

© 1983 ISIJ

原子力製鉄用 Ni-Cr-W 系合金のヘリウム及び 還元ガス雰囲気中クリープ破断特性

論文

田辺龍彦*・四竈樹男*・坂井義和^{*2}・藤塚正和^{*2}荒木 弘^{*2}・吉田平太郎*・渡辺亮治*

Creep Rupture Properties of Ni-Cr-W Alloys for Nuclear Steel Making in Helium and Reducing Gas Atmospheres

Tatsuhiko TANABE, Tatsuo SHIKAMA, Yoshikazu SAKAI, Masakazu FUJITSUKA,
Hiroshi ARAKI, Heitaro YOSHIDA, and Ryoji WATANABE

Synopsis:

Creep rupture properties of Ni-Cr-W alloys developed for nuclear steel making, which precipitate α -W, were investigated in the temperature range from 900°C to 1 050°C in He environment (He-2) which simulates the primary coolant of High Temperature Gas Cooled Reactor (HTGR), and at 900°C in reducing gas environment which is to be used when direct steelmaking system is connected with the primary system of the HTGR. The results were discussed in terms of environmental factors such as carburization, decarburization and oxidation. It was found that the two alloys have the possibility to satisfy the target of R & D, that is, "the alloy should have the 50 000 h rupture strength of more than 1 kg/mm²". Further, the degradation of the rupture strength in the alloy which has α -W as a main strengthener, did not appear in spite of severe decarburization of the alloys.

1. 緒 言

高温還元ガスによる直接製鉄システムを利用した多目的高温ガス炉の中間熱交換器用耐熱材料の開発は通産省の大型プロジェクトの一環として、各メーカーにより精力的に推進されてきた。この経緯については田中らが詳細に報告している¹⁾。このプロジェクトの中で金属材料技術研究所は各メーカーの開発した合金について、一次系の冷却材（不純 He）及び利用系のガス雰囲気（還元ガス）を模擬した雰囲気中におけるクリープ破断試験を実施してきた。

本報告は開発合金のうち α -W を析出する Ni-Cr-W 系合金 (KSN², 113MA³, MA-X70⁴) に関して前述の 2 雰囲気中のクリープ破断試験を行つた結果について述べたものである。

2. 実験方法

クリープ破断試験を不純 He(He-2) 中 900, 1 000 及び 1 050°C で、また還元ガス (R.G.) 中 900°C で実施し、破断後、試料の伸び、絞り測定、金属組織観察及

び炭素分析を行つた。なお実験方法の大部分は阿部らの報告⁵⁾と重複するので相違点を中心述べる。

2.1 供試材

Table 1 に供試材の公称組成を示す。3 合金とも Ni-Cr-W 系合金である。クリープ破断試験片はチャック部が引掛式のもの (He-2) 及びネジ式のもの (R.G.) を用い、その他の形状は阿部らの場合と同様である。供試材の金属組織については田中らの報告¹⁾を参照されたい。

2.2 クリープ破断試験

Table 2 にクリープ破断試験に使用したガス組成を示す。He-2 中試験は閉ループ方式をとり⁶⁾、また R.G. 中試験では種々の安全対策及びガス反応抑制措置を講じた⁷⁾。目標破断時間は He-2 中 1 000°C のみ最長 1 万 h とし、その他の条件では最長 1 500~3 000 h に設定した。ガス流量は両雰囲気中とも 300 cc/min であり、レトルト内ガス圧は 0.4 kg/cm² (He-2), 0.05 kg/cm² (R.G.) だけ大気圧より高かつた。

2.3 組織観察及び炭素分析

クリープ破断後、試料を縦割りにし、光学顕微鏡によ

昭和 56 年 4 月本会講演大会にて発表 昭和 57 年 8 月 26 日受付 (Received Aug. 26, 1982)

* 金属材料技術研究所筑波支所 工博 (Tsukuba Laboratories, National Research Institute for Metals, 1-2 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. Nominal compositions of the alloys.
(wt%)

Alloy	C	B	Mn	Ni	Cr	W	Ti	Nb	Zr
KSN	0.02	—	LAP*	58	16	26	—	0.5	0.04
113MA	0.02	—	LAP*	59	23	18	0.45	—	0.035
MA-X70	0.08	0.005	0.2	60	20	20	—	—	0.05

S, P : LAP* for all alloys. * LAP : low as possible

る組織観察及びX線マイクロアナライザーによるCr, W, C, O元素の線分析あるいは面分析を行つた。

炭素分析は既に報告されている方法⁵⁾により試験片平行部から深さ約0.5mmまでの表面層を4面切り出し、これを試料表面近傍(Outside)の、また残りを試料内部(Inside)の試料として炭素分析を行い脱炭の程度を推定した。

3. 実験結果

3.1 クリープ破断特性

Fig. 1(a)～(c)は3合金(KSN, 113MA, MA-70)のHe-2中及びR.G.中のクリープ破断寿命と負荷応力の関係を示している。3合金とも900°CでのR.G.

