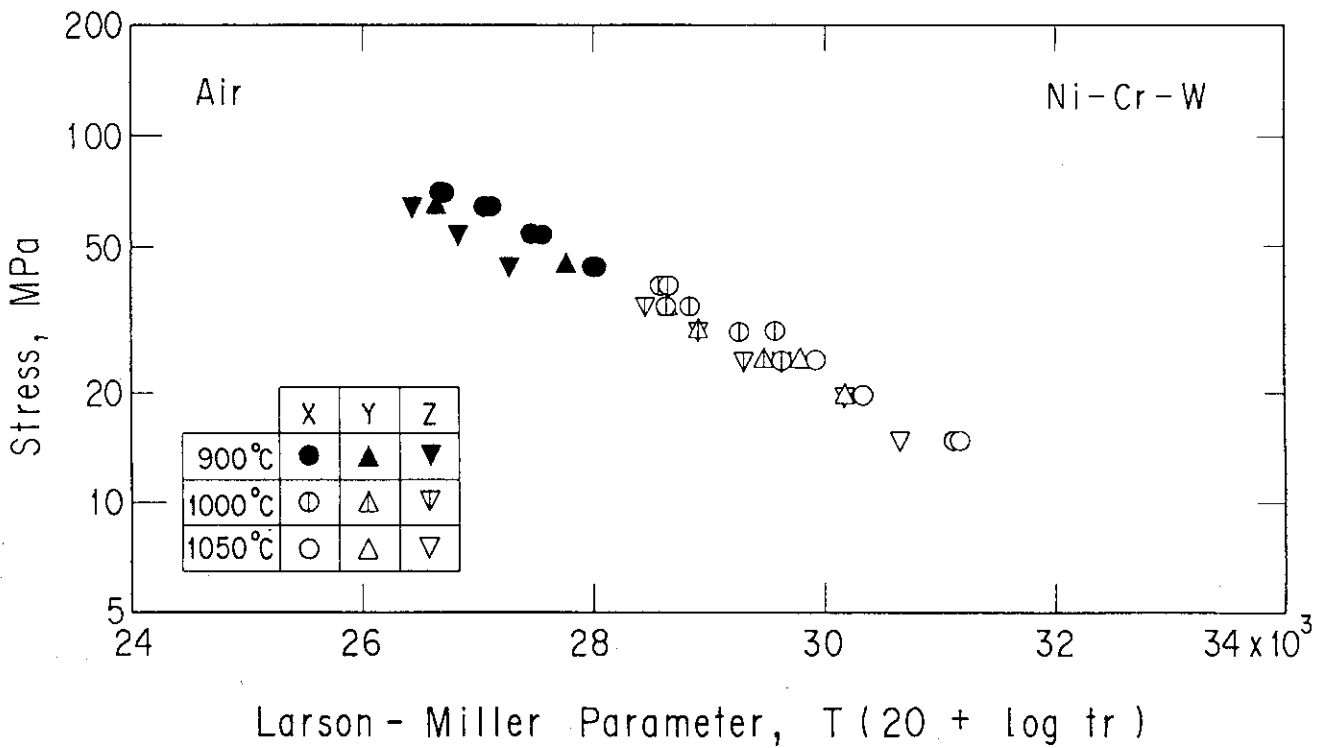


Fig. 3.17 Relation between applied stress and Larson-Miller parameter for the fourth experimental alloys.

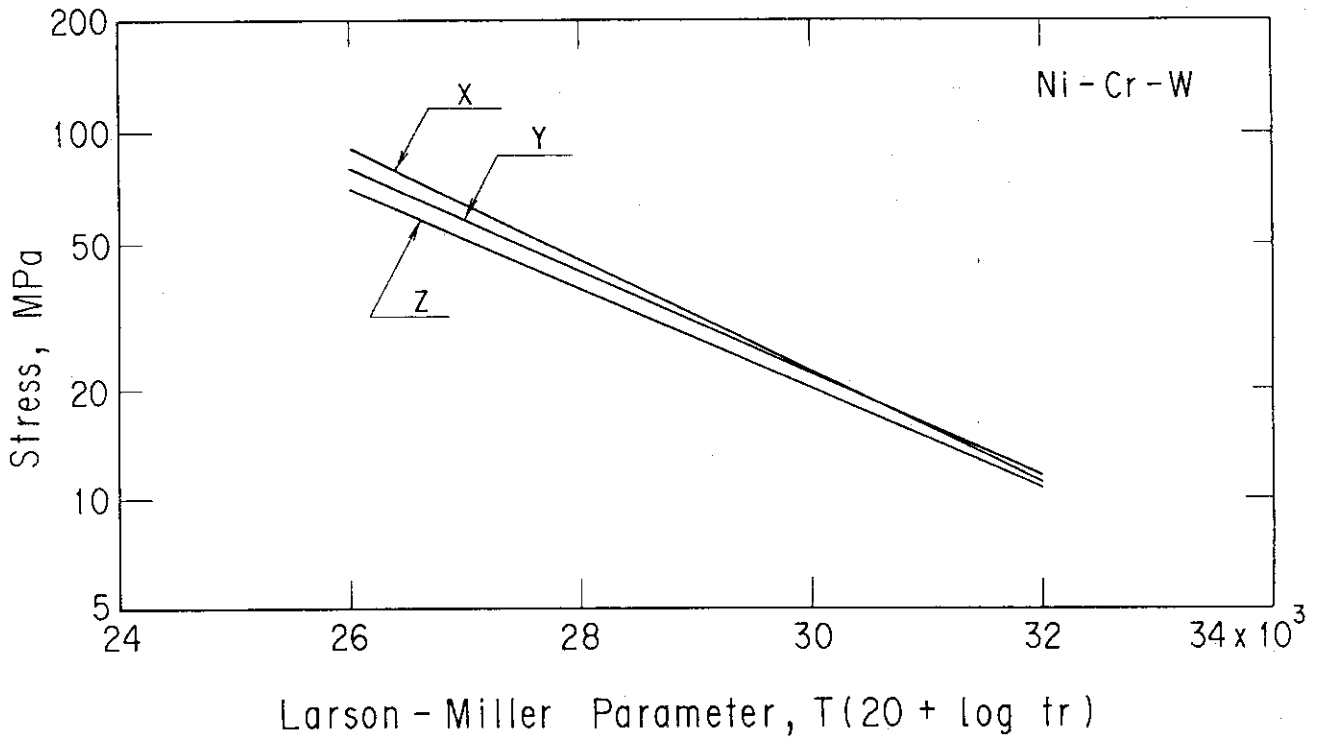


Fig. 3.18 Relation between applied stress and Larson-Miller parameter for the fourth experimental alloys (regression lines).

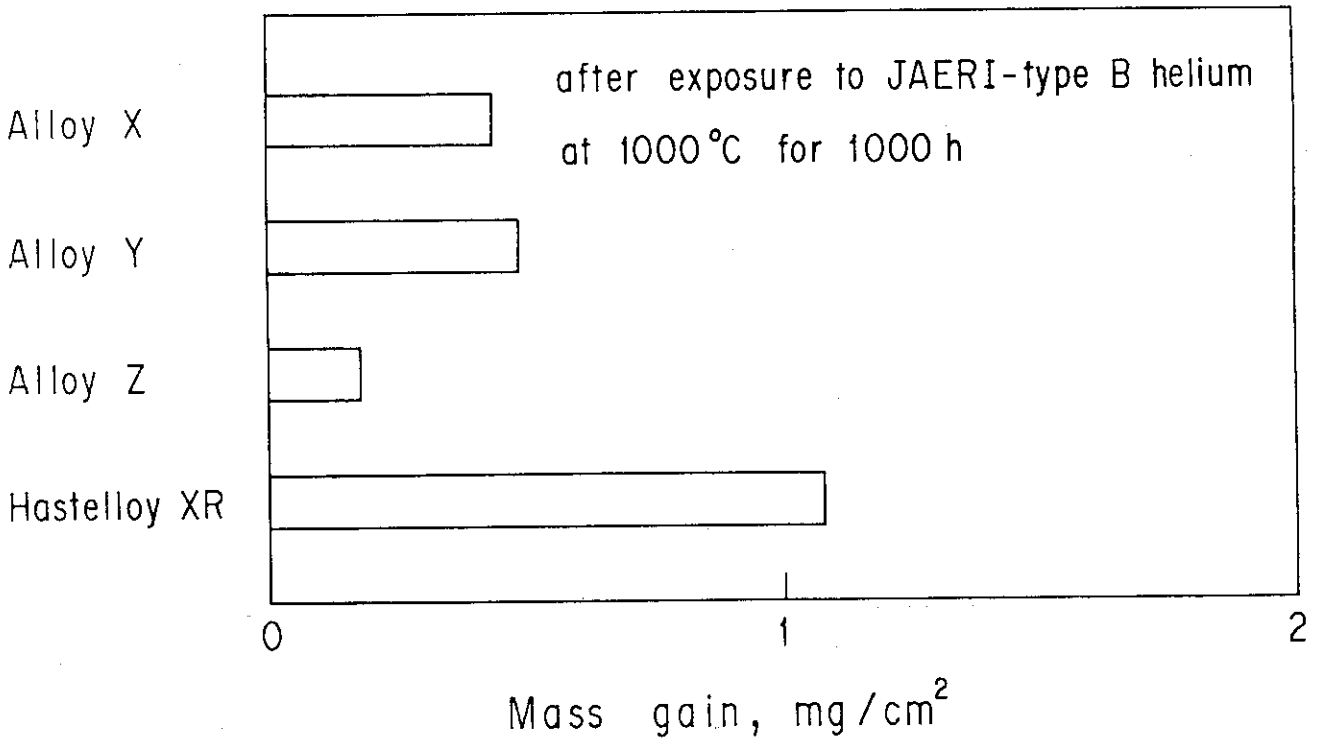


Fig. 3.19 Comparison of mass change due to exposure to JAERI-type B helium at 1000°C for 1000 h.

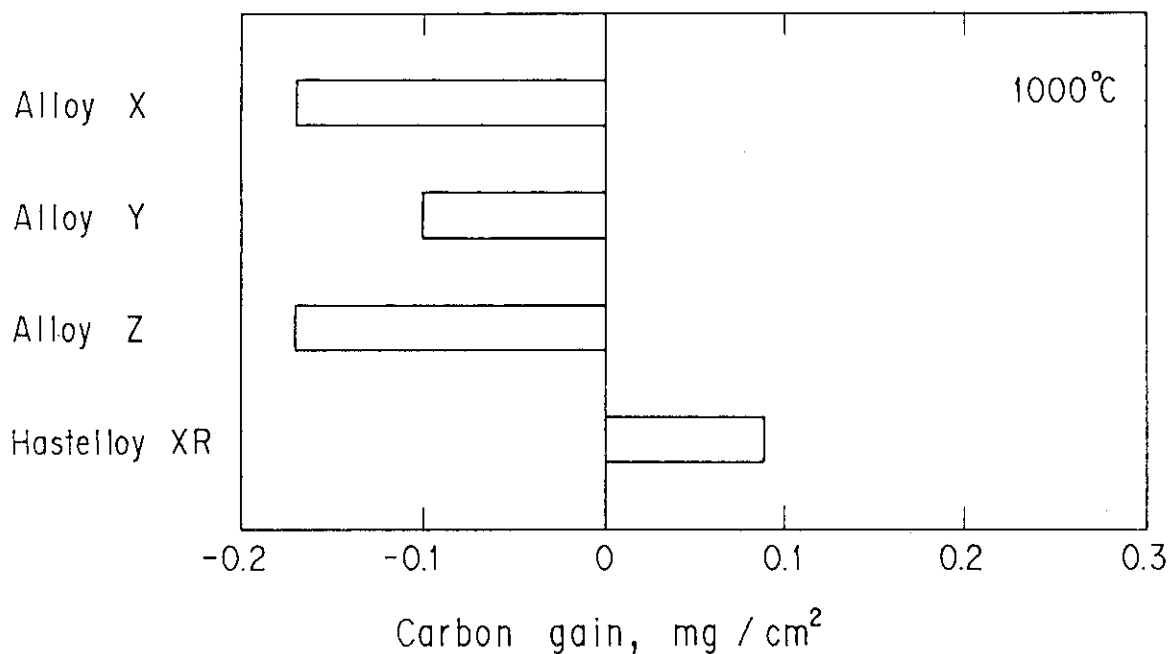


Fig. 3.20 Comparison of carbon gain due to exposure to JAERI-type B helium at 1000°C for 1000 h.

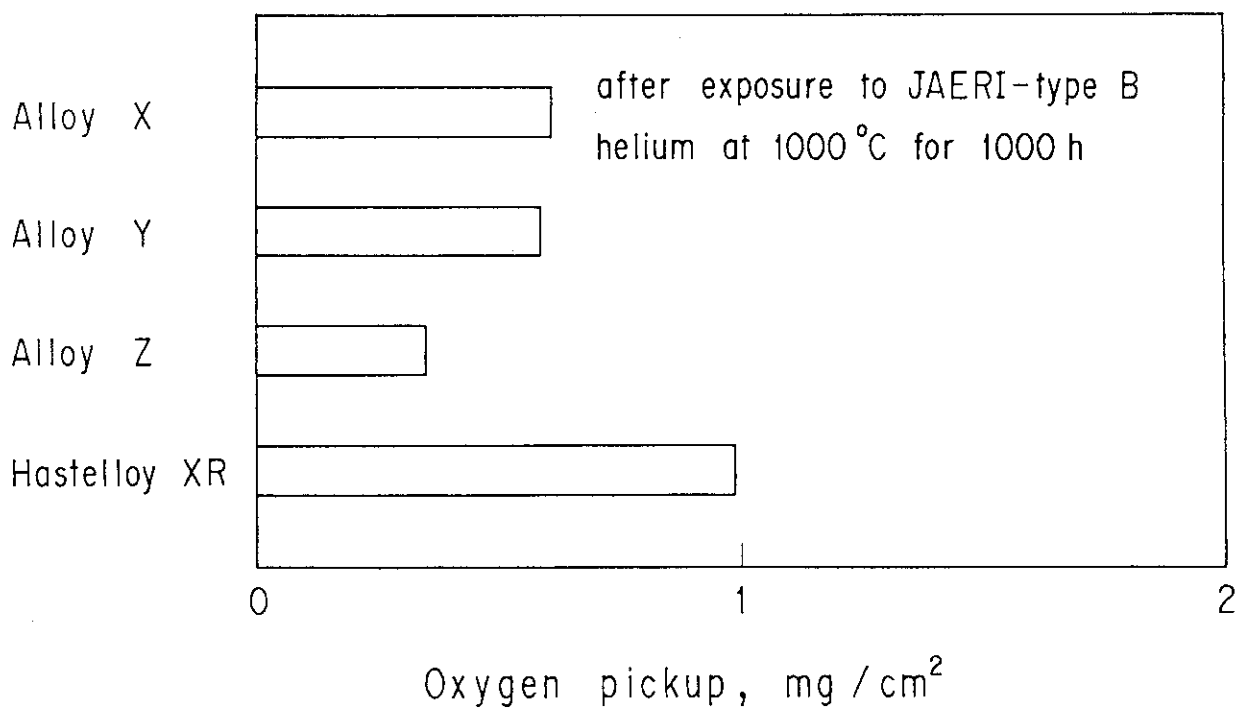


Fig. 3.21 Comparison of oxygen pick up due to exposure to JAERI-type B helium at 1000°C for 1000 h.

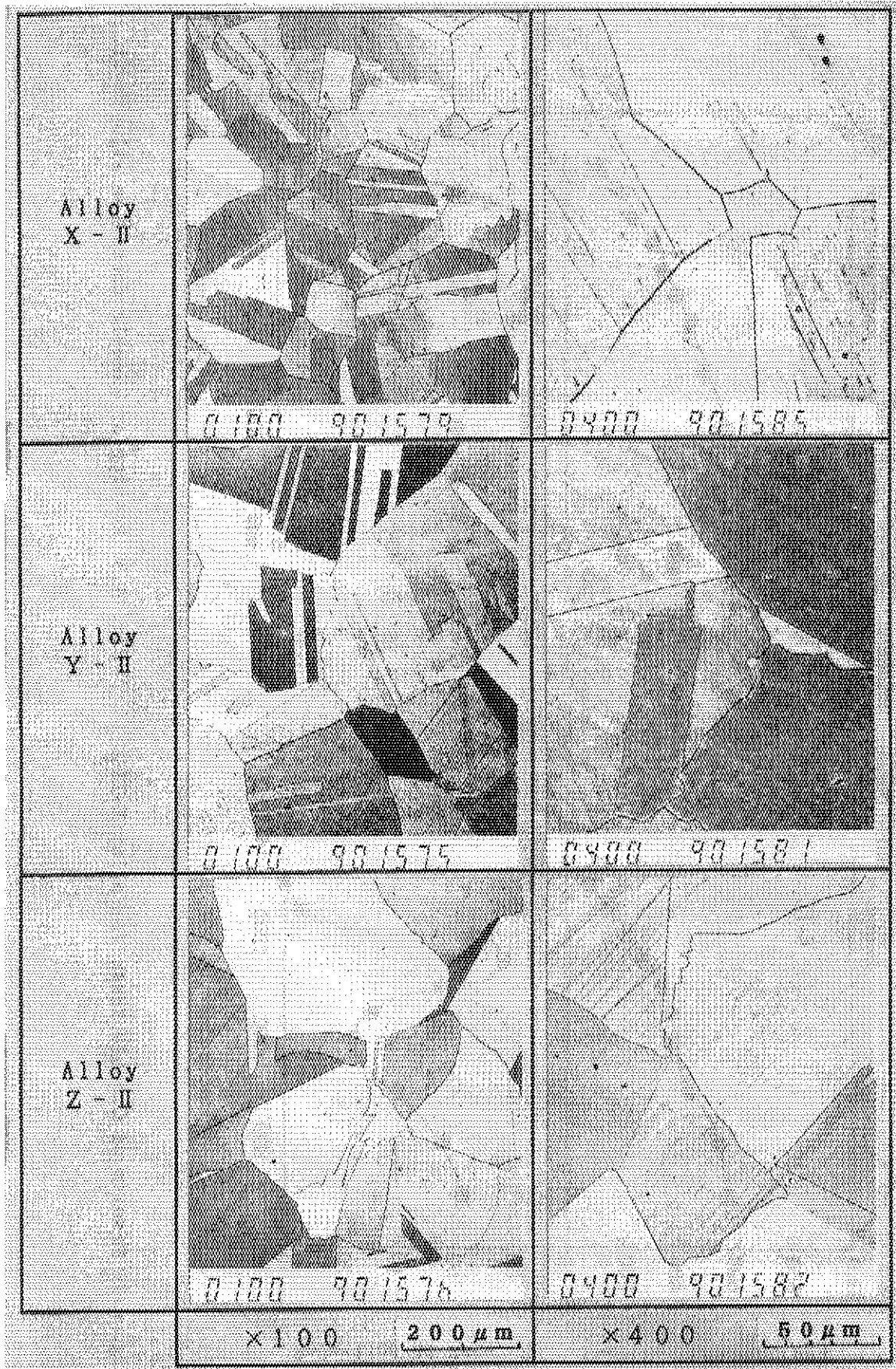


Fig. 4.1 Microstructures of the fifth experimental alloys.

