

論文

原子力製鉄用耐熱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とその劣化田辺龍彦*・四竈樹男*・坂井義和*²・藤塚正和*²
荒木 弘*・吉田平太郎*・渡辺亮治*Creep Rupture Properties and Their Degradation of Heat Resistant
Alloys for Nuclear Steel Making in Helium and Reducing Gas
AtmospheresTatsuhiko TANABE, Tatsuo SHIKAMA, Yoshikazu SAKAI, Masakazu FUJITSUKA,
Hiroshi ARAKI, Heitaro YOSHIDA, and Ryoji WATANABE

Synopsis:

Creep rupture properties of heat resistant alloys with carbide or carbide and γ' precipitates were investigated in the temperature range from 900° to 1 050°C in He and reducing gas atmospheres. The degradation of the rupture strengths took place in the alloys, which have carbide as a strengthener, due to decarburization in He atmosphere at higher temperature than 1 000°C. In the alloy which was strengthened mainly by γ' , the solutioning of γ' led to the degradation of the rupture strengths, but to the restoration of rupture ductilities in greater extent. A new method to predict the rupture life, steady state creep rate, etc. from 0.2% proof stress was proposed. In most cases, the method was found to be satisfactory in the sense that it represents the degradation behaviour of the alloys according to various causes.

1. 緒 言

著者らは先に α -W を析出する Ni-Cr-W 系合金のヘリウム雰囲気中および還元ガス雰囲気中のクリープ破断特性について報告¹⁾したが (以下前報と呼ぶ), 本報告では炭化物析出型合金 (Ni-Cr-W-Mo 系: NSC-1, SZ: Fe-Ni-Cr 系: RS 513)^{2)~4)}および γ' +炭化物析出型合金 (Ni-Cr-Co-W-Mo 系: R 4286)²⁾⁵⁾について前報で用いたと同じ 2 種類の雰囲気中のクリープ破断特性を論じ, 更に本報告で取り扱う合金および α -W 析出型合金の雰囲気中クリープ特性 (破断寿命, 最小クリープ速度)

の劣化の様相を新たに考案したクリープマスターカーブを使つて考察する。

2. 実験方法

供試材の公称組成を Table 1 に示す。いずれの試料も Table 2 の最終熱処理を受けた後クリープ破断試験片の形で各企業から提供された。試片の形状寸法, 実験方法, 雰囲気組成等についてはすべて前報と同様である。その他にインストロンタイプの引張試験機により, 高純 He 中で短時間引張試験を 900, 1 000 および 1 050°C で JIS G 0567 に順じて歪み速度 0.15%/min

Table 1. Nominal compositions of the alloys (wt%).

Alloy	C	Si	Mn	Ni	Cr	Mo	W	Co	Fe	Others			
										Ti	B	Zr	Y
NSC-1	0.07	0.1	0.1	66	18	0.5	15			0.3	0.004	0.02	0.01
SZ	0.03	LAP*	0.2	62	27	5.5	5.5			0.004		0.03	
RS513	0.2	0.15	0.25	30	20	3.0	1.0		44				
R4286	0.046	0.06	Tr**	55.66	18.89	3.98	5.80	10.65		2.13	2.41	0.0036	0.054

* LAP: low as possible, ** Tr: trace

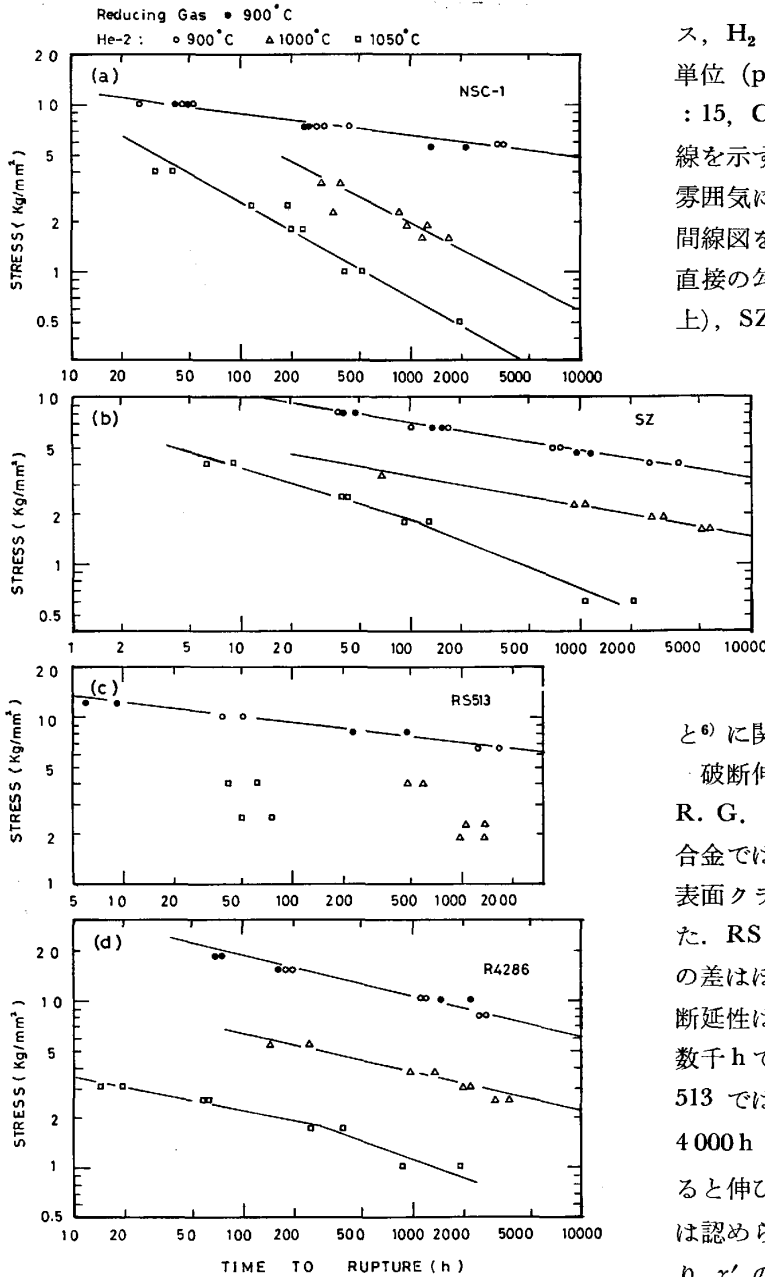
昭和 56 年 4 月本会講演大会にて発表 昭和 57 年 8 月 26 日受付 (Received Aug. 26, 1982)