Table 2. Compositions of the gaseous mixtures for creep rupture testing.

Environment	H ₂	O ₂	N ₂	CH ₄	CO	CO ₂	H ₂ O
He-2 (vppm)	300	ND*	ND*	4	100	1	3
Reducing Gas (vol%)	80				15	5	

* ND : not detected.

中のデータはHe-2中のデータ線上にのつているので、KSN, 113MAでは2000h程度まで、またMA-X70では200hまでは破断強さは両雰囲気で差がない。

KSN及び113MAの1000°Cのデータを点線のように5万hまで外挿すると、両合金とも1.2kg/mm²の応力となり、大型プロジェクトの合金開発の目標(He中1000°C, 5万hのクリープ破断強度が1kg/mm²以上)¹⁾を上回る。また目標には達しなかつたが、MA-X70も現在鍛造合金として最強といわれるInconel 617合金のデータ⁶⁾に比べすぐれている(Fig. 1(c))。

応力-破断時間曲線の勾配の温度依存性をみるとKSNでは試験温度範囲でほぼ一定の勾配であるが、113MAでは各温度でそれが異なり、特に1050°Cの低応力側

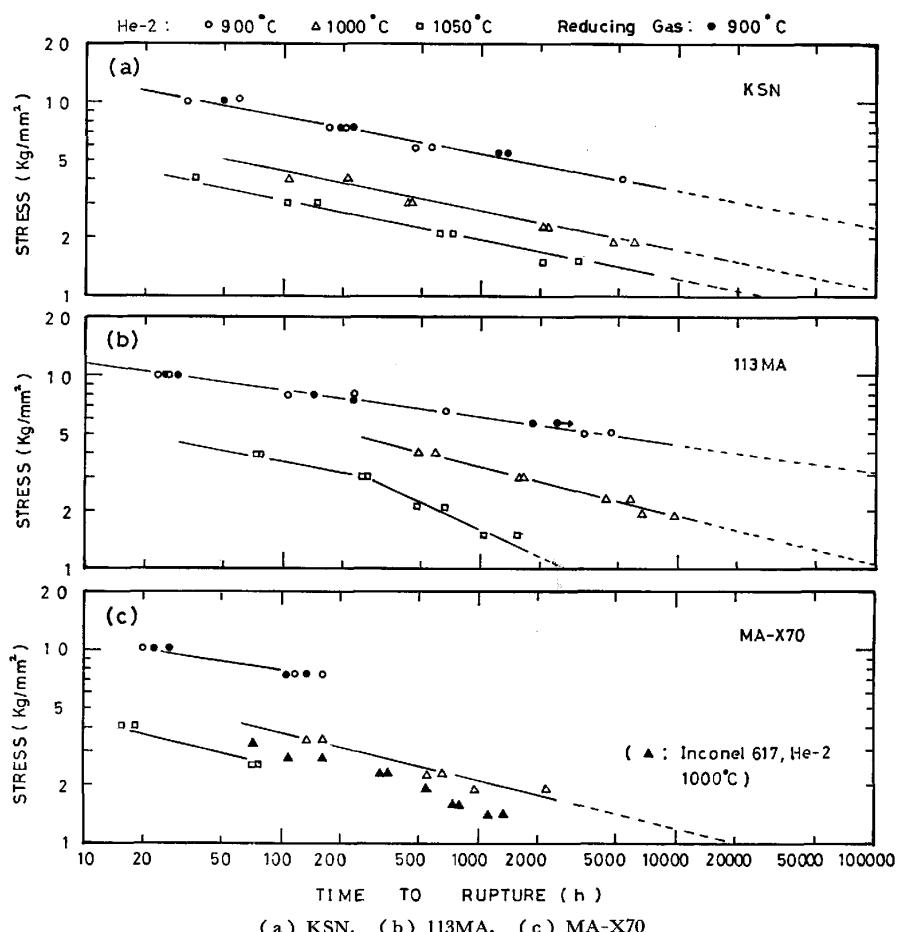


Fig. 1. Stress-time to rupture curves at 900, 1000 and 1050°C in He-2 and R.G.

