

© 1982 ISIJ

論 文

二種類の高温ガス炉用不純ヘリウム中における Ni 基耐熱合金のクリープ破断特性

阿部富士雄*・坂井義和*²・田辺龍彦*・荒木 弘*²
鈴木 正*・吉田平太郎*・渡辺亮治*

Creep Rupture Properties of Nickel-base Heat Resistant Alloys in Two Impure Helium Environments of HTGR

Fujio ABE, Yoshikazu SAKAI, Tatsuhiko TANABE, Hiroshi ARAKI,
Tadashi SUZUKI, Heitaro YOSHIDA, and Ryoji WATANABE

Synopsis :

In order to investigate the effect of impure helium environments of HTGR (high temperature gas-cooled reactor) on the creep rupture properties of heat resistant alloys for intermediate heat exchanger tubes, a creep rupture test has been carried out on four nickel-base superalloys in two impure helium gases, He-2 and PNP-He, at 1 000°C.

All the alloys were decarburized in some extent in PNP-He, while some of them were carburized in He-2 during the creep rupture testing, indicating that carbon potential of the gases was lower in PNP-He than in He-2 at 1 000°C.

The alloy hardened by γ' ($\text{Ni}_3(\text{Al}, \text{Ti})$) precipitation, R4286, was suffered from the environmental effects resulting in the formations of γ' depleted zone, Al internal oxides and grain boundary carbide depleted zone beneath the alloy surface. The creep rupture life of this alloy in PNP-He was found to be one-third of that in He-2, which was mainly caused by the formation of carbide depleted zone along grain boundaries due to decarburization in PNP-He.

The alloy hardened by α -W precipitation, KSN and 113MA, was suffered from the environmental effects resulting in the formations of α -W and grain boundary carbide depleted zones. The creep rupture life of KSN containing highest concentration of tungsten, 26%W, were found to be almost the same in the two environments, although this alloy was remarkably decarburized in PNP-He. Because KSN was mainly hardened by very fine precipitates of α -W, it was considered that the creep rupture life was little affected by decarburization.

The alloy SZ was hardly decarburized in PNP-He, showing a good resistance to corrosion.

1. 緒 言

高温ガス炉の核熱エネルギーを鉄鉱石の直接製鉄にプロセスヒートとして利用する原子力製鉄システムの開発が我が国において国家的プロジェクトとして推進されてきた。本システムは、高温ガス炉から出てくる 1 000°C、40 気圧の He を中間熱交換器において He-He の熱交換を行い、得られる 925°C、45 気圧の He により製鉄に用いる還元ガスを加熱する方式をとっている。本システムを開発するにあたって金属材料面での重要な課題の一つは、1 000°C の He 雰囲気中で使用される中間熱交換器伝熱管用の耐熱合金を開発することである。高温

ガス炉から出てくる He には数ないし数百 ppm といった微量の H_2O 、 H_2 、 CH_4 、 CO 、 CO_2 などが含まれ、耐熱合金は酸化のみならず浸炭あるいは脱炭も受ける¹⁾。高温ガス炉の He は低酸化ポテンシャルという特異な環境なので、大気中よりもむしろ腐食性が強い。中間熱交換器用の耐熱合金には、10 万 h のクリープ破断強度として 1 kg/mm² 以上が要求されている。このため、1 000°C の腐食性 He 雰囲気中でも長時間にわたって安定な耐熱合金の開発が要求されてきた。

一方、高温ガス炉の核熱をプロセスヒートあるいは発電用として利用するシステムの開発は、我が国の他に西ドイツや米国でも進められており、システムの違いによ

昭和 56 年 4 月本会講演大会にて発表 昭和 56 年 11 月 6 日受付 (Received Nov. 6, 1981)

* 金属材料技術研究所筑波支所 工博 (Tsukuba Laboratories, National Research Institute for Metals, 1-2-1 Sengen Sakuramura Niihari-gun 305)

*² 金属材料技術研究所筑波支所 (Tsukuba Laboratories, National Research Institute for Metals)

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

Alloy	C	Ni	Cr	W	Mo	Co	Al	Ti	Fe	B	Zr	S	Si	Mn	P	Nb
R4286	0.046	55.66	18.89	5.8	3.98	10.65	2.13	2.41	0.31	0.0036	0.054	0.004	0.06	—	0.002	—
SZ	0.04	61.877	27.65	5.04	5.02	—	—	—	—	0.0056	0.017	0.009	0.02	0.32	0.001	—
KSN	0.028	57.79	15.88	25.83	—	—	—	—	—	—	0.033	0.004	0.005	0.007	0.003	0.42
113MA	0.035	59.085	22.64	17.69	—	—	—	0.47	—	—	0.032	0.003	0.04	—	0.005	—

Table 2. Impurity contents in He-2 and PNP-He (ppm)

	H ₂ O	H ₂	CH ₄	CO	CO ₂	N ₂
He-2	3	300	4	100	1	<5
PNP-He	1.5	500	20	20	1	<5

り He 中に含まれる不純物の濃度はおのおの異なる。耐熱合金は He 中の微量な不純物によつて厳しい腐食を受けるので、不純物濃度が異なれば腐食の受け方の違いを通してクリープ破断特性も影響を受けることが予想される。

金属材料技術研究所では、中間熱交換器用材料として我が国で開発された 5 種類の耐熱合金 (R4286²⁾, SZ³⁾, KSN⁴⁾, 113 MA⁵⁾, NSC-1⁶⁾), ハステロイ X の改良合金であるハステロイ XR⁷⁾, インコネル 617 等につき、我が国の高温ガス炉近似 He の一つである第 2 He 及び西ドイツの近似 He (PNP-He, Prototypanlage Nukleare Prozezwärme) との 2 種類の不純 He 中でクリープ破断試験を実施してきた。本論文では、上記合金のうち 4 種類の耐熱合金 (R4286, SZ, KSN, 113 MA) につき、クリープ破断特性、特に破断寿命に及ぼす 2 種類の不純 He の雰囲気効果を比較検討した結果を述べる。

2. 試料及び実験方法

試料の化学組成を Table 1 に示す^{2)~5)}。各合金とも Ni 基の合金であり、W や Mo を多量に含有させ γ 相の固溶強化を施している。本試験温度の 1000°C で析出する第二相は、R4286 では Cr, W, Mo の炭化物と Ni₃(Al, Ti) の γ' , SZ では Cr, W, Mo の炭化物, KSN 及び 113 MA では Cr, W の炭化物と α -W⁸⁾ である。試験片の形状は、平行部径 6 mm, 標点間距離 30 mm の丸棒である。

