

Nb基およびMo基超耐熱合金の特性評価

1998年3月

名古屋大学

複製又はこの資料の入手については、下記にお問い合わせ下さい。

〒311-1393 茨城県東茨城郡大洗町成田町4002

動力炉・核燃料開発事業団

大洗工学センター システム開発推進部・技術管理室

Enquires about copyright and reproduction should be addressed to: Technology Management Section O-arai Engineering Center, Power Reactor and Nuclear Fuel Development Corporation 4002 Narita-chō, O-arai-machi, Higashi-Ibaraki, Ibaraki-Ken, 311-13, Japan

© 動力炉・核燃料開発事業団 (Power Reactor and Nuclear Fuel Development Corporation) 1998

Nb基およびMo基超耐熱合金の特性評価

(動力炉・核燃料開発事業団 研究委託内容報告書)

森永正彦*、小田雅章*、山内貴司*

【目 的】

現在までに高温液体金属技術のフロンティア領域の開拓のために液体アルカリ金属腐食環境下での使用に耐える超高温材料としてNb基およびMo基合金の設計と開発を行ってきた。本研究ではNb基選定合金の強度特性を実験的に評価するとともに、Nb基合金の1073K脆化機構の解明を試みた。また、本委託研究では、これまでの研究の総括として、Nb基およびMo基選定合金の各種特性評価を総合的に行なうことを目的とした。

【実験方法】

- (1)引張試験：Nb基選定合金の機械的特性を評価するため、常温および1473KにおいてAr雰囲気中での引張試験を行なった。なお、実用合金であるNb-1Zrを比較材として用いて同様の試験を行なった。
- (2)高温クリープ試験：高温での長時間の使用を目指す耐熱合金を設計・開発する上で重要なクリープ特性を調査するため、1473K、Ar雰囲気中においてNb基選定合金の高温クリープ試験を行なった。
- (3)透過型顕微鏡(TEM)観察：Nb基合金の1073K付近における脆化現象を解明するため、いくつかのNb基合金のTEM観察を行ない比較・検討を行なった。

【結果および考察】

- (1)引張試験：Nb基選定合金の常温における強度特性は、同じ固溶強化型実用合金であるNb-1Zr合金と比較し、引張強度、耐力が若干低く、伸びが上回ることがわかった。また高温における強度特性は、試料の結晶粒径が大きいため正しく評価できなかった。
- (2)クリープ試験：Nb基選定合金の高温クリープ速度は、Nb-1Zrならびに他の固溶強化Nb基合金と比較し、小さいものであることが明らかになった。
- (3)透過型顕微鏡(TEM)観察：1073Kにおいて脆化が生じた試験片では、脆化の起こらなかった試験片では見られない約1nm周期の新たな変調構造が現れていることが明らかになった。この変調構造が脆化の原因であると考えられる。

【結 論】

- (1)引張試験：Nb基選定合金の常温強度特性は、実用合金Nb-1Zrに比べやや劣るものであった。
- (2)クリープ試験：Nb基選定合金の高温クリープ特性は、他の固溶強化Nb基合金と比較し優れたものであった。
- (3)透過型顕微鏡(TEM)観察：1073Kにおいて脆化を生じた試験片で観察された新たな変調構造が脆化の原因と考えられた。
- (4)Nb-1Hf, Mo-15Re-0.1ZrならびにMo-15Re-0.1Zr-0.1Tiの各選定合金は、高温での機械的特性、液体Li耐食性および加工性などの要求される諸特性の総合的なバランスにおいて、現在までに開発されている他の合金より優れたものであることが明らかとなった。

本報告書は、名古屋大学が動力炉・核燃料開発事業団の委託により実施した研究内容結果である。

契約番号：090D0206

事業団担当部課室および担当者：大洗工学センター 基盤技術開発部 先進技術開発室 斉藤淳一

*：名古屋大学 工学部 材料機能工学科

Experimental Evaluation of the Characteristics of Super-Heat-Resisting Nb-Based and Mo-Based Alloys

Masahiko Morinaga*
Masaaki Oda*
Takashi Yamauchi*

【PURPOSE】

Both the Nb-based and Mo-based alloys have been designed and developed in order to establish the frontier technique for super-heat-resisting materials used in the liquid alkali metal environment at high temperatures. In this study, mechanical properties of the designed Nb-1Hf alloy were experimentally evaluated. In addition, the brittleness of Nb-based alloys observed at 1073K were discussed. Moreover, characteristics of both the designed Nb-based and the Mo-based alloys were summarized in a consistent way.

【EXPERIMENTAL METHODS】

- (1) Tensile test : The tensile test was performed at room temperature and 1473K in an Ar gas atmosphere for the designed Nb-1Hf alloy and also for commercial Nb-1Zr alloy.
- (2) High temperature creep test : The creep test of the designed Nb-1Hf alloy was carried out at 1473K in an Ar gas atmosphere under several applied stress levels.
- (3) TEM observation : The TEM observation was performed with the creep specimens tested at both 1073K and 1273K in order to get information for the 1073K brittleness of the Nb-1Zr alloy.

【RESULTS AND DISCUSSIONS】

- (1) Tensile test : The tensile stress and the proof stress of the designed Nb-1Hf alloy were slightly lower than those of commercial Nb-1Zr alloy at room temperature. But the alloy was superior in the elongation to the Nb-1Zr alloy. High temperature tensile properties were not able to be evaluated properly because of the large grain size of the specimens.
- (2) High temperature creep test : The Nb-1Hf alloy was superior in the creep resistance to other solid solution hardened Nb-based alloys.
- (3) TEM observation : A modulated structure with about 1nm period was observed in the specimen which was brittle at 1073K. This was supposed to cause the 1073K brittleness of the Nb-1Zr alloy.

【CONCLUSION】

The tensile strength of the designed Nb-1Hf alloy was slightly lower at room temperature than that of the commercial Nb-1Zr alloy. But, the designed alloy was superior in high temperature creep properties to any other solid solution hardened Nb-based alloys. In addition, the modulated structure was observed in the brittle specimen crept at 1073K, but not in the ductile specimen crept at 1273K. Therefore, it caused probably the brittleness of the Nb-1Zr alloy at 1073K.

It was concluded that all the designed Nb-1Hf, Mo-15Re-0.1Zr and Mo-15Re-0.1Zr-0.1Ti alloys had an excellent total balance in the tensile and creep properties at high temperatures, corrosion resistance to liquid Li and cold-workability, compared to other experimental and commercial alloys.

Work performed by Masahiko Morinaga under contact with Power Reactor and Nuclear Fuel Development Corporation

PNC Liaison : Frontier Technology Section, Advanced Technology Division, Oarai Engineering Center,
Jun-ichi Saito

* : Department of Material Science and Engineering, Graduate School of Engineering, Nagoya University

目 次

第1章 緒 言	1
第2章 Nb基選定合金の機械的特性	2
2-1 目 的.....	2
2-2 実験方法.....	2
2-2-1 試験片組成と試料片の製作.....	2
2-2-2 研磨および熱処理	2
2-2-3 引張試験	2
2-2-4 高温クリープ試験	3
2-3 実験結果.....	3
2-3-1 引張試験結果	3
2-3-2 高温クリープ試験結果	3
2-4 考 察.....	4
2-4-1 引張試験	4
2-4-2 高温クリープ試験	4
第3章 Nb基合金の1073Kでの脆化機構	6
3-1 目 的.....	6
3-2 解析方法.....	6
3-2-1 試 料.....	6
3-2-2 透過型顕微鏡(TEM)観察	6
3-3 実験結果.....	6
3-3-1 透過型顕微鏡(TEM)観察	6
3-4 考 察.....	7
第4章 Nb基およびMo基選定合金ミルヒート材の総合特性評価	8
4-1 目 的.....	8
4-2 試料組成.....	8
4-3 特性評価.....	8
4-3-1 機械的強度特性	8
4-3-2 加工性	9
第5章 結 論	10
謝 辞.....	11
参考文献.....	12

図表題一覧

Fig. 2-1	Nb基選定合金の製造工程.....	1 4
Fig. 2-2	引張り試験片.....	1 5
Fig. 2-3	高温クリープ試験片.....	1 6
Fig. 2-4	熱処理前後のNb-1Hf合金組織写真.....	1 7
Fig. 2-5	高温引張試験での温度制御パターン.....	1 8
Fig. 2-6	クリープ試験での温度制御パターン.....	1 9
Fig. 2-7	Nb-1Hf合金常温引張試験結果.....	2 0
Fig. 2-8	Nb-1Zr合金常温引張試験結果.....	2 1
Fig. 2-9	Nb-1Hf合金高温引張試験結果.....	2 2
Fig. 2-10	Nb-1Zr合金高温引張試験結果.....	2 3
Fig. 2-11	常温引張試験結果.....	2 4
Fig. 2-12	高温引張試験結果.....	2 5
Fig. 2-13	Nb-1Hf合金(荷重75MPa)のひずみ速度-時間曲線.....	2 6
Fig. 2-14	Nb-1Hf合金(荷重70MPa)のひずみ速度-時間曲線.....	2 7
Fig. 2-15	Nb-1Hf合金(荷重70MPa)のひずみ速度-時間曲線.....	2 8
Fig. 2-16	定常ひずみ速度と負荷応力との関係.....	2 9
Fig. 2-17	Nb-Hf合金およびNb-1Zr合金のクリープ破断強度.....	3 0
Fig. 3-1	Nb-1Zr合金のクリープ試験結果.....	3 1
Fig. 3-2	Nb-1W-1Zr合金スポット溶接材の硬さ.....	3 2
Fig. 3-3	Nb-Zr系二元系状態図.....	3 3
Fig. 3-4	1473Kでのクリープ試験片からのTEM観察結果.....	3 4
Fig. 3-5	1073Kでのクリープ試験片からのTEM観察結果.....	3 5
Fig. 3-6	電子回折パターンの指数付け.....	3 6
Fig. 4-1	Mo基選定合金の定常ひずみ速度と負荷応力の関係.....	3 7
Table 2-1	Nb基選定合金の化学組成.....	3 8
Table 2-2	引張試験条件.....	3 9
Table 2-3	クリープ試験条件.....	4 0
Table 2-4	引張試験結果.....	4 1
Table 2-5	Nb-1Hf合金の高温クリープ試験結果.....	4 2
Table 2-6	定常ひずみ速度と負荷応力の関係.....	4 3
Table 3-1	試料組成及びクリープ試験条件.....	4 4
Table 4-1	Mo基選定合金常温引張試験結果.....	4 5
Table 4-2	Mo基選定合金高温引張試験結果.....	4 6
Table 4-3	Mo基選定合金におけるひずみ速度と負荷応力の関係.....	4 7
Table 4-4	Mo基選定合金三点曲げ試験結果.....	4 8

第1章 緒 言

原子力プラントおよび核燃料サイクルのより一層の高性能化を図るためには、高温液体アルカリ金属のフロンティア領域の開拓とともに、優れた性能を有する構造用超耐熱合金の開発が重要な課題である。これらの合金には、優れた高温強度ならびに高温液体アルカリ金属との共存性などの過酷な環境での使用に十分耐えうる特性が求められる。本研究ではこのような特性を満足する超耐熱合金の候補材料として、Nb基およびMo基合金に注目し、高性能な超耐熱合金の設計と開発を行うことを目的としている。

高融点金属材料は、セラミックス、金属間化合物などに比べ、強靱性、耐熱性および加工性の点で優れ、構造用超耐熱材料としては最も有力なものである。これら高融点金属材料の中でもNb基、Mo基合金は低比重、高比強度、高耐食性ならびに低中性子吸収断面積を有する点で、Ta基およびW基合金などの他の高融点金属材料よりも原子力環境下の構造用超耐熱材料として適したものであると考えられる。また、高温液体アルカリ金属のフロンティア領域を開拓するためには、これら材料の高温液体アルカリ金属との共存性についての知見を得ることが重要である。

これまでの研究では、これらNb基ならびにMo基合金の最適成分設計を行ってきた。その結果、比重^{1,2)}、融点^{1,2)}、高温強度¹⁻³⁾ならびに液体Naに対する耐食性^{1,2,4,5)}に関しての特性予測法ならびにこれに基づいた合金設計指針を示すとともに、最適合金を選定してきた。本研究では、液体Liとの共存性を最重要視したNb基選定合金(Nb-1Hf)の機械的強度特性を実験的に明らかにするとともにNb基合金の高温脆化現象について検討した。さらに、これまでの研究の総括として、Mo基選定合金(Mo-15Re-0.1Zr、Mo-15Re-0.1Zr-0.1Ti)、Nb基選定合金(Nb-1Hf)の総合的特性評価を行った。

第2章 Nb基選定合金の機械的特性

2-1 目的

機械的特性は構造材料として最も重要な特性の一つである。特に超高温で使用される材料には十分な高温クリープ強度を持つことが要求される。

従って、ここではNb基選定合金であるNb-1Hfを用いて実際に常温ならびに高温引張試験および高温クリープ試験を行い、Nb基選定合金の機械的強度特性を明らかにすることを目的とした。

2-2 実験方法

2-2-1 試験片組成と試験片の製作

実験に供した試料はNb基選定合金とその比較材Nb-1Zr実用合金の合計2種類である。

①Nb-1Hf

②Nb-1Zr

Nb基選定合金の化学組成をTable2-1に示す。Nb-1.69mass%Hfの組成を有するが、mol%表示では1mol%Hfとなり、以下これをNb-1Hfと呼ぶ。

Nb基選定合金の板材は動燃事業団より提供を受けた。その製造プロセスはFig.2-1に示すとおりであり、95%の圧延材である。

比較材としたNb-1Zrは、同様に電子ビーム溶解法により作製された板材である。

試験片は放電加工機により切り出した。引張試験片の試験形状をFig.2-2、高温クリープ試験片の形状をFig.2-3に示す。

2-2-2 研磨および熱処理

切り出した引張試験片をエメリー紙を用いて#800まで湿式機械研磨を行い、多目的高温炉において、 3×10^{-4} Paの真空中にて1523K、3.6ksの均質化処理を行なった。その後、エメリー紙で#1200まで湿式研磨を行ない、さらに5 μ mまでのアルミナ研濁液によるバフ研磨を施し試験片とした。

熱処理前後におけるNb基選定合金の組織写真をFig.2-4に示す。これより圧延方向に長さ約1cmの非常に大きな結晶粒となっていることがわかる。

2-2-3 引張試験

引張試験はSHIMAZU製オートグラフ(AG-10TE)を用いて実施した。常温試験条件をTable2-2に示す。ひずみ速度 1.2×10^{-3} s⁻¹、アルゴン雰囲気中で引張試験を実施した。また、高温引張試験は試験温度を1473Kとした以外は常温試験と同様の条件で行なった。なお、高温引張試験の温度制御はFig.2-5に示すようなパターンに従い、設定温度の1473Kに達してから 9×10^2 s保持した後に試験を開始した。

2-2-4 高温クリープ試験

高温クリープ試験は超高温材料研究センターにて実施した。試験条件をTable2-3に示す。アルゴン雰囲気中、温度1473Kにおいて、試験荷重を50、60、70、75、100MPaの5種類として試験を実施した。高温クリープ試験での温度制御パターンをFig.2-6に示す。試験は1473Kに到達後、 7.2×10^3 s保持した後に負荷を開始し、所定の応力を与えてスタートするという順序で行なった。試験は試験片が破断もしくは定常ひずみ速度が得られた時点で終了とした。なお、最小のひずみ速度を定常ひずみ速度と定義した。

