°C の加工温度で容易に約 1 mm の板に圧延加工できた。

(3) 1 mm 圧延材の再結晶温度は 1050 と 1200°C の間にある。1050°C ですでに部分的な再結晶が起きている。

(4) この圧延材を 900, 1050, 1200, 1350, 1500°C で 1 hr 焼鈍して引張試験を -120~200°C で行った。伸び 5% を示す温度と定義した靱脆性遷移温度は圧延のままの場合 -15°C, 上記の焼鈍温度に対しそれぞれ -40, -20, -20, -20, 0°C であった。

(5) 1200°C で再結晶焼鈍した板の室温での引張性質をこれまでの報告と比較した。本試料の引張強さ 46 kg/mm², 伸び 25% という値は最も変形抵抗が小さい結果であることが分った。

(6) 突合せ溶接を模擬する意図で再結晶した板の引張試片の平行部中央に EB による溶融ビードを導入した。試片は室温および 100°C の引張試験ではビード部では破断せず充分離れた母材部で破断した。ビード部で炭化物が微細

化していることがビード部の強化の原因と考えられる。

(7) 曲げ試験の結果は(4)の引張試験結果と対応して、950°C 焼鈍材が最も延性を示した。

(8) 溶融ビードを試片中央に含む曲げ試験において再結晶していない試料は母材より劣る曲げ特性となった。

文 献

- (1) 鷹合徹也, 石井 満: 金属学会誌, **29**(1965), 441.
- (2) 有富敬芳, 津谷和男: *ibid.*, **35**(1971), 662.
- (3) 堀 茂徳, 佐治重興, 大谷三郎, 村瀬光俊: *ibid.*, **37**(1973), 88.
- (4) 岡崎謙二, 江口洋一, 仙場謙次, 田上耕司: *ibid.*, **38**(1974), 675.
- (5) R.Q.Barr, G.G.Chesmar and M.Semchyshen: *Met.Soc.Conf.*, Vol.30, Los Angeles, Dec.9-10, 1963, Gordon and Breach, (1966).
- (6) J.L.Lytton and T.E.Tietz: *Met.Trans. AIME*, **230**(1964), 802.

ハステロイ X のクリープ特性に及ぼす He ふん囲気効果と結晶粒の影響

仲西 恒雄* 松本 紀昭* 河田 修*

Tsuneo Nakanishi, Noriaki Matsumoto and Osamu Kawata: A Study on the Effect of Helium Environment and the Grain Size on the Creep Behaviour of Hastelloy X Alloy. Creep tests have been carried out on Hastelloy X alloy at 900°C in air and in helium containing similar impurities to those in the coolant of the high temperature gas cooled reactor. (HTGR)

The results indicate that creep lives and rates strongly depend on the grain size, that is, the creep rate increases linearly with (grain size)⁻¹ and the time to 20% creep, T_{20} is proportional to (grain size)^{0.86}.

The difference between the creep behaviour in air and in helium is discussed on the base of the creep property corrected with the grain size, and the metallurgical examination and analysis of carbon content are carried out on specimens tested in air and in helium. It is suggested that there is little deterioration in the creep property of Hastelloy X alloy under the simulated HTGR atmosphere at 900°C.

(Received August 6, 1976)

I. 緒 言

高温ガス炉の冷却材である He ガス中で耐熱材料のクリープ強度が空気中の値より低下する実験結果が報告⁽¹⁾⁽²⁾されて以来、高温構造物の強度設計には環境効果の考慮がますます必要とされるようになった。ハステロイ X は高温ガス炉の高温域に使用する有望材料の一つであるが、高温ガス炉ふん囲気中におけるクリープ特性については、まだ定量的に把握できていない。そこで本研究では He 中と空気中で数多くの試験片についてクリープ試験を行い、両者のクリープ特性の統計的处理により環境効果を定量的に評価

することを目的とした実験を実施した。実験結果はかなりばらつきが大きかったが、ばらつきの一因が結晶粒度と関連していることを見出し、それをもとに結晶粒度とクリープ特性との関連を定量的に求めることができた。そして各データについて結晶粒度による補正を施した上で、He 中と空気中のクリープ特性の相違を検討した。

II. 実験方法

1. 試験材料と試験片

直径 18 mm, 長さ約 1 m のハステロイ X の鍛造丸棒を試験材料とした。化学成分は Table 1 に示すとおりであ

* 富士電機製造株式会社中央研究所 (Central Research Laboratory, Fuji Electric Co., Ltd., Yokosuka)