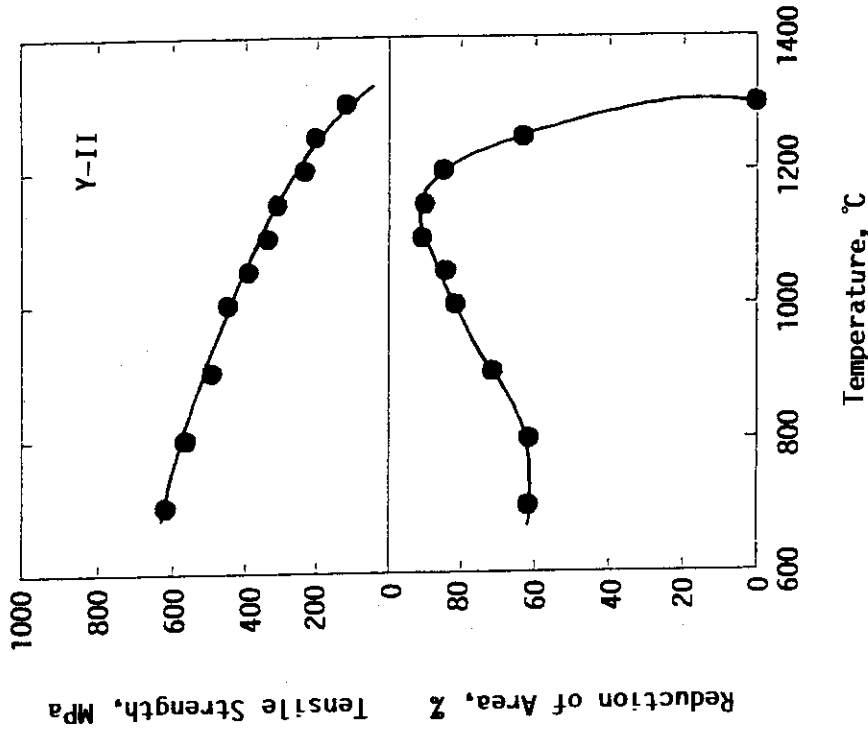


Fig. 4.3 Results of Gleeble tests for alloy Y-II.

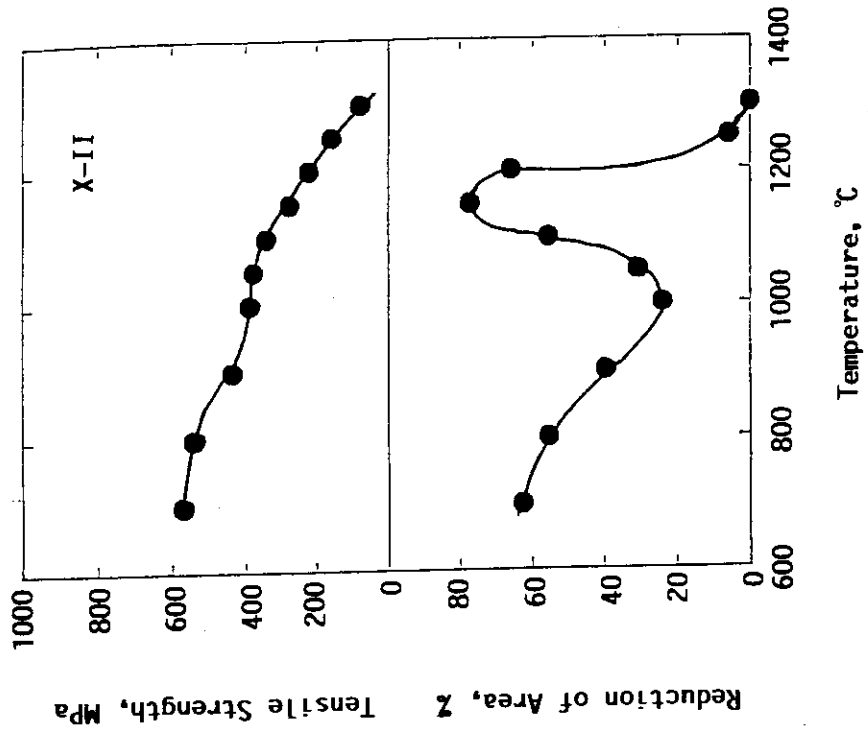


Fig. 4.2 Results of Gleeble tests for alloy X-II.

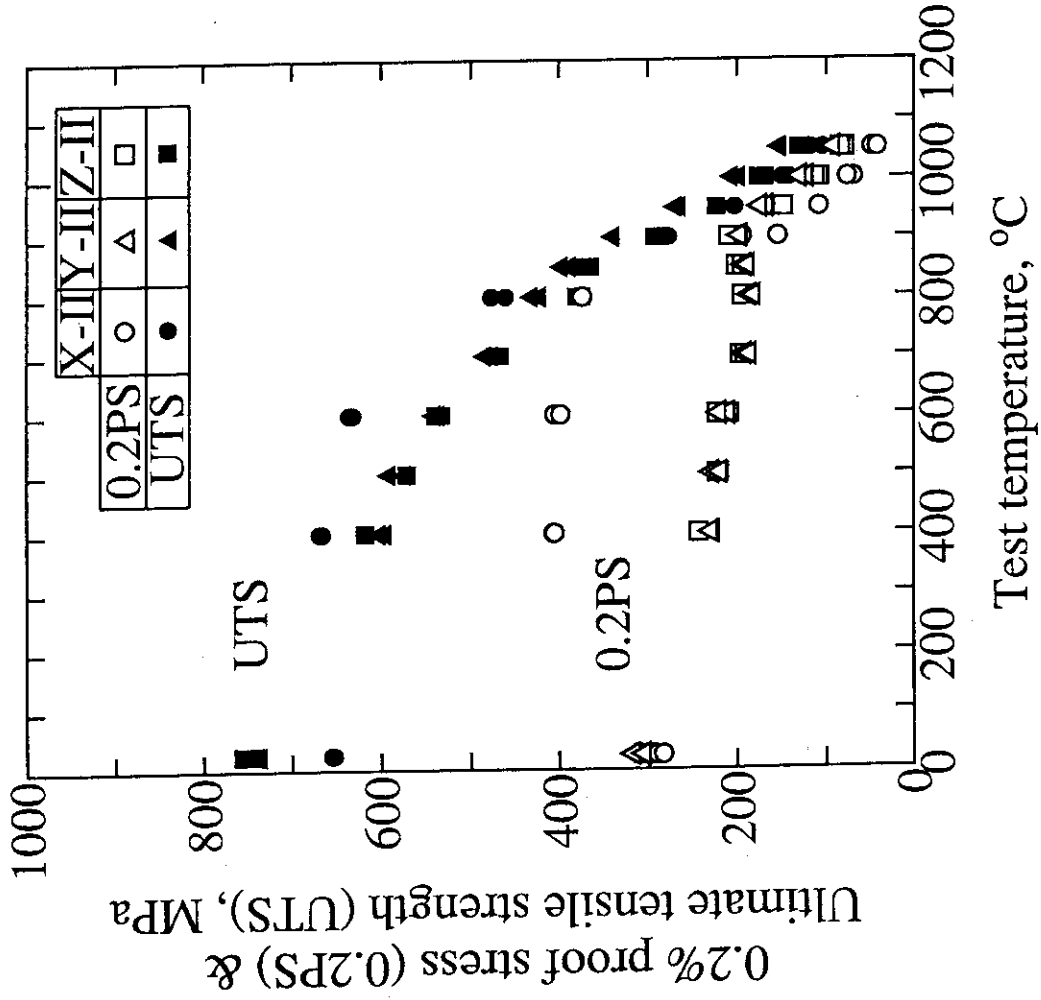


Fig. 4.5 0.2% proof stress and ultimate tensile strength as a function of test temperature for the fifth experimental alloys.

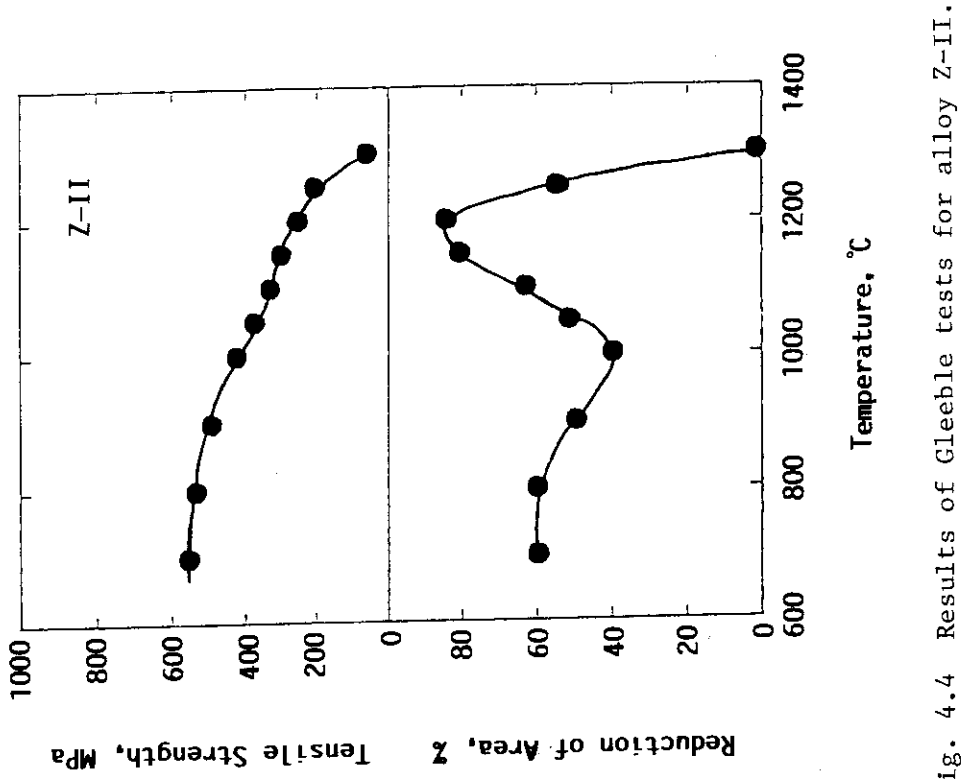


Fig. 4.4 Results of Gleeble tests for alloy Z-II.

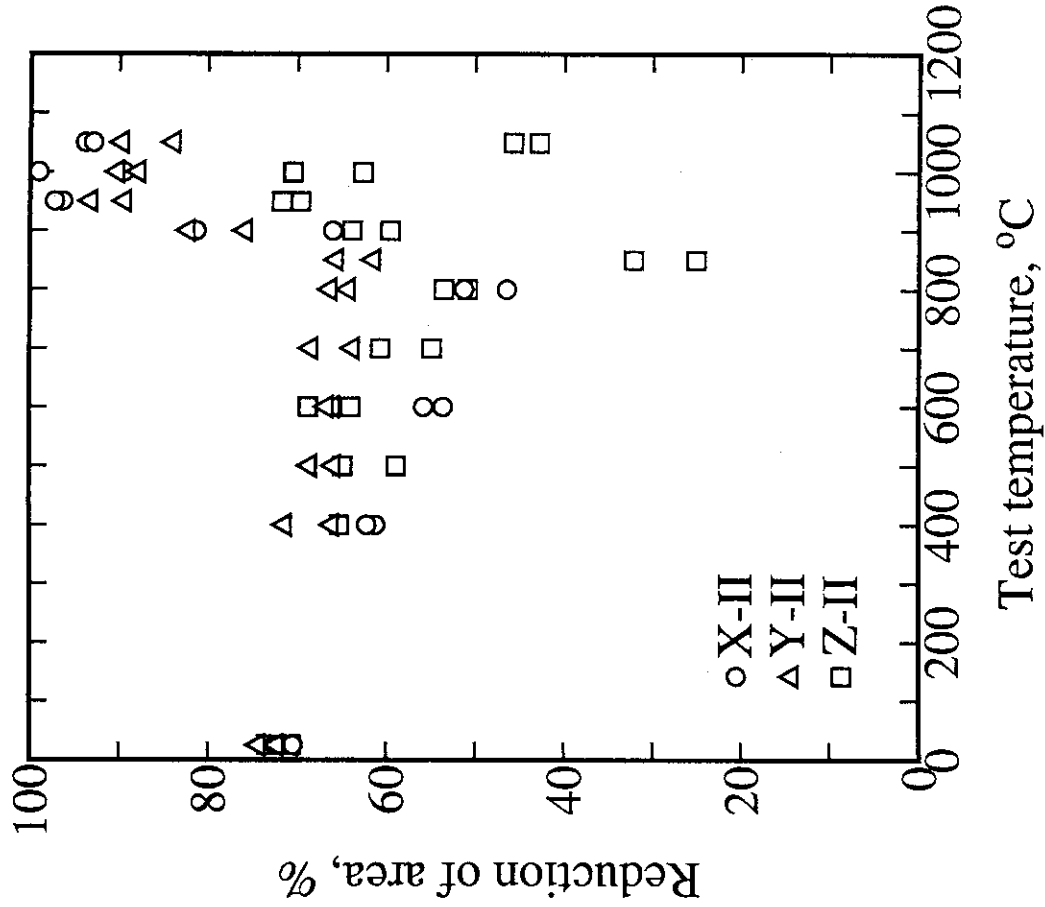


Fig. 4.7 Reduction of area as a function of test temperature for the fifth experimental alloys.

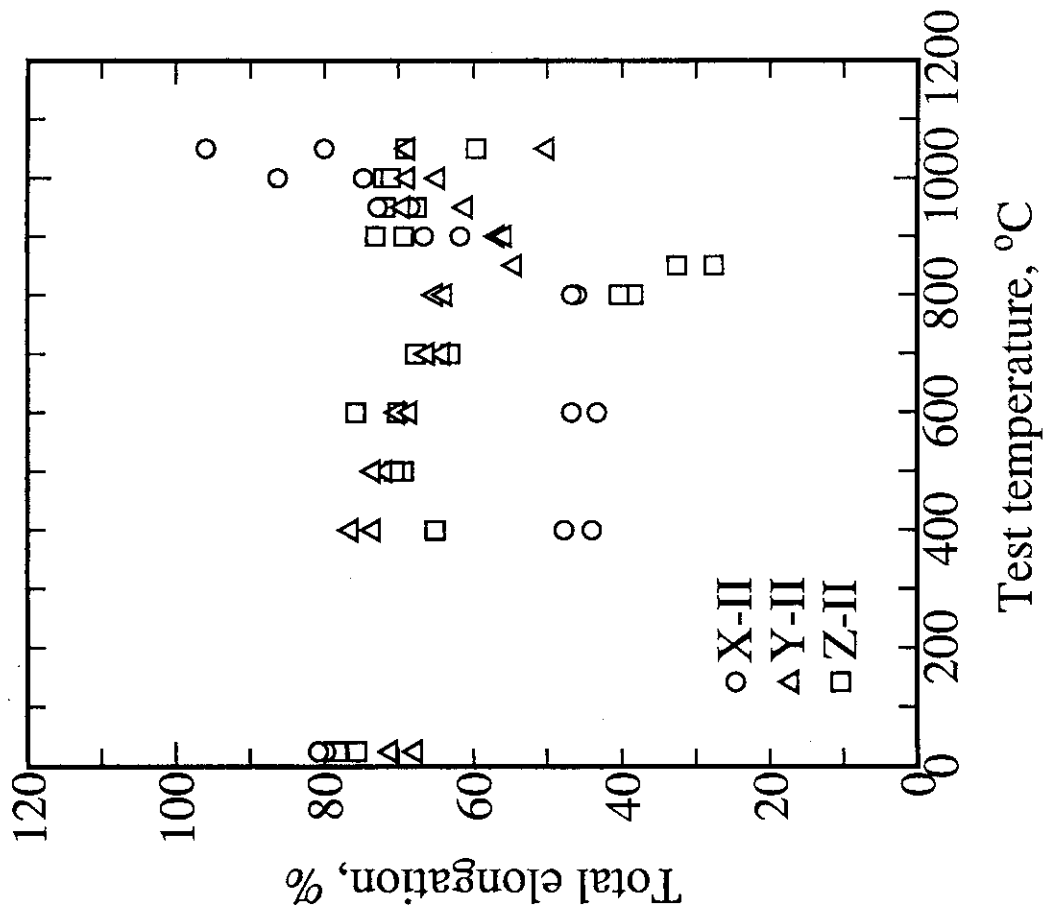


Fig. 4.6 Total elongation as a function of test temperature for the fifth experimental alloys.

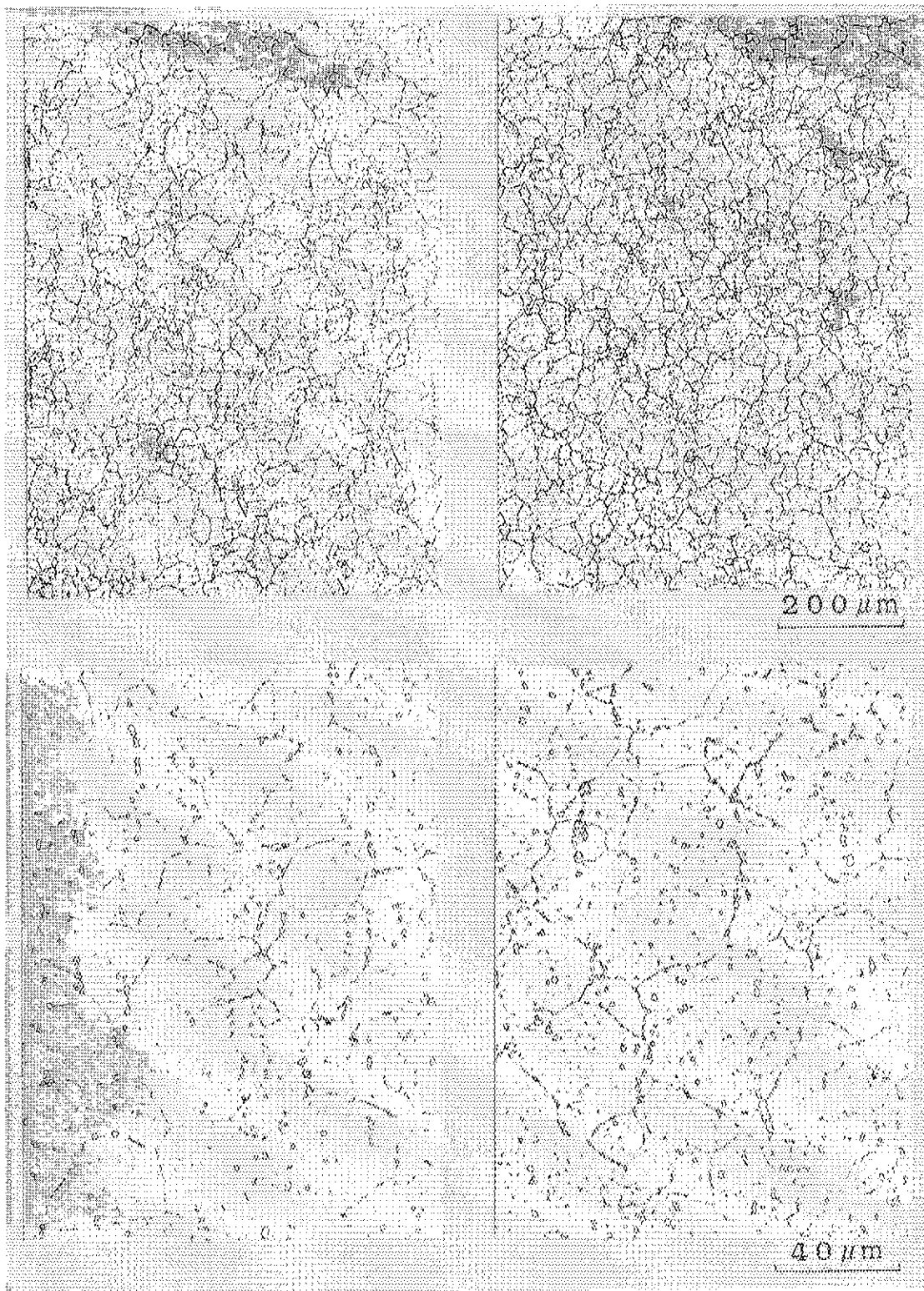


Fig. 4.8(a) Microstructures of alloy X-II aged at 800°C for 1000 h.

