52. 900°C の大気およびヘリウム雰囲気中の ハステロイ X のクリープとクリープ破断特性

村瀬 宏一*, 藤岡 順三*, 喜多 清*, 清水 茂樹**

(1976年 9月3日 受理)

Creep and Creep Rupture Properties of Hastelloy X in Air and Helium at 900°C

By Hirokazu MURASE,
Junzō FUJIOKA, Kiyoshi KITA and Sigeki SHIMIZU

Effect of environment on creep and creep rupture behaviors was studied on Hastelloy X. Creep and creep rupture tests were carried out in air and He at 900°C for durations of up to 10,000 hr. Lever type testing machines were used for tests in air, however, in He, directly loaded type testing machines were used for the sake of load precision. Metallographic analyses were carried out for ruptured specimens.

Main results obtained are as follows.

- (1) No effect of environment was detected on creep and creep rupture properties such as minimum creep rate or rupture life.
- (2) Both environments caused a small amount of decarburization, in the degree of which there was no difference between them.
- (3) It is considered that little difference in creep behaviors between both environments is mainly due to lower susceptibility to local oxidation of this alloy than that of alloys containing Al, Ti and so on.

KEYWORDS: creep, ruptures, Hastelloy X, air, helium, very high temperature, rupture strengths, atmosphere, time dependence, oxidation

1. ま え が き

多目的高温ガス炉の開発研究が国内、国外を問わず鋭意進められているのは周知のとおりである。しかし、この開発には解決すべき幾多の技術的問題を有しており、前途は容易ではない。その中の一つに、1,000°C、50,000 hr で 1 kg/mm² のクリープ強度を有する耐熱合金の開発が含まれており、この成否が各方面から注目を集めている。日本原子力研究所が主体となって開発を進めている多目的高温ガス実験炉(VHTR)では、高温部に使用する材料にハステロイ X が、また原子力製鉄技術研究組合が開発を進めている高温熱交換器の高温部材には、主としてインコネル 617 がそれぞれ取り上げられて可能性が検討されている。

クリープ強度の比較では、インコネル 617 が優れて

いるが⁽¹⁾、この結果は大気中の実験から得られたものである。インコネル 617 は Al, Ti 等による γ' 相の析出強化型合金であるが、微量不純物を含む He 中で、これら強化元素が選択的に酸化を受けやすいという欠点がある⁽²⁾⁽³⁾。一方、ハステロイ X は Mo, W 等による固溶強化型合金でこのような現象はあまり起きない。

著者らはハステロイ X のクリープ実験を大気および He 雰囲気中に行なってかなりのデータを集積しつつあるが⁽⁴⁾、今回はその中から、大気中と He 雰囲気中のクリープ挙動の比較に着目して、900°C の結果をまとめたので報告する。

* 川崎重工業(株)技術研究所(Tech. Inst., Kawasaki Heavy Ind., Ltd.)

** 川崎重工業(株)原子力部(Nucl. Power Plant Dept., Kawasaki Heavy Ind., Ltd.)

II 試料および実験方法

1. 試験片

実験に用いた素材は国産の大気溶解材で、溶体化処

理条件は $1,150^{\circ}\text{C} \times 50 \text{ min.} \rightarrow \text{W.Q.}$ である。その化学組成を Table 1 に示す。試験片の形状は大気中、He 中とも G.L. 30mm, 直径 6 mm の棒状である。また結晶粒度は ASTM の No. 4~6 である。

Table 1 Compositions of Hastelloy X and He atmosphere

											(%)
C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	W	Co	Fe	B	Ni
0.07	0.34	0.60	0.01	<0.005	20.84	8.98	0.54	1.03	18.22	0.002	Bal.
											1,150°C×50 min, WQ (ppm)
		H ₂	O ₂	N ₂	CO	CO ₂	H ₂ O	Total			
Inlet	—	—	≤2	≤0.5	≤1.5	—	3.0	≤8.0			
Outlet	26~50	0.4~2.4	10.3~47.2	5.6~20.0	3.2~16.0	10.0~12.0	79.5~103.2				

2. クリープ試験機

大気中の実験に使用した試験機は、広く普及しているレバータイプであり、レバー比1/10, 最大荷重1,000 kg, 最高使用温度 $1,150^{\circ}\text{C}$ である。伸びの測定はG.L. の両端に切った突起部に小さなアーム状の治具を取り付け、さらに棒状の治具を介してダイヤルゲージで読み取る方式で行なった。