クリープ破断試験は、シングル型のレバー式定荷重試験機を用いて、1000°C の第 2 He 及び PNP-He 中で行つた。Table 2 に He 中の不純物組成を示す。第 2 He 中の不純物組成は、我が国の直接製鉄用高温ガス炉の正常運転時の炉出口組成を想定して定められたものである⁹⁾。PNP-He は、西ドイツにおけるプロセスヒート用高温ガス炉の不純 He である。なお、試験機には MO-RE II 製のレトルトを用いてあるが、He 中の不純

物とレトルトが高温で反応し不純物が消費されることを防ぐため、レトルト内面は Ni で内張りを施した。また、大気への混入を避けるために、プルロッドはレトルト上部に取付けたベローの上部フランジと O リングにより固定した。このため、試験片のクリープ伸びに伴つて、プルロッドはベローと一体となつて変位する。試験中の He 圧力はゲージ圧で 0.4 kg/cm² で、He 流量は 300 cc/min である。この流量は、試験片平行部の単位表面積当たりの流量に換算すると 53 cc/min·cm² となり、試験目的に十分適合する。負荷応力は各合金とも 2 水準で、R4286 では 3.7 及び 3.0 kg/mm², SZ では 2.3 及び 1.9 kg/mm², KSN では 3.0 及び 2.3 kg/mm², 113 MA では 4.0 及び 3.0 kg/mm² である。試料の温度は、平行部の両端に直径 0.1 mm のニクロム線で結びつけた 2 対の白金-白金ロジウム熱電対にて測定した。クリープ曲線は、プルロッドの変位量をダイヤルゲージで定期的に測定して求めた。

試験を開始する際には、試験機内を 10⁻⁶ Torr に真空排気し次いで He を流入させる操作を 2~3 回繰り返した後、He 流量を 300 cc/min に調節して昇温した。He の供給は、循環式 He ループにより行つた。すなわち、各試験機からの戻りガスを高純度 He に精製し、次に所定の濃度の不純物を添加して各試験機に供給した。He の精製及び不純物添加操作の詳細については、著者らの一部がすでに報告した論文⁹⁾ を参照されたい。He 中の不純物濃度の測定は、ガスクロマトグラフ及び水分計で行つた。なお、後述するように、本試験の He 中で酸化される合金元素は Cr, Mn, Al, Ti などである。

破断した試料について、破面及び縦断面の組織を走査型電子顕微鏡及び光学顕微鏡で観察した。合金元素の濃度分布は、X線マイクロアナライザーで調べた。炭素濃度の測定は、LECO 社 IR-12 型炭素分析器で行つた。本実験は比較的短時間の試験なので、試験片平行部から深さ約 1 mm までの表面層を水冷の高速カッターにて 4 面切り出して分析した。

3. 実験結果

3.1 第 2 He と PNP-He の炭素及び酸素ポテンシャルの比較

Fig. 1 に、各合金の表面層の炭素濃度の平均値を破断

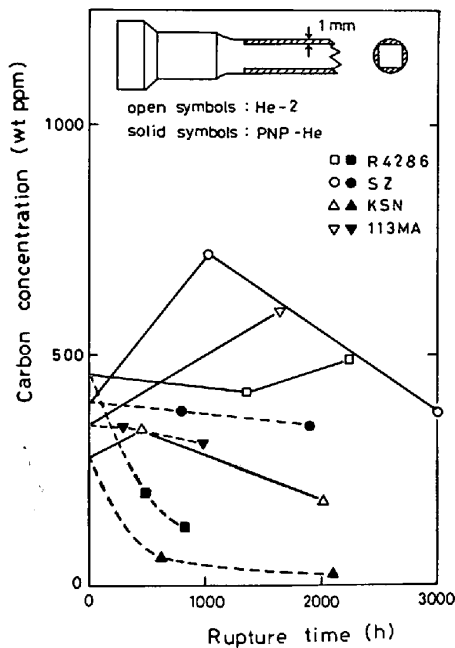
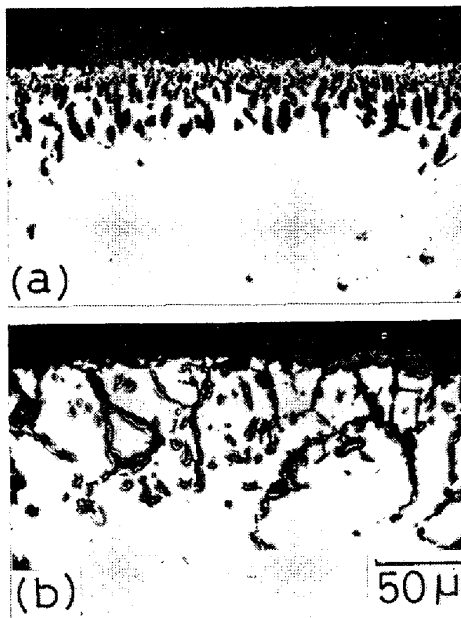


Fig. 1. Carbon concentration of the surface layer, about 1 mm in thickness, of the alloys after creep rupture testing in He-2 and PNP-He at 1000°C, as a function of rupture time. For carbon analysis, the hatched parts shown in the figure were cut from the gauge portion of the specimen by using water-cooled high speed cutter.



(a) 3.0 kg/mm² in He-2, $t_r=2221$ h,
(b) 3.0 kg/mm² in PNP-He, $t_r=820$ h.

Photo. 1. Internal oxides formed in R4286 after creep rupture testing in He-2 and PNP-He at 1000°C.

時間の関数として示す。各合金とも、PNP-He 中の方が第 2 He 中に比べて炭素濃度が低い。このことは、1000°C では PNP-He の方が第 2 He よりも炭素ポテンシャルが小さいことを示唆している。PNP-He 中で

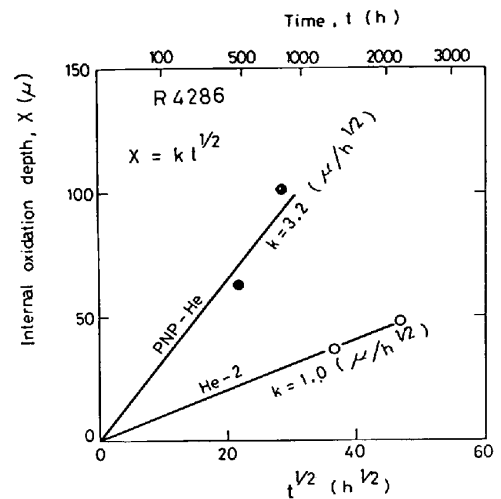


Fig. 2. Parabolic plots of the internal oxidation depth of R4286 in He-2 and PNP-He at 1000°C.

