Ni 基合金 Hastelloy X のクリープ強度に及ぼす 組織変化および応力の影響†

吉 岡 洋 明* 岡 部 永 年*
斉 藤 大 蔵** 藤 山 一 成*

Effects of Microstructural Change and Stress on Creep Strength of Hastelloy X

by

Yomei YOSHIOKA*, Nagatoshi OKABE*, Daizo SAITO**
and Kazunari FUJIYAMA*

The main objective of this study was to clarify the effects of microstructural change on minimum creep rate and rupture life of Hastelloy X, and was also to develop a creep life prediction method from the microstructural observations. For this purpose, long-time aging at 750 to 900°C up to 10⁴ hr was used for making different degraded microstructural materials. The accomplishments of this study were as follows;

(1) During the aging, carbides of M₁₂C, M₆C, and M₂₃C₆, and an intermetallic compound of μ phase were precipitated at the grain boundaries and in the grains. Intergranular precipitates strengthened the creep resistance, but intragranular ones weakened, which was not commonly expected.

(2) The minimum creep rate ($\dot{\epsilon}_m$) of the aged Hastelloy X at 850°C was explained as a function of grain boundary coverage ratio of precipitates (ρ), volume fraction of intragranular precipitates (V), aging temperature (T_a), and applied stress (σ). The equation was as followed.

$$\dot{\epsilon}_m = [\dot{\epsilon}_0^* + A_1(1-\rho)(V-V_0)^2 \exp(-Q_d/kT_a)]\sigma^n$$

(3) Creep rupture life was also explained from the minimum creep rate by using the Monkman-Grant equation for the aged degraded Hastelloy X.

Key words: Creep, Hastelloy X, Ni base alloy, Degradation, Precipitation

1 緒 言

Ni 基固溶強化型合金 Hastelloy X は優れた耐酸化性、成形性および高温強度を有することから、ガスタービンの燃焼器ライナーおよび燃焼ガスをタービン部に導くトランジションピースに用いられている。しかし、近年、効率向上あるいは大容量化のために燃焼ガス温度の高温化が進み、材質劣化が著しく、それに伴うクリープ変形の問題も生じている¹⁾。

本研究では、定検時に非破壊的に採取したレプリカによる組織変化の情報をもとに、その部材の劣化・損傷状態を評価し、次回定検時の損傷度予測を行う技術の開発の一貫として、人工劣化材を用い、劣化した材料の組織変化がクリープ特性に及ぼす影響について検

討を行った。また、応力の効果についても検討を行ったので報告する。

2 実 験 方 法

AMS55365 に準じた Hastelloy X の厚さ 20 mm の圧延材を、1150°C、50 min の固溶化熱処理を施した後、750、800、850 および 900°C で、10000 hr まで時効し、異なる初期組織を有する材料を作製し、850°C で 78.5、49 および 29.4 MPa の 3 応力レベルでのクリープ試験に供した。化学成分を Table I に示す。

組織観察は 1HNO₃-3HCl-3 グリセリンの溶液でエッチングを施し、光学顕微鏡にて観察した。顕微鏡組織の評価は、東芝製 TOSPIX-U を用い画像処理解析を行うことにより定量的に行った。また、析出相の

Table I. Chemical composition of Hastelloy X studied (wt. %).

C	Si	Mn	S	Cr	W	P	Co	Fe	Ni
0.06	0.4	0.7	<0.01	22.3	0.6	0.01	1.0	17.4	Bal.

† 原稿受理 平成 5 年 1 月 29 日 Received Jan. 29, 1993

* 正 会 員 (株)東芝重電技術研究所 〒230 横浜市鶴見区末広町, Heavy Apparatus Eng. Lab. Toshiba Co., Tsurumi-ku, Yokohama, 230

** (株)東芝重電技術研究所 〒230 横浜市鶴見区末広町, Heavy Apparatus Eng. Lab. Toshiba Co., Tsurumi-ku, Yokohama, 230

Fig. 1. Optical micrographs of Hastelloy X (a) as-solution-treated and prior-aged at 850°C for (b) 1000, (c) 3000, (d) 10000 hr, furthermore prior-aged for 10000 hr at (e) 750, (f) 800, (g) 850 and (h) 900°C.