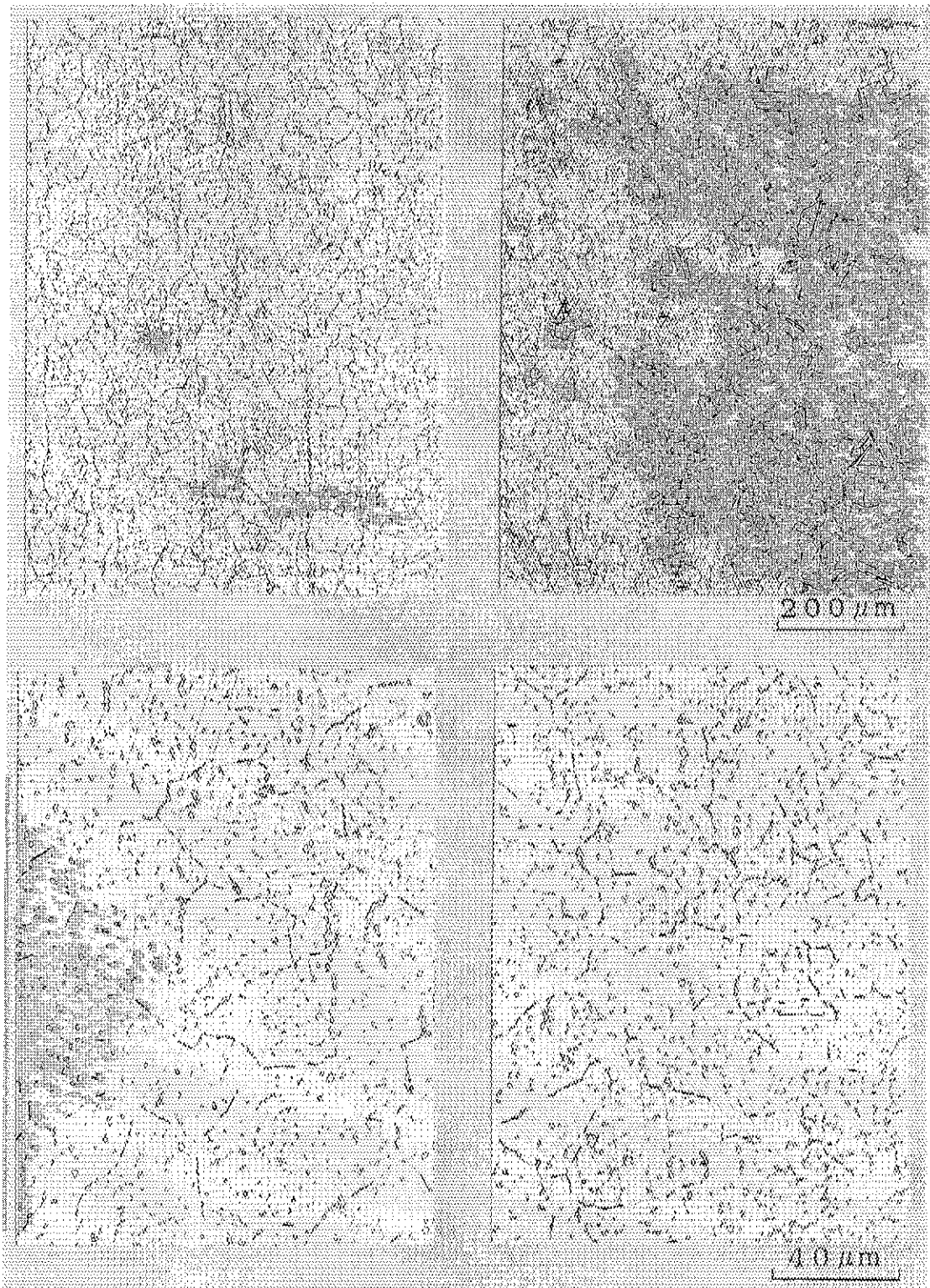


Fig. 4.8(b) Microstructures of alloy X-II aged at 900°C for 1000 h.

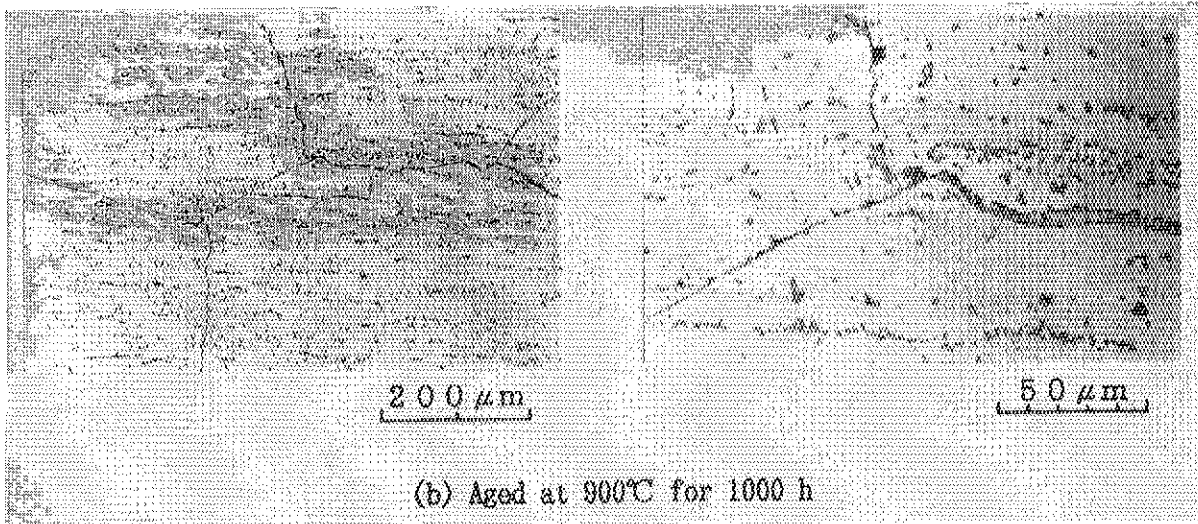
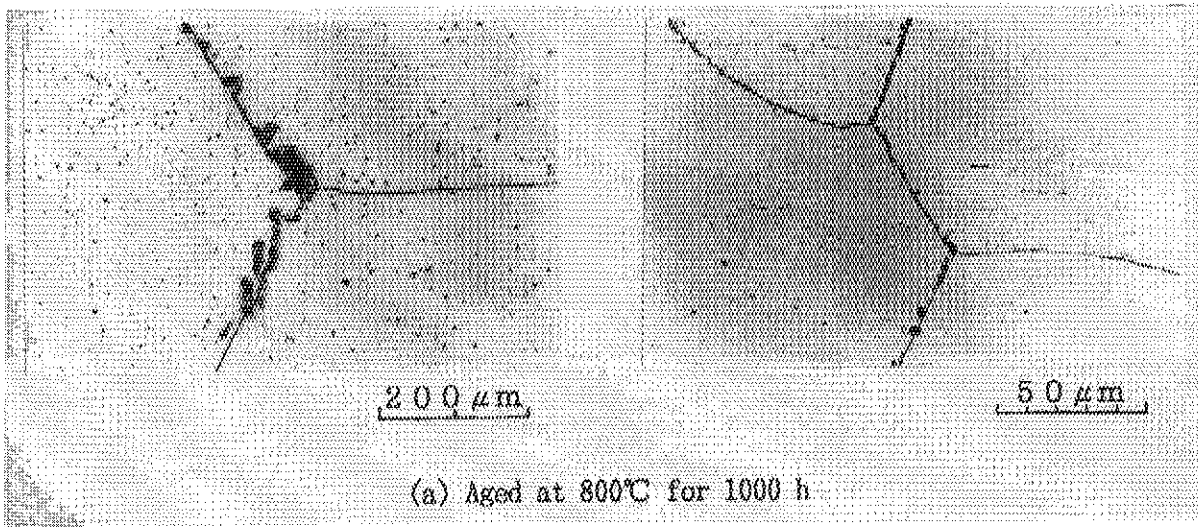


Fig. 4.9 Microstructures of aged alloy Y-II.

(a) Aged at 800°C for 1000 h

(b) Aged at 900°C for 1000 h

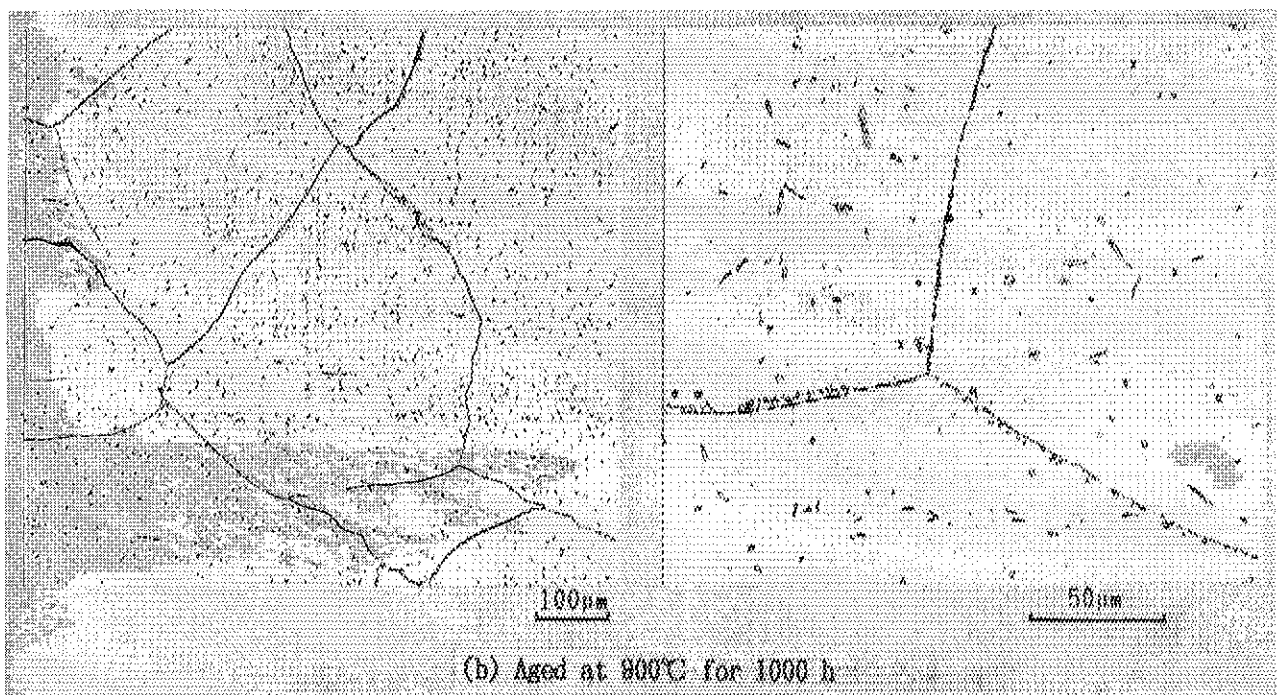
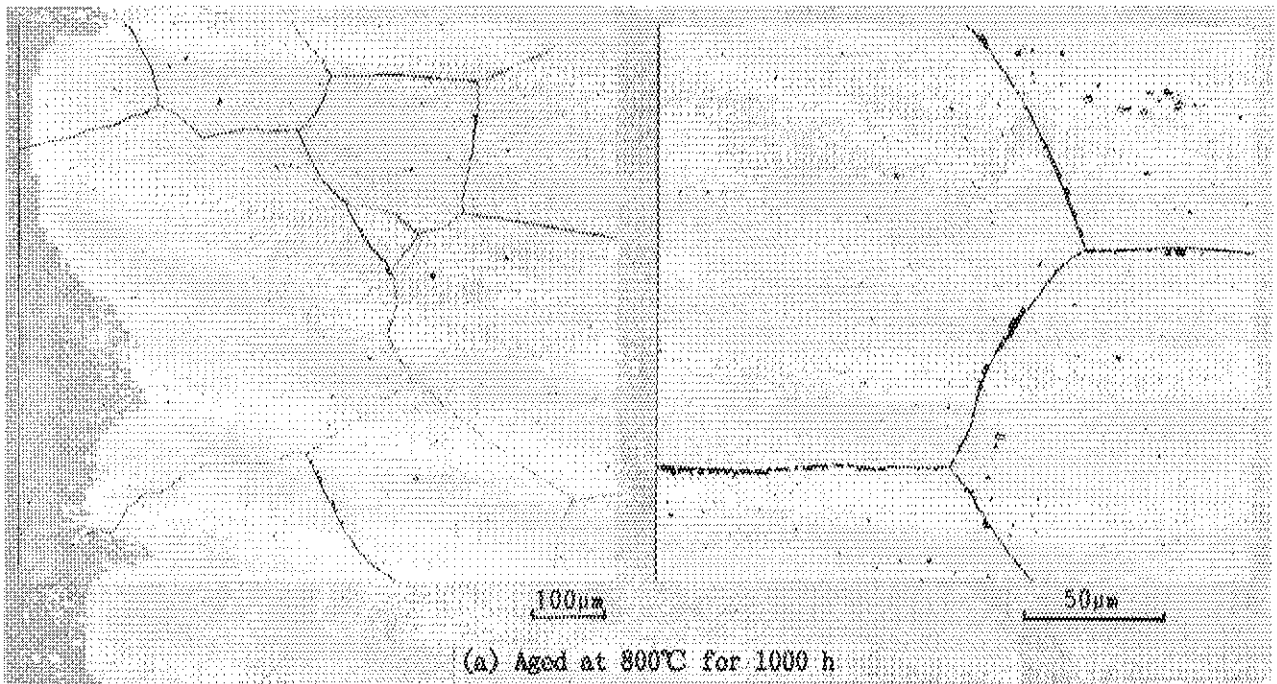


Fig. 4.10 Microstructures of aged alloy Z-II.

(a) Aged at 800°C for 1000 h

(b) Aged at 900°C for 1000 h

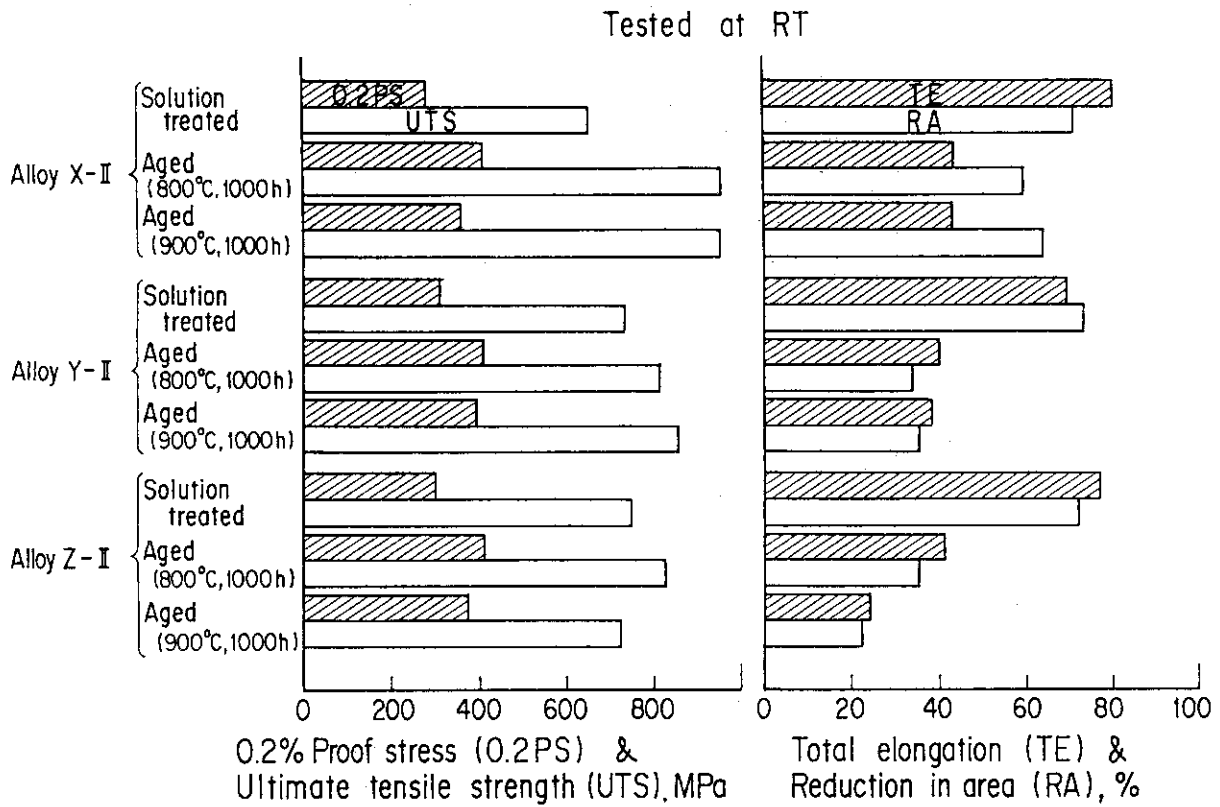


Fig. 4.11 Results of tension tests at RT for the fifth experimental alloys.

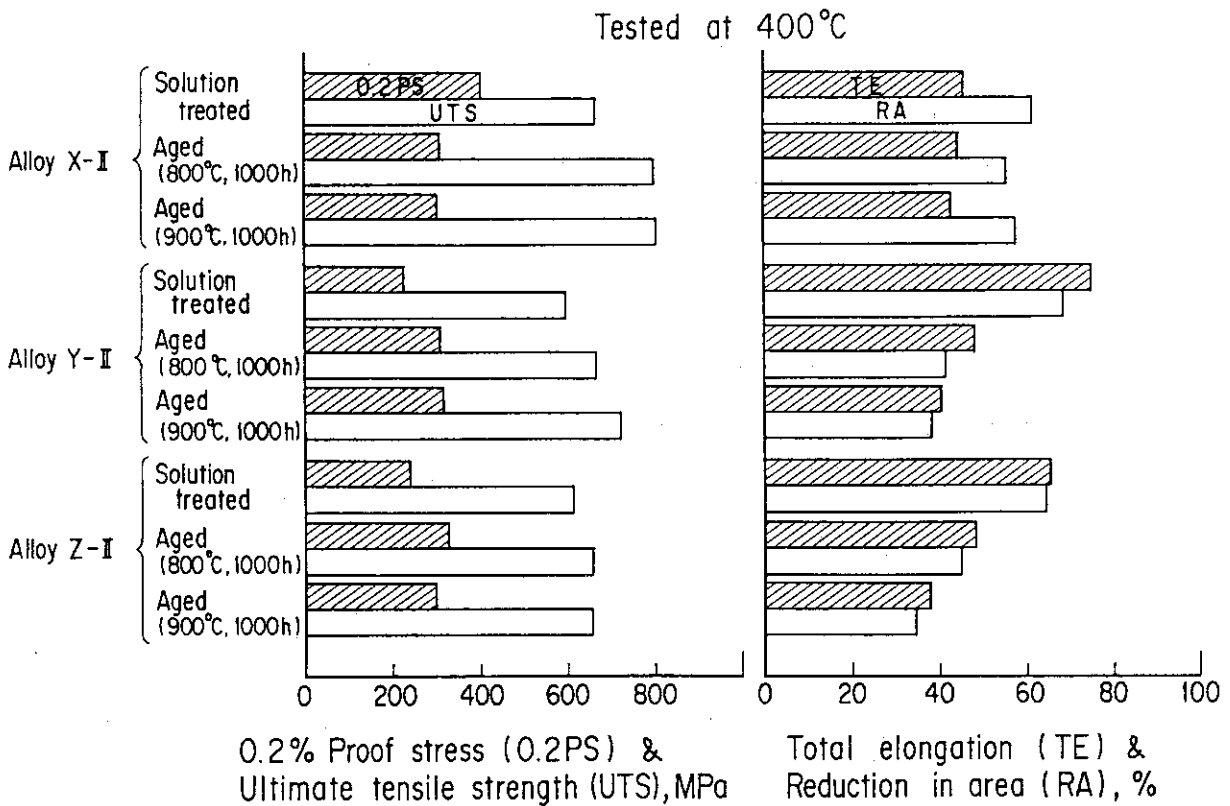


Fig. 4.12 Results of tension tests at 400°C for the fifth experimental alloys.