で著しく急になつてゐる。MA-X70 では少ないデータをそれぞれ延長していくと温度の上昇とともに勾配が減少していくように認められる。

破断伸び及び絞りは 3 合金とも高温低応力ほど低下する傾向にあつたが、問題とする He-2 中 1000°C では破断時間が数千 h の場合、KSN : ~15%, 113MA : ~20%, MA-X70 : ~10% の伸びを示した。なお 900°C では R.G. 中の方が概して He-2 中よりも破断延性が高かつた。

3・2 破断試料の炭素分析

Table 3 は 3 合金の破断材の炭素分析結果である。いずれの合金も 900°C では両雰囲気中で浸炭している。1000°C では、KSN は 450 h 破断材で浸炭が見られる

が、6000 h 破断材は著しく脱炭していることがわかる。113MA は 1600 h 破断材では表面が浸炭しているが、1 万 h 破断材の表面炭素量は受入れ状態よりは高いものの 1600 h 破断材のそれよりかなり低下している。1050°C では KSN, 113 MA ともに短時間から脱炭し試料の内外部とも炭素量は 1000~3000 h で数 10 ppm まで低下する。

3・3 破断試料の金属組織

両雰囲気中でクリープ破断した試料の金属組織を以下に示す。析出物の種類は X 線マイクロアナライザー (EPMA) の線分析結果を太田ら²⁾, 渡辺ら³⁾ 及び大村ら⁴⁾ の報告と参照して推定した。Photo. 1 (a) (b), 2 (a) (b), 3 (a) (b) は He-2 中 900, 1000 および

Table 3. Carbon contents of the alloys after creep rupture testing in He-2 and R.G. (ppm).

Temp. (°C)	KSN			113MA			MA-X70			Environment
	Life (h)	I.	O.	Life (h)	I.	O.	Life (h)	I.	O.	
900	6 207	305	372	4 560	397	470	164	705	631	He-2
900	1 365	455	522	1 821	411	928	133	691	703	R.G.
1 000	455	451	399	1 643	396	596	687	593	481	He-2
1 000	6 096	35	47	9 715	514	362				He-2
1 050	3 115	45	33	1 512	67	72	77	651	386	He-2
Standard			280			350			600	

I. : Inside, O. : Outside, Standard : as received

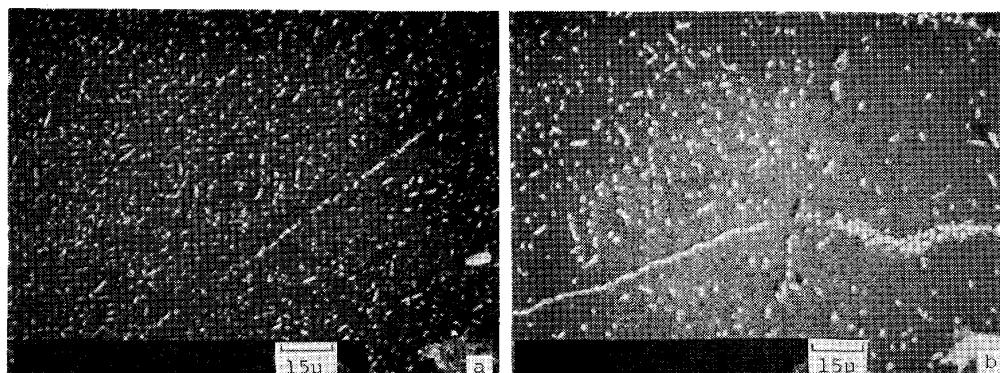


Photo. 1. Scanning electron-micrographs of KSN and 113MA ruptured in He-2 at 900°C.