は、各合金とも短時間から脱炭が進行している。脱炭量と合金組成との相関をみると、SZ や 113 MA のように Cr 含有量の多い合金では脱炭量が少なく、R4286 や KSN のように Cr 含有量の少ない合金は脱炭量が多い。同様な傾向は、行俊ら⁹⁾によつてすでに見出されている。

酸素ポテンシャルの比較は、雰囲気中の酸素分圧に敏感な内部酸化深さを測定して評価した。R4286 は Al を 2 wt% も含有するので、Photo. 1 に示すように内部酸化物が多数生成した。X線マイクロアナライザーによる元素分析から、黒色の析出物は Al の酸化物と同定された。内部酸化の進行速度は、Fig. 2 に示すようにほぼ放物線速度則⁹⁾に従い、酸素の合金中への侵入速度が律速過程であることを示唆している。放物線速度定数を比較すると、PNP-He 中の方が第 2 He 中に比べて約 3 倍も大きい。この差は、試験温度が同一なため合金中の酸素の拡散速度も同一なので、2つの He 中の酸素分圧が異なることによつて生じるものと考えられる。Fig. 2 の結果は、PNP-He の方が第 2 He よりも酸素分圧が高いことを示唆している。

以上の結果より、1000°C では PNP-He の方が第 2 He に比べて脱炭性及び酸化性が大きいことがわかった。

3.2 クリープ破断特性の比較

Fig. 3 に、各合金について負荷応力と破断時間との関係を示す。二つの He 中での破断寿命を比較すると、R4286 と 113 MA では PNP-He 中の方が第 2 He 中に比べて低く、KSN ではほぼ等しく、SZ では負荷応力 2.3 kg/mm² の場合にはほぼ等しく 1.9 kg/mm² の場合には PNP-He 中の方が第 2 He 中に比べて若干低

い。以下に、破断寿命の差の原因を調べた結果を各合金について示す。

(1) R4286

本報告で取扱う合金のうち、R4286 では2つの He 中の破断寿命に最も大きな差が現れた。クリープ曲線を比較すると、Fig. 4 に示すように、クリープ初期からすでに PNP-He 中では第2 He 中に比べて歪み速度が大きい。このことは、PNP-He 中で破断寿命を低くする雰囲気効果がクリープ初期から合金に作用していることを示唆している。

Photo. 2 に R4286 の縦断面組織を示す。結晶粒界上の析出物は、Cr, W, Mo の炭化物であり、粒内の微細な析出物は $Ni_3(Al, Ti)$ の γ' である。R4286 は

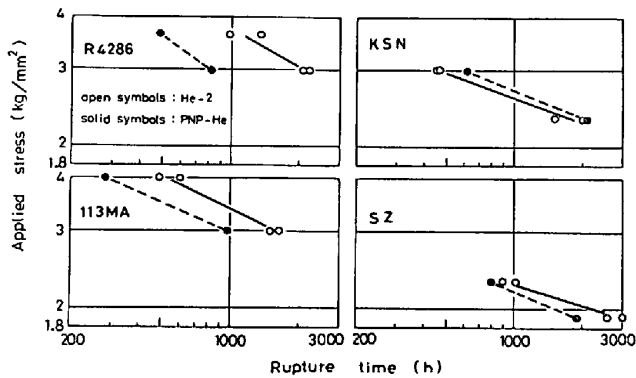


Fig. 3. Creep rupture strength of the alloys in He-2 and PNP-He at 1000°C.

PNP-He 中で脱炭するため、Photo. 2(b) に示すように粒界炭化物の欠乏層が生じる。第2 He 中ではごくわずかに浸炭するが、Photo. 2(a)にみられるように粒界炭化物欠乏層が表面近傍に生じる。ただし、欠乏層深さは PNP-He 中に比べると非常に小さい。

Fig. 5 に、PNP-He 中で破断した R4286 の縦断面について、Cr, O, Al, Ti の濃度分布を特性X線強度の線分析により調べた結果を示す。合面表面に Cr と Ti の酸化皮膜が生成している。また、Al の内部酸化物が表面近傍に生成している。R4286 は γ' による析出強

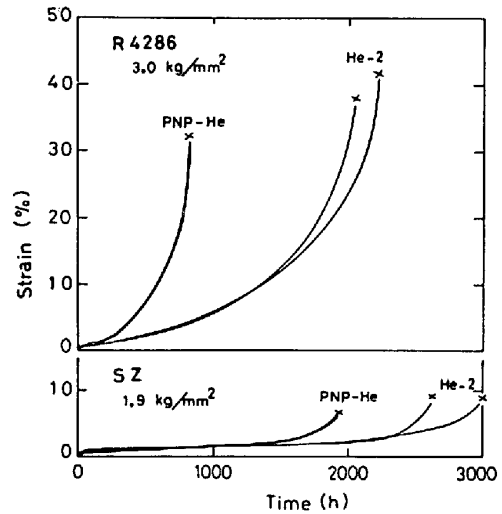
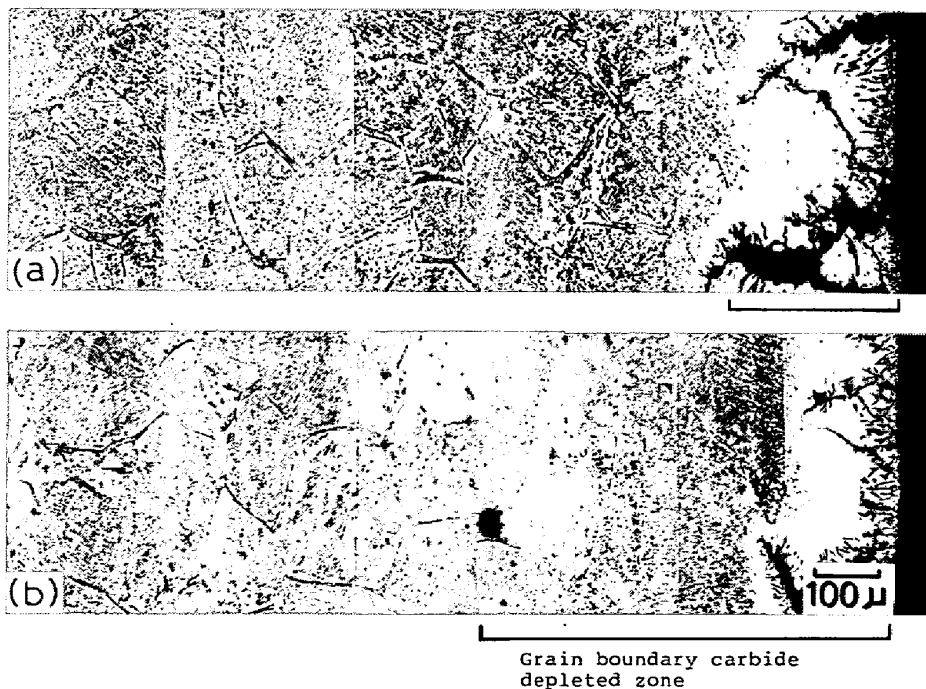