* 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 2. Heat treatment of the alloys.

Alloy	NSC-1	SZ	RS513	R4286
Heat treatment	1250°C 1h WQ 1150°C 1h WQ	1300°C 1h WQ	1300°C 1h AC 1300°C 0.5h AC 1340°C 1h WQ	1200°C 2h AC 1050°C 4h AC



(a) NSC-1 (b) SZ (c) RS513 (d) R4286
Fig. 1. Stress-time to rupture curves of the alloys at 900, 1000 and 1050°C in He-2 and R.G..

で行い、0.2% 耐力を求めた。引張試験片は還元ガス雰囲気中クリープ破断試料と同様であった。

3. 実験結果

3.1 クリープ破断特性

Fig. 1 (a)~(d) は4種の He-2 中 (不純 He ガ

ス, H_2 : 300, CH_4 : 4: CO : 100, CO_2 : 1, H_2O : 3, 単位 (ppm) 及び R. G. 中 (還元ガス, H_2 : 80, CO : 15, CO_2 : 5, 単位 vol%) の負荷応力-破断時間曲線を示す。4種の合金とも 900°C において破断寿命の雰囲気による差はほとんど認められない。応力-破断時間線図を 900°C を基準にして見ると各合金とも高温で直接の勾配に変化が認められ、特に NSC-1 (1000°C 以上), SZ (1050°C) でその変化が大きい。また NSC-1 では 1000°C と 1050°C の直線はほぼ平行に推移している。これらの傾向は Larson-Miller パラメータを使ったマスターラブチャーカーブを見ればつきりする。Fig. 2 (a), (b) に例として NSC-1 と R4286 (以後 R と略記) の線図を示す。特に R では 1050°C のデータは C を 15 あるいは 20 にとつても他の低温度との連続性が見られない。この特異性は R がこの温度で γ' を固溶すること⁶⁾ に関係していると考えられる。

破断伸び及び絞り は NSC-1 と SZ では 900°C の R. G. 中の方が He-2 中よりも大きかったが、これら合金では α -W 析出型合金で見られた⁷⁾ のと同様の試料表面クラックの形態、深さの雰囲気による差が見られた。RS 513 と R の破断延性の 900°C における雰囲気の違いはほとんど認められなかった。R を除く 3 合金の破断延性は高温長時間になるほど低下し、例えば 1000°C 数千 h で破断伸びは NSC-1 及び SZ で 10~15%, RS 513 では約 2% であつた。これに対して R では 1000°C 4000 h 破断材でも伸びは約 40% あり、1050°C になると伸び、絞りともほぼ 100% になり破断時間依存性は認められなかった。1050°C におけるこの現象もやはり γ' の固溶に帰因すると思われる。

3.2 金属組織、炭素濃度及び変質層深さ

Photo. 1(a)~(f), Table 3 及び Fig. 3 は He-2 中あるいは R. G. 中でのクリープ破断した試料の組織、炭素分析値及び変質層深さを示している。

これらの結果から NSC-1 及び SZ では Photo. 1 (a) および (b) に見られる粒界、粒内の析出炭化物³⁾⁴⁾ は 1000°C (NSC-1), 1050°C (SZ) になると脱炭のため消失し、変質層深さが増大することが知られ、全