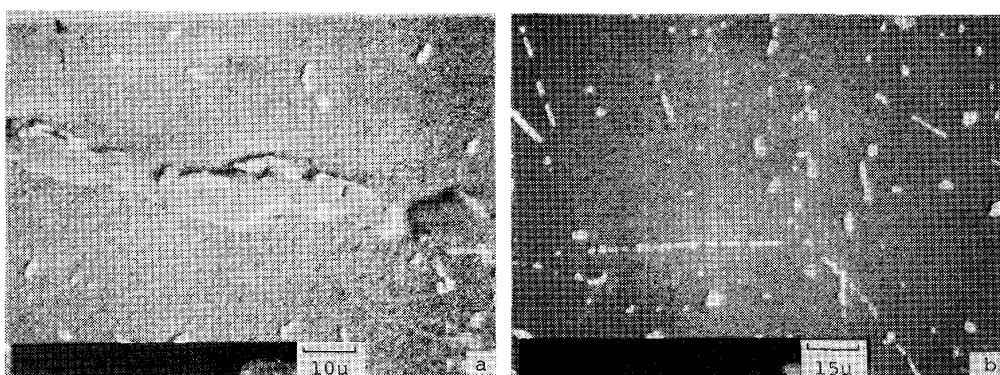


Photo. 2. Scanning electron-micrographs of 113MA and MA-X70 ruptured in He-2 at 1000°C.

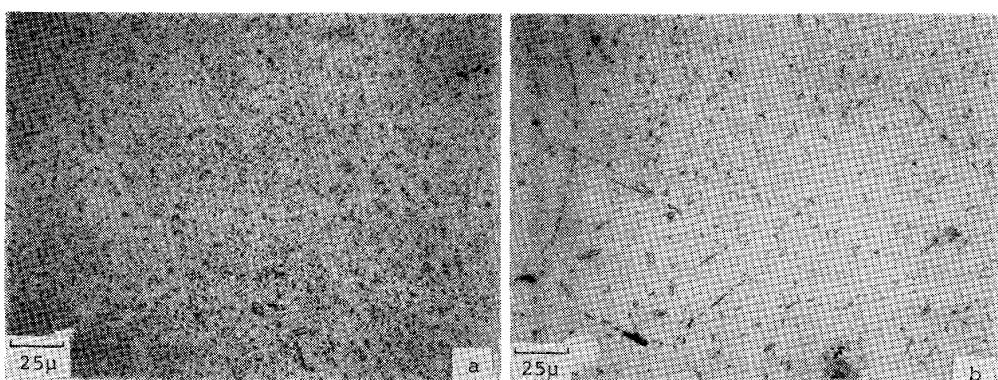


Photo. 3. Optical micrographs of KSN and 113MA ruptured in He-2 at 1050°C.

1050°Cで破断した試料の中央部の組織である。KSNは900°Cで α -Wの細かい析出物が密に析出しているが、1050°Cでもこれらの析出物はそれほど粗大化していない(Photo. 1(a), 3(a))。113MAでは粒内に白色の α -Wとそれに加えて粒界に灰色のM₂₃C₆が低温で認められた。M₂₃C₆は1000°Cになると著しく粗大化し(Photo. 2(a)), 1050°Cの長時間破断材では脱炭のた

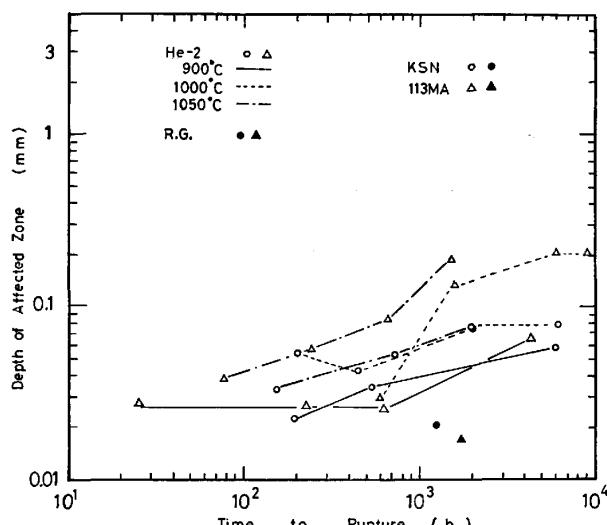


Fig. 2. Dependence of the depth of affected zone of the alloys on the rupture life at 900, 1000, and 1050°C in He-2 and Reducing Gas (R.G.).