Table 1 Chemical composition of test material. (wt%)

C	Ni	Cr	Mo	Fe	Co	W	Si	Mn	Ti	Al
0.07	bal.	21.7	9.07	18.2	1.01	0.71	0.36	0.33	<0.005	0.22

る。大気溶解材であるため若干の Al を含有している。試験片の形状は Fig.1 に示す。平行部は直径 6 mm、長さ 30 mm である。※印で示した面間距離 40 mm の段付き部分にインサイド・マイクロメータをあてて、クリープ歪を円周方向 4 個所で測定し、その平均値を求めた。なおこのとき試験片の R 部の伸びは無視した。インサイド・マイクロメータの精度は 0.01 mm である。

Fig.1 Geometry of specimen.

2. 試験装置と試験方法

試験は Fig.2 に示すように、1 本のレットルト (ふん囲気槽) の中に 8 本の試験片を直列に吊り下げ、電気炉で加熱しながら、重錘でこの方式で荷重をかけて行った。1 台の装置に 4 本のレットルトが装備されているので、4 応力レベルについて同時に試験ができる。レットルトの最上部と最下部の試験片には、チャックと試験片の自重によって応力差が生ずるが、それは高々 0.08 kg/mm² 以下であり、3 kg/mm² 程度の応力に対して無視できる。レットルト内のふん囲気は He ガスまたは空気であり、He ガスの場合は少なくとも 1 l/min 以上の割合 (数分以内でレットルト内のガスが入れ替る程度) で下から上へ流れるようになっている。空気の場合は外気とは外径 6 mm の 2 本の管で連がって

Fig.2 Facility for creep test in helium environment.

るだけで流れはない。伸びの測定は 1 週間に 1 度か 2 度レットルトを炉からとり出して、ふん囲気中で約 2 hr 冷却した後、8 本の試験片と一緒にレットルトから抜き出し、この場合試験片をチャックからはずすことなく、吊り下げた状態で測定し、測定後はレットルトの中に再び吊り込み、ふん囲気を置換後、炉の中に入れて再加熱する方法をとった。この方法は試験中何度も除荷、降温を繰返すので、連続したクリープ試験結果との間に相違の生ずる可能性がある。あらかじめ、単式クリープ試験機を用いて、除荷、降温を繰返したクリープ曲線と連続試験での結果を比較したが、差は認められなかった。また本研究は He 中と空気中の特性の比較を目的としていることでもあり、実際の構造物でも運転休止をとまないので、この方法で得たデータでも十分実用価値があると考えている。

He ガスは Fig.3 に示す He ループから供給した。このループでは 950°C に加熱した黒鉛と He 中の H₂O との反応によって、H₂, CO を発生させ、同時に O₂ を除去している。この方法は高温ガス炉と基本的に同じ化学反応 (ただし放射線による CH₄ の生成は起らない) を利用しているので、高温ガス炉とはほぼ同質のふん囲気を与えると思われる。ガス分析結果から、このループのガス組成は時間によってかなり変動するが、次の範囲にあった。

H₂: 100~500 μatm, CO: 50~200 μatm

H₂O: 2~15 μatm, O₂: 0.1 μatm 以下

試験温度はすべて 900°C、応力は 4.7, 4.0, 3.3 kg/mm² の 3 レベルである。すべての試験片について破断まで試験を行うのは手法上問題があるので、試験は原則として破断まで行わず、3 次クリープまで含めたクリープ挙動がほぼ把握できる 20% クリープした時点 (以下 T₂₀ で示す) で切った。

Fig.3 Helium loop for a creep test.

III. 実験結果と考察

1. クリープ曲線

Fig.4, 5, 6 に応力 4.7, 4.0, 3.3 kg/mm² のクリープ曲線を示す。各応力レベル毎に、空气中、He 中それぞれ 8 本ずつの試験片について試験したが、これらの図ではその中のクリープ速度の最大、最小のものと、そのほぼ中間のものとの 3 本ずつの曲線を示した。各曲線に付した数字は試験片の番号である。これらの曲線の中には、1 次クリー

Fig.4 Creep curves of Hastelloy X in air and in helium at 900°C, 4.7 kg/mm².

Fig.5 Creep curves of Hastelloy X in air and in helium at 900°C, 4.0 kg/mm².

Fig.6 Creep curves of Hastelloy X in air and in helium at 900°C, 3.3 kg/mm².