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

Temp. (°C)	NSC-1			SZ			RS513			R4286			Environment
	Life (h)	I.	O.	Life (h)	I.	O.	Life (h)	I.	O.	Life (h)	I.	O.	
900	3 523	755	693	3 694	402	477	1 634	2 286	2 341	2 646	713	1 244	He-2
900	2 175	567	545	1 111	376	397	477	2 015	1 944	2 219	569	965	R. G.
1 000	864	348	117	1 035	566	717	1 365	2 205	1 952	2 221	549	491	He-2
1 000	1 690	30	31	5 798	439	367				3 776	587	290	He-2
1 050	230	136	85	121	319	129	76	1 706	1 143	396	461	232	He-2
St			600			400			1900			460	

I.: Inside, O.: Outside St: As received

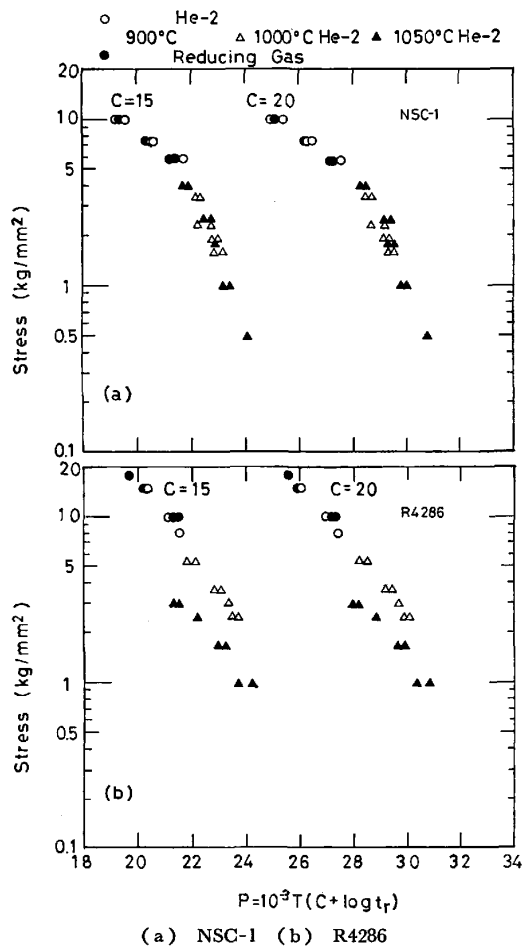


Fig. 2. Stress vs. Larson-Miller parameter P relationship of the alloys in He-2 and R.G.
 T : Temperature (K), C : Constant t_r : time to rupture (h).

面変質層 (試料半径 3 mm) となるのに必要な時間は前者で 1000°C 1000 h, 後方で 1050°C 数百 h である。これらの合金で Fig. 1(a), (b) や Fig. 2(a) における直線の勾配が高温ほど大きくなることを寿命の劣化と考えれば, これら 2 合金は著しい脱炭とそれに伴う変質層の発達する温度で破断寿命に著しい劣化を示すということができよう。RS 513 では 1000°C 以外のデータが短時間側しかないが, Photo. 1 (c) の組織が全温度に共通してみられた。この合金では変質層深さはほとん

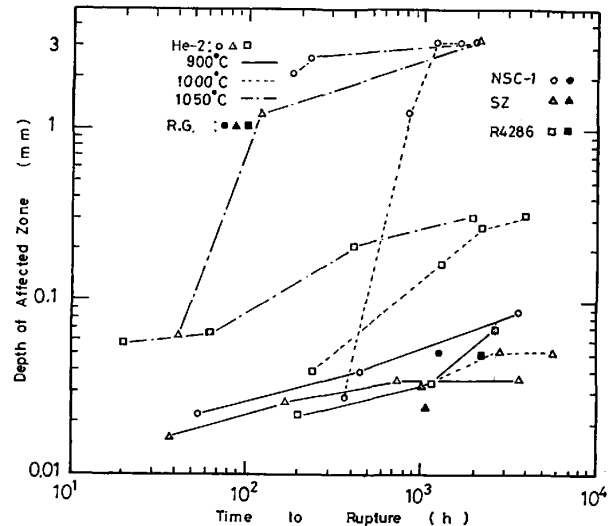
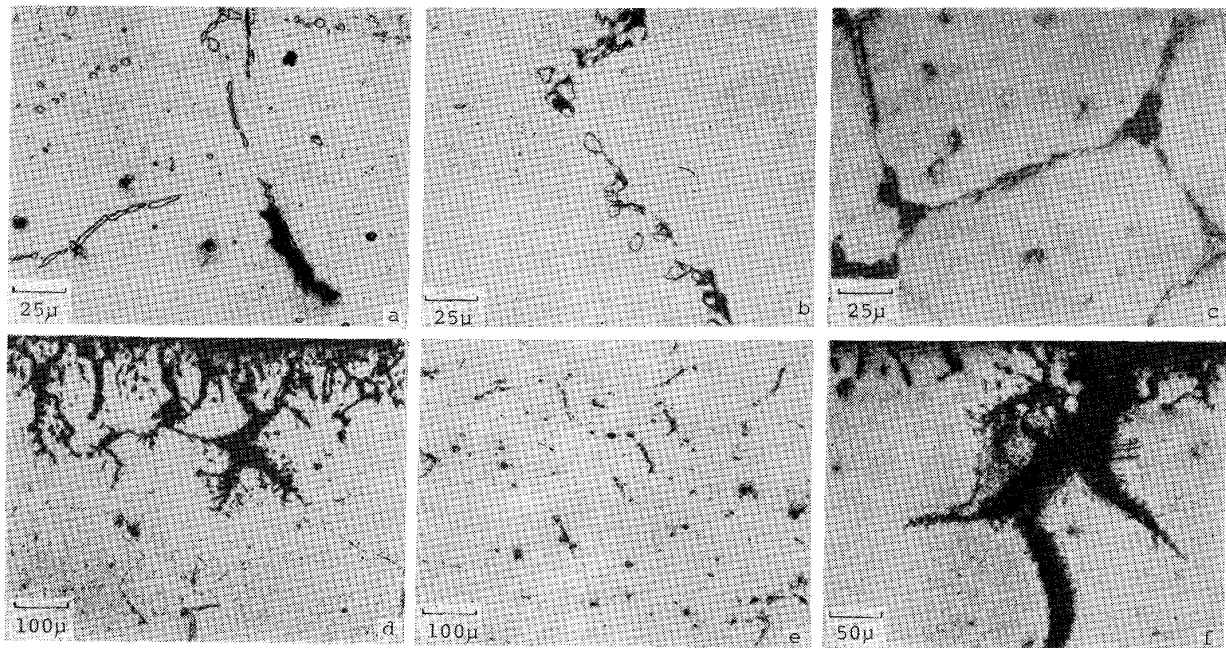