め消失し、粒界粒内とも若干粗大化した α -Wが粗に存在していた(Photo. 3(b))。MA-X70ではPhoto.2(b)の組織が900~1050°Cまで観察され、析出物は主としてM₆Cであり、 α -Wも見られた。すべての合金でR.G.中で破断した試料の中央部の組織はHe-2中900°Cの組織とあまり変わらなかつた。

雰囲気と接している試料表面ではMA-X70を除いていずれの温度、雰囲気でも阿部らが報告⁵⁾している炭化物及び α -Wの欠乏層（変質層と名付ける）が存在した。変質層の存在はクリープ破断強度を低下させることが予想されるので各合金の変質層深さと破断寿命の関係をみたのがFig. 2である。この図からKSNは変質層の発達があまり著しくないが、113MAでは温度及び時間とともに著しく発達する。また両合金ともR.G.中でもわずかだが変質層が存在する。変質層の直下には表面近傍での浸炭量が多い場合には浸炭層が見られる。その例をPhoto. 4に示す。この写真をEPMAの面分析結果と併せて考えるとかなり多量のCrとWを含有する炭化物及び少數のCrに富んだ炭化物が α -Wの他に析出しているものと判断される。

4. 考 察

ここではクリープ破断特性あるいは破断曲線に及ぼす



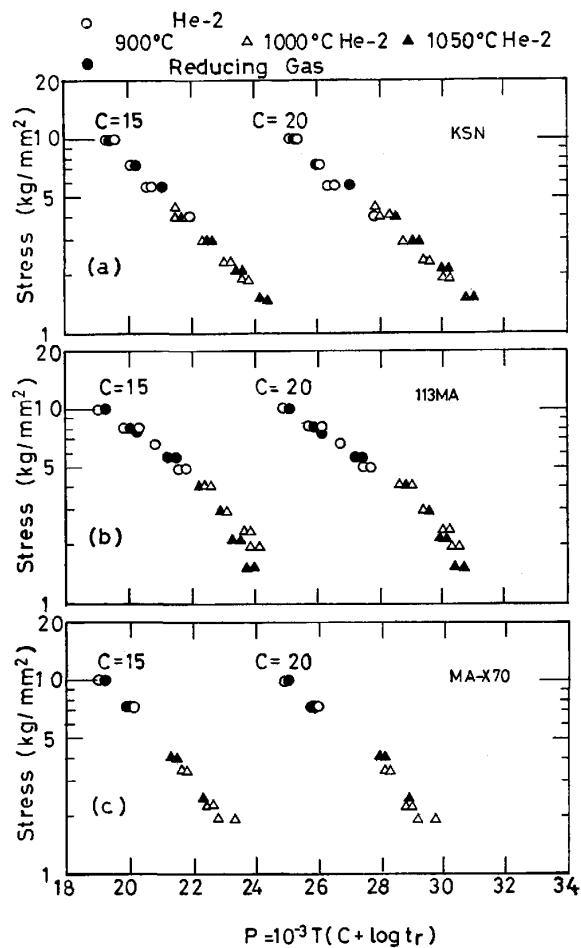
Photo. 4. Characteristic X-ray images of carburized layer in KSN ruptured at 900°C after 1360h in Reducing Gas (R.G.).

雰囲気、温度の影響を主として脱浸炭の観点から明らかにし、更に He-2 中 1000°C で観察された浸炭から脱炭への遷移を Cr の選択酸化による表面近傍組成の変化に基づいて解釈し、また変質層の存在による寿命低下を簡単に評価してみる。

4.1 クリープ破断特性に及ぼす雰囲気の影響

著者らは先に Inconel 617 について He-2 中及び R.G. 中で得られたクリープ破断寿命を大気中のデータと比較して、900°C では He-2 及び R.G. 中で試料表面は浸炭傾向にあるが破断寿命は 3 種の雰囲気中で変わらないという結果を示した⁶⁾。本実験における 3 合金も Fig. 1(a)～(c) から He-2 中と R.G. 中で破断強度に顕著な差が認められなかつた。また大気中のデータと比較しても差は認められない⁸⁾。Table 3 の炭素分析結果から 900°C では 3 合金とも試料は両雰囲気中で浸炭している。これらのことから試料のこの程度の浸炭はクリープ破断強度にほとんど影響を及ぼさないと結論できよう。