プが認められないもの、2 次クリープ域の判別が困難なものなどがあるが、曲線の形状から目視により、おおよその 2 次クリープ速度 $\dot{\epsilon}_{min}$ 、3 次クリープ発生時間 T_i を求めた。 T_{20} はちょうど 20% クリープした時刻で実験を中断できないので、曲線から内挿、または外挿して求めた。図からわかるように同一応力、同一ふん囲気でもクリープ特性値のばらつきは著しい。He 中と空气中の差は 4.7 kg/mm² ではほとんどみられないが、4.0 kg/mm² では He 中の方が弱く、3.3 kg/mm² では逆に He 中の方が強い傾向を示す。試験は最初、応力 4.7, 4.0 kg/mm² において試験片を無作為に選択して行ったが、ばらつきが多かったので、応力 3.3 kg/mm² においては 1 本の丸棒 (12 本の試験片が採取できる) から採取した試験片を He 中、空气中それぞれ 6 本ずつ分けて試験した。その結果は前述のとおり He 中の方が強い結果がえられている。しかし、試験片の採取場所とクリープ特性との関連を求めたところ、Fig.7 に示すように、明瞭な採取場所の依存性が得られ、必ずしもふん囲気効果に起因するとは思えない結果となった。すなわち、長さが高々約 1 m の丸棒でも、その両端では $\dot{\epsilon}_{min}$ や T_{20} は数倍も異なり、かなり不均一な材料であることがわかる。また、Fig.7 の A, B で示す個所の組織は Photo.1 に示すとおりで、両者は同一丸棒であるにもかかわらず、かなり異った組織を呈しており、クリープ強度の強い A の方が、B より結晶粒がかなり大きく、結晶粒の大きさが、クリープ強度のばらつきに関与していると推定される。1 本の丸棒中でも試験片を採取した丸棒は手鍛造品であり、場所によって鍛造条件が一定でなく、このような組織の不均一性が生じたものと思われる。

Fig.7 Allocation dependence of creep properties in Hastelloy X rod.

Photo.1 Microstructure before creep test.
(a) A zone, (b) B zone

2. 結晶粒度とクリープ特性

結晶粒の大きさが、クリープ特性のばらつき原因の一つと考えられたので、試験後のすべての試験片について、組織試験を行い、JIS G 0551 に準じて結晶粒度 N を測定した。試験後のハステロイ X の組織は析出物や双晶が多く、しかも大部分が混粒であったので、粒度測定に当っては、あらかじめ透明紙に標準組織を複写し、それを組織写真の上に重ねて粒度測定を行った。試験片の場所によって粒度がかなり異なるので、数枚の組織写真について測定し、その平均値を試験片の結晶粒度とした。

$\dot{\epsilon}_{\min}$ と結晶粒度 N との関係を求めると Fig. 8 に示すようになる。前述のとおりクリープ曲線には $\dot{\epsilon}_{\min}$ を正確に評価するための 2 次クリープ域が明瞭に現われていないものなどがあり、また試験片が混粒状態であったため、測定された結晶度が必ずしも正確には試験片の粒度を表わしていないことも考えられるので、 $\dot{\epsilon}_{\min}$ と試験粒度 N との関係もかなりばらついているが、それでもほぼ相関関係が得られている。相関性を示す直線の勾配は、各応力レベルで最適直線を最小自乗法で求め、3 つの応力レベルに対応する直線の勾配の平均値を用いた。Fig. 8 の直線勾配から $\dot{\epsilon}_{\min}$ と結晶粒径 d との関係を求めると $\dot{\epsilon}_{\min} \propto d^{-1.08}$ となり、900°C におけるハステロイ X の $\dot{\epsilon}_{\min}$ は結晶粒径に反比例することが明らかになった。2 次クリープ速度と結晶粒の大きさとの関係については多くの研究があるが、Garofalo⁽³⁾ はつぎの関係式を得ている。

$$\dot{\epsilon}_{\min} = K_1/d + K_2 d^2 \quad (1)$$

Fig. 8 Regression line fitted to the min. creep rate and the grain size of Hastelloy X at 900°C.

これは $d = d_m = \sqrt[3]{K_1/2K_2}$ において最小値をとるので書きかえると

$$\dot{\epsilon}_{\min} = K \left(\frac{2d_m^3 + d^3}{d} \right) \quad (2)$$

となる。ここで K_1, K_2, K は定数である。クリープ温度が低い場合は d_m は小さく、 $\dot{\epsilon}_{\min}$ は d^2 に比例するが、温度が高い場合は d_m は大きい値になるので、 $\dot{\epsilon}_{\min}$ は d に反比例するといわれている⁽³⁾。本実験結果は後者に属すると思われる。

Fig. 9 Regression line fitted to the time to tertiary creep onset and the grain size of Hastelloy X at 900°C.