2-3 実験結果

2-3-1 引張試験結果

常温引張試験により得られた各供試材の応力-ひずみ曲線をFig.2-7、Fig.2-8に示す。また、高温引張試験により得られた各供試材の応力-ひずみ曲線をFig.2-9、Fig.2-10に示す。応力-ひずみ曲線から得られた引張強度、耐力および伸びを他の文献⁶⁾より得られた引張特性と比較した結果をTable2-4、また、その比較グラフをFig.2-11、Fig.2-12に示す。

常温引張試験ではNb-1Hf合金の引張強度および耐力はそれぞれ265、165MPa、伸びが52%となった。同じ固溶強化型合金であるNb-1Zr合金と比較すると引張強度、耐力は共に若干小さく、伸びが大きかった。

高温引張試験ではNb-1Hf合金の引張強度および耐力はそれぞれ58.5、59MPa、伸びが73%となった。同じ固溶型強化合金であるNb-1Zr合金と比較すると強度は引張強度、耐力共に小さかった。

以上のように、Nb-1Hf選定合金の引張強度はNb-1Zr合金に比べ小さいものであった。その一因として、Fig.2-4に示したように、Nb-1Hf合金の結晶粒が大きかったことが挙げられる。

2-3-2 高温クリープ試験結果

Nb-1Hfについて実施した高温クリープ試験結果をTable2-5に示す。50MPaの応力をかけたNo.1-2および60MPaの応力をかけたNo.1-5の試験片では試験開始後ほとんど伸びが測定されなかったため試験を中断をした。No.1-3の試験片では100MPaの応力をかけたところ負荷開始と同時に伸び始めわずか0.4時間で破断した。従って、1473Kでの定常ひずみ速度の測定が可能であったのは応力70MPaおよび75MPaの試験片No.1-4、1-6、1-7の3本であった。この試験片のひずみ速度-時間曲線をFig.2-13、2-14、2-15に示す。それぞれの試験応力に対するクリープ特性をTable2-6に示す。定常ひずみ速度は負荷応力75MPaでは $8.3 \times 10^{-7} \text{s}^{-1}$ 、負荷応力70MPaでは $1.0 \times$

10^{-5}s^{-1} または $4.4\times 10^{-5}\text{s}^{-1}$ となった。

今回得られたNb-1Hf合金の実験結果と文献⁷⁾より得られた他のNb基合金との高温クリープ特性の比較を、負荷応力と定常ひずみ速度についてFig.2-16に、負荷応力と破断時間についてFig.2-17に示す。

2-4 考察

2-4-1 引張試験

常温引張試験結果を他のNb基合金と比較したFig.2-11より、Nb-1Hf合金の常温引張特性は同じ固溶強化型合金であるNb-1Zr合金の実験値、文献値と比べ、引張強度が若干低く、伸びではやや上回るものであった。

高温引張試験については同じくFig.2-12より、Nb-1Hf合金の高温引張強度は60MPa以下であり、Nb-1Zr合金を大きく下回っている。この結果はNb-1Hf合金の高温クリープ試験では60MPaの負荷応力において変形がほとんど進行しなかったことと矛盾する。これは先にFig.2-4で示したように、Nb-1Hf合金の結晶粒サイズが非常に大きく、そのため試験片の標点部分での結晶粒の状態や方位の影響を受けたためと考えられる。Nb-1Zr合金と比較したときにNb-1Hf合金の伸びが大きかったこともこのことによると考えられる。

また、Fig.2-11、Fig.2-12にはいくつかの析出強化型合金の常温ならびに高温強度特性（文献値）を併せて示してある。固溶強化型合金であるNb-1Hf合金、Nb-1Zr合金の引張強度はいずれの試験温度においてもこれらの析出強化型合金より低いものであるが、これは強化機構の相違によるものと考えられる。

2-4-2 高温クリープ試験

高温クリープ試験でも破断時間に大きなばらつきが見られた。これは引張試験と同様に結晶粒が大きく、そのため標点部分での結晶粒の状態および方位が高温クリープ特性に影響を与えたためと考えられる。実際、高温クリープ試験における負荷応力と定常ひずみ速度の間にはこのことに起因すると思われる不規則性が見られる。例えば、負荷応力が50MPa、60MPaではほとんど変位を生じないにも関わらず、70MPaにおいては約3.4～10hrの短時間で破断に至っている。また、負荷応力が大きい75MPaの試験片の破断時間が70MPaの場合よりも長いことも、試験片の結晶粒径の大きさが実験結果に反映された結果と考えられる。

一方、Fig.2-16に示す負荷応力-定常ひずみ速度の関係に見られるように、本Nb-1Hf合金の定常クリープ速度は他の高合金化されたNb基合金の定常クリープ速度より小さいものとなっており、高温クリープ特性に優れているようにも見える。Fig.2-17に示すクリープ破断時間の比較からも、Nb-1Hf合金は高応力では、他の高合金化されたNb基合金には及ばないものの、70MPa以下では徐々にクリープ破断

時間の差は縮まり、60MPa以下では他のNb基合金を凌ぐ可能性も考えられる。しかしながら、これらの結果は前述のとおり結晶粒の大きさが影響したものと考えられるので、これら文献値との単純な比較はできない。また、Nb-1Hf合金の今回の実験データは比較材であるNb-1Zr合金より優れた高温クリープ特性を示すものであったが、同様の理由で単純な比較はできないと考えられる。

以上のように結晶粒の大きさが実験データに影響を及ぼしていることは明らかであるが、結晶方位解析等を行っていないためその詳細については不明である。また、同様の理由により、高温クリープ特性におよぼす添加元素の影響などについても詳細な比較・検討はできなかった。

第3章 Nb基合金の1073Kでの脆化機構

3-1 目的

体心立方格子からなる高融点金属であるNbは、その良好な相安定性から超高温下で使用される材料として期待されている。周期律表のVa族であるNbは延性脆性遷移温度(DBTT)が室温以下であるため、これと全率固溶体を作る他の高融点金属を添加しても冷間加工をすることが十分に可能である。また、合金元素の添加によって固溶強化するため、延性を保ちながら高温強度を増加させることができる。この合金系は航空宇宙材料あるいは耐火材料への適応が検討され、Nb-1mass%ZrおよびFS85 (Nb-28mass%Ta-11mass%W-1mass%Zr) 合金等が既に実用に供されている^{6,8,9)}。

一方、Nb基合金の特異な現象として、1073K付近での脆化現象がある。これは1073K付近で硬さが一時的に増加し、温度の上昇とともに減少する現象である。これは動燃におけるクリープ試験および船越らによるスポット溶接試験によって明らかにされている。1073K付近での脆化現象を表すクリープ試験結果をFig.3-1およびFig.3-2¹⁰⁾に示す。しかしながら、Fig.3-3に示すNb-Zr二元系状態図¹¹⁾において、1073K付近での相変態や脆化相の析出等は起こらず、その脆化の原因は明らかではない。

そこで、Nb基合金の1073K付近の脆化現象を解明するために実際に脆化の起きた1073Kクリープ試験片および脆化の起きなかった1473Kクリープ試験片から各々試験片を作成し透過型顕微鏡(TEM)観察を行った。

3-2 解析方法

3-2-1 試料

実験に用いた試料は、動力炉・核燃料開発事業団によりクリープ試験を行なったNBC-1およびNBC-5のNb-1mass%Zr合金である。試料の詳細をTable3-1¹²⁾に示す。いずれの試料も真空アーク溶解によって得られたものである。ここでNBC-1は1073Kにおけるクリープ試験片、NBC-5は1473Kでのクリープ試験片である。

3-2-2 透過型顕微鏡(TEM)観察

観察試料である直径3mmのディスクはエメリー紙で100 μ mまで予備薄膜化をした後、NBC-1は放電加工によって、NBC-5はパンチによる打ち抜きによって作製した。試料の最終の薄膜化はイオンミリングにより行なった。

3-3 実験結果

3-3-1 透過型顕微鏡(TEM)観察

NBC-5の観察結果をFig.3-4に示す。NBC-1の観察結果をFig.3-5に示す。

Fig.3-5からはFig.3-4で見られない約1nm周期の縞模様が[100]方向に垂直な方向に現れていた。また、それに対応する電子回折パターンからもやはりNBC-5からは得られないサテライトピークが見られた。

3-4 考察

NBC-1で見られた縞模様は濃淡はあるものの試料表面のほぼ全域に見られる。また、Fig.3-6に示すようにサテライトはbcc母格子の回折斑点から $(1/6) \times [200]$ 逆格子ベクトル]だけ離れた位置に存在している。従って、これは $3a$ (a :bccNb格子の格子定数 ≈ 0.33 nm)の新たな周期がbcc母格子の中に現れたことを示している。実際 $3a \approx 1$ nmとなり、Fig.3-4の明視野での縞模様の間隔に一致している。しかし、この縞模様がbcc格子中の規則的な濃度変調によるものなのか、位相変調によるものなのかは明らかではない。濃度変調と仮定してもNb-1mass%Zrのような低濃度のZrがこれにどのように関与しているか明らかでない。また、位相変調の場合にはモアレパターンの可能性も考えることが出来るかもしれない。すなわち格子間隔の違う格子が現れ、それが元のbcc格子と干渉してモアレパターンが現れる場合がある。

平行モアレパターンを仮定したとき、 d_1 、 d_2 の間隔の格子によるモアレパターンの間隔 D は次式で与えられる。

$$D = (d_1 \cdot d_2) / (d_1 - d_2)$$

$D=3a$ 、 $d_1 = a/2$ とすると $d_2 = (3/5)a$ または $(3/7)a$ が得られる。bcc格子の[100]方向に新たに $(3/5)a$ または $(3/7)a$ 周期の格子が存在すると観察されているような縞模様が現れる。しかし、これが何に由来するかは不明である。

いずれにしても、母格子の中に新たな変調構造が現れているのは確かである。1473Kクリープ試験片ではこのような変調構造が無いことを考えると、1073Kでの脆化はこの変調構造に関与しているといえる。このような変調構造の出現自体、大変興味ある現象である。

第4章 Nb基およびMo基選定合金ミルヒート材の総合特性評価

4-1 目的

これまでに、Nb基選定合金およびMo基選定合金について様々な特性評価を行ってきた。ここでは、これらNb基およびMo基選定合金について実験的に判明した特性について簡潔にまとめ、これら選定合金の総合特性評価を行った。

4-2 試料組成

ここで、評価したのは次に示すNb基選定合金1種類およびMo基選定合金2種類の合計3種類である。

- ①Nb-1Hf
- ②Mo-15Re-0.1Zr
- ③Mo-15Re-0.1Zr-0.1Ti

4-3 特性評価

4-3-1 機械的強度特性

(1)Mo基選定合金

Mo基選定合金の常温引張試験および高温引張試験における降伏応力、引張強度、伸びに関してまとめた結果をTable 4-1, Table 4-2に示す。また1473Kでのクリープ試験結果より得られた、1473Kでの定常ひずみ速度と負荷応力の関係¹³⁾をTable 4-3に示す。さらに、報告されている他のMo基合金クリープ特性^{14~20)}とともに整理した結果をFig. 4-1に示す。

圧延方向における常温引張試験ではMo-15Re-0.1Zr、Mo-15Re-0.1Zr-0.1Tiの各合金はそれぞれ引張強度が728、721MPa、降伏強度が433、426MPaであり、ほぼ同じ値を示した。

高温引張試験においてもMo-15Re-0.1Zr、Mo-15Re-0.1Zr-0.1Tiの各合金のそれぞれの引張強度は267、266MPa、降伏強度は132、130MPaであり、この時もほぼ同じ値を示した。

高温クリープ特性では試験温度が同一でないため厳密な比較は難しいが析出強化型TZM合金には劣るものの、他の固溶強化型合金を上回るクリープ特性を有することがわかった。このことから、固溶強化型Mo基合金の高温クリープ特性の向上にはReの添加が有効であると考えられた。また、Mo基選定合金におけるTi添加の効果については特に明瞭には観察されなかった。なお、本実験結果からひずみ速度として $2 \times 10^{-8} \sim 5 \times 10^{-8} \text{ s}^{-1}$ を想定した場合、選定合金は35~45MPa(3.6~4.6kgf/mm²)の応力下で使用可能であると考えられる。

(2)Nb基選定合金

Nb基選定合金の引張試験における降伏応力、引張強度、伸びに関してまとめた結果はすでにTable 2-4に示した通りである。また他のNb基合金の引張試験結果⁹⁾との比較もFig. 2-11, 2-12に、さらに1473Kでのクリープ試験結果より得られた1473Kにおける定常ひずみ速度と負荷応力の関係をTable 2-6に示した。このほか、Nb基選定合金の高温クリープ特性と他のNb基合金の高温クリープ特性とともに整理した図をFig. 2-16, 2-17に示した。

常温引張試験ではNb基選定合金は同じ固溶強化型合金であるNb-1Zrと比較し強度では若干劣るが、伸びでは上回ることがわかった。

高温引張試験ではNb基選定合金はNb-1Zrに比べ大きく劣る結果となった。このことは、Nb-1Hfの結晶粒が非常に大きいため標点部分の結晶状態、結晶方位の影響があるためと考えられる。

クリープ特性でも試験結果にはばらつきが見られた。標点部分の結晶状態の影響を受けたためと考えられる。しかし、それを考慮に入れても、Nb基選定合金はNb-1Zrと比較し同応力で破断時間が長いこと、同応力での定常ひずみ速度が小さなことから、優れたクリープ特性を持っていると考えられる。

4-3-2 加工性

(1)Mo基選定合金

Mo基選定合金の加工性を試験するため実施した三点曲げ試験の結果および降伏応力をマイクロビッカース硬さとともにTable 4-4に示す。いずれの場合も圧子の移動量限界である6.5mmまで破断することなく曲がった。これより選定合金は非常に良好な加工性を持つことが明らかになった。

(2)Nb基選定合金

Nb基合金は一般に優れた加工性を持つことが示されており、Nb基選定合金(ミルヒート材)に関する三点曲げ試験は行なわれていない。しかし、先に延べた常温引張試験より50%以上の伸びが得られていることから優れた加工性を持つことが予測される。

第5章 結 論

本研究では高温液体アルカリ金属のフロンティア領域を開拓するとともに、原子力プラントおよび核燃料サイクルのより一層の高性能化を図るために開発された構造用超耐熱Nb基合金の機械的特性の評価を行なった。また、Nb基合金における高温脆化に関する検討を行なった。以下に得られた所見を列挙する。

(1) Nb基選定合金はNb-1Zr合金よりも引張強度、耐力では若干劣ったが、伸びでは上回った。

(2) Nb基選定合金はNb-1Zr合金よりも優れたクリープ特性を示した。

(3) 1073Kでクリープ試験を行なった試験片からは約1nm周期の新たな周期構造が現れていることがTEM観察結果より明らかになった。この構造は脆化の起きなかった試験片からは得られなかったことから、この変調構造が脆化の原因であると考えられる。

謝 辞

本研究は動力炉・核燃料開発事業団の委託により行ないました。研究を進めるにあたり研究計画ならびに実験結果の検討にご協力いただきました大洗工学センター先進技術開発室 加納茂機氏、斉藤淳一氏に心より感謝の意を表します。また、本研究を遂行するに当たり、実験および考察で多くの適切なお助言をいただきました沼津高専 井上聡講師に深く感謝いたします。