Fig. 4. Creep curves of R4286 and SZ in He-2 and PNP-He at 1000°C.



(a) 3.0 kg/mm² in He-2, $t_r=2221$ h, (b) 3.7 kg/mm² in PNP-He, $t_r=488$ h.

Photo. 2. Microstructures of R4286 after creep rupture testing in He-2 and PNP-He at 1000°C.

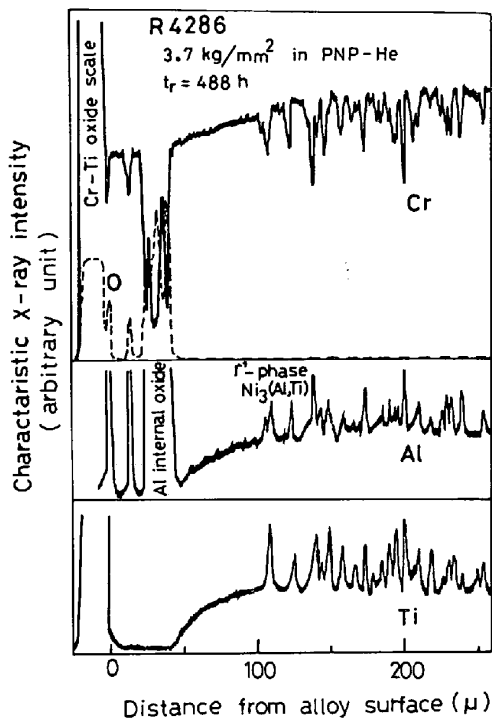


Fig. 5. Characteristic X-ray intensity profiles of O, Cr, Al and Ti on the cross section of R4286 after creep rupture testing of 488 h and 3.7 kg/mm² in PNP-He at 1000°C.

化が施されているが、表面近傍に γ' 欠乏層も生じる。これは、Al と Ti が酸化物を生成し合金中の濃度が低下するためである。このように R4286 ではクリープ変形中に、表面近傍に粒界炭化物欠乏層が生じる他に、表面に Cr と Ti の酸化皮膜が、合金中に Al の内部酸化物が生成し、Al と Ti が酸化することにより γ' 欠乏層が生じる。

Fig. 6 に、第 2 He と PNP-He 中における粒界炭化物欠乏層深さ、Al の内部酸化深さ、 γ' 欠乏層深さを破断時間の関数として比較して示す。これらの変質層が占める体積率を右側の縦軸に示したが、これに関しては 4 節で議論する。Fig. 6 において、粒界炭化物に関しては、PNP-He 中では脱炭するため欠乏層深さは第 2 He 中に比べて非常に大きく、同一時間で比較すると 10 倍にも及ぶ。Al の内部酸化深さ及び γ' 欠乏層深さについても PNP-He 中の方が大きい。粒界炭化物欠乏層深さの場合ほど大きな差はない。このことから、PNP-He 中で R4286 の破断寿命が低くなる主な原因は、脱炭によつて粒界炭化物が著しく欠乏するためであると考えられる。不純 He 中で脱炭によつてクリープ破断寿命が著しく低くなる現象は、インコネル 617 について報告されている⁸⁾¹⁰⁾¹¹⁾。

(2) KSN

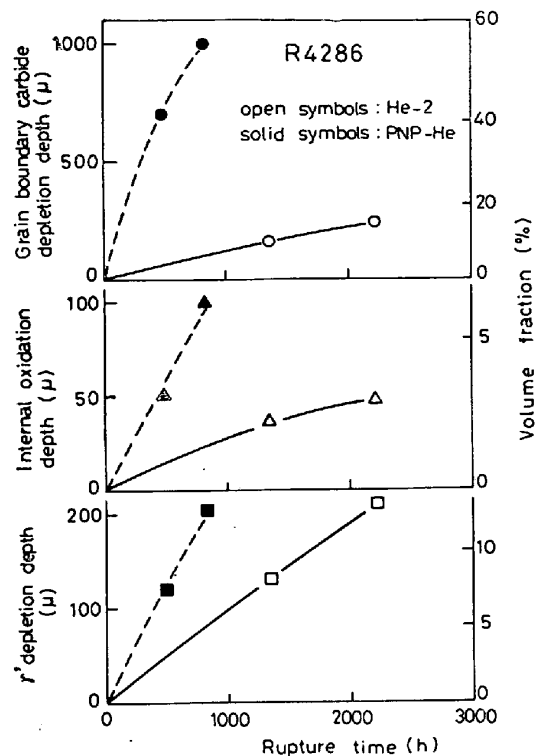


Fig. 6. Depths of grain boundary carbide depletion, of Al internal oxidation and of γ' depletion of R4286 after creep rupture testing in He-2 and PNP-He at 1000°C, as a function of rupture time. Volume fraction of these affected zones is shown in the right-hand side of ordinate, where the specimen diameter is assumed to be 6 mm.