Fig. 3. Dependence of depth of surface affected zone of the alloys on the rupture life at 900, 1000 and 1050°C in He and R.G..

ど零であつた。Photo. 1(d), (e) 及び (f) は R の He-2 中あるいは R. G. 中の破断材の組織を示している。両雰囲気中とも内部酸化層および変質層が認められる。(Photo. 1(d), (f)). 析出物は既に報告されている⁷⁾ とおり粒界の炭化物及び粒内の γ' からなつていた。この合金は 900°C で著しく浸炭するが (Table 3) その例を Photo. 1(f) に示す。写真中に白点が多数みられるがこれは EPMA で確認したところ主体は Cr, Mo, W の炭化物であつた。また R は 1050°C で脱炭のため粒界炭化物が部分的に消失し, γ' も固溶しているので Photo. 1(e) のような組織となる。この合金の 1050°C に見られる短時間側での劣化は γ' の固溶に帰因し, 長時間側での劣化はそれに加えて脱炭による変質層の発達が原因であると考えられる。

4. 考 察

以上みてきたように開発合金の多くは He-2 中 900°C で浸炭し, 1000°C あるいは 1050°C で脱炭し, 脱炭のため NSC-1, SZ 及び前報の 113 MA¹⁾ に顕著な破断寿命の劣化がみられる。この様相は Larson-Miller



(a) NSC-1, ruptured at 900°C after 3 523 h in He-2
 (b) SZ, ruptured at 1000°C after 5797 h in He-2
 (c) RS513, ruptured at 1000°C after 1 364 h in He-2
 (d) R4286, ruptured at 1000°C after 3 775 h in He-2
 (e) R4286, ruptured at 1050°C after 888 h in He-2
 (f) R4286, ruptured at 900°C after 1 490 h in R.G.

Photo. 1. Photomicrographs of the alloys creep ruptured in He-2 and R.G..

パラメータ P を使ったマスターラプチャーカーブにおける折れ曲がりとなつて現れる。このように雰囲気効果が温度によつて極端に異なる場合は例えば 900°C の加速試験として 1000°C の試験は意味を持たない可能性が十分にある。さらにこの図においてパラメータ $P = T(C + \log t)$ 中の C は種々の温度、応力で得られた破断寿命が全てできるだけ一つの曲線にまとまるように選ぶのであるが、この取り扱いでは当然のことながら劣化挙動はマスクされる。著者らはむしろ破断寿命の劣化がはつきり表現される線図の方が構造材料の設計には有用ではないかと考え、そのパラメータとして何が適当か模索した結果、クリープ破断試験温度における 0.2% 耐力を用いたパラメータ $\alpha = (\text{負荷応力}) / (0.2\% \text{ 耐力})$ が非常に有用なパラメータとなることを見出したので以下にそれを使つて α -W 析出型合金⁹⁾ と本報告で述べた合金をあわせて考察する。なおデータは He-2 中、R. G. 中及び PNP-He 中⁷⁾ (NSC-1 のみ未発表) のものを一部使つた。