参考文献

- 1) 加藤真人, 加納茂機, 井上聡, 一色泰志, 斉藤淳一, 吉田英一, 森永正彦: 原子力システム用超耐熱モリブデン基合金の設計, 日本金属学会誌, 57 (1993), 233.
- 2) 井上聡, 加藤真人, 加納茂機, 一色泰志, 斉藤淳一, 吉田英一, 森永正彦: 原子力システム用超耐熱ニオブ基合金の設計, 日本金属学会誌, 58 (1994), 826.
- 3) 森永正彦, 加納茂機, 井上聡, 斉藤淳一, 館義昭, 湯沢利勝, 真鍋勝也: Nb基およびMo基耐熱合金の材料設計と評価, PNC TY9623 94-004, (1994).
- 4) 湯川夏夫, 森永正彦, 斉藤淳一, 加納真人: d電子合金理論に基づく超耐熱構造材料の材料設計, PNC TJ9623 90-001, (1990).
- 5) S. Inoue, S. Kano, J. Saito, Y. Isshiki, E. Yoshida and M. Morinaga : Corrosion Behavior of Nb-Based and Mo-Based Alloys in Liquid Na, Liquid Metal Systems : Material Behavior and Physical Chemistry in Liquid Metal Systems, Plenum Press, (1995),
- 6) 三島良績: 高融点金属材料の耐熱限界, 材料科学, Sep, (1984), 108.
- 7) R. L. STEPHENSON : Journal of Less Common Metals, 15 (1968), 395.
- 8) Metals Handbook 10th Edition, Ed. by S. R. Lampman and T. R. Zorc, Materials Park, Ohio, 2 (1990), 557.
- 9) Metals Handbook 9th Edition, Ed. by D. Benjamin, Materials Park, Ohio, 3 (1980), 314.
- 10) 船越正司: Nb基およびMo基合金の溶接性評価, 豊橋技術科学大学卒業論文, (1994).
- 11) T. B. Massalski : Binary Alloy Phase Diagrams, Volume 2, American Society for Metals, (1987), 1707.
- 12) 森永正彦, 斉藤淳一, 村田純教, 加納茂機, 古井光明, 館義昭, 井上聡, 湯澤利勝, 真鍋勝也, 船越正司: Nb基およびMo基耐熱合金の材料設計と評価, PNC TY-9623 95-001, (1995).
- 13) 森永正彦, 古井光明, 野田賢二, 小田雅章: Nb基およびMo基超耐熱合金の特性評価, PNC TJ9603 97-001, (1997).
- 14) W. D. Klopp and W. R. Witzke : Metallurgical Transactions, 4(1973), 2006.
- 15) L. Bendersky, Y. Komem and A. Rosen : High Temperatures, Materials and Manufacturing Processes, 9 (1994), 1143.
- 16) H. A. Calderon and G. Kostorz : Materials Science and Engineering, A160 (1993), 189.
- 17) H. C. Benabides and G. Ullrich : Rvue Phys. Appl, 23 (1988). 715.
- 18) D. Agronov, E. Freund and A. Rosen : High Temperatures-High Pressures, 18 (1986),

151.

19) D. Agronov, L. Bendersky and A. Rosen : Alloy, R&HM, (1984), 132.

20) A. Rosen : High Temperatures-High Pressures, 13 (1981), 423.

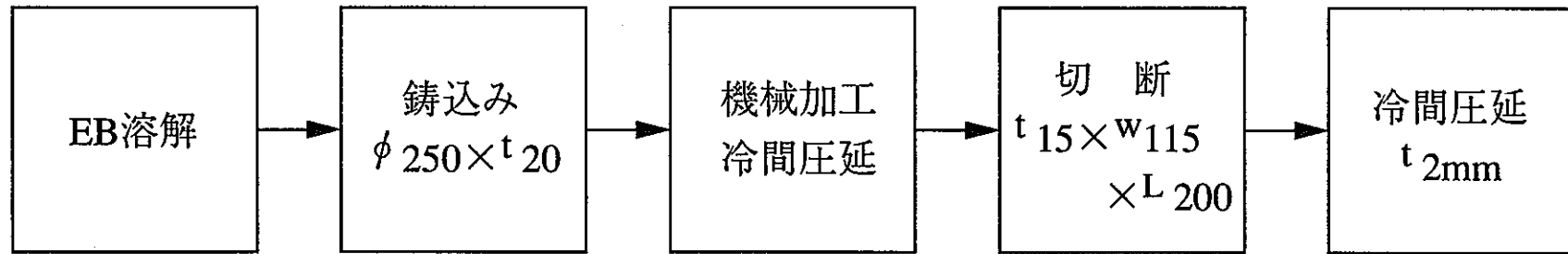
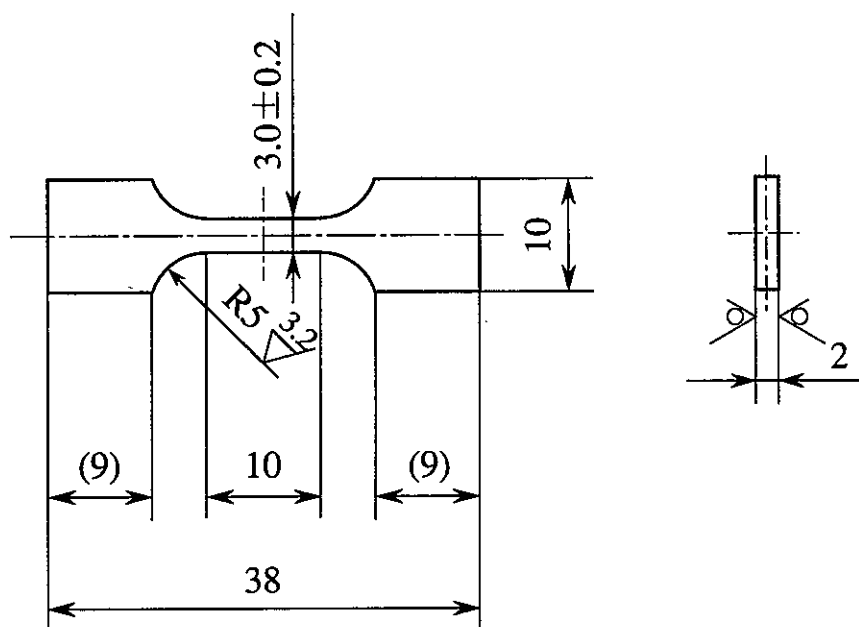


Fig.2-1 Nb基選定合金の製造工程

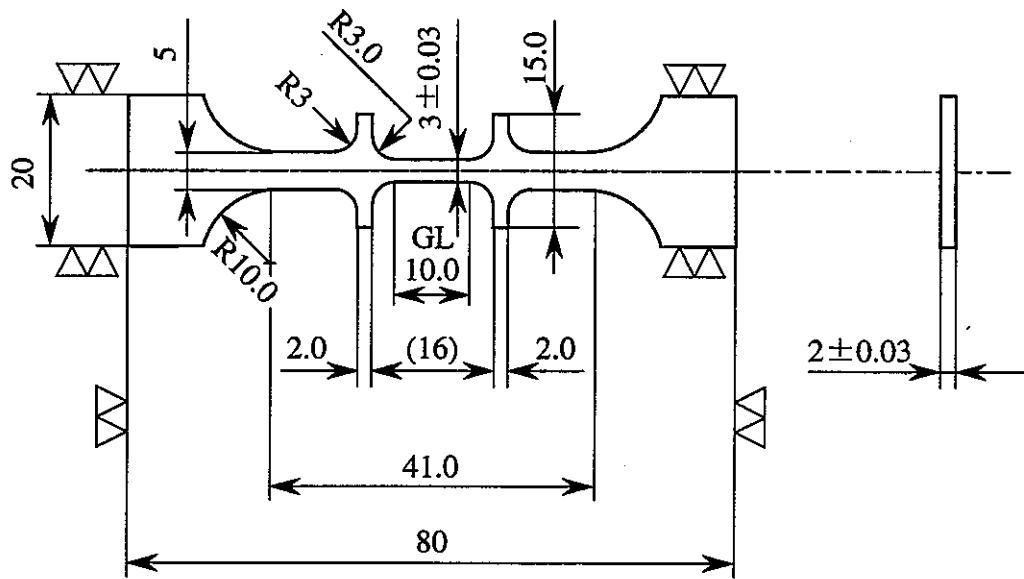
$\sqrt[12.5]{\text{V}}$ ($\sqrt[9]{\text{V}}$, $\sqrt[3.2]{\text{V}}$)



寸法公差：特記以外は ± 0.5

Fig.2-2 引張り試験片

▽▽ (▽▽)