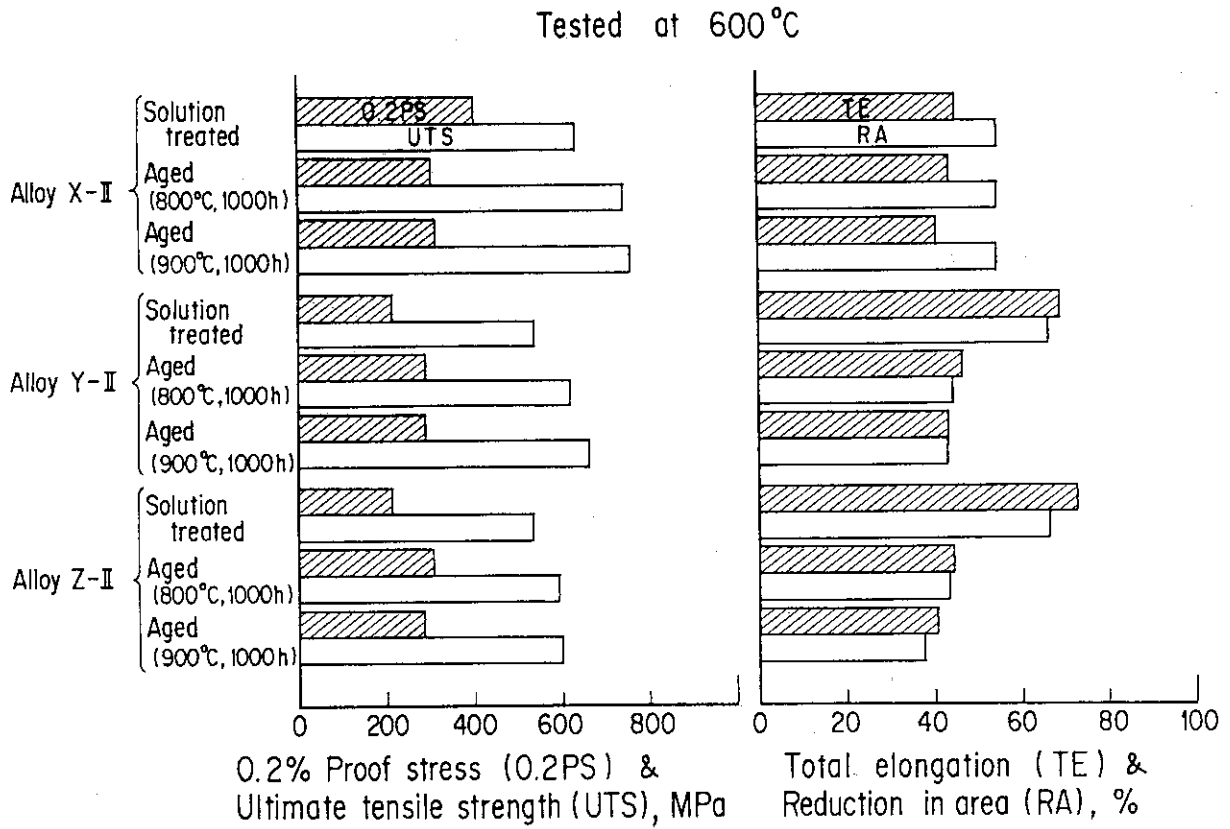


Fig. 4.13 Results of tension tests at 600°C for the fifth experimental alloys.

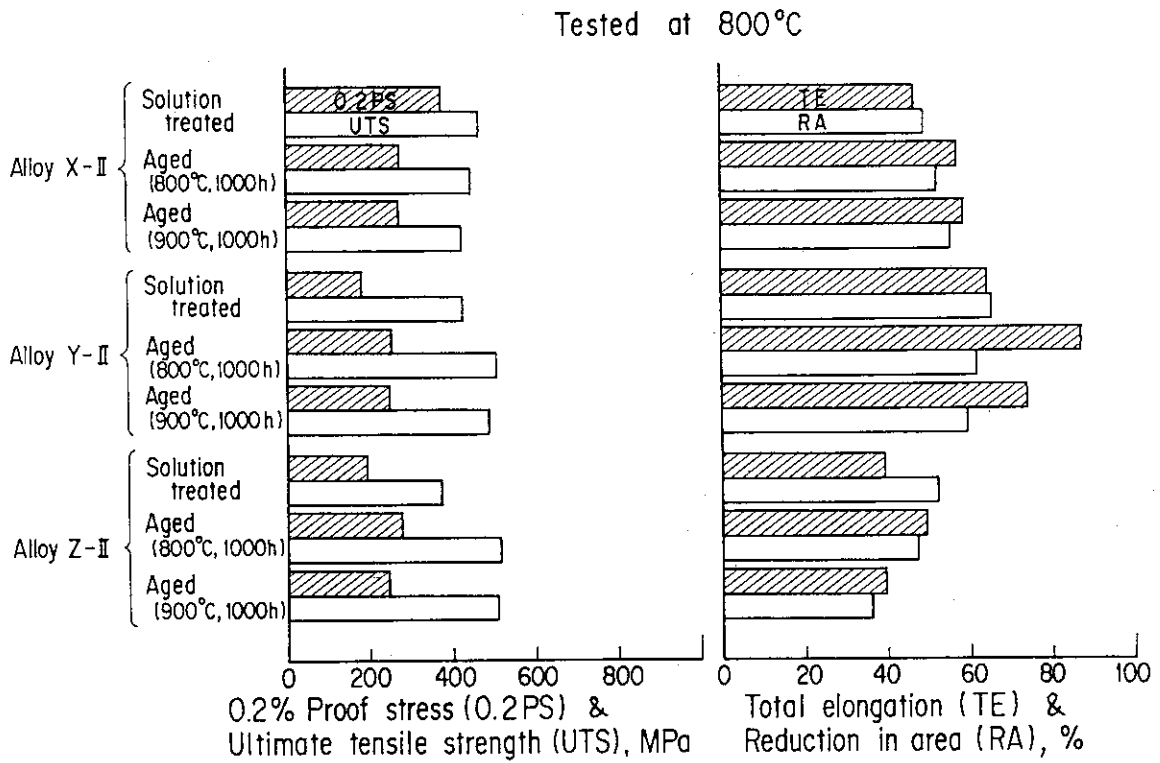


Fig. 4.14 Results of tension tests at 800°C for the fifth experimental alloys.

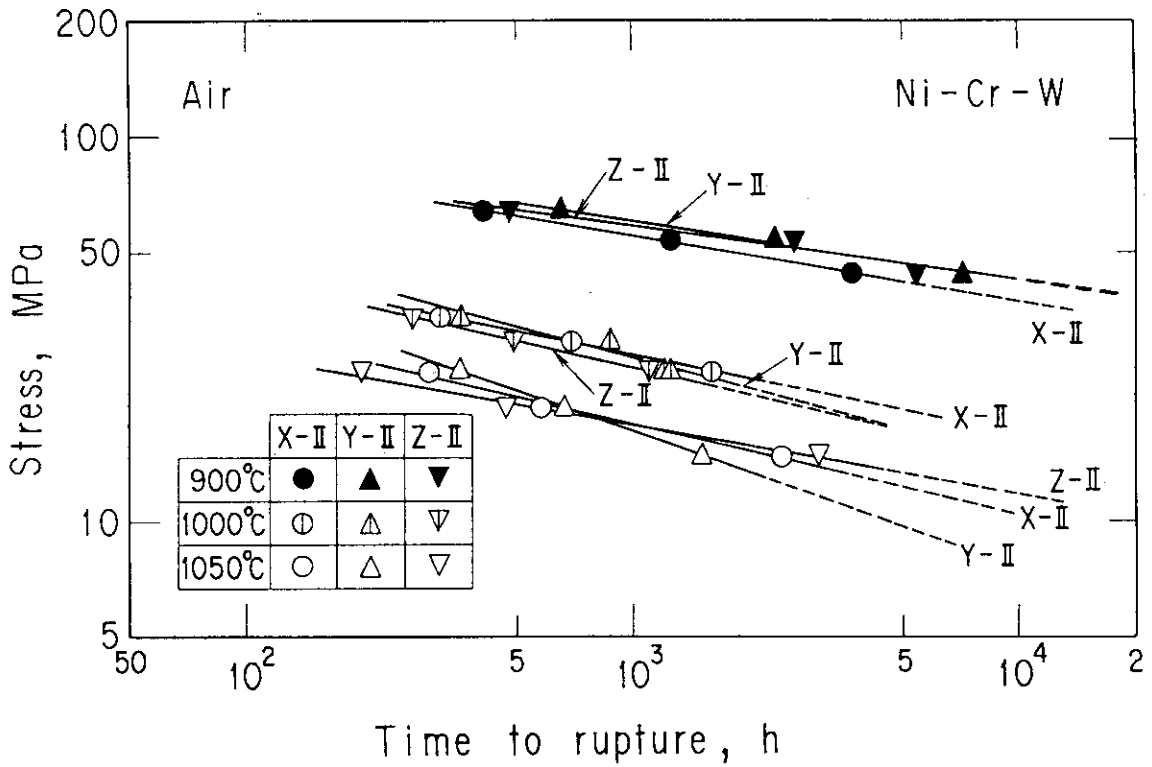


Fig. 4.15 Relation between applied stress and time to rupture for the fifth experimental alloys.

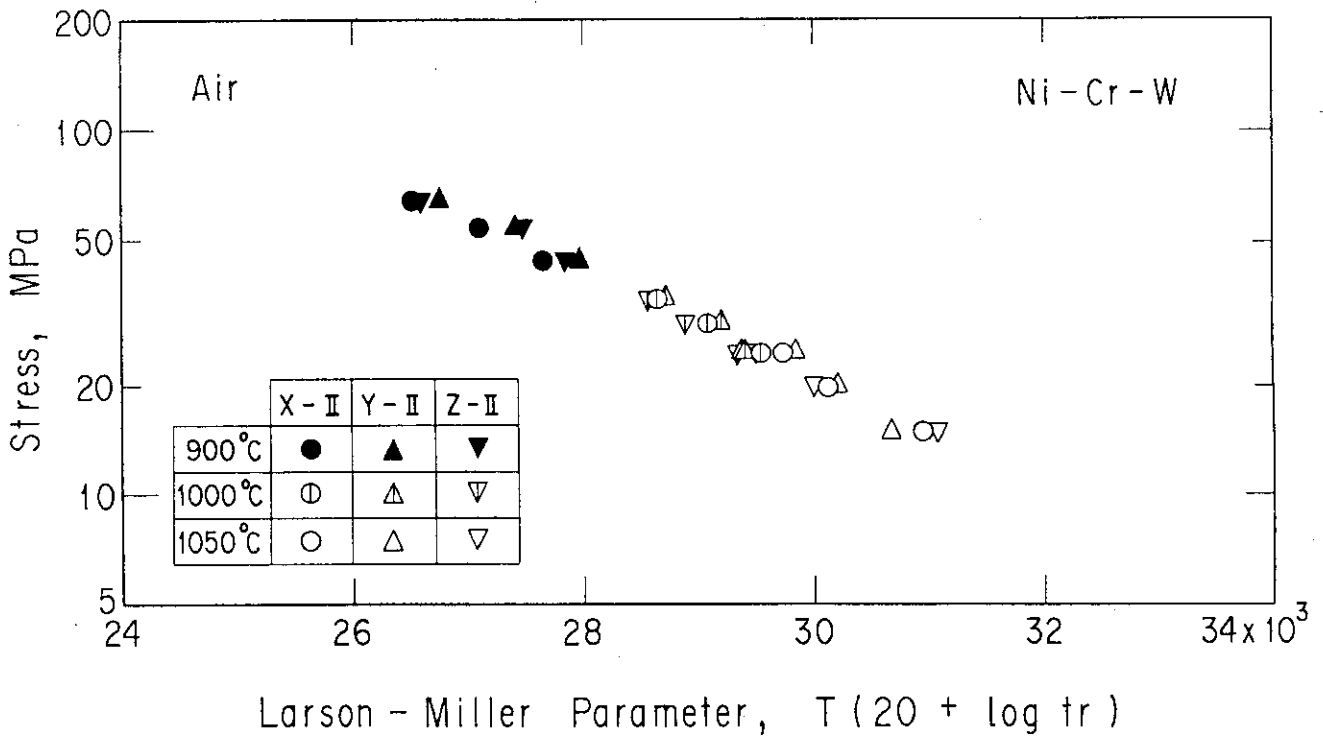


Fig. 4.16 Relation between applied stress and Larson-Miller parameter for the fifth experimental alloys.

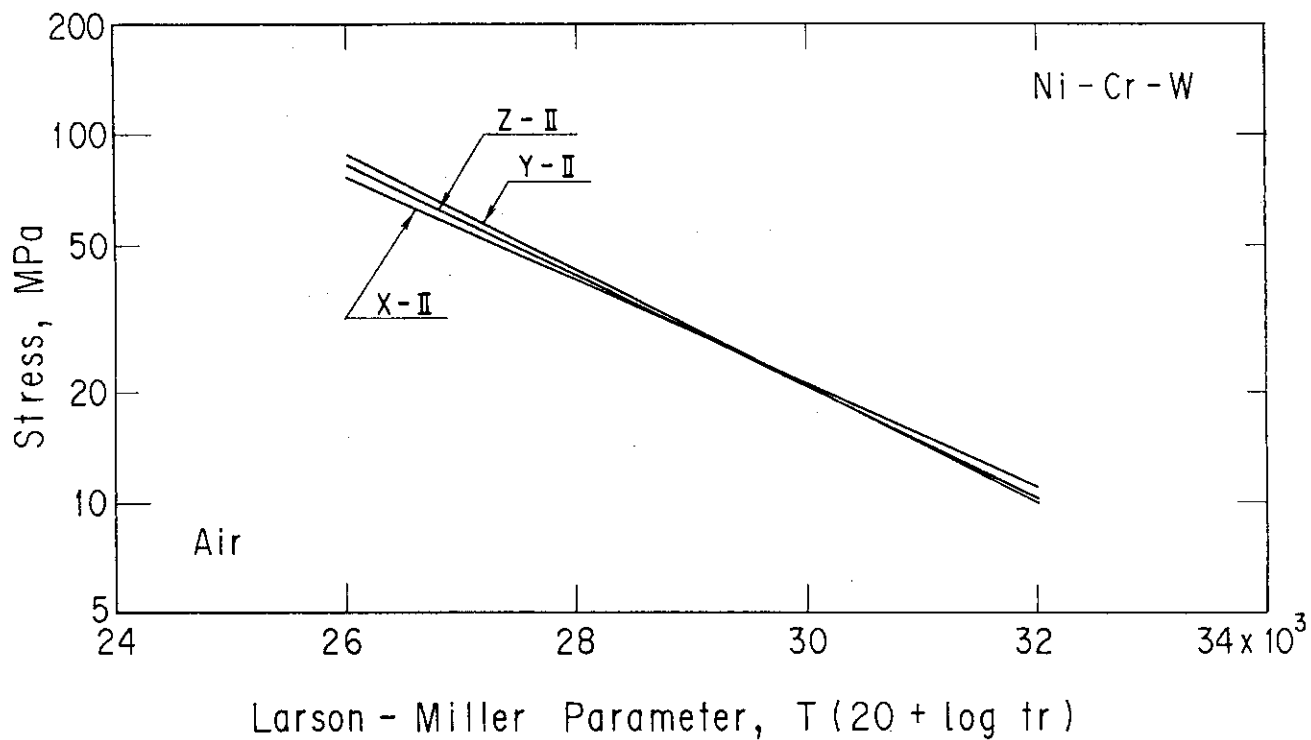


Fig. 4.17 Relation between applied stress and Larson-Miller parameter for the fifth experimental alloys (regression lines).

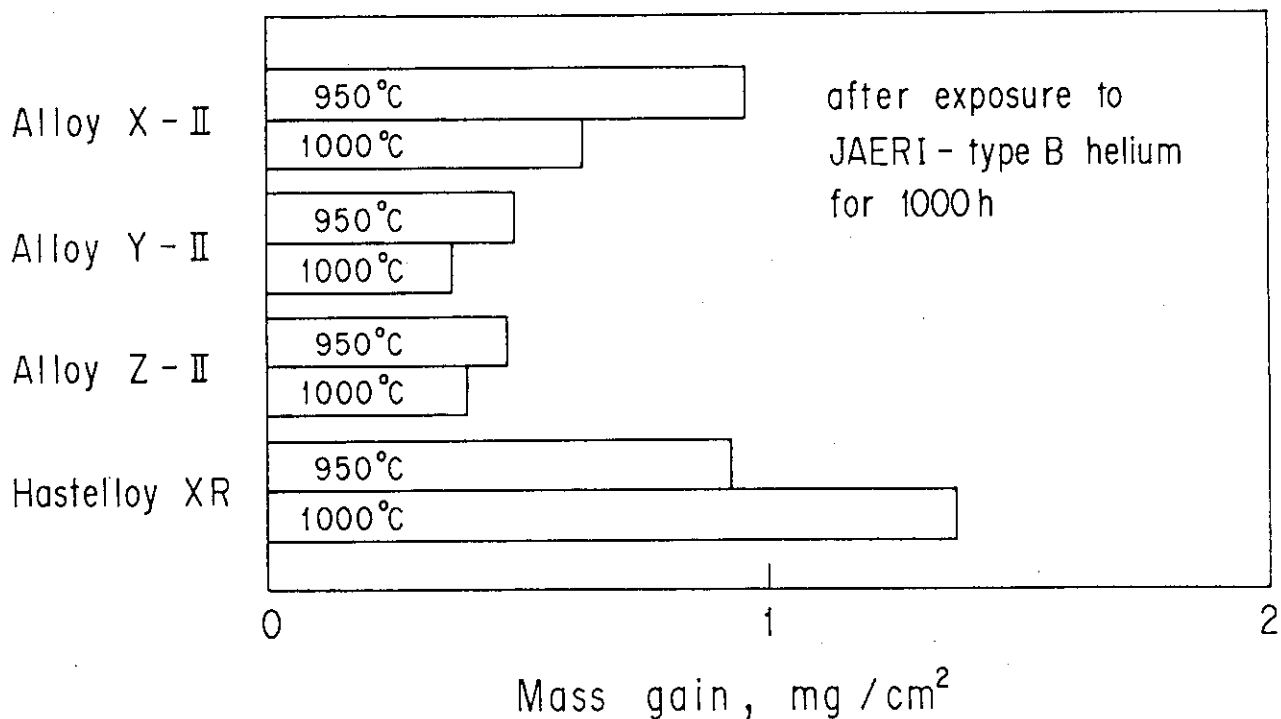


Fig. 4.18 Comparison of mass change due to exposure to JAERI-type B helium for 1000 h.