4.1 基本的な考え方

一般に高温での定常クリープ速度 $\dot{\epsilon}_s$ 、破断寿命 t_r はその温度依存性を考慮して、 A_i, n_i, Q_i (ただし $i=0, 1$) を定数、 σ を負荷応力、 T を絶対温度として

$$\dot{\epsilon}_s = A_0 \sigma^{n_0} \exp(-Q_0/T) \dots \dots \dots (1)$$

$$t_r = A_1 \sigma^{-n_1} \exp(Q_1/T) \dots \dots \dots (2)$$

の形に表され、例えば Ae-Mg 合金では $n_0 = n_1, Q_0 = Q_1$ が成立し、従つて $\dot{\epsilon}_s \times t_r = \text{一定}$ という Monckman-Grant の経験則が成立する⁹⁾。本報告では定荷重試験ではあるが (1) 及び (2) 式が成立すると仮定する。一方井上⁹⁾ が提案している高温における流動応力 $\sigma_{(flow)}$ を求める式は A, n, m, B を材料定数として、歪み ϵ における歪み速度を $\dot{\epsilon}$ とすると

$$\sigma_{(flow)} = A \epsilon^n \dot{\epsilon}^m \exp(B/T) \dots \dots \dots (3)$$

である。したがつて 0.2% 耐力は $\dot{\epsilon}$ 一定で求めるので (3) 式に代入し定数項を再び A で表すと

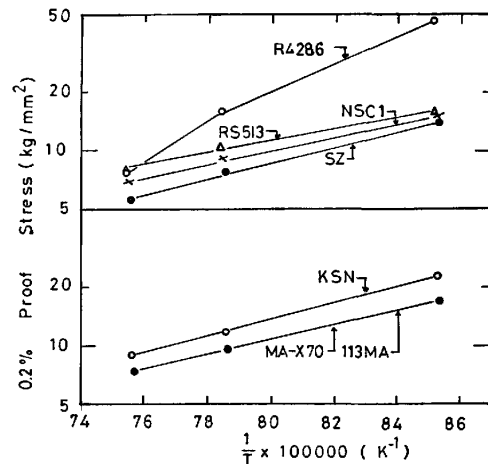


Fig. 4. Temperature dependence of 0.2% proof stress of the alloys in pure helium environment.

$$\sigma_{0.2} = A \exp(B/T) \dots\dots\dots (4)$$

となる。(4)式が成立するかどうかは $\sigma_{0.2}$ の高温での温度依存性を見ればよい。Fig. 4 は開発合金についての900~1050°C までのデータをプロットしたものであるがRを除いて各合金の0.2%耐力はこの温度範囲ではほぼ直線にのっている。従つて(4)式は成立しているとみなせる。

さて(1)及び(2)式中の負荷応力 σ を $\sigma_{0.2}$ で割つてなおかつ両式が変わらないようにするには

$$\dot{\epsilon}_s = A_0 (\sigma/\sigma_{0.2})^{n_0} (\sigma_{0.2})^{n_0} \exp(-Q_0/T) \dots\dots (5)$$

とすればよい。(5)式中の $(\sigma_{0.2})^{n_0}$ の $\sigma_{0.2}$ に(4)式を代入し、 $(\sigma/\sigma_{0.2}) = \alpha$ とし、定数項をAと置けば