一般公差	
寸法桁数	公差
*	±1
*. *	±0.5
*. **	±0.25

Fig.2-3 高温クリープ試験片

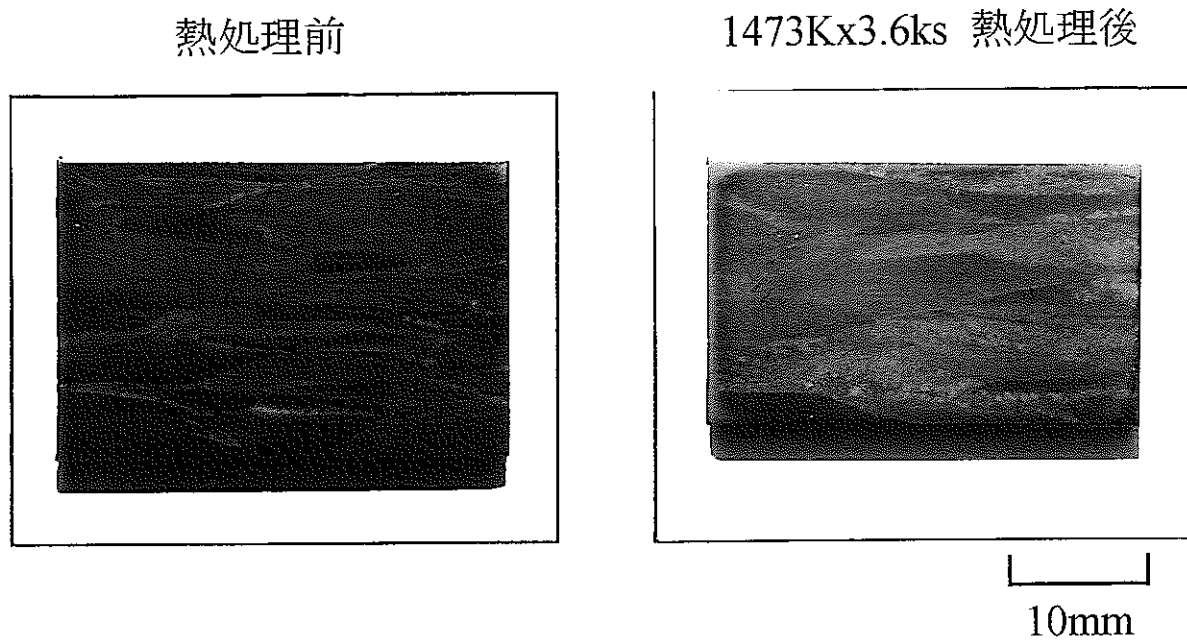


Fig.2-4 熱処理前後のNb-1Hf合金組織写真

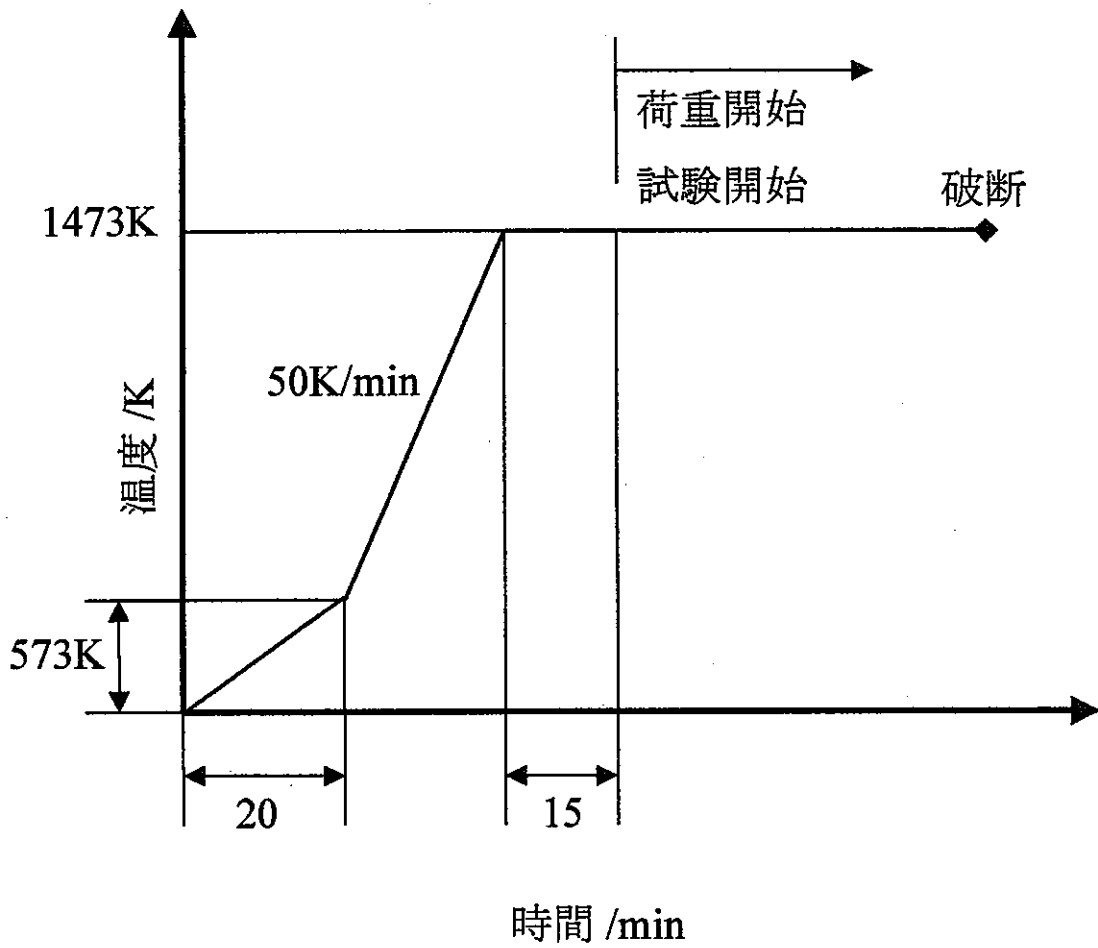


Fig.2-5 高温引張試験での温度制御パターン

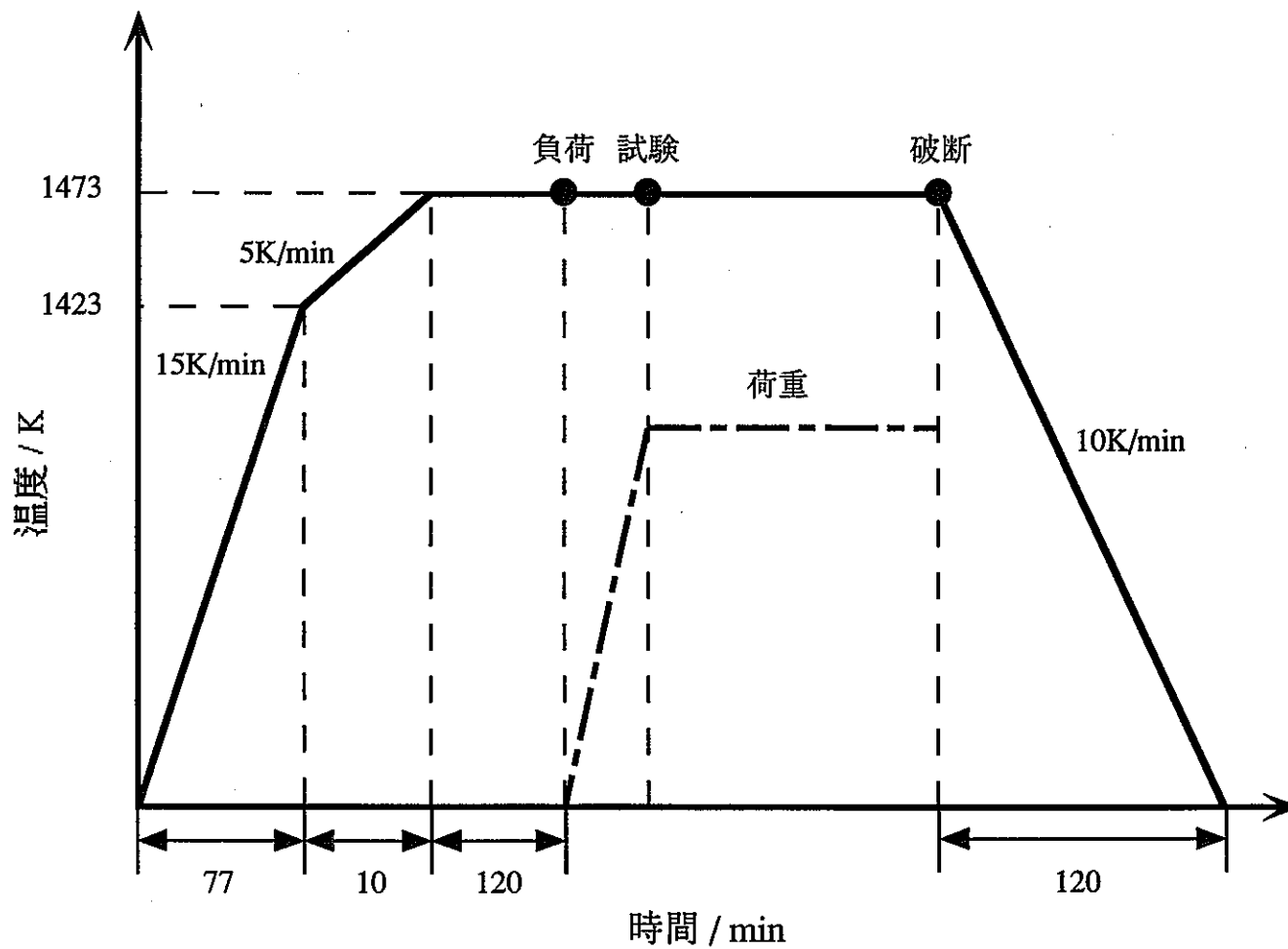


Fig.2-6 クリープ試験での温度制御パターン

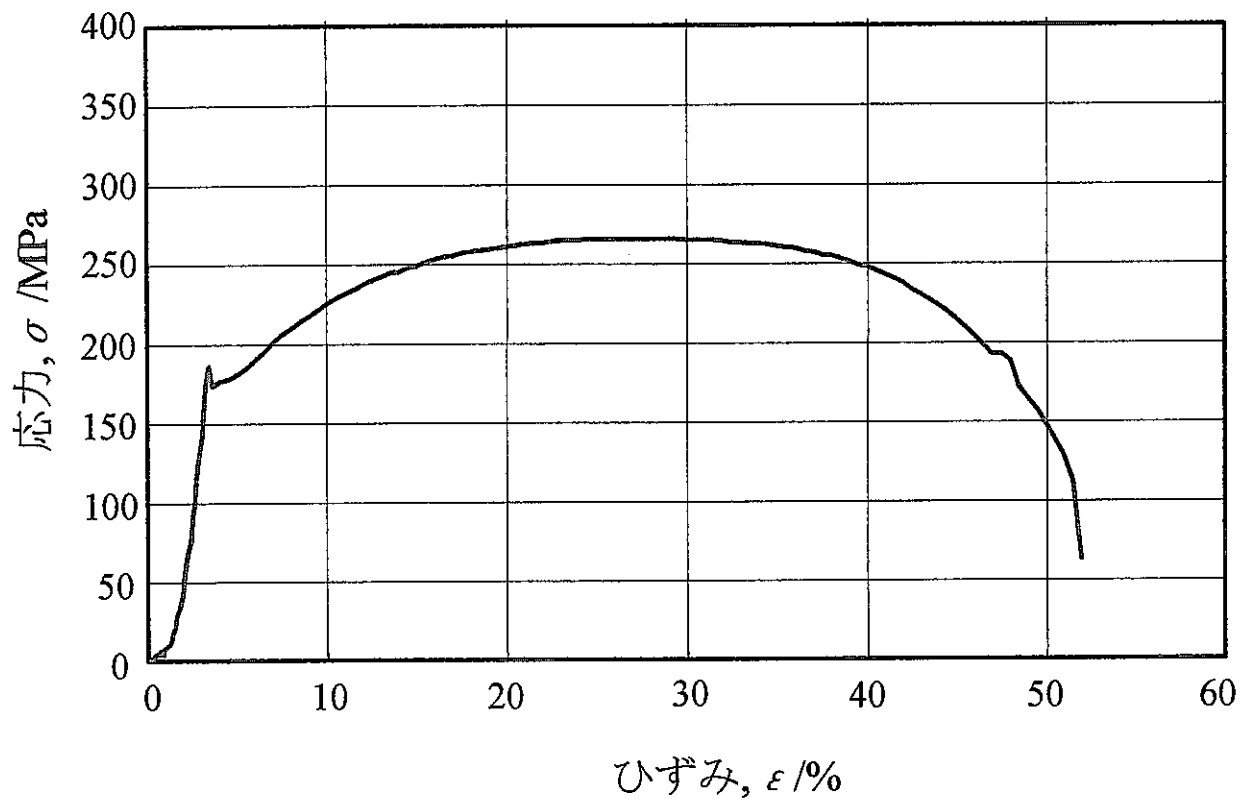


Fig.2-7 Nb-1Hf合金常温引張試験結果