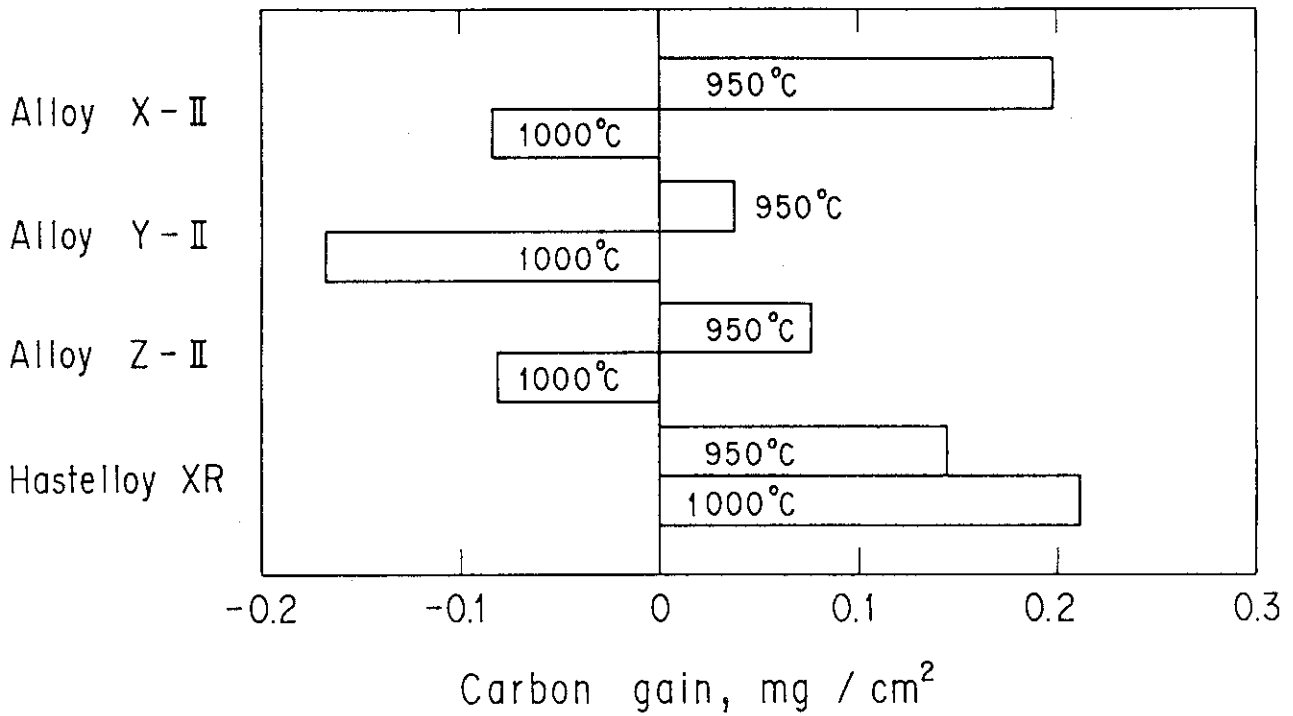


Fig. 4.19 Comparison of carbon gain due to exposure to JAERI-type B helium for 1000 h.

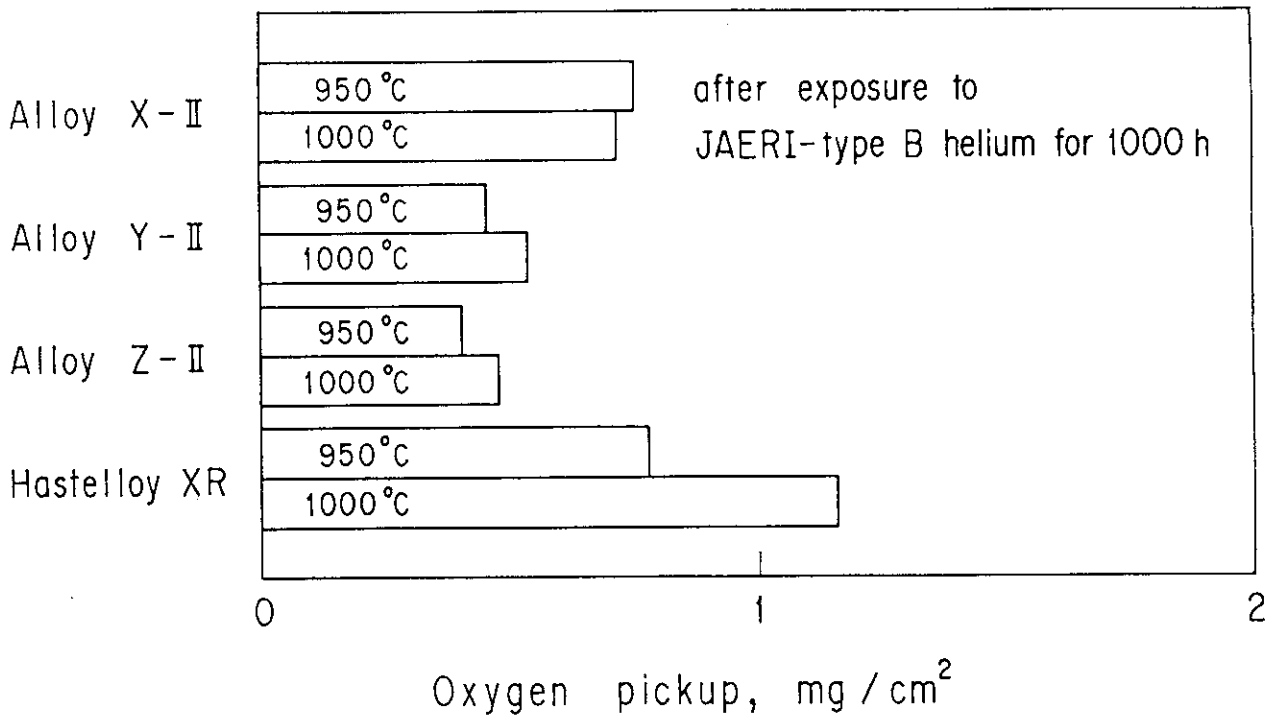


Fig. 4.20 Comparison of oxygen pickup due to exposure to JAERI-type B helium for 1000 h.

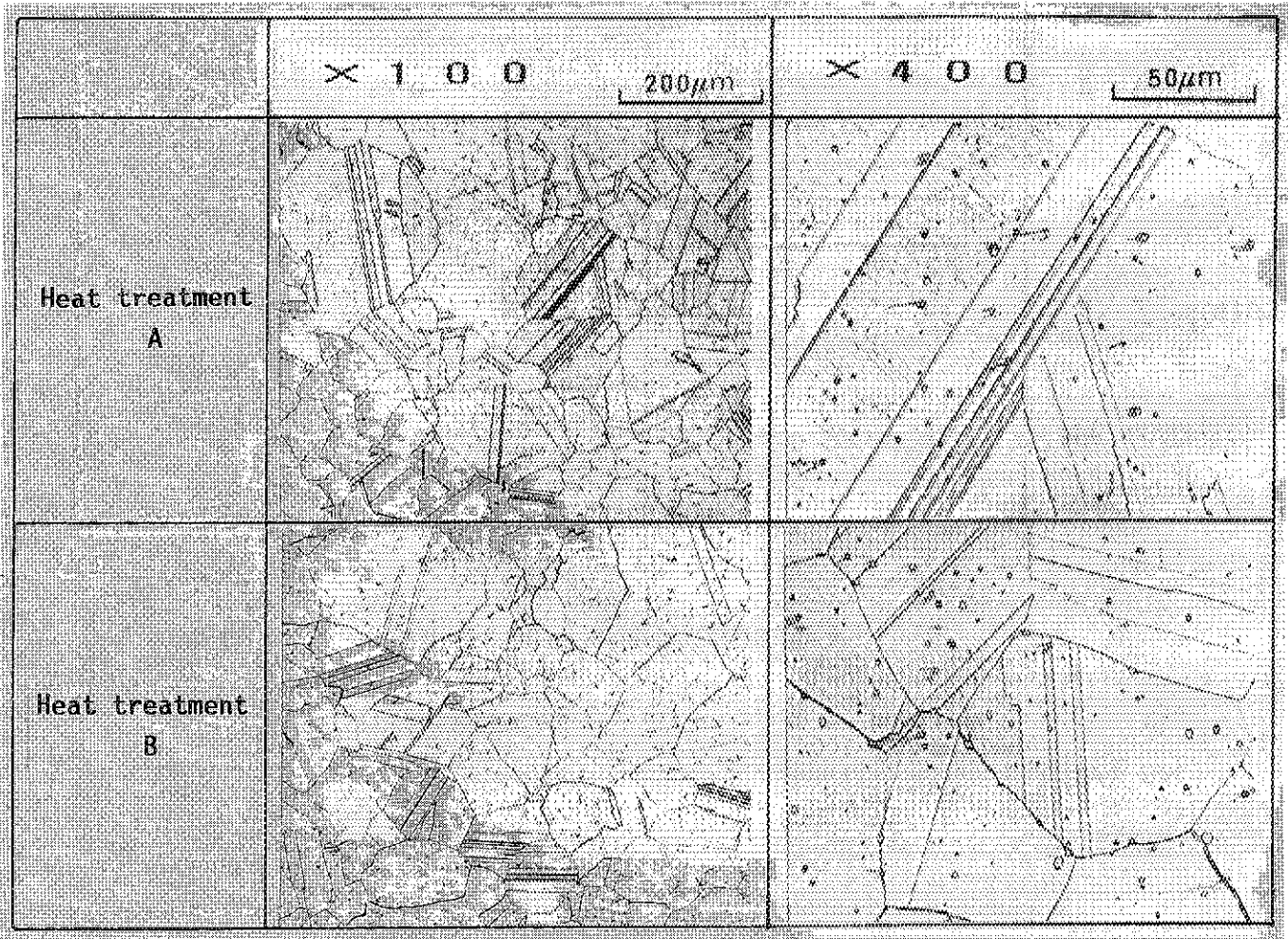


Fig. 5.1 Microstructures of alloy YZ.

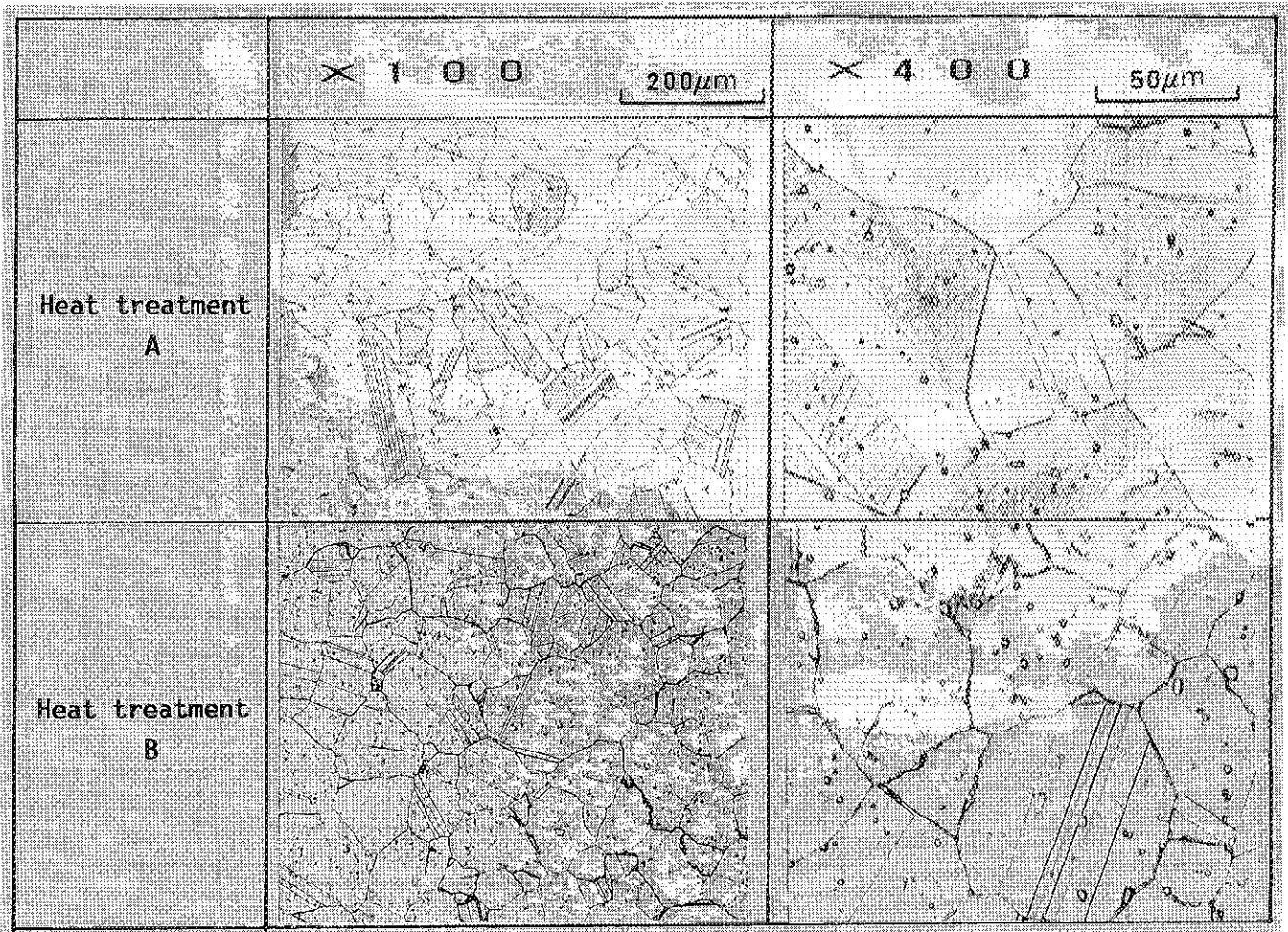


Fig. 5.2 Microstructures of alloy Z-III.

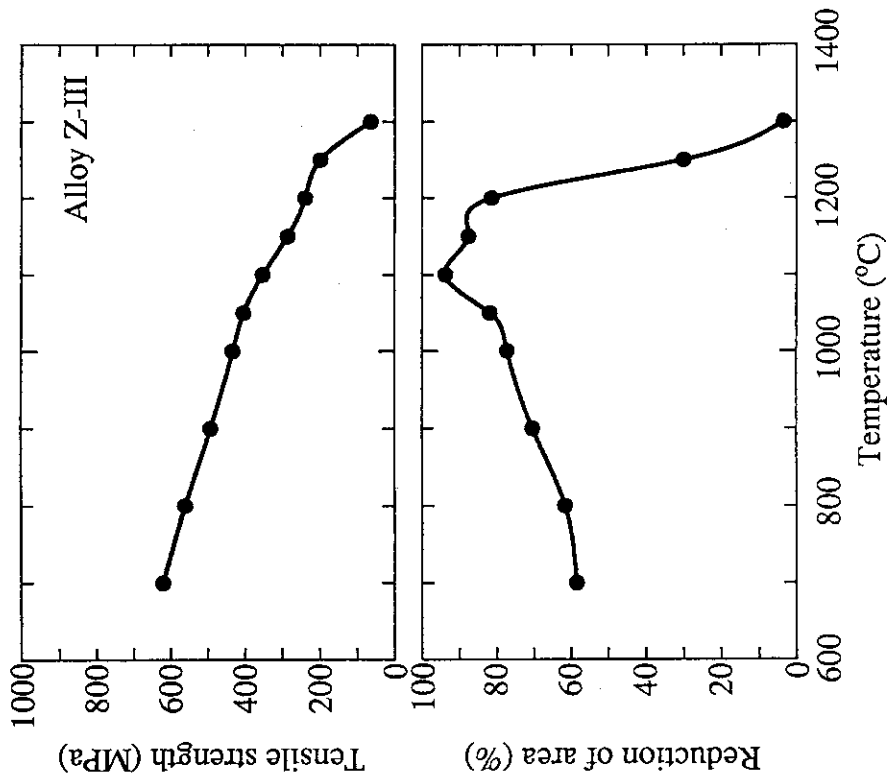


Fig. 5.4 Results of Gleeble tests for alloy Z-III.

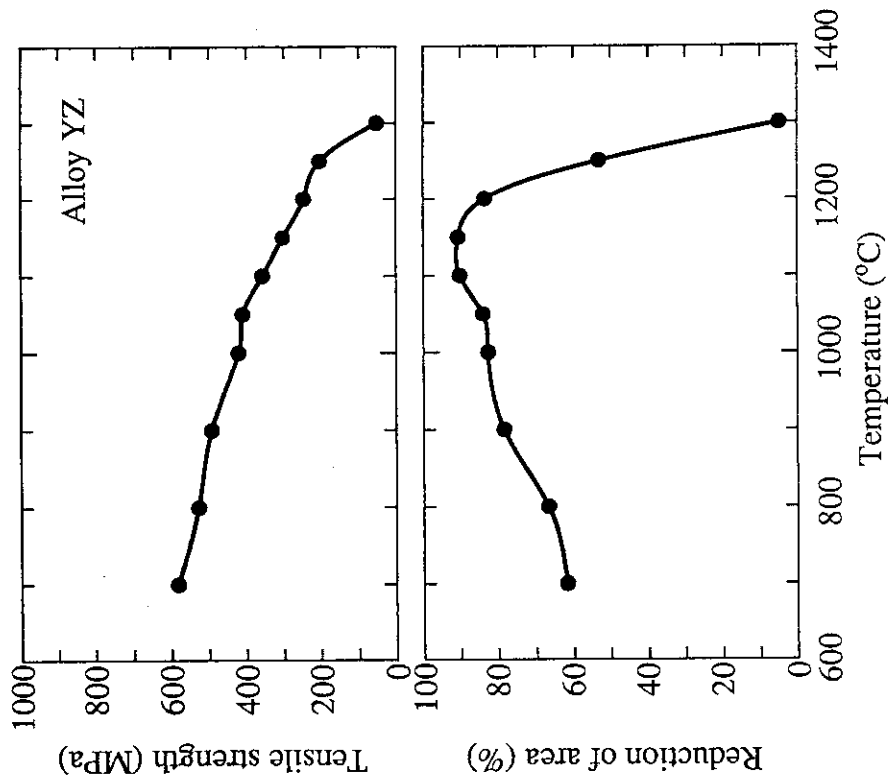


Fig. 5.3 Results of Gleeble tests for alloy YZ.

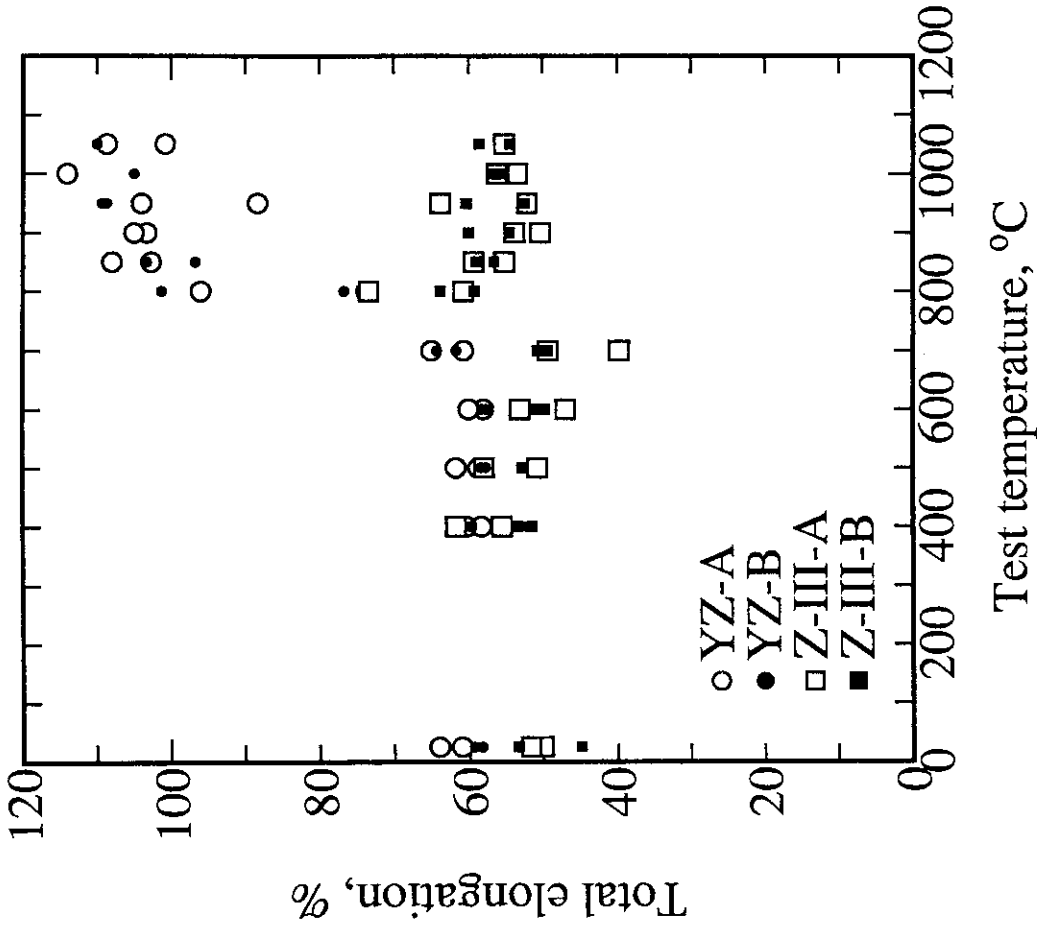


Fig. 5.6 Total elongation as a function of test temperature for the sixth experimental alloys.