$$\dot{\epsilon}_s = A \alpha^{n_0} \exp((n_0 B - Q_0)/T) \dots\dots\dots (6)$$

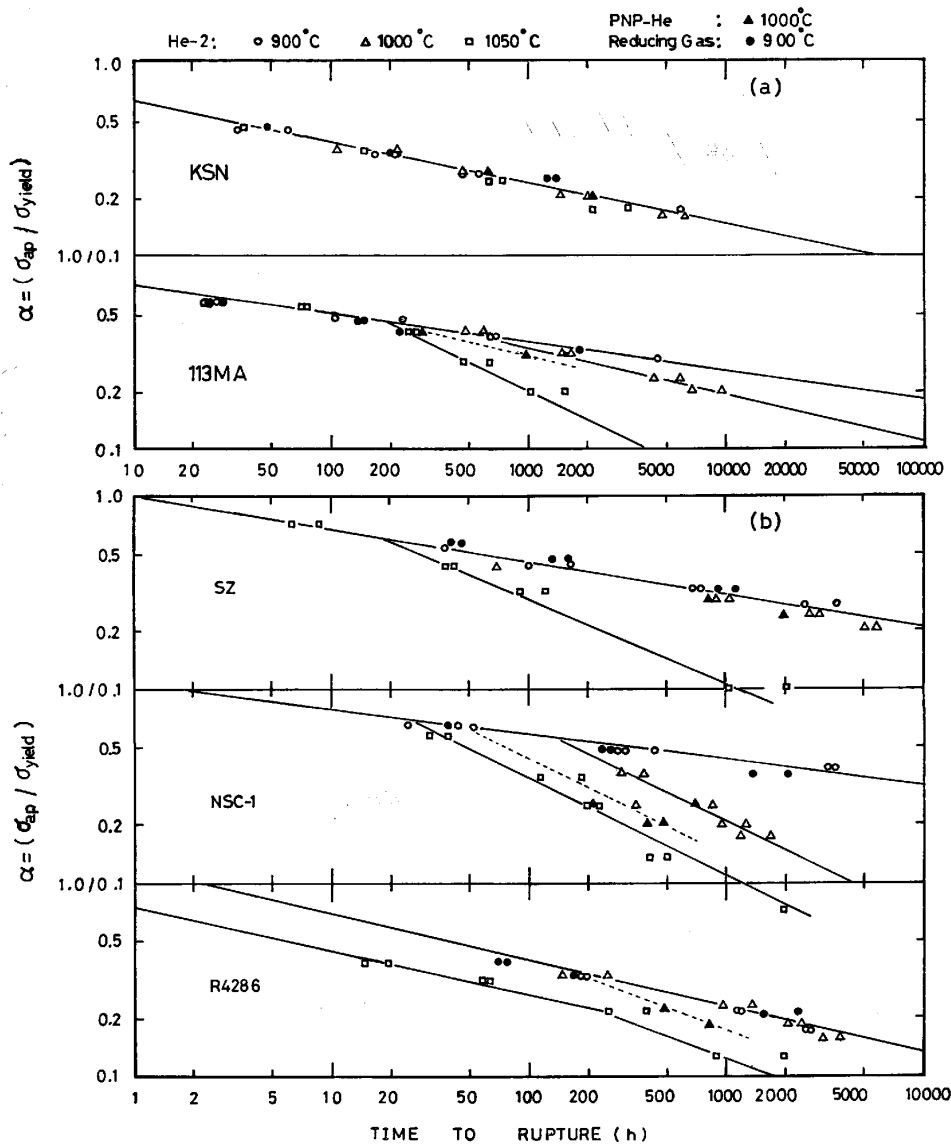
となる。同様に(2)式から、定数項をCと置けば

$$t_r = C \alpha^{-n_1} \exp((Q_1 - n_1 B)/T) \dots\dots\dots (7)$$

となる。(6)あるいは(7)式で温度依存性が消滅するのは定数に温度、時間の依存性がなく、かつ

$$n_1 B = Q_1, \text{ ただし } i=0, 1, \dots\dots\dots (8)$$

が成立するときである。(1), (2), (4), (8)式が成立すればパラメータ α による $\dot{\epsilon}_s$ や t_r の整理は非常に有用となる。即ち極端な場合一つの温度での負荷応力破断時間曲線があれば他の温度での破断寿命は耐力の測定で予想できるからである。実際の合金でこのようなことが起こりうるのかどうかを開発合金について検討してみた。その結果を次に示す。



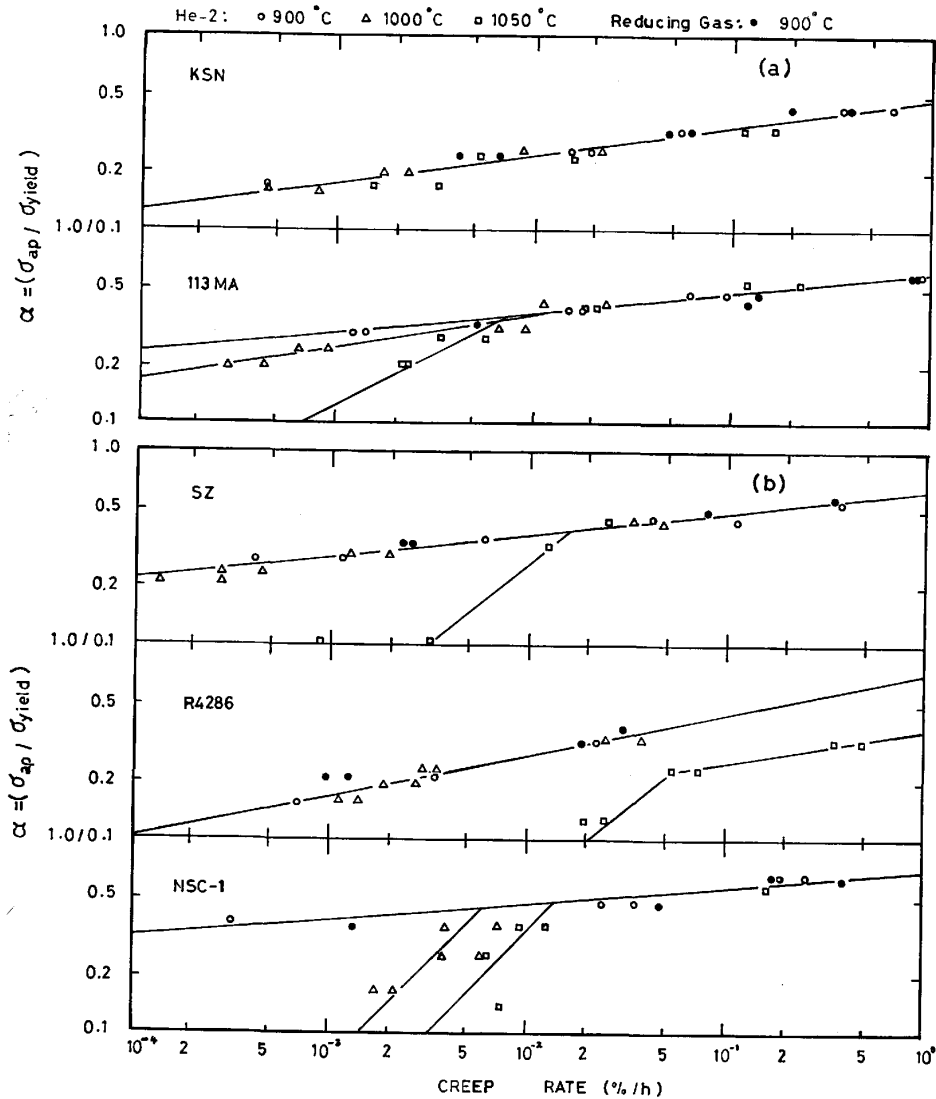
(a) KSN and 113MA (b) SZ, NSC-1 and R4286
 Fig. 5. Relation between rupture life (h) and α = (applied stress/0.2% proof stress) of the alloys in He-2, PNP-He and R.G..