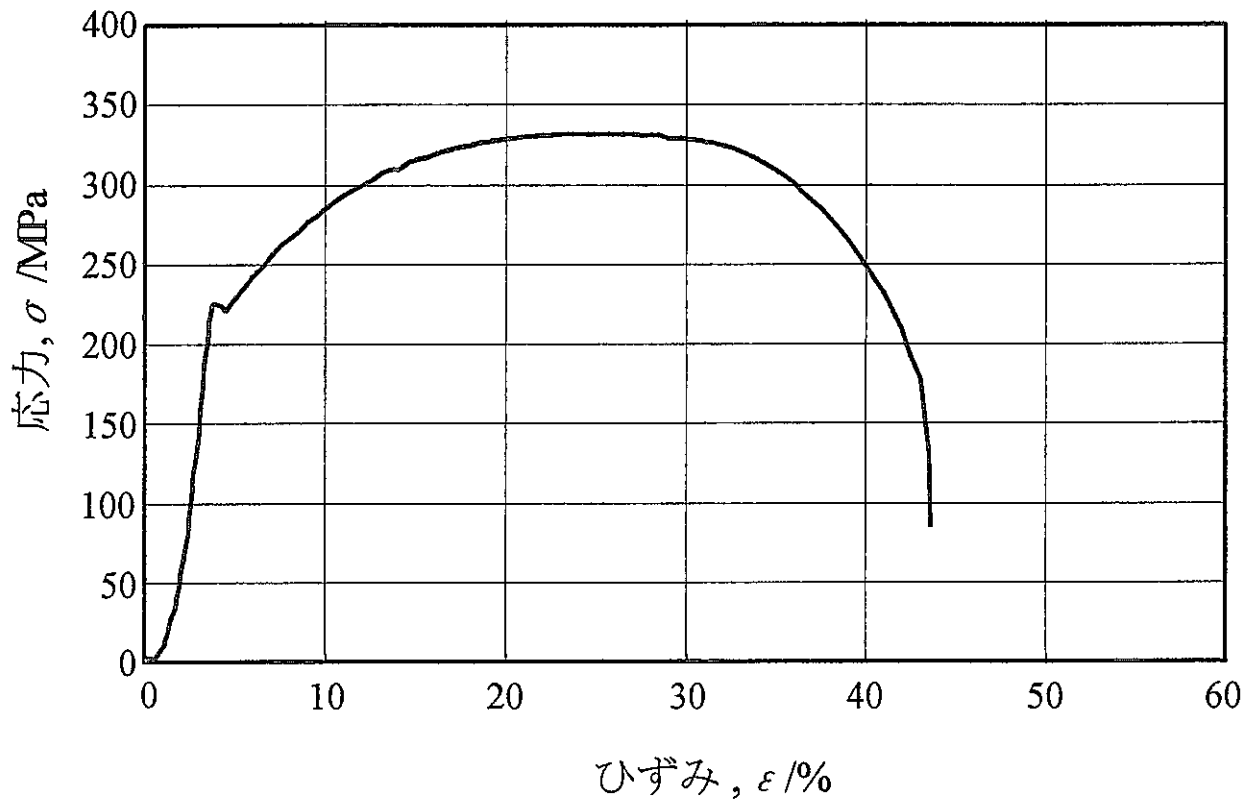


Fig.2-8 Nb-1Zr合金常温引張試験結果

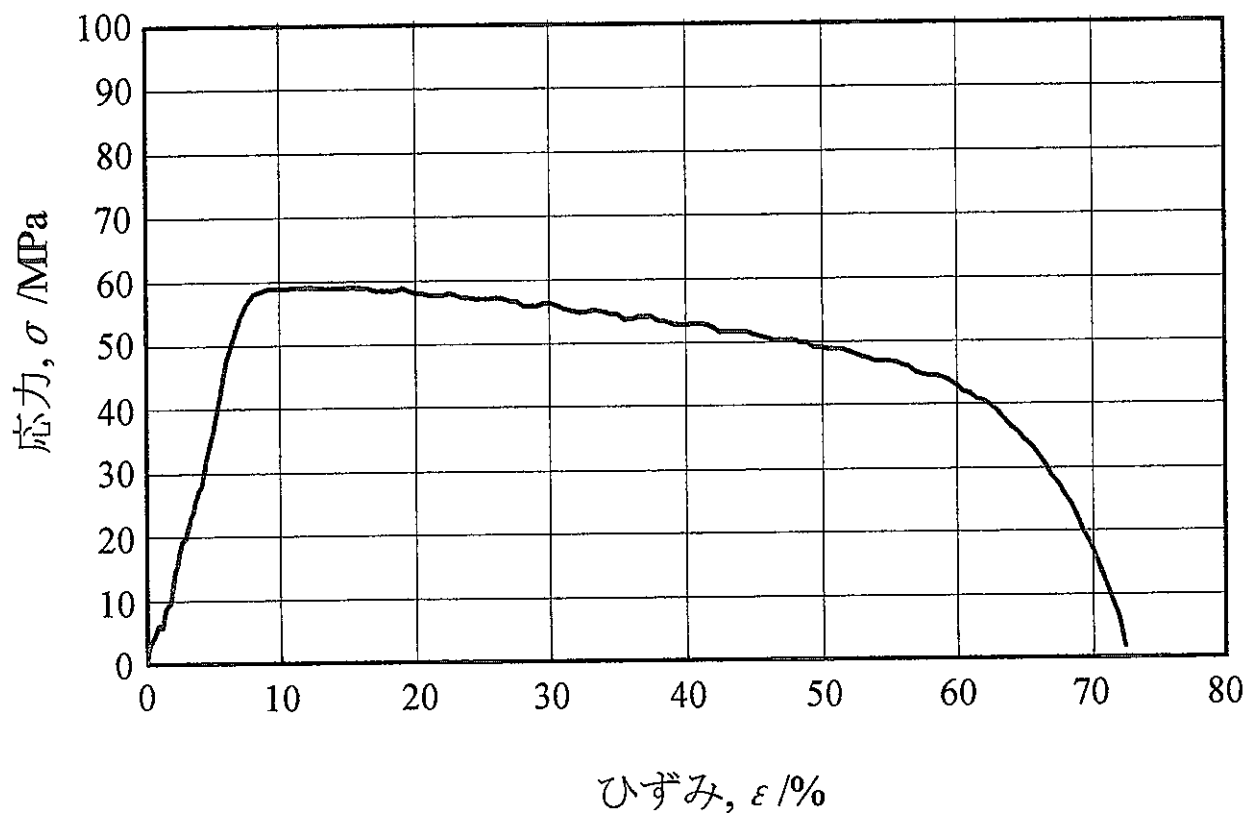


Fig.2-9 Nb-1Hf合金高温引張試験結果

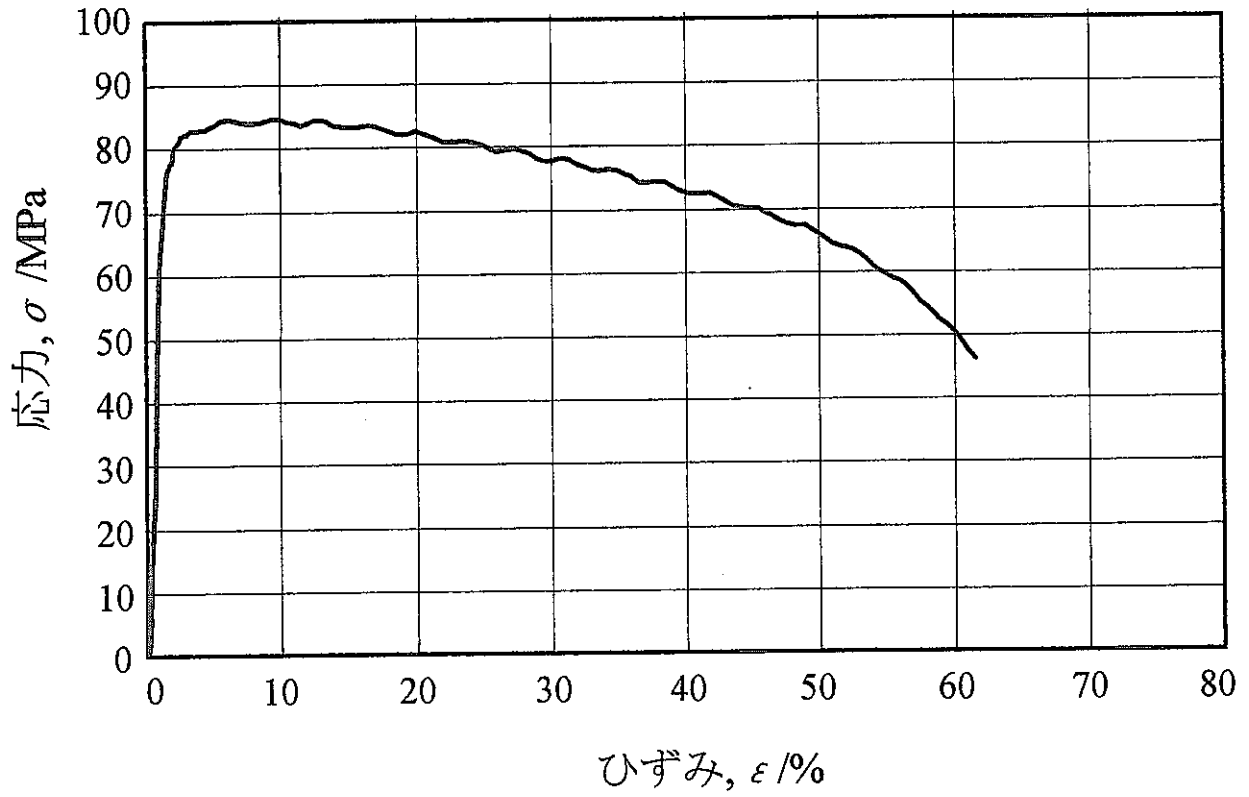


Fig.2-10 Nb-1Zr合金高温引張試験結果

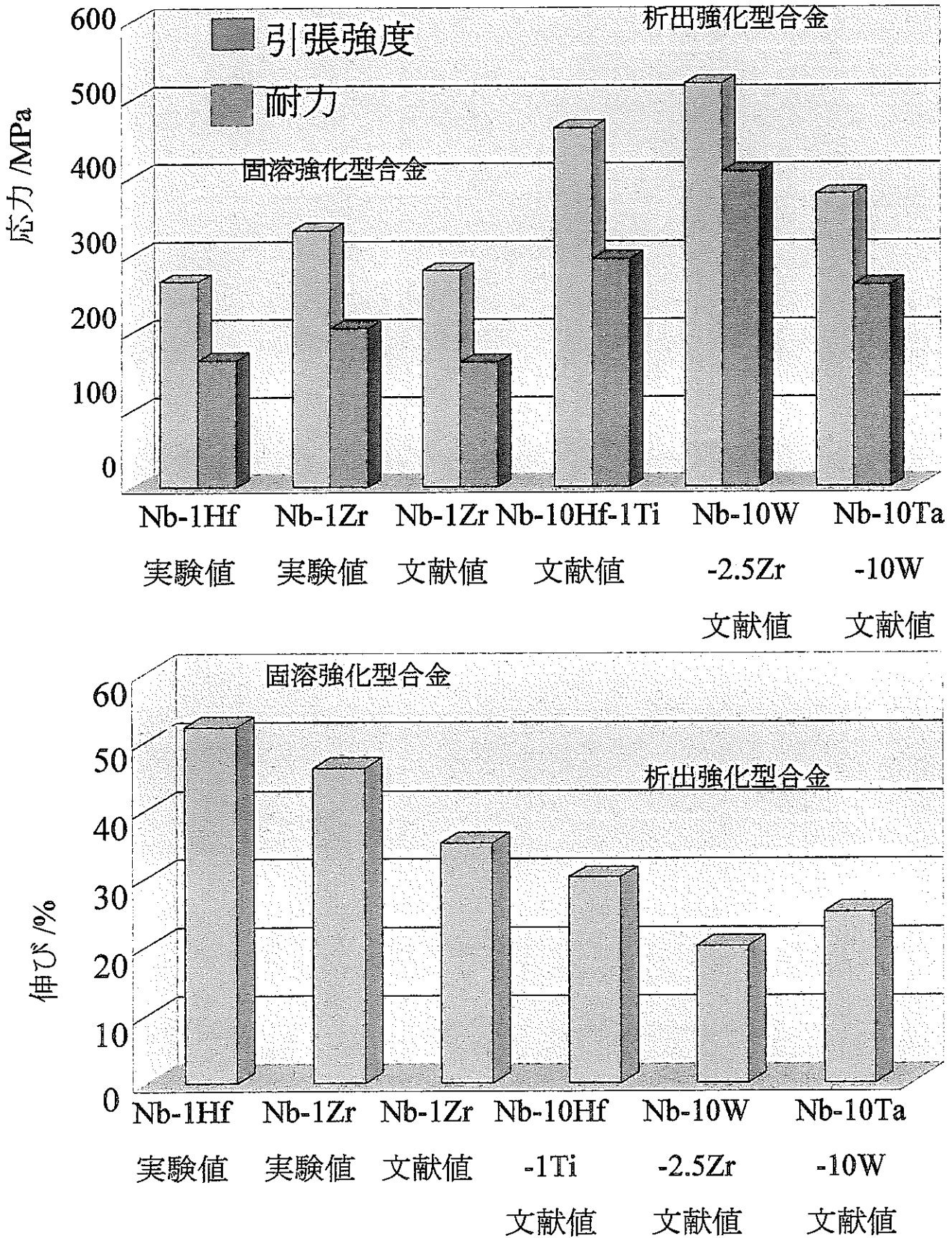


Fig.2-11 常温引張試験結果

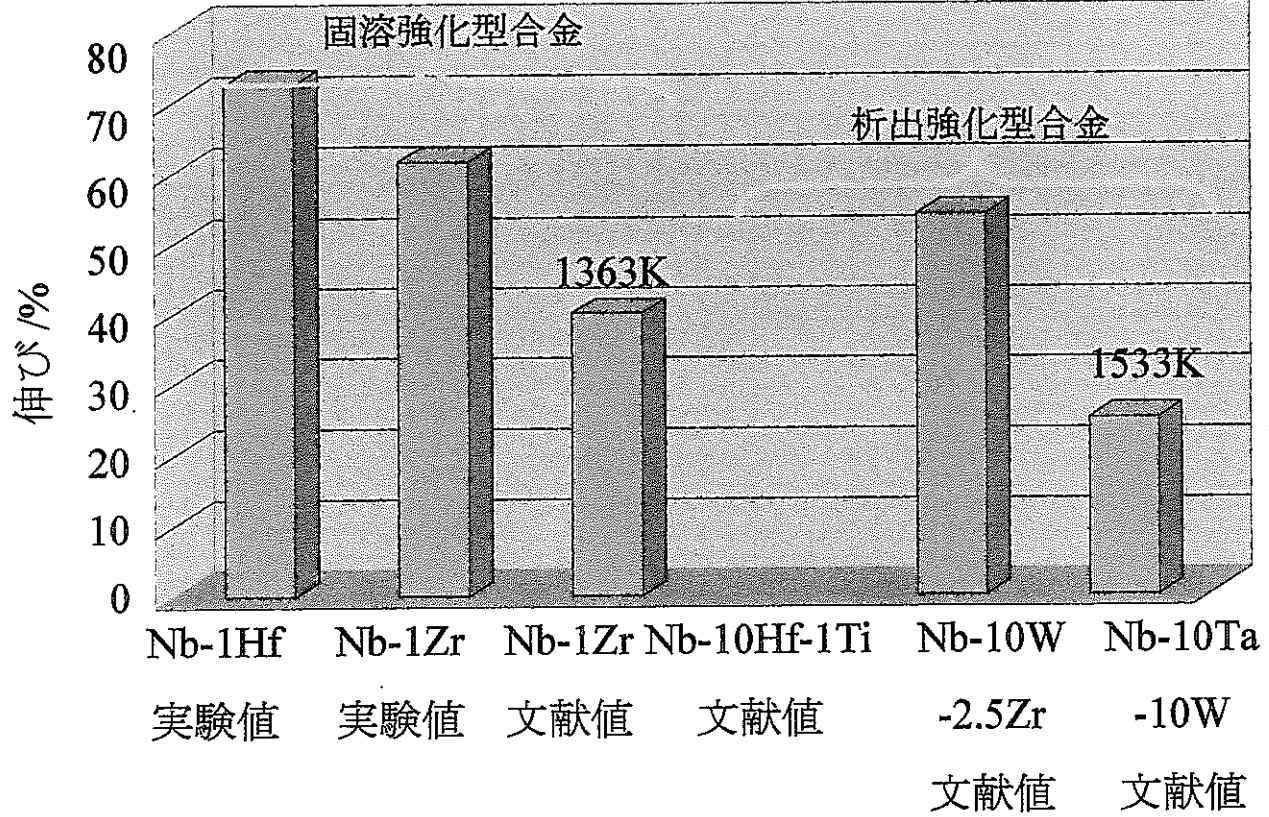
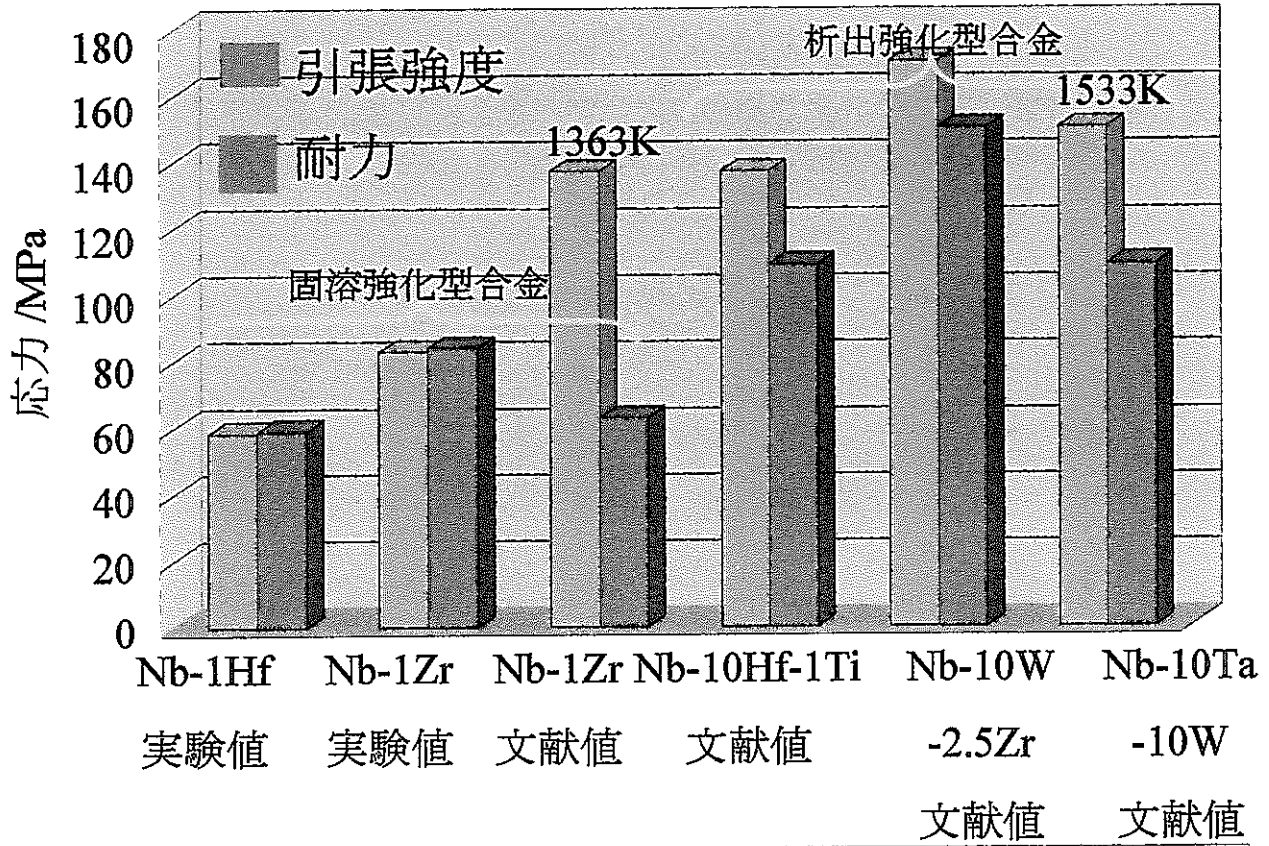