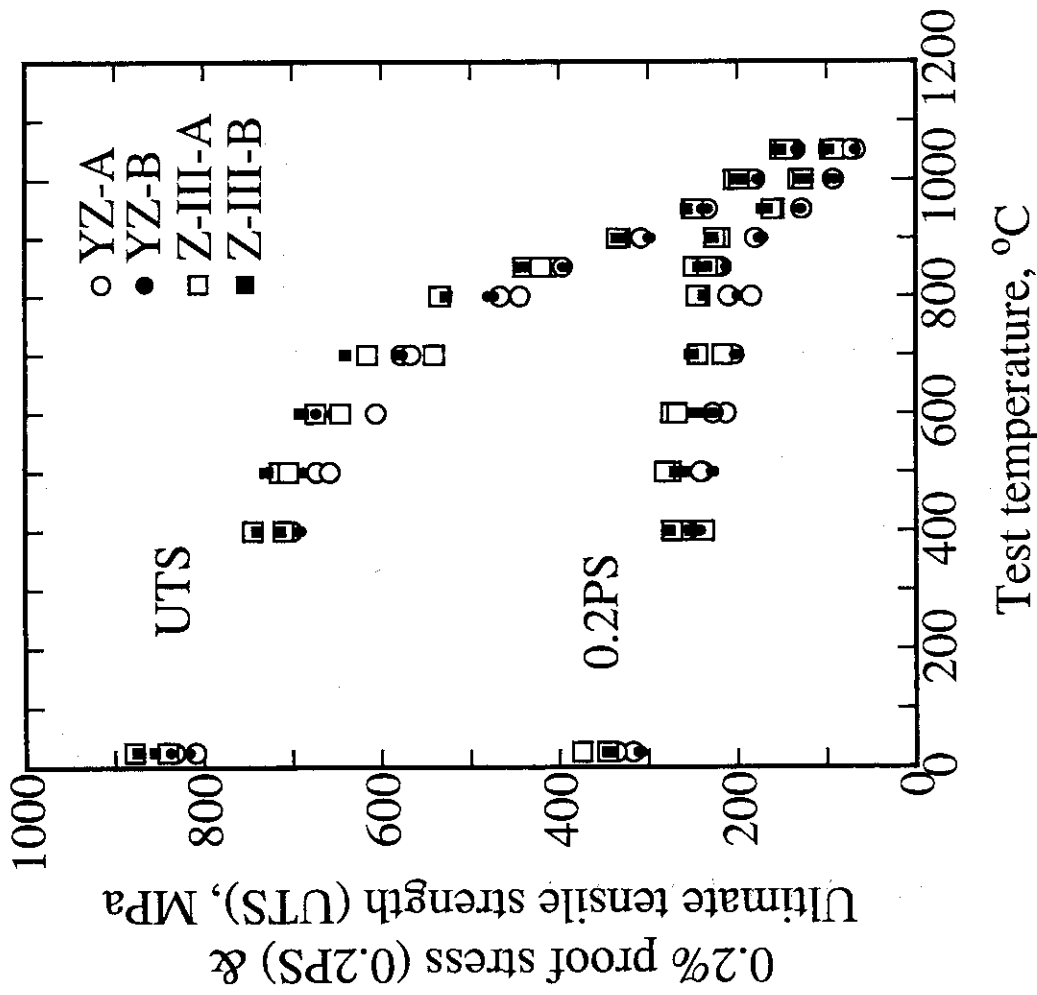


Fig. 5.5 0.2% proof stress and ultimate tensile strength as a function of test temperature for the sixth experimental alloys.

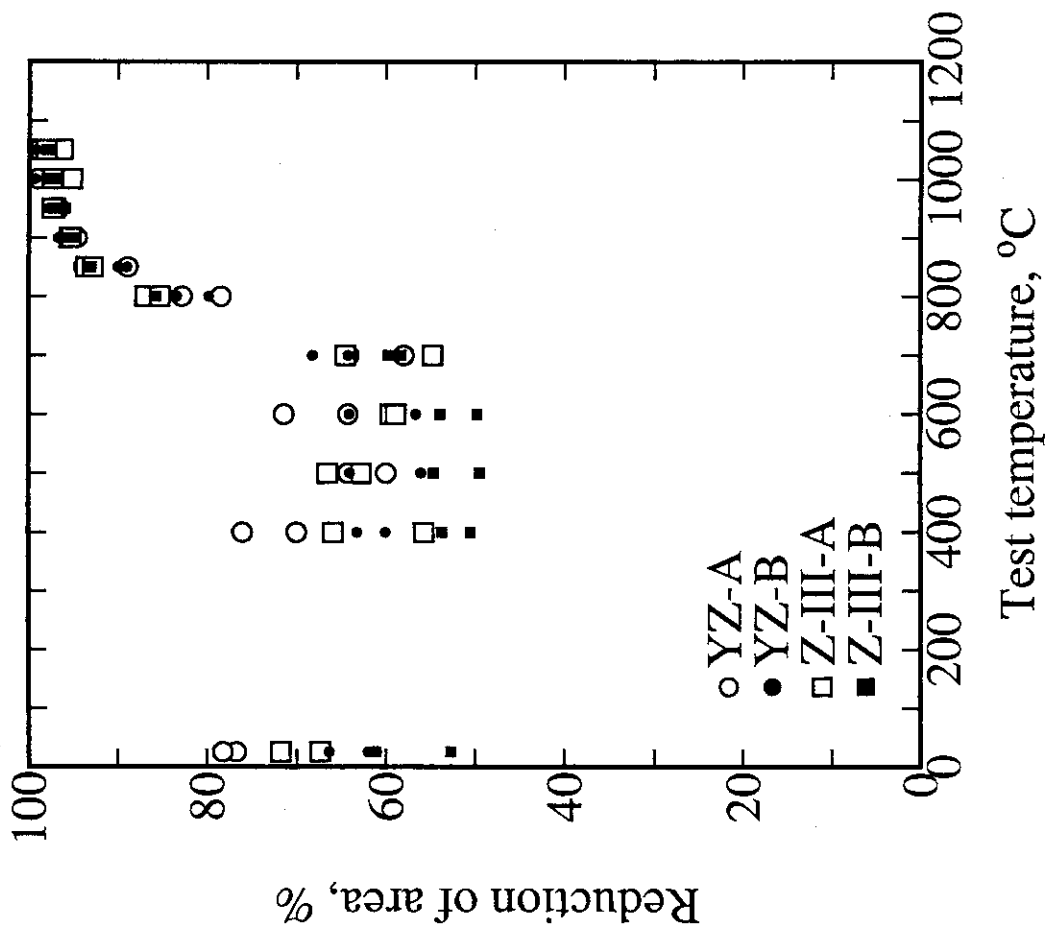


Fig. 5.7 Reduction of area as a function of test temperature for the sixth experimental alloys.

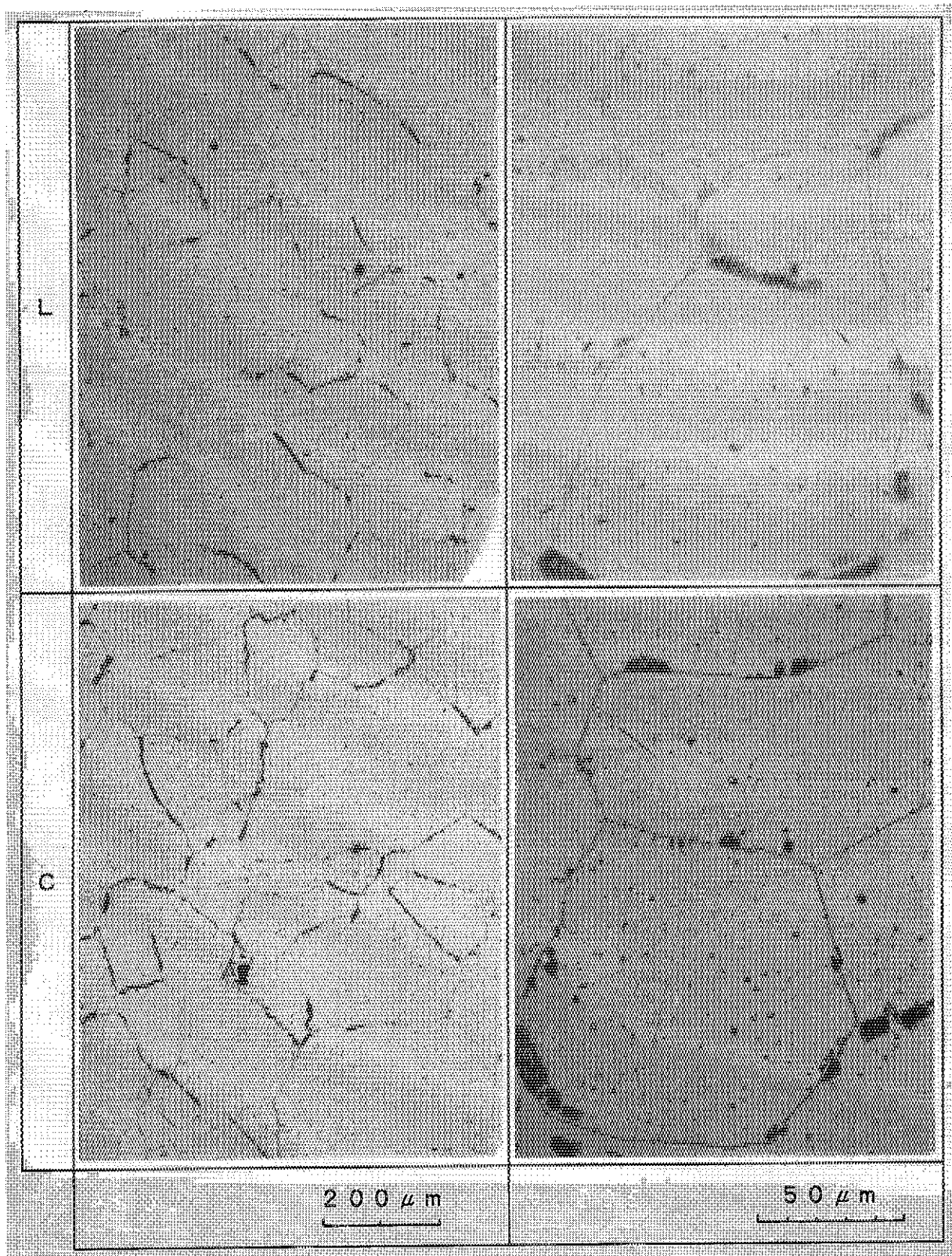


Fig. 5.8(a) Microstructures of alloy YZ-A aged at 800°C for 1000 h.

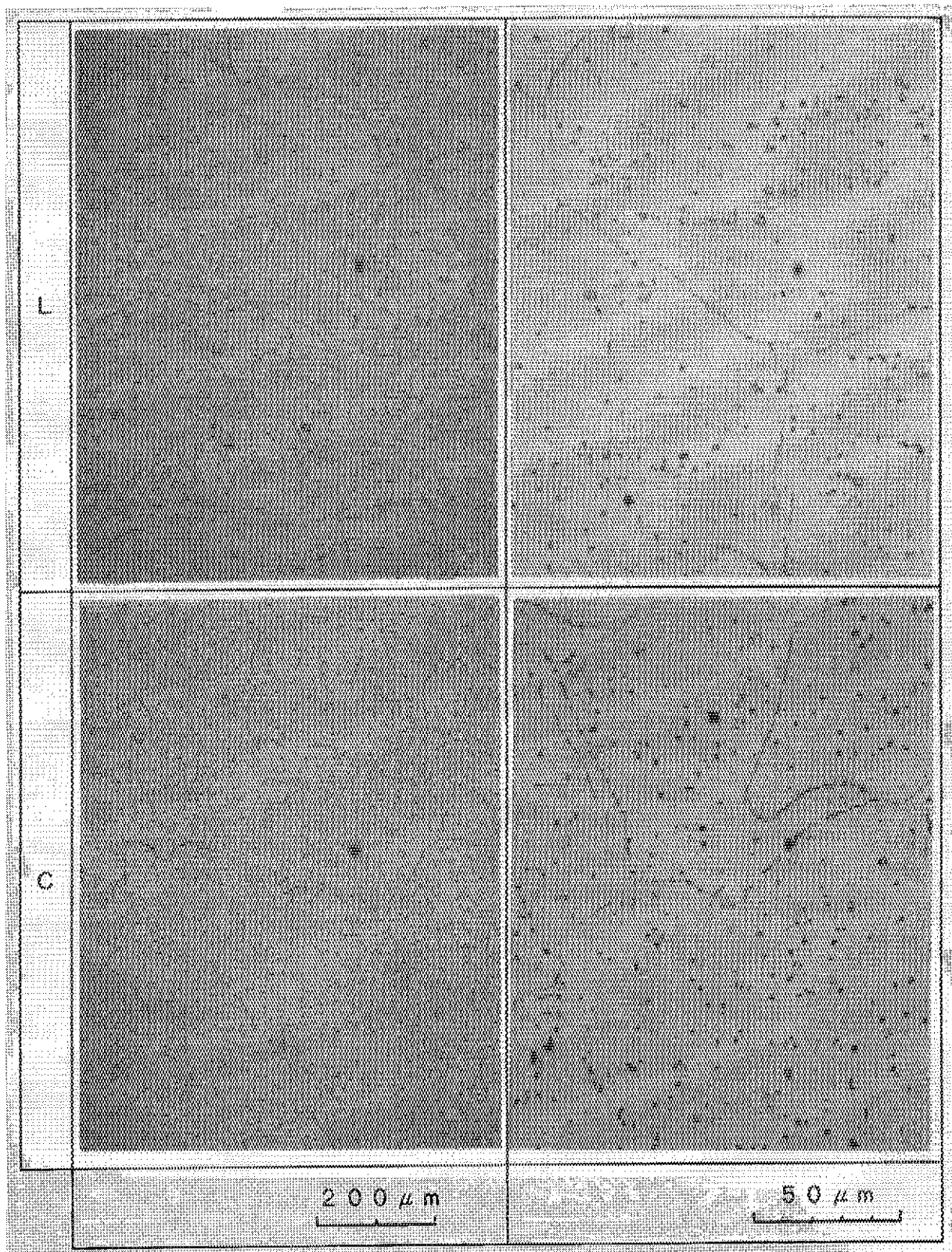


Fig. 5.8(b) Microstructures of alloy YZ-A aged at 900°C for 1000 h.

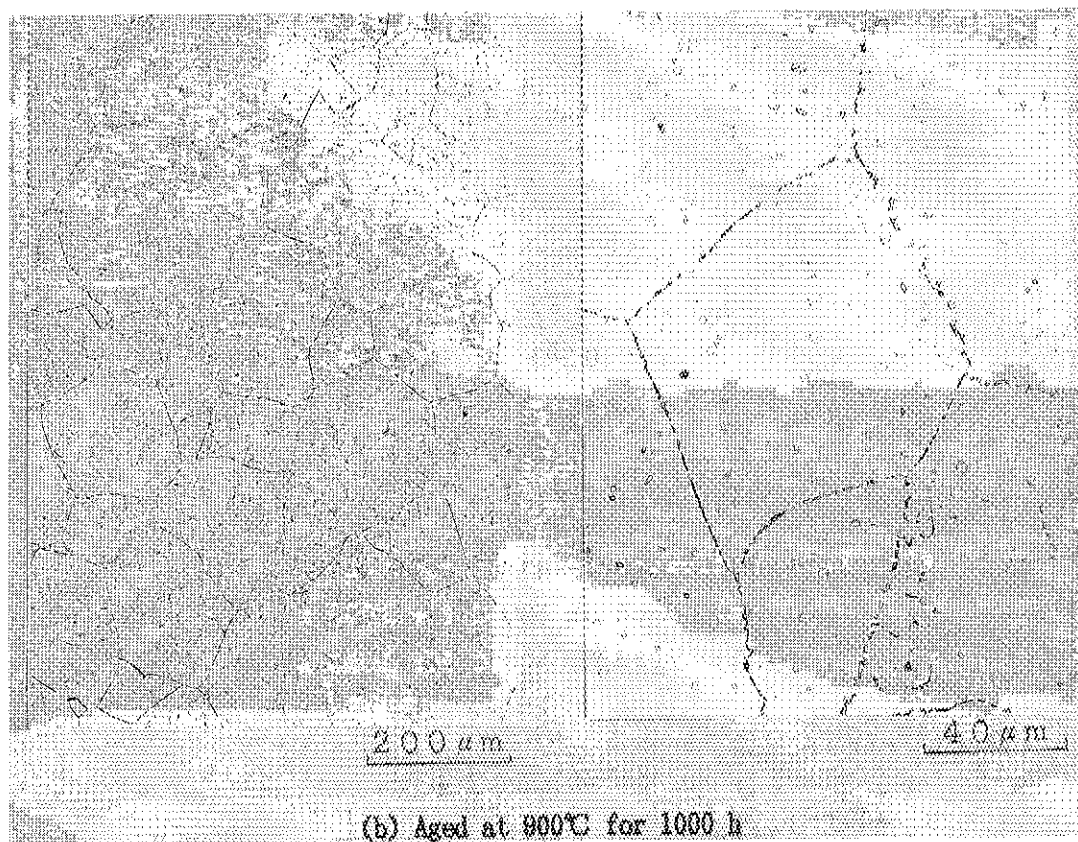
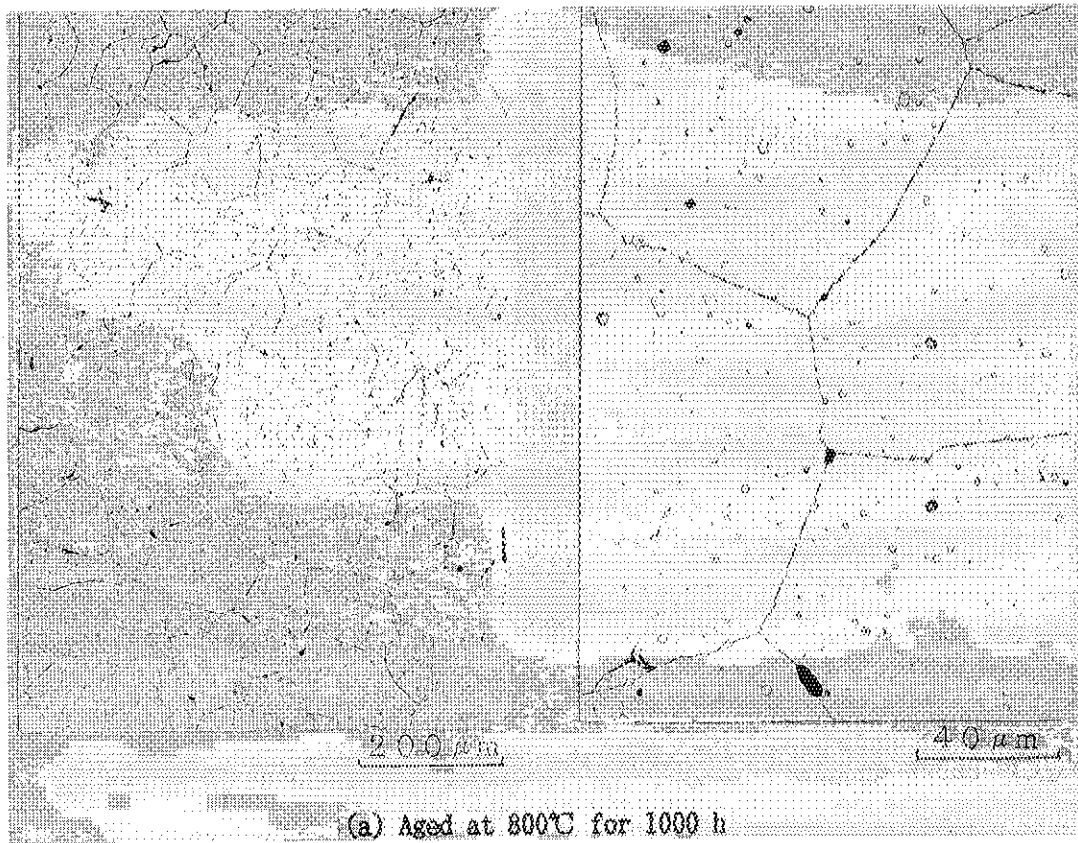


Fig. 5.9 Microstructures of aged alloy YZ-B.