4.2 α による整理

Fig. 5(a) は α -W 析出型 Ni-Cr-W 系合金 (KSN, 113 MA)¹⁾ についての破断寿命を α で整理したものである。この図から KSN は R. G. 中, PNP-He 中のデータも含めて一直線上に非常によくのつている。この線図を温度, 雰囲気依存しない劣化のない線図と考えることにする。この傾向はまたマスターラプチャー線図¹⁾と同じであるので, これも一つのマスターラプチャー線図を表していると考えてよいといえる。113 MA では 1000°C で 500 h, 1050°C で 200 h 前後から 900°C の直線との分岐が始まる。劣化のない KSN と較べると, この合金ではそれぞれの温度, 時間から劣化が始まるといえよう。また劣化直線の勾配は 1050°C の方が急である。これはこの温度で 113 MA の主要強化因子の一つである炭化物が短時間から試料の中心部において

も減少するためであると考えられる。一方 1000°C では脱炭は表面近傍だけにとどまり, 変質層深さも同様の傾向にあつたのでそれほど大きな劣化が現れなかつたと思われる。また 1000°C での同合金の PNP-He 中の 2 点のデータは同温度での He-2 中のデータと平行に推移しているように見られる。PNP-He 中の方が早く劣化が現れた原因は同雰囲気中の方が He-2 中よりも α -W 欠乏層深さが深くまた脱炭による炭化物欠乏層深さが深かつた⁷⁾ためと思われる。なお, PNP-He 中では表面の脱炭量そのものは 1050°C の He-2 中と比較して多くはなく⁷⁾, また試料中心部の炭素量は初期の組成と変わらなかつた¹⁰⁾。

Fig. 5(d) は SZ, NSC-1, R の α -破断寿命線図である。SZ では 1000°C まではいずれの雰囲気中のデータもほぼ一直線上にのり, 1050°C では数十 h から脱炭



(a) KSN and 113MA (b) SZ, R4286 and NSC-1
Fig. 6. Relation between steady state creep rate (%/h) and α = (applied stress/0.2% proof stress) of the alloys in He-2 and R.G..

による劣化が見られる。NSC-1 では 900°C の線図に対して 1000°C 200 h, 1050°C 数十 h から脱炭による劣化が明らかで、かつ 1000°C, 1050°C の直線は平行に走っている。この合金は PNP-He 中では He-2 中よりも激しく脱炭する。(破断時間 483 h で C 量は Inside : 318, Outside : 55, 単位 ppm¹⁰)。PNP-He 中のデータは 2 応力レベルしかないが、一応図中のように線が引けると考える。そうすると同じ温度でも脱炭が更に激しい場合は劣化の開始時間が早くなり、しかも He-2 中と平行に α -破断寿命線が推移するということができよう。R では γ' の 1050°C における固溶が 0.2% 耐力の低下に関係していると思われるが、 α -破断寿命線図も 1000°C 以下と 1050°C で別のものとなり、これは Fig. 2(b) と同じ傾向を表しており、1050°C では更に脱炭に依存した劣化を 300 h 前後から示す。(Table 3 参照)。PNP-He 中でも 1000°C で脱炭し、その直線は 1050°C の脱炭劣化直線とはほぼ平行になる。

なお SZ と R の He-2 中 1000°C の最長破断時間のデータはこれら合金の表面部が脱炭していることからわずかに劣化していると思われるがこのことを確認するには更に長時間のデータが必要である。

MA-X70 と RS 513 については α による整理はうまくいかなかった。

Fig. 6 (a), (b) は同様の整理をクリープ曲線から求めた定常クリープ速度 (2 段に分かれている場合は 1 段目のものを使った。) について行つたものであるが、破断寿命の場合と同様、KSN では温度、雰囲気依存しない直線が得られ、他の合金ではそれぞれの劣化に対応した挙動を示している。またクリープ歪みが 1%, 2%, 5% に達する時間 $t(\epsilon\%)$ も α -破断寿命線図と同様の傾向を示した。