Fig.2-12 高温引張試験結果

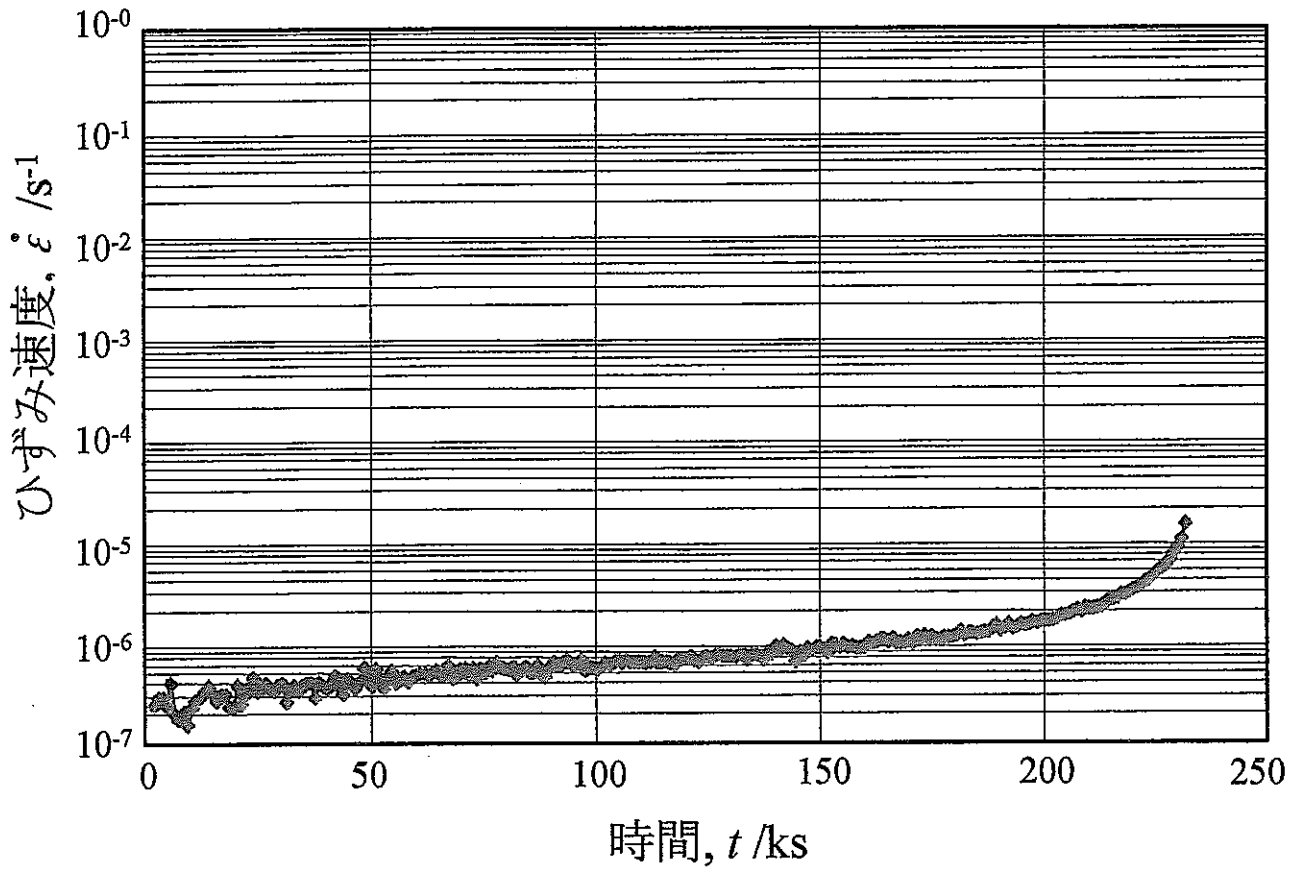


Fig.2-13 Nb-1Hf合金(荷重75MPa)のひずみ速度-時間曲線

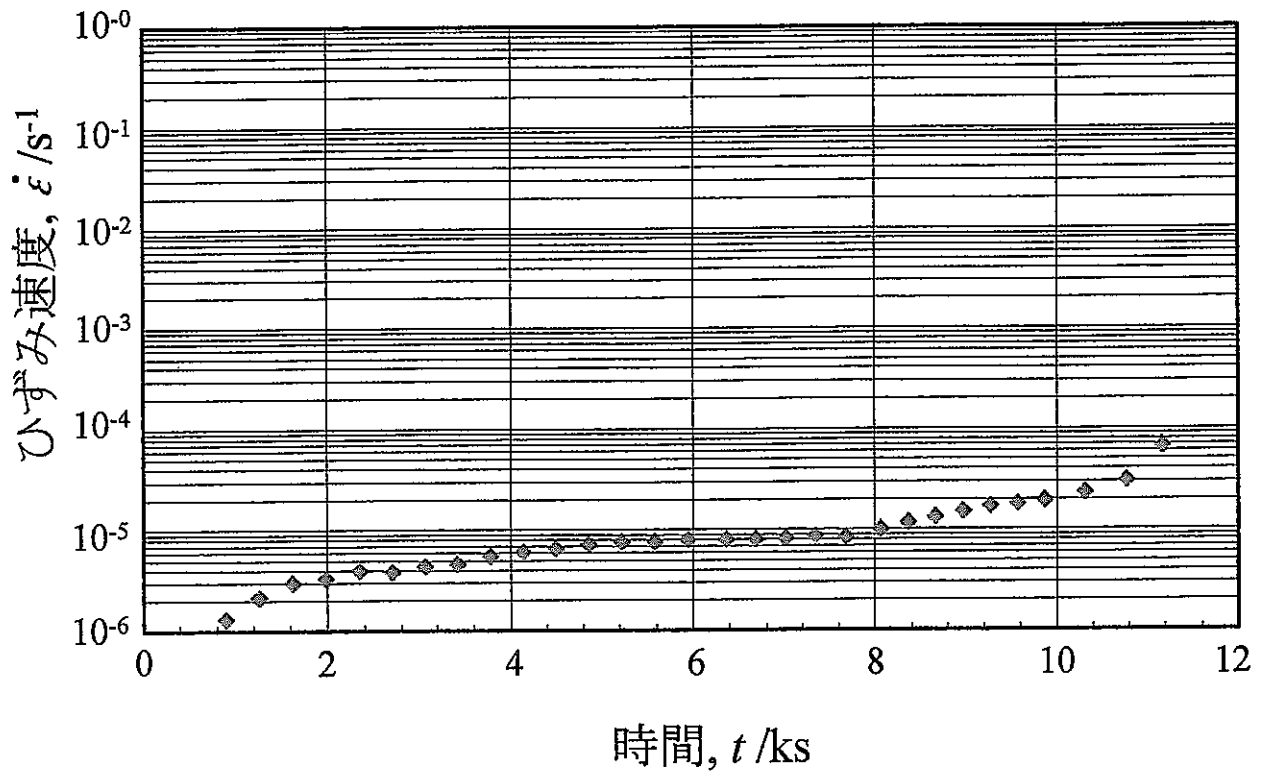


Fig.2-14 Nb-1Hf合金(荷重70MPa)のひずみ速度-時間曲線

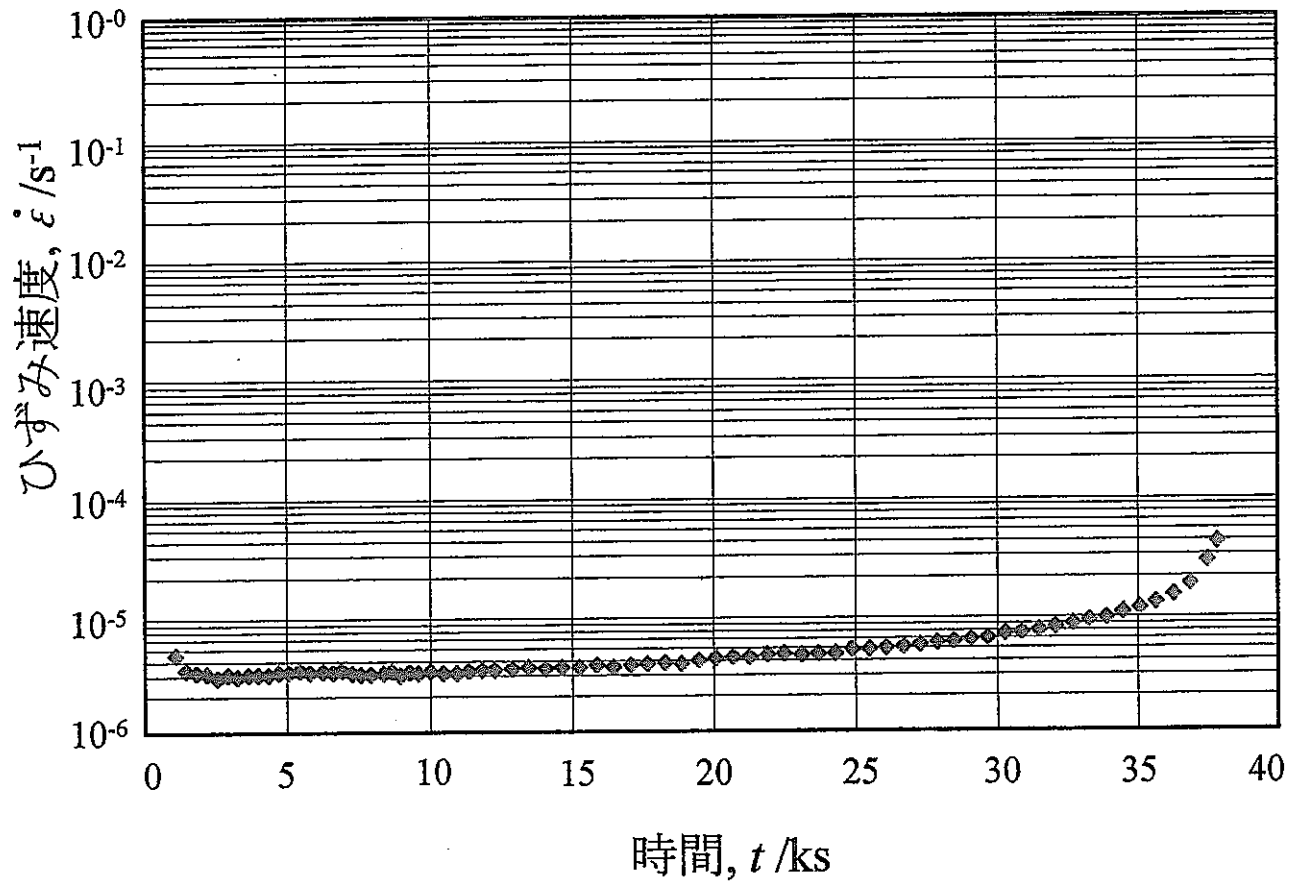


Fig.2-15 Nb-1Hf合金(荷重70MPa)のひずみ速度-時間曲線

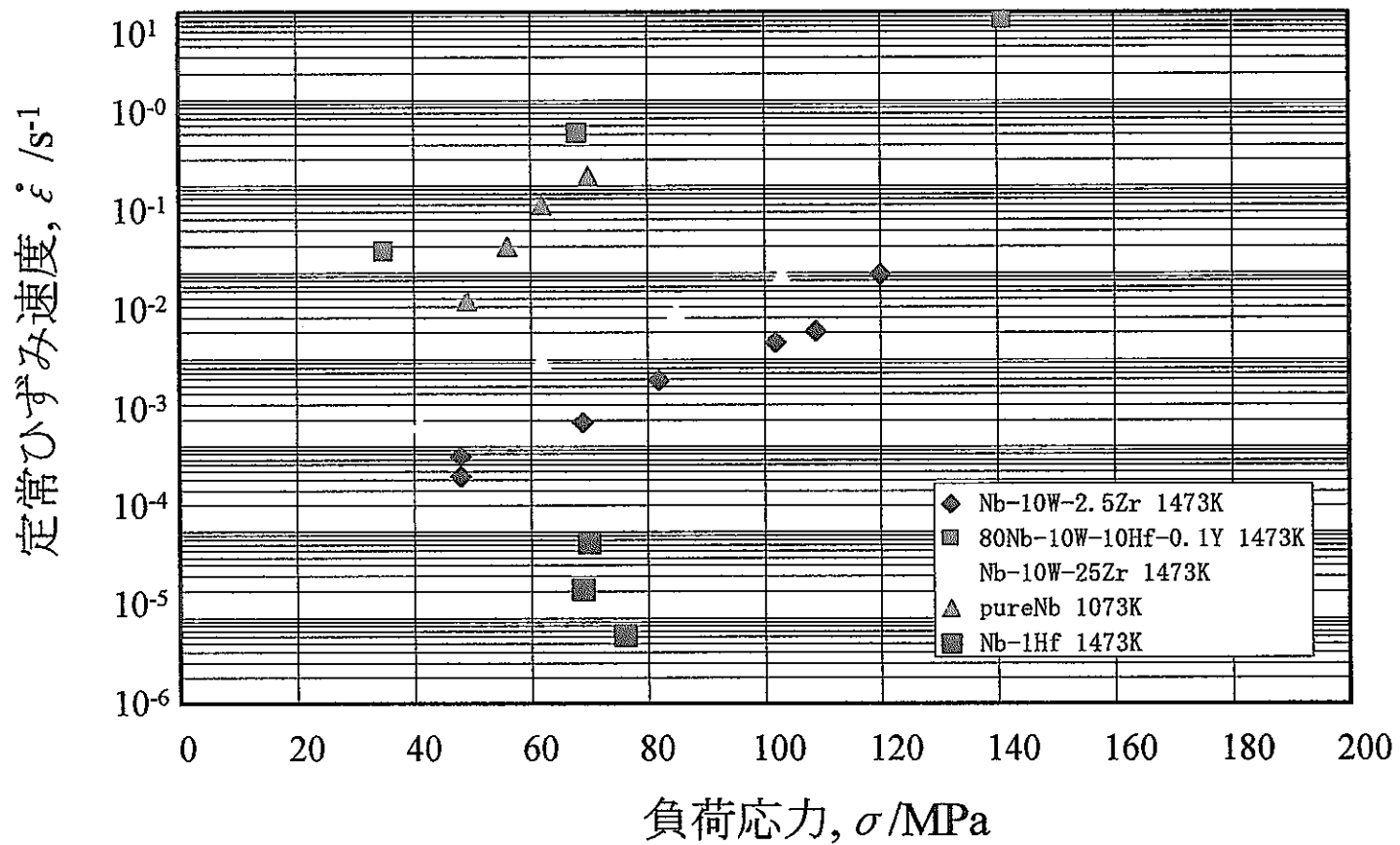


Fig.2-16 定常ひずみ速度と負荷応力との関係

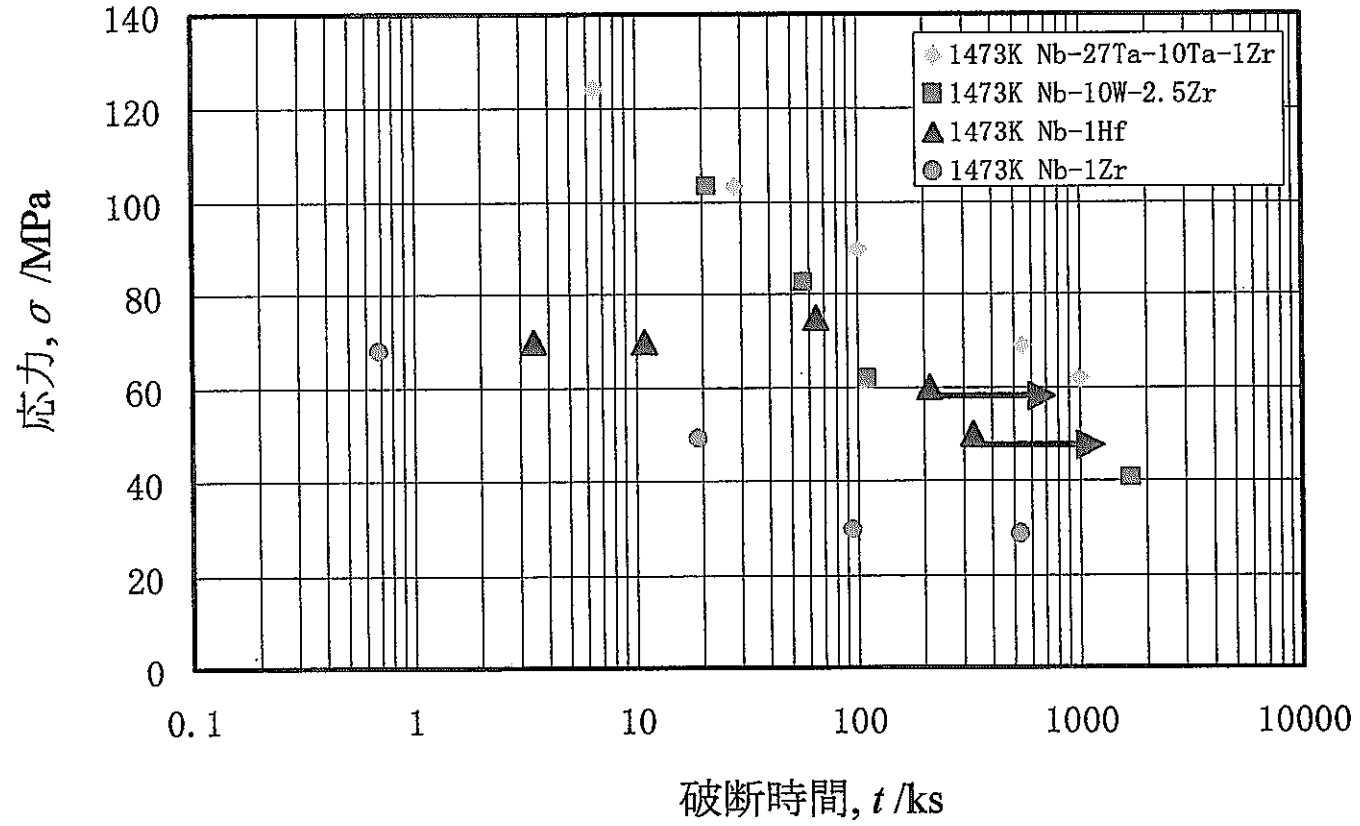


Fig.2-17 Nb-1Hf合金およびNb-1Zr合金のクリープ破断強度