(a) Aged at 800°C for 1000 h

(b) Aged at 900°C for 1000 h

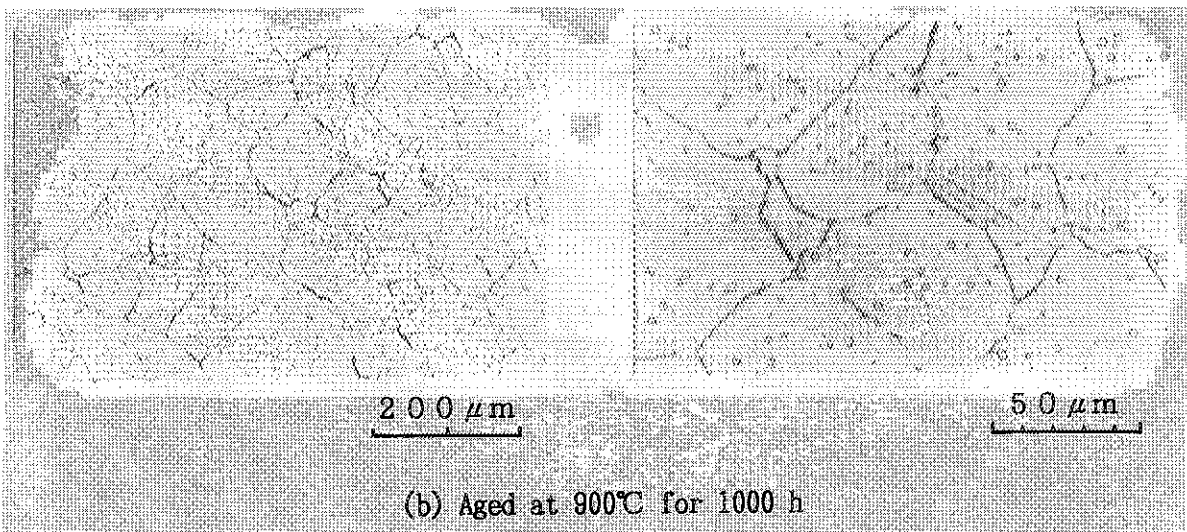
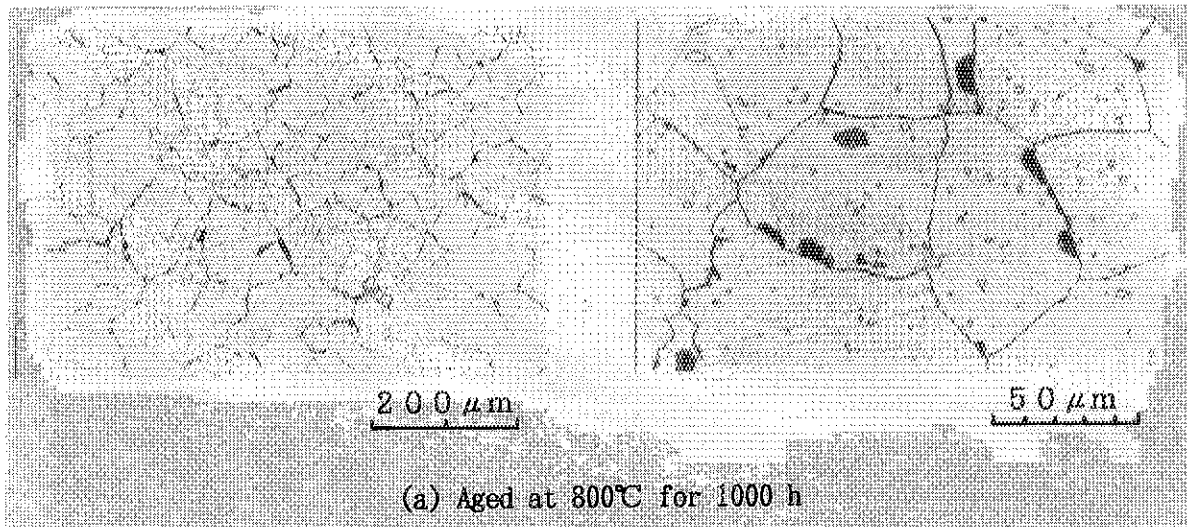


Fig. 5.10 Microstructures of aged alloy Z-III-A.

(a) Aged at 800°C for 1000 h

(b) Aged at 900°C for 1000 h

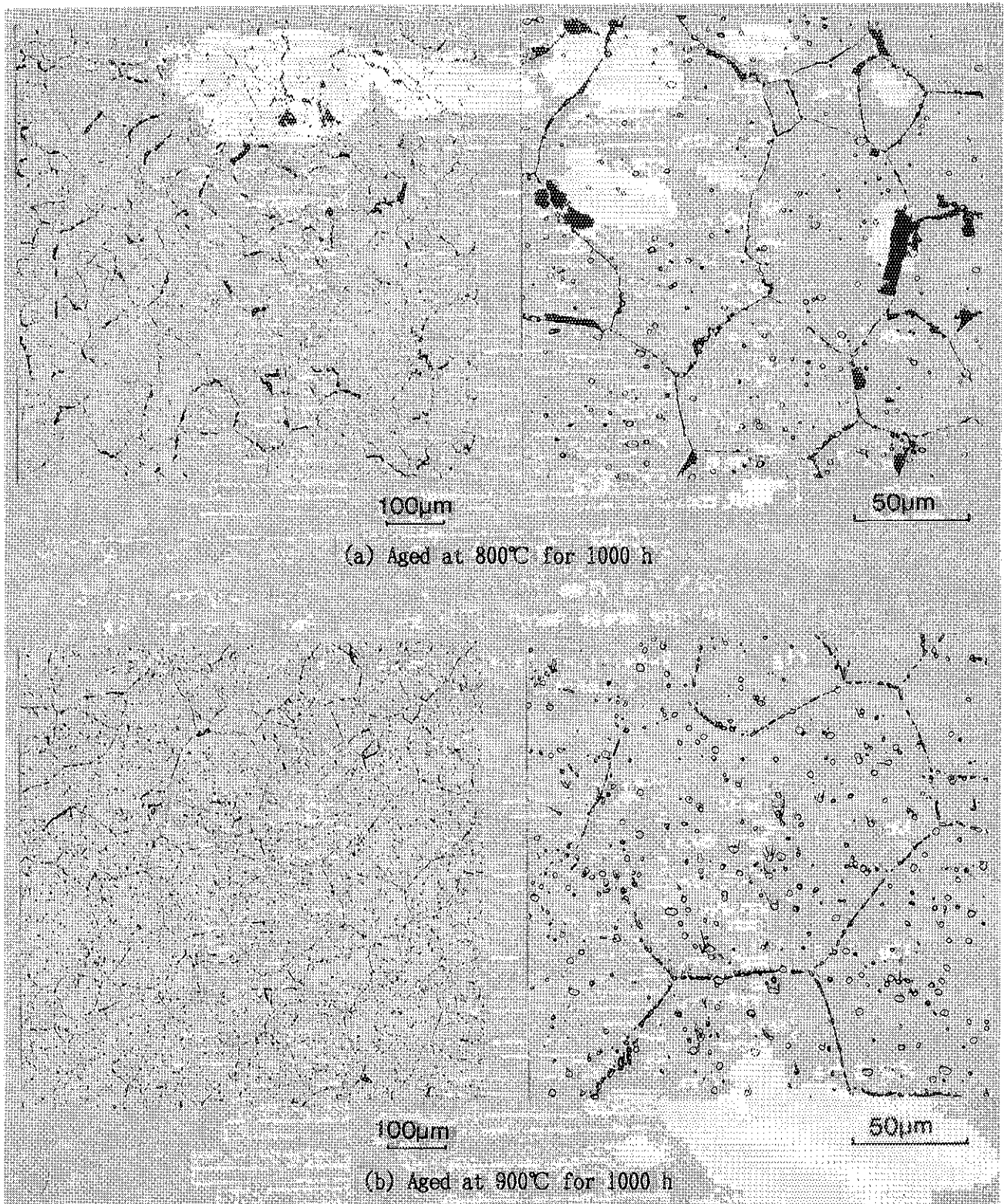


Fig. 5.11 Microstructures of aged alloy Z-III-B.

(a) Aged at 800°C for 1000 h

(b) Aged at 900°C for 1000 h

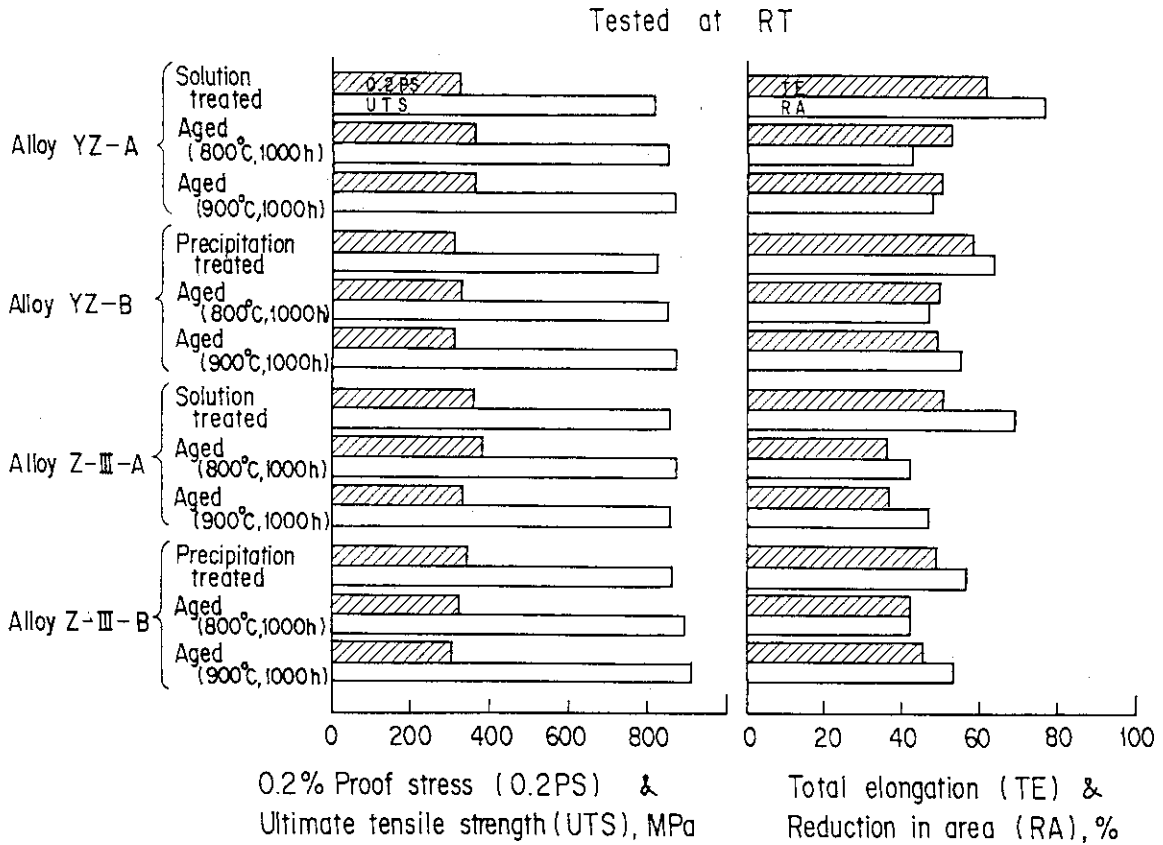


Fig. 5.12 Results of tension tests at RT for the sixth experimental alloys.

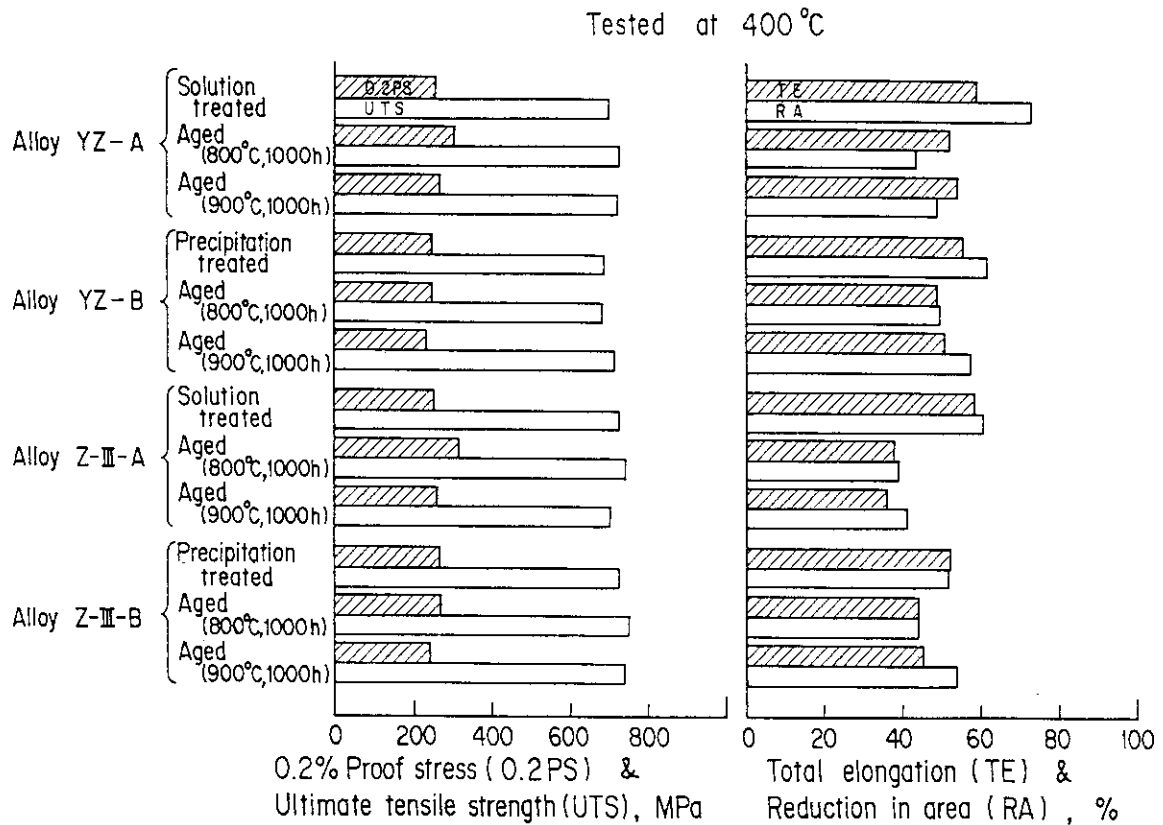


Fig. 5.13 Results of tension tests at 400°C for the sixth experimental alloys.

Tested at 600 °C

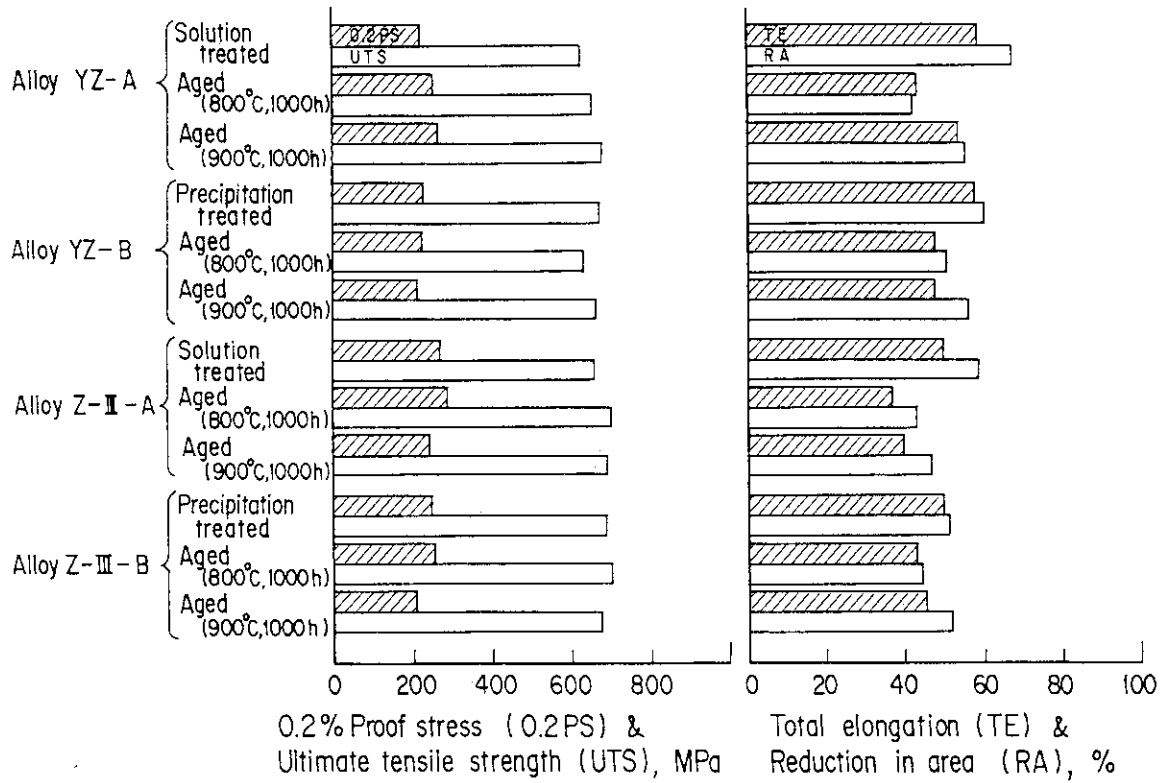


Fig. 5.14 Results of tension tests at 600°C for the sixth experimental alloys.

