固溶化熱処理および熱時効した Ni-22Cr-18Fe-9Mo 合金のクリープ曲線形状†

倉田 有司* 内海 宏和**††

*日本原子力研究所

**東北大学大学院工学研究科

J. Japan Inst. Metals, Vol. 62, No. 5 (1998), pp. 413-419

Creep Curve Shapes of Ni-22Cr-18Fe-9Mo Alloy in Solution-Treated and Aged Conditions

Yuji Kurata* and Hirokazu Utsumi**††

*Japan Atomic Energy Research Institute, Naka-gun, Ibaraki 319-1195

**Graduate School of Engineering, Tohoku University, Sendai 980-8579

Change in creep curve shapes of a Ni-22Cr-18Fe-9Mo alloy developed for an intermediate heat exchanger of high temperature gas-cooled reactors has been investigated with the following results: (1) Creep curves at 800°C for this alloy, in the solution-treated and aged conditions, are tertiary creep dominated ones where most of the life is an accelerating creep stage although a primary creep stage is slightly recognized in some cases. (2) Creep curves at 1000°C for this alloy in a solution treated condition are irregular ones which have a region with a low creep rate preceding the steady-state creep rate and accelerating creep rate. This low creep rate stage diminishes after aging at 1000°C. Creep curves at 1000°C for the aged alloy are normal type ones. (3) Creep rates at 800 and 1000°C increase after aging at 1000°C. This effect is small under low stresses at 1000°C. Rupture strain of the aged alloy increases because carbides formed on grain boundaries by aging suppress the formation and growth of voids and cracks.

(Received November 10, 1997; In Final Form January 27, 1998)

Keywords: creep, nickel-22chromium-18iron-9molybdenum alloy, solution treatment, aging, primary creep, tertiary creep, normal creep curve, irregular creep curve

I. 緒 言

高温構造物の設計および寿命評価を行うためには、短時間強度だけでなく、時間に依存するクリープ変形およびクリープ破壊を考慮しなければならない。そのため、高温で使用される材料のクリープおよびクリープ破断試験が行われるとともに、クリープの解析方法が開発されてきた。クリープ温度域を対象とした高温構造設計指針である ASME B & P Vessel Code⁽¹⁾では、設計許容応力を定めるため、次のようなデータを必要としている。

- (1) クリープ破断応力
- (2) 1%ひずみ到達応力
- (3) 3次クリープ開始応力
- (4) 2次クリープ速度

クリープ温度域において、高温構造設計を行うためには、

材料のクリープ変形を記述する構成方程式が必要となる。従来、1次(遷移)クリープ、2次(定常)クリープを記述する構成方程式が広く用いられてきたが、破壊の過程までを含んだクリープ曲線全体を解析に用いるまでには至っていない。近年、Evans, Wilshireによって、3次クリープ領域までを含んだクリープ曲線全体を表現できる構成方程式として、 θ 投影法が提案された⁽²⁾⁽³⁾。この方法によると、クリープ曲線全体をほぼ破断直前まで表現できるとともに、 θ 投影法によって得られるパラメータを用いて、長時間の寿命および変形の予測を行うことができるとされている。

また、ガスタービンや高温ガス炉などでみられるように、クリープ温度域で使用される高温機器の設計および運転温度は上昇し、超高温で使用される先端材料なども開発されている。このような状況の中で、実用材料でみられるクリープ曲線は、必ずしも定常クリープ領域を持った従来のクリープ曲線で表現されるわけではなく、3次クリープを主体としたクリープ曲線などが認められることが明らかになってきた。そのため、クリープ構成方程式を考える上でも、クリープ変形

† 1996年9月日本金属学会秋期大会において発表

†† 東北大学大学院生(Graduate Student, Tohoku University)

を従来の1次, 2次クリープとして扱うだけでは不十分であり, 3次クリープまでを含んだ構成方程式が必要になってきている. このようなクリープ曲線全体を表現する構成方程式の適用を考える上で, 変形初期から破断にいたるまでの正確なクリープ曲線を得るとともに, クリープ曲線形状の応力・温度依存性, 熱時効などによる変化に関する知見を得ることが重要である.