同定は、HCl, 酒石酸, CH_3OH を 10 : 1 : 89 の混合比で調合した電解液中で 0.06 A/cm^2 の電流密度で 4 hr 電解抽出した残渣を用い、フィリップス製 PW-1700 型 X 線回折装置 (Cu 管球, 40 kV, 60 mA) にて行った。

3 実験結果

3・1 組織観察結果

固溶化材および時効材の光学顕微鏡観察組織を Fig. 1 に示す。Hastelloy X は、固溶強化型合金であり、固溶化材 (a) においては凝固時に晶出した未固溶の炭化物が結晶粒界上に若干認められる。850°C, 1000 hr の時効で既に結晶粒内および粒界上に多量の析出相が観察され、これらは時効時間の増加に伴って凝集粗大化する。なお、粗大化の程度は、(d)~(h) の 10000 hr 時効材の比較から時効温度が高いほど顕著

である。

これらの析出物の同定は各材料から電解抽出した残渣の X 線回折により行った²⁾。固溶化材の未固溶の炭化物は M_6C であり、時効により析出する炭化物は、750~850°C では M_{23}C_6 と M_{12}C , 900°C では M_6C であった。また、いずれの時効材においても、金属間化合物 μ 相 $[(\text{Fe}, \text{Co})_x(\text{Mo}, \text{W})_y]$ の析出が認められた。炭化物に対するこの μ 相の比率は 6000 hr までは時効時間と共に大きくなり、これに伴い析出物中の Mo 濃度の増加が、また、10000 hr では飽和する傾向が認められた。また、時効温度が高いほど析出物の中に占める μ 相の比率は高くなる傾向が認められた²⁾。

画像処理装置を用い析出物の析出挙動を析出相による粒界被覆率 (全粒界長さに対する析出物で覆われた粒界の長さの割合)、結晶粒内における析出物の析出密度および面積率を定量化し、Fig. 2 に示す。粒内の

Fig. 2. Grain boundary coverage ratio, number of precipitates and area fraction of precipitates in Hastelloy X aged at 750~900°C for 1000~10000 hr.

Fig. 3. Creep properties tested at 850°C under the stresses of 78.5, 49, and 29.4 MPa in Hastelloy X aged at 750~900°C for 1000~10000 hr.

析出物は1000 hrの時効でそのほとんどの析出が生じており, 以後徐々に増加するかあるいは飽和する傾向が, 粒界被覆率は時効と共に単調に増加する傾向が認められた。

3・2 クリープ試験結果

850°Cで78.5, 49および29.4 MPaの3応力で行ったクリープ試験結果をFig. 3に示す。時効によるクリープ性質の変化を評価したが, いずれの時効温度の結果も, 時効時間と共にラプチャー寿命は減少し, 最小クリープ速度は早くなる傾向を示した。しかし, これらの強度低下は6000 hrを超えると認められなくなり, 10000 hrでは低下した強度の回復も認められた。

4 考 察

固溶強化型合金であるHastelloy Xは, 未時効状態では析出物はほとんど認められない。しかし, 燃焼器トランジションピースとして実機運転に供した部材は, 今回の時効材の結果と同様多数の炭化物あるいは金属間化合物の析出が認められている。ここでは, 時効材の組織評価およびクリープ試験の結果をもとに, 供試材の初期組織がそのクリープ特性に及ぼす影響について検討を行うと共に, その応力依存性についても検討を行った。

4・1 最小クリープ速度に及ぼす組織の影響

本材料は, 溶体化処理状態ではほとんど析出物はなく, 固溶強化した材料であるが, 時効により結晶粒界および粒内に析出が生じている。析出のクリープ抵抗に及ぼす影響としては, 粒界への析出による粒界析出強化, 粒内への析出による粒内析出分散強化, および粒内析出によりマトリックス中の固溶強化に寄与する元素濃度の低下による弱化が考えられる。

本供試材におけるクリープ試験結果では, 析出に伴うクリープ強度の低下が6000 hrまでの時効で認められており, 10000 hrの時効材では, 低下したクリープ強度の回復が認められている。析出物の挙動は, 粒界析出が, 時効時間と共に単調に増加する傾向を示しているのに対し, 粒内析出は, 1000 hrの時効でそのほとんどの析出が生じていた。析出物の相変化(炭化物から μ 相への変化)はその後も継続して生じているが, この変化も6000 hrでほぼ飽和状態に達していた。