KSN では、PNP-He 中で著しく脱炭するにもかかわらず、破断寿命は二つの He 中ではほぼ等しい。PNP-He 中で負荷応力 2.3 kg/mm² で試験した試料の炭素濃度は、表面層と中心部の両者とも 30 wt ppm 程度であり、中心部まで脱炭していた。PNP-He 中で著しく脱炭するにもかかわらず破断寿命が第 2 He 中とほぼ等しい結果は、KSN の強化の主因子が炭化物よりもむしろ他の因子によつていることを示唆している。

Photo. 3 に、PNP-He 中で破断した KSN の縦断面の走査電顕写真を示す。Fig. 7 には Cr と W の濃度分布を示す。Fig. 7 において W 濃度の非常に高い部分が多数みられるが、これは Photo. 3 の白色の微細な析出物に相当し α -W である。ここで特徴的な点は、表面近傍に α -W の欠乏層が生じることである。 α -W 欠乏層では、Cr 濃度が低下し逆に W 濃度が増加している。Cr 濃度の低下は、合金表面に Cr の酸化皮膜が生成するため合金中の Cr が消費されたものである。W 濃度の増加は、Cr 濃度の低下に伴つて相対的に W 濃度が増加したものであり、W が合金内部から表面に向かつて拡散移動したのではない。 α -W 欠乏層の生成は次の

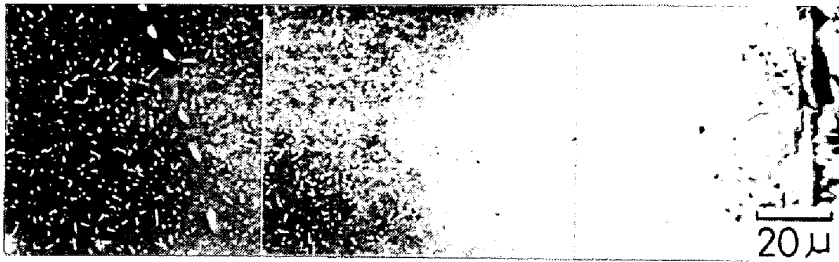


Photo. 3. Scanning electron micrograph of the cross section of KSN after creep rupture testing of 2 127 h and 2.3 kg/mm² in PNP-He at 1 000°C. Whitch fine precipitates in the alloy are α-W, which are depleted near the alloy surface.

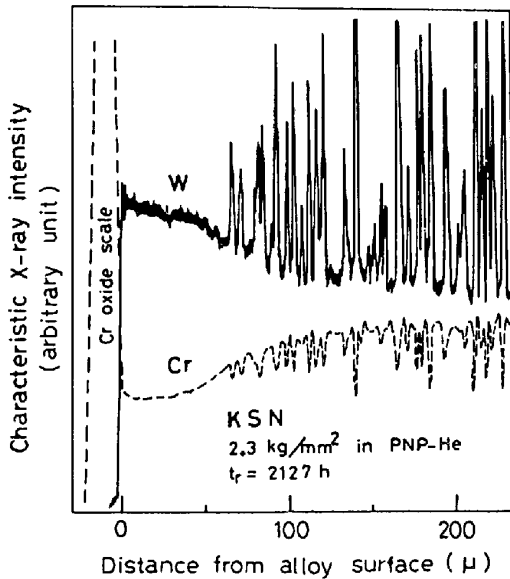


Fig. 7. Characteristic X-ray intensity profiles of Cr and W on the cross section KSN after creep rupture testing of 2 127 h and 2.3 kg/mm² in PNP-He at 1 000°C.

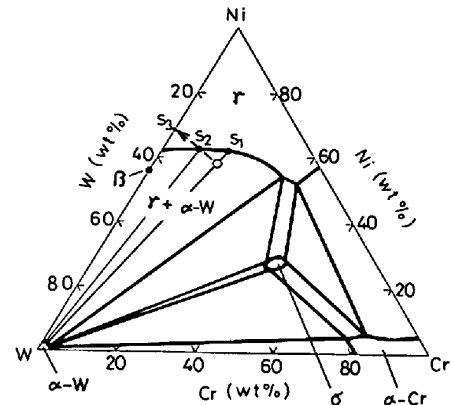


Fig. 8. Phase diagram of the Ni-Cr-W ternary alloy at 1 000°C, by Kikuchi et al¹⁰⁾. The open circle shows the composition of KSN. As the Cr concentration decreases due to the formation of Cr oxide scale, the composition of γ phase changes in the direction of S₁→S₂→S₃. This changes the alloy phase from γ+α-W to γ single phase.

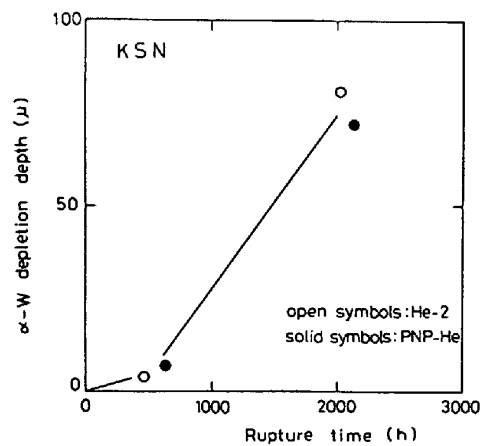


Fig. 9. Depth of α-W depleted zone of KSN after creep rupture testing in He-2 and PNP-He at 1 000°C, as a function of rupture time.

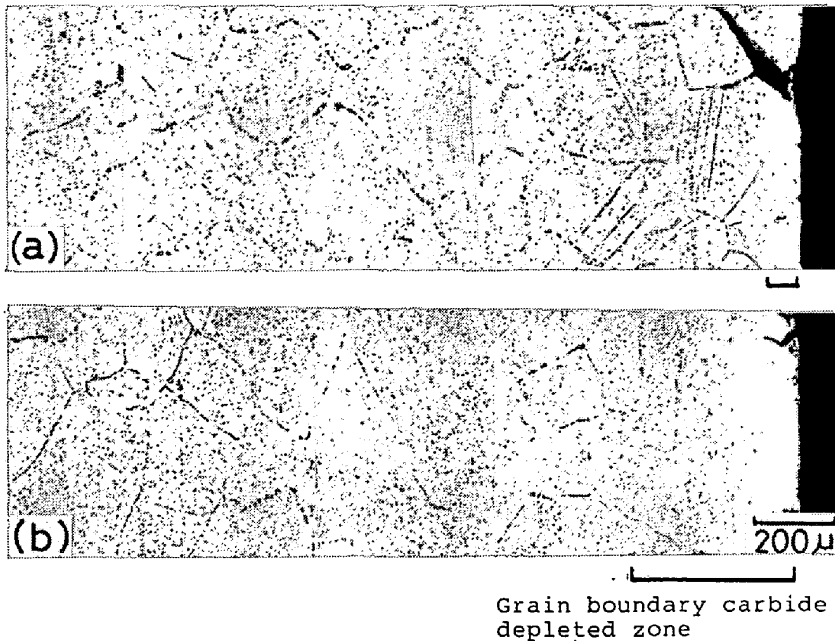
ように考えて理解できる。Fig. 8 に、菊池ら¹²⁾ によつて報告されている Ni-Cr-W 三元合金の 1 000°C における状態図を示す。KSN はほとんど Ni, Cr, W の三元素より成つているので近似的に Ni-Cr-W 三元合金とみなせる。図中に KSN に相当する組成を白丸印で示す。KSN が酸化を受けず時効析出のみが起るならば、1 000°C で出現する相は白丸印を通る共役線の両端の組成の γ と α-W の二相である。ところが、本試験におけるように Cr の酸化皮膜の生成に伴つて合金表面近傍の Cr 濃度が低下すると、γ 相の組成は相境界線上を S₁ から S₂ に向かつて変化する。さらに Cr 濃度が低下すると、合金組成が γ と α-W の二相領域から γ 単相領域へ移り、α-W は再固溶して消滅し、γ 相の組成が S₃ に向かつて変化する。このように、本試験条件では W は酸化されないが、Cr の酸化を通して間接的に α-W が再固溶する。