本研究では, 日本における最初の高温ガス炉である高温工学試験研究炉(High Temperature Engineering Testing Reactor; HTTR)⁽⁴⁾⁽⁵⁾の中間熱交換器に用いられているNi-22Cr-18Fe-9Mo合金のクリープ曲線を, 試験温度, 応力, 材料の熱処理条件を変えて調べ, クリープ曲線全体を表現するクリープ構成式の適用性という観点から, クリープ曲線形状の変化を検討する.

II. 実験方法

1. 供試材

実験に用いた材料はHTTRの中間熱交換器に用いられているNi-22Cr-18Fe-9Mo合金(ハステロイXR)である. この合金は耐熱, 耐食合金であるハステロイXの規格⁽⁶⁾を基に, 主に, 高温ガス炉冷却材の微量の不純物ガスを含んだヘリウム中における耐食性を改良するため, Mn, Si, Coなどの微量成分の最適化を行ったものである⁽⁷⁾. 実験に用いた合金の化学組成をTable 1に示す. この合金は, 真空誘導溶解, エレクトロスラグ溶解の後, 熱間鍛造, 熱間圧延により製造した厚さ15 mmの板である. クリープ曲線形状に及ぼす熱処理の影響を調べるため, 次の2種類の材料を準備した. 1つは1190°C, 1 hの加熱後, 水冷の固溶化熱処理材, もう1つは, それを1000°Cで1000 h加熱した熱時効材である. 熱時効の条件は, クリープ試験温度を考慮し, 析出物が十分成長し, 安定な組織となる条件として選んだ. それぞれの素材から, $\phi 6$ mm $\times$ 30 GL mmのつば付きクリープ試験片を作製し, 試験に供した.

実験に用いた合金の固溶化熱処理材, 熱時効材の光学顕微鏡による組織写真をFig. 1に示す. 固溶化熱処理材は1190°Cで熱処理を行ったものであるが, まだ一部に未固溶の析出物が残っている. 1000°Cで1000 h加熱した熱時効材では粒界は析出物で覆われている. これらの析出物はCr量の多い $M_{23}C_6$ 型の炭化物とMo量の多い M_6C 型の炭化物である⁽⁸⁾⁽⁹⁾.

Fig. 1 Optical micrographs of Ni-22Cr-18Fe-9Mo alloy; (a) Solution treated and (b) Aged at 1000°C for 1000 h.

2. クリープ試験および組織観察

容量1 tおよび3 tのレバー式の単式クリープ試験機を用いて, 大気中で, 定荷重のクリープ試験を実施した. すべてのクリープ試験について, 試験片標点間の伸びを連続的に測定し, クリープ変形過程全域における時間-ひずみデータを求めた. 試験片標点間の伸びは, 最小の読みとり量が1 μ mで室温変動による誤差の少ないデジタルリニアゲージにより測定し, 時間-ひずみデータをコンピューターに収録した. 時間-ひずみデータは, クリープ試験終了後, データ解析用に各試験約400点のデータにまとめた. 試験温度は800°C, 1000°Cとし, 800°Cでは68.6~107.9 MPa, 1000°Cでは16.0~27.5 MPaの応力範囲で, 各温度4応力水準のクリープ試験を実施した. また, クリープ破断材について, 光学顕微鏡による組織観察を行った.

III. 実験結果

1. クリープ特性

クリープ試験により得られた応力と破断時間の関係を

Table 1 Chemical composition of the tested alloy.