Tested at 800 °C

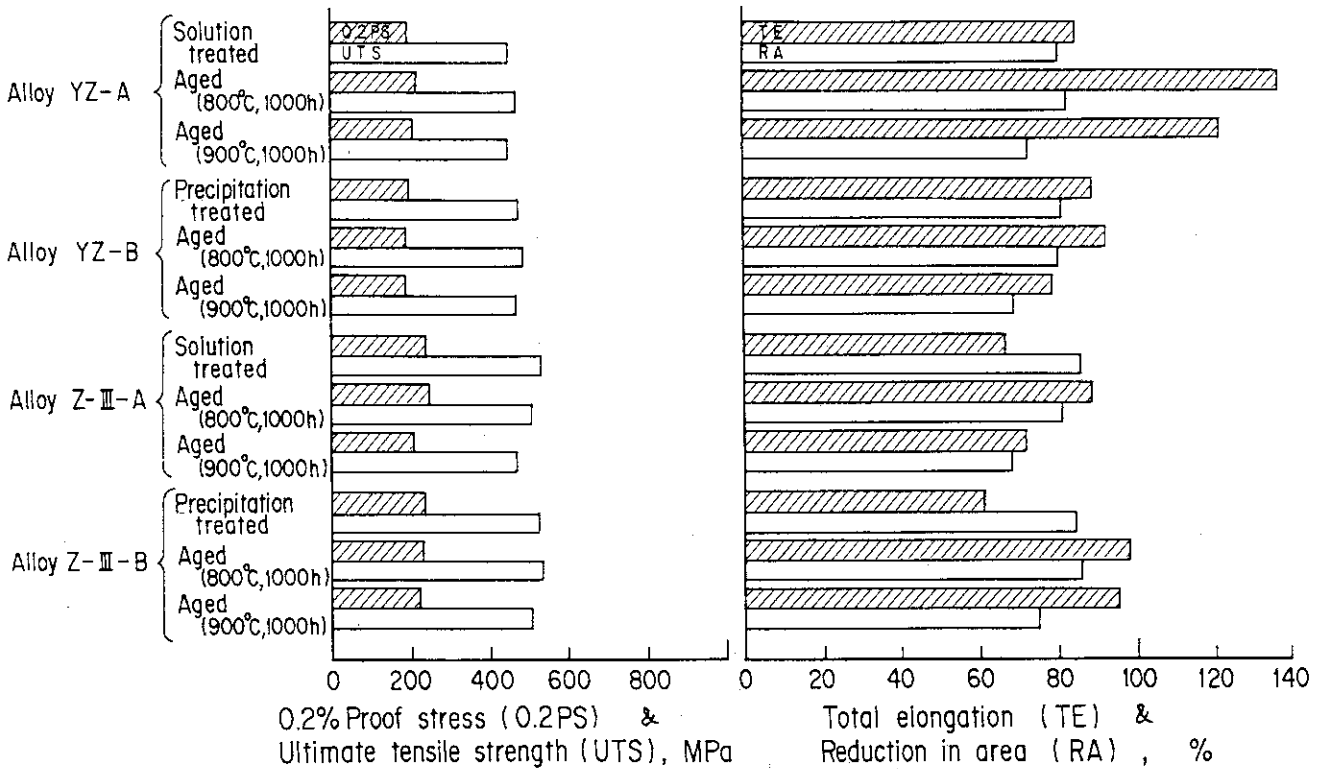


Fig. 5.15 Results of tension tests at 800°C for the sixth experimental alloys.

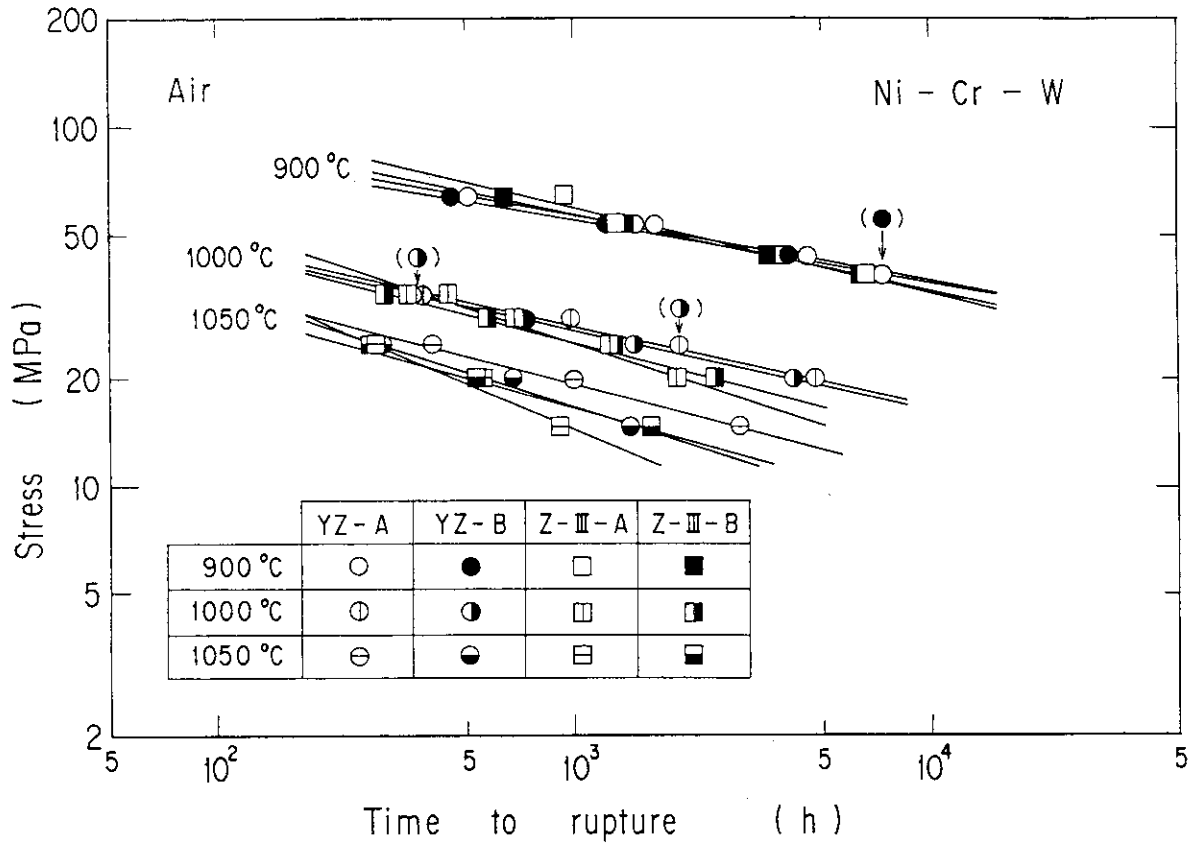


Fig. 5.16 Relation between applied stress and time to rupture for the sixth experimental alloys.

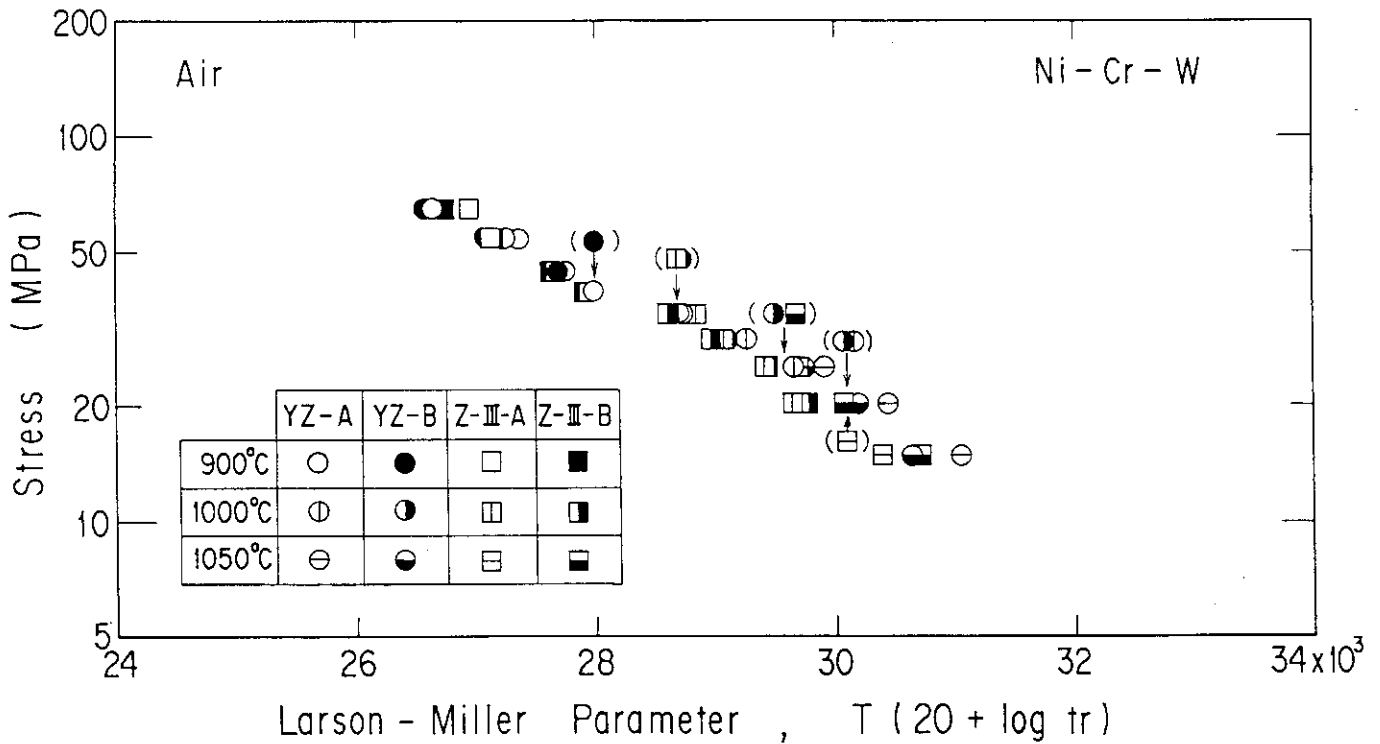


Fig. 5.17 Relation between applied stress and Larson-Miller parameter for the sixth experimental alloys.

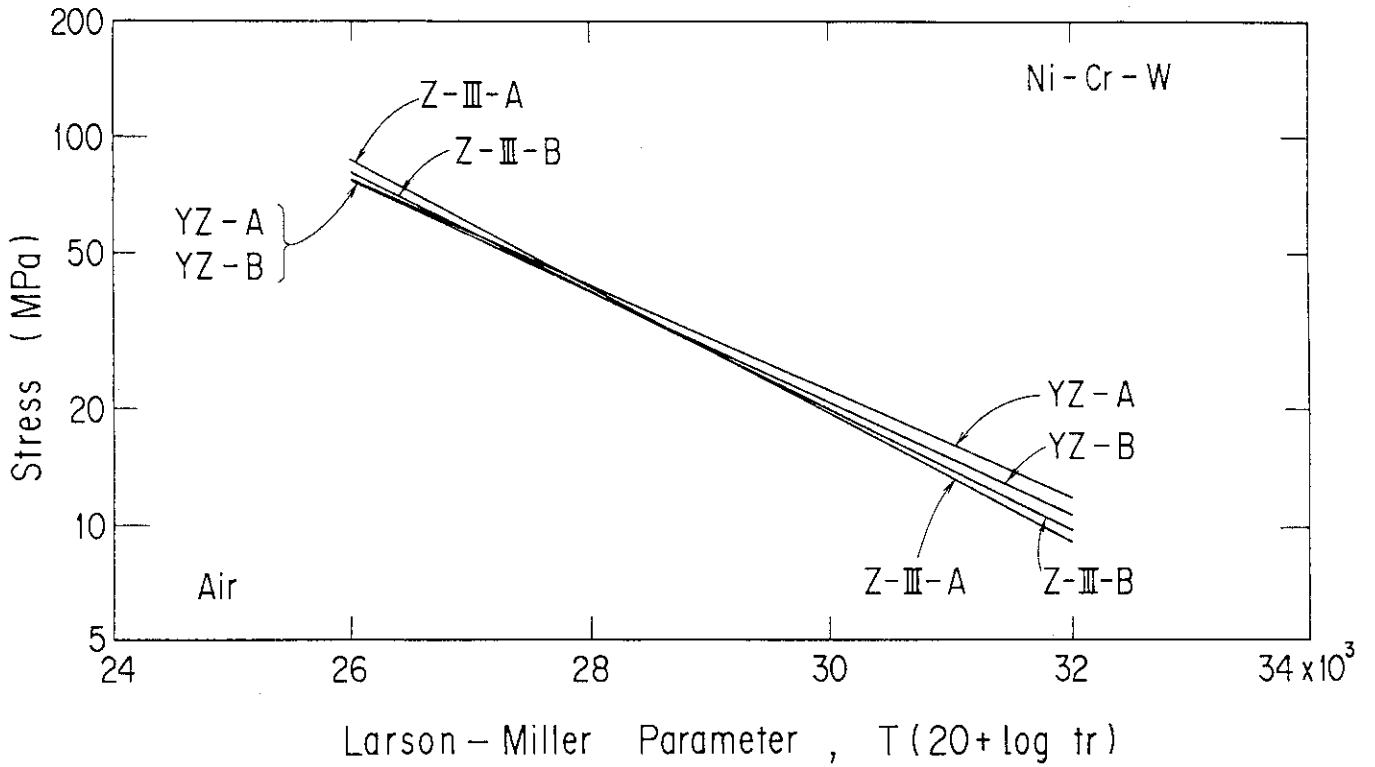


Fig. 5.18 Relation between applied stress and Larson-Miller parameter for the sixth experimental alloys (Regression lines).

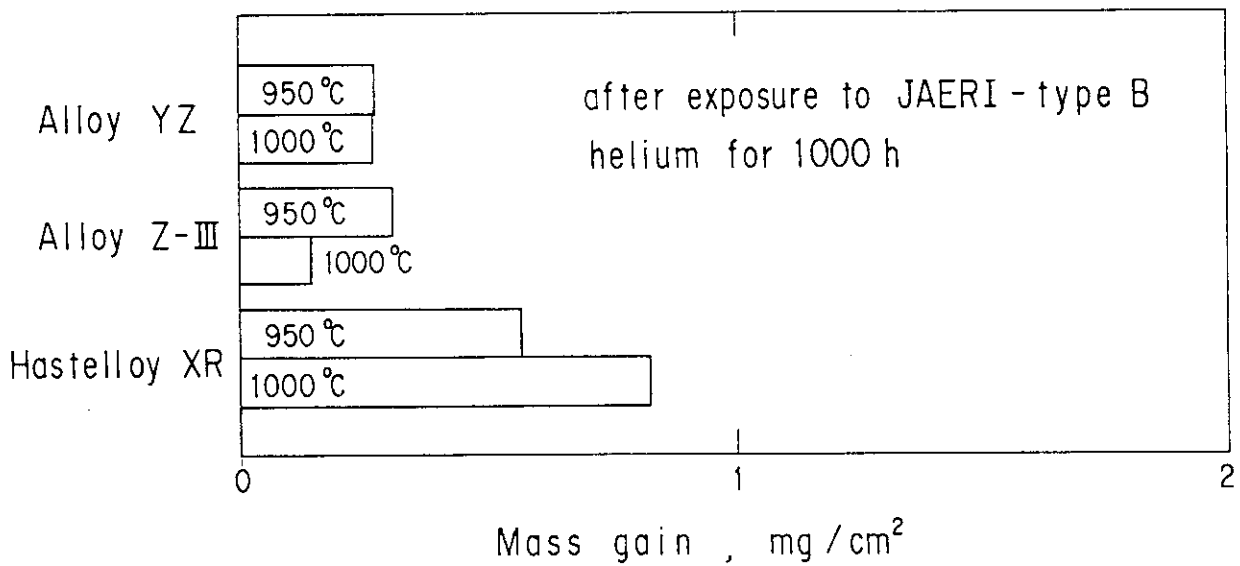


Fig. 5.19 Comparison of mass change due to exposure to JAERI-type B helium for 1000 h.

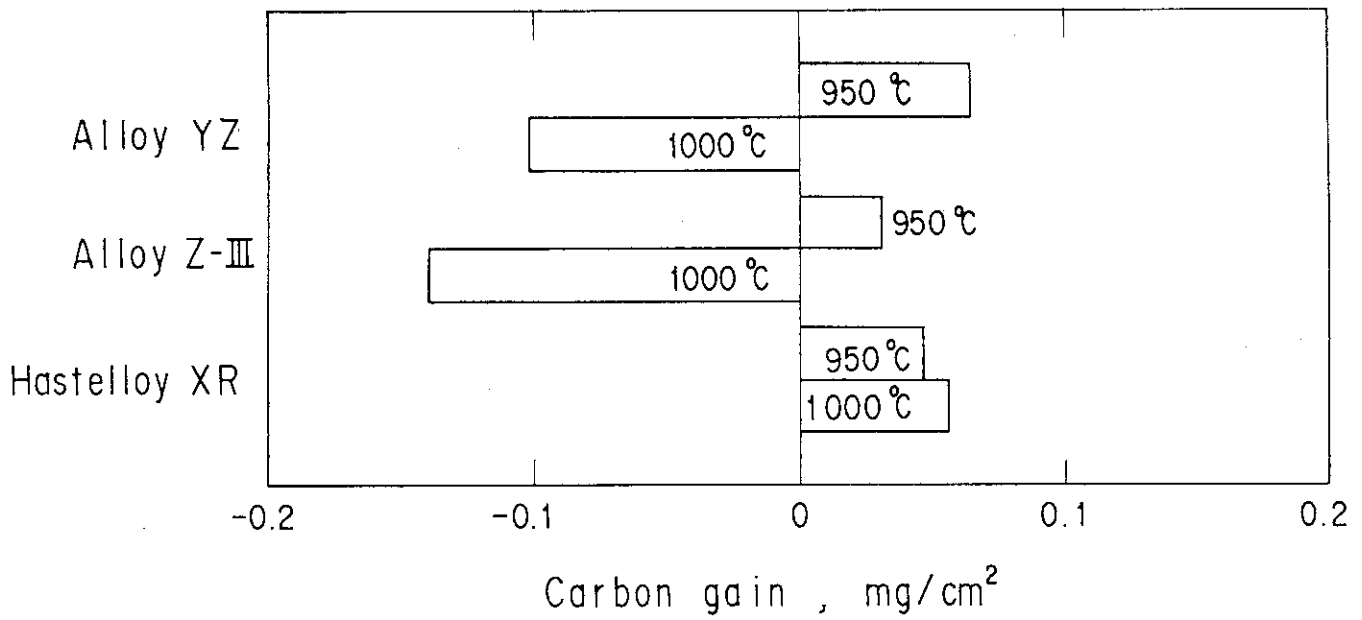


Fig. 5.20 Comparison of carbon gain due to exposure to JAERI-type B helium for 1000 h.

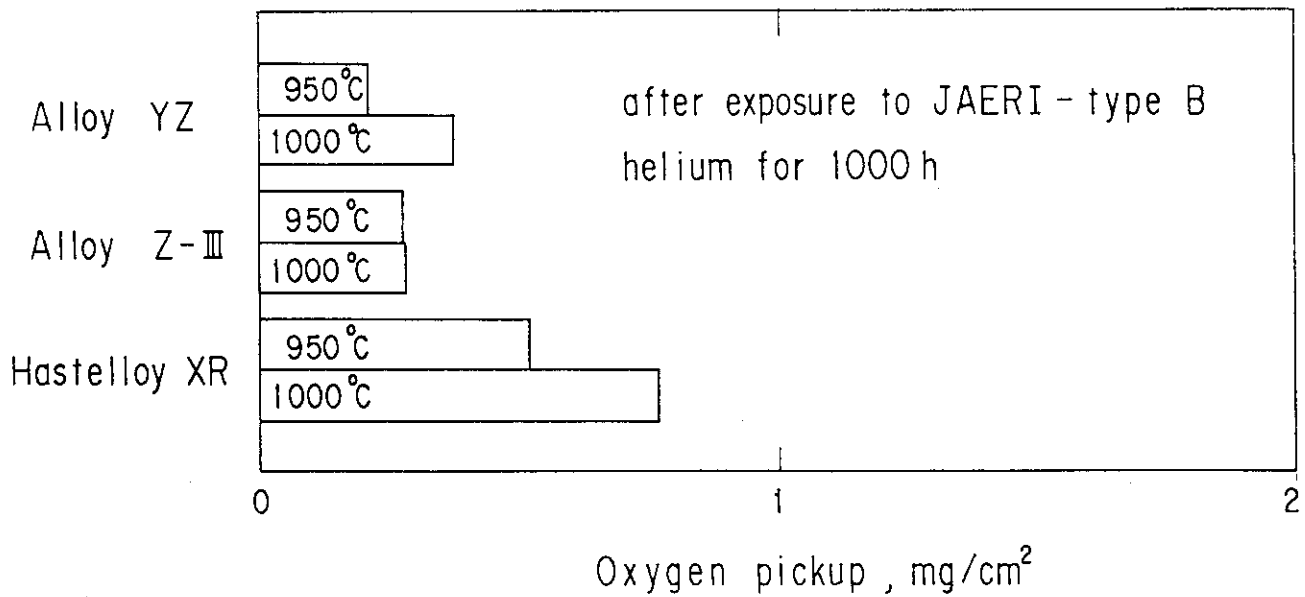


Fig. 5.21 Comparison of oxygen pickup due to exposure to JAERI-type B helium for 1000 h.