Fig. 9 に、α-W 欠乏層深さを破断時間の関数として示す。第 2 He と PNP-He 中で差は認められない。KSN が PNP-He 中で著しく脱炭するにもかかわらず

第 2 He 中とほぼ等しい破断寿命を有するのは、クリープ破断強度が主として α-W の析出強化と γ 相の固溶強化によつており、α-W 欠乏層深さが二つの He 中でほぼ等しいためであると考えられる。

(3) 113 MA

113 MA では、R4286 の場合ほどの大差はないが、PNP-He 中の破断寿命は第 2 He 中に比べて低い。



(a) 3.0 kg/mm² in He-2, t_r = 1643 h.
 (b) 3.0 kg/mm² in PNP-He, t_r 979 h.

Photo. 4. Microstructures of 113MA after creep rupture testing in He-2 and PNP-He at 1000°C. Precipitates at the grain boundaries are Cr-W carbides, and those in the matrix are α -w.

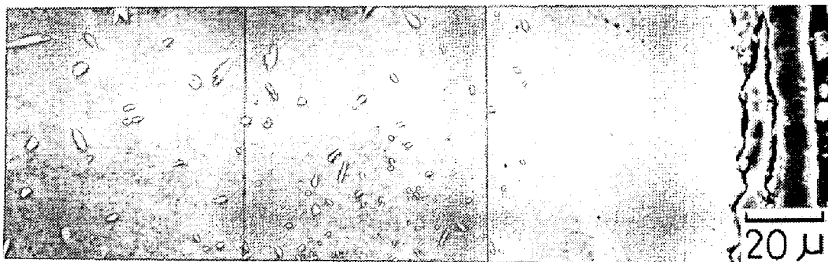


Photo. 5. Scanning electron micrograph of the cross section of 113MA after creep rupture testing of 979 h and 3.0 kg/mm² in PNP-He at 1000°C. The α -W precipitates in 113MA are found to have larger size than those in KSN.

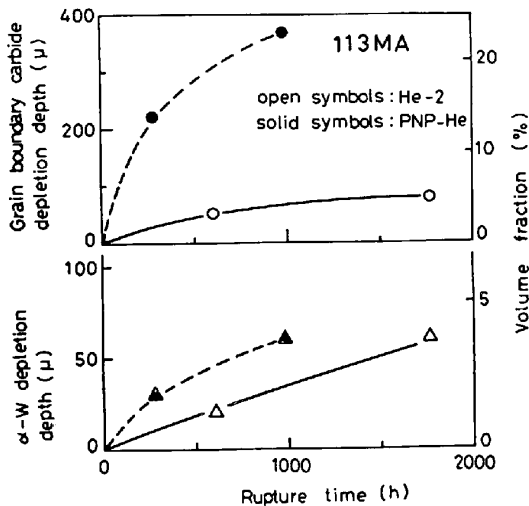


Fig. 10. Depths of grain boundary carbide and α -W depleted zones of 113MA after creep rupture testing in He-2 and PNP-He at 1000°C, as a function of rupture time. Volume fraction of these affected zones is shown in the right-hand side of ordinate, where the specimen diameter is assumed to be 6 mm.

Photo. 4 に 113 MA の縦断面組織を示す。結晶粒界上の析出物は主として Cr, W の炭化物であり、粒内の微細な析出物は α -W である。粒界炭化物の欠乏層深さ

は、PNP-He 中で脱炭するため第 2 He 中に比べて大きい。第 2 He 中では Fig. 1 に示したように浸炭量が多いが、Photo. 2(a) に示した R4286 の場合と同様に表面のごく近傍に粒界炭化物欠乏層が生じる。浸炭による炭化物の顕著な生成は、Photo. 4(a) からわかるように合金表面から 100 μ 以上離れた部分にみられ、粒界炭化物が富化するのみならず粒内の双晶上にも炭化物が析出している。表面近傍には Photo. 5 に示すように α -W 欠乏層も生じる。

Fig. 10 に、第 2 He と PNP-He 中における粒界炭化物と α -W の欠乏層深さを破断時間の関数として示す。二つの He 中について比較すると、粒界炭化物欠乏層深さには大きな差が現れるが、 α -W 欠乏層深さには差がほとんど認められない。このことから、113 MA の破断寿命が PNP-He 中で低くなる主な原因は、脱炭によつて粒界炭化物の欠乏層がある程度広範囲に生じるためであると考えられる。

(4) SZ

SZ の破断寿命は、負荷応力 2.3 kg/mm² の場合には二つの He 中でほぼ等しいが、1.9 kg/mm² の場合には PNP-He 中の方が第 2 He 中に比べて若干低い。1.9



Photo. 6. Fracture surface of SZ after creep rupture testing at 1.9 kg/mm^2 in PNP-He at 1000°C , showing an intergranular fracture.

kg/mm^2 の場合のクリープ曲線を比較すると、Fig. 4 に示したように定常クリープ段階までは二つの He 中でほぼ等しい。破断寿命の差は、三次クリープ開始時期の差によつている。

破断した SZ の組織を観察したところ、合金表面にはクラックがほとんど生成していなかった。破面は、Photo. 6 に示すように脆性的様相の強い粒界破断を呈している。SZ では、三次クリープ段階に入ると結晶粒界にクラックが発生し、いつたんクラックが発生するとそれが結晶粒界に沿って進展し破断に至るため、破断部以外の場所にクラックがほとんど認められなかつたものと考えられる。このことから、負荷応力 1.9 kg/mm^2 の場合の破断寿命の差はクラック発生時期の差によるものと考えられる。