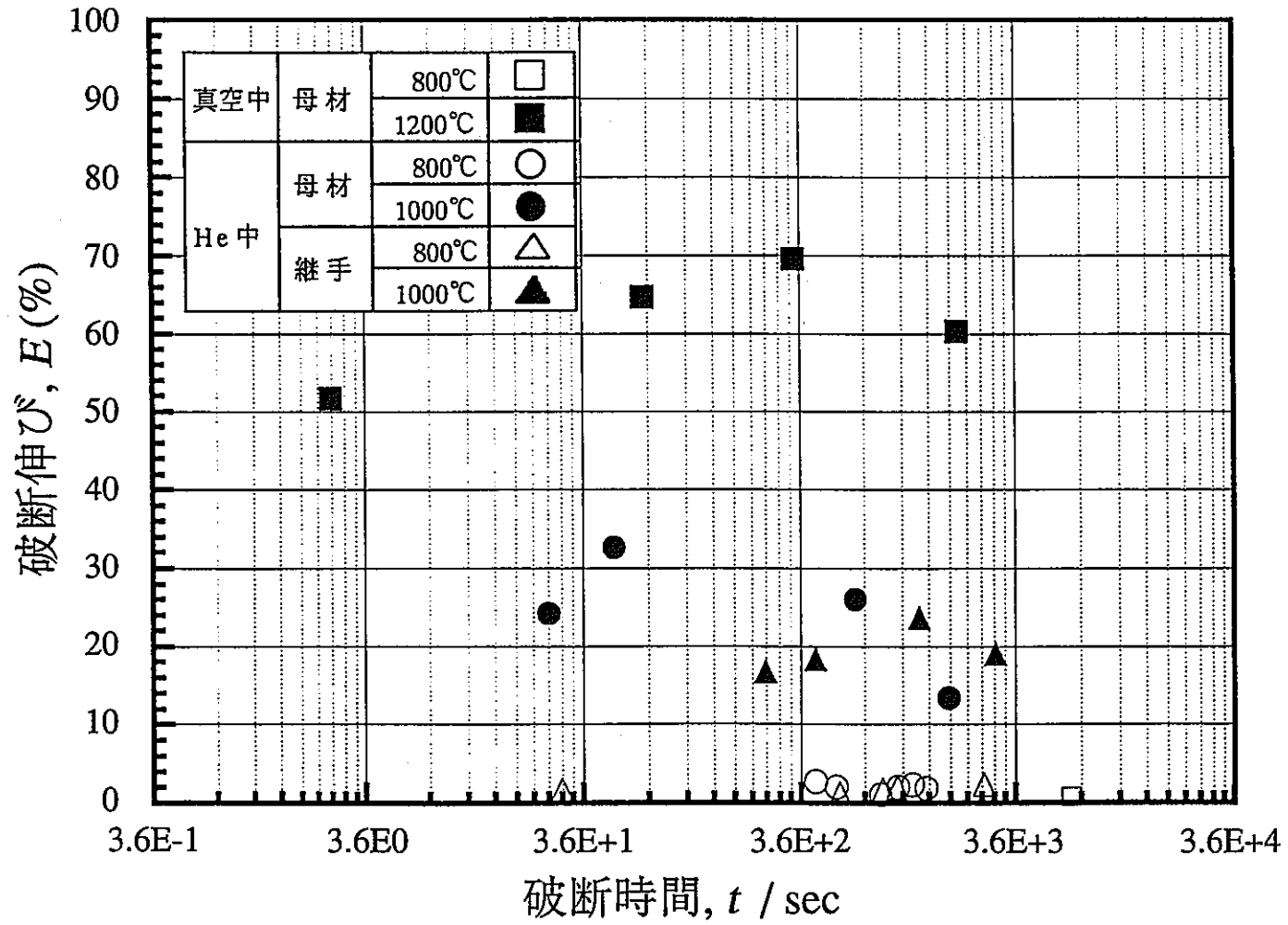


Fig. 3-1 Nb-1Zr合金のクリープ試験結果

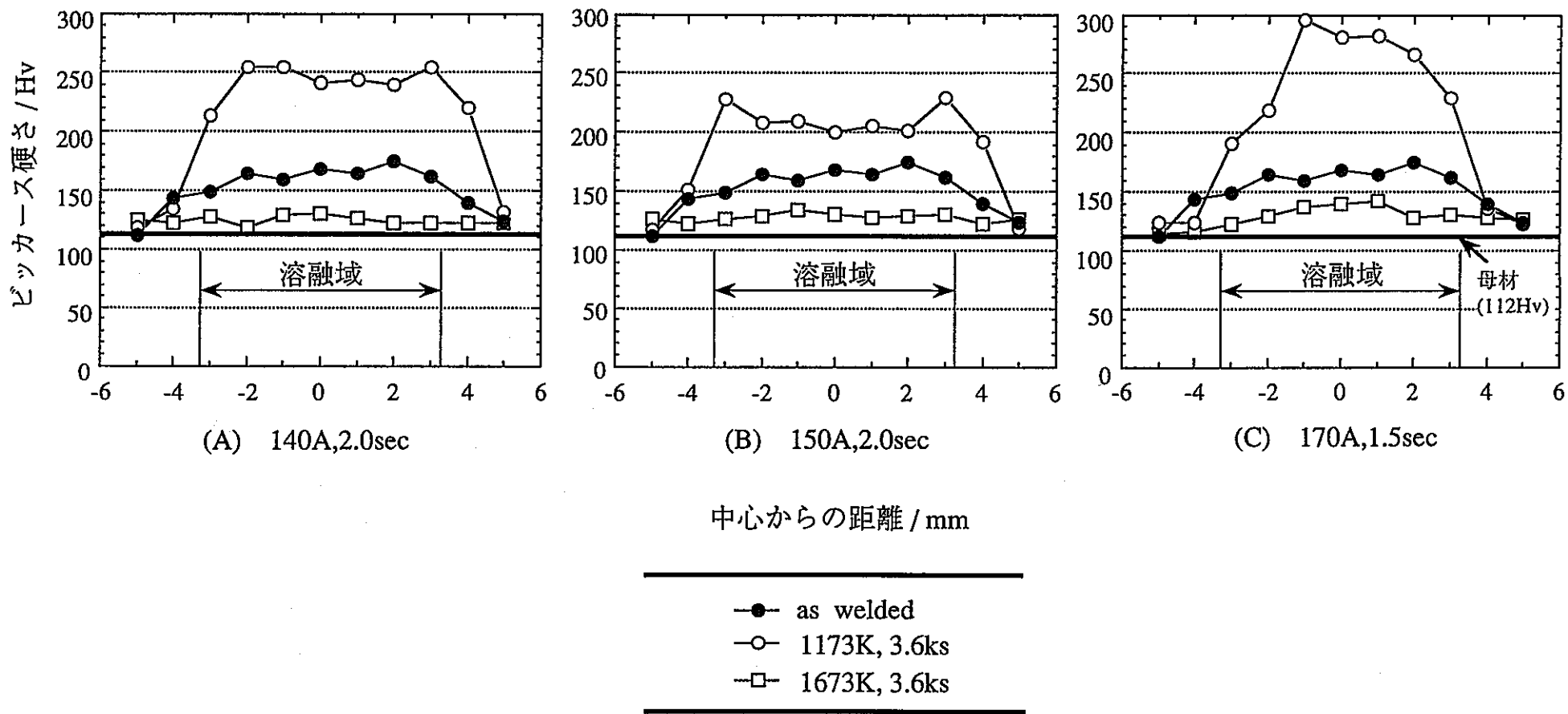


Fig. 3-2 Nb-1W-1Zr合金スポット溶接材の硬さ

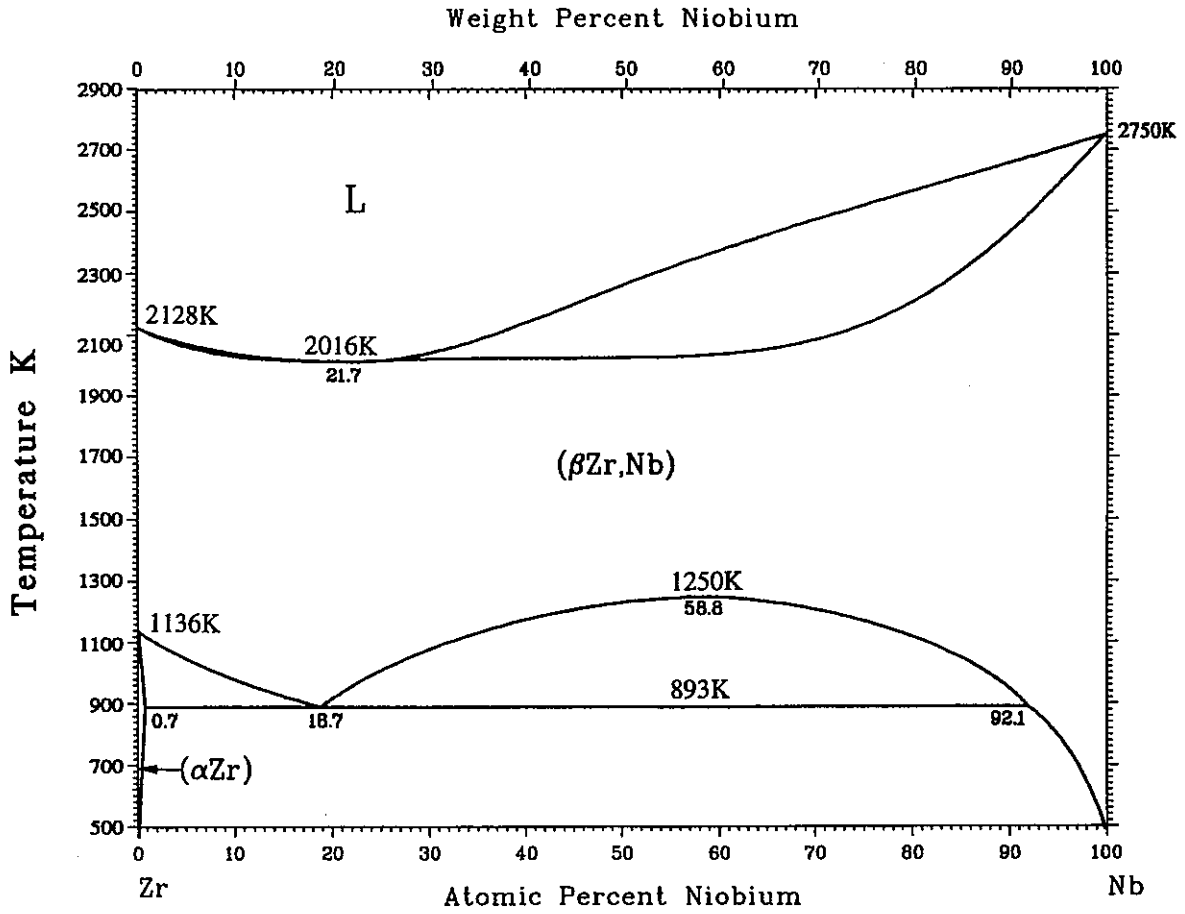
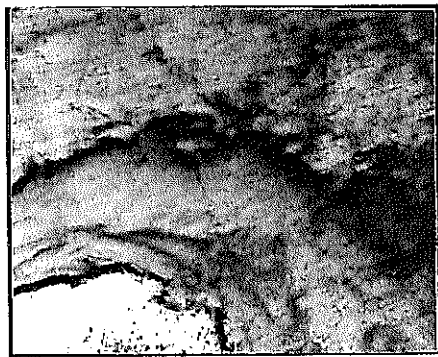


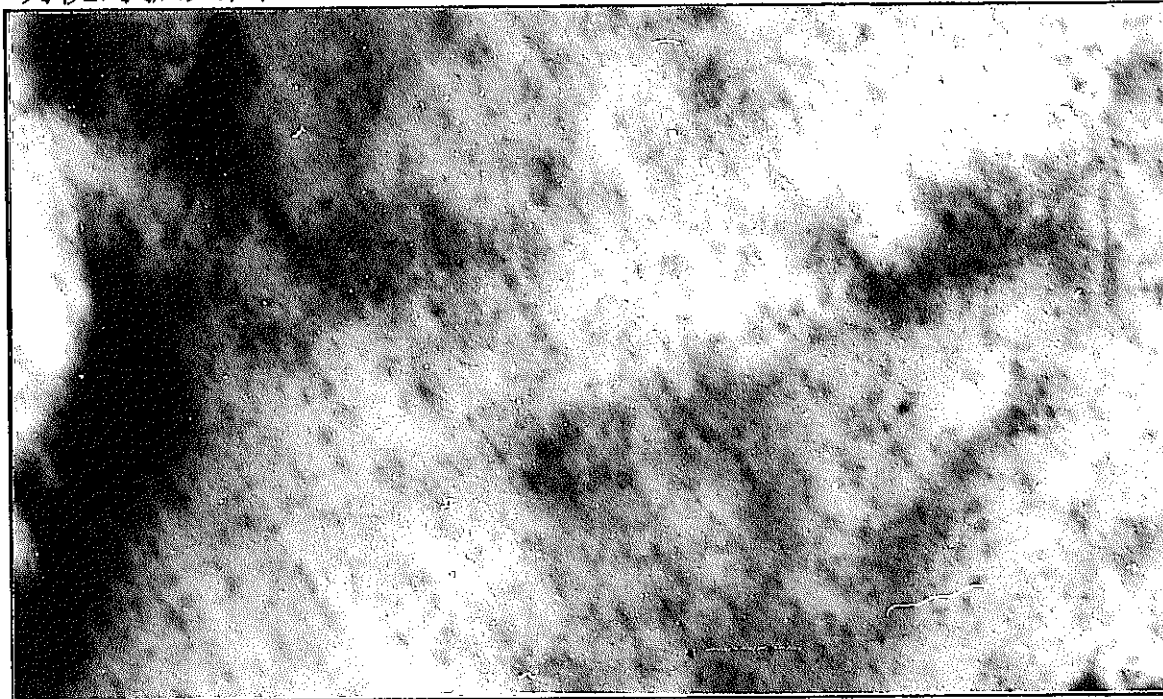
Fig. 3-3 Nb-Zr系二元系状态图

明視野



120nm

明視野拡大図



12nm

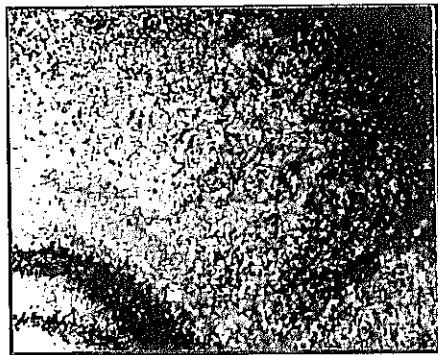
電子回折パターン



入射方向
[001]