これに対して、He 中の実験では直荷重型の試験機で、主な仕様は最大荷重 500 kg, 最高使用温度 $1,000^{\circ}\text{C}$, 真空到達度 $5 \times 10^{-4} \text{ mmHg}$, 最高使用ガス圧力 $2 \text{ kg/cm}^2\text{G}$ である。伸びは試験片に連結している下部ブルロッドに刻まれた目盛の移動をのぞき窓を通してカセットメータで読み取る方式で測定した。

3. 実験条件

熱電対には白金-白金ロジウム線を用い、 $900 \pm 4^{\circ}\text{C}$ に温度制御を行なったが、実験開始に当っての昇温速度は $\text{max. } 300^{\circ}\text{C/hr}$ とし、均熱時間は $16 \sim 24 \text{ hr}$ とした。

He 中の実験では、ガスクロマトグラフ(島津製GC-5A)と露点計を用いてガス分析を行なった。その結果を Table 1 に示す。実験開始に当って、密封後真空引きとガス送入を2回行なった。真空引きの1回目は油拡散ポンプで $5 \times 10^{-4} \text{ mmHg}$ に引き、約 12 hr 水分の除去を行なった。真空引き後真空度の低下速度を測定したところ 5 min 後に $1 \times 10^{-3} \text{ mmHg}$ に低下した。本研究では、真空引き停止後 5 min 以内にガス封入を行なって空気の混入を防ぎ、約 200 NCC/min の微流動条件のもとで行なった。

III. 実験結果

応力-破断時間の結果を Fig. 1 に示す。図から He

雰囲気中の破断強度はほぼ大気中と同じと思われる。また大気中の値は文献とよく一致している⁽⁵⁾。

Fig. 1 Effect of environment on time to rupture of Hastelloy X at 900°C

Fig. 2 は応力-最小クリープ速度の関係である。大気中のクリープ速度が低応力側でやや大きくなる傾向がうかがえるが、測定上の精度から考えて、雰囲気による相違はないと推定できる。各クリープ曲線の特徴的なものを挙げると、1次から2次クリープに移る時間、2次から3次クリープに移る時間が明瞭に識別できないことがあるが、雰囲気による差は認められない。

Fig. 2 Effect of environment on minimum creep rates of Hastelloy X at 900°C

Fig. 3 は破断時の伸びと絞りである。破断伸びは大気中の方が He 雰囲気中より多少大きいようであるが、絞りは両者ともほぼ同じである。

Fig. 3 Effect of environment on rupture elongation and reduction of area of Hastelloy X at 900°C

なお、本実験に用いた He ガスの純度は99.999%であるが、Table 1 に示したように試験機出口の純度と

多少の差がある。この原因は外部からの空気の混入によるか、試験機内からの不純物の発生によるか明らかでない。しかし、真空時のリーク量が 6.6×10^{-2} cc/min であること、ガス送入量が 200 cc/min であることから前者が主原因とは考えられない。いずれにしても、出入口のガス組成が異なるため試験片近傍のガス組成を正確に算定することはできないが、出入口の平均組成をとると、雰囲気ガスのガス純度は99.995%となる。

IV. 金属学的解析および考察

1. 組織観察

Photo. 1 は、He 雰囲気中で3,017 hr 後に破断した試験片と、大気中で3,183 hr 後に破断した試験片の顕微鏡組織である。これは破断部から約3 mm 離れたところの断面を示したもので、試験片内部にボイドが多数観察されるが、表面にも粒界に沿った亀裂が認められる。結晶粒の大きさを、試験前後で比較するとほとんど変わらないが、炭化物は試験後でかなり粗大化しており数も増加している。表面近傍でとくに脱炭層らしきものも認められないところから顕著な脱炭現象は起きていないと考えられる。

以上は3,000 hr 近辺で破断した試験片の組織観察結果であるが、破断時間の異なる他の試験片にも同様の傾向が認められる。

- (a) Specimen tested in air at 2.8 kg/mm²; Time to rupture: 3,183 hr
 (b) Specimen tested in He at 2.8 kg/mm²; Time to rupture: 3,017 hr