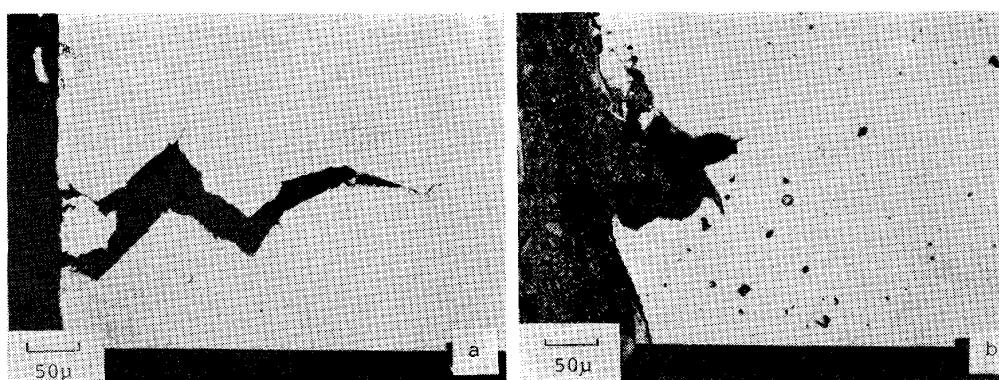
クリープ破断伸び及び絞りは 900°C で R.G. 中の方が He-2 中よりも大きかつた。同一応力条件(7.4 kg/mm²)で顕著な破断伸びの差が認められる KSN (He-2 中: 40%, R.G. 中: 78%, 破断時間~200 h)について両雰囲気中のクリープ曲線を比較したところ破断寿命の 8~9 割程度まで両曲線は一致し、その後 He-2 中の方はすぐに破断に至つている。破断試料のクラックの性状を調べたところ、両雰囲気中とも内部クラックは存在しなかつたが、Photo. 5 に示すように表面からのクラックは He-2 中の方が深く鋭い。従つてクラックの性状の差により破断延性に雰囲気による差が出たと考えられる。この差は雰囲気と接触している粒界、粒内の酸化あるいは浸炭の程度に依存していると思われるが、更に検討する必要がある。



(a) KSN, (b) 113MA, (c) MA-X70
Fig. 3. Stress vs. Larson-Miller parameter P relationship of the alloys in He-2 and R.G.. T : temperature (K), C : constant, t_r : time to rupture (h), in $P = T(C + \log t_r)$.

4.2 クリープ破断曲線の温度依存性

クリープ破断曲線が温度によりどのように変化するかは Fig. 1 からもわかるが、Larson-Miller パラメータ $P = T(C + \log t_r)$ (T : 絶対温度, C : 定数, t_r : 破断寿命) を使つたクリープのマスターラブチャーカーブを利用



(a) in He-2, ruptured after 170h (b) in Reducing Gas (R.G.), ruptured after 200h
Photo. 5. Surface cracks observed after creep rupture testing in KSN under the stress of 7.4 kg/mm² at 900°C.

用すると容易に理解できる。Fig. 3(a)~(c) は 3 合金のマスター ラプチャーカーブを表しているが、KSN では負荷応力の減少に対して $C=15$ にしても $C=20$ にしても P が直線的に減少し、しかもいずれの温度のデータも一直線上にある。113MA では 1000°C , 1050°C の直線は 900°C と異なる勾配を持つている。なおこれらの図には同時に R.G. 中のデータも示されている。

KSN のマスター カーブにおける直線性は 900°C のデータを図上で延長すれば 1050°C までの破断寿命の推定ができるこことを意味している。いいかえればクリープ中の 900°C での浸炭、 1000°C での長時間側での脱炭、 1050°C での短時間からの脱炭はクリープ破断強度に大きな影響を与えないことを意味している。従つて KSN ではクリープ破断強度の強化因子として固溶強化と $\alpha\text{-W}$ の析出強化が主体であり、炭化物あるいは炭素の存在は強度にはほとんど効かないということであり、この見解は既に阿部らによつて報告されている⁵⁾。

KSN における $900\sim1050^{\circ}\text{C}$ のデータが一直線にまとまるという実験事実を雰囲気の種類あるいは温度によつてもたらされた雰囲気効果による劣化がないと解釈できるものとすれば、113MA では前述のごとくマスター カーブが各温度で異なる勾配を持つので、 1000 および 1050°C は 900°C よりも劣化しているといふことができる。この合金は M_{23}C_6 の析出強化が十分存在する範囲内で固溶強化を最大にし、さらに $\alpha\text{-W}$ の析出による強化も重畠させた合金である³⁾ので、 1050°C の長時間側での脱炭は M_{23}C_6 の消失をもたらし、寿命は大幅に低下する。また $\alpha\text{-W}$ も低温よりは粗大化し、かつ密度も粗になつてることも寿命低下を助長していると思われる。 1000°C での破断寿命の若干の低下は変質層の発達が主原因と考えられる。これについては 4.4 で触れる。