(mass%)													
C	Mn	Si	P	S	Cr	Co	Mo	W	Fe	Ni	B	Al	Ti
0.08	0.89	0.31	<0.005	0.002	21.56	0.06	9.06	0.48	18.31	Rem.	<0.001	0.02	<0.01

Rem.; Remainder

Fig. 2 に示す. 800°Cでは, クリープ破断時間は固溶化熱処理材の方が熱時効材よりも長い. 1000°Cでは, 高応力側では固溶化熱処理材の破断時間が長い, 低応力側では破断時間の差がなくなる傾向を示した. Fig. 3 にクリープ破断ひずみとクリープ破断時間との関係を示す. この図より, 破断ひずみは全体に大きく, さらに, 固溶化熱処理材よりも熱時効材の方が破断ひずみが大きいことがわかる. 破断絞りについても, 破断ひずみと同様の結果が得られた.

800°Cにおける固溶化熱処理材と熱時効材のクリープ曲線の比較を Fig. 4 および 5 に, 1000°Cにおけるクリープ曲線の比較を Fig. 6 および 7 に示す. これらの図では, ひずみ-時間プロットだけでなく, クリープ速度-時間プロットの比較も示した. なお, ひずみは公称ひずみである. Fig. 4 および 5 より, 800°Cでは, わずかに遷移クリープが認められる場合があるが, 2つの応力レベルとも, 寿命の多くを加速クリープ域が占める 3 次クリープ支配型のクリープ曲線であることがわかる. 1000°Cでの熱時効により, 800°Cにおけるクリープ曲線のクリープ速度は, 変形初期から破断まで全体

にわたって増加し, 破断寿命は減少する. Fig. 6 および 7 より, 固溶化熱処理材の1000°Cのクリープ速度は, 変形初期に低い値を示した後, 上昇してから, ほぼ一定の値を示す領域があり, その後, 再び上昇して加速域に入り, 破断に至る. 熱時効材の1000°Cのクリープ曲線は, 800°Cの場合より明瞭な遷移クリープを示した後, 定常, 加速クリープ域を経て破断に至る. 固溶化熱処理材の1000°Cにおけるクリープ曲線の初期にみられる低いクリープ速度の領域は熱時効により消失する. Fig. 7 の低応力の結果では, 固溶化熱処理材の初期にみられた低いクリープ速度の領域を除くと, 熱時効材と固溶化熱処理材のクリープ速度はほぼ同じとなる.

定常クリープ速度をクリープ速度がほぼ一定となる領域の速度として整理したときの定常クリープ速度と応力の関係を Fig. 8 に示す. 定常クリープ速度 $\dot{\epsilon}_s$ と応力 σ の関係は, 一般に, 次式のべき乗則で表される.

$$\dot{\epsilon}_s = A \cdot \sigma^n \quad (1)$$

最小 2 乗法により求めた Fig. 8 の直線の応力指数 n は, 800°Cでは固溶化熱処理材が5.2, 熱時効材が4.4, 1000°Cでは固溶化熱処理材が3.8, 熱時効材が5.1であった. 応力指数

Fig. 2 Stress versus time to rupture for Ni-22Cr-18Fe-9Mo alloy in the solution-treated and aged conditions.

Fig. 3 Rupture strain versus time to rupture for Ni-22Cr-18Fe-9Mo alloy in the solution-treated and aged conditions.

Fig. 4 Effect of aging on creep curve of Ni-22Cr-18Fe-9Mo alloy at 800°C under 107.9 MPa.

Fig. 5 Effect of aging on creep curve of Ni-22Cr-18Fe-9Mo alloy at 800°C under 68.6 MPa.

Fig. 6 Effect of aging on creep curve of Ni-22Cr-18Fe-9Mo alloy at 1000°C under 27.5 MPa.

n は、試験温度、熱処理条件によって異なっているが、ほぼ 4~5 の値である。熱時効材の 1000°C の定常クリープ速度は、高応力側は固溶化熱処理材より大きいが、低応力側では熱時効材の値に近づいていく。