Photo. 1 Microstructures through longitudinal section of specimens ruptured in air and He at 900°C for Hastelloy X

次に He 雰囲気中と大気中の比較をすると、ボイドの分布状況、結晶粒の大きさ、炭化物の析出状況等に差は認められない。また、表面近傍の炭化物や亀裂の分布にも差は認められないが、亀裂先端の形状ではやや異なっているようで、前者の先端がシャープなのに対し、後者は丸味を帯びたものが比較的多く見られる。

上に指摘したように表面近傍の亀裂先端の形状以外は、大気中と比べて組織の差はないようである。また、ハステロイ X は Al, Ti 等による析出強化合金より内部酸化が少ないといわれている⁽²⁾⁽³⁾。したがって、写真のような粒界に沿った表面亀裂が破断開始に結びつくとしても、両雰囲気による差はないと考えられる。

2. 脱炭現象

X線マイクロアナライザで炭素分析した結果を Fig. 4 に示す。分析は全断面で行なったが図はその平均値である。破断時間が長くなるに従って僅かずつ脱炭が進むが、He 雰囲気中と大気中でほとんど差のないことがわかる。なお、破断時間が長い場合でも、表面近傍に著しい低炭素領域は認められず、また表面近傍、内部いずれにおいても、ごく局所的に見ると炭素濃度は激しく変化しているが、この傾向は破断時間が短いほど顕著である。これは炭素の析出と凝集に関係していると思われる。これらの結果に雰囲気による相違は認められない。

Fig. 4 Effect of environment on carbon contents of Hastelloy X ruptured at 900°C

He 雰囲気中でインコネル617、インコロイ 800 は脱炭されやすく⁽²⁾、とくに前者は 500 ppm の酸素を含む He 雰囲気中で著しく脱炭現象を起すことが知られている⁽⁶⁾。そして脱炭量とクリープ強度との間に相関関係が認められている。本研究のハステロイ X は上に述べたように脱炭が少ないが、この傾向は文献の結果とも一致している⁽²⁾。ここで、とくに注目すべき点は Fig. 4 に示したように雰囲気によって脱炭現象に差が認められないことである。この合金は Mo, Co 等によ

る固溶体強化型合金であるので、脱炭と強度に非常に強い相関関係は考えられない。

3. 合金元素量

He 雰囲気中では、大気中と比べて合金元素の選択酸化の傾向が強いといわれている⁽²⁾。酸化膜中への元素移動が両雰囲気では異なれば、クリープ挙動に差が現れることが考えられる。そこで X 線マイクロアナライザを用いて酸化膜およびその近傍のマトリックス中の元素分析を行なった。結果の主なものを雰囲気の比較という観点からまとめてみると、次のようになる。

(1) Ni, Co, Fe の酸化膜中への移動は He 雰囲気中の方がかなり少ない。

(2) これに対して、酸化膜中の Mo 含有量は He 雰囲気中の方がやや多い。

(3) 酸化膜中の Cr 含有量は両者であり差はない。この傾向は表面酸化膜内でも、亀裂部の酸化膜内でも同じで、かつ破断時間の長短によっても変わらない。

主な強化元素である Mo と Co の挙動に着目すると、前者は He 雰囲気中の方が酸化膜への拡散がやや多いが、後者では逆に少ない。このことは、雰囲気の差による両元素のマトリックス中の枯渇傾向の差に結びつくことになるが、両元素のクリープ挙動に及ぼす影響が定量的に把握されていないので、これ以上論及することはできない。マトリックス中の両元素の枯渇傾向が雰囲気によって逆であること、さらにその枯渇量が僅かであることを併せ考えると、両元素の枯渇の差は互いに相殺し合って、クリープ挙動に及ぼす雰囲気の影響は表面化しないことが考えられる。

4. ガス組成

Fig. 5 は、本クリープ実験とよく似た He ガス中で行なったハステロイ X とインコネル 617 の腐食試験の結果である。図の下に示したように、装置の入口、出口でガス組成の相違が認められるが、ハステロイ X は装置内の試料位置によってさほどの重量変化に差異は認められない。これに対してインコネル 617 は試料位置によって著しく重量変化が異なり、ガスの入口側ほど短時間で重量減少に転ずる傾向がある。この結果から、ハステロイ X の酸化挙動はガス組成の影響をあまり受けないことがわかる。クリープ挙動に及ぼす雰囲気の影響を考える場合、表面の腐食が支配的因子であるので、Table 1 に示した出入口ガス組成の違い程度であればクリープ挙動にほとんど差はないものと思われる。したがって、本クリープ実験の場合、推定ガス組成を出入口の平均としたが、現象を把握する上でさほど難点はなものである。