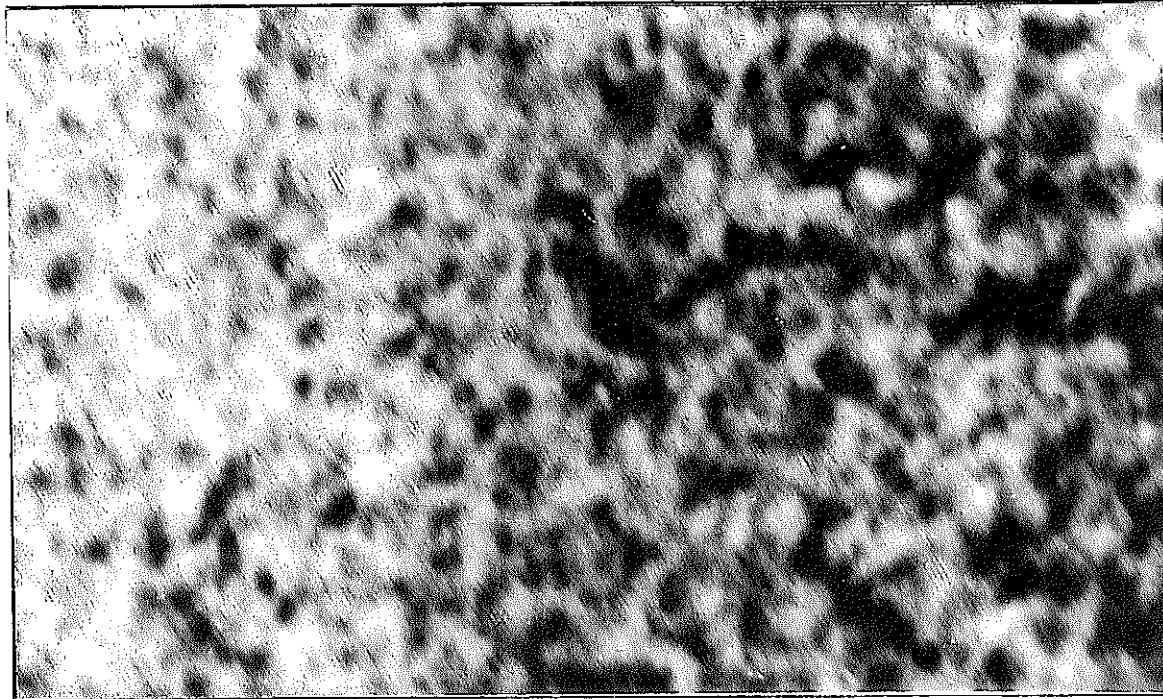
Fig.3-4 1473Kでのクリープ試験片からのTEM観察結果

明視野

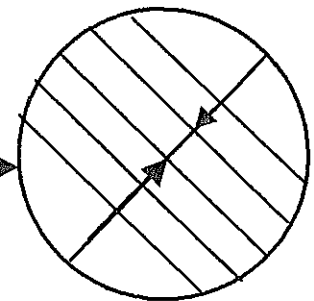


200nm

明視野拡大図

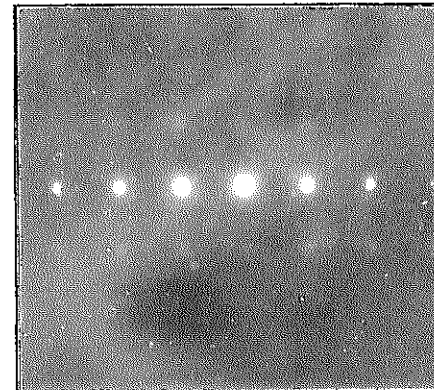


20nm



約1nm
周期の変調構造

電子回折パターン



入射方向
[001]

Fig.3-5 1073Kでのクリープ試験片からのTEM観察結果

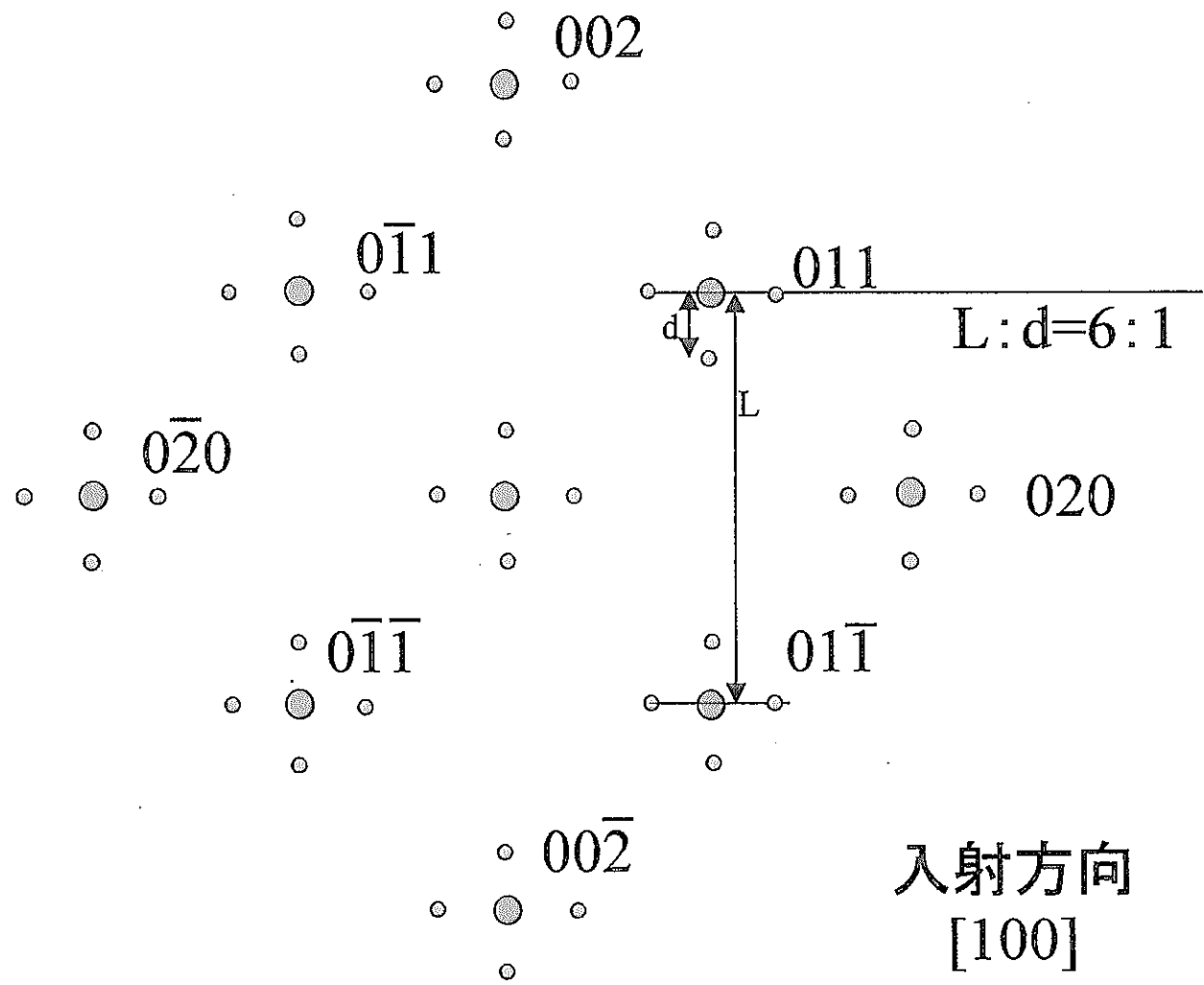


Fig.3-6 電子回折パターンの指数付け

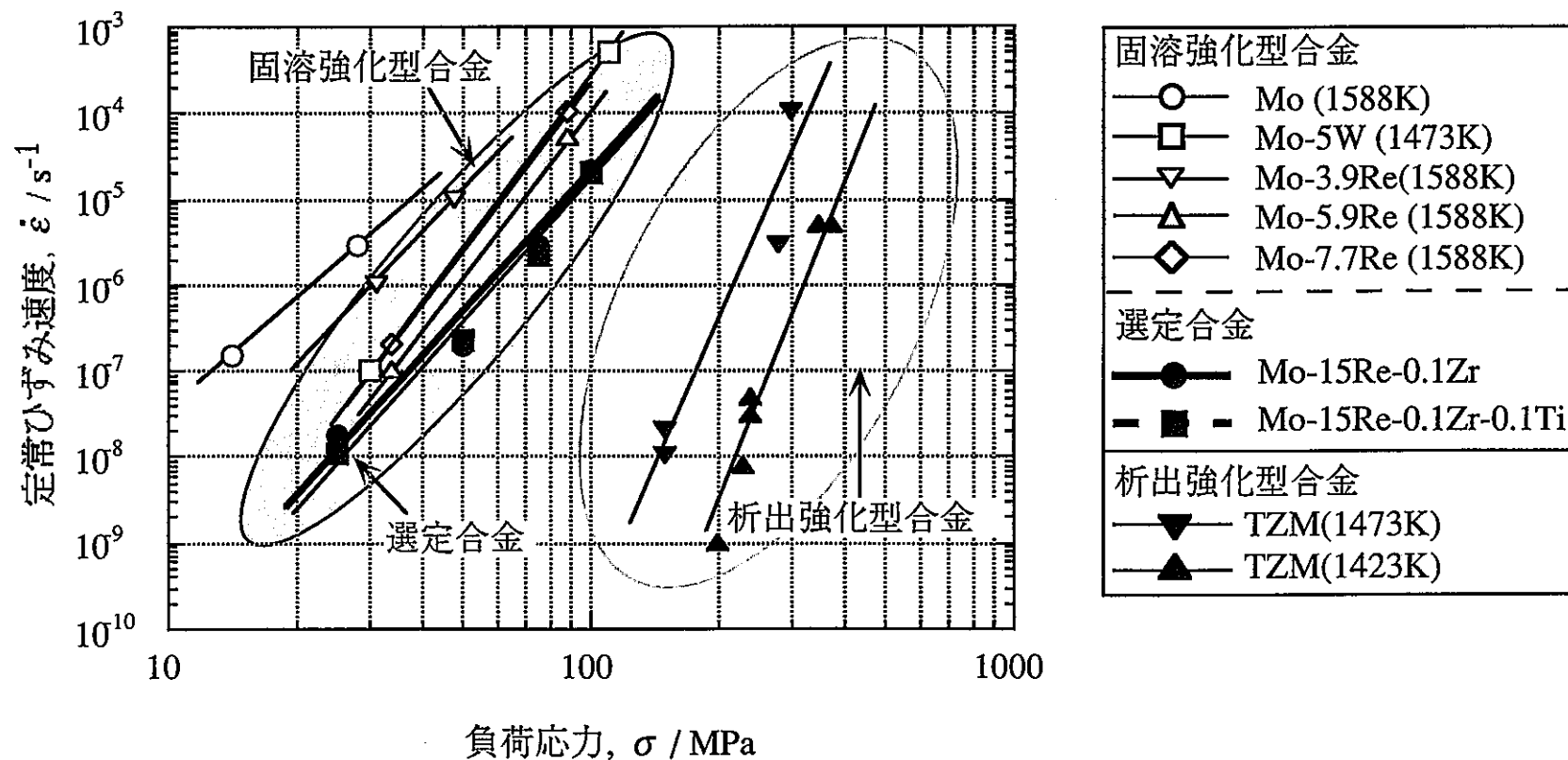


Fig. 4-1 Mo基選定合金の定常ひずみ速度と負荷応力の関係

Table2-1 Nb基選定合金の化学組成

(mass%)				
H f	C	N	O	H
1.69	0.0009	0.004	0.006	0.00016

Table2-2 引張試験条件

雰囲気	99.999%アルゴンガス 1.14atm
温度	常温
ひずみ速度	$1.2 \times 10^{-3} \text{s}^{-1}$

Table2-3 クリープ試験条件

雰囲気	99.999%アルゴンガス 1.07atm
温度	1473K
応力	50,60,70,75,100MPa
試験終了	破断時もしくは 定常ひずみ速度到達時

Table2-4 引張試験結果

	常温引張試験			高温引張試験			
	引張強度 (MPa)	耐力 (MPa)	伸び (%)	温度 (K)	引張強度 (MPa)	耐力 (MPa)	伸び (%)
実験値							
Nb-1Hf	265	165	52	1473	58.5	59	72.5
Nb-1Zr	331	206	46	1473	83	84	61.5
文献値							
Nb-1Zr	279	161	35	1363	137	63	40
Nb-10Hf-1Ti	462	294	30	1473	137	109	
Nb-10Hf-10W- 0.5Ta-0.1Y	600	454	23	1583	170	150	54
Nb-10W-2.5Zr	519	406	20	1473	192	150	25
Nb-10W-1Zr- 0.1C	558	387	12	1473	219	196	9
Nb-28Ta- 10.5W-0.9Zr	583	445	25	1473	233		35
Nb-10Ta-10W	377	260	25	1533	150	109	25
Nb-20Ta-15W- 5Mo-1.5Zr	905	837	4	1573	389	337	37

Table 2-5 Nb-1Hf合金の高温クリープ試験結果

試験片番号	試験応力 (MPa)	破断時間 (hr)	伸 び (mm)	備 考
No. 1 - 1	---	---	---	試験片厚さ不足のため試験実施せず
No. 1 - 2	50	327.7	0.00	変位0により中断
No. 1 - 3	100	0.4	4.00	負荷とともに変形 負荷開始より0.4時間で破断
No. 1 - 4	75	65.1	4.00	標点部で破断
No. 1 - 5	60	210.9	0.10	変位微少により中断
No. 1 - 6	70	3.4	3.00	標点部で破断
No. 1 - 7	70	10.9	3.00	標点部で破断

Table 2-6 定常ひずみ速度と負荷応力の関係

(s⁻¹)

	50MPa	70MPa	75MPa
Nb-1Hf	試験327.7hr後 伸び0mmのため 中断	1.0×10^{-5}	8.3×10^{-7}
		4.4×10^{-5}	

Table3-1 試料組成及びクリープ試験条件

(1)化学組成(wt%)

成分	C	N	O	H	Zr	Ta
組成(wt%)	<0.003	0.005	0.007	<0.0005	1.14	0.082
成分	Fe	W	Ni	Mo	Hf	Nb
組成(wt%)	<0.005	<0.003	<0.002	<0.005	<0.005	Bal

(2)クリープ試験温度

試験片番号	試験温度(K)
NBC-1,NBC-3	1073
NBC-5,NBC-6	1473

(3)クリープ試験条件

試験雰囲気	真空(10^{-4} Pa)
引張速度	0.5mm/min
昇温時間	30分

Table 4-1 Mo基選定合金常温引張試験結果

	引張強度 /MPa	降伏強度 /MPa	伸び /%
Mo-15Re-0.1Zr	728	433	44
Mo-15Re-0.1Zr-0.1Ti	721	426	46

Table 4-2 Mo基選定合金高温引張試験結果

	引張強度 /MPa	降伏強度 /MPa	伸び /%
Mo-15Re-0.1Zr	267	132	31
Mo-15Re-0.1Zr-0.1Ti	266	130	29
TZM	178	57	39

Table 4-3 Mo基選定合金におけるひずみ速度と負荷応力の関係

(s⁻¹)

	25MPa	50MPa	75MPa	100MPa
Mo-15Re-0.1Zr	1.8×10^{-8}	2.0×10^{-7}	3.0×10^{-6}	2.2×10^{-5}
Mo-15Re-0.1Zr-0.1Ti	1.1×10^{-8}	2.3×10^{-7}	2.2×10^{-6}	2.0×10^{-5}

Table 4-4 Mo基選定合金三点曲げ試験結果

	曲がり角度 /度	降伏応力 /MPa	硬さ /Hv
Mo-15Re-0.1Zr (圧延方向)	164	333	239
Mo-15Re-0.1Zr (圧延方向と垂直方向)	164	334	239
Mo-15Re-0.1Zr-0.1Ti (圧延方向)	164	331	237
Mo-15Re-0.1Zr-0.1Ti (圧延方向と垂直方向)	164	345	237