2. クリープ破断材の組織観察

Fig. 9 は固溶化熱処理材、熱時効材の 800°C、80.4 MPa におけるクリープ破断材、均一伸び部の光学顕微鏡写真である。800°C のクリープ破断材では、固溶化熱処理材よりも熱時効材の結晶粒の変形が非常に大きく、熱時効材では、粒界ポイドがあまり観察されないことがわかる。また、固溶化熱処理材では結晶粒の内部に微細な析出物が非常に多く見られる。一方、熱時効材では、粒界析出物は粗大化しており、結晶粒の内部には微細な析出物はほとんど見られない。固溶化熱処理材では、クリープ試験中に変形を起こしながら微細な析出物が形成したことを示している。粒界析出させた熱時効材では、ポイドが形成・成長しにくいということは、注目すべき点であり、熱時効材の破断延性が高くなった原因である。

Fig. 10 は、固溶化熱処理材、熱時効材の 1000°C、16.0 MPa におけるクリープ破断材、均一伸び部の光学顕微鏡写

真である。1000°C になると、固溶化熱処理材と熱時効材で組織の差はあまり見られず、粗大な析出物およびポイド・クラックが観察される。固溶化熱処理材と熱時効材で、1000°C、16.0 MPa でのクリープ破断時間や定常クリープ速度などの違いがわずかになったのは、このように組織の差がなくなったことと対応している。また、1000°C のクリープでは、結晶粒界の識別が困難となり、Fig. 10 中に矢印で示したように、粒界移動が起こるとともに粒界近傍を中心に再結晶粒が形成しているのがわかる。クリープ試験における引張応力は写真の上下方向にかかっているが、この引張方向と垂直な粒界(引張応力のかかる粒界)に、ポイド・クラックが形成し、析出物が凝集している。

IV. 考 察

1. 800°C のクリープ曲線の熱時効による変化

固溶化熱処理材の 800°C におけるクリープ曲線は、寿命の多くを加速クリープが占める 3 次クリープ支配型のクリープ曲線であった。1000°C、1000 h の熱時効を行ったこの合金の 800°C におけるクリープ曲線では、熱時効によって、クリ

Fig. 7 Effect of aging on creep curve of Ni-22Cr-18Fe-9Mo alloy at 1000°C under 16.0 MPa.

Fig. 8 Steady-state creep rate versus stress for Ni-22Cr-18Fe-9Mo alloy in the solution-treated and aged conditions.

ープ曲線全体にわたってクリープ速度は増加したが、1次クリープは明瞭にならず、3次クリープ主体のクリープ曲線を示し、クリープ曲線形状は変化しなかった。1000°Cでは析出物の成長が速く、1000 hの時効では、粒界が粗大な析出物で覆われるようになった。ここで用いた合金の母合金であ

Fig. 9 Optical micrographs of Ni-22Cr-18Fe-9Mo alloy ruptured at 800°C under 80.4 MPa; (a) Solution treated and (b) Aged at 1000°C for 1000 h.

Fig. 10 Optical micrographs of Ni-22Cr-18Fe-9Mo alloy ruptured at 1000°C under 16.0 MPa; (a) Solution treated and (b) Aged at 1000°C for 1000 h. Arrows indicate grain boundary migration.

るハステロイ X では、700~800°C 付近に炭化物析出のノーズがあることから⁽¹⁰⁾、800°C の熱時効では、粒内および粒界上により微細な析出物が存在し、その場合、800°C のクリープ曲線に及ぼす影響が異なることも考えられた。そのため、800°C、1000 h の熱時効を行った合金について、800°C でのクリープ挙動を検討した。

Fig. 11 に 800°C、1000 h の熱時効材の光学顕微鏡組織を示す。Fig. 1 の 1000°C、1000 h の熱時効材に比べ、粒内に微細な析出物が存在し、1000°C ほど粗大化していないが、粒界にも析出物が認められる。この 800°C、1000 h 熱時効材の 800°C におけるクリープ速度-時間プロットを、固溶化熱処理材および 1000°C 熱時効材の結果と比較して、**Fig. 12** に示す。800°C、1000 h の熱時効材のクリープ速度は、固溶化熱処理材より大きく、1000°C、1000 h の熱時効材よりわずかに小さい程度で、遷移クリープ領域はほとんど認められず、やはり、3 次クリープ支配型のクリープ曲線を示した。