以上 α による整理を開発合金について行つたが、その際に得られた直線の勾配 (n_1 値) を Table 4 にまとめて示す。(ただし (2) 式の $-n_1$ も Table 4 では n としたため表中では負符号がついている。) n_1 値は (4) 式等から (1) 式, (2) 式で使われた指数と全く同じである。この表から、劣化しない場合の $\dot{\epsilon}_s$ を与える n 値はかなり高い (5~12) が、脱炭により 1~2.5 程度に低下することがわかる。また t_r を与える n 値が脱炭劣化の場合 2~2.5 の範囲にあるので劣化のない温度で得られた α -破断寿命線上に、雰囲気中の腐食試験あるいは短時間のクリープ破断試験等からクリープ破断寿命に影響の出る脱炭量 (脱炭時間) がわかれば、そこから $n=-2$ の線を引き近似的な脱炭劣化線が得られる。

以上の結果から開発合金の多くは $\alpha = (\text{負荷応力}) /$

Table 4. n values calculated from the equation $Y = A\alpha^n$, where Y means rupture life, steady state creep rate or time to reach the given creep strain, and α means the ratio of applied stress to 0.2% yield stress at the same temperature as creep testing.

Alloys	$Y = \dot{\epsilon}_s$	$Y = t_r$	$Y = t(5\%)$	Remark
NSC-1	11.8 (1.0)	-7.5 (-2.0)	-8.9 (-1.4)	decarburation
SZ	8.6 (1.2)	-5.9 (-2.3)	-5.0 (-2.6)	decarburation
KSN	7.1	-5.9	-5.6	
113MA	9.5 (5.3) (1.9)	-6.7 (-4.2) (-2.0)	-8.9 (-4.5) (-2.2)	1000°C decarburation
R4286	4.5 (1.1)	-4.2 (-2.5)	-3.8 (-1.7)	decarburation

$\dot{\epsilon}_s$: steady state creep rate

t_r : rupture life

$t(5\%)$: time to reach 5% creep strain

(0.2% 耐力) をパラメータとして破断寿命、定常クリープ速度等が雰囲気による材料の劣化がない場合には一本の直線で表され、劣化があればそれぞれの劣化要因により劣化していく様子が把握できるので、この線図は雰囲気効果 (あるいは劣化) をとり入れたクリープのマスターカーブということができよう。なお、本報告では (1) 式, (2) 式を仮定したが、 α による t_r , $\dot{\epsilon}_s$ の整理をした場合に温度に依らずにはほぼ一直線にまとまる部分についてはこれらの式が近似的に成立していると考えられる。また、このような取り扱いができなかつた合金も存在することから、これらの合金では (1), (2), (8) 式が成立していなかつたと思われるが、 α の有効性については今後大気中の合金について劣化要因を考慮しながら検討する必要がある。

5. 結 言

炭化物析出型合金 (NSC-1, SZ, RS 513) 及び γ' + 炭化物析出型合金 (R4286) のヘリウム雰囲気中 (He-2) 及び還元ガス中 (R.G.) クリープ破断試験を行い、結果を既報の α -W 析出型合金¹⁾ (KSN, 113MA, MA-X70) のデータとあわせて解析した結果次のことが明らかとなった。

(1) NSC-1, SZ, RS 513 及び R4286 のクリープ破断強度は 900°C においては雰囲気効果を受けなかつた。

(2) NSC-1 及び SZ は He-2 中、1000°C あるいは 1050°C の脱炭により破断寿命が著しく劣化する。R4286 は γ' の固溶化及び脱炭により劣化が 1050°C で現れる。

(3) 破断寿命の劣化挙動を表す線図として $\alpha = (\text{負$

荷応力)/(0.2% 耐力)をパラメータとした線図を提案した。この線図は開発合金の多くについて劣化の様相を如実に表す有用なものであつた。 α はまた定常クリープ速度及び一定クリープ歪に達する時間を表す際にも有用であつた。

本研究の遂行に当たり終始御助力をいただいた通産省工業技術院、田中良平東京工業大学教授、原子力製鉄技術研究組合(昭和56年12月解散)、関係各社の方々に深く感謝の意を表します。

文 献

- 1) 田辺龍彦, 四竈樹男, 坂井義和, 藤塚正和, 荒木弘, 吉田平太郎, 渡辺亮治: 鉄と鋼, 69 (1983) 16, p. 2045
- 2) 田中良平, 松尾 孝: 鉄と鋼, 68 (1982), p. 226
- 3) 細井祐三, 榊原瑞夫, 篠田 暲, 土田 豊, 関野昌蔵, 青木司郎, 増井 昇: 鉄と鋼, 65 (1979), p. 1004
- 4) 行俊照夫, 榎木義淳, 吉川州彦: 鉄と鋼, 65 (1979), p. 994
- 5) 渡辺力蔵, 九重常男: 鉄と鋼, 61 (1975), p. 2274
- 6) 渡辺力蔵: 私信
- 7) 阿部富士雄, 坂井義和, 田辺龍彦, 鈴木 正, 吉田平太郎, 渡辺亮治: 鉄と鋼, 68 (1982), p. 2531
- 8) 堀内 良: 「高温変形と高温破壊シンポジウムテキスト (鉄鋼基礎共同研究会高温変形部会編), (1981), p. 102
- 9) 井上勝郎: 鉄と鋼, 41 (1955), p. 593
- 10) 阿部富士雄: 私信