MA-X70 では Fig. 3(c) からわかるようにやはり 1000 および 1050°C では劣化していると考えられるが、データが少ないのでつきりとは言えない。この合金は組織的には非常に安定で粒界及び粒内の析出物欠乏層はほとんど零であつたが、試料内部の粒界あるいは一部粒内の粗大析出物に沿つて多数のクラックがみられた。このことは析出物とマトリックスとの整合性が悪いということを示唆しており、この合金が他の 2 合金より破断特性が劣る原因として M_6C のクリープ破断強度への有害性³⁾を考えることができよう。

4.3 Cr の選択酸化による浸炭から脱炭への遷移

不純 He 中で Ni-Cr-W 合金は Cr が選択酸化され Cr 欠乏層の形成とそれに伴う析出物の消失により試料

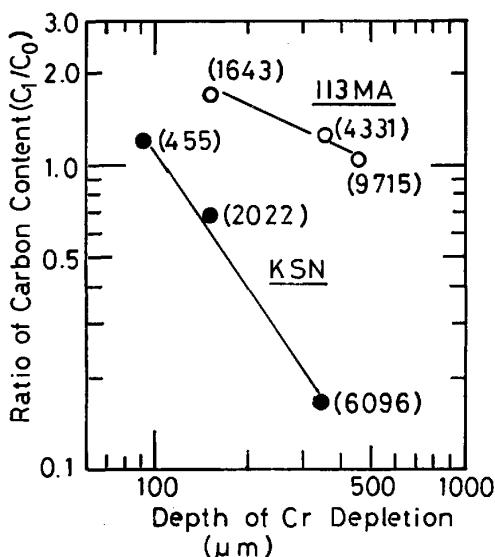


Fig. 4. Relation between ratio of carbon contents (C_1/C_0) and depth of chromium depletion in the near-surface region of the specimen (KSN and 113MA) creep ruptured at 1000°C in He-2. C_0 and C_1 denote the carbon contents before and after creep rupture testing and also correspond to the values of Standard and of Outside in Table 3, respectively. Rupture lives are shown in parentheses.

表面から変質層の発達をみると既に示されている⁵⁾。本実験でも Fig. 2 に変質層の発達の破断寿命依存性を示したが、これも Cr 欠乏層の存在によるものである。ところで行俊らは 0.07% の炭素を含む種々の Ni-Cr-W-Mo 合金の腐食試験を He-2 中 1000°C で行い、(Mo + W) 量一定なら Cr の減少により合金は浸炭から脱炭に推移すると結論した⁹⁾。従つて Ni-Cr-W 合金においては Cr の濃度が He-2 中における合金の脱浸炭挙動を決める主要因であると考えられる。本実験結果では Table 3 から KSN 及び 113MA は 1000°C で短時間破断材の表面近傍は浸炭し、長時間破断材のそれは脱炭あるいは脱炭傾向が見られたが、これらの現象も Cr の選択酸化による Cr 欠乏層の生成、発達が一つの要因になつてゐる可能性がある。そこで両合金について各破断材の EPMA による Cr の線分析結果から Cr 欠乏層深さを求め(試料表面から、Cr の強度が試料中心部のそれと一致する位置までの距離)、それと脱浸炭の対応をみたのが Fig. 4 である。この図から KSN は破断時間の増大に起因する Cr 欠乏層の発達により明らかに浸炭から脱炭への遷移がみられ、113MA も測定時間内では脱炭までには至らなかつたが、さらに長時間になると脱炭する可能性がうかがえる。なお、応力の脱浸炭に及ぼす効果については He-2 中の両合金の腐食試験結果¹⁰⁾も脱浸炭の傾向が同じであつたので考慮しなかつた。以上

のことから両合金の He-2 中 1000°C における浸炭から脱炭への遷移傾向は Cr の選択酸化による Cr 欠乏層の発達が一つの要因になっていると考えられる。一方試料内部における炭素量の増大から減少への時間変化は浸炭過程中に表面から入った炭素が Inconel 617 のように均一化挙動のために中心部で増大する¹¹⁾のか、表面から入ったクラックによるクレビス腐食による¹²⁾のかあるいは他の過程があるのか不明であるが、炭素量の表面低下領域が時間とともに増大するにつれ、中心部の炭素量も最終的には KSN のデータが示すごとく、113MA でも減少方向に向かうものと思われる。