このように、固溶化熱処理材、1000°C 熱時効材、800°C 熱時効材のクリープ曲線が、800°C ではいずれも 3 次クリープ支配型のクリープ曲線を示したということは、この合金のような弱析出、固溶強化型の Ni 基耐熱合金がこの温度域で示す本質的な特性であると考えられる。固溶体の転位クリープの理論では、転位のすべりを律速過程とし逆遷移クリープのみられる I 型と転位の上昇を律速過程とし遷移クリープのみられる II 型があり⁽¹¹⁾、固溶体の種類により I 型をとる場合と純金属と同じ II 型をとる場合がある。また、溶質原子と溶媒原子のミスフィットが大きい元素が固溶すると II 型から I 型になるといわれている⁽¹²⁾。Ni-22Cr-18Fe-9Mo 合金の 1000°C クリープ破断材で調べた炭化物析出後のマトリックスの組成は 23.4 mass%Cr、18.4 mass%Fe、7.7 mass%Mo を含んでいる⁽⁹⁾。Ni 基合金における Mo は溶媒である Ni 原子に比べ、原子半径が大きく、その固溶によりクリープ挙動を I 型にする作用があり、このような元素を多く固溶した Ni 基合金では、I 型の固溶体のクリープ曲線を示すようになると思われる。このような点は、高純度の Ni-Cr 合金に固溶元素を添加し、クリープ変形挙動を調べることで、より定量的な評価が可能となるであろう。

Fig. 11 Optical micrograph of Ni-22Cr-18Fe-9Mo alloy aged at 800°C for 1000 h.

2. 1000°C のクリープ曲線の熱時効による変化

固溶化熱処理材の 1000°C におけるクリープ曲線は、初期に、低いクリープ速度の領域を持った特異な形状をしており、この領域は熱時効により消失するという特徴があった。同様の現象は、インコネル 617 合金についても認められている⁽¹³⁾。Ni-22Cr-18Fe-9Mo 合金の延べ試験時間 2×10^5 h の長時間試験においても、900°C を越える温度域のクリープで、初期に低いクリープ速度の領域を持った特異なクリープ曲線が認められている⁽¹⁴⁾。また、温度域は異なるが、2.25Cr-1Mo 鋼についても、2 段の定常域があるという報告がある⁽¹⁵⁾⁽¹⁶⁾。2.25Cr-1Mo 鋼のクリープでは、1 段目の低い定常クリープ速度は、Mo-C クラスターの雰囲気を引きずる転位の動きにより、2 段目の定常クリープ速度は Mo_2C が析出した後のそのような雰囲気を引きずらない転位の動きによっていとされている⁽¹⁵⁾⁽¹⁶⁾。本研究で用いた合金は、0.08 mass% の C を含んでおり、1000°C、1000 h の時効で、Cr 量の多い M_{23}C_6 型および Mo 量の多い M_6C 型の炭化物が析出する。この熱時効により初期の低いクリープ速度の領域が消失することから、この低クリープ速度の領域は Mo-C

Fig. 12 Effect of aging at 800°C on creep curves at 800°C of Ni-22Cr-18Fe-9Mo alloy.

などの雰囲気転位が引きずることによって生じるものと考えられる。

固溶化熱処理材と熱時効材の2次クリープ速度およびクリープ破断時間を比較すると、1000°C高応力側では、熱時効により、2次クリープ速度は増加しクリープ破断時間は減少する。この結果は、熱時効による析出物の粗大化とそれ起因するクリープ抵抗の減少として理解できる。1000°C、16.0 MPaの破断時間は、固溶化熱処理材で1980.94 ks、熱時効材で2101.64 ksであった。熱時効材のクリープ破断時間が1000°C低応力側では固溶化熱処理材と同程度あるいはそれよりやや長くなったのは、この条件では、Fig. 7に示したように、熱時効によるクリープ抵抗の減少は初期を除いてほとんどなくなり、熱時効材の破断延性が増加したことによる。熱時効材の破断延性の増加は、粒内の微細析出物が少なく、結晶粒界が析出物で覆われた熱時効材の方が、粒界ポイドの形成、成長を遅くしたからであると考えられる。