以上のことから, 以下に示すモデルを考えた。まず, 粒内析出物はクリープ強度には寄与せず, 逆に析出によりマトリックス中の固溶強化元素濃度の低下(主としてMo)をきたし, 結晶粒内のクリープ抵抗は低下する。また, 粒界析出物は粒界近傍のクリープ変形を拘束することからクリープ強度を強化はするが, その効果は, 粒内析出に比較すると小さいことから, マト

Fig. 4. Effect of the intergranular and intragranular precipitates on the minimum creep rate of Hastelloy X prior-aged at 750~900°C for 1000~10000 hr.

リックス中の固溶強化元素濃度の低下が飽和に達する6000 hr以降に現れたものとする。両析出物のクリープ速度に及ぼす効果をまとめたものをFig. 4に示す。図中, $\dot{\epsilon}_m$ は最小クリープ速度(hr^{-1})を, $\dot{\epsilon}_{mo}$ は粒界析出がない場合の最小クリープ速度を示している。また, $\dot{\epsilon}_m / \dot{\epsilon}_{mo}$ は, 粒界析出の効果が粒内析出物量の大小に依存せず独立に働くとの仮定に基づき, 粒界析出物のクリープ速度に及ぼす効果を示している。

粒界析出物がクリープ抵抗に及ぼす影響については, クリープ試験中も粒内析出が生じず, 粒内変形抵抗が一定の条件下において式(1)に示す関係が求められている。³⁾

$$\dot{\epsilon}_m / \dot{\epsilon}_{mo} = 1 - \rho \quad (0 \leq \rho < 1) \quad (1)$$

本供試材で用いた時効条件では, 粒内析出が生じている。この場合も粒界析出の効果は, 粒内析出量の大小に関わらず独立して, その析出状態の粒内変形抵抗に対して $(1-\rho)$ の割合で寄与するものと考えた。

粒内析出の効果を粒界析出と分離して評価するため, 最小クリープ速度を $(1-\rho)$ で割り, 粒内変形抵抗と粒内析出との関連を検討した。ここでは, 先に述べたモデルに基づき, 粒内変形抵抗の低下の原因を析出に伴う固溶強化元素濃度の低下と考え, 粒内析出物の体積率の増分 ΔV で整理した。結果をFig. 5に示す。最小クリープ速度式は, 両対数グラフにおいて傾き2の直線式(2)で各時効温度ごとに表わすことができた。

$$(\dot{\epsilon}_m - \dot{\epsilon}_0) / (1 - \rho) = \dot{\epsilon}_1 / (1 - \rho) = A(V - V_0)^2 \quad (2)$$

ここで, V_0 , $\dot{\epsilon}_0$ は, 時効前の粒内析出物の体積率および最小クリープ速度である。

Fig. 5. Relationship between the minimum creep rate at 850°C under the stresses of 78.5, 49 and 29.4 MPa and the precipitates of Hastelloy X prior-aged at 750~900°C for 1000~10000 hr.

Fig. 6. Arrhenius plot of creep rate coefficient A at 850°C under the stresses of 78.5, 49, and 29.4 MPa of the Hastelloy X prior-aged at 750~900°C for 1000~10000 hr.

式(2)の係数 A はいずれの応力 σ においても, Fig. 6 に示すように供試材の受ける時効温度 T_a に依存し, 次の式(3)で表せる.

$$A = A_1 \exp(-Q_d/kT_a) \quad (3)$$

ただし, A_1 , Q_d : 材料定数
この結果, 式(2)は次式にて表せる.

$$\dot{\epsilon}_m - \dot{\epsilon}_0 = \dot{\epsilon}_1 = A_1(1-\rho)(V-V_0)^2 \exp(-Q_d/kT_a) \quad (4)$$

4.2 最小クリープ速度の応力依存性

クリープ変形は熱活性化過程であるが, このクリープ速度は応力の影響を受け, 一般に次式で示す関係があるとされる.

Fig. 7. Relationship between the minimum creep rate at 850°C and the stresses in Hastelloy X prior-aged at 750~900°C for 1000~10000 hr.