Fig.9 は T_t と結晶粒度 N との、また Fig.10 は T_{20} と結晶粒度 N との関係を示しているが、いずれも相関性が認められる。Fig.11 は $\dot{\epsilon}_{\min}$ と T_{20} の関係を示す。 $\dot{\epsilon}_{\min}$ と破断時間 T_r との間には両者の対数をとると逆比例関係が成立することもある⁽⁴⁾が、ここでは T_r の代りに T_{20} をとったためか、 T_{20} は $\dot{\epsilon}_{\min}^{-0.86}$ に比例している。 $\dot{\epsilon}_{\min}$ は d に反比例するので、 T_{20} は $d^{0.86}$ に比例することになる。またこの関係は Fig.10 から得られる。この他にクリープ曲線で 1 次クリープ域が現われないもの、2 次クリープ域が明瞭でないものなどがあり、それらと結晶粒との関連を検討したが、両者の関係は見出せなかった。

Fig.10 Regression line fitted to the time of 20% creep and the grain size of Hastelloy X at 900°C.

Fig.11 Relation between the minimum creep rate $\dot{\epsilon}_{\min}$ and the time to creep of 20% T_{20} in Hastelloy X at 900°C.

3. He 中と空気中のクリープ特性の比較

Fig.4~6 に示すクリープ曲線では、ばらつきが大きく He 中と空気中の比較はできない。このため各クリープ特性を結晶粒度 5 の場合に換算して両者を比較した。Fig.12 は結晶粒度 5 に換算した $\dot{\epsilon}_{\min}$ と応力との関係を示す。各値にはばらつき範囲も示している。He 中と空気中の差はほとんどないといえる。Fig.13 は T_t 、 T_{20} と応力との関係を示すが、ここでも両者の差は認められない。念のため、 $\dot{\epsilon}_{\min}$ 、 T_t 、 T_{20} について平均値の差を t 分布を用いて検定したが、He 中と空気中のそれぞれの値の間には有意差は認められなかった。さらにふん囲気効果を調べるため、He 中で試験中の試験片を空気中に、空気中のものを He 中に移してクリープ曲線の変化を追跡した。その結果は Fig.14 に示すとおりであり、いずれの場合もわずかにクリープ速度が大きくなる傾向を示した。特に空気中から He 中に移した場合の方が変化が大きかったが、これは 3

Fig.12 Stress dependence of min. creep rate in Hastelloy X with a grain size of 5 at 900°C.

Fig.13 T_{20} , T_t -time diagram of Hastelloy X with a grain size of 5 at 900°C.

次クリープへの移行時間と重なったのではないかと考えられ、ふん囲気効果と断定できない。

また **Photo. 2** には試験後の顕微鏡組織を示す。20% 程

Fig.14 Creep curves of Hastelloy X with alterations of the environment.

Photo.2 Microstructure of Hastelloy X after creep test at 900°C, 4 kg/m².
(a) 24.2% creep after 2000 hr in helium,
(b) 15.0% creep after 2461 hr in air

度クリープした時点では表面に微小クラックが発生しているが、クラックの形態にふん囲気による差はほとんどみられなかった。ただ空気中ではごく表面に近いところに析出物の少ない層が観察されるものが多かった。これは脱炭によるものか、あるいは酸化によって表面の Cr が欠乏してクロム炭化物が生成できなかったことによるものと思われる。しかし He 中ではこのような組織変化すら認められなかった。

試験片を削った粉末から C を分析した結果を **Table 2** に示す。分析数が少ないので確定的なことはいえないにしても、空気中のものに脱炭傾向がみられ、He 中のものはほとんど変化しないか、あるいはやや浸炭傾向がみられる。