二つの He 中での SZ の炭素濃度を比較すると、Fig. 1 に示したように、破断寿命がほぼ等しい 2.3 kg/mm^2 の場合には第 2 He 中で浸炭するため PNP-He

中に比べてかなり多いが、寿命に差がある 1.9 kg/mm^2 の場合には両者ともほぼ等しい。従つて、 1.9 kg/mm^2 での寿命の差は、炭素濃度の差によるとは考え難く、機械的応力によるクラック発生の確率的なばらつきによつている可能性がある。

4. 考 察

ここでは、各合金の破断寿命に影響を及ぼす不純 He の雰囲気効果について検討する。合金によつて強化因子が異なり、腐食の受け方も異なるため、第 2 He と PNP-He 中での破断寿命に顕著な差が現われる合金とそうでない合金が認められた。

R4286 の破断寿命には最も顕著な差が現れ、PNP-He 中の破断寿命は第 2 He 中の約 $\frac{1}{3}$ であった。R4286 は γ' や炭化物による析出強化が施されているが、腐食によつて γ' 及び粒界炭化物の欠乏層が生じるため、合金表面近傍ではこれらの強化因子の寄与が小さくなる。特に、PNP-He 中では脱炭するため粒界炭化物欠乏層が広範囲に生じ寿命が低くなる主要原因となつている。R4286 には Al の内部酸化物も生成する。この酸化物は、Photo. 1 にみられるように細長い形状をしているので、合金の強度よりもむしろクラックの進展に影響を及ぼすと考えられる。疲労の場合には、針状の内部酸化物がクラックの進展を促進するという報告が多い⁽¹³⁾。R4286 の場合、PNP-He 中で生成した内部酸化物は第 2 He 中に比べて細長く鋭い形状をしている。この内部酸化物の形状の違いがクラックの進展にどのように影響するのかをみるために、第 2 He と PNP-He 中で合金表面に発生したクラックの先端を観察した。それを Photo. 7 に示す。PNP-He 中の方が先端が鋭く、第 2 He 中では丸みを帯びている。クラックの前方にも内部酸化物が生成しているが、その形状もまた PNP-He 中

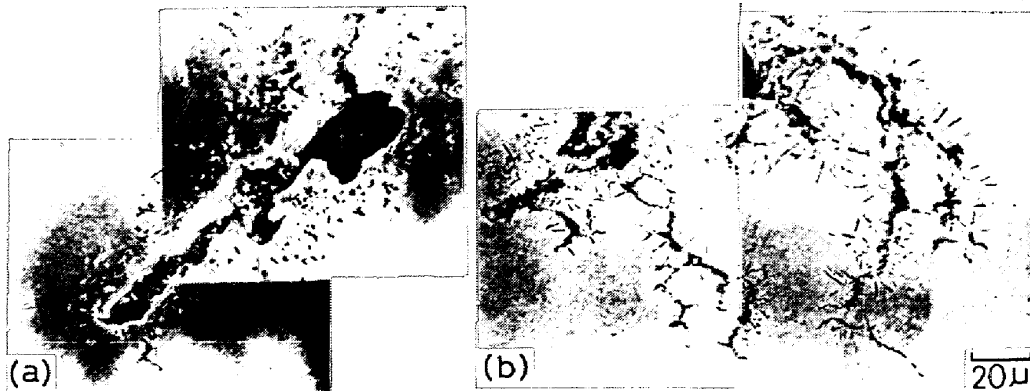


Photo. 7. Morphologies of the surface cracks formed in R4286 after creep rupture testing at 3.7 kg/mm^2 in (a) He-2 and (b) PNP-He at 1000°C

の方が細長く鋭い。このことから、内部酸化物の成長速度が大きい PNP-He 中では第 2 He 中に比べてクラックの進展がより促進されていると考えられる。なお、R 4286 の合金表面には多数のクラックが生成しているのが認められたが、これは Al の内部酸化物が生成するためであると考えられる。

R 4286 に生じた粒界炭化物や γ' の欠乏層及び Al の内部酸化物の生成層が試験片平行部の全体積の中でどの程度の割合を占めているかをみるために、Fig. 6 の右縦軸に平行部の直径を 6 mm としたときの各因子が占める体積率を示した。実際の破断材では、破断部近傍の直径が最小で、場所によつて直径が異なり上述の体積率を一義的に定められないので、直径として試験開始時の値を用いた。このため Fig. 6 に示した体積率は、低応力長時間試験に際して各因子がどのような時間依存性をもつかの相対的比較の目安を与えられられる。図で、PNP-He 中での粒界炭化物欠乏層が占める体積率は 1000 h でも 60% に及ぶ。この因子は、脱炭速度が大きいため短時間でも顕著な効果が現れる。一方、 γ' 欠乏層は本実験範囲内では寿命の差に大きな効果を及ぼしていないと考えられるが、第 2 He 中でも 3000 h で 20% 近い値を示すので、長時間試験の場合には無視し得なくなると考えられる。

KSN の破断寿命は、PNP-He 中で著しく脱炭するにもかかわらず、二つの He 中ではほぼ等しかった。これは、KSN のクリープ破断強度が主として α -W の析出強化と γ 相の固溶強化によつているためと考えられる。渡辺と千葉¹⁴⁾の報告によると、KSN の組成では析出する炭化物は M_6C と推定される。 M_6C はクリープ破断強度に効果がないと報告されているので、KSN は脱炭しても寿命が低くならなかつたものと考えられる。

113 MA の破断寿命は、R 4286 の場合ほどの大差はないが、PNP-He 中の方が第 2 He 中に比べて低かつた。113 MA は γ 相の固溶強化に加えて α -W や $M_{23}C_6$ による析出強化が施されており、 $M_{23}C_6$ はクリープ破断強度の向上に顕著な効果を有することが報告されている¹⁴⁾。PNP-He 中では脱炭によつて有効な強化因子である $M_{23}C_6$ の粒界炭化物がある程度広範囲に欠乏したため、第 2 He 中に比べて寿命が低くなつたものと考えられる。前述した KSN の破断強度が α -W の析出強化や γ 相の固溶強化によつているのに対し、113 MA では $M_{23}C_6$ も破断強度に寄与しているため脱炭すると寿命が低くなるものと考えられる。