Fig. 8. Correlation between the calculated minimum creep rate and measured one at 850°C in the Hastelloy X prior-aged at 750~900°C for 1000~10000 hr.

$$\dot{\epsilon}_m = B_0 \sigma^n \exp(-Q_c/kT) \quad (5)$$

ここで, B_0 は組織, 温度, その他の環境に関するパラメータ, Q_c はクリープの活性化エネルギーである. ここでは 850°C 一定の温度条件下での検討を行ったことから, 一定温度条件下では上式は n を応力指数とするべき乗式となる.

$$\dot{\epsilon}_m = B \sigma^n \quad (6)$$

この式から式(4)の $\dot{\epsilon}_0$ と $\dot{\epsilon}_1$ の応力依存性は, おの

$$\dot{\epsilon}_0 = \dot{\epsilon}_0^* \sigma^n, \quad \dot{\epsilon}_1 = \dot{\epsilon}_1^* \sigma^n \quad (7)$$

のように表せるので, Fig. 7 に示した応力 σ の関数として表せることから, 最小クリープ速度の応力依存性は次式で表すことができる.

$$\begin{aligned} \dot{\epsilon}_m &= (\dot{\epsilon}_0^* + \dot{\epsilon}_1^*) \sigma^n \\ &= [\dot{\epsilon}_0^* + A_1(1-\rho)(V-V_0)^2 \exp(-Q_d/kT_a)] \sigma^n \end{aligned} \quad (8)$$

ここで, $\dot{\epsilon}_0^*$, $\dot{\epsilon}_1^*$, n は材料定数を示し, n の値は 5.03, Q_d の値は 5.18×10^{-19} J であった.

Fig. 8 は, 加熱時効材の粒界被覆率と粒内析出物の体積率から式(8)を用い求めた最小クリープ速度の推定値と実験値の関係を示したもので, 最小クリープ速度は式(8)でよく推定できることがわかる.

4.3 クリープ破断寿命の検討

クリープ破断寿命は最小クリープ速度から Monk-

Fig. 9. Relationship between the creep rupture life and the minimum creep rate.

man-Grant の経験式を用いて, 式 (9) の形で表されることがよく知られている.

$$\dot{\epsilon}_{\min} \cdot t_p^n = \dot{\epsilon}_p^* \quad (9)$$

この式に即して整理した結果を Fig. 9 に示す. この図より, 長時間の加熱時効を施し材質劣化をきたした本 Hastelloy X 材に関しても, そのクリープ破断寿命は最小クリープ速度からばらつき量も少なく整理できることができた. 式 (9) 中 t_p はクリープ破断寿命を, $\dot{\epsilon}_p^*$, n は材料定数を示し, 定数 $\dot{\epsilon}_p^*$ の値は 0.352, べき定数 n は 1.15 であった.

5 結 言

本研究で得られた主な結論は次の通りである.

(1) 750~900°C の時効により結晶粒界および結晶粒内に炭化物あるいは金属間化合物である μ 相の析出が生じ, 粒界析出物はクリープ抵抗の強化に, 粒内析出物は弱化に寄与した.

(2) 850°C におけるクリープ速度は, 粒界析出物の粒界被覆率, 粒内析出物の体積率および負荷応力の関数として, 以下に示す式で表せた.

$$\dot{\epsilon}_m = [\dot{\epsilon}_0^* + A_1(1-\rho)(V-V_0)^2 \exp(-Q_D/kT_d)]\sigma^n$$

(3) クリープ破断寿命は, クリープ速度式を用い整理することができ, この結果, 組織からよく推定することができた.

(平成 4 年 5 月 22 日 日本材料学会第 41 期学術講演会にて講演)

参 考 文 献

- 1) 吉岡洋明, 日本機械学会講習会, No. 920-6, 41 (1992).
- 2) 吉岡洋明, 齊藤大蔵, 藤山一成, 岡部永年, 学振 123 委研究報告, 第 1・2 分科会, **33**, 1, 27 (1992).
- 3) 石井龍一, アブデルモネム・エルバタハギ, 寺田芳弘, 松尾 孝, 菊池 實, 材料とプロセス, **2**, 6, 1857 (1989).