4.4 変質層の生成に伴う破断寿命の低下

Cr の欠乏に基づく変質層では α -W 及び炭化物が欠乏しているので 3 合金のうちで変質層の発達が著しかつた 113MA について変質層の存在による破断寿命の低下を渡辺らの Ni-Cr-W 合金の合金組成、C 量及び α -W 析出量によるクリープ破断寿命の変化の図³⁾を使って算出してみる。変質層部は α -W 量が減少するので、この部分を文献 3) Fig. 2 中の α -W 0% に対応させてみると Low C であれ、Medium C であれ、この部分では負荷応力 4 kg/mm² で本研究で観察された寿命(400 h)の半分程度(～200 h)まで劣化することになる。変質層深さを 500 μ とし変質層の体積率を試験片直径 6 mm として算出すると 0.31 となり、これから単純に複合則を適用すれば破断寿命の低下率は 15% 程度になる。これはもちろん極端な仮定であるが、クリープ変形により試料断面積は減少しており、従つて変質層の体積率は 0.3 よりも大きくなるはずであることから、低下率の 15% というのは必ずしも過大評価とは言えないであろう。従つて、Cr の酸化による Cr 欠乏層の生成に伴う変質層の成長は破断寿命に影響を与える因子の一つであると考えられる。

破断寿命の決定へのより本質的な要因はクラックの生成成長過程にあると考えられるが、これと変質層の関係については今後の課題である。

5. 結 言

直接製鉄を目的とした高温ガス炉の中間熱交換器用金属材料として開発された Ni-Cr-W 系合金 (KSN, 113MA, MA-X70) を一次系冷却材近似 He 中 (He-2) 900°C～1050°C、および利用系ガス雰囲気中 (R.G.) 900°C でクリープ破断試験を行つた結果、次の結論を得た。

(1) 合金のクリープ破断強度に関する開発目標を達成できる可能性のある合金は KSN と 113MA である。

(2) He-2 中で 3 合金は低温で浸炭、高温で脱炭する。He-2 中 1000°C で KSN と 113MA は短時間で浸炭するが長時間で脱炭する傾向にある。R.G. 中では 3 合金とも浸炭する。

(3) 3 合金とも両雰囲気中で Cr の選択酸化により変質層が形成される。変質層の発達は、113MA では温度、時間の增大とともに増加するが、MA-X70 では 1000°C の長時間側でもごくわずかである。

(4) Larson-Miller パラメータを使ったクリープのマスター ラブチャーカーブから KSN は温度、雰囲気によらず一本の直線で表され、他の 2 合金は温度が高くなるほど、また長時間になるほど劣化を示した。

(5) 3 合金とも 900°C のクリープ破断強度は雰囲気依存性がなかつた。900°C での浸炭、1000°C 以上の著しい脱炭によつても KSN はクリープ破断強度に影響を受けない。113MA は 1050°C の脱炭によりクリープ破断強度が大幅に低下する。

文 献

- 1) 田中良平、松尾 孝: 鉄と鋼, 68 (1982), p. 226
- 2) 太田定雄、青田健一、元田高司: 鉄と鋼, 65 (1979), p. 1031
- 3) 渡辺力蔵、千葉芳孝: 鉄と鋼, 65 (1979), p. 1013
- 4) 大村泰三、佐平健彦、追ノ岡晃彦、米沢 登: 鉄と鋼, 62 (1976), p. 1363
- 5) 阿部富士雄、坂井義和、田辺龍彦、荒木 弘、鈴木 正、吉田平太郎、渡辺亮治: 鉄と鋼, 68 (1982), p. 2531
- 6) 田辺龍彦、坂井義和、四竈樹男、藤塚正和、古屋宣明、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
- 7) 四竈樹男、田辺龍彦、藤塚正和、吉田平太郎、渡辺亮治: 鉄と鋼, 66 (1980), p. 418
- 8) 渡辺 享: 私信
- 9) 行俊照夫、榎木義淳、吉川州彦: 鉄と鋼, 65 (1979), p. 994
- 10) 「高温還元ガス利用による直接製鉄技術の研究開発」[超耐熱合金の研究開発]最終成果報告書(昭和 56 年 3 月), p. 87 [科学技術庁金属材料技術研究所]
- 11) T. SHIKAMA, T. TANABE, M. FUJITSUKA, M. KITAJIMA, H. YOSHIDA, and R. WATANABE: Metall. Trans., A, 11A (1980), p. 1589
- 12) 木内 清、近藤達男: 学振 123 委研究報告, 21 (1980), p. 117