レトルト内のふん囲気場所による相違を探るために、レトルトの上部と下部のクリープ試験片の附近に大きさ $5 \times 10 \times 20$ mm のクーボン型試験片を吊り下げ、試験終了後、その表面の酸化物を X 線回折により同定した。He、空気中ともに Cr_2O_3 系、スピネル系の酸化膜が検出されたが、He 中の酸化膜のスピネル系の格子定数の方が空気中のそれよりも少し大きかった。また、酸化膜表面について EPMA (エレクトロン・マイクロ・プローブ・アナライザ) を用いて各元素の特性 X 線の強度比を求めた。Table 3 はその結果をまとめたものである。Oxide/metal の欄には (酸化膜表面から得た特性 X 線強度/酸化前の金属表面から得た特性 X 線強度) の比を示し、He/air の欄には (He 中試験片表面から得た特性 X 線強度/空気中試験片表面から得た特性 X 線強度) の比を示している。top と bottom の添字はレトルトの最上部の試験片および最下部の試験片にそれぞれ対応している。He 中、空気中とも酸化膜は Cr, Mn, Al rich の酸化物であり、Fe, Ni, Co はいずれのふん囲気に対しても著しく少なく、He 中の方が、空気中よりさらに少ない。ことに Co は検出できなかった。本来、Fe, Ni, Co は He 中では酸化しないはずであるが、Fe や Ni がわずかでも検出されているのは、酸化膜が薄いため、下地の金属の影響が現われたものと考えられる。また Si は酸化膜中に濃縮される元素であるが、酸化前より少なくなっている。これは Si が酸化膜と金属の境界に集まるため、酸化膜の表面から分析する方法では十分検出できなかったためと考えられる。これにより、レトルト内のふん囲気の場合

Table 2 Carbon content in Hastelloy X after creep test.

Specimen No.	Atmosphere	Stress (kg/mm ²)	Duration time (hr)	Grain size	C content (%)
22	Air	4.7	200	7.0	0.057
32	Helium	4.7	200	7.0	0.070
13	Air	4.0	610	6.5	0.068
5	Helium	4.0	385	7.0	0.068
35	Air	3.3	2460	4.5	0.059
61	Helium	3.3	2500	3.0	0.085

C content before test : 0.07%

Table 3 Ratio of X-ray intensity obtained from oxide surface and metal using EPMA, and also ratio of that of oxide produced in He and air.

Element	Atmosph.	Oxide/Metal	He/Air
Cr	He top	1.8	1.0
	He bottom	1.9	1.1
	Air	1.8	—
Mn	He top	5.2	1.2
	He bottom	4.5	1.0
	Air	4.5	—
Fe	He top	0.02	0.47
	He bottom	0.007	0.16
	Air	0.043	—
Co	He top	0	0
	He bottom	0	0
	Air	0.12	—
Ni	He top	0.02	0.33
	He bottom	0.019	0.32
	Air	0.06	—
Si	He top	0.68	1.79
	He bottom	0.90	2.37
	Air	0.38	—
Al	He top	1.8	1.3
	He bottom	1.4	1.0
	Air	1.4	—

所による差は少なく、He 中と空気中のいずれにおいても形成する酸化膜はほぼ同質のものであることが示されている。

以上、ふん囲気効果を評価するために結晶粒度による補正を試みてデータの良好な収束が得られたが、クリープ特性に関しては He と空気の差による「ふん囲気効果」は見

出されなかった。しかし組織試験や C 分析結果ではわずかながら相違が認められているので、最初から意識的に結晶粒度のそろった試験片を用いて実験を行なったならば、あるいはふん囲気の相違による微妙なクリープ特性の違いを認別することができたかも知れない。実際上は結晶粒度の制御については工学的な問題が残されているとはいえ、ハステロイ X では 900°C 程度の高温クリープ特性に関しては、ふん囲気効果は結晶粒度の効果に比べて二義的に留まるであろうことを示し得たと考えている。

IV. 結 論

ハステロイ X を 900°C で He 中と空気中でクリープ試験を行い次のことが明らかになった。

- (1) 最小クリープ速度 $\dot{\epsilon}_{\min}$ は結晶粒径 d に反比例する。
- (2) 20% クリープする時間 T_{20} は $d^{0.86}$ に比例する。
- (3) He 中と空気中のクリープ特性を統計的に評価したが、結晶粒度の影響を除くと、ふん囲気効果はほとんどみられない。
- (4) 空気中ではわずかに脱炭傾向を示す場合が多く、He 中ではむしろ浸炭傾向のものがみられた。

文 献

- (1) D.S.Wood, M.Farrow and W.T.Burke : TRG report, 2151(C), (1971).
- (2) D.S.Wood, M.Farrow, A.B.Baldwin and W.T.Burke : *International conference on creep and fatigue in elevated temperature application*, Philadelphia, (1974), C 158/73.
- (3) F.Garofalo (足立正雄訳) : 金属クリープの基礎, 丸善, (1968), 30.
- (4) *ibid.*, 203.