Position of sample	Gas flow									
	1	2	3	4	5	.....	15	1	2	3
	1	2	3	4	5	.....	15			
Gas comp.	H ₂	H ₂ O	CO	CO ₂	O ₂	N ₂				
	Inlet	—	2.5	—	—	1.0	0.3~0.4			
	Outlet	39~46	≤1.1	<1.0	<1.0	1.6~5.1	7.2~13.3			

Fig. 5 Effect of gas composition on oxidation behavior of Hastelloy X and Inconel 617

V. む す び

以上 900°C において、ハステロイ X を用いて大気中と He 雰囲気中のクリープ実験を行い、次の結論を得た。

- (1) 最小クリープ速度, 破断強度, 破断伸びおよび破

断絞りは、10,000 hr 程度の実験では大気中と He 雰囲気中とで差はない。

- (2) 脱炭現象が認められるが、両雰囲気では差はない。

インコネル 617 のあるいはインコイ 800® は He 雰囲気中で破断強度がかなり劣化するが、ハステロイ X はこのような徴候は認められない。また、ハステロイ X の耐酸化性は He ガスの純度、組成に比較的鈍感である。このことを併せ考えると、長時間にわたって He 雰囲気中にさらされた場合、ハステロイ X の破断強度がインコネル 617 を凌駕する可能性を示唆できる。

— 参 考 文 献 —

- (1) 学振 高温ガス炉耐熱材料研究会：高温ガス炉耐熱材料研究会調査報告書第 2 集，pp.38~192 (1974)。
- (2) 同上，pp.20~37。
- (3) 長崎隆吉：鉄と鋼，**61**，2295~2308 (1975)。
- (4) 清重正典，他：学振 第 123 委員会報告書，**16**，319~338 (1975)。
- (5) 横井 信，他：耐熱金属材料(ハステロイ X)のクリープ試験研究(UGL-1 内壁間ハステロイ X のクリープ破断特性—(1)，JAERI-M 5651，p.13 (1974)。
- (6) Hosoi, Y., ABE, S.: *Met. Trans. A*, **6A**, 1171~1178 (1975)。
- (7) 渡辺力蔵，千葉芳考，九重常男：Ni 基超耐熱合金の He 雰囲気中でのクリープ破断強度，環境と強度シンポジウム，(1975.8.)。
- (8) Wood, D.S., et al.: A preliminary study of the effect of helium environment on the creep and rupture behaviour of Type 316 stainless steel and Incoloy 800, BNES Conf., Sess. 5, P. 18, (July, 1971)。

○第 26 回国際純正応用化学連合化学会議○

26th IUPAC Congress 2nd Circular 配布のご案内

標記国際会議は、本誌(17(9), 18(6))既報のとおり、1977 年 9 月 4~10 日、東京赤坂で開催されます。すでに世界各国の一流科学者 100 余名の招待が決まり、その演題を掲載し、一般研究発表申込用紙等を添えた 2nd Circular ができました。

予備登録された方には順次発送中ですが、未登録の方で 2nd circular の入手ご希望の方は、200 円 切手 同封のうえ下記宛お申し込み下さい。

問合せ先 〒101-91 神田郵便局私書箱 56 号 IUPAC 係
日本化学会 (Tel. 03-292-6161)

○原研 RI・原子炉研修所の研修生募集○

基礎課程

内 容 RI の利用を志す研究者、技術者を対象とし、RI の取扱技術の実習をとおして、一般知識と安全取扱いおよび利用のための基礎技術を習得させる。

研修期間 (第 143 回) 1 月 11 日(火)~2 月 3 日(木)

(第 144 回) 2 月 15 日(火)~3 月 10 日(木)

受講料 40,000 円(定員 各 32 名)

申込締切 所定用紙で 12 月 4 日(土)必着

申込先 (〒113) 東京都文京区本駒込 2-28-49

原研 RI・原子炉研修所 (Tel. 03-944-4311~3)