V. 結 言

高温ガス炉の中間熱交換器に用いられている Ni-22Cr-18Fe-9Mo 合金のクリープ曲線の変化を、試験温度、応力、材料の熱処理条件を変えて調べ、クリープ曲線全体を表現するクリープ構成式の適用性を考慮して、クリープ曲線形状の変化を検討した結果、以下のことが明らかとなった。

(1) この合金の800°Cにおけるクリープ曲線は、固溶化熱処理材、熱時効材とも、初期にわずかに1次クリープが認められる場合もあるが、加速クリープ域がそのほとんどを占める3次クリープ主体のクリープ曲線である。

(2) 固溶化熱処理材の1000°Cにおけるクリープ曲線は、初期に、低いクリープ速度の領域を持ち、その後、定常、加速クリープ域のある特異な形状をしている。この初期の低いクリープ速度の領域は、熱時効によって消失し、熱時効材の1000°Cにおけるクリープ曲線は、1次、2次、3次クリープからなる正常型のクリープ曲線となる。固溶化熱処理材の初期の低いクリープ速度の領域は、炭化物が析出する前に、

Mo-Cなどの雰囲気転位が引きずることによって生じるものと考えられる。

(3) 800, 1000°Cのクリープ曲線とも、熱時効により、クリープ速度は増加する。この効果は、1000°C低応力側では、小さくなる。熱時効で形成した結晶粒界上の炭化物は、ポイドやクラックの形成、成長を抑え、クリープ破断ひずみを増加させる。

本研究を実施するにあたり、ご支援と適切な助言をいただいた東北大学大学院工学研究科・近藤達男教授、日本原子力研究所・材料応用工学研究室、前室長、新藤雅美氏および辻宏和室長に感謝する。

文 献

- (1) Boiler and Pressure Vessel Code, Section III, Division 1-Subsection NH, (1995), ASME.
- (2) R. W. Evans, J. D. Parker and B. Wilshire: *Recent Advances in Creep and Fracture of Engineering Materials and Structures*, Ed. by B. Wilshire and D. R. J. Owen, Pineridge Press, Swansea, (1982), 135.
- (3) R. W. Evans and B. Wilshire: *Creep of Metals and Alloys*, The Institute of Metals, London, (1985), 197.
- (4) 日本原子力研究所：高温工学試験研究の現状, (1996).
- (5) Japan Atomic Energy Research Institute: *Present Status of HTGR Research & Development*, (1996).
- (6) American Society for Testing Materials (ASTM) B435 (1987).
- (7) M. Shindo and T. Kondo: Proc. Conf. on Gas-cooled Reactors Today, Bristol/UK, British Nuclear Energy Society, 2(1982), 179.
- (8) Y. Kurata, Y. Ogawa, T. Suzuki, M. Shindo, H. Nakajima and T. Kondo: J. Nucl. Sci. Technol., 32(1995), 1108.
- (9) 小川 豊, 倉田有司, 門馬義雄, 芳須 弘, 鈴木富男, 近藤達男：鉄と鋼, 83(1997), 329.
- (10) H. Kirchhoefer, F. Schubert and H. Nickel: Nucl. Technol., 66(1985), 139.
- (11) O. D. Sherby and P. M. Burke: Prog. Mat. Sci., 13(1967), 325.
- (12) W. R. Cannon and O. D. Sherby: Met. Trans., 1(1970), 1030.
- (13) K. Schneider and W. Hartnagel: Nucl. Technol., 66(1985), 289.
- (14) 芳須 弘, 門馬義雄, 馬場栄次, 倉田有司, 中島 甫, 鈴木富男：日本原子力研究所研究報告, JAERI-M 93-231, (1993).
- (15) R. Klueh: Mat. Sci. Eng., 35(1978), 239.
- (16) R. Klueh: Metall. Trans. A, 9A(1978), 1591.