113 MA に生じた粒界炭化物と α -W の欠乏層が占める体積率を Fig. 10 の右側の縦軸に示した。この場合

も、Fig. 6 に示した R 4286 の場合と同様に試験片平行部の直径を 6 mm とした。 α -W 欠乏層の占める体積率は 2000 h でも 5% 程度である。しかし、高温ガス炉の中間熱交換器は数年間にわたつて使用されるので、長時間では α -W 欠乏層の破断寿命への影響が無視できなくなる可能性も考えられる。 α -W 欠乏層は Cr の酸化に伴う Cr 欠乏層生成によつて間接的に生じるので、耐酸化性向上は今後とも重要な課題となろう。

ところで、113 MA と R 4286 は第 2 He 中で浸炭するが、Photo. 2(a) 及び 4(a) からわかるように合金表面近傍に粒界炭化物欠乏層が生じた。浸炭するにもかかわらず炭化物欠乏層が生じた原因として、浸炭が腐食の早期に起こりその後脱炭が起こるため、あるいは浸炭はするが表面近傍は酸化も受けるため炭化物が不安定となり固溶して内部の粒界に再析出するためなどの可能性が挙げられる。しかし、この炭化物欠乏層生成の原因は現在のところ明らかでない。なお、浸炭と酸化が同時に起こる場合に、顕著な浸炭層が合金表面からある程度離れた内部に生じる例が Alloy 800 について報告されている¹⁵⁾。

SZ は、耐食性に優れ PNP-He 中でもほとんど脱炭しなかつた。負荷応力 2.3 kg/mm² の場合には、第 2 He 中でかなりの量浸炭するが破断寿命は PNP-He 中とはほぼ等しかつた。また 1.9 kg/mm² の場合の炭素濃度は第 2 He, PNP-He 中ともほぼ等しかつた。このように、SZ は脱炭しにくい上に浸炭しても寿命はほとんど変わらず、両 He 中で破断寿命への雰囲気効果には顕著な差は認められなかつた。

5. 結 論

我が国で開発された 4 種類の原子力製鉄用 Ni 基耐熱合金について、我が国及び西ドイツの高温ガス炉用不純ヘリウムの第 2 He 及び PNP-He 中で 1000°C におけるクリープ破断特性を調べ、以下の結論を得た。

(1) 破断材の炭素濃度は、各合金とも PNP-He 中の方が第 2 He 中に比べて低く、PNP-He 中では各合金とも脱炭した。R 4286 に生成した Al の内部酸化物の成長速度は PNP-He 中の方が第 2 He 中よりも大きかつた。これらの結果から、1000°C では PNP-He の方が第 2 He に比べて脱炭性も酸化性も強いことがわかつた。

(2) R 4286 の PNP-He 中の破断寿命は、第 2 He 中の約 $\frac{1}{3}$ であつた。R 4286 の合金表面近傍には、腐食によつて γ' 欠乏層、Al の内部酸化物、粒界炭化物欠乏層が生じた。PNP-He 中で寿命が低くなる主な原

因は、脱炭するため粒界炭化物欠乏層が広範囲に生じたことである。

(3) KSN は PNP-He 中で著しく脱炭するにもかかわらず、PNP-He 中の破断寿命は第 2 He 中とほぼ等しかつた。KSN の破断強度は主として α -W の析出強化と γ 相の固溶強化によつてゐるため、脱炭しても寿命が低くならなかつたものと考えられる。

(4) 113 MA の破断寿命は、PNP-He 中の方が第 2 He 中よりも低かつた。これは、PNP-He 中で脱炭するためと考えられる。113 MA にも KSN と同様に α -W が析出した。しかし、113 MA は $M_{23}C_6$ によつても強化されているため、脱炭すると寿命が低くなるものと考えられる。

(5) SZ は耐食性に優れ PNP-He 中でもほとんど脱炭しなかつた。このため、両 He 中で破断寿命への雰囲気効果には顕著な差は認められなかつた。

本研究は、通産省工業技術院大型プロジェクト「高温還元ガス利用による直接製鉄技術の研究開発」の一環として行われたものである。R4286 と 113 MA の試験片は日立金属(株)、KSN は(株)神戸製鋼所、SZ は住友金属工業(株)より提供された。また、本研究の遂行に当たり、各合金の負荷応力や He 流量などの試験条件は原子力製鉄技術研究組合、直接製鉄耐熱合金ワーキンググループなどの各種委員会の御助言をいただいて定められた。関係各位に深甚の謝意を表します。有益な討論をいただいた当所平野敏幸博士に感謝します。

文 献

- 1) 田辺龍彦, 平野敏幸, 吉田平太郎: 日本金属学会報, 19 (1980), p. 833
- 2) 渡辺力蔵, 九重常男: 鉄と鋼, 61 (1975), p. 2274
- 3) 行俊照夫, 榎木義淳, 吉川州彦: 鉄と鋼, 65 (1979), p. 994
- 4) 太田定雄, 青田健一, 元田高司: 鉄と鋼, 65 (1979), p. 1031
- 5) 渡辺力蔵, 千葉芳孝: 鉄と鋼, 63 (1977), p. 118
- 6) 細井祐三, 榎原瑞夫, 篠田 暲, 土田 豊, 関野昌蔵, 青木司郎, 増井 昇: 鉄と鋼, 65 (1979), p. 1004
- 7) 新藤雅美, 鈴木富男, 近藤達男: 学振 123 委研究報告, 17 (1976), p. 383
- 8) 田辺龍彦, 坂井義和, 四竈樹男, 藤塚正和, 古屋宜明, 吉田平太郎, 渡辺亮治, 渡辺 享, 新井隆, 依田蓮平: 学振 123 委研究報告, 20(1979), p. 273
- 9) C. WAGNER: Z. Electrochem., 63 (1959), p. 772
- 10) Y. HOSOI, and S. ABE: Met. Trans., 6A (1975), p. 1171
- 11) 美野和明, 大友 暁, 雑賀喜規: 鉄と鋼, 63 (1977), p. 106
- 12) 菊池 実, 田中良平, 梶原正憲, 角屋好邦, 武田修一: 学振 123 委研究報告, 22 (1981), p. 31
- 13) 太田定雄: 材料, 23 (1974), p. 174
- 14) 渡辺力蔵, 千葉芳孝: 鉄と鋼, 65 (1979), p. 1013
- 15) 山崎大蔵, 平田勇夫, 森本立男: 学振 123 委研究報告, 22 (1981), p. 381